BA9) 석유화학공정에서의 휘발성유기화합물질 배출특성

Characteristics of Emission for Volatile Organic Compounds in Petrochemical Industry

차준석 · 김진영 · 정일록 · 박일수 · 홍지형 · 석광설 · 김대곤
국립환경연구원 대기연구부 대기공학과

1. 서론

석유화학공정은 석유화학제품의 특성상 유기용제를 많이 사용하고 있기 때문에 국내·외적으로 휘발성유기화합물질의 배출원으로 큰 부분을 차지하고 있는 시설이다. 국내에서 석유화학시설은 울산공단, 여천공단 및 대산공단에 밀집되어 있고, '96년 10월 여천공단이 대기보전 특별대책지역으로 지정되어 휘발성유기화합물질 배출저감을 위한 종합대책이 고시되면서부터 많은 회사들이 방지시설을 설치하여 대기질이 꾸준히 향상되어 가고 있다.

석유화학공정에서의 휘발성유기화합물질의 주배출원으로서는 최종배출구(굴뚝), 폐수처리시설, 저장 및 출하시설, 제품제조시설 등으로 크게 구분할 수 있는데, 설치된 방지시설은 각 회사의 사정에 따라 이들 시설의 일부 또는 전부와 연결되어 있다.

본 연구에서는 공단지역의 석유화학공정중 휘발성유기화합물질의 방지시설이 설치되어 있는 최종배출구에서 Tedlar bag을 이용하여 시료를 채취하고 성분을 분석하였으며 방지시설의 전·후단에서의 농도를 측정하여 방지시설의 효율도 평가하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서의 측정 및 분석대상물질로는 각 사업장이 현재 환경부에 보고하고있는 TRI(Toxic Release Inventory) 보고항목중 각 사업장에서 공통적으로 적용되는 항목인 aromatic계열의 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene류, Styrene 과 1,3-butadiene 으로 하였다.

시료채취는 Tedlar Bag(Supelco, 10L)에 0.25L/min의 유량으로 40분씩 10L를 각 사업장별로 3개이상씩 채취하였으며 사용한 bag은 재현성을 고려하여 새 bag을 질소가스로 3회이상 Purging하였으며 4일 이내에 분석을 완료하였다. Blank 시료의 자료를 t-Test 한 결과 유의수준 5%에서 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났으며 Tedlar Bag에 채취된 각각의 VOCs 성분별, 시간별 재현성 확인결과 4일후 분석시까지 평균 80%이상의 재현성을 나타내었다.(관련근거: Method 40, EPA)

채취된 VOCs은 자동열탈착장치(ATD 400, Perkin Elmer)의 on-line 기능을 이용 300㎖씩 ATD400 내의 저온응축기(Cold trap)에 흡착시켜 Capillary Column(SPB-624, VOCAL)이 장착된 GC/FID로 분석하였다. 또한 Portable VOCs analyzer 인 PID(Photo-Ionization Detector)를 이용하여 VOCs 방지시설의 전·후단 농도를 측정하여 그 효율을 평가하였으며, 측정치인 THC(Total Hydrocarbon)와 GC/FID를 이용한 각 성분별 측정결과치를 서로 비교·분석하였다.

3. 결과 및 고찰

석유화학시설에 대해 공단지역을 대상으로 현장조사를 실시한 결과 울산공단의 경우에는 자체시설 및 공정개선쪽으로 VOCs 저감대책을 세우고 있었고, 여천공단의 경우에는 VOCs 후처리시설 설치쪽으로 저감대책을 세우는 특징을 알 수 있었다. 여천공단에서는 그림1 과 같이 VOCs 방지시설의 후단에서 측정분석한 결과 1,3-butadiene 및 benzene성분이 상대적으로 많이 검출되었으며 나머지 성분은 미세한 것으로 나타나 나머지 성분의 저감효율이 상대적으로 높은 것으로 파악되었다. 또한 VOCs 방지시설의 하나인 RTO의 경우 RCO 보다 최종배출구에서 측정 분석한 결과 대기중 배출되는 농도가 상대적으로 낮게 나타났다. 한편, 울산공단지역은 특정 VOCs 후처리시설이 없어 주요 배출지점 및 소각로 후단에서 측정하였으며 측정결과 여천공단에 비해 benzene 및 toluene 성분이 다소 높게 나타났다.(그림2)

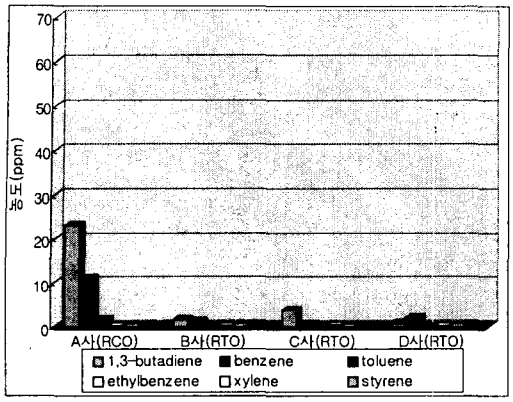

그림1) 여천공단내 VOCs 방지시설 배출농도

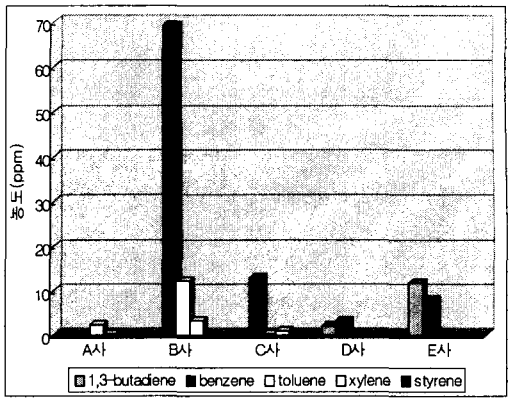

그림2) 울산공단내 VOCs 방지시설 배출농도

또한 Portable PID(Photo-Ionization Detector)를 이용한 THC(Total Hydrocarbon) 측정결과치와의 비교 시 전체 Hydrocarbon량중 분석대상의 성분이 차지하는 비중이 평균 65%이상으로 나타나 방향족계통에 대한 지속적인 관심이 요구된다.(표1참조)

표 1. 울산·여천단지내 각 사업장별 배출농도 및 THC(Total Hydrocarbon)와의 비교

구 분		농 도(ppm)							PID측정결과(ppm)	THC에 대한 타겟성분의 비중(%)	비 고
		Benzene	Toluene	E-B	Xylene류	Styrene	1,3-butadiene	계			
여천 공단	A사	11.046	1.650	0.146	-	0.01	23.12	35.973	54	67	RCO
	B사	1.285	-	0.156	-	0.015	1.805	3.261	5	66	RTO
	C사	0.754	0.136	0.362	0.006	0.022	3.813	5.093	6	85	RTO
	D사	2.154	0.056	0.154	0.072	-	0.76	3.196	7	46	RTO
울산 공단	A사	0.355	2.251	-	0.324	0.065	-	2.995	6	50	
	B사	69.277	12.165	-	3.316	-	-	84.578	44	-	시료순간 피크치 고려않함
	C사	12.95	0.146	-	0.987	-	-	14.083	-	-	
	D사	3.239	-	-	-	-	2.157	5.4	13	42	
	E사	7.862	-	-	-	-	11.838	19.7	21	94	

단, PID측정결과는 가장 안정화 된 값임.

참고문헌

EPA Report(1996) Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources using Tedlar Bags (Method 0040)

J.F. McGaughey, J.T. Bursey, and R.G. Merrill (1995) EPA Project Summary, Field Test of a Generic Method for Halogenated Hydrocarbons, EPA/600/SR-94/113

한화진(2000) 국내 VOCs 관리의 최근동향 및 전망