



# VOCS 방지기술현황 및 적용사례(8)



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 황합유 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

## 3.2. RANDOM PACKING 시험결과

RTO에 적용되는 새로운 방식의 random packing은 동일한 열전달 성능을 나타내는 전형적인 세라믹 saddle에 비해 압력강하가 작다. <그림 III-12>는 random packing의 구조와 특징을 나타낸 것이다.

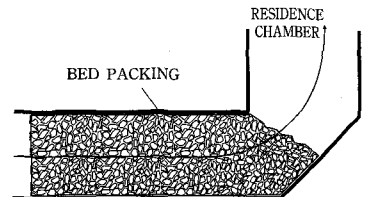


구조

- BULK DENSITY - 44 - 48 lb/ft<sup>3</sup>**
- SPECIFIC GRAVITY - 2.4**
- SURFACE AREA - 58 ft<sup>2</sup>/ft<sup>3</sup>**
- OPEN AREA - 70%**

<그림 III-12> Random packing의 구조 및 특성

기체의 흐름은 <그림 III-13>과 같이 배출구에서만 수직이고 모두 수평이다.

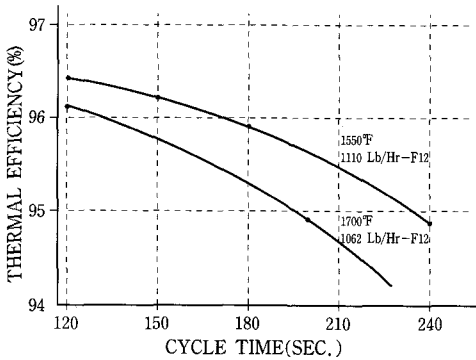


<그림 III-13> 층을 통과하는 기체의 흐름

<그림 III-14>는 층 cycle time에 따른 열 효율을 나타낸 것으로 열효율은 다음 식으로 정의된다.

회전식 농축기는 연속적인 흡·탈착으로 VOCs를 함유한 기체의 부피를 줄임으로써 VOCs 처리 시스템을 작게하여 자본비나 운영비를 절감할 수 있고 용매를 농축시킴으로써 배출가스의 Btu값을 증가시킬 수 있으며 부피 감소와 용매농축을 동시에 행함으로써 산화기에서 이용되는 천연가스의 양을 90% 이상 절감할 수 있다.

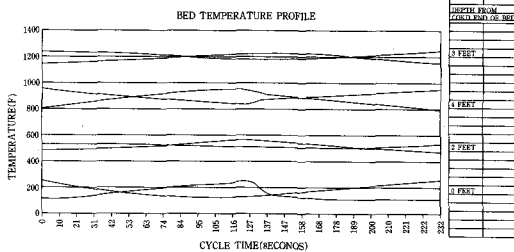
열효율(%) = 연소실 온도 - 연돌온도 / 연소실 온도 - 폐가스 온도 × 100



(그림 14) 증 Cycle time에 따른 열효율

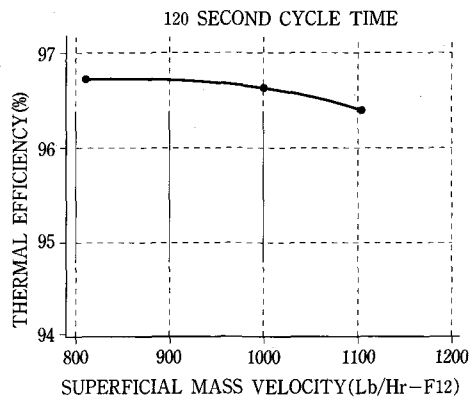
시스템 전반에 걸쳐 온도가 높을수록 압력강하도 높아지므로 926.7°C(1700°F)에서의 표면질량속도가 843.3°C(1550°F)에서의 속도보다 다소 낮으며 926.7°C에서의 열효율이 843.3°C에서의 효율보다 낮은 것으로 나타났다.

(그림 15)는 각 층에서의 시간에 따른 온도변화를 나타낸 것으로 운전온도는 843.3°C, cycle time은 4분이었다.



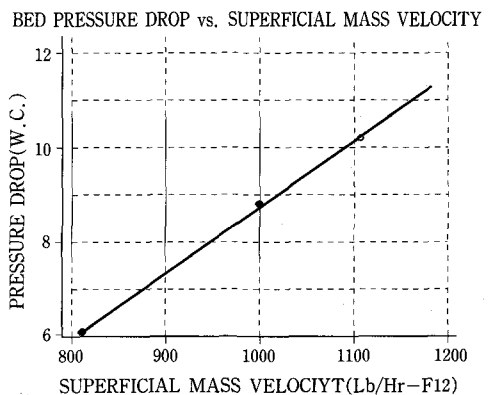
(그림 15) 각 층의 시간에 따른 온도변화

(그림 16)은 표면질량속도에 대한 열효율을 나타낸 것으로 질량속도가 증가함에 따라 열효율은 다소 감소하나 실험오차로 간주할 수 있을 정도로 감소폭이 작게 나타난다.

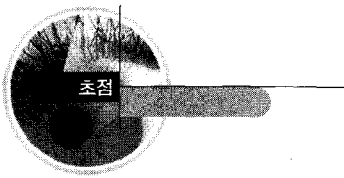


(그림 16) 표면질량속도에 대한 열효율

(그림 17)은 압력강하를 표면질량속도에 대한 함수로 표시한 것이다.

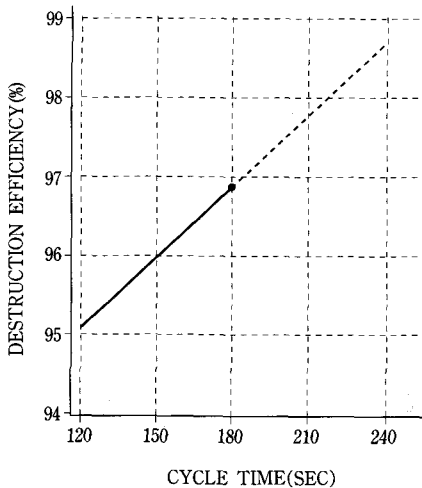


(그림 17) 표면질량속도 함수로 표시된 압력강하



2단 RTO 시스템의 VOCs 파괴효율을 살펴보기 위해 부타디엔을 함유한 공기를 흘려보내면서 입구와 출구의 부타디엔 농도를 측정하였고 그 결과를 <그림 III-18>에 제시하였다.

Purging을 하지 않았음에도 불구하고 VOCs의 파괴효율은 95% 이상으로 매우 좋게 나타났는데 층 purging을 이용할 경우가 높은 파괴효율을 얻을 수 있으나 purging 공정동안 다른 공기가 가열되어 열회수율을 떨어뜨린다.

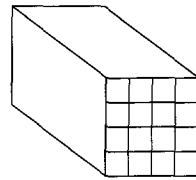


<그림 III-18> 2단 RTO 시스템의 VOCs 파괴효율

### 3.3 STRUCTURED PACKING 시험결과

Structured Packing 시험에서는 PCC에서 <그림 III-19>에 제시된 특성을 지니는 세라믹 하니컴을 충전하였다. 9ft<sup>2</sup>의 flow area을 만들기 위하여 6"×6"×12" 크기의 사각형 block를 충전시켰는데 층 길이가 random packing 길이의 반 정도로 줄었으며 압력강하도

random packing경우에 비해 60% 미만이었다.



구조

**BULK DENSITY - 131 lb/ft<sup>3</sup>**

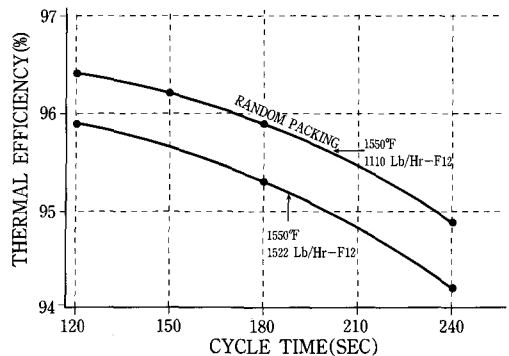
**SPECIFIC GRAVITY - 2.1**

**SURFACE AREA - 251 ft<sup>2</sup>/ft<sup>3</sup>**

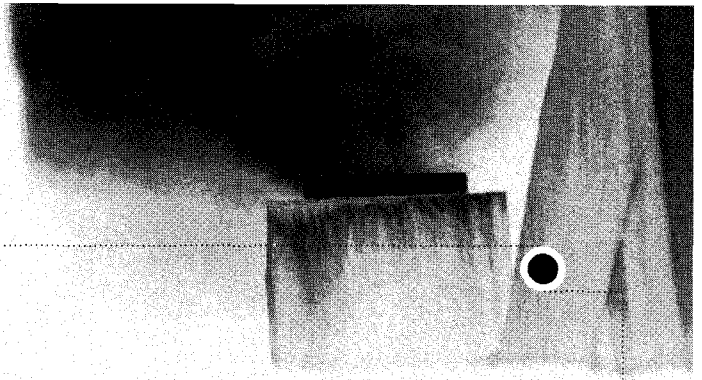
**OPEN AREA - 65%**

<그림 III-19> Structured packing의 구조 및 특징

<그림 III-20>은 층 purge가 없을 경우의 cycle time에 따른 열효율을 random packing일 경우와 비교하여 나타낸 것으로 충전된 물질의 양이 적어 열효율이 낮게 나타났고 층 flow area가 좁아 표면질량속도를 나타냈으며 cycle time이 200초 정도였을 때 95% 이상의 열효율을 얻을 수 있었다.



<그림 III-20> Packing방법별 cycle time에 따른 열효율



VOCs 파괴효율을 살펴보기 위해 자연발화점이 약 632.2°C로 매우 높아 열 연소의 난이도를 표시하는 물질로 이용되는 염화메틸을 이용하였는데 2분의 총 cycle time으로 95%의 염화메틸 파괴효율을 얻을 수 있었다.

전반적으로 structured packing이 random packing에 비하여 크기나 압력강하 등의 면에서는 우수하나 비용이 6배나 높고 충격에 약하며 열효율이 다소 낮다는 단점이 있다. 따라서 공정적용시 높은 자본비가 낮은 운영비와 상쇄될 수 있는지를 검토하여야만 한다.

#### 4. 탄소 및 지올라이트 흡착제를 이용한 산업공정 배기가스로부터의 VOCs 제거사례

지난 30여년 동안 다양한 산업공정에서 발생되는 VOCs의 제거에 이용되어 왔던 열산화기술은 최근 10년 동안에는 VOCs 농축기의 개발을 통해 열산화기의 크기를 줄이고 운영비를 절감시키는데 노력하였다. 흡착제로

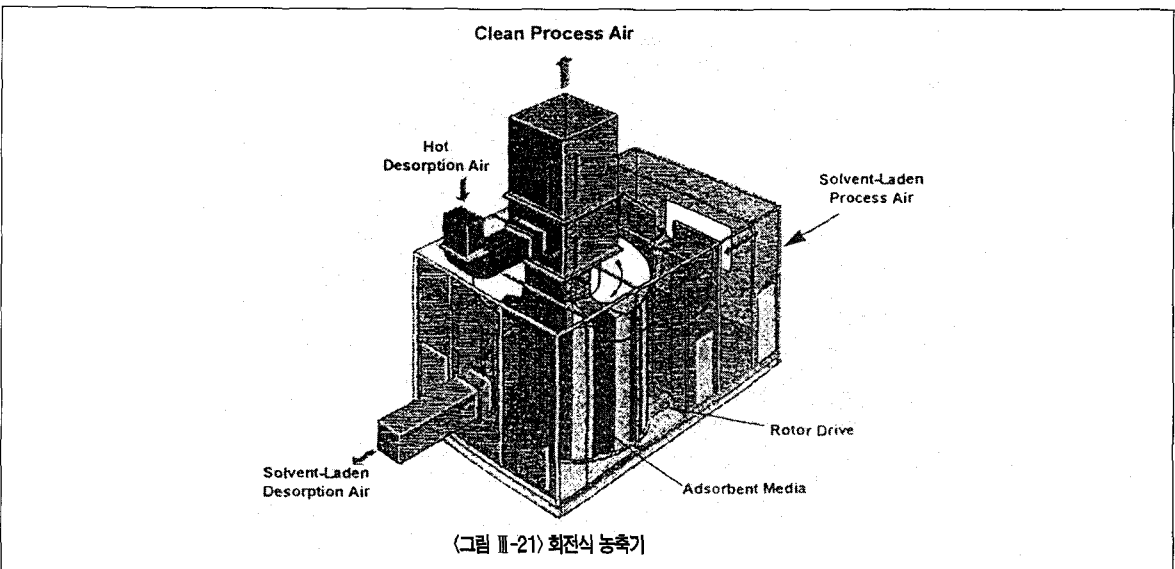
서 탄소가 가장 많이 이용되어 왔으나 최근에는 극성을 띤 저분자량의 산화된 용매에 대한 제거효율이 높은 지올라이트도 많이 이용되고 있다. 다음에는 VOCs 농축에 이용되는 회전식 농축기(rotary concentrator)와 흡착제를 살펴보고 공정이용에 관련된 사례연구를 통해 적용 가능성을 나타내었다.

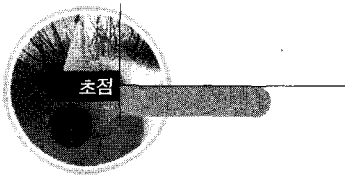
#### 4.1. 회전식 농축기의 운영원리

지난 10여년간 폐가스의 부피를 줄여 보다 작은 연소기를 설치하고 연료소비를 줄이기 위하여 회전식 농축기가 많은 사업현장에서 이용되었다.

연속 회전하는 회전기를 갖춘 농축기는 상온에서 유기 물질을 흡수하고 다음의 파괴나 회수를 위해 열을 이용한 탈착을 시켜 보다 고농도로 만들며 정화된 공기는 대기중으로 방출된다. 다음에는 회전식 농축기의 운영원리를 나타내었다.

회전식 농축기는 연속적인 흡·탈착으로 VOCs를 함유





한 기체의 부피를 줄임으로써 VOCs 처리 시스템을 작게 하여 자본비나 운영비를 절감할 수 있고 용매를 농축시킴으로써 배출가스의 Btu값을 증가시킬 수 있으며 부피감소와 용매농축을 동시에 행함으로써 산화기에서 이용되는 천연가스의 양을 90% 이상 절감할 수 있다.

〈그림 III-21〉에 제시된 회전식 농축기를 살펴보면 회전기밖에서 유입된 VOCs를 함유한 공기는 탄소나 지올라이트로 코팅된 하니컴을 통과한다. 시간당 약 2회씩 연속 회전을 하며 회전기의 75~90%는 VOCs를 흡수하고 회전기의 나머지는 농축기로 유입된 기체 유량의 약 10분의 1 정도되는 양의 뜨거운 공기 흐름으로 탈착시킨다. VOCs가 풍부한 탈착 흐름은 산화기나 다른 VOCs 파괴 시스템으로 유입된다.

일부 경우에는 회전기 상부에 GAC필터를 미리 설치하기도 하는데 이 GAC 필터는 고비점 VOCs나 반휘발성 유기화합물질(semi-VOCs)를 흡착하여 회전기가 완전히 탈착하지 않는 물질로 포화되는 것을 미리 방지하며 특히 탄소 회전기를 사용할 경우 탈착온도가 최고 120°C로 제한되므로 함께 사용된다. 또한 GAC 층은 VOCs 양에 변동이 있을 경우(예: 페인트 분무부스) 이를 조절하여 회전기나 하류의 파괴 시스템에 균일한 농도의 VOCs를 공급한다.

흡착제를 차단할 수 있는 입자들을 제거하기 위하여 여과가 필요하며 최적의 용매 제거효율을 얻기 위해서는 공정 stream의 상대습도가 60% 이하여야 한다. 이는 스팀이나 50°C를 넘지않는 온수 코일을 이용하여 배출가스의 온도를 8°C에서 11°C로 상승시키면 가능하다.

VOCs 제거효율은 최고 98% 정도이며 농축비(공정 배가스 : 탈착공기량)는 15 : 1 정도로 높다. 회전식 농축기는 TO에 비해 연료 소비량이 적고 NOx 발생이 없으며 압력강하가 낮아 fan작동에 필요한 전기를 절감시킬 수 있고 최소의 유지비가 드는 장점이 있다.

#### 4.2. 탄소 및 지올라이트 흡착제의 일반적인 특성

1~50Å 크기의 기공을 가지고 있는 탄소는 가장 많이 사용되는 흡착제로서 비교적 값이 싸고 무게가 가벼우며 대부분의 도료용 용매나 가소제(plasticizer) 등과 같은 semi-VOCs(SVOCs)를 흡착할 수 있다. 그러나 활성탄의 경우 소수성으로 상대습도를 조절해야 하고 176.7°C 이상으로 가열시 연소되며 탄소내에 존재하는 불순물들이 MEK나 cyclohexanone 등과 같은 용매의 산화나 고분자를 향상시키는 촉매로 작용하여 탈착이 되지 않거나 유해한 부산물을 생성할 수도 있다.

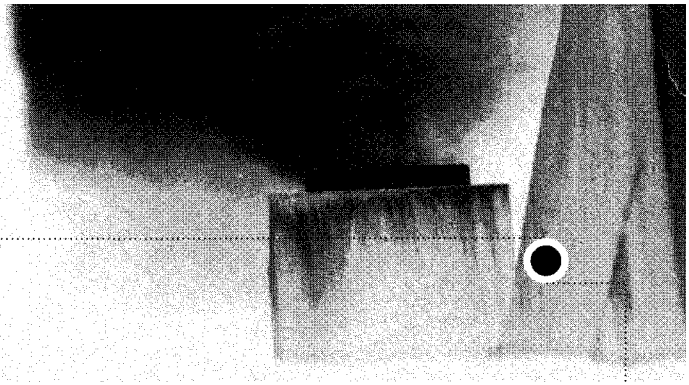
지올라이트는 종종 분자체(molecular sieve)라 불리우며 균일한 기공(pore)구조를 갖고 있어 기공보다 크기가 큰 물질은 격자로 침투하지 못하며 기공 구조와 크기를 조절함으로써 다양한 크기의 용매 분자를 선택할 수 있다. 합성 지올라이트는 낮은 농도에서 탄소보다 높은 흡착능력을 지닌다.

6~8Å 크기의 아주 균일한 기공을 가지고 있고 일반적으로 많이 사용되는 용매를 기공속에 잡아둘 수 있는 소수성 지올라이트, 합성 다공성 silicate는 불연성으로 세라믹 하니컴에 코팅되었을 경우 600°C 정도의 온도도 견딜 수 있기 때문에 비점이 175°C 이상인 용매의 제거에도 적용될 수 있다.

합성 지올라이트는 종종 다양성(versatility)으로 인하여 선택성이 무시되는 수도 있으며 크실렌이나 방향족나프타 100 등과 같은 일반적인 용매에 대한 흡착능은 낮다. 활성탄의 경우 기공 크기범위가 넓어 이러한 선택성은 보이지 않는다.

합성 지올라이트는 소수성이기 때문에 물에 대한 친화력이 매우 낮아 상대습도가 98% 이상일 경우에도 흡착성능에는 별 영향을 받지 않으나 탄소의 경우 상대습도가 50, 60%면 흡착성능이 매우 떨어진다.

혼합된 용매의 종류에 따라 지올라이트나 탄소가 매우



효과적인 흡착제가 될 수 있는데 다음에서는 이들 흡착제를 함께 사용하는 방법에 대해 살펴보고자 한다.

#### 4.2.1 실험개요

탄소와 지올라이트는 메탄올, 크실렌, 그리고 메틸노말 아밀케톤(MAK)을 용매로 하여 고정된 하니컴을 이용하여 실험하였고 혼성구조 역시 실험하였다. MAK를 제외한 나머지는 EPA의 HAPs 목록에 포함된 물질로 이들 용매는 물리적 및 화학적 특성이 서로 다르기 때문에 서로 다른 흡착기작을 나타낼 것으로 인식된다. 메탄올은 저분자, 저비점의 극성이 큰 물질인 반면 크실렌은 극성이 낮고 중간 정도의 비점을 가진 방향족 탄화수소이며 MAK는 중간정도의 극성을 가지는 케톤계로서 위 세가지 중 가장 비점이 높은 물질이다. <표 III-7>는 각 용매의 물리적 특성을 나타낸 것이다.

<표 III-7> 용매의 물리적 특성

용매의 종류	분자량	끓는점(°C)	중발율(90%) <sup>b</sup>	용해도 인자 <sup>d</sup>
메탄올	32	65	2.07	14.5
크실렌	97	140	0.73	8.7
MAK <sup>c</sup>	114	147	0.33	8.6

주) a 셀화학회사 "Solvent Properties Chart"에서 발췌

b n-butyl acetate 증발율(90%)1과를 비교

c Methyl n-amyl ketone

d Hansen(Total)

자료 : AWMA, Emerging Solutions to VOCs & Air Toxics Control, Air & waste Management Association, 1996.2.

#### 4.2.2 용매의 흡착능 시험결과

##### (1) 순수용매의 시험결과

순수용매에 대한 흡착능 실험을 수행하여 메탄올과 크실렌에 대한 결과를 <표 III-8>에 제시하였다.

<표 III-8> 유입농도에 따른 VOCs 제거효율(순수용매)

용매	입구농도(ppmv)	VOCs 제거효율	
		흡착제	
		탄소	지올라이트
메탄올	70	0%	70%
	175	NDa	0%
크실렌	70	ND	97%
	245	>99%	ND
	275	ND	85%

주) a ND-Not Determined

자료 : AWMA, Emerging Solutions to VOCs & Air Control, Air & Waste Management Association, 1996.2.

위의 표에서 알 수 있듯이 탄소 하니컴의 경우 크실렌에 대해서는 99.9%의 높은 제거효율을 보였으나 메탄올에 대해서는 낮은 제거효율을 나타내었다.

반면 지올라이트의 경우 메탄올에 대해서는 높은 제거효율을, 크실렌에 대해서는 탄소보다 낮은 제거효율을 나타내었다. MAK의 경우에는 탄소와 지올라이트 모두 효과적이었다.

##### (2) 혼합용매의 시험(Mixed Solvent Tests) 결과

혼합용매의 흡착능 시험은 상대습도를 15~20% 정도로 낮게 유지시켜 수분에 의한 영향은 없고 세가지 용매의 혼합비는 메탄올, 크실렌 및 MAK가 각각 20%, 60%, 20%였으며 농도는 75, 175, 275ppm의 세 종류였다. 또한 시스템의 제거효율을 측정하기 위하여 GAC 장착전과 흡착제 장착후의 VOCs 농도를 측정하였다.

혼합용매의 실험결과를 <표 III-9>에 제시하였다. 메탄올의 존재에도 불구하고 탄소 흡착제의 전반적인 제거효율은 높고 농도가 증가함에 따라 조금씩 증가한다.

지올라이트의 경우 저농도에서 매우 효과적이며 용매의 농도가 높을수록 제거효율은 저하된다.

탄소 - 지올라이트의 결합시 모든 농도범위에서 제거효율이 96% 이상으로 매우 효과적이었다.

실험실 시험과 현장시험 결과 두가지 흡착제는 서로 경쟁적이라기 보다 상호보완적으로 각각의 흡착특성을 이용하여 지올라이트를 독립상 또는 혼합상으로 함께 사용하면 인쇄, 도료 그리고 전자부품 제조산업에서 발생하는 여러 성분이 혼합된 VOCs를 제거할 수 있다.

(표 III-9) 유입농도에 따른 VOCs 제거효율(혼합용매)

Row	흡착제		
	탄소	지올라이트	탄소
첫번째 (외부)	탄소	지올라이트	탄소
두번째 (내부)	탄소	지올라이트	지올라이트
입구농도(ppmv)	VOCs 제거효율(%)		
75	93	93	98
175	95	89	97
275	96	83	96

주) 용매의 혼합비(부피비) : 20% 메탄올-60% 크실렌-20% MAK  
 자료 : AWMA, Emerging, Solutions to VOCs & Air Toxics Control, Air & Waste Management Association, 1996. 2.

### 4.2.3. 흡착제 선정시 고려사항

실험실 시험과 현장시험 결과 두가지 흡착제는 서로 경쟁적이라기 보다 상호보완적으로 각각의 흡착특성을 이용하여 지올라이트를 독립상 또는 혼합상으로 함께 사용하면 인쇄, 도료 그리고 전자부품 제조산업에서 발생하는 여러 성분이 혼합된 VOCs를 제거할 수 있다.

실제로 현장시험 결과 지올라이트는 독자적으로 또는 탄소와 함께 결합되어 폐가스의 부피를 줄이고 농도를 15배 정도 더 농축시킬 수 있으며 제거효율도 95% 이상을 나타내었다. 아울러 인쇄, 도료, 전자부품 제조공정에 대한 사례연구에서 2가지 흡착제는 다음과 같이 이용되었다.

- 지올라이트 흡착제를 이용하여 벽지인쇄(wallpaper printing) 공정에서 발생하는 케톤과 방향족 화합물을 제거함.
- 수성페인트를 이용하는 플라스틱 자동차부품 표면처리 공정에서 발생하는 농축·산화된 용매를 지올라이트-탄소의 2단계 공정으로 처리함.
- 도장인쇄공정에서 발생하는 용매를 단일상의 탄소-지올라이트 혼합물로 처리함.
- Microchip 세정공정에서 iso-Propanol과 염소계 용매를 지올라이트만을 이용하여 처리함.

VOCs 방지기술의 적용과 관련하여 VOCs 구성성분의

검토가 선행되어야 하고 이를 바탕으로 흡착제 선정이 이루어져야 하는데 흡착제 선정시 (표 III-10)에 제시된 사항을 고려해야 한다.

(표 III-10) 흡착제 선정시 고려사항

흡착제	내용	흡착제 선정시 고려사항
탄소		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 메탄올 등과 같은 저분자량의 극성인 물질은 효과적으로 제거할 수 없다.</li> <li>• 크실렌이나 케톤, 또는 이와 크기가 유사한 VOCs에 효과적이다.</li> </ul>
지올라이트		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 메탄올과 같은 저분자량, 극성의 산화된 용매의 제거효율은 높으나 크실렌 등에 대한 효율은 낮다.</li> <li>• 지올라이트를 이용하여 아세톤 등과 같은 저분자량의 용매를 제거할 경우 흡착공정을 다시 시작하기 전에 탈착과 block의 냉각공정사이의 시간을 짧게 함으로써 고효율을 얻을 수 있다.</li> </ul>
탄소-지올라이트		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 낮은 VOCs loading((250 ppmv)에서 중간 정도의 메탄올(15~25%)이 함유되어 있는 경우 연속적으로 사용할 수 있다.</li> <li>• 알코올 함유량이 적은((20%) 고농도 VOCs(300 ppmv)를 제거할 경우 탄소-지올라이트의 연속적인 이용보다 두 흡착제를 물리적으로 혼합하여 사용하는 것이 보다 효과적이다.</li> </ul>