

플라즈마 반응기구조에 따른 코로나방전 및 NO-NO₂ 전환특성에 관한 실험적 연구

Experimental Study on the Effect of Plasma Reactor Type on Corona Discharge and NO-NO₂ Conversion Characteristics

박용성*, 전광민**
Yong-Seong Park, Kwang-Min Chun

ABSTRACT

Characteristics of corona discharge of the different types of the plasma reactors which are cone-hole and cone-plate is investigated experimentally. The discharge starts at lower voltage for the cathode corona than the anode corona and spark occurs at higher voltage for the cathode corona. And the cathode corona makes more stable discharge than the anode corona. The effect of the base gas in corona discharge for different O₂/N₂ concentrations is related with the gas molecular weight. The discharge for the smaller molecular weight gas occurs easier than for the high molecular weight gas. The discharge current decreases with the increase of oxygen concentration and it increases more sharply for anode corona than for cathode corona as discharge voltage increases after corona onset voltage. NO-NO₂ conversion increases with the energy density of corona discharge and the addition of O₂ in a base N₂ gas.

주요기술용어 : Non-thermal plasma(저온플라즈마), Anode corona(양의 코로나), Cathode corona(음의 코로나), Cone-hole(침상-홀), Cone-plate(침상-평판), Corona starting voltage(코로나개시전압)

Nomenclature

d : gap distance, mm

1. 서론

플라즈마란 부분적으로 이온화된 가스이며 기본적으로 전하를 띠거나 중성상태의 원자와 분자,

자유기, 이온, 여러 들뜬 상태의 전자의 높은 반응성을 가진 혼합체로 구성되어있다. 플라즈마는 여러가지 방법으로 생성될 수 있으며 그 특성도 발생원에 따라 다르다. 예를 들어 전기아크와 같이 방전된 입자의 운동에너지와 주위가스의 운동에너지가 비슷하여 계 전체가 높은 에너지 상태로 균일한 플라즈마는 “고온(hot)” 혹은 “열(thermal)” 플라즈마로 불리며, 코로나방전과 같이 전자만이 고 에너지를 갖고 주위가스분자의 에너지는 낮아 계 전체의 온도가 높지 않은 플라즈마는 “저온(cold)”

* 회원, 자동차성능시험연구소

** 회원, 연세대학교 기계공학과

혹은 “비열(non-thermal)” 플라즈마라 한다. 저온플라즈마는 코로나방전, 라디오주파수 방전, 마이크로웨이브방전 또는 전자빔 등 다양한 방법으로 만들 수 있다. 배출가스를 저감하기 위해 저온플라즈마를 이용하는 목적은 전자에 에너지를 선택적으로 전달하여 가속된 자유전자가 충돌을 통해 자유기를 생성하고 이온화와 해리를 일으켜 배출가스 내에서 이상적인 화학변화를 촉진시키는데 있다.^{1,3)}

코로나 방전을 이용한 NOx 제거에 대한 화학 반응 메커니즘은 광범위하게 연구되었다. 산소 없이 질소만 있는 경우 NO는 대부분 N₂로 환원되며, 산소가 존재하면 NO는 산소 원자와의 직접적인 반응 또는 오존과의 반응으로 인하여 NO₂로 산화된다.^{4,5)} 또한 NO₂는 디젤엔진에서 배출되는 Soot의 산화온도를 낮춤으로서 매연을 저감시키는데 매우 효과적인 가스이다.^{6,7)}

최근에는 질소산화물과 입자상물질을 동시에 줄이기 위한 플라즈마에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹²⁾ 고전압의 전기적인 방전으로 전자에 에너지를 가하여 활성화시킴으로서 얻게 되는 저온플라즈마를 이용하는 것으로서, 이 방식은 필터를 사용하여 PM을 포집하고 재생하는 기존의 매연여과장치의 원리와는 상이하기 때문에 동일한 수준의 PM 저감율을 얻고 있지는 못하지만 NOx와 PM을 동시에 저감할 수 있는 기술로 발전할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 플라즈마를 이용한 디젤엔진 soot저감 장치를 개발하기 위한 기초연구로서, 특히 디젤엔진에서 나오는 NO 가스를 soot의 효과적인 산화제인 NO₂가스로 전환하기 위한 코로나 방전장치를 설계하는데 참고하고자 연구를 수행하였다. 플라즈마 장치에서 반응기구조에 따른 코로나방전특성, 음의 코로나와 양의 코로나의 방전 특성, 분위기가스에 따른 방전특성, O₂ 가스에 따른 방전 특성 및 코로나 방전에 의한 NO₂ 전환특성을 실험을 통하여 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

코로나방전특성을 실험하기 위한 장치를 Fig. 1과 같이 구성하였다. 반응기가 침상-평판(Cone-plate)인 경우는 Fig. 1(a)이며, 침상-홀(Cone-hole)은 Fig. 1(b)이다. 침상전극과 평판전극 간의 거리를 변화시킬 수 있도록 제작하였으며 홀의 직경은 18mm로 하였다.

플라즈마 반응기내에 흐르는 분위기가스에 따른 코로나방전특성과 NO₂ 전환특성을 실험하기 위한 장치는 Fig. 2이다. 분위기가스에 따른 코로나방전특성 실험은 N₂, NO, O₂에 대하여 실험이 이루어 졌으며 NO₂ 전환특성 실험은 NO가스에 O₂를 혼합하여 반응기 통과시 전환된 NO₂ 가스 농도를 측정하였다. 반응가스들은 유량조절기에 의해 조절되어 일정한 유속으로 반응기

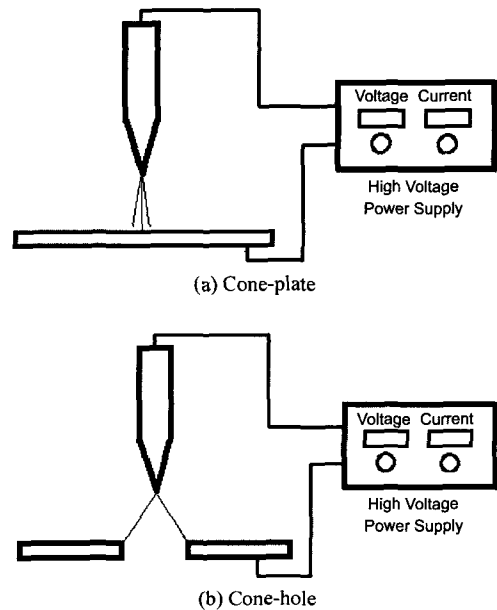


Fig. 1 Plasma reactor type

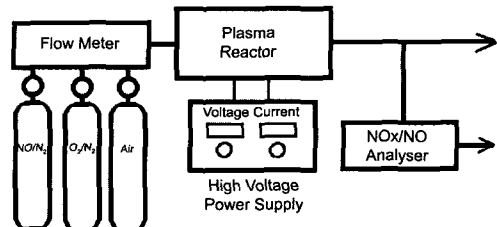


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

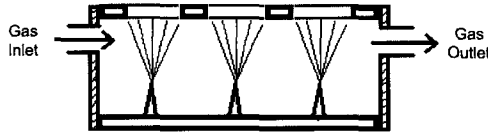


Fig. 3 Schematic diagram of the plasma reactor

에 공급된다. 이 때 플라즈마 반응기는 Fig. 3과 같이 침상-홀 형상이며, 홀의 직경은 9mm이고 전극간거리는 22mm이다.

2.2 실험방법

코로나방전특성 실험시 양의 코로나(Anode corona)는 침상전극에 양의 전압을 평판전극에 음의 전압을 인가시켜 얻으며, 음의 코로나(Cathode corona)는 침상전극에 음의 전압을 평판전극에 양의 전압을 인가시켜 얻었다. 전극간거리를 4mm에서부터 24mm까지 2mm간격으로 증가시켜가며 각 지점에서 처음방전이 일어나는 방전개시전압과 전압증가에 의해 Spark로 되는 전압을 측정하였다.

분위기가스에 따른 코로나방전특성 실험은 플라즈마 반응기내로 가스의 분자량이 작은 N₂에서부터 NO, 5%O₂, 10%O₂, 21%O₂ 가스를 통과시키면서 방전에너지를 측정하였다. 이때 가스의 유량은 1ℓ/min으로 일정하게 공급하였다.

코로나방전에 의한 NO₂ 전환실험은 NO와 O₂의 혼합가스를 플라즈마 반응기내로 유동시키면서 NO와 NO_x 가스의 농도를 측정하여 두 농도 값의 차이로 NO₂를 구하였다. 또한 O₂의 농도에 따른 NO₂ 전환특성을 분석하기 위하여 3%, 7%, 16.8%의 O₂에 대하여 실험이 이루어졌다.

3. 실험결과 및 고찰

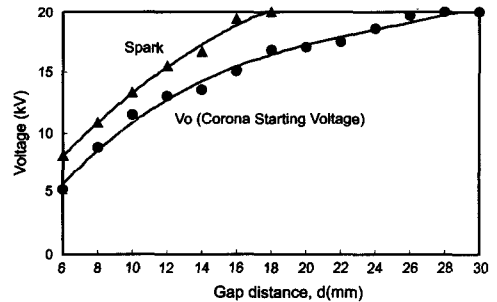
3.1 침상-평판 코로나방전특성

Fig. 4는 반응기 구조가 침상-평판일 때의 실험결과이며, Fig. 4(a)는 양의 코로나의 경우 전극간거리의 증가에 따라 코로나개시전압(Corona starting voltage)과 Spark전압을 측정한 결과이다. 전극간거리가 8mm일 때 8.8kV에서 코로나가 개

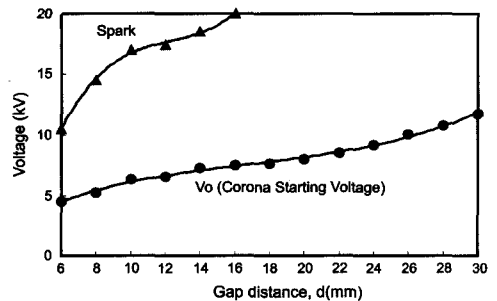
시되어 10.8kV에서 Spark가 일어났으며, 12mm일 때는 13.0kV에서 코로나가 개시되어 15.6kV에서 Spark가 일어났다. 또한 전극간거리가 16mm일 때는 15.0kV에서 코로나가 개시되어 19.4kV에서 Spark가 일어났다. 코로나 개시전압에서부터 Spark가 일어나기까지의 전압 폭은 8mm일 때 2kV, 16mm일 때 4.4kV 정도로 폭이 아주 좁아서 전압의 사용영역이 적었다. Fig. 4(b)는 음의 코로나의 경우의 실험결과이다. 코로나 개시전압에서부터 Spark가 일어나기까지의 전압 폭은 8mm일 때 9.3kV, 16mm일 때 12.5kV 정도로 폭이 아주 넓어서 전압의 사용영역이 컸다. 음의 코로나가 양의 코로나에 비해 코로나개시전압은 낮은 전압에서 시작되었으며, Spark는 높은 전압에서 일어났다.

3.2 침상-홀 코로나방전특성

Fig. 5는 반응기구조가 침상-홀일 때 전극간거



(a) Anode corona



(b) Cathode corona

Fig. 4 Corona starting voltage and spark voltage of cone-plate type plasma reactor as a function of gap distance

리 8mm에서부터 24mm까지 2mm간격으로 증가시켜가며 코로나방전특성을 실험한 결과이다. Fig. 5(a)는 양의 코로나의 경우 실험한 결과이다. 전극간거리가 10mm인 경우 낮은 전압에서 방전이 일어나지 않다가 8kV가 되어서야 방전이 처음 일어난 후 약간의 전압증가에 의하여 곧바로 spark로 되었다. 이러한 경향은 실험한 모든 전극간 거리영역에서 같은 경향을 보였다. Fig. 5(b)는 음의 코로나의 경우 실험한 결과이며, 전극간거리가 10mm인 경우 5kV에서 방전이 일어난 후 15.5kV나 되어서야 Spark가 일어났으며, 12mm일 때도 6.5kV에서 코로나가 개시되어 20.0kV에서 Spark가 일어났다. 이는 음의 코로나가 양의 코로나에 비해 코로나 방전은 낮은 전압에서 쉽게 일어나며, Spark도 잘 일어나지 않아 안정된 방전(stable discharge)을 이룬 결과이다. 따라서 디젤엔진에서 soot을 제거하기 위한 플라즈마 반응기 설계시 음의 코로나를 적용해야 엔진의 가

혹한 운전조건에서도 반응기가 전기적 spark에 대해 안정된 작동을 이룰 수 있다.

3.3 분위기가스에 따른 코로나 방전특성

코로나 방전에너지는 전극간 전압과 분위기가스에 영향을 받는다. Fig. 6(a)는 플라즈마 반응기내로 100%N₂ 가스, 1800ppmNO/N₂ 가스 및 21%O₂/N₂ 가스를 통과시키면서 방전에너지를 측정된 결과이다. 실험결과 N₂ 가스의 경우가 가장 방전이 잘 일어났으며 전압증가에 따라 방전에너지도 급격히 증가하였다. 그러나 O₂ 가스의 경우는 방전이 잘 이루어지지 않아서 높은 전압에서야 방전이 일어나기 시작하였고 전압증가에 따른 방전에너지의 증가도 작았다. 이는 두 전극 사이에서 방전이 이루어지고 있을 때 분위기가스에 따라 방전의 세기가 다름을 보여주는 결과이다. 가스의 분자량이 낮은 N₂ 가스일 때가 방전이 잘 이루어 졌으며, 가스의 분자량이 큰 O₂ 가스일 때는 방전이 잘 이루어지지 않는 경향을 보였다. Fig. 6(b)는 분위기가스로서 산소의 농도 증가에 따른 방전энер지를 실험한 결과이다. 가스는 5%, 10%, 21%의 경우에 대하여 실험이 이루어 졌다. 산소의 농도가 증가함에 따라 전자 attachment가 증가하여 전자를 소멸시킴으로서 방전에너지가 약해지는 경향을 보였다.

본 결과에 의해 디젤엔진에서 soot 저감을 위한 플라즈마 고전압 발생장치 설계시, 반응기로 들어가는 배출가스의 성분에 따라 방전에너지가 달라지기 때문에 이에 대한 소요에너지를 고려해야한다.

3.4 O₂ 농도에 따른 방전특성

Fig. 7은 음의 코로나와 양의 코로나의 방전특성을 O₂ 농도 변화에 따라 실험한 결과이다. 산소의 농도는 3.1%, 7.3%, 16.8%에서 실험하였다. Fig. 7(a)는 양의 코로나의 경우이며 8kV에서 방전이 시작되었다. 전압증가에 따라 방전전류가 급격히 증가하여 12kV에서 spark가 발생하였다.

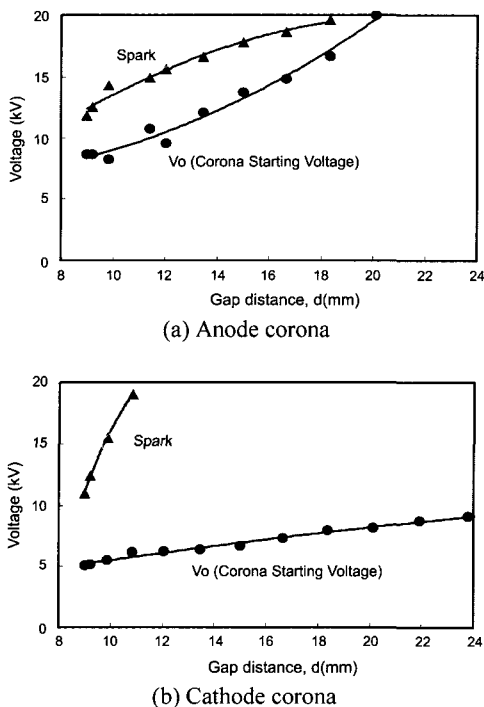
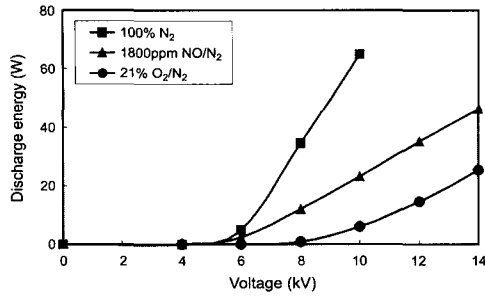
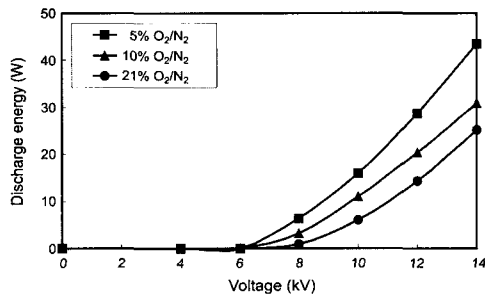


Fig. 5 Corona starting voltage and spark voltage of Cone-hole type plasma reactor as a function of gap distance

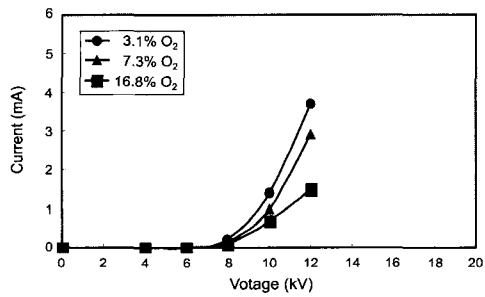


(a) Corona discharge energy at 100%N₂, 1800ppm NO/N₂, 21%O₂/N₂

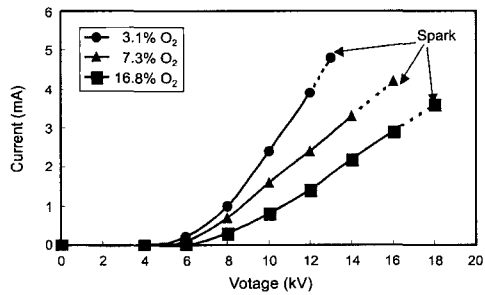


(b) Corona Discharge energy at 5%O₂/N₂, 10%O₂/N₂, 21%O₂/N₂

Fig. 6 Effect of base gas in corona discharge for different O₂/N₂ concentration



(a) Anode corona



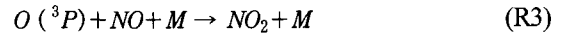
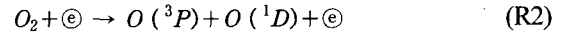
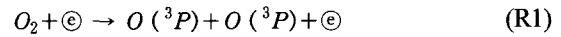
(b) Cathode corona

Fig. 7 Corona discharge current as a function of voltage

O₂ 농도의 증가에 따라 방전전류도 약해졌다. Fig. 7(b)는 음의 코로나의 경우이며 6kV에서 방전이 시작되었다. 전압증가에 따라 전류가 상승하기 시작하였으나 양의 코로나에 비해 완만하게 증가하였다. 3.1%O₂는 13kV에서 spark에 도달하였으며, 7.3%O₂는 16kV, 16.8%O₂는 18kV에서 spark에 도달하였다.

3.5 O₂농도에 따른 NO₂ 전환특성

O₂가 존재할 때, 즉 NO-O₂-N₂ 혼합기체에서의 NO₂ 전환의 중요한 반응은 다음과 같다. O₂의 전자충격 해리는 (R1), (R2)반응에서 O 라디칼을 만든다.

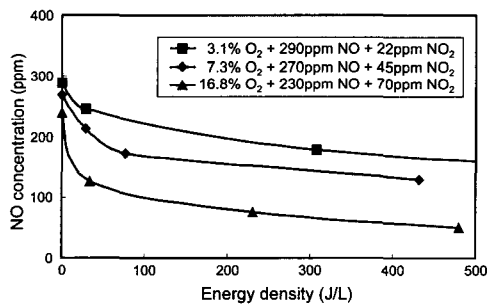


여기서 O(³P)와 O(¹D)는 각각 기저상태(ground-state)와 준안정여기상태(meta-stable excited-state)의 산소원자이다. 낮은 입력에너지에서는 반응 (R3)에서와 같이 NO가 NO₂로 산화가 이루어진다. 여기서 M은 N₂이거나 O₂이다. 그러나 보다 높은 에너지에서는 (R4)에서와 같이 오존생성이 활발하게 이루어지며 이때 생성된 오존은 (R5) 반응에서 NO를 NO₂로 산화시킨다. 따라서 O₂가 존재할 때의 NO 반응은 O 라디칼과의 직접적인 반응에 의한 것이 아니고, (R4) 반응에 의하여 생성된 O₃가 NO와 반응하여 대부분의 NO를 NO₂로 산화시킨 것이다. 모든 O라디칼은 NO를 NO₂로 산화시키는데 사용되어지지만, 높은 온도에서는 상당한 량의 O라디칼은 생성된 NO₂의 대부분을 다시 NO로 환원시키는 (R6) 반응도 한다.^{4,5)}

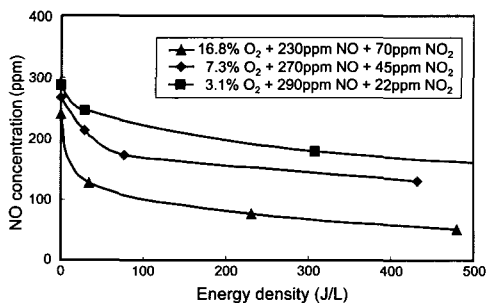
O₂의 농도에 따른 NO₂ 전환특성을 알아보기 위

하여 산소의 농도를 3.1%, 7.3%, 16.8%에서 실험하였다. 이때 3.1%O₂/N₂에는 290ppm NO-22 ppmNO₂이 혼합된 가스이며, 7.31% O₂/N₂에는 270ppmNO-45ppmNO₂이 혼합된 가스이고, 16.8% O₂/N₂에는 230ppmNO-70ppm NO₂이 혼합되어 있는 가스이다. Fig. 8은 플라즈마 반응기내로 위의 가스를 통과시켜가며 반응기에 가해지는 전기에너지 밀도에 따른 NO 농도감소와 NO₂ 농도 증가를 실험결과이다. Fig. 8(a)와 Fig. 8(b)에서 O₂의 농도가 높을 때 NO의 NO₂로의 산화가 활발히 이루어지므로 NO 농도의 감소와 NO₂의 증가가 O₂의 농도가 높아짐에 따라 커지는 것을 볼 수 있다.

디젤엔진에서는 배기관에서 나오는 O₂의 농도가 엔진의 운전 조건에 따라 적게는 3%에서 많게는 18%정도까지 농도의 변화가 크기 때문에 NO₂ 전환효율을 높이기 위해서는 이에 대한 고려를 해야 한다.



(a) NO concentration



(b) NO₂ concentration

Fig. 8 Effect of initial O₂ concentration on the NO to NO₂ conversion for mixtures of NOx-O₂-N₂ at 25 °C

4. 결론

본 연구는 디젤엔진 soot의 효과적인 산화제인 NO₂가스를 코로나 방전을 이용하여 얻기 위한 매연저감장치설계에 참고하고자, 플라즈마 장치에서 반응기구조에 따른 코로나방전특성, 음의 코로나와 양의 코로나의 방전 특성, 분위기가스에 따른 방전특성, O₂ 농도에 따른 방전 특성 및 코로나 방전에 의한 NO₂ 전환특성에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 음의 코로나가 양의 코로나에 비해 낮은 전압에서 코로나방전이 시작되고 Spark는 높은 전압에서 발생하여 안정된 방전을 이루었다.

2) 분위기가스에 따른 방전에너지의 세기는 분자량이 작은 가스일 때가 분자량이 큰 가스에 비해 상대적으로 방전이 잘 이루어 졌다.

3) O₂ 농도가 3.1%, 7.3% 및 16.8%로 혼합되어진 NO-O₂ 가스에서 코로나 방전전류의 특성은 O₂ 농도가 높을 때 방전전류의 세기는 약하였다. 또한 양의 코로나가 음의 코로나에 비해 높은 전압에서 방전이 시작되었으며 전압상승에 따른 전류의 증가도 급격하였고 spark도 일찍 도달하여 불안정한 방전을 이루었다.

4) O₂의 농도가 증가함에 따라 방전전류는 약하지만, NO 가스의 NO₂로 산화율은 높았다.

참고 문헌

- 1) E. Nasser, Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Wiley Interscience, USA, 1970.
- 2) A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication," IEEE Press, 1993.
- 3) M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons Inc., USA, 1994.
- 4) C. R. McLarnon, B. M. Penetrante, "Effect of Gas Composition on the NOx Conversion Chemistry in a Plasma," SAE 982433, 1998.
- 5) C. R. McLarnon, B.M. Penetrante, "Effect of Reactor Design on the Plasma Treatment of

- NO_x,” SAE 982434, 1998.
- 6) R. Allansson, B. J. Copper, J. E. Thoss, A. Uusimaki, A. P. Walker, J. P. Warren, “European Experience of High Mileage Durability of Continuously Regenerating Filter Technology”, SAE 2000-01-0480, 2000.
 - 7) R. Allansson, C. A. Maloney, A. P. Walker, J. P. Warren, “Sulphate Production Over The CRTM”, SAE 2000-01-1875, 2000.
 - 8) B.-H. Chun, H.-S. Lee, C.-S. Nam, K.-M. Chun, J.-H. Ryu, K.-Y. Lee, “Plasma/Catalyst System for Reduction of NO_x in Diesel Engine Exhaust”, SAE 2000-01-2897, 2000.
 - 9) B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, W. J. Pitz, G. E. Vogtlin, “Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO_x,” SAE 982508, 1998.
 - 10) J. Hoard, M. L. Balmer, “Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NO_x Remediation,” SAE 982429, 1998.
 - 11) J. W. Hoard, A. Panov, “Products and Intermediates in Plasma-Catalyst Treatment of Simulated Diesel Exhaust,” SAE 2001-01-3512, 2001.
 - 12) 채재우, 황재원, 정지용, 한정희, 황화자, 김석, “DC 저온플라즈마를 이용한 디젤엔진 유해 배기가스 저감에 관한 실험적 연구,” 한국자동차공학회논문집, 제9권 제2호, pp. 35-42, 2001.