

Display 제조공정 배출가스 처리를 위한 휘발성 유기화합물 전처리 장치 개발

문기학 · 김재용[†]

충북대학교 환경공학과
(2018년 12월 7일 접수, 2018년 12월 12일 심사, 2019년 1월 28일 채택)

Development of Volatile Organic Compound Pretreatment Device for Removing Exhaust Gas from Display Manufacturing Process

Gi-Hak Moon and Jae-Yong Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, Chungcheongbuk-do 28644, Korea
(Received December 7, 2018; Revised December 12, 2018; Accepted January 28, 2019)

초 록

본 연구에서는 최근 반도체 및 display 산업이 발달함에 따라 문제가 되고 있는 휘발성 유기화합물의 전처리에 관해 조사하였다. 일반적인 VOCs 처리 설비인 직접연소장치에 사용되는 농축기는 display 제조 공정 내 배출가스에 의해 쉽게 오염되어 성능저하를 일으키며 결과적으로 VOCs의 처리 효율을 떨어뜨린다. 배출가스 성분 분석 결과 고비점, 고점도, 고분자량의 Alcohol류 및 Oil 성분이 다량 검출되었다. 이에 전처리 설비 내 열교환기를 이용하여 농축기 성능 저하 물질을 응축시켜 처리하고자 하였고, 대부분의 물질을 90% 이상 처리하였다. 또한 열교환기에서 재 비산되는 고분자 Oil 등은 후처리 설비로 Grease Filter를 장착하여 대부분 처리할 수 있는 것으로 확인되었다.

Abstract

In this study, we investigated the pretreatment technologies of volatile organic compounds (VOCs) which is a problem as the semiconductor and display industry develops recently. The conventional concentrator used in the direct combustion system, is easily contaminated by the exhaust gas in the manufacturing process of the display, resulting in the low treatment efficiency of generated VOCs. Physical/Chemical analyses of the exhaust gas showed high boiling point and viscosity in addition to a large amount of molecular weight alcohols and oil components. In this study, we tried to treat degrading materials by using the heat exchanger in a pretreatment facility and some materials degrading the concentrator were condensed more than 90%. In addition, it was also confirmed that an auxiliary device of the grease filter could remove the redispersion polymer oil from the heat exchanger.

Keywords: Display, VOCs, Concentrator, Thermal oxidizer, Heat exchanger

1. 서 론

우리나라는 과거부터 현대까지 급격한 발전을 이루었으며 이러한 발전은 대개 농업, 산업단지, 제철, 석유화학 등이었다. 이 결과로 우리는 환경오염물질 배출 등 수많은 문제점들을 낳았고, 그 문제를 해결하는 것을 반복해왔다. 이에 최근, 우리나라는 TV나 스마트폰 등에 사용되는 반도체 산업이 괄목할만한 성장을 이루어 그에 따른 오염물질의 처리 문제가 크게 대두되고 있다. 이러한 반도체 산업에서 발생하는 오염물질은 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)이 대표적이다. VOCs는 일반적으로 보건학적인 측면과 환경학적인 측면에서 중요하게 다루어지고 있다. VOCs는 자동차 배기가스나 정유

시설, 인쇄시설, 도장시설 등에서 배출되는 주요한 대기오염물질 중 하나로, 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되며 질소산화물과 광화학반응을 일으켜 광화학 스모그를 유발하는 물질을 총칭한다[1]. 휘발성 유기 화합물은 대기 중에 장기간 체류하며 사람들이 활동하는 공간 어디에서나 검출이 가능하다[2]. 또한 VOCs는 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같이 그 자체로서 직접적으로 인체에 유해한 발암성이나 유전 독성을 내포하고 있다[3]. 그리고 지구의 온난화와 성층권의 오존층 파괴를 가속시키며 대기 중에서는 악취물질로서 환경에 악영향을 초래하기 때문에 VOCs를 대기질 관리의 주요 정책 수단으로 이용하는 국가가 증가하고 있는 추세이다[4]. 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 기술은 대표적으로 흡착법, 연소법 등 다양한 방법들이 개발되어 적용되고 있다[5]. 산화법은 직접연소, 축열식 연소, 촉매 연소 방식이 있으며 직접연소법은 대용량, 고효율 처리가 가능하나 연료비가 높은 단점이 있고, 축열식 연소와 촉매 연소는 높은 열효율과 낮은 연료비용의 장점이 있으나 각각 높은 장비 설치비, 촉

[†] Corresponding Author: Chungbuk National University,
Department of Environmental Engineering, Chungcheongbuk-do 28644 Korea
Tel: +82-43-261-2471 e-mail: jykim4@korea.com

Table 1. Expected Gas Composition Exhaust form Semiconductor Manufacturing Process

Materials	Formula	MW	Freezing point (°C)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Propylene glycol methyl ether (PGME)	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.12	33	-97	119.6
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	60.1	12	-88.5	82.4
Acetone	C ₃ H ₆ O	58.08	-20	-94.3	56.2
N,N-Dimethylacetamide	C ₄ H ₉ NO	87.12	66	-20	166.1
1,2-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.1	93	-30	194
Tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH)	C ₄ H ₁₃ NO	91.15	26	66	100
Dimethylsulfoxide	C ₂ H ₆ OS	78.13	95	18.45	189
Butylacetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	22	-106.2	126.1
Propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA)	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.16	42	NK	145.8
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	98.14	46	-47	155.6
1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)	C ₅ H ₉ NO	99.13	91	-24	202
Monoethanolamine	C ₂ H ₇ NO	61.08	85	10.3	171
Cresol	C ₂₁ H ₂₄ O ₃	324.42	82	-1~2	88~94



Figure 1. Rotor pollution by high B.P* organic materials. *B.P: Boiling point.



Figure 2. Rotor pollution by deposition of organic materials.

매독 등의 단점이 있다. 흡착법은 유지보수 비용이 낮고 NO_x 발생이 적지만 화재의 위험성이 크다[6]. 현재 휘발성 유기화합물을 대용량으로 배출하는 공정에서는 대부분 산화법(연소법)이 적용되고 있고 배출 농도가 적은 공정에서는 활성탄을 이용한 흡착법이 이용되고 있다. 이 중 직접 연소법은 공정 내에 대용량, 저농도의 휘발성 유기화합물을 고농도로 농축시키기 위해 공정 내 VOCs 농축기를 사용한다. 농축기는 VOCs 함유가스를 흡·탈착 성능이 우수한 제올라이트를 이용하여 흡착한 후, 소량의 고온 열풍으로 탈착해 흡착제를 재생하고, 저용량 고농도로 전환된 탈착가스를 산화장치로 처리하는 시스템이며 직접연소법을 이용할 경우 요구되는 과다한 보조연료비용의 부담을 없애 주고 에너지 사용 측면에서도 높은 효율을 보인다[7]. 하지만 display 제조 공정에서 배출되는 VOCs에서는 배출 가스 내에 농축기의 성능을 저하시키는 물질이 다량 포함되어 있어 별도의 전처리 설비가 반드시 필요하다. 다음 Figure 1과 Figure 2에 display 제조 공정 배출 가스에 의한 농축기 오염에 관해 나타내었다. Figure 1은 고비점 유기물(1,2-butanediol, 1-methyl-2-pyrrolidinone 등)이 제올라이트 허니컴(honeycomb) 구조 내부에 직접 흡착된 초기 오염된 사진이며 Figure 2는 오염물질이 장시간 축적되어 제올라이트 표면이 막힌 사진이다.

농축기 오염의 구체적인 원인은 반도체 제조 공정에서 배출되는 VOCs 가스 성분 중 고비점, 고점도, 고분자량의 유기화합물질 등으로 알려져 있으며 이들은 농축기에 흡착 자체가 안 되는 경우, 농축기에 흡착되어 탈착되지 않는 경우 등으로 농축기 오염뿐만 아니라 결과적

으로 공정 전체의 가스 처리 효율을 떨어뜨린다. 이에 본 연구에서는 display 제조 공정에서 발생하는 배출 가스 중 농축기 성능을 저하시키는 물질이 무엇인지 측정하고, 측정 결과를 바탕으로 전처리 설비 내 열교환기를 장착하여 성능 저하 물질을 응축 처리하고자 하였다. 또한 미처리되는 오일 성분을 열교환기 후단 별도 필터를 통해 제거하여 결과적으로 display 제조 공정에서 발생하는 VOCs 가스의 전처리 설비를 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 농축기 성능 저하 물질 분석을 위한 열교환기 제작

농축기 성능 저하 물질을 분석하기 전 반도체 제조 공정에서 발생하는 배출가스에 포함된 성분으로 예상되는 물질을 기존 data 및 문헌을 기초로 Table 1에 나타내었다[8].

배출가스의 성분은 Table 2에 나타난 바와 같이 매우 다양하게 분포되어 있지만 모두 농축기의 성능을 저하시키는 물질은 아니다. 농축기의 성능을 저하시키는 물질은 대개 고점도, 고비점 물질일 것으로 예상되며 이러한 특성이 없는 물질은 농축기에 정상적으로 흡착된 후 탈착되어 처리된다. 대상 물질을 응축시키기 위해 제작된 열교환기는 shell & tube type으로서 용량은 가스 배출 현장 기준에 맞춰 shell side로 통과되는 VOCs 가스의 유량 50 CMM과 인입온도 25 °C를 기준으로 설계하였다. 재질은 열교환기에 사용되는 일반적인 재질

Table 2. Specification of Heat Exchanger

Description	Hot side	Cool side
Fluid	VOCs	Water
Heat transfer area	95.4 m ²	
Material	STS 304	
Size	1 m (W) × 1.5 m (D) × 1.5 m (H)	
Tube ID	21.4 (mm)	
Tube OD	25.4 (mm)	

Table 3. Specification of Oil Mist Filter

Description	Detail
Fluid	Gas, Liquid
Filtering area	0.37 m ² × 2 EA
Filtering velocity	1.4 m/s
Material	STS 304
Size	0.61 m (W) × 0.61 m (H) × 50 (t)

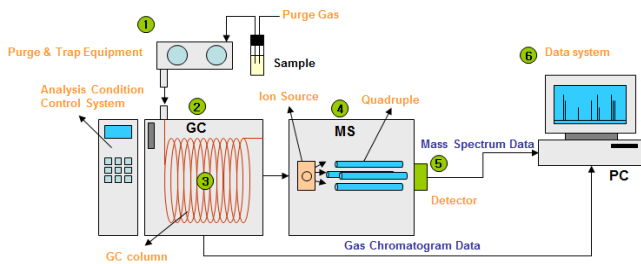


Figure 3. VOCs analysis method.

인 STS 304로 제작하였으며 열교환기의 규격은 가로 세로 높이가 각각 1, 1.5, 1.5 m로 튜브의 내경은 21.4 mm이다. Table 2에 실험에 사용된 열교환기의 특성을 나타내었다.

2.1.1. 열교환기 열용량에 따른 응축수 성분 분석

응축수의 성분 분석 실험은 A社의 display 제조 공정 현장에서 발생하는 배출가스를 직접 분석하였다. 냉각수 주입량은 25 °C, 50 CMM의 배출가스를 냉각시키기 위한 적정 전열량을 계산하고 시간당 0.1 ton부터 최대 0.9 ton까지 냉각수 주입량을 늘려가며 응축되는 응축수를 시료로 하였다. 냉각수 주입량에 따른 배출가스의 온도 변화와 전열량 및 응축수 성분 분석과 색 변화를 관찰하였다. 분석 방법은 VOCs 가스 분석에 일반적으로 사용되는 purge & trap gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MS) 방식으로 분석하였다. 분석 방법에 대한 모식도를 다음 Figure 3에 나타내었다.

본 분석 방법은 각각의 열교환기에서 채취한 시료를 1번 purge & trap 장치에서 액체질소를 사용해 극저온으로 냉각되어 있는 trap zone으로 인입되어 농축된다. 농축된 유기화합물은 별도의 장치에 의해 탈착과정을 거쳐 2번 GC로 주입된다. 주입된 시료는 3번 GC column을 거쳐 각각의 화학적, 물리적 성질에 따라 분리되며 분리된 시료는 4번 MS장치에 도입되어 이온화된다. 이온화된 시료의 질량을 5번 detector에서 측정하여 시료의 성분이 무엇인지 6번 Data System에서 분석한다. 분석기기로는 purge & trap (Tekmar LSC 2000)과 GC (HP 5890 Series II), detector (HP 5971 mass selective detector)를 사용하였고 column은 capillary GC column (30 m × 0.32 mm ID DB-5 fused silica capillary with a 1 µm film thickness)을 사용하였다.

2.2. 성능 저하 물질 응축을 위한 열교환기 효율 분석

열교환기의 농축기 성능 저하 물질 응축 효율을 알아보기 위하여 열교환기 전, 후단 오염물질의 농도를 측정하였다. 실험은 VOCs 직접 연소설비가 설치되어있는 A社 현장에서 실제 공정 가동 중 배출되는 가스를 대상으로 진행하였다. 열교환기를 이용하여 응축시키고자 하는 대상 물질은 저비점·고점도의 흡착 불가 물질, 고비점·저증기압의

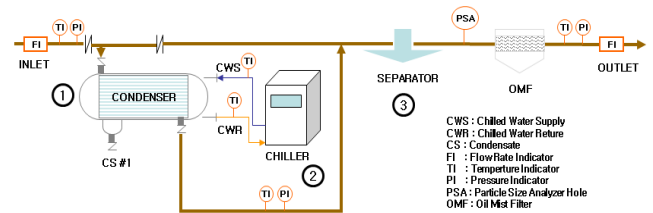


Figure 4. Heat exchanging and condensing system.

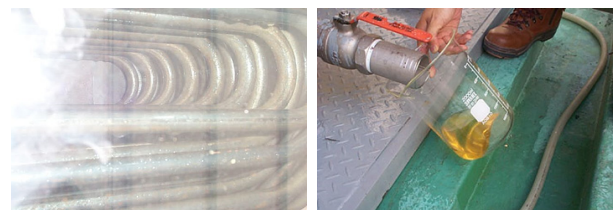


Figure 5. Heat exchanger and condensate.

탈착 불가 물질, 기타 분자량이 크거나 저비점, 고점도, 낮은 증기압의 흡·탈착이 동시에 불가능하여 농축기를 통과해버리는 물질이며 상기 2.1의 분석 결과 나타난 1,2-butanediol과 1-methyl-2-pyrrolidinone 등을 대상으로 하였다. 냉각수는 시간당 약 0.9 ton을 주입하였고 실험은 이틀에 걸쳐 1차 test 및 2차 test로 두 번 진행하였다. 다음 Figure 4에 열교환기 응축수 실험 모식도를 나타내었다.

①의 열교환기에서 배출가스 중 특정 성분을 응축시켜 condensate#1 (CS#1)에서 응축수량을 측정하였고 ②의 배관에서 condenser로 유입되는 냉각수를 공급하였다. 또한 ③의 separator에서 condenser를 통과한 액상 유기물을 분리하였다. 다음 Figure 5에 실험에 사용된 열교환기 장치와 열교환기에서 응축된 응축수를 나타내었다.

2.3. Oil mist filter 장착 전처리 효율 분석

상기 2.1 및 2.2의 실험을 바탕으로 최적의 전처리 system을 설계하여 전처리 장치를 개발하고자 하였다. 전처리 설비 내 열교환기에서 처리되지 않는 oil 성분 제거를 위한 grease filter를 설치하여 oil 성분의 제거 효율을 분석하고 이를 열교환기만을 장착한 전처리 설비와 비교하였다. 배출가스 내 oil 성분은 Figure 4와 마찬가지로 oil mist filter를 통과하기 전 열교환기에서 응축된 응축수와, oil mist filter를 통과한 가스를 다시 응축시킨 응축수를 시료로 하여 두 시료를 가스 응축수 내 오일 분석에 가장 정확하다고 알려져 있는 UV 형광 방식 오일 분석기(TD-560)를 이용하여 농도를 분석하였다. 또한 oil mist 직경에 따른 처리 효율을 분석하였다. 실험에 사용된 필터는 oil mist filter로서 filter media 두께를 두껍고 촘촘하지 않게 구성하여 필터 내 액적이 형성되지 않고 oil 성분이 filter에 넓게 분포해 하중에 의한 자연

Table 4. Variation of Exhaust Gas Characteristics according to Cooling Water Injection Amount

Description	A				B				C			
	Hot side		Cool side		Hot side		Cool side		Hot side		Cool side	
	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Fluid	VOCs		Water		VOCs		Water		VOCs		Water	
Flow rate	50 CMM		0.4 m ³ /hr		50 CMM		0.7 m ³ /hr		50 CMM		0.91 m ³ /hr	
Temperature	25 °C	21 °C	5 °C	16 °C	25 °C	18 °C	5 °C	15 °C	25 °C	16 °C	5 °C	14 °C
Heat transferred	4,595 kcal/hr				6,694 kcal/hr				9,126 kcal/hr			
LMTD	12.0 °C				11.7 °C				10.5 °C			
Heat transfer area	95.4 m ²				95.4 m ²				95.4 m ²			
Condensate color	Dark brown				Yellow brown				Light yellow			

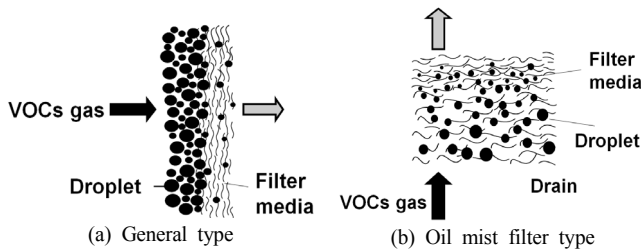


Figure 6. Mechanism of general filter and oil mist filter.

drain을 시키는 구조로 설계하였다. Table 3에 실험에 사용된 oil mist filter의 특성을 나타내었다.

일반 filter는 oil 성분을 흡착 후 filter 내 계속 체류하고 있어 일정 시간이 지나면 filter cassette를 교체해야 하나 oil mist filter는 하중에 의해 필터 내 존재하는 oil 성분을 밑으로 떨어뜨리는 방식으로 구성된다. Figure 6에 일반 필터와 oil mist 필터의 메커니즘을 나타내었다. 오일의 입도 분석은 오일 농도 분석과 마찬가지로 oil mist filter 통과 전후 가스의 응축수를 시료로 하였으며 액상 입도 분석 장치(LA-960)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1. 열교환기 열용량에 따른 농축기 성능 저하 물질 분석 결과

다음 Table 4에 실험 조건에 따른 배출가스의 온도 및 전열량 등을 나타내었고, 냉각수 주입량 0.4, 0.7, 0.9 ton 주입하였을 때의 시료 성분 분석 결과를 각각 Figures 7~9에 나타내었다.

열교환기의 냉각수 주입량에 따른 응축수 성분 분석 결과 전처리장치에서 응축되는 물질은 VOCs 뿐만 아니라 alcohol류와 acetate류가 수분과 함께 주로 응축됨을 알 수 있었다. 모든 실험군에서 농축기 성능 저하 물질로 추정되는 2-ethoxyethyl acetate가 공통적으로 검출되었고, 냉각수를 0.4, 0.9 ton 주입하였을 때는 1-methyl-2-pyrrolidinone 및 1,2-butanediol이 검출되었다. 냉각수 주입량을 늘려갈수록 응축 되는 물질의 종류는 많아졌지만, 농축기 성능에는 영향을 미치지 않는 물질들이었다. 냉각수 주입량에 따른 응축수의 색상 변화 관찰 결과, 배출가스의 온도가 24 °C로 인입 온도보다 1 °C 낮았을 때 응축수의 색깔은 진한 갈색이었으며 냉각수 주입량을 늘려 배출가스의 온도를 23, 22 °C로 낮출수록 색상이 짙어져 약 21 °C의 배출가스 온도에 서 가장 짙어졌다. 이후 냉각수 주입량을 0.7 ton까지 조금씩 늘려가며 배출가스의 온도를 18 °C까지 낮춘 결과, 응축수의 색상이 황갈색으로 열

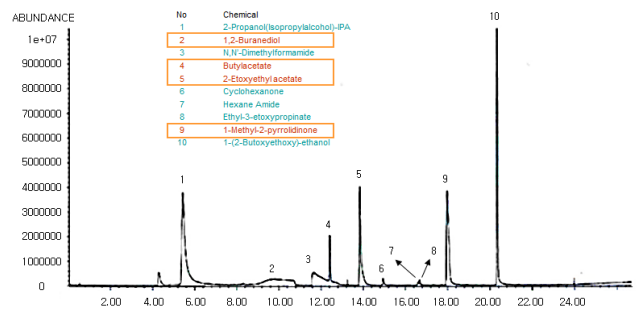


Figure 7. Results of exhaust gas component analysis (0.4 ton/hr injection of cooling water).

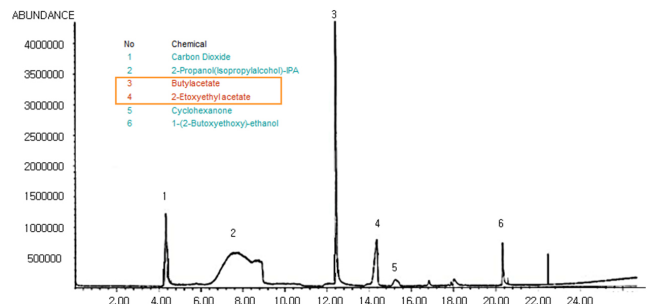


Figure 8. Results of exhaust gas component analysis (0.7 ton/hr injection of cooling water).

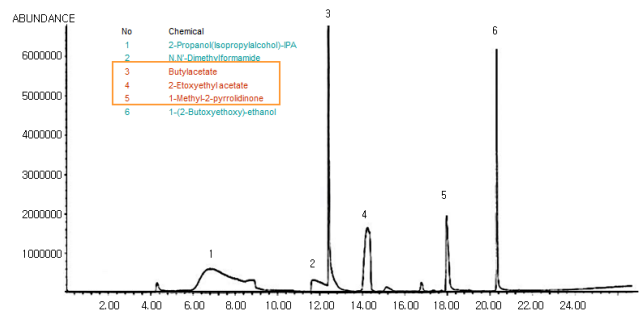


Figure 9. Results of exhaust gas component analysis (0.9 ton/hr injection of cooling water).

어지는 것을 확인하였다. 이는 초기 열교환기의 낮은 전열량에서 모든 오염물질이 충분히 응축되지 못하다가 전열량을 증가시키에 따라 오

Table 5. Result of Heat Exchanger Efficiency Analysis

VOCs compound	Primary measurement			Secondary measurement		
	Front H.E* (ppm)	Behind H.E* (ppm)	Eff (%)	Front H.E* (ppm)	Behind H.E* (ppm)	Eff (%)
THC	36.0	51.5	-43	36.2	52.9	-47
Isopropyl alcohol	30.3	39.6	-32	34.1	45.6	-34
1-Methoxy-2-propyl acetate	3.17	0.08	97	5.06	0.10	96
Acetone	0.68	0.50	27	1.20	0.83	31
1,1-Dimethoxy ethane	3.03	3.48	-15	1.75	2.06	-18
1-Methyl-2-pyrrolidinone	5.01	0.40	92	3.74	0.40	89
2-Butoxy ethanol	0.02	0.03	-63	0.07	0.11	-58
Butyl acetate	1.21	0.13	89	1.53	0.18	88
1,2-Butanediol	0.66	0.11	83	0.89	0.12	87
3-Methoxy-butyl acetate	0.10	0.14	-39	0.18	0.25	-41
Cyclohexanone	0.48	0.53	-11	0.29	0.33	-13
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	0.26	0.33	-28	0.36	0.47	-30
Butanol	0.09	0.06	33	0.12	0.06	46
Toluene	0.29	0.12	58	0.28	0.15	47

* H.E : Heat Exchanger

염물질이 모두 응축되고 VOCs 가스 내 수분이 함께 응축되어 색이 얼어지는 것으로 판단된다. 또한 냉각수 투입량을 0.9 ton까지 늘려 전 열량을 증가시키고 배출가스의 온도를 16 °C까지 떨어뜨렸을 때, 응축수의 색상이 매우 옅은 황색으로 나타났다. 이는 VOCs 내 오염물질이 모두 응축되고 수분만이 계속 응축되어 색상이 묽어지는 것으로 판단된다. 결과적으로 VOCs 내 농축기 성능 저하 물질을 모두 응축시키기 위한 냉각수 투입량은 0.7 ton 정도로 사료되나, 현장에서의 안전을 고려하여 0.9 ton까지 주입하는 것이 바람직하다고 판단된다. 또한 0.9 ton 이상 주입 시 필요 이상 공급수를 사용하게 되어 공급수 사용에 따른 경제적 손실이 발생할 것으로 보여 반도체 제조 공정 현장의 배출가스 농도 및 온도에 따라 적정 주입량을 산정해야 한다.

각 분석 결과에서 공통적으로 검출된 2-Ethoxyethyl Acetate는 반도체 제조 공정 중 고분자용해제로 쓰이는 물질로서 현재 A社 VOCs 제거 시스템에서 문제를 일으키는 소위 PR (photo resist) 성분이다. PR 성분이란 디스플레이 제조 공정 중 포토레지스트(photo resist) 기법에 사용되는 성분을 뜻하며 이들 대부분은 고분자 화합물로서 VOCs 연소 설비 내 농축기 성능을 크게 떨어뜨리고 있다. 또한 PR 성분뿐만 아니라 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1,2-butanediol과 같은 물질이 포함되어 있었다. 이들 물질들은 대부분 고비점 유기화합물 및 고점도, 고분자 유기화합물이라는 공통점을 나타내고 농축기에서 쉽게 탈착되지 않거나 흡착이 불가능하여 공정 효율저하에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1,2-butanediol의 경우 VOCs 탈착에 이용되는 열풍(180 °C)보다 비점이 높아 탈착효율이 크게 떨어진다. 또한 분석 물질들 중에는 acetone, butanol, cyclohexanone, toluene, ethylacetate와 같은 농축기 성능 저하에 전혀 영향을 미치지 않는 물질들도 다량 포함되어 있었다.

3.2. 전처리 열교환기 효율 분석

이들에 걸쳐 두 번 진행된 전처리 열교환기 전 후단 가스의 배출가스 농도 측정 결과를 Table 5에 나타내었다.

열교환기 효율 분석 결과 oil 성분을 제외한 1,2-butanediol, 1-meth-

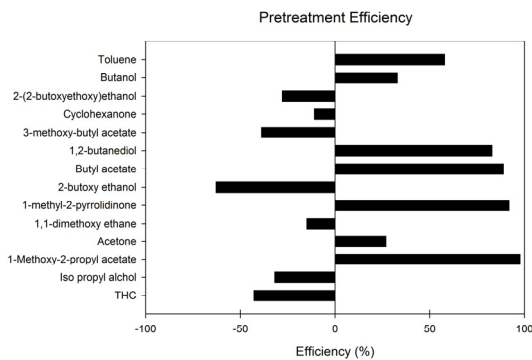
yl-2-pyrrolidinone 등 고비점 및 고점도의 유기화합물들이 대부분 제거되는 것으로 나타났다. 1차 test 결과 1,2-butanediol은 응축수 농도가 약 0.66 ppm으로 나타났고 열교환기 후단 농도는 0.11 ppm으로 약 83%의 효율을 나타내었으며 1-methyl-2-pyrrolidinone의 경우 5.01 ppm에서 열교환기 후단 0.4 ppm으로 약 92%의 처리 효율을 나타내었다. 처리 물질들은 배출가스 내 농도가 높지 않아 농축기 성능에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단할 수 있지만, 직접연소설비 가동 시 농축기의 오염이 곧바로 나타나지 않고 약 한 달 정도 후에 가시적으로 나타나는 것으로 볼 때 낮은 농도의 유기화합물들이 오랜 시간 축적되어 농축기를 오염시키는 것으로 사료된다. 2차 test 결과 또한 1차 test 결과와 크게 다르지 않다. 2차 test 결과 1,2-butanediol은 응축수 농도가 약 0.89 ppm으로 나타났고 열교환기 후단 농도는 0.12 ppm으로 약 87%의 효율을 보였고 1-methyl-2-pyrrolidinone의 경우 3.74 ppm에서 열교환기 후단 0.4 ppm으로 약 96%의 처리 효율을 나타내었다. 분석 결과 중 acetone, cyclohexanone, toluene과 같이 열교환기 전단에서의 농도보다 열교환기를 거친 후 후단에서의 농도가 더 높게 측정되거나 전처리 효율이 낮은 물질들이 다량 측정되었는데 이들은 열교환기 튜브 표면을 수소화시킴으로써 연속흐름을 통한 물질의 축적현상이 일어나 재비산 되는 비율이 더 높은 것으로 추정된다. 또한 이러한 물질들은 비점이 높지 않아 농축기의 성능 저하에는 영향을 미치지 않고 정상적으로 흡탈착되어 연소되는 물질들로 확인되었다. 또한 열교환기 후단 oil mist 성분들이 다량 검출되었는데 이는 입자 직경이 매우 작아 응축되지 못하고 열교환기를 통과하는 것으로 판단된다. 분석 결과 그래프를 Figure 10에 나타내었다. (a) primary result는 1일차 실험 결과를 나타낸 그래프이며, (b) secondary result는 2일차 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

3.3. Oil mist filter 장착 전처리 효율

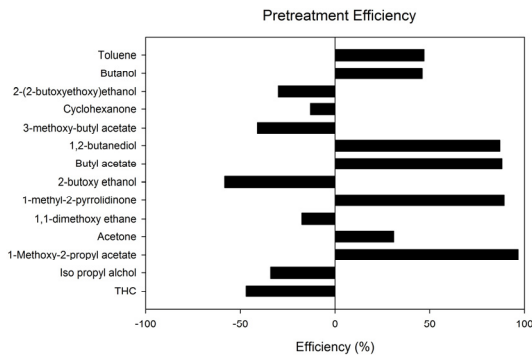
Figure 11에 기존 전처리 장치와 oil mist filter의 oil 성분 처리 효율 그래프를 나타내었다. 배출가스 중 oil mist의 농도는 2~3 mg/m³으로 나타났으며 6번의 실험 동안 oil mist filter는 모두 98% 이상의 oil

Table 6. Result of Removal Efficiency according to Oil Droplet Size

Date	Sep. 24th			Sep. 25th			Sep. 27th		
Size	Front	Behind	Eff (%)	Front	Behind	Eff (%)	Front	Behind	Eff (%)
10 μm	2.4	0.038	98.4	0.265	0.006	97.7	0.342	0.006	98.2
4 μm	2.22	0.036	98.4	0.256	0.005	98	0.314	0.005	98.4
2.5 μm	2.16	0.03	98.6	0.115	0.002	98.3	0.305	0.004	98.7
1 μm	2.05	0.03	98.5	0.098	0.001	99	0.266	0.003	98.9
Date	Oct. 1st			Oct. 2nd			Oct. 4th		
Size	Front	Behind	Eff (%)	Front	Behind	Eff (%)	Front	Behind	Eff (%)
10 μm	2.73	0.08	97.1	2.65	0.043	98.4	2.4	0.038	98.4
4 μm	2.72	0.077	97.2	2.6	0.041	98.4	2.22	0.036	98.4
2.5 μm	2.35	0.073	96.9	2.5	0.041	98.4	2.16	0.03	98.6
1 μm	2.15	0.072	96.7	2.48	0.04	98.4	2.05	0.03	98.5
Date	Oct. 8th			Oct. 9th			Oct. 10th		
Size	Front	Behind	Eff (%)	Front	Behind	Eff (%)	Front	Behind	Eff (%)
10 μm	2.63	0.047	98.2	2.91	0.057	98	2.98	0.056	98.1
4 μm	2.61	0.046	98.2	2.66	0.052	98	2.71	0.05	98.2
2.5 μm	2.55	0.044	98.3	2.54	0.047	98.1	2.57	0.044	98.3
1 μm	2.35	0.043	98.2	2.2	0.042	98.1	2.26	0.039	98.3



(a) Primary result



(b) Secondary result

Figure 10. Concentration analysis of exhaust gas before and after treatment.

처리 효율을 보인 반면 기존 전처리 설비는 대부분 10% 이하의 매우 낮은 효율을 나타냈다. Figure 11에 표기된 pilot 그래프는 열교환기 및 oil mist filter가 장착된 전처리 설비를 뜻하며 heat exchanger 그래프

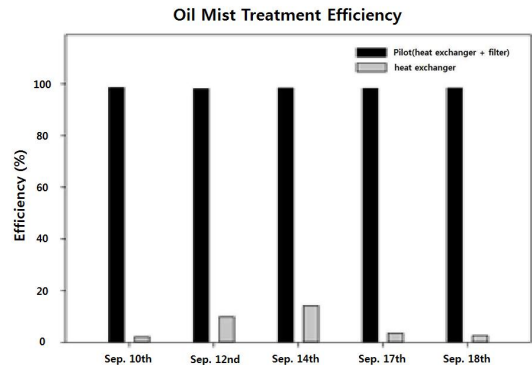


Figure 11. Result of oil mist treatment efficiency.

는 열교환기만 단독으로 설치된 전처리 설비를 나타낸다.

Oil mist filter를 이용하여 oil mist의 직경별 처리효율에 대한 결과를 다음 Table 6에 나타내었다. 처리 효율 확인 결과 1 μm 직경의 mist 처리 효율과 10 μm mist 처리 효율 차이가 전혀 없는 것으로 나타났으며 대부분의 경우 98% 이상의 효율을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 display 제조공정에서 발생하는 VOCs 가스의 전처리 설비 개발에 관해 조사하고자 VOCs 농축기 성능에 영향을 미치는 물질을 단순 필터 방식이 아닌 열교환기를 부착한 성상 제거 목적의 응축 타입으로 처리하였으며 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) Display 제조 공정에서 직접 연소 공정 중 VOCs 농축 설비의 성능을 저하시키는 물질은 대개 methanol, aldehyde계 물질 등 비점이 낮고 점도가 높아 농축기에 흡착이 어려운 물질들, 1,2-butanediol과 같은 비점이 높고 증기압이 낮아 탈착이 어려운 물질 등이 있고 분자 구경이 큰 지방족, 방향족 탄화수소나 저비점, 고점도, 낮은 증기압의

resin 성분 등이 있는 것으로 확인되었다. 이들은 장시간 설비 운전 시 농축기의 효율을 크게 떨어뜨리는 물질들이며, 이에 농축기 흡착 전 반드시 전처리 설비가 필요하다고 판단된다. 또한 열교환기 냉각수 주입량에 따른 응축수 성분 분석 결과 농축기 성능 저하 물질 성분은 모두 동일한 것으로 나타났으며 너무 적은 양을 투입했을 시 발생할 수 있는 응축량 문제 및 필요 이상 냉각수를 사용하게 될 시 발생할 경제적 문제를 고려하여 시간당 0.7~0.9 ton의 냉각수 투입이 적절할 것으로 판단된다.

2) 전처리 설비 내 자체 제작 열교환기를 장착하여 열교환기 전, 후 단 오염물질 농도 분석을 통해 성능을 test한 결과 농축기의 성능을 저하시키는 것으로 확인된 1-methyl-2-pyrrolidinone 및 1,2-butanediol 등을 높은 효율로 처리하는 것으로 확인되었다. 하지만 일부 oil 성분은 응축되지 않고 열교환기를 통과하는 것으로 나타나 별도의 oil 필터가 필요함을 확인했다.

3) 전처리 설비 내 장착된 열교환기에서 처리되지 않는 oil을 제거하기 위해 열교환기 후단 별도의 oil mist filter를 설치하였다. 기존 전처리 장치와의 효율 비교 결과 필터가 장착된 전처리 설비는 98% 이상의 처리 효율을 나타낸 반면 기존 전처리 설비는 거의 oil을 제거하지 못하였다. 또한 oil의 입도 분석을 통해 입자 직경별 처리 효율을 측정된 결과 직경 1 μm 의 입자부터 직경 10 μm 의 입자까지 모두 98% 이상의 효율로 처리가 가능한 것으로 확인되었다.

본 연구 결과를 종합하여 보면 열교환기와 오일 필터 장착으로 농축기 성능 저하 물질을 높은 효율로 제거할 수 있는 것으로 나타났고 이는 현재 VOCs 직접 연소 설비에 사용되는 농축기의 교체주기가 약 1년인 것을 감안, 개발 전처리 설비 적용 시 교체 주기를 최대 5년까지 늘릴 수 있다고 판단되며 경제적, 공정 유지보수 및 운용 효율면에서 큰 이점이 될 수 있으리라 생각된다.

References

1. Air Quality Management Division, *Design guidelines of volatile organic compound prevention facility*, 10-51, The Ministry of Environment, Korea (2000).
2. M. J. Jeon, S. H. Park, D. H. Lee, and Y. W. Jeon, Practical study of low-temperature vacuum swing adsorption process for vocs removal, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 332-338 (2017).
3. S. M. Kwon, *The literature of indoor VOCs characterization and control methodology*, The Ministry of Environment, Korea (2001).
4. S. O. Baek, Sampling and analytical methods for the determination of volatile organic compounds in ambient air, *J. Korean Air Pollut. Res. Assoc.*, **12**, 1-13 (1996).
5. H. T. Jang and W. S. Cha, Study of the photodegradation properties of toluene using photocatalysts modified by metal matter, *J. Korea Adad. Ind. Coop. Soc.*, **15**, 6952-6957 (2014).
6. C. S. Oh and K. H. Kim, *Catalytic combustion technology to reduce and control air pollutants*, Korea Institute of Science and Technology Information (KISTI) Report, Seoul, Korea (2005).
7. H. S. Kim, *Development of VOC concentrator with adsorptive rotor and catalytic combustion system for VOC abatement*, Korea Institute of Energy Research (KIER) Report, Dae-jeon, Korea (2003).
8. S. H. Park, J. A. Shin, and H. D. Park, Exposure possibility to by-products during the processes of semiconductor manufacture, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **22**(1), 52-59 (2012).