

오존발생기의 기술동향 및 전망

조 국희*, 김 영배, 이 형호
한국전기연구원

The Technical Trend and Prospect of Ozonizer

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

Abstract - Ozone is widely used to sterilize food and tap water because ozone is a strong oxidizer. Efficient ozone generation is the most important issue in the field of ozone application. A variable discharge type of ozonizer that generates diffuse glow discharge in air at atmospheric pressure was used for the efficient ozone generation.

1. 서 론

오존발생기는 1857년 독일의 Werner Von Siemens에 의해 개발된 무성방전형이 최초이며, 그 이후 유럽을 중심으로 많은 연구가 수행되어 왔으며 최근에 이르러 각 분야에서 수 많은 학자 및 기술자들이 종합적이고 집중적으로 연구하고 있으나, 아직도 이 지멘스 형이 실용적인 최대효율의 장치로서 공업용으로 가장 많이 사용되고 있는 실정이다. 오존은 자연계에서 존재하는 물질로서는 불소 다음으로 강력한 산화력을 갖는 산화제(산화환원전위:2.07[V], 불소 2.87[V], 염소 1.3[V])로서 최종적으로는 분해되어 산소로 되돌아 가므로(상온수중의 경우 15분 이내 환원됨) 2차 오염을 전혀 일으키지 않는다.[1][2] 상수처리시 염소처리로는 불쾌한 맛, 냄새, 염화물의 생성(트리할로메탄:발암물질)등의 문제점이 있으나, 오존처리의 경우 이와 같은 문제점은 전혀 없으며, 또한 염소에 의한 수처리보다 더욱 강력한 살균력을 가지면서도 탈색, 탈황, 소독, 시안·페놀류 등의 유독성분의 분해 등의 정화능력이 있어 프랑스에서는 1906년부터 이미 상수처리에 오존이 사용되어 왔으며, 지금은 전 유럽과 미국, 일본까지도 오존처리법이 사용되고 있는 실정이다.[3][4] 이와 같이 오존은 강력한 산화력과 2차 오염이 없는 특성 때문에 상·하 및 배수처리 외에도 탈황, 탈색, 배연처리, 식품저장, 실내공기정화에 이르기까지 그 사용분야가 매우 다양하다. 최근 인구증대와 공업발달에 따른 공해증대의 대책으로 크게 각광을 받아 세계 각국에서 오존발생장치와 그 응용분야 등이 크게 연구되고 있다.[5][6] 본 논문에서는 현재 연구되고 있거나 이미 연구 개발된 오존발생기의 간단한 원리, 구조, 오존생성반응, 오존발생효율에 미치는 제인자, 오존방전관의 전기적 특성 및 국내의 오존이용현황에 대해 서술하고자 한다.

2. 본 론

2.1 국내·외 오존이용현황

2.1.1 국내 오존이용현황

우리 나라에서는 최근 몇 년간 THM(Trihalomethane) 파동(1990년), 낙동강 페놀사건(1991년), 한강하류 물고기사멸(1992년), 수돗물 세균파동(1993년), 한강의 남오염사건(1993년), 서울 구의정수장, 인천 남동정수장 수돗물 악취사건(1994년), 낙동강 수돗물 악취사건

(1994년), 낙동강 남조류 독성물질 검출(1996년) 등 심각한 수질오염 문제가 빈발하고 있다. 호수나 하천 등 원수 수질의 오염은 국민들이 가장 민감하게 느낄 수 있는 인체의 건강에 직·간접적으로 영향을 미칠 수 있으므로 수돗물에 대한 불신이 심화되고 있다.

우리나라 대부분의 정수처리장은 과거에 도입된 정수처리 기본공정인 응집침전→여과→소독 공정으로 이루어져 있다. 또한 상수원수로서 이용되고 있는 국내의 많은 호수와 하천 등의 오염이 심화되어가고 있고 수질오염을 야기시키는 물질들도 복잡·다양해져 정수처리 기본공정으로는 깨끗하고 안전한 수돗물을 생산하는데 충분치 못하다.

특히 최근에 THM, 조류에서 유발되는 이취미 물질, 남조류 독성물질 등의 미량 유기물질들의 오염이 증가하고 있으나 정수처리 기본공정으로는 제거되지 않기 때문에 이러한 물질들의 제거를 위하여 기존 정수처리공정 이외에 부가적인 고도정수처리 시설의 도입이 요구되고 있다. 이에 따라 국내에서 최초로 가양취수장의 수질문제에 따른 맛, 냄새유발 물질의 제거를 목적으로 인천 부평정수장에 활성탄 처리시설이 도입되었으며, 불금취수장에서 낙동강 원수를 취수하는 부산의 화명정수장은 1988년 오존처리 시설을 도입하여 가동중에 있다. 또한 부산의 덕산정수장, 대구의 낙동강 제1정수장, 양산시의 범어정수장, 마산시의 칠서정수장 등 낙동강에서 원수를 취수하는 대부분의 정수장에서도 1996년, 1997년부터 오존 및 활성탄 처리공정을 일부 또는 전체가 동중에 있다.

정부에서는 4대강 수질관리 개선대책의 일환으로 원수의 수질이 나빠 우선적으로 활성탄 및 오존공정을 중심으로 한 고도정수처리 시설의 도입이 시급한 전국 18개 정수장을 대상으로 총 시설규모 350만톤/일, 사업규모 3,500억원의 재원을 투자해 1997년까지 첨단 수처리방법인 고도 정수처리 방식을 도입하였다. 또한 우선 도입대상 정수장 이외에도 지자체 산하 수급개소의 정수장에서도 고도 정수처리 시설의 도입계획을 검토하고 있다.

2.1.2 국외 오존이용현황

오존을 이용한 수처리는 1906년 프랑스 NICE 정수장에서 처음 설치한 이래 유럽지역을 중심으로 운영되었으며 현재 약 1,100개 정수장에서 사용하고 있다. 미국에서는 식수에 THM 생성과 관련한 유기할로겐 화합물질의 함유 사실이 밝혀진 후 수질규제가 강화됨에 따라 오존 수처리에 관심을 갖게 되었고, 일본에서는 오존을 이용한 고도정수처리에 많은 연구를 수행하고 있다.

(1) 미국

미국에서는 맛, 냄새 유발물질의 제거, 탈색, 염소소독 부산물을 감소시킬 목적으로 오존을 이용하고 있으며, 대상물질이 한가지 이상으로 이용되는 경우가 많다. 그리고 원수의 유기물 농도가 높을 때 이를 제거할 목적으로 응집전이나 금속여과전에 이용한다. 미국 Drinking Water Act 수정안 등에 규제 대상항목이 보다 세분화

되고, 기준이 강화되는 등 세계적인 추세를 감안하면 수 처리에 오존처리작용이 보다 확대될 전망이다, 1990년 기준으로 약 40개의 정수장이 가동되고 있다.

(2) 캐나다

캐나다는 프랑스의 오존처리기술의 영향을 많이 받았으며 염소소독 부산물의 생성을 최소화하거나 색도제거를 위해 많이 이용하고 있다.

(3) 프랑스

유럽 특히 프랑스, 독일, 스위스 등에서 소독제로서 오존을 가장 먼저 이용하기 시작했으며, 규모가 큰 정수장은 물론 소규모 중규모에 이르기까지 다양하게 이용되고 있다. 프랑스에서는 바이러스를 불활성화시키는데 잔류 오존량으로 규제하고 있으며, 오존을 이용하는 정수장의 대부분(80% 이상)이 후오존처리를 하고 있다.

최근에는 여과이전에 오존처리를 하는 중오존처리방법이 크게 주목되고 있다. 이 방법은 자연유기물질의 생물분해성 향상 및 암모니아를 제거할 수 있는 생물학적 처리효과를 얻을 수 있으며 지하수중에 포함된 철과 망간을 제거하기 위해 전오존처리도 하고 있다. 그리고 전오존처리는 응집침전 효과를 증대시킬 수 있으며, 프랑스에서 오존처리를 하고 있는 700개 정수장의 15% 정도가 전오존처리 시설을 갖추고 있다. 전오존처리는 색도 제거 효과도 얻을 수 있으며 원수가 부영양화 되었을 때 이용된다.

(4) 스위스

1950년 이래 약간 오염된 지하수를 소독을 하거나 심하게 오염된 지표수내의 유기물을 산화시키기 위해 80개 이상의 정수장에서 오존처리를 하고 있으며, 1980년 이후 오존처리 정수장이 계속 증가하는 추세이며 이들 정수장의 약 80(%)가 활성탄 흡착설비도 함께 갖추고 있다.

(6) 독일

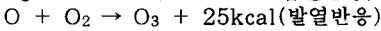
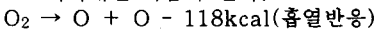
독일에서는 1950년대에 오존처리설비가 설치되기 시작하여 현재 70개의 정수장으로 그 이용이 확대되고 있다. 특히 Mulheim 정수장에서는 지표수 원수를 지하로 채취투시하기 이전에 오존처리를 하고 있다.

(7) 일본

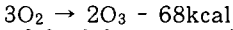
일본은 1973년에 정수장에 오존설비를 갖추고 사용하고 있으며, 1991년 오존협회가 설립되어 지금까지 운용되고 있다.

2.2 오존발생기의 원리와 구조

오존발생원리는 오존발생기, 제습장치, 냉각시스템 및 고전압전원으로 구성되며, 오존발생기는 전 장치 전력의 70(%)을 소비하므로 최종 오존발생효율(오존수율)은 이것에 의해 대부분 좌우된다. 오존의 생성을 열화학적으로 나타내면 다음과 같다.



따라서 오존생성식은 다음과 같이 된다.



이와 같이 오존 1몰을 생성하기 위해서는 34[kcal]가 필요하다. 이것을 일반적으로 사용하는 오존효율(단위전력당의 O₃생성량)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 오존효율은 1,200(g/kWh)가 된다.)

이 방전을 이용한 오존의 효율은 열화학적인 이론효율에 비하여 매우 낮고, 최대치도 원료가스가 산소인 경우 약 250(g/kWh)인 20.8(%)의 효율이 되며, 공기의 경우 약 90(g/kWh)이다. 즉, 공기의 경우에 있어서는 이론효율에 비하여, 에너지효율은 7.5%이며 92.5(%)는 열 손실이다. 부대설비까지 포함한 실용오존발생장치의 효율은 공기원료일 때 5(%)라는 극히 낮은 값을 나타낸다.

오존발생기에 전력을 증가시키면, 오존의 생성량은 증

가하지만, 방전관의 온도가 상승하여, 오존이 열 분해되기 때문에 효율은 감소하므로 강제냉각으로 온도상승을 방지하고 있다. 그러므로 오존생성의 화학반응 면에서 보면 방전공간의 가스온도는 낮은 쪽이 좋으며 대형오존발생장치에서는 원료가스를 5[℃]이하로 하고 오존발생기 자체를 냉각시키고 있다. 열 손실이 소비전력의 대부분이므로, 효율을 개선하여 운전경비가 저렴하고, 안전하게 오존을 얻게 되면, 오존발생시스템의 이용범위가 급속도로 확대될 것이 예상된다. 현재 공업용으로 사용되고 있는 오존발생기로서는 그림 1과 같은 평판형과 그림 2와 같은 원통형이 있으며, 비용, 설치면적, 신뢰성 등 각각의 특징이 있으나 오존발생의 성능은 기본적으로 큰 차이가 없다.

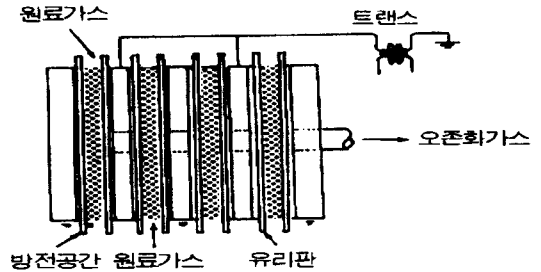


그림 1. 평판형 오존발생기

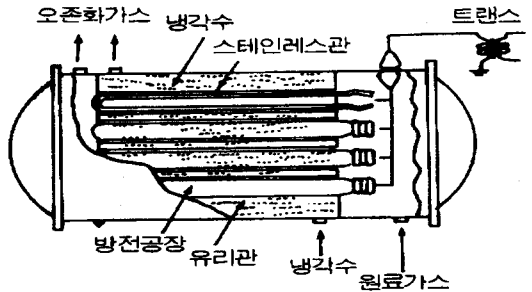


그림 2. 원통형 오존발생기

2.3 오존발생효율에 미치는 제인자

오존 산출량은 전기공급과 비례한다. 오존발생기의 크기를 제한하기 위해서는 최고치의 전원 공급이 절연체에 효율성을 유지한 상태로 전달되면 가능하다. 오존발생장치에 투입된 전원은 오존발생기의 설비(즉, 절연체의 수와 형식, 방전 간극, 기타)에 영향을 받는 반면에, 원료가스 특성, 냉각수 온도, 가스 온도, 가스 압력 및 전압 주파수와 같은 작동 여건에 영향을 받는다.

(1) 원료가스

대기중의 공기보다 순수한 산소를 사용함으로써 오존발생기의 크기 또는 소비되는 관련 에너지(kWh/kg)를 줄일 수 있으며, 에너지 단위당 발생된 오존의 발생량을 증가시킬 수 있다. 주어진 일정 조건하에서 원료 가스로 순수 산소를 사용한 에너지는 공기를 사용한 것보다 훨씬 낮아 질 수 있으며 또한 보다 높은 오존 농도를 생산할 수 있게 한다.

(2) 원료가스의 습도 및 이슬점

원료가스가 공기일 때 공기의 산소에 포함된 수분은 오존생산량을 저하시키고, 질소산화물을 생성시켜 전극을 열화시키기 때문에 충분히 건조할 필요가 있다. 더구나 오존 농도가 짙으면 질을수록 그림 3에서 보여지는 바와 같이 보다 정확한 발생 현상이 나타나게 된다.

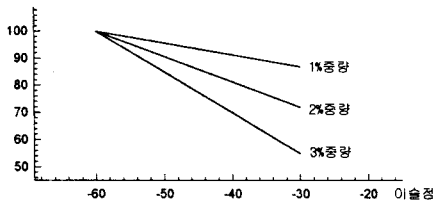


그림 3. 오존 생산 효율의 이슬점 영향비

(3) 냉각수 온도

오존은 불안정한 가스로서 가스의 온도가 상승시 오존의 분해 파파가 가속화된다. 그러므로 발생기가 냉각되는 것이 필수적으로 따라야만 하는 중요성이 있다. 또한 가능한 한 냉각 될 수 있는 최고치의 냉각수가 사용되어야 한다. 만약 사용할 냉각수가 다소 따뜻한 상태이고 고농도 생산이 필요시라면 냉각수를 5[°C]를 유지하기 위한 냉각기를 설치하는 것이 효율적이다.

(4) 가스 압력

가스의 압력은 발생기의 전기적 형태에 있어 중요한 영향을 끼친다. 모든 설계치에 관계된 운전 압력의 증가는 오존 농도의 감소를 의미하며, 압력 감소는 오존 발생기에 과전압을 초래하는 전기적 절연문제를 의미한다.

(5) 전압 및 주파수

일반적으로 오존 산출의 운전 전압은 상용주파 10~12[kV]에서 사용되었으나, 오늘에 와서는 정류기와 인버터로 구성된 전원이 개발됨으로서 오존 발생기는 효과적인 전압 2.5~5[kV], 주파수 500~2000[Hz] 사이에서 운전하게 되었다. 반면 방전전류, 방전전력은 인가 전압의 주파수에 비례해서 증가한다. 그러나 유전체의 발열도 커짐으로서, 에너지-효율이 상당히 저하하는 경향이 있다. (전기적 아크-비효율 유도, 오존 발생기의 피해를 끼치는 전기적 아크의 위험)

(6) 방전갭, Glass 두께의 영향

인가전압이 낮을 때는 방전갭이 적을때에 발생속도가 커지지만, 고전압에서는 방전갭 길이가 커진만큼 발생속도가 커지지 않는다. 그러나 방전갭이 커진만큼 단위전류당보다 오존발생속도를 크게 할 수 있다. 방전갭을 일정하게 하고 glass두께를 변화시키는 경우는 glass두께의 증가에 따라 발생속도는 작아지고 있다.

방전에너지와 발생량의 관계는 glass두께와 공극장을 하나의 매개체로 해서 표시할 수 있는데 기울기인 에너지 수율은 방전갭 1.2[mm]에서 최대이며, 이것은 1.3 μmol/J(225g/kWh)에 상당한다.

(7) 전류수율의 해석

방전전류와 오존발생속도의 관계는 에너지에 대한 경우와는 다르며 방전갭에 따라 오존발생속도도 변화한다. 방전전류가 방전전극을 통과한 전자수와 가중해, 생성한 오존 분자수와의 비를 구하면 일정한 곡선이 형성되는데 이 특성은 음극에서 출발한 전자와 산소분자를 전리하고, 동시에 비탄성 충돌에 의해 산소분자를 전리해서 양극에 도달하는 매우 단순한 모델로 설명할 수 있다. 전자사태 모델의 적용이 타당성에서 문제가 없는 것은 아니지만, 이 해석에 따라 대기압 산소중에서 최대전자수율 = 800분자오존/전자, 전리계수 α = 7.4, 산소분자의 전리유효충돌단면적 σ = 1.2 × 10⁻¹⁶[cm²]을 구할 수 있다.

(8) 오존발생속도

Becker(1920)가 인가전압, 주파수 및 유량 등을 변화시켜 산소에서 오존을 생성한 경우의 영향을 관찰한 결과 체제시간 무한대에서의 최대농도를 Co로서 다음의 실험식으로 표시하였다.

$$C = Co(1 - e^{-\alpha W/Q})$$

여기서, α는 오존이온에 의한 정수, W는 방전전력, Q는 유량

오존의 전력수율 η는

$$\eta = Q \cdot C / W = Q \cdot Co(1 - e^{-\alpha W/Q}) / W$$

방전전력은 유량에 의해 달라지며, 오존수율 η는 유량이 적을 때에는 η = CoQ/W, 유량이 클 때는 근사식 1 - e^{-x} ≈ x(x < 1)보다 η = αCo에 가깝다. 오존농도를 C, 생성속도를 ko, 분해속도 정수를 kd, 오존에 대한 분해의 차수를 1로 하면 dC/dt = ko - kdC

여기서, 방전부의 용적을 Vg, 체제시간을 t로서 적분하면 c = ko/kd · (1 - e^{-kdt})

dC/dt=0이면 Co=ko/kd, t=Vg/Q, kd=α · W/Vg이므로 위의 식은 C = Co(1 - e^{-αW/Q})이다.

이와 같이, 오존생성, 분해반응은 공간반응에 의해, 동시에 방전전력에 비례한다.

2.4 오존발생기의 전기적 특성

무성방전의 형상은 코로나방전과 비슷하여 발광이 극히 미약하며, 미세한 필스적인 방전의 집합체인 것으로 알려져 있다. Image Intensifier Camera에 의해 실용 오존발생기의 방전조건하에서 방전주의 상세한 형상이 촬영되었다. 유리전극간에 건조공기를 흘렸을 때의 오존 발생기의 입력 및 출력부는 오존농도가 0인 입구에서는 부극을 정점으로 하는 나팔형의 방전형태이나, 오존농도가 큰 출구에서는 나팔형에서 원통형에 가까운 방전모양을 하고 있다. 그리고 방전주의 발생밀도는 2~4[개/cm²]에서 8~12[개/cm²]로 증가되고, 또 1개의 방전주가 발생에서 소멸까지의 전전하량(전류의 시간적 적분)은 입구에서 1.8 × 10⁻⁹C이나 출구에서는 5 × 10⁻¹⁰C 정도로 줄어든다. 산소중에서는 방전주의 형상이나 크기가 오존농도에 무관해하며 방전주 1개의 전하량은 4 × 10⁻¹⁰C 정도이다. 방전주의 형상을 분석해보면 공기중의 무성방전은 타운센트(Townsend) 방전보다 양극면 쪽에 국소적으로 공간전하전계가 높은 곳이 생겨서 그곳으로부터 스트리머가 발생하여 전극간을 교란시켜서 과도 글로우(glow) 방전의 형태로 된 후 차츰 방전이 소멸되는 것으로 사료된다. 그러나 방전주 1개가 발생하여 소멸에 이를 때 까지의 전압 및 전류파형을 관측된 예는 아직도 없으나 최근 simulation으로 기구의 해명 이 시도되고 있다.

3. 결 론

수질에 대한 환경규제가 강화됨에 따라 고도정수처리, 산업폐수처리, 축산폐수처리 및 오폐수처리를 하기 위한 연구가 행해지고 있다. 그 중 하나로 오존은 세계 각국에서 지금까지 simulation, 실험 및 연구를 통해 좋은 결과도 많이 도출하였다. 그러나 오존의 고농도/고효율 발생을 위해 앞으로 연구가치가 많은 분야로 사료되며 활용분야가 다양하기 때문에 소형에서 대형까지 유형별로 대응방안을 수립하는 것도 시급한 실정이다.

(참 고 문 헌)

- 1) 服部 仁, "オゾン生成にける放電の重疊効果", T.IEE Japan, Vol.112-A, No.1, pp.41 ~ 46, 1992
- 2) 岸田 治夫, "放電重疊法によるオゾン生成の高効率化", T.IEE Japan, Vol.117-A, No.11, pp.1103~1108, 1997
- 3) 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", 静電氣學會誌, Vol.7, No.3, pp.142~149, 1993
- 4) R. Peyrou, "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
- 5) Moo Been Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", Ozone Science, Vol.19, pp.241 ~ 254, 1997
- 6) 조국희, 김 영배, 서 길수, 이형호, "동축형 전극길이 변화시의 연면무성방전에 의한 오존발생특성", 대한전기학회 논문지 제 48권, 제 12호, pp.791 ~ 797, 1999