

충전형 저온 플라즈마 반응기에서 시안 화합물의 분해 특성

류삼곤[†] · 박명규 · 이해완

국방과학연구소

305-152 대전시 유성구 북유성대로 488번길 160(수남동111)
(2011년 6월 24일 접수, 2011년 8월 10일 채택)

Decomposition Characteristics of Cyano-compounds in Non-thermal Packed-Bed-Plasma-Reactor

Sam-Gon Ryu[†], Myung-Kyu Park and Hae-Wan Lee

Agency for Defense Development, Bugyuseong-daero 488 beon-gil 160 (Sunam-dong 111), Daejeon 305-152, Korea
(Received 24 June 2011; accepted 10 August 2011)

요 약

충전형 저온 플라즈마 반응기 내에서의 가스 상 시안화합물의 분해특성을 반응기로 투입되는 방전 전력, 시안화합물의 유입농도, 운반기체인 공기의 습도 및 반응기 내의 충전물질 등을 변수로 연구하였다. 저온플라즈마 방전의 경우 시안화합물들의 분해는 트리클로로에틸렌에 비하여 상대적으로 매우 낮은 효율을 보였다. 그러나 플라즈마 방전 영역에 알루미나 또는 백금/알루미나 구슬을 충전한 경우 분해효율이 크게 높아졌으며 이는 플라즈마 반응과 더불어 백금/알루미나의 촉매작용에 의한 촉매 반응이 동시에 작용함에 기인한 것으로 판단된다.

Abstract – The decomposition behaviors of gaseous cyanides in non-thermal plasma-catalyst hybrid reactor have been investigated with the variation of discharge power, influent concentration of cyanide, humidity of air carrier and packed materials in the reactor. Destruction of cyanides by plasma only process was very difficult compared to that of trichloroethylene. But the destruction efficiencies of cyanides were dramatically improved through packing alumina or Pt/alumina bead in the plasma discharge region. From the results, it could be assumed that thermal catalytic effect is involved simultaneously with plasma in the reaction of cyanides destruction on the alumina or Pt/alumina packed plasma reactor.

Key words: Cyanide Decomposition, Non-thermal Plasma, Cyanogen Chloride, Methyl Cyanide, Acetonitrile, Plasma-Catalyst Hybrid

1. 서 론

시안화합물들의 강한 독성(예: HCN, CNCl)으로 인하여 산업 및 군사적 환경에서 이들의 제거방법은 상당한 관심의 대상이다. 현재 산업 또는 군사적으로 사용되고 있는 공기정화시스템의 시안화합물 제거 방법은 일반적으로 활성탄을 이용하는 것이다. 그러나 활성탄을 사용하는 공기정화시스템의 수명, 특히 가스상의 시안화합물에 대한 수명이 극히 제한되는 것과 고온 다습한 조건에서의 활성탄의 성능저하 등 단점이 있다. 이러한 활성탄의 단점을 보완하기 위한 노력으로 촉매산화에 의한 가스상 시안화합물 제거에 관한 연구가 Agarwal 등[1]과 Klinghoffer 등[2]에 의하여 이루어졌으며, 또한 저온플라즈마 반응에 의한 시안화수소의 제거에 관한 연구도 Fraser와 Sheinson[3]에 의해 제한적으로 이루어진 바 있다. 그러나 가스상의 시안화합물 제거에 관한 저온플라즈마-촉매 하이브리드 시스템에 대한 구체적인 연구결과는 아직까지 보고된 바 없다.

본 연구에서 가스상의 시안화합물 분해 특성을 충전형 저온플라즈마 반응기에서 방전 전력의 변화, 시안화합물의 유입농도, 운반기체(공기)의 상대습도 및 반응기 내부의 충전물질에 따라 조사하였으며 저온플라즈마 조건에서의 시안화합물의 분해 특성과 플라즈마-촉매의 상승효과에 대하여 실험결과를 근거로 고찰하였다.

2. 실험

저온 플라즈마 조건에서 가스상의 시안화합물 분해 실험을 수행하기 위하여 실험실 규모의 충전형 플라즈마 반응기(packed-bed-plasma-reactor, PBPR)를 이용하였다. 실험에 사용된 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

실험시스템의 주요구성은 연속 가스발생/공급기, 실험실 규모의 충전형 플라즈마 반응기, 고전압 교류전원 공급기, 방전전력 측정기, 가스 샘플링 및 검출 시스템 등이다. 충전형 플라즈마 반응기는 안쪽 지름 26 mm, 벽두께 2 mm인 석영튜브로 만들었으며 반응기의 동축선을 따라 배열되는 내부 전극은 지름 1 mm인 스테인레스틸

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sgryu@add.re.kr

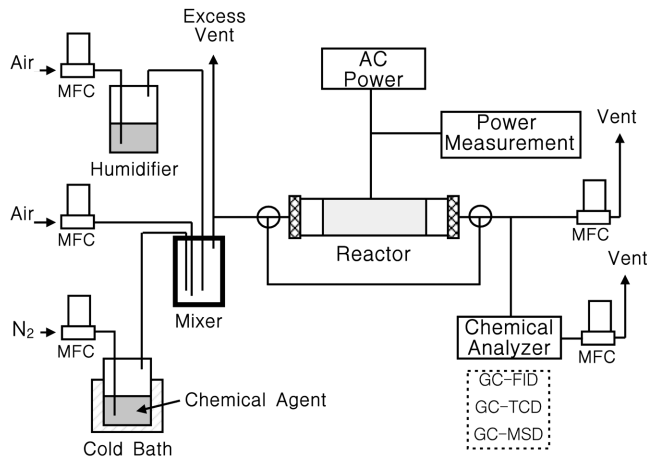


Fig. 1. Schematic diagram of the non-thermal plasma apparatus for cyanides decomposition.

봉으로 만들었다. 외부 전극은 석영튜브의 외부를 감싸고 있는 구리 박판을 활용하였다. 반응기 내부는 플라즈마 방전을 평탄하게 하기 위하여 직경 3~4 mm 크기의 구형 BaTiO₃를 충전하였으며, 저온 플라즈마 반응에서 충전물의 촉매효과를 확인하기 위하여 γ -I₂O₃ 또는 0.25 wt%Pt/ γ -Al₂O₃를 충전하였다. 충전 부피는 각각 방전 길이가 10 cm인 경우는 53 cm³, 방전 길이가 20 cm인 경우는 106 cm³이며 충전 공극율은 모든 경우 약 0.4 정도되었다. 모든 실험의 운반기체는 공기이며 입구에서의 공급온도는 25 °C, 상대습도 8%, 60% 또는 75%이며 대기압 조건에서 수행하였다. 반응기 내부에서의 방전 전력 측정은 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 460)과 voltage divider를 이용하였다. 실험 시스템 내의 가스유량은 질량유속조절기(MFC, Brooks 5850E)로 조절하였다. 입구 또는 출구에서의 시안화합물 농도는 on-line 가스크로마토그래피(HP 6890)를 이용하였으며, O₃ 및 N_xO_y 등 부산물들은 FTIR 또는 GC-MSD로 분석하였다. 실험에 사용한 시안 화합물은 CH₃CN(시안화메틸 또는 아세토니트릴)과 CNCl(염화시아나)으로 CH₃CN은 Aldrich사의 99% 이상급 시약을 구입하여 사용하였으며 CNCl은 순도 98% 이상으로 본 연구팀에서 직접 합성[4]하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유입농도에 따른 분해 특성

본 연구에서 분해대상 시안화합물들의 충전형 플라즈마 반응기 내에서의 분해효율은 다음과 같이 정의한다.

$$\text{분해효율}(\%) = (\text{유입구 농도} - \text{배출구 농도}) / \text{유입구 농도} \times 100$$

BaTiO₃를 충전한 플라즈마 반응기 내에서의 CH₃CN 분해효율을 방전전력의 함수로 Fig. 2에 나타내었다. 운반기체인 공기의 상대습도는 8%로 건조한 조건이며 유량은 분당 2리터, CH₃CN의 농도는 500, 1,000, 1,500 및 3,000 ppm으로 하여 각각 실험한 결과이다.

BaTiO₃ 구슬의 가스 흡착능력은 무시할 수 있을 정도이며 또한 촉매효과도 거의 기대하기 어려우므로 Fig. 2에 나타낸 결과는 순수하게 저온 플라즈마 방전에 의한 분해효과라고 할 수 있다. 예측한 대로 그림에서 방전전력이 증가함에 따라 CH₃CN의 분해효율은 증가하는 것으로 확인되었다. 주어진 동일한 방전전력에서의 분해

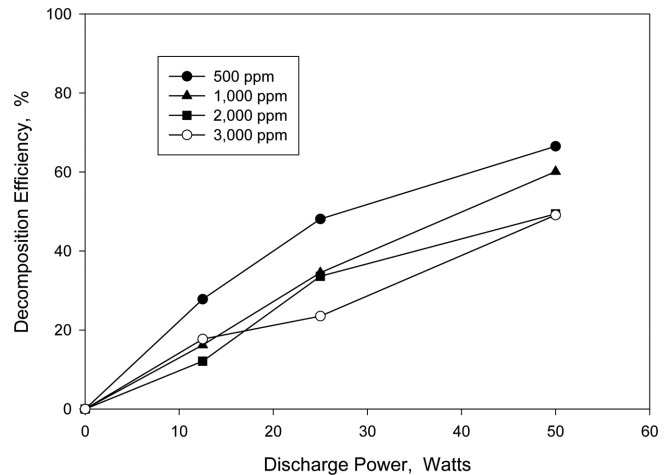


Fig. 2. Decomposition efficiency of methyl cyanide as a function of discharge power at different inlet concentration of methyl cyanide (relative humidity of supplied air flow: RH 8% at 25 °C; length of discharge: 20 cm; air flow rate: 2 l/min).

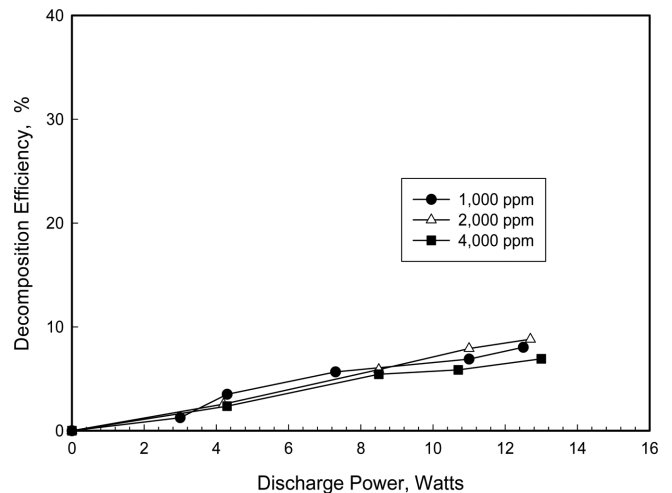


Fig. 3. Decomposition efficiency of cyanogen chloride as a function of discharge power at different inlet concentration of cyanogen chloride (relative humidity of supplied air flow: RH 60% at 25 °C; length of discharge: 20 cm; air flow rate: 2 l/min).

효율은 CH₃CN의 입구 농도가 높은 경우에 비하여 낮은 경우가 다소 높게 나타났다. 방전전력 50 watt인 경우 분해효율이 입구농도 500 및 3,000 ppm의 경우 각각 60%와 40% 정도로 나타났다. 이는 입구의 CH₃CN의 농도차이가 6배로 많이 나지만 플라즈마 방전에 의한 분해효율은 입구 농도에 비해 크게 차이가 나지 않으므로 유입 농도가 분해효율에 미치는 영향이 크지 않다는 것을 말해주고 있다.

또한 BaTiO₃를 충전한 플라즈마 반응기 내에서 CNCl의 분해효율을 방전전력의 함수로 Fig. 3에 나타내었다. 운반기체인 공기의 상대습도는 60%이며 유량은 분당 2리터, CNCl의 농도는 1,000, 2,000 및 4,000 ppm으로 하여 각각 실험한 결과이다.

CH₃CN의 경우와 마찬가지로 BaTiO₃ 구슬의 가스 흡착능력을 고려할 때 흡착 또는 촉매효과는 거의 기대하기 어려우므로 Fig. 3에 나타낸 결과는 저온 플라즈마 방전에 의한 분해효과라고 할 수 있으며 예측한 대로 그림에서 방전전력이 증가함에 따라 분해효율은 증가하는 것으로 확인되었다. 그림에서 CNCl의 경우 주어진 동일

한 방전전력에서의 분해효율이 CH_3CN 의 경우보다 입구 농도의 차이에 따른 분해효율 변화가 더욱 미미하여 유입 농도가 높아져도 분해효율에 미치는 영향이 거의 없다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 1,000 ppm과 4,000 ppm은 4배의 농도 차이가 나지만 CNCI의 유입 농도에는 거의 상관없이 단지 방전전력에 따라 CNCI의 분해효율이 결정되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 동일한 공급에너지(방전전력)에서 거의 동일한 분해효율이므로 유입구 농도가 4배가 되면 부가적인 에너지 공급 없이도 분해되는 CNCI의 양(예: 분자 수)은 4배로 늘어 난다는 것을 말해주고 있다.

플라즈마 반응기에 투입되는 단위 에너지 당 분해되는 대상물질의 양(예: 분자 수)을 ‘에너지 효율’로 정의할 경우 이상의 결과들로부터 시안 화합물들을 플라즈마 반응기로 분해 처리할 경우는 저농도보다 고농도의 유입농도 조건에서 에너지 효율이 높다는 유익한 정보를 얻을 수 있다.

3-2. 상대습도에 따른 영향

CH_3CN 을 BaTiO_3 구슬이 충전된 플라즈마 반응기를 통과시킬 경우 배출구에서 검출되는 유해물질로 시안화수소(HCN), 오존(O_3), N_2O , NO_2 및 분해되지 않고 배출되는 CH_3CN 등이다. 오존은 비교적 낮은 방전전력 조건에서 많이 발생하였으며, N_2O 와 NO_2 는 높은 방전전력 조건에서 많이 발생하였다. 그러나 본 연구에서는 시안화합물을 제외하고 이들의 정량적인 분석은 시도하지 않았다.

CH_3CN 의 입구농도가 1,000 ppm인 경우 BaTiO_3 구슬이 충전된 플라즈마 반응기를 통과한 CH_3CN 잔류물과 생성된 HCN의 농도를 방전전력의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 운반기체인 공기의 상대습도가 8% 및 75%인 경우를 각각 나타내어 습도의 영향을 확인할 수 있다. Fig. 4에서 보듯이 상대습도가 높은 경우(75%)가 낮은 경우(8%)에 비하여 분해되지 않은 CH_3CN 의 출구 농도가 높게 나타나므로 운반기체 내의 수분이 CH_3CN 의 분해에 부정적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 반응생성물인 HCN의 농도는 RH 8%인 경우 방전전력이 증가함에 따라 200 ppm 정도에서 400 ppm까지 높아졌으며, RH 75%인 경우는 전 영역에서 180 ppm 이하로 RH 8%인 경우에 비하여 낮게 나타났다.

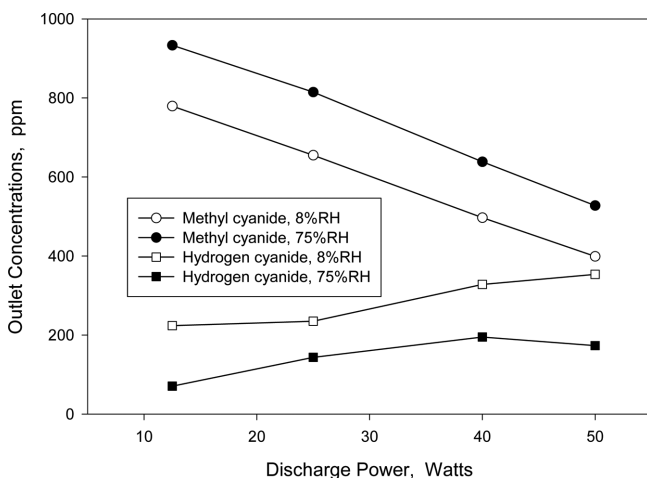


Fig. 4. Outlet concentrations of remaining CH_3CN and produced HCN as a function of discharge power for supplied air flows with relative humidities of RH 8 and 75% each at 25 °C (reactor: BaTiO_3 packed PBPR; length of discharge: 20 cm; inlet concentration of CH_3CN : 1000 ppm; air flow rate: 2 l/min).

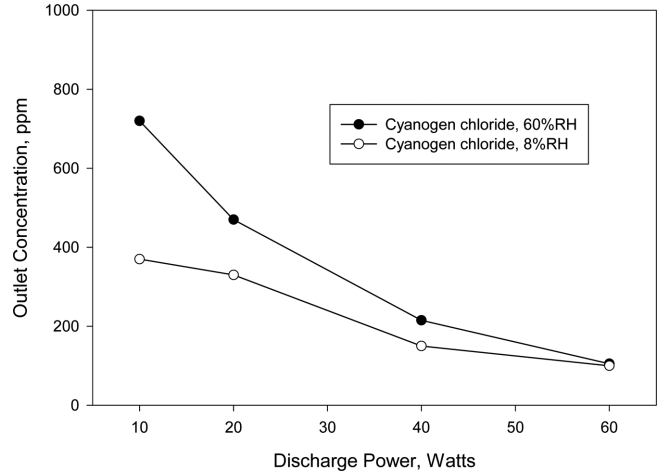


Fig. 5. Outlet concentrations of remaining CNCI as a function of discharge power for supplied air flows with relative humidities of RH 8 and 60% each at 25 °C (reactor: Al_2O_3 packed PBPR; length of discharge: 10 cm; inlet concentration of CNCI: 1000 ppm; air flow rate: 5 l/min).

플라즈마 반응기 내부에 알루미늄(Al_2O_3) 구슬을 충전한 경우 방전전력에 따른 미 반응 CNCI의 농도를 Fig. 5에 나타내었다. CH_3CN 의 경우와 마찬가지로 CNCI의 경우도 공급되는 공기중 습도에 의한 영향이 동일하게 확인되었으며 특히 방전전력이 낮은 경우 공기중 수분이 CNCI의 분해에 부정적으로 영향을 미치는 것을 볼 수 있다. 또한 높은 방전전력에서는 수분의 영향이 줄어들어 60 watt에서는 거의 동일하게 되었다.

백금/알루미나가 충전된 경우는 더욱 명확하게 수분의 영향이 줄어드는 것을 Fig. 6의 결과로부터 확인할 수 있다. 10 watt 이하의 방전전력에서는 명확하게 CNCI의 분해에 부정적인 수분의 영향을 확인할 수 있으나 20 watt에서부터는 수분의 영향을 거의 찾아보기 힘들게 되었다.

백금/알루미나 촉매가 충전된 반응기를 이용하여 CNCI의 열촉매 분해를 연구한 Agarwal 등[1]의 결과에 따르면 건조 공기에 비하여

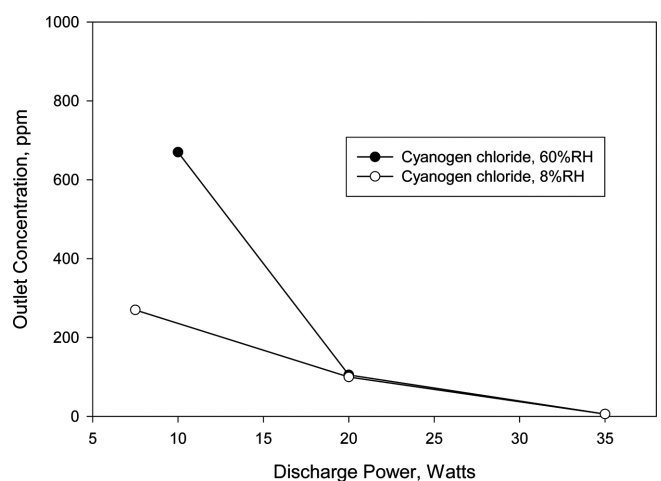


Fig. 6. Outlet concentrations of remaining CNCI as a function of discharge power for supplied air flows with relative humidities of RH 8 and 60% each at 25 °C (reactor: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ packed PBPR; length of discharge: 10 cm; inlet concentration of CNCI: 1000 ppm; air flow rate: 2 l/min).

수분을 함유한 습한 공기를 공급시 CNCl의 분해율이 크게 증가하며, 반응기 출구에서는 염화암모늄(NH_4Cl)이 검출되었다고 보고하고 있다. 이는 공기 중의 수분이 촉매 반응기에서 CNCl의 가수분해 반응에 참여하기 때문인 것으로 해석하였으며 본 연구에서의 저온 플라즈마 반응기를 이용한 결과와는 상반된 결과를 나타내고 있다. 즉, 촉매 반응에서는 반응기로 공급되는 수분이 CNCl의 분해에 긍정적으로 영향을 미치는 반면 플라즈마 방전에 의한 CNCl의 분해에는 그와 반대로 부정적으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5와 6의 결과로부터 방전전력이 증가함에 따라 플라즈마 반응기 내에서 수분의 부정적 영향이 줄어들어 결국에는 거의 사라지는 것을 확인할 수 있으며 본 연구에서도 반응기 배출구에서 석출된 염화암모늄을 XRD 분석을 통하여 확인하였다. 이러한 결과로부터 방전전력이 증가하면서 알루미늄이나 또는 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 충전된 플라즈마 반응기에서는 플라즈마 반응뿐 아니라 알루미늄이나 또는 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 촉매작용에 의한 가수분해 반응이 동시에 일어나는 것으로 추정이 가능하다.

3-3. 충전물질에 따른 영향

플라즈마 반응기 내부에 알루미늄(Al_2O_3) 구슬과 백금/알루미늄($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)를 충전한 경우 방전전력에 따른 미 반응 CH_3CN 과 HCN의 생성농도를 Fig. 7 및 8에 각각 나타내었다. Fig. 7에서 알루미늄이 충전된 경우는 BaTiO_3 가 충전된 경우(Fig. 4 참조)에 비하여 미 반응 CH_3CN 과 HCN 생성농도가 상당히 줄어든 것을 알 수 있다. 그러나 공급되는 공기중 습도에 의한 영향은 여전히 남아 있다는 것을 볼 수 있다. 그리고 BaTiO_3 가 충전된 경우 확인되었던 방전전력의 증가와 함께 HCN 생성농도가 증가하는 현상이 낮은 방전전력에서는 여전히 확인되었으나 높은 방전전력(30 및 40 watt)에서는 오히려 조금씩 줄어드는 것을 알 수 있다. 그리고 방전전력 40 watt에서 배출가스에 포함된 미반응 CH_3CN 의 농도는 80 ppm 아래로 감소되었으며 HCN 농도는 15 ppm에 불과하였다.

백금/알루미늄이 충전된 경우(Fig. 8)는 앞의 BaTiO_3 충전과 알루미늄 충전의 경우에 비해 생성되는 HCN과 미 반응 CH_3CN 의 배출농도가 낮은 방전농도(10 또는 20 watt)에서조차도 현저하게 줄

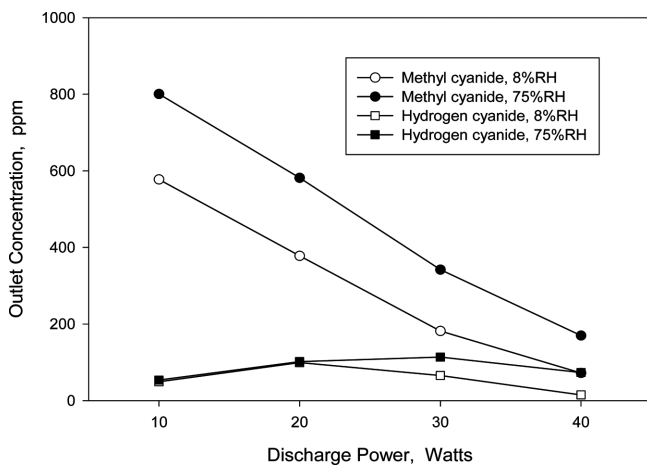


Fig. 7. Outlet concentrations of remaining CH_3CN and produced HCN as a function of discharge power for supplied air flows with relative humidities of RH 8 and 75% each at 25°C (reactor: Al_2O_3 packed PBPR; length of discharge: 20cm; inlet concentration of CH_3CN : 1000 ppm; air flow rate: 2 l/min).

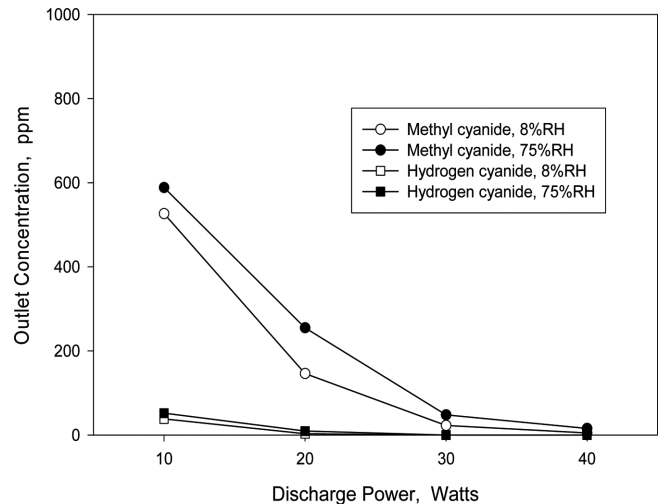


Fig. 8. Outlet concentrations of remaining CH_3CN and produced HCN as a function of discharge power for supplied air flows with relative humidities of RH 8 and 75% each at 25°C (reactor: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ packed PBPR; length of discharge: 20 cm; inlet concentration of CH_3CN : 1000 ppm; air flow rate: 2 l/min).

어든 것을 알 수 있다. 방전전력 30 watt에서 미 반응 CH_3CN 의 농도는 30 ppm에 불과하였으며 HCN 생성농도는 GC-FID에서 검출되지 않았다. 또한 CH_3CN 분해반응에서의 습도 영향은 백금/알루미늄 충전반응기의 경우 방전전력 30 watt 이하에서는 명백하게 존재하지만 BaTiO_3 와 알루미늄의 경우에 비해 현저하게 줄어든 것을 확인할 수 있으며 40 watt에서는 거의 모든 CH_3CN 과 HCN이 분해되어 더 이상 검출되지 않았다.

Fig. 4, 7 및 8의 결과에서 방전영역에 충전된 충전물질이 CH_3CN 의 분해에 중요한 영향을 미친다는 것이 확인되었다. 더욱 상세한 비교를 위하여 충전물질에 따른 CH_3CN 의 제거율과 SED(specific energy density)와의 상관관계를 Fig. 9에 나타내었다. BaTiO_3 가 충전된 경우 CH_3CN 의 분해는 공급된 에너지 밀도와 선형적 관계가 있으므로 유사 일차반응에 속한다. 즉, BaTiO_3 가 충전된 PBPR에서의 CH_3CN 의 분해는 반응기로 공급되는 에너지 밀도의 유일한 함수라는 것을 말해준다.

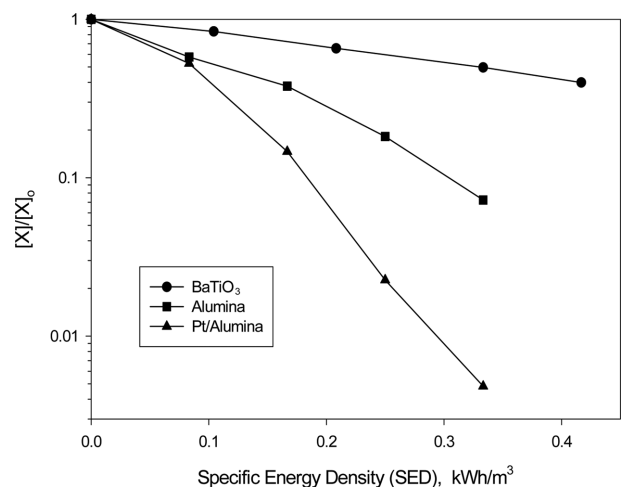


Fig. 9. Effects of packing materials on the decomposition of methyl cyanide (humidity of supplied airflow: RH 8% at 25°C ; inlet concentration of CH_3CN : 1000 ppm).

알루미늄과 백금/알루미늄이 충전된 플라즈마 반응기에서의 CH_3CN 의 분해는 높은 에너지 밀도에서 증가가 더욱 두드러진다. 그러나 공급된 에너지 밀도와 제거율과의 상관관계가 선형적이지 않으므로 이는 반응이 더 이상 일차반응 즉, 에너지 밀도만의 함수가 아니라는 것을 알 수 있다. 이와 비슷한 결과를 CNCI의 경우[5]에서도 확인하였다.

반응기에 충전된 알루미늄과 Pt알루미늄의 비표면적은 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 비표면적이 거의 없는 BaTiO_3 에 비하여 상당히 높은 편이며 플라즈마 방전에 의하여 반응기 내부의 온도가 일정부분 높아지는 것이 관찰되었다. 그러므로 알루미늄 또는 Pt알루미늄이 충전된 PBPR의 경우 CH_3CN 의 분해반응 시 플라즈마 효과와 함께 충전물에 의한 흡착 또는 촉매효과가 동시에 작용하는 것으로 추측이 가능하다. 또한 Fig. 7과 8에서 HCN의 배출농도가 감소하는 것 역시 알루미늄과 Pt알루미늄에 의한 열촉매 효과와 관련이 있는 것으로 예측된다.

3-4. 분해대상 물질에 따른 분해율 비교

시안화합물들과 대표적인 VOC 물질인 트리클로로에틸렌(TCE, trichloroethylene)의 분해거동을 비교하기 위하여 제거율(degree of removal, $[X]/[X]_0$: $[X]$: 배출구 농도, $[X]_0$: 입구농도)을 SED의 함수로 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10의 TCE 및 CNCI에 대한 데이터는 본 연구팀에서 이미 보고된 결과[5,6]를 활용한 것이며 HCN에 대한 데이터는 Fraser 등[3]이 보고한 결과를 외삽한 것이다.

Fig. 10의 그래프로부터 TCE는 저온플라즈마 반응기에서 비교적 쉽게 분해되는 VOC 물질[7]이라는 것을 확인할 수 있다. 반면 시안 화합물들은 TCE에 비하여 상대적으로 저온플라즈마 반응기에서 쉽게 분해되지 않는 것을 알 수 있다. 그렇다면 시안 화합물들과 TCE의 분해율 차이가 무엇 때문일까 하는 의문이 남게 된다. Krasnoperov 등[8]이 대기압 공기중 저온플라즈마 상태에서 분자들의 분해는 산소분자의 이온화에너지(12.06 eV)와 밀접한 관계가 있는 것으로 제안하고 있다. 즉 공기의 주성분 중의 하나인 산소가 전자충돌에 의하여 이온화가 되고 이온화된 산소와 분해대상 분자들 간의 빠른 전하이동(charge-transfer)에 의한 반응 메커니즘을 따른다는 것이다. 만약 Krasnoperov 등의 제안이 타당하다면, 산소분자의 이온화 에너지보다 낮은 분자의 저온플라즈마 상태에서의 분해는 상대적으로 쉬운 반면, 산소분자의 이온화 에너지보다 높은 분

자의 경우는 그 반대현상이 나타나게 될 것이다. 시안 화합물들의 이온화 에너지(CNCI: 12.49 , HCN: 13.8 , CH_3CN : 12.2 eV)가 산소 분자의 이온화 에너지보다 모두 높은 반면 TCE의 이온화 에너지는 9.45 eV 로 산소분자의 이온화 에너지에 비해 낮다. 그러므로 Fig. 10의 결과는 Krasnoperov 등의 제안과 같이 산소분자의 이온화 에너지와 관련하여 어느 정도 설명이 가능하다. 그러나 저온플라즈마 상태에서의 반응속도론에 대한 더욱 세밀한 고찰을 위하여서는 더 많은 연구결과들이 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

충전형 저온플라즈마 반응기에서 CH_3CN 과 CNCI의 분해반응을 반응기에 공급되는 방전전력, 운반기체인 공기의 습도 및 방전영역 내의 충전물질의 변화에 따라 관찰하였다. 시안화합물의 분해에 운반기체인 공기 중 습도는 시안화합물의 분해에 부정적으로 영향을 미치는 것이 확인되었다. 그러나 알루미늄 또는 Pt알루미늄이 충전된 PBPR의 경우 방전전력이 높아짐에 따라 플라즈마반응뿐만 아니라 촉매반응 효과도 동시에 나타남으로 공기 중 수분에 의한 부정적인 영향이 사라지며 동시에 시안화합물의 분해율이 증가하는 것을 확인하였다. TCE와의 비교 결과 시안화합물들은 저온플라즈마 조건에서 분해되기가 어려운 물질인 것으로 확인되었으며, 그 이유로 산소분자의 이온화 에너지와 관련지어 설명할 수 있었다.

참고문헌

1. Agarwal, S. K., Spivey, J. J. and Tevault, D. E., "Effects of Water Vapor in the Catalytic Destruction of Cyanogen Chloride," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 911 (1993) and "Kinetics of the Catalytic Destruction of Cyanogen Chloride," *Appl. Catal. B: Environmental*, **5**, 389-403(1995).
2. Klinghoffer, A. A. and Rossin, J. A., "Catalytic Oxidation of Chloroacetonitrile over a 1% Platinum Alumina Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(2), 481-486(1992).
3. Fraser, M. E. and Sheinson, R. S., "Electric Discharge-Induced Oxidation of Hydrogen Cyanide," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **6**(1), 27-38(1986).
4. Ryu, S. G., Park, M. K., Park, H. B., Lee, H. W., Lee, G. W. and Hwang, K. C., "Destruction of CK(Cyanogen Chloride) in a Non-thermal Plasma Reactor," Report Number: GSDC-407-020322, Agency for Defense Development(2002).
5. Park, M. K., Ryu, S. G., Park, H. B., Lee, H. W. and Lee, C. H., "Decomposition of Cyanogen Chloride by Using a Packed-Bed Plasma Reactor at Dry and Wet Air in Atmosphere Pressure," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **24**(1), 117-136(2004).
6. Lee, H. W., Ryu, S. G., Park, M. K., Park, H. B. and Hwang, K. C., "Decomposition of Trichloroethylene Using a Ferroelectric Packed-Bed Plasma Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(3), 368-376(2003).
7. Yan, K., van Heesch, E. J. M., Pemen, A. J. M. and Huijbrechts, P. A. H. J., "From Chemical Kinetics to Streamer Corona Reactor and Voltage Pulse Generator," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **21**(1), 107-137(2001).
8. Krasnoperov, L. N., Kristopa, L. G. and Bozzelli, J. W., "Study of Volatile Organic Compounds Destruction by Dielectric Barrier Corona Discharge," *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**(1), 248-256(1997).

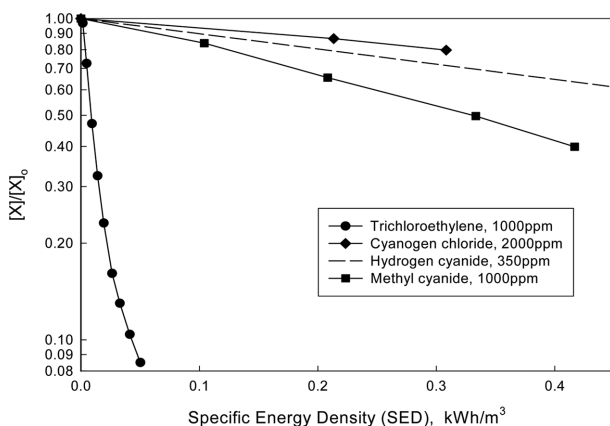


Fig. 10. Degrees of removal for cyanides and trichloroethylene in non-thermal plasma reactor of BaTiO_3 packed (humidity of supplied airflow: RH 8% at 25°C).