

신너사용 작업장의 유기용제 노출 및 TiO₂ 광촉매를 이용한 BTX 처리에 관한 연구

양원호 · 김현용 · 손부순* · 박종안*
(주)이앤비코리아, *순천향대학교 환경보건학과*

Organic Solvent Exposure of Thinner-Using Occupation and Its Treatment by Means of TiO₂ Photocatalyst

Won-Ho Yang · Hyun-Yong Kim · Bus-Son Son* · Jong-An Park*
*E&B KOREA Co. Ltd., Department of Environmental Health Science, Soonchunhyang University**

Abstract

Ultimate objective of industrial hygiene is the prevention of health impairment that may result from exposure to chemicals at workplace. Workers in solvent thinner-using occupation environment may be highly exposed to VOCs (volatile organic compounds) because solvent thinner has been used extensively such as painting, spraying, degreasing, coating and so on in Korea. The purpose of this study was to recognize, evaluate, and propose the control methods of VOCs from solvent thinner-using workplace.

Five target volatile organic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, and m-xylene) were monitored in H company of Shiwa Industrial Complex and analyzed in personal, occupational indoor and outdoor during working hours simultaneously. Engineering control such as local ventilation should be made in considering the long-term exposure, though measured VOCs concentration did not exceed the workplace exposure standards. In addition, air cleaning device should be installed in local ventilation because Shiwa Industrial Complex has had the serious ambient air pollution. Currently, environmental purification using TiO₂ photocatalyst have attracted a great deal of attention with increasing number of recent environmental problems. In this study, TiO₂ sol coated on the ceramic bead was prepared by sol-gel method and the photodegradation of target compounds was investigated in gas phase by the exposure to UV-A lamp(365nm) in a batch system.

Key words : Thinner, Exposure, Organic solvent, TiO₂ photocatalyst, Local ventilation

I. 서 론

작업환경에서 가장 흔히 사용되는 혼합 유기

용제는 신너(solvent thinner)이다. 신너의 용도는 일반적으로 제품의 표면을 닦을 때, 세척할 때, 페인트를 희석시키거나 얇게 칠해지도록 할

때 등 세척제와 희석제로 이용되며, 대표적으로 많이 쓰이고 있는 곳은 도장작업으로서 페인트에 신나를 적절한 비율로 섞어 사용하고 있다. 신나는 보통 벤젠계, 케톤류, 알콜류, 아세테이트류 등으로 구성되어 있으며 Bakin과 Jones는 페인트에 사용되는 신나의 구성성분으로서 20여 종류의 유기용제를 보고하였다.¹⁾ 국내에서 사용되는 대부분의 신나의 대해서는 정확한 구성성분이 알려져 있지 않지만, 백남원 등의 연구에 의하면 국내 108종의 신나의 주요 구성성분은 톨루엔, 자일렌 및 에틸벤젠 이었다.²⁾

신나는 제조방식과 사용목적에 따라 성분 및 조성비가 매우 다양하며 신나에는 발암성 추정 물질인 벤젠(benzene)이 들어있는 경우도 있으나, 일반적으로 근로자들은 신나의 유해성에 대해 인식하지 못하고 있는 형편이며 신나의 종류에 관계없이 구성성분이 모두 같다고 생각하여 산업장 뿐만 아니라 일상생활 주변에서도 주의없이 사용되고 있다. 한국산업안전공단의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet: MSDS)가 작성되어 있으나, 신나의 구성성분 및 함유량은 제조회사의 기밀로 되어 있어서 신나의 성분 및 함유량은 정확히 파악되고 있지 않고 있다.³⁾

조와 백⁴⁾은 신나의 공기중 농도는 각 성분에 증기압과 비례함을 보고하였고, ACGIH의 혼합물 허용기준을 보완 제시하기도 하였다. 작업환경에서 근로자들의 신나 사용으로 인한 위해성(risk)을 고려할 때 정확한 노출평가를 수행하여야 하며, 신나 취급 근로자들의 건강을 보호하고 직업병(occupational disease)의 발생을 예방하기 위해서는 적절한 대책을 수립하여야 한다.

본 연구에서는 시화공단의 신너를 사용하는 사업장에서 작업환경내 실내환경 개선의 의뢰를 받고 공기중 유기용제의 농도 및 근로자의 개인노출을 측정하였으며, 작업환경의 개선 방법을 제시하였고 근로자의 개인노출 감소 및 공기중 유기용제의 처리 방법으로 최근에 연구가 활발히 수행되고 있는 TiO₂ 광촉매를 이용하여 제거효율을 분석하였다.

II. 연구방법

1. 연구대상

경기도 시화공단내에 신나를 사용하여 키패드(keypad)를 생산하는 H사의 작업환경을 2002년 3월 8일(금) 공기중 유기용제(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)의 농도(area sampling)와 근로자의 개인노출(personal sampling)을 동시에 측정하였다. 작업장의 체적은 줄자를 이용하여 직접 측정하였다. 그리고 시화공단은 환경부에서 대기오염과 관련하여 특별대책지역으로 지정될 가능성이 있을 만큼 대기환경이 심각한 곳으로 작업환경의 실외농도를 동시에 측정하였다. 개인노출 대상 근로자는 직접 keypad를 제조하는 8명의 개인노출, 작업영역 지역시료 4곳, 공시료 및 실외 대기환경 3곳을 측정하였다.

2. 측정물질(target material)

신너의 구성성분 중 많은 부분을 차지하는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠을 대상으로 측정하였다. 유기용제의 측정도구는 확산과 투과를 이용한 3M OVM(organic vapor monitor: #3500)인 수동식 시료채취기(passive sampler)를 이용하였고 측정시간은 작업이 시작된 9시부터 오후 5시까지였다. 측정된 수동식 시료채취기는 이황화탄소를 2ml를 첨가하여 40분 동안 탈착시켰고, 탈착된 용액을 GC-FID(Gas Chromatograph/Flame Ionizing Detector, Model HP 5890 Hewlett Packard社)를 이용하여 분석하였다. GC에 주입해 얻어진 크로마토그램에서 피크의 면적을 구한 후 표준액의 주입에 의한 면적과 비교하여 각 유기용제의 농도를 산출하였고, 농도는 3M Manual에 따라 계산하였다⁵⁾.

III. 연구결과 및 고찰

1. 측정농도

본 연구의 대상인 시화공단의 H사의 key pad 생산 작업장은 건물 4층에 위치하고 있었으며 작업장의 체적은 658.9m³ 이었고, 근로자는 8명(여성

Table 1. Measured concentrations and personal exposure of target material in thinner-using occupation (Unit: ppm)

	Benzene	Toluene	Ethyl Benzene	o-Xylene	m-Xylene
Occupational indoor (n= 4)	N.D.	3.14±0.53 (2.5~4.1)	14.14±6.30 (12.1~17.3)	44.44±6.30 (37.9~55.8)	15.4±2.16 (13.0~19.1)
Occupational outdoor (n= 3)	N.D.	0.5±0.10 (0.4~0.6)	0.21	0.15±0.10 (0.1~0.2)	0.2
Personal exposure (n= 8)	N.D.	4.20±0.69 (3.3~5.1)	21.4±8.73 (16.1~38.2)	54.78±38.06 (47.2~119.2)	18.72±12.50 (17.3~39.4)
산업안전보건법	10(TWA)	100(TWA)	100(TWA)	100(TWA)	100(TWA)
ACGIH	0.5(TWA-skin)	50(TWA-skin)	100(TWA)	100(TWA)	100(TWA)

* N.D.: Not detected

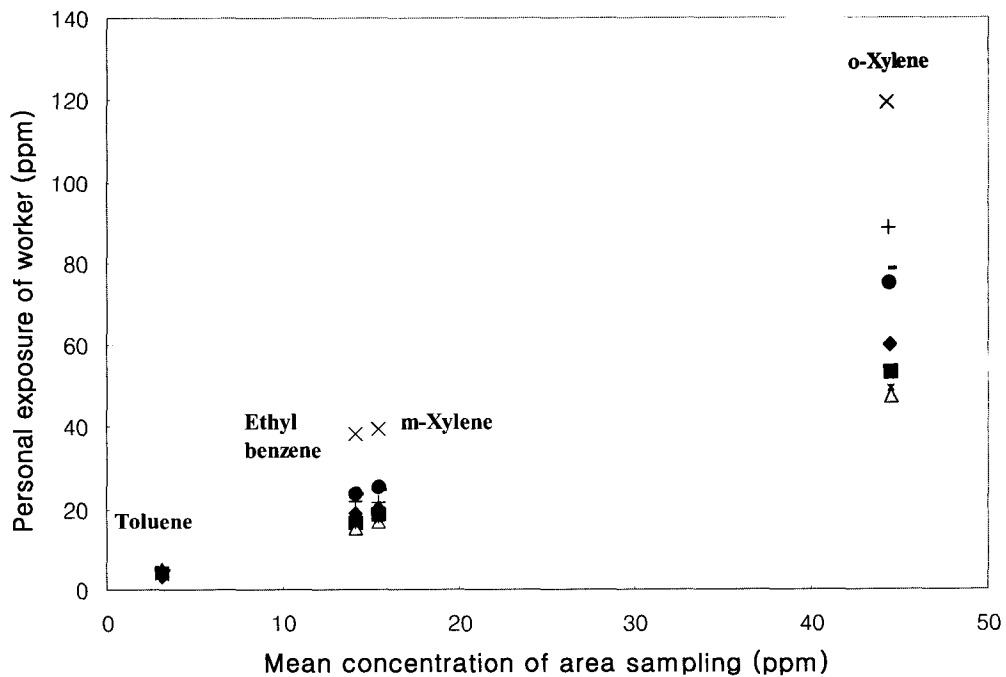


Fig. 1. Relationship between personal exposure of worker and mean concentration of area sampling at thinner-using occupation.

5명, 남성 3명)이 교대없이 작업을 수행하고 있었다. 측정된 작업장 지역시료의 농도는 산업안전보건법의 허용기준에 적합하였으나, 개인노출 농도의 경우 각 근로자사이의 높은 편차를 나타내었다

(Table 1). 발암성 물질인 benzene은 불검출 되었으며, toluene, ethylbenzene, m-xylene는 저농도 및 낮은 표준편차를 보였고, o-xylene의 경우 지역 시료 뿐만 아니라 개인노출도 상대적으로 높게 나

타났다. 또한 o-xylene의 개인노출 농도는 노출기준 100 ppm를 초과하는 경우도 나타나 작업환경 개선의 필요성이 있는 것으로 판단되었다. 그리고, 지역시료와 근로자 각 개인노출과의 관련성을 Fig. 1에 나타내었듯이, 지역시료는 근로자의 개인노출을 적절히 나타내지 못함을 알 수 있다. 작업장 실외 농도는 작업장 실내 농도에 비해 상대적으로 저농도로 실외 유기화합물의 환기나 침투에 의한 영향은 무시할 수 있는 것으로 생각할 수 있었다.

작업환경의 측정 평균농도를 이용하여 공기중에 혼합물의 상가작용을 일으키는 것으로 가정하여 계산된 복합노출지수를 계산하였다. 혼합물 복합노출지수의 허용기준은 '1'을 기준으로 허용농도를 초과하지 않는 것으로 판정하였다. 하지만, 개인노출을 살펴보면 한 근로자가 119.2ppm으로 노출기준을 초과하고 있었으며 작업환경내에는 측정된 또는 측정되지 못한 공기오염물질로 불쾌한 냄새가 있어 적절한 대책이 있어야 할 것으로 생각하였다.

복합노출지수(EI) =

$$\frac{C1}{T1} + \frac{C2}{T2} + \frac{C3}{T3} + \frac{C4}{T4} = 0.77$$

2. 작업환경 개선대책

2-1. 작업환경 개선대책

작업환경 개선대책으로는 공학적 대책, 행정적 대책, 개인보호구의 이용으로 구분할 수 있으며, 공학적 대책이 가장 선호되는 방법이나 비용이 많이 들며, 행정적 대책은 시행이 어렵고 지속적이지 못하며, 개인보호구는 공학적 대책이 마련중이거나 긴급 상황시 최후의 수단으로 사용된다. 공학적 대책으로는 대체(substitution), 격리(isolation), 환기(ventilation)로 구분된다. 본 사업장은 keypad를 생산하는 작업으로 근로자가 불량제품을 방지하기 위하여 얼굴을 제품근처에 접근하여 손으로 작업공정을 수행한다. 현 상태에서 신너를 대체할 물질은 없으며, 근로자를 제조상황에서 격리할 수 없는 작업환경으로 가장 좋은 개선 대책으로는 국소배기(local ventilation)를 설치하는 것을 제시하였다.

본 작업장은 작업대가 언제나 이동할 수 있도록 되어있어 고정상태의 국소배기 시설은 문제점을 가질 수 있으며, 각 작업대마다 국소배기 시설의 설치하는 비용적 문제를 야기할 수 있는 것으로 판단되었다. 따라서, 유기용제의 개인노출 감소 및 악취 등의 냄새 감소를 위한 대안으로 공기청정기의 설치를 제시하였다. 또한 본 작업장이 위치하고 있는 시화공단은 심각한 대기환경의 문제로 작업환경에서 발생하는 각종 유기화합물의 대기 배출을 강력히 규제하는 상태이어서 국소배기를 설치할 경우에는 정화장치를 필수적으로 첨가해야 하며, 작업환경 실내에서 일정량의 공기유출은 결국 일정량의 공기가 대기환경에서 작업환경 실내로 유입됨을 고려할 때 그리고 본 작업장의 제품은 미세먼지(fine particles)가 불량제품을 생산할 수 있을 정도로 문제를 야기시키기 때문에 가장 적절한 방법은 국소배기 및 공기청정기를 동시에 설치하는 것이 최적일 것으로 판단하였다.

2-2. TiO₂ 광촉매를 처리효율

최근 유기화합물 처리에 고급산화법(Advanced Oxidation Processes: AOPs)의 이용이 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 이는 강력한 산화력을 갖고 있는 hydroxyl radical(·OH)을 이용하여 처리대상 물질을 액상이나 기상상태에서 CO₂, H₂O 형태로 무기화(mineralization) 시키는 것으로 ·OH를 생성시키는 방법이다. 현재 이용되고 있는 VOCs 제거 기술로는 직접연소법, 흡착법, 촉매연소법, biofiltration 등이 있으나 연소에 따른 경제성, 흡착에 따른 2차 처리, 고가의 귀금속 촉매 비용, 미생물의 적용여부 등에 문제점이 지적되고 있다⁶⁾. TiO₂ 광촉매를 이용한 방법은 실온/실압 조건을 이용하는 운전의 용이성, 2차 처리의 불필요, 액상 및 기상 모두에 적용가능, 공간속도(Space Velocity: SV)를 크게 할 수 있어 장치의 규모를 작게 할 수 있는 장점으로 VOCs 처리, 탈취, SO_x/NO_x 제거, CO₂ 환원 등에 활발히 적용되고 있다⁷⁾.

광촉매에 band gap과 같거나 그 이상의 빛 에너지를 조사하면 가전자대(valence band: VB)에서 전도대(conduction band: CB)로의 전자여기가 일어나고 VB에서는 정공(hole: h⁺)이 생성되고 CB에

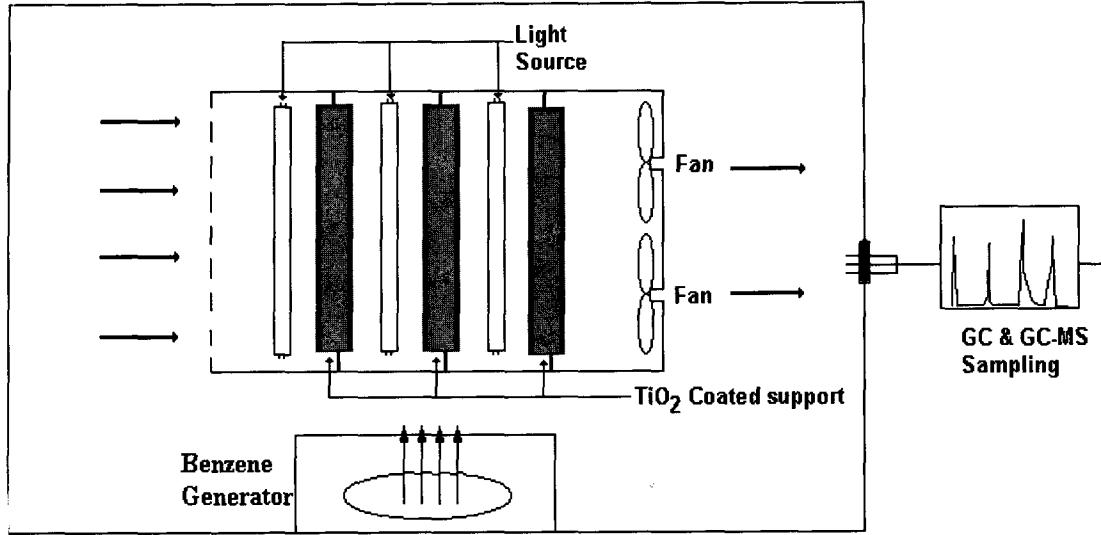


Fig. 2. Schematic diagram of photocatalyst reaction in batch system.

서는 여기 전자(e⁻)가 남게 된다. VB의 정공은 강력한 산화력을 갖고 있으며, 여기전자는 환원력을 갖고 있다. 이 두가지의 charge carrier pair는 촉매 표면에 흡착된 유기물들을 산화-환원을 통해 분해한다⁸⁾. 본 연구에서는 양원호 등이 보고한 고효율 TiO₂ 광촉매 sol을 제조, 세라믹 구슬(bead)에 코팅하여 목적물질인 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene의 처리 효율을 실험하였다⁹⁾. TiO₂ sol을 제조하기 위해서 Ti-alkoxide [Ti(OC₂H₅)₄], 증류수, 화학적 첨가제인 diethanolamine를 넣고 혼합한 후 이용액을 압력용기에 넣고 일정 온도 및 압력에서 2시간 반응시켜 제조하였다¹⁰⁾. UV/TiO₂ 광촉매 반응부는 UV 조사에 의해 여기된 TiO₂ 촉매입자가 처리 대상가스인 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (Junsei Co.)를 분해/처리하는 부분으로 회분식(batch)으로 제작하였다. 40 Watt의 광원을 가지는 365nm UV lamp(Sanko Denki), 담체는 세라믹구슬을 이용하였다 (Fig. 2).

반응 실험조는 아크릴로 구조되었으며 체적은 0.5m³이었고, 토치(torch)를 이용하여 각 목적물질의 농도를 대략 50ppm의 혼합물질로 계산하여 증발시켰으며, 광촉매를 포함한 처리시스템에는 팬(fan) 4개를 설치하여 벤젠을 포함한 공기가 강제 유입되도록 하였다. 회분식 반응조에서 유량은

13.2m³/min(3.3m³×4)이었다. 따라서 공간속도(space velocity, SV)는 1584 hr⁻¹로 계산되었다. 본 연구에서는 손현석 등¹⁰⁾의 연구를 이용하여 UV 조사량(480 Watt), 광촉매량(25 g), 10% TiO₂ sol 1회 코팅 조건으로 처리 효율을 실험하였고 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 그리고 팬 2개를 설치하여 공간속도를 752 hr⁻¹로 하여 비교하였다 (Fig. 4). 그리고, 측정된 농도를 이용하여 가스제거 효율을 산정하였는데, 가스제거효율을 측정하기 위하여 시간에 따라 측정된 가스농도는 반응조내에 분해되지 않고 남아있는 잔존 농도로서 아래와 같은 식으로 잔존율을 정규화(normalizing)시킬 수 있다.

$$Rr(t)(\%) = \frac{C_t}{C_0} \times 100$$

여기서, Rr(t): 시간 t에서의 반응조내의 가스 잔존율, C_t: 시간 t에서의 반응조내의 가스농도, C₀: 반응조내의 가스의 초기농도.

이상으로부터 제거율은 아래와 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\eta t(\%) = (100 - Rr(t))$$

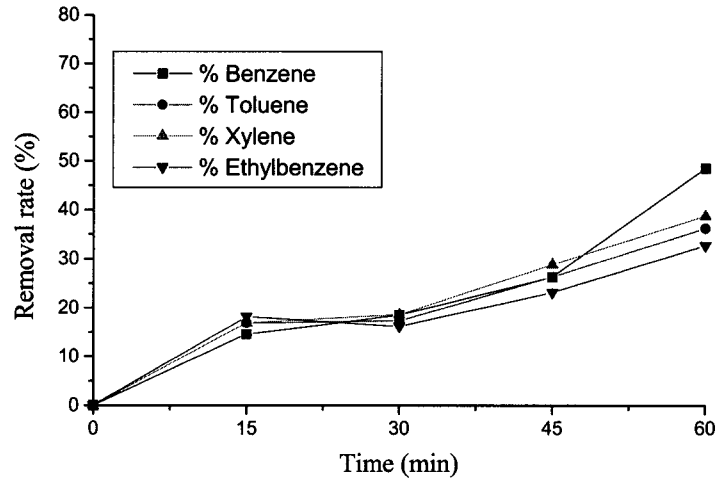


Fig. 3. Removal efficiency of benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene by means of TiO₂ photocatalyst with space velocity 1584 hr⁻¹.(UV lamp: 480Watt, photocatalyst: 25g, 10% TiO₂ sol 1 time coating)

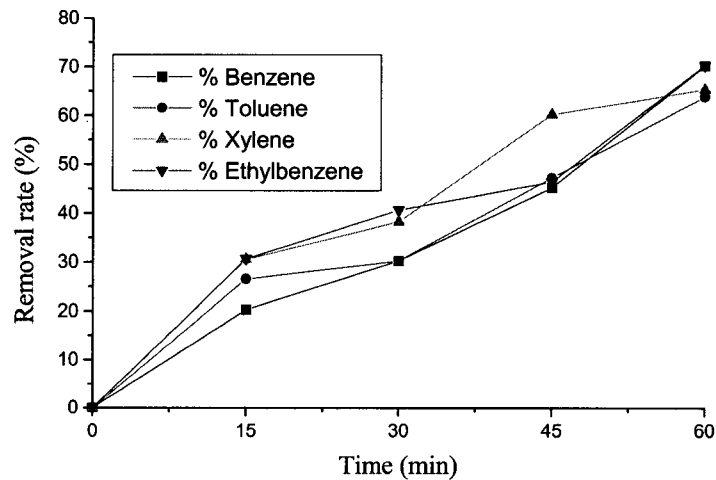


Fig. 4. Removal efficiency of benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene by means of TiO₂ photocatalyst with space velocity 792 hr⁻¹.(UV lamp: 480Watt, photocatalyst: 25g, 10% TiO₂ sol 1 time coating)

본 결과에서 공간속도가 1584hr⁻¹일 경우 TiO₂ 광촉매는 1시간 내에 약 40~50%의 제거효율을 나타냈으며, 공간속도가 752hr⁻¹일 때는 70~80%의 효율을 나타내 공간속도를 낮추면 효율이 증가할 수 있는 것으로 나타났다. 하지만, 공간속도의 감

소는 국소배기 장치와 공기청정기의 크기를 증가시킬 수 있으므로 각 작업장의 목표농도를 감안하여 결정해야 할 것이다. 또한 배출될 유기용제의 처리효율을 높이기 위해서는 광촉매 후단에 활성탄 등의 Hybrid 시스템을 적용하면 더 높은 처리

효율을 나타낼 것으로 생각한다.

IV. 결 론

본 연구는 경기도 시화공단 내에 신나를 사용하여 키패드(keypad)를 생산하는 H社의 작업장의 공기중 유기용제(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)의 농도(area sampling)와 근로자의 개인노출(personal sampling)을 동시에 측정하여, 그 감소방안으로 국소배기 장치와 공기청정기 설치를 제안하였다. 특히 시화공단은 실외 대기오염도가 심각하여 국소배기 시설에는 공기정화장치를 설치하도록 권고하였다. 그리고 산업환기 및 공기청정기는 최근에 많은 연구가 수행되고 있는 TiO₂ 광촉매 처리로 회분식 반응조를 제작하여 목적물질인 benzene, toluene, ethylbenzene과 xylene의 처리 효율을 분석하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 발암성 추정 물질인 benzene은 불검출되었으며, toluene, ethylbenzene, m-xylene는 저농도를 나타냈고, o-xylene의 경우 지역시료 뿐만 아니라 개인노출도 상대적으로 높게 나타났다. o-xylene의 근로자 개인노출 농도는 같은 작업장에서 큰 차이를 나타냈으며 노출기준 100ppm를 초과하는 경우도 나타나, 지역시료가 근로자의 개인노출을 적절히 나타내지 못하고 있었으며 작업환경 개선의 필요성이 있는 것으로 판단하였다.
2. 작업장 실외 대기환경의 농도는 작업장 실내 농도에 비해 상대적으로 저농도이기 때문에 실외 유기화합물의 환기나 침투에 의한 영향은 무시할 수 있지만, 본 작업장의 제품은 미세 먼지가 불량제품을 발생시킬 수 있기 때문에 신나사용에 따른 개인노출을 감소시키기 위한 가장 적절한 방법은 국소배기 및 공기청정기를 동시에 설치하는 것이 최적일 것으로 판단하였다.
3. 회분식 반응조에서 유량은 13.2m³/min (3.3m³×4팬)이었고, 반응 실험조는 체적은 0.5m³이었다. 따라서 공간속도(space velocity, SV)는 1584hr⁻¹로 계산되었으며, 60분 후 약 40~

50%의 제거효율을 나타내었다.

4. 회분식 반응조에서 팬 2개를 설치하여 공간속도를 752hr⁻¹로 할 경우 약 70~80%의 높은 제거효율을 나타내어 공간속도의 변화가 중요 변수임을 나타내었다. 하지만, 공간속도의 감소는 국소배기의 공기정화 장치와 공기청정기의 용적을 증가시킬 수 있으므로 각 작업장의 목표농도를 감안하여 결정해야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 부분적으로 산업자원부와 순천향대학교 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. Bakin, M.A. and Jones, R.D. : Gassing due to methylene chloride, toluene, xylene and styrene reported to her majesty's inspectorate 1961-80. *British Journal of Industrial Medicine*, 42, 184-190, 1985.
2. 백남원, 윤충식, 조경이, 정희명 : 우리나라에서 사용되는 일부 신나의 구성성분에 관한 연구. *한국산업위생학회지*, 8(1), 105-114, 1998.
3. 한국산업안전공단(<http://www.kosha.net>), 산업안전보건 DB.
4. 조경이, 백남원 : 일부 신나의 구성성분과 공기중 증발에 관한 연구, *한국산업위생학회지*. 7(2), 245-263, 1997.
5. 3M, Technical Data Bulletin : Organic vapor monitor sampling and analysis guide (<http://www.3m.com>)
6. 주현규, 전명석, 이태규 : 광촉매의 이론과 적용. *대기환경공학회지*, 21(6), 1231-1240, 1999.
7. Vorontsov, A.V., Sabinov, E.N., Barannik, G.B., Troitsky, V.N., Parmon, V.N. : Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂. *Catalysis Today*, 39, 207-218, 1997
8. Jacoby, W.A., Blake, D.M., Fennell, J.A.,

- Boulter, J.E., Vargo, L.M., George, M.C., Dolberg, S.K. : Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air, *Journal of Air & Waste Management Association*. 46, 891-898, 1996.
9. 양원호, 조준, 손부순, 박종안 : VOCs concentration of indoor and outdoor in solvent thinner-using occupation, and application of TiO₂ photocatalytic air cleaner. 2002년 한국환경위생학회 춘계학술대회, 2002.
10. Yu, J., Zhao, X., and Zhao, Q.: Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 379, 7-14, 2000.
11. 손현석, 양원호, 김현용, 최종규, 박종래, 조경덕 : 세라믹과 유리에 코팅한 TiO₂ 광촉매를 이용한 가스상 벤젠의 제거. *한국대기환경학회지*, 제 18권 4호 게재예정.