

연구노트

석유정제산업 공정과 공정장비에 기인한 휘발성 유해 대기오염물질(HAPs)의 배출량 산정기법

조 완 근·권 기 동·동 종 인·강 경 희
경북대학교 환경공학과 · *서울시립대학교 환경공학부
(2004년 2월 11일 접수; 2004년 5월 31일 채택)

Estimation Technique of Volatile Hazardous Air Pollutants(HAPs) Emitted from Petroleum Industrial Process/Equipment

Wan-Kuen Jo, Ki-Dong Kwon, Jong-In Dong^{*} and Kyung-Hee Kang^{*}
Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
^{*}Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Manuscript received 11 February, 2004; accepted 31 May, 2004)

Petroleum refineries have been considered as an important emission source for atmospheric volatile hazardous air pollutants(HAPs). The emission source includes petroleum refinery processes and process equipment. The control strategy for volatile HAPs requires emission estimations of these pollutants. However, systematic methods of volatile HAPs emission from petroleum refineries have not yet been established. Accordingly, present study surveyed the estimation method of volatile HAPs emitted from the petroleum refinery processes and process equipment. The emission estimation methods for the petroleum refinery processes are applied for 11 petroleum refining facilities: fluidized catalytic cracking, thermal cracking, moving bed catalytic cracking, compressed engine, blowdown system, vacuum distilled column condensator, natural gas or distilled boiler, natural gas or distilled heater, oil boiler, oil heater and flare. Four emission estimation methods applied for the petroleum refinery process equipment are as follows: average emission factor approach, screening ranges approach, EPA correlation approach and unit-specific correlation approach. The process equipment for which emission factors are available are valves, pump seals, connectors, flanges and open-ended lines.

Key Words : Emission, Petroleum refinery, Process equipment, Volatile hazardous air pollutants(HAPs)

1. 서 론

대기로 방출되는 휘발성 유해대기오염물질 (hazardous air pollutants, HAPs)에 대한 환경오염적 중요성(significance)은 네 가지 측면에서 의미를 가진

다. 첫째, 많은 휘발성 HAPs들이 암을 유발시키거나 유발시킬 수 있는 물질이라고 알려져 있다^{1~4)}. 둘째, 이러한 휘발성 HAPs가 대류권에서 광화학 스모그를 발생시키는 이차 오염물질의 기인물질(pre-cursor)이며^{5,6)}, 셋째, 공기와 더불어 이동되어 성층권에 도달하는 할로젠화 휘발성 HAPs가 성층권의 오존과 반응하여 오존층을 파괴시킬 가능성이 있다는 것이다^{7,8)}. 마지막으로, 많은 휘발성 HAPs들이 악취 유발물질이라는 것이다⁹⁾. 휘발성 HAPs의 이러

Corresponding Author : Wan-Kuen Jo, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone : +82-53-950-6579
E-mail : wkjo@knu.ac.kr

한 중요성 때문에, 이에 대한 사회적 관심이 최근 계속 증가하고 있는 추세이다⁹⁾. 이러한 휘발성 HAPs의 주요 배출원에는 정유 및 화학 시설/공정이 포함된다^{10~14)}. 따라서, 휘발성 HAPs의 대기 배출을 감소시키고 다양한 휘발성 HAPs 배출원을 체계적으로 관리하기 위해서는 우선적으로 이들 휘발성배출량을 산정하는 방법이 개발되어야 한다¹⁴⁾.

석유정제산업 공정과 공정장비가 휘발성 HAPs의 주요 배출원에 포함된다^{15,16)}. 석유정제산업 배출원에 따른 휘발성 HAPs의 배출량 산정을 위해서 직접측정법, 물질수지법, 배출계수법 및 공학적계산법을 활용할 수 있고 공정밸브, 펌프, 플랜지 및 압축기와 같은 비점오염원으로부터의 휘발성 HAPs의 배출량을 산정하기 위해서는 직접측정법과 배출계수법을 활용할 수 있다. 직접 측정법의 경우, 실제 현장에서는 공정장비의 휘발성 HAPs 누출부위가 튜브나 파이프와 같이 용이하게 측정할 수 있는 모양이 아니고 불규칙하면서 한개 부위 이상으로 산재되어 있기도 하므로 누출 휘발성 HAPs 측정에 대한 전문적인 지식이 없는 산업체의 경우 공정장비에서 누출되는 휘발성 HAPs를 측정하기가 쉽지 않다. 따라서 석유정제산업으로부터 배출되는 휘발성 HAPs의 배출량을 체계적으로 산정하기 위해서는 휘발성 HAPs의 배출산정기법에 대한 특성이 충분히 이해되어야 한다.

나아가, 석유정제산업으로부터 배출되는 휘발성 HAPs는 석유제품 및 유기용제와 같은 원료, 세정제 및 연료의 손실을 의미한다¹⁷⁾. 공정밸브, 펌프, 플랜지 및 압축기와 같은 비점오염원으로부터 대기로 방출되는 휘발성 HAPs 배출량을 산정하고, 산정된 휘발성 HAPs의 배출 특성을 분석하여 HAPs의 배출에 대한 제어 방안을 연구하여 다양한 산업체에 활용함으로써 대기오염 감소뿐만 아니라 상당량의 원료비 및 연료비를 절약할 수 있고 나아가 원유의 수입량도 절감시킬 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 석유정제산업 공정에서 배출되는 휘발성 HAPs의 배출량 산정방법을 조사·연구하였다. 이러한 연구 목적을 달성하기 위해서 1) 석유정제산업의 공정별 휘발성 HAPs의 배출량 산정시 이용되는 배출계수를 조사하였고, 2) 석유정제산업의 공정장비로부터 휘발성 HAPs의 배출량 산정방법을 조사하였다.

2. 석유정제산업 공정별 휘발성 HAPs의 배출원과 배출계수

2.1. 진공 증류

진공증류 공정에서 배출되는 휘발성 HAPs는 대기 증류 컬럼(column)의 하부 출구를 통해 빠져 나

오는 원유의 상층에 높은 끓는점을 가진 탄화수소에 주로 기인한다. 나아가, 대기압에서 조건에서 증류될 때 원유는 분해되고 고분자화되며 이 때 장비가 오염될 수 있다. 상층의 원유를 구성성분으로 분리시키고 휘발성 HAPs 배출을 최소화하기 위해서는 상층 원유를 매우 낮은 압력과 증기 대기에서 진공 컬럼 안에서 증류시켜야 한다.

진공증류 과정과 휘발성 HAPs 배출 관계를 파악하기 위해서는 우선적으로 다음과 같은 진공증류 과정이 숙지되어야 한다. 진공증류 단위에서 상층 원유는 370~425°C 온도범위로 가열된다. 가열된 상층 원유는 0.5에서 2 psia 범위의 절대압에서 작동되는 다단(multitray) 진공 증류컬럼으로 플래쉬된다(flash). 진공컬럼에서, 상층 원유는 증발과 응축에 의해 보통 끓는점 물질로 분리된다. 스트리핑 증기(stripping steam)구성성분들의 유효 분압(effective partial pressure)을 낮추어서 분리를 돕기 위하여 진공 증류 컬럼의 하층부로 주입된다. 진공증류 컬럼으로부터 나온 표준 석유물질은 윤활유 증류물, 진공유(vacuum oil), 아스팔트 원료(asphalt stocks), 잔류유를 포함한다. 진공 증류컬럼에서 진공은 증기 배출기(steam ejectors)를 사용하여 유지되지만 진공펌프를 사용할 수도 있다.

잔류 증류 컬럼으로부터 대기로 방출되는 주된 오염원은 증기배출기 또는 진공펌프와 연관이 있다. 증기배출기 또는 진공펌프로부터 배출되는 증기의 대부분은 응축장치에서 회수된다. 일반적으로 증기 중 비응축물질들은 응축기를 통해 대기로 방출된다. 잔류 증류 컬럼으로부터 대기로 방출되는 두 번째 오염원은 공정 가열기에서 연소되는 생성물들이다.

2.2. 촉매 분해

휘발성 HAPs 배출 특성을 이해하기 위해서 다음과 같은 촉매분해과정이 우선적으로 설명된다. 압력 및 촉매를 이용하는 촉매분해에 의하여 중질유는 고부가가치의 휘발유와 증류성분의 경질유로 전환된다. 원료유는 보통 대기 증류, 진공증류 코킹(coking) 그리고 디아스팔팅 공정(deasphalting processes)으로부터 나오는 가스유(gas oils)로 구성된다. 이러한 원료유는 전형적으로 340~540°C의 끓는점을 가지며, 현재 가장 많이 이용되고 있는 촉매분해공정은 유동층(fluidized-bed) 또는 이동층(moving-bed) 단위(units)이다.

유동층 촉매분해공정에서는 공기에 의하여 포기화(aerated)될 때 유체와 같이 거동하는 매우 미세한 입자 형태로 된 촉매가 이용된다. 초기 원료유는 공정 가열기안에서 예열되어 고온 재생 촉매(hot regenerated catalyst)와 함께 수직 이송라인(vertical

transfer line) 또는 상승기(riser)의 하층부로 유입된다. 고온 재생 촉매 공정을 위해서 유입 원료유가 기화되기 위해서 요구되는 반응온도인 470~525℃ 사이로 유지시킨다. 촉매의 높은 활동도를 유지시키기 위하여 촉매와 원료유 혼합물이 반응기를 따라 상승할 때 대부분의 분해 반응이 일어나도록 만든다. 탄화수소 증기는 반응기의 사이클론(cyclone)에서 촉매입자와 분리되고 반응 생성물은 분류장치(fractionator)로 유입된다.

반응기의 바닥에 떨어진 촉매는 이에 흡착된 탄화수소를 제거시키기 위하여 증기를 이용하여 세척된다. 이렇게 세척된 촉매는 재생장치(regenerator)로 이송된다. 재생장치에서, 분해 반응(cracking reaction)시 촉매에 침적된 코크(coke)는 공급되는 예열공기와 함께 연소된다. 재생장치의 온도는 일반적으로 590~675℃이다.

이동층(moving-bed) 시스템에서는 열촉매 분해(Thermal Catalytic Cracking, TCC)시 발생하는 0.5 cm 크기의 촉매 구슬(beads)이 혼합되어 탄화수소 유입물질과 접촉하는 반응기 꼭대기로 유입된다. 분해 반응은 촉매와 탄화수소가 동시에 반응기를 따라 촉매-증기 분리 영역까지 하강할 때 일어난다. 가스 반응생성물은 반응기로부터 공정단위의 프랙션 부(fractionation section)을 통해 유출된다. 이때 사용된 촉매는 흡착된 탄화수소의 제거를 위하여 증기를 이용하여 세척되고 재생장치로 유입된다. 재생된 촉매는 연소가스로부터 분리되어 새로운 탄화수소 유입유와 혼합되면서 재활용된다. TCC 공정에서 이용되는 반응기와 재생장치의 작동온도는 FCC 공정의 경우와 유사하다.

위에서 설명된 촉매 분해공정에서 배출되는 휘발성 HAPs는 요약적으로 (1) 공정가열기로부터 발생하는 연소생성물 및 (2) 촉매 재생시 발생하는 가스이다. 촉매재생장치에서 배출되는 오염물질은 주로 탄화수소이다.

2.3. 열분해

휘발성 HAPs 배출 특성을 이해하기 위해서 다음과 같은 열분해공정이 우선적으로 설명되고 최종적으로 열분해공정 관련 휘발성 HAPs 배출특성이 소개된다. 열분해 공정은 고온에 노출시켜서 중질유를 파괴시키는 비스브레이킹(visbreaking) 및 코킹(coking)을 포함한다. 비스브레이킹 공정에서, 상층부 원료유와 진공 잔류물은 점성 감소를 위하여 비스브레이크(visbreaker furnace)에서 가열되어 열적으로 분해된다. 분리장치로부터 나오는 증기는 경증류 생성물(light distillate products)과는 별도로 분리된다. 분리장치 액(fractionator liquid)으로부터 회수되

는 중증류생성물(heavy distillate products)은 연료유 또는 촉매 분해유(catalytic cracking oil)로 이용될 수 있다.

코킹(coking)은 저부가가치 잔류유를 고부가가치 가스유(gas oil) 및 석유 코크(petroleum coke)로 전환시키는 열분해 공정이다. 진공 잔류물질(vacuum residuals)과 열적 타르(thermal tar)가 고온과 저압의 조건하에서 코킹 공정 중에 분해되며 주 생성물은 석유 코크, 가스유 및 경질 석유 물질이다. 지체 코킹(delayed coking)이 현재 가장 널리 이용되고 있는 코킹 공정이다.

지체 코킹 공정상에서, 가열된 원료는 경질부위 원료와 분리되는 곳인 분리장치 하단으로 주입된다. 분리된 유입물은 코크 드럼(coke drum)으로부터 나오는 재활용 생성물과 결합되고 코킹 가열기에서 480~590℃ 온도까지 빠르게 가열된다. 이때, 증기주입장치를 이용하여 가열기 내 체류시간이 제어된다. 증기-액체 유입물은 가열기를 빠져나가 적정 체류시간, 압력(25 psig에서 30 psig), 그리고 온도(400℃)하에서 가동되는 코크 드럼을 통과하여 분해되며 이때, 코크와 증기가 생성된다. 드럼으로부터 빠져 나오는 증기는 열분해 생성물이 회수되는 분리장치로 재순환된다.

실제 현장에서 오염물질의 배출원별 배출량을 정확하게 파악하는 것은 여간 쉬운 과정이 아니다. 열분해공정으로부터 배출되는 대기오염물질은 탈코킹작업(decoking operation)과정에서 발생하는 코크먼지(coke dust)와 비스브레이킹, 그리고 코킹공정 가열기로부터 배출되는 연소 및 누출가스이다. 이 공정은 높은 온도 진행되기 때문에 공정장비 형태, 모양, 작동조건 및 일반적인 유지관리상태에 따라 대기오염 배출이 상당량 달라질 수 있다. 공정장비로부터 누출되는 대기오염에 대해서는 나중에 상세하게 다루어진다. 일부 탄화수소는 코크를 제거하기 전에 코크 드럼이 냉각되고 환기될 때 배출되기도 한다.

2.4. 보일러

보일러는 석유정제에 필요한 증기를 제공하기 위하여 이용되며 이렇게 생성된 증기는 터빈을 통하여 전기를 생산하는데 이용된다. 또한 증기가 가열과 탄화수소를 분리시키기 위해서도 이용된다. 가열에 이용될 때, 증기는 열교환기에서 석유를 간접적으로 가열한 후 보일러로 다시 순환된다. 직접 접촉 작동법에서는 증기가 분리매체(stripping medium) 또는 공정 유체(process fluid)로서의 역할도 한다. 보일러 작동시 배출되는 휘발성 HAPs는 주로 연료 연소 장치를 통하여 배출되는 배기가스이다.

2.5. 가열기(heaters)

공정 가열기(process heaters)는 유입물질의 온도

를 반응 또는 증류 온도까지 높이는데 필요한 열을 제공하기 위해서 정유공정에서 널리 이용되고 있다. 가열기들은 석유유체 온도를 최대 510°C까지 높이도록 고안·제작된다. 경제성, 작동조건 및 배출조건에 따라 정제가스, 천연가스 잔류 연료유 또는 이들의 혼합물이 연료로 이용될 수 있다. 보일러와 유사하게 가열기 작동시 배출되는 휘발성 HAPs는 주로 연료 연소 장치를 통하여 배출되는 배기가스이다.

2.6. 압축엔진

압축엔진에서 배출되는 오염물질은 주로 연소배기가스에 함유된 연소생성물이다. 이러한 대기배출량은 터빈엔진(turbine engine)보다 왕복기관 엔진(reciprocating engine)에서 더 많다.

2.7. 블로우다운 장치

블로우다운 장치는 압력안전밸브(pressure relief valves)로부터 배출되는 기상 및 액상 탄화수소를 안전하게 처리하기 위하여 이용된다. 대부분의 석유정제과정 단위 및 장비가 다중 연결되어 블로우다운 장치라고 불리는 하나의 수집단위로 이송된다. 블로우다운장치에서 배출되는 속도는 장치에 연결된 장비의 수, 공정장비 배출 빈도수 및 블로우다운 제어방법에 따라 달라진다. 블로우다운장치를 통하여 배출되는 휘발성 HAPs는 주로 비연소 탄화수소로서 공정관련 배출 휘발성 HAPs의 상당량을 차지한다.

이러한 석유정제산업 공정별 휘발성 HAPs의 배출량을 산정하기 이용되는 휘발성 HAPs 배출계수가 Table 1에 제시되었다¹⁸⁻²⁰⁾.

3. 석유정제산업의 공정장비로부터 휘발성 HAPs의 배출량 산정기법

석유정제 및 화학산업의 공정장비로부터 휘발성 HAPs의 배출량을 산정하기 위해서 이용할 수 있는 기법은 다음과 같다: 1) 평균배출계수이용법 (average emission factor approach); 2) 스크리닝 영역 이용법 (screening ranges approach); 3) EPA 상관관계식 이용법 (EPA correlation approach); 4) 단위 공정별 상관관계식 이용법(unit-specific correlation approach). 산정되는 배출량의 정확도는 위의 순서대로 증가된다. 일반적으로 높은 정밀도를 갖는 배출 산정방법은 보다 많은 자료를 필요로 한다. 현재 미국 EPA에서는 EPA 상관관계식 이용법을 선호방법으로 그리고 나머지 세 방법을 대응방법으로 지정하고 있다¹⁹⁾.

3.1. 평균배출계수이용법

평균 배출계수이용법을 위해서는 1) 공정시설의

Table 1. Emission factors of volatile HAPs according to emission sources for petroleum industrial process

Process	Emission factor
Fluidized catalytic cracking	
Uncontrolled(kg/10 ³ L feed)	0.630
Thermal cracking	
Uncontrolled(kg/10 ³ L feed)	0.630
Thermal cracking(kg/10 ³ m ³ gas)	0.001
Moving bed catalytic cracking (kg/10 ³ L feed)	0.250
Compressed engine	
Reciprocating engine(kg/10 ³ m ³ gas)	21.8
Gasturbine engine(kg/10 ³ m ³ gas)	0.28
Blowdown system	
Uncontrolled(kg/10 ³ L feed)	1.662
Vapor recovery system(kg/10 ³ L feed)	0.002
Vacuum distilled column condensator	
Uncontrolled(kg/10 ³ L feed)	0.14(0~0.37)
Natural gas or distilled boiler (kg/10 ³ m ³ gas)	0.078
Natural gas or distilled heater (kg/10 ³ m ³ gas)	0.078
Oil boiler (kg/10 ³ L feed)	0.091
Oil heater (kg/10 ³ L feed)	0.091
Flare (lbs/10 ⁶ Btu)	0.14

각 구성장치 수(밸브, 연결단자 등), 2) 각 구성장치를 통과하는 유체의 종류(가스, 경질유 또는 중질유), 3) 각 구성장치를 통과하는 유체 중 HAPs 농도 및 4) 각 구성장치가 사용되는 시간에 대한 정보가 요구된다. 석유정제산업 공정과 관련된 평균배출계수가 Table 2에 제시되었다. 비록 평균배출계수가 각 개별 배출원에 대한 시간당 kg 단위로 나타나지만, 이는 특정 장비 집단으로부터 배출되는 휘발성 HAPs의 배출량을 산정하는데 가장 유효하다. 달리 말하면, 평균배출계수는 짧은 시간 주기(예, 1 시간) 동안 한 개의 특정 개별 장비로부터 배출되는 휘발성 HAPs의 배출량을 산정하는데는 적절하지 않다¹⁹⁾.

평균배출계수 이용법에서는 배출계수가 공정장비의 수와 유체의 농도 평균배출계수와 결합되며, 석유정제산업공정장비로부터 배출되는 TOC의 배출량을 산정하기 위해서 다음의 수식이 적용된다¹⁹⁾.

$$ETOC = FA \times (WFTOC / (WFTOC - WFMethane)) \times WFTOC \times N$$

여기서, ETOC = 일련의 특정 장비 군상의 모든 장비의 TOC 배출계수(kg/hr)

Table 2. Emission factor of volatile HAPs associated with process equipment in petroleum industries

Equipment type	Fluid	Emission factor (kg/hr/source)
Valves	Gas	0.0268
	Light oil	0.0109
	Heavy oil	0.00023
pump seals	light oil	0.114
	heavy oil	0.021
Compressor seals	Gas/vapor	0.636
Pressure relief valves	Gas/Vapor	0.16
Connectors(flanges)	All	0.00025
Open-ended lines	All	0.0023
Sampling port	All	0.0150

FA = 각 장비 형태에 대하여 적용할 수 있는 평균배출계수(kg/hr/source)
 WFTOC = TOC 질량분율
 WFmethane = methane 질량분율
 N = 특정 장비의 수

3.2. 스크리닝 영역 이용법

스크리닝 영역 이용법을 위해서는 스크리닝 자료가 요구된다. 이 방법은 앞에서 언급한 평균배출계수 이용법에 비해 배출량 산정의 정도(refinement)가 높은 편이다¹⁹⁾. 스크리닝 영역 이용법은 스크리닝 농도가 10,000 ppm 이상 또는 이하인 두 경우로 분리하여 적용된다. 석유정제산업 공정과 관련된 스크리닝 영역 배출계수가 Table 3에 제시되었다. 스크리닝 영역 이용법에서는 배출계수가 공정장비의 수와 유체의 농도 평균배출계수와 결합되며, 석유정제산업공정장비로부터 배출되는 TOC

의 배출량을 산정하기 위해서 다음의 수식이 적용된다¹⁹⁾.

$$ETOC = (FG \times NG) \times (WPTOC / (WPTOC - WPmethane)) + (FL \times NL) \times (WPTOC / (WPTOC - WPmethane))$$

여기서, ETOC = 특정 장비의 TOC 배출계수(kg/hr)

FG = 스크리닝농도가 10,000 ppm이상일 때 적용되는 배출계수(kg/hr/source)

WPTOC = TOC 질량 퍼센트

WPmethane = methane 질량 퍼센트

NG = 스크리닝농도가 10,000 ppm이상인 장비의 수¹⁵⁾

FL = 스크리닝농도가 10,000 ppm이하일 때 적용되는 배출계수(kg/hr/source)

NL = 스크리닝농도가 10,000 ppm이하인 장비의 수¹⁵⁾

3.3. EPA 상관관계식 이용법

EPA 상관관계식 이용법에서는 특정 장비에 대한 스크리닝 농도의 함수로 나타나는 수식을 이용하여 휘발성 HAPs의 배출량을 산정한다^{18,20)}. 즉, EPA 상관관계식 이용법에서는 모든 장비로부터 측정된 농도(스크리닝 값)가 EPA에서 개발된 상관관계식에 개별적으로 입력된다. 석유정제산업 공정과 화학산업공정에 관련된 EPA 상관관계식이 Table 4에 제시되었다. EPA 상관관계식 이용법에서 스크리닝 농도가 측정기의 최대검출한도를 넘어서는 경우에는 참조 배출계수(pegged emission rate)를 활용할 수 있다. 최대검출농도가 10,000 ppm인 경우, 희석 장치를 부착하여 최대검출농도를 100,000 ppm으로 연장시킬 수 있다. 그러나, 희석장치가 적용되지 못하는 경우에는 최대검출농도가 10,000 ppm일 때 참조

Table 3. Screening range emission factors of volatile HAPs associated with process equipment in petroleum industries

Equipment type	Fluid	Emission factor(kg/hr/source)	
		≥ 10,000ppm	< 10,000ppm
Valves	Gas	0.2626	0.0006
	Light liquid	0.0852	0.0017
	Heavy liquid	0.00023	0.00023
pump seals	Light liquid	0.437	0.0120
	Heavy liquid	0.3885	0.0135
Compressor seals	Gas/vapor	1.608	0.0894
Pressure relief valves	Gas/vapor	1.691	0.0447
Connectors(flange)	All	0.0375	0.00006
Open-ended lines	All	0.01195	0.00150

배출계수를 배출량 산정시 이용할 수 있다. 석유정제산업 공정과 관련된 참조 배출계수가 Table 5에 제시되었다.

3.4. 단위 공정별 상관관계식 이용법

단위 공정별 상관관계식 이용법에서는 특정 장비 세트에 대한 스크리닝 농도 및 질량누출속도(mass emission rate) 자료가 측정되어야 하고 이 자료들이 단위 공정별 상관관계식을 개발하는데 이용된다¹⁹⁾. 이렇게 개발된 단위 공정별 상관관계식에 구성 장비들에 대한 스크리닝 농도가 입력되어 배출량이 산정된다. 질량 누출속도를 산정하기 위해서 백 포집법(bagging method)이 이용된다. 백 포집법이 적용되는 장비에 대해서는 스크리닝 농도도 함께 측정되어야 한다. 스크리닝 농도-질량누출속도의 상관관계식은 공정단위의 차이에서 야기되는 오차를 최소화하기 위해서 반드시 동일한 공정단위에 대해서만 개발·적용되어야 한다.

단위 공정별 상관관계식을 개발하기 위해서 다음의 절차를 따라야 한다. 첫째, 공정단위상의 장비들에 대하여 스크리닝 농도를 측정하고 스크리닝 농도 분포를 조사한다. 다음 단계로서, 각 장비 형태(밸브, 펌프, 등) 및 유체 형태(가스, 경질유 등)에 대하여, 다음의 다섯 스크리닝 농도 범위 각각에 대하여 최소 6개 구성장치가 무작위로 선정된다: 1 - 100

ppm; 101 - 1,000 ppm; 1,001 - 10,000 ppm; 10,001 - 100,000 ppm; 및 100,000 ppm 이상. 이렇게 선정된 구성장치에 대하여 백 포집법을 이용하여 질량누출속도를 결정한다¹⁹⁾.

조사된 스크리닝 농도와 질량누출속도 자료는 다음의 방법을 이용하여 상관관계식이 결정된다. 스크리닝 농도의 대수값에 대한 질량누출속도의 대수값을 회귀하는 최소자승 회귀분석법(least-squares regression analyses)이 각 공정장비/유체 형태에 따라 다음과 같이 수행된다¹⁹⁾.

$$\text{Log10 (질량 누출속도 (kg/hr))} = \beta_0 + \beta_1 \times \text{Log10(SV)}$$

여기서, β_0 , β_1 = 회귀상수 그리고
 SV = 스크리닝 농도 (ppm)

대수 단위를 일반 단위로 환산할 때 척도편차 수정인자(scale bias correction factor, SBCF)가 이용되어야 하며 환산 방정식은 다음과 같다.

$$\text{질량 누출속도} = \text{SBCF} \times 10^{\beta_0} \times \text{SV}^{\beta_1}$$

여기서, 질량 누출속도 = 개별적 장비로부터 TOC 배출속도

SBCF = 척도편차 수정인자
 β_0 , β_1 = 회귀상수 그리고
 SV = 스크리닝 농도 (ppm)

Table 4. Leak rate-screening value correlations and zero emission factors of volatile HAPs associated with process equipment in petroleum industries

Equipment type	Fluid	Correlation(kg/hr)	Zero emission factor (screening value=0) (kg/hr/source)
Valves	All	$2.29 \times 10^{-6}(\text{SV})^{0.746}$	7.8×10^{-6}
Pump seals	All	$5.03 \times 10^{-5}(\text{SV})^{0.610}$	2.4×10^{-5}
Connectors	All	$1.53 \times 10^{-6}(\text{SV})^{0.735}$	7.5×10^{-6}
Flanges	All	$4.61 \times 10^{-6}(\text{SV})^{0.703}$	3.1×10^{-7}
Open-ended lines	All	$2.20 \times 10^{-6}(\text{SV})^{0.704}$	2.0×10^{-6}
Others	All	$1.36 \times 10^{-5}(\text{SV})^{0.589}$	4.0×10^{-6}

Table 5. Pegged emission factors of volatile HAPs associated with process equipment in petroleum industries

Equipment type	Fluid	10,000 ppm pegged emission factor(kg/hr/source)	100,000 ppm pegged emission factor(kg/hr/source)
Valves	All	0.064	0.140
Pump seals	All	0.074	0.160
Connectors	All	0.028	0.030
Flanges	All	0.085	0.084
Open-ended lines	All	0.030	0.079
Others	All	0.073	0.110

4. 현실적 휘발성 HAPs 배출산정을 위한 맺음말

휘발성 HAPs의 환경적 중요성의 인식과 함께 이에 대한 사회적 관심이 증대되고 있다. 특히, 석유정제산업 공정과 공정장비가 대기 중 휘발성 HAPs의 주요 오염원으로 알려지면서 이에 대한 관리방안 수립이 시급한 실정이다. 다른 환경오염물질과 마찬가지로 휘발성 HAPs의 배출 제어를 위해서는 배출량이 우선적으로 산출되어야 하며 배출량 산정의 불확실성을 최소화하기 위하여 체계적인 기법이 적용되어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 휘발성 HAPs의 배출량을 체계적으로 산정하는 기법을 석유정제산업 공정과 공정장비로 구분하여 제시하였다. 석유정제산업 공정별 휘발성 HAPs의 배출원과 배출계수법은 진공 증류, 촉매 분해, 열분해, 보일러, 가열기, 압축엔진 및 블로우다운 장치의 일곱 과정으로 구분하여 설명되었다. 석유정제 및 화학산업의 공정장비로부터 휘발성 HAPs의 배출량을 산정하는 방법은 산정되는 배출량의 정확도가 증가하는 순서대로 평균배출계수이용법, 스크리닝 영역 이용법, EPA 상관관계식 이용법 및 단위 공정별 상관관계식 이용법이 설명되었다. 한편, 직·간접적인 경험에 비추어 볼 때, 현실적으로, 이렇게 제시된 휘발성 HAPs 배출량 산정기법이 실제 산업 현장에 올바르게 적용되기 위해서는 산업체의 환경관리자가 이 기법을 명확하게 이해해야 함은 물론이고 이 보다 환경관리자의 휘발성 HAPs의 배출량 산정에 대한 의지가 주요한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업 (Eco-technopia 21 projet)”의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) International Agency for Research on Cancer (IARC), 1987, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Supplement, 7, 11-12.
- 2) Tancrede, M. R., W. L. Zeise and E. A. C. Crouch, 1987, The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: a theoretical survey, Atmos. Environ., 21, 2187-2205.
- 3) U.S. EPA, 1990, Cancer risk from outdoor exposure to air toxics, PA-450/1-90-004a.
- 4) Mehlman, M. A., 1998, Dangerous and cancer-causing properties of products and chemicals

in the oil-refining and petrochemical industries. Part-XXV: Neurotoxic, allergic, and respiratory effects in humans from water and air contaminated by MTBE in gasoline, J. Clean Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med., 7, 65-84.

- 5) Lioy, P. J. and J. M. Daisey, 1986, Airborne toxic elements and organic substances, Environ. Sci. Technol., 20(1), 8-14.
- 6) Monod, A., B. C. Sive, P. Avino, T. Chen, D. R. Blake and F. S. Rowland, 2001 Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, Atmos. Environ., 35, 135-149.
- 7) Brodzinsky, R. and H. B. Singh, 1983, Volatile Organic Chemicals in the Atmosphere: An Assessment of Available Data, Environmental Sciences Research Laboratory, U.S. EPA, EPA-600/3-83-027(a).
- 8) U.S. EPA, 1993, Staten Island/New Jersey Urban Air Toxics Assessment Project Report, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/902/R-93-001.
- 9) Ilgen, E., N. Karfich, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich, H. Wichmann, L. Dunemann and J. Begerow, 2001, Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic, Atmos. Environ., 35, 1235-1252.
- 10) United States Department of Health and Human Services(USDHHS), 1990, A guide for measurement and control, PHS No. 763, Public Health Service, USDHHS, Washington, DC.
- 11) Burklin, C. E., 1977, Revision of emission factors for petroleum refining, EPA-450/3-77-030, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, October.
- 12) Olson, H. N. and K. E. Hutchinson, 1972, How feasible are giant, one-train refineries?, Oil and Gas J., 70, 39-43.
- 13) Urban, C. M. and K. J. Springer, 1975, Study of exhaust emissions from natural gas pipeline compressor engines, American Gas Association, Arlington, VA, January, 178-183pp.
- 14) United States Environmental Agency(USEPA), 1980, Assessment of atmospheric emissions

- from petroleum refining, EPA-600/2-80-075a through 075d, U.S. Environmental Agency, Cincinnati, OH.
- 15) Eastern Research Group(ERG), 2001, Introduction to stationary point source emission inventory development(EIIP Volume II: chapter 1), ERG, Point Sources Committee, Emission Inventory Improvement Program.
 - 16) Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ), 2002, Emissions inventory guidelines, Appendix A, Technical Supplement 4: Flares (RG-360/02), TCEQ.
 - 17) American Petroleum Institute(API), 2001, Compendium of Greenhouse gas emission estimation methodologies for the oil and gas industry, Section 4 - Emissions estimation methods(API Product Number Z00100), API, Washington DC.
 - 18) United States Environmental Agency(USEPA), 2000, Factor information retrieval data system, Version 6.23, USEPA, Research Triangle Park, North Carolina, EPA/TTN CHIEF/Factor Information Retrieval(FIRE).
 - 19) United States Environmental Agency(USEPA), 1995, Protocol for Equipment leak emission estimates, EPA-453/R-95-017, Office of Air Quality planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711.
 - 20) USEPA, 1995, Compilation of Air Pollutant Emission Factor, Vol.1, Stationary Point and Area Sources, AP-42.