

## PA24) LDAR에 의한 석유정제공정 HAPs 배출량 산정 사례

### Estimation Example of HAPs Emission from Petroleum Refinery by LDAR

양성봉 · 유미선 · 김 철 · 이정희<sup>1)</sup> · 이영준<sup>2)</sup> · 최성현<sup>2)</sup>

울산대학교 화학과, <sup>1)</sup>(주)SK 환경안전부, <sup>2)</sup>국립환경과학원 측정기준부

#### 1. 서 론

최근 우리나라 환경부에서는 25종의 특정 대기유해물질에 10종을 추가하여 35가지로 확대한 바가 있다(주현수, 2005). 특정 유해대기오염물질(hazardous air pollutants, 이하 HAPs)이란 대기 중으로 비산되어 발암성이나 기형 유발성과 같이 인간이나 환경에 심각한 부정적인 영향을 주는 물질을 의미하며 철저한 관리가 요구되는 물질이다. HAPs의 배출원으로는 각종 산업과 자동차나 선박 등 이동 배출원이 있을 뿐만 아니라 산불과 같은 자연적으로 발생된다고 한다(Strum et al., 2006). 각종 산업 중에서 비교적 배출량이 많은 산업에 대해서는 이미 미국의 경우 HAPs 배출원을 분류하여 각 산업별로 배출량의 산정기법이나 배출 억제를 위한 관리기법을 법으로 규정하고 있다(U.S. E.P.A., 2007). 우리나라의 경우는 HAPs 중 일부 성분이 TRI에 의해 산업체별로 산정되고 있기는 하나, HAPs만을 따로 명시하여 배출량을 산정한 사례는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다.

본 연구진은 지난 1년간 국내 석유정제사에서 배출되는 유기성(organic) HAPs에 대해 검토하였으며, 이로부터 국내 정유사에 적절한 HAPs 배출원 목록을 제안한 바가 있다(양성봉, 2007). 또한 국내 정유소 내에 있는 각종 석유정제시설에 대해의 각 배출원별 유기성 HAPs의 배출량을 산정해보는 시도를 하였다. 그 결과 국내에서 지정된 35종의 HAPs 중 몇 가지가 석유정제공정에서 배출됨을 확인할 수 있었으며, 이외에도 미국에서 알려진 석유정제 공정에서의 HAPs 물질 중 몇 가지 성분들도 배출됨을 확인할 수 있었다. 이러한 HAPs 성분에 대해 국내 석유정제소의 한 석유정제공정에 있어서 몇 가지 방법에 따라 배출량을 산정해보았으며, 그 결과 산정법에 따라서는 배출량에 상당한 차이를 보임을 확인할 수 있었다. 특히 LDAR(leak, detect and repair의 약어로 밀폐공정에 사용되는 각종 장비에서의 누출을 찾아내고 보수하는 프로그램)에 의해 산정된 국내에서 지정된 HAPs 성분과 미국의 정유공정에서 지정된 일부 HAPs 성분의 배출량은 현재 TRI의 배출량 산정법에 명시된 농도배출계수에 비해 1/10 정도로 낮게 산정되었으며, 여기서 이에 대한 자세한 산정법을 제시하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

본 연구는 국내 A 정유사 내에 있는 석유정제시설 중 한 라인(제1 상압증유공정)에서 사용되는 각종 장비 즉, 펌프, 밸브, 압력완화장치, 압축기, 플랜지, 배수지점 및 시료채취지점에서 누출 배출(fugitive emission)되는 HAPs 성분의 연간 배출량을 산정하는 것이다. 배출량 산정 대상이 되는 시설의 HAPs 배출 장비 목록과 수량을 표 1에 나타내었으며, 이들 시설로부터 배출되는 HAPs의 배출량 산정법은 환경부가 발간한 휘발성 화합물의 배출량 산정지침에 명시된 평균 배출계수, 누출계수 및 농도배출계수를 적용하여 배출량을 검토하였다.

Table 1. Equipment inventory for a crude oil distillation plant in domestic oil refinery A.

HAPs 배출 장비	밸브	압력완화장치	압축기봉인	플랜지, 커넥터	펌프봉인	공정배수구	시료채취지점
장치수	219	9	1	247	18	154	7

아울러 이 시설에 대해 각 장치마다 Thermo Electron사의 TVA 100B 총휘발성 유기화합물(total volatile organic compounds, 이하 TVOC) 측정기를 이용하여 표 1에 부속된 부품에서 배출되는 휘발성 유기화합물의 TVOC 농도를 측정하여 보고하는 LDAR 프로그램을 실천하였다. 그리고 누출이 확인되는 지점에 대해서는 누출지점을 흐르는 물질의 조성으로부터 대기 중으로 배출되는 HAPs 성분의 양을 추정하였으며 조사 대상이 되는 모든 장치로부터 누설되는 HAPs의 양을 산정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 LDAR 측정지점의 예

조사대상 종류시설의 장치에 대한 누출검사 결과의 예를 표 2에 나타내었으며, 펌프의 봉인(seal) 부분에서 8.35ppm의 휘발성 유기화합물이 검지되었음을 나타내고 있다.

Table 2. Measurement example of LDAR for equipment of oil distillation plant.

기본 정보	장치 ID 장치종류 장치세부종류	LSP000746 펌프(Pump) 단일 밀봉(Single Seal)	TAG ID ERP CODE 용량(Capacity)	1000830 15101 416 m <sup>3</sup> /h
위치 정보	공정 위치상세설명	No.1 공정(Process) CO,8H PPSS SCP-11	장치(UNIT) 일일운전시간	No.1 Crude Unit 연속 24시간
측정 정보	Insulation 관리기준치	아니오 500ppm	보수방법 측정농도	정기 8.35ppm

Table 3. Constituents of VOCs in the pump monitored by LDAR.

혼합물명: Crude	
순물질구성	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

#### 3.2 측정지점에 흐르는 물질의 상대 비

표 2의 측정 지점의 펌프 속에 흐르는 물질 중 미국의 HAPs에 해당하는 성분 중 몇 가지에 대해 농도를 표 3에 나타내었다. 이를 자료로부터 누출이 일어나고 있는 장치에서 배출되는 휘발성 성분의 배출량을 평균배출계수, 누출기준 배출계수, 농도배출계수 및 상관관계 배출계수를 이용하여 산정하였다.

#### 3.3 몇 가지 HAPs에 대한 배출량 산정결과

3.2의 계산법으로 조사대상 시설에 속해 있는 모든 장치에 대한 누출 HAPs 성분의 배출량을 산정하고 그 결과를 표 4에 나타내었다. 이 결과로부터 배출량은 평균배출계수>누출배출계수>농도배출계수>LDAR에 의한 상관관계 배출계수로 계산한 방법의 순으로 적어짐을 알 수 있었다. 특히, LDAR에 의한 계산결과는 현재 많은 석유정제사에서 보고하고 있는 농도배출계수에 비해서도 1/10 정도 적게 계산됨을 확인할 수 있었다.

Table 4. Estimation of annual HAPs emissions from one of distillation plants in A refinery.

구 분		Benzene	n-Hexane	Toluene	p-Xylene	Ethyl benzene
LDAR 배출량	kg/hr	0.000000757	0.000008413	0.000002253	0.000000282	0.000001074
	Ton/yr	0.006631320	0.073697880	0.019736280	0.002470320	0.009408240
평균배출계수	Ton/yr	4.29452000	47.734992000	12.782592000	3.994560000	6.091704000
누출계수적용	Ton/yr	0.452016000	5.024736000	1.345536000	0.420480000	0.641232000
농도배출계수	Ton/yr	0.074582640	0.829081440	0.222013440	0.069379200	0.105803280

\* 평균 배출계수: 0.114kg/hr/source

\* 누출기준 배출계수(10,000ppm 미만): 0.0120kg/hr/source

\* 농도배출계수 (0~1,000ppm): 0.00198kg/hr/source

### 참 고 문 헌

- 양성봉 등 (2007) 유해대기오염물질의 일부 공정시험법개발 및 배출인벤토리 시범연구, 국립환경과학원  
 주현수 (2005) 석유제품제조업의 HAPs 배출원 시설·관리기준, 238~241, 환경부.  
 환경부 (2006) 휘발성 물질 등 물질군별 배출량 산정지침-2, 이송시설, 16~25.  
 Strum, M. et al. (2006) Projection of hazardous air pollutant emissions to future years, Science of the Total Environment, 366, 590~601.  
 Chock, D.P. and N. Barbara (1993) A Monte-Carlo Simulation of the Ozone Attainment Process, JAWMA, Vol. 43.  
 U.S. E.P.A. (2007) National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP), <http://www.epa.gov/ttn/atw/mactfnlalph.html>.  
 U.S. E.P.A. (1995) National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Petroleum Refineries; Final Rule, 43245.