

도장시설의 VOC 방지시설에 대한 제거효율성 비교연구

대기화학팀

최종욱 · 정의근 · 김현상 · 박진아 · 윤중섭 · 신정식

Comparison of VOC Removal Efficiency in Automobile Surface Coating Booth

Atmospheric Chemistry Team

Jong-wook Choi, Eui-geun Jeong, Hyun-sang Kim,
Jin-a Park, Joong-sup Yun, and Jung-sik Shin

Abstract

Five VOC removal systems of automobile surface coating booth were selected and analyzed to evaluate the removal efficiency. The VOC emission rate ranged 0.8726kg/hr to 1.1559kg/hr and toluene, ethylbenzen, and xylene of VOC were mostly emitted in automobile surface coating booth. The total VOC removal rate of activated carbon-bio cat system was shown 81.1% with ranged 83.8% of o-xylene to 79.5% of m,p-xylene removal rate and that of activated carbon-incinerator system was 80.2% with ranged 85.8% of o-xylene to 67.1% of toluene removal rate and that of two stage activated carbon system was 72.1% with ranged 77.0% of o-xylene to 66.5% of ethylbenzene removal rate, respectively. These three systems were satisfied with 70% VOC removal rate of recommended standard. The total VOC removal rates of one stage activated carbon system and water-chemical washing system were 26.0% and 27.3%, respectively, which were not satisfied with VOC recommended standard.

Key words : VOC removal, automobile surface coating booth.

서 론

각종 산업 활동에서 배출되는 휘발성유기화합물질(VOC)은 대류권 오존생성의 전구물질일 뿐 아니라 대기 중의 악취물질, 지구온난화와 성층권 오존층의 파괴물질로서 지역적, 광역적 및 전 지구적으로 대기환경에 악영향을 초래하기 때문에 대도시의 대기질을 개선하기

위해서는 우선적으로 관리가 필요한 오염물질로 대두되고 있으며^{1,2)} 최근에 이루어진 많은 연구들의 결과에 의하면, 자동차의 급증과 각종 유기용매의 사용증가 등과 같은 요인으로 인해 VOC는 대기질의 변화를 초래하는 주요인의 하나로 간주되고 있다³⁾. 주요 배출원에서 발생하는 휘발성유기화합물질의 주요 물질로 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)와 PCE, TCE,

CHC, 할로겐족 및 비할로겐족 염소를 포함한 유기화합물을 들 수 있으며, 그 중에서도 BTEX는 도시 대기중에 존재하는 전체 휘발성유기화합물질의 약 20% 정도를 차지할 정도로 대기 중으로 배출되고 있으며 더욱이 이들은 다른 휘발성유기화합물질과 비교하여 화학적으로 반응성이 높아 광화학 오염에 대한 기여도가 매우 높은 물질일 뿐만 아니라 발암성이 높은 화합물^{4,5,6,7)}로 규제가 절대적으로 필요한 물질로 요구됨에 따라 환경부는 2000년 6월 20일 대기환경보전법시행령 제39조제1항의 규정에 의하여 휘발성유기화합물질의 규제제품 및 물질을 기준의 31개 물질에서 툴루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등을 포함한 37개 물질로 확대 개정하여 최근 들어 VOC에 대한 규제를 더욱 강화하고 있다.

서울지역의 휘발성 유기화합물질 발생시설중 자동차 정비업과 운수업 및 기타 제조업의 도장시설은 총 610개 시설로서 이들 시설에서 발생되는 VOC 배출량은 26,642톤/일로서 서울시 VOC 총 배출량의 18.7%로 조사되고 있다.(2001. 3. 기준) 특히 도장시설은 유기용제를 직접 사용하기 때문에 적절한 방지시설을 설치하지 않을 경우 사용하는 용제의 대부분이 대기 중으로 그대로 방출되기 때문에 도장시설에 대한 적정한 VOC 방지시설 설치가 요구되고 있으며 환경부는 도장시설의 VOC 방지시설 설계지침에 의한 VOC 방지시설 권장기준을 Table 1과 같이하였다.

2002년 월드컵 개최 및 쾌적한 대기환경보전을 위하여 도장시설의 방지시설 성능개선의 일환으로 서울지역의 도장시설에 여러 가지 처리방식의 새로운 VOC 방지시설이 설치되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 새로이 설치된 도장시설의 VOC 방지시설별 처리특성과 그 처리방식에 따른 VOC 제거효율 분석을 통하여 VOC 방지시설의 효율성에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

Table 1. Recommended standard of VOC in painting booth⁸⁾

Emission source	Recommended standard
○ 처리효율	- 배가스량 10,000Sm ³ /시간 이상: 70%이상 - 배가스량 10,000Sm ³ /시간 이하: 85%이상
용적 5m ³ 상 또는 3마력이상의 도장시설 (건조시설 포함)	○ 배출농도 - 배가스량 10,000Sm ³ /시간 이상: 50ppm이하 - 배가스량 10,000Sm ³ /시간 이하: 100ppm이하

조사대상 시설 및 분석방법

1. 조사대상 시설

VOC의 처리방법은 크게 나누어 VOC 물질을 회수/재사용하는 방법과 분해하는 방법이 있다. VOC 물질의 회수 가치가 충분히 있을 경우 회수시설의 설치 및 운영이 효율적이나, VOC가 단일물질이 아닌 혼합물질로 되어 있거나 유해물질인 경우 또는 회수가치가 없을 경우 회수시설 보다는 분해시설의 선택이 적절하다. 도장시설에서 발생되는 VOC는 회수 가치가 없는 유해물질이므로 최종적으로는 분해하는 VOC 처리방법을 택하고 있다. 연구대상 시설로 5가지 처리방식의 VOC 방지시설을 선택하여 효율성을 비교하였다.

1) 흡착 및 미생물 처리방식

도장시설에서 배출되는 VOC를 활성탄(약 300kg)에 흡착시킨 후 활성탄에 열을 가하여 활성탄에 흡착된 VOC를 미생물을 이용하여 분해시키는 2차 처리방식으로 처리구성도는 Fig. 1과 같다.

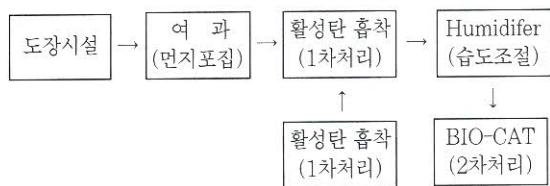


Fig. 1. Schematic of VOC removal procedure in activated carbon-bio cat system

2) 흡착 및 연소 처리방식

도장시설에서 배출되는 VOC를 활성탄(약 300kg)에 흡착시킨 후 활성탄에 열을 가하여 활성탄에 흡착된 VOC를 연소하는 2차 처리방식으로 처리구성도는 Fig. 2와 같다.

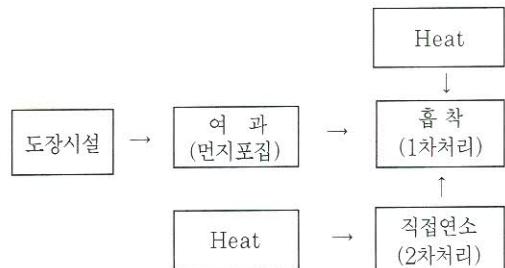


Fig. 2. Schematic of VOC removal procedure in activated carbon-incinerator system

3) 다단계 흡착방식

도장시설에서 배출되는 VOC를 2단계로 구성된 활성탄(약 200kg)에 흡착시켜 VOC를 제거하는 방식

4) 단순 흡착방식

도장시설에서 배출되는 VOC를 1단계로 구성된 활성탄(약 20kg)에 흡착시켜 VOC를 제거하는 방식

5) 세정식 처리방식

도장시설에서 배출되는 VOC를 물과 화학약품을 혼합한 약액을 분사시켜 VOC를 제거하는 방식

2. 분석 방법

1) 시료 포집

활성탄 흡착 공정에서의 VOC 시료포집은 도장시설에서 약 2l의 투명제를 사용하여 분사시킨 상태에서 방지시설(1차처리시설)의 전단과 후단에 각각 설치된 VOC 측정공으로 부터 감압시료포집기를 이용하여 10l 용기의 테드라백에 시료를 포집하였다.

2) 시료 분석

휘발성유기화합물의 분석은 On-line system으로 구성된 Perkin Elmer사의(ATD-400 & GC-FID (Dual))을 사용하였다.

대기중의 시료는 시료의 채취율과 채취시간에 의한 C₂ 탄화수소류의 회수율이 가장 양호하게 나타나는⁹⁾ 15 ml/min으로 40분동안 채취하였고, 시료중에 존재하는 수분은 휘발성유기화합물의 분석시 농도에 영향을 나타내기 때문에 이를 제거하기 위하여 Tetrafluoroethylene과 Perfluorosulfonic acid로 구성된 membrane이 있는 Nafion Drier을 사용하였다. 시료는 Nafion Drier에서 건조공기 225ml/min으로 수분을 제거한 후 20mg의 Carbotrap과 50mg의 Carbosieve S-Ⅲ로 충전된 Coldtrap에서 -30℃로 40분 놓축한 후 300℃에서 5분동안 열탈착하여 가스 크로마토그라프에 주입하였다. 가스크로마토그라프는 먼저 BP-1 칼럼에 의해 시료를 분리한 다음 Alumina Plot 칼럼에서 헥산보다 가벼운 탄화수소류를 재분리하여 두 개의 FID중 하나의 FID에서 검출하고, 헥산이 검출되는 시점에서 Dean's Switch를 이용하여 시료를 함유한 운반가스를 다른 하나의 FID로 이동시켜 헥산보다 무거운 탄화수소를 검출하였다. ATD-400 및 GC-FID의 분석조건은 Table 2와 같다. 정량을 위하여는 오존전구물질 혼합표준가스를 1ppm을 20ppb로 희석하여 3회에 걸쳐 측정하여 이를

Table 2. The analytical conditions of ATD-400 & GC-FID for VOCs

ATD-400			
Oven Temp.	100℃	Trap Hold	5min
DSRB Time	1.0min	Split(inlet)	no(zero)
Inj/Tube	99	Split(outlet)	2.5ml
Trap Fast	Yes	Transfer line Temp	220℃
Cycle Time	60min	Min psi	42psi
Trap Low Temp.	-30℃	STD Inj Time	40min
Trap High Temp.	325℃	Nafion Drier Flow	225min
GC/FID			
Oven Temp.(initial)	46℃(hold:10min)	Oven Temp.(initial)	170℃
Detector Temp.(1)	250℃	Detector Temp.(2)	250℃
Midpoint Pressure	17psi	Column Flow	1.8ml/min

평균하여 사용하였다.

결과 및 고찰

도장시설의 VOC 방지시설별 제거효율을 산정하기 위하여 도장시설에서 배출되는 50여개의 VOC 물질을 분석하였다. 50개 물질 중 일반대기 중에 존재하는 량보다 적게 검출된 미량의 VOC 물질을 제외하고 toluene 등 4개 물질에 대하여 제거효율을 산정하였다. 흡착 및 미생물 처리시설에서는 도장시설에서 배출되는 VOC 물질을 활성탄 흡착시설에서 흡착 제거시키면서 활성탄의 흡착 과정에 도달하기 전 흡착시설에 열을 가하여 흡착된 VOC를 탈착시킨다. 탈착된 VOC는 미생물을 이용하여 분해시켜 후 대기로 배출시키는데 미생물처리시설에서는 활성탄을 교체하지 않고 연속적으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 흡착 및 미생물 처리시설에서 산정 된 VOC 제거효율은 Table 3과 같다. 12회 측정한 분석결과에서 평균 VOC 제거효율은 81.1%를 나타났으며 그 중 o-xylene의 제거효율은 83.8%로 가장 높게 나타난 반면 m,p-xylene의 제거효율은 79.5%로 가장 낮게 나타났다.

흡착 및 연소처리시설은 흡착 및 미생물처리시설의 활성탄 흡착처리과정과 동일하며 열을 가하여 탈착시킨 VOC는 연소과정을 통하여 대기로 배출된다. 미생물처리시설과 마찬가지로 활성탄을 교체하지 않고 연속적으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 흡착 및 연소 처리시설에서 산정된 VOC 제거효율은 Table 4와 같다. 12회

측정한 분석결과에서 평균 VOC 제거효율은 80.2%를 나타났으며 그 중 o-xylene의 제거효율은 85.8%로 가장 높게 나타난 반면 toluene의 제거효율은 67.1%로 가장 낮게 나타났다.

다단계 흡착처리시설은 활성탄을 이용하여 VOC 흡착이 두 단계를 거쳐 흡착 제거 되도록 되어 있다. 미생물처리시설이나 연소처리시설과는 달리 활성탄을 자주 교체하여야 되는 단점이 있다. 다단계 흡착처리시설에서 산정된 VOC 제거효율은 Table 5와 같다. 6회 측정한 분석결과에서 평균 VOC 제거효율은 72.1%를 나타났으며 그 중 o-xylene의 제거효율은 77.0%로 가장 높게 나타난 반면 ethylbenzene의 제거효율은 66.5%로 가장 낮게 나타났다.

단순 흡착처리시설은 1단으로 설치되어 있는 활성탄 처리시설에서 VOC 흡착 제거하는 방식이며 활성탄을 자주 교체하여야 되는 단점이 있다. 단순흡착처리시설에서 산정된 VOC 제거효율은 Table 6과 같다. 10회 측정한 분석결과에서 평균 VOC 제거효율은 26.0%를 나타났으며 그 중 toluene의 제거효율은 38.5%로 가장 높게 나타난 반면 o-xylene의 제거효율은 15.0%로 가장 낮게 나타났다.

장 낮게 나타났다.

세정식처리시설은 물에 화학약품을 첨가시킨 약액을 배출되는 VOC 물질에 분사시켜 VOC를 제거하는 방식이다. 세정식처리시설에서 산정된 VOC 제거효율은 Table 7와 같다. 6회 측정한 분석결과에서 평균 VOC 제거효율은 27.3%를 나타났으며 그 중 ethylbenzene의 제거효율은 39.1%로 가장 높게 나타난 반면 m,p-xylene의 제거효율은 18.0%로 가장 낮게 나타났다.

Table 5. Removal rate of VOC in two stage activated carbon system

VOC	Emission rate(kg/hr)					Removal rate(%)	
	before(n=6)		after(n=6)		range		
	range	mean	range	mean			
toluene	0.4185-0.6431	0.5059	0.1254-0.1692	0.1481	70.7		
ethylbenzene	0.0379-0.0715	0.0525	0.0103-0.0199	0.0176	66.5		
m,p-xylene	0.2868-0.3426	0.3136	0.0734-0.1024	0.0802	74.4		
o-xylene	0.0254-0.0641	0.0423	0.0086-0.0114	0.0097	77.0		
total	-	0.9143	-	0.2556	72.1		

Table 3. Removal rate of VOC in activated carbon-bio cat system

VOC	Emission rate(kg/hr)				
	before(n=12)		after(n=12)		Removal rate(%)
	range	mean	range	mean	
toluene	0.0985-0.1948	0.1660	0.0196-0.0501	0.0322	80.6
ethylbenzene	0.2048-0.3125	0.2455	0.0305-0.0589	0.0412	83.2
m,p-xylene	0.3993-0.7823	0.5837	0.0858-0.1328	0.1194	79.5
o-xylene	0.0876-0.1890	0.1607	0.0178-0.0401	0.0261	83.8
total	-	1.1559	-	0.2189	81.1

Table 6. Removal rate of VOC in one stage activated carbon system

VOC	Emission rate(kg/hr)				
	before(n=10)		after(n=10)		Removal rate(%)
	range	mean	range	mean	
toluene	0.0536-0.0956	0.0767	0.0383-0.0598	0.0472	38.5
ethylbenzene	0.0723-0.1204	0.0909	0.0519-0.0965	0.0703	22.6
m,p-xylene	0.4989-0.8321	0.6239	0.4296-0.4824	0.4589	26.5
o-xylene	0.0650-0.1042	0.0811	0.0490-0.0836	0.0689	15.0
total	-	0.8726	-	0.6453	26.0

Table 4. Removal rate of VOC in activated carbon-incinerator system

VOC	Emission rate(kg/hr)				
	before(n=12)		after(n=12)		Removal rate(%)
	range	mean	range	mean	
toluene	0.0925-0.1352	0.1169	0.0201-0.0528	0.0385	67.1
ethylbenzene	0.1684-0.2406	0.2117	0.0285-0.0608	0.0443	79.1
m,p-xylene	0.4876-0.8324	0.6793	0.1044-0.1490	0.1283	81.1
o-xylene	0.1630-0.2183	0.1969	0.0108-0.0452	0.0279	85.8
total	-	1.2048	-	0.2390	80.2

Table 7. Removal rate of VOC in water-chemical washing system

VOC	Emission rate(kg/hr)				
	before(n=10)		after(n=10)		Removal rate(%)
	range	mean	range	mean	
toluene	0.2005-0.2538	0.2221	0.1319-0.1705	0.1489	33.0
ethylbenzene	0.1394-0.1806	0.1644	0.0766-0.1304	0.1002	39.1
m,p-xylene	0.3324-0.3913	0.3505	0.2506-0.3079	0.2874	18.0
o-xylene	0.1327-0.1886	0.1607	0.0954-0.1329	0.1165	27.5
total	-	0.8977	-	0.6530	27.3

결 론

자동차정비시설의 도장시설에 대한 VOC 배출억제 및 방지시설의 설치 요구에 따라 시범 설치된 5개 VOC 방지시설의 제거효율성을 비교 연구하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 도장시설에서 배출되는 VOC 물질은 주로 toluene, ethylbenzene, xylene으로서 배출량은 0.8726kg /hr에서 1.1559kg/hr의 범위를 보였다.
2. 활성탄흡착 및 미생물처리방식의 VOC 제거효율은 81.1%로서 o-xylene의 제거효율이 83.8%로 가장 높고 m,p-xylene의 제거효율은 79.5%로 가장 낮았고 활성탄흡착 및 연소 처리시설의 VOC 제거효율은 80.2%로서 o-xylene의 제거효율이 85.8%로 가장 높고 toluene의 제거효율은 67.1%로 가장 낮게 나타났다.
3. 다단계 활성탄흡착처리시설의 VOC 제거효율은 72.1%로서 o-xylene의 제거효율은 77.0%로 가장 높고 ethylbenzene의 제거효율은 66.5%로 가장 낮게 나타난 반면에 단순 활성탄흡착처리방식과 세정식처리방식의 VOC 제거효율은 각각 26.0%와 27.3%를 보였다.
4. 활성탄흡착 및 미생물처리방식과 활성탄흡착 및 연소처리방식과 다단계 활성탄흡착처리방식에서는 권장기준인 VOC 제거효율 70%를 만족하는 반면에 단순 활성탄흡착처리방식과 세정식처리방식은 권장기준에 훨씬 못 미치는 결과를 보였다.

참 고 문 현

1. 환경부 : 대기환경규제지역 휘발성유기화합물질 배출시설 규제 업무편람, (1999)
2. 환경부 : 휘발성유기화합물질 배출시설 관리요령, (1999)
3. 한국대기환경학회 : 휘발성유기화합물의 측정기술, (1998)
4. Brown, R. H. and Purnell, C. J.: Collection and analysis of trace organic vapor polutants in ambient atmospheres, Chrom., (1979)
5. Slemr, F., Partridge, H. D. and Schmidbauer : Accurate measurements of non-methane hydrocarbons in air-Atmosphere, AMOHA, (2001)
6. Robinson, A. and Butterfield M. et al. : Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment, Hydrocarbon Network Annual Report, HSMO, (1999)
7. Acree, T. H. and Nelson, R. M. : Techniques for the quantitative determination of volatile organic compound concentrations, Anal. Chem., 48. (1976)
8. 환경부 : 휘발성유기화합물질 방지시설 설계지침, (2000)
9. Elizabeth A. Woolfenden : Practical Aspects of Monitoring Volatile Organics in Air, PerkinElmer Co. GC-418, (1995)