

DBD 플라즈마에 의한 연료개질 및 층류 화염 특성 변화

김은강* · 박선호* · 송영훈** · 이원남**†

The Effect of DBD Plasma on Fuel Reforming and on the Characteristics of Laminar Flames

Eungang Kim*, Sunho Park*, Young-Hoon Song**, Wonnam Lee**†

ABSTRACT

Fuel/N₂ and fuel/air mixtures were treated with non-thermal DBD plasma and the changes in characteristics of laminar diffusion flame have been observed. Flame of fuel/N₂ mixture generated more soot under plasma condition while less amount of soot was formed from fuel/air mixture flame. Luminescence spectrum and gas chromatography results confirmed that plasma energy converts a fraction of fuel molecules into radicals, which then form C₂, C₃, C₄ and higher hydrocarbon under no oxygen condition or turn into CO, CO₂ and H₂O when oxygen is present.

Key Words : Co-flow laminar flame, DBD plasma, Gas Chromatography, Fuel reforming, Soot.

최근 수십 년 동안 다양한 형태의 플라즈마를 이용하여 연소 특성을 개선하려는 연구가 수행되어 왔다.^[1] 김은강 등^[2]은 저온 플라즈마가 메탄 연료의 개질과 화염의 특성에 미치는 영향의 기본원리를 이해하기 위하여 AC DBD(Dielectric Barrier Discharge) 방식을 이용한 단순화된 저온 플라즈마 동축류 버너를 제작하였다. 이를 통하여 저온 플라즈마의 연료개질 효과에 따른 메탄 동축류 확산화염의 특성변화를 보여주었다. 본 연구에서는 저온 플라즈마에 의한 탄화수소 연료의 조성변화를 실측하여 층류 화염 특성과의 상관관계를 고찰하였다. 실험에는 메탄, 에틸렌, 프로판 연료가 사용되었으며, Fig. 1은 저온 플라즈마 동축류 버너와 플라즈마에 의해 버너 내부에 형성된 스트리머(streamer)의 모습을 보여준다.

플라즈마의 적용에 따른 화염 특성의 변화를 알아보기 위하여 DSLR 카메라(NIKON, D-100)

를 사용하여 화염의 직접사진을 얻고 이를 Fig. 2에 나타내었다. 실험에서 플라즈마를 형성하기 위하여 공급된 전력은 80W (오존텍, 3-5kV)이다.

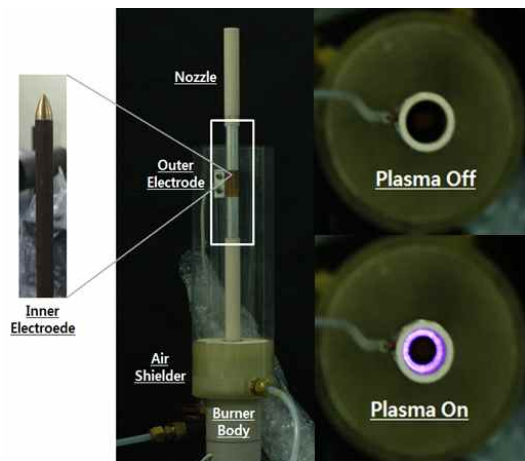


Fig. 1 Non-thermal plasma co-flow burner and the plasma streamers.

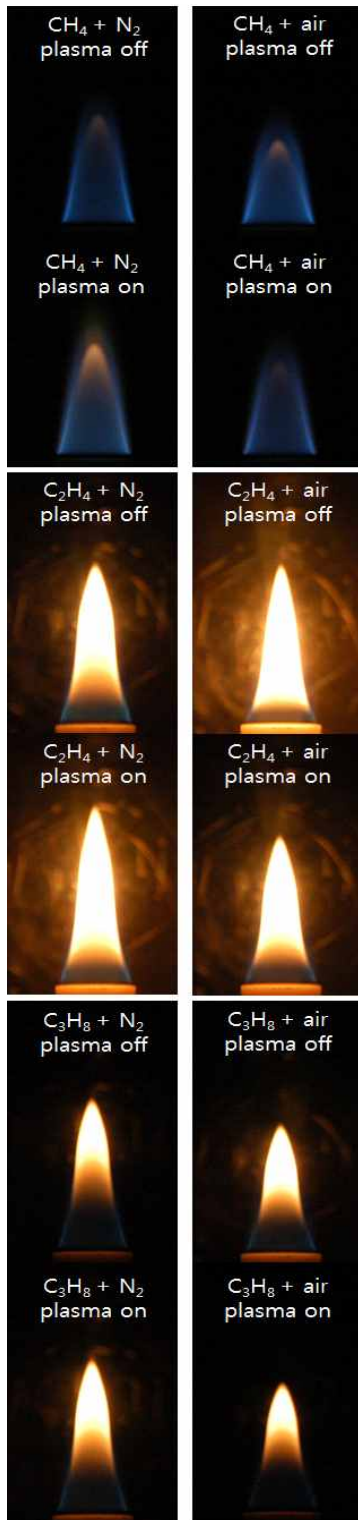


Fig. 2 Diffusion flames with or without DBD plasma.

플라즈마의 On/Off 상태에 따른 3가지 연료의 화염 특성변화를 관찰하기 위한 연료/질소 또는 연료/공기 혼합기의 조성과 유량은 Table 1에 주어졌다. Fig. 2에 의하면 플라즈마를 적용시킨 연료/질소 혼합기에 의한 확산화염은 연료의 종류에 관계없이 매연의 증가에 의한 열복사 신호 증가로 화염이 밝아지는 것을 알 수 있다. 반면에 연료/공기 혼합기에 플라즈마를 적용시키면 화염이 다소 어두워짐을 관찰할 수 있다. 이는 산소가 존재하는 조건에서는 플라즈마의 영향으로 확산화염의 매연생성 메커니즘이 억제되는 것으로 해석된다.

Table 1 Experimental conditions

Fuel	Flow rate (sccm)	Gas added
CH ₄	125	N ₂ (142 sccm) or Air (165 sccm)
C ₂ H ₄	96	
C ₃ H ₈	56	

저온 DBD 플라즈마에 의한 연료개질 과정에서 질소, 산소, 그리고 연료의 반응성을 알아보기 위하여 고해상도 분광기(High-Resolution Spectrometer, Ocean Optics, HR2000)를 이용하여 플라즈마 발광(luminescence)신호의 스펙트럼을 측정하였다. 질소 플라즈마의 발광 스펙트럼은 Fig. 3과 같이 $\lambda = 337\text{nm}$ 를 포함한 여러 과정에서 peak band가 나타나며, 이는 전극 사이에서 여기(excitation)된 질소 분자가 안정화되면서 방출되는 신호이다.^[3] 같은 유량의 공기 플라즈마의 스펙트럼은 질소와 유사한 경향으로 나타나되 강도는 질소의 25% 수준임을 알 수 있다. 공기 중 질소의 비율이 대략 80%임을 고려하면, 질소로부터 방출되는 에너지의 상당수가 산소에 의해 흡수됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 메탄/공기 그리고 메탄/질소 혼합기의 플라즈마 스펙트럼을 Fig. 3의 공기 스펙트럼과 비교한 그래프이다. 메탄이 존재할 경우 혼합기체의 종류에 관계없이 발광신호의 세기가 공기 스펙트럼에 비해 매우 낮음(<15% at 337nm)을 확인할 수 있다. 이는 질소로부터 방출되는 에너지가 산소의 반응 보다는 연료의 화학적 반응에 더 활발히 사용되어지는 것으로 해석된다. 이를 바탕으로 플라즈마에 의한 화학적 반응성은 $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{CH}_4$ 의 순으로 판단된다.

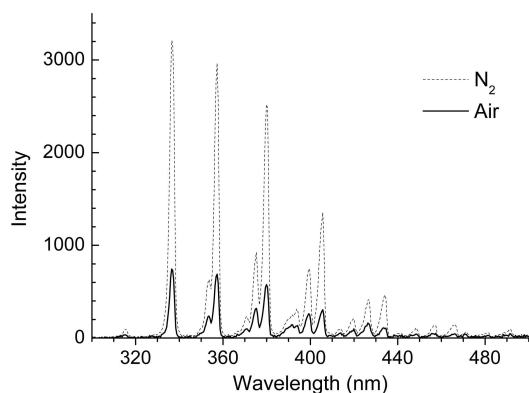


Fig. 3 Luminescence spectrum of N_2 and air under plasma.

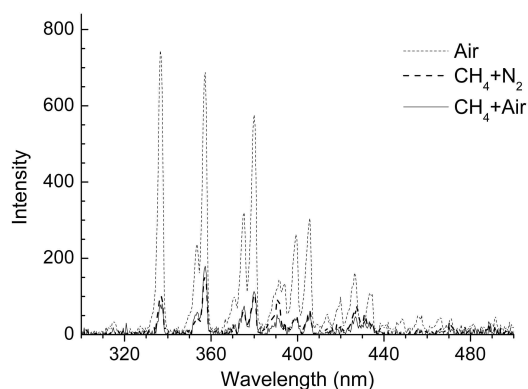


Fig. 4 Luminescence spectrum of air, CH_4/N_2 and CH_4/air under plasma.

저온 DBD 플라즈마에 의해 화염의 특성이 변하는 이유와 연료개질 효과에 대한 관련성을 알아내기 위하여 화염이 없는 상태에서 플라즈마에 따른 연료 조성의 변화를 GC(Gas Chromatography, Agilent Technologies Micro GC490)를 사용하여 측정하였다. 플라즈마에 의한 순수 질소의 화학적 변화는 없음을 확인하였으며, 플라즈마 적용 전후 질소의 함량을 기준으로 연료/질소 및 연료/공기 혼합물의 조성을 측정, 계산하였다. Fig. 5는 플라즈마의 적용에 따른 탄화수소 연료의 전환성(conversion ratio, %)을 보여주며, 식(1)은 이에 대한 계산식을 나타낸다. 연료에 공기가 첨가되었을 때 질소에 비해 더 많은 전환이 일어나며, $CH_4 < C_3H_8 < C_2H_4$ 의 순으로 전환성이 높음을 알 수 있다.

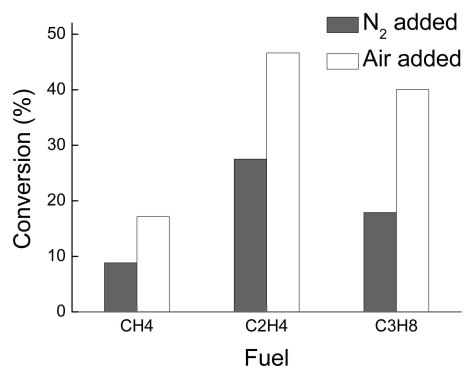


Fig. 5 Conversion ratio of each fuel during plasma fuel reforming process.

따라서 발광신호 측정 결과를 함께 고려한 반응성 경향은 식(2)의 순서로 나타낼 수 있다.

$$N_2 < O_2 < CH_4 < C_3H_8 < C_2H_4 \quad (2)$$

GC 측정결과에 의하면 연료/공기 혼합물에 플라즈마를 가할 때 O_2 함량이 플라즈마 적용 전에 비해 크게 감소하였다. 예를 들어 에틸렌/공기의 경우 O_2 가 플라즈마 적용 전 함량의 6%만 남아 있는 것으로 확인되었다. 이에 따라 플라즈마에 의해 반응성이 높은 연료들이 먼저 라디칼화 하고, 이들이 새로운 탄화수소를 형성하거나 O_2 와 반응하여 여러 형태의 산화물을 만드는 것으로 생각할 수 있다.

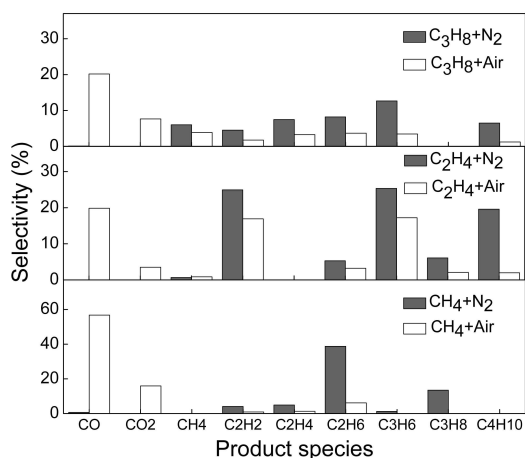


Fig. 6 Selectivity of carbon species during plasma fuel reforming process.

Fig. 6은 플라즈마의 적용에 의해 연료/질소, 연료/공기 혼합기로부터 생성된 여러 탄소 화합물의 변환 선택성(selectivity, %)을 나타낸다. 선

택성은 식 (3)으로 표시된다.

$$Selectivity(A) = C_{in}A \times \frac{mole(produced A)}{mole(converted C_xH_y)} \times 100(\%) \quad (3)$$

메탄/질소 혼합기에서는 메탄의 일부가 C_2H_6 로 가장 많이 변환되며, 에틸렌/질소 혼합기에서는 에틸렌의 일부가 C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_{10} 로 변환됨을 알 수 있다. 프로판/질소 혼합기에서는 프로판의 일부가 C_3H_6 로 가장 크게 변환됨을 알 수 있다. 이처럼 연료/질소 혼합기의 경우 플라즈마의 영향을 받게 되면 C_2 , C_3 , C_4 계열으로의 변환이 이루어지며, 이로 인해 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 매연의 증가로 화염의 열복사 신호가 증가하는 것을 확인하였다. 반면에 연료/공기 혼합기의 경우 연료가 탄화수소 계열 보다는 CO와 CO_2 로 변환되는 것을 알 수 있다. 즉 산소가 존재하는 조건에서는 플라즈마의 영향으로 연료의 일부가 H_2 , CO 및 CO_2 로 전환되고^[4,5] 이에 따라 확산화염의 매연생성 메커니즘이 억제되어 Fig. 2에서와 같이 매연의 감소로 인해 화염의 열복사 신호가 감소하는 것을 알 수 있다. 연료/질소 혼합기의 경우 연료 변환과정에서 발생하는 H_2 를 포함한 전체 물수가 증가하여 Fig. 2에서와 같이 화염이 길어진다. 연료/공기 혼합기의 경우 플라즈마 발생 시 버너와 GC 측정 장치를 연결한 관내에 물이 응축되는 현상이 관찰되는데, 이는 연료의 수소 성분이 H_2 뿐만 아니라 산소에 의해 H_2O 로도 변환됨을 나타낸다.

후 기

본 연구는 해양수산부의 연구장비 개발 및 인프라구축사업의 “선박 유증기 회수설비(SVRU) 개발 및 회수제품 연료화 사업”지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. M Starikovskaia, “Plasma assisted ignition and combustion,” J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 2006, R265-R299.
- [2] 김은강, 안태국, 박선호, 송영훈, 이원남, “저온 플라즈마의 연료개질 효과에 따른 메탄 동축류 화염의 특성 변화”, 한국연소학회 춘계학술대회 초록집, 2014, pp.311-313.
- [3] K. V. Kozlov, R. Brandenburg, H.-E. Wagner, A. M. Morozov and P. Michel, “Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N_2/O_2 mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy”, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2005, pp. 518-529.
- [4] L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, C. O'Brien and S. Hochgreb, “Plasma reforming of methane,” Energy and Fuels 12, 1998, pp. 11-18.
- [5] Sungkwon Jo, Dae Hoon Lee and Young-Hoon Song, “Effect of gas temperature on partial oxidation of methane in plasma reforming,” International Journal of Hydrogen Energy 38, 2013, pp. 13643-13648.