특집 플라즈마 프로세스 최신 기술동향

대기 오염 물질 제어를 위한 방전 플라즈마의 응용

곽동주〈경성대 전기전자공학과 교수〉

1. 서 론

전기적으로 중성인 기체에 전기 에너지를 주입하면 전자나 이온 등의 하전입자와 여기상태의 활성화 입자를 포함하는 플라즈마가 발생한다. 그 결과 플라즈마는 여러 가지의 열역학적인 그리고 전자기적 혹은 화학적 특성을 나타내게 된다. 즉 전리기체로 알려진 플라즈마는 그 구성 입자의 높은 운동 에너지 및 열에너지, 그리고 전기적 도전성, 플라즈마 파동성 등의 특성을 활용하여 많은 산업 분야에 응용되고 있다. 표 1에 플라즈마의 제 특성과 응용분야를 정리하여 나타낸다. 본보에서는 이들 응용 분야 중 특히 대기 오염 물질 제어를 위한 비평형 방전 플라즈마의 반응기에 대하여 간략히 해설한다.

2. 대기 오염 물질 제어

최근 CO_2 및 CH_4 등의 지구 온난화 가스와 산성비의 주요 원인이 되는 NOx 및 SOx 등의 연소 가스의 농도를 줄이고자 하는 연구가 다각적으로 검토되어 오고 있다. 그러나 이들 유해 가스는 일반적으로 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석연료의 소비에 의하여 배출되기 때문에 단순한 삭감은 경제활동의 위축을 의미하는 것으로, 이들 가스를 생물학적, 화학적, 그리고 전기적 방법 등에 의해 유익한 물질로 변환, 고정하여 재활용하고자 하는 요구가 강하게 제기되고 있다[1].

예를 들어 대기 중의 이산화탄소 농도의 저감책으로는 우선 혼합가스에서 이산화탄소를 분리, 회수하는 공정을 시작으로 고형화 공정, 그리고 다른 유익한

표 1. 플라즈마의 특성과 이를 이용한 응용 분야

	플라즈마의 주요 특성	응	용	분	야
플라즈마	열적 특성	- 플라즈마 및 방전 가공	- 초미립자 제조	- 유해물질 처리	- 플라즈마 정련
	압력	- 방전성형	- 내연기관	- 핵융합로	
	운동 에너지	- 열전자 발전	- 플라즈마 에칭	- MHD 발전	
	하전입자의 도전성	- MHD 발전	- 전력설비 보호	- 스위칭 소자	
	하전입자의 전자력	- 전자파 발진기	- 플라즈마 가속기	- 로켓 엔진	
	플라즈마 파동	- 전자파 발진기	- 플라즈마 가속기		
	정전기	- 전기집진기 및 도장			
	여기 및 하전입자의 방사	- 분광 분석기	- 조명 및 디스플레이	- 리소그라피	- 레이저
	여기 및 하전입자의 화학활성	- 플라즈마 CVD	- 플라즈마 에칭	- 유해물질 처리	

물질로 변환하는 공정을 들 수 있다. 즉, 이산화탄소의 분리공정으로는 흡착분리공정(PSA공정 : Pressure Swing Adsorption)이 개발되어 실용화 되고 있으며, 이산화탄소의 고형화 기술은 5개의 요소기술(이산화탄소의 분리 및 회수, 액화 혹은 고화, 화학적 변환 및 고정화, 생물학적 고정화, 저장화)을 조합하여 여러 종류의 고형화 공정이 검토되고 있다[2].

그러나 회수된 이산화탄소를 유익한 물질(일산화탄소와 산소 또는 탄소와 산소)로 변환시키는 과정에 대한 확립된 기술 및 최적의 처리방법은 아직 제안되고 있지 않으며, 방전 플라즈마에 의한 탄산가스의 환원 및 재자원화에 대한 제안이 주목을 끌고 있다. 이 경우 검토되고 있는 방전 양식(Discharge Mode)으로는 코로나 방전(Corona Discharge)을 비롯하여 무성방전(Silent Discharge) 그리고 연면방전(Surface Discharge) 등이 제안되고 있으며 그림 1에 한 예로 코로나 방전 플라즈마에 의한 CO_2에 대한 처리 과정의 개념도를 나타낸다.

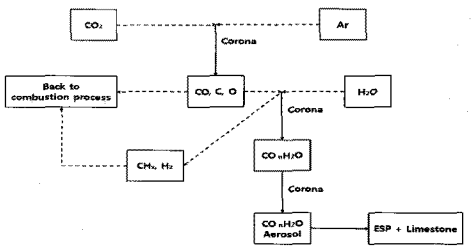


Fig. 1. Schematic of CO_2 removal process by corona discharge plasma

3. 코로나 방전 플라즈마의 발생 및 종류

침-평판전극과 같은 불평등전계 중에는 코로나 방전과 같은 부분 방전(partial discharge)이 안정적으로 존재할 수 있으며, 전로 파괴에 도달하기 전에 여러 가지의 복잡한 과정을 거친다. 코로나 방전이란 방전에 의해 발생한 공간전하(space charge)가 방전 영역 중의 최대 전계강도를 억제함으로써 안정적으로 유지될 수 있다. 따라서 코로나 방전의 발생 및 유지 메카니즘도 공간전하의 형성과정을 비롯하여 전계분포 및 전극 구조, 인가전압 파형, 그리고 인가전압의 크기와 극성 등에 의해 다르다고 볼 수 있다. 예를 들어 (+)침 대 평판 전극의 경우 방전은 전압이 증가함에 따라 전자사태(electron avalanche)가 스트리머(streamer) 형태가 되어도 공간전하에 의해 진전을 정지하면 맥동전류가 나타나는 burst pulse corona로 시작되어 streamer corona, glow corona를 거쳐 전로 방전으로 진전된다. 반면 (-)침 대 평판전극의 경우 파형이 매우 급준하면서 규칙 바른 형태인 Trichel pulse corona의 특징이 나타난다. 그림 2에 코로나 방전의 외관을 나타낸다[3].

한편, 일반적으로 플라즈마 반응기를 제작하는 데에는 보다 넓은 면적에 플라즈마를 발생하여 많은 반응을 기대하는 경우와 좁은 방전 채널의 플라즈마를 발생하여 강력한 반응을 기대하는 두 가지의 설계 개념이 있다. 하전 입자에 효과적으로 에너지를 전달하기 위한 반응기의 전극 구조로는 침-평판 전극, 침-침 전극, 동축형 그리고 선-원통 전극(wire duct type) 등이 있다. 또한 전원으로는 직류, 교류뿐만 아니라 펄스 전원도 많이 사용되고 있다.

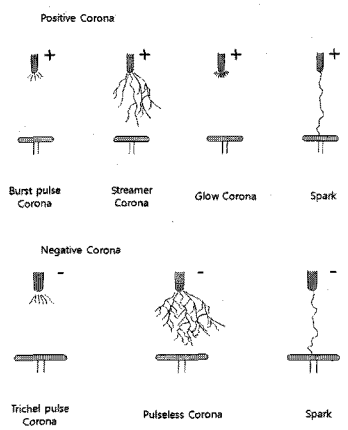


Fig. 2. Schematic of types of corona discharges

3.1 침-평판 반응기

여러 형태의 침-평판 반응기가 개발되어 왔다. 대표적인 것이 다중 침-평판 전극(multi point-plane electrode)의 형태로써 전극 간격은 수 [mm] 정도로 매우 좁으며 코로나 방전시 가스 유량은 약 100[m/sec] 정도로 비교적 빠른 편이다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 위 부분의 침 전극(음극)과 아래 부분의 평판 전극(양극)은 아크릴 스페이서로 전기적으로 절연되어 있으며 전류 제한 저항을 통하여 직류 전압이 침 전극에 인가되어 코로나 방전이 형성된다. 이 반응기의 전형적인 전계강도는 18[kV/cm]이며, 평균전류밀도는 1.0[mA/point] 정도이다[4].

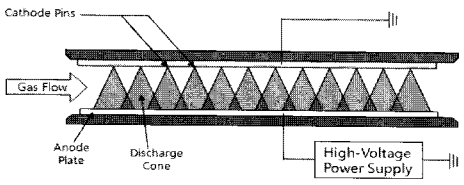


Fig. 3. Corona discharge plasma reactor with point-plane electrodes

다침-평판 전극계의 경우 최대의 문제점은 코로나 방전 플라즈마의 바이패스 현상(electrical sneakage)이다. 이를 억제하기 위하여 Yamamoto 등은 7[mm]의 좁은 전극 간격을 갖는 triangle 모양의 코로나 방전관을 제작하여 플라즈마 입자에 의한 보다 효과적인 반응을 성공하기도 하였다[5].

3.2 Corona Torch

스트리머 코로나 방전모드를 이용하여 가능한 플라즈마의 반응 공간을 넓게 한 것이 코로나 토치(corona torch)이다. 이것은 그림 4에 나타낸 바와 같이 두 개의 작은 직경의 hollow 전극을 이용하여 반응 가스의 흐름을 아래 부분의 원통형의 hollow 형의 전극에서 위 부분으로 향하게 되어 있다. 따라서 모든 반응 가스는 코로나 방전 플라즈마 영역을 통과하고 있다. 이 반응기의 장점은 전극 주변부에서의 높은 가스 유량으로 전극은 자연 냉각이 가능하여 안정된 방전의 발생 및 유지 그리고 안정된 화학 반응이 가능하다는 점이다[6].

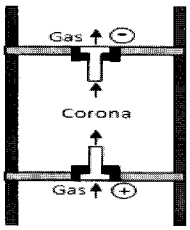


Fig. 4. Corona torch plasma reactor

원통형 관의 가장자리에 매우 가는 침 전극을 배치한 모세관 모양의 방전관을 이용하여 스트리머상의 코로나 혹은 연속적인 스파크 방전에 의한 반응기도 개발되었다. 그 개념도를 그림 5에 나타내었다. 이 반응기는 침-평판 전극계의 경우와 비교하여 반응 공간은 넓은 편이나 반응기 내의 압력 구배가 작아 균일한 반응을 기대할 수 있는 장점이 있으며, 또한 화학적 반응에 필요한 가스의 잔류 시간이 작아 효율적인 반응기로 인식되고 있다[7].

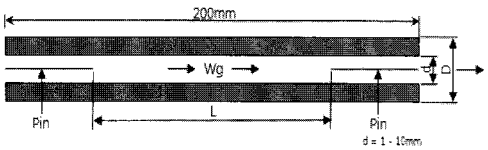


Fig. 5. Capillary tube plasma reactor

3.3 Bed Reactor

높은 유전율을 가진 강유전 펠렛을 반응기 내에 충진하여 교류 전압을 인가하면 유전체의 분극으로 인하여 방전관 내부에 강한 전계가 형성되며, 고속 전자

및 높은 에너지의 이온이 발생하게 된다. 이러한 원리를 이용한 반응기도 유해 가스의 처리에 많이 활용되고 있다. 강유전성 펠렛으로는 $BaTiO_3$를 비롯하여 $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ 등이 많이 이용되고 있다[8]. 그림 6에 그 개념도를 나타내었다.

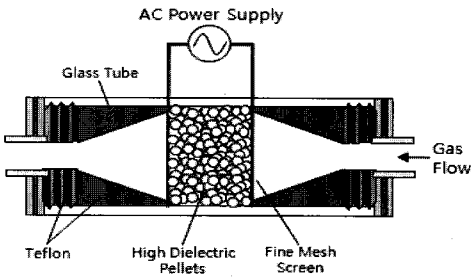


Fig. 6. AC packed bed plasma reactor

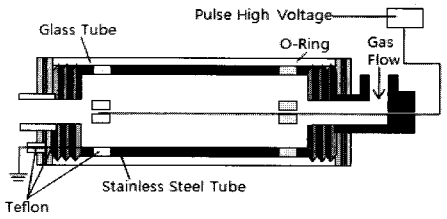


Fig. 7. pulse wire-duct plasma reactor

구형 펠렛의 경우 인가된 전계로 인해 인접한 펠렛과의 사이에 전계가 강화되어 국부적인 미소 방전을 일으키게 되며 유전체 펠렛의 높은 유전율 때문에 이러한 효과는 강화된다. 만약 유전율이 상대적으로 낮은 글래스 펠렛을 사용하면 활발한 미소방전이 일어나기 이전에 스파크가 진행되므로 유전체의 역할을 기대하기 어렵다[9]. Bed reactor의 경우 전원 주파수 또한 매우 중요하다. 대체로 수 천 Hz 정도의 주파수가 효과적으로 보고되고 있다.

3.4 동축 실린더 및 선-평판 플라즈마 반응기

펄스 폭 1[μs] 이하의 또한 전압 상승 시간이 매우 짧은 전원의 경우 반응기 내에 전로 파괴에 이르기 이전에 고전계가 형성되어 매우 효과적으로 고속 전자를 생성할 수 있다. 즉, 펄스 전압의 상승 시간이 빠르면 직류 전압의 경우에 비해 통계적 지연시간을 줄일 수 있으며, 또한 코로나가 개시되기 직전의 전계강도는 매우 강하게 형성되어 주어진 압력 조건하에서 플라즈마 중의 무거운 이온이 에너지를 얻기 전에 고속 전자의 생성이 가능하다. 이는 반응에 필요한 일정 농도의 전자를 형성하는데 보다 적은 외부 에너지가 필요하게 되며 주어진 전계 조건하에서 전자의 에너지도 직류 전압의 경우에 비해 증가함을 의미한다. 또한 이 경우 높은 전자 밀도 및 전자의 에너지의 형성이 가능하면 공간전하 효과의 적절한 제어에 의해 많은 전자를 반응기 공간 내에 균일하게 분포할 수 있으며 결국 반응기를 대형화 할 수 있는 장점도 있다. 그림 7에 전형적인 방전관을 나타낸다.

3.5 Silent Discharge Plasma Reactor

무성 방전은 한 쌍의 전극에서 한쪽 또는 양쪽전극의 표면을 유전체로 감싸고 전극간에서 직접 방전이 일어나지 않도록 해 두고 교류 고전압을 가한 경우의 기체 방전 양식이며 배리어 방전(barrier discharge)이라고도 한다.

전극간에 1기압 정도 이상의 기체를 채워 교류 고전압을 인가하면 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 매우 가느다란 스트리머(streamer) 광줄기가 발생한다. 이 때 스트리머의 전하는 전계로부터 힘을 받아 각각 반대 극성의 전극으로 이동하게 되나, 전극의 전면에 유전체가 존재하므로 전하는 바로 전극으로 흘러 들어가지 않고 그림에 나타낸 것과 같이 고체 표면에 축적되는데 이것을 벽전하(wall charge)라 한다. 벽전하가 증가해 기체 속의 전계가 떨어지면 방전은 그치게 되나, 다음 반 사이클에서는 그림 8과 같이 전극의 전계와 벽전하의 전계 방향이 일치하므로 용

이하게 방전이 일어난다. 즉, 한번 방전을 일으키면 그 후에는 낮은 전압에서도 방전은 유지할 수 있다. 일반적으로 무성 방전은 수 [kHz]의 전원이 사용된다.

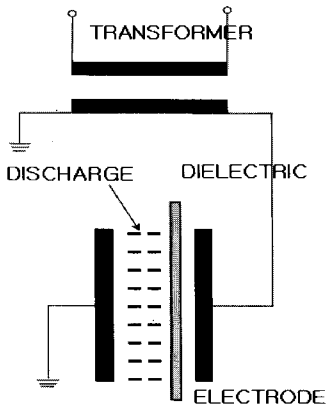
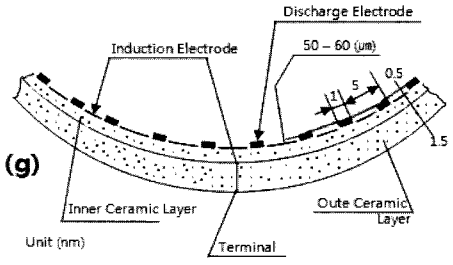


Fig. 8. Silent discharge plasma reactor

3.6 Surface Discharge Plasma Reactor

전형적인 연면 방전 플라즈마 반응기[10]를 그림 9에 나타낸다. 그림에서 접지전극으로는 필름형의 텅스텐 도전막을 이용하고 있으며 여러개의 줄무늬 모양의 고전압 전극이 반응기(세라믹 관) 내부에 위치하고 있다. 일반적으로 수 [kHz]의 교류전압이 사용된다.



4. 결 론

플라즈마는 전자나 이온 등 그 구성 입자의 높은 운동 에너지 및 열에너지, 그리고 전기적 도전성, 플라즈마의 파동성 등의 특성을 활용하여 많은 산업 분야에 응용되고 있다. 이들 응용 분야 중 특히 대기 오염 물질 제어를 위한 비평형 방전 플라즈마의 반응기에 대하여 간략히 해설하였다. 일반적으로 플라즈마 반응기를 제작하는 데에는 보다 넓은 면적에 플라즈마를 발생하여 많은 반응을 기대하는 경우와 좁은 방전 채널의 플라즈마를 발생하여 강력한 반응을 기대하는 두 가지의 설계 개념이 있으며, 하전 입자에 효과적으로 에너지를 전달하기 위한 반응기의 전극 구조로는 침-평판 전극, 침-침 전극, 동축형 그리고 선-원통 전극(wire duct type) 등이 있고, 또한 전원으로는 직류, 교류뿐만 아니라 펄스 전원도 많이 사용되고 있다.

Reference

[1] M. Bernie, et. al., "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control", 1992, pp.1.
[2] 荒川裕測, "炭酸ガス問題と觸媒の役割", 觸媒, 31, pp.558, 1989.
[3] M. Hara, "High Voltage Engineering", pp.57.
[4] H. Castle, et. al., Westinghouse Co., Final Report, No. DAAA09.
[5] T. Yamamoto, et. al., IEEE Trans. Ind. Appl. 25, pp. 743.
[6] I. Maezono, et. al., IEEE Trans. Ind. Appl. 26, pp. 651.
[7] T. Palotai, et. al., Proc. 2nd Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem. pp. 143.
[8] A. Mizuno, et. al., J. Electrostatics 25, pp. 97.
[9] T. Yamamoto, et. al., IEEE Trans. Ind. Appl. 28, pp. 528.
[10] S. Masuda, et. al., Radiat. Phys. Chem. 17, pp. 223 .

◇ 저 자 소 개 ◇

곽동주(郭東周)

1958년 6월 20일생. 1983년 건국대학교 전기공학과 졸업. 1985년 동대학 대학원 졸업(석사). 1989년 일본 구주대학 대학원 졸업(박사). 1989~1990년 Senior Researcher, EMR Division, KERI. 1990년~현재 경성대학교 전기전자공학과 교수. 1997~1998년 Visiting Scholar, Dept. of EECE at Texas Tech Univ.