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

正員 太田 幸治 (三菱電機(株))

非会員 和田 昇 (三菱電機(株))

正員 葛本 昌樹 (三菱電機(株))

Characteristics of Ozone Generation by Both Electrodes Cooling Ozone Generator

Ohta Koji, Member, Wada Noboru, Non-member, Kuzumoto Masaki, Member (Mitsubishi Electric Corp.)

A new-type ozone generator provided with water-cooling channels in both electrodes has been developed and its characteristics have been investigated. Though four times higher energy can be input into this ozone generator than a single electrode cooling generator, it is feared that the high energy density induces high-rate recombination of oxygen atoms and decreases the ozone generation efficiency. However, simulations have proved that this influence is a little at the high gas pressure range. Furthermore, experiments showed that the ozone generation rate of the new-type generator is similar to the single electrode cooling generator with four times larger electrode areas.

キーワード：オゾン，極短ギャップ，無声放電

1. はじめに

オゾンはフッ素に次ぐ強い酸化力を持ち、しかも反応後は酸素に戻るためクリーンな酸化剤として期待されている。現在、上下水道における殺菌やパルプ漂白としては安価で取り扱いが容易な塩素が多く用いられているが、最近、環境保全の観点からオゾンに対し大きな注目が集められるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、オゾンは初期導入コストや運転コストが塩素や他の化学薬品より高いことから大きく普及するまでには至っていない。今後、さらにオゾンが普及するためには、高濃度のオゾンを高効率で生成するとともに、発生器のコンパクト化、低コスト化が課題となってくる。

筆者らは、放電ギャップ長を極めて短くして高電界を形成することにより、高濃度のオゾンが高効率で発生できることをすでに実証した⁽³⁾⁽⁴⁾。今回、放電空間中のガス温度の上昇を抑制するため、従来の接地電極のみの冷却に加えて、高圧電極も同時に冷却する極短ギャップ両面冷却式オゾン発生器を試作し、よりコンパクトな発生器の実現を試みた。両面冷却式オゾン発生器では、放電空間中の平均的なガス温度上昇を片面冷却方式の1/4に抑えることができ、ガス温度の観点からは、単位放電面積当たりの投入電力量を4倍増加することが可能となる。しかし、電力密度の増大により、生成される励起粒子密度が増加するため、オゾンの発生効率が低下することが懸念されていた。本論文では、酸素原料オゾナイザにおいて電力密度の増大が、オゾ

ン発生に与える影響について、実験および理論の両面から検討し、両面冷却式オゾン発生器が、片面冷却方式の1/4の放電面積でほぼ同等の効率でオゾンが発生できることを明らかにする。

2. 放電空間におけるガス温度

オゾンの生成・分解過程はガス温度に対して敏感であるため、放電空間中のガス温度の上昇を抑えることは重要な課題である。ここでは、高圧電極と接地電極の両方の電極を冷却する両面冷却方式と、接地電極のみを冷却する片面冷却方式の放電空間における平均ガス温度を比較する。まず、放電空間において放電電力が均一に投入されていると仮定して、図1に示すような均一発熱一次元モデルを考える。温度 T_w [K] で冷却された接地電極から距離 x [cm] だけ離れた位置での放電空間の温度を $\theta(x)$ [K]、単位体積当たりの発熱量を A [W/cm³] とすると、(1) 式の伝熱方程式が成り立つ⁽⁵⁾。

$$\nabla^2 \theta(x) + \frac{A}{k_a} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k_a はガスの熱伝導率 [W/cm/K] である。

(1) 式において、発熱は放電によるものと考え、 $A = W/(S \cdot d)$ (ただし、 W ; 放電電力 [W], S ; 放電面積 [cm²], d ; 放電ギャップ長 [cm]) と置き換え、両面冷却方式の場合には、 $\theta(0) = \theta(d) = T_w$ 、片面冷却方式の場合には $\theta(0) = T_w$

図1 均一発熱モデル

Fig. 1. Model of uniform calorification in discharge space

, $\frac{d\theta(x)}{dx}\bigg|_{x=d} = 0$ の境界条件 (ただし、 T_w ; 電極冷却温度 [K]) で解くことにより、両面冷却方式および片面冷却方式それぞれの放電空間のガス温度分布 $\theta_b(x)$, $\theta_s(x)$ は近似的に以下のように表すことができる。

$$\theta_b(x) = \frac{W/S}{2k_a} \left(x - \frac{x^2}{d} \right) + T_w \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\theta_s(x) = \frac{W/S}{k_a} \left(x - \frac{x^2}{2d} \right) + T_w \quad \dots\dots\dots (3)$$

これらを放電空間にわたり平均化することにより、両面冷却方式および片面冷却方式の放電空間における平均ガス温度 θ_{bav} , θ_{sav} は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \theta_{bav} &\equiv \frac{1}{d} \int_0^d \theta_b(x) dx \\ &= \frac{W/S}{12k_a} d + T_w \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta_{sav} &\equiv \frac{1}{d} \int_0^d \theta_s(x) dx \\ &= \frac{W/S}{3k_a} d + T_w \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

このように、両面冷却方式、片面冷却方式ともに放電空間における平均ガス温度は、放電電力 (面) 密度 W/S とギャップ長 d の関数として表すことができる。この式が表すようにギャップ長 d が短いほど、放電空間のガス温度上昇を低く抑えることができ、ガス温度上昇によるオゾン分解を抑制することができる。また、(4) 式と (5) 式を比較して分かるように、単位面積当たり同じ電力を投入した場合には、放電空間におけるガス温度の上昇は、両面冷却方式の場合には、片面冷却方式の場合と比べて $1/4$ 低くなる。すなわち、両面冷却方式の採用により、ガス温度上昇の観点からは、単位放電面積当たり 4 倍の電力投入量の増大が可能となる。

3. 電力密度の影響

ここでは、電力 (面) 密度 W/S を変化させた時のオゾン発生量を計算により求め、電力密度の増加がオゾン発生に与える影響について調べる。用いた反応式は Appendix に示すとおりである。電子衝突による各種粒子の励起過程における反応速度はボルツマン方程式を解くことにより換算電界強度 E/n (E ; 電界強度 [V/cm]、 n ; 粒子密度 [cm^{-3}]) の関数として求め⁽⁶⁾⁽⁷⁾、中性粒子間の反応における反応定数は、これまでの文献⁽⁸⁾⁽⁹⁾により詳細に評価されている報告値を用いた。また、電子密度 n_e は、電子のエネルギー消費率 κ とすると、(6) 式のように表すことができる⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾ が、 κ の値はこれまでの実験⁽⁷⁾で得られた値である 0.55 を用いた。

$$n_e = \kappa \frac{1}{q_e v_{de} (E/n)} \frac{W/S}{dn} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 q_e は素電荷 ($1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$)、 v_{de} は電子のドリフト速度 [cm/s] である。

一方、オゾン発生器の動作条件は、ギャップ長 0.010cm、ガス圧力 0.25MPa、冷却水温度 288K、換算電界強度 200Td ($1\text{Td} = 10^{-17} \text{Vcm}^2$) として計算を行った。

図 2 に電力 (面) 密度 W/S を 0.1, 1, 4, 10 W/cm^2 と変化した時のオゾン密度の計算結果を示す。なお、(4), (5) 式に示すように W/S を変化させると、放電空間における平均ガス温度は変化するが、ここでは、電力 (面) 密度の変化がオゾン発生に及ぼす影響を調べるため、放電空間におけるガス温度を 300K 一定として計算した。図において、縦軸はオゾン密度 [cm^{-3}]、横軸は単位ガス体積あたりの投入エネルギーである W/Q [W min/Nl] (W ; 放電電力 [W], Q ; ガス流量 [Nl/min] 添字 N は標準状態を表す。) で与えた。ここで、 $1[\text{W min/Nl}] = 1.4 \times 10^{-2} [\text{eV/molecule}]$ と表すことができ、 W/Q は物理的には粒子 1 個当たりの投入エネルギーに対応する。図より、 W/Q が低い場合にはオゾン発生は一義的に W/Q の関数として与えられるが、 W/Q が高くなると、電力 (面) 密度 W/S に依存することがわかる。すなわち、電力密度の増大により発生するオゾン濃度は低下する。これは励起粒子密度が高くなり、励起粒子の反応による損失によるものと考えられる。

放電により生成した酸素原子は以下の (7)~(10) 式に示す、オゾンの生成、酸素原子同士の再結合、オゾンの分解の反応により消費される。

図2 電力密度を変化させた時のオゾン発生量の生成速度の変化

Fig. 2. Ozone generation at various discharge density

ここで、 O_3^* は振動励起状態のオゾン、 M は第三体物質、 $k_{r1} \sim k_{r4}$ は各反応式における反応速度定数である。

ここでは、電力(面)密度の変化による酸素原子の消失過程の変化を調べ、オゾン生成効率に与える電力(面)密度の影響を明らかにする。生成した酸素原子が(7)式の過程によりオゾンになる割合を Ψ_1 、(8)式の過程により酸素分子へと再結合する割合を Ψ_2 、(9)(10)式の過程により、オゾンを分解する割合を Ψ_3 として、それぞれ(11)~(13)式に表すように定義する。電力密度を変化させた時の各式の計算結果を、図3~5に示す。

$$\Psi_1 = \frac{k_{r1}[O][O_2][M]}{D} \quad (11)$$

$$\Psi_2 = \frac{2k_{r2}[O][O][M]}{D} \quad (12)$$

$$\Psi_3 = \frac{k_{r3}[O_3][O] + k_{r4}[O_3^*][O]}{D} \quad (13)$$

ここで、 $D = k_{r1}[O][O_2][M] + 2k_{r2}[O][O][M] + k_{r3}[O_3][O] + k_{r4}[O_3^*][O]$ 、 $[O]$ 、 $[O_2]$ 、 $[O_3]$ 、 $[O_3^*]$ 、 $[M]$ はそれぞれの粒子密度である。

図3より、90%以上の酸素原子はオゾンへと変換されていることが分かる。しかし、酸素原子のオゾンへの変換率は電力(面)密度が大きくなるにつれて若干低くなっている。この原因は、図5に示すように、電力(面)密度の増加によって、酸素原子によるオゾンの分解率が增大することに起因するものと思われる。また、図4では、電力(面)密度に比例して酸素原子の再結合率は増加しているが、酸素原子の再結合率は極めて低くオゾン生成へ及ぼす影響は少ない。

このように、電力(面)密度の増加により、酸素原子に

図3 酸素原子のオゾンへの変換効率

Fig. 3. Conversion ratio of oxygen atom to ozone

図4 酸素原子の再結合率

Fig. 4. Oxygen atom recombination ratio

図5 酸素原子によるオゾン分解率

Fig. 5. Ozone decomposition ratio by oxygen atom

よるオゾン分解率が増加し、オゾン生成量は減少するが、0.25MPaの高ガス圧力下では、電力(面)密度がオゾン発

図6 酸素原子の変換率 Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 の圧力による変化

Fig. 6. Oxygen atom conversion ratio at various pressure

生に及ぼす影響は極僅かであることが明らかになった。

つぎに、ガス圧力による酸素原子の消費過程の変化を調べる。図6に、 $W/Q=200\text{Wmin/Nl}$ においてガス圧力を変化させた時の酸素原子のオゾンへの変換効率 Ψ_1 、酸素分子へと再結合する割合 Ψ_2 、オゾン分解する割合 Ψ_3 それぞれの変化を示す。実際のケースでは、ガス圧力の変化により換算電界強度 E/n の値も変化するが、ここでは、ガス圧力の変化による酸素原子の消費過程を明らかにする目的で、ガス圧力によらず E/n を200Tdと一定で計算を行った。図より酸素原子の消費過程は、ガス圧力0.001MPa以下の低圧力下では、酸素原子同士の再結合が主になっている。0.001~0.01MPaでは、圧力が増加するにつれて、三体衝突(7式)の効果によりオゾンへの変換効率が増加する。このとき、酸素原子同士の再結合率は減少するが、酸素原子がオゾン分解する割合は増加している。また、この範囲では電力(面)密度の影響を大きく受けている。0.01MPa以上になると、ガス圧力の増加と共に、酸素原子のオゾンへの変換効率はさらに上昇する。一方、酸素原子がオゾンの分解に費やされる割合は減少し、酸素原子同士の再結合はほとんど起こらなくなる。そして、この範囲ではガス圧力が増加するにつれて電力(面)密度の影響は小さくなっている。

このように、ガス圧力が低い場合には、酸素原子密度が酸素分子密度と比べて無視できないぐらい大きくなるため、酸素原子の消費過程は酸素原子同士の再結合が主となる。そして、ガス圧力が増加するにつれて、酸素分子密度およびオゾン密度が増加し、酸素原子によるオゾンへの変換効率およびオゾンの分解率が増加する。さらに圧力が増加すると、三体衝突の影響が支配的となり、酸素原子がオゾン発生へと有効に費やされていることが解る。

以上、各ガス圧力において最適な電力密度が存在し、ガ

図7 装置概略図

Fig. 7. Schematic diagram of apparatus

ス圧力の増大と共に許容される電力密度も増大し、オゾン発生効率も向上すると結論できる。

4. 両面冷却式オゾン発生器

図7に、今回用いた両面冷却方式オゾン発生器の概略図を示す。誘電体層を設けた高压電極と接地電極両電極に水冷機構を設け、これら両電極の間に放射状の金属スペーサを挟み込むことにより極短ギャップ放電空間を形成している。高压誘電体電極と接地電極の間でスペーサの無い部分が放電空間となり、ギャップ長は挿入するスペーサの厚みによって決定される。電極部は図に示すように圧力容器内に収納され、容器外部から原料ガス(酸素)を供給する。供給された原料ガスは放電空間を通過後接地電極中央部に設けられたガス排出口からオゾン化ガスとして排出される。なお、両電極間の導通を避けるため冷却水にはイオン交換水を用いている。本実験において、負荷電圧および負荷電流はそれぞれ、電圧プローブ(Tektronix; P6015A, 減衰比1000:1, 入力インピーダンス100MΩ, 3pF)、電流プローブ(PEARSON ELECTRIC Inc.; Model-110A)を用いて、デジタルオシロスコープ(Lecroy; Model 9350, 帯域周波数500kHz)で測定した。また、負荷電圧と負荷電流の積を積分することにより放電電力を求めた。オゾン濃度は、紫外線吸光式オゾン濃度計(荏原実業; Model EG-2001AA, 濃度測定範囲0~400g/Nm³)で測定を行った。

5. オゾン発生特性

〈5・1〉放電入力特性 図8に、両面冷却方式と片面冷却方式における印加電圧波高値 V_p と放電電力 W の関係を示す。両面冷却方式は圧力0.25MPa、電源周波数25kHz、スペーサの厚み0.005cmとして、片面冷却方式では圧力0.25MPa、電源周波数10kHz、スペーサの厚み0.010cmとして測定を行った。図中実験値を各種点で、(14)式で得られる理論値を各種線で表している。

$$W = 4fC_dV^* \left\{ V_p - \left(1 + \frac{C_0}{C_d} \right) V^* \right\} \dots\dots (14)$$

図8 放電入力特性

Fig. 8. Discharge characteristic of input power

表1 静電容量および放電維持電圧

Table 1. Constants of capacity and discharge voltage

物理量	記号	両面冷却	片面冷却
空間の静電容量	C_0 (nF)	0.38	1.77
誘電体の静電容量	C_d (nF)	0.68	1.77
放電維持電圧	V^* (kV)	1.36	1.23

ここで、 f は電源周波数、 C_d 、 C_0 はそれぞれ電極誘電体部および放電空間部の静電容量、 V_p 、 V^* はそれぞれ印加電圧波高値、放電維持電圧であり、本装置における各値は表1に示すとおりである。

図8に示すように、片面冷却方式の場合には放電ギャップ長はスペーサの厚みと同じ0.01cmとなっているが、両面冷却方式の場合には、入力特性から評価すると実効的ギャップ長はスペーサの厚み0.005cmより大きく、0.012cm程度であると見積もることができる。これは両面冷却構造は、高圧と接地両電極に水冷機構を設けていることにより、ガス圧と水圧の差圧による電極の歪みが生じたためと思われる。

〈5・2〉 オゾン発生特性 図9に、今回試作した両面冷却方式オゾン発生器による実験結果および計算結果を示す。なお、横軸は W/Q [W min/Nl]で表し、縦軸はオゾン濃度 $[g/Nm^3]$ で表している。図中には片面冷却方式での実験結果と計算結果を併せて記す。実験条件は、ガス圧力0.25MPa、冷却水温度288Kであり、両面冷却方式の場合は放電面積50cm²、放電電力(面)密度4W/cm²、片面冷却方式の場合は放電面積200cm²、放電電力(面)密度1W/cm²とした。図9に示すように、両面冷却方式、片面冷却方式ともにほぼ計算値どおりのオゾン発生量が得られた。両面冷却方式でのオゾン発生特性は、片面冷却方式に比べ若干低下するものの、280g/Nm³の濃度のオゾンが収率12.3KWh/kg-O₃で、100g/Nm³の濃度のオゾンが収率6.8KWh/kg-O₃の収率で得られ、片面冷却方式とほぼ同等の発生特性が得られることが分かった。これにより、両面冷却方式の場合は、片面冷却方式の場合の1/4の面積でほぼ同等の発生量が可能であり発生器のコンパクト化が可能

図9 オゾン発生特性

Fig. 9. Characteristics of ozone generation

であるということが確認できた。

6. 結 論

高電圧電極と接地電極の両電極を冷却し、放射状金属スペーサを挟み込む構造の新型平板オゾナイザを開発し、コンパクトな装置でのオゾン発生特性を理論・実験的に調べた。得られた結論を以下に要約する。

・両面冷却方式では、放電空間の平均ガス温度上昇を1/4に抑えることができ、片面冷却方式の4倍の電力(面)密度の投入が可能である。

・電力密度の増加に伴い、励起粒子が増加しオゾン発生量が低下することが危惧されたが、三体衝突によるオゾン生成が支配的となる高ガス圧力条件下では、酸素原子同士の再結合は極僅かであり、オゾン発生にはあまり影響を及ぼさない。また、電力密度が増加するに従い、酸素原子によるオゾンの分解量が増え、若干オゾンの発生量が減少することが明らかになった。

・両面冷却方式オゾン発生器では、1/4の放電面積で、片面冷却方式とほぼ同等のオゾン発生量が得られることが実験により明らかになった。

以上両面冷却方式により放電空間の温度上昇が抑制でき、高濃度オゾンがコンパクトな装置で高効率に得られることが分かった。今後この装置の大容量化を図ることにより、さらなるオゾン利用の拡大につながるものと思われる。

(平成11年7月19日受付, 同12年3月16日再受付)

文 献

- (1) 応用の輪が広がるオゾン, 電学誌, Vol.114, No.10, pp635-659, (1994)
- (2) 葛本他:「バルブ漂白におけるオゾンの利用と発生装置の技術動向」, 紙パタイムス, Vol41, No.5, pp7-pp11, (1998)
- (3) 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, Vol.116-A, No.2, pp121-127, (1996)
- (4) 葛本他: 高濃度オゾナイザーとその応用, 静学論, Vol.21, No.1, pp18-21, (1997)
- (5) 例えば, (社)日本機械学会編「機械工学便覧 基礎編 A6 熱工学」等
- (6) 田畑「放電によるオゾン発生法に関する考察」, 電学論 A, Vol117-A, No.12, (1997)

- (7) J.Kitayama and M.Kuzumoto: "Theoretical and experimental study on ozone generation characteristics of an oxygen-fed ozone generator in silent discharge", J.Phys.D:Appl.Phys., Vol.30, pp2453-2461, (1997)
- (8) B.Eliasson, M.Hirth and U.Kogelshatz: "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges", J.Phys.D: Appl.Phys., Vol.20, pp1421-1437, (1987)
- (9) N.Tabata: "A Novel Ozone Generator Conversion O into O₃ at Outside of Electric Discharge Space", 電学論 A, Vol.116, No.9, pp791-797
- (10) S.Yagi and M.Tanaka: "Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers", J.Phys.D: Appl.Phys., Vol.12, pp1509-1520, (1979)

付 録

1. 電子衝突による反応

2. 中性粒子間の反応

太田 幸治 (正員) 1967 年生。1991 年 3 月 神戸大学工学部電気工学科卒業。1993 年同大学修士課程修了。同年三菱電機入社、中央研究所(現先端技術総合研究所)にて、主として オゾン発生器開発に関する研究に従事。

和田 昇 (非会員) 1970 年生。1994 年 3 月 名古屋大学工学部電気工学科卒業。1996 年同大学修士課程修了。同年三菱電機入社、先端技術総合研究所にて主として オゾン発生器開発に関する研究に従事。

葛本 昌樹 (正員) 1957 年生。1980 年 3 月 名古屋工業大学工学部電気工学科卒業。同年三菱電機入社、中央研究所(現先端技術総合研究所)にて、主として 無声放電を用いた炭酸ガスレーザ、オゾンナイザ、光源の研究開発に従事。工学博士