



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2015년 2월
석사학위 논문

플라즈마 방전 이산화탄소 저감 특성

조선대학교 대학원
신 재생 에너지 융합 학과
전 정 현

플라즈마 방전 이산화탄소 저감 특성

Characteristics of Carbon Dioxide Reduction
by a Plasma Discharge

2015 년 2 월 25 일

조선대학교 대학원
신 재생 에 너 지 융 합 학 과
전 정 현

플라즈마 방전 이산화탄소 저감 특성

지도교수 전 영 남

이 논문을 신재생에너지융합학 석사학위신청 논문으로
제출함

2014 년 10 월

조선대학교 대학원
신 재생 에 너 지 융 합 학 과
전 정 현

전정현의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신 대 윤 인

위 원 조선대학교 교수 최 형 일 인

위 원 조선대학교 교수 전 영 남 인

2014 년 11 월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	v
제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	4
제1절 지구 온실 가스	4
1. 온실 가스	4
2. 이산화탄소	5
제2절 플라즈마	6
1. 플라즈마의 특성	6
2. 플라즈마의 종류 및 특징	6
3. 고온 플라즈마 토치	7
4. 글라이딩 아크 플라즈마	8
제3절 이산화탄소 분해 및 개질 메커니즘	10
1. 순수 이산화탄소의 분해 및 생성반응	10
2. 이산화탄소의 메탄 개질 반응	10
3. 이산화탄소의 수증기 개질 반응	11
4. 이산화탄소의 사염화티탄 개질 반응	11
제3장 실험장치 및 방법	12
제1절 실험장치	12
1. 플라즈마 반응기	14
2. 가스/스팀/냉각수 공급라인	14
3. 측정/분석 라인 및 제어/모니터링 장치	15
4. 전원공급장치	15

제2절 실험방법	17
1. 고온 플라즈마 토치	17
2. 글라이딩 아크 플라즈마트론	18
제3절 데이터 계산	20
제4장 결과 및 고찰	22
제1절 고온 플라즈마 토치	22
1. 이산화탄소와 개질 첨가제 분해특성	22
2. 플라즈마 카본-블랙 특성	29
3. 처리 부산물 TiO ₂ 특성	31
제2절 글라이딩 아크 플라즈마트론	33
1. 이산화탄소와 개질 첨가제 분해특성	33
2. 이산화탄소 재이용 시스템	42
제5장 결론	44
참고문헌	46

LIST OF TABLES

Table 1. Global warming potential of greenhouse gases	4
Table 2. Greenhouse gas emission trends	5
Table 3. Conditions and ranges of the experiment parameters	17
Table 4. Conditions and ranges of the experiment parameters	18

LIST OF FIGURES

Fig.1-1. Chemical processing range for conversion of carbon dioxide	2
Fig.2-1. Conceptual schematic of a plasmatron	8
Fig.2-2. Phases of gliding arc evolution	9
Fig.3-1. Schematic diagram of experimental setup	12
Fig.3-2. Schematic diagram of experimental setup	13
Fig.4-1. Effect of the CO ₂ decomposition on CO ₂ feed rate	23
Fig.4-2. Effects of the methane reforming additive on the CO ₂ conversion, EDE, selectivities and H ₂ to CO ratio	25
Fig.4-3. Effects of the methane reforming additive on the concentrations of the product gases and the carbon-black	26
Fig.4-4. Effects of the TiCl ₄ additive on the CO ₂ conversion, EDE, CO selectivity and gas concentration	28
Fig.4-5. Characteristics of the carbon-blacks via XRD and SEM	30
Fig.4-6. Characteristics of the TiO ₂ via XRD and SEM	32
Fig.4-7. Effect of the CO ₂ decomposition according to the CO ₂ injection feed rate	34
Fig.4-8. Effects of the changing the amount of the steam reforming additive on the CO ₂	36
Fig.4-9. Effects of the methane and steam additives on the CO ₂ decomposition	40
Fig.4-10. Characteristics of the carbon-blacks via Raman spectroscopy	41
Fig.4-11. Characteristics of the carbon-blacks under a SEM	42
Fig.4-12. CO ₂ recycling in a thermal power plant	43

ABSTRACT

Reduction Characteristics of Carbon Dioxide by a Plasma Discharge

Jeong Hyeon Jeon

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Renewable Energy

Convergence,

Graduate School of Chosun University

Carbon dioxide emission is increasing with the industrial development and the increase in the fossil fuel consumption, and accounts for about 80% of the greenhouse gas. Therefore, carbon dioxide is one of the gases that must inevitably be reduced. To efficiently decompose CO_2 , a high-temperature plasma torch and a gliding arc plasmatron were designed and fabricated in this study.

Tests were performed by parameter with gas additives such as CO_2 , TiCl_4 , CH_4 and steam to determine the characteristic of CO_2 decomposition due to plasma. The CO_2 conversion rate, energy decomposition rate, generated gas concentration, H_2 and CO selectivity, characteristics of the generated carbon-black and TiO_2 were examined. In the tests by parameter with the two reactors, the maximum CO_2 conversion rate was used as the values for comparison.

In the test with the high-temperature plasma torch, the CO_2 conversion rate was 28.9% when CO_2 alone was supplied, 44.6% with the TiCl_4 additive, and 100% with the CH_4 additive. This indicated that the CH_4 additive resulted in the best performance of CO_2 decomposition. In addition, XRD and SEM measurements were performed to compare the generated carbon-black and TiO_2 with the commercial carbon-black and TiO_2 in the market. The results showed that the characteristics of the carbon-black generated after the test with the CH_4 additive were similar to those of the commercial carbon-black. The TiCl_4 generated from the TiO_2 additive test had both an anatase and rutile phases un-

like the commercial TiO_2 , and the portion of the anatase phase increased with the increase in the CO_2 flow rate and the decrease in the temperature.

In the test with the gliding arc plasmatron, the maximum CO_2 conversion rate was 12.3% when CO_2 alone were supplied, 7.8% with the steam additive, and 43% with both CH_4 and steam additives, which was the highest CO_2 decomposition rate. The addition of both CH_4 and steam generated 38% H_2 and 17% CO . Because O_2 , which is involved in the oxidation of the generated CO , was first consumed for the injected CH_4 , the reduction to CO_2 was suppressed.

In this study, a high-temperature torch and a gliding arc plasmatron were used to decompose the greenhouse gas CO_2 .

The high-temperature plasma torch generated the synthetic gas that contained H_2 when CH_4 was injected as an additive, and it was suitable for CO_2 decomposition. It seems that the generated carbon-black can be used in the semiconductor and next generation battery sectors.

The gliding arc plasmatron will reduce part of CO_2 in the fossil fuel combustion device when it is used for CO_2 recycling cycle when both CH_4 and steam are injected without economic balance problem.

제1장 서론

산업이 발달하여 화석연료의 사용량이 증가함에 따라 이산화탄소의 배출량이 증가하고 있다. 이산화탄소는 온실가스 배출량 중 약 80%라고 알려져 있어 주요처리 대상이다. 우리나라는 “녹색성장기본법”에 명시해서 현재 온실가스목표관리제에 의해 향후 2020년 배출전망치(BAU) 대비 온실가스 30%를 감축시켜야 하므로 이를 위해 이산화탄소 저감 기술이 필요한 실정이다.

이산화탄소 처리에 관한 연구는 크게 CCS(Carbon Capture & Storage)와 이산화탄소 저감 기술 및 CCU(Carbon Capture & Utilization)로 구분된다.

CCS는 이산화탄소가 대량 발생되는 곳에서 이산화탄소를 분리·포집한 후 압축 및 수송하는 과정을 거쳐 육상 또는 해양지중에 안전하게 저장하거나 유용물질로 전환하는 기술을 말한다 [1]. CCS는 화력발전소와 같은 기존 산업 인프라를 크게 변경 시키지 않고 화석연료의 에너지원으로 활용한다는 장점이 있다. 즉, CO₂ 기반 에너지 공급 및 산업구조를 당분간 유지하면서도 이산화탄소 배출 감축 요구량을 의무 감축 기간 내에 실현시킬 수 있는 대안으로서 그 중요성이 더욱 강조되고 있다. 그러나 이산화탄소 저장 시 누출되는 위험성과 수송 및 저장 공간 확보에 비용이 소요되는 단점이 있다.

이산화탄소 저감기술은 촉매 개질법(Catalytic reforming)[2], 전기-화학적 환원법(Electrochemical reduction)[3] 및 생물학적 고정화법(Biological fixation) 등이 개발되고 있다 [4].

촉매 개질법은 철, 구리, 팔라듐의 금속산화물이 담지 된 촉매를 사용하여 CO₂와 CH₄의 개질 반응을 통해 석유화학 공업의 원료인 수소와 일산화탄소를 생산할 수 있다는 점에서 많은 연구가 진행되어 왔다. 이 반응은 흡열반응(endothermic reaction)으로서 많은 에너지가 요구되고 탄소침적(deposited carbon)에 의하여 촉매가 비활성화(catalyst deactivation) 되고 반응 후 촉매의 재생 회수율을 높여야 하는 문제점이 있다.

전기-화학적 환원법은 이산화탄소를 고정(fixation)하는 방법으로써 이산화탄소를 간단한 전해환원(electrolytic reduction) 반응 장치에 투입하여 환원반응에 의해 개미산(formic acid), 메탄올, 에탄올 등으로 전환하는 방법이다. 이 방법은 금속전극, 전해질의 조성, 온도, pH 등의 영향이 크고 전기소모량이 커서 현장에 적용되지 않고 있다.

생물학적 고정화법은 미세조류와 같은 미생물에 의해 이산화탄소를 유기물질로 전환하는 방법이다. 이 방법은 미생물이나 조류의 성장속도가 느리고, 오염으로 인하여 미세조류 생물량과 종이 불안정하고 많은 양의 이산화탄소를 제거하는데 넓은 공간이 요구되는 단점이 있다.

CCU는 이산화탄소를 부가가치가 높은 다른 탄소화합물(value-added chemicals)로 전환하는 기술이다 [5].

CCU는 크게 화학적 전환과 생물학적 전환으로 구분되며, 화학적 전환은 Fig. 1-1과 같이 기술적 특성에 따라 다시 열적 촉매화학적 전환, 광화학적 전환, 전기화학적 전환 등으로 나뉜다.

또 이러한 전환 공정은 기상 반응과 액상 반응으로 구분되며, 기상 반응에는 열화학 및 열촉매 반응, 액상 반응은 전기/광/바이오 화학전환기술이 포함된다.

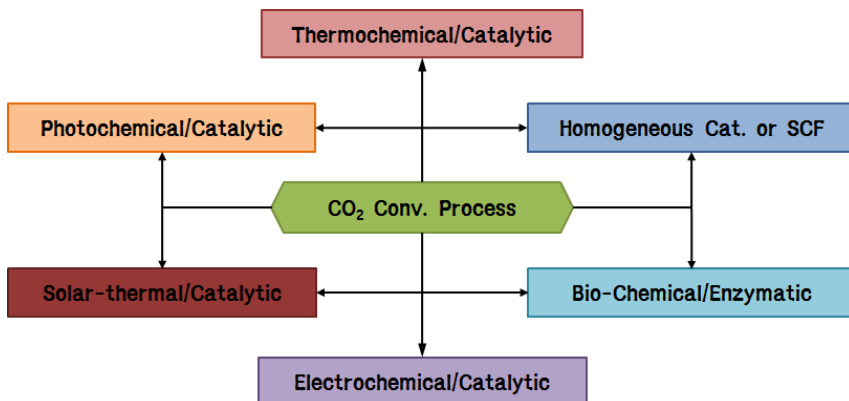


Fig. 1-1. Chemical processing range for conversion of carbon dioxide.

또한 이산화탄소를 분해하기 위한 플라즈마 이용 기술은 고주파(Radio frequency) 플라즈마 방전[6], 코로나 방전(Corona discharge)[7], 유전체 방전(DBD; Dielectric Barrier Discharge)[8], 글로우 방전(Glow discharge)[9] 및 플라즈마 아크 방전(Arc discharge)[10] 등 다양하게 시도되고 있다. 플라즈마 기술은 이산화탄소의 높은 전환율을 달성하였지만, 상대적으로 에너지 효율이 낮아 작은 유량 범위의 실험실적 연구가 진행되고 있다.

이러한 플라즈마 기술 중 고온 플라즈마 토치는 전극 사이에 불활성 가스를 투

입항으로써 안정된 아크를 형성하고 높은 온도를 방출하기 때문에 많은 연구자들에 의해 폐기물 용융 및 난분해성 물질 분해에 연구되고 있다. 고온 플라즈마 토치는 큰 에너지 공급이 필요한 단점이 있지만 빠른 시동 특성과 플라즈마 중심에서의 기체 온도가 약 20,000 ~ 30,000°C에 달하는 초고온으로 활성 화학종 및 고열량의 가스가 생성된다. 이러한 특징은 강한 결합력을 가진 난분해성 유해 물질 및 이산화탄소 등의 분해에 적용 될 수 있다.

또 다른 플라즈마 기술로 글라이딩 아크 플라즈마 방전은 전극 사이에 고속으로 가스를 주입하여 전극 사이에 아크 방전을 주기적으로 형성하는 것으로 고온과 저온 플라즈마 특성을 동시에 가지고 있다 [11]. 이러한 특징으로 인해 강한 결합력(Bond energy)을 가진 이산화탄소 또는 난분해성(Non-degradable) 유해 물질 등의 분해에 적용이 가능하다. 특히, 본 연구에 사용된 글라이딩 아크 플라즈마는 단상(Single phase) 직류에 비해 에너지 분해 효율이 높고 3상 파워 공급장치(3-phase power supply)의 제작비용이 적은 것으로 알려져 있다 [12].

본 연구에서는 고온 플라즈마 토치[13]와 글라이딩 아크 플라즈마트론 [14, 15]을 적용하여 이산화탄소 분해 특성과 카본-블랙 생성물 및 처리부산물 TiO_2 에 대한 연구를 수행하고자 한다. 이를 위해 순수 이산화탄소만 공급할 때와 이산화탄소 분해 효과를 높이고 재결합을 억제하기 위한 개질 첨가제인 메탄, $TiCl_4$ 및 수증기를 첨가하였을 때 이산화탄소 분해율, 에너지 분해 효율 등에 대해 연구하였다.

제2장 이론적 고찰

제1절 지구 온실 가스

1. 온실 가스

온실 가스 배출량은 산업의 발달에 비례하여 증가하는 추세를 보이고 있다. 온 대표적인 온실 가스는 CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs 및 SF₆ 등이다. 이산화탄소는 화석연료의 연소과정이나 산업공정에서 주로 생성되고, 메탄은 폐기물, 농업 및 축산에서 아산화질소는 산업공정과 비료사용으로 배출되며, 수소불화탄소, 과불화탄소, 육불화황은 냉매 및 반도체 생산과정에서 배출된다. 온실 가스 배출에 따른 문제점은 지구 온난화 현상을 초래하는 것인데, 온실 가스들이 대기 중에 축적되면서 지구의 온도가 증가하는 현상으로 지구 환경에 심각한 영향을 미치고 있어 전 세계적으로 온실 가스 저감 및 제어 기술 개발에 대해 연구가 진행되고 있고, 정책적으로 억제시키기 위하여 범국가적인 방법들이 제시되어지고 있다.

Table 1은 온실 가스의 종류, 지구온난화지수 및 발생원을 나타내었고, Table 2는 1990년도부터 2010년까지의 온실 가스 배출량 추이를 나타내었다.

Table 1. Global warming potential of greenhouse gases.

Greenhouse gas	GWP	Source
CO ₂	1	연료사용, 산업공정
CH ₄	21	폐기물, 농업, 축산
N ₂ O	310	산업공정, 비료
HFCs	140 ~ 11,700	냉매, 용제, 발포제, 세정제
PFCs	6,500 ~ 11,700	냉동기, 소화기, 세정제
SF ₆	23,900	충전기기 절연가스

Table 2. Greenhouse gas emission trends.

 (단위 : 백만tCO₂)

구 분	온실 가스 배출량						총배출량
	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	HFCs	PFCs	SF ₆	
2010	595.9	28.1	14.4	8.2	2.7	19.7	669
2009	541.7	26.8	13.8	5.9	2.3	18.6	609.1
2008	536.1	27	13.8	6.9	2.9	17.4	604.1
2007	522.1	27	13.8	7.4	3.1	16.9	590.3
2006	500.6	27.1	22.6	6.1	2.9	16	575.3
2005	493.4	27.1	23.6	6.7	2.8	15.3	568.9
2004	490.6	27.1	25	6.6	2.8	14.9	567
2003	484.2	27.7	22.3	6.4	2.3	16.5	559.4
2002	475.9	27.7	19	8.7	2	15.2	548.5
2001	457.3	27.6	19.5	5.9	2	18.1	530.4
2000	443.1	27.3	19.6	8.4	2.2	11.3	511.9
1999	412.3	27.4	19	8.1	1.9	10.4	479.1
1998	379.9	27.2	18.2	4.9	1.6	5.6	437.4
1997	446.5	28.6	17.7	7.2	1.7	11.2	512.9
1996	419.8	28.2	16.6	5.8	1.7	16.9	489
1990	253.9	29.9	11.3	1	0	0	296.1

2. 이산화탄소

이산화탄소는 Table 2에서 보듯이 온실 가스 배출량 중 80% 이상을 차지하며, 매년 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이산화탄소는 무색, 무취의 불연성 기체이며, 화학적으로 매우 안정된 물질로, 열역학적 계산을 통해 약 1,500℃ 이상에서 깨지는 것으로 알려져 있으며, 탄소(C)와 산소(O₂)로의 완전한 분해는 약 5,000℃에서 가능한 것으로 알려져 매우 큰 에너지 공급을 필요로 한다 [16].

제2절 플라즈마

1. 플라즈마의 특성

플라즈마는 고체, 액체, 기체에 이은 제 4의 물질상태로 10000℃ 이상의 고온에서 기체에 열을 가할 때 형성되는 이온화상태를 말한다. 이와 같은 고온에서는 충돌에 의하여 원자나 분자로부터 음전하를 띤 전자가 분리되며, 전자와 양전하를 띤 이온이 혼돈상태로 섞여있다. 따라서 매우 불안정한 기체 상태로 존재하게 된다. 특히, 플라즈마 방전에서는 높은 에너지를 가져 주입가스를 다양한 가치가 있는 합성가스로 강하게 전환 반응이 촉진될 수 있는 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H^{*}, H⁺, H₂^{*}, H₃^{*}, O, O⁺, O₂⁺, O₂⁻, OH, OH^{*}, HO₂, C₂, CH, CH₂, CH₃, CO^{*}, CO₂^{*} 등의 여기분자)을 생산한다. 따라서 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지게 되어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 변화시킬 수 있는 특성이 있다.

일반적으로 플라즈마는 평형 플라즈마로 불리는 고온 플라즈마와 비평형 플라즈마로 불리는 저온 플라즈마로 두 가지의 형태로 구분된다 [17].

2. 플라즈마의 종류 및 특징

가. 고온 플라즈마

고온 플라즈마는 전력(electric power)이 1 kW 이상 인가될 때 생성되며, 가스(neutral species)와 전자(electron)의 온도가 약 5,000 ~ 10,000K로 동일하다. 그래서 고 밀도 이온 상태를 유지함으로 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 개질시킬 수 있는 특징이 있다. 하지만 반응기의 온도 유지와 소비되는 에너지가 큼으로 경제성에 문제가 있다.

나. 저온 플라즈마

저온 플라즈마는 전력이 매우 낮은 수 백 와트(watt)정도에서 생성된다. 가스 와 전자의 온도가 동일하지 않으며, 전자의 온도만 5,000K로 고온이 유지된다. 따라서 대상가스에 대해 플라즈마가 에너지를 공급하는 것이 아니고 화학반응을 일으키고 증대시키는데 기여하는 기(radical)와 여기체(excited species)를 생성한다.

저온 플라즈마는 상대적으로 낮은 온도에서 물리 화학 반응을 일어나게 할 수 있는 능력을 가지고 있어 특정한 목적을 가지고 개발되고 있으며, 저온 플라즈마의 응용 범위는 매우 넓기 때문에 현재 마이크로 전자 소자 제조에서부터 금속 경도 개선 및 환경오염 물질의 처리장치에 이르기 까지 다양한 분야에서 사용되고 있다. 또한 장치의 콤팩트화, 수초의 빠른 시동 및 응답시간, 고분자 탄화수소를 포함한 다양한 종류의 연료 및 바이오 에너지 적용 가능, 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 최적 운전상태 유지 등의 특징을 가지고 있다 [18].

3. 고온 플라즈마 토치

현재 MIT에서 연구되어지고 있는 플라즈마 토치(Plasma torch)는 다양한 연료들을 수소가 풍부한 Syngas로 변환시켜 주는 개질장치이다 [19]. 플라즈마 토치 내부에서 공기와 연료혼합물을 전기아크로 발화시켜 플라즈마 상태를 유지하고 개질된 가스는 수소와 일산화탄소가 풍부한 Syngas로 전환된다. 현재 MIT에서는 수소가스와 휘발유 혼합물을 이용하여 자동차 내연기관의 효율과 오염물질을 저감하는 연구가 진행되고 있다. Fig. 2-1에 플라즈마 토치의 개념도를 나타내었다.

플라즈마 토치는 Fig. 2-1에 나타낸 것처럼 세 가지 영역으로 나눌 수 있다. 첫째 영역은 플라즈마 토치로서 두 전극 사이로 공기가 주입되면서 아크 방전을 형성하고 전극의 열적 침식을 줄이기 위해 두 전극으로 냉각수가 순환된다. 둘째 영역은 혼합영역으로서 고온의 아크 방전과 접선방향으로 주입된 연료가 만나 개질 반응을 형성하게 된다. 공기에 의한 부분산화 개질 특성을 나타내며, 고온의 아크 방전이 빠른 시간에 나타나는 특징을 지닌다. 세 번째 영역은 반응기로서 플라즈마에 의해 개질된 연료가 반응기 내부에서 촉매와 함께 화학반응이 일어나는 지점이다.

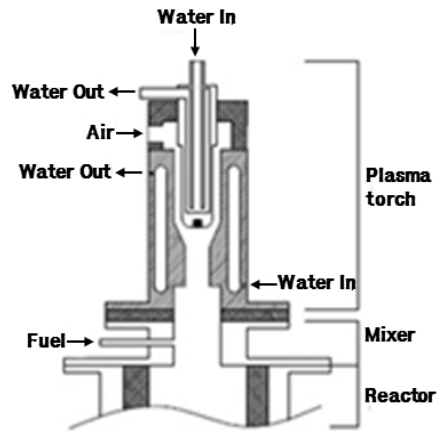


Fig. 2-1. Conceptual schematic of a plasma torch.

4. 글라이딩 아크 플라즈마

글라이딩 아크 플라즈마는 고온 플라즈마와 저온 플라즈마 영역이 구분되어 순차적으로 과도형상(transient phenomenon)을 보이며, 지속적으로 발생된다. 글라이딩 아크 방전 형식은 지난 수십 년 동안 다양한 분야에 적용 및 연구를 통해 다른 방전방식에 비해 잠재성을 가진 상업적으로 유리한 방식이라고 이미 알려져 있다 [11, 20]. 3개의 전극인 3상 글라이딩 아크 방전(three phase gliding arc discharge)은 기존 2개의 전극인 직류 글라이딩 아크 방식보다 100배 이상의 플라즈마 영역을 형성하고 방전 시 선회 와류 난류 유동(vortex turbulent flow)으로 인해 반응성이 증대되어 기존의 다른 플라즈마 방전보다 월등히 경제성이 확보된다고 알려져 있다 [21].

글라이딩 아크 플라즈마의 방전은 Fig. 2-2와 같이 (A) 초기 절연파괴, (B) 평형단계, (C) 비평형단계로 구분될 수 있다. 초기 절연파괴(A) 단계에서 전극으로 고전압이 공급되면 전극 사이에 가스의 절연파괴를 위한 전기장의 형성과 전극 사이의 최단거리로부터 방전이 시작되어 글라이딩 아크 방전의 과정이 시작 된다. 평형단계(B)에서는 절연파괴에서 형성된 플라즈마가 전극 사이로 주입되는 가스의 흐름에 따라 부채꼴 형태의 전극을 타고 방전이 확장되며, 방전이 확장될수록 전압도 같이 증가하게 된다. 이후 비평형단계(C)에서는 형성된 글라이딩 아크의 길이가 한계점을 초과하기 시작한다. 확장된 플라즈마는 외부로부터 열손실이 일어

나며, 플라즈마를 유지하기 위한 에너지가 공급되는 에너지를 초과하기 시작하여 평형상태를 유지하지 못 하고 소멸된다. 비평형단계에서는 플라즈마가 소멸된 후 다시 초기 절연파괴로부터 새로운 플라즈마가 형성되는 과정이 반복된다.

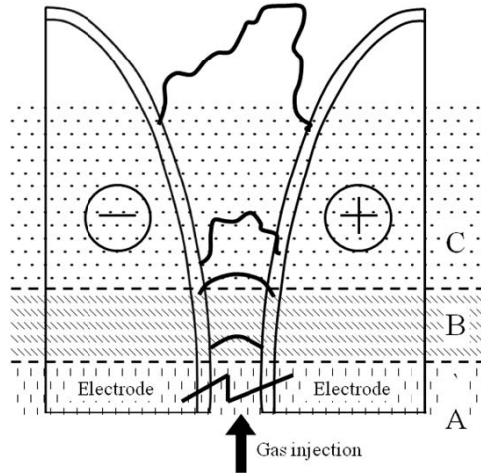


Fig. 2-2. Phases of gliding arc evolution : (A) Initial break-down; (B) Equilibrium state; (C) Non-equilibrium state.

제3절 이산화탄소 분해 및 개질 메커니즘

1. 순수 이산화탄소의 분해반응

플라즈마 내에 CO₂만 공급된 경우 CO₂는 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 CO와 O₂로 생성되는데, 대표반응을 식 (1)과 (2)로 나타내었다. 그 외에 높은 에너지를 갖는 화학종(chemical species)과 이온들(O⁺, O₂⁺, CO⁺)이 생성된다 [16].

그리고 플라즈마 내에서 반응 생성물인 산소 또는 산소이온이 C 또는 CO와 산화역반응하여 CO₂로의 환원(reduction)을 대표 반응식 (3) ~ (6)에 나타내었다.



2. 이산화탄소의 메탄 개질 반응

CO₂가 분해되는 플라즈마 반응기에 개질 첨가제로서 메탄을 주입할 경우 상기에 언급된 반응 외에 다음과 같은 추가적 대표 반응 (7) ~ (10)이 일어난다.

■ CH₄ 개질반응 [22]



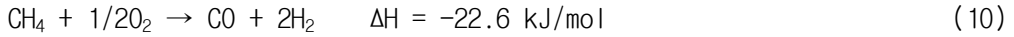
■ CO 불균화(CO disproportionation)반응 [23]



■ CH₄ 크래킹 반응 [23]



■ CH₄ 부분산화 개질 반응 [24]



3. 이산화탄소의 수증기 개질 반응

개질 첨가제로 수증기가 주입될 경우 다음과 같은 추가적 대표 반응 (11) ~ (15)이 일어난다.

■ 수증기 분해반응 [25]



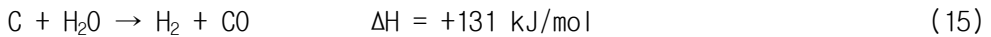
■ 수증기 개질 반응 [26]



■ CO 전이(CO shift) 반응 [27]



■ 카본 산화반응 [27]



4. 이산화탄소의 사염화티탄 개질 반응

개질 첨가제로 TiCl₄가 주입될 경우 다음과 같은 추가적 대표 반응 (16)이 일어난다 [28].



제3장 실험장치 및 방법

제1절 실험장치

이산화탄소를 분해하기 위한 플라즈마 장치 구성도를 Fig. 3-1과 Fig. 3-2에 나타내었다.

Fig. 3-1은 고온 플라즈마 토치의 실험 장치 구성도이다. 실험 장치는 고온 플라즈마 토치 반응기, 가스, $TiCl_4$ 및 냉각수 주입라인, 제어 및 모니터링 시스템, 측정 및 분석라인, 전원 공급부로 구성되어 있다.

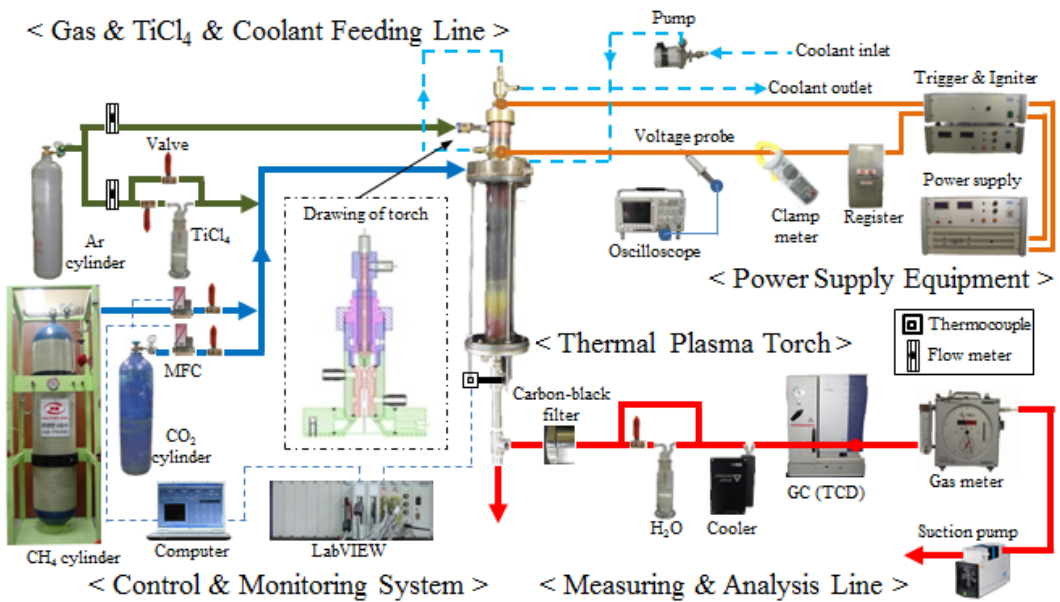


Fig. 3-1. Schematic diagram of experimental setup.

Fig. 3-2은 글라이딩 아크 플라즈마트론의 실험 장치 구성도이다. 실험 장치는 글라이딩 아크 플라즈마트론 반응기, 가스 및 스팀 공급라인, 측정 및 분석 라인, 전원공급부, 제어 및 모니터링 시스템으로 구성되어 있다.

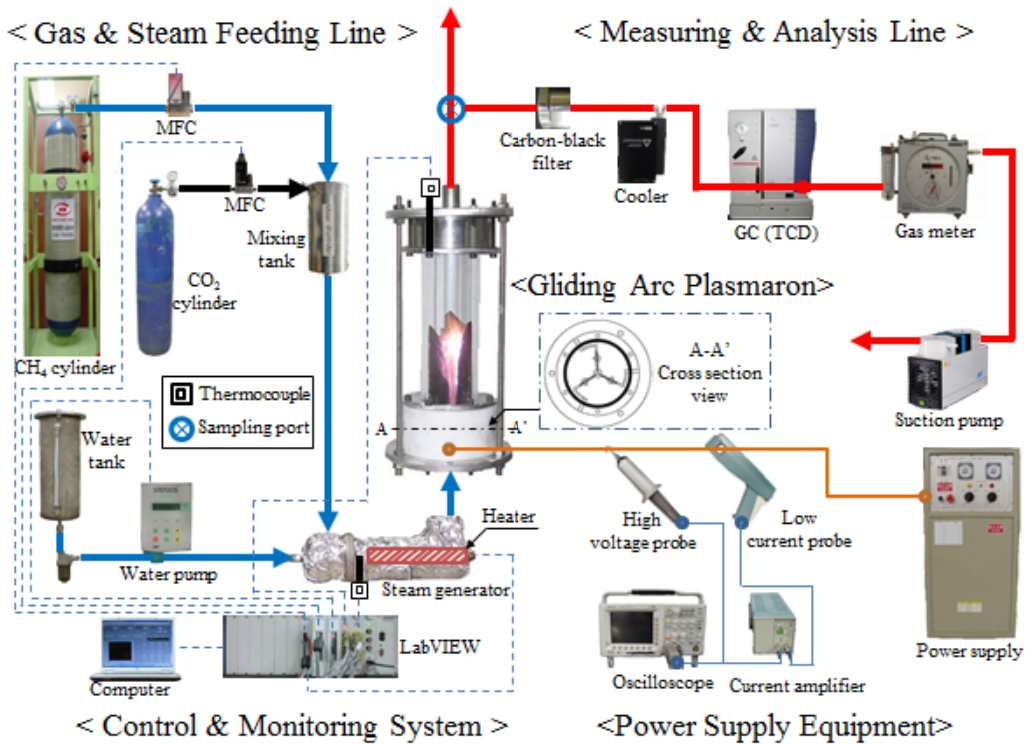


Fig. 3-2. Schematic diagram of experimental setup.

1. 플라즈마 반응기

가. 고온 플라즈마 토치

고온 플라즈마 토치는 전극, 절연체 및 혼합기로 구성되어 있으며, 비이송식 형태로 음전극의 경우 열 플라즈마에 직접 노출되므로 강한 구성과 높은 용점을 요구하므로 텅스텐으로 제작하였다. 또한 양전극은 전기전도도가 높은 무산소 구리를 사용하였다. 양전극과 음전극은 열에 의한 부식 방지와 안정적인 플라즈마 방전을 위해 냉각수가 공급되도록 이중관 형태로 제작하였다. 전극의 절연을 위해 테프론을 이용하여 절연하였으며, 혼합기는 결합된 전극 후단부에 위치하고, 이산화탄소와 플라즈마 방전이 반응하고 혼합될 수 있도록 접선방향의 분사구를 가지고 있다. 고온 플라즈마 토치 반응기 외부는 내부를 관찰할 수 있도록 석영관(직경 45mm, 길이 300mm)을 사용하였다.

나. 글라이딩 아크 플라즈마트론

글라이딩 아크 플라즈마트론은 전극, 분사노즐 및 지지체 등으로 구성되어 있다. 칼날형태 (폭 2 mm, 높이 95 mm, 두께 2 mm)의 전극 3개가 반응기 내부에 전극상부 간격 3 mm로 유지하고 각 전극은 120° 로 배치되어 지지체에 고정하였다. 지지체는 절연을 위해 세라믹(Al_2O_3 , wt 96%)으로 제작되었다. 그리고 반응기 외부는 플라즈마 방전을 확인하고 전극과의 절연을 위해 석영관(직경 55 mm, 길이 200 mm)으로 구성되어 있다. 가스분사 노즐(직경 3mm)은 전극 상부 중심에 위치한 상태에서 지지체에 고정되었다.

2. 가스/스팀/냉각수 공급 라인

가. 고온 플라즈마 토치

가스 및 냉각수 공급라인은 CO_2 , Ar, CH_4 , $TiCl_4$ 가스 공급과 냉각수 공급으로 구분된다. 가스 공급은 CO_2 실린더, CH_4 실린더, Ar 실린더 및 $TiCl_4$ 용액을 담은 250 mL 용량의 임핀저로 구성하였다. 이 때 CH_4 과 CO_2 가스는 MFC(Mass flow controller)에 의해 유량을 조절하였으며, Ar 가스는 면적식 유량계를 사용하여

다. 냉각수는 물펌프에 의해 60 ~ 70 mL/sec로 유지되어 전극으로 공급하였다.

나. 글라이딩 아크 플라즈마트론

가스 및 스팀공급라인은 모사가스의 공급과 스팀공급으로 구분된다. 모사가스 공급은 CO₂ 실린더와 CH₄ 실린더 및 이 두 가스를 혼합하는 혼합 탱크로 구성하였다. 이 때 두 가스의 유량은 MFC(Mass flow controller)에 의하여 조절되었다. 스팀은 물탱크에 저장된 물을 정량 물펌프(Model STEPDOS 03, KNF, Switzerland)에 의해 400℃로 유지된 스팀 발생기로 공급하여 생산하였다. 이 스팀은 개질용으로 사용되는데 상기에 언급된 모사가스에 의해 플라즈마트론으로 공급된다.

3. 측정/분석 라인 및 제어/모니터링 장치

측정 및 분석라인은 카본-블랙 샘플링을 위한 카본-블랙 필터(Model LS-25, Advantec, Japan), 수분응축을 위한 냉각기(Model EDP 20-2, M&C, Germany), 가스 미터(Model DC-2A, Sinagawa, Japan), 흡입펌프(Model N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)로 구성되어 있다. 그리고 가스 조성을 실시간으로 분석하기 위해 GC-TCD(Model CP-4900, Varian, Netherland)를 이용하였다. 또한 제어 및 모니터링 시스템은 LabVIEW(Model LabVIEW 8.6, National Instrument, USA)를 이용하였다. 가스유량 제어용 MFC, 물 공급용 물펌프, 스팀 발생용 히터에 연결되어 가스 및 물 유량과 온도가 제어된다. 그리고 이들 값들과 반응기 내 온도가 연속적으로 모니터링 된다.

4. 전원공급장치

가. 고온 플라즈마 토치

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

토치에 30 kV 고전압을 공급하여 두 전극 간에 스파크를 발생시킨다. 트리거 시스템은 두 전극 간에 설정된 전류이상이 흐르게 될 경우 점화기의 스파크를 멈추고 고전류를 공급하여 고온 플라즈마를 지속적으로 유지시킨다.

나. 글라이딩 아크 플라즈마트론

전원공급장치는 전원공급기(Model UAP-15K1A, Unicon tech., Korea)와 전기적 특성을 측정할 수 있는 고전압 프루브(Model P6015, Tektronix, USA), 전류 프루브(Model A6303, Tektronix, USA), 전류 증폭기(Model TM502A, Tektronix, USA) 및 오실로스코프(Model TDS-3052, Tektronix, USA)로 구성되었다. 전원공급기는 3상 교류를 최대 15 kW(전압: 15 kV, 교류전류: 1A)까지 플라즈마트론으로 공급할 수 있다.

제2절 실험방법

1. 고온 플라즈마 토치

고온 플라즈마 토치를 이용한 CO₂ 분해 특성을 파악하기 위해 Table 3에 나타난 바와 같이 3가지 경우에 대한 변수별 실험을 수행하였다.

Case 1은 순수 CO₂의 분해 특성을 규명하기 위해 CO₂ 공급유량을 변화시켜 실험을 수행하고 Case 2는 CO₂에 개질 첨가제로서 CH₄를 주입함에 따른 분해 특성을 규명하기 위해 실험을 수행하였다. Case 3은 CO₂에 개질첨가제로 TiCl₄를 주입함에 따른 특성을 규명하기 위해 실험을 수행하였다. 그리고 위 실험에서 입력전력은 12 kW로 일정하며, 플라즈마 발생 가스로 주입한 Ar의 유량은 17 L/min으로 고정된 상태에서 진행하였다.

Table 3. Conditions and ranges of the experiment parameters

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

플라즈마 토치에서 CO₂ 분해와 개질 첨가제로서 CH₄와 TiCl₄를 첨가하여 일어난 전환반응에 의한 생성가스는 H₂, CO, O₂, N₂, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₈ 이다. 여기서 CH₄ 실린더 충전가스는 상용 자동차용 CNG가스를 사용하였다. 그 성분은 CH₄ 88.9%, C₂H₆ 8.9%, C₃H₈ 1.3%, 기타 0.9%로 구성되어 있다.

생성가스 샘플링은 샘플링 포트로부터 가스를 흡입 펌프로 1 L/min으로 샘플링 유량을 일정하게 유지하여 가스 분석기로 보내진다. 이 때 건 농도 기준 농도로 분석하기 위해 냉각기(cooler)를 거쳐 수분을 제거한다. 그리고 TiCl₄ 주입 시 염소가스 생성으로 분석장비에 위험을 가할 수 있으므로 물을 담은 임핀저를 사용하여 생성된 염소가스를 흡수시켰다. 가스분석은 GC/TCD를 이용하였으며, Molecular

Sieve 5A capillary column(Model MS 5A, Varian, Netherland)에서 H₂, O₂, N₂, CH₄, CO를 분석하고 PoraPLOT Q capillary column(Model PPQ, Varian, Netherland)으로 CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₈을 분석하였다.

카본-블랙 샘플링은 흡입 펌프로 1 L/min으로 15분간 샘플링 하였으며, 누적 샘플링 가스량을 가스 메타에서 측정하였다. 포집된 카본의 양은 필터에 포집전과 후의 무게 차이를 통해 정량화 하였다. 카본-블랙 필터에 사용된 필터는 유리 여과지(Model GA-100, Advantec, Japan)를 이용하였다.

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

2. 글라이딩 아크 플라즈마트론

글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 CO₂ 분해 특성 실험은 Table 4에 나타낸 바와 같이 3가지 경우에 대한 변수별 실험을 수행하였다.

Table 4. Conditions and ranges of the experiment parameters.

Experimental conditions	Parameters	Ranges	Remarks
Case 1	CO ₂ supply	6 ~ 32 L/min	- Only CO ₂ was supplied
Case 2	CO ₂ supply, H ₂ O additive	0.04 ~ 0.22 (H ₂ O : 0.5 ~ 2.5 L/min CO ₂ : 13.5 ~ 11.5 L/min)	- Total gas flow rate fixed = 14 L/min
Case 3	CO ₂ supply, CH ₄ & H ₂ O additive	0.99 ~ 13.18 (CH ₄ : 3.5 ~ 6.5 L/min H ₂ O : 3.5 ~ 0.5 L/min CO ₂ : 7 L/min)	- Total gas flow rate fixed = 14 L/min - CO ₂ fixed

Case 1은 순수 CO₂의 분해 특성을 규명하기 위해 CO₂ 공급량에 변화를 주어 실험을 수행하고 Case 2는 CO₂에 수증기(H₂O) 주입량 변화에 대한 특성을 규명하기 위

해 H_2O/CO_2 비 변화에 대해 실험을 수행하였다. Case 3은 CO_2 에 CH_4 와 수증기(H_2O) 주입량 변화에 대한 특성을 규명하기 위해 CH_4/H_2O 비 변화에 대해 실험을 수행하였다.

그리고 상기의 모든 실험의 플라즈마 입력전력은 0.6 kW로 일정하게 고정된 상태에서 진행하였다.

글라이딩 아크 플라즈마트론에서 CO_2 및 개질 첨가제(CH_4 , H_2O)의 분해와 전환반응에 의한 생성가스는 H_2 , CO , O_2 , N_2 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 이다. 여기서 CH_4 실린더 충전가스는 상용 자동차용 CNG가스를 사용하였다. 그 성분은 CH_4 88.9%, C_2H_6 8.9%, C_3H_8 1.3%, 기타 0.9%로 구성되어 있다.

생성가스 샘플링은 샘플링 포트로부터 가스를 흡입 펌프로 1 L/min으로 샘플링 유량을 일정하게 유지하여 가스 분석기로 보내진다. 이 때 건 농도 기준 농도로 분석하기 위해 냉각기(cooler)를 거쳐 수분을 제거한다. 가스 분석은 GC/TCD를 이용하였으며, Molecular Sieve 5A capillary column(Model MS 5A, Varian, Netherland)에서 H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO 를 분석하고 PoraPLOT Q capillary column(Model PPQ, Varian, Netherland)으로 CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 을 분석하였다.

카본-블랙 샘플링은 흡입 펌프로 1 L/min으로 15분간 샘플링 하였으며, 이 때의 누적 가스량을 가스메타에서 구한다. 포집 된 카본의 양은 카본-블랙 필터에 포집 전과 후의 무게 차이를 통해 정량화 하였다. 카본-블랙 필터에 사용된 필터는 고온에 강한 유리 여과지(Model GA-100, Advantec, Japan)를 이용하였다. 그리고 카본-블랙의 물리 화학적 특성을 파악하기 위해 석영관 내벽 및 전극 표면에 부착된 카본-블랙을 포집하여 라만 스펙트럼(Raman spectroscopy)(Model Ntegra, NT-MDT, Russia), 주사현미경(Scanning electron microscopy)(Model S-4800, Hitach Co., Japan) 분석을 수행하였다.

제3절 데이터 계산

플라즈마의 성능 및 효율을 표현하기 위해 CO₂ 및 CH₄ 전환율, 에너지 분해 효율, H₂ 및 CO 선택도를 나타냈으며, 식 (17) ~ (21)과 같이 계산하였다. CO₂ 전환율 또는 CH₄ 전환율은 다음 식 (17)과 같이 구해진다 [29, 30].

$$MCR(\%) = \frac{[M]_{input} - [M]_{output}}{[M]_{input}} \times 100 \quad (17)$$

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

에너지 분해 효율(EDE)은 플라즈마로 유입되는 전기에너지에 대한 분해된 CO₂량을 말하며, 식 (18)과 같다 [16].

$$EDE(L/min \cdot kW) = \frac{[CO_2]_{converted}}{IEP_{energy}} \quad (18)$$

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

H₂ 선택도는 전환된 가스의 H₂ 량에 대한 합성가스 중 H₂ 량의 비로서 식 (19)와 (20)과 같다 [29, 30, 31].

$$H_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[H_2]_{produced}}{2[CH_4]_{converted} + [H_2O]_{converted}} \times 100 \quad (19)$$

$$H_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[H_2]_{produced}}{2[CH_4]_{converted}} \times 100 \quad (20)$$

여기서 $[H_2]_{produced}$ 는 생성가스 중의 H_2 의 mol 농도, $[CH_4]_{converted}$ 는 전환된 CH_4 의 mol 농도이며, $[H_2O]_{converted}$ 는 수증기의 mol 농도를 나타낸다. 수증기는 주입량과 동일한 것으로 한다.

CO선택도는 전환된 가스의 CO의 양에 대한 생성가스 중 CO의 양으로서 식 (21)과 같다 [29, 30].

$$COselectivity(\%) = \frac{[CO]_{produced}}{[CH_4]_{converted} + [CO_2]_{converted}} \times 100 \quad (21)$$

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

제4장 결과 및 고찰

제1절 고온 플라즈마 토치

1. 이산화탄소와 개질 첨가제 분해특성

CO₂ 분해특성을 규명하고자 CO₂ 분해 및 전환에 영향을 미치는 영향변수(Table. 3)에 대해 실험을 수행하였다. 이산화탄소만 공급 시 분해, 메탄 개질 첨가, TiCl₄를 첨가했을 때의 이산화탄소 분해특성에 대해 규명하였다.

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

가. 순수 CO₂ 분해특성

Fig. 4-1은 12 kW로 고정된 상태에서 CO₂ 주입량 변화에 따른 실험결과를 나타낸 것이다. CO₂ 전환율은 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. CO₂ 유량이 적을수록 전환율이 높아지는 경향을 보였으며, CO₂의 유량이 0.3 L/min일 때 약 28.9%의 전환율을 확인하였다. 동일한 반응 공간에서 유속이 빨라지면 플라즈마 에너지 밀도가 낮아지고, CO₂ 유량이 증가할수록 플라즈마는 집중되지만 방전영역이 감소하는 핀치효과가 발생하여 플라즈마와의 반응시간이 짧아져 CO₂ 전환율이 감소되는 것으로 판단된다.

에너지 분해효율(EDE)은 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하였다. CO₂ 주입유량이 3 L/min에서 최대값인 0.017 L/min·kW를 나타냈다. 에너지 분해효율은 식 (18)의 정의에서 보듯이 공급전력이 고정된 상태에서 분해된 CO₂의 양이 최대인 상태를 의미한다.

CO₂ 분해 생성 가스로는 CO와 O₂가 분석되었고, 그 외 미분해된 CO₂의 농도를 나타내었다. CO₂ 전환율이 최대치를 나타내는 부근에서 CO₂의 농도가 최소값을 가지며, O₂는 최대값을 보인다. 이는 이미 예측된 바와 같이 CO₂가 플라즈마 반응장 내

에서 전자에 의해 분해되어 O₂로 생성되기 때문이다(식 (2) 참조). 그리고 CO의 농도는 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하였으며, CO₂ 주입유량이 3 L/min에서 최대값인 2.8%를 나타냈다. 따라서 CO의 선택도 역시 증가하는 결과를 나타냈다.

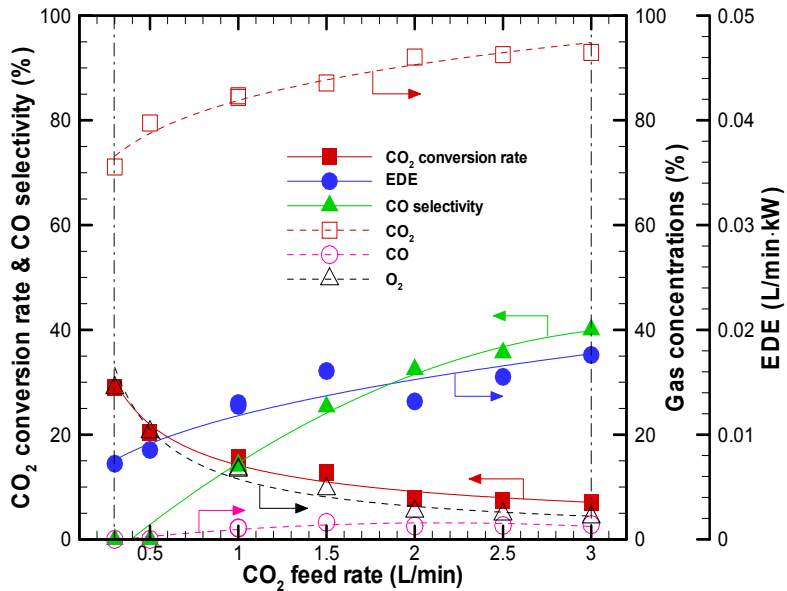


Fig. 4-1. Effect of the CO₂ decomposition on CO₂ feed rate.

나. CH₄/CO₂ 개질 첨가 분해특성

Fig. 4-2와 Fig. 4-3은 공급전력을 12 kW로 고정된 상태에서 CO₂ 분해를 위해 개질 첨가제로 CH₄를 주입한 경우로 주입유량은 1 L/min으로 고정한 상태에서, CO₂ 주입유량 변화에 따른 실험을 하였다.

Fig. 4-2에서 CO₂ 전환율은 100%에서 CO₂ 주입량이 1 L/min에서 98.8%를 나타낸 후 3 L/min으로 증가됨에 따라 73.5%로 감소하였다. Case 1과 유사한 패턴을 보이거나 CO₂ 전환율이 매우 높다. 이는 생성 CO의 산화에 의한 CO₂ 환원반응(식 (6))에 관여된 O₂가 CH₄ 부분산화 개질 반응(식 (10))에 우선 소모되어 CO₂로의 환원이 억제되기 때문이다. 에너지 분해 효율(EDE)은 CO₂ 전환율과 상반된 패턴을 나타내며,

CO₂ 유량이 3 L/min에서 최대값인 0.19 L/min · kW를 나타냈다. 이는 계산식 (18)의 정의에서 보듯이 공급전력이 고정된 상태에서 분해된 CO₂의 양이 최대인 상태를 나타냈기 때문이다.

CO 선택도는 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 증가되는데, 이는 CO₂ 주입 가스량이 증가되어 전자에 의한 CO₂ 분해반응(식 (1))이 증가하기 때문이다. H₂ 선택도는 CO₂ 유량이 증가함에 따라 증가하다가 1.5 L/min일 때 56.9%로 최대값을 나타냈으며, 그 후 감소되었다. 이는 CH₄ 개질 분해반응(식 (7)), CH₄ 크래킹 반응(식 (9)) 등에 의해 H₂의 양이 증가되다가 1.5 L/min 이상에서는 생성가스 중 미반응 CO₂의 양이 증가하면서 상대적으로 H₂의 농도가 감소되기 때문이다. H₂/CO비는 CO₂ 주입량이 증가함에 따라 감소되는데, 이는 H₂ 생성에 기여하는 CH₄ 공급 농도가 감소하면서 H₂ 농도가 감소되기 때문이다.

Fig. 4-3에서 주요 생성가스는 H₂와 CO로 CO₂ 주입량이 증가할수록 H₂는 감소하고 CO는 증가하였다. H₂는 CH₄의 크래킹 반응으로부터 생성되는데 CO₂ 주입량이 증가하면 상대적으로 CH₄이 감소되어 H₂ 생성량도 감소하게 된다. 그리고 CO의 경우는 CO₂의 분해와 CO₂ 개질 반응으로부터 생성되므로 증가하게 된다. 그러나 CO₂ 주입량이 1.5 L/min 이상에서는 미반응 CO₂가 증가되면서 CO의 생성율이 감소되는 것을 알 수 있다. 그리고 O₂의 농도에서 알 수 있듯이 CO₂ 주입유량이 증가하면서 생성된 O₂와 산화반응에 의해 CO₂로 재결합되는 것을 알 수 있다. CH₄ 외에 함유되어 있는 탄화수소(C₂H₆, C₃H₈)는 100% 분해되었다.

카본-블랙은 CO₂ 공급량이 증가할수록 감소하였는데, 증가된 CO₂에 의해 CH₄의 양이 상대적으로 감소하면서 CH₄ 크래킹 반응(식 (9))이 감소되기 때문이다.

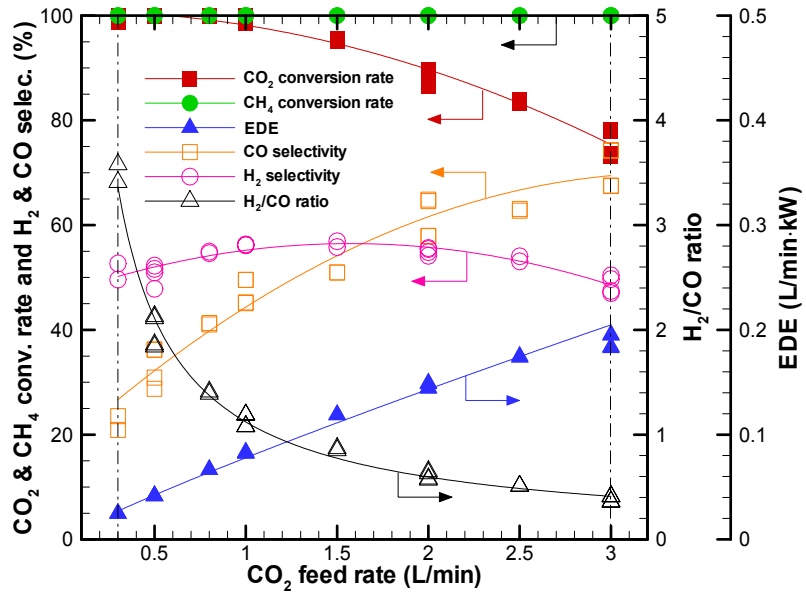


Fig. 4-2. Effects of the methane reforming additive on the CO₂ conversion, EDE, selectivities and H₂ to CO ratio.

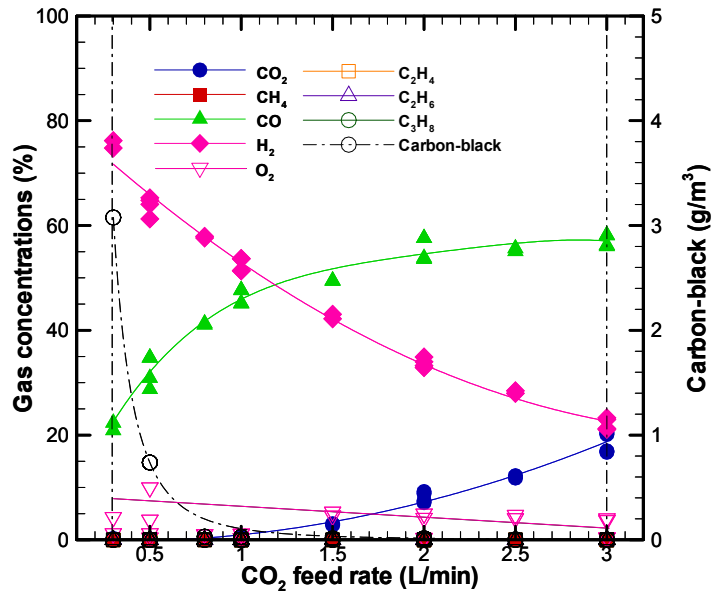


Fig. 4-3. Effects of the methane reforming additive on the concentrations of the product gases and the carbon-black.

다. $TiCl_4$ 첨가에 따른 CO_2 분해특성

Fig. 4-4는 플라즈마 공급전력을 12 kW로 일정하게 유지하며, $TiCl_4$ 첨가에 따른 CO_2 의 분해특성을 나타낸 것이다.

CO_2 의 유량이 증가할수록 전환율이 감소하는 결과를 나타냈으며 CO_2 의 유량이 0.3 L/min일 때 약 44.6%의 전환율을 확인하였다. 상온에서 기화시킨 $TiCl_4$ 를 CO_2 와 반응시킨 경우, CO_2 만 주입하여 분해하였을 때보다 2 ~ 15%의 CO_2 전환율 증가를 확인할 수 있었다. $TiCl_4$ 를 첨가하게 되면 이온화된 Ti원자가 O_2 와 결합하게 되어, 생성 CO의 산화에 의한 CO_2 환원반응(식 (6))에 관여하는 O_2 와의 재결합을 방지하기 때문에 CO_2 만 반응하였을 때보다 CO_2 의 전환율이 증가하였다. CO_2 의 유량이 증가할수록 CO_2 의 전환율이 감소하는 경향은 CO_2 만 주입하여 분해하였을 때와 같은 경향을 보였다. 이는 앞서 설명한 플라즈마와의 반응시간이 짧아지고 핀치효과에 의해 CO_2 전환율이 감소되는 것으로 판단된다.

에너지 분해 효율(EDE)은 CO_2 공급량이 증가함에 따라 실험범위 내에서 0.011 L/min·kW에서 0.023 L/min·kW로 증가하였다. 이는 CO_2 공급량이 증가함에 따라 CO_2 전환율이 감소하지만 분해된 양은 증가하기 때문이다.

CO 선택도는 CO_2 공급량이 증가됨에 따라 증가되는데, 이는 $TiCl_4$ 를 첨가하게 되면 이온화된 Ti원자가 O_2 와 결합하게 되어 CO가 O_2 원자와의 재결합을 방지하기 때문에 CO 선택도가 증가하게 된다. 가스는 O_2 와 CO가 주요 생성물로 나타났으며, CO의 경우는 CO_2 공급량이 2.5 L/min 이상에서는 CO가 O_2 원자와의 재결합을 방지할 Ti원자가 부족하면서 CO가 O_2 원자와의 재결합 반응으로 CO는 감소하였다. 또한 O_2 의 농도가 감소하는 부분에서 알 수 있듯이 CO_2 로 재결합 되는 것을 알 수 있다.

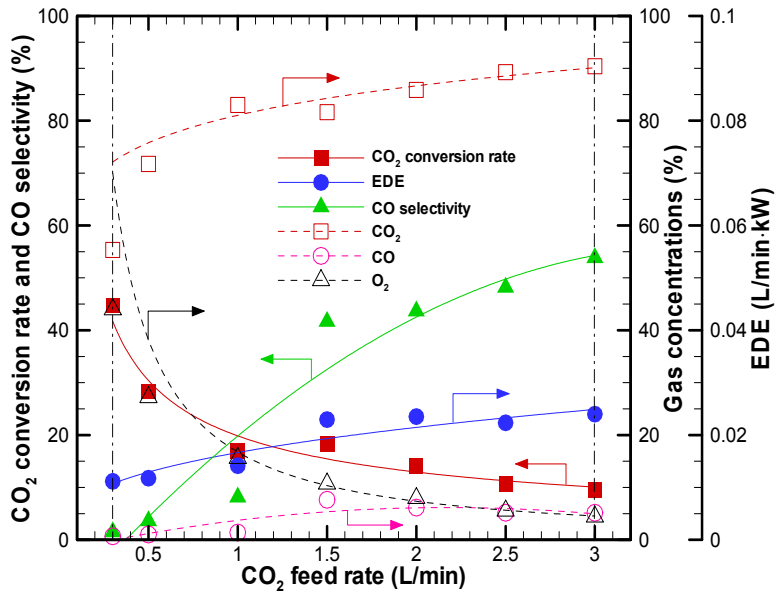


Fig. 4-4. Effects of the TiCl₄ additive on the CO₂ conversion, EDE, CO selectivity and gas concentration.

2. 플라즈마 카본-블랙 특성

CO₂ 분해 실험 시 CH₄을 첨가한 조건에서 생성된 플라즈마 카본-블랙의 특성을 파악하고자 XRD과 SEM의 결과를 해석하였다. 그리고 보강성이 높은 카본-블랙 (Model HS45, Orion Engineered Carbons Co., Korea)과 전도성이 높은 카본-블랙 (Model HIBLACK 420B, Orion Engineerd Carbon Co, korea)에 대해 동일한 해석을 거쳐 비교 분석하였다.

카본-블랙에 대한 X선 회절 분석(X-ray Diffraction; X' pert-PR0, Philips, Netherlands)은 CuK α 의 조건하에, 15 ~ 60°의 범위로 측정하였으며, 이때 파장은 $\lambda=1.54\text{\AA}$ 이었다. 그림은 상용 카본-블랙과 실험 시 생성된 카본-블랙의 XRD 패턴 및 주사현미경(SEM)을 통해 생성된 카본-블랙의 표면을 50,000배로 확대하여 나타낸 사진이다.

카본-블랙은 CH₄을 1 L/min으로 고정하고 CO₂ 주입량이 0.3, 0.5 L/min일 때 분석 가능한 양의 카본-블랙이 포집 되었다. 카본-블랙의 2 θ 는 25.9°에서 강한 응답을 보여주고 있다. 카본-블랙 생성물에서 비정질 상태의 형성은 25.9°에 의해 확인되었으며, 43°에서 근처의 폭넓은 피크는 카본-블랙 내 흑연질 상의 존재에 의해 나타남을 확인할 수 있었다 [32]. 분석 결과 CO₂ 주입유량 변화가 카본-블랙의 성상의 변화에 영향을 미치지 않았으며, 생성된 카본-블랙은 상용 카본-블랙과 유사한 특징을 나타내어 전도성이 우수한데 적용 가능한 반도체 및 차세대 전자 분야에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

카본-블랙은 반데르발스(Van Der Waals) 인력으로 결합한 응집체, 즉 “Structure”라 부르는 집합 상태로 존재하는 경우가 많고, 입경이 작을수록 응집하기가 쉬운 것으로 알려져 있다 [33]. 상용 카본-블랙은 구형의 형태를 갖추고 있었으나 각 기준조건에서 생성된 카본-블랙은 입경이 미세하여 흑연 적층판들이 서로 이어 붙은 형태로 성장하여 Fig. 4-5(a) 그리고 (b)와 같이 종이가 구겨진 듯한 형상의 박편(flake) 카본-블랙 입자를 형성하였다. 또한 기준조건 두 경우 모두 박편 카본-블랙 입자를 형성하여 HIBLACK 420B보다 입자 크기가 다소 크고 불규칙 배열이지만, XRD를 통해 유사한 특징임을 알 수 있다.

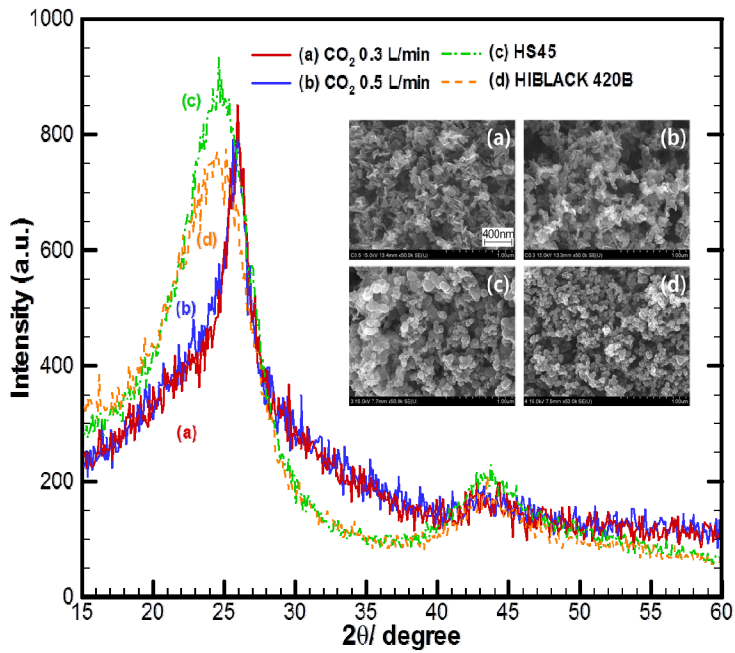


Fig. 4-5. Characteristics of the carbon-blacks via XRD and SEM.

3. 처리 부산물 TiO₂ 특성

CO₂ 분해 실험시 TiCl₄를 첨가한 조건에서 생성된 TiO₂를 광촉매로서 활용가치가 있는지 파악하기 위해 상용 TiO₂와 XRD 그리고 SEM 해석결과를 비교하였다. 비교 대상으로 아나타제상(Anatase phase)을 갖는 상용 TiO₂(Model KA-100, Cosmo Chemical. Co., Korea)을 사용하였다. TiO₂는 루타일상(Rutile phase), 아나타제상으로 나눌 수 있는데, 루타일상은 아나타제상에 비해 안정된 구조를 가지며, 아나타제상을 열처리하였을 때 상전이에 의해 나타나며 보다 높은 에너지를 요구한다. 루타일상의 경우 아나타제상보다 높은 밀도와 굴절률을 가지고 있어 안료나 화장품 분야에서 폭넓게 응용되고 있다. 아나타제상의 경우, 루타일상에 비해 나노 결정화가 수월하고 광촉매적 활성이 뛰어난 특성을 가지고 있다 [34].

Fig. 4-6은 0.3, 1.5, 3 L/min의 CO₂ 유량에 대해 생성된 TiO₂와 아나타제상의 상용 TiO₂의 X-ray 회절분석 결과 및 SEM 분석을 수행하여 나타내었다. 산소 원자와 결합한 TiO₂는 석영관 내면에 부착된다. CO₂와 반응한 모든 분말에서 TiO₂의 루타일상의 피크가 우세하게 나왔으며, CO₂의 유량이 증가할수록 TiO₂의 아나타제상의 몰분율이 증가하는 경향을 보였다. CO₂가 3 L/min가 주입되었을 때보다 0.3 L/min로 주입되었을 때 아나타제상 피크가 줄어들고 루타일상 피크가 증가하였다. 이는 CO₂ 주입이 감소할수록 고온의 반응열이 생성되어 안정적인 루타일상 TiO₂로 상변화를 일으키기 때문이다.

플라즈마 토치에 의해 생성된 TiO₂는 구형태의 형상과 작은 크기의 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 확인하였다. CO₂ 유량이 증가할수록 입자 크기가 감소하는 특징을 나타냈는데 이는 CO₂ 주입유량 증가가 플라즈마 반응기 내부 온도에 영향을 미쳐 TiO₂ 입자의 크기에 영향을 준 것으로 판단된다.

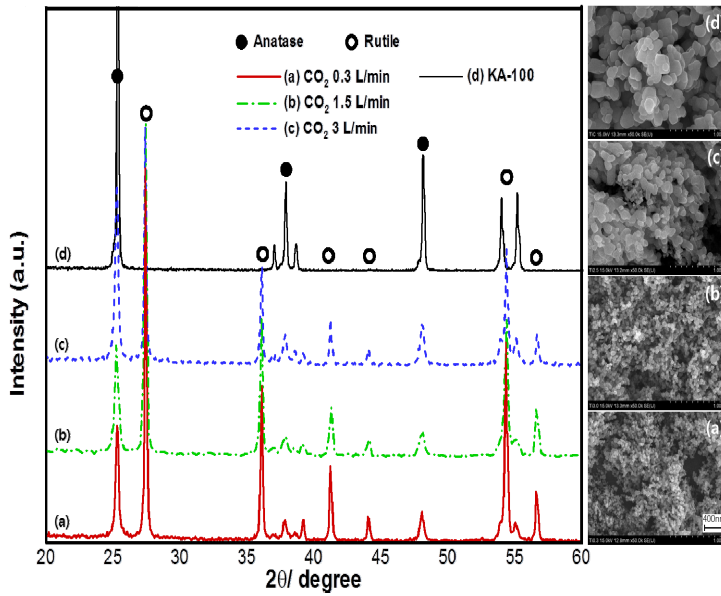


Fig. 4-6. Characteristics of the TiO_2 via XRD and SEM.

제2절 글라이딩 아크 플라즈마론

1. 이산화탄소와 개질 첨가제 분해특성

글라이딩 아크 플라즈마론의 이산화탄소 분해특성을 규명하고자 이산화탄소 분해 및 전환에 영향을 미치는 영향변수(Table 4)에 대해 실험을 수행하였다. 이산화탄소만 공급 시 분해, 수증기 첨가 그리고 메탄과 수증기를 동시 첨가했을 때의 이산화탄소 분해특성에 대해 규명하였다.

가. 순수 CO₂ 분해특성

Fig. 4-7은 0.6 kW로 플라즈마 주입전력을 고정된 상태에서 이산화탄소 주입량 변화에 따른 실험 결과를 나타낸 것이다.

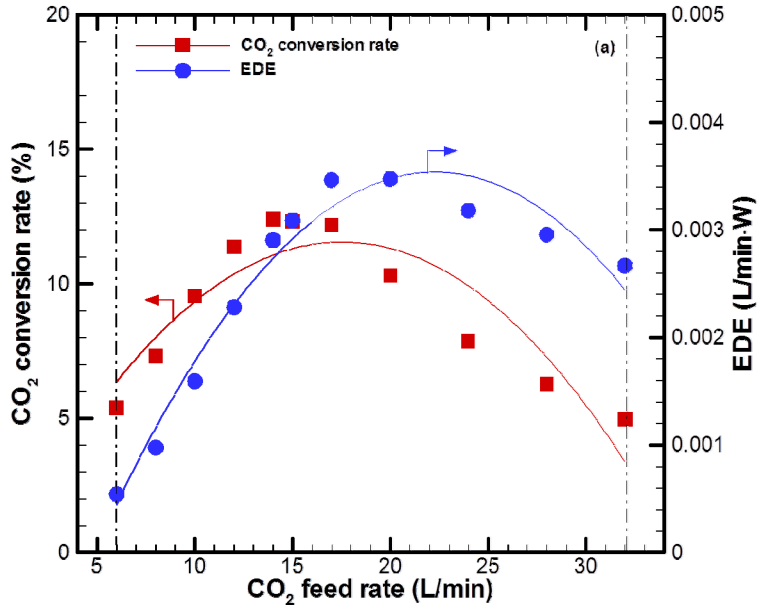
Fig. 4-7(a)는 CO₂ 전환율과 에너지 분해 효율을 나타내었다.

CO₂ 전환율은 이산화탄소 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다 14 L/min에서 최대를 나타낸 후 감소하였다. 이는 가스 주입량이 증가함에 따라 플라즈마 방전영역이 증가되어 CO₂ 분해에 영향을 미치는 전자, 라디칼, 이온 등의 증가로 분해가 증가하기 때문이다. 특히, 전자는 식 (1)과 (2) 같이 CO₂를 분해하는데 크게 기여한다 [35]. 그러나 주입량이 14 L/min 이상에서는 CO₂가 플라즈마 방전영역 내의 체류시간의 감소로 전환율이 감소되었다.

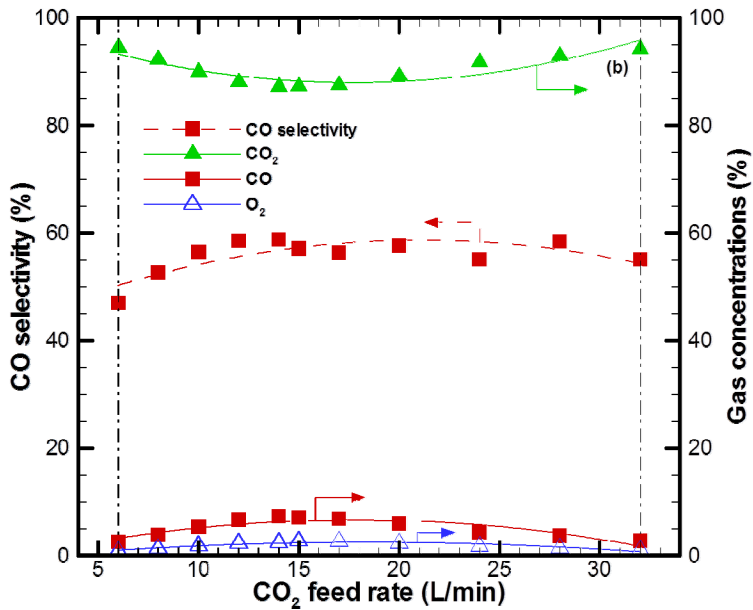
에너지 분해 효율(EDE)은 CO₂ 전환율과 유사한 패턴을 나타내지만, 이산화탄소 주입유량이 20 L/min에서 최대값인 0.0035 L/min·W를 나타내었다. 에너지 효율은 계산식 (18)의 정의에서 보듯이 공급전력이 고정된 상태에서 분해된 CO₂의 양이 최대인 상태를 의미한다.

Fig. 4-7(b)는 생성가스 농도와 CO 선택도를 나타낸다.

CO₂ 분해 생성 가스로는 CO와 O₂가 분석되었으며, 그 외 미분해된 CO₂의 농도를 나타내었다. CO₂ 분해율이 최대치를 나타내는 부근에서 CO₂의 농도가 최소값을 가지며, CO와 O₂는 최대값을 보인다. 이는 이미 예측된 바와 같이 CO₂가 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 CO와 O₂로 생성되기 때문이다(식 (1)과 (2) 참조). 이는 생성가스 중 CO의 농도를 나타내는 CO의 선택도에서도 알 수 있다.



(a) CO₂ conversion rate and EDE.



(b) CO selectivity and gas concentrations.

Fig. 4-7. Effect of the CO₂ decomposition according to the CO₂ injection feed rate.

나. H₂O/CO₂ 첨가 분해특성

Fig. 4-8은 전체 주입 유량은 14 L/min, 플라즈마 주입전력이 0.6 kW로 고정된 상태에서 CO₂ 분해를 위한 수증기의 영향을 파악하기 위해 H₂O/CO₂ 비의 변화에 따른 실험 결과를 나타낸 것이다.

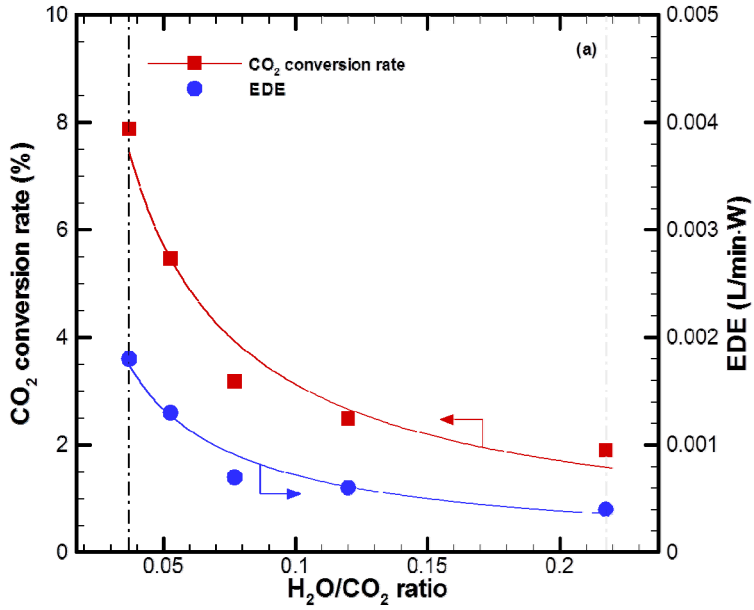
Fig. 4-8(a)는 CO₂ 전환율과 에너지 분해 효율을 나타내었다.

CO₂ 전환율은 H₂O/CO₂ 비가 0.037일 때 가장 높은 값 7.8%를 보인 후 점차 감소되어 H₂O/CO₂ 비가 0.21일 때 1.9%를 나타냈다. 수증기는 플라즈마 상태를 불안정하게 만들며, 수증기 주입량이 증가할수록 불안정성은 증가하였다 [16]. 그리고 여기 된 수증기는 CO₂보다 오랜 시간 그 에너지를 유지하기가 어렵다. 또한, 수증기가 CO₂와 함께 진동 여기 된(Vibrationally excited) 상태에서는 공급된 에너지가 빠르게 소멸된다. 게다가 수증기는 CO 전이반응(식 (14))와 같이 역반응을 일으킨다 [36]. 결과적으로 수증기는 CO₂ 분해에 큰 영향을 주지 못하며, 오히려 순수 CO₂만 공급되었을 때보다 전환율이 전체적으로 낮은 것에서 알 수 있듯이 CO₂ 분해에 지장을 주고 있다.

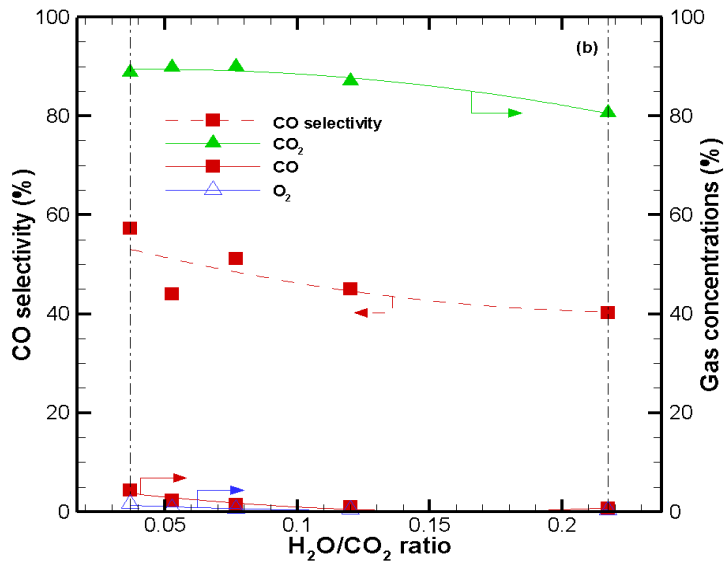
에너지 분해효율은 H₂O/CO₂ 비가 증가함에 따라 실험범위 내에서 0.0018 L/min·W 에서 0.0004 L/min·W 로 감소하였다. 이는 수증기 주입량이 증가함에 따라 CO₂ 전환율이 감소하기 때문이다.

Fig. 4-8(b)는 CO 선택도와 가스의 농도를 나타내었다.

CO 선택도는 H₂O/CO₂ 비가 증가됨에 따라 감소되는데, 이는 CO 전이반응(식 (14))에 의해 CO의 농도가 감소되기 때문이다. 그리고 H₂O/CO₂ 비가 증가될수록 생성가스의 양이 감소되는데, 이는 이미 언급된 바와 같이 수증기가 플라즈마 가스 분해에 지장을 주기 때문이다. 수증기 주입 시 카본-블랙은 생성되지 않는데, 이는 일부 생성된 카본(C)가 카본산화반응(식 (15))에 의해 가스로 산화되기 때문이다.



(a) CO₂ conversion rate and EDE.



(b) Selectivity and gas concentrations.

Fig. 4-8. Effects of the changing the amount of the steam reforming additive on the CO₂.

다. CH₄/H₂O 첨가 분해특성

Fig. 4-9는 CO₂ 분해를 위해 개질 첨가제로 메탄과 수증기를 동시에 주입한 경우로 CO₂ 가스 공급량을 7 L/min으로 고정한 상태에서 CH₄와 수증기 가스량의 비를 변화시켰다. 가스의 총 유량은 14 L/min 그리고 공급전력은 0.6 kW로 고정하였다.

Fig. 4-9(a)는 CO₂와 CH₄ 전환율과 에너지 분해효율을 나타낸 것이다.

CO₂ 전환율은 CH₄/H₂O 비가 증가함에 따라 실험범위 내에서 점차적으로 22.6%에서 43.0%로 증가하였다. 이는 CH₄ 주입량이 증가하면서 CH₄ 부분 산화반응(식 (10))에 의해 O₂가 소모되어 식 (6)에 의한 CO₂로의 산화 환원이 억제되기 때문이다. 즉, H₂O 보다 CH₄가 CO₂ 분해 시 역반응을 억제하는 효과가 더 큰 것을 알 수 있다. CH₄ 전환율은 CH₄/H₂O 비가 증가됨에 따라 소량 감소하였다. CH₄ 전환은 이산화탄소 CH₄ 개질 반응(식 (7))과 수증기 개질 반응(식 (13))이 동시에 진행되는데, 상대적으로 이산화탄소 메탄 개질 반응이 수증기 개질 반응에 비해 에너지 엔탈피가 높아 CH₄ 양이 증가됨에 따라 상대적으로 CH₄ 전환율이 감소된다.

에너지 분해 효율은 CH₄/H₂O 비율이 증가함에 따라 증가되며, CO₂ 전환율과 같은 경향을 나타냈다. 이는 이미 언급된 바와 같이 CH₄ 주입량 증가로 CO₂로의 환원이 억제되어 CO₂ 분해율이 증가되었기 때문이다.

Fig. 4-9(b)는 CO와 H₂ 선택도와 H₂/CO 비를 나타낸 것이다.

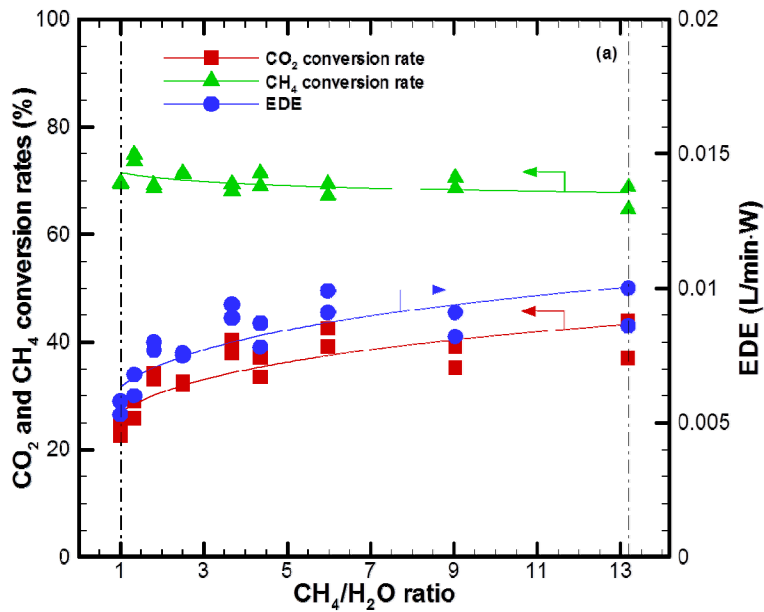
CO 선택도는 CH₄/H₂O 비가 증가할수록 급격히 감소하였고, H₂ 선택도는 점차적으로 증가하였는데, 이는 CH₄의 양이 증가됨에 따라 CH₄의 크래킹 반응(식 (9))에 의해 CO보다 C와 H₂로 전환되기 때문에 CO가 감소되고 H₂ 증가되었기 때문이다. 따라서, H₂/CO 비도 CH₄/H₂O 비가 증가할수록 증가하였다.

Fig. 4-9(c)는 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것이다.

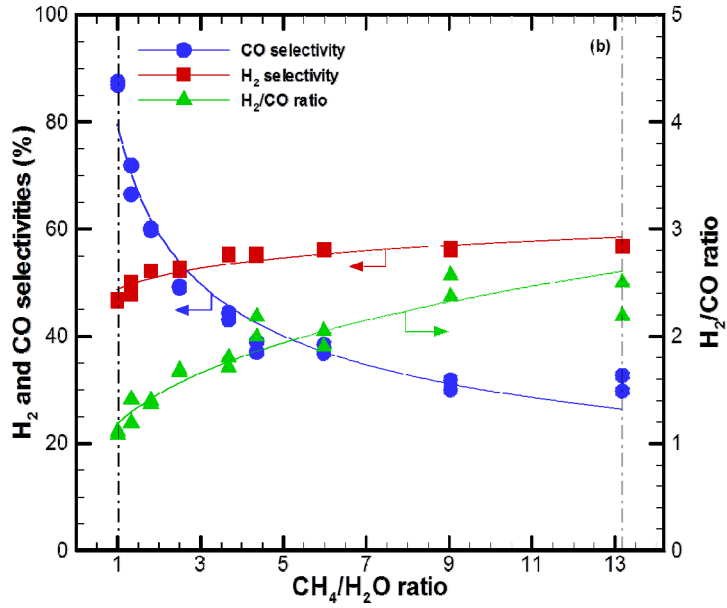
CO₂와 CH₄는 공급가스로서 CH₄/H₂O 비가 증가됨에 따라 CO₂는 분해되어 CH₄ 개질 분해반응(식 (7))에 의해 점차 감소되었고, CH₄의 경우 그 양이 증가되어 모두 전환되지 못하고 점차 증가 되었다. 주요 생성가스는 CO와 H₂로 CH₄/H₂O 비가 증가됨에 따라 CO는 점차 감소되었고 H₂는 증가되었다. CO는 수증기 주입이 감소함에 따라 수증기 개질 반응(식 (13))이 감소되어 CO 생성량이 감소되는 것을 알 수 있다. 그리고 H₂는 CH₄의 주입량이 증가할수록 CH₄의 크래킹 반응에 의해 H₂ 생성량이 증가하였다. O₂는 탄소(C) 등의 산화에 의해 거의 모두 산화되었다.

Fig. 4-9(d)는 탄화수소 가스 및 카본-블랙 농도를 나타낸 것이다.

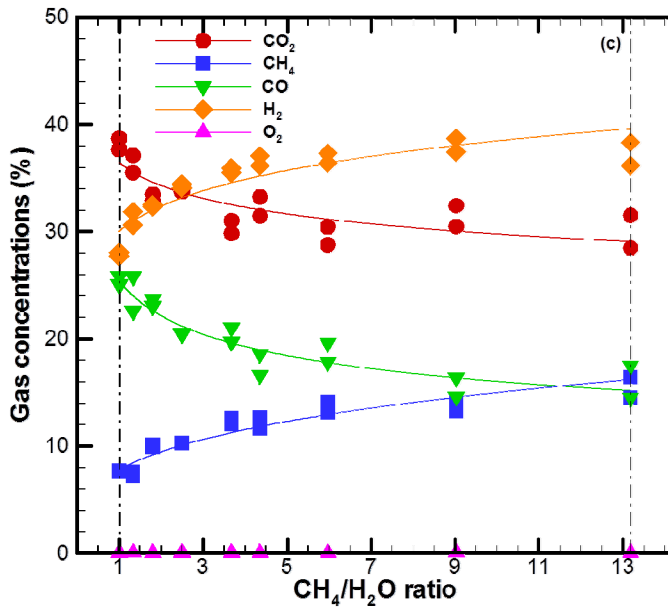
CH₄ 가스 중에 함유되어 있는 탄화수소(C₂H₆, C₃H₈)는 CH₄/H₂O 비가 증가됨에 따라 그 양이 증가되어 CH₄ 전환율이 감소되면서 그 잔류량이 증가되었다. 에틸렌(C₂H₄)은 이미 식 (22)과 (23) 설명에서와 같이 2차 생성물인데 CH₄의 양이 증가됨에 따라 우선적으로 CH₄ 개질 분해반응(식 (7))에 의해 CH₄와 CO₂가 소모되어 2차 생성 반응이 점차 감소되기 때문이다. 그리고 카본-블랙은 CH₄/H₂O 비가 증가할수록 증가하였는데, 이는 주입되는 CH₄의 양이 증가하면서 CH₄ 크래킹 반응(식 (9))에 의해 카본-블랙이 증가되기 때문이다.



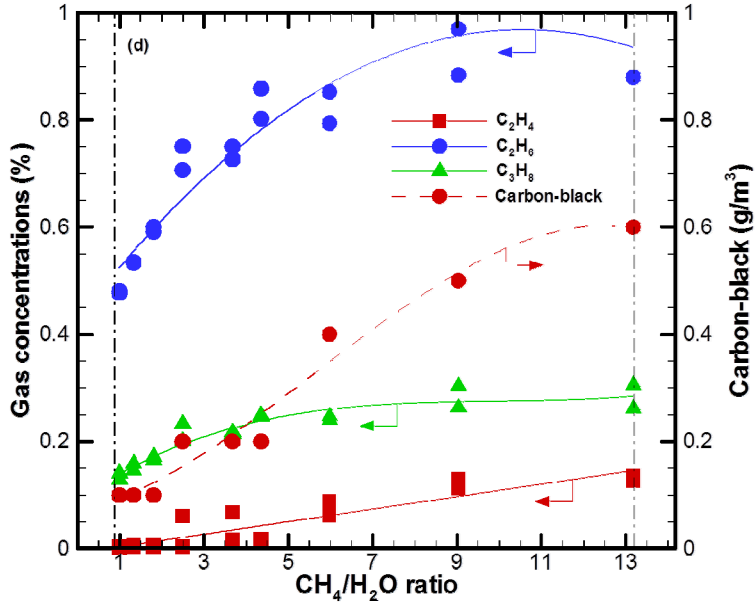
(a) Conversion rates and EDE.



(b) Selectivities and H_2 to CO ratio.



(c) Concentrations of the product gases.



(d) Concentrations of the hydro-carbons and the carbon-black.

Fig. 4-9. Effects of the methane and steam additives on the CO₂ decomposition.

이산화탄소 분해 시 생성된 카본-블랙의 특성을 파악하고자 두 가지 상용 카본-블랙과 라만 스펙트럼 분석, SEM 해석 결과를 비교하였다. 비교대상인 상용 카본-블랙은 앞서 언급된 보강성이 높은 카본-블랙(Model HS45, Orion Engineered Carbons Co., Korea)과 전도성이 높은 카본-블랙(Model HIBLACK 420B, Orion Engineered Carbon Co, Korea)을 사용하였다.

Fig. 4-10은 생성된 카본-블랙과 상용 카본-블랙의 결정성(Crystallization)을 파악하여 비교하기 위해 라만 스펙트럼 분석 결과를 나타내었다. 흑연은 SP² 혼성 결합(hybridized bond)으로 된 하나의 층을 가지고 있으며, 층 방향으로는 π결합으로 인해 전기 전도성을 띠므로, 전도성물질로 활용이 가능하다 [37].

라만 분석 시 흑연과 같은 결정성인 SP² 혼성 탄소구조는 G-band(1,585 cm⁻¹)라 불리는 부근에서 특성 피크가 나타난다. 따라서 G-band 영역에 피크가 존재한다면 결정성이 있는 물질이라고 볼 수 있다. 반면에 D-band(1,350 cm⁻¹) 영역에 특성 피크가 존재한다면 구조의 결함 정도를 판단할 수 있다 [38].

생성된 카본-블랙의 경우 D-band 부근과 G-band 부근에서 피크가 관찰되었다.

일반적으로, D-band의 피크는 탄소의 미세입자와 불규칙적인 배양을 갖는 나노튜브에 의해 나타나며, G-band의 피크는 순수 탄소 물질에 의해 나타난다 [39].

생성된 카본-블랙의 경우 D-band의 피크를 가지므로 탄소의 격자결함을 포함하는 탄소 계층의 무질서 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 상용 카본-블랙인 HS45에 비해 높은 G-band의 피크가 존재하는데 이는 흑연과 같은 SP^2 혼성결합을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 상용 카본-블랙인 HIBLACK 420B에 비해서는 못하지만 생성된 카본-블랙이 G-band 영역이 강하게 나타나므로 전도성물질로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

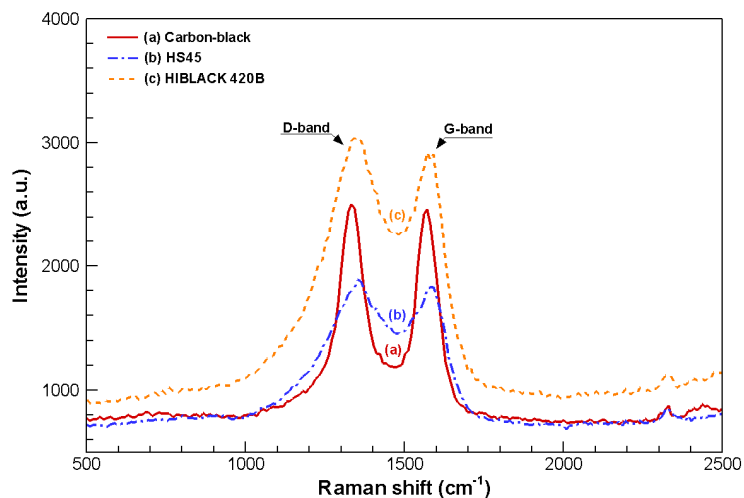
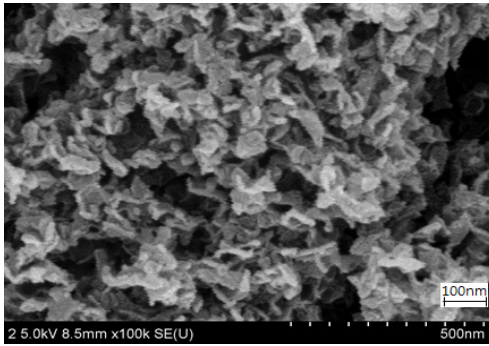


Fig. 4-10. Characteristics of the carbon-blacks via Raman spectroscopy.

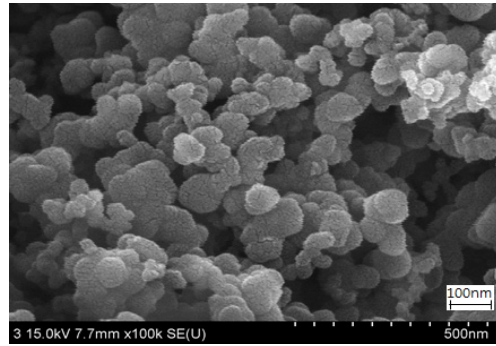
Fig. 4-11은 SEM을 통해 카본-블랙의 표면을 100,000배로 확대하여 나타낸 사진이다.

카본-블랙은 앞서 언급한바와 같이 반데르발스(Van Der Waals) 인력으로 결합한 응집체, 즉 “Structure”라 부르는 집합 상태로 존재하는 경우가 많고, 입경이 작을수록 응집하기가 쉬운 것으로 알려져 있다 [33]. 상용 카본-블랙은 구형의 형태를 갖추고 있었으나 생성된 카본-블랙은 입경이 미세하여 흑연 적층판들이 서로 이어 붙은 형태로 성장하여 Fig. 4-11(a)와 같이 종이가 구겨진 듯한 형상의 박편(flake) 입자를 형성하였다. 또한 상용 카본-블랙인 HIBLACK 420B보다 입자 크기

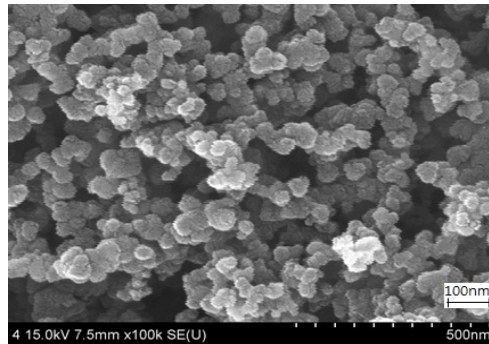
가 다소 크고 불규칙 배열이지만, HS-45보다는 입자 크기가 작은 것을 알 수 있다.



(a) Carbon-black



(b) HS-45



(c) HIBLACK 420B

Fig. 4-11. Characteristics of the carbon-blacks under a SEM.

2. 이산화탄소 재이용 시스템

Fig. 4-12는 화력 발전소에서 발생하는 CO_2 를 본 연구에서 제안된 글라이딩 아크 플라즈마트론을 적용하여 재이용되는 시스템을 나타냈다. 이 때 적용된 조건은 개질 첨가제로 메탄과 수증기가 동시에 공급되어 가장 CO_2 가 잘 저장된 Case 3에 대한 예이다.

발전소에서 배출된 배기가스 중 CO_2 는 멤브레인 분리기(Membrane separator)에 의해 분리되어 순수 CO_2 상태($\text{CO}_2=100\%$)로 부피가 축소되어 글라이딩 아크 플라즈마트론으로 공급된다. 이 때 개질 분해 첨가제로 수증기와 탄화수소 연료(CH_4)가 함께 주입된다. 이 가스들은 플라즈마트론에서 전기-화학반응에 의해 CO_2 가 분해

(CO₂=40%) 된다. 이 때 분해된 CO₂는 각각 개질 합성가스(CO₂=39%)와 카본-블랙(CO₂=1%)으로 전환된다. 이 개질 합성가스는 화력 발전소 연료로 재사용되는데, 이 가스는 수소가 다량 함유되어 있는 양질의 가스로 저공해 연소를 이룰 수 있다 또한, 카본-블랙은 높은 도전성(conductivity)을 가지고 있어 전기적 특수 소재 및 2차 전지 소재 물질에 이용될 수 있다.

결과적으로 플라즈마트론의 용량과 전기에너지 경제성 문제가 없는 조건에서 본 플라즈마트론 CO₂ 재이용 사이클은 이용하면 화석연료 연소장치에서 일부 CO₂가 저감될 것이다.

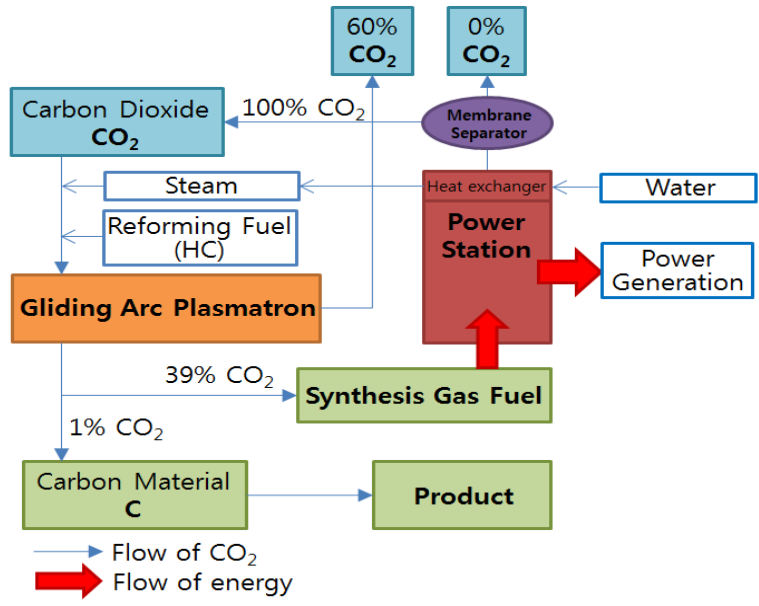


Fig. 4-12. CO₂ recycling in a thermal power plant.

제5장 결론

지구 기후 변화의 주요 원인으로 작용하며, 배출되는 CO₂는 온실가스 중 약 80%를 차지하고 있어 주요처리 대상이다.

본 실험에서는 CO₂를 효율적으로 저감하기 위하여 고온 플라즈마 토치와 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용하여, 개질 첨가제를 주입하여 효율적으로 저감할 수 있는 적정운전조건을 모색한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

■ 고온 플라즈마 토치를 적용하였을 때, 각 경우의 최적조건에서 이산화탄소 전환율은 순수 이산화탄소만 공급 시에는 28.9%이고, TiCl₄ 첨가제를 주입한 경우는 44.6%, 그리고 메탄을 첨가한 경우는 100%로 가장 이산화탄소 분해가 잘 되었다.

플라즈마에 의해 분해된 이산화탄소 재생성 반응을 억제하기 위해 메탄의 주입이 이산화탄소 전환율을 증가시키는데 적합하였다. 결과적으로 이산화탄소 1차 분해 물질인 일산화탄소와 산소의 재결합을 방지하기 위해 첨가제인 메탄을 주입하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

메탄 주입에 따라 생성된 카본-블랙은 상용 카본-블랙과 유사한 성질임을 확인하였으며, 전도성을 띠므로 적용 가능한 반도체 및 차세대 전지 분야에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

TiCl₄ 주입에 따라 생성된 TiO₂는 아나타제상보다 루타일상이 주로 분포하며, 이산화탄소 주입량이 증가할수록 아나타제상의 질량분율이 증가하고 TiO₂ 입경이 증가하는 것을 알 수 있었다.

■ 글라이딩 아크 플라즈마트론을 적용하였을 때, 각 경우의 최적조건에서 이산화탄소 전환율은 순수 이산화탄소만 공급 시에는 12.3%이고, 수증기를 개질분해 첨가제로 주입한 경우는 7.8%, 그리고 메탄과 수증기를 동시에 첨가한 경우는 43%로 가장 이산화탄소 분해가 잘 되었다.

플라즈마에 의해 분해된 이산화탄소 재생성 반응을 억제하기 위해 메탄의 주입이 이산화탄소 전환율을 증가시키는데 적합하였다. 또한, 수증기를 주입함으로써 카본이 일산화탄소로 산화되어 이산화탄소로 재생성 되는 것이 억제된다. 결과적으로 이산화탄소 1차 분해물질인 일산화탄소와 탄소의 재합성(recombination)을 방

지하기 위해 개질첨가제인 메탄과 수증기를 동시에 주입하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

메탄 주입에 따라 생성된 카본-블랙은 상용 카본-블랙과 유사한 성질임을 확인하였으며, 전도성을 띠므로 적용 가능한 반도체 및 차세대 전지 분야에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] Sathre, R., M. Chester, J. Cain and E. Masanet, “A framework for environmental assessment of CO₂ capture and storage systems” , *Energy*, 37(1), p p.540–548(2012).
- [2] Jin, W., C. Zhang, X. Chang, Y. Fan, W. Xing and N. Xu, “Efficient Catalytic Decomposition of CO₂ to CO and O₂ over Pd/Mixed-Conducting Oxide Catalyst in an Oxygen-Permeable Membrane Reactor” , *Environmental Science & Technology*, 42(8), pp.3064–3068(2008).
- [3] Hirata, Y., M. Ando, N. Matsunaga and S. Sameshima, “ Electrochemical decomposition of CO₂ and CO gases using porous yttria-stabilized cell” , *Ceramics International*, 38(8), pp.6377–6387(2012).
- [4] Chiu, S. Y., C. Y. Kao, C. H. Chen, T. C. Kuan, S. C. Ong and C. S. Lin, “Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor” , *Bioresource Technology*, 99(9), pp.3389–3396(2008).
- [5] 장태선, 최지나, 김범식, “이산화탄소 전환기술의 현황” , *CLEAN TECHNOLOGY*, 18(3), pp.229–249(2012).
- [6] Spencer, L. and A. Gallimore, “Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-frequency Discharge” , *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31(1), p p.79–89(2011).
- [7] Wen, Y. and C. Jiang, “Decomposition of CO₂ Using Pulsed Corona Discharges Combined with Catalyst” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(4), pp.665–678(2001).
- [8] Li, R., Y. Yamaguchi, S. Yin, Q. Tang and T. Sato, “Influence of dielectric barrier materials to the behavior of dielectric barrier discharge plasma for CO₂ decomposition” , *Solid State Ionics*, 172(1–4), pp.235–238(2004).
- [9] Andreev, S. N., V. V. Zakharov, V. N. Ochkin and S. Y. Savinov, “ Plasma-chemical CO₂ decomposition in a non-self-sustained discharge with a con

- trolled electronic component of plasma” , *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(14), pp.3361–3369(2004).
- [10] Huczko, A. and A. Szymański, “Thermal decomposition of carbon dioxide in an argon plasma jet” , *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 4(1), pp.59–72(1984).
- [11] Fridman, A., S. Nester, L. A. Kennedy, A. Saveliev and O. Mutaf-Yardimci, “Gliding arc gas discharge” , *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(2), pp.211–231(1998).
- [12] Lie, L., W. B. Bin, Y. Chi and W. U. Chengkang, “Characteristics of gliding Arc Discharge Plasma” , *Plasma Science & Technology*, 8(6), pp.653–655(2006).
- [13] Chun, T. N., H. W. Song, S. C. Kim and M. S. Lim, “Hydrogen-Rich Gas Production from Biogas Reforming Using Plasmatron” , *Energy & Fuels*, 22(1), pp.123–127(2008).
- [14] Chun, Y. N., S. C. Kim and C. Yoshikawa, “Decomposition of benzene as a surrogate tar in a gliding arc plasma” , *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(3), pp.837–845(2012).
- [15] Chun, Y. N., S. C. Kim and C. Yoshikawa, “Removal characteristics of tar benzene using the externally oscillated plasma reformer” , *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 57–58, pp.65–74(2012).
- [16] Indarto, A., D. R. Yang, J. W. Choi, H. Lee and H. K. Song, “Gliding arc plasma processing of CO₂ conversion” , *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), pp.309–315(2007).
- [17] Chun, Y. N. and Song, H. O, “Syngas production Using Gliding Arc Plasma” , *Energy source*, 30, pp.1202–1212(2008).
- [18] Paulmier, T. and Fulcheri, L, “Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming” , *Chemical Engineering Journal*, 106, pp.59–71(2005).
- [19] Hadidi, K., Bromberg, L., Cohn, D. R., Rabinovich, A., Alexeev, N. and Samokhin, A, “Plasma Catalytic Reforming of Biofuels” , PSFC-JA-03-28, (2003).

- [20] Czernichowski, A, “Gliding arc. Application to engineering and environment control” , *Pure and Applied Chemistry*, 66(6), pp.1301-1310(1994).
- [21] Steven A. Valle, “3SAE Technologies Develops First-Ever Three-Phase Plasma Arc Technology for Fusion Splicing” , *3SAE Technologies Inc.*(2008).
- [22] Huang, A., G. Xia, J. Wang, S. L. Suib, Y. Hayashi and H. Matsumoto, “CO₂ Reforming of CH₄ by Atmospheric Pressure ac Discharge plasmas” , *Journal of Catalysis*. 189(2), pp.349-359(2000).
- [23] Liu, B. S. and C. T. Au, “Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄/γ-Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas” , *Applied Catalysis A: General*, 244(1), pp.181-195(2003).
- [24] Li, J. and G. Lu, “Reaction performance of partial oxidation of methane over Ni/SiO₂ catalysts using monodisperse silica sol as supporting precursor” , *Applied Catalysis A: General*, 273(1-2), pp.163-170(2004).
- [25] Burlica, R., K. Y. Shih and B. R. Locke, “Formation of H₂ and H₂O₂ in a Water-Spray Gliding Arc Non-thermal Plasma Reactor” , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(14), pp.6342-6349(2010).
- [26] Fonseca, A. and E. M. Assaf, “Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors” , *Journal of Power Sources*, 142(1-2), pp.154-159(2005).
- [27] Elnashaie, S. S. E. H., P. Prasad and Z. Chen, “Static Bifurcation Characteristics of an Autothermal Circulating Fluidized Bed Hydrogen Generator for fuel Cells” , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), pp.4871-4883(2005).
- [28] Kakati, M., B. Bora, U. P. Deshpande, D. M. Phase, V. Sathe, N. P. Lalla, T. Shripathi, S. Sarma, N. K. Joshi and A. K. Das, “Study of a supersonic thermal plasma expansion process for synthesis of nanostructured TiO₂” , *Thin solid Films*, 218(1), pp.84-90(2009).
- [29] Long, H., S. Shang, X. Tao, Y. Yin and X. Dai, “CO₂ reforming of CH₄ by combination of cold plasma jet and Ni/γ-Al₂O₃ catalyst” , *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20), pp.5510-5515(2008).

- [30] Mo, L. Y., J. H. Fei, C. J. Huang and X. M. Zheng, “Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst” , *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 193(1-2), pp.177-184(2003).
- [31] Chun, Y. N., Y. C. Yang and K. Yoshikawa, “Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer” , *Catalysis Today*, 148(3-4), pp.283-289(2009).
- [32] Guo, X. F. and G. J. Kim, “Synthesis of Ultrafine Carbon Black by Pyrolysis of Polymers Using a Direct Current Thermal Plasma Process” , *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(1), pp.75-90(2010).
- [33] Won, Y. Y., S. P. Meeker, V. Trappe and D. A. Weitz, “Effect of Temperature on Carbon-Black Agglomeration in Hydrocarbon Liquid with Adsorbed Dispersant” , *Langmuir*, 21(3), pp.924-932(2005).
- [34] Li, J. G., M. Ikeda, R. Ye, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki, “Control of particle size and phase formation of TiO₂ nanoparticles synthesized in RF induction plasma” , *J. Phys. D-Appl. Phys*, 40(8), pp.2348-2353(2007)
- [35] Eliasson, B. and U. Kogelschatz, “Nonequilibrium volume plasma chemical processing” , *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 19(6), pp.1063-1077(1991).
- [36] Nunnally, T., K. Gutsol, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Gutsol and A. Keoun, “Dissociation of CO₂ in a low current gliding arc plasmatron” , *Journal of Physics D: Applied physics*, 44(27), pp.1-7(2011).
- [37] Reich, S. and C. Thomsen, “Raman spectroscopy of graphite” , *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 362(1824), pp.2271-2288(2004).
- [38] Dillon, A. C., M. Yudasaka and M. S. Dresselhaus, “Employing Raman Spectroscopy to Qualitatively Evaluate the Purity of Carbon Single-wall Nanotube Materials” , *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(7), pp.691-703(2004).

- [39] Saito, R., G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, “Physical Properties of Carbon Nanotube” , *Imperial College Press*, (1998).

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

감사의 글

먼저, 학부과정부터 이 논문이 완성되기까지 많이 부족한 저를 끊임없는 격려와 배려로 이끌어주시고 돌보아 주신 전영남 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 논문 심사를 맡아 지도와 조언을 해주신 최형일 교수님과 신대윤 교수님, 또 많은 가르침을 주신 이성기 교수님, 정경훈 교수님, 이인화 교수님, 김시욱 교수님, 이지이 교수님께 감사드립니다.

대학원 입학 후 많은 조언과 이끌어주셨던 김승호 선배님, 지금은 졸업하고 없지만 실험과 실험실 생활에 대한 조언을 많이 해주신 김성천 선배님, 임문섭 선배님께 감사의 말씀을 드립니다.

지금은 졸업하고 없는 이채홍 선배님, 진형양 선배님, 지대원 선배님 그리고 지금은 없지만 같이 실험실 생활을 했던 대영이, 후배 민성이, 은혁이, 수혁이 그리고 Fatine Mahir와 함께 한 시간동안 대학원 생활을 웃으며 활기차게 지내서 앞으로 좋은 추억으로 남을 것입니다.

그리고 즐겁거나 힘들 때마다 옆에서 힘이 되어준 고향 친구들 재준이, 영기, 경한, 승현, 정호, 승용, 현수, 승화, 세용, 용우, 최현, 승호, 경원, 세영, 원준이 등.. 그리고 다른 실험실에 있는 민호형, 동기 대근이 진원이.. 이 모든 사람들이 있기에 여기까지 올 수 있었던 것들에 감사함을 전합니다.

마지막으로 누나 그리고 격려해주신 외가친척들.. 그리고 저에게 언제나 버팀목이 되어주시고 사랑과 격려를 보내주신 사랑하는 부모님에게 이 논문을 바칩니다.

2014월 12월

전정현 올림

저작물 이용 허락서					
학 과	신재생에너지 융합학과	학 번	20127093	과 정	석사
성 명	한글: 전정현 한문: 全廷賢 영문: Jeon, Jeong Hyeon				
주 소	전남 여수시 소라면 죽림로 10, 105동 604호(죽림사랑으로 부영1차)				
연락처	E-MAIL : selftime12@naver.com				
논문제목	한글 : 플라즈마 방전 이산화탄소 저감 특성 영어 : Characteristics of Carbon Dioxide Reduction by a Plasma Discharge				
본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.					
- 다 음 -					
1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.					
동의여부 : 동의(O) 반대()					
2014 년 12 월 01 일					
저작자: 전 정 현 (서명 또는 인)					
조선대학교 총장 귀하					