

펄스 코로나 방전 공정에 의한 NO_x 제거시의 플라즈마 화학 및 미립자 특성에 대한 수치분석

김동주 · 김교선[†]

강원대학교 공과대학 화학공학과
(2000년 5월 24일 접수, 2000년 8월 16일 채택)

Numerical Analysis on Plasma Chemistry and Particle Characteristics in NO_x Removal by Pulsed Corona Discharge Process

Dong-Joo Kim and Kyo-Seon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
Chuncheon, Kangwon-Do, Korea

(Received 24 May 2000; accepted 16 August 2000)

요 약

NO_x 제거용 펄스 코로나 방전 공정에서 공정변수 변화가 플라즈마 화학 및 입자 생성과 성장에 미치는 영향을 모델식을 사용하여 분석하였으며 공정변수로서 초기 NO 농도, 초기 H_2O 농도, 전자 농도 등의 영향을 조사하였다. 펄스 코로나 방전 공정에서 대부분의 NO 는 NO_2 로 전환된 후 HNO_3 로 산화되었으며 HNO_3 는 NH_3 와 반응하여 NH_4NO_3 와 같은 입자상 물질을 생성하였다. 초기 NO 농도가 증가할수록, 초기 H_2O 농도와 전자 농도가 감소할수록, NO_x 제거가 느리게 진행되었다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 초기에 공급된 NO 를 소모시키기 위한 NH_3 양은 증가하게 되므로 펄스 코로나 방전 반응기 내에서 NH_3 는 빠르게 소모되었다. 반응기 초반부에서는 초기에 공급된 NO 의 소모반응에 의해 입자들이 빠르게 생성되므로 입자 농도와 표준편차는 빠르게 증가하였으며 초기에 공급된 NO 가 모두 소모된 후에는 입자 농도와 표준편차는 감소하였다. 새로이 생성된 NO_x 의 소모반응에 의한 입자 생성량과 입자 응집에 의한 소모량이 균형을 이루면서 입자 농도는 느리게 감소하였으며 표준편차는 느리게 증가하였다. NH_3 가 모두 소모된 후부터는 입자 생성반응이 종결되므로 입자 충돌에 의해 입자 농도와 표준편차는 매우 빠른 속도로 감소하였고 입자들의 평균 크기는 빠르게 증가하였다. 본 연구에서 계산한 입자 크기는 발표된 문헌의 실험 결과와 비교적 잘 맞았으며 입자 특성에 대한 결과는 좀더 효율적인 펄스 코로나 방전 공정 개발 및 입자 포집 장치 제작에 중요한 기초 자료가 될 것으로 기대된다.

Abstract – We analyzed the plasma chemistry, particle formation and growth in the pulsed corona discharge process(PCDP) to remove NO_x and investigated the effects of several process variables (initial concentrations of NO , NH_3 and H_2O and electron concentration). In the PCDP, most of NO is converted into NO_2 and, later, into HNO_3 which reacts with NH_3 to form NH_4NO_3 particles. As the initial NO concentration increases or as the initial H_2O concentration and the electron concentration decrease, it takes longer reactor length to remove the NO_x . With the increase of initial NO concentration, more NH_3 is consumed to remove the NO initially supplied and NH_3 disappears more quickly in the PCDP. In the beginning of the reactor, the particle concentration and the standard deviation of particle size distribution increase quickly because of fast particle formation from the NO initially supplied. The particle concentration and the standard deviation decrease in the PCDP where the NO initially supplied is all consumed. Later, the particle concentration decreases slowly by the balance of disappearance rate of particles by coagulation and generation rate from the NO newly formed and the NO_2 by N_2O_5 decomposition reaction. New particle formation stops after the NH_3 is all consumed and the particle concentration and the standard deviation drop quickly by coagulation between particles, but the average particle diameter grows quickly. The predicted particle diameter was in close agreement with the published experimental result. The information on the particle characteristics can be the basic raw materials to develop more efficient PCDP and particle collection equipments.

Key words : NO Removal, Pulse Corona Discharge Process, Plasma Chemistry, Particle Formation and Growth, Particle Characteristics

[†]E-mail: kkyoseon@cc.kangwon.ac.kr

1. 서 론

대기오염 물질인 NO_x 는 SO_2 , CO_2 및 부유분진 등과 함께 주로 석탄 화력발전소, 자동차, 제철소, 소각로, 제지공장 등에서 다량으로 배출되어 산성비, 지구온난화, 오존층 파괴와 같은 환경 오염 문제를 일으키고 있다. 최근 환경오염문제가 세계적인 관심사로 대두됨에 따라 오염물 저감에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 NO_x 는 SO_2 와 함께 대기오염 및 산성비의 주된 원인으로 작용하고 있어 배출허용기준이 점점 더 강화되고 있다. 따라서 경제성 및 에너지 효율성을 고려한 오염물 제거장치 개발 및 설치가 요구되며 현재 NO_x 제거에 사용되고 있는 공정들에는 주로 공기와 연료의 최적 혼합비를 이용하여 연소시키는 방법, 습식 공정인 알칼리 흡수법, 선택적 촉매 환원법과 선택적 비촉매 환원법 등이 있다. 기존의 NO_x 제거 공정들은 제거 효율이 높은 반면 설비의 소형화가 어렵고 처리 과정에서 2차 오염물질이 발생하는 단점을 가지고 있어 최근에는 탈질 및 탈황 공정으로서 경제적이고 고효율적인 저온 플라즈마를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-8].

저온 플라즈마를 이용하는 공정에는 크게 전기적 방전 공정과 전자빔 공정 등이 있으며 전기적 방전 공정은 펄스 코로나 방전, 유전체 방벽방전, 표면방전, 강유전체층 등으로 나뉘어 진다[6-10]. 전기적 방전 공정 중 펄스 코로나 방전 공정은 다른 전기방전 공정들 보다 일찍 대기 유해 가스 처리에 적용되고 있으며 현재는 NO_x 제거 공정으로서 활발한 연구가 진행되고 있다. 펄스 코로나 방전 공정은 (1) 전식 공정으로서 폐수처리와 같은 2차 처리가 필요 없고 (2) 질산 암모늄과 같은 부산물이 생성되며 (3) 설치면적 및 초기 투자비용이 적어 기존 산업설비에 연결 설치가 용이하다는 장점들을 가지고 있어 실용성이 클 것으로 기대되고 있다. 또한 NO_x 제거 이외에도 휘발성 유기물(VOC), 악취, 다이옥신 등의 유해가스 처리에도 펄스 코로나 방전 공정은 효과적으로 활용될 수 있다[10-15].

Urashima 등[10]은 injector를 통해 코로나 방전 반응기에 NH_3/CH_4 를 첨가하였을 경우 NH_3 와 CH_4 가 NO_x 제거에 미치는 영향을 연구하였으며 인가 전압이 증가할수록, NH_3 나 CH_4 의 첨가비율이 증가할수록 NO_x 의 제거효율이 증가됨을 관찰하였다. Amirov 등[16]은 스트리머 코로나 반응기 내에서 생성된 라디칼들이 NO 나 SO_2 제거에 미치는 영향을 이론적/실험적으로 연구하였으며 NO 는 주로 OH , O_3 , N 등과의 반응에 의해 제거되었으며 SO_2 는 OH , O_3 과의 반응에 의해 제거되는 것으로 보고하였다. Lowke와 Morrow[17]는 펄스 코로나를 사용한 전기 집진기 내에서 NO_x 와 SO_2 의 제거 메커니즘에 대해 이론적으로 연구하였으며 질소, 산소, 수증기 등과 같은 주요 화학종의 분해반응에 대한 속도상수를 전기장에 따라 계산하였다. 목 등[18, 19]과 함 등[20]은 펄스 코로나 방전 반응기에서 반응 속도론에 근거한 NO 제거 모델을 제안하였으며 NO 제거율이 전계강도, 처리시간, 펄스 주파수와 NO_x 초기농도에 의존함을 실험적으로 관찰하였다.

펄스 코로나 방전을 이용한 NO_x 제거 연구는 이미 많이 수행되어 왔으나 NO_x 제거시 부산물로 생성되는 입자들의 생성 및 성장을 플라즈마 화학반응과 결합시켜 체계적으로 분석한 연구는 아직 미비한 상태에 있으며 펄스 코로나 방전 공정에 의한 NO_x 나 SO_2 등을 효과적으로 제거하기 위해서는 반응기 내에서의 플라즈마 화학과 입자 동역학에 대한 이해가 매우 중요하다. 본 연구에서는 공정변수 변화가 펄스 코로나 방전 반응기 내에서 플라즈마 화학 및 입자 생성과 성장에 미치는 영향을 모델식을 이용하여 이론적으로 분석하였다.

2. 이 론

NO_x 제거시의 플라즈마 화학 및 입자 생성과 성장에 대한 연구를 위

Table 1. The main plasma reactions to generate radicals and their rate constants[1, 4, 12, 18, 19]

(Note: Unit of rate constant: $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for two body reactions, $\text{cm}^6 \text{ molecules}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for three body reactions. M is the molecules and T is the gas temperature)

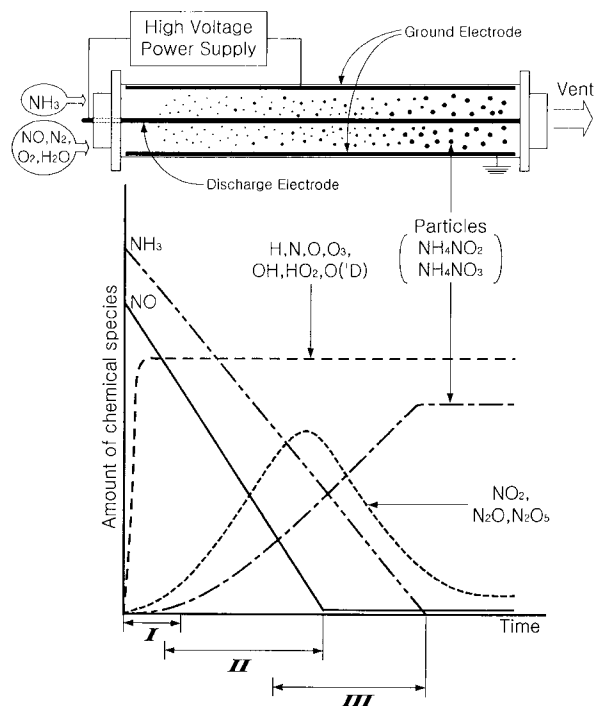
| Reactions | Rate constant | |
|---|---|-----|
| $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$ | $k_1 = 1 \times 10^{-9}$ | R1 |
| $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}(\text{D}) + e$ | $k_2 = 5.2 \times 10^{-9}$ | R2 |
| $\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$ | $k_3 = 2.0 \times 10^{-11}$ | R3 |
| $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$ | $k_4 = 3.3 \times 10^{-10}$ | R4 |
| $\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + e$ | $k_5 = 9.3 \times 10^{-11}$ | R5 |
| $\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + e$ | $k_6 = 3.2 \times 10^{-10}$ | R6 |
| $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ | $k_7 = 1.0 \times 10^{-32} (\text{T}/1000)^{-1.42}$ | R7 |
| $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ | $k_8 = 5.6 \times 10^{-34} (\text{T}/300)^{-2.23}$ | R8 |
| $\text{HO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$ | $k_9 = 3.5 \times 10^{-12} \exp(-925/\text{T})$ | R9 |
| $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ | $k_{10} = 1.3 \times 10^{-12} \exp(-956/\text{T})$ | R10 |
| $\text{O}(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ | $k_{11} = 2.2 \times 10^{-10}$ | R11 |
| $\text{O}(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | $k_{12} = 1.2 \times 10^{-11}$ | R12 |
| $\text{O}(\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$ | $k_{13} = 2.6 \times 10^{-11}$ | R13 |
| $\text{O}(\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ | $k_{14} = 4.0 \times 10^{-11}$ | R14 |
| $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ | $k_{15} = 7.7 \times 10^{-12} \exp(-2100/\text{T})$ | R15 |
| $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2$ | $k_{16} = 1.4 \times 10^{-10} \exp(-480/\text{T})$ | R16 |
| $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ | $k_{17} = 3.0 \times 10^{-10} \exp(-500/\text{T})$ | R17 |
| $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ | $k_{18} = 1.0 \times 10^{-11} \exp(-500/\text{T})$ | R18 |
| $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | $k_{19} = 4.8 \times 10^{-11} \exp(250/\text{T})$ | R19 |
| $\text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$ | $k_{20} = 4.4 \times 10^{-33} [\text{M}]$ | R20 |
| $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ | $k_{21} = 5.6 \times 10^{-12}$ | R21 |
| $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ | $k_{22} = 2.4 \times 10^{-12}$ | R22 |
| $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$ | $k_{23} = 2.76 \times 10^{-31} \text{T}^{-1}$ | R23 |
| $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ | $k_{24} = 2.9 \times 10^{-11} \exp(200/\text{T})$ | R24 |
| $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ | $k_{25} = 2.3 \times 10^{-11} \exp(110/\text{T})$ | R25 |
| $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ | $k_{26} = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/\text{T})$ | R26 |
| $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$ | $k_{27} = 1.4 \times 10^{-14} \exp(-600/\text{T})$ | R27 |

해 본 연구에서 사용한 펄스 코로나 방전 반응기는 cylinder-wire 형 [10, 11]으로서 실린더 내경은 5 cm로 가정하였다. 펄스 코로나 방전 공정에서 Table 1과 2에 나타난 반응들을 고려할 경우 정성적으로 예측되는 NO_x 제거시의 화학종 농도 변화 및 입자상 물질의 생성과 성장 과정은 Fig. 1의 그림과 같이 개략적으로 나타낼 수 있다. 반응기 중간에 위치한 직경이 아주 작은 스테인레스 선이 코로나 발생 전극으로 사용되며 접지극으로는 실린더 관 내벽에 설치된 체(sieve) 형태의 스텐레스 망이 사용된다. 본 연구에서는 NO_x 제거에 중요하게 관련되는 것으로 믿어지는 54개의 플라즈마 화학반응과 23개의 화학종을 고려하여 펄스 코로나 방전 공정에서의 플라즈마 화학 및 입자 생성과 성장을 분석하였다. 코로나 방전 공정에서는 대기압 상태에서 방전 전극에 인가된 고전압에 의해 전극 주변에 높은 전기장이 형성된다. 코로나 방전으로 생성된 전자들은 전기장에 의해 가속되어 높은 에너지를 가지게 되는 반면 질량이 큰 이온과 분자들은 가속되지 않아 낮은 에너지를 가지게 되므로 저온 플라즈마가 발생하게 된다. 전자들은 Fig. 1에서의 Phase I에서 반응기 내로 공급되는 기체들과 충돌하여 반응성이 강한 라디칼들 [H , N , O , O_3 , OH , HO_2 , $\text{O}(\text{D})$ 등]과 2차 전자들을 생성하게 된다. Table 1에는 반응물로 N_2 , O_2 , H_2O , NH_3 를 사용할 경우 NO_x 제거에 중요하게 관여하는 라디칼들의 주요 생성반응을 나타냈다. 코로나 방전 반응기 내에서의 플라즈마 화학에 의해 생성된 라디칼들은 산화성 라디칼(O , O_3 , OH , HO_2)과 환원성 라디칼(NH , NH_2 , N , H)로 구분될 수 있다. 강한 활성을 가진 라디칼들은 다른 라디칼이나 분자들과 반응하게 되며 Table 2는 펄스 코로나 방전 공정 중에서 NO_x 제거시

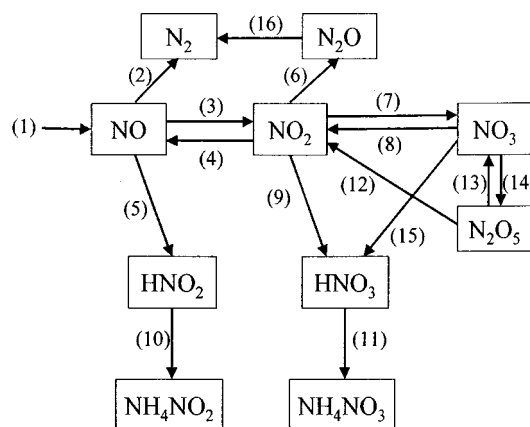
Table 2. The main radical reactions to remove NO_x and their rate constants[1, 4, 12, 18, 19]

(Note: Unit of rate constant: cm³ molecules⁻¹ s⁻¹ for two body reactions, cm⁶ molecules⁻² s⁻¹ for three body reactions. M is the molecules and T is the gas temperature)

| | | |
|--|--|-----|
| NO+NH ₂ →N ₂ +OH | k ₂₈ =4.7 × 10 ⁻¹¹ | R28 |
| NO+NH ₂ →N ₂ +H ₂ O | k ₂₉ =2.1 × 10 ⁻¹¹ | R29 |
| NO+N→N ₂ +O | k ₃₀ =3.1 × 10 ⁻¹¹ | R30 |
| NO+O ₃ →NO ₂ +O ₂ | k ₃₁ =2.3 × 10 ⁻¹² exp(-1450/T) | R31 |
| NO+HO ₂ →NO ₂ +OH | k ₃₂ =3.7 × 10 ⁻¹² exp(240/T) | R32 |
| NO+O+M→NO ₂ +M | k ₃₃ =5.0 × 10 ⁻³³ exp(900/T) | R33 |
| NO ₂ +O→NO+O ₂ | k ₃₄ =1.7 × 10 ⁻¹¹ exp(-300/T) | R34 |
| NO ₂ +H→NO+OH | k ₃₅ =1.1 × 10 ⁻¹⁰ | R35 |
| NO+OH+N ₂ →HNO ₂ +N ₂ | k ₃₆ =7.4 × 10 ⁻³¹ (T/300) ^{-2.4} | R36 |
| NO ₂ +OH+N ₂ →HNO ₃ +N ₂ | k ₃₇ =2.6 × 10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-2.7} | R37 |
| NO ₂ +HO ₂ +N ₂ →HNO ₃ +O+N ₂ | k ₃₈ =1.8 × 10 ⁻³¹ (T/300) ^{-3.2} | R38 |
| NO ₂ +N→N ₂ O+O | k ₃₉ =3.0 × 10 ⁻¹² | R39 |
| NO ₂ +O+M→NO ₃ +M | k ₄₀ =9.0 × 10 ⁻³² (T/300) ^{-2.0} | R40 |
| NO ₂ +O ₃ →NO ₃ +O ₂ | k ₄₁ =1.4 × 10 ⁻¹³ exp(-2470/T) | R41 |
| NO+NO ₃ →2NO ₂ | k ₄₂ =1.8 × 10 ⁻¹¹ exp(110/T) | R42 |
| NO ₃ +O→NO ₂ +O ₂ | k ₄₃ =1.0 × 10 ⁻¹¹ | R43 |
| NO ₃ +OH→NO ₂ +HO ₂ | k ₄₄ =2.3 × 10 ⁻¹¹ | R44 |
| NO ₃ +HO ₂ →HNO ₃ +O ₂ | k ₄₅ =4.0 × 10 ⁻¹² | R45 |
| NO ₃ +HO ₂ →NO ₂ +OH+O ₂ | k ₄₆ =4.0 × 10 ⁻¹² | R46 |
| NO ₂ +NO ₃ +M→N ₂ O ₅ +M | k ₄₇ =2.7 × 10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-3.4} | R47 |
| N ₂ O ₅ +M→NO ₂ +NO ₃ +M | k ₄₈ =1.6 × 10 ⁻¹⁹ | R48 |
| N ₂ O+O(D)→N ₂ +O ₂ | k ₄₉ =4.4 × 10 ⁻¹¹ | R49 |
| HNO ₂ +NH ₃ →NH ₄ NO ₂ | k ₅₀ =1.0 × 10 ⁻⁷ | R50 |
| HNO ₃ +NH ₃ →NH ₄ NO ₃ | k ₅₁ =1.0 × 10 ⁻⁷ | R51 |
| N+OH→NO+H | k ₅₂ =4.9 × 10 ⁻¹¹ | R52 |
| N+O ₂ →NO+O | k ₅₃ =8.9 × 10 ⁻¹⁷ | R53 |
| N+O+N ₂ →NO+N ₂ | k ₅₄ =1.0 × 10 ⁻³² | R54 |



I: Radical Production
II: Oxidation and Reduction Reactions
III: Particle Generation Reactions

Fig. 1. The schematic of pulsed corona discharge reactor.**Fig. 2. The schematic of plasma reaction mechanisms for NO_x reduction.**

1. N+O+N₂, N+OH, N+O₂
2. +N, NH, NH₂
3. +O, O₃, HO₂
4. +O, H
5. +OH
6. +N
7. +O, O₃
8. +HO₂, O, OH, NO
9. +OH, HO₂
10. +NH₃
11. +NH₃
12. Decompose
13. Decompose
14. +NO₂
15. +HO₂
16. O(D)

일어나는 중요한 라디칼들의 산화 및 환원 반응들을 나타냈다. 펄스 코로나 방전 반응기 내에서 NO_x는 라디칼들과의 반응에 의해 N₂, N₂O, N₂O₅ 및 질산(HNO₃, HNO₂) 등으로 전환된다(Fig. 1의 Phase II). HNO₃와 HNO₂는 NH₃와 반응하여 암모늄염과 같은 입자상 물질을 생성하게 된다(Fig. 1의 Phase III).

Fig. 2에서는 Tables 1과 2에 있는 반응들을 토대로 코로나 방전 공정에 의한 NO_x 제거 반응 기구를 개략적으로 나타냈다. NO는 환원성 라디칼들과 반응하여 N₂ gas로 전환되거나 산화성 라디칼들과의 반응에 의해 HNO₂ 혹은 NO₂로 전환된다. NO₂는 OH나 HO₂ 라디칼과 반응하여 HNO₃로 전환되며 HNO₂나 HNO₃는 NH₃와 반응하여 고체입자인 암모늄염(NH₄NO₂, NH₄NO₃)으로 전환된다. NO_x 제거 공정 중에는 Fig. 2에 나타난 반응경로 (1)에 의해 NO가 새로이 생성될 수 있으며 Table 2에 NO 생성반응(R52-R54)을 나타냈다.

펄스 코로나 방전 반응기 내에서 공정변수 변화가 전체 NO_x 제거 공정에 미치는 영향을 분석하기 위해 반응기 내 유체를 plug 흐름으로 가정하고 NO_x 제거에 중요한 54개의 반응을 고려하여 화학종 23개에 대한 물질수지식을 다음과 같이 표현하였다.

$$u \frac{dN_i}{dx} = \sum_{j=1}^{54} \alpha_{ij} (RXN)_j \quad (i = 1-23) \quad (1)$$

식 (1)에서 u 는 코로나 방전 반응기 내에서의 유체 유속을 나타내며 x 는 반응기 길이를 나타내고 N_i 는 화학종 i 에 대한 농도를 나타낸다. α_{ij} 는 화학종 i 에 대한 j 번째 화학반응에서의 화학량론 계수를 나타내며 $(RXN)_j$ 는 j 번째 화학반응의 반응속도를 나타낸다. 식 (1)에서 좌변 항은 유체 대류의 영향을 나타내며 우변 항은 플라즈마 화학반응(R1-R54)에 의한 화학종들의 생성 및 소멸의 영향을 나타낸다.

반응기 내에서 입자들은 대류 및 충돌에 의해 입자 크기와 농도는 변화하게 되므로 펄스 코로나 반응기 내에서 입자들(NH₄NO₂, NH₄NO₃)의 생성 및 성장을 분석하기 위해 식 (2)와 같은 에어로졸 동력학식을 고려하였다.

$$u \frac{dn}{dx} = (RXN)_p \delta(v-v_0) N_{av} + \frac{1}{2} \int_{v_0}^{\infty} \beta(v, v') n(v, x) n(v', x) dv' - \int_{v_0}^{\infty} \beta(v, v') n(v, x) n(v', x) dv' \quad (2)$$

식 (2)에서 n 은 입도 분포 함수를 나타내며 입자부피(v , v')와 반응기 길이(x)의 함수로 표현된다. v_0 는 생성되는 초기 입자 부피를 나타내며 본 연구에서는 두 입자상물질(NH_4NO_2 , NH_4NO_3)의 부피를 나타낸다. N_a 는 avogadro 상수를 나타내며 β 는 입자 충돌 빈도 함수로서 충돌하는 두 입자들의 부피의 함수로 표현된다[21]. 식 (2)에서 좌변 항은 유체 대류에 의한 입자 소멸의 영향을 나타내며 우변의 첫 번째 항은 입자 생성반응($R(50)$, $R(51)$)에 의한 입자 생성의 영향을 나타낸다. 우변의 두 번째 항과 세 번째 항은 코로나 방전 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 입도 분포 함수의 생성과 소멸의 영향을 나타낸다. 계산의 효율성을 위해 에어로졸 입도 분포로서 일반적 입자 성장에 실험적으로 많이 입증된 log-normal 분포식을 가정하여 식 (2)를 모멘트법을 사용하여 0차, 1차, 2차 모멘트에 대한 수치식으로 전환한 후 입자 농도와 평균 입자 부피 및 표준편차 등에 대한 정보를 계산하는데 사용하였다[22-25]. 반응기 내에서 공정변수 변화에 따른 화학종들의 농도 분포와 입자 특성(입자 농도, 평균 입자 부피, 표준편차)을 계산하기 위해 식 (1)과 (2)의 0차, 1차, 2차 모멘트식을 상미분 방정식 solver인 DGEAR subroutine(IMSL library)을 이용하여 풀었다.

3. 결과 및 고찰

펄스 코로나 방전 공정에서 공정변수 변화가 화학종들 농도 분포 및 입자 생성과 성장에 미치는 영향을 분석하기 위해 공정변수로서 초기 NO 농도($[\text{NO}]_0$), 초기 H_2O 농도($[\text{H}_2\text{O}]_0$), 전자 농도(N_e) 등을 변화시켰다. $[\text{NO}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 에 대한 기준 조건으로 300 ppm, 3%를 사용하였다. NO_x 제거를 위해 펄스 코로나 방전을 사용할 경우 펄스와 corona discharge kinetic에 대한 수식적 묘사를 사용하여야 한다. 본 연구에서는 Table 1의 R1-R6을 일으키기 위한 전자 농도를 시간적 공간적으로 평균한 값을 사용하였다. 시간 및 공간에 대해서 평균한 전자 농도는 Armirov 등[16]에 의해 계산된 streamer에서의 전자 농도 분포로부터 펄스는 100 Hz, streamer의 filling 밀도는 10^{-2} 로 하였을 때 약 $1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 로 계산되었으며 본 연구에서는 NO_x 제거시의 플라즈마 화학 및 미립자 특성 분석을 위해 전자의 기준 농도를 10^6 cm^{-3} 로 가정하였다. $[\text{NO}]_0$ 는 200-500 ppm, $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 는 1-5%, N_e 는 5×10^5 - $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 로 변화시켰다. 초기 NH_3 농도($[\text{NH}_3]_0$)는 300 ppm으로 하였고 O_2 농도는 20%가 되도록 하였으며 N_2 는 밸런스 가스로 사용하였다. 전체 기체 유량은 12 l/min로 하였으며 반응기 내 기체들의 온도로 300 K를 사용하였다.

Fig. 3에서는 초기 NO 농도 변화에 따른 NO, NO_2 및 N_2O_5 의 농도 분포를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 반응기 초반부에서는 Fig. 2에서의 반응경로 (2)와 (3) 및 (5)에 의한 NO의 소모속도가 반응경로 (1)에 의한 생성속도보다 훨씬 빠르므로 NO 농도가 급격하게 감소하고 있으며 $[\text{NO}]_0=300 \text{ ppm}$ 인 경우 반응기 길이가 약 5 cm에서 초기에 공급된 NO가 거의 모두 소모된 것을 보이고 있다. NO는 펄스 코로나 방전 반응기 내에서 Table 2에서의 라디칼 반응(R52-R54)에 의해 계속해서 생성되나 생성되자마자 NO_2 , HNO_2 및 N_2 로 전환되므로 초기에 공급된 NO가 모두 소모된 후 NO 농도는 매우 낮게 나타나고 있다. NO_2 의 경우 반응기 초반부에서는 Fig. 2에서의 반응경로 (3)에 의한 NO_2 생성속도가 HNO_3 , NO_3 및 N_2O 로의 소모속도보다 빨라 NO_2 농도는 증가하고 있다. NO 농도가 감소함에 따라 NO_2 생성속도는 감소하게 되고 높은 NO_2 농도에 의한 NO_2 소모속도는 증가하게 되므로 NO_2 농도는 감소하고 있다. N_2O_5 의 경우 반응기 초반에 Fig. 2에서의 반응경로 (14)에 의한 N_2O_5 생성속도가 분해반응[반응경로 (12)와 (13)]에 의한 N_2O_5 소모속도보다 훨씬 빠르므로 N_2O_5 농도는 증가하고 있다. NO_2 농도가 감소함에 따라 N_2O_5 의 생성속도도 감소하게 되어 N_2O_5 농도가 감소하고 있다. 또한 N_2O_5 의 분해반응(R48) 속도는 NO나 NO_2 의 생성속도 및 소모속도보다 느려 N_2O_5 농도가 느리게 감

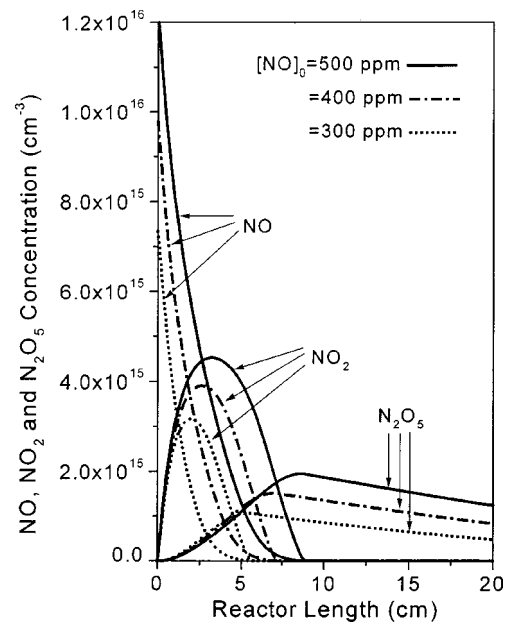


Fig. 3. The NO, NO_2 and N_2O_5 concentration profiles for various initial NO concentrations along the reactor length($[\text{NH}_3]_0=300 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=3\%$, $N_e=1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$).

소하고 있다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 초기에 공급된 NO가 소모되기 위한 반응기 길이는 증가하고 있다. 또한 초기 NO 농도가 증가함에 따라 NO_2 와 N_2O_5 의 생성속도는 증가하게 되므로 NO_2 와 N_2O_5 농도는 증가하고 있으며 NO_2 와 N_2O_5 의 소모반응은 서서히 진행되고 있다.

Fig. 4에서는 초기 H_2O 농도 변화에 따른 NO_2 및 N_2O_5 의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 본 연구에서의 초기 H_2O 농도 범위 내에서는 초기 H_2O 농도 변화가 NO 농도 분포 변화에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 분석되었다. NO_2 와 N_2O_5 농도는 Fig. 3에서

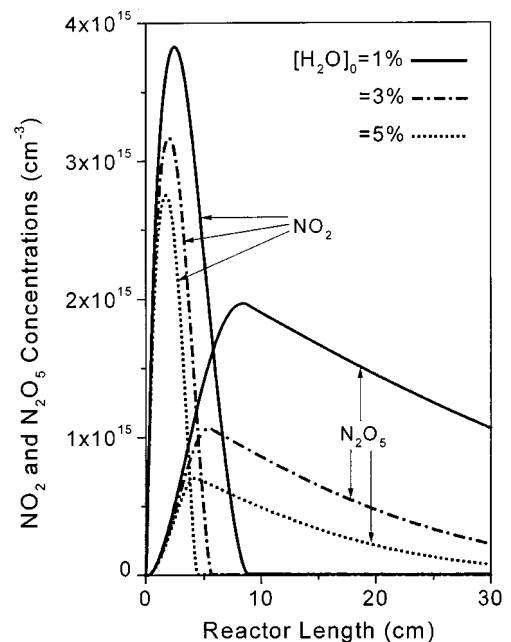


Fig. 4. The NO_2 and N_2O_5 concentration profiles for various initial H_2O concentrations along the reactor length($[\text{NO}]_0=300 \text{ ppm}$, $[\text{NH}_3]_0=300 \text{ ppm}$, $N_e=1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$).

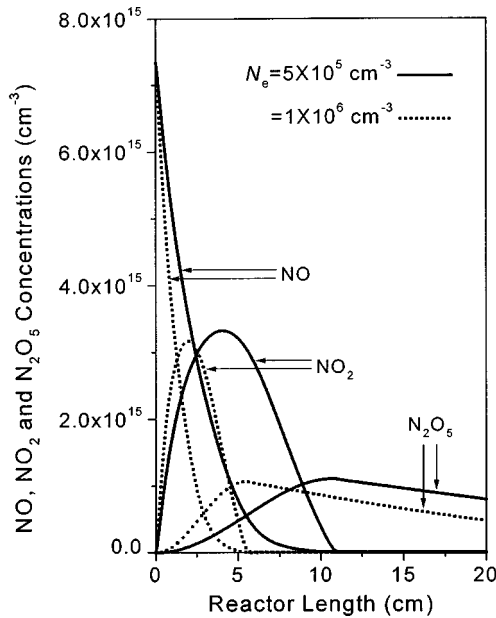


Fig. 5. The NO, NO₂ and N₂O₅ concentration profiles for various electron concentrations along the reactor length([NO]₀=300 ppm, [NH₃]₀=300 ppm, [H₂O]₀=3%).

와 마찬가지로 반응기 초반부에서는 증가하여 최대값에 도달한 후 감소하고 있으며 N₂O₅는 NO₂로부터 생성되므로 N₂O₅의 농도가 NO₂보다 늦게 증가 및 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 코로나 방전 공정에서 H₂O는 Table 1에 나타난 플라즈마 화학반응(R4, R10)에 의해 OH 및 HO₂와 같은 활성 라디칼들을 생성하며 HO₂는 NO₂의 생성반응(R32)에 관계되고 OH와 HO₂는 NO₂가 HNO₃로의 소모반응(R37, R38)에 관계된다. 본 연구에서는 초기 H₂O 농도 변화가 NO₂ 생성반응보다는 소모반응에 더 크게 영향을 미치는 것으로 나타났으며 초기 H₂O 농도가 감소함에 따라 NO₂ 소모속도가 더욱 감소하여 NO₂ 농도가 증가하고 있다. 또한 초기 H₂O 농도가 감소함에 따라 NO₂ 농도의 증가로 인한 N₂O₅ 생성속도는 증가하게 되므로 N₂O₅ 농도가 증가하고 있으며 N₂O₅가 소모되기 위한 반응기 길이도 증가하고 있다.

Fig. 5에서는 전자 농도 변화에 따른 NO, NO₂ 및 N₂O₅의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 반응기 초반부에는 NO 소모반응에 의해 NO 농도가 감소하고 있으며 NO가 NO₂로 전환됨에 따라 NO₂ 농도는 증가하고 있다. NO₂가 HNO₃, N₂O 및 N₂O₃로 소모됨에 따라 NO₂ 농도는 감소하고 있으며 N₂O₅ 농도는 증가하고 있다. N₂O₅는 분해반응에 의해 NO₂와 NO₃로 전환되므로 N₂O₅ 농도가 반응기 후반부에서는 감소하고 있다. 전자 농도가 증가함에 따라 NO 소모반응에 관여하는 라디칼들(N, NH, NH₂, O, O₃, OH)과 NO₂와 N₂O₅의 생성반응과 소모반응에 관여하는 라디칼들([O], [O₃], [H], [OH], HO₂)의 농도가 증가하게 되므로 NO 농도가 더 빠르게 감소하고 NO₂와 N₂O₅ 농도는 더 빠르게 증가하였다가 감소하고 있다.

Fig. 2에서 NO는 반응경로 (11)에 의해 NH₄NO₃, 반응경로 (10)에 의해 NH₄NO₂, 반응경로 (2)에 의해 N₂, 반응경로 (6)에 의해 N₂O로 각각 전환되며 또한 반응경로 (1)에 의해 생성된다. [NO]₀=300 ppm인 경우 각각의 반응경로에 의해 NH₄NO₃, NH₄NO₂, N₂, N₂O 및 NO 등이 생성된 양을 초기 NO 농도에 대한 무차원수로 Fig. 6에 나타냈다. 반응기 초반부(x≤5 cm)까지는 초기에 공급된 NO가 소모됨에 따라 각각의 반응경로에 의해 생성되는 NH₄NO₃, NH₄NO₂, N₂, N₂O 및 NO 등의 양은 빠르게 증가하고 있다. 초기에 공급된 NO가 모두 소모된 x=5 cm 이후부터는 새로이 생성되는 NO_x 양이 작아 각각의 화학종들이

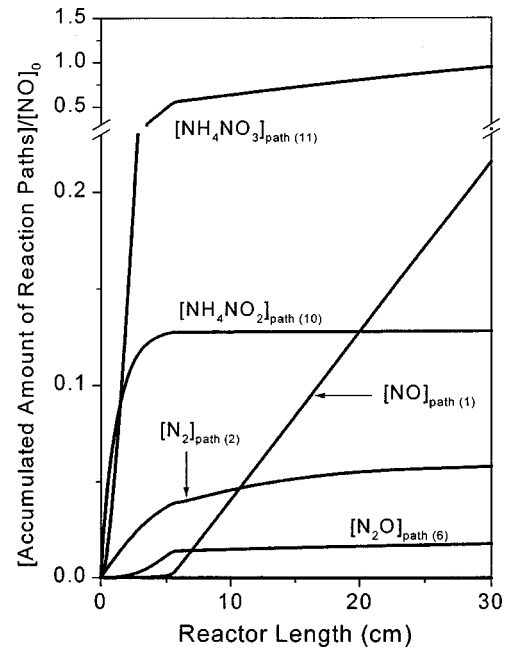


Fig. 6. The accumulated amounts of reaction paths comparing the initial NO concentration along the reactor length([NO]₀=300 ppm).

느린 속도로 증가되고 있다. x=30 cm까지 각각의 반응경로에 의해 NH₄NO₃, NH₄NO₂, N₂ 및 N₂O로 생성된 양은 NO 농도([NO]₀+ [NO]_{generated})에 대해 78.9%, 10.5%, 4.77%, 1.48%인 것으로 각각 나타났으며 나머지 NO는 N₂O₅로 존재하고 있는 것으로 나타났다. 플라즈마 화학반응에 의해 생성된 N, O, OH 등의 라디칼들은 Table 2의 R52- R54에 의해 NO 생성에 관여하며 특히 N 라디칼이 NO 생성에 주요하게 영향을 미치는 것으로 분석됐다. 반응기 초반부에서는 대부분의 N 라디칼이 반응경로 (2)와 (6)에 의한 NO_x 소모반응에 소모되어 N 라디칼 농도는 낮게 나타났으며 NO_x 농도가 아주 낮아진 후(x≥5 cm)부터 N

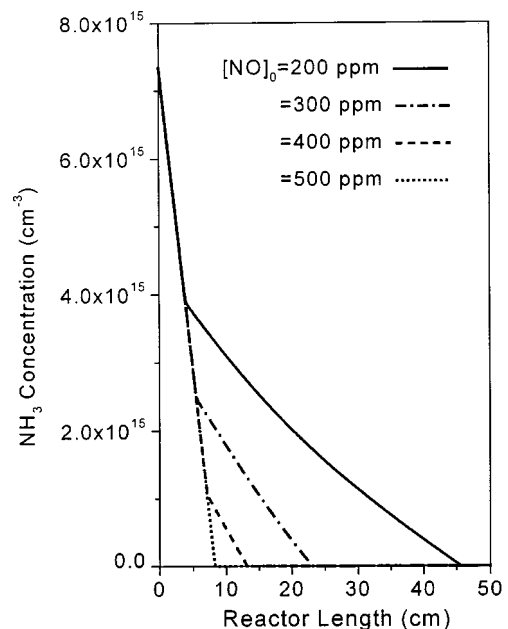


Fig. 7. The NH₃ concentration profiles for various initial NO concentrations along the reactor length([NH₃]₀=300 ppm, [H₂O]₀=3%, N_e=1 × 10⁶ cm⁻³).

라디칼 농도가 증가하게 되어 NO 생성량은 증가하기 시작하고 있다. $x=30$ cm까지 생성되는 NO 양은 초기 NO 농도(300 ppm)의 약 21.6% 정도인 것으로 나타났다.

초기 NO 농도 변화에 따른 NH_3 의 농도 변화를 Fig. 7에서 반응기 길이에 따라 나타냈다. NH_3 는 Table 1에 나타낸 플라즈마 화학반응 R5와 R6에 의해 NH 와 NH_2 로 각각 분리되어 N_2 생성 반응(R28, R29)에 관여하나 NH 와 NH_2 로 분리되는 NH_3 양은 1% 보다 작게 나타났다. 따라서 대부분의 NH_3 는 Fig. 2에서 나타낸 반응경로 (10)와 (11)에 의해 HNO_2 나 HNO_3 와 반응하여 NH_4NO_2 및 NH_4NO_3 와 같은 입자상 물질을 생성하는데 소모되는 것으로 분석되었다. 반응기 초반부에서는 초기에 공급된 NO로부터 전환된 HNO_3 , HNO_2 와의 반응으로 NH_3 농도가 빠른 속도로 감소하고 있다. 초기에 공급된 NO가 모두 소모된 후부터는 Fig. 2의 반응경로 (1)에 의해 새로이 생성된 NO와 N_2O_5 분해반응에 의해 생성된 NO_2 의 소모반응에 NH_3 가 소모되므로 NH_3 농도가 느린 속도로 감소하고 있다. 초기 NO 농도가 감소할수록 초기 NO 소모반응에 관여하는 NH_3 양은 감소하게 되어 초기에 공급된 NO가 모두 소모된 후 미반응한 NH_3 양은 증가하게 되므로 새로이 생성된 NO_x 와의 반응에 의해 NH_3 가 소모되는데 필요한 반응기 길이는 증가하고 있다. 초기에 공급된 NO 농도가 500 ppm인 경우 초기에 공급된 NO 소모반응에 의해 NH_3 농도가 매우 빠른 속도로 감소하고 있으며 대부분의 NH_3 가 초기에 공급된 NO 소모반응에 이용되고 있다.

Fig. 8에서는 초기 NO 농도 변화에 따른 입자들의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 반응기 입구에서는 초기에 공급된 NO 소모반응에 의해 생성된 HNO_3 와 HNO_2 가 NH_3 와 반응하여 NH_4NO_3 및 NH_4NO_2 와 같은 입자상 물질들이 빠르게 생성되므로 입자 농도가 매우 높게 나타나고 있다. 높은 입자 농도에서 입자 충돌에 의한 입자 응집속도는 입자 생성속도보다 빠르게 되므로 $[\text{NO}]_0=300$ ppm인 경우 $x=5$ cm까지 입자 농도가 빠르게 감소하고 있다. 반응기 길이가 5 cm 근처에서 매우 빠른 속도로 입자 농도가 감소하고 있는 이유는 초기에 공급된 NO가 모두 소모되어 입자 생성속도가 급격히 감소하였기 때문이다. $5 \text{ cm} \leq x \leq 23 \text{ cm}$ 일 때는 반응경로 (1)에 의해 새로이 생성된 NO와 N_2O_5 분해반응[반응경로 (12)]에 의해 생성된 NO_2 의 소모반응에

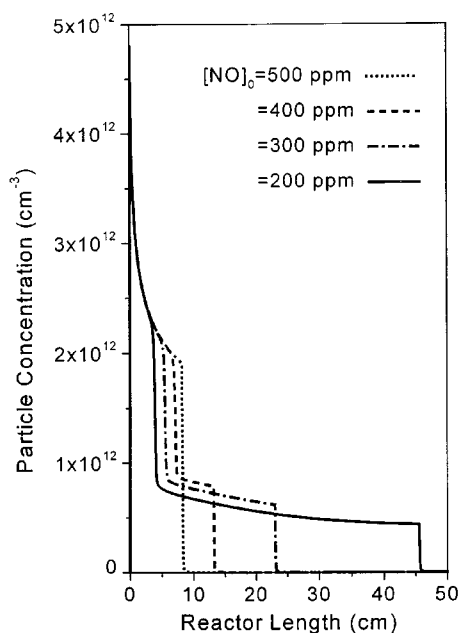


Fig. 8. The particle concentration profiles for various initial NO concentrations along the reactor length($[\text{NH}_3]_0=300$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}]_0=3\%$, $N_e=1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$).

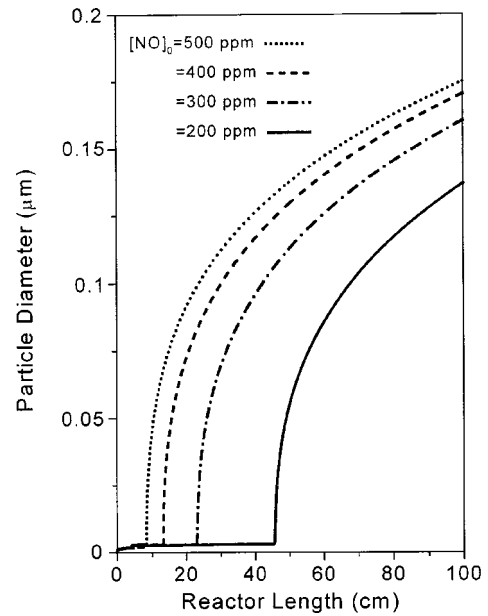


Fig. 9. The particle diameter profiles for various initial NO concentrations along the reactor length($[\text{NH}_3]_0=300$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}]_0=3\%$, $N_e=1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$).

의한 입자 생성량과 입자 응집에 의한 소모량의 균형에 의해 입자 농도가 느린 속도로 감소하고 있다. 새로운 입자 생성반응은 미반응한 NH_3 가 남아있는 동안 일어나며 NH_3 가 모두 소모된 후($x \geq 23$ cm)에는 입자 생성이 멈추게 되므로 입자 충돌에 의해 입자 농도가 매우 빠른 속도로 감소하여 약 10^8 cm^{-3} 정도로 접근하였다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 초기에 공급된 NO의 소모반응에 의해 소모되는 NH_3 농도는 증가하게 되므로 입자 생성반응이 종결되는 반응기 길이가 감소하고 있으며 입자 응집에 의해 입자 농도가 빨리 감소하기 시작하고 있다. 초기 NO 농도가 500 ppm인 경우 대부분의 NH_3 가 초기에 공급된 NO 소모반응에 의해 모두 소모되어 $x=8$ cm에서 입자 농도가 급격히 감소하고 있다. Fig. 9에서는 초기 NO 농도 변화에 따른 입자들의 평균 크기 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. NO로부터 생성된 HNO_2 및 HNO_3 가 NH_3 와 반응하여 새로운 입자 생성이 활발히 진행되는 동안 입자들의 평균 크기는 수 nm로 나타났다. NH_3 가 모두 소모된 후($[\text{NO}]_0=300$ ppm인 경우, $x \geq 23$ cm)부터는 새로운 입자 생성이 없으므로 입자 충돌에 의해 입자들의 평균 크기가 수백 nm 크기까지 매우 빠른 속도로 성장하고 있다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 NH_3 가 더 빨리 소모되므로 입자들이 빨리 성장하기 시작하여 입자 크기가 크게 나타났다. 초기 NO 농도 변화에 따른 입자들의 표준편차를 반응기 길이에 따라 Fig. 10에 나타냈다. 새로운 입자의 생성속도가 활발할 경우 입자들의 표준편차는 증가하게 되며 응집속도가 빠를 경우 표준편차는 감소하기 시작하여 점근값(continguum regime에서 표준편차(δ)=1.32[26])에 도달하게 된다. 반응기 초반부에서는 초기에 공급되는 NO 소모반응에 의해 입자들이 빠른 속도로 생성되므로 표준편차가 빠른 속도로 증가하고 있다. 초기에 공급된 NO가 모두 소모된 후 입자 생성속도는 급격히 감소하게 되고 입자 응집의 영향으로 $[\text{NO}]_0=300$ ppm인 경우 $x=5$ cm 근처에서 표준편차가 감소하고 있다. $x=5$ cm 이후 새로이 생성되는 NO_x 의 소모반응으로부터 새로운 입자 생성이 유발되며 입자 생성속도가 빠르지 않아 표준편차는 서서히 증가하고 있다. 초기에 공급된 NH_3 가 모두 소모된 후부터($[\text{NO}]_0=300$ ppm인 경우 $x \geq 23$ cm)는 더 이상의 입자 생성이 유발되지 못하므로 입자 응집에 의해 표준편차가 매우 빠른 속도로 감소하여 점근값에 접근하고 있다.

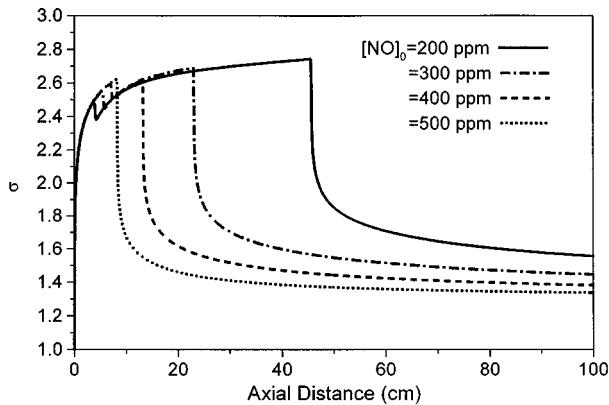


Fig. 10. The profiles of geometric standard deviations for various initial NO concentrations along the reactor length ($[NH_3]_0=300$ ppm, $[H_2O]_0=3\%$, $N_e=1 \times 10^6$ cm⁻³).

초기 NO 농도가 증가함에 따라 NH₃가 빠르게 소모되므로 새로운 입자 생성 반응도 빨리 종결되어 입자 응집에 의해 표준편차가 빠르게 접근값에 도달하고 있다. $[NO]_0=500$ ppm인 경우 초기에 공급된 NO 소모 반응에 거의 모든 NH₃가 소모되므로 표준편차가 $x=8$ cm에서 감소하기 시작하여 접근값에 도달하고 있다.

Daito 등[27]은 본 연구에서와 같은 cylinder-wire형 펄스 코로나 방전 반응기를 사용하여 NO_x 제거 실험을 수행하였으며 NO_x 제거 과정에 NH₃를 첨가하여 NH₄NO₃와 같은 입자상 물질들이 얻었으며 SEM 분석에 의해 입자 크기가 약 200 nm인 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 Daito 등의 실험결과와 동일한 공정 조건(전체 기체 유량: 1.885 l/min(체류 시간: 20 s), 반응기 직경: 5 cm, 반응기 길이: 40 cm, $[NO]_0$: 300 ppm, $[NH_3]_0$: 600 ppm, $[H_2O]_0$: 2.6%, O₂ 농도: 20%) 하에서 모델식을 사용하여 입자 크기를 계산한 결과 평균 입자 크기는 210 nm로 나타났으며 실험 및 이론적 예측 결과가 비교적 잘 일치하고 있었다.

4. 결 론

펄스 코로나 방전 공정에 의한 NO 제거용 반응기 내에서 플라즈마 화학 및 입자 생성과 성장을 모델식을 사용하여 분석하였으며 공정변수 변화가 플라즈마 화학 및 입자 생성 및 성장에 미치는 영향을 분석하기 위해 초기 NO 농도, 초기 H₂O 농도, 전자 농도 등을 변화시켰다.

펄스 코로나 방전 공정에서 NO의 대부분은 NO₂로 산화되었으며 NO₂는 HNO₃로 전환된 후 NH₃와 반응하여 NH₄NO₃와 같은 입자상 물질을 생성하였다. 플라즈마 화학에 의해 NH₄NO₃, NH₄NO₂, N₂ 및 N₂O로 소모된 NO 양은 반응기 길이가 30 cm일 때까지 NO 농도($[NO]_0 + [NO]_{\text{generated}}$)에 비해 78.9%, 10.5%, 4.77%, 1.48%로 각각 나타났으며 나머지 NO는 N₂O₅ 형태로 남아있는 것으로 분석되었다. 초기 NO 농도가 증가하거나 전자 농도가 감소함에 따라 초기에 공급된 NO가 소모되기 위한 반응기 길이는 증가하였다. 초기 NO 농도가 증가할수록, 초기 H₂O 농도와 전자 농도가 감소할수록, NO₂와 N₂O₅의 생성속도는 증가하게 되므로 NO₂와 N₂O₅ 농도는 증가하였으며 NO₂와 N₂O₅가 소모되기 위한 반응기 길이는 증가하였다. 초기 NO 농도가 감소함에 따라 입자 생성반응에 의해 NH₃가 소모되기 위한 반응기 길이는 증가하였다.

반응기 입구에서는 초기에 공급된 NO 소모반응에 의해 입자들(NH₄NO₃, NH₄NO₂)이 매우 빠른 속도로 생성되므로 입자 농도는 매우 높게 나타났다. 높은 입자 농도로 입자 충돌에 의한 입자 응집속도는 입자 생성속도보다 빠르게 되므로 입자 농도가 빠르게 감소하였다. 또한

초기에 공급된 NO가 모두 소모된 후부터는 새로이 생성된 NO_x의 소모반응에 의한 입자 생성량과 입자 응집에 의한 소모량의 균형에 의해 입자 농도는 느리게 감소하였다. NH₃가 모두 소모된 후에는 입자 생성반응이 멈추게 되므로 입자 충돌에 의해 입자 농도는 매우 빠른 속도로 감소하였다. 입자가 생성되는 동안 입자들의 평균 크기는 수 nm 크기 정도로 나타났으나 NH₃가 모두 소모된 후부터는 입자 충돌에 의해 수백 nm 크기까지 매우 빠른 속도로 성장하였다. 반응기 초반부에는 초기에 공급된 NO 소모반응에 의해 입자 생성이 유발되므로 표준편차는 빠르게 증가하였지만 초기에 공급된 NO가 소모된 후에는 새로이 생성된 NO_x가 소모되면서 새로운 입자 생성이 유발되어 표준편차는 느리게 증가하였다. 입자 생성반응이 멈춘 후에는 입자 충돌에 의해 표준편차가 빠른 속도로 감소하여 접근값에 접근하였다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 입자 생성반응은 빨리 종결되므로 입자들은 빨리 성장하기 시작하여 입자 크기가 증가하였으며 표준편차는 빨리 감소하기 시작하여 접근값에 접근하였다.

동일 공정 조건하에서 본 연구 결과는 발표된 문헌의 실험결과와 비교하였으며 두 결과가 비교적 잘 일치하였다. 또한 본 연구 수행 결과는 NO_x 제거 공정시 발생하는 입자상 물질들의 효과적인 수집을 위한 전기 집진기, bag filter 등과 같은 장치 제작에 중요한 기초 자료가 될 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 KOSEF 981-1112-069-2) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Chang, J. S.: *J. Aerosol Sci.*, **20**, 1087(1989).
2. Marnix, A., van Hardeveld, R. and van Veldhuizen, E. M.: *Plasma Chem. Plasma Process.*, **17**, 4(1997).
3. Ohkubo, T., Kanazawa, S., Nomoto, Y., Chang, J. S. and Adachi, T.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **30**(4), 856(1994).
4. Atkinson, R., Baulch, D. L., Coa, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A. and Troe, J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 6(1997).
5. Choi, H., Ham, S. W., Nam, I. S., Kim, Y. G., Sim, J. H. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 91(1996).
6. Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furuta, S.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **31**(5), 957(1995).
7. Chakrabarti, A., Mizuno, A., Shimizu, K., Matsuoka, T. and Furuta, S.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **31**(3), 500(1995).
8. Chang, J. S., Laeless, P. A. and Yamamoto, T.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 1102(1991).
9. Penetrante, B. M.: "Non-Thermal Techniques for Pollution Control, Part A: Overview, Fundamentals and Supporting Technologies," Penetrante B. M. and Schulthesis, S. E., Eds. Springer-Verlag, Berlin(1993).
10. Urashima, K., Chang, J. S. and Ito, T.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **33**(4), 879(1997).
11. Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Merrite, B. T., Vogtlin, G. E. and Wallman, P. H.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23**, 679(1995).
12. Masuda S. and Nakao, H.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **26**(2), 374(1990).
13. Oda, T., Takahashi, T. and Masuda, S.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **32**, 227(1996).
14. Smulders, H. W. M., van Heesch, E. J. M. and van Paasen, S. V. B.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**(5), 1476(1998).
15. van Veldhuizen, E. M., Rutgers, W. R. and Bityurin, V. A.: *Plasma*

- Chem. Plasma Process*, **16**(2), 227(1996).
16. Amirov, R. H., Chae, J. O., Dessiaterik, Y. N., Filimonova, E. A. and Zhelezniak, M. B.: *Japanese J. Appl. Phys.*, **37**, 3521(1998).
17. Lowke, J. J. and Morrow, R.: *IEEE Transactions on Plasma Science*, **23**(4), 661(1995).
18. Mok Y. S. and Ham, S. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **53**(9), 1667(1998).
19. Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I. S.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**(5), 1556(1998).
20. Ham, S. W., Park, H. H. and Mok, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 759(1999).
21. Friedlander, S. K.: "Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior," Wiley, New York(1977).
22. Hyun, B. S. and Kim, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 243(1996).
23. Chae, B. S. and Kim, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 821(1999).
24. Kim, K. S. and Pratsinis, S. E.: *AIChE. J.*, **34**, 912(1988).
25. Pratsinis, S. E. and Kim, K. S.: *J. Aerosol Sci.*, **1**, 101(1989).
26. Lee, K. W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 315(1983).
27. Daito, S., Tochikubo, F. and Watanabe, T.: Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing, China(1997).