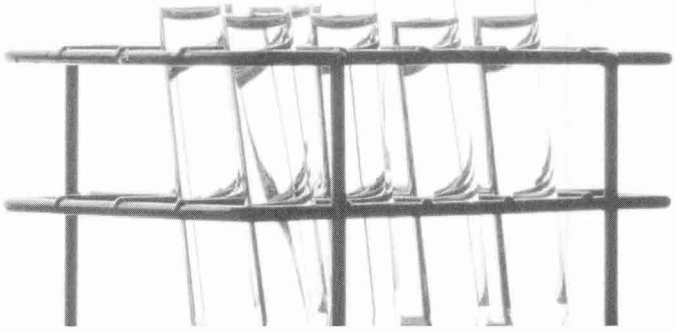
태안 앞바다 원유 유출사고에 대응한 Monitoring System의 선정과 분산유 (dispersed oil) 처리기술에 대한 제안(끝)



장일선
공학박사
(주)노바바이오그린텍 대표이사

[지난호에 이어]

5. 분석결과와 검토(Results and Discussion)

모든 분석결과는 표1과 같이 EIF 정량화에 사용된 성분집단에 표시했다. 이 논문은 Statfjord B Platform에서 수행한 실험결과에 초점을 두었다.

5. 1 Statfjord B Platform의 실험결과

먼저 모든 시료는 GC-FID로 분석하였다. 실험의 GC chromatogram(분리도)의 예는 그림 3에 있다. chromatogram의 일부 peak(첨두값)는 동정(identified) 되었다(확인): phenol, C_1-phenol, naphthalene, C_1-naphthalene, 첨가한 내부표준(istd). 맨 위의 chromatogram은 실험 시작점(기준시료, t=0)의 발생수 및 110 mg/ℓ 분산유 농도에 대한 것이다. chromatogram은 대부분 n-alkane peak이다. 침강 24시간 후(가운데 chromatogrum)에는 분산유 농도는 14 mg/ℓ로 감소하였으며 n-alkane의 peak의 높이는 낮아졌다. 수용성 화합물로 알려진 label을 붙인 peak는 쉽게 알아볼 수 있다(동정). 48시간 침강 후의 분산유 농도는 3 mg/ℓ로 감소하였다. n-alkane의 peak는 대단히 낮으며 chromatogram은 거의 phe-nol, naphthalene, C_1-naphthalene과 같은 용존 화합물이 점하고 있다.

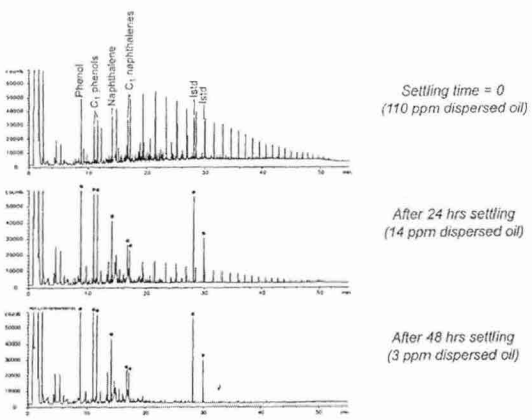


그림3. Statfjord B의 침강시험 GC chromatogram

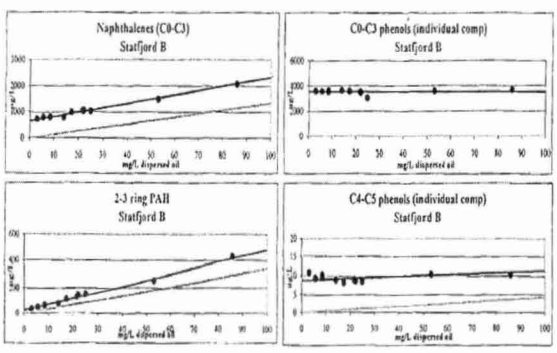
Statfjord B에서 수행한 실험결과는 그림4에 있다. 여기서 분산유 농도는 X-축이고 상이한 EIF 집단의 농도는 Y축이다. 실험 data와 함께 5~100 ㎎/ℓ 의 분산유에 대한 EIF 집단의 이론적 농도값을 계산하였는데 이 계산은 Statfjord 원유(표 2)의 성분에 기초하였다. EIF집단의 이론적으로 계산한 농도는 발생수 내의 분산유에 의한 것임을 알 수 있다. 그러나 일부 분석값의 정확도는 검출한계에 근접할 수록 측정값의 부정확도가 증가하여 한계가 있을 것이다. C_0~C_3 및 C_4~C_5의 총 알킬화 페놀의 이론적 농도는 계산이 불가능하였다. 왜냐하면 원유분석에서 C_2~C_5 phenol의 총 ion chromatogram에 간섭이 있기 때문이다.

그러나 분석한 각 성분의 농도와 총 phenol의 농도의 합계에 대한 실험 data는 알 수 있다(C_2~C_5 phenol의 총 ion chromatogram을 적분하였다).

이 결과로 분산유의 농도와 naphthalene, 2~3 ring PAH, 4~6 ring PAH, C_6~C_9 phenol 등 EIF집단(환경영향인자)의 각 성분 사이에는 상관관계가 크다는 것을 알 수 있다. 즉 EIF화합물은 주로 분산유에 포함되어 있다는 것을 의미한다.

유적(oil droplets)의 기여도는 발생수에 용존된 naphthalene류 특히 naphthalene과 C1-naphthalene의 농도의 기여도 보다(상대적으로 물에 잘 녹는다) 낮다.

C_0~C_3 phenol과 C_4~C_5 phenol의 일부는 이와 같은 상관관계가 없다. 즉 분산유의 이들 성분의 함량은 중요성이 없다. C_4~C_5 phenol 집단의 용해도 변동이 커서 이 EIF집단에서 추이(trend)가 불분명하다.



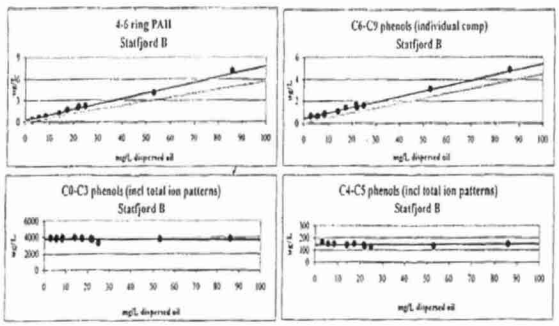


그림4. Statfjord B(검은 점과 선)의 침강실험결과 분산유의 기여도를 계산한 농도(갈색선)도 포함시켰다.

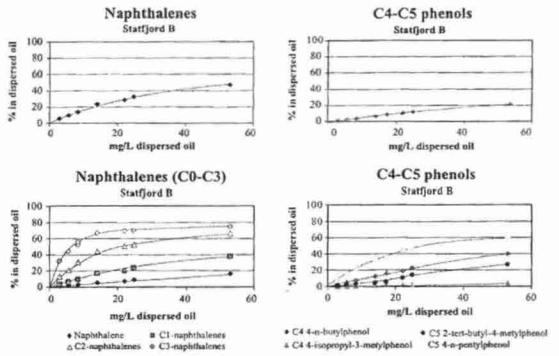


그림 5. 침강(고착)실험에서 좌측 graph는 총 naphthalenes류와 naphthalene alkyl 동족체의 분포곡선이고 우측 graph는 총 C_4-C_5 phenols과 C_4 및 C_5 phenols의 개별 분포곡선이다.

그림 5는 침강실험에서 구한 동일한 EIF집단에 있는 각 성분의 기여도를 상세히 기술한 것이다. 그림 5의 좌측 2개 graph에서 naphthalene과 이것의 alkyl homologues(알킬 동족체) 사이에는 용해도의 차가 크다는 것을 알 수 있다. 분산유 20 ㎎/ℓ 농도에서 naphthalene은 10% 이하이며 C_3 naphthalene이 70% 이상인 것을 알 수 있다. 만일 분산유 농도가 50 ㎎/ℓ 이면 C_2-naphthalene의 65% 이상 및 C_3-naphthalene의 75% 이상이 분산유적(droplets)에 있음을 이 graph가 보여준다. 또한 phenanthrene과 dibenzothiophene 및 이들의 alkyl 동족체도 naphthalene과 동일한 추이(경향)를 보인다(16, 17).

그러나 phenanthrene과 bidenzothiophenes은 일반적으로 물 용해도가 낮아 naphthalenes처럼 그 차가 분명하지 않다.

그림 5의 우측 graph은 모두 C_4-C_5 phenols를 표시하는데 이 EIF 집단에 속한 성분의 물 용해도 편차를 또한 보여준다. Gullfaks C[16]의 분석결과도 동일한 경향을 보였다.

그림 6은 Gullfaks C platform의 침강실험에서 물 표면을 채취한 유막(oil film) 시료의 성분이다. Statfjord B에서는 유막시료를 채취하지 않았다. 유막의 성분은 모든 분석 대상성분(analyte)을 내적으로 C_{30}-hopane으로(기름 속의 biomakrer로서 생분해와 풍화작용에 내성을 보이는 물질 즉 용해도와 증발 손실이 있다) 정규화(normalized/표준화)하여 정량화하였다. 침강시간 동안 물상(water phase)에서 유막으로 분할(partition)된 수용성 화합물(water accomodated compound)은 없다. 유막의 각 성분의 분포는 순 원유(fresh cru-de oil)의 성분과 대단히 유사하다. 그러나 유막에는 가장 휘발성이 강한 PAHs(즉 naphth-alenes과 phenanthrene)의 함량은 약간 낮다. 아마도 유막 성분이 일부 증발되어 용기의 머리공간(head space)에 있어 손실이 있는 것 같다.

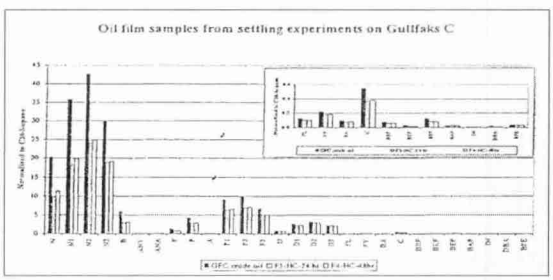


그림 6. Gullfaks C의 침강실험에서 나타난 유막(oil film)시료. 분석결과를 C_{30}-hopane으로 정규화/ 표준화(normalized)하였다.

5. 2 발생수의 분산유 함량을 감소시켜 환경영향을 감축함(Reduced environmental impact by decreasing the dispersed oil content in produced water)

표 3은 Statfjord B의 분산유 농도가 다양할 때 발생수의 EIF성분 농도의 총계를 추정한 것이다. 이 data는 그림 4의 실험 data가 원유 성분의 희귀곡선(regression line) 방정식에 기반을 둔 것이다. 분산유 함량이 40 ㎎/ℓ 에서 20 ㎎/ℓ 로 다시 5 ㎎/ℓ 로 각각 감소하였을 때 EIF 집단의 각 성분의 감소량 백분율(%)이다.

표 3 - Statfjord B의 실험에 기초한 다양한 분산유 농도에서 발생수내의 EIF성분 농도의 추정값

Dispersed oil	40㎎/ℓ	20㎎/ℓ (50% reduction)		5㎎/ℓ (87.5% reduction)	
EIF groups	㎍/ℓ	㎍/ℓ	% reduction	㎍/ℓ	% reduction
Naphthalenes	1312	991	24	751	43
2-3 ring PAH	205	122	40	60.0	71
4-6 ring PAH	3.17	1.77	44	0.71	78
C0-C3 phenols*	3521	3518	None	3516	None
C4-C5-phenols*	153	143	6	136	11
C6-C9-phenols	2.47	1.37	45	0.55	78

*) Total ion chromatogram integrated(적분/적산)

표 3에서 분산유 농도가 40 ㎎/ℓ 에서 20 ㎎/ℓ 로 (50%) 감소되면 EIF집단의 개별 성분농도는 C_4~C_5 phenol은 6%, 4~6 ring PAH와 C_6~C_9 phenols은 45%가 감소되었다. C_0~C_3 phenols은 별로 감소되지 않았다. 분산유 농도가 5 ㎎/ℓ 로 감소한 경우(즉 87.5%), 2~3 ring PAH, 4~6 ring PAH 및 C_6~C_9 phenols은 70% 이상 감소하였다. 이 결과는 그림 8(좌측 graph)에도 있으며 발생수의 PAH와 C_6~C_9 phenols의 주 근원(source)이 분산유적(dispersed oil droplet)이라는 사실을보여준다.

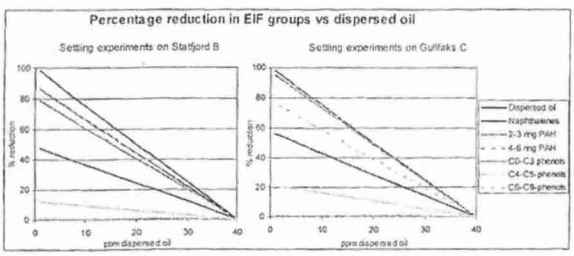


그림 8. 분산유가 40 ㎎/ℓ 에서 1 ㎎/ℓ 로 감소할 때 발생수의 EIF 성분 집단의 농도감소 백분율

결과적으로 발생수의 분산유 농도가 감소되면 다른 EIF집단 농도도 감소하지만 정도의 차이가 있으며 물상(water phase) 대(versus) 기름상(oil phase)에서 물에 녹는(용해) 분량(fraction)에 관계됨을 알 수 있다(그림 9 참고).

그림 9는 Statfjord B의 발생수 속의 분산유 농도가 변할 때 물과 기름상 사이에서 EIF성분 분포의 추정 값이다.

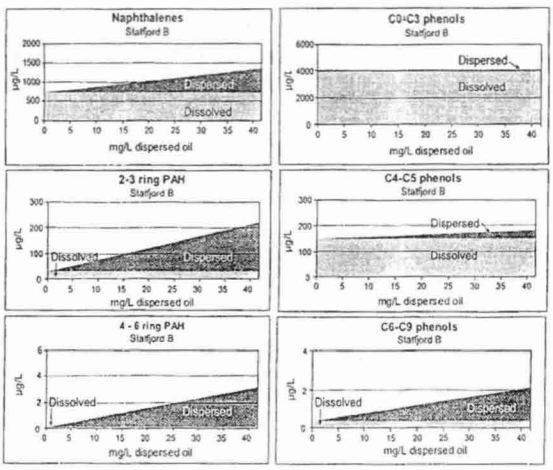


그림 9. Statfjord B에서 생산된 발생수의 분산유 농도가 변할 때 물상(water phase)과 기름상(oil phase) 사이의 EIF성분의 농도와 분율(partition)의 추정값

표 4 - 발생수의 분산유농도가 다를 때 EIF성분 농도

Dispersed oil	40mg/ℓ	20mg/ℓ (50% reduction)		5mg/ℓ (87.5% reduction)	
EIF groups	μg/ℓ	μg/ℓ	% reduction	μg/ℓ	% reduction
Naphthalenes	1201	855	129	596	50
2-3 ring PAH	167	85.6	49	24.8	85
4-6 ring PAH	3.22	1.61	50	0.40	88
C0-C3 phenols*	4303	4125	None**	3991	None**
C4-C5-phenols*	182	162	11	148	19
C6-C9-phenols	2.95	1.79	39	0.92	69

*) 적분한 총 ion chromatogram

**) 감소량이 미미하다(분석적 변동/variation에 의해)

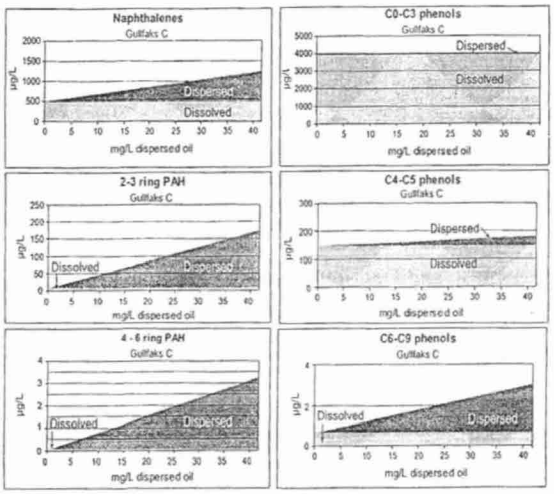


그림 10. Gullfaks C의 발생수 분산유 농도가 상이할 때 물과 기름상 사이의 EIF성분의 농도와 분율(partition) 추정값

표 4, 그림 8(우측 graph), 그림 10은 Gullfaks C platform[16]에서 수행한 유사한 실험 결과를 보여준다. Statfjord B의 결과와 유사하지만 2~3 ring PAH와 4~6 ring PAH의 백분율 감소량은 Gullfaks C의 분산유와 더 관련이 큰 것 같다. C_6~C_9 phenols 감소량은 Statfjord B보다 Gullfaks C에서 더 낮다. 이와 같은 차이는 두 유전(oil field)에서 기름의 성분과 발생수상(produced water phase)이 차이가 나기 때문인 것 같다.

Gullfaks C와 Statfjord B에서 수행한 침강 system 분석결과 용존 화합물의 농도는 물속의 분산유 농도와는 관계가 없는 것이 밝혀졌다. 이 system들은 대량의 기름과 접촉하고 있는 층수/생성수(formation water)에 기초한 것이다(Statfjord에서 'water cut'는 약 70%). Reservoir(배사구조 밑에 기름, 가스, 염수 등이 있는 공간)와 well stream(정류)에서 기름과 물이 평형을 이루어 온 것이다. 압력이 감소하여 이 평형(equilibrium)이 약간 변하였을 것이나 naphthalene보다 무거운 성분에는 이 변화가 별로 중요하지 않다. 주어진 온도에서 평형이 이루어지면 평형에 변화를 주지 않고 안정된 system(조건이 제어되는 system)에서 어떤 량의 분산유도 제거할 수 있다(즉 수용성 분률/ WAF).

※ 'water cut' : 수냉 절삭 ; 절단 표면에 물을 일정하게 공급하면서 공작기계가 절단/절삭하는것. 절단면이 밝고 부드럽다. 여기서는 물과 기름의 접촉면

여기서 기술한 system은 WAF화합물이 포함되지 않은 '깨끗한' 해수('clean' sea water)에 기름을 첨가한 system과는 다르다는 것을 강조하지 않을 수 없다. 이와 같은 system에서는 용존 양은 첨가한 기름 양에 크게 의존한다. 평형이 된 후에는 물과 기름의 두 상(phase)의 조성을 변동시키지 않고 이 들 system에서 기름상 또는 물상의 어떤 부분도 제거할 수 있다.

분산유 감축 전후에서 EIF를 계산하여 환경영향을 감소시킬 수 있는 가능성(potential)을 평가(검토)하였다. 대표적인 유전에 대한 상이한 화합물 집단의 EIF값에 대한 기여도가 그림 11에 있다. 분산유 함량은 해상 실험실에서 수행산 표준 'oil in water' 분석에 기반을 둔 것이다.

분산유 농도를 40 ㎎/ℓ 에서 5 ㎎/ℓ 로 감소시키면 파이도(통계용 pie chart)의 음영면적(shaded area)으로 나타낸 것 같이 총환경영향(인자)을 감소시킬 것이다. 이 경우에 EIF값 감소는 약 65%이다.

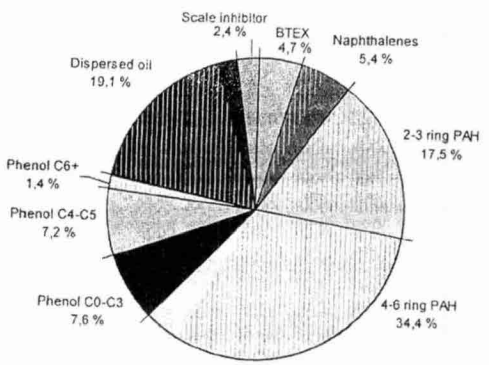


그림 11. 분산유 농도를 40 ㎎/ℓ 에서 5 ㎎/ℓ (암영/사선 부분)로 감축시키기 전후의 EIF에 대한 기여도

6. 분산유 함량을 감축시키기 위한 처리기술 (Treatment Technologies for Reducing of Dispersed Oil)

이 연구에서 발생수의 환경영향을 감소시키기 위해 분산유 제거를 증진시키는 기술개발 가능성이 지금까지 생각했던(즉[2, 7, 8]) 것 보다 더 높아졌다. 왜냐하면 발생수에서 상당량의 PAH와 더 중질의 알킬화 phenols를 제거할 수 있는 기술인데 분산유의 많은 부분이 PAH와 알킬화 phenols이기 때문이다. 앞서 다룬 분산유 규제 때문에 개량기술이 필요하다. 이 필요성에 의해 더 효율적인 hydrocyclone, 원심분리기, 부상분리장치(flotation units)의 개발과 이와 같은 설비의 결합을 통한 새로운 기술개발을 초래하였다.

이 기술 중 하나가 EPCON Technology인데 이것은 기체부상(gas flotation), 합체/응집(coalescing), 원심분리 효과(centrifugal effect)의 결합이다. 이 기술은 i.a.Osberg에서 시험을 해왔으며 분산유 제거 효과가 아주 우수한 것으로 보고되었다[18].

Cyclotech사의 PECT-F기술도 있다. PECT-F장치는 cartridge인데 이것을 탈유(deoil) hydrocyclone vessel(선박)의 유입조(inlet chamber)에 밀어 넣는다. 유적(oil droplet)의 크기가 증가되어 hydrocyclone의 기름제거 효율을 크게 증가시킨다. 이 설비를 설치한 후 방류수의 분산유 농도가 50% 이상 감축된 것으로 보고되었다[9].

C Tour기술(아직 상용화되지 않음)을 Statfjord B(해상)에서 시험하였다. C Tour 공정의 원리는 액체 응축물(liquid condensate)을 이용하는 것으로 흔히 개스압축열(gas compr-ession train)의 세정장치(scrubber)에서 볼 수 있으며 여기서는 발생수의 용존 성분 추출액체가 해당된다. C Tour 공정은 분산유 농도를 75% 이상(최적조건에서) 감축시켜 해상 시험 중[19]의 표준형 hydrocyclone과 대비를 이룬다.

7. 결 론

이 논문에서 발생수의 분산유 농도와 방향족 화합물 및 알킬화 phenols 농도와의 상관관계를 밝혔다. 발생수에 대한 실험은 Statoil이 운영하는 해상 Platform Gullfaks C와 Statfjord B에서 시행하였다. 이 실험 결과 PAH와 C_6~C_9 알킬화 phenols 농도가 발생수의 분산유 농도와 상관관계가 대단히 크다는 것이 밝혀졌다.

C_0~C_3 phenols과 BTEX가 발생수에 용존되며 이들의 농도는 분산유 농도와는 상관관계가 별로 없다. naphthalenes과 C_4~C_5 phenols 집단의 성분들의 물 용해도(물에 녹는)는 변동이 대단히 커서(알킬화에 의존) 이 EIF집단에 대한 경향(추이)은 분명하지 않다.

이 연구로 분산유 제거를 증진시키는 기술개발에 의해 발생수의 환경영향을 감소시킬 수 있는 가능성이 이전에 생각했던 것 보다 더 커진 것이 분명하다. 이 기술들에 의해 발생수에서 상당 부분의 PAH와 더 무거운 알킬화 phenols도 제거하는데 이 화합물이 분산유의 상당 부분을 차지하기 때문이다.

8. 감사의 말

이 연구는 Statoil의 자금 지원으로 수행되었다. 연구 결과를 모두 발행할 수 있게 허락한 Statoil 관계자에게 감사를 드린다.

9. 참고문헌

[1] SFT (1998). Zero discharge report. SFT (Norwegian Pollution Control Authority), Oslo, November 1998.

[2] OLF (1998). Produced water discharges to North Sea – fate and effects in the water column, Summary report. The Norwegian Oil Industry Association, OLF, Stavanger, Norway.

[3] Martinsen, I., and T. Sørgård (2002). Zero discharge philosophy: A joint project between Norwegian authorities and industry. SPE paper SPE 74000. Presented at the 2002 HSE Conference in Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March 2002.

[4] Hjelsvold, M., E. Furuholt, and S. Johnsen (2002). New method for prioritizing between emissions and discharges from the offshore industry. SPE paper SPE 73944. Presented at the 2002 HSE Conference in Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March 2002.

[5] Johnsen, S., T.K. Frost, M. Hjelsvold and T.I.R. Utvik (2000). The Environmental Impact Factor – a proposed tool for produced water impact reduction, management and regulation. SPE paper SPE 61178. Presented at the 2000 HSE Conference in Stavanger, Norway, 26-28 June, 2000.

[6] Frost, T.K, S. Johnsen and M. Hjelsvold (2002). Environmental risk management of discharges from E&P activities in the North Sea. SPE paper SPE 73854. Presented at the 2002 HSE Conference in Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March 2002.

[7] Utvik, T.I.R. (1999). Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. Chemosphere, Vo. 39, No. 15, pp. 2593-2606.

[8] Utvik, T.I.R., and J.R. Hasle (2002). Recent knowledge about produced water composition, and the contribution from different chemicals to risk of harmful environmental effects. SPE paper SPE 73999. Presented at the 2002 HSE Conference in Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March 2002.

[9] Grini, P.G., M. Hjelsvold, and S. Johnsen (2002). Choosing produced water treatment technologies based on environmental impact reduction. SPE paper SPE 74002. Presented at the 2002 HSE Conference in Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March 2002.

[10] EIF Computational Guidelines (2002). Manual for standardised modelling and determination of the Environmental Impact Factor (EIF). Draft 25/11/2002. Version 1.0, December 2002. The Norwegian Oil Industry Association, OLF, Stavanger, Norway.

[11] Rye, H. (2003) Personal communication (2003-02-10)

[12] Durell, G., B. Liu, and L.G. Faksness (2002). Produced water phenol analysis. Method development and Round Robin study. Final report. SINTEF report STF66 F02014.

[13] OLF (2002). Discharges from Norwegian continental shelf in 2001. The Norwegian Oil Industry Association, OLF, Stavanger, Norway.

[14] OLF (1999). Guidelines for chemical characterisation of produced water. The Norwegian Oil Industry Association, OLF, Stavanger, Norway.

[15] ISO 9377-2 (2000). Water quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography.

[16] Faksness, L.G., P.S. Daling and P.G. Grini (2002). Correlation between dispersed oil and PAH, NPD, and alkylated phenols in produced water. Experiments performed on the Gullfaks C Platform. SINTEF report STF66 F02115.

[16] Faksness, L.G., P.S. Daling and P.G. Grini (2002). Correlation between dispersed oil and PAH, NPD, and alkylated phenols in produced water. Experiments performed on the Gullfaks C Platform. SINTEF report STF66 F02115.

[17] Faksness, L.G., P.S. Daling and P.G. Grini (2003). Correlation between dispersed oil and PAH, NPD, and alkylated phenols in produced water. Experiments performed on the Statfjord B Platform. SINTEF report STF66 F03020.

[18] Vik, E.A., L. Jahnsen, A.J. Dinning, L. Bruaas (2001). Results from Norsk Hydros Pilot test of the Epcon Technology for produced water treatment on the Oseberg Field. EPCON Report 1/2000.

[19] Grini, P.G., C. Clausen and H. Torvik (2003). Field trials with extraction based produced water purification technologies. *In this Workshop Proceedings.*

(사)한국환경기술인연합회 입회

• 문의 : (02)852-2291~3(연합회 사무국) • 자격 : 지역협의회 가입하지 않은 준회원