オゾナイザ放電空げき温度の光学的測定

三菱電機株式会社

八 木 重 典

三菱電機株式会社

田 畑 則 一

1. ま え が き

オゾナイザのオゾン発生効率の特性に影響を与える要因の一つは気体温度であるが⁽¹⁾⁽²⁾、気体温度は電極温度、放電電力、放電空げき長、気体流量、電極材質、電極形状などの、相互に影響を及ぼす独立でない種々の要因によって決定されるものである。また、オゾナイザの中で起こっている放電は、いわゆる無声放電であり、微細でパルス的な放電柱が生成、消滅を繰返しているものである⁽³⁾。従って、気体温度も当然時間的、空間的な変化と分布を伴うものと考えられる。ところで、オゾナイザ内で起こる化学反応のうち、気体の温度の影響を大きく受ける素過程は⁽⁴⁾、酸素原子と酸素分子と他の気体分子との三体衝突によるオゾン生成過程と、オゾン分子が酸素原子との衝突によって分解される過程である。酸素原子は主に放電柱形成時に酸素分子が電子によって解離されて生ずるものであるが、酸素原子は非常に短い個々のパルス的な放電柱が消滅したのちも拡散しながら分子衝突によって反応を続けてゆくから、オゾナイザ中の放電化学反応にとって、放電柱形成時の気体温度も非放電時の気体温度とともに重要な役割を有していると考えられる。

この論文は、以上の観点から放電時の気体温度を反映すると考えられる発光スペクトルの回転項分布から、いわゆる回転温度を測定しようとするものである。そのために、オゾナイザの発光の中で最も強い窒素分子の2nd Positive Groupの発光スペクトルの回転項分布を分析し、回転温度を正確に得る方法を詳述し、

その方法によって回転温度を測定し、オゾナイザの種々のパラメータに対する回転温度の依存性を調べる。

2. 理 論

二原子分子のエネルギー状態は、例えば Herzbergの著書⁽⁵⁾に示されるように、電子エネルギーと振動エネルギーと回転エネルギーの項に分けられ、このうち回転エネルギー F は通常最も小さく、回転の量子数 J に対し、 B を rotational constant として第一近似で

$$F = BJ(J+1) \dots\dots\dots (1)$$

と表わされる。また、発光の上位と下位の回転の量子数が J' と J であるような発光強度 I_{em} は、 F のエネルギーに対するボルツマン因子を有する次のような式で表現できる。

$$I_{em} = \frac{2C_{em}\nu^4}{Q_r} S_J e^{-B'J'(J'+1)hc/kT} \dots\dots\dots (2)$$

ここで C_{em} , Q_r は一つの Band スペクトルでは定数、 ν は波数、 h はプランクの定数、 c は光速、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 S_J は line strength で、後述する N_2 2nd Positive Group は $(\Pi-\Pi)$ の遷移であり、

$$S_J = \frac{J(J+2)}{J+1} \dots\dots\dots (3)$$

となる。特に R branch では $J'=J+1$ なので、 ν^4 の変化を無視すれば、発光強度の分布は J について

$$I_{em} \propto (J+1)e^{-B'(J+1)(J+2)hc/kT} \dots\dots\dots (4)$$

となるが、 N_2 2nd Positive Group は Hund の Case (b) に属するシステムであり⁽⁵⁾、 J の大きなところでは、 J の替りに新しい量子数 K が回転の量子数としての意味をもつようになる。そのため回転項の分布は

Spectroscopic Measurement of the Temperature in the Discharge Gap of Ozonizer. By Shigenori Yagi, Member & Norikazu Tabata, Member (Products Development Laboratory, Mitsubishi Electric Corp.)

八木重典：正員，三菱電機株式会社応用機器研究所放電応用担当
田畑則一：正員，三菱電機株式会社応用機器研究所放電応用担当

$$I_{cm} \propto (K+1)e^{-B'(K+1)(K+2)hc/KT} \dots\dots (5)$$

となる。したがって、 $I_{cm}/(K+1)$ と $(K+1) \cdot (K+2)$ の相対関係は温度 $T \equiv T_r$ (回転温度) を示すものとなる。

このようにして求めた回転温度 T_r は発光部分の気体温度を示すことはよく知られている。事実、 N_2 の回転項の熱平衡化に要する衝突数 $z_r^{(6)}$ は $340^\circ K$ で 2.4 回であり、一方、 N_2 2nd Positive Group の上位レベルの Radiative life time は $3 \times 10^{-8} s^{(7)}$ であり常温常圧では約 $3 \times 10^{10} s^{-1}$ の衝突周波数であるから $3 \times 10^{-8} s$ の間には約 100 回の衝突があり、十分熱平衡に達した状態で発光していると考えられるからである。

3. 実験装置

オゾナイザは同軸円筒状のもので、高絶縁冷媒で均等に冷却されたガラス電極と金属電極によって構成されている(第1図)。金属電極を入れかえることにより放電空けき長は 1.5 mm, 4.9 mm の2種類に変化できる。ガラス電極は内径 37 mm, 長さ 1 m, ガラス厚 1.5 mm である。電力は 50, 100, 200, 350 Hz の正弦波交流を $5 \sim 14 kV_{eff}$ に昇圧して印加し、オシログラム上の電圧～電荷図⁽³⁾によって放電電力を測定している。空気は吸着式乾燥機によって露点を $-50^\circ C$ 以下まで乾燥したものを供給し、流量は常に大気圧換算流量 Q_N で測っている。電極壁温 T_w は冷媒の温度を調節することによって、主に $0^\circ C$ に設定し、 $-13^\circ C$, $+36^\circ C$ に設定した場合もある。気体圧力 p は 760 torr あるいはそれ以下に設定する。負圧状態に設定する場合は、活性炭を充てんしたオゾン分解塔を介して真空ポンプで吸引する。これらの系統を第2図に示す。

光学系統は光路長 1 m のオゾナイザから石英窓を通して出てくる光を石英レンズで集光し、回折格子分光器(ブレース波長 3,000 Å, グレーディング 1,200/mm, 島津製作所 GE 100)に入れ、光電子増倍管(浜松テレビ製 106-UH)で光強度を測定している。熱雑

第1図 実験用オゾナイザの構造

Fig. 1. Construction of the experimental ozonizer.

第2図 装置系統図

Fig. 2. Schematic of apparatus.

音を低減するために乾燥冷気を光電子増倍管に吹付け冷却した。光学系全体の感度校正は NBS 標準ランプ(EPT-1195)によって行なっている。スペクトル写真撮影のためには光電子増倍管の替わりに乾板(KODAK 103-aF)を使用した。

4. 実験結果

〈4・1〉 発光スペクトルと回転項分布 オゾナイザの発光を写真乾板によって $2,800 \sim 4,500 \text{ Å}$ の範囲で分光器入口側のスリット幅を変化させ、各 10 分の露光時間で撮影したものが第3図である。このように、オゾナイザの薄紫色の発光のほとんどすべては N_2 2nd Positive Group である。 N_2^+ 1st Negative や、 N_2 高励起レベルからの発光の N_2 Gaydon-Hermann Singlet system や、非常にわずかではあるが $NO \beta$ system などの発光も見られるが、これら三者はいずれもオゾナイザのオゾン発生効率が極めて低下する⁽⁸⁾ 100 torr 前後あるいはそれ以下の低圧力領域での放電で強度を増してくることを筆者らは確認している。またオゾナイザの無声放電では O_2 分子の発光は全く観測されない。このことはオゾナイザに酸素を通して無声放電を行なった場合にも同様で、 O_2 分子の発光は全く観測されず、微量の N_2 による 2nd Positive Group の発光のみが観測されるのである。

以上の観点から以後は発光分析の対象を N_2 2nd Positive Group に限ることとする。

第4図に気体圧力 $p=760 \text{ torr}$, 放電空けき長 $d=1.5 \text{ mm}$ のときの N_2 2nd Positive (0-1) Band の回転項分布の記録を示す。head 部分は P branch, origin 部分にはかすかに Q branch があるが図では重畳しているために分解できていない。短波長側はほとんど R branch のみが観測される。R branch は 2nd Positive ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) が triplet system の

第3図 オゾナイザにおける無声放電の発光

Fig. 3. Radiation of the silent discharge in ozonizer.

第4図 N_2 2nd Positive (0-1) Band の詳細Fig. 4. Details of the N_2 2nd positive (0-1) band.

ために $R_0(\Pi_0-\Pi_0)$, $R_1(\Pi_1-\Pi_1)$, $R_2(\Pi_2-\Pi_2)$ の三つの成分をもつが、いわゆる Hund の Case (b) に属するため、回転の量子数 J が大きくなると、たとえば $R_0(21)$, $R_1(20)$, $R_2(19)$ がほぼ同じ波長のところにかたまって出現するようになる⁽⁹⁾。従って、これら三者の光をまとめて $R(K=20)$ として、その強度を求めれば、三つの光成分が厳密には分解できていないスペクトルも新しい量子数 K について、回転項分布を精度よく求めることが可能となる。また、 R_1 branch は $K=J$ であり、かつ常に R_0 と R_2 の中間的な強度を示していることが図より判るので、 $R(K)=R_0+R_1+R_2$ の分布は $3 \times R_1(K=J)$ の分布と考えるもよい。従って、 $R_1(K=J)$ が完全に単独に分解されている $R_1(12)$, $R_1(13)$, $R_1(14)$ も $R(K)=3 \times R_1(J=K)$ とすることで、 $R(K)$ として延長することがで

きる。また $J=6$ のように、 R_0 , R_1 , R_2 がほとんど合致するところは $R(K)=R_0(J)+R_1(J)+R_2(J)$ として考えてよい。このようにして、 $K=5 \sim 7$, $12 \sim 14$, $16 \sim 29$ について $R(K)$ の強度が測定された。

この回転項の分布を同じ条件で同時に測定した、(0-0), (0-2) Band とともに第5図に示す。(0-0), (0-1), (0-2) Band はいずれも上位レベル v' が0であるから、同一の回転項分布を示すはずである。すなわち、三つの分布から得られる回転温度の相違が、温度測定の精度を示すことになるが、第5図の場合、精度誤差は $\pm 10^\circ K$ を越えないと見てよい。ここで (0-0) Band は $K=23$ 以上は未知のスペクトルの重畳があるために温度算出には不適当である。また (0-2) Band は (0-0), (0-1) Band に比して全体に光強度が低く、元来発光強度が微弱なオゾナイザの光学的測定には適

第 5 図 (0-1) Band の回転項分布

Fig. 5. Rotational distributions of (0-1) band.

していない。従って、以下の回転温度測定例はすべて (0-1) Band から求めたものである。

〈4・2〉 回転温度の測定結果 第 6 図 (I) は $d = 1.5 \text{ mm}$, $p = 760 \text{ torr}$, $T_w = 0^\circ\text{C}$ において、放電電力 W と気体流量 Q_N を変化させた場合の回転温度 T_r の測定結果である。オゾナイザの定格動作条件は $W/Q_N = 10 \sim 15 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{l}^{-1}$ である⁽¹⁰⁾から、 $W = 100 \text{ W}$ のところでは Q_N を 20, 5, $1.25 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ に変化させ、 W/Q_N を $5 \sim 80 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{l}^{-1}$ に大きく変化させて T_r を測定したが、いずれも測定誤差範囲内で一致している。このことは、 $W = 20 \text{ W}$ でも成立していて、 T_r に関する Q_N または W/Q_N の影響は無視できる。次に、 T_r は W を 0 に近づけても $T_w (= 0^\circ\text{C})$ に漸近していない。電力は基本的には放電柱の数と生成回数に比例しているのであって、個々の放電柱の消費エネルギーは圧力と空け長さの積 pd 値で大略決定される有限値であるから、 $W \rightarrow 0$ の状態でも発光部分の温度 T_r は T_w よりも大きな温度を示すことがその原因と考えられる。また、電力 W の増加に対して、 T_r が直線的には増加せず、増加の割合が徐々に低下することは、個々の放電柱エネルギーは大体一定であるが、放電柱の数や生成回数が W の増加とともに増加するので、放電柱エネルギーの緩和速度が鈍り、発光部分の平均温度を示す T_r も若干上昇する、そのために T_r は W に対しては弱い依存性を示すと考え

第 6 図 回転温度

Fig. 6. Rotational temperature.

ることができる。

第 6 図 (II) は $d = 4.9 \text{ mm}$, $T_w = 0^\circ\text{C}$ において、 $p = 760 \sim 112 \text{ torr}$ に変化させた場合の T_r の変化を求めたものである。同一 W で複数の測定点があるのは、 Q_N の違いによるものであるが、この場合も第 6 図 (I) と同様に、 Q_N あるいは W/Q_N の違いによる差異は小さくて無視できる。 $W \rightarrow 0$ に外そうして得られる T_r の値は、 $p = 760 \text{ torr}$ の場合の方が、 $p = 290 \text{ torr}$ の場合より大きく、これは個々の放電柱のもつエネルギーが pd 値で大略決定されることが原因であろう。

$p = 760 \text{ torr}$ の場合、第 6 図 (I) に比して全体的に大きな温度を示しているが、これは、第 6 図 (II) では $d = 4.9 \text{ mm}$ で d が大きくなったために放電柱エネルギーが増加したと、気体の熱伝導を介した電極による気体冷却の効果が減少したこと、この二つが原因であると考えられる。

第 6 図 (III) は再び $d = 1.5 \text{ mm}$, $p = 760 \text{ torr}$ において、 T_w を -13°C , $+36^\circ\text{C}$ に変化させた場合の測定例を第 6 図 (I) の結果も合わせて示したものである。 $+36^\circ\text{C}$ においては、放電の電氣的雑音が著しく大きくなり測定系も影響をうけて測定精度が悪くなっている。 $T_w = -13, 0, +36^\circ\text{C}$ の結果を比較すると、 T_r

は T_w の変化に関してはほぼ平行移動の関係を有することが判る。

5. 議 論

〈5・1〉回転温度とオゾナイザ出口気体平均温度について 回転温度はまえがきにも述べたように、放電時に形成される放電柱近傍の平均気体温度であるが、放電柱のエネルギーが周囲気体に放散するにつれて全平均気体温度も上昇してゆき、それはオゾナイザ出口の気体平均温度として測定できる。測定値の若干例を第7図 (I), (II) に示す。図中の計算値 (点線) は、放電電力がすべて放電空げきに熱的に放出されるとし、空げき内一様発熱と気体流速の層流分布を仮定して得られた出口気体平均温度と電極温度の差 $\Delta T = \Delta T_{cal}$ で、

$$\Delta T_{cal} = \frac{1}{10} \frac{[W]}{k} d \quad (6)$$

で表わせる。[W] は放電電力の面積密度、 k は空気熱伝導率、 d は放電空げき長である。

第7図 (I), (II) に示されるように、出口気体平均温度と T_w の差 ΔT は、回転温度の場合の 1/5 程度以下であり、両者の間に (6) 式の計算値 ΔT_{cal} がある。

放電時に放電柱へ注入されるエネルギーとその分布によって放電部の温度が決まり回転温度として観測されるが、放電柱は場所的に局在しているので回転温度は一様発熱モデルの単純な計算値 ΔT_{cal} による値よりも高くなる。次にその放電部の熱的エネルギーは周囲気体と電極へ放熱しその結果出口気体温度が決まる。Image Intensifier による無声放電柱の観察⁽¹³⁾によって、放電柱の形状は陰極から陽極ヘラッパ状に拡

がる形をしていることが判っているので、実際の発熱分布は一様分布でなく、電極面近くで大きな発熱をする分布となっていて、そのために放電柱エネルギーはより有効に電極へ放散されていると考えられる。このため出口気体平均温度が、一様発熱モデルによる計算値よりも小さいと考えることができる。

〈5・2〉振動温度について 光学的な温度測定では、回転温度の他に振動温度も求めることができる。すなわち、($v'-v''$) Band の光強度 $I_{v'v''}$ は v' レベルの数 $N_{v'}$, transition probability $p_{v'v''}$, Band の波数 $\nu_{v'v''}$ によって、

$$I_{v'v''} \propto N_{v'} \nu_{v'v''}^4 p_{v'v''} \quad (7)$$

と表現することができる⁽⁵⁾。 N_2 2nd Positive の $\nu_{v'v''}$ と $p_{v'v''}$ はそれぞれの Band について判っている⁽¹¹⁾、 $I_{v'v''}$ を測定することによって $N_{v'}$ の分布を知ることができ、

$$N_{v'} \propto e^{-\omega_e v' h c / k T} \quad (8)$$

で定義される振動温度 $T = T_v$ が求められる。ここで ω_e は vibrational constant である。第8図にその測定例を示すが、振動項は Boltzmann 分布に達していないこと、分布が圧力に対してほとんど不変であることが判る。この分布は直線近似では $v'=0 \sim 4$ で 2,000 ~ 2,500°K, $v'=0 \sim 1$ で 3,000 ~ 4,000°K を与える。放電励起した N_2 の振動温度 ($v'=0 \sim 1$ で求めたもの) が気体温度より極めて高く、また、全体的に Boltzmann 分布に達していないのは、マイクロ波放電ではよく知られた事実である⁽¹²⁾が、無声放電でも同様の事情であることがこれで明らかとなった。この原因は N_2 分子の振動項の緩和時間 τ_v と圧力 p の関係が、

第7図 オゾナイザ出口平均気体温度の測定例
Fig. 7. Some examples of the mean temperature of the out gas from ozonizer.

第8図 N_2 2nd positive group の振動項分布
Fig. 8. Vibrational distributions of N_2 2nd positive group.

常温で $p\tau_0=10^1\sim10^3\text{ atm}\cdot\text{s}$ にも達し⁽⁶⁾, 緩やかな緩和過程をとることである。

従がって, 放電気体の温度測定的面から考えれば振動温度の測定よりも, 第2章で述べたように回転温度の測定が適している。

〈5・3〉 他の測定例との比較 過去に丸棒金属(直径5 mm)と誘電体との間1 mm の間にコロナ放電を発生させ回転温度を測定した例がある。電極の構成はオゾナイザと類似しているが, R branch の回転温度は 710°K であると報告している⁽¹⁴⁾。

滑らかで平行な金属電極と誘電体電極を有するオゾナイザ内の無声放電柱の回転温度が, 今回の測定で明らかになったように 300°K 前後であることを考えれば, 文献(14)の放電部は極めて高温である。後者の実験の場合, オゾナイザと違って金属側は金属棒先端部の限られた部分に放電が集中し, 放電が金属側で分散しない。しかも, 印加周波数が 10~20 kHz で, 今回の周波数範囲より相当高くオゾナイザの無声放電柱に比べて極めてエネルギー密度の高い放電柱が形成されている。金属棒, 誘電体ともに強制的な冷却手段を講じていないことと, 回転項分布の分析範囲が狭く限られているために, 発光部に温度分布が存在している可能性があることなどのため, 詳しい比較はできないが, 上述のように金属棒先端の強い発光強度のところが極めてエネルギー密度が高いことが, 回転温度の相違の主たる原因であろう。

気中正針から直流電圧印加によって生じるパルス性ストリーマコロナについては, 回転スペクトルを時間分解して瞬時的回転温度を測定した例がある⁽¹⁵⁾。この例では, 正針の針先部分(0.05 mm)においてのみ 450~650°K と高い温度が得られるが, 正針から少し離れたところ(0.5 mm)では 370~340°K が得られている。場所的な分布は大きい, 針先近傍のように電界の集中する部分を除けばこれらの測定値は今回の測定値と同程度のものである。

このように放電気体が放電部分を含めて気体温度の上昇が少ないことが無声放電の特徴であり, 高温気体のもとでは有効に行なえないオゾン生成のような放電化学反応を工業的に可能にしている。

6. むすび

乾燥空気を原料気体とするオゾナイザの発光を分析した。その結果, 発光スペクトルのほとんどすべてが

N₂ 2nd Positive Group であり, 発光部の気体温度を示す回転温度は 2nd Positive の (0-1) Band の量子数 K による回転項分布を調べることで精度よく求めることができることが明らかとなった。

回転温度は電極壁温より 20~80°C 高い値であり, 気体流量に対して変化がなく, 放電空けき長が大きいほど高い値を示し, 電力を 0 に近づけても回転温度は常に電極壁温より 20°C 程度高い値に漸近する。これは個々の放電柱が有限のエネルギーを持っていることに対応して解釈することができる。圧力に対して回転温度は大きく変化しないが, 低圧力の方が若干温度が減少し, 放電柱エネルギーが圧力の減少とともに減少したものと解釈できる。電力の増加に対して回転温度は弱い依存性しか示さないが, これは個々の放電柱の状況が全電力の増加に対して余り影響を受けないことが理由と考えられる。

オゾン発生効率の特性に影響を与えるのは, 発光部の気体温度である回転温度と, 気体の全平均温度を反映するオゾナイザ出口気体平均温度であるが, 回転温度は後者より相当高い温度を示している。

発光スペクトルの分析によって, 振動温度も同時に測定できるが, N₂ の振動は緩和時間が極めて長いために気体温度の測定には用いることができない。

終わりに, この研究を行なうにあたり, 当社中央研究所研究員, 植田至宏氏には色々と親切な助言をいただいた。お礼申し上げる。

(昭和 50 年 12 月 22 日受付)

文 献

- (1) S.W. Benson & A.E. Axworthy: "Ozon Chem. and Tech." Amer. Chem. Soc. 398 (1959)
- (2) J.C. Devins: J. Electrochem. Soc. **103**, 8, 460 (1956)
- (3) 藤・竹村: "無声放電およびその応用に関する研究"電気試験所研究報告 698 号 (昭 44-5)
- (4) S.W. Benson: "Ozon Chem. and Tech." Amer. Chem. Soc. 405 (1959)
- (5) G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules Van Nostrand Reinhold Co. 2nd Ed. (1950)
- (6) 高柳: 電子, 分子の衝突 (昭 47-6) 培風館
- (7) P. Mullet, et al.: J. Chem. Phys. **58**, 12, 5839 (1973)
- (8) 田畑, 他: 三菱電機技報 **48**, 4, 424 (1974)
- (9) A. Guntch: Z. für Physik **86**, 262 (1933)
- (10) 電気学会オゾナイザ専門委員会 "オゾナイザハンドブック" (昭 35) コロナ社
- (11) Nicholls: J. Atmos. & Terr. Phys. **24**, 749 (1962)
- (12) S.J. Young, et al.: J. Chem. Phys. **57**, 4835 (1972)
- (13) 田中・八木・田畑: 昭51電気学会全国大会 No. 97
- (14) 堀井・藤: 電学誌 **86**, 591 (昭 41-4)
- (15) 近藤・生田・牛田: 電気学会放電研究会資料 ED-74-32 (1974)