

비열플라즈마에 의한 수소가스발생에 미치는 수표면 진동효과

김종석, 박재운, 정장근, 김태용, 이재동, 고희석, 이현우

경남대학교

The effect of vibration of the water surface for hydrogen gas generation by plasma electrical discharge

Jong Seog Kim, Jae Yoon Park, Jang Gun Jung, Tae Yong Kim, Jae Dong Lee,

Hee Seog Koh, Hyun Woo Lee

Kyungnam Uni.

Abstract

This paper is investigated about the effect of vibration of the water surface for hydrogen gas generation by non-thermal plasma . The vibration of the water surface is more powerful with increasing applied voltage. In this experimental reactor which is made of multi-needle and plate, the maximum acquired hydrogen production rate is about 6.8[ml/sec]. Although the generation of hydrogen gas is increased with elevating time, it is saturated after specific time due to the volume of reactor and the saturation of taylor cone.

Key Words : hydrogen gas, water surface, plasma discharge, Taylor cone

1. 서 론

대체·청정에너지로 그 중요성이 부각되고 있는 수소는 21세기 에너지 시스템을 실현할 수 있는 높은 가능성을 갖고 있다.^[1]

그러나, 수소는 에너지 시스템 차원에서 볼 때 1차 에너지원 즉, 천연가스, 석유, 석탄 등과 같은 에너지원이 아니고 석탄, petroleum, 천연가스, biomass, alcohols, 그리고 물 같은 근원적인 에너지원으로부터 생산되어지는 2차적 에너지원이다.^[2] 따라서 1차 에너지원을 통해서 제조되기 때문에 에너지 시스템으로 활용하기까지는 제조, 수송, 저장, 변환 및 이용 등의 모든 분야에서 해결해야 할 문제가 많다. 즉 수소는 가장 경제적인 방법으로 대량으로 제조, 저장 및 수송하여야 하며, 활용 측면에서도 소비자 편리에 맞는 안전성을 확보하여야 하는 연소기법 개발, 차세대 발전 시스템인 연

료전지의 에너지원으로 가시적인 접근 방법이 끊임없이 개발되어야 한다. 특히 석유회사의 크래킹 공정에 크게 의존하는 국내의 수소의 수요처의 개발이 선행되어야 한다.^[3]

현재의 수소는 주로 화석연료로부터 Partial Oxidation steam Reforming 방식에 의해 생산되고 있으나, 이러한 방법들은 수소발생과 동시에 CO2를 발생시킴으로써 지구온난화에 큰 영향을 미친다.^{[4][5][6][7]} 따라서 이러한 단점을 보완하고자 물로부터 수소를 얻는 노력을 활발하게 하고 있다. 물에서 수소를 발생시키는 방법으로는 전기분해^{[8][9]}, 광촉매를 이용한 광화학적 방법^{[10][11]}, 플라즈마를 이용하는 방법^[12] 등이 있다. Vladimir Lipovetsky는 물의 전기분해에 의해 수소뿐만 아니라 전력을 동시에 발생시킬 수 있는 반응기를 고안하여 수소 발생에 영향을 미치는 반응기내 매카니즘 분석을 연구하였으며, 물의 해리에 영향을

미치는 것은 전류가 아닌 물의 온도와 부극성 영역의 크기라고 나타내고 있다. 또한 플라즈마를 이용한 수소제조방법으로써 침대 평판형 반응기를 고안 DC전압을 인가하여 극성에 따라 수소 발생량이 차이가 있으며 그 최대치의 수소는 음극이 액체상에 놓인 상태에서 47ml/min이 발생됨을 보이고 있다¹¹³⁾.

본 논문은 효율적으로 수소제조 시스템을 간소화시킨 저전력 스트리머 방전과 수표면 진동효과를 이용한 수소발생 특성에 대하여 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도는 그림1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치는 직류와 교류 전압을 공급할 수 있는 일본 Pulse사의 고전압 발생 장치, 캐리어 가스량을 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller), 수소 발생시 소비되는 전력 측정을 위한 전력계, 비열플라즈마 반응기, 발생되어지는 수소량 측정 및 부산물 분석을 위한 GC(Gas Chromatograph)로 구성되어 있다. 실험에 사용된 GC는 PDD방식으로 Sample loop는 2[ml], 1/16[inch]를 사용하였다. 또한 LeCroy사의 LC334A (입력임피던스 1[MΩ] ±1[%], 최대 샘플비 1[G sample/sec]) 오실로스코프를 사용하여 플라즈마 반응기에서 방전시 전류파형을 관측함으로써 시간에 따른 플라즈마의 진전과 그에 따른 수소발생의 경향을 측정하였다.

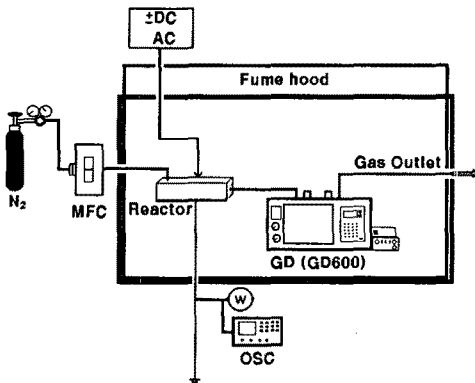


그림 1. 실험장치 개략도.

그림 2는 본 실험에 사용된 비열플라즈마 반응기를 나타낸 것이다. 다중침전극 선단의 강한 전계집중에 의해 발생된 스트리머방전 에너지를 직접 유전장벽 사이에 위치한 물 표면에 가함으로써 효과적으로 수소를 발생시킬 수 있도록 설계되었다.

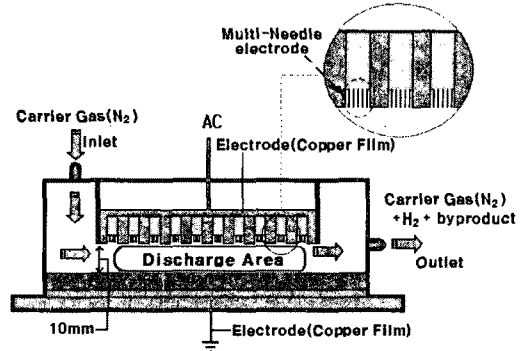


그림 2. 다중침전극형 플라즈마 반응기.

2.2 실험방법

두 전극간의 간격을 10 mm로 고정된 반응기에 AC전원을 인가하였다. 이 반응기에 운반기체로써 대기압 상태에서 MFC에 의해 조절된 N2를 10 sccm의 일정 유량으로 통과시켰다. 또한 발생된 가스농도 및 부산물은 반응기에 GC를 직접적으로 연결하여 실시간적으로 측정하였다.

매회 실험 후 순수 N2 가스를 충분히 흘려 노즐이나 반응기 내에 잔류하는 가스를 제거함으로써 실험오차를 줄였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 실험에 사용된 플라즈마 반응기내의 방전초기는 글로우상태이지만 인가전압 상승과 더불어 스트리머 형태로 전향하게 된다. 반응기내에 형성된 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 수표면에서는 불규칙한 돌출부(Taylor cone)와 다량의 수적들이 발생된다.

돌출부와 수적은 전체 분위기에서 전계집중을 가중시키는 형상을 가지고 있다. 때문에 돌출부와 수적 쪽으로 방전이 집중될 뿐 아니라 방전경로 또한 돌출부와 수적 쪽으로 이행하게 된다. 수표면의 경우 돌출부 쪽에서 강한 표면방전이 발생되며

수적의 경우 수적이 전계를 집중시켜 우선 방전이 발생되며 수적에 의해 발생된 방전은 주위 수적이 전로의 역할을 하여 수적 전로가 형성되어 수적을 따라 체적파괴가 일어난다. 이처럼 다중침전극에 의한 방전은 돌출부에 의한 강한 수표면 방전과, 수적간의 체적방전이 동시에 발생되므로 수소를 발생시키기 위한 물분자에 보다 효율적으로 방전 에너지를 주입시킬 수 있는 매우 효과적인 타입이라 할 수 있다. 이와같이 전계집중을 용이하게 하여 강한 스트리머 방전을 발생시키고, 수표면 진동에 의한 수표면 방전과 체적방전이 동시에 발생됨으로써 수소발생량을 높일 수 있었다.

그림 3은 소비전력과 방전지속 시간에 따른 수소발생량을 나타낸 것이다. 다중침전극 선단에 글로우 방전이 형성된 인가전압 14 kV (18 W) 에서는 방전지속시간이 증가하여도 수소발생은 거의 없었지만 스트리머 진전이 시작된 18 kV (30 W) 부터 수소발생이 증가됨을 알 수 있다. 또한 동일한 인가전압에서 방전지속시간 증가와 더불어 수소발생량이 증가됨을 알 수 있다. 이는 14kV의 경우 상대적으로 약한 인가전압으로 전극에서 수표면까지의 연결된 전로를 형성시키지 못하고 전극 끝단 주위만 활성화시키는 글로우방전이 발생하기 때문으로 사료된다. 글로우방전의 경우 방전영역이 좁을 뿐 아니라 물 해리를 위한 에너지측면에서도 그 효과는 매우 미미한 것으로 사료된다. 18 kV 이상이 되면 스트리머방전이 발생한다. 스트리머방전의 경우 글로우방전에 비해 진행경로가 현저히 길 뿐 아니라, 수표면으로 진행하면서 수적에 전계가 집중되어 수적을 분해하면서 진행하기 때문에 글로우방전에 비해 높은 수소를 발생시키는 것으로 사료된다.

인가전압 상승과 방전지속시간 증가에 따라 스트리머의 성장과 이에 따른 방전의 영역확장 그리고 수표면까지의 진전에 이은 수표면의 돌출부에 의한 수표면 방전이 동시에 일어나므로 수소발생률은 인가전압의 상승과 시간의 증가에 따라 그 효과는 배가되는 것으로 사료된다.

또한 반응기내의 물 표면에 물의 표면장력과 중력에 비해 더욱 큰 전계가 인가되어지면 물 표면에서는 물입자의 진동이 발생된다. 이러한 물 입자의 진동으로 수표면에서는 조밀한 돌출부(Taylor cone)의 형성과 수적들의 방출이 증가하게 된다.

결국 전계집중이 가능한 인자의 증가가 더욱 강한 전계집중을 야기해 물 해리에 필요한 충분한 에너지가 물분자에 가해지게 된다. 특히 수표면의 돌출부에서 발생된 수적들은 물의 표면장력특성에 의해 구형 유전체 역할을 하여 평등전계화 된다. 때문에 돌출부에선 평등전계에 의해 더욱 집중된 스트리머가 발생되어 일반적인 스트리머보다 높은 에너지가 인가되어 수적에 의한 수소발생보다 상대적으로 높은 수소가 발생될 것으로 사료된다.

수소는 플라즈마에 의해 발생된 전자가 유전장벽내의 물분자와 충돌하여 아래와 같은 반응식에 의해서 생성된다.

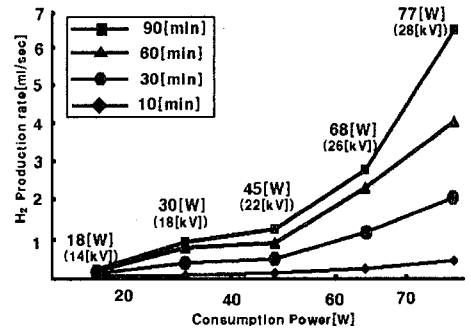
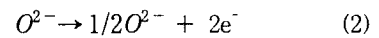
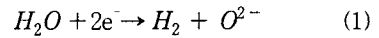
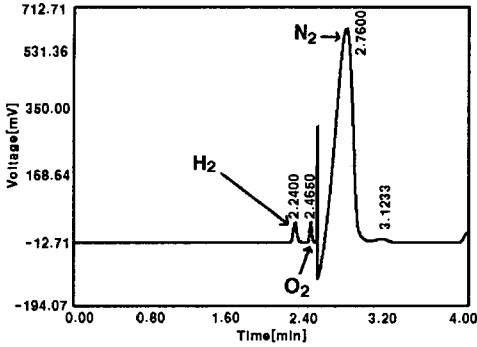


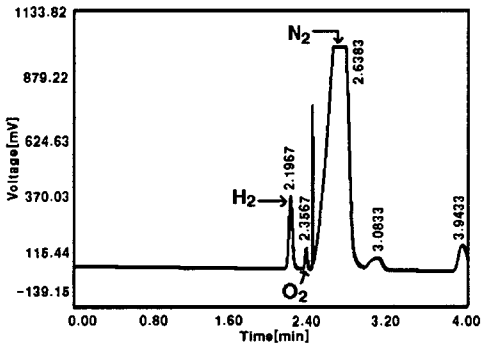
그림 3. 소비전력에 따른 수소발생률

그림 4는 플라즈마 반응기에 28 [kV]의 전압을 인가한 경우 방전지속시간에 따른 수소 발생량의 추이를 GC(Gas Chromatograph) 스펙트럼으로 나타낸 것이고, 그림 5는 방전지속시간에 따른 수소발생량의 포화 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 방전지속시간에 따라 수소 발생량이 증가함을 알 수 있다. 방전지속시간에 따라 수소발생량이 증가되지만 90분 이후 시간에서는 포화됨 알 수 있다. 이는 시간증가에 따라 성장하던 스트리머가 성장 한계에 도달하기 때문으로 판단된다. 수표면 돌출부와 수적은 스트리머의 성장에 기인해서 발생되기 때문에 스트리머 성장의 한계는 돌출부와 수적의 생성 한계를 넘는 결과를 가져온다. 때

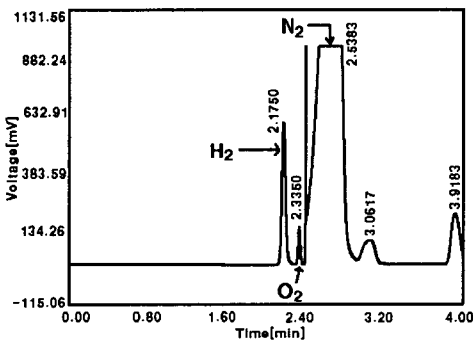
문에 일정 시간 후 스트리머의 성장 한계에 도달 했을 경우에는 방전지속시간 경과 이후에도 수소의 발생량은 일정한 포화 상태를 유지하게 되는 것으로 사료된다.



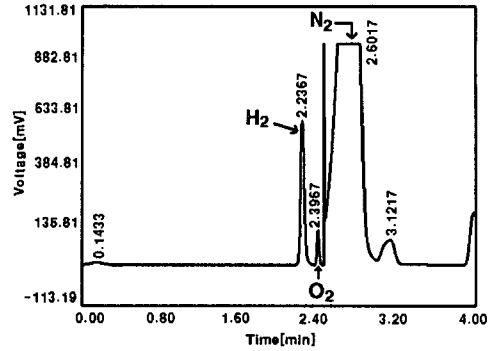
(a) GC spectra after passing 10 minute at 28kV



(b) GC spectra after passing 60 minute at 28kV



(c) GC spectra after passing 90 minute at 28kV



(d) GC spectra after passing 120 minute at 28kV

그림 4. 방전지속시간에 따른 GC 스펙트럼-28 kV

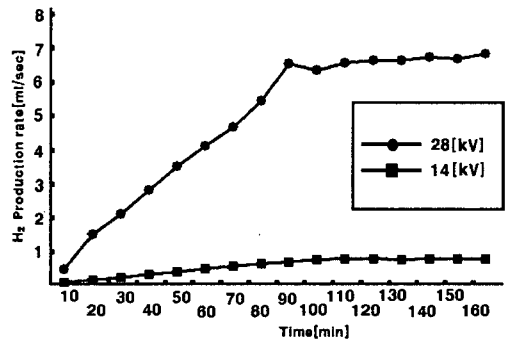


그림 5. 방전지속시간에 따른 수소 발생량 포화

4. 결론

본 연구에서는 수소발생을 위해 다중침전극형 비열플라즈마 반응기를 제작하여 전압크기, 방전지속시간, 수표면 진동 효과에 따른 수소 발생량을 측정 한 결과 다음과 같음을 알 수 있었다.

- (1) 돌출부(Taylor cone)와 수적은 전계를 집중시켜 수소발생을 위한 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다.
- (2) 수소발생량을 향상시키기 위해서는 글로우방전보다 강한 전계집중에 의한 스트리머방전이 더욱 효과적이었다.
- (3) 방전지속시간의 증가에 의한 스트리머성장이 수소발생량을 증가시킴을 알 수 있었고, 수소발생량의 포화는 일정시간이후 스트리머성장의 한계와

일치함을 알 수 있었다. 일정시간 이후에서는 수소발생량이 포화됨을 알 수 있었다.

(4) 돌출부(Taylor cone)에 의한 수표면방전과 수적에 의한 체적방전이 동시에 발생될 때 수소발생량이 증가됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행한 전력산업 인 프라구축 지원사업으로 수행된 논문입니다.

참고 문헌

- [1] Mi-Sun Kim, "광 생물학적 물 분해 및 CO₂ 고정화에 의한 수소생산", J. of the Korean Hydrogen Energy Society Vol.12. No.1(2001)
- [2] Shigeru Futamura, "Hydrogen Generation From Water, Methane, and Methanol With Nonthermal Plasma", IEEE Transactions on Industry applications Vol.39. No.2. (2003)
- [3]조원일, 백영순, 김영채, "RF 플라즈마와 촉매 반응에 의한 천연가스로부터 수소/카본블랙 및 탄화수소 제조에 관한 연구", 한국수소 및 신에너지학회 (2000)
- [4]Steinberg M, Cheng H. "Modern and prospective technologies for hydrogen from fossil fuels.", Int. J. Hydrogen Energy Vol.14 No.11 (1989)
- [5]Muradov NZ, "How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission.", Int. J. Hydrogen Energy Vol.18 No.3 (1993)
- [6] Fulcheri L, Schwob Y. "From methane to hydrogen, carbon black and water.", Int. J. Hydrogen Energy Vol.20 No.3 (1995)
- [7]Gaudernack B, Lynum S. "Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere." Int. J. Hydrogen Energy Vol.23 No.12 (1998)
- [8] N. Nagai, M. Takeuchi et. al. "Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis", Int. J. Hydrogen Energy Vol.28 (2003)
- [9] Vladimir Lipovetsky, "Gaseous hydrogen production by water dissociation method", Int. J. Hydrogen Energy Vol.28 (2003)
- [10] 이태규, "광촉매화학반응의 물분해 수소제조", 한국수소 및 신에너지학회 (2000)
- [11] 이상기, 이호인 "Pt/TiO₂ 광촉매상에서의 수소발생에 미치는 알카리 양이온의 영향" 한국공업화학회 (1991)
- [12] 최용만, 강구진 외 "전기방전에 의한 수소제조방법의 전압-전류특성" J. of the Korean Hydrogen Energy Society Vol.7 No.1 (1996)
- [13] 강구진, 이용무 "물-수증기 계면을 통한 전기방전의 극성에 따른 특성", 한국수소 및 신에너지학회 (1997)