

플라즈마를 이용한 물 분해 및 수소 제조

엄환섭, 강정구, 홍용철
아주대학교 분자과학기술학과

Water Decomposition and Hydrogen Preparation by Plasma

Uhm Han Sup, Kang Jung Goo, Hong Yong Cheol
Department of Molecular Science and Technology, Ajou University

1. 서론

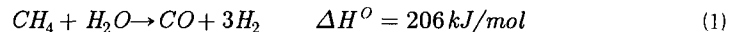
수소에너지는 미래의 청정에너지원이며 무공해 에너지원 가운데 하나이다. 수소가 미래의 궁극적인 대체에너지원 또는 에너지매체로 꼽히고 있는 것은 현재의 화석연료나 원자력 등이 따를 수 없는 장점을 갖고 있기 때문이다. 또한 수소는 연소 시 극소량의 질소가 생성되는 것을 제외하고는 공해물질이 배출되지 않으며, 직접 연소를 위한 연료 또는 연료 전지 등의 연료로 사용이 간편하다. 수소제조를 위해서 물의 전기분해, 열 화학법, 광촉매 전극법, 플라즈마법과 같은 여러 가지 방법이 사용되고 있다 [1]. 플라즈마를 이용한 방법에 의한 수소제조는 특징으로는 탄화수소 및 황화수소를 원료로 사용이 가능하며, 촉매의 수명이나 교환의 문제가 없다. 그리고 수소발생시 고온의 부식가스가 발생하지 않으며 원자력 발전소 등에서 발생하는 고온의 폐열에 의한 수증기를 사용할 경우에는 추가의 가열을 필요로 하지 않는다.

본 연구에서는 저온 플라즈마를 이용한 수소제조의 가능성과 마이크로웨이브 플라즈마 토치를 이용한 스팀 플라즈마의 발생에 관한 기초 연구 및 실험이 수행되었다.

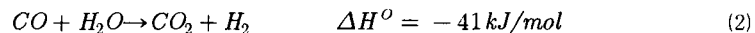
2. 이론

2.1 저온 플라즈마에 의한 수증기 개질

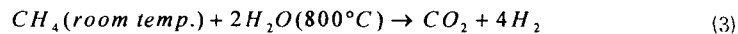
메탄에 의한 수증기 개질 법(Steam Reforming)은 800 °C 25 bar 정도에서 니켈촉매에 의한 흡열반응에 의하여 식(1)과 같은 반응을 일으킨다 [2].



나아가서 일산화탄소와 수증기가 구리-아연 촉매(copper-zinc based catalyst)에 190~260 °C 조건에서 물과 발열반응으로 추가로 수소를 합성한다.



저온 플라즈마에 의한 수소의 합성은 위에서 언급한 반응에서 니켈촉매 및 구리-아연 촉매(copper-zinc based catalyst)를 사용하지 않고, 600°C의 온도에서 수소를 합성한다 [3].



2.2 마이크로웨이브 스팀 플라즈마 발생

Water Steam이 플라즈마 온도 5,000~6,000 K의 마이크로웨이브 플라즈마 토치를 통과할 때, 아래의 반응식 (4)에서처럼 물 분자들은 이온화될 것이다. 이온화된 물 분자들은 Dissociative Recombination 과정을 통해 플라즈마 내의 전자들과 재결합하며, 마이크로웨이브 플라즈마에 의해 발생된 H, OH, O 등의 라디칼들은 반응식 (5)에서 (10)을 통해 물분자

로의 재결합, 수소 분자와 원자의 생성, 산소 분자와 산소 원자를 생성할 것이다.



마이크로웨이브 플라즈마 토치로 스팀 플라즈마를 생성함으로써 다양한 라디칼을 생성할 수 있다. O, H, OH의 라디칼들은 탄화수소 가스들과 강한 화학 반응을 일으킬 수 있다. 스팀 플라즈마 내의 라디칼들의 밀도는 스팀 플라즈마 위치, 온도 및 라디칼의 종류에 따라 결정될 수 있다. 이에 따른 이론적 연구는 현재 진행 중에 있다.

3. 실험 및 결과

3.1 저온 플라즈마를 이용한 수소제조

본 연구에서 저온 플라즈마를 이용한 실험은 Fig. 1과 같은 순서로 진행하였다. 반응기에 주입된 가스는 편의상 고온 로를 사용하여 플라즈마 반응기내의 가스온도를 600℃로 유지하였다. 플라즈마 발생용 전원으로는 60 Hz 수은등안정기 (Max 15 kV, 20 mA)를 사용하였다. 플라즈마 반응기의 외부 유전체로는 80 cm 길이의 석영관을 사용하였으며 본 실험에 사용한 반응기는 동축 형태(Coaxial Type)의 DBD (Dielectric Barrier Discharge)로서 전기장 세기와 전압 비율, E/V 값이 5.3으로 계산되었고 플라즈마 반응기 내부에서 발생하는 플라즈마의 상태는 코로나 방전의 형태가 됨을 실험 전에 관찰하였다. Carrier gas로서 Ar 및 He을 반응기에 주입하였으며, 반응기내의 가스 퍼지를 위해서 시작 전 30분에서 1시간 동안 He을 주입함으로써 반응기내의 잔여 공기를 제거하였다. 플라즈마 반응기로 메탄가스(CH₄)와 수증기(H₂O)를 1:2의 가스 상 부피비로 주입하면서 플라즈마를 발생시켰다. 반응이 진행되는 동안 GC(Gas Chromatography)를 사용하여 생성물에 대한 정보를 얻었다.

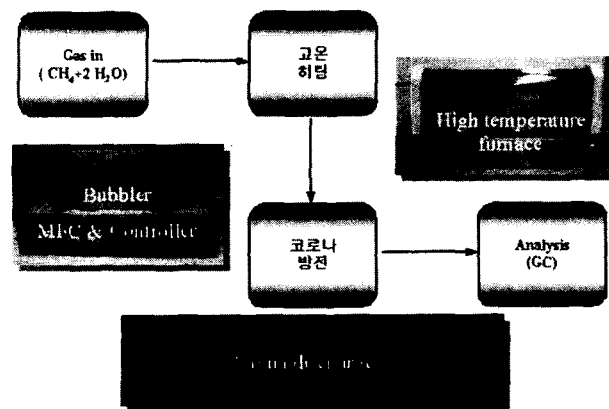


Fig. 1 Schematic Diagram of Hydrogen Preparation

Fig. 2와 3의 GC 스펙트럼에서 미 반응 탄화수소(CH₄ 포함)와 CO₂, CO, 질소, H₂ 등이 검출되었다. 메탄 Peak는 반응 후에 줄어들었으며 수소 및 일산화탄소의 Peak가 증가된 것을 볼 수 있다. 또한 칼럼의 교체사용으로 이산화탄소 및 탄화수소가 나오는 것을 Reference와의 비교 결과로 알 수 있었다. 그리고 반응기의 내부에 거뭇한 입자(Carbon Black)들이 흡착되어 있음을 확인하였다.

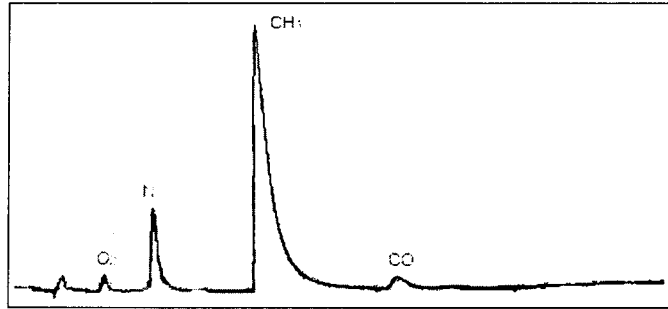


Fig. 2 Spectrum of Gas Chromatography (Before)

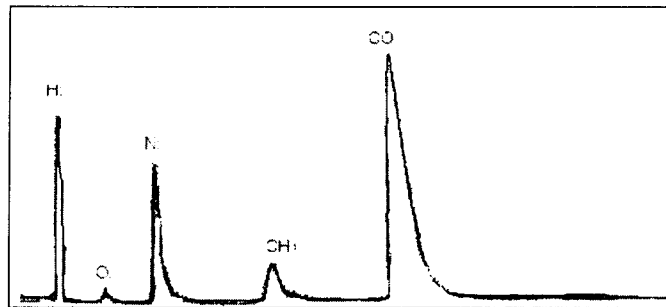


Fig. 3 Spectrum of Gas Chromatography (After)

3.2 마이크로웨이브 스팀 플라즈마 발생

마이크로웨이브 플라즈마 토치를 이용한 스팀 플라즈마 발생 실험은 1.4 kW, 2.45 GHz 한국 LG 전자 마그네트론을 이용하여 수행되었으며 파워 공급 장치는 미국 리처드슨사의 SM 745G를 이용하여 인가된 마이크로웨이브 파워를 조절하였다. 이를 위한 실험장치 개략도는 Fig. 4에 나타내었다. 마그네트론에서 발진된 마이크로웨이브는 도파관의 종단부에서 관내파장의 1/4 떨어진 위치에 설치된 방전부에서 가장 강한 전기장을 형성하여 Fig. 4에서 보이지 않지만, 점화장치에 의해 쉽게 플라즈마를 발생한다[4, 5]. 전형적인 마이크로웨이브 공기 플라즈마의 경우, 플라즈마의 온도는 5,000~6,000 K 정도이며 이때 플라즈마의 밀도는 $\sim 10^{13}/\text{cm}^3$ 이다[6]. 마이크로웨이브 파워는 1 kW가 인가되었으며 이때 반사파 파워는 3 스테브 튜너의 조절에 의해 Zero로 완전 매칭되었다. Isolator와 방향성 결합기(Directional Coupler)는 각각 마그네트론으로 반사되는 마이크로웨이브를 흡수하여 마그네트론을 보호하고 플라즈마 토치로 인가된 입사파(Pi)와 반사파(Pr)의 파워를 보여준다. Fig. 4에서 스팀발생기는 일반 가정에서 사용되는 가습기와 고온 로로 구성되었으며, 가습기에 의해 발생된 물 입자들은 Ar 가스에 의해 고온 로로 보내지고 가열되어 고온의 스팀을

만들었다. 플라즈마 토치로 주입되기 전 스팀의 온도는 섭씨 320℃ 정도로 열전대에 의해 측정되었다. 스팀 발생기와 플라즈마 토치사이의 스테인레스 스틸 튜브를 가열하여 최소한 응축 현상을 방지하였다. 이 때 주입된 Ar 가스의 유량은 5 lpm이었으며 플라즈마 토치 및 스팀 발생기의 내부를 20 분 정도 Ar 가스를 흘려주어 공기를 Purging하였다. 마이크로웨이브 플라즈마 토치에 의해 발생된 스팀 플라즈마의 라디칼(O, H, OH 등등)을 확인하기 위하여 분광기(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하였다.

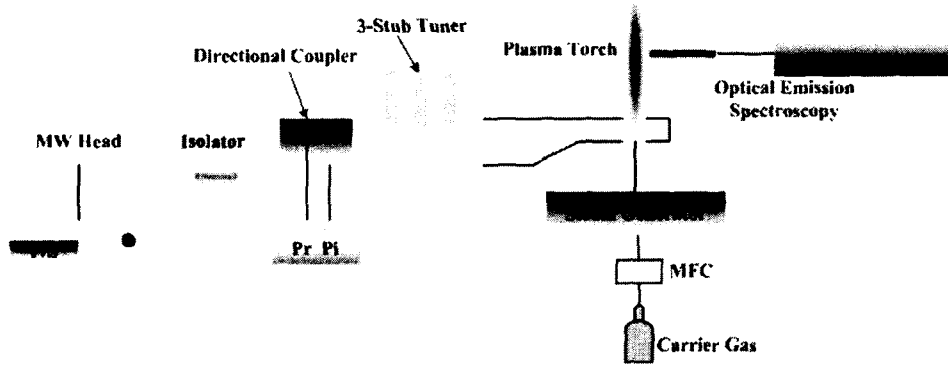


Fig. 4 Schematic Diagram of Microwave Steam Plasma System

Fig. 5는 마이크로웨이브 플라즈마 토치에 의해 발생된 스팀 플라즈마의 사진을 보여 주고 있다. 이 때 인가된 마이크로웨이브 파워는 1 kW이며 주입된 Ar 가스와 물의 양은 각각 5 lpm과 ~3 g/min 이었다. 방전관으로 사용된 석영관의 사이즈는 내경 26 mm, 두께 1.5 mm가 사용되었으며 발생된 플라즈마 불꽃의 길이는 거의 15 cm 정도에 달하였으며, 진한 오렌지색을 띠었다.

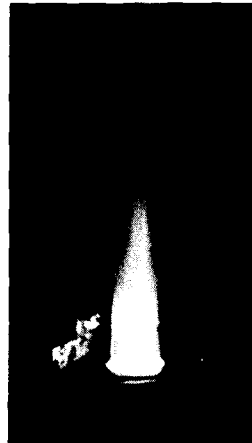


Fig. 5 Microwave Water-Steam Plasma

Fig. 6은 마이크로웨이브 플라즈마 토치로 물 스팀을 통과 시켜 얻은 250 nm와 850 nm 사이의 Emission 스펙트럼이다. 얇은 선의 스펙트럼은 Ar 가스만 주입하였을 때이며 굵은 선의 스펙트럼은 캐리어 가스로 Ar과 물 스팀을 주입하였을 때의 스펙트럼들이다. Fig. 6에서 장파장 영역 대에 전형적인 Ar 가스의 스펙트럼이 확인되었다. 물 스팀을 주입

하였을 때, OH 라디칼들은 282 nm와 309 nm에서 확인되었으며 620 nm 근처에서는 OH 라디칼의 Double 파장이 보여지고 있다. Fig. 6의 가시광선 영역에서 486.1(H_{β})과 656.3 (H_{α}) nm의 라인은 수소 원자 스펙트럼이다 [7, 8]. 산소 원자 스펙트럼 라인은 777.1 nm에서 검출되었고 이온화된 산소 분자, O_2^+ 는 420 nm 근처에서 확인되었다.

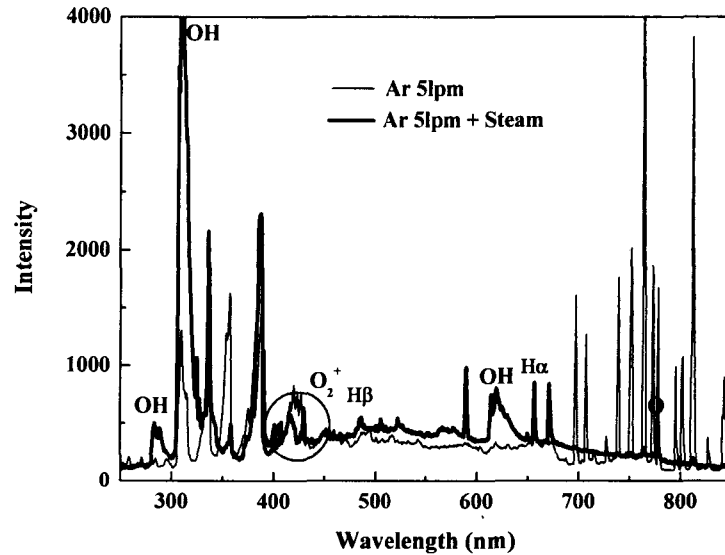


Fig. 6 Spectra Showing the Emission of Microwave Water-Steam Plasma

4. 결론

4.1 저온플라즈마를 이용한 수소제조

메탄과 수증기의 혼합가스 온도가 600 °C의 대기압 저온 플라즈마를 촉매로 사용함으로써 별도의 촉매를 사용하지 않고 수소를 생성할 수 있었으며 수소의 발생에 대한 정성적인 확인을 할 수 있었다. 이 연구를 통해 저에너지로서 플라즈마를 발생하여 수증기 개질을 통한 수소 제조의 가능성을 확인하였다. 앞으로 플라즈마에 의하여 수소를 더욱 효과적으로 발생하기 위해서는 플라즈마의 에너지가 증가되어야 하며 수소 발생의 정량적인 측정과 더불어 AC 전원에 의한 수소생성뿐 아니라, DC Pulse 플라즈마에 의한 실험이 수행될 것이다.

4.2 마이크로웨이브 스팀 플라즈마 발생

2.45 GHz, 1 kW 마이크로웨이브 플라즈마 토치로 스팀을 통과시켜 스팀 플라즈마를 발생시킬 수 있었다. Ar 가스 5 lpm과 함께 주입된 스팀 플라즈마는 15 cm 가량의 긴 플라즈마 불꽃이었으며 진한 오렌지색을 띠었다. Ar가스에 의해 주입된 물 분자는 5,000 ~ 6,000 K의 플라즈마 내에서 H, O, OH로 이온화됨을 Emission Spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 아직 확인되지 않은 스펙트럼 라인의 분석이 이루어질 것이며, 앞으로 마이크로웨

이브 파워의 증가와 순수한 스팀을 이용하여 플라즈마를 생성하고 더 나아가 수소 제조의 연구가 이루어질 것이다.

5. 참고문헌

- [1] John N. Armor: "The multiple roles for catalysis in the production of H₂" Applied Catalysis A, Vol. 176, (1999).
- [2] Charles W. Forsberg: "Hydrogen, nuclear energy, and the advanced high-temperature reactor" International J. Hydrogen Energy, Vol. 28, (2003).
- [3] L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev: "Plasma catalytic reforming of methane" International J. Hydrogen Energy, Vol. 24, (1999).
- [4] Jeong H. Kim, Yong C. Hong, Hyoung S. Kim, Han S. Uhm: "Simple Microwave Plasma Source" J. Korean Phys. Soc., Vol. 42, S876 (2003).
- [5] Yong C. Hong, Han S. Uhm: "Abatement of CF₄ by Atmospheric-Pressure Microwave Plasma Torch" Phys. Plasmas, Vol. 10, 3410 (2003).
- [6] K. M. Green, M. Cristina Borrás, P. P. Woskov: "Electronic Excitation Temperature Profiles in an Air Microwave Plasma Torch" IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 29, 399 (2001).
- [7] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon: "The Identification of Molecular Spectra" New York (1950).
- [8] B. Sun, M. Sato, J. S. Clements: "Optical Study of Active Species Produced by a Pulsed Streamer Corona Discharge in Water" J. Electrostatics, Vol. 39, 189 (1997).