J. Korean Soc. Environ. Eng., 38(8), 435~443, 2016
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.8.435
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

# 석유화학산업의 벤젠 비산배출 저감을 위한 MACT 적용효과

# MACT Application Effect in Petrochemical Industry to Minimize Benzene Fugitive Emission

김훈장 · 문진영† · 황용우* · 곽인호
HunJang Kim · Jinyoung Moon† · Yongwoo Hwang* · Inho Kwak

인하대학교 환경안전융합전공 · *인하대학교 환경공학과
*Environment & Safety Technology Convergence Engineering in Inha University*
**Environmental Engineering in Inha University*

(Received June 10, 2016; Revised July 12, 2016; Accepted July 25, 2016)

**Abstract :** In this study, MACT (Maximum Achievable Control Technology) application effect was evaluated for minimization of benzene fugitive emission in petrochemical industry. Although fugitive emission for benzene in the nation was regulated by the Clean Air Conservation Act from 2015, the US EPA already has introduced MACT standard to minimize its emission with up-to-date technology since 1995. EPA Emission Factor (AP-42) and EPA MACT Standard Guideline were used to assess MACT application effect. As a result, For MACT application it could reduce benzene emission up to 98% (average) comparing with uncontrolled facility, while the national regulation could achieve about 95% (average) reduction which is slightly lower than MACT. However there is no control measure in the national regulation to reduce benzene emission for vessel loading even though MACT standard requires preventive facility such as VRU (Vapor Recovery Unit). For further reduction of benzene emission, it needs to be mandatory for operation of VRU when benzene product is loaded in vessel. These efforts could contribute to achieve the global level for benzene emission management in national petrochemical industry.
**Key Words :** *MACT (Maximum Achievable Control Technology), Benzene, Clean Air Conservation Act, Fugitive Emission, Vapor Recovery Unit*

**요약 :** 본 연구는 석유화학산업 시설에 MACT (Maximum Achievable Control Technology) 적용 시 벤젠 비산배출량 저감 효과를 분석 하였다. 국내에서는 2015년부터 대기환경보전법에 따라 벤젠 비산배출 저감 위한 규제를 시행하였으나, 미국 EPA에서는 이에 앞서 1995년부터 최대달성 가능한 통제기술인 MACT 기준을 적용하여 벤젠 비산 배출을 효과적으로 관리하고 있다. 본 연구를 위하여 벤젠 배출량 산정 방법론은 EPA Emission Factor AP-42 및 EPA MACT Standard Guideline를 활용하였다. 연구 결과 MACT 적용할 경우 Uncontrolled facility에 비하여 벤젠 배출량이 평균 98% 수준으로 저감 가능한 것으로 나타난 반면 National Regulation 경우 MACT 수준에 비하여 다소 낮은 평균 95% 수준의 저감율을 보이는 것으로 분석되었다. 그러나 MACT 기준 경우 벤젠 선박출하 시 유증기 회수설비(Vapor Recovery Unit, VRU) 등을 가동하여 배출 저감토록 요구하고 있음에도 불구하고 National regulation에서는 별도 규제 사항이 없는 실정이다. 추가적인 배출저감 달성을 위해서는 벤젠 선박출하 시 VRU 등 유증기 저감설비 도입의 법제화가 필요하다. 이러한 노력은 국내 석유화학산업의 벤젠 배출관리 능력을 Global 수준으로 향상시키는데 기여할 것으로 기대된다.
**주제어 :** 최대달성 가능한 통제기술, 벤젠, 대기환경보전법, 비산배출, 유증기 회수설비

## 1. 서 론

화학물질 수요 증가에 따라 석유화학 관련 산업은 매년 성장하고 있으며, 해당 산업에서 취급하고 있는 기초유분 등 각종 화학물질은 삶의 질을 향상시키기 위한 다양한 제품의 원료로 사용되고 있다. 그러나 이러한 화학물질 중 일부는 유해성이 높을 뿐만 아니라, 석유화학산업 특성 상 수많은 배관과 장치들로 구성되어 있는 점을 감안 시 그에 따른 환경/안전 측면의 다양한 사고 위험성이 잠재되어 있다. 특히 벤젠의 경우 IARC (International Agency for Research on Cancer) 기관에서 인간에게 발암성 증거가 충분한 Group 1 물질로 분류[1)]하고 있으며, 해외 EPA 관련 문헌자료에서도 장기간 노출 시 백혈병 등 유발 가능함을 확인할 수 있다.[2)] 이로 인하여 벤젠의 배출여부 및 관리수준에 대하여 석유화학공단 인근 주민들의 관심이 증가하고 있을 뿐만 아니라, 환경 및 안전 관련 법규 상 규제 대상물질로 분류되어 있다. 그럼에도 불구하고 벤젠은 각종 석유화학 기초원료 제품으로 널리 사용되고 있으며, 염료, 합성고무, 합성섬유, 합성수지 등 다양한 제품 원료로 사용되는 등 대체원료를 찾기 힘들어 생산량은 지속적으로 증가하는 추세에 있다.[3)]

한국은 1996년 국제기구 OECD에 가입하면서 PRTR (Pollutant Release Transfer Register)에 대한 권고조항에 따라 1996년 화학물질 배출량 조사의 법제화 후 준비과정을 거쳐 1999년부터 화학물질 배출량에 대한 조사를 실시하였으며,[4)] 환경부에서는 OECD Center for PRTR Data[5)]를 통하여 2002년부터 2007년도까지의 국내 화학물질 배출량 조사 결과를

† Corresponding author E-mail: jy-sima@hanmail.net Tel: 032-860-8756 Fax: 032-860-8756

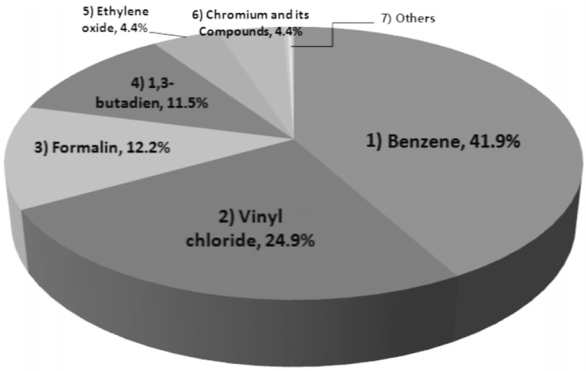



Fig. 1. Emission ratio of IARC Group 1 substance.

공개하는 등 국제협력 체계를 강화하고 있다. 미국에서도 TRI (Toxic Release Inventory) Program을 운영하고 있으며, 사업장의 화학물질 배출량을 홈페이지 통하여 공개하고 있다.[6] 국내 2013년도 화학물질 배출량 조사[7]를 참고하여 발암물질 Group 1 물질별 배출량을 Fig. 1에 나타내었으며, 그 결과 벤젠의 배출 비율이 발암물질 배출량 중 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 벤젠 배출량의 95%가 코크스/원유정제 및 석유화학 등 화학물질 제조업에서 발생하였고, 배출형태를 고려 시 절반 이상이 점 배출원이 아닌 비산 배출원에서 발생하고 있어 비산배출에 대한 관리강화가 필요한 상황이다.[7] 이러한 비산배출은 단순히 제조공정 시설에서 발생할 뿐만 아니라, 원료/부산물 등을 보관하기 위한 저장시설 및 최종제품을 출하하는 출하시설 등 주요 취급과정에서 배출되고 있는 실정이다. 이러한 비산배출 저감을 위하여 국내에서는 2015년도부터 벤젠을 포함한 특정대기유해화학물질 성분을 대상으로 비산배출 관리기준을 준수토록 규제하고 있다.

반면 미국 EPA에서는 과거 1995년부터 벤젠의 배출저감을 위하여 최대달성 가능한 통제기술인 MACT (Maximum Achievable Control Technology) 기준을 도입하여 비산배출량을 저감시키도록 하고 있다. 미국의 경우 과거 수년 동안 MACT 기준을 통하여 비산배출원을 효과적으로 관리하고 있기 때문에, 이에 대한 사례 연구를 통하여 국내 벤젠 비산배출량 최소화를 위한 체계적 관리방안 수립이 가능할 것으로 기대된다. 따라서 본 연구를 통하여 석유화학산업의 MACT 적용 시 벤젠 비산배출 저감효과를 정량화 하고, 국내 규제수준과 상호 비교하여 향후 개선방안을 도출하고자 한다.

## 2. 연구방법

본 연구방법으로 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 석유화학산업 주요 공정인 벤젠 제조공정, 저장 공정, 출하 공정의 시설에 각각 MACT 기준을 적용한 효과를 파악하였다. 배출량 저감효과를 산정하기 위하여 EPA Emission Factor (AP-42) Guideline[8] 및 Equipment Leak Emission Estimate Standard[9] 자료를 활용하였으며, MACT 기준 경우 미국 EPA 문헌자료[10]를 통하여 참고하였다. 국내 배출량 산정 기준 경우 환경부에서 매년 조사하고 있는 TRI (Toxic chemical Release Inventory) 조사 지침[11]을 참고로 하였다. 이러한 배출량 산정기준을 토대로 석유화학산업 주요 공정의 벤젠 배출량을 정량화 하고, 공정 별로 MACT 기준을 적용할 경우 얻을 수 있는 배출저감 효과를 계산하였다.

### 2.1. 제조공정 MACT 적용방법

제조공정 시설 경우 미국 MACT 기준을 참고 시 LDAR (Leak Detection And Repairs)를 제시하고 있다. LDAR란 Fig. 3에 정리하여 나타낸 바와 같이 제조공정 설비를 대상으로 누출여부를 주기적으로 측정하고, 누출이 확인된 설비 경우 신속한 정비를 통하여 비산배출을 최소화 시키는 방법이다. MACT 기준에 따라 누출여부를 주기적으로 측정해야 하는 주요 설비는 펌프, 밸브, 샘플링 연결부, 압축기, 안전밸브 및 개방식 라인 등이며, 누출된 장치에 대해서는 최초 5일 이내에 정비를 실시해야 하며, 최대 15일까지 정비 하도록 하고 있다.[12] 이렇게 정비 기간을 정하는 이유는 누출 시간을 최소화 하는 것으로써, LDAR 이행을 통한 배출량 저감에 있어 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 정비는 다양한 방법으로 이루어질 수 있는데 일반적으로 Tightening, Replacing, Injecting lubricant 조치 등을 적용할 수 있다. 해당 공정 Shut down 이후 보수가 필요한 경우가 있으며, 이러

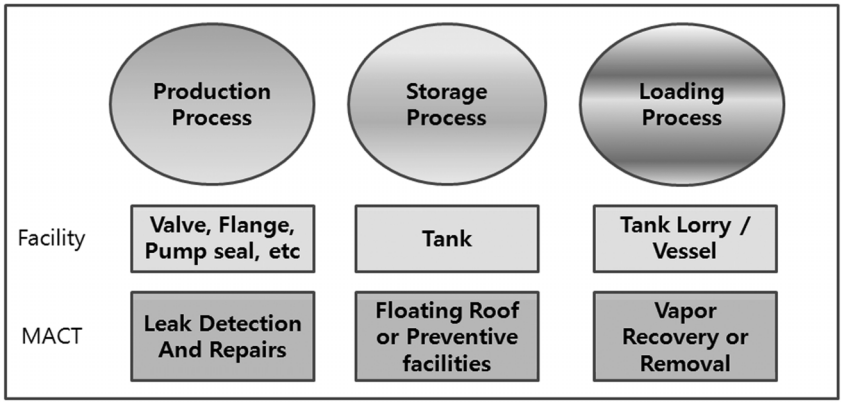
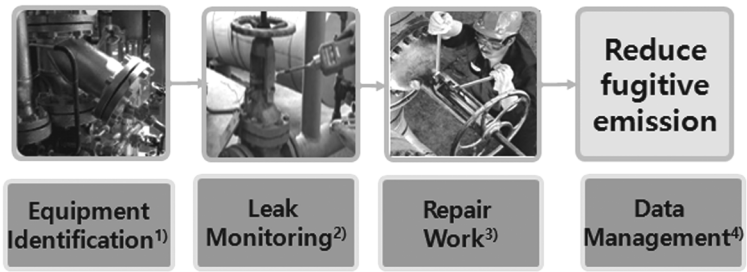



Fig. 2. Application of MACT standard for major process.




1) Valve, Flange, Open ended line, Sample point, PSV, Pump seal, Connector, etc
2) Utilization with portable monitoring device (PID/FID)
3) Implementation of repair work within 15 days
4) Calculation of leak emission using emission factor

Fig. 3. Overview of LDAR (Leak Detection And Repairs).

한 경우 예상 조치 일정을 명시하여 관리하도록 하고 있다.

누출 기준농도의 경우 국가별로 규제 수준 및 장치 등에 따라 차이가 있는데, 미국 HAPs (Hazardous Air Pollutants) 규제 경우 500 ppm 또는 1,000 ppm을 누출기준으로 정의하고 있다. 보통 밸브 장치 경우 500 ppm 적용하고 있으며 펌프 Seal에 대하여 1,000 ppm을 적용하는 것이 가능하다. 각 장치별 누출확인 방법은 EPA Reference Method 21을 준수해야 하며, Portable Detecting Instrument를 활용한 누출농도 확인이 가능하다. 누출 측정주기는 각 장치별로 차이가 있는데 예를 들어 밸브는 일반적으로 월별 측정하게 되어 있으나, 연속적으로 누출 발견되지 않는 경우 분기별로 측정주기를 늘이는 것이 가능하다.

제조공정에서의 벤젠 배출량을 도출하는 과정은 Protocol for Equipment Leak Emission Estimates[9]를 참고하였으며, 배출계수에 따른 산정결과는 개별 설비의 시간 당 배출량이므로, 해당 제조공정의 운전시간을 반영하여 식 (1)에 나타낸 바와 같이 최종 연간 배출량을 산정 가능하다.

For Process Equipment Leak Emission (1)

Emission (kg/source) = (Leak emission Factor) * (wt. Fraction of VOC / wt. Fraction of TOC) * (wt. Fraction of Benzene/ wt. Fraction of VOC) * (hours of operation)

비산배출 특성을 고려 시 굴뚝과 같은 일정한 배출구에서 발생하는 것이 아니라 넓은 범위의 제조설비에서 비규칙적으로 발생되기 때문에, 일정 주기마다 누출여부를 지속적으로 모니터링 할 수 있는 LDAR를 통하여 비산배출을 효과적으로 저감하는 것이 가능하다. 국내 일부 정유/석유화학 공정에서도 비산배출 저감을 위한 우수사례로 LDAR를 도입 및 운영 중에 있으며, 이러한 점을 감안하여 본 연구의 제조공정 MACT 기준을 LDAR로 선정하였다.

제조공정 배출원 Source는 해외 연구문헌[13,14]을 참고하여 50,000 Bbl/day 이상 규모의 Catalytic Reforming 공정을 선정하였고, 해당 제조공정 흐름도를 Fig. 4에 나타내었다. 해

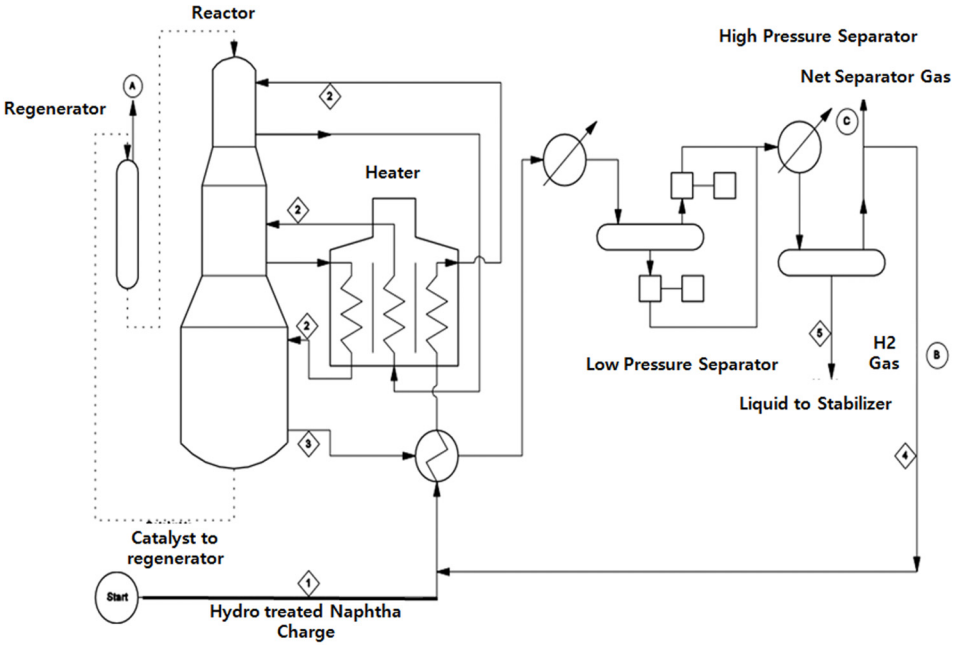



Fig. 4. Process flow diagram of catalytic reforming unit.

Table 1. Modeling factor for benzene production process

| Equipment | Phase | No. | Emission Factor (kg/hr/source) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Uncontrolled | | MACT (LDAR) |
| | | | ≥10,000 ppm | 〈10,000 ppm | |
| Valve | Gas | 310 | 0.2626 | 0.0006 | 2.29 E-06* $SV^{0.746}$ |
| | Light | 383 | 0.0852 | 0.0017 | |
| | Heavy | 84 | 0.00023 | 0.0023 | |
| Pump | Light | 12 | 0.437 | 0.012 | 5.03 E-05* $SV^{0.610}$ |
| | Heavy | 2 | 0.3885 | 0.0135 | |
| Compressor | Gas | 3 | 1.608 | 0.0894 | 1.36 E-05* $SV^{0.589}$ |
| PSV | All | 19 | 1.691 | 0.0447 | |
| Flange | All | 1,627 | 0.0375 | 0.0006 | 4.61 E-06* $SV^{0.703}$ |
| Open End | All | 48 | 0.01195 | 0.0015 | 2.20 E-06* $SV^{0.704}$ |
| Sampling | All | 9 | 0.01195 | 0.0015 | |

* SV : Screening value (ppm) measured by the monitoring device

당 프로세스 내 벤젠 함유량 경우 동일 공정에 대한 조사자료[15]를 토대로 평균 6.3%로 가정하였다. Uncontrolled 설비 경우 비눗물 테스트나 단순 측정 등을 통하여 10,000 ppm 초과 여부만을 판별 가능할 시 사용하는 누출기준 배출계수(Emission Factor for Screen ranges)를 적용하였고, LDAR 적용 설비에는 측정농도별로 배출량 산정이 가능한 배출계수 상관관계식(Emission Factor for Correlation Approach)을 적용하였다.[9] 이를 토대로 해당 제조공정의 설비수량 및 세부 배출계수에 대하여 Table 1에 나타내었다. 참고로 Uncontrolled 설비의 누출기준 및 누출율은 10,000 ppm 및 2%로 설정하였고, 반면 LDAR 적용 시에는 개별 설비의 누출농도 확인 및 비산배출량 최소화 가능하므로 누출기준 및 누출율을 500 ppm 및 0.5%로 적용하였다.

## 2.2. 저장공정 MACT 적용방법

저장시설에 적용 가능한 미국 MACT 기준은 내부 부상형 지붕, 외부 부상형 지붕 혹은 Closed Vent System 적용이 가능하다. 내부 부상형 지붕 및 외부 부상형 지붕 경우 저장 액위에 따라 Roof 가 이동하기 때문에 유증기 발생을 최소화 시킬 수 있는 구조로 되어 있다. 일반적인 Fixed Roof 경우 액면 상부에 유증기가 형성되어 외부 Vent를 통하여 벤젠이 함유된 유증기가 배출된다. 특히 벤젠과 같이 증기압이 높은 화학물질인 경우 증기압에 비례하여 배출량이 증가하기 때문에 대기오염 및 화재발생 등 환경안전 Risk가 발생한다. 그러나 탱크 내부에 Floating Roof를 설치할 경우 저장시설 액면과의 공간이 최소화 하는 것이 가능하기 때문에 Fixed Roof에 비하여 유증기 발생이 현저하게 감소하게 된다. 다만, Floating Roof 경우 액면과의 Sealing 상태 관리가 매우 중요하며, 인근 Fitting 장치(Access Hatch, Support Column Well, Deck Leg 등)의 Sealing 수준에 따라 배출량이 변하게 된다. 이와 함께 Floating Roof 경우 Single 또는 Double Seal을 갖추고 있는데, 해당 Sealing 장치에 대하여 정상 운영상태 여부를 주기적으로 육안 검사 혹은 측정하여 관리토록 하고 있다. 마지막으로 Closed Vent System 경우 상부 Vent에서 발생하는 유증기를 회수하거나 처리하여 외부로의 비산배출을 최소화 시키는 방안을 의미한다.

저장공정 설비의 비산배출량은 Tank 내 저장하고 있는 벤젠 증기압 및 연간 유입량 등을 고려하여 공학적 계산법을 활용하여 비산배출을 정량화 할 수 있다. Fixed Roof 시설과 Floating Roof 시설유형에 따라 비산배출 되는 형태가 다르며, EPA Emission Factor[8] 참고하여 아래 식 (2) 및 (3)을 활용하여 배출량을 산정하였다.

For Fixed Roof Tanks yearly emission

$$L_{Ti} = (Z_{vi})(L_T) \quad (2)$$

where

$L_{Ti}$ = emission rate of component i, lb/yr
$Z_{vi}$ = weight fraction of component i in the vapor, lb/lb
$L_T$ = total losses, lb/yr

For Floating Roof Tanks yearly emission

$$L_{Ti} = (Z_{vi})(L_R+L_F+L_D) + (Z_{Li})(L_{WD}) \quad (3)$$

where

$L_{Ti}$ = emission rate of component i, lb/yr
$Z_{vi}$ = weight fraction of component i in the vapor, lb/lb
$L_R$ = weight fraction of rim seal losses, lb/yr
$L_F$ = weight fraction of deck fitting losses, lb/yr
$L_D$ = weight fraction of deck seam losses, lb/yr
$Z_{Li}$ = weight fraction of weight fraction of component i in the liquid, lb/lb
$L_{WD}$ = withdrawal losses, lb/yr

미국 MACT 기준 중에서 Closed Vent System 경우 배출된 벤젠을 후처리 하는 개념으로써, 원천적으로 벤젠 배출량을 저감할 수 있는 내부 부상형 또는 외부 부상형 지붕의 저장시설을 설계하는 것이 Source 관리에 있어 보다 효율적으로 운영될 수 있다. 국내외 경우에도 비산배출량이 많은 저장설비의 경우 대다수 부상형 지붕을 설치하여 근본적인 배출저감 노력에 주안을 두고 있는 실정이다. 이러한 이유로 본 연구에서는 석유화학제품에 일반적으로 적용 가능한 내부 부상형 지붕을 대상으로 MACT 적용효과를 분석하였으며, 해당 저장시설 구조는 Fig. 5에 나타내었다.[8]

벤젠 저장시설의 배출량을 산정하기 위하여 EPA에서 제공하는 Tank 4.0.9d 프로그램을 사용하였으며, 해당 프로그램은 석유화학업종의 저장시설에 대하여 신뢰성 높은 배출량 결과를 얻을 수 있는 장점이 있다. Fixed Roof 시설 경우 저장시설로 벤젠이 유출입 함에 따라 Working Loss 및 대기온도 등 변화에 따른 Breathing Loss가 발생한다. 반면

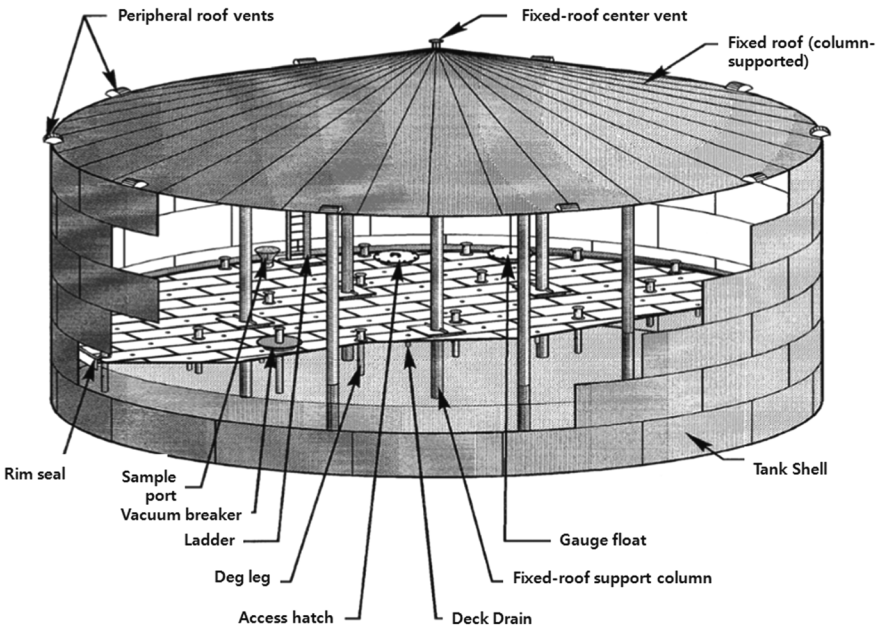



Fig. 5. Overview of internal floating roof tank.

Table 2. Modeling factor for benzene tank

| | Value | Unit |
|---|---|---|
| Tank capacity | 50,000 | Bbl |
| Turnover | 43 | Per year |
| Daily average ambient temperature | 58.5 | |
| Daily average maximum temperature | 67.5 | °F |
| Daily average minimum temperature | 51.1 | |
| Average wind speed | 2.24 | m/s |

면 Internal Floating Roof 경우 벤젠의 유출입 과정에서 저장 액위와 부상형 지붕 간격이 최소화 되므로 이에 따른 유증기 발생이 억제되며, 관련 Fitting에서 일부 배출이 발생하는데 Rim Seal Loss, Withdrawl Loss, Deck Fitting Loss, Deck Seam Loss 형태로 나타난다. 구체적으로 Tank 용량은 50,000 Bbl 설정하였으며, 연간 Throughput 양을 감안하기 위한 Turn Over 횟수는 43회로 가정하였다. 배출량 모델링을 위한 관련 세부 Factor를 Table 2에 나타내었으며, 참고로 온도, 풍속 등 기상자료는 석유화학산업 시설이 밀집되어 있는 울산지역 기상청[16] 기후자료를 참고로 활용하였다.

### 2.3. 출하공정 MACT 적용 방법

출하시설에 적용 가능한 미국 MACT 기준 경우 출하 시 발생하는 유증기를 회수 또는 소각 등을 통하여 저감토록 명시하고 있다. 일반적으로 유증기 회수시설(Vapor Recovery Unit) 혹은 유증기 소각시설(Vapor Combustion Unit)을 통하여 벤젠 배출량을 저감시킬 수 있으며, 출하는 육상에서 Tank Lorry로 적재하거나 해상에서 선박으로 적재하는 경우로 구분이 가능하다.

출하공정 설비의 비산배출량은 공학적 계산법을 적용하여 출하하는 제품의 증기압/온도 등을 반영토록 되어 있으며, EPA Emission Factor[8]에 따라 식 (4)와 같이 배출량 산정 가능하다.

For Emission of Loading Petroleum Liquid

$$L_L = 12.46 * \frac{SPM}{T} \quad (4)$$

where

$L_L$ = Loading loss, pounds per 1,000 gallons (lb/$10^3$ gal) of liquid loaded

S = Saturation Factor

P = True vapor Pressure of liquid loaded, pounds per square inch absolute (psia)

M= Molecular weight of vapors, pounds per pound-mole (lb/lb mole)

T = Temperature of bulk liquid loaded, °R (°F+460)

출하 시 벤젠 배출량을 산정하기 위한 증기압 및 분자량 등 필요한 요소를 Table 3에 나타내었다. 특히 출하 배출량 경우 출하 유형에 따라 Saturation Factor를 달리 적용해야 하는데, 육상 및 해상에 대하여 Submerged loading Case를 적용하여 배출량을 산정하였다.

Table 3. Modeling factor for benzene loading

| | Value | Unit |
|---|---|---|
| M.W | 78.11 | lb/lbmole |
| Vapor pressure | 78 | mmHg |
| Temperature | 70 | °F |
| Saturation factor | 0.5 | Submerged loading (Clean Cargo) |
| | 0.2 | Submerged loading (Vessel) |

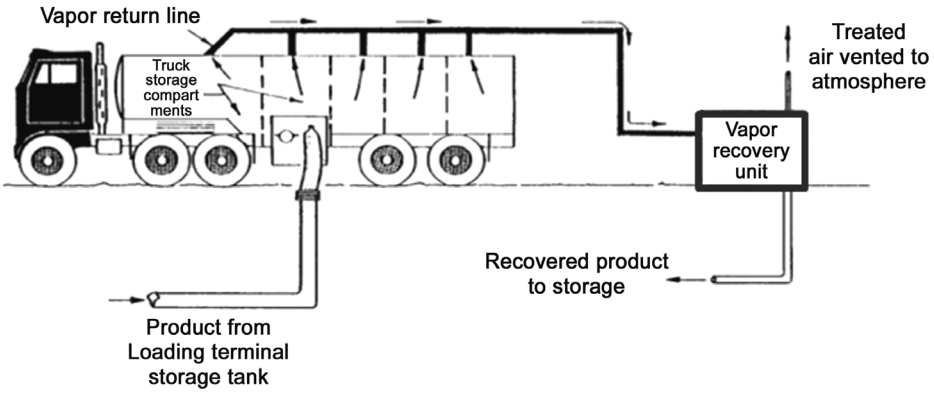



Fig. 6. Overview of loading process with vapor recovery unit.

미국 MACT 기준 중에서 벤젠 유증기를 소각하여 배출량을 저감하는 방안 경우에는 부가적으로 온실가스인 이산화탄소가 발생하게 된다. 출하량이 많을수록 이에 따른 벤젠 유증기량이 증가하게 되고, 이는 이산화탄소 배출량 증가를 의미하게 된다. 반면 비산되는 벤젠 유증기를 액상으로 회수할 경우 제품 Loss를 방지할 수 있을 뿐 아니라 2차 오염물질 발생을 억제할 수 있어 환경적 영향이 줄어들게 된다. 이러한 점을 감안하여 본 연구에서는 유증기 회수 시설을 MACT 기준으로 선정하였다.

유증기 회수 시설 경우 선적용기에서 발생하는 유증기를 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 별도 이송시설을 통하여 회수시설로 유입시킨다. 이 때 MACT에서 제시하는 저감효율을 만족하기 위하여 흡착과 탈착 공정을 번갈아가며 수행해야 한다. 유증기 상의 벤젠을 회수하기 위하여 일반적으로 흡착제는 활성탄 사용이 가능하다. 그러나 활성탄 특성 상 흡착 용량에 한계가 있어 일정 시간이 지나게 되면 흡착효율이 저하되게 된다. 이를 방지하기 위하여 활성탄이 충진된 흡착탑 2개 Bed를 이용하여 흡착과 탈착을 동시 수행 가능하며, 활성탄 A Bed에서 흡착이 이루어지는 동안 활성탄 B Bed에서는 흡착된 오염물질을 탈착하는 과정을 거치게 된다. 탈착된 유증기는 흡수탑에서 액상화 되어 다시 제품으로 회수되는 과정을 거치게 된다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MACT 적용 시 배출저감 효과

제조공정 시설의 벤젠 배출량 경우 Table 4에 나타낸 바와 같이 약 2,497개의 Catalytic Reforming 공정 장치에서 Uncontrolled 설비 경우 연간 3,498 kg 배출되었고, MACT 기준 적용 시에는 연간 88 kg 배출되었다. 즉, MACT 적용 시 저감 가능한 벤젠 배출량은 약 97% 수준임을 확인 가능하다. Uncontrolled 설비 경우 누출이 발생하여도 인지하기 힘들거나 정비 조치가 이루어지지 않아 누출 상태가 장기간 지속되는 반면, MACT 기준인 LDAR (Leak Detection And Repairs) 적용 시에는 주기적으로 누출여부를 모니터링 하고 누출 장비에 대한 즉각적 정비조치 함으로써 벤젠 누출을 저감시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

Table 4. MACT application effect in benzene production process

| | Uncontrolled | MACT (LDAR) |
|---|---|---|
| No. of equipment | 2,497 ea | 2,497 ea |
| Yearly emission | 3,498 kg | 88 kg |
| MACT Reduction | - | 97% |

해외 문헌자료에서는 사업장 관리수준 및 대상 장치별로 배출저감 수준이 다소 차이가 발생하지만, 일반적으로 Refinery 공정 밸브에 대하여 LDAR 적용 시 96% 수준까지 배출량 저감 효과가 있는 것으로 보고 있다.[12] 본 연구 결과도 비슷한 수치를 보이고 있으며, 누출장치의 신속한 정비완료 및 엄격한 누출기준 적용으로 인하여 LDAR 저감효율이 높은 수준을 달성할 수 있었다. 실제 사업장에서는 누출이 발생된 설비가 15일 이내 수리가 이루어지지 않거나, 정기 유지보수기간에만 수리가 가능한 경우가 발생할 수 있다. 이로 인하여 정비가 완료되기 전까지는 외부로 누출이 지속됨에 따라, 벤젠 배출이 지속되게 되고 LDAR 저감효율이 낮아지는 결과를 가져온다. 결국 누출인지에서부터 정비작업까지 완료되는 시간을 최소화 하는 것이 벤젠 배출 저감에 중요한 요소로 작용하게 된다.

또한 본 연구에서는 제조시설의 누출기준을 500 ppm으로 적용하여 LDAR 저감효율을 최대화 시킬 수 있었다. 동일한 Refinery 공정 밸브 대상으로 누출기준을 10,000 ppm으로 정하여 LDAR를 적용하게 되면 저감효율이 70~88% 수준으로 줄어들게 된다.[12] 즉 LDAR를 통한 최적의 저감효율을 달성하기 위해서는 엄격한 누출기준 및 신속한 정비작업이 이루어져야한다.

다만, 휴대용 측정기를 활용한 LDAR 경우 고소지역 등 접근이 불가능한 경우에는 측정이 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Optical Gas Imaging 기술을 이용한 SMART LDAR 기술을 선택적으로 적용하는 것이 가능하다. 국내 정유회사 경우 가스 누출 탐지 카메라를 사용하여 누출감지 활동에 활용하고 있으며, 측정이 힘든 난해시설에 대한 좋은 관리방안이 될 수 있다.[17]

Table 5. MACT application effect in benzene storage process

| | Uncontrolled | MACT (Internal Floating Roof) |
|---|---|---|
| Tank capacity | 50,000 Bbl | 50,000 Bbl |
| Turnover per year | 43 | 43 |
| Yearly emission | 81,988 kg | 665 kg |
| MACT reduction | - | 99% |

저장공정 시설 경우 Table 5에서와 같이 Uncontrolled 설비인 Fixed Roof 시설에서 연간 81,988 kg (Working Loss 75,428 kg, Breathing Loss 6,560 kg) 벤젠이 비산배출 되었으며, 전체 배출량 중 제품 유출입에 따른 Working Loss가 대부분을 차지하고 있다. MACT 설비인 Internal Floating Roof 시설 경우 연간 665 kg (Rim Seal Loss 20 kg, Withdrawl Loss 116 kg, Deck Fitting Loss 412 kg, Deck Seam Loss 117 kg) 벤젠이 비산배출 되는 것으로 나타났으며, Fixed Roof에 비하여 현저하게 낮은 배출량을 보였다. Internal Floating Roof 설치할 경우 저장액위에 따라 부상형 지붕이 같이 움직이면서 유증기가 발생할 수 있는 공간을 최소화하기 때문에 Working Loss를 저감시킬 수 있다. Fitting 설비에서 일부 비산배출이 발생할 수 있으나, Fixed Roof에 비하여 상대적으로 배출량이 낮은 수준이며 약 99% 저감 가능함을 확인하였다.

EPA에서는 Fixed Roof Tank에 Floating Roof를 적용할 경우 60~99%까지 배출저감 가능한 것으로 보고 있다.[8] 이와 같이 Floating Roof Sealing 및 Fitting 시설수준에 따라 배출저감 효율에 차이가 발생하는데, Rim Seal 부위에서 발생되는 비산배출량을 예로 들면 Vapor-mounted single seal을 설치할 때보다 Liquid-mounted dual seal 설치할 경우 벤젠 배출량을 76% 추가 저감할 수 있다.[18] 이와 함께 Floating Roof에는 Access Hatch, Deck Leg 등 여러 Fitting들이 설치되어 있는데 해당 설비의 Gasket 설치 여부에 따라서도 배출저감 가능한 수준이 달라지기 때문에 Floating Roof 설치 시 이를 고려하여 비산배출을 최소화 시켜야 한다. 본 연구에서는 최대 저감 가능한 수준을 파악하기 위하여 Liquid-mounted dual seal 및 Gasketed Fitting 등을 고려한 결과 높은 수준의 저감효율 달성이 가능함을 확인할 수 있었다.

출하공정 경우 Table 6에 나타난 바와 같이 육상 Uncontrolled 설비에서 166 mg/loading L 배출 되었으며, MACT 기준에 따라 유증기 회수 설비(VRU, Vapor Recovery Unit)를 운영할 경우에는 3.3 mg/loading L 배출됨으로써 벤젠 배출량이 현저히 저감되었다. 해상 Uncontrolled 설비에서는 67 mg/loading L 배출이 발생되나, 육상과 마찬가지로 MACT 설비인 유증기 회수 설비 적용 시 1.3 mg/loading L 수준으로 배출량이 저감 가능한 것으로 확인되었다. 참고로 해상출하 시설 경우 미국 MACT 기준에서 Existing source와 New source 기준에 따라 달성해야 하는 저감효율이 1% 정도 차이가 발생하나, 금번 연구에서는 상대적으로 엄격한 기준인 New source 기준으로 적용하였다. 결과적으로 출하시설 경우 MACT 시설인 유증기 회수 적용을 통하여 시설 적용 전/후의 배출량이 약 98% 저감 가능함을 확인 가능하다.

Table 6. MACT application effect in benzene loading process

| | | Uncontrolled | MACT (VRU) |
|---|---|---|---|
| Land | Emission | 166 mg/loading L | 3.3 mg/loading L |
| | Reduction | - | 98% |
| Marine | Emission | 67 mg/loading L | 1.3 mg/loading L |
| | Reduction | - | 98% |

해외 문헌에서는 일반적인 유증기 회수설비에 대한 배출저감 가능한 수준을 90%~98% 수준으로 판단하고 있다.[8] 본 연구에서 제시한 바와 같이 활성탄을 이용한 유증기 회수설비 도입을 통하여 최대 98% 저감효율을 달성하기 위해서는 흡착탑 성능 관리가 매우 중요하다. 벤젠의 출하작업이 진행될수록 유증기를 흡착하는 활성탄의 흡착성능은 점차 저하되게 된다. 그렇기 때문에 저감효율 목표인 98%에 도달하는 시점에 맞추어 Stand-by 상태에 있는 활성탄 Bed로 유증기가 유입될 수 있도록 운전모드를 변경해야 한다. 그동안 흡착성능에 도달한 활성탄은 탈착과정을 거쳐 다시 Stand-by 상태를 유지하면서 해당 과정을 주기적으로 반복하게 된다. 탈착된 유증기는 액상화 되어 별도의 저장설비에서 회수가능하다. 이러한 활성탄 성능관리를 위하여 배출가스 지점에 CEM (Continuous Emission Monitoring) 장치를 설치하여, 실시간으로 오염물질 배출 농도를 모니터링하면서 활성탄 Bed 운전을 최적화 시킬 필요가 있다.

추가적으로 유증기 회수설비는 사업장 출하시설 외에도 수도권 등 일부 주유소에 이미 설치되어 효율적으로 운영되고 있다. 주유소에서는 일반적으로 차량에 휘발유 주유 시 벤젠을 함유한 다량의 유증기가 발생되는데, 발생된 유증기를 액화시켜 지하저장 탱크로 회수토록 하고 있다. 관련 연구에 따르면 유증기 회수설비 가동을 통하여 실제 주유소 인근 지역의 벤젠 등 휘발성 유기화합물질 농도가 저감됨을 확인하였으며, 사업장 내 유증기 회수설비 또한 사업장 인근 지역의 대기 환경질 개선에 큰 기여할 수 있을 것으로 판단된다.[19]

### 3.2. National Regulation 상호 비교

국내에서도 특정대기유해물질 중 하나인 벤젠 배출을 최소화하기 위하여 대기환경보전법에서 시설관리기준을 명시하고 있다. 그렇기 때문에 MACT 기준과 National Regulation을 상호 비교함으로써, 현 수준을 파악 및 향후 개선방안을 모색하는데 도움될 것으로 예상된다. MACT 기준을 크게 제조공정 / 저장공정 / 출하공정 시설로 나누어 구분한 것처럼 3개 주요 공정의 국내 규제사항을 Table 7에 나타내었다.

국내 석유화학산업의 벤젠 제조공정 시설의 경우 MACT 기준과 유사하게 공정 내 주요 장치들에 대한 주기적 누출농도 모니터링 및 누출된 장치에 대해서는 정비보수 조치를 명시하고 있다. 다만, 법규 시행 초기로서 법에서 지정하고 있는 누출기준, 누출율, 정비기간 등 경우 MACT 기준에

Table 7. National regulation for benzene fugitive emission

| | | | Standard |
|---|---|---|---|
| Production | | LDAR | Leak : 2,000 ppm* (until 31th Dec. 2017) Repair : within 45 Day |
| Storage | | Floating Roof Tank, etc | Both enable Internal & External |
| Loading | Land | Vapor Recovery, etc | Reduction Efficiency : More than 90% or Emission* : Less than THC 50 ppm (until 31th Dec. 2017) |
| | Marine | None | - |

* Standards will be reinforced from 2018

비하여 다소 완화된 수준을 보이고 있으나, Uncontrolled 설비와 비교 시에는 벤젠 배출을 양호하게 관리할 수 있는 수준임을 확인 가능하였다.

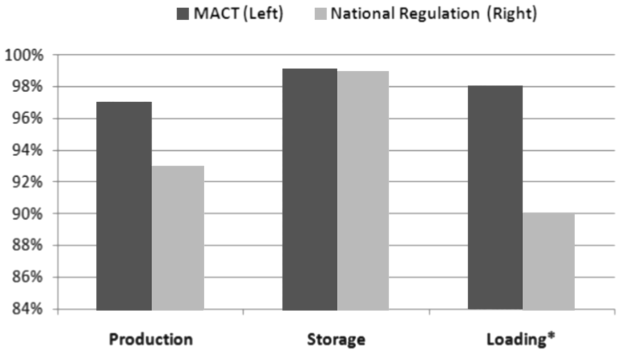
국내 석유화학산업의 벤젠 저장시설 또한 MACT 기준과 동일하게 FRT (Floating Roof Tank) 적용하거나, 발생되는 유증기를 회수 또는 저감하게 함으로써 대다수 벤젠 배출을 최소화 시키도록 되어 있다. 저장공정의 설비기준 측면에서는 MACT 기준과 국내 기준은 거의 차이가 없는 것으로 보인다.

그러나, 국내 석유화학산업의 벤젠 출하시설 경우 MACT에서 제시하고 있는 유증기 회수설비를 육상 출하시설에 대해서만 적용하여 규제하고 있다. 육상 경우에는 과거 벤젠뿐만 아니라 VOC(휘발성 유기화합물) 배출저감을 위한 많은 노력을 기울여 왔으며, VOC 중 휘발유 경우에는 주유소에도 유증기 회수가능토록 설계하여 효과적으로 벤젠 배출량을 저감시키고 있다. 이러한 육상 규제와 달리 해상 경우에는 벤젠을 출하 시 별도 규제사항이 없으며, 해양환경관리법에서 선박으로 제품 출하 시 유증기 저감설비를 적용해야 한다고 명시되어 있으나 세부 규제품목대상이 원유, 휘발유, 나프타 제품으로 한정되어 있다. 결국 금번 연구대상인 벤젠은 유증기 저감설비 대상에서 제외되어 있는 관계로 선박으로 벤젠을 출하 시에는 MACT 기준 적용이 어려운 상황이다.

제조 / 저장 / 출하공정의 Uncontrolled 설비에 MACT 기준 및 National Regulation 적용 시 배출저감 가능한 벤젠 배출량을 Table 8에 나타내었다. Fig. 7에서는 MACT 적용 시 저감효율이 97~99% 수준이며, National Regulation 적용할 경우에는 90~99% 수준으로 저감 가능함을 확인할 수 있다.

Table 8. Summary of benzene fugitive emission

| | | Un-controlled | MACT application | National regulation |
|---|---|---|---|---|
| | | Value | Value | Value |
| Production (kg/ea) | | 1.4 | 0.04 | 0.09 |
| Storage (kg/Tank) | | 81,988 | 665 | 665 |
| Loading (mg/loading L) | Land | 166 | 3.3 | 16.6 |
| | Marine | 67 | 1.3 | - |




* MACT : land & marine loading process
National regulation : only for land loading process

Fig. 7. Benzene reduction effect with MACT and national regulation.

## 4. 결 론

본 연구는 석유화학산업 시설에서 배출되는 벤젠 비산배출량을 효과적으로 저감하기 위한 목적으로 제조 / 저장 / 출하 공정 대상으로 MACT 기준을 적용하여 연구하였으며, 해당 결과에 대하여 국내 규제수준과 상호 비교 및 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 별도 저감설비가 없는 Uncontrolled 설비 대비하여 MACT 적용 시 저감 가능한 배출량을 분석한 결과 제조공정 97% 저감, 저장공정 99% 저감, 출하공정 98% 저감 가능함을 확인할 수 있었다.

2) 국내에서도 2015년도부터 정유업종을 시작으로 석유화학산업 시설에 대한 규제를 점차적으로 실시하고 있으며, Uncontrolled 설비에 대하여 시설별로 90%~99%까지 저감 가능할 것으로 확인되었다. 이는 MACT 기준과 비교 시 다소 낮은 수치이나, 규제 전과 비교 시 벤젠 배출을 효과적으로 저감 가능할 것으로 기대된다. 다만, 해양환경관리법 상 선박 출하 시 유증기 저감설비를 운영해야 하는 제품 대상이 원유, 휘발유, 나프타에 한정하여 적용받고 있어, MACT 기준과 다르게 벤젠을 선박으로 출하할 경우 별도 규제가 없는 상황이다.

3) 향후 추가적인 환경안전 향상 위해서는 벤젠을 선박 출하 하는 경우에도 VRU 등 유증기 저감설비를 도입토록 하는 것이 필요하다. 이를 통하여 벤젠 대기농도 저감으로 인한 환경질 개선 뿐만 아니라, 발암성 있는 유해물질 배출 저감으로 인근 거주 지역의 안전수준을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 대기환경 정책의 발전방향을 모색하기 위하여 벤젠을 취급하는 석유화학산업 주요 공정을 대상으로 벤젠 배출량을 정량화 및 MACT 적용에 따른 저감 효과를 분석한 결과, 벤젠 배출량을 효과적으로 저감 가능한 방안

임을 확인할 수 있었다. 아울러 국내 규제와 상호 비교를 통하여 벤젠 배출량의 최소화를 위한 방안으로 선박 출하 시 유증기 회수설비 도입이 필요함을 함께 제시하였다.

KSEE

## References

1. IARC (International Agency for Research on Cancer), Agents Classified by the IARC Monographs, http://publications.iarc.fr/(2016).
2. US EPA (Environmental Protection Agency), Carcinogenic Effects of Benzene(1998).
3. Korea Petrochemical Industry Association, Petrochemical Industry facilities and supply & Demand of petrochemical product, http://www.kpia.or.kr/(2016).
4. Ji, Y. S., Research for the Toxics Release Inventory Program, Master Dissertation, Sejong University(2012).
5. OECD (Organization for Economic Co-operation and Development, Center for PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) Data, http://www.prtr.net/(2016).
6. US EPA (Environmental Protection Agency), Toxics Release Inventory (TRI) Program, https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program(2016).
7. Korea Ministry of Environment, Result of 2013 Toxic chemical Release Inventory(2015).
8. US EPA (Environmental Protection Agency), Emission Factors AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Chapter 5 Petroleum Industry and Chapter 7 Liquid Storage Tanks(1997).
9. US EPA (Environmental Protection Agency), Protocol for Equipment Leak Emission Estimates(1995).
10. US EPA (Environmental Protection Agency), Petroleum Refinery MACT standard guideline(2000).
11. Ministry of Environment, Guideline of TRI (Toxic chemical Release Inventory) reporting(2010).
12. EPA, A Best Practice Guide of Leak Detection and Repair (2007).
13. US EPA (Environmental Protection Agency), Locating and Estimating Air Emission Form Sources of benzene(1998).
14. RTI, Petroleum Refinery Source Characterization and Emission Model for Residual Risk Assessment(2002).
15. RTI, Emissions Estimation Protocol for Petroleum Refineries (2015).
16. Korea Meteorological Administration, 2014 Annual Climatological Report(2015).
17. Lee, J. H., VOC Monitoring method by utilizing infrared camera and the properties of odor in Refinery plants, Master Dissertation, Gongju National University(2015).
18. EPA, Benzene Emission from Benzene Storage Tank(1984).
19. Kim, J. H., “Evaluation of Air Quality with and without Vapor Recovery System of Stage II,” *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **29**(6), 801~810(2013).