

### 3E-3G 방전관의 압력변화시 오존생성특성

조 국희\*, 김 영배\*, 서 길수\*, 이 형호\*, 이 시영\*\*, 방 성운\*\*

#### Ozone Generation Characteristics with Varying the Pressures of 3Electrodes-3Gap Discharge Tube

Kook-Hee Cho\*, Young-Bae Kim\*, Kil-Soo Seo\*, Hyeong-Ho Lee\*, Si-Young Lee\*\*, Seung-Woon Bang\*\*  
KERI\* IJSSan\*\*

오존의 물리정수

분자량	48.0(47.9982)
비점(760Torr), °C	-111.9
융점(760Torr), °C	-192.7±0.2
임계온도, °C	- 12.1
임계압력, atm	54.6
지체밀도, (0°C), g/l	2.144
비열, Cp, cal/mol	
127°C일 때	10.44
25°C일 때	9.37

**Abstract** - Recently the ozone generation system is well used for cleaning the contaminated water by using the strong oxidization effects. Accordingly, with the purpose of improving ozone yield at the peak of ozone concentration, this paper describes the structure and characteristics of ozonizer, and focused on the development of a 3E-3G discharge tube.

### 1. 서 론

최근의 수질오염, 대기 오염 등에 의해 환경악화는 현 재 중대한 사회문제가 되고있고, 고도의 공해처리기술의 급속한 개발이 요구되고 있다. 오존은, 산화제, 살균제 로서 공해처리에 응용되고 있으며, 그 효과는 염소에 비 해 뛰어나지만 경제적 이유에 의해 제한되고 있다. 그러나, 최근 하천수의 오염이 가속화되면서, 고도의 무공해 처리기술이 요구되고 있고, 오존처리는 그 요청을 만족 시켜 준다. 염소처리에 의해 발생하는 물질은 인체에 유 해한 2차 생성물을 만들기 때문에, 그 이용이 제한되고 있다. 미국은 1977년 이후, 환경청(EPA)이 중심이 되 어, 유기염소를 규제하였다. 그 결과 1978년 이래 상하 수의 오존처리를 추진하여 급속하게 증가하였고, 세계적 인 추세이지만 전기료가 높은 경제적 이유로 크게 증가 하지 않고 있다.

오존의 생성에서는 보통, 무성방전에 의한 방전반응이 이용되고 있지만, 다량의 전력을 필요로 하고, 그 생성 효율의 낮음(공기원료의 경우, 약 5%)은, 개선되지 않고 있다. 이것은 다음의 3가지 이유 때문이다.

- 1) 무성방전의 방전기구가 복잡
- 2) 방전반응의 미세한 미해명
- 3) 앞의 1), 2)의 연구가, 각각 전문분야에서 개별적으로 행해졌다.[1]

오존생성효율의 향상, 즉 고효율 오존나이저의 개발 은, 환경개선 등에서 저 에너지의 견지에서 크게 기대되 며 사회적 요청에 따라 중요연구과제이다. 이러한 필요 성에서, 본 논문에서는 새로운 형태인 3E-3G 방전관을 개발하여 오존생성특성을 연구한 결과 원료가스의 차이 점, 이슬점 문제, 방전관 형태에 따른 압력의 영향 및 주파수의 영향 등을 고려해야 하는 결론을 얻었다.

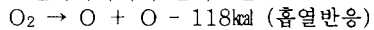
### 2. 본 론

#### 2.1 오존발생시스템의 구조와 특성

오존(O<sub>3</sub>)은, 자연계에 존재하는 산화제 중에서 불소 보다 강한 산화력을 가지므로 수 처리, 악취제거, 탈취, 유기물제거, 살균 등의 분야에 널리 이용되고 있으며, 오존의 물리정수는 아래 표와 같다.

오존을 생성하는데는, O<sub>2</sub>를 원자형의 O로 분해해야 하며, 분해에너지는 5.1[eV]로서 분해된 O는 바로 O<sub>2</sub>와 결합하여 O<sub>3</sub>가 생성된다.

열화학식에서 살펴보면



이와 같이 오존 1몰을 생성하기 위해서는 34[kcal]가 필요하다. 이것을 일반적으로 사용하는 오존효율(단위전 력당의 O<sub>3</sub>생성량)로 표시하면 약 1,200[g/kWh]가 된다.(1[kWh] = 860[kcal], 오존 48[g]만드는 데 필요한 에너지는 34[kcal]이므로, 860[kcal]로 만들 수 있는 오존 효율은 1,200[g/kWh]가 된다.)

이 방전을 이용한 오존의 효율은 열화학적인 이론효율 에 비하여 매우 낮고, 최대치도 원료가스가 산소인 경우 약 250[g/kWh]인 20.8[%]의 효율이 되며, 공기의 경 우 약 90[g/kWh]이다. 즉, 공기의 경우에 있어서는 이 론효율에 비하여, 에너지효율은 7.5%이며 92.5[%]는 열 손실이다.[2]

오존발생기에 전력을 증가시키면, 오존의 생성량은 증 가하지만, 방전관의 온도가 상승하여, 오존이 열 분해되 기 때문에 효율은 감소하므로 강제냉각으로 온도상승을 방지하고 있다. 이 열 손실이 소비전력의 대부분이므로, 효율을 개선하여 운전경비가 저렴하고, 안전하게 오존을 얻게 되면, 오존발생시스템의 이용범위가 급속도로 확대 될 것이 예상된다.

#### 2.1.1 오존발생시스템의 구조

오존발생기시스템의 기본적인 구성은 오존발생기 본 체, 본체의 냉각장치, 방전발생용 고전압전원, 원료가 스를 발생기본체로 보내는 송풍기와 제습장치 등이 있 다. 발생기본체의 기본구조는 유전체를 포함한 방전갯을 갖는 2개의 전극간에, 대기압 부근의 교류고전압을 인가 한다. 이 방전공간에 산소를 포함하는 가스를 통과시키 면 방전에 의해 오존이 얻어지는 방전관은 유전체, 전극 및 방전 갯으로 구성되어 있지만, 방전에 밀접하게 관계 있는 것은 유전체이다. 이 유전체에서 요구하는 특성을 항목별로 정리하면 다음과 같다. 오존발생시스템은 효과 적으로 방전전력을 얻는 것이 필요하므로 유전체의 비유 전율이 비교적 크고(4~8), 절연내력이 좋고, tan δ가 작으며, 방전성이 좋고, 기학적, 열적으로도 강도가 큰 것이 요구되며 또한, 작업성, 소형화 및 신뢰성 등이 요 구되므로 유전체는 일반적으로 파이렉스 유리 및 세라믹 이 사용되며 두께는 보통 1~3[mm] 정도이다.

유전체에서 요구되는 특성

비유전율 절연내력 tan δ 내 부분방전성 열적강도 작업성, 길이정도	비교적 큼 → 소형화 大 → 소형화, 고전압화 小 → 온도상승저감 良 → 장수명 大 → 장수명 良 → 오존효율大
---	---

또한, 오존효율을 저하하지 않기 위해 전극의 냉각과 원료가스의 제습이 행해지고 있다. 전극의 냉각에서는 오존발생량이 수 [kg/h] 이하의 경우 접지측 전극의 냉각이 일반적이고, 원료가스의 제습을 행하는 정도로는 노점 -50(℃)이하가 필수적이다. (3)(4)

2.1.2 오존발생시스템의 특성

오존발생특성에 미치는 각종요인에 대해 정량적으로 파악해야 하는 항목은 다음과 같다. (5)(6)

- 1) 방전관의 유전체 재질 : 유전율 유전체 손실(절연내력 및 온도특성)
- 2) 원료가스성분 : 산소와 질소의 혼합비율  
생성 NOx  
원료가스중의 수분
- 3) 방전갭 : 방전갭간 거리(G)  
방전갭내의 압력(P)  
방전의 균일성
- 4) 온도상승 및 냉각
- 5) 인가전압 : 전압파형 및 주파수

원료가스 성분은 건조하고 깨끗하며, 낮은 온도에서 오존발생기로 공급하면서 효율적으로 열을 제거하면 다음 식에 의해 최적조건의 오존발생효율을 얻을 수 있다.

$$V \propto PG \text{-----}(1)$$

여기서,

V : 적용전압[V]

P : 방전전극의 기체압력[kg/cm<sup>2</sup>]

G : 방전갭간 거리[mm]

$$Y/A \propto f \epsilon V^2/d \text{-----}(2)$$

Y/A : 방전관 면적당 발생오존량[g/m<sup>3</sup>]

f : 적용전압의 주파수[Hz]

ε : 방전관 유리의 유전율

d : 방전관 유리의 두께[mm]

이러한 조건을 맞추기 위한 범위는 다음과 같다.

Y/A(g/m<sup>3</sup>) : 30~100    f(Hz) : 60~1000

V(kV) : 2~15    ε : 3~8

P(kg/cm<sup>2</sup>) : 1~2    d(mm) : 1~7

G(mm) : 1~3

오존발생기는 유지관리 측면도 고려해야 하므로 장치를 설치할 위치에 작업공간의 확보는 필수적이며, 방전관의 청소후에는 방전관 삽입이 정확하게 되도록 유의하여야 한다.

오존방전관 손상의 주요원인은 다음과 같다.

- 원료가스의 청정도 저하(노점, 분진)
- 인가전압의 상승
- 방전관 삽입상태 불량
- 냉각상태 불량(냉각수량 부족)

2.2 실험방법 및 방법

본 연구에서는 방전관의 구조가 오존발생에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 3Electrode-3Gap 전극의 오존발생기를 제작한 후 각각의 길이의 오존발생기로 유입되는 산소의 유량(7, 10, 15, 20[l/min])과 인가전압(6~15[kV])을 변화시키면서 오존발생기에서 발생하는 오존농도를 측정하여 발생량과 수율을 계산하였다.

그림 1은 중첩방전형 3Electrode-3Gap 전극에 원료가스인 산소 및 공기를 이용하여 방전특성 및 오존생성특성을 연구하기 위해 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다.

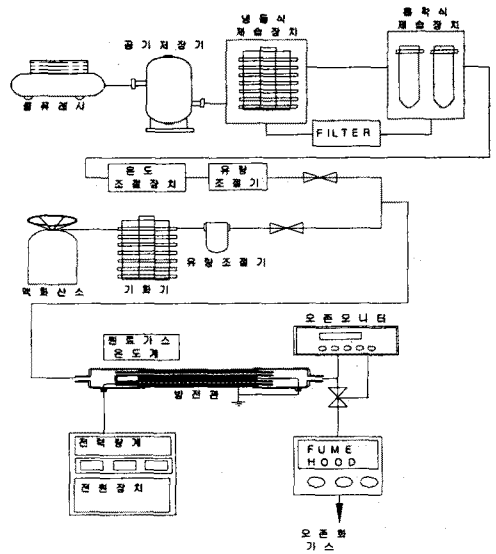


그림 1. 실험장치의 개략도

그림에서와 같이 공기는 공기저장기를 통해 제습장치(냉동식+흡착식)를 거쳐 유출되는 가스에 대해 유량을 flowmeter(0~25[l/min], Chiyoda seiki社, Japan)로 조정하면서 오존발생기 내부로 유입하였다.

산소는 압축된 원료가스로서 공기와 같이 유량을 조절하여 유입하였으며 전원장치는 용량 15[kVA], 출력전압 15[kV], 주파수 60[Hz]인 전원으로 원료가스 온도와 전력을 측정할 수 있도록 구성되어 있다.

오존생성농도(O<sub>3con</sub>)를 측정하기 위하여 오존발생기내에서 발생한 오존화 가스를 매 실험마다 0.5[l/min]으로 샘플링 하여 자외선 흡수방식의 기상용 오존모니터로 측정하였고, 유량, 전극길이 및 방전전력의 변화에 따른 오존생성농도, 오존발생량(O<sub>3g</sub>) 및 오존생성수율(O<sub>3y</sub>) 등을 측정 및 계산하였다.

매회 측정시 오존생성농도를 각각 5회 측정하여 평균치를 채택하였으며, 중첩방전형 오존발생기의 방전공간내에 존재하는 불순물을 제거하고, 방전환경을 일정하게 하기 위해 전압을 인가하지 않고 유량을 일정하게 하여 3분정도 강제 배기 시킨 후 측정을 하였다.

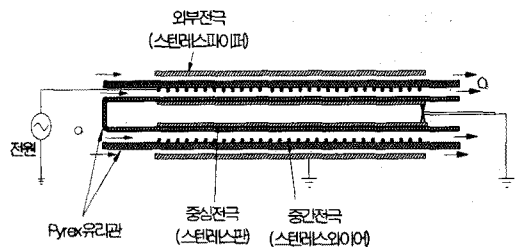


그림 2. 중첩방전형 3Electrode-3Gap 전극구조

본 실험에서 사용한 방전관은 그림 2와 같이 동축이동통구조로 3개의 전극(중심전극, 중간전극, 외부전극)으로 구성되어있으며, 스테인레스 판으로 내부유리관(파이렉스)에 삽입하여 중심전극으로 사용하였으며, 중간전극으로는 스테인레스 와이어로 피치 5[mm] 간격으로 유지하였고, 내부유전체와 갭 거리는 약 0.4[mm]이내이다. 또한, 외측에 외부 유전체도 파이렉스 유리이고 외부전극은 스테인레스 파이프로 하였다. 내부 유전체와 외부 유전체 갭 거리는 2.5[mm]이고 외부유전체와 외부전극간의 갭은 1.5[mm]로서 이 공간에 원료가스가 균일하게 공급되도록 구성하였다.

### 2.3 실험결과 및 고찰

3E-3G 방전관 전극형상의 오존생성특성을 측정한 결과는 아래 표와 그림들에 의해 나타내었다.

유량 [ $\ell/\text{min}$ ]	전압 [kV]	농도 [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]	발생량 [ $\text{g}/\text{hr}$ ]	수율 [ $\text{g}/\text{kWh}$ ]
7	10	64	46	83
	11	74	52	78
	12	87	61	74
	13	100	71	71
10	10	48	48	85
	11	58	59	85
	12	68	67	81
	13	77	78	77
15	10	31	47	84
	11	39	59	85
	12	46	70	82
	13	53	80	78
20	10	26	53	96
	11	34	68	99
	12	42	85	100
	13	50	100	99

유량과 전압을 변화시키면서 오존농도를 측정된 결과, 유량이 적을수록 농도가 상승하였고, 발생량과 수율은 감소하는 경향이 나타나는 것을 백분율로 표기하였다.

이것은 유량이 증가함에 따라 방전공간 내에서 오존의 생성에 영향을 미치는 여기산소분자의 수는 증가하지만, 산소분자가 방전영역에서 체류하는 시간이 짧아지면서 오존농도의 상승률이 둔화된 것이며, 오존발생량의 증가는 충분한 양의 산소원자가 공급되어 오존생성에 필요한 여기산소분자를 원활히 공급해줌으로서 발생량이 증가하는 것으로 사료된다. 오존농도, 오존수율 및 발생량은 원료가스량이 10~15( $\ell/\text{min}$ )와 인가전압 12~13(kV)에서 최적조건임을 보여주었다.

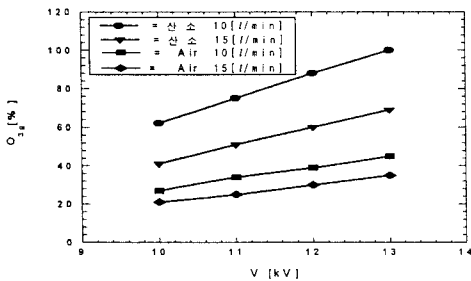


그림 3. 원료가스 종류와 유량변화시 농도

산소 유량 10( $\ell/\text{min}$ )와 전압 13(kV)로 인가하여 얻어진 농도를 100[%]라 했을 때, 산소 15( $\ell/\text{min}$ )와 같은 조건에서 원료가스를 공기로 했을 때 그림 3과 같은 경향이 나타났다. 그림에서 보면 같은 유량으로 산소와 공기를 비교했을 때 대략 2배 차이가 나타남을 알 수 있었다.

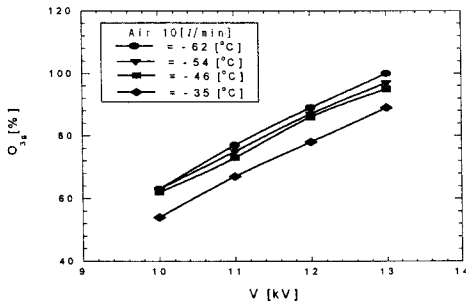


그림 4. 노점 변화시 농도의 변화율

원료가스는 공기로 유량을 10( $\ell/\text{min}$ )로 노점을 변화시켜 측정된 결과 노점 -60( $^{\circ}\text{C}$ )와 -35( $^{\circ}\text{C}$ )의 차이에서 오존농도는 10[%]이상 적게 나타났다. 이것은 고농도 오존일수록 더 큰 범위로 오존농도가 작게 나타남을 예상할 수 있었다.

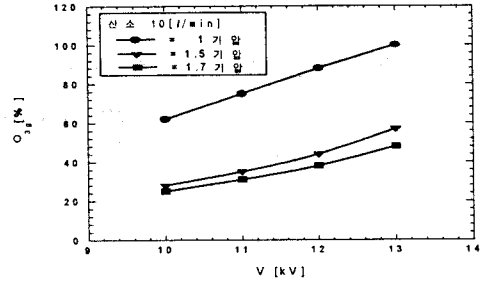


그림 5. 압력 변화시 농도의 변화율

원료가스는 산소로 유량을 10( $\ell/\text{min}$ )로 압력을 변화시켜 측정된 결과를 나타내었다.

압력이 높을수록 오존농도는 작게 나타났으며, 1기압과 1.5기압의 차이에서 보면 약 2배정도로 측정되었다. 이것은 방전공간 내의 압력상승으로 방전아크현상이 줄어들고, 열적발산도 낮아지기 때문인 것으로 사료된다.

### 3. 결 론

전극형상이 3Electrode-3Gap으로 원료가스인 공기와 산소의 유량별로 인가전압을 가변시켜 농도를 측정하였다. 또한 원료가스의 노점과 압력을 변화시켜 오존농도의 변화과정을 측정하였다.

그 결과는 다음과 같다.

- ① 오존농도는 원료가스가 산소일 때 공기보다 2배 이상 향상되었다.
- ② 노점은 최소한 -50( $^{\circ}\text{C}$ )이하가 되어야 오존농도에 큰 영향이 미치지 않는 것으로 나타났으며, 노점이 -30( $^{\circ}\text{C}$ )와 -60( $^{\circ}\text{C}$ )에서 농도가 10[%]이상 차이를 보였다.
- ③ 3E-3G방전관은 압력이 절대압력 1기압에서 가장 좋은 효율을 나타냈다.
- ④ 오존농도, 오존수율 및 발생량은 원료가스량이 10~15( $\ell/\text{min}$ )와 주파수 60(Hz)인 인가전압 12~13(kV)에서 최적조건임을 보여주었다.

그러나 아직도 규명하기 어려운 저 에너지 오존발생기의 개발 및 오존생성기법의 새로운 개발 등 어려운 점이 많음을 알 수 있었다.

### [참 고 문 헌]

- [1] 服部 仁, "오존 생성에ける放電의 重疊 효과", T.IEE Japan, Vol.112-A, No.1, pp.41 ~ 46, 1992
- [2] 岸田 治夫, "放電重疊法による오존 생성의 高收率化", T.IEE Japan, Vol.117-A, No.11, pp.1103 ~ 1108, 1997
- [3] Moo Been Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", Ozone Science and Engineering, Vol.19, pp.241 ~ 254, 1997
- [4] 田畑則一, "放電による오존發生法に關する考察", T. IEE Japan, Vol.117-A, No.12, pp.1200 ~ 1206, 1997
- [5] 吐合一德, "二重放電方式を用いた大氣壓擴散形グロー放電による오존生成特性", T.IEE Japan, Vol.117-A, No.12, pp.1194 ~ 1199, 1997
- [6] Yukiharu Nomoto, "The Effect of Hybridization of Silent Surface Discharge on Ozone Yield", ED-93-10, pp.261 ~ 264, 1990