

同軸形放電管を用いた不均一放電空間におけるオゾン生成 Ozone Generation under the Inhomogeneous Discharge Space using Coaxial Discharge Tube

田中 昭雄
Akio TANAKA

1. はじめに

オゾンはフッ素につぐ強い酸化力を有することから、脱臭、脱色、殺菌等の作用があり、医療、食品加工、半導体製造等の幅広い分野において利用されている⁽¹⁾。その一方でオゾン利用における重要な課題は、オゾン発生装置（オゾナイザ）の収率が低い点である。理論的に求められるオゾン収率は 1200g/kWh とされているが、酸素原料の場合 $200\sim 250\text{g/kWh}$ 、空気原料の場合 $70\sim 90\text{g/kWh}$ 程度の値しか得られていないのが現状である⁽²⁾。比較的効率の良いオゾン発生法としては、無声放電⁽³⁾、沿面放電⁽⁴⁾およびコロナ放電⁽⁵⁾等の放電法を用いる方法がある。放電法により収率を改善するための手段としては、均一な放電空間を発生させることが望ましい。このような観点から行われた研究にはグロー放電による方法^{(6), (7)}、回転電極による方法⁽⁸⁾等があり、収率改善に効果があることを報告している。一方、不均一な放電空間においては収率が減少すると考えられるため、このような条件下における放電状態の観察およびオゾン生成特性についての報告例はみかけない。

そこで、本研究は不均一な放電空間における放電特性およびオゾン特性に着目した。放電形式は無声放電を用い、オゾナイザは同軸形放電管とした。通常、同軸形放電管の電極形状は、微小放電を均一に発生させるため、内外の両電極ともに円筒形とするのが一般的である。ここでは、放電管の内側電極を多角形化する、及び外側電極をストライプ化して部分的に電極面を配置することで、不均一な放電空間を発生させた。それら数種類の内外電極の組み合わせについて、不均一な放電空間におけるオゾン収率特性を調べた結果、電極構成によって収率が改善されることを示した。

2. 実験方法

<2.1> 放電管の構造

図1は同軸形放電管の構成を示したものである。誘電体は、外径 24mm 、厚さ 1.5mm の石英ガラス管を使用した。外側電極は、厚さ 0.07mm の銅箔を使用し、長さ 300mm としてガラス管表面に巻き付けたロール形電極（電極表面積 226cm^2 ）と、幅 5mm 、長さ 300mm の銅箔を8本貼り付けたストライプ形電極（電極表面積 120cm^2 ）の2種類を用いた。一方、内側電極は銅管を使用し、断面の形状は外径 18mm の円形及び直径 18mm の円に内接する正8角形、不等辺8角形、正16角形の4種類を用いた。放電ギャップ d は、各内側電極に対して 1.5mm （最小距離）一定とした。原料ガスは石英ガラス管の両端に取り付けられたテフロンフランジの側面から流入し、ガラス管と内側電極の間を通過する。

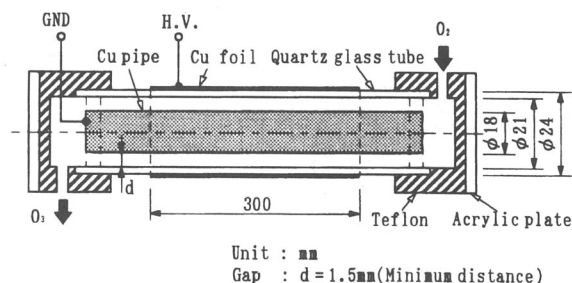


図1 放電管の概略図

<2.2> 実験手順

放電形式は無声放電を用い、電源は商用周波数 50Hz 、 100V を高電圧トランスにより昇圧し、放電管の外側電極を高圧側(H.V.)、内側電極を接地(GND)として、最大 14kV まで変化させた。原料ガスは O_2 、流量は 1 l/min 一定とした。オゾン生成量の測定は、オゾナイザから流出したオゾンを濃度

2%のヨウ化カリウム水溶液に10分間吸収させ、ヨウ素還元滴定法により求めた。放電電力の測定については、オシロスコープで電圧-電荷(V-Q)リサージュ図形を観測し、その面積から求めた。オゾン収率は放電電力1kWh当たりのオゾン生成量として導出した。

表1は実験に使用した電極の構成を示す。表中における「Type」は各電極構成の略称を表し、外側電極がストライプ形の場合は「S」、ロール形の場合は「R」とし、その後の数字は内側電極における辺の数を表している。また、内側電極が正8角形の場合、「8a」、不等辺8角形の場合「8b」とする。

図2はType-R8bおよびType-S8の電極構成を示す。Type-R8b(図2(a))の内側電極の断面は不等辺8角形であり、その短辺は直径18mmの円に内接する円弧状の辺となっている。Type-S8(図2(b))の内外電極の位置関係については、外側電極のストライプ面中央部に内側電極の8角形の角が配置されるようにした。

表1 電極構成

Type	外側電極	内側電極
R0	ロール形	円形
R16		正16角形
R8a		正8角形
R8b		不等辺8角形
S0	ストライプ形	円形
S8a		正8角形

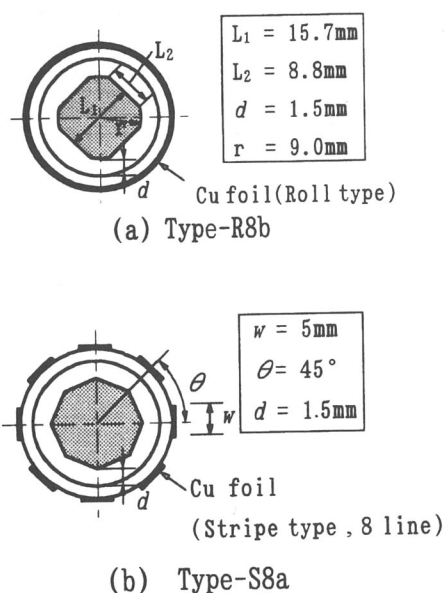


図2 電極構成

3. 実験結果および考察

<3.2> リサージュ図形の変化

表1に示される各電極構成の違いによって、不均一な放電空間が形成されると考えられる。このような放電状態はリサージュ図形の形状変化として観測される。ここでは、リサージュ図形の放電期間における傾き量 $\Delta Q/\Delta V$ と放電状態の関係について検討した。

図3はType-R0におけるリサージュ図形の一例である。グラフの縦軸は電荷量、横軸は印加電圧を示す。観測された図形は平行四辺形となり、その対辺は印加電圧が変化しても平行のままであった。また、放電期間を表す縦辺は、印加電圧の増加にしたがって長くなり、同時に傾き量 $\Delta Q/\Delta V$ は大きくなる傾向を示した。

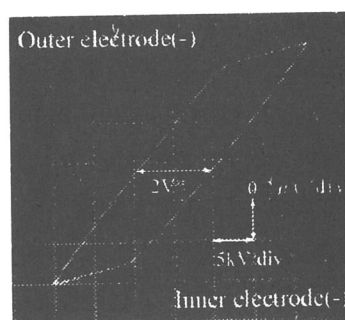


図3 電圧-電荷リサージュ図形

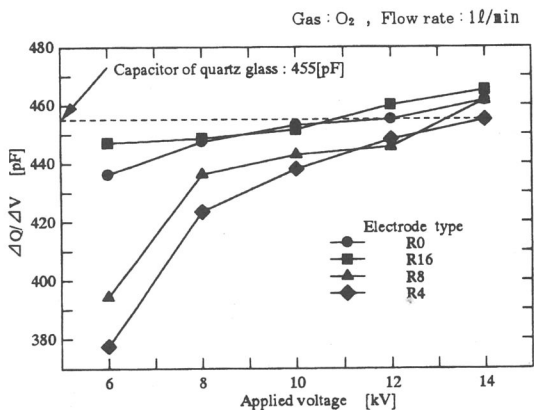
図4は印加電圧に対する放電期間の傾き量 $\Delta Q/\Delta V$ の特性を示す。図中の455pFは、石英ガラスの比誘電率を3.9⁽⁹⁾として求めた誘電体部分(ガラス管)の静電容量値である。同図(a)より、Type-R0およびType-R16の傾き量は印加電圧の増加にしたがって、緩やかに増加している。また、それらの値は印加電圧の可変範囲において誘電体の静電容量値に近いことがわかる。それに対してType-R8a及びType-R8bの傾き量は、 $V=6\text{kV}$ において著しく減少している。しかし、その値は印加電圧の増加にしたがって大きくなり、 $V=10\sim 14\text{kV}$ の範囲では、誘電体の静電容量値に近づいている。同図(b)のストライプ形の場合も、傾き量は低電圧時($V=6\sim 10\text{kV}$)において減少し、ロール形の場合と同様な傾向を示した。

以上のようなリサージュ図形における傾き量の

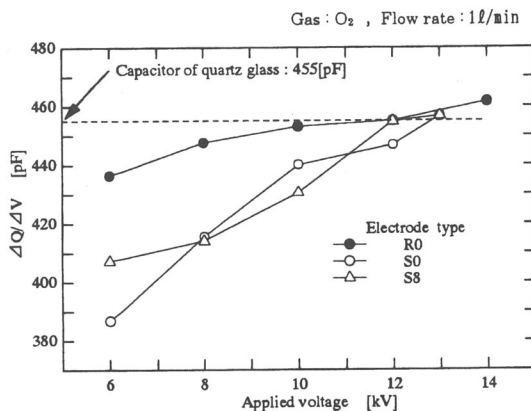
変化は次のように考えられる。放電期間における傾き量 $\Delta Q/\Delta V$ は、(1)式で表され、誘電体の静電容量 C_d と等しくなることがわかっている⁽¹⁰⁾。

$$\left[\frac{\Delta Q}{\Delta V} \right]_{\text{discharge}} = C_d \quad (1)$$

したがって、傾き量の増加は静電容量の増加を示すことになる。しかし、誘電体の静電容量は一定であるから、この場合は放電に寄与する電極の表面積の変化によるものと考えられる。すなわち、Type-R0を除く他の電極構成の場合、放電空間は不均一であり、微小放電の発生領域が小さくなるため、傾き量は著しく減少する。また、印加電圧に対する傾き量の増加については、電圧の増加にしたがって、微小放電の発生領域が電極面の一部から全体に拡大するためと考えられる。このことは、 $V=12\sim 14\text{kV}$ において、各電極構成の傾き量が Type-R0 の特性曲線及び誘電体の計算値に近づくことから示唆される。



(a) ロール形



(b) ストライプ形

図4 印加電圧－リサージュ図形の傾き特性

<3.3> 放電特性

各電極構成に対する放電特性への影響を調べるため、リサージュ図形の観測より放電電流、放電維持電圧及び放電電力の特性を測定し、比較検討を行った。

図5は印加電圧に対する放電電流の特性を示す。同図より放電電流は印加電圧に比例して増加している。また、外側電極をストライプ形にしたとき、各グラフの傾きは少し増加している。しかし、その変化は小さく、各電極構成に対する放電電流特性は、ほぼ同じであることがわかった。

図6は印加電圧に対する放電維持電圧 V^* の特性を示す。放電維持電圧はリサージュ図形を水平方向に横切った幅が $2V$ であることから測定した。同図より各電極構成に対する放電維持電圧の特性は、ロール形の場合、 $\text{Type-R0} < \text{Type-R16} < \text{Type-R8b} < \text{Type-R8a}$ 、ストライプ電極の場合、 $\text{Type-S0} < \text{Type-S8a}$ の順に大きくなっている。このような放電維持電圧の増加は、電極構成によって内側電極の角および内外電極で挟まれたギャップにおいて高電界部分が形成されるためと考えられる。また、ストライプ形の電極構成においては、ロール形よりも放電領域が制限されるため、部分的にオゾン濃度が高い放電空間が形成される。その結果、オゾンへの電子付着による放電の抑制効果等により、ストライプ形の放電維持電圧はロール形よりも増加するものと考えられる。

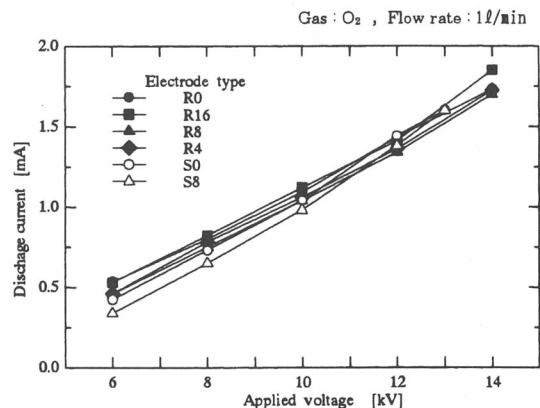


図5 印加電圧－放電電流特性

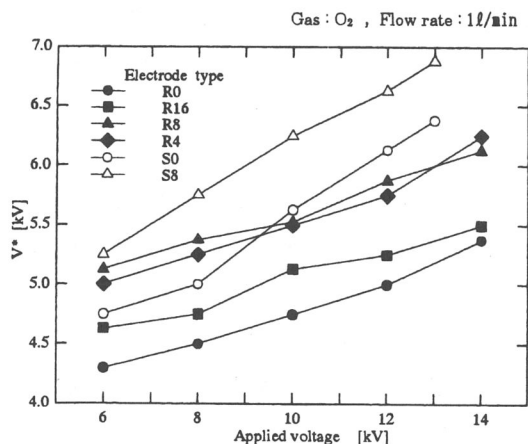


図6 印加電圧－放電維持電圧特性

図7は印加電圧に対する放電電力の特性を示す。各電極構成に対する放電電力の大きさの関係は、外側電極がロール形の場合 $\text{Type-R0} < \text{Type-R16} < \text{Type-R8b} < \text{Type-R8a}$ 、ストライプ形の場合、 $\text{Type-S0} < \text{Type-S8a}$ であり、放電維持電圧の関係と同様である。また、低電圧時 ($V=6\sim 8\text{ kV}$) において、各特性に差はみられないが、印加電圧の増加にしたがって、ロール形のよりもストライプ形の電力特性が大きくなっている。

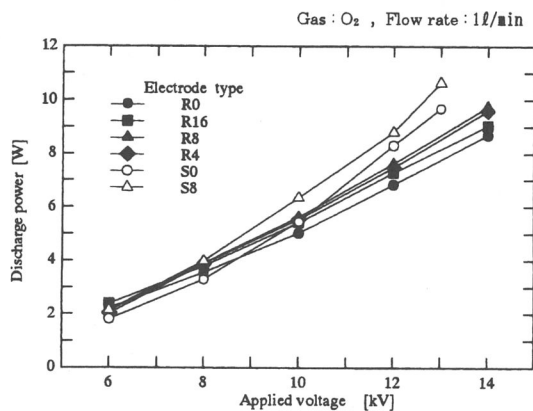


図7 印加電圧－放電電力特性

4. オゾン生成特性

図8は酸素原料におけるオゾン収率特性を示す。グラフの縦軸はオゾン収率、横軸は放電電力密度である。放電電力密度はロール形及びストライプ形の電極構成において外側電極の表面積が異なるため、単位面積あたりに投入される放電電力として表した。

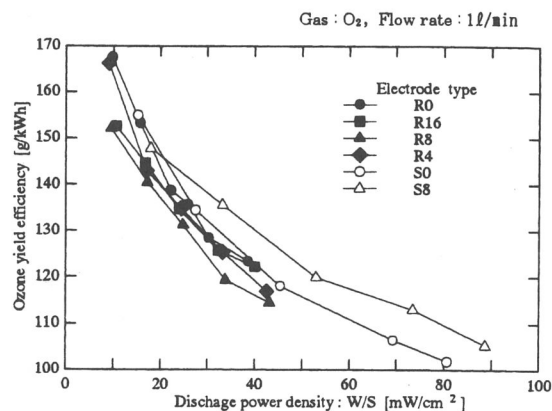


図8 放電電力密度－オゾン収率特性

図8よりロール形における収率特性は $\text{Type-R0} > \text{Type-R16} > \text{Type-R8b} > \text{Type-R8a}$ の順に小さくなる。オゾンナイザ中における主な反応は、酸素を原料とした場合、(2)～(5)式で表される⁽¹¹⁾。



不均一な放電が発生した場合、(2)式で示される O_2 の解離反応が減少すると考えられる。ただし、放電空間の均一性という点から比較した場合、 Type-R8a の収率が Type-R8b より大きくなると予想される。しかし、結果は Type-R8b の収率が大きい。この原因の一つとして考えられることは Type-R8b の放電領域は8角形の短辺部分に集中し、長辺部分には大きな非放電領域が形成され、その領域へ生成されたオゾンが拡散した場合、(3)式で示される電子衝突による O_3 の分解反応が減少するためと思われる。なお、 Type-R8a 及び Type-R8b の内側電極断面積は、それぞれ 2.29 cm^2 、 2.27 cm^2 であり、ギャップ中における流速は、ほぼ同じである。したがって、ガスの滞在時間による影響は無視できる。

次に、ストライプ形の場合、 Type-S8a の収率は Type-S0 に対して最大10%程度増加し、ロール形における内側電極の特性とは逆になっている。これはストライプ形電極の表面積はロール形電極の

約 50%であるため、放電電力密度はロール形の約 2 倍となる。そのため、ストライプ面と内側電極で挟まれた部分において、ロール形よりもオゾン濃度の高い放電空間が形成される。この空間では(4)式で表された電子衝突によるオゾン分解反応が増加し、収率は減少すると考えられる。しかし、内側電極の多角形化によってギャップに高電界部分が形成された場合、(2)式で示される高いエネルギーをもった電子衝突による O_2 の解離反応も増加する。したがって、結果的には生成反応の割合が増加し、収率は Type-S0 よりも Type-S8a のとき、増加したものと考えられる。

5. まとめ

不均一な放電空間におけるオゾン生成特性に着目し、電極構成が異なる同軸形放電管を用いて、放電状態の観測および放電特性を調べた結果、次の点が明らかとなった。

- (1) 多角形電極およびストライプ電極を用いた場合、リサージュ図形の傾き量 $\angle Q/\angle V$ は印加電圧の増加にしたがって大きくなる。
- (2) 電極構成によって不均一な放電が発生しても、放電電流は一定である。また、放電維持電圧及び放電電力は増加傾向を示す。
- (3) オゾン収率は、外側電極をロール形とした場合、内側電極を円筒形から多角形にすると減少する。一方、外部電極をストライプ形とした場合、円筒形から多角形にすると、逆にオゾン収率は増加する。

以上より、不均一な放電空間であっても、電極の形状及び電極面の配置を変えることによって、オゾン収率が改善されることを示した。今後は、多角形電極とストライプ形電極の組み合わせを取り上げ、収率改善に適切な電極形状について検討する予定である。

文 献

- (1) 杉光英俊：「オゾンの発生と最近のオゾナイザ応用技術」, 静電気学会誌, 17, 3 (1993) 184-192
- (2) 「放電によるオゾン発生とその応用」, 電気学会技術報告 (1982)

- (3) 田畑則一・八木重典：「無声放電式オゾナイザのオゾン発生特性について」, 電学論 A96, (1976) 43-50
- (4) S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu, and Y. Shibuya : IEEE-IA Trans. 24, (1988) 223
- (5) 太田幸治・谷村泰宏・中津川直樹・池田彰：「コロナ放電による負イオンおよびオゾンの発生特性」, 静電気学会誌, 20, 1 (1996) 42-48
- (6) S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara and Y. Kimura: "Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source", J. Phys. D Appl. Phys. 26, (1993) 889-892
- (7) 吐合一徳・猪原哲・佐藤三郎・山部長兵衛：「二重放電方式を用いた大気圧拡散状グロー放電によるオゾン生成特性」, 電学論 A117, (1997) 1194-1199
- (8) 野本幸治・大久保利一・足立宜良：「回転式平行平板型オゾナイザによるオゾン生成効率の改善」, 静電気学会誌, 13, 4 (1989) 308-313
- (9) 森谷太郎・成瀬省・功刀雅長・田代仁：ガラス工学ハンドブック(1963)
- (10) T. C. Manly: The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge, Trans. Electrochem. Soc., 84, (1943) 83-96
- (11) J. C. Devins: Mechanism of Ozone formation in the Silent Electric Discharge, J. Electrochem. Soc., 103, (1956) 460-466

「受理年月日 2001 年 9 月 28 日」

