NO_x 濃度測定系における水への NO₂ の反応的吸収*松 永 直 樹^{*1} 堀 守 雄^{*1}Reactive Absorption of NO₂ by Water in the NO_x Measurement SystemNaoki MATSUNAGA^{*2} and Morio HORI^{*2} Department of Mechanical System Engineering, Takushoku University,
815-1 Tatemachi, Hachioji-shi, Tokyo, 193-0985 Japan

In this study, firstly it was demonstrated that the absorption of NO₂ by condensed water in the sampling system might lead to considerable errors in the measurement of NO_x for combustion gases containing relatively high concentration of NO₂. Secondly, the loss of NO₂ into water was systematically measured using bubblers in series or an NO₂ absorption tube (a horizontal tube partly full of water). NO₂/air mixtures were passed through the bubblers or the NO₂ absorption tube and then analyzed by a chemiluminescent NO_x analyzer. The initial NO₂ concentration and water temperature were varied in the ranges 20~300 ppm and 0~30°C, respectively. The ratio of the decrease in the concentration of NO₂ to the initial value $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ is found to be proportional to the surface area of water and inversely proportional to the volume flow rate of the mixture but practically independent of the residence time in the NO₂ absorption tube. Also, $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ gradually increases with increasing the initial concentration of NO₂ but it is independent of those of NO and O₂. The temperature dependence of $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ is found to be negative and of an Arrhenius relationship. The species balance between the gaseous and liquid phases was also verified. Finally, based on a simple model and the present experimental data, an equation for estimating the magnitude of the loss of NO₂ was developed.

Key Words: Combustion Products, Chemical Reaction, Pollutant, Absorption, Water, NO_x, NO₂, Chemiluminescent NO_x Analyzer

1. はじめに

NO₂ はつぎの化学反応によって大量に水に吸収される⁽¹⁾⁽²⁾.

このため、燃焼ガス中の NO_x(=NO+NO₂) に対する NO₂ の割合が相対的に高い場合、サンプリング系の除湿装置や配管内の凝縮水への NO₂ の吸収により、測定される NO_x 濃度に大きな誤差を生じることがある⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾. 燃焼ガス中の高い NO₂/NO_x 比は、低負荷時のガスタービン⁽³⁾⁽⁶⁾、家庭用暖房器⁽⁷⁾⁽⁸⁾などにおいて報告されている。また、燃焼ガス中の NO₂ の割合が低くても、サンプリングプローブ内で NO が NO₂ に変換されることがあるので⁽⁹⁾注意が必要である。さらに、NO₂ の水への吸収は、NO_x の水スクラバによる除去⁽¹⁰⁾や、凝縮水への NO₂ の吸収により

発生する酸による排気系配管の腐食の問題⁽¹¹⁾⁽¹²⁾とも関連して興味を持たれる。

現在、NO_x 濃度の測定は主に化学発光式 NO_x 分析計によって行われている。この分析計は本来 NO に対してしか感度を持たないため、NO_x 濃度を測定する場合は NO₂-NO コンバータで NO₂ を NO に変換している。通常の配置とは逆にアイスパス等の除湿装置の上流側に NO₂-NO コンバータを設置すれば、NO₂ が水にほとんど溶けない NO に変換されてから凝縮水に接することになり、NO₂ の水への吸収による誤差が避けられる。著者らはこの前置コンバータ方式のサンプリング系を NO₂ 濃度の高い燃焼ガスのプローブ測定に使用した⁽¹³⁾。また、Evans ら⁽⁵⁾は NO (457 ppm)/NO₂ (233 ppm)/O₂ 混合ガスを通常のサンプリング系によって分析した結果、40 %もの NO₂ がアイスパス中の水に吸収されたことを報告し、やはり前置コンバータ方式が有効であることを実験的に示している(ただし、Evans らの実験では、アイスパスが非常に大きく、滞留時間が 7.8 秒と極端に長いことに

* 原稿受付 2003 年 2 月 26 日。

^{*1} 正員、拓殖大学工学部(〒193-0985 八王子市館町 815-1)。

E-mail: nmatsuth@ms.takushoku-u.ac.jp

留意する必要がある)。

しかし、前置コンバータ方式は、分析計に内蔵されている NO₂-NO コンバータ以外にもう 1 台コンバータを必要とし、また水の凝縮を防ぐためにアイスバスまでの配管を保温する必要があるなど、使用が容易ではなく、できれば使用を避けたいところである。したがって、通常のサンプリング系で十分な NO_x 濃度の測定精度が得られるかどうかを判断するための、NO₂ の水への吸収による損失の大きさの推定法を開発する必要があると考えられる。

本研究では、まず、NO_x 濃度測定においてアイスバス中の凝縮水への NO₂ の吸収が大きな測定誤差を生じることがあること、および前置 NO₂-NO コンバータ方式が誤差低減に有効であることを実験的に示した。また、NO₂ を含むサンプルガスを水バブラまたは NO₂ 吸収管(高さの途中まで水を満たした水平に置かれた管)に通し、水面面積、サンプルガス中の NO₂、NO および O₂ の初期濃度、水温、サンプルガスの体積流量およびサンプルガスの滞留時間に対する NO₂ 損失量の依存性を系統的に測定した。さらに、簡単なモデルと本研究で得られた実験結果に基づいて、NO₂ の水への損失量を推定する式を導いた。

おもな記号

- A : 水面面積 (cm²)
 C_0 : 基準体積流量および基準水温における単位面積あたりの NO₂ 損失率 (cm⁻²)
 E_a : NO₂ 損失率に対するみかけの活性化エネルギー (J/mol)
 $[NO]_0$: 初期 NO 濃度 (ppm)
 $[NO_2]_0$: 初期 NO₂ 濃度 (ppm)
 $\Delta[NO_2]$: NO₂ 濃度低下量 (ppm)
 $[NO_3]^*$: 最終濃度で無次元化した NO₃ 濃度
 $[O_2]_0$: 初期 O₂ 濃度 (ppm)
 Q : サンプルガス体積流量 (ℓ/min)
 Q_0 : 基準サンプルガス体積流量 (1.0 ℓ/min)
 R_0 : 一般ガス定数 (8.3145 J/(mol·K))
 t : 滞留時間 (s)
 T : 水温 (K)
 T_0 : 基準水温 (293 K)

2. 実験装置

実験装置の構成を図 1 に示す。実験装置はサンプルガス供給系と測定系からなっている。測定系の試験部には T-1 から T-4 までを差し替えて用いる。サン

プルガスは NO₂/N₂ ガス (473 または 2 180 ppm) を乾燥空気で希釈したものである。サンプルガス中の NO₂ 濃度は 20~300 ppm の範囲で変化させた。NO₂/N₂ ガスはボンベからマスフローコントローラを介して供給される。また、乾燥空気はコンプレッサからドライヤ、調圧弁、ヘッダタンク、ニードル弁、フロート式流量計を介して供給される。サンプルガス中の NO または O₂ 濃度の変化の影響をみる場合には、さらに NO/N₂ ガス (2 010 または 41 600 ppm) または純 N₂ ガスをボンベから供給してサンプルガスに添加した。サンプルガスの体積流量は基本的には 1.0 ℓ/min としたが、体積流量の影響をみる場合には 0.5~2.0 ℓ/min の範囲で変化させた。測定系では、試験部を通過したサンプルガスがモリブデン型 NO₂-NO コンバータ付き NO_x 分析計 (ヤナコ ECL-77A) に導入され、NO および NO_x (=NO+NO₂) の濃度が測定される。なお、配管にはテフロン管を用いた。

試験部 T-1 および T-2 はアイスバス中の凝縮水への NO₂ の吸収の影響および前置 NO₂-NO コンバータ方式の有効性を示す実験のためのものである。T-1 は通常の方式と同じく NO₂-NO コンバータをアイスバスの下流に置いている。T-2 は前置コンバータ方式の試験部で、NO₂-NO コンバータをアイスバスの上流に置いている。T-1 および T-2 には島津製作所 NOA-305 型 NO_x 分析計用の炭素型 NO₂-NO コン

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Bubbler

Fig. 3 NO₂ absorption tube

バータを用いた。アイスバスは、氷水浴中に内径 8 mm、長さ 1.2 m のコイル状パイレックスガラス管を挿入したものである。ガラス管中には、凝縮水を模してイオン交換樹脂膜式純水器で製造した純水を注入した。

T-3 および T-4 は水への NO₂ の損失量を測定するための試験部である。

T-3 では特性のそったバブラ(図 2)をサンプルガスと接触する水面の面積を変化させるために最大 4 本まで直列に接続して用いた。バブラには純水を満たしてあり、サンプルガスは中空プラスチック球の 4 つの孔から気泡となって流出して水と接触する。

T-4 は NO₂ 吸収管である。NO₂ 吸収管は、図 3 に示すパイレックスガラス製の円形断面のもの(内径 15 mm、有効長 250 mm)とアクリル樹脂製の矩形断面のもの(断面内寸 15 × 40 mm、有効長 250 mm)がある。前者の内部には高さの半分まで純水を入れた。後者では、内部に入れる純水の量を変化させることによってサンプルガスの滞在時間を変化させた。純水の水温の範囲は 0~30 °C とし、水浴によって水温を一定に保った。

サンプルガスと水の間の化学種収支を確かめるために、NO₂ を吸収した水の pH(水素イオン濃度)および硝酸イオン(NO₃⁻)濃度の測定も行った。pH は銀/塩化銀電極式 pH 計により、NO₃⁻ 濃度は液膜型電極式濃度計により、それぞれ測定した。

Fig. 4 Measured NO and NO_x concentrations of NO₂/air mixture with various types of configurations of the ice bath and external NO₂-NO converter

3. 実験結果および考察

3.1 アイスバス中の水が NO₂ 濃度測定に及ぼす影響 NO₂(125 ppm)/空気混合ガスをサンプルガスとして、試験部 T-1 および T-2 を用いて測定を行った。アイスバス配管には、サンプルガスの流れによって下流側へ流出しない限度まで純水を満たした。測定結果を図 4 に示す。図 4 中の「NO」「NO_x」は化学発光式 NO_x 分析計の測定モードを示している。「NO」では内蔵 NO₂-NO コンバータはバイパスされ、「NO_x」では内蔵コンバータによって NO₂ が NO に変換される。

図 4 の左端にはサンプルガスがアイスバスのみを通過した場合の結果を示してある。「NO」モードではサンプルガスが全く NO₂-NO コンバータを通過しないので、NO 濃度のみが測定される。0.3 ppm という測定値からサンプルガスには NO がほとんど含まれていないことがわかる。一方、「NO_x」モードの測定値(事実上 NO₂ 濃度と考えることができる)は 107 ppm であり、アイスバス中の水への吸収によって約 14 %の NO₂ が失われたことになる。ただし、この場合のアイスバス中の水量は極端に多いことに留意すべきである。

図 4 の中央に示す外部 NO₂-NO コンバータがアイスバスの下流にある場合(T-1)は、通常の測定系(アイスバス→内蔵 NO₂-NO コンバータ)と同じことになる。サンプルガスは、測定モード「NO」では外部コンバータのみを、「NO_x」モードでは外部と内蔵の両方のコンバータを通過するが、どちらの場合も NO₂

Fig. 5 Effect of the number of bubblers on the loss of NO₂

の一部が水への吸収によって失われている。

図 4 の右端に示す前置 NO₂-NO コンバータ方式 (T-2) の場合は、外部コンバータによって NO₂ が水にほとんど溶解しない NO に変換されてからアイスバスを通過するため、内蔵コンバータ通過の有無によらず NO₂ 濃度が正しく測定されることがわかる。

3・2 水面積が NO₂ 損失に及ぼす影響 図 5 に、水温 20°C で初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 20, 40 および 80 ppm としたときの NO₂ 損失量とバブラ本数の関係を示す。本研究では、NO₂ 損失量は初期 NO₂ 濃度に対する損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ の形で示してある。どの [NO₂]₀ についても NO₂ 損失率はバブラ本数にほぼ比例して増加する。これは NO₂ 損失率がサンプルガスと水の接触面積に比例して増加することを示している。これより、水への NO₂ の損失を低減するには接触面積を極力小さくすることが肝要であることがわかる。

3・3 初期 NO₂ 濃度が NO₂ 損失に及ぼす影響

以下には NO₂ 吸気管を用いた測定の結果を示す。

図 6 に、ガラス製 NO₂ 吸気管を用いて水温 0~30°C、初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 20~300 ppm で測定した NO₂ 損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ と初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ の関係を示す。いずれの温度においても、NO₂ 損失率は初期 NO₂ 濃度の上昇とともに大きくなり、[NO₂]₀ = 300 ppm では [NO₂]₀ = 20 ppm に比べて約 3 倍に達していることがわかる。これより、NO₂ 濃度が非常に高い場合には、前もってサンプルガスを希釈して NO₂ 濃度を低下させておくことも測定誤差低減に有効であることがわかる。なお、図 6 および次の図 7 に示されている線は後述する NO₂ 損失率の推定式による計算値である。

3・4 水温が NO₂ 損失に及ぼす影響 図 7 には、図 6 と同じデータを初期 NO₂ 濃度をパラメータとし

Fig. 6 Effect of the initial concentration of NO₂ on the loss of NO₂

Fig. 7 Effect of water temperature on the loss of NO₂

て NO₂ 損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ と水温の関係の形で示してある。NO₂ 損失率は水温の低下とともに上昇し、通常用いられる氷水 (0°C) のアイスバスは NO₂ 損失の点からみると最も不利であることがわかる。NO₂ 損失を減少させてなおかつ除湿を完全にするに

は、除湿装置を 2 段にして、比較的温度が高く NO₂ 損失率が低い 1 段目でサンプルガス中の水分の大半を凝縮させ、0℃の 2 段目で除湿を完全にする方法が有効と考えられる。

3・5 サンプルガス体積流量が NO₂ 損失に及ぼす影響 図 8 に、ガラス製 NO₂ 吸収管を用いて水温 20℃、初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 40 および 200 ppm で測定した NO₂ 損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ とサンプルガス体積流量の逆数の関係を示す。図 8 より、NO₂ 損失率はサンプルガス体積流量にほぼ反比例することがわかる。これより、水への吸収による NO₂ 損失を低減するためにはサンプルガスの体積流量を可能な限り大きくすることも重要であることが理解される。

3・6 サンプルガスの滞留時間が NO₂ 損失に及ぼす影響 図 9 に、ガラス製およびアクリル樹脂製 NO₂ 吸収管を用いて水温 20℃、初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 200 ppm で測定した NO₂ 損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ と NO₂ 吸収管内のサンプルガス滞留時間の関係を示す。なお、サンプルガスの体積流量は 1.0 ℓ/min で一定であり、前述のように NO₂ 吸収管上部の空間の容積を変えることによって滞留時間を変化させた。滞留時間 1.3~4.6 s の範囲では、NO₂ 損失率はサンプルガスの滞留時間に依存せずほぼ一定であることがわかる。これより、サンプルガスの体積流量が一定であれば、サンプルガスの流速を上げてアイスパスにおける滞留時間を短くしても、凝縮水への NO₂ の損失を低減する効果はないことになる(この点については後述する)。

3・7 初期 NO 濃度が NO₂ 損失に及ぼす影響

燃焼ガス中には NO₂ より多くの NO が含まれることが多いので、サンプルガス中に共存する NO の濃度によって NO₂ の水への損失が影響を受けるかどうかを確認しておく必要があると考えられる。

図 10 に、ガラス製 NO₂ 吸収管を用いて水温 20℃、初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 40 および 200 ppm で測定した NO₂ 損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ と初期 NO 濃度 [NO]₀ の関係を示す。[NO]₀ の範囲は 0 から [NO]₀ = [NO₂]₀ までである。図 10 より、初期 NO 濃度は NO₂ 損失率に影響を与えないことがわかる。これは、式(1)の反応に NO が関与していないことから当然であると考えられる(ただし、気相の NO₂ 濃度が非常に高くなると、式(1)の反応で生成した HNO₂ が分解して NO ガスが発生するようになる。この場合は初期 NO 濃度の影響が現れることが考えられる)。

3・8 初期 O₂ 濃度が NO₂ 損失に及ぼす影響

燃焼ガス中の O₂ 濃度は当量比などによって大きく変化する。したがって、サンプルガス中に共存する O₂

Fig. 8 Effect of the sample volume flow rate on the loss of NO₂

Fig. 9 Effect of the residence time in the NO₂ absorption tube on the loss of NO₂

Fig. 10 Effect of the initial concentration of NO on the loss of NO₂

の濃度が NO₂ の水への損失に与える影響も測定する必要があると判断される。

図 11 に、ガラス製 NO₂ 吸収管を用いて水温 20℃、初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 40 および 200 ppm で測定した NO₂ 損失率 $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ と初期 O₂ 濃度 [O₂]₀ の関係を示す。[O₂]₀ の範囲は約 6~18 %とした。図 11 より、初期 O₂ 濃度も NO₂ 損失率に影響を与えないことが明らかである。これは、式(1)の反

Fig. 11 Effect of the initial concentration of O₂ on the loss of NO₂

Fig. 12 pH value of water as a function of the time of NO₂ absorption

Fig. 13 pH value and non-dimensionalized NO₃⁻ concentration of water as a function of the time after absorption of NO₂

応に O₂ が関与していないためと考えられる。

3・9 NO₂ を吸収した水の pH および NO₃⁻ 濃度

前述のように、サンプルガスと水の間の化学種収支を確かめるために、NO₂ を吸収した水の pH および硝酸イオン(NO₃⁻)濃度の測定を行った。

図 12 に、ガラス製 NO₂ 吸収管を用いて水温 20℃、

初期 NO₂ 濃度 [NO₂]₀ = 40 および 200 ppm で NO₂ を吸収させた水の pH の値を示す。サンプルガス通過時間は 15, 30, 45 および 60 分とした。時間の経過とともに水に吸収された NO₂ から生じた酸によって pH の値が低下してゆくことがわかる。特に、[NO₂]₀ = 200 ppm においては、わずか 15 分後にはすでに pH = 4 以下の強酸性になっている。

図 12 中の実線は、後述する NO₂ 損失率の推定式を用い、水と NO₂ の反応によって生じた酸がすべて電離したと仮定して計算した pH の値である(この仮定の妥当性については後述する)。 $[NO_2]_0 = 40$ ppm の場合は計算値は測定値とよく一致しており、サンプルガスと水の間の化学種収支が確かめられたと考えられる。一方、 $[NO_2]_0 = 200$ ppm の場合はサンプルガス通過時間の経過とともに pH の低下が計算値より小さくなっている。これは、 $[NO_2]_0 = 200$ ppm の場合には pH の低下が大きいため、だんだん NO₂ が水に吸収されにくくなるためであると考えられる。実際に、 $[NO_2]_0 = 200$ ppm においては時間の経過とともに NO₂ 損失率が低下することが認められた(具体的には NO₂ 損失率はサンプルガス通過開始時の約 5% から 30 分間ではほぼ半減し、その後一定値に収束した)。なお、3・8 までに示した測定結果は、すべて NO₂ 損失率の低下が顕著になる前に測定を終えて得られたものである。このことから、本研究の測定結果は NO₂ 損失率の上限値を与えるものであると考えられ、NO_x 濃度の測定条件や測定時間によっては凝縮水の pH の低下によって NO₂ 損失率は本研究の結果より小さくなることがあることに留意する必要がある。また、pH の低下による NO₂ 損失率の低下を利用して、アイスパスにおける NO₂ 損失を低下させるためにアイスパス配管中にはじめから酸を入れておくという方法も考えられる。

図 13 には、初期 NO₂ 濃度 $[NO_2]_0 = 200$ ppm で 45 分間 NO₂ を吸収させた後に取り出して冷暗所に保存した水の pH 値と相対 NO₃⁻ 濃度(24 時間後の値で無次元化した値 $[NO_3]^{*}$)の変化を示す。pH 値は NO₂ 吸収直後から 24 時間後までにわずかに低下している。一方、 $[NO_3]^{*}$ は NO₂ 吸収直後は最終的な値の 60% 程度であり、ほぼ最終値に到達するのに 5 時間程度を要した。なお、NO₂ を吸収した後、水中における NO₃⁻ 濃度が徐々に上昇することは既に報告されている⁽¹¹⁾。

NO₂ が水と反応すると、式(1)に示したように、まず HNO₃(硝酸)と HNO₂(亜硝酸)を 1:1 の割合で生じる⁽¹⁾。さらに、本研究の場合のように、比較的 NO₂

の濃度が低く、O₂ が共存する場合は、生成した HNO₂ は酸化されて最終的にはすべて HNO₃ になると考えられる。この場合の総括反応式はつぎようになる。

一般に HNO₂ は弱酸と考えられているが、本研究で扱っている濃度範囲では HNO₂ の電離度も比較的高く、NO₂ が水に吸収されて生じた酸の電離度は最低でも 80%程度はあるものと推測される⁽¹⁴⁾。したがって、HNO₂ の HNO₃ への酸化にともなう電離度の上昇による pH 値の変化はたかだか 0.1 程度となる。NO₃⁻ 濃度の変化の大きさにわたり pH の変化が小さいのはこのためであると考えられる。

3・10 NO₂ 損失率の推定式 以下には、簡単なモデルに基づいて、本研究の測定結果を説明できる NO₂ 損失率の推定式を導いてみる。

図 14 のように、サンプルガス流路の一部に面積 A の水面があり、ここを体積流量 Q のサンプルガスが滞留時間 t で通過するモデルを考える。サンプルガス中の初期 NO₂ 濃度を $[\text{NO}_2]_0$ とする。このとき、水面の上部の流路にあるサンプルガスの体積は Qt であり、サンプルガス中の初期 NO₂ 量は $[\text{NO}_2]_0 \cdot Qt$ となる。また、化学工学では、液体に吸収される気体成分の質量流束は、気体中と気液界面の気体成分の濃度(分圧)の差に比例すると仮定することが一般的である⁽¹⁵⁾。この仮定を用い、気液界面における NO₂ 濃度を近似的にゼロとおけば、NO₂ の水への吸収量はサンプルガス中の初期 NO₂ 濃度(分圧) $[\text{NO}_2]_0$ と水面面積 A と滞留時間 t の積 $[\text{NO}_2]_0 \cdot At$ に比例すると考えられる。よって、NO₂ 損失率は、

$$\Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0 = K \cdot \frac{[\text{NO}_2]_0 \cdot At}{[\text{NO}_2]_0 \cdot Qt} = \frac{KA}{Q} \cdots (3)$$

となる。ここで K は比例係数である。

式(3)によれば、NO₂ 損失率は水面面積に比例し、サンプルガス体積流量に反比例し、滞留時間に依存しないことになり、式(3)は本研究の測定結果をうまく説明している。NO₂ 損失率の NO₂ 濃度依存性と温度依存性については、比例係数 K を初期 NO₂ 濃度と水温の関数として扱えばよいと考えられる。

一般に気体の溶解度は負の温度係数を持つ Arrhenius 型の温度依存性を示すことが知られている。ここで、図 7 に示した NO₂ 損失率の測定結果を図 15 のように Arrhenius プロットしてみると、20~300 ppm のすべての初期 NO₂ 濃度に対する結果が直線に乗り、直線の勾配もすべて一致していることがわかる。これより、本研究で測定された NO₂ 損失率も気体の溶解度と同様に Arrhenius 型の温度依存

Fig. 14 Modeling of NO₂ absorption by water

Fig. 15 Arrhenius plot of the loss of NO₂

性の式で表すことができることがわかる。

ここで式(3)の比例係数 K を濃度依存項および温度依存項に分け、基準サンプルガス体積流量 Q_0 を導入して式(3)を書き直すと、

$$\begin{aligned} \Delta[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0 &= C_0 \cdot A \cdot \frac{Q_0}{Q} \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \cdots (4) \end{aligned}$$

となる。ここで、 A は水面面積 (cm²)、 Q はサンプルガス体積流量 (ℓ/min)、 Q_0 は基準サンプルガス体積流量 (1.0 ℓ/min)、 T は水温 (K)、 T_0 は基準水温 (293 K)、 E_a はみかけの活性化エネルギー (J/mol)、 R_0 は一般ガス定数 (J/(mol·K)) である。 C_0 は基準サンプルガス体積流量および基準水温における単位面積あたりの NO₂ 損失率 (cm⁻²) であり、初期 NO₂ 濃度 $[\text{NO}_2]_0$ (ppm) の関数としてつぎの実験式から計算できる。

$$\begin{aligned} C_0 &= 6.88 \times 10^{-9} [\text{NO}_2]_0^2 + 3.35 \times 10^{-6} [\text{NO}_2]_0 \\ &+ 5.40 \times 10^{-4} \cdots \cdots (5) \end{aligned}$$

また、図 15 の直線の勾配から、式(4)中で用いる値として $E_a/R_0 = 3000$ (K) という値が求められる。図 6、7 および 15 には、式(4)および(5)によって計算された NO₂ 損失率の値を実線で示してある。全体としてよく測定値を再現していることがわかる。

4. 水への NO₂ 損失の計算例

初期 NO_x 濃度 $[NO_x]_0 = 100 \text{ ppm}$ および初期 NO₂ 濃度 $[NO_2]_0 = 20 \text{ ppm}$ のサンプルガスを例にとり、以下に水への NO₂ 損失の計算例を示す。このサンプルガスが体積流量 1.0 l/min で内径 8 mm 、長さ 1 m のアイスバス配管を通過するとし、アイスバス配管の面積の 20% が水で濡れているとする。このとき、式(4)および(5)に、 $[NO_2]_0 = 20 \text{ ppm}$ 、 $A = 50 \text{ cm}^2$ 、 $Q = 1.0 \text{ l/min}$ および $T = 273 \text{ K}$ を代入すると、NO₂ 損失率の上限値は $\Delta[NO_2]/[NO_2]_0 = 6.5\%$ と計算される。これは NO_x 濃度測定に対しては最大約 1.3 % の誤差を生じることになる。前に述べたように、凝縮水の pH の低下によって実際の NO₂ 損失率はここに示した上限値より小さくなることがあると考えられる。

5. 水への NO₂ 損失の低減法

以下には、本研究で得られた知見をもとにして、水への NO₂ 損失の影響が大きいと予測される場合にこれを低減する方法をまとめてみる。

- (1) サンプルガスと水の接触面積をなるべく小さくする。アイスバス配管にたまる凝縮水をひんばんに捨てる、凝縮水がメインの流路から下部へ流れ落ちるタイプの配管を用いる、などの対策が考えられる。
- (2) サンプルガスの体積流量をなるべく多くする。もし分析計の必要とする流量が小さければ、アイスバス通過後に一部のサンプルガスを捨てればよい。なお、体積流量一定のままでアイスバス部の通過流速を上げて滞留時間を短くしても効果は望めない。
- (3) 水分の除去をなるべく高い温度で行う。室温付近の温度の 1 段目の凝縮器で水分の大半を除去し、さらに 2 段目の氷水を用いた 0 °C のアイスバスで水分の除去を完全に 2 段式の凝縮器が有効であると考えられる。
- (4) サンプルガス中の初期 NO₂ 濃度が非常に高い場合は、あらかじめサンプルガスを希釈して初期 NO₂ 濃度を低下させておくことも検討されてよい。
- (5) アイスバス配管内をあらかじめ強酸性にしておくことも有効であると考えられる。

6. 結 論

- (1) アイスバス中の凝縮水への NO₂ の吸収により、測定される NO_x 濃度に大きな誤差を生じることがある。
- (2) 前置 NO₂-NO コンバータ方式は、NO₂ の水へ

の吸収による NO_x 濃度の測定誤差低減に有効である。

- (3) 水への吸収による NO₂ 損失率は、水面面積に比例し、サンプルガス体積流量に反比例し、滞留時間に依存しない。また、NO₂ 損失率は初期 NO₂ 濃度の上昇あるいは水温の低下によって上昇する。

- (4) 水への吸収による NO₂ 損失率の上限値は式(4)および(5)によって推定することができる。

有益な助言を下された株式会社アナテック・ヤナコの本田周一氏、および実験に協力された大竹洋一、前田高廣、山田基広、横山哲也、上沢裕明、大竹賢太郎、濱園智和、山宮久史、田宮知春、中島大幹、阿部如良、内藤洋司の諸氏(当時：拓殖大学工学部学生)に謝意を表す。

文 献

- (1) Lee, Y.-N. and Schwartz, S. E., *J. Phys. Chem.*, **85**(1981), 840-848.
- (2) Schwartz, S. E. and White, W. H., *Adv. Environ. Sci. Eng.*, **4**(1981), 1-45.
- (3) Cernansky, N. P., *Progr. Astronaut. Aeronaut.*, **53**(1977), 83-102.
- (4) Nizami, A. A., Recchiuti, R. A. and Cernansky, N. P., *Drexel Univ. Report*, 35 pp. (1982).
- (5) Evans, A. B., Pont, J. N., Moyeda, D. K. and England, G. C., *Spring Meeting of The Western States Section / The Combustion Institute*, Paper No. 40, 11 pp. (1993).
- (6) Johnson, G. M. and Smith, M. Y., *Combust. Sci. Technol.*, **19**(1978), 67-70.
- (7) Bromly, J. H., Barnes, F. J. and Johnston, R. C. R., *J. Inst. Energy*, **57**(1984), 411-415.
- (8) Traynor, G. W., Gorman, J. R., Apte, M. G., Dillworth, J. F. and White, P. D., *J. Air Pollution Control Assoc.*, **35**(1985), 231-237.
- (9) Hori, M., *Combust. Sci. Technol.*, **23**(1980), 131-133.
- (10) Haase, F. and Koehne, H., *Progr. Energ. Combust. Sci.*, **25**(1999), 305-337.
- (11) 川崎巳喜男、袴田信枝、古賀仁、今井八郎、第 36 回燃焼シンポジウム講演論文集、(1998)、791-793.
- (12) Buehler, K., *Werkst. Korros.*, **44**(1993), 289-294.
- (13) Hori, M. and Matsunaga, N., *Joint International Conference, Australia / New Zealand and Japanese Sections / The Combustion Institute*, (1989), 189-191.
- (14) L. ボーリング、増訂 一般化学、岩波書店、(1958)、404.
- (15) 国井大蔵、化学工学要論、養賢堂、(1979)、223.