

* Air pollution Definition

① U.S.A ... 사람, 동·식물의 생명과 우리의 재산에 해가 될 만큼 또한 인간이 생활과 재산을 안락하게 향유하지 못한 정도의 양만큼 특성을 가지고, 충분한 기간동안 먼지(dust), 훈연(燻煙, fume), gas, 연무(煙霧, mist), 악취(odor), 매연(煤煙, smoke), vapor와 같은 오염물이 한 종류 또는 그 이상 外氣에 존재하는 것

② 國內 ... no definition

대기환경보존법(1994年) 1장 2조에 용어의 정의

- gas 狀 ... 물질의 연소, 합성, 분해시 발생하거나, 물리적 성질에 의하여 발생하는 기체상 물질
- Particulate ... 물질의 파쇄·선별·퇴적·이적 기타 기계적 처리 또는 연소, 합성, 분해시 발생하는 고체상 또는 액체상의 미세한 물질
- 먼지(or 분진, dust) ... 대기중에 떠다니거나 흩날려 내려오는 입자상 물질
- 매연 (or 검댕-soot) ... 연소시 발생하는 유리 탄소가 응결하여 1 μ m 이상의 입자상 물질
- 악취 (odor) ... H₂S, CH₃SH (methyl mercaptan), amine류 기타 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새
- 특정 대기 오염 물질 ... 환경부령으로 규정

* Air pollution control law

① USA

- 1957年 Clean Air Act 제정
- 1962 대기 오염 측정망을 최초로 설치
CAMP (Continuous Air Monitoring Program) ... SO_x, NO_x, CO, HC, Oxidant,
분진 (6개 항목)
- 1966 자동차 엔진에 의한 대기오염 방지, 규제공포
- 1970 Clean Air Act Amendments
→ National Environmental Policy Act
- 1971 EPA (Environmental Protection Agency)
- 1980代 후반 ... global air pollution 인식
 - i) acid rain
 - ii) destruction of the ozone layer by chlorofluoro carbon(CFC)
 - iii) global warming by CO₂

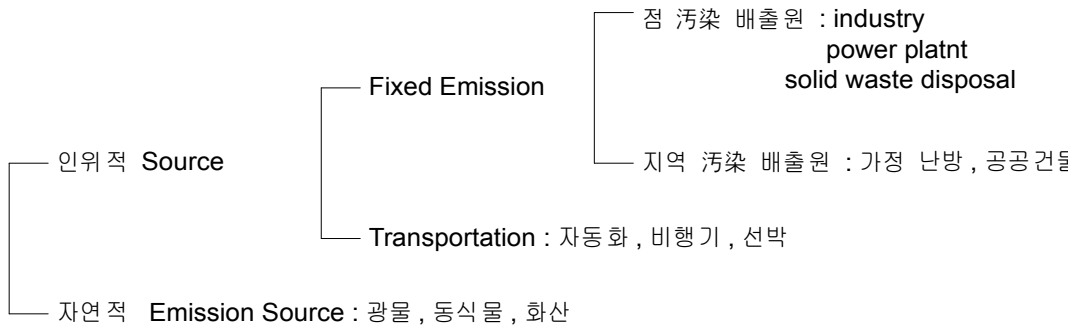
② 日本

- 1960 대기 오염 방지법 제정
- 1966 대기 오염 감시망
NASN (National Air Sampling Network)
- 1970 환경청 발족

③ 한국

- 1963 공해 방지법
- 1971 공해 방지법 수정안
- 1978 환경보존법
- 1980 환경청 발족
- 1990 환경처 개편
- 1990 대기환경보존법

* Air Pollutant Source



* 대기 오염 물질의 自淨作用 (auto-purification)의 mechanism

- i) 희석 ... 大氣 질량 $5 \times 10^{21} \text{g}$
- ii) 세정작용 (rain out) ... 비에 의해 대기 중의 용해성 가스 및 부유 분진 제거
 ex) $1 \text{mm/hr} \times 15 \text{min}$ 강우 때 10μ 입자성 물질 28% 제거 및 가스상 물질 용해
- iii) 산화작용 ... 대기중 O_2 , O_3 , H_2O_2 등에 의해 산화
- iv) 살균작용 ... 자외선에 의한 살균 (UV 200~290nm)
- v) 교환작용 ... 식물의 탄소동화작용으로 CO_2 와 O_2 의 교환



대기오염 방출량이 대기의 Auto purification을 초과 하면 Air pollution을 일으킨다

* Air Pollution 물질의 classification

① physical 性狀에 따라

- gas 狀
- particulate 狀

② formation process에 따라

- primary pollutant ... 발생원 (stack plume, motor vehicle)으로부터 직접 배출

ex) CO, HC, HCl, NH₃, NaCl, SiO₂, Pb, CN, Cd, Zn, Hg 등

- Secondary pollutant ... 1次 오염물이 atmosphere에서 physical chemical conversion (화학적 산화 & photochemical reaction에 의한 합성 및 분해)에 의해 생성

ex) NOCl, O₃, H₂O₂, PAN(peroxy acetyl nitrate), PBN(peroxy benzoyl nitrate)

① Primary pollutant

1-1 Particulate

- 일명 aerosol, 구성하는 colloid 입자가 고체, 액체에 따라 분류
- 대부분 0.1~10 μ m

<생성 방법에 따른 분류>

㉠ Smoke(燻煙) ... 연료의 연소 중 불완전 연소로 타고 남은 고체물질

ex) 석탄 > 유연탄 > 벙커 C ... 매연의 정도

㉡ mist ... 核(nuclear)를 중심으로 증기가 응축되어 표면장력에 의해 구형을 형성

㉢ fume (증기 0.03~0.3 μ m)

i) 물질이 연소, 승화, 증발할 때 고온상태에서 기체화 된 것

ii) 대기중에 냉각되어 colloid化 → 물리화학적 반응과정에서 생성되는 고체상 물질

ex) metal refine (Pb, Zn)

㉣ 분진(Particulate)

· 측정시 ... 고체상의 분진, fume, 액체상의 mist도 포함

· 침강정도에 따라

- 강하분진(dust fall) ... 단독 또는 우수, 기타로 강하량 [ton/km²/month]

- 부유분진(suspended particulate)

· unit [mg/m³]

· 겨울 > 여름

· 시간 변화는 출퇴근시간이 가장 높으며 NO₂, SO₂ 일 변화와 유사

1-2 Gas

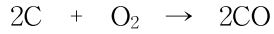
ex) NH₃, SO_x, NO_x, Hydrocarbon(HC), CO, F & 그 화합물

Cl "
S "

잠재적 오염물질 → CO₂

㉠ NH₃(ammonia) ... 냉매, 화학비료 (유안, 요소), 질산제조 화학공업원료 etc

㉡ CO ... 탄소의 불완전 연소



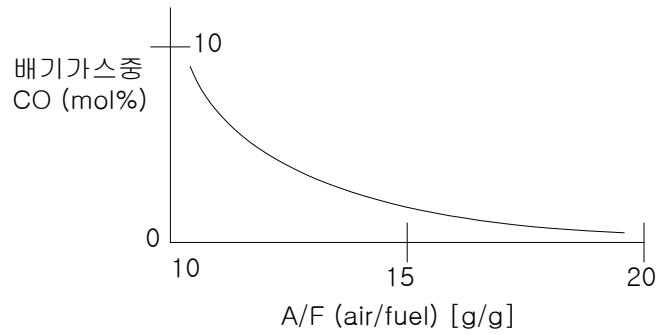
i) 주요 배출원

· 인위적 활동 ... fuel combustion industry, incineration

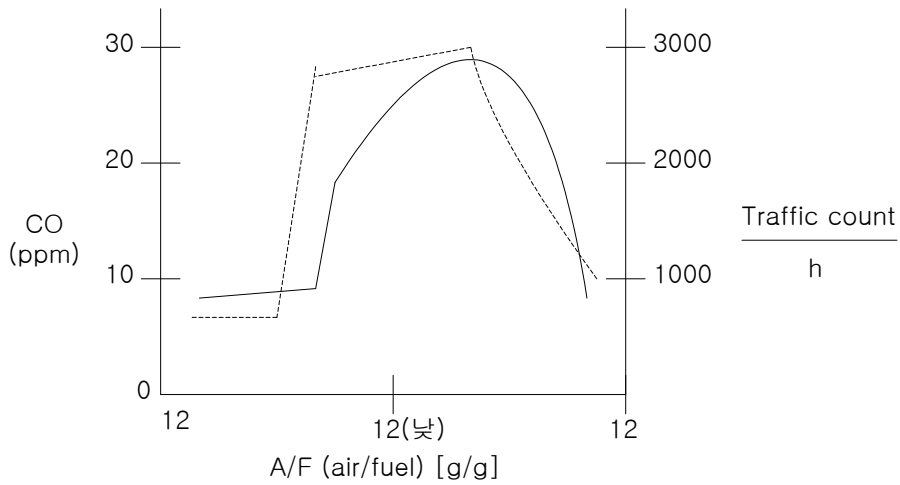
세계적으로 304×10^6 ton/year

· 자연적 발생 ... 화산, 산불 $30 \sim 80 \times 10^6$ ton/year

ii) 저농도 산소 함유량에 대한 CO 생성



iii) 도시에서의 시간별 CO 농도와 교통량

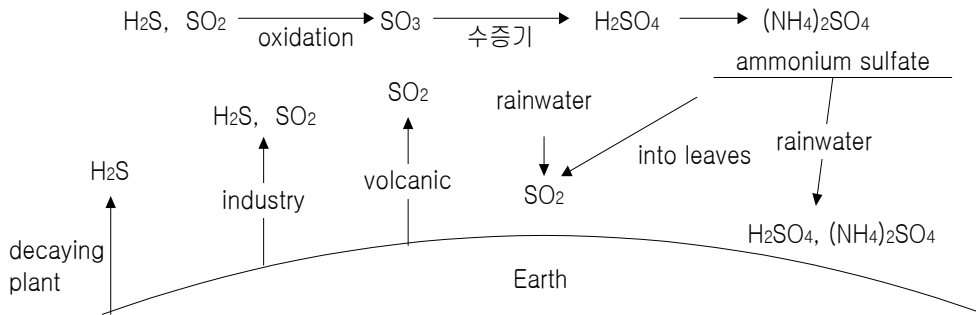


- iv) 목탄 4~13%
 석탄 7~10%
 담배 0.5~1%
- v) 실내공기 0.05~0.1% 먼 중독
- vi) 안전 한계 50ppm

⊕ Sulfur oxide (SO_x)

i) 대기 중 H₂S 80%, SO₂ + SO₁ 20%

ii



iii) SO₂ (아황산가스, sulfur dioxide)

- 물에 용해성 ... solubility 10.5g/100 ℓ
- ... 공기중 시간당 0.1~0.2% 씩 산화
- $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
- SO₂는 공장 배기 가스에 보편적으로 함유
 → 인체 및 식물에 큰 피해(acid rain), 부식성
- 수분 존재下 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$: 각종 색소 표백

iv) SO₃ (sulfur trioxides)

- 연소기간의 생성량은 SO₂의 1/40~1/80로 소량

㉔ Nitrogen oxide (NO_x)

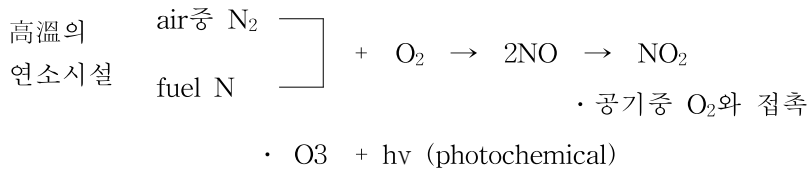
i) 질소산화물의 총칭 : NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅
일반적 NO_x ... Air pollution에 영향

ii) Emission Source

- 자연 : bacterial action ... NO(43%), N₂O(45.7%)
- 인위적 ... NO(11.3%)

또한 고공에서 N₂와 O₃ 반응으로 생성 현재 air pollutant로 규정되어 있지 않음

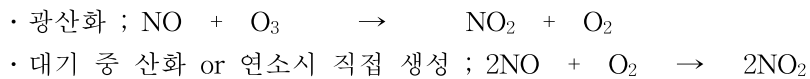
iii) NO ... 무색무취



iv) NO₂ ... 적갈색

- 연소기간으로부터 직접 생성되기 어렵다 (condition ; NO 1000ppm이상
O₂ 충분, 온도 1100℃이상)

UV의 hv



v) 혈액 중 Hemoglobin (Hb)과 친화력이 강하다

O₂ ... HbO₂ (oxihemoglobin)

↓ 결합력이 200~300배

CO ... HbCO (carboxy-hemoglobin)

↓ 수백 배 강하다 → 산소 운반 능력은 감퇴

NO_x ... X Hb (nitroso-hemoglobin)

② Secondary pollutant

① Smog

- i) smoke (연기, 煙煙) + Fog
- ii) visibility 감소와 대기 오염

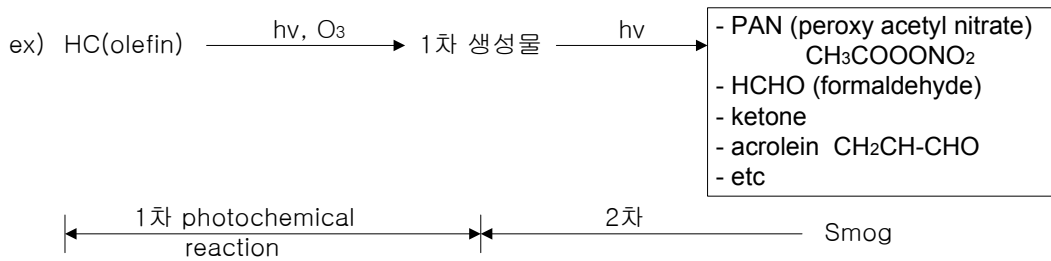
② photochemical Smog (ex, Los Angels 1954年 以後)

- i) 기인 요인 : NO_x (자동차 배기 가스)
 - Olefin계 hydrocarbon ← smog
 - UV & 가시광선

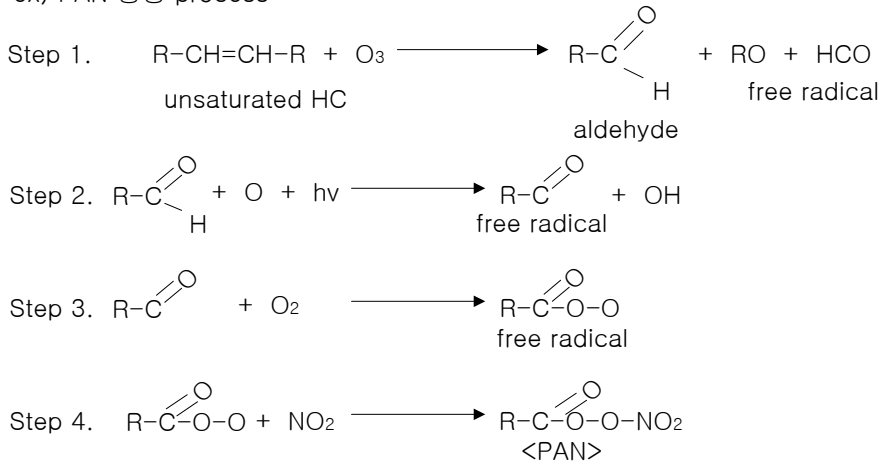
ii) 발생조건

- 일사량이 클 때
- 대기오염물의 배출량이 많고
- 대기의 mixing & diffusion이 없을 때

iii) 1차 photon (光子) 흡수 후 반드시 2차 photochemical reaction



ex) PAN 형성 process



* Air pollution classification

대분류	중분류	example
inorganic gas	탄소산화물 질소산화물(NO _x) 황 산화물 (SO _x) 기타 inorganics	CO, CO ₂ NO, NO ₂ SO ₂ , H ₂ SO ₄ NH ₃ , Cl ₂ , HCl, HF, H ₂ S, O ₃
Organic gas	hydrocarbon Aldehydes & Ketones 기타 organics	benzene(C ₆ H ₆), Toluene, phenol류 n-hexane[CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃] ethylene(C ₂ H ₄), CH ₄ butane(C ₄ H ₁₀), butene(C ₄ H ₈) formaldehyde Acrolein acetone Ⓜ chlorinated hydrocarbon chloroform (CHCl ₃) dichloro ethane (ClCH ₂ CH ₂ Cl) dichloro ethylene ClCH=CHCl trichloro ethylene C ₂ HCl ₃ dichloro methane = methylene chloride Tetra chloroethylene carbon tetrachloride Ⓛ Sulfur compound methyl mercaptan ethyl mercaptan H ₂ S methyl sulfide = dimethyl sulfide dimethyl disulfide
aerosol particulate	Solid 미립자 liquid 미립자	dust, 매연(smoke), fly ash mist(煙雲) ... nucleus을 중심으로 증기가 응축 ↓ 하며 표면장력으로 球形 핵물질 ... 고체미립자, 액체미립자, ion

problem 1-1 Example 1-1에서

$$Q = 7.47 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$D = 2791 \text{ m}$$

$$L = 50 \text{ mile [1609m/mile]} = 80467 \text{ m}$$

$$v = 40 \text{ ft/s [0.30218 m/ft]} = 12.2 \text{ m/s}$$

air의 μ_{air} 와 ρ 는 각각 $1.8 \times 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{sec}$, 1.21 kg/m^3 이다.

(a) pressure drop을 求?

$$\begin{aligned} \langle \text{sol} \rangle \quad N_{Re} &= \frac{Dv\rho}{\mu} = \frac{(2791\text{m})(12.2\text{m/s})(1.21\text{kg/m}^3)}{1.8 \times 10^{-5} \text{kg/m} \cdot \text{sec}} \\ &= 2.29 \times 10^9 \text{ (turbulent)} \end{aligned}$$

if $N_{Re} < 2100 \cdots$ limira flow

" Hogen-Poiseuille law"

$$\Delta P = \frac{32vL\mu}{D^2g_c}$$

experimental equation at turbulent flow

$$\Delta P = h_L \cdot \rho \cdot g \quad (h_L : \text{head loss}) \text{ ----- ①}$$

$$h_L = 2f_F \left(\frac{L}{D} \right) \frac{v^2}{g} \quad (f_F : \text{fraction factor}) \text{ ----- ②}$$

$$\frac{1}{\sqrt{f_F}} = 4.0 \log (Re \sqrt{f_F}) - 0.4$$

by trial & enormethod $f_F = 0.0015$

$$\text{from ②} \quad h_L = (2)(0.0015) \left(\frac{80467\text{m}}{2791\text{m}} \right) \frac{(12.2\text{m/s})^2}{9.8\text{m/s}^2} = 1.319 \text{ m}$$

$$\text{from ③} \quad \Delta P = h_L \cdot \rho \cdot g$$

$$\begin{aligned} &= (1.319\text{m})(1.21\text{kg/m}^3)(9.8\text{m/s}^2) = 15.66 \text{ N/m}^2 \\ &= 15.66 \text{ Pa} \end{aligned}$$

(b) pumping power

<sol> Bernoulli eq

$$\frac{\Delta P}{\rho} + g\Delta Z + \frac{\Delta v^2}{2} = \frac{dw}{dm} - F$$

<가정> incompressible fluid

i) friction loss = 0

ii) horizontal flow

iii) velocity difference = 0

$$\frac{dw}{dm} \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{15.7 \text{ N/m}^2}{1.21 \text{ kg/m}^3} = 12.97 \text{ J/kg}$$

$$m = \rho Q = (1.21 \text{ kg/m}^3)(7.47 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s}) = 9.04 \times 10^7 \text{ kg/s}$$

$$\text{power} = w \cdot m = (12.97 \text{ J/kg})(9.04 \times 10^7 \text{ kg/s})$$

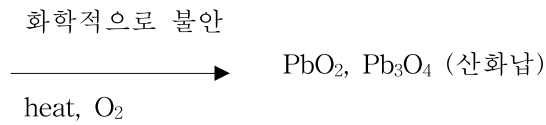
$$= 1.17 \times 10^9 \text{ W}$$

$$= 1.17 \times 10^3 \text{ MW}$$

2×10^4 : 우리나라 최대 전력 생산량

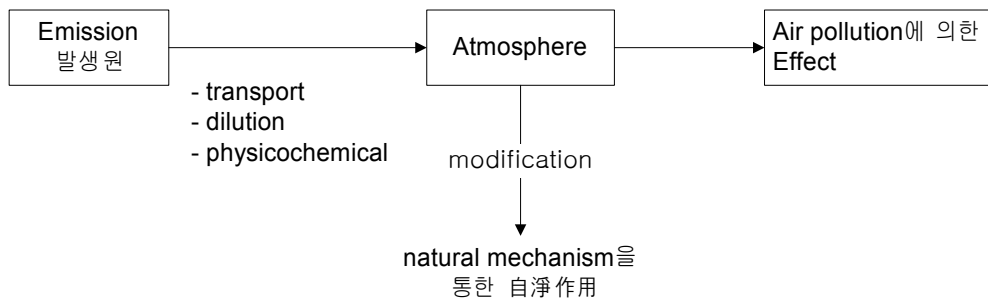
Table 1-1 Pollutant source & Emission type

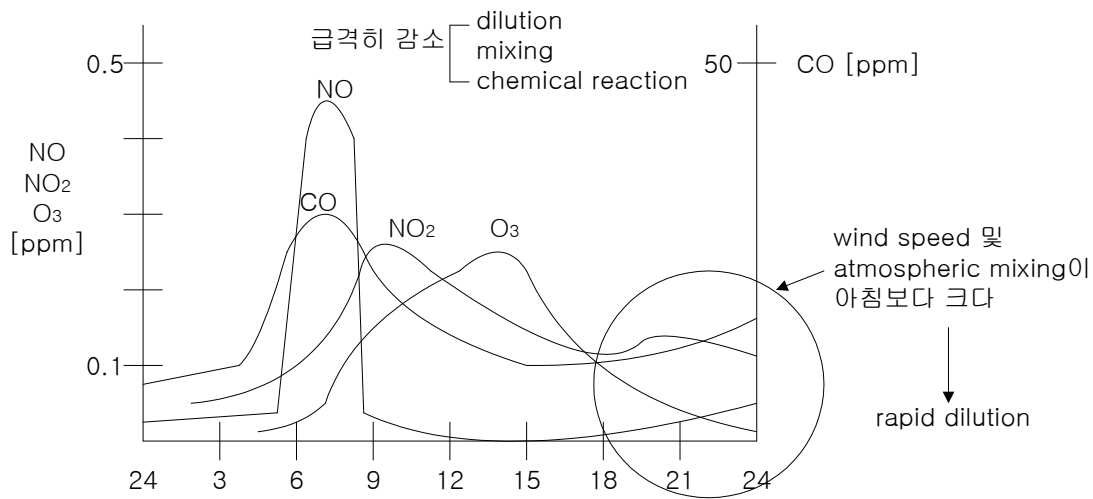
- ① Table 의 6개 항목 (PM₁₀ : Particulate matter, SO_x, CO, NO_x, VOC_s : volatile organic compound, Pb)
→ primary pollutant
- ② transportation과 Industry process의 오염의 주원인(특히 motor vehicle)
- ③ VOCs (or HC)는 인간에 크게 해롭지는 않지만 secondary O₃의 precursor
- ④ SO_x, NO_x ... fuel combustion 에 특히 많다
- ⑤ Pb ... gasolin 옥탄가를 높이기 위해 gasolin 精製 자체만으로는 효과가 없고 4 에틸납 첨가



- 4 에틸납 : · 110°C 以上에서 분해
- 320°C 以上에서 폭발적으로 분해 → air pollution
- 無鉛 gasolin 0.033~0.132 wt%

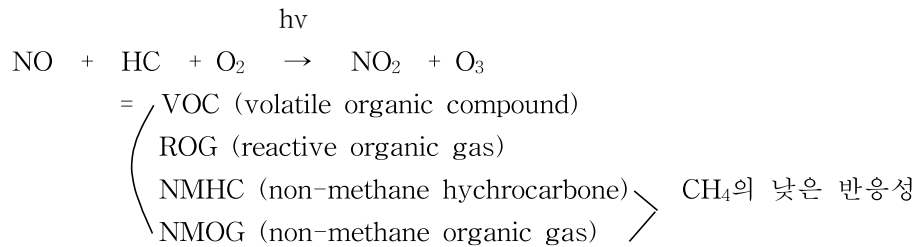
1.5 Emission, Transport, Receptors



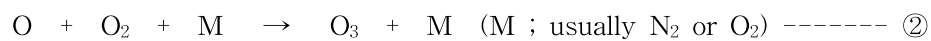


Los Angeles(1965.7.19)의 日中 air pollutant 농도변화

- ① CO, HC, NO (primary pollutant) 교통량의 증가로 아침에 peak
- ② NO → NO₂ → O₃로 변하므로 NO는 CO보다 급격한 chemical reaction을 한다
2nd pollutant
- ③ summarized atmospheric reaction



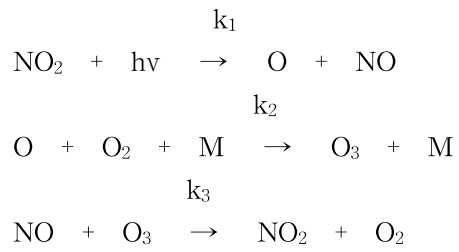
- ④ VOC가 존재하지 않을 때



photolytic NO₂ cycle

steady state

$$\text{from ①②③} \quad \rightarrow \quad [\text{O}_3] = [\text{h}\nu][\text{NO}_2]/k[\text{NO}]$$



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \quad \text{-----} \quad \textcircled{1}$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{NO}_2][h\nu] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \quad \text{-----} \quad \textcircled{2}$$

intermediate $\frac{d[\text{O}]}{dt} = \text{zero}$

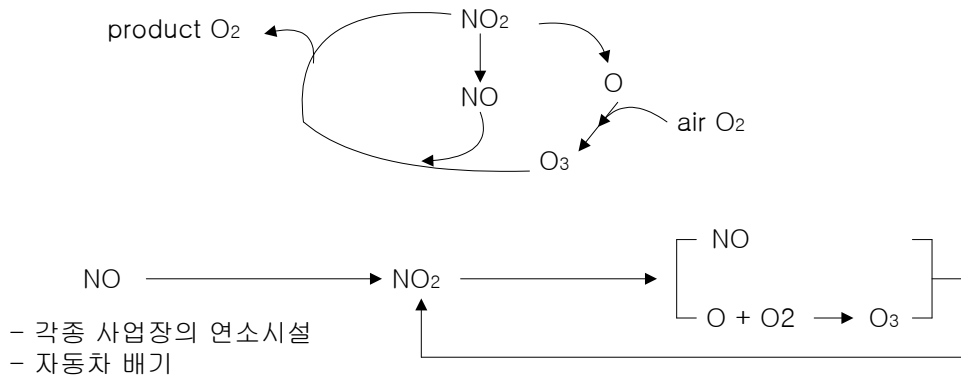
$$\text{from } \textcircled{2} \quad [\text{O}] = \frac{k_1[\text{NO}_2][h\nu]}{[\text{O}_2][\text{M}]} \quad \text{-----} \quad \textcircled{3}$$

from $\textcircled{1}\textcircled{3}$

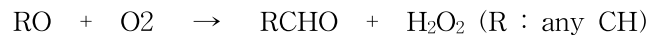
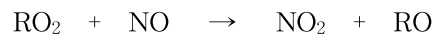
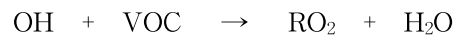
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 k_2 [\text{NO}_2][h\nu] - k_3 [\text{NO}][\text{O}_3]$$

steady state

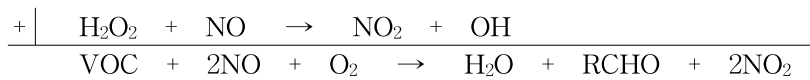
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0 \quad [\text{O}_3] = \frac{[h\nu][\text{NO}_2]}{k[\text{NO}]} \quad k = \frac{k_3}{k_1 k_2}$$



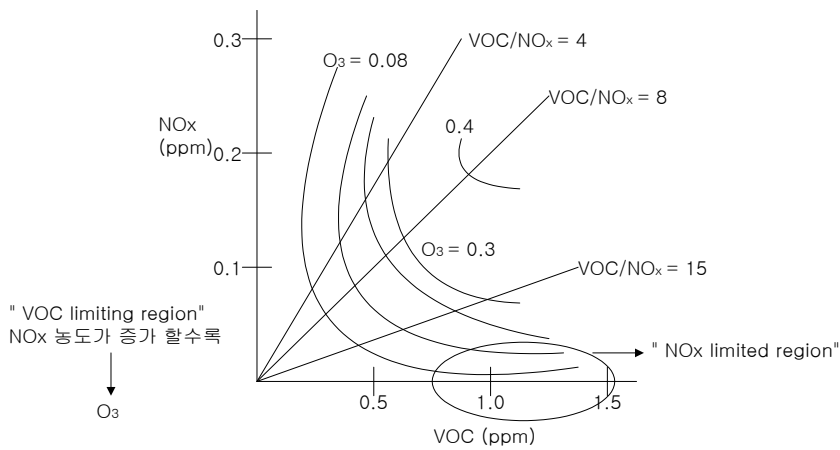
⑤ VOC가 존재할 EO ... VOC는 NO → NO₂의 역할을 하며 다른 2nd pollutant 배출



ex) formaldehyde (HCHO), acrolein (CH₂CH-CHO)



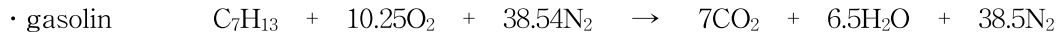
* morning의 NO, VOC로부터 계산된 오후의 O₃ 농도



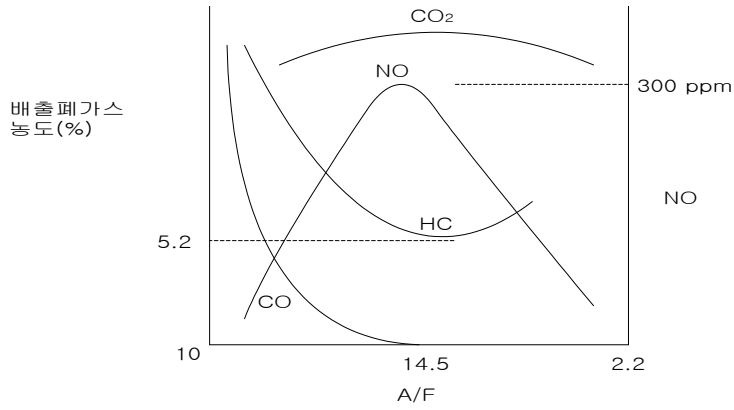
i) U.S 대부분의 cities VOC/NO_x : 8 - 15

ii) 허용 O₃ 농도 : 0.12ppm (NAAQS : National Ambient Air Quality Standard)

* A/F (air/fuel) ratio



$$\text{stoichiometric } A/F = \frac{O_2(g) + N_2(g)}{\text{fuel}(g)} = \frac{328 + 1080}{97} = 14.5$$



- i) stoichiometric A/F 에 접근할수록 CO, HC ↓
- ii) stoichiometric A/F 에 접근할수록 NO 는 maximum point
- iii) stoichiometric A/F 에 접근할수록 CO₂, H₂O ↑
- iv) excess air가 많을수록 CO, HC, NO_x, CO₂ 농도는 감소하나 열손실 & 연료손실

1-7 Summary

1. Air pollution 이란

- i) man-made harmful materials이 대기중에 presence
- ii) quantities으로 harmful effects를 일으키기 충분

2. Public interest in air pollution은 1969 - 1970이 분기점

3. blowing the polluted air away에 의해 air pollution을 해결할 수 없다

→ reducing pollutant emissions 으로 해결

4. one air pollution problem << a family of related problem

- cheap and easy way는 없다
- air quality goals을 위해 many samall steps를 거쳐야 한다
- 따라서 there will probably be more expensive than the steps we have taken so far

5. Overall Air pollution problem

emission → transport, dilution, and modificatio in the atmosphere

→ effect on people, property and the environment

6. Some of most important air pollutants are "secondary pollutant"

primary pollution precursors

7. ppm

8. unless stated otherwise, 조건은 1atm, 20°C