



전병준

(주)프라임텍인터내셔널
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<27>

목 차

1. 산업폐수 처리를 위한 기초 개념

- (1)현탁 입자의 제거방법
- (2)슬러지의 침전 부상처리
- (3)용해성 물질의 제거방법
- (4)저농도 유기물의 제거방법
- (5)무기성 오염물의 제거방법

2. 석유화학 공장의 폐수처리

- (1)정유공장의 폐수처리
- (2)일반 석유화학 공장의 폐수처리

3. 제지·펄프공장의 폐수처리

4. 합섬·염색공장의 폐수처리

5. 식품공장의 폐수처리

6. 제철·철강공장의 폐수처리

7. 수소·위생처리장의 폐수처리

8. 특정 오염물질의 처리기술

9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

10. 폐수 재활용기술과 인성관리

자. VOC(휘발성 유기화합물)의 발생원과 처리기술

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)은 기존에는 특정 대기관련 업체에서만 문제시되어 왔었으나 최근 대기환경 규제의 강화와 함께 폐수처리 부분까지 확대되고 대기환경의 규제가 점진적으로 광범위지역으로 확대되므로 이에 대한 관심이 높아지고 준비의 필요성이 대두되고 있으므로 VOC의 주요한 발생 원인과 처리방법에 대하여 접근하고자 한다.

1) VOC의 발생원

1-1) 정의

대기중의 유기화합물들은 여러가지 측면에서 분류되고 있으나 각 물질의 존재상(phase) 형태에 따라 휘발성(Volatile), 반휘발성(Semi-Volatile), 비휘발성(Non-Volatile)의 세 그룹으로 분류된다. 대체로 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, VOC)은 증기압이 10-2kPa 이상이며, 반휘발성 유기화합물(SVOC)은 10-2kPa에서 10-8kPa 정도, 비휘발성 유기화합물(NVOC)은 10-8kPa 이하의 증기압을 가지는 물질에 해당된다. (Clements & Lewis, 1988)

그러나 대부분 대기 환경중 VOC라 함은 탄화수소화합물의 총칭으로 방향족탄화수소와 지방족탄화수소(Paraffin계와 Olefin계) 등의 일반 탄화수소와 질소, 수소 및 할로겐원소를 포함하는 비균질탄화수소(Heterogeneous Hydrocarbon, 예 - 알데히드, 케톤류 등) 로 분류된다. 특히 VOC는 방향족탄화수소와 할로겐탄화수소와 같이 화합물 자체로서도 환경 및 건강에 직접 유해하거나 지방족탄화수소와 같이 주로 대기중의 광화학반응에 참여하여 광화학탄화물 등의 2차 오염물질을 생성할 수 있다. 올레핀계 탄화수소화합물은 광화학반응성이 큰 것으로 이미 잘 알려져 있다.

즉, 탄소와 수소만으로 구성된 탄화수소류와 할로겐화 탄화수소, 질소나 황함유 탄화수소 등 상온·상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기화합물을 통칭하는 의미로 사용되며 넓은 의미로는 반휘발성 유기화합물도 포함된다.

VOC는 오존등 광화학스모그 원인물질일 뿐만 아니라 발암성 등의 유해물질, 지구온난화와 성층권 오존 파괴의 원인물질, 대기중 악취물질로서 환경 및 건강에 영향을 초래하여 VOC 감축을 대기질 관리의 주요 정책수단으로 이용하는 국가가 증가하는 추세이다. 최근 국내에서는 오존오염도가 매년 증가하고 도시지역에서는 단기 환경기준치를 초과하는 사례가 빈번히 발생함에 따라 VOC에 대한 규제관리의 필요성이 대두되었다. 이에 따라 1995년 12월에 공포된 대기환경보전법 개정법률에는 1999년 1월 1일부터 대기오염규제 지역내의 VOC 배출시설에 대한 규제를 명시하고 있고 점진적으로 대상지역이 확대될 움직임에 있다.

1-2) VOC의 배출실태

VOC의 배출오염원은 자연적인 배출원(Biogenics)과 인위적인(Anthropogenic)배출원으로 분류된다.

자연적인 배출원은 다음과 같은 것들이 있다.

- i) 습지 조건과 같은 혐기성 조건하에서 박테리아 분해를 통해서 생성
- ii) 수목류에서 Terpene등이 배출되는 경우(송진, 이소프렌류 등)
- iii) 초지에서 Ester, Ketone 등이 방출되는 경우

인위적인 VOC의 배출원은 종류와 크기가 매우 다양하며 SOx, NOx 등의 일반적인 오염물질과 달리 누출 등의 불특정 배출과 같이 배출구가 산재되어 있는 특징이 있어 시설관리의 어려움이 있다. 산업현장에서의 VOC누출 경로는 다음과 같은 부분이 대표적인 예이다.

- i) 석유화학 산업
 - 제조 취급공정으로부터의 누출
 - 원유 및 정제된 제품들의 저장 탱크로부터 누출
 - 배 또는 트럭에 제품을 하역 또는 운반중 누출
 - 제조/이송 공정중 밸브, 후렌지, 펌프, 압축기 등에서 누출
 - 기타 사고로 인한 누출
- ii) 식품산업 : 식품 제조 공정으로 부터의 발생
 - 식용유 및 동물성지방의 가공
 - 제빵, 제과, 알콜 음료의 제조 공정중 발생
 - 커피/제당/튀김공정 등
 - ♣ 식품공정에서 발생하는 VOC의 농도는 일반적으로 낮은 농도이므로 유지비가 저렴한 Bio-filter법이 많이 적용되는 경향이 있다.
- iii) 철강산업 : 압연/제강/체선/코크스 공장 등
- iv) 위생처리설비 : 쓰레기 매립장, 하수 및 폐수처리장, 소각장
- v) 기타 : 유기용제를 사용한 농약의 살포 등

표 1 국내 VOC 배출실태 예 (휘발성유기화합물질 배출량 현황(1997/한국))

배출원	계	도장	자동차	주유소	유류 저장, 출하	인쇄	도로 포장	세탁
배출량 (천톤/년)	611	282	213	32	28	21	20	14
비중(%)	100	46.2	34.9	5.3	4.6	3.6	3.2	2.2

(자료) 휘발성유기화합물질규제대상설정 및 관리방안에 관한 연구(1997.12 환경부)

2) VOC의 환경 및 인체 영향성

다양한 VOC 배출원은 작업장의 안전측면과 대기중 오존오염 저감측면에서도 고려되어야 한다. 즉, 전자의 경우에는 총 배출량중 VOC 배출비중은 작으나 유해성을 중시하여 사업장 안전면에서 우선관리 하고, 후자는 배출원중 대기중 오존저감을 피한다는 것이다.

이들 VOC물질중 염화물계의 화합물질은 오존층을 파괴하는 인자로 알려지고 있으며, 또한 인체에 유해한 성분인 유기용제는 지방 콜레스테롤 등 각종 유기물질을 녹이는 성질이 있으므로 인체의 조직과 결합하여 여러 가지 악영향을 미칠수 있으며, 용제의 종류에 따라 침범되는 장기도 달라진다. 대부분의 용제는 마취작용을 가지고 있으며, 이는 신경계의 지방조직에 대한 친화성 때문이라고 추정되어진다. 한편 일시에 다량을 흡입하면 마취작용을 나타내지만 적은 양을 장시간에 걸쳐 반복적으로 흡입하면 만성 중독을 일으킬 수 있다.

인체에 미칠수 있는 VOC물질들의 영향성은 다음과 같다.

- ① 신경장해 : 유기용제의 중추신경에 대한 작용으로 잘 알려진 것은 마취작용, 농도가 높을때 일어나는 급성작용이고, 그대로 흡입을 계속하면 사망하는 일도 있다.
- ② 소화기 장해 : 유기용제의 중추신경에 대한 작용은 2차적으로 위장에 영향을 미친다. 구토증, 변비 등의 증상을

나타내고 소화불량, 식욕부진 등을 나타낼수 있다.

③ 호흡기 장해 : 정도의 차이는 있으나, 코의 점막에 염증을 일으킬 수 있으며, 4염화탄소 또는 염화에틸렌의 분해가스는 유독성의 포스겐(Phosgene)으로 변하여 폐수종을

일으킬 수 있다.

④ 간장장해 : 4염화에탄, 4염화탄소, 클로로포름 등은 간에 대한 작용이 강하고 염화에틸렌, 4염화에틸렌 등은 간장에 대한 독작용이 비교적 약하다. 독물에 의한 간장장해가 심할 때는 황달이 생기지만 황달이 나타나지 않는 경우도 있으므로 중독의 의심이 있을 때에는 간기능 검사를 할 필요가 있다.

⑤ 신장장해 : 글리콜의 유도체가 신장에 대하여 장해를 나타내어 신장염을 일으킨다. 노출을 중지하면 치유되지만 심하게 침해된 경우는 요독증(尿毒症)을 일으키기도 한다.

⑥ 조혈장해 : 벤젠은 조혈장기인 골수에 직접 작용하여 조혈기능장해를 일으키는 대표적인 유기용제로서 폭로 초기에는 빈혈증을 나타내고 계속 폭로되면 혈소판 감소, 특히 중성다핵 백혈구의 감소를 초래하며 마침내는 백혈병으로 이행하여 재생 불능성 빈혈이 될 수 있다.

⑦ 피부 및 점막에 대한 작용 : 유기용제에는 피부·점막에 접촉해서 국소자극을 일으키는 것이 많고, 그 자극성의 강도는 화합물의 특성과 접촉시간에 따라 다르다. 눈에 유기용제가 직접 접촉되면 심한 통증을 일으키고 응급처치가 제대로 이루어지지 못하면 결막염, 각막염의 염증을 초래한다.

⑧ 기타의 장해 : 유기용제는 정도의 차이는 있으나 남녀를 막론하고 성기능에 막대한 지장을 초래하는 것으로 알려져 있다.

3) VOC물질중 유기용제 처리기술

3-1) 유기용제 처리기술의 개요

유기용제의 배기가스 처리분야는 규제의 시행에 영향을 받아 처리기술도 다양화되어가고 있으며, 종래는 악취방지위주에서 최근에는 VOC의 규제에 대비하는 방향으로 전환되고 있다.

처리기술도 약 1,000ppm 이상의 배기가스를 대상으로 한 흡착식 회수장치나 촉매 연소장치, 직접 연소장치가 중심이었으나, 최근에는 지구환경보전을 위해 국제적으로 200ppm 이하의 저농도 배기가스까지 규제대상이 되기 때문에 중·저농도 배기가스에 대한 경제적인 처리기술까지 발전하는 추세에 있으며, 대표적으로는 다음과 같은 처리방법들이 있다.

① Honeycomb식 농축 System Honeycomb식 농축은 대풍량·저농도의 배기가스로부터 유기용제를 연속적으로 분리하는 장치로, 유기용제를 소풍량으로 농축한 후 소형의 연소장치나 회수장치를 조합해서 경제적으로 처리를 하는 system이다.

유기용제를 함유한 배기가스는 흡착부를 통과하는 동안 유기용제가 흡착 rotor에 흡착제거돼 청정공기가 되어 배기된다. 로타에 흡착된 유기용제는 재생부에 이송되어 120~140℃의 소풍량의 열풍에 의해 가열된 후 탈착된 열풍과 함께 배출된다. 그래서 대풍량의 배기가스용량도 소풍량의 재생용 열풍의 풍량비에 의해 유기용제가 일반적으로 10~20배로 농축된다. 대풍량의 배기가스에 비해 1/10~1/20의 소풍량이 된 농축가스를 소형의 연소장치나 회수장치로 처리하므로 대풍량의 배기가스도 경제적인 처리가 가능하다.

처리가 가능한 유기용제는 비점이 비교적 높고 흡착하기 쉬운 경우는 고효율로 처리가 가능하지만, 에타놀이나 아세톤 등 수용성 용제로 저부자, 저비점의 용제는 흡착효율이 나빠, 처리가 다소 어렵다.

② 축열 연소장치 : RTO(Regenerative Thermal Oxidizer)

축열식 연소장치는 열교환 효율이 95% 정도로 높기 때문에, 300~1,000ppm의 중농도에서도 보조연료 소비량이 적고 경제적인 처리가 가능한 특징이 있다. 기본구조는 축열재를 충전한 탑 3기로 구성되어 있다.

배기가스는 축열층을 통과하면서 예열된 후 연소실에서 유해물질을 산화분해하고, 청정가스가 되어 축열실을 내려오면서 축열체를 가온시켜, 청정가스는 냉각되어 탑 하부로 배기된다. 유럽에서는 축열재의 최상단에 촉매를 부착한 RCO (Regenerative Catalytic Oxidizer)를 개발하여 상용화하고 있으며, 소형화추세에 있으며, 연소온도도 RTO의 800℃에 비해 300℃로 연료비가 더욱 절감되는 최신의 경제적인 장치로 거듭나고 있다.

③ 촉매 연소장치(觸媒燃燒裝置)

NO_x의 발생량이 적은 특징이 있으며, 촉매에 악영향을 미칠수 있는 유기 실리콘, 인 할로젠 화합물, 중금속 등의 촉매 열화물이 있을 경우에는 처리에 한계가 있을 수 있다.

촉매를 이용하여 분해속도를 증가시키고 여기에 연소방법을 적용하므로 산화효율이 높다.

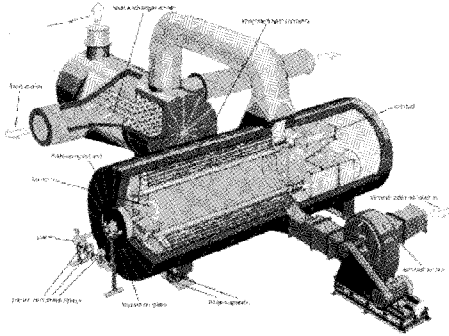
④ 회수장치(回收裝置)

자원의 Recycle이라는 측면에서 향후 중요한 기술이 될 가능성이 있으며, 할로겐화 유기용제의 처리에 일반적으로 적용된다. 할로겐화 유기용제는 연소 처리후 무기산을 발생하므로 회수장치의 배기가스농도 저감책으로, 연소처리 이외에 하니컴 농축장치와 같은 조합 system을 적용하는 것이 한 예이다.

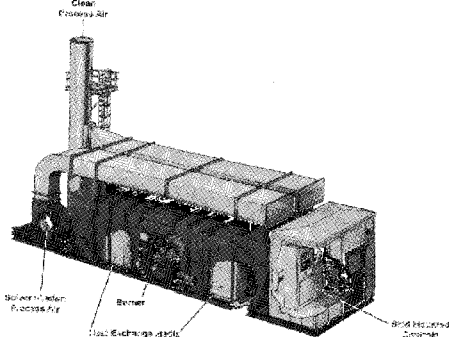
⑤ 생물처리장치(生物處理裝置)

기존의 VOC 처리장치의 대부분은 흡착장치와 연소장치지만, 생물처리 기술도 경제성 면에서 중시되고 있다. 일

본, 유럽등의 국가에서는, 메탄올 / 초산 에틸등의 유기용제를 생물처리하는 경우가 소개되고 있다.



〈그림 촉매연소장치의 예〉
Graphic provided by Durr Environment



〈그림 출열연소장치의 예 : Durr Environment〉
RTO(Regenerative Thermal Oxidizer)

4) VOC 제거기술

전술한 유기용제의 처리를 포함한 VOC물질을 처리하기 위하여 현재까지 보급되고 있는 기술로는 직접소각, 촉매소각, 흡착, 흡수, 응축, 플라이어, 보일러/히터, 생물막, 막분리, 자외선 산화, 코로나, 플라즈마처리 등 다양한 방법들이 알려지고 있으나 실제 현장에 적용을 위해서는 적용 가능한 공정조건(배출원, 유량, 필요한 유틸리티, 전처리), VOC특성(성분, 농도, 저해물질 등), 기타 조건(2차 오염도, 유지관리 등)이 고려 되어야하며 현장의 조건과 유사한 Pilot규모의 검증작업이 필요할 것으로 판단되어

진다.
대표적인 처리기술과 특성은 다음과 같다.

4-1) 직접 소각법

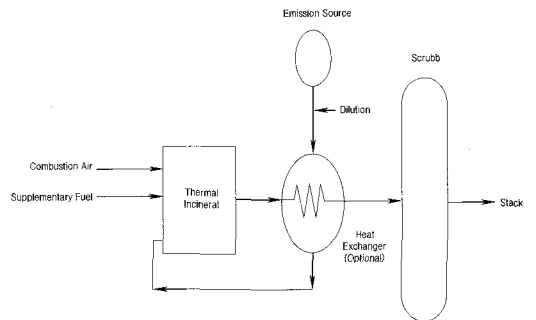
직접소각 혹은 열소각으로 알려져 있는 이 처리방법은 VOC를 함유한 기체를 공조시스템에서 모아 예열하고 잘 섞어 고온에서 연소시킴으로서 이산화탄소(CO₂)와 수증기(H₂O)로 산화시키는 방법으로서 산업현장에서 배출되는 VOC물질들의 점화온도(Fresh point)를 참고해 보면 적용성을 판단해 볼 수 있다. 주요 VOC물질들에 대한 점화온도는 〈표〉와 같다.

일반적으로 이 공정은 VOC 함유 기체를 이송하는 fan, 버너, 연소기, 열회수장치, 그리고 처리된 가스를 대기중으로 방류하는 굴뚝 등으로 구성된다.

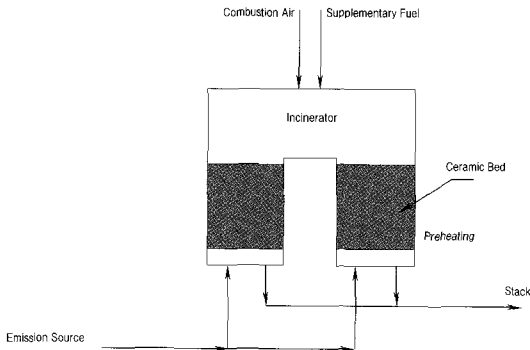
경우에 따라서는 적정연소온도를 유지하기 위해 부가연료를 필요로하며, 반면에 VOC의 농도가 매우 높아 저위폭발한계(LEL, Lower Explosive Limit)의 25%를 넘어서면 폭발방지를 위해 오히려 희석공기가 필요하다.

연소온도 이외도 이 공정의 VOC 제거효율에 큰 영향을 미치는 중요한 인자로는 체류시간(residence time)과 혼합도(degree of mixing)이다. 체류시간은 VOC를 완전히 산화시키는데 필요한 시간으로 보통 0.5~1.0초이다.

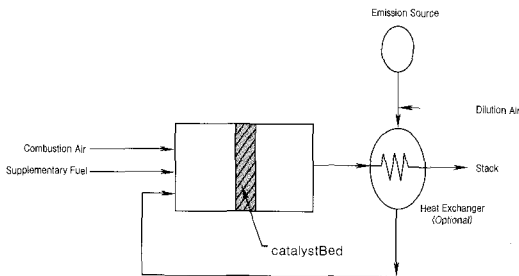
한편, 축열식 열소각법은 높은 제거효율의 유지가 가능하



〈그림〉 Recuperative 형태의 열소각 공정의 개략도



[그림] 축열식 열소각설비(RTO)의 개략도



[그림] 촉매산화공정의 개략도

* 자료발췌 : 박성복-대기환경 및 용폐수처리/2001

여 보조연료의 사용량을 최소화할 수 있고, 유지보수가 편리하며, 대용량의 배기가스를 처리할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 설비가 크고 무거운 단점을 가지고 있다. 축열식 열소각설비의 개략도는 상기 그림에 나타내었다.

<표> 유기화합물의 자동점화온도

유기화합물	자동점화온도(℃)
Acetone	538
Ammonia	649
Benzene	579
Butadiene	449

유기화합물	자동점화온도(℃)
Butyl Alcohol	367
Carbon Disulfide	125
Carbon Monoxide	652
Chlorobenzene	674
Cresol	559
Cyclohexane	268
Dibutyl Phthalate	404
Ethyl Ether	186
Methyl Ether	350
Ethane	510
Ethyl Acetate	486
Ethyl Alcohol	426
Ethyl Benzene	466
Ethyl Chloride	518
Ethylene Dichloride	413
Ethylene Glycol	413
Ethylene Oxide	429
Furfural	393
Furfural Alcohol	491
Glycerin	393
Hydrogene	580
Hydrogene Cyanide	538
Hydrogene Sulfide	260
Kerosene	254
Maleic Anhydride	477
Methane	539
Methyl Alcohol	470
Dichloromethane	641
Methyl Ethyl Ketone	516
Mineral Spirits	246
Petroleum Naphtha	246
Nitrobenzene	496
Oleic Acid	363
Phenol	715
Phthalic Anhydride	584
Propane	468
Propylene	504
Styrene	491
Sulfur	232
Toluene	552
Turpentine	253
Vinyl Acetate	427
Xylene	496

Source : Air Pollution Control and Design Handbook

다음호에 계속...