両電極冷却型円筒オゾナイザのガス温度

正 員 田中 正明* 正 員 民田太一郎*

Gas Temperature of Both Electrodes Cooling Tubular Type Ozonizer

Masaaki Tanaka*, Member, Taichiro Tamida*, Member

The gas temperature in ozonizer affects the characteristics of the ozone generation greatly. We examined the gas temperature at outlet of discharge space theoretically and experimentally using the tubular type ozonizer by which both electrodes are cooled. It is clear that the gas temperature obtained from the experiments is about 60% of one from calculation, and the difference of gas temperature between experiment and calculation increases as the gas pressure and the discharge gap length are larger. It is considered that these differences are due to the non-homogeneity of discharge power in gap. We obtain the experimental equation of gas temperature as the function of gap length, gas pressure, discharge power density and cooling water temperature.

キーワード：オゾナイザ，オゾン，ガス温度，無声放電

Keywords：ozonizer, ozone, gas temperature, silent discharge

1. はじめに

オゾンは強力な酸化剤として水や空気処理，脱色，殺菌，化学合成などに古くから使われているが，最近ではオゾンのもつ無公害性が地球環境保護の観点から再認識され，その需要が急速に伸びている。著者らは高効率・大容量オゾナイザの開発およびオゾン発生機構の研究に従事してきたが⁽¹⁾，この中でオゾナイザの性能向上は端的には放電空間の温度上昇抑制のための冷却性能の向上に尽きると考えている。放電空間のガス温度はオゾナイザの性能向上やオゾン発生機構の検討に極めて重要である事は十分に認識されている。しかしオゾナイザのガス温度に対しては，分光⁽²⁾⁽³⁾やレーザ干渉計⁽⁴⁾を用いて測定された例はあるが，限られた動作条件での結果であり，オゾナイザの実用的な動作条件を中心とした広い範囲で詳細に調べた報告はない。

一方，オゾナイザの放電空間温度の計算に関しては，熱伝導方程式の放電空間の均一発熱モデルによる定常解⁽⁵⁾や，不均一モデルによる検討⁽⁶⁾がなされている。しかし定常解の妥当性や，またガス温度の実験値と計算値を実用的な条件を中心として詳細に比較した報告は見あたらない。

本論文ではガラス電極と金属電極の両方が水冷されている両電極冷却型の同軸円筒オゾナイザを用いて，均一発熱

モデルの熱伝導方程式から放電空間のガス温度上昇の時間的過渡解と定常解を求めている。実験では比較的大きなオゾン発生容量の実機に近い規模のオゾナイザを使用し，簡単かつ直接的に温度を測定することができる熱電対を用いて放電空間出口のガス温度を測定している。ガス温度は，原料ガスの流量，放電電力（密度），ギャップ長，ガス圧力，冷却水温度，を変化させて測定し，計算値と比較している。

2. ガス温度の計算

〈2・1〉 過渡解 図1はオゾナイザの放電部の構造を模式的に示したものである。モデルでは空間に放電電力の体積密度 g で均一に入力された均一発熱を仮定する。オゾナイザの動作条件ではステンレス（SUS306）の金属電極は冷却水温度 T_w にほぼ等しいが，金属より一桁以上熱伝導率が低いガラスの表面は幾分温度が上昇し，温度分布 $\theta(x)$ は図1の実線で示すような曲線となる。また図中の破線はガスのガスの流速分布 $v(x)$ の様子を表している。

放電空間の温度分布の空間的，時間的変化 $\theta(x, t)$ を熱伝導方程式から求める。熱伝導の基礎方程式は一次元では(1)式で示される。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho s} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{g}{\rho s} \dots\dots\dots (1)$$

ここで， κ ：熱伝導率， ρ ：ガス密度， s ：比熱，である。ガス温度上昇の時間的過渡解は，(1)式の放電ギャップ間の， $0 < x < d$ ，およびガラスの部分の $d < x < d + d_g$ ，での2連の偏微分方程式の解であり，計算機で数値計算を行った。

* 三菱電機(株) 先端技術総合研究所
〒661-8661 尼崎市塚口本町 8-1-1
Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation
8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, 661-8661

図1 放電空間の模式図
Fig. 1. Schematic diagram of discharge space.

図2 放電ギャップ間の温度分布の過渡解
Fig. 2. Transient temperature in discharge gap.

オゾナイザの放電空間には原料ガス（本論文では空気）が流れているが、後の実験でも示すように本論文で取り扱っている実用的なガス流量 Q （単位時間当たりに流れるガスの体積）の条件では、放電空間からガスが持ち出すエネルギーは放電入力（発熱）と両電極からの吸熱の平衡でほぼ決まり、 Q の依存性は少ない。拠ってここでは簡単のためガスが持ち出すエネルギーは無視（ $Q=0$ ）して計算する。また空気原料ではオゾンに変換されるエネルギーも 5% 以下でありここでは無視して計算した。ガス温度の初期値は 20℃ として計算している。

オゾナイザの原料ガスは空気、ガス圧力が 0.16MPa、

図3 ガス温度上昇（放電電力密度依存性）
Fig. 3. Rise of gas temperature.

図4 ガス温度上昇（ギャップ依存性）
Fig. 4. Rise of gas temperature.

冷却水温 $T_w = 0$ °C の場合について計算を行った。ガラス厚 d_g は後に示す実験装置と同じ 0.8mm とした。計算では、空気の熱伝導率の温度および圧力の依存性や温度による空気の密度変化も考慮に入れている。

図2 は放電が投入されてからの放電ギャップの温度分布の時間的変化の計算結果である。また図3, 図4 はギャップの最大ガス温度 $\theta_{\max}$ （ギャップ中央近傍）の時間変化を各々、電力面密度 W/S （但し、 W : 放電電力、 S : 放電面積）、ギャップ長 d をパラメータとして計算した結果である。いずれの条件においても飽和温度の 90% の値に達する時間は 30msec 以下であることが分かる。例えば $d=1\text{mm}$, $W/S=1.6\text{W/cm}^2$ では、20msec でほぼ定常値になる。

〈2・2〉 定常解 (1)式に於いて時間が十分に経過したときのガス温度分布の定常解は解析的に求められ、その温度分布 $\theta(x)$ は(2)式で示される。

$$\theta(x) = \frac{W/S}{2k_a} \left(\frac{2k_a t + k_g d}{k_g d + k_a t} x - \frac{1}{d} x^2 \right) + T_w \quad \text{..... (2)}$$

ここで、 k_a : 空気の熱伝導率、 k_g : ガラスの熱伝導率である。

一方、放電ギャップ間に流れるガス流体は、後に示す実験の範囲内では、層流として扱えるので、 ℓ を放電管の円周の長さとする、ガス流量 Q の場合、1次元ではギャッ

ブ間の流速分布 $v(x)$ は

$$v(x) = \frac{6Q}{ld^3} x(d-x) \quad \dots\dots\dots(3)$$

で表される。後に示すガス出口での温度測定の場合ではガスは混合されているので測定される混合ガス温度 θ_{mix} は次の計算から求めることができる。ここで、前述の如くガスが放電空間から持ち出すエネルギーは小さいので無視して W は Q に依存しない量として扱う。

$$\begin{aligned} \theta_{\text{mix}} &= \frac{1}{Q} \int_0^d \theta(x) \cdot v(x) \cdot l dx \\ &= \frac{Wd/S}{20k_a} \left(5 \frac{2k_a t + k_g d}{k_g d + k_a t} - 3 \right) + T_w \quad \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

以下に実験値と(4)式の θ_{mix} の計算値を比較する。

3. 実験装置と方法

実験に用いた両面冷却型の同軸円筒型オゾナイザの構造を図5に示す。放電管は鉄管にホウ珪酸ガラスを0.8mmの厚さでライニングしたもので、直径100mm、有効放電部の長さは1000mmである。金属電極は不銹鋼（SUS306）であり、ガラス放電管、金属電極とも脱イオン水で冷却されている。定格オゾン発生量は450g/hであり比較的大容量のオゾナイザである。このような比較的大きな容量のオゾナイザを実験に使用したのは次の理由による。これは著者も経験したことであるが、ガスの熱容量は小さいため、実験用の小形オゾナイザを実用的なオゾン濃度である数十g/m³の条件で動作させるとガス流量が少なくなり、オゾナイザの放電空間から出たガスは温度測定用の熱電対に到達する

までに周囲の構造物によって冷却されてしまい正確なガス温度が測定出来ない。オゾナイザの実動作条件の近傍でガス温度を正確に測定するためには、ガス流量を大きくすればよいが、実用的な動作条件（オゾン濃度）にするためには、そのガス流量に相応した放電電力が必要である。この条件を十分に満足するのは製品の大容量のオゾナイザであるが、製品機であるため詳細な実験が出来ないジレンマがある。このため本実験では比較的大容量のオゾナイザを使用した。これにより実用的な数十g/m³のオゾン濃度の条件でも数百ℓ/minの大きなガス流量を流すことができるので熱電対でも正確なガス温度が計測できる。

ガス温度測定用の熱電対は放電部出口から約3センチの所に設置しており、測定されるガス温度は(4)式の混合ガス温度 θ_{mix} に対応する。

放電ギャップ長 d は金属電極の内径を変化させて $d = 0.6, 1.0, 1.4\text{mm}$ 、として実験を行った。放電用電源は最大3kHzのインバータを用いた。放電電力は電圧 V と電荷 Q の VQ リサージュ図形から求めた。原料ガスは露点がマイナス50℃以下の乾燥空気である。

4. 実験結果と考察

〈4・1〉 ガス流量と放電入力の影響 図6に原料空気流量 Q を変化させた時のガス温度の放電入力依存性を調べた結果を示す。図中の破線は(4)式から求めた計算値であり、破線のグラフが若干上に凸になっているのは、ガスの熱伝導率の温度依存性によるものである。

図6から実験結果では例えば7kWの放電入力するときオゾナイザ出口ガス温度は何れのガス流量でも45℃程度である。これよりガスが放電空間から持ち出すエネルギーを計算すると実験条件の $Q=700\sim250\text{ℓ/min}$ の範囲で放電入力の10～3%であり小さい。一方、空気原料ではオゾンに変換されるエネルギーは5%以下であるので、結局、放電入力の大半のエネルギーは電極に吸熱されていることになる。先に示した計算ではこの仮定の下で行っている。

次に実験結果ではガス温度は本実験範囲ではガス流量に対してほぼ無関係であり、この理由は次の様に考えられる。実験ではガス流量は大気圧換算流量として700～250ℓ/minに変化させているので、放電ギャップ $d=1\text{mm}$ 、ガス圧力0.16MPaの条件では、ガスの放電管滞在時間 τ_g は42～118msecである。一方、先に計算で求めたガス温度上昇の過渡解（図2）では、本条件ではガス温度は放電入力後、約20msecでほぼ定常温度に達する結果が得られていた。ここで計算における放電入力後の時間をオゾナイザのガス流れ方向の座標に変換して考えると、放電管でのガス滞在時間が20msecより長い（ $\tau_g > 20\text{msec}$ ）本実験のガス流量の範囲では、ガス温度は放電管出口では定常温度になっているため、ガス温度はガス流量依存しない結果が得られたものと考えられる。因みに放電空間のガス滞在時間 $\tau_g < 20\text{msec}$ になるような大風量（ $Q > 1500\text{ℓ/min}$ ）になると、ガス流量が増大するほどオゾナイザ出口のガス温度は低く

図5 実験装置

Fig. 5. Experimental setup.

図6 ガス流速、電力密度とガス温度

Fig. 6. Influence of gas flow rate and discharge power on gas temperature.

なると推定される。しかしその場合、オゾン濃度は水処理用などによく使われる濃度より低くなり、実用的な条件から離れる。言い換えると、実用的なオゾナイザではガス温度はガス流量に依存しないことを示している。

次に実験で得られたガス温度は計算値の約60%と低い値となっている。放電空間からのガスの持ち出しとオゾンへの変換エネルギーを考慮しても実験値のガス温度は計算値の70%程度と低い値である。この原因は次のように推察される。無声放電の写真観測によると、放電柱は陽極に対応する電極近傍で放電が広がったラッパ状の形をしている⁽⁷⁾。このことは今回の計算のモデルである均一発熱は実際の発熱モデルではなく、放電は電極の近傍に多く入力された不均一モデルを考える必要があることを示唆している。無声放電のシミュレーションでも陽極近傍に放電入力が多く入力されている結果が得られている⁽⁶⁾。しかしギャップ方向の入力分布の測定は困難であるため実験報告は無く、実験データに基いた不均一発熱のモデルでの計算はできない。この他にも高電界により電極表面で熱伝達率が高くなることが以前から報告⁽⁸⁾されているが、オゾナイザのガス温度に関するこれらの理論検討は今後の課題として残される。

〈4・2〉 ギャップ長、ガス圧力の影響 図7にギャップ長 d 、およびガス圧力 P を変化させたときのガス温度の実験結果を実線で示す。図中の破線は先の(4)式の計算値である。ギャップ長 d が大きくなるとガス温度は高くなるが、これは放電空間の冷却効果が悪くなるためである。実用オゾナイザでは放電ギャップを小さくして放電空間のガス温度を下げ、オゾン発生効率の向上を図っているのはこの理由による。

図7 ギャップ長、ガス圧力とガス温度

Fig. 7. Influence of gap length and gas pressure on gas temperature.

次にガス圧力 P に関しては、ガス温度の計算値はガス圧力 P に拠らない結果が得られている。これは本実験の範囲である $P=0.13\sim0.2\text{MPa}$ ではガスの熱伝導率の変化は1%程度で無視できるためである。しかし実験では P が高くなるほどガス温度は低下し、またギャップ長が大きいほど計算値から離れてゆく結果が得られており計算とは異なる。これらは P と d が大きくなるほど (Pd 積が大) 一般的には放電がピンチしてくると考えられ、発熱分布が変化していると推察されるが、この場合も実験結果に適合する放電空間での発熱のモデル化が今後の課題である。

〈4・3〉 冷却水温とガス温度 図8の実線は冷却水温 T_w を変化させたときのガス温度の実験結果で、破線は計算値である。図より両者はほぼ平行であり、概略的には T_w の増加分だけガス温度が上昇するという単純な関係が成立している。これは放電発熱のような複雑な要因が無く、放電電極面の温度上昇として単純にベース温度が上昇するからと考えられる。

〈4・4〉 ガス温度の実験式 図6～図8からオゾナイザの出口ガス温度として次の実験式 θ_{exp} を求めると次式のようになる。

$$\theta_{\text{exp}} = 10.1(W/S)^{0.95} \cdot d^{0.45} \cdot P^{-0.45} + T_w^{0.95} \quad \dots\dots\dots (5)$$

但し、 W/S : W/cm^2 , d : mm , P : MPa , T_w : $^{\circ}\text{C}$, の単位である。

実験式において、 W/S と T_w のべき数が1より小さいのはガスの熱伝導率が温度が高いほど大きくなる為であると考えられる。また d と P のべき数が1より小さいのは放電による発熱が均一発熱モデルでは表せないことを示している。

以上の結果から、従来検討によく使われてきた均一発熱

図8 冷却水温度とガス温度

Fig. 8. Influence of cooling water on gas temperature.

モデルによる放電空間のガス温度は実際より高めに評価されていた事になり、今回得られたガス温度の実験式はオゾン発生メカニズムの検討に役立てることができる。またオゾナイザの放電維持電圧は放電空間の分子密度（ガス圧力と温度）に依存するため、実際の放電空間のガス温度を知る事ができたことは放電維持電圧の本質的な特性把握にも有効⁽⁹⁾である。

5. まとめ

空気原料の両電極冷却型オゾナイザを用いて、実用条件を中心としてガス温度を詳細に測定して計算結果と比較し、次の結果を得た。

(1) 熱伝導方程式から放電空間のガス温度の時間的過渡解を計算し、実験との比較から実用的なオゾナイザの動作条件では定常解として扱っても差し支えない。

(2) ガス温度の実験値は均一発熱モデルによる計算値よりも低く、またギャップ長 d およびガス圧力 P が大きいほど計算値との差が大きくなる。

(3) 原料ガスの流量、放電電力、ギャップ長、ガス圧力、冷却水温度をパラメータとしたガス温度の実験式を得た。

これらの結果から、オゾン発生機構の検討には、放電空間の温度は計算値よりも低いことを考慮すべきであることが示された。オゾナイザのガス温度はオゾン生成機構の検討に不可欠であり、本論文のガス温度のデータは、オゾン発生メカニズムの検討に役立つものと考えられる。

(平成17年1月24日受付、平成17年3月28日再受付)

文 献

- (1) 田畑則一・田中正明：「オゾナイザの諸特性」，*静電気学誌*，Vol.7, No.3, pp.150-158 (1983)
- (2) S. Yagi and N. Tabata : "Spectroscopic Measurement in the Discharge Gap of Ozonizer", *TIEE Japan*, Vol.96-B, No.11, pp.569-574 (1976-11) (in Japanese)
八木重典・田畑則一：「オゾナイザ放電空けき温度の光学的測定」，*電学論 B*，72, 11, pp.569-574 (1976-11)
- (3) K. Nakai, S. Ihara, M. Ishimine, S. Satoh, and C. Yamabe : "Estimation of gas temperature using spectroscopic measurements on surface discharge type ozonizer", *The Paper of Technical Meeting on Electrical Discharge*, IEE Japan, ED-99-81, pp.25-28 (1999) (in Japanese)
中井功治・猪原 哲・石塚真佐志・佐藤三郎・山部長兵衛：「発光分光を用いた表面放電型オゾナイザのガス温度測定」，*電気学会放電研究*，ED-99-81, pp.25-28 (1999)
- (4) S. Ihara and C. Yamabe : "Spatial Distribution of Gas Temperature Measured using Laser Interferometer on a Surface Discharge Ozonizer", *JJAP*, Vol.43, No.1 pp.349-350 (2004)
- (5) J. Suehiro, M. Takahashi, Y. Nishi, W. Ding, K. Imasaka, and M. Hara : "Improvement of the Ozone Generation Efficiency by Silent Discharge at Cryogenic Temperature", *IEEJ Trans. FM*, Vol.124, No.9, pp.791-796 (2004-9) (in Japanese)
末廣純也・高橋賢裕・西 祐也・丁 衛東・今坂公宣部・原 正則：「無声放電式オゾナイザの極低温冷却による高効率化」，*電学論 A*，124, 9, pp.791-796 (2004-9)
- (6) 吉田公策・田頭博昭：「オゾナイザ放電のシミュレーション (XXII) 気体温度及び流速分布」，*電気学会放電研究*，ED-92-111 (1992)
- (7) M. Tanaka, S. Yagi, and N. Tabata : "Observation of Silent Discharge in Air, oxygen and Nitrogen", *TIEE Japan*, Vol.102-A, No.10, pp.533-540 (1982-10) (in Japanese)
田中正明・八木重典・田畑則一：「超高感度カメラによる空気、酸素、窒素中の無声放電の観測」，*電学論 A*，102, 10, pp.533-540 (1982-10)
- (8) 香川達雄・根井弘道：「電場内沸騰熱伝達」，*機械学誌*，Vol.70, No.583, p.1215 (1967)
- (9) 田中正明・八木重典・小川周治，田畑則一：「無声放電式オゾナイザにおけるオゾン化ガス出口温度と放電維持電圧との関連性」，昭和56年電気学会全国大会，p.113 (1981)

田 中 正 明

(正員) 1948年8月25日生。1974年3月同志社大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。1974年4月三菱電機株式会社入社。以来、中央研究所、応用機器研究所、生産技術研究所、先端技術総合研究所で大容量オゾナイザとシステム、ビーム薄膜形成装置、各種大出力レーザ、プラズマディスプレイ、など主として放電応用の研究開発と研究企画・管理に従事。工学博士(名古屋大学)。放電学会、レーザ学会会員。

民 田 太 一 郎

(正員) 1968年6月28日生。1993年3月東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。同年4月三菱電機(株)入社。以来先端技術総合研究所にて、レーザ装置、プラズマディスプレイ、放電加工機、放電ランプなど、主として放電応用機器の研究開発に従事。工学博士(東京大学)。応用物理学会会員。