



2015년 2월 박사학위논문

# 이산화탄소 저감을 위한 플라즈마트론 장치 개발

# 조선대학교 대학원 환경생명공학과 김승호



# 이산화탄소 저감을 위한 플라즈마트론 장치 개발

Development of a Plasmatron Device for Reducing Carbon Dioxide

2015년 2월 25일

## 조선대학교 대학원

환 경 생 명 공 학 과

김 승 호





# 이산화탄소 저감을 위한 플라즈마트론 장치 개발

## 지도교수 전 영 남

## 이 논문을 공학박사학위 신청논문으로 제출함

## 2014년 10월

## 조선대학교 대학원

환 경 생 명 공 학 과

김 승 호





## 김승호의 박사학위논문을 인준함

위원	신장	조 선 대 학 교	교 수	최 형 일	(인)
위	원	조 선 대 학 교	교 수	신 대 윤	(인)
위	원	전남도립대학교	교 수	최 병 순	(인)
위	원	광 주 광 역 시 보건환경연구원	부 장	조 영 관	(인)
위	원	조 선 대 학 교	교 수	전 영 남	(인)

2014년 12월

## 조선대학교 대학원





## 목 차

List	of	Tables		I
List	of	Figures	s۰۷۱	
Absti	ract	t	······ >	(

## 제 1장 서론

1.1 연구 배경	1
1.2 연구 필요성 및 목적	

## 제 2장 이론적 고찰

2.1 기체분리막
2.1.1 기체분리막의 개요
1) 분리막의 특성
2) 기체 투과 원리
2.1.2 이산화탄소 포집용 분리막
1) 고분자 분리막
2) 무기 분리막
3) 탄소 분리막
4) 제올라이트 분리막
2.2 플라즈마
2.2.1 플라즈마 정의
1) 플라즈마 특성15
2) 플라즈마 방전 원리
2.2.2 플라즈마 분류
1) 고온 플라즈마
2) 저온 플라즈마
2.2.3 들다스마 만등 메가니금

Collection @ chosun



### 제 3장 이산화탄소 분리막 공정 특성

3.1 실험 장치 및 방법
3.1.1 폴리설폰 중공사막
3.1.2 실험 장치
3.1.3 실험 방법
3.2 결과 및 고찰 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
3.2.1 단일기체 투과도
3.2.2 혼합기체 분리
1) 압력의 영향
2) 온도의 영향
3) 주입가스 조성의 영향43
4) 막 단수의 영향45
3.3 소결론 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

### 제 4장 플라즈마 반응기 설계 및 실험

4.1 이론 및 연구내용
4.1.1 수치해석 모델 및 방법
1) 지배방정식48
2) 수치해석 모델
3) 수치해석 방법
4) 연구변수 설정
4.1.2 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 설계
4.2 실험장치 및 방법
4.2.1 실험 장치
1) 글라이딩 아크 플라즈마55
2) 전원 공급장치
3) 가스, 수증기 공급 및 측정, 분석 라인
4.2.2 실험 방법61
4.3 결과 및 고찰63
4.3.1 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 수치해석63
1) 기준 반응기 해석63





	2) 변수별 연구 해석
가시화	3) 글라이딩 아크 플라즈마 방전 기
응기 실험	4.3.2 글라이딩 아크 플라즈마 반응기
소 분해 특성	1) 첨가제 주입에 따른 이산화탄소
ক্র	2) 방전 전극의 형상 및 길이 변화
	4.4 소결론

### 제 5장 플라즈마트론에 의한 이산화탄소 분해

5.1 연구내용
5.2 실험장치 및 방법
5.2.1 실험장치
1) 플라즈마트론
2) 전원 공급장치95
3) 가스, 수증기 공급 및 측정, 분석 라인96
4) 측정 및 분석 장치98
5.2.2 실험 방법
5.3 결과 및 고찰
5.3.1 플라즈마트론에 의한 이산화탄소 분해 특성103
1) 첨가제 주입에 따른 이산화탄소 분해
2) 노즐 주입 속도의 영향
3) 가스 주입량의 영향
4) 주입 전력의 영향
5) 촉매의 영향
6) 수증기의 영향
7) 오리피스 형상의 영향
5.3.2 플라즈마 카본 블랙 특성
1) Raman 분석124
2) XRD 분석126
3) BET 분석
4) SEM 분석128
5) TEM 분석





5.3.3 이산화탄소 재이용 시스템 제안	
5.4 소결론	
제 6장 결론	
참고문헌	





## LIST OF TABLES

Table 2-1.	Carbon dioxide and nitrogen gas permeability data for
	polymeric membranes
Table 2-2.	Several kinds of electron density and temperature16
Table 2-3.	Plasma characteristics according to different plasma19
Table 3-1.	Experimental conditions for mixture gas separation
Table 3-2.	Gas permeation of polysulfone hollow fiber membrane
Table 3-3.	Mixture gas separation performance of polysulfone hollow
	fiber membrane by three-stage system46
Table 4-1.	Conditions of parametric screening study53
Table 4-2.	Conditions and ranges of the experiment parameters61
Table 5-1.	Calibrated range, accuracy and relative error of measurement99
Table 5-2.	Analysis conditions of gas chromatography
Table 5-3.	Conditions and ranges of the experiment parameters101
Table 5-4.	Comparisons of the conversion and selectivity with and
	without catalyst116
Table 5-5.	BET surface area of the carbon blacks127





## LIST OF FIGURES

Fig.	2-1.	Schematic diagram of solution-diffusion model7
Fig.	2-2.	Kinds of thermal plasma torch
Fig.	2-3.	Several kinds of corona
Fig.	2-4.	Photos of corona discharge with and without pulsed23
Fig.	2-5.	Schematic diagram of dielectric barrier discharge reactors
Fig.	2-6.	Physical appearance of glow discharge25
Fig.	2-7.	Schematic of gliding arc plasma electric discharge26
Fig.	3-1.	Hollow-fiber membrane module design
Fig.	3-2.	Schematic diagram of experimental equipment
Fig.	3-3.	The effects of pressure differences on the $CO_2$ concentration
		and recovery ratio as function of stage cut at 20 $^\circ\!\!C$
Fig.	3-4.	Effect of permeate pressure on membrane performance
		(feed pressure : 4 $kg_{\rm f}/cm^2$ )40
Fig.	3-5.	Stage cut and permeate flow rate according to temperature and
		feed gas flow rate at 5 $kg_{\rm f}/{\rm cm}^{\rm cm}$ 41
Fig.	3-6.	The effects of temperature differences on the $\ensuremath{\text{CO}}_2$ concentration,
		recovery ratio and separation factor as function of stage cut
		at 5 $kg_f/cm^2$ 42
Fig.	3-7.	The effect of feed composition on the $CO_2$ concentration
		and recovery ratio as function of stage cut at 5 $kg_{\rm f}/cm^{2}$ 44
Fig.	3-8.	Schematic of a three-stage membrane capture system45
Fig.	4-1.	Schematic of the gliding arc plasma reactor numerical
		simulation52
Fig.	4-2.	Diagram of gliding arc plasma reactor visible equipment
Fig.	4-3.	Schematic diagram of gliding arc plasma reactor
Fig.	4-4.	Photograph of gliding arc plasma discharge
Fig.	4-5.	Flow diagram of power supply for the gliding arc plasma58
Fig.	4-6.	Photograph of power supply for the gliding arc plasma





Fig. 4-7. Schematic of the experimental set up60
Fig. 4-8. Each type of gliding arc plasma electrode shapes on experiment
condition62
Fig. 4-9. Each type of gliding arc plasma electrode length on experiment
condition62
Fig. 4-10. Velocity field in gliding arc plasma reactor
Fig. 4-11. Gas temperature, density and viscosity in gliding arc
plasma reactor
Fig. 4-12. Electric characteristics in gliding arc plasma reactor
Fig. 4-13. Comparison of flow field at Case R and Case 169
Fig. 4-14. Comparison of electric field at Case R and Case 170
Fig. 4-15. Comparison of flow field at Case R and Case 271
Fig. 4-16. Comparison of electric conductivity at Case R and Case 272
Fig. 4-17. Comparison of electric field at Case R and Case 273
Fig. 4-18. Comparison of flow field at Case R and Case 374
Fig. 4-19. Comparison of mixture fraction at Case R and Case 375
Fig. 4-20. Comparison of electric field at Case R and Case 376
Fig. 4-21. Photograph of electric discharge in gliding plasma reactor77
Fig. 4-22. Effect of the $CO_2$ decomposition according to the $CO_2$
injection feed rate
Fig. 4-23. Effects of the methane reforming additive on the $CO_2$
decomposition83
Fig. 4-24. Effects of the methane and steam additives on the $CO_2$
decomposition86
Fig. 4-25. Effect of electrode shape on the CDR, MCR and energy
destruction efficiency88
Fig. 4-26. Effect of electrode length on the CDR, MCR and energy
destruction efficiency90
Fig. 5-1. Schematic diagram of a 3-phase gliding arc plasmatron94
Fig. 5-2. Configuration types of orifice
Fig. 5-3. Photo and circuit diagram of 3-phase AC power supply95

- VII -





Fig.	5-4.	Schematic of the experimental set up
Fig.	5-5.	Photography of experiment equipment
Fig.	5-6.	Intial operating characteristic of the 3-phase gliding arc
		plasmatron
Fig.	5-7.	Effect of the $CO_2$ decomposition according to the $CO_2$
		injection feed104
Fig.	5-8.	Effects of the methane additive on the $CO_2$ decomposition107
Fig.	5-9.	Effects of the nozzle injection velocity on the $CO_2$
		decomposition
Fig.	5-10.	Effects of gas flow rate on the $CO_2$ decomposition111
Fig.	5-11.	Effects of input power on the $CO_2$ decomposition113
Fig.	5-12.	$\text{CO}_2$ decomposition rate as a function of $\text{CH}_4$ conversion rate
		$(CH_4/CO_2 = 9:7)$ 114
Fig.	5-13.	Effects of NiO/Al_2O_3 catalyst layer temperature on the $CO_2$
		decomposition
Fig.	5-14.	Effects of the catalyst on the $CO_2$ decomposition119
Fig.	5-15.	Effects of the steam additive on the $\mbox{CO}_2$ decomposition $\cdots\cdots\cdots 121$
Fig.	5-16.	Effects of the orifice baffle on the $\mbox{CO}_2$ decomposition $\cdots\cdots\cdots 123$
Fig.	5-17.	Raman spectrum of the carbon black
Fig.	5-18.	XRD pattern of the carbon black
Fig.	5-19.	SEM images of the carbon black
Fig.	5-20.	TEM images of the carbon black
Fig.	5-21.	Recycling system of CO <sub>2</sub> from a power station132





## ABSTRACT

## Development of a Plasmatron Device for Reducing Carbon Dioxide

Seung Ho Kim Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D. Department of Environment Biological engineering, Graduate School of Chosun University

The rapid exhaustion of fossil fuel reserves and the adverse effects of climate change caused by increasing global energy demands have attracted great attention and pose serious threats to humankind. Carbon dioxide is known to be a major green house gas that causes global climate changes, and is a main object of treatment because it accounts for about 80 percent of all green house gas emissions. This danger to our world is why research towards new and innovative ways of controlling CO<sub>2</sub> emissions from these large sources is necessary.

As of now, research is focused on two primary methods of  $CO_2$  reduction from condensed  $CO_2$  emission sources(like fossil fuel power plants) : Carbon Capture and Sequestration(CCS) and Carbon Capture and Utilization(CCU). CCS is the process of collecting  $CO_2$  using absorbers or chemicals, extracting the gas from those absorbers and finally pumping the gas into reservoirs. CCU on the other hand, is the process of reacting  $CO_2$  to form value added chemicals, which can then be recycled or stored chemically.

This work focuses on the efficacy of plasmas for CCU, specifically gliding arc plasma and polymeric membrane for the dissociation of  $CO_2$  into its constituent parts in the hopes of converting it into value added chemicals.

Polysulfone hollow fiber membrane was used to recover  $CO_2$  which is one of greenhouse gases from flue gas stream being emitted after the combustion of fossil fuels.





The prerequisite requirement is to design the membrane process producing high-purity  $CO_2$  from flue gas. For separation of  $CO_2$ , a membrane module and flue gas containing 10%  $CO_2$  was used. The effects of operating conditions such as pressure, temperature, feed gas composition and multi-stage membrane on separation performance were examined at various stage cuts. Higher operating pressure and temperature increased  $CO_2$  concentration and recovery ratio in permeate. Recovery and separation efficiency increased if a higher content of  $CO_2$  injection gas composition. Three-stage membrane system was producing a 95%  $CO_2$  with 90% recovery from flue gas. Three stage systems, one stage than the separation efficiency was improved.

This study has developed the numerical model for optimization design of gliding arc plasma reactor, and applied for the investigation of flow field and electric characteristics in reactor. Parametric screening studies were conducted, in which there are the variations of electrode shape, electrode length, and flow rate of reactant gas. Therefore designed the gliding arc plasma reactor by predictive results.

The gliding arc plasma reactor, applying the non-thermal plasma, was designed in this study maintained a very stable discharge state without spark generation within the reactor while decomposing carbon dioxide. To investigate the carbon dioxide decomposition characteristics, parametric screening studies were conducted, in which there are the variations of the pure  $CO_2$  flow rate, the addition of methane and/or steam reforming additives, the electrode geometry, and the electrode length.

The maximum  $CO_2$  decomposition rate was 6.1% when pure  $CO_2$  was supplied, 24.5% when  $CH_4$  was injected as a reforming additive, and 27.6% when  $CH_4$  and steam were injected together, which showed the highest  $CO_2$  decomposition.  $CO_2$  decomposition rate was the highest in the electrode length 120 mm and the electrode geometry Arc 1. To increase the decomposition rate of  $CO_2$  using the single-phase direct-current gliding arc plasma reactor, it is necessary to develop other plasma devices.

The 3-phase gliding arc plasma that was used in this study is known to have higher energy decomposition efficiency(EDE) and a lower manufacturing cost, with its 3-phase power supply, than the single-phase direct-current gliding arc plasma.



The 3-phase AC gliding arc plasmatron was designed to decompose carbon dioxide and product hydrogen-rich gas. The changes in the amount of  $CO_2$  feed rate,  $CH_4/CO_2$  ratio, gas injection velocity of the center nozzle, the total gas flow rate, input power, orifice baffle configuration, and the parameter according to catalysts or not were studied.

The maximum CO<sub>2</sub> decomposition rate was 7.9 % when pure CO<sub>2</sub> was supplied. When the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio was 1.29, CO<sub>2</sub> decomposition rate and CH<sub>4</sub> conversion rate were 37.0%, 47.0% respectively, the concentrations of syngas were H<sub>2</sub> 17.0% and CO 24.5%. At the nozzle injection speed of 82.9 m/s, the CO<sub>2</sub> decomposition rate and CH<sub>4</sub> conversion rate were 39.0%, 49.0%, and 0.0038 L/minW. The decomposition rate of carbon dioxide decreased from 37.0% to 33.6%, when the total gas flow rate increased. CO<sub>2</sub> decomposition and CH<sub>4</sub> conversion were influenced significantly by input power. Decomposition of carbon dioxide and conversion of methane rate on the NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic process were 48.6 %, 56.5% respectively. For the orifice, Type 1, with a small internal area, showed the greatest efficiency because it could gather the unreacted gases to the center of the discharge area.

The  $CO_2$  recycling system should be effectively used to reduce  $CO_2$  emissions of the fossil fuel combustion systems under the condition that there are no problems with the capacity of the plasmatron and the economically supplement of electric power energy. For the case of the thermal power, the plasmatron contributes to solving the greenhouse gas problem.





## 제 1장 서론

### 1.1 연구 배경

에너지 수요가 증가하면서 화석연료의 소비 증가에 따른 과도한 온실가스 배출 로 인하여 지구 온난화와 같은 심각한 환경 문제가 대두되고 있다. 지구 온난화와 기후변화에 대한 기여도가 가장 높은 온실가스는 이산화탄소로 지목되고 있으며, 주로 인간 활동에 의해 인위적으로 배출되고 있어 오래전부터 세계 기후변화 협약 등에 의하여 규제가 강화되고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 국제적 동향을 감안한다면 우리나라 는 온실가스 배출량 세계 8위 국가로서 온실가스 감축을 서둘러야 할 실정이다.

이산화탄소를 분리하여 이용하는 방법으로 크게 이산화탄소 포집 및 저장 (Carbon Capture and sequestration, CCS)과 이산화탄소 포집 및 활용(Carbon Capture and Utilization, CCU) 기술로 구분할 수 있다<sup>2)</sup>.

이산화탄소를 포집하여 지하에 매립하는 저장 기술(CCS)는 지구온난화의 대안으 로 제시되기도 했다. 그러나 저장 기술은 접근 가능한 저장 장소가 제한적이며 이 들 장소는 대부분 이산화탄소 발생원과 상당히 멀리 떨어져 있어서 적용하기 어렵 다. 또한 고투자 비용, 유해 포집제의 대기 방출 가능성, 잠재적 저장 능력의 한 계와 불확실성, 이산화탄소 지층 저장의 안정성에 대한 대중적 저항 증가라는 해 결해야할 문제가 남아있고, 이외에도 에너지 소비량이 많다는 단점이있다<sup>3)</sup>.

CCU 기술은 배출원에서 이산화탄소를 포집하여 상업성 있는 유용한 제품으로 전 환하는 기술을 말한다. 이산화탄소를 이용한 화학 원료 및 연료 합성, 조류 (microalgae) 바이오 연료 생산, 미네랄 탄산염 변환(mineral carbonation) 등이 있다. 이산화탄소를 단순히 버려지는 물질이 아닌 하나의 유용한 자원으로 고부가 가치의 원료나 친환경적인 연료로 전환하는 노력이 시도되고 있으며 이산화탄소를 자원화하려는 연구가 관심을 받고 있다<sup>4.5)</sup>.

이산화탄소 분리 공정에 이용되는 고분자 분리막은 가소화 및 압밀화 현상으로 인하여 내구성이 크게 감소할 뿐만 아니라 고압에서 소재 자체의 분리성능이 급격 히 감소하는 경향이 있어, 이산화탄소를 분리하는데 주로 흡수 및 흡착법에 의존 하였다<sup>6)</sup>. 이러한 문제를 해결하기 위해 이산화탄소 분리에 뛰어난 선택도와 투과 도를 가진 고분자 소재인 폴리설폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리카 본네이트(polycarbonate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate) 등을 이용

- 1 -



하여 분리막을 개발하려는 연구가 미국, 일본을 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다<sup>7~11)</sup>.

이산화탄소 저감 기술로는 촉매 분해법, 전기-화학적 분해법, 생물학적 고정화 법, 플라즈마법 등이 있다. 촉매 분해법의 경우, 철, 구리, 팔라듐과 같은 금속산 화물이 담지 된 촉매를 사용하여 이산화탄소와 메탄을 개질반응 시켜 석유화학 공 업의 원료인 수소와 일산화탄소를 생산하는데, 흡열반응으로 높은 에너지를 소모 하고 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화 문제와 반응 후 촉매의 재생 회수율이 높 여 하는 단점이 있다<sup>12)</sup>.

전기-화학적 분해법은 대량의 이산화탄소를 고정화 할 수 있는 방법으로 전기에 너지를 간단한 전해환원 반응장치에 투입하여 이산화탄소의 환원반응에 의해 개미 산, 메탄올, 에탄올 등의 화합물을 합성하는 방법이다. 그러나 금속전극, 전해질 의 조성, 온도 등의 영향이 크고 전기공급 등의 문제가 있어 현장에 적용하거나 시스템의 대형화에 한계가 있다<sup>13)</sup>.

생물학적 고정화법은 미생물이나 미세조류를 이용하여 이산화탄소를 유기물로 고정화하는 방법이다. 그러나 미생물 및 조류의 성장속도가 느리고, 생물량과 종 의 유지가 불안정하며 많은 양의 이산화탄소를 제거하기 위해서는 넓은 설치 공간 이 필요하다는 단점이 있다<sup>14,15)</sup>.

플라즈마법은 이산화탄소를 분해시키거나, 다른 물질로 전환하는 기술로서 다양 한 플라즈마를 이용하는 연구들이 진행되고 있다. 코로나 방전, 유전체 방전, 글 라이딩 아크 방전, 마이크로파 방전, 플라즈마 젯, 고주파 플라즈마 방전 등의 연 구가 진행되고 있다<sup>16-21)</sup>. 플라즈마법은 이산화탄소의 분해율은 높지만, 에너지 효 율이 낮고, 아직까지는 소규모의 실험실적 연구가 진행되고 있다.



지구온난화를 야기하는 이산화탄소의 증가를 억제하기 위하여 화학적으로 고정 하는 방법이나 배출된 이산화탄소를 순환 이용하는 방법 등이 모색되고, 최근에는 이산화탄소를 분해시키거나 부가가치가 높은 화합물로 전환하는 연구들이 진행되 고 있다. 이산화탄소를 저감하기 위해서는 먼저 대규모 배출원에서 효율적으로 분 리 포집하는 기술이 필요하다. 막분리법은 기존의 흡수법이나 흡착법보다 설치비 용 및 운전비용이 저렴하며 이산화탄소 분리 시 상변화가 수반되지 않아 에너지 효율이 높고 유해물질이 배출되거나 폐수처리 등의 문제가 발생되지 않는 친환경 공정이다<sup>22)</sup>.

소선대의

최근 이산화탄소 선택성이 높고 내화학성, 기계적 물성과 투과성, 경제성이 양 호한 고분자 분리막이 개발되어 투과성 분리막에 대한 관심이 대두되고 있다.

이산화탄소는 매우 안정적으로 결합된 물질로써 약 1500℃에서 화학적 결합이 깨어지고, 약 5000℃ 이상에서 탄소 원소와 산소 원소로 분해되므로 열역학적으로 분해하기 위해서는 매우 큰 에너지가 필요하다<sup>23)</sup>. 이와 같은 문제를 극복하기 위 한 방법으로 플라즈마 기술이 이용되고 있다. 플라즈마 기술은 전기 에너지에 의 해 분자의 결합이 끊어질 때 생기는 이온, 라디칼, 활성분자, 중성분자 등이 화학 적 활성성분으로 분해되기 때문에 반응성이 거의 없는 포화탄화수소를 포함하여 거의 모든 유기화합물의 분해가 가능하며, 또 이들 활성물질들은 불안정하여 촉매 가 없어도 빠른 속도로 결합하면서 새로운 화합물을 생성할 수 있다. 플라즈마 에 너지를 이용하여 화학반응에 필요한 고온을 쉽게 얻을 수 있으며, 화학반응이 빠 른 속도로 진행되기 때문에 높은 분해율을 기대 할 수 있다.

플라즈마 아크 방전 기술 중 글라이딩 아크 플라즈마 방전은 전극 사이에 고속 으로 가스를 주입하여 전극 사이에 아크 방전을 주기적으로 형성하는 것으로 고온 과 저온 플라즈마 특성을 동시에 가지고 있다<sup>24)</sup>. 글라이딩 아크 방전은 다른 저온 플라즈마와 달리 높은 플라즈마 밀도와 높은 전자온도를 발생시킬 수 있기 때문에 안정한 물질의 화학반응을 유도하기에 용이하며, 강한 결합력을 가진 이산화탄소 또는 난분해성 유해 물질 등의 분해 적용이 가능하다<sup>25)</sup>.

본 연구에서는 화석연료 연소 및 각종 산업시설에서 배출되는 이산화탄소를 효 율적으로 분리 포집하는 방안을 모색하고 이산화탄소를 분해시키거나 다른 물질로 전환하기 위해서 플라즈마트론 장치를 설계·제작하고 장치의 특성을 파악하고자 한 다. 이를 위하여 폴리설폰 중공사막 공정을 이용하여 합성가스 중의 이산화탄소를 분리 포집하는데 적합한 운전 조건 인자를 도출하였다.

**진선대의** HOSUN UNIVER

포집된 이산화탄소를 분해하기 위한 글라이딩 아크 플라즈마 반응기를 설계·제작 하였다. 수치해석을 통해 반응기 내부의 유동 및 전기적인 특성을 파악하였으며 제작된 플라즈마 반응기로 방전가시화 실험 및 이산화탄소 분해 실험을 수행하였 다.

또한 삼상 글라이딩 아크 플라즈마트론 장치를 개발하여 이산화탄소 분해에 적 합한 운전조건을 도출하고 이산화탄소의 분해와 고부가가치의 합성가스 전환 가능 성을 조사하기위해 단일 CO<sub>2</sub>, 개질 촉진제 주입에 의한 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비, 노즐 주입속 도, 가스 유량, 주입 전력, 촉매, 오리피스 등 변수별 연구를 수행하였다.





## 제 2장 이론적 고찰

## 2.1 기체분리막

#### 2.1.1 기체분리막의 개요

분리막이란 두 개의 삼차원 균일상을 분리시키고 있는 상(phase)으로 상의 물리 화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환 속도가 좌우되는 제3의 상을 말한다. 막은 이동하는 유체에 집중된 저항을 가하며 이 저항은 물질에 선택적으로 다르게 작용하므로 이동속도의 차이에 따라 두 상의 분리가 일어나게 한다.

분리막 기술은 다른 분리 기술들과 달리 상변화가 수반되지 않으므로 에너지 절 약적이고, 장치가 간단하고 또한 운전, 제어, 스케일-업이 쉬운 장점이 있다<sup>26)</sup>.

#### 1) 분리막의 특성

분리막은 다양한 분리공정에 사용하고 있으며 현재는 고분자 분리막이 기체분 리, 해수 담수화, 의료용 소재 등에 널리 사용되고 있다. 최근에는 연료전지, 막 반응기, 다른 높은 온도 조건을 요구하는 공정 등의 개발이 이루어지면서 무기 소 재에 대한 활발한 연구 개발이 진행되고 있다<sup>27)</sup>.

이러한 막분리 공정은 분리하고자 하는 물질의 크기, 형상, 분자량, 그리고 극 성 등의 물리/화학적 특성들과 함께 분리공정의 조업 조건(온도, 압력 및 화학적/ 생물학적 환경)에 따라 활용할 수 있는 공정과 종류가 달라진다<sup>28,29)</sup>.

막의 종류는 막의 물리적 구조에 따라 분류될 수 있다. 다공성 분리막은 일반적 인 필터의 구조나 역할과 비슷하며, 불균일하게 분포한 다양한 기공들이 서로 연 결되어 있는 구조를 갖는다. 그러나 다공성 분리막은 0.01~10 / 제 정도의 작은 기 공을 가지고 있어 이러한 기공보다 더 큰 입자들은 막에 의해 제거된다. 따라서 분자크기와 기공 크기 분포에 의해 분리 성능이 결정된다.

비다공성 치밀막은 압력, 농도구배에 의한 대상물의 분리를 하게 되며, 분리 대 상물의 용해도와 투과도에 의해 분리가 일어난다. 따라서 농도 차가 큰 비슷한 크 기의 물질들을 분리할 때 유리한 형태이다.

기체분리막에는 높은 투과성과 선택성이 요구된다. 그러나 일반적으로 다공성막



은 선택성이 낮고, 비다공성 막은 투과성이 낮다. 이와 같이 기체분리막은 투과 기체의 양을 증가시키기 위한 플럭스(flux)와 투과기체의 농도를 높이기 위한 선 택도 사이에 상반성을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 막의 표면이나 내부에 분리하려는 기체와 친화성이 강한 기능성 관능기를 도입하거나 복합막을 제조하여 투과성과 선택성을 동시에 향상시키고 있다.<sup>30-32)</sup>.

실제 막 분리 공정에서 고분자 막의 사용 시 모듈 단위로 제조하여 사용하게 된 다. 막 모듈은 형태에 따라 평판형(plate type), 나권형(spiral wound type), 관 형(tubular type), 중공사형(hollow fiber type) 모듈 등으로 분류된다. 이 중에 서 중공사형 모듈이 단위 부피당 표면적이 가장 크기 때문에 기체 분리막, 특히 유리상 고분자 소재의 비다공성 구조의 막을 사용할 경우 가장 효과적이다<sup>33,34)</sup>.



#### 2) 기체 투과 원리

기체 분리에 이용되는 막은 기본적으로 두 가지 형태로 분류된다. 첫번째는 다 공성 막으로서 거의 일정한 직경의 작은 기공들을 포함한 얇은 막으로 이루어져 있으며, 기공의 크기에 따라서 분자 확산, 전이 확산 및 Knudsen 확산 등의 전달 기구로 분리 현상이 일어날 수 있다<sup>35,36)</sup>.

두 번째 비다공성 막(nonporous membrane)은 미세공이 없이 막 구성 물질인 고 분자 사슬 간의 간격(5~10Å)만이 존재하는 막으로서, 이 간격을 통하여 기체 특 성에 따라 선택적으로 투과된다. 비다공성 막을 통한 기체의 투과과정은 일반적으 로 공급부로부터 경계층을 통한 물질 이동, 투과기체들의 막으로의 용해, 막 내에 서의 기체분자 확산, 투과 상으로 투과 분자들이 역 용해, 투과 상으로 경계층을 통한 물질 이동 등 5단계로 나눌 수 있다<sup>37,38)</sup>.

비다공성 고분자막을 통한 기체의 이동은 Fig. 2-1에서 나타낸 것과 같이 막을 경계로 하여 고압측 막 계면에 기체분자가 용해되고, 용해된 기체분자가 막 내부 의 자유부피를 통해서 확산하여 저압측의 반대계면에서 탈리되는 용해-확산 모델 (solution diffusion model)이 적용된다.



Fig. 2-1. Schematic diagram of solution-diffusion model.





비다공성막의 양측에 기체의 농도차이가 있을 때 기체는 그 농도구배를 구동력 으로 하여 막내부로 확산된다. 투과속도가 일정한 정상상태에서 막 내의 기체이동 은 Fick의 제 1법칙을 따르며 투과플럭스는 다음과 같다.

$$J = -D\frac{dc}{dx} \qquad (1)$$

여기서, D는 막을 통한 기체의 확산계수[cm·s], c는 막내부의 기체의 농도[cm²(STP)/cm²], x는 막 내의 위치(0≤ x ≤ L)를 나타낸다. 계면에서 고분자막 내에 용해된 투과기체의 평형농도는 기체의 압력과 Eq. (2)의 관계가 성립한다.

 $c = S(c)p \quad \dots \qquad (2)$ 

여기서, p는 평형압력, S(c)는 농도에 의존하는 용해도계수(Solubility coefficient)[cm²(STP)/cm²·cmHg]이다.

고분자 내에 투과기체의 농도가 대단히 작을 때는 용해계수가 농도에 무관하게 된다. 이 경우에 확산계수도 막 내의 농도와 무관하게 되며, 선형의 농도구배를 나타내게 된다. 용해도계수와 확산계수가 농도에 무관하다고 가정하고 Eq. (2)를 Eq. (1)에 대입하여 적분하면 Eq. (3)을 얻는다.

 $P = D \cdot S$  .....(4)

여기서 p<sub>1</sub>과 p<sub>2</sub>는 각각 고압측과 저압측의 압력을 나타낸다. Eq. (4)에서 확산계 수와 용해도계수의 곱으로 정의되는 P를 투과계수(Permeability coefficient)라 한다. 이것은 기체의 용해에 관련된 평형론적 인자와 확산에 의한 속도론적 인자 로 나타나는 고분자재료의 물성 값이므로 고분자 재료, 투과온도 및 기체의 종류 에 따라 다른 값을 보인다<sup>39)</sup>.

투과계수는 보통 부피변화법(variable volume method)을 통해 측정할 수 있다.



부피변화법은 고압측과 저압측의 압력차를 일정하게 유지하면서 저압측에서 시간 에 따라 투과된 기체의 투과량을 측정하여 투수계수를 구하는 방법이다. 저압측은 일반적으로 대기압으로 유지하며 투과된 기체의 투과량은 유량계를 이용하여 측정 한다. 투과계수는 Eq. (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{V(STP)}{A(\triangle p)t} \tag{5}$$

- P : permeance[GPU] (10<sup>-6</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>·sec·cmHg)
- $\Delta p$  : pressure difference (cmHg)
- V : calibrated permeate volume (cm<sup>3</sup>)
- A : effective area (cm<sup>2</sup>)
- t : permeate time (sec)

기체의 투과도(P)는 GPU(1GPU=10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg)단위로 표현되며, 투과량 (V)을 초기 압력과 투과 후 압력의 차이와 투과면적, 투과시간으로 나눈 값으로 나타낼 수 있다.

투과선택도(α)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정한 각 기체의 투과도의 비를 의미하며 기체 B에 대한 기체 A의 투과도(α<sub>A/B</sub>)는 Eq. (6)으로 정의된다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \tag{6}$$



## 2.1.2 이산화탄소 포집용 분리막

분리막을 통한 특정 가스의 확산특성은 분리막의 물리·화학적 특성과 투과되는 가스종의 특성에 좌우된다. 또한 분리막과 투과도는 가스의 결합력, 즉 분리막에 대한 가스의 흡수도 혹은 용해도에 의존한다. 따라서 어떠한 재질로 분리막을 제 조하는가에 따른 분리막 특성에 큰 차이를 나타낸다. 이산화탄소 및 다른 오염물 질을 제거하는 공정에 사용되는 각 분리막의 일반적인 특성은 다음과 같다.

## 1) 고분자 분리막

고분자막은 유리전이온도 이하에서 운전되는 유리상 고분자와 그 이상의 온도에 서 운전되는 고무상 고분자로 크게 구분해 볼 수 있다. 일반적으로 고분자막은 투 과도와 선택도 사이에 반대적 상관관계를 보여 준다. 대부분의 고무상 고분자는 높은 투과도와 낮은 선택도를 보이는 반면, 유리상 고분자는 낮은 투과도와 상대 적으로 높은 선택도 성능을 나타낸다.

고무상 고분자 중 대표적으로 실리콘계 고분자인 Polydimethyl siloxane(PDMS) 가 이용되고 있으며, Polysulfone(PSf), Polyimide(Pl), Polyestersulfone, Poly(amide-6-b-ethylene oxide), Polycarbonate(PC) 등 다양한 유리상 고분자들 이 기체분리용 고분자로서 연구되고 있다.

이산화탄소를 회수하기 위해 분리막을 사용하는데는 몇가지 제약이 있다. 배기 가스내에 포함된 이산화탄소의 농도는 낮기 때문에(화력발전소 : 약 11%) 많은 양 의 가스를 분리막을 통하여 투과시켜야 한다. 이것은 장치가 커지며, 운영비가 많 이 소요되는 것을 의미한다. 고분자 분리막은 높은 배기가스 온도에서 쉽게 파괴 되므로 100℃ 이하로 냉각시켜 사용해야 한다. 고분자 분리막은 양면에 큰 압력차 가 발생하여야만 분리가 일어나기 때문에 높은 에너지 손실을 의미한다. 이산화탄 소 회수를 위한 많은 고분자 분리막이 연구되었으며 Table 2-1와 같다<sup>40-45)</sup>.

한 단의 고분자 분리막으로 원하는 효율을 얻을 수 없어 일반적으로 여러단의 분리막을 묘듈화하여 사용한다. 가스의 효과적인 분리를 위해서는 고분자 분리막 구조를 통한 이산화탄소의 확산속도 증가와 이산화탄소 용해를 증가시킬 수 있는 방안을 연구하는 것이 필요하다.





Material	P(CO <sub>2</sub> ) (barrer)	P(N <sub>2</sub> ) (barrer)	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
Polysulfone(PSf)	4.9	0.2	24.5
Polyimide(PI)	2.0	0.063	31.7
Polycarbonate(PC)	6.8	0.32	21.0
Polyacetylene	560	43.0	13.0
Polyarylate	24.2	1.2	20.2
Poly(ethylene oxide)	40.0	0.99	40.0
Poly(phenylene oxide)	39.9	1.5	26.6

Table 2-1. Carbon dioxide and nitrogen gas permeability data for Polymeric membranes



#### 2) 무기 분리막

무기 분리막은 구조에 따라 다공성형(porous) 및 치밀형(dense) 분리막으로 나 눌 수 있다. 다공성 무기막은 기계적 강도 유지를 위해 다공성 금속이나 세라믹 당체위에 올려서 사용하며 지지체는 가능한 한 물질전달 방해가 작아야 한다. 주 로 사용되는 분리막은 알루미나, 탄소, 유리, 실리콘 카바이드, 타이타니아, 지르 코니아 등이다. 다공성 무기막은 기공 크기에 따라 마이크로 (< 2 nm), 메조 (2~50 nm), 매크로 (> 50 nm)로 나눌 수 있으며, 구조에 따라 대칭과 비대칭으로 구분된다. 분리막 표면을 개질하는 것이 가장 일반화된 분리막 효율 증진 방법이 며 평균 기공 크기 조절과 투과되는 가스와 분리막간의 결합을 증진시키는 물질을 첨가하는 방법으로도 분리막 효율을 증진시킬 수 있다. 치밀형 무기막은 팔라듐이 나 팔라듐합금과 같은 금속의 얇은 층으로 구성되어 있다. 이러한 분리막은 수소 나 산소의 분리에 효과적이며 solution-diffusion 메커니즘이나 charged particle 메커니즘에 따른다. 다공성 무기막 보다 낮은 투과율은 치밀성 무기막의 활용에 가장 큰 제약이다.

조선대혁

다공성 무기막을 이용한 기체분리 메커니즘은 분자량에 따른 Knudsen 확산, 표 면 상호작용에 의한 표면확산(surface diffusion), 모세관 응축과 분자 크기에 따 른 분자체(molecular sieving)로 구분할 수 있다<sup>46)</sup>.

무기막 중 알루미나 분리막은 기체투과거동이 투과되는 기체의 분자량에 의해 조절되고, Knudsen diffusion 메카니즘에 따르게 되어 선택도가 낮은 단점을 보인 다. 따라서 알루미나는 비슷한 분자량을 갖는 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리나 무거운 기체에 대한 선택도가 요구되는 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 분리를 위한 용도로는 제한적이다. 주로 알루미나막은 기체분리공정에 있어서 지지체로서의 역할을 할 것으로 기대된다.

무기막 소재중 실리카 소재는 높은 안정성으로 인해 CO<sub>2</sub>를 분리하는 막에 사용된 다. 알루마나와는 달리 비교적 낮은 온도에서 상전이가 일어나 분리막 제조가 용 이하고 산화 조건에 따라 다양하게 기공 크기를 조절할 수 있다. 또한 산화 및 환 원 조건 모두에서 열적, 화학적, 기계적 안정성이 매우 뛰어나다. 분자체 역할을 할수 있는 결함 없는 기공 구조를 갖는 박막을 제조하는 방법이 탄소막이나 알루 미나막에 비해 어려운 단점이 있다. 표면 확산 메커니즘이 실리카막의 CO<sub>2</sub> 분리에 있어 중요한 기본 메커니즘으로 알려져 있으나, 분자체 메커니즘의 보완 정도로 받아들여지는 추세이다<sup>47)</sup>.



#### 3) 탄소 분리막

탄소 분리막은 폴리이미드, 폴리비닐리덴 크로라이드 셀룰로스 등과 같은 열경 화성 고분자의 열분해공정을 통해 만들 수 있다. 열분해 온도는 사용되는 전구체 에 의해서 좌우되나 일반적으로 500~1,000℃범위이다.

탄소분리막은 분리 메카니즘에 따라 크게 분자체 탄소막(molecular sieve carbon membranes, MSCMs)과 흡착선택성 탄소막(adsorption-selective carbon membranes, ASCMs)으로 구분될 수 있다. 분자체 탄소막의 경우 기공의 크기가 분 리하고자 하는 기체의 분자 크기(약 4 Å)와 비슷하여 선택도는 분자의 크기 및 형태에 의해 결정되며 특히 산소-질소, 이산화탄소-질소 및 이산화탄소-메탄 등 과 같이 비슷한 분자크기의 혼합기체 분리에 매우 효율적이다. 반면, 흡착선택성 탄소막의 경우 막의 기공 벽에 흡착 site 역할을 하는 미세 기공이 존재하여 응축 성 기체들이 기공의 벽을 따라 표면 확산(surface diffusion) 즉, 선택적 흡착이 일어나며 최종적으로는 기공 전체를 마치 유체처럼 채우게 되어 상대적으로 흡착 성이 없는 비응축성 기체와 선택적으로 분리가 일어난다. 일반적으로 흡착선택성 탄소막의 경우 기공크기가 약 5~7 Å 정도로 수소, 질소 등과 같은 비응축성 기체 와 탄화수소와 같은 응축성 기체의 혼합기체 분리에 유용한 분리막이라 할 수 있 다<sup>48)</sup>.

탄소 분리막의 우수한 내열 및 내화학성 특성을 석탄 화력 발전소내의 배가스 중 함유된 이산화탄소를 처리할 수 있는 잠재력을 가지고 있다.



제올라이트는 0.3~1.0 nm 크기의 일정한 지름을 가지고 있는 결정성 알루미노실 리케이트(aluminosilicate)이다. 제올라이트는 작으며 일정한 기공크기를 갖기 때 문에 형태가 다른 물질을 분리하는데 효과적으로 이용된다. 제올라이트 분리막에 서는 분자체와 표면 확산 메커니즘에 의해 분리가 일어난다.

제올라이트를 제조하기 위해 사용되는 재료들에 의한 합성방법 및 구조에 대한 연구가 활발히 이루어짐에 따라 합성 제올라이트는 다양한 범위의 원하는 흡착 및 선택 성능을 제공하게 되었고, 기체분리공정을 위한 기본 분리막 소재로 활용될 수 있다<sup>49)</sup>.

제올라이트 분리막은 지지체로 사용되는 다공성 스테인레스 스틸이나 알루미나 튜브위에 실시간 수열합성법으로 제조한다. 주로 사용되는 분리막은 ZSM-5, Y type, A type, Silicate, Modernite, Silocoaluminophosphate 등을 들 수 있다. FAU 제올라이트 막은 CO<sub>2</sub> 투과도가 1×10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa에 달하고, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도도 100에 이르는 우수한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리성능을 나타내었다<sup>50)</sup>.





## 2.2 플라즈마

#### 2.2.1 플라즈마 정의

전국 사이 기체의 절연 파괴(Electric breakdown)가 형성될 정도의 전기에너지 가 가해지면 떨어진 전국간은 전류가 흐르기 쉬운 상태로 전환된다. 이는 전국간 에 전하를 운반하는 전자나 이온이 발생하였기 때문이다. 기체의 원자 또는 분자 가 외부에서 가해진 에너지를 받아 원자핵 주변 핵외전자로 속박되어 있던 전자를 방출하게 되고 양이온으로 되는 전리현상에 의해 전하 및 이온이 형성된다. 이러 한 전리는 기체분자끼리의 충돌 등에 의해 일어난다.

전리현상이 증가되어 하전입자수가 증가하면 음전하의 전자과 양이온 그룹간의 흡인력이 증가되어 전기적으로 중성을 유지하려 한다. 이러한 상태를 거시적인 중 성상태라 한다. 따라서 플라즈마를 생성시킬 수 있는 방법은 기체에 에너지를 가 하여 가열 혹은 입자의 평균온도를 높여서 충분한 전리 에너지를 형성 하는 것이 다. 이와 같이 기체 상태의 어떤 물체를 가열하여 플라즈마가 생성되기 때문에 이 를 물질의 제 4상태라고도 한다.

#### 1) 플라즈마 특성

온도, 밀도, 이온 종류, 전리도 등 플라즈마의 조건에 따라 플라즈마 생성법은 다르며 기체, 액체, 고체로부터의 생성 등 여러 방법이 있지만, 기체 방전으로 플 라즈마를 생성시키는 방법을 많이 사용하고 있다.

보통의 기체는 전기적으로 절연물이지만, 에너지가 가해져 절연파괴가 발생하면 전자 밀도(n<sub>e</sub>), 양이온 밀도(n<sub>i</sub>) 및 중성 원자 밀도(n<sub>m</sub>)가 동일한 도체로 전환된 다. 전리 기체의 정상 상태는 전리도, 전자 밀도 및 전자 온도 사이의 상관관계에 의하여 그 특징이 달라진다.

특히 열역학적 평형상태에서 전리는 열전리에 의하여 생기며, 이러한 평형 상태 가 성립하는 것은 전자 온도나 이온 온도 및 기체 온도가 같은 고압 수은등, 대기 압 중의 아크 방전 등의 플라즈마에서 뿐이다. 그러나 대부분 전리 기체의 경우 열전리에 의한 열역학적인 평형 상태가 아닌 전계 중의 충돌전리에 의한 상태로 존재한다. 기체의 전리도가 높아지면 전자가 중성 기체와 충돌할 확률(P<sub>c</sub>)에 비하 여 양이온과 충돌할 확률(P<sub>ci</sub>)을 무시할 수 없게 된다.



이와 같이 Pc≈Pci가 되는 전리도를 경계로 하여 Pc>Pci를 약전리라고 하며, 그 반 대를 강전리라고 한다. 약전리와 강전리의 구분은 기체의 종류, 전자 온도, 하전 밀도 및 기압 등에 의하여 다르지만, 대략 다음 Eq. (7)과 같은 수치를 갖는다.

약전리 기체 :  $x_e < 10^{-4}$ 강전리 기체 :  $x_e > 10^{-4}$  .....(7)

Table 2-2에 각종 플라즈마의 전자 밀도 및 전자 온도의 대략적인 수치를 나타 내었다<sup>51)</sup>. 고온 아크 방전을 제외하고 플라즈마는 주로 약전리 기체에 속한다.

자연계에 존재하는 공기, 다른 모든 가스 내에는 미소한 자유 전자 및 이온이 존재한다. 여기에 강한 전기장을 가해 주면 이온 및 자유 전자는 고 에너지로 가 속되어 다른 중성 원자나 분자에 충돌하게 되고, 이때 중성 원자나 분자의 외각 전자가 이 충돌 에너지에 의해 제거되어 전자를 생성하게 되는데 이러한 과정을 이온화라 한다. 이온화된 분자 및 이온은 전기장에 의해 가속되며 연쇄적으로 주 위의 중성 분자들과 충돌해 이들을 이온화시켜 전기장 내부는 플라즈마 상태에 도 달하게 된다.

Kinds of plasma	$n_e(EA/cm^3)$	T <sub>e</sub> (°C)
Weak electrolytic dissociation gas	$10^{10} \sim 10^{12}$	10 <sup>4</sup>
Strong electrolytic dissociation gas	$10^{14} \sim 10^{16}$	10 <sup>5</sup>
Flayer of ionosphere	10 <sup>16</sup>	10 <sup>3.5</sup>
Electron in metal	$10^{22} \sim 10^{25}$	10 <sup>2.5</sup>
Universe space	$1 \sim 10^{2}$	10 <sup>4</sup>

Table 2-2. Several kinds of electron density and temperature



#### 2) 플라즈마 방전 원리

기체의 플라즈마 방전을 체계화한 절연파괴 이론<sup>52)</sup>에는 평등 또는 이에 가까운 전계를 만드는 간극에 대하여 첫째, 비교적 낮은 기압 및 좁은 간극 사이에서 전 리 작용에 의해 생긴 공간전하에 의한 전계의 왜곡을 무시할 수 있는 영역에 적합 한 Townsend 이론이 있으며 둘째, 비교적 높은 기압에서 간극 사이가 넓은 영역에 적용되는 스트리머 이론이 있다.

소신대역

Townsend는 플라즈마가 생성되는 과정은 전자가 입자와 충돌 및 이온화를 일으 켜 지수적으로 전자의 수가 증가해 가는 현상이라고 해석하였다. 플라즈마 음극에 서 나온 단일 전자는 전기장에서 가속되어, 이온화되기 위한 필요한 에너지를 얻 고 기체분자와 충돌 할 때 이온화가 일어나면서 전자가 1개가 더 생성된다. 이 전 자는 다시 전기장에 의해 가속되고 입자와의 2차 충돌에서 이온화 반응을 일으킬 수 있게 된다. 이러한 전자의 이온이 증가하는 작용을 α작용 이라 한다<sup>53)</sup>.

이러한 타운젠트 이론은 평등전계 중의 하전입자는 평균 전계 방향으로만 제한 하여 다른 방향으로 이동하는 하전 입자는 무시한다는 가정 하에 해석된다. 따라 서 직류 글로우 방전이 발생되어 유지되는 조건을 α작용으로만 해석하는 것은 어 려우며, 다른 추가적인 해석이 필요하다. 이온 및 광자가 높은 에너지로 입자 표 면에 충돌하면 입자로부터 새로운 전자가 방출되는데, 이를 전자의 2차 방출이라 고 한다.

Townsend는 이온이 전기장에서 가속되어 음극으로 충돌할 때 2차 전자가 생성되 는 현상을 ¥작용이라고 하였다. 2차 전자는 전극 표면에서 양이온, 전자, 여기 원자, 전기장, 열에너지 그리고 광자 등과의 반응을 통해서 방출될 수 있다. 이러 한 타운젠트의 방전이론의 특징은 전자 증식 기구 중에 전자의 충돌 전리 외에 ¥ 작용이 포함되어 있어 ¥작용이 방전 유지의 한가지로서의 필요한 방전을 타운젠 트형 방전이라고 한다.

스트리머는 상기 언급된 전자끼리의 충돌로 인해서 전자가 배가되어 만들어진 전자 또는 양이온 집단에 의한 전계가 인가전압 정도가 되면서 스트리머 방전으로 전환하고 기체의 절연파괴를 일으켜 플라즈마 영역을 생성하는 이론이다. 이는 이 론적인 접근으로만 이루어진 타운젠트 이론에 비해 경험적인 결과를 통해 얻어진 이론으로 실제 플라즈마 이론적 근거에 더 적합하다고 할 수 있다<sup>54)</sup>.

전극 사이에서 전위차가 형성되고 코로나 개시 전기장에 다다르면 기체 분자내





의 전자들이 전기장에 의해 운동 에너지를 받아서 중성 가스 분자들과 충돌한다. 충돌 시 전자는 중성 분자에 에너지를 전달하여 중성 분자의 전자를 이탈시킨다. 또 다시 이 전자와 중성 분자에서 이탈된 전자인 2개의 자유 전자가 중성 기체 분 자들과 각각 충돌하여 새로운 전자를 만들 때까지 가속되고, 중성분자들과 각각 충돌하여 2개의 새로운 전자가 다시 생겨서 모두 4개의 자유전자가 된다. 각각의 자유전자가 수천 개의 자유전자를 만들 때까지 매우 빠른 속도로 이와 같은 과정 이 반복되는데 이러한 증식과정을 전자사태(electron avalanche)라고 한다. 전자 상태에서 스트리머의 전환조건은 경험적이며, 이런 의미에서 스트리머 이론은 이 론으로서 큰 약점을 갖고 있지만, 평등 전계 중의 파괴전압 실험값과 이론값이 잘 일치하므로 유용하다<sup>55)</sup>.



플라즈마는 이온 및 전자의 온도에 따라 크게 두 종류로 분류할 수 있다. 먼저 고온 플라즈마(thermal plasma)는 이온화가 높고 열역학적으로 평형상태에 있으며 이온 및 전자의 온도가 수 만도에 도달한다. 열플라즈마에서 엄밀히 물리적으로 정의된 열평형을 의미하는 것은 아니고, 이른바 국소열평형(local thermal equilibrium)상태의 플라즈마, 즉 계 전체가 열평형상태가 아니어도, 그 부분 부 분이 열평형상태라고 간주할 수 있는 플라즈마를 말한다.

다른 하나는 이온화 정도가 극히 미미하고(이온 농도 : 10<sup>-5</sup> ~ 10<sup>-6</sup>) 구성 요소들 이 열역학적으로 평형상태를 이루고 있지 않으며, 평균적으로 온도가 상온보다 약 간 높은 저온 플라즈마(non-thermal plasma)이다.

플라즈마의 전자밀도와 온도에 의한 분류를 Table 2-3에 나타내었다<sup>56,57)</sup>.

Classification	Thermal plasma	Non-thermal plasma
Electron density n <sub>e</sub> (cm <sup>-3</sup> )	5 × 10 <sup>13</sup>	$10^{10} \sim 10^{17}$
Electron temperature T <sub>e</sub> (eV)	$3 \times 10^{5}$	0.5 ~ 7
Gas temperature T <sub>g</sub> (eV)	10 <sup>3</sup>	$3 \times 10^{-2} \sim 1$
Pressure P(torr)	$10 \sim 10^{3}$	10 <sup>-4</sup> ~ 10 (Glow) 10 ~ 10 <sup>3</sup> (Corona)
Note	n <sub>e</sub> ≒n <sub>i</sub> T <sub>e</sub> ≒T <sub>i</sub>	n <sub>e</sub> 》n₁ T <sub>e</sub> 》T₁

Table 2-3. Plasma characteristics according to different plasma



고온 플라즈마는 대기압 상태 하에서 아크 방전 혹은 플라즈마 제트에 의하여 생성된 이온, 전자, 중성자가 기체와 같은 온도를 지니고 있어 열역학적인 평형 상태를 가지면서 매우 빠른 속도 하에서 제트 형태의 플라즈마를 형성 하고 있는 것을 말한다. 고온 플라즈마의 기체 온도는 매우 높기 때문에 이를 물질을 전환 하는 방법으로 적용한다.

고온 플라즈마는 대기압에서 아크방전에 의해 생성된다. 열역학적으로 고온 플 라즈마란 열 평형상태에 있는 플라즈마를 말하지만 계 전체가 열평형상태는 아닌 국소열평형(local thermal equilibrium)상태이다. 열 플라즈마의 가장 중요한 특 징은 플라즈마 내부의 전자와 무거운 입자인 양이온, 라디칼, 원자, 분자 등의 온 도가 동일하다는 것과 계 내부의 화학평형이 성립한다는 것이다. 고온 플라즈마는 전자, 이온 및 가스 원자와 분자로 구성된 이온화 기체를 수천에서 수만 K에 이르 는 고온과 높은 열용량을 가진 고속 제트 불꽃 형태로 나타난다. 고온 플라즈마의 경우 플라즈마 중심에서의 기체 온도는 약 20,000~30,000 K 달하는 초고온으로 고 속의 활성 종자, 고열량 들이 다량으로 생성 된다<sup>57)</sup>.

따라서 고온 플라즈마의 고온과 높은 엔탈피 및 에너지 활성을 이용하여 기존의 공정으로는 처리하기 힘들었던 다양한 유해물질 및 무기물질의 분해가 가능하다. 또한 반응시간이 매우 빠르며, 유기용매를 사용하지 않아 후 처리가 필요하지 않 기 때문에 다양한 재료의 합성공정에도 활용되고 있다.

고온 플라즈마는 비이송식(non-transferred)과 이송식(transferred)아크의 두 종류로 나눌 수 있다. 이들은 Fig. 2-2와 같이 구성된다.



Fig. 2-2. Kinds of thermal plasma torch.

Collection @ chosun
저온 플라즈마는 저압 및 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전을 형성한다. 전극 사이에서 아크 방전이 생성되기 직전까지 상태의 플라즈마 에 한하며, 전자의 활동성은 높지만 이온이나 가스 분자의 활동성이 낮은 상태를 보인다. 이와 같이 저온 플라즈마는 질량이 작은 전자만이 고온의 특성을 가지며, 질량이 전자의 수만 배에 달하는 이온의 온도는 높이지 않음으로써 저온 플라즈마 상태를 얻기 위해 필요한 전력 에너지는 고온 플라즈마에 비해 매우 적게 든다.

#### (1) 코로나 방전

공기 중에서 전계를 인가하면 전계에 의하여 하전입자(양이온, 전자 및 음이온) 가 양극과 음극에 부착한다. 그리고 이 하전입자 부착은 전계의 세기에 따라서 그 수가 증가하고 하전입자에 전류가 흐르게 된다. 이온은 전계가 없어지면, 하전입 자 부착현상도 사라진다. 이러한 방전을 비자속 방전(nonself sustaining discharge)이라고 한다.

이 비자속 방전 시 전극배치에 의하여 불평등 전계를 구성하면 전계의 집중에 의하여 부분방전이 개시되어 코로나가 발생된다. 전계가 심한 불평등성을 갖는 간 극의 절연파괴는 평등 또는 준평등 전계 간극과 비교하면 극성 효과(polarity effect)가 존재하여 핀 형태의 전극 극성을 양 또는 음극으로 함에 따라 절연파괴 형태 특성에 차이를 나타낸다.

또한, 절연파괴 부분은 전계가 핀 형태의 전극 첨단부에서만 강하게 형성하여 안정하게 존재할 수 있다. 이를 부분파괴(partial breakdown) 또는 코로나 방전이 라고 부른다. 코로나 방전 상태에서 전극 간에 전압을 증가시키면 전극 사이를 플 래시 오버(flash-over)하는 전로파괴에 다다르게 되고 아크가 형성된다.

간극의 인가전압에 관하여 코로나 방전은 간극 거리에 따른 인가전압이 아크 방 전을 갖기 전과 전극 극성에 의해서 분류할 수 있으며, 전압파형에 의해 직류 코 로나, 교류 코로나, 충격 코로나, 고주파 코로나로 분류하며, 극성에 의해 양의 코로나와 음의 코로나로 나눌 수 있다.

직류 코로나는 Fig. 2-3에 나타난 것과 같이 핀 형태의 전극을 양극으로 평판 전극을 음전극으로 하여 전압을 인가하고, 전압을 증가시키면 3종류의 코로나 형 태로 분류 할 수 있다.



a) 글로우 코로나 : 전압이 2 kV 정도에 달하면 핀 형태의 전극 첨단에 보라색 의 광점(light spot)이 나타나며, 회로에 전류계를 연결하면, 수 #A 정도의 전류 가 흐르는데 이와 같은 상태의 방전을 글로우 코로나라고 부른다. Fig. 2-3(a)의 핀 형태의 전극 첨단에 엷은 광막으로 포위된 모양으로 되어 있는 것이 광점이다.

b) 브러쉬 코로나 : 글로우 코로나 상태에서 인가 전압을 증가시키면 스파크 방 전이 발생하기 전에 핀 형태의 전극 첨단에서 길다란 모양의 코로나가 발생한다 (Fig. 2-3(b)). 이 단계의 코로나는 글로우 코로나에 비해 상대적으로 안정하지 못하며, 전류가 10#A이상 흐르면서 길이에 따라 광점의 발광정도가 다르게 나타나 는 불안정한 상태를 보인다.

c) 스트리머 코로나 : 브러쉬 코로나 상태에서 전압을 더욱 상승시키면 핀 모양 의 전극 첨단에서 발생한 광점이 평판형 전극에 도달하게 되며, 플라즈마가 전극 사이를 연결한 것과 같이 보이는 방전 파형이 나타난다(Fig. 2-3(c)). 광점에서 평판형 전극으로 도달하는 전계가 많이 형성되나, 브러쉬 코로나에 비해 불안정 상태를 보이며, 플라즈마 발생영역에서 미세한 전류 증가를 동반 시 아크 형태의 파형으로 전환되어 스트리머 방전이 소멸된다.



#### (2) 펄스 코로나 방전

펄스 고전압을 이용한 플라즈마 화학에서 수 나노 초의 고전압 펄스에 의한 코 로나 방전을 펄스 코로나 방전이라 한다. 반응기 내부에 코로나 방전극을 설치하

- 22 -



여 양 전극 사이에 가스를 통과시킨 후, 수 나노 초의 고전압 펄스를 수십~수백 Hz의 주파수로 인가하여 강력한 스트리머 코로나 방전을 발생시킨다. 펄스 코로나 방전은 전자가 가스분자와 비탄성 충돌하여 라디칼을 생성<sup>57)</sup>시키는 상압 비평형 플라즈마 공정이다.

펄스 고전압은 일반 전압에 비해 더 높은 고 전압과 전압 주기가 매우 짧으므로 이온의 분포가 균일해진다는 장점이 있다. 또한 생성된 라디칼에 의해 반응물이 재산화 및 환원되며, 최종생성물은 원래의 공기의 조성상태 또는 입자화되어 제거 되기 때문에 별도의 화학첨가제에 의한 2차적인 오염을 줄일 수 있다<sup>58-61)</sup>. 또한 간단한 와이어 플레이트 형식의 반응기를 이용하므로 산업시설에서의 적용은 개조 비용이 적게 드는 장점이 있다.



(a) Non-pulsed(b) Microsecond pulsed(c) Nanosecond pulsedFig. 2-4. Photos of corona discharge with and without pulsed.

#### (3) 유전체 장벽 방전

유전체 방전은 대기압에서 비평형 상태에서 발생하고, 고 출력의 방전을 형성 할 수 있으며 고비용의 펄스 전력 공급기가 없어도 가능하기 때문에 산업체에서 널리 적용되고 있는데, 특히 오존 발생기, 이산화탄소 레이저, 자외선 발생 및 오 염물질 처리 장치 등에 널리 응용되고 있다. 유전체 장벽 방전은 물질의 표면을 처리하는데 주로 이용되며, 표면 처리를 통해 인쇄나 접착 특성 및 친수성이 더 좋은 표면을 만들 수 있다. 유전체 방전은 대기압 및 상온에서 방전이 용이하므로 물질의 표면 처리 시, 거의 모든 장치가 유전체 장벽 방전을 이용하고 있다.

유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge, DBD)<sup>62,63)</sup>은 전기 쌍극자가 그 상호작용에 의하여 자발적으로 정렬되는 것으로 정의되며, 국부 전계가 분극에 비 례하여 증가하는데 있다. 유전체를 장벽으로 이용한 방전은 일반 상압 플라즈마의



인가전압보다 낮은 전압으로 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 외부에서 교류 전압을 높은 비유전율을 가진 유전체 사이에 인가하면 유전체는 분극화되고 강한 전계가 주위에 형성된다. 유전체의 접촉점에는 많은 펄스방전이 발생하게 되고 촉매 화학 반응이 표면에 일어나 여러 분야에 응용되고 있다.

Fig. 2-5와 같이 유전체 장벽 방전 장치는 두 개의 평행한 금속 전극으로 구성 되어 있으며, 전극 중 하나는 유전체로 덮여있다. 안정적인 플라즈마 작동을 위해 전극 간격은 수 밀리미터 이하로 제한되며 플라즈마 가스는 전극 간격 사이를 통 과한다. 유전체 장벽 방전은 파동이나 잡음을 일으키는 스파크를 형성하지 않기 때문에 방전(Silent discharge)이라고 부르기도 한다. 방전은 사인함수 혹은 펄스 형의 전원으로 점화된다. 작동 가스의 조성, 전압 그리고 여기 주파수에 따라 방 전은 필라멘트 형태 혹은 글로우 형태를 나타내며, 필라멘트 형태의 방전은 유전 체 층의 표면에서 생성되는 미소 방전 및 스트리머에 의해 형성된다.



Fig. 2-5. Schematic diagram of dielectric barrier discharge reactors.

(4) 글루우 방전

글로우 방전<sup>64,65)</sup> 시에 분자들은 병진운동 에너지의 형태보다는 회전, 진동 에너 지의 형태로서 존재하며 더욱이 가스내의 분자들은 같은 속도로서 움직이지 않는 다. 즉 속도는 맥스웰 분포(maxwell distribution)형태로 움직이는데 고주파 전계 밀도가 존재하지 않는 조건에서는 플라즈마 입자들에 적용이 된다.

글로우 방전의 특징 중 하나는 이온들 및 중성입자들의 볼츠만 온도가 대부분의 경우 대기와 비슷한 반면에 전자들의 온도는 몇 배 더 높다는 것이다. 글로우 방 전에서의 전자온도는 매우 다양하다(수은 증기에서는 15,000K에서부터 네온 튜브 에서 약 25,000K, 다른 플라즈마에서는 약 100,000K 이상). 이는 낮은 대기온도 조건에서 플라즈마를 발생시키기 위한 많은 반응들이 일어나게끔 유도하는데 충분 한 전자에너지이다. 그러므로 전자볼트(*eV*) 온도는 플라즈마 온도보다 더욱 의미



있는 측정치로서 사용된다.

Fig. 2-6에 나타낸 글로우 방전 영역은 플라즈마의 발생 및 유지하는데 있어 서 로 다른 역할을 하며, 모든 플라즈마 영역이 생성되지 않더라도 음극 쪽의 전압 강하 영역만 존재하여도 방전 유지가 가능하다. 이온은 음극 쪽으로 입사될 때 음 극 쪽의 전압 강하에 의해서 음극 방향으로 가속되고 음극 면에 충돌하여 2차 전 자를 방출하게 된다. 이 때 가속된 전자들이 반응기 내부의 가스 입자와 충돌하면 서 이온화 반응을 일으켜 플라즈마를 형성한다. 음극에서 전압 강하가 일어나는 영역은 입자가 에너지를 얻어 플라즈마 형성 및 유지에 필수적인 영역이다.



Fig. 2-6. Physical appearance of glow discharge.

#### (5) 글라이딩 아크 방전

Fig. 2-7는 글라이딩 아크로 불리는 플라즈마 방전 개략도를 나타냈다. 글라이 딩 아크 방전은 높은 플라즈마 밀도와 다른 저온 플라즈마와 달리 비교적 높은 전 자온도를 발생시킬 수 있기 때문에 안정한 물질의 화학반응을 유도하기에 용이하 다. 따라서 이런 글라이딩 아크 플라즈마는 플라즈마 개질을 통한 합성가스 생산 <sup>60)</sup>뿐만 아니라 여러 분야에서 응용되고 있다<sup>67-70)</sup>.

글라이딩 아크 방전은 마주보는 전극의 가장 가까운 부분에서 절연파괴가 된 후 평형상태에서 비평형상태로 방전이 전개되어 간다. 이는 마주보는 전극 사이에 높 은 전압을 인가하면 전극 사이의 반응가스가 이온화 되면서 절연파괴가 됨으로 두 전극의 가장 짧은 거리에서 방전이 시작된다. 초기 방전이 형성된 후 좁은 전극사 이에 형성된 플라즈마를 가스의 유속에 의해서 밀어내 방전구간이 확대된다. 이로



써 플라즈마의 아크전이가 일어나지 않으면서 전극 면을 따라 부채꼴 형태로 확대 된 플라즈마 방전영역을 형성한다. 따라서 플라즈마 부피가 크고 비교적 큰 전력 을 사용해도 비평형 플라즈마를 유지할 수 있는 특성을 가지고 있다.

평형상태는 안정적인 플라즈마 경로가 형성된 후에 진행되며, 전압 증가에 따른 방전길이 *L*은 증가하며, 유입 가스는 약 10 m/sec 정도의 속도에서 약한 평형 플 라즈마 방전으로 전환된다. 여기서 글라이딩 아크 방전에서 준 평형상태(quasi equilibrium state)는 평형 가스의 온도(T₀)는 쉽게 변화하지 않으며, 평형가스 온 도 범위는 7,000 ≤ T₀ ≤ 10,000K 이다.

준 평형상태의 방전 플라즈마는 가스 흐름에 따라 이동되는 것으로 가스의 유속 과 글라이딩 아크 방전은 매우 밀접한 관계가 있다. 방전 전력이 200 W 정도로 낮 고 가스 유속이 10 m/sec 이하이면 글라이딩 아크 방전 속도는 가스의 속도와 같 다. 가스의 속도와 가스 유량이 증가하면 글라이딩 아크 방전 전력이 증가하고 아 크의 길이는 감소한다.

방전 플라즈마는 플라즈마 전도로 전자 온도는  $T_e = 1eV$ (대략 11,000K 정도)의 높은 값을 유지하고 단계적으로 이온화될 때 가스 온도(대략 T<sub>o</sub> = 2,000K)는 급격 히 냉각된다. 비평형 방전이 쇠퇴한 후에 다시 전극간의 가장 짧은 거리에서 새롭 게 절연파괴가 일어나는 사이클을 반복하면서 아크 플라즈마를 형성하게 된다.



Fig. 2-7. Schematic of gliding arc plasma electric discharge.



## 2.2.3 플라즈마반응 메카니즘

플라즈마에 의해 에너지를 갖는 전자가 생성되고 전자와의 충돌로 인한 전환 메 카니즘은 두 가지로 표현 할 수 있다. 한 가지는 직접 분해 메카니즘으로서 바닥 상태(ground state)의 분자가 분해되기 위한 에너지 보다 더 큰 운동에너지를 갖 는 전자와 분자가 충돌 할 때 이루어지며, 이는 Eq. (8)으로 표현된다.

$$AB \xrightarrow{e^*} A + B$$
 .....(8)

다른 메카니즘은 대부분의 비 음전성(non-electronegative) 분자인 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 등에 대한 진동 여기작용(vibrational excitation)으로서 전자와 분자의 충돌로 인해 화학적 전환 반응 과정을 거쳐 중간 생성물을 생성하며, 이는 Eq. (9)로 표현 할 수 있다.

 $A + BC(\nu) \rightarrow AB + C$  .....(9)

이 진동 여기작용은 직접 분해 보다 적은 전자의 에너지를 요구하기 때문에 CH4 혹은 CO<sub>2</sub>와 같은 안정된 분자를 전환 할 때 가장 효과적인 메카니즘이다. 따라서 전자의 온도가 약 1~3 eV를 갖는 저온 플라즈마에서는 직접 분해를 유도하는 전자 보다 진동 여기작용을 유도하는 전자의 수가 더 많으며, 따라서 주입되는 에너지 대부분은 진동 여기반응에 의한 화학적 전환 과정에 더 적합하도록 집중된다<sup>71)</sup>.

#### 1) 이산화탄소 분해 및 생성반응

이산화탄소는 플라즈마 반응장 내에서 Eq. (10), Eq. (11)과 같이 전자에 의해 분해되어 CO와 0<sub>2</sub>로 생성된다. 그 외에 높은 에너지를 갖은 화학종(chemical species)과 이온들(0<sup>+</sup>, 0<sub>2</sub><sup>+</sup>, C0<sup>+</sup>)이 생성된다<sup>23)</sup>.

그리고 플라즈마 내에서 반응 생성물인 산소 또는 산소이온이 C 또는 CO와 산화 역반응하여 CO<sub>2</sub>로 환원(reduction)되며 Eqs. (12)~(15)와 같다.





$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e \qquad (10)$
$CO_2 + e \rightarrow C^+ + O_2 + 2e$ (11)
$C + (O_2)^* \rightarrow CO_2$ (12)
$C + (0_2^{-})^* \rightarrow CO_2 + e$ (13)
$C + (O_2^+)^* + e \rightarrow CO_2$ (14)
$CO + O^* \rightarrow CO_2$ (15)

## 2) 이산화탄소와 메탄 반응

이산화탄소가 분해되는 플라즈마 반응기에 개질 첨가제로 메탄 주입될 경우 상 기에 언급된 반응과 더불어 다음과 같이 메탄 개질반응, 메탄 크래킹 반응 등 메 카니즘을 Eqs. (16)~(19)에 나타냈다<sup>72-74)</sup>.

- 메탄 개질반응

 $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \triangle H = +247 \text{ kJ/mol}$  .....(16)

- 일산화탄소 불균화 반응 2CO → C + CO<sub>2</sub> △H = -173 kJ/mol .....(17)

- 메탄 크래킹 반응

 $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$   $\triangle H = +75.2 \text{ kJ/mol}$  .....(18)

- 메탄 부분산화 개질반응 CH<sub>4</sub> + 1/20<sub>2</sub> → CO + 2H<sub>2</sub> △H = -22.6 kJ/mol .....(19)

#### 3) 이산화탄소와 수증기 반응

개질 첨가제로 수증기가 주입될 경우 다음과 같은 수증기 분해 ·개질반응, 일산





화탄소 전이 반응 등 메카니즘을 Eqs. (20)~(24)에 나타냈다 <sup>75~77)</sup> .
- 수증기 분해 반응
$H_20 + e^- \rightarrow 0H \cdot + H + 2e^-$ (20)
$H_20 + e^- \rightarrow 2H + 0 + e^-$ (21)
- 수증기 개질 반응
$CH_4 + H_20 \leftrightarrow C0 + 3H_2 \qquad \triangle H = +206 \text{ kJ/mol} \qquad (22)$
- 일산화탄소 전이 반응
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \triangle H = -41 \text{ kJ /mol} \qquad (23)$
- 카본 산화 반응
$C + H_2 O \rightarrow H_2 + CO$ $\triangle H = +131 \text{ kJ/mol}$ (24)





## 2.2.4 플라즈마 데이터처리

## 1) CO<sub>2</sub> 분해율

이산화탄소 분해율을 Eq. (25)에 의해 계산한다<sup>78)</sup>.

여기서, [CO<sub>2</sub>]<sub>input</sub>는 이산화탄소의 주입 유량(L/min), [CO<sub>2</sub>]<sub>output</sub>는 이산화탄소의 유출 유량(L/min) 이다.

#### 2) CH4 전환율

메탄 전환율을 Eq. (26)에 의해 계산한다.

여기서, [CH4]<sub>input</sub>는 메탄의 주입 유량(L/min), [CH4]<sub>output</sub>는 메탄의 유출 유량 (L/min) 이다.

#### 3) 에너지 분해 효율

에너지 분해 효율은 글라이딩 아크 플라즈마로 공급되는 전기 에너지 대비 분해 된 CO<sub>2</sub>량으로서 다음 Eq. (27)와 같다<sup>23)</sup>.

여기서, [CO<sub>2</sub>]<sub>decomposed</sub>(=[M]<sub>input</sub>-[M]<sub>output</sub>)는 분해된 CO<sub>2</sub> 유량(L/min), IEP<sub>energy</sub>는 공 급 전력(W)을 나타낸다.





#### 4) 가스 선택도

CO 선택도는 전환된 가스의 CO의 양에 대한 생성가스 중 CO의 양으로 Eq. (28) 와 같다.

여기서 [CO]<sub>produced</sub>는 생성가스 중 CO 유량(L/min), [CH<sub>4</sub>]<sub>converted</sub>는 전환된 CH<sub>4</sub> 유 량(L/min), 그리고 [CO<sub>2</sub>]<sub>decomposed</sub>는 분해된 CO<sub>2</sub> 유량(L/min)을 나타낸다.

H₂ 선택도는 전환된 가스의 CH₄량에 대한 생성가스 중 H₂량의 비로 Eq. (29)과 같다.

$$H_2 \ selectivity(\%) = \frac{[H_2]_{produced}}{2[CH_4]_{converted}} \times 100 \quad \dots \tag{29}$$

여기서 [H<sub>2</sub>]<sub>produced</sub>는 생성가스 중 H<sub>2</sub> 유량(L/min), [CH<sub>4</sub>]<sub>converted</sub>는 전환된 CH<sub>4</sub> 유량 (L/min)를 나타낸다.



# 제 3장 이산화탄소 분리막 공정 특성

폴리설폰 막분리 공정을 이용하여 연소 배기가스 중 이산화탄소 분리·포집하기 위하여 이산화탄소와 질소로 구성된 합성 배기가스를 대상으로 이산화탄소를 분리· 회수하는 연구를 수행하였다. 중공사막을 이용하여 단일기체 투과 및 배기가스 분 리를 실시하였다. 압력, 온도, 배기가스 조성, 다단공정에 따른 연소 배기가스 분 리 시험을 통하여 이산화탄소 농도와 회수율을 조하하여 적절한 운전 조건을 도출 하였다.

## 3.1 실험장치 및 방법

## 3.1.1 폴리설폰 중공사막

폴리설폰 중공사막 모듈의 구조도를 Fig. 3-1에 나타내었다. ㈜에어레인사의 유 리상 고분자인 폴리설폰 중공사막(MC-1512A)을 모듈화하여 실험에 사용하였다<sup>79)</sup>. 중공사막 모듈의 크기는 직경 55 mm(Φ), 길이 365 mm(L)이며 유효 막 면적이 약 1.3㎡ 정도이다. 모듈 하우징은 알루미늄으로 제작되었으며, 가스 주입구 직경은 Φ3/8 inch, 가스 출구 직경은 Φ3/8 inch, Permeate 출구 직경은 Φ1/4 inch 이 다. 폴리설폰 중공사막은 Potting 과정 시 중공이 막히는 것을 방지하기 위하여 양 끝에 에폭시로 pre-potting한 뒤 모듈에 넣고 포팅캡으로 장착되었다.



Fig. 3-1. Hollow-fiber membrane module design.



## 3.1.2 실험 장치

연구에 사용된 분리장치의 구성을 Fig. 3-2에 나타내었다. 가스는 각각 CO<sub>2</sub> 99.99%, N<sub>2</sub> 99.99% 고순도 가스를 사용하였다. 실험 중 배기가스의 조성인 혼합 가스를 적절히 유지하기 위해 가스 레귤레이터 후단에 가스량 조절기인 MFC(F201AC-FAC-22-V, Bronkhost)를 각각 설치하여 혼합가스 비율을 조절 가능하 게 하였으며, 가스혼합기를 이용하여 가스를 혼합 균질화 하였다. 혼합가스 조성 비를 확인하기 위해 GC-TCD(CP-4900, Verian)를 이용하여 성분비를 측정하였다.

투과측과 잔류측의 유량 측정을 위해 습식가스미터(W-MK-10-ST, Shinagawa) 및 농도 측정을 위해 GC-TCD를 이용하였으며, 막에 일정압력 공급 및 유지를 위하여 유량조절 밸브(Metering valve), 투과측 감압을 위한 진공펌프(N-820.3FT 18, KNF)로 구성되었다. 온도변화에 따른 배기가스 분리 효율을 알아보기 위해 분리막 외부에 온도조절기를 이용 히팅 테이프로 일정한 온도를 유지하였다.



Fig. 3-2. Schematic diagram of experimental equipment.





## 3.1.3 실험 방법

혼합가스 분리 시험은 연소 배기가스 조성인 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(10 vol.% : 90 vol.%) 혼합 가스를 사용했으며, 이때 압력, 온도, 주입가스 조성, 단수 변화에 따른 투과측과 잔류측의 농도, 회수율 등의 분리 거동을 관찰하였다. 본 연구의 운전 조건은 Table 3-1에 나타냈다.

Table 3-1. Experimental conditions for mixture gas separation

Experimental conditions						
Feed pressure	2, 3, 4, 5 kg <sub>f</sub> /cm²					
Permeate pressure	1, 0.4 kg <sub>f</sub> /cm²					
Operating temperature	20, 40 °C					
Membrane stage	1 <sup>st</sup> , 2 <sup>nd</sup> , 3 <sup>rd</sup>					
Flue gas composition						
CO <sub>2</sub>	10, 26 vol.%					
N2	90, 74 vol.%					

분리막의 성능을 평가하기 위해 사용된 스테이지 컷(stage cut), 분리계수 (separation factor)와 회수율(recovery ratio)은 Eqs. (30)~(32)와 같이 정의한 다.

스테이지 컷은 혼합가스 분리 시 분리 성능을 결정하는 중요한 인자로써 투과유 량과 공급유량 비를 말하며 Eq. (30)과 같이 나타낸다.

Stage cut = 
$$\frac{\text{Permeate side flowrate } (\ell/\min)}{\text{Feed side flowrate } (\ell/\min)}$$
(30)

분리계수는 공급 기체 농도와 투과 기체 농도의 비를 말하며 Eq. (31)과 같이 나타낸다.

Separation factor =  $\frac{[CO_2]/[N_2]_{permeate}}{[CO_2]/[N_2]_{feed}}$  (31)

- 34 -





## CO2 회수율은 CO2 투과량을 공급량으로 나눈 값으로 Eq. (32)와 같이 나타낸다.





# 3.2 결과 및 고찰

## 3.2.1 단일기체 투과도

단일기체 투과도는 부피변화법을 사용하여 측정하였으며, Table 3-2에 폴리설폰 중공사막의 단일기체 투과도를 나타내었다. CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 투과도는 각각 113.1, 3.0 GPU 로 나타났으며, 투과선택도( $\alpha_{CO_2/N_2}$ )는 37.7 이었다. 이는 Powell 등이 폴리설폰 유리상고분자의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 9~40 이라고 보고한 결과와 비슷하다<sup>6)</sup>. 폴리설폰 은 이미 산업용 가스분리 공정에 많이 이용되고 있으며, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도 높아 CO<sub>2</sub>를 회수하는데 적합한 것으로 알려져 있다<sup>80)</sup>.

Table 3-2. Gas permeation of polysulfone hollow fiber membrane

Membrane	$P_{N_2}$	$P_{CO_2}$	$P_{CO_2}/P_{N_2}$
LPM (L/min)	0.19	7.1	07.7
Permeance (GPU)	3.0	113.1	01.1



協 CHOSUN UNIVERS

## 3.2.2 혼합기체 분리

#### 1) 압력의 영향

공급 혼합가스의 조성이 CO<sub>2</sub> 10%인 화석연료(석탄, 천연가스 등)연소시 발생되는 배가스를 대상으로 투과측의 압력을 대기압으로 유지하고, 공급압력의 변화가 회 수율과 농도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 3-3에 나타내었다.

스테이지 컷은 공급유량의 변화를 통하여 조절하였으며, 스테이지 컷이 0.2~0.4 범위에서 공급측의 압력이 증가 할수록 보다 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 공급 압력이 2 kg<sub>f</sub>/cm<sup>\*</sup> 정도의 낮은 압력에서는 스테이지 컷 0.34에서 막을 통과하여 투 과측으로 배출되는 CO<sub>2</sub>의 농도와 회수율은 각각 19%, 75%인 것으로 확인 할 수 있 다. 공급압력이 5 kg<sub>f</sub>/cm<sup>\*</sup> 인 경우 투과측의 CO<sub>2</sub> 농도와 회수율은 각각 26%, 90%까 지 증가하는 것을 알 수 있다.

압력이 상승함에 따라 투과되는 유량은 농도차에 비례하고 농도는 헨리상수와 분압의 곱이므로 분압의 상승에 따라 농도차가 커지므로 투과측으로 더 많은 CO<sub>2</sub>가 투과되어 농도와 회수율이 상승한다. 하지만 스테이지 컷 0.4 이상에서는 회수율 이 거의 비슷하거나 역전되는 경향이 나타났다. 공급되는 가스 유량이 적어지므로 압력이 증가하더라도 투과되는 CO<sub>2</sub> 양이 적어 농도가 감소되는 것으로 판단된다.

공급측 압력은 생성물의 순도와 유량을 결정할 수 있는 중요한 변수로서 압력이 클수록 분리 효율을 높일 수 있지만, 대부분의 분리막은 재질과 구조에 따라 한계 압력이 존재하고, 압력증가에 따른 운전 비용이 늘어나므로 경제성을 고려해야 한 다<sup>81,82)</sup>.







Fig. 3-3. The effects of pressure differences on the CO<sub>2</sub> concentration and recovery ratio as function of stage cut at 20°C.



Fig. 3-4는 일정한 공급압력 4 kg<sub>f</sub>/cm 에서 투과측의 압력변화에 따른 막의 성능 을 조사한 결과를 나타냈다. Fig. 3-4(a)에서 보는 것처럼 회수율 90%를 만족하는 경우 CO<sub>2</sub>의 농도가 투과측 압력이 대기압인 경우 25%에 불과하던 CO<sub>2</sub>의 농도가 투 과측에 진공(0.4 kg<sub>f</sub>/cm)을 도입함으로써 약 40% 정도까지 증가하는 것을 확인 할 수 있으며, 투과측의 압력을 낮출수록 높은 농도의 이산화탄소 회수가 가능하였 다. 또한 투과측 진공(0.4 kg<sub>f</sub>/cm)에서는 대기압의 경우 보다 동일 스테이즈 컷에 서 분리계수가 높게 나왔으며, 이는 혼합가스의 분리효율이 높다는 것을 의미한 다.

Fig. 3-4(b)에서 공급부 압력이 4 kg<sub>f</sub>/cm 에서 투과측을 감압한 결과 Fig. 3-3의 공급부 압력이 5 kg<sub>f</sub>/cm 인 경우에 비하여 압력차가 낮음에도 불구하고 오히려 회수 되는 CO<sub>2</sub>의 농도는 높게 나타났는데 이는 투과측이 대기압 상태에서 공급부 압력이 증가하여도 가스 흐름이 유선을 따라 막에 투과되지만 투과측에 감압을 하면 가스 흐름이 중공사막의 표면으로 강제 흡입되므로 단위 체적당 CO<sub>2</sub> 양을 증가시켜 5 kg<sub>f</sub>/cm 인 경우 보다 CO<sub>2</sub> 농도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

고분자 막의 기체 투과는 막에 기체가 용해하여 확산하는 것에 의해 투과되었으 며, 각 기체의 투과 속도 차이를 이용하여 분리한다. 기체의 막 분리는 분리 대상 성분의 분압차에 의한 막 투과를 이용하는 방법이므로 막 양측에 압력차를 발생시 킨다. 일반적으로 저농도의 공급측 기체가 투과측으로 농축되므로 처리 대상의 배 기가스를 가압하여 공급하면서 투과측은 감압하는 것이 분리에 효과적이다<sup>83)</sup>.







(b) Permeate side pressure : 0.4 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>

Fig. 3-4. Effect of permeate pressure on membrane performance(feed pressure :  $4 \text{ kg}_{f}/\text{cm}^{2}$ ).





## 2) 온도의 영향

Fig. 3-5에 온도와 공급 유량 변화에 따른 스테이지 컷 및 투과측 유량 변화를 나타내었다. 동일한 온도에서 공급유량 증가에 따라 투과측 유량이 증가되지만 증 가폭이 공급유량의 증가폭의 상대적비가 감소되므로 스테이지 컷은 감소되고, 일 정한 공급유량에서 온도가 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 막의 확산계수가 높아 지면서 투과도 값이 증가로 인한 투과되는 CO<sub>2</sub> 유량이 증가되어 스테이지 컷 비가 10~16% 높아졌다.



Fig. 3-5. Stage cut and permeate flow rate according to temperature and feed gas flow rate at 5 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.





Fig. 3-6에 공급온도 20℃와 40℃에서 스테이지 컷의 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 농도와 회 수율을 나타내었다. 공급온도가 20, 40℃ 모두 스테이지 컷이 감소함에 따라 투과 측 CO<sub>2</sub>의 농도는 증가하고, 회수율은 감소하였다.

스테이지 컷이 0.5일 경우 20℃에서 40℃로 온도가 상승함에 따라 CO<sub>2</sub>의 농도는 18%에서 20%로, 회수율은 96%에서 99%로 높아졌다. 스테이지 컷이 0.35 이하일 때 는 공급되는 가스유량이 많아지면서 막 내부에서 기체 체류 시간이 감소되어 온도 에 영향을 적게 받아 온도변화에 따른 CO<sub>2</sub> 농도와 회수율 값의 차이가 크지 않는 것으로 판단되며, 운전 온도가 높으면 증가폭은 크지 않지만 더 높은 농도와 회수 율을 얻을 수 있었다.

폴리설폰은 일반적으로 확산선택도를 향상시켜 기체분리 성능을 높이는 유리상 고분자 분리막으로 온도의 상승에 따른 막에 대한 기체 용해도는 변화가 미비하나 확산도가 높아져 투과측으로 투과되는 유량이 증가함에 따라 투과측 CO<sub>2</sub>의 농도와 회수율이 높아지는 것으로 판단된다<sup>84)</sup>.



Fig. 3-6. The effects of temperature differences on the  $CO_2$  concentration, recovery ratio and separation factor as function of stage cut at 5  $kg_f/cm^2$ .



Fig. 3-7은 공급 기체의 조성변화에 따른 투과측 CO<sub>2</sub>의 농도와 회수율을 나타내 었다. 온도 20℃, 공급압력 5 kgf/c㎡에서 공급 혼합가스의 조성이 CO<sub>2</sub> 10%, 26%인 배기가스를 대상으로 하여 스테이지 컷을 변화시키며, CO<sub>2</sub> 농도와 회수율을 측정하 였다. CO<sub>2</sub> 10% 조성을 갖은 혼합가스의 경우, 스테이지 컷이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 농도는 33%에서 15% 감소하지만 회수율은 74%에서 91%로 증가하였다.

**신선대의** HOSUN UNIVER

CO<sub>2</sub> 26% 혼합가스인 경우에도 스테이지 컷 증가에 따라 CO<sub>2</sub> 농도는 70%에서 45% 감소하지만 회수율은 78%에서 99%로 증가하였다. 공급기체의 CO<sub>2</sub> 농도가 10% 일 때 투과측의 CO<sub>2</sub> 농도는 약 33%로, 26%가 공급되는 경우에는 약 70%로 농축되어 투과 됨을 확인할 수 있다. 스테이지 컷 0.58에서 혼합가스 조성 CO<sub>2</sub> 10%, 26%의 회수율 은 각각 91%, 99%로 공급되는 혼합가스의 CO<sub>2</sub>의 함량이 높을 경우 회수율이 증가하 였다.

분리계수는 혼합가스를 주입할 경우에 활용되는 선택도로 공급부와 투과부에서 각 기체의 몰분율로 혼합 가스의 분리 효율을 알 수 있는데 CO<sub>2</sub> 10%의 경우 2.0~4.5, CO<sub>2</sub> 26%는 2.7~10.5 범위를 보였다. 주입된 CO<sub>2</sub>의 농도가 높을수록 혼합 가스인 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 분리효율이 증가됨을 알 수 있다.







(b) Feed composition : 26% CO<sub>2</sub>

Fig. 3-7. The effect of feed composition on the CO<sub>2</sub> concentration and recovery ratio as function of stage cut at 5 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.





화석 연료의 연소시 발생되는 배기가스로부터 CO<sub>2</sub>를 분리하는 경우, 상대적으로 공급 가스 압력이 낮고 CO<sub>2</sub>가 저농도(5~25%)로 이뤄졌는데 낮은 투과 압력과 저농 도 CO<sub>2</sub>는 막분리에 있어 큰 단점이 될 수 있다. 따라서 여러 단의 막 분리는 높은 투과율과 선택성이 있어 저농도에서도 고농도를 얻는데 큰 장점이 될 수 있다<sup>85)</sup>.

본 연구에서는 하나의 모듈에서 투과측에 발생되는 혼합가스 조성비를 공급가스 로 보고 반복적으로 투과성능 실험을 수행하였으며, 이는 막 단수 변화를 주는 것 으로 Fig. 3-8과 같이 가정하였다.



Fig. 3-8. Schematic of a three-stage membrane capture system.

Table 3-3에 막 단 변화에 따른 혼합가스 분리 성능을 나타내었다. 1단의 경우 공급측 압력을 5 kg<sub>f</sub>/cm에서 회수율이 90%를 만족하는 조건에서 스테이지 컷이 0.35일 때 투과측 CO<sub>2</sub>의 농도는 약 26%로 농축되었다. 1단에서 투과된 CO<sub>2</sub> 26%를 2 단으로 공급하였으며, 공급압력은 1단에서와 같이 유지하고 스테이지 컷 변화에 따라 분리막의 투과성능을 실험하였다.

잔류측의 흐름이 전단의 공급농도(CO<sub>2</sub> : 10%)와 같은 조건에서 투과측의 CO<sub>2</sub>의 농도가 약 70%로 농축되어 투과됨을 확인할 수 있었다. 2단 이후는 1단의 공급 농 도와 동일하게 잔류측의 CO<sub>2</sub>의 농도와 일치하게 하여 재순환하도록 다단 막분리 공 정을 설계하였다.

3단의 경우에도 2단을 통과한 CO<sub>2</sub> 70%에 대하여 위에서와 같은 방법으로 투과측 에 배출되는 CO<sub>2</sub>의 농도를 측정하였다. 3단 공정에서 이산화탄소 회수율 99%, 농도 95% 이상 분리하였는데, 모듈의 반복적인 투과성능 실험을 통하여 연소 배기가스



중 CO<sub>2</sub>의 고 순도와 높은 회수율을 얻기 위해서는 다단의 막 공정 구조가 필요함을 알 수 있었다.

Table 3-3. Mixture gas separation performance of polysulfone hollow fiber membrane by three-stage system

Stage	Pressure (kg <sub>f</sub> /cm²)	[CO <sub>2</sub> ] <sub>feed</sub> (%)	[CO <sub>2</sub> ] <sub>P</sub> (%)	Stage cut	Recovery ratio(%)	[CO <sub>2</sub> ] <sub>R</sub> (%)
1 <sup>st</sup>	5.0	10	26	0.35	91	1.0
2 <sup>nd</sup>	5.0	26	70	0.29	79	10.4
3 <sup>rd</sup>	5.0	70	95	0.75	99	10.1



화석연료 연소시 배출되는 배기가스에서 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 분리 회수하기 위하여 폴리설폰 중공사막을 이용하여 공급측 및 투과측 압력, 운전 온도, 주입 조성, 단 수 변화 등 운전 조건에 따른 분리 특성을 조사한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

조선대학

폴리설폰 중공사막의 단일 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 투과도는 각각 113.1, 3.0 GPU로 나타났으며, 투과선택도(α<sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>)는 37.7로 CO<sub>2</sub>를 회수하는데 적합하다.

공급 가스 압력이 높을수록, 투과측을 감압하는 경우가 투과측으로 더 많은 CO<sub>2</sub> 가 투과되어 농도와 회수율이 증가하였다.

주입 온도가 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 투과측으로 투과된 CO<sub>2</sub>의 유량이 10~16% 증가하였으며, 배기가스 분리에 유리한 조건임을 확인하였다.

공급되는 혼합가스 중 CO<sub>2</sub>의 함량이 높을수록 회수율 및 분리 효율이 증가하였 다.

다단 막 시스템을 통해 1단 막에 공급된 CO<sub>2</sub> 10%가 26%, 2단 막에서는 70%, 3단 막의 투과측 CO<sub>2</sub> 농도 95% 이상 나타났으며 높은 순도와 회수율을 얻기 위해서는 다단 막 구조가 필요하다.



# 제 4장 플라즈마 반응기 설계 및 실험

## 4.1 이론 및 연구내용

이산화탄소 분해에 적합한 글라이딩 아크 플라즈마 반응기를 설계하기 위해 수 치해석을 하였으며, 반응기 내부의 유동 및 전기적인 특성을 파악하여 최적의 이 산화탄소 분해 반응기를 설계하였다. 또한 글라이딩 아크 플라즈마 방전에 물리적 인 방전 형태 등을 정성적으로 확인하기 위해 장치를 제작하여 방전가시화 및 이 산화탄소 분해 실험을 진행하였다.

## 4.1.1 수치해석 모델 및 방법

#### 1) 지배방정식

플라즈마 반응기 CFD(Computational fluid dynamics) 설계 프로그램 개발을 위 해 아크 플라즈마와 유동간의 상호작용을 고려한 유동해석을 위해 다음 지배 방정 식(governing equation)을 계산하였다.

▶ 연속 방정식(continuity equation)

▶ 운동 방정식(momentum equation)

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ii}}{\partial x_j} + S_{Lorenz}$$
(34)

▶ 에너지 방정식(energy equation)

여기서,  $S_{ohm} = p(\vec{E} \cdot \vec{E})$ 





▶ 난류 에너지 방정식

- 난류 운동에너지 생성방정식(turbulent kinetic energy equation)

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j k) = \frac{\partial}{\partial x_j} (\mu + \frac{\mu_t}{\rho_k}) \frac{\partial k}{\partial x_j} + G - \rho \varepsilon \qquad (36)$$

- 난류 운동에너지 소산방정식

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_{j}} (\rho u_{j} \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_{j}} (\mu + \frac{\mu_{t}}{\sigma_{s}}) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_{j}} + \frac{\varepsilon}{k} (C_{1} G - C_{2} \mu \varepsilon) \dots (37)$$
$$- \frac{C_{\mu} n^{3} (1 - n/n_{0})}{1 + \beta n^{3}} \cdot \frac{\rho \varepsilon^{2}}{k}$$

- ▶ 로렌스 힘(Lorenz force)  $\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B}$  .....(38) 여기서,  $B = \mu \frac{\int_{0}^{r} J_{z} 2\pi \xi d\xi}{2\pi r}$
- ▶ 전위분포 방정식(potential distribution equation)
  ∇ (σ∇ø)=0
- 전기장 방정식(electric field equation)  $\vec{E} = -\nabla \phi = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y}\hat{j}\right)$  ....(40)

## 2) 수치해석 모델

#### (1) 난류모델

난류유동은 연소로의 수치모사를 위하여  $k - \epsilon$ 모델<sup>86)</sup>을 사용하였고, 난류운동에 너지 k와 난류운동에너지 소산율 ε은 각각의 지배방정 Eq. (41), (42)에 의해 계 산된다. 난류 전단력은 Boussinesq 가정에 의하여 에디 또는 난류점성계수 μ<sub>t</sub>와 평 균속도 구배의 곱으로 표시되며, 난류점성계수 μ<sub>t</sub>는 Prandtl-Kolmogorov<sup>87)</sup> 관계 식으로부터 산출된다.





난류점성계수  $\mu_t$ 는 난류운동에너지 k와 난류운동에너지 소산율  $\epsilon$ 의 지배방정식 으로부터 구한 k와  $\epsilon$ 의 해로 구해질 수 있다. 따라서 유효점성계수(effective turbulent viscosity)는 Eq. (42)과 같이 층류점성계수( $\mu$ )와 난류점성계수( $\mu_t$ )의 합으로 주어진다.

 $\mu_{eff} = \mu + \mu_t \qquad (42)$ 

여기서 유효 점성계수μ<sub>eff</sub>가 구해지면 물질 또는 에너지 전달식의 확산계수는 난 류에서 Schmidt수 또는 Prandtl수인 σ 를 이용하여 물질 및 에너지의 전달계수를 각각 구할 수 있다.

(2) 아크전압

전위차가 1V인 경우의 전장 세기를  $\vec{e}$  라고 하고, 실제 전극간의 전위차를  $V_{arc}$ 라고 하면 실제 전극간의 전기장의 세기  $\vec{E}(V/m)$ 는 다음과 같다.

 $\vec{E} = V_{arc}\vec{e}$  (43)

아크전압 V<sub>arc</sub> 를 계산하기 위한 아크영역의 총 전력 P(W) 는 다음과 같은 Eq. (44)으로 표현된다.

$$P = \int_{V} \vec{E} \cdot \vec{J} dV = \int_{V} \sigma \vec{E}^{2} dV = \int_{V} \sigma (V_{arc} e)^{2} dV = V_{arc} I_{arc} \qquad (44)$$

여기서,  $I_{arc}$  는 아크 전류의 크기(A),  $\sigma$ 는 전기전도도 ( $\Omega/m$ )이고,  $\vec{J}$ 는 전류 밀도( $A/m^2$ )로 다음과 같다.

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$
 .....(45)





따라서 아크 전압 $V_{\rm arc}(V)$ 은 다음과 같다.

$$V_{arc} = \frac{I_{arc}}{\int_{V} \sigma e^2 dV} \qquad (46)$$

#### (3) 간이 복사열전달 모델

아크발생 영역에서 복사열전달 현상을 효과적으로 구현하기 위하여 간이 복사전 달 모델(approximate radiation transfer model)<sup>88)</sup>을 채택하였다. 간이 복사전달 모델은 Liebermann과 Lowke<sup>89)</sup>이 제시한 순방출계수(net emission coefficient)를 이용하여 아크에 의한 단위체적당 발생하는 복사에너지의 양을 계산한다. 전체 아 크영역을 아크중심부와 재흡수층, 그리고 비아크영역으로 구분하여 해석하는 복사 모델이다.

#### (4) 전기장 해석모델

냉가스에서 전기장은 유동에 어떠한 영향을 미치지 않는다. 즉, 이와 같이 소전 류일 때에 발생되는 아크 에너지가 매우 작으며 아크 시간도 작기 때문에 아크에 의해 전리되는 가스의 양이 매우 적다. 따라서 아크가 없는 냉가스 해석을 해도 결과에 큰 오차가 발생하지 않는다. 온도와 압력의 함수인 전기전도율(σ)를 구하 고, 양극에 1V 와 0 V를 인가해서 전위(φ)를 구한다. 구해진 전위로 전기장(e)을 구한다. 주어진 일정 아크 전류(I<sub>arc</sub>)에 대해 아크 전압(V<sub>arc</sub>)를 구하고, 전계의 세 기(Ē)와 전류밀도(J)를 각각 순차적으로 구한다.



HOSUN UNI

#### 3) 수치해석 방법

수치해석은 상용 CFD 코드인 PHOENICS V3.5.1를 사용한다. 수치계산 시 대류항 의 차분도식(convection scheme)으로 안정된 해를 줄 수 있는 하이브리드 도식 (hybrid scheme)을 사용하였다.

본 연구에서 수치해석은 Patanker<sup>90)</sup>방법을 사용하였으며 차분화된 운동방정식으 로 셀 압력(cell pressure) decoupling을 없애기 위하여 엇갈린 격자망(staggered grid arrangement)을 사용하였다.

각 검사체적에 대한 이산화 방정식은 Line-by-line TDMA(Tridiagonal Matrix Algorithm) 알고리즘에 의해 해를 구하였다. 그리고 Navier-Stokes 운동방정식에 서 나타나는 압력과 속도의 연계는 빠른 수렴을 위하여 SIMPLE(Semi Implicit Methods for Pressure Linked Equation) 알고리즘에서 변형된 SIMPLEST 알고리즘 (Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations Shortened)<sup>91)</sup>을 사용하였 다. 직교좌표(cartesian coordinates)를 사용하며 난류 유동장과 전기장을 동시에 계산하였으며, 저온 플라즈마 수치계산은 Fig. 4-1의 순서에 의해 계산하였다.



Fig. 4-1. Schematic of the gliding arc plasma reactor numerical simulation.



## 4) 연구변수 설정

글라이딩 아크 플라즈마 반응기를 개발하기 위해 플라즈마 형성에 영향을 주는 주요 변수는 Table 4-1에 나타낸 연구 변수로 설정하여 수치해석을 수행하였다.

Case R은 기준 조건으로 변수별 연구를 통한 반응기 내부에 유동 및 전기 특성 이 최적인 조건을 설정하였다. Case 1은 방전 전극의 형상을 변화시키고, Case 2 는 플라즈마 형성에 영향을 주는 방전 전극의 길이를 변화시켰으며, Case 3은 반 응 가스의 유량을 변화시켰다.

Cas	se	Case R	Case 1		Case 2			Case 3		
Mod	lel	R	А	В	С	D	E	F	G	Н
Elect	rode pes	Arc1	Triangle	Arc2	Arc3	Arc1	Arc1	Arc1	Arc1	Arc1
Electrode length(mm)		120	120	120	120	80	100	140	120	120
Input flow rate (L/min)	Nozzle (⊕1.6mm)	2	2	2	2	2	2	2	1	3
	Nozzle ( <sub>ФЗ.Оmm</sub> )	4	4	4	4	4	4	4	3	5

Table 4-1. Conditions of parametric screening study



## 4.1.2 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 설계

수치해석을 통하여 계산되어진 설계치 값을 바탕으로 부채꼴형 플라즈마 반응기 를 Fig. 4-2와 같이 설계하였다. 그리고 반응기 내에 방전 특성 및 플라즈마 유동 을 가시화하기 위해 설계도를 바탕으로 장치를 Fig. 4-2와 같이 제작하였으며, 플 라즈마 방전 특성을 가시화하기 위해 반응기 전후단부에 파이넥스(finex) 판으로 된 관찰창을 설치하여 확인하였다.

반응기 내부는 가로 63 mm, 세로 200 mm, 폭 24 mm 인 직사각형으로 되어 있으 며, 용량은 0.3 L 이며, 방전극 형태는 칼날 모양의 전극 2개가 축대칭으로 마주 보고 있다. 반응기 내 방전 전극의 길이는 120 mm이고 고온에 의한 방전 전극의 변형을 방지하기 위해 스테인레스 스틸 재질을 사용하였다. 축 대칭으로 마주보는 방전 전극의 최소 간격은 3 mm이다. 반응가스는 팁의 내경 Φ1.6 mm와 외경 Φ3.0 mm인 노즐에 의해 반응기 안으로 분사되는 구조로 되어 있다. 이때 반응가스는 분 사노즐에서 고속으로 축대칭의 방전 전극으로 분사됨으로 방전전극의 최소 거리에 서 절연파괴에 의해 생성된 방전이 전극 전체로 부채꼴형 방전 형태로 퍼져나갈 수 있도록 설계되하였다.



Fig. 4-2. Diagram of gliding arc plasma reactor visible equipment.





## 4.2 실험장치 및 방법

#### 4.2.1 실험 장치

#### 1) 글라이딩 아크 플라즈마

글라이딩 아크 방전은 높은 플라즈마 밀도와 비교적 높은 전자온도를 발생시킬 수 있기 때문에 안정한 물질의 분해 및 전환이 용이하다. 단상 글라이딩 아크 플 라즈마는 직류 고전압을 전극에 가하여 플라즈마를 생성하였다. 메탄과 수증기를 플라즈마 가스로 사용하였으며, 이산화탄소의 분해율이 최대인 최적 운전 조건을 파악하였다.

단상 글라이딩 아크 플라즈마 반응기의 구조도를 Fig. 4-3에 나타내었다. 단상 글라이딩 아크 플라즈마는 2개의 전극인 음극과 양극 사이에 노즐을 통해 공급되 는 메탄과 수증기가 글라이딩 아크 방전을 형성한다. 반응기는 스테인리스 스틸로 반응기 외부를 제작하였으며, 내부의 플라즈마 절연을 위해 내부는 1.5 mm 두께의 세라믹 판으로 절연하였다.

이산화탄소와 메탄을 동시에 주입하기 위해 이중 노즐 구조로 설계 및 제작하 였으며, 반응가스 주입 분사 노즐의 직경은 Φ1.6 mm와 Φ3.0 mm로 반응가스가 반 응기 내로 고속으로 분사되도록 하였다. 메탄을 내부 노즐에 주입하였으며, 이산 화탄소를 외부 노즐에 주입하였고, 단상 글라이딩 아크 플라즈마에서 형성된 플라 즈마 방전 사진을 Fig. 4-4에 나타내었다.







Fig. 4-3. Schematic diagram of gliding arc plasma reactor.



Fig. 4-4. Photograph of gliding arc plasma discharge.


### 2) 전원 공급장치

전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 글라이딩 아크 플라즈마를 유지하기 위한 장치이며, Fig. 4-5는 플라즈마를 발생하기 위한 전원공급장치의 개략도이 다. 전원장치 용량은 2 kW (전압 : 10 kV, 전류 : 0.2 A)이다. 입력전원은 교류 220 V이며, 잡음 필터(noise filter)로 입력 전원의 잡음을 제거하고, 소프트 스 타트(soft start)를 통해 충격전류를 방지하였다. 전원장치내의 과전류 및 과전압 에 대해 보호회로를 내장하고 있으며, 전압과 전류 제어를 수동으로 조작할 수 있 도록 하였다.

**조선대희** HOSUN UNIVER

그리고 펄스폭 변조(pulse width modulation, PWM) 제어 방식을 적용하여 부하 변동에 따른 출력 전압의 저하가 발생하면 안정화 전원으로서의 응용은 곤란하게 되므로 출력 전압을 안정화 시켜줄 수 있도록 하였다.

전력제어기에서 교류 220 V를 정류하여 직류로 변환하고 고전압 트랜스에서 10 kV까지 승압하였다. 또한 출력 측에 고전압 정류회로를 설치하여 안정적인 직류에 출력전압 및 전류가 공급되도록 하였다. Fig. 4-6은 전원공급 장치의 사진이다.







Fig. 4-5. Flow diagram of power supply for the gliding arc plasma.



Fig. 4-6. Photograph of power supply for the gliding arc plasma.



### 3) 가스, 수증기 공급 및 측정, 분석 라인

Fig. 4-7은 실험에 사용한 단상 글라이딩 아크 플라즈마장치의 구성도이다. 가 스 공급라인은 이산화탄소와 메탄은 각각의 MFC에서 유량이 정밀하게 제어된다. 이산화탄소는 반응기에 직접 분사되며, 메탄은 수증기 발생기에서 완전 기화된 수 증기와 혼합되어 반응기로 공급된다.

수증기 공급은 물탱크에 저장된 물이 물 펌프에 의해 정량적으로 조절된 후 수 증기 발생장치로 보내진다. 효과적인 수증기 발생을 위해 이류체 노즐을 설치하여 주입된 수분을 혼합가스의 분사 유속에 의해 미세 액적으로 무화시킨다. 그리고 무화된 액적은 가스 유동부에 설치되어 있는 가열봉과 외부 히터에 의해 수증기 발생장치 전체가 가열되어 있어 순간적으로 완전 기화된다. 메탄가스는 완전 기화 된 수증기와 수증기 발생장치에서 혼합되어 반응기로 유입된다.

플라즈마에 공급되는 전압과 전류는 고전압 및 전류 프로브에서 측정하고 디지 털 오실로스코프에 의해 파형을 나타냈다. 가스 분석 라인은 주입 가스라인과 반 응기 출구에 설치된 샘플링 포트, 가스의 건조 상태를 위한 응축기와 실리카겔로 구성되어 있으며, 생성된 가스는 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다.

온도는 반응기 내부의 플라즈마 영역 상단과 수증기 발생 장치 내부에 온도 센 서를 설치 한 후 데이터 분석 장치를 통해 실시간으로 모니터링 하였다.







Fig. 4-7. Schematic of the experimental set up.



### 4.2.2 실험 방법

글라이딩 아크 플라즈마 반응기를 이용한 이산화탄소 분해 특성 실험을 Table 4-2와 같이 수행하였다.

Case 1은 순수 CO<sub>2</sub> 분해특성 규명을 위해 공급유량 변화를 주어 실험을 수행하였 다. Case 2는 CO<sub>2</sub>에 첨가 개질가스(CH<sub>4</sub>) 주입량 변화에 대한 분해특성을 규명하기 위해 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비 변화에 대해 실험을 수행하였다. Case 3은 CO<sub>2</sub>에 메탄과 수증기 주입량 변화에 대한 특성을 규명하기 위해 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비 변화에 대해 실험을 수행하 였다.

Case 4, 5는 전극 형상과 길이 변화에 따른 이산화탄소 분해 특성을 파악하였 다. Fig. 4-8과 Fig. 4-9에 전극 형상, 전극 길이를 도식화하여 나타내었으며, 상 기의 모든 실험의 플라즈마 입력 전력은 0.5 kW로 일정하게 고정된 상태에서 진행 되었다.

생성가스 샘플링은 가스 프로브를 이용하여 가스를 흡입 펌프로 1 L/min으로 유 량을 일정하게 유지하여 냉각기를 거쳐 수분을 제거한 후 분석기기로 보내진다. 가스 분석은 GC를 이용하였으며, Molecular Sieve 5A capillary column(Model MS 5A, Varian, Netherland)에서 H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>를 분석하고 PoraPLOT Q capillary column (Model PPQ, Varian, Netherland)으로 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>을 분석하였다.

Case	Variables	CO <sub>2</sub> (L/min)	CH₄ (L/min)	H <sub>2</sub> O (L/min)	Total gas (L/min)	Remarks
Case 1	CO <sub>2</sub> supply	6~18	-	-	6~18	CO <sub>2</sub> only was supplied.
Case 2	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ratio	4~11	1~8	_	12	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ratio (0.09~2)
Case 3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O ratio	6	3~5.5	0.5~3	12	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O ratio (1~11)
Case 4	Electrode shapes	6	3.8	2.2	12	Electrode shapes (Triangle, Arc1, Arc2, Arc3)
Case 5	Electrode length	6	3.8	2.2	12	Electrode length (80, 100, 120, 140 mm)

Table 4-2. Conditions and ranges of the experiment parameters







Fig. 4-8. Each type of gliding arc plasma electrode shapes on experiment condition.



Fig. 4-9. Each type of gliding arc plasma electrode length on experiment condition.





# 4.3 결과 및 고찰

### 4.3.1 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 수치해석

#### 1) 기준 반응기 해석

글라이딩 아크 플라즈마 반응기 설계를 위해 비평형 아크플라즈마와 가스유동간 의 상호작용을 고려한 CFD 설계프로그램을 개발하여 반응기의 유동특성 및 플라즈 마 방전에 의한 전기적 특성을 파악하고자 전기장을 해석하였다. Fig 4-2의 플라 즈마 반응기를 기준으로 수치해석을 수행하였다.

#### (1) 유동특성

Fig. 4-10은 속도벡터, 속도장, 유선을 나타냈으며 플라즈마 반응기 내의 유동 특성을 파악하였다.

Fig. 4-10(a)의 속도벡터를 보면 반응기 상부 중심의 분사노즐에서 반응가스가 고압 분사되어 마주보는 방전전극의 가장 짧은 부분에서 빠른 흐름을 형성한다. 따라서 부채꼴형태의 흐름 분포를 보이면서 가스 흐름방향(gas downstream)으로 진행되고 있다. Fig. 4-10(b)의 마주보는 축대칭의 방전전극 사이의 강전계가 형 성된 곳에서 가장 큰 속도값를 보이고 있는 속도 분포도 확인할 수 있다.

Fig. 4-10(c)의 유선을 보면 반응기의 플라즈마 영역에서는 재순환영역이 거의 형성되지 않고, 대체적으로 고른 흐름을 보이고 있다. 반응가스가 플라즈마 반응 영역으로 최대한 집중되어 플라즈마 반응이 활성화되도록 설계된 것을 확인하였 다.







- 64 -



(2) 온도분포 및 가스특성

Fig. 4-11은 반응기 내의 가스 온도와 반응가스의 특성을 나타낸 것이다.

Fig. 4-11(a)는 반응기 내의 온도를 유지하기 위하여 반응기 벽면에 열이 가스 흐름방향으로 선형적으로 공급되도록 설정하였다. 따라서 반응기 내의 온도분포를 보면 반응기 가스 유입부 상부 양쪽 벽면에 온도가 1,270K로 높고, 가스 흐름방향 으로 점차적으로 낮아지고 있다. 이때 반응기 중심부에서 공급되는 반응가스가 450K와 293K로 공급됨으로 노즐 전면부에 가스 흐름방향으로 온도가 450K 정도의 낮은 온도분포를 보이고 있다.

노즐 전면부에 낮은 가스 온도는 방전 전극에서 방전이 형성되는 영역으로 유입 되면서 온도가 방전시에 발생하는 열에 의해 550K 이상으로 상승한다. 또한 부채 꼴형 방전을 형성하는 영역으로 온도 저하가 벽면에서의 온도 저하보다 낮아지고 있어 반응기 중심부에서 가스 흐름방향으로 온도분포가 높게 나타나고 있으며, 플 라즈마 영역에서는 대체적으로 균일한 온도분포를 보이고 있다.

Fig. 4-11(b)는 반응가스의 밀도를 나타낸 것으로 가스 밀도는 온도에 반비례하 므로 개질기 내의 밀도 분포를 보면 가장 낮은 온도를 보이는 분사 노즐 전면부에 서 가장 높은 밀도 값을 보이고 있다. 이는 반응가스가 낮은 온도에서 부피가 감 소하므로 단위부피당 가스의 질량이 증가하므로 높은 밀도값을 보인다<sup>92)</sup>.

Fig. 4-11(c)에서 가스 점도는 온도분포와 비례관계를 보인다. 이는 온도가 높 으면 가스의 점성이 증가함으로 점도가 커져 온도분포와 거의 유사한 분포를 보임 을 확인할 수 있다.











(3) 전기특성

Fig. 4-12는 반응기 내의 플라즈마 방전에 의한 전기적 특성을 파악하고자 전기 전도도와 전기장을 나타낸 것이다.

Fig. 4-12(a)는 전기 전도도를 나타낸 것으로 방전시 양전극(anode)에서 음전극 (cathode)으로 방전이 전개되는 분포를 보여주고 있어 음전극으로 갈수록 전기 전 도도는 감소하고 있다. 플라즈마 반응영역에서 전기 전도도가 반응기 아래까지 영 향을 주고 있다.

Fig. 4-12(b)는 전기장의 세기를 나타낸 것으로 부채꼴형 양전극 사이에 직류 고전압을 인가하여 얻은 전기장이다. 전기장의 세기는 방전이 개시되는 영역에서 가장 높은 값을 나타내고 가스 흐름방향으로 진행되면서 점차 감소하고 있다. 이 는 마주보는 방전전극의 가장 가까운 지점에서 절연파괴가 발생하면서 강전계가 형성되어 가스 흐름에 의해 방전이 부채꼴 형태로 진행되기 때문이다. 전기장은 플라즈마 반응영역에 크게 형성되므로 안정적인 플라즈마 방전이 형성됨을 알 수 있다.











Fig. 4-12. Electric characteristics in gliding arc plasma reactor.





### 2) 변수별 연구 해석

#### (1) 전극의 형상에 따른 영향

방전전극 형상은 Model R(Arc 1)을 기준으로 하여, Model A(Triangle), Model B(Arc 2), Model C(Arc 3)로 변화시켜 반응기 내에 유동 및 전기장의 특성을 파악하여 적정한 방전전극 형상을 결정하였다.

Fig. 4-13에 방전 전극의 형상에 따른 반응기 내의 유동 분포를 나타내었다. Model A의 경우 반응가스가 플라즈마 반응영역 전체로 고른 흐름을 보이지 않고 중심부에 집중적으로 흐름을 보이고 있다. Model B와 C는 반응기의 플라즈마 반응 영역에서 재순환영역이 형성되었다. Model R은 플라즈마 영역에서 대체적으로 고 른 흐름을 보이고 있어 가스의 반응이 활성화될 것으로 판단된다.





Fig. 4-14은 방전 전극의 형상에 따른 전기장을 나타낸 것이다.

Model A의 경우 생성되는 플라즈마의 폭은 가장 크지만 전기장이 전연파괴가 생 성되는 시점으로부터 전극의 정점까지 방전이 불안정하게 형성되어 됨을 알 수 있 다.

Model B와 C의 경우는 방전이 분기되는 시점을 변화하였다. 전연파괴로부터 방 전이 분기되는 시점이 멀어질수록 생성되는 플라즈마의 길이가 감소하여 플라즈마 의 체적이 감소됨을 알 수 있었다. Model R은 전기장은 플라즈마 반응영역에 크게 형성됨으로 안정적인 플라즈마 방전이 형성하였다.



Fig. 4-14. Comparison of electric field at Case R and Case 1.





#### (2) 전극의 길이에 따른 영향

방전전극의 길이를 Model R(120 mm), Model D(80 mm), Model E(100 mm), Model F(140 mm)로 변화시켜 반응기 내에 유동 및 전기장의 특성을 파악하여 적정한 방 전전극의 길이를 결정하였다.

Fig. 4-15는 방전전극의 길이에 따른 반응기 내의 유동 분포를 파악한 것이다. 분사노즐에서 분사되는 유속은 동일하지만 방전전극의 방전이 개시되는 최소간격 부에서 유속은 방전전극이 짧을수록 빠른 유속분포를 보이고 있다. 하지만 플라즈 마 영역에 전체적인 유속은 각각의 방전전극의 길이에 비례하여 방전전극 전체에 영향을 미친다.



Fig. 4-15. Comparison of flow field at Case R and Case 2.





Fig. 4-16은 플라즈마 반응기의 전기전도도를 나타낸 것이다.

방전전극이 120 mm인 Model R의 경우가 반응기 내의 적정한 전기 전도도를 보이 고 있다. 하지만 방전전극을 140 mm로 길게 한 Model F의 경우는 방전전극이 길어 서 전기 전도도가 반응기 하단부까지 영향을 주게 되어 플라즈마 방전이 하단부에 형성될 수 있다. 방전전극이 80 mm인 Model D와 100 mm인 Model E의 경우는 플라 즈마 반응영역에 전기 전도도가 낮아 방전영역이 좁게 형성된다. 반응기의 크기의 2/3 정도의 방전전극이 적정함을 알 수 있다.



Fig. 4-16. Comparison of electric conductivity at Case R and Case 2.





Fig. 4-17은 방전전극의 길이에 따른 전기장을 나타낸 것이다. Fig. 4-16의 전 기 전도도와 연계하여 전기장을 파악한 결과 방전전극이 짧은 Model D의 경우에는 전기장이 좁게 형성되고 방전전극이 긴 Model F의 경우에는 방전전극이 길어짐에 따라 방전전극의 끝단부에서 불안정한 전기장을 보이고 있다. 따라서 방전전극의 길이는 Model R인 120 mm를 적용한 경우가 가장 적정한 전기장 분포를 보이고 있 다.



Fig. 4-17. Comparison of electric field at Case R and Case 2.



#### (3) 반응가스 유량에 따른 영향

반응가스의 유량을 Model R은 6 L/min, Model G는 4 L/min, Model H는 8 L/min 로 유지하여 수치해석하였다. 반응가스 유량변화에 따른 반응기내의 유동 특성 및 전기장 특성 파악을 통해 반응가스의 적정한 유량을 결정하였다. 이때 반응기의 용량이 고정된 상태에서 반응가스 유량을 변화시킴으로 반응가스는 반응기 내에서 체류시간과 관계된다.

Fig. 4-18은 반응가스의 유량에 따른 유동 분포를 나타낸 것이다. 반응가스의 유량이 증가함에 따른 유속분포를 보면 반응가스 유량이 큰 Model H의 경우가 가 장 빠른 유속분포를 보이고 있다. 반응가스의 유속은 방전전극에서 형성되는 부채 꼴형 플라즈마의 방전영역을 확장하는데 관련이 매우 높다. 그러나 분사유속이 너 무 빠르게 되면 플라즈마 방전영역이 방전전극의 선단까지 부채꼴형태로 퍼져나가 지 못하고 소멸될 수 있다.



Fig. 4-18. Comparison of flow field at Case R and Case 3.



Fig. 4-19는 반응가스의 유량에 따른 주입가스의 혼합율을 나타낸 것이다. 주입된 가스가 각각 노즐에서 분사되어 방전전극 사이의 강전계가 형성된 곳에 서 빠르게 혼합되는 것을 알 수 있었으며 플라즈마 방전영역에서 혼합이 일정하였 다. Model G의 경우 플라즈마 반응영역에서 완전 혼합을 이루고 있어 두 가스 사 이에서 반응성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 반응가스 유량이 큰 Model H 의 경우 가스의 빠른 유속으로 인한 혼합율이 낮다. 따라서 본 반응기에 적정한 반응가스 유량을 고려해야 한다.

CHOSUN UNIVERSI



Fig. 4-19. Comparison of mixture fraction at Case R and Case 3.





Fig. 4-20은 주입 유량에 따른 전기장을 나타낸 것이다. 전기장의 세기는 방전 이 시작되는 영역에서 가장 높은 값을 보였으며, 가스 흐름방향으로 진행되면서 점차 감소하였다. Model R, Model G, Model H 모두 방전전극의 선단부에서 전기장 이 끝단부까지 안정한 전기장 분포를 보이고 있다. 가스 유량 범위 4~8 L/min 에 서는 전기장 분포가 큰 변화를 보이지 않았다.



Fig. 4-20. Comparison of electric field at Case R and Case 3.

# 3) 글라이딩 아크 플라즈마 방전 가시화

Fig. 4-21은 글라이딩 아크 플라즈마 방전을 가시화한 것이다. 이는 수치해석 결과 계산된 설계 자료를 바탕으로 플라즈마 방전 현상을 파악하기 위하여 부채꼴 형 플라즈마 가시화 장치를 구성하였다.

Fig. 4-21에서 보는 바와 같이 축대칭으로 마주보는 방전극의 가장 가까운 곳에 서 절연파괴에 의해 스파크가 형성된 후 가스 흐름방향으로 부채꼴형의 플라즈마 방전이 형성되고 있다. 방전 가시화 실험을 통해 안정적인 플라즈마 방전을 형성 하기 위해서는 입력 전력 및 반응가스의 유속이 매우 중요한 인자임을 알 수 있 다.



Fig. 4-21. Photograph of electric discharge in gliding plasma reactor.





# 4.3.2 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 실험

#### 1) 첨가제 주입에 따른 이산화탄소 분해 특성

#### (1) 순수 이산화탄소 공급량

Fig. 4-22는 플라즈마 주입전력이 0.5 kW로 고정된 상태에서 이산화탄소 주입량 변화에 따른 실험 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4-22(a)는 CO<sub>2</sub> 분해율과 에너지 분해효율을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 분해율은 이산 화탄소 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 이산화탄소 주입량 6 L/min에서 CO<sub>2</sub> 분해율이 6.1% 로 최대값을 보였다. 플라즈마 방전영역에서 전자, 라디칼, 이온 등에 의해서 이산화탄소가 분해된다. 특히, 전자는 이산화탄소를 CO, 0, C<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>로 분해하는데 크게 기여한다<sup>93)</sup>. 주입량이 6 L/min 이상에서는 CO<sub>2</sub> 가 플라즈마 방전영역 내의 체류시간의 감소로 분해율이 감소되었다. 플라즈마 반 응에서 CO<sub>2</sub>의 단위 질량당 공급되는 에너지가 감소할수록 CO<sub>2</sub> 분해율이 감소하였 다.

에너지 분해효율(EDE)은 CO<sub>2</sub> 주입유량이 10 L/min에서 최대 값인 0.0011 L/min·W를 나타냈다. 에너지 효율은 공급전력이 고정된 상태에서 분해된 CO<sub>2</sub>의 양 이 최대인 상태를 의미한다.

Fig. 4-22(b)는 생성 가스와 CO 선택도를 나타내었다. CO<sub>2</sub> 분해 생성물로서 CO와 0<sub>2</sub>가 분석되었고 미 분해된 CO<sub>2</sub>가 나타났다. CO<sub>2</sub> 분해율이 최대치를 나타내는 부근 에서 CO<sub>2</sub>의 농도가 최소값을 가지며, CO와 0<sub>2</sub>는 최대값을 보인다. 이는 이미 예측 된 바와 같이 CO<sub>2</sub>가 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 CO와 0<sub>2</sub>로 생성 되기 때문이다. 이는 생성가스 중 CO 농도를 나타내는 CO의 선택도에서도 알 수 있다.









Fig. 4-22. Effect of the  $CO_2$  decomposition according to the  $CO_2$  injection feed rate.



Fig. 4-23은 이산화탄소 분해의 개질 첨가제로 메탄을 주입한 경우로 총 가스 공급량을 고정한 상태에서 두 가스량의 비를 변화시켰다. 가스의 총 유량을 12 L/min, 공급전력은 0.5 kW로 유지한 상태에서, CH4/CO2 비는 0.04~2 범위에서 실험 하였다.

Fig. 4-23(a)는 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율과 에너지 분해효율을 나타낸 것이다. CO<sub>2</sub> 분해율은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 증가하였으며 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 2 일 때 24.5%로 최대값을 나타냈었다. CH<sub>4</sub>이 첨가되어 순수 CO<sub>2</sub>만 공급할 때보다 CO<sub>2</sub> 분해 율이 상대적으로 높게 나타났다. 이는 생성 CO의 산화에 의한 CO<sub>2</sub> 환원반응 Eq.(15)에 관여된 O<sub>2</sub>가 메탄 부분산화 개질 반응 Eq.(19)에 우선 소모되어 CO<sub>2</sub>로의 환원이 억제되기 때문이다. 즉, CH<sub>4</sub>이 개질 첨가제로 공급될 경우 CO<sub>2</sub>분해 최적 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 존재하며, 그 때 CO<sub>2</sub>분해는 CO<sub>2</sub>만 공급될 때보다 잘 되는 것을 알 수 있다.

CH₄ 전환율은 CH₄/CO<sub>2</sub> 비가 0.09일 때 가장 높은 값 42.8%을 보인 후 점차 감소 되어 CH₄/CO<sub>2</sub> 비가 2에서 32.4%을 나타내었다. 즉, CH₄ 전환율의 경우 CH₄의 양이 증가됨에 따라 이산화탄소 메탄개질 반응 Eq.(16)에 기여 정도가 작아지기 때문이 다. 에너지 분해 효율(EDE)은 CO<sub>2</sub> 분해율과 유사한 패턴을 나타내며, CH₄/CO<sub>2</sub> 비가 1에서 최대 값인 0.0023 L/min·W 를 나타냈다.

Fig. 4-23(b)는 CO와 H<sub>2</sub> 선택도와 H<sub>2</sub>/CO 비를 나타낸 것이다. CO 선택도는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 급격히 감소되는데, 이는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가할수록 주 입 가스 중 CO<sub>2</sub>량이 감소되어 전자에 의한 CO<sub>2</sub> 분해반응이 감소하기 때문이다. H<sub>2</sub> 선택도는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 증가하다가 1.67에서 59.8%로 최대값을 나타 냈으며, 그 후 감소되었다. 이는 메탄의 양이 증가함에 따라 메탄개질 분해반응 Eq.(16), 메탄 크래킹 반응 Eq.(18) 등에 의해 수소의 양이 증가되기 때문이다. 그러나 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 1이상에서는 미반응 CH<sub>4</sub>의 양이 증가하면서 메탄 크래킹 반응 등이 감소되어 상대적으로 생성 수소의 양도 감소되기 때문이다. H<sub>2</sub>/CO는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 증가되는데, 이는 H<sub>2</sub> 생성에 기여하는 CH<sub>4</sub> 공급량이 CO<sub>2</sub>에 비 해 상대적으로 증가하면서 H<sub>2</sub>로 전환되는 양이 많아지기 때문이다.

Fig. 4-23(c)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>은 공급가스로 서 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가됨에 따라 CO<sub>2</sub>는 분해되어 잔류량이 감소되고 CH<sub>4</sub>의 경우는 그 양이 점차 증가되어 충분 후 모두 전환되지 못하고 점차 증가 되었다. 주요 생성





가스는 H2와 CO로 각각 분해 최적조건에서 최대값을 갖는다.

Fig. 4-23(d)는 탄화수소가스 농도를 나타낸 것이다. 메탄가스 중에 함유되어 있는 탄화수소(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 증가된다. 이는 전환된 잔류 탄화수로의 양이 증가되기 때문이다. 또한 다음 반응 Eq. (47), (48)와 같은 반응에 의해서도 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 생성되어 그 양이 증가되었다.

 $2CH_4 + CO_2 \rightarrow CO + C_2H_6 + H_2O$  .....(47)

 $C_2H_6 + CO_2 \rightarrow CO + C_2H_4 + H_2O$  .....(48)







(b) Selectivities and  $H_{\!2}/C\!0$  ratio







(c) Concentration of the product gases



(d) Concentration of the hydrocarbonsFig. 4-23. Effects of the methane reforming additive on the CO<sub>2</sub> decomposition.



(3) 메탄/수증기 비

Fig. 4-24는 이산화탄소 분해의 개질 첨가제로서 메탄과 수증기를 동시에 주입 한 경우로 이산화탄소 가스 공급량을 6 L/min으로 고정한 상태에서 메탄과 수증기 가스량의 비를 변화시켰다.

조선대의

Fig. 4-24(a)는 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율과 에너지 분해효율을 나타낸 것이다. CO<sub>2</sub> 분해율은 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비 실험범위 내에서 25.2~27.6% 으로 변화폭은 크지 않았다. 이는 메탄 주입량이 증가하면서 메탄부분 산화반응에 의해 O<sub>2</sub>가 소모되어 CO<sub>2</sub>로의 산화 환원이 억제되기 때문이다. 즉, H<sub>2</sub>O보다 CH<sub>4</sub>이 CO<sub>2</sub> 분해 시 역반응을 억제하 는 효과가 더 큰 것을 알 수 있다. CH<sub>4</sub> 전환율은 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비 3.0에서 46.9% 최대값 을 보였으며, 그 후 감소하였다. CH<sub>4</sub> 전환을 이산화탄소 메탄개질 반응과 수증기 개질 반응 Eq. (22)이 동시에 진행되는데, 상대적으로 이산화탄소 메탄 개질 반응 이 수증기 개질 반응에 비해 에너지 엔탈피가 높아 CH<sub>4</sub>량이 증가됨에 따라 상대적 으로 메탄 전환율이 감소된다. 에너지 분해 효율은 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비가 증가함에 따라 증 가되며, CO<sub>2</sub> 분해율과 같은 경향을 나타냈다. 메탄 주입량 증가로 CO<sub>2</sub>로의 환원이 억제되어 CO<sub>2</sub> 분해율이 증가 되었기 때문이다.

Fig. 4-24(b)는 CO와 H₂ 선택도와 H₂/CO 비를 나타낸 것이다. CO 선택도는 CH₄/H₂O 비가 증가할수록 급격히 감소하였고, H₂ 선택도는 점차적으로 증가하였다. 이는 CH₄의 양이 증가됨에 따라 메탄의 크랙킹 반응 Eq. (18)에 의해 CO보다 C와 H₂로 전환되기 때문에 CO가 감소되고 H₂가 증가되었기 때문이다. 따라서, H₂/CO도 CH₄/H₂O 비가 증가할수록 증가하였다.

Fig. 4-24(c)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>은 공급가스로 서 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비가 증가됨에 따라 CO<sub>2</sub>는 분해되어 메탄 개질 분해반응에 의해 점차 감소되었고, CH<sub>4</sub>의 경우 그 양이 증가되어 충분 후 모두 전환되지 못하고 점차 증 가 되었다. 주요 생성가스는 CO와 H<sub>2</sub>로 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비가 증가됨에 따라 CO는 점차 감 소되었고 H<sub>2</sub>는 증가되었다. CO는 수증기 주입이 감소함에 따라 수증기 개질 반응이 감소되어 CO 생성량이 감소되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4-24(d)는 탄화수소가스 농도를 나타낸 것이다. 메탄가스 중에 함유되어 있는 탄화수소(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)는 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 비가 증가됨에 따라 그 양이 증가되어 CH<sub>4</sub> 전 환율이 감소되어 그 잔류량이 증가되었다. 2차 생성물가스인 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)은 감소 하는데 이는 메탄의 양이 증가됨에 따라 우선적으로 메탄개질 분해반응에 의해 CH<sub>4</sub> 와 CO<sub>2</sub>가 소모되어 2차 생성반응이 점차 감소되기 때문이다.







(b) Selectivities and  $H_{\!2}/C0$  ratio







(d) Concentration of the hydrocarbons

Fig. 4-24. Effects of the methane and steam additives on the CO<sub>2</sub> decomposition.





#### 2) 방전 전극의 형상 및 길이 변화

#### (1) 전극 형상 변화

Fig. 4-25에 전극 형상에 따른 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율과 에너지 분해 효율을 나 타내었다. 실험은 기준조건에서 전극의 형태를 Triangle, Arc 1, Arc 2, Arc 3으 로 변화하여 실험을 진행하였다.

Triangle의 경우 생성되는 플라즈마의 폭은 가장 크지만 전연파괴가 생성되는 시점으로부터 전극의 정점까지 방전이 형성되지 못하며, 전극의 중간부분에서 방 전이 소멸되는 경향을 나타냈다. 이에 반하여 Arc 1의 경우는 전연파괴가 생성되 는 시점으로부터 전극의 정점까지 방전이 형성되어 전극을 전체적으로 플라즈마가 형성되었다<sup>94)</sup>.

Arc 2와 Arc 3의 경우는 방전이 분기되는 시점을 변화하여 실험을 진행하였다. 전연파괴로부터 방전이 분기되는 시점이 멀어질수록 생성되는 플라즈마의 길이가 감소하여 플라즈마의 체적이 감소하는 경향을 나타내었다. Arc 1의 경우는 다른 전극 형상보다 CO<sub>2</sub> 분해율, 에너지 분해 효율도 가장 높게 나타냈다. CO<sub>2</sub> 분해율 27.6%, CH<sub>4</sub> 전환율 43.9% 이였으며, 에너지 분해 효율은 0.0033 L/min·W로 나타내 었다. 따라서 CO<sub>2</sub> 분해를 위해서는 Arc 1의 전극형태가 최적임을 알 수 있었다.







Fig. 4-25. Effect of electrode shape on the CDR, MCR and energy destruction efficiency.





Fig. 4-26에 전극 길이 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율과 에너지 분해 효율 을 나타내었다. 실험은 기준조건에서 전극 길이(L)를 80, 100, 120, 140 mm로 변 화하여 실험을 진행하였다. 전극 길이가 80 mm에서 120 mm로 길어졌을 때 CO<sub>2</sub> 분해 율은 10.0%에서 27.6%, CH<sub>4</sub> 전환율은 38.5%에서 43.9%으로 증가하였으며, 에너지 분해 효율은 0.0012 L/min·W에서 0.0033 L/min·W으로 증가하였다. 전극의 길이가 길 어질수록 생성되는 플라즈마의 체적이 증가하여 방전영역이 크게 형성 되어 플라 즈마 반응영역의 체류시간이 증가하므로 효율이 증가하였다. 하지만 전극이 140 mm로 증가하였을 때 CO<sub>2</sub> 분해율은 22.0%, 에너지 분해 효율은 0.0026 L/min·W으로 감소하였다.

플라즈마를 생성할 때 높은 전압을 필요하다. 생성된 플라즈마의 길이가 증가할 수록 소요 전압과 전류는 증가하여, 결과적으로 소요전력이 증가하게 된다. 전극 의 길이가 길어질수록 플라즈마의 길이가 증가하여 더욱 많은 전력을 소비하게 되 지만<sup>95)</sup>, 주입되는 전력이 일정하도록 유지하였기 때문에 전극의 길이가 길어질수 록 절연파괴, 평형상태, 비평형상태의 순환 횟수가 감소하여 효율이 저하된다<sup>96)</sup>.







Fig. 4-26. Effect of electrode length on the CDR, MCR and energy destruction efficiency.





# 4.4 소결론

#### 1. 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 설계

글라이딩 아크 플라즈마 반응기의 최적 설계를 위해 CFD 설계프로그램을 개발 수치해석한 결과이다.

플라즈마 반응기 내의 유동 특성은 축대칭 방전전극 사이로 부채꼴 형태의 속도 분포를 보이며 플라즈마 영역에 재순환영역이 거의 형성되지 않고 반응가스가 플 라즈마 반응영역으로 집중되어 분해반응이 활성화되도록 설계되었다.

전기 전도도는 음전극으로 갈수록 감소하고 있으며, 전기장의 세기는 방전이 개 시되는 영역에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 가스 흐름방향으로 전기장이 진 행되면서 부채꼴 형태의 안정적인 전기장을 형성하고 하고 있다.

변수별 연구결과를 보면 전극 형상 Arc 1에서 전기장이 플라즈마 반응영역에 크 게 형성됨으로 안정적인 플라즈마 방전이 형성하였으며, 방전전극 길이가 너무 길 면 방전전극의 끝단부에서 전기장 방전이 불안정해지며, 반응가스 유량이 증가하 면 분사유속이 빨라져 충분한 반응시간을 갖기 못한다.

부채꼴형 플라즈마 방전에 물리적인 방전 형태를 정성적으로 확인한 방전 가시 화 실험결과 수치해석 결과와 유사한 결과를 나타냈다.

#### 2. 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 실험

개발된 단상 글라이딩 아크 플라즈마 반응기를 이용하여 이산화탄소 분해 특성 에 대해서 규명하였다.

이산화탄소 분해율은 순수 이산화탄소만 공급 시 6 L/min에서 6.1% 로 최대값을 보였으며, 메탄 첨가제를 주입한 경우 CH4/CO2 비 2에서 24.5%, 그리고 메탄과 수 증기를 동시에 첨가한 경우에는 27.6% 이였다.

전국 형상 중 Arc 1의 형태가 충분한 플라즈마 방전영역을 확보하여 CO<sub>2</sub> 분해를 위해서는 최적임을 알 수 있었다. 전극 길이는 방전이 형성되는 범위에서 가능한 길게 형성되어 방전영역이 증가되지만 플라즈마 공급 전력이 증가하므로 에너지 효율에 대한 판단이 필요하다.



# 제 5장 플라즈마트론에 의한 이산화탄소 분해

### 5.1 연구내용

단상 플라즈마반응기를 이용한 이산화탄소 분해와 에너지 효율이 높지 않으므로 이에 대해 높은 이산화탄소 분해 효율을 달성하기 위한 기술 개발이 필요한 시점 에서 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론을 제작하였다<sup>97)</sup>. 3상 교류 글라이딩 아크 플라즈마는 단상 직류에 비해 에너지 분해 효율이 높고, 3상 파워 공급장치의 제 작비용이 적어 경제적이다.

개발된 플라즈마트론으로 이산화탄소 분해 특성을 파악하기 위해 단일 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비, 노즐 주입속도, 가스유량, 주입 전력, 오리피스 형상 변화에 대한 연 구를 수행하였으며, 플라즈마 반응기의 CO<sub>2</sub> 분해 효율을 증대하기 위해 촉매를 사 용하였다.




## 5.2 실험장치 및 방법

#### 5.2.1 실험장치

#### 1) 플라즈마트론

3상 글라이딩 아크 플라즈마는 단상 글라이딩 아크 플라즈마와 같은 원리를 적 용한 장치이며, 다만 3개의 전극을 설치함으로서 플라즈마 방전 영역을 증가시켰 다. 그리고 단상 플라즈마에 적용한 전원 공급장치는 교류를 직류로 변환하는 정 류 소자를 적용하지만 3상 전원 공급 장치는 직류 변환을 요구하지 않으므로 단상 전원 공급장치에 비해 단순하며 저렴하다는 장점이 있다.

플라즈마트론의 구조 도면을 Fig. 5-1에 나타냈다. 3상 글라이딩 아크 플라즈마 는 칼날형태 (폭 12 mm, 높이 130 mm, 두께 2 mm)로 된 3개 전극을 지지체에 각각 120°로 배치하였으며, 전극 간격은 3 mm로 유지하였다. 지지체는 전극과의 절연 을 위해 세라믹(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wt96%)으로 제작되었다. 반응기 외통은 석영 재질로 된 관 (직경 55 mm, 길이 200 mm)으로 제작하였으며, 가스분사 노즐(내경 1.6 mm)은 전 극상부 중심에 위치한 상태에서 지지체에 고정하였다. 플라즈마 반응기는 단상 글 라이딩 아크 플라즈마와 달리 원통형태의 반응기이며, 절연 및 플라즈마 방전 영 역을 관찰할 수 있도록 석영관을 설치하였다<sup>97)</sup>.

반응기 상단 60 mm 지점에 촉매층을 설치하였는데, 촉매 반응기는 직경 55 mm, 높이 130 mm로 반응기 용적은 0.3 L이며, 플라즈마 반응 가스가 촉매층 내부로 균 일하게 들어가게 하기 위한 다공판을 설치하였다.

전극 하단으로부터 20 mm 지점에 플라즈마 방전 간섭을 피하여 오리피스를 설치 하였다. 오리피스 내경 면적은 3가지 형태로 각각 5.14 c㎡, 12.73 c㎡, 22.48 c㎡로 하여 Type 1, Type 2, Type 3로 각각 칭하고, Fig. 5-2에 실험에 사용된 오리피스 의 형태를 나타냈다.







Fig. 5-1. Schematic diagram of a 3-phase gliding arc plasmatron.



Fig. 5-2. Configuration types of orifice.



# 2) 전원 공급장치

전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최 대용량이 15 kW(교류전압: 15 kV, 교류전류: 1 A)이다. 입력전원은 교류 3상 220 V이며, 입력전원으로부터 2차 변환기에 변환부의 입력 전압과 부합되도록 제작하 였다. 출력 제어기에서 교류 220V를 정류하여 직류로 변환하고 고전압 트랜스에서 15 kV까지 승압하였다. 또한 출력 측에 고전압 정류회로를 설치하여 안정적인 출 력전압 및 전류가 공급되도록 하였다. Fig. 5-3에 전원공급 장치의 사진을 나타냈 다.



Fig. 5-3. Photo and circuit diagram of 3-phase AC power supply.



## 3) 가스, 수증기 공급 및 측정, 분석 라인

Fig. 5-4에 실험에 사용한 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론 실험 장치의 구성을 나타냈다. 공급 가스는 CO<sub>2</sub> 실린더와 CH<sub>4</sub>이 주성분이 CNG(CH<sub>4</sub> 88.9%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 8.9%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1.3%, 기타 0.9%) 실린더에서 각각 공급되는데, 이 때 두 가스는 MFC(Mass flow controller)에 의해 유량이 조절된다.

수증기 공급라인은 물탱크, 물펌프 그리고 기화기로 구성되며, 물탱크에 저장된 물이 물 펌프에 의해 정량적으로 조절된 후 수증기 발생장치로 공급되어진다. 기 화기 내부에 이류체 노즐을 설치하여 주입된 수분을 CH4의 분사 유속에 의해 미세 액적으로 무화시킨다. 그리고 무화된 액적은 가스 유동부에 설치되어 있는 히터에 의해 수증기 발생장치 전체가 가열하여 액적을 기화시킨다.

플라즈마에 공급되는 전압과 전류는 고전압 및 전류 프로브에서 측정하고 디지 털 오실로스코프에 의해 파형을 나타냈다. 가스 분석 라인은 반응기 출구에 설치 된 샘플링 포트, 가스의 건조 상태를 위한 쿨러로 구성되어 있으며, 생성된 가스 는 가스크로마토그래프로 유입되어 분석되었다.

온도는 반응기 내부의 부채꼴방전 플라즈마 영역, 촉매반응 영역, 반응기 분사 노즐 전단부에 열전대를 설치하여 Lab View에 의해 실시간으로 모니터링 하였다.







Fig. 5-4. Schematic of the experimental set up.



#### 4) 측정 및 분석 장치

플라즈마트론에 공급되는 메탄과 이산화탄소는 각각의 MFC(Line tech, M3030V, Korea), (BRONKHOST, F201AC-FAC-22-V, Netherlands)에 의해 조절되어 주입되며, 수증기 생성을 위한 물 유량은 펌프(KNF, STEPDOS<sup>®</sup>03, Switzerland)를 사용하였 다.

측정 장비로는 플라즈마 방전 특성을 파악하기 위하여 고전압 프로브 (Tektronix, P6015, USA)와 전류 프로브(Tektronix, A6303, USA)를 이용하여 오실 로스코프 (Tektronix, TDS 3052, USA)에 파형을 모니터링 하였다. 플라즈마트론 내부의 온도는 데이터 로거(KIMO, KTT300, France)를 이용하여 실시간으로 측정하 였으며, 다른 부분의 온도 측정은 K-type 열전대를 이용하여 LabVIEW(National Instrument, LabVIEW 8.6, USA)로 실시간 측정하였다. 그리고 LabVIEW를 이용하여 MFC, 물펌프, 히터를 연결하여 컴퓨터로 제어를 하였다. 또한 온도에 따른 히터 작동유무를 자동화 하였다. Fig. 5-5에 측정 및 분석 장치의 사진을 나타내었으 며, Table 5-1에 측정 장치의 측정범위 및 정확도를 나타냈다.

가스분석라인은 입자상 물질을 제거하는 스테인레스 재질의 필터(Model LS-25, Advantec, Japan), 수분응축을 위한 냉각기 (Model EDP 20-2, M&C, Germany), 가 스미터(Model DC-2A, Sinagawa, Japan), 흡입펌프(Model N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)를 사용하였으며, 가스 크로마토그래프(Varian, CP-4900, Netherlands)를 이용하였다.

검출기는 TCD 이며 분석조건은 Table 5-2에 나타냈다. 컬럼으로 Molecular Sieve 5A를 사용하여 수소, 일산화탄소, 메탄, 산소 및 질소를 분석하고 Porapak Q를 사용하여 에틸렌, 에탄, 이산화탄소, 프로판을 분석하였다.

CO<sub>2</sub>가 분해되어 생성된 카본 블랙의 물리 화학적 특성을 파악하기 위해 석영관 내벽 및 전극 표면에 부착된 카본 블랙을 포집하였다. 카본 생성물의 결정성을 조 사를 위해 라만 스펙트럼(Model NRS-5100, JASCO, Japan), X선 회절 분석(X-ray Diffraction; X' pert-PRO, Philips, Netherlands), 비표면적 (Model ASAP 2020, Micromeritics Instruments, USA), 주사전자현미경(Model S-4800, Hitachi Co., Japan), 투과전자현미경(Model H-7600, Hitachi Co., Japan) 분석을 수행하였다.







Fig. 5-5. Photography of experiment equipment.

lable 5-1. Calibrated range, accuracy and relative error of measured the second s	suremen	t
--	---------	---

Measurement	Equipment	Calibrated range	Accuracy	Relative error(%)	
Mass flow	Line tech,	0~10 L/min	±1 %	±0.25	
controller(CH <sub>4</sub> )	M3030V			= 0120	
Mass flow	Bronkhorst,	0∼15  /min	+0.1%	+0.01	
controller(CO <sub>2</sub> )	F201AC-FAC-22-V	0 10 2/1111	±0.1 %	±0.01	
Water pump	Knf, STEPDOS <sup>®</sup> 03	0~20 mL/min	±1.9 %	±1	
Data logger	Kimo, KTT300	-200~1000 ℃	±1.1 ℃	±0.4	
High voltage	Tektronix, P6015A	1.5~20 kV	±1 V	±0.005	
Current	Tektronix, A6303	0~100 A	±5 mA	±0.01	

Table 5-2. Analysis conditions of gas chromatography

	Analysia	Corrior	Operating		
Column	gases	gas	Column oven[℃]	Detector Temp.[℃]	Detector
Molecular Sieve 5A	$H_2$ , CO, CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Ar	60	80	TCD
Porapak Q	$CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$	He	60	120	TOD





# 5.2.2 실험 방법

CO<sub>2</sub> 분해 특성을 파악하고자 변수 실험을 실시하였으며, 각 변수별 실험범위 및 조건은 Table 5-3과 같다.

실험 방법은 다량의 CO<sub>2</sub>를 플라즈마트론으로 공급하기 위하여 반응기 하부에서 공급하며, CH4와 Ar은 수증기 발생 장치에서 혼합 후 플라즈마 반응기 중심에 위치 한 노즐을 통해 공급하였다. 플라즈마 공급 전력은 0.72 kW로 고정한 뒤, 안정화 시킨 후 Table 5-3에 제시된 변수별 조건에 따라 실험을 진행하였다.

Fig. 5-6에 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론의 시동 온도 특성을 나타냈다. 반 응기의 예열온도가 촉매가 없는 상태는 300℃, 촉매가 있는 상태는 340℃로 안정 된 조건에서 플라즈마 반응 후 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트를 통해 카본 블 랙 필터를 통과하면서 입자상 물질을 제거한다. 그리고 냉각기에서 수분을 제거 한 뒤 건조 가스의 상태로 GC의 샘플링 루프로 유입되어 분석하였다.





Variables	CO <sub>2</sub> (L/min)	CH₄ (L/min)	Ar (L/min)	Total gas (L/min)	Remarks
CO <sub>2</sub> supply	5~14	_	10	15~24	CO <sub>2</sub> only was supplied
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ratio	2~10	6~14	0~8	16~24	Fixed volume (CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> )=16 L/min
Nozzle injection velocity	7	9	0~7	16~23	Fixed volume (CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> )=16 L/min
Gas flow rate	7~15	9~20	1	17~36	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ratio (=9:7)
Input power	7	9	1	17	Input power 0.56~0.76 kW
Catalysts	7	9	1	17	Ni, Fe, Co Ce, Cu
Steam feed	7	9	1	18	Steam flow 1 L/min
Configuration types of orifice baffle	7	9	1	17	3 Types

Table 5-3. Conditions and ranges of the experiment parameters







(b) With catalyst

Fig. 5-6. Intial operating characteristic of the 3-phase gliding arc plasmatron.





# 5.3 결과 및 고찰

## 5.3.1 플라즈마트론에 의한 이산화탄소 분해

### 1) 첨가제 주입에 따른 이산화탄소 분해

#### (1) 순수 이산화탄소 분해

Fig. 5-7은 CO<sub>2</sub> 주입량에 따른 실험 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 5-7(a)는 CO<sub>2</sub> 분해율과 에너지 분해 효율을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 분해율은 CO<sub>2</sub> 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다 12 L/min에서 최대 7.9%를 나타낸 후 감소하였다. 이는 가스 주입량이 증가함에 따라 플라즈마 방전영역이 증가되어 CO<sub>2</sub> 분해에 영향을 주는 전자, 라디칼, 이온 등이 증가되어 Eq. (10), (11) 같이 CO<sub>2</sub>를 분해하는데 크게 기여한다<sup>98)</sup>. 그러나 주입량이 12 L/min 이상에서는 CO<sub>2</sub>가 플라즈마 방전영역 내의 체류시간의 감소로 높은 에너지를 갖은 화학종과의 접촉 할 시간이 짧아지므로 CO<sub>2</sub> 분해율이 감소하였다.

에너지 분해 효율(EDE)은 CO<sub>2</sub> 주입유량이 12 L/min에서 최대값인 0.0013 L/min·W를 나타냈다. CO<sub>2</sub> 분해율의 변화와 유사한 패턴을 보였다. 이전 연구에서 고주파 플라즈마 방전, 코로나 방전, 유전체 방전의 효율을 비교한 결과 상대적으 로 높게 나타났다<sup>23)</sup>.

Fig. 5-7(b)는 CO<sub>2</sub> 분해에 의해 생성된 가스를 나타내었다. CO와 O<sub>2</sub>가 생성되었으며, 그 외 미 분해된 CO<sub>2</sub>가 측정되었다. CO<sub>2</sub> 분해율이 최대치를 나타내는 부근에 서 CO는 최대값을 보인다. 이는 CO<sub>2</sub>가 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되 어 CO와 O<sub>2</sub>로 생성되었기 때문이다.









(b) Gas concentrations

Fig. 5-7. Effect of the  $\mbox{CO}_2$  decomposition according to the  $\mbox{CO}_2$  injection feed.

#### (2) 메탄 첨가에 따른 이산화탄소 분해

Fig. 5-8은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비에 따른 CO<sub>2</sub> 저감 영향을 나타낸 것이다. CO<sub>2</sub> 분해의 개질 첨가제로 CH<sub>4</sub>를 주입하였으며, 가스 공급량을 고정한 상태에서 두 가스량의 비를 변화시켰다. 가스 유량은 16 L/min, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비는 0.14~1.67 의 범위에서 실험하였 다.

Fig. 5-8(a)는 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율, 에너지 분해효율와 선택도를 나타내었 다. CO<sub>2</sub> 분해율은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 증가되어 1.29에서 최대 37%로 나타 났으며, 그 이상에서 분해율이 증가되지 않았느데, 순수 CO<sub>2</sub> 분해율 보다 상대적으 로 높게 나타났으며, CO<sub>2</sub> 분해는 CH<sub>4</sub> 촉매제의 영향을 받는다. 이전 연구에서 CO<sub>2</sub> 의 분해는 CH<sub>4</sub>가 없을 때보다 CH<sub>4</sub>를 주입할 때 훨씬 높은 분해율을 나타내었다<sup>99)</sup>. CO<sub>2</sub> 분해율의 경우 CH<sub>4</sub>의 양이 증가됨에 따라 이산화탄소 메탄 개질반응 Eq. (16) 에 기여 정도가 크기 때문에 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비에 비례하며 증가하고, CO<sub>2</sub> 분해 최적의 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 존재함을 알 수 있다.

CH4의 전환율은 CO2를 함유하는 플라즈마 방전에서 발생 된 준안정 0 (1D)와 같 은 들뜬 산소 원자 종의 존재에 의해 촉진된다. 활성 산소원자는 쉽게 CH4의 CH 결 합을 깨어 메틸 및 하이드록실 라디칼을 생성하며, 히드록실 라디칼은 H2O를 형성 하기 위해 CH4으로 부터 H 원자를 제거한다<sup>100)</sup>. CH4/CO2 비가 0.6일 때 가장 낮은 30.6%를 보인 후 점차 증가하여 1.67 일 때 53.4% 가장 높게 나타났다. 이는 플라 즈마 방전에 의한 Eq. (18)와 같은 CH4 자체의 크래킹 반응이 형성되기 때문에 CH4 전환율이 증가한다.

CO 선택도는 CH4/CO2 비 0.6 이상에서 감소하는데 Eq. (17)과 같은 CO 불균화 반응에 의해 나타나며, 주입 가스 중 CO2량이 감소되어 전자에 의한 CO2 분해반응이 감소하기 때문이다.

H<sub>2</sub> 선택도는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 증가하다가 1.29에서 32.3%로 최대값을 나타냈으며, 그 후 감소되었다. 이는 CH<sub>4</sub>의 양이 증가함에 따라 메탄 개질 분해반 응과 메탄 크래킹 반응에 의해 H<sub>2</sub>의 양이 증가되기 때문이다. 그러나 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 1.29 이상에서는 미반응 CH<sub>4</sub>의 양이 증가하면서 상대적으로 생성 H<sub>2</sub>의 양도 감소되 기 때문이다.

에너지 분해 효율(EDE)은 CO<sub>2</sub> 분해율과 유사한 패턴을 나타내며, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 1.29에서 최대값 0.0036 L/min·W 를 나타냈다.

Fig. 5-8(b)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. 주요 반응 생성물로 합





성가스(H<sub>2</sub>, CO)를 얻을 수 있었으며, 경질 탄화수소(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)도 소량 생성 된다. CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>은 공급가스로서 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가됨에 따라 CO<sub>2</sub>는 분해되어 잔류 량이 감소되고, CH<sub>4</sub>의 경우는 그 양이 점차 증가되어 모두 전환되지 못하고 잔류량 이 증가 되었다. H<sub>2</sub>와 CO로 각각 분해 최적조건에서 17.0%, 24.5%을 갖는다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 는 Eq. (47), (48)와 같은 반응에 의해서도 생성되어 그 양이 증가되었다<sup>111)</sup>.







(b) Concentration of the product gases Fig. 5-8. Effects of the methane additive on the CO<sub>2</sub> decomposition.

 $CH_4/CO_2$  ratio

1.2

0

1.6

0

0

0.4





가스유속에 따른 CO<sub>2</sub>의 분해 특성을 파악하기 위해 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비를 1.29으로 고정 하여 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub>를 공급하였다. 불활성 가스인 아르곤으로 노즐에서 가스 유속을 조 절하였으며, 유속의 범위는 74.6~132.7 m/s이다.

준선대학

Fig. 5-9에 노즐 주입 속도에 따른 영향을 나타내었다. Fig. 5-9(a)에서 주입 속도가 82.9 m/s 에서 CO₂ 분해율, CH₄ 전환율, CO 및 H₂ 선택도는 각각 39%, 49%, 54.9%, 30.5% 보였으며, 에너지 분해 효율은 0.0038 L/min·W를 나타났다. 그 이상 의 속도에서 전환율과 선택도는 감소하였다.

이는 노즐에서 주입되는 가스의 유속이 증가함에 따라 플라즈마 전극 중심부터 선단까지 부채꼴 모양으로 방전영역이 증가한다. 그러나 82.9 m/s 이상에서는 플 라즈마 방전영역의 길이가 짧아지며 가스의 체류시간은 감소되므로 탄소-산소 결 합을 파괴하기에 높은 에너지를 갖은 전자와 충분한 접촉시간이 짧아지므로 CO<sub>2</sub> 분 해율은 감소하게 된다.

Fig. 5-9(b)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. 플라즈마 반응 후 생성 가스들의 농도는 유속이 증가할수록 감소하는 결과를 나타냈으며, 이는 유속 변화 를 주기 위해 노즐에 주입하는 아르곤에 의한 희석 효과임을 알 수 있다.









Fig. 5-9. Effects of the nozzle injection velocity on the  $CO_2$  decomposition.



주입 가스의 CH4/CO<sub>2</sub> 비를 1.29로 고정하고 CH4과 CO<sub>2</sub>의 주입량을 변수로 실험하였다.

Fig. 5-10에 가스 주입량에 따른 영향을 나타냈다. Fig. 5-10(a)에서 가스 주입 유량을 16~35 L/min으로 변화하였을 때 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율이 37.1%에서 24.4%, 46.6%에서 33.6%로 감소하였다. 주입량이 증가되면 플라즈마 방전영역에서 가스 체류 시간이 감소되어 CO<sub>2</sub>나 CH<sub>4</sub>가 carbon-oxygen bond나 carbon-hydrogen bond를 끊을 만한 충분한 에너지를 받지 못하기 때문이다<sup>102)</sup>.

에너지 분해 효율은 분해된 CO<sub>2</sub> 량의 증가로 인해 소폭 증가하였으며, CO, H<sub>2</sub> 선 택도는 57.7%에서 53.3%, 37.1%에서 29.0%로 감소하였다. 그러나 유량의 변화가 H<sub>2</sub>/CO 비에 크게 영향을 주진 않아 거의 일정한 값을 보였다<sup>103)</sup>.

Fig. 5-10(b)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것으로 일정한 전력에서 많은 공급 유량은 탄화수소(C₂H₂, C₂H₀)의 생산을 증가시킨다. 결과로 가스 주입량이 적 을수록 CO₂ 분해율 및 CH₄의 전환율을 향상시키고 부산물인 탄화수소 보다 CO와 H₂ 를 생산하는데 유리하다.









(b) Concentration of the product gasesFig. 5-10. Effects of gas flow rate on the CO<sub>2</sub> decomposition.





## 4) 주입 전력의 영향

Fig. 5-11에 플라즈마 주입 전력에 따른 결과를 나타냈다. Fig. 5-11(a)에서 주 입 전력이 증가할수록 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub>의 전환율이 증가하였고, 주입 전력 0.76 KW에서 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub>의 전환율은 최대값 37.8%, 56.6%로 나타냈다. 이전 연구 에서도 주입 전력을 증가하면 분해율이 증감됨을 알 수 있었다<sup>104)</sup>. 높은 전력은 플 라즈마 방전 영역에서 가스온도가 높아지며, 전기장의 전자 밀도가 증가시킨다. 또한 0 및 OH와 같은 더 많은 활성 종을 생성하고, 메틸 라디칼로 CH<sub>4</sub>을 더 많이 해리시킨다<sup>105)</sup>.

에너지 분해 효율은 0.64 kW에서 최대값 0.0037 L/min·W 나타났으며 이는 CO<sub>2</sub> 제 거 시 주입 전력값을 고려해야 할 것이다. CO, H<sub>2</sub> 선택도는 전력 증가에 따라 증가 되었었다.

Fig. 5-11(b)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것으로 CO, H<sub>2</sub>의 합성 가스가 증 가한 반면 탄화수소(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)의 수율이 감소함을 알 수 있었다.







(b) Concentration of the product gasesFig. 5-11. Effects of input power on the CO<sub>2</sub> decomposition.





Fig. 5-12에 CH4 전환율, CO<sub>2</sub> 분해율에 대한 상관관계를 나타냈다. CH4/CO<sub>2</sub> 비 1.29 일때, CH4의 전환율 및 CO<sub>2</sub> 분해율 간의 선형 관계를 보여 주입 전력 증가에 따른 전환율 비가 일정하였다. 또한 CH4 전환율이 CO<sub>2</sub>의 분해율 보다 높게 나타냈 었다.



Fig. 5-12.  $CO_2$  decomposition rate as a function of  $CH_4$  conversion rate  $(CH_4/CO_2 = 9:7)$ .



#### 5) 촉매의 영향

플라즈마트론에 촉매를 적용하여 CO<sub>2</sub>의 분해율과 선택도의 영향을 파악하였다. 촉매층은 플라즈마 반응기 상부에 위치하며 플라즈마 반응열에 의해 예열을 할 수 있도록 하였고, 촉매층에 보조적인 열원을 주지 않았다. 촉매의 지지를 위한 Stainless steel 1.5 mm 분리망을 두었다. 촉매는 구형 2~4 mm의 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 에 니켈(NiO-6 wt%) 및 철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85:15%) 촉매가 담지된 상용 촉매와 제조한 코발트(Co-5 wt%), 세륨(Ce-5 wt%), 구리(Cu-5 wt%) 촉매를 대상으로 실험하였다.

소 CHOSUN UNIVER

Table 5-4는 촉매에 따른 전환율과 선택도를 비교하였다. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제외 한 다른 촉매는 플라즈마 단독으로 진행한 실험결과와 유사했다. CO<sub>2</sub>과 CH<sub>4</sub> 개질 촉매는 일반적으로 650℃ 이상의 활성화 온도가 필요하지만 본 연구에는 촉매 층 에 플라즈마 반응 생성된 가스에 의해 열이 공급되고 보조 열 공급을 하지 않았 다. 촉매 층의 온도가 263~285℃로 낮으면 촉매가 활성화되지 않는 것으로 판단된 다.

NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 플라즈마 단독으로 진행한 실험보다 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전 환율이 높았다. CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율은 11.5%, 9.9% 증가되었으며, 각각의 CO, H<sub>2</sub> 선택도 51.6%, 36.0% 나타났다. 낮은 온도에서도 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 활 성화가 이뤄짐을 알 수 있었다.

Pietruszka 및 Heintze 연구에서 촉매와 비 평형 플라즈마의 조합하는 경우 그 자체가 활성화되기 위해 촉매 물질에 대해 충분히 온도가 높지 않은 경우도 전환 율 및 선택도가 증가됨을 알 수 있었다<sup>106)</sup>.

Fig. 5-13에 Ni0/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매층의 온도변화에 따른 CO<sub>2</sub>의 분해 영향을 나타내었 다. Fig. 5-13(a)에서 촉매층 온도가 185℃에서 263℃로 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 분해율 이 42%에서 48% 증가되었다. 이산화탄소와 메탄의 반응은 흡열반응이며 높은 온도 조건이 유리하므로 185℃에서는 반응이 많이 진행되지 못한 것이라 생각된다. 촉 매층의 온도가 올라감에 따라 촉매의 활성화와 반응물의 활성화가 이루어져 보다 많이 분해되어 지는 것을 알 수 있다.

Fig. 5-13(b)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것으로 촉매층의 온도가 증가할 수로 CO, H₂의 합성 가스가 증가하였다.





Catalysta	CDR	MCR (%)	Selectivity (%)		Catalyst layer
	(%)		CO	H <sub>2</sub>	(°C)
Plasma only	37.1	46.6	57.7	32.4	227
$Plasma$ and $Al_2O_3$	35.1	52.4	56.9	28.1	267
Plasma and 6 wt% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.6	56.5	51.6	36.0	263
Plasma and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.1	51.6	53.9	28.4	285
Plasma and 5 wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.5	50.2	41.7	25.3	258
Plasma and 5 wt% Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.1	49.5	45.6	25.7	264
Plasma and 5 wt% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.6	51.1	40.3	25.6	280
Reaction conditions : Flow rate = 16 L/min; $CH_4$ : $CO_2$ = 9 : 7; Input power : 720 W; GHSV = 5100 h <sup>-1</sup>					

Table 5-4. Comparisons of the CDR, MCR and selectivity with and without catalyst









Fig. 5-13. Effects of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst layer temperature on the CO<sub>2</sub> decomposition.





Fig. 5-14에 에너지 분해 효율과 생성가스 중 혼합가스인 CO, H₂ 농도를 나타내 었다. NiO/Al₂O₃ 촉매에서 에너지 효율이 0.0046 L/min·W로 가장 높았으며, CO, H₂ 농도가 증가되는데 이는 촉매반응 메카니즘 Eq.(49) ~ Eq.(54)과 같이 촉매 표면 에서의 CO와 H₂가 생성되기 때문이다<sup>107)</sup>.

$CH_4 + \star \rightarrow CH_{4ad}$ ((	49)
$H + \star \rightarrow H_{ad}$ (	50)
$0 + \star \rightarrow 0_{ad}$ (	51)
$CH_{4ad}$ + $O_{ad}$ $\rightarrow$ $CO_{ad}$ + $4H_{ad}$ (	52)
$CO_{ad} \rightarrow CO + \star$ (	53)
$2H_{ad} \rightarrow H_2 + \star$ (	54)

여기서, \* 표시는 촉매 표면에서의 활성화 자리를 나타내며, CH<sub>4ad</sub> , O<sub>ad</sub> , CO<sub>ad</sub> , H<sub>ad</sub> 는 촉매 표면에 흡착된 CH<sub>4</sub>, O, CO, H를 의미한다.







Fig. 5-14. Effects of the catalyst on the  $CO_2$  decomposition.



전체 주입 유량은 16 L/min, 플라즈마 주입전력이 0.72 kW로 고정된 상태에서 CO<sub>2</sub> 분해를 위한 수증기의 영향을 파악하기 위해 스팀 일정량 1 L/min 주입하여 실 험을 실시하였다.

Fig. 5-15는 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율, CO, H<sub>2</sub> 선택도와 에너지 분해 효율을 비교 하였다. CO<sub>2</sub> 분해율이 수증기를 주입했을 때 약간 증가한 것은 수증기에 의한 카본 산화 반응에 의해 이미 생성된 카본이 산소에 의해 CO<sub>2</sub>로 재 전환을 억제하기 때문 이다. CH<sub>4</sub> 전환율은 감소하였는데, 이산화탄소 메탄 개질 반응과 수증기 개질 반응 이 동시에 진행되며, 상대적으로 이산화탄소 메탄 개질 반응이 수증기 개질 반응 에 비해 에너지 엔탈피가 높아 상대적으로 CH<sub>4</sub> 전환율이 감소된다.

에너지 분해 효율은 상대적으로 감소하였으며, 플라즈마 반응기로 수증기를 가 열하여 주입됨으로 이에 따른 에너지 소모가 크기 때문이다.

수증기를 공급하는 경우 CO 선택도는 크게 감소하였고, H<sub>2</sub> 선택도는 약간 감소함 을 보였다. 이는 수증기를 공급한 경우 첨가된 수증기가 플라즈마 상태를 불안정 하게 만들어 플라즈마 방전 에너지 유지를 어렵게 하기 때문이다<sup>23)</sup>.

수증기 주입된 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율, CO, H<sub>2</sub> 선택도, 에너지 제거효율은 각각 48%, 40.1%, 35.7%, 41.6%, 0.0043 L/min·W 이었다. 수증기 주입 되지 않는 촉매 반응의 경우 보다 전환율이 낮았다. 즉, 수증기 주입량에 따라 CO<sub>2</sub> 분해가 달라질 수 있다.







Fig. 5-15. Effects of the steam additive on the  $CO_2$  decomposition.



CH4/CO2 비, 노즐 주입 속도, 가스유량을 고정한 후, 반응기 내부에 설치된 오리 피스 형상에 따른 CO2 분해 영향을 파악하였다. Fig. 5-16은 오리피스 형상별 결과 를 나타내었다.

신대학

Fig. 5-16(a)는 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율, 에너지 분해효율와 선택도를 나타내었 다. CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율은 Type 1에서 Type 2과 Type 3보다 조금 높았다. Type 1의 경우 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율 및 에너지 분해 효율은 각각 38.5%, 47.8%, 0.0038 L/min·W를 나타냈다.

Fig. 5-16(b)에 주요 생성가스를 비교하였는데 Type 1에서 합성가스인 H<sub>2</sub>, CO 농 도가 높았다. 이는 Type 1 형태의 오리피스는 내경 면적이 5.14 cm<sup>2</sup>로 다른 형상에 비해 작기 때문에 방전영역의 중심부로 미반응 가스를 모을 수 있기 때문이다. Type 3은 오리피스가 없는 경우로 플라즈마 방전영역에서 CO<sub>2</sub>가 충분히 반응을 하 지 못하고 바이패스 되는 가스량이 많아지게 되어 CO<sub>2</sub> 분해율이 감소하였다.

따라서 이러한 바이패스 되는 가스의 양을 최소화하기 위해 플라즈마 중심영역 으로 가스를 모으기 위한 오리피스의 역할이 중요하다. 오리피스는 전극의 중간 지점에 설치하므로 전기적 절연에 따른 문제로 오리피스 내경 면적을 최소화하는 부분이 제한적이었다.











# 5.3.2 플라즈마 카본 블랙 특성

이산화탄소 분해시 생성된 카본 블랙의 물리적 특성을 파악하기 위해 라만 스페 트럼 분석, X선 회절 분석, 비표면적(B.E.T), 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미 경(TEM) 분석을 수행하였다.

#### 1) Raman 분석

Fig. 5-17에 플라즈마트론에서 생성된 카본 블랙의 결정성을 파악하기 위해 라 만 스펙트럼 분석 결과를 나타냈다.

라만 분석 시 흑연과 같은 결정성인 sp<sup>2</sup> 혼성 탄소구조는 G-band (1,585 cm<sup>-1</sup>)라 불리는 부근에서 특성 피크가 나타난다. 이는 G-band 영역에 피크가 존재한다면 결정성이 있는 물질이라고 볼 수 있다. 반면에 약 1,350 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 D-band의 특성 피크로부터 구조의 결함 정도를 판단할 수 있다<sup>108)</sup>. 또한 D-band 1,330 cm<sup>-1</sup>의 피크는 카본의 미세입자와 불규칙적인 배열을 갖는 나노튜브들에 의 해 나타나며, G-band 1,570 cm<sup>-1</sup>의 피크는 순수 카본 물질에 의해 나타난다<sup>109)</sup>.

생성된 카본 블랙에서 1,343 cm<sup>-1</sup> 부근과 1,581 cm<sup>-1</sup> 부근에서 각각 피크가 관찰 되었다. D-band의 피크를 가지므로 탄소의 격자결함을 포함하는 탄소 계층의 무질 서 구조를 가지는 것을 알 수 있고, G-band의 피크가 존재하는데 이는 흑연과 같 은 SP<sup>2</sup> 혼성결합뿐만 아니라 SP<sup>3</sup> 혼성결합이 혼재하는 구상 흑연(defective graphite)을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 카본 블랙이 G-band 영역이 강 하게 나타나므로 도전성물질로 활용할 수 있다고 판단된다.







Fig. 5-17. Raman spectrum of the carbon black.





## 2) XRD 분석

카본 블랙에 대한 X선 회절 분석은 Cu-Kα의 조건하에 10°~70°의 범위로 측 정하였으며, 이때 파장은 λ=1.54 Å이었다. Fig. 5-18은 실험시 생성된 카본 블랙 의 X선 회절 패턴을 보여준다. 카본 블랙의 20는 26.4°에서 강한 응답을 보여주 고 있다. 카본 블랙 생성물에서 비정질 상태의 형성은 26.4°에 의해 확인되었으 며, 43.5°에서 근처의 폭넓은 피크는 카본 블랙 내 흑연질 상의 존재에 의해 나 타남을 확인 할 수 있다<sup>110)</sup>.



Fig. 5-18. XRD pattern of the carbon black.





카본 블랙의 기공도 특성을 파악하기 위해 BET 분석으로 비표면적을 구했다. 생성된 카본 블랙과 상용 카본의 BET 표면적 비교는 Table 5-5에 나타내었다.

생성된 카본 블랙의 비 표면적은 상용 카본(HS-45, HIBLACK 420B)보다 크다. 플 라즈마의 고온 및 고에너지 강도에서 CO<sub>2</sub> 크래킹과 CH<sub>4</sub> 크래킹 반응에 의해 카본 블랙이 생성되었으며 미세 세공을 형성하여 비 표면적이 크게 나타났다.

높은 비표면적을 갖는 카본 블랙은 고 에너지 밀도를 갖는 2차 전지 및 초고용 량 콘덴서에서 층간화합물 형성, 도핑 또는 고비표면적 형성 기능 등 고 활성 탄 소재료가 가진 기능을 전극 물질로서의 활용이 시도되고 있다<sup>111)</sup>.

Table 5-5. BET surface area of the carbon blacks

Condition	Carbon black	HS-45	HIBLACK 420B
BET surface area (m²/g)	341.5	80.0	185.4





### 4) SEM 분석

주사전자현미경은 주사된 전자 빔에 의해 분산(dispersion)되거나 상사 (similarity)되는 전자의 양을 탐지하므로 분석 전 표본에 얇은 중금속 막을 씌우 는 작업이 필요하다. 따라서 본 실험에서 생성된 카본블랙은 SEM분석의 전처리 단 계로 백금을 생성된 카본 블랙표면에 코팅처리를 하였다.

생성된 카본 블랙의 표면 분석을 위해 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 5-19에 나타내었다. 카본 블랙은 구형 탄소 나노 입자, 탄소 나노 튜 브와 비정질 탄소와 같은 다른 탄소 나노 구조로 형성됨을 알 수 있었다.

이산화탄소와 메탄의 직접분해에 의해 생성된 카본 블랙의 표면 형상이 입자 크 기가 균일한 구형으로 존재함을 확인하였다. 작은 크기의 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 확인하였는데, 일반적으로 카본블랙은 반데르발스 인력으로 결합한 응 집체, 즉 "Structure"라 부르는 집합상태로 존재하는 경우가 많고, 입경이 작을 수록 응집하기가 쉬운 것으로 알려져 있다<sup>112)</sup>. 또한 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소 나노 튜브 형상을 보이고 있다.






Fig. 5-19. SEM images of the carbon black.



### 5) TEM 분석

투과전자현미경은 전자빔을 시료에 조사하여 투과된 전자빔으로 영상을 얻고 회 절된 전자빔을 이용하여 회절 도형을 얻음으로써 재료의 결정구조(crystal structure)를 해석하는 전자현미경이다.

Fig. 5-20(a) 카본 블랙은 50 nm 이하 크기의 구형 입자가 다량으로 엉켜 있는 것을 볼 수 있으며, 각 입자의 세부 구조에서 일정 길이의 양파 껍질 모양 구조가 동심원을 그리고 겹겹이 쌓여있는 전형적인 카본 블랙 형태를 확인하였다. 입자가 성장하여 입자 표면의 반응성이 감소하게 되면 개별 입자의 성장은 멈추고, 개개 입자가 서로 붙어서 포도송이 같은 응집 현상을 가지게 된다.

Fig. 5-20(b)에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소 나노 튜브 형상을 보이고 있으며 직경이 40~50 nm 정도, 중공 코어의 직경은 약 17~22 nm이며 벽의 두께는 12~15 nm를 보이고 있다. 탄소나노튜브의 우수한 물성으로 인하여 고기능 복합체, 디스 플레이 응용, 2차전지 및 연료전지, 나노부품 및 시스템 등에 관한 탄소 나노 튜 브 응용분야에 사용되고 있어 탄소 나노 튜브에 대한 경제적 가치가 있다<sup>113)</sup>.









Fig. 5-20. TEM images of the carbon black.



## 5.3.3 이산화탄소 재이용 시스템 제안

Fig. 5-21은 화력 발전소에서 발생되는 CO<sub>2</sub>가 본 연구에서 제안된 플라즈마트론 을 적용하여 재이용되는 시스템을 제안하였다.

발전소에서 배출된 배기가스 중 CO<sub>2</sub>는 멤브레인 분리기에 의해 분리되어 CO<sub>2</sub> 상 태(CO<sub>2</sub>=100%)로 촉매가 있는 플라즈마트론으로 공급된다. 이 때 개질 분해 첨가제 로 탄화수소 연료(CH<sub>4</sub>)가 함께 주입된다. 플라즈마트론에서 CO<sub>2</sub>가 분해(CO<sub>2</sub>=49%)되 어, 각각 개질 합성가스(CO<sub>2</sub>=48%)와 카본블랙(CO<sub>2</sub>=1%)으로 전환된다. 이 개질 합성 가스는 화력 발전소 연료로 재사용되는데, 이 가스는 H<sub>2</sub>가 다량 함유되어 있는 양 질의 가스로 저공해 연소를 이룰 수 있다.

결과적으로 플라즈마트론의 CO<sub>2</sub> 재이용 사이클을 이용하면 화석연료 연소장치에 서 일부 CO<sub>2</sub>가 저감될 것이다.



Fig. 5-21. Recycling system of CO<sub>2</sub> from a power station.



# 5.4 소결론

온실가스인 CO<sub>2</sub>를 분해하기 위한 목적으로 글라이딩 아크 플라즈마를 적용하여 단일 CO<sub>2</sub>량, CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 비, 가스 유속, 가스 유량, 주입전력, 오리피스 형상 변화 및 촉매에 따른 CO<sub>2</sub> 분해 특성에 대해서 규명하였다. 또한 CO<sub>2</sub>를 재이용할 수 있는 합 성가스와 고부가가치의 탄소 나노 입자를 동시에 생산할 수 있다.

CO<sub>2</sub>를 12 L/min로 주입할 때 CO<sub>2</sub> 분해율은 7.9%로 최대값을 보였다. 개질 첨가제 의 CH₄/CO<sub>2</sub> 비가 1.29 일 때 CO<sub>2</sub> 분해율 37%, CH₄ 전환율 47%를 나타냈으며, 에너지 분해 효율은 최대값 0.0036 L/minW 를 보였고, 생성가스는 H₂와 CO로 각각 17.0%, 24.5% 농도를 보였다.

노즐 주입 속도 82.9m/s 에서 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율 및 에너지 분해 효율은 각 각 39.0%, 49.0%, 0.0038 L/min·W로 나타났다. 가스 주입 유량을 16~35 L/min으로 변화하였을 때 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율이 37.1%에서 24.4%, 46.6%에서 33.6%로 감소하였다. 주입 전력이 증가할수록 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율이 증가되나 에너지 분해 효율을 고려하여야 하며, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 단일 플라스마 공정과 비교 시 CO<sub>2</sub> 분해율과 CH<sub>4</sub> 전환율이 11.5%, 9.9% 증가되었다.

오리피스의 경우, 내경 면적이 적은 Type 1 경우가 방전영역의 중심부로 미 반 응 가스를 모을 수 있어 에너지 제거 효율이 가장 높았다.

카본 블랙은 결정성 및 도전성이 양호함을 알 수 있었으며 비표면적이 우수하였 다. 구형 탄소 나노 입자, 탄소 나노 튜브 등 다양한 형태의 탄소 나노입자가 생 성됨을 알 수 있었다.



# 제 6장 결론

이산화탄소 저감을 위한 연구로서 폴리설폰 중공사막의 이산화탄소 투과 특성을 파악하고 이산화탄소를 분해시키기 위하여 글라이딩 아크 플라즈마 반응기를 수치 해석하고 실험하였으며 삼상 글라이딩 아크 플라즈마트론 장치를 설계·제작하여 이 산화탄소 분해 특성을 조사하여 얻은 결과는 다음과 같다.

#### 1. 폴리설폰 중공사막의 이산화탄소 투과 특성

폴리설폰 중공사막의 투과선택도( $\alpha_{CO_2/N_2}$ )는 37.7로서 CO<sub>2</sub> 회수에 적합하였다. 공급 압력을 높이고, 투과측을 감압함에 따라 CO<sub>2</sub> 농도와 회수율이 증가하였다. 주 입 온도가 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 투과 유량이 10~16% 증가하였고 다단 막 시스템 사용 시 투과측 CO<sub>2</sub> 농도가 95% 이상 증가하였으며 높은 순도와 회 수율을 보였다.

#### 2. 플라즈마 반응기의 설계 및 실험

1) 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 수치해석

플라즈마 반응기 내의 유동 특성은 방전전극 사이로 부채꼴 형태의 유동분포를 보였으며 재순환영역이 형성되지 않고 대체적으로 고른 흐름을 보였다. 전기장의 세기는 방전이 개시되는 영역에서 가장 높은 값을 나타냈다. 가스 흐름 방향으로 전기장이 진행되면서 부채꼴 형태의 안정적인 전기장을 형성하였고, 플라즈마 방 전 가시화 결과 물리적인 방전 형태가 수치해석 결과와 유사하였다.

2) 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 실험

CO<sub>2</sub> 분해율은 이산화탄소만을 6 L/min로 공급할 때 6.1% 로 가장 높았고, 개질 첨가제를 주입시에는 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비 2 일 때 24.5%, 그리고 메탄과 수증기를 동시에 첨가할 경우 27.6% 이였다. 전극 형상은 Arc 1의 형태일 때 충분한 플라즈마 방전 영역이 확보되어 CO<sub>2</sub> 분해율이 높고, 전극 길이 120 mm 일 때 CO<sub>2</sub> 분해율이 가장 높게 나타났다.



#### 3. 플라즈마트론에 의한 이산화탄소 분해

CO<sub>2</sub>만 12 L/min로 주입할 때 CO<sub>2</sub> 분해율은 7.9%로 최대값을 나타내고 개질 첨가 제 주입 시 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비 1.29일 때 CO<sub>2</sub> 분해율 37.1%, CH<sub>4</sub> 전환율은 46.6% 이었으며 며, 합성가스 H<sub>2</sub>와 CO는 각각 17.0%, 24.5% 이었다.

노즐 주입 속도가 82.9m/s 일 때 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율 및 에너지 분해 효율은 각각 39.0%, 49.0%, 0.0038 L/min·W 이고, 가스 주입 유량을 16 ~ 35 L/min 일 때 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율이 37.1%에서 24.4%, 46.6%에서 33.6%로 감소하였다. 주 입 전력이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 분해율 및 CH<sub>4</sub> 전환율이 증가하였다.

NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용할 때 CO<sub>2</sub> 분해율, CH<sub>4</sub> 전환율 및 에너지 분해 효율은 각각 48.6%, 56.5%, 0.0046 L/min·W를 나타내고, 단일 플라스마 공정에 비에 CO<sub>2</sub> 분해율 과 CH<sub>4</sub> 전환율이 11.5%, 9.9% 향상되었다.

오리피스 형상은 Type 1이 내경 면적이 5.14 때로 가장 작아 방전영역의 중심 부로 미 반응 가스를 효과적으로 모을 수 있어 CO<sub>2</sub> 분해율이 가장 높게 나타났다.

본 연구는 플라즈마트론 시스템을 이용한 CO<sub>2</sub> 재이용 사이클로 화석연료 연소장 치에서 일부 이산화탄소가 저감될 것으로 사료된다.





# 참고문헌

- Smith, S. J., and Wigley, M. L., "Global Warming Potentials: Climatic Implications of Emissions Reductions", *Clim. Change*, Vol. 44(4), pp. 445-457, 2000.
- Zang, X., Fan, J. L., and Wei, Y. M., "Technology roadmap study on carbon capture, utilization and storage", *Energy Policy*, Vol. 53, pp. 536-550, 2013.
- Davies, L. L., Uchitel, K., Ruple, J., "Understanding Barriers to Commercial-Scale carbon Capture and Sequestration in the United States", *Energy Policy*, Vol. 59, pp. 745-761, 2013.
- Roy, S. C., Varghese, O. K., Paulose, M. and Grimes, C. A., "Toward Solar Fuels : Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons", *ACS Nano*, Vol. 4(3), pp. 1259–1278, 2010.
- Lia, L., Zhaob, N., Weib, W., and Sun, Y., "A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences", *Fuel*, Vol. 108, pp. 112–130, 2013.
- Powell, C. E. and Qiao, G. G., "Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases", *J. Membrane Sci.*, Vol. 279(1-2), pp. 1-49, 2006.
- Maier, G., Wolf, M., Bleha, M. and Pientka, Z., "Gas Permeabilities of Polymers with Indan Groups in the Main Chain : 2. Polyimides", J. Membrane Sci., Vol. 143(1-2), pp. 115-123, 1998.
- Suzuki, H., Tanaka, H., Kita, H., Okamoto, K., Hoshino, T., Yoshinaga, T. and Kusuki, Y., "Preparation of composite hollow fiber membranes of poly(ethylene oxide)-containing polyimide and their CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties", *J. Membrane Sci.*, Vol. 146(1), pp. 31-37, 1998.
- Ismail, A. F. and Shilton, S. J., "Polysulfone Gas Separation Hollow Fiber Membranes with Enhanced Selectivity", *J. Membrane Sci.*, Vol. 139(2), pp. 285-286, 1998.
- 10. Baker, R. W., "Future Directions of Membrane Gas Separation



Technology", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, pp. 1393-1411, 2002.

- Koros, W. J., "Gas separation membranes: needs for combined materials science and processing approaches", *Macromol. Symp.*, Vol. 188(1), pp. 13-22, 2002.
- Mondal, K. C., Choudhary, V. R., and Joshi, U. A., "CO<sub>2</sub> Reforming of Methane to Syngas over Highly Active and Stable Supported CoO<sub>x</sub> (Accompanied with MgO, ZrO<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub>) Catalysts", *Applied Catalysis A*: *General*, Vol. 316(1), pp. 47-52, 2007.
- Suga, Y., Yoshinaga, R., Matsunaga, N. and Hirata, Y., "Electrochemical reforming of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> mixed gas using porous Gd-doped ceria electrolyte with Cu electrode", *Ceramics International*, Vol. 38(8), pp. 6713-6721, 2012.
- 14. Shu, C. H., Tsai, C. C., Chen, K. Y., Liao, W. H. and Huang, H. C., " Enhancing high quality oil accumulation and carbon dioxide fixation by a mixed culture of Chlorella sp. and Saccharomyces cerevisiae", *Journal* of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 44(6), pp. 936-942, 2013.
- Choi, S. P. and Sim, S. J., "Production of CO<sub>2</sub> by biological process using microalgae", *KIC News*, Vol. 12. pp. 1-11, 2009.
- Wen, Y. and Jiang, X., "Decomposition of CO<sub>2</sub> Using Pulsed Corona Discharges Combined with Catalyst", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 21(4), pp. 665-678, 2001.
- Yuhan, Z., "Study on CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> by dielectric barrier discharge", *in Fourth International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation*, No. 2, pp. 874-877, 2011.
- Indarto, A. D., "Kinetic of CO<sub>2</sub> Reduction by Gliding Arc Plasma", *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, Vol. 4(1), pp. 191-194, 2007.
- SAKURAI, T. and YOKOYAMA, A., "Decompositions of Carbon Dioxide, Carbon Monoxide and Gaseous Water by Microwave Discharge", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 37(9), pp. 814-820, 2000.





- 20. Long, H. L., Shang, S. Y., Tao, X. M., Yin, Y. X. and Dai, X. Y., "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> by combination of cold plasma jet and Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 5510-5515, 2008.
- Spencer, L. and Gallimore, A., "Efficiency of CO<sub>2</sub> dissociation in a radio-frequency discharge", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 31(1), pp. 79-89, 2011.
- 22. 한명완, 김미영, 김범식, "연소기체로부터 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 막 분리 공정의 최적화," Korea Chem. Eng. Res., Vol. 43(2), pp. 222-229, 2005.
- Indarto, A., Yang D. R., Choi J. W., Lee H. and Song H. K., "Gliding arc plasma processing of CO<sub>2</sub> conversion", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146(1–2), pp. 309–315, 2007.
- 24. Fridman, A., Nester, S., Kennedy, A., Saveliev, A. and Mutaf-Yardimci,
  0., "Gliding arc gas discharge", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 25(2), pp. 211-231, 1998.
- 25. Lie, L., Bin, W. B., Chi, Y. and Chengkang, W. U., "Characteristics of Gliding Arc Discharge Plasma", *Plasma Science & Technology*, Vol. 8(6), pp. 653-655, 2006.
- Stern, S. A., "Polymers for Gas Separations : The Next Decade", J. Membrane Sci., Vol. 94, pp. 1-65, 1994.
- 27. Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic publishers, AH Dordrecht, the netherlands, 1996.
- Marzouka S. A. M., Al-Marzouqi M. H., El-Naas M. H., Abdullatif N. and Ismail Z. M., "Removal of carbon dioxide from pressurized CO2-CH4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors", *J. Memb. Sci.*, Vol. 351(1-2), pp. 21-27, 2010.
- 29. Hwangm S. T. and Kammermeyer K., "Memvranes in Separations", John Wiley and Sons Inc., N. Y., 1975.
- Cabasso, I., Klein, E. and Smith, J. K., "Polysulfone Hollow Fiber. I. Spinning and Properties", *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 20(9), pp. 2377-2394, 2003.
- 31. Koros, W. J. and Paul, D. R.,  $"CO_2$  Sorption PET above and below the





Glass Transition", *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, Vol. 16(11), pp. 1947-1963, 1978.

- Suwandi, M. S. and Stern, S. A., "Transport of Heavy Organic Vapors through Silicone Rubber", *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, Vol. 11(4), pp. 663–681, 1973.
- Blaisdell, R. and Kammermeyer, K., "Counter-current and Co-currentgas Separation", Chem. Eng. Sci., Vol. 28(6), pp. 1249-1255, 1973.
- 34. Rautenbach, R. and Dahm, W., "Gas Permeation-Module Design and Arrangement", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 21(3), pp. 141-150, 1987.
- Allawi, Z. M. and Gunn, D. J., "Flow and Diffusion of Gases Through Porous Substrates", *AiChE J.*, Vol. 33(5), pp. 766-775, 1987.
- 36. Arastoopou, H. and Semrau, J., "Mathematical Analysis of Two-Phase Flow in Low-Permeability Porous Media", *AiChE J.*, Vol. 35(10), pp. 1710-1718, 1989.
- Barrer, R. M., Barrie, J. A. and Slater, J., "Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose", *Journal of Polymer Science*, Vol. 27(115), pp. 177-197, 1958.
- Winston, H. W. S. and Sirkar, K. K., "Membrane Handbook", Springer, 1992.
- 39. 이기섭, "Doped polyaniline / polyimide 혼합막의 기체투과 특성", 전남대 학교 대학원, 석사학위논문, 2007.
- Barbar, i T.A., Koros, W.J. and Paul, D. R., "Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations", *J. Membr. Sci.*, Vol. 42(1-2), pp. 69-86, 1989.
- Xu, Z. K., Xiao, L., Wang, J. L. and Springer, J., "Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filling with polymeric nanoparticles", *J. Membr. Sci.*, Vol. 202(1-2), pp. 27-34, 2002.
- 42. Hellums, M. W., Koros, W. J., Husk, G. R. and Paul, D. R., "Fluorinated polycarbonates for gas separation applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 46(1), pp. 93-112, 1989.





- 43. Pixton, M. R. and Paul, D. R., "Gas transport properties of polyarylates part I : connector and pendant group effects", *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, Vol. 33(7), pp. 1135-1149, 1995.
- 44. Lin, H. and Freeman, B. D., "Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)", J. Membr. Sci., Vol. 239(1), pp. 105-117, 2004.
- 45. Aguilar-Vega, M. and Paul, D. R., "Gas transport properties of polyphenylene ethers", J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys., Vol. 31(11), pp. 1577–1589, 1993.
- Luebke, D., Myers, C., and Pennline, H., "Hybrid Membranes for Selective Carbon Dioxide Separation from Fuel Gas", *Energy and Fuels*, Vol. 20(5), pp. 1906-1913, 2006.
- 47. Bhave, R. R., "Inorganic Membranes, Synthesis, Characterisation and Applications", van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- 48. Ismail, A. F. and David, L. I. B., "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, Vol. 193, pp. 1-8. 2001.
- 49. Heish, H. P., "Inorganic membranes for separation and reaction", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1996.
- 50. Cho, C. H., Yeo, J. G., Ahn Y. S., Han, M. H., Kim, Y. H. and Hyun, S. H., "Secondary Growth of Sodium Type Faujasite Zeolite Layers on a Porous α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tube and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation", *Membrane journal*, Vol. 17, pp. 254-268, 2007.
- 51. 김성천, "플라즈마 개질에 의한 고농도 수소생산", 조선대학교 대학원, 박사학 위논문, 2013.
- 52. 김법근, "PPCP를 이용한 NOx, SOx 제거장치 개발에 관한 실험적 연구", 인 하대학교 산업대학원, 석사학위논문, 1995.
- 53. 이덕출, 황명환, "고전압 플라즈마공학", 동일출판사, pp. 34-55, 2000.
- 54. Gherardi, N. and Massines, F., "Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen", *IEEE Trans. Plasma Sci*, Vol. 29, pp. 536-544, 2001.





- 55. Giorgio, P., Luigi, C. and Massimo, R., "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NOx and SO<sub>2</sub> from Fuel Gas", *IEEE Transaction on Industry Applications*, Vol. 26(3), pp. 535-654, 1990.
- 56. Zhou, L. M., and Van Veldhuizen E. M., "Medium-scale Experiments on DeNO/DeSO<sub>2</sub> from flue gas by pulsed Corona Discharge", Eindhoven University of Technology Research Report, EUT Report 96-E-302, ISBN 90-6144-302-4, Eindhoven, 1-29, 1996.
- 57. Park, J. S. and Park, D. W., "Synthesis of zincoxide nano-particles using carbon dioxide by DC plasma jet", *Surface Coating of Technology*, Vol. 205, pp. 79-83, 2010.
- Tokunaga, O., Nishimura, K. and Washino, M., "Radiation treatment of exhaust gases-II: Oxidation of sulfur dioxide in the moist mixture of oxygen and nitrogen", *International Journal of Applied Radiation Isotopes*, Vol. 29, pp. 87-90, 1987.
- 59. Mizuno, A., Clements, J. S. and Davis. R. H., "A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization", *IEEE Trans. Industrial Applications*, Vol. 22(3), pp. 516-522, 1986.
- Sidney Clements, J., Mizuno, A., Finney, W. C. and Davis, R. F. "Combined Removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Fly Ash from Simulated Flue Gas using Pulsed Streamer Corona", *IEEE Trans. Industry Applications*, Vol. 25(1), pp. 62-69, 1989.
- Masuda, s. and Nakao, H., "Control of NO<sub>x</sub> by Positive and Negative Plsed Corona Discharges", *IEEE Transaction on Industry Applications*, Vol. 26(2) pp. 374-383, 1990.
- 62. Biedrzycki, K., "Excitation of electric discharges (light emission) at the Rochelle salt surface by electric fields with low and high frequencies", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 52(8), pp. 1031-1035, 1991.
- 63. Kado, S., Sekine, Y., Nozaki, T. and Okazaki, K., "Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high



efficient methane conversion", *Catalysis Today*, Vol. 89(1-2), pp. 47-55, 2004.

- 64. Cheng, D. G., Zhu, X., Ben, Y., He, F., Cui, L. and Liu, C. J., "Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated with glow discharge plasma", *Catalysis Today*, Vol. 115(1-4), pp. 205-210, 2006.
- Patiño, P., Pérez, Y. and Caetano, M., "Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas", *Fuel*, Vol. 84(16), pp. 2008-2014, 2005.
- Indarto, A, Choi, J. W., Lee, H. and Song, H. K., "Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge", *Energy*, Vol. 31(14), pp. 2986-2995, 2006.
- 67. Abdelmalek, F., Gharbi, S., Benstaali, B., Addou, A. and Brisset, J. L., "Plasma chemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste", *Water Research*, Vol. 38(9), pp. 2339-2347, 2004.
- Bellakhal, N. and Dachraoui, M., "Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 56(2-3), pp. 366-369, 2004.
- 69. Burlica, R., Kirkpatrick, M. J. and Locke, B. R., "Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water", *Journal* of *Electrostatics*, Vol. 64(1), pp. 35-43, 2006.
- 70. Marouf-Khelifa, K., Abdelmalek, F., Khelifa, A., Belhadj, M., Addou, A. and Brisset, J.L., "Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge", *Separation and Purification Technology*, Vol. 50(3), pp. 373-379, 2006.
- 71. Fridman, A. and Rusanov, V. D., "Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 66, pp. 1267-1274, 1994.
- Huang, A., Xia, G., Wang, J., Suib, S. L., Hayashi, Y. and Matsumoto,
  H., "CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> by Atmospheric Pressure Discharge Plasmas",
  Journal of Catalysis, Vol. 189(2), pp. 349-359, 2000.





- 73. Liu, B. S. and Au, C. T., "Carbon deposition and catalyst stability over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas", *Applied Catalysis A : General*, Vol. 244(1), pp. 181-195, 2003.
- 74. Li, J. and Lu, G., "Reaction performance of partial oxidation of methane over Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts using monodisperse silica sol as supporting precursor", *Applied Catalysis A* : *General*, Vol. 273(1–2), pp. 163-170, 2004.
- 75. Burlica, R., Shih, K. Y. and Locke, B. R., "Formation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49(14), pp. 6342-6349, 2010.
- 76. Fonseca, A. and Assaf, E. M., "Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors", *Journal of Power Sources*, Vol. 142(1–2), pp.154–159, 2005.
- 77. Elnashaie, S. S. E. H., Prasad, P. and Chen, Z., "Static Bifurcation Characteristics of an Autothermal Circulating Fluidized Bed Hydrogen Generator for Fuel Cells", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44(14), pp.4871-4883, 2005.
- 78. Long, H., Shang, S. Tao, X. Yin, Y. and X. Dai, "CO<sub>2</sub> reforming of CH4 by combination of cold plasma jet and Ni/y-Al2O3 catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33(20), pp. 5510-5515, 2008.
- 79. Hwang, H. Y., Nam, S. Y., Koh, H. C., Ha, S. Y., Barbieri, G. and Drioli, E., "The effect of operating conditions on the performance of hollow fiber membrane modules for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *J. of Industrial* and Engineering Chemistry, Vol. 18, pp. 205-211, 2012.
- Baker, R. W., "Future Directions of Membrane Gas Separation Technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, pp. 1393-1411, 2002.
- Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L. and Stolten, D., "A Parametric Study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation Membrane Process for Post-Combustion Capture", *J. Membrane Sci.*, Vol. 325(1), pp. 284-294,



2008.

- Bounaceur, R., Lape, N., Roizard, D., Vallieres, C. and Favre, E., "Membrane Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture : A Parametric Study", *Energy*, Vol. 31(14), pp. 2556-2570, 2006.
- Kesting, R. E. and Fritzsche, A. K., "Polymeric gas separation membranes", John Wiley & Sons Inc., New York, 1993.
- Van Amerongen, G. J., "Influence of Structure of Elastomers on Their Permeability to Gases", *J. Polym. Sci.*, Vol. 5(3), pp. 307-332, 1950.
- 85. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G. and Drioli, E., "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation", *J. Membrane Sci.*, Vol. 359(1-2), pp. 115-125, 2010.
- 86. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., "Transport Phoenomena", John wiley and Sons, 1960.
- 87. Launder, B. W. and spalding, D. B., "Mathematical Models of Turbulence", Academic Press, New York, 1972.
- Zhnag, J. F. and Fang, M. T. C., "An Approximate Radiation Transfer Model for High Pressure Arcs", *Committee ICPIG-XVII*, 1: 804, Budapest, Hungary, July 8-12, 1985.
- Liebermann, R. W. and Lowke, J. J.. "Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasma", *J. of Quantitative Spectroscopy* and Radiative Transfer, Vol. 16(3), pp. 253-264, 1976.
- 90. Patanker, S. V., "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", Hemishphere Publishing Corporation, New York, 1980.
- 91. Spalding, D. B., "PHOENICS Training Course Notes", TR/300, CHAM, 1989.
- 92. Fullick, P., "Heinemann Advanced Science : Physics", Heinemann, 1994.
- 93. Eliasson, B. and Kogelschatz, U., "Nonequilibrium volume plasma chemical processing", *Plasma Science*, *IEEE Transactions on*, Vol. 19(6), pp. 1063-1077, 1991.
- 94. Shiki, H., Motoki, J., Ito, Y., Takikawa, H., Ootsuka, T., Okawa, T., Yamanaka, S., Usuki, E., Nishimura, Y. Hishida, S. and Sakakibara, T. "Development of split gliding arc for surface treatment of conductive



material", Thin Solid Films, Vol. 516(11), pp. 3684-3689, 2008.

- 95. Kalra, C. S., Gutsol, A. F. and Fridman, A. A., "Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation", *Plasma Science, IEEE Transactions on*, Vol. 33(1), pp. 32-41, 2005.
- 96. Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L. A., Saveliev, A. and Mutaf-Yardimci, O., "Gliding arc gas discharge", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 25, pp. 211-231, 1999.
- 97. Kim, S. C., Lim, M. S. and Chun, Y. N., "Reduction characteristics of carbon dioxide using a plasmatron", *Plasma Chem. plasma process*, Vol. 34, pp. 125-143, 2014.
- 98. Indarto, A., Choi, J. W., Lee, H. and Song, H. K., "Conversion of CO<sub>2</sub> by Gliding Arc Plasma", *Environmental engineering science*, Vol. 23(6), pp. 1033-1043, 2006.
- 99. Istadi, I. and Amin, N. A. S., "Co-generation of synthesis gas C2+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor", *Fuel*, Vol. 85, pp. 577-592, 2006.
- 100. Liu, C. J., Xue, B., Eliasson, B., He, F., Li, Y. and Xu, G. H., "Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas". *Plasma Chem. Plasma Proccess*, Vol. 21, pp. 301-309, 2001.
- 101. Eliasson, B., Liu, C. J. and Kogelschatz, U., "Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolites", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39(5), pp. 1221-1227, 2000.
- 102. Zhang, K., Kogelschatz, U. and Eliasson, B., "Conversion of greenhouse gases to synthesis gas and higher hydrocarbons", *Energy Fuels*, Vol. 15, pp. 395-402, 2001.
- 103. Goujard, V., Tatibouët, J. M. and Batiot-Dupeyrat, C., "Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas", *Applied Catalysis A : General*, Vol. 353(2), pp. 228-235, 2009.
- 104. Gallon, H. J., Tu, X. and Whitehead, J. C., "Effects of Reactor

- 145 -



Packing Materials on H<sub>2</sub> Production by CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> in a Dielectric Barrier Discharge", *Plasma Process and Ploymers*, Vol. 9(1), pp. 90-97, 2012.

- 105. Tu, X. and Whitehead, J. C., "Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge : Understanding the synergistic effect at low temperature", *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 125, pp. 439-448, 2012.
- 106. Pietruszka, B. and Heintze, M., "Methane conversion at low temperature
  : the combined application of catalysis and nonequilibrium plasma", *Catalysis Today*, Vol. 90, pp. 151–158, 2004.
- 107. Zhang, A. J., Zhu, A. M., Guo, J., Xu, Y. and Shi, C., "Conversion of greenhouse gases into syngas via combined effects of discharge activation and catalysis", *Chem. Eng. J.*, Vol. 156(3), pp. 601-606, 2010.
- 108. Dillon, A. C., Yudasaka, M. and Dresselhaus, M. S., "Employing Raman Spectroscopy to Qualitatively Evaluate the Purity of Carbon Single-Wall Nanotube Materials", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 4(7), pp. 691-703, 2004.
- 109. Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., "Physical Properties of Carbon Nanotube", Imperial College Press, 1998.
- 110. Guo, X. F. and Kim, G. J., "Synthesis of Ultrafine Carbon Black by Pyrolysis of Polymers Using a Direct Current Thermal Plasma Process", *Plasma Chem. Plasma Process*, Vol. 30, pp. 75-90, 2011.
- 111. Cho, W., Lee, S. H., Ju, W. S., Baek, Y. S. and Lee, J. K., "Conversion of natural gas to hydrogen and carbon black by plasma and application of plasma carbon black", *Catalysis Today*, Vol. 98(4), pp. 633-638, 2004.
- 112. Fulcheri, L., Schwob, Y. and Flamant, G., "Comparison between new Carbon Nanostructured Produced by Plasma with Industrial Carbon Black Grades", J. Phys. III France, Vol. 7, pp. 491-503, 1997.





113. Oh, W. K., Yoon, H. S. and Jang, J. S., "Characterization of surface modified carbon nanoparticles by low temperature plasma treatment", *Diamond & Related Materials*, Vol. 18, pp. 1316-1320, 2009.

