

오존발생용 세라믹 방전관 특성에 관한 연구

조국희, 김영배, 이홍식  
한국전기연구원

A Study on Characteristic of Ceramic Tube for Ozone Generation

Kook-Hee Cho, Young-Bae Kim, Hong-Sik Lee  
Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract** - A novel ozonizer has been developed using a high-frequency surface discharge and a high purity alumina ceramic as its dielectric component. A thin ceramic layer, cylindrical in form, is adhered by a film-like induction electrode. An ac exciting voltage of frequency to 0.6 kHz from 1.0 kHz and 6~9kV peak-to-peak is applied between the electrodes to produce a stable high-frequency silent discharge for generation of ozone. A substantial reduction of the exciting voltage is also enabled by using a thin alumina ceramic layer. As a result, the ozonizer can easily produce ozone concentration(128g/m<sup>3</sup> for oxygen) and power efficiency(360g/kWh for oxygen) without using a special enrichment means.

1. 서 론

오존은 강력한 산화제로서 수질 및 공기처리, 탈색, 살균 및 화학합성 등에 사용되어 왔지만, 최근에는 오존이 가지는 무공해성이 지구환경보호의 관점에서 재확인되어 1970년대에 활발한 오존나이지저 연구가 지금까지 활성화되고 있다[1][2]. 현재는 고효율, 소형화, 대용량 오존나이지저의 개발 및 오존발생기구의 연구를 추진하고 있으며, 그 중에서 오존나이지저의 성능향상 및 효율은 단적으로 방전공간의 온도상승 억제가 주 원인이므로 냉각 성능의 향상에 주력하고 있다[3][4]. 방전공간의 가스 온도는, 오존생성기구의 검토가 매우 중요하지만 그런 보고는 매우 미약하므로 동축 원통식의 양면 냉각형 오존나이지저의 가스온도에 대해서 상세한 조사가 진행중이다. [5] 본 논문은 소형화된 동축형 세라믹 오존방전관으로 오존농도와 오존수율의 특성에 대해서 조사를 하였다. 세라믹으로 코팅된 방전관은 방전공간의 가스온도에 반영되므로 오존생성 검토에 필수적이라 할 수 있으며, 성분 및 조도는 절연신뢰성의 평가에도 매우 중요하다. 여기서는 실용적인 동작조건으로 원료가스를 산소를 사용하여 유량, 방전전력(밀도), 가스압력 및 냉각수 온도가 세라믹 방전관에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

2. 본 론

2.1 오존발생기의 온도분포

2.1.1 오존형성의 시간과 공간

오존형성은 보통 2단계 과정으로 미소방전내에서 전자에 의해 O<sub>2</sub> 분자가 먼저 분해(e+O<sub>2</sub>→2O+e)되고, 바로 오존 형성을 위해 3개의 물질이 반응(e+O<sub>2</sub>+M→O<sub>3</sub>+M)한다. 여기서, M은 제 3의 물질로서 O, O<sub>2</sub> or O<sub>3</sub>이다. 첫 번째 반응은 O 형성을 위한 시간 폭이 매우 짧으며 전류 펄스 폭은 τ<sub>1</sub>=2[ns]이다. 전류펄스의 지속시간은 그림 1과 같이 전류에 의한 E/n 펄스의 파피 경사에 의해 주로 결정된다.

$$\tau_1 = (8 / |d\rho/dt| n)^{1/2} |j = j_{max}$$

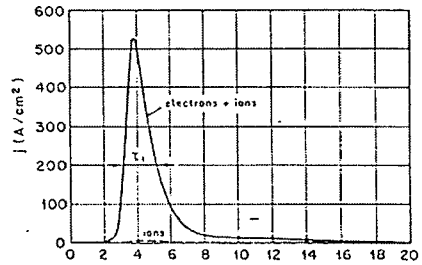
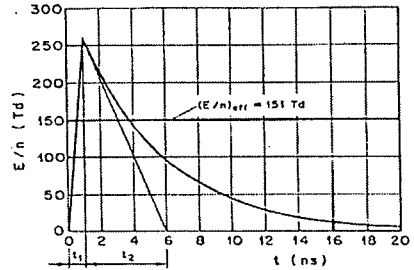


그림 1. 미소방전의 전기적인 성질

아래 식은 전리와 부착의 주요 과정이다.  
 $d\rho/dt = d(\rho_1 - \rho_2)/dt = d(\rho_1 - \rho_2) \cdot d(E/n) / d(E/n) \cdot dt$

여기서 ρ<sub>1</sub>과 ρ<sub>2</sub>는 전리와 부착을 위한 비율 계수이며 주로 E/n에 의존한다.

2번째 반응에서 오존의 형성은 시상수에 의해 특성화할 수 있다.

$$\tau_2 = 1/\rho \cdot n^2 \approx 3[\mu s] \text{ (1기압, 300K)}$$

오존농도는 원자 O농도 즉, 반경 R=100μ의 미소방전 체적으로 초기에는 같은 구조적인 분포를 갖는다. 그것은 분산 시상수로써 후미 방향으로 분산된다.

$$\tau_3 \approx \pi R^2/D \approx 1.6[\text{ms}]$$

여기서 D는 0.2cm<sup>2</sup>/s로서 산소분자내의 오존 분산계수이다. 따라서 다음과 같은 관계가 성립됨을 알 수 있다.

$$\tau_1(2[\text{ns}]) \ll \tau_2(3[\mu s]) \ll \tau_3(1.6[\text{ms}])$$

이와 같이 오존생성은 오존분해과정을 고려하지 않으면 10[μs]내에 이루어짐을 알 수 있다. 방전관을 통과해서 이동하는 1개의 요소는 전형적인 오존나이지저 방전에서 수백개의 미소방전의 일어난다. 미소방전에 의해 생성되는 국부적인 오존농도는 같은 체적내에서 일어나고 다음 미소방전이 일어나기 전에 후미에서 분산되는 것이다.

### 2.1.2 가스온도의 영향

미소방전 챔에서 화학적인 반응의 비율계수는 가스온도에 강하게 의존한다. 그러므로 미소방전 챔에서 화학적인 반응이 일어나는 시간( $r_1 \ll t \ll r_2$ )의 온도를 아는 것은 필수적이다. 초기에 분해과정에서 에너지가 80[%] 소비되고, 20[%]는 다른 여기 상태의 에너지로 남으며, 이 에너지의 일부는 운동에너지로 나타난다. 문제는 온도가 급격히 올라가며 오존형성을 하는데 수  $\mu s$ 이다. 방전챔에서 온도상승에 대한 한계는 다음과 같다.

$$\Delta T_c < 0.67 J_1 / \rho \cdot C_p$$

만약 에너지의 33[%]가 오존 형성에 소비된다면, 67[%]는 온도를 상승시키는데 이용되는 것이다. 이때  $J_1 = 2 \times 10^{-2} J/cm^2$ ,  $\rho = 1.3 \times 10^{-3} g/cm^3$ ,  $C_p = 0.92 J/g \cdot K$ 이므로  $\Delta T_c < 11K$ 이다.

방전챔에서 평균가스온도는 전적으로 반응기구에 의존한다. 오존나이지의 전형적인 좁은 챔은 방전길이의 정적인 온도분포에 영향을 미친다. 평균온도 상승은 챔내의 에너지 분포(오존형성을 위한 에너지)와 냉각시스템에 의한 열전도 제거율에 의해 결정되어진다.

$$\Delta T_g = a \cdot d \cdot P(1-\eta) / \lambda \cdot F$$

여기서,  $\lambda$ 는 가스의 열전도이며,  $P/F$ 는 전극에 인가된 방전전력이다. 냉각시스템에 의한 평균계수  $a$ 는 한쪽 면만 냉각될 때 33[%], 양쪽면을 냉각시킬 때는 8.5[%]로 줄어든다.  $(1-\eta)$ 는 오존형성이 가스의 열로 소비되지 않은 에너지의 양을 나타낸다. 이것은 금속전극의 온도를 줄이며, 세라믹 유전체는 무시할 수 있다. 만약, 금속전극의 온도  $T_w$ 가 냉각시스템에 의해 고정된 벽면 온도라면 평균가스온도  $T_g$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T_g = T_w + \Delta T_g$$

또한 미소방전내에서 작은 국부적인 온도상승은 무시할 수 있다.

### 2.2 실험장치 및 방법

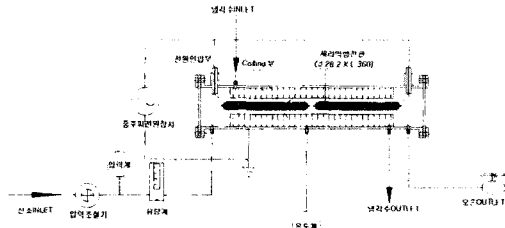


그림 2. 세라믹 방전관 실험장치 개략도

그림 2는 오존특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 세라믹 방전관으로 주파수 및 인가전압을 변화시키면서 오존농도, 발생량 및 수율을 측정할 실험장치이다. 방전 챔은 0.9[mm]이고, 이 공간에 원료가스가 균일하게 공급되도록 구성하였고 방전형태는 무성방전이다.

무성방전은 교류고전압에 의하여 전극간의 전자온도가  $10^4 \sim 10^5 [K]$ 로 높은 저온 플라즈마 형성된 전계로부터 에너지를 얻은 전자가 스트리머로 성장하여 전극간을 교락하고, 스트리머 내에 존재되어 있는 전하가 유전체 표면에 축적되어 형성된 전계로 인해 인가전계가 약화되어 스트리머가 소멸되는 과정을 되풀이하면서 오존을 발생시킨다. 그 결과 무성방전의 전압 및 전류파형은 그림 3과 같이 나타나고 1주기에 방전기간과 비방전기간이 각각 2회씩 존재하게 되며, 방전전류는 정부전압이 최대점에 이를 때까지 흐르다가 전압이 정부의 최대점으로부터 강하되면서 전류는 흐르지 않게 된다. 따라서 비방전기간의 단축이 오존의 생성에 많은 영향을 끼치게 되는 것이다.

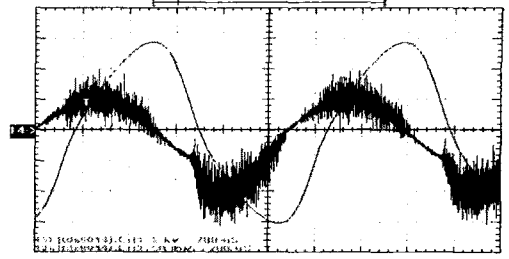
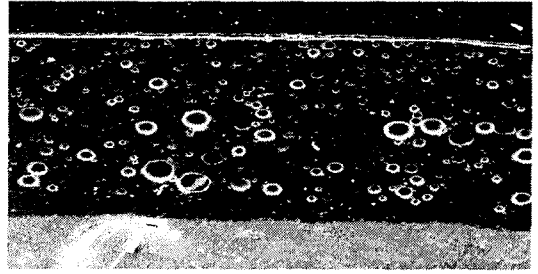
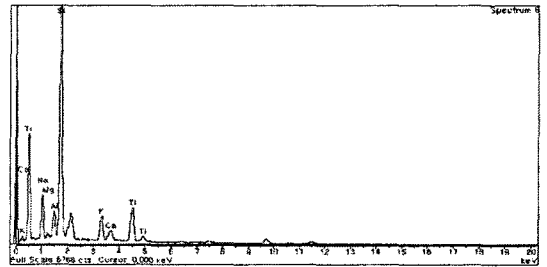


그림 3. 세라믹 방전관에 인가된 파형



(a) 세라믹 기공

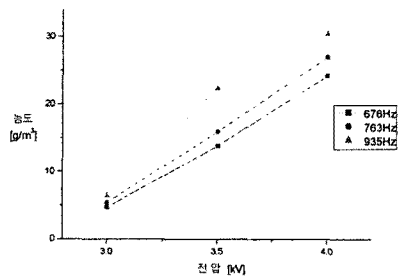


(B) 세라믹 성분

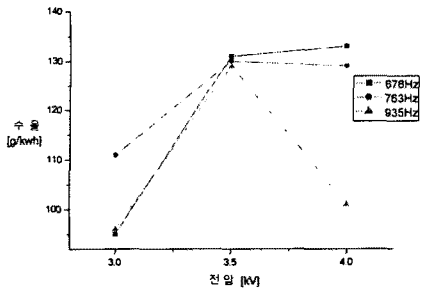
그림 4. 세라믹 코팅의 기공과 성분

본 연구에서 사용된 세라믹 방전관은 그림 4와 같다. 세라믹 방전관은 유전체인 세라믹 코팅의 기공이 50 ( $\mu m$ )이하이며, 표면층은 조도를 위해 800[ $^{\circ}C$ ]이상인 전기로에서 1차적으로 부착된 세라믹과 결합시켰다. 1차적으로 코팅된 세라믹 성분은 Si(52%), Ti(18%), Na(12%), 기타 등으로 되어있다.

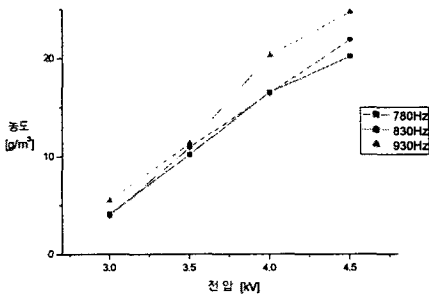
### 2.3 실험결과 및 고찰



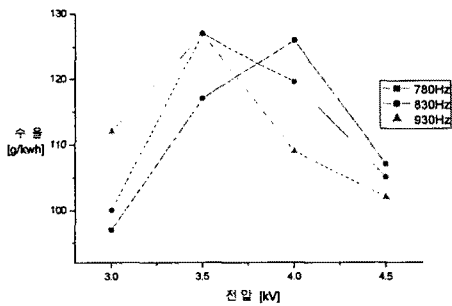
(A) 오존농도



(B) 오존수율  
 그림 5. 인가전압에 따른 오존농도 및 수율(유량:3ℓ/min)



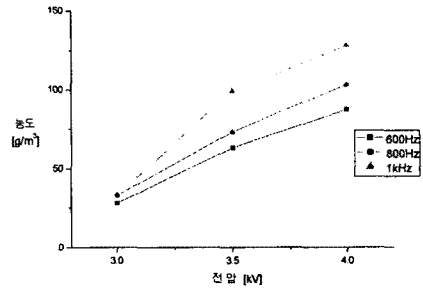
(A) 오존농도



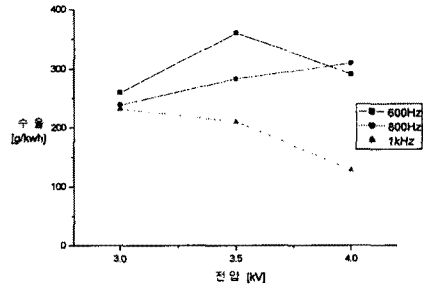
(B) 오존수율  
 그림 6. 인가전압에 따른 오존농도 및 수율(유량:5ℓ/min)

그림 5는 방전관에 유입되는 유량이 3(ℓ/min), 그림 6은 5(ℓ/min)로 고정하고 주파수를 변화시키면서 전압-오존농도 및 전압-오존수율의 특성을 나타내었다. 본 실험에서 사용된 세라믹 방전관은 직경 18(mm), 길이 280(mm)이고 방전갭은 0.9(mm)이다. 오존농도는 전압, 주파수 및 유량에 의해 거의 결정되는데 본 실험에서 나타낸 그림 5와 그림 6에서 보면 주파수가 높을수록, 방전전력이 클수록 에너지가 상승하여 농도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

또한 유량이 적을수록 농도가 많이 발생하는 것은 방전갭내에 체류시간이 크기 때문이다. 오존수율의 경향은 오존농도와 다른데 그 이유는 방전관의 소비 전력에 영향을 받기 때문이며, 어떤점에서 포화되던 급격히 떨어진다. 따라서 농도와 수율은 서로 상관관계가 있으므로 최적점을 찾는 것이 매우 중요하다.



(A) 오존농도



(B) 오존수율  
 그림 7. 인가전압에 따른 오존농도 및 수율(유량:2ℓ/min)

그림 7은 방전관에 유입되는 유량이 2(ℓ/min), 세라믹 방전관은 직경 28(mm), 길이 360(mm), 방전갭은 0.9(mm)로 주파수를 변화시키면서 전압-오존농도 및 전압-오존수율의 특성을 나타내었다. 방전면적이 클수록 오존농도가 증가함을 알 수 있다.

### 3. 결 론

현재 연구되고 있는 오존발생기는 유전체가 pyrex 유리로 대부분 원리, 구조, 오존생성반응, 오존발생효율에 미치는 제인자, 오존발생관의 전기적 특성은 많이 발표되어 있으나 세라믹 방전관에 대한 것은 거의 발표가 없는 실정이다. 본 연구에서는 세라믹 방전관으로 오존농도 및 수율에 대한 특성을 조사하였다. 오존농도는 전력이 커짐에 따라 증가하나 수율은 어느 시점에서 포화하는 것으로 나타났다. 따라서 농도와 수율은 서로 상관관계가 있으므로 최적점을 찾는 것이 매우 중요하다.

### [참 고 문 헌]

- (1) 조국희, 김영배, 이형호, "전력밀도 변화에 따른 오존발생 특성", 대한전기학회 춘계 학술발표회 논문집, pp.196 ~ 198, 2001.
- (2) 조국희, "오존발생시스템 설계와 그 응용", 한국청정기술학회 춘계학술발표회 논문초록집, A-14, pp. 79-82, 1999.
- (3) 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
- (4) 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", 静電気學會誌, Vol. 7, pp.142 ~ 149, 1993
- (5) Moo Been Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", Ozone Science and Engineering, Vol.19, 1997