



합성수지 제조공장의 포름알데히드 대책

菱田 一 雄

(東京市 環境保全局 大氣監視課長・技術士)

〈本協 開發部 提供〉

3-2 除害設備 改善前의 狀況과 問題點

아미노化合物 또는 페놀系 化合物과 포름알데히드의 반응은 可逆의이면서도 약간량의 未反應 포름알데히드가 잔류하는 것은 피할 수 없다. 또 메티롤化合物, 메틸렌에텔 結合으로 부터의 脫 포름알데히드도 생각할 수 있다. 멜라민樹脂 成形 材料를 제조하는 이 공장에서는 4 대의 건조기가 있고, 포름알데히드를 함유하는 排가스의 농도는 〈表-3〉과 같다.

排가스의 온도는 42~50℃ 정도로 비교적 낮 으네 포름알데히드 농도는 224~500 ppm의 범 위이기 때문에 排氣塔 出口에서는 포름알데히드 가스의 자극성이 강한 냄새가 있었다. 냄새의 感 知濃度는 0.2ppm 前後인데, 0.5ppm이 되면 누 구든지 분명히 냄새를 느낀다. 눈·코에의 자극 등 불쾌감은 1~2 ppm 정도의 농도에서 일어나 서 3ppm을 넘는 농도에서는 고통을 느끼게 된 다는 報告로 보아도 당연한 것이었다.

〈表-3〉 除害設備改善前의 狀況

乾 燥 機	1	2	3	4
排氣量 (cm ³ /min)	84	162	132	60
排 氣 溫 度 (℃)	58	42	53	59
포름알데히드 濃 度 (ppm)	224~240	436~500	230~250	225~260

(注) 測定法: 亞硫酸소 - 다法

3-3 處理施設의 檢討

포름알데히드의 처리에는 다음과 같이 많은 처 리방법이 있다.

- 1) 多孔質의 物質表面에 포름알데히드를 흡착시키는 흡착방법
- 2) 알데히드類를 함유한 排가스를 助燃劑 와 함께 연소시키는 직접 연소방법
- 3) 농도가 낮은 알데히드類를 함유한 排가 스를 미리 가열하여 촉매층을 통과, 산화시키는

접촉산화방법

4) 알데히드류를 흡수액에 흡수시키는 흡수방법

다음에 이들의 일반적 처리방법에 있어서 알데히드를 포함한 이 공장의 Kneader 상부, 건조기 배가스에 대응하는 처리방식에 관하여 검토하였다.

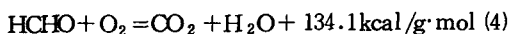
(1) 吸着方法

흡착법은 가스體가 고체에 접촉했을 때, 그 표면에 집합하기 쉬운 성질을 이용한 것인데 주로 활성탄에 의한 흡착이 널리 이용되고 있다. 활성탄에서의 흡착량이 일정량에 도달했을 때 흡착층을 증기로 가열하여 脫着하는 방법이다.

활성탄은 다공질이기 때문에 표면적이 크고 흡착성능이 우수하다. 일반 탄화수소류에 대한 제거효율은 높지만 배가스 중의 樹脂分, 顏料分 등이 동반하여 배출되기 때문에 이들이 활성탄의 표면에 부착하여 활성탄의 능력을 저하시킨다. 이의 방지대책에는 활성탄 흡착층에 들어가기 전에 樹脂分을 제거할 필요가 있어서 여기서는 부적당하다고 생각된다.

(2) 直接燃燒方法

직접연소방법은 배가스 중의 포름알데히드류를 회수하지 않고 助燃劑와 함께 연소시키는 것이다. 배가스중에 樹脂粉등을 함유하고 있는 경우에도 그 처리가 가능하며 처리효율이 높다. 포름알데히드를 연소시키는 산화반응식은 다음과 같다.



그러나 공기를 800°C 이상 가열해야 하기 때문에 대량의 연료를 소비하게 되어 운영비가 많아져서 비경제적이다. 배가스중의 알데히드류의 농도가 높을 때에는 연료가 약간 절약될 정도이다.

연료를 절약하기 위해서 기존의 보일러를 아프터·버·너 (After burner) 로 사용하는 것은 다음과 같은 점에서 부적당하다.

1) 배가스중에 포름알데히드 외에 수지나 안료가 함유되어 있기 때문에 금속류나 무기물등의 不燃性物質이 열전달 표면에 퇴적되어 보

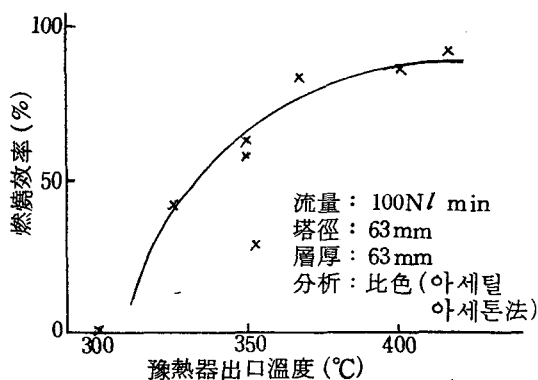
일러 효율과 증기발생능력을 저하시킨다.

2) 보일러의 부하변동에 대하여 배가스량이 많아졌을 때에는 과잉공기가 많아 열효율이 떨어진다.

3) 배가스중의 산소함량이 반드시 충분한 것은 아니기 때문에 불완전연소를 일으키기 쉽고, 이로 인하여 타-르나 樹脂分이 생성하여 熱傳達表面 (水冷壁) 에 퇴적하여 보일러 효율을 저하시킨다.

(3) 接觸酸化方式

농도가 매우 낮은 알데히드류를 미리 가열하여 촉매층을 통과 산화시키는 것이다. 연료소비는 직접연소방식에 비해 300~400°C의 低溫으로 연소시킬 수 있는데, 연료의 소비량은 직접연소에 비해 25~40%정도 경감되어 경제적이다.



〈그림 - 7〉 金屬擔體觸媒의 燃燒效率과 溫度와의 關係

따라서 구조재료의 선택등의 점에서 직접연소방식에 비해 유리한 점이 많다.

많이 사용되는 촉매는白金-알루미늄系 촉매인데 촉매의 접촉면적이 충분해야 한다.

접촉산화방법에 의한 알데히드류의 연소효율과 온도와의 관계를 實驗規模로 구한 것이 〈그림 - 7〉이다. 金屬擔體觸媒는 多孔質의 산화알루미늄을 擔體로 한 白金觸媒이다. 실험에서는 효율이 비교적 좋은 적도 있었는데 배가스량이 소량이었기 때문이다.

알데히드류는 연소에 의하여 式(4)와 같이 1g mol 당 134.1 kcal의 발열량을 가지고 있는데

〈표 - 4〉 가스洗淨裝置比較表

大分類	No	名 稱	概 要	計 劃 要 領	長 點	短 點
가 스 중 에 液 을 分 散 시 키 는 方 식	1	充 填 塔	表面積이 큰 充填物의 表面에 물을 흘리고 가스를 低速으로 向流接觸시킨다.	가스의 걸보기流速 < 1 m/s 給水量 15~20t/塔 斷面 m ² 充填高는 2~5m	給水量適當하면 效果 거의 確實, 가스量變動에도 比率適應性이 있다.	充填物이 高價(m ³ 當 3~5萬丹). 洗淨量이 적으면 偏流가 일어난다. 洗淨水量이 크면 溢流(flooding) 이 일어난다.
	2	스프레이塔 (噴霧室)	空塔內에 물을 噴霧하고 가스를 比較的 低速으로 水滴과 接觸시킨다.	가스의 걸보기流速 < 2 m/s 塔高 5m 以上의 適當	充填塔 보다 安價 가스의 抵抗小	噴霧를 均一하게 가스와 接觸시키는 것이 어렵고 偏流가 일어나기 쉽다. 效果不確實
	3	Cascade 塔	棚段上에 물을 逐次流下시키고 가스를 低速으로 向流接觸시킨다. 濡壁塔도 이 一種	가스의 걸보기流速 < 1m/s 給水量上과 同 높이 5m 以上이 適當	스프레이塔과 充填塔의 中間 flooding은 일어나기 어렵다.	充填塔 보다는 效果는 다소 不確實
	4	Ventury Scrubber	가스를 스톱트부에 高速으로 흘려 少量의 물과 併流 混合시킨다.	스톱트部 가스流速 50~120m/s 水量 3~10 l/m ³ 가스	1 段의 吸收效率는 最良으로 거의 平衡에 가까워지나, 併流이기 때문에 1 段으로는 不足	가스抵抗이 크므로 (300~800mmAq) 動力費가 많이 든다.
	5	Jet Scrubber	가스를 스톱트부에 약간 高速으로 흘려, 大量의 물과 併流 混合한다.	스톱트部 가스流速 20~50m/s 水量 50~100 l/m ³ 가스	1 段의 吸收效率는 벤츄리 스크라버와 비슷하고, 水量이 많은데, 1 段에서도 有해가스의 殘量은 적다	가스抵抗이 적으나 (0~100mmAq) 水量이 많으므로 動力費가 많이 든다.
	6	Hydro filter	플라스틱製 小球를 棚段의 위에 물을 채운 가운데 流動層을 形成시켜 가스를 向流 接觸시킨다.	Bubble Cap과 同程度의 流速이 適當하다.	棚段을 늘리면 確實한 向流接觸이 가능하고 물도 量 소량이면 된다. 泡鐘보다 安價	大量의 가스處理에는 充填塔보다도 高價이다. 가스抵抗 200~500mmAq
가 스 를 液	7	溜水式旋回流型	器底部에 채운 물을 가스가 螺線狀 duct 에 빨아올려 水膜과 샤워를 形成 併流 混合한다.	가스의 水面流速 30 m/s 内外 가스量에 따라 標準型이 있다.	吸收效率는 벤츄리 스크라버에 匹敵, 小型으로 壓力損失小 (100mmAq 内外), 中和劑를 使用하면	벤츄리 및 쯏트스크라버와 같은 併流이기 때문에 高濃度의 가스를 水洗할 때에는 數段시리즈가 必要하다.



大分類	№	名 稱	概 要	計 劃 要 領	長 點	短 點
에 분 산 시 키 는 방 식					1段으로 完全	가스抵抗 50~100 mm Aq
	8	Bubble Cap (泡 鐘 塔)	蒸留裝置에 널리 사용된다. Bubble Cap 棚段의 應用으로 가스는 미세한 슬리트로부터 水中에 分散된다.	塔斷面當 가스의 걸보기 速度는 0.3~1.0 m/s 로 한다.	確實한 向流接觸을 하기 때문에 少量의 물로 有效한 吸收가 가능하다. 棚段을 늘리면 진한 가스도 1基로 處理할 수 있다.	構造複雜하고, 大型이 되어 高價

1000 ppm 정도의 포름알데히드를 함유하는 배가스 1 Nm³ 가 발생하는 연소열은 약 19 °C 정도이다. 이로 인하여 촉매층 입구의 온도를 380°C로 하면 출구온도는 399°C가 된다.

그러나 배가스중에는 樹脂를 함유하고 있기 때문에 이들이 촉매에 부착되어 촉매의 능력을 劣化시킨다. 또 안료에는 亞鉛, 鉛 등의 중금속이 함유되어 있는데, 이것이 觸媒毒이 되어 촉매의 능력을 가일층 열화시킨다.

값비싼 촉매를 劣化시키지 않기 위해서는 사전에 이들을 제거해야 하며, 또 배가스량이 많아져서 처리경비가 커지기 때문에 이 공장의 배가스처리방법에서 제외시켰다.

(4) 吸收方法

포름알데히드는 물에 대한 용해도가 비교적 크기 때문에 세정방식에 의한 除毒가 경제적이다.

가스 흡수를 목적으로 하는 세정방법에는 充填塔, 噴霧塔, 벤츨리 스크라버, 젯트 스크라버, 하이드로 필터 (이상 液分散方式), 溜水式旋回流型, Bubble-cap型 (泡鐘塔) (이상 가스分散方式) 등이 있다. 이 흡수방식의 특징을 <표-4>에 요약하였다.

가스와 물의 접촉방법에는

1) 가스중에 액을 분산시키는 방법 (액 분산방법)

2) 액중에 가스를 기포로 하여 불어 넣는 방법 (가스 분산방법)의 두 가지로 나눌 수 있다.

가스가 액과 접촉하면 포름알데히드는 액중에

녹아 들어가서 액면 근처의 공기와 평형관계가 성립한다.

액면으로부터 먼 위치에 있는 포름알데히드는 가스의 流動이 없다면 확산에 의하여 액면에도달하여 비로소 액에 흡수된다. 확산속도는 吸收度에 비해 그다지 크지 않기 때문에 흡수를 촉진시키기 위해서는 氣液의 접촉면적을 크게 하고 氣液의 혼합을 좋게하여 접촉을 크게 할 필요가 있다.

가스 흡수방법에서 가장 흔한 형식은 각종 充填物을 사용한 充填塔이다. 充填塔은 표면적이 큰 充填物을 채운 塔內에 상부로 부터 액을 흘려 (액분산방식) 가스와 向流로 접촉시키는 방식이다.

구조가 간단하여 제작이 쉽고 가스의 압력손실이 작다는 등의 잇점 때문에 다방면에서 사용되고 있다.

<표-5> 포름알데히드 水洗洗淨方式에 의한 파이롯트플랜트 實驗

排 氣 量 (最大)	440 m ³ /min
포름알데히드濃度 入口 (最大)	400ppm
포름알데히드濃度 出口 (最大)	20ppm
洗 淨 水 量	1,100t/d

사용하는 充填物에는 磁製의 라쉬히·링, 랫싱·링, 벨·서들, 텔라렛·패킹 등이 있다.

포름알데히드의 경우 Henry 정수가 작고, 가스側低抗이 지배적이기 때문에 흡수방식으로서 액분산형이 유리하다고 판단, 표준형의 充填塔

을 사용하기로 하였다.

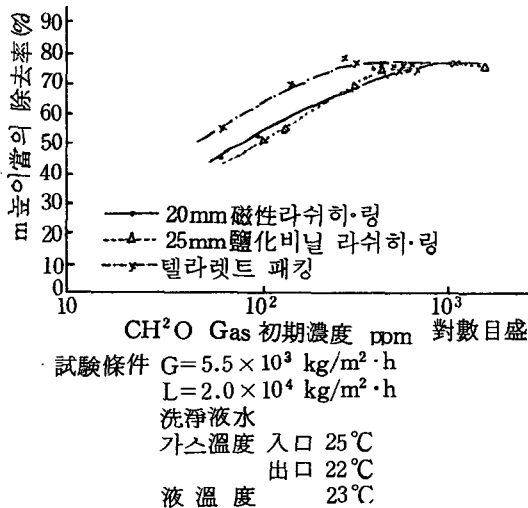
그 결과水洗에 의한 向流接觸洗淨方式의 과일
로트·플랜트를 설치하여 <표-5>에 의한 조
건으로 흡수실험을 하여 좋은 결과를 얻었다.

4. 充填塔의 設置

4-1 充填塔에 의한 吸收裝置

충전탑에 의한 배가스 흡수장치의 設計仕樣은
<表-6>과 같다. 설계에 있어서는 가스 농도,
증기압, 액·가스比, 가스 속도등에 따라 塔徑,
높이 등의 諸元을 결정하였다.

포름알데히드의 초기 농도와 각 充填物(20mm
磁性 라쉬히·링, 25mm 염화비닐 라쉬히·링,
텔라렛·패킹)에 의한 m당 제거율의 실험결과
는 <그림-8>과 같다.



<그림-8> 포름알데히드의 初期濃도와 各
充填物에 의한 m당 除去率

충전탑은 가스와 액을 交互接觸시키는데 水量
과 가스 농도, 가스량이 결정되면 1段(여기서
는 1m)의 세정장치로 제거할 수 있는 한도가
결정된다. 가스 농도가 높은 경우에는 배출농도
를 목표치까지 제거하는 것이 불가능하기 때문
이 경우에는 장치의 段數를 증가시키게 된다.

本 充填塔에서는 충전층의 높이를 0.4m로 하
고, 95%의 효율을 기대하였다.

<表-6> 充填塔의 設計仕樣

排氣가스量	500m ³ /min
포름알데히드濃度(入口)	400ppm
포름알데히드濃度(出口)	20ppm
必要水量(水溫 25°C以下)	1,100 t/d
塔 徑	3.0×3.0m
充填層高(텔라렛)	4.0m
壓 損 失	200mmH ₂ O
塔內平均溫度	35°C
HTU(移動單位高)	0.95m
塔 重 量	15 t
排出口의 높이	約 30m
最大地上接地最大濃度	0.05ppm 豫定
洗淨裝置材質·Duct	알루미늄製
Fan	에폭시라이닝
外 壁	鐵(防鏽)
內 壁	부틸고무의 라이닝
充填劑	텔라렛(폴리프로필렌)

<표-7>에 충전탑 설치 1개월 후의 처리

<표-7> 充填塔의 吸收效果實績(1)

運轉後 1個月의 狀況

入口濃度 (ppm)	風 量 (m ³ /min)	排가스溫度 (°C)	出口濃度 (ppm)	效 率 (%)
250	520		15	94
235	f	55	7	97
230	530		8	97

(注) 測定法: 아세틸·아세톤法(捕集率
90%)
洗淨排水中の 포름알데히드
200ppm)
水溫入口 19°C 出口 30°C

가스 농도의 상황, <표-8>에 同裝置 3개월
후의 처리가스 농도의 상황을 표시하였다.

처리장치 출구농도를 5~15 ppm으로 함으로
써 당초의 목표, 상한농도 100 ppm, 평균농도
50 ppm의 약 1/7~1/10 정도로 줄일 수 있었다.

〈표-8〉 充填塔의 吸收效果實績 (2)

運轉後 3 個月後의 狀況

入口濃度 (ppm)	風量 (m ³ /min)	排가스溫度 (°C)	出口濃度 (ppm)	效率 (%)
300	600 乾燥機에서 450 new air 150	50	5~10	98~97

(注) 測定法 : 아세틸·아세톤法
洗淨水量 800 t/d

4-2 洗淨水의 處理

포름알데히드를 水洗除去하면 알데히드는 液相으로 이동하는데, 그 液濃度가 희박한 경우에는 포름알데히드의 일부는 산화환원 반응에 의하여 蟻酸 또는 메틸알콜을 생성하기 쉽다. 이로

말미암아 포름알데히드로 인한 생물화학적 산소 요구량 (BOD) 의 값은 0.33 ~ 1.02 g/gHCHO 가 된다.

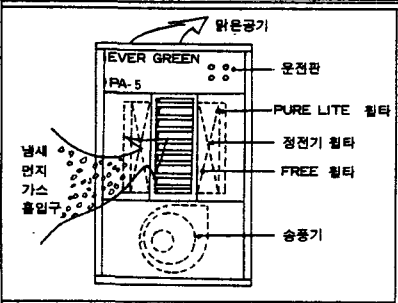
포름알데히드 100 ppm의 수용액을 정확히 조정하여 水質을 측정 한 결과는 〈표-9〉와 같다.

〈표-9〉 實驗에 의한 알데히드 100ppm의 水質 (例)

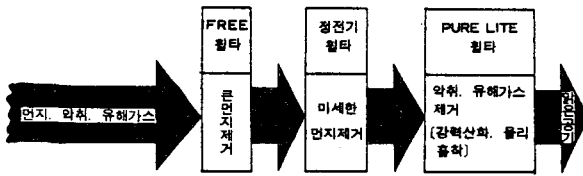
測定項目	COD		BOD
	JIS K0102-13	JIS K0102-15	JIS K0102-16
測定法			
ppm	102	132	107

따라서 이 공장에서는 배수처리에 관하여 密閉型 固定濾床에 의한 접촉산화를 이용, COD 1,500 ppm 정도의 原水를 40ppm 정도로 처리하여 배출시키고 있다. *

EVER GREEN CLEANER 공기청정 탈취기



- 일본 화학에서 발명한 냄새, 가스제거용 강력산화제, **PURE LITE** 내장
- 일본 동양방직에서 개발한 미세한 먼지 제거용, 정전기 필터 사용.
- PURE LITE의 종류는 9가지이며, 냄새의 성분에 따라 약제 선택




사 양

종류	형식	단위	PA-5	PA-10	PA-20	PA-40
용 량	m ³ /M		7	15	30	40
외형치수	W		420X420X1050	550X420X1150	750X420X1150	650X500X1600
소비전력	W		70	80	120	320
최대설치 사용면적	평		5~10	10~20	20~30	40~50

용 도

일반용	병원 : (진찰, 수술, 검사, 실험, 약제, X-선, 영안) 치료, 이비인후과. 회사 : 중역실, 회의실, 통풍실, 전산실, 동물사육실, 문서보관실.
산업용	빌딩, 호텔, 종합병원, 정밀기계실, 반도체제조실, 연구소, 제약공장, 화학공장, 도장공장, 인쇄공장, 고무공장, 분뇨처리 하수처리공장.

※ PURE LITE를 사용한 **냉장고 탈취제** 현재 시판중.



대흥엔지니어링
서대문구 의주로 1가 10-2
720-5558, 723-8005

PURE LITE 및 산업용설비 문의처
(주) 가 립 상 사
676-0231, 0556