초점

# VOCs 방지기술현황 및 적용사례(7)

한화진 / 한국환경정책·평가연구원 연구위원

## 목 차

Ⅰ. 서론

Ⅱ. VOCS 방지기술 현황

1. VOCS 방지기술의 개요
2. 연소기술
3. 흡착·농축 기술
4. 흡수·응축 기술
5. 생물학적 처리 기술
6. 기타 최신기술

Ⅲ. VOCS 방지기술의 적용사례

1. FTO를 이용한 황함유 VOCS 처리사례
2. 비열 플라즈마 기술을 이용한 VOCS 와 NOx 처리사례
3. 2단 재생 열산화 기술을 이용한 VOCS 배출처리 사례
4. 탄소 및 지올라이트 흡착제를 이용한 산업공정 배기가스로부터의 VOCS 제거사례
5. 미국의 합성유기화합물 제조공장 적용사례

Ⅳ. 결론

### 2.2 비열 플라즈마 공정의 실험실 연구사례

처리공정에서 배출되는 기체가 무해하고 오염물질의 처리가 보다 쉽고, 보다 경제적인지를 파악하기 위한 부산물 확인을 위해 전자의 에너지 효율과 화학 반응속도론에 초점을 두고 여러 가지 비열 플라즈마 반응기를 비교·분석하여 제시하였다. NOx뿐만 아니라 사염화탄소, 트리클로로에틸렌(TCE), 염화메틸렌(MC), 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸렌, 프로펜, 아세톤, 메탄올 등의 VOCs와 HAPs의 제거에 소형(compact)전자빔 반응기와 pulsed 코로나 반응기, 그리고 부전도성 장벽방전을 사용하였고 배경가스의 성분과 온도가 분해에 미치는 영향도 살펴보았다.

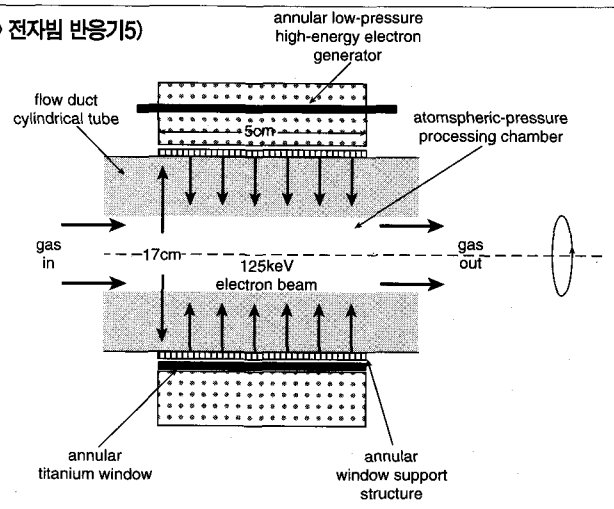
#### 2.2.1. 실험개요 및 결과

모든 실험은 flow-through 내에서 수행되었으며 각각의 VOCs 공정에 소요되는 에너지 소모량은 배출기체의 성분을 초기 에너지 밀도(input energy density)[5]의 함수로 측정하여 제시하였다. NOx와 VOCs의 정량은 NOx 화학발광기, FTIR 분석

5) 표준상태(25℃, latm)에서 기체에 주어지는 전력과 기체 부피유속과의 비로 단위는 (Joule/liter)임.

대기오염 제어장치 시장에서 가장 빠르게 성장하고 있는 기술인 RTO는 주로 저농도의 VOCs를 포함한 폐가스의 처리에 이용되며 열회수 효율이 95% 이상으로 매우 높아 고용량의 폐가스처리에도 적합하다.
1980년대 중반에 도입된 RTO 기술은 최근까지도 최소 3개 이상의 열전달 매체(heat transfer medium)로 충전된 층(bed)을 이용하고 있으나 많은 공급자들이 장치의 성능에는 차이가 없고 자본비만을 절감할 수 있는 2단 층을 공급하고 있다.

〈그림 Ⅲ-3〉 전자빔 반응기[5]




기, GC/MS를 이용하였다.

〈그림 Ⅲ-3〉에 제시된 전자빔 반응기는 5cm 넓이의 annular window를 통해 직경 17cm의 유관(flow duct)으로 전자빔을 발사시킬 수 있는 실린더 형태의 전자총을 이용하며 125keV의 전자빔을 0.7mm 두께의 티타늄 유리(titanium windows)를 통해 반응실로 유입시킨다. 전자빔 전류는 유관을 둘러싼 annular 진공실내에서 저압 헬륨 플라즈마에 의해 생성된다. 이 전자총은 균일한 전자빔을 매우 빠른 유속으로 플라즈마 공정실로 유입시킬 수 있도록 설계된다.

Pulsed 코로나 반응기는 직경 60mm, 길이 300mm의 금속 튜브내에 직경 1.5mm의 선으로 구성된다. 전력공급은 15~35keV를 생성할 수 있는 자기펄스(magnetic pulse) 압축시스템으로 이루어지며 공정기(processor)로 주입되는 전력은 펄스 에너지나 펄스 진동수를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 질량흐름 조절기(mass controller)로 혼합기체를 조절하고 기체와 공정기는 25~300℃ 범위의 온도로 유지시킨다.

플라즈마와 오염물질 분자는 반응기의 형태와는 무관하게 다음 네가지 기본반응을 일으킨다.

• 산화

$e+O_2 \rightarrow e+O(^3P)+O(^1D)$

$O(^3P)+NO+M \rightarrow NO_2+M$

$O(^1D)+H_2O \rightarrow OH+OH$

$OH+NO_2 \rightarrow HNO_3$

• 환원

$e+N_2 \rightarrow e+N+N$

$N+NO \rightarrow N_2+O$

• 전자유도 해리

(Electron-induced decomposition)

$e+N_2 \rightarrow e+e+N_2^+$

$e+O_2 \rightarrow e+e+O_2^+$

$e+CCl_4 \rightarrow CCl_3+Cl^-$

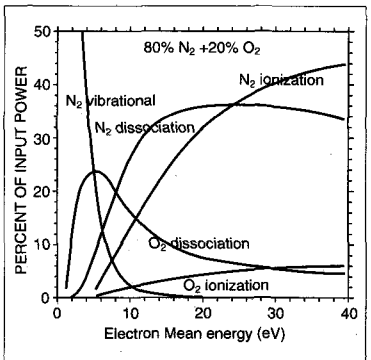
• 이온유도 해리

(Ion-induced decomposition)

$N_2^+ + CH_3OH \rightarrow CH_2^+ + OH + N_2$

플라즈마 반응기의 평균 전자 에너지는 플라즈마에서 형성되는 자유기의 종류와 이 자유기를 생성하는 초기 전자 에너지를 결정하기 때문에 매우 중요하다.

〈그림 Ⅲ-4〉는 건조공기 배출시 초기 전력이 소멸되는 것을 나타낸 것이다.




〈그림 Ⅲ-4〉 건조공기 배출시 초기 전력의 소멸상[5]

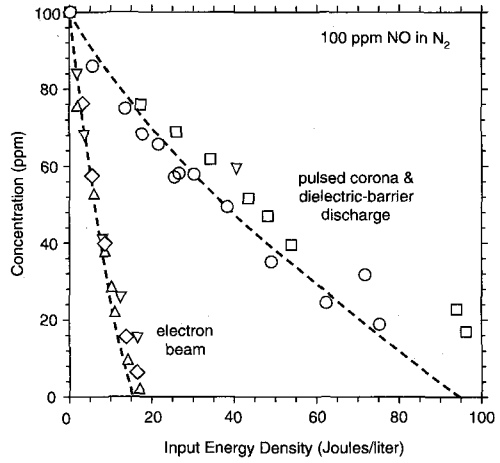
평균 전자에너지가 5eV보다 낮은 경우 초기 전자 에너지의 많은 부분이 $N_2$의 진동여기(vibrational excitation)에 이용되며 에너지가 5eV 근처일 때 $O_2$의 전자충격해리(electron-impact dissociation)는 최적상태로 O 자유기 형성에 매우 중요하다. 이러한 산화기(酸化基)(oxidizing radical)는 오존의 생성과 여러 가지 형태의 VOCs 처리에 매우 중요한 역할을 담당한다. NO를 $N_2$ 및 $O_2$와 같은 무해한 분자로 환원시키기 위해서는 $N_2$의 전자충격해리로 형성되는 환원성 N 원자가 매우 중요하고 $N_2$의 효과적인 분해를 위해서는 높은 평균 전자에너지가 필요하다. 전자유도 또는 이온유도 해리를 이용하는 VOCs는 배경가스를 이온화시키기 위한 높은 평균 전자에너지가 요구된다. 전기방전 반응기의 경우 초기 전력의 많은 부분이 $O_2$의 해리에 이용되며 $N_2$의 진동여기에 소모된다. 전자빔 반응기의 경우에도 대부분의 초기 전력은 $N_2$의 해리와 이온화에 사용된다.

발전소 배기가스의 처리시 플라즈마의 목적은 NO를 산화시키는 것이며 NO와 $SO_2$를 동시에 산화시켜 각각의 산으로 만드는데 중요한 역할을 담당하는 OH기를 생성한다. 다음에 제시된 바와같이 $SO_2$가 존재하여 OH기를 재순환할 수 있으므로 산화공정에 요구되는 전력은 감소된다. O기가 NO를 산화시켜 $NO_2$로 변화시키고 이 $NO_2$가 OH기에 의해 계속 산화되어 질산으로 변화되며 이를 암모니아와 반응시켜 원하는 형태인 암모늄 염으로 회수한다.

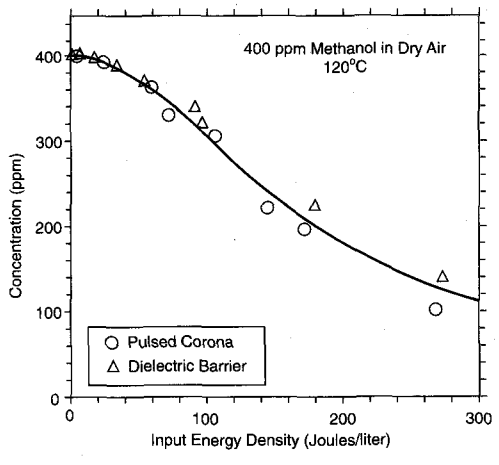
$$OH + SO_2 + M \rightarrow HSO_3 + M$$
$$HSO_3 + O_2 \rightarrow HO_2 + SO_3$$
$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$$

〈그림 Ⅲ-5〉는 100ppm의 NOx 처리성능에 대한 전자빔, pulsed 코로나, 부전도성 장벽방전 공정을 비교한 것으로 전자빔에 의한 NOx 제거가 다른 공정에 비해 에너지 소비량이 6배나 적고 NOx 처리시 전기방전 반응기는 형태에 관계없이 에너지 효율에는 차이가 없다.

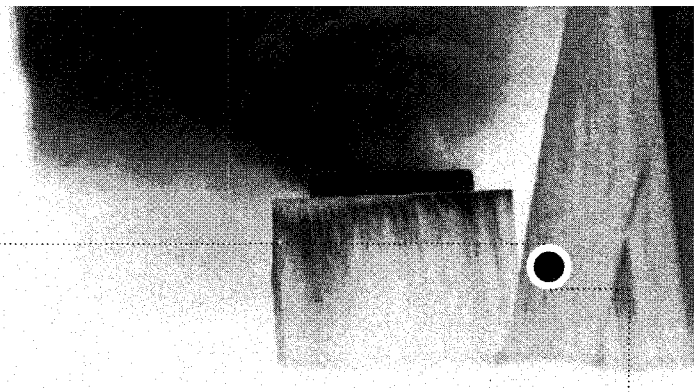
메탄을 분해에 이용되는 pulsed 코로나 공정과 부전도성 방전반응기의 성능비교에서도 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다(〈그림 Ⅲ-6〉참조). 많이 사용되는 용매의 일종인 염소계 VOCs는 최근들어 많은 사업장에서 위험한 수준으로 배출되며 이를 제거




〈그림 Ⅲ-5〉 전자빔, pulsed 코로나, 부전도성 장벽방전 공정의 100ppm NOx 처리성능 비교[5]




〈그림 Ⅲ-6〉 pulsed 코로나공정과 부전도성 방전반응기의 메탄올 분해성능 비교[5]



하기 위해 비열 플라즈마 공정이 적용된다.

〈그림 Ⅲ-7〉은 25℃에서 건조공기(20% $O_2$, 80% $N_2$)내의 100ppm 사염화탄소를 처리하기 위한 전자빔, pulsed 코로나, 부전도성 장벽방전을 비교한 것이다.

전자빔의 경우 에너지 소비량이 무려 60배나 적게 나타나 분해에 많은 양의 전자가 필요한 VOCs의 처리시 전자빔 공정이 전기방전 공정보다 훨씬 경제적으로 나타났다.

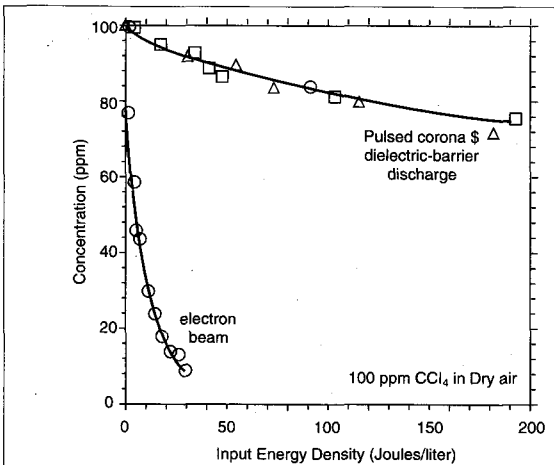
TCE($C_2HCl_3$, trichloroethylene) 100ppm의 처리결과를 나타낸 〈그림 Ⅲ-8〉에 따르면 2가지 방법 모두 Cl기가 관련된 연쇄반응(chain reaction)으로 에너지 소비량이 적게 나타났다. 반면 TCE와 전자결합이 유사한 TCA($C_2H_2Cl_3$, trichloroethane)의 경우 전자빔 공정의 에너지 소비량이 약 10배나 적었는데 이는 TCV 분자가 Cl기와 O기에 의한 수소추출(hydrogen abstraction)에 의해 분해되는데 비해 TCE 분자의 분해는 C=C 결합에 Cl기와 O기가 가해짐으로써 이루어지기 때문이다.

## 2.3 비열 플라즈마 공정의 경제성

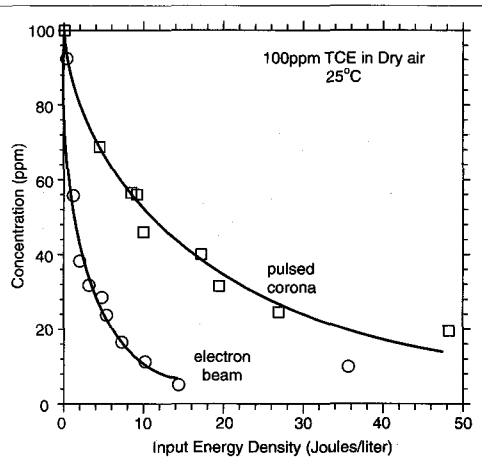
VOCs 방지기술의 선정시 고려되는 인자중 소요경비는 적용면에서 중요한 사항으로 VOCs 방지효율이 높더라도 경제성이 없으면 실제로 사업장에 적용할 수 없다. 다음에서는 여러 방지기술의 소요경비와 비열 플라즈마 공정의 에너지 소비량 및 소요비용에 대해 제시하였다.

〈표 Ⅲ-3〉은 미국 EPA가 제시한 여러 가지 HAPs 방지기술에 관한 명목상의 비용을 나타낸 것으로 이는 특정공정에 해당되는 것은 아니다.

〈표 Ⅲ-4〉는 pulsed 코로나와 전자빔 공정을 이용하여 상온 건조공기내의 VOCs/HAPs을 처리할 경우에 소모되는 에너지량을 비교한 것이다. 전자빔 공정이 보다 에너지 효율적임을 보이고 있다. VOCs 혼합기체를 100ppm에서 10ppm으로 저감시키는데 필요한 명목상의 에너지 비용을 10J/1라고 가정하면 80,000cfm의 총 기체를 전자빔으로 처리하는 경우 380kwatt의 전력이 요구된다. 상용되는 전자빔 발전기의 소요경비가 $2/beam watt라면 380kwatt에 대한 자본비는 $760,000로 이는 자본




〈그림 Ⅲ-7〉 전자빔, pulsed 코로나, 부전도성 장벽방전을 이용한 25℃ 건조공기(20% $O_2$, 80% $N_2$)내의 100ppm $CCl_4$ 처리성능 비교[5]




〈그림 Ⅲ-8〉 전자빔공정과 pulsed 코로나 공정을 이용한 TCE 100ppm의 처리결과[5]

〈표 Ⅲ-3〉 미국 EPA가 제시한 HAPs 방지기술의 비용

| 기술 유형 | 자본비 | 운영비 |
|---|---|---|
| 재생 열산화법* | $30~450 / cfm | $20~150 / cfm |
| 복열 열산화법** | $10~200 / cfm | $15~90 / cfm |
| 증기재생을 겸비한 탄소흡착법 | $15~120 / cfm | $10~350 / cfm |
| 자외선(UV)/오존 산화 | $10~140 / cfm | not available |

주) *재생 열회수는 열회수와 저장을 위해 크고 무거운 세라믹 층을 사용하고 95%까지 열회수가 가능하다.
** 복열 열회수는 직접적인 열회수를 위해 금속성 쉘과 튜브 열교환기를 사용하며 70%까지 열회수가 가능하다.
자료 : AWMA, Emerging Solutions to VOCs & Air Toxics Control, Air & Waste Management Association, 1996.2.

〈표 Ⅲ-4〉 Pulsed 코로나와 전자빔 공정을 이용하여 상온 건조공기내의 100ppm VOCs/HAPs을 처리할 경우에 소모되는 에너지량

| VOCs/HAPs | 전자빔 | Pulsed 코로나 |
|---|---|---|
| 트리클로로에틸렌 | 6 | 38 |
| 0-크실렌 | 10 | 370 |
| 에틸렌 | 15 | 83 |
| 메탄올 | 15 | 450 |
| 사염화탄소 | 20 | 1277 |
| 톨루엔 | 34 | 1586 |

주) VOCs/HAPs을 90% 정도 분해하기 위해 필요한 에너지 밀도에 의함.
Lawrence national laboratory와 First Point Scientific, Inc의 실험결과에 기초함.
자료 : AWMA, Emerging solutions to VOCs & Air Toxics Control, Air & Waste Management Association, 1996.2.

〈표 Ⅲ-5〉 비열 플라즈마 공정 사용시 대기오염 제어비용

| 적용기술 | 자본비** | 운영비*** |
|---|---|---|
| 전자빔 공정* | $9~27/cfm | $4~12/cfm |
| Pulsed 코로나* | $4~12/cfm | $20~360/cfm |
| 부전도성 장벽방출* | $1~3/cfm | $20~360/cfm |

주) * VOCs/HAPs 100ppm을 분해하기 위해 전자빔 공정을 사용하는 경우 에너지 비용은 10~30J/1이라 가정함. Pulsed 코로나 또는 부전도성 장벽방전 반응기는 VOCs/HAPs 분자당 최소한 5배이상의 에너지를 소모함.
** 전자빔은 $2/watt, pulsed 코로나는 $1/watt이며 부전도성 장벽방전은 $0.2/watt라 가정함.
*** 운영시간 4000시간/1년, 전기비용 $0.05/kWh에 기초함
Lawrence National laboratory와 First Point Scientific, Inc.의 실험결과에 기초함.
자료 : AWMA, Emerging Solutions to VOCs & Air Toxics Control, Air & Waste Management Association, 1996. 2.

〈표 Ⅲ-6〉 방지기술별 연료비 비교

| 기술유형 | 연간 연료비($/년) |
|---|---|
| 열회수가 없는 열산화법(TO) | 1,046,000 |
| 복열 열산화법(70% 회수) | 345,000 |
| 재생 열산화법(RTO) | 95,000 |

주) 기체유속은 25,000 scfm, VOCs로부터의 열은 무시할 만함. 산화기의 온도는 760℃, 천연가스 $3/MM Btu, 연간 운영 시간은 8400시간임.
자료 : AWMA, Emerging Solutions to VOCs & Air Toxics Control, air & Waste Management Association, 1996.2.

비가 $10/cfm보다 적다. 이 자본비는 고급화된 열회수를 이용하는 열연소 경우보다 더 저렴한 것이다.

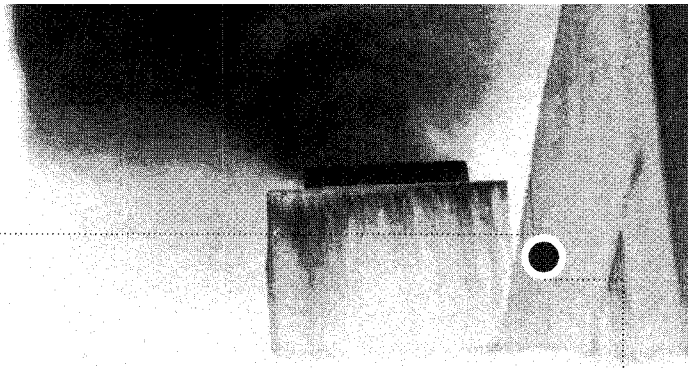
〈표 Ⅲ-5〉는 전자빔, pulsed 코로나와 부전도성 장벽방전 공정을 이용하여 대기 오염을 제어할 경우에 소요되는 비용을 비교한 것이다.

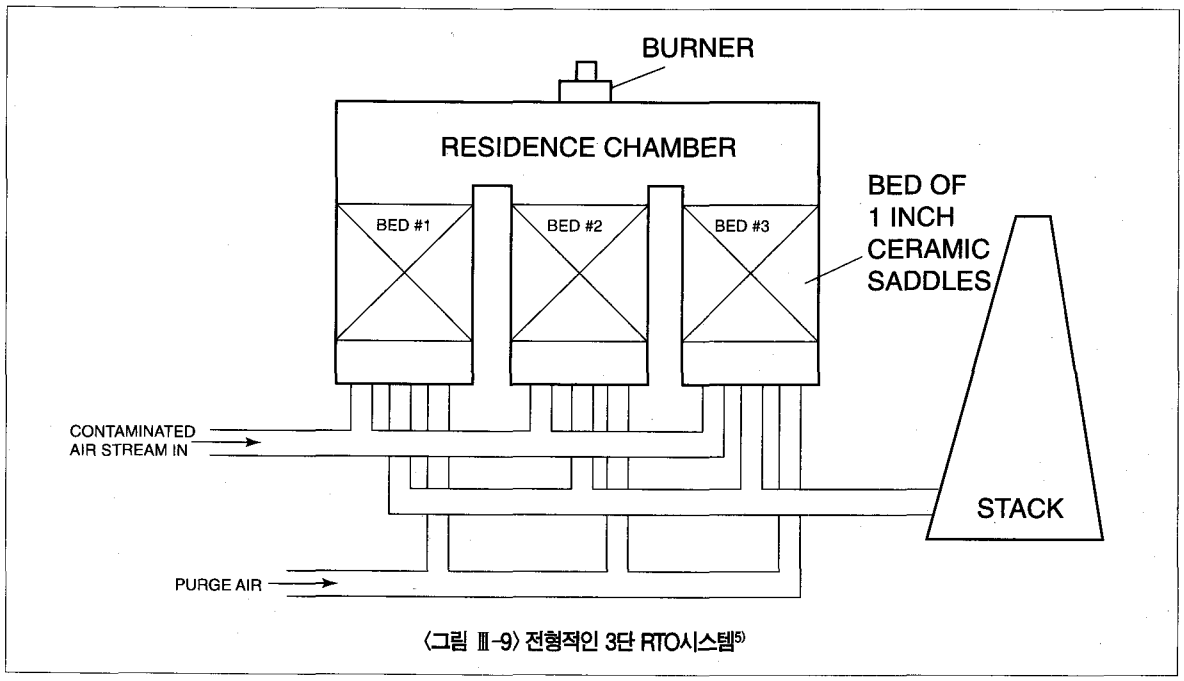
이상의 비용분석에서 고찰해 볼 때 고용량저농도의 VOCs/HAPs을 처리할 경우 전자빔 공정은 보다 바람직한 비열 플라즈마 기술로 pulsed 코로나 또는 부전도성 장벽방전과 같은 전기방전 공정에 비해 운영비가 저렴하고 〈표 Ⅲ-3〉에 제시한 바와 같이 RTO, RCO, 흔성공정에 비해서도 가격 경쟁력이 있는 가능성 있는 기술로 평가되고 있다.

## 3. 2단(Twin Bed) 재생 열산화기술(RTO)을 이용한 VOCs 배출처리 사례

대기오염 제어장치 시장에서 가장 빠르게 성장하고 있는 기술인 RTO는 주로 저농도의 VOCs를 포함한 폐가스의 처리에 이용되며 열회수 효율이 95% 이상으로 매우 높아 고용량의 폐가스처리에도 적합하다.

1980년대 중반에 도입된 RTO 기술은 최근까지도 최소 3개 이상의 열전달 매체(heat transfer medium)






〈그림 Ⅲ-9〉 전형적인 3단 RTO시스템[5]

로 충전된 층(bed)을 이용하고 있으나 많은 공급자들이 장치의 성능에는 차이가 없고 자본비만을 절감할 수 있는 2단 층을 공급하고 있다.

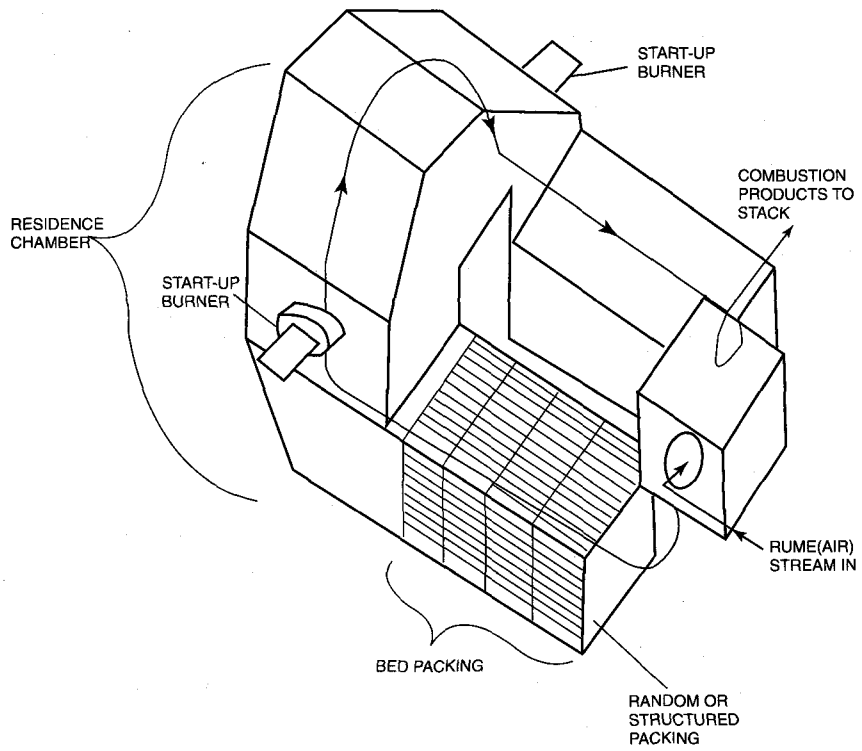
다음에서는 2단 RTO 장치를 이용하여 층표면질량속도(bed superficial mass velocity), cyele time, packing 방법, 그리고 운전온도가 장치의 성능에 미치는 영향을 살펴보았다.

### 3.1. 전형적인 3단 RTO 기술과 2단 RTO 기술의 비교

VOCs 처리를 위한 RTO 기술은 1980년대 중반이후 계속적으로 시장 점유율이 증가하고 있는데 VOCs 파괴효율이 높고 부산물 처리가 필요없으며 운영면에서도 경제적이기 때문에 농도가 낮고 부피유속이 큰 폐가스내의 HAPs 처리에 바람직하다. 〈표 Ⅲ-6〉은 TO, 복열 TO와 RTO 기술을 이용하여 50ppm, 25,000 scfm의 아세톤을 처리할 경우에 소요되는 각각의 운영비를 비교한 것으로 RTO가 연료비 절감면에서 가장 우수하였다.

RTO 시스템은 고온의 연소기체로부터 열을 회수하기 위하여 세라믹의 열전달 매체로 충전된 셋 또는 그 이상의 층을 이용한다. 〈그림 Ⅲ-9〉는 전형적인 3단 RTO의 개략도로서 정상작업의 경우, 각 세라믹층들은 이전 단계에서 축적된 열을 보유하고 있다. 예를 들어 #1층으로 유입된 오염공기는 이전 단계의 열이 축적된 세라믹 층을 통과하면서 열을 빼앗아 체류실의 최종 운전온도에 접근한 온도로 상승된 다음 층을 빠져 나간다.

층을 빠져나온 오염공기는 가스버너에 의해 운전온도까지 가열되어 연소된 후 #3층에 현열을 빼앗긴 다음 RTO 시스템으로부터 배출되며 그동안 #2층은 purge 단계를 거치게 된다. 이 후로 폐가스의 주입경로가 변화되어 #3층에 주입되고 #2층을 거쳐 배출된다. 동시에 신선한 공기를



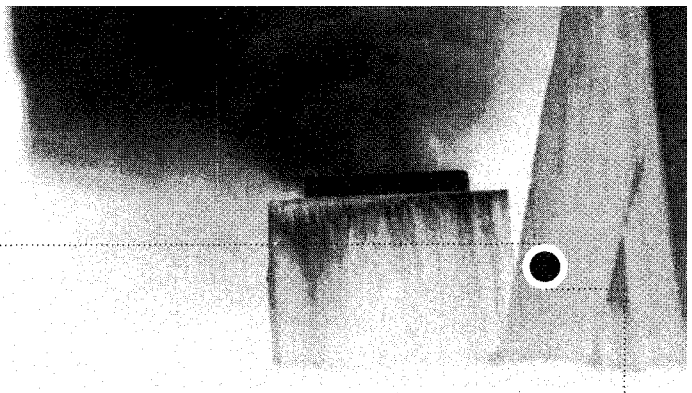

〈그림 Ⅲ-10〉 미국 PCC사가 개발한 2단 RTO시스템[5]

이용하여 #1층에 남아 있는 폐가스를 purging시켜 체류실에서 파괴한다. 이처럼 하나의 층은 냉각시키고 다른 층은 가열시키며 마지막 층을 purging시키는 사이클이 되풀이된다. 이러한 접근방식은 열회수 효율과 VOCs 파괴효율은 높은 편이나 가격이 비싸고 소요면적이 크다는 단점이 있다.

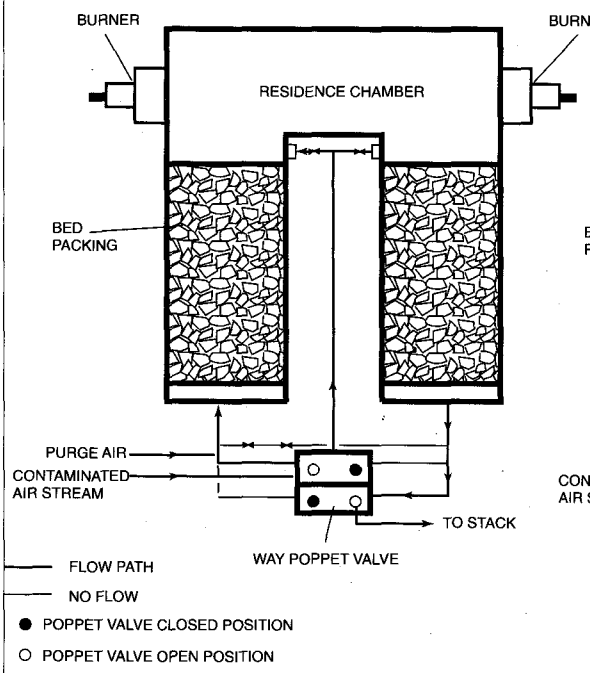
이러한 단점을 보완하기 위해 최근 들어 2개의 세라믹 열교환(ceramic heat transfer)층을 이용하는 RTO가 개발되었는데 〈그림 Ⅲ-10〉은 미국 PCC(Process Combustion Corporation)사가 개발한 장치를 나타낸 것이다.

오염된 공기는 4방향 전환밸브(4-way diverter valve)에 의해 주입되어 하나의 세라믹 층을 통과하면서 예열되어 체류실로 들어가 연소 후 가지고 있는 현열을 다른 세라믹 층에 전달한 후 배출된다. 세라믹 층의 예열로부터 얻은 온도가 체류실의 운전온도보다 낮은 경우 천연가스나 폐가스와 함께 미리 혼합되어 주입되며 버너는 시작단계와 purge mode로 운전될 때 주로 사용된다.

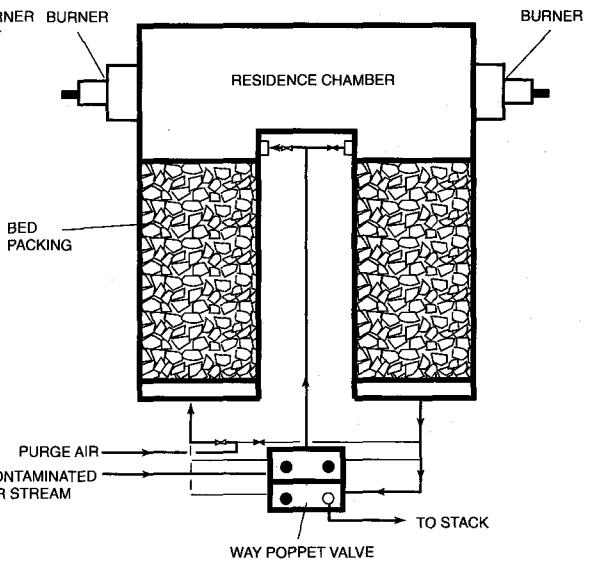
이 시스템은 유기물의 양과 요구되는 파괴효율에 따른 층 purge의 有·無에 따라 2가지 형태로 운전된다. 즉, purge를 하지 않는 경우 시스템은 앞에서 언급된 방법과 동일하게 일정한 시간 간격을 두고 폐가스



〈그림 Ⅲ-11-1〉 Purge mode로 운전하지 않을 경우의 흐름도[5]




〈그림 Ⅲ-11-2〉 Purge mode로 운전할 경우의 흐름도[5]




흐름이 서로 반대로 작동된다. 층내에 잔류하고 있는 오염물질은 연돌로 바로 배출되고 이로 인해 VOCs 파괴효율은 저하될 수 있으나 그 효과는 미비한 것으로 알려져 있다.

다음 〈그림 Ⅲ-11〉은 purge mode로 운전하지 않은 경우와 운전할 경우의 흐름도를 나타낸 것으로 purge mode로 운전할 경우에 매우 높은 VOCs 파괴효율을 나타내었다.

2단 RTO는 3단 또는 그 이상의 층을 가지는 RTO에 비해 다음과 같은 장점을 지닌다.

- 두 개의 층만 사용하므로 자본비가 적고 협소한 소요공간도 가능하며 무게가 가볍다.
- 수평층이므로 값비싼 층 지지대가 필요없다.
- 층 purge의 有·無에 상관없이 높은 VOCs 파괴효과를 얻을 수 있다.
- 2ppmv 이하의 Nox, 5ppmv 이하의 CO가 생성된다.
- 낮은 압력강하로 인하여 전기료를 절감할 수 있다.