공정장치로부터의 휘발성유기화합물질(VOCs) 비산 배출량 예측

박영근, 문정우, 고민수, 박현수[1], 차순우, 이선우, 홍승철[2],김화용, 이종협*
서울대학교 응용화학부
1. (주) TO21
2. 한국환경기술진흥원
* Corresponding author

Estimation of the VOC Fugitive Emission Released from the Process Equipment

Younggeun Park, Jungwoo Moon, Min-Su Ko, Hyeonsoo Park[1], Soonwoo Chah, Sunwoo Lee, Seung-Cheol Hong[2], Hwayong Kim and Jongheop Yi
School of Chemical Engineering, Seoul National University
1. TO21 Co.
2. Korea Institute of Environmental Science and Technology

1. 서론

전세계적으로 매년 휘발성유기화합물질(Volatile Organic Compounds; VOCs)이 포함된 원료와 제품을 대규모로 취급하고 있고, 그 중 많은 부분이 대기로 배출되어 환경과 인체에 직, 간접적으로 위해를 끼치고 있다[1-3]. 우리나라에서도 최근 공단지역을 중심으로 VOCs로 인한 인근 주민의 건강상 피해가 가시화 됨에 따라 이러한 대기오염물질에 대한 관심이 증대되고 있는 실정이다. 초기 VOCs 문제는 주로 지역적인 오염물질로 다루어져 왔다.

비산배출원으로부터 배출되는 VOCs의 관리를 위해서는 배출원의 종류와 수 및 각 배출원으로부터의 배출량에 대한 정보를 파악하는 것이 선행되어야 한다. 국내의 경우 VOCs 배출 저감에 대한 기술은 비교적 활발히 연구되어 왔지만, 배출량을 정확히 예측할 수 있는 방법론이나 프로그램, 장치 등의 개발은 부족한 실정이다. 국내의 배출량 산정프로그램으로는 지난 1999년 환경부에서 개발한 TRICALC가 있다[4]. 외국의 경우에도 TANK, WATER 등 점오염원으로부터 배출되는 VOCs의 양을 예측하는 프로그램은 있으나 비산배출원으로부터의 배출량을 정확히 예측할 수 있는 방법은 아직 개발된 예가 없다[5].

본 연구에서는 화학공정을 대상으로 실험과 전산모사방법을 이용하여 비산배

출원으로부터의 배출량을 정확히 예측하고자 하였다. 이를 위해 밸브, 플랜지 등 대표적인 비산배출원으로 구성된 실험장치를 고안하여, 내부를 흐르는 유체의 조건에 따른 배출량을 각 장치로부터 측정하고 전산모사를 통해 구한 값과 비교 분석하였다.

2. 실험

비산배출원으로부터의 배출량측정 실험은 Fig. 1과 같이 글로브밸브,게이트밸브, 압력안전밸브(pressure safety valve, PSV), 플랜지, 개방식 라인, 펌프, 압력게이지 (0 to 10 bar in gauge), 온도계를 SUS관(OD = 2.54 mm, L = 4 m)으로 연결한 실험장치를 제작하여 수행하였다. 장치내부 유체의 압력은 장착된 PSV의 한계압력이 5 bar라는 것을 감안하여, 0 ~ 4.5 bar사이로 조절하였다. 배출물질 샘플링라인을 장치로부터 1 cm 떨어진 곳에 고정하고, 주변공기의 영향으로 인한 농도변화를 줄이기 위하여 비닐로 배출원 주변을 봉쇄하였다. 배출물질의 정량, 정성적인 분석은 마이크로 아르곤 이온화 분석기(micro argon ion detector, MAID)와 30 m 모세관 컬럼으로 이루어진 휴대용 GC (gas chromatography, SENTEX Systems Inc., Scentograph Plus II)를 이용하여 수행하였으며, TVOC (Total VOC) 농도를 측정하기 위하여 휴대용 탄화수소측정기 (photoionizer, model DL-101, HNU, 검출범위: 0.1 ~ 2000 ppm)을 사용하였다.

3. 이론

비산배출원으로부터의 VOCs 배출현상은 VOCs가 장치내 미세한 틈을 통해 밖으로 나올 때 발생되는 현상이다. 이러한 현상을 전산모사를 이용하여 해석하기 위하여 질량 보존식, 운동량 보존식, 엔탈피 보존식과 같이 유체의 흐름과 관련된 문제를 해석할 때 사용되는 기본 지배방정식과 미세한 틈을 고려하기 위한 다공성매질 방정식이 필요하다. 일반적인 지배방정식으로는 식(1)~식(3)에서 보는 바와 같이 질량 보존식, 운동량 보존식, 엔탈피 보존식이 사용된다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i v_j) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + F_i \tag{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left[\left(\frac{\mu+\mu_t}{\delta_h}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial x_i}\right)\right] + S_h \tag{3}$$

여기서, ρ는 내부 유체의 평균 밀도,μ는 점도, v는 속도, x는 i방향으로의 길이, i는 성분, g는 중력 가속도, τ는 면이 받는 전단응력, F는 외부에서 주어지는 힘, h는 엔탈피, S_h는 화학 반응에 의한 열발생량과 계면에서의 열교환을 포함한 생성항을 의미한다. 각 장치의 유관으로 보이지 않는 틈으로부터 VOCs가 누출되는 현상을 고려하기 위하여 이 부분을 다공성매질(porous media)로 가정하고, 이 부분의 투과율을 조절함으로써 실제 배출되는 현상을 해석하고자 하였다. 이러한 적용에 관한 운동량 소멸은 식(4)로 표현된다[6].

$$F_i = \frac{\mu}{\alpha}v + C_2\left(\frac{1}{2}\rho v|v|\right) \tag{4}$$

여기서, α와 C_2는 매질에 따른 상수로 각각 투과율(permeability)와 관성저항계수(inertial resistance factor)를 의미한다. 유동속도가 빠르고 공간이 협소하여 발생하는 난류현상을 구현하기 위하여 k- 표준난류모델을 적용하였으며[7], 압력교정 계산을 통하여 연속 방정식을 갱신하기 위하여 압력과의 관계를 이용하는 SIMPLEC법을 적용하였다.

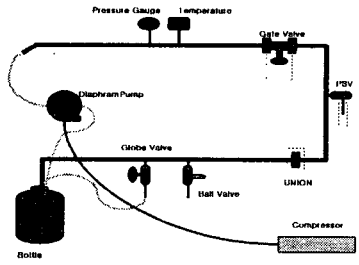


Fig.1. Experimental apparatus.

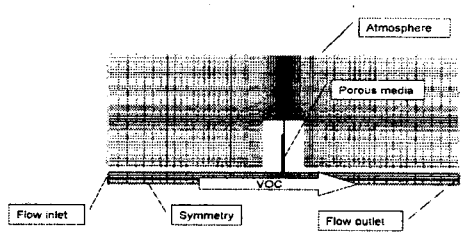


Fig.2. Computational grid of flange.

4. 전산모사

전산모사를 수행하기 위하여 각 장치(플랜지, 게이트밸브, 글로브밸브, 개방식라인)의 내부 그리드를 작성하였다. Fig.2는 플랜지를 대상으로한 그리드를 나탄낸 것이다. 그리드는 좌우 대칭성을 고려하여 2차원 직교 좌표계 구조적 그리드(Structured grid)로 완성하였다. VOCs가 배출에 영향을 미치는 인자로서 온도, 내부압력, 대기조건 등의 여러 인자가 존재하나, 현재까지의 연구에 따르면 장치 내부 압력이 VOCs배출에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다[8]. 따라서, 이러한 현상을 반영하기 위하여 압력 경계 조건(pressure boundary)을 적용하였다. 입구부분의 압력은 높고, 출구부분은 압력은 그보다 낮아 장치 내부로 VOCs 유

체가 흐르게 된다. 외부 대기는 1.0 bar이므로 장치 내부의 압력과 큰 차이가 생기며, 압력의 차이에 의하여 장치 내부를 흐르는 VOCs가 외부로 누출되는 현상에 대한 전산모사를 수행하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 각 장치에서 VOCs가 배출되는 경로는 다공성매질로 구성되어 있다고 가정하였으며, 배출조건은 투과율과 관성저항을 제어함으로써 결정하였다. 투과율과 관성저항의 결정은 실험치와의 비교를 통해 수행하였는데, 먼저 장치 내부조건이 25℃, 1 bar인 경우 발생되는 VOCs 배출량을 측정한 후, 실험값과 같은 조건하에서 전산모사를 수행한 후 그 결과를 비교함으로써 다공성매질 제어인자(투과율, 관성저항)를 결정하였다. 이 조건하에 유체의 종류, 농도, 장치내부 압력조건을 변화시키면서 계산을 수행함으로써 각 장치별, 물질별, 압력별 배출량을 계산할 수 있었으며, 계산된 값을 위의 실험결과와 비교함으로써 검증하였다. VOCs의 종류에는 여러 가지가 있으나, 그 대표물질로 현재 우리나라 현장에서 가장 많이 유통되고 있는 벤젠과 톨루엔을 대상으로 위 결과를 비교 분석하였다. 전산모사를 통한 모든 계산은 상용 전산유체역학 코드인 Fluent ver. 4.4.8을 이용하여 수행하였다.

5.결과및토론

전산모사를 통하여 비산배출부의 VOCs의 압력장의 변화와 농도분포를 확인하였다. 밝은 색으로 갈수록 농도가 높아지고 있음을 의미한다. 배출된 벤젠은 등방으로 퍼지고 있는 형태를 나타낸다. 배출장치 주변에 유동변화와 온도조건을 경계조건으로서 설정해 주지 않았기 때문에 배출장치의 기하학적인 요소에 의하여 농도분포가 영향을 받을 것으로 판단된다[8]. 개방식라인의 경우는 장치 내부의 배출 틈에서 농도분포가 나타나며 벤젠이 배출된 후 농도구배가 미약하게 존재한다.

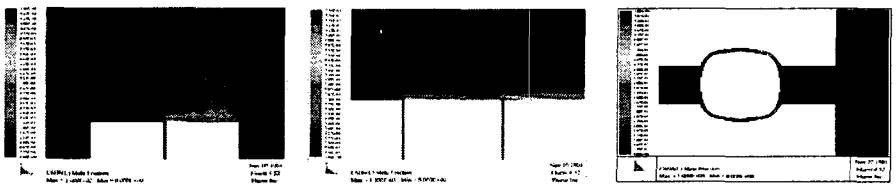


Fig.3. Benzene concentration profiles

전산모사를 통하여 플랜지에서 벤젠과 톨루엔을 대상으로 물질에 종류에 따른 배출계수차이를 비교한 결과에 의하면 플랜지의 경우 두 물질 모두에 대하여 내부압력 증가에 따른 누출량이 증가하는 경향을 나타냈다. 압력의 증가에 따른 기울기는 두 물질 모두 플랜지에서 동일한 값의 범위 (0.0 ~ 2.010-6)를 가졌으나, 장치내부 압력차이가 0인 지점에서 벤젠의 누출량이 높게 나타났다. 이러한 배출

농도의 차이는 벤젠의 증기압이 상온에서 약 100 mmHg, 톨루엔의 증기압이 상온에서 약 30 mmHg로 벤젠의 증기압이 높은 것이 원인으로 판단된다[9]. 전산모사의 경우는 장치내부의 압력이 증가하여도 배출계수 증가의 선형성이 높게 유지되지만 배출실험결과에 의하면 내부압력 증가에 따른 배출계수증가의 선형성이 감소된다.

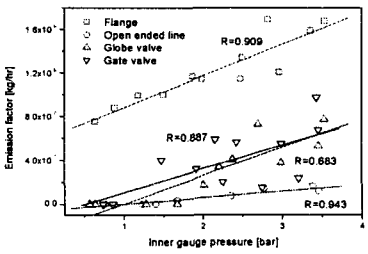
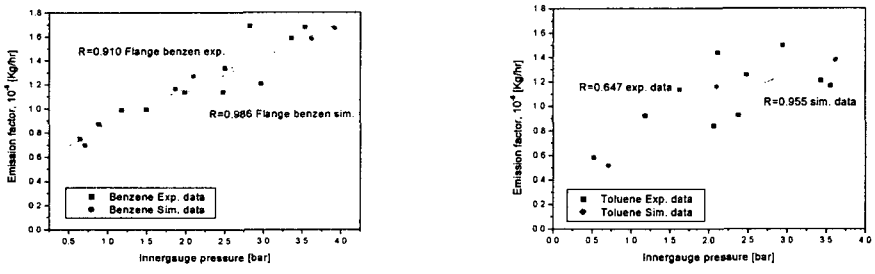


Fig.4. Fugitive emission of benzene from variable emission source in experiment.

배출실험을 통하여 각 장치에서의 내부 압력변화에 따른 벤젠의 배출실험결과에 의하면 플랜지, 게이트밸브, 글로브밸브, 개방식라인 순으로 배출량이 높으며, 압력증가에 따른 배출계수의 증가율은 플랜지, 글로브밸브, 게이트밸브, 개방식라인 순으로 높은 경향을 나타냈다. 일반적인 공정내 플랜지의 개수는 다른 장치의 수에 비해 수 십에서 수 백배에 이른다. 따라서 위 결과로부터 플랜지로부터 배출되는 오염물질의 양을 제어하는 것이 비산배출원으로부터의 배출량을 줄이는 가장 최우선의 방법이라는 것을 확인할 수 있었다.



(a) (b)

Fig.5.Comparison CFD simulation with experimental data of (a) fugitive emission of benzene from flange, and (b) fugitive emission of toluene from flange.

전산모사를 통한 벤젠의 각 장치별 배출량 비교에 의하면 플랜지, 게이트밸브, 글로브밸브, 개방식 라인 순으로 많은 양의 VOCs가 배출되었다. 장치 내 압력증가에 따른 배출량의 증가되는 정도는 글로브밸브, 게이트밸브, 플랜지, 개방식 라인 순서대로 높았다. 실험과 전산모사를 동시에 수행하여 공정내의 VOCs배출량의 정량적, 정성적 결과를 확보하였다.

6.결론

본 연구에서는 화학공정에서 VOCs의 주요배출원인 비산배출원(게이트밸브, 글로브밸브, 플랜지, 개방식 라인)에서의 배출량을 파악하기 위하여 VOCs 배출실험 및 전산모사를 수행하였다. 배출실험 결과에 의하면 비산배출원 내부를 통과하는 유체의 압력이 증가함에 따라 배출량이 증가하였다. 전산모사과정에서 VOCs의 누출을 예측하기 위하여 적용된 다공성매질(porous media)의 인자는 장치의 종류에 관계없이 동일한 값을 가짐으로써 여러 공정에의 높은 확장성 및 적용가능성이 있을 것으로 예상된다. 본 연구 결과는 비산배출원의 종류와 유체 내부압력 등의 조건 변화에 따른 VOCs 배출계수와 배출모델을 확보하였으며, 유체 종류에 따른 배출량의 차이도 예측할 수 있었으며, 이는 화학공정에서의 VOCs의 비산배출을 효과적으로 저감 시킬 수 있는 기준자료가 될 것이다.

7.참고문헌

1. 이종협: *NICE*, **19**, 546 (2001).
2. 차순우, 문정우, 박현수, 최경희, 이종협: *NICE* **19**, 564 (2001).
3. 차순우, 문정우, 박현수, 최경희, 이종협: *NICE* **19**, 569 (2001).
4. 국립환경연구원 홈페이지, http://prtr.nier.go.kr/
5. US EPA homepage, http://www.epa.gov/ttn/chief/
6. Fluent 4.4 User's Guide, 2nd ed., Fluent Incorporated, **1** (1997).
7. Launder, B.E, and Spalding, D.B., Lectures in Mathematical Models of Turbulence., Academic Press, London, England, (1972).
8. 박영근, 문정우, 고민수, 차순우, 박현수, 이종협: *대한환경공학회, 춘계학술 발표회 논문집*, (2002).
9. Atkins, P.W.,: Physical Chemistry, 5th ed., Oxford (1995).