

유해가스처리기술

:: 연재

Ⅲ. VOC제거기술 및 경제성 평가

4. VOC의 배출저감을 위한 대책

4-2. 국내의 VOC 규제 및 배출 저감방안

4-2-1. 규제현황

- 1995년 대기환경보전법 제28조의2에 휘발성 유기화합물질의 규제규정을 신설, 1999년 1월 1일부터 시행
- 특별대책지역으로 지정된 여천공단의 경우 규제대상 배출시설을 확대하여 1997년부터 실시하기로 1996년 9월 20일 고시, 울산·마포 및 온산단지 지역에 대하여 배출저감을 위한 종합대책을 1997년 7월 1일 고시함
- 규제대상 VOC 배출시설을 설정

4-2-2. 배출시설별 배출저감 방안

상기 고시안에서는 업종별 배출시설별 VOC 배출억제 및 방지시설의 설치 및 관리에 관한 기준을 규정하고 있으며, 주요 고정오염원에 대한 기준을 정리하면 다음과 같다.

① 유류 및 유기용제 제조시설

- 누출검사 및 측정기록 유지

- 밀봉 또는 밀폐 등 방법으로 95% 이상의 회수시설 또는 제거 효율 90% 이상의 방지시설 설치를 기준으로 하고 있음
- 국소 배기의 경우는 회수율 95% 이상의 회수시설 또는 제거 효율 90% 이상의 방지시설 설치를 기준으로 하고 있음

② 유류 및 유기용제 저장시설

- 내부 또는 외부 부상 지붕(floating roof)형 저장시설의 경우 밀봉 또는 밀폐구조를 갖추어야 한다.
- 고정형 지붕(fixed roof) 저장시설의 경우는 방지시설(제거율 90% 이상) 또는 회수시설(회수율 95% 이상)을 설치하여 대기중으로 직접 배출되지 않도록 하여야 한다.

③ 출하시설 및 주유시설

- 육상출하시설의 경우 국소배기 증기회수 장치를 갖는 하부출하(bottom loading)방식으로 하거나 방지시설 또는 회수시설을 설치하여야 한다.
- 기존시설 적용시 문제점은 출하설비와 탱크로리의 동시변형이 필요하고, 탱크로리의 변형은 고압을 견디는 새로 제작된 탱크로리의 교체를 의미하나 제작비 과다와 제작

품의 형식승인(건교부)등 사용되기까지의 절차상의 문제점이 존재한다.

- 출하시설의 관리방안으로써, 신설되는 출하시설은 bottom loading 방식에 맞게 제작, loading line은 밀폐화하고 증기회수설비를 갖추고, 현재의 top loading 방식은 loading garm과 탱크로리의 수명을 고려하여 이에 대한 교체가 필요한 시기에 신규시설과 동일하게 적용하는 것이 바람직하다.

④ 도장시설 등 유기용제 사용시설

- 기존시설의 경우 유기용제 사용을 가능한 억제하고 유기용제 함유량이 최소화 되도록 하고, 신규시설의 경우 VOC 배출이 적은 저용제형도료, 수계도료 및 분체형도료를 이용하도록 도장표면당 VOC 배출량 제한하고 있음(메탈도료 경우 : 120g/m², 고체도료 경우 : 60g/m² 이하)
- 건조시설과 혼합시설을 포함하는 도장공정 중 배출 최소화를 위해 용제회수 등 방지시설 설치를 의무화하고 있다.
 - 활성탄 또는 생물학적 흡착시설
 - 촉매산화 반응기
 - 소각시설

- 응축·냉각시설 등의 회수 또는 방지시설

⑤ 기타 배출원

- 주유소
 - Stage I : 탱크로리에서 주유소 저장시설에 입고시 탱크로리에서 지하저장탱크 충유중 발생하는 증기가 탱크로리로 회수되도록 증기회수라인을 설치(Stage I)의 경우, 증기회수효과(1,000ℓ 당 회수량은 1.5ℓ)가 커서 적극적으로 도입하는 것이 세계적 추세임)
 - Stage II : 주유시 자동차 연료탱크에서 발생하는 증기가 지하저장탱크로 회수하는 vapor balance system을 적용
- 불특정 배출원
- 배출량 측정의 어려움으로 그동안 VOC 배출관리에서 고려되지 않았으나 최근 미국을 중심으로 VOC 배출중 유류 저장 및 판매보다 더 많은 부분을 차지하는 것으로 추정하여 중요시되기 시작하고 있음
- 특정공정의 배출이 아닌 석유정제시설과 기타 산업시설의 누출에 의해 산재되어 있는 배출로 관리가 어려움
- 배출량 추정을 위해 배출계수와 통계학적인

[표 13] 주요 불특정배출의 배출계수(미국)

불특정 오염원	비제어시 배출계수
Pipeline Valve(Gas stream)	0.59 lbs/hr-source
Pipeline Valve(Light Liquid)	0.024 lbs/hr-source
Open End Valve (All Liquid)	0.005 lbs/hr-source
Flange(All Liquid)	0.00056 lbs/hr-source
Pump Seal(Light Liquid)	0.25 lbs/hr-source
Compressor Seal(Gas Stream)	1.4 lbs/hr-source
Process Drain (All Liquid)	0.07 lbs/hr-source
Cooling Tower	6 lbs/10 ⁶ gals of cooling water
Oil/Water Separator	5 lbs/10 ³ gals of waste water

기법에 의한 상관관계식이 개발중에 있으며, 불특정배출원에 대한 배출계수는 너무 단순하여 더이상 사용하지 않는 추세이나 개선된 배출량 추정기법이 개발되기까지 사용되고 있는 상황임.

⑥ VOC 관리추세

- 대기오염방지를 위한 유기용제 배출규제는 1960년부터 미국을 중심으로 시작되어 점차 강화되어 가고 있음
- 작업장 환경개선과 대기중 오존저감 측면에서 중요시되고 있음
- 특히 오존형성과 영향의 광역성, 이동성의 특성이 과학적으로 입증되기 시작함에 따라 지역적, 국가적 차원의 규제에서부터 범세계적 차원의 규제로 발전되어 가는 실정임
- 1991년 11월 19일 국가연합 유럽경제위원회 (UN ECE)의 의정서가 미국, 캐나다, EC, EFTA, 동구제국 등 23개 가맹국에 의해 체결됨으로서 세계적으로 본격화됨

5. VOC 방지시설 설계단계

VOC 방지시설 설계시 수행되는 업무는 다음 5 단계로 나눌 수 있으며, 각 단계는 필요에 따라 더 세분할 수 있다.

제1단계 : 기초 설계자료의 수집

- 설치하고자 하는 현장상황을 관련 법규 등에 따라 파악하여 조건에 맞는 설계자료를 도출한다.

제2단계 : 현장의 특성 및 특별 요구사항의 정리

- 현장의 특기사항이나 특별한 요청사항을 정리하여 기술 및 설비 검토시 고려하도록 한다. 즉, 제공 가능한 Utility의 조건과 사용 가능량, 예를 들면 냉각수나 냉매의 공급 가능여부, 사용 가능한 연료의 종류 및 사용 가능량과 설치장소의 면적, 제한높이 등의 조건이 때때로 처리기술의 선정에 결정요인으로 작용하는 경우도 있다.

공장의 증설계획 및 공정개선의 계획 등과 같은 증장기계획도 검토 대상에 포함하는 것이 바람직하다.

제3단계 : 설계계산

- 문헌 등에서 제안되는 설계기준에는 배출가스량, 회석공기량, 재생에 필요한 증기량, 보조 연료소요량, 배출유량, 촉매 및 활성탄요구량 등을 계산하는 이론식들이 있으나, 이런 식들은 대단히 복잡하므로 현장에서 쉽게 적용할 수 있도록 단순화된 경험식들을 참고한다.

또한 VOC 가스는 경우에 따라 폭발 및 화재 등의 안전에 문제가 따를 수 있으므로 설계에 반영하고 운영시 특히 유의하여야 한다.

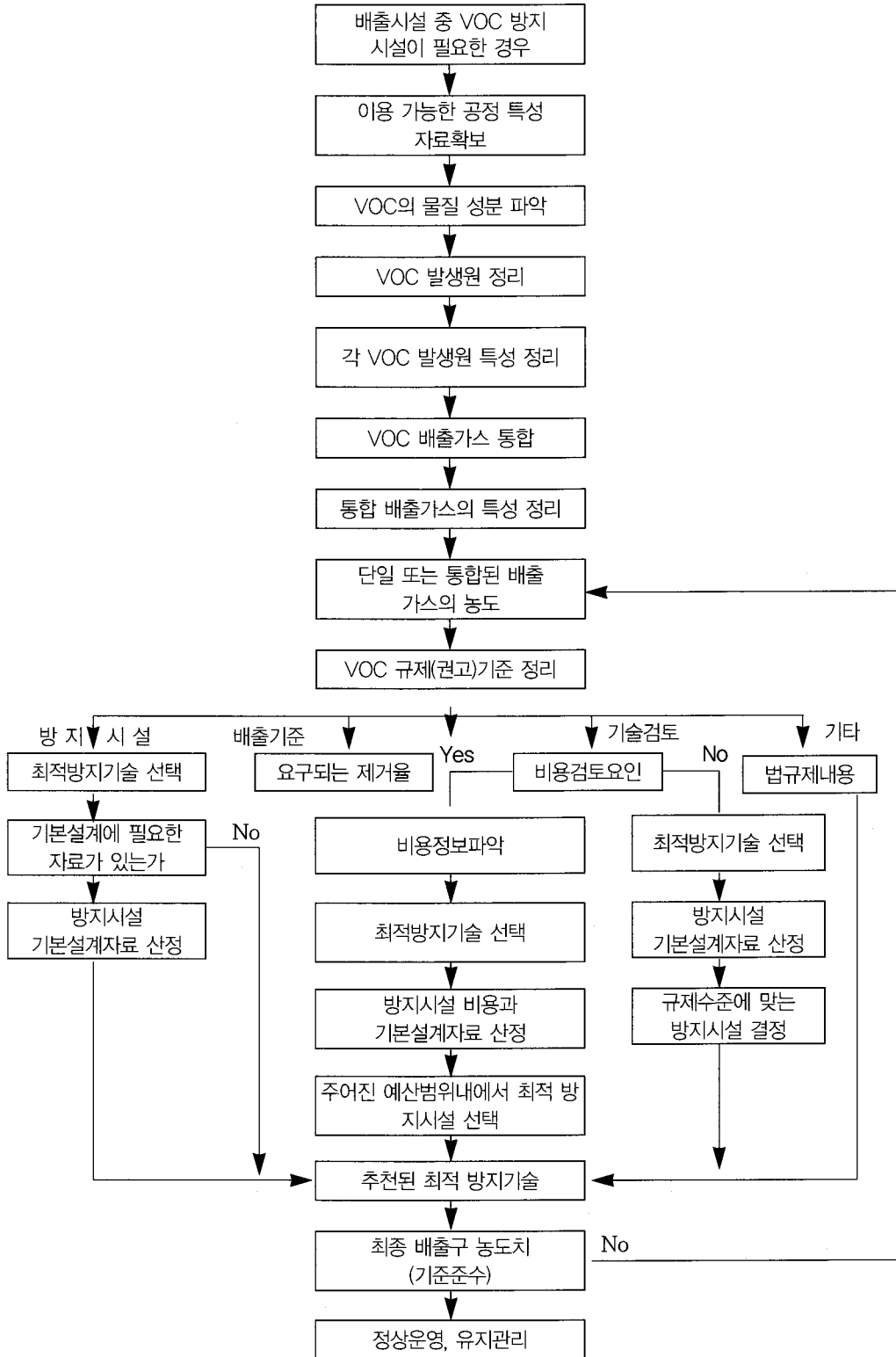
제4단계 : 설계사례 검토 및 설계조건 결정

- 현장의 운전조건 및 배출가스의 배출조건에 따라 가정할 수 있는 여러 가지 경우를 가정하여 각각의 설계 사례를 검토하고, 가장 가혹한 사례를 설계사례로 선정한다. 선정된 사례에 따라 적절한 설계계산식을 적용한다. 설계사례에서 VOC를 함유한 배출가스 발생량, 공정 또는 각 공정의 운전상태, 설비의 상태, 주변 설비와의 관계등에 따라 정상운영, 시험가동 및 Shut Down 운전의 3가지 사례로 구분된다.

실제 설계에서는 3가지 사례별 발생량을 모두 계산하여 그 중에서 가장 큰 용량을 가지는 경우를 설계 사례로 선정하고, 그 때의 설비용량을 설계용량으로 선정한다. 그러나 일반적으로 다량 배출원의 종류에 따라 사례가 선정되는 경우가 많다.

예를 들면, 저장설비가 많은 경우 시험가동이 설계 사례로 선정되는 경우가 많고, 공정내 배출원이 많은 경우에는 정상운영 상태가 설계 Case로 선정되는 경우가 많다. 계산된 설계용량에 따라 현장의 조건 및 운전개념, 현장의 설치조건 등을 고려한 설계조건을 결정하고, 필요한 공정사항을 결정한다.

[그림 8] 방지시설의 설계과정



제5단계 : 최적설비의 선정

○ 검토된 모든 사항을 정리하여 공장에 적합한 최적설비를 선정하여야 하며, 이 경우 1~4단계에 걸쳐 검토된 내용 이외에도 앞서 기술한 VOC 처리기술 선택시 고려 사항, 비용 및 운전 특기 사항 등을 고려하여야 한다. 일반적으로 VOC 처리설비 설계 5단계 작업 중 제1, 2단계는 공장 여건에 맞게 공장 자체인원에 의하여 원활히 수행될 수 있으나, 제3, 4, 5단계에 걸친 사항은 배출가스의 특성, 배출량, 다양한 종류의 Case Study 등 엔지니어링 업무로 구성되어 전문 업체에 의뢰하는 것이 바람직하다. 이러한 단계를 좀 더 세분화하여 도표로서 나타내면 <그림 8>과 같다.

6. 열소각 방법

열소각장치는 일반적으로 버너가 장착된 내화연소실이다.

효율적인 열소각장치는,

- ① VOC의 완전산화가 가능한 고온을 유지하는 연소실이 있어야 하고,
 - ② 연소실내에서 VOC를 완전산화 시킬 수 있는 체류시간을 제공할 수 있어야 하며,
 - ③ VOC와 공기를 충분히 혼합할 수 있어야 한다.
- <그림 9>에서 보는 바와 같이 열소각장치는 예열장치와 연소실 그리고 버너로 구성되어 있다. 연소

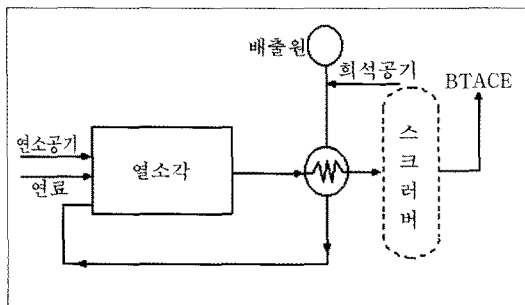
후 배가스에 포함된 열은 연소용 공기나 소각 대상 물질인 VOC를 예열하는데 사용하거나 열회수 시설을 이용하여 회수할 수 있다. 모든 열소각장치에는 충분한 산소공급을 위하여 과잉공기를 불어넣는다. 열소각장치는 98%의 처리효율을 가지므로 대부분의 VOC를 처리할 수 있다. 즉, VOC가 1,000ppm인 발생원에 열소각장치를 설치하면 20ppm으로 처리하여 내보낼 수 있다. 열소각장치는 배출유량을 기술적으로 조절할 수 있어야 하며, 유량변화가 매우 클 경우 열소각장치의 사용이 제한되기 때문에 이런 경우 플레어 스택(Flare stack)을 사용하여야 한다. 그러나 플레어 스택은 연소효율이 낮고 연료가 많이 소모되는 단점이 있으므로 안전시설로 분류된다.

6-1. 기본설계 기준

열소각장치의 효율은 연소실 온도, 체류시간, VOC 유입농도, VOC 종류 및 혼합 정도에 달려 있기 때문에 98%이상의 높은 처리 효율을 얻기 위해서는 연소실의 온도를 870℃이상, 체류시간 0.75초이상, 그리고 적당한 혼합이 이루어져야 한다. (VOC 중 할로겐 화합물은 연소실의 온도를 1,100℃이상, 체류시간 1.0초 이상, 그리고 배출구에 산성가스를 처리할 수 있는 스크러버 시설을 별도로 고려하여야 한다.)

또한, 현행 대기환경보전법시행규칙 제5조 [별표 3]의 규정에 의거 시간당 소각량이 고체연료환산기준으로 100kg 이상의 폐가스 소각시설은 대기배출

[그림 9] 열 소각장치 공정도



시설에 해당되어 별도의 방지시설을 설치하여야 한다.

○ 유량 : 열소각장치의 일반적인 유량은 0.24~24 Sm³/sec(850~85,000 Sm³/hr)

○ 온도 : 열소각장치의 대다수는 연소온도보다 높게 운영된다.

예를들면, 대부분의 유기화합물질은 590℃~650℃ 사이에서 열분해 되나, 유해물질 소각 시설에서는 980℃에서 1,200℃로 운전해야만 거의 완전히 분해할 수 있다.

○ 부하량 : 열소각장치는 광범위한 유기물질 농도에서도 사용할 수 있다.

다만, 안전을 고려해서 가스의 유기물 농도는 최저폭발한계(lower explosive limit : LEL)보다 훨씬 낮게 조절하여야 한다.

외국의 경우 안전관계법에 따라 소각물질 농도를 최저폭발한계의 25%이하로 유지하도록 하는 규정이 있으며, 농도를 낮추기 위해서는 공기희석방법을 이용한다. 경제적 요인을 감안해서 열소각장치는 유입농도를 1,500ppm~3,000ppm으로 설계하는 것이 가장 적합한 것으로 보고되고 있다. 이것은 보조연료의 추가 없이도 소각열을 충분히 고온으로 유지할 수 있어야 하기 때문이다.

○ 기타 고려사항 : 열소각장치는 할로젠이나 황 함유 VOC 소각에 적합하지 않는데 이는 소각 과정에서 염화수소, 불화수소, 아황산가스, 또는 고부식성 산성가스가 발생하기 때문이다.

이런 경우 배기가스의 처리를 위하여 산성가스 처리시설 같은 후 처리시설을 추가로 설치하여야 하기 때문에 비경제적인 처리시설이 된다. 또한 열소각장치는 유량이 많거나 VOC 농도가 저농도일 경우 경제성이 저하된다.

○ 전처리 : 보편적으로 전처리는 필요하지 않다. 농축시설(활성탄 또는 제올라이트 흡착시설)을 이용하여 가스량을 줄여 소각할 경우 오히려 비용이 더 많이 드는 경우가 있다.

○ 운전이론 : 열소각장치는 산소 존재하에서 인

화점 이상으로 온도를 올려 VOC를 물과 이산화탄소로 분해하는데 충분한 시간과 온도를 유지하여 연소시키는 공정이다. 연소시간, 연소온도, 혼합 및 적당한 산소농도가 처리효율에 크게 영향을 미치며 이러한 요소들은 실제로 설계기준에 중요한 파라메타(parameter)가 된다.

단순 열소각장치는 열교환시설에 의한 폐열 회수시설이 없이 연소실만으로 구성되어 있는 것을 말한다.

열소각장치의 핵심부는 보조연료와 배출가스 그리고 공기(필요시)가 노즐을 통해 혼합되어 안정한 불꽃을 유지하는 연소실이다. 배출가스는 불꽃을 통과하는 동안 가열되어 인화점까지 온도가 올라가게 된다. 인화점은 혼합물에 따라 달라지기 때문에 일정하지 않지만 보통 경험적으로 결정된다. 이 연소온도가 너무 올라가서 연소반응율을 초과하게 되면 열손실을 초래하게 되므로 VOC/공기 혼합비율을 적절히 조절하는 기술이 필요하다.

VOC가 소각로 내부에 머무르는 동안 완전히 처리되는가를 확인하기 위해 소각시설 내부의 온도를 읽을 수 있는 온도계가 설치되어야 한다. 체류시간이 짧을 경우 온도가 더 높아야 하며, 배출가스의 체류시간은 연소실 용적을 배출가스의 유량으로 나누어 계산한다.

대부분의 열소각장치는 연소실 온도를 650℃에서 1,100℃로 하고 체류시간을 1초 이하로 설계한다. 일단 설치된 시설은 체류시간을 쉽게 변경시킬 수 없다.

실제 현장연구 결과, 비할로젠 유기화합물질 소각시설은 870℃로서 체류시간을 0.75초로 운영하였을 때 98%의 제거효과를 갖는 것으로 나타났다.

○ 장 점 : 소각시설은 98%까지 처리가 가능한 가장 확실하고 입증된 VOC 방지시설로서 배출가스의 농도가 최저 폭발한계의 20% 이상이고 높은 처리효율이 요구되는 경우에 최상

의 선택이 될 수 있다.

- 단 점 : 열소각장치는 보조연료의 비용 때문에 비교적 운영비가 많이 들고 가스유량이 늘거나 체류시간이 짧아지고 연소가스의 혼합이 잘 이루어지지 않을 경우 불완전연소가 되므로 유량 변동이 심한 경우에는 부적합하다. 또한 가스유량이 증가하면 연소실 온도가 떨어져 처리효율이 낮아진다.
- 소각시설은 일반적으로 할로겐 또는 황화합물이 포함된 VOC 처리에는 부적합하다. 이들은 부식성이 강한 가스를 형성하기 때문에 배출농도를 고려해서 산성가스 처리시설 같은 후처리 시설을 설치하여야 하며, 열소각장치는 일반적으로 저농도의 VOC 처리에는 효과적이지 못하다.
- 기 타 : 단순열소각장치는 배기가스로부터 열을 회수할 수 없기 때문에 경제적이지 못하다. 재생식열소각장치는 배기가스의 열을 도입되는 가스의 예열에 사용하여 에너지 효율이 상승된다.

6-2. 적용범위

열소각장치는 반응시설, 증류장치, 용매사용시설, 오븐(oven), 건조 시설, 소각시설 등의 배출원에 방지시설로 이용할 수 있으며, 유량변화가 크지 않는 시설에 적당하다. 또한 연료소모량이 많기 때문에 VOC의 부하량을 높일 수 있도록 가능한 작지만 적합한 규모로 설계하여야 한다.

열소각장치는 다음과 같은 광범위한 산업분야에 적용될 수 있다.

- 석유제품과 휘발성 액상물질의 저장, 적하, 하역
- 저장용기 세척(rail car tank, 유조차, 바지선 등)
- 합성유기화학물질 제조시설의 공정 배출물질
- 페인트 제조시설
- 고무제품, 고분자 제조시설
- 합판제조시설
- 표면코팅시설 : 각종 기구, 장치, 설비, 자동

차, 캔, 금속코일, 종이, 필름, foil, 라벨, 자기 테이프, 섬유코팅, 인쇄, 철재가구, 목재가구, 패널, 기타 금속제품

- 유연성 있는 비닐, 우레탄 코팅
- 그래픽 산업
- 유해물질처리업소의 보관시설, 처리시

6-3. 세부설계 기준

- 설계에 필요한 데이터
 - 표준상태(0℃, 1atm)에서의 열소각기 시스템 변수 ;
 - 제거효율, DEreported (%)
 - 소각기에 들어가는 배출가스의 온도, Te, ℃ (열 회수가 아닌 경우)
 - The, ℃(열교환기가 사용되는 경우)
 - 연소온도, Tc(℃)
 - 체류시간, tr(sec)
 - 최대 배출가스 유량(flow rate), Qe(Sm³/hr)
 - 연료 발열량(천연가스 기준), hf(kcal/Sm³)
 - 연소실 용량, Vc(m³)
 - 배출가스 유량, Qfg(Sm³/hr)

○ 희석공기 요구량

산소·공기와 가연성 증기를 포함하는 VOC 배출가스의 가연성 증기 농도는 일반적으로 안전 요구량을 만족시키는 최저폭발한계(LEL)의 25% 이하로 제한된다. (주 : 가연성 증기의 LEL은 가연성 가스 혼합물이 공기 또는 산소 존재하에서 점화원에 접촉하였을 때 불이 붙어 불꽃이 확산되는 최소한의 농도를 말함) 만약 VOC 농도 측정과 자동공정차단을 온라인상에서 연속적으로 감시할 수 있다면 가연성 증기농도는 LEL의 40~50%까지 허용될 수 있다.

몇 가지 유기화합물질의 LEL을 <표 14>에 제시하였다. 일반적으로 열소각에 의해 처리되는 배출 가스는 희석된 VOC와 공기의 혼합물이고, 더 이상의 희석은 요구되지 않는다. 20% 이하의 산소 농도와 100kcal/kg 또는 110kcal/Sm³ 보다 더 큰 열량을 가진 배출가스(대략 25% LEL 가연성 증기농도에

[표 14] 유기화합물질의 인화성

화합물질	분자량	LEL(% vol)	UEL(% vol)	비고
methane	16.04	5.0	15.0	
ethane	33.07	3.0	12.4	
propane	44.09	2.1	9.5	
n-butane	58.12	1.8	8.4	
ethylene	28.05	2.7	36	
propylene	42.08	2.4	11	
butene-1	56.10	1.7	9.7	
1,3-butadiene	54.09	2.0	12	
benzene	78.11	1.3	7.0	
toluene	92.13	1.2	7.1	
xylene	106.16	1.1	6.4	
cyclohexane	84.16	1.3	7.8	
methyl alcohol	32.04	6.7	36	
ethyl alcohol	46.07	3.3	19	
acetaldehyde	44.05	4.0	36	
methyl ethyl ketone	72.10	1.9	10	

* LEA : lower explosive limit (최소폭발한계), UEL : upper explosive limit(최대폭발한계)

[표 15] 열소각 장치 설계변수

요구되는 제거효율 DE(%)	비할로겐가스		할로겐가스	
	소각온도Tc(°C)	체류시간tr(sec)	소각온도Tc(°C)	체류시간tr(sec)
98	870	0.75	1,100	1.0
99	980	0.75	1,100	1.0

반응하는 대부분의 경우는 희석공기가 필요한 것으로 가정한다. 식 (37)은 희석공기, Qd의 값을 얻는데 사용될 수 있다.

$$Qd = [(he/hd) - 1]Qe \quad (37)$$

단, Qd = 요구되는 희석공기 (Sm³/hr)

he = 배출가스의 열 함유량 (kcal/Sm³)

hd = 배출가스에 요구되는 열 함유량 (≤110kcal/Sm³)

<표 15>에는 주어진 제거효율을 달성하는데 필요한 열소각기에서의 연소온도와 체류시간이 제시되었다. 비할로겐가스에 대한 두가지 유형의 값이 나타나 있다. 연소온도와 체류시간 값은 일반적으로 적용되는 값이고 소각기에서 가스의 적절한 혼합과 연소실에 있는 적당한 산소가 존재한다고 가정한다.

자료제공 : 환경보전협회 환경연수처
다음호에 계속...