

VOCs(Volatile Organic Compounds) 처리기술 및 규제방안 현황



이 해 문

(KIMM 시험평가부)

- '90 - '94 경희대학교 환경학과(학사)
- '94 - '96 경희대학교 환경학과(석사)
- '96 - 현재 한국기계연구원 연구원



최 현 오

(KIMM 시험평가부)

- '78 서울공대 원자핵공학과(학사)
- '81 KAIST 기계공학과(석사)
- '86 KAIST 기계공학과(박사)
- '86 - 현재 한국기계연구원 책임연구원 설비진단그룹장



김 우 현

(KIMM 시험평가부)

- '78. 2 동아대학교 공과대학 환경공학과(학사)
- '92. 8 부경대학교 공과대학 환경공학과(석사)
- '81 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

VOCs는 탄화수소화합물의 총칭으로 방향족 탄화수소와 지방족탄화수소(Paraffin계와 Olefin계)등의 일반탄화수소와 질소, 산소 및 할로겐원소를 포함하는 비균질탄화수소(Heterogeneous Hydrocarbon)로 분류된다.^[1] 특히 VOCs는 방향족 탄화수소와 할로겐탄화수소와 같이 화합물 자체로서도 환경에 유해할 뿐 아니라 인체에는 발암성 물질로 작용하며, 백혈병도 유발한다.^{[2][3]} 또한 지방족탄화수소는 대기중의 광화학반응에 참여하여 오존(O₃)과 같은 광화학 산화물 등의 2차 오염물질을 생성하여 인체 및 산업설비 등에 악영향을 준다.^[4] 유기화합물은 휘발성으로 특성을 찾을 수 있다. 휘발성(Volatile), 반휘발성(Semi-Volatile), 비휘발성(Non-Volatile)이라는 명칭은 공기중 유기화합물에 대한 분류의 한 방법으로 증기압의 범위에 따라 휘발성은 10²Kpa 이상, 반휘발성은 10²~10⁸Kpa, 비휘발성은 10⁸Kpa이하의 증기압을 지닌다. 일반적으로 VOCs는 0.02psi의 증기압을 지닌 유기물질로 정의된다.^[5] 이러한 VOCs는 자동차 운행의 급증과 유류 및 유기용제 사용의 증가추이에 따라 그 배출량이 증가하고 있는 상태에 있다. VOCs의 배출원을 살펴보면 그림 1과 같다. 국내의 경우 자동차의 운행과 유기용제 사용 및 저장조에서의 발생이 주를 이루어 대기 중으로의 배출비중이 각각 약 40%이상을 차지하고 있으며, 미국의 경우 또한 자동차 운행과 용제사용으로 인한 배출

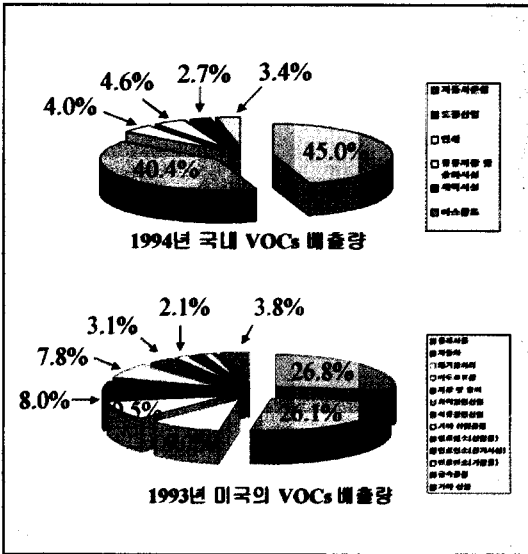


그림 1. 오염원별 VOCs 배출량

이 큰 비중을 차지하고 있다. 유럽의 경우는 1983년 당시 자동차 운행과 유기용제 사용으로 인한 배출비중이 80% 이상을 차지하고 있어 전세계적으로 자동차 운행과 유기용제 사용으로 인한 배출이 주를 이루고 있다. 그러므로 미국 및 유럽 등의 선진 배출국에서는 법적인 규제

및 처리기술을 통한 VOCs배출 저감 대책을 이미 마련해 놓고 있는 실정이며, 우리나라의 경우 1999년 1월부터 특정지역에 대한 규제를 시행할 예정이나, 확실한 규제 대책이나 처리기술 및 경험이 전무한 실정이므로 본 고에서는 외국의 규제관리 사례와 처리기술을 분석하여 국내 실정에 적합하게 활용할 수 있는 계기를 마련하고자 한다.

2. VOCs처리기술 현황

2.1. 응축법(Condensation)

여러 공정 및 유기용제 저장소에서 배출되는 VOCs를 응축 포집하여 재 회수하는 방법으로 고농도로 배출되는 VOCs를 저온의 냉각조를 통과시켜 응축시키는 과정으로 이루어진다. 이러한 방법은 기계적인 한계와 에너지 고려로 인해 처리하는 양에 한계가 있다. 즉 이러한 방법으로는 최고 1,000scfm까지만 처리가 가능하며, 응축회수를 목적으로 하기 때문에 배출되는 VOCs의

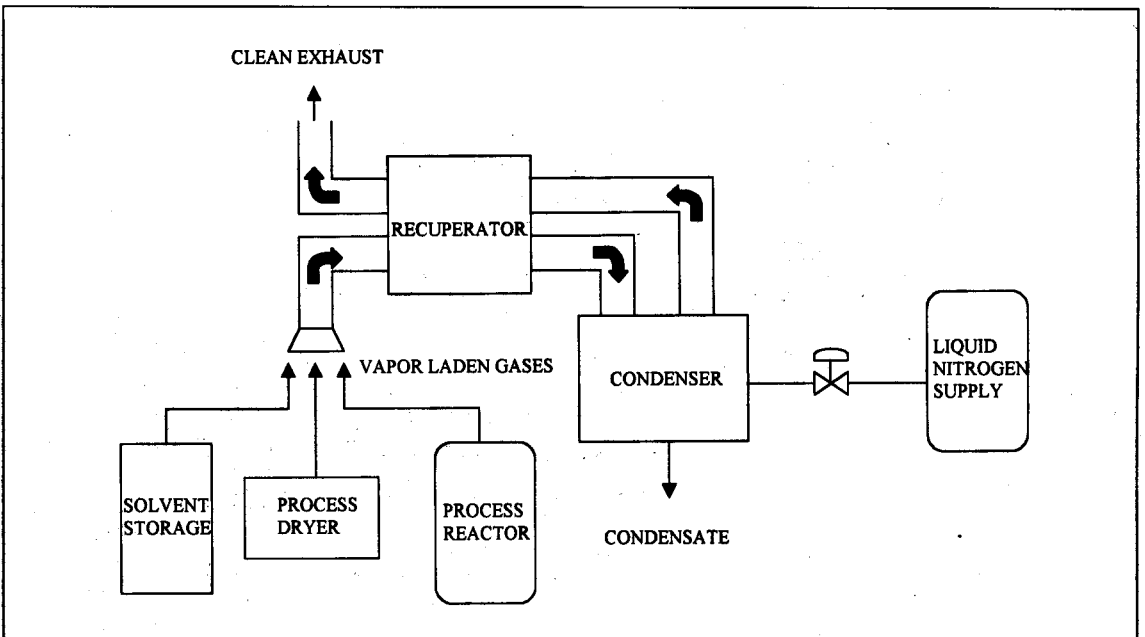


그림 2. Refrigeration VOC Recovery System

농도가 1%이상에서 가장 효과적이다. 이 기술을 통한 VOCs의 응축회수율은 배출되는 VOCs 농도가 1,000ppmv일때 90%에 이르나, 배출되는 VOCs의 농도가 100ppmv일때는 10 ~ 30%정도 밖에 되지 않는다. 또한 이러한 방법은 여러종류의 VOCs가 혼합되어 배출되는 공정에는 각 물질에 대한 회수과정 및 각 종류별 정제과정의 어려움이 존재하게 되며, 배출되는 VOCs가 최소한 1,000ppm이상의 고농도로 존재해야 90%정도의 회수율을 지니기 때문에 산업장 적용에는 한계가 있다.^[6]

2.2 흡착법(Adsorption)

대기중으로 배출되는 VOCs를 흡착성이 좋은 물질을 이용하여 흡착하는 방법이다. 이때 사용되는 흡착성이 좋은 물질은 일반적으로 활성탄(activated carbon)이 이용된다. 이러한 흡착법은 2가지 기작으로 반응이 이루어진다. 즉 흡착과 탈착 또는 흡착과 소각이 2가지 기작이다. 공정상에서 배출되는 VOCs는 활성탄층을 통과하면

서 활성탄에 흡착이 되고 이렇게 흡착된 VOCs는 탈착과정을 거쳐 증발되며 이때 증발되는 VOCs는 회수 및 소각처리된다. 이러한 방법을 통해 연속적으로 VOCs를 처리하기 위해서는 여러개의 반응기가 필요하게 되며 일반적으로 35,000CFM의 배출가스를 처리할 수 있다. 한번 사용된 활성탄은 탈착을 통해 재사용할 수 있으나 소각처리를 통한 기작은 활성탄을 재사용할 수 없게된다. 이러한 방법을 통해 VOCs를 처리하면 고효율의 VOCs제거가 가능하나 일단 흡착된 VOCs를 제거하기 위한 부대시설 즉 탈착설비 및 소각설비가 추가로 필요하다는 단점이 존재하게 되며, 흡착된 VOCs의 종류가 다양할 경우 탈착을 통해 회수한 VOCs를 재사용하기 위해서는 정제과정 또한 필요하게 되어 이 방법을 통해 VOCs를 처리하는 과정에는 흡착장치외의 추가 설비가 반드시 필요하다는 단점이 존재하게된다.

2.3 열산화방법(Thermal Oxidation)

이 방법은 VOCs를 처리하는 가장 흔한 방법

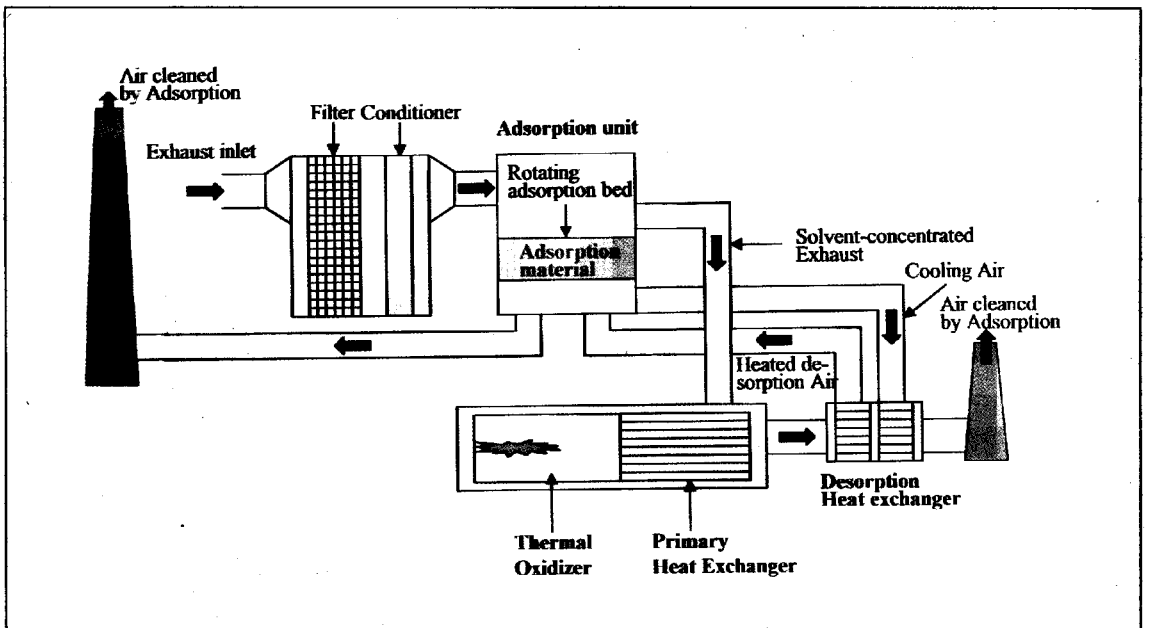


그림 3. VOCs adsorption system

으로 배출되는 VOCs를 소각처리하는 방법이다. 이러한 방법은 연소실내부의 온도를 1,300°C까지 올려 유지시켜 주면 VOCs의 제거효율은 평균 95%, 최고 99,999%까지 얻을 수 있다. 그러나 이러한 방법의 최대 단점은 연료비문제로 고효율의 VOCs제거를 위해서는 다른 방법에 비해

경제성이 문제가 되어왔으나 최근에는 소각처리 시 발생하는 열을 재회수하여 소각에 재사용하는 여러 가지 방법이 개발되어 최고 50%이상의 연료비를 절감할 수 있으며 95%이상의 VOCs제거효율을 얻을 수 있어 세계적으로 가장 선호하는 방법으로 이용되고 있다. 그러나 이러한 열산

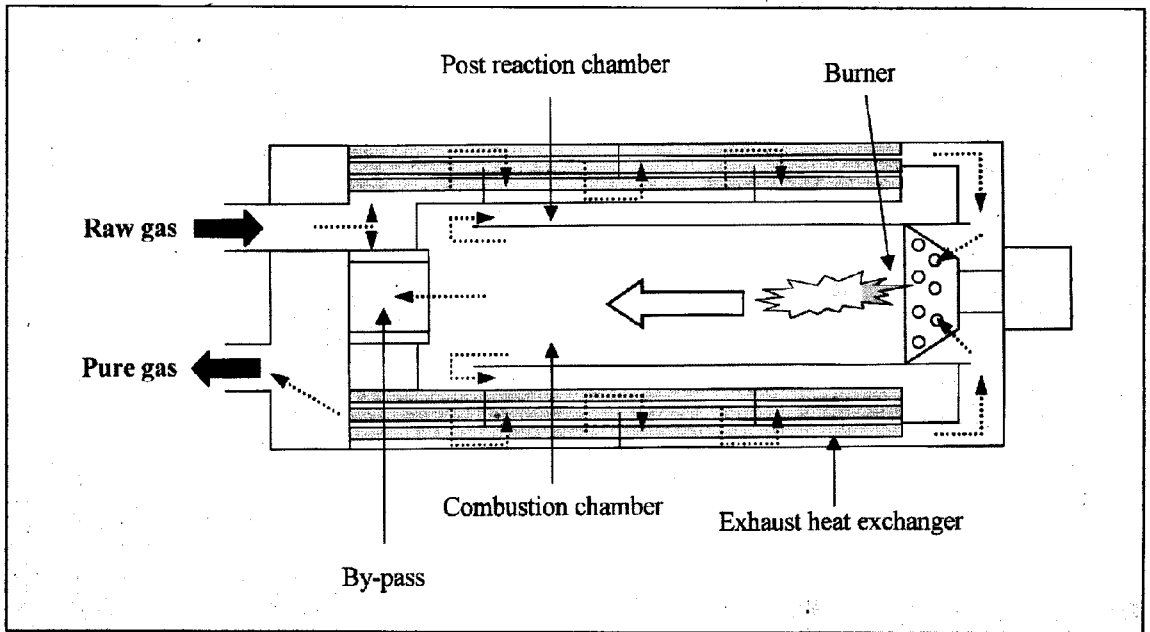


그림 4. Recuperative Thermal Incinerator

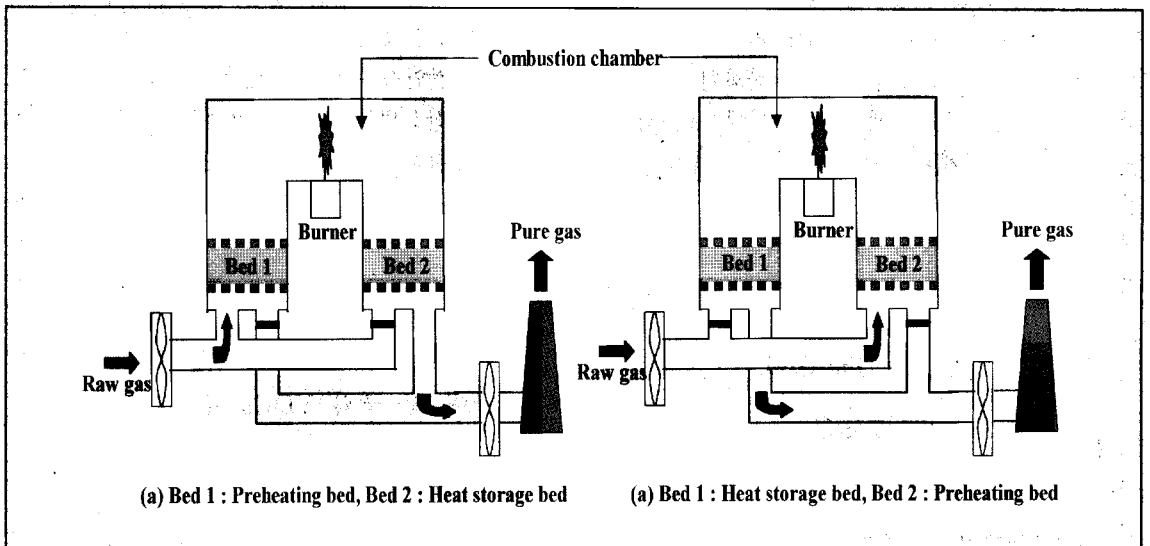


그림 5. Regenerative Thermal Incinerator

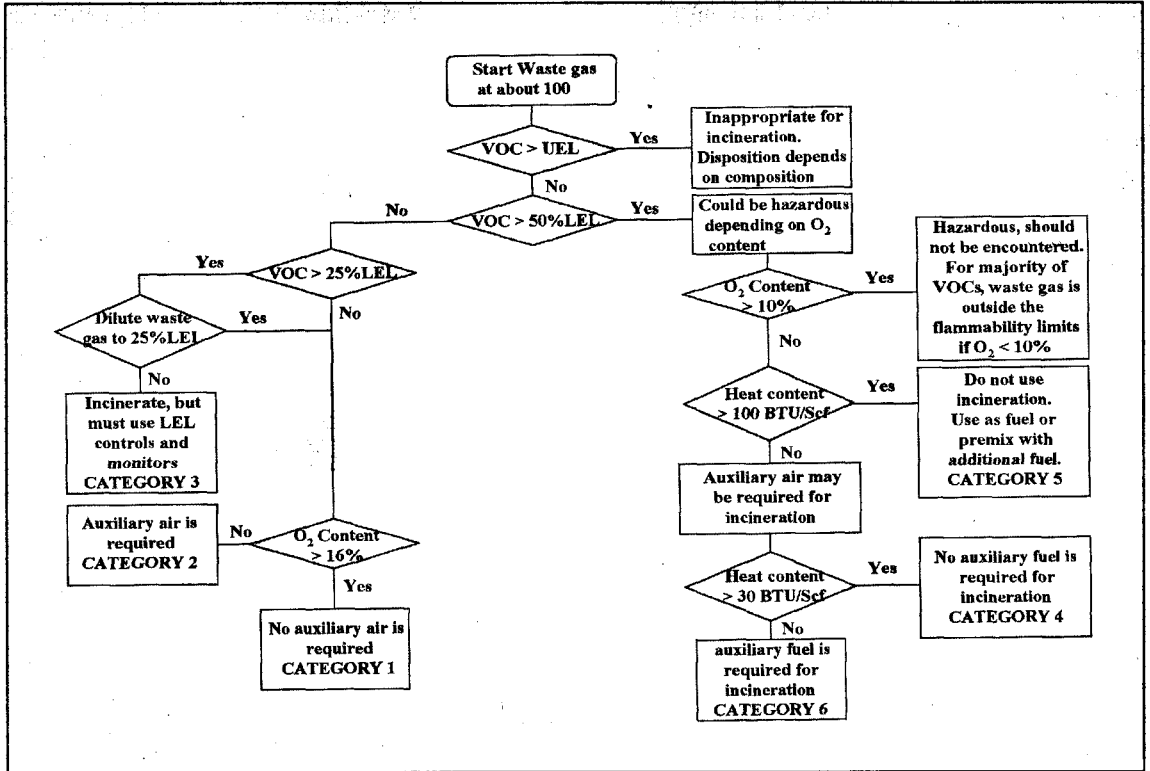


그림 6. Flow chart for categorization of a waste gas to determine its suitability for incineration and need for auxiliaries

화방법을 이용하여 VOCs를 처리할 때는 처리대상물질의 특성을 미리 고려해야한다. VOCs는 폭발성을 지닌 물질이므로 각 물질마다 LEL(Low Explosive Limit)과 UEL(Upper Explosive Limit)을 지니고 있으며 만일 열산화처리시 대상물질의 농도가 LEL과 UEL사이에 존재하게 되면 폭발을 하게되므로 외부공기의 주입으로 공급되는 VOCs의 농도를 LEL이하로 떨어뜨려 처리해야한다.^{[7][8]} 그림 6은 VOCs소각처리시 고려해야할 사항을 단계별로 나타낸 것이다.

2.4 촉매산화법(Catalytic Oxidation)

이 방법은 촉매를 이용하여 VOCs를 처리하는 방법으로 열산화방법과 마찬가지로 많이 쓰이고 있다. 촉매산화법은 VOCs를 처리하기 위해 고온의 열분해온도를 유지하는 대신 단위부피당 표

면적이 넓은 세라믹이나 금속류 등의 표면에 촉매를 입혀 저온에서 VOCs를 처리하는 기작이다. 이러한 촉매산화법은 낮은 온도에서 운전이 가능하므로 연료비절감이 크지만, 저온소각으로 인한 불완전연소 등의 문제점이 종종 발생한다. 또한 촉매산화법의 커다란 단점은 촉매판에서 촉매의 탈착문제이다. 이러한 문제는 VOCs처리효율의 저하를 가져오게된다. 또한 이러한 촉매판은 고온에서 납, 인 등의 이물질의 소결로 인해 촉매판에 코팅되어 독성을 보이기도 하는 단점이 존재한다.^[9]

3. 국내 및 국외 VOCs 규제방안

3.1 국내

우리나라에서는 1995년 '대기환경보전법 개정

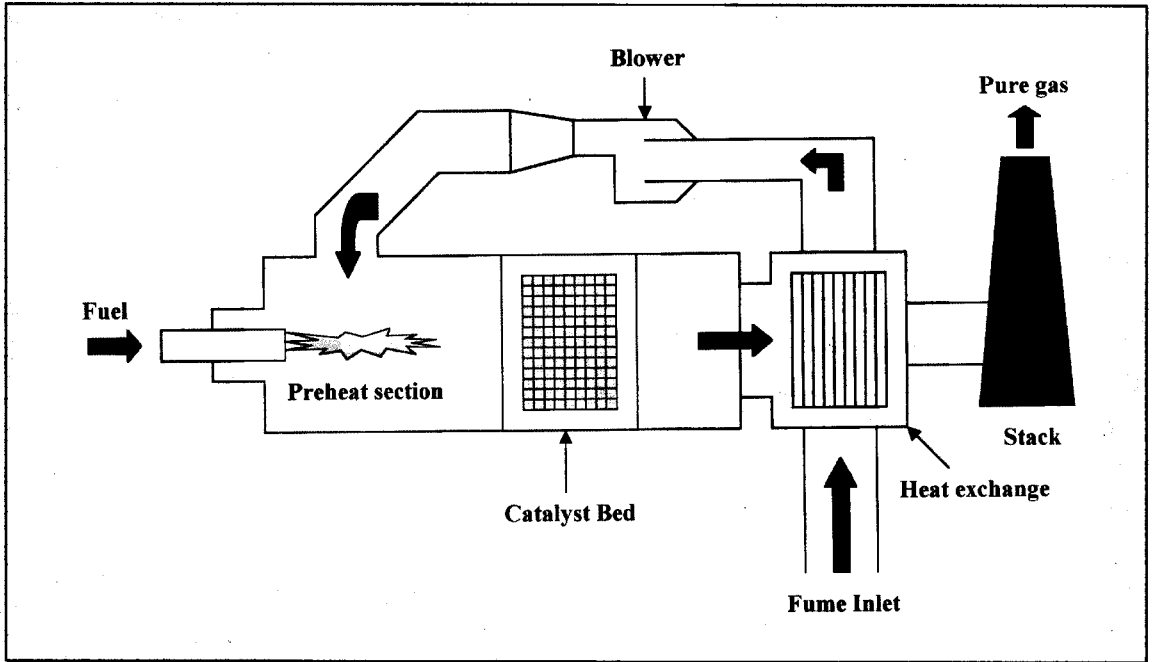


그림 7. Catalytic Oxidation System with Heat Exchanger

안'을 마련하여 1999년 1월부터 대기환경규제지역에서 VOCs 배출시설관리를 실시하기로 규정하고는 있으나 현재 국내의 수준은 일반 대기중 및 실내의 VOCs농도를 측정하는 단계에 있으며, VOCs처리와 관련된 기술 및 적용경험이 전무한 실정이다. 또한 대기중으로 배출되는 총VOCs의 배출량중 약 40%이상을 차지하는 도장산업 및 유기용제 보관시설의 관리대책은 더욱 미비한 실정이다. 국내기술의 개발 없이 1999년 1월부터 시행되는 대기환경규제지역에서 VOCs배출시설 관리에 대한 규정을 만족시키기 위해서는 선진 외국기술의 도입이 필요할 수밖에 없으며, 이로 인한 외화의 지출 또한 피할 수 없는 현실이 될 것이다. 따라서 국가 경제적 손실을 줄이고 국민의 건강 및 복지향상과 국제적인 환경사업의 경쟁력 강화를 위해 대기중으로 배출되는 VOCs의 제거를 위한 국산화기술을 연구·개발하는 것이 시급하다고 하겠다.

3.2 미국의 규제방안

선진 배출국이라 할 수 있는 미국에서는 1990년 대기정화법개정안(Clean Air Act Amendment)중 Title I에 대기중 O_3 농도를 0.12ppm으로 규정하여 VOCs 배출량을 감소해야 한다는 내용으로 규제를 행하고 있으며, Title III에 명시되어 있는 유해대기오염물질(HAPs) 189가지에 VOCs를 포함시켜 규제하고 있다. 실제로 미국은 1960년대 세계 최초로 VOCs 규제가 시작된 이래 꾸준한 배출저감정책으로 VOCs 배출량은 1970년을 기점으로 전체적으로 감소하는 추세에 있으며 이러한 추세는 2010년까지 계속될 전망이다. 이러한 규제로 인해 화학산업, 유기용제 및 유류사용·저장업체에서는 대기중으로 배출되는 VOCs 제거를 위한 기술개발에 노력을 기하여 여러 가지의 VOCs 제거기술을 개발, 산업체에 적용하고 있는 단계에 있다.

3.3 유럽의 규제방안

1983년 당시 서유럽의 VOCs배출은 크게 자동

차 운행과 용제류의 사용에 의한 것으로 전체 배출량의 약 80%정도를 차지하는 것으로 보고 되고 있다.^[1] 유럽 연합에서는 인위적으로 배출되는 VOCs양 중 약 40%를 나타내는 자동차 배기가스로 인한 배출과 증발 배출을 향후 10~15년 이내에 80~90%의 삭감을 목표로 회원국의 관련법을 정비하던 중에 VOCs 규제법규인 EC Council Directive 94/63/EC가 발효되면서 가솔린 저장, 유통과정에서의 VOCs 저감대책이 본격화 되었으며, 이후 1992년 EEC는 비교적 엄격한 독일 규제법을 기초로 하여 대기오염 규제의 통일기준안을 마련하였는데 기준안은 BATNEEC (Best Available Technique Not Entailing Excessive Cost)의 대책기술을 이용하여 저감목표를 달성할 것을 추구하고 있다. 또한 1991년 국가연합 유럽경제위원회(UNECE)에서 미국, 캐나다, 유럽 등 23개 가맹국에 의해 의정서가 체결됨으로서 북미, 유럽 각국이 협조하여 2000년까지 기준년도에 대해 30%이상의 VOCs 배출량을 감축하기로 하고 있다.

4. 최근의 기술개발동향

아직까지도 VOCs를 처리하는데 가장 간편하고 효율적인 방법은 열산화방법이다. 그러므로 세계적으로 가장 선호하고 있다. 그러나 이 방법의 최대 단점이 과다한 연료비문제로 경제성이 좋지 못하다는 점이다. 그러므로 최근에는 연료비를 절감하면서도 VOCs를 처리할 수 있는 방법을 연구 개발하고 있는 실정이다. 이러한 기술에는 연소로 인해 발생하는 열을 재 회수하여 연소에 이용하는 방법과 연소실에 산화성이 좋은 물질(오존, 과산화수소 등)을 첨가하여 낮은 연소온도에서 처리하는 기술 등이 있다. 그러나 후자와 같은 기술은 현재 연구 중에 있으며 저온의 연소온도로 인한 불완전연소로 인하여 CO 농도가 높게나오는 것이 문제점으로 남아있

다.^{[10][11][12]} 그러므로 최근의 기술은 연소로 인해 발생하는 열을 다시 연소에 이용하는 열회수방법이 가장 많이 사용되고 있으며, 이를 보다 효율적으로 운용하기 위한 연구개발이 지속되고 있다. 표 1은 VOCs처리기술의 종류 및 특성, 설치 및 운전 비용 등을 나타낸 것이다. 이러한 기술 중 VOCs를 배출하는 업체별로 가장 적합한 처리방법을 선택하는 것은 매우 중요하다^[8]. 그러므로 자신의 업체에서 배출되는 VOCs를 효율적으로 처리하기 위해서는 배출되는 VOCs의 종류, 농도를 우선적으로 파악해야 하며, 그 대상 VOCs의 LEL(Low Explosive Limit)와 UEL(Upper Explosive Limit)와 같은 특성을 조사해야한다. 또한 배출되는 VOCs가 단일 및 일정비율로 혼합되어 있는 가를 파악하여 재사용이 가능한가를 조사하여야 한다. 즉 이러한 여러 가지 사항을 고려하여 자신의 업체에서 배출되는 VOCs를 처리하기 위한 가장 적절한 방법을 선택하여야 한다.

5. 결 론

1999년 1월부터 시행되는 대기환경보전법 개정안에 동승하기 위한 우리나라의 산업체들은 국내기술 및 경험의 부재로 최근 커다란 고민에 당면해 있으며, 국내의 VOCs 규제방안 또한 확고하게 정해져 있지 않으므로 본 고에서는 선진외국의 VOCs처리기술과 규제방안을 소개함으로써 VOCs 규제대상 기업체들에 다소나마 도움이 되고자 하였다.

각 산업체는 VOCs 처리기술 선정시, 배출되는 VOCs종류 및 특성을 파악하여 자신의 산업체에 가장 적합한 기술을 적용하는 것이 무엇보다도 중요하며 비용도 절감할 수 있으므로 사전에 자신의 산업체에서 배출되는 VOCs의 특성을 충분히 조사하여 비용면이나 효율면에서 가장 적합한 VOCs처리기술을 선택해야 할 것이다.

표 1. VOCs처리기술의 종류 및 특징

Control Technology	Applicable Concentration Range, ppm	Capacity Range, cfm	Removal Efficiency	Capital Costs	Annual Operating Cost	Secondary Wastes	Advantages	Limitations and Contraindication
Thermal Oxidation	100~2,000	1,000~500,000	95~99+%	Recup:\$10~200/cfm Regen:\$30~450/cfm	Recup:\$15~90/cfm Regen:\$20~150/cfm	Combustion products	Up to 95% energy recovery is possible	Halogenated compounds may require additional control equipment down stream. Not recommended for batch operation
Catalytic Oxidation	100~2,000	1,000~100,000	90~95%	Fixed:\$40~250/cfm Fluid:\$35~220/cfm	Fixed:\$10~75/cfm Fluid:\$15~90/cfm	Combustion products	Up to 70% energy recovery is possible	Thermal efficiency suffers with swings in operating condition. Halogenated compounds may require additional control equipment down stream. Certain compounds can poison the catalyst(lead, arsenic, phosphorous, chlorine, sulfur, particulate matter).
Condensation	>5,000	100~20,000	50~90%	\$10~80/cfm	\$20~120/cfm	Condensate	Product recovery can offset annual operating cost	Not recommended for materials with boiling points>100°F. Condensers are subject to scale buildup, which can cause fouling
Carbon Adsorption	20~5,000	100~60,000	90~98%	\$15~120/cfm	\$10~35/cfm	Spend carbon, Collected organics	product recovery can offset annual operating cost. Can be used as a concentrator in conjunction with another type of control device. Works well with cyclic processes.	Not recommended for streams with relative humidity>50%. Ketones, aldehydes, and esters clog the pores of the carbon, decreasing system efficiency.
Absorption	500~5,000	2,000~100,000	95~98%	\$15~70/cfm	\$25~120/cfm	Wastewater, Captured particulate	Product recovery can offset annual operating costs	Might require exotic scrubbing medis. Design could be difficult in the event of lack of equilibrium data. Packing is subject to plugging and fouling if particulates are in the gas stream. Scale formation from absorbent/absorber interaction can occur.

참 고 문 헌

- [1] 한화진, 국내 VOC현황 및 배출원별 관리방향, 첨단환경기술, 6, pp.1~7, 1996.
- [2] IARC., Chemicals, Industrial Process and Industries Associated with Cancer. Int. Agency. Research on cancer, Lyons France Suppl 4, pp.292, 1982.
- [3] Haseman J. K., et al., J. Tox. Env. Health, 14, pp.621, 1984.
- [4] NAS., Ozone and Other Photochemical Oxidants. National Academy of Science, Washington, DC, pp.719, 1977.
- [5] Lewis R. G., Proceedings of the EPA/APCA Symposium on Measurement of Toxic Air Pollutants: Air Pollution Control Association Special Publication VIP-7; Air Pollution Control Association; Pittsburg, PA, pp.134, 1986.
- [6] Sudnick J. J. and Corwin D. L., VOC control techniques, Hazardous Waste and Hazardous Materials, 11(1), pp.129~143, 1994.
- [7] Katari V. S., Vatavuk W. M., and Wehe A. H., Incineration techniques for control of volatile organic compound emissions, JAPCA, 37(1), pp.91~99, 1987.
- [8] Ruddy E. N. and Carroll L. A., Select the best VOC control strategy, Chemical Engineering Progress, Jul, pp.28~35, 1993.
- [9] Griffin D. T., Catalytic incineration of VOCs: A converter's viewpoint, Adhesive age, 9, pp.24~28, 1991.
- [10] Cooper C. D., Clausen C. A., Tomlin D., Hewett M. and Martinez A., Enhancement of organic vapor incineration using hydrogen peroxide, Journal of Hazardous Materials, 27, pp.273~285, 1991.
- [11] Martinez A., Geiger C., Hewett M., Clausen C. A. and Cooper C. D., Using hydrogen peroxide of ozone to enhancement the incineration of volatile organic vapors, Waste Management, 13, pp.261~270, 1993.
- [12] Clausen C. A., Cooper C. D., Hewett M. and Martinez A., Enhancement of organic vapor incineration by using ozone, Journal of Hazardous Materials, 31, pp.75~98, 1992.