

이산화탄소의 무성방전특성에 미치는 방전관의 구조

The Effect of Discharge Chamber Structure on the Barrier Discharge of CO₂

박명하* 곽동주

경성대학교 전기전자공학과

M.H. Park and D.J. Kwak

Dept. of Electrical Engineering

Abstraction

Deep Interests have been paid on the application of non-thermal plasma technique to solve the environmental pollution problems. CO₂ is one of the severe pollutants which cause the acid rain and global warming.

In this study, in order to improve the conversion efficiency of CO₂, the streamer corona discharge plasma and barrier discharge plasma reactors were made, and the conversion characteristics of CO₂ by the corona discharge plasma and some discharge characteristics of these discharge chambers are studied experimentally.

1. 서 론

최근, 석탄화력발전소와 관련한 DeSOx/DeNOx 문제를 비롯하여, 디젤 자동차의 배연 가스의 처리 등에 저온 플라즈마의 응용이 시도된 이래 많은 종류의 대기 오염 물질의 제거를 위한 연구 및 방전관의 개발이 시도되어 왔다. 이들은 주로 분해하고자 하는 가스의 해리 및 전리 에너지를 고려하여 보다 효과적인 플라즈마화의 방법을 모색하고자 하는 연구이며, 그 결과 몇 가지의 방전 양식 및 반응기가 제안되고 있다. 즉, 비교적 낮은 전기 에너지의 주입으로 높은 변화 효율을 얻을 수 있는 NOx 및 SOx의 경우에는 스트리머 코로나방전이 효과적인 것으로 보고[1]되고 있으며, 이에 따라 반응 공간 내에 극심한 불평등 전계를 형성하여 코로나 방전을 얻기 위한 침-평판 전극계를 채용한 반응기가 개발되어 있다.

그러나, 원자들간의 결합력이 매우 큰 난분해성 물질의 경우, 예컨대 PFC공정의 VOCs (Volatile Organic Compounds : 휘발성 유기 화합물)는 수십 KJ/Liter의 전기 에너지를 부가하여도 제거율이 낮은 것으로 보고되고 있어, 비평형 플라즈마에 의한 이들 유해 가스의 제거리 공정을

을 위해서는 보다 강력한 방전의 실현이 필요하다.

한편, 지구 온난화 현상의 주범으로 강력한 배출의 억제가 요구되는 CO₂의 경우도 BDE (Bond Dissociation Energy)가 매우 큰 화합물로서, CH₄ 및 반도체공정 중에 발생하는 CF₄, C₂F₆와 같은 난분해성 PFC(Per Fluoro Compound)가스와 같이 기존의 pulsed streamer corona 방전의 시도 이외에 새로운 양식의 방전응용이 요구되고 있으며, 저온 플라즈마를 이용한 CO₂의 환원 특성과 관련하여 藤井[3] 및 N. Boukhalfa[4] 등은 코로나 방전을 이용하여 탄산가스를 기초 화학품의 원료로써 유용한 물질인 일산화탄소로 변환시키는 연구를 시도한 바 있고, 松丸[5] 등은 탄산가스 및 혼합가스 (H₂ : CO₂ = 9 : 1)를 AC 글로우 방전시켜 탄산가스 환원율의 방전전류 및 방전전력, 가스유량 의존성 등을 검토한바 있다. 또한, 독일의 Weiss[6]도 글로우 방전 플라즈마를 이용하여 탄산가스의 재 자원화를 시도한 바 있으나, 이 경우 방전관의 직경이 약 0.2mm 정도의 소규모 실험으로 방전 플라즈마에 의한 CO₂의 재 자원화에 대한 연구는 아직 대단히 미미한 편이라 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 이산화탄소와 같은 난분해성 물질의 효과적인 환원을 위하여 코로나 방전

플라즈마 및 자발분극(spontaneous polarization) 특성을 가지고 있는 강유전 펠렛(Ferroelectric-pellet) 반응기를 이용한 AC 무성방전법을 적용하여, 보다 효과적인 이산화탄소의 환원을 위한 방안을 제안하고자 한다.

2. 실험방법 및 장치

그림 1에 실험장치의 개략도를 나타낸다.

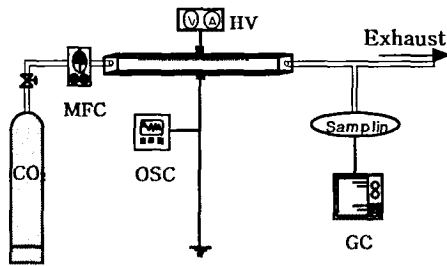


그림 1. 실험장치의 개략도

코로나 방전 플라즈마 반응기는 5mm 두께의 아크릴제로 500X100X30mm의, 직육면체 형태이고, 전극 구조는 가능한 극심한 불평등 전계를 형성하기 위하여 다침(多針) 대 평판 전극계로 하였다. 즉, 고전압측 전극은 절연성이 강한 알루미늄나 기판위에 5mm의 간격으로 500개의 침전극을 사용하였으며 접지측 전극으로 구리 전극을 사용하였다. 접지측 전극은 연면에서의 불필요한 스파크를 억제하기 위하여 전극 면적을 고전압측

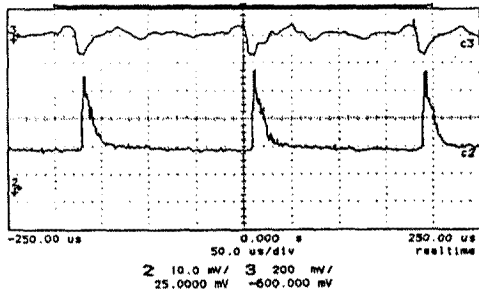


그림 2. 전형적인 코로나 방전전압 및 전류의 파형

전극에 비하여 넓게 배치하였다. 방전 전압 및 전류는 1000:1의 고압 푸루브(Tektronix, P6015A) 및 전류 측정 시스템(Tektronix TM502A)을 이용하여 오실로스코프(HP 5450A)로 측정하였다.

반응가스는 공기 및 순수 CO₂ (99.98%)를 사용하였으며, 가스분배에서 반응기로의 유입은 MFC로 조절하였고, 반응기를 통과한 가스는 연속적으로 배출되어 테프론 백에 포집되며, 포집된 가스는 활성탄 컬럼을 이용한 가스분석기(GC, Shimadzu 8AIT)로 분석하였다. 전원장치는 자체적으로 설계·제작한 전압 상승 시간이 10 μ s로 매우 급준한 파형을 갖는 펄스 전원을 이용하였다. 그림 2에 전형적인 방전전압 및 전류의 파형을 나타낸다.

한편, 그림 3은 보다 효과적인 이산화탄소의 전환특성을 모색하기 위하여 양 전극 사이에 유리(Pyrex) 및 석영(quartz)을 삽입하여 교류전압을 인가할 때 발생하는 벽전하의 영향을 이용한 무성 방전관을 나타낸다. 또한 보다 충분한 벽전하(wall charge)의 축적이 공기 및 이산화탄소의 방전특성에 미치는 영향을 알기 위하여 반응기 내부를 다시 유리 bead로 채운 경우에 대해서도 방전특성을 논하였다.

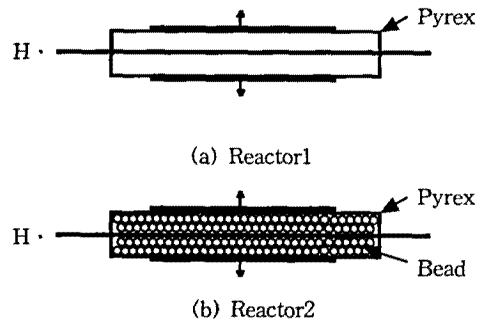


그림 3. 유전체 펠렛 방전관의 개략도

전극 구조는 모든 반응기의 경우에 있어 공통으로 원통형의 외측에 황동의 판전극을 감아 접지전극으로 하였으며, 그 내부에 직경이 각각 다른 줄 전극을 삽입하여 전극의 간격을 조절하는 한편 고전압측 전극으로 사용하였다. 방전 전류는 방전이 반응기내에서 시간적 혹은 위치적으로 램덤(random)하게 발생하므로 아날로그 전력계와 역률계로 소비 전력 및 역률을 측정후, 계산에 의해 전류의 실효치를 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4에 CO₂의 유량이 53sccm일 경우의 코로나 방전현상을 나타낸다. 12kVpeak에서 침전극 선단에서 발생된 코로나는 19kV에서 스트리머상

으로 진전되어 약 25kV에서는 전로파피에 이른다. 따라서 CO₂의 전환반응은 전로파피 이전의 전압영역에서 실행하였다.

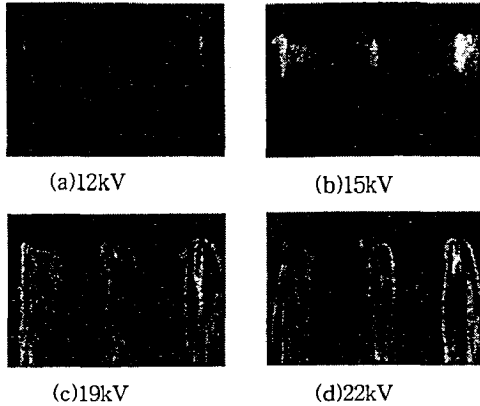


그림 4. 스트리머 코로나 방전의 외관

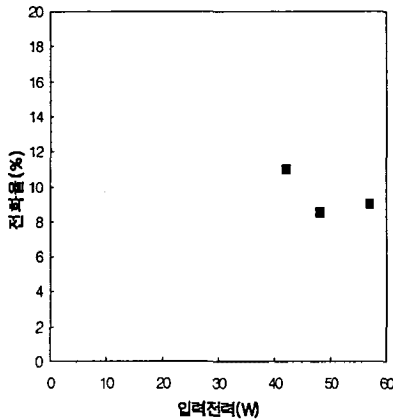


그림 5. 방전전력에 대한 CO₂의 전환율

그림 5에 방전전력에 대한 CO₂의 전환율 특성을 나타낸다. 전환율은 다음의 식에 의해 산정하였다.

$$\text{전환율} = \frac{\text{유입 CO}_2 \text{농도} - \text{유출 CO}_2 \text{농도}}{\text{유입 CO}_2 \text{농도}} \times 100(\%)$$

그림으로부터 코로나 방전 플라즈마에 의한 전환율은 약 8~10% 정도로, 방전전력의 변화에 따른 정상적인 전환율의 변화는 인정할 수 없었으며, 최대 전환율은 방전전력 약 40W에서 11%로 비교적 저조한 전환율을 응답을 나타내는 에너지

수율은 코로나 방전의 개시 직후의 방전전력 40W에서 약 0.015[g/W·hr] 정도로 비교적 양호하였으며, 이는 본 연구실에서 수행된 글로우 방전에 의한 이산화탄소의 전환특성[7]의 결과 40% 정도의 전환율을 나타낼 때의 방전전력이 수 백 W 정도로 코로나 방전전력에 비해 매우 높았음을 감안하면, 대기 오염 물질의 처리와 관련하여 코로나 방전 플라즈마의 응용이 매우 효과적일 수 있음을 알 수 있다. 그림 6은 방전전력의 증가에 대한 CO₂ 및 이에 따른 생성물의 변화를 나타내고 있다.

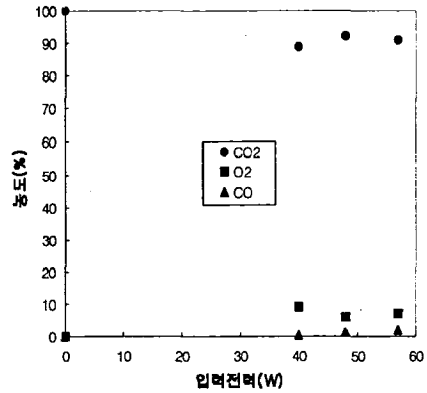


그림 6. 반응후의 CO₂ 및 생성물의 농도

그림으로부터 반응의 결과, CO₂의 대부분이 CO 및 O₂로 전환되고 있음을 알 수 있다.

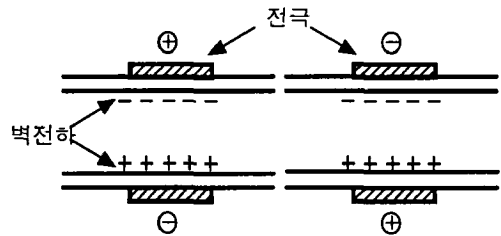


그림 7. 배리어 방전의 개념도

그림 7은 본 연구에서 사용한 유전체 펠렛 방전의 개념도를 나타낸다. 그림에서 유전체란 사용한 유리 및 석영관을 의미하며, 전극 사이에 절연체가 삽입되어 있으므로 전극 사이에 직접 방전이 일어나기 전에 무성방전이 발생하게 된다.

즉, 교류 전압을 인가하면 기체와 고체의 유전율차에 따라 기체 부분에 인가되는 전계가 강하

므로기체에서 우선적으로 방전이 개시된다. 방전 시의전하는 반대 극성의 전극을 향해 드리프트되어 전극의 전면에 있는 고체 유전체의 표면에 축적하게 된다. 반주기후 전계의 방향이 바뀌면, 축적된 벽전하에 의한 전계와 외부 전계 방향이 일치하여 보다 낮은 전압하에서 효과적인 방전을 유지할 수 있다. 전압을 더욱 상승하면 방전은 불꽃 방전의 상태로 이행한다. 그림 8에 전극 간격 17mm일 때, 유전체로 2mm ϕ 의 유리관을 전극사이에 삽입한 경우(반응기 1)와 전극사이에 유리 및 유전체 bead를 충전한 경우(반응기 2)의 방전 개시 전압 및 방전전압-전류 특성을 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 유전체 bead가 존재하는 경우 방전 개시 전압은 약 2.5kV로 그렇지 않은 경우의 10kV에 비해 보다 낮은 전압하에서 방전이 개시되었으며, 일정 전압하의 전류도 전반적으로 높게 나타나, 유전체 bead의 벽전하의 축적 효과가 방전 개시에 크게 도움이 됨을 알 수 있다.

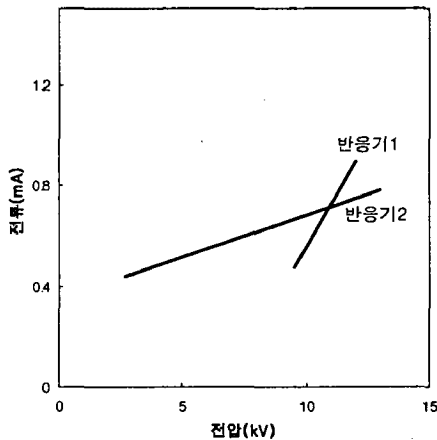


그림 8. CO₂의 방전개시전압에 미치는 유전체 Bead의 영향

또한, 그림으로부터 사용 전압의 범위는 반응기 2의 경우가 2.5kV~14kV로 주어진 전극 및 전극 간 거리의 조건하에서 넓은 범위의 전압 범위에서 안정된 배리어 방전(barrier discharge)이 형성됨을 알 수 있다. 이는 bead와 bead사이에 자발분극으로 인해 더욱 큰 값의 전압이 발생하고, 간격이 좁은 부분에서는 강한 전기장이 형성되며, 외부 전기장을 부가하면 더욱 강한 전기장이 형성되어, 전계내의 전자의 가속도를 한층 상승할 수 있으므로 안정된 화합물인 CO₂의 효과적

인 환원작용을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

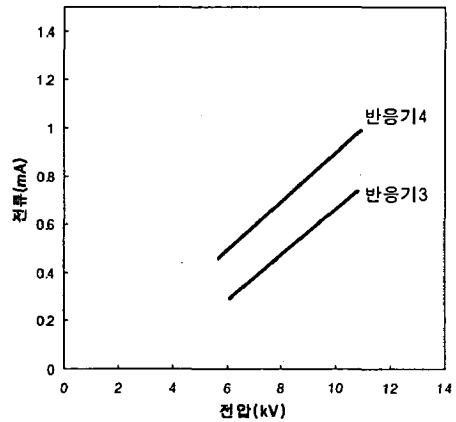


그림 9. CO₂의 방전개시전압에 미치는 유전체 재질의 영향

한편, 그림 9에 방전개시전압 및 방전전압-전류 특성에 미치는 유전체 재질의 영향을 나타낸다. 그림에서 반응기 3은 pyrex, 반응기 4는 quartz이다. 그림으로부터 방전개시전압은 약 6kV 정도로 큰 차이가 없으나, 방전전류는 quartz를 사용한 경우가 일정 전압하에서 보다 높은 전류를 형성되어, 이산화탄소의 전환특성과 관련하여 석영 유전체의 경우가 보다 높은 전환율을 나타낼 수 있음을 예상할 수 있다. 이 후 강유전체로써 상전이온도(Curie temperature)가 120^oC부근인 3군에 속하는 Barium Titanate 및 PbTiO₃, SrTiO₃, LiNbO₃, PZT 등의 영향에 대해 고찰할 계획이다.

4. 결 론

이산화탄소와 같은 난분해성 물질의 효과적인 환원을 위하여 코로나 방전 플라즈마 및 자발분극(spontaneous polarization)특성을 가지고 있는 강유전 펠릿(Ferroelectric-pellet) 반응기의 방전 특성을 조사하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 코로나 방전에 의한 반응 후의 CO₂ 농도는 방전전력의 변화에 대한 정성적인 변화를 인정할 수 없었으며, 최대 전환율은 약 40W의 방전전력에서 11% 정도였다.
- (2) 전극 사이에 유전체 bead를 충전한 경우, bead의 자발분극에 의한 벽전하의 축적 효과가 방전 개시에 크게 도움이 됨을 알 수 있다.

(3) 방전 개시 전압 및 일정 전압하의 방전전류는 전극 사이에 삽입된 유전체의 재질에 크게 의존하며, 보다 효과적인 CO₂의 전환을 위해 강유전체의 선정 및 전극구조에 대한 면밀한 검토가 필요한 것으로 생각된다.

참고문헌

1. A. Mizuno, et. al., IEEE Trans. on IA, 31, pp.957, 1995
2. 荒川裕測, 觸媒, Vol. 31, No.8, pp.558, 1989
3. K. Hujii, IEEE Trans. on PS, 20, pp.1, 1992
4. N. Boukhalfa, Proc. 8th Int. Conf. on Plasma Chem., pp.787, 1987
5. M. Matsumaru, Trans. IEE Japan, Vol. 113-A, No.2, pp.77, 1993
6. H-R Weiss, Proc. 7th Int. Conf. on Plasma Chem., pp.383~388, 1985
7. 광동주의, 전기전자재료학회 논문지, vol.11, p.248, 1998