

5B1) 석유화학산단의 VOCs 오염원 분류표 개발 및 공선성 검증 Development of VOCs Source Profiles and Examination of Collinearity in the Petrochemical Industrial Complex

황인조¹ · 허 당¹ · 전준민¹ · 김동술²

경희대학교 산학협력기술연구원, ¹순천제일대학 그린전남환경종합센터,

²경희대학교 환경응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터

1. 서 론

VOCs 물질 (악취성 VOCs 포함)을 배출하는 오염원은 농수산물 시장, 도축시설, 축산폐수 처리시설, 폐기물 처리시설, 비료공장, 세탁업소, 하수종말처리장, 자동차 수리업, 음식료품 제조, 섬유 가공업, 가죽 제조업, 인쇄, 화학약품 제조업, 매립장, 축사, 석유화학 공장 등 매우 다양하다. 이러한 오염원 중에서 대규모의 석유화학산단은 VOCs 물질 (악취성 VOCs 포함)을 저감하려는 나름대로의 노력에도 불구하고 주변지역의 악취오염 민원 제기에 따른 해결방안 및 대기질 관리방안이 아직 미흡하며, 이에 대한 대책 및 관리방안의 수립이 절실히 요구된다 (전준민 2001). 이러한 대규모 오염원에 대한 제어와 관리 방안을 마련하기 위해서는 개별 오염원 중심의 규제가 시행되어야 하며, 이를 위해 수용체 (receptor)에서 오염물질의 특성을 분석한 후 오염원의 기여도를 평가하는 수용방법론 (receptor methods)의 적용은 필수적이다 (황인조와 김동술, 2003).

수용방법론의 적용을 위해서는 먼저 정확한 오염원 분류표의 확보가 선행되어야 한다. 이러한 오염원 분류표는 수용방법론에 적용되기 전에 각 오염원 사이의 공선성 (collinearity)의 존재를 확인해야 한다. 즉, 각 오염원 상이의 종속, 독립 여부를 검증해야 하며, 이를 위해 특이값 분해 (singular value decomposition: SVD)라는 기법이 사용된다. 다양한 오염원에 대한 오염원 분류표의 확보 후 수행되는 SVD 기법은 이러한 오염원 분류표의 검증 차원에서 필수적으로 수행되어야 하며, 향후 수용방법론 특히, CMB 모델의 적용시 중요한 기초자료로 사용될 것이다. 따라서 본 연구에서는 전술한 바와 같이 석유화학산단에서 VOCs 물질 (악취성 VOCs 포함)을 배출하는 개별 오염원에 대한 구성물질 성분비를 구하여 오염원 분류표를 개발하고, SVD 기법을 이용하여 이러한 오염원 분류표가 실제 CMB 모델과 같은 수용방법론에 적용될 수 있는지를 검증하고자 한다.

2. 연구 방법

석유화학산단에서 악취성 VOCs 물질의 채취는 2001년 10월부터 2002년 8월까지 총 17개 사업장에서 수행되었다. 즉, 17개 오염원에서 각 공정별 (저장시설, 출하시설, 집수조, pump, 폐수처리장 등)로 악취성 VOCs 물질을 채취하였다. 시료는 맑은 날 주위 건물의 영향을 받지 않기 위해 지상 약 1.5 m 높이에서, 미국 EPA의 TO-14에서 권장하고 있는 캐니스터 (Silicocan, 6 L, 미국 Restec사)를 이용하여 채취하였다. 캐니스터는 시료 채취 전에 3회의 세척과정을 통해 잔존하는 오염물질을 제거하고, 진공펌프를 이용하여 진공상태로 만든 후 밸브를 잠그고 시료의 채취시 밸브만 열면 시료를 채취할 수 있도록 하였다.

각 오염원별로 채취된 시료는 GC-MS (model: HP-6890/HP-5973N, 미국 HP)를 이용하여 총 35개의 TO-14 VOCs 물질을 분석하였으며, 컬럼은 HP-1 capillary 컬럼 (60 m×0.32 mm×5 μm)을 사용하였다. 시료의 분석시 검량선의 작성을 위하여 Supelco사의 TO-14에 준하는 100 ppb 표준가스를 희석하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 오염원 분류표를 작성한 후 공선성에 대한 유효검증을 실시하여 오염원 분류표를 개발하고자 하였다. 표 1은 석유화학산단의 대기 중 VOCs (악취성 VOCs 포함) 농도에 영향을 미칠 수 있는 12개 오염원의 VOCs 물질 구성성분비를 나타낸 것으로서 SVD 기법에 적용하기 전 단계의 오염원 분류표이다.

일반 배출원을 보면 주유소, 자동차, 도로포장은 톨루엔의 구성성분비가 가장 높게 나타났으며, 도장에서 자일렌과 에틸벤젠이 높았다. 사업장 배출원에서는 전반적으로 톨루엔의 농도가 높았으며, 비료는 에틸벤젠, 폐수처리장에서는 비닐클로라이드가 가장 높은 구성성분비를 가진 것으로 조사되었다. 전체적으로 보면 일반 배출원에서는 비교적 고르게 구성성분비가 나타났으나 사업장 배출원에서는 특정물질의 구성성분비가 높은 것을 알 수 있다.

Table 1. Source profile determined in the petrochemical industrial complex (unit : wt %).

Compounds	Gasolin eVapor	Graphic Art	Vehicle	Road Covering	Oil Refinery	Coating	Waste Water	Incinerate Facility	Fertilizer Plant	Tank Storage	Petrochemical Plant	Iron Mill
Freon 12	1.37	0.28	10.89	9.50	1.32	0.00	0.01	0.02	0.00	0.55	0.00	1.64
Methyl chloride	0.79	0.12	6.42	7.21	3.13	0.00	0.62	0.00	0.00	0.81	0.01	1.89
Freon 114	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.04
Vinyl chloride	0.76	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	64.25	0.08	0.03	0.00	0.00	0.63
Methyl bromide	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
Freon 11	0.35	0.09	2.82	2.44	4.78	0.00	0.01	0.01	0.01	0.46	0.00	0.39
Vinylidene chloride	0.16	0.09	1.27	0.91	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Dichloromethane	1.38	0.00	6.80	4.77	9.06	0.96	0.27	6.03	0.00	0.24	0.01	2.82
Freon 113	0.91	0.45	7.94	6.03	11.16	0.00	0.03	0.02	0.00	1.13	0.01	0.42
1,1-Dichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00	0.10
cis-1,2-Dichloroethylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.55	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.17
Chloroform	0.47	0.00	3.48	2.71	6.06	0.01	0.78	0.60	0.01	0.13	0.00	0.82
1,2-Dichloroethane	0.57	2.33	3.28	3.00	1.20	0.03	21.47	0.82	0.00	0.00	0.00	0.57
Methyl chloroform	0.57	0.21	4.42	3.41	7.73	0.01	0.02	1.21	2.62	0.42	0.00	0.28
Benzene	1.11	0.32	4.24	4.14	1.31	0.41	10.65	1.17	0.08	29.02	0.01	56.48
Carbon tetrachloride	0.43	0.14	3.06	2.91	7.73	0.01	0.02	0.09	0.00	0.58	0.00	0.62
1,2-Dichloropropane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
Trichloroethylene	0.81	0.00	6.61	4.84	9.07	0.00	0.06	8.83	0.00	0.00	0.01	0.23
cis-1,3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.47	0.00	0.00	0.00	0.01
trans-1,3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
1,1,2-Trichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Toluene	39.37	4.49	9.52	6.54	5.49	30.06	0.13	35.98	1.10	35.87	99.70	24.09
1,2-Dibromoethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Tetrachloroethylene	0.75	0.00	6.15	5.49	10.38	0.01	0.05	0.07	0.00	0.05	0.01	0.06
Chlorobenzene	0.00	0.40	0.00	1.17	9.92	0.30	0.02	0.18	0.00	0.10	0.02	0.10
Ethylbenzene	2.31	21.40	3.09	4.32	2.50	17.58	0.13	13.71	95.78	3.20	0.06	1.89
m,p-Xylene	5.86	34.86	2.81	4.62	2.69	12.92	0.36	12.77	0.02	4.22	0.03	1.63
Styrene	0.31	0.00	2.62	2.17	0.73	1.23	0.06	4.57	0.32	0.00	0.00	0.67
o-Xylene	5.55	31.30	4.08	6.53	2.73	17.89	0.25	7.60	0.01	3.94	0.03	1.23
1,3,5-Trimethylbenzene	8.72	0.00	4.30	6.14	1.66	7.23	0.02	1.00	0.00	5.05	0.00	0.75
1,2,4-Trimethylbenzene	26.95	3.52	6.21	11.15	1.07	9.56	0.03	0.37	0.00	14.09	0.09	0.26
m-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19
o-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.65
p-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
Hexachlorobutadiene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

사 사

본 연구의 일부는 1999년 한국학술진흥재단 대학부설연구소 지원과제 (과제번호 : 99-005-E00025) 의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 전준민 (2001) 여수산단의 대기 중 휘발성유기화합물 (VOCs)의 배출량 산정 및 기여도 추정, 전남지역 환경기술개발센터 보고서.
- 황인조, 김동술 (2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 19(6), 701-717.