放電脱硝におけるラジカル密度の低圧力場での測定 と放電化学反応計算*

萩原 勝幸^{*1}, 恩田 和夫^{*2}, 中浦 裕之^{*3}
伊藤 衡平^{*2}, 田中 秀和^{*3}

Measurement and Discharge-Chemical Kinetics Calculation of Radicals Density at Low-Pressure Discharge Denitrification

Katsuyuki HAGIWARA, Kazuo ONDA^{*4}, Hiroyuki NAKAURA,
Kohei ITO and Hidekazu TANAKA

^{*4} Department of Electric & Electrical Engineering, Toyohashi University of Technology,
1-1 Hibarigaoka Tenpaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi, 441-8585 Japan

In a discharge denitrification process where discharge electrons collide with combustion gas to produce N, O, OH and H radicals, the produced radical is said to be a key factor which decides the denitrification performance through the oxidization and/or the reduction of NO_x. In this study N, O, OH and H radical densities have been measured by the appearance mass spectrometry in a low-pressure discharge tube in which the simulated combustion gas flows. The radical densities of about 10¹¹–10¹² cm⁻³ have been measured at the outside of cathode fall region when the *s-n* ratio is high. Boltzmann's equation for the electron energy distribution function has been solved numerically under conditions of the measured electric field and the experimental gas composition, and the denitrification chemical reactions have been calculated kinetically including the produced radical densities. The measured radical densities agree well with the analytical which correspond to the same electron density as the measured by the Langmuir probe.

Key Words: Plasma, Chemical Reaction, Numerical Analysis, Appearance Mass Spectroscopy, Radical Density, Low-Pressure, Discharge Denitrification

1. ま え が き

近年, 先進国や急速に工業化が進む国々では化石燃料の大量消費による環境汚染が問題となり, 環境対策が重要となっている。そのため, NO_x などの有害物質の排出基準が年々厳しくなり, 現在のものより更に高性能で低価格の脱硝法が望まれている。我々は次世代の脱硝法と期待される放電脱硝法に着目し, その脱硝過程の解明に注力してきた。これまで実験的研究によりパルスコロナ放電を利用した NO_x 除去の有効性が確かめられている^(1,2)。一方, 放電脱硝の解析的研究においては, 放電により加速した高エネルギー電子が窒素や水蒸気などと衝突し, N や O, OH, H ラジカルなどを解離生成し NO_x と直接、あるいは間接的に反応し除

去するものと推定されている^(3,4,5,6)。なおここでラジカルとは放電化学反応などにおける中性の化学的活性種を指すことにする。従ってラジカルは放電脱硝法の性能を決める大きな要因であり、定量的にこれを把握する必要がある。しかし、これまでに実際にラジカルを定量的に測定した研究報告は少ない⁽⁷⁾。そこで本研究では出現質量分析法⁽⁸⁾によりラジカル密度を放電場で計測し、放電化学反応による計算結果と照合することにした。

現在ラジカルの計測法⁽⁹⁾として、レーザ誘起蛍光法などの光学的手法と、ラジカルのイオン化エネルギーと親分子の解離イオン化エネルギーの差を利用してラジカル密度を計測する出現質量分析法⁽⁸⁾などが使われている。我々は装置がより安価で、多くのラジカル種が計測できる出現質量分析法を用い、放電場での N や O, OH, H ラジカル密度の計測を試みた。またラジカルと共に NO の濃度も質量分析器で測定し、解析と照合した。但し、ラジカルは寿命が短いので、試料

* 原稿受付 2000 年 6 月 20 日。

^{*1} 正員, 住友重機械工業(株) (〒141-8686 東京都品川区北品川 5-9-11)。

^{*2} 正員, 豊橋技術科学大学工学部 (〒441-8580 豊橋市天伯町)。

^{*3} 豊橋技術科学大学工学部。

E-mail: onda@eee.tut.ac.jp

ガスを短時間に 10^{-4} Pa 程度の圧力で動作する質量分析器に採取するため、放電は 130 Pa 程度の低圧で行い、吸引口約 $100\ \mu\text{m}$ のガラスプローブを通して、放電ガスを質量分析器のターボ分子ポンプで吸引した。但し、実際想定される放電脱硝装置は大気圧下で運転され、一方本実験は質量分析器を利用する都合上低圧条件でしか行えず、大気圧場と圧力が一致しないので、放電場を特徴づける換算電界(電界/ガス数密度)は実際に予想される値に合わせて実験した。質量分析器への放電ノイズを抑えるためと定常ラジカル密度を測定するため、放電は放電脱硫・脱硝で良く用いられるパルス放電とはせず直流放電とした。また放電場はラングミュアプローブ法⁽¹⁰⁾により、ラジカル計測位置での電界や電子温度、電子密度を測定し、放電化学反応解析における換算電界などの計算条件を決めると共に、解析結果と計測結果を比較した。

放電化学反応解析は放電電子のエネルギー分布を求める Boltzmann 方程式を換算電界やガス組成を実験条件に合わせて数値的に解き、得られるラジカル発生量などを NO_x の生成・消滅に関する一連の化学反応式と合わせて、各種ラジカルや NO_x の挙動を化学反応的に数値解析した。但し、Boltzmann 方程式の数値解析で換算電界は測定場所の値を代表値とし、一様な電界を仮定した。実際の放電脱硝場はストリーマなどが存在し、空間的に非一様な場合が多いが、解析は一様な代表的電界に対して行い、電子密度などの解析値を実測値と合わせて局所的なラジカル密度の測定結果と比較した。

2. 実験装置と計測法

2.1 放電実験装置とガス採取法 放電脱硝は通常大気圧下で行われるのに対し、出現質量分析法で使う四重極質量分析計(QMS: Quadrupole Mass Spectrometer)は 10^{-4} Pa 以下の高真空中で動作するため、寿命の短いラジカルを含む試料ガスを素早く QMS(Hiden EPIC300N)内に採取するには、数段の差動排気を必要とする。本研究では採取時間を短くし、計測系の壁でラジカルが消滅するのを抑えるため、図 1 に示す QMS の排気ポンプで吸引する構成の簡単な一段差動排気を用い、放電管の圧力を真空計(Boulder 917PIRANI 真空計)で計測しながら、130 Pa 程度に油回転ポンプで減圧して実験した。放電は後の解析で一様な換算電界を対象とするので、極力一様な電界ができるよう平行平板電極を用い、また質量分析計は放電ノイズに弱く、定常状態の密度を測るので、直流放電を採用した。

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

図 1 に示す実験装置で、それぞれのガスポンベ ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$) から合計約 200 Ncc/min を流し、加湿して燃焼排ガス ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=72/1/15/12\%$) を模擬し、放電管に圧力 130 Pa 程度で流す。放電管はパイレックスガラス製で、円筒状(直径 5 cm×長さ 40 cm)の放電管内に平行平板 SUS 電極(縦 2 cm×横 20 cm, 電極間距離 2 cm)を設置し、直流電圧を印加する。なお QMS にかかる電位を極力下げるため高圧極は負電位とした。電極間には、ガス吸引プローブ(パイレックスガラス, 吸引口直径約 $100\ \mu\text{m}$)を設置し、QMS ガス導入部に接続し、QMS ターボ分子ポンプでラジカルを含むガスを吸引した。QMS 内部に引き込まれた化学種は電子シャワーによりイオン化され、四重極電極で特定の質量電荷比をもった化学種だけを分離・検出する。吸引プローブ先端は電極の流れ方向中央に、陰極からの距離 z は陰極シースの外になるように $z=5, 10\text{mm}$ に設置した。放電を終った燃焼模擬ガスは電極下流端でシース熱電対で温度を計り、油回転真空ポンプで吸引され、放電圧力を 130 Pa 程度に維持した。

2.2 出現質量分析法によるラジカル計測⁽⁸⁾

QMS 内には放電により生じたラジカル以外に大量の模擬ガスも取り込まれる。放電により生成したラジカルを QMS で計測する際、QMS 入口部で電子シャワーによりラジカルがイオン化される。ラジカルの親分子が解離イオン化するエネルギーに電子シャワーエネルギーが達すると、放電起源のラジカルが電子シャワーによってイオン化したラジカルイオンと、ラジカルの親分子が解離イオン化して生まれたラジカルイオンが区別できなくなる。そこで、出現質量分析法ではラジカルのイオン化エネルギー ε_i とラジカルの親分子の解離イオン化エネルギー ε_{ai} が異なることを利用し、QMS の電子シャワーエネル

ギーを ε_i から ε_{di} まで変え、その間のラジカル密度の差から、以下のように放電起源のラジカルを計測する。

QMS で得られる信号は単位時間当たりに検出されるイオン種の個数であるので、これを化学種 s の密度へ次式で変換する。

$$I_s(\varepsilon) = \alpha_s \beta_s \delta_s(\varepsilon) I_b [N_s] v \quad (1)$$

ここに、 $I_s(\varepsilon)$: QMS 出力信号

α_s : 化学種の質量による感度係数

β_s : 真空コンダクタンス

$\delta_s(\varepsilon)$: 化学種のイオン化断面積

I_b : QMS の電子シャワー電流

$[N_s]$: 化学種 s の密度

v : 化学種がイオン化する際の放出電子数

例えば、 N_2 と N ラジカルを測定した場合、両者の QMS 出力信号は $v=1$ として次のようになる。

$$I_{N_2}(\varepsilon) = \alpha_{N_2} \beta_{N_2} \delta_{N_2}(\varepsilon) I_b [N_{N_2}] \quad (2)$$

$$I_N(\varepsilon) = \alpha_N \beta_N \delta_N(\varepsilon) I_b [N_N] \quad (3)$$

ここで、感度係数や真空コンダクタンスが測定する化学種により余り変わらない ($\alpha_{N_2} \beta_{N_2} = \alpha_N \beta_N$) と仮定すると、次のように簡便化される。

$$\frac{I_{N_2}(\varepsilon)}{I_N(\varepsilon)} = \frac{\delta_{N_2}(\varepsilon) [N_{N_2}]}{\delta_N(\varepsilon) [N_N]} \quad (4)$$

したがって N_2 の密度が既知であれば N ラジカルの密度は次式から推定できる。

$$[N_N] = \frac{\delta_{N_2}(\varepsilon) [N_{N_2}] I_N}{\delta_N(\varepsilon) I_{N_2}} \quad (5)$$

同様に O ラジカルと OH , H ラジカル密度を次式で求める。

$$[N_O] = \frac{\delta_{O_2}(\varepsilon) [N_{O_2}] I_O}{\delta_O(\varepsilon) I_{O_2}} \quad (6)$$

$$[N_{OH}] = \frac{\delta_{H_2O}(\varepsilon) [N_{H_2O}] I_{OH}}{\delta_{OH}(\varepsilon) I_{H_2O}} \quad (7)$$

$$[N_H] = \frac{\delta_{H_2O}(\varepsilon) [N_{H_2O}] I_H}{\delta_H(\varepsilon) I_{H_2O}} \quad (8)$$

2.3 NO 濃度の測定 まず、既知の濃度の NO を放電管に流し、これを QMS により測定し、QMS 出力信号と NO 濃度の関係を校正した。その後、模擬ガスに NO を加えない場合と 100, 300ppm 添加した場合で放電し、QMS 出力信号から、放電中の NO 濃度も求めた。

2.4 ラングミュアプローブ法による測定⁽¹⁰⁾

ラジカルを計測している位置で電界や電子温度、電子密度を測定し、後述の解析と比較するため、先端以外はガラスで被覆し直径 100 μm のタングステン線を導体としたラングミュアプローブを、図 1 に示すように電極間に挿入した。高圧極には負電圧を印加したので、プローブにも負電圧をデジタルソース・メータ (Keithley 2400 Source Meter) で印加し、

プローブの電圧電流特性を計測した。

測定した電圧電流特性より電界や電子温度、電子密度は以下のよう求めた。3 点程プローブの設置位置を変えて、電圧電流特性からプローブの設置位置の空間電位を求め、測定位置に対する空間電位分布から電界を求めた。また、測定された電圧電流特性を外挿補正して得られる電子電流をプローブ電圧に対して対数表示し、その傾きから電子温度を算出した。電子密度は電子温度、空間電位付近の電子電流とプローブ表面積から計算した。

3. 実験結果

3.1 出現質量分析法によるラジカル測定結果

ラジカル密度の放電電流、放電圧力、プローブ測定位置に対する変化を調べた。放電電流に対する変化では、放電圧力 133Pa とし放電電流を 10–100mA (10mA の時、放電電圧 390V (最小電圧), 100mA の時、500V (最大電圧) 程度を電極に印加) とした。放電圧力に対する変化では、放電電流を 30mA 一定とし、放電管内圧力を 40–400Pa (400Pa の時、放電電圧 450V (最小電圧), 40Pa の時 700V (最大電圧) 程度を電極に印加) の範囲で変化させた。ラジカル計測位置は陰極から 5mm と 10mm の 2 箇所とし、放電電流を 30mA 一定にし、放電圧力 40–133Pa に変えて測定した。

3.1.1 放電電流による変化

放電圧力を 133Pa 一定とし放電電流を 10, 50, 100mA と変えた時の N ラジカルの QMS 出力信号 (count/s を c/s と略記して) を N_2 と N のイオン化断面積^(11,12)と共に図 2 に示す。図中には放電起源のラジカルの信号を s , ノイズを n として示している。 N ラジカルの場合、 N のイオン化エネルギー ε_i は 14.5eV, 親分子 N_2 の解離イオン化エネルギー ε_{di} は 24.3eV である⁽¹³⁾。放電しない場合、 ε_{di} 以上、

Fig.2 Change of QMS output signal for N radical by electron energy and by discharge current.

Fig.3 Change of N radical density by electron energy and by discharge current.

放電した場合は ε_i でなければ出力信号は現れないはずであるが、QMSで電子シャワーを出す熱フィラメントなどに衝突したガス種が励起され、 ε_{di} や ε_i 以下でも信号が観測されてしまうようである(8)。更にこれを(5)式で密度に変換した結果を図3に示す。電子エネルギーが ε_i 付近では密度が高くなっている。これは電子エネルギーが低い方では s/n が悪く、使用したイオン化断面積の精度が充分ではなかったためと考えられる。そこで、密度はそのような影響が少ないと思われるエネルギー範囲(Nラジカルは18eVから24eV)で平均して求めることにした。放電電流が10mAから100mAに増えると、ラジカル密度も約 10^{11}cm^{-3} から 10^{12}cm^{-3} に増えている。これは放電電流と共に電子密度が増え、電子とガス種との衝突が頻発になり、より多くのラジカルが生成され则认为られる。OとOH、Hラジカルについても同様な結果が得られた。OHラジカルのイオン化断面積は報告がないので、閾値に近いOラジカルの値を代用して算出した。測定結果はまとめて解析値と比較し、後の図9に示す。

3.1.2 放電圧力による変化

放電圧力が低下するとラジカル密度は上昇した。これは、圧力の低下に伴いラジカル計測位置の電界が大きくなり、高速電子とラジカル親分子が衝突し、ラジカルが多く生成されるためである。電界を一樣とする解析と比較することが妥当と推定される結果のみ後の図9に示す。

3.1.3 プローブの測定位置による変化

陰極からの距離 $z=5\text{mm}$ で計測したラジカル密度は大きく、 $z=10\text{mm}$ では少なく、電極近傍でラジカル密度が高い結果が得られた。これは、次に述べるように陰極降下領域では電界が強く、ラジカルが生成されやすいためである。電界を一樣とする解析と比較するのが妥当と推定される結果のみ後の図9に示す。

Fig.4 Change of QMS output signal by standard NO concentration.

す。

3.2 NO濃度の測定結果 図4に既知の濃度に対してQMS出力信号を校正した線(+印)を示す。また同図には初期NO濃度0, 100, 300ppmを含む模擬ガスを流し、放電して測定されたNOのQMS出力信号を校正線上に○印で示す。NO濃度は放電することにより、後の4.4節で述べるように僅かながら増加しているが、ここでの実験条件では殆ど変わらないことが確認された。

3.3 ラングミュアプローブによる測定結果

ラングミュアプローブ法でラジカルを計測した場合の電界、電子密度、電子温度を求めた。放電圧力133Pa、 $z=5\text{mm}$ で放電電流を変化させた時の換算電界 E/N (電界/数密度 $1\text{Td}=10^{17}\text{Vcm}^{-2}$)、電子密度 N_e 、電子温度 T_e を図5に、放電電流30mAで $z=5, 10\text{mm}$ の時、圧力を変化させた結果を図6に示す。 $z=5\text{mm}$ 、放電圧力133Paの図5では、 N_e は放電電流に対して上昇するが、 E/N と T_e はそれ程変化していない。放電圧力を変化させた図6では、 $z=5\text{mm}$ の低圧側で、電子密度と電子温度に大きな変化が見られる。放電圧力67Pa、 $z=5\text{mm}$ でプローブのシース

Fig.5 Change of reduced electric field, electron density and electron temperature by discharge current.

Fig.6 Change of reduced electric field, electron density and electron temperature by discharge pressure.

厚は 0.7mm 程度と計算されるが⁽¹⁰⁾, 放電圧力 67Pa の窒素ガスの陰極降下領域は約 8mm と計算され⁽¹⁴⁾, 放電圧力 67Pa 以下では $z=5\text{mm}$ は陰極降下領域に含まれ, 急激に電界が大きくなったためと推定される。陰極降下領域では電子が排除されるので, イオン密度が高くなり, 強い電界が発生し, 電子温度は上昇したと推定される。このように図 6 で圧力を低くすると, 電界が大きい陰極降下領域が広がり, プローブ測定部も含まれるようになるが, $z=10\text{mm}$ では陰極降下領域から外れるため, この影響が少ないと推定される。電荷分布により発生する電界を考慮しない後の解析との比較では, この陰極降下領域の測定値は除いた。

4. 放電化学反応計算と実測値との比較

4.1 解析方法 放電脱硝過程は KINEMA 計算コード⁽¹⁵⁾を用いて数値解析し, ラジカル密度や電流密度などを求めた。放電脱硝過程は放電電子が N_2 , O_2 などのガス種と衝突しラジカルを生成する過程と, ラジカルを含めた一連の化学反応式が進む過程に分けることができる。計算には, 化学種の振動や電子励起, 解離, 電離などの各種電子衝突断面積^(11,12,16)と反応速度定数^(17,18,19)のデータセットを用いた。化学種は 70 種, 化学反応式は 467 式を考慮した。初期電子密度を $10^2\text{--}10^4\text{cm}^{-3}$ に変化させて計算しても変わらなかったため 10^3cm^{-3} と設定した。

本研究では, 実験条件に合わせたガス組成と換算電界でボルツマン方程式を解き, 電子エネルギー分布関数やラジカル生成量などを計算し, 次にラジカルや安定化学種を含めた一連の脱硝化学反応式を化学動力学的に計算し, 各化学種や電子の密度の時間

Fig.7 Calculated history of radical and electron density, current density and discharge injection energy for discharge time.

変化を求めた。実験を行った放電場はガスが流れ, 化学種が拡散するが, 本解析はラジカル計測部の電界やガス圧力, ガス温度 (室温+2, 3℃程度), ガス組成を実験条件に合わせ, 拡散を無視し, 一様な換算電界 E/N の元に, ラジカルや電子, 安定化学種の密度を計算し, 実験結果と比較した。N ラジカル密度や電子密度, 電流密度の計算例を図 7 に放電開始時間を横軸に示す。

4.2 ラジカルの主な生成経路 解析の結果, 本研究の実験範囲でラジカル生成反応経路は, N ラジカルなら主に

であった。 N_2 の解離エネルギーは 9.8eV と高いので, 高エネルギー電子との衝突以外では N の生成は少ない。また主に O ラジカルは N_2^+ (エネルギーが 8.4eV) を電子励起 N_2 とすれば,

で生成され, OH ラジカルは H_2O^+ や H_3O^+ を正イオンとすれば

で生成された。また H ラジカルは, (12), (13) 式以外に

でも生成されている。O や OH, H ラジカルは O_2 や H_2O の解離エネルギーが 5.2eV, 7.5eV と低いので, N ラジカルに比べ低いエネルギーの電子や励起種との衝突で生成される。計算された主要なラジカルの生成反応速度定数を換算電界 E/N に対して図 8 に示す。同図には本研究の E/N の実験範囲も示した。低

Fig.8 Change of radical production rate coefficients for reduced electric field.

い換算電界では O や OH, H ラジカルが生成されやすく、換算電界が高くなると N ラジカルが多く生成されることが分かる。

4.3 ラジカル密度の比較 ラジカル密度の計測と解析結果を比較する際、平均電流密度、電子密度と放電注入エネルギーの実測値（実測相当値）と解析値を合わせてラジカル密度を比較した。すなわち、実測平均電流密度は実測放電電流を電極表面積で割った値を、電子密度は 3.3 節の実測値を、放電注入エネルギーは実測平均電流密度と実測電界及びガスの滞留時間から求めた値を用いた。電流密度を合わせたラジカル密度の解析値は図 7 に示すように、計算電流密度が実測平均電流密度に達した時のラジカル密度となる。同様に、電子密度や放電注入エネルギーを合わせたラジカル密度も電子密度や放電注入エネルギーの計算値が実測値と一致する時のラジカル密度である。

平均電流密度を合わせ図 7 から求められるラジカル密度は実測値より 1 桁以上少なくなってしまう。実際の放電場では電極間にある陰極降下領域などす

べてのインピーダンスを反映した電流が流れるので、解析のように局所的な電界に対応した大きな電流は流れない。更に図 7 の横軸の時間は実験条件で求めた測定位置にガスが達する時間 15ms より短く、低い N ラジカル密度の計算密度に対応していると推定される。結論として、一様な電界を仮定して求めた解析電流密度を、陰極降下などを含む一様でない放電場に対応する実測電流密度に合わせて比較することは適当でないと言えよう。

電子密度を合わせた場合のラジカル密度の比較を図 9 に示す。図中には実測値の平均ラジカル密度と、平均した中での最大と最小の密度も同時に示した。また、s/n も縦線の上に示した。実測値で s/n が小さい場合は誤差が多い。放電圧力が 67Pa 以下で $z=5\text{mm}$ の密度は 3.3 節で述べたように、計測位置が陰極降下領域に含まれ、電氣的に中性でない領域にあると推定されるので、比較から外した。ラジカルを採取する位置で実測した電子密度を解析電子密度と合わせて比較することが、局所的な値だけを反映しているので、比較的良く一致したと考察される。

放電注入エネルギーを合わせた比較は、解析ラジカル密度が実測値より 1 桁以上高い密度になった。放電注入エネルギーは図 7 に示したように、放電初期、すなわち電極上流部では小さく、時間と共に電極下流部で増える。実験上の滞留時間が解析時間より長いため、ラジカルが多く生成される下流側が強調され、解析密度が高くなったと推定される。

またガスの滞留時間（放電圧力 133Pa で 15ms）を合わせて比較すると、実験上は電源により一定値以上の電流が流れないように制御されているが、解析では電流が過大に流れる場合もあり、問題があった。

放電化学反応は印加電圧や圧力、電極形状などにより様々に変化するが、換算電界を合わせた平行平

Fig.9 Comparison of analytical and measured radical densities coinciding analytical electron density with measured one.

Fig.10 Comparison of analytical and measured NO concentration coinciding electron densities.

板電極間のラジカル測定結果を一様な電界を仮定した放電化学反応計算と比較したところ、ラングミュアプローブにより計測した局所的な電子密度と計算電子密度が一致する時の計算ラジカル密度と比較的良好一致することが得られた。このように解析条件と実験条件を極力合わせ、換算電界や電子密度なども合わせれば、放電化学反応で重要な役割を果たすとされるラジカル密度の実測値と計算値はある程度一致することが分かった。なおイオン種の計測を試みたが、本実験条件では全く観測できず、解析でも最も多い生成イオン OH^- はラジカル密度より2桁程低い値であり、測定を裏付けることができた。

4.4 NO 濃度の比較 NO 濃度もラジカルと同様に、電子密度を合わせて比較した結果を図 10 に示す。図中には平均値を示すが、最大と最小の測定濃度も示す。測定と解析値はほぼ一致した。測定では NO 濃度が初期濃度に比べ僅かに高くなるが、解析では初期の NO 濃度から殆ど変化しなかった。これは本実験条件では NO の生成量や消滅量が小さく、かつほぼ等しかったためである。解析では、初期 NO 濃度 300ppm が 0.2ppm 減少し、そのうち 12.6% が N ラジカルによる NO の還元過程で、残りは OH による HNO_2 や O と OH による HNO_3 への酸化過程で除去された。

5. まとめ

本研究ではまず、換算電界を実際の放電脱硝場と合わせた低圧力直流放電場で燃焼排ガスを四重極質量分析計に吸引し、出現質量分析法で N や O, OH, H ラジカル密度を実際に測定したところ、s/n が高く、陰極降下領域の外側では $10^{11} - 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 程度のラジカル密度を測定することができた。また、QMS で NO 濃度も測ると共に、ラングミュアプローブ法で陰極降下領域やその外側で電界や電子密度、電子温度を測定した。次に本研究では、換算電界やガス組成、温度などを実験条件に合わせ、解離や電離など電子の各化学種に対する衝突断面積を整理し、電子エネルギーに対するボルツマン方程式を KINEMA 計算コードで数値解析し、更に脱硝反応に関与する化学種 70 種、反応式 467 式を含む脱硝反応を数値計算し、放電に曝される時間に対してラジカルや窒素酸化物、電子などの密度や電流密度などを計算した。これらの解析結果より、実測電子密度が解析電子密度と合う時の N や O, OH, H ラジカル密度を求めると、s/n が高く陰極降下領域の外側にある実測ラジカル密度と良く一致することが分かった。また、実

測 NO 濃度は供給 NO 濃度とほぼ等しくなり、生成量や消滅量がほぼ等しいため殆ど変化しない解析 NO 濃度とも良く一致した。

本学元修士生間野隆氏が本研究の一部を行ったこと、また本研究は(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金から研究助成があったことを付記する。

文 献

- (1) S.Masuda, H.Nakao, *IEEE Trans.on Ind.Appl.*, Vol.26, No.2, p374(1990)
- (2) A.Mizuno, K.Shimizu, A.Chakrabarti, L.Dascalescu, S.Furuta, *IEEE Trans.on Ind.Appl.*, Vol.31, No.5, p957(1995)
- (3) I.Gallinberti, *Pure & Appl.Chem.*, Vol.60, No.5, p663(1988)
- (4) B.M.Penetrante, *Non - Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, NATO ASI Series, Vol.G34, PartA p65, Springer - Verlag (1992)
- (5) A.C.Gentile, M.J.Kushner, *J.Appl.Phys.*, Vol.78, No.3, p2074(1995)
- (6) J.J.Lowke, R.Morrow, *IEEE Trans.on Plasma Science*, Vol.23, No.4, p661(1995)
- (7) 小野亮, 小田哲治, 平成 11 年電気学会全国大会講演論文集, p.S1.33(1999)
- (8) H.Sugai, H.Toyoda : *J.Vac.Sci.Technol. A*, Vol.10, No.4, p1193(1992)
- (9) 後藤俊夫, 応用物理, 62 巻, 7 号, p666(1993)
- (10) 堤井信力, プラズマ基礎工学, p23, 内田老鶴圃(1997)
- (11) JILA Information Center Report, No.26, 28, University of Colorado(1985)
- (12) E.Brook, M.F.A.Harrison, A.C.H.Smith, *J.Phys.B*, Vol.11, No.17, p3115(1978)
- (13) A.V.Engel, 電離気体, p38, コロナ社(1977)
- (14) 電気学会, 電離気体論, p187, オーム社(1993)
- (15) W.L.Morgan, KINEMA Software, Ver.1.51(1994),
この内放電過程は, W.L.Morgan, B.M.Penetrante :
Computer Physics Communications, Vol.58, p127(1990)
- (16) M.Hayashi, "Electron Collision Cross-Sections for Molecules Determined from Beam and Swarm Data", in *Swarm Studies and Inelastic Electron - Molecule Collisions*, Spinger, p167(1987) p167(1987)
- (17) NIST Chemical Kinetics Database, Ver.6.01(1994)
- (18) Gas-Phase Chemical Physics Database, PartA - C, Elsevier (1987)
- (19) H.Matzing, *Adv.Chem.Phys.*, LXXX, p315(1991)