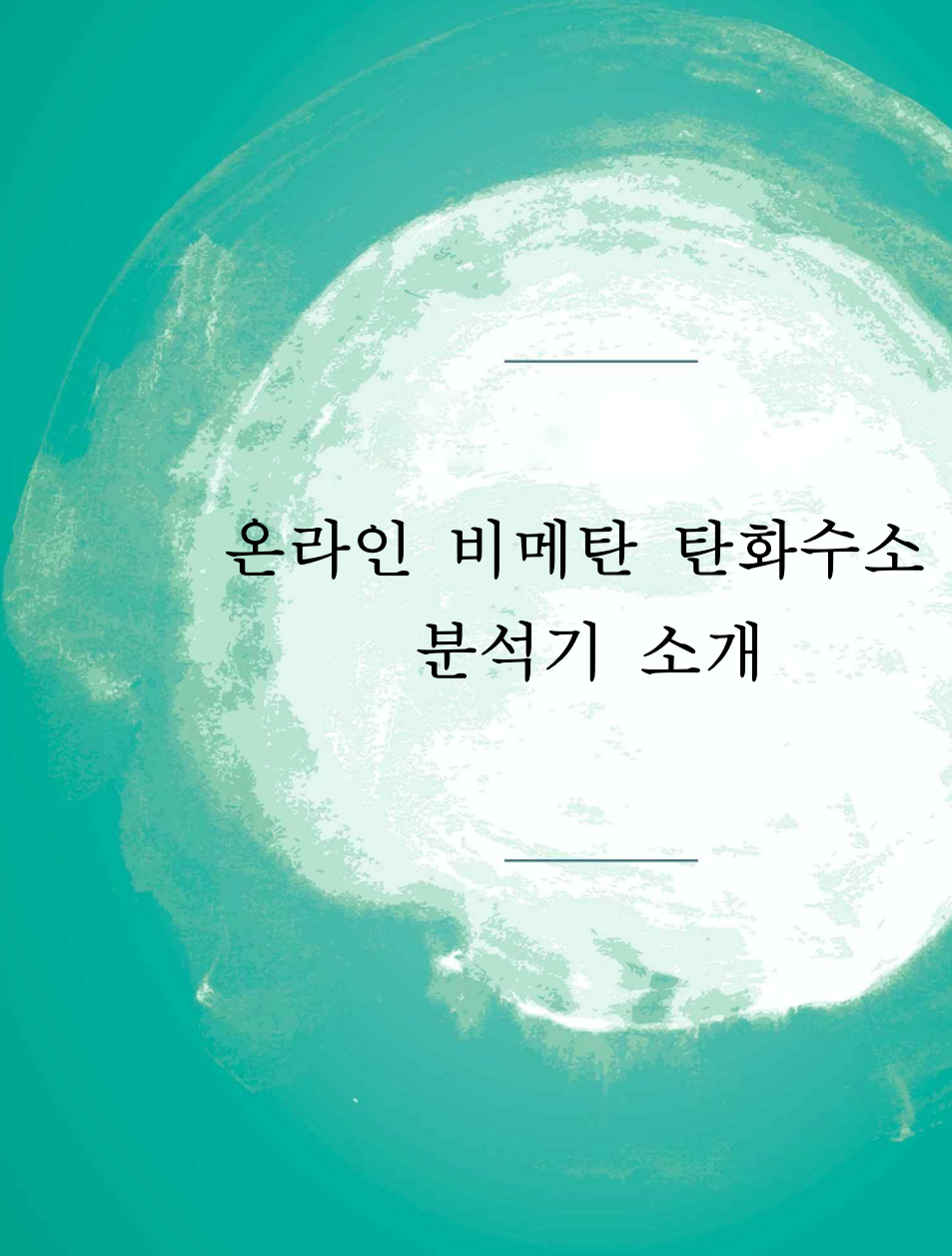


국내외 IP 요약보고서



온라인 비메탄 탄화수소
분석기 소개

온라인 비메탄 탄화수소 분석기 소개

○ 서론

○ 본론

<기기구성과 측정원리>

(1) 차분법

(2) 직접법

(3) 차분법과 직접법의 비교와 운용시 주의점

○ 결론

온라인 비메탄 탄화수소 분석기 소개

국내 IP 박순덕

○서론

최근 중국에서는 대기 환경 규제가 강화되고 있으며, 특히 PM2.5 발생 요인의 하나로 여겨지는 휘발성 유기화합물(VOC)의 측정이 배출원 등으로 의무화되어지고 있는 지역이 증가하고 있다. VOC에는 인체에 유해한 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 키시렌), 악취의 원인이 메치멜 카프탄 등 여러 물질이 있지만 배출원에 따라서는 배출하지 않는 성분도 있어 **규제 대상은 비메탄 탄화수소(NMHC:Non-Methane Hydro Carbon)**을 이용하는 것이 일반적이다.

중국의 국가 표준에서 NMHC는 ①총탄화수소(THC)에서 메탄(CH₄)을 제외한 것, 심지어 ②불꽃 이온화 검출기(FID)를 이용하여 측정된 것으로 알려졌다. 일본에서는 일반적으로 CH₄는 고정치(약 1ppm)로서 NMHC를 산출하지만 **중국의 국가 표준에서는 메탄도 그때 측정하도록 규정하고 있다.**

본 기술소개에서는 NMHC를 측정할 때 사용되는 가스 크로마토그래피(GC)를 사용한 2가지 방법(차분법과 직접법)에 대해서 그 측정 원리, 및 장단점을 소개하고자 한다.

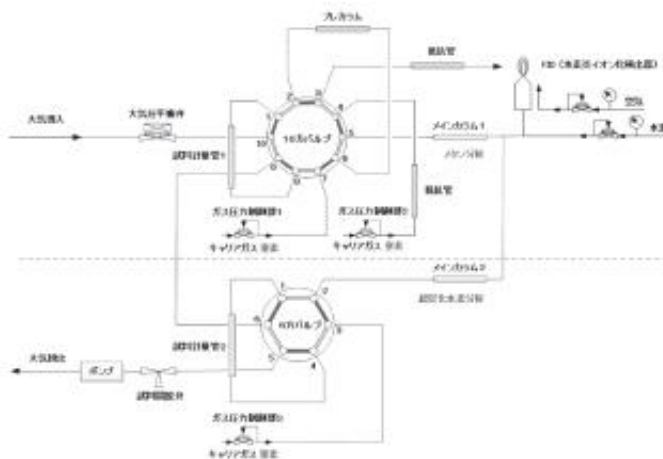
<사진> 온라인 비메탄 탄화수소 분석기 외관>

○ 기기구성과 측정원리

(1) 차분법

차분법은 그 이름대로 THC와 CH₄의 측정 결과에서 차분을 취함으로써 NMHC를 간접적으로 분석하는 방법이다. (NMHC=THC-CH₄) 그림1에 차분법을 이용한 NMHC계의 유로 구성도의 한 예를 해석하고 있다.

시료는 흡인 펌프에 의한 시료 계량관1 및 시료 계량관2에 도입된 일정량 계량된다. 시료 계량관1(CH₄ 분석용)에서 일정량 계량된 시료(시료1)는 10번 밸브를 회전하여 우선, 전치 칼럼(pre-column)에 도입한다. 전치 칼럼에서 시료1은 질소+산소+CH₄와 탄소수2 이상의 NMHC+수분으로 분리된다. 그 다음에 질소+산소+CH₄는 더욱 분기 등1에 도입되어 질소, 산소, CH₄가 각각 분리되어 후단의 FID로 CH₄만을 피크로 검출 농도로 산출하게 된다. 그 이외의 성분은 10번 밸브를 회전하여 장치 밖으로 배출되며 측정은 하지 않는다.

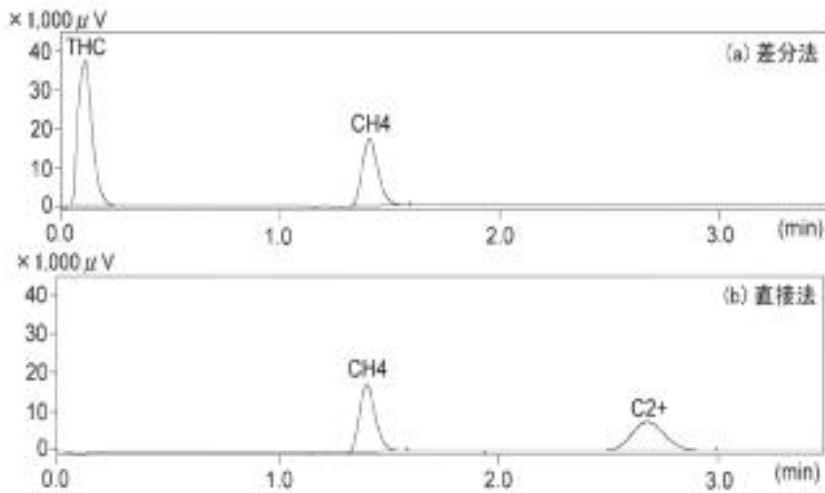


<그림1> 대기 중 비메탄 탄화수소 분석기 유로 구성도-차분법

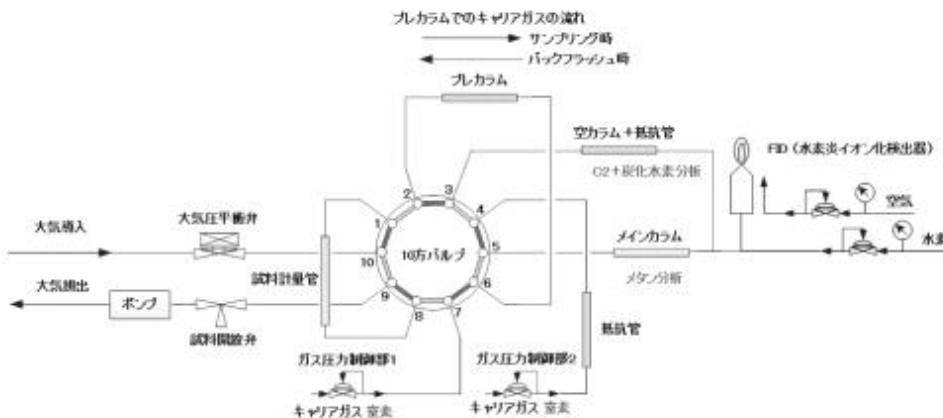
한편, 아래쪽 6번 밸브에 연결된 시료 계량관2(THC분석용)에 도입된

시료(시료2)는 6번 밸브를 회전시키고 본 기둥2를 통과하여 FID에 도입되어, THC 단일의 피크로 검출하게 된다. 이 시료1(CH₄)과 시료 2(THC)의 FID에서 검출되는 크로마토그램은 그림2(a)와 같이 된다.

크로마토그램상은 THC와 CH₄의 2종류 피크가 그려지는 것으로 이들 차이를 구하여 NMHC 농도를 산출하게 된다.



<그림2> 비메탄 탄화수소 분석기 크로마토그램 사례



<그림3> 대기중 비메탄 탄화수소 분석기 유로 구성도-직접법

(2) 직접법

직접법은 백 플래시(Back flush)라 불리는 방법을 이용하여 NMHC를 직접 분석하는 방법이다. 그림3에 직접법을 이용한 NMHC계 유로 구성도의 한 예를 제시하고 있다. 마찬가지로 아래와 같이 구체적인 동작에 대해서 해설하고 있다.

시료는 차분법과 마찬가지로 흡입 펌프에 의한 시료 계량관에 도입하여 일정량 계량한다. CH₄는 차분법과 거의 같은 순서로 전치 칼럼, 본기둥을 이용하여 분리, 검출하게 된다. CH₄가 검출되었을 때 본기둥에는 NMHC+수분이 정지된 상태이다.

여기에서 6번 밸브를 회전시키고 전치 칼럼에 CH₄를 분석한 때와는 역반향으로 캐리어 가스를 도입(백 플래시)하여, NMHC+수분을 FID를 향해서 배출한다. 따라서, CH₄를 제외한 단일의 피크라고 하는 NMHC가 검출된다. 이 방법으로 얻은 크로마토그램은 그림2(b)처럼 된다.(그림중의 C₂+는 NMHC 의미)

크로마토그램상은 CH₄와 C₂+(NMHC)의 2종류가 그려져 있지만, 농도의 연산은 C₂+의 크로마토그램으로만 한다. CH₄의 피크는 연산에는 사용하지 않는다.

(3) 차분법과 직접법 비교와 운용 시 주의점

차분법과 직접법에는 다음과 같은 주의점이 있으며, 시료에 포함되는 성분의 특성 등에 맞추어 측정 방법을 선택할 필요가 있다.

① 차분법

이 방법에서는 THC의 피크가 산소와 분리되지 않고 검출된다. 따라서, 피크 면적치에 간섭하여 약간이지만 피크 면적이 감소한다. 또한, NMHC의 측정치는 THC의 측정치와 CH₄의 측정치의 차분에서 산출되기 때문에 계산상, THC와 CH₄ 각각의 측정 오차가 누적되면서 1회 측정에서 NMHC가 산출할 수 있는 직접법과 비교하여 측정 오차가 커지게 된다. 측정치에 따라서 필요한 측정 정밀도는 다르므로 이들을 담보하기 위해서 오븐 온도와 분리 컬럼을 적절히 관리하고 필요 정밀도를 확보할 필요가 있다.

단지, 분리시키는 성분이 CH₄만큼 되므로 측정 시간에 비하여 직접법보다 짧은 시간으로 측정이 가능하게 된다.

② 직접법

NMHC는 전치 칼럼에서 CH₄와 분리되어 기둥안에 남지만 백 플래시의 시기에 일부 비휘발 성분과 극성이 높은 방향족 성분이 있는 경우, 백 플래시에서 모두 배출 되지 않는 경우가 있다. 시료 중에 이들 성분이 포함될 경우 측정치가 나타나는 수치보다 작아지고 버리는 경우가 있다. 이런 성분이 포함되는 경우는, TO-14등의 휘발성 유기물 분석 방법에 대응한 기존 농도의 표준 시료를 이용하여 회수율을 검토하여 성능을 확인한 후 적용할 필요가 있다.

한편, 이 방법에서는 유로도를 보면 알 수 있는 바와 같이, 전환 밸브를 1개로 구성할 수 있기 때문에 차분법보다 저렴하게 장치를 구성할 수 있다.

③ 공통 주의점

차분법, 직접법의 두 시스템 모두 시료에 포함되는 수분에 관해서 주의가 필요하다. 시료 계량관, 분리표를 포함한 시료가 흐르는 유로는 고온으로 유지하는 통로 내에서의 수분 습기를 막을 필요가 있다. 통로의 온도가 시료의 수분 이슬점보다 낮을 경우 유로 내에서 수분이 응결하는 측정 대상 성분의 흡착 등의 원인이 되며 올바른 측정치를 얻을 수 없다.

또한, 시료의 샘플링 포인트와 분석 장치의 설치 장소가 떨어지고 있는 경우 시료의 반송에는 가열 파이프 등을 이용하여 이 경로에서도 수분 응결을 막을 필요가 있다.

○ 결론

중국에서는 VOC규제로 NMHC 측정 수요가 높아지고 있지만, 이번에 소개한 GC를 사용한 NMHC 측정 시스템에서는 오븐 온도, 칼럼 등을 변경함으로써 앞으로 예상되는 배출원 특유의 물질 등 C₂+의 성분 분석 요구에도 적용이 가능하다.

※ 동 보고서는 요약 및 번역본입니다. 상세 내용은 원문을 참조하십시오. 원문은
(※일본환경기술협회(JETA) 「환경기술정보홍보지“환경”환경기술소개」
원문<http://www.jeta.or.jp/jeta127/pdf/H29/%E6%8A%80%E8%A1%93%E7%B4%B9%E4%BB%8B1.pdf>)에 게재되어 있습니다.

국내외 IP 요약보고서