マイクロギャップ無声放電による高濃度オゾン生成

正員 石岡 久道 (富士電機株式会社)
 正員 虎口 信 (株式会社富士電機総合研究所)
 非会員 西井 秀明 (富士エフケーイー株式会社)
 正員 山部 長兵衛 (佐賀大学)

High concentration ozone generation by micro gap silent discharge

Hisamichi Ishioka, Member (Fuji Electric Co.,Ltd.)

Makoto Toraguchi, Member (Fuji Electric Co.R&D.,Ltd.)

Hideaki Nishii, non-Member (Fuji FKE Co.,Ltd.)

Chobei Yamabe, Member (Saga University)

High concentration ozone formation due to the micro gap silent discharge by using cylinder ozone generator which has a glass lining ground electrode and direct cooling type high voltage electrode is discussed. The cooling efficiency of the electrode is high and effective to prevent heat decomposition of ozone. Micro gap ozone generating tube of an discharge gap length of 0.15mm was produced by improvement of the manufacture technology. We confirmed that the discharge gap length is maintained 0.15 mm by measuring a size of electrodes and discharge power versus peak voltage. Discharge maintain voltage is proportional to gas pressure product discharge gap length. Ozone concentration obtained using the micro gap electrode is about 300g/Nm³ at the power density W/S (discharge power / discharge area) of 0.3 watt/cm². This is the same level as the characteristic of the parallel plane electrode with ceramic.

キーワード：マイクロギャップ、無声放電、高濃度オゾン

Keywords : micro gap, silent discharge, high concentration ozone

1. はじめに

近年、水道水源の富栄養化に伴う上水のかび臭と塩素消毒によるトリハロメタンの生成が問題となっている。上水処理分野では、強力な酸化力を有するオゾンを利用した高度処理技術開発により、オゾンがかび臭やトリハロメタン前駆物質などを効果的に除去できることが確認されている⁽¹⁾。また下水処理や産業排水処理分野では、色度除去・消毒などを目的として、オゾン処理の研究が行なわれている⁽²⁾。さらに大量の塩素を必要とするパルプ漂白処理分野でも、オゾン処理が導入されつつある⁽³⁾。このように環境保全のためにオゾン処理が有効であることは、周知である。ところがオゾンの設備コストおよびランニングコストが高いため、本格的な導入には至っていない。オゾン処理技術が普及、定着するためには、処理の効率化とともに、オゾ

ン処理設備の小型化・低コスト化が必要である。オゾン処理設備の小型化・低コスト化の一つに、オゾンの高濃度化がある。高濃度化によってオゾン発生管の本数が減り、また原料ガス量が少なくて済むので、本体や周辺機器が小型化できる利点がある。

オゾンを工業的規模で発生させるには、無声放電を用いる方法が一般的である⁽⁴⁾。この無声放電方式は 100 年以上の歴史があるにもかかわらず、装置の基本構造やオゾン発生特性はあまり変わっていない。高濃度オゾンを発生するためには、電極の冷却や放電ギャップ長を狭くすることが有効と言われている⁽⁵⁾。ところが従来のガラス管を用いた円筒電極は電極の製造や加工性の問題から、電極の直接冷却や 0.5mm 程度の短ギャップを実現することは困難である。そのため円筒電極オゾナイザでは、最高オゾン濃度が 200g/Nm³ 以下に制限されていた。最近では、セラミック製の

平行平板電極を用いて放電ギャップ長を 0.1mm レベルまで狭くし、オゾン濃度 $300\text{g}/\text{Nm}^3$ が得られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

ガラスは耐電圧が高いこと、安価な材料であること、製造が容易であることなどから、オゾナイザ用誘電体として適している。筆者らは、ステンレス電極の内面にガラスを加熱融着するガラスライニング技術を開発し、円筒電極の放電ギャップ長を 0.15mm レベルまで狭くしたマイクロギャップ電極を試作した。最高オゾン濃度は $300\text{g}/\text{Nm}^3$ を超え、同等の放電ギャップ長を持つ平行平板電極と同等であったので報告する。

2. 実験装置

〈2・1〉 オゾナイザの構成 図1は、実験に用いた酸素オゾナイザの系統図である。オゾン発生管は 1 本ものの同軸円筒形であり、長さ約 1m、直径約 8cm である。電極構成は外側にガラスライニング接地電極、内側にステンレス製の高電圧電極が配置され、電極間の放電ギャップに酸素ガスを流しながら交流高電圧を印加すると、無声放電が生じてオゾンが生成する。放電ギャップ長は最小約 0.15mm であり、これをマイクロギャップと呼ぶ。

電源は、高周波インバーターと昇圧トランスからなる。定格周波数は最大 5000Hz、ピーク電圧は最大 8000V であり、おのおの独立に制御可能である。原料酸素は液体酸素（日本酸素：ELF60）を気化して供給し、酸素流量はマスフローコントローラ（ユニット：UFC3020）で制御した。オゾン濃度は紫外線吸収式のオゾン濃度計（荏原実業：EG500）で測定し、濃度計内部で標準状態（0℃、1 気圧）に換算した。オゾン濃度は、日本オゾン協会の発生オゾン濃度測定指針案⁽⁹⁾に基づいて KI 法と比較し、0～ $300\text{g}/\text{Nm}^3$ の範囲内において KI 法と指示値が一致するように、濃度計のセルスパン値を校正している。放電電力は、接地電極と接地間にセラミックコンデンサ（6.4nF）を接続し、リサージュ図形の面積から計算した。高圧部の計測には、高圧プローブ（ソニーテクトロニクス：P6015A）を用いた。電極の冷却水はチラー（トーマス科学：TR850）で供給し、純度はイオン交換器を通して比抵抗値 $1\text{M}\Omega\text{cm}$ に保った。

図1 酸素オゾナイザの系統図

Fig.1. Schematic diagram of oxygen feed ozone generator.

〈2・2〉 ガラスライニング電極 図2は、ガラスライニング電極の製造方法である。誘導加熱コイルの中にステンレス鋼管とガラス管を挿入し、ガラス管を密閉して加圧した。誘導加熱コイルに通電するとステンレス管が誘導加熱され、ガラスが軟化してステンレス鋼管内面に融着される。コイルに流れる電流値を制御することでガラスの温度を均一に保ち、内径が極力等しいガラスライニング電極を製作した。

図2 ガラスライニング電極の製造方法

Fig.2. How to manufacture of glass lining electrode.

3. 実験結果および検討

〈3・1〉 電極冷却 図3は、電極冷却とオゾン濃度の関係である。片面冷却は外側の接地電極のみ冷却する方式であり、両面冷却は接地電極と高電圧電極を冷却する方式である。放電条件はガス圧力 0.16MPa、放電ギャップ長 0.5mm、酸素流量 10L/min、冷却水温度 10℃、印加電圧のピーク値 8000V とした。

片面冷却の場合、放電電力密度（単位電極面積あたりの放電電力） $W/S = 0.5\text{watt}/\text{cm}^2$ でオゾン濃度は $115\text{g}/\text{Nm}^3$ に達し、それ以上の電力密度では減少する。両面冷却にすると、同じ放電電力密度 $W/S = 0.5\text{watt}/\text{cm}^2$ でオゾン濃度は約 $180\text{g}/\text{Nm}^3$ まで増加する。放電電力密度 W/S を $0.6\text{watt}/\text{cm}^2$ まで増すと、オゾン濃度約 $200\text{g}/\text{Nm}^3$ が得られる。

片面冷却では内側の高電圧電極が断熱層とも言える空隙を隔てて間接的に冷却されているため、電極の冷却効率はあまり良くない。そのため放電空間の温度が上昇し、オゾンが熱分解する。これに対して両面冷却はイオン交換水で高電圧電極を直接冷却するので冷却効率が高く、オゾンの熱分解が抑制できる。

図3 電極冷却とオゾン濃度

Fig.3. Cooling of electrode versus ozone concentration.

〈3・2〉 放電ギャップ長 図4は、放電ギャップ長とオゾン濃度の関係である。ガラスライニング電極は同じで、高電圧電極の外径寸法を変えて放電ギャップ長を 0.3mm、0.5mm、1.0mm に設定した。放電条件はガス圧力 0.16MPa、酸素流量 10L/min、冷却水温度 10℃、印加電圧のピーク値 8000V とした。オゾン濃度が飽和する放電電力密度 $W/S=0.7\text{ watt/cm}^2$ で比較すると、放電ギャップ長 1.0mm ではオゾン濃度 150 g/Nm^3 、0.5mm では 195 g/Nm^3 、0.3mm では 225 g/Nm^3 である。

図4 放電ギャップ長とオゾン濃度

Fig.4. Discharge gap length versus ozone concentration.

図5は、オゾン濃度と放電消費電力量の関係である。放電ギャップ長 1.0mm では、オゾン濃度 150 g/Nm^3 で放電消費電力量が急激に増加する。放電電力がオゾンの熱分解で消費されるためである。放電ギャップ長が小さくなると、消費電力量が急激に立ち上がるオゾン濃度は高濃度側にシフトしている。放電消費電力量の実用領域を 8 kWh/kg 以下とみなすと、放電ギャップ 0.3mm にすればオゾン濃度 200 g/Nm^3 が可能である。

図5 オゾン濃度と放電消費電力量

Fig.5. Ozone concentration versus power consumption.

図6は、リサージュ図形の一例である。リサージュ図形が電圧軸を横切る幅の半分から放電維持電圧 $(V_s+V_e)/2$ を

求め、下記(1)式から換算電界強度を求めた⁽¹⁰⁾。リサージュ測定回路と積分回路用コンデンサー容量は、オゾナイザハンドブックに従った⁽⁴⁾。コンデンサー容量は測定回路の浮遊容量の影響をなくするため、2桁大きい 6.4 nF を用いた。

$$\text{換算電界強度 } E/N = (V_s + V_e) / 2dN \cdots (1)$$

V_s : 放電開始電圧(V)

V_e : 放電消滅電圧(V)

d : 放電ギャップ長(cm)

N : 粒子密度($1/\text{cm}^3$)

縦軸：電圧 V(5kV/div)、横軸：電荷量 Q(0.032 μC/div)

図6 リサージュ図形の一例

Fig.6. Example of a Lissajous diagram.

図7は、放電ギャップ長とオゾン濃度、換算電界強度 E/N の関係である。オゾン濃度は図4のデータから放電電力密度 $W/S=0.7\text{ watt/cm}^2$ のデータをプロットした。ギャップ長 1.0mm のときオゾン濃度 150 g/Nm^3 、換算電界強度 116 Td である。ギャップ長が狭くなるほどオゾン濃度と換算電界強度は増加し、ギャップ長 0.3mm ではオゾン濃度 225 g/Nm^3 、換算電界強度 231 Td である。

図7 オゾン濃度と換算電界強度

Fig.7. Ozone concentration and reduced electric field.

Devins らによると、無声放電によるオゾン生成／分解の基本方程式は、以下の式からなる⁽¹¹⁾。第 1 段階は、電子の衝突による酸素分子の解離である。基底状態から始まって解離に向かい、2 つの反応経路をとる。その一つはしきいエネルギー 6.0eV の励起状態 $A^3\Sigma_u^+$ を経由する経路(2)と、しきいエネルギー 8.4eV の励起状態 $B^3\Sigma_u^-$ を経由する経路(3)である。酸素分子の解離に続く次のステップは、0 と O_2 の 3 体反応で O_3 が生じる経路(4)である。ここで M は第 3 の衝突の相手であり、0, O_2 , O_3 などである。一方、生成したオゾンは電子衝突や 0 との結合により分解する(5), (6)。

以上の主な反応の中で換算電界強度 E/N に依存する式は(2), (3), (5)である。換算電界が高くなると電子エネルギー分布は高エネルギー側にシフトし、電子衝突による酸素の解離反応(2), (3)の反応速度は急激に増大する⁽¹²⁾。電子衝突によるオゾンの解離は酸素より低エネルギー側で生じるので、オゾンの解離反応(5)の反応速度は酸素分子の解離より相対的に小さくなると考えられている⁽¹³⁾。本実験で放電ギャップ長を狭くしたことによりオゾン濃度が増大した原因の一つは、換算電界強度の増大と考えられる。

〈3・3〉 マイクロギャップ電極の試作

図 8 は、放電ギャップ長のプロフィールである。高電圧電極の外径をマイクロメーターで、ガラスライニング電極の内径をインサイドダイヤルゲージで測定した。測定器の誤差は、 $\pm 0.01\text{mm}$ である。縦軸は高電圧電極とガラスライニング電極の設計値(放電ギャップ長 0.15mm に相当)を基準とし、設計値との違いをプロットした。電極の外径と内径の差を放電ギャップ長とみなすと、電極長 1m あたりの放電ギャップ長は、0.08mm から 0.15mm の間で変化している。

図 8 放電ギャップ長のプロフィール

Fig.8. Profile of discharge gap length.

図 9 は、マイクロギャップ電極のピーク電圧と放電電力の関係である。印加電圧のピーク値を 3000V から 8000V までは変化させると、放電電力は印加電圧に比例して増加する。印加電圧 3000V 以下で放電電力が 0 になる理由は、ガラスと空隙の静電容量がそれぞれ 13nF 程度であり、空隙に電圧がかかりにくいためである。図中の実線は、放電ギャップ長が 0.15mm と仮定したときの計算結果である。放電電力 W は以下の式(7)のように、周波数、放電ギャップと誘電体の静電容量、放電維持電圧、印加電圧などであらわすことができる。静電容量は電極の構造から計算、放電維持電圧はリサージュ図形から読み取った。計算値と実測値は近く、0.15mm レベルのマイクロギャップが形成されていると判断できる。

$$W = fC_g(V_s + V_e)((2V_p - (1 + C_a/C_g)(V_s + V_e)) \cdots (7)$$

f: 周波数

C_g : 誘電体の静電容量

C_a : 空隙の静電容量

V_p : ピーク電圧

$(V_s + V_e)/2$: 放電維持電圧

図 9 印加電圧と放電電力

Fig.9. Applied voltage versus discharge power.

図 10 は、ガス圧力×放電ギャップ長と放電維持電圧の関係である。放電ギャップは 0.15mm と 0.3mm、ガス圧力は 0.12MPa~0.20MPa、酸素流量 10L/min、冷却水温度 10℃、印加電圧のピーク値 8000V、両面冷却で運転した。放電維持電圧は、リサージュ図形から読み取った。放電維持電圧はガス圧力×放電ギャップ長とほぼ比例関係にあり、ガス圧力×放電ギャップ長が小さいほど、放電維持電圧も小さい。ガス圧力 0.16MPa で比較すると、放電ギャップ長 0.3mm(0.048MPa・mm)では 2040V であり、0.15mm(0.024MPa・mm)ではその半分の 1020V である。

図10 圧力×放電ギャップ長と放電維持電圧

Fig.10. Pressure × gap length versus discharge maintain voltage.

図11は、マイクロギャップ電極のオゾン発生特性である。放電条件はガス圧力 0.16MPa、酸素流量 3L/min、冷却水温度 5℃、両面冷却である。放電ギャップ長 0.15mm では、最高オゾン濃度 300g/Nm³ を目標にした。したがって酸素流量と冷却水温度は、図4に比べて小さい。比較のために、同じ放電条件における放電ギャップ 0.3mm のデータを併記した。放電ギャップ 0.3mm では、放電電力密度 0.3watt/cm² 付近でオゾン濃度は飽和傾向にあり、約 260g/Nm³ である。放電ギャップ 0.15mm では、同じ放電電力密度でもオゾン濃度は増加傾向にあり、約 300g/Nm³ を達成している。

図11 マイクロギャップ電極のオゾン発生特性

Fig.11. Ozone generation property of micro gap electrode.

図12は、放電電力密度 W/Q とオゾン濃度の関係である。実験データは図11と同じで、横軸を W/Q(放電電力を酸素流量で除した値)に直したものである。比較のために、Ohtaらの結果⁷⁾を併記した。本実験の放電ギャップ長は 0.15mm と 0.3mm、Ohta らは 0.12mm である。オゾン濃度が放電電力密度 W/Q とともに増大する傾向は、同じである。放電電力密度 W/Q=200 近傍の測定点を比較すると、放電ギャップ 0.12mm と 0.15mm のオゾン濃度はほぼ等しい。無声放電方

式においては、電極形状(円筒、平板)によらず、放電ギャップ長を狭くすることにより 300g/Nm³ レベルの高濃度オゾン発生が可能である。

図12 円筒電極と平行平板電極の比較

Fig.12. Comparison with cylindrical and plate electrode.

4. まとめ

ガラスライニング電極の製造技術を改良し、放電ギャップ長 0.15mm を目標としたマイクロギャップ電極を試作して、酸素原料の高濃度オゾン発生特性について調べた。

(1) ステンレス製高電圧電極とガラスライニング接地電極の寸法測定およびピーク電圧と放電電力の関係から、電極長さ 1m にわたり、0.15mm レベルの放電ギャップが維持されていることを確認した。

(2) マイクロギャップ電極の放電維持電圧は、ガス圧力×放電ギャップ長に比例する。ガス圧力 0.16MPa において、放電ギャップ長 0.3mm では 2040V であり、0.15mm ではその半分の 1020V まで低下する。

(3) マイクロギャップ電極のオゾン濃度は、放電電力密度 W/S=0.3watt/cm²、W/Q=200watt min/L で約 300g/Nm³ である。これはセラミックを用いた平行平板電極の特性と同じレベルである。無声放電方式において、放電ギャップ長を狭くすれば、円筒電極でも 300g/Nm³ 前後の高濃度オゾン発生が可能である。

(平成13年5月25日受付、平成13年11月7日再受付)

文 献

- (1) 星川他:「オゾンによる臭気物質分解反応のモデル」、水道協会雑誌、第64巻、第3号(1995)
- (2) 佐々木他:「大腸菌のオゾン消毒におけるSSの影響」、

第6回日本オゾン協会年次研究講演集, No. 36(1997)

(3)伊藤他:「オゾン ECF 漂白について」、第11回日本オゾン協会年次研究講演集, No. 30(2001)

(4)鈴木他:「オゾナイザハンドブック」, 232~235(1958)

(5)田中他:「オゾナイザの放電空隙の長さとオゾン発生効率の関係」、電気学会全国大会、No. 113(1978)

(6)葛本他:「100 μ m級極短ギャップ下における無声放電による高濃度オゾン発生」、電学論A, 116, 121~127(平8-2)

(7)葛本他:「極短ギャップ両面冷却式オゾン発生器によるオゾン発生特性」、電学論A, 120, 695~700(平12-6)

(8)J. Kitayama et al. "Theoretical and experimental study on ozone generation characteristics of an oxygen-fed ozone generator in silent discharge", J. Phy. D30, 2453~2461(1997)

(9)杉光他:「オゾン発生量測定法の標準化」、第7回日本オゾン協会年次研究講演集, No. 27(1998)

(10)電気学会技術報告II部、第127号、16(1982)

(11)J. C. Devins et al. "Mechanism of ozone formation in the silent electric discharge", J. Electrochem. Soc., 103, 460(1956)

(12)B. Eliasson et al.: "Electron impact dissociation in oxygen", J. Phys. B: At. Mol. Phys. 19(1986)

(13)電気学会技術報告、No. 679(1998)

山部 長兵衛 (正員)1944年12月14日生まれ。74年10月大阪大学大学院博士課程中退。直ちに同大学工学部助手。その後、名古屋大学助手、講師を経て、83年同助教授。93年6月より佐賀大学理工学部教授、現在に至る。工学博士。この間80~81年アメリカ、コロラド大学天体物理連合研究所(JILA)客員研究員。レーザ工学、放電化学、宇宙エネルギー、パルスパワー工学に関する研究に従事。応用物理学学会、レーザ学会会員。日本オゾン協会(JOA)副会長および国際オゾン協会(IOA)理事。

石岡 久道 (正員)1959年2月21日生まれ。86年3月東京都立大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学。同年4月(株)富士電機総合研究所に入社。主として放電応用装置の開発を行なう。99年10月佐賀大学大学院工学系研究科博士後期課程に社会人入学。01年4月より富士電機(株)にて、水環境技術に関する仕事に従事。

虎口 信 (正員)1948年11月10日生まれ。72年3月九州工業大学卒業、同年4月現富士電機(株)入社、中央研究所(現(株)富士電機総合研究所)にて、高電圧絶縁技術開発、放電応用装置開発、プラズマ化学装置開発に従事。

西井 秀明 (非会員)1963年7月25日生まれ。84年3月鈴鹿工業高等専門学校卒業、90年4月富士電機(株)入社、鈴鹿工場(現富士エフケーイー(株))にてオゾン発生設備の設計に従事。