

## 오존발생기의 온도에 관한 연구

김영배\*, 조 국희, 최 문기, 이 형호  
한국전기연구원

## A Study on Temperature of Ozonizer

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

**Abstract** - A comprehensive model of ozone generation in dielectric barrier discharges is presented. The model combines the physical processes in the microdischarges with the chemistry of ozone formation. It is based on an extensive reaction scheme including the major electronic and ionic processes. The importance of excited atomic and molecular states is demonstrated. Theoretical limits are given for the ozone production efficiency and the attainable ozone concentration. The most important parameters influencing the performance of ozonizers are identified.

## 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 오존나이저 연구가 지금까지 활성화되고 있다[1][2]. 현재는 고효율, 소형화, 대용량 오조나이저의 개발 및 오존발생기구의 연구를 추진하고 있으며, 그 중에서 오조나이저의 성능향상 및 효율은 단적으로 방전공간의 온도상승 억제가 주 원인으로 냉각 성능의 향상에 주력하고 있다[3][4]. 방전공간의 가스 온도는, 오존생성기구의 검토가 매우 중요하지만 그런 보고는 매우 미약하므로 동축원통식의 양면 냉각형 오조나이저의 가스온도에 대해서 상세히 조사할 필요가 있다 [5][6][7]. 본 논문은 금속전극에서 불 때 냉각되어 있는 단면냉각형의 동축형 오조나이저의 파이렉스 유리 방전관의 온도에 대해서 조사를 하였다. 유리관의 온도는 방전공간의 가스온도에 반영되므로 오존생성 검토에 필수적이라 할 수 있으며, 유리관 온도는 절연신뢰성의 평가에도 매우 중요하다. 여기서는 균일발열 모델의 열전도 방정식에서 유리방전관의 시간적 과도온도를 계산하였고, 실용적인 동작조건에서 산소원료 오조나이저의 유리온도를 측정하였다. 또한 원료가스의 유량, 방전전력(밀도), 가스압력 및 냉각수 온도가 유리 온도에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

## 2. 본 론

## 2.1 오존발생기의 온도분포

## 2.1.1 오존형성의 시간과 공간

오존형성은 보통 2단계 과정으로 미소방전내에서 전자에 의해  $O_2$  분자가 먼저 분해( $e + O_2 \rightarrow 2O + e$ )되고, 바로 오존 형성을 위해 3개의 물질이 반응( $e + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ )한다. 여기서, M은 제 3의 물질로서 O,  $O_2$  or  $O_3$ 이다. 첫 번째 반응은 O 형성을 위한 시간 폭이 매우 짧으며 전류 폴스 폭은  $\tau_1 = 2[ns]$ 이다. 전류펄스의 지속시간은 그림 1과 같이 전류에 의한 E/n 폴스의 파미

$$\text{경사에 의해 주로 결정된다.}$$

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

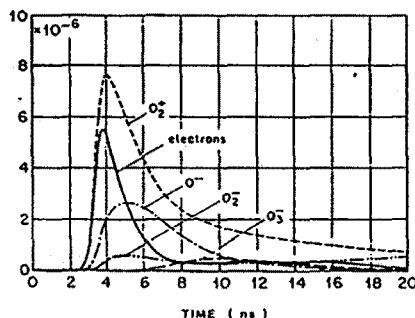
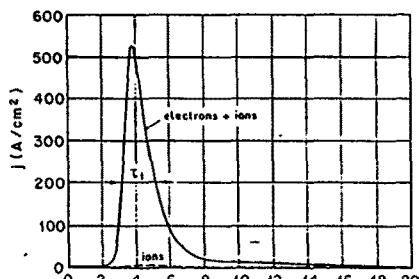
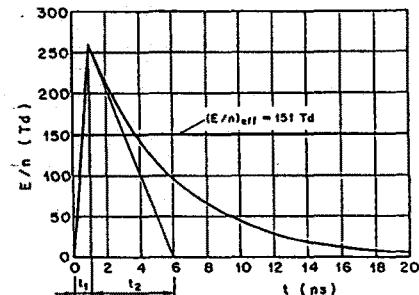


그림 1. 미소방전의 전기적인 성질

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  $\rho_1$ 과  $\rho_2$ 는 전리와 부착을 위한 비율 계수이며 주로 E/n에 의존한다.  
 2번째 반응에서 오존의 형성은 시상수에 의해 특성화 할 수 있다.

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

오존농도는 원자 O농도 즉, 반경  $R=100\text{ }\mu\text{m}$ 의 미소방전체적으로 초기에는 같은 구조적인 분포를 갖는다. 그것은 분산 시상수로서 후미 방향으로 분산된다.

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

여기서 D는  $0.2\text{cm}^2/\text{s}$ 로서 산소분자내의 오존 분산계수이다. 따라서 다음과 같은 관계가 성립됨을 알 수 있다.

O원자 생성시간 < 오존 형성시간 < 오존 분해시간

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

이와 같이 오존생성은 오존분해과정을 고려하지 않으면  $10[\mu\text{s}]$ 내에 이루어짐을 알 수 있다. 방전캡을 통과해서 이동하는 1개의 오소는 전형적인 오조나이저 방전에서 수백개의 미소방전의 일어난다. 미소방전에 의해 생성되는 국부적인 오존농도는 같은 체적내에서 일어나고 다음 미소방전이 일어나기 전에 후미에서 분산되는 것이다.

### 2.1.2 유전체인 유리의 온도

금속전극의 온도  $T_w$ 는 냉각수로 냉각되어 있는 단면 냉각형 오조나이저의 방전캡 방전전력밀도 D가 투입된, 균일발열된 것으로 가정한 방전공간의 온도분포의 시간적 변화  $\theta$ 를 열전도 방정식으로 구할 수 있다. 열전도의 기초방정식은 아래와 같이 표기된다.

$$\partial \theta / \partial t = k \cdot \partial^2 \theta / \rho \cdot s \cdot \partial x^2 + g / \rho \cdot s$$

여기서,  $\theta$ : 온도 [ $^\circ\text{C}$ ],  $t$ : 시간 [sec],  $x$ : 금속전극의 좌표를 0으로 한 방전캡 방향의 위치 [m],  $g$ : 일열 [ $\text{W}/\text{m}^2$ ], 방전면 밀도 [ $\text{W}/\text{m}^2$ ],  $\rho$ : 가스밀도 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],  $s$ : 비열 [ $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{k}$ ],  $k$ : 가스의 열전도율 [ $\text{W}/\text{m} \cdot \text{k}$ ],  $d$ : 방전캡 길이,  $T_w$ : 냉각수온도이다. 위의 식으로 가스온도상승의 시간적 과도해를 수치해석 기법으로 구 할 수 있다.

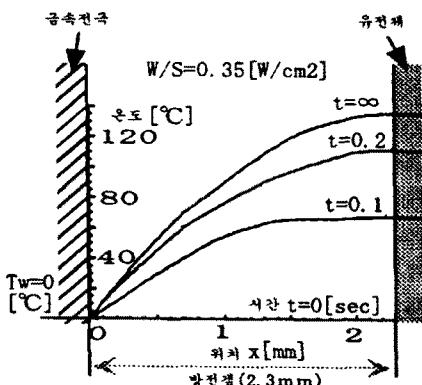


그림 2. 방전공간의 과도온도 분포

그림 2는 방전이 투입되어 있는 캡간의 온도분포의 과도응답의 계산결과의 일 예이다. 오존방전관에 흐르는 원료가스는 산소이며, 시간  $t=0$ 의 가스온도(오존방전관의 입구 가스온도)는 금속방전관의 냉각수 온도  $T_w$ 와 같다. 본 논문에서 대상으로 하고 있는 오존방전관은 단면냉각형이며, 금속전극에서 볼 때 수냉, 유전체는 단열되어 있다. 여기서, 유전체인 유리관의 온도는 유리 두께방향으로 일정하며,  $x=d$ 로 가스 온도치와 같다고 할 수 있다. 방전캡에서는 원료가스가 흐르고 있지만 유리방전관의 가스가 흐르는 방향의 가스 입구부터 진행되는 온도분포는 온도의 과도해 시간  $t$ 가 변화한다. 이와 같이 가스유량  $Q$ (단위시간당의 대기압 환산 가스용량), 가스압력  $P$ (절대압력), 캡길이  $d$ , 방전관의 직경  $\phi$ 라 하면, 방전부에서 가스 유속  $v = Q/\pi \cdot \phi \cdot d \cdot P$ 가 된다. 시간  $t=0$ 에서 방전부에 유입된 가스가 흐르는 방향의 위치  $y$ 로 도달하는 시간  $t = \pi \cdot \phi \cdot d \cdot P \cdot y/Q$ 가 된다.

이 변화에서 구해진 온도는 측정치와 30[%]정도 낮으므로 정확하지는 않지만 간략적인 유전체 유리온도는 예측할 수 있다. 유리관 온도는 이와 같은 실험조건에서 가스 유량  $Q$ 에 영향을 미치지만 가스의 잔재시간  $t$ 로 결정하여 표기할 수 있다.

### 2.1.3 가스온도의 영향

미소방전 캡에서 화학적인 반응의 비율계수는 가스온도에 강하게 의존한다. 그러므로 미소방전 캡에서 화학적인 반응이 일어나는 시간( $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$ )의 온도를 아는 것은 필수적이다. 초기에 분해과정에서 에너지가 80[%] 소비되고, 20[%]는 다른 여러 상태의 에너지로 남으며, 이 에너지의 일부분은 운동에너지로 나타난다. 문제는 온도가 급격히 올라가며 오존형성을 하는데 수  $\mu\text{s}$ 이다. 방전캡에서 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  $J_1 \approx 2 \times 10^{-2} \text{J}/\text{cm}^3$ ,  $\rho = 1.3 \times 10^{-3} \text{g}/\text{cm}^3$ ,  $C_p = 0.92 \text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ 이므로  $\Delta T_c < 11 \text{K}$ 이다.

방전캡에서 평균가스온도는 전적으로 반응기구에 의존한다. 오조나이저의 전형적인 좁은 방전길이의 정적인 온도분포에 영향을 미친다. 평균온도 상승은 캡내의 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 냉각일 때 33[%], 양쪽면을 냉각시킬 때는 8.5[%]로 줄어든다.  $(1-\eta)$ 는 오존형성이 가스의 열로 소비되지 않은 에너지의 양을 나타낸다. 이것은 금속전극의 온도를 줄이며, 유리 유전체는 무시할 수 있다. 만약,  $T_w$ 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

실험에 사용된 동축원통형의 양면냉각형 오존방전관의 구조를 그림 3에 나타내었다.

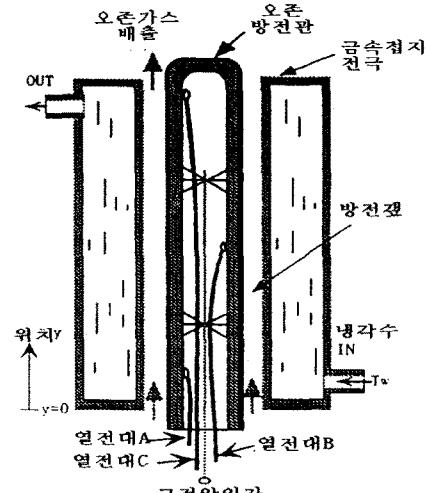


그림 3. 오존방전관의 구조

금속전극은 냉각수 온도  $T_w$ 에 의해 냉각되어 있다. 원통 유리관의 두께는 1.5[mm], 내경 65[mm], 방전 유효길이 700[mm]이다. 유리온도를 측정하기 위해 열전대는 방전부 입구부터 가스가 흐르는 방향의 위치  $y$ 는 100[mm], 350[mm], 600[mm]에 설치하였다. 열전대는 유리방전관 내측에 밀착시켰고, 온도가 정상치에 오르는 것을 확인한 후 측정하였다.

### 2.3 실험결과

그림 4는 가스유량을 변화시켜 위치에 따라 유리 온도를 측정한 결과이다.

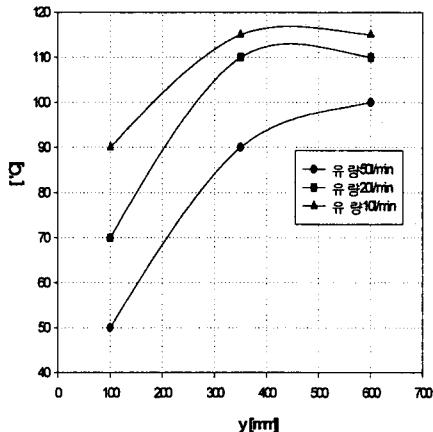


그림 4. 유리관의 위치와 온도

유리온도는 유량이 적을수록 높은 온도치가 측정되었고, 출구방향이 가까울수록 높은 온도를 나타냈는데 유량이 적을때는 포화상태로 나타났다. 이 때 측정조건은 1기압, 방전전력 350[W], 냉각수 온도는 10[°C]이다.

그림 5는 방전전력과 가스압력을 변화시켜 유리 온도를 측정한 결과이다.

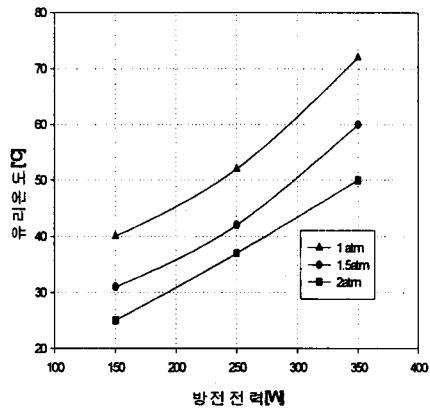


그림 5. 방전전력, 가스압력과 유리온도

유리온도는 방전전력이 클수록, 압력이 낮을수록 높은 온도가 측정되었다. 이 때 조건은 측정위치가 600[mm], 유량 20[l/min], 냉각수 온도는 10[°C]이다.

그림 6은 냉각수 온도와 유리온도를 나타내었다.

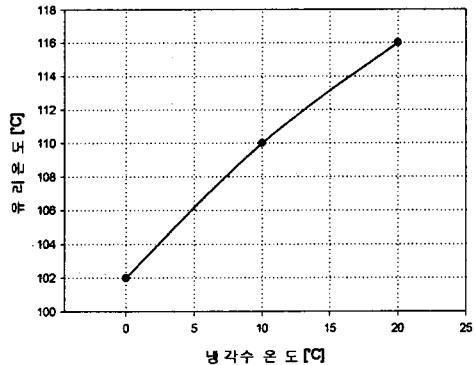


그림 6. 냉각수 온도와 유리관 온도

그림과 같이 냉각수온도가 상승함에 따라 유리온도도 증가하였다. 이 때 조건은 측정위치가 600[mm], 1기압, 유량 20[l/min], 방전전력 350[W]이다.

### 3. 결 론

고농도/고효율의 오존을 생성하는데 미치는 영향은 원료가스, 전극구조, 습도 및 온도 등이 있으나 본 논문에서는 온도에 대하여 실험 및 연구를 통해 결과를 도출하였다.

- ① 유리온도는 유량이 적을수록 높은 온도치가 측정되었고, 출구방향이 가까울수록 높은 온도를 나타했는데 유량이 적을때는 포화상태로 나타났다.
- ② 유리온도는 방전전력이 클수록, 압력이 낮을수록 높은 온도가 측정되었다.
- ③ 냉각수온도가 상승함에 따라 유리온도도 증가하였다.

### (참 고 문 헌)

- [1] 조국희, 이형호, 이광식, "오존발생기를 이용한 고도정수 처리기술 동향 및 전망", 한국조명·전기설비학회 학술발표회 논문집, pp.242 ~ 244, 1998
- [2] 김영배, 조국희, 이형호, "오존발생시스템 설계와 그 용융", 한국청정기술학회 춘계학술발표회 논문초록집, A-14, pp. 79-82, 1999. 5. 14
- [3] 服部 仁, "オゾン生成における放電の重疊効果", T.IEE Japan, Vol.112-A, No.1, pp.41 ~ 46, 1992
- [4] 岸田 治夫, "放電重疊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
- [5] 井 關昇, "オゾナラ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
- [6] R. Peyroux, "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
- [7] Moo Been Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", Ozone Science and Engineering, Vol.19, pp.241 ~ 254, 1997