최종보고서

과제명: 3D 프린터 유해가스 정화기 및 필터 (상용화 제고)

3D프린터 가동시 유해가스 정화능력 성능 시험 및 R&D

연구책임자	정 * *	소속	혁신기업협력센터			
수요기업	㈜ 청파이엠티 (K-Club 회원사)					
연구비	- 만원					
연구기간	2022. 3. 1. ~ 10. 31. (8개월)					

and lechnology

Korea

1. 연구개발 개요 - 3D 프린터



1) 3차원(3D) 프린팅 기술

- 3차원(3D) 프린팅 기술은 기존 산업의 패러다임을 변화시켜 제조업 혁신과 신시장을 창출할 핵심기술로 대두하고 있다. 선진국과의 기술 격차, 주력 산업 분야에서의 활용 수요 부족 등으로 국내 산업 경쟁력이 미흡하여 정부차원에서 3D프린팅 역량강화를 추진하고 있다.

2) 3차원(3D) 프린팅 기술 유해성

- 3D 프린팅은 용융된 열가소성 폴리머를 주입하는 적층 제조 공정. 가열된 증착 공정은 잠재적인 에어로졸 및 휘발성 유기 화합물(VOC) 방출 및 노출에 대한 우려를 제기. 데스크탑 3D 프린터의 비용 감소로 환기가 충분하지 않은 비산업 작업장에서 3D 프린터 사용이 더 적합해졌다. 한편, 3D 프린팅 흄 방출의 특성에 대해서는 알려진 바가 거의 없다.
- 최근 연구에 따르면 가정, 사무실, 교실 및 실험실에서 급속도로 사용이 확대되고 있는 3D 프린터는 실내 환경에 오염물질을 방출하거나 많은 양의 초미세입자를 방출하는 것으로 나타났다. 이러한 미세입자에 대한 노출은 폐 깊숙이 침투하여 호흡기 자극, 천식 증상의 악화 또는 심혈관질환을 유발할 수 있으므로 인체 건강에 문제가 될 수 있다. 또한, 휘발성 유기화합물(VOC) 등과 같은 유해화학물질의 배출도 보고되고 있고 이러한 배출되는 오염물질의 양과 종류도 알려져 있다.
- 보급형 3D프린터*에서 배출되는 유해물질 측정, 저감 및 차단을 위한 안전 부스 필요성이 높다.

2. 3D 프린팅 시 발생되는 유해물질 및 처리 필터기술



1. 3D 프린팅 시 발생되는 유해 물질

- 1-1. 3D 프린팅 시 주 입자 크기 : 100nm 작은 알갱이.
- 1-2. 저가 모델일수록 발생 유해 물질 입자 크기 소형으로 발생.
- 1-3. 프린팅 시 발생되는 유해 물질 성분 (IT 동아 참고)
- 탄소 입자를 중심으로 산소, 실리카 등으로 구성
- 미량 유기화합물: 이소프로필알콜, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(크실렌 등) 미량 검출
- 금속 : 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 크롬, 철 미량 검출
- 유해가스 발생 : 포름알데히드, 아세트알데히드, 스티렌, 카프로락탐 외 19종 검출
- 입자성 물질 발생 : 미세, 초미세먼지, 중금속(크롬, 비소, 카드뮴, 구리, 안티몬 검출)

2. 유해성 검토

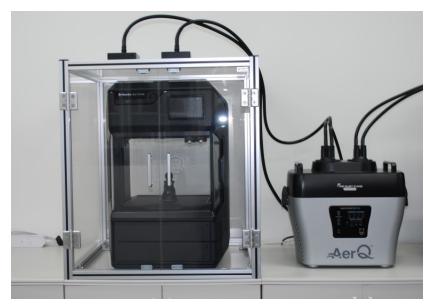
- 작업에 따라 유해물질의 배출 여부, 농도, 인체 영향이 모두 다르지만 농도 여하를 떠나 유해하다는 것이 사실임.

3. 필터에 따른 유해 물질 필터링 효과 분석

- 3-1. 항균필터 10um 이상 먼지 제거 및 곰팜이균 증식 억제 자사 필터 미 장착됨
- 3-2. 세라믹 나노 촉매 필터 독가스, 악취, 중금속, 오 존 제거 - 자사 필터 미 장착됨
- 3-3. 첨착 활성탄 필터 휘발성 유기화합물 제거
- 3-4. 살균 헤파 필터 0.3um 미세먼지 99.95% 제거

4. 결론

AerQ MFEMS(현재 개발 중)에 필터를 보강, 성능시험



1) 3D 프린터 발생 유해물질





[YTN 탐사 보고서 기록] 3D프린터와 암 1부 : 쓰러진 선생님들 / YTN

조회수 12.774회 • 2021. 12. 11.



3D프린터 사용 교사 7명 육종암·유방암 등 발병 확인 / YTN

⑥ 1.5만 ♡ 싫어요 ◇ 공유 = 저장 ···

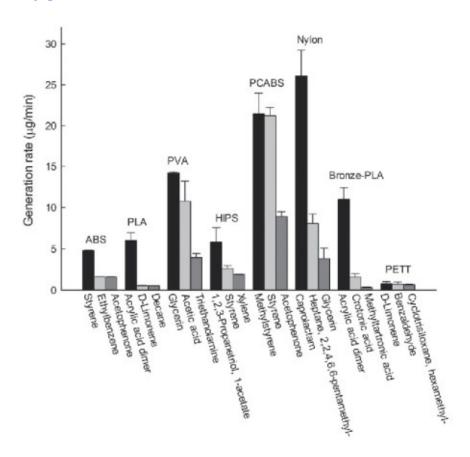
3D프린터를 많이 사용하는 교사들의 암 발병 이슈가 언론에 제기('20.8.)되었으며, 3차원 프린터 소재에서 스티렌(발암·생식독성물질), 톨루엔(생식독성물질), 에틸벤젠(발암물질) 등 발암물질이 소량 발생된 연구결과가 도출되었다. 3D 프린팅과 암 발생 간의 인과관계가 증명되지는 않았으나, 국민 건강을 지키는 생활안전 강화를 위해 정부차원의 대응 방안 마련이 필요하다.

가정과 공공장소에서 사용되는 대부분의 데스크탑 3D 프린터에는 환기장치나 밀폐 구조로 설치되어 있지 않다. 그렇다고 사용자가 적절한 개인용 보호장비(호흡용 보호구)를 사용하지도 않는다. 비 산업환경에서 이 기술을 사용할 때에는 가급적 노출 가능성 및 위험을 줄이기 위해 3D 프린팅 작업의 유해물질 배출을 제어하는 것이 중요하다.

2) 3D 프린터 발생 유해물질의 종류



Floyd et al.(2017) Fume emissions from a low-cost 3-D printer with various filaments, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 14:7, 523-533



https://youtu.be/mcbHeYmJfoY

김성호, 박해동, & 정은교. (2022). FDM 3D 프린터소재에서 방출될 수 있는 휘발성유기화합물평가. 한국산업보건학회지, 32(2), 153-162.

ABS 필라멘트에서는 ABS 소재의 단량체(monomer)인 스티렌 물질이 함량비 50.5~59.1%로 검출되고, 에틸벤젠의 성분 함량비는 18.8~36.3%이다. 이외에도 스티렌, 에틸벤젠, 톨루엔, 페놀이 검출된다(Table 4). Lay D.(2019)의 연구에 따르면 스티렌이 1차 생성물이고, 고분자 사슬(polymer chain)의 분해 산물로 에틸벤젠, 알파-메틸스티렌 및 쿠멘(cumene) 등, 산화물도 검출된다. 3D 프린팅 작업 중 아세트알데하이드, 에탄올, 아세토니트릴, 아세톤, 아이소프로판올, 노말-헥산, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 물질이 나올 수 있다. ABS 필라멘트를 사용할 때, 스티렌과 에틸벤젠이 함께 방출한다는 연구(Davis et al, 2019; Floy et al, 2017; Jacobsen et al, 2017)가 있다.

김성호 등(2022)의 연구에서는 아크로레인(0.03~3.6%), 톨루엔(0.1~0.4%), 크실렌(1.0~5.8%), 페놀(0.7~1.6%) 물질이 검출되었다.

4) 교육기관 3D프린팅 설치운용 가이드라인 (교육부)

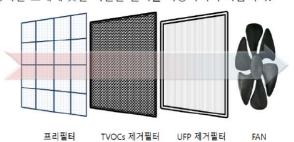


3. 3D프린팅 안전하게 이용하기

둘) 친환경

친환경 장비 사용하기

필터의 경우, HEPA (헤파), 활성탄, UFP® & VOC® 필터 등 다양한 종류가 존재하니 사용하는 소재에 맞는 적절한 필터를 사용하시기 바랍니다.



복합 필터 구성도

Safety Booth란, 3D프린터를 내부에 수용하며 밀폐하여 3D프린터가 구동을 할 때 생기는 유해물질이 외부에 방출되는 것을 차단하여 주는 장비를 말합니다.



Safety Booth 모식도

8. UFP (Ultra Fine Particle), 초미세먼지 – 입자의 지름이 2.5마이크로미터(μm) 이하인 먼지
 9. VOC (Volatile Organic Compounds) 휘발성유기화합물 – 비점(끓는 점)이 낮아서 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물

9

3. 국내외 관련 선행 연구



1) 실 사무실 환경에서 3D 프린터 물질 정밀 측정

[연구방법] 2대의 3D 프린터가 가동되는 사무실에서 3-D 프린터에서 약 3m 떨어진 근로자 테이블에서 UFPs 및 VOCs를 평가하였다. $0.01\sim0.42~\mu m$ 범위의 UFPs의 수농도와 입자크기 측정은 SMPS를 사용하고, $0.3\sim10~\mu m$ 범위의 입자 수농도는 OPS를 이용하였다. PM2.5, TVOC, 온/습도, CO2 농도는 EVM 모니터로 측정하였다. VOCs의 농도측정은 공정시험법 평가와 더불어, 테들러 백(Tedlar bag, 10L)으로 공기를 포집하여, 분석 감도와 분해능이 높은 PTR-TOF-MS로 VOCs를 정성, 정량 분석하였다. 또한 공기중 미세입자를 ESPnano 전기집진기 (Model 100, ESPnano, Spokane, WA, US)로 포집한 후 3D 프린터 방출 입자의 형태와 성분을 투과전자현미경 원소분석기(TEM-EDS)로 분석하였다. 3D 프린터의 필라멘트는 유해성이 높다고 알려진 ABS(acrylonitrile butadiene styrene copolymer)이고, 측정 당일 3-D 프린터 2대의 필라멘트 소모량은 각각 102~g,~46~g~0있다.

3-D 프린터 가동 얼마 후 UFPs 수농도가 증가하기 시작하고 약 20,000 개/cc(가동전 3,000 개/cc) 농도에 도달한 후 유지, 마이크로 크기의 입자 수농도는 다소 증가하는 경향이고 PM2.5 농도는 증가가 관찰되지 않았다. 포름알데히드, 아세트알데히드, 아크롤레인, 벤젠, 톨루엔, 스티렌 등 주요 VOC는 100 ppb 미만의 낮은 농도로 검출되었다. 공기 중 부유먼지를 투과전자현미경으로 분석한 결과 주로 약 20 nm 크기의 ABS 나노입자이다. 한편, 3D 프린터 가동 전 500 ppm 정도인 CO2 농도는, 점차 증가, 최고 1,515 ppm까지 상승하고, 평균 876 ppm 이었다.

[결론] 3-D 프린터에서 각종 주요 VOCs와 ABS 나노입자가 방출됨을 확인하였다. 그러나 천정 공조가 가동중인 사무실 환경에서는 이들 유해물질이 확산되고 공조를 통해 환기가 되기 때문에 기준치 및 기타 환경에 비해 UFPs, VOCs 모두 농도는 낮은 편이었다. 그러나 사무실 체적, 3D 프린터 사용량, 환기상태에 따라 농도는 높을 수 있다. 또한 다양한 발암물질이 포함되어 있고 마이크로 크기의 입자에 비해 나노입자의 유해성은 더 높으므로 다양한 실 환경에서 더욱 많은 연구가 필요하다. 더불어, 3-D 프린터 배출물질에 대한 독성 평가가 매우 부족한데 많은 관심과 평가가 필요하다.

2) 사무실, 교육용 및 소비자용 3D 프린터의 VOC 배출



FFF(Fused Filament Fabrication) 프린터는 가장 일반적인 사무실, 교육용 및 소비자용 3D 프린터 유형으로, 실내 공기질(IAQ)을 악화시키는 휘발성 가스와 초미세 입자(UFP)의 복잡한 혼합물을 방출한다. 작동 중인 FFF 3D 프린터의 방출을 특성화하고 정량화하기 위해 개발된 방법은 환경제어 테스트 챔버를 사용하여 시간 경과에 따른 미립자 및 휘발성 유기 화합물(VOC) 농도를 측정한다. 3D 프린터 방출의 특성화는 의도하지 않은 유해 방출에 대한 노출을 최소화하기 위한 지침을 제공하기 위해 이 기술의 화학적 안전성을 이해하는 데 중요하다.

이 연구는 216개의 개별 VOC를 식별하여 3D 프린터가 실내 공기로 방출될 수 있는 수많은 VOC 및 입자의 출처임을 발견했다. 실내 공기 및 인간 노출 영향에 대해 이러한 VOC를 평가하였다.

인쇄 중 방출되는 특정 VOC는 필라멘트 재료에 따라 다르다. 필라멘트 단량체와 분해 부산물이 공기 샘플에서 확인되었다. 총 VOC 방출 범위는 폴리비닐 알코올 필라멘트의 경우 147 µgh-1, 나일론 필라멘트의 경우 1660µgh-1이다. 노즐 온도, 필라멘트 재료, 필라멘트 브랜드, 프린터 브랜드, 필라멘트 색상 모두 VOC 및 입자 방출에 영향을 미친다.

발암 물질이나 자극 물질로 알려지거나 의심되는 특정 VOC에 대해 개인 노출 수준과 실내 노출 수준은 침실과 교실, 두 가지 실내 상황에서 예측되었다. 우려되는 일부 화학 물질은 유해한 건강 영향과 관련 된 권장 실내 수준을 초과했다. 검증된 저방출 3D 프린터 및 필라멘트를 작동하고, 가능한 경우 프린터 노즐 온도를 낮추고, 프린터 주변의 환기를 늘리고, 국소 배기를 제공하여 노출 수준을 최소화할 수 있다.

(출처: Davis, A. Y., Zhang, Q., Wong, J. P., Weber, R. J., & Black, M. S. (2019). Characterization of volatile organic compound emissions from consumer level material extrusion 3D printers. Building and Environment, 160, 106209.)

3) 3D프린팅 관련 연구



- ① 3D 프린터 사용자에 대한 초미세입자 노출평가(2018, 산업안전보건연구원)
- 3D 프린팅 작업에서 유해인자인 초미세입자와 유기화합물 발생함
- 초미세입자는 소재가 충진된 노즐을 예열, 수리하는 과정 등에서 발생하고, 유기화합물은 소재가 녹 는 과정에서 부산물 형태로 발생
- 작업장의 환기 수준을 향상시키고, 필요시 국소배기장치를 설치하는 등으로 관리하고, 호흡보호구를 제공하여 작업 시 착용할 것을 권장
- ② 3D 프린터 사용 소재 종류 및 유해물질 특성 연구(2019, 산업안전보건연구원)
- (PLA 필라멘트) 주성분인 락티드(Lactide) 성분이 주로 검출되었고, 아크로레인, 초산, 노말부틸알콜, 메틸메타크릴레이트 등 일부 유기화합물이 미량 검출
- (ABS 필라멘트) 화학 구조적으로 발생할 수 있는 스티렌, 에틸벤젠이 주로 검출되었고, 크실렌, 페놀등 일부 유기화합물이 미량 검출
- 작업장에 맞는 공학적 대책을 수립하는 등 작업장 관리 방안을 마련하여 3D 프린팅 작업을 권장
- ③ 실험동물 이용 3D 프린터 독성물질 생체영향 연구 (2019, 산업안전보건연구원)
- 노즐 토출 온도가 210℃에서 300℃로 높아짐에 따라 입자 발생 농도는 증가.
- 노즐 토출 직경이 0.4 mm 또는 0.6 mm일 때 입자 발생 농도는 높음.
- 노즐 토출 속도가 빠를수록 입자 발생농도는 증가. 노즐 수량 증가에 따라 입자 발생 농도는 증가.
- 공기 유량이 증가할수록 입자 수 농도는 증가하였으며, 중량 농도와 표면적 농도는 반대로 감소

4. 연구책임자 관련 연구 및 실적



1) 수행 연구과제 (참여 연구과제 총수 155개, 연구책임자 78개 과제, 수행중 4개)

순번	연구제목	주요연구내용	연 구 기 간	발표서적 또는 학술 지명	소속기관	역할	연구비 지급기관
96	상온 미세먼지 생성 차단 및 유해인자 원천산화분해 소재 기술 개발	상온 미세먼지 생성 차단 원천산화분해 소재 기술 개발	2021-01-01 ~ 2021-12-31	(수행중)	KIST	참여연구원	KIST
95	중소기업 지원 사업	중소기업 기술개발 지원	2021-01-01 ~ 2021-12-31	(수행중)	KIST	참여연구원	과학기술정보통신부 원천기술확산과제
94	안전한 대기환경을 위한 지능형 진단, 제어 기술 개발	대기환경 유해인자 진단,제어 기술 개발	2021-01-01 ~ 2021-12-31	(수행중)	KIST	참여연구원	KIST
93	자동차 발생 원인별 미세먼지의 확산 및 변환 현상 규명	자동차 미세먼지의 확산 및 변환 현상 규명 연구	2021-04-01 ~ 2022-06-30	(수행중)	KIST	참여연구원	국토교통부
91	환경복지를 위한 실내공기 유해인자 제어 및 탐지 기술 개발	실내공기 유해인자 제어 및 탐지 기술 개발	2018-01-01 ~ 2020-12-31 (3년)		KIST	참여연구원	KIST
90	나노촉매코팅소재 VOCs 처리모듈 및 공기정화장치 상용화 제품 개발	나노촉매코팅소재 VOCs 처리 공기정화장치 연구	2016-07-01 ~ 2020-06-30 (4년)		KIST	연구책임자	디딤돌과제(창업 지원과제)
79	실내대기 VOCs 상온분해촉매의 미생물 살균-타르내성 업그레이드 기술개발	VOCs 상온분해촉매의 미생물 살균-타르내성 업그레이드 기술	2017-04-01 ~ 2019-03-31 (2년)		KIST	연구책임자	과학기술정보통 신부
72	무 환기덕트 방식 산업용 공기처리장치 개발	무 환기덕트 방식 산업용 공기처리장치 연구	2017-04-01 2017-12-31		KIST	연구책임자	KIST Bridge Program
70	나노입자코팅촉매 공기청정-IoT 적용 "룸 에어케어 시스템" 상용화 제품 개발	나노입자코팅촉매-IoT 적용 "룸 에어케어 시스템" 상용화	2016-08-16 2017-08-15		KIST	연구책임자	상용화기술개발 사업
69	나노세공형 환경촉매소재 제조기술 개발 및 실내 가스상 오염물질 제거용 공기청정 시스템 상용화 기술 개발	나노세공형 환경촉매소재 및 실내 가스상 오염물질 제거 공기청정 시스템 상용화	2016-04-27 2017-04-26		KIST	연구책임자	과학기술정보통 신부

2) 관련 연구 실적



SCI/SCIE 게재논문(총 78편, 주교신저자 41편)

- 67. Waleed Ahmad, Eunseuk Park, Heehyeon Lee, J. Young Kim, B. Chan Kim, Jongsoo Jurng* and Youngtak Oh*, Defective domain control of TiO₂ support in Pt/TiO₂ for room temperature formaldehyde(HCHO) remediation, *Applied Surface Science*, published on-line (2021) (SCIE, 6.182, 2.381%).
- 66. M. Kim, H. Jung, E. Park, J. Jurng, Performance of an air purifier using a MnOx/TiO₂ catalyst-coated filter for the decomposition of aldehydes, VOCs and ozone, *Building and Environment*, Volume 186, December 2020, 107247 (SCIE, 4.971, 2.612%).
- 62. M. Kim, E. Park, H. Jung, J. Jurng, Oxidation of gaseous formaldehyde with ozone over MnOx/TiO2 catalysts at room temperature (25 °C), *Powder technology*, (2018, 3.230 SCI)

국외 등록특허 (총 20건)

- 19. Apparatus for decomposing low concentration of volatile organic compounds by high flow (저 농도 VOCs 흡착-촉매 하이브리드 공기청정장치), 정종수, 김민수, 박은석, 정현덕, 김진영, US Patent 10245553, 2019-04-02 (출원 15/224922, 2016-08-01) (F04741)
- 18. Catalyst filter comprising nano metallic catalyst sprayed on the surface of support (촉매코팅 필터를 이용한 실내 VOC 제거 방법), 정종수(40), 김민수, 박은석, 정현덕, 김진영, 일본 등록특허 6431879호, 2018-11-09 (출원 2016-153956, 2016-08-04) (F04740)
- 17. Catalyst filter comprising nano metallic catalyst sprayed on the surface of support (촉매코팅 필터를 이용한 실내 VOC 제거 방법), 정종수(40), 김민수, 박은석, 정현덕, 김진영, US Patent 9844767, 2017-12-19 (15/227001, 2016-08-03) (F04739)

5. 연구개발 목표 및 지원 내용



1) 기술개발 목표: 3D 프린터 유해가스 정화기 및 필터 개발 상용화 지원

2) 지원내용:

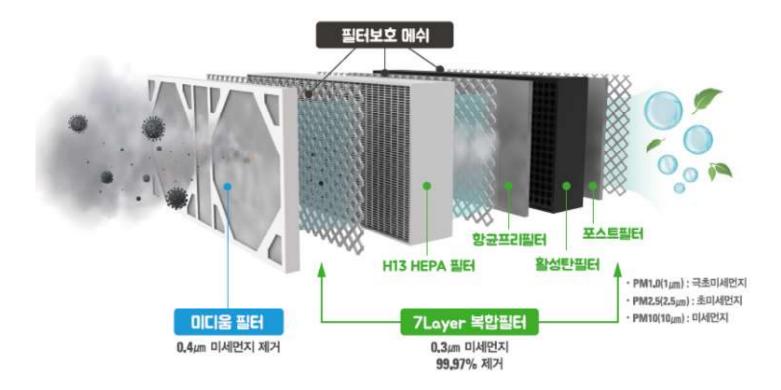
- · 3D 프린팅 작업장 현장 공기 샘플링 측정 및 실험, 대기오염물질 분석
 - 유해가스 (VOCs, 냄새) 측정, 유해가스 성분분석
 - 유해가스/냄새 센서 실시간 농도 측정 결과와 비교
- · 공기정화기 제품 배출 유해가스 농도 측정치와 VOCs 물질 처리효율 분석
 - 유해가스 무해기준(ppb 환산) 관련 공기정화기 배출기준 수립
 - 공기정화기 유해가스 처리효율 기준 수립, 필터 성능 평가

3) 수요기업 요청 기술개발 내용



요청 내용: 3D 프린터 유해가스 정화기 및 필터 개발 상용화 지원

- · 유해가스 정화기 필터 개선 연구 및 성능 확인
 - 공기정화기 필터 유해가스 처리효율 제고 연구
 - 나노촉매 필터 적용 방안 연구





4) 공기정화기 에르큐(3D 프린터 유해가스 정화기) 연결



5) 3D 프린팅 작업장 현장 방문



- 청주 및 분당의 융합기술교 육원 등을 방문하여 실제 3D 프린터를 사용하는 교육현장 등 작업장 현황을 파악하였 다.
- 3D 프린터를 협소한 회의실 공간 한쪽에 설치하여 운영 하며, 외부 환기나 처리, 밀폐 시설이 되어 있지 않았다.
- 여러 시간 연속 사용 시 적절 한 환기 및 작업자 보호조치, 처리장치의 설치가 필요한 것으로 판단된다.
- ㈜청파이엠티가 개발한 에르 큐를 3D 프린터에 연결, 설 치하여 사용 중이다.









6. 실험 계획, 장치 및 방법



1) 수요기업의 요청기술 내용

3D 프린터 동작 시 발생하는 유해가스 구성 분석, 분석된 유해성분 들을 시료로, 수요기업 공기정화기 제품으로 정화, 필터 성능을 평가하여, 공기정화기 개선안 R&D 지원

* 해결방안

- · 3D 프린팅 공기 샘플링 측정 및 실험을 통한 유해가스 분석
 - 유해가스 (VOCs, 냄새) 측정, 유해가스 성분분석
 - 유해가스/냄새 센서 실시간 농도 측정 결과와 비교
- · 공기정화기 제품 배출 유해가스 농도 측정치와 VOCs 물질 처리효율 분석
 - 유해가스 무해기준(ppb 환산) 관련 공기정화기 배출기준 수립
 - 공기정화기 유해가스 처리효율 기준 수립, 필터 성능 평가
- . 유해가스 정화기 필터 개선 연구

2) 유해가스 처리효율 분석용 챔버



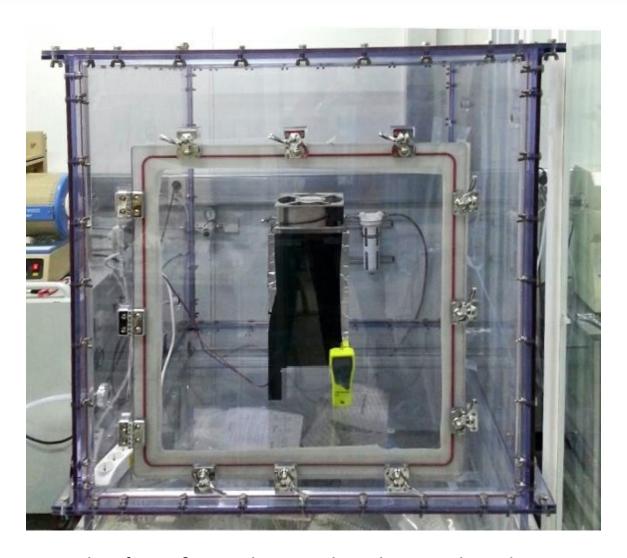


Figure 2 Photograph of 1 m³ simulation chamber (polycarbonate) with a reactor

3) 유해가스 처리효율 측정 현장실험 예시



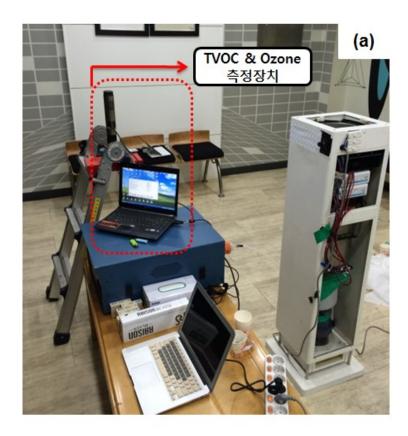


Figure 3 (a) Air purifier prototype with a TVOCs-Ozone analysis equipment





6-1. 3D 프린터 유해물질 배출 챔버 실험



1 m³ simulation chamber



Figure 3 3D printer and TVOC monitor in 1 m³ simulation chamber

1) 3D 프린팅 VOC 배출 특성



데스크탑 3D 프린팅에는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리락트산(PLA), 폴리(비닐알코올)(PVA), 고충격 폴리스티렌(HIPS), 나일론, 아크릴로니트릴 스티렌 아크릴레이트(ASA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등 등 다양한 프린팅 재료가 사용되고 있다. 3D 프린팅 중 VOC 배출 연구에 따르면 스티렌, 헥사날, 아세토페논, 페닐에탄올, 피넨, 옥타날, 톨루엔, 논알데하이드, 펜탄올, 부탄올, 프로필렌글리콜 및 아세트산을 포함하여 유해물질이 배출되며 사용된 프린팅 재료에 따라 다르다.

(1) 인쇄 소재에 따라 VOC 종과 발생량이 다르다.

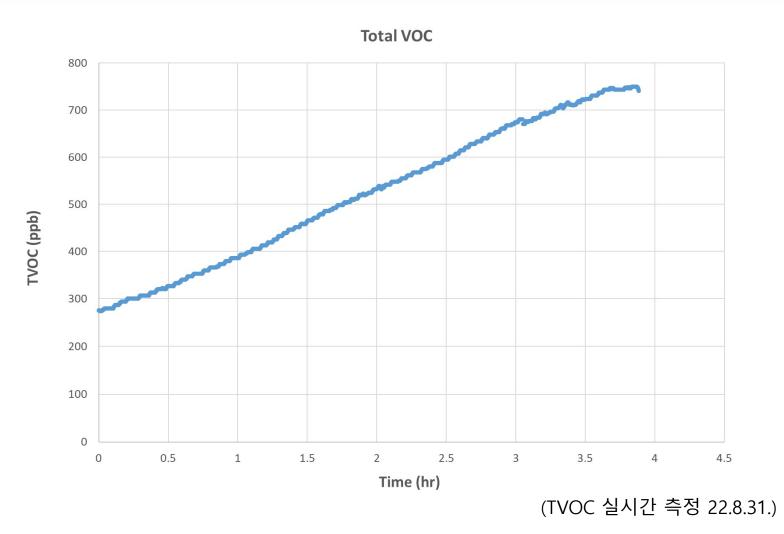
방출 종의 이러한 변화는 다른 인쇄 재료 열 증기에 의해 생성되었을 가능성이 크다.46 예를 들어 ABS 소재로 인쇄할 때는 ABS 공중합체의 주성분인 스티렌이 주 오염물질이며, PLA 인쇄 소재에서는 MMA(methyl methacrylate)와 락타이드(lactide)가 주 배출 오염물질이다.

(2) 일부 VOC 배출이 직업 노출 수준 임계값에 도달했거나 초과했다.

예를 들어, Azimi et al.의 연구에서는 45m3 사무실 공간에서 탁상용으로 사용하는 3D 프린팅 연속 작업 후 스티렌(알려진 인체 발암 물질)의 농도가 약 150 µg m-3이었다고 보고했다. 이 구성에서 예측된 스티렌 농도는 미국 거주지의 평균 농도보다 약 20배 더 높으며, 이는 높은 발암 위험을 시사한다. Yunet al. 5개의 FFF 3D 프린팅 작업에서 생성된 14개의 VOC 종을 측정했으며 그 중 벤젠 및 트리클로로에틸렌(1군 발암물질로 지정) 농도는 각각 0.52, 0.09 ppb이다. 55 낮은 농도라도 이러한 화학 물질에 장기간 노출되면 암을 유발할 수 있다. Afsharmohajer et al. Binder Jetting 3D 프린터에서 총 휘발성 유기 화합물(TVOC) 농도를 측정한 결과 최대 1725 µg m-3이 나타났다. 이는 유럽 위원회의 환경 연구소(Environment Institute of European Commission)에서 권장하는 실내 농도 상한을 초과한 것이다. 전반적으로, 3D 프린팅 과정에서 다량의 독성 및 발암성 VOC가 방출될 수 있으며, 일부는 권장 실내 수준을 초과한다.

2) 3D 프린팅 배출 TVOC 실시간 측정 결과





- 실험 시작 시(Time = 0) TVOC (배경) 농도는 275 ppb
- 3D 프린터 60 min 가동 후 챔버 내 TVOC 농도는 386 ppb, 230 min 후 745 ppb 까지 (약 470 ppb) 상승

3) 3D 프린팅 배출 TVOC 실시간 측정 결과 해석



1 m3 챔버 내에서 3D 프린터를 가동하면서 실시간으로 측정한 TVOC 농도 측정 결과는 다음과 같다.

(1) 실험실내 TVOC 배경농도는 변동이 크고, 대략 200 ~ 600 ppb 수준에 달한다.

따라서 챔버 내의 TVOC 농도가 이에 영향을 받으므로, 실험 시작 전 안정화 과정이 요구되며, 본 실험에서는 약 300 ppb 이하로 안정화가 되도록 한 후 실험을 수행하였다.

실험 시작 시의 챔버 내 TVOC 농도는 약 280 ppb 수준에서 실험을 시작하였다.

- (2) 3D프린터 가동 후 TVOC 농도는 시간 경과에 따라 거의 선형적으로(직선) 증가한다.
- 이는 실험 계획 시 예상했던 결과로 약 3.5시간(210분) 후 챔버 내 TVOC 농도는 700 ppb에 도달하였다.
- (3) 에르큐 처리장치의 TVOC 처리 성능실험은 TVOC 농도 약 700 ppb에서 시작한다.

2) VOC 성분별 분석 (GC/MS)

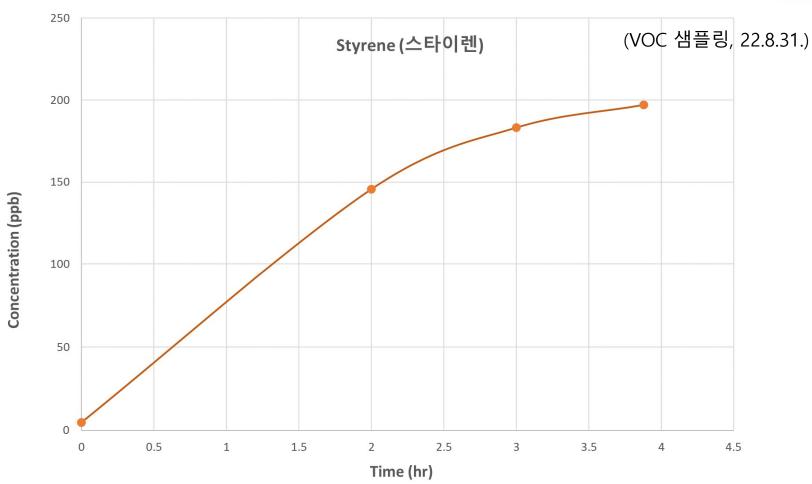


1 m3 챔버 내에서 3D 프린터를 가동하면서 실시간으로 측정한 TVOC 농도를 바탕으로 VOC의 성분별 분석을 위하여 샘플링한 후 GC/MS를 사용하여 분석하였다.



3) 대표 VOC Styrene 측정 분석 결과 및 해석





대상 소재인 ABS에서 배출되는 대표적 VOC로 스타이렌(styrene)을 선정하여 해석하였으며
- 실험 시작 시(Time = 0) styrene (배경) 농도는 0 ppb
3D 프린터 가동 후 스타이렌 농도도 TVOC와 유사하게 선형 증가를 보였으며
120 min 가동 후 Styrene 농도는 146 ppb, 230 min 후 197 ppb 까지 상승한다.

6-2. 3D 프린터 유해물질 처리 실험



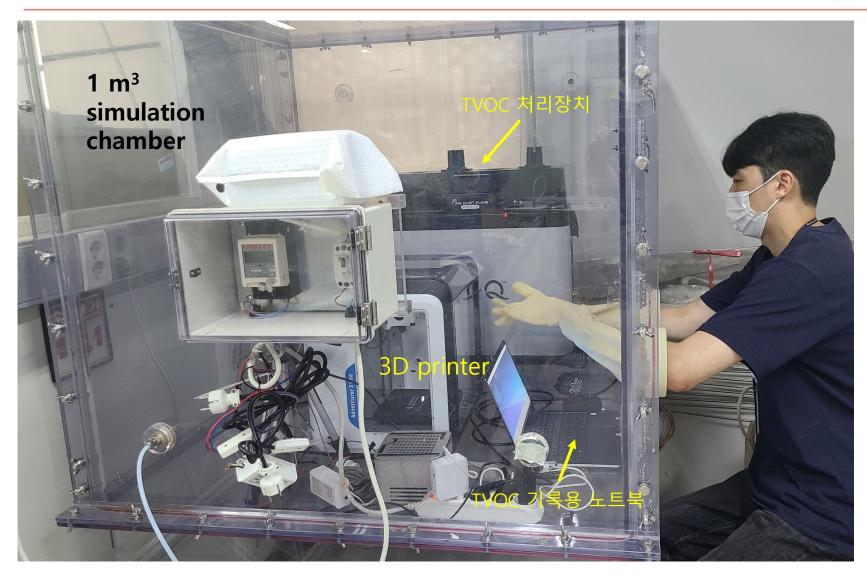


Figure 4 Experiments to treat harmful substances emitted from 3D printers

1) 3D 프린터 유해물질 처리 실험방법



실험 시작 시(0) TVOC 농도는 610 ppb

3D 프린터 가동

60 min 가동 후 챔버 내 TVOC 농도는 764 ppb

61 min 처리장치 가동 시작

62.75 min 611 ppb (시작 전 농도까지 떨어짐)

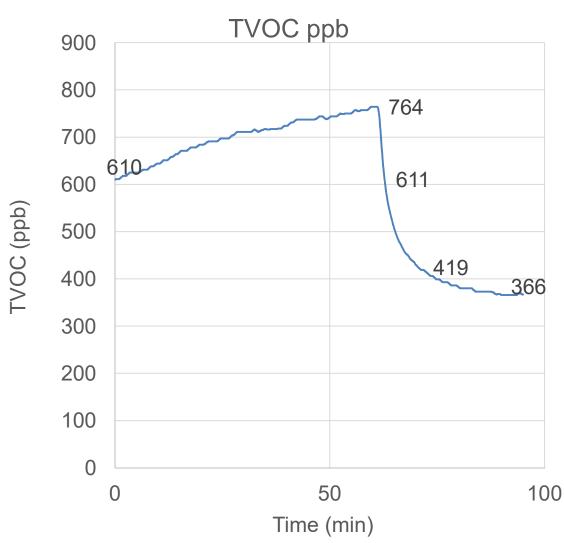
10 min 후 (71 min) 419 ppb 86.7%

30 min 후 (91 min) 최저농도 366 ppb 도달

* 지하역사 등 다중이용시설 실내공기질 TVOC 기준치 500 (의료시설 400) 이하로 제거 가능

2) TVOC 처리 1차실험 결과





처리실험 시작 시(60 min) 챔버 내 TVOC 농도는 764 ppb

61 min 처리장치 가동 시작

62.75 min에 611 ppb까지 떨어짐

10 min 후 (71 min) 419 ppb 86.7%

30 min 후 (91 min) 최저농도인 366 ppb 도달

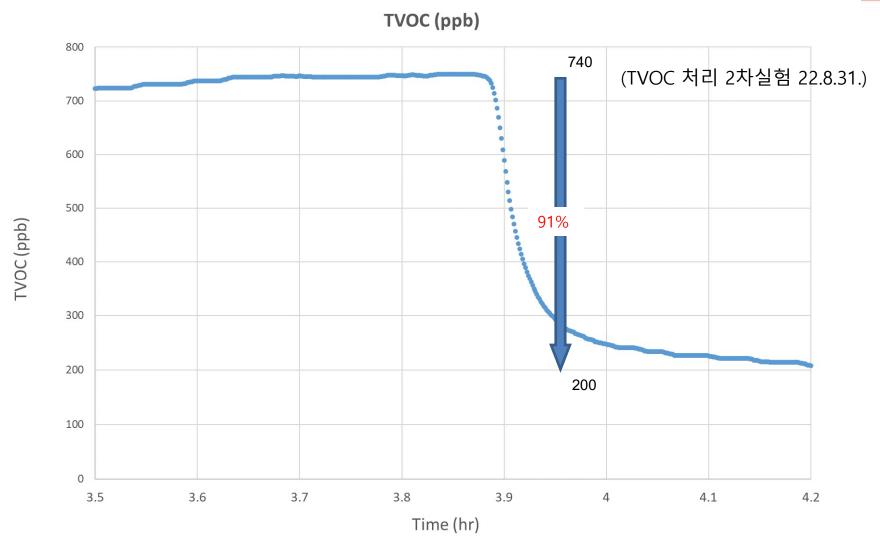
* 지하역사 등 다중이용시설 실내공기질 TVOC 기준치 500 (의료시설 400) 이하로 제거 가능

1차실험 결과 기대했던 처리효율 결과를 얻었음. 그러나 실험 시작 초기 농도를 조 정하여 2차실험을 수행하기로 결정함.

(TVOC 1차 실시간 측정 22.8.4.)

3) TVOC 처리 2차실험 결과





Time 3.88 h에서 처리 시작. 시작 전 TVOC 농도 740 ppb로부터 약 5분 후 250 ppb까지, 15분 후 200 ppb(기준치 500)까지 처리됨. 처리효율은 5분 이내 80% 15분 내최고 91%에 달함

4) 유해물질 처리 1차 실험 및 2차 실험 결과 비교



실험 시작 시(0) 챔버 내 TVOC 농도는 1차 실험 764 ppb, 2차 실험 740 ppb로 유사하다.

처리장치 가동 10 min 후 TVOC 농도는 1차 실험 419 ppb, 2차 실험에서는 225 ppb로 처리가 향상됨.

1차 실험에서는 30 min 후 최저농도 366 ppb에 도달한 반면,

2차 실험에서는 15 min 후 최저농도 200 ppb까지 처리됨.

다중이용시설 권고기준치 500 이하까지 충분히 처리됨을 확인할 수 있었음.

2차 실험에서 에르큐 필터의 처리효율은 5분 이내 80%, 15분 내 최고 91%에 도달하는 것으로 판단됨.

• 참고로, 지하역사 등 다중이용시설 실내공기질 TVOC 기준치는 500 (의료시설 400) 이하임.

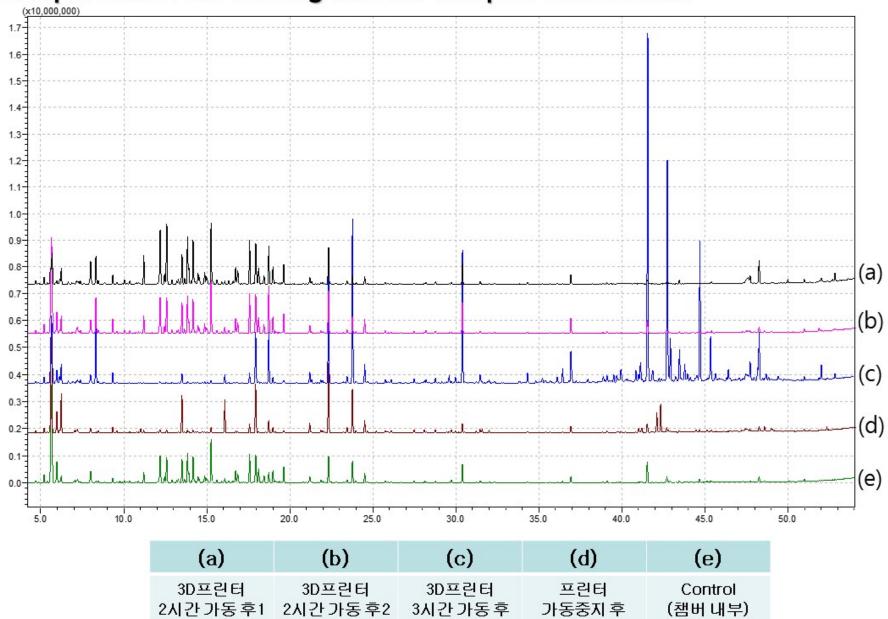
6-3. GC/MS VOC 성분 측정 처리효율 분석

TD-GC/MS Analytical Report

Analysis of VOCs

14 October, 2022

Comparison of chromatograms for samples and a blank



2) VOCs 농도



		Control	3D 2h1	3D 2h2	3D 3h1	3D Stop
No	Compound	0	2	3	3.88	4
1	Chloroform	0	0	0	0	0
2	1,2-dichloroethane	0	0	0	0	0
3	1,1,1-trichloroethane	0	0	0	0	0
4	Benzene	0	6.3	5.8	3.4	8.6
5	Carbon Tetrachloride	0	0	0	0	0
6	1,2-dichloropropane	0	0	0	0	0
7	Trichloroethylene	0	0	0	0	0
8	Cis-1,3-Dichloropropene	0	0	0	0	0
9	Trans-1,3-Dichloropropene	0	0	0	0	0
10	1,1,2-trichloroethane	0	0	0	0	0
11	Toluene	564.8	92.5	96.3	32.7	126.7
12	1,2-dibromoethane	0	0	0	0	0
13	Tetrachloroethylene	0	0	0	0	0
14	Chlorobenzene	0	0	0	0	0
15	Ethylbenzene	43.2	136.7	123.3	32.4	27.9
16	m,p-Xylene	272.8	98.3	98.3	117	112
17	Styrene	4.6	145.7	183.3	197.2	49
18	o-Xylene	51.4	53.6	51.3	18.7	15.6
19	Toluene, m-ethyl-	30	2.5	6.8	8	8.1
20	1,3,5-Trimethylbenzene	26.1	115.3	131.9	376.3	206.5
21	1,2,4-Trimethylbenzene	126.1	10.3	12.3	22.9	18.2
22	1,3-dichlorobenzene	0	0	0	0	0
23	1,4-dichlorobenzene	0	0	0	0	0
24	1,2-dichlorobenzene	0	0	0	0	0
25	1,2,4-Trichlorobenzene	0	0	0	0	0
26	Hexachloro-1,3-Butadiene	0	0	0	0	0
	∑26 compounds	1150.8	1474.7	1374.7	1849.3	918.1

3) GC-MS 분석과 VOC 센서 TVOCs 농도 측정 결과 신뢰도 비교 S

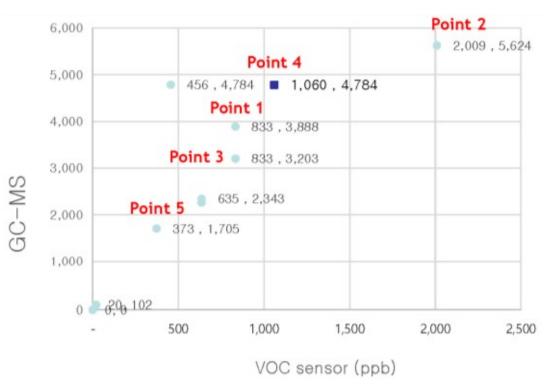


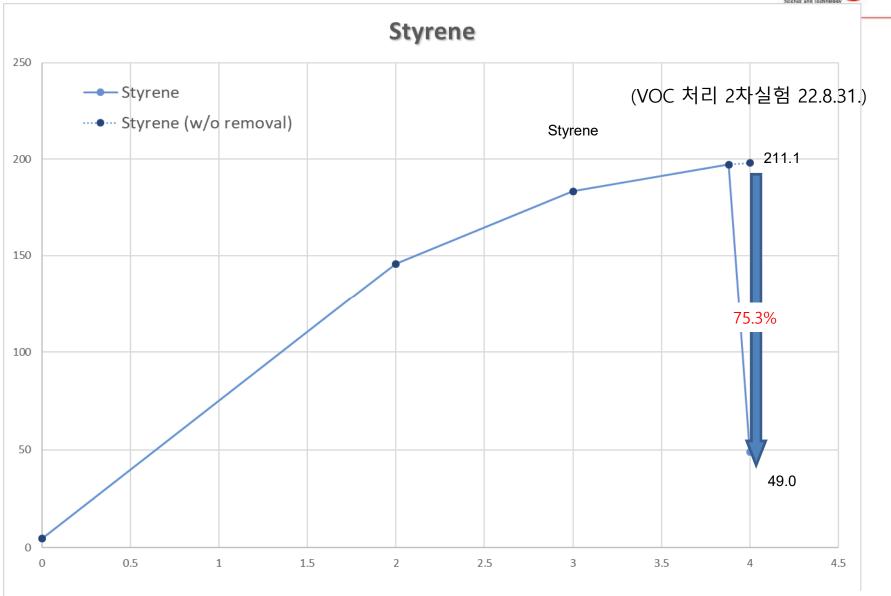
그림 GC-MS 분석결과(y축)와 VOC 센서 측정 결과(x축) 비교

이 그림은 GC-MS 분석결과(y축)와 현장 측정한 VOC 센서의 측정 결과(x축)를 비교한 그림이다. GC-MS 분석 TVOCs 농도와 VOC 센서 측정 결과는 절대값 차이가 있지만, 거의 명확하게 두 측정값 사이에 선형 상관관계가 성립한다.

따라서 GC-MS 분석 TVOCs 농도와 VOC 센서 측정 결과 간의 신뢰성이 충분하다.

5) Styrene 처리효율 (%)

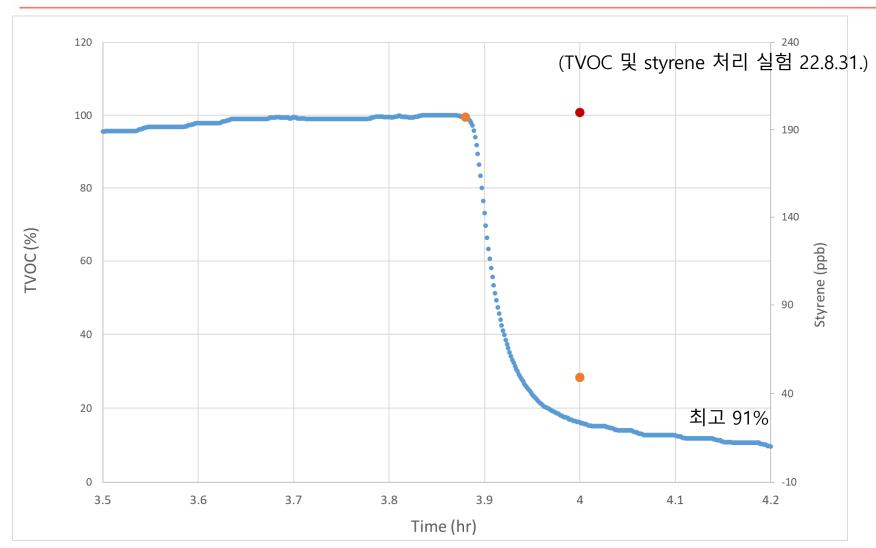




특히 ABS 수지 사용 3D 프린터에서 배출되는 대표적 VOCs 물질인 스타이렌(Styrene)의 농도는 211 ppb로부터 5분 이내 49 ppb 수준으로 떨어지며 처리효율은 75% 이상이 관찰되었다.

6) TVOC 및 styrene 처리효율 비교





처리 시작 전 TVOC 농도는 740 ppb, Styrene 농도는 211 ppb 로부터, 약 5분 후 각각 250 ppb, 49 ppb 수준으로 떨어지며, 15분 후 처리효율은 최고 91%에 달함 스타이렌 처리효율도 75% 이상으로 관찰되었다.

6. 결론 및 향후 계획



결론

- 1) 3D 프린터 동작 시 발생하는 유해가스 구성 분석, 분석된 유해성분 들을 시료로, 수요기업 공기정화기 제품으로 정화, 필터 성능을 평가하여, 공기정화기의 성능시험 및 평가를 통하여 개선안 R&D를 지원하고자 함.
- 2) 1 m3 챔버 내에서 3D 프린터를 가동하면서 실시간으로 TVOC 농도 측정과 동시에, VOC 성분 중 Styrene을 중심으로 측정하였으며,
- 3) 실험실내 TVOC 배경농도는 200 ~ 600 ppb 수준으로 변동이 크나, TVOC 농도 280 ppb 수준에서 실험을 수행하였다.
- 4) 3D 프린터 가동 후 TVOC 농도는 시간 경과에 따라 거의 선형적으로(직선) 증가하여 3.5시간 후 700 ppb에 도달한다.
- 5) 에르큐 처리장치 가동 후 15 min 후 다중이용시설 권고기준치 500 이하인 최저농도 200 ppb까지 처리됨을 확인할 수 있다.
- 6) 에르큐 필터의 TVOC 처리효율은 5분 이내 80%, 15분 내 최고 91%에 도달한다.
- 7) Styrene 농도는 211 ppb 로부터, 약 5분 후 49 ppb 수준으로 떨어지며, 처리효율은 75% 이상이다.

향후 계획

- · 유해가스 정화기 필터 개선 연구
- 3D 프린팅 시 유해가스 (VOCs, 냄새) 처리와 동시에 CO2 제거 가능한 필터를 추가 연구설치
- 공기정화기(에르큐) 유해가스 및 CO2 동시처리 필터 성능 평가