

국내의 VOC 제거 및 회수에 대한 연구동향 및 특허분석

김 필 환^{*†}, 김 미 화^{*}, 이 병 호^{*}, 정 효 민^{*}, 정 한 식^{*}

경상대학교 정밀기계공학과, *경상대학교 정밀기계공학과

A Trend of VOC(Volatile Organic Compound) Control and Patent Analysis on the VOC Control Technical

Pilh-Hwan Kim^{*†}, Jin-Mei Hua^{*}, Byung Ho Lee^{*}, Hyo-Min Jeong^{**}, Han-Shik Chung^{**}

**Department of Mechanical and Precision Engineering, Gyeongsang National University, Tongyoung 650-160, Korea*

*** Department of Mechanical and Precision Engineering, Gyeongsang National University, Tongyoung 650-160, Korea*

ABSTRACT: VOCs(Volatile Organic Compounds) have been recently enacted by several regulations to the environment since the end of 1990's. So, it need to control emissions of VOCs from industrial cite. VOC controls include all technologies which either collect the VOCs for recovery and reuse or destroy the VOCs. In this study, the VOC control technical trend was searched. Additionally, it was compared to the number of patent along to the year in Korea.

Key words: VOC(휘발성유기화합물), VOC control(휘발성유기화합물 관리),

1. 서 론

휘발성 유기화합물(VOC, Volatile Organic Compound)은 대부분 인간의 산업 활동에 의해서 많이 발생되고, 최근 자동차수의 급증이나 각종 화석연료의 사용량 증가로 인해 많은 사람들이 밀집해 주거하고 있는 대도시지역에서는 이러한 문제가 더욱 더 심각하게 받아들여지고 있다. 최근에는 생산과 소비의 증대에 따라 증가된 폐기물을 처리하는 매립지 등에서는 대기 중으로 방출되는 VOC가 환경문제로 대두되고 있다.

VOC 중에는 벤젠과 같이 대부분의 방향족 탄

화수소는 강한 발암성 및 백혈병, 중추신경 장애, 염색체 이상 등을 유발시키는가 하면, 염화탄화수소는 오존층 파괴와, 지구온난화, 그리고 휘발성 유기화합물의 연쇄반응에 의하여 광화학 산화물이 생성되어 광화학 스모그 등을 일으켜 눈의 자극, 가시거리 저하, 동식물 및 농작물에 피해를 줄뿐만 아니라 오존은 대기중의 SO₂ 를 산화시켜 산성비의 원인이 되는 황산 mist의 생성을 촉진시킨다. 또한, 자극적이고 불유쾌한 냄새를 함유하고 있어 악취를 뿜으며, 저농도에서도 냄새를 감지할 수 있다.^(1, 2)

이러한 VOC는 대기로 배출되기 이전에 제어되어야 하는데, 현재까지의 처리기술은 크게 파괴기술과 회수기술로 분류된다. VOC 파괴에는 산화 또는 소각인 연소기술이 이용되는데 복열, 재생열 회수장치를 포함한 열산화법과 촉매 산화

† Corresponding author
Tel.: +82-55-640-3184 fax: +82-640-3188
E-mail address: pilani@naver.com

법이 이 기술에 해당한다. VOC를 최종 처리하기 전에 포집하기 위한 회수기술에는 흡착, 흡수, 응축 등이 포함되며 이외에도 생물학적 처리법이나 흡·탈착 촉매산화방식을 이용한 각종 신기술을 이용한 방지기술이 개발되어 활용되고 있으나, 각 제거방법들을 투자비, 운영비, 처리효율, 제어 특성 등에 의해 평가되어야 한다.

본 연구에서는 VOC의 제거 및 회수기술에 대한 기술 동향과 이에 대한 국내의 특허동향을 파악함으로써 방출되는 VOC를 효율적으로 회수하는 방안을 검토하고자 한다.

2. 기술동향

2.1 국내 기술 동향

휘발성유기화합물이 국내에 본격적으로 알려지기 시작한 것은 1990년대 말경이고 그 이후 7~8년 정도의 시간이 경과하였다. 즉, 국내에서의 VOC에 대한 역사는 선진국에 비하여 그렇게 길지 않다고 할 수 있다.

하지만, 국내에서도 VOC에 대해 점차적으로 규제가 강화되어 페인트/선박/자동차 제조업 등 도장관련 업체도 VOC 배출방지 시설을 설치하도록 규정됨에 따라 이에 대응하기 위한 연구가 활발히 진행 중이며 주요 VOC처리기술은 Table 1 과 같이 요약된다.

Table 1. The protection method of industry field

구분	처리방법	
분해법	연소(산화) 분해법	직접연소법
		촉매연소법
		축열연소법
		축열촉매연소법
		농축연소법
	생물분해법	
회수법	응축회수법	
	흡착농축응축법	
흡착흡수법	흡착법	
	흡수법	
	농축흡수법	
기타	Masking법	

Table 1 은 국내의 산업현장에서 발생하는 휘발성유기화합물을 처리하기 위한 기술을 나열한 것이다. 국내에서의 VOC의 처리 기술은 크게 배출억제기술과 배출제어기술로 나눌 수 있다.⁽³⁾

배출억제기술은 공정과 장비의 개선과 같은 방법을 적용하고 실제 공정에서 VOC 함량이 적은 원료 물질을 사용하거나 VOC 함량을 최소화 할 수 있는 공정 조건을 유지하는 것이다. 하지만 이는 배출되는 VOC의 완전한 제어가 어렵기 때문에 배출제어기술의 적용이 필요하며 그러한 제어기술의 종류로는 Table 1 에서와 같이 분해법(decomposition)과 회수법(recovery)의 방법으로 크게 나눌 수 있다.

분해법에는 직접, 축열, 촉매연소 또는 바이오필터를 적용하는 생물학적 제어 등이 있으며, 회수 공정에는 응축, 흡수, 흡착 등으로 나눌 수 있다.

2.2. 국내외 기술 현황

현재 분리막/가압냉각응축 공정에 의한 VOC 제거 및 회수기술은 미국의 MTR(Membrane Technology and Research)사 등에서 개발해 실용화되고 있다. 현재 Ethylene, Propylene, VCM 등의 Monomer를 비롯하여 BTX, CFC 및 HCFC 등의 제거 및 회수에 사용되고 있다.

이와 유사한 공정으로 투과증발 공정에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며, 독일의 Deutsche Carbone(DC)GFT사에서는 Polyvinyl alcohol(PVA)막을 개발하여 여러 투과증발 공정에 적용하는 상황이다. DC/GFT사는 투과 증발 분야 기술을 선도하는 그룹으로, 프랑스 LeCarbone Lorraine 사의 독일 자회사이며, 현재 상업화된 플랜트의 대부분을 시스템 또는 막/모듈의 형태로 공급해 오고 있다.

프랑스 Betheniville에 위치한 Distillerie de Betheniville 사는 사탕수수에서 발효, 증류된 93% 에탄올을 99.8% 이상의 무수 에탄올로 농축하기 위해 150,000 l/day 용량의 투과증발 플랜트를 제작하였다. 유기물 농축공기 위한 투과 증발막은 DC/GFT사가 개발한 가교 PVA를 소재로 한 친수성 고분자 복합막이며, 판틀형(Plate & Frame Type)의 모듈로 주변 설비와 함께 투

과증발 시스템을 구성한다.

현재 투과증발 기술개발을 선도하는 회사는 유럽의 경우 DC/GFT를 비롯한 GKSS(독일), Krebs & Co.(스위스), 미국은 Texaco, MTR, Bend Research Co., Zenon, 일본의 Mitsui 조선 등이 있으며, 이 회사들은 유수의 화학회사와 공동 협력해 투과증발 시스템 개발에 나서고 있다. Zenon의 경우 유기물 탈수용 막에 대해서는 Texco와 그 적용에 대해서는 Exxon Chemical Co. 와 협력하는 방식을 채택했다.

네덜란드에서는 DSM, Lurgi AG(독일), Repsol SA(스페인)이 석유화학 분리 개발을 위해 X-Flow BV와 TNO Institute of Rubbers & Plastics와 협력하고 있다. 독일에서는 BASFAG가 GFT기술을 이용해 용제를 재순화 소각에 보내고 있으며, 일본은 Mitsui 조선이 GFT막을 이용, 알코올 및 용제 탈수 플랜트를 1987년 이후 10여기 판매했다.

투과 증발 기술은 새로운 막 개발 및 우수한 모듈 설계가 진행되어야만 그 개발이 이뤄질 수 있으며, 현재는 판틀형이 대부분의 실험실 규모 유기물 탈수 공정에 사요오디고 있다. 하지만 나 권형 및 중공사형의 막 모듈에 관한 개발이 계속 진행되고 있어 향후 이러한 모듈의 사용이 예상된다. 또한 적용 분야에 따라 판틀형이 유리할 수도 있기 때문에 이에 대한 설계 기술 개발도 계속 이루어지고 있다.⁽⁴⁾

3. 국내의 특허 동향

국내 VOC의 제거 및 회수에 관한 특허 기술을 분석하기 위한 데이터 베이스 구축을 위하여 웹스(WIPS)사의 웹스DB(전세계 통합 특허검색 시스템)과 특허기술정보원의 특허기술정보센터(www.kipris.or.kr)를 활용하였다. 기술 분석 데이터 베이스에서 특허의 초록을 검색하고, 명세서 원문 및 등록특허 여부를 추가로 조사 및 확인하였다. 특허조사는 출원년도를 기준으로 우리나라에 VOC의 방출에 대한 심각성이 서서히 드러나기 시작하는 시점인 1989년대부터 2007년 4월까지 최근 약 18년간 조사하였으며, 국내의 특허 출원을 분석대상으로 하였다. 특허조사는 공개와 등록특허를 대상으로 하여 국내의 VOC 관

련 특허기술은 총 853건이었다. 전체특허를 대상으로하여 VOC 및 휘발성유기화합물을 검색어로 하여 관련기술(산화, 연소, 응축, 회수, 흡착 및 흡수)을 분리법 및 회수법, 흡착/흡수법 마지막으로 기타 신기술로 분류하여 정리하였다.⁽⁵⁻⁶⁾

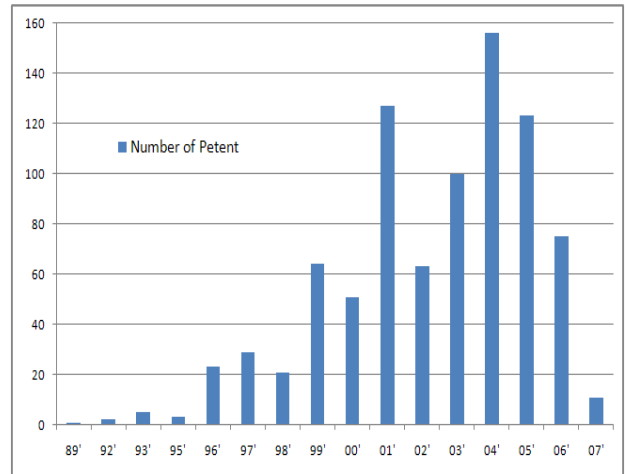


Fig. 1 Number of Patent along to years

Fig. 1은 년도 별 출원된 국내의 특허 수를 나타낸다. 우리나라는 70년대 후반부터 VOC의 대기 방출의 심각성을 인식 후 본격적으로 VOC의 방지 기술에 대한 연구가 진행되기 시작하였다. 따라서 초기 단계의 국내의 특허 수는 90년대 초까지 한두 건의 특허만이 출원될 뿐 그에 대한 연구가 일반화 되지 못하고 있었음을 보여주고 있다. 하지만, 90년대 후반부터 VOC의 방지기술에 대한 인식이 깊어짐에 따라 지난 2006년 까지 지속적으로 활발한 연구가 진행되고 있음을 보여준다.

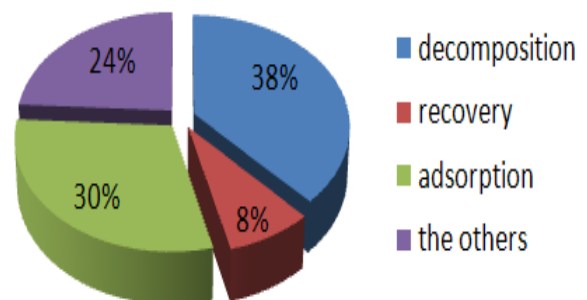


Fig. 2 Rate of patent since 1989

Fig. 2는 국내에서 VOC의 제거 및 회수를 목적으로 출원된 특허 기술의 종류에 따른 분포도를 나타낸다. 초기의 VOC 방지를 위한 기술들은 대부분 산화 및 연소를 통하여 VOC 성분을 분해하여 제거하는 기술들이 대부분을 이루었다. VOC의 회수 기술들이 분해 및 제거 기술에 비해 투자비용에 비해 처리능력에 대한 효율이 다소 떨어지는 경향이 있으므로 현재까지도 VOC의 회수에 대한 연구가 많이 부족한 상황이라고 할 수 있다.

Fig. 3은 년도별 VOC의 관리 기술의 방법에 따른 특허 수를 비교한 내용이다. VOC의 방지 기술은 Fig. 2에서와 같이 분해 및 제거에 관한 기술이 대부분을 이루고 있으며, 흡착/흡수의 방법이 그 뒤를 잇고 있다. 하지만 회수법에 관한 기술은 다소 미흡하게 나타난다. 또한 산화 및 연소에 의해 VOC 성분을 제거하는 분해법의 기술은 2004년 이후로 계속 줄어들고 있지만, 흡착 및 흡수의 기술은 후처리 과정 이후 다시 재사용

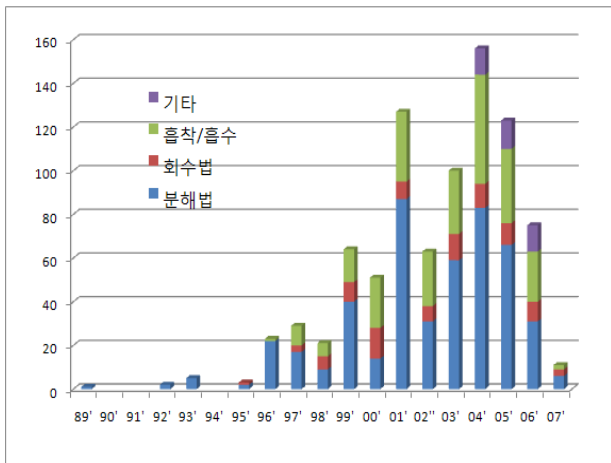


Fig. 3 Number of patent along to years

이 가능하다는 점에서 그 기술에 대한 연구는 꾸준히 진행되어지고 있지만, 흡착제의 재활용이 어려워 운전비가 많이 든다는 문제점이 있다.

그래프에서 2004년 이후로 기타 신기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데 특히 막 분리법 및 플라즈마 기술 등이 연구되고 있다.

2. 결론 및 향후 전망

국내에서 VOC의 방출에 대한 심각성을 깨닫

고 본격적으로 이에 대한 연구가 가동 되지는 불과 10년 정도 밖에 되지 않는다.

현재까지 VOC의 방지 기술에 대한 연구는 산화 및 연소를 통한 제거기술이 대부분을 이루지만, 후처리 과정 및 회수를 통하여 연료로서 재사용이 가능하도록 하기 위한 기술들이 현재까지 꾸준히 연구되고 있다. 하지만, 흡착 및 흡수 과정 이후의 후처리 과정 문제와 응축 회수의 기술 효율성 문제를 극복하기 위한 많은 연구가 이루어 질 것으로 판단된다. 특히 응축 회수 기술은 고가의 비용이 요구 되지만, 각종 산업 현장에서 발생하는 VOC의 농도변화나 유량변화 등의 다양한 조건하에서도 효율이 일정하게 유지되는 경향이 있으므로 응축 회수에 관한 연구가 활발히 이루어 질 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가원 CFC 대체실용화기술개발사업 및 2단계 BK21사업에 의하여 수행되었으며 특히 (주)케이티이엔지에 감사를 표합니다.

참고 문헌

1. Barbara et al., 1996, Volatile Organic Compounds up C₂₀ Emitted from Motor Vehicles; Measurement Methods, Atmos. Environ., 30(12), 2269-2286.
2. Hester, R.E. and R.M. Harrison(1998) Air pollution and health, The Royal Society of Chemistry, 10, 33-37
3. Kim, J. C. 2006, 국내의 휘발성 유기화합물 (VOC) 현황 및 관리기술, J.KOSAE, Vol. 22, pp. 743~757
4. Kim, S. S. 2004, 냉각응축 및 분리막 조합에 의한 정밀화학 공정 내 휘발성유기화합물 (VOC)의 제거·회수 기술개발 전망, 경희대
5. 특허종합정보서비스(www.wips.co.kr)
6. 특허기술정보센터(www.kipris.or.kr)