

고정배출원에서 질소산화물의 측정방법에 관한 비교연구

대기보전과

김교봉 · 이승주 · 김현국 · 김린태 · 정호진 · 하광태 · 김영두 · 유병태

A Comparative Study on the Measuring Methods of NO_x at Stationary Sources

Division of Air Preservation

Gyeo-Bung Kim, Sung-Joo Lee, Hyun-Kook Kim, Kwang-Tae Ha, Lin-Tae Kim,
Ho-Jin Jeong, Young-Doo Kim and Byung-Tae Yu

=Abstract=

In order to review the Zn-NEDA method of measuring NO_x concentration at stationary emission source and to evaluate the acceptability of electrochemical method as a alternative measurement, Bunker-C boiler, boiler of heat-power plant, incinerator, and glass melting furnace were selected from air pollution emission facilities in Seoul area. The samples collected from selected facilities were analyzed and the result was as follows:

1. The average recovery rates of NO_x from 200ppm and 56ppm of standard NO₂ gas by Zn-NEDA method were 93.5% and 85.0%, respectively.
2. The average recovery rates of 200ppm of standard NO gas sampled by syringe were 86.5% and 93.5% during one and half hours oxidation and three hours oxidation, respectively, while the recovery rate of sample collected from Bunker-C boiler ranged from 94.6% to 98.1% during two hours oxidation.
3. As the result of regression analysis between Zn-NEDA method and electrochemical method, the correlation coefficient was the highest at boiler of heat-power plant, while that was the lowest at incinerator because of interference matter.

서론

질소산화물(NO_x)은 연소시 연료에 함유되어 있는 질소성분이 산화하거나, 고온의 연소조건에서 연소공기 주입으로 공기 중의 질소가 산화되어 주로 발생하게 된다. 도시 대기 중에 포함되어 있는 질소산화물은 그 자체의 독성뿐만 아니라 광화학 반응이 일어나 2차 오염물질인 오존과 같은 광화학적산화물을 발생시키며, 더욱 산성우 원인물질의 가능성도 지적되고 있기 때문에 매우 중요한 대기오염물질의 하나로 취급되고 있다.

우리 나라에서는 연소시 배출되는 대기오염물질 중에서 먼지나 황산화물 등은 대기오염저감정책에 힘입어 상당히 개선되는 추세이나 질소산화물의 오염도는 규제의 강화에도 불구하고 자동차의 증가로 인하여 오염상태가 근본적으로 개선되지 않고 있으며 매년 완만하게 증가되고 있는 실정이다.¹⁾²⁾

대기환경오염물질로서 질소산화물은 여러 종류가 있으며 그 중에서 일산화질소(NO)와 이산화질소(NO_2)가 중요한 부분을 차지하고 있다. 일반 대기환경에서는 통상 NO_2 농도가 NO 보다 높지만 배출원의 배기가스에서는 반대로 NO 가 80~90%정도로 많다.³⁾ 그러나 이 두 질소산화물은 대기 중에서 일으키는 반응이 상호 연관되어 있어 분리가 어려우므로 농도 측정에 있어서도 구분 측정을 하는 경우와 질소산화물의 총농도로 측정하는 경우가 있다. 질소산화물을 측정하는 방법도 습식에 의해 분석하는 방법과 광학적인 방법, 전기화학적 방법(Electrochemical method)들이 있으며, 화학발광법(Chemiluminescence method)과 자기식방법에 의해 측정하는 방법도 사용하고 있다.

이중 광학적인 방법은 수증기에 의한 간섭을 심하게 받으며 특히 적외선흡수법(NDIR) 방식의 분석기는 방해성분의 영향이 크고 감도가 나쁘기 때문에 잘 사용되고 있지 않으며, 습식법인 살츠만법(Saltzman method)은 대기환경에서 보통 1시간 평균치로서 측정하며, 살츠만계수와 산화율이 문제점으로 지적되고 있지만 자동 분석할 수 있도록 개발되어 일본에서는 환경기준측정법으로 규정하여 사용하고 있다.⁴⁾

우리 나라와 미국 등에서 환경기준의 표준측정법으로 설정되어 있는 화학발광법은 화학반응을 통해 생기는 빛의 방출을 측정하는 방법으로, NO 가스가 오존과의 반응에 의해 NO_2 가 생성될 때 생기는 화학발광광도가 일산화질소 농도와 비례관계가 있는 것을 이용해서 시료 대기 중에 포함되어 있는 일산화질소 농도를 측정하는 방법으로 NO_2 를 NO 로 환원하는 콘버터의 효율 등 아직 미 해결된 문제도 있지만, 건식법으로 오차가 적고 저농도에서도 신뢰성이 높으며, 순간치를 구하기 쉽다는 장점과 자동측정기로 개발되어 일반 대기환경의 측정에 널리 사용되고 있다.⁵⁾

고정배출원 배출가스에서의 질소산화물 측정은 일반 대기환경측정에서 많이 사용하고 있는 화학발광법이나 살츠만법도 이용되고 있으나, 대부분 화학분석법(수동분석법)으로 우리 나라 대기오염공정시험방법에도 설정되어 있는 아연환원나프틸에틸렌디아민법(Naphthyl Ethylene Diamine, Zn-NEDA)과 페놀디설포산법(Phenol Disulfuric Acid, PDS)이 있다. PDS법은 국제적으로 각국에서 규격화되어 있고, 그 측정치도 정확하다고 알려져 있지만,⁴⁾ 시료채취시 산화흡수에 장시간을 요하는 결점이 있기 때문에 측정조작이 간편하고 소요시간도 짧은 Zn-NEDA법이 주로 많이 이용되고 있다. 이 방법의 기본원리는 시료가스중의 NO_x 를 산화하여 물에 흡수시켜 이것을 아연분말로 아질산이온으로 환원 후 설파닐아미드 및 NEDA와 반응시켜 얻어진 발색액의 흡광도를 측정하여 NO_2 로 산출하는 것으로 시료채취시 주사기에서의 손실과 NO_2 로의 산화를 및 아연분말에 의한 환원을 등의 문제점을 갖고 있다.⁶⁾

전기화학적방법에 의한 질소산화물 분석기는 SO_2 분석기와 그 원리와 구조가 동일하나 방해성분에 대한 영향을 줄이기 위하여 사용하는 막으로 테프론을 이용하고 있다. 원리적인 면에 있어서 질소산화물이 높은 산화전위를 갖고 있어서 다른 산화될 수 있는 기체에 의해 방해를 받는다. 실제 고정배출원의 연돌은 농도가 높은 방해성분과 먼지 및 수분이 많으며, 온도가 높고 부식성가스의 농도가 높아 측정에 어려움이 많다.⁷⁾

고정배출원의 질소산화물측정은 배출허용기준치의 준수상황과 긴급시 조치상황을 확인하기 위해서 필요하다. 본 연구는 질소산화물에 대한 정책을 지원하고, 정확한 Data의 축적과 분석을 위해서는 측정방법의 검토와 정도의 확보가 요구되므로 현재 측정에 많이 이용되고 있는 Zn-NEDA법의 문제점을 고찰하여 보고, 전기화학적방법에 의한 측정방법도 여러 문제점이 있지만 측정센서의 성능을 개선시키기 위한 많은 노력이 진행되었고, 크기와 가격 및 사용의 용이성에서 특징을 갖고 있으므로 적용하는 장소에 따라 충분한 주의만 한다면 훌륭한 분석결과를 얻을 수 있으리라는 생각에서 여러 종류의 배출원에서 분석 가능성의 여부를 조사하였고, 기존 Zn-NEDA법에 의한 결과와도 비교 분석하여 보았다.

재료 및 방법

1. 실험재료

서울 시내 대기배출업소중 Bunker-C유를 연료로 사용하고 있는 보일러와 열병합발전시설보일러, 소각시설 및 유리 용해로시설의 연돌에서 배출되는 가스를 채취하여 시료로 사용하였다.

2 실험방법 및 기기

(1) 아연환원나프틸에틸렌디아민법(Zn-NEDA method)

1) 시료채취

대기오염공정시험방법⁶⁾의 배출허용기준시험방법에서 질소산화물 분석방법인 나프틸에틸렌디아민법에 따라 미리 물로서 내벽을 충분히 적신 시료채취용 주사통에 시료 약 50ml를 채취한 후, 공기 30ml를 흡인하여 3시간 방치 후, 물 20ml를 넣어 질소산화물을 산화 흡수시켜 분석용 시료용액으로 하였으며, 시료채취와 동시에 Gas Analyzer(Bacharach)로 배출가스의 온도와 산소농도를, 유량산정을 위하여 유속계(Perflow)로 배출가스 유속을 각각 측정하였다.

2) 시험방법

분석용 시료용액을 설파닐아미드 혼합용액 15ml를 가하여 혼합한 후 아연분말 0.5g을 가하고 1분간 심하게 흔든 후 여과한다. 여액 20ml를 취하여 염산(1+1) 3ml를 가하고 나프틸에틸렌디아민 용액 1ml를 가한 후 15분 방치한 후 파장 540nm의 흡광도를 측정하여, 동일한 조작을 거친 표준액의 흡광도와 비교하여 질소산화물의 농도를 측정하였으며, 흡광도를 측정하기 위한 분광광도계는 Hewlett Packard사의 8042A Diode Array Spectrophotometer를 사용하였다.

(2) 전기화학적방법(Electrochemical method)

1) 기본원리

전기화학적방법에 의해서 질소산화물 측정에 사용한 Gas Analyzer(Bacharach 300) Sensor의 구성은 Sensing electrode, Reference electrode와 Counter electrode로 되어 있으며, 이 Sensor는 전해질의 얇은 층에 의해 분리되어져 있다. 이 셀의 내부 중앙부분에 가스를 분배시키는 막이 있으며, 이 막은 감지극 쪽으로 흐르는 가스의 흐름을 조절하여 감지극 쪽으로 가스를 분배하면 산화제 혹은 환원제에 의해서 극의 표면에서 반응한다.

예를 들면 NO는 다음과 같이 감지극에서 반응하며, Reference electrode에서 비교하여 Counter electrode가



Digital수치로서 표시되며 내부구조도는 Fig 1과 같다.

2) 시험방법

표준가스로 미리 교정한 Gas Analyzer를 Ambient air에서 가동시킨다. 기기가 안정된 후 Probe를 연돌의 측정구에 삽입시켜 배출가스를 기기에 도입시켜 질소산화물을 측정하였으며, 이때 배출가스의 산소농도와 온도를 동시에 측정하였다.

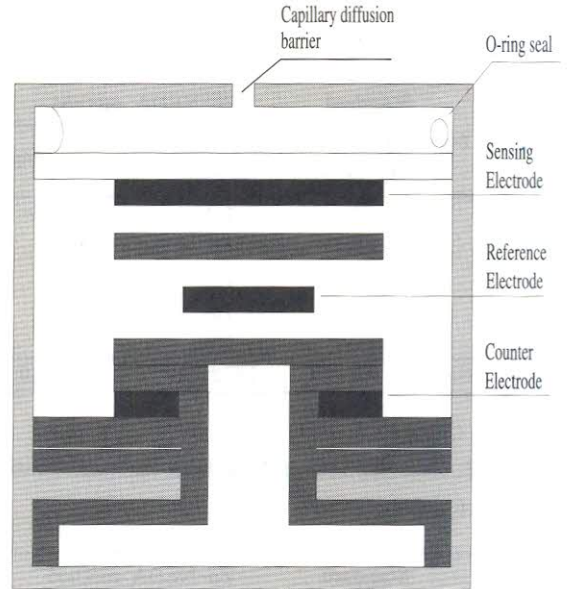


Fig. 1. Schematic of gas analyzer sensor

결과 및 고찰

1. 아연환원나프틸에틸렌디아민법

(1) 회수율시험

대기오염공정시험방법의 Zn-NEDA법에 의한 질소산화물의 회수율을 보기 위하여 이산화질소(NO₂)농도 즉 비교적 고농도인 200ppm과 저농도인 56ppm의 표준가스에 대하여 실험방법에 따라 분석하여 회수율을 계산한 결과는 각각 Table 1 및 Table 2와 같다.

200ppm의 NO₂표준가스를 Zn-NEDA법으로 분석하였을 때 질소산화물의 평균농도는 187±3.9ppm이었고, 회수율은 93.5%로 비교적 양호한 결과를 나타내었으나, 56ppm을 대상으로 한 결과는 평균농도가 46.4±2.7ppm, 회수율이 85.0%로 고농도 보다는 저농도에서 약간 불안정한 회수율을 나타내었다. 이는 본 조사에서 표준가스로 NO₂를 사용하였기 때문에 NO의 산화율에 의한 오차가 없었다는 것을 감안하면 대부분이 대기오염공정시험방법에 규정되어 있는 시료 채취시 사용하는 채취용기 즉 유리주사기에서의 손실로 추측되기 때문에 주사기 대신에 진공 플라스크를 사용하면 시료채취량이 크고, 손실이 적다는 점⁸⁾에서 이의 사용을 적극 검토할 필요

Table 1. Recovery rate of NO_x from high concentration of standard

Sample no.	Standard concentration (NO ₂ ppm)	Zn-NEDA method	
		concentration (ppm)	recovery (%)
1	200	191	95.5
2	200	187	93.5
3	200	181	90.5
4	200	190	95.0
5	200	186	93.0
Mean±SD	200	187±3.9	93.5±2.0

Table 2. Recovery rate of NO_x from low concentration of standard

Sample no.	Standard concentration (NO ₂ ppm)	Zn-NEDA method	
		concentration (ppm)	recovery (%)
1	56	48	85.7
2	56	46	82.1
3	56	51	91.1
4	56	44	78.6
5	56	49	87.5
Mean±SD	56	46.4±2.7	85.0±4.8

가 있다고 본다.

(2) 산화율

일산화질소(NO) 표준가스(200ppm)를 주사기를 사용하여 채취 후, NO를 잔존하는 산소로 산화시킬 경우 경시변화를 분석한 결과는 Table 3과 같으며, 표준가스 대신에 일반 보일러의 배출가스를 대상으로 한 결과는 Table 4와 같다.

표준가스를 시료채취하여 3시간동안 공기산화한 후 Zn-NEDA법으로 질소산화물을 분석하였을 때 평균농도는 187±3.9ppm이었으며, 1.5시간 산화한 후 분석하였을 때 평균 173±5.6ppm으로 86.5%가 회수되었다. 일반 보일러의 배출가스를 대상으로 1.0시간 산화하였을 경우의 분석결과는 3.0hr 후의 분석결과와 비교하면 78.5~85.7%, 2.0hr일 경우 94.6~98.1%로 각각 나타났다.

최근에는 공기 대신에 오존(O₃)을 사용해서 산화하여 분석 소요시간을 단축하는 방법도 많이 사용하고 있지만, 시료가스

Table 3. Variation of NO_x for oxidation in standard NO gas.

Sample no.	Standard concentration (ppm)	NO _x concentration(ppm)	
		1.5hr	3.0hr
1	200	175	191
2	200	181	187
3	200	166	181
4	200	174	190
5	200	170	186
Mean±SD	200	173±5.6 (86.5%)	187±3.9 (93.5%)

Table 4. Variation of NO_x for oxidation in emission gas collected from Bunker-C oil boiler

Sample no.	NO _x in syringe		
	1.0hr	2.0hr	3.0hr
1	84(78.5%)	105(98.1%)	107(100%)
2	89(79.5%)	106(94.6%)	112(100%)
3	72(85.7%)	80(95.2%)	84(100%)

중의 NH₃가 O₃에 의해서 기상 산화되어 NO_x로 되고, 높은 에너지를 사용하는 O₃발생기에서 방전에 의해 NO_x가 일부 발생되어 오차를 일으키기 때문에 공시험을 해야하는 번거로움이 있다. 본 실험에서 잔존산소에 의해 산화시키는 방법은 비교적 양호한 결과를 나타내었기에 문제성은 없다고 본다. 그러나 이 방법은 긴 시간이 소요되기 때문에 실무에서는 시료의 손실 등으로 인하여 예상치 못한 결과를 나타내는 경우가 종종 있다. 따라서 오존을 사용할 때는 흡수액을 황산산성으로 하여 NH₃에 의한 영향을 제거하고, 오존발생기를 개량하면 분석오차를 줄일 수 있기 때문에⁸⁾ 이러한 문제점을 보완하여 사용하는 것이 타당하다고 본다.

3. 배출시설별 비교분석

조사대상시설의 배출시설별로 배출가스중의 질소산화물을 Zn-NEDA법과 전기화학적방법에 의해 측정하여 비교 분석한 결과는 각각 B-C유를 사용하고 있는 보일러는 Table 5, 열병합발전시설보일러는 Table 6, 소각로는 Table 7, 유리용해로는 Table 8과 같으며, 두 방법간의 상관관계는 Table 9와 같다.

모든 배출시설에서 질소산화물농도는 전기화학적방법에 의

Table 5. Comparison of NOx concentration at Bunker -C oil boiler by two methods

Sample no.	NOx(ppm)		Stack condition	
	Zn-NEDA method	Electrochemical method	O ₂ (%)	Temp
1	109	126	12.5	77
2	88	107	12.4	124
3	72	109	12.5	106
4	183	195	12.1	78
5	172	166	5.0	138
6	216	184	4.5	119
7	105	118	5.1	130
8	86	119	7.8	116
9	157	186	5.6	101
10	174	223	12.2	160
11	113	147	13.8	182
12	92	125	8.4	118
Mean±SD	130.6±47.2	150.4±39.1	9.3±3.6	120.8±43.4

Table 6. Comparison of NOx concentration at boiler of heat-power plant by two methods.

Sample no.	NOx(ppm)		Stack condition	
	Zn-NEDA method	Electrochemical method	O ₂ (%)	Temp
1	210	237	11.7	118
2	241	267	11.0	175
3	187	194	11.5	116
4	164	182	9.8	163
5	189	205	10.9	171
6	234	276	3.5	160
7	187	216	8.7	94
8	314	352	8.9	182
9	194	204	10.6	164
10	286	257	7.6	172
Mean±SD	220.6±48.2	239.0±51.0	9.4±2.5	151.5±30.4

해 측정한 결과가 Zn-NEDA법에 의한 결과보다 높게 나타났다. B-C유를 연료로 사용하는 보일러에서의 질소산화물 평균농도는 Zn-NEDA법이 130.6±47.2ppm, 전기화학적방법이 150.4±39.1ppm으로 나타났다. 열병합발전소보일러는 220.6±48.2ppm, 239.0±51.0ppm 소각로에서는 112.6±35.4ppm, 125.4±41.9ppm, 유리용해로에서는 109.4±8.7ppm, 120.0±16.8ppm으로 나타났다.

Table 7. Comparison of NOx concentration at incinerator by two methods.

Sample no.	NOx(ppm)		Stack condition	
	Zn-NEDA method	Electrochemical method	O ₂ (%)	Temp
1	87	92	14.0	92
2	64	84	13.5	84
3	108	84	7.2	127
4	115	161	13.8	86
5	152	197	13.6	116
6	87	127	9.4	148
7	72	88	8.4	134
8	147	129	12.6	76
9	127	110	12.4	107
10	167	182	8.7	118
Mean±SD	112.6±35.4	125.4±41.9	11.4±2.6	108.8±23.9

Table 8. Comparison of NOx concentration at glass melting furnace by two methods.

Sample no.	NOx(ppm)		Stack condition	
	Zn-NEDA method	Electrochemical method	O ₂ (%)	Temp
1	102	98	8.7	460
2	109	124	9.0	475
3	98	124	8.1	432
4	110	118	8.5	380
5	106	110	6.8	367
6	124	154	7.0	415
7	120	125	6.6	420
8	106	107	8.0	407
Mean±SD	109.4±8.7	120.0±16.8	7.8±0.9	419.5±36.6

Table 9. The correlation coefficient(r) between Zn-NEDA method and electrochemical method.

	Zn-NEDA method			
	Boiler	Power plant	Incinerator	Furnace
Electrochemical method	0.8885*	0.9194*	0.7189*	0.7235*

* : $p < 0.05$

각 배출시설별로 두 방법간의 상관성을 조사한 결과는

Table 9에서와 같이 열병합발전소보일러에서 상관계수(r)가 0.9194($P<0.01$)로 가장 높은 상관성을 나타내었으며, B-C유 보일러가 0.8985($P<0.01$), 소각로가 0.7819($P<0.01$), 유리용해로가 가장 낮은 0.7235($P<0.01$)로 나타났다.

고정배출원의 배출가스는 일반 대기환경보다 측정 방해물질이 다량 함유되어 있기 때문에 전기화학적방법에 의해 측정할 때는 먼지, 수분, CO_2 , 황산화물, NH_3 등의 성분에 대한 방해여부 관계를 미리 충분히 검토한 후 측정하여야 한다. 본 조사에서는 이들 각각의 성분에 대하여는 조사하지 않았기 때문에 정확한 판단을 하기는 곤란하지만, 연료를 LNG로 사용하기 때문에 먼지나 기타 방해물질이 적다고 생각되는 열병합발전소보일러에서 가장 높은 상관성을 보였고, 수분이나 기타 방해물질이 많을 것으로 예상되는 소각로나 배출가스의 온도가 높은 유리용해로에서 가장 낮은 것으로 보아 어느 정도 방해물질의 영향을 받는다고 생각한다.

배출가스의 측정은 지상으로부터 높은 위치의 배출구에서 하는 경우가 많으므로 장비와 시험과정이 복잡하면 실무에서는 오히려 부정확한 결과가 나올 수도 있다. 전기화학측정법에 의한 질소산화물 분석기는 많은 대상을 규정된 시간 내에 측정할 수 있고, 비교적 소형으로 이동이 간편하고 신속하다는 점에서 본 조사결과에서 나타난 바와 같이 측정에 방해성분이 적은 일부 배출시설에서는 사용이 가능하다고 생각한다.

대기오염공정시험방법중 배출허용기준시험방법에서는 고정배출원에서의 질소산화물측정이 화학분석법(수동분석법)으로 되어 있지만, 이는 산화시간, 복잡한 조작, 산화, 환원과정에서 성분의 균일성 등의 문제점이 있기 때문에 전기화학측정방법을 포함하여 연속측정이 가능하고 간편성, 신속성 및 전반적인 조작성이 우수하여 선진 외국에서는 보편화된 자동측정기의 사용과 간편하고 신속하며 다성분에 대한 동시 분석 가능성이 입증되고 있는 이온크로마토그래피에 의한 방법 및 화학발광법으로 개발된 이동형 자동측정기의 사용도 적극 검토할 필요가 있다고 본다.

결 론

고정배출원에서 질소산화물의 측정에 이용하고 있는 아연환원나프틸에틸렌법(Zn-NEDA)의 문제점을 고찰하고 전기화학적방법에 의한 측정 가능성을 조사하기 위하여 서울시내 대기배출업소중 B-C유를 연료로 사용하는 보일러와 열병합발전소보일러, 소각로 및 유리용해로에서 배출가스를 채취하여 분석한 결과는 다음과 같다.

1. Zn-NEDA법에 의한 질소산화물의 회수율은 200ppm의 표준가스(NO_2)에서는 평균 93.5%, 56ppm에서는 평균

85.0%로 각각 나타났다.

2. 200ppm의 표준가스(NO)를 주사기로 채취하여 공기로 산화시킬 때 경시 변화는 1.5시간동안 산화할 경우 평균 86.5%, 3.0시간은 93.5%가 회수되었다.

B-C유를 사용하는 보일러에서는 2.0시간 산화할 때의 회수율이 3.0시간 일 때와 비교하면 94.6-98.1%로 나타났다.

3. 배출시설별로 두 방법간에 상관성을 분석한 결과는 열병합발전시설보일러에서 가장 높게 나타났으며, 방해물질이 많은 소각로의 배출가스에서 가장 낮았다.

참 고 문 헌

1. 환경부 : 환경백서 p.114(1996).
2. 어수미, 여인학, 김길식, 이상열, 이규남 : '93-'95 서울시 대기오염 특성, 서울시보건환경연구원보, 31:234(1995).
3. D.Eskinazi, J.E Cichanowicz, W.P Linak, R.E Hall : Stationary Combustion NO_x Control, JAPCA, 39(8):1131(1989).
4. 玉置元則, 平木隆年 : Measurement of Nitrogen Oxides in Ambient Air and in Stack Gas(第1回), 環境技術, 17(4):236(1988).
5. 玉置元則, 平木隆年 : Measurement of Nitrogen Oxides in Ambient Air and in Stack Gas(第2回), 環境技術, 17(5):331(1988).
6. 환경부 : 대기오염공정시험방법, 환경부고시 제91-73(1991).
7. 배기가스측정센서 개발에 관한 연구, 과학기술처, 서울(1988).
8. 玉置元則, 平木隆年 : Measurement of Nitrogen Oxides in Ambient Air and in Stack Gas(第4回), 環境技術, 17(7):462(1988).