

류종찬

보우환경(주) 대표이사, 대기관리기술사

한국폐기물학회 정회원 및 기술부문 위원

한국대기보전학회 정회원

통상산업부 공업기반기술개발 기획평가단 위원

국립환경연구원 환경기술평가기준제정위원

대기관리기술사

VOC 처리기술 및 경제성<중>

목 차

1 휘발성 유기화합물질(VOC)의 종류

1. VOC의 정의
2. 규제대상으로써의 VOC 분류

2 VOC의 주요 배출원 및 배출현황

1. VOC의 주요 배출원
2. 국내외 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 처리 기술

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

6 처리장치의 선정과 경제성

1. 검토 계획
2. 회수 방식의 경우
3. 연소 방식의 경우

* 참고문헌

4.2 국내의 VOC 규제 및 배출 저감방안

4.2.1 규제현황

- ① 1995년 대기환경보전법 제28조의 2에 휘발성 유기화합물질의 규제규정을 신설, 1999년 1월 1일부터 시행 예정
- ② 특별대책지역으로 지정된 여천공단의 경우 규제대상 배출시설을 확대하여 1997년부터 실시하기로 1996년 9월 20일 고시, 울산·미포 및 온산단지 지역에 대하여 배출저감을 위한 종합대책을 1997년 7월 1일 고시함.
- ③ 규제대상 VOC 배출시설을 설정

4.2.2 배출시설별 배출저감 방안

상기 고시안에는 업종별 배출시설별 VOC 배출억제 및 방지시설의 설치 및 관리에 관한 기준을 규정하고 있으며, 주요 고정오염원에 대한 기준을 정리하면 다음과 같다.

가. 유류 및 유기용제 제조시설

- ① 누출검사 및 측정기록유지
- ② 밀봉 또는 밀폐 등 방법으로 VOC 누출을 최대한 억제

VOC의 처리장치로서는 제거효율이 높고, 조작 및 유지관리가 용이하고 안전성이 높고, 설비비, 운전비가 경제적인 것이 필 요조건이 된다. 그러나, VOC는 종류가 다양하고 특성도 다르며, 배가스의 온도, 농도, 타르와 유기 실리콘 등의 불순물의 혼 입, 처리 풍량과 조성변화, 설치장소의 제약, 유틸리티의 유무, 규제치, 폐열증기 이용의 가부, 회수재 사용의 가부, 그 외 제조 건에 의해 최적의 처리 시스템이 선정되어야 한다.

- ③ 국소 배기의 경우는 회수율 95% 이상의 회수시설 또는 제거효율 90% 이상의 방지시설 설치를 기준으로 하고 있음.

나. 유류 및 유기용제 저장시설(2m³ 이상)

- ① 내부 또는 외부 부상 지붕(floating roof)형 저장시설의 경우 밀봉 또는 밀폐구조를 갖추어야 한다.
② 고정형 지붕(fixed roof) 저장시설의 경우는 방지시설(제거율 90% 이상) 또는 회수시설(회수율 95% 이상)을 설치하여 대기중으로 직접 배출되지 않도록 하여야 한다.

다. 출하시설 및 주유시설

- ① 육상출하시설의 경우 국소배기 증기회수 장치를 갖는 하부출하(bottom loading) 방식으로 하거나 방지시설 또는 회수시설을 설치하여야 한다.
② 기존시설 적용시 문제점은 출하설비와 탱크로리의 동시변형이 필요하고, 탱크로리의 변형은 고압을 견디는 새로 제작된 탱크로리의 교체를 의미하나 제작비 과다와 제작품의 형식승인(건교부) 등 사용되기까지의 절차상의 문제점이 존재한다.
③ 출하시설의 관리방안으로써, 신설되는 출하시설은 bottom loading 방식에 맞게 제작, loading line은 밀폐화하고 증기회수설비를 갖추고, 현재의 top loading 방식은 loading arm과 탱크로리의 수명을 고려하여 이에 대한 교체가 필요한 시기에 신규 시설과 동일하게 적용하는 것이 바람직하다.

라. 도장시설 등 유기용제 사용시설

- ① 기존시설의 경우 유기용제 사용을 가능한 억제하고 유기용제 함유량이 최소화되도록 하고, 신규시설의 경우 VOC 배출이 적은 저용제형도료, 수계도료 및

분체형도료를 이용하도록 도장표면당 VOC 배출량 제한하고 있음.(메탈도료 경우 : 120g/m², 고체도료 경우 : 60g/m² 이하)

- ② 건조시설과 혼합시설을 포함하는 도장공정중 배출 최소화를 위해 용제회수 등 방지시설 설치를 의무화하고 있다.
— 활성탄 또는 생물학적 흡착시설
— 촉매산화 반응기
— 소각시설
— 응축·냉각시설 등의 회수 또는 방지시설

마. 기타 배출원

(1) 주유소

- ① Stage 1 : 탱크로리에서 주유소 저장시설에 입고시 탱크로리에서 주유소 지하 저장탱크 충유중 발생하는 증기가 탱크로리로 회수되도록 증기회수라인을 설치(Stage 1)의 경우, 증기회수효과(1,000ℓ 당 회수량은 1.5ℓ)가 커서 적극적으로 도입하는 것이 세계적 추세임)

- ② Stage 2 : 주유소 자동차 연료탱크에서 발생되는 증기가 지하저장탱크로 회수되는 vapor balance system을 적용

(2) 불특정 배출원

- ① 배출량 측정의 어려움으로 그동안 VOC 배출관리에서 고려되지 않았으나 최근 미국을 중심으로 VOC 배출중 유류 저장 및 판매보다 더 많은 부분을 차지하는 것으로 추정하여 중요시되기 시작하고 있음.

- ② 특정공정의 배출이 아닌 석유정제시설과 기타 산업시설의 누출에 의해 산재되어 있는 배출로 관리가 어려움.

- ③ 배출량 추정을 위해 배출계수와 통계학적인 기법에

의한 상관관계식이 개발중에 있으며, 불특정배출원에 대한 배출계수는 너무 단순하여 더이상 사용하지 않는 추세이나 개선된 배출량 추정기법이 개발되기 까지 사용하고 있는 상황임.

(표 4-2 주요 불특정배출의 배출계수(미국))

불특정오염원	비재어시 배출계수
Pipeline Valve(Gas Stream)	0.59 lbs/hr-source
Pipeline Valve(Light Liquid)	0.024 1bs/hr-source
Open End Valve(All Liquid)	0.005 1bs/hr-source
Flange(All Liquid)	0.00056 1bs/hr-source
Pump Seal(Light Liquid)	0.25 1bs/hr-source
Compressor Seal(Gas Stream)	1.4 1bs/hr-source
Process Drain(All Liquid)	0.07 1bs/hr-source
Cooling Tower	6 1bs/ 10^3 gals of cooling water
Oil/Water Separator	5 1bs/ 10^3 gals of waster water

바. VOC의 관리추세

- ① 대기오염방지를 위한 유기용제 배출규제는 1960년대부터 미국을 중심으로 시작되어 점차 강화되어 가고 있음.
- ② 작업장 환경개선과 대기중 오존저감 측면에서 중요시되고 있음.
- ③ 특히 오존형성과 영향의 광역성, 이동성의 특성이 과학적으로 입증되기 시작함에 따라 지역적, 국가적 차원의 규제에서부터 범세계적 차원의 규제로 발전되어 가는 실정임.
- ④ 1991년 11월 19일 국가연합 유럽경제위원회(UN ECE)의 의정서가 미국, 캐나다, EC, EFTA, 동구제국 등 23개 가맹국에 의해 체결됨으로서 세계적으로 본격화됨.

5 VOC의 처리기술

5.1 개요

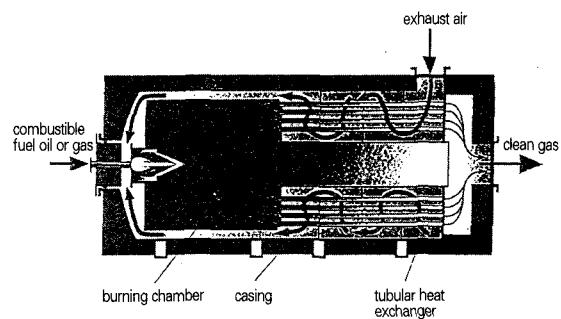
휘발성유기화합물질은 단독으로 존재하거나 복합적으로 배출되거나 취기를 강하게 나타내는 물질들로써 그 처리방법은 악취제거 장치와 동일시 적용된다.

VOC의 처리장치로서는 제거효율이 높고, 조작 및 유지관리가 용이하고 안전성이 높고, 설비비, 운전비가 경제적인 것이 필요조건이 된다. 그러나, VOC는 종류가 다양하고 특성도 다르며, 배가스의 온도, 농도, 타르와 유기 실리콘 등의 불순물의 혼입, 처리 풍량과 조성변화, 설치장소의 제약, 유저리티의 유무, 규제치, 폐열증기 이용의 가부, 회수재 사용의 가부, 그 외 제조건에 의해 최적의 처리 시스템이 선정되어야 한다. VOC는 발생원에 의해 다종다양하고, 그 조건에 적합하도록 다종류의 처리장치가 적용되고 있다. 표 5.1은 처리장치의 개요와 장·단점을 간단하게 보여주고 있다.

5.2 연소법에 의한 VOC 처리

5.2.1 직접연소장치

직접연소법은 고온 분위기에서 VOC를 무해한 탄산가스와 물로 분해하는 방식으로 처리할 수 있는 VOC의 종류가 광범위하고, 기술적 검토를 필요로 하는 것이 적고, 적용사례가 많은 처리법이다.



[그림 5-1. 직접연소장치]

산화분해는 VOC로부터 탄산가스와 물로 직접 분해하는 것이 아니라, 산화과정에서 유기산과 알데히드 등의 중간생성물을 얻어, 최종적으로 탄산가스와 물로 분해한다. 이 중간생성물 가운데는 분해가 어려운 물질과 상당히 악취가 강한 물질이 있어서, 잘못하면 악취발생기가 될 수도 있다.

직접연소장치(그림 5.1)와 축열연소장치의 처리효율에 영

향을 주는 중요한 요소는 온도, 고온역에서의 체류시간과 혼합(균일온도화)이다. 금속제 열교환기를 사용하는 직접 연소장치는, 열교환기의 내열면으로부터 750°C 전후의 경우가 많고, VOC의 종류에 따라서는 문제를 일으키는 경우가 있다.

직접연소장치는 장치비는 저렴하지만 운전비가 비싸다는 결점이 있다. VOC 농도가 약 3,000ppm 이상이면, VOC의 연소열만으로 자연적으로 연소하고, 보조연료를 소비하지 않지만, 농도가 낮아짐에 따라 연료비가 상당히 높아진다. VOC 농도가 2,500~3,000ppm 이상의 고농도의 경우나 증기와 온수를 이용할 수 있는 경우는 폐열보일러 등의 폐

열회수장치를 장착하므로 경제성이 높아지는 잇점이 있다.

5.2.2 측열식 연소장치

측열식 연소장치(그림 5.2)는 세라믹제 열교환기를 사용하고, 고온의 연소실은 모두 세라믹이므로 연소온도는 820°C 이상으로 설정되어 있다.

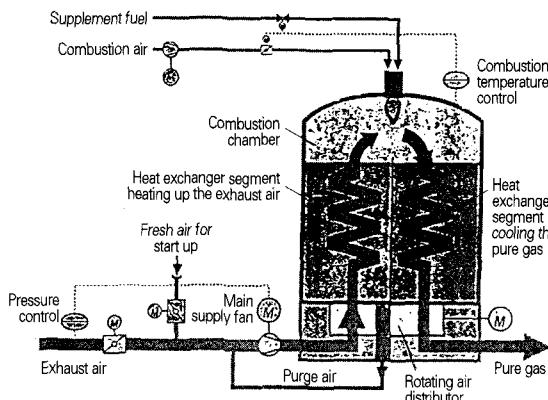
측매연소장치보다도 특히 연료비를 낮춘 장치가 측열식 연소장치로, 직접연소장치의 열교환율이 50~70%인 점에 비해서 측열식 연소장치는 열교환율이 85~95%로 현저하게 높아서 그만큼 연료소모가 낮다.

이 측열식 연소장치는 연비가 가장 경제적으로 유기실

(표 5-1. VOC 처리방법별 개요)

처리방법		개요	장점	단점
연 소 방 법	직접연소장치	<ul style="list-style-type: none"> • 약 750°C로 가열하여 무해탄산가스와 물로 분해하여 탈취 • 폐열증기 보일러 등 병용하는 경우가 많음 	<ul style="list-style-type: none"> • 광범위한 VOC를 탈취 • 고농도일 때는 경제적 • 증기·온수·열풍이 유효하게 사용되는 경우는 경제성이 높아짐 	<ul style="list-style-type: none"> • 폐열회수하지 않으면 운전비가 비싸게 됨 • 온도가 다소 낮으므로 원전탈취가 불가능 • NOx의 발생량이 많음
	측열연소장치	<ul style="list-style-type: none"> • 측열재에 의해 열효율(85~95%)을 높인 연소장치 • 820~950°C로 가열하여 산화 분해 무해화 	<ul style="list-style-type: none"> • 연소온도를 높게 할 수 있으므로, 원전 탈취가 가능 • 저농도에서 약간 고농도까지 운전비가 저렴함 • NOx의 발생량이 적음 	<ul style="list-style-type: none"> • 설치 면적이 큼 • 설비비가 다소 비쌈
	측매연소장치	<ul style="list-style-type: none"> • 측매에 의해 200~400°C로 가열하여 산화분해 무해화 	<ul style="list-style-type: none"> • 직접 연소장치보다 운전비가 저렴 • NOx의 발생량이 적음 • 중·고농도에 적당 	<ul style="list-style-type: none"> • 유기실리콘, 인동 측매열화물질이 포함되어 있는 경우는 대책이 필요. 측매교환비가 비싸게 됨.
	냉각운축장치	<ul style="list-style-type: none"> • 배가스를 냉각하여 유기용제를 응축 회수 	<ul style="list-style-type: none"> • 상당히 고농도의 경우는 경제적 • 고품질로 회수할 수 있음 	<ul style="list-style-type: none"> • 농도가 낮게 되는 만큼 회수효율이 나쁘고, 수% 이하에서는 특수한 농축장치가 초기운 냉각이 필요
	흡수장치	<ul style="list-style-type: none"> • 배가스를 고비점 용제로 흡수한 후 증류하여 회수, 예 등유를 흡수제로서 기술린을 회수 	<ul style="list-style-type: none"> • 냉각운축법에 비해 보다 저농도에서 회수할 수 있음 • 농도변동에 적용할 수 있음 	<ul style="list-style-type: none"> • 냉각운축법보다 회수품질은 나쁨
회 수 방 법	막분리법	<ul style="list-style-type: none"> • 가스분리막에서 선택적으로 농축 분리하여, 냉각응축 또는 흡수하여 회수 	<ul style="list-style-type: none"> • 고농도만큼 경제적(수% 이상) • 콤팩트하고 운전비 저렴 	<ul style="list-style-type: none"> • 설비비가 비쌈 • 농도가 낮기되면 효율악화
	고정상식 회수장치	<ul style="list-style-type: none"> • 활성탄을 충전한 복수의 텁을 고대로 흡착·탈착하여 냉각 응축회수 • 탈착기기는 수증기 • 입상과 섬유상 방식이 있음 	<ul style="list-style-type: none"> • 역사가 길고, 실적 많음 • 조작이 간단 • 콤팩트 	<ul style="list-style-type: none"> • 폐수처리가 필요 • 수용성 용제는 물로 엷게하여 저품질로 회수 • 케톤계 용제는 별화위험이 있어 대책이 필요
	유동상식 회수장치	<ul style="list-style-type: none"> • 유동상에서 흡착 이동상에서 가열탈착 활성탄이 순환하는 연속회수 장치 • 탈착기기는 질소 	<ul style="list-style-type: none"> • 폐수가 거의 발생하지 않음. 폐수처리 불필요 • 회수용제는 수분적음. 수용성용제도 고품질로 회수 • 케톤용제도 원전회수 	<ul style="list-style-type: none"> • 장치의 높이가 높음 • 풍량·용저농도의 대폭변동시는 제한장치 등 대책이 필요 • 유지 보수에 기술을 필요로 함
농 축 방 법	하나컴식 농축 시스템	<ul style="list-style-type: none"> • 저농도의 배가스로부터 악취를 분리하고, 소풍량으로 농축하여 처리 • 배가스처리방식과 작업환경 정화방식이 있음 	<ul style="list-style-type: none"> • 대풍량·저농도의 배가스도 경제적으로 처리할 수 있음 • 장치가 콤팩트 • 유지 보수가 용이 • 작업실의 정화도 가능 	<ul style="list-style-type: none"> • 배가스 온도가 높을 때 40°C 이하로 냉각 필요 • 악취물질에 제한이 있음.(흡착이 어려운 물질)
	흡수(세정)식 탈취장치	<ul style="list-style-type: none"> • 물·약제를 스프레이하여 접촉, 흡수 또는 화학 반응에 의해 탈취 	<ul style="list-style-type: none"> • 설비비가 저렴 • 미스트·더스트도 동시에 처리할 수 있음 	<ul style="list-style-type: none"> • 수용성 용제의 물세정의 VOC의 적용 사례는 적음
생 물 방 법	생물탈취장치	<ul style="list-style-type: none"> • 미생물에 의해 분해 탈취 	<ul style="list-style-type: none"> • 운전비가 상당히 저렴 	<ul style="list-style-type: none"> • 구미에서는 실시 예가 늘어가고 있지만 일본에서는 적음

리콘과 NOx에 의한 트러블이 없고, 광범위하게 VOC를 처리할 수 있고, 처리율도 높지만, 장치가 대형화되는 결점이 있어, 종래 3탑형으로부터 1탑형 등 장치를 단순화하는 쪽으로 개발이 진행되고 있다.

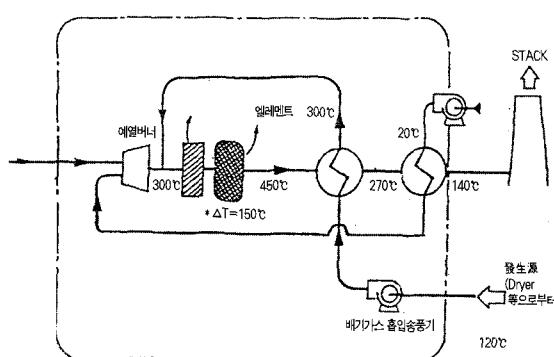


[그림 5-2. 측열식 연소장치]

미국에서 개발되어, 발전한 측열연소장치는 그후 유럽에서 이 원리를 응용하여 측열측매연소장치가 개발되어, 측매열화의 우려가 없는 경우는 특히 저연비가 되어, 최근에는 미국에서도 개발이 진행되고 있다.

5.2.3 측매연소장치

측매연소장치(그림 5.3)는 직접연소장치의 운전비를 절감하기 위해서 개발된 것으로 측매산화온도는 VOC의 종류에 따라서 달라지지만 대개의 경우 200°C에서 350°C 범위에서 모두 산화 분해된다.



[그림 5-3. 측매연소 처리공정]

측매연소장치에 적용되는 VOC 농도는 약 800~2,500ppm에서 사용되고 있는 경우가 많다. 이 장치는 주로 유기 실리콘에 의해 측매가 열화되고, 측매의 교환비가 고가가 되는 결점이 있어 사전에 측매열화물질이 포함되어 있지 않는지 충분한 검토가 필요하다.

5.3 회수법에 의한 VOC 처리

배가스로부터 유기용제를 분리하여 액상의 용제로서 회수하는 장치로 회수재사용이 가능하므로 환경정화와 함께省자원화가 가능하고, 회수재 사용이 가능하면 가장 바람직한 방식이다.

회수장치는 수% 이상의 상당히 고농도의 경우는 냉각 응축법과 막분리법의 회수법이 적용 가능하지만, 대부분의 경우가 활성탄의 흡착력을 이용한 회수법으로, 상온에서 배가스로부터 VOC를 흡착한 후 고온으로 탈착하여, 냉각 응축하여 회수하는 방식으로 되어 있다.

흡착회수장치는 크게 구별하여 고정상식과 유동상식이 있다. 고정상식은 복수의 흡착탑을 교대로 하는 반연속식이지만, 간단한 장치로 옛날부터 넓게 채용되고 있다. 사용되는 활성탄은 입상활성탄이 중심이었지만, 최근에는 섬유상 활성탄의 사용도 증가되고 있어, 보다 장치가 콤팩트하게 되고, 또 분해하여 부식성 무기산을 발생하는 할로겐계 용제회수의 경우, 탈착시간이 짧으므로 용제의 분해가 적고, 고기의 내식재료를 필요로 하지 않게 되었다. 그 외에 하니컴상 활성탄, 수지흡착재, 소수성 제오라이트 등도 가끔 사용되고 있다.

유동상식은 흡착탑과 탈착탑으로 나뉘어, 양탑간을 활성탄이 순환하는 연속방식으로 많은 잇점이 있지만, 장치의 높이가 높은 결점이 있다. 탈착은 활성탄을 가열하고, 탈착한 유기용제를 활성탄층으로부터 응축기로 운반하는 소량의 불활성가스(캐리어가스)가 사용되고 있지만, 이 캐리어가스의 종류에 따라 특징이 발휘되고 있다.

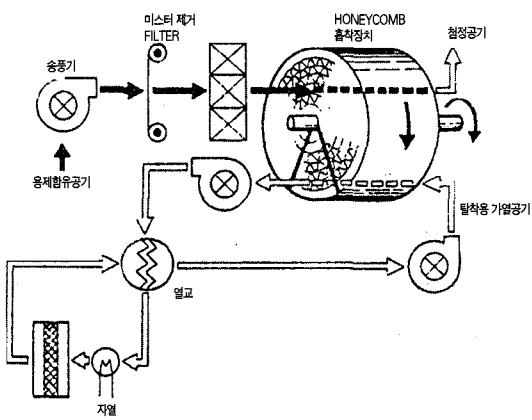
고정상식은 재생용으로 증기를 사용하고 있다. 증기는 저렴하고, 상온에서 응축하므로 일반적인 냉각수를 사용할 수 있는 잇점이 있다. 응축액은 비중차에 의해서 유기용제

와 물로 분리되고 유기용제는 물로부터 회수된다. 수용성 용제의 경우는 유기용제가 응축수에 용해되므로 회수품질이 나빠지고 물에의 용해도가 낮은 유기용제의 경우도 분리수로 유기용제의 일부가 용해하여 회수율이 저하되거나, 분리수의 수처리가 필요하게 된다.

유동상식은 재생용 가스로서 불활성가스가 사용되어, 일반적으로 질소가 사용되고 있다. 비응축성의 질소와 VOC를 분리하기 위해서는 저온 응축이 필요하여, Chilled water 또는 염수를 사용해야 되는 결점이 있지만, 거의 응축수가 발생하지 않으므로 수용성용제도 고품질로 회수할 수 있고, 폐수처리가 불필요하다는 이점이 있다. 또, 텔착팁은 항상 캐리어가스의 질소로 충전되어 있으므로 착화성이 높은 케톤계 용제도 안전하게 회수할 수 있고, 산소농도가 낮은 것으로부터 용제의 열분해가 적고, 회수용제의 품질도 높게 된다.

5.4 농축시스템에 의한 VOC 처리

연소장치와 회수장치는 배가스를 직접 처리하는 장치로써, 배가스의 VOC 농도가 저농도일 경우는 설비비 및 운전비가 모두 고가가 되어, 경제적인 처리가 어렵게 된다. 저농도의 배가스로부터 VOC를 분리하고, 소풍량으로 농축하는 장치가 농축장치로 소풍량의 농축가스에 상당하는 소형 연소장치와 회수장치와 조합하므로, 저농도 배가스에서도 경제적으로 처리할 수 있다.



(그림 5-4. 농축처리장치)

농축장치(그림 5.4)는 대부분이 활성탄과 소수성 제오라이트의 하니컴상 로터를 사용한 하니컴식 농축장치로, 원리는 같지만 입상활성탄과 섬유상 매트를 사용한 농축장치도 최근 개발되고 있다. 모두 흡착제의 흡착특성을 이용하여 농축하고 있으므로 흡착하기 쉬운 VOC에 한정되어, 채용에 관해서는 VOC의 흡착성과 흡착제를 열화시키는 고비점 물질과 중합성 물질의 유무 조사가 필요하다. 또, 흡착온도는 활성탄의 경우 40°C 이하, 소수성 제오라이트는 50°C이므로, 배가스의 온도가 높은 경우는 냉각하여 처리하는 것이 필요하게 된다. 배가스의 온도가 100°C 이상의 경우는 직접 연소처리 장치에서 처리하는 편이 유리한 경우도 있다. 농축장치의 처리 풍속은 1.5~2.0m/sec로 흡착식 회수장치보다 5~10배로 크기 때문에 장치가 콤팩트하게 되어, 설비비가 저렴하게 되고, 연소장치와 회수장치와 조합한 시스템이라도 저렴하다. 농축도는 폭발하한치의 약 1/5로 하고, 톨루엔에서는 약 2,000ppm을 기준으로 하고, VOC의 흡착성도 가미하여 농축도를 결정하고 있다. 즉, 배가스 농도가 100ppm 이하에서는 농축도가 15~20배로 되기 때문에 연소처리의 경우, 직접 처리하는 방식에 대해서 연소장치는 1/(7~20)의 소용량이 되어, 특히 운전비가 경제적이 된다.

마로 잡음

지난호(98년 12월, 통권 148호) P.24~P.26 본문내용 중

박광삼 전무 또는 박전무로 표기되어 있는 부분을

차광삼 전무 또는 차전무로 바로 잡습니다.

— 편집자 —