

VOC 가스 처리기술

김 석 윤

SHIMAKAWA KOREA 대표이사

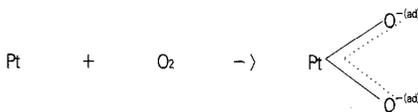
1. 촉매 연소 장치 (C.C.S)

촉매 연소식의 탈취장치는, 직접연소식과 비교하여 장치가 Compact하다. 또 산화 연소의 온도가 200~400℃ 전후로 낮기 때문에 운전비용이 저렴하고, 경제적으로 우수하기 때문에 최근 많은 분야에서 채용되고 있다. 반면 촉매에는 촉매독이 되는 물질이 존재하기 때문에, 가스 성분의 사전조사를 충분히 하는 것이 중요하다.

일반적으로 산업용 탈취 장치에 사용되는 촉매는, 귀 금속을 활성 성분으로 한 촉매가 널리 채용되고 있고 또 촉매의 형상으로는 하니컴 형, 펠렛 형 및 metal form 형 등이 있어, 각각 고유의 특징을 갖고 있다. 처리 가스의 조성 및 형상 등을 고려하여 최적의 촉매 선정이 요구된다.

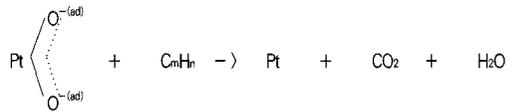
1. 촉매 연소에 관하여

촉매는 촉매 자신이 변화하지 않고, 화학반응을 촉진하게 하는 것이다. 기상의 산화반응 현상은 공기 중의 산소 분자가 촉매 금속의 표면에 화학 흡착되어 촉매 금속의 d전자가 산소와 상당히 약하게 공유 결합한, 이른바 산소 원자가 활성 전하로된 상태가 된다. 여기에

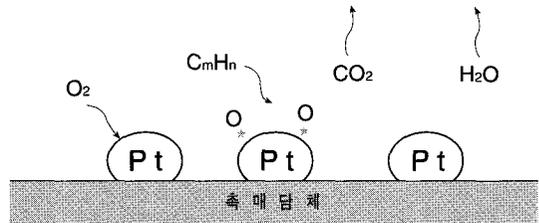


탄화수소 등의 가연 분자가 들어가면, 촉매 금속에 화학 흡착된 이 활성 전자를 보유한 산소와 반응하고 탄산가스와 수증기로 완전 산화되어 촉매의 표면부터 다시 한번 탈착한다. 즉 산소 분자와 연소 성분이 촉매의 표면으로 [흡착-] 흡착-] 표면반응 탈착]의 현상을 일으키고, 이것을 급속히 되풀이하는 것이라고 생각된다.

하니컴 형태의 백금 촉매의 경우, 백금은 20Å 전후의 하니컴 표면에 분포하고 있다. 또 백금의 담지량은 표준 촉매로 리터당 2g 정도이다.



이것을 도식으로 표현하면 (그림 1-7)이 된다.



(그림 1-7. 고체 촉매의 표면에서의 산화 반응 현상)

촉매에 의한 연소 반응은 200~400℃ 전후의 저온에서 완전연소가 가능하기 때문에 직접 연소에 필요한 600~800℃와 비교하면 대폭적인 에너지 절약이 가능하다. 또한 저온에 의한 촉매와의 접촉산화를 하므로 인해, 고온 연소시 발생할 수 있는 질소산화물(Thermal

NOx)등의 2차 공해 물질 생성이 없어져, 배기가스 처리의 기술로서 용도가 확대되고 있다.

촉매 금속에는 귀금속계, 비금속계, 각종 금속등이 있지만, 일반적으로 산업용의 탈취목적에 사용되는 촉매는 귀금속계가 많다. 통상 백금 및 팔라듐이 사용되고 있으나, 촉매의 활성 등 종합적인 성능의 안정성면에서 특히 백금이 가장 넓게 쓰이고 있다. 촉매 금속으로서는 산화 반응 온도가 낮고, 동시에 반응 속도가 빠른 금속이 좋다. 대표적인 가연성분에 대하여 각종 금속의 활성 서열을 [표 1-1]에 표시하였다.

[표 1-1. 각종 가스 성분에 대한 활성 금속의 산화 활성 서열]

매 탄	Pd > Pt > Co > Cr > Mn > Cu > Ce > Fe > V > Ni > Mo > Ti
프로판	Pt > Co > Cr > Pd, Mn > Cu > Ni > Fe > Ce, Th
프로필렌	Pt > Pd > Ag > Co > Cu > Mn > Cr > Cd > V, Fe, Ni > Ce > Al > Th
수 소	Pd > Pt > Ru > Ag > Co > Au > Ni > Cu > Mn > Fe > Cr > V
CO	Pt, Pd, Mn > Co > Cd > Ag > Cu > Ni > Sn > Zn > Ti > Fe

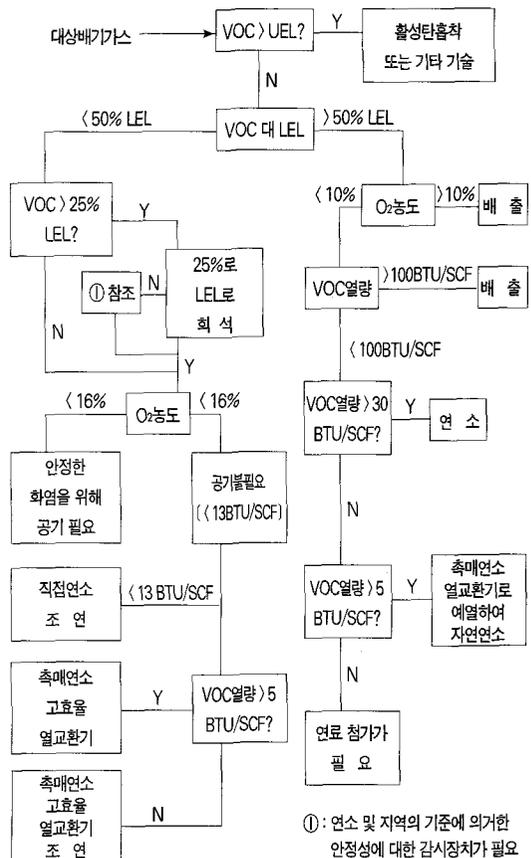
또한 각각의 형상(하니컴 형태, 펠렛 형태 및 metal form 형태, 섬유상 등)를 마다 고유의 촉매특성을 갖고 있고, 대상 처리 가스의 조성 및 성질을 충분히 고려하여 선정하는 것이 중요하다. 일반적으로 SV값을 크게 잡을 수 있는 것, 압력 손실이 작은 것, 세공 막힘이 없는 것, 수명이 긴 것 등을 기준으로 선정한다. [표 1-2]에 각 촉매의 특성을 비교해 놓았다.

[표 1-2. 대표적인 촉매의 특성 비교]

비교항목	백금계 촉매		철, 망간계 촉매
	하니컴 형	펠렛 형	metal form 형
공간속도 SV(1/시)	40,000	20,000	5,000~10,000
선속도 LV(mN/초)	2~2.5	0.4~0.8	0.4~0.8
압력손실 ΔP (mmAq)	40~50	80~150	80~200
	(촉매층 높이=20cm)	(촉매층 높이=15cm)	(촉매층 높이=15cm)
내열온도(℃)	500~600	500~600	
촉매의 분화	일어나지 않음	사용법에 따라 다름	
촉매 세공 막힘	일어나지 않음	일어나기 쉬움	

2. 처리 방식의 선정 기준

탈취 처리의 방식 선정은 대상 배기가스의 조성, 농도 및 물성 등에 따라 결정된다. MECA(Manufacturers of Emission Controls Association)이 발행하고 있는 guide book 「CATALYTIC CONTROL of VOC EMISSIONS」에 따르면, 대상 배기가스의 VOC발열량을 기준으로 [그림 1-8]에 보인 처리 기술의 선정 요인도를 제시하고 있다.



①: 연소 및 지역의 기준에 의거한 안정성에 대한 감시장치가 필요
UEL: 폭발상한계
LEL: 폭발하한계

[표 1-8. VOC 처리 기술 선정 요인도]

미국에서는 건조로의 배기가스 처리방식으로 당초에는 직접 연소 처리만을 규정하고 있었기 때문에, 이들 분야에서는 촉매 연소법은 채용되지 않았으나, 최근에는 촉매 연소법도 인정받게 되어 이 분야에 있어서 촉매 연소에 의한 처리가 보급되고 있다.

실제 탈취 처리 방식의 선정에 맞는 처리 가스의 VOC발열량 뿐만 아니라, 촉매독의 유무 및 폐열 회수의 필요여부, 또 이것의 이용 목적 등을 고려할 필요가 있다. 촉매독이 되는 성분이 문제가 되는 정도로 존재하는 경우에는, 반드시 직접 연소 방식이 채용된다. 또 폐열 회수를 steam에서 회수하는 경우도 직접 연소 방식이 적용된다. 촉매 연소 방식에 따라 폐열 회수는 처리 온도가 낮은 것부터 온풍, 온수 및 냉수로서 회수된다.

3. 촉매독과 그 대책

촉매독이 되는 물질은 촉매 활성을 저하시키는 물질이고, 그 종류나 농도에 따라 촉매에 주는 영향의 정도가 다르다. 촉매독의 종류에 따른 활성저하 정도, 재생 가능성 여부 및 그 대책을 [표 1-3]에 표시하였다.

촉매의 활성도를 판정하는 공통된 test규격은 없지만, 촉매의 각 메이커는 각자 독자적으로 test조건을 마련하여 촉매 활성을 판정하고, 촉매 성능이 회복가능한 것에 대해서는, 약품 세척 등에 의해 재생 처리를 하고 있다. 또 촉매의 활성이 저하된 경우에는, 그 원인을 규명하고 원인의 제거 및 적절한 대책을 강구하는 것이 중요하다.

활성저하의 원인을 조사하는 방법으로서 사용되고 있는것의 예를 들면 EPMA 분석(Electron Probe Xray Analyzer)이나 형광 X선 분석 등이 있다. 이것들은 무엇보다도 촉매표면에 존재하는 원소를 정성적(반정성적)으로 분석하는 것이다. 전자는 촉매 표면에 존재하는 각 원소를 점으로 나타내고, 이것에 따라 특정 원소의

강도와 분포가 판단된다. 또 후자는 같은 촉매 표면에 존재하는 각 원소와 그 강도를 그래프에 표시한다. 이 분석을 통해 촉매독이 되는 원소의 유무 및 그것들의 강도를 판단하고, 원인 파악과 대응 및 대책을 강구할 필요가 있다.

[표 1-3. 촉매독의 정도와 그 대책]

종 류	활성저하 정도	재생 여부	노 화 구 성	대 책
유기실리콘 화합물	강 함 (ppb order)	가 능	촉매 표면에서 촉매 금속을 피막	· 전처리제의 실시 · 재생 처리
유기인화합물	매우 강함 (ppb order)	농도에 따라 가 능	백금과 인화합물 생성	· 전처리제의 설치 · 촉매의 교환
염소화합물	저농도에서 1차 피독 고농도에서 영구 피독	경우에 따라 약품세척 가 능	350℃ 이하에서 촉매 표면에서 강하게 흡착 350℃ 이상에서는 촉매독으로 되지 않음	· 처리온도의 상승 · 내할로겐 촉매의 사용
유기금속화합물 (Hg, As, Pb 등)	매우 강함 (ppb order)	불가능	백금과 작용하여 합금화함	· 전처리제의 설치 · 촉매의 교환
유황화합물 (SO ₂ , H ₂ S 등)	저농도에서 1차 피독 고농도에서 영구 피독	가 능 불가능	300℃ 이하에서 촉매 표면에 강하게 흡착 300℃ 이상에서는 촉매독으로 되지 않음	· 처리온도의 상승 · 촉매의 교환
타르, 미세먼지	약 함	가 능	촉매 표면을 물리적으로 피독	· 500℃에서 가열 처리 · 재생처리
먼 지	약 함	가 능	촉매 표면을 물리적으로 피독	· 필터 설치 · air, 물 등으로 세척

촉매독 물질에 따라 촉매 성능에 미치는 영향은 촉매 독의 종류 및 그 농도에 따라 크게 변한다.

예를들면 미세먼지나 일반 먼지등은 air, 물세척 또는 가열 처리 등으로 활성의 회복이 가능하지만, 유기인 화합물이나 유기 금속 화합물은 독성이 매우 강하고, ppb order로도 피독되고 영구 피독이 된다. 이들을 발생원에서 제거하는 것이 가장 효과적이지만, 이들 물질이 존재하는 경우는 통상 제조공정에서 필요에 의해 사용되는 것이 많아 이것을 쉽게 제거하기는 어려운 경우가 많다. 촉매독 물질은 촉매의 성능을 열화시킬 뿐만아니라,

촉매의 수명을 대폭 단축시킨다. 전처리제 촉매는 이들 촉매피독 물질을 분해, 제거하는 것으로 이것을 촉매 전 단계에 설치함으로써 촉매의 수명을 3~5배 연장할 수 있다. 현 단계에서는 일부 물질을 제거하여 완전히 촉매 독에 대처하는 것은 없고, 사전에 사용자 또는 메이커 사이에 충분히 검토하고 조사를 하는 것이 필요하다.

일본의 경우 촉매독에 대한 대책 기술은 구미와 비교하여 우수한 것으로 되어있고, 이후의 대책 기술의 진보가 기대된다. 최근 할로젠계의 성분을 포함한 배기가스 처리에 대한 내할로젠 촉매와 800℃ 전후에서 사용가능한 내열촉매도 개발되어 있다.

2. 축열식 촉매산화 연소장치 (R.C.O)

직접 연소 장치에 대응하는 축매 연소 장치는 그 연소 온도가 직접 연소 장치의 약 800℃에 비해 300~400℃로 낮고 연료 소비량은 반감 하지만, 열회수 효율은 50~60% 정도이므로, 열 효율을 올리기 위해서 개발된 것이 축열식 촉매산화 연소장치이다. 열효율은 역시 90%이상 가능하고 연료소비량도 비슷하게 줄어들었지만, 촉매 방식의 장소, 단점(촉매 피독) 등은 종래의 촉매 연소 방식과 같은 경향을 보인다고 생각할 수 있다.

1. 구미의 기술과 일본 메이커 기술 도입의 동향

구미에서는 앞에도 언급한 바와 같이 VOC규제가 강화된 것에 의해 시장 확대가 크게 전개되고 있다. 이 기술은 유럽의 VOC 규제 강화와 함께 유럽에서 주목하고, 미국보다 유럽 기술 수출이 이루어졌고 유럽 메이커의 독특한 개발도 활발히 행해지고 있다. 특히 valve가 없는 구조, 축열식 촉매 방식 등 주목할만한 것이 있다.

구 미	→	일 본
ADTEC(스웨덴)	→	ABB(주)
EISENMANN(독일)	→	昭和エンジニアリング(주)
TOPSOE(덴마크)		
REECO(미국)	→	리써치 콘트롤 Japan(주)
ROSS AIR SYSTEM(미국)	→	中外機公업(주)
KRAFTANLAGEN(독일)	→	트리니치 공업(주)
CTU(오스트레일리아)		
DURR(독일/미국)	→	(자사) 日鐵化工業(주)
GEICO(이탈리아)		
REOX(폴란드)	→	(자사) (주)島川製作所
SALEM(미국)	→	(자사) (주)로비
SMITH(미국)	→	(자사) 다이깁 공업(주)

일본에서는 자사개발에 따른 축열 연소 장치(축열식 촉매산화 연소장치를 포함한다.)를 갖고 있는 메이커는 몇 개사에 지나지 않고, 근래 구미로부터 기술 도입되어 있는 장치가 대부분이다.

특히 (株)島川(SHIMAKAWA)製作所와 松下電池가 개발한 Slide Damper절환형 축열식 촉매산화 연소장치는 가장 최근에 개발된 기술로 일본 및 한국 특허를 획득한 상태로 주목할 만하다.

(1) 중외로공업(주) / ROSS AIR SYSTEM, INC.(미국)

3탑식 축열 연소법으로 축열재는 saddle형 ceramic

특징 : idle mode(대기온전 500℃, 풍량 25%)가능

공기 소각가능(500℃로 고비동점 물질 등의

부착물 제거)

기종 : 3,600~78,000Nm³/h (8종류)

(2) 리써치 콘트롤 Japan(주) / REECO(미국)

3~5탑식 축열 연소법으로 축열재는 saddle 형태 ceramic

특징 : VER(VARIABLE ENERGY RECOVERY)시스템

발열량이 비교적 높은 경우에 선택되는 시스템으로

축열실 bypass법.

기종 : 3,200~75,000Nm³/h (15종)

(3) ABB(주) / ADTEC (스웨덴)

특수한 모래를 축열재로 하고, 상하 2층에 배치, 중간부에 전열히터를 위치하였다.

보조 연료 가스를 분사 주입하는 방식도 채용.

기종 : 5,000~25,000Nm³/h (5종류)

(4) 昭和エンジニアリング(주) / EISENMANN(독일)

TOPSOE(네덜란드)

축열 연소 장치를 EISENMANN사, 축열 촉매 연소장치를 TOPSOE사로부터 도입

기종 : 5,000~12,000Nm³/h (TYPE A~D 4종류)

(5) 다이깁 공업(주) / 자사 기술 축열 촉매 연소법

상부를 연소실로 하고, 촉매층, 전처리 촉매층, 축열재층으로 되어있음

고정층은 다실로 분할하고 있고, 하부에 1개의 분산변을 배치한 구조로 되고 있다. 잔류 약취가스는 처리층 가스로 Purge한다.

(6) 日鐵化工業(株) / 자사 기술 축열 연소법

3탑식을 주류로 하고, 축열재는 라시히 ring을 사용
염화물, 황화물을 포함하는 것이나 난연성 가스의 처리에 실적이 있다.

기종 : 특별히 표준 기종의 설정은 없다.

(7) (株)鳥川製作所 / 자사기술 축열식 촉매산화 연소법

축열식 촉매산화 연소장치는 松下電池와 공동개발
상부에 Slide Damper, 하부에 연소실을 분배한 2실 축열식 이고, 축열재로서 Ceramic Honeycomb를 채용.

연료의 경우 소형은 전기히터, 중,대형은 GAS 버너를 사용
하며 열 교환율은 95%이다.

기종 : 120~240Nm³/h의 소용량부터

5,000~120,000Nm³/h의 대용량까지 실적이 다양하다.

(8) 토리니치 공업(주)

축열 연소 장치를 KRAFTANLAGEN, KEU(독일)로부터 도입

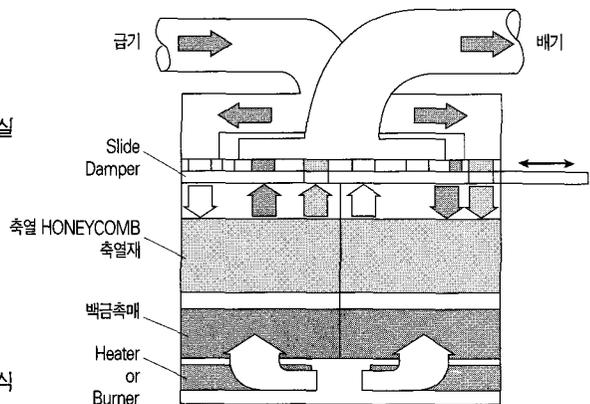
축열 촉매 연소 장치는 카타라공업(주)과 자사에서 공동개발
기종 : 축열 연소 장치는 다실 및 다탑식으로 축열체는

saddle형태 ceramic

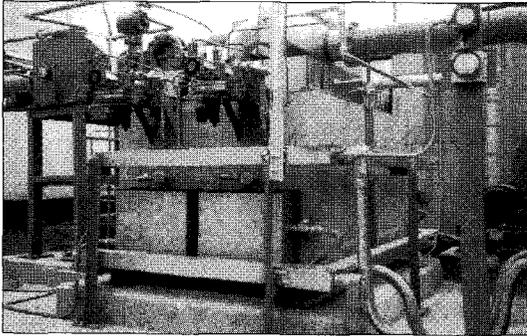
용량은, 5000~250,000Nm³/h

축열 촉매 연소 장치는 다탑식으로 축열재, 촉매층 모두 Ceramic 하니킴 구조.

<그림 1-12>와 <그림 1-13>은 (株)鳥川製作所에서 개발한 Slide Damper절환형 축열식 촉매산화 연소장치의 구조도와 실모형을 표시한 것이다. Slide Damper에 의해 GAS의 흐름을 지능적으로 감지하여 변화시키므로써, 축열체로 하여금 열 교환하게 하는 방식이다.



[표 1-12. (株)鳥川製作所の Slide Damper 절환형 축열식 촉매산화 연소장치 구조도]



(그림 1-13. 실 개발 모델)

2. 금후의 대응

일본의 공정은 각각 어떤 특징을 구비하고 있고, 일본 기술도 손색이 없다. 금후 각각의 특징을 살린 정보가 기대 된다. 환경보전에 대한 국제 정세는 1980년대 후반부터 다변하고 있고, 지구 대기 오염의 정화를 목표로 하는 걸음을 진척시키고 있다. 그러한 움직임이 상당히

지연되고 있는 일본의 경우도 앞선 구미 선진국들의 상황을 충분히 연구 파악하고, 하루라도 빨리 어깨를 같이 하도록 노력하는 동시에 기술 선진국으로서의 지도성을 발휘하도록 전력하기 바란다.

참고문헌

- (1) 1992년 광 화학 대기 오염의 원인 물질인 탄화 수소의 삭감 대책에 관계한 조사 연구 보고서 (주) 일본 산업 기계 공업회
- (2) 1995년도 휘발성 유기 화합물의 삭감 대책 기술의 국제 동향 조사 보고서 (주) 일본 산업 기계 공업회
- (3) VOC 처리 기술 세미나, 95 (주) 일본 산업 기계 공업회
- (4) 축열식 연소 기술과 응용사례 세미나, 95 (주) 일본 산업 기계 공업회
- (5) VOC CONTROL : CURRENTRACTICS AND FUTURE TRENDS :HEM. ENG. PROG. (JULY)

상담 및 문의 : (02)558-6801

SHIMAKAWA KOREA

의료용 멸균장치

E.O.GAS정화장치

PurEo

■ 특 징

- 99.9% 이상의 E.O.GAS 처리성능 세련되고 산뜻한 "타워형" 설계
- 번거로운 설치공사 불필요 원터치 스위치 하나로 간편한 조작
- 독자적 농도원충방식을 채용하여 안전하게 E.O.GAS처리
- 내용량 200 l 이하의 전 E.O.GAS 멸균장치에 적용

■ 제품문의 : (02)558-6801

■ E.O.GAS 처리 시스템

