

### 중첩방전 반응기에 의한 오존의 생성

## Ozone Generation by Superimposing Discharge Reactor

우인성\* · 황명환\* · 조정국\*\* · 이영희\*\*\* · 목연수\*\*\*\* · 山隈瑞樹\*\*\*\*\*

I.S. Woo · M.W. Hwang · J.G. Cho · Y.H. Lee · Y.S. Mok · M. Yamaguma

(1999년 3월 4일 접수, 1999년 8월 10일 채택)

### ABSTRACT

In this paper, characteristics of ozone generation by using coil and SPCP+DC corona reactor was studied.

The ceramic-based surface discharge electrode, which was first invented as a high-efficiency ozonizer, has been used as an experimental plasma chemical reactor.(Surface Induced Plasma Chemical Processing, SPCP.) The electrode, however, has a structural disadvantage that a highly energetic plasma region is localized near the electrode surface, which may make it impossible for higher efficiency to realize. In an attempt to overcome this advantage, we have developed a hybrid reactor which employs a corona discharge unit together with the surface discharge unit. Experimental results suggest that the efficiency of the ozone production rate is improved when positive corona discharge is added.

### 1. 서론

오존은 산소의 동소체로서 그 성질의 특징은 강력한 산화력을 지니고 있어서 오존이 인체에

미치는 생리적 영향은 호흡을 깊게 하는 역할을 함으로서 갱내공기에 미량의 오존을 첨가하면 CO<sub>2</sub>의 허용한도가 높아져 작업능률이 향상되며 기름냄새제거, 균증이 모인 장소에서의 체취 등

\* 인천대학교 안전공학과  
\*\* 명지대학교 시간강사  
\*\*\* 인천대학교 물리학과  
\*\*\*\* 부경대학교 산업안전공학과  
\*\*\*\*\* 일본 노동성 산업안전연구소

이 제거되거나 경감된다<sup>1</sup>. 또한 오존은 공업적으로 상하수 처리, 펄프표백, 반도체절연막 형성, 레지스트막 제거 등 수많은 분야<sup>2,3)</sup>에 이용되고 있으며, 강력한 산화력을 갖고 있으면서 자연분해해서 산소로 돌아가 잔류독성을 남기지 않기 때문에 환경문제의 근본적인 해결에 도움이 되는 물질로서 큰 주목을 받고 있다. 그러나 생산비용이 극히 높기 때문에 오존 이용이 바람직한 경우에도 입수가 용이하고 비교적 염가인 염소를 대응하는 일이 많다. 그래서 오존발생효율의 개선을 위한 여러 가지 방법으로 방전형태의 개선으로서 회전전극에 의한 방법<sup>4)</sup>, 무성방전과 연면방전의 중첩<sup>5)</sup>, 예비방전과 주방전을 중첩한 이중방전<sup>6)</sup> 등에 의한 고농도 오존발생이 보고<sup>7)</sup>되고 있다. 山隈<sup>8)</sup>등도 연면방전전극, 코일형 방전전극 및 연면방전과 코로나 방전(streamer)을 조합한 중첩방전전극에 의하여 분해가스로 산소와 건조공기를 유량 2l/min로 하여 주파수 5kHz, 10kHz, 15kHz에서 방전전력에 대한 오존발생특성을 실험을 통하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 제작한 오존 발생기 시스템 및 연면·코로나 복합형 반응기의 구조를 Fig. 1, 2, 3에 나타낸다. 연면방전<sup>9,10)</sup> 발생용으로는 판넬형 방전전극((주)增田研究所.이하 연면전극이라 한다)을 코로나방전발생용으로는 침상전극을 1줄당 21개를 3줄로 매립한 어레이전극((주)春日電機製.이하 코로나전극이라 한다)을 사용했다. 양전극은 20mm의 간격으로 방전면을 마주보도록 배치되어있다. 방전용 전원으로는 고주파 가변 주파수전원(5~15kHz) 및 직류고전압전원을 사용했다. 또한 직류전원과 코로나전극 사이에 스파크를 방지하기 위해 10M $\Omega$ 의 저항을 직렬로 연결했다.

처리가스는 NO를 질소 또는 공기를 베이스로 해서 혼합한 것을 사용했다. 또한 오존 농도 및 NO<sub>x</sub> 농도를 측정하기 위해 각각 오존분석기(Dasibi Model DY-1500)와 화학발광식 NO<sub>x</sub>농도계((주)島津製作所製NOA-7000)를 사용했다. 연면방전의 방전전력은 디지털오실로스코우프로

전압 및 전류파형을 읽은 후 컴퓨터로 그 적을 1주기에 걸쳐 적분해 구했다.

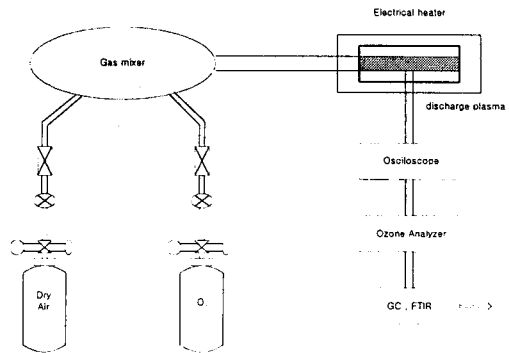


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

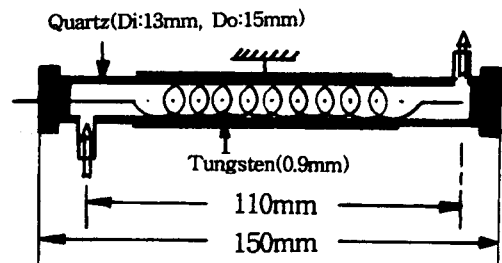


Fig. 2 Schematic diagram of coil electrode reactor

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 SPCP와 코로나방전(streamer)을 중첩한 특성과 코로나만의 특성을 알아보기 위하여 연면방전과 코로나 방전을 중첩하여 방전시켰을 때와 코로나 방전만 시켰을 때 전압변화에 대한 전류의 값을 나타낸 것이다. 여기서 인가 전압에 대한 전류는 질소가스 중에서 방전시킨 경우가 건조공기 중에서 방전시킨 경우보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

이것은 공기 중에는 산소분자가 21% 존재하기 하기 때문에 전리에 의하여 발생한 전자는 기체중의 산소분자에 부착<sup>11)</sup>하여 부 이온을 형성함으로써 질량이 커져 기체 중에서는 전계의 가속을 받더라도 높은 에너지 상태에 도달하기 힘들고 전리능력이 떨어지기 때문에 질소가스

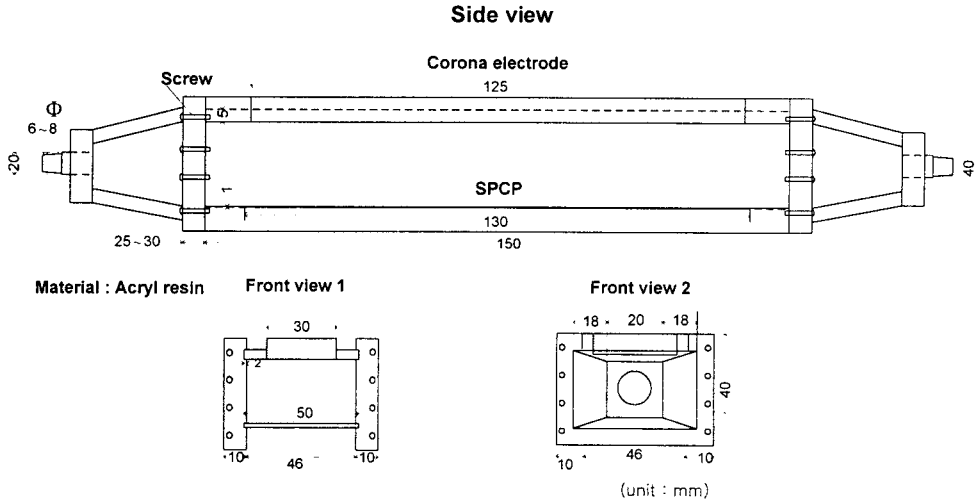


Fig. 3 Structure of surface/Corona mixed reactor

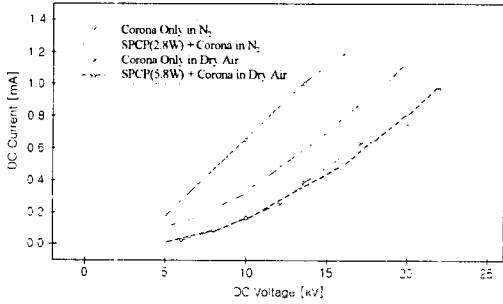


Fig. 4 Corona current on variable gas in SPCP+Corona reactor (2l/min, 10MΩ)

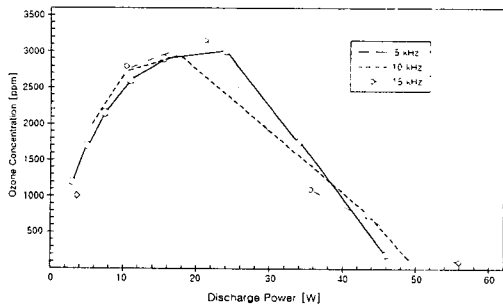


Fig. 5 Effect of frequency on ozone generation (SPCP, dry air, 2l/min)

중에서보다 전류가 흐르기 힘들기 때문이다.

그리고 질소를 흘려보내면서 저 전력으로 연면방전을 발생시킨 후 코로나 방전을 시킨 경우보다 코로나 방전만 발생시켰을 때 전류 값이 훨씬 높았다. 이것은 방전에 의하여 고속전자에 의하여 분해 물질이 진리가 될 때 코로나 방전 일 때는 방전 화학에 필요한 에너지가 크게 소모되나 중첩방전 시는 연면방전의 영역에서 음이온이 분해되고 나머지 부분이 코로나 방전에 의하여 분해되므로 에너지가 작아지는 것으로 사료된다. 또한 인가 전압에 대한 전류값은 거의 선형적이었다.

Fig. 5는 연면방전전극을 사용하여 구동주파수 변화에 대한 오존 발생량을 나타낸 것이다. 실험은 연면방전 전압을 인가하면서 건조공기의 유량 2l/min로 흘려보내고 주파수를 5kHz, 10 kHz 및 15kHz로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 오존 발생량을 측정하였다. 여기서 방전전력에 대한 오존발생량은 각 주파수에서 방전전력이 증가함에 따라 최대 값을 나타내다가 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 오존의 최대 발생량은 주파수 5kHz일 때 방전전력 25W에서 2900 ppm이고, 10kHz일 때 방전전력 19W에서 2800 ppm을 나타내었고, 15kHz일 때 방전전력 21W에서 3100ppm의 오존이 발생하였다. 또한 방전전력이 커짐에 따라 급격히 감소하였고 방전전

력 46W 이상에서는 100ppm 이하이었다. 이것은 오존이 열에 의하여 산소로 분해되기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 구동주파수 변화에 따른 방전전압과 오존발생량을 나타낸 것이다. 여기서 주파수에 따른 방전전압과 오존농도는 5kHz일 때 7.6kV, 2900ppm이고, 10kHz일 때 5.9kV, 2800ppm이고 15kHz일 때 5.5kV, 3100ppm이었고, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 주파수가 클수록 방전전압이 낮아지고 오존 농도도 높았다.

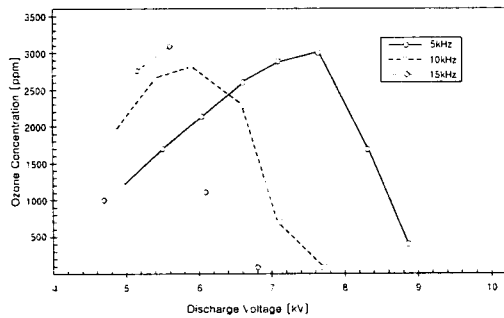


Fig. 6 Effect of frequency on peak to peak discharge voltage (SPCP, dry air, 2l/min)

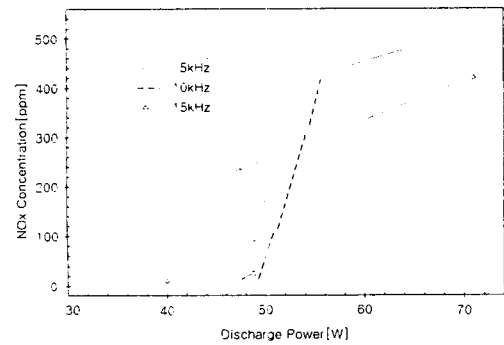


Fig. 7 Effect of frequency on NO<sub>x</sub> generation (SPCP, dry air, 2l/min)

Fig. 7은 연면방전전극을 사용하여 건조공기의 분해시 주파수 변화에 대한 질소산화물의 농도를 나타낸 것이다. 여기서 생성된 질소산화물의 성분은 98% 이상이 NO<sub>2</sub>이었고 농도는 500ppm 정도이었다. 또한 주파수의 영향은 주파수가

높은 경우 주파수가 낮은 경우보다 낮은 방전분해 전력에서 질소산화물이 생성되는 것을 알 수 있고, 주파수가 5kHz에서는 49W에서 NO<sub>2</sub>가 생성하여 50W에서 200ppm 정도 생성되고 10kHz의 주파수에서는 49W에서 생성되기 시작하여 56W까지 NO<sub>2</sub> 가스가 430ppm으로 선형적으로 생성되었다. 또한 Fig. 5의 오존발생량과 비교하면 NO<sub>2</sub>가 생성되기 시작하면 오존의 생성량은 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 NO<sub>2</sub>가 이미 생성된 오존을 분해<sup>12)</sup>하는데 작용한다. 또한 공기와 질소를 분해시킬 때 전류의 값을 비교한 Fig. 4의 결과에서 나타난 것과 같이 공기의 경우 전류 값이 작으므로 공기 중 산소분자가 고속전자에 의하여 활성화되어 낮은 전력(20~30W 정도)에서 오존이 생성되는 것으로 사료된다. 고전력(40W 이상)에서 NO<sub>2</sub>가 생성되는 것은 공기 중 질소분자와 산소분자가 고속전자에 의하여 활성화되어 오존보다는 NO<sub>2</sub>를 생성하게 되는 것으로 사료된다.

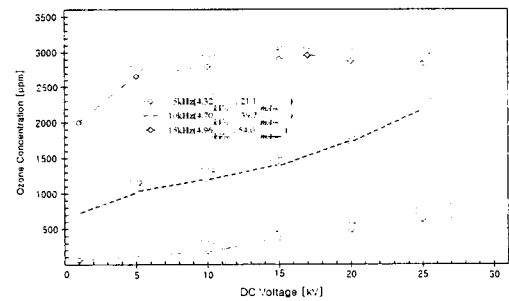


Fig. 8 Effect of corona discharge on ozone production (SPCP+DC corona, dry air, 2l/min)

Fig. 8은 연면방전(SPCP)과 정 극성코로나 방전(streamer)을 조합한 중첩방전과 연면 방전방법에 의한 중첩방전의 영향을 알아보기 위하여 공기를 2l/min로 흘려보내면서 연면방전전극에 저전력의 방전전압을 고정시켜 인가하면서 코로나 전압의 변화에 따른 코로나 전류값과 오존농도를 나타낸 것이다. 여기서 주파수가 높을수록 오존의 생성량은 커지나 코로나 방전의 영향은 적은 것을 알 수 있다. 즉 15kHz의 경우 방전전압 4.9kV에서 오존의 농도는 2000ppm이고 코로

나 방전의 전압을 5kV인가할 때 오존농도 2600 ppm이나 그 이상 인가해도 전력상승에 비하여 오존의 농도는 일정함을 알 수 있다. 그러나 10 kHz와 5kHz의 경우는 방전전압 4.7kV에서 오존의 농도는 700ppm이나 코로나전극의 인가전압을 25kV까지 인가할 때 오존의 생성량은 선형적으로 증가하여 2100ppm으로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 SPCP와 코로나 방전전극을 중점하여 오존을 생성할 경우 주파수가 중요한 변수인 것을 알 수 있다.

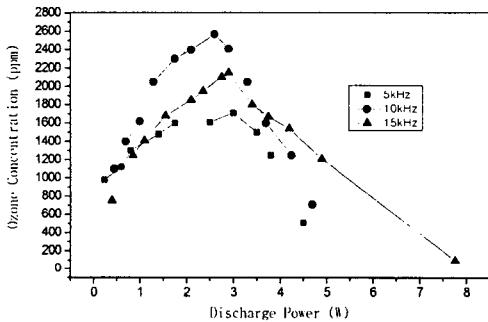


Fig. 9 Effect of frequency on ozone production (Coil discharge, dry air, 2l/min)

Fig. 9는 Fig. 2의 코일형 방전반응기를 이용하여 공기유량 2l/min 일 때 주파수 변화에 대한 오존발생량(ppm)을 나타낸 것이다. 여기서 주파수에 따른 생성 최고 오존농도는 5kHz일 때 방전전력 3W(오존1600ppm)이었고, 15kHz일 때 2.8W(오존 2100ppm)이고, 10kHz일 때 2.7W(오존 2600ppm)이었다. 그리고 방전전력이 큰 경우는 감소하였다. 이것은 산소의 분해에 의한 오존을 생성하기보다는 열의 발생에 의해 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 10은 주파수변화에 따른 방전분해시 방전전압에 대한 오존생성농도를 나타낸 것이다. 실험은 공기를 2l/min로 하여 방전시 방전전압을 변화시켰을 때 오존발생량을 측정하여 조사하였다. 여기서 최고 오존생성농도일 때 주파수에 대한 방전전압은 주파수 5kHz에서 5.1kV이고 오존의 농도는 1600ppm이었고, 주파수 10 kHz에서 5.2kV이며 오존농도는 2600ppm이었고, 15kHz에서 6.2kV이고 오존농도는 2100ppm이였

다. 또한 주파수가 낮을수록 방전전압은 낮아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 코일형 방전전극을 사용하여 방전 분해가스로 산소와 공기를 유량 2l/min, 주파수 10kHz로 고정하여 주입하였을 때 방전전력에 대한 오존생성량을 나타낸 것이다. 여기서 오존의 발생량은 방전전력이 2.7W까지는 증가하나 그 이후는 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 최고 오존 농도는 산소일 때 6800ppm이었고 공기일 때 2600ppm 이었다. 또한 2.7W이상의 방전 전력에서 오존농도가 감소하는 것은 방전에너지에 의하여 열이 발생하여 생성된 오존을 환원 파괴 시키는 것으로 사료된다.

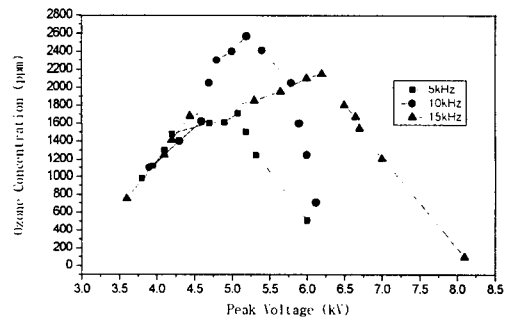


Fig. 10 Effect of frequency on peak to peak discharge voltage (Coil discharge, dry air, 2l/min)

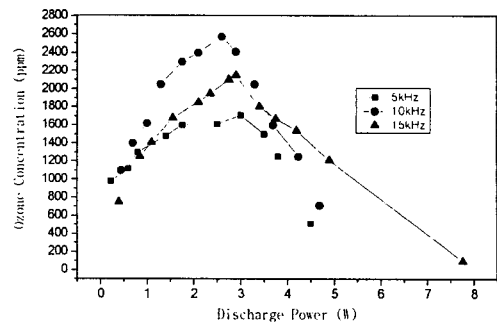


Fig. 11 Effect of flow gas on ozone production (Coil discharge, O<sub>2</sub>, dry air, 2l/min)

#### 4. 결 론

연면방전전극, 코일형 방전전극 및 연면방전

과 코로나 방전(streamer)을 조합한 중첩방전전극에 의하여 산소와 건조공기(분해가스)를 유량 2l/min로 하여 주파수 5kHz, 10kHz, 15kHz에서 방전전력에 대한 오존발생특성을 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 중첩방전에 의한 코로나방전 전극의 전압변화에 대한 전류의 값은 건조공기일 때 15kV에서 0.4mA이었고 질소일 때 0.65mA로 훨씬 높았다.
- 2) 오존의 최고 생성농도는 주파수 5kHz일 때 방전전력 24W, 3000ppm이고, 10kHz일 때 18W, 2900ppm이고, 15kHz일 때 20.5W, 3100ppm이었다.
- 3) 주파수에 따른 방전전압은 5kHz일 때 5.6kV, 10kHz일 때 6kV, 15kHz일 때 7.6kV로 주파수가 낮을수록 낮았다.
- 4) 방전전력에 따른 오존의 생성량은 방전전력 18~26W사이에서 최고치를 나타내고 방전전력이 더욱 높아지면 열이 발생하여 오존발생량은 급격히 감소하므로 오존농도 2500ppm 이상 생산하기 위한 최적전력은 10~20W이었다.
- 5) SPCP와 정극성코로나 방전의 중첩효과는 주파수가 낮을수록 높았다.

### 참 고 문 헌

- 1) 橋本清隆, 足立宜良, “靜電氣とその工業への應用”, 東京電機大學出版局, 1973.
- 2) 釜瀬幸廣, “오존處理의事例紹介”, 日本靜電氣學會シンポジウム, 36, 1995.
- 3) 井關 昇, “오존나이저における오존生成機構と今後の課題”, 日本靜電氣學會誌, Vol. 7, No. 3, pp. 142~149, 1993.

- 4) 電氣學會, 電氣學會技術報告(2部), 第340號, 1990.
- 5) 田村征史, 佐佐木眞徳, 岸田治夫, 伊藤泰郎, “三相交流電壓による오존生成 시스템に關する研究”, 第5回 日本오존協會年次研究講演會, 14, 1996.
- 6) C. Yamabe, K. Nakamura and K. Horii, 10th International Conference Gas Discharge and their Applications, p. 738, Swansea, 1992.
- 7) 村田隆昭, 沖田裕二, 石井 彰, 天野 厚, 西島 衛, “오존나이저の高濃度動作 特性”, 第5回 日本오존協會年次研究講演會, 21, 1996.
- 8) 山隈瑞樹, 禹仁成, 黃明煥, “沿面·코로나複合放電型反應器の特性, 靜電氣學會講演論文集”, 17, 1998.
- 9) T. Oda, R. Yamashita, I. Haga, T. Takahashi and S. Masuda, Decomposition of Fluorocarbon Contaminants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing, IEEE/IAS Ann. Meeting, pp. 1570~1574, 1992.
- 10) S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu and Y. Shibuya, A Ceramic-Based Ozonizer Using High-Frequency Discharge, IEEE Trans. on Industry Applications, IA-24, pp. 223~231, 1988.
- 11) 전춘생, “방전·고전압공학”, 동명사, 1998.
- 12) 北山二期, 八木俊憲, 石田捻郎, 後藤伸介, 江崎徳光, “圓筒多管式오존發生裝置の高効率化-空氣原料における短ギャップ·高壓力化の效果-”, 第5回 日本오존協會年次研究講演會, 22, 1996.