

플라즈마 토치를 이용한 이산화탄소 분해특성과 첨가제의 영향

Characteristics of Carbon Dioxide Destruction with a Plasma Torch and Effect of Additives

김 성 천 · 전 정 현 · 전 영 남*

조선대학교 환경공학부

(2013년 2월 22일 접수, 2013년 4월 15일 수정, 2013년 5월 5일 채택)

Seong Cheon Kim, Jeong Hyeon Jeon and Young Nam Chun*

Department of Environmental Engineering, Chosun University

(Received 22 February 2013, revised 15 April 2013, accepted 5 May 2013)

Abstract

To decompose carbon dioxide, which is a representative greenhouse gas, a plasma torch was designed and manufactured. To examine the characteristics of carbon dioxide decomposition via plasma discharge, a case wherein pure carbon dioxide was supplied and a case wherein methane and/or TiCl_4 were injected as additives were investigated and compared. The carbon dioxide and methane conversion rate, energy decomposition efficiency, produced gas concentration, carbon monoxide and hydrogen selectivity, carbon-black and TiO_2 were also investigated.

The maximum carbon dioxide conversion rate was 28.9% when pure carbon dioxide was supplied; 44.6% when TiCl_4 was injected as an additive; and 100% percent when methane was injected as an additive. Therefore, this could be explained that the methane injection showed the highest carbon dioxide decomposition.

Furthermore, the carbon-black and TiO_2 were compared with each commercial materials through XRD and SEM. It was found that the carbon-black that was produced in this study is similar for commercial materials. It was found that the TiO_2 that was produced in this study is suitable for photocatalyst and pigment because it has mixed anatase and rutile.

Key words : Plasma torch, Greenhouse gas, Carbon dioxide, Carbon-black, Titanium dioxide

1. 서 론

산업사회의 발달로 화석연료의 사용이 크게 늘면서 대기 중으로 배출되는 이산화탄소의 양도 증가하여 지구온난화를 더욱 심화시키는 요인으로 작용하

고 있다. 우리나라는 “녹색성장기본법”에 명시해서 현재 온실가스목표관리제에 의해 향후 2020년 배출 전망치(BAU) 대비 온실가스 30%를 줄여야 하므로 이를 위해 이산화탄소 저감기술이 필요한 실정이다.

이산화탄소는 열역학적 계산을 통해 약 1,500°C에서 화학적 결합이 깨지는 것으로 알려져 있으며, 탄소와 산소로의 분해는 약 5,000°C 이상에서 가능한 것으로 알려져 큰 에너지를 공급해야만 분해가 가능

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-230-7156, E-mail : ynchun@chosun.ac.kr

하다 (Indarto *et al.*, 2007).

이산화탄소 처리에 대한 연구는 주로 CCS (carbon capture & storage)와 이산화탄소 저장 기술에 대한 연구로 진행되고 있다.

CCS는 이산화탄소를 분리·포집 한 후 압축 및 수송하는 과정을 거쳐 육상 또는 해양지중에 안전하게 저장 혹은 유용물질로 전환하는 기술이다. CCS는 기존 에너지 공급 및 산업구조를 당분간 유지하면서도 이산화탄소 배출감축 요구량을 의무감축 기간 내에 실현시킬 수 있는 대안으로서 그 중요성이 더욱 강조되고 있다. 그러나 이산화탄소 저장 시 누출 위험성과 수송 및 저장 공간 확보에 따른 경제적 비용을 단점으로 가지고 있다.

이산화탄소 저감에 관한 연구로는 촉매 분해법 (Jin *et al.*, 2008), 전기-화학적 분해법 (Hirata *et al.*, 2012), 그리고 생물학적 고정화법 (Chiu *et al.*, 2008) 등의 연구가 제시되고 있다. 촉매 분해법은 철, 구리, 팔라듐 등 금속산화물이 담지된 촉매를 사용하여 이산화탄소를 일산화탄소와 산소로 전환한 뒤 메탄과의 반응을 통해 석유화학 공업에서 원료가 되는 수소와 일산화탄소를 생산할 수 있다. 이 반응은 흡열반응으로 높은 에너지를 요구하고 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화 문제가 적고 촉매의 재생 회수율이 높은 조건이 필요하다. 전기-화학적 분해법은 전해환원 반응 장치에서 이산화탄소의 환원반응에 의해 개미산, 메탄올, 에탄올 등으로 전환하는 방법이다. 그러나 전극 재질, 전해질의 조성, 온도, pH 등에 대한 영향이 큰 문제로 시스템의 대형화가 효과적으로 이루어지지 않고 있다. 생물학적 고정화법은 미생물 또는 미세조류에 의해 이산화탄소를 유기물질로 고정화 하는 방법이다. 그러나 미생물 및 조류의 성장속도가 느리고, 오염으로 인한 생물량 및 불안정성과 다량의 이산화탄소를 제거하기 위해서는 넓은 공간이 필요하다.

상기 연구와 더불어 플라즈마를 적용한 코로나 방전 (Wen and Jiang, 2001), 유전체방전 (Li *et al.*, 2004) 등 이산화탄소를 직접 분해하는 방법과 이산화탄소 개질 (Kim *et al.*, 2010; Chun *et al.*, 2009, 2008)에 대한 연구가 시도 되었다.

플라즈마에 의한 이산화탄소 분해 반응은 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 높은 에너지를 갖은 화학종과 이온들 (O^+ , O_2^+ , CO^+)이 생성된다 (Indarto *et al.*, 2007).



이러한 플라즈마 기술 중 고온 플라즈마 토치는 전극 사이에 불활성 가스를 투입함으로써 안정된 아크를 형성하고 높은 온도를 나타내기 때문에 많은 연구자들에 의해 폐기물 용융 및 난분해성 물질 분해에 연구되고 있다. 고온 플라즈마 토치는 큰 에너지 공급이 필요한 단점이 있지만 빠른 시동 특성과 플라즈마 중심에서의 기체 온도는 약 20,000~30,000°C 달하는 초고온으로 활성 화학종 및 고열량의 가스가 생성이 된다. 이러한 특징은 강한 결합력을 가진 난분해성 유해 물질 및 이산화탄소 등의 분해에 적용 가능함을 나타낸다.

그러나 이산화탄소가 플라즈마에 의해 분해 시 반응 생성물인 산소 또는 이온이 탄소 또는 일산화탄소와 산화 역반응하여 이산화탄소로 환원된다.



이산화탄소의 분해효과를 크게 하기 위해서는 상기에 언급된 산소에 의한 역반응을 제어하는 것이 중요한데, 이는 첨가제인 CH_4 와 $TiCl_4$ 를 추가함으로써 해결될 것으로 기대된다 (Osojnik Crmivec *et al.*, 2012; Kakati *et al.*, 2009).



따라서 본 연구에서는 이산화탄소 분해를 위해 고온 플라즈마 토치 (Chun *et al.*, 2008)를 설계제작하고 이에 대한 이산화탄소 분해특성과 카본-블랙 생성물에 대한 연구를 수행하였다. 또한, 이산화탄소 분해 중간생성물의 재결합을 억제하기 위한 첨가제 CH_4 와 $TiCl_4$ 의 효과에 대한 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 구성

그림 1은 CO_2 분해 실험을 위한 고온 플라즈마 토치의 실험장치 구성도를 나타냈다. 실험장치의 구성

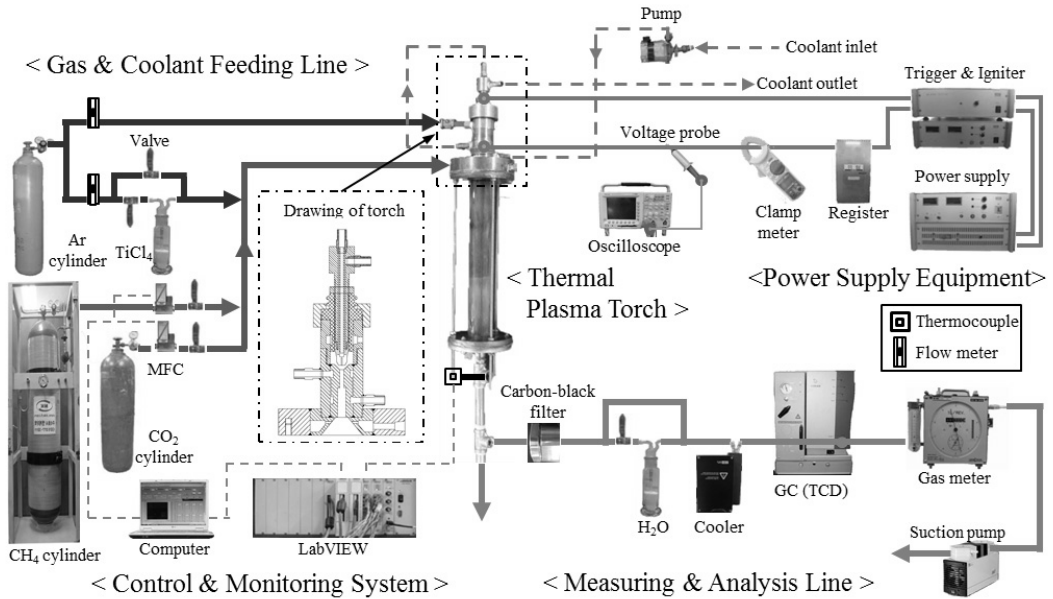


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

은 플라즈마 토치, 가스 및 냉각수 주입라인, 전원공급장치, 측정 및 분석라인 그리고 제어 및 모니터링 시스템으로 구성되어 있다.

고온 플라즈마 토치는 전극과 절연체 그리고 혼합기로 구성되며, 비 이송식 형태로서 음전극의 경우 열 플라즈마에 직접적으로 노출됨으로 강한 구성과 높은 용접을 요구하기 때문에 텅스텐으로 제작하였다. 그리고 양전극은 전기전도도가 높은 무산소구리를 사용하였다. 양전극과 음전극은 열에 의한 부식 방지와 안정적인 플라즈마 방전을 위해 냉각수가 공급되도록 이중관 형태로 제작하였다. 양전극과 음전극의 절연을 위해 테프론을 이용하여 절연하였다. 혼합기는 결합된 전극 후단부에 위치하며 CO₂와 플라즈마 방전이 반응하고 혼합될 수 있도록 접선방향의 분사구를 가지고 있다. 고온 플라즈마 토치 반응기 외통은 내부부를 관찰할 수 있도록 석영관(직경 45 mm, 길이 300 mm)을 사용하였다.

가스 및 냉각수 공급라인은 CH₄, CO₂, Ar, TiCl₄ 가스 공급과 냉각수 공급으로 구분된다. 가스 공급은 CO₂ 실린더, CH₄ 실린더, Ar 실린더 그리고 TiCl₄ 용액을 담은 250 mL 용량의 임핀저로 구성되었다. 이때 CH₄과 CO₂ 가스는 MFC (Mass flow controller)에

의해 유량을 조절하였으며, Ar 가스는 면적식 유량계를 사용하였다. 냉각수는 물펌프에 의해 60~70 g/sec로 유지되어 전극에 공급하였다.

제어 및 모니터링 장치는 LabVIEW (Model LabVIEW 8.6, National Instrument, USA)를 이용되었다. MFC의 가스유량을 제어하고 반응기 출구의 온도를 측정 및 연속적으로 모니터링하였다.

측정 및 분석라인은 카본-블랙 샘플링을 위한 스테인레스 재질의 필터 (Model LS-25, Advantec, Japan), 수분응축을 위한 냉각기 (Model EDP 20-2, M&C, Germany), 가스미터 (Model DC-2A, Sinagawa, Japan), 흡입펌프 (Model N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)로 구성되어 있다. 그리고 가스 분석을 실시간으로 진행하기 위해 GC-TCD (Model CP-4900, Varian, Netherlands)가 사용되었다.

전원공급장치는 전원공급기 (Model G type, KSC, Korea)와 전기적 특성을 측정할 수 있는 프루브 (Model P6015, Tektronix, USA), 오실로스코프 (Model TDS-3052, Tektronix, USA) 그리고 고전류를 측정하기 위한 클램프 메타 (Kew Snap 203, Kyoritsu, Japan)로 구성되어 있다. 전원공급기는 최대 12 kW (직류전압: 60 V, 직류전류: 200 A)까지 전력을 공급할 수 있

다. 점화기는 초기 시동 시 플라즈마 토치에 30 kV 고전압을 공급하여 두 전극 간에 스파크를 발생한다. 트리거 시스템은 두 전극 간에 설정된 전류이상이 흐르게 될 경우 점화기의 스파크를 멈추고 고전류를 공급하여 고온 플라즈마를 지속적으로 유지한다.

2.2 실험 및 분석방법

고온 플라즈마 토치를 이용한 CO₂ 분해 특성 실험은 표 1에 나타난 바와 같이 3가지 경우에 대한 변수별 실험을 수행하였다.

Case 1은 CO₂ 만의 분해특성 규명을 위해 실험을 수행하였다. Case 2는 CO₂ 주입량 변화에 개질가스(CH₄)첨가에 대한 특성을 규명하고, Case 3은 CO₂ 주입량 변화에 TiCl₄ 첨가에 대한 특성을 규명하기 위해 실험을 수행하였다. 그리고 상기의 모든 실험의 플라즈마 입력전력은 12 kW로 일정하며, 플라즈마 가스로 주입된 Ar 유량은 17 L/min으로 고정된 상태였다.

플라즈마 토치에서 CO₂ 분해와 개질 첨가제(CH₄) 그리고 TiCl₄의 전환반응에 의한 생성가스는 H₂, CO, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₈이다. 여기서 CH₄ 실린더 충전가스는 상용 CNG를 사용하였다. 그 성분은 CH₄ 88.9%, C₂H₆ 8.9%, C₃H₈ 1.3%, 기타 0.9%로 구성되어 있다.

생성가스 샘플링은 샘플링 포트로부터 가스를 흡입 펌프로 1 L/min으로 샘플링유량을 일정하게 유지하여 가스 분석기로 보내진다. 이때 건 농도 기준 농도로 분석하기 위해 냉각기를 거쳐 수분을 제거한다. 그리고 TiCl₄ 주입 시 염소가스 생성으로 분석장비에 위험을 가할 수 있으므로 물을 담은 임핀저를 사용하여 가스를 스크러빙 하였다. 가스 분석은 GC가 이용되었으며, Molecular Sieve 5A capillary column에서 H₂, CO, O₂, CH₄를 분석하고 PoraPLOT Q capillary column으로 CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₈을 분석하였다.

카본 블랙 샘플링은 흡입 펌프로 1 L/min으로 15 분간 샘플링하였으며 누적 샘플링 가스량을 가스메타에서 측정하였다. 포집된 카본의 양은 필터에 포집

전과 후의 무게 차이를 통해 정량화 하였다. 카본 블랙 필터에 사용된 필터는 유리 여과지(Model GA-100, Advantec, Japan)를 이용하였다.

카본 블랙과 TiO₂의 물리 화학적 특성을 파악하기 위해 석영관 내벽면에 부착된 카본 블랙 혹은 TiO₂를 포집하여 X선 회절 분석(X-ray Diffraction; X'pert-PRO, Philips, Netherlands)과 주사현미경(Scanning electron microscopy; Model S-4800, Hitachi Co., Japan) 분석을 수행하였다.

2.3 실험 데이터 분석

CO₂ 및 CH₄ 전환율, 에너지 분해 효율, H₂ 그리고 CO 선택도를 나타냈으며, 식(7)~(10)와 같이 계산되었다. CO₂ 전환율 또는 CH₄ 전환율은 다음 식(7)과 같이 구해진다(Chun *et al.*, 2008).

$$MCR (\%) = \frac{[M]_{input} - [M]_{output}}{[M]_{input}} \times 100 \quad (7)$$

여기서, [M]_{input}은 CO₂ 및 CH₄의 주입 유량(L/min) 그리고 [M]_{output}은 CO₂ 및 CH₄의 출구 유량(L/min)이다.

에너지 분해 효율은 플라즈마 토치로 유입되는 전기에너지에 대한 분해된 CO₂량으로 식(8)과 같다(Indarto *et al.*, 2007).

$$EDE (L/min \cdot kW) = \frac{[CO_2]_{converted}}{IEP_{energy}} \quad (8)$$

여기서, [CO₂]_{converted} (= [M]_{input} - [M]_{output})는 전환된 CO₂ 유량(L/min), IEP_{energy}는 공급 전력(kW)을 나타낸다.

CO 선택도는 전환된 가스의 CO의 양에 대한 생성 가스 중 CO의 양으로 식(9)와 같다(Chun *et al.*, 2009).

$$CO \text{ selectivity } (\%) = \frac{[CO]_{produced}}{[CH_4]_{converted} + [CO_2]_{converted}} \quad (9)$$

Table 1. Conditions and ranges of the experiment parameters.

Experimental conditions	Parameters	Ranges	Remarks
Case 1	CO ₂ supply	0.3 ~ 3 L/min	Only CO ₂ was supplied
Case 2	CO ₂ supply, CH ₄ additive	0.3 ~ 3 L/min	CH ₄ fixed volume=1 L/min
Case 3	CO ₂ supply, TiCl ₄ additive	0.3 ~ 3 L/min	TiCl ₄ fixed volume=1 g/min

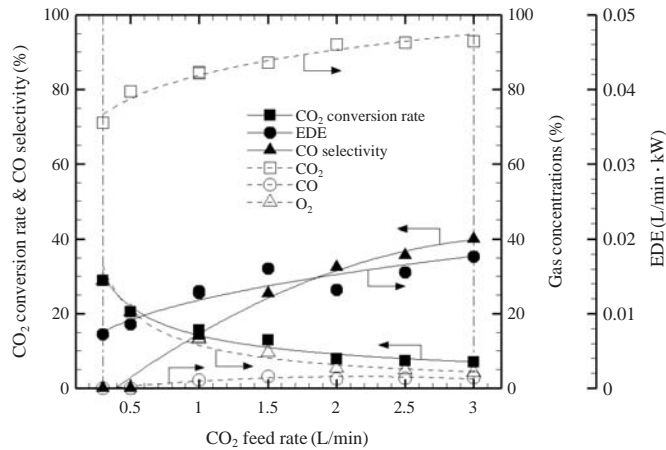


Fig. 2. Effect of the CO₂ decomposition on CO₂ feed rate.

여기서 $[CO]_{produced}$ 는 생성가스 중 CO의 mol 농도, $[CH_4]_{converted}$ 는 전환된 CH₄의 mol 농도 그리고 $[CO_2]_{converted}$ 는 전환된 CO₂의 mol 농도를 나타낸다.

H₂ 선택도는 전환된 가스의 H₂량에 대한 생성가스 중 H₂량의 비로 식(10)과 같다(Chun *et al.*, 2008).

$$H_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{[H_2]_{produced}}{2[CH_4]_{converted}} \times 100 \quad (10)$$

여기서 $[H_2]_{produced}$ 는 생성가스 중 H₂의 mol 농도, $[CH_4]_{converted}$ 는 전환된 CH₄의 mol 농도를 나타낸다.

3. 결과 및 토의

3.1 CO₂와 개질 첨가제 분해특성

CO₂ 저감특성을 규명하고자 CO₂ 분해 및 전환에 영향을 미치는 영향변수(표 1 참조)에 대해 실험을 수행하였다. CO₂만 공급 시 분해, CH₄ 개질 첨가, TiCl₄ 첨가했을 때의 CO₂ 저감특성에 대해 규명하였다.

본 플라즈마 토치에서 형성된 대기압 고온 아크 방전은 노즐 출구로 기체가 방출되어 냉각되는 구조로 되어있다. 그러므로 아크 플라즈마 방전부분의 자체 표면적을 작게 만들어 열손실을 작게 하려는 성질로 인해 방전부가 가늘게 조여지는 열적핀치(thermal pinch)현상이 발생되었다. 따라서 플라즈마-화학반응 영역이 전체적으로 가늘고 길게 유지되었다.

3.1.1 순수 CO₂ 분해특성

그림 2는 플라즈마 주입전력이 12kW로 고정된 상태에서 CO₂ 주입량 변화에 따른 실험 결과를 나타낸 것이다. CO₂ 전환율은 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. CO₂의 유량이 적을수록 전환율이 높아지는 경향을 보였으며 CO₂의 유량이 0.3 L/min일 때 약 28.9%의 전환율을 확인하였다. 동일한 반응 공간에서 유속이 빨라지면 플라즈마 에너지 밀도가 낮아지고, CO₂ 유량이 증가할수록 플라즈마는 집중되지만 방전영역이 감소하는 핀치효과가 발생하여 플라즈마와의 반응시간이 짧아져 CO₂ 전환율이 감소되는 것으로 판단된다.

에너지 분해 효율(EDE)은 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하였다. CO₂ 주입유량이 3 L/min에서 최대 값인 0.017 L/min·kW를 나타냈다. 에너지 분해 효율은 식(10)의 정의에서 보듯이 공급 전력이 고정된 상태에서 분해된 CO₂의 양이 최대인 상태를 의미한다.

CO₂ 분해 생성 가스로는 CO와 O₂가 분석되었다. 그 외 미분해된 CO₂의 농도를 나타내었다. CO₂ 전환율이 최대치를 나타내는 부근에서 CO₂의 농도가 최소값을 가지며, O₂는 최대값을 보인다. 이는 이미 예측된 바와 같이 CO₂가 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 O₂로 생성되기 때문이다(식(2) 참조). 그리고 CO의 농도는 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하였으며, CO₂ 주입유량이 3 L/min

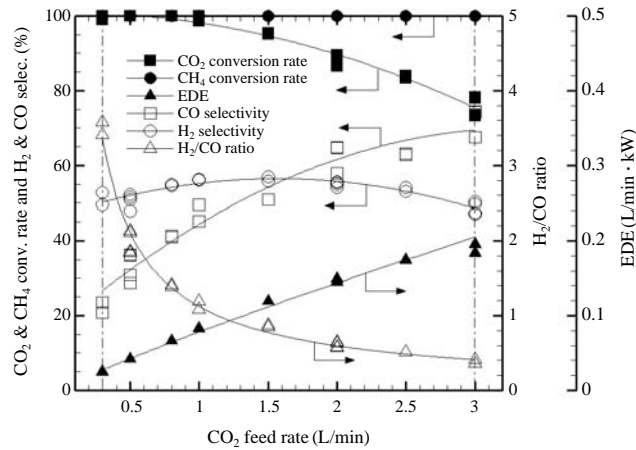


Fig. 3. Effects of the methane reforming additive on the CO₂ conversion, EDE, selectivities and H₂ to CO ratio.

에서 최대 값인 2.8%를 나타냈다. 따라서 CO의 선택도 역시 증가하는 결과를 나타냈다.

3.1.2 CH₄ 첨가에 따른 CO₂ 개질 저감특성

그림 3과 그림 4는 CO₂ 분해를 위해 개질 첨가제로 CH₄을 주입한 경우로 공급전력은 12 kW로 CH₄ 주입유량은 1 L/min으로 고정한 상태에서, CO₂ 주입 유량 변화에 따른 실험을 하였다.

그림 3에서 CO₂ 전환효율은 100%에서 CO₂ 주입량이 1 L/min에서 98.8%를 나타낸 후 3 L/min으로 증가됨에 따라 73.5%로 감소하였다. Case 1과 유사한 패턴을 보이니 CO₂ 분해 전환율이 매우 높다. 이는 생성 CO의 산화에 의한 CO₂ 환원반응(식 4)에 관여된 O₂가 CH₄ 부분산화 개질 반응(식 5)에 우선 소모되어 CO₂로의 환원이 억제되기 때문이다.

에너지 분해 효율(EDE)은 CO₂ 전환율과 상반된 패턴을 나타내며, CO₂ 유량이 3 L/min에서 최대 값인 0.19 L/min · kW를 나타냈다. 이는 계산식 (8)의 정의에서 보듯이 공급전력이 고정된 상태에서 분해된 CO₂의 양이 최대인 상태를 나타냈기 때문이다.

CO 선택도는 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 증가되는데, 이는 CO₂ 주입 가스량이 증가되어 전자에 의한 CO₂ 분해반응(식 1 참조)이 증가하기 때문이다. H₂ 선택도는 CO₂ 유량이 증가함에 따라 증가하다가 1.5 L/min일 때 56.9%로 최대값을 나타냈으며, 그 후 감소되었다. 이는 CH₄ 개질 분해반응(식 11), CH₄ 크래킹 반응(식 12) 등에 의해 H₂의 양이 증가되다가 1.5

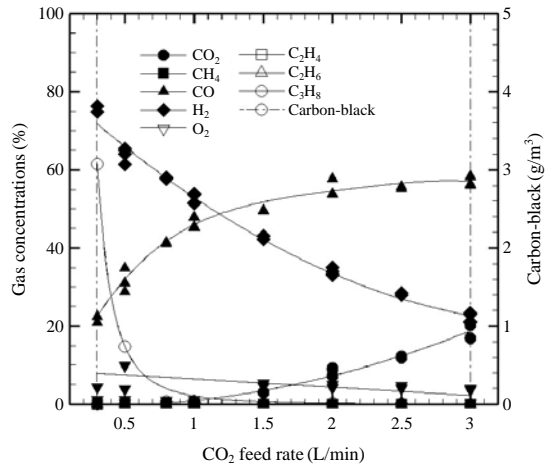


Fig. 4. Effects of the methane reforming additive on the concentrations of the product gases and the carbon-black.

L/min 이상에서는 생성가스 중 미반응 CO₂의 양이 증가하면서 상대적으로 H₂의 농도가 감소되기 때문이다. H₂/CO비는 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 감소되는데, 이는 H₂ 생성에 기여하는 CH₄ 공급 농도가 감소하면서 H₂ 농도가 감소되기 때문이다.



그림 4에서 주요 생성가스는 H₂와 CO로 CO₂ 공

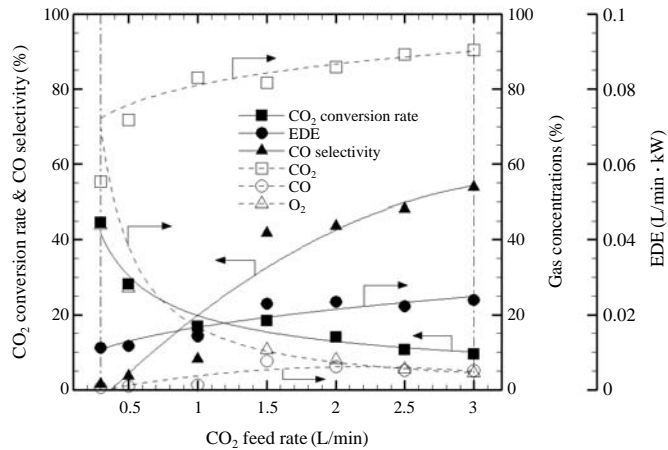


Fig. 5. Effects of the TiCl₄ additive on the CO₂ conversion, EDE, CO selectivity and gas concentration.

급량이 증가할수록 H₂는 감소하고 CO는 증가하였다. H₂는 CH₄의 크래킹 반응으로부터 생성되는데 CO₂공급량이 증가하면 상대적으로 CH₄이 감소되어 H₂ 생성량도 감소하게 된다. 그리고 CO의 경우는 CO₂의 분해와 CO₂ 개질 반응으로부터 생성되므로 증가하게 된다. 그러나 CO₂ 주입량이 1.5 L/min 이상에서는 미반응 CO₂가 증가되면서 CO의 생성율이 감소되는 것을 알 수 있다. 그리고 O₂의 농도에서 알 수 있듯이 CO₂ 주입유량이 증가하면서 생성된 O₂와 산화반응에 의해 CO₂로 재결합되는 것을 알 수 있다. CH₄ 외에 함유되어 있는 탄화수소(C₂H₆, C₃H₈)는 100% 분해되었다.

카본-블랙은 CO₂ 공급량이 증가할수록 감소하였는데, 증가된 CO₂에 의해 CH₄의 양이 상대적으로 감소하면서 크래킹 반응(식 12)이 감소되기 때문이다.

3.1.3 TiCl₄ 첨가에 따른 CO₂ 분해특성

그림 5는 TiCl₄ 첨가에 따른 CO₂의 분해특성을 나타낸 것이다. 플라즈마 전력을 12 kW로 일정하게 유지하였다.

CO₂의 유량이 증가할수록 전환율이 감소하는 결과를 나타냈으며 CO₂의 유량이 0.3 L/min일 때 약 44.6%의 전환율을 확인하였다. 상온에서 기화시킨 TiCl₄를 CO₂와 반응시킨 경우, CO₂만 주입하여 분해하였을 때보다 2~15%의 CO₂ 전환율 증가를 확인할 수 있었다. TiCl₄를 첨가하게 되면 이온화된 Ti 원

자가 O₂와 결합하게 되어 CO가 O₂ 원자와의 재결합을 방지하기 때문에 CO₂만 반응하였을 때보다 CO₂의 전환율이 증가하였다. CO₂의 유량이 증가할수록 CO₂의 전환율이 감소하는 경향은 CO₂만 주입하여 분해하였을 때와 같은 경향을 보였다. 이는 앞서 설명한 플라즈마와의 반응시간이 짧아지고 핀치효과에 의해 CO₂ 전환율이 감소되는 것으로 판단된다.

에너지 분해 효율은 CO₂ 공급량이 증가함에 따라 실험범위 내에서 0.011 L/min · kW에서 0.023 L/min · kW로 증가하였다. 이는 CO₂ 공급량 증가함에 따라 CO₂ 전환율이 감소하지만 분해된 양은 증가하기 때문이다.

CO 선택도는 CO₂ 공급량이 증가됨에 따라 증가되는데, 이는 TiCl₄를 첨가하게 되면 이온화된 Ti 원자가 O₂와 결합하게 되어 CO가 O₂ 원자와의 재결합을 방지하기 때문에 CO 선택도가 증가하게 된다. 가스는 O₂와 CO가 주요 생성물로 나타났으며, CO의 경우는 CO₂ 공급량이 증가됨에 따라 증가하게 된다. 그러나 CO₂ 공급량이 2.5 L/min 이상에서는 CO가 O₂ 원자와의 재결합을 방지할 Ti 원자가 부족하면서 CO가 O₂ 원자와의 재결합 반응으로 CO는 감소하였다. 또한 O₂의 농도가 감소하는 부분에서 알 수 있듯이 CO₂로 재결합 되는 것을 알 수 있다.

3.2 플라즈마 카본-블랙 특성

이산화탄소 분해 실험 시 CH₄를 첨가한 조건에서

생성된 플라즈마 카본-블랙의 특성을 파악하고자 XRD와 SEM의 결과를 해석하였다. 그리고 보강성이 높은 카본 블랙 (Model HS45, Orion Engineered Carbons Co., Korea)과 전도성이 높은 카본 블랙 (Model HIBLACK 420B, Orion Engineered Carbons Co., Korea)에 대해 동일한 해석을 거쳐 비교 분석하였다.

카본 블랙에 대한 X선 회절 분석 (X-ray Diffraction; X'pert-PRO, Philips, Netherlands)은 CuK α 의 조건하에, 15~60°의 범위로 측정하였으며, 이때 파장은 $\lambda=$

1.54 Å이었다. 그림 6은 상용 카본 블랙과 실험 시 생성된 카본 블랙의 XRD 패턴 및 주사현미경 (SEM)을 통해 생성된 카본-블랙의 표면을 50,000배로 확대하여 나타낸 사진이다.

카본 블랙은 CH₄을 1 L/min으로 고정하고 CO₂ 주입량이 0.3, 0.5 L/min일 때 분석 가능한 양의 카본-블랙이 포집 되었다. 카본 블랙의 2 θ 는 25.9°에서 강한 응답을 보여주고 있다. 카본 블랙 생성물에서 비정질 상태의 형성은 25.9°에 의해 확인되었으며, 43°에서 근처의 폭넓은 피크는 카본 블랙 내 흑연질 상의 존재에 의해 나타남을 확인할 수 있었다 (Guo and Kim, 2010). 분석 결과 CO₂ 주입유량 변화가 카본 블랙의 성상의 변화에 영향을 미치지 않았으며, 생성된 카본 블랙은 상용 카본 블랙과 유사한 특징을 나타냈다.

카본-블랙은 반데르발스 인력으로 결합한 응집체, 즉 "Structure"라 부르는 집합 상태로 존재하는 경우가 많고, 입경이 작을수록 응집하기가 쉬운 것으로 알려져 있다 (Won *et al.*, 2005). 상용 카본은 구형의 형태를 갖추고 있었으나 각 기준조건에서 생성된 카본-블랙은 입경이 미세하여 흑연 적층판 들이 서로 이어 붙은 형태로 성장하여 그림 6(a) 그리고 (b)와 같이 종이가 구겨진 듯한 형상의 박편 (flake) 카본-블랙 입자를 형성하였다. 또한 기준조건 두 경우 모두 박편 카본-블랙 입자를 형성하여 HIBLACK 420B 보

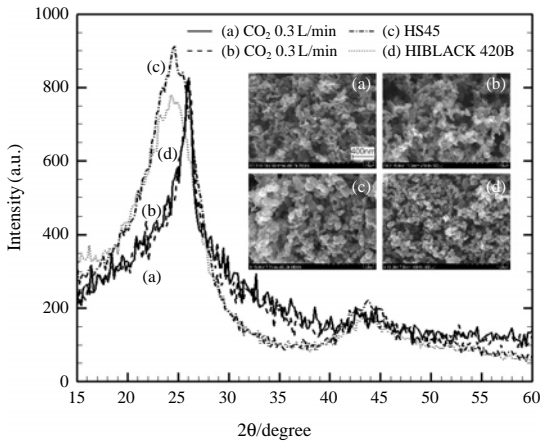


Fig. 6. Characteristics of the carbon-blacks via XRD and SEM.

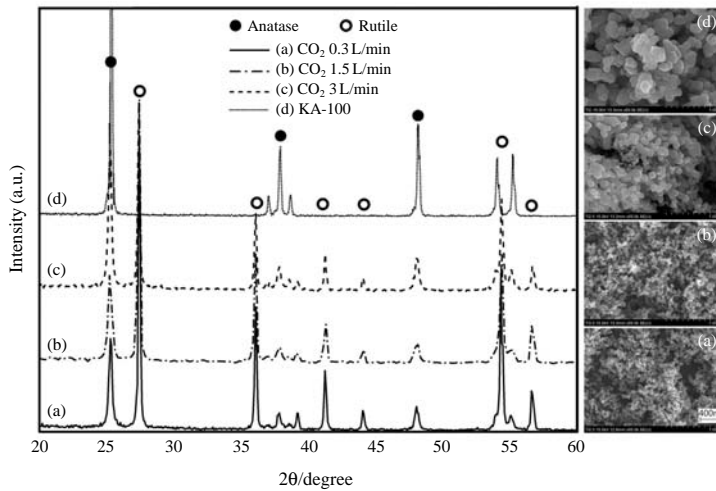


Fig. 7. Characteristics of the TiO₂ via XRD and SEM.

다 입자 크기가 다소 크고 불규칙 배열이지만, XRD 를 통해 유사한 특징임을 알 수 있다.

3.3 처리 부산물 이산화티타늄 특성

이산화탄소 분해 실험 시 $TiCl_4$ 를 첨가한 조건에서 생성된 TiO_2 을 광촉매로서 활용가치가 있는지 파악하기 위해 상용 TiO_2 와 XRD 그리고 SEM 해석결과를 비교하였다. 비교 대상으로 아나타제상(Anatase phase)을 갖는 상용 이산화티타늄(Model KA-100, Cosmo Chemical. Co., Korea)을 사용하였다. TiO_2 는 루틸상(Rutile phase), 아나타제상으로 나눌 수 있다. 루틸상은 아나타제상에 비해 안정된 구조를 가지며 아나타제상을 열처리하였을 때 상전이에 의해 나타나며 보다 높은 에너지를 요구한다. 루틸상의 경우 아나타제상보다 높은 밀도와 굴절률을 가지고 있어 안료나 화장품 분야에서 폭넓게 응용되고 있다. 아나타제상의 경우, 루틸상에 비해 나노 결정화가 수월하고 광촉매적 활성이 뛰어난 특성을 가지고 있다(Li et al., 2007).

그림 7은 0.3, 1.5, 3 L/min의 CO_2 유량에 대해 생성된 TiO_2 와 아나타제상의 상용 TiO_2 의 X-ray 회절분석 결과 및 SEM 분석을 수행하여 나타내었다. 산소 원자와 결합한 TiO_2 는 석영판 내면에 부착된다. CO_2 와 반응한 모든 분말에서 TiO_2 의 루틸상의 피크가 우세하게 나왔으며 CO_2 의 유량이 증가할수록 TiO_2 의 아나타제상의 몰분율이 증가하는 경향을 보였다. CO_2 가 3 L/min가 주입되었을 때 보다 0.3 L/min로 주입되었을 때 아나타제상 피크가 줄어들고 루틸상 피크가 증가하였다. 이는 CO_2 주입이 감소할수록 고온의 반응열이 생성되어 안정적인 루틸상 TiO_2 로 상변화를 일으키기 때문이다.

플라즈마 토치에 의해 생성된 TiO_2 는 구형태의 형상과 작은 크기의 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 확인하였다. CO_2 유량이 증가할수록 입자 크기가 감소하는 특징을 나타냈는데 이는 CO_2 주입유량 증가가 플라즈마 반응기 내부 온도에 영향을 미쳐 TiO_2 입자의 크기에 영향을 준 것으로 판단된다.

4. 이산화탄소 재이용 시스템

그림 8은 발전소를 위한 고밀도 에너지인 플라즈

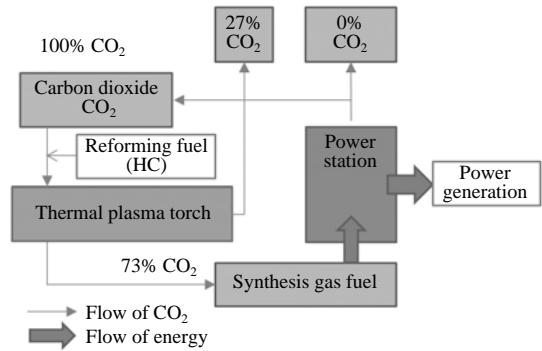


Fig. 8. Recycling system of CO_2 from a power station.

마에 의해 CO_2 재이용 시스템을 나타냈다. 발전소로부터 생성된 CO_2 가스는 매우 많은 양이며, 환경적 영향을 감소시키기 위해 CO_2 의 감소는 중요하다. 발전소에서 배출된 배기가스 중 CO_2 는 분리되어 고온 플라즈마 토치로 연료와 함께 주입된다. 따라서 플라즈마에 의해 CO_2 는 다양한 화학 반응에 의해 전환되며, 이때 약 73%의 CO_2 가 분해가 가능한 것으로 상기 실험 결과에 의해 평가 되었다. CO_2 는 연료로 전환되는데 대표적으로 H_2 를 포함한 합성가스를 생성한다. CO_2 를 이용가치 있는 자원으로 전환하는 이 시스템의 문제점은 실제 제작 사용을 위한 경제적 밸런스이다. 따라서 더 효과적이고 안정적이며, 높은 에너지 밀도를 갖는 플라즈마 반응기의 개발이 필요할 것으로 기대된다.

5. 결 론

본 연구에서는 지구온실가스인 이산화탄소를 분해하기 위한 목적으로 플라즈마 토치를 적용하여 순수 CO_2 그리고 CH_4 또는 $TiCl_4$ 첨가제에 따른 분해특성에 대해서 규명하였다. 각 경우의 최적조건에서 CO_2 전환율은 순수 CO_2 만 공급 시에는 12.3%이고, $TiCl_4$ 첨가제를 주입한 경우는 28.9%, 그리고 CH_4 를 첨가한 경우는 100%로 가장 CO_2 분해가 잘 되었다.

플라즈마에 의해 분해된 CO_2 재생성 반응을 억제하기 위해 CH_4 의 주입이 CO_2 전환율을 증가시키는데 적합하였다. 결과적으로 CO_2 1차 분해물질인 CO와 O_2 의 재결합을 방지하기 위해 첨가제인 CH_4 를 주

입하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

CH₄ 주입에 따라 생성된 카본-블랙은 XRD, SEM 분석을 통해 상용 카본-블랙과 유사한 성질임을 확인하였다. TiCl₄ 주입에 따라 생성된 TiO₂는 아나타제상보다 루틸상이 주로 분포하며, CO₂ 주입량이 증가할수록 아나타제상의 질량분율이 증가하고 TiO₂ 입경이 증가하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012R1A1A2007144).

참고 문헌

- Chiu, S.Y., C.Y. Kao, C.H. Chen, T.C. Kuan, S.C. Ong, and C.S. Lin (2008) Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photo bioreactor, *Bioresour. Technol.*, 99, 3389-3396.
- Chun, Y.N., H.W. Song, S.C. Kim, and M.S. Lim (2008) Hydrogen-Rich Gas Production from Biogas Reforming Using Plasmatron, *Energ. Fuel*, 22, 123-127.
- Chun, Y.N., Y.C. Yang, and K. Yoshikawa (2009) Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer, *Catal. Today*, 148, 283-289.
- Guo, X.F. and G.J. Kim (2010) Synthesis of Ultrafine Carbon Black by Pyrolysis of Polymers Using a Direct Current Thermal Plasma Process, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 30, 75-90.
- Hirata, Y., M. Ando, N. Matsunaga, and S. Sameshima (2012) Electrochemical decomposition of CO₂ and CO gases using porous yttria-stabilized zirconia cell, *Ceram. Int.*, 38, 6377-6387.
- Indarto, A., D.R. Yang, J.W. Choi, H. Lee, and H.K. Song (2007) Gliding arc plasma processing of CO₂ conversion, *J. Hazard. Mater.*, 146, 309-315.
- Jin, W., C. Zhang, X. Chang, Y. Fan, W. Xing, and N. Xu (2008) Efficient Catalytic Decomposition of CO₂ to CO and O₂ over Pd/Mixed-Conducting Oxide Catalyst in an Oxygen-Permeable Membrane Reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3064-3068.
- Kakati, M., B. Bora, U.P. Deshpande, D.M. Phase, V. Sathe, N.P. Lalla, T. Shripathi, S. Sarma, N.K. Joshi, and A.K. Das (2009) Study of a supersonic thermal plasma expansion process for synthesis of nanostructured TiO₂, *Thin Solid Films*, 218(1), 84-90.
- Kim, K.T., N.K. Hwang, J.O. Lee, D.H. Lee, M. Hur, and Y.H. Song (2010) Influence of Discharge Voltage-Current Characteristics on CO₂ Reforming of Methane using an Elongated Arc Reactor, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 26, 683-689. (in Korean with English abstract)
- Li, J.G., M. Ikeda, R. Ye, Y. Moriyoshi, and T. Ishigaki (2007) Control of particle size and phase formation of TiO₂ nanoparticles synthesized in RF induction plasma, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 40, 2348-2353.
- Li, R., Y. Yamaguchi, S. Yin, Q. Tang, and T. Sato (2004) Influence of dielectric barrier materials to the behavior of dielectric barrier discharge plasma for CO₂ decomposition, *Solid State Ionics*, 172, 235-238.
- Osojnik Črnivec, I.G., P. Djinović, B. Erjavec, and A. Pintar (2012) Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO₂-CH₄ reforming, *Chem. Eng. J.*, 207-208, 299-307.
- Wen, Y.Z. and X.Z. Jiang (2001) Decomposition of CO₂ Using Pulsed Corona Discharges Combined with Catalyst, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 21, 665-678.
- Won, Y.Y, S.P. Meeker, V. Trappe, and D.A. Weitz (2005) Effect of Temperature on Carbon-Black Agglomeration in Hydrocarbon Liquid with Adsorbed Dispersant, *Langmuir*, 21, 924-932.