

유전체 방전 플라즈마 공정에 의한 질소산화물 제거 공정 모델링 Modeling of Dielectric Barrier Discharge Plasma Process for the Removal of Nitric Oxide

목영선*
Young-Sun Mok*

<Abstract>

This study proposes a mathematical model to characterize the removal of nitrogen oxides in a dielectric barrier discharge plasma process. As well as the reactions between nitrogen oxides, water vapor, oxygen and nitrogen, the model takes into account the effect of ethylene often used as a chemical additive to reduce the power consumption of the process on the removal of nitrogen oxides. Since the concentrations of the radicals concerned in the main reactions including O, OH, H and N should be calculated to predict the removal efficiency of nitrogen oxides, they were theoretically derived. The parameters affecting the removal of nitrogen oxides, such as initial concentration, discharge power, humidity, and ethylene concentration were experimentally evaluated, which were compared with the calculated results to verify the validity of the model proposed. The predicted concentrations of several byproducts formed in this process were also presented and discussed. The effects of several parameters mentioned above on the removal of nitrogen oxides were reasonably described by the proposed model.

Key Words: dielectric barrier discharge, plasma, nitrogen oxides, mathematical model

1. 서 론

대표적인 대기오염물질의 하나인 질소산화물(NO_x)은 산성비, 호흡기 질환, 광화학 스모그 등 인체 및 환경에 많은 부정적인 영향을 미친다. 최근 들어, 대기중으로 방출되는 질소산화물에 대한 관심이 점차 고조됨에 따라 다양한 개

소에 적용이 쉽고 경제성을 지닌 새로운 기술을 개발하려는 연구가 국내외에서 활발히 진행중에 있다. 유전체 플라즈마 방전 공정(dielectric barrier plasma discharge process, 이하 DBD 공정)은 질소산화물의 제거를 위해 개발되고 있는 대표적인 기술의 하나로써 최근 10여년간 많은 연구 결과가 발표되어 왔다¹⁻³⁾.

* 정희원, 제주대학교 청정화학공학과, 조교수,
KAIST, Ph.D/ smokie@cheju.ac.kr
690-756 제주도 제주시 아라1동 1번지

Assistant Prof., Dept. of Chemical Engineering
Cheju National University
KAIST, Ph.D/ smokie@cheju.ac.kr

일반적으로, DBD 반응기는 두 개의 평판 전극이나 동축 원통형 전극으로 구성되며, 전극 사이에는 유전체가 삽입된다¹⁾. 한 전극에는 60 Hz에서 수 kHz 범위의 교류 고전압이 인가되며, 다른 전극은 접지되어 있다. 인가된 전압이 전극사이를 흐르는 배기ガ스의 절연을 파괴할 수 있는 전압보다 크면, 방전이 일어나 배기ガ스는 플라즈마 상태가 되며 전극 양단에는 전류가 흐르게 된다.

DBD 공정은 유전체 충진물의 종류, 전극 지름, 인가 전압, 주파수, 반응온도, 가스조성 등과 같은 반응기 파라미터와 운전변수에 대해 많은 실험적인 연구가 진행되어 왔으나¹⁻⁵⁾, DBD 공정에서 일어나는 질소산화물 제거반응의 이해, 공정의 성능 해석 및 효과적인 공정 설계를 위해서는 공정의 모델링이 뒷받침되어야 한다. 그러나 이 분야에 있어서 모델링에 대한 연구는 현재까지 미흡한 실정이다^{2, 6, 7)}.

본 연구에서는 DBD 공정에 적용할 수 있는 수학적 모델을 제시하였는데, 이 모델의 장점은 실험식 혹은 경험식을 도입한다거나 실험데이터로부터 어떤 미지의 파라미터를 결정해야 하는 불편함이 없이 운전조건만을 가지고 모델의 계산을 수행할 수 있다는 점이다. DBD 공정에서 질소산화물의 제거에 영향을 줄 수 있는 변수는 초기농도, 방전 전력, 수분 함량 등이며, 본 연구에서는 이들 변수의 영향이 실험적으로 평가되었고 모델의 계산결과와 비교함으로써 모델의 타당성을 검증하였다. 문헌에 의하면 에틸렌은 NO의 산화반응을 촉진하는 첨가제로 잘 알려져 있으며⁷⁻⁹⁾, 에틸렌이 NO의 저감에 미치는 영향도 살펴보았다. 본 연구에 사용된 반응기는 동축 원통의 형상을 자기고 있으며 전극사이에는 유전체로 유리구슬을 충진하였고, 고전압 공급장치로는 60 Hz 교류 (AC) 변압기가 사용되었다.

2. 모델 설명

2.1. NO 제거반응 기구

DBD 반응기에 플라즈마 방전이 일어나면 양이온, 음이온, 라디칼, 들뜬 상태의 분자 등 다양한 종류의 활성 성분이 생성되지만^{10, 11)}, 이중에서 NO의 제거에 관여하는 것은 O, OH, HO₂, O₃, N과 같은 라디칼 성분들이다^{2, 7)}. NO

의 한 제거경로는 N₂로 환원되는 반응이며, 다른 하나는 NO₂로 산화되는 반응이다. Table 1에는 NO 제거에 관련된 반응과 반응속도 상수들이 정리되어 있다^{2, 10-13)}.

Table 1. Reactions for the removal of NO^{2, 10-13)}

reaction	rate coefficient*	
NO+O→NO ₂	$k_1=1.0\times10^{-31}(T/300)^{-1.6}[M]$	R1
NO+OH→HNO ₂	$k_2=6.6\times10^{-12}$	R2
HNO ₂ +OH→NO ₂ +H ₂ O	$k_3=1.8\times10^{-11}\exp(-390/T)$	R3
NO ₂ +OH→HNO ₃	$k_4=1.0\times10^{-11}$	R4
NO+HO ₂ →NO ₂ +OH	$k_5=3.7\times10^{-12}\exp(240/T)$	R5
NO+O ₃ →NO ₂ +O ₂	$k_6=1.8\times10^{-12}\exp(-1370/T)$	R6
NO ₂ +O→NO+O ₂	$k_7=6.5\times10^{-12}\exp(120/T)$	R7
N+OH→NO+H	$k_8=5.8\times10^{-11}$	R8
N+HO ₂ →NO+OH	$k_9=2.2\times10^{-11}$	R9
N+O ₂ →NO+O	$k_{10}=4.4\times10^{-12}\exp(-3220/T)$	R10
N+NO→N ₂ +O	$k_{11}=2.4\times10^{-12}$	R11
NO ₂ +N→N ₂ O+O	$k_{12}=3.0\times10^{-12}$	R12
HNO ₃ +OH→NO ₃ +H ₂ O	$k_{13}=1.5\times10^{-14}\exp(650/T)$	R13
HNO ₃ +O→NO ₃ +OH	$k_{14}=1.66\times10^{-11}$	R14

(*unit: cm³/molecules/s; M: three-body reaction partner)

산소가 없을 때에는 식 (R11)에 따라 N 라디칼에 의해 NO의 대부분이 N₂로 환원된다. 그러나 산소가 존재할 때에는 식 (R1)-(R3), (R5), (R6)에 나타낸 바와 같이 O, OH, HO₂ 라디칼 및 오존 (O₃)에 의해 NO₂로 산화되는 반응이 우세하게 일어난다¹⁴⁾. 일부의 NO₂는 식 (R4)에 의해 HNO₃로 산화되거나 혹은 NO₃로 산화될 수도 있으나, O 라디칼에 의해 NO₂가 NO₃로 산화되는 반응은 매우 느리며, O 라디칼은 NO₃를 NO₂로 빠르게 환원시키므로¹³⁾, DBD 공정에서 NO₃의 생성은 무시될 수 있다. 식 (R7)과 (R12)에 제시한 바와 같이 NO₂는 N₂O나 NO로 환원되기도 한다. 위에 언급한 바와 같이 N 라디칼이 NO를 N₂로 환원시킬 수 있을지라도, N 라디칼은 식 (R8)-(R10)과 같이 NO의 생성에도 관여한다. 따라서, 산소와 수분이 존재할 때에는, N 라디칼에 의한 NO의 환원 속도와 N 라디칼에 의한 NO의 생성속도가 거의 상쇄된다.

라디칼 성분들은 Table 2의 식 (R18)과

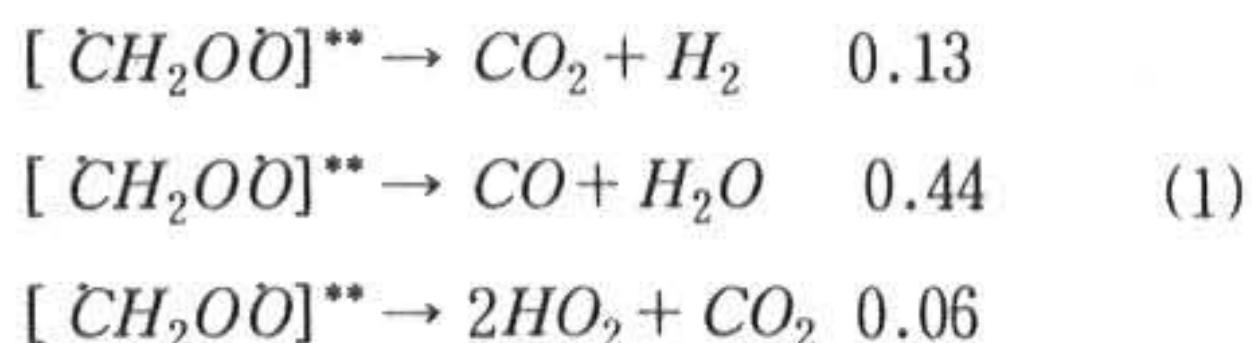
(R21)처럼 HO₂나 O₃과 같은 또 다른 산화성 분을 생성하여 식 (R5)-(R6)과 같은 NO의 산화반응을 일으키기도 하나, 서로 재반응하여 활성이 없는 H₂O와 O₂가 되기도 하는데, 이러한 원하지 않는 반응들은 NO의 제거반응 속도를 떨어뜨린다.

Table 2. Radical disappearance reactions ^{2, 13)}

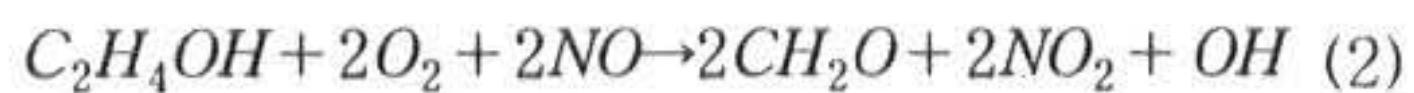
reaction	rate coefficient*	
OH+OH→H ₂ O ₂	k ₁₅ =6.5×10 ⁻³¹ [M]	R15
OH+O ₃ →HO ₂ +O ₂	k ₁₆ =1.6×10 ⁻¹² exp(-1000/T)	R16
O+OH→H+O ₂	k ₁₇ =3.3×10 ⁻¹¹	R17
H+O ₂ →HO ₂	k ₁₈ =4.8×10 ⁻³² [M]	R18
OH+HO ₂ →H ₂ O+O ₂	k ₁₉ =1.1×10 ⁻¹⁰	R19
O+HO ₂ →OH+O ₂	k ₂₀ =5.8×10 ⁻¹¹	R20
O+O ₂ →O ₃	k ₂₁ =5.6×10 ⁻³⁴ [M]	R21
H+O ₃ →OH+O ₂	k ₂₂ =2.8×10 ⁻¹¹	R22
H+HO ₂ →OH+OH	k ₂₃ =5.7×10 ⁻¹¹	R23
OH+OH→H ₂ O+O	k ₂₄ =1.9×10 ⁻¹²	R24
OH+H ₂ O ₂ →HO ₂ +H ₂ O	k ₂₅ =1.1×10 ⁻¹²	R25
O+O ₃ →O ₂ +O ₂	k ₂₆ =8.3×10 ⁻¹⁵	R26

(*unit: cm³/molecules/s; M: three-body reaction partner)

문현에 보고된 바에 의하면 O 라디칼, 오존 그리고 OH 라디칼은 유기화합물의 분해반응에 있어서 매우 중요한 역할을 한다고 알려져 있다^{15, 16)}. 에틸렌 분해반응의 경우는 Table 3에 제시한 것과 같은 많은 반응을 일으킬 수 있으며, 분해과정중에 발생되는 일부 성분들은 NO의 산화반응을 촉진시킨다. 에틸렌은 O 라디칼과 반응하여 식 (R27)과 같이 메틸 라디칼을 생성할 수 있으며, 메틸 라디칼은 배기ガ스의 주요 구성성분중 하나인 산소와 결합하여 식 (R33)과 같이 NO를 NO₂로 산화시킬 수 있다. 또, 식 (R27), (R36), (R37)에 의해 발생된 HCO는 식 (R31)과 같이 산화성 라디칼인 HO₂를 생성할 수 있다. 이 HO₂ 라디칼은 Table 1의 식 (R5)로 나타낸 NO의 산화반응을 일으킬 수 있다. 일부의 에틸렌은 오존과 반응하여 포름알데히드와 에너지가 풍부한 2가 라디칼을 생성할 수 있는데, 이 2가 라디칼은 대기압, 상온에서 37 %는 안정화되고, 나머지는 다음과 같이 분해된다¹³⁾.



위의 반응에 의해서도 산화성 HO₂ 라디칼이 발생될 수 있다. 식 (R43)과 같은 에틸렌과 OH 라디칼의 반응은 매우 빠르게 일어나며 C₂H₄OH가 중간 물질로 생성된다. C₂H₄OH는 배기ガス 구성성분의 하나인 산소와 빠르게 반응한 다음 NO를 NO₂로 산화시킬 수 있는데, 이에 대한 총괄 반응은 다음과 같다¹⁷⁾:

Table 3. Reactions induced by the presence of ethylene^{12, 13, 17)}

reaction	rate coefficient*	
C ₂ H ₄ +O→CH ₃ +HCO	k ₂₇ =7.3×10 ⁻¹³	R27
C ₂ H ₄ +O→H+CH ₂ CHO	k ₂₈ =6.3×10 ⁻¹³	R28
CH ₃ +O ₂ →CH ₃ O ₂	k ₂₉ =1.0×10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-3.3} [M]	R29
CH ₃ +O→CH ₂ O+H	k ₃₀ =1.4×10 ⁻¹⁰	R30
HCO+O ₂ →HO ₂ +CO	k ₃₁ =5.5×10 ⁻¹²	R31
HCO+OH→CO+H ₂ O	k ₃₂ =1.7×10 ⁻¹⁰	R32
CH ₃ O ₂ +NO→CH ₃ O+NO ₂	k ₃₃ =4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	R33
CH ₃ O+NO→CH ₃ ONO	k ₃₄ =1.6×10 ⁻²⁹ (T/300) ^{-3.5} [M]	R34
CH ₂ CHO+O ₂ →CH ₂ O+CO+O ₂	k ₃₅ =3.0×10 ⁻¹⁴	R35
CH ₂ O+O→OH+HCO	k ₃₆ =1.7×10 ⁻¹³	R36
CH ₂ O+OH→H ₂ O+HCO	k ₃₇ =8.8×10 ⁻¹² exp(25/T)	R37
CH ₃ O+HCO→CH ₃ OH+CO	k ₃₈ =1.5×10 ⁻¹⁰	R38
CH ₃ O+O ₂ →CH ₂ O+HO ₂	k ₃₉ =7.2×10 ⁻¹⁴ exp(-1080/T)	R39
CH ₃ O+NO ₂ →CH ₂ ONO ₂	k ₄₀ =2.8×10 ⁻²⁹ (T/300) ^{-4.5} [M]	R40
CH ₃ OH+OH→H ₂ O+CH ₃ O	k ₄₁ =3.3×10 ⁻¹² exp(-380/T)	R41
C ₂ H ₄ +O ₃ →CH ₂ O+[CH ₂ OO] ^{**}	k ₄₂ =1.2×10 ⁻¹⁴ exp(-2630/T)	R42
C ₂ H ₄ +OH→C ₂ H ₄ OH	k ₄₃ =7.0×10 ⁻²⁹ (T/300) ^{-3.1} [M]	R43
C ₂ H ₄ OH+O ₂ →HOCH ₂ CH ₂ O ₂	k ₄₄ =3.0×10 ⁻¹²	R44
HOCH ₂ CH ₂ O ₂ +HOCH ₂ CH ₂ O ₂ → HOCH ₂ CH ₂ OH+	k ₄₅ =1.5×10 ⁻¹²	R45
HOCH ₂ CH ₂ CHO+O ₂		
HOCH ₂ CH ₂ O ₂ +NO→ HOCH ₂ CH ₂ O+NO ₂	k ₄₆ =9.0×10 ⁻¹²	R46

(*unit: cm³/molecules/s; M: three-body reaction partner)

위에 설명한 바와 같이 에틸렌을 반응첨가제로 사용하게 되면 NO의 산화반응속도가 빨라지나, Table 3의 반응식에서 알 수 있듯이 에틸렌으로부터 포름알데히드, CO, CH₃ONO, CH₃ONO₂와 같은 유해 부산물이 발생될 수 있다. 따라서 NO의 저감 뿐만아니라 이러한 부산물들에 대한 정량적인 평가 또한 연구의 중요한 부분이라 할 수 있다.

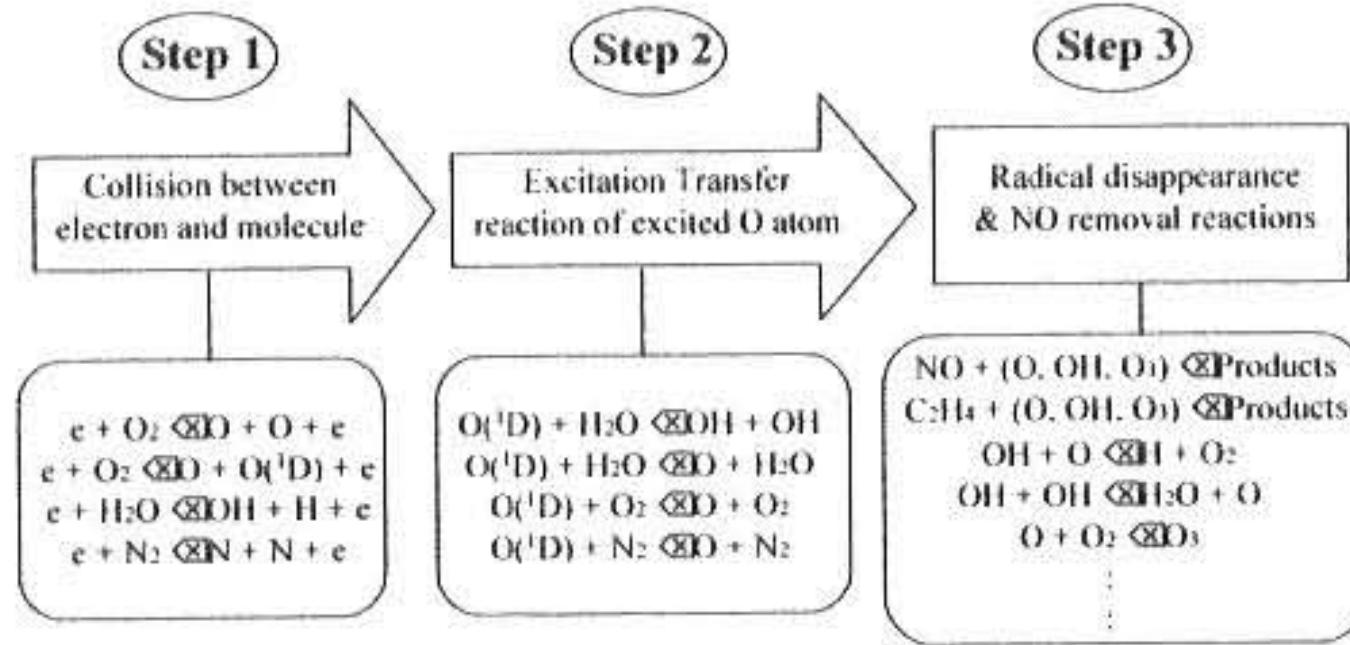


Fig. 1 Schematic of the removal mechanism of nitric oxide.

2.2. 수학적 모델

Fig. 1은 DBD 반응기에서 일어나는 NO 제거 반응기구를 개략적으로 나타내고 있으며, 이론적 해석을 위해 전체 과정을 3단계로 구분하였다. NO의 제거에 관련된 주요 라디칼의 발생은 자유전자와 기체분자의 충돌로 인해 시작된다^{2, 10, 11)}. 기체분자가 해리되도록 하는 전자의 충돌 반응은 Table 4와 같다.

Table 4. Production of radicals by electron molecule collision processes¹⁶⁾

collision process	rate constant*	
e+H ₂ O→OH+H+e	k _{d1}	R47
e+O ₂ →O+O+e	k _{d2}	R48
e+O ₂ →O+O ^{(1)D} +e	k _{d3}	R49
e+N ₂ →N+N+e	k _{d4}	R50

*function of electric field

여기서, 해리속도상수(dissociation rate constant) k_{d1}-k_{d4}는 전자에너지 분포에 대한 Boltzmann 식과 전자-기체 분자간의 충돌 단면적 (collision cross-section)을 고려하여 얻어질 수 있다¹⁶⁾. 이와 같이 전자-기체간의 직접적인 충돌로 인해 발생되는 라디칼의 생성효율은 투입된 에너지당 라디칼의 개수로 정의될 수

있으며, 다음 식으로 표현할 수 있다:

$$\eta_{d, OH} = \eta_{d, N} = \frac{k_{d1}[H_2O]}{q_e v_d N_T(E/N_T)} \quad (3)$$

$$\eta_{d, O} = \frac{(2k_{d2} + k_{d3})[O_2]}{q_e v_d N_T(E/N_T)} \quad (4)$$

$$\eta_{d, O^{(1)D}}} = \frac{k_{d3}[O_2]}{q_e v_d N_T(E/N_T)} \quad (5)$$

$$\eta_{d, N} = \frac{2k_{d4}[N_2]}{q_e v_d N_T(E/N_T)} \quad (6)$$

여기서, q_e는 전자의 전하량 (electron charge), E는 전기장세기(electric field), v_d는 전자의 이동속도(electron drift velocity), N_T는 기체 분자의 총 개수 관점에서 표현한 밀도(total number density)이다. 전기장 세기와 밀도의 비율인 E/N_T는 환산 전기장세기 (reduced electric field)로 알려져 있는데, 기체의 방전에 관련된 현상을 설명하는데 있어서 중요한 파라미터로 널리 사용되고 있다. 왜냐하면, 기체의 방전은 전기장 세기 자체에도 의존하지만, 기체의 밀도, 즉 압력에도 크게 의존하기 때문이다. 식 (3)-(6)에서 O₂, H₂O, N₂의 농도는 항상 일정하다고 가정할 수 있는데, 그 이유는 전자와의 충돌반응에 의해 소모되는 양이 무시할 만큼 작기 때문이다.

Table 5. Production of radicals by excitation process reactions^{3, 11)}

reactions	rate constant	
O ^{(1)D} +H ₂ O→OH+OH	k _{e1} =2.2×10 ⁻¹⁰	R51
O ^{(1)D} +N ₂ →O+N ₂	k _{e2} =2.6×10 ⁻¹¹	R52
O ^{(1)D} +O ₂ →O+O ₂	k _{e3} =3.8×10 ⁻¹¹	R53
O ^{(1)D} +H ₂ O→O+H ₂ O	k _{e4} =1.2×10 ⁻¹¹	R54

(k_{e1}-k_{e4} are at 300 K and their units are in cm³/molecule/s)

식 (3)-(6)에서 전자의 이동속도 v_d는 환산 전기장세기 E/N_T의 함수로서 다음과 같이 표현할 수 있다¹⁸⁾:

$$v_d = 3.2 \times 10^5 (E/N_T)^{0.8} \text{ (cm/s)} \quad (7)$$

식 (R49)에 의해 발생된 둘둘 상태의 산소

원자 O(¹D)는 Table 5에 제시한 것처럼 N₂, O₂ 및 H₂O와 같은 기체분자와 충돌하여 빠른 속도로 O와 OH 라디칼을 생성한다^{3, 15)}. 저온 플라즈마 공정과 유사한 전자빔 공정의 경우 대부분의 OH 라디칼이 전하 교환반응 (charge-exchange reactions)에 의해 생성되는 반면, 전자의 평균 에너지가 상대적으로 작은 DBD 공정에서는 OH 라디칼의 대부분이 O(¹D) 원자에 의한 H₂O의 수소제거 반응에 의해 발생된다^{3, 19)}. Table 5의 반응에 의해 들뜬 상태 산소원자가 소멸되는 속도를 식으로 표현하면 다음과 같다:

$$-\frac{d[O(^1D)]}{dt} = \{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]\}[O(^1D)] \quad (8)$$

기체분자 (O₂, N₂, H₂O)의 농도는 항상 일정하다고 가정될 수 있으므로 식 (8)은 다음과 같이 쉽게 적분될 수 있다:

$$[O(^1D)] = [O(^1D)]_d \exp(-\{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]\}t) \quad (9)$$

여기서, [O(¹D)]_d는 전자-기체분자의 직접적인 충돌로 인해 발생된 들뜬 상태 산소원자 O(¹D)의 농도이다.

들뜬 상태 산소원자에 의해 H₂O로부터 수소원자가 제거되어 발생되는 OH 라디칼은 다음 속도식으로 표현할 수 있다:

$$-\frac{d[OH]}{dt} = 2k_{e1}[O(^1D)][H_2O] \quad (10)$$

마찬가지로, 들뜬 상태 산소원자에 의해 식 (R52)-(R54)로부터 발생되는 O 라디칼의 생성 속도는 다음과 같다:

$$-\frac{d[O]}{dt} = \{k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2] + k_{e4}[H_2O]\}[O(^1D)] \quad (11)$$

식 (10)과 (11)의 O(¹D) 농도 대신 식 (9)를 대입한 다음, 시간의 관점에서 적분을 하면

$$\begin{aligned} [OH] &= 2k_{e1}[H_2O][O(^1D)]_d \times \\ &\frac{\exp[-\{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]\}t] - 1}{-\{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]\}} \\ &+ [OH]_d \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} [O] &= \{k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2] + k_{e4}[H_2O]\}[O(^1D)]_d \times \\ &\frac{\exp[-\{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]\}t] - 1}{-\{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]\}} \\ &+ [O]_d \end{aligned} \quad (13)$$

여기서, [OH]_d와 [O]_d는 각각 전자-기체분자의 직접적인 충돌로 인해 발생된 OH와 O 라디칼의 농도이다.

식 (12)와 (13)에서 지수항은 5 ns (5×10^{-9} sec) 이내에 0으로 접근한다. 즉, Table 5의 반응과 같이 들뜬 상태 산소원자에 의한 OH와 O 라디칼의 발생은 즉각적으로 일어난다고 할 수 있으며, 이때 식 (12)와 (13)에서 지수항은 제거될 수 있다. Table 4와 Table 5의 과정을 거쳐 생성되는 OH와 O의 총괄 라디칼 생성효율 (투입된 전기에너지당 라디칼 수)은 지수항이 제거된 식 (12)와 (13)을 이용하여 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$\eta_{c, OH} = \frac{2k_{e1}[H_2O]\eta_{d, O(^1D)}}{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]} + \eta_{d, OH} \quad (14)$$

$$\eta_{c, O} = \frac{(k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2] + k_{e4}[H_2O])\eta_{d, O(^1D)}}{(k_{e1} + k_{e4})[H_2O] + k_{e2}[N_2] + k_{e3}[O_2]} + \eta_{d, O} \quad (15)$$

Fig. 1의 기구에 따르면, H와 N 라디칼은 Table 4에 제시한 것과 같은 직접적인 전자충돌에 의해서만 발생되므로 H와 N의 총괄 라디칼 생성효율은 각각 식 (3), (6)과 같다. 교류 한 주기당 투입된 에너지를 E_P라고 하면, 매 주기당 발생되는 O, OH, H 및 N 라디칼의 농도는 위의 총괄 라디칼 생성효율을 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$\begin{aligned} [O]_c &= \eta_{c, O} \frac{E_P}{V_R}; [OH]_c = \eta_{c, OH} \frac{E_P}{V_R}; \\ [H]_c &= \eta_{d, H} \frac{E_P}{V_R}; [N]_c = \eta_{d, N} \frac{E_P}{V_R} \end{aligned} \quad (16)$$

여기서 V_R 은 반응기의 부피이다. 이러한 라디칼들은 교류 매 주기마다 반복적으로 생성되며 Table 1-Table 3의 반응에 참여하여 소멸된다.

반응기의 공간시간 (space time, reactor volume/gas flow rate)을 τ , 교류 전압의 주파수를 f 라고 하면, 배기가스가 반응기를 통과하는 동안 $f\tau$ 횟수만큼 반복적으로 교류 고전압에 의해 처리될 수 있다²⁾. 축방향 혼합을 무시하고 임의의 성분에 대해 물질수지를 세우면, 다음과 같은 적분식이 얻어진다:

$$[C_j]_i = [C_j]_{i-1} + \int_0^{\tau_p} R_{j,i} dt \quad (i=1, 2, 3, 4, \dots, f\tau - 1, f\tau) \quad (17)$$

여기서, $[C_j]_{i-1}$ 과 $[C_j]_i$ 는 각각 i -회 처리되기 전후의 j -성분 농도이며, τ_p 는 교류의 주기로서 다음과 같다:

$$\tau_p = \frac{1}{f} \quad (18)$$

그리고, 식 (17)에서 $R_{j,i}$ 는 임의의 성분 j 의 소멸속도로서 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$R_{j,i} = \Sigma_{\text{disappearance reaction}} - \Sigma_{\text{generation reaction}} \quad (19)$$

DBD 반응기 출구 ($i=f\tau$)에서 관련 성분들의 농도를 계산하기 위해서는 식 (17)을 $i=1$ 부터 $i=f\tau$ 까지 모든 성분에 대해 동시에 풀어야 한다. Table 1 - Table 3을 참고하면 본 연구에서 고려하고 있는 총 성분의 수는 27개이고, 배기가스가 반응기를 통과하며 처리되는 횟수는 $f\tau$ 이므로 풀어야 할 식들의 총 개수는 $f\tau \times 27$ 이다. 예를 들어, j -성분에 대한 식들은 다음과 같다:

$$[C_j]_1 = [C_j]_0 + \int_0^{\tau_p} R_{j,1} dt \quad (20)$$

$$[C_j]_2 = [C_j]_1 + \int_0^{\tau_p} R_{j,2} dt \quad (21)$$

$$[C_j]_3 = [C_j]_2 + \int_0^{\tau_p} R_{j,3} dt \quad (22)$$

•

•

$$[C_j]_{f\tau-1} = [C_j]_{f\tau-2} + \int_0^{\tau_p} R_{j,f\tau-1} dt \quad (23)$$

$$[C_j]_{f\tau} = [C_j]_{f\tau-1} + \int_0^{\tau_p} R_{j,f\tau} dt \quad (24)$$

식 (20)에서 $[C_j]_0$ 는 반응기 입구에서의 j -성분 농도를 나타내며 알고 있는 값이므로, 이식에 의해 $[C_j]_1$ 이 계산된다. 마찬가지로, 식 (20)에 의해 $[C_j]_1$ 이 계산되면 식 (21)은 $[C_j]_2$ 를 계산할 수 있다. 이와 같은 방식으로 모든 식이 계산할 수 있으며, 식 (20)-(24)는 IMSL (International Mathematical and Statistical Library)의 FORTRAN 상용 subroutine인 IVPAG를 이용하여 계산되었다.

3. 실험

Fig. 2는 동축 원통형 DBD 반응기의 개략도를 나타낸다. 반응기의 중심에는 직경 9.1 mm의 구리봉이 삽입되어 있고, 외부 실린더는 내측 및 외측 지름이 각각 25.8 mm과 30.2 mm인 유리관 (Pyrex)이다. 따라서 구리전극과 유리관 내측의 거리는 8.35 mm가 된다. 유리관의 외부가 알루미늄 포일로 둘러 쌓인 길이, 즉 코로나 방전이 일어날 수 있는 반응기의 유효길이는 416 mm이다. 따라서, 반응기의 전체 부피중 코로나 방전으로 채워질 수 있는 부피는 190.4cm³이다. DBD 반응기에는 직경이 5mm인 유리구슬(Sigmund Lindner, Germany)이 유전체로 충전되어 있다. 교류 고전압 (60 Hz)은 반응기내의 구리전극에 인가되며, 외측 알루미늄 포일은 접지되어 있다. 교류 고전압 공급장치의 입력전압은 80-220 V (AC) 범위에서 가변 되었으며, 입력전압을 변화시키며 반응기에 공급되는 방전전력을 변화시켰다. 반응기에 직렬로 연결된 1.0 μ F 콘덴서 (캐패시터)는 반응기에 공급된 방전전력을 계산하기 위한 것이다. DBD 반응기는 일종의 콘덴서라고 볼 수 있으며 1.0 μ F 콘덴서와 직렬로 연결되

어 있다. 따라서 반응기에 충전된 전하와 $1.0 \mu\text{F}$ 콘덴서에 충전된 전하는 전기적으로 동일하며 $1.0 \mu\text{F}$ 콘덴서에 충전된 전하를 측정함에 의해 반응기에 공급된 전력을 간접적으로 계산할 수 있다.

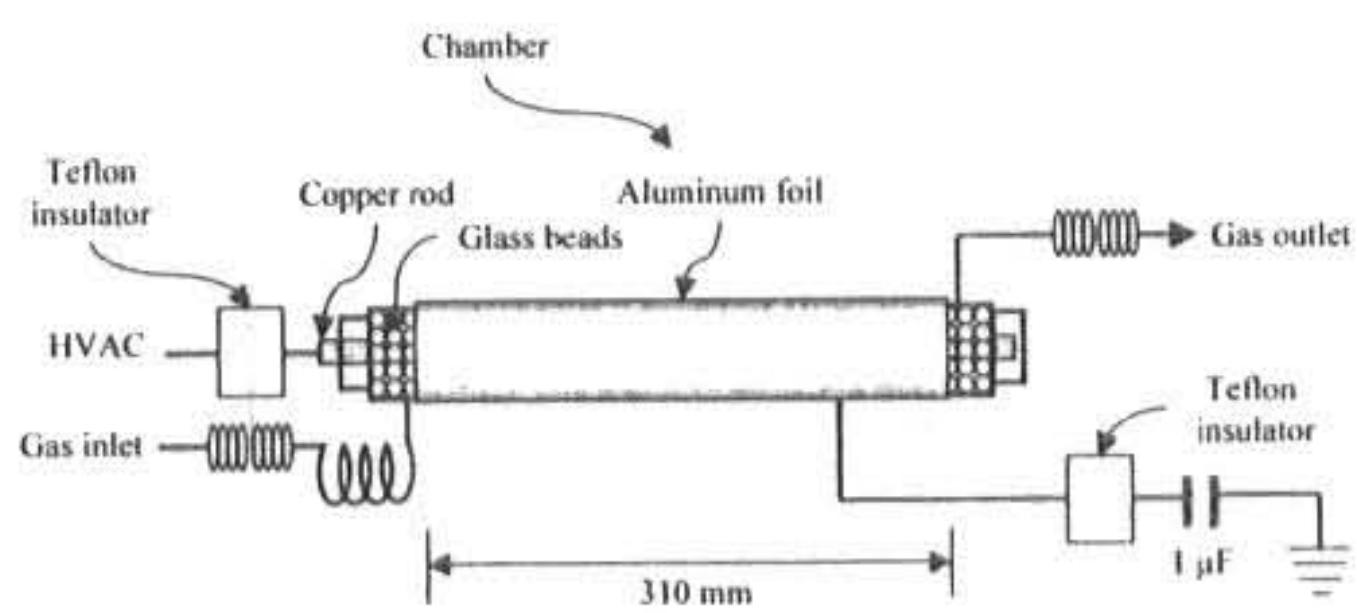


Fig. 2 Schematic representation of the coaxial dielectric barrier discharge reactor.

Fig. 3은 질소산화물 제거를 위한 실험장치의 개략도이다. 질소 (N_2)와 산소 (O_2)가 모사 배기가스의 주요 구성성분으로 사용되었으며, 이들의 유량은 유량계 (flow meter)로 조절하였다. 질소산화물 (NO)의 농도는 유량조절장치 (Model 1179, MKS Instruments, Inc.)를 사용하여 200–300 ppm 범위로 조절하였다. 질소 80%(v/v), 산소 20%(v/v) 그리고 200–300 ppm의 NO로 구성된 혼합가스를 반응기 입구로 주입되며, 총 유량은 0.1 L/s였다.

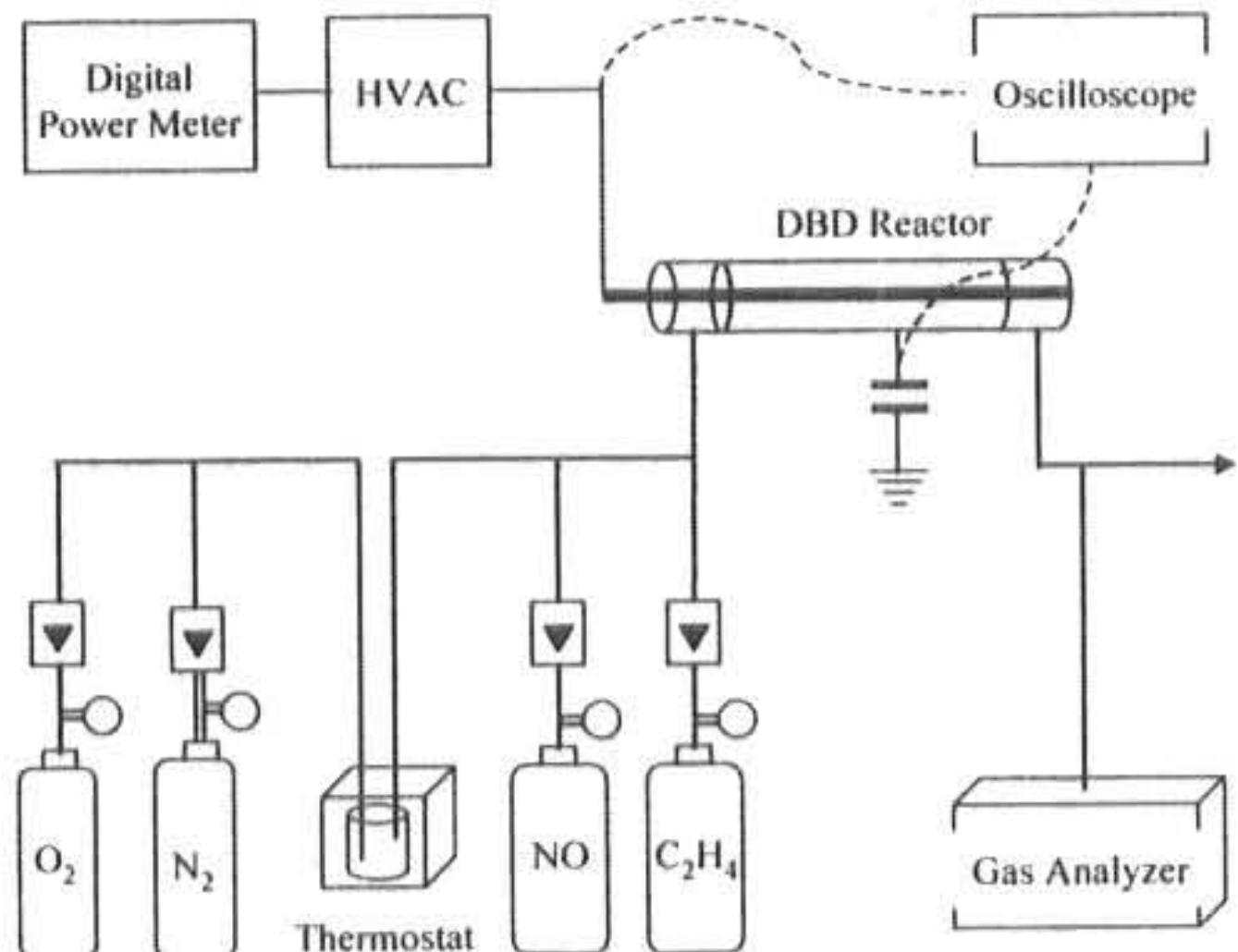


Fig. 3 Schematic of the experimental apparatus for the removal of nitric oxide.

NO와 NO_2 의 농도는 화학발광을 이용하는 NO- NO_2 - NOx 분석기 (Model 42H, Thermo Environmental Instrument Inc.)를 가지고 측정되었다. 전압의 측정을 위해서는 1000: 1 고전압 프로브 (PVM-4, North Star Research, Inc.)와 디지털 오실로스코프 (Tektronix TDS 3032)가 사용되었고, 반응기에 직렬 연결된 $1.0 \mu\text{F}$ 콘덴서 양단의 전압은 10:1 프로브 (Tektronix P6139A)를 사용하여 측정되었다. 교류 고전압 발생장치의 입력 전력은 디지털 전력측정계 (Yokogawa WT200)를 사용하여 측정되었다. 반응기에 공급된 방전전력은 Fig. 2에 표시된 바와 같이 $1.0 \mu\text{F}$ 콘덴서에 충전되었다가 소모되는 전하를 측정함으로써 알 수 있었다⁵⁾.

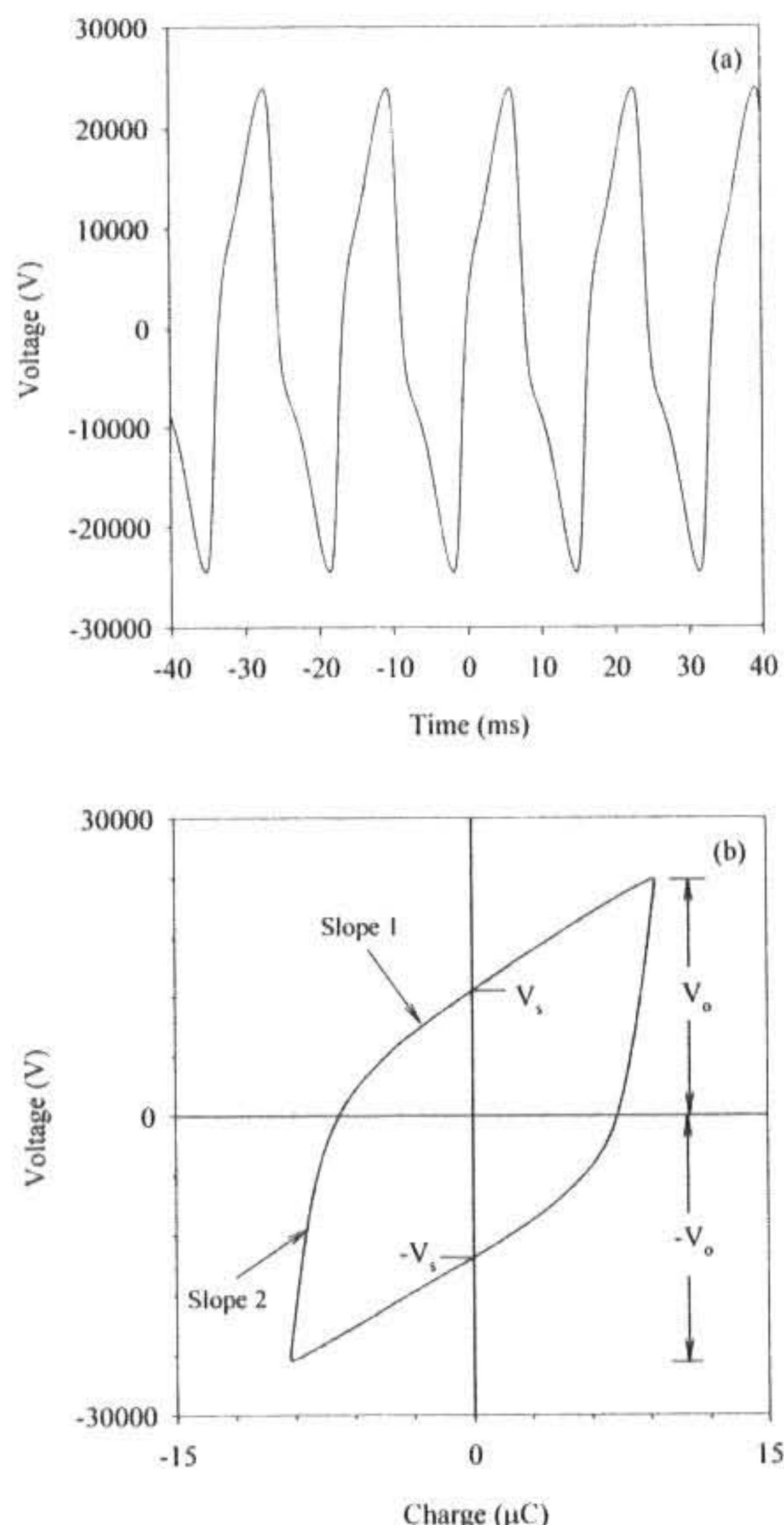


Fig. 4 Voltage waveform (a) and the corresponding charge-voltage plot (b).

4. 결과 및 고찰

4.1. 전압 파형 및 라디칼 농도

Fig. 4 (a)와 (b)는 전압파형 및 전압-전하도의 한 예를 나타낸다. 전압-전하도에서 기울어진 모양의 평행사변형 면적에 교류 고전압의 주파수인 60 Hz를 곱하면 평균방전전력이 된다. 기울어진 모양의 평행사변형 면적을 계산하는 다음과 같은 공식이 문헌에 보고되어 있다²⁰⁾:

$$P = 4fC_d \frac{C_d}{C_d + C_g} V_s [V_0 - V_s] \quad (25)$$

여기서 f 는 Hz 단위의 교류 주파수, C_d 와 C_g 는 각각 유전체와 전극사이 기체의 정전용량(캐패시턴스)를 나타내며 단위는 F이다. V_s 와 V_0 는 방전개시전압과 인가된 전압의 피크치(peak value)를 나타낸다. Fig. 4 (b)의 전압-전하도에서 slope 1과 slope 2는 각각 $1/C_d$ 및 $(C_d + C_g)/C_d C_g$ 에 상응하며, 수직축의 절편은 방전개시전압이다. Fig. 4의 경우 식 (25)에 의해 평균 방전전력은 25.9 W으로 계산되었다.

기체분자의 해리상수 $k_{d1} - k_{d4}$ 는 전기장세기에 의존하므로 라디칼 생성효율 또한 전기장세기의 함수가 된다. 실제로 반응기내의 전기장세기는 공간적으로 불균일하지만 전체적으로 보면 임계 전기장세기와 유사하다고 가정할 수 있다²¹⁾. 또한, 앞선 연구결과에서 알 수 있듯이 임계 전기장세기 이상에서는 전기장세기의 증가에 따라 라디칼 생성효율이 크게 변화하지 않으므로, 식 (3)-(6)은 임계 전기장세기인 120 Td (1 Td: $10^{-21} \text{ V m}^2 \text{ molecules}^{-1}$)에서 계산되었다. 수분 3.0 % (v/v)의 조건에서 라디칼 OH, O, H, N의 생성효율은 식 (3)-(6), (14), (15)에 의해 각각 4.03×10^{16} , 2.63×10^{17} , 1.22×10^{15} , 2.46×10^{16} molecules/J으로 계산되었으며, 건조 공기 조건에서는 라디칼 O, N의 생성효율이 각각 3.14×10^{17} , 2.49×10^{16} molecules/J으로 계산되었다.

4.2. 모델과 실험결과의 비교

4.2.1. 초기 NO 농도의 영향

Fig. 5는 방전전력의 변화에 따른 NO, NO₂ 농도변화를 나타낸다. 검정색 원과 흰색 원은

초기 NO 농도가 200 ppm이었을 때의 NO, NO₂ 농도이고, 검정색 삼각형과 흰색 삼각형은 초기 NO 농도가 300 ppm이었을 때의 NO와 NO₂ 농도를 나타낸다. 수평축은 방전전력과 혼합가스 유량의 비율로서 에너지밀도라 불리는 파라미터이다. 혼합가스의 유량이 일정할 때 교류 고전압발생장치의 입력전압을 변화시키면 에너지밀도가 변화하게 된다.

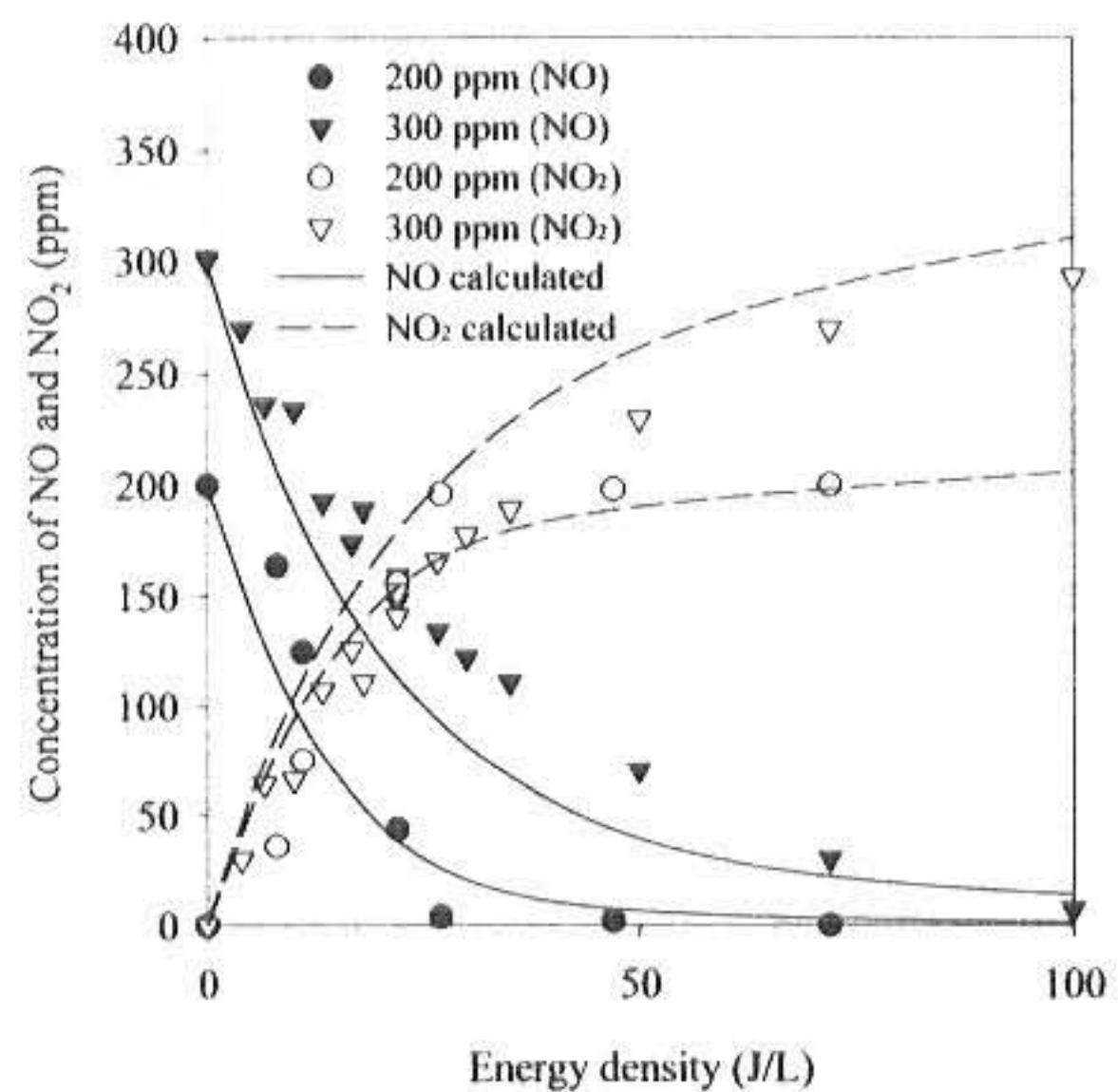


Fig. 5 Effect of the initial NO concentration on the concentration of NO and NO₂ (no humidity and no ethylene).

Fig. 5의 일반적인 경향은 NO 농도가 방전전력의 증가, 즉 에너지밀도의 증가에 따라 지수적으로 감소한다는 것이다. 이 이유는 식 (16)에서 알 수 있듯이 방전에너지의 증가에 따라 NO 제거에 이용될 수 있는 라디칼의 농도가 증가하기 때문이다. 초기 농도가 200 ppm일 때 NO 전환율은 매우 빨랐고 약 27 J/L의 에너지밀도에서 거의 완전히 제거되었다. 그러나 초기농도가 300 ppm으로 증가되었을 때는 같은 에너지밀도에서 약 130 ppm의 NO가 미반응 상태로 남았다. 주어진 전력밀도에서 라디칼의 발생속도는 일정하므로 초기 NO 농도가 높을 때는 NO 제거에 이용될 수 있는 라디칼의 양이 상대적으로 작고 NO 전환효율이 낮아지게 된다. 본 연구에서 제시된 모델에 의한 계산결과가 실험결과보다 다소 높은 전환율을 보이기는 하나, 경향은 비교적

잘 일치하였다. 모델의 계산결과가 다소 높게 나타난 것은 반응기에 공급된 방전전력이 모두 라디칼의 발생에 이용되지 않았음을 의미한다. 즉, 일부의 전력은 플라즈마 채널이나 유전체의 가열에 사용될 수 있다. 이 경우 실제 라디칼 생성 농도는 식 (16)에 의해 예측된 값보다 작고 NO 제거속도는 더 느릴 것이다.

한편, NO_2 농도는 방전전력 (에너지밀도)의 증가에 따라 최대치로 증가되나 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$)의 감소는 관찰되지 않았다. 즉, NO의 대부분이 NO_2 로 단순 전환될 뿐이다. 계산된 NO_2 농도 또한 실험 데이터와 비교적 잘 일치하였다. Fig. 5에 제시된 데이터는 배경기체로 건조공기를 사용했을 때의 결과이므로 NO_2 가 HNO_3 으로 전환되는 반응이 일어날 수 없다. 그러나 뒤에 고찰한 바와 같이 수분이 존재하더라도 NO_x 의 감소율은 아주 작다. 유전체 방전과 같은 저온 플라즈마 기술에 의해 유도되는 반응들은 주로 NO를 NO_2 로 산화시키는 역할을 하며 NO_2 를 HNO_3 로 더욱 산화시키거나 NO를 N_2 로 환원시키는 반응은 매우 느리다^{7, 14)}. 이러한 결과는 저온 플라즈마 기술만으로는 배기ガ스를 효과적으로 처리할 수 없고 촉매 혹은 습식 세정기와 같은 부수적인 설비를 필요로 한다는 것을 의미한다^{5, 21, 22)}.

4.2.2. NO 제거반응에 미치는 에틸렌의 영향

에틸렌 존재하에서 에너지밀도 변화에 따른 NO의 제거결과가 모델 계산결과와 함께 Fig. 6에 제시되어 있다. 초기 NO 농도에 대한 에틸렌의 주입비 (normalized stoichiometric ratio, NSR)는 0-1.0 범위로 변화되었다. 에틸렌의 농도비가 클수록 같은 에너지밀도에서 더 높은 NO 제거율이 관찰되었다. 에틸렌이 없을 때는 27 J/L에서 NO 농도가 300 ppm에서 120 ppm으로 저감되었다. 그러나 200 ppm의 에틸렌이 존재할 때는 (NSR=0.667), 동일한 에너지밀도에서 NO의 농도가 60 ppm으로 저감되었다. 에틸렌의 첨가는 NO 제거반응기구를 크게 변화시킨다^{9, 17)}. Table 3에 제시한 바와 같이 에틸렌은 CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, HO_2 , CH_3O 와 같은 다양한 종류의 중간 생성물을 발생시키며 NO 제거반응을 촉진시킨다. 에너지밀도를 증가시키면 더 많은 O, OH, O_3 등이 발생되며 위에 언급한 중간생성물들도 증가하므로

NO의 제거효율이 증가한다. 뿐만아니라, 위에 언급한 중간생성물들은 에틸렌의 농도증가에 따라서도 증가하므로 NO의 제거반응은 에틸렌의 농도증가에 비례적으로 증가한다. 모델의 계산결과는 실험 데이터와 잘 일치하고 있으며, 이는 반응속도상수를 기준으로 본 연구에서 선정된 반응식들이 공정을 지배한다는 것을 나타낸다.

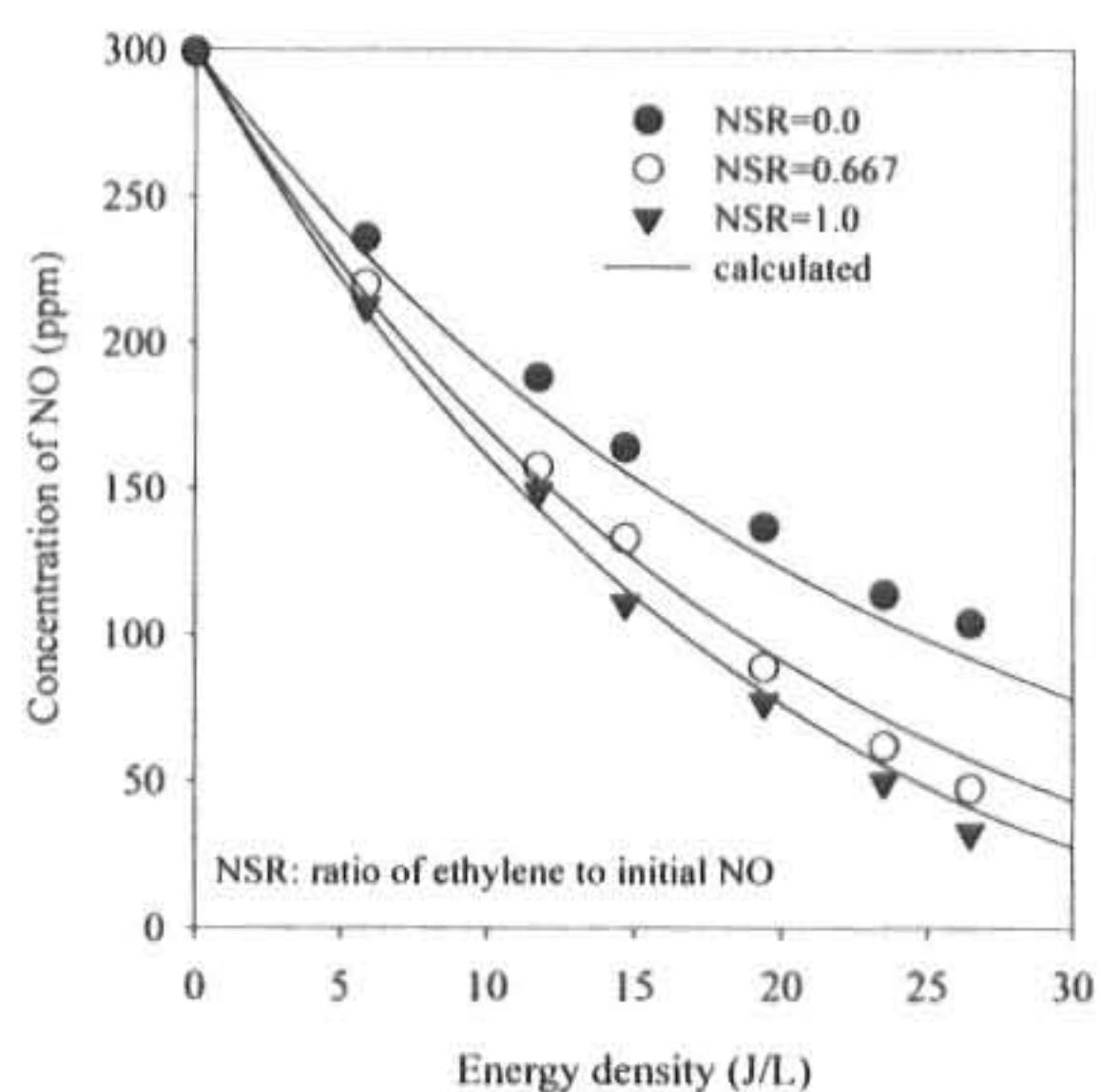


Fig. 6 Effect of the concentration of ethylene on the removal of NO (3.0 % (v/v) humidity; Initial NO: 300 ppm).

NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) 저감에 미치는 에틸렌 농도의 영향이 Fig. 7에 제시되어 있다. 이 결과는 수분 3.0 %(v/v), 에너지밀도 23.55 J/L에서의 결과이다. Fig. 5와 Fig. 6에서 살펴보았듯이, DBD 반응기에서 대부분의 NO는 NO_2 로 산화된다. 에틸렌의 농도를 증가시키면 NO 제거율이 증가하나, NO_x 수준은 에틸렌 농도와 관계없이 거의 일정하게 유지된다. 이 이유는 다음과 같이 해석될 수 있다. NO_2 의 주요 제거경로는 Table 1의 반응식 (R4)인 것으로 판단된다. 즉, OH 라디칼은 NO_2 제거를 위해 필수적이다. Table 3에 따르면 에틸렌으로부터 생성된 중간생성물이 식 (R40)에 따라 NO_2 를 제거시키는 반면, 에틸렌이 식 (R43)과 같이 OH 라디칼과 반응하는 속도는 매우 빠르다. 식 (R43)은 NO_2 와 OH 라디칼과의 반응을 저해하며, 에틸렌이 NO_x 저감에 미치는 영향이 거의 없는 이유를 설명할 수 있다.

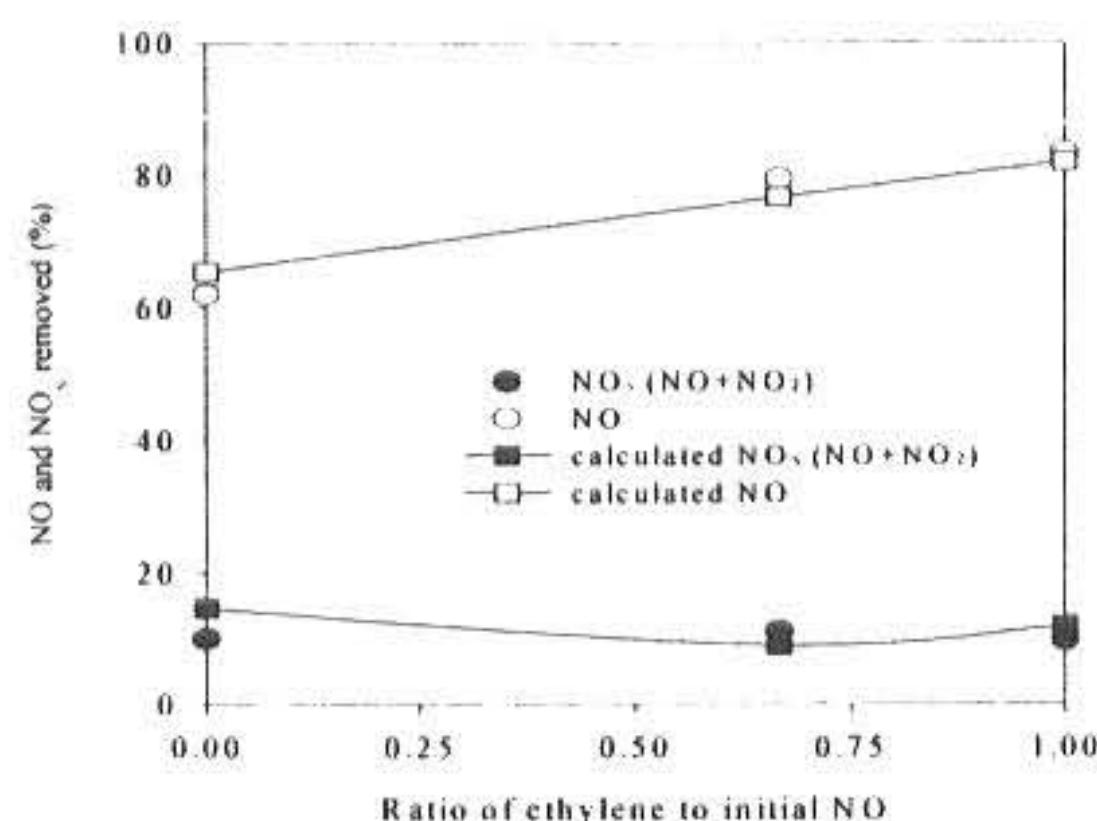


Fig. 7 Dependencies of the NO and NO_x conversions on the concentration of ethylene (3.0 % (v/v) humidity; initial NO: 300 ppm; energy density: 23.55 J/L).

4.2.3 수분의 영향

에너지밀도 및 초기 에틸렌 농도가 다른 상태에서 NO의 제거에 미치는 수분함량의 영향이 Fig. 8에 제시되었다. 그림에 나타난 바와 같이 수분함량은 NO 제거반응에 어느 정도 영향을 준다. 수분함량을 증가시키면 Table 1의 반응식 (R2)과 (R3)과 같이 NO 제거반응을 촉진할 수 있는 OH 라디칼의 농도를 증가시킨다. 따라서 NO 제거속도는 수분함량에 따라 증가하게 된다. 에틸렌이 배기ガ스에 주입되었을 때, NO 제거에 미치는 수분의 영향은 에틸렌이 없을 때보다 더 커다. OH 라디칼의 농도가 증가되면 Table 3의 반응식 (R43)-(R46)을 촉진시킨다. 즉, 에틸렌은 수분이 존재할 때 NO 제거반응 촉진에 더 좋은 성능을 나타낸다. 반응식 (R43)의 큰 반응속도 상수는 이 반응이 에틸렌 관련 화학반응에 있어서 중요한 역할을 함을 의미한다. 수분이 없을 때는 에틸렌의 분해가 O 라디칼이나 오존에 의해 일어날 수 있다. Fig. 8에서 관찰할 수 있는 바와 같이 에틸렌은 수분이 없는 상태에서도 NO 제거반응을 촉진할 수 있으며, 이는 O 라디칼이나 오존이 에틸렌을 분해시키는데 있어서 중요한 성분으로 작용한다는 것을 의미한다. 모델에 의해 계산된 결과는 NO의 제거반응을 비교적 실험결과에 근접하나 실험에서 얻어진 결과가 계산결과보다 더 수분함량에 따라 크게 영향을 받았다.

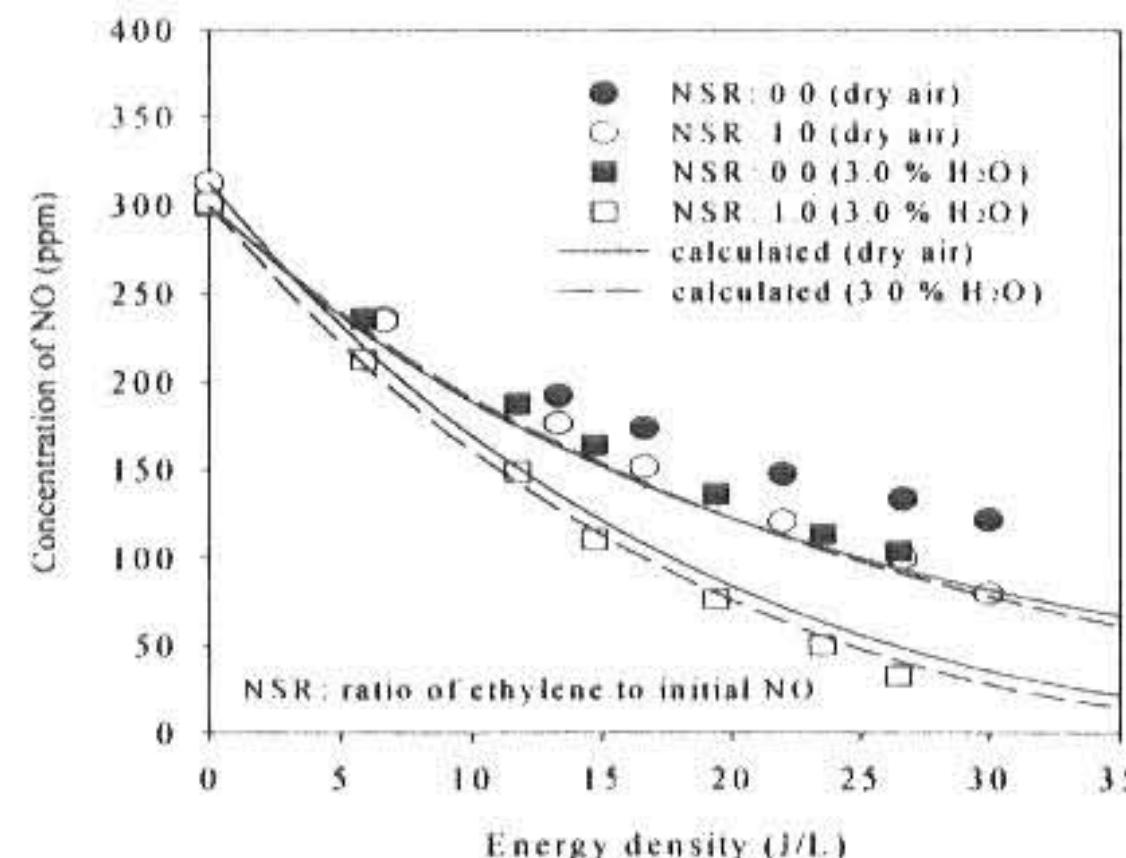


Fig. 8 Effect of the humidity on the removal of NO with and without ethylene (initial NO: 300 ppm).

4.2.4 부산물생성

에틸렌-NO 계의 주요 부산물 농도가 Fig. 9 (a)와 (b)에 도시되어 있다. Table 3을 참고하면 주요 부산물의 하나는 포름알데히드 (CH₂O)이며, 이 물질은 식 (R30), (R35), (R39)에 의해 발생된다. 그러나 포름알데히드는 O, OH 라디칼과 더 반응하여 식 (R36)과 (R37)에 의해 HCO를 생성하며 HCO는 식 (R31)과 (R32)에 의해 궁극적으로 일산화탄소 (CO)로 전환된다. 에너지밀도가 30-140 J/L 범위일 때 순수한 포름알데히드 생성량은 20 ppm 근처이다. 일산화탄소의 농도는 에너지밀도에 따라 거의 선형적으로 증가하며 140 J/L에서 60 ppm에 이른다. 이러한 계에서는 상당량의 CH₃ONO와 CH₃ONO₂가 역시 발생되나, 식 (R38)에 의해 생성되는 메탄올 (CH₃OH)의 농도는 매우 작다.

NO₂, N₂O, HNO₂, NO₃, HNO₃와 같은 질소를 함유하고 있는 부산물의 농도가 Fig. 9 (b)에 제시되어 있다. HNO₂와 NO₃의 농도는 무시할 만큼 작으나, N₂O 농도는 에너지밀도에 따라 선형적으로 증가한다. N₂O는 온실효과 유발가스로 간주되는 기체이므로 이를 저감하기 위한 후속연구가 필요하다. NO₂의 경우는 낮은 에너지밀도에서 농도가 증가하다가 일정한 농도를 유지한다. 에너지밀도를 더 증가시키면 NO₂ 농도는 감소하고 HNO₃ 농도는 증가한다.

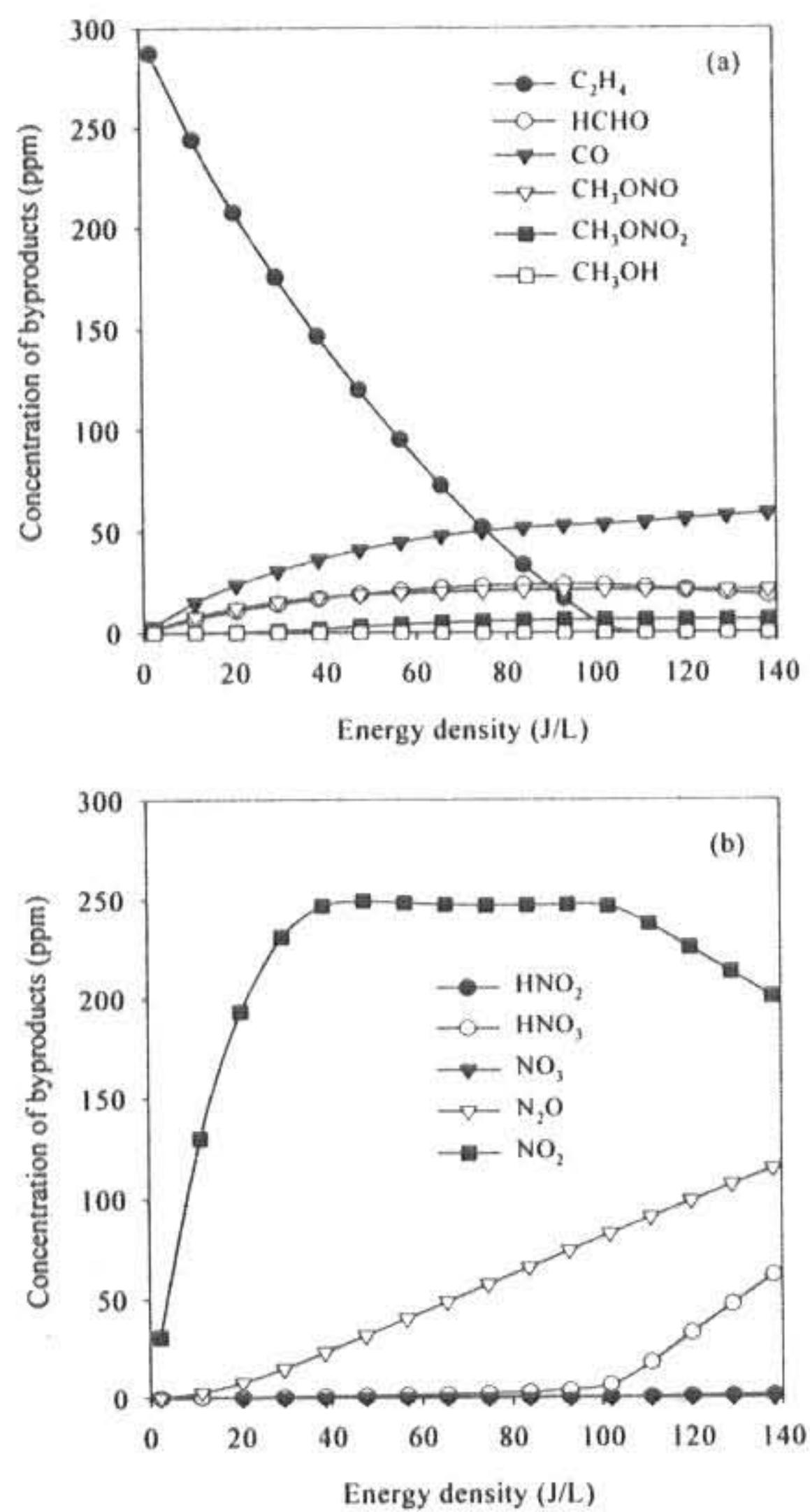


Fig. 9 Byproducts formation as a function of energy density (3.0 % (v/v) humidity; initial NO: 300 ppm; initial C₂H₄: 300 ppm).

100 J/L 근처에서 NO₂ 농도가 감소하고 HNO₃ 농도가 증가하는 이유는 에틸렌의 농도와 관련이 있다. 위에 언급한 바와 같이 에틸렌은 식 (R43)에 의해 OH 라디칼과 빠르게 반응하며, NO₂의 주요 제거경로는 NO₂와 OH 사이의 반응이다. 여기서 식 (R43)이 식 (R4)보다 더 빠르게 일어나므로 식 (R4)는 에틸렌이 다 소모되고 난 후 일어날 수 있다. Fig. 9 (a)에서 보는 바와 같이 에틸렌은 100 J/L 근처에서 다 소모되며, 이때 OH 라디칼이 NO₂와 반응할 수 있다.

5. 결 론

교류 유전체 플라즈마 방전 공정에서 일어나는 질소산화물의 제거반응을 모사하기 위한

수학적 모델을 제시하였다. 본 모델에서는 질소산화물, 수분, 산소, 질소사이의 반응들이 외에 공정의 운전전력을 저감하기 위해 첨가제로 흔히 사용되는 에틸렌의 영향도 고려하였다. 질소산화물의 제거에 영향을 주는 변수로 선정된 것은 초기농도, 방전 전력, 수분함량, 에틸렌의 농도이며, 이들 변수의 영향을 실험적으로 평가한 후, 모델의 타당성을 살펴보기 위하여 실험결과와 모델 계산결과를 비교하였다. 본 모델은 반응기에서 발생되는 부산물의 농도를 예측할 수 있으며 부산물에 대한 계산을 수행하였다. 본 공정에 의해 NO는 NO₂로 쉽게 전환될 수 있고, 에틸렌을 첨가하면 산화반응이 크게 촉진되었다. 그러나, 에틸렌은 NO₂의 농도변화에는 거의 영향을 주지 못하였다. NO와 NO₂ 농도에 대한 계산결과는 실험 결과와 잘 일치하였으며, 이는 본 연구에서 고려된 반응식들이 유전체 방전 공정에서 일어나는 반응들을 충분히 잘 묘사할 수 있음을 나타낸다. 그러나 모델을 공정에 실제 적용하기 위해서는 보다 많은 반응식을 고려해야 하는데, 이 이유는 본 연구에서 고려되지 않은 다른 여러 성분이 실제 배기ガ스에 포함되어 있기 때문이다. 일부 부산물의 발생은 중요한 것으로 나타났으며, 이들을 감소시키기 위한 것은 후속연구의 주제로 남아있다.

사용기호

- C : concentration [molecules cm⁻³]
- C_d : capacitance of the dielectric material [F]
- C_g : capacitance of the gas gap [F]
- E : electric field [V cm⁻¹]
- e : electron [-]
- E_p : discharge energy per one cycle
[molecules cm⁻³ s⁻¹]
- f : frequency of the AC voltage [Hz]
- k₁-k₄₆ : reaction rate constants in Table 1 to Table 3 [cm³ molecules⁻¹ s⁻¹]
- k_{d1}-k_{d4} : dissociation reaction rate constants in Table 4 [cm³ molecules⁻¹ s⁻¹]
- k_{e1}-k_{e4} : O(¹D) depletion rate constants in Table 5 [cm³ molecules⁻¹ s⁻¹]
- M : three-body reaction partner
[molecules cm⁻³]

N_T : total number density [molecules cm^{-3}]
 $[O]_d$: concentration of ground-state oxygen atom produced by electron-molecule collision [molecules cm^{-3}]
 $[O(^1\text{D})]_d$: concentration of excited oxygen atom produced by electron-molecule collision [molecules cm^{-3}]
 $[\text{OH}]_d$: concentration of hydroxyl radical produced by electron-molecule collision [molecules cm^{-3}]
 P : average discharge power [W]
 q_e : electron charge [C]
 R : reaction rate [molecules $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]
 T : absolute temperature [K]
 t : time [s]
 u : linear velocity of gas stream [cm s^{-1}]
 V_o : peak voltage [V]
 V_s : gas discharge ignition voltage [V]
 v_d : electron drift velocity [cm s^{-1}]
 V_R : reactor volume [cm^3]
 $[]$: concentration [molecules cm^{-3}]

Greek letters

η_c : overall radical production efficiency [molecules J^{-1}]
 η_d : radical production efficiency by direct electron impact [molecules J^{-1}]
 τ : space time [s]
 τ_p : cycle [s]

Subscripts

0 : reactor inlet
 i : processing number
 j : any component

사사

이 논문은 환경부 차세대핵심환경기술개발 사업 (Eco-Technopia 21 Program)에 의하여 지원받았으며, 연구비지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Gentile, C. and Kushner, M. J.: Reaction chemistry and optimisation of plasma remediation of N_xO_y from gas streams. *J. Appl. Phys.*, **78** (3), pp. 2074–2085, (1995).
- 2) Sun, W., Pashaie, B. and Dhali, S. K.: Non-thermal plasma remediation of SO_2/NO using a dielectric-barrier discharge. *J. Appl. Phys.*, **79** (7), pp. 3438–3444, (1996).
- 3) Chang, M. B., Balbach, J. H., Rood, M. J. and Kushner, M. J.: Removal of SO_2 from gas streams using a dielectric barrier discharge and combined plasma photolysis. *J. Appl. Phys.*, **69** (8), pp. 4409–4417, (1991).
- 4) Takaki, K., Jani, M. A. and Fujiwara, T.: Removal of nitric oxide in flue gases by multipoint to plane dielectric barrier discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **27** (4), pp. 1137–1145, (1999).
- 5) Mok, Y. S., Ravi, V., Kang, H. C. and Rajanikanth, B. S.: Abatement of nitrogen oxides in a catalytic reactor enhanced by nonthermal plasma discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31** (1), pp. 157–165, (2003).
- 6) Penetrante, B. M., Brusasco, R. M., Merritt, B. T. and Vogtlin, G.E.: Environmental applications of low-temperature plasmas. *Pure Appl. Chem.*, **71** (10), pp. 1829–1835, (1999).
- 7) Dorai, R. and Kushner, M. J.: Effect of propene on the remediation of NO_x from engine exhausts. SAE Paper 99FL-472, (1999).
- 8) Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furutu, S.: NO_x removal process using pulsed discharge plasma. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, pp. 957–964, (1995).
- 9) Mok, Y. S. and Nam, I.: Removal of nitric oxide in a pulsed corona discharge

- reactor. *Chem. Eng. Technol.*, **22** (6), pp. 527-532, (1999).
- 10) Lowke, J. J. and Morrow, R.: Theory of electric corona including the role of plasma chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **66** (6), pp. 1287-1294, (1994).
- 11) Mok, Y. S. and Ham, S. W.: Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process. *Chem. Eng. Sci.*, **53** (9), pp. 1667-1678, (1998).
- 12) NIST Chemical Kinetics Database (Version 2Q98), National Institute of Standards and Technology, (1998).
- 13) Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A. and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21** (6), pp. 1125-1568, (1992).
- 14) Mok, Y. S., Kim, J. H., Ham, S. W. and Nam, I.: Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (10), pp. 3938-3944, (2000).
- 15) Yamamoto, T., Lawless, P. A., Owen, M. K. and Ensor, D. S.: Decomposition of volatile organic compounds by a packed-bed reactor and a pulsed-corona plasma reactors. Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B (B. M. Penetrante, S. E. Schultheis, Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 223-237, (1993).
- 16) Li, J., Sun, W., Pashaie, B. and Dhali, S. K.: Streamer discharge simulation in flue gas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23** (4), pp. 672-678, (1995).
- 17) Sathiamoorthy, G., Kalyana, S., Finney, W. C., Clark, R. J. and Locke, B. R.: Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NO_x removal in a pulsed streamer corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, pp. 1844-1855, (1999).
- 18) Creyghton, Y. L. M.: Pulsed Positive Corona Discharges, Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, (1994).
- 19) Bhasavanish, D., Ashby, S., Deeney, C. and Schlitt, L.: Flue gas irradiation using pulsed corona and pulsed electron beam technology. 9th IEEE Pulsed Power Conference, Albuquerque, New Mexico, pp. 441-444, (1993).
- 20) Rosocha, L. A., Anderson, G. K., Bechtold, L. A., Coogan, J. J., Heck, H. G., Kang, M., McCulla, W. H., Tennant, R. A. and Wantuck, P. J.: Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas. Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B (B. M. Penetrante, S. E. Schultheis, Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 281-308, (1993).
- 21) Broer, S. and Hammer, T.: Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, pp. 101-111, (2000).
- 22) Hoard, J.: Plasma-catalysis for diesel exhaust treatment: current state of art. SAE Paper 01FL-63, (2001).

(2003년 5월12일 접수, 2003년 11월20일 채택)