

3A2) 석유 정제공정 중 다환방향족탄화수소의 배출특성연구

Survey on Emission Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Refinery Process

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

1. 서 론

산업의 발달로 인해 오염물질이 증가하고 있으며 특히 화석연료의 소비증가, 합성화학물질의 생산과 이들 제품의 사용, 교통량의 증가 등은 환경 중에서 잔류시간이 길며, 먹이사슬을 통해 동식물의 체내에 축적되며 독성이 강한 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)의 배출을 증가시키고 있다. POPs 중 하나인 다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 탄소와 수소로 이루어진 2개 이상의 고리를 가진 방향족 화합물로 변이원성과 발암성을 일으키는 물질로 다양한 경로를 통해 환경 중으로 배출되고 있다. PAHs의 주요 발생원은 석탄, 석유로 대표되는 화석연료 등의 불완전연소과정에 의한 것으로 보고되어 있으며 또한 알루미늄제조업, 산불, 소각장, 코크스와 아스팔트제조공정, 식품의 조리, 담배연기 등의 불완전 연소가 일어나는 과정 중에서 PAHs의 생성도 많은 것으로 지적되고 있다. 미국 EPA에서는 PAHs의 배출원을 크게 연료연소, 소각 및 기타연소, 이동배출원, 서비스업, 제조업, 기타 배출원 등으로 나누어 관리하고 있으며, 이 배출원들을 다시 세분화하여 105개 분야(연료연소 20개 분야, 소각 및 기타 8개 분야, 이동배출원 3개 분야, 서비스업 7개, 고무 및 플라스틱 제조 5개, 금속산업 9개, 목재 및 제지 8개, 비금속산업 4개, 석유 및 코크스산업 7개, 섬유산업 1개, 의약품산업 1개, 장비제조업 3개, 화학물질 제조 14개, 기타산업 9개, 그리고 기타 미분류배출원 등)로 나누어 배출량 산정 등의 평가를 하고 있다. 그러나 국내에는 PAHs에 대한 연료나 공정의 특성을 고려한 배출원 및 배출량 산정의 체계적이고 세부적인 자료가 없으며 일부 산발적으로 PAHs에 대한 배출농도와 특성 등이 평가되어져 있는 정도이다.

본 연구에서는 미국 EPA PAHs 배출원으로 분류되어 있는 석유정제업에 대해 공정별로 PAHs의 배출농도 특성과 배출량 등을 평가하여 향후 국가 PAHs 배출량 산정 및 저감정책의 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 연구 방법

조사대상 석유정제시설은 우리나라에서 가동되고 있는 5개 정유사 중 D, E 2개 정유사를 선정하여 고정오염원 중 보일러 및 공정 가열기, 잔여가스소각시설, 폐수소각시설 등에서 배출되는 PAHs의 배출특성을 평가하기 위해 공정별로 1기씩을 선택하여 조사하였다.

2.1 시료채취

반휘발성인 PAHs는 흡착제와 흡수액을 이용하여 가스상 PAHs 시료를 채취하였고, 입자상 PAHs는 먼지 시료채취방법과 동일하게 등속흡입으로 채취하였다.

2.2 시료전처리 및 분석

석유정제시설의 방지시설 전단과 후단에서 포집한 원통형 여지, XAD 수지를 각각 US EPA TO-13A에 준하여 전처리하였고 흡수액은 Hexane으로 시료와 용매를 10:1의 비율로 두 번 액-액 추출하여 XAD 수지로 구성된 기체상 시료에 합하여 전처리 하였다. 시료 채취한 XAD 수지, 원통형 여지를 Dichloromethane, Hexane을 각각 50:50의 비율로 섞어 용매로 하여 24시간 이상(4cycles/hr 이상) 속실텔을 이용하여 추출하였다. 이 추출액을 회전 농축기를 사용하여 2~3ml로 농축하여 Hexane으로 액-액 추출한 흡수액과 XAD 수지의 추출액을 합하여 기체상 시료로 하였다. 시료의 정제를 위해 185°C에서

16시간 이상 가열하여 활성화시킨 실리카겔 4g을 Pentane을 용매로 하여 슬러리 상태로 충전하였다. 추출시료를 10ml로 농축 mass up하여 그 중 5ml만 컬럼에 로딩하고 Pentane과 Dichloromethane(v:v=6:4) 혼합용매를 이용하여 최종 용출하였다. 나머지 5ml의 시료는 따로 보관하였다. 이렇게 정제한 시료를 다시 회전 감압 농축기와 질소 농축기를 사용하여 최종 시료의 부피를 1ml가 되도록 농축하고 Internal Standards(naphthalene-d₁₀, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₀, perylene-d₁₀)의 총량이 0.5 μ g이 되도록 첨가하였다. 전처리가 완료된 시료의 분석은 GC/MSD를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

D사의 경우 공정가스나 코크스, 혼합연료 등을 연료로 하는 시설보다 B-C유만을 연료로 하는 발전시설인 D-5시설에서의 Σ PAHs가 402.674 μ g/Sm³로 가장 높았으며 다음은 폐가스소각시설인 D-3, 코크스를 연료로 하는 발전시설인 D-1시설 순이었다. E사에서는 B-C유와 공정가스를 연료로 하는 발전시설인 E-1시설의 전단이 3,918.103 μ g/Sm³으로 가장 높았고 다음은 E-5(폐수소각시설)시설, E-3(폐가스소각시설)시설 순으로 각각 174.236 μ g/Sm³, 153.777 μ g/Sm³이었다. 나프타개질공정인 D-2시설과 경질유정제공정인 E-2시설은 각각 68.972 μ g/Sm³, 13.203 μ g/Sm³으로 각 정유사 고정오염원 중 가장 낮은 PAHs 농도함을 나타내었다. 물질별로 살펴보면 대표적인 PAHs 화합물 중 하나로서 촉매분해나 개질과정에서 생성될 수 있는 나프탈렌이 다른 물질에 비해 전반적으로 높은 농도로 조사되었다. 이는 naphthalene이 여러 개의 벤젠 고리를 가지는 PAHs 중에서 가장 기본적인 화학구조를 가지고 있기 때문이며 조사 대상 물질 중 벤젠 고리가 4개 또는 5개이고, 그 구조가 구모양에 가까운 PAHs일 수록 그 배출 농도가 낮은 것으로 나타났다. IPCS(International Programme on Chemical Safety, 1998)자료의 배출원별 PAHs profile을 살펴보면 석유정제업의 경우 석유정제과정에서 naphthalene의 배출비율이 16개 PAHs 중 85%, 2~3개의 고리를 가지는 PAHs의 비율이 94% 정도라고 나타나 있다. 본 연구의 조사대상 시설에서는 경질유정제공정의 간접가열로인 E-2, 납사개질 공정의 간접가열로 D-2 및 상압증류 공정의 간접가열로인 D-4시설의 16개 PAHs에 대한 naphthalene이 차지하는 비율이 각각 54.3%, 80.4%, 82.7%이었고 다른 시설은 naphthalene의 비율이 85% 이상이었다. 또한 전체 PAHs에 대해 발암성 물질로 분류되어 있는 7개의 PAHs가 차지하는 비율은 0.1~5.9% 범위를 보였다. PAHs 중 발암성 물질로 분류되어 있는 benzo(a)pyrene과 dibenz(a,h)anthracene은 독일의 경우 HAPs로 분류하고 국가 배출기준을 두고 있으며 배출량이 0.5g/hr일때 100 μ g/Sm³으로 설정되어 있다. 조사대상 시설의 benzo(a)pyrene과 dibenz(a,h)anthracene 배출농도 범위는 ND~13.630 μ g/Sm³로 독일의 HAPs 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 그러나 2005년, 2006년도에 조사하였던 폐기물소각시설(2.521~26.399 μ g/Sm³)이나 하수슬러지 소각시설(1.153~189.449 μ g/Sm³)에 비해서 평균 농도합이 비교적 높게 배출되는 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

- 백성욱, 최진수 (1996) 환경대기 중 다환방향족탄화수소의 출현양상과 거동(II), 대한환경공학회지, 18(5), 573-586.
- Chen, S.J., H.B. Su, J.E. Chang, W.J. Lee, K.L. Huang, L.T. Hsieh, Y.C. Huang, W.Y., Lin, and C.C. Lin (2007) Emissions of Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) from the pyrolysis of scrap tires. Atmospheric Environment, 41, 1209-1220.
- Li, C.-T., H.-K. Zhuang, L.-T. eh, W.-J. Lee, and M.-C. Tsao (2001) PAH emission from the incineration of three plastic wastes, Environment International, 27, 61-67.
- Menichini, E. and F. Monfredini (1997) A collaborative study of a method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash from waste incineration, Chemosphere, 35(10), 2389-2404.