

# VOCs 방지기술현황 및 적용사례(4)



한화진 / 한국환경정책·평가연구원 연구위원

## 목 차

### I. 서론

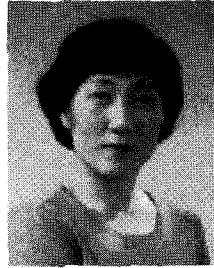
### II. VOCs 방지기술 현황

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 휘발유 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



## 3.2. 농축기술

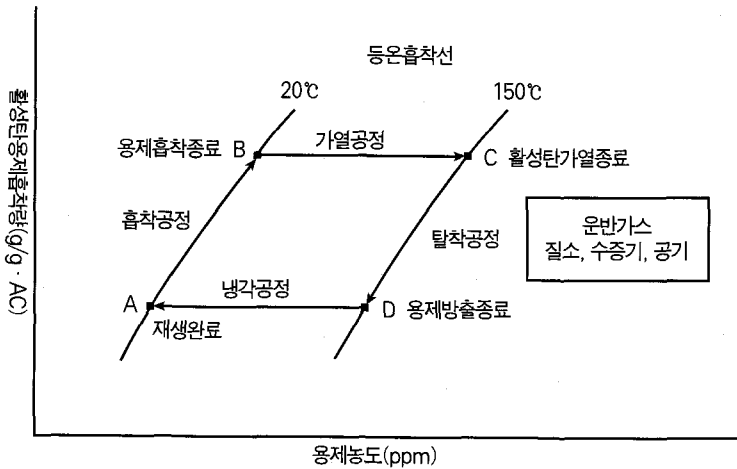
### 3.2.1. 흡착제를 이용한 농축법의 특성

비교적 저농도의 배가스 처리에는 농축법이 적용되는데 농축된 유기성분은 통상 촉매 또는 직접 열산화법으로 처리되나 농도가 높고 단일성분인 경우(복합성분의 경우도 있음)에는 용제로서 회수되는 경우도 있다. 여기에서는 흡착제에 의한 농축장치를 살펴보기로 한다.

농축법은 비교적 저농도의 배가스를 흡착제를 이용하여 고농도의 가스로 전환하는 것으로 흡착제에 있어 흡착현상은 발열현상이고 탈착현상은 흡열현상으로 그 열량은 거의 응축잠열(증발잠열)에 가깝다. 흡착제를 이용한 농축법은 이러한 현상을 이용하여 처리가스중에 함유되어 있는 유기성분을 저온에서 흡착제에 물리흡착시켜 소량의 가열공기로 탈착시킴으로써 이루어진다. 흡착제로서 오래전부터 가장 많이 이용되고 있는 활성탄에 의한 흡·탈착 사이클은(그림 II-9)와 같다.

(그림 II-9)에서 예를 들면 20℃와 150℃에서 가열하면 150℃의 흡착등온선으로 이동하여 흡착된 유기성분이 탈착되고 가열공기와 수증기 등의 운반가스 등에 의해 분리·제거된다. D점에서의 탈착공정이 종결되면 활성탄이 냉각되어 재생이 완료되는데 소수성 지올라

농축법은 비교적 저농도의 배가스를 흡착제를 이용하여 고농도의 가스로 전환하는 것으로 흡착제에 있어 흡착현상은 발열현상이고 탈착현상은 흡열현상으로 그 열량은 거의 응축잠열(증발잠열)에 가깝다. 흡착제를 이용한 농축법은 이러한 현상을 이용하여 처리가스중에 함유되어 있는 유기성분을 저온에서 흡착제에 물리흡착시켜 소량의 가열공기로 탈착시킴으로서 이루어진다.



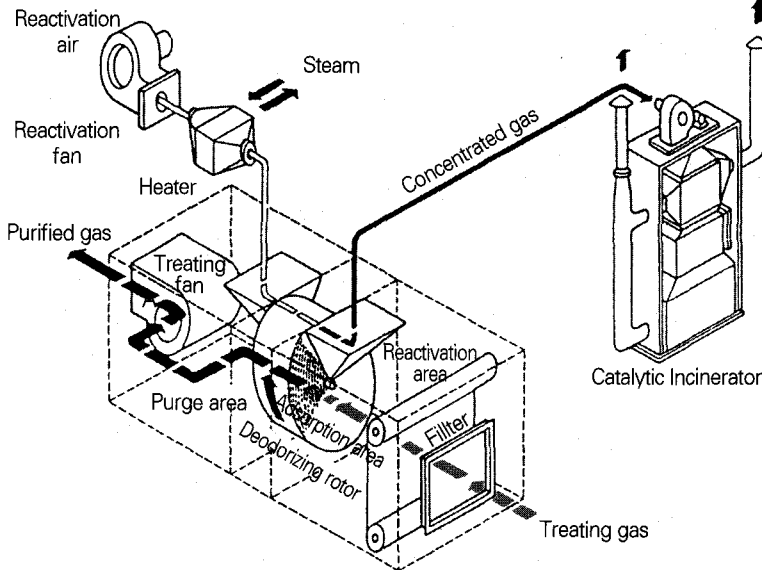
〈그림 II-9〉활성탄에 의한 흡·탈착 사이클  
자료 : 한국환경정책·평가연구원 내부자료

이트 등과 같은 활성탄 이외의 흡착제 도 동일한 흡·탈착 사이클을 갖는다.

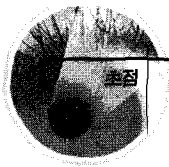
농축장치에 있어 가열 및 탈착공정은 동시에 행해지며 농축배율은 처리가스의 풍량과 탈착용 가열 공기량이 적게 되어 탈착에 필요한 열량을 얻을 수 없으며 충분한 탈착이 이루어지지 않아 농축능이 저하된다. 농축장치는 구조상 흡착제를 하니컴담체에 함침하여 이것으로 흡·탈착을 동시에 연속적으로 행하는 것과 입상 활성탄 흡착제의 이동有·無에 따라 고정상식과 유동상식이 있다. 유동상식의 경우 고정상식에 비해 흡착제가 마찰에 의해 마모되는 문제가 발생하나 흡착제를 사용한 농축장치의 기본 메카니즘은 동일하다. 〈그림 II-10〉은 활성탄을 담지한 하니컴 회전기 농축장치를 이용한 VOCs 처리장치와 하니컴 회전기를 나타낸 것이다.

회전기가 회전함에 따라 흡착→탈착(재생)→냉각이 연속적으로 일어나면서 처리 대상 가스가 농축되고 농축된 가스는 촉매연소나 열연소에 의해 제거된다. 〈그림 II-10〉을 단계별로 살펴보면 다음과 같다.

- ① 흡착 : 흡착지역으로 유입된 처리 가스는 배가스에 포함된 유기성분이 흡착제에 흡착되고 정화된 처리가스는 대기로 방출된다. 유기성분이 흡착제에 흡착하



〈그림 II-10〉회전기 농축장치를 이용한 VOCs처리장치\*



는 현상은 발열현상으로 흡착시 응축잠열이 발생하기 때문에 흡착제 및 처리가스의 온도가 약간 상승한다.

② 탈착(재생) : 유기성분을 흡착한 흡착제는 탈착지역으로 이동하고 여기에서 가열된 공기에 의해 흡착된 유기성분이 탈착되어 흡착제가 재생되며 가열공기는 고농도의 유기성분을 함유하게 된다. 흡착현상과는 반대로 탈착현상은 흡열반응이며 탈착시 증발잠열을 필요로 한다. 농축성능의 향상을 위해 보다 완전한 탈착(재생)이 이루어져야 하므로 탈착공정에서는 충분한 열량공급이 요구된다.

③ 냉각 : 탈착공정에서 재생된 흡착제 역시 가열되어 흡착성능이 저하되므로 다음 지역에서 대기에 의해 냉각되어 또 다시 흡착구역으로 이동한다.

일반적으로 냉각 및 가열에 사용되는 공기는 열효과를 고려해야 하는 데 냉각용 대기는 냉각시 흡착제의 현열에 의해 온도가 상승하므로 이를 탈착에

필요한 온도까지 상승시켜 탈착용 가열공기로 이용한다. 또한 탈착에 이용되는 가열공기는 온도가 너무 높을 경우 유기성분을 변질시켜 흡착제에 악영향을 끼쳐 농축성능을 저하시키므로 탈착용 가열공기온도는 대상이 되는 유기성분의 비점보다 낮은 온도를 유지한다.

흡착제의 성능향상을 위해 농축장치의 전단에 먼지성분을 분리·제거하기 위한 필터나 가스농도의 변동을 흡수하기 위한 필터를 설치한다. 입상 활성탄을 충전시킨 필터는 가스농도의 변동을 완화함과 동시에 고비점 성분(분자량이 큰 성분)의 제거를 위해 설치되는데 사용되는 활성탄은 비교적 세공이 크다. 5~15배로 농축된 처리가스는 촉매 또는 직접연소에 의해 처리되며 일반적으로 탈착용 가열공기의 열원은 연소폐열이 이용된다. 하니컴식 농축장치는 구미와 일본에서 도장, 인쇄 등의 분야에 폭넓게 이용되고 있다.

배가스의 온도가 높거나<sup>4)</sup> 처리가스에 다량의 타르성분이 함유된 경우에는 흡착제를 이용한 농축장치가 사용되지 않는다. 질소나 스팀 등에서 탈착하는 경우를 제외하고 일반적으로 농축된 배가스농도는 위험방지점의 LEL 25% 이하에서 제어되고 사용된다.

4) 일반적으로 온도가 높을수록 흡착량은 저하됨.

### 3.2.2. 농축에 사용되는 흡착제의 종류

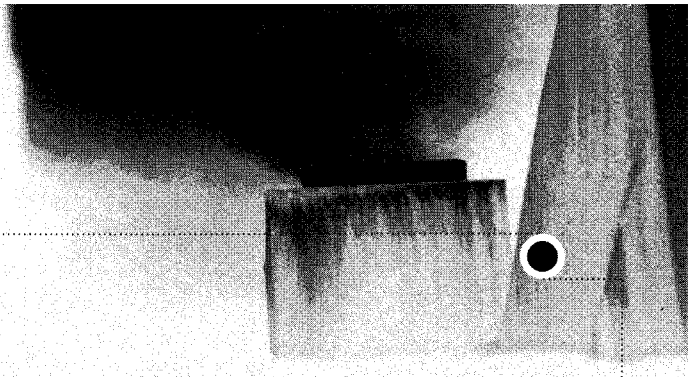
흡착제로서 활성탄이 오래전부터 사용되어 왔고 활성탄의 원료나 제법에 따라 여러 종류가 있으며 형상도 다양하여 파쇄상, 입상(성형)이나 분말상 등이 있다. 활성탄의 발화점은 신탄의 경우 200~500℃이나 흡착물질의 축적에 따라 발화점이 저하되고 활성탄은 촉매작용을 하므로 일부 성분이 특정 조건하에서 산화, 분해 또는 복합 반응을 일으킨다. 이로 인해 응축열이나 과산화물의 축적에 따라 부분적으로 온도 상승이 일어나 발화하기도 한다. 특히 아세톤과 시크로 헥산 등의 케톤계 용제는 위험한 물질로 고농도시 주의가 필요하다.

활성탄에 대체되는 흡착제로 스웨덴 Zeol사가 15년 전에 개발한 불연성 흡착제인 소수성 지올라이트가 있다. 흡착에 의한 발화위험이 없고, 케톤계의 용제 등에도 사용할 수 있으나 활성탄에 비해 역사가 짧고 각종 유기성분에 대한 흡·탈착 특성 및 거동이 잘 알려지지 않고 있다. 활성탄(섬유)과 소수성 지올라이트의 주요 특성은 <표 II-11>과 같다.

<표 II-12>는 흡착제 따른 각종 용제의 농축성능을 비교하여 제시한 것으로 제시된 흡착제의 종류 및 평가기준은 다음과 같다.

#### 흡착제의 종류

- A,B,C : 세라믹 담체에 결정구조



〈표 II-11〉활성탄과 소수성 지올라이트의 특성

비교항목	활성탄(섬유)	소수성 지올라이트
내화성	가연성	불연성
내열온도	140℃	800℃
재생온도	최대 130℃	최대 250℃
재생에 필요한 열량	낮다	높다
습도의 영향(수분의 흡착량)	크다 0.145g/g(RH 70%) 0.110(50%) 0.015(20%)	작다 0.035g/g(RH 70%) 0.032(50%) 0.025(20%)
흡착성분의 비점	최대 130℃	최대 220℃
세공경	분포(10~40Å)	균일(5~8Å)
흡착성분의 선택성	케톤계는 주의 요망	적다
가격	저렴하다	고가이다

주) RH : Relative Humidity(상대습도)  
 자료 : 한국환경정책·평가연구원 내부자료.

〈표 II-12〉흡착제 종류에 따른 용제의 농축성능

용제의 종류		흡착제의 종류					
		A	B	C	D	E	F
방향족	벤젠	4	4	4	5	4	4
	톨루엔	4	4	4	5	4	4
	크실렌	4	3	4	5	4	4
	스틸렌	×	4	4	△	△	△
지방족	헥산	3		3	3	3	
	헵탄	4	4	4	4	4	4
	옥탄	4		4	5	5	4
케톤	에세론	2	4	2	2	2	2
	MEK	3	4	3	△	△	×
	MIBK	4	4	4	△	△	×
	시크로헥사논	5	4	5	×	×	×
알코올류	메틸알코올	1	3		1	1	1
	에틸알코올	2	3	2	2	2	2
	부틸알코올	4	4	4	5	4	4
	이소프로필 알코올	3	5	3	3	3	4
알데히드류	포름알데히드	1	4	1	1	1	1
에테르	에틸에테르	2		2	3	2	
	에틸아세테이트	3	3	3	4	3	3
에스테르	부틸아세테이트	4	4	4	5	4	4

자료 : 한국환경정책·평가연구원 내부자료

시킨 회전기

- F : 활성탄섬유 페이퍼로 가공한 회전기

평가기준

- 5 : 농축배율 10~20배 / 제거효율 98%~
- 4 : 농축배율 5~10배 / 제거효율 98%~
- 3 : 농축배율 5~10배 / 제거효율 90%~
- 2 : 농축배율 3~5배 / 제거효율 98%~
- 1 : 농축배율 3~5배 / 제거효율 90%~
- △ : 조건에 따라 적용가능, × : 적용 불가능

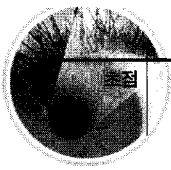
최근들어 활성탄과 비교해 습도 및 내마모성이 우수한 고분자 흡착제가 개발되고 있는데 스틸렌 비닐벤젠계 중합체(polymer)로서 활성탄에서 볼 수 있는 유기성분에 대한 촉매작용이 없기 때문에 스틸렌과 같은 중합성이 있는 것에도 사용할 수 있다. 현재 구미에서는 여러 종류의 중합체 흡착제가 개발되고 있으며 중합체 흡착제에 의한 다단 연속 유동상식 농축장치로 Sweden의 Chematur Engineering사가 개발한 "Polyad Process"가 있다. 이 공정은 중합체 흡착제가 충전된 다단 유동상 흡착탑과 중합체가 흡착한 유기성분을 탈착하는 탈착탑으로 구성되며 약

가 다른 소수성 지올라이트를 함침시킨 회전기

- D : 세라믹 담체에 활성탄 파우더

를 함침시킨 회전기

- E : 세라믹 담체에 활성탄 파우더와 소수성 지올라이트를 함침



0.5mm의 구상 중합체를 흡착탑과 탈착탑 사이에서 연속적으로 순환시킨다. 탈착부에서는 약 135℃의 가열 공기로 유기성분이 흡착된 흡착제를 가열하여 탈착시킨다. 처리가스의 1/(10~20)의 가열 공기로 탈착되므로 약 10~20배의 농축가스가 되며 이 농축가스는 촉매 또는 열 연소에 의해 연소처리된다. 하니컴식과 같이 탈착용 가열공기의 열원으로는 연소폐열이 이용된다.

#### 적용사례

인쇄, 도장, 세정(cleaning), 고무 및 플라스틱 공장, 도장부스, 석유용제의 저장 등

## 4. 흡수·응축기술(Absorption & Condensation Technology)

### 4.1. 흡수기술

흡수기술은 오염가스와 이를 흡수할 수 있는 액체를 접촉시켜 오염가스를 처리하는 기술로서 처리대상 기체가 고농도의 유기물을 함유하는 경우 물이나 NaOH등과 같은 용매에 대한 기체의 용해도를 이용하여 이를 분리하거나 회수하기 위해 사용되며 방향족 화합물, 화합물, 염소화합물, 불소화합물, 알코올, 산, 치환 방향족 화합물, 알데히드,

에스테르 등을 포함하여, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl 등의 제어에 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 흡수공정을 유기오염물질에 적용할 경우 특정 유기오염물질-용매 시스템에 대한 기-액 평형자료가 요구되며 흡수공정만을 이용한 유기물의 제어시 매우 큰 흡수탑, 매우 긴 접촉시간, 그리고 높은 기-액 접촉비율이 요구되기 때문에 최근까지 유기가스보다 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, oxychlorides, cyanides 등의 무기가스의 (inorganic gases) 처리에 더 많이 이용되고 있다. 흡수방법을 유기가스의 제거에 이용하려면 소각로 또는 활성탄 흡착과 같은 다른 장치와의 조합이 필요하다.

흡수법에서는 흡수공정 후 사용된 폐 흡수액을 처리하기 위한 추가장치가 반드시 필요하며 특히, 유기화합물이 포함된 경우 반드시 제거되어야 한다.

흡수공정의 가장 중요한 인자는 흡수액에 대한 오염가스의 용해도로 이상적인 용매는 휘발성, 부식성, 인화성 및 독성이 없어야 하고 화학적으로 안정해야 하며, 구매가 용이해야 하고 비용이 저렴하여야 한다. 최근까지 일반적으로 사용되는 흡수액은 물, 저휘발성 탄화수소유, NaOH 용액, amyl alcohol, ethanolamine, 약산성 용액 등이며 이들은 무기성 가스처리에 사용되고 있다.

흡수공정은 주로 기체와 액체가 서로 반대방향으로 흐르면서 접촉하는 향류(countercurrent)로 이루어지며 기-

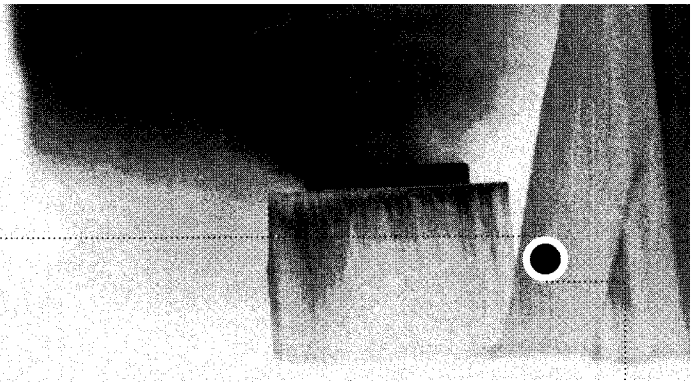
액 접촉장치에는 충전형, 판상형, 액살수형(spray chamber), 벤츨리형(venturi scrubber) 등이 있다. 충전형은 충전물을 이용하여 넓은 기-액 접촉면적을 제공하고 있으며, 판상형은 오염기체가 각 판의 액막상에 확산되도록 설계되며 살수형은 흡수액을 살수시켜 오염가스를 접촉시키고 벤츨리 세정기는 오염기체와 흡수액이 벤츨리 노즐에서 접촉되도록 설계된다.

가장 많이 이용되는 고정상 충전형 세정장치(fixed-bed packed scrubber)에 사용되는 충전물은 기-액 접촉면적을 최대화해야 하고, 가스상의 압력강하를 최소화하여야 하며 충전탑의 높이가 흡수효율을 좌우한다.

충전물의 요건으로 ① 구입이 용이하고 비용이 저렴하며 ② 비표면적(단위 체적당 표면적)이 넓어야 하고 ③ 처리가스를 제외한 다른 물질들과는 반응을 하지 않으며 ④ 압력강하가 적어야 하고 ⑤ 액체의 잔류성이 낮아야 하며 ⑥ 가벼워야 한다. 흡수기술의 장·단점은 다음과 같다.

#### 장점

① 유기물 농도가 높고 오염물질이 수용성인 가스는 98% 이상, 저농도(300ppm)인 경우에는 90% 이상으로 제거효율이 높고, 습식 세정은 공기유량의 처리범위가 매우 크다.(100,000scfm 정도)



- ② 압력강하가 낮다.
- ③ 부식성이 큰 오염물질을 처리할 수 있다.
- ④ 높은 질량전달 효율을 얻을 수 있다.
- ⑤ 자본비와 소요 공간이 적다.
- ⑥ 확장과 변형에 융통성이 있다.
- ⑦ 가스 뿐만 아니라 입자상 물질도 포집이 가능하며 에너지 소비량이 적다.

**단점**

- ① 폐흡수액의 처리가 필요하다.
- ② 입자상 물질의 침착으로 상 또는 판에 막힘현상이 발생한다.
- ③ 흡수탑에 일반적으로 사용되는 유리섬유질 강화 플라스틱은 온도에 민감하다.
- ④ 유지비가 많이 든다.

**4.2. 응축기술**

오염된 증기혼합물을 액상으로 변환하여 유기화합물을 분리하는 공정인 응축법은 주로 부수적인 대기오염 방지장치로 인식되어 응축장치는 흡수장치, 소각로, 탄소 흡착장치 이전에 설치된다. 또한 응축장치는 부식을 유발하거나 다른 장치에 악영향을 주는 증기성분 및 오염물질의 제거와 회귀물질을 회수할 목적으로 사용한다.

대기오염제어에 응축법을 이용하기 위해서는 우선 오염물질의 농도가 1%

**〈표 II-13〉접촉식과 표면식 응축기의 비교**

응축기 종류	내 용
접촉식 응축기	· 접촉식 응축기는 설계가 간단하며 표면식 응축기보다 설치비용이 적다. 또한 부식성 물질 및 입자상 물질 제거시 유리하다. · 접촉식 응축기는 VOCs 제거에 효율적으로 VOCs가 냉각제에 용해될 경우 접촉식은 응축장치의 역할 뿐만 아니라 흡수장치의 역할도 한다. · 접촉식 응축기에 사용된 폐냉각제는 직접적인 재이용이 힘들어 2차 오염물질 또는 폐수처리의 문제를 발생시킨다.
표면식 응축기	· 표면식 응축기에 사용된 냉각제는 오염되지 않아 재이용이 가능하다. · 표면식 응축기는 냉매장치 등의 부가장치가 필요하므로 관리비용이 많이 소요된다. · 표면식 응축기는 주요 물질의 직접회수가 가능하다.

이상이어야 하고 요구되는 제거효율 및 회수효율을 미리 고려하여야 한다. 일반적으로 가스유량은 2,000scfm 이하이고, 오염물질의 농도는 5,000ppm 이상이며 요구되는 제거효율이 90% 이하일 때 사용할 수 있다.

응축장치에는 표면식 응축장치와 접촉식 응축장치가 있는데 대부분의 표면식 응축장치는 헬 / 튜브형을 채택하며 냉각제(coolant)는 튜브속을 흐르고, 오염증기는 튜브표면을 통과하며 냉각되고 응축된다. 응축되어 액화된 유기물은 저장고로 보내져 폐기 또는 회수된다. 냉각제는 응축에 필요한 온도에 따라 결정되며, 표면식 응축장치에는 일반적으로 냉수, 소금물, 공기 및 냉매가 사용된다.

접촉식 응축법은 표면식 응축법과는 달리 냉각된 액체를 직접 증기에 분사하여 냉각시키는 방식으로 구조가 간단하며 보통 냉각제로서 물을 사용한다. 이 접촉식 응축장치는 표면식보다 유기

물의 제거효율은 높으나 폐수발생과 그에 따른 높은 2차 처리비용이 요구된다. 〈표 II-13〉에 접촉식과 표면식 응축기를 비교하여 제시하였다.

응축기술의 장·단점은 다음과 같다.

**장점**

- 순수 회귀물질을 회수할 수 있다.
- 간접 접촉식 응축장치에서 냉각제로 사용된 물은 가스와 접촉하지 않으므로 냉각 후에 재이용이 가능하다.
- 소요 공간이 적다.

**단점**

- 제거효율이 낮다.
- 냉각제의 비용이 고가일 수 있다.
- VOCs의 농도가 낮을 경우 적용이 어렵다.