1999 춘계 심포지움 초청논문
한국환경분석학회지 제 2권(제 2호) 115~123, 1999
J. of the Korea Society for Environmental Analysis

소각로의 연속 배출가스 모니터링 시스템

이 모 섭
(주) 정엔지니어링 중앙기술연구소 부장

1. 서 론

환경오염이 인간의 건강에 영향을 미치고, 또한 오염의 정도가 점점 심화 되면서 WTO 체제의 출범과 함께 무역과 환경을 연계시킨 Green Round가 논의되고 있으며 OECD 가입으로 국내 환경 산업의 개방과 더불어 ISO14000이 추진되어 환경 산업이 경제에도 크게 파급되는 현상이 발생되고 있다. 정부에서는 환경오염 특별 대책 지역을 선정하여 사업장별 굴뚝 오염 자동 측정기를 부착하여 관리토록 하고 있다.

또한 도시내의 쓰레기 소각장의 소각과정에서 다이옥신을 비롯하여 일반적인 유해성분 먼지, SO_2, NO_X, CO, HCl, O_2, 유속을 측정하여 관리 하도록 하고 있으나 그 동안 외국제품의 설치에 따른 문제점 및 장비의 고가, A/S에 따른 부품조달 등 많은 문제점이 사용자에게 부담을 주었으며 특히 장비 고장이 장시간 방치하는 국가 환경오염 데이터 수집에 막대한 지장을 초래하고 있다.

이에 분석기의 측정방법, 측정원리, 시스템 구성에 관해서 이해하고 G-7 프로젝트로 개발된 제품에 대하여 소각로에 설치하여 얻은 결과를 바탕으로 온라인 시스템 구축의 필요조건을 만족시키기고 향후 정확한 농도분석을 위한 시스템 개발 및 구축이 가능할 것으로 본다.

2. TMS구성 및 각각의 분석기의 측정 원리 및 기기 설명

2.1. Telemonitoring 시스템의 구성

사업장에 설치된 굴뚝 자동측정기(먼지, SO_2, NO_X, CO, HCl, O_2, 유속 등)와 제어실의 컴퓨터를 온라인으로 연결하여 배출되는 오염물질의 농도를 신속히 파악하므로써 대기오염으로 인한 피해를 사전에 방지할 수 있는 시스템이다.

측정기의 구성 시료채취부, 분석기(먼지, SO_2, NOx, CO, HCl 등), 산소측정기, 유량계, 자료기록저장계(Data Logger), 전처리기(FEP), 다중화장비(MUX), 변복조기(MODEM), 무정전 전원장치(U.P.S), 자동전압장치(A.V.R), 단말기(CRT), 인쇄기(Printer), 경보장치 등으로 구성된다.

Fig. 1 및 Fig. 2는 대기 TMS의 단일 및 복수굴뚝(2 개 Stack)의 구성도이다.

2.2. 먼지 분석기

먼지는 인체의 호흡기에 침투하면 인체의 호흡기관에 지대한 영향을 주며 기관지염이나 폐렴의 시초가 된다. 굴뚝에서 발생되는 먼지를 측정하는 방법은 대기 공정 시험법에 준하여 아래와 같이 광산란 적분법, 광투과법, β선법이 있으나 국내에서는 주로 사용되는 광산란 적분법과 광투과법이 사용되고 있다.

먼지 측정기의 선택은 적용 온도, 기체 성분, 수분, 입자의 상태, 유속 등에 따라 측정 방식을 선택하여야 한다.

① 광산란적분법 : 배출 기체에 빛을 조사하여 빛의 산란 등으로 변화하는 빛의 양을 환산하는 방식

② 베타(β)선 흡수법 : 채취된 시료에 방사선동위원소로부터 방출된 β선을 조사하고 먼지에 의해 흡수된 β선량을 구하여 환산하는 방식

③ 광투과법 : 일정량의 광을 투과하여 광의 세기 변화를 측정하여 환산하는 방식

2.2.1. 광 흡수법의 이론적 원리

흡수한 광과 광화학 반응에서 이루어지는 화학

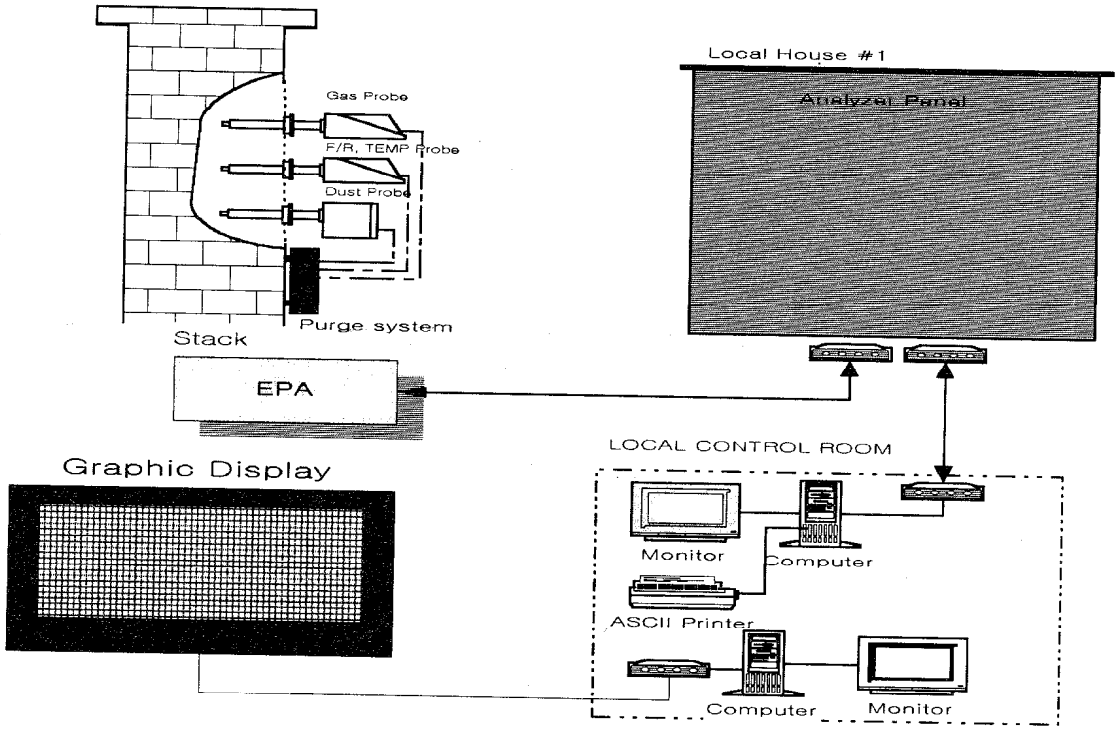


Fig. 1. Schematic diagram of a single stack TMS.

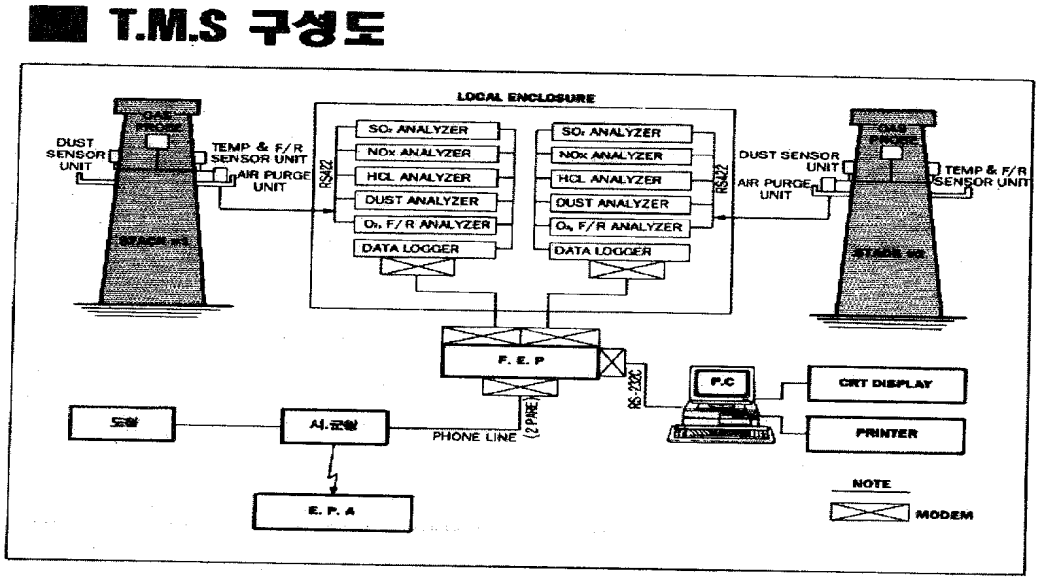


Fig. 2. Schematic diagram of a multi stack TMS.

변화 사이에는 어떤 관계가 반드시 있어야 할 것으로 기대되는데 그와 같은 관계를 일반화한 형식으로 "그로타스-드레이퍼"의 법칙(Grotthus-Dreper Law)라하여 반응계에 의하여 흡수된 복사선만의 화학변화를 일으키는 데 유효하다. 또 경우에 따라서는 흡수된 복사선의 동일한 또는 그와 다른 진동수를 가진 광으로서 다시 방출되는 일도 있다.

광 흡수의 정도와 흡수하는 물질의 종류 또는 그 두께 사이에 존재하는 관계는 그 물질이 순수한 경우에는 "람베르트"의 법칙(Lamber's Law, 1760)

에 의해 나타내지는데 입사 복사선의 같은 분량이 광흡수물의 같은 두께를 가진 연속된 층에 의해서 흡수된다.

이것을 공식으로 표기하면

$I = I_O e^{-k\ell}$ (식 1)

여기서

I : 광선이 ℓ cm를 투과한 후의 세기

Io : 입사광의 세기

k : 흡수계수

ℓ : 입사광과 측정되어지는 흡수광과의 거리이다.

흡수된 광의 세기 I_{abo}는

$I_{abo} = I_O - I = I_O (1 - e^{-k\ell})$ (식 2)

어떤 물질의 광 흡수성을 흡수계수(Extinction Coefficient)로 나타내면 다음 식으로 주어진다.

$I = I_O 10^{-E\ell}$ (식 3)

여기서 E는 입자의 직경, 레이저의 파장 및 흡수광에 의해 구해지는 상수이다.

식1, 3에서

$k = 2.303 E$ (식 4)

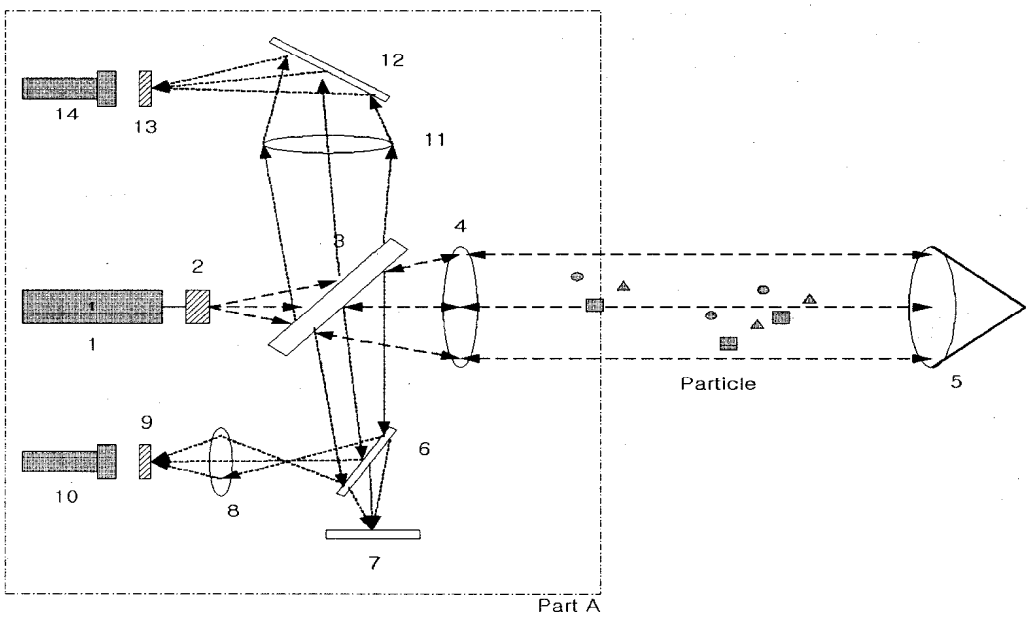
이 얻어지면, 이것이 흡수 및 흡수계수 상호간의 관계식이다.

2.2.2. 광 투과 먼지 측정기의 측정원리 및 동작설명

Fig. 3에서 보는 것과 같이 5 V의 전압을 레이저 다이오드에 공급하여 주면 670 ㎚의 적색 광이 출력되어진다. 레이저 빔은 직선성이 매우 좋으므로 이것을 확산기를 통하여 확산 시켜 주어야만 한다. 확산된 빔은 BK7 빔 분할기에 입사되어진다.

입사 빔과 분할기의 각도는 45°를 이루게 하여 반사된 빔은 Fig. 4에서 보는 것과 같이 반사 빔 상박 90°로 분할시켰다. 이때 반사되어진 광량은 확산된 광량의 33±5%이다. 나머지 광량은 분할기를 직접 통과하여 Bi-Convex 렌즈로 입사한다.

반사된 빔은 초점 렌즈를 거치면서 조준되어 650 ㎚의 중심 파장을 가지는 레이저 거울에 입사하게 된다. 입사된 빔은 다시 전 반사되어 670 ㎚의 Narrow Band 간섭 필터를 거쳐 실리콘 광 다이오드에 입사되어진다. 이것은 초기 출력광의 상태



1 Laser Diode
2 Diffuser
3 Laser Beam Splitter
4 Collimating Lens
5 Reflector
6 Beam Splitter
7 View Window
8 Focusing Lens
9 Band Pass Filter
10 Photo Diode (measure)
11 Focusing lens
12 Laser mirror
13 Band pass filter
14 Photo Diode (Ref.)

Fig. 3. Schematic diagram optical module.

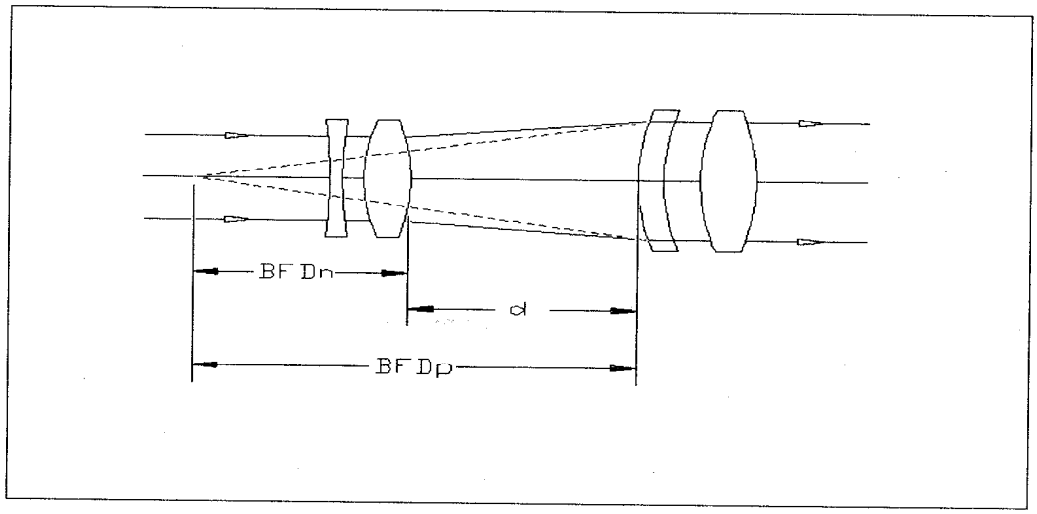


Fig. 4. Optical theory of multi lens system.

를 확인하고 보정해주는 반사 센서의 기능을 한다.

분할기를 투과한 나머지 67±5%의 빔은 조준 렌즈의 역할을 하는 Bi-Convex Singlet 렌즈를 통하여 반사기로 보내어진다. 빔의 크기는 50.8 mm 크기로 방사되어진다.

반사기로 입사된 빔은 입사한 방향으로 다시 굴절되어 다시 조준 렌즈로 들어간다. 입사된 빔은 조준되어 빔 분할기로 진행한다.

2.3. 기체 분석기

굴뚝 설치형 기체(SO_2, NO, CO) 측정기 중 비분산 적외선 흡수법에 의한 굴뚝 배출 기체 중 SO_2, NO, CO가스 연속 측정은 시료 기체 채취유량의 영향을 받지 않고 보수, 관리가 용이한 방식으로서 일찍부터 실용화되어 현재 가장 많이 사용되고 있는 측정방식 중의 하나이나 기존의 제품은 복광속 방식으로 수분에 의한 영향을 받는 점을 보안하여 단광속 방식으로 수분에 영향을 최소화하고 반도체 센서를 채용한 파이로 전기 및 열전기(Themro) 파일을 적용 가능하도록 센서 포트를 국산으로 개발하여 기존의 복잡한 센서 unit를 간소화시켜 경제적인 면과 관리가 쉽게 설계 제작하였다.

제품의 특징은 아래와 같다.

① 유체의 영향이 적다.
② 응답 속도가 빠르다.
③ 고감도 측정이 가능하다.
④ 간섭 성분에 대한 영향이 적다.
⑤ 적외선 광원의 수면이 길어서 안정된 측정이 가능하다.
⑥ 검출기를 파이로 전기 및 열전기 파일 채택하였다.
⑦ 보수가 적고 용이하게 설계 하였다.

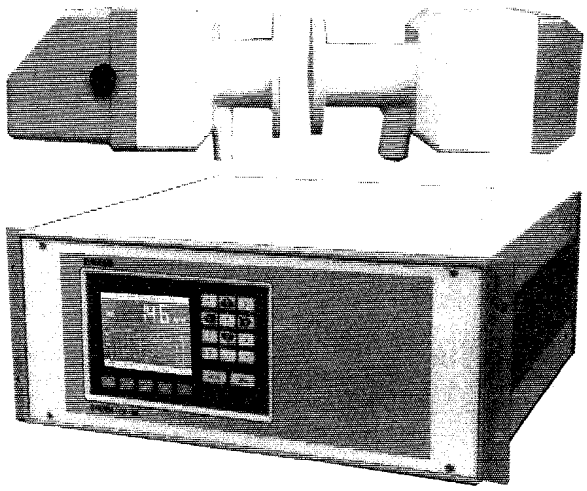


Fig. 5. Picture of Dust Probes and Analyzer.

2.3.1. 광흡수 분석 개념

비분산 적외선 흡수법 및 자외선 흡수법에 의한 SO_2, NOx, CO 기체 측정은 광흡수 분석법의 한 분야이며, 광흡수분석의 기초가 되는 J. H. Lambert의

법칙은 1760년대에, Beer의 법칙은 1852년에 발견되어 비색분석법으로서 광흡수 분석은 가시부를 중심으로 발달하여 왔다. 광은 진공중을 2.9979 × 10^{10}cm/s의 속도로 진행하는 전자파이고, 통상 파장 범위에 따라서 적외선, 가시광선, 자외선으로 구별되고 있다.

광흡수 분석을 위한 파장은 200 nm의 근자외선 영역부터 25 μm의 적외선 영역까지이며, 이 범위의 전자파를 여기서는 광이라 부르기로 한다. 백색광을 물질에 조사하면 흡수, 산란, 반사 등에 의해서 투과하는 광은 다소 감소한다. 광흡수 분석법은 이 중 흡수 현상을 측정·분석하는 방법이며, 측정대상 물질을 직접 혹은 용액 등 적당한 시약을 가해 정색(呈色)시켜서 흡광도를 측정하기 때문에 거의 모든 물질을 측정할 수 있다. 또 시료의 두께나 용매의 희석, 농축 등의 조작에 의해 측정 농도 범위도 넓게 할 수 있다.

2.3.2. 측정원리

광흡수 분석법에서 Beer의 법칙 성립에 곤란한 점을 보완하기 위하여 대조액층을 이용하고, 대조액층을 투과한 광속의 강도 I_0로서 비교 측정을 하는 것이 일반적인 방법이다.

이때, 시료액층을 투과한 광속 세기 I_t는 식 5와 6로 부터 이상적인 용액의 농도에서는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$I_t = I_0\, 10^{-\varepsilon c \ell} \qquad \text{(식 5)}$$

ε : 흡광계수, c = 1 mol/liter, l = 10 mm때의 ε를 몰 흡광계수라 부르고, k로 나타낸다. $I_t/i_0 = t$를 투과도, 그 역수의 상용 대수 $\log^1/t = E$를 흡광도라 부른다. 흡광도를 이용해서 Lambert · Beer의 법칙으로 나타내면

$$\log \frac{I_0}{I_t} = E = \varepsilon c \ell \qquad \text{(식 6)}$$

이 된다. 따라서, 기지의 농도 표준액을 사용해서 흡광도를 측정해서 ε를 구해 놓으면 정량분석이 가능하다.

2.3.3. 복광속 분석기 원리 및 구조

본 분석계는 Zero Drift가 적은 단 광원복광속 방식을 채용하여 S/N비가 좋은 Single Point Chopper와 감도가 우수한 마이크로 흐름 센서 간섭 영향을 적게 하는 간섭보상검출기로 구성되어 있다. Fig. 6과 같이 1차광원(단광원)에서 반사된 적외선은 Single Point Chopper에 의해서 일정한 주기{10Hz}로 단속광을 1차분배 셀(Cell)에서 나누어 시료 셀과 기준 셀에 들어가게 된다. 이때 시료 셀 중에서는 시료 기체 중에 함유한 측정 성분에 의해 적외선이 흡수되어지고 한편 불활성 기체로 봉입된 기준 셀에는 적외선이 흡수되지 않은 상태로 통과한다.

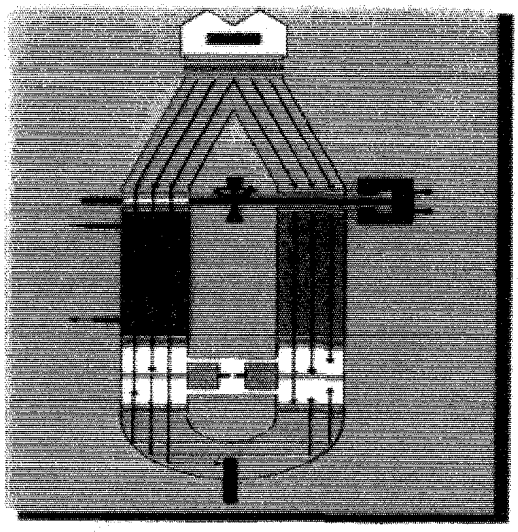


Fig. 6. 적외선 기체 분석계의 구성.

이상과 같이 광선의 경로에 의해서 통과된 적외선과 시료 성분과는 다음과 같이 Lambert & Beer 법칙으로 설명할 수 있다.

$$I = I_0 e^{-K.C.L} \qquad \text{(식 7)}$$

I_0 : 입사적외선강도
I : 투과적외선 강도
C : 측정성분의 농도
L : 시료 기체의 두께(측정 셀의 길이)
K : 흡수계수

여기서 검출소간의 입력차 △P, 검출소자의 저항 변화량을 △R로 하면 다음의 관계식이 성립되어 △R에서 측정성분농도 C를 알 수 있다.

$$\Delta R \propto \Delta P \propto I_0 - I = I_0(1 - e^{-K.C.L}) \qquad \text{(식 8)}$$

2.3.4. 단광속 분석기 원리 및 구조 특성 연구

본 분석기에서는 그림에서 광원은 선 광원 및 적외선 방출기의 사용이 가능하며 복광속형에서 수분 및 방해Gas에 대한 영향을 최소화하기 위하여 Filter-Wheel에 의하여 수분 및 방해 기체에 대한 영향을 줄일 수 있도록 설계하였으며, 검출기는 열전기 파일 및 파이로 전기를 동시에 사용 가능하도록 설계하였다. 미량의 농도를 측량하기 위해서는 측정 셀의 길이가 길어지므로 실험에 의한 Data치로는 SO_2의 경우 0-2000 ppm의 경우 10 ㎝ 정도의 셀길이로 측정이 가능하나 0-500 ppm 범위의 경우는 측정 셀의 길이가 20 ㎝ 정도로 적외선 광원이 검출기까지 도달하는 광량이 적어 측량이 곤란하므로 렌즈를 사용하여 빛의 양을 흔들림 없이 검출기까지 도달할 수 있도록 설계하였다.

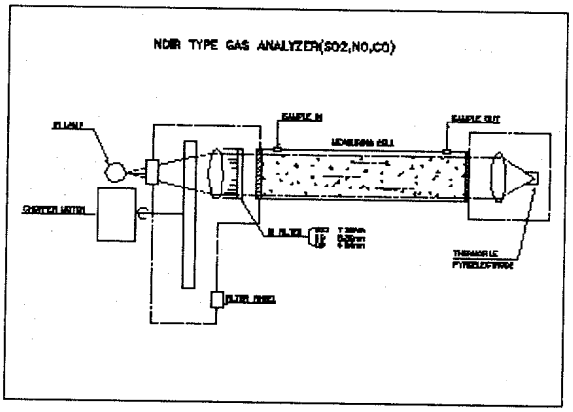


Fig. 7. Single Type Analyzer Diagram.

아래의 Fig. 8은 제작된 CO 기체 분석기로 zero, span test의 결과를 나타낸 것이다.

2.4. 이온 전극법 HCl 분석기

2.4.1. 측정 원리

굴뚝에서의 시료 기체는 수분이 응축되지 않도록 충분히 가열된 탐침 및 가열 도관을 통하여 흡입관에 인도된다. 가열 도관을 통하여 혼합 초자에 유입된 시료 기체 중의 염소 화합물/불소 화합물/암모니아 화합물은 Micro Tubing Pump에 의해 공급되는 흡수액에 흡수되어 HCl/HF/NH_3가 된다. 흡수액과 혼합된 시료액은 측정 센서부로 옮겨져 흡수액 중의 이온 농도가 측정 센서와 기준 센서의 차로 측정된다. 측정된 이온 농도는 시료 기체 중의 HCl/HF/NH_3 농도에 비례한다. 이때 이온의 농도는 지수로 출력되므로 1차 신호 처리부에서 선형 신호로 변화시킨다.

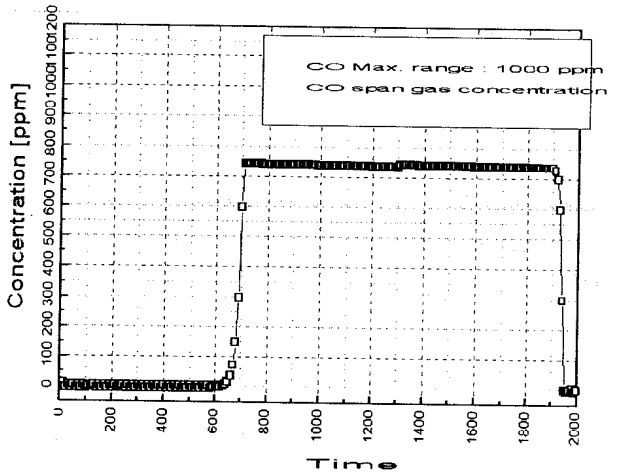


Fig. 8. Zero, Span Test Data.

2.4.2. 이온전극법 측정기의 구성

이온 전극법에 의한 HCl측정기의 구성 예를 통하여 실제적인 이온전극법 측정기의 구성을 Fig. 9에 나타내었다. 시료 가스는 굴뚝에 부착된 시료 채취관으로 흡입시켜 1차 필터로 먼지를 제거시킨다. 또 수분의 응축에 의한 HCl의 손실을 방지하기 위하여 가스와 접하는 부분의 온도는 120℃이상으로 보온시키고 있다. 시료 채취관으로부터 계측기까지는 배출 가스에 포함되어 있는 HCl에 의해 부식 및 염화 수소의 흡착을 방지하기 위하여 불화에틸렌수지관을 사용하였다.

또한 히터를 장착해서 120℃ 이상으로 보온시켜서 수분의 응축을 방지하고 있다. 분석부 안의 센서부에는 이온 전극과 비교 전극이 설치되어 있다. HCl 분석기에 설치된 이온센서(측정센서)는 자체 개발한 재품이며 측정센서의 표면에 발생하는 오염으로 인한 센서 특성의 변화를 방지하기 위하여 측정센서 표면을 정기적으로 세척하는 장치가 부착되어 있다.

Nernst의 식에서 나타내고 있는 것과 같이 이온

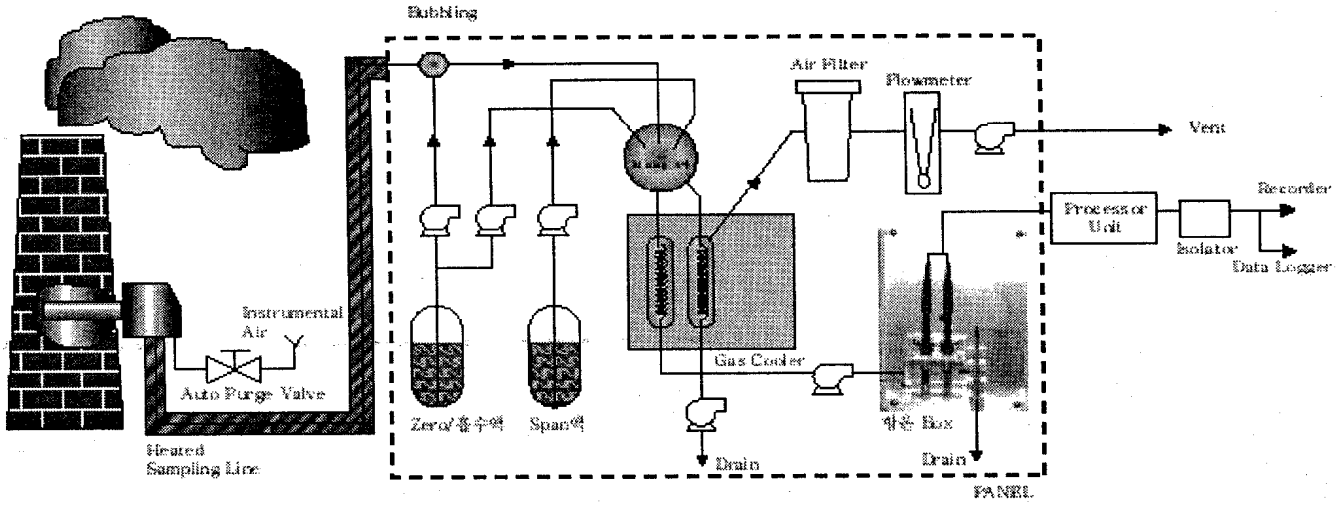


Fig. 9. Configuration of Ion-Electrode HCl Analyzer.

전극의 전위는 온도에 따라서 변하기 때문에 측정부를 외부와 분리하여 정온을 유지하도록 했다. 시료 가스와 흡수액과의 체적 혼합비의 변화는 측정정도에 직접 영향을 받기 때문에 용액 Tubing Pump는 정량성이 좋은 Micro Tubing Pump를 사용하고 있다.

또 가스 유로는 굴뚝 내의 역력 변화나 먼지부착에 의한 필터의 저항 변화로 유량 변화가 발생하는 것을 방지하기 위해서 유속 제어기를 사용하였다.

Fig. 10은 각각 센서 모듈부분의 사진이다. Fig. 11은 제작된 이온 전극법 HCl 분석기의 자동 검정시의 신호를 기록한 것이다.

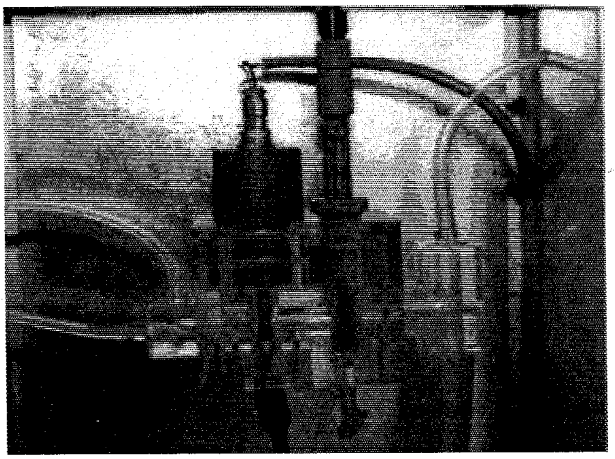


Fig. 10. Front View of Sensor Part.

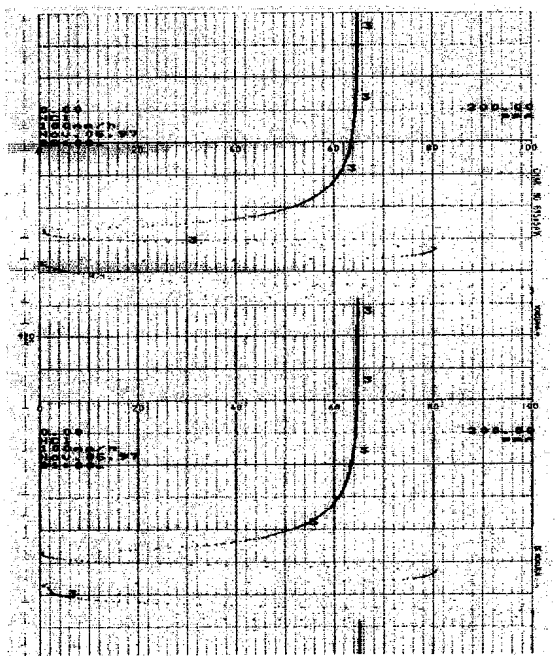


Fig. 11. HCl Analyzer Test Result(Auto Calibration).

3. 현장 응용 검사

현재 s시의 소각로에 300톤급 2기가 설치되어 운용되고 있으며 s시의 쓰레기 소각로, y시의 소각로에도 설치하여 운용되고 있는 데이타의 실측치와 수분석치와의 비교 데이타를 Fig. 12~16에 나타내었다.

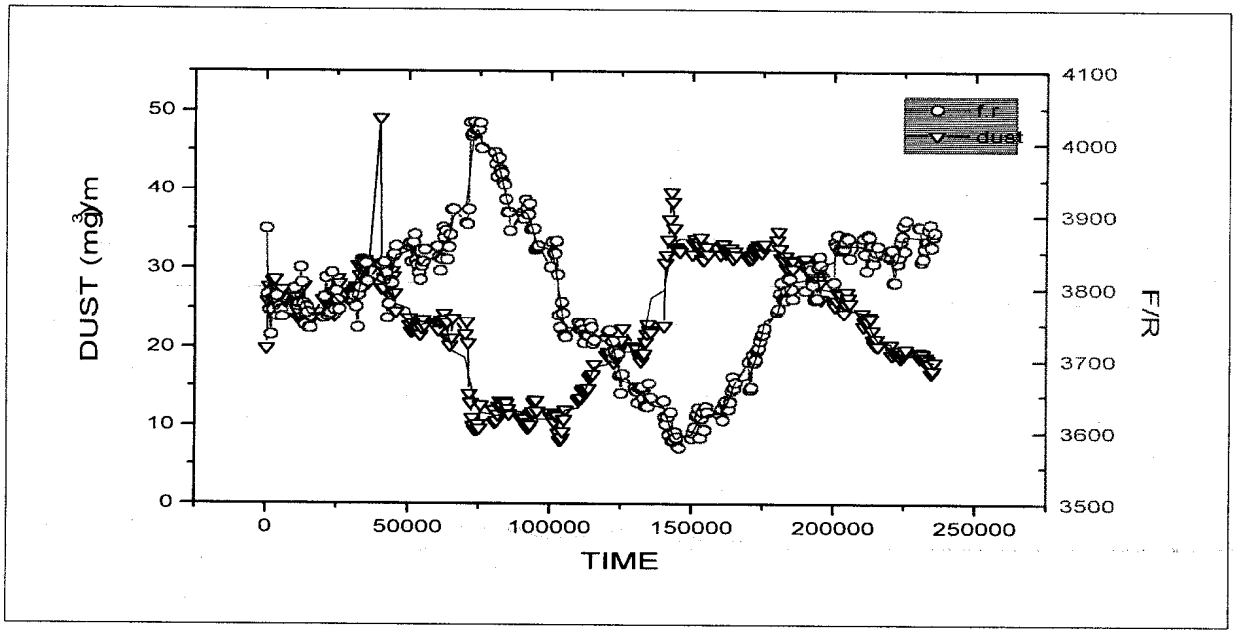


Fig. 12. 실측 Data(Dust A).

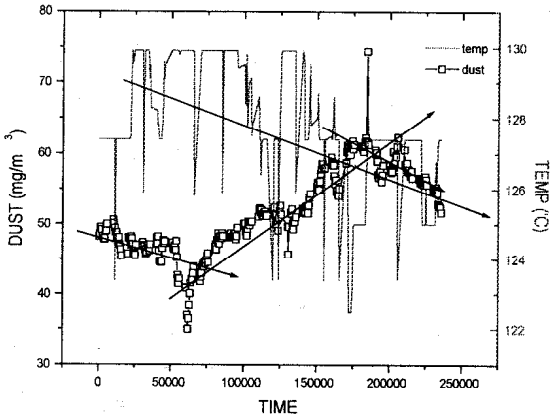


Fig. 13. 실측 Data(Dust B).

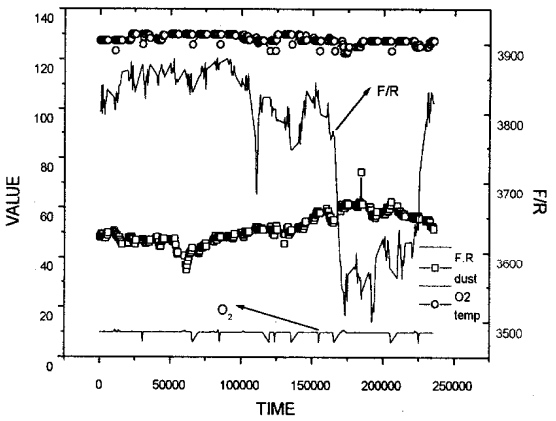


Fig. 14. 실측 Data(Dust C).

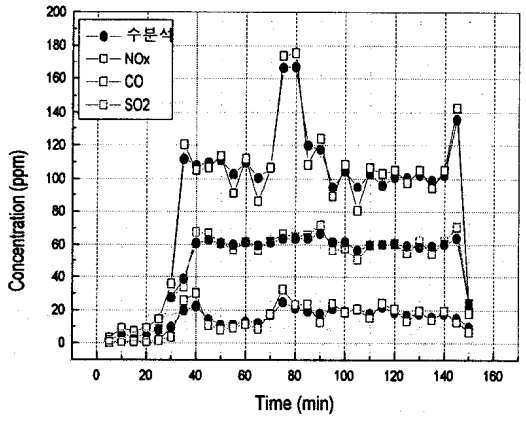


Fig. 15. 실측 Data(Gas).

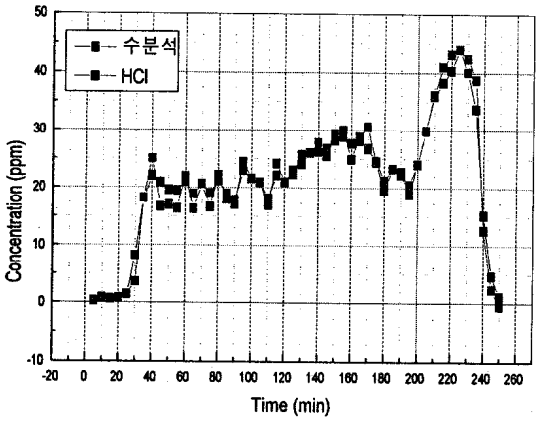


Fig. 16. 현장 연속측정 Data(HCl).

4. 결 론

굴뚝에서 배출되는 오염농도를 연속측정하여 관리하는 것은 세계적 추세이다.

특히, 연속측정기를 설치하여 관리하는 것은 현장 조건에 맞는 측정 방법 선정과 전처리 시스템 구축은 분석기 선정과 더불어 중요한 지표이다.

소각로로부터 발생되는 배출가스를 연속해서 측정하는 시스템을 G-7 프로젝트로 국산화하여 먼지의 경우 광산란 적분법, SO_2, NO_X, CO, CO_2는 비분산 적외선법, HCl은 이온전극법을 현장조건에 맞추어 전처리 시스템을 구축하여 설치한 결과 좋은 결과를 얻고 있다.

기존의 개발된 단일 시스템에서 얻은 기술로 광투과 측정기의 DOAS 및 FTIR의 적용으로 Processor Control에도 응용 개발이 가능 할 것으로 본다.

굴뚝 오염 자동계측기 개발은 굴뚝 오염에 대한 규제 기술이 아닌 자동화, 무인화, 정보화로 생산성 향상 및 품질 향상에도 기여하고 사업장의 경영자 및 국민 모두에게 환경오염 방지 노력에 대한 인식 부여 및 계몽의 동기를 제공할 것이다.

참 고 문 헌

1. 환경부, "환경 오염 공정 시험법(대기분야)" 환경부.
2. コロウ社, "공해 측정 기술 지침서" コロウ社.
3. the Office of the Federal Register National Archives and Records Administration(1994). "Code of Federal Regulations Protection of Environment" the Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, Part 60, Revised as of July 1, 1994.
4. M. S. LEE, **1995**, "대기 측정기 기술 자료", CEC.
5. 대기오염측정장비기술/대기(굴뚝)오염계측기의 국산화개발(1994~1998) 보고서. 환경부.