

線対平板電極系コロナ放電による 発生オゾン量におよぼす CO₂ の影響

大久保 利一*, 金沢 誠司*, 野本 幸治*

Jen-Shih CHANG**, 足立 宜良*

(1990年6月4日受理)

The Effect of CO₂ Concentration in Air on Ozone Generation by Corona Discharges in a Wire-Plate Electrode System

T. OHKUBO,* S. KANAZAWA,* Y. NOMOTO,* J.S. CHANG**

and T. ADACHI*

(Received June 4, 1990)

Ozone generation by corona discharge is a problem of air cleaning electrostatic precipitators (ESP). Even when the ozone generation level of an ESP is quite low for the operation in atmospheric air, the ozone generation rate of the ESP is affected by the fluctuation of CO₂ level in a closed room. In a needle-plate electrode system, authors reported that corona discharge mode is significantly affected by CO₂ concentration in air and that generated ozone level increases with CO₂ concentration. In this paper, the effect of CO₂ concentration in air on corona discharge characteristics and ozone generation are experimentally investigated in a wire-parallel plate electrode system. The ozone generation is discussed based on the chemical reactions related to ozone and the reaction rate for O₂-N₂-CO₂ gas system. The results show that (1) the effects of CO₂ concentration on corona discharge characteristics are negligible small. (2) the ozone concentration generated by positive corona decreases with increasing CO₂ mixture (up to 2%), while ozone generation by negative corona is independent on CO₂ concentration level. (3) the ozone concentration profiles for positive corona are significantly affected by the electrohydrodynamic flow field. (4) the amount of generated ozone is nearly proportional to corona current.

1. ま え が き

最近, 空調用電気集塵装置 (以下 ESP と略) は一般家庭, オフィス, 病院, クリーンルームなどの空気清浄用として広範囲な分野で広く使われるようになってきた。空調用 ESP の小型化, 高性能化の研究開発が行われているが, 一方, コロナ放電に伴って発生するオゾンの問題がある。オゾンは極微量では人体にいい影響をおよぼし, その強い酸化力から脱臭, 殺菌に有効性がある。しかし, 高濃度のオゾンは人体, 特に呼吸器系に悪影響をおよぼす¹⁾。ところが, 人間の呼吸や暖房器から

発生する二酸化炭素によって, 室内の CO₂ 濃度が高くなると, ESP からの発生オゾン量の増加が問題となる²⁾。この原因として, コロナ放電が微量の CO₂ 濃度の影響を受けること, また, コロナ放電の発生している空間におけるオゾン生成化学反応が CO₂ 濃度の影響を受けることなどが考えられる。

特に, ESP に関連したオゾン研究としては, Castle ら³⁾ や Hautanen ら⁴⁾ が ESP におけるオゾン発生量はコロナ電流に比例することを実験に基づいて報告している。著者らは, 線対平行平板形 ESP 装置内のオゾン濃度分布の特性について報告している⁵⁾。一方, コロナ放電が生じている空間における化学反応はそのガスの組成に大きく影響されることが知られている^{6,7)}。オゾン生成におけるガス混合効果について, アルゴン添加がオゾン生成に効果のあることを伊藤らが報告している⁸⁾。針対平板電極系において, 御所は, 微量の電氣的負性ガスの添加により, 正極性ストリーマコロナが強められるこ

キーワード: オゾン, コロナ放電, 炭酸ガス

* 大分大学電気工学科 (870-11 大分市旦野原 700)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Oita University, 700, Dannoharu, Oita, 870-11 Japan

** Department of Engineering Physics, McMaster University, Hamilton, Ontario, L8S4M1 Canada

とを報告している⁹⁾。針対平板電極系の正極性コロナ放電の場合は、CO₂ が低濃度ではグローコロナであるのが、1% 以上では同一印加電圧でもストリーマコロナになり、この放電モードの相違が発生オゾン量に大きく影響することを著者が報告している¹⁰⁾。しかし、一般によく用いられる電極系である線対平行平板電極系における気流中の CO₂ 濃度と発生オゾン量の関係については報告例がないようである。

本論文では、線対平行平板電極系において、CO₂ とコロナ放電の関係、特に発生オゾン量に対して空気中の CO₂ 濃度がおよぼす影響について実験検討を行った。

2. 実験装置と測定方法

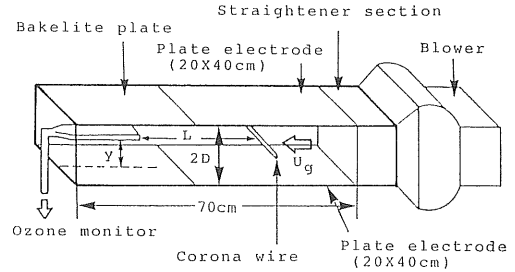
実験装置の概略図を図1に示す。図において、 U_g はガス流速、 L は放電線から下流側へ測定点までの距離、 y は下側平板電極から測定点までの垂直方向の距離である。実験装置は送風部、整流部、および電極部から構成される。整流部は直径 4 mm、長さ 10 cm のストローの束と 18 メッシュの網 6 枚で構成されている。気流速度は出口断面における平均速度が 1 m/s になるように設定した。

放電線は 1 本だけを用い、空調用 ESP を考慮して直径 d が 0.08 mm のステンレス線を用い、平行平板電極部の中央部に流れと垂直に配置した。放電線振動¹¹⁾を抑えるため、放電線の両端にばねを用いて張力をかけた。

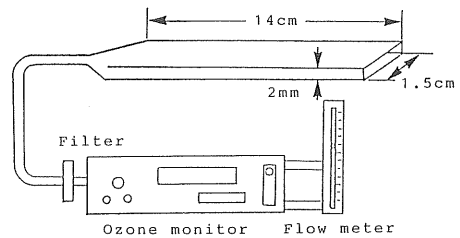
平行平板電極は幅 20 cm、長さ 40 cm のアルミニウム製で、2 cm と 5 cm の 2 つの平板間隔 $2D$ について実験を行った。平行平板電極の両端は実験装置内部の観察のため、アクリル製の板とした。印加電圧は正極性および負極性の直流高電圧を用いた。

実験装置内に供給する空気には、送風部において二酸化炭素をガスボンベから供給し、バッファ部においてよく空気と混合した。装置内の二酸化炭素濃度は、ガス吸入式の二酸化炭素検知管を用いて、装置下流側で測定した。空調用 ESP を考慮して、CO₂ の濃度は大気中 (0.03~0.05%) と 2% の場合について測定を行った。

オゾン濃度は紫外線吸収法を用いたオゾン濃度計 (Dasibi Model 1006 AHF) で測定した。実験装置内のオゾン濃度分布を測定するため、図1(b)に示すように、測定点の気流を吸入口が 2×15 mm の塩化ビニール製のプローブよりサンプリングした。プローブの挿入および気流の引き込みによる気流の乱れを最小にするようにプローブ吸入流量を実験的に求め、サンプリング流量 (1.8 l/min) としている。



(a) Experimental apparatus



(b) Ozone detection and sampling apparatus

図1 実験装置の概略図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

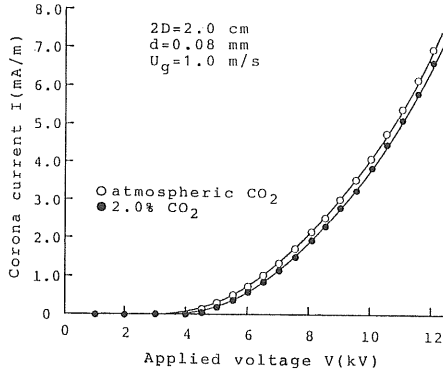
3. 実験結果と考察

3.1 コロナ電流電圧特性

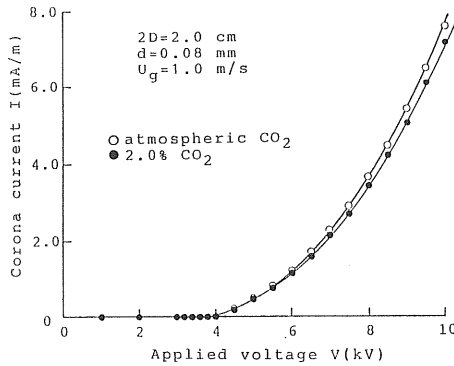
平板間隔 $2D=2$ cm の場合に、CO₂ 濃度が、大気中と 2% の場合のコロナ電流電圧特性を図2に示す。正極性コロナ開始電圧は大気中では 4.0 kV であり、2% CO₂ 濃度では 4.2 kV であり、負極性コロナ開始電圧は実験範囲の CO₂ 濃度では CO₂ 濃度に関わらずほぼ 4 kV に一定であった。従って、2% 以下では CO₂ 濃度が両極性のコロナ開始電圧に与える影響は極めて小さいと考えられる。また、印加電圧 $V=10$ kV では、正極性と負極性のどちらの場合でも、CO₂=2% のコロナ電流値は大気中の場合に比べて約 6% 小さい。

イメージインテンシファイアを用いて撮影した大気中におけるコロナ放電の写真を図3に示す。線対平板電極系の典型的なコロナ放電で、正極性コロナの場合は放電線に沿って放電はほぼ均一で、負極性の場合には、時間的にも空間的にも変動する多くのコロナ輝点がみられる。

針対平板電極系では、正極性コロナ放電のモードが、大気中ではグローコロナであるのが、CO₂ が 1% 以上になるとストリーマコロナに変わり、この放電モードの変化がオゾン濃度に大きく影響していることが報告されている¹⁰⁾。しかし、線対平板電極系では、CO₂ 濃度が 2% においても、CO₂ 濃度によるコロナ放電モードの変化は



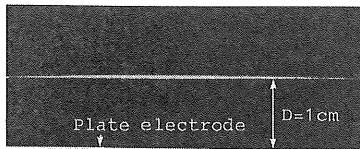
(a) Positive



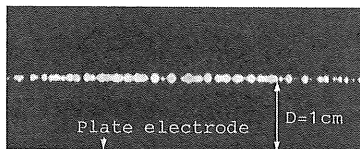
(b) Negative

図2 コロナ放電特性

Fig. 2 Corona current-voltage characteristics.



$V = 6$ kV
(a) Positive



$V = 6$ kV
(b) Negative

図3 線対平板電極系におけるコロナ放電の写真 (大気中, $U_g=1$ m/s)

Fig. 3 Image intensifier photographs of corona discharge in a wire-to-parallel plate electrode (atmospheric, $U_g=1$ m/s).

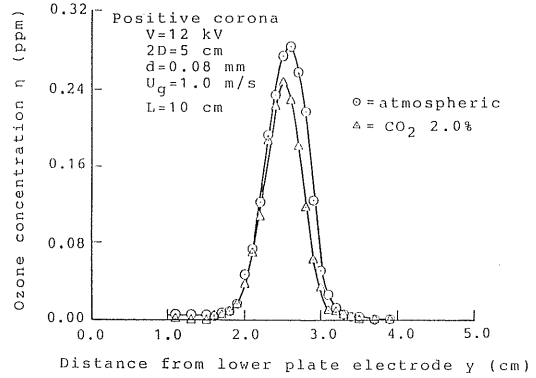


図4 正極性コロナにおけるオゾン濃度分布と CO_2 濃度の関係 ($2D=5$ cm, $V=12$ kV)

Fig. 4 Vertical axis ozone concentration profiles as a function of CO_2 concentration for positive corona ($2D=5$ cm, $V=12$ kV).

観測されず、コロナ放電はグローコロナであった。

空調用 ESP の小型化を考慮して、主に $2D=2$ cm の場合について説明した。一般的な $2D=5$ cm の場合^{5,16)} においても、 CO_2 が電圧電流特性に及ぼす効果はほぼ同程度であった。

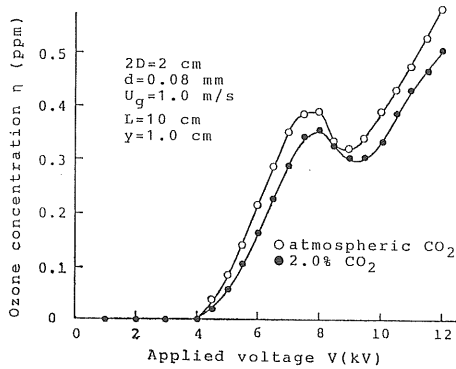
3.2 オゾン濃度特性

コロナ放電により発生するオゾン濃度特性を調べるため、放電線から下流側の装置断面におけるオゾン濃度分布の測定を行った。

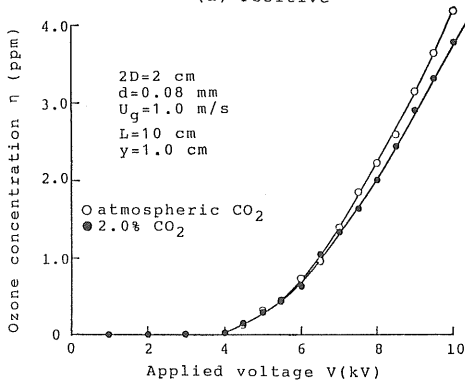
空調用 ESP に一般に用いられる印加電圧 $V=12$ kV, $2D=5$ cm における正極性コロナのオゾン濃度分布を、図4に示す。正極性の場合、オゾン濃度は平板間隔の中央部 ($y=2.5$ cm), すなわち放電線の高さの所にピークを持ち、約 1.5 cm の比較的狭い分布幅である。また、 CO_2 濃度が 2.0% の場合、大気中の場合とほぼ同じ分布形状であるが、ピーク値は約 16% 低い値を示す。この場合、コロナ電流値は 2% CO_2 の方が大気中の場合より約 6% 小さい。

ピークオゾン濃度と印加電圧との関係を図5に示す。正極性コロナのピークオゾン濃度は、印加電圧の増加に対して単調に増加せず、8 kV から減少し、また、9.5 kV 程度から再び増加する。このピークオゾン濃度の印加電圧依存性は $2D=5$ cm の場合でも印加電圧に対して単調に増加しない特性を示した¹⁶⁾。

針対平板電極系で正極性の場合、 CO_2 が 2% のオゾン濃度は大気中で発生するオゾン濃度の数倍になるが、本実験の線対平行平板電極系では CO_2 の発生オゾン濃度に及ぼす影響は針対平板電極系に比べると小さい。これは、オゾン発生量がコロナモードと関連しており、線対平板電極系では図3に示したグローコロナであ



(a) Positive



(b) Negative

図5 ピークオゾン濃度の印加電圧依存性

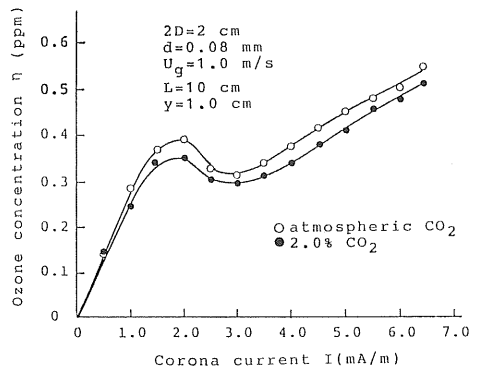
Fig. 5 Dependence of peak ozone concentration on applied voltage at downstream position $L=10$ cm.

ることに起因していると考えられる。

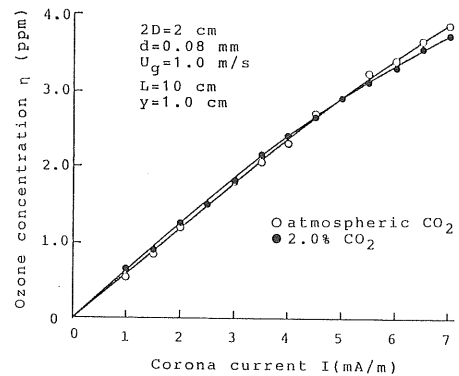
一方、負極性の場合には印加電圧に対して単調に増加する傾向を示す。また、負極性の発生オゾン量は正極性に比べて極めて大きく(約1桁程度)、一般に空調用 ESP には正極性が用いられる。

ピークオゾン濃度とコロナ電流との関係を図6に示す。この図から正極性の場合には CO₂ 濃度が大きくなると発生オゾン量が減少する傾向がみられる。一方、負極性の場合には発生オゾン量は CO₂ 濃度の影響をほとんど受けず、コロナ電流にほぼ比例している。

この結果を考察するため、オゾン濃度分布と印加電圧の関係性を測定した。図7に正極性の場合のオゾン濃度分布を印加電圧をパラメータとして示す。オゾン濃度分布は、印加電圧が低い間は平板電極の中央部にピークを持つ集中形分布をしているが、印加電圧が高くなると、分布幅が広がる。特に、図7(a)の $2D=2$ cm の場合、 $V=9$ kV ($I=3$ mA/m) 以上で電極間ではほぼ一様に分布するようになっている。図7(b)の $2D=5$ cm の場合、



(a) Positive



(b) Negative

図6 ピークオゾン濃度のコロナ電流依存性

Fig. 6 Dependence of peak ozone concentration on corona current at downstream position $L=10$ cm.

$2D=2$ cm の場合に比べて、放電線と平板の間隔が2.5倍大きく、 $V=20$ kV ($I=3.1$ mA/m) 程度から分布形状が変化するが、ほぼ一様にはならない。オゾン濃度分布の変化は、後述するように、イオン風の影響であると考えられる。図5と図7から、発生オゾン総量は印加電圧に対して単調に増加するけれども、その分布形状が平坦に変わる電圧においてピークオゾン濃度が減少すると考えられる。

測定されたオゾン濃度分布を積分することにより、装置断面における平均オゾン濃度を求めた。 $L=10$ cm の装置断面における平均オゾン濃度の放電電流との関係を図8に示す。発生オゾン量はコロナ電流に比例することが報告されているが、この図からもその傾向がわかる。ただし、発生オゾン量はコロナ電流が大きくなると飽和する傾向が観測された。

負極性コロナのオゾン濃度分布を図9に示す。負極性コロナのオゾン濃度分布は装置断面において、正極性のように山形の分布を示さず、ほぼ一様であるが、空間的

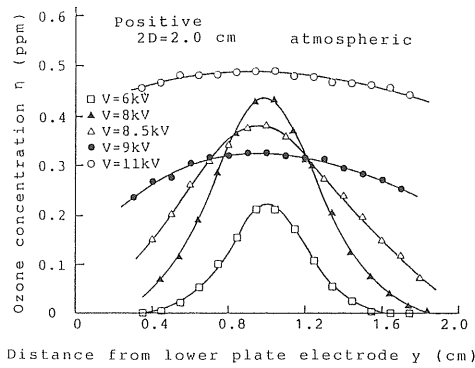
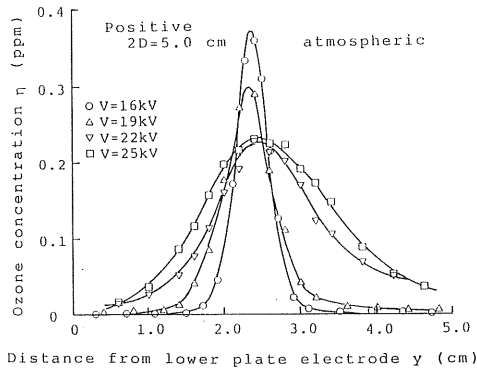
(a) $2D=2.0$ cm(b) $2D=5.0$ cm

図7 正極性コロナにおけるオゾン濃度分布と印加電圧の関係

Fig. 7 Vertical axis ozone concentration profiles as a function of applied voltage for positive corona ($U_g=1.0$ m/s, $d=0.08$ mm, $L=10$ cm).

にも時間的にも変動がある。負極性の場合、放電線にコロナ輝点が存在し、イオン風が時間的にも空間的にも変動しながら吹き出し、流れ場は乱される¹²⁾。これが影響して、負極性の場合にはほぼ一様な分布を示すと考えられる。

これまでの報告例では、装置下流側の1つの測定点の情報から発生オゾン量を考察しているようであるが^{3,4)}、前述のとおり正極性の場合には装置断面におけるオゾン濃度分布を考慮に入れることが必要と思われる。

線対平行平板電極系における正極性のコロナ放電は放電線に沿ってほぼ均一であり、流れ場はイオン風の影響を受けることが、電気流体力学による二次元解析から検討されている¹³⁾。正極性の場合について、オゾン濃度分布の形状変化に対する流れ場の影響を実験装置内に導入した線香の煙の挙動から調べた。図10に線香を用いて可視化した流れ場の写真を示す。オゾン濃度分布の広がり観察される電圧(8kV)において、線香の煙の広が

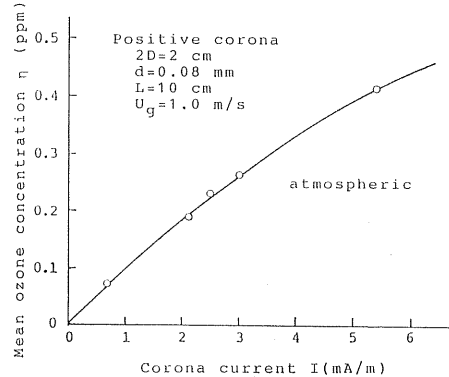


図8 正極性コロナ放電における平均オゾン濃度のコロナ電流依存性

Fig. 8 Mean ozone concentration as a function of corona current for positive corona.

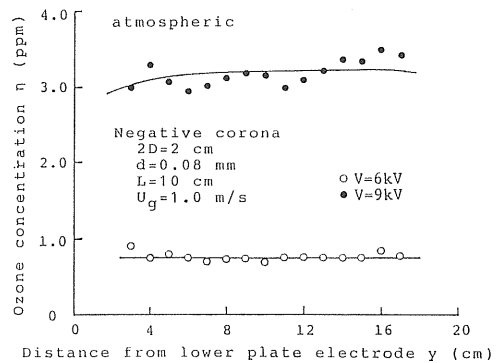


図9 負極性コロナにおけるオゾン濃度分布

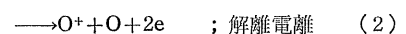
Fig. 9 Vertical axis ozone concentration profiles for negative corona.

りが観察される。これは、流れ場がイオン風の影響を受けるためだと考えられる。線香の煙の粒径を、光散乱法による微粒子カウンタ(柴田科学 MODEL PCK-3010A)により測定した結果、 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の粒径が21.6%、 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ の粒径が52.4%、 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の粒径が26%であった。線香の煙の粒子の挙動はイオン流の影響を受けるが、イオン流場による荷電量が少なく、おもに装置内の流れ場に影響されるため、流れ場を知る上で十分参考になると考えられる。

3.3 放電化学反応に関する検討

コロナ放電によるオゾン生成過程として、次に示す2段階が重要な役割を果たすと一般的に考えられている⁶⁾。

(1) 電子によるフリーラジカル酸素の生成



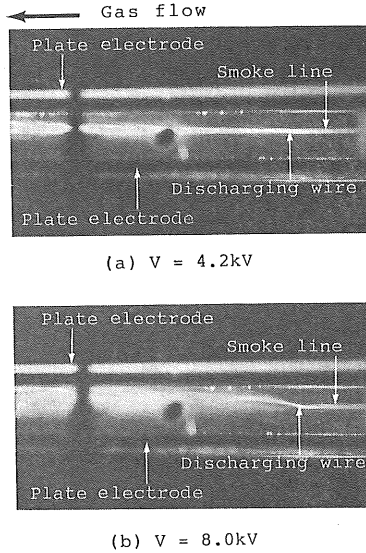
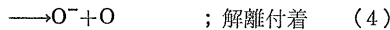
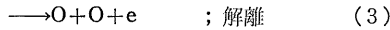
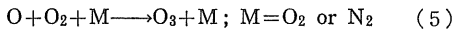


図 10 装置内における線香粒子の軌跡の写真 (大気中, $U_g=1\text{ m/s}$, $2D=2\text{ cm}$)

Fig. 10 Photographs of insence stick trajectories inside the experimental apparatus (atmospheric, $U_g=1\text{ m/s}$, $2D=2\text{ cm}$).



(2) フリーラジカル反応によるオゾンの生成



O₂-N₂-CO₂ ガス系において、上式以外のオゾン生成に関連した化学反応式を図 11 に示す。図中の () には反応率を示し、単位は二体反応に対しては cm³/s, 三体反応に対しては cm⁶/s である。オゾン生成には図に示すように極めて多くの反応式が関与している。正確には、これらの反応式をそれらの反応率を基に、互いに関連する微分方程式を解くことによりオゾン生成率が求められる。しかし、実際には、これらの多くの反応を解析することは困難で¹⁴⁾、純粋酸素ガス系において近似的に解析した報告例がある¹⁵⁾。

コロナ開始電圧以上では、コロナ電流 I_c はほぼ印加電圧の 2 乗に比例して増加する。すなわち、コロナ電流の平方根はほぼ印加電圧に比例する。式 (3) と (5) の化学反応を考慮にいと、次式が一次近似として考えられる。

$$I_c \propto n_0, n_0 \propto [O], [O] \propto [O_3] \quad (6)$$

ここで、 n_0 は放電化学反応に関与する空間の電子密度で、[O] と [O₃] はそれぞれ酸素ラジカルおよびオゾンの濃度を表す。しかしながら、正極性コロナ放電においては、正イオン-分子反応がオゾンと酸素のフリーラジカルを減少させる効果を持つであろう。特に、電流が大

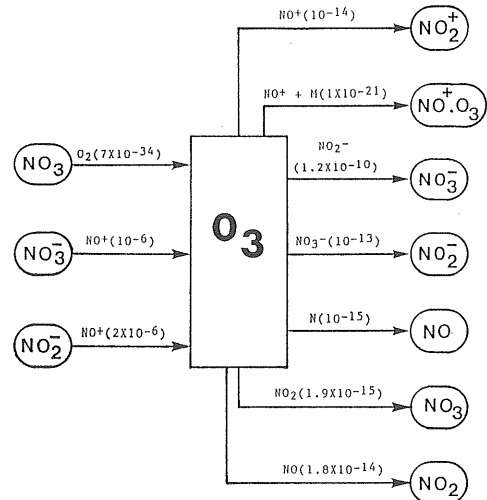
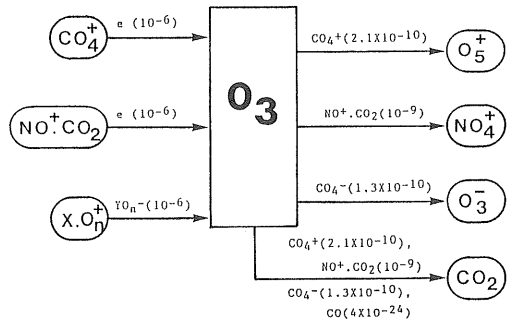
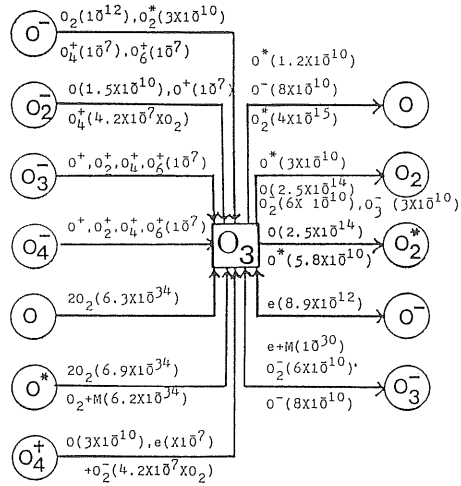


図 11 O₂-N₂-CO₂ ガス系におけるオゾン生成に関与した化学反応と反応率 ((cm³/s), (cm⁶/s); それぞれ二体反応率と三体反応率)

Fig. 11 Ozone related chemical reactions and reaction rates for O₂-N₂-CO₂ system ((cm³/s) and (cm⁶/s) for two-body and three body reactions).

きい場合にこの効果が大きくなると考えられる。実験的には、発生オゾン量はコロナ電流に比例することが報告されており^{3,4)}、また、図8においてもこの傾向がみられる。しかし、コロナ電流が大きくなると発生オゾン量はやや飽和する傾向が測定された。これは、正イオン-分子反応に関与して、フリーラジカルのオゾンと酸素が減少するためだと考えられる。

図11の化学反応図から発生オゾン量におよぼす影響は以下のように考えられる。

1. オゾンは $\text{CO}_2 \cdot \text{O}_2^+$ と $\text{CO}_2 \cdot \text{NO}^+$ イオンとの反応により減少する。
2. オゾンは $\text{CO}_2 \cdot \text{O}_2^-$ イオンとの反応により減少する。
3. フリーラジカル酸素の密度は CO_2 と CO との反応により減少する。
4. オゾンは正イオンと負イオンとの体積再結合によっても生成されると考えられる。

これらの化学反応過程から、図6に示したように、 CO_2 の濃度が増加すると発生オゾン量が減少すると考えられる。

4. ま と め

線対平行平板電極系において、コロナ放電およびこれに伴って発生するオゾン量におよぼす CO_2 の影響を実験的に調べた。また、オゾン生成に関係した化学反応率を基に発生オゾン量に関して検討を行った。それらの結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 2%以下の CO_2 濃度範囲では CO_2 濃度のコロナ開始電圧に対する影響は極めて小さい。正極性と負極性のどちらの場合でも、 $\text{CO}_2=2\%$ のコロナ電流値は大気中の場合に比べて約6%程度小さくなる。
- (2) 正極性で印加電圧が低い場合のオゾン濃度分布は、平板間隔の中央部にピークを持つ山形で、比較的狭い分布幅を示す。
- (3) 負極性のピークオゾン濃度はコロナ電流にほぼ比例する。一方、正極性の場合、コロナ電流に対して単調に増加しない。これは、オゾン濃度分布がイオン風などの流れ場の影響で変化するためであることがわかった。コロナ電流が大きくなると、オゾン濃度分布は平坦になる。
- (4) CO_2 濃度の増加に対して、正極性の場合、発生オゾン量は減少する。一方、負極性の場合には発生オゾン量は CO_2 濃度の影響をほとんど受けない。

- (5) 正極性および負極性のどちらの場合も、発生オゾン総量はコロナ電流にほぼ比例する。ただし、コロナ電流が大きい場合には、発生オゾン量はやや飽和する。
- (6) $\text{O}_2\text{-N}_2\text{-CO}_2$ ガス系におけるオゾン生成に関連した化学反応式に基づいて、 CO_2 の発生オゾン量におよぼす影響を検討した。

本報告にあたって、ご指導、ご支援をいただいた村上昭年教授(九州大学工学部)、赤崎正則教授(熊本大学工学部)、原雅則教授(九州大学工学部)に感謝する。また、本実験を行うにあたりご協力いただいた本学の赤峰修一技官に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 中島康知, 宗森 信(訳): 環境汚染物質の生体への影響 13, 光化学オキシダント(下), p. 305-411, 東京化学同人(1981)
- 2) 大久保利一, 安永頼弘, 野本幸治, 足立宜良: 大分大学工学部研究報告, 第20号(1989) 31
- 3) G.S.P. Castle, I.I. Incullet and K.I. Burgess: IEEE Trans., IGA-5 (1969) 489
- 4) J.H. Hautanen, K. Janka, J. Keskinen, M. Lehtimaki and T. Kivisto: J. Aerosol Sci., 17 (1986) 622
- 5) T. Ohkubo, S. Hamasaki, Y. Nomoto, J.S. Chang and T. Adachi: IEEE IAS Annual Meeting, pp. 1647-1651 (1988)
- 6) M. Horvath: Ozone, Elsevier Science Publisher Co., Amsterdam (1970)
- 7) R.S. Sigmond and M. Goldman: Corona Discharge Physics and Applications, Part B, ed. E.E. Kunhardt and L.H. Luessen, pp. 1-64, Plenum Press, New York (1983)
- 8) 伊藤泰郎, 中谷康彦, 堺 孝夫: 応用物理, 45 (1986) 909
- 9) Y. Goshō: J. Phys. D: Applied Phys., 15 (1982) 1217
- 10) T. Ohkubo, S. Akamine, Y. Nomoto and T. Adachi: Proceedings of The 2nd Conference on Electrical Discharge at Kyushu, pp. 75-78 (1989)
- 11) 川崎元之, 原 雅則: 静電気学会誌, 6 (1982) 29
- 12) 大久保利一: 博士論文(九州大学), p. 157 (1986)
- 13) 大久保利一, 村上昭年, 足立宜良: 電気学会論文誌A, 106 (1986) 377
- 14) 山本克治: 1990年第一回静電気学会研究会資料, p. 23 (1990)
- 15) J.S. Chang and S. Masuda: Pure & Appl. Chem., 60 (1988) 645
- 16) T. Ohkubo, Y. Nomoto, J.S. Chang and T. Adachi: Proceedings of 2nd International Conference on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, p. 80 (1989)