

Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관의 오존 발생 특성 연구

(A Study of Ozone Generation Characteristic using Ceramic Catalyst Tube of Ti-Si-Al)

조국희* · 김영배 · 이동훈

(Kook - Hee Cho · Young - Bae Kim · Dong - Hoon Lee)

요 약

본 논문은 비유전율이 100 이상으로 제작된 Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관에 전원 전압 4 ~ 6[kV], 구동 주파수 0.6 ~ 1.0[kHz]를 방전관 전극에 인가하여 오존 농도와 수율을 측정하였다. 측정 결과 구동 주파수 600[Hz], 유량 2[l/min], 동작 압력 1.6[atm], 방전관 주위 온도 20[°C]에서 산소 원료의 경우, 오존 발생 농도는 50 ~ 60[g/m³]이었고, 오존 발생 수율은 180[g/kWh]로 나타났다. 그리고 반응기 내부 온도 또는 유입 가스 온도가 낮을수록 오존 수율은 상승하였다.

Abstract

A novel ozonizer has been developed using a high frequency surface discharge and a high purity Ti-Si-Al ceramic catalyst as its dielectric component. A cylindrical thin compound ceramic catalyst in reactor is adhered to inside of the film-like outside electrode. And, when experiment condition are oxygen gas temperature of 20 [°C], inner reactor pressure of 1.6 atm 600[Hz] and flow rate of 2[l/min], the ozonizer can easily produce ozone concentration(50 ~ 60[g/m³] for oxygen) and power efficiency(180[g/kWh] for oxygen) without using a special enrichment means. At 2[l/min], 20[°C], 1.6[atm], 600[Hz] and 40[W], the result of simulation to gas temperature of reactor using general code Phoenics, the maximum temperature of reactor was 132[°C] in reactor. And, the result electric field simulation of Ti-Si-Al type reactor using general code Flux 2D, maximum electric field was 0.131E+08[V/m].

Key Words : Ozone, Ceramic, Discharge, Dielectric, Silent

1. 서 론

오존(O₃)은 강한 산화제로 오염된 수질, 공기의 처

리와 탈색, 살균 및 화학 합성 등에 사용되고 있다. 1970년대부터 각광받던 오존나이지어의 실용화 연구는 현재에도 활발히 이루어지고 있으며[1], 현재 연구의 경향은 고효율, 소형화 또는 대용량 오존나이지어의 개발 및 오존 발생 기구의 개발에 있으며, 그 중에서 오존나이지어의 성능 및 효율 향상은 방전 공간에서 내부 가스의 온도 상승을 억제하는 것이 핵심 연구 과제로 냉각 성능의 향상에 주력하고 있다. 또한 인가 에너지와 오존 생성과의 상관 상수를 데이터화하여 추세 경

* 주저자 : 한국전기연구원 전기물리그룹 선임연구원
Tel : 055-280-1577, Fax : 055-280-1490

E-mail : khcho@keri.re.kr
접수일자 : 2002년 9월 23일
1차심사 : 2002년 9월 30일
2차심사 : 2002년 11월 13일
심사완료 : 2002년 11월 15일

향을 예측하는 연구가 진행 중에 있는 실정이다[2][3]. 방전 공간의 가스 온도 등은 오존 생성에 중요한 변수이다. 하지만 이러한 오존 생성의 중요 변수의 실험 및 검토는 매우 미약한 실정이다[4]. 그리고 세라믹이 내부 전극 표면에 코팅된 방전관의 경우 표면 온도는 방전 공간의 가스 온도와 오존의 생성에 영향을 주므로 오존 생성의 검토에 필수적 사항이라 할 수 있다 [5][6]. 또한, 성분 및 조도는 절연 신뢰성의 평가에 매우 중요하다. 본 논문은 소형화된 동축형 세라믹 촉매 방전관으로 다양한 파라미터에 따른 오존 생성 농도와 오존 생성 수율과의 관계에 대해서 조사하고, 이러한 실험 결과의 상호 비교를 통해 Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관의 특성을 조사하였다[7][8].

2. 실험

2.1. 실험 장치

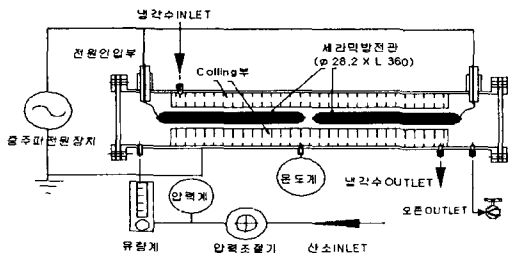


그림 1. 실험 장치의 개략도.
Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

그림 1은 Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관의 오존 발생 특성을 조사하기 위한 실험 장치의 개략도이다. 원료 가스는 산소를 사용하였고, 주파수 및 교류전압 인가하였을 경우, 생성되는 오존의 농도를 측정하고, 수율을 계산하여 최적 오존 발생 조건을 도출하였다. 방전 공간은 원료 가스가 균일하게 공급되도록 구성하였으며, 방전은 무성 방전의 형태이다. 유량, 방전 전력, 가스 압력 및 온도가 세라믹 방전관의 오존 생성에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

2.2. 전원 파형

조명 · 전기설비학회논문지 제16권 제6호, 2002년 11월

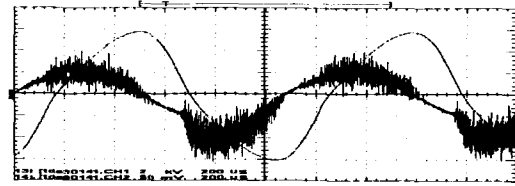


그림 2. 전원의 전압, 전류 파형.
Fig. 2. Voltage and current wave of source.

그림 2는 본 실험에 사용된 무성 방전용 전원 장치 1000[Hz]에서 전압 및 전류 파형을 측정한 것이다. 정현파 파형의 1 주기에 방전 구간과 휴지 구간이 나타나는 것을 볼 수 있는데, 방전 전류는 정부 전압이 최대 지점에 이를 때까지 흐르다가 전압이 최대 지점에서 하강하면서 전류는 대폭 줄어드는 특징을 가진다. 즉 휴지 기간의 단축은 오존 생성에 큰 영향을 미치게 한다. 그리고 전극간의 방전 에너지를 얻은 전자는 스트리머 형태로 성장하여 전극간을 교락하고, 스트리머 내에 존재되어 있는 전하는 유전체 표면에 집적된다. 이후의 교락으로 인한 전계는 순간적으로 약화되어, 결국에 스트리머가 소멸하게 된다. 이 과정에서 오존은 전압과 주파수에 의해 농도와 수율이 결정된다.

2.3. 세라믹 분석



그림 3 세라믹 촉매 표면의 주사 현미경 사진.
Fig. 3. SEM image of Ceramic Catalyst surface.

그림 3은 Ti-Si-Al 세라믹 표면을 SEM으로 분석한 결과이다. Ti-Si-Al는 비유전율(ϵ_r)이 약 100 이상으로 내부 전극의 상부에 위치한다. 물질의 성분은 Si(45%), Ti(24%), Al(14%)로 유리질($\epsilon_r=5$) 방전관보다 유전 및 절연 특성이 우수하다. 또한 방전시 유전체 표면의 열적 소모는 700[μ m] 정도의 얇은 고유전율인 Ti-Si-Al를 사용함으로써 유전체 표면에서 방전 에너지의 열적 소모를 줄일 수 있고, 그 결과 오존 생성

효율은 증가된다. 이러한 원리에 의해 Ti-Si-Al 세라믹 방전관을 제작하여 실험하였다.

일반적으로 오존 형성 과정은 크게 3 단계로 나누어 볼 수 있다. 첫째로, 산소 분해 단계로 산소의 분해 즉, 전리의 과정으로 에너지가 계속 유입되는 영역에서 전극간의 강한 전계 에너지를 가지는 전자에 의해 산소(O₂)의 파괴가 일어난다. 둘째로, 에너지가 감소하는 구간으로 산소와 오존의 생성이 일어나고, 셋째로, 전원의 휴지 기간 즉, 산소(O₂) 분자를 충분히 여기 혹은 전리를 시키지 못하는 암류 구간과 가스 배기 이후의 저에너지 구간의 경우로 오존의 분해 즉, 산소의 환원이 일어난다. 통상 이 시간은 수 [ms] 이상으로 생성과 분해가 반복된다는 보고가 있다. 그리고 미소 갭 방전에서는 화학적인 반응 계수가 가스의 온도에 강하게 의존하므로 방전 시간과 파형의 형태와 주기는 매우 중요한 변수이다. 또한, 가스의 유량과 속도, 압력도 중요한 변수이고, 각각의 경우에 있어 오존 발생 특성은 많은 차이점을 가진다.

3. 결과 및 고찰

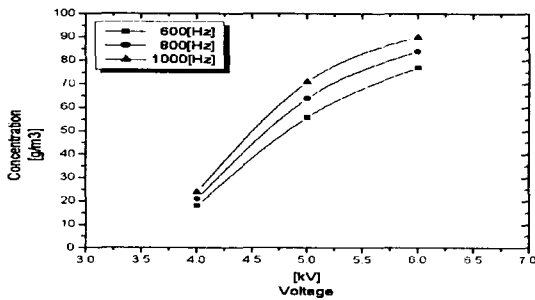


그림 4. 전압에 따른 오존 농도 측정, 2[l/min]
Fig. 4. Ozone concentration to voltage at 2[l/min]

그림 4는 20[°C], 1.6[atm], 2[l/min], 600 ~ 1000 [Hz]에서 전압 증가에 따른 오존 생성 농도를 나타낸 그래프이다. 전압이 증가함에 따라 오존 생성 농도가 증가하였고, 그 증가 곡선의 기울기는 포화 곡선의 경향을 보였다. 주파수에 따른 오존 생성 농도는 단위 면적당 인가 소비 전력이 높은 1000[Hz]의 경우가 오존 생성 농도가 더욱 증가하였다.

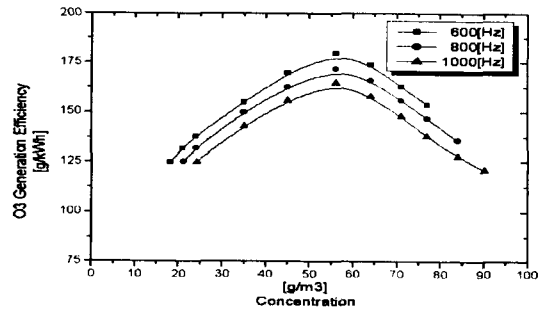


그림 5. 오존 생성 농도와 수율의 관계, 2[l/min]
Fig. 5. Ozone efficiency to Ozone concentration at 2[l/min]

그림 5는 그림 4의 조건에서 오존 생성 농도와 발생 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다. 주파수가 1000[Hz]인 경우 오존 생성 농도는 높지만, 상대적인 에너지 효율 측면에서 보면, 역으로 주파수가 낮은 600[Hz]가 더욱 우수한 결과가 나왔다. 이는 주파수 또는 인가 전압이 높으면 방전 에너지가 오존 생성보다는 오존의 열적 파괴로 동작하기 때문이다. 최대 수율은 180[g/kWh]로, 통상 50 ~ 200[g/kWh] 반응기의 최상의 결과와 대동소이하게 나타났다.

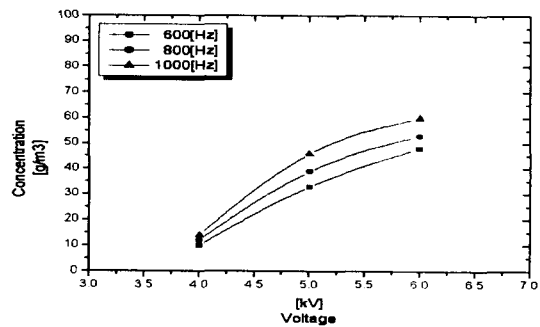


그림 6. 전압에 따른 오존 농도 측정, 4[l/min]
Fig. 6. Ozone concentration to voltage at 4[l/min]

그림 6은 20[°C], 1.6[atm], 4[l/min], 600 ~ 1000 [Hz]에서 인가 전압의 증가에 따른 오존 생성 농도를 나타낸 그래프이다. 그림 4의 그래프와 같은 경향을 나타내고 있다. 오존 생성 농도를 살펴보면, 방전관 유입 가스 유량에 비례적이지 않으므로 어떠한 최적 조건이 존재할 것이라고 판단할 수 있다.

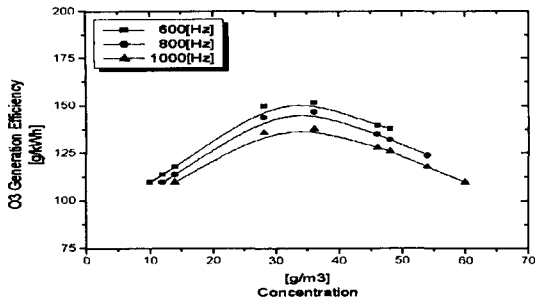


그림 7. 주파수에 따른 오존 생성 농도와 수율의 관계, 4(l/min)
Fig. 7. Ozone efficiency to Ozone concentration at 4(l/min)

그림 7은 그림 6의 조건에서 오존 생성 농도와 발생 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다. 주파수가 1000[Hz]인 경우 오존의 생성 농도는 높지만, 상대적인 에너지 효율 측면에서 보면, 역으로 주파수가 낮은 600[Hz]가 더욱 우수한 결과가 나왔다. 그러나 앞의 실험 5의 결과보다는 확연히 에너지 효율이 줄어드는 경향을 가짐을 보이고 있다.

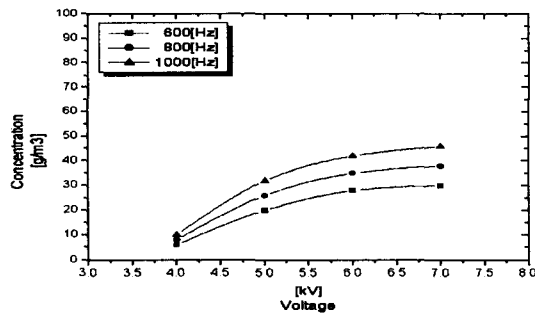


그림 8. 전압에 따른 오존 농도 측정, 6(l/min).
Fig. 8. Ozone concentration to voltage at 6(l/min)

그림 8은 20[°C], 1.6[atm], 6(l/min), 600~1000[Hz]에서 인가 전압의 증가에 따른 오존 생성 농도를 나타낸 그래프이다. 그림 8은 그림 6과 같이 유량 증가 시 인가 전압에 따른 오존 생성 농도는 상대적으로 줄어드는 경향을 보이고 있으며, 인가 전압을 계속 증가하면 오존 생성 농도는 포화 곡선의 경향을 보였다. 이는 오존 발생 효율 측면에서 적정 유량까지는 인가 가스가 절연물의 성질로 동작하여 오존 생성에 도움이 되지 못하지만 인가 전압을 증가시킬 경우 방전관

조명 · 전기설비학회논문지 제16권 제6호, 2002년 11월

내부의 임피던스가 낮아짐과 동시에 방전이 용이해져 다시 오존 발생 및 수율이 증가하는 현상을 보이기 때문에 사료된다.

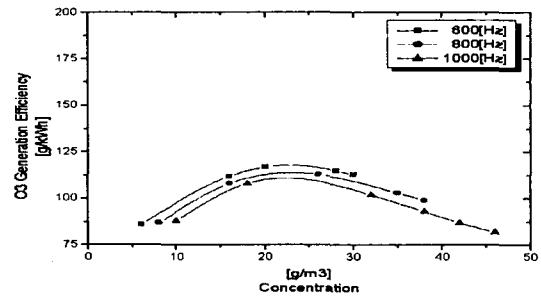


그림 9. 주파수에 따른 오존 생성 농도와 수율의 관계, 6 (l/min)
Fig. 9. Ozone efficiency to Ozone concentration at 6(l/min)

그림 9는 그림 8의 조건에서 오존 생성 농도와 오존 발생 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다. 유량이 그림 4의 조건보다 증가하면서 확연히 에너지당 오존 생성 수율이 줄어드는 경향을 보이고 있으며, 오존 발생 수율이 유입 유량에 비례적이지 않음을 확인할 수 있다.

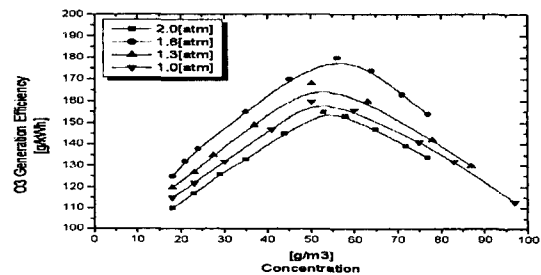


그림 10. 입력에 따른 오존 생성 농도와 수율의 관계, 2(l/min)
Fig. 10. Ozone efficiency to Ozone concentration by pressure transformation at 2(l/min)

그림 10은 그림 5의 최대 오존 생성 수율의 조건에서, 압력을 변화에 따른 오존 생성 농도와 오존 생성 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다. 측정 결과 1.6[atm]에서 최대 오존 생성 수율이 기록되었고, 1.6[atm] 이하에서 오존 생성 수율은 완만한 감소를 나타내었지만, 압력이 1.6[atm] 이상에서는 오존 발생

수율이 급히 감소되는 특성을 보였다.

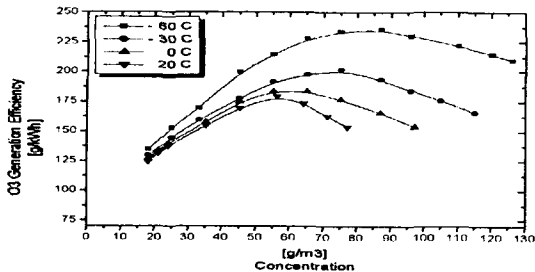


그림 11. 온도에 따른 오존 생성 농도와 수율의 관계, 2(l/min)
Fig. 11. Ozone efficiency to Ozone concentration by temperature transformation at 2(l/min)

그림 11는 그림 5의 최대 오존 생성 수율 조건에서 인가 가스의 온도 변화에 따른 오존 생성 농도와 오존 생성 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다. 유입 가스 온도가 감소하면, 오존 생성 수율이 급히 증가하는 특징을 보였다.

- 60[°C]에서 최대 오존 생성 수율은 236[g/kWh]로 측정이 되었다.

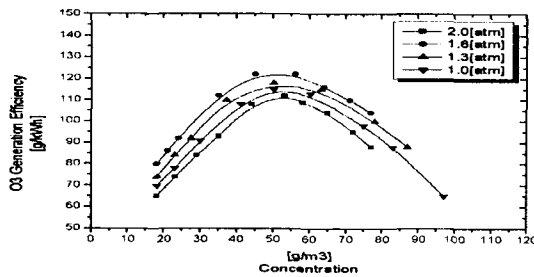


그림 12. 압력에 따른 오존 생성 농도와 수율의 관계, 2(l/min)
Fig. 12. Ozone efficiency to Ozone concentration by pressure transformation at 2(l/min)

그림 12는 앞의 실험 10과 같은 실험 조건에서, 유리질(Si) 방전관 형태에서의 오존 생성 농도와 오존 생성 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다. 압력에 따른 반응기의 최대 오존 생성 수율은 1.6[atm]의 조건에서 122[g/kWh]로 측정되었고, 이는 그림 10에서 측정된 1.6[atm]에서 측정된 최대 오존 생성 수율 180[g/kWh] 보다 56[g/kWh] 정도 낮은 값이다. 즉,

Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관이 일반 유리질 형태의 방전관보다 우수하다고 사료된다.

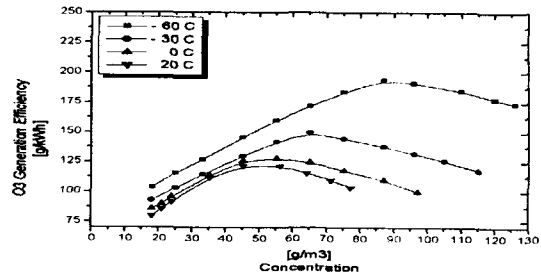


그림 13. 온도에 따른 오존 생성 농도와 수율의 관계, 2(l/min)
Fig. 13. Simulation of ozone efficiency to ozone concentration by temperature transformation at 2(l/min)

그림 13은 앞의 실험 11과 같은 실험 조건에 유리질(Si) 방전관의 형태에서 오존 발생 수율을 측정된 결과이다. 온도에 따른 방전관 최대 오존 생성 수율은 - 60[°C]에서 194[g/kWh]로 측정되었고, 이 값은 그림 11에서 측정된 최대 오존 생성 수율 236[g/kWh] 보다 42[g/kWh] 정도 낮은 값이다. 이는 앞서 밝힌 바와 같이 유리질의 유전율보다 높은 Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관이 오존 생성 수율 상승에 영향을 주고 있음을 다시 한 번 나타낸 것이라 사료된다.

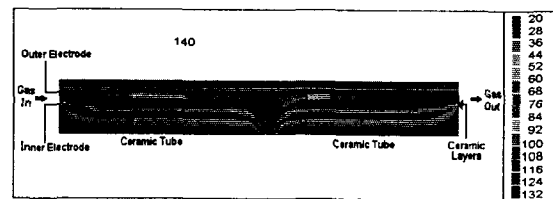


그림 14. 방전관 내부 가스 온도 변화 시뮬레이션.
2(l/min), 20(°C), 1.6(atm), 600(Hz), 40(W)
Fig. 14. Simulation to gas temperature transformation in reactor. At 2(l/min), 20(°C), 1.6(atm), 600(Hz), 40(W)

그림 14는 그림 5의 그래프에서 최대 오존 생성 효율을 나타내는 지점의 실험 조건에서 방전관 내부 산소 가스의 온도 변화를 상용 코드인 피닉스를 이용하여 시뮬레이션한 결과이다. 이 때 방전 전력은 40[W]

이다. 시뮬레이션 결과 초기 인입 가스의 온도 20[°C]가 방전관 출구부에서 최대 132[°C]까지 내부 방전 구간 온도가 상승하고 있음을 알 수 있다. 방전관 내부 온도는 낮을수록 오존의 생성과 유지에 도움이 되므로 오존 생성 수율을 높이기 위해 방전관의 냉각을 고려함이 필요하다고 사료된다.

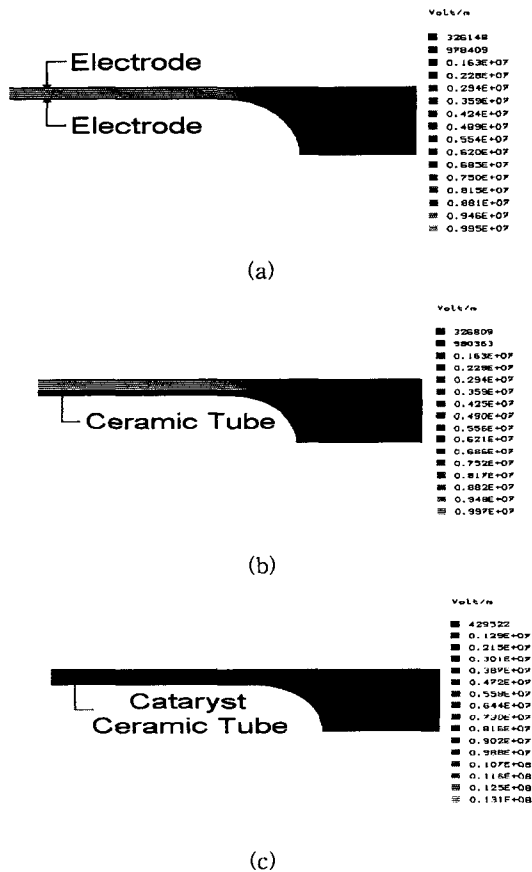


그림 15. 전압에 따른 전계 시뮬레이션
 (a) 전극간의 전계 해석
 (b) 유리질(Si) 방전관의 전계 해석
 (c) Ti-Si-Al형 방전관의 전계 해석

Fig. 15. Electric field simulation to voltage
 (a) Electric field simulation of a electrodes space
 (b) Electric field simulation of quartz reactor
 (c) Electric field simulation of Ti-Si-Al reactor

그림 15의 (a), (b), (c)는 극간에 10[kV]의 전압을 인가한 경우로서 방전관 내부의 방전 공간의 전계를

상용 코드인 Flux 2D를 이용하여 시뮬레이션한 결과이다. 그림 15 (a)는 유전체 구조물이 전극 사이 존재하지 않을 경우, 전극간 거리가 1[mm]일 경우의 극간 전계를 해석한결과이고, 그림 15 (b)는 유리질(Si) 형태의 유전체가 전극 표면에 부착된 경우 방전관 내부의 전극간 전계를 해석한 결과이며, 그림 15 (c)는 Ti-Si-Al 세라믹이 전극면에 부착된 경우 방전관 내부의 전계를 해석한 결과이다. 그림 15 (c)의 최대 전계(0.131E+08[V/m])가 그림 15 (b)의 최대 전계(0.997E+07[V/m])보다 높게 나타나고 있어, 방전 개시 전압이 상당히 낮아지게 됨을 알 수 있다. 즉, Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 구조는 오존 생성 농도 및 오존 생성 수율 상승에 도움이 될 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 Ti-Si-Al형 세라믹 촉매 방전관 오존 발생 특성 연구 결과 주파수가 1000[Hz]인 경우 오존 농도는 높았다. 그러나 에너지 효율 측면에서는 역으로 주파수가 낮은 600[Hz]가 더욱 우수한 결과가 나왔다. 600 Hz의 조건에서 유량이 2[l/min], 1.6[atm]일 때, 최대 오존 생성 수율이 나타났고, 여기에서 Ti-Si-Al 세라믹 방전관의 온도를 - 60[°C]로 유지하면 최대 오존 생성 수율이 유리질 방전관보다 약 42[g/kWh] 높게 나타났다. 또한, 20[°C], 1.6[atm], 2[l/min]의 압력에서 Ti-Si-Al 방전관의 최대 오존 생성 수율은 유리질 방전관보다 약 56[g/kWh] 높게 측정되었다. 즉, 유리질의 유전율보다 20배 정도 높은 Ti-Si-Al 세라믹 방전관을 사용함으로써 오존 생성 수율의 상승을 가져올 수 있었으며, 이는 방전관의 방전 동작이 공기캡과 유전체층의 직렬 콘덴서의 구동 형태로 이 두 유전체 부분의 부하 분담 측면에서 보면, 유전체층을 이용하는 방전관의 방전에서 얇으면서도 고유전율을 가지는 재료를 무성 방전의 방전관으로 사용함으로써 유전체 표면에서 소모되는 방전 에너지의 열적 소모를 줄일 수 있기 때문으로 사료되며, 그 결과 오존 생성 수율이 증가되는 것으로 판단된다. 이상과 같은 결과들에 의해 Ti-Si-Al 세라믹 방전관은 고효율 오존 발생기로 사용이 가능하다고 사료된다.

References

- (1) 조국희, 김영배, 이형호, "전력 밀도 변화에 따른 오존 발생 특성", 대한전기학회 춘계학술발표회 논문집, p. 196, 2001.
- (2) 岸田 治夫, "放電重量法によるオゾン生成の高効率化", T.IEE Japan, Vol. 117-A, No. 11, p. 1103, 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", 静電気學會誌, Vol. 7, p. 142, 1993.
- (4) M. B. Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", Ozone Science and Engineering, Vol. 19, 1997.
- (5) H. K. Joo, M. S. Jeon, and T. K. Lee, "Photocatalysts : Theory and Its Application", J. of Korean Soc. of Environmental. Eng., Vol. 21, No. 6, p. 1231, 1999.
- (6) H. S. Lee, D. H. Lee, and J. Y. Park, "Removal Characteristics of Nitrogen Oxide in Electromagnetic Catalytic Plasma Reactor", J. of KIEME(in Korea). Vol. 15, No. 7, p. 640, 2002.
- (7) 정병석, 신동석, 윤성희, 김병호, "MCD법에 의한 강유전성 SrBiTaO(SBT) 박막의 제조 및 후열처리 효과에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, 11권, 3호, p. 2296, 1998.
- (8) 이희영, 남효덕, 조경호, 우동찬, "BaTiO₃ 세라믹스의 절연 파괴거동에 미치는 기공의 크기와 기공율의 영향", 전기전자재료학회 논문지, 10권, 3호, p. 1896, 1997.

◇저자소개◇

조 국 희 (趙國熙)

1960년 1월 13일생. 1987년 숭실대 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 한국전기연구원 산업전기연구단 전기물리 연구그룹 선임연구원.

김 영 배 (金光和)

1957년 2월 2일생. 1978년 부산공전 전기공학과 졸업. 현재 한국전기연구원 산업전기연구단 신전력기기 연구그룹 선임연구원.

이 동 훈 (李東勳)

1972년 4월 7일생. 1998년 경남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2002년 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정. 현재 한국전기연구원 산업전기연구단 신전력기기 연구그룹 위촉연구원.