

306 大気圧プラズマによるN₂O分解・生成特性

Characteristics of N₂O 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 N₂O 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 N₂O-Ar system and N₂O-N₂ system, an N₂O concentration of 40 ppm was completely decomposed by DBD. In N₂O-O₂-Ar system, N₂O decomposition was inhibited by O radical generated from molecular oxygen. In N₂O-O₂-N₂ system, N₂O was produced by reaction of N₂ + O. Control of O radical generation was key technology in N₂O decomposition in N₂O-O₂-N₂ system. N₂O formation was investigated by injection of O₂/N₂ 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 (N₂O)、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、CH₄、N₂O の大気中濃度は増加しつつある¹⁾。特に N₂O 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。

N₂O 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。N₂O 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²⁾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³⁾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、N₂O 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 N₂O 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 N₂O 分解処理に適用できそうである。前報⁴⁾では、プラズマ条件 (印加電圧)、ガス組成 (N₂O/O₂/N₂/Ar)、ガス流量 (ガス滞留時間) を変化させて、N₂O の分解特性を調べた。N₂O-O₂-Ar

系では、O₂=0%、投入電力 50W の時、N₂O は DBD により 100% 分解された。しかし、O₂ 濃度が増加すると N₂O 分解率は減少し、特に、N₂O-O₂-N₂系では N₂O の再生成が見られた。

本報では、O₂ 存在下でも N₂O を分解する方法を見いだすために、N₂O-O₂-Ar 系または N₂O-O₂-N₂ での N₂O および NOx 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、N₂O および NOx 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 (N₂O/O₂/N₂) 供給部、DBD 反応器、高電圧パルス電源、NOx/N₂O/O₂ 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、O₂ 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、N₂O 分析計 (HORIBA, VIA510) およ

び NOx (NO+NO₂) /O₂ 分析計 (SHIMAZU NOA-7000) で連続測定した。

N₂O 分解率%は次式で定義した。

$$\frac{[N_2O]_0 - [N_2O]_1}{[N_2O]_0} \times 100 \quad (1)$$

[N₂O]₀ はモデルガス中の N₂O 初期濃度 ppmv, dry, [N₂O]₁ は DBD 反応器出口ガス中の N₂O 濃度 ppmv, dry である。

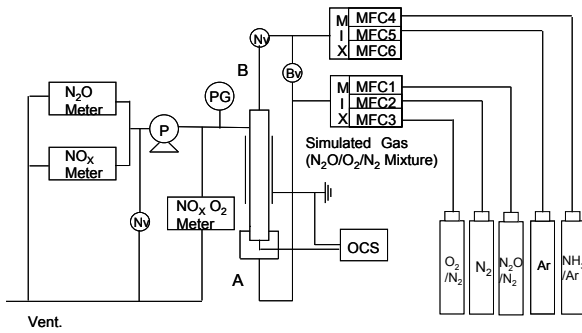


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

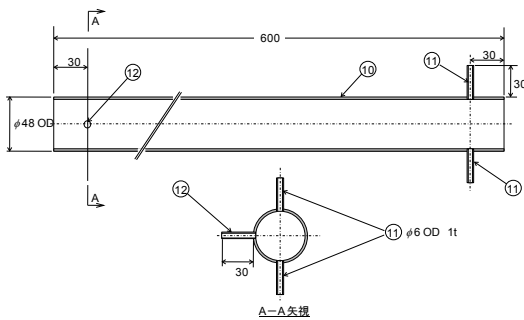


Fig.2 Configuration of a quartz tube for a DBD reactor.

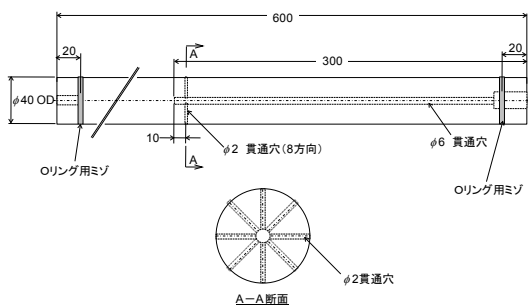


Fig.3 Configuration of a high voltage electrode.

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。

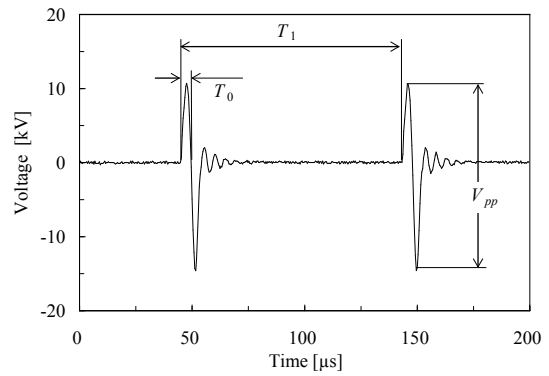


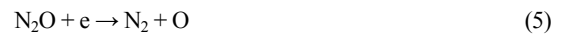
Fig.4 Waveform of voltage supplied from a one-cycle sinusoidal power source (OCS). (N₂=5 l/min, 25 kV, 10 kHz, $T_0 = 10 \mu s$)

3. 実験結果および考察

3.1 N₂O-O₂-Ar系

N₂O-O₂-Ar 系の実験では、DBD による N₂O 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 N₂O 分解率の変化を O₂ 濃度をパラメータとして示す。O₂ = 0% の時、印加電圧 $V_{pp} = 6 kV$ で N₂O は完全に分解した。

N₂O (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⁴⁾。すなわち、O₂ = 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、O₂ 存在下では、O₂ 濃度が高くなるほど N₂O 分解率は低下し、また印加電圧の増加ともなって N₂O 分解率は増加した。O₂ 存在下では、(6)式に示す O₂ 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 (O₂ の解離エネルギーは 5.12 eV), O₂ 濃度が高くなるほど N₂O 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、N₂O 分解のために電子エネルギーが消費されるようになり、N₂O 分解率が増加したと考えられる。



尚、NOx (NO+NO₂) 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 N₂O 分解で生成する N₂ 濃度が希薄なため、N₂ の解離反応が起こらず、以下の NO, NO₂ 生成反応が起こらなかったものと考えられる。



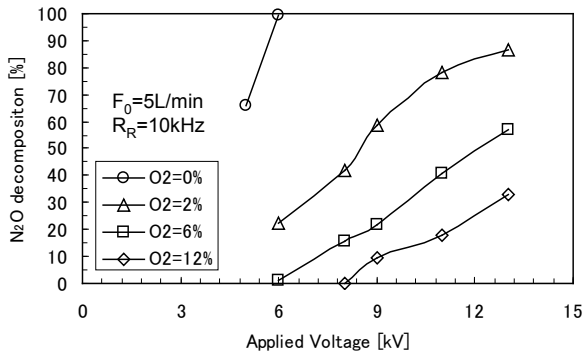


Fig. 5 Effect of O₂ concentration on N₂O decomposition by DBD direct treatment in N₂O-O₂-Ar system.

3.2 N₂O-O₂-N₂系

Fig.6に、N₂O-O₂-N₂系におけるN₂O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。

O₂=0%の場合は、V_{pp}=18 kVで約100%の分解率が得られたが、O₂存在下ではO₂濃度が高くなるほどN₂Oが生成し増加する結果となった。N₂O-O₂-Ar系 (Fig.5)では、酸素濃度が高くてもN₂Oは分解したが、N₂の存在によりN₂Oが生成が促進されることがわかった。すなわち、高濃度のN₂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、N₂O-O₂-N₂系でのN₂O分解には、O₂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N₂O-O₂-N₂を処理することが求められる。

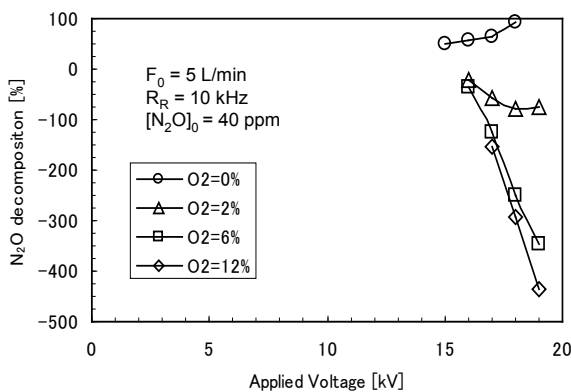


Fig.6 Effect of O₂ concentration on N₂O decomposition and formation by DBD direct treatment in N₂O-O₂-N₂ system.

3.3 Arプラズマ中へのO₂-N₂の吹込み

低電圧でN₂O-O₂-N₂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N₂Oの生成抑制を確認するため、Arプラズマ中にO₂-N₂を吹込み、N₂O濃度の変化を調べた。Fig.7は、印加電圧に対するN₂O濃度の変化をO₂濃度をパラメータとして示す。Arプラズマ中へのO₂-N₂吹込みでは、11 kV付近からN₂Oが生成しはじめるが、O₂濃度の影響がほとんどないこと、またFig.6と比較するとN₂O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。

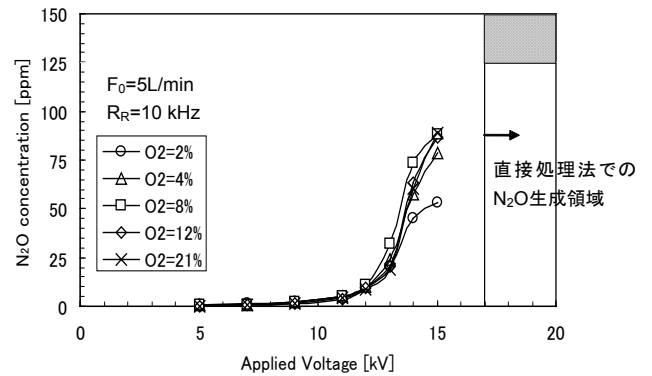


Fig.7 Formation of N₂O in O₂/N₂ injection into argon plasma.

4. 結論

N₂O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N₂O分解の基本特性を調べた。

O₂=0%のN₂O-Ar系およびN₂O-N₂系において、N₂Oは完全に分解した。N₂O-O₂-Ar系の場合、酸素濃度の増加とともにN₂O分解率は低下したが、印加電圧を高くすることによってN₂O分解率を向上できる。しかし、N₂O-O₂-N₂系では、OラジカルとN₂の反応が起こり、N₂O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O₂-N₂を吹き込んだところ、N₂O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)