

## 아크성 스트리머방전을 이용한 플라즈마 반응기의 수소발생 특성

김종석, 박재윤, 정장근, 한상보, 고희석, 박상현, 이현우

경남대학교 전기공학과

### The characteristic of Hydrogen generation by Plasma reactor using arc like streamer discharge

J. S. Kim, J. Y. Park, J. G. Jung, S. B. Han, H. S. Koh, S. H. Park, H. W. Lee

Division of electrical engineering Kyungnam University

**Abstract** – The effect of arc like streamer discharge is investigated on the hydrogen generation in the plasma reactor with multineedle - plate electrode geometry and SDR (Plasma reactor using the surface discharge). An additive of the two type (the saw type and the pellet type) was placed under the water surface to investigate the effect of the water surface conditions. The experimental results are compared in case of the reactor with and without an additive on the water surface. The generation of arc streamer discharge is more powerful with increasing applied voltage in the saw type. The maximum hydrogen production concentration is about 4300 ppm at 74 W in the SDR with additive of the saw type. Also, the Energy yield of the SDR (28990 g/kWh, 4300 ppm, 74 W) is higher than of the multineedle - plate electrode geometry (20892 g/kWh, 3300 ppm, 77 W).

### 1. 서 론

대체, 청정에너지로 그 중요성이 부각되고 있는 수소는 21세기 에너지 시스템을 실현할 수 있는 높은 가능성 을 가지고 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 개발, 차세대 발전 시스템인 연료전지의 에너지원으로 가시적인 접근 방법이 끊임없이 개발되어야 한다. 특히 석유회사의 크래킹 공정에 크게 의존하는 국내의 수소 수요처의 개발이 선행되어야 한다.

현재의 수소는 주로 화석연료로부터 Partial Oxidation steam Reforming 방식에 의해 생산되어지고 있으나, 이러한 방법들은 수소발생과 동시에 CO<sub>2</sub>를 발생시킴으로써 지구온난화에 큰 영향을 미친다[3-6]. 따라서 이러한 단점을 보완하고자 물로부터 수소를 얻는 노력을 활발하게 하고 있다. 물에서 수소를 발생시키는 방법으로는 전기분해[7], 광촉매를 이용한 광화학적 방법, 플라즈마를 이용하는 방법 등이 있다. Vladimir Lipovetsky는 물의 전기분해에 의해 수소뿐만 아니라 전력을 동시에 발

생시킬 수 있는 반응기를 고안하여 수소 발생에 영향을 미치는 반응기내 메카니즘 분석을 연구하였으며, 물의 해리에 영향을 미치는 것은 전류가 아니고 물의 온도와 부극성 영역의 크기라고 보고한바 있다[8]. 또한 플라즈마를 이용한 수소제조방법으로써 침대 평판형 반응기를 고안하고 DC전압을 인가하여 실험을 하였으며, 그 결과 국성에 따라 수소 발생량이 차이가 있으며 최대 수소 발생량은 음극이 액체상에 놓인 상태에서 47 ml/min이 발생되었다[9].

본 연구에서는 플라즈마를 이용한 방법이 수소발생에 미치는 영향을 알아보기 위해 MPER (Multi-needle to plate electrode geometry)과 NPER (Needle to plate electrode geometry)을 설계 제작하고, 제작된 플라즈마 반응기에 60 Hz 상용전압을 인가하여 발생된 아크성 스트리머 방전이 수소 발생에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 실험장치

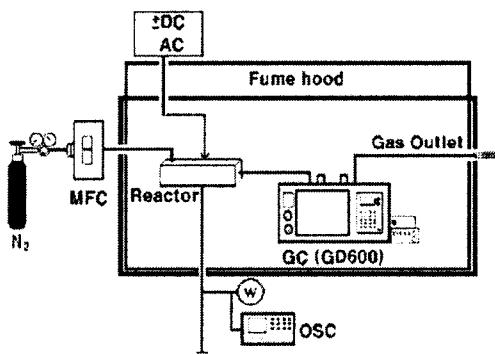


그림 1. 실험장치 구성.

본 실험에서 사용한 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 실험장치는 ±DC 100 kV, AC 100 kV, impulse 발생기의 출력전압은 최대 ±600 kVp, 유효 ±480 kVp이고 파형은 IEC표준 1.2×50 μ의 일본 Pulse사의 고전압 발생장치, 케리어 가스량을 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller), 수소 발생시 소비되는 전력 측정을 위한 전력계, 비열플라즈마 반응기(Reactor), 발생되어지는 수소량 측정 및 부산물 분석을 위한 GC(Gas Chromatograph)로 구성되어 있다. 실험에 사용된 GC는 PID방식으로 Sample loop는 2 ml, 1/16 inch를 사용하

였다. 또한 LeCroy사의 LC334A (입력임피던스  $1 M\Omega \pm 1\%$ , 최대 샘플비 1 G sample/sec) 오실로스코프를 사용하여 플라즈마 반응기에서 방전시 전류파형을 관측함으로써 시간에 따른 플라즈마의 진전과 그에 따른 수소발생의 경향을 측정하였다.

그림 2와 그림 3은 본 실험에 사용된 비열플라즈마 반응기를 나타내었다. 다중침전극 선단의 강한 전계집중에 의해 발생된 스트리머방전 에너지를 직접 물 표면에 가함으로써 효과적으로 수소를 발생시킬 수 있도록 설계되었다.

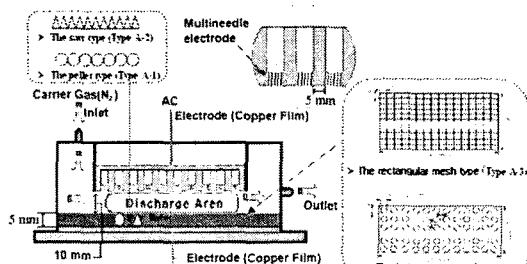


그림 2. 다중침전극형 플라즈마 반응기(MPER)

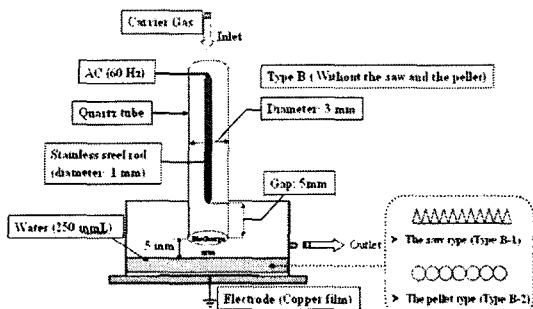


그림 3. 침대평판형 플라즈마 반응기(NPER)

## 2.2 실험방법

두 진극간의 간격을 10 mm로 고정한 반응기에 60 Hz AC전원을 인가하였다. 대기압 상태의 이 반응기에 캐리어 가스로써 MFC에 의해 조절된 N<sub>2</sub>와 He 가스를 10 sccm의 일정 유량으로 통과시켰다. 반응기 내에서 발생된 수소가스와 부산물들은 반응기 후단에 연결된 GC를 통하여 실시간으로 측정 및 분석하였다. 또한 FTIR을 이용하여 반응기 내에서 발생된 부산물들의 종류를 분석하였다. 배회 실험 후 순수 N<sub>2</sub> 및 He 가스를 충분히 흘려 노즐이나 반응기 내에 잔류하는 가스를 제거함으로써 실험오차를 줄였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 플라즈마 반응기내의 방전초기는 글로우 상태이지만 인가전압상승과 방전지속시간의 증가와 더불어 강한 아크성 스트리머 방전형태로 전환되었다. 반응기내에 형성된 아크성 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 기중 벌크 및 수표면방전이 발생되었다. 물분자와 반응가스에 수표면방전과 기중 스트리머 방전이 발생되면 물분자의 해리와 수많은 활성종들이 반응기내에 발생하게 된다. 또한 반응기내에 형성된 스트리머 방전과 강한 전계에 의해 수표면에서는 불규칙한 돌출부(Taylor cone)와 다량의 수적(droplet)[10-16]들이 발생된다.

돌출부와 수적은 반응기내 분위기에서 전계집중을 가중시키는 형상을 가지고 있기 때문에 돌출부와 수적 쪽으로 방전이 집중될 뿐 아니라 방전경로도 돌출부와 수적 쪽으로 이행하게 된다. 수표면의 돌출부에서 강한 표면방전이 발생되며 수적이 전계를 집중시켜 초기 방전이 발생되며 수적에 의해 발생된 방전은 주위 수적이 전로 역할을 하여 수적을 따라 체적파괴가 일어난다. 이처럼 다중침전극에 의한 방전은 수표면의 돌출부에 의한 강한 수표면 방전과, 수적간의 체적방전이 동시에 발생되므로 수소를 발생시키기 위한 물분자에 보다 효율적으로 방전 에너지를 주입하는데 효과적인 것으로 사료된다.

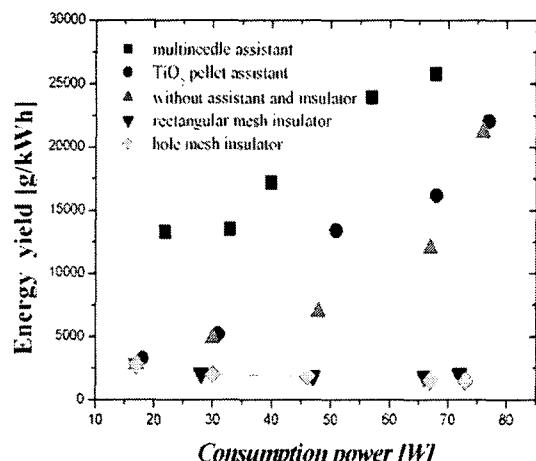


그림 4. MPER에서 수표면 조건과 소비전력에 따른 에너지이득 곡선

그림 4는 물깊이 5 mm의 MPER에서 다른 형태의 수표면 조건에 따른 수소발생 에너지이득 곡선을 나타낸 것이다. 방전에너지 주입에 따른 수표면 진동으로 반응기내에 생성되는 수표면 돌출부 및 수적이 수소 발생에 미치는 영향을 알아보기 위해 수표면상에 사각형 메쉬(Mesh)와 홀형 메쉬를 배치하였다. 그림에서 알 수 있듯이 메쉬를 배치하지 않은 경우가 메쉬를 배치한 경우보다 수소발생 에너지 이득이 높은 것으로 나타났다. 이는 수표면 진동과 수적이 생성이 수표면에 배치된 메쉬에 의해 저해됨으로써 물 해리에 필요한 에너지가 물 입자에 효과적으로 전달되지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 강한 아크성 스트리머 방전을 발생시키기 위해 다중침형과 TiO<sub>2</sub> 펠렛(Pellet)형 두 종류의 방전보조체를 반응기내의 물속에 배치한 경우가 방전 방전보조체를 배치하지 않은 경우보다 수소발생에너지 이득이 높게 나타났다. 방전 보조체 형태에 따라서는 전계집중이 보다 효과적인 방전 보조체 형상을 가진 멀티침형의 경우가 수소발생 에너지 이득이 높았다. 이는 전계집중을 가중시킬 수 있는 방전 보조체를 인가전극축과 대향하여 물속에 배치한 경우가 보조체를 배치하지 않은 경우 보다 플라즈마 반응기내에 아크성 스트리머 방전분위기 형성에 효과적인 것으로 사료된다.

그림 5는 NPER에서 방전 보조체의 배치와 형태에 따른 수소발생 에너지이득 곡선을 나타낸 것이다. 수표면상에 메쉬 배치는 수소발생에 저해되는 요인으로 작용하는 것으로 앞서 나타났기 때문에 본 실험조건에서는 방전 보조체에 따른 수소발생 특성에 대하여 조사하였다.

다중침전극형 플라즈마 반응기(MPER) 보다 침대평판형 플라즈마 반응기(NPER)에서의 수소발생량이 방전

전력을 고려해 볼 때 높게 나타났다. 이는 침대 평판형 플라즈마 반응기는 인가전극이 원통형 석영관 내에 배치된 동축 원통형 전극구조 형태이다. 이러한 전극구조는 침 전극 선단부분의 강한전계 효과와 석영관 표면의 연면방전 증대 효과를 얻을 수 있고, 강한 전계 집중에 의한 아크성 스트리머방전이 다중침전극형 보다 효과적으로 발생되어 수소발생량이 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한 NPER의 경우에서도 다중침형과  $TiO_2$  펠렛(Pellet)형 두 종류의 방전보조체를 반응기내의 물속에 배치한 경우가 방전 방전보조체를 배치하지 않은 경우보다 수소발생에너지 이득이 높게 나타났고, 전계집중이 보다 효과적인 멀티침형 방전 보조체가 수소발생 에너지 이득이 높았다.

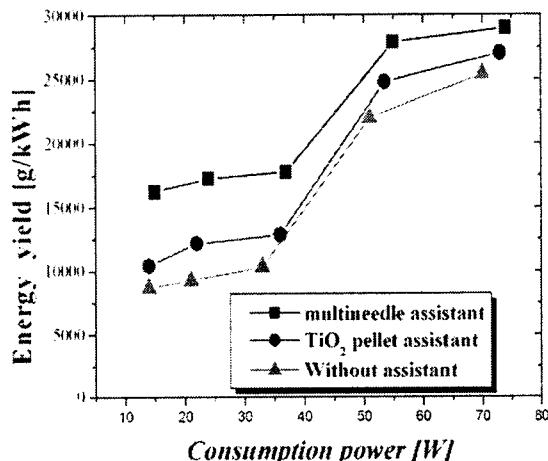


그림 5. MPER에서 수표면 조건과 소비전력에 따른 에너지이득 곡선

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MPER과 NPER의 두가지 형태의 플라즈마 반응기의 물속에 메쉬형 절연체와 방전 보조체를 배치하여 수표면 조건이 수소발생에 미치는 영향을 측정한 결과 다음과 같음을 알 수 있었다.

(1) 수표면 진동과 수직 생성을 저해하는 메쉬를 수표면에 배치한 경우 메쉬를 배치하지 않은 경우보다 수소발생 에너지 이득이 현저히 낮게 나타났다.

(2) 침형 방전 보조체를 배치한 NPER(28990 g/kWh, 74 W)과 MPER(26590 g/kWh, 70 W)에서의 수소발생 에너지이득은 방전 보조체를 배치하지 않은 경우와  $TiO_2$  펠렛(Pellet)형을 배치한 각각의 경우의 에너지 이득보다 높게 나타났다. 또한 NPER이 MPER보다 수소발생 에너지 이득이 높은 것을 알 수 있었다.

(3) 강한 전계집중 효과와 석영관 표면의 연면방전 증대 효과를 얻을 수 있는 NPER에서 보다 강한 아크성 스트리머방전이 효과적으로 발생되어 수소발생량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라구축 지원사업으로 수행된 논문입니다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] Mi-Sun Kim, "광 생물학적 물 분해 및  $CO_2$  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] Steinberg M, Cheng H. "Modern and prospective technologies for hydrogen from fossil fuels.", Int. J. Hydrogen Energy Vol.14 No.11, 1989.
- [4] Muradov NZ, "How to produce hydrogen from fossil fuels without  $CO_2$  emission.", Int. J. Hydrogen Energy Vol.18 No.3, 1993.
- [5] Fulcheri L, Schwob Y. "From methane to hydrogen, carbon black and water.", Int. J. Hydrogen Energy Vol.20 No.3, 1995.
- [6] Gaudernack B, Lynam S. "Hydrogen from natural gas without release of  $CO_2$  to the atmosphere." Int. J. Hydrogen Energy Vol.23 No.12, 1998.
- [7] 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.
- [8] Vladimir Lipovetsky, "Gaseous hydrogen production by water dissociation method". Int. J. Hydrogen Energy Vol.28, 2003.
- [9] 강구진, 이웅무 "물-수증기 계면을 통한 전기방전에 의한 수소제조", 한국수소에너지학회지, Vol. 8. No. 4, p. 155, 1997.
- [10] G. Taylor, "Disintegration of water drops in an electric field," proc. R. S. Lond. A, Math. Phys. Sci., Vol. 280, pp. 383-397, Aug. 1964.
- [11] James A. Robinson, Maurice A. Bergougnou, "A new type of ozone Generator using Taylor Cons on water surfaces," IEEE Transactions on Industry applications, vol. 34, no. 6, nov. 1998.
- [12] James A. Robinson, Maurice A. Bergougnou, "A new type of ozone generator using Taylor Cons on water surfaces," IEEE Transactions on Industry applications, vol. 34, no. 6, pp. 1218-1224, nov. 1998.
- [13] P. B. Barber et al, "Audible noise and electromagnetic radiation emitted by A. C. corona discharges form water droplets," IEE Conf. Pub., no. 189, pt. 1, pp. 134-137, 1980.
- [14] G. A. Dawson, "Electrical corona from water-drop surfaces," J. Geophys. Res., vol. 75, no. 12, pp. 2153-2158, Apr. 1970.
- [15] M. Hara and M. Akazaki, "Onset mechanism and development of corona discharge on water drops dripping form a conductor under high direct voltage," J. Electrostatics, vol. 9, no. 4, pp. 339-353, June 1981.
- [16] C. T. Phelps, R. F. Griffiths, and B. Vonnegut, "Corona produced by splashing of water drops on a water surface in a strong electric field," J. Appl. Phys., Vol. 44, no. 7, pp. 3082-3086, July 1973.