부산광역시 보건환경연구원보 제14권(II), 60~77, 2004
Rep. Busan Inst. Health & Environ, Vol.14, 60~77, 2004

도장시설에서의 THC배출특성에 관한 연구

산업환경과

유은철 · 조갑제 · 김영태

Study on the characteristics of THC emission in paint and dry booths

Industrial Environment Division

Eun-Chul Yoo · Gab-Je Cho · Young-Tae Kim

Abstract

Prior to application of newly THC emission standard for paint booth(include dry booth) in 2005, we research THC emission concentrations of 23 paint and dry booths on 6 industrial classification selected of many paint booths are scattered all over Busan. The average THC concentrations of paint and dry booths are 47.0～1848.6ppm which exceeds THC emission standard(less than airflow 10,000㎥/hr : 50ppm, more than airflow 10,000㎥/hr : 100ppm) and its average THC concentrations have large variation result from difference of material object, painting quality and quantity of spray.

Results from THC concentrations with air flowrate, mostly paint booths reveals that air flowrate is less than 30,000㎥/hr, average THC concentrations is 600ppm. On the other hand, automobile factory have more than 80,000㎥/hr air flowrate and average THC concentration is 150ppm.

Estimated the change time of activated carbon in adsorption tower is 4 ～ 24day in case of VOC concentration from 50 to 300ppm. THC concentration of mostly paint booth exceed THC emission standard.

Keyword : paint booth, THC, change of activated carbon

도장시설의 총탄화수소(THC)의 배출특성에 관한 연구

서 론

최근의 연구[1]에 의하면 우리나라의 인위적인 VOC 발생의 약 46%는 도장산업과 관련이 있고 약 4%정도는 인쇄와 관련이 있다고 한다. 도장산업과 관련된 VOC 발생 중 건축용이나 자동차용으로 사용하는 페인트에서 발생하는 VOC는 전체 인위적 VOC 배출의 약 20% 및 10%나 될 정도로 아주 많은 양이 배출되고 있다. 화학공업, 도장 페인트공업 등에서 취급되고 있는 유기화합물 중 휘발성이 강한 용제류, 연료유, 모노머 등은 작업자의 건강장애를 일으킬 뿐만 아니라 인근 주민에 악취오염을 유발시키며, 광화학 스모그, 도심에서의 오존농도 증가 또한 대규모 삼림의 황폐화를 일으킨다는 사실이 알려지면서 지구환경의 관점에서 취급되어, 선진국을 중심으로 국제적인 조직을 통해 엄격한 총량규제가 이루어지게 되었다[2]. 특히, 도장시설은 우리 일반시민들이 일상생활 가운데 아주 가까이 접할 수 있는 크고 작은 자동차 정비 및 수리업체와 공단지역의 많은 사업장에 설치되어 운영하고 있고, 악취와 관련한 민원발생이 많은 배출시설이다. 건축용이나 자동차용으로 사용하는 페인트에서 발생하는 VOC는 시설의 특성상 방지시설 설치 등의 사후관리방법으로는 VOC저감을 기대할 수 없어 사전 예방방법인 생산단계에서 페인트중의 VOC 함량기준을 설정함으로서 VOC발생을 근원적으로 억제할 필요가 있으나 2005. 1. 1.부터 도장시설에 대한 총탄화수소(THC)의 배출허용기준을 적용함에 있어 부산지역의 업종별 도장시설에 대한 THC 배출특성과 그 실태를 조사함으로서 도장시설에서 배출되는 휘발성유기화합물질의 효율적인 처리 및 관리방안을 제시하고자 한다.

문헌고찰

1. 도료

1.1. 도료의 정의

도료란 물체의 표면에 도장되어 건조 경화하여 물건의 겉(미장)을 보호하는 기능을 갖는 도막을 형성하는 재료이다. 또 경우 따라서는 특수한 기능도 함께 갖는 도막을 만드는 것도 있다. 미장이란 색채나 광택을 부여하며 또는 반광택 내지 광택을 없앤 상태로 바꾸고 평활하게 입체화시켜 모양을 부여하는 등 물체의 외관을 감각적으로 바람직한 상태로 만드는 것이다.

보호란 방녹성, 내수성, 내습성, 방식성, 내유성, 내산성, 내알칼리성, 내마모성, 내충격성 등의 점에서 물체 표면의 저항력을 높이는 것을 말한다. 또 특수한 기능이란 물체의 사용 조건에서 요구되는 특수한 기능이며, 예를 들면 배 밑에 벌레나 해초 등이 부착되지 않게 하거나, 곰팡이의 발생을 저지하거나 결로(結露)를 방지하거나, 전기 절연성 또는 전도

성(電導性)을 부여하거나 진동음을 흡수하거나 색채에 의해 온도 변화를 나타내거나 방화성을 부여하거나 방사성(放射性), 방어성(防御性)을 부여하거나 하는 것 등이다.

도료의 최종 목적인 도막은 물체의 표면에 견고하게 부착되어 있어야 한다. 미장 보호 특수 기능이라고 하는 도료가 가진 기능을 충분히 발휘하는 것이 전제 조건이다. 도장할 때는 먼저 초벌칠 도료를 칠하게 되는데, 초벌칠 도료에 요구되는 중요한 성질의 하나는 바탕(물체의 표면)과의 부착성이다. 이어서 중간칠은 초벌칠에, 마무리칠은 중간칠에 잘 부착되어야 한다. 이와 같이 「물체의 표면에 견고하게 부착된 도막을 형성하는 것」도 도료를 정의하는 중요한 요소이다[3].

다음에 도막은 물체의 표면에 일정한 두께를 갖고 균일하게 형성되어야 한다. 이를 위해서는 도료는 도장 및 건조 경화 과정에서 물체의 표면을 유전(流展)하여야 한다. 도료가 상온에서 유동성을 가지는 유체의 경우에는 그대로 또는 희석재를 첨가하여 점도(粘度)를 저하시켜 도장된다. 도장방법은 칠솔, 롤러, 분무, 정전기 도장, 커튼 도장, 침지 도장, 전착 도장 등이 있으며 점도가 높은 도료를 가열하여 점도를 낮추고 그 상태에서 도장하는 핫 스프레이(hot spray)법과 고체의 도료를 가열하여 용융시켜 유도성을 갖게 하고 그 상태에서 도장하는 핫 멜트(hot melt)법도 있다. 건조방법은 도막을 건조 경화시키는 방법에 따라 상온건조, 소성건조, 냉각고화(固化), 촉매경화, 자외선경화, 전자선경화 등의 방법으로 구분된다. 일반적으로 사용되는 건조방법은 가열건조방법으로 칠한 도료의 층을 가열해서 경화시키는 공정으로 66℃(150°F)이상의 온도에서 더운 공기의 대류, 적외선의 조사 등으로 가열하여 건조하며 도막은 일반적으로 단단하다.

1.2. 도료의 구성

도료는 몇 종 내지 십수 종의 성분을 혼합 용해 분리한 조성물이며 그 조성은 각 성분이 가지고 있는 기능을 가장 합리적으로 조합시켜 종합함으로써 목적으로 하는 도료의 성능을 발휘시키도록 연구된 것이다[4]. 오늘날 도료 공업에서 사용되고 있는 원료는 합성수지・안료(顔料)・용제・유지・천연 수지・섬유소 유도체, 기타 여러 종류가 있으며, 그 총량의 70~75%는 석유에서 유도되어 합성되는 용제・ 합성수지・가소제・유기 안료・염료 조제(助劑) 등이 차지하고 있다. 나머지 25~30%는 식물유・천연 수지・섬유소 유도체(원료는 식물섬유)・무기 안료(원료는 광석) 등이다. 도료가 건조 경화되었을 때 도막을 형성하는 성분으로 도막 형성 요소는 도막 형성 주요소, 도막 형성 부요소(副要素), 안료 염료의 3성분으로 나눌 수 있다. 이중 도막 형성보조요소는 용제, 물과 같이 액상의 도료를 만들기 위한 성분으로 도장 및 건조 경화의 과정에서는 중요한 역할을 하며 곧 모두 증발하여 최종 도막에는 남아 있지 않는 성분이다. 그 주요 성분으로는

1) 탄화수소 : 미네랄스피릿(mineral spirit)·테르핀유·석유계 혼합 용제(방향족 성분이 많

은 석유계 탄화수소), 톨루엔, 크실롤(자일렌, 크실렌) 등이 있으며 미네랄 스피릿·테르펜유·석유계 혼합 용제는 주로 유성 도료나 오일변성 합성수지 도료에 사용된다. 톨루엔, 크실롤은 락카, 합성수지 도료에 사용된다.

2) 알코올 : 메탄올·에탄올·부탄올·이소부탄올·이소프로필알코올·메틸이소부틸카르비놀

3) 에스테르 : 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소프로필, 아세트산이소부틸, 셀로솔브 아세테이트 등.

4) 케톤 : 아세톤·메틸에틸케톤(MEK)·메틸이소부틸케톤(MIBK)·시클로헥산온·다이아세톤알코올·디이소부틸케톤 등.

5) 에테르 : 메틸셀로솔브·셀로솔브·부틸셀로솔브·메틸카르비톨 등.

6) 물 : 수계(水系) 도료에 사용된다.

이들의 용제 중 단독으로 도막 형성 주요소를 용해하는 것이 진용제(眞溶劑), 단독으로는 용해되지 않으나 진용제를 병용하면 용해력이 증가되는 것을 조용제(助溶劑), 용해력은 없으나 진용제·조용제와 병용하여 용해력을 가감하거나 점도를 저하시키거나 하는 데 사용되는 것을 희석제라고 분류하기도 한다. 래커의 경우에 대하여 말하면 에스테르나 케톤은 진용제, 알코올은 보조 용제, 톨루엔이나 크실렌 등의 탄화수소는 희석제의 역할을 한다.

또 용제의 성질로서는 용해력 외에 증발 속도가 중요하다. 이 증발 속도의 관점에서 용제를 저비등점 용제, 중비등점 용제, 고비등점 용제로 분류할 때도 있다. 일반적으로 비등점(끓는점)이 낮은 것은 증발 속도가 크고 도장 건조 시에 빠르게 도료 중에서 증발된다. 반대로 비등점이 높은 것은 증발 속도가 작고 도장 시에는 거의 증발되지 않으며 건조 시에도 다른 용제보다 늦게 증발되므로 도막의 광택이나 평활성·균일성에 관계가 깊다. 비등점에서 본 기준은 저비등점 용제는 비등점 100℃ 이하, 중비등점 용제는 비등점 100～150℃, 고비등점 용제는 비등점 150～200℃의 것이다.

1.3. 국내 페인트 성분 및 유기 용제 함량

유성페인트는 일반적으로 조합페인트, 에나멜, 바나쉬, 락카, 중도 및 하도용 페인트, 기타 페인트로 구분하고 있으며 품질관련 규격으로 「한국산업규격(KS)」과 「저독성 품질검사기준(중기청 고시)」이 있다. 한국산업규격(KS)에는 유성페인트가 52종 설정되어 있으며 페인트 중 휘발성 함량을 페인트 전체량에 대한 함량과 전색제(Vehicle : 도료 속에서 안료를 분산시키고 있는 액상의 성분)에 대한 함량으로 구분하여 규정하고 있다.

표 1은 환경부의 VOC 관련보고서[5]에서 언급된 시판중인 유성 페인트 34종에 대한 VOC함량 시험 결과를 나타낸 것이다. 평균 474g/ℓ (299~747)로 제품의 종류에 따라 큰 차이를 보이며, 수성페인트는 평균 231g/ℓ 로 유성페인트의 약 1/2 수준으로 알려졌다.

Table 1. VOC Content of commercial paints[6)]

제품별	에나멜	목재용 락카	바니쉬	조합페인트	에폭시계	수성도료
VOC 함량(g/ℓ)	459 (452～473)	639 (502～747)	486 (404～540)	351 (299～382)	497 (467～530)	231 (162～325)

Table 2. VOC emission regulation object in Europe

도료용	잉크 및 접착제용	기타
자동차 보수도장	히트셀 인쇄	표면 세정
코일 도장	출판용 그라비아 인쇄	드라이크리닝
기타 도장	기타 인쇄	목재 함침
목재 코팅	신발 생산	도료 제조
가죽 코팅	목재/플라스틱 라미네이트	고무 변성
철선 도장	접착제 코팅	식물오일 추출
자동차 도장		의약품 제조

2. VOC 규제 동향

2.1. 유럽

유럽의 유기용제 배출규제의 이유는 주로 증가하고 있는 오존 수치를 감소시키기 위함이며 이를 위해 유럽연합은 대기 중에 있는 NOx와 VOCs를 줄이기 위한 대책을 펼치고 있다. VOC 배출제한에 주 대상은 산업현장에서 발생되는 유기용제의 억제를 의도하고 있다[7)].

규제대상의 산업은 다음 표 2와 같으며 각 산업에 따라 규제하는 유기 용제의 배출한계 및 배출기준이 정해져 있다. 배출한계(thresholds)란 각 산업의 현장에서 사용되고 있는 유기 용제의 최대배출가능량을 말하며, 배출기준(emission limits)이란 업체가 배출할 수 있도록 허용된 유기 용제의 최대 허용 기준을 말한다. 이 배출기준은 업체의 유기용제 사용량에 따라 다르며, 사용되는 설비의 규모가 클수록 그 배출 기준도 높다.

1996년 EU의 고시에는 산업체에 대한 규제기준을 제시하고 있으며, 유기용제 관리계획, 산업별 VOC 삭감량과 함께 표 3의 배출 규제기준도 고시하고 있다[8)].

산업 형태에 따라 이러한 기준을 달리하게 된 이유는 규제로 인해 업체마다 발생될 수 있는 비용, 사업장의 규모, 사용되는 용제의 종류, 배출감소 능력, 즉 배출감소

가 요구되는 제품생산 공정에 따른 기술적 요구조건이 각각 다르기 때문이다[9]. 배출구 및 비점원 배출기준은 보통 동시에 적용되고 있다.

2.2. 유럽에서의 도장 공정으로 발생되는 VOC 규제

유럽 연합에서는 도장 과정에서 발생되는 유기 용제의 대기 중 배출을 막기 위한 지침(실질적인 규제제도)이 마련되어 있으며 용제배출에 관한 지령 "Solvent Emissions Directive"에 명시된 내용 중 일부이다. 도장 과정에서 규제 대상이 되는 공정은 목재 표면의 코팅, 일반적인 코팅(금속, 플라스틱, 섬유, 직물, 필름 및 종이), 도료 제조업, 가죽 도장, 감을 예정인 금속선(코일용 금속선)의 코팅, 코일의 코팅, 자동차 도장, 목재 함침 등을 지목하고 있다. 이러한 산업 또는 공정은 공장 또는 실내 공간에서 이루어지는 작업으로서 작업 중 발생되는 VOC는 배출구(stack) 또는 비점원(fugitive)을 통해 대기 중으로 배출되며 이에 대해 일정 농도 이상의 경우 배출을 억제하도록 하는 것이 배출기준이라 할 수 있다. 여기서 각 공정 또는 사업장에서 허용되는 유기용제의 산출법을 간단히 설명[10]하면 다음과 식으로 나타낼 수 있다.

$$Q = SE - SEP - FEP$$

SE(톤/연) : 비점원(fugitive emission)을 포함한 현 공정 또는 사업장에서의 유기 용제 배출량

SEP(톤/연) : 용제 지령에 분류된 사업장의 경우 지령에 명시된 용제 배출기준

(배출기준은 각 사업장의 규모에 따라 다를 수 있음).

FEP(톤/연) : 해당 사업장 또는 공정에 대해 지령이 허용하고 있는 불특정

(용제 수집이 어려운 출입문, 창문, 환기구 등) 비점원으로 부터의 배출량

Q(톤/연) : 해당 사업장 또는 공정이 준수해야 하는 용제 배출 허용량

2.3. 일본의 PRTR(Pollutant Release and Transfer Registers)

유럽에서는 대기 중 배출규제 대상 물질을 발암성을 중시하여 독성의 세기에 따라 분류하고 규제값을 정하고 있으며 미국은 188가지 물질(1996년 Caprolactam 제외)에 대해 유독물질로 정하여 규제하고 있다. 일본의 경우 광화학 옥시단트의 억제를 위한 VOC 규제는 다른 선진국에 비해 적극적으로 규제하고 있는 단계는 아니지만 유해 대기오염물질에 대해서는 1996년 6월 대기오염방지법을 개정하여 규제하고 있으며 그 중에서 벤젠, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌에 대해서는 배출기준 및 농도기준을 설정하고 있다. 또한 1997년에는 다이옥신에 대한 배출기준도 선포한 바가 있다. 일본의 경우는 환경청에서 배출기준을 설정한 VOC 물질은 현재 위의 3가지에 지나지 않지만 지방자치단체의 현령에

Table 3. Solvent Emissions Directive(EU-directive 1996)

	발생원 (용제소비량:TON/연)	공칭능력 (TON/연)	배기 제한값 (mgC/㎥)	비산물량비(%) 신설	비산물량비(%) 기설	비고
1	히트셑・오프셑 인쇄(〉 15)	15-25 〉 25	100 20	30[1]		1)인쇄물에 잔류하고 있는 용제의 양을 비산물량에 넣어서는 안된다. 비산물질량비는 가이드 라인값
2	출판용 운전그라비아(〉 25)	〉 25	75	10	15	
3	기타(〉 15) 운전그라비아, 흐렉소인쇄, 회전스크린인쇄, 라미네이터, 와니스처리	15-25 〉 25	100 100	20[1] 20[1]		1)가이드라인 값
4	표면세정[1](〉 1)	1-5 〉 5	20[2] 20[2]	15 10		1)EEC지령에서 발암성이나 유해・독성으로 지정되고 있는 용제, 특정 염소계용제를 사용하고 있는 세정. 2)제한값은 ㎎/㎥이며 ㎎C/㎥가 아님. 이염화메탄이 연간 50wt%이상의 세정액을 사용하고 있는 경우에는 50 ㎎/㎥.
5	기타 표면 세정	2-10 〉 5	75[1] 75[1]	20[1] 15[1]		1)전문가에 의해 모든 세정제의 평균 용제조성이 30wt%을 넘지 않음이 증명된 경우에는 제한값이 면제된다.
6	자동차도장(〈15) 자동차재도장		50	25		
7	코일도장(〉 25)		50[1]	2	10	1)질소화합물계 용제로서 용제회수하고 재사용기술을 사용하고 있는 경우에는 배기제한값이 150.
8	기타 코팅(〉 5) 금속, 플라스틱, 섬유, 필름, 종이	5-15 〉 15	100[1] 50/75[2,3]	25 20		1)코팅과 건조프로세스가 있는 배가스 적용. 2)50은 건조배가스, 75는 코팅 배기제한값. 3)7항, 1)과 같은 경우에는 건조나 코팅모두 150.
9	卷線의 코팅(〉 5)			10g/kg[1] 5g/kg[2]		1)평균지름0.1㎜의 wire에 적용. 2)는 기타에 적용. g/kg=g-용제배출량/kg-제품중량
10	木工코팅(〉 15)	15-25 〉 25	100[1] 50/75[2]	25 20		1)코팅과 건조프로세스가 있는 배가스 적용. 2)50은 건조배가스, 75는 코팅 배기제한값
11	드라이크리닝			20g/kg[1,2]		1)g/kg=g-용제/kg-세정물. 2)할로겐화합물의 배기제한값은 이항으로 적용하지 않는다.
12	木材含浸(〉 25)		100[1]	45 또는 11kg/㎥[2]		1)Cresote의 함침은 적용할 수 없다. 2)kg/㎥=kg-용제/㎥-목재, 연돌배기제한값은 적용할 수 없다.
13	피혁코팅(〉 10)	10-25 〉 15		85g/㎡ 75g/㎡		・g/㎡=g-용제/㎡제품
14	구두・신발제조(〉 5)			20g/1켤레		・g/1켤레=g-용제/pair
15	목재・플라스틱의 라미네이트(〉 5)			30g/㎡		・g/㎡=g-용제/㎡-제품
16	접착(〉 5)	5-15 〉 15	50[1] 50[1]	25 20		1)회수장치를 설치하여 용제를 재사용할 경우는 배기제한값으로 150이 적용된다.

<Continued Table 3>

	발생원 (용제소비량 : TON/년)	공칭능력 (TON/년)	배기 제한값 (mgC/㎥)	비산물량비(%) 신설	비산물량비(%) 기설	비고
17	코팅제의 제조(〉 100) 도료, 잉크, 접착제	100-1000 〉 1000	150 150	5[1)] 3[1)]		1)5 및 3의 총배기제한값을 달성하는 장치는 관련된 배기제한값을 적용으로부터 제외된다. ・밀폐된 용기 중의 용제는 비산물량에는 포함되지 않는다.
18	고무 轉化(〉 10)	10-15 〉 15	20[1)] 20[1)]	30 25		1)회수장치를 설치하여 용제를 재사용하는 경우에는 배기제한값이 150이 적용된다.
19	①식용추출(〉 10)	원료	배기제한값			1)원료로부터의 기름의 추출에 적용된다. ・기타 기름으로부터 탈gum공정을 제외한 모든 flake process는 1.5㎏/Ton이 적용된다. ・기타의 탈gum process는 4.0㎏/Ton이 적용된다. ・㎏/Ton=kg-VOC/Ton제품
		・올리브유	2.5㎏/Ton[1)]			
		・캐스터유	3.0 〃			
		・아브라나유	1.0 〃			
		・해바라기유	1.0 〃			
		・대두유(파쇄)	0.8 〃			
		・대두(Flake)	1.2 〃			
		・기타	3.0 〃			
20	의약품제조(〉 50)		20[1)]	5	15	1)회수장치를 설치하여 용제를 재사용할 경우는 배기제한값이 150이 적용된다.
21	자동차 제조	신차도장(〉 15)	〉 5,000	신설:45g/㎡	旣設:60g/㎡	1)모노콕크차 2)차체 ・자동차제조공장의 자동차도장에 있어서 VOC의 규제는 배기제한값을 적용하지 않고 자동차의 도장면적당의 VOC사용량으로 규제함.(g/㎡:g-VOC제한량/㎡-자동차도장면적) ・도장표면:$\frac{2\times車體外板총중량}{금속판의\ 평균두께\times금속판의\ 비중}$
			〈5,000[1)] 〉 3,500[2)]	〃 90 〃 〃 90 〃	〃 90 〃 〃 90 〃	
		신차트럭캐빈 (〉 15)	〈5,000 〉 5,000	〃 65 〃 〃 55 〃	〃 85 〃 〃 75 〃	
		신차 밴과 트럭 (〉 15)	〈2,500 〉 2,500	〃 90 〃 〃 70 〃	〃 120 〃 〃 90 〃	
		신차 버스(〉 15)	〈500 〉 500	〃 210 〃 〃 150 〃	〃 290 〃 〃 225 〃	

Table 4. VOC concentrations of emission regulation in Ichi, Japan

VOC elements	Max. allowance emission concentration (mg/m^3)*
톨루엔	380
자일렌	650
n-헥산	350
시클로헥산	520
메탄올	260
아세트산에틸	1,440
아세트산부틸	950
메틸에틸케톤	590

* 25℃, 1atm에서의 외부배출설비 기체농도[13]

의해 각 지방의 실정에 맞게 배출 기준 또는 농도기준을 설정하고 있다[11]. 또한 1998년 5월 神奈縣(가나가와현), 愛知縣(아이치현)의 경우 유해대기오염물질의 배출량조사를 실시하였으며 VOC 배출허용기준은 표 4와 같다. 조사결과에 의해 경제협력개발기구(OECD)로부터 「배출·이동등록제도」의 도입을 요구받게 되었으며 일정 규모이상의 사업장에 대해서는 유해물질의 배출실태를 행정부에 보고하고 국민에게 알리는 제도 즉, 「PRTR」를 법제화하도록 유도하였다.[12] 「PRTR」은 화학물질의 종류가 대단히 많으며 각 물질에 대한 규제로는 대응할 수 없다는 점을 들어 물질별 규제가 아니라 사업장에서의 화학물질 관리와 배출량삭감을 촉진한 제도이다.

2.4. 우리나라의 VOC 규제

우리나라는 1995년 12월 대기환경보전법 개정안에 VOC 규제근거 법령을 제정한 후 2000년 VOC 규제가 본격화되기까지 많은 발전과정을 겪었다. VOC 규제는 대기환경규제지역이라는 수도권 대도시 지역의 오존오염 저감을 위해 출발하였으나 여천공단의 악취 및 주민건강의 피해에 대한 민원발생으로 점차 건강위해성 저감을 위한 관리로 변화하였으며, 실제 VOC 배출시설의 규제관리는 특별대책지역이 수도권 지역보다 2~3년 일찍 시작되었다. 법상 명시된 관리대상 VOC는 품목별로 레이드 증기압, 오존생성능력, 인체유해성, 배출량 및 측정가능여부 등을 고려하여 표 5에 총 37개 물질이 규제대상물질 및 제품으로 고시되어 있다.

우리나라의 경우 표 5에서 알 수 있듯이 VOC를 대량으로 사용하는 업종으로 석유정제시설, 석유화학제품, 저유소, 유기용제취급시설, 자동차 제조업 등을 대상으로 하였으나 최근에는 자동차정비업소, 주유소, 세탁소, 폐기물 보관소 등 그 규제 대

Table 5. VOC regulation substances and manufactures in Korea

1	아세트 알데히드	14	디에틸아민	27	트리클로로에틸렌
2	아세틸렌	15	디메틸아민	28	휘발유(Gasoline)
3	아세틸렌 디클로라이드	16	에틸렌	29	납사(Naphtha)
4	아크롤레인	17	포름알데히드	30	원유(Crude Oil)
5	아크릴로니트릴	18	n-헥산	31	아세트산(초산)
6	벤젠	19	이소프로필 알콜	32	에칠벤젠
7	1,3-부타디엔	20	메탄올	33	니트로벤젠
8	부탄	21	메틸에틸케톤	34	톨루엔
9	1-부텐, 2-부텐	22	메틸렌클로라이드	35	테트라클로로에틸렌
10	사염화탄소	23	MTBE (Methyl Teriary Butyl Ether)	36	자이렌 (o-, m-, p-포함)
11	클로로포름	24	프로필렌	37	스티렌
12	사이클로헥산	25	프로필렌옥사이드		
13	1,2-디클로로에탄	26	1,1,1-트리클로로에탄		

자료 : 환경부고시 제 2001-36호, 2001. 3.

상시설을 확대하고 있다.

시료채취 및 분석방법

본 연구에서는 부산지역의 사업장에서 설치운영중인 도장시설에 대해 6개 업종, 19개 사업장 25개 도장시설을 선정하였으며 그 대상은 다음 표 6과 같다. 주요 대상업종은 고무·프라스틱, 금속, 목재, 자동차 제조, 정비업, 화학 등 6개이며 조사대상 배출시설은 도장시설과 혼합시설이다. 도장시설에서 배출되는 총탄화수소는 그림 1에서 보는 바와 같이 미국 Thermo Environmental Instrument사의 휴대용 가스분석기인 TVA-1000B(FID)를 사용하여 도장작업을 할 때 평균화시간을 1분으로 하여 실시간 연속 측정하였다. 측정시 측정오차를 최소화하기 위해 표준가스(메탄 표준가스 사용)를 이용하여 스팬교정을 실시하여 사용하였다.

Table 6. Summary of industrial classification and facilities.

classification	No. of objects	type of source	control system	remarks
Rubber · plastic	1	paint booth	1st ; wet scrubber 2nd ; activated carbon adsorption	parts of automobile
Metals	9	paint booth	1st ; filtration, wet scrubber 2nd ; activated carbon adsorption	manufacture of metals
Wood	2	paint booth	wet scrubber, activated carbon adsorption	manufacture of plywood, guitar
Manufacture of automobile	4	paint booth	wet scrubber	automobile
Consolidation	7	paint booth	filtration&activated carbon adsorption	consolidate automobile
Chemistry	2	paint booth, mixing vehicle	activated carbon adsorption	manufacture of paint

Fig. 1. Figure of potable toxic vapor analyzer (TVA-1000B, Thermo Environmental Instrument, U.S.A)

결과 및 고찰

1. 도장시설의 THC 배출특성

업종별 도장시설에 대해 2차례 측정한 THC 배출농도를 표 7에 나타내었다. 1차 측정시 THC 평균농도는 화학업종인 페인트 제조업에서 3,289ppm으로 가장 높으며 그 다음은 금속제조업 356ppm, 목재 167ppm, 자동차제조업 156ppm, 자동차정비업 44ppm, 고무프라스틱 제조업 30ppm 순으로 나타났다. 2차 측정결과도 업종별로 1차 측정결과와 동일한 순으로 나타났으나 화학업종은 400ppm으로 1차 측정결과에 비하여 대폭 감소하였으며 반면에 자동차 정비업종은 205ppm으로 고무프라스틱 제조업종은 63ppm으로 2배 이상 증가한 결과를 나타내어 THC 배출농도의 편차가 매우 큰 결과를 보였다. 가장 높은 THC농도를 나타내는 화학업종(페인트제조)은 도료 제조공정 중 혼합시설에 투입되는 희석액의 휘발에 의한 것이며 금속제조업종에서는 선박 및 대형 구조물의 도장 시 다량의 도료와 희석액가 사용됨으로써 다른 업종에 비해 높은 THC 농도를 보인다. 반면에 고무프라스틱 제조업종에서는 도장대상이 다른 업종에 비해 상대적으로 적고 정밀한 도막표면을 요구함으로써 분무하는 도료의 양이 상대적으로 소량 배출되어 THC의 농도가 낮은 것으로 보인다.

Table 7. THC concentrations of industrial classification.

classification		THC*(ppm)		
		1st	2nd	Total average
Rubber·Plastic	ave.	**30.1**	63.9	47.0
	max.	50.6	91.5	
	mix.	26.7	36.8	
Metals	ave.	356.7	336.5	346.6
	max.	886.3	890.4	
	mix.	82.0	31.2	
Woods	ave.	167.1	-	167.1
	max.	178.6	-	
	mix.	155.5	-	
Manufacture of automobile	ave.	156.4	122.0	139.2
	max.	318.0	193.7	
	mix.	77.3	73.1	
consolidation of automobile	ave.	44.8	205.1	124.9
	max.	115.0	386.3	
	mix.	5.8	23.9	
Chemistry	ave.	**3,289.3**	407.8	1848.6
	max.	5,072.5	532.4	
	mix.	295.0	203.8	

2005년 1월 1일부로 대기환경보전법상 THC의 배출허용기준이 적용됨에 따라 기준초과에 대한 여부를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 THC의 배출허용기준은 도장시설(건조시설 포함)에 대해서 방지시설의 시간당 배출가스량이 10,000㎥미만인 경우는 100ppm이하, 10,000㎥이상인 경우는 50ppm이하로써 페인트제조업의 혼합시설은 대상시설에서 제외하고 도장시설에 대해서 업종별 배출허용기준 준수여부를 검토한 결과, 금속업종은 1, 2차에 걸쳐 측정한 THC의 평균농도가 최고 배출허용기준인 100ppm을 3배이상 초과하며 자동차제조업, 목재 등 역시 100ppm을 초과하는 것으로 나타났다. 고무프라스틱 제조 및 자동차 정비업종은 1차 측정시에는 50ppm이하로 나타났으나 2차 측정시 50ppm을 초과하여 나타났고 특히 자동차정비업은 200ppm을 초과하는 것으로 나타나 소규모 사업장에서의 방지시설의 유지관리가 부적절한 것으로 나타났다.

업종별 각 사업장의 도장시설에서 배출되는 THC농도와 방지시설 시간당 배출가스량에 따른 배출허용기준을 비교하여 기준초과여부에 대해 검토한 결과를 그림 3에 나타내었다. 업종별로는 금속제조업종의 다수사업장이 배출허용기준을 초과하는 것으로 나타났으며 특히 선박건조를 위한 대형철판, 대형강관 등을 도장하는 사업장에서 높은 초과율을 보였다. 자동차제조업에서는 상도(자동) 도장공정이 가장 높게 나타났으며 그 다음으로 상도(clear) 도장공정이 높게 나타난 반면에 중도 및 상도(수동) 도장시설은 낮게 나타났다. 이는 상도 도장공정은 미장성 부여와 그것의 보호, 유지를 위한 것으로 비등점(끓는점)이 낮아 증발 속도가 크고 도장 건조시에 빠르게 도료 중에서 증발되는 저비등점 용제를 사용하

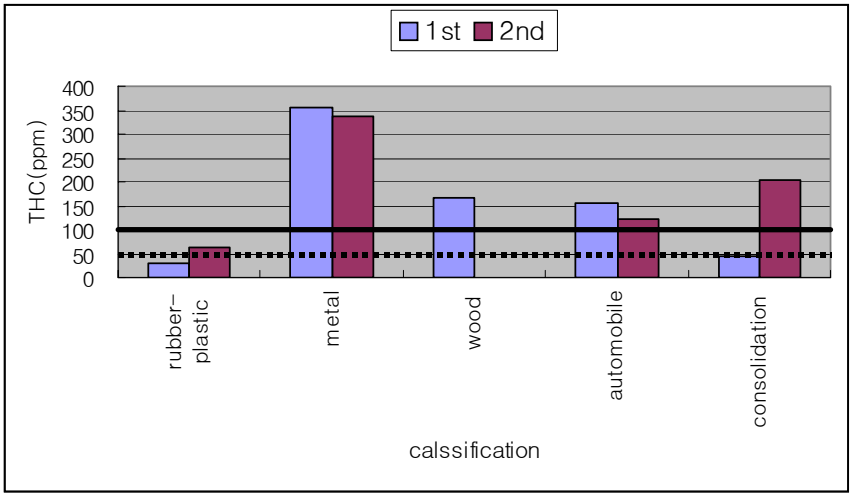


Fig. 2. THC concentrations of industrial classification

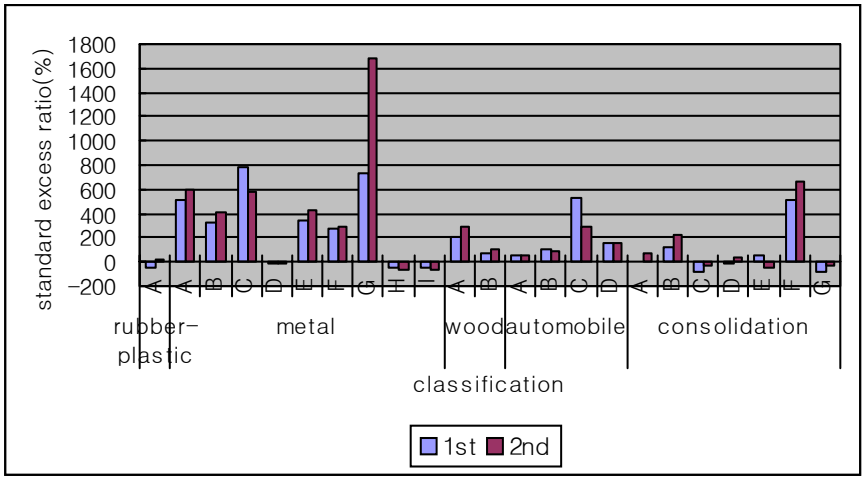


Fig. 3. THC emission standard excess ratio

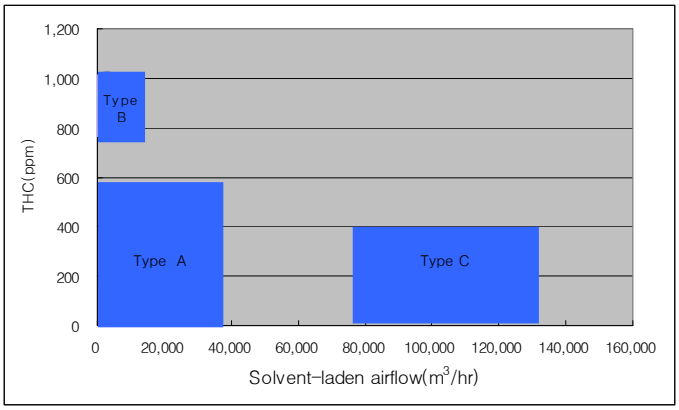


Fig. 4. THC emission concentrations vs. flowrate

는 상도도장에서, 수동 spray방식보다 자동 spray방식에서 더 높은 배출농도를 보였다.

2. 배출가스량에 따른 THC 농도분포 특성

본 연구에서 측정한 도장시설의 THC농도와 방지시설 배출가스량에 따른 분포를 그림 4에 나타내었다. Type A은 배출가스량 30,000㎥/hr이하, THC 농도 600ppm이하로 가장 많은 조사대상이 속하는 유형으로 도장방식은 수동식 spray 또는 필름코팅 방식을 채택하고 있으며 방지시설은 1차(여과집진) + 2차(흡착)방식으로 구성된 현재 각 사업장에서 가장 많이 설치·운영하는 시설로 나타났다. Type B는 浸漬방식으로 탱크내에 피도물을 담궈 도장하는 방

식으로 배출가스량은 3,000㎥/hr이하지만 다른 유형에 비해 THC평균농도가 800 ppm 정도로 상대적으로 높은 농도를 보인다. Type C는 자동차 제조공정중 도장시설로서 배출가스량 80,000～130,000㎥/hr으로 다른 유형에 비해 배출가스량이 월등하게 크지만 상대적으로 THC 평균농도가 150ppm 정도로 다소 낮은 분포를 보였다.

3. 흡착탑의 성능 및 활성탄 교체

악취 등을 함유한 기체가 공기의 온도가 낮고 상온부근이거나 높아도 100°C이하인 경우와 처리하려는 악취성분을 함유하는 기체중에 용매 등 가연성분의 농도가 비교적 작은 경우에 에너지소비량이 비교적 작은 흡착법이 전체적으로 경제적일 수 있다. 활성탄 흡착탑을 설계할 때 고려해야할 사항으로는 활성탄층 통과속도의 범위(Linear Velocity)는 0.2 ～ 0.4 m/sec로서 통과속도가 너무 느리면 흡착탑 면적이 커져 비경제적이고 반대로 통과속도가 너무 빠르면 Fulidization이 일어나 활성탄이 비산된다. 그리고 접촉시간(Contact Time)은 통상 1 - 3초 범위이며 활성탄 충진높이는 1m 전후로 너무 낮으면 교체주기가 짧게 되고 너무 높으면 압력손실(Pressure Drop)이 커진다.

본 연구에서는 도장시설의 일반적인 방지시설로서 가장 널리 사용되는 활성탄 흡착탑에 대해 다음과 같은 조건하에서 방지시설의 성능과 좌우되는 활성탄 교체주기를 추정하였다.

시중에서 가장 널리 설치 운영되고 있는 도장시설의 방지시설인 활성탄 흡착탑(배출유량 400㎥/min) 설계를 위한 실례의 설정조건을 다음과 같이 한다.

-처리하려는 배기량 Q = 400(㎥/min)
-용매성분농도 Co = 100 ppm
-배기온도Ta = 25°C
-배기압력 Pa = 20 mmAq

용매성분의 평균분자량 Mw = 100이라 가정하면 이상의 조건에 기초하여 배기 중의 용매성분의 단위시간 당의 부하 w(kg/min)를 구하면 압력은 거의 대기압에 가깝다고 보아도 좋으므로 w 는 다음 식

Table. 8 Design condition[14] of activated carbon-adsorption tower

Airflow(㎥/min) : 400, Linear velocity (m/min) : 15
Emission temperature(℃) : 25
Weight of average solvent : 100
Loadings(kg-solvent/kg-carbon) : 0.273
Effective loadings(kg-solvent/kg-carbon) : 0.218(η=0.8)
Height of carbon(m) : 1
THC concentrations (ppm) : 50, 100, 150, 200, 250, 300

에 의하여 계산된다.

ω = Q x (Co/10^6) x (Mw/22.4) x 273 / (273 + Ta)

= 400 x (100/10^6) x (100/22.4) x (273/298)

= 0.164 kg/min (= 9.84 kg/hr)

즉 매 시간당 약 9.84 kg의 용매가 발생된다. 한편 본 실례를 대상으로 하는 기체에 대해 층높이를 2단계로 하고 흡착시험을 시행하여 흡착대 Za를 구하면 Za = 0.05m인 값이 얻어졌다. 또 공탑기준의 유속 U=15 m/min 인 조건에서의 동적평형 흡착량의 값으로서 q_o = 0.28 (kg/kg-흡착제) (1kg의 건조 활성탄은 0.28kg의 용매성분을 흡착할 수 있다.)의 값이 얻어졌다.

더욱이 이 시험에서 입구농도 Co=100 ppm 이고 출구농도 C = 5 ppm 이하의 목표로 하는 농도에 대하여는 충분히 달성이 가능하다는 것이 확인되고 있다.

활성탄의 충전층 높이 Z = 1.0m 일 때

qe = q_o(1 - Za/2Z)

= 0.28(1 - 0.05/2 x 1.0)

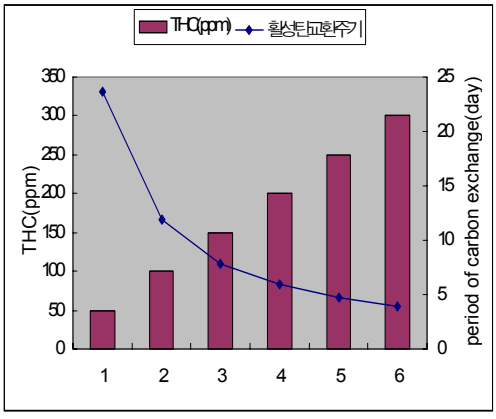
= 0.273 (kg/kg-흡착제)로 된다.

이 식에서 (1-Za/2Z)는 충전층 높이 Z에 대한 파과시의 유효이용율을 표시하는 것이다. 더욱이 흡착대에 상당하는 충전부는 평균하여 절반흡착상태, 절반 비흡착상태로써 50%가 흡착상태인 것을 의미한다. 활성탄의 성능열화, 조건의 변동, 장치에 대한 여유율 등의 인자를 고려하여 qe의 80%를 설계상 사용할 수 있는 흡착용량 qe ′로 한다. 따라서 qe ′ = 0.8 x qe = 0.8 x 0.273 = 0.218(kg/kg-흡착제)로 된다.

표 8의 설계조건에 따라 도장시설에 대한 방지시설로서 활성탄 흡착탑을 운영할 경우, 활성탄흡착탑의 추정한 교체주기를 표 9에 나타내었다. 도장시설의 평균 THC 농도가 50ppm 기준 시 방지시설의 활성탄 교체주기는 24일 정도였으며 평균 THC농

Table. 9 Change of activated carbon in adsorption tower

THC(ppm)	활성탄 교체주기(day)	일반 사업장 활성탄 교체주기
50	24	6 month～ 1year
100l	12	
150	8	
200	6	
250	5	
300	4	



도가 300ppm일 경우에는 활성탄 교체주기가 4일로 시급히 교체하여야 하나 일반 사업장의 활성탄 교체주기인 6개월 ~ 1년을 고려한다면 활성탄의 파과점(breakpoint)를 초과하여 흡착능력이 없어 전체 사업장의 도장시설에서 배출허용기준 50 ~ 100ppm을 초과할 것으로 판단된다. 활성탄은 피흡착물에 의해 흡착점에 포화되면 그 성능을 다하게 되며 이때는 신탄으로 교체하거나 재생공정을 통해 재사용 하여야 한다. 신탄으로 교체하는 경우는 활성탄의 비용이 고가이기 때문에 공정의 운영에 있어서 비경제적으로 재생방안이 검토되어야 한다. 활성탄의 재생은 현장에서 직접 재생로를 설치하여 실시하는 경우와 외부에 위탁하여 실시하는 방법이 있는데, 재생량이 많을 경우에는 재생설비를 갖추고 직접 재생하는 것이 유리하다. 일반적으로 재생의 경우 10% 정도의 신탄 보급비용 등이 필요하며 재생비용은 ㎏당 신탄비용의 1/3~1/4정도 소요된다. 본 연구에서 총 50개 시설중 작업물량부족으로 가동하지 않는 2개 시설을 제외한 나머지 도장시설에 대해 THC 농도를 측정해 본 결과, 총 46개 도장시설 중 배출허용기준이내인 시설은 4개였으며 나머지 42개 시설은 배출허용기준을 초과하여 전체 조사대상시설의 91.3%를 차지하여 도장시설을 운영하는 사업장에서는 적절한 활성탄의 교체 또는 재생시기를 파악하여 효율적인 방지시설의 운영을 위한 노력과 투자가 있어야 할 것으로 판단된다.

결 론

부산지역 6개 업종의 도장시설 23개에 대해 배출되는 총탄화수소(THC) 농도를 측정분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 업종별 THC의 배출농도를 살펴보면, 페인트를 제조하는 화학업종이 평균 THC 농도가 1848.6ppm으로 가장 높게 나타났으며 고무·프라스틱 제조업종이 47.0ppm으로 가장 낮게 나타났다. 도장시설의 THC 배출농도는 피도물의 크기 및 도장의 質 그리고 도료의 분무량에 따라 배출농도의 편차가 매우 크게 나타났다.

2. THC의 배출허용기준(배출가스량이 10,000㎥미만 ; 100ppm이하, 10,000㎥이상 ; 50ppm이하)의 초과에 대한 업종별 결과를 살펴보면 금속업종의 THC의 평균농도가 최고 배출허용기준인 100ppm을 3배이상 초과하며 타 업종 역시 기준을 초과하여 방지시설의 유지관리가 부적절한 것으로 나타났다.

3. 배출가스량에 따른 THC 농도특성을 연구한 결과, 조사대상 도장시설중 배출가스량 30,000㎥/hr이하이며 THC농도 600 ppm 이하인 경우가 가장 많았으며 자동차제조업종은 배출가스량 80,000~130,000㎥/hr으로 다른 업종에 비해 배출가스량이 월등하게 크지만 상대적으로 THC 평균농도가 150ppm 정도로 다소 낮은 농도를 보였다.

4. 방지시설의 활성탄 교체주기를 추정한 결과, 도장시설의 THC 평균농도 100ppm을 기준할 때 활성탄의 교체주기는 최장 24일로 나타났으며 일반 사업장의 활성탄 교체주기인 6개월 ~ 1년을 고려한다면 전체 사업장이 배출허용기준 50 ~ 100ppm을 초과할 것으로 판단된다.

參 考 文 獻

1. 환경부, 페인트 및 잉크 중 VOC 함량 기준설정 등에 대한 연구, 2002.
2. 西野 敦외, " VOC대책 ~ 발생원대책부터 법규제까지", (주)NTS, 1997년 9월 24일~25일, (VOC/포름알데히드대책과 법규제의 국제적 동향 ~ 발생원대책・억제기술・시스템화기술~세미나) 강연집
3. 松谷守康, " 도장실무 핸드북", 도서출판 세화, 1999, 서울
4. 현영창 역, " 건축도장편람", 일본도장공업회, 도서출판 세화, 1994, 서울
5. 김윤신, " VOC 배출억제・방지시설의 저감 효율 및 농도기준 설정 등에 관한 연구" , 환경부, pp90~95, 2001
6. 환경 마크 협회, 1999
7. UN Economic and Social Council, "200 Review of Strategies and Policies for Air Pollution Abatemet", Executive Body for the Conevention on Long-Range Transboundary Air Pollution, EB.AIR/200/1/Add.1/Corr.1/4 October 2001
8. M. Izumo, "The Recent Move of VOC Abatement Control Law and Control Techniques", J. Odor Research and Eng. Vol. 29 No. 4, 213~224(1998)
9. 화학공업일보사, "세계의대기오염기준과 Risk Assessment", 일본환경청대기보전국, 1993 (Tokyo)
10. 일본 환경성 홈페이지, http://www.env.go.jp/chemi/prtr/1/1index.html, PRTR제도
11. 한양대학교 환경 및 산업의학연구소, "VOC 배출억제・방지시설의 저감효과 및 농도기준 설정 등에 관한 연구", 환경부, 2001
12. (사)한국냄새환경학회, 페인트 및 잉크 중 VOC 함량 기준설정 등에 대한 연구, 2002
13. Sauro Pierucci et al,. "An innovative sustainable process for VOCs recovery from spray paint booths"
14. DICER TechInfo Part II, Vol. 3, No. 8, pp350~354, 2004