

## 論 文

## 高繰り返しパルスパワーを用いたオゾンの生成特性

佐久川 貴志\*<sup>1</sup>, 石橋 英紀\*, 浪平 隆男\*,  
勝木 淳\*, 秋山 秀典\*, 前田 定男\*\*

(2002年5月16日受付; 2002年9月24日受理)

## Characteristics of Ozone Generation Using a Repetitive Pulsed Power

Takashi SAKUGAWA\*<sup>1</sup>, Hidenori ISHIBASHI\*, Takao NAMIHIRA\*,  
Sunao KATSUKI\*, Hidenori AKIYAMA\* and Sadao MAEDA\*\*

(Received May 16, 2002; Accepted September 24, 2002)

We have studied ozone generations by high voltage short-pulsed streamer discharges. The repetitive high voltage pulsed power generator which has a maximum output voltage of 60 kV, a maximum pulse repetition rate of 500 pulses per second (pps) and a pulse voltage rise-time of about 100 ns was used. On the other hand, a discharge tube consists of a spiral copper wire wound PVC cylinder electrode and a copper cylinder outer electrode. The characteristics of ozone generation using three reactors with different dimensions of the gap spacing (15 mm and 17 mm) and length (500 mm and 1000 mm) were investigated. An oxygen flow rate in the range of 0.5 to 3 L/min. at atmospheric pressure was used. It has been found that the dependence of ozone concentration on energy density (J/L) was almost the same for the three different reactors. Typically an ozone production yield of 90 g/kWh at 30 g/m<sup>3</sup> was attained.

## 1. まえがき

強力な酸化剤であるオゾンは上下水の浄化, 殺菌, 脱臭, 漂白, さらには半導体基板洗浄といった幅広い分野で利用されている。その理由はフッ素に次ぐ酸化力を持ちつつも, 自然分解して残留毒性を待たない酸素に戻るといった他の酸化剤に無い優れた性質にある。その反面, オゾンは長時間の蓄積保存が難しくオゾン発生装置を使用場所に設置する必要がある。

近年, 浄水プロセスに用いられている塩素消毒処理において副生成物として発ガン性のトリハロメタンを生じるこ

とが指摘されている。オゾンは殺菌やカビ臭の除去の他に塩素処理時に発生するトリハロメタンに代表される有機塩素化合物の生成抑制に有効である<sup>1)</sup>。そのため, 浄水場の高度オゾン処理の導入拡大が注目されている。浄水プロセスでオゾン処理を導入する場合, オゾン生成コスト, つまりオゾン生成効率の向上が重要である。またパルプ漂白などには大量のオゾンが必要となる。一方, 半導体基板洗浄においては高濃度オゾンが必要となる。最近では, 高純度の液体オゾン生成装置の開発も行われている<sup>2)</sup>。

多くのオゾン発生装置は放電電極間に誘電体を介した微小放電ギャップの放電管で無声放電を用いてオゾン生成を行っている。また, 比較的小型の装置ではセラミックスの表面に電極を形成し, そのセラミックスの裏側に誘導電極を設け, 高周波の高電圧を印加して発生する沿面放電を用いたオゾン発生装置もある<sup>3)</sup>。長い歴史のあるオゾン生成の研究において, 今なおオゾンの生成効率向上と高濃度化に関しては重要な研究課題であり, 様々な研究がなされているが無声放電を利用したものがほとんどである。

パルスパワーを用いたオゾン生成に関して, 金属電極のみを用いた実験, 金属電極間に誘電体を挟んだ実験, 原料ガスとしては空気, 酸素或いは酸素と窒素の混合ガスを用いた実験等が行われてきた<sup>4) - 7)</sup>。この方式は, 無声放電方式と比べると放電ギャップの精度を必要とせず, 高効率のオゾン生成が非常に単純な電極構成で得られる可能性が

キーワード: ストリーマ放電, 繰り返しパルスパワー, スパイラル電極, オゾン生成効率, オゾン濃度

\* 熊本大学自然科学研究科 (860-8555 熊本市黒髪2-39-1)

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 39-1, Kurokami 1-Chome, Kumamoto 860-8555, Japan

\*\* 崇城大学応用電気情報工学科 (860-0082 熊本市池田4-22-1)

Department of Electrical System and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Sojo University, 22-1, Ikeda 4-Chome, Kumamoto 860-0082, Japan

1 sakugawa@ohsaki.meidensha.co.jp

ある。しかしながら、電極長やギャップ長、電極形状等多くのパラメータがあり、各実験条件のもとでオゾン濃度やオゾン生成効率が求められてきた。一方、高繰り返しパルス電源は活発な実用化研究の時期を経て長寿命・安定性・信頼性に優れた装置として過酷な使用に耐える産業用レーザ装置等に搭載されている<sup>8)・9)</sup>。

本論文では、信頼性の高い高繰り返しパルス電源を用いてオゾン生成を行い、オゾン生成特性を調べた。オゾナイザ電極としては長ギャップの誘電体を介さない簡素な金属電極を使用し、原料ガスとして酸素を用いた。放電ギャップ長や電極長を変えても、オゾン濃度やオゾン生成効率と放電注入エネルギー密度の関係は同様の傾向を示すことがわかった。

2. 実験装置と方法

2.1 パルス電源

高繰り返しパルス電源の発生には磁気パルス圧縮電源(MPC: Magnetic Pulse Compressor)を用いている。MPCは非線形特性を持つ強磁性体を磁気スイッチに用いてパルス圧縮を行う<sup>10)</sup>もので、本電源では初段のパルス発生にはパルス電源用に開発されたゲートターンオフサイリスタ(GTO: Gate turn-off Thyristor)<sup>11)</sup>を用い、パルス圧縮には鉄系の超微結晶質軟磁性合金を使用した磁心材を持つ可飽和トランス<sup>12)</sup>を用いてパルス圧縮を行った。その主回路構成を図1に示す。回路動作としては、コンデンサC<sub>0</sub>を充電器(H. V. Charger)を用いて直流充電する。次にGTOをONする。パルストランスPTと可飽和トランスSTは昇圧作用を持ち、コンデンサC<sub>1</sub>を高压充電する。昇圧作用後、STの磁気スイッチ動作によりC<sub>1</sub>の電荷はピーキングコンデンサC<sub>p</sub>に高速転送され、負荷へ速い立ち上がりの高電圧が印加される。ここで可飽和インダクタS I<sub>0</sub>は磁気アシストによりGTOの損失低減<sup>12)</sup>、可飽和インダクタS I<sub>1</sub>はリセット電流によりC<sub>1</sub>の充放電電流の方向制御を行っている。PTとSTの昇圧比は3と8で、全体で24となっている。このMPCの最大出力電圧は負荷開放時に+60kV、ST飽和後の電圧の立ち上がり時間は0~+60kVまで100nsである<sup>12)</sup>。

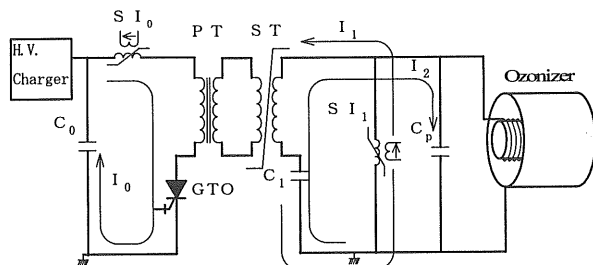


図1 パルスオゾナイザ用磁気パルス圧縮電源回路  
Fig. 1. Magnetic pulse compressor for pulse ozonizer.

2.2 実験装置

オゾンの生成と測定に用いた実験装置の概略を図2に示す。酸素を原料ガスとして、ガスボンベから排出された酸素ガスは流量計(STEC社製 SEF-1R)を通り、オゾン発生容器へ導かれる。容器内のスパイラル状の高電圧電極と円筒状の接地電極間にMPCで発生した正極性の高電圧短パルスの高繰り返しパルス電源により両電極間にパルスストリーマ放電を発生させる。この放電領域を通過した酸素ガスの一部はオゾンとなり、紫外線吸収方式のオゾン濃度計(荏原実業社製 EG-500EB-TIS)を通った後、活性炭によりオゾン分解し大気へ放出する。オゾン発生容器の冷却は行っていない。オゾン生成電極に印加される電圧は抵抗分圧器(10kΩ:1Ω)により、放電電流は高周波CT(Pearson社製 110A)によりそれぞれ同時検出し、それらの波形をオシロスコープ(Hewlett Packard社製 HP54542A)に取り込み観測した。オゾン生成電極の詳細を図3に、また今回の実験に用いた3種類のオゾン生成電極の寸法値を表1にそれぞれ示す。スパイラル状の高電圧電極は、直径φ<sub>w</sub>が1mmの銅線を塩化ビニル管に10mm間隔で巻き付けた構成で、塩化ビニル管の外径φ<sub>l</sub>は26mmと30mmの2種類を用いた。接地側の円筒電極は銅製で有効長Xは500mmと1000mmの2種類で、高電圧電極との組み合わせにより表1に示すように全体ではType1~3の3種類の電極構成とした。

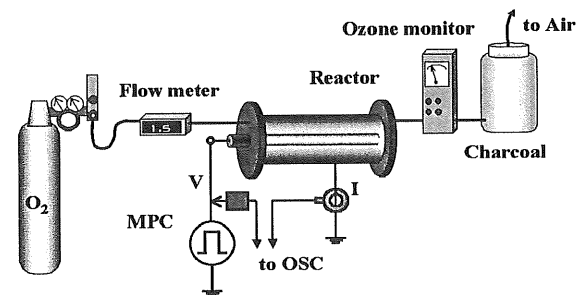


図2 パルスオゾナイザ実験装置概略  
Fig. 2. Experimental set-up for pulse ozonizer.

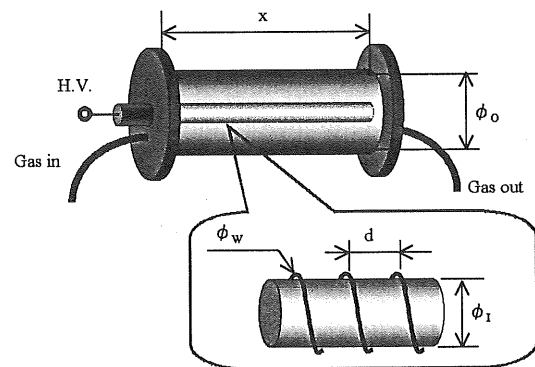


図3 オゾン生成電極  
Fig. 3. Reactor configuration.

表1 3種類の電極寸法

Table 1. Parameters of three different reactors

	Inner spiral electrode		Outer Cylinder electrode	
	Pitch, d (mm)	$\phi_1$ (mm)	Length, X (mm)	$\phi_0$ (mm)
Type 1	10	26	500	60
Type 2		26	1000	
Type 3		30	500	

### 2.3 実験方法

今回の実験は、Type1の電極をベースとしてパルスパワー電源のパラメータである出力電圧を21.9~31.3kV、パルス繰り返し周波数 (pps : pulses per second) を50~400ppsの間変化させて行った。放電容器内の原料ガス ( $O_2$ ) 圧はすべてのケースにおいて大気圧で行った。原料ガスの流量は0.5~3.0L/minの範囲で変化させた。

上述の各パラメータについて放電電極間の電圧と放電電流、そしてオゾン濃度を測定した。また、表1に示すType2とType3の電極を用いて同様の実験を行った。

### 3. 実験結果と考察

図4に典型的な放電電圧波形と放電電流波形を示す。繰り返し周波数100pps、原料ガス流量1.5L/min.で、充電器からMPCへの充電電圧2.01kVで出力電圧31.3kV、放電電流97.4Aが得られている。この時の放電電力とエネルギーの波形を図5に示す。瞬時最大電力は2.9MWに達している。この時投入されたパルスエネルギーは約200mJであり、パルスパワー特有の高い瞬時電力とエネルギーの関係を示している。

図6にオゾン濃度の印加電圧依存性を示す。原料ガス流量は1.5L/min.で繰り返し周波数は100ppsと300ppsの2種類について行った。オゾン濃度は印加電圧に対して線形性を保ちながら上昇している。100ppsでは印加電圧31.3kV時にオゾン濃度26g/m<sup>3</sup>、300ppsで印加電圧28kV時にオゾン濃度32g/m<sup>3</sup>が得られ、繰り返し周波数が高いとオゾン濃度も高い。しかし、繰り返し周波数が高いとアーク放電へ移行しやすくなるためストリーマ放電を維持できる電圧は制限される。MPCの出力電圧は+60kVまで可能であるが実験においてはストリーマ放電からアーク放電へ転移する電圧で最大印加電圧が制限されている。印加電圧を26.2kVに固定して繰り返し周波数を変化させた場合のオゾン濃度測定結果を図7に示す。繰り返し周波数を高くするとオゾン濃度は増加するが増加曲線の傾きが徐々に小さくなっている。原料ガスの流量を少なくした場合にオゾン濃度の上昇曲線の傾きの減少傾向が顕著に現れる。電極近傍で生成し

たオゾンは拡散する。しかし原料ガス流量が少ない、あるいは繰り返し周波数が高いと生成されたオゾンは拡散途中に再び次のパルスストリーマ放電により複数回放電にさらされるため高濃度化が阻まれているものと考え<sup>1,3)</sup>。図7の結果から生成効率を求めると図8のようになる。原料ガス流量が少ないとオゾン濃度は高くなる傾向があるが生成効率は原料ガス流量が多い方が高い傾向になり、オゾン濃度と生成効率の両方を同時に高くすることが難しい。さらに原料ガス流量を細かく変化させ、繰り返し周波数を250ppsに固定して印加電圧を変えてみた。その結果を図9に示す。印加電圧が高い、あるいはガス流量が少ないと高濃度オゾン生成につながる傾向を示した。この傾向は一般的に無声放電やセラミックスを用いた沿面放電式のオゾナイザ<sup>3)</sup>にも見られる。以上の結果はType1の電極を用いて行った。

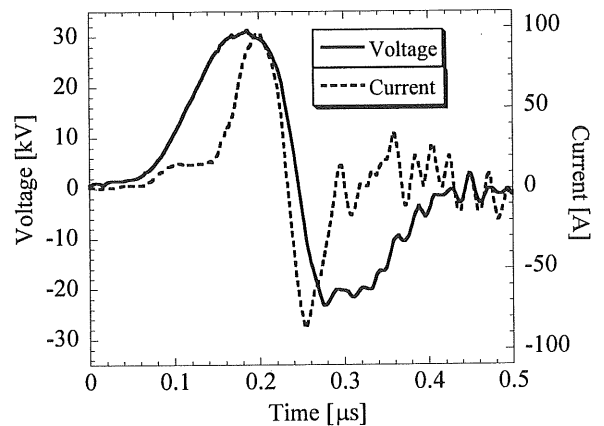


図4 放電管への印加電圧と放電電流波形

Fig. 4. Typical waveforms of the applied voltage and discharge current.

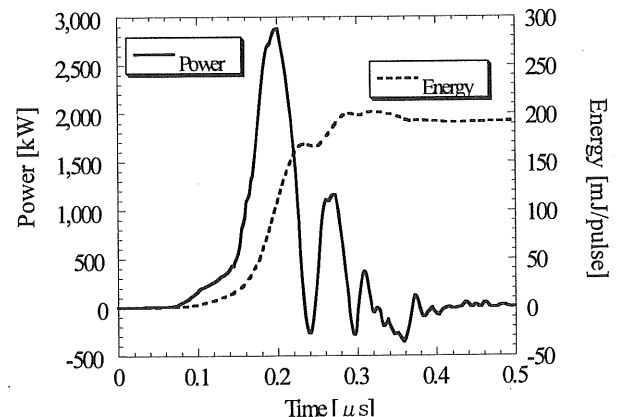


図5 放電電力とエネルギー

Fig. 5. Discharge power and pulse energy.

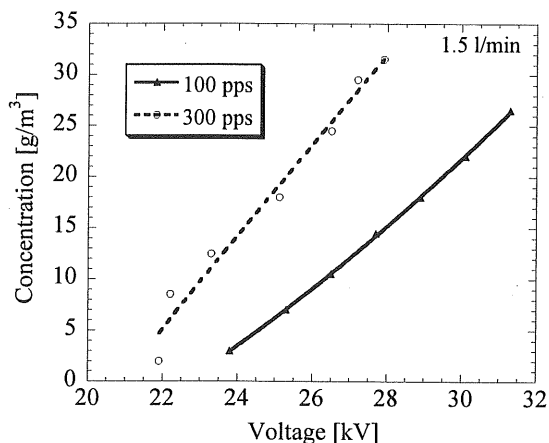


図6 オゾン濃度の印加電圧依存性

Fig. 6. Dependence of ozone concentration on applied voltage.

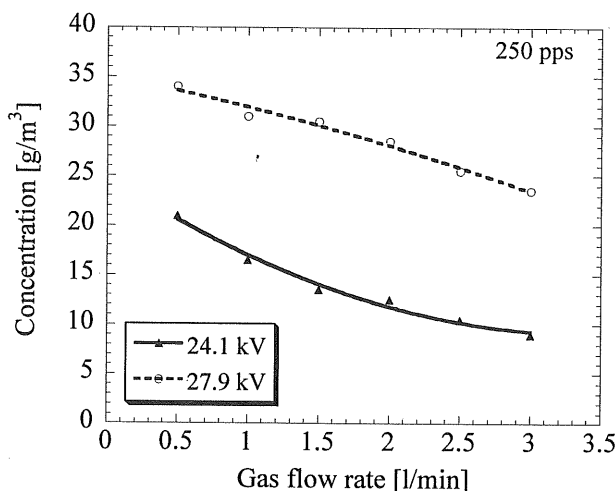


図9 オゾン濃度と原料ガス流量の関係

Fig. 9. Dependence of ozone concentration on gas flow rate.

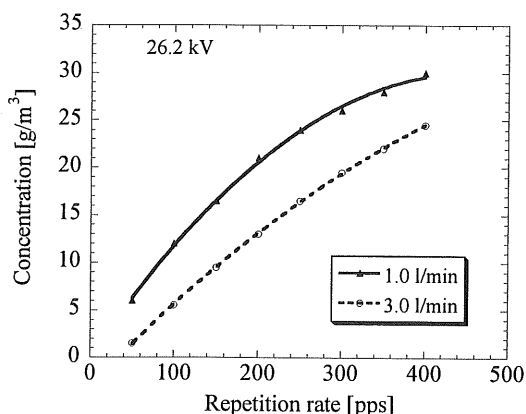


図7 オゾン濃度の繰り返し周波数依存性

Fig. 7. Dependence of ozone concentration on pulse repetition rate.

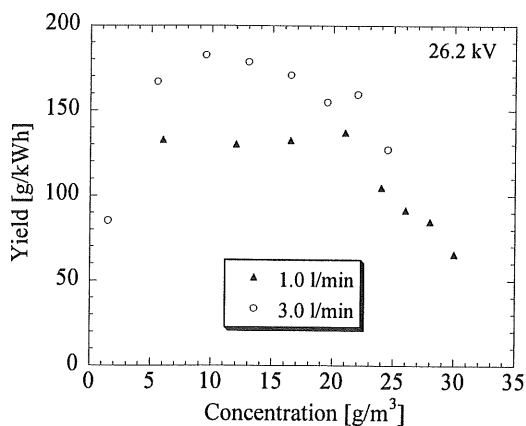


図8 オゾン生成における効率と濃度の関係

Fig. 8. Dependence of ozone production yield on ozone concentration.

次に表1に示すType2, Type3の電極を含めた3種類の電極について同様の電源パラメータ (印加電圧, 繰り返し周波数) と原料ガス流量を変化させた実験を行ってみた。

Type1の電極に比べType2の電極は電極長が長く, Type3の電極は放電ギャップ長が短い。図10に3種類の電極にMP Cへの充電電圧を1.7kV, 繰り返し周波数を100pps, 原料ガス流量を1.5L/minに固定して測定した電圧と電流の波形を示す。図10(a)で電圧波形に差異はほとんど見られない。図10(b)の電流波形では顕著な差が見られ, 電流波高値はType3>Type2>Type1となっているのが判る。図11に3種類の電極への投入エネルギーを示す。図10(b)の電流波形を反映してType3>Type2>Type1になっている。

3種類の電極はそれぞれ放電体積が異なる。ここで, 新しいパラメータとして(1)式で定義するエネルギー密度についてオゾンの濃度と生成効率について実験結果を整理する。

$$E_d = \int_0^t (V \times I) dt \times f \times \frac{1}{r} \quad (1)$$

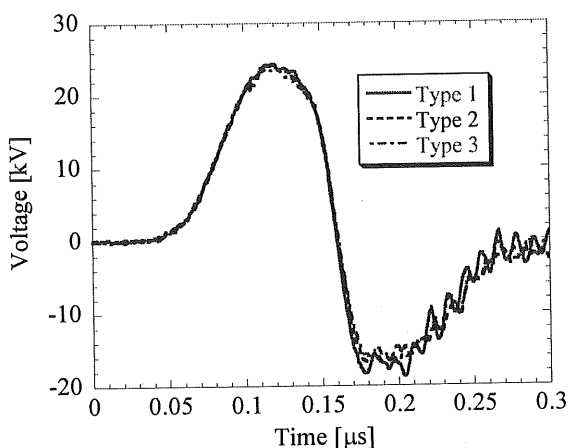
ここで,  $V$ は印加電圧 (V),  $I$ は放電電流 (A),  $t$ は電源からパルスが出力されてから定常になるまでの時間 (s),  $f$ は繰り返し周波数 (pps),  $r$ は原料ガス流量 (L/s)である。

エネルギー密度とオゾン濃度の関係を図12に示す。Type3の電極を用いた場合エネルギー密度2500 J/Lで最大濃度35 g/m<sup>3</sup> が得られている。エネルギー密度1200 J/Lまではオゾン濃度は上昇するがそれ以上のエネルギー密度領域では飽和傾向を示しておりこれ以上エネルギー密度を増加させてもオゾン濃度の向上が見込めないことが判る。

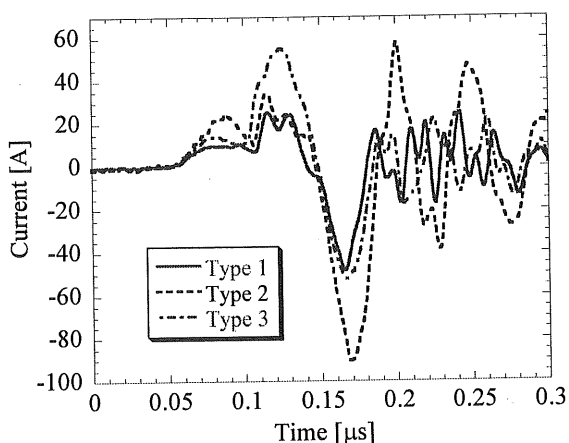
この傾向は他の電極についても同様であり、オゾン濃度は今回用いたType1~3の異なる3種類の電極構成に関わらずエネルギー密度に依存することが判る。

図13にエネルギー密度とオゾン生成効率の関係を示す。Type2の電極でエネルギー密度約120 J/Lの時、最大オゾン生成効率約210g/kWhである。エネルギー密度が高くなるとオゾン生成効率が低下傾向を示す。図13から判るように異なる3種類の電極でエネルギー密度に対するオゾン生成効率は各々ほぼ同様の傾向を示す。

図12と図13より新しいパラメータとして用いたエネルギー密度に対してオゾン濃度とオゾン生成効率はType1~3の異なる3種類の電極構成で各々同様の傾向を示すことが判った。Type1~3の異なる3種類の電極でオゾン濃度が飽和傾向を示す手前の代表的な値として、エネルギー密度1200 J/Lにおいてオゾン濃度約30g/m<sup>3</sup>、生成効率約90g/kWhである。



(a) 電圧波形の比較



(b) 電流波形の比較

図10 3種類の電極における電圧波形と電流波形  
Fig. 10. Voltage and current waveforms of the three different reactors, (a) Voltage waveforms, (b) Current waveforms.

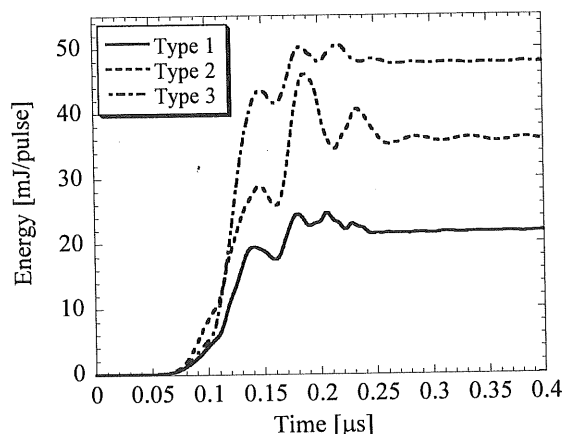


図11 3種類の電極への投入エネルギー波形  
Fig. 11. Input energy for three different reactors.

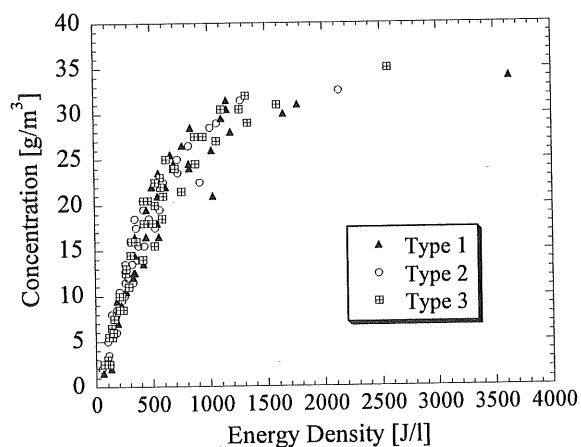


図12 3種類の電極におけるオゾン濃度とエネルギー密度の関係  
Fig. 12. Dependence of ozone concentration on input energy density for the three different reactors.

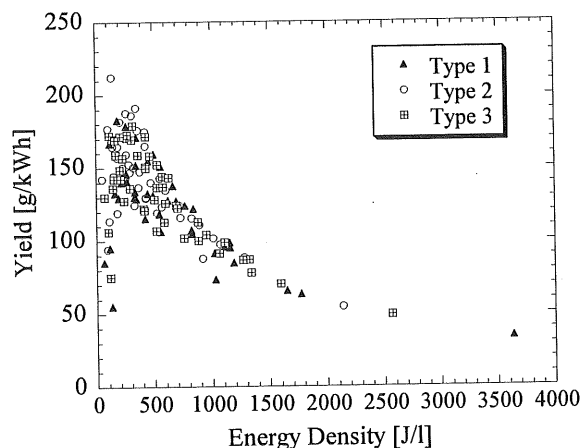


図13 3種類の電極におけるオゾン生成効率とエネルギー密度の関係  
Fig. 13. Dependence of ozone production yield on input energy density for the three different reactors.

## 4. まとめ

高繰り返しパルスパワー電源と誘電体を挟まない簡素なスパイラル円筒電極 (Type1~3の3種類) を用いてオゾン生成特性を調べた。その結果をまとめると以下の通りである。

- ① 印加電圧と繰り返し周波数の増加は生成オゾン濃度の増加につながる。しかし、最大印加電圧はストリーマ放電からアーク放電への転移により制限され、繰り返し数が高いほどストリーマ放電を維持できる電圧は低くなり高電界化が妨げられ、高繰り返し化と高電界化を同時に得るのは困難となる。
- ② 放電ギャップ長と放電電極長の異なるType1~3の3種類の電極によるオゾン生成特性は、エネルギー密度 (原料ガス単位体積当たり注入されるエネルギー) に対して同じ傾向を示す。エネルギー密度1200 J/Lまでは高濃度化傾向を示すがそれ以上では飽和傾向となる。
- ③ 高繰り返しパルスパワー電源と誘電体を挟まない簡素な電極を用いてエネルギー密度1200 J/L領域でオゾン濃度約30g/m<sup>3</sup>と生成効率約90g/kWhが得られた。

高繰り返しパルスストリーマ放電を用いたオゾン生成の研究は歴史的にも浅く、オゾン生成のメカニズムやパルスパワー電源との関係等十分に解明されていない点が多い。また、近年パルスパワー用半導体スイッチの高性能化によりMPCの電源効率も向上している<sup>14)</sup>。このことはオゾン生成効率の向上に貢献できるものである。パルスパワーを用いることによる放電管の簡素化は今回の実験で確認されており、コストダウンやメンテナンス性に優れ、実用化には有利になると思われる。

## 参考文献

- 1) 中山繁樹, 神力就子: 電気学会論文誌D, **114-4**(1994) 362
- 2) T.Nishiguch, Y.Morikawa, M.Kekura, M.Miyamoto, H.Nonaka and S.Ichimura: *Proc. 1st Int. Conf. Semiconduct. Device Processes.*, (2001) 625
- 3) S.Masuda, K.Akutsu, M.Kuroda, Y.Awatsu and Y.Shibuya: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **24** (1988) 223
- 4) I. D. Chalmers, L Zanella and S. J. MacGregor: The 10th IEEE International Pulsed Power Conf., Digest of Technical Papers, (1995) 1249
- 5) W.JM.Samaranayake, Y.Miyahara, T.Namihira, S.Katsuki, T.Sakugawa, R.Hackam and H.Akiyama: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7**, No.1 (2000) 254
- 6) W.JM.Samaranayake, Y.Miyahara, T.Namihira, S.Katsuki, R.Hackam and H.Akiyama: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7** (2000) 849
- 7) W.JM.Samaranayake, Y.Miyahara, T.Namihira, S.Katsuki, R.Hackam and H.Akiyama: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **8** (2001) 826
- 8) W.Partlo, R.Sandstrom and I.Fomenkov: *Proc. SPIE*, No.2440, (1995) 90
- 9) H.Mizoguchi, O.Wakabayashi, T.Aruga, T.Sakugawa and T.Koganezawa: *Proc. SPIE*, No.2726 (1996) 831
- 10) W.C.Nunnally: Los Alamos Nat. Lab. Rep. LA-8862-MS May (1981)
- 11) 山田真一, 谷政幸, 花倉満, 桑原浩一, 鈴木俊昭: 電気学会半導体電力変換研究会資料, SPC-91-31(1991)
- 12) 佐久川貴志, 秋山秀典: 電気学会論文誌A, **121** (2001) 351
- 13) F.Hegeler, H.Akiyama: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **25**, No.5 (1997) 1085
- 14) 佐久川貴志, 家田正彦, 高田昇, 山田真一, 北寄崎薫, 羽場方紀: 電気学会論文誌A, **122** (2002) 186