

비열플라즈마에 의한 수소발생에 미치는 캐리어가스의 영향

김종석, 박재윤, 정장근, 김태용, 고희석, 이현우
경남대학교

A study on the hydrogen generation's characteristics via non-thermal plasma and carrier gas

Jong Seog Kim, Jae Yoon Park, Jang Gun Jung, Tae Yong Kim,
Hee Seog Koh, Hyun Woo Lee
Kyungnam Uni.

Abstract

This paper is investigated about the effect of carrier gas and humidity for generating hydrogen gas. In the experimental result of generating hydrogen gas by non-thermal plasma reactor, the rate of generating hydrogen gas is different with what kind of carrier gas is. We used two types of carrier gas, such as N₂ and He. N₂ as carrier gas is more efficient to generate hydrogen gas than He because N₂ is reacted with O₂, which is made from water dissociation.

In comparison with no humidity and humidity 45[%], the generation of hydrogen gas is decreased with increasing the humidity. That is the result that the energy for water dissociation is reduced on water surface because a part of plasma energy is absorbed at the small particle produced from humidifier.

Key Words : hydrogen gas, water surface, carrier gas, humidity

1. 서론

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 개

발, 차세대 발전 시스템인 연료전지의 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 생산되어지고 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 연구하였으

며, 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 있다^[13].

본 연구에서는 효율적으로 수소제조 시스템을 간소화시킨 저전력 스트리머 방전을 이용한 반응기를 설계 제작하여 캐리어 가스와 습도가 수소발생량에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

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 가스를 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller), 수소 발생 시 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 수소 발생의 경향을 측정하였다.

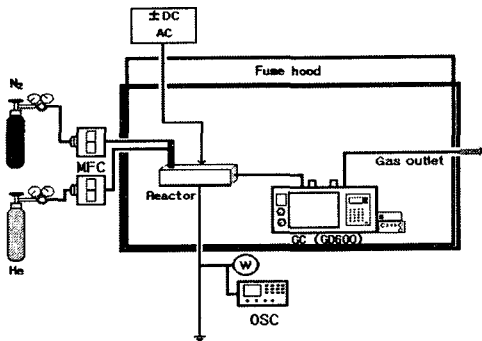


그림 1. 실험장치 개략도.

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

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.

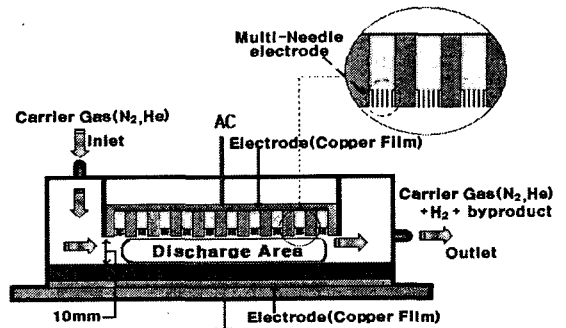


그림 2. 다중침전극형 플라즈마 반응기.

Fig. 2. Multi-Needle electrode type plasma reactor

2.2 실험방법

두 전극간의 간격을 10 mm로 고정된 반응기에 AC전원을 인가하였다. 대기압 상태의 이 반응기에 캐리어 가스로써 MFC에 의해 조절된 N₂와 He 가스를 10 sccm의 일정 유량으로 통과시켰다. 반응기 내에서 발생된 수소gas와 부산물들은 반응기 후단에 연결된 GC를 통하여 실시간으로 측정 및 분석하였다. 또한 FTIR을 이용하여 반응기 내에서 발생된 부산물들의 종류를 분석하였다.

매회 실험 후 순수 N₂ 및 He 가스를 충분히 흘려노즐이나 반응기 내에 잔류하는 가스를 제거함으로써 실험오차를 줄였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 캐리어 가스에 따른 수소발생 영향

본 실험에 사용된 플라즈마 반응기내의 방전초기는 글로우 상태이지만 인가전압상승과 방전지속시간의 증가와 더불어 강한 스트리머 방전형태로 전향하게 된다. 반응기내에 형성된 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 수표면방전이 발생된다. 물분자들과 반응기내의 가스들에 수표면방전과 기중 스트리머 방전이 가해지면 물분자의 해리와 수많은 활성종들이 반응기내에 발생하게 된다.

그림 3은 실험에 사용된 플라즈마 반응기에 캐리어

가스로써 N₂를 사용하였을 때의 수소 발생률을 나타낸 것이다.

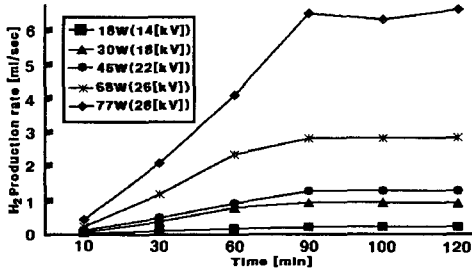


그림 3. N₂ 캐리어 가스인 경우 수소 발생률
Fig. 3. The rate of hydrogen gas generation using N₂ as carrier gas

그림에서 볼 수 있듯이 N₂ 캐리어 가스인 경우 동일한 인가전압에서 방전지속시간 증가와 더불어 수소 발생률이 증가됨을 알 수 있다. 이는 인가전압 상승과 방전지속시간 증가에 따라 강한 스트리머 방전의 형성과 인가되어지는 전기장의 세기가 커짐에 따라 수표면 진동에 의해 형성되는 돌출부(Taylor cone) 및 수적들에 의해 기인된 것으로 사료된다. 인가전압과 방전지속시간의 증가와 더불어 증가하던 수소 발생률은 90분 이후 시간에서는 포화됨 알 수 있다. 이는 반응기에 인가된 28 kV의 전압에 의해 형성된 스트리머 방전의 세기와 방전지속시간에 따른 물해리 에너지의 증가가 반응기의 구조적 한계로 인해 더 이상 증가되지 않기 때문인 것으로 사료된다.

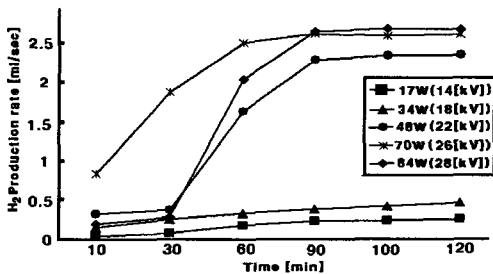
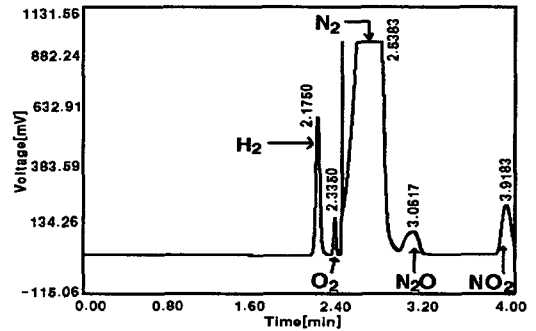


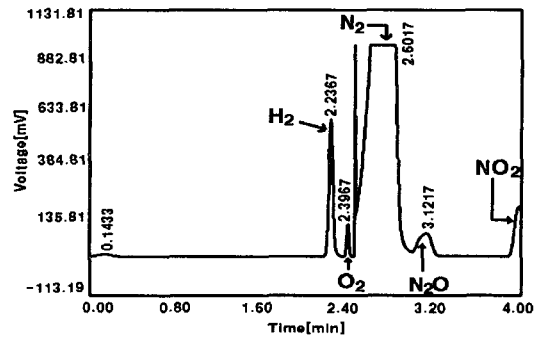
그림 4. He 캐리어 가스인 경우 수소발생률
Fig. 4. The rate of hydrogen gas generation using He as carrier gas

그림 4는 캐리어 가스로 He을 사용한 경우의 수소 발생률을 나타낸 것이다. 안정된 상태에서 H₂O를 효

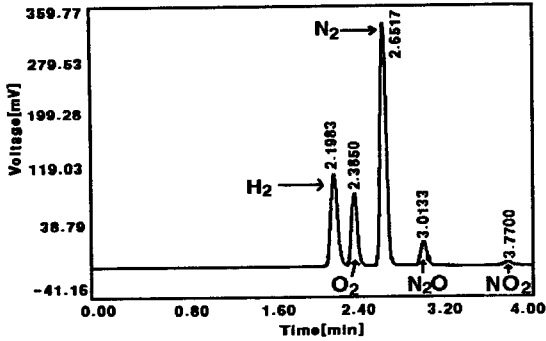
과적으로 해리하기 위해서는 플라즈마 반응기 내부에 강한 에너지를 균일하게 가해줘야 한다. 따라서 플라즈마내에 페닝효과를 가지는 He을 주입하면 플라즈마내 전자밀도를 증가시켜 물분자를 쉽게 이온화시킴으로써 수소 발생에 효과적인 것일 것으로 사료되었다. 하지만 그림에서 볼 수 있듯이 28kV의 전압을 플라즈마 반응기에 인가한 경우 캐리어 가스로써 He을 사용하였을 때 포화된 수소 발생률은 약 2.8ml정도였다. 이는 캐리어 가스로써 N₂를 사용한 경우 발생되어지는 7ml에 비해 상대적으로 매우 적었다. 이것은 방전 영역내에서 물분자의 해리를 통해 발생되어지는 활성 산소종들이 동시에 발생되어지는 H₂와 재결합을 하여 H₂O로 환원되어짐으로써 발생되어지는 수소의 양을 감소시키기 때문인 것으로 사료되어진다.



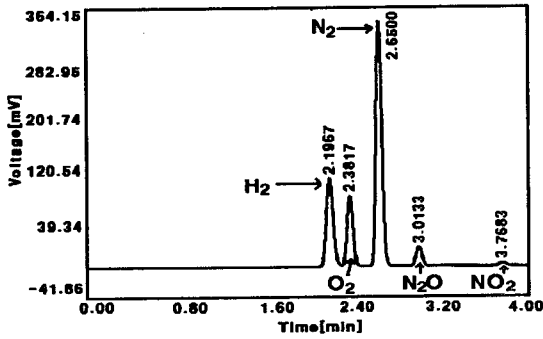
(a) GC spectra after 90 minute at 28kV (N₂ carrier gas)



(b) GC spectra after 120 minute at 28kV (N₂ carrier gas)



(c) GC spectra after 90 minute at 28kV
(He carrier gas)



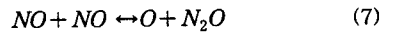
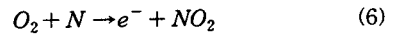
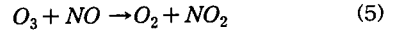
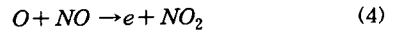
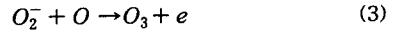
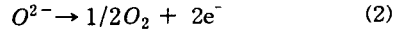
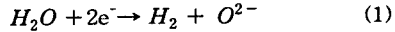
(d) GC spectra after 120 minute at 28kV
(He carrier gas)

그림 5. 캐리어 가스에 따른 GC 스펙트럼- 28kV
Fig. 5. GC spectra by different carrier gas at 28kV

그림 5는 28kV에서 N₂와 He를 캐리어 가스로 사용한 경우 90분과 120분 경과후의 GC 스펙트럼을 나타낸 것이다. N₂, He 캐리어 가스를 사용한 모든 경우 방전지속시간 90분 이후에서는 포화됨을 알 수 있다. 또한 캐리어가스로 N₂와 He를 사용한 경우의 부산물 발생량 차이가 크다는 것을 알 수 있다. N₂ 캐리어가스의 경우 방전지속시간의 증가와 더불어 N₂O와 NO₂의 부산물 생성과 수소 발생량이 큰 반면 He 캐리어가스의 경우는 미약하였다.

방전영역내에 H₂O와 공기가 존재할 경우 공기중의 산소와 수표면에서 발생하는 산소에 의해 활성 산소종인 O, O⁻, O₂⁻, O₃가 발생된다.

반응기내에 캐리어 가스인 N₂가 주입되면 아래와 같은 반응들이 예측되어진다.



NO₂는 H₂O와 쉽게 반응하여 다량 제거되어지므로 GC 스펙트럼에 나타나지 않아야 하지만 실험결과 NO₂의 상당량이 측정되었다. 이는 NO₂가 반응기내 비방전영역을 통해 홀러 GC를 통과함으로써 나타나는 것이라 사료되어진다.

방전영역내에서 플라즈마 에너지에 의해 발생되어지는 활성 산소종들(O, O⁻, O₂⁻, O₃)과 캐리어 가스인 N₂의 라디칼들이 결합하여 활성 산소종들을 감소시켜줌으로써 수표면방전을 통해 발생되어지는 O₂를 줄인다. 이렇게 함으로써 H₂와의 재결합 반응을 줄여 수소발생량을 증가시킨다고 사료되어진다.

이와 비교해서 그림 (c), (d)에서 볼 수 있듯이 He를 캐리어 가스로 사용한 경우 발생하는 부산물의 양은 N₂인 경우에 비해 매우 미비하였다. 이는 반응기내에서 패닝가스인 He에 의한 강한 플라즈마 에너지에 의해 수표면 방전영역에서 발생되어진 활성 산소종들(O, O⁻, O₂⁻, O₃)이 방전영역의 수표면에서 발생되어지는 H₂또는 라디칼들과 직접 산화반응을 함으로써 H₂O로 환원되어져 반응기내 방전영역에서 발생되어지는 H₂의 양을 줄이는 원인이라 사료되어진다.

3-2. 습도에 따른 수소발생 영향

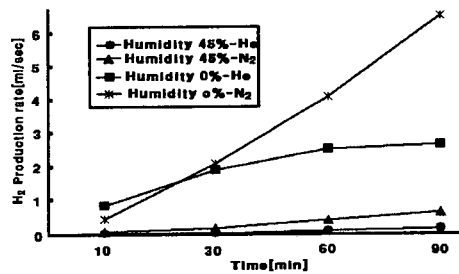


그림 6. 습도에 따른 수소 발생률
Fig. 6. The rate of hydrogen generation by humidity

그림 6은 습도에 따른 수소 발생률을 나타낸 것이

다. 반응기내에 습도 45%의 증기와 캐리어 가스를 통과시킨 후 인가전압 28kV 하에서 방전을 지속시켰다.

N₂를 캐리어 가스로 사용한 경우 포화점인 방전지속시간 90분에서 습도 0%일 때 수소발생량은 7ml였고, 습도 45%인 경우는 1ml에 못미치는 수소발생량을 나타내어 현격한 차이를 보였다. 이는 방전영역에서 발생되어지는 플라즈마 에너지가 수소 발생의 주된 영역인 수표면까지 이르지 못했기 때문이라 사료되어진다. 수많은 미립자의 물분자들에 의해서 수표면의 물 해리에 사용되어야 할 플라즈마 에너지가 흡수되어짐으로써 수표면에 충분한 해리 에너지를 물 분자에 가할 수 없기 때문인 것으로 사료되어진다.

4. 결론

본 연구에서는 수소발생을 위해 다중침전극형 비열 플라즈마 반응기를 제작하여 수소발생에 미치는 캐리어 가스 및 습도의 영향을 측정하였고, 그 결과 다음과 같음을 알 수 있었다.

(1) 반응기내에서 발생되어지는 반응성 플라즈마 기체인 O₂와 결합할 수 있는 N₂를 캐리어 가스로 사용했을 때 수소 발생량이 더욱 우수했다. 수소 발생량을 높이기 위해서는 활성 산소종들과 반응을 통해 환원되어 질 수 있는 기체를 캐리어 가스로 사용하여야 될 것으로 사료된다.

(2) 상대습도가 높은 경우 수소 발생량은 현저히 저하되었다. 이는 방전영역내의 물분자를 해리시키기 에 충분한 플라즈마 에너지를 공급 할 수 없기 때문으로 사료되어진다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프 라구축 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 촉매반응에 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 알칼리 양이온의 영향" 한국공업화학회 (1991)
 [12] 최용만, 강구진 외 "전기방전에 의한 수소제조 방법의 전압-전류특성" J. of the Korean Hydrogen Energy Society Vol.7 No.1 (1996)
 [13] 강구진, 이응무 "물-수증기 계면을 통한 전기방전의 극성에 따른 특성", 한국수소 및 신에너지학회 (1997)