

〈研究発表〉

オゾン発生装置の分光によるガス温度測定とオゾン発生特性

村田 隆昭, 雨森 清行, 中嶋 可南子, 久保 貴恵

株式会社 東芝 (〒183-8511 東京都府中市東芝町 1, E-mail: takaaki.murata@toshiba.co.jp)

概要

オゾン発生装置で用いられる誘電体バリア放電におけるマイクロ放電の局所的短時間的なガス温度上昇を考慮する必要がある。そこで、分光によりガス温度の測定を行った。その結果、およそ 100K のガス温度上昇が認められた。このガス温度上昇について温度拡散モデルによりガス温度の緩和時間を求めたところ、放電により生成する O から O₃ への変換にはこのガス温度上昇を考慮する必要があることがわかった。本論文ではこのようなガス温度上昇を考慮したモデルにおけるオゾン発生特性についても議論する。

キーワード: オゾン, プラズマ, 誘電体バリア放電, 分光, モデル

1. はじめに

高度浄水処理に用いられるオゾン発生装置は Fig. 1 に示すように金属管内部にガラス管を挿入し、ガラス管内部に設けた金属膜に高電圧を印加することで金属管とガラス管の間にできる空隙に酸素ガスあるいは乾燥空気を流して放電させることでオゾンを発生する。このような放電は誘電体バリア放電と呼ばれたり、あるいは無声放電とも呼ばれる。

オゾン発生装置ではオゾンが放電による熱で分解しやすいため、金属管を冷却水によって冷却している。放電管は通常、断熱状態にあるため、ガス温度上昇の定常解 ΔT_s は従来、次式によって求められてきた。

$$\Delta T_s = \frac{W/S}{3\kappa} d \quad (1)$$

ここで W は投入電力、 S は放電面積、 κ は熱伝導率、 d は放電ギャップである。

ところで誘電体バリア放電は、Fig. 2 に示すマイクロ放電と呼ばれる直径数 100 μm 程度のフィラメント状放電の集合体であるため、ガス温度上昇について次のような議論がなされてきた。マイクロ放電は放電開始後、電子が誘電体をチャージアップして逆電圧を発

生し、自動的に放電停止する。その放電持続時間は数 10ns と大変短い。そのため、ガス温度は熱伝導で定常的にならず、マイクロ放電空間に熱が入り温度上昇することになる。このようなマイクロ放電の局所的、短時間的なガス温度上昇 ΔT_c は

$$\Delta T_c = \frac{u}{\rho C_p} \quad (2)$$

で与えられる。ここで u はマイクロ放電の体積あたりのエネルギー密度、 ρ はガス密度、 C_p はガスの比熱である。この ΔT_c については、Eliasson らによると $\Delta T_c < 11\text{K}$ であるとされる報告 1) と、Pietsch らによると $\Delta T_c < 40\text{-}100\text{K}$ とする報告 2) がある。

先にも述べたが、ガス温度上昇はオゾン分解に影響するため、その見積もりが非常に重要となる。今回、ガス温度上昇をガス中に含まれる窒素のセカンド・ポジティブ・バンドの発光から測定した。また、ガス温度の緩和をシミュレーションにより求め、このガス温度上昇の時間を見積もった。また、このような短時間的なガス温度上昇 ΔT_c を考慮したオゾン発生過程を化学反応の速度方程式を解くことで得た結果についても新たに得られた知見を述べる。

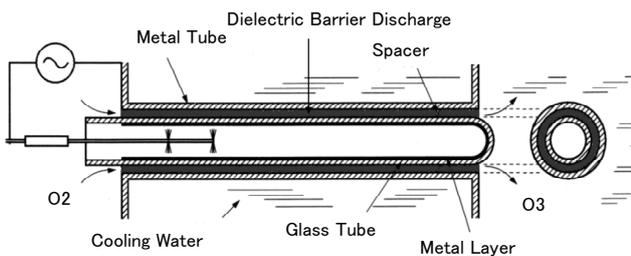


Fig. 1 Structure of Ozone Generator

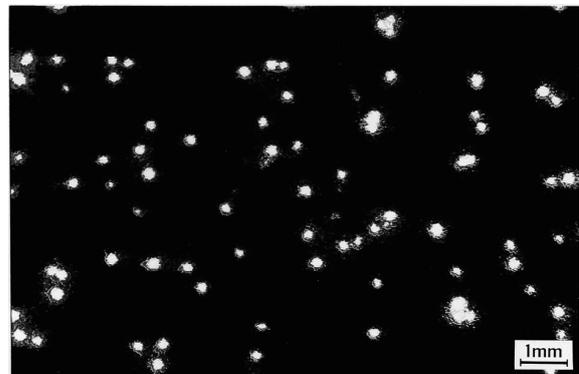


Fig. 2 High Speed Camera Image of Microdischarges

2. 実験方法

Fig. 3 に実験装置の構成を示す。マイクロ放電の像をレンズによってファイバ上に結像し、分光器により分光する。分光結果はパソコンにとりこみ、以下の方法でカーブ・フィッティングすることでガス温度を求めた。

プラズマ中の窒素の発光を分光計測することで窒素の振動温度及び回転温度を求めることが出来る。ここで回転温度は大気圧などの衝突が盛んなプラズマ中では中性分子の並進温度、すなわちプラズマのガス温度の近似値を与えると考えられている。ここでは窒素の Second Positive System Line を分光器によって観測し、得られたスペクトルと数値計算によって得られるスペクトルをフィッティングさせることで振動温度及び回転温度を決定する。以下にスペクトルの計算方法を述べる。理論線の波長 λ は (3) 式となる。

$$\lambda_{B^2J''}^{C^2J''} = \left\{ n_a \sum_{p=0}^5 \sum_{q=1}^2 Y_{pq}^c (v'+\frac{1}{2})^p [J'(J'+1)]^q - Y_{pq}^B (v'+\frac{1}{2})^p [J''(J''+1)]^q \right\}^{-1} \quad (3)$$

次に求めた各々の波長の強度を以下の式から求める。

$$I_{J''} = \frac{K}{\lambda^4} q_{v'v''} \exp\left(-\frac{E_{v'}}{K_B T_v}\right) S_{J'J''} \exp\left(-\frac{E_{J'}}{K_B T_r}\right) \quad (4)$$

$$E_{J'} = hc \sum_{p=0}^5 \sum_{q=1}^2 Y_{pq}^c (v'+\frac{1}{2})^p [J'(J'+1)]^q \quad (5)$$

$$E_{v'} = hc \sum_{p=1}^5 Y_{p0} (v'+\frac{1}{2})^p \quad (6)$$

ここで h はプランク定数、 c は光速、 K_B はボルツマン定数、 $q_{v'v''}$ は Franck-Condon 因子、 $S_{J'J''}$ は Honl-London 因子、 T_v 及び T_r はそれぞれ振動温度、回転温度である。得られた各々の遷移の発光のプロファイルをガウス型と仮定し、すべての遷移についてフィッティングを行いそれらを合成することでスペクトルが得られる。分光器による観測によって得られたスペクトルに上記のように計算で得られたスペクトルをフィッティングさせることで温度の決定ができる。Fig.4 には典型的な分光器出力とフィッティングした計算結果をあわせて示した。フィッティングは最小値2乗法により行い、回転温度が自動的に求めることが

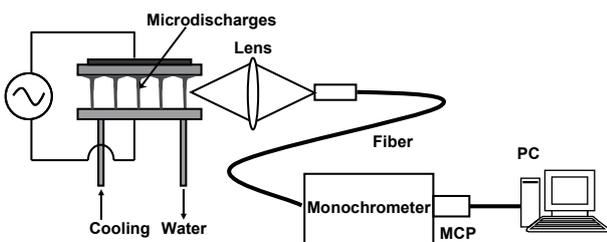


Fig. 3 Experimental Set-up

できるように工夫した。実験では酸素/窒素 (80%/20%) の混合ガスを用いて圧力 0.2 MPa の条件で印加電圧を 12kVop に固定して周波数を変えて放電電力密度を 2,4,6kW/m² に調整して放電発光を分光器で観測した。

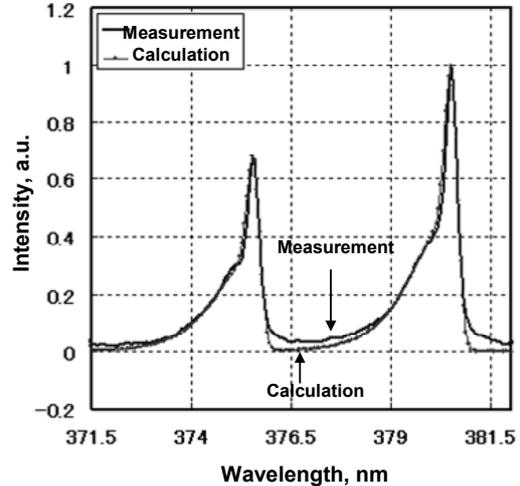


Fig. 4 Spectrum of N2 Second Positive Band

3. 結果および検討

Fig.5 に各放電ギャップ長での回転温度の放電電力密度依存を示す。(a)は放電ギャップ長=0.2mm、(b)は放電ギャップ長=0.6mm、(c)は放電ギャップ長=1.0mmの結果である。いずれも、ベースの上昇分に加えて電力密度に比例する成分がある。電力密度に比例する成分は(1)式の ΔT_s に対応している。放電ギャップ長依存性として(1)式は放電ギャップ長 d に比例していることから、放電ギャップ長 d が大きいほど傾きが大きいことから、ベースの上昇分は ΔT_c に対応するものと考えられる。

$$T = WT + \Delta T_s + \Delta T_c \quad (7)$$

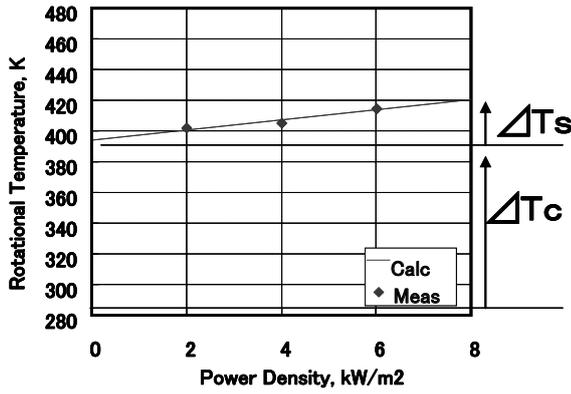
ここで WT は冷却水温である。

ガス温度はいずれも 400K 程度となり、ガス温度上昇は 100K 程度である。ガス温度上昇の測定値としては Pietsch らによる $\Delta T_c < 40-100K$ とする報告²⁾に近い値が得られ、その値はオゾンの熱分解に影響する大きさであることがわかった。

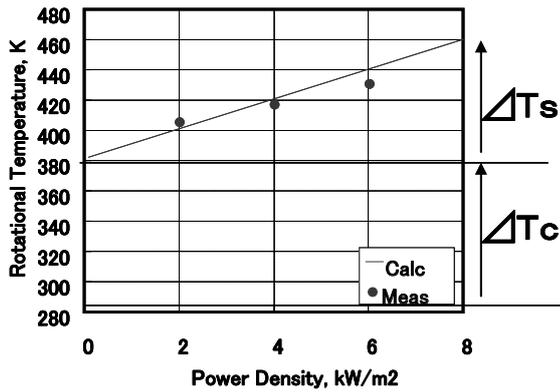
そこで、ガス温度の上昇～拡散過程は(8)式の熱伝導の基礎方程式を解き、温度の時間変化をオゾン生成反応時間と比較することで考察を行うことにした。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho C_p} \nabla^2 T + \frac{u}{\rho C_p} \quad (8)$$

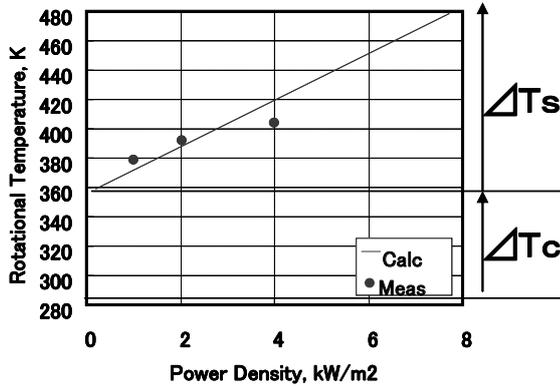
ここで、 $T[K]$ は温度、 $t[s]$ は時間である。



(a) Discharge Gap = 0.2mm



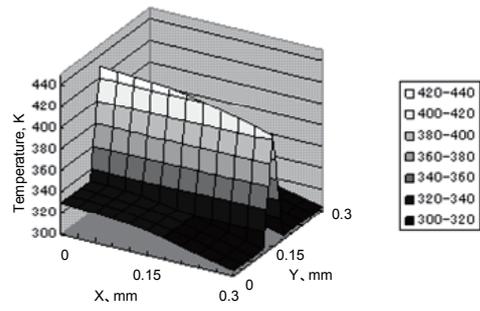
(b) Discharge Gap = 0.6mm



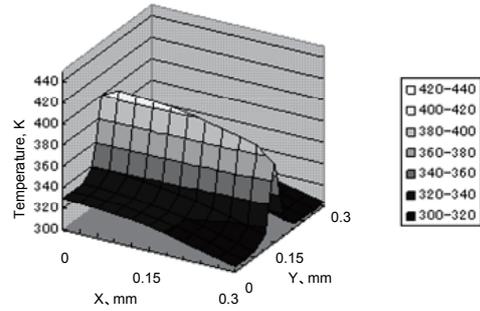
(c) Discharge Gap = 1.0mm

Fig. 5 Rotational Temperature Measured with Spectra of N2 Second Positive Band

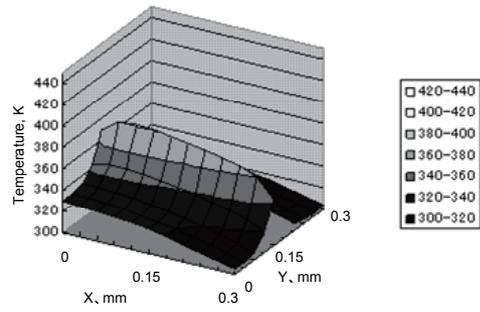
ガス温度の上昇と緩和について2次元計算した結果を Fig. 6 に示す。図中 X 軸は放電ギャップで X=0mm ではガラス(断熱側)があり、X=0.3mm に金属電極(冷却側)がある。Y 軸は電極の横方向を示す。図より数 10 μ s で温度が緩和していくことがわかる。マイクロ放電が点弧した時間は 10ns としており、マイクロ放電に対応した空間にガス温度上昇が認められる。その後、温度のピーク値は下がり、横方向に拡散していく。50 μ s 後にはほぼ全体に温度が拡散していく。



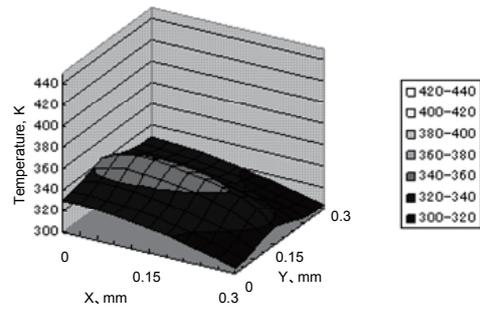
(a)t=10ns



(b)t=5 μ s



(c)t=15 μ s



(d)t=50 μ s

Fig. 6 Gas Temperature Relaxation after Microdischarge

その後、温度のピーク値は下がり、横方向に拡散していく。50 μ s 後にはほぼ全体に温度が拡散していく。オゾン生成の基本的な化学反応は酸素原料オゾン発生装置の場合、(R1)~(R4)の反応で表される。その反応は酸素分子の解離、オゾンの生成、オゾンの分解反応が進む。(R3)の反応は温度依存が大きいため、ガス温度上昇が分解に大きく影響する。



これらの化学反応についての速度方程式をたてると次式となる。

$$\begin{aligned}
 d[O]/dt = & 2k_1[e][O_2] - k_2[O][O_2][O_2] \\
 & - k_3[O][O_3] + k_4[e][O_3] & (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[O_2]/dt = & -k_1[e][O_2] - k_2[O][O_2][O_2] \\
 & + 2k_3[O][O_3] + k_4[e][O_3] & (10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[O_3]/dt = & k_2[O][O_2][O_2] - k_3[O][O_3] \\
 & - k_4[e][O_3] & (11)
 \end{aligned}$$

ここで、 $[N]$ は数密度、 k_n ($n=1\sim 4$)は速度定数である。

Fig.7に上記反応の計算結果およびガス温度の計算結果を示す。ここでガス温度はマイクロ放電の生成した部分のガラス-金属電極間の平均ガス温度を示した。マイクロ放電は最初の10ns程度で放電が誘電体のチャージアップによって自動的に停止し、ガス温度は上昇する。本計算では振動準位の緩和過程等は考慮していない。ガス種の数密度はOからO₃生成の時間が0.5μs程度であり、この間はガス温度がまだ高温を維持していることがわかる。ガス温度が緩和するのは数μsであることから、オゾン生成反応に寄与するガス温度はΔT_cを考慮する必要がある。

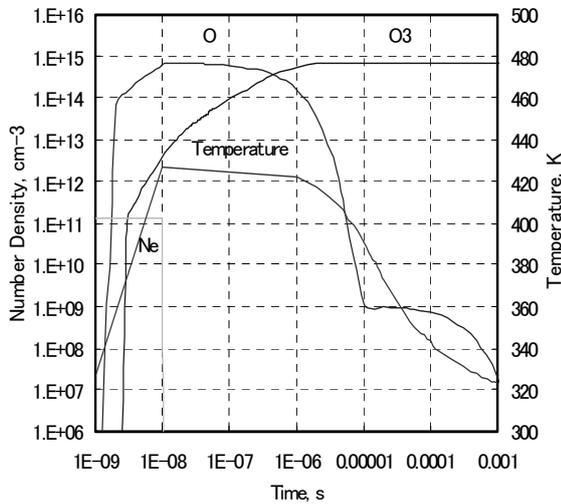


Fig. 7 Chemical Reaction and Temperature Change in Microdischarge

Fig. 8にΔT_cを考慮した場合と考慮しない場合のオゾン発生特性を示す。条件は放電ギャップ d=0.3mm、ガス圧 P=0.21MPa、電力密度 W/S=3kW/m²である。実線が(9)~(11)式を解いた計算結果であり、丸印が実

験結果である。ΔT_cを考慮した場合は計算結果と実験結果がよい一致を示している。ΔT_cを考慮しない場合、計算結果は実験結果から乖離してしまうことがわかった。

以上のようにガス温度上昇について温度拡散モデルによりガス温度の緩和時間を求めたところ、放電により生成するOからO₃への変換にはこのガス温度上昇を考慮する必要がある、ガス温度上昇を考慮したモデルではオゾン発生特性をよく説明できることがわかった。

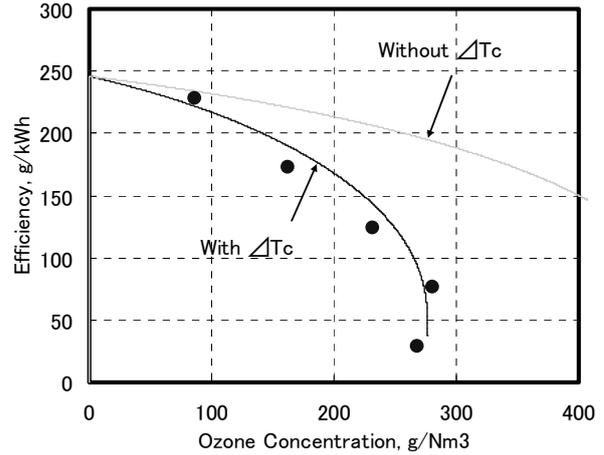


Fig. 8 Relationship between Efficiency and Ozone Concentration (Discharge Gap d=0.3mm, Gas Pressure P=0.21MPa, Power Density W/S=3kW/m²)

4. 結論

以上述べたようにマイクロ放電中のガス温度上昇について分光による解析と温度の緩和過程について研究を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) マイクロ放電中のガス温度上昇は Pietasch らの示したのと同様およそ 100K 程度である。
- (2) マイクロ放電空間のガス温度はその後、定常状態に緩和していく。その緩和時間は数μs 程度である。
- (3) 放電により生成した O 原子から O₃ への変換は 0.5μs 程度であり、反応を検討する上で必要なガス温度は比熱に入る温度を考慮する必要がある。

参考文献

- 1) B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, J. Phys. D: Appl. Phys., 20(1987)1421
- 2) D. Braun, U. Kuchler, G. Pietsch, J. Phys. D: Appl. Phys., 24(1991), 564