

석유정제산업에서의 유기성 유해대기오염물질의 비산배출량 산정

Estimation of Fugitive Emission of Organic Hazardous Air Pollutants from Oil Refinery Industry

양성봉 · 유미선* · 이영준¹⁾ · 유은진¹⁾ · 최성현¹⁾

울산대학교 화학과, ¹⁾국립환경과학원 측정기준부

(2007년 10월 23일 접수, 2008년 3월 6일 채택)

Sung-Bong Yang, Mee-Seon Yu*, Young Joon Lee¹⁾,
Eun-Jin Yoo¹⁾ and Sung-Hyun Choi¹⁾

Department of Chemistry, University of Ulsan,

¹⁾Environmental Measurement Standards Department, National Institute of
Environmental Research

(Received 23 October 2007, accepted 6 March 2008)

Abstract

Hazardous air pollutants emitted from the oil refinery plant were surveyed from 1993 US and 2005 Korean TRI data. Toluene, xylene, methanol, MTBE and n-hexane, relatively large in amount of fugitive emission, are considered as candidates of newly designated HAPs in Korea. The sealed oil pump, one of equipments among fugitive sources in the crude oil distillation tower was examined for the estimation of amounts of annual HAPs emissions according to several calculation methods using registered emission factors. Emission rates showed to be decreased with following calculation factors; average emission factor > pegged emission factor > concentration emission factor > correlation equation. Annual emission amounts of benzene, toluene, xylene, ethyl benzene and nhexane from the distillation tower were estimated and amounts of these HAPs calculated with TVOC concentrations obtained from LDAR program and correlation equations showed only 6% of those from using concentration factors.

Key words : Organic hazardous air pollutants, Oil refinery industry

1. 서 론

최근 우리나라 환경부에서는 25종의 특정대기유해 물질에 10종을 추가하여 35가지로 확대한 바가 있다

(환경부, 2005). 유해대기오염물질 (hazardous air pollutants: HAPs)이란 대기 중으로 비산되어 발암성이나 기형 유발성과 같이 인간이나 환경에 심각한 부정적인 영향을 주는 물질을 의미하며 철저한 관리가 요구되는 물질로서, 그 배출원으로는 각종 산업과 자동차나 선박 등 인위적인 것뿐만 아니라 산불과 같은 자연적으로도 발생된다(Strum *et al.*, 2006)고 한다. 지

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)52-259-1042, E-mail : msyuou@hanmail.net

난 2004년 우리나라 환경부에서도 향후 HAPs의 연구 추진 방향(이석조, 2004)을 밝힌 바가 있었으며, 그간 환경기초시설(동종인, 2003)이나 석유화학(차준석 등, 2005) 혹은 폐기물 소각시설(박정민 등, 2007) 등 특정 산업시설로부터 배출되는 HAPs에 대한 연구뿐만 아니라 인구 밀집지역(한진석 등, 2006) 혹은 공업지역에서의 대기 중 HAPs 성분의 농도 측정(환경부, 2006a)에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다.

HAPs 연구의 최종 목표가 유해대기오염물질의 대기 중 배출을 억제하여 주민들의 건강에 이바지하는 것이라면, 인위적인 HAPs의 발생량이 많은 업종이 무엇인지, 그리고 HAPs의 배출량 삭감을 어떻게 하여야 하는지도 중요한 것이다. 미국의 경우 HAPs의 배출량이 많을 것으로 예상되는 업종에 대해서는 10여 년 전부터 이미 HAPs 배출원 목록(inventory)을 마련하여, 각 배출원(source)에서 배출되는 HAPs를 파악하고 각 HAPs의 배출량 산정법과 배출 억제를 위한 관리기준을 제정하여 실천해 나가고 있다(US EPA, 2007). 우리나라에서도 HAPs에 의한 피해가 발생되지 않도록 하기 위해서는 어디에서 어떤 HAPs가 발생하는지, 각 배출원마다 HAPs의 어느 정도 배출되고 있는지 마지막으로 HAPs의 배출억제를 위한 기술적, 제도적 방안이 마련되어야 할 것이다. 그러나 우리나라에서는 일부 업종을 제외하고 특정 업종에서 배출되는 HAPs의 종류나 배출량을 파악한 사례는 그다지 많지 않다. 업종별 HAPs의 배출량은 각 업체에서 매년 보고하도록 되어 있는 화학물질 배출량 조사(Toxic Release Inventory: TRI)에 의해 우리나라에서 지정된 HAPs 성분에 대한 배출량을 짐작할 수 있기는 하지만, 미국이나 일본에서 지정한 HAPs 중의 일부 물질에 대해서는 그 배출량을 확인할 수 있는 방법이 없는 상황이다. 그리고 현행 TRI의 일률적인 배출시설 분류법과 산정법(환경부, 2006b)으로 모든 업종의 시설을 분류하여 산정하고 있어서, 향후 HAPs로 인한 위해성 평가를 위해서는 좀 더 정밀하게 업종별로 HAPs의 종류와 HAPs 배출시설 그리고 배출량 산정법에 대한 고려가 필요할 것으로 사료된다.

HAPs의 배출량이 많을 것으로 예상되는 몇 가지 업종 중 석유정제업은 다량의 유기화합물을 취급하는 곳이어서 외국의 경우 일찍부터 HAPs 배출관리

가 이루어진 업종(US EPA, 1995)이라 할 수 있다. 국내에 위치한 석유정제소는 휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds: VOCs)에 대한 규제를 받고 있어 HAPs의 배출도 상당히 억제되고 있을 것으로 추측된다. 그리고 TRI를 통해 산정된 VOC의 대기 중 배출량이 석유정제 및 화학업종의 경우 점배출원보다 비점 배출원이 훨씬 많다는 보고(Park *et al.*, 2002)도 있어서, HAPs의 대부분이 VOC라는 점을 상기한다면 비점 배출원에서의 HAPs 배출량 산정이 중요함을 알 수 있다. 또한 국내 석유정제시설은 대부분 밀폐화되어 있고, 최근에 이르러 LDAR(leak detect and repair, 누출검사 및 보수 프로그램)와 같은 비산배출(fugitive emission) 억제 프로그램의 도입으로 인해 좀 더 정확한 HAPs 배출량을 산정하는 것이 가능해져 해마다 점차적으로 줄어들 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 국내의 대표적인 석유정제사 중 1곳의 각종 석유정제시설을 HAPs 배출원으로 분류하고, 배출량이 많은 VOC 중 외국의 HAPs 지정현황을 고려하여 향후 국내 정유사에서 관리되어야 할 HAPs를 확대, 제안하였다. 그리고 정유소에서 비산 배출되는 각종 장치로부터의 배출량을 추정하기 위해 국내 정유소 1곳의 증류시설에 부착되어 있는 각종 장치를 파악하여 HAPs 성분의 배출량을 산정하기 위한 몇 가지 배출계수를 이용하여 제안된 HAPs 성분의 연간 배출량을 산정 비교하여 나타내었다.

2. 배출원 목록과 배출량 산정법

2.1 배출원 목록

선행연구(Park *et al.*, 2002)를 통해 우리나라에 TRI가 도입되면서 환경 중으로 배출되는 유해화학물질 중 배출량이 많은 석유정제 및 석유화학 제조업에서 사용되는 각종 시설을 배출오염원으로 하여 표 1에 나타낸 바와 같이 6가지 분류를 제안한 바가 있다.

표 1은 석유정제와 다양한 화학제품을 만드는 석유화학업종에 설치된 각종 장치나 장비를 포괄적으로 분류하는 데는 적합하지만 석유정제에서 사용되는 시설에 대한 HAPs의 배출원 분류에는 적절하지 않은 면도 있다. 왜냐하면 국내의 석유 정제소(petro-

Table 1. Classification of process and facilities in petroleum and chemical manufacturing industries.

Categories	Specific categories	Equipments or facilities
Storage facility		Storage tanks, silos, open-air yards
Transferring system	Piping systems	Valves, pump seals, flanges, RSV seals, compressor seals, sampling connectors, open ended lines
	Carrying vessels	Tank lorries, tank cars, drums, cans
Manufacturing process	Mixing process	Mixing more than two immiscible chemicals; physical mixture
	Reaction process	Chemical mixtures
	Coating process	Printing, dyeing, coating
	Heat-treating process	Calcination, sintering, drying, casting, heating, vaporization
	Bleaching process	Degreasing, bleaching, washing
	Separating process	Separating, purifying, distilling, extraction
	Mechanical processing	Pressing, cracking, grinding, cutting
	Assembly and packaging	Assembly, packaging, subdividing
Pollution prevention facilities	Recycling process	Recycling
	Air treatment	Selective catalytic reactor, bag filter, activated carbon tower, adsorption tower, cyclone
	Wastewater treatment	Titration, screening, membrane, activated sludge tank, precipitation, biological treatment
	Wastes treatment	Incinerator, landfill
Stormwater		Rain
Abnormal operation		Shutdown for cleaning, repairing, accidents

leum refinery)에서는 실질적으로 원유나 제품을 저장하는 저장시설 (storage facility)과 이들을 운반 혹은 이동시키는 이송시설 (transferring system), 원유를 증류하는 분리정제공정 (distillation process), 휘발유를 제조하기 위한 혼합공정 (mixing process)과 반응공정 (chemical reaction process), 대기오염방지시설 (air pollution prevention facilities)과 폐수처리시설 (wastewater treatment facilities), 그리고 비상조업 (abnormal operation)에서의 배출 외에는 대기오염물질이 배출되는 시설 혹은 공정이 없기 때문이다. 이는 다음 표 2는 국내 A정유사에서 2005년도 TRI 보고서에서의 배출량 결과를 검토하면 알 수 있다. 즉, 대기 중으로 배출되는 유해물질은 저장시설 (18.0%), 이송시설 (19.0%) 및 분리정제공정 (53.7%)에서의 배출이 대부분임 (90.7%)이라고 보고하였으며, 또한 대기 중에 배출되는 화학물질의 대부분 (99.0%)은 비산배출 (fugitive emission)에 기인한 것임을 알 수 있다. 또한, 이러한 경향은 국내 다른 정유사의 경우도 비슷하다는 연구결과가 발표되고 있다 (국립환경과학원, 2007). 이것은 A정유사의 경우 거의 모든 공정을 밀폐하여, 각종 시설 내부에 흐르는 원료나 제품이

대기 중으로 직접 배출되는 경우가 거의 없기 때문이라고 한다. 따라서 표 2에서 대기 중으로 오염물질이 직접 배출되는 배출원으로는 A사의 경우 대기방지시설의 최종배출구 즉, 축열식 연소장치, 미생물처리시설, 활성탄 흡착시설의 최종 배출구와 플레어 연소시설 (flare stack)뿐인 것이다.

결국 표 2에서의 TRI에서의 분류방법 (환경부, 2006b)은 정유소의 유기성 HAPs의 분류법으로는 전혀 배출이 없거나 그 배출량이 경미한 것이 있고, 또한 3가지 배출원에만 배출량이 집중되어 있어서 국내 석유정제소에 알맞은 HAPs 배출원 분류법의 제안이 필요할 것이다.

2. 2 석유정제소에서의 HAPs

우리나라에서는 특정 업종에서 배출되는 HAPs를 특별히 명시하고 있지는 않으나, 미국의 경우 업종별로 배출되는 HAPs를 측정하여 배출량이 많거나 특별히 독성이 강한 물질에 대해서는 HAPs로 지정하여 그 배출량을 산정하여 보고하도록 하고 있다. 우리나라의 경우 석유정제소에서의 배출되는 HAPs를 따로 산정한 사례는 없지만, TRI 보고서로부터 국내

Table 2. Emission data from the 2005 Korean TRI report on A petroleum refinery.

Source categories	Air emission (kg/yr)		Subtotal (kg/yr)	%
	Point	Fugitive		
Storage facility	0	117,753	117,753	18.0
Transferring system	0	123,624	123,624	19.0
Mixing process	0	1,531	1,531	0.2
Chemical reaction process	0	46,026	46,026	7.0
Separation and purification process	0	350,929	350,929	53.7
Other process	0	5,957	5,957	0.9
Air pollution prevention facilities	6,789	0	6,789	1.0
Wastewater treatment facilities	0	199	199	0.0
Wastes treatment	0	0	0	0.0
Abnormal operation	0	1,627	1,627	0.2
Total	6,789	647,646	654,435	100.0

Table 3. 2005 TRI report of A refinery and HAPs.

Chemicals in 2005 TRI report of A refinery	Emission (%)	Korean 35 HAPs	USEPA HAPs	Japanese HAPs	Germany HAPs
o, m, p-Xylene	13.4		○	○	○
Toluene	12.6		○	○	○
Benzene	9.1	○	○	○	○
Butane	7.4				
MTBE	6.4		○	○	
Ethylene	6.0			○	
1-Butene	5.5				
1,3-Butadiene	5.5	○	○	○	○
Propylene	5.4				
n-Hexane	5.3		○	○	
Cyclohexane	4.9				
Naphtha	4.4				
Methanol	3.6		○	○	
Hydrogen sulfide	2.7				○
Ammonia	2.5				
Styrene	2.4	○	○	○	○
Cyclohexyl amine	0.9				
Ethyl benzene	0.7	○	○	○	○
Carbon oxide	0.7				
2-Methoxy ethanol	0.2				
Acetylene	0.2				
Trichloroethylene	0.1		○	○	
N,N-Dimethyl formamide	~0.0		○	○	
Furfural	~0.0				
Dimethyl disulfide	~0.0				
Sulfur	~0.0				

에서 지정된 35가지 HAPs의 배출량은 파악할 수 있다. 표 3은 국내 A 정유사가 환경부에 보고한 2005년도 TRI의 결과로부터 배출량이 많은 물질 순으로 나열하였으며 총배출량 중 차지하는 비율을 %로 나타낸 것이다. 아울러 TRI에서 보고된 화합물 중 우

리나라(35종), 미국(188종), 일본(234종) 혹은 독일(174종)에서 지정한 HAPs에 해당하는 물질인 경우 ○로 나타내었다. 이 표에서 알 수 있듯이 정유사가 보고한 TRI에서의 배출물질 중 국내 특정유해대기 오염물질에 해당하는 것은 4가지에 지나지 않으나

Table 4. Top 21 VOCs in 1993 TRI report of US oil refineries (kg/year).

VOCs	Facilities	Fugitive emission	Point sources	Total	Average	US HAPs	Korean TRI
Toluene	146	2,920,599	11,438,505	14,359,104	98,350	○	△
Ethyl benzene	139	428,208	1,897,447	2,325,655	16,731	○	△
Xylene (Mixed isomer)	136	1,644,927	658,812	2,303,740	16,939	○	△
Propylene	106	1,589,349	516,338	2,105,687	19,865		△
Methyl ethyl ketone	15	1,970,246	113,424	2,083,670	138,911	○	△
Benzene	153	1,374,163	550,885	1,925,048	12,582	○	○
Methanol	56	149,070	953,164	1,102,234	19,683	○	△
Methyl ter-butyl ether	66	215,401	832,513	1,047,914	15,877	○	△
Ethylene	91	535,692	205,496	741,188	8,145		△
Cyclohexane	125	440,882	216,631	657,513	5,260		△
Tert-butyl alcohol	5	9,140	30,960	401,000	8,020		
1,2,4-Trimethyl benzene	116	290,771	107,888	398,659	3,437		
Cumene	48	216,744	29,943	246,687	5,139	○	
Naphthalene	76	158,482	22,585	181,067	2,382	○	△
1,3-Butadiene	57	87,043	46,562	133,604	2,344	○	△
Dichlorodifluoromethane	6	88,380	0	88,380	14,730		
1,1,1-trichloroethane	38	74,383	232	74,615	1,964		
Ethylene oxide	1	67,950	181	68,131	68,131	○	○
Syrene	6	68,360	1,712	70,073	11,679	○	△
Phenol	48	6,030	59,487	65,517	1,365	○	△
Diethanol amine	44	26,612	127	26,739	608	○	

미국의 HAPs에 해당하는 물질은 11가지, 일본 HAPs는 12가지, 독일 HAPs는 7가지가 해당되고 있어 우리나라의 석유정제소에 대한 HAPs 지정상황은 다른 국가에 비해 상당히 적은 것으로 나타났다. 따라서 우리나라에서도 향후 석유정제소에서의 배출되는 물질에 대한 HAPs 지정 확대가 필요할 것으로 사료되었다.

표 4는 미국의 TRI 제도가 시행될 쯤 즉, 1993년도의 미국 내 146개 정유소에서의 대기 중으로 배출되는 유기성 물질 중 배출량이 많은 순으로 21종에 대해서 나타난 것이다(US EPA, 1993). 이들 21종의 유기성 VOC 중 미국의 HAPs에 해당하는 물질(○)과 우리나라의 TRI상에서 보고대상이 되는 물질(○: 취급량이 1톤/년 이상인 화학물질, △: 10톤/년 이상인 화학물질)을 함께 나타내었다. 이 표에서 미국의 석유정제소에서 조사된 TRI 상위 21 물질 중 14가지가 미국의 HAPs에 해당하고, 우리나라의 TRI 조사 대상에 해당하는 물질은 15종임을 알 수 있다. 따라서 우리나라의 경우 석유정제소에서 배출되는 화학물질 중에서는 비교적 배출량이 많아도 TRI상의 조사대상 물질에 해당하지 않기 때문에 외국에서는 HAPs로 지정되어 있는 물질이라도, 그 배출량을 전

혀 추정할 수 없는 화학물질이 있게 된다. 그러한 물질의 예로 큐멘(이소프로필벤젠)이나 다이에탄올아민을 들 수 있고, 이들 물질은 미국이나 일본에서 HAPs로 지정되고 있어 우리나라에서도 이와 같은 국외에서 지정되고 있는 HAPs에 대해서는 적어도 TRI에서의 조사대상 물질로 지정하여야 함이 바람직할 것으로 여겨진다.

아울러 우리나라의 석유정제소에서도 배출량이 많은 화학물질 즉, 자일렌, 톨루엔, MTBE, n-헥산, 메탄올에 대해서는 HAPs의 추가 지정이 바람직할 것으로 사료된다.

2.3 비점원 HAPs 배출량 산정법

현재 국내 정유소에서 대기 중으로 배출되는 화학물질은 표 2의 TRI 보고서에서 알 수 있듯이 대부분 비점원 배출이라 하였다. 또한 정유소에서 배출되는 화학물질의 대부분이 휘발성 유기화합물이므로 정유소에서 배출량이 많은 HAPs도 휘발성 유기화합물로 추정되며, 석유정제소에서의 HAPs 배출량을 산정하기 위해서는 비점원 배출원에서의 배출량 산정이 중요하다. 비점원 배출원에서의 화학물질의 연간 배출량은 식(1)에 의해 계산하고 있는데, HAPs 성분

Table 5. Emission factors for fugitive emission sources (kg/hr/source).

Equipment type	Service	Average emission factors	Pegged emission rates		Concentration emission factors		
			> 10,000 ppm	≤ 10,000 ppm	0~1,000 ppm	1,001~10,000 ppm	> 10,000 ppm
Gas valves	Gas	0.0268	0.2626	0.0006	0.00014	0.00165	0.04510
	Light liquid	0.0109	0.0852	0.0017	0.00028	0.00963	0.08520
	Heavy liquid	0.00023	0.00023	0.00023	0.00023	0.00023	0.00023
Pump seals	Light liquid	0.114	0.437	0.0120	0.00198	0.03350	0.43700
	Heavy liquid	0.021	0.3885	0.0135	0.00380	0.09260	0.38850
Compressor seals	Gas/Vapor	0.636	1.608	0.0894	0.01132	0.26400	1.70800
Pressure relief valves	Gas/Vapor	0.16	1.691	0.0447	0.01140	0.27900	1.69100
Connectors (inc. flanges)	All	0.00025	0.0375	0.00006	0.00002	0.00875	0.03750
Open-ended lines	All	0.0023	0.01195	0.00150	0.00013	0.00876	0.01195
Sampling connections	All	0.0150					
Process drains	All	0.0317					

Table 6. Emission factors for correlation equation method (kg/hr/source).

Equipment type	Service	Correlation equation	Default zero emission rate
Valve	All	$2.28 \times 10^{-6} C^{0.746}$	7.8×10^{-6}
Pump	All	$4.82 \times 10^{-5} C^{0.610}$	2.4×10^{-5}
Connector	All	$1.51 \times 10^{-6} C^{0.735}$	7.49×10^{-5}
Flange	All	$4.44 \times 10^{-6} C^{0.703}$	3.1×10^{-7}
Open-ended line	All	$2.20 \times 10^{-6} C^{0.704}$	2.0×10^{-6}
Other	All	$1.32 \times 10^{-5} C^{0.589}$	4.0×10^{-6}

Table 7. Equipments in the 1st distillation tower in A refinery.

Equipment type	Quantity
Gas valves	36
Pump seals	4
Compressor seals	1
Pressure relief valves	1
Connectors (inc. flanges)	35
Open-ended lines	18
Sampling connections	3
Process drains	7

대한 배출량 산정에 있어서도 같은 방법으로 산정할 수 있다. 즉, 이 식에서 E를 배출량 산정대상이 되는 장비에서 배출되는 HAPs 성분의 배출량(kg/h), F는 해당 배출계수, WF는 장비 내에 흐르는 화합물 중 HAPs 성분의 비율, N은 해당 장비의 수 그리고 T는 연간 가동시간을 의미한다.

$$E = F \times WF \times N \times T \quad (1)$$

우리나라의 TRI에서의 화학물질 배출량 산정 지침에서는 석유정제 공정에서 사용되는 장비에 대해서는 표 5에 나타난 바와 같은 배출계수를 이용하도록 명시하고 있다. 이 표에서 평균배출계수는 HAPs 배출량 측정 대상이 되는 밸브, 펌프, 압축기, 압력완화 장치, 커넥터, 개방식 라인, 샘플링 연결부, 공정배수 구에 대해 누출 검사를 전혀 하지 않는 경우에 적용되는 배출계수이며, 누출기준 배출계수(pegged emission rates)는 총휘발성 유기화합물(total volatile organic compounds, TVOC) 측정기에 의해 누출검사를 하여 10,000 ppm 이상을 나타내는 장치와 10,000 ppm 미만을 나타내는 장치로 구별하여 배출계수를 적용하도록 하고 있다. 농도배출계수는 누출 검사의 결과 0~1,000 ppm, 1,001~10,000 ppm, 10,000 ppm 을 초과하는 장치로 구별하여 각각 배출계수가 적용 된다.

최근에 국내의 석유정제사 중에서는 LDAR 즉 모든 누출검사대상이 되는 장비에 대해 측정기를 누출 농도를 확인하여 수리하는 프로그램을 진행시키는 곳도 있어서, 이 과정에서 각 장치의 HAPs 배출량을 비교적 정확하게 산정할 수 있게 되었다. 표 6은 각 장비에서 누출되는 TVOC 농도로부터 각 HAPs 성분에 적용되는 상관관계식을 나타낸 것으로 측정된 농

도

Table 8. TVOC concentration measured at one of sealed pumps used in the 1st distillation tower in A refinery.

Basic information	Equipment ID	LSP000746	TAG ID	1000830
	Equipment type	Pump	ERP CODE	15101
	Subcategory	Single seal	Capacity	416 m ³ /h
Geographical information	Process	No. 1 process	Unit	No. 1 crude unit
	Site ID	CO, 8H PPSS SCP-11	Operation time/day	24 hours, continuous
Measurement information	Insulation	None	Repairing method	Periodical
	Control con.	500 ppm	Measured conc.	8.35 ppm

도를 C에 대입하면 해당 장치의 시간당 배출량을 알 수 있다. 그리고 이 상관관계식을 이용하는 경우 측정값이 0으로 지시하게 되면 0점 배출량을 적용하도록 하고 있다.

3. 사례 연구

3. 1 측정 대상 HAPs와 배출원

본 연구는 시범적으로 정유사에서 공통적으로 배출될 수 있는 몇 가지 유해화합물에 대해 국내 A 정유소 내에 있는 석유정제시설 중 한 라인(제1상압증유공정)에서 사용되고 있는 비산 배출원 즉, 펌프, 밸브, 압력완화장치, 압축기, 플랜지, 배수지점 및 시료 채취지점에서 누출 배출(fugitive emission)되는 이들 성분의 연간 배출량을 앞서 소개된 산정법에 따라 산정해 보도록 하였다. 우선 배출량 산정 대상이 된 HAPs 성분으로는 국내에서 HAPs로 지정되고 있는 벤젠과 에틸벤젠, 그리고 국내에서는 아직 HAPs로 지정되고 있지는 않지만 외국에서 이미 HAPs로 지정되고 있으며 또한 배출량도 많은 톨루엔, 자일렌 및 n-헥산으로 하였다. 측정대상이 된 A사의 제1증류탑 시설에는 다음 표 7에 나타난 바와 같은 수의 장치가 사용되고 있었으며, 이 조사대상이 된 A사의 제1증류탑에 대해서는 LDAR 프로그램을 실천하면서 증류탑에 부착되어 있는 표 7의 장치에 대해 비산 배출농도 측정이 완료되었으며, A 정제소 내 다른 시설에 대해서도 측정이 계속 진행되고 있다.

3. 2 비점 배출원 HAPs 배출량 측정

각 비점 배출원 즉, 각종 장치에 대해서는 Thermo Electron사의 TVA 100B 총휘발성 유기화합물 측정기를 이용하여 TRI 지침서에 명시된 방법에 따라 비산 누출의 평균농도를 측정하였다. 표 8은 봉인된 펌

Table 9. HAPs flowed in the pump monitored by LDAR.

Material in pump: Crude oil	
Constituents	wt%
Benzene	0.43
Ethyl benzene	0.61
Toluene	1.28
n-Hexane	4.78
o-Xylene	0.16
p-Xylene	0.40
m-Xylene	0.97

프에서의 측정 사례를 나타낸 것으로 LDAR 표시, 용량, 실(seal)의 수, 증류탑의 종류, 관리농도 및 측정농도 등이 표시되어 있다. 이 표로부터 측정대상의 펌프에서 배출되는 TVOC 농도의 측정결과가 8.35 ppm임을 알 수 있다.

3. 3 비점 배출원에서의 HAPs 배출량

표 8의 측정 지점 즉, 펌프 속에 흐르는 물질인 원유를 분석하기 위해 A사가 보유한 Agilent 6890 GC를 사용하여 배출량 산정 대상 성분의 함량을 분석하였다. 분석에 사용된 컬럼은 100m PIONA 컬럼으로 분석조건은 컬럼 제조사의 설명서와 같은 조건에서 분석하였다. 표 9는 측정결과를 나타낸 것으로 이 조성으로 된 원유가 흐르는 장치에 대해서는 모두 이 조성을 HAPs 배출량 산정에 이용하였으며, 조성이 다른 액체가 흐르는 장치에 대해서는 같은 방법으로 시료를 채취하여 같은 GC 분석조건으로 측정하였다. 이들 자료로부터 제1증류탑에 부착되어 있는 각종 장치에 대한 HAPs 즉, 벤젠, 톨루엔, p-자일렌, 에틸벤젠 및 n-헥산에 대한 배출량을 평균배출계수, 누출기준 배출계수, 농도배출계수 및 상관관계 배출계수를 이용하여 산정하였다.

표 10에 측정대상이 된 앞서 표 8의 제1증류탑에서 사용되고 있는 한 펌프의 HAPs 누출에 대해 우

Table 10. Estimation of annual HAPs emissions from a sealed pump equipped in the 1st distillation tower at A refinery.

Annual emission (kg/yr)	Benzene	Toluene	o-Xylene	m-Xylene	p-Xylene	Ethyl benzene	n-Hexane
Average factor	4.294	12.783	1.598	9.687	3.995	6.092	47.735
Pegged factor	0.452	1.346	0.168	1.020	0.420	0.641	5.025
Concentration factor	0.075	0.222	0.028	0.168	0.069	0.106	0.829
Correlation factor (kg/yr) (kg/hr)	0.007	0.020	0.003	0.015	0.002	0.009	0.074
	7.57×10^{-7}	2.253×10^{-6}	2.82×10^{-7}	1.707×10^{-6}	2.82×10^{-7}	1.074×10^{-6}	8.413×10^{-6}

*Average emission factor: 0.114 kg/hr/source
 *Pegged emission factor ($\leq 10,000$ ppm): 0.0120 kg/hr/source
 *Concentration emission factor (0 ~ 1,000 ppm): 0.00198 kg/hr/source
 *Correlation equation factor: 0.00 kg/hr (this pump).

Table 11. Estimation of annual HAPs emissions from the 1st distillation tower at A refinery.

Annual emission (kg/yr)	Benzene	Toluene	o-Xylene	m-Xylene	p-Xylene	Ethyl benzene	n-Hexane
Average factor	73.884	219.933	27.492	166.668	68.729	104.812	821.314
Pegged factor	20.314	60.471	7.559	45.825	18.897	28.818	225.820
Concentration factor	11.702	34.834	4.354	26.397	10.886	16.600	130.082
Correlation factor	0.696	2.072	0.259	1.570	0.648	0.988	7.738

선 전혀 누출검사가 이루어지지 않았을 때 사용되는 배출계수 즉, 펌프의 평균배출계수 0.114 kg/hr를 사용한 경우, 누출기준 배출계수 0.120 kg/hr, 농도기준 배출계수 0.00198 kg/hr 그리고 마지막으로 LDAR 프로그램에 의해 측정된 농도를 상관관계식에 의해 얻은 배출량을 함께 나타내었다. 누출 검사를 전혀 하지 않았을 때 사용되는 평균 배출계수는 다른 배출계수보다 현저하게 크므로 당연히 이를 이용하여 산출된 배출량은 많아지게 된다. 그리고 측정기에 의해 정밀하게 측정된 값을 상관관계식에 넣어 계산하게 되면 다른 배출계수를 이용하여 계산하는 것보다 낮은 값을 나타내게 된다. 따라서 표 10의 모든 HAPs 성분에 대해 비점원 배출에 의한 HAPs의 배출량은 평균배출계수 > 누출배출계수 > 농도배출계수 > 상관관계식을 이용한 계산 방법의 순으로 배출량이 적어 짐을 확인할 수 있었다. 특히, 비점원 누출의 원인이 되는 각종 장치에 대해 면밀히 TVOC 배출농도를 측정하여 확인하는 LDAR 프로그램의 실천으로 HAPs의 배출량이 현재 A사의 TRI 보고용으로 사용되고 있는 농도기준 배출계수를 사용한 배출량보다 1/10 정도나 적게 산정되고 있어서 실제 대기 중으로 배출되는 HAPs의 배출량은 TRI에 보고된 값보다 적

을 것으로 생각되었다.

표 11은 표 10과 같은 방법으로 A사의 제1증류탑에 사용되고 있는 각종 장비 즉, 표 7의 장비에서 배출되는 7가지 HAPs 성분에 대한 TVOC 농도의 측정 결과로부터 제1증류탑에서 배출되는 연간 비점원 배출량 (fugitive emission)을 나타내었다. 대부분의 HAPs 성분에 있어서 상관관계식으로부터 얻게 된 HAPs의 배출량은 농도배출계수를 사용하여 계산된 배출량보다 약 1/17에 지나지 않아 향후 HAPs에 의한 위해도 평가의 기초자료로 이용하기 위해서도 LDAR에 의한 측정결과를 이용함이 바람직할 것으로 사료된다.

4. 결 론

국내 한 석유정제소를 대상으로 TRI 보고 자료로부터 배출량이 많은 물질을 나열해 본 결과 미국이나 일본 혹은 독일에서 공통적으로 HAPs로 지정되고 있으나 배출량이 많음에도 불구하고 우리나라에서는 아직 HAPs로 지정되고 있지 않은 물질이 상당수 있었다. 그 중에서도 특히 톨루엔, 자일렌, n-헥산,

메탄올, MTBE와 같은 성분은 석유정제소에서 대표적인 비점원 배출 성분으로 우리나라에서도 HAPs로 추가 지정하여 관리할 필요가 있을 것으로 사료되었다. 석유정제소에서의 각종 시설에 대한 HAPs의 배출원 분류로서 현재 TRI에서 분류하고 있는 휘발성 화학물질 배출원 분류로는 정유소내 각종시설이 밀폐화됨으로써 배출량이 없거나 거의 미미한 분류 항목이 있게 되어 적절치 않은 것으로 판단되었다. 따라서 석유정제소에서의 새로운 HAPs 배출원 분류법이 필요할 것으로 생각되었다.

석유정제소의 TRI 보고에 의하면 비점원 배출이 91%에 이르고 있어서 비점원 배출의 원인이 되는 밸브, 펌프, 압축기, 압력완화장치, 커넥터, 개방식 라인, 샘플링 연결부, 공정배수구로부터의 배출되는 몇 가지 HAPs (o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 에틸벤젠 및 n-헥산)에 대하여 배출량을 산정해 보았다. 산정 대상 시설은 국내 A정유사의 제1증류탑에서 설치된 한 장치(밸브, 펌프, 압축기, 압력완화장치, 커넥터, 개방식 라인, 샘플링 연결부, 공정배수구)로 하였으며, 배출량 산정방법으로는 평균배출계수, 누출배출계수, 농도배출계수, 상관관계식을 이용하여 연간 배출량을 산정하였다.

그 결과 HAPs의 배출량은 평균배출계수 > 누출배출계수 > 농도배출계수 > 상관관계식을 이용한 계산 방법의 순으로 배출량이 적어짐을 확인할 수 있었으며, 현재 상관관계식을 이용한 배출량 산정값은 A사가 현재 TRI의 보고에 사용하고 있는 농도배출계수법에 의한 계산결과보다 약 1/10배 정도 적게 산정되었다. 이와 같은 방법으로 제1증류탑에 사용되고 있는 모든 장비에 대해 누출 배출량을 산정해 본 결과, 현재 농도배출계수를 사용한 배출량의 6%에 지나지 않았다. 따라서 비점원 누출원에서의 HAPs 배출량은 비점원 누출의 원인이 되는 모든 장치에 대해 정밀한 누출농도를 측정 보수하는 프로그램인 LDAR를 실천함으로써 얻게 되는 배출량을 중시해야 할 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

국립환경과학원 (2007) 유해대기오염물질의 일부 공정시험법개발 및 배출인벤토리 시범연구.

동종인, 강경희, 이종길, 최은산, 정봉진, 홍지형, 석광설 (2003) 환경기초시설에서 유해대기오염물질의 배출 특성 연구, 2004년 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 265-266.

박정민, 이상보, 강준구, 김진필 (2007) 폐기물 소각시설의 유해대기오염물질 배출특성 연구, 23(2), 183-190.

이석조 (2004) 유해대기오염물질 연구현황 및 추진방향, 2004년 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 277-280.

차준석, 홍지형, 이석조, 김정수, 김대곤, 이대균, 김광중, 권오준 (2005) 석유화학업종에서의 유해대기오염물질 배출원 조사, 2005년 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 354-355.

한진석, 이민도, 임용재, 이상욱, 김영미, 공부주, 안준영, 홍유덕 (2006) 수도권 지역에서 환경대기 중 유해대기오염물질 (VOCs, Aldehydes, PAHs) 농도분포 특성 연구, 한국대기환경학회지, 22(5), 574-589.

환경부 (2005) 석유제품제조업의 HAPs 배출원 시설·관리 기준.

환경부 (2006b) 휘발성 물질 등 물질군별 배출량 산정지침.

환경부 (2006a) 시화·반월지역 유해대기오염물질 (HAPs) 조사연구.

Park, H., S. Chah, E. Choi, H. Kim, and J. Yi (2002) Releases and transfers from petroleum and chemical manufacturing industries in Korea, 36, 4851-4861.

Strum, M., R. Cook, J. Thurman, D. Ensley, A. Pop, T. Palma, R. Mason, H. Michaels, and S. Shedd (2006) Projection of hazardous air pollutant emissions to future years, Science of the Total Environment, 366, 590-601.

US EPA (1993) Toxics Release Inventory Database.

US EPA (1995) National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Petroleum Refineries; Final Rule, 43245.

US EPA (2007) National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP), <http://www.epa.gov/ttn/atw/mactfnlalph.html>.