



亜酸化窒素除去に向けた水蒸気雰囲気でのプラズマ放電特性研究

Wang, Zhimeng ; 段, 智久 ; 浅野, 一郎 ; 大嶋, 元啓 ; 赤松, 浩 ; 吉本, 隆光

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 21:1-8

(Issue Date)

2025

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/0100497184>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100497184>



亜酸化窒素除去に向けた水蒸気雰囲気でのプラズマ放電特性研究 Study in Plasma Characteristics at High Humidity Condition for Nitrous Oxide Removal

WANG ZHIMENG¹, 段 智久¹, 浅野 一朗¹

Zhimeng Wang, Tomohisa Dan, Ichiro Asano

大嶋 元啓², 赤松 浩³, 吉本 隆光⁴

Motohiro Oshima, Hiroshi Akamatsu, Takamitsu Yoshimoto

¹ 神戸大学大学院海事科学研究科

¹ Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University

² 富山県立大学

² Toyama Prefectural University

³ 神戸市立工業高等専門学校

³ Kobe City College of Technology

⁴ 吉本技術士設計事務所

⁴ Yoshimoto Professional Engineer Design Office

(2025 年 6 月 30 日)

Abstract

In recent years, ammonia fuel has gained attention as a marine fuel option aimed at decarbonization. However, during the combustion process of ammonia fuel, nitrous oxide N_2O , which has adverse environmental effects, is generated. It is known that N_2O can be decomposed using hydrogen atoms. A potential method to produce hydrogen atoms is through the application of voltage to steam, creating a plasma state that generates hydrogen atoms. In this study, we designed a fixed volume vessel equipped with electrodes to conduct experiments for elucidating the discharge characteristics in a steam atmosphere. Additionally, N_2O gas was introduced into the vessel to evaluate its removal efficiency. The results of these investigations are as follows. When discharging in the atmosphere of higher pressure, the voltage value is higher for the same current value. When the discharge occurred with humidity atmosphere, the increase of N_2O shows decreasing tendency with increase in the discharge current. When the current value is 0.9 mA or less, high-temperature steam promotes the production of N_2O , and when the current value is 0.9 mA or more, high-temperature steam suppresses the production of N_2O .

1. 緒論

高い熱効率をもつディーゼル機関は、陸上輸送動力源に比べて船用動力源では粗悪で低質な燃料で運転されてきた。しかしながら、大気汚染の深刻化を踏まえて、一般海域でも特定海域 (Emission Control Area : ECA) でも低硫黄含有量の燃料が使用されるようになっている。それらの燃料においても、燃料燃焼によって排出する温室効果ガス (Green House Gas : GHG) の削減は必須の対応である。

GHG の中で、排気エミッションに含有する亜酸化窒素 N_2O は、二酸化炭素 CO_2 の約 300 倍の温室効果係数をもっており、少量の排出でも地球温暖化に与える影響は大きい。柳らは、神戸大学海事科学部の附属練習船深江丸の主機関 (6 気筒 4 ストローク直接噴射式ディーゼル機関, 1100 kW@720 rpm) を対象に、船舶の運航条件による N_2O の排出量および排出特性を調べた[1]。その結果、カーボンバランス法で算出した航海中の N_2O の排出率は約 35.5 mg/kWh であることを得ている。

また近年，脱炭素化に向けた取り組みの一つとして，船用燃料には低質油の代わりとなるアンモニア燃料 NH_3 が注目されている． NH_3 は水素燃料と比べてエネルギー密度が高く，自然発火のリスクが小さいなどのメリットがある．しかし，船用 NH_3 の燃焼過程において N_2O が発生することが報告されている．たとえば，松永らは軽油と NH_3 を燃料としてコモンレール型直噴ディーゼル機関で混焼させた結果， NH_3 の混合割合が増加するほど排気エミッション中の N_2O 濃度が大きくなる（混焼率 95% で N_2O 約 1.0 g/kWh）ことを報告している[2]．仁木らも軽油と NH_3 の混焼実験を行い，アンモニア熱量割合の増加に伴って N_2O の排出量は増加， $\text{NO}+\text{NO}_2$ の排出量は低下すると報告している[3]．

以上のように，ディーゼル機関の排気エミッション中には温暖化係数の大きな N_2O を一定量含有することが報告されている．この N_2O は，水素原子で分解させると無害の窒素と水にできる[4]．この反応を発生させるために水素原子が必要である．水素原子を作る方法の一つとして水蒸気に電圧をかけるとプラズマ状態になり，水素原子が発生する．しかし，水蒸気中の放電状況がまだ不明であるため，本研究では水蒸気雰囲気条件でのプラズマ放電特性を解明するための実験を行った上，定容容器内に N_2O ガスを封入し， N_2O の除去実効も検証した．

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

本研究では定容容器内で低温プラズマを発生させて，その効果を検証した．図 1 に実験で使用した定

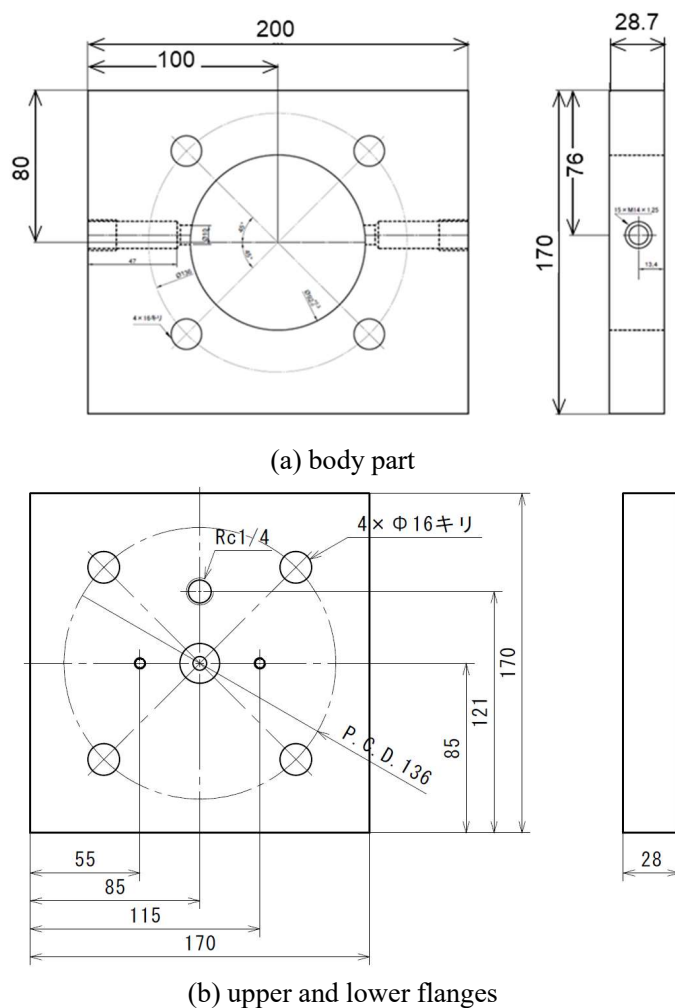


Fig.1 Fixed volume vessel for experiment



Fig.2 Electrode used in this study

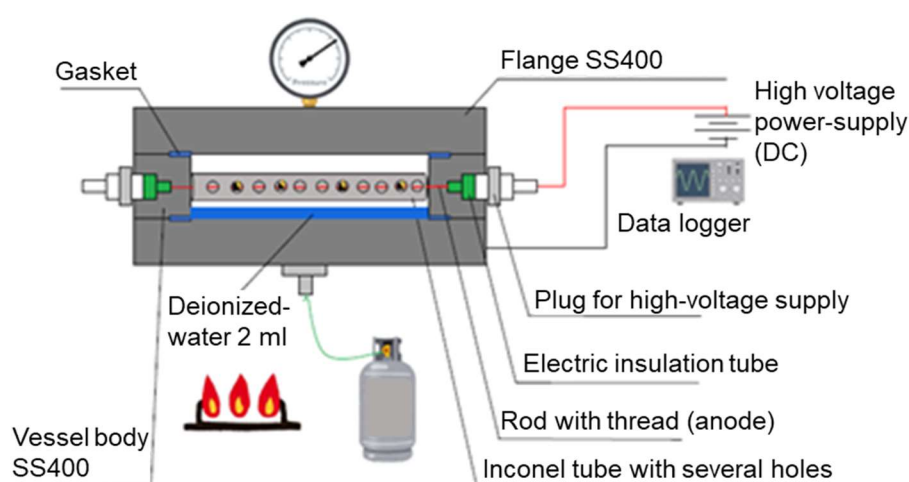


Fig.3 Schematic diagram of experimental setup

容容器の概略図を示す．定容容器は胴体部分に中空の容積（約 190 mL）をもち，上下から平板のフランジで挟み込むようにして形成される．電極は胴体部分を貫通するように挿入される．図 2 に使用した電極を示す．本研究では直径 2 mm のインコネル棒に針金を少量巻いた全ねじ棒を正極とし，外径 10 mm × 内径 8 mm のインコネルチューブに直径 2.5 mm の穴を複数開けた円環を通した．

図 3 に実験装置の組み立て概略図を示す．実験装置では赤色で示すねじ棒電極に放電を誘導させるナットを四つねじり込み，複数穴があけられたインコネルチューブと絶縁チューブを容器内に通し，電極の陽極につないでいる．これにより，ナットとインコネルチューブの間でプラズマ放電が発生する．この他，実験装置は圧力ゲージとジョイントシートガスケット，陰極に繋ぐ金属平ふた，圧力容器胴体，高圧直流電源，高電圧導入プラグと IH コンロからなる．

本研究では，圧縮空気封入および脱イオン水を圧力容器内部に注入し，IH コンロで加熱する方法で大気雰囲気と水蒸気雰囲気を作成した．異なる圧力における大気雰囲気および水蒸気雰囲気での放電特性を調べた上で，3 ppm の N_2O を圧力容器内に封入し，水蒸気、窒素、酸素、亜酸化窒素系と水蒸気なしの窒素，酸素，亜酸化窒素系でそれぞれ放電実験を行い， N_2O の変化量を測定し（亜酸化窒素濃度計 HORIBA VA-5000），各種条件下の結果を比較した．

2.2 異なる圧力における大気雰囲気および水蒸気雰囲気での放電特性実験

諸実験条件は表 1 で表す．容器内の雰囲気圧力はゲージ圧で示している．

Table 1 Experimental conditions

Ambient condition	Air	Vapor of deionized-water / Air
Direct current power-supply voltage	30 kV	30 kV
Direct current power-supply setting current	0.3 mA	0.3 mA
	0.4 mA	0.4 mA
		
	1.3 mA	1.3 mA
Ambient pressure (gauge pressure)	Atmospheric pressure (0.00 MPa)	
	0.04 MPa	0.04 MPa
	0.08 MPa	0.08 MPa
	0.12 MPa	0.12 MPa

2.3 水蒸気有無の雰囲気放電により N₂O 濃度変化の測定

実験を行う前に N₂O 濃度計の校正を行った．まず圧力容器内に余剰が出るように N₂O が入った窒素ガスを封入し，その一部を圧力容器内から取り出して放電前の N₂O 濃度を測定した．放電電流値は固定だが，電圧は 30 kV まで自由に変動できるようにした．放電後は放電前と同様に圧力容器からガスを取り出して N₂O 濃度計を通して計測を行った．N₂O 濃度計の移動平均は 1 秒に設定し，指示値が安定してから測定した．放電後の N₂O 濃度と放電前の N₂O 濃度の差を N₂O 濃度変化量とした．これを 1 条件に付き 3 回行った．

実験では，放電時の圧力をすべて 0.08 MPa の一定とした．水蒸気ありの実験では N₂O 充填前に予め脱イオン水を 2 ml 容器内部に注入した．N₂O 圧力容器へ N₂O の充填と排出を 5 回以上繰り返すことで，圧力容器内部の残存空気と充分交換し，放電前の N₂O 濃度を 2.9 ppm にすることができる．よって，今回の実験では放電前の圧力容器内の N₂O 濃度が約 2.9 ppm、酸素濃度が 1%以下となったと考えられる．水蒸気ありの実験では，放電前の N₂O 濃度計測後に圧力容器内が常圧になるまでガスを抜いてから加熱を行う一方，水蒸気なしの実験では，放電前の N₂O 濃度計測後に圧力容器内が 0.08 MPa になるまでガスを抜いてから放電を行った．また，放電時間も 20 分間と一定とした．

直流電源装置の設定値は以下のとおりである．

電流値： 0.3 mA、0.5 mA、0.7 mA、0.9 mA、1.1 mA

3. 実験結果及び考察

3.1 異なる圧力における大気雰囲気および水蒸気雰囲気での放電特性実験

異なる圧力における大気雰囲気での放電実験結果を図 4 で示す。横軸が実測電圧値で縦軸が実測電流である。この図より、実測電圧値は実測電流値と正の相関があり、今回空气中放電結果は設定電流範囲内すべて安定したプラズマ放電であることが確認できる。同じ電流値において、気圧が高いほど、電圧値も高いことが分かる。これは雰囲気気のインピーダンスが圧力上昇とともに高くなり、火花放電が起こりにくくなるためだと考える。

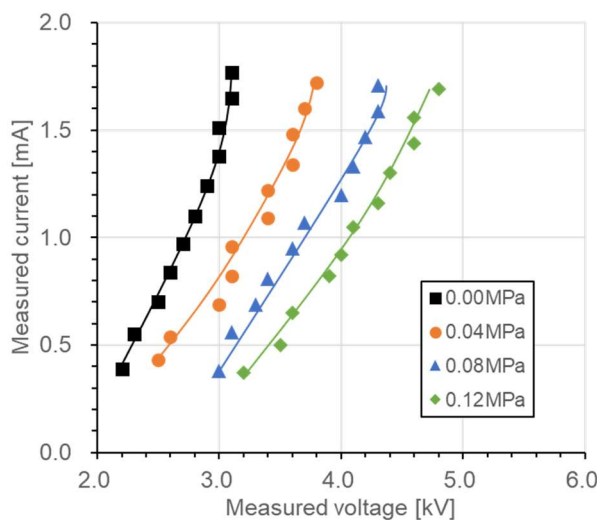


Fig.4 Experimental result for atmospheric conditions

異なる圧力における水蒸気雰囲気での放電実験結果を図 5 で示す。横軸が実測電圧値で縦軸が実測電流である。水蒸気が十分に混入された雰囲気では、実測電圧値も実測電流値と正の相関があるが、空気雰囲気と比較すると電圧の振れ幅が大きく、放電状態が不安定になることが確認できる。これは脱イオン水が入った圧力容器を加熱した際、湿り飽和蒸気が発生し、雰囲気中に液状の粒が多く存在し、放電状態に悪影響を及ぼすためだと考える。しかしながら、雰囲気圧力 0.08MPa、0.12MPa の条件では放電状態が比較的に安定することがわかる。

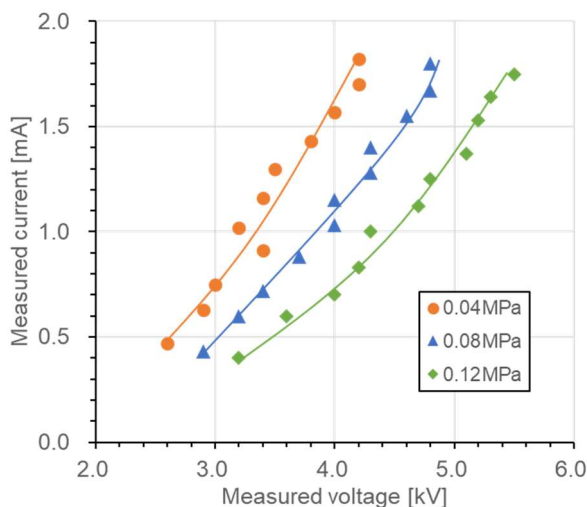


Fig.5 Experimental result for high humidity conditions

3.2 水蒸気有無の雰囲気放電により N_2O 濃度変化の測定

水蒸気が混入されない雰囲気における放電実験結果を図 6 で示す. この図より, 亜酸化窒素の増加量は設定電流値と正の相関があり, 設定電流値が大きいほど亜酸化窒素の増加量が大きくなることがわかる.

水蒸気が混入された雰囲気における放電実験結果を図 7 で示す. この図より, 亜酸化窒素の増加量は設定電流値と負の相関があり, 設定電流値が大きいほど亜酸化窒素の増加量が少なくなることがわかる.

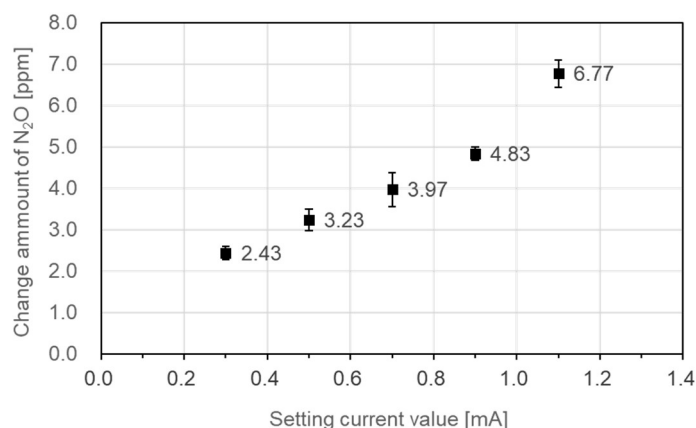


Fig.6 Change in N_2O concentration without humidity conditions

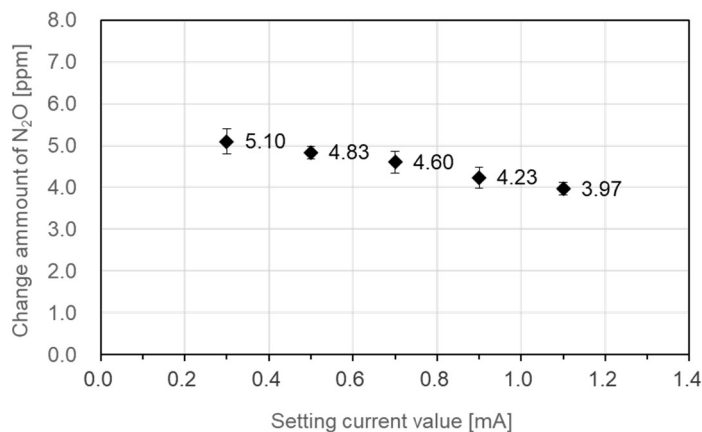


Fig.7 Change in N_2O concentration with humidity conditions

また, 電流値を $0.7\text{ mA} \sim 0.9\text{ mA}$ 以下とした際に水蒸気が N_2O の生成を促進していることがわかる. $0.7\text{ mA} \sim 0.9\text{ mA}$ より大きく電流値を設定する場合, 水蒸気が N_2O の生成を抑制していることが分かる. この原因について, 高温水蒸気の中に一部 N_2O が溶解する可能性があるが, 水蒸気が放電により分解し, 水素原子が発生し, 一部 N_2O を還元したと考えられる. N_2O を水素原子により還元する反応は, 以下のような反応式で表す[5]. ここで, N_2^* および O^* は放電による分子・原子の励起状態を示す. この反応では, N_2O が水素原子によって還元され, 窒素分子と水分子が生成する.



放電環境下では、反応式や反応速度に変化が起こる。放電による高エネルギー状態やプラズマの発生が反応メカニズムや生成物に影響を与える。放電によって生成される高エネルギー電子や励起状態の分子が反応を加速する。これにより、反応速度は通常よりも大幅に速くなる。放電により、追加のラジカル種が生成され、反応に寄与する。放電による影響を考慮すると、 N_2O と水素の反応には以下のような追加の過程が考えられる。



放電により反応速度が大幅に向上する。これは、反応エネルギー障壁が放電による活性種で低下するためである。反応場における高エネルギー電子の密度が高いほど、ラジカル生成率が上がり、反応がより効率的になる。

しかし、水蒸気雰囲気では、電流値が小さく設定すると、 N_2O の増加量が逆に増えていることについて、電流値が低いほど蒸気の導電率が通常理想気体より大きいこと、一分間スパーク放電の回数が増えることが原因だと考える。今後、高い電流値や高圧水蒸気雰囲気に更に高いエネルギーの放電条件で検討を行う。

4. 結論

本研究では、低圧下（ゲージ圧 0.08 MPa）で高温水蒸気の有無が放電による亜酸化窒素 N_2O の除去実効に与える影響を調べるために、圧力容器と IH ヒーターを用いて、つぎの放電実験を行った。

- (1) 異なる圧力における大気雰囲気および水蒸気雰囲気での放電特性実験
- (2) 水蒸気有無の雰囲気放電により N_2O 濃度変化の測定

その結果、以下のような知見を得た。

- (1) 空气中放電では同じ電流値において、気圧が高いほど電圧値も高い。
- (2) 蒸気中放電は空气中放電と比較すると電圧の振動が大きく放電状態が比較的に不安定となる。
- (3) 高温水蒸気なしの条件では N_2O の増加量は電気エネルギーと正の相関がある。
- (4) 高温水蒸気ありの条件では N_2O の増加量は電気エネルギーと負の相関がある。
- (5) 電流値を 0.7 mA～0.9 mA 以下とした際に高温水蒸気が N_2O の生成を促進し、電流値を 0.7 mA～0.9 mA 以上とした際に高温水蒸気が N_2O の生成を抑制する。

5. 参考文献

- [1] 柳 東勲, 林 美鶴, 新田好古, 藤田浩嗣, 「船舶運航条件が亜酸化窒素に及ぼす影響」, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol.48 No.5, pp.692-698, 2013.
- [2] 松永大知, 本田祐介, 平岡賢二, 壽 和輝, 「過給高負荷条件下における NH_3 混焼ディーゼル機関の燃焼および排気特性に関する研究」, 自動車技術会論文集, Vol.53 No.5, pp.916-921, 2022.

- [3] 仁木洋一，清水 明，新田好古，市川泰久，春海一佳，「船用ディーゼル機関へのアンモニア燃料の適用に関する基礎的研究」，日本燃料学会誌，第 61 巻 198 号，pp.313-319，2019.
- [4] 村井隆一，中塚記章，東野秀隆，赤松史光，「工業炉におけるアンモニア直接燃焼に関する研究」，日本燃焼学会誌，第 61 巻 198 号，pp.320-325，2019.
- [5] Ulrich Kogelschatz，「Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications」，Plasma Chemistry and Plasma Processing，Vol.23, pp.1-26，2003.