

# VOCs 처리기술

박상언·장종산·노현석·전명원

한국화학연구소

화학기술연구단/공업촉매연구팀

## 1. 머리말

질소산화물 ( $\text{NO}_x$ ), 황산화물 ( $\text{SO}_x$ ), 매연, 휘발성 유기화합물 (VOC; Volatile Organic Compounds) 등 오염물질의 대기중 방출로 야기되는 대기오염은 화석연료 사용과 함께 화학산업의 생산과정에서 일어나는 필연적인 결과이다. 특히 산업혁명 이후 산업발달 과정에서 대기오염으로 인한 수많은 재해가 인류를 고통 속에 몰아넣었다는 것은 우리가 익히 잘 알고 있다. 이 가운데 휘발성을 갖는 유기화합물로 정의되는 VOC 물질은 대기중에 배출될 경우 질소산화물 ( $\text{NO}_x$ ) 및 여타 화학물질과 햇빛에 의한 광화학 반응을 통해 광화학 스모그의 주원인인 오존을 발생시키며, 대부분 심한 악취와 환경 및 생물에 유해한 특징을 갖는다. 특히 인체에는 돌연변이, 발암, 호흡기 질환, 피부질환 등 심각한 피해를 끼치는 것으로 알려져 있다.

최근에는 대기오염이 국지적인 문제가 아니라 국가간의 심각한 사회적 문제로 대두되면서 대기오염 물질에 대한 법적 규제치는 급속도로 강화되고 있으며, 규제기준도 농도 규제에서 총량규제로 전환되는 과정에 있다.

따라서 대기오염 물질을 배출하는 공장은 강화되는 환경법규에 대해 능동적으로 대처하기 위해 대기오염 방지시설을 신설하여야 하거나 기존의 설비를 확장해야 할 처지에 놓여 있다. 따라서 최근의 화학산업은 생산품의 경제성 및 부가가치 측면 뿐만 아니라 환경친화성을 제품의 경제성과 함께 고려하는 환경-경제적 (Enviro-Economic) 측면이 특히 강조되고 있다.

미국은 1990년에 제정된 대기정화법 (Clean Air Act Amendments)에 따라 대기오염 물질의 배출을 매우 엄격히 규제하고 있으며, 여타 나라에서도 이를 바로미터로 이와 유사한 환경규제를 실시하고 있다. 국내에서는 자동차 및 화학공장 등의  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , 매연의 배출농도 규제와는 달리 VOC의 경우 배출농도에 대한 구체적인 규제없이 신규 화학공장의 건립시 사전 심사기준으로서 환경처리 설비의 설치를 의무화하는 소극적인 수준의 규제에 한정해 왔다. 그러나 1997년부터 환경부에서 VOC에 대한 규제를 법제화하여 이에 대한 구체적인 세부작업을 진행하고 있으며, 1999년부터는 본격적인 규제가 가해질 것으로 예상되고 있다. 한편 국내의 VOC

방출량이 연간 50만톤 이상으로 추정되고 있고, 갈수록 VOC 배출의 심각성에 우려가 높아지고 있어 VOC 제거설비 기술 개발의 중요성과 필요성이 점점 더 높아지고 있다.

본 고찰에서는 선진국에서 활발히 개발하고 있는 주요 VOC 제거기술의 특성과 기술 개발 현황에 관해 살펴보고 향후 국내 기술 개발의 방향성을 찾는 데 도움이 되고자 하였다. 또한 이러한 고찰을 통해 VOC 제거기술의 중요성을 인식하는 기회가 되기를 기대한다. 한편 대기중으로 배출되는 VOC는 자동차나 수송기관에서 배출되는 유동원 VOC와 화학공장 등에서 배출되는 고정원 VOC로 크게 분류할 수 있지만 본 고찰에서는 그 범위를 고정원 VOC의 처리기술에 한정하였다.

## 2. VOC 물질의 분류 및 VOC 제거기술의 유형

표 1에 나타낸 바와 같이 고정원에서 배출되는 VOC 물질은 화학공정의 종류 및 발생

원에 따라 휘발성이 높은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 할로젠 함유 탄화수소, 케톤류, 에스테르류 등 매우 다양하기 때문에 선진국에서는 오래전부터 VOC 물질의 종류에 따라 다양한 VOC 처리축매 및 처리시스템이 개발되고 상용화되어 왔다.

폐가스 처리상태에 따라 VOC 처리기술은 건식법과 습식법 및 Masking법 등으로 크게 나뉘지만 건식법이 많이 이용되고 있다. 현재까지 알려져 있거나 개발중인 대표적인 VOC 제거기술은 열소각법, 촉매연소법, 화염연소법, 농축법, 흡착법, Biofilter 기술, 막분리법, 자외선 산화법, 코로나 분해법 및 플라즈마 기술 등 다양하다. 이러한 기술들은 발생원의 종류 및 VOC의 특성, 배기가스 유량, VOC 농도 등의 조건에 따라 적절하게 선택되고 활용된다. 이러한 기술 가운데 열소각, 촉매연소, 화염연소, 농축 및 흡착기술은 배출되는 다양한 종류의 VOC 성분들에 대해 비교적 넓은 응용성을 갖기 때문에 주로 활

표 1. 공정 및 발생원에 따른 VOC 물질의 종류

공 장 유 형	발 생 원	VOC 종류
도장 및 잉크제조 공장	자동차, 전자제품 도장 및 건조기; 금속, 유리, 옵셋인쇄 건조기; 에나멜, 니스 건조기	Benzene, Toluene, Xylene, Alcohols, Esters, Solvents (i.e., MEK)
용매, 접착제 및 합성 수지 제조공장	플라스틱, 합판 제조공정 외	Stylene, Aldehyde, Esters
화학공장	석유화학, 정밀화학 공정 외	Benzene, Toluene, Xylene, Aldehyde, Alcohols, Organic Acids
약취물질 취급공장	비료, 사료, 소화기 제조과정 외	Amines, Sulfur Compds.
기타 공장	담배 건조기, 향료제조 공정 외	Alcohols, Esters

용되고 있다. 열소각, 촉매연소, 화염연소법은 VOC를 회수하지 않고, 연소시키거나 환원시키기 때문에 분해기술에 속하며, 농축 및 흡착기술, 막분리 기술은 분해시키지 않고 재활용하는 회수기술에 속한다. 그러나 농축기술의 경우 VOC 분해효율을 높이기 위해 열소각 또는 촉매연소 기술과 조합하여 사용하기도 한다. 한편 VOC 분해 및 회수기술로 대별되는 건식의 VOC 저감기술은 폐가스중 VOC의 회수의 경제성 여하에 따라 선별하여 사용된다.<sup>1)</sup>

많이 이용되는 건식기술에 의한 VOC 제거 방법은 열소각법, 촉매연소법, 흡착법 등이며, 최근에는 분리막법의 이용도 활발하다. 이 가운데 촉매 연소법은 열소각법에 비해 낮은 반응온도에서 VOC 물질을 효과적으로 제거할 수 있으며, 연간 운전비가 적게 들어 경제적이며, 시스템이 Compact한 것이 장점이다. 흡착법은 설치 및 유지비가 적게 들고 흡착 VOC 물질을 회수할 경우 연간 운전비를 더욱 줄일 수 있다. 그러나 활성탄 흡착제상에서는 반응성있는 VOC 물질을 사용할 경우 중합에 의한 세공 붕괴가 흡착기능을 저하시키는 단점이 있고 재생이 어려워 VOC 물질이 활성탄 표면에 강하게 흡착될 경우 그 처리가 문제로 지적되고 있다. 따라서 최근에는 재생이 용이한 제올라이트 흡착제의 이용도 활발히 진행되고 있다. 한편 표 2에는 Hydrocarbon Processing 잡지 1993년 8월 호에 게재된 1991 - 1993년 사이에 설치된 VOC 처리장치들의 보급에 대한 현황자료를 참고로 소개하였다. 이러한 자료가 현재의 추세를 대변하는 것은 아니지만 VOC 분해기술중에는 촉매연소 기술의 보급이 가장 활발

하였으며, VOC 회수기술 가운데는 농축기술, 활성탄 흡착기술, 분리막 응용기술의 순으로 매우 활발한 것을 알 수 있다. 이에 반해 대표적인 VOC 분해기술인 열소각법은 그 이용이 상대적으로 둔화되고 있음을 알 수 있다.

### 3. VOC 제거기술의 특성

#### 3.1 촉매 연소기술

촉매 연소기술은 VOC 화합물을 촉매상에서 직접 산화시켜 이산화탄소와 물로서 전환시키는 기술로 열소각법과의 대표적인 차이는 촉매사용 유무와 반응온도 차이이다. 촉매를 사용할 경우 반응온도는 200-400°C로 열소각법에 비해 400°C 이상 낮아지기 때문에 연료 사용에 의한 유지비가 적게 들지만 초기 투자비는 VOC 배기가스의 농도, 사용하는 촉매의 단가 등 여러 가지 요인에 따라 크게 영향을 받는다. 보통 사용되는 촉매의 단가가 전체 시스템의 50-60% 이상을 차지하는 경우가 대부분이어서 이에 따른 비용 부담이 촉매 연소시스템의 경제성을 좌우한다고 해도 과언이 아니다. 많은 경우 백금이나 팔라듐과 같은 귀금속을 함유한 벌집모양의 하니콤 촉매를 연소촉매로 사용하기 때문에 촉매의 가격이 고가이다. 표 3에는 참고로 백금/알루미늄 촉매상에서 대표적인 VOC 물질들의 분해온도를 나타내었다. VOC의 유형에 따라 연소온도가 크게 달라지기 때문에 이에 따른 촉매농도나 성분의 변화가 필요하며, 그에 따라 촉매가격도 달라져야 하지만 일반적으로 범용의 VOC 촉매들이 변화없이 그대로 사용되고 있다. 한편 촉매연소 시스템의 단점은 열소각 시스템에 비해 배기되는

표 2. 대기중 배기가스 VOC 처리기술의 보급현황 (1993년)

Process	Company	Number of Installation	Date of Last Installation
<b>Catalytic VOC Oxidation</b>			
Catalytic solvent and VOC abatement	Hardor-Topsoe Inc.	134	1993
Catalytic Oxidation	CSM Environmental Systems Inc.	20	NA
<b>Chlorinated Hydrocarbon Abatement</b>			
Catalytic Solvent Abatement Process	Tbodin B.V.	1	1991
Flameless Thermal Oxidation	Thermatrix	10	1992
Carbon Adsorption/Thermal Oxidation	Vara International	6	NA
<b>VOC Abatement</b>			
Modified Pressure Swing Adsorption	AWD Technol. Inc.	20	1993
Granular Activated Carbon Adsorption	Calgon Carbon Corp.	100	NA
Vacuum Regenerated Activated Carbon Vapor Recovery	Callidus Technology Inc.	2	NA
Vent Gas Absorption	Jaeger Products Inc.	100	1993
Membrane Vapor Separation for VOC Recovery	Membrane Technol. and Research Inc.	14	1993
<b>Incineration</b>			
Thermal Incineration of VOCs	NAO Inc.	NA	NA
Oxygen Combustion	Praxair Inc.	10	1993
<b>Others</b>			
Hydrocarbon/Solvent Vapor Recovery System	Edwards Engineering Corp.	340	NA
Clean Combustion of Heavy Fuel Oil	IFP/Babcock Enterprises	2	1993

\* 참고문헌 : Hydrocarbon Processing, August, 1993, p. 75.

VOC의 특성에 따라 영향을 많이 받는다는 점이다. 또한 배기가스중에 포함된 피독물질에 따라 촉매의 연소효율을 떨어뜨릴 수 있는데 대표적으로는 비스무스, 납, 비소, 수은과 같은 중금속류와 인, 유황 성분 등이 촉매독으로 작용할 수 있다.

그림 1에 나타낸 바와 같이 일반적인 금속 열교환기를 사용하는 축열식 촉매 연소시스템이 가장 보편적으로 이용되고 있으며, 반응온도 유지를 위해 촉매연소 반응에 열이 추가로 더 필요한 경우 버너를 사용하여 보충해 줄 수 있다. 촉매 연소시스템은 100-2000 ppm 농도범위의 VOC 제거에 적용하는 것이 바람직하며, 촉매 연소효율이 95-99%이다. 그림 2는 시판되고 있는 대표적인 촉매연소 장치의 모델로서 직육면체 형태의 하니콤 촉매가 충전된 다중식 촉매층이 장치의 핵심이다.

한편 촉매 연소기술을 보유하고 있는 외국 기업 가운데 많은 경우 촉매제조 회사가 촉매연소 시스템을 직접 보급하는 경우가 많

다. 예를 들면 대표적인 촉매회사인 미국의 Engelhard, Johnson Matthey사, 독일의 Degussa 등이 VOC 제거촉매 뿐만 아니라 촉매연소 시스템까지 판매하고 있다. 이외에도 덴마크의 Haldor-Topsoe사, 미국의 Anguil Environmental Systems사 등이 많이 알려져 있다. 그러나 아쉽게도 국내에서는 VOC용 촉매연소 장치의 개발이 일부에서 진행되고 있지만 부분적인 성공사례 이외에 상용화되어 시판중인 시스템은 거의 없는 실정이다.

촉매연소 장치의 핵심인 연소촉매는 설계된 촉매에 따라 연소온도, 효율, 수명 및 장치의 경제성에 결정적 영향을 미치기 때문에 저가의 저온 연소촉매의 개발이 최대의 과제이다. 한편 VOC 함유 배기가스가 연소시스템에 장착된 촉매상에서 발열반응이 진행되어 이산화탄소와 물이 생성되기 때문에 연소촉매를 예열기의 burner와 구별하여 afterburner라고도 부른다. VOC 산화반응은 매우 심한 발열반응이기 때문에 VOC의 농도나 유속

표 3. 대표적 VOC 물질에 대한 착화 및 연소온도

VOC 물질의 종류	화염연소 착화온도/℃	촉매연소 개시온도/℃*	촉매완전 연소온도/℃*
벤젠	700	130-180	250-300
톨루엔	540-620	130-160	240
페놀	700	140-180	320-325
매탄올	450-500	20	150
메틸에틸 케톤	505-516	100-175	300-350
포름알데히드	-	40	130
아세톤	650	130	250

\*백금/알루미나 촉매 사용시 VOC 처리온도

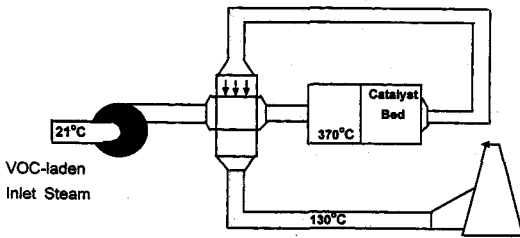


그림 1 촉매연소 시스템의 개략도

**Commercial Catalytic Oxidizer**

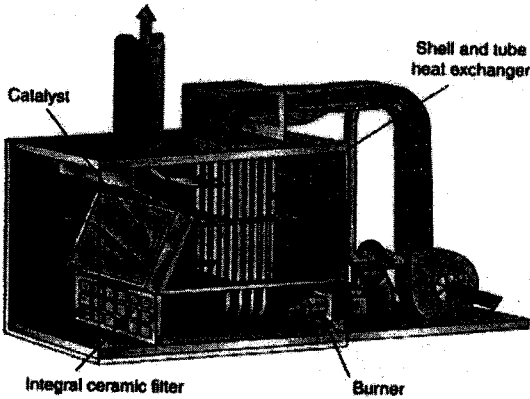


그림 2 상용화된 촉매연소 시스템

에 따라 촉매표면에서 부분적으로 온도가 상승되는 hot spot 현상이 일어나기 쉬우며, 이것이 촉매활성을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 이를 방지하기 위해 역시 연소촉매의 저온화가 필요하다.

VOC 산화를 위한 촉매로는 일반적으로 백금이나 팔라듐 담지촉매가 사용되며, 할로젠 화합물 분해 촉매로 구리, 바나듐, 크롬 산화물들이 효과가 있다고 알려져 있다.<sup>2)</sup> 최근에는 일본의 Haruta 등에 의해 금 (Gold)을 저온 산화 또는 탈취촉매로 사용한 예가 보고

되고 있는데 특히 유기 질소화합물 저온 분해 및 일산화탄소의 저온 산화에 효과가 있다.<sup>3)</sup>

최근의 VOC 촉매연구중 관심을 끄는 것은 VOC의 분해촉매로서 제올라이트를 활용하고자 하는 시도이다. 아직까지는 주로 염소화 화합물 VOC 분해의 적용 연구가 보고되고 있는데 제올라이트가 유기화합물의 산화반응의 담체로 많이 이용되고 있기 때문에 염소화 화합물 이외의 VOC 연소촉매로서도 활용 가능성이 충분하다고 판단된다. 본 연구팀에서는 제올라이트의 흡착제 및 촉매담체에 대한 독특한 특성에 착안하여 흡착 및 촉매능의 이원기능을 갖는 제올라이트 촉매를 촉매연소 시스템에 적용하는 기술을 개발중에 있으며, 현재 환경관련 중소기업과 함께 촉매연소 시스템의 국산화를 시도중에 있다. 연소촉매의 경우 생산비용의 절감과 저온화가 주요 목표이다. 기술개발의 성공을 위해서는 촉매활성의 저온화, 제올라이트의 안정성 및 소수성 향상 등이 극복해야 할 과제들이다. 이제까지 수많은 촉매가 연소촉매로서 개발되었지만 아직까지도 개발의 여지가 남아있다는 것은 촉매의 유형, 조성, 구조 등에 따라 연소개시 온도나 완전산화 온도 등이 각각 다르다는 점 때문이며, 지금도 꾸준히 개선된 촉매가 개발되고 있다. 국내에서도 촉매설계의 핵심요인들을 잘 선별하여 집중적으로 연구한다면 짧은 기간에 선진국과 대등한 촉매기술의 개발이 가능하다고 판단된다.

**3.2 열소각 기술**

열소각 장치 (Thermal Incinerator)는 제거효율이 높고 다른 방법과 달리 VOC 농도나

종류에 따라 크게 영향받지 않기 때문에 30년 이상 사용되어온 가장 보편적인 시스템이다. 유속의 변화가 큰 VOC 배출원에서는 공기와의 혼합이 용이하지 않아 불안전 연소되는 문제때문에 사용이 적절하지 않지만 일정한 배기가스 유속에서는 VOC 분해효율을 99%까지 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 이 장치는 고온에서 운전되기 때문에 질소산화물, 다이옥신과 같은 2차 유해가스 발생의 가능성이 있으며, 이 경우 추가설비가 필요한 것이 문제점으로 지적되고 왔다. 또한 고온에서 완전 연소시키고 고온의 반응열을 효과적으로 회수하기 위해 투자비와 운전비가 많이 들어 소형화되는 VOC 처리 시스템이

최근의 추세에는 적합하지 않은 것으로 평가되고 있다.

한편 현대화된 열소각 장치는 95-99% 이상의 모든 VOC를 제거하도록 고안되어 있으며, 100-20,000 ppm의 VOC 농도 범위에서 사용되고 작업온도는 700-1000°C이다. 또한 열소각 장치의 VOC 초기농도는 폭발의 위험성을 줄이기 위해 일반적으로 최소 폭발한계(LEL)의 25% 이내에서 작업하도록 되어 있다.<sup>1)</sup> 이 장치는 열에너지 회수 방식에 따라 그림 3에 나타난 바와 같이 재생식(Regenerative Thermal Oxidation)과 축열식(Recurperative Thermal Oxidation)의 두종류로 나뉜다. 재생식 시스템은 연소로를 통과하는

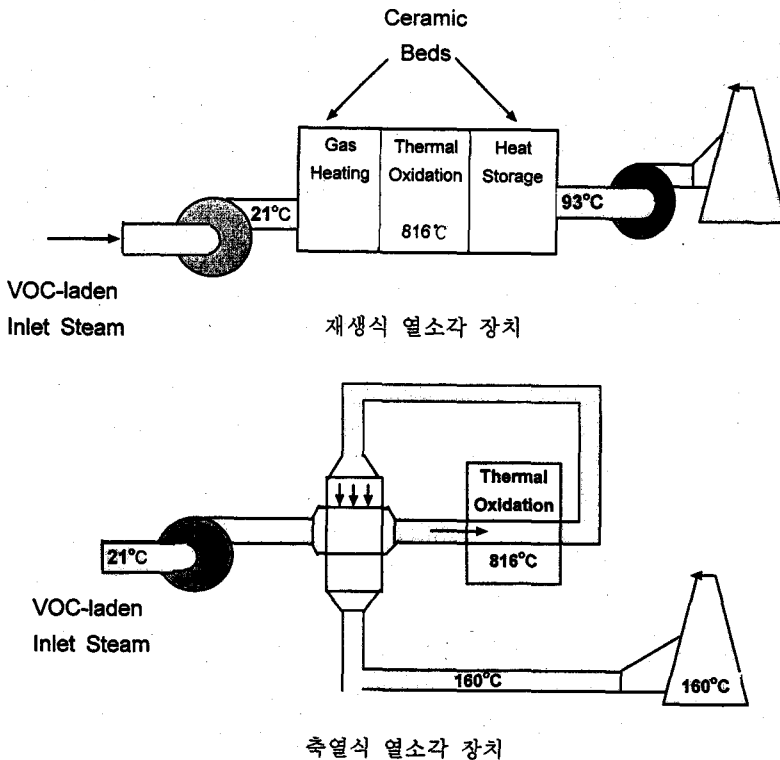
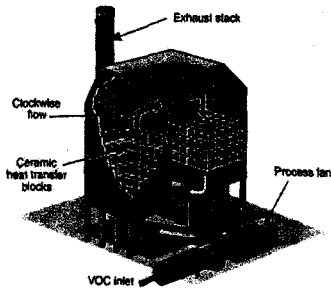
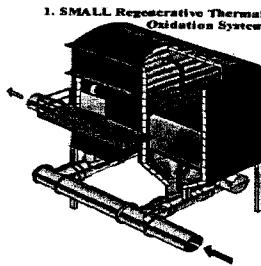


그림 3 재생식 및 축열식 열소각 장치의 개략도

Dual Bed Regenerative Thermal Oxidizer



Small Regenerative Thermal Oxidizer



Recuperative Thermal Oxidizer

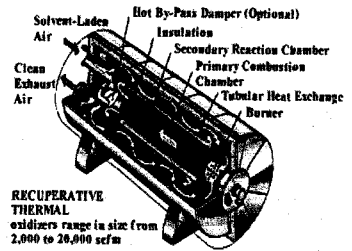


그림 4 상용화된 재생식/축열식 열소각 장치

기체의 열을 회수하기 위해 세라믹층을 이용하는 데 세라믹층의 온도가 연소로의 온도에 근접하게 되면 열전달이 불충분하기 때문에 또 다른 저온 세라믹층으로 연소로를 통과한 기체의 열을 통과시켜 회수하는 방법이다. 이러한 다중식 세라믹 열교환기를 사용할 경우 연소로에 투입되는 열에너지의 약 95%까지 회수가 가능하다. 한편 축열식 연소시스템은 보통의 금속 열교환기를 이용하여 열에너지를 회수하는 시스템으로 최대 열효율은 투입되는 연소로 열에너지의 70% 정도를 회수할 수 있다. 재생식 연소시스템과 비교할 때의 장점은 열교환기가 작업조건에 도달하는데 필요한 시간이 상대적으로 짧다는 점이며, 대용량의 VOC 처리시스템일수록 두 방법 간의 정상상태에 도달하는 시간차이가 더욱 커진다. 그림 4는 실제 설치되고 있는 상업용 재생식 및 축열식 연소시스템의 그림을 참고로 나타내었다.

### 3.3 흡착 및 농축기술에 의한 VOC 제거 및 회수

흡착법에 의한 VOC 성분의 회수는 배기가

스 유량과 무관하게 배기가스중에 함유된 VOC의 함량에 비례하여 흡착층의 규모나 비용이 증가하기 때문에 대규모 희석 배기가스를 저렴하게 처리할 수 있는 방법으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 활성탄 흡착기술이 흡착법에 의한 VOC의 제거 또는 용매회수 방법중 대표적인 기술이다.

배기가스중 VOC 용매를 회수하기 위해 흡탈착 장치를 적용할 때 필요한 조건은 우선 회수될 용매의 양과 비용이 연간 5,000만원 이상은 되어야만 설치시에 경제성을 맞출 수 있는 조건으로 평가된다. 그리고 장치 적용에 필요한 자료로는 VOC 발생공정의 정확한 내용을 파악해야 하며, 배기가스의 부피 및 VOC의 함유 농도, 배기온도, 압력, 배기가스중 상대습도, 필요한 VOC의 회수율, 회수시 필요로 하는 VOC 용매의 품질, VOC 함유 배기가스중의 불순물 및 오염물질 등에 대한 정보와 기준이 있어야만 경제성과 공정의 적용성을 충분히 검증할 수 있다. 또한 설치될 VOC 회수장치 부근에 냉각수 및 Utility 등의 설치가 용이한지의 여부 등이 사전에 파악되어야 한다.

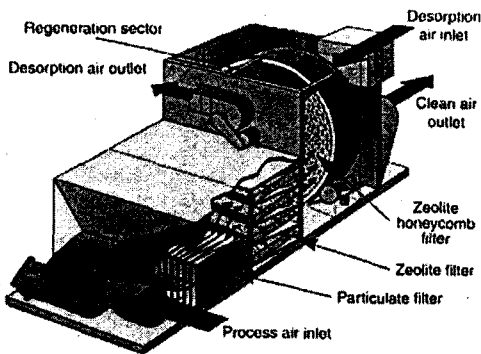


또한 일반적인 용매회수 시스템의 고려사항으로는 회수장치나 흡착탑의 압력 및 압력강하, 배기가스중 VOC 농도의 측정 및 조절, 최저 폭발한계 범위 (LEL), 최대 흡착량을 결정하는 냉각수의 온도, 흡착탑 통과전의 분진 여과기의 선정, 수증기 여과장치에 의한 습도조절, 고정층 또는 회전식 흡착방식의 선정, 흡착제 및 흡착제 형태의 결정, 공기 또는 수증기를 이용한 탈착법의 결정, 용매농축으로 인한 폭발방지 장치의 마련 등 많은 변수를 고려해야 한다. 이 가운데 흡착제 및 흡착방식의 선정이 용매회수 시스템의 효율과 경제성을 결정하는 가장 중요한 변수가 되기 때문에 VOC의 종류 및 농도 등에 따라 적절한 시스템을 사용해야 된다. 대표적인 VOC 제거 및 회수에 사용되는 흡착제로는 활성탄과 소수성 제올라이트가 있다. 활성탄은 높은 표면적 (보통 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상)과 흡착량으로 인해 전통적으로 가장 많

이 사용해 왔다. 그러나 VOC 회수에 사용되는 활성탄은 공기중에서 또는 수증기 존재하에서 고온 재생시 쉽게 변성되기 때문에 VOC 성분이 활성탄 표면과 강하게 결합하거나 반응하여 VOC가 표면에서 변형되거나 누적될 때 이를 탈착시키거나 제거하는 방법이 용이하지 않은 것이 가장 큰 단점이다. 한편 1982년 스웨덴 Zeol사에 의해 소수성 제올라이트가 처음 배기가스 정화용으로 사용된 이후 제올라이트를 이용한 VOC 흡착 및 회수 시스템에 대한 기술개발과 적용이 활발히 진행되고 있다.<sup>5)</sup>

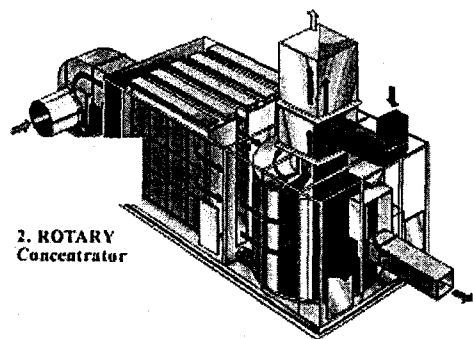
VOC 농축기술 가운데 주목되는 분야는 최근에 VOC의 회전식 농축장치로서 Rotor Concentrator라는 장치가 선진국 기업들에 의해 개발되어 활발히 이용되고 있다.<sup>5)</sup> 특징을 살펴보면 이 장치는 낮은 농도의 VOC가 다량 배출되는 배기가스를 처리하는데 가장

**Zeol Rotor Concentrator**



**Rotary honeycomb wheel with hydrophobic zeolite**

**Rotor Concentrator Adsorption System**



**The Use of moving absorbing bed in the shape of a cylinder, a section of which is simultaneously desorbed or regenerated.**

그림 5 새로운 VOC농축 시스템

효율적이고 저렴한 장치의 하나로서 추천될 수 있다. 그림 5에 나타난 Rotor Concentrator 장치의 예를 살펴보면 VOC 배기가스가 Particulate Filter를 통해 먼지나 입자상 물질들을 여과하고 수분은 Zeolite Filter를 통해 제거된 후 이 장치의 핵심인 Zeolite Honeycomb Filter로 전달된다. Zeolite Honeycomb Filter는 뒤에 설명할 소수성 제올라이트로 구성되며, 회전식 하니 콤파형 바퀴에 장착되어 VOC 성분을 흡착하고 정제된 배기가스는 대기중으로 방출하게 된다. 회전식 바퀴는 여러 부분으로 등분되어 있으며, VOC에 의해 흡착량이 포화된 제올라이트 흡착제는 아주 느린 속도 (1-3 rph)로 순차적으로 회전하면서 탈착 부분으로 옮겨지고 더운 공기나 기류에 의해 탈착된다. 그리고 탈착된 VOC 농축성분은 다음 단계의 촉매연소 장치나 열소각 장치로 전달되어 이산화탄소로 산화된다. 제올라이트를 이용한 Rotor Concentrator 시스템은 VOC 제거용 열소각 장치 및 촉매연소 장치를 시판하고 있는 여러 기업에서 개발하여 판매하고 있는데 대표적인 기업으로는 스웨덴의 Munters Zeol사, 미국의 Anguil사, AMCEC사, Vara International사, 일본의 Daikin사 등이 알려져 있다.

한편 소수성 제올라이트는 제올라이트의 실리콘/알루미늄비를 변화시키거나 표면을 수식하여 제올라이트가 갖는 대표적인 특성 중에 하나인 친수성을 최소화한 제올라이트를 의미한다<sup>6)</sup>. 흡습성을 갖는 대표적인 물 흡착제의 하나로 알려진 제올라이트 분자체의 물 흡착능의 근원은 구조내 치환된 알루미늄에 기인한다. 제올라이트내 3가인 알루미늄의 함량이 많을수록 4가의 실리콘과의

전하 불균형 때문에 제올라이트 골격의 극성이 높아지고 세공내에 전기장이 강해져 극성 물분자의 흡착이 유리해진다. 따라서 제올라이트의 친수성과 소수성은 실리콘/알루미늄비에 크게 의존한다. 대표적인 소수성 제올라이트는 결정성 3차원 세공내에 알루미늄이 없이 실리콘으로만 이루어진 ZSM-5 구조의 실리카라이트 제올라이트이며, 실리콘/알루미늄비가 높은 ZSM-5 제올라이트도 소수성 제올라이트에 속한다. ZSM-5형 제올라이트는 처음 수열합성한 후에도 소수성을 가질 수 있지만 Y형 제올라이트나 모더나이트 제올라이트는 수열합성된 뒤 실리콘/알루미늄비가 낮기 때문에 다른 처리를 해야만 소수성을 가질 수 있다. 후자의 제올라이트들이 소수성을 갖기 위해서는 알루미늄 함량이 높은 제올라이트들을 합성후 이차적으로 구조내의 알루미늄을 제거해 주는 방법을 선택한다. 이러한 탈알루미늄화 방법으로는 수증기 공존하에서 소성하거나  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  등의 시약으로 알루미늄을 골격에서 빼내는 방법들이 사용된다.

VOC 흡착에 있어서 소수성의 중요성은 유기용매와 같은 VOC 흡착시 수분에 의한 방해막을 막아 흡착효율을 높이는데 있다. 흡착제는 세공부피에 따라 흡착분자의 흡착량이 한정되므로 수분이 경쟁 흡착할 경우 VOC의 흡착량이 감소하게 된다. 대부분 VOC가 함유된 배기가스에는 VOC보다 훨씬 더 높은 농도의 수분이 함께 함유되어 있으므로 VOC 흡착제로서 소수성은 필수적이다. 활성탄 흡착제의 경우 어느정도의 소수성을 갖고 있기 때문에 큰 문제가 없지만 제올라이트 흡착제의 경우에는 소수성을 갖게 하기 위해 알루

미늄 함량을 최소화해야 하고 또한 높은 VOC 흡착량을 얻기 위해 세공부피가 큰 제올라이트를 선택해야 한다. 제올라이트가 소수성을 가질 경우 활성탄보다 내열성 및 화학적 안정성이 훨씬 높기 때문에 재생이 가능하며, VOC 물질과의 흡착시 부반응 문제도 활성탄에 비해 거의 없는 것이 장점이다.

#### 3.4. 분리막을 이용한 VOC 회수기술

분리막을 이용한 기체분리는 최근 10여년간 빠르게 발전한 비교적 새로운 기술로서 1980년에 폐가스중 수소회수를 위한 분리막 이용기술이 처음으로 상용화되었으며, 1990년대에 이르러 분리막 공정을 이용한 VOC중 유기용매 회수공정이 상용화되었다. 알려진 바로는 현재 전세계적으로 60개 이상의 분리막을 이용한 VOC 회수공정이 설치되어 있다고 한다.<sup>7)</sup> 공기중 VOC 성분을 분리해내기 위해 고무재질의 고분자 분리막이 선호된다. 그 이유는 일반 VOC 성분에 대한 투과선택도가 매우 높고 필요한 막면적이 작다는 점

이 유리하다. 따라서 고무재질의 분리막을 사용할 경우 99-99.9%까지 VOC를 제거하고 회수할 수 있다. 대표적인 고분자 분리막으로 실리콘 고무라고 일반적으로 알려져 있는 Polydimethyl silOxane이 사용되고 있다. 상업적인 VOC 분리막 장치는 수m<sup>2</sup>-수백m<sup>2</sup> 크기의 고분자 분리막을 사용한다. 분리막 기술은 배기가스중 VOC 농도가 0.1% 이상일 때 사용하며, 0.5% 이상일 때 특히 유리하다. 순환시켜 회수하기 때문에 응축되는 VOC 액체는 최대 99%까지 회수할 수 있다. 전세계에 설치되어 있는 VOC 제거용 분리막 공장중 일본과 유럽에서는 석유 운송 작업중에 발생하는 탄화수소 VOC의 회수에 주로 이용되고 있는 반면에 미국에서는 CFC, HCFC, 염화비닐 등을 회수하기 위한 화학공장에 설치되어 사용중에 있다.<sup>8,9)</sup>

VOC 회수방법으로 앞서 소개한 흡착회수방법이 낮은 농도의 VOC가 함유된 고유속의 배기가스를 저렴하게 처리할 수 있는 방법인 반면에 분리막을 이용한 회수법은 흡착법에

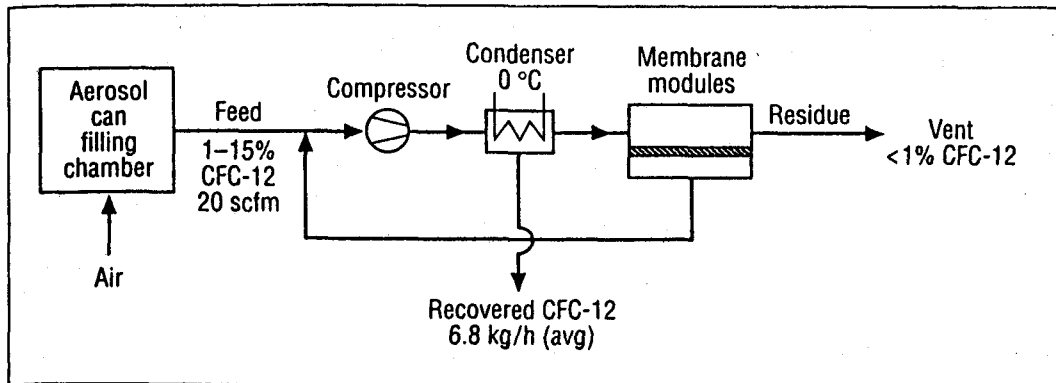


그림 6 의약품 에어로졸 캔주입 공정중 발생하는 CFC 회수를 위한 분리막 시스템 공정

비해서는 저유속의 배기가스를 처리하지만 회수비용이 VOC 농도와는 거의 무관하기 때문에 0.5% 이상 VOC를 함유한 배기가스 처리시 경제적으로 잇점이 있다. 코팅 및 건조 공정시 발생하는 유기용매의 증기나 전자재료의 세정시 배출되는 HCFC, 캔에 포장된 의약품 에어로졸 생산시 사용되는 CFC 분사제 등은 그 농도가 2-10%에 이르기 때문에 분리막 기술을 적용할 경우 환경적으로나 경제적으로도 유리하다. 한예로 미국의 의약품 에어로졸 캔주입 공장에서 1캔당 약 1그램의 CFC가 대기중으로 방출되어 한 공장에서 연간 약 25톤 정도의 CFC가 배출된다. 이를 저온 응축법에 의해 회수할 경우 50% 밖에 회수할 수 없지만 분리막법에 의해 90-95% 정도 회수하여 연간 39만달러의 절감효과를 얻었다는 보고가 있다.<sup>7)</sup> 그림 6은 의약품 에어로졸 캔주입 공장의 CFC 회수를 위한 분리막 시스템을 개략적으로 표시한 것이다. 분리막에 의한 VOC 회수 기술을 보유하고 있는 대표적인 회사는 미국의 Membrane Technology and Research사로서 미국 정부 지원하에 10년 이상의 노력끝에 분리막 응용 기술을 개발하여 활발히 보급하고 있다.

### 3.5 VOC의 광분해기술

VOC 처리기술중 가장 유망한 분야중의 하나는 VOC의 광촉매 분해 또는 광분해 분야이다. 이미 폐수처리 분야에는 광분해 기술이 이미 적용되어 상업화되고 있지만 VOC 기체의 광분해 기술은 최근에 주목받는 분야이다. 광원을 이용한 VOC 처리기술은 상온, 상압의 매우 온화한 조건에서 처리하기 때문에 경제적인 기술이지만 대량의 배기가스를

처리하는데는 한계가 있다. 여타의 광촉매 기술과 마찬가지로 향후 21세기에 실용화가 가능한 유망한 기술로 전망된다. 이 분야와 관련해서는 Hoffmann 등의 총설과 본 연구팀의 제올라이트 광촉매 관련 총설을 참고할 수 있을 것이다.<sup>10,11)</sup> 기체상태 VOC 제거를 위한 광반응들은 주로 염화 탄화수소들의 광산화 반응에 대한 연구가 대부분이다. 대표적인 예는  $TiO_2$  광촉매상에서 트리클로로 에틸렌 (TCE) 화합물의 광분해 반응이다. 0.56g의  $TiO_2$  광촉매가 충전된 반응기에 360 ppm의 TCE가 함유된 기체를 300 mL 유속으로 흘리면서 4W 용량의 자외선을 조사할 경우 전환율이 99.3%까지 얻어지며, 이 때의 양자수율은 0.4-0.9로 비교적 높은 편이다. 이 때의 반응온도는 상온이다. 또한 광촉매 대신 강력한 산화제 예를 들면 오존을 사용하여 VOC를 자외선 조사에 의해 산화처리하는 기술이 신기술로서 개발되고 있다.<sup>12)</sup> 강산화제와 함께 자외선 산화시키는 기술은 다양한 VOC 물질들을 처리할 수 있는 잇점이 있다.

한편 환경분야의 광촉매 기술로서 일본에서 시도중인 예를 소개하면 고속도로 외벽에  $TiO_2$  광촉매가 코팅된 타일을 설치하거나 페인트를 덧칠하여 태양광에 의해 자동차 배기가스중의 질소산화물을 광분해시키는 계획으로서 이미 일본 오사카 지역에서는 시범적용 중인 것으로 알려져 있다. 이 분야의 당면과제는 다양한 VOC로 적용대상을 넓히면서 VOC 종류에 맞는 광촉매를 설계 개발해야 한다는 점이다. 이제까지는  $TiO_2$  광촉매가 주로 사용되어 왔지만 앞으로는 제올라이트 광촉매를 비롯하여 활성촉매를 나노입자화 할

수 있는 다양한 촉매개발을 필요로 한다. 또한 광원으로 UV 대신 태양광의 사용, 양자수율을 높일 수 있도록 광촉매의 설계 및 광반응기 설계 등 향후 풀어야 할 숙제들이다.

#### 4. 맺음말

이상으로 환경기술 가운데 중요한 위치를 점유하고 있는 VOC 처리기술을 살펴보았지만 이러한 기술들은 이미 선진국에서 개발했거나 개발중인 기술들로서 국내에서는 아직 효과적으로 개발되지 못하고 있는 것이 현실이다. 또한 이제까지 VOC에 대한 체계적인 환경규제가 없었기 때문에 VOC 처리기술의 국내 보급현황 역시 선진국에 비해 매우 낙후되어 있는 실정이다. 현재의 국내상황은 전반적인 투자위축 및 생산저하 등에 따라 환경분야에 눈돌릴 겨를도 없어 보이지만 IMF 경제위기가 극복된 후에는 틀림없이 선진국형의 환경규제 강화가 도래할 것이며, 이에 따른 VOC 설비의 수요도 급증하리라고 예상된다. 이에 대한 기술적 대비가 필요한 시점이다. 현재 선진국의 많은 VOC 처리기술 공급업체가 전세계적으로 경쟁하고 있으며, 향후 수요증대에 대비해 한국시장을 공략하고 있다. 현재 일부 국내 대기업들을 중심으로 여러 종류의 VOC 처리장치들이 설치되었고 계속 설치중에 있으나 보다 열악한 환경에 있는 중소기업의 VOC 배출업체들은 고가의 VOC 처리장비들을 설치할 엄두도 내지 못하는 실정이다. 따라서 당연한 결론이지만 저가의 그리고 다양한 용량의 VOC 처리 시스템 개발 및 보급만이 대기업은 물론 중소기업에 이르기까지 활용범위를 넓혀

VOC 배출로 인한 환경오염을 극복하는 하나의 해결책으로 판단된다.

향후의 기술개발의 추이는 VOC 분해기술은 열소각법보다는 촉매연소법의 촉매 활성온도 저하에 초점이 맞춰질 것이며, VOC 회수기술은 제올라이트 흡착제 응용기술 및 분리막 기술의 개선연구가 활발히 진행될 것이다. 그리고 최신기술로 광촉매에 의한 VOC 분해연구도 더욱 가속화될 것으로 예상된다. 본 필자들이 판단하건데 다른 환경 처리분야에 비해 VOC 처리기술은 상용화에 비교적 유리한 상태에 있어 기술개발에 대한 집중적인 노력을 필요로 한다.

#### - 참고 문헌 -

1. E.N. Ruddy and L.A. Carroll, Chem. Eng. Prog., July, 28 (1993).
2. J.S. Spivey, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2165 (1987).
3. M. Haruta, Catal. Lett., 44, 83 (1997).
4. J.R. Graham and M. Ramaratnam, Chem. Eng. Prog., February, 6 (1993).
5. PF On Line, Gardner Publications, Inc. (<http://www.pfonline.com/articles>)
6. 전학제, 우성일, 박상언 (공저), "Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology," Studies in Surface Science Series Vol. 102, Elsevier (1996).
7. R.W. Baker, J. Kaschemekat, and J.G. Wijnmans, Chemtech, July, 37 (1996).
8. K. Ohlrogge, K.-V. Peinemann, J. Wind, R.D. Behling, Sep. Sci. Technol.,

- 25, 13 (1990).
9. V.L. Simmons, J. Kaschemekat, M.L. Jacobs, D.D. Dortmund, Chem. Eng., 101, 92 (1994).
10. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann, Chem. Rev., 95 (1), 69 (1995).
11. 박상언, 이철위, 촉매지, 14(2), 게재예정 (1998).
12. A.M. Martin, S.L. Nolen, P.S. Gess, and T.A. Baesen, Chem. Eng. Prog., December, 53 (1992).

**안내**

**◆ 한국냉동공조기술협회 명칭 변경 안내**

한국냉동공조기술협회는 1997.11.21(금) 정기총회에서 의결한 바에 따라 1998. 7. 20자로 건설교통부 장관의 승인을 득하여 소속부서, 협회 명칭, 회지 제목, 명문명칭등이 아래와 같이 변경되었습니다.

- 아 래 -

구분	변경 전	변경 후	비고
소속부서	과학기술부 기술진흥과	건설교통부 기술정책과	98. 5. 20
협회명칭	사단법인 한국냉동공조기술협회	사단법인 한국설비 기술협회	98. 7. 20
회지제목	冷凍空調技術	設備/空調·冷凍·衛生	98. 8월호부터
영문명칭	Korea Refrigerating and Air Conditioning Technology Associateion(약자 : KRATA)	Korean Association of Air Conditioning Refrigerating and Sanitary Engineers(약자 : KARSE)	
주소전화	변경 없음(전과 동일)		