

열플라즈마에 의한 CFC의 분해공정

차 우 병 · 최 경 수 · 박 동 화[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 4월 7일 접수, 1998년 7월 20일 채택)

Decomposition Process of CFC by Thermal Plasma

Woo-Byoung Cha, Kyung-Soo Choi, and Dong-Wha Park[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received April 7, 1998; accepted July 20, 1998)

요 약: 환경 문제와 관련하여 오존층 파괴의 주요 원인으로 알려진 CFC를 열플라즈마를 이용하여 완전하게 분해하였다. CFC113(C₂Cl₃F₃)을 선정하여 열플라즈마 분해에서의 적절한 공정 조건을 검토하였다. 실험에 앞서, 상압에서 300 K~5000 K범위에서 CFC113, H₂, O₂간의 열역학적 화학평형조성을 고찰함으로써 CFC113의 분해·생성의 경향을 알 수 있었다. 실험은 상압, 상온에서 CFC113과 H₂, O₂ 혼합가스의 주입량, 그리고 냉각관 직경의 변화에 따른 분해생성물을 조사하였고 이를 기체크로마토그래피로 분석하였다. 그 결과, 각각 99.99%이상의 분해율을 보였다. CFC113 /H₂ = 1/3에서 O₂비가 증가할수록 CO로의 전환율은 감소하였다. CFC113/O₂ = 1/1, 1/1.5, 1/2에서 H₂비가 3이상 증가될수록 CO로의 전환율이 증가하였다. 그 이유는 H₂첨가가 증가할수록 환원분위기에서 H₂O가 생성되고 CO₂생성량이 감소하기 때문이다. DC power가 증가하여도 CO로의 전환율 변화는 차이가 없었으며, 총유량이 증가할 경우 CO전환율이 약간 감소하는 경향을 보였다. 냉각관의 직경을 8 mm에서 4 mm로 작게 할 경우 빠른 냉각속도로 인하여 CO로의 전환율이 증가하였다.

Abstract: Concerned with environmental issue, a new decomposition method for CFCs that caused the destruction of ozone layer was proposed. Using thermal plasma process, CFC113 decomposed completely. In order to quantify the tendency in decomposition and recombination of CFC113, thermodynamic equilibrium calculations were performed. The calculation was conducted with CFC113, H₂, O₂ at 1 atm and 300 K~5000 K. In the experiment, products which are generated after decomposition in the plasma were examined by varying reacting gases(H₂, O₂) flow rates and the changes of inside diameters of quenching tubes. Decomposition products were analyzed using Gas Chromatograph. The results are very promising with a decomposition efficiency greater than 99.99%. As to CFC113/H₂ = 1/3, conversion to CO decreased with increasing O₂ ratio. When CFC113/O₂ = 1/1, 1/1.5 and 1/2, conversion to CO increases above H₂ ratio of 3. The change of CO conversion is not sensitive to power changes. As total flow rate increased, CO conversion was slightly decreased. When the inside diameter of the quenching tube was changed from 8mm into 4mm, CO conversion was increased due to enhanced quenching rate.

Key words: CFC, Thermal Plasma, Quenching, Decomposition

1. 서 론

CFC(chloro fluoro carbon)는 오존층을 파괴하는 물질에 관한 "몬트리얼 의정서"가 채택되면서 프레온의 환경파괴에 대한 국제적인 대응이 본격화되었다[1,5,6]. 특히 냉동기, 에어컨 등에 사용되는 프레온류에 대한 오존층 파괴메카니즘은 프레온류가 대기중에 방출되어 성층권에 도달하면 고에너지를 가진 태양광에 의해 분해되어 염소원자를 방출하게 되고, 이 염소원자 및 산화염소라디칼(CIO)은 빠른 속도로 연쇄반응들이 일어나 성층권에 광범위하게 분산되면서 오존층을 파괴하게 된다[1,3-5]. 또한, 오존층의 파괴뿐만 아니라 온난화효과에도 많은 영향을 미치고 있다. 한 분자당 CO₂보다 약 10000~20000배의 지구 온난화효과를 가질 뿐 아니라, 지구온난화율도 CO₂(55%) 다음으로 24%를 차지하는 심각한 물질임이 밝혀졌다[2,4]. 또한, 기존의 프레온류가 계속 사용된다면 매년 3~7%씩 증가하여 2030년에는 지구 평균 농도가 CFC12의

경우 0.9~3.5 ppb 정도로 심각한 상황이 된다는 보도가 있다[2]. 지구온난화를 일으키는 특정프레온류는 대기권 중에 대량으로 오랫동안 체류함으로써 그 문제성은 더욱 심각해진다. 이에 프레온류에 대한 대책들이 없다면 21세기에도 심각한 상황은 계속되어 지구 전체에 큰 영향을 끼칠 것이 분명하다. 따라서 현재까지 프레온류에 대한 대체물질의 개발이 활발히 진행되어 선진국에서는 CFC의 생산이 중단되었으며 냉매 및 발포제로 사용되는 CFC는 HFC, HCFC 및 탄화수소로 대체되고 있다. 그러나 CFC113과 같은 세계적 경우에는 적당한 대체물질이 개발되지 못하고 있으며 국제협약에 의해 개발도상국들은 2005년까지 CFC를 사용할 수 있게 되어 있다. 이에 따라 CFC113과 같은 CFC류 및 추가로 규제될 HCFC류를 분해, 폐기하여 안전하게 처리 할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

프레온 분해기술은 연소법, 촉매법, 시약법, 초임계수법, 열플라즈마법 등으로 나눌 수 있는 데[4,7] 이 중 열플라즈마법은 고온, 화학적 고활성, 고엔탈피의 특징을 갖고 있으므로 공정상 많은 가능성을 갖고 있어서 좋은 연구결과가 기대되고 있다. 분해율에서는 99%이상의 좋은 결과를 얻고 있지만 분해 생성물의 안정화를 포

[†] 주 저자 (e-mail: dwpark@munhak.inha.ac.kr)

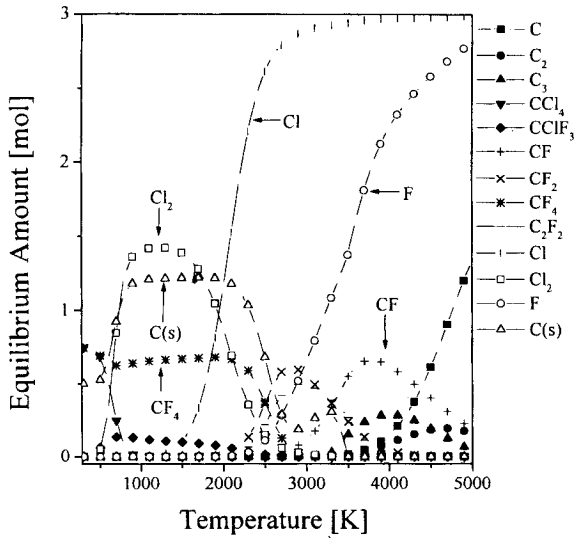


Figure 1. Equilibrium amounts of CFC 113 1 mol.

합한 상용화 공정까지 고려한 연구는 아직 큰 성과를 얻지 못하고 있다[8-11,13]. 열플라즈마에 의한 분해공정은 그 동안 여러 플라즈마 장치의 개발로 발생 장치에 대한 선택의 범위가 넓으며, 온도, 압력, 조성 등 여러 조작 조건에서 사용할 수 있으므로 처리 물질들의 선택이 용이한 특징이 있다. 또한 다른 장치에 비교하여 공정이 매우 간단하다. 고온(10000 K 이상)까지 발생 가능한 열플라즈마에서는 CFCs 등과 같은 난분해성 유기물질들이 쉽게 분해될 수 있으며, 완전한 원소, 이온, 라디칼로 변화시킬 수 있으므로 냉각속도 조절을 통하여 분해대상물질과는 다른 새로운 물질들의 생성이 쉽게 이루어질 수 있다. 빠른 분해속도와 재결합속도를 갖고 있으므로 기존의 분해법보다 scale up했을 경우 대용량치리에 유리하며, 대기압하에서 연속적인 분해가 가능하다. 다른 분해공정의 경우 불순물이 반응에 영향을 크게 미쳐 부반응을 일어날 가능성이 있기 때문에 장치상·반응상의 영향이 치명적일 수 있지만 고온의 열플라즈마공정에서는 CFCs, 대체 CFCs, 유기염소 화합물 등이 모두 원자, 이온, 라디칼 등으로 분해되므로 공존하는 불순물들의 분해가 쉽게 이루어지고 빠른 냉각속도와 더불어 냉각속도의 조절이 가능하므로 분해 후 생성되는 dioxins, NO_x, SO_x, CO₂ 등 유해한 물질들이 급냉 (quenching)과정을 통하여 제어될 수 있다[12-14]. 따라서 본 연구에서는 열플라즈마가 갖고 있는 특성을 이용하여 프레온의 분해공정에 대하여 검토하였다. 본 실험에서는 대상 프레온류로서 CFC113을 선정하여 사용하였다.

2. 열역학적 평형 고찰

상압, 300~5000 K 온도에서 Gibbs free energy 최소화 이론에 근거하여[15] 상용 계산 프로그램으로 개발된 GTT-ChemSage를 이용하여 혼합 조성에 따른 열역학적 평형상태에서의 화학 조성을 고찰해 봄으로서 CFC113이 분해·생성되는 경향을 파악하였다. 열역학적 평형상태에 대한 계산 결과는 Figures 1~3에 나타내었으며, 계산된 물질 중에서 평형조성이 10⁻³ mol 이상인 물질들을 표기하였다.

2.1. CFC113 1 mol 단독분해

CFC113만을 분해한 계산 결과를 Figure 1에 나타내었다. 고온에서 모두 분해가 일어나 CFC구성원소인 C, Cl, F 원자나 라디칼화

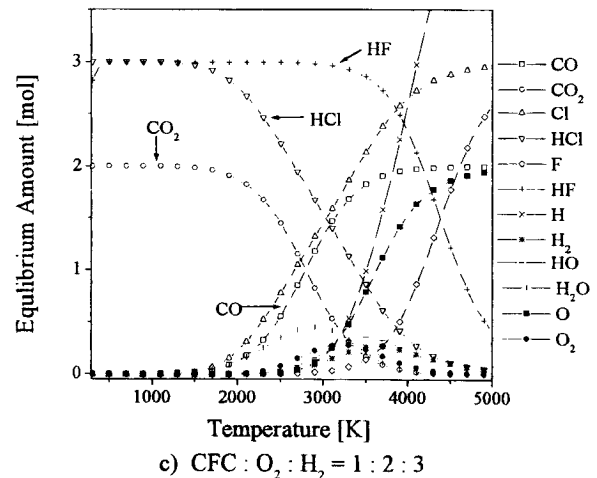
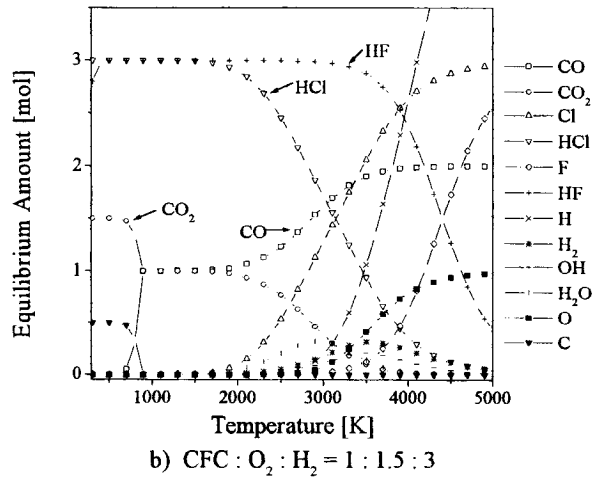
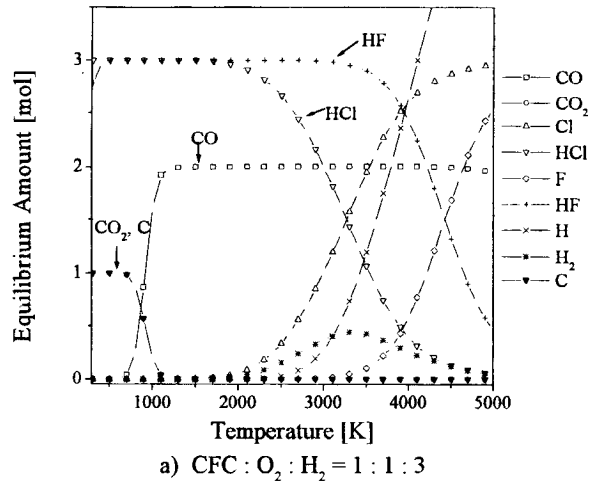


Figure 2. Equilibrium amounts of CFC 113, O₂, H₂.

하였을 때 평형온도가 낮아지면서 3000 K부터 CFC류의 모체인 CF, CF₂, C₂F₂ 물질들이 계산되었다. 2000 K부터 저온으로 갈수록 또다른 CFC인 CF₄, CClF₃, CCl₄가 다시 재결합되고 주로 C₂와 C(s)의 생성이 뚜렷이 나타났다. 이로부터 CFC만을 단독으로 분해했을 때 고온에서 모두 분해가 가능하지만 다시 다른 종류의 CFC 류, halocarbon이 재생성되므로 분해조건으로서 불충분하다.

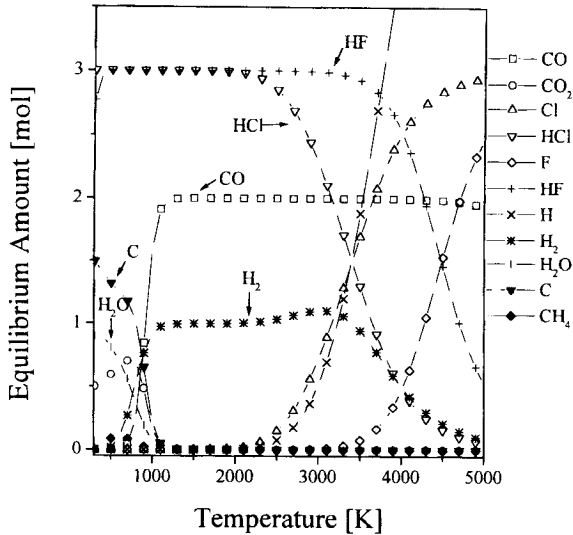


Figure 3. Equilibrium amounts of CFC 113 1 mol, O₂ 1 mol, H₂ 4 mol.

2.2. CFC113 1 mol + O₂ 1~2 mol + H₂ 3 mol

Figure 2는 CFC113 1 mol, H₂ 3 mol로 고정시키고 O₂를 각각 1, 1.5, 2 mol로 변화시켰을 때의 화학조성을 나타내는 계산결과이다.

Figure 2a)는 O₂ 1 mol의 조건일 경우로서, 약 5000 K이상에서 Cl, F가 몰수만큼 존재하고 HF, HCl이 각각 3500 K, 2200 K이하에서 3 mol씩 존재한다. CO는 1100 K이상의 고온에서 2 mol 존재하다가 1100 K 근처에서 감소하기 시작하여 상온에서는 존재하지 않게 되고, C(s)와 CO₂가 1000 K에서 생겨 700 K 근처에서 상온까지 1 mol 존재한다. Cl₂, F₂는 전 온도범위에서 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있었으며, H₂는 2000~5000 K 사이에서 미량 존재하는 것을 확인하였다.

Figure 2b)는 O₂가 1.5 mol, H₂가 3 mol의 조건일 경우이다. 이는 물 (steam)을 주입하는 것을 상정하여 계산한 것이다. Cl, F, H, HF, HCl 등은 Figure 2a)에서와 같은 경향을 보이고 있으며, 고온에서 O가 3000 K 이상에서 존재하는 것을 볼 수 있다. 800~3200 K 범위에서는 Figure 2a)와 비교하여 CO는 감소하고 CO₂는 증가한 것을 알 수 있다.

Figure 2c)는 O₂가 2 mol인 경우이다. Cl, F, H, HF, HCl은 Figure 2a)의 경향과 비슷하였지만, CO는 고온에서 2 mol 존재하다가 3600 K 근처부터 감소하여 1800 K 이하에서 상온까지는 존재하지 않고, 반면 CO₂는 4000 K 근처부터 조금씩 증가하다가 2500 K 이하부터는 2 mol로 유지된다. C(s)는 거의 존재하지 않는다.

위의 계산 결과로부터 고온에서는 각 원소, 라디칼로 완전히 분해되고 C(s)형태가 보이지 않으며, C + O → C(s), CO, CO₂ 형태로, H + (F·Cl) → HF, HCl, Cl₂ 형태로 나타나는 것을 알 수 있었다.

2.3. CFC113 1 mol + O₂ 1 mol + H₂ 4 mol

Figure 3은 산소의 양을 일정하게 하고 H₂를 양론비보다 과량으로 첨가했을 경우로서 Figure 2a)와 비교하였다. CFC113 1 mol, O₂ 1 mol로 일정하고 H₂가 4 mol일 경우로서 CO, HF, HCl의 경향은 H₂ 3 mol일 경우와 거의 일치한다. 그러나 과량의 H₂첨가로 인하여 1200~3000 K 범위 부근에서 H₂가 1 mol 존재하고, 1200 K 이하에서 CO₂가 현저하게 감소하고 대신 H₂O와 C(s)는 증가하는 경향을 보인다. 또한 1000 K에서 미량의 CH₄가 생성되기 시작

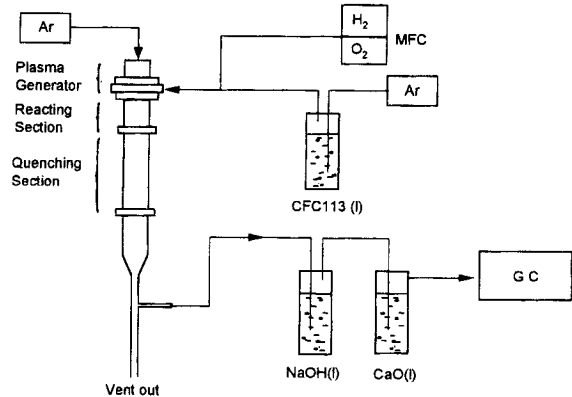


Figure 4. Schematic diagram of CFC 113 decomposition process.

하여 500 K에서 최대치를 갖는 것이 확인되었다. 이로부터 H₂유량 증가로 인하여 CO₂량이 감소하는 것을 알 수 있다.

위의 열역학적 화학평형농도 계산 결과를 기초하여 화학평형상태에서의 각 성분의 양과 실험에서 얻어지는 결과를 비교할 수 있었다.

3. 실험

열플라즈마 공정을 이용한 CFC 분해 장치를 Figure 4에 나타내었다. 상압하에서 직경 6 mm의 텅스텐 음극봉과 내경 8 mm의 양극노즐간에 아크 방전에 의하여 알콘플라즈마를 발생시켜 반응부와 냉각부를 따라 흐르게 하였다. 반응부는 내경 8 mm, 길이 6 cm의 이중 수냉관을 사용하였고 냉각부는 각각 내경 8 mm, 6 mm, 4 mm, 그리고 길이 40 cm의 3종류의 이중 수냉관을 제작하여 사용하였으며, 반응관의 내경 변화에 따른 냉각 속도의 영향을 알아보았다. CFC113은 상온에서 Ar을 운반기체로 사용하여 공급하고, 혼합 기체 H₂, O₂는 MFC (mass flow controller)를 이용하여 양극 노즐 바로 아래 부분인 반응부에 주입시켰다.

반응·냉각후의 분해가스 생성물은 aspirator를 이용하여 강제 배기시켜 NaOH 수용액과 CaO 수용액으로 중화반응시킨 다음 혼합가스를 기체크로마토그래피(GC)로 분석하였다. 분해생성물 중에서 CO 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion of CO} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}$$

한편, 본 CFC 분해공정에 사용한 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 분해율

CFC113의 분해율은 GC와 GC mass을 통하여 정량분석을 하였다. 10⁴K 정도의 Ar 플라즈마와 상온상태에서의 CFC113, H₂, O₂ 및 Ar 운반기체 등의 혼합기체가 고르게 혼합되면서 분해가 일어난다. 분해율은 CFC113 분해시 새로운 CFC류가 생성되지 않는 것을 기준으로 하여 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Decomposition efficiency} = 1 - \frac{[\text{CFC 113}]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{CFC 113}]}$$

이때 계산에 사용한 [CFC 113]값은 실험공정 중 중화과정을 거치기 전에 냉각관 바로 아래부분에서 채취한 가스를 분석한 값을 사

Table 1. Experimental Conditions

Plasma input power	5~7 kW
Plasma generating gas	Ar 10 l/min
Reacting gas flow rates	
CFC113 (C ₂ Cl ₃ F ₃)	1.69 g/min~3.37 g/min (1.5×10 ⁻⁴ mol/s~3.0×10 ⁻⁴ mol/s)
O ₂	0.2 l/min~0.8 l/min (1.5×10 ⁻⁴ mol/s~6.0×10 ⁻⁴ mol/s)
H ₂	0.6 l/min~1.2 l/min (4.5×10 ⁻⁴ mol/s~9.0×10 ⁻⁴ mol/s)
Inside diameter of quenching tube	4 mm, 6 mm, 8 mm

Table 2. 분해율

CFC113[g/min]	Flow Rate		분해율[%]
	H ₂ [l/min]	O ₂ [l/min]	
1.69	0.6	0.2	99.991
1.69	0.6	0.3	99.995
1.69	0.6	0.4	99.992
1.69	0.6	0.6	99.990

용하였다. 각각의 화학양론비조건에서 실시한 정량분석 결과, Table 2에 나타난 바와 같이 모든 조건에서 99.99%이상의 효과적인 분해율을 얻을 수 있었다.

4.2. O₂첨가에 따른 효과

Figure 5는 CFC113/H₂=1/3으로 고정하고 O₂비를 1~3 (0.2~0.6 L/min)으로 변화시켰을 때의 CO와 CO₂전화율을 나타낸 것이다. O₂비가 1일 경우 주로 CO가 생성되었으며 O₂양이 증가할수록 CO로의 전화율은 감소하고 CO₂로의 전화율은 증가하여, O₂비가 2에서는 CO₂가 주로 생성되었으며, CFC113 : O₂ : H₂ = 1 : 3 : 3에서는 완전히 CO₂로 전환된 것을 알 수 있었다. 또한 H₂O가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 실험에서 H₂와 C(s)는 검출되지 않았다. 실험결과와 열역학적 평형 고찰을 비교해 보면 O₂의 유량변화에 따라 분석된 CO와 CO₂ 농도는 고온영역에서는 잘 일치하였으나, 1000 K이하 상온에서는 일치하지 않는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 고온에서 분해된 각 원소, 이온, 분자와 라디칼들의 재결합이 일어남과 동시에 좁은 수냉관을 지나면서 빠르게 냉각이 일어나며, 냉각이 완료되는 온도가 1000 K 근처에서 일어나기 때문인 것으로 볼 수 있다. 따라서 1000 K 정도의 온도에서 분해생성물들은 고온에서 상온까지 평형관계를 갖지 못하고 바로 상온으로 떨어진다는 것을 의미한다. 위의 실험으로 CO생성에 유리한 조건은 CFC113 : O₂ : H₂ = 1 : 1 : 3일 경우였다.

4-3. H₂첨가에 따른 효과

CFC113/O₂ = 1/1, 1/1.5, 1/2 비로 고정시키고 H₂의 비를 3~3.75 (0.6~0.75 L/min)로 변화시킬 경우의 3가지 실험을 행하였다. Figure 6은 CFC113/O₂ = 1/1인 경우로서 H₂양이 증가할수록 CO전화율이 증가되고 H₂비가 3.75인 0.75 L/min에서는 CO전화율이 1이 되었다. 그 이유는 H₂과량의 환원분위에서 CO₂로의 전환이 억제되면서 H₂O가 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 또한, CFC113/O₂ = 1/1.5와 1/2에서 H₂를 증가시킬수록 CO전화율이 증가하다 증가율이 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 위 실험으로부터 완전히 CO로 전환된 것을 확인할 수 있었으며, 열역학적 평형 고찰과의 차이는 냉각속도의 차이로 생각되며 1000 K 근처에서의 평형농도

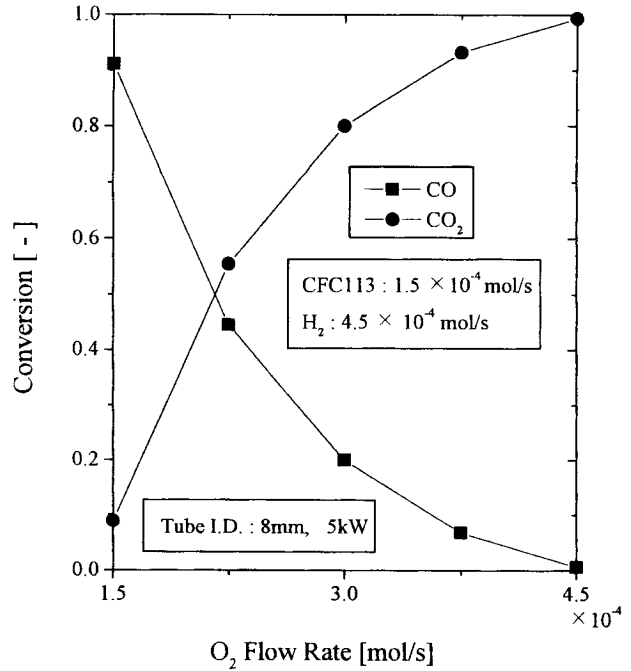


Figure 5. Effects of O₂ flow rates on conversion at CFC 113 : H₂ = 1 : 3.

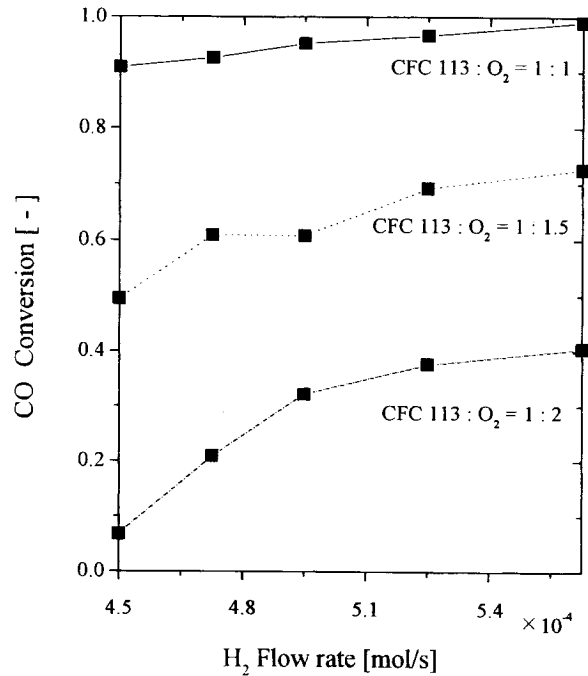


Figure 6. Effects of H₂ flow rates on conversion at different ratio of CFC 113 and O₂.

가 실험치와 비슷하게 나타났다.

4.4. Power 증가에 따른 효과

Figure 7은 DC plasma power를 5~7 kW, CFC113 : O₂ : H₂ = 1 : 1 : 3일 때 전화율을 나타낸 것이다. DC power가 증가하여도 CO전화율의 증가는 미미하게 나타났다. 그 이유는 DC power가 증가하

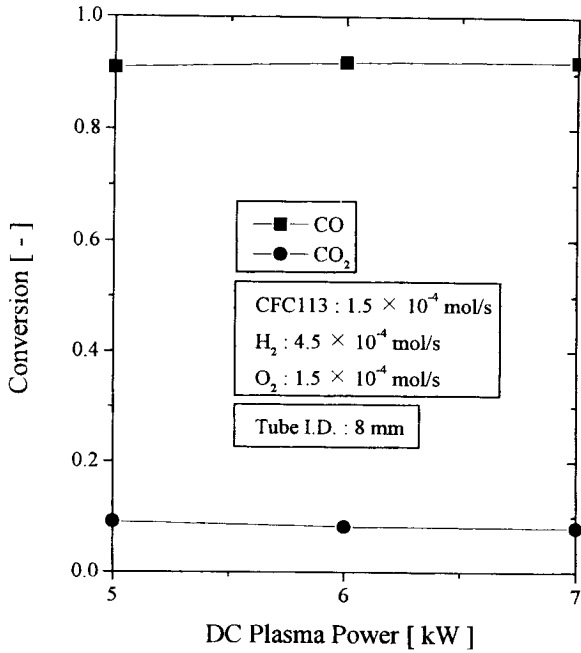


Figure 7. Effects of DC power on conversion at CFC 113:O₂:H₂ = 1:1:3.

여도 플라즈마 불꽃의 온도는 약 10⁴ K에서[16] 대략 몇 백 K 정도가 상승할 뿐, 커다란 온도변화를 갖지 않기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 공급되는 CFC의 주입량이 일정하고 주입된 모든 분자가 분해되는 온도인 3000 K 이상만 유지된다면 power 5kW에서도 충분히 분해되는 것을 알 수 있었다.

4.5. 유량증가에 따른 효과

CFC113:O₂:H₂ = 1:1:3의 조건에서 CFC113을 1.5×10⁻⁴~3.0×10⁻⁴ mol/s로 변화시킨 결과를 Figure 8에 나타내었다. 유량이 증가하면 CO전화율이 약간 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 CFC113 분해는 흡열반응이기 때문에 주입 입구에서 온도강하가 심하며 또한 bubbling시킨 CFC113 + H₂ + O₂ + Ar 혼합기체가 다량으로 주입되면서 혼합기체가 다량으로 주입되는 부분이 국부적으로 플라즈마 온도가 감소되어서 분해가 완전히 일어나지 않는 것으로 생각되어진다. 따라서 혼합기체의 양이 적을수록 분해가 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.

4.6. 냉각관 직경에 따른 효과

3종류의 냉각관 직경(4, 6, 8 mm)에 따른 CO로의 전화율을 Figure 9에 나타내었다. 전체적으로 냉각관 직경이 작을수록 CO전화율이 약간 높게 나타났다. 이는, 앞에서 분해생성물과 열역학적 평형조성 계산결과와의 비교에서 빠른 냉각속도로 인하여 상온에서의 생성물이 차이가 있었던 바와 같이, 직경이 작아지므로서 더 빠른 냉각이 이루어지기 때문이다.

5. 결 론

열역학적 화학평형조성 계산으로부터, CFC 분해시 온도에 따른 분해생성물의 조성을 살펴보았으며, 열플라즈마를 이용하여 CFC113을 분해한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열플라즈마 공정에서의 CFC113분해율은 99.99%이상으로 나타났다.

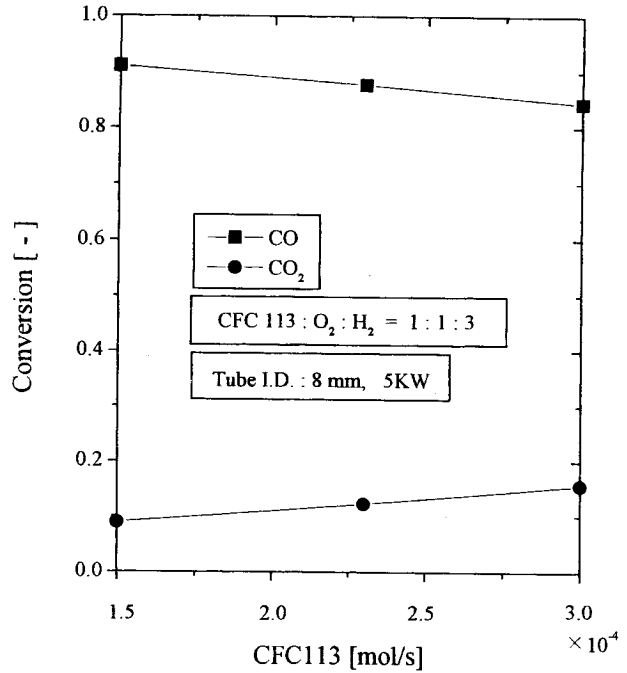


Figure 8. Effects of total flow rates on conversion at CFC 113:O₂:H₂ = 1:1:3.

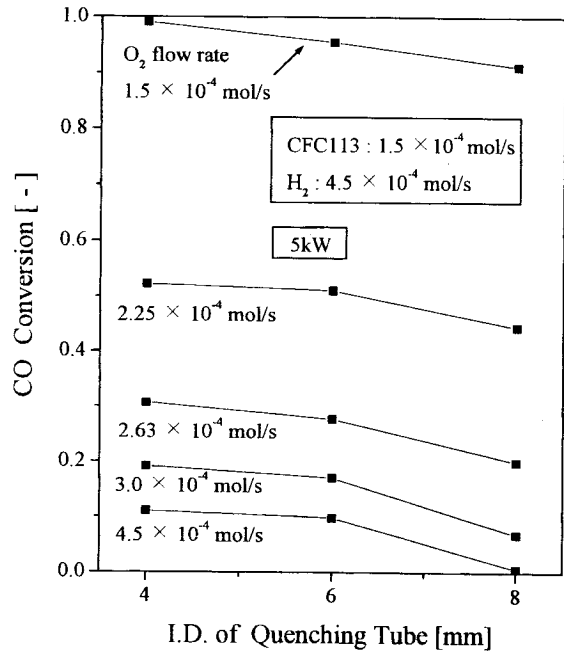


Figure 9. Effects of quenching tube I.D. on conversion at CFC 113:O₂:H₂ = 1:1~3:3.

2) CFC 113:H₂ = 1:3인 경우, O₂비가 1에서는 대부분 CO가 생성되었고, O₂량이 증가할수록 CO₂로의 전화율이 증가하다가 O₂비가 2부터는 대부분 CO₂가 생성되었다.

3) CFC 113:O₂ = 1:1인 경우, H₂비가 증가할수록 CO로의 전화율은 증가하였고 H₂비가 4부터는 CO로의 전화율은 1이 되었다.

4) CFC 113:O₂ = 1:1:3인 경우, DC power를 증가시켜도 CO 전화율의 차이는 없었다.

5) CFC 113:O₂=1:1:3인 경우, 총유량의 증가에 따라 CO 전화율이 다소 감소하였다.

6) 냉각관 직경을 작게 할수록 CO로의 전화를 상승이 뚜렷이 나타났다.

1000 K 근처이하에서의 열역학적 계산값과 실험값과의 차이는 고온에서 분해된 각 원소원들의 빠른 냉각속도로 인하여 1000 K 이하에서의 체류 시간이 매우 짧아지기 때문에 열역학적으로 완전한 평형조성을 갖지 못하지만 그 종류와 경향은 계산치와 유사하며, 냉각관 직경의 차이로 인한 CO전화율의 차이를 비교함으로써 냉각속도의 차이를 확인할 수 있었다.

이상과 같이 산업적으로 재이용 가능한 CO의 생성에 유리한 조건은 CFC:O₂:H₂=1:1:3일 때 H₂ 유량이 과량일수록, 냉각관의 직경이 작을수록 CO전화율이 1에 가까운 이상적인 분해생성물을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문 연구과제(과제번호 : 971-1106-040-1)연구비에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 村松久史, 公害と對策, **26**, 730(1990).
2. Ramanathan V., Cierone R. J., Singh H. B. and Kiehl J. T. *J. Geo. Res.*, **90**, 5547(1985).
3. Joseph Haggin, *C&EN*, (9), 27(1991).
4. 水野光一, 化學裝置, **32**, 27(1990).
5. 新階 央, 公害と對策, **25**, 1065(1989).
6. 新階 央, 公害と對策, **26**, 741(1990).
7. 水野光一, 公害と對策, **26**, 752(1990).
8. Sekiguchi Hidetoshi, Honda Takuya and Kanzawa Atsushi, *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, **13**, 463(1993).
9. 若林孟茂 · 水野光一 · 大内日出夫, 大氣汚染學會, **29**, 235(1994).
10. 梶家治, 電學志, **114**, 719(1994).
11. 關口秀俊 · 神澤 淳, 化學工學論文集, **19**, 925(1993).
12. Sundstrom D. W. and DeMichell R. L., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**, 114(1971).
13. Joseph F. Skrivan and Woldemar Von Jaskowsky, *AIChE*, **4**, 371(1965).
14. Sang-Heug Yun, Geon-Joong Kim, and Dong-Wha Park, *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 293(1997).
15. G. Eriksson and K. Hack, *Metall. Trans.*, **21**, 1013(1990).
16. Pierre Fauchais and Armelle Vardelle, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, **25**, 1258(1997).