

수중 스트리머 방전용 플라즈마 반응기 구조에서 수소발생 특성

(The Characteristic of Hydrogen Generation on the Structure of Plasma Reactor Using the Streamer Discharge in the Water)

박재윤* · 김종석

(Jae-Youn Park · Jong-Seok Kim)

요 약

본 논문에서는 CO₂를 발생시키지 않고 물로부터 직접 수소를 제조하기 위하여 비열플라즈마를 이용하였다. 다중침-평판형(Multineedle-plate electrode geometry reactor: MPER)과 단일침-평판형(Needle-plate electrode geometry reactor: NPER) 두종류의 수소제조 반응기를 설계 제작하여 수소 발생에 미치는 영향에 대하여 실험하였다. 수소발생을 높이기 위해서는 강한 아크성 스트리머 방전 발생과 효과적인 수표면 방전을 위한 수표면 조건을 고려해야만 된다.

Abstract

The effect of arc like streamer discharge is investigated on the hydrogen generation using the multineedle-plate electrode geometry plasma reactor (MPER) and the needle-plate electrode geometry plasma reactor (NPER). In order to restrict waves at the water surface when the high voltage applied, two kinds of the insulator such as the rectangular mesh or the hole mesh type are installed under the water surface. The discharge assistant of the two type (the saw type and the TiO₂ pellet type) was placed under the water surface to investigate the effect of the water surface conditions. The experimental results are compared in case of the reactor with and without the discharge assistant on the water surface.

Key Words : plasma reactor, TiO₂, hydrogen generator, discharge assistant

1. 서 론

수소는 주로 Partial Oxidation steam Reforming 방식과 메탄올로부터 제조되어지고 있으나, 이러한

방법들은 수소발생과 동시에 지구온난화에 영향을 주는 온실 가스인 CO₂를 발생시킴으로써 지구온난화에 큰 영향을 미친다[1-2]. 장래에 수소에너지 시스템을 완성시키려면, 수소를 저렴하게 대량생산하는 제조기술의 개발이 무엇보다도 중요하다. 앞으로 화석연료의 고갈에 따라 이를 원료로 사용하는 방법은 경제적 의미가 없어질 것이다[3]. 따라서 이러한 단점을 보완하고자 물로부터 수소를 얻는 노력을 활

* 주저자 : 경남대학교 전자전기공학과 교수
Tel : 055-249-2636, Fax : 055-249-2839

E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr
접수일자 : 2005년 12월 20일
1차심사 : 2005년 12월 22일
심사완료 : 2006년 1월 4일

발하게 하고 있다. 물을 원료로한 수소제조법은 현재는 아직 경제성이 없지만 앞으로 기술개발과 산업 환경의 변화에 따라 기존의 제조법보다는 더 경제성이 큰 가능성을 가진 새로운 기술로서, 앞으로의 연구개발에 크게 기대해야 할 것이다. 물 분해를 이용한 수소발생 방법에는 고분자 전해질을 이용한 물전해, 산화물 고체 전해질에 의한 물분해, 물의 전기분해법[4-5], 물의 광분해법[6-8], 플라즈마를 이용한 물 분해법등이 있다. 플라즈마를 이용한 방법 중 수(水)방전용 플라즈마 반응기의 바탕기술이 될 수 있는 비열플라즈마 기술로는 SPCP(Surface discharge induced Plasma Chemical Processing), PPCP(Pulsed Plasma Chemical Processing), Ferro Electric Packed Bed Corona, 그리고 RF(Radio Frequency) Plasma방식 등이 있다[9-10]. 플라즈마를 이용한 수소제조방법으로써 침대 평판형 반응기에 DC전압을 인가하여 극성에 따른 수소 발생량을 비교 한 결과 수소발생량 차이가 있으며 그 최대치의 수소는 음극이 액체상에 놓인 상태에서 47 [ml/min]이 발생됨을 보이고 있다[11]. H. Kabashima는 ferroelectrics pellet packed-bed reactor(FPR)를 이용한 연구에서 물, 메탄(methane), 메탄올(methanol)로부터 24.6[$\mu\text{mol}/\text{min}$](Energy efficiency: 0.120 [g/KWh], 소비전력 25[W])의 수소 발생을 보였다[12].

본 논문에서는 CO₂를 발생시키지 않고 물로부터 직접 수소를 제조하기 위하여 비열플라즈마를 이용하였다. 다중침-평판형(Multineedle-plate electrode geometry reacto: MPER)과 단일침-평판형(Needle-plate electrode geometry reactor: NPER) 두 종류의 수소제조 반응기를 설계 제작하여 수소발생에 미치는 영향에 대하여 실험하였다. 수소발생을 높이기 위해서는 강한 아크성 스트리머 방전 발생과 효과적인 수표면 방전을 위한 수표면 조건을 고려해야만 된다. 이를 위해 수표면 위에 인가전극부와 물에 대한 비접촉식 또는 수중 접지전극부로 구성하여 방전보조체(다중침, TiO₂) 및 메쉬(Mesh)를 수표면 과 수중에 배치 시켜 수표면 과 수중 조건에 따른 수소발생 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 실험장치의 사진을 사진 1에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 실험장치는 고전압 발생 장치, 전력계, 오실로스코프, GC, 플라즈마 반응기, 캐리어가스(Carrier gas)량을 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller)로 구성되어 있다.

전원장치는 DC(± 100 [kV]), AC(100[kV]), impulse 등을 발생할 수 있는 일본 Pulse사의 고전압 발생 장치와 펄스폭 2[μs]의 구형과 펄스전원을 사용하였다. 플라즈마 반응후 발생하는 수소량 측정 및 부산물 분석을 위해 사용된 GC(Gas Chromatograph, YoungIn Instru. Co., Model 600D)는 PDD(Pulsed discharge detector, Valco Instru. Co.)방식으로 column은 HP-plot(내경 0.53[mm], length 50[m])을 사용하였고, 샘플루프의 체적과 직경은 각각 2[ml], 1.6[mm]를 사용하였다. 또한 LeCroy사의 LC334A(입력임피던스 1[M Ω] ± 1 [%], 최대 샘플비 1[Gs/s]) 오실로스코프와 전류프로브(Current probe, Pearson, Model 2878)를 사용하여 방전전력과 전압-전류 파형을 측정하여 시간에 따른 플라즈마의 진전과 그에 따른 수소발생 특성을 조사하였다. 그림 2와 그림 3은 본 실험에 사용된 두 종류의 비열플라즈마 반응기를 나타낸 것이다. 침전극의 선단에서 강한 전계 집중에 의해 발생된 스트리머 방전에너지를 직접 유전장벽 사이에 위치한 수 표면에 가함으로써 효과적으로 수소를 발생시킬 수 있도록 설계되었다.

그림 2와 같이 MPER은 고전압인가를 위하여 스테인레스(Stainless steel)로 제작된 30개의 다중침(ϕ : 0.5[mm])을 사용 하였고, 다중침전극간 간격은 5[mm], 길이는 1.5[mm], 수소발생이 가장 높게 나타난 전극간 갭은 10mm이므로 다중침 말단과 수표면과의 거리(Gap)는 10[mm]로 고정하였다. 그림 4의 NPER은 고전압 인가전극이 원통형 석영관(Quartz tube, 내경: 3[mm], 외경: 4[mm])내에 배치한 동축 원통형 전극구조 형태이고, 고전압 인가전극은 스테인레스(Stainless steel lod, 외경: 1.5[mm])를 사용하였다. 석영관 말단부와 스테인레스 전극 말단부까지의 거리는 5[mm]이고, 석영관 말단부와 물표면

사이의 거리는 5[mm]로 하였다. 수표면 조건에 따른 수소발생특성을 알아보기 위해 그림 2와 같이 두 가지 형태의 방전 보조체를 수중에 배치하였고, 수표면 진동 효과를 알아보기 위해 그림 3과 같이 두 가지 형태의 수표면 진동 억제 장치인 메쉬(Mesh)를 수표면에 배치하였다. 방전 보조체로 사용된 것은 다중침을 갖는 톱날형태(The saw type, Type A-2)와 구형 TiO_2 (TiO_2 pellet, 외경 : 3[mm], Type A-1) 이고, 수표면 진동 억제를 위해 사용된 것은 사각형 메쉬(Rectangular mesh type, Type A-3)와 홀형 메쉬(Hole mesh type, Type A-4)이다.

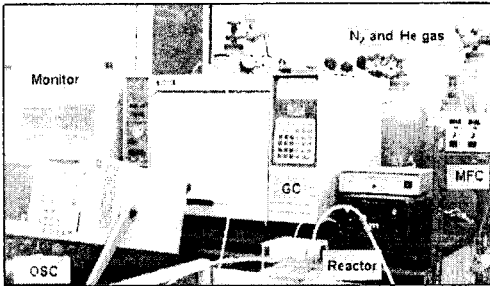


사진 1. 실험장치 사진
Photo 1. Photograph of Experimental setup

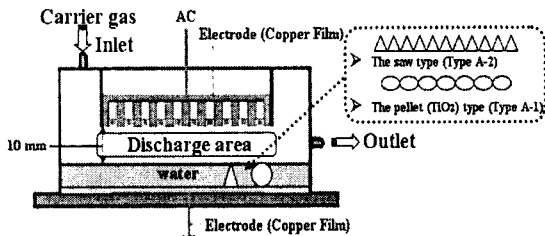
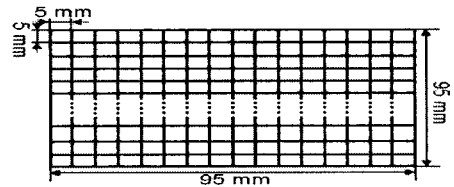


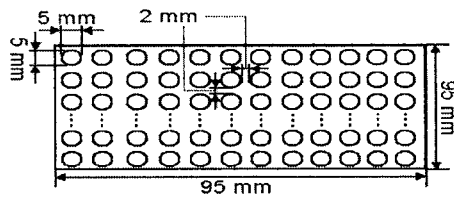
그림 2. 다중침전형 플라즈마 반응기
Fig. 2. Scheme of multineedle electrode geometry reactor(MPER)

고전압 인가전극과 접지전극간의 간격을 10[mm]로 고정된 반응기에 60[Hz] AC전원을 인가하였다. 대기압 상태에서 캐리어 가스는 MFC로 0.2[ℓ/min]으로 조절된 N_2 가스를 사용하였다. MPER 반응기는 그림 2에서 보는 바와 같이 고전압 인가전극 옆으로 주입하여 반대편 수표면 바로 위로 방출하였고, NPER은 그림 4에서 보는 바와 같이 석영관 위로부

터 주입하여 MPER과 같은 방법으로 방출하면서 전압을 인가하고 전기방전을 발생시켰다. 침단에서 발생된 초기방전이 석영관 말단부로 이행하면서 수표면 방전영역 확대로 수소발생에 효과적으로 작용하였다. 플라즈마에 의해 반응기 내에 발생된 수소가스와 부산물들은 반응기로부터 배출된 가스를 GC에 연결하여 실시간으로 측정하고 분석하였다. 실험 후 매회 순수 N_2 가스를 충분히 흘려 노즐이나 반응기 내에 잔류하는 가스를 제거하여 실험오차를 줄였다.



a) 사각형 메쉬(Rectangular mesh type)



b) 홀형 메쉬(Hole mesh type)

그림 3. 메쉬 형태
Fig. 3. Mesh type

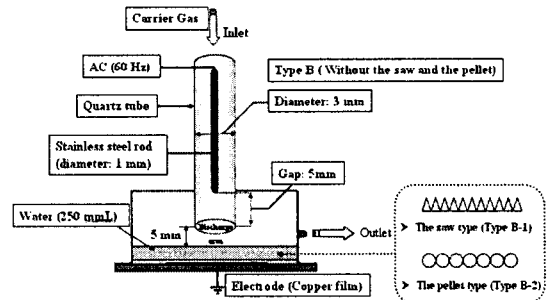


그림 4. 침대평판형 플라즈마 반응기(NPER)
Fig. 4. Scheme of a needle electrode geometry reactor

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 플라즈마 반응기내의 방전초기

수중 스트리머 방전용 플라즈마 반응기 구조에서 수소발생 특성

는 글로우 상태이지만 인가전압상승과 방전지속시간의 증가와 더불어 강한 아크성 스트리머 방전형태로 전환되었다. 반응기내에 형성된 아크성 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 기중 벌크 및 수표면방전이 발생되었다. 물분자와 반응가스에 수표면방전과 기중 스트리머 방전이 발생되면 물분자의 해리와 수많은 활성산소종(O , O^- , O_2^- , O_3^-)들이 반응기내에 발생하게 된다. 또한 반응기내에 형성된 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 수표면에서는 불규칙한 돌출부(Taylor cone)와 다량의 수적(droplet)들이 발생된다[13].

돌출부와 수적은 반응기내 분위기에서 전계집중을 가중시키는 형상을 가지고 있기 때문에 돌출부와 수적 쪽으로 방전이 집중될 뿐 아니라 방전경로도 돌출부와 수적 쪽으로 이행하게 된다. 수표면의 돌출부에서 강한 표면방전이 발생되며 수적이 전계를 집중시켜 초기 방전이 발생되며 수적에 의해 발생된 방전은 주위 수적이 전로 역할을 하여 수적을 따라 체적과파가 일어난다. 이처럼 다중침전극에 의한 방전은 수표면의 돌출부에 의한 강한 수표면 방전과, 수적간의 체적방전이 동시에 발생되므로 수소를 발생시키기 위한 물 분자에 보다 효율적으로 방전에너지를 주입하는데 효과적인 것으로 사료된다.

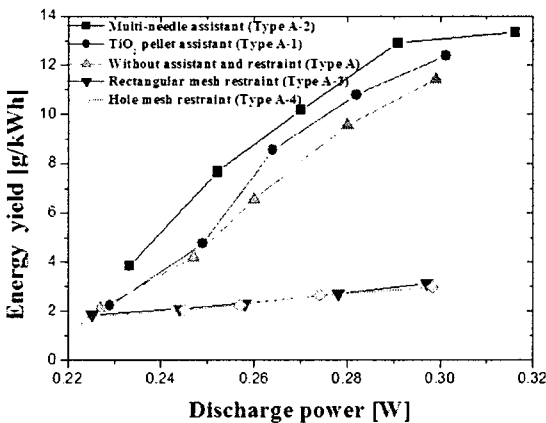


그림 5. MPER에서 수표면 조건과 소비전력에 따른 에너지이득 곡선
Fig. 5. Energy yield as a function of discharge power at the various water surface conditions in MPER

그림 5는 MPER에서 수표면 조건에 따른 수소발생 농도와 에너지 이득을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 전압원은 상용 60[Hz] 고전압 발생장치이다. 수표면 진동으로 생성되는 수표면 돌출부및 수적이 수소 발생에 미치는 영향을 조사하기 위해 수표면에 사각형 메쉬(Mesh)와 홀형 메쉬를 배치하였다. 그림에서 알 수 있듯이 메쉬를 배치하지 않은 경우가 메쉬를 배치한 경우보다 수소발생 에너지 이득이 11.4[g/kWh](수소발생량 : 2800[ppm], 26[kV], 75 [W])로 높은 것으로 나타났다. 이는 수표면 진동과 수적의 생성이 수표면에 배치된 메쉬에 의해 저해됨으로써 물 해리에 필요한 에너지가 물 입자에 효과적으로 전달되지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 강한 아크성 스트리머 방전을 발생시키기 위해 다중침전형과 TiO₂ 펠렛(Pellet)형 두 종류의 방전보조체를 반응기내의 물속에 배치하였다. 수표면에 방전보조체를 배치한 경우가 방전 보조체를 배치하지 않은 경우보다 수소발생에너지 이득이 높게 나타났다. 전계집중이 보다 효과적인 형상을 가진 멀티침형이 TiO₂ 펠렛(Pellet)형 보다 수소발생 에너지 이득이 13.5[g/kWh](수소발생량 : 3300[ppm])로 높았다. 이는 전계집중을 가중시킬 수 있는 방전 보조체를 인가전극측과 대향하여 물속에 배치한 경우가 아크성 스트리머 방전분위기 형성에 효과적인 것으로 사료된다. 또한 수소 발생증가에 따라 상대적으로 산소의 양이 적게 나타남을 알 수 있다. 이는 물 해리에 의해 생성된 수소와 산소의 재결합율이 주입된 방전 에너지와 반응기 내의 방전 분위기에 의해 낮아짐으로써 수소 발생증가에 비해 산소 발생량은 상대적으로 감소되는 것으로 사료된다.

그림 6은 NPER에서 방전 보조체의 유무와 형태에 따른 수소발생 에너지이득 곡선을 나타낸 것이다. 수표면에 배치된 메쉬는 수소발생에 저해되는 요인으로 나타났기 때문에 본 실험조건에서는 방전 보조체에 따른 수소발생 특성에 대하여 조사하였다.

다중침전극형 플라즈마 반응기(MPER) 보다 침대평판형 플라즈마 반응기(NPER)에서의 수소발생량이 방전 전력을 고려해 볼 때 높게 나타났다. 침대평판형 플라즈마 반응기는 고전압전극이 원통형 석영관 내에 배치된 동축 원통형 전극구조 형태이다.

이러한 전극구조는 침 전극 선단부분의 강한전계 효과와 석영관 표면의 연면방전 증대 효과를 얻을 수 있다. 또한 강한 전계 집중에 의한 아크성 스트리머 방전이 다중침전극형 보다 효과적으로 발생되어 수소발생량이 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한 NPER의 경우에서도 다중침형과 TiO₂ 펠릿(Pellet)형 두 종류의 방전보조체를 수표면상에 배치한 경우가 방전보조체를 배치하지 않은 경우보다 수소발생 에너지 이득이 14.5[g/kWh]로 높게 나타났다.

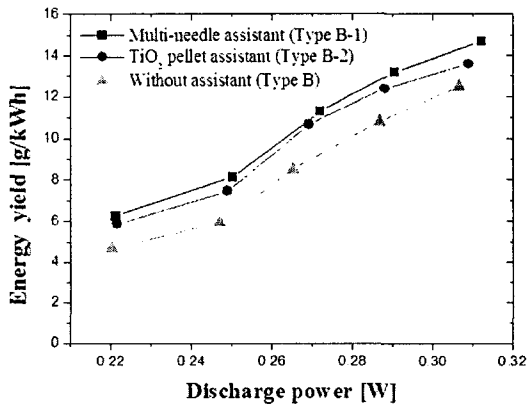


그림 6. NPER에서 수표면 조건과 소비전력에 따른 에너지이득 곡선
 Fig. 6. Energy yield as a function of the consumption power at the various water surface conditions in NPER

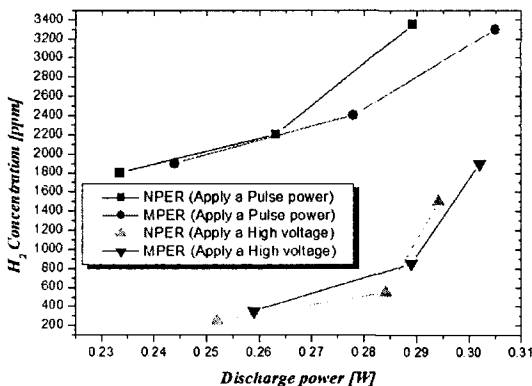


그림 7. 인가전원에 따른 수소발생
 Fig. 7. Hydrogen concentration as a power source

그림 7은 인가전극 구조가 다른 플라즈마 반응기에 상용전원과 구형과 펄스전압을 인가하였을 경우 방전전력에 따른 수소발생량을 도시하였다. 인가 전원에 따른 수소발생량은 상용전원을 사용한 경우보다 펄스전원(펄스폭 2[us], 2[KHz])을 이용한 경우가 높게 나타났다. 고주파 직렬공진 회로를 사용한 고효율 캐패시터 충전용 전원장치에서 발생된 구형과 펄스전압이 플라즈마 반응기에 인가된 경우가 방전 플라즈마를 보다 활성화시킬 수 있다. 또한 펄스 에너지에 의한 침 선단의 단위시간당 고밀도 플라즈마 형성에 기인된 강한 아크성 스트리머가 발생되어 플라즈마 반응기의 인가전원으로 상용전원을 사용한 경우보다 펄스전원을 사용한 경우에서 수소발생량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 반응기에 매쉬형 절연체와 방전 보조체를 배치하여 이에따른 수표면 조건이 수소발생에 미치는 영향과 펄스전원의 영향을 측정 한 결과 다음과 같음을 알 수 있었다.

(1) 침형 방전 보조체를 배치한 NPER(14.5 [g/kWh], 74[W])과 MPER(13.5[g/kWh], 77[W])에서의 수소발생 에너지이득은 방전 보조체를 배치하지 않은 경우와 TiO₂ 펠릿(Pellet)형을 배치한 각각의 경우의 에너지 이득보다 높게 나타났다. 또한 NPER이 MPER보다 수소발생 에너지 이득이 높은 것을 알 수 있었다.

(2) 강한 전계집중 효과와 석영관 표면의 연면방전 증대 효과를 얻을 수 있는 NPER에서 보다 강한 아크성 스트리머방전이 효과적으로 발생되어 수소발생량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

(3) 인가전원으로 펄스전압을 사용한 경우가 방전 플라즈마를 더욱 활성화시킴으로써 상용전원을 사용한 경우보다 높은 수소발생을 나타냈다.

이 논문은 2004년도 경남대학교 학술진흥연구비 지원 사업으로 수행된 논문입니다.

References

[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] 한국화학공학회 **총**, "에너지공학", 교보문고, pp. 454 - 471 (1996).

[4] N. Nagai, M. Takeuchi et al., "Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis" J. Hydrogen Energy, Vol. 28, No. 1, 35-41, 2003.

[5] Tai Kyu Lee, "Photocatalytic water splitting for hydrogen production," J. Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 11, No. 4, 23-27, 2000.

[6] Sang-Gi Lee, Ho-In Lee, "The Effect of alkali cationic ion for generating hydrogen gas over Pt/TiO2 such as photo-catalyst" J. Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 8, No. 3, 142-146, 1991.

[7] Li Y, Lu G, Li S "Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy." Chemosphere 2003; 52 (5): 843-50.

[8] Kida T, Guan CQ, Yamada N, Ma TL, Kimura K, Yoshida A "Hydrogen production from sewage sludge solubilized in hot-compressed water using photocatalyst under light irradiation" International Journal Hydrogen Energy 2004; 29 (3): 269 -74.

[9] Costas Tsouris, "A Pulseless Corona- Discharge Process for the Oxidation of Organic Compounds in Water", American Chemical Society, 2000, 39, 4408-4414.

[10] J.S. Chang, P.C. Looy and K. Urashima, "Pulsed Arc Discharge in water: Mechanism of Current Conduction and Pressure Wave Formations", IEEE, 0-7803-6413-9/00.

[11] G.J. Kang and W.M. Lee, "Polarity Dependence of Electrical Discharge across Water-Vapor Interface" J. of the Korean Hydrogen Energy Society, pp. 155-160, 1997.

[12] H. Kabashima, H. Einaga, and S. Futamura, "Hydrogen Generation From Water, Methane, and Methanol With Nonthermal Plasma," IEEE Trans. Indus. Appl., Vol. 39, No. 2, 340-345, 2003.

[13] G. Taylor, "Disintegration of water drops in an electric field," proc. R. S. Lond. A, Math. Phys. Sci., Vol. 280, pp. 383-397, Aug. 1964.

◆ 저자소개 ◆

박재윤 (朴在潤)

1960년 4월 12일생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1991년 인하대학교 대학원 전기공학과(석사). 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 경남대학교 전자전기공학부 교수.

김중석 (金鍾錫)

1973년 5월 24일생. 2000년 경남대학교 전기공학과 졸업. 2002년 경남대학교 대학원 전기공학과 석사 졸업. 2006년 경남대학교 대학원 전기공학과 박사 졸업. 현재 경남대학교 플라즈마응용 연구실 연구원.