

4. 50 ton/d 폐기물 소각시설에서 최종 배출되는 연간 아황산가스 배출량을 계산하라.

(단, 최종배출온도는 150°C , 발열량은 $7,000 \text{ kcal/kg}$, 연료조성은 C_7H_{12} 로, 황함량 0.4wt.%로 가정한다.)



$$\begin{aligned} S \text{의 일부하량} &= 50 \text{ ton/d} \cdot \frac{1000\text{kg}}{1\text{ton}} \times \frac{4}{1000} \\ &= 200\text{kg/d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S \text{의 일몰부하량} &= 200\text{kg/d} \cdot \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} \cdot \frac{1}{32\text{g/mol}} \quad (S \text{원자량: } 32\text{g/mol}) \\ &= 6250 \text{ mol/d} \end{aligned}$$

50 ton/d가 "완전연소" 한다고 가정하면, 황의 반응식은 다음과 같다.



6250 mol/d의 S가 완전 소모후 6250 mol/d의 SO_2 가 배출된다.

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{의 일질량 부하량 (kg/d)} &= 6250 \text{ mol/d} \cdot 64\text{g/mol} \cdot \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \quad (\text{SO}_2 \text{의 분자량: } 64\text{g/mol}) \\ &= 400\text{kg/d} \quad \dots \textcircled{1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{의 일 부피 부하량 (Sm}^3\text{/d)} &= 6250 \text{ mol/d} \cdot 22.4\text{L/mol} \cdot \frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} \\ &= 140 \text{ m}^3\text{/d} \quad \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

출구조건을 고려하였을 때, (150°C , 기압조건은 1atm으로 가정.)

보일-샤를's 법칙에 의하면 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ 이 성립하므로.

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{의 일 부피 부하량 (Am}^3\text{/d)} &= \frac{T_1 V_1}{T_2} = \frac{(273+150)\text{K}}{273\text{K}} \cdot 140 \text{ m}^3\text{/d} \\ &= 216.923 \text{ m}^3\text{/d} \quad \dots \textcircled{3} \end{aligned}$$

①. ②. ③을 연간 부하량으로 고치면,

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{의 년 질량 부하량 (kg/yr)} &= 400\text{kg/d} \cdot 365\text{d} \\ &= 146,000 \text{ kg/yr} \\ &= 146 \text{ ton/yr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{의 년 부피 부하량 (Am}^3\text{/yr)} &= 216.923 \text{ m}^3\text{/d} \cdot 365\text{d} \\ &= 79,176.9 \text{ m}^3\text{/yr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{의 년 부피 부하량 (Sm}^3\text{/yr)} &= 140 \text{ m}^3\text{/d} \cdot 365\text{d} \\ &= 51,100 \text{ m}^3\text{/yr} \end{aligned}$$

2018. 대기관리 HW#1.

학과: 환경공학부

학번: 2014890021

이름: 김태호

1. 대기환경보전법에서 정하는 대기오염물질에 대하여, 분자식, 분자량, 주요 배출원을 표시하라.

대기환경보전법 시행규칙[별표1][시행 2018.3.2][환경부령 제1749호, 2018.3.2., 일부개정]

번호	구분(64종)	분자식	분자량 (g/mol)	주요배출원
1	입자상물질	-	-	타석연료를 사용하는 각종 연소시설, 소각시설, 탈치리시설, 석유정제 및 석유화학제품 제조시설, 송유관, 가열 및 탈황시설 등.
2	붕소 및 그 화합물	Br 등	79.904.	염료제조, 살충제, 의약품 및 농약제조, 자외선차폐제.
3	알루미늄 및 그 화합물	Al 등	26.982.	알루미늄 제련, 정련 및 합금 제조업.
4	바나듐 및 그 화합물	V 등	50.942.	강철합금 제조공정, 타이어제조(석유, 석탄, 및 공업등).
5	망간 및 그 화합물	Mn 등	54.938.	비철금속제련시설, 건전지, 도자기와 유리접착제, 살균제, 곡물 및 음식물.
6	철 및 그 화합물	Fe 등	55.845.	철강산업시설, 광산, 철사등.
7	아연 및 그 화합물	Zn 등	65.382.	아연제련, 정련 및 합금 제조업, 고무제조, 합금연료등.
8	셀렌 및 그 화합물	Se 등	78.971.	유리제조시설, 석유정제시설, 광산, 금속제련업.
9	안티몬 및 그 화합물	Sb 등	121.75	페인트, 세라믹, 에나멜, 합금, 전자제품, 고무, 섬유산업 및 의약품 제조시설.
10	주석 및 그 화합물	Sn 등	118.710.	주석도금시설.
11	텔루륨 및 그 화합물	Te 등	127.60	반도체 및 태양전지판, 안료, 유기장전 특수합금 제조
12	바륨 및 그 화합물	Ba 등	137.327.	전공관, 합금, 페인트와 유리 제조시설.
13	일산화탄소	CO	28.01	수송수단, 산업용 및 연료연소, 주철, 담배연기, 지역난방과 같은 실내연소원.
14	암모니아	NH ₃	17.031.	비료공장, 냉동냉장, 포맥, 색소제조공장, 나일론 및 암모니아제조공장, 도금제련시설.
15	질소산화물	NO/NO ₂ 등 (NO _x)	30.01 / 46.01	내연기관, 폭약, 미로, 폭발제조, 자동차연료.
16	황산화물	SO ₂ /SO ₃ 등 (SO _x)	64.066 / 80.066.	산업공장의 보일러시설, 화학발전소, 디젤발전소, 화학공업.
17	황화수소	H ₂ S	34.1	가스공업, 암모니아공업, 펄프공업, 석유화학공업, 도색제련업.
18	황화메틸	C ₂ H ₆ S (CH ₃) ₂ S	62.14	페인트, 페인트처리시설, 페인트, 페인트, 페인트 소각시설.
19	이황화메틸	C ₂ H ₆ S ₂ ((CH ₃) ₂ S ₂)	94.14.	가죽시설, 해수처리장, 폐수처리장, 매립장, 소각시설.
20	메르캅탄류	CH ₄ S, (CH ₃ SH) 등	48.11	음식물쓰레기 처리대.
21	아민류	R-NH ₂ 등	-	가죽시설, 해수처리장, 폐수처리장, 매립장, 소각시설.
22	사염화탄소	CCl ₄	153.82	염료생산시설, 의약품 및 가스생산시설, 석유유기 등.
23	이황화탄소	CS ₂	76.139.	윤활유제거용 용매, 드라이클리닝용매, 곡물농약제, 구충제.
24	탄화수소	H _x C _y	-	재생유 및 셀로판제조공장, 사염화탄소 생산시설.
25	인 및 그 화합물	P 등	30.973.	인산염제조공장, 화학, 성냥, 불꽃놀이, 농약, 치약, 세제.
26	붕소화합물	B 등	10.8.	유리, 약품, 원자력, 초전도체 및 반도체 상판 시설.
27	아닐린	C ₆ H ₅ NH ₂	93.0	합성염료 제조시설, 향료 및 향향제 제조시설.
28	벤젠	C ₆ H ₆	78.11	석유사용시설, 약품, 플라스틱, 인조고무, 염료의 제조.
29	스틸렌	C ₈ H ₈ (C ₆ H ₅ CH=CH ₂)	104.15	포장제 제조시설, 폴리머렌 제조시설.
30	아크롤레인	C ₃ H ₄ O	56.06	합성고리제료, 폴리우레탄, 의약품, 제조제료의 시설.
31	카드뮴 및 그 화합물	Cd	112.411	아연정제공업, 합금, 도금, 연료제조, 염료제조, 소독.

(conc.)

번호	구분 (64종)	분자식	분자량 (g/mol)	주요비출원
32	시아나화물	CN-	26.02	제철, 화학, 가스공업, 청산제공업.
33	납 및 그 화합물	Pb 등	207.2	전선지 축전지, 가솔린식동차, 인쇄공업, 페인트, 도자기.
34	크롬 및 그 화합물	Cr 등	51.9961.	피혁공업, 염색공업, 시멘트제조업, 도금 및 합금 등.
35	비소 및 그 화합물	As 등	74.921.	합금첨가제, 유리제조업, 고온도 및 도체재료, 안료, 의약품.
36	수은 및 그 화합물	Hg 등	200.59	수은합금의 원료, 도금 및 특수구형, 제지제조업.
37	구리 및 그 화합물	Cu 등	63.546	단체(전기설비용), 합금제조업, 구리화합물제조.
38	염소 및 그 화합물	Cl ₂ , HCl 등	70.906/36.46.	소디공업, 플라스틱공업, 화학공업, 농약제조, 합성탄제조.
39	불소화물	F 등	18.998.	PVC소각, 금속세척, 의약품.
40	석면	Ca(Mg, Fe) ₃ (SiO ₄) · H ₂ O 등	-	알루미늄공업, 유리공업, 비료공업, 요업 등
41	니켈 및 그 화합물	Ni 등	58.71	건설자재, 전기제품, 가정용품 등.
42	염화비닐	C ₂ H ₃ Cl	62.498.	석탄화력발전소, 대형발전기용 석면제조, 니켈광산.
43	다이옥신	C ₁₂ H ₈ O 등	184.19.	염화비닐생산물, PVC제조시설, 조제시설, 합성수지.
44	페놀 및 그 화합물	C ₆ H ₅ OH 등	94.11	제조업의 불소물질, 도색제, 자중차에용가스, 금속제조
45	베릴륨 및 그 화합물	Be 등	9.012	특수도색, 복수용, 하. 페수용, 염소수용 등.
46	프로판렌옥사이드	CH ₃ CH ₂ CH ₂ O	58.08	플라스틱제조시설, 페놀수공업, 아스팔트도장도, 약품합성공업.
47	폴리염화비닐	C ₁₂ H _{10-x} Cl _x	-	전기 전자용품제조시설, 원자력발전시설, 합금관련 응용.
48	클로로포름	CHCl ₃	119.38	화학품, 자동차 내장제에 필요한 원료생산, 도금용, 단열제.
49	포름알데히드	HCHO	30.031.	절연체 등의 전기산업시설, 플라스틱제조시설 등, 변압기 콘덴서
50	아세트알데히드	C ₂ H ₄ O(CH ₃ CO)	44.05	살충제, 금속이제제, 흡입전선 마취제 등 의료실험 및 실험실.
51	벤젠	(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂	184.24.	피혁공업, 합성수지공업, 폴리알렌제조업, 섬유공업.
52	1,3-부타디엔 (PAH ₆)	C ₄ H ₆ .	54.0916	유용제 합성시설, 도장시설, 운송수단 및 배가스, 방화제공업.
53	다환방향족탄화수소류	C ₁₂ H ₁₀ 등	154.2.	염료제조시설, 유기합성 및 현미경광학식 광학제, 석유광.
54	에틸렌옥사이드	C ₂ H ₄ O	44.05	합성고무원료공업, 석유제품의 제조시설 등.
55	디클로로메탄	C ₂ H ₂ Cl ₂	84.93.	산업용이나 여러과정에서 유기물질의 불완전 연소시 생성.
56	테트라클로로에틸렌	CaCl ₄	165.83.	신물, 쓰레기 소각장, 석탄의 금속시설.
57	1,2-디클로로에탄	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96.	합성원료 생산공업, 비누, 살충제, 살충제 제조시설.
58	에틸벤젠	C ₈ H ₁₀	106.17	페인트제거제, 금속세척제, 용제 제조시설.
59	트라이클로로에틸렌	C ₂ HCl ₃	131.38.	건조과정에서 클리닝용으로 사용, 용제제조시설.
60	아크릴로니트릴	C ₃ H ₃ N	53.06	PVC생산을 위한 폴리염화비닐합성체 제조시설, 용제제조공업.
61	히드라진	N ₂ H ₄	32.0452.	합성고무의 제조, 용매, 스타렌의 전구체, 초산염류제조공업.
62	아세트산비닐	C ₄ H ₆ O ₂	86.09.	공업용 용제제 제조공업, 가정용 클리닝제의 용제 제조시설.
63	비스(2-에틸헥실)프탈레이트	C ₂₄ H ₃₈ O ₂	390.56.	탄소성유를 저화하기 위한 전구체, 감광제, 도양층용제.
64	디메틸 포름아이드	C ₃ H ₇ NO	73.09.	타화합성의 중간체, 로켓연료에서 발생.

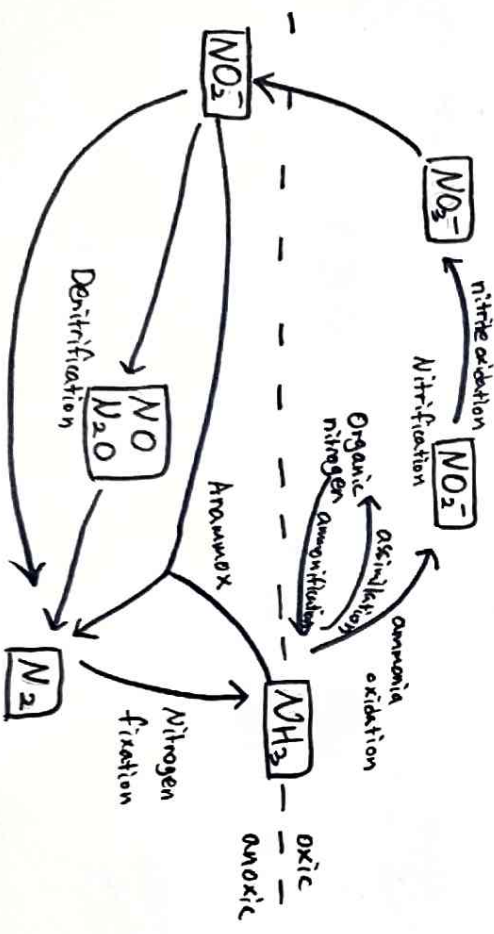
2. 질소는 모든 생물체들의 생장에 있어 매우 중요한 영양 요인중 하나이다.

바다 질소는 대기중에 많은 비율을 차지하지만 (78%) 대부분이 N_2 로 안정한 상태로 존재하여 이들 생물체들이 이용하기가 쉽지는 않다. 질소는 대기권, 수권, 토양권, 생태계에 내재되어 여러가지 변화가치를 통해 순환하고 그 존재형태를 바꾸며 유기체와 인간을 포함한 전 환경에 환경 영향을 미치고 있다. 하지만 이러한 순환이 인간에 의해 변화하고 있으며 그 결과 질소순환에서 무시못할 영향력을 가진다.

질소는 자연계 내 중 9가지의 산화수를 가진다 (-3 ~ +5).

-3	RNH_2 NH_3 NH_4^+	0	N_2	+3	$HONO$ NO_2^-
-2	H_2NNH_2	+1	$HONNOH$ $HO_2N_2^-$	+4	NO_2
-1	H_2NOH HN_3 N_3^-	+2	NO	+5	NO_3^- N_2O_5

이중 질소포화물질중 주요하게 순환을 이루는 것들은 N_2O , NO , NO_2^- , NO_3^- , NH_3 , NO_2^- , N_2 등이다. 주요 질소순환은 아래와 같다. [도식참고 필요]



N_2O 는 대기중의 열을 잘 가둘수 있는 물질로, CO_2 나 H_2O 가 가둘수 없는 파장은 열을 가둘수 있다. 이렇게 흡수한 열을 가둬 대기 도중에 증폭시켜, N_2O 는 일정한 온실효과에 기여하고 있다. N_2O 는 대기권에 존재할때 거의 반응성이 없지만 성층권에 올라가면 반응을하여 자외선으로부터 가스를 보호한 오존층을 약하게 하거나 소모시킨다. IPCC의 2013의 보고서에의거 전체 N_2O 양중 인간에 의해 배출되는 부분이 자연과 인간에 의한 N_2O 배출량중 38.55%의 상당량을 차지하고 있었다. (6.9 Tg $N yr^{-1}$).

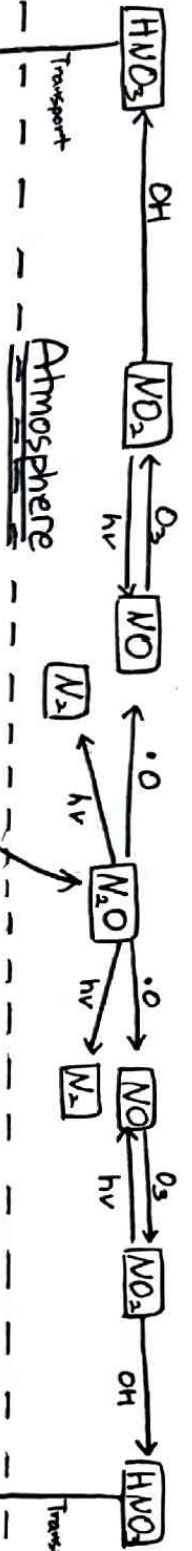
NO_x 는 반응성이 커서 비교적 짧은 시간동안 지속된다. 따라서 대기에서 농도 변화가 광범위하기보다 지역적으로 일어나게 된다. NO_x 는 광화학작용의 병행에 의해 역할을하며, H_2 와 HC 물질과 함께 스모그 현상발생의 요인이 된다. 또한 대기중 OH 와 반응하여 질산염 산성비의 주요원인이기도 하다. IPCC의 2013년 보고서에 의하면 전체 80%의 NO_x 는 인간의활동에 의해 발생되어 있으며 도시지역에서 NO_x 의 농도가 시골에서의 농도보다 훨씬 높다. (37.5 Tg $N yr^{-1}$).

Urban-suburban 10-1000 ppb Rural 0.2-10 ppb (National Research Council (1991)).

NH_3 는 주로 동물위사체, 배설, 농작물, 공장가뎃배출에서 생성된다. N_2 과 N_2O 다음으로 질소화합물의 함량이크다. NH_3 는 매우바스르기 물이나영양물 흡수되어 대기를 NH_3 와 저류자원이 풍부하다. 또한 영양에서, 박테리아나 공생관계로 질소로 NH_3 로 고정시켜 바다에서는 blue-green algae가 질소를 NH_3 로 바꾸어 다른생물들이이용할수 있게한다. 양조산업은 영양과 산을 중화시켜준다. 전체거의 70%가 인공적으로 발생된것이다.

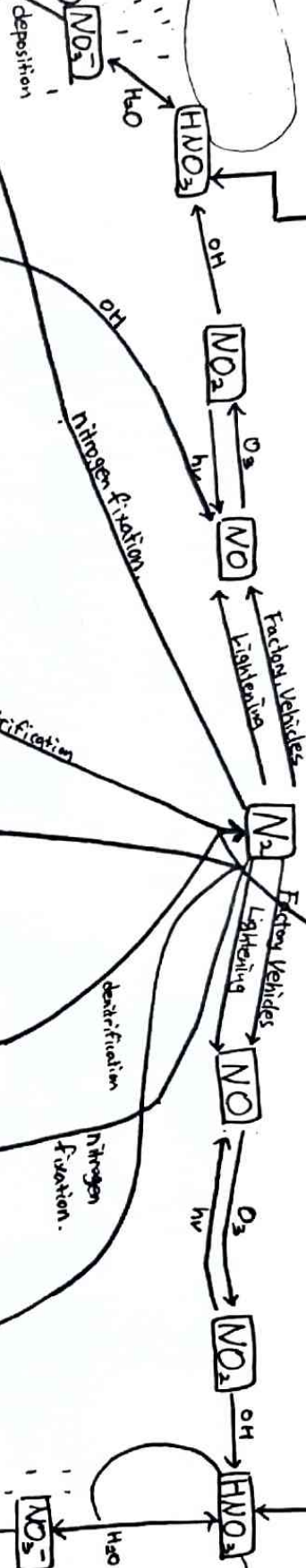
NO_3^- 는 주로 농업에서 사용되는 비료에서 생성되며 동물이갈고된 생물체생물이물과 식물영양물이나 해양의 phytoplankton의 영양원으로의 역할을하여 식물의 세포내에서 amino acid나 DNA/RNA로 전환된다. 또한 인공적인 비료 사용의인하여 과다한 NO_3^- 가 지하수와 유입되고 바다로 흘러들어 바다에서 과다영양이 일어나서 적조로 일으키기도한다.

$h\nu$
 $h\nu$
 $h\nu$
 $h\nu$
 $h\nu$



Atmosphere

<STRATOSPHERE>
 <TROPOSPHERE>

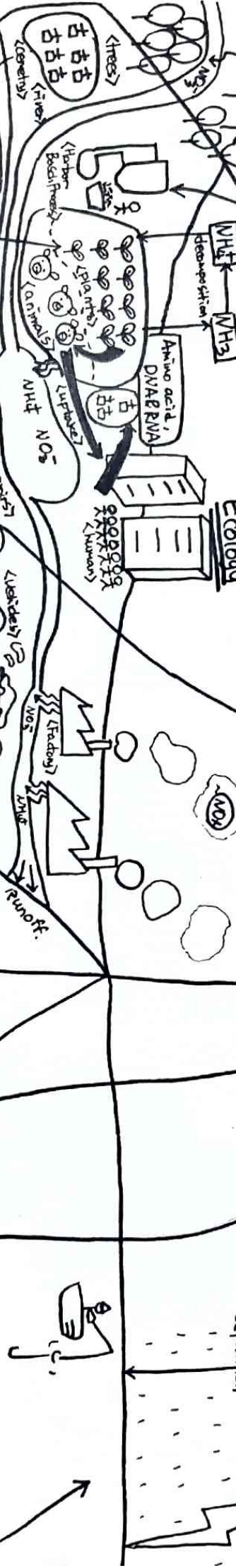


deposition

denitrification

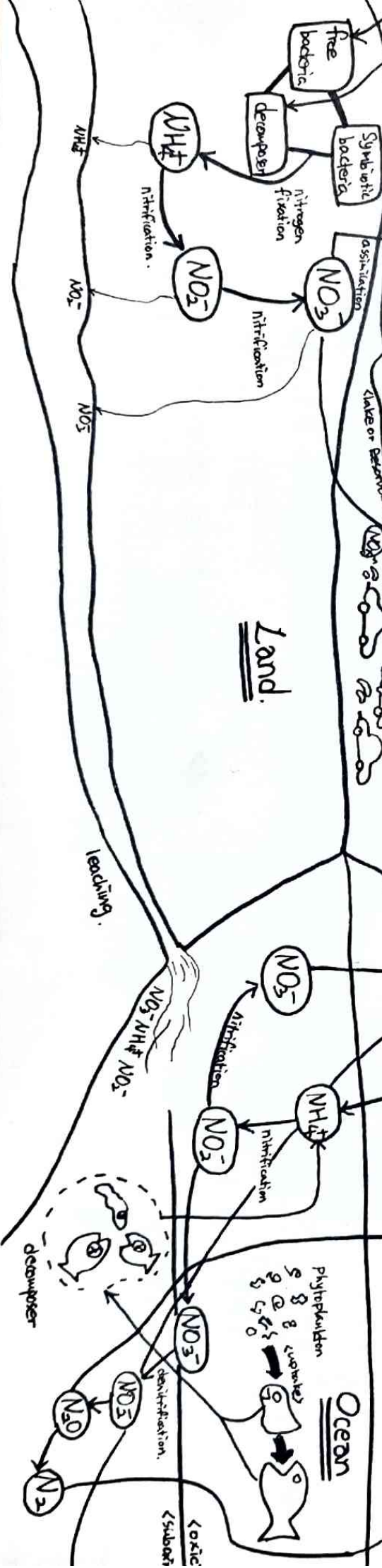
nitrogen fixation

deposition



Land

Ocean



질소가 관여하는 주요 반응 6가지.

① Nitrogen fixation : 대기중 질소가 암모니아 혹은 생물체로 사용될 수 있는 다른 형태로 바뀌는 것이다.

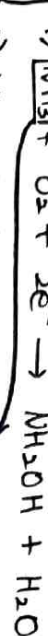
- Atmospheric nitrogen fixation : lightning.

$N_2 + O_2 \rightarrow$ nitrous oxide + nitric oxide + nitrogen peroxide

- Biological nitrogen fixation : 일반 박테리아, 공생관계 박테리아, ex) Azotobacter, legumes, Rhizobium 등.

- Industrial nitrogen fixation : Haber-Bosch Process. Cars (vehicles) Factory. \Rightarrow nitrate or ammonium salt 생산.

② Nitritification : 암모니아를 nitrite & nitrate로 바꾸는 과정.



Nitrosomonas, Nitrosococcus.



③ Denitrification : nitrate를 N_2 가스로 바꾸는 과정. 생물이용가능한 질소를 대기중으로 보냄. 이 때 질산염과 질산염을 흡수하는 토양. 무산소 환경에서 질산염 (lakes and oceans).



ex) Bacillus, Paracoccus, Pseudomonas.

④ Ammonification : 생물체가 죽고나서 유기질이 decomposers에 의해 분해되어 암모니아로 변환됨. $RN \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4^+$

⑤ Assimilation : 생물체가 외부로부터 무기질을 받아 체내에서 고분자로 형성함. NO_3^- or $NH_4^+ \rightarrow RN$.

⑥ Anammox : 암모니아와 NO_3^- 가 반응하여 질소기체를 만든다. 주로 혐기성 및 무산소 지역에서 주로 일어남. ex) Brocadia anammoxidans.

Human-Driven Nitrogen fixation.

인간적 활동이 대기중 질소고정량을 광범위하게 증가시켰다.

1) Nitrogen fertilizer (harbor-bosch process) - 80Tg/yr

2) Nitrogen-Fixing Crops (Soybeans, Peas, alfalfa, other leguminous crops and forages) - 40Tg/yr

3) Fossil Fuel Burning (Combustion, vehicles, factories) - 20Tg/yr.

4) Mobilization of stored Nitrogen \approx 70Tg/yr.

\Rightarrow Human activities have at least doubled the transfer of Nitrogen from atmosphere into the land-based biological Nitrogen cycle.

Reference.

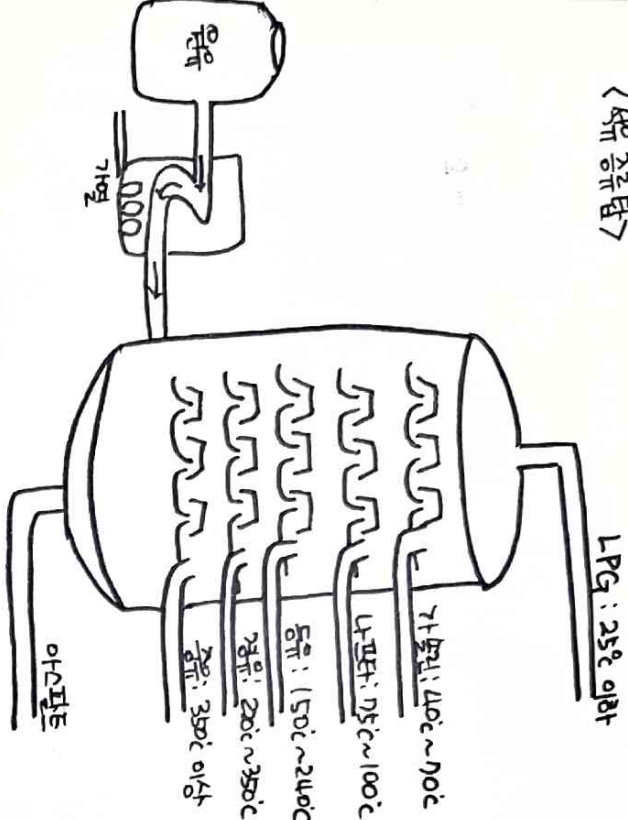
1. Peter M. Vitousek, et al. (1987),

"Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences", Issues in Ecology, 17, 3, 137-150. (Ecological application)

2. Bernhard A. (2010), "The Nitrogen Cycle: Process, Players, and Human Impact." Nature Education Knowledge, 2(12): 12.

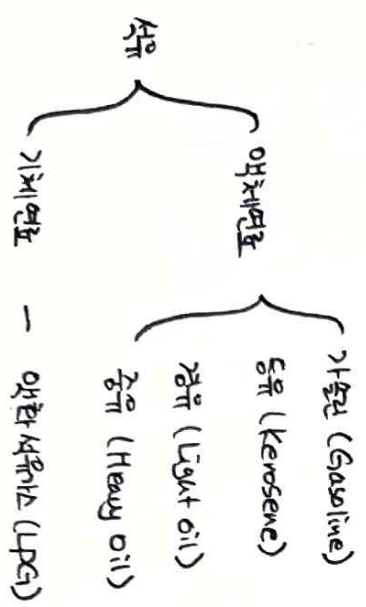
3. Seinfeld, J.H., & Pandis, S.N. (2012), "Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change". John Wiley & Sons.

< 석유 증류탑 >



Reference.

1. 석유제품의 품질기준과 검사방법 및 검사수준에 관한 고시 [시행 2018.4.9]
2. 연료용유류 등의 시험방법에 관한 고시 [시행 2015.10.12]
3. 액화 석유가스의 품질기준과 검사방법·검사수준 및 검사요령에 관한 고시 [시행 2016.1.18]



석유정제란?

원유를 증류하여 각종 석유제품과 잔여물을 제조하는 것을 말하며 이를 정유라고 한다. 원유의 구성원은 탄화수소(83~89%) 수소(10~14%) 질소(0.1~2%) 산소(0.1~1.5%) 황(0.5~6%) 등이며 이들 조질한 잔여물로 구성되어 있다.

석유정제원리?

액체를 가열시키면 기화되는데 이를 피이프를 통해 냉각시키면 다시 액체로 변한다. 같은 원리로 원유를 가열하면 증류점이 낮은 것부터 차례대로 높은 것 순으로 증발하여 기화한다. 이것을 식혀 차가워진 용기에 담으면 여러가지 탄화수소가 증류점 차이에 따라 분류된다. 이것을 증류라고 한다. 이렇게 용이한 여러가지 유류중에 포화도에 맞는 분들을 제거하고 또, 촉매를 첨가하여 탄화수소에 반응을 일으켜 성질이 다른 탄화수소를 만들어 내는 '크래킹', '리포밍' 과정을 거쳐 양질의 석유제품을 만들어 내는 것이다.

석유정제 과정?

- Distillation (증류): 원유를 구성원의 비중이 차이를 차이를 이용하여 밀접 타입별액의 유분을 분리하는 과정.
- Conversion (크래킹과 포화): 유류를 여러 방법으로 화학적 변화를 일으켜 건물다 성질이 무거운 석유제품을 얻음. CRACKING (열분해) REFORMING (가열).
- Purification (정제): 원유 중의 불순물을 제거하고 고차처리 공정을 거치면서 품질성을 향상시킨다.
- Blending (배합): 각종 유류들을 일정 비율에 맞춰 적정한 비율로 혼합하거나 첨가제를 투입하여 배합한다.

	구성물	탄화수	비점	비중	품질기준	용도
가솔린 (추출분)	C ₄ H	5~12	30~200	0.72~0.76	자동차용유 0.1%	자동차용유, 자동차 엔진에 사용
등유	C ₁₀ H	10~14	150~240	0.78~0.80	등유 0.1% 무색연료 0.1%	등유용 연료, 가정용 난방 연료, 소형 엔진기 연료, 산공 제품
경유	C ₁₆ H	11~19	200~350	0.80~0.85	0.1%	디젤 엔진 연료, 가열 연료
중유	C ₁₈ H	17 이상	300 이상	0.92~0.99	방사 0.3% 방사 B 0.5% 방사 C 1.0%	선박 엔진 연료, 소형 엔진 연료, 발전기 연료, 난방 연료
아스팔트	C ₁₈ H	C ₁₈ H ₁₈ ~C ₄₀ H ₄₀	42.20 이상	0.6~0.8	0.3%	도로 포장, 석유 제품 첨가제

(참고 A, B, C, D는 정제에 따라 변함)

석유제품이란, 석유 및 석유다단계연료 사형법 제24조(정제)에 의거,

휘발유, 등유, 경유, 중유, 윤활유와 이에관한 탄화수소 및 석유가스(액화천연을 포함한다. 이하 같다)로서 다음 목의 것을 말한다.

- 가. 탄화수소류 : 휘발유, 등유, 아스팔트, 나프타, 윤활유, 석유중간 제품, 및 무성 연료(등유나 중유를 대체하여 연료로 사용되는 무산물인 석유제품을 말한다.).
- 나. 석유가스 : 프로판, 부탄 및 이를 혼합한 연료가스.

완전연소와 불완전연소(Complete/Incomplete combustion).

완전연소란, 충분한 산소가 공급되며, 충분한 온도조건 및 혼합에서 H와 C의 성분이 H₂O와 CO₂로만 변형된 것을 말한다. 반면 불완전연소의 경우, 충분한 산소의 공급, 온도, 혼합이 되지 않고, H와 C 성분이 탄소화합물이나 CO₂ 변형된 것을 말한다. 이런 완전연소의 비율은 석유 제품내 존재하는 분자의 크기가 커질수록 작아지게 되는 경향을 보인다. 완전연소를 하기위해 HC가 가스와 혼합이 잘 섞여야하는데 용해능이 있을 때 더 잘 섞이고 클수록 그렇지 않다. 이렇게 한쪽 휘발도가 떨어지면, 표면에 있는 용해능이 산소와 반응하게 된다. 큰 입자들이 이와 같이 반응이 일어나는 이유는 '공력의 영향'과 '용해능의 인력'(Vander Waals force)가 용해능이 작은 입자보다 훨씬 크기 때문에 이것들은 입자로부터 떨어져 나가기가 힘들고 가스와 쉽게 섞이기 어렵기 때문이다.

석유제품의 연소가 대기환경에 미치는 영향.

석유가 완전연소하더라도 CO₂와 H₂O가 생긴다. CO₂는 온실효과 지구에서 외곽으로 멀리 빠져나가지 못하게 가두는 성질이 있어 지구온난화를 촉진시킨다. 물론 아산화, 석유제품이 불완전연소 할 경우 CO₂ 이외에도 CO, VOCs, SO₂, HC, PAHs 등이 대기로 유입된다. 이들은 기온저으로 온실효과의 역할도 하며 특히 VOCs나 HC의 경우 O₃의 생성을 유도하고 SO_x, NO_x와 함께 Smog을 일으킨다. (산성비도 발생함.) 또한, SO₂의 경우, H₂O와 대기중 황산을 형성 하여 pH가 낮은 산성비 형태가 기포로 떨어진다. 석유제품의 불완전연소를 중, 입자상 물질들과 중금속물질과 같은 무거운 입자들로 자연에 가라앉는다가 대기 비산하여 환경이나 동물에 의해서 대륙간역이 이동이 되기도 한다.

석유제품의 불완전연소의 문제.

석유제품의 종류들에서 가장 아산화질소 용해능이 크며 미로 통과하는, 용해능이 낮아진다. 따라서, 이온상 불완전 연소의 비율은 LPG가 가장 낮고 아스팔트에서 가장 높게 된다. 용해능이 클수록 탄성의 이질성이 높을수록 많이 존재하기 때문에 환경속의 이질성도 높을 것이고 순한 석유제품이 아니나 항상 가두어두는 비율도 상대적으로 높을 것이다. 따라서 이온상 연소의 추가공정 없이 정제장에서 분리된 석유를 연소시 불완전연소의 비율은 다음과 같은 순서일 것이다.

<불완전 연소의 비율>

아스팔트 > 중유 > 경유 > 등유 > 나프타 > 가솔린 > LPG.

[]

Inclusion	구분		PM 2.1 (9/15) Black Carbon (9/15) Organic Matter (9/15)	
	LPG	중유	0.31	0.00
경유	0.65	0.01	0.08	0.08
중유	0.97	0.08	0.08	0.08
등유	0.34	0.03	0.03	0.03
경유 (IC연소)	4.37	0.17	0.00	0.00
휘발유 (IC연소)	1.03	0.02	0.24	0.24
중유	0.36	0.01	0.01	0.01
경유	0.67	0.06	0.06	0.06
Reidentical Commercial	LPG	0.33	0.01	0.03
중유	1.90	0.16	0.16	0.16

[3]

구분 Sulfur content % Reference.

중유	4.0	M. Stefan Raddy, Chemicals, Verbanen, (2002). "Inventory of aerosol and sulphur dioxide emission from heavy: 1- Fossil fuel combustion", Atmospheric Environment, 36, 691-699.
경유 (High/Low)	1.01/1.8	
중유	0.2	
휘발유	0.2	
LPG	0.02	

<for land transport in metropolitan cities>

(CONC)

(CONC.)

[1]의 표를 보면, 실제 석유제품의 물리성 연소의 배출은 이산화탄소, 이산화황을 제외하고
기타가 있다. Industrial에서 정유인 PM2.1과 Black Carbon의 수치가 중요하고
물리성 나뭇잎 경유 (IC에인) 에서는 PM2.1과 Black Carbon, Organic Matter의 함이
가장 높게 나왔다. 따라서 이를 통해 전체적인 이산화탄소 배출량을 보이며만
석유제품의 가솔린이나 과립에서 물리에 갖게 추가공정을 하였을 것이고 그것이 물리성
연소의 배출에 추가적인 연소의 원인이 될수 있을 것이라 본다. 따라서, 물리에 따라 대기
환경영향에 미치는 정도가 다르므로 석유제품이 같더라도 물리성 연소의 배출은
다르다.

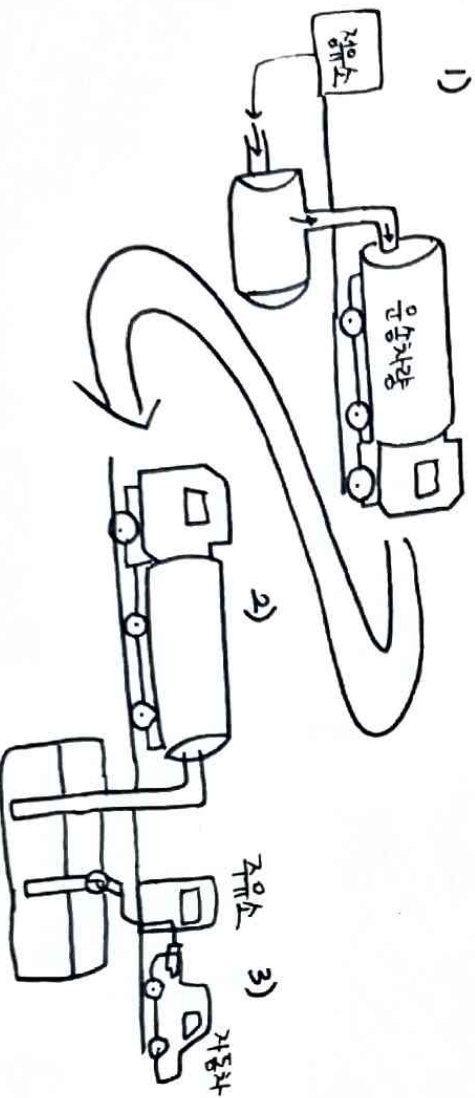
[2]의 표에서 휘발유제품의 경우 중유가 4.0%로 가장 높고 LPG가 0.02%로 가장
낮은 것을 볼수있다. 즉 탄화물이 휘발유 제품일수록 휘발유가 높을 것이라는 이상적 가정과 비슷하다.
특히 국내에서 사용중인 'Bunker-C'의 경우 1.0%의 차이를 보므로 그 차이가
가장 높다. 즉, 이런 휘발유가 높은 석유제품의 사용에 따라 연소로 인한 SO_2 의 배출은
대기중에 미칠러하여 대기환경의 악화요인으로 작용하고 있다.

VOCs (휘발성유기화합물) ; 쉽게 휘발하는 특성을 갖는 탄화수소류로서 태양광선 에 의해 질소산화물(NO_x)과 광화학반응을 일으켜 지표면의 오존 농도를 증가시켜 스모그를 일으키는 주요물질이다. 이는 대기오염이 높아 상온·상압에서 대기중으로 쉽게 증발되는 성질을 가지고 있다.

휘발유는 비중이 낮아 저장상태에서 불안정하다 이물질에도 많은 양이 대기로 휘발된다. 이렇게 휘발된 성분은 대부분 휘발성 유기화합물(VOCs)로 인체에 피해를 주거나 대기중에서 광화학 반응으로 오존 만들어 경제성 손실을 줄 수 있다.

특히 휘발유의 공단, 주유소에서의 VOCs 배출은 크게 3가지로 구분하게 된다.

- 1) 주유소에서의 휘발유 배출
- 2) 주유소 저장탱크로의 휘발유 주입 저장
- 3) 주유소에서의 자동차로의 연료 주입과정



1) 주유소에서의 배출

VOCs 발생요인

- 탱크 트럭에서의 누출 : 탱크의 손상, 저장기 부족현상, 연결부위 불량
 - 유증기회수장치에서의 배양 : 과다 정제에 의한 압력증가
 - Vapor-liquid separator : 증기라인에 압력증가, 과다정제에 의한 기체유출
- #### VOCs 저장방안
- 탱크 외벽에 환색페인트로 탱크내 온도를 낮게 유지하여 낮은 증기압유기
 - 고정식 덮개 탱크의 사용 (내부 유동식 덮개 + PV (pressure/vacuum) vent)
 - 내부의 유동식 덮개 탱크 사용

2) 주유소 저장탱크로의 휘발유 주입 저장

VOCs 발생요인

- 주유소 저장탱크에서 기체를 저장할 적에서 음 투입, 고반, 흘림, 압력변화
- 탱크내 증기압의 불균형 및 부적 전하배분
- 주유소 저장탱크에 기체 적어지 : 투입, 고반, 흘림, 압력변화

VOCs 저장방안

- 지하탱크나 운송탱크의 증기압의 균형을 맞추어줄 통풍기 확보
- 유증기 회수장치를 통한 VOCs의 방산억제, 막제주입 흡수등으로 억제
- 저장탱크 충전시 유입관이 기체에 잠긴 상태로 주입 (submerged top loading)
- 저장탱크 충전시 하부에 기체를 상방으로 주입 (Bottom loading)

REFERENCE

선진국의 휘발성유기화합물 (VOCs) 배출 저감 사례분석을 통한 국내 적용방안 연구 <최종보고서> , 2007. 건국대학교, 국립환경과학원.

3) 주유소에서 자동차로 연료 구입과정.

VOCs 발생요인

- 가솔린의 주유속도가 커서 비정상적인 주유자단으로 인한 연료 흘림 (Spillback Spillage).
- 노즐과 자동차 파이프 끝단 입구부의 불안정한 접촉으로 노즐에 휘발유 잔여물. (Pseudo-Spillage).
- Air to Liquid (A/L) 의 비율의 비정상적인 비 형성. (Low Air to Liquid Ratio).

VOCs 저감방안

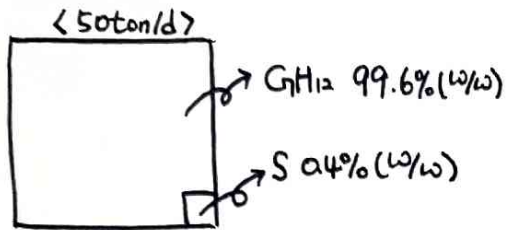
- RVP (Reid Vapor pressure) Reduction 으로 가솔린의 휘발성 저감. (5.4%를 낮춘 E15).
- On-board Evaporators 으로 차량의 정상운행시 유압으로 공기에 의해 탄출에 흡착된 VOCs가 탈착되어 연소실로 연소됨.
- Stage II 규제를 통해 VOCs를 다쳐 개선할수있음 (유류기탈수시설의 설치).

* 기타 저감방안.

- 압력 저감 밸브 (PRVs) 의 배설기에 ; 저장탱크의 폭발 방지를 위한 압력저감. 모니터링과 연계.
- 저장탱크에서의 배설기에 ; 저장탱크내 액체의 증기압강도
- Flame로 불타의 배설기에 ; VOCs를 유류기탈수시설로 Flame 는 공정의 이상발생시 사용.
- 압력저감 용의 제어 ; 저장탱크내 액체의 증기압강도.

4. 50 ton/d 폐기물 소각시설에서 최종 배출되는 연간 아황산가스 배출량을 계산하라.

(단, 최종배출온도는 150°C , 발열량은 $7,000 \text{ kcal/kg}$, 연료조성은 C_7H_{12} 로, 황함량 $0.4\text{wt.}\%$ 로 가정한다.)



$$S \text{의 일부하량} = 50 \text{ ton/d} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \times \frac{4}{1000} \\ = 200 \text{ kg/d}$$

$$S \text{의 일몰부하량} = 200 \text{ kg/d} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1}{32 \text{ g/mol}} \quad (S \text{원자량: } 32 \text{ g/mol}) \\ = 6250 \text{ mol/d}$$

50 ton/d가 "완전연소" 한다고 가정하면, 황의 반응식은 다음과 같다.



6250 mol/d의 S가 완전 소모후 6250 mol/d의 SO_2 가 배출된다.

$$\text{SO}_2 \text{의 일질량 부하량 (kg/d)} = 6250 \text{ mol/d} \cdot 64 \text{ g/mol} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \quad (\text{SO}_2 \text{의 분자량: } 64 \text{ g/mol}) \\ = 400 \text{ kg/d} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\text{SO}_2 \text{의 일 부피 부하량 (Sm}^3\text{/d)} = 6250 \text{ mol/d} \cdot 22.4 \text{ L/mol} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \\ = 140 \text{ m}^3\text{/d} \quad \dots \textcircled{2}$$

줄기조건을 고려하였을 때, (150°C , 기압조건은 1 atm 으로 가정.)

보일-샤를's 법칙에 의하면 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ 이 성립하므로.

$$\text{SO}_2 \text{의 일 부피 부하량 (Am}^3\text{/d)} = \frac{T_1 V_1}{T_2} = \frac{(273+150) \text{ K}}{273 \text{ K}} \cdot 140 \text{ m}^3\text{/d} \\ = 216.923 \text{ m}^3\text{/d} \quad \dots \textcircled{3}$$

①. ②. ③을 연간 부하량으로 고치면,

$$\text{SO}_2 \text{의 년 질량 부하량 (kg/yr)} = 400 \text{ kg/d} \cdot 365 \text{ d} \\ = 146,000 \text{ kg/yr} \\ = 146 \text{ ton/yr}$$

$$\text{SO}_2 \text{의 년 부피 부하량 (Am}^3\text{/yr)} = 216.923 \text{ m}^3\text{/d} \cdot 365 \text{ d} \\ = 79,176.9 \text{ m}^3\text{/yr}$$

$$\text{SO}_2 \text{의 년 부피 부하량 (Sm}^3\text{/yr)} = 140 \text{ m}^3\text{/d} \cdot 365 \text{ d} \\ = 51,100 \text{ m}^3\text{/yr}$$

환경정책기본법 시행령 [시행 2018.5.28] 별표 환경기준 (제22호전건)

항목	기준
아황산가스 (SO ₂)	연간 평균치 0.02ppm 이하 24시간 평균치 0.05 ppm 이하 1시간 평균치 0.15 ppm 이하
일산화 탄소 (CO)	8시간 평균치 9 ppm 이하 1시간 평균치 25 ppm 이하
미세먼지 (NO ₂)	연간 평균치 0.03ppm 이하 24시간 평균치 0.06 ppm 이하 1시간 평균치 0.10 ppm 이하
미세먼지 (PM-10)	연간 평균치 50µg/㎥ 이하 24시간 평균치 100µg/㎥ 이하
미세먼지 (PM-2.5)	연간 평균치 15µg/㎥ 이하 24시간 평균치 35µg/㎥ 이하
오존 (O ₃)	8시간 평균치 0.06 ppm 이하 1시간 평균치 0.1 ppm 이하
납 (Pb)	연간 평균치 0.5µg/㎥ 이하
벤젠	연간 평균치 5µg/㎥ 이하

- 비고.
1. 1시간 평균치는 99.9원무수의 값이 그 기준을 초과해서는 안 되고, 8 시간 및 24시간 평균치는 99.99원무수의 값이 그 기준을 초과해서는 안 된다.
 2. 미세먼지(PM-10)는 일평균 크기가 10µm 이하인 먼지를 말한다.
 3. 미세먼지 (PM-2.5)는 입자의 크기가 2.5µm 이하인 먼지를 말한다.

다음 내용은 대기환경정보 2016 (2017출간). 국립환경과학원 참고.

전국 82개 시·군·도에서 측정망에서 측정된 대기환경정보 측정 (SO₂, NO₂, O₃, CO, PM-2.5, PM-10, PM-10.5, PM-2.5, Pb) 자료를 측정망 결과, SO₂, NO₂, O₃, CO, PM-2.5, Pb의 연평균 농도는 '15년과 동일한 농도 수준을 보였으며, PM-10은 전년 대비 1/9 수준으로 감소한 47µg/㎥를 나타냈다. PM-2.5는 PM-10의 절반 수준으로 나타났다.

SO₂의 경우, 연도별 평균연평균도는 감소하는 추세였으나 '02년 이후 0.005~0.006 ppm 농도 수준을 보이며 큰 변동성은 없었다. NO₂의 경우, '98 ~ '01년까지 매년 0.005 이하로 악화되었지만 '02 ~ '06년까지 큰 변화 없이 일정한 수준을 유지하였고, '07 ~ '08년 평균연평균도가 0.026 ppm으로 높아졌으나 최근 5년간은 0.023 ~ 0.024 ppm의 농도 수준을 보였다.

O₃의 연평균 연평균도는 '98년 이후 별다른 변동 없이 거의 일정한 수준을 유지해왔다. '10년 이후 매년 0.011 ppm을 유지하여 '14 ~ '16년까지 0.022 ppm으로 일정한 농도수준을 유지하고 있다.

CO의 경우 연평균연평균 '98 ~ '04년 2.3 ppm을 보였으며, '05 ~ '08년까지 0.6 ppm의 농도를 유지하였다. '09 ~ '16년에는 0.5 ppm의 농도를 보였다.

PM-10은 '98년부터 '06년까지 5~61 µg/㎥ 사이로 농도를 보였으며, '05 ~ '08년까지 0.6 ppm의 농도를 유지하였다. '09년부터 감소하기 시작하여 '12년에는 45 µg/㎥으로 크게 낮아졌다. 이후 '13년, '14년에는 다소 급락한 49 µg/㎥으로 나타났으며, '15년에는 48 µg/㎥으로 나타났다. '16년은 전년 대비 1 µg/㎥ 감소한 47 µg/㎥의 농도를 보였다.

PM-2.5는 '15년 26 µg/㎥의 농도 수준으로, PM-10의 54% 수준을 보였다. '16년은 전년대비 동일하게 26 µg/㎥의 농도를 보였으며, Pb는 '15년 2.6 µg/㎥의 농도 수준으로, PM-10의 54% 수준을 보였다. '12년에는 '11년 0.044 µg/㎥에 비해 0.002 µg/㎥ (5%) 증가하였으나, 환경기준에 훨씬 못 미치는 수준이다. '13년부터 현재 시점까지 기준을 0.002 µg/㎥ 이하에서 미세먼지 (PM-10)의 0.023 µg/㎥ 이하로, PM-10 중의 Pb 농도로 대체함으로써 '18년부터 Pb의 농도가 일정 값을 갖는 추세로 보였다. '16년에는 전년과 동일한 0.023 µg/㎥의 농도를 나타냈다.

대기환경정보 달성현황.

SO₂ 256개 유해물질공공 측정망과 24시간 측정망을 '04 ~ '14년에 모든 유해물질공공 측정망을 달성하였으며, CO의 경우 모든 측정망에서 인출하였고, 1시간 평균치는 3개소(이탈산 1.2%)에서 인출되었다. 과거엔 연평균을 초과하는 측정망이 많았으나, '19년부터는 0개소 강하게 시작하여 최근에는 모든 측정망에서 환경기준을 만족하고 있다. 최근 23개소 연평균연평균 0.5, '15년과 비교했을 때, 연평균 연평균이 인출율은 61% 감소하였으며, 기준을 초과한 시·도별 측정소 수량은 부록 12에 수록하였다.

NO₂ 260개 유해물질공공 측정망과 24시간 측정망을 '04 ~ '14년에 '17.7%, 24시간 기준은 45개소(이탈산 7.3%) 1시간 연평균을 연평균(이탈산 10.4%)에서 달성하지 못하였다. 2개소(이탈산 10.4%)에서 달성하지 못하였다. 2개소(이탈산 10.4%)에서 달성하지 못하였다.

O₃ 261개 유해물질공공 측정망과 24시간 측정망을 '04 ~ '14년에 '17.7%, 24시간 기준은 45개소(이탈산 7.3%) 1시간 연평균을 연평균(이탈산 10.4%)에서 달성하지 못하였다. 2개소(이탈산 10.4%)에서 달성하지 못하였다. 2개소(이탈산 10.4%)에서 달성하지 못하였다.

5-2) Standard state, 0°C 1기압 (1atm). ppm \Rightarrow 질량/부피 단위전환.

$$1\text{ppm} = 10^{-6} \cdot 1.$$

$$[\text{mg}/\text{m}^3] = X \text{ ppm} \cdot \frac{\text{Mg/mol}}{22.4 \text{ L/mol}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} (\text{gas}).$$

$$= X \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{M}}{22.4} \cdot 10^6$$

$$= X \cdot \frac{\text{M}}{22.4}.$$

- | | | |
|---|----------|---|
| ① SO_2
$\Rightarrow \text{M}=64.$ | 연간 평균치. | $0.15 \cdot \frac{64}{22.4} = 0.429 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| | 24시간 평균치 | $0.05 \cdot \frac{64}{22.4} = 0.143 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| | 1시간 평균치. | $0.02 \cdot \frac{64}{22.4} = 0.057 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| ② CO
$\Rightarrow \text{M}=28$ | 1시간 평균치 | $25 \cdot \frac{28}{22.4} = 31.25 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| | 8시간 평균치 | $9 \cdot \frac{28}{22.4} = 11.25 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| ③ NO_2
$\Rightarrow \text{M}=46$ | 연간 평균치. | $0.1 \cdot \frac{46}{22.4} = 0.205 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| | 24시간 평균치 | $0.06 \cdot \frac{46}{22.4} = 0.123 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| | 1시간 평균치. | $0.03 \cdot \frac{46}{22.4} = 0.062 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| ④ O_3
$\Rightarrow \text{M}=48$ | 8시간 평균치 | $0.1 \cdot \frac{48}{22.4} = 0.214 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |
| | 1시간 평균치 | $0.06 \cdot \frac{48}{22.4} = 0.129 \text{ mg}/\text{m}^3.$ |