

3D5) 석유제품 저장시설에서의 THC 발생 현황 조사

Study on the THC Emitted from Storage Vessels of Petroleum

김기준 · 이상보 · 박정민 · 김진필 · 김민정 · 김민수 · 송덕중 · 권오상
국립환경과학원 배출시설연구과

1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)은 산업시설에서 대기 중으로 배출되어 광화학스모그 형성과 인체 건강에 악영향을 미칠 수 있는 물질로 이에 대한 관리가 요구되고 있다. 석유제품 저장시설에서도 대부분 원료와 제품 모두가 탄화수소화합물로 구성되어 있기 때문에 공정에서 휘발성유기화합물이 발생되고 누출되고 있으나, 국내에서는 현재 석유제품 저장시설에서 누출되는 VOCs 자료가 부족한 실정이다. 제조시설에서 휘발성유기화합물이 배출될 수 있는 구성요소는 밸브, 플랜지, 펌프, 압축기, 압력완화장치, 개방식밸브, 시료채취시설, 공정배수구, 유수분리기, 샘플링라인, 중간집수조, 폐수처리장집수조 등이다. 밸브의 경우에는 누출가능성이 가장 높은 곳이 스템과 하우징 사이의 밀봉부분이다. 저장시설에서 배출되는 대부분의 VOCs 물질은 HAPs 물질에도 포함되어 있다. 미국에서는 현재 석유정제시설의 HAPs 관리 방법으로 MACT인 LDAR(Leak Detection and Repair) 프로그램을 실시하고 있다. LDAR란 누출 검사와 수리라는 뜻으로 휘발성유기물이 누출되는 공정의 밸브, 연결부위(fitting), 펌프 등의 비산 배출원(fugitive emission source)에서의 VOC 배출량을 억제·감소시키기 위해 실행하는 프로그램이다. LDAR의 대상이 되는 장치는 정기적으로 관측(monitring)과 수리(repairing)가 이루어지게 된다. 공정 중에서 배출되는 HAPs를 관리하기 위해 미국에서는 석유정제업에 대한 MACT인 LDAR 프로그램을 실시하도록 법으로 규정하고 있으나 우리나라의 경우 LDAR 프로그램 실시가 의무화 되어 있지 않다. 국내에서는 배출시설에서 배출되는 HAPs 자료뿐 아니라 저장시설 등에서 누출되는 HAPs 자료도 매우 부족한 실정이다. 본 연구에서는 국내 대표적인 석유정제시설의 저장시설을 대상으로 누출되는 VOCs를 평가하기 위하여 THC를 조사하였다.

2. 연구 방법

조사대상 석유정제시설은 우리나라에서 가동되고 있는 5개 석유정제시설 중 2개사(D, E)를 선정하였다. 저장시설 중에서 부탄 등의 기체상 원료 및 제품을 저장하는 가스탱크는 밀폐식이기 때문에 화학물질의 배출이 적어 조사하지 않았고 액체상 저장시설을 대상으로 조사하였다. 주로 배출이 발생하는 고정형, 부상형, 웨더마스터형, 볼탱크 상탑의 브리드밸브(breath valve) 및 압력완화장치(pressure relief valve), 테두리봉인, 갑판조립, 이음매 등에서 THC를 측정하였다. THC 측정은 FID(TVA-1000, Termo)를 사용하여 측정하였고, 측정방법은 공정시험방법에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

석유제품 저장시설에서의 실질적인 VOCs 배출원은 석유정제시설 부지 내에 위치한 원유 및 생산제품의 저장탱크, 상압증류 등 석유제품제조시설, 생산제품의 선박 혹은 탱크로리로의 주입과정, 폐수처리시설로 대별된다. 조사대상인 저장시설에서 액상원료를 보관, 저장하는 경우 온도변화에 따라 발생된 증기와 혼합기체가 압력변화 또는 탱크의 액체 출입에 따른 내압변화에 의해 VOCs가 대기로 배출될 수 있다. 또한, 지하 저장탱크의 부식 등에 의해 토양으로 누출될 수 있고, 저장탱크를 세척, 보수하는 경우 폐기물, 대기, 수질 오염물질이 발생될 수 있다. 고정탱크에서 VOCs 배출은 저장 기간 중의 증기배출(breathing loss 또는 standing storage loss)과 유출입시 발생하는 증기배출(working loss)이 있다. 외부 및 내부부상덮개탱크에서는 부상덮개가 멈춘 상태, 즉 액위 변화가 없을 때(standing storage) 증기가 배출되고, 액위 변화로 인하여 부상덮개가 하강할 때(withdrawal) 증기가 배출된다. 정지상태에서 VOCs 배출은 주로 가장자리 밀봉

(rim seal), 갑판피팅(deck fitting)과 갑판이음새(deck seam)에서 일어난다. 조사대상 사업장에서 원유나 휘발성이 비교적 적은 제품은 외부부상형 저장조에 보관하고, benzene 등과 같이 휘발성이 높은 것은 내부부상형 저장조에 보관하고 있었다. 일부저장시설의 경우 호흡밸브에서 배출되는 VOCs를 줄이기 위해 포집·회수하는 장치를 연결하여 VOCs의 배출을 최소화하고 있었다.

THC 측정 결과 호흡밸브나 압력완화장치의 경우 밸브가 닫혀 있을 때는 20ppm 미만이었을 때 열려있을 때는 300~1,300ppm 수준이었다. 또한 저장탱크 내벽과 부상지붕의 상단 가장자리에 이중밀폐장치를 위해 seal을 한 부분에서 호흡밸브나 압력완화장치에 비해 평균적으로 THC가 높게 검출되었다. 갑판조립, 이음매 부분에서는 VOCs 성분이 누출되지 않았다. D사의 경우에는 저장시설 중에서 crude oil, 납사, 휘발유, MTBE, toluene을 저장하는 시설에서의 THC 농도가 높게 검출되었다. E사의 경우에는 crude oil, 납사, toluene, xylene을 저장하는 시설에서 높은 농도로 누출되는 것이 확인되었으나, 전체적으로 D사에 비하여 낮은 농도로 누출되었다.

공정 중에서 배출되는 HAPs를 관리하기 위하여 미국에서는 석유정제업에 대한 MACT인 LDAR(Leak Detection and Repair) 프로그램을 실시하도록 법으로 규정하고 있으나 우리나라의 경우 LDAR 프로그램 실시가 의무화 되어 있지 않다. 실제 미국 내에서 TRI 산정결과 LDAR 프로그램을 실시한 후 1988년부터 1998년까지 지속적으로 미국 내 비산배출이 저감되고 있으며, 10여 년간 약 68.3%가 감소된 것으로 나타났다. 미국 EPA에서 신설, 변경, 재건축된 배출시설에서의 VOCs의 배출량을 5년에 걸쳐 측정된 결과 NSPS에 따른 LDAR를 실시한 시설에서의 VOCs 배출량이 55~68% 저감된 것으로 조사되었으며, 주요 배출원별 VOC 저감효과는 석유정제업 63%, 화학물질제조업 56%, 벤젠 배출원 68%로 조사되었다.

현재 대기환경보전법에 규정되어 있는 휘발성유기화합물질의 배출억제를 위한 방지시설 설치에 관한 기준(대기환경보전법 시행규칙 별표 18)에서는 저장시설의 VOCs 누출방지를 위한 관련 규정이 없으며, 일부 원유 저장조의 테두리봉인 부분의 누출농도가 1만 ppm을 상회한 곳도 있는 것으로 나타나 테두리봉인 부분의 seal의 재질이나 교체주기 등에 대한 관리기준이 마련되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 국립환경과학원 (2000) 유해대기오염물질 배출량 적정 관리방안 연구(II).
- 국립환경과학원 (2004) 유해대기오염물질 배출량 조사 및 대기 모니터링(I).
- 박현수 (2002) 석유정제 및 석유화학공정에서의 휘발성 유기화합물질 배출량 산정기법 개발(서울대학교 원).
- 환경부 (2005) 석유제품제조업의 HAPs 배출원별 시설관리기준 설정 연구.
- Integrated Pollution Prevention and Control (2003) Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries.