

オゾン発生シミュレーション（５）

PSA 酸素ガスに含まれる窒素濃度が及ぼすオゾン発生への影響

Ozone simulation (5) -Effect on ozone generation of N₂ concentration in PSA oxygen gas

○菅沼亮太，村田隆昭，久保貴恵，橋本美智子

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。酸素原料として PSA 酸素ガスを用いる場合，酸素濃度の定格値や吸着剤劣化などで酸素濃度は 90%から 96%で設計する。残りの 4%から 10%は空気中の窒素とアルゴンの混合ガスとなる。本報告では，原料ガス中の窒素濃度がマイクロ放電へ与える影響と，窒素とアルゴンが混入することによる酸素原子の生成過程の変化に伴う，オゾンの発生特性への影響に関して述べる。

キーワード：オゾン発生器，PSA，バリア放電

1. はじめに

オゾン発生装置で生じる現象について，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] - [5]}。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 にまとめて示す。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。PSA 酸素ガスはサイトで酸素を発生させる手段として有用で，空気中の窒素を吸着剤で取り除くことで酸素の高濃度化をしている。酸素濃度は 95%としても吸着剤の劣化により徐々に低下することや，はじめから 93%程度のより低い酸素濃度になることがある。PSA によるオゾン生成実験により，酸素濃度が 90%から 95%の範囲で変動した場合にオゾン濃度がほとんど変化しない試験結果が得られているが，これまで開発してきたシミュレーションモデルでこの現象の表現ができなかった。そこで，本報告では，窒素とアルゴンが混入することによるガス組成の変化に伴う酸素原子の生成過程の変化を表現できるようにシミュレーションモデルの改良を行う。改良したシミュレーションモデルを用いて，95%よりも低い酸素濃度のときに，窒素濃度の増加がオゾンの生成に及ぼす影響について述べる。

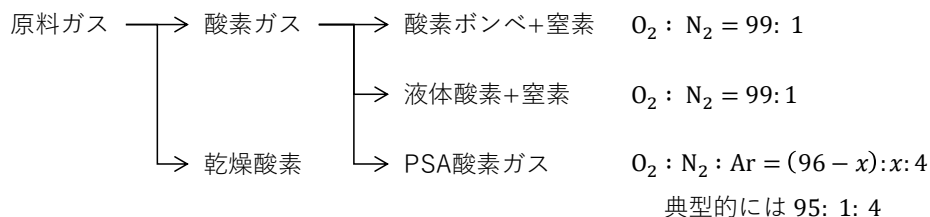


図 1 原料ガスのバリエーション

2. モデル

オゾンはマイクロ放電による電子衝突によって酸素分子が解離し、生成した酸素原子が他の酸素分子と結合することにより生成する。PSA 酸素ガスを模擬した表 1 のガス組成について、ボルツマン解析ソフト(BOLSIG+)^[6]により、オゾン生成に及ぼす影響を調査した

ガス組成は酸素濃度と窒素濃度を変化させ、アルゴンは 4%と一定とした。窒素濃度の違いによって、マイクロ放電による酸素原子の生成過程の見直しと、マイクロ放電に及ぼす影響を BOLSIG+で計算する。

マイクロ放電による酸素原子の生成過程の見直しをするにあたり、図 2 に示す生成過程を候補とした。これまでは経路(1)と経路(2)の生成過程を考慮し、オゾン発生の計算してきた。今回は経路(3)を追加し、アルゴンへの電子衝突によって励起させて、さらに励起したアルゴンが窒素を励起させる。励起したアルゴンと、窒素との反応は簡単にするために、励起したアルゴンは 100%窒素を励起するものとして計算する。

BOLSIG+で計算するときの衝突断面積データを表 2 に示す。酸素と窒素は BOLSIG+に付属したデータを用いた。アルゴンについては、アルゴンの励起準位を選択できるようにした^[7]。BOLSIG+の計算結果から、酸素原子の生成に寄与する反応速度定数から次式に示す計算を行い、生成効率 η を求める。

$$\eta = \frac{N_i k_i}{ev(E/N)} \quad (1)$$

N_i はガス種の数密度、 k_i は反応速度定数、 e は電荷素量、 v はドリフト速度、 E/N は換算電界を表す。経路 1 から経路 3 で酸素原子の生成効率の違いを評価する。

窒素濃度の違いによるマイクロ放電に及ぼす影響は、マイクロ放電の太さに関わる拡散係数について計算する。BOLSIG+では、拡散係数×粒子数密度(Diffusion coefficient *N : $D \times N$)が計算結果として得られるため、 $D \times N$ が、窒素濃度の違いでオゾン生成に与える影響を評価する。

最後に、計算結果のモデルを実験結果と比較する。計算結果モデルは昨年までの予稿に記載したオゾン発生シミュレーション^{[2]-[5]}を用いて、計算パラメータを変更しオゾン濃度を求める。計算結果を実験結果と比較するために、表 1 の No.2 から No.4 の PSA 酸素ガスを模擬したガスボンベを用意した。ガス流量は 44L/min、オゾン発生器の電力を 1kW から 4kW の範囲で値をふり、オゾン濃度を測定した。

表 1 ガス組成

ガス種	No.1	No.2	No.3	No.4
O ₂	100%	95%	93%	90%
N ₂	0	1%	3%	6%
Ar	0	4%	4%	4%

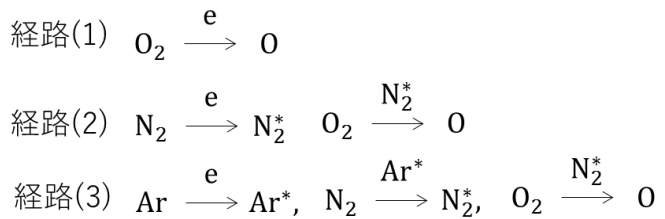


図 2 酸素原子の生成過程

表 2 衝突断面積データ

ガス種	衝突断面積データ
O ₂	BOLSIG+データ
N ₂	BOLSIG+データ
Ar	[7]

3. 計算結果

図 3 にガス組成が表 1 の No.4 で窒素濃度が最も高いときに、単位エネルギーあたりに酸素原子が生成する粒子数を反応経路ごとに示す。横軸は換算電界で、電界 E [V/cm]を粒子数密度 N [Part/cm³]で除した値で、

$$1 \text{ Td} = 1 \times 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$$

で表される。ガス組成では酸素の割合が最も高いため、酸素原子の生成効率も最も高い。経路 3 のアルゴンを含む反応経路では、経路 1 の酸素分子由来と比較すると、酸素原子の生成効率が 2 桁以上低い値となった。今回、励起したアルゴンがすべて、窒素分子の励起に利用されるとしたが、実際には図中の経路 3 の酸素原子の生成効率はより小さな曲線となり、オゾン生成に寄与しにくいことが得られた。

図 4 に換算電界がオゾンの生成効率がよい 170 Td としたときに、酸素原子の生成効率に及ぼす酸素濃度の影響を示す。プロット点は、表 1 のガス組成 No.2 から No.4 の計算結果である。酸素原子が生成する主反応は酸素分子の電子衝突が多い。酸素原子の生成効率はガス組成の酸素分子の割合にほぼ比例する。アルゴンのオゾン生成反応への寄与は小さいため、オゾン生成の反応式に加える必要はない。

続いて、窒素濃度の違いによるマイクロ放電への影響について、 $D \times N$ について計算した結果を図 5 に示す。窒素濃度の増加により、 $D \times N$ が減少する計算結果となった。

マイクロ放電の半径 R は拡散係数 D と放電開始からの時間を t として、

$$R(t) = \sqrt{2tD} \quad (2)$$

と表せる^[2]。つまり、マイクロ放電中の電子は電極間を垂直に t 時間進む間に横方向に(2)式にしたがって拡散する。それがマイクロ放電の径となる。粒子数密度 N がガス組成に関わらず一定とすると、窒素濃度が増加するとともに、マイクロ放電が細くなることを意味している。酸素雰囲気するとき、マイクロ放電がガラスに接触した

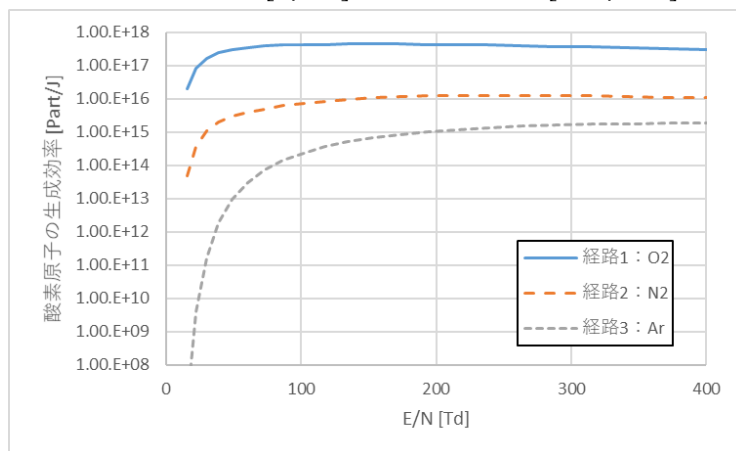


図 3 酸素原子の生成効率

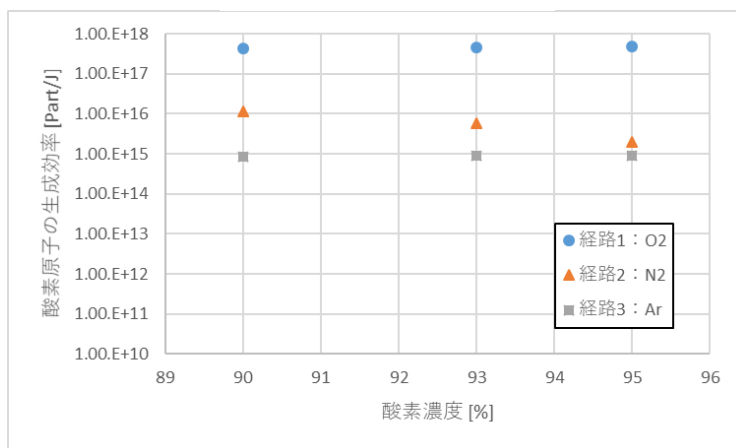


図 4 170 Td における酸素原子の生成効率に及ぼす酸素濃度影響

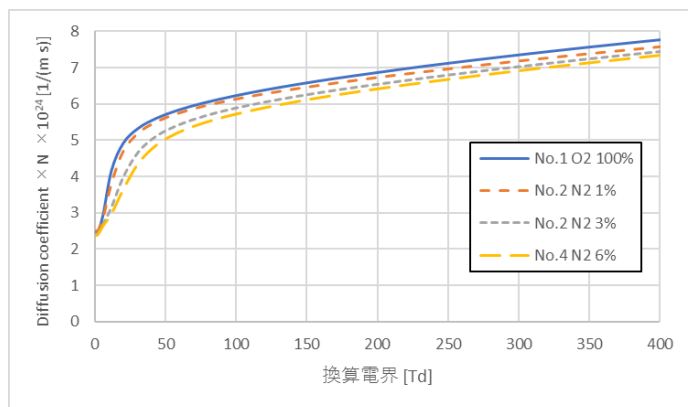


図 5 ガス組成が及ぼす拡散係数×粒子密度への影響

酸素雰囲気するとき、マイクロ放電がガラスに接触した

ときに、沿面放電として 2.3 倍に広がる^[2]。窒素濃度に違いがあるが、酸素雰囲気中でマイクロ放電と沿面放電の径の広がり方の関係が一定とすると、窒素濃度の増加により沿面放電の広がり小さくなる。したがって、マイクロ放電 1 発による誘電体表面の堆積する電荷が減少し、エネルギーの少ないマイクロ放電が多数生じることになる。窒素濃度の違いによる $D \times N$ を、図中の No.1 酸素 100% の $D \times N$ で規格化することで、マイクロ放電の半径の差異として、オゾン発生シミュレーションを行う。

図 6 に窒素濃度の影響によるオゾン濃度の変化を示す。プロット点は実験結果であり、曲線が計算結果である。実験結果では、窒素濃度に関わらずオゾン濃度と投入電力の関係はほぼ同一であった。マイクロ放電の半径を窒素濃度ごとに補正したことで、計算結果についても、実験結果とほぼ一致した。マイクロ放電 1 発あたりのエネルギーが減少したことで、ガス温度の上昇が抑制され、オゾンの分解反応が抑制されたためと推察される。

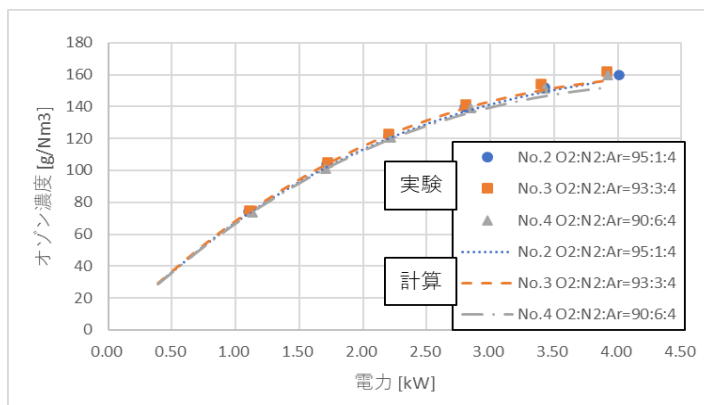


図 6 オゾン生成に及ぼす拡散係数の影響

4. 結論

PSA 酸素ガスの窒素濃度が 1% から 6% の範囲で増減したときにオゾン濃度が変化しない要因について、検討を行った。その結果、窒素濃度が増えると、オゾン生成効率は酸素濃度に比例して下がるが、マイクロ放電の径が小さくなりエネルギー密度が下がるため、局所温度上昇が抑えられる。その結果、オゾン発生特性への窒素濃度の影響は小さいと考えられた。

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] 菅沼, 村田, 久保, 橋本, “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”, 日本オゾン協会第 30 回年次研究講演会(2021)21
- [6] BOLSIG+, www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr (参照 2022/4/13)
- [7] M. Hayashi, “Bibliography of Electron and Photon Cross Sections with Atoms and Molecules Published in the 20th Century –Argon–”, NIFS-DATA-72 (2003)