

친환경적인 무성방전형 오존발생기 개발

조 국희, 김 영배, 이 형호
한국전기연구소

Development of the Ozone Generator with Silent Discharge Type for Clean Environment

Kook-Hee Cho, Young-Bae Kim, Hyeong-Ho Lee
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - The optimization of electrode geometry is the most important technology for producing the ozone with high concentration and efficiency. An optimization method for a discharge gap, an air cleaner equipment, voltage apply device, pressure and air flow quantity. In our experiments, the high frequency power were applied to the discharge gap with 2E-1G(Silent Discharge). The ozone characteristics was measured with air as a supplied gas, which can be used as basic data for the development of small size ozone generator.

1. 서 론

오존은 강력한 산화력 때문에 water, exhausted smoke, deodorization, color removal, disinfection 등의 처리를 위해 사용되고 있으나 효율이 낮기 때문에 사용상 어려움이 있었다. 열화학 이론에 의해 계산된 오존효율은 1200[g/kWh]이나 최근 Eliasson 등은 Boltzmann equation을 분석하여 순수 산소를 이용해 400[g/kWh]의 최대오존효율을 산정하였다. 실제적으로 오존나이저에서 방전에너지는 오존생성뿐만 아니라 원료가스와 오존나이저의 전극열로 인하여 파괴된다. 그러므로 실제적인 오존발생효율은 무성방전방식을 사용하여 얻을 수 있으며 대략 산소에서 200[g/kWh]이며, 공기에서는 90[g/kWh] 정도로 이 수치는 이론치와 비교했을 때 매우 작다. 따라서 효율을 높이기 위해 많은 노력을 하고 있다. Ito 등은 무성방전 내에서 효율을 질소가스내의 방전으로부터 자외선을 방사함으로써 3~6%까지 상승한다고 설명하고 있다. 최근 Hattori 등은 같은 방전공간 내에 두 개의 다른 방전형태(무성방전과 연면방전)를 중첩시켜 오존을 발생시켰다고 보고하였다. 이 오존나이저는 상을 이동할 수 있는 전원이 두 개 필요하며, 효율은 20~30% 증가하였다고 보고하였다.

본 논문에서는, 소형 오존발생기로 하나의 전원을 가진 discharge ozonizer로서 오존생성특성 대해 논하였다. 전극형태, 압력, 유량으로 최적의 오존농도 및 수율에 합리성과 친환경적인 무성방전형 오존발생기를 제안하여 상품화가 가능하도록 하였다.

2. 본 론

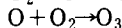
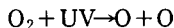
2.1 오존발생방법

오존을 발생시킬 수 있는 방법으로는 여러 가지 방법이 있으나 현재까지 실용화되어 적용되고 있는 방식은 고압무성방법, 전기분해 및 자외선 조사등 3종류로 구별할 수 있다. 이 중에서 산업용으로 주로 이용되는 방식은 고압무성방식으로 전기인가방법, 방전관 형태 및 냉각방법에 의해 세분화 시키는 경우도 있으나 에너지 소비량, 발생오존농도 및 오존발생량이 같다면 큰 차이는 없으나

실제적으로 어렵다.

2.1.1 자외선 조사에 의한 오존발생

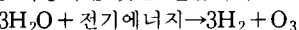
자외선과장(UV-Lays)을 산소분자에 조사(照射)하면 산소분자가 활성화되어 오존이 생성되는 방법으로 구조가 간단하여 고장요인이 적고, 장치의가적이 낮으며, 오존발생 농도도 낮아 부식의 우려도 크지 않기 때문에 재질선택의 범위가 넓으나 효율이 낮은 단점이 있다.



이 방식은 발생되는 오존농도가 낮아 직접 사용하는 경우는 드물고, 발생된 오존과 자외선을 동시 적용하여 용·폐수를 살균하는 경우가 대부분이며 용수의 살균, 殺藻, 화장실 냄새제거, 냉각수 및 조경용수의 살조(殺藻)용으로 일부 사용되고 있다.

2.1.2 전기분해에 의한 발생

물을 전기분해할 때 양극에서 산소와 더불어 미량의 오존이 발생하는데 이때 산소 과전압이 높은 양극을 사용하고 수중에 전해질을 첨가하는 대신에 고체 전해질막을 사용하면 낮은 전압에서도 고농도 오존이 발생된다.

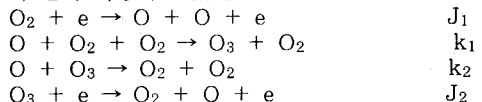


실용화된 오존발생기 용량은 0.2g/hr~1kg/hr 정도이며, 에너지 소비량이 무성방전식에 비해 60~100% 정도 더 소비되기 때문에 장치가 대형화하는 데는 문제점이 많이 나타나나 공기압축기, 공기정화시스템 등 부대설비가 필요 없고, 낮은 전압을 사용하기 때문에 유지관리가 쉬운 점과 오존농도가 매우 높고, 급속 Dust와 NOx를 함유하지 않는 순도가 높은 오존을 얻을 수 있기 때문에 사용 목적에 따라서는 훨씬 높은 효율을 얻을 수 있다.

주로 세정살균(야채, 생선 등의 신선도유지 및 부패방지), 표백, 탈취, 수경용수처리, 초순수처리, 냉각수 살균에 사용되고 있다.

2.1.3 무성방전에 의한 발생

무성방전의 경우는 유전체층이 방전의 진전을 제어하기 때문에 전자운동은 수만도(수 eV)로 높아지나, 분자운동은 거의 실온으로 유지되므로, 이론바 저온 플라즈마이다. 현재 사용되는 대부분의 오존발생기가 이 방식으로 고전압 전극과 접지 전극사이에 유리나 세라믹 재질의 절연체를 끼워 교류고전압(6,000~18,000V)를 인가(印加)하면서 이 간극사이에 산소를 함유한 기체를 통과시켜 오존을 발생시키는 것으로 에너지 소비가 가장 적고, 대용량으로 할 수 있기 때문에 널리 사용되고 있다. 무성방전의 오존의 생성반응에 관해서는 많은 연구가 행해지고 있지만, 기본원리는 Devins에 의한 오존생성기구가 널리 이용되고 있다.



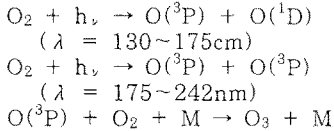
$$[O_2]^{2}/[O_3]_{ss} = k_2(1+2J_2/J_1[O_3]_{ss})/k_1$$

산소부터의 O 원자생성속도 = J_1
 오존으로부터의 원자생성속도 = $J_2[O_3]$
 $[O_3]_{ss}$ 는 방전평형오존농도

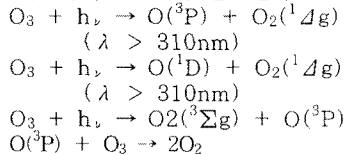
Devins가 이용한 simence형 오존발생기로 0.1~0.7atm정도의 산소를 보내는 경우 오존발생특성을 표시하였다. 전자충돌에 의해서, O₂가 해리해, 생성된 O 원자가 O₂분자와 결합해서 오존 O₃가 생성한다. 발생하는 O 원자의 양은 전류에 비례하고, O₃농도가 저하시에는 O₃의 발생량도 전류에 비례한다. O₂방전부에서의 잔여시간이 크지 않으면, O₃의 농도가 크지 않고, O 원자며 전자충돌에 의한 O₃의 분해가 크지 않으므로, O₃의 증가가 되지 않는 방전평형상태에 도달한다. 무성방전식은 전극의 형태에 따라 Tube type과 Plate type으로 세분화하기도 하고, 냉각방식에 따라 공냉식, 수냉식으로 나누기도 하며 오존발생기의 설치형태에 따라 수직형(Vertical type), 수평형(Horizontal type)으로 나누기도 하는데, 오존발생과 오존농도 및 소비전력만 비슷하다면 큰 차이는 없다.

2.1.4 광화학 반응에 의한 발생

광화학반응에 의한 오존 생성은 성층권에서의 오존생성기구와 같다. 즉 산화 Gas에 투과되면 산소분자가 산소원자로 해리되고, 이 산소원자는 산소분자와 반응하여 오존을 생성한다. 반응식은 아래식에 나타난 것과 같으며 산소분자에 130~175nm의 자외선을 조사하면 기저상태(基底狀態)의 산소원자와 여기상태(勵起狀態)의 산소원자로 해리되어 175~242nm의 자외선이 조사되면 2개의 기저상태의 산소원자로 해리된다. 이렇게 생성된 기저상태의 산소원자(³P)가 제3의 물질(공존 Gas)아래 산소분자와 반응하여 식(21) 오존을 생성한다



여기서 오존이 210-300nm의 Hartley대 및 300-374nm의 Huggines대의 자외선을 흡수하면 광분해가 일어난다. 오존의 광분해는 가시광(可視光)에서도 일어나며 550~610nm의 Chapplus대의 광흡수로 오존은 기체상태의 산소분자와 산소원자로 해리된다. 이렇게 생성된 산소원자는 오존을 분해한다.



광화학 반응법에 의한 오존발생은 수증기의 공존으로 악영향을 받기 때문에 건조상태로 발생시켜야 한다.

2.2 실험장치 및 방법

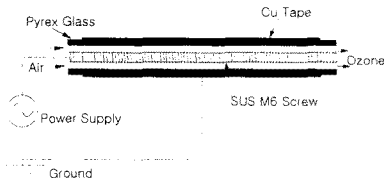


그림 1. 오존 방전관 구조

그림 1은 2Electrodes-1Gap 전극구조로서 본 연구를 위해 설계된 방전관으로 2개의 전극(내부전극, 외부전극)과 1개의 유전체로 구성되어 있는 무성방전형 오존 방전관으로 2가지 형태(A형, B형)를 제작하였다.

A형과 B형의 비교하면 A형은 내부전극을 직경 6(mm)의 스테인레스 나사산이 있는 피치 1(mm) 간격으로 유지하여 내부전극으로 사용한 것이며 B형은 스테인레스 봉(직경 6(mm))을 유전체 내부에 삽입하여 전압인가용 전극인 내부전극으로 사용하였다. 외부전극은 오존의 강력한 산화력에 견딜 수 있는 구리 테이프를 접지용 전극으로 이용하였다. 유전체는 파이렉스 유리로서 내부직경이 8.5(mm)로 유전체와 내부전극의 갭 거리는 1.25(mm)이며 이 공간에 원료가스인 공기가 균일하게 공급되도록 구성하였다.

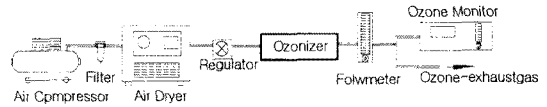


그림 2 실험장치의 개략도

그림 2는 무성방전형 오존발생기의 방전특성 및 오존생성특성을 연구하기 위한 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 원료가스인 공기는 오존생성에 영향을 미치는 수분 제거와 오존 농도 및 효율의 향상을 도모하고, 오존발생기의 수명을 위해 제습장치를 이용하였다. 원료가스의 유량은 flowmeter(0~100(l/min))로 조절하면서 오존발생기 내부로 유입하였다. 전원장치(15(kV))는 고주파 교류전원으로 전력을 측정할 수 있도록 구성되어 있다. 방전전력은 리사주 도형을 이용하여 오존발생관 전체회로에 소모되는 전력을 오실로스코프로 관측하여 측정하였다. 오존생성농도를 정확하게 측정하기 위해 오존발생기내에서 발생한 오존화 가스를 매 실험마다 0.5(l/min)으로 샘플링 하여 자외선 흡수방식의 기상용 오존 모니터로 측정하였고, 유량 및 방전전력의 변화에 따른 오존생성농도와 오존생성수율 등을 측정 및 계산하였다.

2.3 실험결과 및 고찰

그림 1은 A 및 B 형태의 무성방전형 전극구조에서 원료가스가 공기일때 유량의 변화에 따른 농도 및 수율에 대해 나타낸 것이다.

이 때의 조건은 압력이 2(bar)이고, 방전유압길이는 30(cm), 인가전압은 15(kV)이다. A 형태는 유량이 적을수록 농도가 떨어졌으며 B 형태는 거의 일정하게 나타났다.

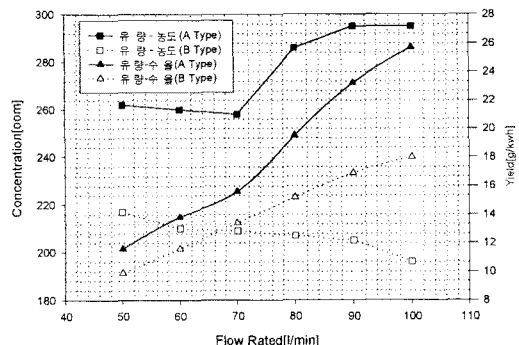


그림 3. 전극형태에 따른 농도 및 수율

이것은 압력의 영향과 전극의 열로 인한 복합적인 것으로, 보통 유량이 증가함에 따라 방전공간 내에서 오존의 생성에 영향을 미치는 여기산소분자 수의 증가로, 산소분자가 방전영역에서 체류하는 시간이 짧아지면서 전자와의 접촉시간 감소로 인하여 충돌확률이 작아져 오존농도의 상승률이 떨어지거나 내은 변압기의 특성문제로 고려해야 할 것으로 사료되었다. 수율은 전극형태에 관계없이 유량이 적어질수록 일정하게 감소함을 보였다. 이것은 유량에 크게 영향을 미치지 않는 농도값에 따른 것으로 사료된다.

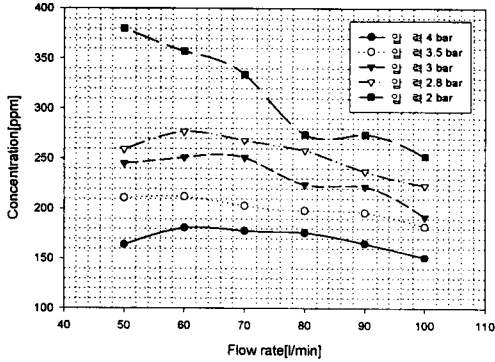


그림 4. 압력과 유량변화에 따른 오존농도 비교
오존농도는 압력이 높을수록 적게 나타났다. 이것은 압력의 영향으로 무성방전의 진전에 영향을 주는 것으로 사료된다. 그리고 압력이 2[bar]일 때 유량이 적을수록 농도는 증가하였으나, 압력 2.8[bar] 이상일 때는 유량이 60[l/min]일 때 최적의 오존농도를 보였다. 유량이 50[l/min]일 때 농도가 떨어지는 것은 오존생성보다 열로 인한 파피가 더 활발한 것으로 사료된다.

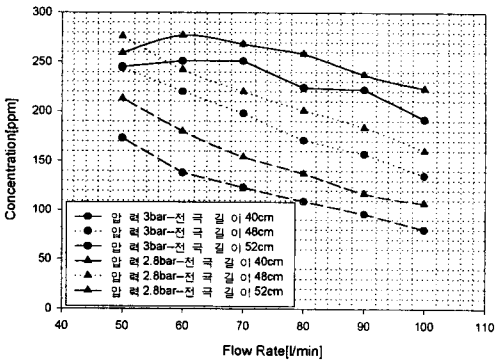


그림 5. 전극 유효길이에 따른 오존농도

그림 5는 전극 유효거리에 따른 농도이다. 유효거리가 작을수록 농도가 큰 것은 전원에 대한 전압강하의 영향이다. 유효거리가 48[cm]이상 일때는 유량의 감소에 따라 일정하게 농도가 증가함을 나타내고 있다.

3. 결 론

본 논문에서는 무성방전형 오존방전관으로 오존의 농도 특성에 대해서 논했다.

전극형태에 따라 오존농도가 차이점을 보임에 따라 전극의 선정문제는 중요하다.

오존농도는 압력이 높을수록 적게 나타났다. 이것은 압력의 영향으로 무성방전의 진전에 영향을 주는 것으로 사료되며 압력이 높고 유량이 적을 때는 오존생성보다 열로 인한 파피가 더 활발한 것으로 나타났다.

전극 유효거리에 따른 농도는 유효거리가 작을수록 커지나 이것은 전원에 대한 전압강하의 영향으로 사료되며 유효거리가 48[cm]이상 일때는 유량의 감소에 따라 일정하게 농도가 증가함을 나타내고 있다.

따라서 오존농도 및 발생량은 방전관 구조, 형태에 따라 최적오존생성이 결정된다고 볼 수 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] Moo Been Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", 1997
- [2] 田畑則一, "放電によるオゾン発生法に関する考察", T. IEE Japan, Vol.117, pp.1200 ~ 1206, 1997
- [3] 山部長兵衛, "沿面放電型オゾンナイザの放電およびオゾン生成特性", ED-94-14, pp.63 ~ 69, 平成6年
- [4] 이형호, 김영배, 서길수, 조국희, "수처리용 고평도/고수율 오존발생시스템 설계기술", 대한전기학회 방전 및 고전압연구회, D-2, pp.79 ~ 82, 1999, 5, 8
- [5] 井關昇, "オゾンナイザのオゾン収率におよぼす原料ガス中水分の影響", ED-86-86, pp.9 ~ 15, 1986
- [6] H. Sugimitsu, "Measurement of the Rate of Formation in an Ozonizer", Journal de Chemie physique, Vol. 79, No. 9, pp.655 ~ 660, 1982
- [7] 조국희, 김영배, 서길수, 이형호, "동축형 전극길이 변화시의 연면무성방전에 의한 오존발생특성", 대한전기학회 논문지 제 48권, 제 12호, pp.791 ~ 797, 1999
- [8] 服部 仁, "オゾン生成にける放電の重畳効果", T.IEE Japan, Vol.112-A, No.1, pp.41 ~ 46, 1992
- [9] 岸田 治夫, "放電重畳法によるオゾン生成の高収率化", T.IEE Japan, Vol.117-A, No.11, pp.1103~1108, 1997
- [10] 井 關昇, "オゾンナイザにおけるオゾン生成機構と今後の課題", 静電気学会誌, Vol.7, No.3, pp.142~149, 1993
- [11] R. Peyrous, "The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air", Ozone Science and Engineering, Vol.12, pp.19 ~ 40, 1990