



류종찬 보우환경(주) 대표이사, 대기관리기술사

한국폐기물학회 정회원 및 기술부문 위원
 한국대기보전학회 정회원
 통상산업부 공업기반기술개발 기획평가단 위원
 국립환경연구원 환경기술평가기준제정위원
 대기관리기술사

VOC 처리기술 및 경제성<상>

목 차

1. 휘발성 유기화합물(VOC)의 종류

1. VOC의 정의
2. 규제대상으로써의 VOC 분류

2. VOC의 주요 배출원 및 배출현황

1. VOC의 주요 배출원
2. 국내 외 VOC의 배출현황

3. VOC의 배출량 및 배출농도

1. VOC의 배출량
2. VOC의 배출농도
3. 고정배출원의 배출특성

4. VOC의 배출저감을 위한 대책

1. 외국의 VOC 규제 및 배출 저감 방안
2. 국내의 VOC 규제 및 배출 저감 방안

5. VOC의 처리기술

1. 개요
2. 연소법에 의한 VOC 처리
3. 흡수법에 의한 VOC 처리
4. 농축시스템에 의한 VOC 처리
5. 미생물에 의한 VOC 처리

6. 처리장치의 운영 및 경제성

1. 검토 계획
2. 흡수 방식의 경우
3. 연소 방식의 경우

※ 참고문헌

1. 휘발성 유기화합물(VOC)의 종류

1.1 VOC의 정의

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOC)은 일반적으로 0.0016atm이상의 증기압을 갖거나 끓는점이 100°C미만인 유기화합물을 총칭하며, 방향족탄화수소와 지방족탄화수소(파라핀계, 올레핀계) 등의 일반탄화수소와 질소, 산소 및 할로젠원소를 포함하는 비균질탄화수소로 분류된다. 이들 휘발성 유기화합물은 대개의 경우 저 농도에서도 악취를 유발하며, 화합물 자체로서도 환경 및 인체에 직접적으로 유해하거나 대기 중에서 광화학반응에 참여하여 광화학산화물 등 2차오염 물질을 생성하기도 한다.

1.2 규제 대상으로써의 VOC 분류

규제 대상 VOC의 정의 및 물질 분류는 오존 오염의 심각성 정도, 환경질개선의 목표, VOC 규제의 동기 및 규제 대상 오염원의 범위에 따라 국가 및 지역마다 달리 적용하며, 대기 중 광화학반응에 참여하여 오존오염을 유발하는 정도에 따라 규제 대상을 선정하는 것이 일반적이다.

VOC의 배출원은 인위적인 것과 자연적인 배출원으로 분류하고,
 인위적인 배출원은 종류와 크기가 다양하며 SOx, NOx 등의 일반적인 오염물질과 달리 누출에 의한
 불특정배출원 및 특정배출원이 산재되어 있는 특징이 있다.
 자연적인 배출원으로는 혐기성 조건하에서 박테리아의 분해를 통해서 생성되는
 메탄을 발생하는 습지, 수목류, 초지 등으로 알려져 있다.

1.2.1 대기 중에서의 반응 특성에 의한 분류

(가) 오존 전구물질로서 자체로 유해한 VOC 목록

1) Acetaldehyde	32) Hexane
2) Acetamide	33) Methanol
3) Acetonitrile	34) Methyl chloride
4) Acetoprene	35) Methyl ethyl ketone
5) Acrolein	36) Methyl methacrylate
6) Acrylamide	37) Methyl-t-butyl ether
7) Acrylic acid	38) Methylene chloride
8) Acrylonitrile	39) Nitrobenzene
9) Ally chloride	40) 4-Nitrophenol
10) Aniline	41) 2-Nitropropane
11) Benzene	42) Phenol
12) Benzotrifluoride	43) Phenylene diamine
13) Benzyl chloride	44) Propionaldehyde
14) 1,3-Butadiene	45) Phenylene dichloride
15) Caprolactam	46) Phenylene oxide
16) Chlorobenzene	47) Styrene
17) Chloroform	48) Styrene oxide
18) Chloroprene	49) 1,1,2,2-Tetrachloroethane
19) Cresols	50) Tetrachloroethylene
20) Cumene	51) Toluene
21) Diazomethane	52) 2,4-Toluene diamine
22) 1,4-Dichlorobenzene	53) 1,2,4-Trichlorobenzene
23) Diethanolamine	54) Trichloroethylene
24) Diethyl sulfate	55) Triethylamine
25) Dimethyl sulfate	56) 2,2,4-Trimethylpentane
26) Epichlorohydrin	57) Vinyl acetate
27) Ethyl acrylate	58) Vinyl bromide
28) Ethyl benzene	59) Vinyl chloride
29) Ethylene dichloride	60) Vinylidene chloride
30) Ethylene oxide	61) Xylen
31) Formaldehyde	

[자료 : Patrick, 1994]

(나) 오존 비반응성으로 분류된 VOC 목록

1) Methane, Ethane (CFC-113)	8) 1,1,1-Trichloro-2,2,2- trifluoroethane
2) Methane chloride(dichloromethane)	
3) 1,1,1-Trimethylpentane(methyl Chloroform)	9) CFC-114, CFC-115, HCFC-141b
4) Trichlorofluoromethane(CFC-11)	10) HCFC-123, HCFC-124
5) Dichlorodifluoromethane (CFC-23)	11) HCFC-142b, HFC-125, HFC-134, HFC-134a
6) Chlorodifluoromethane(CFC-22)	12) HFC-143a, HFC-152a 및 4종류의 perfluorocarbon 화합물
7) Trifluoromethane(CFC-23)	

[자료 : Patrick, 1994]

1.2.2 국가별 분류

(가) 미국의 분류(연방)

벤젠, 톨루엔, 프로판, 부탄, 헥산 등 광화학반응성이 에탄보다 큰 318종의 물질과 이들 물질이 포함된 진증기압(True Vapor Pressure)이 0.1atm이상인 석유화학 제품 및 유기 용제 등으로 원유, 가솔린, 납사, 제트연료, 벤젠 등이 대상

(나) 유럽의 VOC Control council Directive 94/63/EC

레이드증기압 (Reid Vapor Pressure : 100°F에서 측정 한 증기압)이 27.6kPa(4.01psia)이상인 석유류제품(첨가제 유무에 무관)으로 액화석유가스(LPG)는 제외

(다) 일본 환경청 대기규제과에서 제정한 “遷大氣 제71호” 탄소화합물 가운데 CO, CO₂ 탄산 등 염류를 제외한 유기화합물(단, 메탄은 제외)로써,

- ① 원유, 가솔린, 납사 및 항공 터빈 연료유 4호(JP - 4)(원유 등 석유 제품)

② 위의 물질이외, 단일물질인 경우는 끓는점이 1기압에서 150℃이하, 혼합물질인 경우는 1기압에서 5% 유출점(留出點)이 150℃이하인 것.

(해) 우리나라(대기 환경보전법 제28조 2)

탄화수소류중 레이드증기압이 27.6kPa 이상인 물질, 다만 LPG, 메탄, 에탄 등 광화학 반응성이 낮은 물질로서 환경부장관이 정하여 고시하는 물질은 제외하고 있으며 대기보전특별대책지역으로 지정 고시된 공단지역에 대하여 VOC 저감을 위한 종합대책을 위해서 고시한 VOC 물질은 다음과 같다.

1) 에틸렌	26) 벤젠
2) 메탄올	27) 니트로벤젠
3) 에탄올	28) 에틸벤젠
4) 프로판	29) 톨루엔
5) n-프로판올	30) 2,4-디니트로톨루엔
6) i-부탄	31) p-크실렌
7) 프로필렌옥사이드	32) m-크실렌
8) 아세틸렌	33) o-크실렌
9) i-부탄	34) 스틸렌
10) n-부탄	35) 초산
11) 부텐	36) 프롬알데히드
12) i-펜탄	37) 클로로포름
13) n-펜탄	38) 아세트알데히드
14) 펜텐	39) 메틸렌클로라이드
15) 2-메틸펜탄	40) 1,1,1-트리클로로에탄
16) 3-메틸펜탄	41) 트리클로로에틸렌
17) n-헥산	42) 테트라클로로에틸렌
18) 사이클로헥산	43) 아크롤레인
19) 2,4-디메틸펜	44) 시암화탄소
20) 부타디엔	45) TFN(테트라 하이드로퓨란)
21) 1,3-부타디엔	46) IPE(이소프로필에테르)
22) 아세톤	47) MTBE(삼메틸부틸에테르)
23) 디메틸아민	48) 기타 환경부장관이 규제 대상으로 로 휘발성 유기화합물질로 정한 오염물질
24) 벤지딘	
25) 아크릴로니트릴	

VOC의 주요 배출원 및 배출현황

2.1 VOC의 주요 배출원

(표 2-1. OECD에 의한 VOC 오염원 분류)

주요오염원	세 부 오 염 원		
	이동오염원	도로 교통수단	승용차 트럭 이륜차 가솔린 디젤 기타연료(LPG 등)
	기타운송수단	선박(항구포함) 철도 항공 비도로(트랙터 등)	
발전시설			
비산업연소	주거 및 상업용 난방 관공서 난방 육내 연소 엔진		
인위적배출원	산업	연소 생산공정 저장 및 출하시설	
		석유산업	정유 가스 및 유류 생산시설 가솔린 판매시설
		화학 및 석유화학 산업	연소시설 공정시설 저장시설, 이송시설, 출하시설
		제철 및 철강산업	연소시설 생산공정시설
		비철금속 산업	연소시설 공정시설
		펄프 및 제지산업	연소시설 공정시설
		기타산업	연소시설 공정시설
	유기용제 증발	산업장에서의 용제사용	금속표면 코팅 탈지(금속 표면 세척) 도장 및 니엄 평판 목재 페널 제작 기타
비산업장에서의 용제사용		세탁 도장 및 인쇄 기타 가정용 용제사용	
폐기물처리 및 처분	쓰레기 소각시설 저장 및 매립시설 폐기물 및 폐수처리시설		
	농업 및 식품산업	식품산업 발효공정 식물유 추출 기타	
자연적배출원	자연 배출원	농업 노천소각 비료 농장	
	수림, 늪지 등		

자료 : Bloemen, Burn, 1993, Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment

VOC의 배출원은 인위적인 것과 자연적인 배출원으로 분류하고, 인위적인 배출원은 종류와 크기가 다양하며

SOx, NOx 등의 일반적인 오염물질과 달리 누출에 의한 불특정배출원 및 특정배출원이 산재되어 있는 특징이 있다.

자연적인 배출원으로는 혐기성 조건하에서 박테리아의 분해를 통해서 생성되는 메탄을 발생하는 습지, 수목류, 초지 등으로 알려져 있다.

[표 2-1]은 OECD에 의한 VOC의 오염원 분류표이며, 대기보전 특별대책지역에 대하여 휘발성 유기화합물질 배출저감을 위한 환경부 고시(제97-52호 등)에 의한 규제대상 시설로써의 VOC 배출시설은 [표 2-2]와 같다.

[표 2-2. 휘발성유기화합물질 배출저감을 위한 규제대상시설로써 VOC를 배출하는 시설]

구분(업종)	배출 시설	
	시설명	규모
석유정제 및 석유화학 제품제조시설	가. 원유정제 등 제조시설	모든시설
	나. 저장시설	저장용량 40m ³ 이상
	다. 출하시설	모든시설
저유조	가. 저장시설	저장용량 10m ³ 이상
	나. 출하시설	모든시설
유기용제 제조업체	가. 유기용제 제조시설	모든시설
	나. 유기용제 저장시설	저장용량 2m ³ 이상
	다. 유류저장시설	저장용량 2m ³ 이상
도로제조업체	가. 도로제조시설	모든시설
	나. 도로저장시설	저장용량 2m ³ 이상
	다. 유류저장시설	저장용량 2m ³ 이상
철강·비철 금속제조업체	가. 유기용제시설	모든시설
	나. 유류, 유기용제 및 유기용제 함유물질 저장시설	저장용량 2m ³ 이상
자동차 및 선박 제조업체	가. 도장시설	모든시설
	나. 도로 등 저장시설	저장용량 2m ³ 이상
기타 제조업	가. 유기용제 사용하는 시설	모든시설
	나. 도장시설	저장용량 2m ³ 이상
	다. 유류, 유기용제 및 유기용제 함유물질 저장 시설	저장용량 2m ³ 이상

2.2 국내·외 VOC의 배출현황

2.2.1 외국의 VOC 배출현황

전세계의 인위적인 배출원에 의한 VOC 배출량(1985년도)은 약 4,867만톤으로 각국의 배출 기여도는 국가별 경제 및 산업구조의 특성에 의존하며, 미국 및 유럽의 선진산업국가의 배출량이 크게 차지하는 것은 당연할 것이다.

미국의 경우 1960년대 세계최초로 VOC 규제를 시작하여 꾸준한 배출저감정책으로 1970년을 기점으로 전체적으로 감소 추세에 있으며, 오염원별 배출기여율 추이를 보면 [표2-4]와 같다.

[표 2-3. 연도별 VOC의 배출량 추이]

(단위 : 백만 short ton)

연 도	1970	1980	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	2000	2010
VOC 양	30.6	25.9	24.8	24.3	25.0	23.7	24.3	23.5	23.0	23.3	17.7	17.5

주) 1. 2000년과 2010년은 예측 자료임. 1.1 백만 short톤 = 백만 metric톤
자료 : EPA Air, 1994

[표 2-4. 오염원별 배출기여율 추이]

(1993년도)

주요오염원	세부오염원	배출기여율	
		미 국	유 럽
용제사용	표면도장(26개 하위부류로 분류)	26.8	40.8
	비산업용 도장		
	세정제		
	인쇄, 세탁시설 기타 산업용		
도로차량		26.1	37.4
폐기물 처리 및 재활용		9.7	1.1
	비도로차량	9.5	0.9
저장 및 출하		8.0	6.6
	석유화학관련제조산업	10.9	8.1
기타분류	기타 산업공정	2.1	4.2
	발전소 등 고정연소 시설	2.8	0.9
	금속공정	0.3	
	기타(기타 연소 및 산발)	3.8	

2.2.2 우리나라의 VOC 배출현황

아직까지 국가차원에서 비교적 과학적이고 합리적인 방법을 이용한 VOC 배출원별 배출실태 조사체계와 파악은 되어 있지 않은 상황이지만 배출량을 산정한 자료를 보면 표 [2-5]와 같다.

[표 2-5. VOC 배출원별 배출실태(전국, 1994년)]

배출오염원	세부구분	배출량(톤/년)	배출비중(%)
자동차운행	배기관배출	150,400	33.7
	증발배출	26,500	5.9
주유소	탱크로리출하시	10,626	2.4
	자동차유증	13,004	2.9
	소 계	200,530	45.0
도 장 인 쇄	용제사용	179,985	40.4
	잉크사용	17,781	4.0
유류저장 및 출하시설	저장시설	4,174	0.9
	출하시설	16,212	3.6
	소 계	20,385	4.6
세탁시설	용제사용	12,097	2.7
아스팔트	커트백 아스팔트의 화석제	15,200	3.4
총 합		445,979	100

3 VOC의 배출량 및 배출농도

3.1. VOC의 배출량

전체 VOC 배출량에 기여하는 비중이 큰 오염원중 도장 산업 및 유류저장 시설 및 출하시설에 관한 자료를 소개한다.

3.1.1. 도장산업

- 1) 주요발생원 : 차량 페인팅, 코팅작업시 사용하는 신나 또는 도장 건조 작업시 용제의 증발로 발생
- 2) 산출방법 : 도장공정의 종류와 공정특성에 대한 자료 부족으로 전체 도장산업의 도료 용량에 대한 배출계수 이용(도료 생산량이 도료 사용량과 같다고 가정)
- 3) 산정기준
 - ① 표면코팅 배출계수로 도로량의 약 50%에서 VOC가 배출된다고 가정
 - ② 도료의 평균밀도 0.88kg/l 이용(EPA, AP - 42의 권고치)
 - ③ 희석제로 사용되는 신나는 전량 증발하는 것으로 가정

3.1.2 유류 저장 시설

- 1) 산정방법 : 공학적 기법을 이용, 탱크 형태에 따라 VOC의 방출 가능한 Loss를 추정하여 산정식을 만들 (미국 AP - 42의 산정공식)
- 2) 탱크 형태에 따른 배출량
 - ① 고정지붕 탱크(Fixed Roof Tank)의 경우 시설비는 적으나 VOC배출은 상대적으로 많아 유기액체 저장 용으로 더 이상 권장하지 않는 추세임.

$$\text{VOC 총배출량} = \text{Working Loss} + \text{Breathing Loss}$$
 여기서 Working Loss는 유기액체를 채우거나 비우는 과정에서 배출되는 Breathing Loss는 온도, 압력의 변화에 따라 팽창과 수축에 의해 배출되는 양이다.
 - ② 부유지붕 탱크(Floating Roof Tank)의 배출량
 - External FRT = Rim seal loss + Withdrawal loss + Roof fitting loss
 - Internal FRT = Rim seal loss + Withdrawal loss + Deck fitting loss

3.2 VOC의 배출농도

VOC의 배출농도는 VOC의 종류, 배출원의 종류 및 형태, 배출조건 등에 따라서 현저하게 달라진다. 표 3-1은 석유화학공장내의 VOC 배출원별 농도를 분석한 예이다.

3.3 고정배출원의 배출특성

VOC의 배출은 먼지나 무기계의 다른 오염물질배출과는 달리 다음과 같은 특징을 가진다.

- ① 배출원이 다양하고 넓게 분포되어 있는 경우가 많다.
- ② 동일 배출원에서 배출되는 경우도 종류가 다양하고 복합적인 경우가 많다.
- ③ 배출시간이 일정하지 않고 배출량의 경시 변화가 심하다.
- ④ 배출농도의 변화폭이 심하다.

4 VOC의 배출저감을 위한 대책

4.1. 외국의 VOC 규제 및 배출저감 방안

4.1.1. 미국의 주요 과정 오염원별 규제·관리 방안

(가) 도장산업(페인팅)

- ① 연방규제기준(CFR) : 산업용 표면코팅에 대한 시설 관리기준을 제정하여 도장시설운영자 및 소유자로 하여금 VOC의 배출한계를 준수하도록 규정하고 있다.

[표 4-1. 도장산업의 오염원별 EPA RACT 기준]

발생원	RACT limit(VOC : g/l)	
자동차 및 경트럭	140	
공장	중도도장	340
	상도도장	340
캔코팅	340	
금속가구	360	
철구조물	350	
종이코팅	350	
금속부품	420	

자료 : 화학세계, 1995

② RACT 적용대상의 규모를 종래의 100톤으로부터 최저 10톤/년으로 낮추어서 규제를 강화함에 따라 자동차 판금도장공장과 트럭라이닝 공장 등의 소규모 발생원도 규제의 대상이 됨. 유해성 차원에서 유기용제 사용규제 강화, 도장업종(예 : 목재가구, 자동차 코팅 등)에 유해대기오염물질 규제기준(Maximum Available Control Technology : MACT 기준) 적용하는 등 유해대기오염물질 관리와 연계하여 더욱 강화되는 추세이다.

(나) 유류 제조공정 및 저장시설
연방규제기준에서 요구하는 정유공장내의 VOC 주요 배출원별 배출최소 관리방안

주요 오염원	제어 방법
저장탱크	① double seal floating roof ② 밀폐유지
wharf loading	① 증기회수장치 ② flare ③ segregated ballasting
패수시스템(공정 drain과 분리기)	① 분리기 cover ② 탄소흡착 ③ sealed drain
fugitive emissions	누출점검 및 정비 프로그램
펄프	dual mechanical seal
압축기	seal system 설치
open-ended valve 또는 line	① cap, blind, flange, plug ② 2차 밸브 설치
안력완화장치 시료채취 연결시스템 제품 포집 용기	① closed purge 또는 ② closed vent system 설치

(대) 출하시설(bulk terminal)

증기회수 시스템의 설치와 설치기준 규정 : 유조차 등 운반차량의 탱크와 loading line은 밀폐화하고 증기는 회수 또는 소각처리

(해) 주유소(stage I 과 stage II) · 1977년 대기정화법에 규정

① Stage I : 탱크로리에서 주유소 지하저장탱크로 하역시 VOC 배출규제, 저장탱크 증유중에 발생하는 증기가 탱크로리로 회수될 수 있도록 증기회수라인(Vapor return line, VRL)을 설치하도록 규정, 오존 미달성의 모든 지역에 적용

② Stage II : 자동차 급유중에 발생하는 VOC 회수, 증기회수장치를 장착하도록 규정, 주마다 주유소의 월

판매량 및 처리량에 따라 달리 적용, 최근 '차량탐재형 VRC' 장착문제와 대립·논란

4.1.2. 유럽(EU)의 주요고정오염원별 규제·관리 방안

(가) 도장산업

① 1992년 3월, EU : "산업시설에서의 유기용제의 배출한계치 지정" 제안, 코팅 단위면적당의 배출량 규정

② 독일 : 1988년 이후 도장산업에 대해 강화된 규제를 실시, 대규모 산업용 도장공장을 주요 적용 대상으로 함. 규제의 집행 및 관리가 미국보다는 효율적임. 도료산업체로 하여금 최신의 도료 및 도장공정을 도입하도록 기술개발을 유도

(나) 유류저장, 출하 및 주유소

유럽의 EC Council Directive 94/63/EC 규제법규 : 석유정제시설을 제외한 유류 저장시설, 출하시설 및 유류탱크의 주유시 발생되는(stage II에 대한 명령은 아직 발효되지 않았음) VOC 규제 명시

규제 대상	주요 규제 내용
터미널 저장 설비	① 저장탱크의 외벽 및 지붕은 복사열의 반사율이 70% 이상되는 색으로 도장할 것 ② Floating Roof Tank는 제1, 제2차 Seal을 설치하고 Seal의 효율은 95% 이상이어야 함 ③ 시설 저장시설은 - 증기회수장치와 연결된 Fixed Roof Tank - 제1, 제2차 Seal을 설치하고 Seal 효율이 95%이상인 Floating Roof Tank(internal or external)로 할 것
터미널의 이동 컨테이너의 입고, 양하 (증기회수장치 및 bottom-loading)	① 충전시 이동 컨테이너에서 배출되는 증기는 출하시설의 증기회수장치(VRU=Vapor Recovery Unit)로 회수할 것 ② VRU로부터 배기중인 농축증기는 시간당 35g/Nm ³ 이하이어야 함 ③ 탱크로리를 보유한 모든 출하 설비는 bottom loading 방식에 적합한 gantry(탱크로리 충전설비)를 최소 1개씩 설치하여야 함
주유소 저장시설에 입고	① 주유소 저장설비에 입고시 배출되는 증기는 이동 컨테이너로 환적, 회수함