

## 정유산업의 암모니아 배출계수 산정

김고은\* · 강성민\*\* · 노준영\*\*\* · 공부주\*\*\*\* · 김기홍\*\*\*\*\* · 전의찬\*\*\*\*\*†

\*세종대학교 기후에너지융합학과 석박사통합과정생, \*\*세종대학교 기후환경융합센터 선임연구원, \*\*\*세종대학교 기후환경융합학과 박사과정생, \*\*\*\*국립환경과학원 대기공학연구과 연구관, \*\*\*\*\*국립환경과학원 대기공학연구과 연구사, \*\*\*\*\* (사)한국기후환경원 원장

### Estimate of Ammonia Emission Factor in the Oil Refining Industry

Kim, Go Eun\* · Kang, Sung Min\*\* · Roh, Jun Young\*\*\* · Kong, Boo-Joo\*\*\*\* · Kim, Gi Hong\*\*\*\*\* · Jeon, Eui-Chan\*\*\*\*\*†

\*Master Student, Department of Climate and Energy, Sejong University Graduate School, Seoul, Korea  
\*\*Senior Researcher, Department of Climate and Environment, Sejong University Graduate School, Seoul, Korea  
\*\*\*Ph.D. Student, Department of Climate and Environment, Sejong University Graduate School, Seoul, Korea  
\*\*\*\*Research officer, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea  
\*\*\*\*\*Researcher, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea  
\*\*\*\*\*Director, Korea Institute of Climate Change & Environment, Seongnam, Korea

### ABSTRACT

Nitrogen oxide (NOx), sulfur oxide (SOx), volatile organic compounds (VOCs), and ammonia (NH<sub>3</sub>) are some of the precursors that contribute to the secondary generation of particulate matter less than 2.5 μm in diameter (PM-2.5). Among them, ammonia is relatively poorly managed and researched, although it contributes to secondary generation of PM-2.5 and requires integrated management as a short-lived climate pollutant (SLCP).

In the 2017 National Air Pollutant Emission Statistics of the National Fine Dust Information Center, NH<sub>3</sub> emissions in the oil refining industry accounted for 58% of the total production process emissions, but for the calculation of NH<sub>3</sub> emission, the USA AP-42 (1994) emission factors is used.

In this study, an NH<sub>3</sub> emission factor was developed, and related characteristics were analyzed through on-site visits to oil refineries and measurement of ammonia emissions. The measurements showed an ammonia emission factor of the oil refining industry of 0.002 kgNH<sub>3</sub>/kL, which was much lower than the existing AP-42 emission factor of 0.155 kgNH<sub>3</sub>/kL. This indicates that the current emission factor guideline needs to be improved. Using the newly proposed emission factor, NH<sub>3</sub> was calculated at 32 tons/yr, a difference of 24,920 tons/yr based on the current NH<sub>3</sub> emission of 24,953 tons/yr shown in the national air pollutant emission statistics.

Key words: Ammonia Emissions, Ammonia Emission Factor, Oil Refining Industry, PM2.5 Secondary Sources, FCC Unit

## 1. 서론

2020년 국내 연평균 초미세먼지(PM-2.5) 농도는 19.5 μg/m<sup>3</sup>으로 OECD 회원국 37개국 중 가장 심각한 것으로 나타났다. 최근 COVID-19 및 미세먼지 관리 정책 시행 효과로 인해 국내 미세먼지 농도는 감소되고 있으나,

WHO의 강화된 초미세먼지 연평균 기준 5 μg/m<sup>3</sup> 이하보다 높은 수준으로 지속적 관리가 필요한 실정이다(IQAir, 2021).

초미세먼지(PM-2.5)는 배출원에서 직접적으로 배출되는 직접배출과 대기 중 화학반응을 통한 간접배출(2차 생성)으로 나뉘며, 이 중 2차 생성이 전체 배출량의

†Corresponding author : ecjeon@sejong.ac.kr (13496, KICCE, 316 ho Yatopleaders Bldg., 42 Jangmi-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do, Korea. Tel. +82-2-3408-4353)

ORCID 김고은 0000-0002-3070-7467  
강성민 0000-0001-8628-8241  
노준영 0000-0002-3066-3230

공부주 0000-0003-0400-0174  
김기홍 0000-0002-3973-9318  
전의찬 0000-0003-2783-4550

75%로 굴뚝에서의 직접배출보다 더 큰 비중을 차지한다(Ministry of Environment in Korea, 2016; 2017). 초미세먼지 2차 생성에 기여하는 전구물질로는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 휘발성 유기화합물(VOCs), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 등이 있으며, 암모니아는 대기 중 아황산가스, 황산화물, 질소산화물과의 반응으로 초미세먼지의 주요 성분인 황산암모늄과 질산암모늄을 생성한다(KEI, 2017).

2차 생성 전구물질 중 질소산화물과 황산화물은 환경부의 CleanSYS를 통한 실시간 농도 자료 수집과 총량 관리제 등으로 관리되고 있다. 반면, NH<sub>3</sub>는 상대적으로 관리가 미흡하고 관련 연구가 부족한 실정이다(NIER, 2018).

NH<sub>3</sub>는 초미세먼지 2차 생성에 기여하며, 단기체류성 기후변화 유발물질(Short-Lived Climate Pollutants, SLCP)로 기후변화에 영향을 미치므로 함께 관리되어야 한다(KLRI, 2018 ; KEITI, 2020). 2017년 기준, 생산공정 분야 NH<sub>3</sub> 배출량은 42,977 ton/yr으로 전체 NH<sub>3</sub> 배출량에서 두 번째로 많은 비율을 차지하고 있다. 그중 석유제품산업 NH<sub>3</sub> 배출량은 24,953 ton/yr으로 전체 생산공정 배출량 중 약 58%를 차지하고 있다. 석유제품산업의 NH<sub>3</sub> 배출계수는 1994년 미국 EPA 값을 그대로 적용하고 있어, 국내 특성을 반영한 정유산업의 NH<sub>3</sub> 배출계수 개발이 필요하다(US EPA, 1994a; 1994b).

본 연구에서는 실측을 통하여 석유정제공정 FCCU의 NH<sub>3</sub> 배출계수를 산정하고자 한다. 또한, 배출계수 개선의 필요성을 확인하기 위해 산정된 NH<sub>3</sub> 배출계수를 이용하여 배출량을 산정하고 EPA 배출계수로 산정한 기존 배출량과 비교하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 대상시설 선정

석유정제시설에서 암모니아는 가솔린 제조에 이용되는 유동접촉분해(FCCU, Fluidized Catalytic Cracking Unit) 공정에서 배출된다. 유동접촉분해공정은 중유를 가솔린 및 경량 제품으로 변환하며, 이 공정에서 암모니아는 질소산화물을 질소와 물로 변환시키는 환원제로 주로 이용되는데, 이때 사용되지 않은 소량의 NH<sub>3</sub> Slip이 대기 중으로 배출된다. EPA에서는 AP-42 (1994) Development and section of ammonia emission factors에서 석유정제시설 FCCU 공정 암모니아 배출계수를 제시하고 있으며, 국가미세먼지정보센터에서도 이 계수를 사용하고 있다. 본 연

구는 정유산업의 NH<sub>3</sub> 배출계수 및 배출량 산정을 위해 국내 석유정제회사 3곳(A, B, C)의 석유정제시설 FCCU 공정을 대상으로 하였다.

FCCU 공정의 최종 배출구에서 암모니아 시료를 채취하고 채취된 시료의 NH<sub>3</sub> 농도를 분석하였다. 시료는 각 사업장별로 3일 동안 1회 이상 채취하였다. 대상시설의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics in FCCU at oil refining

Site	Oil production (kL/day)	Sampling
Plant A	10,732	3
Plant B	10,811	4
Plant C	13,832	3

### 2.2 정유시설의 암모니아 시료 채취 및 분석방법

NH<sub>3</sub> 시료채취와 농도 측정을 위해 인도페놀법을 이용하였다. 대기오염 공정시험법에서는 암모니아의 농도가 2 ppm 이상일 경우에 인도페놀법 사용을 권고하고 있으며, 악취공정시험법에서는 최소 검출한계가 10 ppb 이하일 것을 권고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 사업장 stack의 농도대가 저농도대인 것을 고려하여 악취공정시험기준을 참조하여 시료 채취 및 분석을 실시하였다.

인도페놀법에 의한 시료의 채취방법은 다음과 같다. 암모니아 흡수용 봉산용액 50 ml를 2개의 50 ml 용량 플라스크에 각각 25 ml씩 넣는다. 그 다음 약 12분간 미니펌프(SIBATA MP-ΣNII, Japan)를 이용하여 4 L/min으로 50 L의 배기가스를 봉산용액에 흡수시킨다. 암모니아 농도는 채취한 암모니아 흡수액에 하이포아염소산소듐 용액과 페놀-나이트로프루시드소듐 용액을 첨가한 뒤, 암모늄이온과 반응을 통하여 생성되는 인도페놀류의 흡광도를 측정하여 진행한다. 암모니아의 경우 수분에 잘 흡수되는 특성이 있으므로, 암모니아 시료채취 앞단에 흡습병을 설치하고 흡습병에는 실리카겔을 담아 FCCU 공정 시 배출되는 배기가스에 포함된 수분을 제거하였다. 석유정제시설의 암모니아 시료채취 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 암모니아 농도의 측정은 흡광광도계(Shimadzu 17A, Japan)를 이용하였으며 흡광도는 640 nm 파장에서 측정하였다(Ministry of Environment in Korea, 2019a; 2019b). 분석기의 최소 검출 한계(MDL, Minimum Detection

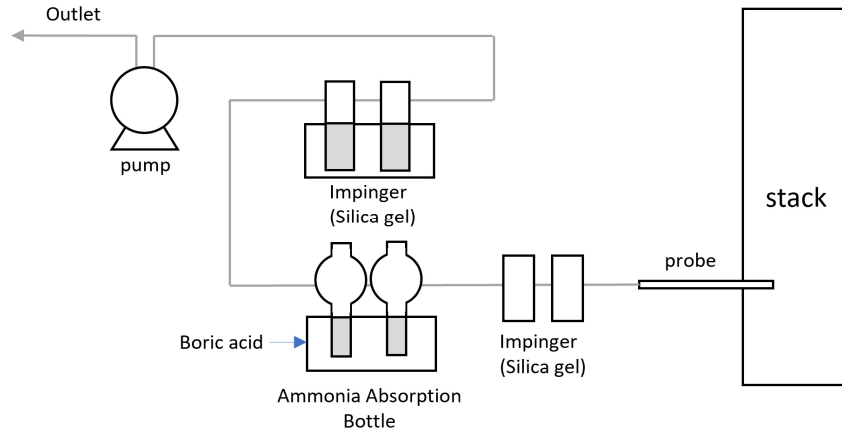


Fig. 1. A schematic diagram of ammonia sampling in oil refining facilities

Limit)는 0.0056 ppm으로 나타났으며, Blank Value는 0으로 나타났다. 검량선 작성을 위한 표준시료는 총 5포인트 (0.002, 0.018, 0.033, 0.049, 0.065, 0.08 mmol/L)로 진행하였으며 R<sup>2</sup>값은 0.99로 나타나 높은 직선성을 보였다. RSD는 0.17~0.84%로 나타났다.

### 2.3 정유시설의 NH<sub>3</sub> 배출계수 개발방법

암모니아 배출계수는 식 (1)을 통해 산정하였으며, 일평균누적유량 및 일평균정유량은 해당 정유시설의 협조를 받았다.

$$EF_{NH_3} = C_{NH_3} \times \frac{17.031}{22.4} \times \frac{1}{Flowrate \times 10^{-6} \times FC_{day}} \quad (1)$$

여기에서,

NH<sub>3</sub> emission factor (kgNH<sub>3</sub>/kL) : NH<sub>3</sub> 배출계수

C<sub>NH<sub>3</sub></sub> (ppm) : 배기가스 중의 일평균 NH<sub>3</sub> 농도

Flow rate (m<sup>3</sup>/day) : 일평균누적유량

FC (kL/day): 일평균 정유량

## 3. 연구결과

### 3.1 정유산업의 NH<sub>3</sub> 배출 농도

NH<sub>3</sub> 농도 측정 결과, Table 2에서 보는 바와 같이 사업장 A의 암모니아 농도는 0.04 ppm, 사업장 B의 암모니아

농도는 0.17 ppm, 사업장 C의 암모니아 농도는 0.13 ppm으로 분석되었다. 각각의 표준편차는 사업장 A는 0.04 ppm, 사업장 B는 0.08 ppm, 사업장 C는 0.09 ppm으로 나타났다. 해당 사업장 담당자와의 면담 결과, FCCU 가동 시 암모니아 농도는 사업장의 시설 가동 상황에 따라 영향을 많이 받기 때문에 최소 0.08 ppm에서 최대 7 ppm까지 편차가 크게 발생하는 등 사업장별 농도 차이 및 편차가 클 수 있는 것으로 조사되었다.

Table 2. Ammonia concentration in FCCU at oil refining

Site	Sampling	NH <sub>3</sub> Concentration (ppm)	Standard Deviation (ppm)
Plant A	3	0.04	0.04
Plant B	4	0.17	0.08
Plant C	3	0.13	0.09

### 3.2 석유정제시설의 NH<sub>3</sub> 배출 계수

배출계수 산정 결과, Table 3에서 보는 바와 같이 사업장 A의 암모니아 배출계수는 0.0001 kgNH<sub>3</sub>/kL, 사업장 B의 암모니아 배출계수는 0.0003 kgNH<sub>3</sub>/kL, 사업장 C의 암모니아 배출계수는 0.0002 kgNH<sub>3</sub>/kL으로 나타났으며, 평균 암모니아 배출계수는 0.0002 kgNH<sub>3</sub>/kL으로 나타났다. 표준편차는 사업장 A와 B는 0.0001 kgNH<sub>3</sub>/kL, 사업장 C는 0.0002 kgNH<sub>3</sub>/kL으로 나타났다.

Table 3. Ammonia emission factor in FCCU at oil refining

Site	NH <sub>3</sub> Emission Factor (kgNH <sub>3</sub> /kL)	Standard Deviation (kgNH <sub>3</sub> /kL)
Plant A	0.0001	0.0001
Plant B	0.0003	0.0001
Plant C	0.0002	0.0002

선행연구와의 배출계수 비교 결과를 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 산정한 배출계수는 2018년 국립환경과학원에서 진행된 국내 사업장을 대상으로 한 연구와 유사한 값으로 나타났으며, 현재 국가 대기오염물질 배출량 통계에서 적용하고 있는 0.155 kgNH<sub>3</sub>/kL와 매우 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 현재 국가미세먼지정보센터에서 석유제품산업 암모니아 배출량 산정 시 적용하고 있는 배출계수가 1994년 미국에서 개발된 배출계수를 적용하고 있어, 기술의 발전 및 국내 특성이 반영되지 않았기 때문인 것으로 판단된다(NEIR, 2021).

Table 4. Comparison of NH<sub>3</sub> emission factor of the oil refining industry

This Study (kgNH <sub>3</sub> /kL)	National Institute of Environmental Research (2019) (kgNH <sub>3</sub> /kL)	CAPSS (kgNH <sub>3</sub> /kL)
0.0002	0.0002	0.155

### 3.3 배출계수 적용에 따른 배출량 비교

배출량 비교를 위해 국가미세먼지정보센터에서 2017 국가 대기오염물질 배출량 통계 활동도 자료를 협조받았으며, 식 (2)를 이용하여 배출량을 산정하고 비교하였다.

$$E_{ij} = A \times EF_{ij} \tag{2}$$

여기에서,

E<sub>ij</sub> : 석유제품업 시설 j에서 배출되는 오염물질 I의 배출량 (ton/yr)

A : 원유 투입량(kl/yr)

EF<sub>ij</sub> : 석유제품업 시설 j의 오염물질 I 배출계수(kg/ton)

배출량 산정 결과는 Fig. 2와 같다. 배출량 비교 결과, 본 연구에서 개발한 배출계수 적용에 따른 NH<sub>3</sub> 배출량은 32 ton/yr으로 나타났으며, 현재 CAPSS 2017 석유제품산업 NH<sub>3</sub> 배출량 24,953 ton/yr보다 24,921 ton/yr 감소한 것으로 나타났다. 따라서, 신뢰성 있는 배출량 산정을 위해 국내 특성을 반영한 국가 공인 배출계수 개발이 필요할 것으로 판단된다.

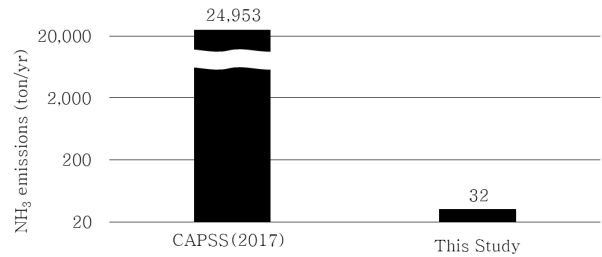


Fig. 2. Comparison of NH<sub>3</sub> emissions according to the application of emission factor

## 4. 결론

본 연구에서는 국내 석유정제시설 FCCU를 대상으로 NH<sub>3</sub> 농도를 측정하고 배출계수를 산정하였다. 시료는 석유정제시설 3개의 사업장에서 3일간, 사업장당 3개 이상 채취하였으며, 인도페놀법을 이용하여 NH<sub>3</sub> 농도를 측정하였다. 또한, 산정된 배출계수를 이용하여 배출량을 산정하여 기존 배출량과 비교하였다.

국내 석유정제시설 3곳의 FCCU NH<sub>3</sub> 농도 측정 결과, 사업장 A의 NH<sub>3</sub> 농도는 0.04 ppm, 사업장 B는 0.17 ppm, 사업장 C는 0.13 ppm으로 나타났다. 평균 NH<sub>3</sub> 배출계수는 0.0002 kgNH<sub>3</sub>/ton으로, 2018년 국립환경과학원에서 진행된 선행연구와 유사한 값으로 나타났다.

본 연구에서 산정한 배출계수는 현재 CAPSS에서 적용하고 있는 0.155 kgNH<sub>3</sub>/ton 와는 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 국내에서 현재 적용하고 있는 배출계수가 1994년 미국에서 개발되어 기술의 발전 및 국내 특성을 반영하지 못했기 때문인 것으로 판단된다.

2017년 국가미세먼지정보센터 CAPSS 활동도 자료에 실측 개발한 암모니아 배출계수를 적용하여 배출량을 산정한 결과, 기존 배출량보다 24,921 ton/yr 감소하였다. 이것은 현재 우리나라에서 석유제품산업의 암모니아 배출량 산정 시 적용하는 1994년 미국 EPA의 암모니아 배출

계수가 국내 실정을 반영하지 못한다는 것을 알 수 있다. 따라서, 국내 특성을 반영한 국가 공인 NH<sub>3</sub> 배출계수가 개발된다면, 보다 정확한 암모니아 배출량을 산정할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 3개 사업장에서 채취한 11개의 시료를 이용해 산정하였기 때문에, 국가 공인 배출계수 개발을 위해서는 더 많은 측정자료와 대표성 확보가 필요하다. 본 연구는 향후 생산공정 석유제품산업 NH<sub>3</sub> 배출계수 개선의 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사사

본 연구는 국립환경과학원 「암모니아 배출원조사 및 배출계수 개발(II) - 소비 및 석유정제 암모니아 배출원 조사 -」(과제번호 : NIER-SP2020-201)와 환경부 「기후변화 특성화대학원사업」의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Shin DW. 2017. Management Strategies to Reduce PM-2.5 Emission: Emphasis-Ammonia, Sejong, Korea, Korea Environment Institute, KEI Working Paper 2017-09.
- IQAir. 2020. 2020 World Air Quality Report, Goldach, Swiss, p. 14.
- National Air Emission Inventory and Research Center, National Air Pollutant Emission Estimation Manual (IV), Chung-ju Si, Korea, 2021.
- NEIR (National Institute of Environmental Research). 2019. Investigation of ammonia emissions and development of emission factors (I) - Investigation of ammonia emissions during production process -, Incheon, Korea.
- NEIR (National Institute of Environmental Research). 2018. A Study on Improving the Reliability and Accuracy of Air Pollutant Emissions, Incheon, Korea.
- Ministry of Environment in Korea. 2016. Fine Dust, What Is It? Ministry of Environment: Incheon, Korea.
- Ministry of Environment in Korea. 2017. Management Strategies to Reduce PM-2.5 Emission, Sejong Si, Korea.
- Ministry of Environment in Korea. 2019a. Standard Methods for the Measurements of Air Pollution, Sejong Si,

Korea.

Ministry of Environment in Korea. 2019b. Standard Method of Odor Compounds, Sejong Si, Korea.

Siemens industry. 2016. NH<sub>3</sub> Slip Monitoring in Fluidized-bed Catalytic Cracking Using the LDS 6 Gas Analyzer, Houston, United States of America.

US EPA. 1994a. Development and section of ammonia emission factors, Washington D.C, United States of America.

US EPA. 1994b. AP-42: Compilation of Air Emissions Factors, Washington D.C, United States of America.

KLRI. 2018. Integrated management of air pollutants and greenhouse gases, Sejong Si, Korea.

KEITI. 2020. A plan to improve the reliability of domestic greenhouse gas inventory according to the new climate system, Seoul, Korea.