

# VOCs 방지기술현황 및 적용사례(1)



한화진 / 한국환경정책·평가연구원 박사



## 목 차

### I. 서론

### II. VOCs 방지기술 현황

1. VOCs 방지기술의 개요
2. 연소기술
3. 흡착·농축 기술
4. 흡수·응축 기술
5. 생물학적 처리 기술
6. 기타 최신기술

### III. VOCs 방지기술의 적용사례

1. FTO를 이용한 황합유 VOCs 처리사례
2. 비열 플라즈마 기술을 이용한 VOCs 와 NOx 처리사례
3. 2단 재생 열산화 기술을 이용한 VOCs 배출처리 사례
4. 탄소 및 지올라이트 흡착제를 이용한 산업공정 배기가스로부터의 VOCs 제거사례
5. 미국의 합성유기화합물 제조공장 적용사례

### IV. 결론



### I. 서론

휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds : 이하 VOCs라 약함)은 최근 오존 등 광화학옥시던트로 인한 대기오염과 공단지역에서의 건강피해 등이 가시화됨에 따라 대기오염물질로서 관심이 증대되고 있다. 탄화수소를 총칭하는 VOCs는 종류가 무수히 많고 다양하여 여러형태로 환경에 영향을 미친다. 특히 일부 VOCs는 자체로서 유해할 수 있고 약취의 원인물질로서 주로 지역적인 오염물질로 다루어져 왔으나 오존형성의 광역성과 제품에 함유된 VOCs로 인한 피해가 무역을 통해 다른나라에도 영향을 초래할 수 있어 점차 장거리 월경오염물질로서 국제문제가 되고 있다.

1960년대에 미국 캘리포니아를 중심으로 유기용제인 VOCs 규제가 세계 최초로 시작된 이래 미국과 유럽에서는 VOCs 배출방지를 위한 대책 및 방지기술 개발에 노력해오고 있다. 가까운 일본에서도 지방조례로 1970년대부터 악취물질과 함께 VOCs 배출을 관리해오고 있다.

우리나라는 1995년 12월에 개정된 대기환경보전법에 대기환경규제지역에서의 VOCs 배출시설관리를 1999년 1월부터 시행하도록 규정하였고 1996년 9월에는 여천공단이 특별대

국내의 VOCs 규제관리는 앞으로 적용대상 지역 및 배출시설범위가 확대될 전망으로 이에 따른 국내 기술의 개발이 절대적으로 필요하다. 또한 VOCs 문제가 국제화됨에 따라 앞으로 경제발전이 크게 예상되는 동남아 등에 대한 VOCs 배출저감 기술의 시장확대도 가능하리라 전망된다.

책지역으로 지정되면서 공단지역에서의 VOCs 규제관리가 시작되었다. 이와 함께 1997년 7월, 울산·미포 및 온산국가산업단지내의 VOCs 배출방지정책이 고시되면서 그동안 미 규제오염물질이었던 VOCs 배출규제가 본격적으로 실시되었다.

그러나 실제 규제관리를 이행하는데 있어 국내의 관련연구와 기술수준이 미비하고 사업장 적용의 경험이 부족하여 주어진 기한내에 배출시설의 환경규제기준을 만족하면서 사업장의 경제적 부담을 가능한 최소화하는 기술의 선택에는 어려움이 따르고 있다. 30년전에 VOCs 규제를 시작한 미국을 비롯한 선진국조차도 VOCs 관련 적용기술이 지속적으로 개발 및 개선되는 추세를 볼때 적절한 VOCs 방지기술 선택의 어려움을 충분히 이해할 수 있다.

현재 국내 사업장에 적용되고 있는 VOCs 방지기술은 대부분 선진외국에서 그대로 입수되거나 외국의 방지 기술업체와 기술제휴하고 있는 상황으로 사업장에서는 적절한 기술의 선택 및 적용방법에 대해 고심하고 있는 실정이다. VOCs 방지기술의 선정은 방지효율 및 경제성뿐만 아니라 사업장의 안전성과도 연계되므로 더욱 어려운 일이며 이를 위해서는 사업장 자체에서 방지기술의 특징과 적용범위 및 한계 등을 이해할 수 있어

야 할 것이다.

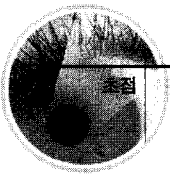
일부 VOCs 방지기술은 약취 및 유해대기오염물질의 제거에도 적용가능한 기술이다. 국내의 VOCs 규제관리는 앞으로 적용대상 지역 및 배출시설범위가 확대될 전망으로 이에 따른 국내 기술의 개발이 절대적으로 필요하다. 또한 VOCs 문제가 국제화됨에 따라 앞으로 경제발전이 크게 예상되는 동남아 등에 대한 VOCs 배출저감 기술의 시장확대도 가능하리라 전망된다. 사실 오염원에서의

VOCs 배출저감은 사전오염예방 차원에서 VOCs 배출이 적은 원료 및 대체품의 사용과 공정개선을 1차적 목표로 하고 2차적으로 회수 및 처리 기술 등 배출방지의 사후관리(end-of-pipe)를 활용하는 방향으로 추진되어야 할 것이다. 본고에서는 우리나라 VOCs 배출시설 규제동향을 간략히 살펴보고 사후관리 차원의 VOCs 방지기술에 국한하여 기술별 특징 및 실제 외국의 적용사례를 제시하였다.

[표 I-1. 국내 VOCs 배출시설 규제 구분]

구분(업종)	배출시설		
	특별대책지역	대기환경규제지역	규모
석유정제 및 석유화학제품 제조시설	가. 원유정제 등 제조시설* 나. 저장시설*	가. 원유정제시설 나. 저장시설	모든 시설 저장용량 40m <sup>3</sup> 이상 모든 시설
저유소	가. 저장시설 나. 출하시설	가. 저장시설 나. 출하시설	저장용량 10m <sup>3</sup> 이상 모든 시설
유기용제 및 도로 제조업체	가. 유기용제 및 도로제조시설 나. 유기용제 및 도로 저장시설 다. 유류저장시설		모든 시설 저장용량 2m <sup>3</sup> 이상 저장용량 2m <sup>3</sup> 이상
자동차 및 선박 제조업	가. 도장시설 나. 저장시설		모든 시설 저장용량 2m <sup>3</sup> 이상
철강·비철금속 제조업	가. 유기용제사용시설 나. 용제저장시설		모든 시설 저장용량 2m <sup>3</sup> 이상
기타 제조업	가. 유기용제사용시설 나. 도장시설 다. 저장시설		모든 시설 모든 시설 저장용량 2m <sup>3</sup> 이상
세탁작업		가. 세탁시설	
규제대상물질 범위	환경부장관이 정하여 고시하는 47개 물질	레이드증기압*이 27.6킬로파스칼 (4.01psia)이상인 탄화수소류 또는 이들의 혼합물	

주) \* 원유정제 등 제조시설의 배출시설로는  
1) 압축기, 2) 펌프, 3) 공경밸브, 4) 압력완화장치, 5) 프렌지, 6) 유수분리기, 7) 반송기가 해당된다.  
\* 저장시설은 저장탱크로서  
1) 외부부상형저장, 2) 고정형저장, 3) 내부부상형저장, 4) 지하탱크가 해당된다.  
\* 레이드증기압이란 100°F(37.8°C)에서 측정된 증기압을 나타낸다.



우리나라의 VOCs 배출시설 규제는 [표 I-1]에 제시된 바와 같이 대기환경규제지역과 특별대책지역의 두지역에서 적용되고 있다. 대기환경규제지역에서의 VOCs 배출시설관리는 1995년 개정된 대기환경보전법 제 28조 2에 명시되어 있는데 대기환경규제지역이란 대기환경보전법 제 8조 3에 따라 환경기준을 초과하였거나 초과할 우려가 있는 지역으로서 대기질의 개선이 긴급하다고 인정되는 지역으로 환경부장관이 고시하는 지역이다. 이에 따라 1997년 7월 서울을 포함한 수도권 15개 시가 대기환경규제지역으로 고시되었으며 해당지역에서는 1999년 1월부터 VOCs 배출시설관리를 포함한 대기질 개선 실천계획을 수립, 시행하여야 한다.

#### 4. VOCs 방지기술 현황 및 적용사례

VOCs 배출시설은 시설관리에 중점을 두어 해당지역내 기존의 배출시설에 대해 국내 VOCs 배출을 억제 방지하기 위한 시설의 설치 및 관리에 관한 기준을 준수하도록 하고 있다. 시설의 설치 및 관리에 관한 기준의 주요 규제에서는 VOCs의 누출방지를 위한 상부덮개, 밀봉장치, 이중밸브 등을 설치하도록 하고 VOCs를 재이용하거나 회수할 수 있는 국소배

[표 I-2. 특별대책지역내 적용대상 VOCs 항목]

1. 에틸렌	17. 노말핵산	33. o-크실렌
2. 메탄올	18. 사이클로핵산	34. 스티렌
3. 에탄올	19. 2,4-디메틸펜탄	35. 초산
4. 프로판	20. 부타디엔	36. 포름알데히드
5. 이소프로판올	21. 1,3-부타디엔	37. 클로로포름
6. 프로필렌	22. 아세톤	38. 아세트알데히드
7. 프로필렌 옥사이드	23. 디메틸아민	39. 메틸렌클로라이드
8. 아세틸렌	24. 벤지딘	40. 1,1,1-트리클로로에탄
9. 이소부탄	25. 아크릴로니트릴	41. 트리클로로에틸렌
10. 노말부탄	26. 벤젠	42. 테트라클로로에틸렌
11. 부텐	27. 니트로벤젠	43. 아크롤레인
12. 이소펜탄	28. 에틸벤젠	44. 사염화탄소
13. 노말펜탄	29. 톨루엔	45. 테트라하이드로퓨란
14. 펜텐	30. 2,4-디니트로톨루엔	46. 이소프로필에테르
15. 3-메틸펜탄	31. p-크실렌	47. 메틸터서리부틸에테르(MTBE)
16. 3-메틸펜탄	32. m-크실렌	48. 기타 환경부장관이 정하는 물질

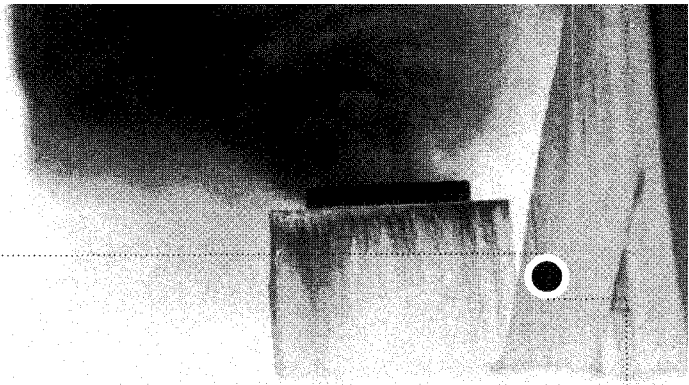
기장치, 회수처리장치 등을 갖추도록 하고 있다.

특별대책지역은 현재 여천공단지역과 울산·온산국가공단지역이 해당되며 특히 특별대책지역내의 대기 1-5종 사업장은 시설의 신·증설시에 VOCs의 배출을 억제, 방지하기 위한 '최적방지시설' 등의 설치기준을 추가로 준수하여야 한다. 궁극적으로 특별대책지역내에서는 기존공단내 일부 배출시설에 대해 신·증설을 제한하나 최적방지시설을 설치하거나 공정개선, 연료 또는 원료의 대체 등으로 최적방지시설 설치와 동일한 오염방지효과가 있는 경우에는 신·증설을 허용하도록 되어 있다. 신규시설은 시

설치 초기단계부터 기존시설은 고시시행일로부터 6월이내에 배출을 억제 및 방지하기 위한 시설을 설치, 운영하여야 한다<sup>1)</sup>.

최적방지시설 등의 설치기준에서는 배출시설별로 일정범위 이상의 회수율 또는 제거효율을 만족하도록 흡착, 흡수, 소각 및 응축 등의 시설 또는 명시된 최적방지시설과 동등한 오염물질 제거효율을 갖는 방지시설이나 발생억제시설을 설치하도록 명시하고 있다. 특별대책지역내 적용대상 VOCs 항목은 [표 I-2]와 같이 47가지로 석유화학공단지역에서의 배출가능성이 있는 주요 VOCs 물질을 고려하여 고시하고 있다.

주1) 다만, 기존시설 개선에 특수한 기술을 요하는 등 부득이한 경우에는 기한을 연장할 수 있도록 하고 있다.



## II. VOCs 방지기술 현황

### 1. VOCs 방지기술의 개요

각종 산업분야에서 발생되는 VOCs는 각각의 발생원에 따라 농도, 조성 및 가스량, 온도 등의 조건이 크게 다르다. VOCs를 경제적이고 효율적으로 제어하기 위해서는 각각의 조건 및 처리목적에 따라 처리방식과 적절한

방지기술의 선정이 선행되어야 한다. 이를 위해서는 각 방지기술의 특성과 방지 기술의 선정시 고려되어야 할 사항에 대한 고찰이 필요하다.

VOCs 방지기술은 파괴 및 회수기술로 크게 분류되며 [그림 II-1]에 제시한 바와 같이 VOCs의 파괴에는 산화 또는 소각인 연소기술이 이용되는 데 복열, 재생열 회수장치를 포함한 열 산화법과 촉매 산화법이 이 기

술에 해당된다. VOCs를 최종 처리하기 전에 포집하기 위한 회수기술에는 흡착, 흡수, 응축 등이 포함되며 이외에도 생물학적 처리법이나 각종 신기술을 이용한 방지기술이 최근에 개발되어 활용되고 있다. 일부 VOCs 방지기술은 악취 및 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants : 이하 'HAPs'라 약함)의 제거에도 적용이 가능한 기술이다.

[표 II-1]은 방지기술의 일반적인 특성을 나타낸 것이다. 물론 이러한 방지기술의 기술별 특성은 기술개발 정도에 따라 달라질 수 있다.

[표 II-1. 방지기술의 일반적인 특성]

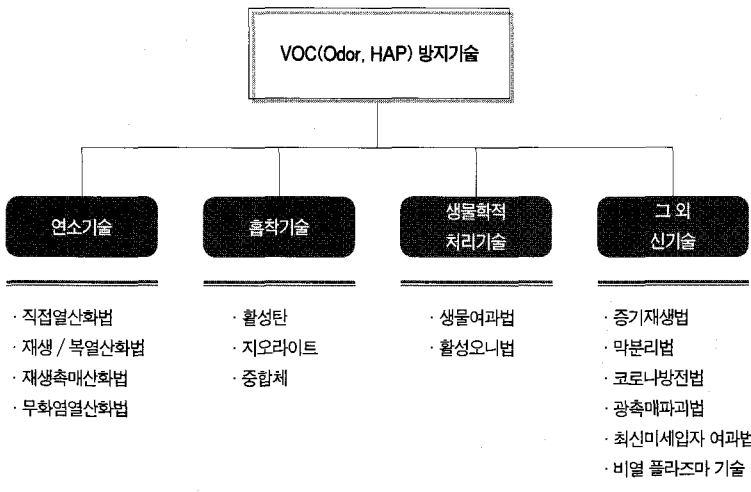
특성 방지기술	자본비	운영비	공정 유용성	대용량 처리능력	저농도 오염물질 적용가능성
연 소	고	고	○	○	○
흡 착	고	중	○	○	○
흡 수	저	중	×	○	○
응 축	고	중	×	×	○
생물여과	중	저	○	×	○
촉매산화	중	중	○	×	×

자료 : Oliva et al., 1994.

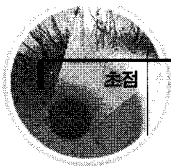
#### 1) 방지기술 선정시 고려사항

VOCs 관련법규를 준수하면서도 가장 경제적이고 효율적인 방지기술을 선택하기 위해서는 다음 인자들을 우선 고려하여야 한다.

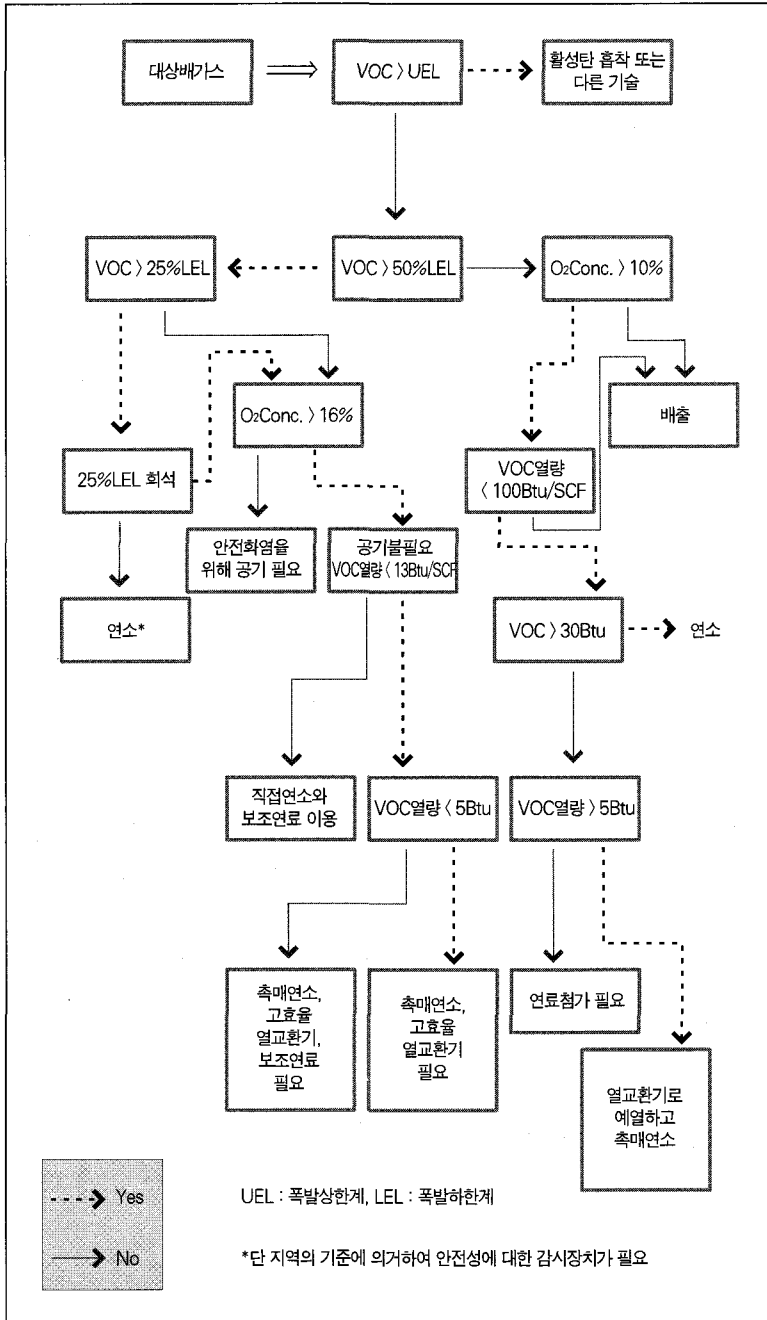
- 배출가스 종류(분진, 염소화합물, 황화합물, 고분자 탄화수소 등), 조성 및 농도
- 공정 변수(온도, 압력, 습도, 반응속도, 최대·최소·평균 배출속도 등)
- 각 오염배출원의 수
- 연간 운영시간(가동시간 백분율)
- 장치 위치(실내, 실외, 지표고도, 지붕, 여유공간 등)
- 보조 연료 및 에너지 비용
- 전체 경제성(자본비 및 연간 운영비 등)



[그림 II-1. VOCs 방지기술의 종류]



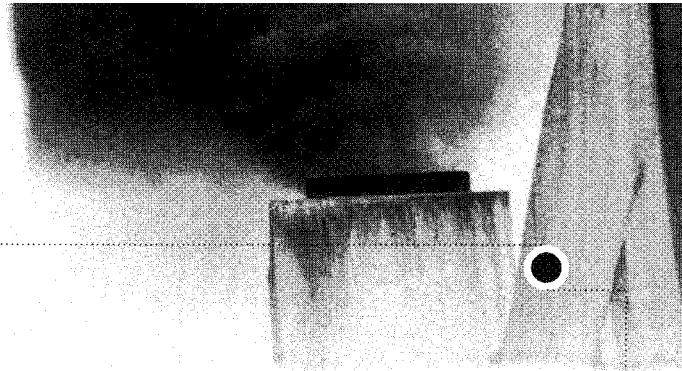
초집



(그림 II-2. 발열량에 따른 VOCs 기술 선정기준)

MECA(Manufacturers of Emission Controls Association)가 발행하고 있는 「Catalytic Control of VOCs Emission」에 따르면 [그림 II-2]와 같이 처리대상 VOCs의 발열량도 선정기준이 된다. 그러나 현장에서의 적용시에는 VOCs 발열량 뿐만 아니라 축매독의 有·無 및 폐열회수의 필요성 有·無와 폐열의 이용목적 등을 고려해야하며 축매독의 성분이 문제되는 경우와 폐열회수를 스팀으로 회수하는 경우에는 반드시 고온연소를 이용하여야 한다.

또한 VOCs를 포함한 HAPs를 취급하는 산업체에서 방지시설을 설치할 때 고려하여야 할 중요 사항은 안전성으로 특히 폭발성 물질 제조산업에서는 제조과정동안 배출되는 용매의 폭발특성에 주의하여야 한다. 이들 용매는 광범위하게 사용되고 있으며 배출되는 VOCs와 HAPs의 규제가 한층 강화되고 있다. 미국의 경우를 살펴보면 nitroglycerin과 같은 폭발성 화합물은 대기오염규제 항목은 아니나 HAPs으로 분류되어 배출규제치를 적용한다. 뿐만 아니라 대기오염 제어기술은 폭발성 화합물에 의해 유발되는 문제를 해결하여야만 한다. 폭발성 유해가스를 처리할 경우 폭발성 가스의 응축이나 점화를 방지하기 위하여 일정한 온도를 유지하여야 하며 다소의 응축과 가스의 축적은 허용되어야 한다.



[표 II-2]는 방지기술 선정시 기술적으로 고려해야 할 사항을 제시한 것이다.

2) 방지기술별 제어장치 설계시 고려사항  
방지기술별 제어장치 설계시 고려해야 할 안전에 관한 사항은 다음과 같다.

- 제어장치에 사용되는 duct는 폭발성 가스나 입자의 응축을 방지하기 위해 가능한 짧아야 하며 내부의 조도(roughness)는 낮아야 한다.
- 응축된 폭발성 가스나 입자의 축적을 방지하기 위해 duct나 파이프에 개·폐구 또는 밸브를 설치해서는 안된다.
- 소각장치에서 소각로는 건물이나 화로에서 안전한 거리를 확보하여야 한다.
- 공장의 가동매체는 연료탱크로부터 안전한 거리에 위치하여야 한다.
- 제어장치내의 모든 전기설비는 스파크가 일어나지 않도록 배치되어야 한다.
- 공장의 가동매체 내·외부의 제어장치는 번개로부터 보호되어야 한다.

[표 II-3]은 방지기술별로 제어장치 설계시 고려해야 할 인자들을 정리한 것이며 각각의 방지기술에 대한 자세한 설명은 2-6절에 수록하였다.

[표 II-2. 방지기술 선정시 기술적으로 고려해야 할 사항]

방지기술	배출가스 특성			오염물질 특성	
	농도(ppmv)	RH(%)	유속(scfm)	온도(°C)	분자량(lb/lb-mol) 증기압(mmHg)
열산화XZ	>20(25% LEL 미만)		<50,000		
촉매산화	50~10,000(25% LEL 미만)		<50,000		
탄소흡착	700~10,000(25% LEL 미만)	50	300~20,000	≤54.4	45~130
흡수	250~10,000		1,000~100,000		
응축	5,000~10,000		<2,000		>10

주) a. 단일 유기물 또는 혼합물 b. RH : Relative Humidity(상대습도) c. scfm : standard cubic feet per minute(분당표준입방피트) d. LEL : Lower Explosive Level(최소폭발한계)

\* 자료 : 한화진, 유해 대기오염물질 규제에 관한 국내 대응방안 연구, 한국환경정책·평가연구원, 1994. 12.

[표 II-3. 제어장치 설계시 고려해야 할 사항]

저감기술	안전성	배출물 특성	제어특성	오염원 특성
열연소	Nitroglycerin 등과 같은 폭발성 화합물은 가열될때 매우 불안정해 진다.	다양한 화합물을 처리할 수 있다.	파괴효율이 매우 높고 다양한 형태의 소각로를 사용하여 비용을 감소시키고 전체 효율을 증가시킬 수 있다.	어떤 구조물에서도 쉽게 적용할 수 있다.
흡착	흡착시 폭발물질의 응축이 일어나며 매우 유해하다.	다양한 화합물을 처리할 수 있다.	포집효율이 높고 여러 유형의 매체를 이용하여 비용을 절감하고 효율을 증가시킬 수 있다.	어떤 구조물에서도 쉽게 적용할 수 있다.
흡수	폭발물질을 중성화시킬 수 있는 매체를 폭발물질에 따라 선택해야 한다.	특정 화합물에 맞는 흡수제를 사용하여야 하고, 배출물의 조성 변화를 쉽게 처리하기 어렵다.	포집효율은 높으나 생성되는 폐수에 폭발성 물질이 포함될 수 있어 적정처리가 요구된다.	어떤 구조물에서도 쉽게 적용할 수 있다. 폐수처리장치가 필요하다.
응축	Nitroglycerin 등과 같은 폭발성 화합물은 응축이 불가능하다.	많은 유량을 처리하기 어렵다.	추가적인 응축장치가 필요하다.	특정 화합물에 대한 포집효율은 높으나 고비용의 응축장치가 필요하다.
생물여과	미생물에 의해 포집된 폭발성 화합물을 쉽게 처리할 수 있다.	많은 유량을 처리하기 어렵다.	어떤 구조물에서도 쉽게 적용할 수 있다.	화합물의 유형에 따라 높은 파괴율을 나타낸다.
촉매산화	반응시간과 유속에 따라 폭발성 화합물이 응축될 수 있다.	많은 유량을 처리하기가 어려우며 촉매 독으로 인하여 효율이 저하된다.	어떤 구조물에서도 쉽게 적용할 수 있다.	화합물의 유형에 따라 높은 파괴율을 나타낸다.
광촉매산화	저온에서 폭발성 화합물을 파괴할 수 있다. 폭발위험은 짧은 체류시간과 저온에서 줄일 수 있다.	많은 유량을 처리하기 어렵다.	어떤 구조물에서도 쉽게 적용할 수 있다.	매우 높은 파괴효율을 가지고 있으며 전체 비용이 비교적 적게 든다.

\* 자료 : 한화진, 유해 대기오염물질 규제에 관한 국내 대응방안 연구, 한국환경정책·평가연구원, 1994. 12.