

オゾン発生シミュレーション(4) 酸素原料ガス組成のオゾン発生への影響

Simulation of Ozone Generation (4) The Influence of Oxygen Feed Gas Content on Ozone Synthesis

○菅沼亮太, 橋本美智子, 久保貴恵, 村田隆昭

東芝インフラシステムズ株式会社

論文要旨

オゾン発生装置の原料ガスは酸素あるいは空気が用いられる。このうち酸素原料としては酸素ボンベ, 液体酸素, あるいは PSA 酸素ガスなどがある。酸素ボンベあるいは液体酸素を用いる場合は, 安定運転のために窒素ガスを混ぜる場合が多い。PSA 酸素ガスは酸素, 窒素にアルゴンが混じったガスとなる。本報告では酸素原料ガスの組成によるオゾン発生特性への影響に関して述べる。また, 窒素ガスを含まない純酸素ガスで見られるオゾン濃度が不安定になる現象についてもその取扱いを述べる。

Oxygen or air is used as a feed gas of the ozone generator. Among them, the oxygen feed includes an oxygen cylinder, liquid oxygen, or PSA oxygen gas. When an oxygen cylinder or liquid oxygen is used, nitrogen gas is often mixed for stable operation. The PSA gas is a mixture of argon, oxygen and nitrogen. This report describes the effect of the composition of the oxygen feed gas on the ozone generation characteristics. In addition, the phenomenon that the ozone concentration becomes unstable in pure oxygen gas containing no nitrogen gas will be described.

キーワード: 酸素原料, バリア放電, 組成

1. はじめに

オゾン発生装置で生じる現象に関して, マイクロ放電を考慮したモデルによるシミュレーションを行っている[1]-[4]。オゾン発生装置の原料ガスは酸素あるいは乾燥空気が用いられる。用いられる原料ガスを図 1 にまとめて示した。このうち酸素を原料とする場合は, 酸素ボンベ, 液体酸素, あるいは PSA (Pressure Swing Adsorption) 酸素ガスなどがある。酸素ボンベあるいは液体酸素はガスの製造設備をもった工場から使用するサイトまで運ぶ必要がある。この場合は, 酸素の純度が高いので安定運転のために窒素ガスを混ぜる場合が多い。窒素を混ぜた場合, 放電により窒素酸化物が発生し, オゾン発生装置内部の電極, 壁に付着することにより, 表面反応によりオゾンが分解する反応が抑えられる。この取り扱いについても本報告で述べる。また, PSA 酸素ガスはオゾンを使用するサイトで製造できるが, 酸素, 窒素にアルゴンが混じったガスとな

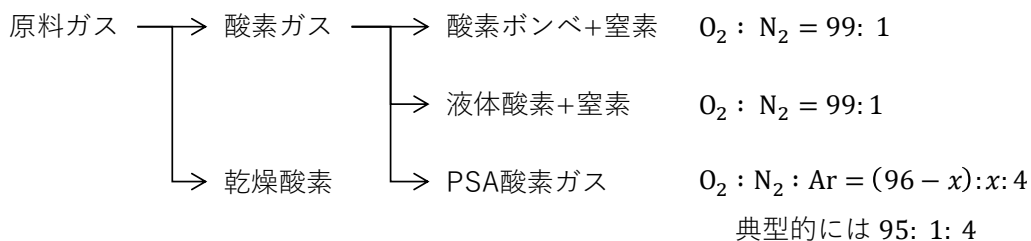


図 1 原料ガスのバリエーション

る。本報告では酸素原料ガスの組成によるオゾン発生特性への影響に関して述べる。

2. モデル

オゾン (O₃) は電子衝突により酸素分子 (O₂) が解離し、生成した酸素原子 (O) が他の酸素分子 (O₂) と結合することにより生成する。図 2 がボルツマン解析コード (BOLSIG+) [5] によって求めた電子への投入エネルギーに対する O₂ の解離レートと、全投入エネルギーに対する電子への投入エネルギーをかけて求めた値を示す。

図中には酸素ポンベ、液体酸素に対応する O₂:N₂ = 99:1 の場合と、PSA 酸素ガスに対応する O₂:N₂:Ar=95:1:4 の場合を示す。

換算電界 E/N は、酸素原料のパラメータでは典型的には 170 Td 程度である。換算電界 E/N は放電電界 E を中性分子密度 N で割った値で、170 Td の近辺では電界が高いほど酸素解離レートは下がる。ガス組成による変化は O₂:N₂ = 99:1 の方が、O₂:N₂:Ar=95:1:4 より高いレートが得られる。したがって酸素ポンベあるいは液体酸素は PSA 酸素ガスよりも効率が数% 高く、オゾン濃度に関しても高い濃度が得やすい。

表 1 に用いたオゾン生成反応を示した。反応のうち、k1a~k15 までは、前報で用いたものと同じである。今回、追加しているのは k16 でオゾンが電極、あるいは壁に衝突することによるオゾン分解反応を考慮してい

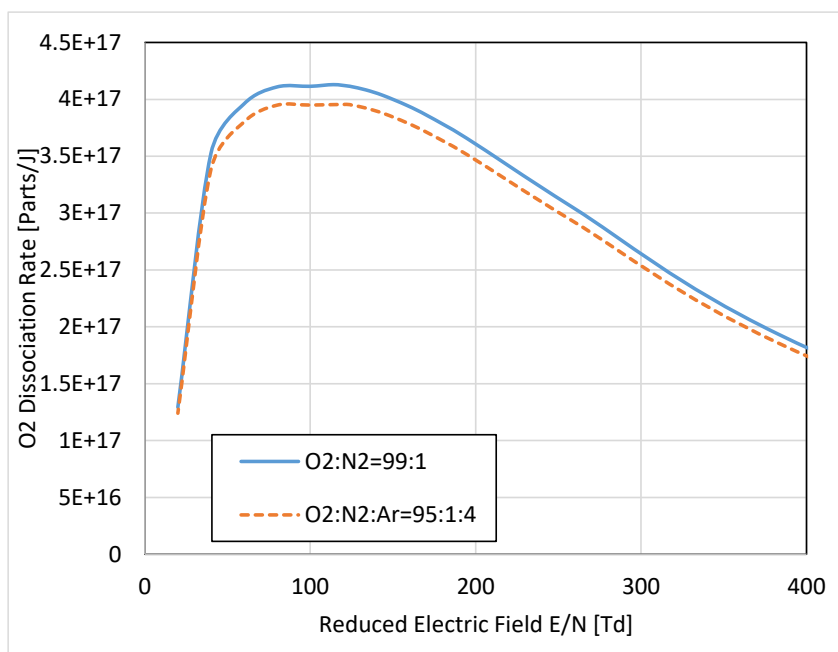


図 2 原料ガスによる酸素分子の解離レート

表 1 オゾン生成反応

Reaction	React. No.	Rate Constant (2-body collision: cm ³ s ⁻¹ , 3-body collision: cm ⁶ s ⁻¹)
e+O ₂ -> e+O ₂ (A,B) -> e+O(3P)+O(3P)	k1a	Boltzmann Analysis *Be
e+N ₂ -> e+N ₂ (A,B) 80% -> e+O(3P)+O(3P)	k1b	Boltzmann Analysis *Be
O(3P)+O ₂ +O ₂ -> O ₃ +O ₂	k2a	6.401E-35 * exp(663 / T)
O(3P)+O ₂ +N ₂ -> O ₃ +N ₂	k2b	6.21E-34 * (300 / T) ^ 2
O(3P)+O ₂ +O ₃ -> O ₃ +O ₃	k2c	1.45E-34 * exp(663 / T)
O(3P)+O ₃ -> O ₂ +O ₂	k3	1.9E-11 * exp(-2300 / T)
e+O ₃ -> e+O(3P)+O(3P)	k4	K4/k1=5-25
e+N ₂ -> e+N+N	k5	Boltzmann Analysis *Be
N+O ₂ -> NO+O(3P)	k6	4.41E-12 * exp(-3220 / T)
N+O ₃ -> NO+O ₂	k7	1.01E-15
O(3P)+NO ₂ -> NO+O ₂	k8	1.7E-11 * exp(-300 / T)
NO+O ₃ -> NO ₂ +O ₂	k9	3.61E-12 * exp(-1560 / T)
NO ₂ +O ₃ -> NO ₃ +O ₂	k10	1.21E-13 * exp(-2450 / T)
NO+NO ₃ -> NO ₂ +NO ₂	k11	2.10E-11
NO ₂ +NO ₃ -> N ₂ O ₅	k12	1.48E-13 * exp(861 / T)
N ₂ O ₅ -> NO ₂ +NO ₃	k13	1.24E-14 * exp(-10317 / T)
O(3P)+N ₂ O ₅ -> NO ₂ +NO ₂ +O ₂	k14	1.00E-13
e+N ₂ +O ₂ -> e+N ₂ O+O(3P)	k15	Boltzmann Analysis *Be
O ₃ +wall -> 3/2 O ₂	k16	$\frac{1}{4} [O_3] V_{O_3} Z_{wall} / d$

る。 Z_{wall} はオゾン分子が壁と衝突した際に分解する確率であり、 $[O_3]$ はオゾンの密度、 V_{O_3} は熱エネルギーによるオゾン分子の速度、 d は放電ギャップ長である。

3. オゾン発生特性

図3に比エネルギー W/Q とオゾン濃度の関係を示す。比エネルギー W/Q は投入電力 W をガス流量 Q で割った値で単位酸素ガスにどれだけのエネルギーを投入したかを表す。PSA酸素ガスである $O_2:N_2:Ar=95:1:4$ はボンベ、液体酸素の $O_2:N_2=99:1$ に比べてオゾン濃度が低いことがわかる。グラフの傾きがオゾン生成効率 $[g/kWh]$ を表すが、効率も同様である。 2 kWh/Nm^3 のときのオゾン生成効率を図4に示す。図3と図4ではオゾンと壁との反応で、分解確率 Z_{wall} をゼロとした場合の酸素濃度100%の計算結果を示すが、 $O_2:N_2=99:1$ の場合との差は小さい。

PSA酸素ガスでは酸素濃度95%、酸素ボンベ+窒素1%では酸素濃度99%である。比較すると、原料ガスの酸素濃度が図4から得られるオゾン発生効率にほぼ比例して変化すると考えられる。

酸素濃度100%では発生するオゾン濃度の安定性に問題が生じることがある。オゾン濃度の不安定性は数十分から時間単位で変化する。そのため、電極あるいは壁の表面状態が放電中の電子衝突、Arや N_2 の励起分子、O

原子などのラジカルによって変化することが原因と考えられる。窒素を混ぜると放電中の反応で NO_x を生じる。 NO_x は壁となるステンレス表面における反応を阻害し、オゾンの壁との衝突による分解を抑制していることが考えられる。酸素濃度100%の放電において、放電と接触するガラス電極の表面はステンレス電極のスパッタリングで生じる酸化鉄で覆われるためステンレスの分解確率 Z_{wall} を考慮すればよい。電極は対向する両面があるため、片面あたり 4×10^{-7} 、両面で倍の確率の 8×10^{-7} となる。図5に Z_{wall} を変化したときのオゾン発生特性を示した。 Z_{wall} の変化はオゾン濃度の飽和点のオゾン濃度に影響を与えることがわかる。

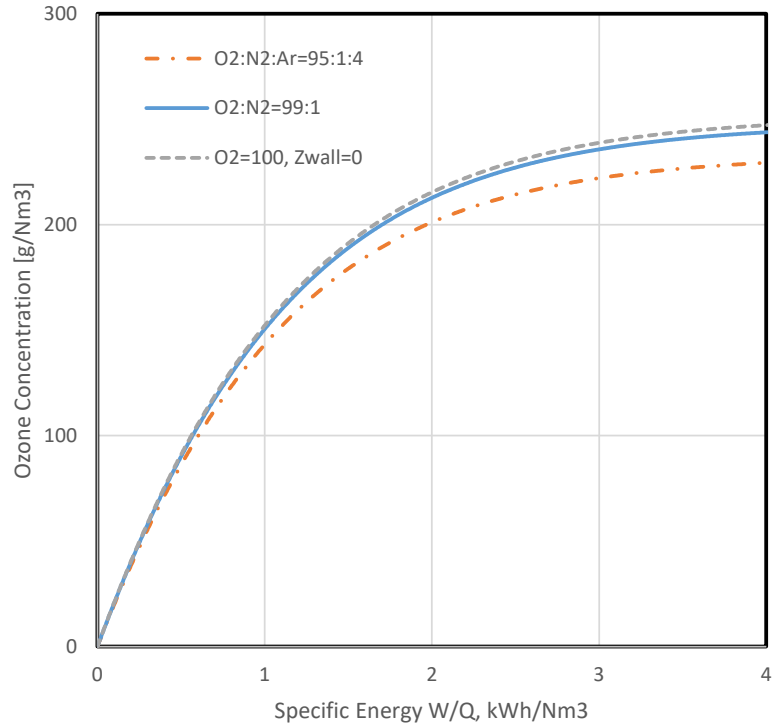


図3 原料ガス組成の違いによるオゾン発生特性の差

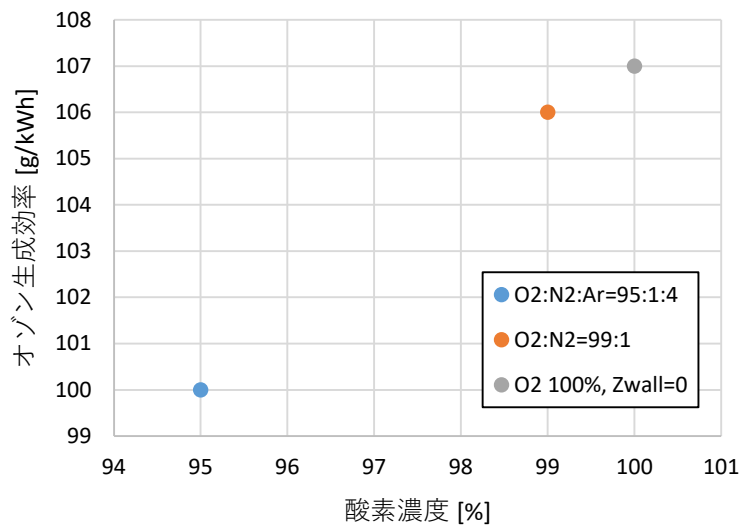


図4 酸素濃度に対するオゾン生成効率の関係
(2 kWh/m^3 のとき)

4. 結論

酸素原料オゾン発生について、ガス組成によるオゾン発生特性の変化について述べた。PSA 酸素ガスではArが4%程度混じるため、酸素は95%程度となり、オゾン発生効率もおよそ酸素濃度に比例して下がることがわかった。また、酸素濃度100%の場合は、酸素濃度99%より下がるが、この原因はオゾンの壁との衝突による分解を考慮することで説明できる。

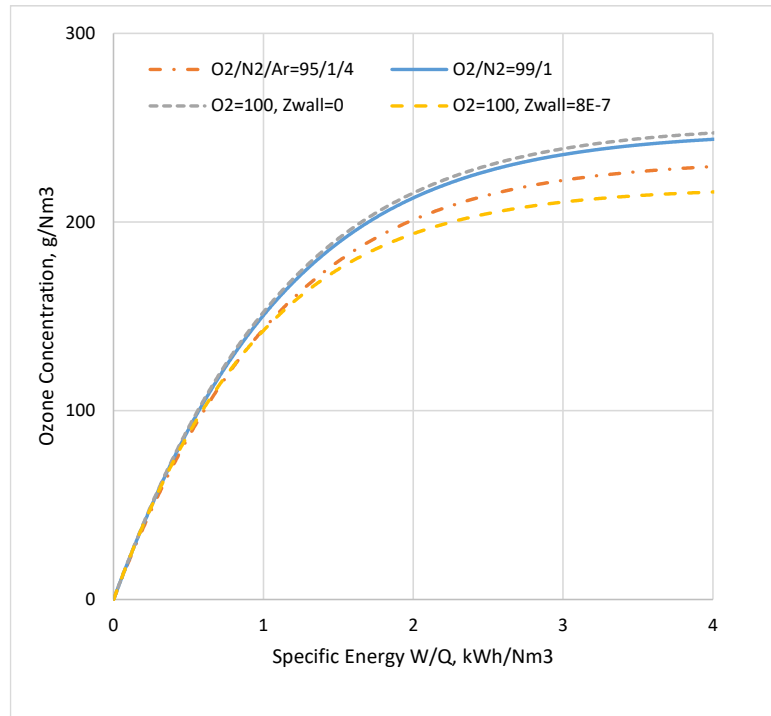


図5 壁でのオゾン分解確率の差によるオゾン発生特性の差

参考文献

- [1]村田,飯島,沖田,高瀬, "マイクロ放電強度のオゾン発生に与える影響", 電気学会放電研究会資料, ED-02-117(2002)57
- [2]村田,久保,沖田, "オゾン発生シミュレーション(1)マイクロ放電と温度上昇", 日本オゾン協会第26回年次研究講演会(2017)17
- [3]村田,久保,沖田, "オゾン発生シミュレーション(2)空気原料の特性", 日本オゾン協会第27回年次研究講演会(2018)5
- [4]村田,菅沼,橋本,久保, "オゾン発生シミュレーション(3)酸素原料のマイクロ放電", 日本オゾン協会第28回年次研究講演会(2019)67
- [5]BOLSIG+, www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr (参照 2021/7/19)