

### 306 大気圧プラズマによるN<sub>2</sub>O分解・生成特性

#### Characteristics of N<sub>2</sub>O Decomposition and Formation in Atmospheric Plasma

正 神原 信志 (岐阜大) ○学 奥田 智紀 (岐阜大)

正 佐々木 統一郎 (メタウォーター)

Shinji KAMBARA, Gifu University, Graduate School, 1-1 Yanagido, Gifu, Japan

Tomoki OKUDA, Gifu University

Toichiro SASAKI, METAWATER Co., Ltd.

Fundamental characteristics of N<sub>2</sub>O decomposition and formation by atmospheric non-equilibrium plasma were investigated under an atmospheric temperature without catalysts. A pulsed dielectric barrier discharge (DBD) with a one-cycle sinusoidal-wave power source was employed. In N<sub>2</sub>O-Ar system and N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> system, an N<sub>2</sub>O concentration of 40 ppm was completely decomposed by DBD. In N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar system, N<sub>2</sub>O decomposition was inhibited by O radical generated from molecular oxygen. In N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system, N<sub>2</sub>O was produced by reaction of N<sub>2</sub> + O. Control of O radical generation was key technology in N<sub>2</sub>O decomposition in N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system. N<sub>2</sub>O formation was investigated by injection of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture into argon plasma to control O radical generation.

Key Words: Nitrous oxide, Non-equilibrium plasma, Decomposition, DBD

#### 1. 緒言

温室効果ガスには、二酸化炭素のほかにメタン、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O)、クロロフルオロカーボン類 (CFCs) がある。CFCs の大気中濃度は減少しつつあるが、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O の大気中濃度は増加しつつある<sup>1)</sup>。特に N<sub>2</sub>O は温室効果 (温暖化係数約 310) に加え、CFCs のようにオゾン層破壊を引き起こす物質であると言われ、その排出濃度低減または分解処理法の開発が進められている。

N<sub>2</sub>O は石炭や廃棄物、下水汚泥の流動層燃焼や下水処理プロセスばっ気槽排出ガス、医療用麻酔の余剰ガス等が排出源である。N<sub>2</sub>O の除去技術としては、ガス温度が 1000℃以上となるよう再燃焼する技術<sup>2)</sup>やゼオライト系触媒により 300℃付近で 70%程度分解する技術<sup>3)</sup>などがあり、主に燃焼プロセスに適用されている。しかし、ばっ気槽排出ガスや麻酔余剰ガスのように、N<sub>2</sub>O が含まれる排ガスが大気温度付近の場合、適当な分解処理法はない。

本研究は、大気温度付近の排ガスに含まれる N<sub>2</sub>O の分解処理法を開発することを目的としている。大気圧非平衡プラズマ (Dielectric Barrier Discharge: DBD) は、大きな電子エネルギーを容易に得ることができるため、大気温度付近の N<sub>2</sub>O 分解処理に適用できそうである。前報<sup>4)</sup>では、プラズマ条件 (印加電圧)、ガス組成 (N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar)、ガス流量 (ガス滞留時間) を変化させて、N<sub>2</sub>O の分解特性を調べた。N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar

系では、O<sub>2</sub>=0%、投入電力 50W の時、N<sub>2</sub>O は DBD により 100% 分解された。しかし、O<sub>2</sub> 濃度が増加すると N<sub>2</sub>O 分解率は減少し、特に、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系では N<sub>2</sub>O の再生成が見られた。

本報では、O<sub>2</sub> 存在下でも N<sub>2</sub>O を分解する方法を見いだすために、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar 系または N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> での N<sub>2</sub>O および NO<sub>x</sub> 再生成特性を詳細に調べた。さらに大気圧プラズマの発生活法を工夫し、N<sub>2</sub>O および NO<sub>x</sub> 再生成の抑制を試みた。

#### 2. 実験装置および実験方法

Fig.1 に実験装置の概要を示す。実験装置は、モデルガス (N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 供給部、DBD 反応器、高電圧パルス電源、NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 測定装置よりなっている。

DBD 反応器は、直径 48 mm、厚さ 2.0 mm、長さ 600 mm の石英製円筒管 (Fig.2) と直径 6 mm のガス流路を内蔵した高電圧電極 (Fig.3) で構成されている。高電圧電極と石英管は Oリングによってギャップ (2.0 mm) がつくられている。石英管外周には、接地電極 (SUS 製、厚さ 0.2 mm、長さ 500 mm、パンチングメタル) を巻き付けた。プラズマは、ギャップ部に接地電極の長さで発生する。

モデルガスは、5.0 L/min 一定とし、O<sub>2</sub> 濃度を変化させ、石英管 2 方向ガス供給口 (Fig.2) に供給した。DBD は高周波電源 (ハイデン研究所製 PHF-2K) を用いて発生させた。

ガス組成の変化は、N<sub>2</sub>O 分析計 (HORIBA, VIA510) およ

び NOx (NO+NO<sub>2</sub>) /O<sub>2</sub> 分析計 (SHIMAZU NOA-7000) で連続測定した。

N<sub>2</sub>O 分解率%は次式で定義した。

$$([N_2O]_0 - [N_2O]_1) / [N_2O]_0 \times 100 \quad (1)$$

[N<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> はモデルガス中の N<sub>2</sub>O 初期濃度 ppmv, dry, [N<sub>2</sub>O]<sub>1</sub> は DBD 反応器出口ガス中の N<sub>2</sub>O 濃度 ppmv, dry である。

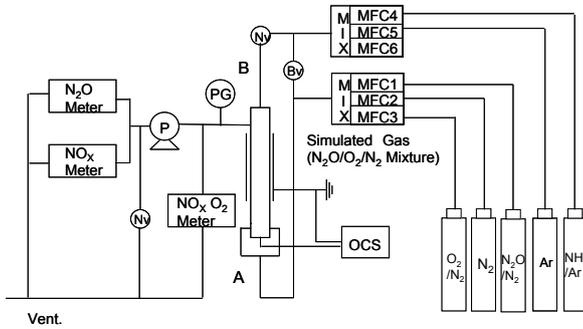


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

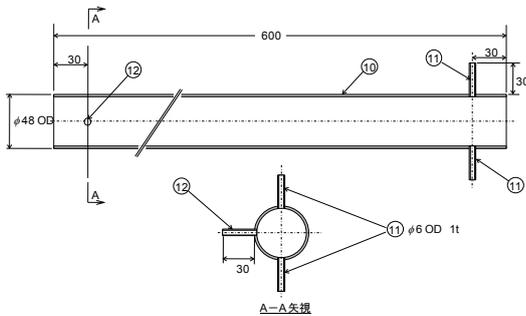


Fig.2 Configuration of a quartz tube for a DBD reactor.

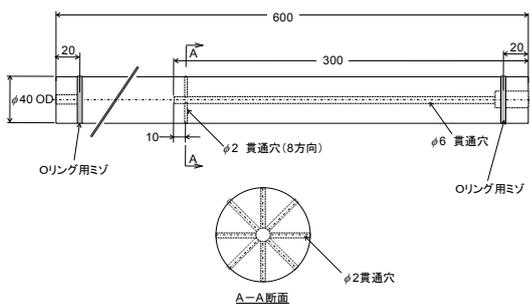


Fig.3 Configuration of a high voltage electrode.

Fig.4 に、高周波電源 (OCS) の波形を示す。印加電圧  $V_{pp}$  は正負のピーク - ピーク間電圧で定義した。 $T_0$  は波形保持時間、 $T_1$  はパルス間隔である。繰返し数 (周波数)  $R_R$  は、 $T_1$  の逆数として定義した。本電源は  $T_0$  が極めて短い時間であることを特徴としており、Fig.4 の条件では  $T_0 = 10 \mu s$  である。 $V_{pp}$  の測定には、高電圧プローブ (Tektronix, P6015A) とデジタルオシロスコープ (Tektronix, TDS3034B) を用いた。

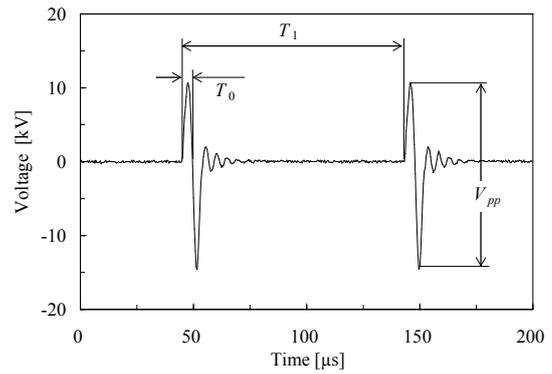


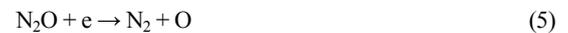
Fig.4 Waveform of voltage supplied from a one-cycle sinusoidal power source (OCS). (N<sub>2</sub>=5 l/min, 25 kV, 10 kHz,  $T_0 = 10 \mu s$ )

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar系

N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar 系の実験では、DBD による N<sub>2</sub>O 分解の基礎的な特性を明らかにできる。Fig.5 に印加電圧に対する N<sub>2</sub>O 分解率の変化を O<sub>2</sub> 濃度をパラメータとして示す。O<sub>2</sub> = 0% の時、印加電圧  $V_{pp} = 6 kV$  で N<sub>2</sub>O は完全に分解した。

N<sub>2</sub>O (N=N=O) のうち、N=O の解離エネルギーは 6.50 eV、N=N の解離エネルギーは 9.76 eV である。本電源で  $V_{pp} = 6.0 kV$  の時、プラズマ内の電子平均エネルギーは 7.0 eV と計算される<sup>4)</sup>。すなわち、O<sub>2</sub> = 0% の時、 $V_{pp} = 6.0 kV$  では N=N=O の結合のうち、N=O 結合の電子衝突解離反応(5)式が選択的に起こったものと考えられる。



一方、O<sub>2</sub> 存在下では、O<sub>2</sub> 濃度が高くなるほど N<sub>2</sub>O 分解率は低下し、また印加電圧の増加ともなって N<sub>2</sub>O 分解率は増加した。O<sub>2</sub> 存在下では、(6)式に示す O<sub>2</sub> の解離反応に電子エネルギーが優先的に消費されるため (O<sub>2</sub> の解離エネルギーは 5.12 eV)、O<sub>2</sub> 濃度が高くなるほど N<sub>2</sub>O 分解率が低下するものと思われる。印加電圧を増加させると、N<sub>2</sub>O 分解のために電子エネルギーが消費されるようになり、N<sub>2</sub>O 分解率が増加したと考えられる。



尚、NOx (NO+NO<sub>2</sub>) はこの系でのすべての実験条件で検知されなかった。これは(5)式の N<sub>2</sub>O 分解で生成する N<sub>2</sub> 濃度が希薄なため、N<sub>2</sub> の解離反応が起こらず、以下の NO, NO<sub>2</sub> 生成反応が起こらなかったものと考えられる。



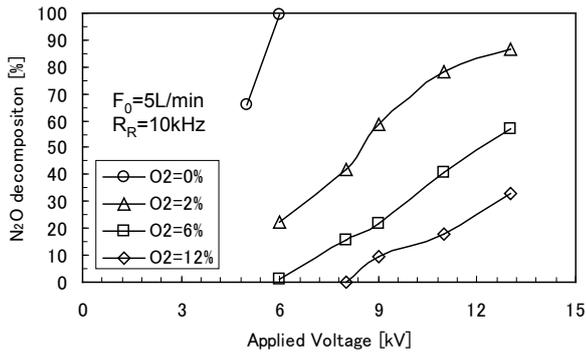


Fig. 5 Effect of O<sub>2</sub> concentration on N<sub>2</sub>O decomposition by DBD direct treatment in N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar system.

### 3.2 N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系

Fig.6に、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系におけるN<sub>2</sub>O分解・生成挙動を示す。この系では、プラズマ点灯電圧はArベースに比較して高くなり、14 kVであった。したがって、高い印加電圧、すなわち高い電子エネルギー中での反応となる。

O<sub>2</sub>=0%の場合は、V<sub>pp</sub>=18 kVで約100%の分解率が得られたが、O<sub>2</sub>存在下ではO<sub>2</sub>濃度が高くなるほどN<sub>2</sub>Oが生成し増加する結果となった。N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar系 (Fig.5)では、酸素濃度が高くてN<sub>2</sub>Oは分解したが、N<sub>2</sub>の存在によりN<sub>2</sub>Oが生成が促進されることがわかった。すなわち、高濃度のN<sub>2</sub>が存在することによって、(10)式の反応が進むものと考えられる。



これより、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系でのN<sub>2</sub>O分解には、O<sub>2</sub>解離反応(6)式を抑制し、Oラジカル濃度を低減することが必要である。そのためには、より低い印加電圧でN<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>を処理することが求められる。

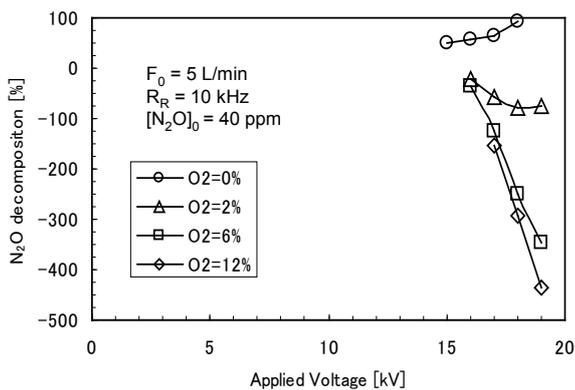


Fig.6 Effect of O<sub>2</sub> concentration on N<sub>2</sub>O decomposition and formation by DBD direct treatment in N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system.

### 3.3 Arプラズマ中へのO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>の吹込み

低電圧でN<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>ガスを処理するために、アルゴンプラズマ中へのガス吹込みを試みた。アルゴンのプラズマ点灯

電圧は5 kV程度であり、Oラジカルの発生を抑制できると考えた。

アルゴンプラズマ中へのガス吹込みは、反応管 (Fig.2) のガス供給口からアルゴンを2.0 SLMで供給し、Fig.3の電極中央部にモデルガス3.0 SLMを供給した。アルゴンプラズマはモデルガス供給部までの間で生成し、その電子エネルギーがモデルガスに与えられる。

Oラジカルの生成抑制、すなわちN<sub>2</sub>Oの生成抑制を確認するため、Arプラズマ中にO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>を吹込み、N<sub>2</sub>O濃度の変化を調べた。Fig.7は、印加電圧に対するN<sub>2</sub>O濃度の変化をO<sub>2</sub>濃度をパラメータとして示す。Arプラズマ中へのO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>吹込みでは、11 kV付近からN<sub>2</sub>Oが生成しはじめるが、O<sub>2</sub>濃度の影響がほとんどないこと、またFig.6と比較するとN<sub>2</sub>O濃度が極めて低いことから、Oラジカルの生成抑制が可能であることがわかった。

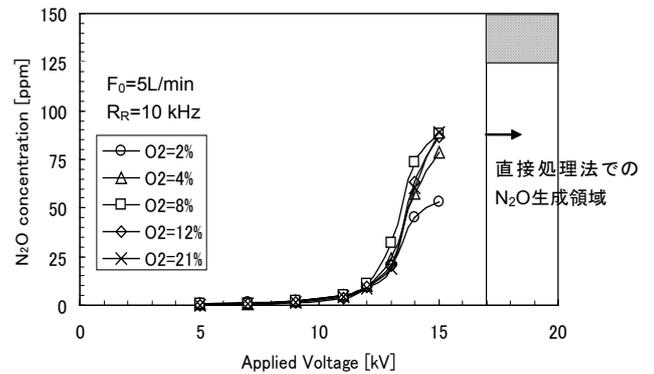


Fig.7 Formation of N<sub>2</sub>O in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> injection into argon plasma.

## 4. 結論

N<sub>2</sub>Oを大気温度・無触媒で高効率に分解する方法を確立することを目的に、大気圧非平衡プラズマによるN<sub>2</sub>O分解の基本特性を調べた。

O<sub>2</sub>=0%のN<sub>2</sub>O-Ar系およびN<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>系において、N<sub>2</sub>Oは完全に分解した。N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Ar系の場合、酸素濃度の増加とともにN<sub>2</sub>O分解率は低下したが、印加電圧を高くすることによってN<sub>2</sub>O分解率を向上できる。しかし、N<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系では、OラジカルとN<sub>2</sub>の反応が起こり、N<sub>2</sub>Oの生成がみられた。

Oラジカルの生成抑制のため、Arプラズマ中にO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>を吹き込んだところ、N<sub>2</sub>Oの生成は大幅に抑制された。

### 参考文献

- 1) 気候変動監視レポート2007, 気象庁 (2007) 64.
- 2) 三菱重工株式会社, 特許公報第2744666号 (1998).
- 3) 三菱重工株式会社, 特許公報第2895245号 (1999).
- 4) 神原, 阿部, 古谷野, 環境総合工学シンポジウム 2009 講演論文集 308, (2009)