

대기압 플라즈마 프로세스에 있어서 시간에 따른 화학종의 밀도변화 연구

(Study on the Temporal Density Variation of Chemical Species in the Atmospheric Pressure Plasma Process)

한상보* · 박성수 · 김종현 · 박재윤**

(Sang-Bo Han · Sung-Su Park · Jong-Hyun Kim · Jae-Youn Park)

Abstract

This study is to discuss simulation results with 51 principal chemical reactions in non-thermal plasma space under atmospheric pressure, and the ambient gas was mainly composed of oxygen and nitrogen molecules. The initial density of O and OH radicals under the ambient temperature of 300K is largely generated in comparison with other higher temperature, and the density of O radical decreased from 20 μ s according to increase the temperature. The initial density of OH radical seemed to decrease steeply at the initial stage. By increasing the initial density of H₂O molecules, O radical's effect was few and the density of OH radical was largely generated about 2 times. In addition, ozone density was increased as increasing the density of O radical, but it was decreased as increasing the density of H₂O. In case of the temperature more than 300K, NO₂ tend to be removed, but NO was increased than the initial density.

Key Words : Non-thermal plasma, Nitric Oxides, Oxygen, Ozone, Radical, Temperature

1. 서 론

플라즈마 프로세스에 이용되는 플라즈마에는 정·부 이온, 전자 이외에 실제로는 이들의 하전입자에 비해 많은 밀도로 존재하는 중성의 원자, 분자 및 라디칼들이 포함되어 있다.

비-열평형 플라즈마는 이들을 구성하고 있는 화학종 중에서 전자의 평균에너지가 이온이나 중성종의 평균에너지보다 매우 높은 상태에 있는 플라즈마를 의미한다. 이때 전자의 높은 에너지를 이용하여 원료 가스를 분해하여 필요한 라디칼이나 이온이 발생되며,

* 주저자 : 경남대학교 전기공학과 교수
** 교신저자 : 경남대학교 전기공학과 교수
* Main author : Professor, Dept. of Electrical Engineering, Kyungnam University
** Corresponding author : Professor, Dept. of Electrical Engineering, Kyungnam University
Tel : 055-249-2635, Fax : 0505-999-2161
E-mail : hansangbo@kyungnam.ac.kr
접수일자 : 2013년 3월 6일
1차심사 : 2013년 3월 8일
심사완료 : 2013년 4월 24일

지속되는 전 시간에 대하여 발광을 측정하는 것으로서, 4.5mm의 방전 공간 내에서 양극 부근에서 중앙 하단 부까지 발광이 강하고, 음극부근에 약한 발광이 존재함을 알 수 있다. 이러한 펄스방전 내의 발광을 시간을 스캔하여 측정하는 아래 사진인 경우에는 3~4ns의 짧은 순간에 양극에서 음극으로의 스트리머가 진전되고, 그 이후 양극 부근에 강한 발광이 10ns까지 이어지고 서서히 약해지는 것을 볼 수 있다.

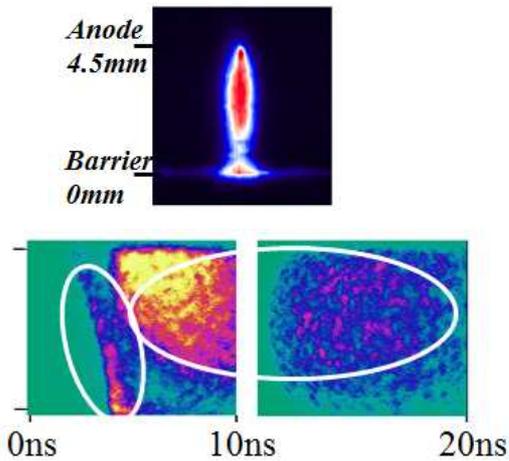


그림 2.3. ICCD 카메라로 측정된 스트리머 전 발광 및 스트리머 카메라에 의한 시간에 따른 스트리머 진전 양상 [4]
 Fig. 2.3. Results of total streamer emission by ICCD measurement(top) and the temporal propagation of streamer by streak camera [4]

이처럼 방전은 1차 스트리머와 2차 스트리머로 구분되어 진전됨을 알 수 있으며, 1차 스트리머는 매우 빨리 음극에 도달되고, 2차 스트리머가 공간 중에서 서서히 감소됨을 알 수 있다. 위쪽의 전 발광과 비교해보면, 하단부의 발광은 1차 스트리머에 의한 발광이고, 양극 하단부는 2차 스트리머에 의한 발광임을 알 수 있다.

그림 2.3은 단일 펄스 방전만을 보인 것이지만, 실제의 비-열평형 플라즈마 내부의 방전들의 양상은 고주파를 동반하면서 매우 짧은 펄스상의 전류가 흐르므로 그림 2.3과 같은 스트리머 진전과정이 넓은 공간 내 여러 곳에서 동시에 발생된다고 볼 수 있다.

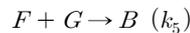
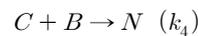
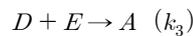
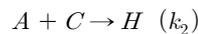
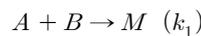
이처럼 짧은 순간에 발생하는 2가지 스트리머 중에서 플라즈마 프로세스에 유효하게 영향을 미치는 것은 어느 것인지 명확히 해야 할 필요가 있다. 국외에서는 펄스 전압과 레이저를 동기시킴에 의하여 시간 및 공간적 위치에 따른 라디칼들의 거동을 측정하여 최적의 반응을 유도하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다[6-8].

2.2 시뮬레이션 방법

화학반응 시뮬레이션 방법으로는 여러 가지 화학반응에 기초하여 아래의 식 (1)과 같이 미분방정식을 세워 여러 화학종들의 시간변화에 따른 밀도 변화를 계산하는 것이 가능하다.

즉 화학반응에 있어서 임의의 화학종 A가 반응물질(반응식의 왼쪽)에 존재하는 경우에는 A가 주로 새로운 물질을 생성하는 반응에 관여하므로 A와 함께 반응하는 화학종의 밀도와 반응속도 상수를 곱하여 감하고, A가 생성물(반응식의 오른쪽)에 포함되는 경우에는 반응물질들의(왼쪽) 밀도와 반응속도상수를 곱하여 더해줌으로서 화학종 A의 시간변화를 파악할 수 있다.

따라서 시간 간격을 일정하게 지정하여 반복적으로 행하면 계산하고자 하는 화학종들의 시간적 변화를 파악하는 것이 가능하다.



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[B][A] - k_2[C][A] \dots + k_3[D][E] \dots$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] - k_4[C][B] \dots + k_5[F][G] \dots \quad (1)$$

여기서 [A], [B]...는 각 입자의 밀도이며, $k_1, k_2 \dots$ 는

각 반응들의 반응속도상수를 의미한다.

대기압 방전 공간 내에서의 화학반응 시뮬레이션을 실시하기 위하여 아래와 같이 아보가드로법칙을 이용하여 기체 밀도를 계산하였다. 즉, 기체의 압력(P), 부피(V), 온도(T) 및 mol수(n)의 관계는 다음과 같다.

$$PV = nRT \quad (2)$$

여기서, R은 모든 기체에 대하여 동일한 기체상수로서 8.314J/mol · K에 해당된다.

3. 시뮬레이션 결과 및 고찰

3.1 화학종 (O, OH, O₃)의 시간적 밀도변화

그림 3.1~그림 3.3은 대기 중 산소분자 및 질소분자가 존재하는 조건하에서 51개의 주요한 화학반응을 이용한 시뮬레이션 결과를 보인 것으로서, 그림 3.1은 O 라디칼의 시간적 변화에 대하여 온도 및 H₂O 초기 농도 변화에 따라서 나타내었다. 그림 3.1 (a)는 H₂O가 공급되지 않는 경우, 즉 O 라디칼은 주로 산소분자의 해리에 의해 발생된 것으로서 O 라디칼의 초기 밀도가 온도 300K인 경우 다른 온도에 비해서 상당히 높으며, 온도증가와 더불어 초기 밀도가 감소되고 있음을 알 수 있다. 또한, 300K에 있어서 약 20μs 전후하여 급감하고 있음을 알 수 있다. 이것은 다른 화학종과 결합에 의해 소멸되는 것으로 예측된다.

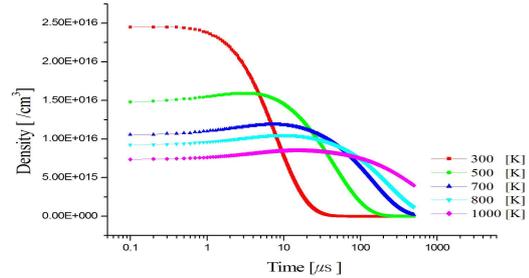
그리고 그림 3.1 (c)에서와 같이 온도 300K 조건에서 초기 H₂O 농도를 증가시키에 따라서는 밀도 변화에 큰 영향이 없는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 3.2는 그림 3.3과 동일한 조건하의 OH 라디칼의 변화를 보인 것으로서, 그림 3.4 (a)에서와 같이 H₂O 초기농도 0%인 경우는 생성되지 않으므로 1% 및 2%인 경우의 변화들을 보였다.

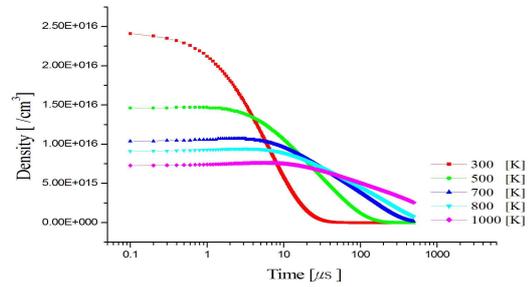
그림 3.2 (a)의 OH 라디칼의 변화에 있어서, 300K인 경우가 온도가 높은 경우보다 초기 밀도가 높으며, 초기부터 급격히 감소되는 특징을 보이며, 약 8μs에서부터 감쇠속도가 다소 완만함을 알 수 있다.

그림 3.2 (b)인 경우도 그림 3.2 (a)와 온도 및 시간

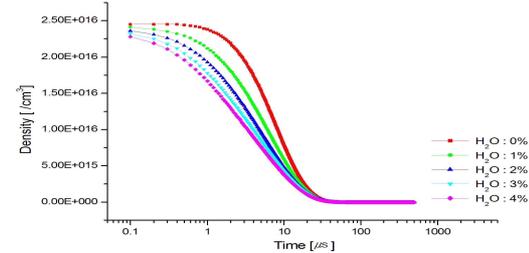
에 대한 변화 경향은 동일하지만, 초기 농도가 약 2배 가량 높음을 알 수 있다.



(a) 초기 O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 0%



(b) 초기 O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 1%



(c) T=300K, 초기 O₂ 분해율 0.5%

그림 3.1 온도 및 H₂O 농도 변화에 따른 O 라디칼의 시간적 밀도변화

Fig. 3.1 Temporal density variation of O radical according to the change of temperature and H₂O concentration

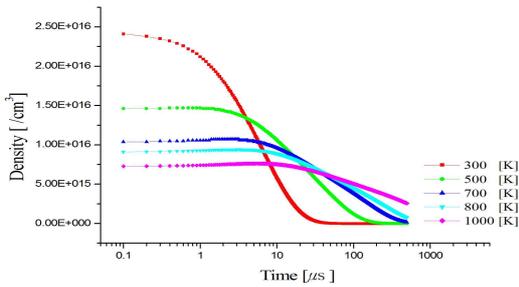
이것은 초기에 공급되는 H₂O의 농도에 의존함을 보이는 것으로서 그림 3.2 (c)처럼 약간의 수분을 첨가시키면 H₂O의 분해에 의해 OH 라디칼이 생성되고 있음을 알 수 있다. 이것으로 OH 라디칼 생성의 주요 반응은 O + H₂O → 2OH 임을 알 수 있다.

또한 그림 3.3은 그림 3.1 및 그림 3.2와 동일한 조건 하에서 오존(O₃)의 농도변화를 보인 것이다. 오존도 마찬가지로 온도가 낮은 경우가 높은 경우에 비하여 많이 생성됨을 알 수 있으며, H₂O 초기 농도가 증가함에 따라 오존 생성량이 감소됨을 알 수 있다. 이것은 오존 생성시에 관여하는 O 라디칼이 다른 화학종과의 결합에 기인되어 오존생성량이 감소되는 것으로서 그

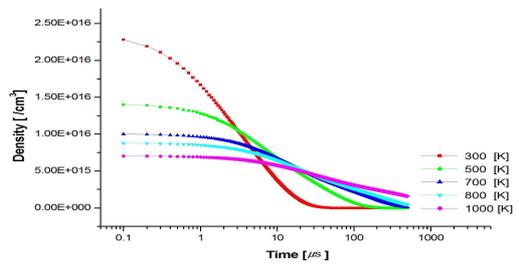
림 3.3에서 수분 농도 증가에 따라 O 라디칼이 감소되는 것과 동일한 결과를 의미한다. 이것으로 오존 생성의 주요 반응은 $O + O_2 \rightarrow O_3$ 임을 알 수 있었다.

3.2 NO 및 NO₂ 시간적 밀도변화

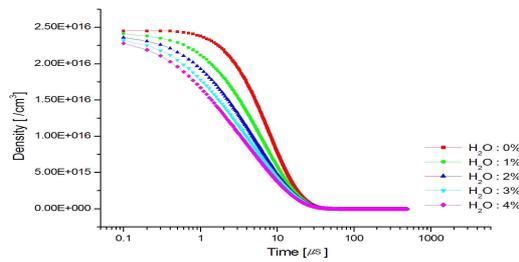
그림 3.4 및 3.5는 NO 및 NO₂의 제거 특성과 방전 현상 내부의 주요 화학종들 사이의 반응 현상에 대한



(a) 초기 O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 1%

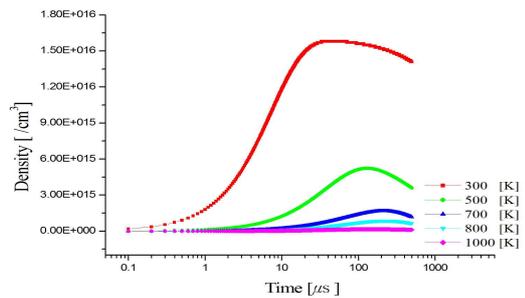


(b) 초기 O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 2%

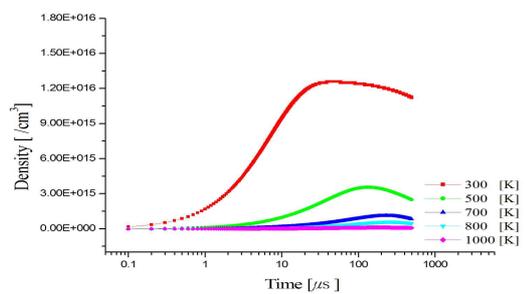


(c) T=300K, 초기 O₂ 분해율 0.5%

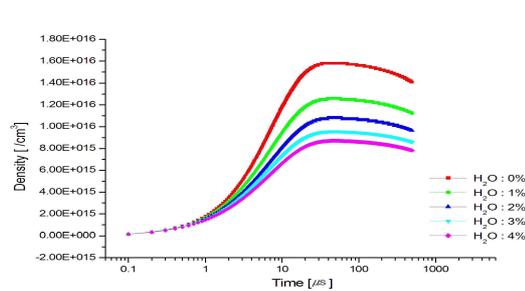
그림 3.2. 온도 및 H₂O 농도 변화에 따른 OH 라디칼의 시간적 밀도변화
Fig. 3.2. Temporal density variation of OH radical according to the change of temperature and H₂O concentration



(a) 초기 O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 0%



(b) 초기 O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 1%



(c) T=300K, 초기 O₂ 분해율 0.5%

그림 3.3. 온도 및 H₂O 농도 변화에 따른 O₃의 시간적 밀도변화
Fig. 3.3. Temporal variation of O₃ according to the change of temperature and concentration

시뮬레이션 결과이다.

그림 3.4는 NO와 NO₂의 초기농도 값을 1000ppm으로 설정한 경우이며, 그림 3.5는 초기농도를 0ppm으로 설정한 시뮬레이션 결과를 나타내었다.

주요한 결과로서 NO₂는 온도가 300K보다 높을 경우에 거의 제거되는 경향을 보이지만, NO는 오히려 초기 농도보다 증가되는 경향을 보였다. 이것은 그림 3.4 (a)처럼 NO₂가 분해하면서 NO 생성량을 증가시키는 것으로 예측된다.

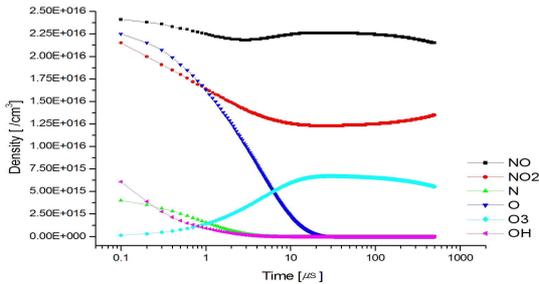
그리고 초기 NO 및 NO₂가 0ppm인 그림 3.4의 경우에는 NO가 6~7μs까지 증가하다가 감소되었다. 이것은 NO + O → NO₂ 반응에 의해 NO₂로 변환됨에 기인되는 것으로 사료된다.

따라서 NO_x를 효율적으로 제거하기 위해서는 NO₂를 동시에 제거할 수 있도록 외부에서 추가적인 첨가물을 넣어 제거하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

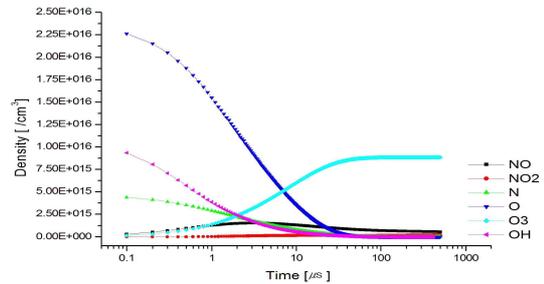
4. 결 론

본 연구에서는 화학반응 시뮬레이션 코드를 개발하여 대기압 플라즈마 프로세스에서의 화학반응에 따른 주요화학종의 시간적 밀도변화에 대한 시뮬레이션 주요 결과는 다음과 같다.

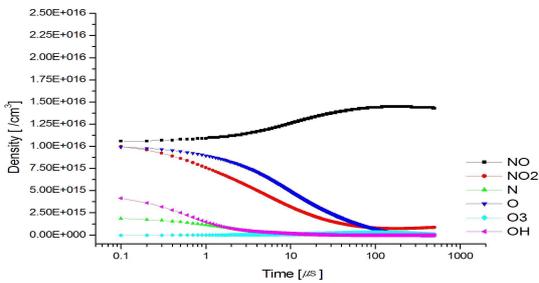
- 1) O 라디칼의 경우 온도 증가와 더불어 초기 밀도가 20μs 전후하여 감소되고, OH 라디칼은 초기부터 급격히 감소되는 특징을 보였다. 초기 H₂O 농도를 증가시킴에 따라서는 O 라디칼은 밀도변화에 큰 영향이 없었지만 OH 라디칼은 2배 가량 많이 생성됨을 알 수 있었다.
- 2) 오존(O₃) 밀도는 O 라디칼의 밀도를 증가함에 따라 오존 생성률은 높아지고 H₂O 초기농도가 증가함에 따라서는 오존 생성시 관여하는 O 라디칼이 다른 화학종과의 결합에 의하여 오존 생성



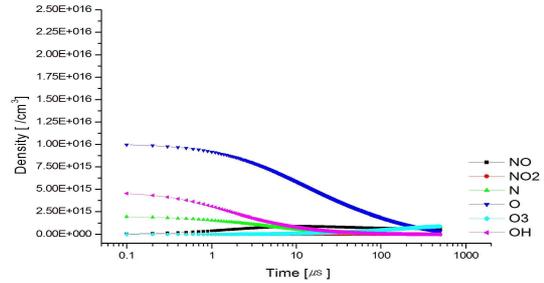
(a) T=300K, O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 4%



(a) T=300K, O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 4%



(b) T=700K, O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 4%



(b) T=700K, O₂ 분해율 0.5%, H₂O 농도 4%

그림 3.4. NO 및 NO₂의 시간적 밀도변화(NO 초기농도 : 1000ppm)
Fig. 3.4. NO and NO₂ Temporal changes in density (Initial concentration of NO: 1000ppm)

그림 3.5. NO 및 NO₂의 시간적 밀도변화(NO 초기농도 : 0ppm)
Fig. 3.5. NO and NO₂ Temporal changes in density (initial concentration of NO: 0ppm)

량이 감소됨을 알 수 있었다.

- 3) NO₂는 온도가 300K보다 높을 경우 제거되는 경향을 보이지만, NO는 오히려 초기 농도보다 증가되는 경향을 보였다. 이것은 NO₂가 분해되면서 NO 생성량을 증가시키는 것으로 판단된다.
- 4) 향후 본 연구결과를 활용하여 오존 생성량을 극대화하거나 NO_x 제거 효율을 향상시키기 위한 비-열평형 플라즈마 프로세스 파라메타 확립을 위한 제반연구를 진행할 계획이다.

이 논문은 한국조명·전기설비학회 2012년도 추계 부산·울산·경남지회 학술대회에서 발표하고 우수추진논문으로 선정된 논문임.

감사의 글

본 논문은 2012년도(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임. (No. 2010-0006466)

References

- [1] Jing Li, Wanming Sun, Bijan Pashaie, and Shirshak K. Dhali, "Streamer Discharge Simulation in Flue Gas", IEEE Trans. on Plasma Sci., Vol. 23, No. 4, 672-678, 1995.
- [2] Y. Teramoto, Y. Fukumoto, R. Ono and T. Oda, "Streamer propagation of positive and negative pulsed corona discharges in air", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 39, No. 11, 2218-2219, 2011.
- [3] B. Eliasson, M Hirth and U Kogelschatz, "Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric Barrier Discharges", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 20, 1421-1437, 1987.
- [4] Go Yamada, SangBo Han, and T. Oda, "Rotational Temperature and Density Measurements of NO molecules by Pulsed Streamer Discharge", Int. Conf. Plasma Sci.(ICOPS), June, 2003.
- [5] J. Y. Park, P V Kostyuk, S. B. Han, J. S. Kim, and C. N. Vu, "Study on Optical Emission Analysis of AC Air-Water Discharges under He, Ar and N2 Environments.", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 39, No. 17, 3805-3813, 2007.
- [6] F Fresnet, G Baravian, S Pasquirers, C Postel, v Puech, A Rousseau and M Rozoy, "Time-resolved laser-induced fluorescence study of NO removal plasma technology in N2/NO mixtures", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 33, 1315-1322, 2000.
- [7] Y. Nakagawa, R. Ono and T. Oda, "Density and temperature measurement of OH radicals in atmospheric-pressure pulsed corona discharge in humid air", J. Appl. Phys., Vol. 110, No. 7, 073304, 2011.

- [8] R. Ono, Y. Teramoto and T. Oda, "Effect of humidity on gas temperature in the afterglow of pulsed positive corona discharge", Plasma Sources Sci. Technol., Vol. 19, No. 1, 015009, 2010.
- [9] SangBo Han, T. Oda, and R. Ono, "Improvement of the Energy Efficiency in the Decomposition of Dilute Trichloroethylene by the Barrier Discharge Plasma Process", IEEE Trans. on Industry Applications Society, Vol. 41, No. 5, 1343-1249, 2005.
- [10] Tetsuji Oda, SangBo Han, and Ryo Ono, "Dilute Trichloroethylene Decomposition in Air by the Non-Thermal Plasma Process Combined with the Manganese Oxide", Journal of Advanced Oxidation Technologies, Vol. 8, No. 1, 18-24, 2005.

◆ 저자소개 ◆



한상보 (韓尙甫)

1972년 9월 22일생. 1998년 경남대학교 전기공학과 졸업. 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2004년 동경대학교 전자공학과 졸업(박사). 2005~2008년 한국전기연구원 선임연구원. 현재 경남대학교 전기공학과 교수.



박성수 (朴成秀)

1980년 9월 8일생. 2005년 경남대학교 전기공학과 졸업. 2013년 동 대학원 메카트로닉스 협동과정 졸업(석사).



김종현 (金種賢)

1985년 6월 9일생. 2012년 경남대학교 전기공학과 졸업. 현재 경남대학교 대학원 첨단공학과 재학(석사과정).



박재윤 (朴在潤)

1960년 4월 15일생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1988년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1996~1997년 캐나다 McMaster University 교환교수. 2008~2009년 Princeton University 방문교수. 현재 경남대학교 전기공학과 교수.