

석유화학 공장에서 VOCs 제거시설 설치사례 연구

김 석 택

(주)고합 울산공장 환경안전부장

A Study on Installation of Removal Device for Volatile Organic Compounds from Petrochemical Plant

Seuk-Taek Kim

KOHAP Ltd, CO. Factory of Ulsan, Environment & Safety Team/Senior Manager

Abstract

High growth of economy and industrial development was produced every air pollutants, that is, SO_x, NO_x, dust, VOCs and malodorous gas was produced. Recently, volatile organic compounds(VOCs) was bring about very serious environmental problems. Ulsan petrochemical complex was densely a large scale of petrochemical plant. This study was carried out to select treatment equipment of VOCs produced from petrochemical plant, and has compared with Carbon filter, Regenerative thermal oxidation(RTO), Regenerative catalytic oxidation(RCO) and Flare stack for technical merit and demerit but also initial investment and operating cost.

국 문 요 약

산업의 고도화에 따른 경제성장으로 인류의 삶의 질은 많이 좋아졌지만 경제활동으로 인한 각종 환경 오염물질은 상대적으로 많이 배출된 것이 사실이다. 특히 대기오염물질의 주 요인이 되고 있는 질소산화물과 아황산가스 등 많은 오염물질이 있지만 최근 더욱더 문제가 되고 있는 것이 휘발성 유기화합물질로써 대기중의 탄화수소 화합물의 총칭으로 광 화학 옥시던터와 오존 등으로 인한 대기오염으로 인체에 미치는 영향이 아주 심각하며, 발생장소도 대규모 석유화학 장치산업의 원유를 정제하는 정제공정에서부터 저유소 및 중간 제품공정, 그리고 소비자가 직접 접하는 전국각지에 산재되어있는 주유소 등에서 많은 량의 휘발성 유기화합물질이 발생되고 있다. 이에 대한 대책으로 정부차원에서 우선 대규모 석유화학단지를 휘발성 유기화합물질 배출저감을 위한 종합대책지역으로, 전남 여천지역은 1996. 9. 20일, 울산지역은 1997. 7. 1일에 지정고시 하였다. 울산지역의 경우 당초 대상물질이 47개 항목에서 시행초기에 보완적인 차원에서 크실렌 및 초산 등 일부물질이 수정된 31개 항목으로 변경고시 되었으며, 이에 대해 사업장에서는 해당물질에 따른 처리시설을 설치 가동 중에 있다. 그러나 휘발성 유기화합물질의 발생조건과 발생 량, 각 물질의 혼합시 안전성문제 등이 공정조건상 일정하지 않아 방지시설 선정설치에 많은 애로사항이 있었다. 기존의 시설에 방지시설을 추가한다는 것은 화학공장 특성상 여러 가지 조건이 있으며, 그동안 많은 시행착오를 하면서 설치하였다. 그러나 일부시설은 아직도 완벽한 방지효과를 얻기에는 부족하므로 향후 지속적인 기술 및 설비투자과 관리대책이 보완되어야 할 것으로 사료된다.

I. 서론

우리나라는 1960년대 중반부터 고도성장을 추구해 오는 과정에서 산업화와 함께 늘어나는 환경오염에 대하여 근본적인 예방과 설비 관리가 미흡한 관계로 자연환경의 생태계가 죽어가고 있는 것이 현실이다. 즉 산업의 고도화에 따른 경제성장으로 인류의 삶의 질은 상승되었지만 각종 배출시설들의 관리 대책의 미흡으로 환경오염이 가중되어 오히려 삶의 터전을 잃어가고 있는 실정이다. 이러한 상황에서 대도시의 잦은 오존과 스모그 발생, 대규모 석유화학공장 주변의 휘발성유기화합물질과 악취 등은 지역주민의 체감 오염도를 더욱 심화시키고 있다. 이와 관련 정부에서는 휘발성 유기화합물질의 배출시설 규제 관련 법규를 제정하여 사업장 관리를 강화해 나가고 있으며 그 동안 일부 지역적인 문제로 다루어져 왔던 휘발성유기화합물질이 오존형성의 광역성과 함께 점차 광범위하게 오염됨에 따라 정부와 기업체 그리고 전국민이 관심을 갖고 적극 대응해야만 환경오염을 최소화할 수 있을 것이다.

즉, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)은 대기중의 탄화수소화합물의 총칭으로 광화학 옥시던트와 오존등으로 인한 대기오염으로 인체에 미치는 영향이 아주 심각하다. 특히 VOCs는 종류가 다양하고 여러 가지 형태로 환경오염을 가중시키며 일부 오염물질은 악취의 원인물질로 인간의 생활 환경에 치명적인 영향을 미치고 있으며 최근에는 이로 인한 피해가 점점 증가하고 있는 추세에 있다. 또한 국민의 생활수준이 향상됨에 따라 지역적인 사회문제로 대두되고 있으며 주민들의 의식 자체도 과거에는 순응적이고 이해하는 차원에서 협의로서 모든 문제를 해결할 수 있었으나 최근 사회 분위기는 많이 달라졌다.

1995년 12월에 개정된 대기환경 보전법에서 대기환경 규제지역에서의 VOCs 배출 시설 관리를 시행토록 규정하였으며 1996년에는 처음으로 전남 여천공단이 특별 대책지역으로 지정되면서 공단 지역에서의 VOCs 규제관리가 시작되었다. 다음으로 1997년 7월 울산, 미포 및 온산 국가 산업단지 내의 VOCs 배출방지 대책이 고시되면서 그 동안

규제하지 않았던 오염물질인 VOCs 배출규제가 본격적으로 시행되게 되었다. 그러나 산업현장에 실제 적용하는 데에는 많은 어려움이 있다. 즉 국내의 기술 및 경험의 부족 등으로 적용에 많은 문제점이 도출되었으며 또한 사업장의 경제적 부담이 더욱더 문제가 되었다.

특히 울산 지역은 VOCs 규제 고시 시행일 기준 6개월 후인 1997년 말에 IMF로 인한 국가 경제의 어려움으로 VOCs 방지시설을 '98년 말까지 완료해야 했던 것을 정부적인 차원에 1년 연기로 1999년 12월 31일 까지 완료할 수 있도록 조치하였으며 일부 출하시설에 대해서는 2004년 말까지 관련 시설을 설치하는 관련법을 개정 고시하였다. 이와 관련 환경부에서는 2000년부터 VOCs 배출 업체에 대해서는 설치 운영중인 설비를 자체적으로 운영 관리하도록 하고 점검시에는 규정대로 설치 운영되고 있는지를 확인 점검을 하고 있는 실정이다. VOCs 관련 기술적인 문제에 있어서 '96년 초기에 국내 사업장에 적용되고 있는 VOCs 방지기술은 대부분 선진국에서 그대로 도입되었거나 외국의 방지시설 업체와 기술 제휴하고 있던 상황으로 사업장에서는 적절한 기술의 선택 및 적용방법에 대해 많은 어려움이 있었다. 특히 전남 여천단지의 VOCs 설비 설치 상황에서 보면 일부 사업장에서 많은 시행착오를 하였고 그후 울산지역은 여천지역의 문제점을 보완하여 시정한 결과 많은 발전을 하게 되었으나 아직도 부족하다. 본 연구에서는 석유화학공장의 휘발성유기화합물 처리시설 적용사례를 조사·연구하였다.

II. 연구방법 및 조사대상

1. 연구방법

울산, 미포 및 온산국가산업단지에 VOCs 규제 관련 법규의 시행으로 1997. 7. 1일부터 관련 방지 시설을 설치하기 시작하여 1999. 12. 31일까지 진행되어 온 과정에서 각 공정별로 발생되는 휘발성 유기화합물에 대한 적합한 방지시설을 선정하는데 설치관련 자료와 기술축적 미비로 많은 애로사항이 있었다. 관련법규 고시에서 VOCs 배출억제 및 방지하기 위한 시설의 설치 및 관리에 관한 기준

에 의하면 업종구분에 있어서 석유정제 및 석유화학 제품제조업의 경우 제조시설, 저장시설 및 출하시설로 구분하였으며, 주로 많이 적용되고있는 시설로는 소각방법 (직화식 연소법, 촉매 연소법, 농축촉매 연소법, 축열식 연소법, 축열식촉매 연소법, 등)과 비 소각방법 (활성탄 흡착법, 액상촉매 탈취법, Bio-Filter, Wet-Scrubbing, 등) 그리고 회수방법 (K-Filter흡착법, 초저온응축 회수법, 냉각 응축법,, 증기막 분리법)등으로 각 사업장별 VOCs 물질의 발생 특성과 조건, 그리고 경제성을 고려하여 선정·설치하였다. 그리고 생산공정의 기존 배출 시설이 이미 설치되어 수년간 가동되고 있음으로

별도의 VOCs 관련 시설을 설치함에 따른 설치 보완 문제, 생산공정의 운전조건에 악영향을 미치지 않게 설계하는 애로점 등이 발생하였고 가장 중요한 것은 고온, 고압의 압력 용기 및 저장설비 등의 운전에서 이상상태 발생시 작동토록 되어있는 안전변(pressure safety valve : psv) 후단에 VOCs 처리설비를 해야 하기에 설비보존 및 안전 관리에 많은 문제가 있다. 그러나 궁극적으로 환경보전이라는 차원에서 VOCs 방지시설을 설치해야 한다는 전제하에 추진하게 되었으며 석유화학 단지내 21개사의 설비운영상 각 설비의 운전조건이 제각기 다르고 생산품과 저장물질의 양과 질이 다

Table 1. The situation of installation of VOCs treatment devices

구분	대상물질	시료채취 장치(개소)	배수장치 (개소)	폐수처리장 (집수조)덮개	원부원료 저장탱크Vent시설	공정중 중간집수조	투자비 (원)
1	벤젠, 납사	9	3	2개소	7개소-소각탑연결	3개소	3억
2	아크릴로니트릴 1,3부타디엔	100	20	1개소	RCO설치	덮개설치후 RCO연결처리	40억
3	1,2부타이엔 부탄프로필옥사이드	11	10	1개소	RTO설치	덮개설치후 RTO연결처리	30억
4	에틸렌 프로필렌 에탄올	30	12	2개소	흡착시설	*덮개설치	20억
5	아크릴로 니트릴	3	2	해당없음	Water Scrubber	해당없음	8억
6	벤젠	5	3	덮개설치후 흡착탑연결	소각탑연결	덮개설치	3억
7	벤젠, 납사, 에틸렌	7	3	폴리에틸렌 sheet 덮개설치	탱크 형태의 Floating roof 설치	덮개설치	3억
8	납사	8	2	덮개설치	탱크 형태의 Floating roof 설치	덮개설치	3억
9	벤젠, 부탄, 아크릴로 니트릴 1,3부타디엔	6	해당없음	덮개설치	4개소-덮개 연소장치 유입 2개소-폐가스 소각설치에 유입	덮개설치	3억
10	벤젠, 납사 사이클로 헥산	43	해당없음	해당없음	Condenser 설치 2개소 회수 8개소	해당없음	2억
11	아크릴로 니트릴 1,3 부타디엔	3	해당없음	덮개설치	소각탑 연결	해당없음	4억5천만
12	에틸렌, 프로필렌	6	해당없음	해당없음	소각시설에 연결	해당없음	3억5천만
13	벤젠, 납사 에틸렌 아세트 알데히드 에탄올	20	10	집수조-유동불 설치 회석수저장조-덮개 : RTO연결	RTO설치	덮개설치후 RTO연결처리	25억

르기 때문에 특성에 맞는 VOCs 방지시설을 검토하게 되었다. 특히 VOCs 방지시설 선정시 고려사항으로는 관련법규를 준수하면서도 가장 경제적이고 효율적인 방지기술을 선택하는 방향을 조사하였다.

2. 조사대상

조사 대상으로는 우리나라 석유화학 단지 중 설치연도가 가장 오래되고 생산규모가 큰 1개 지역(울산)을 선정하였으며 전체 21개 사업장 중 VOCs 대상 사업장 14개사에 대한 일반적인 사항을 조사하고 그 중에서 K사의 실제 적용사례를 집중적으로 조사·연구하였으며, 전체 21개사 중 14개사를 제외한 나머지 7개사는 현행 환경관계법규상 31개의 VOCs에 속하지 않으므로 제외하였다. 그리고 14개사에 대한 VOCs 설비 설치 현황은 다음과 같다. 14개사 중 나머지 1개사는 VOCs 대상 물질은 아니지만 제조공정에서 미량의 물질이 배출되면 전체적으로 폐수처리장 집수조로 모이게 되고 악취가 발생하므로 폐수처리장 덮개를 설치(설치비용 5억원, 집수조 1기에 20m×20m 5기)하여 운영하고 있다.

또한 조사대상 항목으로는 대상 사업장별 VOCs 대상물질과 시료채취장치, 배수장치, 폐수처리장 집수조, 원·부원료 저장시설 Vent 설비, 공정 중의 중간 집수조와 투자비용 분야로 구분하여 조사하였다.

Ⅲ. 연구결과 및 고찰

1. VOCs 방지시설 비교 검토

휘발성유기화합물의 처리방식에는 여러 가지가 있으나 발생하는 휘발성 유기화합물질이 가연성 물질로 연소성이 좋으며 취급시 화재폭발의 우려가 있기 때문에 이에 적합한 처리설비를 선정하여야 한다. 또한 발생하는 휘발성 유기화합물질의 양이 불규칙적이고 발생장소가 다양하므로 이에 적합한 설비를 선정하여야 한다. 울산 석유화학단지 내의 K사는 자사의 공정에서 발생하는 휘발성유기화합물을 제어하기 위해 기존배출 시설의 운전상

태와 휘발성유기화합물의 특성을 고려하여 4가지 처리방식을 선정하여 처리방법, 적용기준, 운전비용, 장·단점, 효율 등을 비교·검토하였으며 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

2. 검토결과

휘발성 유기화합물을 처리하는 여러 가지 방법 중 가장 효율적으로 처리할 수 있는 4가지 방법(흡착회수방식, 흡열연소 산화식, 촉매연소 산화식, 소각처리법)을 분석하였으며 그 결과 회수하는 방법과 소각하는 방법으로 크게 분류하여 검토하였다.

1) 경제성 검토

기존의 배출설비와 VOCs 의 특성을 고려하여 법규를 만족하는 조건에서 경제성을 검토한 결과는 다음과 같다.

가) 용제 회수시 최대 회수량 및 회수 절감액 검토

회수량:

$$15\text{kg/hr} \times 24\text{hr} \times 360\text{day/yr} = 129.6\text{MT/yr}$$

$$\text{회수절감액} : 129.6\text{MT/yr} \times 0.95 \times 165.5\$/\text{MT} \\ \times 1200\text{₩}/\$ = 2,445\text{만원}$$

단, 단가는 경질 방향족 화합물의 처리단가(165.5\$/MT)를 적용하였으며, 연간 가동일수는 360일로 하였다.

나) 회수 system 적용시 회수 절감액은 2,445만원/년으로 산출되었으나 초기 시설투자비가 과다하여 경제성이 없는 것으로 나타났다.

다) 소각처리법에 소요되는 투자비는 VOCs 포집에 필요한 설비이므로 다른 system 경우에서도 기본적인 사항임이 확인되었으며 결과적으로 최소투자비와 운전비용이 가장 적고 운전이 용이한 소각 처리법으로 추진하였다.

소각처리법에서는 별도의 휘발성 유기화합물질 소각방식을 선택한 것이 아니라 기존의 소각탑(Flare stack)이 설치 운영중이어서 이것을 이용하여 처리 시스템을 구성하는 것으로 하였다.

Table 2. Comparison of treatment devices for VOCs from K company

구 분	처 리 방 법	적용기준 (유량: m ³ /min)	운전비용 (₩/kg VOCs)	장 · 단점	효율	K사의 적용시 문제점
흡착회수방식 (Carbon Filter)	Carbon의 흡착성을 이용 용제흡착 후 Steam으로 탈착용출하여 회수하는 방법	100~1000	390	· 운전이 용이 · 용제회수 가능 · 흡착열에 의한 화재 위험성	95%	· 투자비(5억) 및 운전비용 대비 회수에 따른 경제성이 없다.
흡열연소 산화식 RTO : (Regeneration Thermal Oxidation)	고온 연소산화방식으로 연소시 발생 축적되는 축열과 일부 가열에 의해 노내로 고온으로 유지 연소시켜 제거(800℃ 이상유지)	100~8000	430	· 유량변동에 따른 운전이 어렵다 · 제거 효율이 높다 · 설치비 고가이고 설치 면적이 크다. · 2차오염을 발생 우려 (NOx)	99%	· VOCs 배출유량 (26.6m ³ /min)이 적어 적용기준에 부적합 · 설치장소가 용이하지 않다 · 투자비과다(15억) · 안전운전이 어렵다.
촉매연소 산화식 RCO (Regeneration Catalytic Oxidation)	저온(질소 산화방식으로 일정한 온도를 상승시킨 후 촉매층을 통과하면서 VOCs제거 (300℃ 전후)	1000이상	330	· 고농도에 적합 · RTO 대비 상대적 저온운전 (300℃) · 촉매교체에 따른 유지비 발생 · 2차오염물질 발생 우려(NOx)	95%	· VOCs 배출유량 적어서 적용부적합 · 투자비 과다(10억원) · 안전운전이 어렵다
소각처리법 (소각탑)	발생되는 VOCs 물질을 기존의 소각탑에 연결하여 처리	유량관계 없이 적용	165	· 투자비 저렴 · 운전비용저렴	99%	· 최소투자비(1억원) · 운전이 용이함

2) 처리 계통도

K사가 비교·검토한 처리방법중 선정된 소각처리법을 적용하기 위해 휘발성유기화합물의 배출원 및 배출량을 산정하여 그 처리 계통도를 Fig. 1에 도시하였다.

V. 결 론

휘발성유기화합물의 처리설비에는 다양한 종류가 있겠으나 생산공정의 물질성상에 따라 적합한 설비선택이 필요하며 사업장의 여러 가지 여건을 고려하여 경제적인 관리가 되어야할 것이다. 울산 석유화학단지내 휘발성 유기화합물 처리시설 설치

대상 사업장 14개사 중 K사의 휘발성유기화합물 처리설비 선정 과정 및 처리설비를 조사·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. K사에서 사용하고 있는 B.T.X의 특성상 가연성 물질로 소각처리하는 방법이 가장 효율적이었으며 별도의 처리시설을 두지 않고 기존의 소각탑(Flare stack)에 배관을 연결하여 소각처리 하였다.
2. 또한 K사의 경우, 기존의 소각탑(Flare stack)설비에 연결 처리하는 데는 화재, 폭발사고 등에 대한 사전에 안전에 대한 보완대책이 필요하며 VOCs의 포집, 배관, Blower등의 역류방지설비가 정확한 계산근거에 의해 설치되어야 했다.

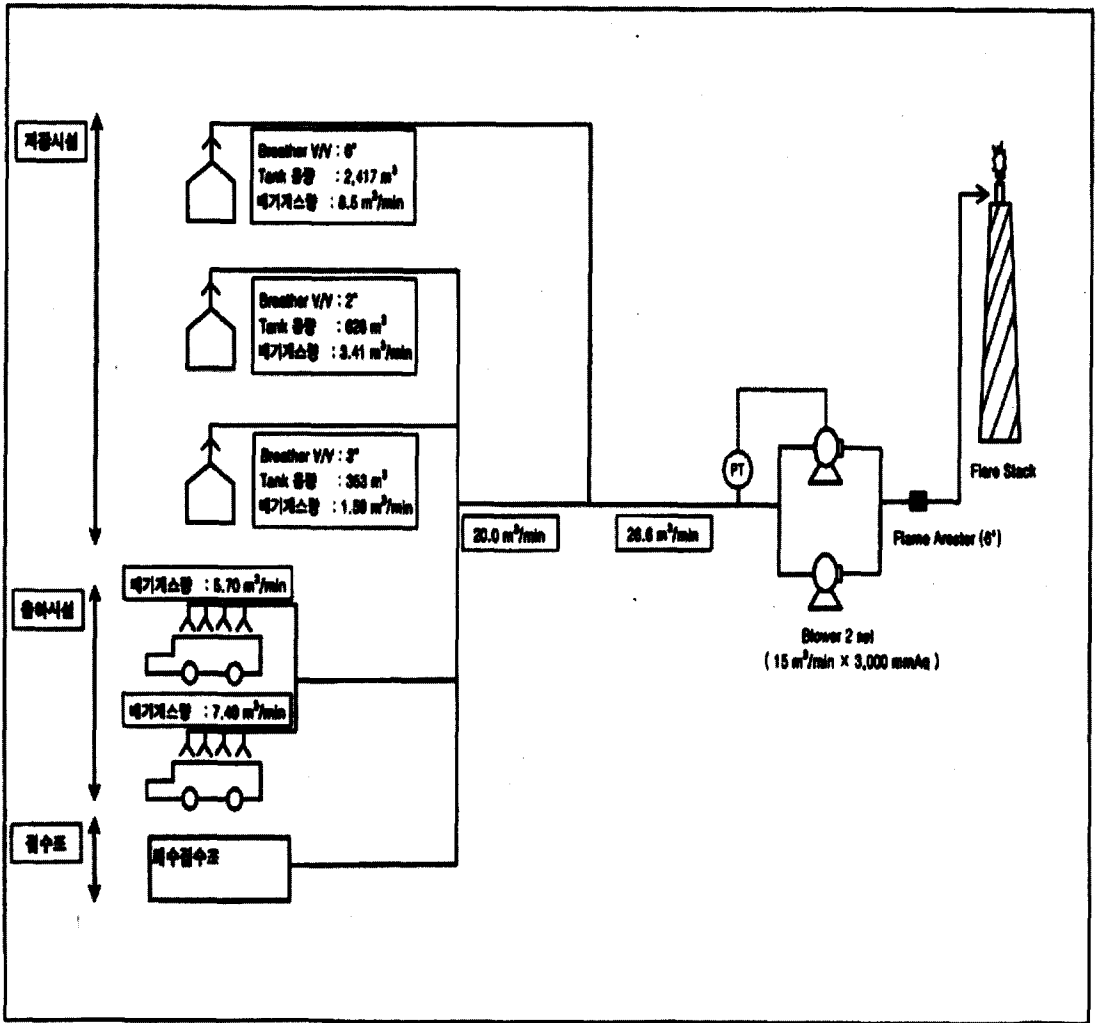


Fig. 1. Flowsheet of Flare stack for treatment VOCs.

3. 배관규격은 압력과 거리, 설비의 용량 등을 고려하여 설계 제작하였으며 전체적인 압력균형을 유지토록 하였다. 즉, VOCs 물질의 발생시설과 최종 소각탑(Flare stack)까지 연결되는 배관의 규격과 거리에 따라 설계하였다.(Fig. 1 참조) 출하작업의 경우 작업시간은 일정하지 않지만 작업시 많은 량의 VOCs 물질이 발생하므로 3" 배관에 흡입 후드를 설치하여 배기가스량을 5.70m³/min와 7.40m³/min로 설계하였으며, 원·부원료 저장시설의 Vent 시설에 내용물을 유입할 때 저장시설 내부의 상부공간에 다량의

VOCs가 배출되므로 Breather Valve의 규격과 흡·배기가스량의 설계를 다르게 하였다. 용량이 2417m³인 저장시설에는 Breather Valve 6"에 흡·배기가스 8.5m³/min, 용량이 628m³인 저장시설에는 2"에 3.41m³/min, 353m³인 저장시설에는 2"에 1.59m³/min로 설계하였다. 폐수처리장 집수조는 용량이 5m³이고 압력이 없으므로 덮개 설치 후 2"의 흡입 배관을 설치하였다. 이와 같이 출하시설과 원·부원료 저장시설, 폐수처리장 집수조의 흡·배기관을 Fig. 1.에서 처럼 연결하였으며, 전체 흡입 관련설비로 Blower

2대(15m³/min × 3000mmAq)를 설치하였으며, Blower 후단에는 공정 안전상 불꽃의 역류를 방지하기 위한 Flame arrest(6")를 설치하였다. 그리고 소각탑의 연결배관은 2", 3", 4", 6" 규격으로 단계적으로 확대관을 사용하였으며 최종 점화부는 1" 배관에 노즐을 설치하여 분사 연소시켰다.

4. 시설별 보완 사항으로는 다음과 같다.

- 가) 시료채취장치 : 기존의 시료채취장치는 액상을 채취하는데 채취위치에 따라 내용물의 온도가 고온(60℃ 이상)에서 저온(60℃ 이하)까지 분포되어 있기 때문에 시료채취시 많은 휘발성 유기화합물이 발생한다. 특히, 고온의 시료를 채취할 경우 증기의 대부분이 휘발성 유기화합물질로 이것을 시료 Bomb system 을 설치하여 외부로 누출되지 않고 채취할 수 있는 방식을 선정하였다.
- 나) 배수장치 : 주로 폐수 배수로로 드레인되는 용제중에서 일부 휘발성 유기화합물이 포함되어 있기 때문에 투명유리로 된 확인구가 부착된 배관을 연결하여 외부로 노출시키지 않고 처리하는 방식을 선택하였다.
- 다) 원·부원료 저장시설의 Vent 시설 : 저장시설에는 항상 내용물을 유입하거나 유출시키므로 탱크내의 액면 위 증기부분이 외부로 누출되고 있는데 상당히 고농도의 유기화합물이 누출된다. 따라서 원·부원료의 손실을 방지하기 위하여 질소-Sealing을 하여 관리하고 있으나 Vent(Breather) valve 작동시에

는 많은 양의 VOCs가 유출되고 있으므로 포집시설을 하여 소각탑 배관에 연결하여 처리하였다.

- 라) 폐수처리장 : 공정으로부터 배출되는 폐수로부터 악취가 발생하므로 덮개를 설치하여 포집하고 소각탑으로 이송하여 처리하였다.
- 마) 공정 중간 집수조 : 석유화학공정은 대부분 넓은 부지면적을 차지하고 배출되는 물질이 다양하기 때문에 중간 집수조의 설치가 필요하고 폐수처리장 원 집수조의 중간집점에 위치하고 있다. 따라서 중간 집수조에도 덮개를 설치하여 배관을 연결함으로써 소각탑으로 이송하여 소각처리 하였다.

참 고 문 헌

1. 환경부, "대기환경보전법", 1999
2. (사)한국대기보전학회, "대기환경 및 휘발성유기화합물질", 1998.2
3. 한화진, "VOCs 방지기술 및 적용사례" Korea Environmental Institute 정책보고서,1997.1.
4. 김장호, "유해가스처리공학" 21세기사
5. 박범수, "대기오염방지기술", 형설출판사, 1992
6. 환경부, "휘발성유기화합물질 방지시설설계지침" 2000. 4
7. (사)한국대기보전학회 "국내 VOC관리의 현황과 문제점, 한국대기보전학회 측정분석분과회 워크샵, 1997. 9. 12