

연구노트

휘발성 유기 화합물(VOCs) 처리 기술

서 봉 국 · 나 영 수 · 송 승 구*

한국화학연구원 분리소재연구센터 · (주)세계화학공업 · 부산대학교 화학공학과

(2003년 5월 6일 접수; 2003년 7월 21일 채택)

Technologies for Volatile Organic Compounds(VOCs) Treatment

Bongkuk Sea, Young-Soo Na* and Seung-Koo Song**

Membrane & Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), Daejeon 305-600, Korea

*SEGYE Chemical Co., Kyungnam 626-110, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-757, Korea

(Manuscript received 6 May, 2003; accepted 21 July, 2003)

The emission of volatile organic compounds (VOCs) generated from painting and coating processes is a worldwide problem as contributing factors to the development of photochemical smog and other environmental problems. Common methods of reducing VOC emissions are adsorption on activated carbon, membrane separation, absorption, incineration, or catalytic oxidation. In this article, the environmental issues caused by VOC emissions and the trend of legislation against such emissions will be surveyed first. Several conventional control technologies will then be summarized and the characteristics of each process will be introduced. Lastly, some examples will be described to show the hybrid processes which have been industrially applied for the recovery of VOC.

Key words: Volatile organic compounds, VOC treatment, Adsorption, Oxidation, Incineration

1. 서 론

최근, 사회적으로 삶의 질의 향상과 더불어 쾌적한 대기환경에 대한 관심이 높아지면서, 대기환경 보존 및 개선을 위한 각종 대기 오염원들에 대한 규제들이 강화되는 추세에 있다. 그 중에서도 휘발성 유기 화합물(VOCs, volatile organic compounds)은 다양한 형태로 인간의 주변 환경 및 건강에 직접적인 영향을 미치고 있다. 또한, VOC는 NOx와 함께 대기중 광화학반응의 주원인 물질로 알려지면서 지구 환경 보호의 측면에서 오염 물질의 배출 규제가

세계적 규모로 진행되고 있는 가운데, 휘발성 유기 화합물에 대한 배출 규제도 점점 강화되는 경향이 있다. 현재, 합성, 세정, 도장 등과 관련된 석유화학 공업 분야에서 각종의 다양한 유기 용매가 사용되고 있으며, 이에 따라 많은 양의 유기 용매 가스가 발생하고 있다. 이렇게 대량으로 배출되는 VOC에 대한 처리 기술의 개발이 중요한 과제로 떠오르고 있는 가운데, 배출된 유기 용매를 귀중한 자원으로 회수하여 재이용 하는 것도 에너지 및 자원의 효율적 이용의 관점에서 중요하다고 볼 수 있다.

이러한 각종 유기 용매를 포함하는 배기 가스의 처리 방법으로서, 냉각, 흡수, 흡착, 연소법 등이 있으며, 처리 목적, 경제성, 운전 조작 조건 등에 따라 적절한 방법이 선택 사용되고 있다.¹⁾ 최근에는 이러

Corresponding Author : Bongkuk Sea, Membrane & Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), Daejeon 305-600, Korea
Phone : +82-042-860-7247
E-mail : bksea@kRICT.re.kr

한 과거의 방법으로는 처리 곤란한 용매나 종래 기술의 문제점을 개선하기 위한 새로운 방법들이 개발되고 있다. 휘발성 유기 화합물(VOC)의 처리방법은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 VOC 물질을 분리 회수하여 재사용하는 방법과 직접 분해하는 방법으로 크게 나눌 수 있다. 일반적으로, 배출되는 VOC가 단일 배출구에서 비교적 높은 농도로 배출되고 경제성이 있는 경우(즉, 회수비용이 구입비용보다 적은 경우)에는 회수시설을 설치할 필요성이 있다. 활성탄 흡착(Carbon adsorption), 세정(Scrubbing), 저온응축(Cryogenic condensation)은 VOC 회수가 가능한 기술이다. VOC 물질이 회수가치가 충분히 있을 경우 회수시설의 설치 및 운영이 효율적이거나, VOC가 단일 물질이 아닌 혼합 물질로 되어 있거나 유해물질인 경우 또는 회수가치가 없을 경우 회수 시설보다는 분해시설을 설치할 필요성이 있다. 열소각(Thermal oxidation), 촉매소각(Catalytic oxidation), 생물여과(Biofiltration)등은 VOC의 분해시 이용 가능한 기술이다. 소각시설은 대부분의 VOC 물질에 폭넓게 적용될 수 있고, 처리효율이 높아 가장 널리 사용되고 있지만, 오염물질을 포집하여 처리하기 위해 고도의 기술을 필요로 하며 활성탄 흡착과 응축 기술은 VOC의 물리화학적 특성과 배출가스의 특성에 따라 좌우된다.

최근에는 VOC의 회수 재활용을 위한 투과증발 막분리 공정이 각광을 받고 있다. 투과 증발이란 막을 중간 매개체로 하여 공급측의 용액을 투과측에서 감압함으로써 투과성분의 증기압을 낮추어 막중의 투과 속도의 차이에 의해 분리하는 방법으로 분리능은 막소재 물질과 분리 대상물 사이의 상호작용에 의해 이루어진다. 이 방법은 장치비가 고가이고 장치 조립이 복잡할 뿐만 아니라 조작비가 비싸며 막의 안정성 때문에 아직까지 단독공정으로 상업화되지 못한 실정이다.

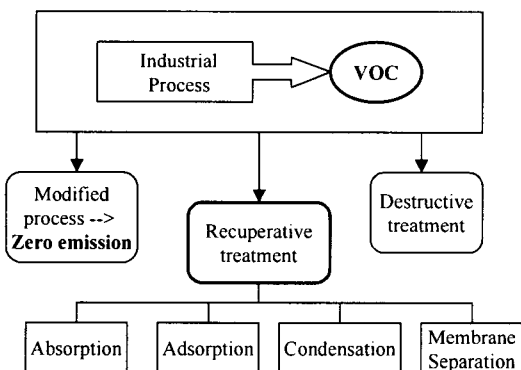


Fig. 1. VOC control strategy in industrial process.

본고에서는 VOC에 의한 대기오염 문제 및 국내외 배출규제 동향과 함께 휘발성 유기 화합물의 분리 및 회수 기술 현황을 소개하고자 한다.

2. 휘발성 유기 화합물(VOCs)

휘발성 유기화합물(VOC)이란 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되고, 대기중에서 질소산화물과 공존시 태양광의 작용을 받아 광화학 반응을 일으켜 오존 및 peroxyacetylnitrate (PAN) 등 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 유발하는 물질을 총칭하는 것으로, 현재 국내에서는 탄화수소류 중 휘발성을 지닌 석유화학 제품, 유기 요제 또는 기타물질로 정의되어 있다.²⁾ 즉, VOC는 대기오염 물질로서의 유기증기(organic vapor)를 포함하는 대기중의 휘발성 유기 화합물을 총칭하는 것으로 주요 VOC를 Table 1에 나타내었다. 배출을 법적으로 규제하는 경우에 대상 물질이 엄밀히 규정되는데, 미국 환경 보건청(EPA)에서는 VOC를 “표준상태(20℃, 101.3kPa)에서 0.13kPa이상의 증기압을 가지는 유기화합물”이라고 정의하고 있으며, 일본의 경우, 배출규제 대상으로서 “탄화수소류”에서 보다 광범위하게 정의하고 있다.³⁾

광화학 스모그의 주요 원인 물질은 질소 산화물과 VOC로서, 이러한 물질이 대기중에서 자외선을 흡수해 광화학 반응을 일으킴으로서 생성되는 PAN 등의 산화성 물질을 광화학 oxidant라고 한다. 시각장애, 눈의 통증, 식물 피해 등을 일으키는 광화학 스모그는 미국, 일본, 유럽 등의 대도시 및 공업도시를 중심으로 심각한 환경 문제가 되고 있다. VOC가 대기중에 배출되는 경우에 우선 문제가 되는 것이 광화학 oxidant에 의한 대기오염이지만, VOC 자체가 유해물질이며 악취물질인 경우가 많아, 산업현장의 환경문제로서 주목되고 있다. 그 이외에도 프레온등에 의한 성층권 오존층 파괴, 메탄가스, 프레온, 대류권 오존등에 의한 온실효과도 VOC에 의한 환경문제다. 또한, 대기중의 VOC 성분이 광화학 반응을 일으켜 생성한 물질이 비를 통해 지상에 도달하면, 수질 및 토양오염으로 이어져 사람뿐만 아니

Table 1. List of some common VOCs

Aliphatic hydrocarbon	Butane, Pentane, Hexane, etc.
Aromatic hydrocarbon	Benzene, Toluene, Xylene, etc.
Alcohol	Methanol, Isopropyl alcohol, etc.
Ketone	Acetone, Methyl ethyl ketone(MEK), etc.
Ether	Diethylether, MTBE, etc.
Halogenated compounds	CFC-11, HCFC-123, Trichloroethylene, etc.

라 동식물 전반의 생태계에 영향을 미친다. 따라서, 이러한 광범위한 환경오염을 미연에 방지하기 위해서는, 가능한 VOC 발생원에서부터 배출을 억제할 필요가 있다.

세계적으로 광화학 산화물질에 대한 대책으로서 NOx 못지 않게 VOC 배출 삭감에도 중점을 두고 있는 가운데, 미국이 배출 규제에 가장 앞서 있다. 미국은 1990년대부터 대기 환경 보전 관련 법규 (Clean Air Act)를 통해서 가정용에서부터 산업용에 이르기까지 매우 엄격히 관리하고 있다. 유럽에서도 독일이 1980년대 후반부터 가장 엄격한 배출 규제를 요구하고 있으며, 1990년대 초반부터는 유럽 각국별로 배출 규제를 강화하고 있다. Table 2에는 고정 배출원으로부터 가솔린 증기 배출에 관한 미국, 유럽, 일본에서의 규제를 비교해서 나타냈다. 일본에 비해 미국 및 유럽에서는 가솔린 증기 배출 농도 및 배출량을 구체적으로 규제하고 있으며, 규제를 달성하기 위한 처리(회수) 장치의 효율도 엄격히 요구되고 있다. 향후에도 광화학 산화물질에 대한 대책으로서 VOC에 대한 규제가 더욱 강화될 것으로 예상된다.⁴⁾

국내에서는 환경부에서 1995년 개정된 대기환경보전법에 의해 1996년부터 여천 및 울산등과 같은 대규모 공업지역을 특별대책 및 규제지역으로 지정하여 VOC 배출 시설을 관리하고 있는 실정이다. 관리 대상 물질은 휘발성이 특히 높은 벤젠, 톨루엔, 휘발유 등 37개 물질이며, 집중 관리업종은 석유화학, 유기용제, 자동차 정비, 주유소 등 10개 업종이다. 전국 총 배출량은 73만톤에 달하며, 그 중에서도 도장시설로부터 가장 많은 약40만톤(55%)이 발생하고 있으며, 나머지는 주로 자동차(28%), 주유소(4.1%), 유류저장 시설(4.6%), 인쇄시설(3.0%) 등으로부터의 배출이다. 하지만, VOC 배출 억제 시설에 대한 국내 기술개발이 미흡하여 이에 대한 대책이

시급한 실정이다.²⁾

3. VOC 처리기술

다양한 VOC 배출원 중에서도, 도료계 유기용제, 세정용 유기용제, 가솔린 증기등과 같은 대량 고정 배출원이 심각한 문제가 되고 있다. 이러한 VOC를 포함하는 가스를 처리하는 기술로는 연소, 흡착, 저온응축 등이 있으며, 최근에는 각 기존의 기술을 개선시키거나 새로운 분리막 기술이 대두되고 있다. 가장 적절한 처리방법을 선정하는 데 있어서는 일반적으로 처리 대상 가스에 대한 처리 가스 유량, 압력, 온도, VOC 농도, 산소농도, 먼지 및 미세입자 등 불순물의 유무, 그 외 다른 혼합가스의 종류(가연성, 난연성, 불연성, 촉매 피독의 유무 등) 그리고 회수 물질의 경제성 등과 같은 요소들을 고려할 필요가 있다.

또한, 요구되는 처리효율에 대해서도, 적용되는 규제치를 만족할 뿐만 아니라 VOC 회수 및 운전 비용에 의한 경제성 평가에 의해 결정되어야 할 것이다. 그 외에도 관련 유틸리티, 폐액, 사용후의 촉매 및 흡착제 폐기등에 의한 2차오염 문제에 대해서도 고려할 필요가 있다. 특히, 폭발에 대한 안전성 문제로 운전 중에 있어서 VOC 농도 제어는 매우 중요하며, 주요 VOC에 대한 폭발 하한 임계점(LEL)과 상한 임계점(UEL)을 Table 3에 나타내었다. 위의 고려대상 요소들 중에, VOC 농도에 의해 배출원이나 적용가능 처리기술을 분류할 수 있으며, 예로써 배출가스 중 VOC의 폭발 하한임계점(LEL)을 염두에 두고, 수 vol.%를 경계로 해서 그 이하의 저농도 가스와 그 이상의 고농도 가스로 구별할 수 있다. 전자를 배출하는 시설로서 대표적인 것은 도장, 인쇄 시설, 금속 등의 표면처리 시설, 세탁 시설 등이 있다. 인공적으로 배출되는 VOC의 반 이상은 이러한 시설로부터 나오는 비교적 저농도의 VOC

Table 2. Comparison of gasoline vapor emission standards in USA, Europe and Japan

Country	Regulation	Emission standard	Required recovery efficiency
USA	EPA standard (Federal regulation)	35mg/l-gasoline loaded	94-97%
Germany	TA-Luft (German regulation)	0.15g/m ³ -air (Benzene) 0.005g/m ³ -air	99.99%
EU	EC directive	35g/m ³ -air	94-97%
Japan	Administrative advice	(not specified)	85%

Table 3. Lower and upper explosive limits of some common VOCs

VOC	LEL, %*	UEL, %*
Toluene	1.2	7.1
Xylene	1.0	7.0
Isopropyl alcohol	2.0	12.7
Ethylene glycol monomethyl ether	1.8	14.9
Petroleum distillate(naphtha)	1.1	5.9
Methyl ethyl ketone	1.4	11.4
Acetone	2.5	13.0
Heptane	1.05	6.7
Naphthalene	0.9	5.9
Styrene	1.1	7.0

*Percentages are given by volume, in air

성분으로, 1vol.%이하 또는 ppm 수준의 경우가 많다. 이러한 가스의 처리에는 기존의 연소법이나 활성탄 흡착법이 주로 사용되어 왔다. 연소법에서는 LEL의 25%정도가 안전 범위로 알려져 있다. 그 이상의 농도의 경우에는 희석장치가 필요하게 되어 처리설비가 커진다. 고정층 활성탄 흡착법의 경우에는 비교적 고농도를 처리하는 경우도 있지만, 안전성과 동시에 처리가스량, 활성탄량, 재생빈도수 등의 관계도 고려할 필요가 있다. 특히, MEK, MIBK, Cyclohexanone 등 ketone류 용제에 의한 산화 축열의 문제는, VOC 농도가 높지 않은 경우에도 주의가 필요하다. 유동층식 활성탄 흡착법은 처리 가능한 VOC 농도가 5000ppm 이하로 비교적 낮다.⁵⁾

고농도의 VOC 발생원은 유기화학물의 제조공정이나, 제품의 저장 및 수송 과정에서 수 vol.%이상으로 발생하는 경우가 많다. 특히, 유류 저장조에서 증발에 의한 대기중 배출과 에너지의 손실을 억제하기 위한 대책으로서도 처리 시설이 요구된다. 저농도 VOC 배출원에 비해, 가스량이 적을지라도 높은 VOC 농도로 인해 처리 효율을 높일 수 있다. 이러한 비교적 고농도의 VOC를 분리 회수하는 방법으로서 저온 응축법이나 흡수법 등의 기술이 사용되어 왔다. 그러나, 원래 이러한 방법에 의한 VOC

회수는 그다지 효율이 높지 않고, 엄격해지는 규제에 대해 운전 온도를 낮추거나 압력을 높이는 등의 대응이 필요하다. 이 경우, 장치가 복잡해지거나 운전비용이 상승하는 문제가 발생한다. 또한, 흡착법으로 처리하는 경우에는 앞에서 서술한 바와 같이 흡착열에 대한 안전성이나 2차오염 문제를 해결할 필요가 있다. 이러한 기존의 방법에 가스 분리학에 의한 분리공정을 조합함으로써, 종래의 문제점을 해결 또는 완화시킬 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

VOC는 발생원에 따라 그 물성 및 특성이 다양하므로 그 조건에 적합한 처리 방법을 선택하는 것이 중요하다. Table 4에는 VOC 처리를 위한 각 기술들의 개요 및 장·단점을 소개하였다.⁷⁾ VOC 처리는 크게 무해한 물질로 직접 분해하는 방법과 VOC를 회수하여 재사용하는 방법으로 나누어지는데, 주로 연소법이 전자에 흡착, 흡수, 응축, 막분리법이 후자에 속한다. 후자는 VOC의 회수 가치가 높고 분리 회수 공정의 경제성이 높아야 하는 조건이 따른다.

각 처리 기술에 대한 자세한 내용을 다음에 각각 소개하였다.

3.1. 흡착법 (Adsorption)

VOC가 수 %이상의 고농도인 경우, 흡착제를 이

Table 4. Summary of VOC control technologies

처리기술	개요	장점	단점
직접연소법	약 750도로 가열하여 무해한 탄산가스와 물로 분해처리 폐열 증기 보일러 병용 가능	다양한 VOC처리가 가능 고농도에 경제적 증기, 온수, 열풍 이용가능	폐열회수가 없으면 운전비 높음 온도에 따라서 완전 처리 불가능 Nox 발생량이 많음
축열연소법	높은 열효율의 연소장치 800-950도로 가열 산화분해	높은 연소온도로 완전처리 고농도에서도 낮은 운전비 Nox 발생량이 적음	장치 공간이 넓음 높은 장치 설비 투자비
축매연소법	축매에 의해 300-500도의 비교적 저온에서 산화분해	비교적 낮은 운전비 중-고농도에 적합 Nox 발생량이 적음	축매 노화물질 대책 필요 높은 축매 교환 비용
냉각응축법	배기가스를 냉각시켜 유기용제를 응축회수	상당히 고농도에 경제적 고품질의 용제회수 가능	낮은 농도에서 회수효율 저하 특수 추저온 냉각 장치 필요
흡수법	배기가스를 고비점 용제로 접촉 흡수한 후 증류 회수	비교적 저농도에 적용 가능 농도변화에 적용 가능	냉각응축법에 비해 회수품질이 낮음
막분리법	분리막으로 선택적 농축분리하여 냉각 또는 흡수법 회수	고농도일수록 경제적 소형장치로 낮은 운전비	높은 설비 가격 저농도에서 낮은 효율
고정상흡착법	활성탄 충전탑 몇 개를 설치 교대로 흡착, 탈착 운전회수 흡착 가스는 수증기	축적된 기술이 많음 조작이 간편 단순한 장치 설비	폐수처리 필요 수용성 용제는 회수품질 저하 발화등 안전상 주의
유동층흡착법	유동층에서 흡착후 이동하여 가열 탈착하는 순환 연속운전 탈착 가스는 질소	폐수 발생 거의 없음 회수 용제에 수분 거의 없어 수용성 용제도 고품질 회수	장치가 대규모 가스량, 농도 변화에 대응미비 보수, 안전 기술 필요
생물학적방법	미생물에 의해 분해 제거	운전비가 매우 낮음	유럽에서 실시예가 증가하지만 관련 축적 기술이 적음

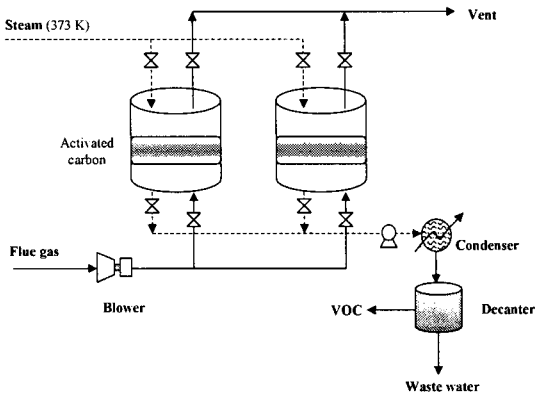


Fig. 2. VOC recovery process using carbon adsorption.

용하여 상온에서 배기가스를 흡착한 후에 고온에서 탈착하여 냉각 응축함으로써 회수하는 방식이다. 활성탄 흡착, 수증기 탈착 공정을 Fig. 2에 나타내었다. 흡착 장치는 크게 고정상 방식과 유동상 방식으로 나눌 수 있다. 고정상 방식은 여러 개의 흡착탑을 교대로 운전하는 semi-batch 방식의 소형으로 오래전부터 널리 이용되고 있으며, 흡착제로는 활성탄을 중심으로 소수성 제올라이트 및 수지흡착제가 사용된다. 사용되는 활성탄은 입상 활성탄이 주종을 이루지만, 최근에는 섬유상 및 honey-comb 형태의 활성탄도 증가하고 있다. 고정상 방식은 carrier gas로서 증기를 사용하는데, 가격이 싸고 상온에서 응축하므로 냉각수를 사용할 수 있는 이점이 있다. 응축액을 비중 차이에 의해 유기 용제와 물로 분리하여 회수하는데, 수용성 용제의 경우에는 응축수에 유기용제가 용해되므로 회수 효율이 낮고 응축폐수의 후처리가 필요하다는 결점이 있다.⁸⁻¹⁰⁾

유동층 방식은 흡착탑과 탈착탑으로 나뉘어져 양측을 활성탄이 순환하는 연속식으로, 장치의 대형화가 단점이다. 탈착은 활성탄을 가열하여 탈착한 유기용제를 활성탄층으로부터 불활성 질소 가스를 이용하여 응축기로 운반한다. 저온 응축에 의해 질소와 유기 용제를 분리하므로 수용성 유기 용제도 고효율로 회수 가능하며 응축수 발생에 의한 폐수 처리가 불필요한 장점이 있다. 또한, 탈착탑은 항상 질소로 채워져 있으므로 가연성이 높은 용제도 안전하게 회수 가능하고, 산소 농도가 낮으므로 열분해 없이 고품질의 용제 회수가 가능하다.

흡착법은 각종 흡착제의 흡착특성을 이용하므로 흡착하기 쉬운 VOC에 적용이 한정되고, 선택 시에는 VOC의 흡착성이나 흡착제를 노화시키는 고비점 물질이나 중합성 물질의 유무를 고려해야 한다. 또한, 흡착온도는 활성탄은 40℃이하, 소수성 제올라

이트는 50℃정도이므로 고온의 배기가스에 대해서는 냉각 전처리가 필요하다. 배기가스의 온도가 100℃ 이상일 때는 직접 연소 처리하는 방식이 유리한 경우도 있다.

3.2. 응축법 (Condensation)

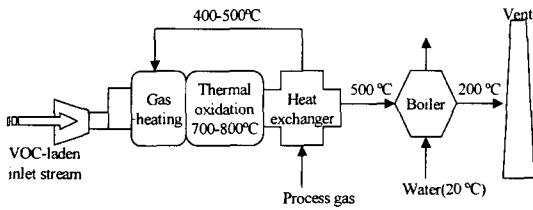
저온응축은 휘발성 유기화합물질의 온도를 감소시켜 증기압을 낮추어서 액상으로 회수하는 방법이다. 응축기술은 부가가치가 높으며 농도가 5000ppm 이상 되는 가스를 대상으로 냉각 및 가압 액화를 시켜 회수하는 데 용이하다. 저온응축은 배출가스의 농도변화나 유량변화 등 다양한 조건하에서도 효율이 일정한 경향이 있어 VOC 처리에 적절한 처리방법으로 알려져 있다. 저온응축은 공정이 단순하다는 장점이 있지만 운전비용이 비교적 높고 낮은 분리 성능을 가지고 있다는 단점과 함께 비등점이 높은 VOCs에 대해서는 사용이 불가능하다. 그리고 응축 과정에서 가스의 농도가 폭발한계 이상으로 농축되는 상태를 거치게 되므로 비활성 가스를 주입하는 부수설비가 필수적으로 부착되어야 한다.¹¹⁾

배출가스의 전처리는 수증기가 배출가스 중에 존재하면 얼음이 응축기 튜브에 생성되어 열 전달률이 감소하고 응축기의 제거효율도 낮아지므로 배출가스의 수분을 제거하는 제습과정이 필요하다. 제습은 응축기 전단계에 열교환기를 이용하여 약 1~2℃(35℃)이하로 냉각시키면 습기를 제거할 수 있다. 그러나 전처리(즉 열 교환)에도 불구하고 수증기가 영하의 시스템에서 문제를 일으킬 여지가 있어서 적절한 설비를 해야 한다.

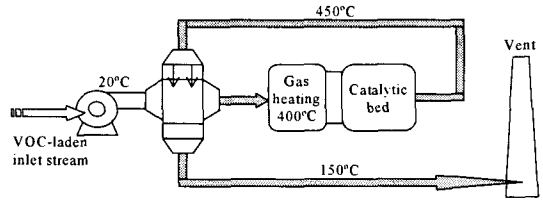
3.3. 연소법 (Oxidation, Incineration)

연소법은 고온으로 가열한 VOC를 산화 분해하여 무해한 탄산가스와 물로 전환시키는 방식으로, 광범위한 VOC를 처리하는 것이 가능하여 가장 많이 사용되고 있다. 직접 또는 축열 연소 방식은 온도가 분해 효율의 중요한 요소로, 연소온도가 800~900℃에 이른다. 축매 연소방식은 축매에 의해 연소온도를 350~450℃로 낮출 수 있다.^{12,13)} Fig. 3(a)와 같은 직접 연소 방식은 장치비는 싸지만 운전비가 비싼 단점이 있다. 용제 농도가 약 3000ppm 이상이면 용제의 연소열로 자연 연소하여 연료 소비가 없지만, 농도가 낮으면 연료비가 상당히 높아진다. 이 경우에는 증기나 온수를 이용할 수 있는 폐열 회수 장치를 추가하여 경제성을 높일 필요가 있다.

축매 연소 방식(Fig. 3(b))은 직접 연소 방식의 연료비를 절감하기 위하여 개발한 것으로, 연소온도가 백금축매의 경우 300~550℃, 팔라듐 축매의 경우 550~650℃ 정도까지 낮아지므로 그 만큼 연료비가



(a) Thermal oxidation employs a heat exchanger to recover heat.



(b) In catalytic oxidation, a catalyst lowers the combustion temperature.

Fig. 3. Thermal oxidation system for VOC combustion.

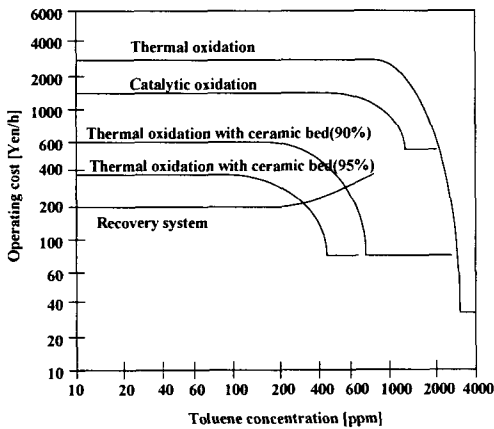


Fig. 4. Operating cost of various incineration systems for toluene recovery.

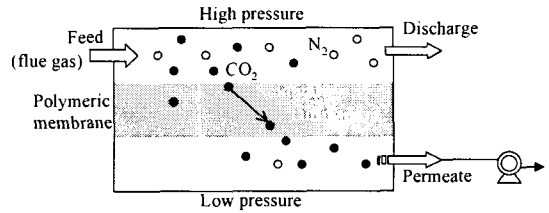


Fig. 5. Gas permeation and separation in polymeric membranes.

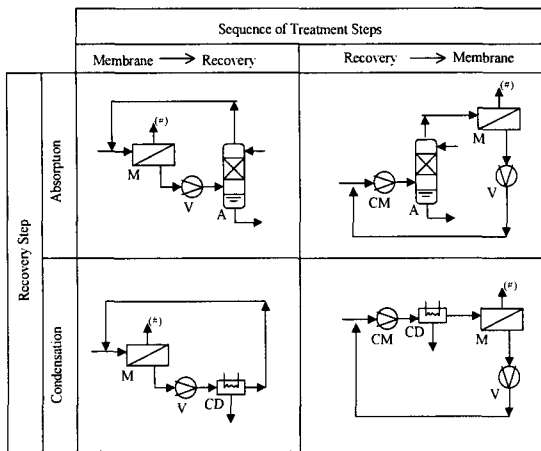
절감되어, 용제 농도 800~2500ppm에서 사용하는 경우도 많다. 촉매 노화에 의한 촉매 교환비가 높으므로, 처리 대상 배기 가스 중에 촉매 노화 물질의 유무를 사전에 확인할 필요가 있다.

축열 연소 방식은 세라믹 열교환기를 사용하여 연소실이 모두 세라믹으로 구성되어 있다. 직접 또는 촉매 연소 방식의 열교환 효율이 50~70% 수준에 머무르는 것에 비해, 축열 연소 방식은 열교환 효율이 85~95%로 월등히 높아 연료비가 가장 싸다. 연비의 경제성 및 재료의 내구성이 뛰어나 광범위한 VOC를 고효율로 처리할 수 있지만, 장치의 대형화가 단점이라고 할 수 있다. 연소법의 문제점은 또 다른 대기 오염 물질인 NOx의 발생인데, 유럽에서는 각각의 장점을 조합하여 열효율을 높이고 연소 온도를 낮추는 새로운 형태의 축열촉매 연소방식을 개발하여 NOx의 발생량을 최소화하고 있다.⁵⁾ Fig. 4는 100Nm³/min의 배기가스에 대해서 VOC 농도별 각 연소방식의 운전 비용을 나타내었다. 약 150ppm 이하에서는 흡착법등에 의한 농축하는 방식이 더 경제적이라는 것을 알 수 있다.⁷⁾

3.4. 막분리법 (Membrane separation)

막(membrane)에 의한 가스 분리는 막의 양측에 압력차(농도구배, driving force)를 발생시켜, 가스의 종류에 따라 막을 투과하는 속도가 다르다는 것을 이용하는 분리 방법이다. VOC 회수에 이용되는 막은 주로 비다공성(non-porous) 고분자막으로서, Fig. 5에 나타난 것과 같이 가스가 막 표면에서 용해되어 막 내에서 확산하는 용해-확산(solution-diffusion) 모델에 의해 투과한다. 일반적으로 VOC는 공기의 주성분인 질소보다 비점(b.p.)이 높아 응축성이 높으므로, 고분자 막에 대한 용해도 차이에 의해 공기보다 수십에서 수백 배 이상 빠르게 투과하여 VOC의 분리 회수가 가능해진다.^{14~17)}

VOC 회수를 목적으로 하는 분리막 공정은 일반적으로 분리막에 의한 VOC 농축(분리) 공정과 흡수나 응축에 의한 VOC의 액화(회수) 공정 및 재순환 공정으로 구성된다. 배출 규제치가 매우 엄격한 독일등에서는 분리막 공정 다음에 2차 처리를 조합한 hybrid process를 채용하기도 한다. 각 공정에 이용되는 방법의 차이, 2차 처리 공정의 유무, 막의 단수, 각 공정과 재순환의 조합의 차이 등에 의해 다양한 분리막 공정이 제안될 수 있다. 실용화되어 있는 공정을 정리하면 Fig. 6과 같다. 우선, 기본 공정으로서 막분리 공정과 회수공정 중에서 어느 것을 앞 단계로 할 것인가, 또는 회수 공정으로서 흡수법과 응축법 중에서 어느 것을 택할 것인가에 따라 1. 막->흡수, 2. 흡수->막, 3. 막->응집, 4. 응집



(#) Post treatment 1) to atmosphere
2) carbon adsorption, catalytic oxidation etc.

A : Absorption column, CD : Condenser,
CM: Compressor, M : Membrane permeator,
V : Vacuum pump

Fig. 6. Summary of membrane process for VOC recovery.

->막으로 크게 4가지로 분류된다. 또한, 활성탄 흡착이나 촉매연소 또는 2차 처리공정과 조합도 생각해 볼 수 있다.¹⁸⁾

막분리 공정과 회수공정의 순서는 처리할 가스의 조건과 요구되는 회수효율로부터 결정된다. 일반적으로 가스중의 VOC 농도가 포화에 가까운 경우나 가스를 증압하는 경우에는 막분리 공정을 후단계로 하는 것이 유리하다. 회수공정에 흡수법이 경제적으로 이용 가능한 경우는 회수할 VOC와 같은 종류의 흡수액이 사용 가능할 경우로 제한된다. 예를 들어, 가솔린 증기를 회수할 경우, 가솔린 탱크에 저장되어 있는 액체 가솔린을 흡수액으로 이용하여 회수한 가솔린 성분과 같이 저장 탱크로 되돌려 보내는 것이 가능하므로 흡수액의 재생이 불필요하다. 또한, 예비 냉각된 흡수액을 사용하는 경우에는 회수 공정에서 흡수와 직접 응축의 양방향을 수행하는 것을 생각할 수 있다. 그리고, 회수할 VOC와 같은 종류의 흡수액을 사용할 수 없는 경우, 적절한 냉매가 이용 가능한 경우에는 간접 응축법을 이용할 수 있다.

활성탄 흡착법과 비교하면, VOC 회수 분리막 공정은 다음과 같은 장점이 있다.

1. 흡착열에 의한 착화, 폭발등의 위험성이 없어 안전하다.
2. 폐수나 사용이 끝난 활성탄에 의한 2차오염 문

제가 없다.

3. 활성탄에서 처리가 불가능 또는 부적절한 VOC 성분도 막으로 분리 가능한 경우가 많다.

또한, 단독으로는 VOC 처리 효율이 낮은 응축법이나 흡수법에 막분리에 의한 농축공정을 추가함으로써, 높은 효율이 요구되는 경우에도 고온 저압이 필요 없이 운전비용의 절감이 가능하며, 빙결에 의한 문제도 피할 수 있다.

3.5. 흡수법 (Absorption)

흡수시설은 다른 시설에 비해 비효율적이고 VOC 보다는 주로 무기물을 처리, 회수하는 데 주로 사용되고 있으며, 휘발성 유기화합물을 처리하기도 하지만 처리효율이 낮아 특별한 경우를 제외하고는 사용되지 않고 있다. 흡수시설로서 VOC를 처리하는데 몇 가지 제한사항이 있다. 가장 중요한 요소는 어떤 흡수용액으로 VOC 물질을 효과적으로 흡수시킬 수 있는가를 먼저 고려하여야 한다. 즉 VOC물질의 특성과 흡수액의 선택이 중요한 문제이다. 그리고 흡수시설을 다른 VOC 방지시설과 혼용(Hybrid Systems)하여 사용하는 방법을 고려할 수 있다. 흡수법은 VOCs의 회수 및 제거 효율의 개선을 목적으로 다른 시설과 혼용하기에 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 공정이 다소 복잡하고, 안전성에 문제가 있으며 에너지 소비가 높다. 그리고 설치공간 및 운전비용이 높다는 단점이 있다.

3.6. 생물학적 방법 (Biofiltration)

Biofiltration는 하수처리장에서 발생하는 H₂S 가스를 처리할 수 있다는 기본개념이 발표된 이래 관심을 끌게 되었다. 그후 넓은 설치면적을 줄이기 위해 유기담체 Biofilter가 개발되면서 널리 보급되었다. Biofiltration는 주로 진흙이나 또는 유기체를 포함하고 있는 여과시스템을 이용하여 유기물질을 분해하는 기술이다. 가스상 오염물질의 생물학적 처리방법은 미생물의 분해작용을 이용하는 것이다. 생물학적 처리방법은 저농도의 고유량 가스에 적합한 기술이다. 가스상의 오염물질은 유기물질 또는 무기물질로 미생물이 성장하는 데 필요한 에너지원이나 탄소원으로 사용된다. 생물학적 방법에서는 처리되는 배출가스는 생물학적으로 분해가능해야 하며, 미생물에 독성을 주면 안된다. 일반적으로 적용이 잘되는 가스상의 물질은 분자량이 작으며 물에 대한 용해도가 높은 단일결합구조의 물질이다. 복잡한 구조의 물질인 경우 분해에 많은 에너지를 필요로 하며 미생물에 의해 분해가 안되는 경우도 있다. 그러나 알콜류, 알데히드류, 케톤류 그리고 간단한 방향족화합물 같은 유기물질과 황화수소와

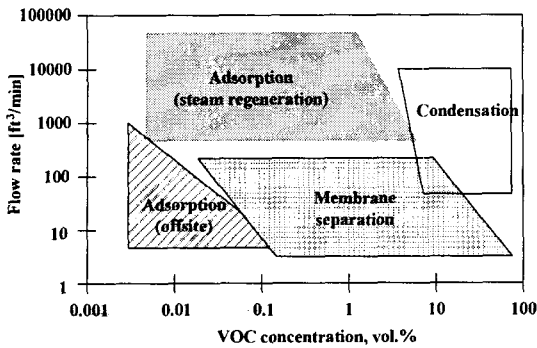


Fig. 7. Best stream profile for VOC recovery by various techniques.

암모니아 같은 무기물질은 생물학적으로 분해가 용이하다. Biofilter를 이용한 VOC 가스제거는 미생물이 부착된 반응기 내부로 가스를 유입시켜 충전층을 통과하면서 미생물의 생분해작용에 의해서 VOC를 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해시키는 것이다.^{19,20)}

생물학적 처리법은 투자비가 저렴하고 운전비가 매우 낮으며 비선택적으로 다양한 물질로 구성된 VOC를 동시에 처리 가능하다. 또한 VOC가스 처리 후 폐수, 폐기물 등 2차 처리문제가 거의 발생하지 않는다. 반면 넓은 부지를 필요로 하는 등 불리한 점도 있지만 미생물 제어기술의 발달로 처리가능한 물질의 확대나 단위면적당 처리능력의 증대도 생각할 수 있고, 환경 친화적인 제어기술로서 사용범위가 날로 확대될 것으로 전망된다.

이러한 VOC 처리 기술의 실제 적용을 위해서는 앞서 기술한 바와 같이 배출 현장의 관련 사항들을 충분히 고려하여 가장 적당한 처리 방법을 선택하여야 한다. 지금까지의 처리 기술들을 종합하여, 주요 고려대상이 되는 처리 유량과 VOC 농도에 따른 적절한 처리방법을 선택하기 위한 일반적인 가이드라인을 Fig. 7과 같이 정리하여 제시하였다.³⁾

4. 향후 전망

유기 증기에 의한 환경 오염 문제가 세계적으로 관심을 끌고 있는 시점에서, 광범위한 오염을 사전에 예방하기 위해서는 그 발생원에서 배출을 억제하는 것이 매우 중요하다. 이렇게 대기오염 문제는 광범위한 지역에 걸쳐서 영향을 미치므로 국제적인 문제로 대두되고 있는 가운데, 국내에서도 보다 적극적인 관리에 나서고 있다. 특히, 2002년 하반기에 환경부로부터 대기오염 물질 총량규제에 관한 입법 예고에 이어서, 이에 근거한 휘발성 유기화합물의

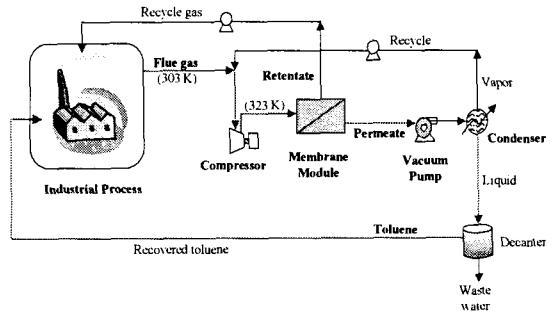


Fig. 8. Environmentally friendly closed system for zero emission.

배출억제책이 2004년 4월부터 실시될 예정이다. 그 주요 내용은 VOC 배출 억제시설 설치의 의무화 및 설치 및 관리 세부기준 설정과 함께 규제대상 물질의 점진적인 확대도 포함되어 있다. 이러한 환경 규제는 기업의 산업활동 및 경제활동을 크게 위축시킬 수도 있으므로, 국가 경쟁력 확보의 측면에서 대책이 시급하다고 할 수 있다. 궁극적으로는 오염물질의 배출이 전혀 없는 zero-emission 사회의 실현을 위해서, Fig. 8에 나타난 것과 같이 배출되는 VOC를 경제적으로 분리 회수하여 생산공정에 재활용하는 closed-system에 의한 보다 환경 친화적인 청정생산 공정을 구축하기 위한 방향으로 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.²¹⁾ 이것은 새로운 고효율 VOC 처리 기술의 개발과 함께 기존 처리 기술들을 유효 적절하게 조합한 hybrid 공정에 의해 가능할 것으로 기대된다. 오염물질 배출 억제에 의한 대기환경보전과 에너지 및 자원 재활용은 사회에 대한 환경 부하(Environmental load)를 크게 저감시킬 수 있을 것이다. 또한, 보다 장기적으로는 사전오염 예방을 위해 생산 공정에서 VOC를 사용하지 않는 친환경적인 제품개발로 이어져야 할 것으로 전망된다.

참고 문헌

- 1) Moretti, E. C. and N. Mukhopadhyay, 1993, VOC control: Current practices and future trends, Chem. Eng. Prog., 89(7), 20-26.
- 2) 환경부 홈페이지(www.me.go.kr).
- 3) Okamoto, A., 1995, VOC emission control by membranes, Membrane, 20(1), 18-28.
- 4) Vigneron, S., J. Hermia and J. Chaouki, 1994, Characterization and control of odours and VOC in the process industry, Studies in Environmental Sci., 61, 359-395.
- 5) Ruddy, E.N. and L.A. Carroll, 1993, Select the

- best VOC control strategy, *Chem. Eng. Prog.*, 89, 28-35.
- 6) Okamoto, A., 1995, Recovery of VOC by membranes, *Aromatics*, 47, 151-163.
 - 7) Izumo, M., 1997, VOC 脱臭装置의 最適選定, 化學裝置, 1997(2), 35-41.
 - 8) Ruhl, M. J., 1993, Recover VOCs via adsorption on activated carbon, *Chem. Eng. Prog.*, 89(7), 37-41.
 - 9) Stenzel, M. H., 1993, Remove organics by activated carbon adsorption, *Chem. Eng. Prog.*, 89(4), 36-43.
 - 10) Paulis, L., M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J. A. Odriozola and M. Montes, 2000, Influence of the surface adsorption-desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(1), 37-46.
 - 11) Vineet, K. G. and N. Verma, 2002, Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, *Chemical Engineering Science*, 57(14), 2679-2696.
 - 12) Blasin-Aube, V., J. Belkouch and L. Monceaux, 2003, General study of catalytic oxidation of various VOCs over La-SrO-MnO perovskite catalyst-influence of mixture, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(2), 175-186.
 - 13) Panayiotis, P., T. Ioannides and X.E. Verykios, 1999, VOC removal: investigation of ethyl-acetate oxidation over supported Pt catalysts, *Catalysis Today*, 54(1), 81-92.
 - 14) Baker, R. W., J. Kaschemekat and J. G. Wijmans, 1996, Membrane systems for profitable VOC recovery, *Chemtech*, July, 37- 43pp.
 - 15) Matsumoto, K. and K. Lshii, 1991, Membrane process for organic vapor recovery from air, *Polymer J.*, 23(5) 491-499.
 - 16) Degreve, J., K. Everaert and J. Baeyens, 2001, The use of gas membranes for VOC-air separations, *Filtration & Separation*, 38(4), 48-54.
 - 17) Ludgarda, B., K. Warmuziski, M. Taczyk and A. Janusz-Cygan, 1999, Cost analysis for the removal of volatile organic compounds from air using hybrid systems: membrane separation/condensation versus membrane separation/combustion, *Chemical Engineering and Processing*, 38(3), 273-279.
 - 18) Simmons, V., J. Kaschemekat, M. L. Jacobs and D. Dortmund, 1994, Membrane systems offer a new way to recover volatile organic air pollutants, *Chem. Eng.*, 92-94pp.
 - 19) Bohn, H., 1994, Consider biofiltration for decontaminating gases, *Chem. Eng. Prog.*, 88(4), 34-40.
 - 20) Leson, G. and A. M. Winer, 1991, Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emission, *J. Air and Waste Manage. Associ.*, 41(8), 1045-1054.
 - 21) Paul, D. and K. Ohlrogge, 1998, Separation process for clean production, *Environmental Progress*, 17(3), 137-141.