

NO_x 제거용 저온 플라즈마 반응기에서의 플라즈마 화학 및 입자 성장

The Plasma Chemistry and Particle Growth in the Low Temperature Plasma Reactor for removal of NO_x

김 동 주*

Kim, Dong-Joo

김 교 선**

Kim, Kyo-Seon

Abstract

We analyzed theoretically the removal efficiency and the particle growth inside the pulse corona discharge reactor to remove NO_x and investigated the effects of process variables such as the NO and NH₃ input concentrations.

Most of NO is converted into NO₂ and HNO₃ and the HNO₃ reacts with NH₃ to form the NH₄NO₃ particles. About 6.4% of NO is converted into HNO₂ which form the NH₄NO₂ particles by reaction with NH₃. Some of NO₂ follows the reaction pathway to form NO₃ and N₂O₅. The amount of particles formed inside the reactor is basically determined by the input NH₃ concentration. The ratio of NO to NH₃ affects the reactor length for particle formation significantly. The higher the input concentrations of NO and NH₃ are, the faster the particles grow.

키워드 : 탈질, 펄스 코로나, 플라즈마 화학, 입자 성장

Keywords : NO reduction, pulse corona, plasma chemistry, particle growth

1. 서 론

최근 환경오염문제가 세계적인 관심사로 대두됨에 따라 오염물 저감에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 NO_x는 SO₂와 함께 대기오염 및 산성비의 주된 원인으로 작용하고 있어 배출허용기준이 점점 더 강화되고 있다. 대기오염 방지와 점점 더 강화되고 있는 배출허용 기준을 충족시키기 위해서는 경제성 및 에너지 효율성을 고려한 오염물 제거 장치 개발 및 설치가 요구된다. 현재 NO_x 제거에 사용되고 있는 공정들에는 주로 공기와 연료의 최적 혼합비를 이용하여 연소시키는 방법, 습식 공정인 알칼리 흡수법, 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic

Reduction; SCR)과 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction; SNCR) 등이 있다. 기존의 NO_x 제거 공정들은 제거 효율이 높은 장점이 있으나 설비의 소형화가 어렵고 처리 과정에서 2차 오염물질이 발생하는 단점을 가지고 있다. 최근에는 탈질 공정으로서 경제적이고 고효율적인 저온 플라즈마를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-18].

저온 플라즈마를 이용하는 공정에는 크게 전기적 방전 공정과 전자 빔 공정 등이 있으며 전기적 방전 공정은 펄스 코로나 방전, 유전체 방벽방전, 표면방전, 강유전체구층 등으로 나뉘어 진다[1-9]. 전기적 방전 공정 중 코로나 방전 공정은 전기 집진기에 이미 사용되어온 방법으로서 코로나 방전에 대한 기술이 많이 축적된 상태이며 다른 전기방전 기술에 비해 대기 유해 가스 처리에 먼저 적용되고 있어 현재

* 강원대학교 화학공학과 박사과정

** 강원대학교 화학공학과 부교수

Table 1. Plasma Formation and Radical Reactions and Their Rate Constants[1,9,17,18,20]

(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.)

Reactions	Rate Constant
$R_1 \quad \text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	$k_1 = 1 \times 10^{-9}$
$R_2 \quad \text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}(\text{'D}) + e$	$k_2 = 5.2 \times 10^{-9}$
$R_3 \quad \text{N}_2 + e \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	$k_3 = 2.0 \times 10^{-11}$
$R_4 \quad \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$	$k_4 = 3.3 \times 10^{-10}$
$R_5 \quad \text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + e$	$k_5 = 9.3 \pm .9 \times 10^{-11}$
$R_6 \quad \text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + e$	$k_6 = 3.2 \pm .3 \times 10^{-10}$
$R_7 \quad \text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_7 = 1.1 \times 10^{-32}(\text{T}/1000)^{-1.42}$
$R_8 \quad \text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$k_8 = 5.6 \times 10^{-34}(\text{T}/300)^{-2.23}$
$R_9 \quad \text{HO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$k_9 = 1.6 \times 10^{-13}$
$R_{10} \quad \text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_{10} = 1.9 \times 10^{-12} \exp(-956/\text{T})$
$R_{11} \quad \text{O}(\text{'D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$k_{11} = 2.2 \times 10^{-10}$
$R_{12} \quad \text{O}(\text{'D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{12} = 1.2 \times 10^{-11}$
$R_{13} \quad \text{O}(\text{'D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$k_{13} = 2.6 \times 10^{-11}$
$R_{14} \quad \text{O}(\text{'D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$k_{14} = 4.0 \times 10^{-11}$
$R_{15} \quad \text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$k_{15} = 7.7 \times 10^{-12} \exp(-2100/\text{T})$
$R_{16} \quad \text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2$	$k_{16} = 1.4 \times 10^{-10} \exp(-480/\text{T})$
$R_{17} \quad \text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$k_{17} = 7.2 \times 10^{-11}$
$R_{18} \quad \text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{18} = 7.9 \times 10^{-14}(\text{T}/298)^{2.6} \exp(-480/\text{T})$
$R_{19} \quad \text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{19} = 4.8 \times 10^{-11} \exp(250/\text{T})$
$R_{20} \quad \text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	$k_{20} = 4.4 \times 10^{-33}[\text{M}]$
$R_{21} \quad \text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$k_{21} = 5.6 \times 10^{-12}$
$R_{22} \quad \text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{22} = 2.4 \times 10^{-12}$
$R_{23} \quad \text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$k_{23} = 7.6 \times 10^{-34}$
$R_{24} \quad \text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{24} = 2.7 \times 10^{-11} \exp(224/\text{T})$
$R_{25} \quad \text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$k_{25} = 2.3 \times 10^{-11} \exp(110/\text{T})$
$R_{26} \quad \text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$k_{26} = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/\text{T})$

탈질 공정으로 활발한 연구가 진행되고 있다. NO_x 제거를 위한 펄스 코로나 공정은 1) 기존의 공정과는 달리 건식 공정으로서 폐수처리와 같은 2차 처리가 필요 없게 되고 2) 농업에 사용될 수 있는 유안/초안 비료와 같은 부산물이 생성되며 3) 설치면적 및 초기 투자비용이 적어 기존 산업설비에 연결설치가 용이하다는 장점을 가지고 있어 실용성이 클 것으로 기대되고 있다. 또한 탈질 이외에도 휘발성 유기물(VOC), 악취, 다이옥신, 프레온 등의 유해가스 처리

에도 효과적으로 활용될 수 있다[8-11].

코로나 방전 공정에서는 대기압 상태에서 전극에 고전압을 인가했을 경우 전극 주변에 생성된 코로나에 의해 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. 최근 연구들에서는 코로나 방전의 에너지 효율성이 높이기 위해 두 전극에

Table 2. The NO_x Reduction Reactions by Radicals and Their Rate Constants[1,9,17,18,20]

(Note: Unit of rate constant: cm³ molecules⁻¹ s⁻¹ for two body reactions, cm⁶ molecules⁻² s⁻¹ for three body reactions.)

Reactions	Constants*
<i>R</i> ₂₇ NO + NH → N ₂ + OH	<i>k</i> ₂₇ = 4.7 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₂₈ NO + NH ₂ → N ₂ + H ₂ O	<i>k</i> ₂₈ = 2.1 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₂₉ N + NO → N ₂ + O	<i>k</i> ₂₉ = 3.1 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₃₀ NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	<i>k</i> ₃₀ = 2.3 × 10 ⁻¹² exp(-1450/T)
<i>R</i> ₃₁ NO + HO ₂ → NO ₂ + OH	<i>k</i> ₃₁ = 3.7 × 10 ⁻¹² exp(240/T)
<i>R</i> ₃₂ NO + O + M → NO ₂ + M	<i>k</i> ₃₂ = 5.0 × 10 ⁻³⁰ exp(900/T)
<i>R</i> ₃₃ NO + OH + N ₂ → HNO ₂ + N ₂	<i>k</i> ₃₃ = 7.4 × 10 ⁻³¹ (T/300) ^{-2.4} [N ₂]
<i>R</i> ₃₄ NO ₂ + NH ₃ → NHO ₂ + NH ₂	<i>k</i> ₃₄ = 5.2 × 10 ⁻²⁰
<i>R</i> ₃₅ NO ₂ + HO ₂ + N ₂ → HNO ₃ + O + N ₂	<i>k</i> ₃₅ = 2.1 × 10 ⁻¹⁹
<i>R</i> ₃₆ NO ₂ + OH → NO + HO ₂	<i>k</i> ₃₆ = 2.59 × 10 ⁻¹⁵
<i>R</i> ₃₇ N + NO ₂ → N ₂ O + O	<i>k</i> ₃₇ = 3.0 × 10 ⁻¹²
<i>R</i> ₃₈ NO ₂ + O + M → NO ₃ + M	<i>k</i> ₃₈ = 9.0 × 10 ⁻³² (T/300) ^{-2.0} [N ₂]
<i>R</i> ₃₉ NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	<i>k</i> ₃₉ = 1.2 × 10 ⁻¹³ exp(-2450/T)
<i>R</i> ₄₀ NO + NO ₃ → 2NO ₂	<i>k</i> ₄₀ = 1.8 × 10 ⁻¹¹ exp(110/T)
<i>R</i> ₄₁ NO ₂ + NO ₃ + M → N ₂ O ₅ + M	<i>k</i> ₄₁ = 2.7 × 10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-3.4} [N ₂]
<i>R</i> ₄₂ NO ₃ + O → NO ₂ + O ₂	<i>k</i> ₄₂ = 1.7 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₄₃ NO ₃ + OH → NO ₂ + HO ₂	<i>k</i> ₄₃ = 2.0 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₄₄ NO ₃ + HO ₂ → HNO ₃ + O ₂	<i>k</i> ₄₄ = 9.10 × 10 ⁻¹³
<i>R</i> ₄₅ NO ₃ + HO ₂ → NO ₂ + OH + O ₂	<i>k</i> ₄₅ = 3.64 × 10 ⁻¹²
<i>R</i> ₄₆ NO ₂ + NO ₃ + M → N ₂ O ₅ + M	<i>k</i> ₄₆ = 2.7 × 10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-3.4} [N ₂]
<i>R</i> ₄₇ N ₂ O ₅ + M → NO ₂ + NO ₃ + M	<i>k</i> ₄₇ = 1.6 × 10 ⁻¹⁹ [M]
<i>R</i> ₄₈ HNO ₂ + OH → NO ₂ + H ₂ O	<i>k</i> ₄₈ = 1.8 × 10 ⁻¹¹ exp(-390/T)
<i>R</i> ₄₉ HNO ₂ + O → NO ₂ + OH	<i>k</i> ₄₉ = 3.0 × 10 ⁻¹⁵
<i>R</i> ₅₀ N ₂ O + O(D) → N ₂ + O ₂	<i>k</i> ₅₀ = 4.9 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₅₁ N + OH → NO + H	<i>k</i> ₅₁ = 4.9 × 10 ⁻¹¹
<i>R</i> ₅₂ N + O ₂ → NO + O	<i>k</i> ₅₂ = 8.9 × 10 ⁻¹⁷
<i>R</i> ₅₃ N + O + N ₂ → NO + N ₂	<i>k</i> ₅₃ = 1.0 × 10 ⁻³²
<i>R</i> ₅₄ NO ₂ + O → NO + O ₂	<i>k</i> ₅₄ = 9.09 × 10 ⁻¹²
<i>R</i> ₅₅ NO + NO + O ₂ → 2NO ₂	<i>k</i> ₅₅ = 2.0 × 10 ⁻³⁸
<i>R</i> ₅₆ HNO ₂ + NH ₃ → NH ₄ NO ₂	<i>k</i> ₅₆ = 1.0 × 10 ⁻⁷
<i>R</i> ₅₇ HNO ₃ + NH ₃ → NH ₄ NO ₃	<i>k</i> ₅₇ = 1.0 × 10 ⁻⁷

고전압을 펄스 상승시간이 극히 빠르고(100-500 ns) 펄스 폭이 좁은(1 μs 이하) 펄스 형태로 인가하여 저온 플라즈마를 발생시키고 있다. 반응기 내에서 형성된 전기장에 의해 가속된 전자들은 반응기 내로 공급되는 기체들과 충돌하여 반응성이 강한 라디칼

을 생성하게 되며 NO_x는 라디칼들과 선택적으로 반응하여 제거된다[2-4,6-14].

Urashima 등[6,7]은 injector를 통해 코로나 방전 반응기에 NH₃/CH₄를 첨가하였을 경우 NH₃와 CH₄가 NO_x 제거에 미치는 영향을 연구하였으며 인가 전압

이 증가할수록, NH₃나 CH₄의 첨가비율이 증가할수록 NO_x의 제거효율이 증가됨을 관찰하였다. Amirov 등[15]은 펄스 코로나 반응기 내에서 생성된 라디칼들이 NO_x 제거에 미치는 영향을 실험 및 이론적 연구하였다. NO_x 제거 반응 중 산화반응에는 OH, HO₂, O 등의 라디칼들이 주로 관여하였고 환원 반응에는 N 라디칼이 주로 관여하는 것으로 보고하였으며 속도론적 측면에서 OH 및 HO₂ 라디칼의 영향이 큼을 관찰하였다. Lowke 등[16]은 펄스 코로나를 사용한 전기 집진기 내에서 NO, NO₂와 SO₂ 제거시 여러 화학종의 역할과 제거 메카니즘에 대해 이론적으로 연구하였으며 주요 화학종인 질소, 산소, 수증기에 대한 속도상수를 전기장에 따라 계산하였다. Mok 등[17,18]은 펄스 코로나 방전 반응기에서 반응 속도론에 근거한 NO 제거 모델을 제안하였으며 NO 제거율이 전계장도, 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 결합하여 체계적으로 분석한 연구는 아직 부족한 상태이다. 또한 펄스 코로나 방전 기술의 실용화를 위해 NO 제거효율에 대한 검증 및 장치 대형화시 문제점 해결에 대한 연구도 요구되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 플라즈마 화학반응, 입자 생성 및 성장을 고려하여 펄스 코로나 방전에 의해 NO_x를 입자상 물질로 제거하기 위한 연구를 이론적으로 수행하였다. 공정 변수 변화가 NO_x 제거 효율 및 입자 생성과 성장에 미치는 영향을 분석하였으며 공정 변수로서 NO 농도와 NH₃ 농도 등을 변화시켰다.

2. 이 론

펄스 코로나 방전 반응기 내에서 NO_x가 입자상 물질로 전환되는 과정은 다음과 같은 두 가지 단계를 거치게 된다. 첫 번째 단계는 플라즈마 형성에 의한 라디칼 생성단계이다. pulse 방전의 사용으로 반응기 내에 형성되는 높은 전기장에 의해 전자들은 높은 에너지를 가지게 되며 반응기 내로 유입되는 N₂, O₂, H₂O, NH₃과의 연속적인 비탄성 충돌로 높은 반응성을 가진 라디칼을 생성하게 된다. 생성된 라디칼들은 다른 라디칼 및 분자들과 반응하여 더 많은 활성 라디칼들을 생성하게 된다. 코로나 방전에서 반응물질로 O₂, N₂, NO, NH₃, H₂O 등이 관여할 때 생성되는 라디칼들은 산화성 라디칼(O, O₃, OH,

HO₂)과 환원성 라디칼(NH, NH₂, N, H)이 있으며 NO_x 제거에 중요한 주요 라디칼 생성 반응을 Table 1에 나타냈다. 두 번째 단계에서는 라디칼들과의 산화 및 환원 반응에 의한 NO_x 제거 반응 및 입자 생성반응이 일어난다. 펄스 코로나 방전 공정에 의한 NO_x 제거 반응기구는 두 가지가 있다. 먼저 NO가 환원성 라디칼들과 반응하여 N₂ 가스로 제거되는 것이 첫 번째 반응기구이다. 두 번째 반응기구에서는 NO가 산화성 라디칼들과 반응하여 아질산(HNO₂)으로 전환되거나 NO₂로 산화된 후 질산(HNO₃)으로 전환되어 염기성 물질인 NH₃와 반응하여 고체입자인 암모늄염(NH₄NO₂, NH₄NO₃)으로 제거된다. 라디칼에 의한 NO_x 제거와 입자 생성에 주요하게 관련된 반응식들은 Table 2에 나타냈다. 플라즈마에 의한 탈질 공정 중 새로운 NO 생성의 영향을 고려하기 위해 반응식 (52)-(54)에 의한 NO 생성 반응을 첨가하였다. 펄스 코로나 방전 반응기를 이용한 NO_x 제거는 플라즈마 화학 반응으로 생성되는 라디칼의 선택적인 반응에 의해 일어나며 본 연구에서는 NO_x 제거에 중요하게 관련되는 것으로 믿어지는 화학반응 57개와 화학종 23개를 선택하여 라디칼에 의한 NO_x 제거 과정 및 입자 생성 과정을 그림 1에 나타냈다.

펄스 코로나 방전에 의해 생성된 화학종들이 전체 탈질 공정에 미치는 영향을 분석하기 위해 반응기 내 유체를 plug 흐름으로 가정하였으며 본 연구에서 고려한 23개 화학종에 대한 물질수지식을 다음과 같이 표현하였다.

$$u \frac{dN_i}{dx} = \sum_{j=1}^{57} \alpha_{ij} (RXN)_j \quad (i=1 \sim 23) \quad (1)$$

식 (1)은 플라즈마 화학반응에 의한 화학종들의 생성 및 소멸의 영향을 나타내며 본 연구에서는 Table 1과 2에 있는 59개의 플라즈마 화학반응을 고려하였다.

반응기 내에서 입자들은 대류 및 충돌에 의해 입자 크기와 농도는 변하게 되므로 펄스 코로나 반응기 내에서 입자들 (NH₄NO₂, NH₄NO₃)의 생성 및 성장을 분석하기 위해 다음과 같은 에어로졸 동력학을 고려하였다.

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

식(2)에서 우변의 첫 번째와 두 번째 항은 반응기내에서 충돌에 의한 NH₄NO₂, NH₄NO₃ 입자의 생성 및

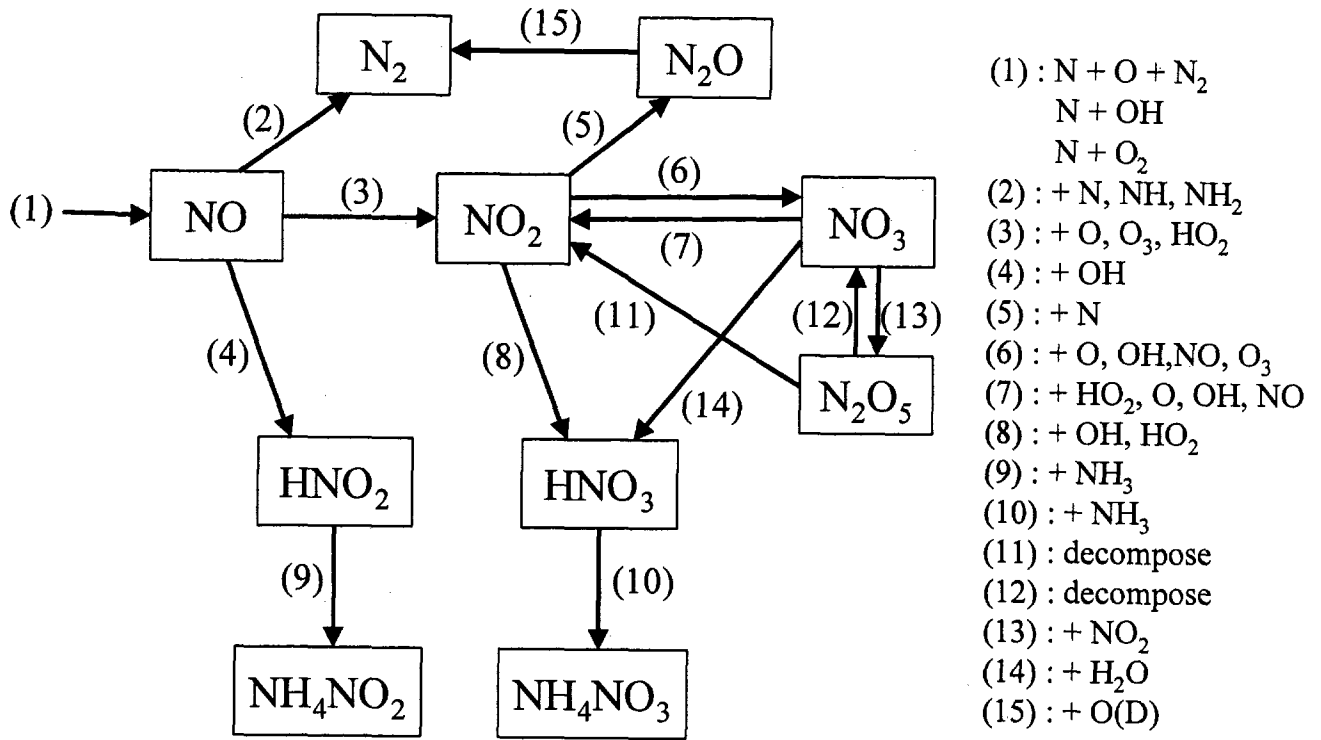


Fig. 1 The Plasma Reaction Pathways for NO_x reduction in Mixture.

소멸의 영향을 나타내며, 세 번째 항은 반응식 (52)-(54)에 의한 입자 생성의 영향을 나타낸다. 계산의 효율성을 위해 에어로졸 입도 분포에 대한 가정으로 일반적 입자 성장에 실험적으로 많이 입증된 log-normal의 분포식을 가정하여 식 (2)를 다음과 같은 모멘트식으로 전환하였다[19].

$$u \frac{dM_0}{dx} = (RXN)_p - \xi M_0^2 \quad (3)$$

$$u \frac{dM_1}{dx} = v_0 (RXN)_p \quad (4)$$

$$u \frac{dM_2}{dx} = v_0^2 (RXN)_p + 2 \xi M_1^2 \quad (5)$$

반응기 내에서의 입자 농도, 크기 및 표준편차 등에 대한 정보는 0차, 1차 2차 모멘트를 사용하여 얻었다. 0차, 2차 모멘트에 대한 충돌빈도함수는 free molecule regime과 continuum regime에서의 기하평균값을 사용하였으며 각각 모멘트에 대해 다음과 같이 표현된다.[19]

$$\xi = \xi_{FM} \xi_C / (\xi_{FM} + \xi_C) \quad (6)$$

$$\xi_C = B_3 [1 + \exp(\ln^2 \sigma) + B_4 v_g^{-1/3} \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \times (1 + \exp(2 \ln^2 \sigma))] \quad (7)$$

$$\xi_{FM} = B_5 b_0 v_g^{1/6} \left[\exp\left(\frac{25}{8} \ln^2 \sigma\right) + 2 \exp\left(\frac{5}{8} \ln^2 \sigma\right) + \exp\left(\frac{1}{8} \ln^2 \sigma\right) \right] \quad (8)$$

$$b_0 = 0.633 + 0.092 \sigma^2 - 0.022 \sigma^3 \quad (9)$$

$$\xi = \xi_{FM} \xi_C / (\xi_{FM} + \xi_C) \quad (10)$$

$$\xi_C = B_3 [1 + \exp(\ln^2 \sigma) + B_4 v_g^{-1/3} \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \times (1 + \exp(2 \ln^2 \sigma))] \quad (11)$$

$$\xi_{FM} = B_5 b_2 v_g^{1/6} \exp\left(\frac{3}{2} \ln^2 \sigma\right) + \left[\exp\left(\frac{25}{8} \ln^2 \sigma\right) + 2 \exp\left(\frac{5}{8} \ln^2 \sigma\right) + \exp\left(\frac{1}{8} \ln^2 \sigma\right) \right] \quad (12)$$

$$b_2 = 0.39 + 0.5 \sigma - 0.214 \sigma^2 + 0.029 \sigma^3 \quad (13)$$

반응기내에서 공정 변수 변화에 따른 화학종들의 농도 분포와 입자 특성을 얻기 위해 식 (1)과 (3)-(5)를 상미분 방정식 solver인 DGEAR subroutine(IMSL library)을 이용하여 풀었다.

3. 결과

NO 제거를 위해 본 연구에서 사용한 펄스 코로

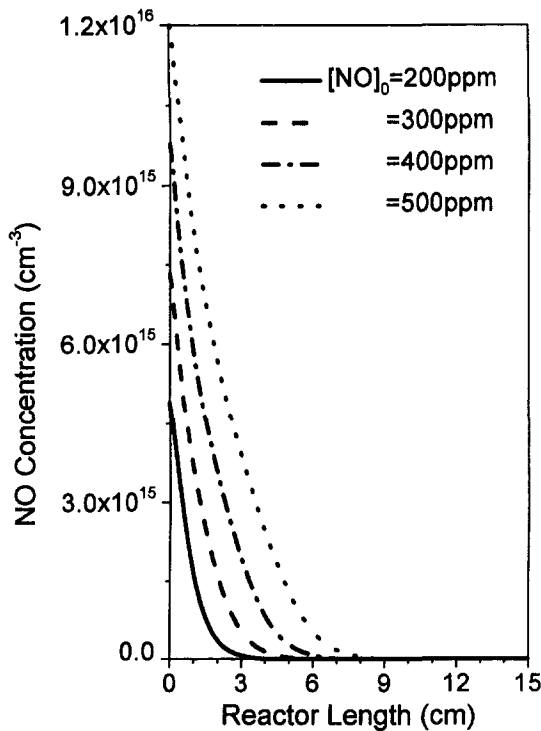


Fig. 2 The NO concentration profiles for various input NO concentrations along the reactor length ($\text{NH}_3=300\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

나 방전 반응기는 cylinder-wire 형[5,6]으로서 실린더 내경은 5cm이고 길이는 30cm로 가정하였다. 초기 공급 기체 조성에 대한 기준 조건으로는 $\text{N}_2/\text{O}_2(20\%)/\text{NO}(300\text{ppm})/\text{NH}_3(300\text{ppm})/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ 로 하였으며 전체 기체 유량은 12l/min로 하여 반응기 내에서 공급 기체들의 체류 시간이 3초가 되도록 하였다. 라디칼 생성 반응을 일으키기 위한 전자 농도는 $1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$ 을 기준 조건으로 하였다. 공정 변수로서 NO 농도와 NH_3 농도 등을 각각 200-500ppm, 200-500ppm³로 변화시키면서 공정 변수 변화에 따른 NO 제거 효율과 입자 생성 및 성장을 이론적으로 분석하였다.

그림 2에서는 초기에 공급된 NO 공급 농도 변화에 따른 NO의 농도 분포 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 반응기 초반부 ($0 \leq x \leq 10$)에서는 반응 경로 (2)-(4)에 의한 NO의 소멸 속도가 반응 경로 (1)에 의한 생성 속도보다 훨씬 빠르므로 NO 농도가 급격하게 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 반응기 초반부에서 초기에 공급된 NO가 소멸된 후(기준 조건하에서는 반응기 길이가 약 5cm 근처)에도 라디

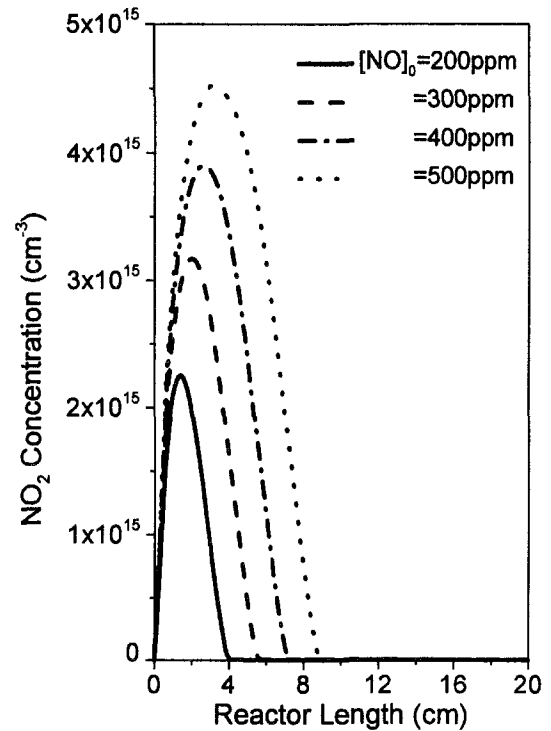


Fig. 3 The NO_2 concentration profiles for various input NO amounts along the reactor length ($\text{NO}=300\text{ppm}$, $\text{NH}_3=300\text{ppm}$, $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

칼-라디칼 반응($R_{52}-R_{54}$)에 의해 NO가 계속 생성되나 N_2 , NO_2 및 HNO_2 로의 반응에 의해 NO가 빨리 소모되어 NO 농도가 거의 0를 유지하고 있다. 또한 초기에 공급된 NO 농도가 증가함에 따라 산화 및 환원 반응에 의해 NO가 소멸되기 위한 반응기 길이가 증가하고 있는 것을 보여주고 있다.

그림 3에서는 초기에 공급된 NO 농도 변화에 따른 NO_2 의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 반응기 초반부에서는 반응 경로 (3)에 의한 NO_2 생성 속도가 N_2O , NO_3 , HNO_2 및 HNO_3 로의 NO_2 소모 속도보다 빨라서 NO_2 농도는 증가하고 있으며 NO_2 농도가 최고점에 도달한 후 NO_2 소모 속도가 생성 속도보다 더 빠르게 되므로 NO_2 농도가 감소하여 0에 접근하고 있는 것을 보여주고 있다. 반응기 초반부에서는 NO_2 가 주로 NO로부터 생성되었으며 기준 조건하에서 반응기 길이가 5 cm 이상에서는 (NO_2 농도가 0에 접근하였을 때의 반응기 길이) NO 생성과 N_2O_5 의 분해 반응에 의해 생성된 NO_2 양이 각각 약 $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$, 약 $8.7 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 로서 NO_2 는 주로 N_2O_5 로부터 생성되는 것으로 분석되었다. 초기

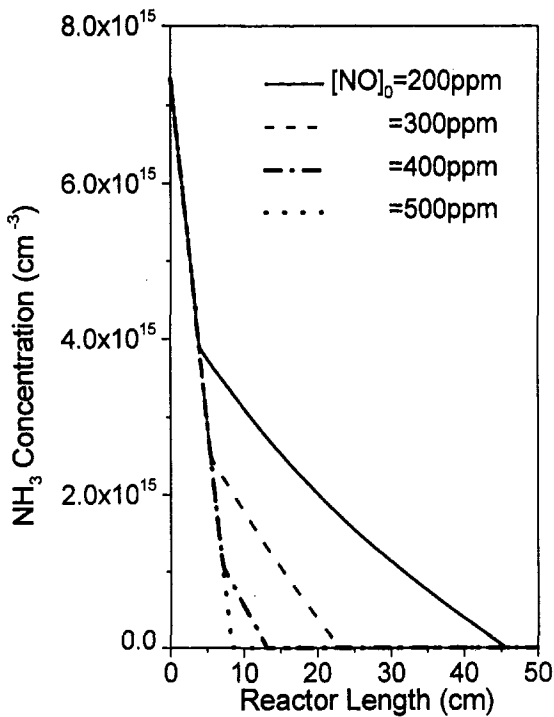


Fig. 4 The NH_3 concentration profiles for various input NO concentrations along the reactor length ($\text{NH}_3=300\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

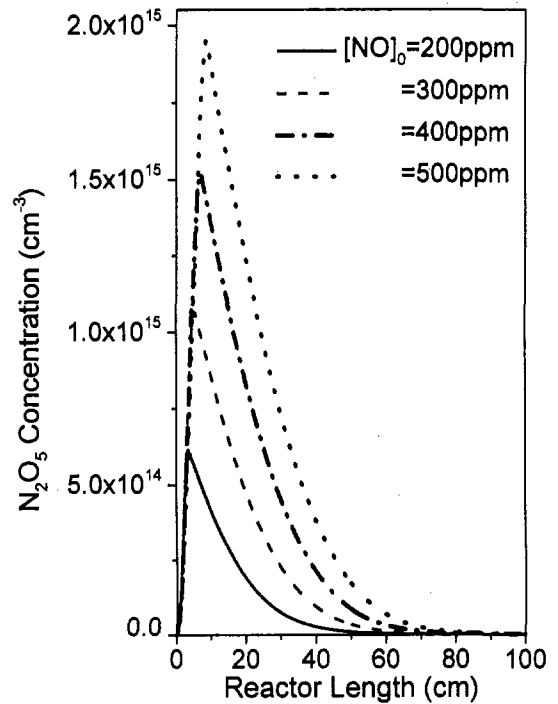


Fig. 5 The N_2O_5 concentration profiles for various input NO amounts along the reactor length ($\text{NO}=300\text{ppm}$, $\text{NH}_3=300\text{ppm}$, $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

에 공급된 NO 농도가 증가함에 따라 NO_2 생성 속도는 증가하게 되므로 NO_2 농도가 증가하고 있으며 NO_2 가 소모되기 위한 반응기 길이도 증가하고 있다.

반응기 길이 30cm까지 반응 경로 (1)에 의해 생성되는 NO 양은 초기에 공급된 NO 농도(300ppm, $7.3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)의 약 22% 정도로서 플라즈마 화학반응에 의해 상당량의 NO가 생성되고 있는 것을 보여주고 있다. 또한 반응기 길이 30cm까지에서 초기에 공급된 NO 농도와 반응기 길이 30cm까지 생성된 NO 농도 중 반응 경로 (2)에 의해 N_2 로 환원되는 양은 약 3.6%였고 반응 경로 (3)과 (4)에 의해 각각 약 90%와 약 6.4% 정도가 NO_2 과 HNO_2 로 산화되었다. 반응기 길이가 30cm까지 N_2O 로 소모되는 NO_2 양은 약 1.5% (약 $1.3 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$) 정도이고, NO_3 로 소모되는 양은 약 16.3%(약 $1.4 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$) 정도였으며 HNO_3 로 소모되는 양은 약 82.2%(약 $7 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$) 정도인 것으로 나타났다.

초기에 공급된 NO 농도 변화에 따른 NH_3 의 농도 분포를 반응기 길이에 따라 그림 4에서 나타냈다. NO 제거를 위해 고려한 반응 경로에서 공급 기체에

NH_3 를 첨가시킴에 따라 NH_3 는 NH 와 NH_2 로 해리되어 N_2 생성 반응에 참여하나 기준 조건하에서 NH 와 NH_2 의 생성량은 1%보다 작게 나타났으며 대부분의 NH_3 는 반응 경로 (9)와 (10)에 참여하여 NH_4NO_2 및 NH_4NO_3 와 같은 입자상 물질을 생성하는 것으로 분석되었다. 초기에 공급된 NO 농도가 200-400ppm인 경우 NH_3 는 초기에 공급된 NO가 소모되기까지 NO 소모 반응에 관여하므로 NH_3 농도가 NO 농도와 함께 빠른 속도로 감소하고 있으며 초기에 공급된 NO가 소모된 후부터는 새로이 생성된 NO의 산화 반응과 N_2O_5 분해 반응에 의한 NO_2 의 소모에 NH_3 가 관여하므로 느린 속도로 NH_3 농도가 감소하고 있는 것을 보여 주고 있다. 초기에 공급된 NO 농도가 500ppm인 경우는 초기에 공급된 NO의 소모 반응에 의해 대부분의 NH_3 가 소모되고 있다. 초기에 공급된 NO 농도가 감소할수록 NH_3 가 NO 및 NO_2 의 소모 반응에 관여하는 양이 감소하며 초기에 공급된 NO가 소모된 후 미반응한 NH_3 농도는 증가하게 되어 새로이 생성되는 NO_2 와 NH_3 가 반응하는 반응기 길이는 증가하고 있는 것을 보여주고 있다.

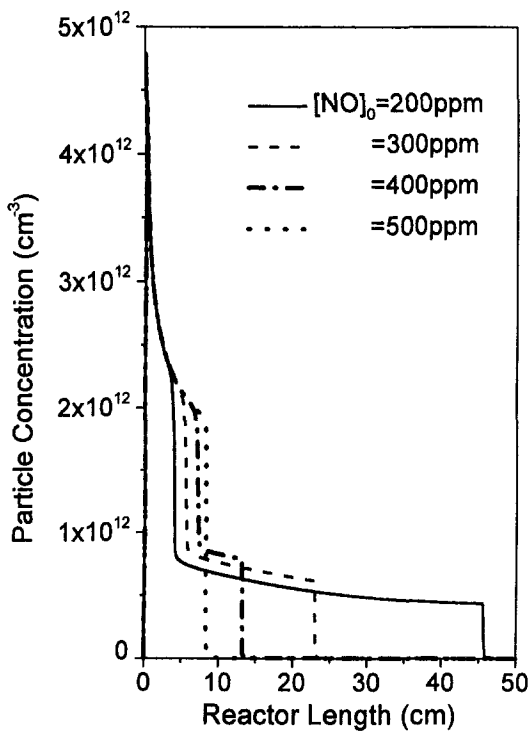


Fig. 6 The particle concentration profiles for various input NO concentrations along the reactor length ($\text{NH}_3=300\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

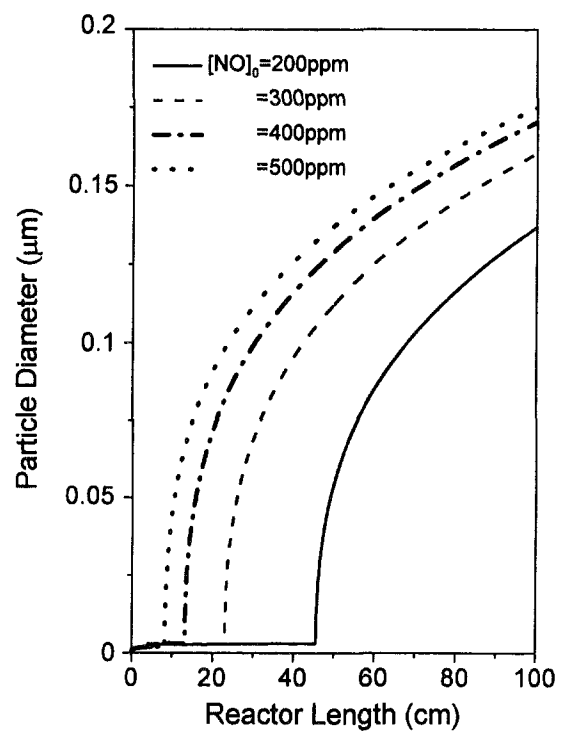


Fig. 7 The particle diameter profiles for various input NO concentrations along the reactor length ($\text{NH}_3=300\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

그림 5에서는 NO 농도 변화에 따른 N_2O_5 의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 반응기 초반부에는 반응 경로 (13)에 의한 N_2O_5 의 생성 속도가 NO_2 및 NO_3 로의 소모 속도보다 훨씬 빠르므로 N_2O_5 농도가 증가하고 있다. 초기에 공급된 NO 농도가 거의 0에 접근하면서부터 NO_2 및 NO_3 를 통한 N_2O_5 생성 속도는 감소하고 N_2O_5 의 감소 속도는 빠르게 되어 N_2O_5 의 농도가 감소하고 있지만 N_2O_5 의 소모 속도가 비교적 느려서 많은 양의 N_2O_5 가 반응기 내에 존재하고 있는 것을 보여주고 있다. 초기에 공급된 NO 농도가 증가함에 따라 N_2O_5 생성 속도는 증가하여 N_2O_5 농도가 증가하고 있으며 또한 N_2O_5 가 소모되기 위한 반응기 길이도 증가하고 있다.

그림 6에서는 초기에 공급된 NO 농도 변화에 따른 입자들의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. 기준 조건인 NO 농도가 300ppm인 경우 반응기 초반부에서는 각각 NO 및 NO_2 로부터 생성된 HNO_2 및 HNO_3 와 NH_3 와의 반응에 의해 1차적으로 입자들이 생성되어 입자 농도가 빠르게 증가하였다가 충돌에 의한 입자 소멸 반응으로 입자 농도가 빠

르게 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 반응기 길이가 5cm 근처에서 매우 빠른 속도로 입자 농도가 감소하고 있는 이유는 초기에 공급된 NO가 거의 소모되어 입자 생성 속도는 급격히 감소하는 반면 입자 충돌에 의한 입자 소멸 속도는 증가하였기 때문이다. 반응기 길이가 5-23cm일 때는 새로운 NO 생성 반응과 N_2O_5 분해 반응에 의해 각각 생성된 NO_2 가 HNO_3 로 변환되어 NH_3 와 반응하여 새로운 입자 생성을 유발하고 있으며 입자 농도는 새로운 입자 생성 속도와 응집 속도 균형에 의해 완만하게 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 새로운 입자 생성은 미반응한 NH_3 가 다 소멸될 때($x=23\text{cm}$)까지 일어나며 입자 생성이 완전히 멈춘 후에는 입자 충돌에 의해 입자 농도가 매우 빠른 속도로 감소하여 10^8cm^{-3} 정도로 접근하고 있는 것을 보여주고 있다. 초기에 공급된 NO 농도가 500ppm인 경우 대부분의 NH_3 는 반응 경로 (9)와 (10)에 의한 NO의 소멸 반응에 의해 소멸되므로 2차적인 새로운 입자 생성은 없는 것을 보여주고 있다. NO 농도가 증가함에 따라 초기에 공급된 NO에 의해 생성되는 HNO_2 와 HNO_3 의 양

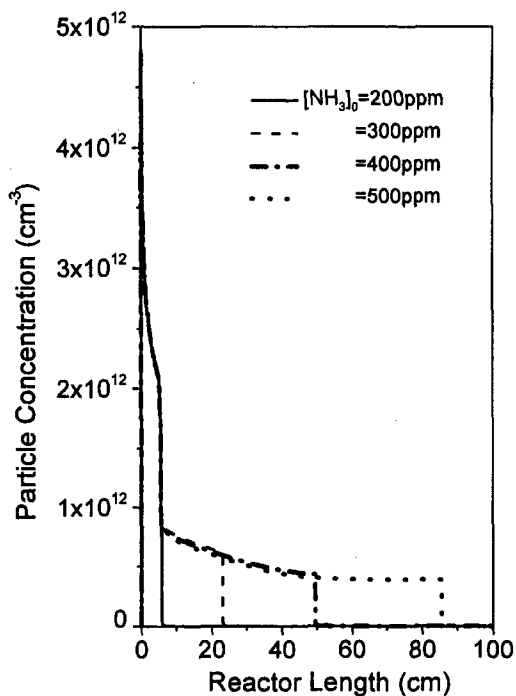


Fig. 8 The particle concentration profiles for various input NH_3 concentrations along the reactor length ($\text{NO}=300\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

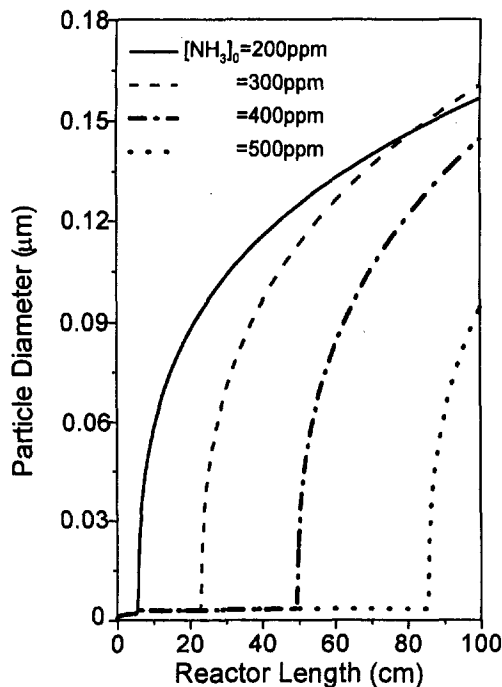


Fig. 9 The particle diameter profiles for various input NH_3 concentrations along the reactor length ($\text{NO}=300\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$, $N_0=1 \times 10^6\text{cm}^{-3}$).

이 증가하게 되므로 1차적으로 입자 생성이 종결되는 반응기 길이가 증가하고 있으며 미반응한 NH_3 농도는 감소하게 되므로 2차적인 새로운 입자 생성이 종결되는 반응기 길이는 감소하고 있다. 그림 7에서는 NO 농도 변화에 따른 입자들의 평균 크기 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. NO 와 NO_2 로부터 생성된 HNO_2 및 HNO_3 가 NH_3 와 반응하여 새로운 입자들이 생성되는 동안 입자들의 평균 크기는 수 nm 정도로 나타났으며 NH_3 가 소모된 후 ($[\text{NO}]_0=300\text{ppm}$ 인 경우, 약 23초)부터는 반응 경로 (9)와 (10)에 의한 새로운 입자 생성은 없으므로 입자 충돌에 의해 입자들이 수백 nm 크기까지 매우 빠른 속도로 성장하고 있음을 보여주고 있다. NO 농도가 증가함에 따라 입자 생성 반응 속도는 증가하게 되고 NH_3 가 소모되는 반응기 길이는 감소하게 되어 입자 충돌에 의한 입자 성장 속도는 증가하고 있다.

그림 8은 초기에 공급된 NH_3 농도 변화에 따른 입자들의 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타낸 것이다. 반응기 초반부에서 초기에 공급된 NO 소모에 따라 1차적으로 입자 생성이 유발되어 입자 농도

가 급격히 증가하였다가 입자 충돌에 의해 입자 농도가 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 초기에 공급된 NO 가 거의 소모된 후에는 HNO_3 생성 속도가 빠르게 감소함에 따라 입자 생성 속도의 감소와 충돌에 의한 입자 소멸 속도의 증가로 입자 농도는 매우 빠르게 감소하였다. 초기에 공급된 NO 가 소모된 이후부터 NO 생성 반응과 N_2O_5 분해 반응에 의해 생성된 NO_2 가 소모되면서 2차적인 새로운 입자 생성을 유발하게 되므로 입자 농도는 입자 생성과 응집 간의 균형에 의해 완만하게 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 2차적인 입자 생성은 NH_3 가 전부 소멸될 때까지 일어나고 있으며 NH_3 농도가 200ppm인 경우 1차적인 입자 생성 반응만으로도 대부분의 NH_3 가 소멸되고 있다. 초기에 공급된 NH_3 농도가 증가함에 따라 1차적인 입자 생성이 종결된 후의 미반응한 NH_3 농도가 증가하게 되므로 2차적인 입자 생성이 계속되는 반응기 길이가 증가하고 있는 것을 보여주고 있다. 그림 9에서는 초기에 공급된 NH_3 농도 변화에 따른 입자들의 평균 크기 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. NH_3 와의 반응에 의해 입자 생성이 일어나는 동안 입자 평균 크기는 수 nm

로 나타났으며 NH₃가 소모된 후부터는 입자 충돌에 의해 입자들이 매우 빠른 속도로 성장하여 수백 nm 까지 성장함을 알 수 있다. 초기에 공급된 NH₃ 농도가 증가함에 따라 입자 생성이 일어나는 반응기 길이가 증가하고 또한 생성되는 전체 입자량은 증가하게 된다. 초기에 공급된 NH₃ 농도가 200ppm (NO:NH₃ = 3:2)인 경우 1차적인 입자 생성만으로도 대부분의 NH₃가 소멸되어 입자 생성이 빨리 끝나게 되므로 입자들은 일찍이 성장을 시작하고 있으나 NH₃ 농도가 300ppm (NO:NH₃ = 1:1)인 경우보다 생성된 전체 입자량이 적어서 반응기 길이가 약 80cm 부터는 300ppm일 때가 입자 성장이 더 빠른 것을 보여 주고 있다.

4. 결론

펄스 코로나 방전 반응기 내에서의 NO 제거 특성을 이론적으로 분석하기 위해 플라즈마 화학, 입자 생성 및 성장을 고려한 모델식을 세웠다. 공정 변수 변화가 NO 제거 특성, 입자 생성 및 성장에 미치는 영향을 분석하기 위해 공정 변수로서 NO 공급 농도, NH₃ 공급 농도 등을 변화시켰다.

NO는 NO₂와 HNO₂로 각각 산화되었으며 N₂로 환원되는 양은 매우 작았다. NO₂의 대부분은 HNO₃로 소모되었고 NO₃ 및 N₂O₅로도 소량의 NO₂가 소모되었다. 초기에 공급된 NO 농도가 300 ppm인 경우 반응기 길이가 30 cm일 때까지 플라즈마 화학반응에 의해 생성된 NO 양은 초기에 공급된 NO 농도의 약 22 % 정도였다. 초기에 공급된 NO 농도가 증가함에 따라 NO₂와 N₂O₅의 생성 속도가 증가하게 되어 NO₂와 N₂O₅ 농도는 증가하였으며 NO, NO₂, N₂O₅ 및 NH₃가 소모되는데 필요한 반응기 길이는 증가하였다.

대부분의 NH₃는 HNO₂ 및 HNO₃와 반응하여 NH₄NO₂ 및 NH₄NO₃와 같은 입자상 물질을 생성하였다. 공급기체에 H₂O를 첨가시킴에 따라 OH 및 HO₂와 같은 활성라디칼들의 생성 속도는 증가하게 되므로 NO가 HNO₂ 및 HNO₃로 전환되는데 중요하게 관련된 반응식들의 반응 속도는 증가하였으며 입자 생성 속도도 증가하였다. 입자 생성량은 NH₃ 농도에 의해 제한 받았으며 NO/NH₃의 비가 변함에 따라 입자 생성이 종결되는 반응기 길이는 변화하였으며 입자 성장에도 영향을 미쳤다. 입자 생성이 유발되는 동안 입자들의 평균 크기는 수 nm 크기 정도로 나타났으며 NH₃가 소모된 후부터 입자 생성이

중단되므로 입자 충돌에 의해 입자들이 수백 nm 크기까지 매우 빠른 속도로 성장하였다. 초기에 공급된 NO 농도가 증가함에 따라 NH₃의 소모 속도는 증가하여 입자 생성이 종결되는 반응기 길이는 감소하였으며 입자 충돌에 의해 입자들은 더 빨리 성장하였다. 초기에 공급된 NH₃ 농도가 증가함에 따라 입자 생성이 일어나는 반응기 길이는 증가하였으나 전체 입자 생성량은 증가하여 입자 성장 속도는 증가하였다.

사용기호

- b_0 : constant, Eq (8)
- b_2 : constant, Eq (12)
- B_3 : coagulation constant (continuum), $2k_B T_e / 3\mu$
- B_5 : coagulation constant (free molecule), $(3/4\pi)^{1/6} (6k_B T_e / \rho_p)^{1/2}$
- M_q : the q th moments of particle
- $n(v,t)$: particle size distribution function with volume
- N_i : number concentration of chemical species, [cm⁻³]
- N_{av} : Avogadro's number
- RXN : chemical reaction rate, [cm³/s]
- u : gas velocity, [cm/s]
- v, v' : particle volume, [cm³]
- v_0 : particle volume of nuclei of critical size, [cm³]
- v_g : geometric particle volume, [cm³]
- x : axial distance along reactor, [cm]

그리스 문자

- β : collision frequency function in free molecule regime and continuum regime
- δ : identification of ionic function
- ξ : coagulation coefficient for the 2nd moment
- ξ : coagulation coefficient for the 1st moment
- σ : standard deviation of lognormal size distribution

하첨자

- C : continuum regime
- FM : free molecule regime
- i : i th chemical species
- p : particle
- q : q th moments

참고문헌

- [1] J. S. Chang, "The Role of H₂O and NH₃ on the Formation of NH₄NO₃ Aerosol particles and DeNO_x under the Corona Discharge Treatment of

- Combustion Flue Gases", *J. Aerosol. Sci.*, Vol.20, p.8, 1989.
- [2] J. S. Chang, P. A. Laeless and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", *IEEE Trans. Plasma Science*, Vol.19, p.6, 1991.
- [3] J. S. Chang, P. C. Looy, K. Nagai, T. Yoshioka, S. Aoki and A. Maezawa, "Preliminary Pilot Tests of a Corona Discharge-Electron Beam Hybrid Combustion Flue Gas Cleaning System", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.32, p.1, 1996.
- [4] B. M. Penetrante, "Plasma Chemistry and Power Consumption in Non-Thermal DeNO_x (Edited by B. M. Penetrante and S. E. Schulthesis)", *Non-Thermal Techniques for Pollution Control, Part A*, Vol.G34, p.65. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [5] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merrite, G. E. Vogtlin and P. H. Wallman, "Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N₂", *IEEE Trans. Plasma Science*, Vol.23, p.4, 1995.
- [6] K. Urashima, J. S. Chang and T. Ito, "Reduction of NO_x from combustion Flue Gases by Superimposed Barrier Discharge Plasma Reactors", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.33, p.4, 1997.
- [7] K. Urashima, J. S. Chang and J.-Y. Pak, "Reduction of NO_x from Natural Gas Combustion Flue Gases by Corona Discharge Radica; Injection Techniques", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.34, p.5, 1998.
- [8] S. Masuda and H. Nakao, "Control of NO_x by Positive and Negative Pulsed Corona Discharges", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.26, p.2, 1990.
- [9] S. Masuda and S. Hosokawa, "Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-induced Plasma Chemical Process (SPCP)", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.29, p.4, 1993.
- [10] C. M. Nunez, G. H. Ramesy, W. H. Ponder, J. H. Abbott and L. E. Hamel, "Corona Destruction : An Involative Control Technology for VOCs and Air Toxics", *Air & Waste*, Vol.43, 1993.
- [11] E. M. Veldhulzen, W. R. Utgers and V. A. Butyurin, "Efficiency of NO Removal by pulsed Corona Discharge", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. Vol.16, p.2, 1996.
- [12] A. T. Marnix, van R. Hardeveld and E. M. Veldhuizen, "Reactions of NO in a Positive Streamer Corona Plasma", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.17, p.4, 1997.
- [13] T. Oda, T. Takahashi and S. Masuda, "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichloro Trifluoro ethane and Dichloroethylene", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.32, p.2, 1996.
- [14] K. Onda, K. Kasuga, K. Kato, M. Fujiwara and M. Tanimoto, "Electric Discharge Removal of SO₂ and NO_x from Combustion Flue Gas by Pulsed Corona Discharge. Energy Convers", *Mgmtl*, Vol.38, pp.10-13, 1997.
- [15] R. H. Amirov, E. I. Asinovsky, I. S. Samoilov and A. V. shepelin, "Experimental Studies on NO Removal from Methane Combustion Products Using Nanosecond Corona Discharge", *Non-Thermal plasma Techniques for Pollution Control, Part B*, Vol.G34, p.149, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [16] J. J. Lowke and R. Morrow, "Theoretical Analysis of Removal of Oxides of Sulphur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators", *IEEE Trans. Plasma Science*, Vol.23, p.4, 1995.
- [17] Y. S. Mok and S. W. Ham, "Conversion of NO to NO₂ in Air by a Pulsed Corona Discharge Process", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.53, p.9, 1998.
- [18] Y. S. Mok, S. W. Ham and I. S. Nam, "Mathematical Analysis of Positive Pulsed Corona Discharge Process Employed for Removal of Nitrogen Oxides", *IEEE Trans. Plasma Science*, Vol.26, No.5, p.1, 1998.
- [19] S. E. Pratsinis and K. S. Kim, "Particle Coagulation, Diffusion and Thermophoresis in Laminar Tube Flows", *J. Aerosol Sci.*, Vol.1, p.101, 1989.
- [20] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Coa, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr and J. Troe, "Evaluated Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.26, p.6, 1997.