
플래어스택 관리대상 물질의 발열량 계산법

2024. 4.



국립환경과학원 ^{+Pride}
National Institute of Environmental Research

I. 플레어스택 관리대상 물질의 발열량 계산법

□ 개요

- (목 적) 산업계의 요구에 따라 세부적인 관리대상물질의 순발열량 등 계산 인자를 마련하여 연소구간 발열량 기준규제 적용에 대응하고자 함
 - (근 거) 대기환경보전법 시행규칙 제51조의3제2항 관련 [별표 10의2] 「비산배출 저감을 위한 시설관리기준」 관련
 - (필 요 성) 발열량 측정 방법 중 질량분석법(ES 01526.1)나 기체크로마토그래피법(ES 01526.2) 방법은 관리대상물질*의 성분을 이용하여 발열량을 계산한다고 명시하고 있으나 20종 관리대상 물질의 개별 발열량 등 계산과정 등이 표준화되지 못함
- * 유기성 특정대기유해물질 20종 모니터링

< 유기성 특정대기유해물질 >

① 벤젠	⑥ 1,3-부타디엔	⑪ 이황화메틸	⑯ 사염화탄소
② 톨루엔	⑦ 프로필렌옥사이드	⑫ 아닐린	⑰ 나프탈렌
③ 자일렌	⑧ 에틸렌옥사이드	⑬ 클로로포름	⑱ 디클로로메탄
④ 스틸렌	⑨ 페놀	⑭ 포름알데히드	⑲ 1,2-디클로로에탄
⑤ 에틸벤젠	⑩ 아크릴로니트릴	⑮ 아세트알데히드	⑳ 트리클로로에틸렌

□ 플레어가스 발열량 계산방법

- (기준) 대기공정시험기준 플레어가스 발열량 계산방법
 - (1) 대기공정시험기준에서 중 질량분석법(ES 01526.1) 및 기체크로마토그래피법(ES 01526.2)은 플레어가스 성분을 이용하여 발열량을 계산하는 방식이며 ISO 6976 표준 규격을 참조
 - (2) 혼합가스의 압축인자, 순발열량 등의 계산식은 아래와 같이 제시되어 있지만 개별 관리 대상 물질에 대한 정확한 계산과정 및 인자가 제시되어 있지 않아 산업계의 혼란 초래

< 대기오염공정기준 : 플레어가스 발열량 >

■ 압축인자 (compressibility factor) =

$$1 - (0.01 \times (X_1 \times \text{SQRT}(b_1)) + X_2 \times \text{SQRT}(b_2) + X_3 \times \text{SQRT}(b_3) + X_n \times \text{SQRT}(b_n))^2 \quad (\text{식 1})$$

■ 순발열량 (NCV, net calorific value) (kcal/Nm³) = 물질이 완전히 연소되었을 때 발열량

$$\frac{0.01 \times (X_1 \times \text{NCV}_1 + X_2 \times \text{NCV}_2 + X_3 \times \text{NCV}_3 + X_n \times \text{NCV}_n)}{\text{compressibility factor}} \quad (\text{식 2})$$

단, X_n : %mol 농도, $n=X_1, X_2, X_3 \dots$

b_n : 이상기체법칙 편차계수

○ (추가)세부적인 관리대상 물질의 발열량 계산과정 등의 표준화

(1) 20종 관리대상 물질에 대한 압축인자(compressibility factor) 계산

- ISO 6976:2016(E)에서 가스 조성의 상대밀도 및 웨퍼 지수를 이용한 압축인자 계산식*을 제시하고 있지만 물질별로 계산 결과를 제시하고 있지 않음

$$* \text{ 압축인자(Compressibility factor) } = Z_{\text{Compressibility factor}} = 1 - \left[\sum_{n=1}^n X_n \times \text{SQRT}(b_n) \right]^2$$

- 따라서, 분자량(Mol. wt.)에 따른 이상기체법칙 편차계수(bn)값의 선형회귀분석으로 계산(기울기=0.004, 절편=-0.0111)하여 관리대상 20종에 대한 값*을 제시

* 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 4종의 경우 ISO6976에서 제시

* 이상기체법칙 편차계수(SQRT(b_n)) = 0.004 × (분자량 Mol. wt.) - 0.0111

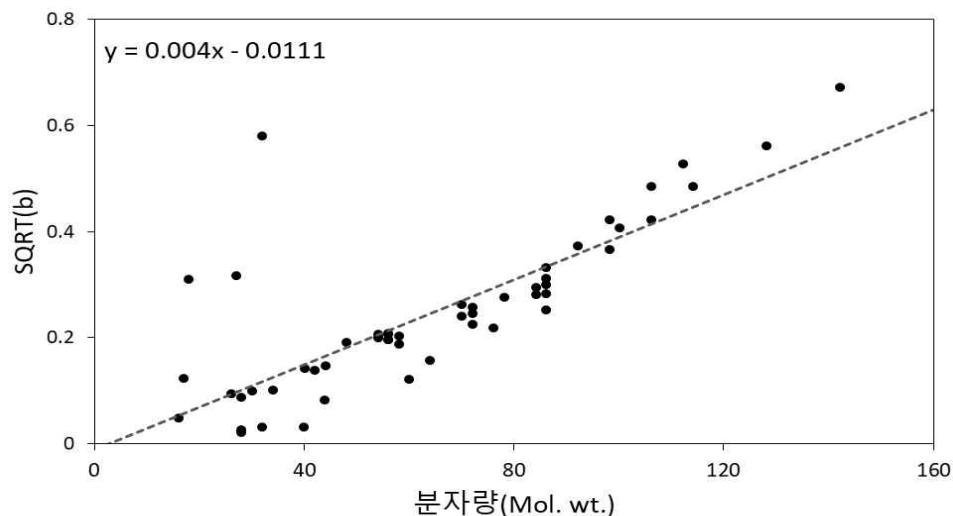


그림 1. 분자량(Mol. wt.)에 따른 SQRT(b_n)의 선형회귀분석

(2) 20종 관리대상 물질에 대한 순발열량(NCV; Net Calorific Value) 계산

- 플레어스택의 연소구간 발열량 기준 준수 여부를 정확하게 평가하기 위해 관리대상물질의 순발열량 값이 필요하지만 현행 제시되어 있지 않음
- 이에, 관리대상 물질 20종에 대하여 순발열량 계산과정 및 값을 제시하여 산업계의 가중된 혼란을 해소할 것으로 예상
- 또한, 관리대상 물질의 배출 유무 확인 및 배출 저감을 위한 플레어스택의 연소효율(완전 연소)을 정확하게 평가할 수 있음

< 플레어가스 순발열량 계산과정 >

① 순발열량 (NCV, kJ/mol) = 물질의 실제발열량에서 반응발열량을 제외한 발열량

$$\text{순발열량} (\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}) = \text{실제발열량} (\sum \Delta H_f^{\circ} (\text{Products})) - \text{반응발열량} (\sum \Delta H_f^{\circ} (\text{Reactants})) \quad (\text{식 3})$$

② 실제(저)발열량 (ALCV, Actual Lower Calorific Value)($\sum \Delta H_f^{\circ} (\text{Products})$) = 물질에 대한 전체 발열량

$$\frac{\sum_{n=1}^n X_n \cdot ILCV_n (\text{Ideal Lower Calorific Value})}{\text{Compressibility factor}} \quad (\text{식 4})$$

- 1 atm, 0°C 일 때 각 물질별 실제 발열량은 NIST*에서 제시한 값을 사용

* 미국 국립표준기술연구소 (NIST; National Institute of Standards and Technology)

NIST Chemistry WebBook; <https://webbook.nist.gov/>

③ 반응 발열량 ($\sum \Delta H_f^{\circ} (\text{Reactants})$) = 물질의 화학 반응으로 인한 발열량, 물질의 원소 개수와 원소별 실제발열량을 이용하여 계산

$$\sum m_c \times m_{ALCV} \quad (\text{식 5})$$

m_c : 반응 원소별 개수

m_{ALCV} : 반응 원소별 실제발열량(ALCV)

④ 단위환산 : SI단위 발열량(kJ/mol) 표준 기체상수를 적용하여 국내 단위 발열량(kcal/Sm³)로 환산

$$\text{표준 기체 변환 상수 단위} = \frac{1\text{kJ}}{1\text{mol}} \quad \frac{1\text{ MJ}}{1000\text{ kJ}} \quad \frac{1\text{ mol}}{22.414\text{ L}} \quad \frac{1000\text{ L}}{1\text{ Sm}^3} \quad \frac{238.85\text{ kcal}}{1\text{ MJ}}$$

< [예시] Benzene의 순발열량 계산방법 >

- 실제(저)발열량* : Benzene(C₆H₆)= 82.9 kJ/mol, CO₂(g)= - 393.5 kJ/mol, H₂O(g)= - 241.8 kJ/mol,

NO₂(g)= 33.1 kJ/mol, SO₂(g)= - 296.81 kJ/mol

* NIST에서 제시하는 1 atm, 0°C 일 때 각 물질별 실제 발열량

- 반응 발열량 : C원소 6개와 H원소 6개

$$[C(6\text{ mol}) \times CO_2(-393.5\text{ kJ/mol})] + [H(6\text{ mol}) \times (H_2O(-241.8\text{ kJ/mol}) \div 2)] = -3086.4\text{ kJ/mol}$$

- 순발열량 : 82.9 kJ/mol - (-3086.4 kJ/mol) = 3169.3 kJ/mol

- 단위환산(kJ/mol → kcal/Sm³) : 3169.3 kJ/mol → 33772.97 kcal/Sm³

붙임1

발열량 및 압축인자 계산 결과

□ 관리대상물질 20종의 발열량 및 압축인자 계산 결과

20종 관리대상물질	화학식	화합물질번호 CAS No.	분자량 Molecular weight (g/mol)	실제발열량 Heat Of Formation (kJ/mol)	순발열량 Ideal Net CV (kJ/mol)	순발열량 SI단위 Ideal Net CV (MJ/Sm ³)	순발열량 HP영국 Ideal Net CV (BTU/Sft ³)	순발열량 국내기준 Ideal Net CV (kcal/Sm ³)	압축 인자 Sqrt(b)
① Formaldehyde	CH ₂ O	50-00-0	30.03	-115.90	519.40	23.17	622.03	5534.88	0.11
② Ethylene Oxide	C ₂ H ₄ O	75-21-8	44.05	-52.64	1217.96	54.34	1458.62	12978.93	0.17
③ Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	75-07-0	44.05	-170.70	1099.90	49.07	1317.23	11720.85	0.17
④ 2-Propenenitrile (Acrylonitrile)	C ₃ H ₃ N	107-13-1	53.06	172.60	1682.70	75.07	2015.19	17931.33	0.20
⑤ 1,3-Butadiene	C ₄ H ₆	106-99-0	54.09	108.80	2408.20	107.44	2884.04	25662.47	0.20
⑥ Propylene oxide	C ₃ H ₆ O	75-56-9	58.08	-94.68	1811.22	80.81	2169.10	19300.88	0.22
⑦ Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	78.11	82.90	3169.30	141.40	3795.53	33772.97	0.28
⑧ Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	75-09-2	84.93	-95.52	539.78	24.08	646.44	5752.05	0.33
⑨ Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	92.14	50.10	3771.80	168.28	4517.08	40193.38	0.37
⑩ Aniline	C ₆ H ₇ N	62-53-3	93.13	87.03	3261.23	145.50	3905.62	34752.60	0.36
⑪ Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	94.11	-96.40	2990.00	133.40	3580.80	31862.30	0.37
⑫ Dimethyl Disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	624-92-0	94.20	-24.10	2081.92	92.88	2493.29	22185.54	0.37
⑬ 1,2-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	98.96	-132.00	1138.60	50.80	1363.58	12133.25	0.38
⑭ Styrene	C ₈ H ₈	100-42-5	104.15	146.90	4262.10	190.15	5104.26	45418.16	0.41
⑮ Xylene(p- o- m-)	C ₈ H ₁₀	1330-20-7 106-42-3 95-47-6	106.17	19.00	4376.00	195.24	5240.66	46631.91	0.49
⑯ Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106.17	29.80	4386.80	195.72	5253.60	46747.00	0.41
⑰ Chloroform	CHCl ₃	67-66-3	119.38	-103.18	411.22	18.35	492.47	4382.08	0.47
⑱ Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128.17	150.00	5052.20	225.40	6050.47	53837.69	0.50
⑲ Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	79-01-6	131.39	-18.00	889.90	39.70	1065.74	9483.03	0.51
⑳ Carbon Tetrachloride	CCl ₄	56-23-5	153.82	-100.00	293.50	13.09	351.49	3127.62	0.60

※참고사항(단위 환산)

- Sm³ = 표준상태(1 atm, 0℃)에서의 m³단위
- MJ/Sm³ = 26.8428 BTU/Sft³ (947.82 BTU/35.31 Sft³)
- MJ/Sm³ = 238.85 kcal/Sm³
- 1 BTU/Sft³ = 8.898 kcal/Sm³