

제올라이트 흡착농축 및 촉매연소를 이용한 인쇄공정에서 발생하는 저농도 대풍량 VOCs 가스 제거

박찬규 · 유남종* · 최보경 · 고광백

연세대학교 공과대학 토목환경공학과 환경공학연구소
(주)일신종합환경

(2008년 8월 27일 접수; 2008년 12월 2일 수정; 2009년 1월 21일 채택)

A Treatment of Low-leveled High-volume VOCs Emitted from Printing Process Using Concentrator with Zeolite Adsorptive Honey Rotor and Catalytic Combustion System

Chan Gyu Park, Nam Jong Yoo*, Bo Kyung Choi and Kwang Baik Ko

School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*IL SHIN Environmental Engineering Co., Ltd, Seoul 152-841, Korea

(Manuscript received 27 August, 2008; revised 2 December, 2008; accepted 21 January, 2009)

Abstract

This is a study on the volatile organic compounds(VOCs) concentrator with zeolite adsorptive honey rotor and catalytic combustion system for abating VOCs emitted from printing industry. VOCs emitted from the printing industry is mainly caused by organic solvent of printing ink. The content of organic solvents in printing ink varies from 40% to 75% and its content in the gravure ink is higher than that in any other ink. The average concentrations of each VOCs are 139 ppm for toluene, 152.1 ppm for MEK, 256.9 ppm for methanol and 42.9 ppm for isopropyl alcohol. We used zeolite honeycomb for absorbent of VOCs concentrator and palladium for catalyst combustion system. This system abated over 96% of emitted total VOCs, 98% of toluene, 100% of MEK, 92% of methanol and 100% of isopropyl alcohol. It is concluded that the low-leveled high-volume VOCs emitted from printing process were removed almost by concentrator with zeolite adsorptive honey rotor and catalytic combustion system.

Key Words : VOCs, Printing industry, Concentrator, Catalytic combustion system

1. 서 론

과학기술의 발전과 더불어 산업의 발전도 급속도로 진행되고 있으며 이에 따른 새로운 물질의 발견 및 합성이 우려를 낳고 있다. 우리나라에서 사용되

고 있는 화학물질의 종류만도 약 36,000여종에 이르며, 인체를 포함한 생물에 대한 독성 및 환경에 미치는 영향이 심각할 것이라는 우려속에 점차적으로 그 영향들이 밝혀지고 있다. 이와 같은 새로운 경향으로 등장한 오염물질중 가장 큰 관심을 끌고 있는 것이 volatile organic compounds(VOCs)이다. VOCs란 탄화수소 화합물로서 대기 중에서 질소산화물(NOx) 및 다른 화학물질과 태양광선에 의해 광화학

반응을 일으켜 오존(O₃)농도를 증가시키는 모든 물질을 가리킨다¹⁾. 대부분의 VOCs는 실내의 공기 중 어디에서나 검출될 수 있어 특정직업과 상관없이 항상 노출될 가능성이 높은 물질이다. 이 중 일부 VOCs는 그 자체로도 인체에 유해하여 유기용제를 사용하는 작업장 근로자들에 대한 직업병 시비와 중독 문제도 일으키고 있다²⁾.

환경부 통계에 따르면 규제대상 VOCs 배출업체는 총 2,119개소이며 연간 발생량은 2000년을 기준으로 약 728천 톤에 달한다. 그러나 법적인 규제를 받아 방지시설의 설치가 의무화 되어있는 시설이외에도 VOCs의 배출은 광범위하게 이루어지고 있다. VOCs의 발생 및 배출은 기타 대기오염물질 발생 및 배출과는 달리 특정배출시설로부터 방출되는 경우 이외에도 일반도로 및 주유소, 세탁시설 등 일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 곳에서 발생된다. 따라서 VOCs에 폭로되는 대상도 특정산업시설의 작업자 뿐만 아니라 일반 대중으로 확대되어 그 범위가 매우 광범위하다³⁾. 그러나 우리나라의 VOCs 규제는 매우 미미한 상태이고 대부분의 VOCs 물질들이 단순히 악취발생물질로 구분되어 처리되고 있다.

이들 VOCs 제거를 위한 기존의 기술들은 활성탄 흡착, 열소각법, 흡수, 막기술, 저온 응축 등이 있으나 이들은 대부분 고농도 VOCs처리에 알맞게 개발되어 생활 곳곳에 산재하고 있는 저농도의 VOCs방출원에 적용하기에는 적합하지 못하다. 또한 처리효율이 낮고 촉매의 빈번한 재생과정이 필요하며 부차적인 2차 오염물질을 생성하는 많은 문제점을 안고 있다⁴⁾. 저농도/대풍량의 VOCs 처리를 위하여 제시되고 있는 방법 중 가장 실현이 가까운 방법으로 흡착과 촉매연소를 혼합한 공정이 제시되고 있다. 이 방법은 저농도의 VOCs를 흡착법으로 농축한 후에 열이나 촉매로 연소 처리하는 기술로서 저농도 VOCs 처리에 있어서 에너지 효율이나 제거 효율 측면에서 기존의 공정들보다 우수할 것으로 기대된다¹⁾.

인쇄시설에서 발생하는 VOCs량은 전국 총 배출량 728천톤중 21천톤으로 약 3%를 차지한다. 이는 도장시설 및 자동차에서 차지하는 83%외에 VOCs 배출시설로 규정되어 있는 주유소(4.1%), 유류저장시설(4.6%)에 버금가는 배출량이다⁵⁾. 특히 그라비아 인쇄법(gravure printing process)을 이용한 인쇄

사업장에서 VOCs가 주로 발생한다. 이는 그라비아 인쇄방식이 오탁판에 의한 제판인쇄로 잉크를 원지나 피인쇄물에 찍어 전이시키는 방식으로 인쇄용 잉크의 주원료로는 착색제, 첨가제, 전색제, 용기용제 등을 사용하게 되는데, 사용되는 잉크의 40~80%는 혼합 유기용제이며, 잉크에 사용되는 주요 유기용제가 톨루엔, Methyl ethyl keton(MEK), 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 이소프로필 알콜, 메탄올, 아세톤, 크실렌, 시클로헥산은 등이기 때문이다. 또한 그라비아 인쇄는 잉크층의 두께가 12~15 μ로 일반 옵셋(5~7 μ)보다 잉크층이 두꺼워 저농도의 VOCs가 대량으로 발생하여 근로자들의 유기용제에 대한 노출이 많다⁶⁾.

따라서 현재 악취로서만 규제가 되고 있는 인쇄시설이 향후 VOCs배출시설로 규제될 경우를 고려하여 저농도/대풍량 VOCs를 제어할 수 있는 공정으로 기대되는 제올라이트 흡착농축 및 촉매연소시스템을 이용하여 그라비아 인쇄시설에서 발생하는 저농도/대풍량 VOCs의 처리효율을 평가하는 것이 본 연구의 주요 목적이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 채취 및 분석방법

본 연구는 경기도 안산시에 위치한 인쇄 사업장인 L사에 발생하는 VOCs를 제어하기 위하여 설치된 제올라이트 흡착장치 및 촉매연소시스템을 대상으로 수행하였다. 시료는 5일간 유입가스 및 본 공정에 의해 처리된 가스를 tinax, silicagel 및 charcoal로 구성된 Carbotrap 300 multi-bed glass tube 2-0382 흡착관을 이용하여 air sampler로 66 mL/min의 유속으로 30분간 흡착하여 채취하였다.

본 연구에 사용된 측정기기는 agilent 6890 gas chromatography(GC)에 direct interface로 연결된 5973N MSD 이며, 모든 시료는 thermal tube desorber model 890(Supelco)를 사용하여 GC/MS에 주입하였다. 자세한 분석조건은 Table 1에 제시하였다.

2.2. 장치 원리

본 연구에 사용된 장치는 휘발성 유기 용제 흡착농축 장치와 열 교환식 촉매산화 연소장치를 조합하여서 저농도/대풍량의 VOCs 가스를 효과적으로 처리할 수 있도록 하였다. 그라비아 인쇄시설에서

Table 1. operating conditions of GC/MS for analysis of VOCs

Parameter	Conditions
Column	HP-5MS(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon)30m×0.2 mmI.D.×0.25 μm F.T
Carrier gas	He at 0.8 mL/min
Oven temp.	1.5 °C/min 5 °C/min 40°C(5 min) → 55°C(2 min) → 160°C post run 300°C(5min)
Injector type	split mode 80 : 1
Injector temp.	250°C
Transfer line	280°C

발생하는 저농도/대풍량의 VOCs 가스를 zeolite honeycomb 흡착소자에 통과시키면 정화된 공기로 배기하는데, 이 때 zeolite honeycomb에 흡착된 VOCs 가스는 촉매연소장치의 연소열에 의해 가열된 공기에 의해 연속적인 탈착이 이루어지게 된다. 이러한 원리에 의해 저농도/대풍량에서 고농도/소풍량의 VOCs 농축가스로 전환 되고, 이렇게 전환된 고농도/소풍량의 VOCs 농축가스는 palladium을 촉매로 사용하는 촉매연소장치로 유입되어 약 400°C에서 완전 연소시켜 최종적으로 정화된 공기를 대기 중으로 배출하게 되는 것이다.

2.2.1. 제올라이트 흡착농축장치(concentrator with zeolite adsorptive honey rotor)

제올라이트 흡착농축장치는 배기가스 중에 포함되어 있는 저농도의 유기용제를 zeolite honeycomb 흡착제에 통과시켜 흡착시킨 후 정화된 공기를 대기 중으로 배출시키는 기본구조를 가지고 있다. 유기용제를 흡착한 honeycomb 흡착제는 연속적으로 회전 이동하게 되고, 탈착부에 도달하여 소량의 가열공기에 의해 탈착, 재생되게 된다. 흡착농축장치의 처리효율은 다음과 같은 방법으로 정의하게 된다.

$$\text{흡착처리효율} = \frac{\text{흡착gas입구농도} - \text{흡착gas출구농도}}{\text{흡착gas입구농도}}$$

이 장치는 수분 흡착율이 낮아 용제가스의 흡착율에 미치는 영향이 적고 높은 충전량으로 인하여 제거성능이 높으며, 농축배율이 커질 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 탈착시 zeolite이외의 이물질의 가열에 필요한 열 에너지를 절감할 수 있으며, 별도의 냉각시설이 필요하지 않아(별도의 열풍 cleaning공정이 불필요) 폭발사고 등의 사고위험이 상대적으로 매우 낮다. 흡착제가 개별 block단위로

구성되어있어, 설비의 장시간 정지 없이 교체나 재생 등이 간편하고, 열화도에 따른 부분교체/재생이 가능하므로, 부분열화에 의해 흡착제 전체를 교체하지 않아도 되는 경제성 높은 구조이다. 내열, 내용제, 내마모, 내가스성 등에서 탁월한 성능을 나타내는 고가의 FPM(fluorinated rubber, 바이톤 고무)를 채용하여 가스에 의한 부식이나 가열 공기에 의한 변형, 회전 등 마찰에 의한 마모를 최소화함으로써 leak에 의한 효율저하나 sealing제의 노화에 따른 장치의 수명 단축을 최대한 억제하였다. Table 2는 흡착농축장치의 운전조건을 나타낸다.

2.2.2. 촉매연소장치 (catalyst combustion system)

촉매를 이용한 연소장치는 직접 연소방식에 비해 산화 연소의 온도가 250°C~400°C 전후로 낮기 때문에 운전비가 저렴하여 최근 많은 분야에서 채용되고 있다. 촉매 산화 연소방식에는 기기 내에 별도의 촉열체를 내장하여 산화연소와 동시에 연소열을 90%이상 회수하는 RCO(regenerative catalyst oxidation) type과 촉열체 대신 기기 후단에 열 교환기를 설치하여 폐열을 약 50~60% 정도 회수하여 공정상에 재투입하는 CCS(Catalytic Combustion System)방식이 있는데 본 연구에서는 CCS 방식을 채택하였다. 본 장치의 특징은 연소열을 회수하여 다시 활용하는 에너지 절감효과가 뛰어난 장치로서 금속담체에 palladium(Pd)을 함침시켜 기존(세라믹 담체에 백금 함침)촉매의 단점으로 지적되어 온 내열성능 및 수명을 크게 향상시킨 새로운 형태의 장치이다. 촉매연소장치의 운전조건은 Table 3에 나타내었다.

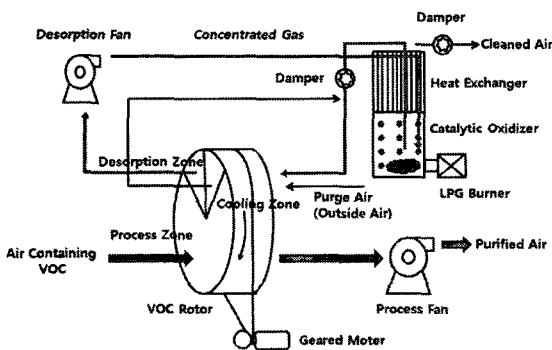
본 연구 사용된 제올라이트 흡착농축장치 및 촉매연소 시스템의 특성 및 구조는 Fig. 1과 같다.

Table 2. operating conditions of concentrator with adsorptive honey rotor

Items	Conditions	
Solvents concentration (Max)	Toluene	150 ppm
	Methyl ethyl keton	170 ppm
	Ethyl acetate	257 ppm
	Isopropyl alcohol	47 ppm
	Methanol	266 ppm
	Acetone	60 ppm
	Total	1000 ppm
Temperature & Humidity	Below 35°C & relative humidity 65%	
Airflow	2700 m ³ /min (at 20°C)	
Desorption conditions	180°C (Max)	
	Enrichment: 7 times Desorption airflow: 360 m ³ /min	

Table 3. operating conditions of catalytic combustion system

Items	Conditions	
Solvents concentration (Max)	Toluene	959 ppm
	Methyl ethyl keton	888 ppm
	Ethyl acetate	1,812 ppm
	Isopropyl alcohol	233 ppm
	Methanol	620 ppm
	Acetone	423 ppm
	Total	4,935 ppm
Temperature range	850°C (Max)	
Airflow	360 m ³ /min	
Input temperature	약 300°C	
Output temperature	약 600°C	

**Fig. 1.** Schematic diagram of concentrator with zeolite adsorptive honey rotor and catalyst combustion system.

3. 결과 및 고찰

VOCs 처리시설은 오염물질의 종류와 양, 또는 배

출상태에 따라서 다양하게 적용되기 때문에 개별 시설의 기술적인 우수성 평가를 동일한 조건에서 비교 시행하는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 본 연구에서는 실제로 현장에 설치되어 시스템의 처리 효율을 대상으로 기술적인 평가를 실시하였으며, 평가에 포함된 각 처리시스템은 이미 설치, 운영되고 있는 시설이므로 설계당시 VOCs 배출가스의 처리에 가장 적합한 시스템으로 설계되었다고 가정하였다. 처리대상 오염물질은 그라비아 인쇄에서 발생된 VOCs 중 발생량이 높은 톨루엔, MEK, 메탄올, 이소프로필알코올에 대해서만 실험하였다. Fig. 2는 제올라이트 흡착농축장치 및 촉매연소시스템의 실시간 VOCs 유입 및 유출 농도를 나타내었고, Fig. 3는 제올라이트 흡착농축장치 및 촉매연소시스템의 인쇄공정에서 발생하는 VOCs의 실시간 제거효

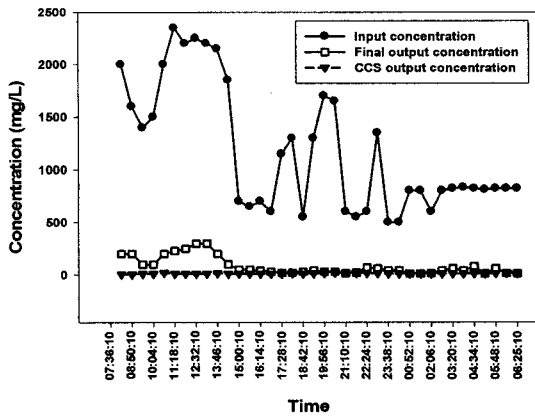


Fig. 2. real-time VOCs input and output concentration of the concentrator with adsorptive honey rotor and catalytic combustion system.

율을 나타낸다. Fig. 2에서 input concentration은 흡착농축장치로 유입되는 VOCs의 농도를 말하며, CCS output concentration은 흡착농축장치에서 VOCs가 흡착 제거된 후 배출되는 가스의 농도를 나타낸다. 또한 final output concentration은 흡착농축장치에서 탈착된 농축가스가 촉매연소장치에서 처리된 후의 농도이다. 인쇄공정에서 발생된 VOCs는 흡착농축장치로 유입(공압속도: 1.7 m/sec)되어 약 7배로 농축된 후 다시 예열된 공기에 의해 탈착되어 촉매연소장치로 유입되고 약 250℃~400℃에서 연소된다. 이 때 농축율은 평균 94.8%이었다. 발생된 VOCs의

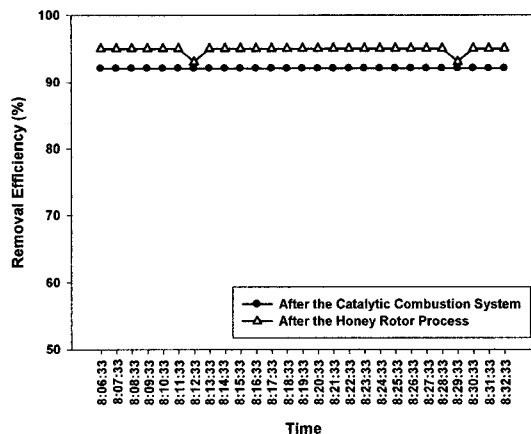


Fig. 3. real-time VOCs removal efficiency of the concentrator with adsorptive honey rotor and catalytic combustion system.

농도에 관계없이 비교적 일정한 농도로 처리되어 배출됨을 알 수 있고 처리효율도 90%이상을 유지하고 있다.

Fig. 4는 그라비아 인쇄공정에서 발생하는 VOCs 중에 비교적 높은 농도로 발생하는 톨루엔, MEK, 메탄올, 이소프로필 알콜의 유입 농도와 흡착농축장치 및 촉매연소장치를 통하여 처리된 후 유출 농도를 나타낸 것이다. 그라비아 인쇄공정에서 발생된 톨루엔 139 mg/L가 흡착농축장치 및 촉매연소장치에 유입된 후 제거되어 2.89 mg/L가 최종 유출되어 약 98%의 제거효율을 나타내었다. MEK와 이소프로필 알콜은 각각 약 152.1 mg/L, 42.9 mg/L가 발생하여 흡착농축장치 및 촉매연소장치로 유입되었으나 유출가스에서 검출되지 않아 100%의 제거효율을 나타내었다. 메탄올은 약 256.9 mg/L로 발생 VOCs 중 가장 높은 농도를 나타내었으나 장치를 거친 후 약 21.2 mg/L가 유출되어 약 92%의 제거효율이었다. 톨루엔, MEK, 메탄올, 이소프로필 알콜의 총 제거효율은 약 96%를 나타내어 4가지 물질의 총 유입농도는 약 590.9 mg/L이었으나 유출농도는 약 24.32 mg/L에 불과했다. 따라서 기존의 열소각법, 흡착법, 흡수법, 응축법 등 저농도의 VOCs발출원에 적합하지 못한 공법에 비하여 제올라이트 흡착농축과 촉매연소를 이용한 혼합공법은 인쇄 작업장에서 배출하는 저농도/대풍량의 VOCs 제거에 매우 우수한 것으로 판단된다.

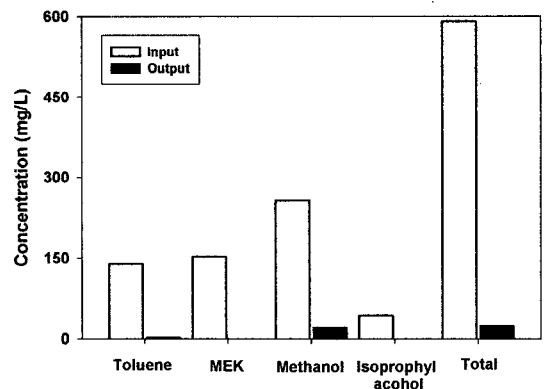


Fig. 4. Concentrations of toluene, MEK, methanol and isopropyl alcohol before and after the concentrator with adsorptive honey rotor and catalytic combustion system.

또한 차 등⁷⁾이 제시한 VOCs제거를 위한 신기술의 처리효율과 비교해 보면 제올라이트 흡착농축과 촉매연소를 이용한 혼합공법이 UV oxidation 공법, bio-filtration 공법, plasma-catalyst 공법보다 VOCs 제거 효율면에서 우수한 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 흡착농축장치 및 촉매연소장치가 도장공정이나 주유소와 같은 비교적 오염물질의 농도가 높은 시설보다 저농도 대풍량의 VOCs를 발생하는 인쇄시설에 대한 처리효율을 평가하였다. 평가결과에 따른 결론은 다음과 같다.

1) 그라비아 인쇄공정에서 발생하는 VOCs는 인쇄용 잉크의 용제의 휘발에 의한 것으로 톨루엔, 메탄올, MEK등이 주성분을 이루었으며, 발생한 총 VOCs의 흡착농축장치에서의 농축율은 공탑속도 1.7 m/s, 유입온도 40℃, 흡착대두께 10 mm에서 평균 94.8%이었으며 농축 후 촉매연소장치(촉매: palladium, 연소농도: 250~400℃)의 처리효율은 최고 약 97%로서 매우 높았다.

2) 흡착농축장치 및 촉매연소시스템에 의하여 그라비아 인쇄시설에서 배출되는 톨루엔의 약 98% 처리되었으며, MEK, 이소프로필 알콜 등은 약 100%

제거되었다. 메탄올도 91%를 넘는 우수한 처리효과를 보여주었다. 따라서 제올라이트 흡착농축과 촉매연소를 이용한 혼합공법은 인쇄 작업장에서 배출하는 저농도/대풍량의 VOCs 제어에 매우 우수한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) 백세원, 김정량, 임신기, 2003, 저농도 VOC 제거를 위한 금속 담지 소수성 Y 제올라이트상의 흡착 및 촉매산화반응에 관한 연구, 대한환경공학회 2003 춘계학술연구발표회 논문집, 639-642.
- 2) 최금찬, 조정구, 박석출, 김찬훈, 정창훈, 2001, Non-thermal Plasma와 TiO₂ 광촉매 산화반응을 이용한 VOCs 처리, 대한환경공학회지, 23(12), 1997-2004.
- 3) 환경부, 2001, VOCs 배출억제방지시설의 저감효율 및 농도기준 설정에 관한 연구, 90-162, 234-238.
- 4) 정규철, 홍성창, 2003, 광촉매 반응 시스템에서 오존을 이용한 VOC 및 악취 제거에 관한 연구, 한국공업화학회지, 14(5), 671-679.
- 5) 환경부, 2002, 휘발성 유기화합물 관리현황 및 저감계획, 12-20.
- 6) 최호춘, 김강윤, 안선희, 정규철, 1997, 일부 그라비아 인쇄업 근로자의 혼합 유기용제 노출농도, 한국산업위생학회지, 7(1), 71-85.
- 7) 차준석, 홍지형, 김대곤, 2001, 휘발성유기화합물질 배출저감을 위한 신기술 연구, 국립환경연구원보, 23, 82-87.