

大気圧プラズマによる N_2O 分解・生成特性

奥田 智紀* 神原 信志 (岐阜大学) 佐々木 統一郎(メタウォーター)

N_2O Formation and Decomposition in An Atmospheric Plasma

Tomonori OKUDA, Gifu University, Graduate School, 1-1 Yanagido, Gifu, Japan

Shinji KAMBARA, Gifu University

Tsichiro SASAKI, METAWATER Co., Ltd.

Fundamental characteristics of N_2O 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 to reduce N_2O emission from an aeration tank of a sewage treatment facility. In N_2O -Ar system and N_2O - N_2 system, an N_2O concentration of 40 ppm was completely decomposed by DBD. However, in N_2O - O_2 -Ar system, N_2O decomposition was inhibited by O radical generated from molecular oxygen. In N_2O - O_2 - N_2 system, N_2O was produced by reaction of $N_2 + O$. Control of O radical generation was key technology in N_2O decomposition in N_2O - O_2 - N_2 system. Critical O_2 concentrations were investigated to remove N_2O under N_2O - O_2 - N_2 system.

キーワード：誘電体バリア放電, 亜酸化窒素, 非平衡プラズマ, 分解

(Keywords: Dielectric barrier discharge Nitrous oxide, Non-equilibrium plasma, Decomposition,

1. 緒言

温室効果ガスには、二酸化炭素のほかメタン, 亜酸化窒素 (N_2O), 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_4 , N_2O の大気中濃度は増加しつつある。特に N_2O 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_2O 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_2O の除去技術としては, $1000^\circ C$ 以上の雰囲気中で再燃焼する技術²⁾や $300^\circ C$ 付近でゼオライト系触媒により分解する技術³⁾などがあり, 主に下水汚泥の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, 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_2O 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_2O 分解処理に適用できる可能性がある。前報⁴⁾では, プラズマ条件

(印加電圧), ガス組成 ($N_2O/O_2/N_2/Ar$), ガス流量 (ガス滞留時間) を変化させて, N_2O の分解特性を調べた。 N_2O - O_2 -Ar 系では, $O_2=0\%$, 投入電力 50W の時, N_2O は DBD により 100% 分解された。しかし, O_2 濃度が増加すると N_2O 分解率は減少し, 特に, N_2O - O_2 - N_2 系では N_2O の再生成が見られた。

本報では, O_2 存在下でも N_2O を分解する方法を見いだすために, N_2O - O_2 -Ar 系または N_2O - O_2 - N_2 での N_2O 分解・生成特性を詳細に調べた。さらに大気圧プラズマの発生法を工夫し, N_2O 再生成の抑制を試みた。

2. 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 ($N_2O/O_2/N_2$) 供給部, DBD 反応器, 高電圧パルス電源, $NO_x/N_2O/O_2$ 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) がつけられている。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、総流量 5.0 L/min, N₂O 濃度 40 ppm 一定とし、O₂ 濃度を変化させた。また、希釈ガスは Ar または N₂ とした。モデルガスは、石英管 2 方向ガス供給口 (Fig.1 ⑩部) 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。大気圧プラズマで処理されたガスは、Fig.1 ⑫部から排出される。

ガス組成の変化は、N₂O 分析計 (HORIBA, VIA510) および NO_x (NO+NO₂) /O₂ 分析計 (SHIMAZU NOA-7000) で連続測定した。

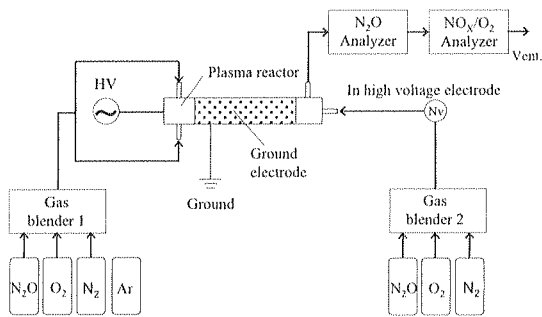


図 1 DBD 亜酸化窒素分解実験装置

Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus

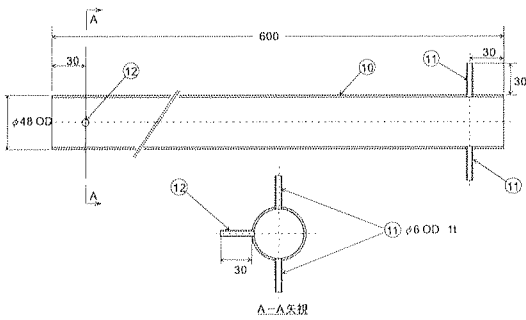


図 2 DBD 反応器 (石英管) の構造

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

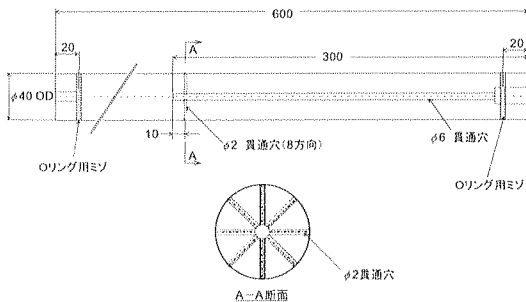


図 3 高電圧電極の構造

Fig.3 Configuration of a high voltage electrode.

N₂O 分解率(%)は次式で定義した。

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

ここで、[N₂O]₀ はモデルガス中の N₂O 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.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。T₀ は波形保持時間、T₁ はパルス間隔である。繰返し数 (周波数) f_R は、T₁ の逆数として定義した。本電源は T₀ 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 T₀ = 10 μs 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。

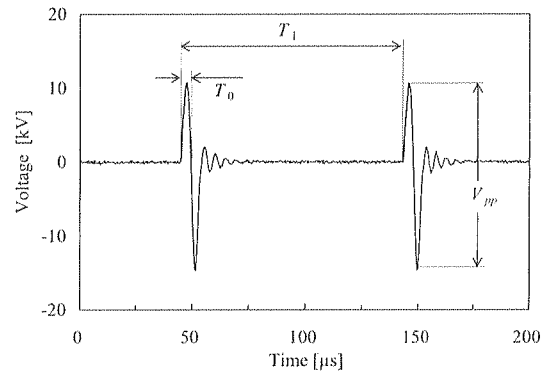


図 4 OCS から供給される電圧の波形

Fig.4 Waveform of voltage supplied from a one-cycle sinusoidal power source (OCS). (N₂=5 l/min, 25 kV, 10 kHz, T₀=10 μs)

3. 実験結果

〈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。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。



尚, NO_x (NO+NO₂) はこの系では検知されなかった。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。

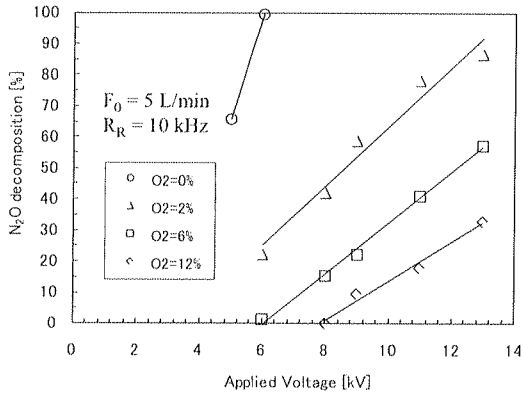


図5 N₂O-O₂-Ar 系での N₂O 分解率に及ぼす酸素濃度の影響
Fig.5 Effect of O₂ concentration on N₂O decomposition by DBD direct treatment in N₂O-O₂-Ar system.

〈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逆に N₂O が生成する結果となった。N₂O-O₂-Ar 系 (Fig.5) では, 酸素濃度が高くて N₂O は分解したが, 高濃度の N₂ の存在により, N₂O が生成されることがわかった。すなわち, (6), (7) 式で生成する N, O ラジカルの共存によって N₂O が生成されると考えられる。N₂O 生成を抑制するには, N, O ラジカルの発生を抑制する必要がある, そのためには低い印加電圧で N₂O-O₂-N₂ を処理することが求められる。

〈3.3〉 Ar プラズマ中への O₂-N₂ 吹込み

低電圧で N₂O-O₂-N₂ ガスを処理するために, Ar プラズマ中へのガス吹込みを試みた。Ar のプラズマ点灯電圧は 5 kV 程度であり, N, O ラジカルの発生を抑制できると考えた。

Ar 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。

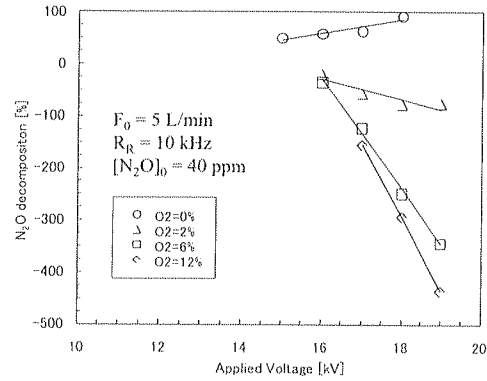


図6 N₂O-O₂-N₂ 系での N₂O 分解に及ぼす酸素濃度の影響
Fig.6 Effect of O₂ concentration on N₂O decomposition by DBD direct treatment in N₂O-O₂-N₂ system

N, 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, 直接プラズマで処理した場合 (直接処理法) と比較すると, N₂O 濃度が極めて低いことから, N, O ラジカルの生成抑制が可能であることがわかった。

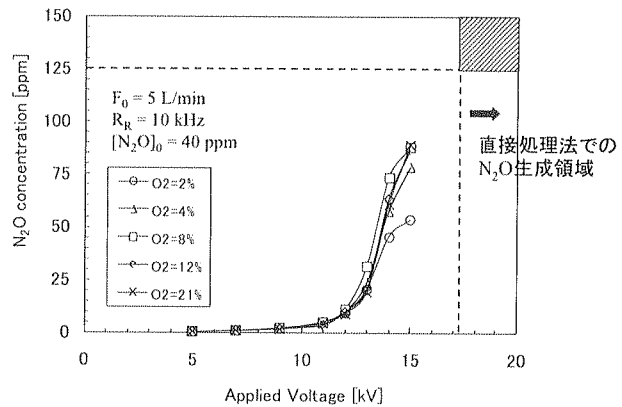


図7 Ar プラズマへの O₂/N₂ 吹込みによる N₂O 生成特性
Fig.7 N₂O formation by O₂/N₂ injection into argon plasma.

〈3.4〉 Ar プラズマ中への N₂O-O₂-N₂ 吹込み

Fig.7 より, V_{pp} = 11 kV 以下であれば N₂O を再生成させることなく N₂O を分解できることが期待できる。そこで Ar プラズマ中に N₂O-O₂-N₂ を吹込み, 酸素濃度を変えて N₂O 分解率を調べた (Fig.8)。

Fig.6 と比較すると, 明らかに N₂O の生成は抑制されているものの, O₂ = 0% 以外の条件では, N₂O は分解されなかった。本実験では, 曝気槽出口 N₂O 濃度を模擬して低濃度の N₂O (40 ppm) を用いた。Fig.8 をみると, O₂ = 2-21% であってもみかけの N₂O 濃度は変化せず, 分解率は 0% で

ある。これは、Ar プラズマ内での N_2O 分解量が 40 ppm であったが、その再生成量も 40 ppm であったとも解釈できる。したがって、もう少し高い濃度であれば、この方法によって N_2O を処理できる可能性もあり、今後実験を行う予定である。

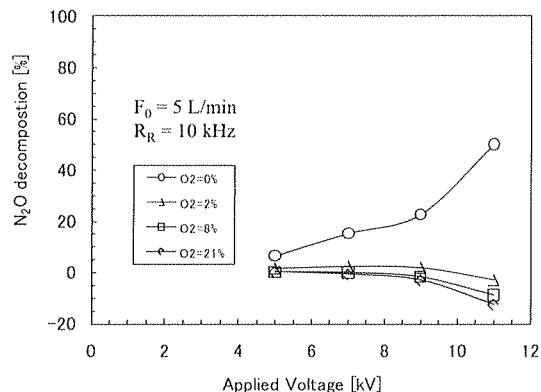


図 8 Ar プラズマ中への N_2O - O_2 - N_2 吹込み時の N_2O 分解
Fig.8 N_2O decomposition by $N_2O/O_2/N_2$ injection into argon plasma.

〈3.5〉 N_2O 分解が可能な酸素濃度の検討

さて、 N_2O 再生成量を減らすためには、前項までに検討した低電圧処理の他、排ガス中の酸素濃度を減らすことが考えられる。ここでは、 N_2O 分解率に及ぼす酸素濃度の影響を低濃度酸素領域で詳細に調べた。

Fig.9 に、直接処理による酸素濃度と N_2O 分解率の関係を示す。 $O_2=1.0\%$ 以下では、 N_2O の分解が確認された。酸素濃度を低くすると、O ラジカルの生成が抑制され、 N_2O 再生成もまた抑制されたものと考えられる。

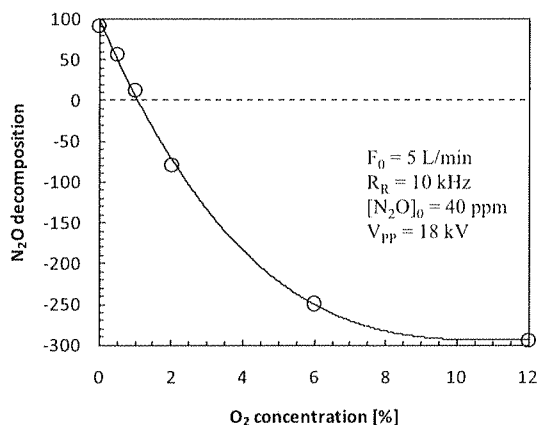


図 9 O_2 濃度と N_2O 分解率の関係

Fig.9 Relation between O_2 concentration and N_2O decomposition by DBD direct treatment in N_2O - O_2 - N_2 system.

次に、Ar プラズマ中へ N_2O - O_2 - N_2 を吹込んだ時の酸素濃度と N_2O 分解率の関係を調べた。Fig.10 には、 $O_2 = 0.5\%$ における N_2O 分解率を印加電圧に対してプロットした。

Fig.9 で示した直接処理 ($V_{pp} = 18$ kV) よりも低電圧で N_2O を分解することができ、 $V_{pp} = 13$ kV で約 40%の分解率が得られた。

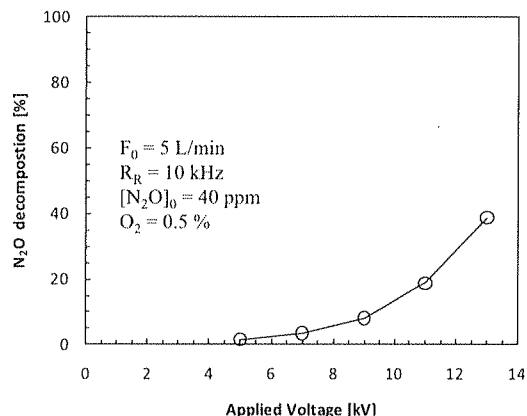


図 10 $O_2=0.5\%$ での N_2O - O_2 - N_2 吹込み時の N_2O 分解
Fig.10 N_2O decomposition by $N_2O/O_2/N_2$ injection into argon plasma under an $O_2 = 0.5\%$ atmosphere.

4 結言

N_2O を大気温度・無触媒で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_2O 分解の基本特性を調べた。

O_2 が含まれていない N_2O -Ar 系および N_2O - N_2 系では、印加電圧の増加により N_2O を完全に分解することができる。 N_2O - O_2 -Ar 系の場合、酸素濃度の増加とともに N_2O 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_2O 分解率を向上できる。しかし、実際の処理ガス系である N_2O - O_2 - N_2 系では N_2O の再生成により、 N_2O を分解することはできなかった。

N_2O 再生成の原因と考えられる N, O ラジカルの生成を抑制するため、Ar プラズマ中に N_2O - O_2 - N_2 を吹き込んだところ、 N_2O 生成は大幅に抑制されたが、低濃度 N_2O を分解するには至らなかった。一方、酸素濃度を 1.0%以下、望ましくは 0.5%程度にすることで O ラジカルの生成を抑制でき、低濃度 N_2O でも 40-50%の分解率を得ることができた。特に、Ar プラズマ中に N_2O - O_2 - N_2 を吹き込む方法では、より低電圧で N_2O を分解可能である。

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)
- (5) 神原, 奥田, 佐々木, 環境総合工学シンポジウム, 2010 講演論文集 188-190 (2010)