

誘電体バリア放電によるオゾン高濃度化技術

濱田 俊之 *

Highly-Concentrated Ozone Gas Generated Technique using Dielectric Barrier Discharge

Toshiyuki HAMADA *

Abstract: It was proposed that the ozone gas recirculation system was used for an effective method for the highly concentrated ozone gas generation operated at dielectric barrier discharge. In this paper, the author evaluated a characteristic of our propose gas recirculation system. The results showed that the ozone gas recirculation system could effectively bleach the indigo carmine solution in a short time. Indigo carmine solution was bleached by ozone gas. Therefore, it was found that the gas recirculation system play an essential role in generating of the highly concentrated ozone gas.

Key words : dielectric barrier discharge, ozone gas, gas recirculation system, indigo carmine

1. はじめに

オゾンは酸素原子3つから構成される酸素の同素体であり、フッ素に次ぐ強い酸化力を持つ物質である。そのため、オゾンは殺菌、ウィルスの不活性化や脱臭、脱色、有機物の除去を目的として水環境や医療、食品など幅広い分野で利用されている。

水の殺菌や消毒を例に挙げると、現在我が国における水道水の殺菌及び消毒は次亜塩素酸ナトリウムを用いる。その残留塩素濃度の範囲は、給水栓において遊離残留塩素濃度で0.1 mg/L以上となるように厚生労働省の水道法により定められている。しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムは水道水中に含まれる有機物と反応し、発がん性物質であるトリハロメタンを生成することで知られており、人体に無害な殺菌及び滅菌技術が強く望まれている。

オゾンは、酸素原子のみで構成されており、その強い酸化力のためオゾン自体の寿命は水中でも数十分、空気中では数時間程度と短い。¹⁾したがって、オゾンを汚染物の分解や殺菌技術として利用する場合、その反応生成物も含めて環境リスクが小さい酸化剤であるといえる。

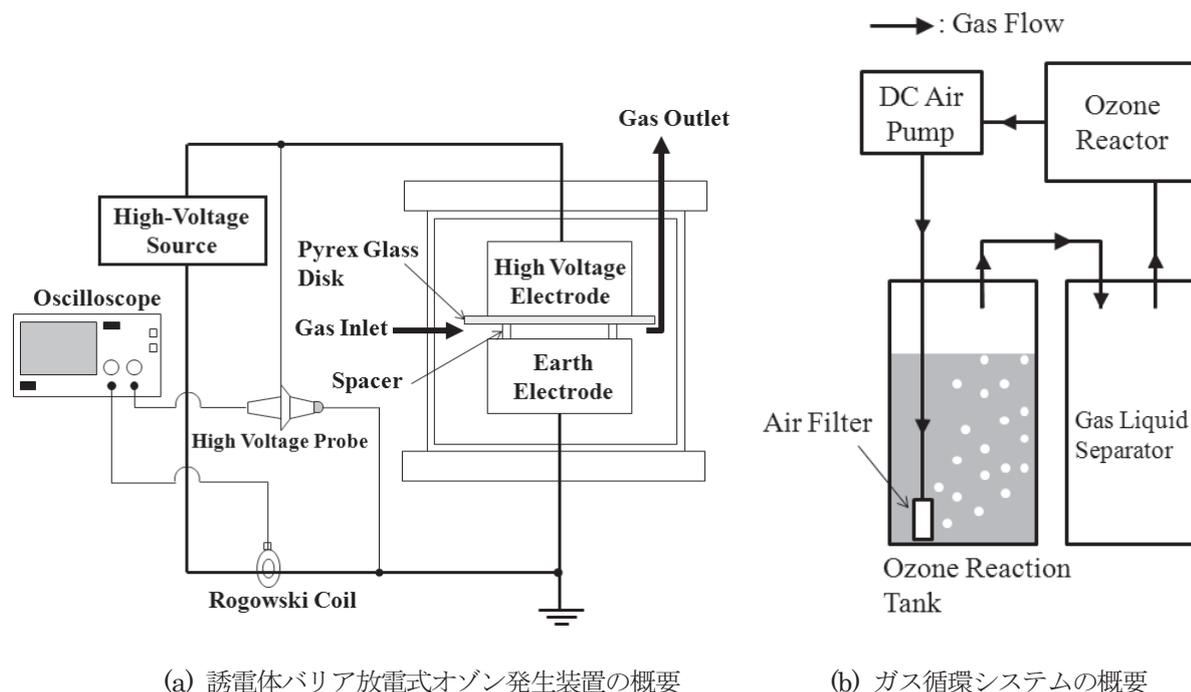
一般的なオゾンの生成法は無声放電（誘電体バリア放電）法、紫外線照射法、電気分解法などがある。中でも空気また

は酸素ガス雰囲気中で放電プラズマを生成すると、酸素分子と放電中で解離した酸素原子による三体再結合によってオゾンを生成可能な無声放電（誘電体バリア放電）法は安価に高濃度のオゾンの生成が可能であり広く産業応用されている。²⁾なお、いずれのオゾン生成法においても生成したオゾンを用いて汚染物質の含まれた液体の処理、あるいは高濃度のオゾンを含むオゾン水を生成するためには、より高濃度のオゾンの生成が不可欠となる。無声放電による高濃度オゾン生成技術を挙げると、高木らはパルスパワーを用いてパルス特性の異なる各種電源や電極形状によるオゾン生成効率を明らかにしている。³⁾また、布川らは、無声放電（誘電体バリア放電）によるオゾン生成特性を明らかにしており、高濃度のオゾン生成条件の最適化に関する研究はよく行われている。⁴⁾

ところで、オゾンは水に溶解しにくい物質であり、その溶解性はヘンリーの法則に従う。オゾンを用いて汚染物質の含まれた液体の処理、あるいは水などにオゾンを溶解させる場合、オゾンによる酸化反応は気液接触面のみで行われ、通常は気泡として被処理液体にオゾンを供給することにより、被処理液体とオゾンとの接触反応効率を高めているが、大部分のオゾンは対象物質と反応せずに排出されてしまう。また、高濃度のオゾンは人体に悪影響があるため、このようなオゾンを多量に含む排ガスは、そのまま排出することはできず、活性炭フィルターなどを通じて分解している。²⁾したがって、現状のオゾンによる液体物質の処理においては、高濃度のオゾンを生成したとしてもその大部分は用いられずに排オゾン

(2015年1月30日受理)

*宇部工業高等専門学校 電気工学科



(a) 誘電体バリア放電式オゾン発生装置の概要

(b) ガス循環システムの概要

図 1 実験装置の概要

ンとして無駄にしてしまっている。

そこで著者は、これまで液体などの物質と反応させた後のオゾンを含む排ガスに着目した。オゾンによる液体物質などの殺菌・消毒に用いる場合、未反応のまま大部分のオゾンが排ガスとして排出されており、これをオゾン生成器に再度循環させるガス循環システムを提案する。これにより、これまで利用されていなかった排ガス中のオゾンを利用可能となり、オゾン濃度の高濃度化及びオゾン処理効率の改善を図る。

2. 実験方法

図 1 に本提案のオゾン発生器及び液体処理用オゾン高濃度化システムの概要を示す。図 1(a) に示すオゾン発生器は、対向する直径 70 mm、高さ 30 mm の平行平板電極間に誘電体として直径 100 mm、厚み 1 mm のバイレックスガラスを挿入した。放電空間ギャップは厚み 1 mm、長さ 2 mm 角の石英ガラス片を下部側電極/誘電体間に 4 箇所配置することで 1 mm 一定に保っている。上部/下部側電極間に周波数 f : 9.64 kHz、電圧波高値 V_p : 9.3 kV の高圧電源 (ロジー電子(株)製、LHV-10AC) を印加し、スライダック (山菱電機(株)、S-130-1) にて電極間に印加される電圧を調整して誘電体バリア放電を生成した。放電電圧及び電流は、高電圧プローブ (Tektronics, Inc., P6015A, 1000:1) 及び電流プローブ (Pearson Electronics, Inc., Model 150) を用い、デジタルオシロスコープ (横河電気(株)、DLM-2022) にて観測した。

図 1(b) にオゾン高濃度化のためのガス循環システムの概要を示す。本提案システムはオゾン発生器にて生成されたオゾン反応容器内に導入して液体などの被処理物質とオゾン反応させる構造となる。生成されたオゾンは反応容器内のエアフィルタ (ポリエチレン製、直径 10 mm、長さ 30 mm) を介して導入し、被処理液体へ気泡として接触・反応させる。また、反応容器にて反応しきれなかったオゾンを含む排ガスは、直流ポンプ (アズワン(株)、CM50-12、流量 5.0 L/min) にて再度オゾン発生器に供給し、オゾン発生器—反応容器間で循環させることで高濃度のオゾンの生成及び被処理物質のオゾン処理効率の向上が可能が明らかにする。なお、本提案システムでは、ガスの循環経路 (反応容器) に液体が介在するため、液詰まり防止を目的として反応容器後部に気液分離器を設けている。

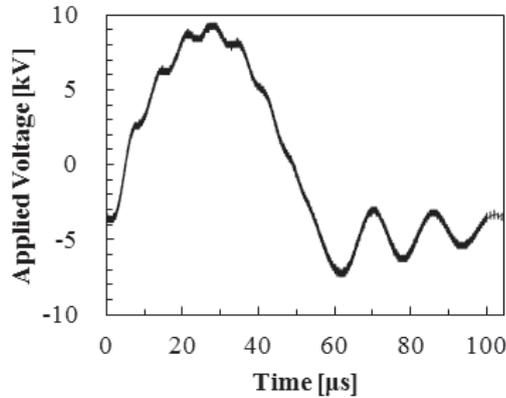
オゾン生成効率の検討には、オゾン生成量の代表的な評価手法の 1 つであるインジゴカルミン溶液脱色法を用いる。インジゴカルミン溶液の脱色特性の確認には、紫外・可視分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ(株)、U-2000) を用いて評価した。

3. 実験結果

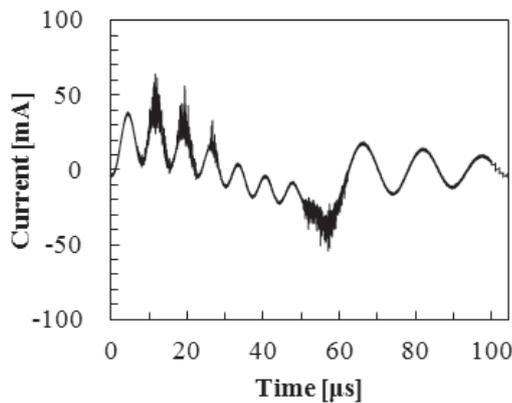
3-1. 電圧・電流波形

図 2(a) 及び (b) は、に酸素ガス中にて印加電圧波高値 $V_p = 9.3$ kV 印加時における放電電圧及び電流波形を示す。放電電流は、誘電体による変位電流成分と誘電体バリア放電が発生し

たことによるパルス電流成分にて構成される。このパルス電流より、本研究で用いる誘電体バリア放電の放電時間は約 100 ns 程度のパルス放電が無数に生成される。



(a) 電圧波形



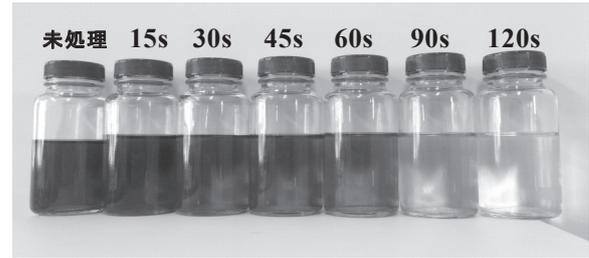
(b) 電流波形

図2 誘電体バリア放電生成時の電圧・電流波形

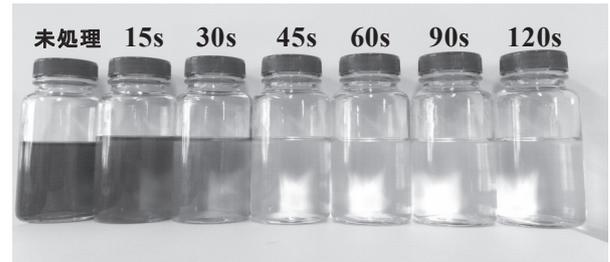
3-2. インジゴカルミン溶液の脱色特性

本研究のオゾン濃度の評価には、インジゴカルミン溶液の脱色特性により評価した。なお、脱色を行うインジゴカルミン溶液は、インジゴカルミン（キシダ化学、濃度 90%）を濃度 10 mg/L、液量は 150 mL とするよう調整した。

図3に空气中で $V_p = 8.3$ kV 印加して誘電体バリア放電を生成した際のインジゴカルミン溶液の脱色後の写真を示す。同図より、本提案のオゾンを含む排ガスの循環によるオゾン高濃度化システムは排ガスを循環させない場合に比べて、目視においても脱色が進んでいることがわかる。なお、インジゴカルミン溶液は波長 610 nm 付近に大きな吸光ピークを有し、オゾンと酸化反応することで当該波長における吸光度は徐々に減少する。したがって、オゾンによる脱色特性の評価には、波長 610 nm における吸光度から評価することとした。同条件における放電処理を行ったインジゴカルミン溶液の

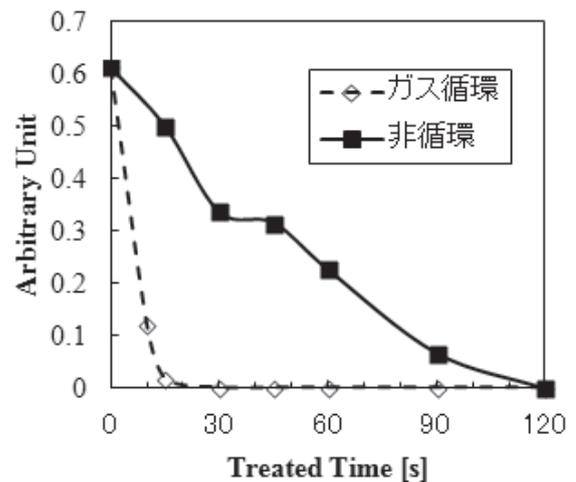


(a) 非循環による脱色後写真



(b) 循環システムによる脱色後写真

図3 誘電体バリア放電によるインジゴカルミン溶液のオゾン脱色の時間経過写真

図4 $V_p = 8.3$ kV、空气中にて誘電体バリア放電を生成した際のインジゴカルミン溶液の脱色特性

波長 610 nm における脱色特性を図4に示す。同図より、オゾンを含む排ガスを循環させずにそのまま外部へ排出する場合、610 nm における吸光度が 0.000 a. u. となるまでの脱色には 120 s 程度要するのに対して、本提案の排ガス循環システムを用いた場合、30 s 以下で同等の脱色が可能であることが明らかとなった。また、いずれの処理時間においても排ガス循環システムを用いた場合の吸光度が低いことも確認でき、本提案の排ガス循環システムを用いることでインジゴカルミン溶液の効率的な脱色が可能であることが示された。

図5に各 V_p 及び雰囲気ガス（空気、 O_2 ）におけるインイ

ゴカルミン溶液の脱色特性を示す。同図より、空気雰囲気よりも O_2 雰囲気中で誘電体バリア放電を生成することで優れた脱色性能が得られることが示された。また、高い V_p により誘電体バリア放電を生成することで脱色効率が向上することが明らかとなった。なお、本提案の排ガス循環システムにて O_2 雰囲気中で $V_p=9.3$ kV 印加して誘電体バリア放電を生成することにより、15 s で吸光度 0.000 a. u. となることが明らかとなった。

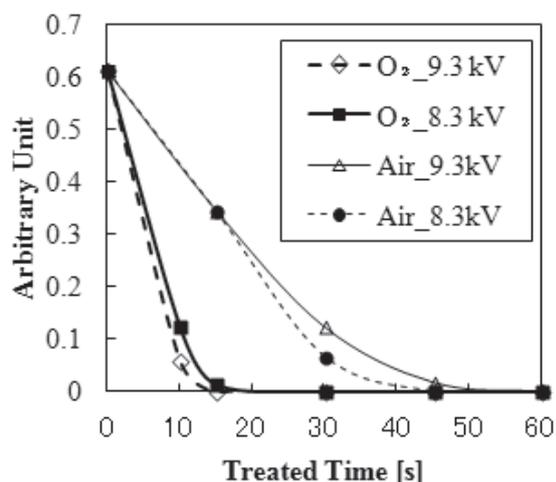


図5 各 V_p 及び雰囲気ガスにおけるインジゴカルミン溶液の脱色特性

4. 考察

本提案の排オゾン循環システムを用いることで、より短時間でインジゴカルミン溶液の脱色が可能であることが示された。インジゴカルミン溶液の脱色に寄与するオゾンとインジゴカルミン溶液の酸化反応は気液接触界面のみで行われる。そのため、排ガスを循環しない場合は、未反応のオゾンを含む排ガスをそのまま外部へ排出している。一方、本提案のガス循環システムを利用すると、未反応のオゾンを含む排ガスを再度オゾン発生器へ導入・循環させることで、未反応のまま排出されたオゾンに加え、放電中でさらにオゾンが生成されることで、オゾンの濃縮・高濃度化が実現でき、循環しない場合に比べて短時間でインジゴカルミン溶液の脱色が可能となった。

また、雰囲気ガスとして利用した空気と酸素ガスを比較すると、酸素ガス雰囲気中で誘電体バリア放電を生成した場合、空気を用いた場合に比べてインジゴカルミン溶液の脱色速度が速いことが明らかとなった。オゾンは式(1)及び(2)に示すような酸素分子の衝突解離によって生成された酸素原子と酸素分子らによる三体再結合によって発生する。^{2),5),6)}



なお、Mは三体衝突の第三体を表しており、反応はしないがエネルギーの吸収に寄与する。したがって、空気中に含まれる酸素濃度は約 21 %であるのに対し、本研究で用いた酸素ガスの酸素濃度は 99.5 %と空気と比較して酸素濃度が高い条件下で誘電体バリア放電を生成することで、高濃度のオゾン生成が可能となり、インジゴカルミン溶液の脱色が進展したと考えられる。同様に、高い V_p にて誘電体バリア放電を生成すると、脱色を短時間で行えることが確認された。これは、 V_p が高くなることで放電中の荷電粒子衝突が活発となり、気体の電離及び励起が促進されるのみでなく、式(1)及び(2)に示す酸素分子の解離及び再結合も促進され、印加電圧が低い場合に比べて高濃度のオゾン生成が可能となったと考えられる。なお、各 V_p 、雰囲気ガスを空気及び酸素ガスとしたいずれの条件においても本提案のガス循環システムを用いた場合の方が、循環しない場合に比べて優れたインジゴカルミン溶液の脱色特性を示した。したがって、本提案のガス循環システムにより、オゾンの濃縮・高濃度化が可能であることが明らかとなった。

本提案システムを液体処理に用いる場合、エアポンプによって送気される循環気体は、液中を通過するため水蒸気を多く含む。ちなみに、水蒸気は代表的な負性気体であり、放電空間中の水蒸気含有量が増加すると、安定した放電の維持に必要な放電維持電圧が上昇することで知られている。⁷⁾ そこで、水蒸気が放電の維持に与える影響を確認するため、連続運転時における放電様相並びに電圧、電流波形の変化を確認したところ、20 min 程度連続運転を続けても放電様相及び電圧、電流波形に大きな変化は見られなかった。また、長時間運転により循環気体中の水蒸気含有量が増加すると、循環経路内で結露が発生する恐れがある。放電が生成される平行平板電極間で結露が生じた場合、結露により放電空間中の電界の不均一性の増大し、生成される放電の空間密度の不均一性が増大する。あるいは、発生した水分中に不純物が含まれる場合、一般的に水分中の導電率が高くなる。これが電極間を短絡することで放電が停止する可能性がある。本提案システムでは、循環経路内に設けた気液分離器によって、循環気体中の水分の分離が確実に実行されており、放電を生成する放電容器内において結露の発生は確認されなかった。したがって、本提案の液体処理技術は、循環システムにて連続運転を行った際に課題となる循環気体中の水蒸気含有量の増加による処理効率の低下の影響はないことを確認した。

5. まとめ

本提案のガス循環システムによるオゾン高濃度化技術を用いることで、高濃度のオゾンを生成することが可能であることが明らかになった。また、高濃度のオゾンの生成には、

高濃度酸素ガス雰囲気中でより高い印加電圧にて誘電体バリア放電を生成することが重要であることが示された。

本提案システムは高額な高周波電源を用いなくても高濃度のオゾンを生成することが可能であり、簡易に高濃度のオゾンを得ることができる。本技術を応用することでオゾンを利用した食品・医療・環境浄化における殺菌・消毒技術や汚染液体の処理、高濃度オゾン水の生成など、幅広い分野への応用が期待できる。

また、図1にて示したような構成の液体処理システムを用いる場合は、循環ガスは液中を通過するため、循環気体中に水蒸気を多量に含むことが容易に推測できる。そのため、放電プラズマ内部では循環気体中の酸素分子の解離及び再結合により生成されるオゾンだけでなく、水蒸気（水分子）によるヒドロキシラジカルや過酸化水素が生成されていることが考えられる。ヒドロキシラジカルや過酸化水素はオゾンよりも強い酸化力を有し、被処理物質の酸化反応効率の向上に寄与することが期待できる。しかし、前述のラジカルは反応性が強いため、ライフタイムが非常に短く処理対象物質と反応する前に自己分解してしまう。したがって、今後は反応器内で放電を生成可能な液体処理システムの開発を行い、オゾン及びラジカルの相互作用による効率的な液体物質の殺菌・消毒可能なシステムを検討する。

参考文献

- 1) 村上弘ほか：環境分野におけるオゾン利用の実態、医療・環境オゾン研究資料、第3号、(2007)
- 2) 中山繁樹ほか：OH ラジカル類の生成と応用技術、NTS、pp.5-44、(2008)
- 3) 高木浩一ほか：パルスパワーによる大気圧プラズマ生成、電学論 A、129(7)、pp.784-787、(2006)
- 4) 布川史明ほか：パルス放電によるバリア放電型リアクタを用いたオゾン生成特性、電気学会研究会資料、pp. 39-44、(2012)
- 5) J.S. Chang et al: Corona discharge processes, IEEE Trans. Plasma Sci., 19, pp.1152-1166, (1991).
- 6) K. Takahashi et al: Water remediation using pulsed power discharge under water with advanced oxidation process, J. Adv. Oxidat. Technologies, 15(2), pp. 365-373, (2012).
- 7) 河野照哉：新版高電圧工学、朝倉書店、pp.10、(1994)