

論 文

カーボンスートで肥大したコロナ放電線の自己回復現象

増田 閃一*, 文在徳*

(1982年1月25日受理)

Self-Cleaning Effect of Corona Wires Contaminated by Carbon Soot Deposition

S. MASUDA* and J.D. MOON*

(Received January 25, 1982)

It is discovered that the corona electrode contaminated with carbon soot deposition is cleaned by corona discharge itself, and that the carbon soot is converted into CO_2 and CO in the presence of O_2 in the ambient gas. The mechanism of this self-cleaning phenomenon may be that the soot on the discharge electrodes is bombarded by activated oxygen-containing species and ions produced in the corona region, and oxidized even at an ordinary temperature to become carbonoxides. Hence, the soot contamination of the discharge electrodes occurs in the case when this self-cleaning effect is offset by the deposition process of the soot. The rate of the carbonoxide production rises with increasing gas temperature, initial O_2 concentration, applied voltage and lowering gas pressure. The self-cleaning effect is most effective at an equal input corona power in the ac corona discharge, followed by the negative and positive coronas. The rate of carbonoxide production is proportional to $2/3$ power of mean corona power input in all of these three corona types. At higher initial O_2 concentration, soot is primarily converted into CO_2 , whereas at low O_2 concentration and high CO_2 concentration the conversion is mainly into CO. In the case of negative corona, the soot on the collecting electrode is also oxidized, probably by the bombardment of O_2^- or $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$. Use of negative pulse voltage superposed on a negative dc voltage indicates an enhanced self-cleaning effect. This self-cleaning is not only interesting in its technical importance but also in understanding of the physico-chemical processes of coronas and ion bombardment.

1. 序論

筆者らは、ディーゼル排気中のカーボンスートを除去する電気集じん装置の開発研究において、その最大の問題点が放電極のカーボンスート付着による肥大現象であることを見いだし¹⁻⁴⁾、その様態が、主として集じん極からの再飛散スート粒子の放電極への付着による肥大過程と、コロナ放電自体が付着カーボンスートを消失させる作用を有する自己回復過程の二つの拮抗過程の総合的結果として定まることを発見した。

この自己回復過程の機構としては、コロナ放電により発生する酸素類 (O , O_2 , O_3 等; 以下 O_x と略記する) の活性分子、これらのイオン (O^- , O_2^- , O_3^- , O^+ , O_2^+ , O_3^+ および水分子の会合せる $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$ 等を含む)⁵⁾ や

OH ラジカル等が付着カーボンスートに射突することによる酸化反応と、これらイオンや N_2^+ などの不活性イオンの射突によるスパッタリング作用、さらに放電線のコロナ振動による機械的剥離等が考えられる。このなかでもとくに上記の化学作用は重要な役割を占めているものと考えられ、そのうえ放電やイオンの物理化学過程の理解にとってもきわめて興味が深い。そこでこの現象に関する詳細な研究を行なったのでその結果を以下に報告する。

2. 実験装置

肥大放電線の自己回復現象を調べるための密閉同軸円筒装置を図1に示す。あらかじめカーボンスートを捕集する電気集じん装置^{1,6)} 内に懸架加電して一定のスートを堆積させた放電線を密閉された真ちゅう管(有効長さ約27cm, 内径約2.8cm)の中心軸に沿ってテフロン絶縁物により両側で引張り固定し、一方のテフロン絶縁物の中心軸を通じて直流、交流またはパルスの高電圧を印

* 東京大学工学部電気工学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan

加し、コロナ放電を発生せしめる。ただし、放電線、絶縁物は半円筒状の放電線支持体に固定され、一体として真ちゅう管に插入・引出しできるようになっている（図1 (b)）。本実験に使用した放電線の直径は $0.5\text{ mm}\phi$ で、ストートの堆積により $1.0 \pm 0.2\text{ mm}\phi$ に肥大させた。本装置の内部はリボンヒータと温度調節器によって室温から 250°C までの温度に調整できる。霧囲気ガスの調整およびサンプリングは両側の上端のノズルにより行なわれる。サンプリングしたガスの分析はガスクロマトグラフで行なった。霧囲気ガスとして使用したガスの純度はすべて99.9%以上で、不純物は H_2O が10 ppm以下、全ハイドロカーボンが50 ppm以下であった。

3. 実験結果および考察

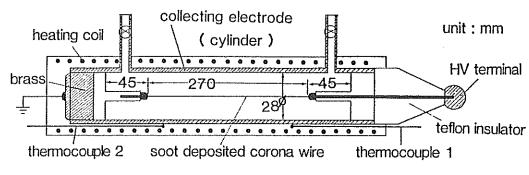
ストートで肥大した放電線を上記密閉同軸円筒装置内に挿入のうえ、 110°C 、1気圧の合成空気霧囲気中で平均電界強度が 8 kV/cm となるように正および負電圧を30分間印加し、かかる後、放電線支持体を外部に引き出して撮影した自己回復状況の写真を図2に示す。(a)の正電圧印加の場合には、放電がもっとも活発な放電線中央の部分で自己回復効果ももっとも顕著であり、この部分のストートはすべて消失して清浄な線が露出している。そして中央部から左右に自己回復が進展していく様子が認められた。しかしながら、(b)の負電圧印加の場合には線全体の自己回復の発生傾向は同一であるが、放電が活発な中央部においてもストートが残存している部分と消失した部分が混在している。これは負コロナ放電が放電線上で点状に発生することと対応しており、コロナ点との間の不活性区間では自己回復は行なわれないことを示している。これに反して正コロナ放電は線上に一様に分布発生する傾向をもつて、いったん中央で自己回復が起こるとこれが連続的に左右に伝播できるものと考えられる。

このような自己回復過程が主としてカーボンストートの酸化反応によるものであることが霧囲気のガス分析の結

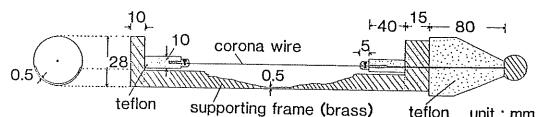
果確認された。すなわち自己回復の進展に伴って霧囲気中の炭酸ガス(CO_2 および CO 、以下 CO_x と略記する)の濃度が増大していくのが認められる。

図3は 110°C 、1気圧の合成空気霧囲気中で、平均電界強度 8 kV/cm で負コロナ放電を発生させた場合の、自己回復に伴って発生する CO_x の濃度とコロナ電流の時間的上昇を示す測定結果で、 CO_x 量と電流の両方とも時間の経過とともに増加したのち飽和する。すなわち時間の経過とともに放電線上的ストートが CO_x にならなくなため発生 CO_x 量は増し、したがってコロナ電流も増加してゆく。しかし放電線上のストートの量と霧囲気中の O_2 量は有限であるので、発生 CO_x 量には上限があるので飽和する。

図4は 110°C 、合成空気霧囲気中で 7.2 kV/cm の平均電界を印加した32分後に生じた CO_x 濃度と霧囲気の絶対圧力との関係を示す。圧力が低くなると発生 CO_x 濃度は急増する。図5は二つの異なる霧囲気圧力下でのストートの堆積した線の正コロナ電流-電圧特性で、同一電圧での電流値は0.8気圧のほうが1.2気圧のそれより



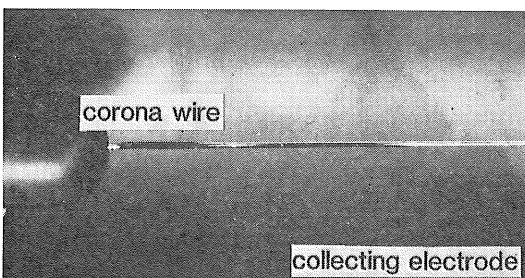
(a) cross section



(b) supporting frame for corona wire

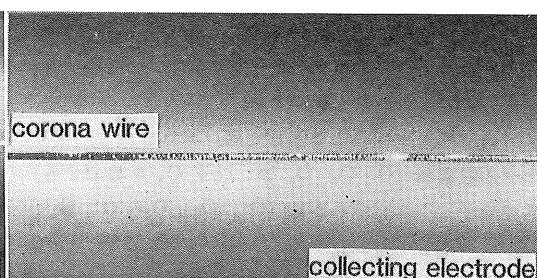
図1 放電線の自己回復現象研究用の実験装置

Fig. 1 Test cell for investigating corona-induced self-cleaning phenomenon of soot contaminated wire.



(a) cleaning by positive corona

$E = \pm 8\text{ kV/cm}$, 110°C , 1 atm in air, after 30 min



(b) cleaning by negative corona

$E = \pm 8\text{ kV/cm}$, 110°C , 1 atm in air, after 30 min

図2 自己回復が生じた正および負放電線

Fig. 2 Photographs of self-cleaned wire.

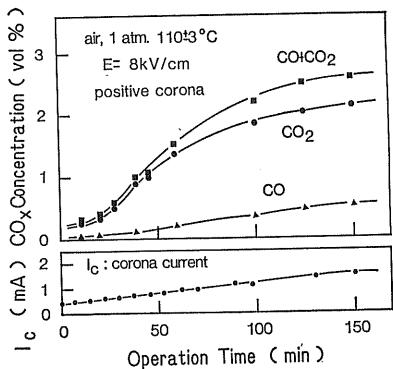
図 3 発生 CO_x 濃度とコロナ電流の時間的增加

Fig. 3 Concentration of CO_x and corona current in time increase.

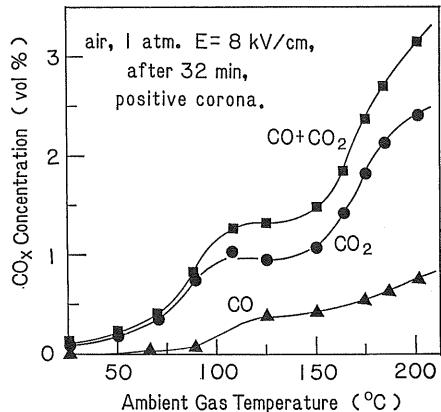
図 6 発生 CO_x 濃度と雰囲気温度の関係

Fig. 6 Concentration of CO_x vs. gas temperature.

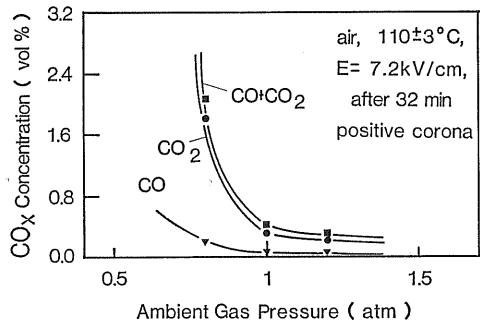
図 4 発生 CO_x 濃度と雰囲気圧力の関係

Fig. 4 Concentration of CO_x vs. gas pressure.

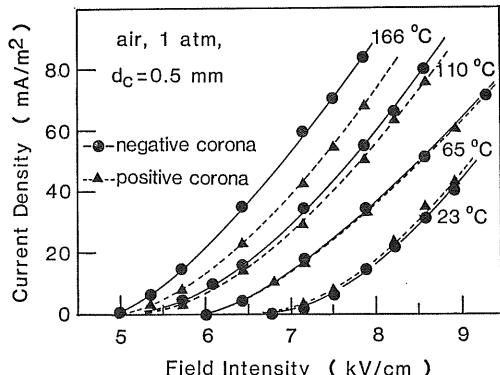


図 7 異なる雰囲気温度での電流密度-電界強度特性

Fig. 7 Current density vs. field intensity at different gas temperature.

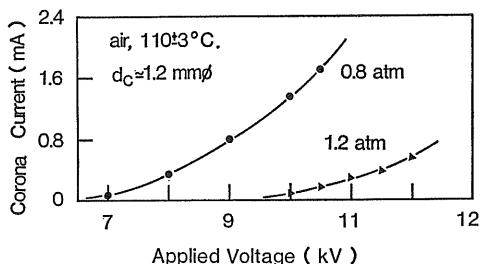


図 5 異なる雰囲気圧力での I-V 特性

Fig. 5 Corona current vs. applied voltage at different gas pressure.

はるかに大きく、コロナ開始電圧も著しく低くなっていることがわかる。雰囲気圧力の低下により発生 CO_x 濃度が急増するのはガスの平均自由行程の増加に伴う射突 O_x イオンのエネルギー増加とコロナ電流自体の増加との相乗作用によるものと考えられる。

図 6 は 1 気圧の合成空気雰囲気中で 8 kV/cm の平均電界の正電圧を印加後 32 分の発生 CO_x 濃度に及ぼす

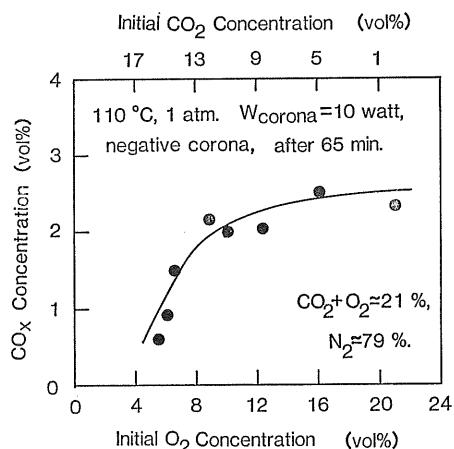
雰囲気ガス温度の影響を示す。CO_x 濃度は雰囲気ガス温度とともに上昇するが、100~150°C の範囲では増加率が小さく、100°C からは小さなストップ粒子が下面に落ち始める。これは線のコロナ振動によるものと考えられる。すなわち、別に行なった実験観察によれば線の通電加熱時には常に著しいコロナ振動が発生するのがみとめられた。図 7 に電流密度-平均電界強度特性に及ぼす雰囲気ガス温度の影響を示す。同一電圧での電流は温度の上昇とともに増加する。したがって、雰囲気ガス温度の上昇による発生 CO_x 量の増加の原因としては射突 O_x イオンの平均自由行程増大によるエネルギーの増加とコロナ電流自体の増加の両方の相乗作用が考えられる。

後に述べるようにカーボンストークの酸化速度はコロナ放電系の消費電力に依存するものと考えられるので、この点についても実験を行なった。図 8 は 110°C、1 気圧の合成空気雰囲気中、一定の負コロナ電力 (10 W) 下で

表 1 異なる初期雰囲気中の実験前後のガスの成分分析表

Table 1 Difference in variation of gas composition by corona due to difference in initial O₂ concentration.
(unit: vol%)

Condition	CO ₂ rich ambient			O ₂ and CO ₂ medium ambient			O ₂ rich ambient		
	O ₂	CO ₂	CO	O ₂	CO ₂	CO	O ₂	CO ₂	CO
Initial gas concentration	5.6	14.3	0.0	12.2	7.9	0.0	20.8	0.0	0.0
Gas concentration after experiment	5.3	11.5	3.4	11.4	8.0	1.9	18.7	2.2	0.1
Variation	-0.3	-2.8	+3.4	-0.6	+0.1	+1.9	-2.1	+2.2	+0.1

図 8 発生 CO_x 濃度と初期雰囲気中の O₂ および CO₂ 濃度との関係Fig. 8 Concentration of CO_x vs. initial concentration of O₂ and CO₂.

雰囲気ガス中の O₂ および CO₂ の初期濃度を変化させた場合の 65 分後の発生 CO_x 濃度の変化を示す。このとき 79% の N₂ に O₂ と CO₂ の合算量が 21% になるよう O₂ と CO₂ を変化させて初期の雰囲気ガスの組成を設定した。

発生 CO_x 濃度は雰囲気ガス中の初期 O₂ 濃度の減少により減少し、O₂ 濃度が 8% 以下になると急減することがわかる。したがって CO_x 発生に関する限り O₂ の存在が前提条件となっていることがわかる。しかし O₂ 濃度がある値（約 15%）を超えると発生 CO_x は飽和するに至る。その理由は、酸素濃度がこのレベルを越えると、電圧印加時間（65 分）以内に線の中央部付近からスートが消失した露出部分が現われるようになり、ここで CO_x の発生に寄与しないようになるからである。

表 1 は O₂ または CO₂ の初期成分を大きく変化した 3 種類の雰囲気ガス中での負コロナ放電による実験前後のガス組成の成分表で、図 8 に示したデータの一部である。O₂ の初期濃度が 20.8% と高い場合発生 CO_x は主

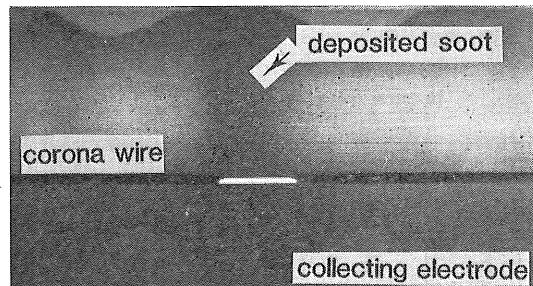


図 9 集じん極上に落ちたスート粒子

Fig. 9 Soot deposit on collecting electrode originated from wire contamination.

として CO₂ になり、O₂ 自体の減少量も多い。しかしながら、CO₂ の初期濃度が 14.4% と高く逆に O₂ のそれが 5.6% と低い場合には発生 CO_x は CO からなり、そのうえ CO₂ がかなり減少している。その減少量は O₂ の減少値よりも高くなっている。このことはかなりの量の CO₂ がコロナ放電で CO に転化していることを物語っているが、その詳細な過程は明らかでない。

図 9 は 110°C, O₂ 12.3%, CO₂ 9.3%, N₂ 78.4% の 1 気圧の初期雰囲気中で負コロナ放電を行なわせた際の放電線から集じん極上に落ちたスートと放電線の写真で、O₂ が 21% で CO₂ がない空気雰囲気の場合と比較すると落ちたスートの量が著しく多い。これは電子射突で生じた質量の大きな CO₂⁺ イオンの衝突効果で負コロナ放電線の振動が促進される結果、スートの剥離落下が増加するためと考えられるが、その詳細な解明は今後の課題である。

このようにカーボンスートは自己回復過程においてその大部分が酸化反応で除去され、残余の部分が機械的に剥離落下するのであるが、その割合は肥大放電線の秤量によって求めたスートの分離重量に対して、その間生じた CO_x から算出したカーボンの重量を比較することによって求めることができる。

図 10 は 1 気圧の合成空気雰囲気中の種々の温度下で、12 W の一定電力で正コロナ放電を 60 分間行なった後

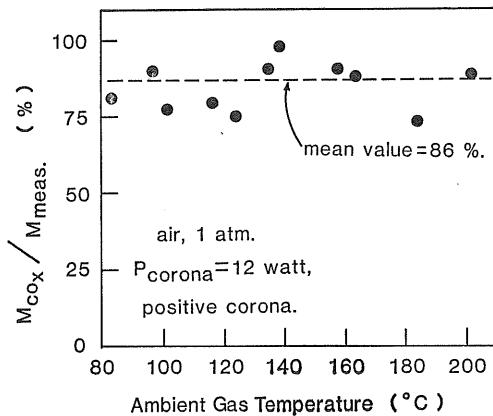


図 10 発生 CO_x からの換算スート重量に対する肥大放電線の減少重量の比と温度との関係

Fig. 10 Temperature dependence of soot mass ratio of calculation from CO_x production to measurement of weight loss of contaminated wire.

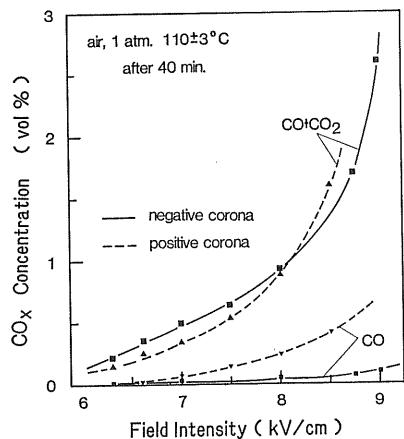


図 11 発生 CO_x 濃度と印加平均電界強度との関係
Fig. 11 Concentration of CO_x vs. average field intensity.

に測定した上記重量比の温度との関係を示す。このときの測定誤差は $\pm 10\%$ 以内である。図からわかるように正コロナ放電の場合放電線から除去されたスートの大部 分（約 86%）は CO_x になり、その割合は 80~210°C の範囲では温度によっては変わらない。残り（約 14%）はスートの形態のままで放電線から落下した量を表わすものと考えられる。

次にコロナ放電の極性による酸化反応速度の差異を調べた結果を図 11 に示す。同図は 110°C, 1 気圧の合成空気雰囲気中で種々の電圧で正および負コロナ放電を発生させ、40 分後の発生 CO_x 濃度を平均電界強度に対しプロットしたものである。 CO_x の発生総量は正および

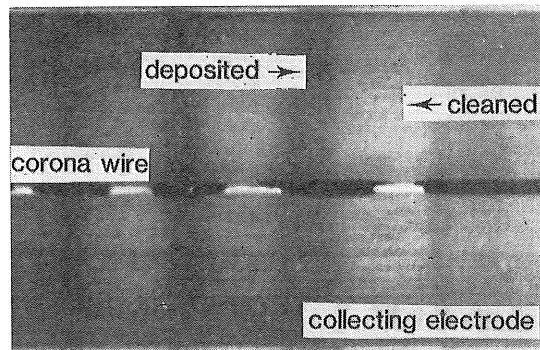


図 12 集じん極上で負イオン射突によるスートの消滅

Fig. 12 Cleaning of soot deposition on collecting electrode by negative ion bombardment.

負コロナで大差はないが、 CO の発生量は正コロナのほうが負コロナのそれより多い。また発生 CO_x 濃度は平均電界強度、すなわちコロナ電流増加とともに上昇し、とくに 8 kV/cm を越えると急激な増加を示す。同一電圧でのコロナ電流は正コロナ放電のほうが負コロナのほうに比べて約 2 倍も大きいので、同一量の CO_x 発生に必要な電力は正コロナ放電のほうが 2 倍程度大きくなる。すなわち、負コロナのほうが正コロナよりもスートの酸化効果が大幅に高いことがわかる。

このようなカーボンスートの酸化反応が電界強度は弱いがイオンの射突を受ける集じん極上のスート層においても発生するか否かは興味深い課題である。図 12 は 110°C, 1 気圧の室内空気雰囲気中であらかじめ集じん極上に薄くスートを堆積させたうえ、放電線上にスートで肥大した部分と清浄部分を設けて負の高電圧を印加し 40 分を経過した後の放電線と集じん極の写真である。同図から負コロナ放電による負イオン射突によって集じん極上でもスートの消失現象が生ずることがわかる。すなわち、コロナの活発な放電線の清浄部位の前面の集じん極部分は放電線の肥大部位前面より清浄でスートが消失している。しかしながら正コロナの場合にはこの現象が見られなかった。イオン射突によるスペッタリング作用は正・負コロナで差異があることは考えられないから、このようなスートの消失が負コロナ放電でのみ生ずることは O_2^- , $(H_2O)O_2^-$ 等の負イオンの射突により低い電界強度のもとでもカーボンスートの酸化反応が進行し、 CO_x を発生することを物語っている。その理由は集じん極を射突する正イオンは O_x イオンではなく、また正コロナ放電部で生ずるべき O_x , OH 等の活性種はその寿命が短いので集じん極まで到達にくいためと考えられる。

ところで、コロナ放電による放電線の自己回復作用が

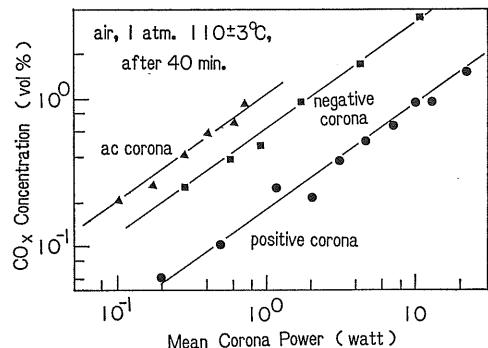


図 13 発生 CO_x 濃度と正、負および交流コロナの平均コロナ電力との関係

Fig. 13 Concentration of CO_x vs. mean corona power input.

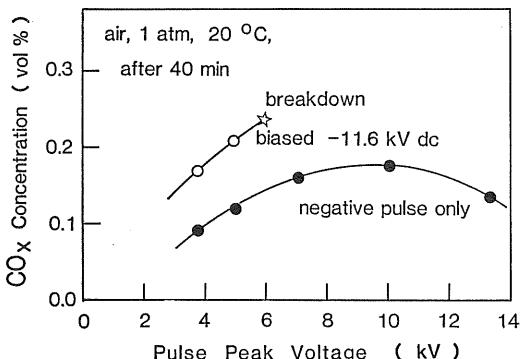


図 14 発生 CO_x 濃度と印加パルス波高値電圧との関係

Fig. 14 Concentration of CO_x vs. pulse peak voltage applied.

コロナ領域に生ずる活性な酸素系の分子ないしイオンによるものであるとすると、その生成は電子なだれを生ずる電子の酸素分子ないし水分子等に対する射突による励起や電離を出発点とするものであり、第一近似的には発生電子の総量とそのエネルギーの積にこれら活性分子・原子・イオンの総量が依存するものと予想される。したがって CO_x の発生速度はコロナ放電における電力（印加電圧と電流の積）に依存するものと考えられる。この点を調べた結果を図 13 に示す。すなわち同図は 110°C 、1 気圧の合成空気霧閉気中において印加電圧を調整することにより種々の電力の正、負および交流コロナ放電を発生させて 40 分後に生じた CO_x の濃度と平均所要電力との関係を示す。 CO_x の発生速度はコロナの型によらずともに平均コロナ電力の $2/3$ 乗に比例する。同一電力のもとでは負コロナのほうが正コロナより約 3 倍高く、交流コロナのほうが負コロナよりさらに 2 倍ほど高い。これは正コロナの場合には放電線のみで CO_x が生ずる

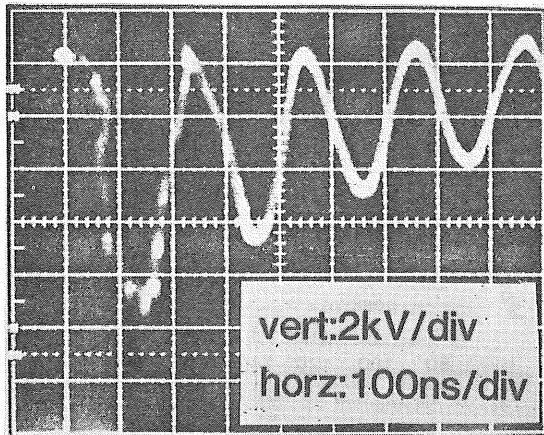


図 15 印加パルス電圧波形

Fig. 15 Wave form of pulse voltage applied.

のに対して負コロナの場合は放電線だけではなく集じん極上に落ちたストートからも CO_x が発生することにもよるが、ストートの酸化に関与する活性種の差異にも大きく依存するものと考えられる。しかしその実体および交流コロナの有効性の理由はまだ不明である。

図 14 には負パルス電圧を印加した場合、および -11.6 kV の負の直流電圧上に負パルス電圧を重畠させた場合の 40 分後に発生した CO_x 濃度とパルス波高値電圧との関係を示す。印加パルス電圧の波形は図 15 に示すように周期が約 200 ns の減衰振動波で、そのくり返し周波数は 50 Hz である。まずパルスのみを印加した場合の発生 CO_x 量はパルス波高値電圧 7 kV までは 7 kV までの負の直流電圧を印加した場合と大差がないが、それ以上の電圧ではパルス印加時のほうが低くなる。 7 kV 以上の電圧ではパルス印加時には放電線上の放電がコロナからストリーマーになって延びやすくなる。それに伴って放電線の振動が促進され、放電線上のストートが機械的に剥離される結果 CO_x の発生が低下するのではないかと考えられる。次に負の直流電圧に負のパルスを重畠させると CO_x の発生量は直流電圧のみをかけた場合よりも増加するが、本実験に用いた同軸円筒電極の電極間隔（半径 14 mm ）では比較的低いパルス電圧で火花が発生したので十分な実験結果を得るに至らなかった。

4. 結論

カーボンストートの付着によって肥大したコロナ放電線の正および負コロナによる自己回復現象について研究した結果次の結論が得られた。

- (1) 肥大放電線上のカーボンストートは酸素の存在下でコロナ放電とともに減少し、これと同時に密閉容器中で

酸素濃度が減少し CO_x (CO_2 , CO) が増加する。したがって、コロナ放電による肥大放電線の自己回復現象の主なる機構はコロナ放電を介してカーボンストートが酸化されて CO_x に転換することによることが確認された。

このほかに、カーボンストートが放電線から機械的に剥離落下する過程も存在することが見いだされた。これは主として放電線のコロナ振動に基づくものと予想される。

(2) コロナ放電が点状に発生する負コロナ放電ではストートの消失はコロナ点部位のみで生じ、コロナ点間の放電の不活性区域ではストートは残在する。これに対して線上に連続的にコロナが形成される正コロナ放電においては線の中央部でまずストートの消失が起り、これが左右に伝播する。

(3) このようなストートのコロナ放電による酸化反応は放電領域に生ずる活性な O_x (O , O_2^* , O_3)、その他の活性種 (OH 等)、あるいは酸素系イオン (O^- , O_2^- , O_3^- , O^+ , O_2^+ , O_3^+ , $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$, OH^- 等) の射突によるものと考えられる。

(4) CO_x の発生量は時間とともに増加するが、その速度は雰囲気ガス温度、雰囲気ガス中の O_2 濃度、印加電圧の増加とともに上昇し、雰囲気ガスの圧力増加とともに低下する。 CO_x 発生速度は同一電力に対して交流コロナの場合がもっとも高く、次いで負コロナ、正コロナの順序となるが、いずれの場合も発生速度は電力の $2/3$ 乗に比例する。

(5) 雰囲気の初期組成中の O_2 の濃度が高い場合はストートの大部分が CO_x に転化するとともに、この CO_x は主として CO_2 よりなる。逆に O_2 濃度が低く CO_2 濃度が高い場合はストートのまま剥離落下するものが増し、 CO_x の生成は減少するとともに CO_x は主として CO よりなる。

(6) 負コロナ放電の場合、集じん極に付着したストート

も負イオンの射突によって消失する。正コロナ放電の場合にはこのような現象は生じない。このことからこの消失はストートの酸素系負イオン射突による酸化反応によるものと思われる。

(7) 負の直流電圧に負パルス電圧を重畠した場合は自己回復が促進する傾向が見られたが、火花の発生により十分な効果を確認しうるには至らなかった。

放電極のストートによる肥大現象はストートの付着過程と上述の自己回復過程との拮抗によって定まる現象であるから適当な放電極・集じん極の設計と運転条件の設定により前者を抑制、後者を促進して肥大現象を抑止しうる可能性がある。

またコロナ放電域における酸化反応や集じん極表面で発生する酸化反応は放電化学の立場から見てもきわめて興味深い現象で、放電およびイオン自体の物理化学過程の理解に対して一つの研究手段を提供するのみではなく種々の応用の可能性をも秘めているものといえよう。

最後に、本研究に対して有意義な助言をいただいた東京大学反応化学科幸田清一郎講師と、ガス分析に絶大な協力を賜った同大学合成化学科富永博夫教授および福島貴和博士に心から感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) 増田閃一, 文 在徳: 静電気学会誌, 6 (1982) 186
- 2) 増田閃一, 文 在徳: 静電気学会誌, 6 (1982) 320
- 3) 増田閃一, 文 在徳: 静電気学会講演論文集 '81, p. 165, 静電気学会 (1981)
- 4) S. Masuda and J.D. Moon: International Symposium on Powder Technology, Kyoto, Japan (1981)
- 5) S. Badaloni and I. Gallimberti: U Pee-72/05 (1972)
- 6) S. Masuda, J.D. Moon and K. Aoi: International Clean Air Congress, Buenos Aires, Argentine (1980)