

산업체 VOC/악취 저감기술 Removal Technologies of Odor and Volatile Organic Compounds from Industrial Processes

추 수 태*, 남 창 모**
Soo-Tae Choo*, Chang Mo Nam**

<Abstract>

Emissions of volatile organic compounds and odors from various industrial processes not only pollute surrounding life environments, but also lead to the deterioration of the working environments, causing various industrial health and business problems. These pollutants are usually stimulating, irritating, malodorous and sometimes carcinogenic, which should be reduced in the pollutants formation stage, but the practical processes do not allow. This paper describes the major sources of VOC and odors, and their sampling/analysis methods. Furthermore, various removal technologies for these pollutants are suggested, which particularly include the characteristics of the catalytic and scrubber/carbon filter combined process, and even process design technologies

Key-words : Volatile Organic Compounds, Odor, Industrial Process, Sampling, Removal Technology

1. 서론

현재 국내 대기환경보전법상 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)로 알데히드, 스틸렌 등 37종에 대해 규제대상 물질로 지정하고 있으며, 특별대책지역 및 대기환경 규제지역에서 배출억제, 방지시설 설치를 의무화하고 있으며, 악취에 대해서는 고무, 피혁, 합성수지, 폐유 등과 같이 악취를 유발하는 물질은 적합한 소각시설에서만 제거하도록 하고 있다^{1),2)} 대기오염문제의 경우 도시지역은 배연 오

존 등에 대해서 산간지역에서는 악취 및 유해물질 등에 대한 각각의 개선요구가 많으며, 오염양상 및 개선요구가 다양화 복잡화되고 있다. 국민의 환경에 대한 인식이 향상되고 건강보호와 쾌적한 생활환경에 대한 국민의 기대치가 증가됨에 따라 개선방안을 추진하여야 할 것이다. 대기질을 전반적으로 개선하기 위해서는 대기오염 양상변화를 감안한 대기환경 관리기반을 확립하고 적극적으로 추진하는 것이 필요하다. 본 고에서는 현재 다양한 사업장으로부터 발생하는 VOC 및 악취에 대해 살펴보고 이를

* 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, 선임연구원,
포항공과대학교, Ph D/stchoo@iae.re.kr

** 정회원, 영남이공대학 보건환경계열, 조교수, 工博
University of Leeds(UK), Ph D/cnmam@ync.ac.kr

* Senior Research Engineer, Plant Engineering Center,
Institute for Advanced Engineering (IAE)

* Assistant Professor, Div of Health & Environment
Yeungnam College of Science & Technology

저감하기 위한 처리기술에 대해서 간략히 살펴 보고자 한다.

2. VOC의 정의 및 발생원²⁾

VOC 물질이란 탄화수소화합물로서 대기 중의 질소화합물 및 다른 화학물질과 광화학반응(photochemical reaction)을 통해 광화학 스모그(photochemical smog)의 원인이 되는 오존, PAN(peroxy acetyl nitrate) 및 각종 oxidants를 발생시키는 물질을 말한다. VOC 물질은 일반적으로 인쇄업체, 도장공장, 저유소, 자동차 배기가스 등에 포함되어 배출되고 있는데, 이들 물질은 공장 및 프로세스의 종류에 따라, 그리고 각 공정에서 사용되는 원인물질에 따라 다양한 종류의 물질이 혼합상으로 배출되고 있다(Table1). 미국에서는 Clean Air Act Amendments (1990)에 의해 189종의 VOC 물질을 정해 놓고 있으며, 날로 그 수가 증가하고 있는 실정이다 이 중에서는 지방족 및 방향족탄화수소 그리고 염화탄화수소가 주를 이루고 있으나, 탄화수소화합물 중에서도 메탄과 같이 오존을 발생시키지 않는 물질은 VOC 물질에서 제외하고 있다

Table1 발생원별 VOC 물질의 종류

공장의종류	발생원	VOC물질의종류
도장 및 잉크 제조 공장	자동차, 전자제품 도장 및 건조기갑속, 유려, 오펜 인쇄 건조기에나말, 니스 건조기 등	Benzene, Toluene, Xylene, Naphta, Alcohols, Esters, 유기용매 등
용매, 접착제 및 합성수지 제조공장	플라스틱, 합판 제조공정	Stylene, Aldehydes, Esters etc
화학공장	석유화학, 유기합성공정 등	Benzene, Tokuene, Xylene, Aldehyde, Alcohols, 유기산 등
악취물질 취급공장	비료, 사료, 소화기 제조과정등	아민류 및 황화합물
자동차 및 석유화학	BTX공정 등	지방족(및 방향족) 탄화수소, 벤젠등
드라이클리닝	대형세탁소	염화탄화수소, 가솔린등

VOC 물질은 낮은 ppm 농도에서도 냄새가 감지되며(최소감지농도), 거의 대부분 자극적이고 불쾌한 냄새를 함유하고 있어서 생활환경에 영향을 미치게 된다(Table 2)

방향족 탄화수소류의 VOC 물질 중에는 가장 발암성이 높다고 알려져 있는 화학물질이 다수 포함되어 있다 벤젠의 경우에는 백혈병과 중추신경 장애를 일으킨다고 알려져 있으며, 매우 낮은 농도의 벤젠에 노출되었던 사람에게도 염색체 이상이 종종 발견된다고 보고되고 있다. 한편, 유기 용매류는 그 자체가 독성을 지니고 있거나 그 속에 포함된 이 물질들이 독성이 높아서 문제시되고 있다. 대표적인 유기용제로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류와 사염화탄소, 삼염화에틸렌 등의 염화탄화수소류가 있다 한편 용매, 농약, 제초제, 소화제, 플라스틱 제품의 원료 등에 사용되는 염소, 브롬, 불소원자들이 포함된 유기할로젠화합물은 다른 화학물질에 비해 독성이 높고 환경에 유출되면 장기간 분해되지 않고 남아있는 특성 때문에 특별한 주의가 요망되는 물질로 분류되고 있다

3. 악취의 정의 및 발생원²⁾

1998년에 개정된 대기환경보전법에서는 악취는 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 기타 자극성 있는 기체상 물질(기기분석법상 8종)이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새라고 정의하고 있다 지구상에 약 200만 종류의 화합물이 있는데, 이 중에서 독특한 냄새를 내는 악취물질은 약 1만 여종에 이르고 있다

Table2. 화학물질의 감지농도 및 냄새형태

화학물질	감지농도 (ppm)	냄새형태
Acetaldehyde	0.210	Green Sweet
Acetic Acid	1.000	Sour
Acetone	100.0	Chemical Sweet, Pungent
Acrolein	0.210	Burnt Sweet, Pungent
Acrylonitril	21.40	Onion-Garlic-Pungency
Allyl Chloride	0.470	Onion-Garlic-Pungency
Amine, Dimethyl	0.047	Fishly
Amine, Monomethyl	0.021	Fishly, Pungent
Amine, Trimethyl	0.0002	Fishly, Pungent
Amonia	46.80	Pungent
Amillne	1.000	Pungent
Benzene	4.680	Solvent
Benzyl Chloride	0.047	Solvent
Benzyl Sulfide	0.002	Sulfidy
Bromide	0.047	Bleach, Pungent
Butyric Acid	0.001	Sour

특히, 악취는 단성분만으로 발생하기보다는 다성분의 화학물질이 복합적으로 발생하는 경

우가 대부분이다.

인간은 호흡에 의해 공기 중에 포함되어 있는 악취를 곧바로 감지하기 때문에 건강상 피해와 정신적, 심미적으로 심각한 영향을 줄 수 있다. 악취 원인물질의 종류가 다양하며, 악취 강도의 상승, 혼합 악취물질이 서로 취기강도를 감소, 혹은 중화시키는 작용 등의 유발물질간의 복합적인 작용도 발생한다. 또한, 후각의 개인적인 차이 등으로 인해 일률적으로 정의하는데 어려움이 있다. 이는 정신적, 육체적 상태 및 환경조건에 따라서 피해의 정도가 다르게 나타나기 때문이다. 한 종류의 악취에 익숙해지면 강도의 변화가 일어날 때만 감지가 가능해지기 때문이다.

심리적인 영향 혹은 미미한 생리적 피해만이 주장되고 있지만, 실내에서의 악취는 식욕감퇴, 구토, 불편, 알레르기 증상, 정신신경증, 정서생활의 방해, 작업능률의 저하 등을 유발할 수 있고, 고농도의 경우는 심각한 악영향을 미칠 수 있다

현재까지 파악되고 있는 악취의 문제점은 우선, 악취의 오염원과 오염물질이 다양함에도 불구하고 이에 대한 업종별 현황조사가 미미하다는 것이고, 악취물질에 대한 정량적 공정시험법이 정비되지 않으며 주로 정성분석에 의존하고 있다는데 한계가 있다. 또한 업종별 오염항목이 구체적이지 못하여 포괄적으로 악취물질이 관리되고 있는 점, 악취발생원 각각에 대한 개별적 저감기술과 관리대책이 미진하며 복합취기의 관리정책이 부족함 점을 들 수 있다

대기환경보전법에 의하면 악취 유발 가능성이 큰 배출시설은 악취 중점관리업체로, 기타 시설에 대해서는 생활 악취규제 대상 시설로 규정/관리하고 있다. 현재 악취가 발생하는 그 원인을 살펴보면 크게 2가지로 구분지어 볼 수 있는데 자연발생원과 인간의 경제활동에 의한 인위발생원이 그것이다. 자연발생원은 미생물에 의한 단백질의 분해 혹은 도시하수의 혐기성 분해 등이 대표적인 예로 들 수 있다. 인위발생원은 도살장, 양돈 양계장, 피혁공장, 사료공장, 비료공장, 수산물 가공공장, 식품공장, 펄프공장, 석유화학공장, 인쇄공장, 그리고 환경기초시설인 분뇨처리장, 하폐수처리장, 매립장 등을 들 수 있다

Table 3. 악취배출허용기준

측정방법	배출허용기준		
	악취도 2도 이하		
직접 관능법	가 배출구		
	(1)공업지역내의 사업장 회석배출 1000이하 (2)기타지역내의 사업장 회석배출 500이하 나 부지경계선		
공기회석 관능법	(1)공업지역내의 사업장 회석배출 20이하 (2)기타지역내의 사업장 회석배출 15이하		
	악취물질	공업지역안의 사업장	기타지역안의 사업장
기기 분석법	암모니아	50 ppm 이하	200ppm이하
	메틸메르캅탄	0.01 ppm이하	0.004ppm이하
	황화수소	0.2ppm 이하	0.06ppm이하
	황화매틸	0.2ppm이하	0.05ppm이하
	이황화매틸	0.1ppm이하	0.03ppm이하
	트리메틸아민	0.07ppm이하	0.02ppm이하
	아세트알데히드	0.5ppm이하	0.100ppm이하
스티렌	2.0ppm이하	0.800ppm이하	

악취의 배출허용 기준에 대해서는 표3과 같이 관능법과 기기분석법에 대해서 구분하여 정하고 있다. 1992년 12월 대기환경보전법의 개정을 통해 직접 관능법 외에 공기회석 관능법과 8가지 물질에 대한 기기분석법을 도입하여 분석방법 강화하여 추진하고 있다. 규제지역을 공업지역과 기타 지역으로 구분하여 배출구 농도와 부지 경계선에서의 농도를 구분하여 배출허용기준을 결정한다. 참고로 미국의 경우는 악취 규제를 최초로 실시한 국가이며, 일본은 1971년 악취방지법을 제정하고 현재 22종의 물질에 대해서 관리대상에 포함시키고 있다

4. VOC 및 악취 채취기법^{3),4),5)}

환경 대기중에서 유해 VOC 및 악취물질을 채취하는 기법은 크게 3 가지로 나눌 수 있다. 즉, 현장에서 시료의 포집과 분석을 동시에 실시하는 on-line 측정법, 캐니스터(canister)와 같은 용기를 사용하는 직접 포집법, 흡착제나 흡수액 같은 포집매체를 이용하는 방법 등이 그것이다.

4-1. 캐니스터를 이용한 직접 포집방법

STS 캐니스터가 VOC의 포집에 가장 안정한 용기로 알려져 있으며, 미국 EPA의 TO-14에서도 STS 캐니스터의 사용을 추천하고 있다.

캐니스터와 같은 용기를 사용하여 직접 공기를 포집하는 경우 포집 대상물질과 용기 내벽과의 반응성이 없어야 하는데, 여기에는 용기의 재질과 포집 대상물의 성질, 용기 내부 표면의 특수 처리 및 시료의 수분 함유 등이 주요 변수로 작용한다. 그러므로 캐니스터의 표면은 포집 대상물질의 처리과정을 통해 불활성물질로 코팅된다. 코팅 또는 이와 유사한 표면 처리과정을 통해 불활성물질로 코팅하는데, 캐니스터를 사용하기 전에는 내부 벽면을 깨끗이 세척해야 하며, 사용 후에도 바로 세척해 두는 것이 좋다. 캐니스터는 비극성 물질을 대상으로 사용되며, 채취된 시료는 캐니스터 내에서 30일 정도 저장할 수 있는 것으로 알려져 있다.

캐니스터는 용기의 내벽과 포집 시료와의 반응성 뿐 아니라 샘플링 과정에서 가장 뒷부분에 위치하기 때문에 앞부분의 관련 장치로부터 오염이 발생할 수 있으며, 다른 포집방법과 비교하여 비용이 많이 들고 분석범위가 비극성 물질로 제한되어 있다는 단점이 있다. 따라서 사용하기 전에 분석대상 물질에 대한 오염이나 손실을 야기시키지 않는지의 여부를 반드시 점검해 보아야 하는데, 이것은 분석대상물질의 표준물질을 실제 조건에서 포집하여 분석해 봄으로써 파악할 수 있다 이러한 점검 과정은 미국 EPA의 TO-14에서 측정 자료의 품질관리 과정으로 규정되어 있다

또한 캐니스터를 이용하여 포집한 시료를 저온 농축장치가 있는 GC로 분석할 경우 GC 오븐은 영하의 저온에서 사용하게 되는데 이때 수분이 포함되어 있다면 수분은 응결되어 컬럼에 블록을 형성하여 운반가스의 흐름을 방해하게 된다. 따라서 캐니스터로 포집한 시료를 저온 농축장치가 있는 GC로 분석할 때에는 시료에 수분이 포함되지 않도록 주의하여야 한다.

4-2. 포집매체를 이용한 방법

포집매체를 이용하여 VOC 및 악취를 포집하는 방법에는 일반적으로 흡수액을 이용하는 임핀저(impinger)법과 고체 흡착제를 이용하는 흡착관 포집법으로 분류할 수 있다.

임핀저법은 특정 유도시약을 함유한 흡수액을 이용하는 방법으로 주로 유기 용매로 된 흡수액을 사용하는데, 시료의 증발손실이 크고 취급이 쉽지 않아 포름알데히드나 아세트 알데히

드 같은 저분자 카르보닐계 화합물들에 사용이 제한되어 왔다. 그러나 악취물질 중 암모니아는 흡수액을 이용한 용액흡수법이 시료채취에 주로 사용된다.

흡착관 포집법은 방향족과 같이 VOC에 대해서 상대적으로 분석의 감도를 높일 수 있고 사용범위가 넓은 장점을 가지고 있어 폭넓게 이용되고 있다

- 흡착관 포집법

이 방법은 유리나 STS로 만들어진 고체 흡착제를 충전시킨 흡착튜브를 이용하는 방법인데, 공기를 펌프로 흡입하여 공기 중의 유해가스를 흡착제에 흡착시켜 포집하는 방법과 오염물질의 농도구배에 따른 확산성을 이용하는 방법으로 구분되어진다 이들 방법 중 확산성을 이용하는 방법은 주로 작업환경과 같은 특정 환경에서 사용되어 왔으나 최근에는 실내 환경이나 일반 대기 환경 중의 장기간의 샘플링에도 이용되고 있다 또한, 이 방법은 다른 방법들과 비교하여 경비가 저렴하고 사용하기 쉽다는 장점은 있으나 대기 중의 농도 변동이 클 경우 그에 완벽한 대응을 할 수 없다는 단점을 가지고 있다 따라서 휘발성 물질은 보통 펌프를 이용한 샘플링 방법에 의해 채취된다 이 방법은 일정한 양의 공기를 펌프로 흡입하고 흡착제에 흡착시키는 방법이다 흡착제로 테넥스(Tenex), 비닐스티렌 공중합체, 폴리우레탄폼, 탄소분자체, 활성탄 등이 있다.

- 포집용 흡착제 종류 및 특징

흡착제의 성능은 일반적으로 포집 대상물질에 따라 다르게 나타나므로 포집 대상물에 적합한 흡착제를 선정하는 것은 매우 중요하다. 흡착제의 종류는 재질에 따라 고분자 흡착제와 탄소계 흡착제 등으로 분류되는데 피흡착제의 물리화학적 특성 즉, 휘발성, 극성, 용해성에 따라 흡착강도가 다른데 아래의 표4와 같이 여러 가지 종류의 흡착제의 특성과 포집대상 범위 등을 보여주고 있다

일반적으로 유해가스의 포집에 사용되는 흡착제는 흡착 보유능이 크고 동시에 흡착된 시료를 100% 탈착시킬 수 있는 특징을 가져야 한다 그리고 흡착제의 사용에 있어서 흡착제의 종류뿐만 아니라 그 사용량에도 주의를 기울여

야 하는데 과과점 용량을 고려할 때 일반적으로 흡착제 량이 많을수록 바람직한 것으로 여겨지나 분석을 위한 탈착과정에서 불완전한 탈착이 일어날 수도 있기 때문에 반드시 흡착제의 양이 많다고 좋은 것은 아니므로 주의가 요구된다. 흡착제 중에서 활성탄은 과거부터 많은 연구자들에 의해 폭넓게 사용되어온 일반적인 흡착제이며 최근에 개발된 흡착제로는 열로 흡착능을 개선시켜 유기물에 대해 친화성을 증가시킨 카본계 흡착제 Carbotrap, Carboblack, Carboserve-S 등이 있는데 이들은 대기 중에 존재하는 물리화학적 성상이 서로 다른 여러 종류의 VOC에 대해 보다 일관성 있는 흡착능과 보유능을 나타내는 것으로 알려져 있다.

고분자 흡착제 중의 하나인 테넥스는 열에 대해 상대적으로 높은 안정성과 비교적 광범위한 포집대상 범위, 우수한 흡착 및 탈착능, 그리고 수분에 대한 소수성 등 많은 장점을 지니고 있으며, 400°C 이상의 고온에서도 안정성을 유지한다. 또한, 탄소계 흡착제 중의 하나인 Carbo sieve-S의 경우 대략 -60°C~80°C 정도인 낮은 끓는점을 가진 포집 대상물에 사용되며 400°C까지 안정성을 유지한다.

흡착관을 이용한 포집법은 흡착제에 따라 분석 대상물질을 선택적으로 포집하여 방해물질의 영향을 줄일 수 있다 또한 이 방법은 캐니스터를 사용하는 방법에 비해 분석 대상물질의 범위가 비교적 광범위하고 이용상 편리한 잇점이 있다. 반면에 시료 포집 중 분석대상물질의 파과가 일어날 수 있는 단점이 있다. 또한 저장이나 탈착과정 중에 흡착제와 포집물질의 화학반응에 의해 중간생성물이 발생할 수도 있다.

4-3. 탈착방법

흡착관을 사용하여 포집했을 때는 흡착된 시료의 탈착과정이 반드시 필요한데, 탈착방법으로는 용매추출법과 열탈착법이 주로 이용된다.

용매추출법은 시료의 특성에 따라 극성 혹은 비극성의 용매를 탈착에 사용하는데 이 방법은 열탈착법에 비해서 분석감도가 약 2000배 이상이나 떨어지기 때문에 VOC의 농도가 ppb 단위인 저농도의 일반 환경중의 VOC 분석에는 다소 부적합하고 고농도인 특정 환경에서 이용할 수 있다 또한, 용매추출법은 CS₂와 같은 용매를 사용하기 때문에 건강에 위험이 있고, GC

Table 4. 다양한 흡착제의 특성비교
*W: weak; M: medium; S: strong.

흡착제	분석범위	사용온도 (°C)	흡착정도*
Carbotrap C	n-C8~n-C30	>400	W
Tenax Gr	n-C7~n-C30	>400	W
Carbotrap	n-C4~n-C14	>400	M
Chromosorb 102	n-C5~n-C12	250	M
Chromosorb 106	bp 50~200	250	M
Porapak Q	n-C5~n-C12	250	M
Porapak N	n-C5~n-C8	150	M
Sphero carb	bp -30~150	>400	S
Caebosieve S III	C2~n-C6	>400	S
Molecular Sieve	bp -60~80	350	S
Charcoal	bp -80~50	>400	S

분석시 나타나는 용매의 피크 때문에 분석감도가 떨어지게 되는 문제점이 있다.

열탈착법은 용매추출법에 비해 분석감도가 뛰어나므로 일반 대기중에 저농도로 존재하는 VOC의 분석에 이용될 수 있으며, 탈착과정의 자동화가 쉽고 흡착튜브의 탈착효율을 쉽게 확인할 수 있다는 장점이 있다 그러나 열탈착법을 사용할 때는 사용 흡착제와 분석 대상물의 열에 대한 안정성을 반드시 고려하여야 하는데, 만약 분석대상물질이 탈착을 위해 가한 열에 대해 불안정하거나 강한 반응성을 가졌을 경우에는 시료의 손실이 발생할 수 있다.

5. VOC 및 악취 측정과 분석³⁻⁷⁾

유해가스를 측정과 분석 방법에는 크게 3가지로 나누어 질수 있는데, 그 대표적인 방법이 직접관능법, 공기희석 관능법, 화학분석 측정법(기기분석)이 있으며, 분석농도의 요구조건 및 시간과 공간의 제약 등을 고려하여 이들 방법을 선택하여 측정하고 있다(Fig.1) 전자의 2가지 방법인 관능법은 저극히 주관성이 높게 포함된 측정법이며, 화학분석 측정법은 규제대상 8종의 물질에 대해서만 복합취기로 밝혀질 경우에 사용하는 것으로 정성분석과 정량분석을 통해 측정하는 것이다

직접관능법은 건강한 사람 5인 이상이 취기

강도가 가장 높은 지점을 선정하여 측정한 후, 감지한 악취도 3 이상인 경우 행정처분과 부과금부과를 취하게 된다(Table 5).

Table 5. 관능법의 취기강도 및 강도

악취도	취기강도	상태
0	무취(취기를 전혀 감지하지 못함)	None
1	감지취기(약간의 취기를 감지)	Threshold
2	보통취기(보통정도의 취기를 감지)	Moderate
3	강한취기(강한 취기를 감지)	Strong
4	극심한 취기(아주 강한 취기를 감지)	Very strong
5	참가 어려운 취기(견딜수 없는 취기)	Over strong

공기회석 관능법은 측정대상지역에서 채취한 공기시료를 시험실로 운반한 뒤 무취공기로 회석배수를 단계적으로 증가시키면서 냄새를 느낄 수 없을 때의 회석배수를 구하는 방법이다. 비교적 정확도가 높아 현재 유럽과 미국에서 많이 이용되는 방법이지만, 정성적 측정법이라 할 수 있으며 특히 개인의 후각 차이로 인해 오류가 발생할 수 있다. 화학분석 측정법은 GC(Gas Chromatograph) 분석법과 자외선법으로 크게 나눌 수 있는데 일반적으로는 GC를 이용한 방법이 크게 사용되고 있다.

6. VOC 및 악취 제거기술³⁾⁻⁹⁾

산업체로부터 발생하는 VOC 및 악취를 처리하는 기술은 다양하게 소개되고 있는데, 발생한 가스의 농도 및 배출가스 특성을 고려하고 있다. 대상가스의 경제적 가치, 배출가스의 조건, 제거효율, 그 밖에 비용 및 유지관리비 등이 고려할 변수들이다. 세정법(수세법, 약품세정법), 흡착법(활성탄 흡착법, 이온교환수지법), 연소법(직접연소법, 촉매연소법), 산화법(오존산화법, 염소산화법), 중화법, 플라즈마법, 생물/토양 탈취법 등 다양한 형태의 제거기술들이 현재까지 제시되고 있다. 본 고에서는 대표적인 제거기술에 해당하는 biofiltration, 스크러버, 흡착법 및 촉매연소에 대해서만 살펴보도록 하였다.

6-1. Biofiltration^{6),9)}

생물학적 처리법은 박테리아를 이용하여 VOC를 이산화탄소, 물 및 염의 형태로 전환시키는 일련의 공정을 말한다. 여기서 사용되는

생물필터는 토양이나 비료층을 사용하여 그 안에 담겨 있는 미생물이 VOC를 무해한 성분으로 분해하는 것으로서 그 층은 대기에 노출될 수도 있다. 집진, 냉각, 및 가습 등의 전처리 과정을 포함한다. 폐가스의 온도를 최적운전조건 온도로 만들기 위한 냉각조작은 미생물의 활성저하를 방지한다. 필터층은 크래킹이 일어나지 않도록 습도를 유지하여야 하는데 크래킹이 일어나면 미반응된 VOC가 대기로 배출되기 때문이다. 필터층으로 토양이나 비료를 선택하는 것은 몇 개의 운전조건에 의존한다. 토양은 비료에 비하여 작은 기공을 갖기 때문에 폐가스에 덜 적용된다. 따라서 토양은 같은 양의 폐가스를 처리하는데, 비료에 비하여 필터층의 면적이 훨씬 많이 필요하다. 비료층은 기공이 커서 통풍율이 크므로 많은 양의 폐가스를 처리할 수 있다.

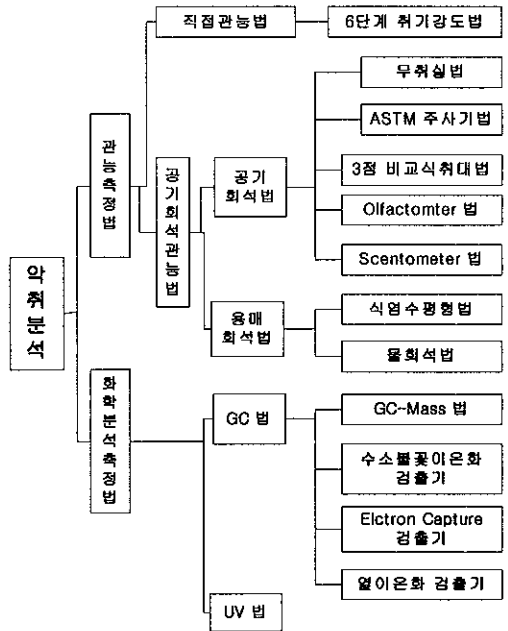


Fig. 1 악취물질 시료채취 및 측정법

생물처리속도가 느린 VOC가 존재하는 상태에서 비료의 자연적인 생물분해는 가속화되기 때문에 쉽게 생물 분해되는 VOC를 내포하는 폐가스는 비료층에서 보다 쉽게 효율적으로 운전된다.

Biofiltration 방법에 사용되는 biofilter를 효

과적으로 운전하기 위해서는 필터 재질을 선정하는데 있어 몇 가지 유의할 사항이 있다. 우선, 오염물질의 분해율을 높게 유지하기 위해서는 필터내에 존재하는 미생물들에 대한 최적조건을 만들어 주어야 하며, 둘째 필터 재질의 입도분포와 다공구조가 될 수 있는 한 많은 반응면적을 제공하고 압력손실을 낮게 유지할 수 있어야 하며, 셋째는 필터 압축정도를 최소로 유지하여 보수관리 및 교체빈도를 줄여야 한다. 이러한 조건들에 적합하다는 이유로 유럽에서는 일찍이 도시쓰레기로 만든 퇴비나 나무껍질, 나뭇잎 및 줄기 등이 많이 이용되고 있으며 때로는 표면적을 높이고 내구성을 증가시키기 위한 수단으로 다공성 점토나 폴리스티렌 구슬을 이용할 때도 있다. 폐가스의 방출이 부정기적이고 오염물질의 농도에 차이가 있을 때는 필터의 완충용량을 증가시키기 위하여 활성탄을 첨부시키는 경우가 있다.

이상의 필터 재질 중 도시쓰레기 퇴비는 가격도 가장 저렴하고 이용한 뒤에도 다시 퇴비나 화원 또는 매립장의 복토로 이용할 수 있다는 장점이 있다.

바이오필터는 미생물의 활동에 의하여 효율이 좌우 되므로 폐가스의 독성물질을 함유하고 있을 때나 오염물질을 과다하게 함유할 경우에는 전처리 과정에서 제거하여야 하며, 대략 폐가스내 VOC 농도로 볼 때 3000~5000 ml/m³ 이하로 유지해야 한다. 바이오필터의 효율을 최적상태로 유지하려면 유입가스의 온도를 20~40°C로 조절하는 것이 바람직하다. 따라서 가스온도가 높을 때에는 냉각시설이 필요하며 겨울철에 필터의 온도가 10°C이하로 내려갈 경우에는 시스템 효율이 떨어지므로 공정상의 폐열을 이용하여 유입가스 온도를 높여 주거나 아니면 필터의 크기를 최저온도에서의 분해율에 기준하여 정해야 한다. 이러한 문제점은 보온 밀폐형으로 설계함으로써 최소화할 수 있다.

6-2.스크러버

기체상 오염물질이 액체속으로 흡수되는 것은 물리적으로 대단히 복잡한 현상으로서 근본적으로 두 가지 작용기구에 의하여 이루어진다. 우선 오염물은 와류운동에 의하여 가스로부터 가스-액체간의 경계면으로 이동하며 이때 경계면과 매우 가까운 부분에서의 유체운동은 층류

를 형성하므로 오염물은 이 부분을 분자확산에 의하여 통과하게 된다. 경계면의 액체부분에서는 그 과정이 반대로 일어나게 된다. 즉, 경계면에 흡수된 오염물은 액체를 향해 확산하여 와류가 존재하는 위치에 도달하면 와류운동에 의하여 액체 속으로 퍼지는 것이다.

현재 지역공단 산업시설의 VOC/악취물질 제거법으로 스크러버 세정법과 아래 흡착법이 혼용된 세정/흡착탈취법이 가장 많이 채택되고 있다. 그림2는 도심 지역공단 한 섬유공장 대기오염방지시설의 개략도를 보여주고 있다. 이 방지시설은 충전세정법과 활성탄 흡착법을 결합한 일종의 복합공정으로 물에 대한 용해도가 높은 오염물질은 1차적으로 수세정되고, 충전층과 미스트(mist) 제거기를 통과한 물질은 카본필터에서 최종적으로 흡착되는 공정을 나타내고 있다. 섬유공장 대기오염물질 성상 및 배출농도 범위를 살펴보면, 초 저농도의 벤젠, 포름알데히드(HCHO) 등의 방향족(aromatic) 및 지방족(aliphatic)계열의 VOC/악취물질이 대기중으로 배출되고 있다 (충진층 및 카본필터 통과층 배출농도: 0.2ppm 이하). 그러나 흡착제의 부정기적 교환주기, 고장 등 방지시설 유지/보수 미비로 인한 실질적 제거효율을 기대하기 어려운 경우가 있었다. 기술적으로는 벤젠, 포름알데히드의 수세정 용해도 차이, 카본필터 흡착능 및 파과점(Breakthrough point) 등을 고려하여, VOC/악취물질 종류에 따른 철저한 설계/시공, 운전 및 유지/보수가 요구된다.

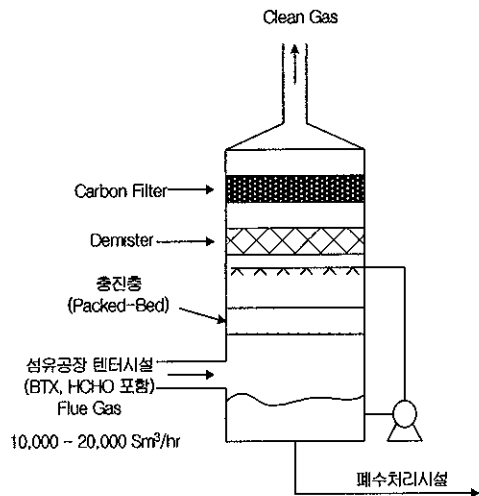


Fig 2 세정/흡착탈취법 공정도

6-3. 활성탄 흡착

흡착의 원리는 기체분자나 원자가 고체표면에 부착하는 성질을 이용하여 오염된 기체를 고체흡착제가 들어있는 흡착탑을 통과시키면 유해가스 뿐 만아니라 악취도 함께 제거된다.

흡착은 대상기체가 회수할 가치가 있는 경우와 비가연성인 아주 저농도인 가스처리에 특히 효과가 크다 흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 구분된다.

물리적 흡착에서는 기체와 흡착제가 분자간의 인력에 의해 부착되며 화학적 흡착은 이들이 화학적 반응을 일으켜 새로운 물질로 된다 물리적 흡착은 흡착과정이 가역적이기 때문에 흡착제 재생이나 오염가스 회수에 편리하다. 즉 감압과 승온으로 흡착되었던 기체가 조성의 변화없이 흡착제에서 감소해 나오게 할 수 있다.

폭넓게 사용되고 있는 흡착법에는 상기 Fig. 2에서와 같이 활성탄이 주로 사용된다 주된 흡착, 재생방법은 온도차에 의한 VOC의 흡착량 차이를 응용한 TSA방식이나 zeolite등의 새로운 흡착제와 흡착, 재생방식이 개발되고 있다

할로겐계 탄화수소를 활성탄 흡착, 증기탈착/재생의 병합식 TSA방식으로 처리할 경우 활성탄의 촉매작용 및 가열에 의해 염산이 발생하며 그 결과 장치의 부식대책 및 배수처리가 필요하게 된다

이의 대안으로 가열된 질소가스 또는 공기에 의한 탈착, 재생, 건식 TSA가 많이 이용되며 활성탄 흡착제가 아닌 zeolite를 사용하여 압력차에 따른 흡착량의 차를 응용한 PSA방식이 개발되고 있다. 흡착법은 배기가스 유량이 크고, 저농도 오염물질에 적합하며, 배가스 온도가 높거나 수분함량이 많은 경우에는 흡착능 저하 및 필터수명이 급격히 떨어지는 단점이 있다.

6-4. 촉매산화법

촉매산화법은 다양한 산업체 공정에서 배출되는 VOC/악취물질을 촉매를 이용하여 비교적 낮은 온도범위(100-350°C)에서 효과적으로 분해/산화 제거하는 방법으로, 고온의 직접연소법에 비해 운전/유지비가 저렴한 장점을 가지고 있다

촉매는 귀금속(예; Pt, Pd, Rh) 및 전이금속(예; V, Cr, Co, Cu, Mn 등) 촉매가 주로 사용

되고 있으며, 특히 백금을 알루미늄에 담지한 백금촉매(Pt/γ-Al₂O₃)가 좋은 촉매활성 및 피독(poisoning) 내구성을 보여주고 있으며, 적용 방식은 압력손실이 적은 honeycomb형이 많이 사용된다. Fig 3은 섬유공장 대상 촉매산화장치의 개략도를 보여주고 있다.

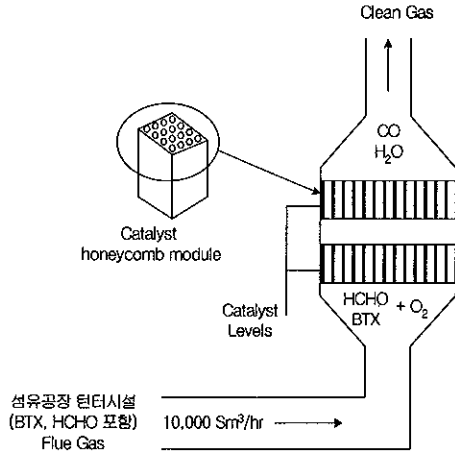


Fig. 3 촉매산화장치 개략도

섬유공장 텐터(tenter)시설 배기가스 중에 함유된 초저농도의 벤젠, 포름알데히드 등의 VOC/악취물질은 촉매 표면층을 통과하면서 산화, 분해과정을 거쳐 CO₂, H₂O로 전환되어 배출된다. 현장 텐터시설의 배기가스 온도범위 190-250°C 를 쉽게 찾을 수 있어 효과적인 촉매 반응이 기대되며, 또한 악취농도가 극히 낮으므로 촉매수명을 높여 운전비 절감에 도움이 된다. 제거를 위한 촉매반응 변수들은 배기가스 유량, 가스 조성, 농도범위, 촉매선경, 가스온도, 공간속도 등이다. 평균 유량 10,000 Sm³/hr, 백금촉매를 기준으로 한 촉매장치 설계인자를 아래와 같이 도출할 수 있다.

Table 6. 섬유텐터시설 촉매장치 설계조건

설계인자	설정치	비고
평균유량	10,000 Sm ³ /hr	총 VOC/악취 농도 1ppm 이하
촉매성분	2wt% Pt/γ-Al ₂ O ₃	
촉매부피	25 m ³	honeycomb형
공간속도	4,000 hr ⁻¹	
반응온도	150-300 °C	
제거효율	70-90%	

7. 결 론

산업의 고도화에 맞추어 다양한 종류의 화학물이 사용되고 있으며, 이에 따라 VOC 및 악취의 발생이 더욱 복잡해지는 양상을 보여 주고 있다. 다양한 오염원의 원인물질에 따른 이를 저감하기 위한 여러가지 형태의 처리기술이 활용되고 있다.

특히, 후처리기술의 선정문제는 장치의 설치 및 오염원에 대한 대처방안에 따라 고려되어야 하며, 발생 원인물질의 농도, 처리효율, 전처리 조건, 처리가스량 등을 고려해야 할 것이다.

현재 산업현장에서 사용되는 후처리 설비로는 충전세정법과 활성탄 흡착법을 결합한 세정/흡착탈취법이 가장 많이 적용, 운전되고 있다.

그러나 기술적으로 오염물질의 수세정 용해도 이해부족, 흡착제의 부정기적 교환주기 및 유지/보수 미비로 인해 실질적 제거효율을 기대하기 어려운 경우가 많으며, 이러한 환경설비는 기업 생산성과 환경법규 준수라는 측면에서 더욱 고민에 빠지게 된다.

참고문헌

- 1) 환경백서, 환경부, 2000, 2001.
- 2) 첨단환경기술(J of Enviro. Hi-Tech.), 환경관리연구소, 1998~2002.
- 3) Zhao, J and Yang, X, *Building & Environment*, **38**, 645-654 (2003)
- 4) Cape, J.N., *Environmental Pollution*, **122**, 145-157 (2003).
- 5) Edil, T.B., *Waste Management*, **23**, 561-571(2003).
- 6) Burgess, J.E., Parsons, S.A. and Stuetz, R.M., *Biotechnology Advances*, **19**, 35-63 (2001).
- 7) Placet, M., Mann, C O, Gilbert, R.O. and Niefer, M.J., *Atmospheric Environment*, **34**, 2183-2204 (2000)
- 8) Aragon, P., Atienza, J and Climent, M.D., *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **30(2)**, 121-151 (2000).
- 9) 김승수, 박대원, 김소영, 김종화, 함승주, 김응빈, 김우식, *화학공학*, **39(3)**, 340-345 (2001).

(2004년 4월6일 접수, 2004년 8월20일 채택)