

# 플라즈마/광촉매 결합시스템에 의한 톨루엔 제거특성 Removal Characteristics of Toluene by the Combined Plasma/Photocatalyst System

여석준 · 허용숙  
S. J. Yoa and Y. S. Heo

**Key Words** : Plasma(플라즈마), Photocatalyst(광촉매), TiO<sub>2</sub>/UV, Toluene(톨루엔)

**Abstract** : The main purpose of this study is to analyze the characteristics of toluene removal by plasma, photocatalyst, and plasma/photocatalyst system with the major parameters such as flow rate, inlet toluene concentration and applied voltage, etc., experimentally. In the combined plasma/photocatalyst process, rates of toluene conversion are represented as 99% at flow rate 250, 500 mL/min while, below 97% at flow rate 1000 mL/min due to the low residence time(reaction time) at the same applied voltage 4173 voltage and toluene inlet concentration 50 ppm. The intermediate products are detected by GC/MS analysis showing the small amounts of benzoic acid, benzyl alcohol and residual ozone concentration 0.04~0.05 ppm generated by plasma process in the present system.

## 1. 서 론

산업시설에서의 유해화학물질의 폭로와 사고로 인한 피해가 가시화되고, 오염물질의 제어와 인체 및 환경 보호 문제가 대두됨에 따라 이에 대한 관리와 규제 대책이 강화되고 있는 추세이다. 이러한 유해화학물질 중에서도 특히 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs라 한다)에 대한 관심이 증대되고 있는 실정이다. VOCs는 대기 중에서 질소화합물(NOx)과 광화학 반응을 일으켜 인체 및 동·식물에 유해한 오존 등의 광화학 산화물(Photochemical Oxidants)을 형성하는 전구물질(Precursor)로 작용하며, 각종 질병유발의 원인 및 발암물질 함유로 환경 및 건강에 영향을 끼치는 물질로 인식되고 있다.

VOCs를 제어하기 위하여 많은 연구 및 개발이 진행되고 있으며, 직접 연소 공정(Combustion Process), 촉매산화(Catalytic Oxidation), 활성탄 흡착(Activated Carbon Adsorption), 바이오 필터(Bio-filter), 응축(Condensation), 막기술(Membrane Technology), 흡수

(Absorption), 플라즈마 공정(Plasma Process) 등이 있다. 위의 처리 공정 중 활성탄 흡착법이 주로 많이 사용되고 있으나, 활성탄 흡착법은 낮은 농도에서는 효율적이나, 수명이 짧아 활성탄을 자주 교체해야 하는 불편함과 아울러 고농도에서는 유지비가 많이 소요된다는 단점이 있다.

현재 이 문제점을 보완하기 위해서 고급산화법 기술(AOP : Advance Oxidation Process)이 VOCs 제거 기술로 많은 주목을 받고 있다. 고급산화법 중 TiO<sub>2</sub>(이산화티타늄)를 이용한 광촉매 처리기술은 대기와 수중의 난분해성 유기물질을 효과적으로 분해할 수 있으며, 오존 등의 산화제를 첨가할 경우 더욱 뛰어난 효과를 기대할 수 있기 때문에 국내외에서 많은 연구가 진행 중 이다.<sup>1-4)</sup> 그러나, 광반응 동안 중간생성물에 의한 촉매의 변색으로 인해 활성이 저하되는 문제점을 가지고 있어, 상용화를 위해서는 이에 대한 해결책이 필요한 실정이다.<sup>5,6)</sup>

한편, VOCs 처리 기술 중 플라즈마 공정은 dry 공기 조건 하에서 처리할 경우 전자 혹은 음이온에 의한 반응 경로를 거칠 가능성은 매우 낮으며 대부분이 오존과의 반응 과정을 거치게 되나 VOCs와 오존과의 반응속도가 느리기 때문에 VOCs 처리시에 오존도 함께 배출될 수 있다.<sup>5,7)</sup> 따라서, 오존과의 반응속도가 낮은 VOCs를 처리하는 경우 반응기

접수일 : 2007년 1월 30일, 채택확정 : 2007년 5월 8일  
여석준(책임저자) : 부경대학교 환경시스템공학부  
E-mail : sjyoa@pknu.ac.kr Tel. 051-620-6436  
허용숙 : 부경대학교 환경시스템공학부

내에서 가스 체류 시간을 증가시키거나, 별도의 오존 제거장치를 사용하지 않을 경우 오존의 배출은 불가피할 것으로 판단된다. 이러한 플라즈마 공정 후 잔류하는 오존은 플라즈마 자체로는 해결할 수 없고, 별도의 후처리 장치가 필요함을 감안 본 실험에서는 이를 광촉매 반응에 이용하고자 반응기 전 단부에 플라즈마 공정을 결합한 hybrid 유해가스 처리 시스템을 도입하였다. 이를 통해 플라즈마 시스템에 의한 VOCs 분해, 플라즈마 공정 후 잔류하는 오존의 재이용 및 광분해에 있어서 촉매의 변색으로 인한 활성 저하의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 VOCs의 대표적 물질인 톨루엔을 대상물질로 선정하여 각각 개별적으로 사용되어오던 플라즈마와 광촉매를 통합하여 제거율 향상을 도모하였다. 플라즈마,  $TiO_2/UV$ , 플라즈마/ $TiO_2/UV$  process별로 톨루엔의 전환율을 비교하였으며, 플라즈마 반응기에서 발생하는 오존과 광촉매 반응기를 거쳐서 배출되는 오존농도를 살펴보고 오존의 전환여부를 확인하였다. 그리고 유량과 유입 농도에 따른 광분해를 비교해서 체류시간에 따른 전환율, 오존을 이용한 촉매의 재생 등 여러 변수에 따른 광분해 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

본 실험의 대상물질은 VOCs 중 톨루엔(Toluene)이며, 촉매로는 상용화되어 있는 E사의 sol을 이용하여 dip-coating 방법으로 지지체(Glass, Alumina Bead)를 코팅하고 광반응기에 충전하였다. 플라즈마 반응기는 평행하게 연결된 유리관과 금속망에 고전압을 인가시켜 플라즈마를 발생시키는 연면방전 방식을 이용하였다.

아래의 Fig. 1은 연속적인 흐름(Continuous Flow) 하에서 플라즈마/광촉매 반응을 이용하여 기상 오염물질의 광분해 특성을 알아보기 위해 설계된 공정도이다. 본 연구에서 사용한 실험장치는 Air 공급부, VOCs 발생부, 플라즈마 반응부, 광촉매 반응부, 후처리부, 그리고 데이터 분석 및 계측부로 구성되어 있다. 반응기에 유입되는 희석 공기와 반응물질은 유량계(Mass Flowmeter)를 이용하여 유량을 제어, 공급하였다. 반응 후 미 반응된 VOCs와 오존은 활성탄으로 최종 처리하여 대기 중으로 방출되도록 하였다.

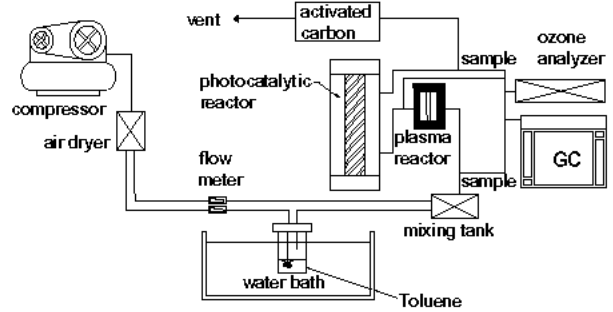


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

### 2.1 Air 공급부 VOCs 발생부

실험에 사용된 air는 compressor에 의해 공급되며, 임의적으로 수분을 투입하지 않는 이상 air dryer를 통해서 나오는 air의 상대습도(Relative Humidity)는  $25\pm 5\%$ 로, 휴대용 상대습도계(Mannix, SAM990DW)를 이용하여 측정하였다.

VOCs 발생부는 일정온도의 항온수조에 톨루엔 원액이 들어있는 흡수병을 넣고, 여기에 compressor에서 발생된 압축공기를 유입시킴으로서 톨루엔을 bubble시키는 방식을 채택하였다. 그리고 항온수조의 온도를 실험 시간동안  $30^\circ C$ 를 유지하도록 함으로서 유입농도를 일정하게 유지시키도록 하였다. 아래 Fig. 2는 VOCs 발생부로 사용된 장치를 나타낸 것이다.

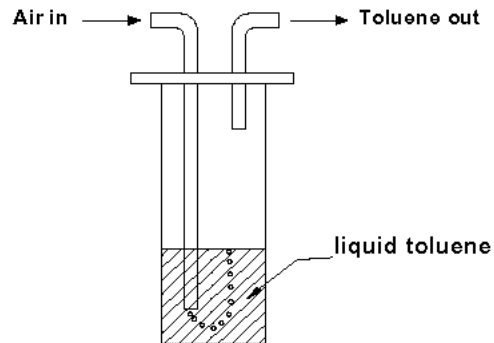


Fig. 2 Schematic of toluene gas generator

### 2.2 플라즈마 반응부

플라즈마 반응기는  $950\text{ mm} \times 650\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ (가로×세로×폭)의 크기로 제작하였다. 반응기 내부에는 연면방전에 의한 플라즈마 발생을 위해 금속의 그물망을 부착시킨 유리관 두 개를 고정시킨 후 금속망에 고전압을 인가하여 플라즈마 발생부로 하였으며, 본 실험에 사용된 플라즈마 반응기의 형상을 Fig. 3에 나타내었다.

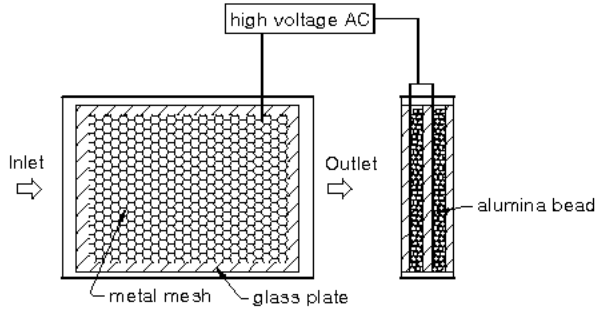


Fig. 3 Schematic diagram of plasma reactor

2.3 광촉매 반응부

반응기는 pyrex 재질의 이중관으로 제조하였으며, annular형으로 광원이 반응기 내부에 위치하여 광 에너지를 발산하는 형태이다. 반응기로 유입된 가스의 흐름이 원활하도록 실험시 유입부분의 상층에는 3 mm glass bead를 높이 1~1.5 cm 정도 첨가해서 gas distributor의 역할을 하도록 하였다.

사용된 UV lamp는 Sankyo denki사의 blacklight (BLB, F15T8, 15W, 길이 : 436 mm, 직경 : 25.5 mm)를 사용하였다. 이 lamp의 파장 범위는 300~400 nm(UV-A)이며, 최대 방출 피크는 약 365 nm이다. 본 실험에 사용된 광 반응기를 Fig. 4에 나타내었다.

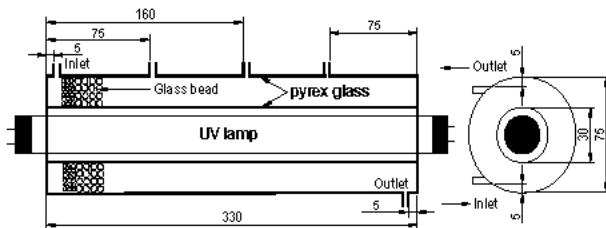


Fig. 4 Schematic diagram of photoreactor

2.4 데이터 분석 및 계측부

본 실험에서 사용된 분석장비는 Gas Chromatography(HP 5890II)이고 검출기는 FID (Flame Ionization Detector)를 사용했다. 운반가스로 고순도 질소를 사용하였으며, 칼럼은 HP-5 (25 m×0.32 mm×0.3 μm)를 사용하였다. Gas Chromatography의 운전조건을 아래의 Table 1에 나타내었다.

반응기안의 온도는 열전대(Thermocouple)와 multiscan 장치를 통하여 PC로 전송하였으며, 반응 후 배출되는 ozone 농도는 플라즈마 반응기 후단부분과 광반응기 유출부분에서 ozone 분석기(API model 450)를 통해 측정하였다.

Table 1 Operating conditions of Gas Chromatography

Instrument	HP 5890II
Detector	Flame Ionization Detector
Oven Temperature	45 °C
Injection Temperature	100 °C
Detector Temperature	250 °C
Carrier Gas	N <sub>2</sub>
Sample Injection Volume	200μL

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플라즈마에 의한 VOCs 분해 특성

플라즈마 공정에서 인가전압별 생성되는 오존 농도를 유입유량에 따라 측정하여 Table 2에 제시하였다. 본 연구에서는 유량별 인가 전압에 따라 발생하는 오존 농도를 기준으로 하여 각 유량에서 오존 농도가 2.5, 3.5 및 4.5 ppm이 되는 인가전압에서 실험을 수행하였다.

Table 2 Ozone concentration produced by Plasma process with applied voltages

Applied Voltage / Flow rate	4091V	4173V	4255V	4340V
250 mL/min	2.5 ppm	3.5 ppm	4.5 ppm	6.0 ppm
500 mL/min	2.5 ppm	3.5 ppm	4.5 ppm	5.5 ppm
1000 mL/min	2.0 ppm	2.5 ppm	3.5 ppm	4.5 ppm

플라즈마 단독 공정에 의한 톨루엔 분해 가능 여부를 살펴보고자 플라즈마 공정에서 인가전압에 따른 톨루엔 제거 특성을 비교해 보았다. Fig. 5는 톨루엔 유입농도 100 ppm 및 유량 250, 500, 1000 mL/min에서 인가전압이 4091~4340V(오존농도 2.5~4.5 ppm)로 변할 때 톨루엔의 제거 특성을 나타낸 것이다. Fig. 5-(a)를 보면 유량 250 mL/min에서 인가전압별 톨루엔 제거효율은 약 35~45% 정도로 나타나, 인가전압이 4091V에서 4255V로 높아져도 톨루엔 제거 효율은 소폭 증가할 뿐 모두 50% 미만의 효율을 보였다. 또한, Fig. 5-(b)와 (c)에서의 처

리 유량이 500 및 1000 mL/min으로 증가함에 따른 톨루엔 제거 효율은 인가전압 4255V에서 40% 및 20% 정도로 낮아져 유량이 커질수록 제거율은 비교적 큰 감소세를 보이고 있다. 이와 같이 플라즈마 단독 공정으로 사용 시 톨루엔 분해 능력은 고유량 뿐만 아니라 250 mL/min의 저유량에서도 50% 미만의 낮은 제거 효율을 나타내어, 플라즈마 공정만으로는 고농도·고유량 조건에서의 분해에 한계가 있고 그 자체만으로는 높은 제거 효율을 기대할 수 없음을 말해 준다. 또한, 반응 후 배출가스 속의 오존 전환율은 약 40% 정도로 오존이 높은 농도로 배출되었다. 즉, 플라즈마를 이용한 톨루엔 제거 공정에서 높은 활성을 얻기 위해서는 반응기 내에서 대상가스의 체류 시간을 최대로 늘려야 되며, 플라즈마 공정시 발생하는 오존을 처리하고 높은 톨루엔 처리 효과를 얻기 위해서는 플라즈마 공정 후단에 별도의 후처리 장치를 설치해야 하는 것을 알 수 있다.

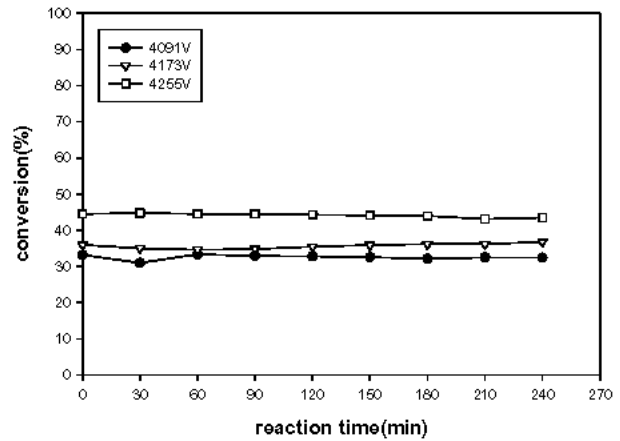
3.2 광촉매(TiO<sub>2</sub>/UV)에 의한 VOCs 분해 특성

광촉매 만으로의 톨루엔의 제거 효율을 알아보기 위하여 유량을 1000 mL/min 일 때 톨루엔 유입농도를 50에서 100 ppm으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. Fig. 6을 보면 동일 유량(1000 mL/min)에서 고농도(50 ppm에서 100 ppm)로 갈수록 톨루엔 제거율이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 고농도로 갈수록 광촉매 표면에서 중간 생성 물질의 침착에 따른 촉매 활성이 현저하게 감소하게 되며,<sup>8,9)</sup> 이러한 이유로 톨루엔 100 ppm 처리 시에는 반응시작 후 240분이되기 전에 제거 효율이 50% 이하로 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 TiO<sub>2</sub>/UV process에 의해 톨루엔을 분해 시 저농도 뿐 아니라 고농도에서도 장시간 운전을 위해서 광촉매의 활성을 유지시켜줄 수 있는 방안이 마련되어야 함을 알 수 있다.

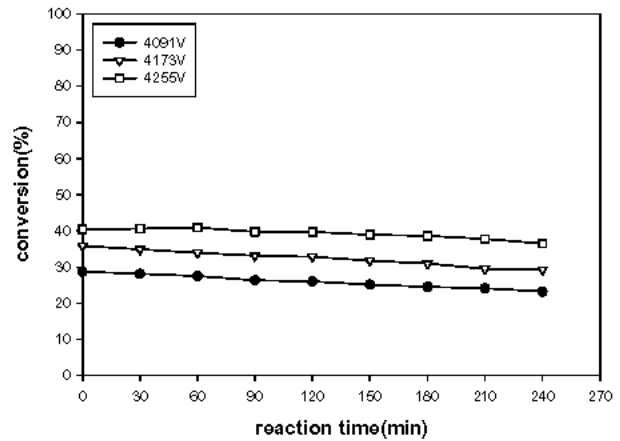
3.3 플라즈마/광촉매 결합에 따른 분해 특성

TiO<sub>2</sub>/UV 공정은 기존 고급산화법(오존의 이용 등)과 병행할 경우 더욱 뛰어난 효과를 기대할 수 있다.<sup>1, 4, 11)</sup> 본 연구에서는 톨루엔 분해시와 같이 광촉매 반응에서 중간생성물의 생성으로 인한 활성 저하의 문제점을 개선하고자 광촉매 공정 전 단계에 플라즈마 공정을 추가하였다. 오존은 플라즈마 공정에서 필연적으로 생성되는 오염물질이다. 따라서 플라즈마 공정 후단에 광촉매 공정을 병행한다

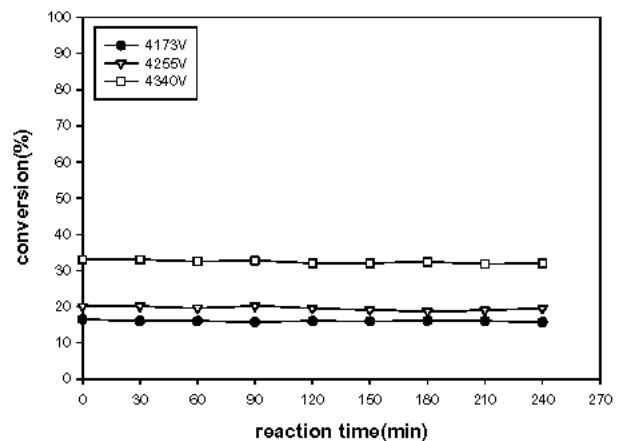
면 생성된 오존을 재이용하면서 효과적으로 VOCs 물질을 제거할 수 있을 것이다.



(a) Flow rate 250 mL/min



(b) Flow rate 500 mL/min



(c) Flow rate 1000 mL/min

Fig. 5 Effect of applied voltage on the conversion of toluene in Plasma process(flow rate 250, 500, 1000 mL/min, inlet concentration 100 ppm)

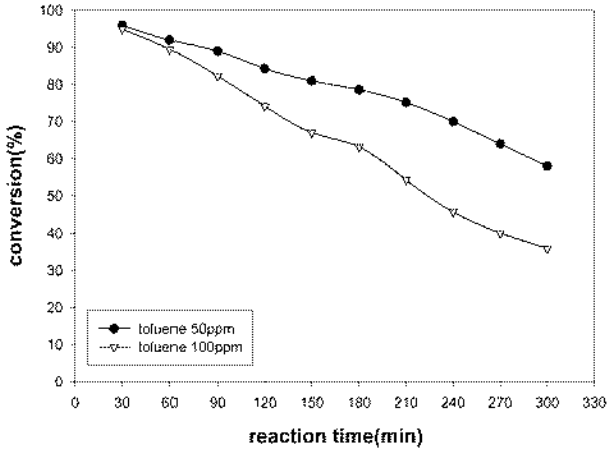


Fig. 6 Effect of inlet concentration on the conversion of toluene in TiO<sub>2</sub>/UV process (flow rate 1000 mL/min)

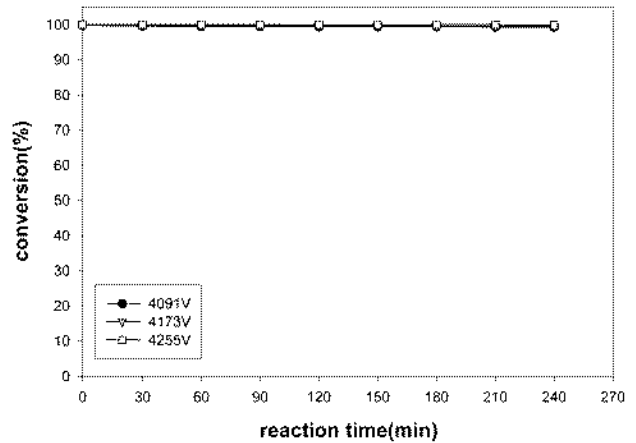
톨루엔이 함유된 처리가스의 유량에 따라 광촉매 반응기내에서의 체류시간이 달라지므로 톨루엔의 제거특성에도 영향을 줄 것으로 판단된다. 본 Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합공정에서 처리가스 유량에 따라 광촉매 반응기에서의 체류시간은 유량 250 mL/min에서 4분, 500 mL/min일 때 2분, 1000 mL/min에서 약 1분으로 Table 3에 나타내었다.

Table 3 Residence time of Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV process with flow rate

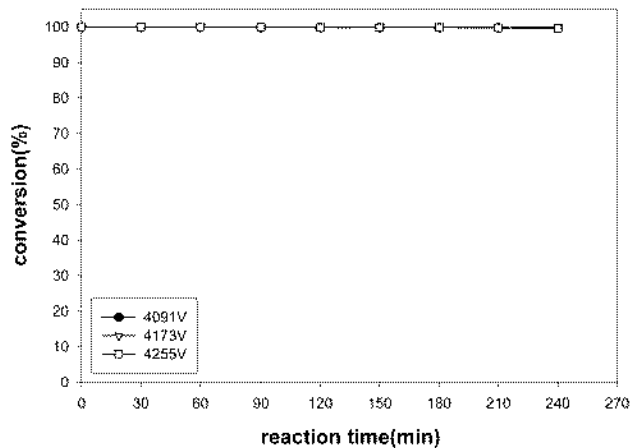
Flow rate(mL/min)	Residence Time(min)
1000	1
500	2
250	4

Fig. 7은 Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합 공정에서 톨루엔 유입농도 50 ppm일 때 처리 유량(체류시간)에 따른 톨루엔 분해 특성을 나타낸 것이다. 처리 유량 250 및 500 mL/min에서 톨루엔 분해 효율은 4시간의 연속 운전 동안 인가전압에 관계없이 99% 정도의 높은 효율을 유지하나, 처리 유량 1000 mL/min에서는 유량 증가에 따른 체류 시간의 감소에 따라 톨루엔 제거 효율은 다소 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 유량 1000 mL/min에서 인가전압이 증가함에 따라 톨루엔 제거 효율은 높아지나 운전 시간이 경과함에 따라 효율이 점차 감소하는 것을 볼 수 있다.

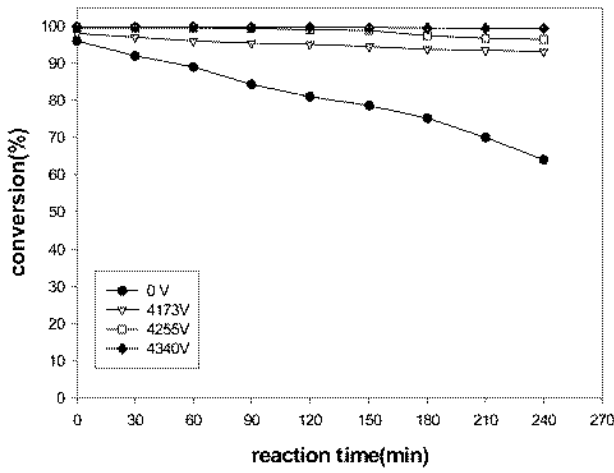
특히 플라즈마를 발생시키지 않는 인가전압 0V의 경우는 운전 초기 약 95%의 제거 효율에서 운전 시작 240분 후의 제거 효율은 약 70% 이하로 감소하였으나, 플라즈마 공정에 4173~4340V의 전압이 인가된 경우는 반응 시간 경과에 따라 제거 효율도 다소 감소하지만 운전 시작 4시간 후에도 인가전압 4173V에서 90%이상의 효율을 유지하며, 인가전압 4340V에서는 98% 이상의 높은 분해 효율을 유지하는 것으로 나타났다. Fig. 8은 인가전압 4255V의 조건에서 톨루엔 유입 농도별(50, 100 ppm) 처리 유량에 따른 톨루엔의 제거 효율을 비교한 것으로, 최대 유량인 1000 mL/min에서 운전 시작 4시간 경과 후 톨루엔 제거효율은 농도 50 ppm에서 96%, 100 ppm에서 93% 정도를 나타내어 처리 농도가 높아짐에 따라 운전 시간에 따른 제거 효율의 저하가 크게 나타났다.



(a) Flow rate 250 mL/min

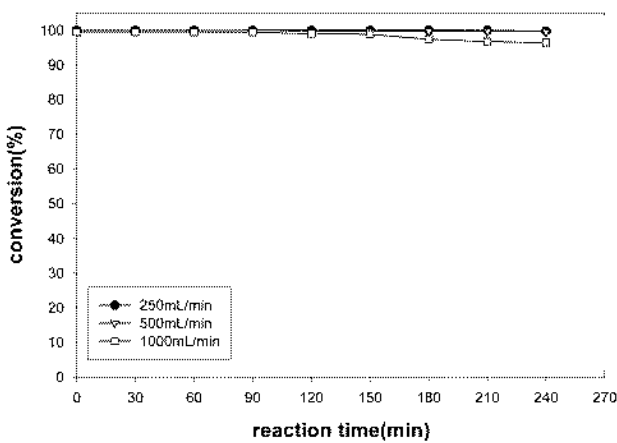


(b) Flow rate 500 mL/min

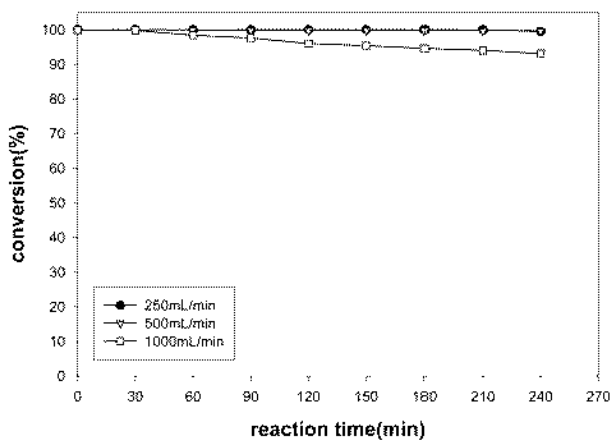


(c) Flow rate 1000 mL/min

Fig. 7 Effect of applied voltage on the conversion of toluene in Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV process(flow rate 250, 500, 1000 mL/min, inlet concentration 50 ppm)



(a) Inlet concentration 50 ppm



(b) Inlet concentration 100 ppm

Fig. 8 Effect of flow rate on the conversion of toluene in Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV process(applied voltage 4255V, inlet concentration 50, 100 ppm)

Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합공정에서는 처리 유량 증가에 따른 톨루엔 제거 효율의 감소치가 앞서의 TiO<sub>2</sub>/UV 단독 공정에 비해 매우 적으며, 고유량·고농도의 조건에서 장시간 운전시에도 톨루엔 분해 효율이 90%이상을 유지하여 플라즈마 공정에서 발생하는 오존에 의해 광촉매의 활성이 지속적으로 유지됨을 알 수 있었다.

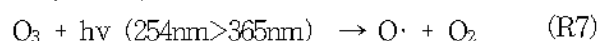
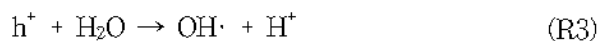
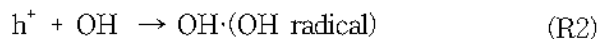
### 3.4 반응후 오존농도

플라즈마 반응을 통해 배출되는 오존은 그 자체만으로도 유해한 물질로 대기 중에 방출되면 또 하나의 오염물이 된다. Table 4에 Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합 공정을 통과해 나오는 배출가스 중 오존 농도를 측정하여 나타내었다. 실험은 각 유량(250, 500, 1000 mL/min)별로 오존이 4.5 ppm 발생할 수 있는 인가전압(4255V, 4340V)에서 수행하였으며, 측정 결과 반응 후 오존농도는 약 0.04~0.05 ppm으로 8시간 대기환경기준인 0.06 ppm 이하로 검출되었으며, 약 99%의 오존전환율을 보이고 있다.

Table 4 Ozone concentration in Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV process

Flow rate (mL/min)	Toluene Concentration (ppm)	Applied Voltage (V)	Ozone Concentration (ppm)	
			Inlet	Outlet
250	100	4255	4.5	0.05
500	100	4255	4.5	0.04
1000	100	4340	4.5	0.04

다음은 Zhang 등이 제안한 TiO<sub>2</sub>/UV process에서 오존의 첨가로 인해 OH radical이 생성되는 메커니즘이다.<sup>3)</sup>



여기서, (R1)에서 (R3)까지의 반응은 일반적인  $TiO_2/UV$  process에서 광여기에 의해 생성된 전자 ( $e^-$ )와 정공( $h^+$ )에 의해서 OH radical이 생성되는 반응이고, 오존의 첨가로 인해서 OH radical이 생성되는 반응은 (R4)부터 (R8)까지의 반응이다. (R4)부터 (R8)까지의 반응은 Plasma/ $TiO_2/UV$  결합공정이 보다 많은 OH radical의 생성을 통해  $TiO_2/UV$ 와 플라즈마 단독공정보다 톨루엔의 전환율이 높은 이유를 보여주고 있으며, 한편 (R4)와 (R7)반응은 플라즈마 공정에서 발생하는 오존이  $TiO_2/UV$  공정에 주입되어 최종 배출되는 유출가스 속에 0.04~0.05 ppm의 낮은 농도를 보이는 이유를 설명하고 있다. 즉, 오존이 광여기에 의해 생성된 전자와 결합 (Electron Acceptor)해서 전자가 정공과 재결합을 못하도록 하여 전자보다 산화력이 강한 정공이 보다 많은 톨루엔과 반응할 수 있도록 해주며 동시에 OH radical을 생성시키기 때문이다.

### 3.5 중간생성물

광촉매를 이용하여 기상의 오염물을 처리하고자 할 때 활성점인  $TiO_2$  표면에 강하게 흡착되어 촉매의 활성을 저하시키는 중간생성물(Intermediate Products)이 생성된다. 광촉매 반응에 있어 중간생성물은 대단히 중요한 영향을 미치며, 특히 벤젠과 톨루엔처럼 광반응으로 분해가 어려운 VOCs 일수록 더욱 그러하다. Olga d'Hennezel 등은 광반응에 의한 중간생성물로 벤젠의 경우에는 페놀이 생성되며, 톨루엔에 있어서는 benzaldehyde, benzoic acid, 그리고 미량의 benzyl alcohol이 생성된다고 보고하고 있다.<sup>4)</sup>

이러한 중간생성물들은 촉매표면에 강하게 흡착하여 촉매의 활성점을 감소시켜 VOCs의 광분해 반응속도를 감소시키게 된다. 이 때 촉매표면의 색은 원래의 흰색에서 옅은 갈색으로 변하게 되는데, 이렇게 촉매의 색을 변화시킨 물질이 중간생성물인 것이다. 따라서 이러한 중간생성물들이 촉매표면에서 쉽게 탈착될 수 있도록 하는 것이 광촉매를 이용한 VOCs 제어에 있어 보다 널리, 그리고 효율적으로 사용할 수 있는 방안이라 하겠다.<sup>11)</sup>

본 연구에서 분석기기를 이용한 중간생성물의 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. GC-MS (GCMS QP-5050A, Shimadzu)를 이용하여 기상상태의 중간생성물을 확인하기 위해 유량 500 mL/min, 톨루엔 유입농도 100 ppm에서 플라즈마

공정, Plasma/ $TiO_2/UV$  결합공정 별로 유출 gas를 각각 sampling하여 중간생성물을 분석하였다.

플라즈마 공정 후의 유출가스에서는 acetaldehyde와 미반응된 톨루엔이 검출되었으며, 플라즈마/광촉매 결합공정 후의 유출가스에서는 acetaldehyde와 MEK, 미반응된 톨루엔과 benzoic acid가 검출되었다.

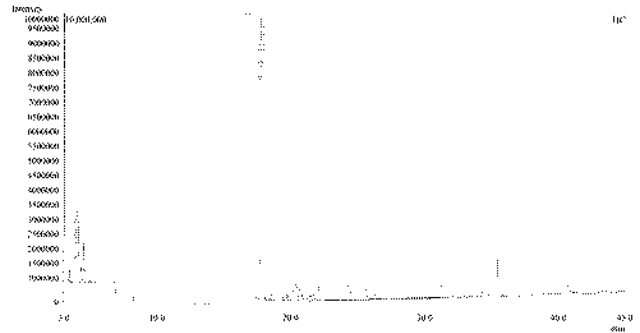


Fig. 9 GCMS analysis of main products by the Plasma process of toluene

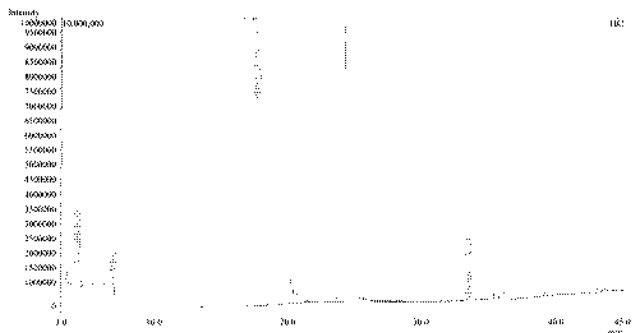


Fig. 10 GCMS analysis of main products by the Plasma/ $TiO_2/UV$  process of toluene

## 4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 및 광촉매의 단독 공정 및 플라즈마/광촉매 결합 공정 별로 유량, 톨루엔 유입 농도 및 플라즈마 인가 전압 등의 실험 변수에 따른 톨루엔 분해 특성을 해석하였으며, 플라즈마 반응기에서 발생하는 오존과 광촉매 반응기를 거친 후 배출되는 오존 농도를 살펴보았다. 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 플라즈마 단독 공정시 각 유량별 인가전압 증가에 따른 톨루엔 제거효율은 큰 변화를 보이지 않으며, 플라즈마 단독 공정에 의한 톨루엔 제거율은 약 50% 미만으로 나타났다.
- 2) 광촉매 단독 공정시 톨루엔 제거효율은 유량

1000 mL/min 및 톨루엔 유입 농도 50 ppm인 경우 초기 제거 효율 95% 이상에서 운전 시작 240 분 후에는 70% 미만으로 감소하였다.

- 3) Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합공정에서, 유량 250 및 500 mL/min에서는 인가전압에 상관없이 4시간 연속 운전 후에도 99% 이상의 효율을 보이며, 유량 1000 mL/min에서는 90% 이상의 톨루엔 제거 효율을 보여, 광촉매 단독 공정에 비해 운전 시간 경과에 따른 효율 감소폭이 매우 작게 나타났다.
- 4) Plasma 공정 중 발생한 오존은 TiO<sub>2</sub>/UV 공정을 거치면서 약 99%의 오존이 톨루엔 분해에 사용 전환되었으며, Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합공정을 거쳐 최종 방출되는 배출가스 중 오존농도는 약 0.04~0.05 ppm으로 측정되었다.
- 5) 톨루엔의 광분해 반응에 있어서 기상 물질로 GC-MS에서 검출된 중간생성물은 플라즈마 반응 후에 Acetaldehyde, Plasma/TiO<sub>2</sub>/UV 결합공정 이후에는 Acetaldehyde, MEK, benzoic acid 가 검출되었다.
- 6) 플라즈마 공정 후단에 광촉매 공정을 추가하여 플라즈마 공정시 불가피하게 발생하는 오존을 재이용하여 광촉매 활성을 장시간 유지시켜주며, 아울러 플라즈마 공정에 의해 생성된 오존을 통해 더욱 높은 VOCs 처리 효과를 얻을 수 있었다.

### 사 사

이 논문은 2005학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. Shen, Y. S. and Ku, Y., 2002, "Decomposition of Gas-phase TCE by the UV/TiO<sub>2</sub> Process in the Presence of Ozone", *Chemosphere* No. 46, pp. 101-107.
2. Wonyong C., 2001, "Investigation on TiO<sub>2</sub>-coated Optical Fibers for Gas-phase Photocatalytic Oxidation of Acetone", *Applied Catalysis B : Environmental*, No. 31, pp. 209-220.
3. Zhang Pengyi, 2003, "A comparative Study on Decomposition of Gaseous Toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV", *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 6219, pp. 1-6.
4. d'Hennezel. O., Pichat. P., Ollis. D. F., 1998, "Benzene and Toluene Gas-phase Photocatalytic Degradation over H<sub>2</sub>O and HCL Pretreated TiO<sub>2</sub> : By-products and Mechanisms", *J. Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, No. 118, pp. 197-204.
5. Mizuno, A. et al., 1992, "AC Energized Ferroelectric Pellet Bed Gas Cleaner", *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 28, pp. 535-540.
6. Kang, J. W., Lee, K. H., Koh, C. I., et al., 2001, "The Kinetics of the Sonochemical Process for the Destruction of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 18, No 3, pp. 336-345.
7. Yoshio Higashiyama, 1997, "Analysis of the behavior of Ions Produced by Pulsed Corona Discharge", *IEEE Transaction on Industry Applications*, Vol. 33, No. 2, pp. 227~232.
8. Vincenzo, A., Coluccia, S. and Loddo, 1999, V., "Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene on Anatase TiO<sub>2</sub> Catalyst : Mechanistic Aspects and FT-IR Investigation", *Applied Catalysis B : Environmental*, No. 20, pp. 15-27.
9. Lixin, C., 2000, "Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO<sub>2</sub> Catalysts : Studies of Deactivation and Regeneration", *J. Catalysts*, No. 196, pp. 253-261.
10. You, Y. S., Chung, K. H., Kim, J. H. and Seo, G., 2001, "Photocatalytic Oxidation of Toluene over TiO<sub>2</sub> Catalysts Supported on Glass Fiber", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 18, No 6, pp. 924-929.
11. Park, D. R., Ahn, B. J., Park, H. S., Yamashita, H. and Masakazu, A., 2001, "Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Ultrafine Powered TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Effects of the Presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and the Addition of Pt", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 18, No. 6, pp. 930-934.