

VOCs처리를 위한 RTO 운전개선에 관한 연구

박태선[†] · 박노춘* · 이상용**

(주)이엔켐텍

*순천제일대학교 산업안전관리과

**순천제일대학교 산업기술화공과

A Study of Operating Improvement of RTO System for the VOCs Treatment

Tae-Seon Park[†] · No-Chun Park* · Sang-Yong Lee**

E&Chem TEC Co., Ltd.

**Department of Industrial Safety management, Suncheon First College*

***Department of Industrial & Chemical engineering, Suncheon First College*

Abstract

Regenerative Thermal Oxidizer(RTO), which was manufactured by America's Co., was tested to reduce on-site problems and to improve heat recovery efficiency, the performance guarantee figure of the RTO. The fume gases from the chemical processes, emission sources, were introduced to the RTO by induced fans, and a diesel fuel was used as an auxiliary fuel.

Gas samples were collected at the downstream of the emission sources and the stack of the RTO under the designed optimal operating condition. For TOCs(Total Organic Carbons) the exhaust gas was withdrawn continuously and analyzed with a hydrocarbon vapor meter, and the exhaust gas also collected on the Carbo Trpe(type B) tube and analyzed with a gas chromatography for VOCs.

The main VOCs among the fume gases were Styrene Monomer, and their DREs were obtained up to 90%. By coordinating the conversion cycle of poppet valve from 240 seconds to 150 seconds and changing the operation temperature of the combustor from 927°C to 820°C, the heat recovery efficiency was improved from about 90% to 93% and DRE of the TOCs was increased 90% to 97%. Furthermore 95% efficiency of heat recovery was obtained by inputting an additional regenerative thermal media(Ceramic saddle) to increase the thermal capacity.

Keywords : RTO, DRE, TOCs, VOCs, Poppet valve, Ceramic saddle

1. 서론

탄화수소류 계통의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 자동

차를 비롯한 연소과정을 거치는 모든 장치와 화학공정 및 공장에서 발생할 수 있고 대기 환경에서 미치는 영향과 인체에 미치는 영향이 크다고 할 수 있다. VOCs 성분이 인체에

[†]Corresponding author E-mail: tspark0422@hanmail.net

미치는 영향은 성분별로 많은 연구자들에 의하여 연구되고 있으며 대기 중에 VOCs 성분이 다량으로 존재할 때 가시거리를 감소시킬 뿐만 아니라 오존의 생성을 유발하여 제2의 환경오염을 유발 할 수 있어 이에 대한 적정 관리 처리기술이 매우 중요하다고 하겠다.

VOCs의 효율적 처리에 적합한 처리기술의 연구가 진행되었으며 현재까지 상용화되었거나 개발 중인 제어기술로는 직접소각, 촉매소각, 흡착, 흡수, 응축, Flares, 생물막, 막분리, 자외선 산화, 플라즈마 등 10여 가지가 된다^{5,9)}. 그러나 이 기술들은 적용 가능한 공정조건(배출원, 유량, 필요한 유틸리티, 전처리 등), 기타 조건(2차 오염도, 유지관리 등)이 각각 다르므로 이에 따라 적절히 선정되어야만 한다.

VOCs 처리기술 중 직접소각(열소각)은 적정연소온도(650-870°C)를 유지해 주기 위하여 천연가스나 Oil을 부가연료로 사용한다. 그러나 처리대상 VOCs의 농도가 저위폭발한계(Low Explosive Limit : LEL)의 25% 이상인 고농도일 경우에는 폭발방지를 위해 소각로에 투입되기 전에 외부공기로 희석시켜 LEL의 25% 이하로 유지하여야 한다⁶⁾. 연소온도 외에도 VOCs 파괴효율에 큰 영향을 미치는 중요한 두 인자로는 체류시간과 혼합도이다. 체류시간은 VOCs를 완전히 산화시키는데 필요한 시간으로 보통 0.5초-1.0초 정도이지만, 만약 할로겐 성분이 포함된 특정 VOCs를 처리할 경우에는 체류시간이 조금 더 길어진다. 또한, 연소 전에 VOCs를 함유한 기체흐름의 혼합도에 따라서도 체류시간이 달라지게 되는데, 이 처리기술에는 열회수에 사용되는 장치에 따라 직화형(Direct Flame), 열교환기형(Recuperative), 축열형(Regenerative) 등의 세가지 형태로 나뉘어진다. 이 중 축열식 산화장치(RTO)는 1970년대 개발된 직접소각설비로 가장 큰 특징은 95%이상의 열회수가 가능하기 때문에 소각설비의 단점이었던 비싼 연료비가 최소한으로 줄어들었다는 것이다.

또 다른 주요 VOCs처리기술인 촉매소각은 촉매가 연소에 필요한 활성화에너지를 낮춤으로서 비교적 저온(300-400°C)에서 연소가 가능하다. 이 기술에 사용되는 전형적인 촉매로는 백금과 파라듐, 그리고 Chromalumina, Cobalt Oxide, Copper Oxide-manganese Oxide 등의 금속산화물로서 알루미늄이나 세라믹 구조물에 지지되어 사용된다. 촉매의 평균수명은 2-5년인데, 이는 저해물질이나 분진에 의한 막힘, 그리고 열노화(Thermal Aging) 등에 의해 촉매활성이 떨어지거나 Pb, As, P, Sb, Hg, Fe₃O₃, Sn, Zn 등의 촉매독 물질이 존재하는 경우에 촉매가 파괴하기 때문이다. 고농도의 VOCs나 열용량이 높은 물질을 함유한 가스는 연소열을 높여 촉매를 비활성화 시키므로, 이 기술은 일반적으로 VOCs의 함유량이 적은 가스에만 사용된다. 촉매의 양은 VOCs 파괴효율이 높을수록 증가하며 공간속도(Space Velocity), 즉 시간당 연소가스의 체적/촉매의 단위체적에 의해 결정된다¹¹⁾.

상기에서 서술한 것처럼 VOCs의 처리를 위한 상용화된 많은 기술이 있음에도 불구하고 각각의 방법에 대한 장단점으로 인하여 장치의 현장 적용시 많은 문제점이 야기될 것으로 사료된다. 이에 본 연구에서는 화학공정의 배출가스처리를 위하여 RTO 장치를 적용하고 많은 시운전을 통하여 현장적용시의 문제점을 연구 및 개선하고 최적운전조건에 대한 Data Base를 구축함을 목적으로 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 선정한 RTO의 용량은 135,400 Nm³/hr이며, 설계상의 열 회수율은 95%이상, 파괴효율 90%이상이며 연료소모량이 20 L/hr · set이다. RTO의 구조는 Fig. 1과 같이 내부에 고온의 열교환 Media인 Ceramic Saddle이 채워진 2개의 Chamber와 축열층의 온도를 산화온도까지 올릴 수 있는 버너가 있고, 공

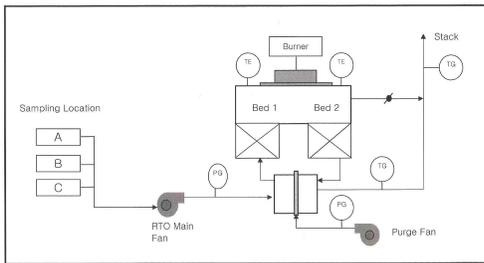


Fig. 1. Schematic flow-diagram of RTO system.

기 흐름량을 조절할 수 있는 2개의 poppet valve 등으로 구성되어 있다.

각 공정의 주 배출설비에서 방출되는 방출 가스는 편의상 A,B,C로 구분하였으며 후드 및 fan을 이용하여 RTO로 유입시켰다. 배출원의 측정위치 및 RTO장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

TOC(Total Organic Carbon) 측정은 최종 측정구에서 0.6 L/min의 유속으로 흡입하는 자동연속측정장치인 Hydrocarbon Vapor Meter를 사용하였으며, 농도변화가 없는 경우에는 단시간(5-10분), 농도변화가 큰 경우에는 장시간(20-30분)에 걸쳐 2-3회 측정하여 평균농도를 적용하였다.

VOCs측정은 Handy Air Sampler의 흡입구에 활성탄관을 끼운 후 1 L/min의 유속으로 고농도인 경우 1-3분, 저농도인 경우 3-10분을 흡입한 후 분리하여 활성탄관의 전후를 밀봉한 후 중합반응이 일어나지 않도록 냉장보관 하였다. 냉장보관한 활성탄관에서 활성탄에 흡착된 VOCs를 탈착시켜 G.C(Hewlett Packard)의 FID검출기를 이용하여 분석하였다.

유량 및 온도측정은 0-100°C 범위에서 연속 측정이 가능한 Anemomaster Model 6631과 0-500°C에서 연속측정이 가능한 Anemomaster Model 6161를 사용하였다.

그리고 측정의 정확성을 기하기 위하여 2차에 걸쳐 측정하였으며, 1차에서는 공정별 배출농도를 측정하였으며, 2차에서는 1차 측정결과를 바탕으로 보완 측정 및 고농도 지

점에 대하여 장시간 측정을 수행하였다.

RTO의 열회수율을 개선하기 위해 축열재 추가량 및 poppet valve 전환주기에 관하여 시행착오를 거듭하면서 실험하였다. 작동 전환시간이 길면 그만큼 고온의 가스가 배출되어 열손실이 발생하고, 전환시간이 짧으면 축열재에 축열시간이 충분치 않아 열회수 효과를 얻을 수 없을 뿐만 아니라 기계적으로도 취약하며 가스방향의 교차가 빈번하여 버너 화염이 불안정하게 된다. 따라서, 적절한 전환시간의 조절은 열 회수율 개선은 물론 설비의 안정적인 운전과 직결된다. valve의 전환 시간 조절은 개선전인 열 회수율 90%, valve 전환시간 240 sec일 때의 운전조건을 이용한 Graph상에서 열손실이 급격히 상승하는 부분을 찾아 PLC(Program Logic Controller)에서 전환시간을 조절 한 후 열 회수율의 개선여부를 확인하였다. 또한 축열재(Ceramic saddle)의 주입량을 기존 110 m³에 15 m³를 추가로 투입하여 열 회수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조공정의 배출원으로부터 방출되는 TOC 및 VOCs의 농도에 대한 측정결과는 다음의 Table 1.에 나타내었다. A에서 C공정까지의 배출농도는 Table 1과 같으며, VOCs의 주요 검출성분으로는 공정 중에 사용되는 Styrene Monomer가 측정되었으며 그 외 성분으로 Acrylonitrile 및 기타로 측정되었다.

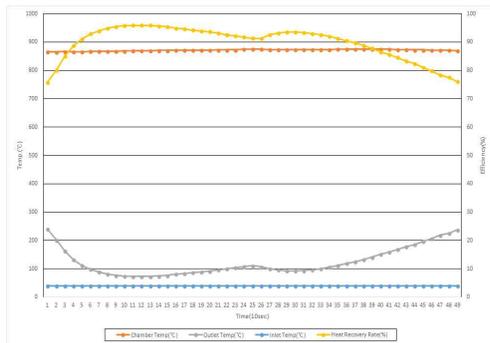
RTO의 제거효율측정은 온도분포 변화에 따른 TOC의 파괴효율(DRE)측정으로 계산되었다. Fig. 2는 개선 전 RTO로 유입되는 TOC 농도 400-800ppm, 유입가스온도 30°C, 열 회수율 약 90%, 1개 poppet valve 전환주기가 240초로 한 사이클의 운전시간이 480초 일때의 온도변화와 열 회수율을 나타낸 것으로 최고 배출온도는 240°C이며, 평균 배출온도는 123°C, 이 때의 평균 열 회수율은 90%로 설계기준치인 95% 보다 아주 낮은 열 회수율

Table 1. Measurement results of TOC and VOCs concentration for emission source

Emission Source	TOC(ppm)	Stylene Monomer(ppm)
A Process	862	518
B Process	160	84
C Process	70	70
RTO Inlet	400~800	260~520

Table 2. Calculation of DRE(at 820°C)

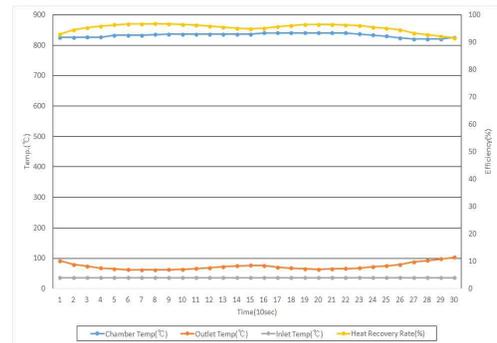
NO	Inlet TOC concentration(ppm)	Outlet TOC concentration(ppm)	DRE(%)
1	400(min)	15	96.3
2	490	15	96.9
3	800(max)	20	97.5
Average	563	16.7	96.9

**Fig. 2.** Variation of temperature and heat recovery rate (0 step).

을 보여주고 있다.

RTO의 배출온도가 상승하게 되는 시점은 poppet valve가 개폐된 후 150초로 배출가스에 의한 높은 열손실이 발생하는 것으로 측정되었으며 보조연료의 투입량도 50 L/hr·set로 설계기준치인 20 L/hr·set에 비해 아주 높은 소모량을 나타내었다.

이와 같은 RTO장치의 운전상 문제점을 개선하기 위하여 다음과 같은 단계적인 실험을 수행하였다. 1단계로 poppet valve의 전환주기 변경개선의 사전검토 사항으로 기존의 운전조건에 따른 열 회수율 Chart인 Fig. 2를

**Fig. 3.** Variation of temperature and heat recovery rate (1 step).

활용하여 열 손실이 급격히 증가하는 시점, 즉 RTO의 출구온도가 급격히 상승하는 부분을 찾아 PLC에서 전환시간을 240초에서 150초로 단축하였다. 그리고 노내 운전온도는 927°C에서 배출물질이 완전산화 가능한 온도인 820°C로 변경 하여 성분에 대한 DRE, 열 회수율 등을 측정하였다. Table 2는 DRE 측정결과를 나타내고 있으며 보여주는 것과 같이 평균 파괴효율(DRE)이 97%로 운전조건의 변경에도 불구하고 설계기준치인 90%를 만족할 만한 고효율을 보여주었다.

Fig. 3은 1단계 개선후의 로내 온도변화 및

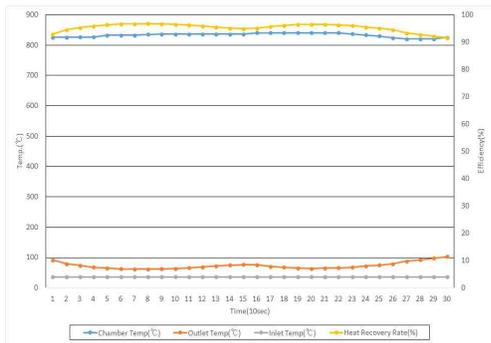


Fig. 4. Variation of temperature and heat recovery rate (2 step).

열 회수율을 나타내었다. RTO의 poppet valve 전환주기가 바뀌는 150초 시점에서의 배출온도는 84°C 정도, 그리고 최고 배출온도는 135°C, 이때의 평균배출온도는 88°C로 개선 전에 비해 43°C의 온도 저하와 평균 열 회수율 93%로 개선 전에 비해 회수율이 증가됨이 측정되었다. 즉 RTO 장치를 현장 적용시에 비교적 간단한 조치인 poppet valve의 개폐시기 및 로내 온도의 조정으로 인하여 열 회수율 증가뿐만 아니라 처리효율을 나타내는 DRE도 설계기준치 이상으로 얻을 수 있음을 확인하였다.

2단계 실험으로 축열능력을 향상시키기 위해 축열재(Ceramic saddle)를 기존 110m³에서 약 14%에 해당하는 15m³를 추가 투입하여 열 회수 및 연료 소모량을 측정하였다. Fig. 4는 이에 대한 결과를 나타낸 것으로 RTO의 popper valve 전환주기가 바뀌는 150초 시점에서의 배출온도는 77°C 정도, 최고배출온도

103°C, 평균 배출온도 73°C로 2단계 개선 전에 비해 15°C의 온도저하를 보여주었으며 평균 열 회수율 95%로 개선 전에 비해 높은 회수율을 측정하였다.

이와 같이 RTO 열 회수율의 개선을 위해서 기기적 특성인 축열재 추가투입, poppet valve 전환주기 및 RTO 노내온도의 변경에 따른 보조연료 소모량의 개선현황을 Table 3에 요약하여 나타내었다.

Table 3에서 보여 주는 것과 같이 1단계 실험은 운전조건에 대한 실험으로 열 회수율이 90%에서 93%증가 하였을 뿐만 아니라 보조연료 소모량도 50 L/hr · set에서 35 L/hr · set로 저감되었다. 단순히 poppet valve의 전환시간을 조작하여 고온의 가스가 배출되는 것을 통제함으로써 열손실을 크게 감소시킬 수 있고 또한 RTO의 로내 최고온도를 927°C에서 820°C로 조정함으로써 VOCs성분에 대한 DRE를 설계의 기준치보다 높게 97%로 비교적 높게 측정되었을 뿐만 아니라 연료의 소모량을 크게 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

RTO장치의 기계적 특성을 고려한 2단계 실험은 축열능력을 향상시키기 위하여 14%의 축열재를 추가 투입하여 열적효율 및 연료저감효과를 측정할 실험으로 보조연료 소모량이 35 L/hr · set에서 25 L/hr · set로 저감되었고 열 회수율은 93%에서 95%로 증가하였다.

4. 결론

Table 3. Review of improvement for heat recovery rate

Division	0 Step	1st Step	2nd Step
Heat recovery rate(%)	90	93	95
Supplementary fuel consumption (L/hr · set)	50	35	25
Improvement Operation condition	Initial condition	Conversion cycle of valve (240→150 sec) Operation temperature of combustor (927→820°C)	Input of ceramic saddle (15 m ³)

본 실험은 RTO의 현장 적용시의 문제점을 최소로 하고 열효율을 증대시키기 위하여 운전 및 기기적 특성을 고려한 실험으로 주요 결과는 다음과 같다.

RTO의 평균운전온도를 927°C에서 820°C로 낮춤과 동시에 poppet valve의 작동시간을 240초에서 150초로 단축하고 로내의 축열능력(Thermal Capacity)향상을 위해 기존대비 14%정도(15 m³)의 축열재(Ceramic saddle)를 추가로 투입함으로 인하여 연료의 소모량이 50 L/hr · set에서 25 L/hr · set로 저감시켰으며, 열 회수율은 기존 90%에서 95%로 증가되었다. 또한 VOCs 성분에 대한 DRE는 97%로 설계기준치인 90%이상으로 측정되었다.

그러나 보조연료소모량에 있어서는 설계기준치인 20 L/hr · set를 달성하지 못하였으나 향후 해결과제로 RTO 유입혼합가스의 혼합을 증대방안 연구를 통해 충분히 개선이 가능하다고 판단된다.

the Environment Vol. 2, pp. 1349-1370.

7. Paul N, Cheremisinoff & Rechr A. Young(1977), Air Pollution Control and Design Handbook, Marcel Dekker, Inc.
8. 삼성엔지니어링(주)(1995), 환경정밀진단보고서.
9. Edward N. Ruddy and Leigh Ann Carroll(1993), Select the Best VOC Control Starategy, Chemical Engineering Progress, pp. 28-35, July.
10. J. H. Siegell(1995), Control VOC Emission, Hydrocarbon Processing, pp. 111-120, August.
11. Robert G. McInnes(1996), Explore New Options for Hazadous Air Pollution Control, Chemical Engineering Progress, pp.36-48, November.

References

1. Nik Mukhopadhyay & Edward C. Moretti (1993), Current and Potential Future Industrial Practices for Reducing and Controlling Volatile Organic Compound, Center for waste Reduction Technology.
2. 한화진(1996), 국내 VOC 현황 및 배출원별 관리방향, 첨단환경기술, 6월호, pp. 1-7.
3. John A. Danielson(1988), Air Pollution Engineering Manual(Second Ed.), EPA.
4. U.S. Department of Health and Human Services(1990), NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, pp. 34-35, 200-201, June.
5. 조광명(1990), 대기오염, 청문각.
6. Attilio Bisio, Sharon Boots(1992), Encyclopedia of energy Technology and