



소수성지올라이트를 이용한 VOCs 처리기술

허재황 / (주)세다 설비사업부 도장설비팀 과장

1. 서론

1. 개요

최근 오존 등 광화학옥시던트로 인한 대기오염과 공단지역에서의 건강피해가 가시화됨에 따라 휘발성 유기화합물질에 대한 규제가 대폭 강화되고 있다.

국내에서도 2000년 1월부터 휘발성 유기화합물(VOCs)의 사용 및 배출규제에 대한 제반규정은 제정 시행하고 있으며 오는 2003년 7월부터 악취방지법이 시행예정으로 VOCs 물질을 포함한 악취발생사업장은 이에 대한 대책의 강구가 시급한 상황이다.

우리나라는 1995년 12월에 개정된 대기환경보전법에 대기환경규제지역에서의 VOCs 배출시설관리를 1999년 1월부터 시행하도록 규정하였고 1996년 9월에는 여천공단이 특별대책지역으로 지정되면서 공단지역에서의 VOCs 규제관리가 시작되었다.

그러나 실제 규제관리를 이행하는 데 있어 국내의 관련연구와 기술수준이 미비하고 사업장

적용의 경험이 부족하여 주어진 기한내에 배출시설의 환경규제 기준을 만족하면서 사업장의 경제적 부담을 가능한 최소화하는 기술의 선택에는 어려움이 따르고 있다.

VOCs 방지기술의 선정은 방지효율 및 경제성뿐만 아니라 사업장의 안전성과도 연계되므로 더욱 어려운 일이며 이를 위해서는 사업장 자체에서 방지기술의 특징과 적용범위 및 한계 등을 이해할 수 있어야 할 것이다.

VOCs 문제가 국제화됨에 따라 앞으로 경제발전이 크게 예상되는 동남아 등에 대한 VOCs 배출 저감 기술의 시장확대도 가능하리라 전망된다. 사실 오염원에서의 VOCs 배출저감은 사전오염예방 차원에서 VOCs 배출이 적은 원료 및 대체품의 사용과 공정개선을 1차적 목표로 하고 2차적으로 회수 및 처리기술 등 배출방지의 사후관리(end-of-pipe)를 활용하는 방향으로 추진되어야 할 것이다.

이에 VOCs에 대한 특성 및 영향을 알아보고 VOCs의 처리기술에 대한 개관을 살펴봄으로써 페인트 및 인쇄공장의 VOCs 처리설비 선정에 조그마한 도움이 되고자 본 자료를 작성하였다.



2. VOCs 특성 및 영향

VOCs(Volatile Organic Compounds)란 휘발성유기화합물을 총칭하는 것으로 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발한다.

그러나 VOCs는 수많은 화합물의 총칭이고 발생원도 다양해 그 범주를 정하기는 어렵다.

VOCs 유기용제 사용과 액체연료의 사용, 수송, 저장 및 자동차 등 이동배출원에서 사용되는 연료에 의해 대기중으로 배출된다. 또 산업계에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학 및 제약공장 그리고 플라스틱의 건조공정에서 배출되는 유기 가스 등 매우 다양하다.

VOC는 자체의 성질이 유해할 뿐만 아니라, 대기중에 배출되어 질소 산화물과 함께 광화학 반응성에 기여한다

VOC는 인체 및 동식물에 유해한 2차 오염물질인 광화학산화물을 형성하는 전구물질로서 오존오염을 증가시켜 오존주의보 및 경보발령의 원인이 되고 있다. 현재 점점 악화되고 있는 대도시의 시정장애와도 관련이 있는 물질이다. 현재 우리나라의 수치상 대기질 개선에도 불구하고 실제 피부로 느끼는 오염도가 크게 느껴지게 하는 중요한 대기오염물질이다.

VOC는 여러 가지 형태로 대기에 영향을 주고 있다. 또한 그 종류 및 대기중 반응의 형태에 따라 대류권 오존오염, 성층권 오존층 파괴 및 지구온난화 등으로 환경 및 건강에 영향을 초래하고 있으며, 유럽 및 OECD 등 구미선진국에서는 VOC 감축을 대기질 관리의 주요 정책수단으로 이용하는 국가가 증가하고 있는 추세에 있다.

VOCs는 대기중에 존재하면서 인간의 호흡기

를 통해 인체로 들어와 중추신경계 마비에 따른 지남력(시간, 장소, 사람의 인식기능) 장애, 현기증, 혼돈, 발암유발, 심한 노출시 혼수상태, 마비 및 사망 등을 일으키고, 만성중독인 경우 회복 불능의 평생 신경장애를 일으켜 인간생활에 막대한 지장을 초래한다.

특히 도료제조, 인쇄잉크제조 및 사용시 발생하는 VOCs 가스는 생산공정내의 작업환경을 악화시켜 작업자의 건강에 위해를 끼칠수 있으므로 작업공정 중 발생하는 VOCs 물질의 완벽한 포집 및 발생원의 근본적 차단이 필요하다.

3. VOC 배출 실태

VOC는 주로 연료의 불완전 연소와 석유류 제품, 유기용제 및 페인트의 증발(사용 및 저장)시에 발생하며, 발생원은 자동차, 석유정제 및 석유화학 제조시설, 저유소, 주유소, 세탁소, 인쇄 및 출판시설, 각종 도료 제조 및 도료저장시설, 유기용제를 다량으로 사용하는 장소에서 발생하며 예상 배출량별 구성비율은 [표 1]과 같다.

[표 1]은 VOC의 배출규제 및 준수로 인한 배출 저감효과를 고려하지 않은 가정하에서 배출원별로 예측가능한 자료를 토대로 2005년까지의 배출량의 추정치이다. [표 1]에서와 같이 주요 배출원의 배출량의 구성은 2001년도를 기준으로 할때 VOC의 주요 배출원은 자동차 운행(34.1%), 도장산업(46.3%) 등으로 자동차 관련 부분의 VOC의 배출이 전체 배출량의 80%로 정도를 차지하고 있어 향후 VOC 배출규제의 집중적인 관리대상이 될것으로 예상되며 특히 도장공정의 VOCs 의 배출에 대한 규제강화는

[표 1] 배출량 및 향후 예측

(단위 : 톤)

배출원		연도	2001	2002	2003	2004	2005
자동차 운행	배기관 배출량		235,118	45,779	256,434	267,092	277,750
	증발배출		52,983.4	56,782.0	60,580.6	64,379.2	68,177.8
	소 계		288,101.4	302,561.0	317,014.6	331,471.2	345,927.8
	Stage I		25,058	26,836.0	28,614	30,392	32,170
주유소	Stage II		30,669.7	32,846.0	35,022.3	37,198.6	39,374.9
	소 계		55,727.7	59,682.0	63,636.3	67,590.6	71,544.9
도장 산업	도료제조		39,445.4	41,554.0	43,662.0	45,771.2	47,879.8
	도장과정		351,460.6	370,143.8	388,826.9	541,430.6	568,685.4
	소 계		390,906.0	411,697.8	432,488.9	587,201.8	616,565.2
인쇄	잉크제조		5,369.4	5,750.8	6,132.2	6,513.6	6,895.0
	인쇄과정		19,115.7	19,295.4	19,475.1	19,654.0	19,834.5
	소 계		24,485.1	25,046.2	25,607.3	26,167.6	26,729.5
세탁소			17,803.0	18,529.6	19,256.2	19,256.2	19,982.8
도로포장			26,552.6	27,667.0	28,781.4	29,895.8	31,010.2
유류 시설	저장시설		10,961.7	11,824.0	12,686.3	13,548.6	14,410.9
	출하시설		29,762.4	31,318.0	32,873.6	34,429.2	35,984.8
	소 계		40,724.1	43,142.0	45,559.9	47,977.8	50,395.7
합 계			844,299.9	888,325.6	932,344.6	1,109,561.0	1,162,156.1

(자료 : 환경부, 휘발성 유기화합 물질 규제대상 설정 및 관리 방안에 관한 연구에서 발췌)

필연적일 것이다.

또한 페인트 및 잉크제조, 인쇄과정 등에 의한 VOCs 배출도 꾸준히 증가추세에 있어 이에 대한 대책이 필요하다.

II. 본론

1. VOCs 방지시설 선정

- 1) VOCs 배출억제 및 방지시설 설치 기준
- 2) VOCs 방지시설 선정시 고려사항

전술한바와 같이 VOCs 처리는 시스템 및 흡착제의 적용에 따라 다양한 처리 기법들이 실용화되어 있다. 따라서 VOC 처리시설의 선택은 다음과 같다.

- ① 배출시설의 배출특성(풍량, 농도, 배출물질의 종류, 안전성)
- ② 처리 목적(용제회수 재사용, 연소산화 후 폐열회수, 단순악취제거)
- ③ 경제성(설치비, 운전경비 및 보수유지성, 설치공간)
- ④ 안전성(화재 및 폭발에 대한 고려)
- ⑤ 향후 대응성 규제강화에 따른 적합성 등을



[표 2] VOCs 배출억제 및 방지시설 설치 기준

구분(업종)	배출시설	배출억제 및 방지시설의 설치 등에 관한기준
1. 유기용제 및 페인트 제조업	가. 제조시설	(1) 국소배기장치 및 휘발성유기화합물질 방지시설을 설치하여야 한다. (2) 펌프, 밸브, 배관에 대하여는 육안으로 누출여부를 확인하고 누출시에는 15일 이내에 이를 수리하여야 한다. (3) 혼합시설과 이동식 저장시설 상부에는 덮개를 설치하여 외부공기와의 접촉을 최소화하여야 한다.
	나. 저장시설	(1) 저장시설은 밀폐구조이어야 하며, 환기구를 통해 배출되는 휘발성 유기화합물질은 방지시설을 설치·처리하여야 한다. (2) 충전시 배출되는 휘발성 유기화합물질은 전량 운송차량으로 회수하여야 한다.
2. 자동차제조업	가. 도장시설	(1) 연속도장공정, 즉 메인부스(main booth)에 대하여는 다음과 같다. (가) 기존시설의 경우 유기용제 사용을 억제하고 사용도내 유기용제 함유량을 단계적으로 줄인다. (나) 신규시설의 경우 휘발성 유기화합물질 배출량이 전착 도장면적당 메탈릭도료(metallic paint)를 사용하는 경우는 120g/m ² , 고체도료(solid paint)를 사용하는 경우는 60g/m ² 이하로 배출되는 시설을 갖추어야 한다. (2) 그외 도장시설(건조시설과 혼합시설을 포함한다)의 경우는 국소배기장치 및 휘발성 유기화합물질 배출을 억제할 수 있는 방지시설을 설치하여야 한다.
	나. 저장시설	1. 유기용제 및 페인트 제조업중 2. 저장시설의 기준에 준한다.
3. 기타 제조업	가. 세정시설	(1) 유기용제 사용시설은 밀폐구조이어야 하며 국소배기장치 및 휘발성 유기화합물질 방지시설을 설치하여야 한다.
	나. 도장시설	(1) 도장시설에는 국소배기장치 및 휘발성 유기화합물질 방지시설을 설치하여야 한다. (2) 건조시설에는 국소배기장치 및 휘발성 유기화합물질 방지시설을 설치하여야 한다.
	다. 저장시설	1. 유기용제 및 페인트 제조업중 2. 저장시설의 기준에 준한다.

종합적으로 검토하여 선택되어야 한다.

특히 페인트 및 잉크제조공정, 인쇄공정 등의 사업장의 경우 VOCs의 배출특성이 대풍량 저농도로 배출됨에 따라 처리기술 적용은 처리효율, 처리의 경제성등을 고려할 때 많은 어려움이 있다.

또한 배출 VOCs 물질 중 폭발성이 있는 MEK, MIBK 함유로 안정적 처리가 요구되고, 흡착제의 재생에 따른 노화(고비점물질의 축적)

및 화재 위험 등의 문제점에 대한 완전한 해결은 물론 저농도의 흡착에 탁월한 성능을 보장할 수 있어야 한다.

대부분 24시간 연속운전 보다 주간에만 가동되는 준연속 운전이 많고, 배출 VOCs 물질에 유기금속화합물 등 촉매독 유발물질이 함유되어 있다.

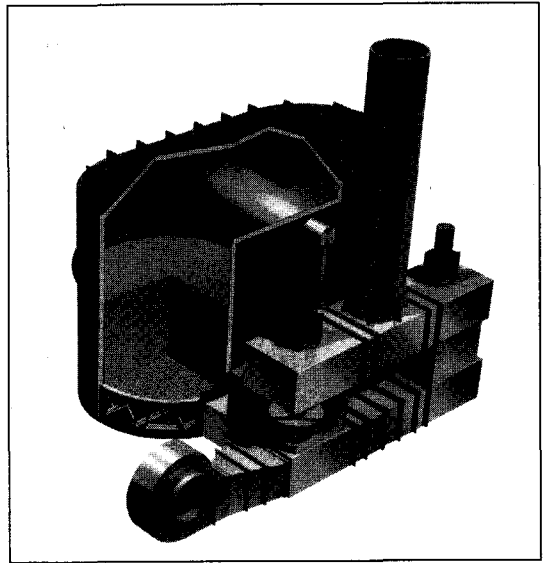
따라서 페인트·잉크 제조 및 인쇄공정 등 사업장의 VOCs 방지시설 선정시 위의 모든 사항을

만족시킬수 있는 처리방식은 흡착·농축 처리법이 가장 적용성이 높은 처리방법이라 할 수 있다.

이러한 측면에서 흡착 농축 처리법의 일종인 (주)세다의 지올로터농축기(소수성지올라이트를 이용한 VOC 처리 시스템)는 농축기 제조에 독보적 기술을 확보한 미국의 MUNTERS사의 제품으로서 이러한 모든 문제점을 해결할 수 있는 획기적인 시스템이다.

즉 배기중인 VOCs 가스를 고농도, 소풍량으로 농축함으로써 경제적인 처리가 가능하며, 흡착공정을 통과한 배기는 완벽하게 VOCs가 제거된 청정공기로 대기중에 배출된다. 또한 농축된 VOCs는 연소 산화되어 Rotor의 탈착 열원으로 활용함으로써 경제성 확보가 가능하다.

(그림 1) 축열식 연소 산화기



2. VOCs 방지시설 종류

2-1. 축열식 연소산화법

1) 개요

축열식 연소산화법 (Regenerative Thermal Oxidation : RTO)은 세라믹(Ceramics) 축열재로 처리가스 온도를 820~950℃로 가열하여 산화시키는 방법

2) 장점

- 높은 파괴효율(99% 이상)
- 높은 열회수율로 연료비 절감 가능함
- 경제적인 폐열회수 사용 가능함
- 고농도 처리에 적합함

3) 단점

- 초기 자본비가 많음
- 화재 위험성을 고려하여 장치의 격리설치가 필요함

- VOCs 농도 및 풍량 변화에 대한 적용성이 문제됨

- 저농도 및 대풍량 처리에 부적합함

4) 적용성

- 화재 위험성이 없는 공간이 확보되는 현장
- 운전비 Down 차원에서 고농도(수백ppm 이상)의 배출 VOC 처리에 적합함
- 폐열회수 사용가능 경우에 경제성 확보가 가능함

2-2. 촉매 연소 산화법

1) 개요

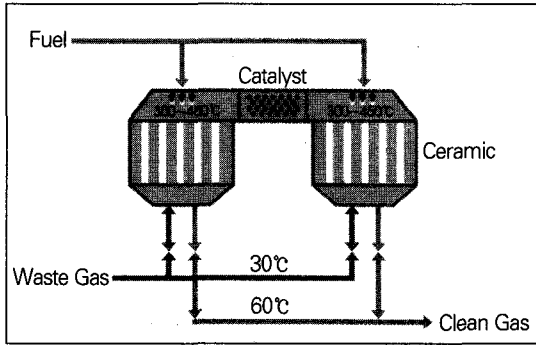
촉매 연소 산화법(Regenerative Catalyst Oxidation : RCO)은 촉매에 의해 처리가스 온도를 200~400℃로 가열하여 산화 분해시키는 방법

2) 장점

- 높은 파괴효율 (99% 이상)



[그림 2] 촉매 연소 산화기



- 저온연소로 연료비 절감 및 NO_x 발생이 적다
- RTO 대비 설치 공간이 적게 소요됨

3) 단점

- 유기실리콘, 인 등 촉매 열화물질이 포함되어 있는 경우 대책이 필요함
- 촉매 수명은 대략 3~5년 정도로 촉매 교환이 필요함
- VOCs 농도 및 풍량 변화에 대한 적응성 문제됨

4) 적용성

- 화재 위험성이 없는 공간이 확보되는 현장
- 촉매독 유발물질이 함유되지 않은 VOCs 배출 공정에 한정됨

2-3. 흡착 농축 처리법

1) 개요

활성탄 또는 지올라이트 등의 흡착제로 저농도의 VOCs를 1차적으로 흡착하고, 흡착완료된 흡착제는 탈착·농축(10~15:1)하여 연소 또는 응축 회수하는 시스템으로서 흡착·탈착(재생)이 연속적으로 반복 수행된다. 실용화 시스템은 Honey Rotor(벌집구조의 회전체형 흡착제) 및

Two Bed or Three Bed System, 유동상층 System 등이 있다.

2) 장점

- 높은 흡착효율(95% 이상)
- 저농도 대풍량의 VOCs 처리에 적합함
- 화재의 위험성이 낮음
- VOC 농도 및 풍량 변화의 영향이 적음
- 운전, 보수가 용이함

3) 단점

- 연소법보다 설치공간이 다소 많이 필요함
- 반복 흡·탈착에 따라 흡착제의 효율이 저하(지올라이트의 경우 효율 저하 우려 없음)됨
- 처리가스에 함유된 입자상 물질의 여과 전처리 장치가 필요함

④ 적용성

- 저농도, 대풍량의 경우 매우 적합(페인트, 인쇄공장의 배기처리에 적합)함
- 배출농도 및 풍량변화가 많은 경우에도 효율적임
- 화재 위험성이 있는 현장에 적용 적합함

2-3-1. 흡착 농축 System 종류 및 특징

1) 고정상식

① 시스템의 구성

활성탄을 충전한 복수의 탑을 교대로 흡착과 탈착을 주기적으로 반복되도록 System 구성된다.

② 흡착제

흡착가스 및 처리목적에 따라 입상활성탄, 지올라이트, 섬유상활성탄이 사용되나, 주로 입상활성탄이 사용된다.

③ 탈착가스

탈착가스로는 System, 질소가스, Hot Air(지

올라이트, 섬유상필터 사용시)가 주로 사용된다.

④ 후처리

탈착가스 처리방법으로 농축회수와 연소산화법이 사용된다.

⑤ 특징

- 반복 사용시 흡착제의 열화(고비점 물질 축적)에 따라 효율이 저하된다.
- System 탈착시 회수용제의 함유율이 높아 2차 처리가 필요하며 폐수발생의 2차 오염원이 우려됨
- 케톤계 용제는 발화 위험이 있어 대책이 필요함

⑥ 적용성

소용량, 저농도 경우에 적합하다.

2) 유동상식

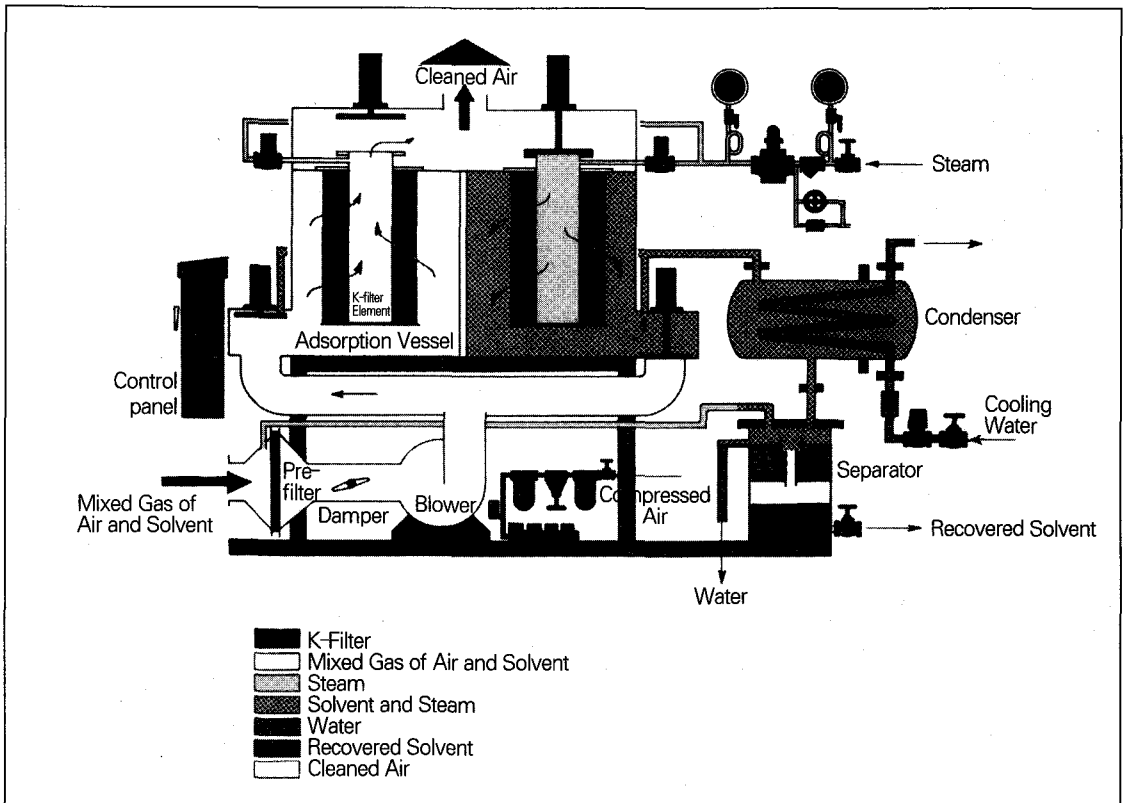
① System 구성

흡착부, 탈착부 및 농축부를 별도로 설치하고 흡착제를 반송 블로어(Blower)를 이용하여 각 공정에 연속 이동 및 처리하는 시스템을 구축함으로써 필요에 따라 흡착제 재생부활부를 설치 운영한다.

② 흡착제

유동상 및 내마모성의 확보가 가능한 흡착제를 사용하여야 하며 주로 구상활성탄(BAC)를

(그림 3) 촉매 연소 산화기





흡착제로 활용한다.

③ 탈착가스

스팀(Steam) 및 질소가스가 주로 사용된다.

④ 후처리

탈착가스를 Steam 또는 질소가스를 사용하기 때문에 농축회수 시스템이 사용된다.

⑤ 특징

- MEK, Cyclohexane 등과 같은 발열반응물질 함유시 흡착제의 불순물로 인한 촉매반응(화재, 폭발) 발생 가능성 때문에 질소가스와 같은 불활성 가스 사용이 불가피하다..

- 흡착제가 상대적으로 매우 고가임(입상활성탄 대비 10배)

- Steam 탈착시 회수 용제에 함수율이 높아 재사용이 곤란하고, 농축후 폐수발생으로 2차 오염원이 우려됨.

⑥ 적용성

배출농도가 비교적 높고 소용량의 배출원에 설치하여 용제를 회수 재활용시 경제성 확보가 가능하다.

3) Honey Rotor (지올로터 농축기)

① System 구성

흡착제를 Disk상 또는 Drum상으로 설치후 흡착 Bed를 회전시키면서 흡착 및 탈착이 연속적으로 수행되는 처리 시스템이다.

② 흡착제

흡착가스 및 처리 목적에 따라 입상활성탄(GAC), 지올라이트(Zeolite), 섬유상활성탄(ACF)를 사용하나 주로 지올라이트를 사용하다.

③ 탈착가스

탈착용 가열공기(Hot Air)가 이용된다.

④ 후처리

용제 회수 목적으로 이용되는 농축 회수 방식과 폐열회수 System 구축을 하여 탈착가스를 열원으로 활용하는 연소산화방식이 있다.

⑤ 특징

- 흡착제로 지올라이트를 사용할 경우 고비점 물질로 인한 흡착제의 열화가 없음.

- 불순물이 없어 흡착시 매우 안정적임. 즉 불순물의 촉매작용에 의한 발화, 폭발 위험이 전혀 없음.

- 탈착가스의 열원은 농축 Solvent를 연소후 발생열을 활용하므로 경제적이다.

⑥ 적용성

저농도 대용량 VOC 처리에 매우 적합함.

2-4. 생물학적 처리법

1) 개요

미생물을 이용하여 배출가스 중의 VOC 물질을 분해 제거하는 방식으로서 주로 구미지역에서 개발 보급되고 있으며 향후 신기술로의 발전이 예상된다.

2) 장점

- 다른 공정에 비해 운전비용이 저렴함

- 2차 오염문제가 없음.

- 저농도의 배출가스에 유리함

3) 단점

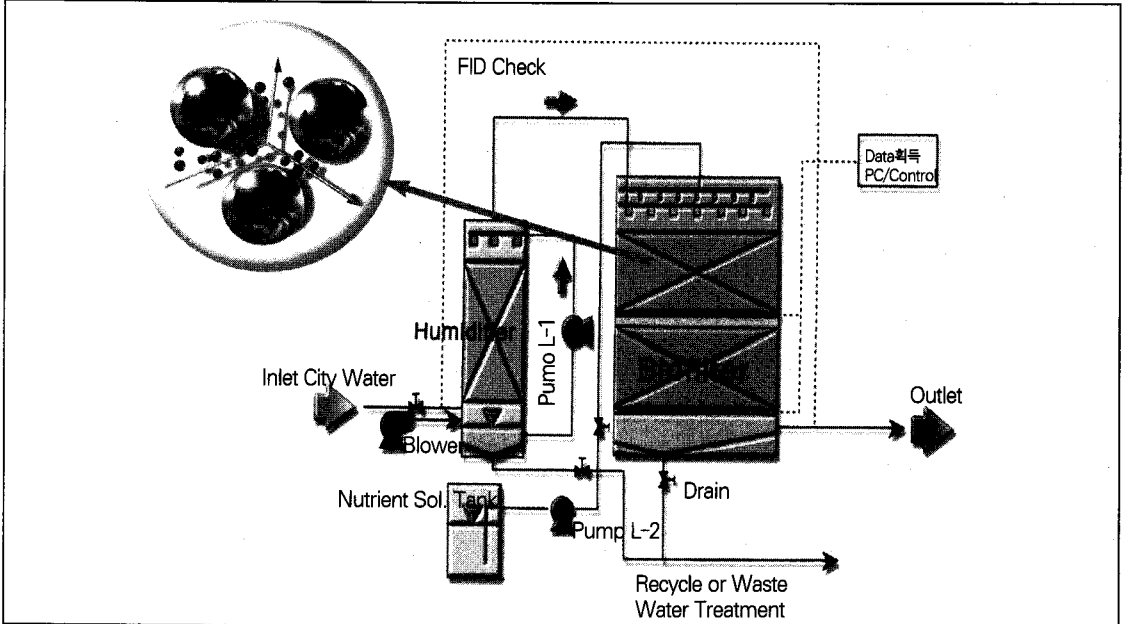
- 넓은 설치 공간이 필요(고농도 VOC 처리에 부적합)함

- 배출농도 변화에 대한 대책 수립이 필요함

- 초기투자비 과다함

- 동절기에는 가온(30℃), 가습 Steam 필요로 운전비 상승을 초래함(계절적 변화에 따른 유지관리에 어려움이 따름)

[그림 4] 생물학적 처리시스템



- 4) 적용성
- 단순 VOC 및 저농도 VOC 처리에 적합함
 - 기술개발에 따라 향후 유망 VOC 처리기술로 각광 받을 가능성이 높다.

3. VOCs 처리 시스템

3-1. 개요

주로 인쇄 및 페인트공정에서 배출되는 VOCs는 저농도(보통 500ppm이하)로서 MEK와 MIBK 등이 함유되어 있다. 연소장치는 배가스를 직접 처리하는 장치로서, 배가스의 VOCs 농도가 저농도일 경우는 설비비 및 운전비가 모두 고가이어서, 경제적 처리가 어렵게 된다.

저농도의 배가스로부터 VOCs를 분리하고, 소풍량으로 농축하는 장치가 농축장치로, 소풍량

의 농축가스를 처리하는 소형 연소장치와 조합함으로서, 저농도 배가스에서도 경제적으로 처리할 수 있다. 농축장치는 대부분이 활성탄과 소수성 지올라이트의 하니콤상로터를 사용한 하니컴식 농축장치로, 원리는 같지만 흡착제의 흡착 특성, 흡착효율, 흡착제를 열화시키는 고비점 물질, 습도에 의한 영향, 인화성 등을 고려할 때 소수성 지올라이트를 Honeycomb 구조의 원반(Disk) 형태로 성형하여 원반을 일정속도로 회전하면서 흡착, 탈착, 냉각의 일련 공정이 연속적으로 이루어지는 지올로터 농축기가 가장 적합한 설비로 채용되고 있다.

3-2. 시스템 구성 및 구동원리

본 시스템은 배기 중에 함유된 저농도의 오염 물질을 흡착 농축 처리하는 Rotor부와 농축된 배



기가스를 처리하는 후처리부로 구성되어 있다.

후처리부는 현장 특성 등을 고려하여 RTO, RCO 등의 연소소각시스템 및 응축회수 System 등의 다양한 적용이 가능하다. VOCs 처리의 일반적인 후처리 System은 연소소각 System으로 농축된 VOCs 물질을 연소 산화처리하고 폐열은 회수되어 Rotor의 탈착 열원으로 활용된다.

공정중 발생된 대풍량, 저농도의 배기는 Rotor의 흡착부에서 소수성 지올라이트를 통과하면서 오염 물질이 95% 이상 흡착제에 되어 대기중에 방출되며 흡착된 오염물질은 Rotor의 회전에 의해 탈착부로 이동되어 유입공기의 10%정도의 유량으로 농축, 탈착된다.

탈착된 공기는 연소 소각기로 보내져 소각기의 열원으로 활용되며 이때의 발생열은 탈착 공기의 가열원으로 회수된다. 탈착후 Rotor의 냉각은 초기 유입공기의 일부(약10%)를 Rotor의 냉각 Zone으로 통과시킴으로써 가능하다.

탈착 농축공정에서 유량을 1/10로 축소한 농도는 10배 증가시킴으로써 경제적인 후처리(연소소각)가 가능할 수 있다.

지올로터 농축기는 R.T.O에 비하여 연료 소모량이 매우 적고 Nox의 발생이 적으며 압력손실이 작아 Fan의 동력비를 절감시킬 수 있는 등 운전비용의 최소화, 설비운전의 안전성 설치의 콤팩트 등의 장점이 있다.

3-3. 소수성 지올라이트 흡착·농축처리 시스템

농축법은 비교적 저농도의 배가스를 흡착제를 이용하여 고농도의 가스로 전환하는 것으로 흡

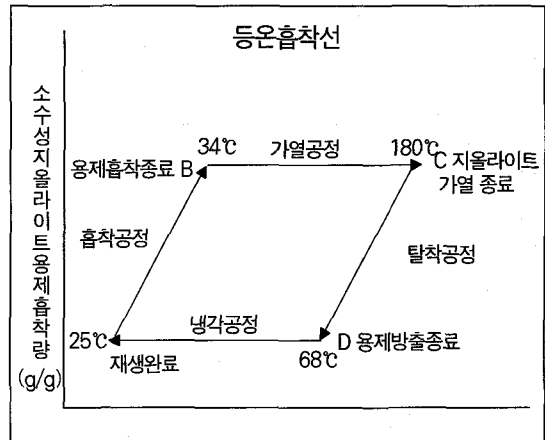
착제에 있어 흡착현상은 발열현상이고 탈착현상은 흡열 현상으로 그 열량은 거의 응축잠열(증발잠열)에 가깝다.

흡착제를 이용한 농축법은 이러한 현상을 이용하여 처리가스 중에 함유되어 있는 유기성분을 저온에서 흡착제에 물리흡착시켜 소량의 가열공기로 탈착 시킴으로서 이루어진다. 소수성 지올라이트에 의한 흡·탈착 사이클은 [그림 5]과 같다.

[그림 5]에서 예를 들면 34℃와 180℃에서 가열하면 180℃의 흡착등온선으로 이동하여 흡착된 유기성분이 탈착되고 가열공기에 의해 분리·제거된다. D점에서의 탈착공정이 종결되면 소수성지올라이트(지올로터)가 냉각되어 재생이 완료된다.

회전기가 회전함에 따라 흡착 탈착(재생) 냉각이 연속적으로 일어나면서 처리 대상 가스가 농축되고 농축된 가스는 촉매연소나 열연소에 의해 제거된다. [그림 5]를 단계별로 살펴보면 다음과 같다.

[그림 5] 소수성 지올라이트에 의한 흡·탈착 사이클



3-3-1. 흡착

흡착지역으로 유입된 처리가스는 배가스에 포함된 유기성분이 흡착제에 흡착되고 정화된 처리가스는 대기로 방출된다. 유기성분이 흡착제에 흡착하는 현상은 발열현상으로 흡착시 응축잠열이 발생하기 때문에 흡착제 및 처리가스의 온도가 약간 상승한다.

실제운전 결과 흡착제에 유입되는 VOCs 가스 온도가 25℃일 때 흡착시 응축잠열의 영향으로 처리가스 온도는 34℃로서 9℃상승하였다.

3-3-2. 탈착(재생)

유기성분을 흡착한 흡착제는 탈착지역으로 이동하고 여기에서 가열된 공기 (180℃)에 의해 흡착된 유기성분이 탈착되어 흡착제가 재생되며 가열공기는 고농도의 유기성분을 함유하게 된다. 흡착현상과는 반대로 탈착현상은 흡열반응이며 탈착시 증발잠열을 필요로 한다.(실제운전 결과 탈착가스 유입온도 180℃가 탈착후 유출가스 온도는 68℃로 하강하였다).

공정에서는 충분한 열량공급이 요구된다.

특히 탈착시 기흡착된 고비점 VOC 물질의 탈리를 위해서는 180℃이상의 고온의 탈착이 필요하다.

3-3-3. 냉각

탈착공정에서 재생된 흡착제 역시 가열되어 흡착성능이 저하되므로 다음 지역에서 대기에 의해 냉각되어 또 다시 흡착구역으로 이동한다.

일반적으로 냉각 및 가열에 사용되는 공기는 열효과를 고려해야 하는데 냉각용 유입가스는 냉각시 흡착제의 현열에 의해 온도가 상승(실제

운전결과 냉각용 유입가스 온도 25℃가 흡착제 냉각공정 거친후 온도는 82℃로 상승함)하므로 이를 탈착에 필요한 온도까지 상승시켜 탈착용 가열공기로 이용한다. 또한 탈착에 이용되는 가열공기는 온도가 너무 높을 경우 유기성분을 변질시켜 흡착제에 악영향을 끼쳐 농축성능을 저하시키므로 탈착용 가열공기 온도는 대상이 되는 유기성분의 비점보다 낮은 온도를 유지한다.

흡착제의 성능향상을 위해 농축장치의 전단에 먼지성분을 분리·제거하기 위한 필터나 가스농도의 변동을 흡수하기 위한 필터를 설치한다.

10~15배로 농축된 처리가스는 촉매 또는 직접연소에 의해 처리되며 일반적으로 탈착용 가열공기의 열원은 연소 폐열이 이용된다. 하니컴식 농축장치는 구미와 일본에서 도장, 인쇄 농축장치에 있어 가열 및 탈착공정은 동시에 행해지며 농축배율은 처리가스의 풍량과 탈착용 가열 공기량의 비로 정해진다.

따라서 농축배율이 너무 높을 경우 탈착용 가열 공기량이 적게 되어 탈착에 필요한 열량을 얻을 수 없으며 충분한 탈착이 이루어지지 않아 농축성능이 저하된다. 농축장치는 구조상 흡착제를 하니컴 담체에 함침하여 이것으로 흡·탈착을 동시에 연속적으로 행한다.

농축장치의 처리 풍속은 1.5~2.0m/s로서 일반적인 흡착설비 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 배가스농도가 100ppm이하에서는 농



속도가 10~15배로 되기 때문에 연소처리의 경우, 직접 처리하는 방식에 대해서 연소장치는 1/(10~15)의 소용량이 되어 특히 운전비가 경제적이다.

3-3-4. VOCS 처리 시스템 구성

- ① VOCS 처리시스템 지올로터 농축기구성도
- ② 구간별 유량, 온도 및 압력손실 변화

3-3-5. 소수성 지올라이트의 특성

자연상태의 Zeolite는 암석에서 결정상태로 발견되며 화산암이나 고대 해저층에서 퇴적상태로 발견된다.

최근의 silicate와 동등한 합성 Zeolite의 제조가 가능해졌다.

합성 Zeolite는 VOCs 제거 시스템에 가장 알맞은 독특한 성질을 지니고 있다. Munters의 독창적인 소수성 Zeolite 흡착기술은 VOCs 제거의 새로운 돌파구를 만들었다. 이는 20년간 개발을 통한 새로운 기술로서 몇가지 중요한 특징을 지니고 있다.

1) 소수성 (Hydrophobic Properties)

최근의 공정 기술 개발로 여러 Zeolite들의 원자 구조 변경이 가능해졌다.

알루미늄을 실리콘 원자로 대체하는 Zeol의 특허 화학공정으로 인해 Zeolite는 물을 흡수하지 않고 발수해버리는 소수성을 띄게된다. 이와 같은 소수성은 자연상태의 Zeolite나 합성 Zeolite 중에서도 아주 독특한 특성이다.

대부분의 VOCs 배기는 다량의 수분을 함유하고 있기 때문에 소수성을 지니지 않는 흡착제는 VOCs 흡착을 위한 기공이 거의 물로 충전된다.

소수성 Zeolite의 기공들은 물로 채워지지 않기 때문에 휘발성유기화합물 분자들은 흡수, 흡착할수 있는 더 넓은 공간을 지니게 된다.

2) 불연성

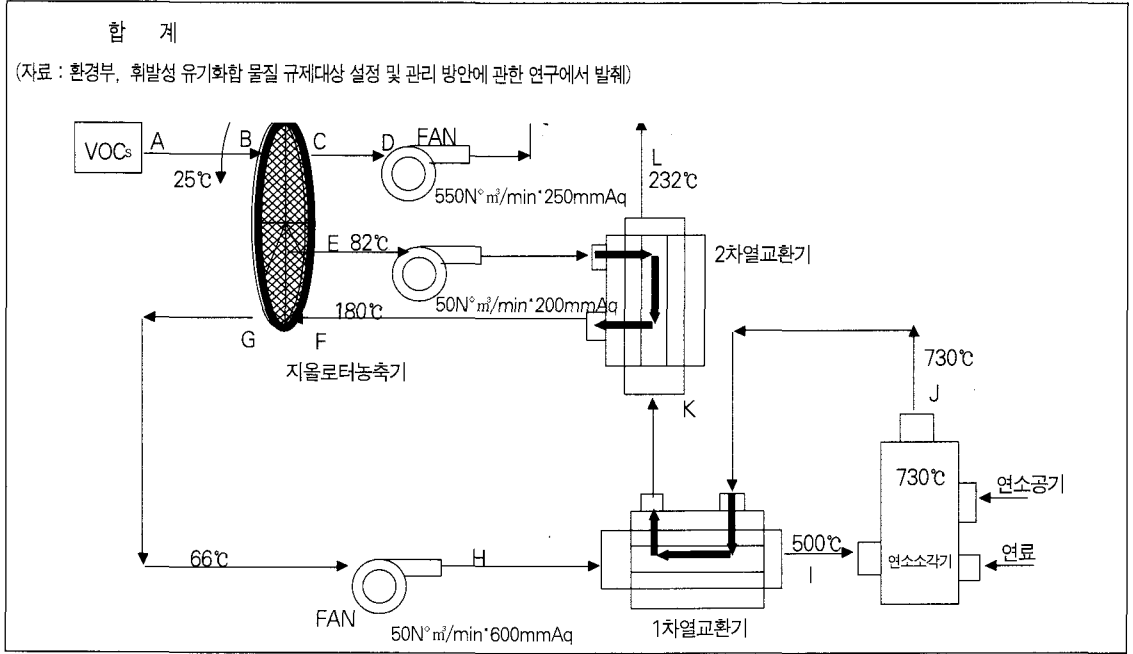
소수성 Zeolite는 매우 안정되어 있는 합성 무기 결정으로서 어떠한 촉매성 특성물 또는 유기물과는 반응하지 않는다.

몇 종류의 반응성 Solvent(Ketone류 일부)는 활성탄 설비에서 심각한 안전상의 문제를 유발시킨다. MEK나 Cyclohexanon은 알려진 발열 반응 물질들로 이들의 부산물이 활성탄에 손상을 입힌다. 이와 같은 반응들은 부분적으로 활성

[표 3] 구간별 유량, 온도 및 압력 손실 변화

구분	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
유량 Nm ³ /min)	600	600	550	550	50	50	50	50	50	50	50	50
온도 (°C)	25	25	34	34	82	180	68	68	500	730	288	232
VOC (kg/hr)	27	27	2.2	2.2	0.2	0.2	24.8	24.8	24.8	0.25	0.25	0.25
정압 mmH ₂ O	-165	-178	-205	-213	-197	-191	-219	378	152	102	51	25

[그림 6] VOCs 처리시스템 구성도



탄에 포함된 불순물들의 촉매 작용에 의하여 발생된다.

반면에 소수성 Zeolite는 촉매 활동을 할 어떠한 불순물도 함유하지 않고 있다. 또한 반응을 촉진하지도 않는다. 만약에 이와 같은 반응이 발생하더라도 Zeolite는 불순물을 배출시킬 수 있는 높은 온도로 탈착 시킬 수 있으며 이 경우에도 Zeolite는 전혀 손상되지 않는다. 또한 열과 강산에도 잘 견디며 불연성이다. 이런 특성으로 인해 고비점화합물에도 적용이 가능하다.

3) 흡착특성(Adsorptive Properties) 및 기공의 균일성

소수성 Zeolite는 균일한 제조조건하에 생산되어 기공 구조들이 균등한 공간을 지니게 되어

각 Zeolite의 기공크기는 분자의 흡수와 흡착 크기를 결정한다.

소수성 Zeolite는 약 8Å 크기 이하의 유기분자를 흡착할수 있다. 대부분의 VOCs 물질의 기공 크기는 8Å 이하로서 소수성 Zeolite에 효율적으로 흡수, 흡착된다.

[그림 2]에서와 같이 Zeolite의 기공은 동일한 크기인데 반하여 활성탄은 기공의 분포가 넓고 큰 기공의 분포가 많다. 이와같은 분포는 다양한 크기의 물질에 폭넓게 활용된다. 그러나 이와같은 특징(기공의 넓은 분포) 때문에 고비점 물질들이 쉽게 흡착될수 있고 무거운 분자가 흡착되면 이들이 작은 기공을 막아 향후 흡착을 방해한다.

소수성 Zeolite는 좁은 기공 범위를 가지며 이



[표 4] 일반적인 VOCs 물질들의 기공크기

물질명 및 분자식	기공의 크기(Å)	물질명 및 분자식	기공의 크기(Å)
암모니아 NH ₃	2.6	벤젠 C ₆ H ₆	5.9
포름알데이드 CH ₂ O[HCHO]	3.3	자일렌 C ₈ H ₁₀	5.9
메틸에틸케톤(MEK) C ₄ H ₈ [CH ₃ COCH ₂ CH ₃]	4.3	톨루엔 C ₇ H ₈	5.9
MIBK	4.4	사염화탄소 CCl ₄	5.9
프로필렌 C ₃ H ₆	4.5	사이클로헥산 C ₆ H ₁₂	6.0
트리클로로에틸렌 C ₂ HCl ₃	5.3	스틸렌 C ₈ H ₈	6.0

로 인해 고분자물질에 의하여 오염되지 않으므로 기공이 막히지 않는다.

Zeolite의 기공크기는 흡착될 물질이 고착되지 않는 크기로 선택하여 가공할수 있으며 이로 인해 Zeolite 표면으로부터의 탈착 에너지를 최소화할 수 있다.

4) 물흡수성 (Water Adsorption)

일반적으로 증기상태의 VOC는 수분을 함유

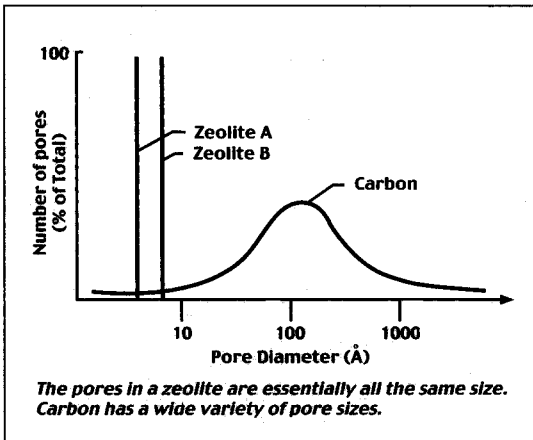
하고 있다. Paint spray 공정중 배기의 상대 습도는 30~95%이다. 이 수분에 대한 흡착제의 효율은 흡착제 선정시 중요한 고려 대상이다.

[그림 3]의 그래프는 소수성 Zeolite와 활성탄의 상대 습도에 따른 물의 흡수성을 보여준다.

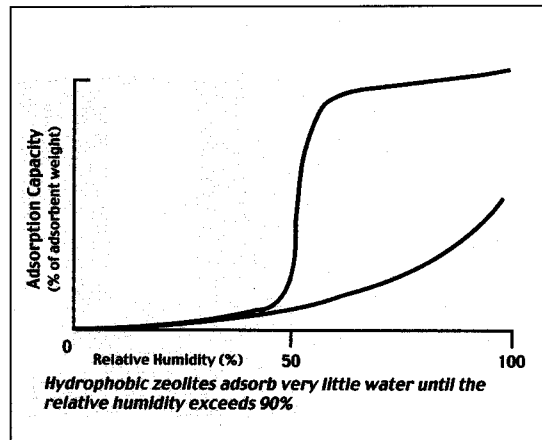
Zeolite는 상대 습도가 90% 이상에 이를 때까지 아주 소량의 수분만을 흡수한다.

반면에 활성탄은 상대 습도가 60% 근처에 이

[그림 2] Zeolite와 활성탄 기공 분포



[그림 3] Zeolite와 활성탄 습도에 따른 물의흡수성



르면 VOC를 흡착하기에 곤란할 정도로 많은 수분을 흡수한다. 따라서, 활성탄은 상대습도가 60% 이상이 되면 사용이 곤란하다.

5) 탈착 (Desorption)

VOCs를 흡착후, 흡착제가 포화상태가 되면

흡착제는 더 많은 유기물을 흡착 할 수 있도록 재생 (탈착)되어야 한다.

탈착은 뜨거운 공기나 불활성 가스로 Zeolite를 불어내는 것으로 가능하다. Zeolite는 고비점 물질을 탈착하거나 고농도로 농축된 VOC를 탈

[표 5] 흡착제별 특성 비교

NO.	내역	종류	입상활성탄	섬유상활성탄	구상활성탄	ZEOLITE	비고
1	기본 사양	형상	Pellet형 (4~8mesh)	섬유상 (선경:15 μ m)	구형 (입경:0.5~0.9mm)	Hony Comb 형태의 성형품	
		조성물질	야자각, Coal Ash	레이온	석유계Pitch 페놀수지계 섬유	SiO ₂	
		평균세공경	1~100Å (Macro Pore 포함)	30Å		8Å	일반적인 VOCs 물질의 분자 크기는 8Å이하임.
		촉매성	다량 불순물 함유로 높다	없다	거의없다. (순도 95%)	없다. 없다.	활성탄의 경우 탄화공정에서 다량의 불순물 함유
		습도에 대한 영향	60%RH 이상에서 사용불가	작다.	60% RH 이상에서는 효율저하	없다.	흡착제 함유 불순물이 촉매작용을 하여 발화 및 폭발의 원인이 됨.
		내구성	아주낮다	높다	높다	아주높다	친수성이 높은 흡착제 경우는 VOCs 물질 흡착 능력 열화 유발
		사용에 따른 열화	고비점 물질 점착 및 부활에 따른 효율 저하 발생	오염물질 점착에 따라 효율저하	오염물질 점착에 문제가 있으나 부활 장치 설치로 효율증가 가능	흡착제의 기공이 작아(8Å) 고비점 물질의 점착이 불가능하여 효율이 지속적임	일반적인 VOC물질의 분자 크기는 8Å이하임.
2	금액	저렴	매우고가	고가	고가		
3	적용성	저효율의 흡착시설 (기존 당사 흡착 시설)	소풍량, 고농도 VOC처리 및 회수처리	고농도의 VOC 처리 설비 및 회수시설	대풍량, 저농도의 VOC 처리 설비		

*** 흡착제의 세공경이 클 경우 고비점 물질의 흡착으로 주기적인 고온 탈착·재생을 수반하는 문제점이 있음. 즉, 일반적인 VOC 물질처리시는 흡착제의 세공경이 작은 것의 채택이 효과적임.



착하기 위하여 사용되는 불활성 Gas의 높은 탈착 온도를 견딜 수 있다.

지울로터농축기에 사용되는 고온공기 (Hot Air)는 탈착농도가 발화 제한점 이하에서 사용되어야 한다.

또한 탈착의 적용에 있어서 회수할 것이냐 연소할 것이냐를 고려하여야 할 것이다.

6) 소수성 지울라이트를 이용한 VOCs 처리 시스템 (지울로터 농축기) 적용사례

① 설비의 제원

- 배출조건

풍량 : 600M/Min

배출물질 : MEK잉크제조성의 VOCs 물질

배출농도 : 50 ~ 150PPM

- 설비

Dust Collector : 200CMM

Rotor : 600CMM

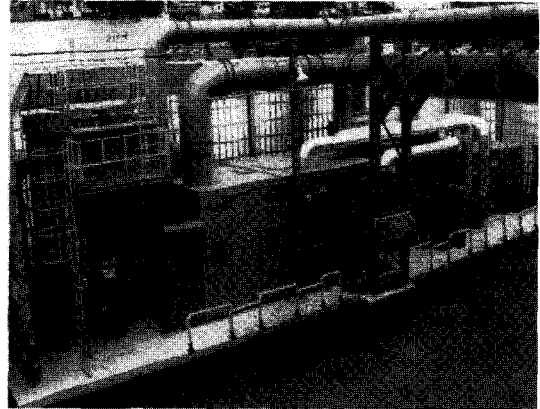
후처리설비 : 복열식 연소소각기

(50CMM, LNG)

농축비 : 1/11

처리효율

(그림4) 대한잉크화학(주) 설비전경



① Rotor : 99%

② 연소소각기 : 99%

III. 결론

지금까지 VOCs 처리기술의 종류와 페인트 및 인쇄공정등의 VOCs 처리에 적용성이 높은 소수성지울라이트를 이용한 VOCs 처리시스템에 대해 기술하였다.

공정중에 발생하는 VOCs 물질은 대기로 배출

[표 6] 처리효율

횟수	입구농도 (THC PPM)	출구농도 (THC PPM)	비고
1	90ppm	N.D	
2	95ppm	N.D	
3	92ppm	N.D	
4	72ppm	N.D	
5	85ppm	N.D	
6	100ppm	N.D	
7	93ppm	N.D	
8	80ppm	N.D	

N.D : Not Detected (불검출), 측정기기 : PHOTOVAG

[표 7] 운전비용분석

구 분	지올로터농축기+복열연소소각	복열연소소각(RTO)	A/C 흡착탑
배출량	600M ³ /Min	좌동	좌동
납구농도	50~150ppm	좌동	좌동
작업시간	8시간/일 × 25일/월 × 12월/년 = 2400시간/년	좌동	좌동
LNG 사용량	7.5M ³ /HR	7.5M ³ /HR	5,000kg × 1,300원/kg × 24회/년 = ₩156,000,000/년 (교체주기: 15일)
LNG공급금액	₩ 304/M ³	좌동	
연료비	₩6,120,000/년	₩6,120,000/년	
흡착제 교체	-	-	
연간 연료비	₩6,120,000/년	₩6,120,000/년	₩156,000,000/년

시 주변환경 및 건강상의 위해도를 고려할 때 반드시 우리가 원하는 수준, 즉 안심하고 생활할수 있는 수준으로 제어되고 관리되어야 한다.

이에 대한 관리 대책의 한 방편으로 우선 배출 공정 및 배출시설에 대한 정확한 이해와 적절한 처리기술 선정이 필수 요소이다.

또한 VOCs 처리기술은 기배출 VOCs 물질에 대한 처리기술에 국한된 것이 아니라 배출시설로부터의 VOCs 물질의 배출(누출)의 최소화(최적화) 및 포집기술 또한 중요한 부분이다.

그러므로 VOCs 처리기술은 배출시설의 설치과정부터 기술적인 적절한 검토가 필수적이며 배출저감을 위한 관리 Mind 또한 중요한 요소이다.

소수성지올라이트를 이용한 VOCs 처리방식의 지올로터농축기는 기존 SYSTEM의 흡착제로 사용되는 활성탄소(Activated Carbon)의 문제점인 반응 폭발성, 재생에 따른 노화(고비점 물질의 축적) 및 화재 위험등의 문제점에 대한 완전한 해결과 저렴한 유기관리 비용은 물론, 저

농도의 흡착에 탁월한 성능을 발휘하는 소수성 Zeolite (Hydrophobic Zeolite)를 사용함으로써 Paint 도장공정 또는 인쇄공정중에 발생되는 VOC처리에는 최적의 SYSTEM이라 할수 있다.

그러나 배출되는 VOCs Gas의 저감을 위해서는 서두에 말씀드렸던 바와 같이 1차적으로 VOCs 배출이 적은 원료 및 대체품의 사용과 공정개선을 통한 배출 저감 노력이 선행되어야 한다.

이와같이 공정개선은 페인트 및 잉크에 대한 많은 연구와 검토를 통해서 각 생산설비에 적합하고 VOCs Gas 배출을 최소화할수 있는 공정개선이 이루어질수 있다고 사료된다.

1차적인 공정개선과 2차적인 처리설비와의 조화가 이루어져야만 깨끗한 공장과 환경관련 법규 및 민원사항에 대응할수 있고 보다 우선적인 것은 생산공장내 쾌적한 작업환경 조성으로 작업자의 생산능률을 향상시킬수 있을것이다. ☞