

エチレンなどの炭化水素を添加したパルス放電脱硝特性の解析

学生員 楠 博敦* 学生員 茨木 広*

正員 伊藤 衡平** 正員 荒木 拓人*

正員 恩田 和夫*

Numerical Simulation of DeNO_x Performance by Repetitive Pulsed Discharge added by Hydrocarbon such as Ethylene

Hironobu Kusunoki*, Hiroshi Ibaraki*, Kohei Ito**, Takuto Araki*, Kazuo Onda*

Emission regulation is being tightened up recently to prevent expansion of air pollution. Economic and efficient technologies are desired to process NO_x generated in combustion of fossil fuel. One of the candidate technologies to process NO_x is the denitrification of flue gas by pulsed corona discharge, which has been demonstrated experimentally to have the high deNO_x performance. However, the optimization of operation conditions and the appropriate understanding of the deNO_x process are still remained not to be cleared. Therefore, we have simulated in this study the deNO_x process added by hydrocarbon such as ethylene to give its proper operation conditions and its main reaction paths to remove NO_x, following our previous study on ammonia addition. The simulated results show that the removal efficiency in a case of ethylene addition becomes lower than that in ammonia addition, but the deNO_x energy consumption rate becomes lower than the ammonia injection case. However, the ethylene injection leads to produce the pollutant of formaldehyde, which limits the allowable amount of injected ethylene. In a case of propylene injection its deNO_x performance is better than the ethylene addition case, because propylene reacts with OH radical more than ethylene to oxide NO_x. However, formaldehyde is also produced in propylene injection case, limiting the allowable amount of injected propylene.

キーワード：パルス放電，脱硝，エチレン添加，脱硝特性，脱硝電力消費率

Keywords：pulsed discharge, deNO_x, ethylene addition, NO_x removal efficiency, deNO_x energy consumption rate

1. はじめに

近年，大気環境汚染を抑制するため，排ガス規制が強化されつつある。このため，経済性に優れ，高性能な排ガス処理技術が求められている。特に，燃焼過程で生成するNO_xの効率的除去法の開発が望まれている。その技術の一つとして，パルス放電による脱硝法に期待が寄せられている。これは，パルス電圧を印加することにより非平衡プラズマを発生させ，放電電子の燃焼ガスとの衝突解離過程によりラジカルを生成し，ラジカルとNO_xを選択的に反応させる脱硝法である。現在，世界的に本方法の研究開発が進めら

れ，その高い脱硝性能が確認されている。今後更に，パルス放電脱硝法の実用化に向けて，ラジカル種の生成過程や添加物を含めたNO_xとの反応過程を正確に把握し，印加電圧やパルス幅などの運転条件を最適化し，脱硝特性を定量化できるようにしておくことが大切である。

これまで我々は，パルス一回分を数値解析して，第一報⁽¹⁾では電界の大きさやパルス幅の影響を，第二報⁽²⁾でガス組成やガス温度，圧力が脱硝性能に及ぼす影響を，第三報⁽³⁾では，より実際に即し，1000発にも及ぶ繰り返しパルス放電下における脱硝過程を数値解析し，アンモニアの添加効果や副生成物の発生について報告してきた。今回は，電力消費量を低減すると云うエチレン添加効果^(4,5)について繰り返しパルス放電下で数値解析を行った。エチレンを添加することにより電力消費量が低減することは実験的にも確認されている⁽⁵⁾。また，エチレンから生成されるO₂C₂H₄OHがNOをNO₂に酸化させる働きがあることも把握されつつある⁽⁴⁾。しかし，詳細な反応経路や副生成物などについては余り知ら

*豊橋技術科学大学 電気・電子工学系
〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
Dept. Electrical and Electronic Eng., Toyohashi Univ. Tech,
1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580
**九州大学 大学院 工学研究院 機械科学部門 熱工学講座
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1
Dept. Mechanical Eng. Science, Kyusyu Univ.
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

れていないので、本論文では、エチレンの添加効果や生成される副生成物、NO_xが除去される反応経路などをエチレン以外の炭化水素も含めて明らかにしたので報告する。

2. 数値解析方法

2.1 計算モデル パルス放電による脱硝過程は放電中に電子が加速・増殖し、燃焼排ガス成分のH₂OやN₂などと衝突し、OHやNなどのラジカルを素早く生成する電子衝突過程と、ラジカルとNO_xなどが比較的ゆっくりと反応する化学反応過程に大別できる。繰り返しパルス放電は電子衝突過程と、化学反応過程を交互に繰り返す。実際の放電反応器内では、電界は空間的に分布しながら時間変化するので、実際の放電脱硝過程は非一様に進展する。このような非一様性を考慮した解析モデルは現状では確立しておらず、計算負荷が膨大なものとなるので、本計算では燃焼排ガスは反応器内で濃度分布を持たず一様に流れ、方形波パルスに一樣に曝され、電子衝突、化学反応過程が空間的に一樣に進展すると仮定した。本解析では、放電反応器の断面内で速度や濃度の分布のない一樣なガスが流れ、繰り返しパルスを浴びながら、パルス印加中はラジカルが生成し窒素酸化物などと反応し、パルス停止後で次のパルスが印加されるまでは電子衝突によるラジカル生成は無いが、残ったラジカル反応などが進み脱硝過程が進むとして計算するので、燃焼ガスは流れに乗って、パルス印加中の時間変化計算とパルス停止後で次のパルスが印加されるまでの時間変化計算の繰り返しとして、その脱硝特性が計算される。このような仮定の元に、本研究はパルス放電脱硝過程の基本的な性能を把握することに努めた。

電子衝突過程における反応速度定数は、代表的なガス組成に対し、換算電界を変えてボルツマン方程式を別途解析し⁽⁶⁾、換算電界に依存する形で求めておいた。本研究の放電脱硝過程では、ガス組成は大きく変化しないので、電子衝突による反応速度定数は単に換算電界だけに依存するとして、良く近似できる⁽⁷⁾。燃焼排ガスを構成する元素から脱硝反応に関係すると思われる化学種を169種選び、これら化学種の電子衝突と化学反応の過程を合わせて1543式を考慮した⁽⁷⁾。電子衝突過程の速度定数を求める時必要となる衝突断面積は文献⁽⁸⁾などを、化学反応過程の速度定数は主にNIST⁽⁹⁾と文献^(10, 11)を引用した。

2.2 数値計算法 1543個の反応式を使って、各化学種濃度の時間変化を安定に計算するために、半陰解法を利用した。また、タイムステップ*t*の大きさは可変とし、*t*当りの各化学種濃度の変化割合を0.01以下となるようにすることで、計算精度を保って計算時間を短縮した。このような可変タイムステップを用い、パルス印加中に素早く進む電子衝突過程による反応式群と、パルスとパルスの間に比較的ゆっくりと進行する化学反応過程による反応式群を効率良く計算した。

2.3 本計算の実験との比較 使用する計算モデルや、電子衝突断面積、反応速度定数などの物性データが適切であるかを確認するために、報告されている実験結果と、

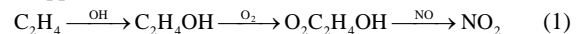
本数値計算結果を比較した。

Amirov⁽¹²⁾によるメタン燃焼排ガスの実験では、ガス組成はN₂:O₂:CO₂:H₂O:NO=71:0.5:9.5:19:0.0165%、温度は290K、圧力は0.1013MPa、パルス幅は100ns、繰り返し周波数は1.1kHz、繰り返し数は14300である。この実験の電極構造は同軸円筒型で、コロナ電界は分布しているので、どの場所での電界を計算に使う代表電界とするかは注意を要する。ここでは、放電化学でしばしば利用される方法⁽³⁾、すなわち、実験の消費電力量に合わせる方法を採用し、電界を151Tdとした。この条件で計算したNO+NO₂濃度低下は66ppmとなった。一方、実験では52ppmの低下であるので、両者はほぼ一致した。

Niessen⁽¹³⁾らのエチレン添加におけるパリア放電によるNO_x除去実験とも比較した。実験条件にあわせて、ガス組成はN₂:O₂:H₂O:NO:NO₂:C₂H₄=77:13:10:0.043:0.007:0.2%、温度は373K、圧力は0.1013MPa、パルス幅は10ns、繰り返し周波数は1150Hz、繰り返し数は336、換算電界は160Tdを計算条件とした。実験によるNO濃度低下は270ppmに対し、計算は200ppmとなり、やや若干小さい計算結果となった。

以上の二つの実験と計算の比較はほぼ一致するので、使用する物性データや計算モデルは限られたものではあるが、本解析は実際のパルス放電脱硝特性を良く解明するものと考えられる。

2.4 計算条件 石油火力発電所の燃焼排ガスを想定して、ガスの初期状態を、N₂:O₂:CO₂:H₂O:Ar:NO=71:1:15:12:1:0.03%⁽¹⁴⁾、温度：T=373K、圧力：P=0.101MPaとした。初期の電子濃度は宇宙線により大気中にもごく僅か電子が存在すると仮定し、10⁹個/m³とした⁽¹⁵⁾。換算電界は、Arも考慮し、第三報よりも若干低い、176Td(35kV/cmの電界に対応)とし、パルス幅は第三報と同様に22nsとした。この代表換算電界における反応速度定数は付録として後に添付する。繰り返し周波数は実験的に多く報告されている100Hzとした。エチレンの添加量はパラメータとして0~15000ppmまで変えた。エチレンを添加すると



によりNOがNO₂に酸化される。このため、エチレン添加量はNOと当量で良いと考えられる。しかし、パルス放電脱硝ではNラジカルが生成され、NOと反応しN₂に還元する反応経路があるので、エチレンをNOと当量添加をしなくてよいことが推測される。

燃焼排ガスは放電パルスに繰り返し曝されると、ジュール加熱によりガス温度は上昇する。しかし、その上昇は数10程度と見積もられ、この程度の温度上昇であれば脱硝過程に与える変化は少なかったため、ガス温度は一定の結果のみを以下では示す。なお、ガス圧力は一定とする。

2.5 脱硝性能の評価指標 本研究では脱硝性能を脱硝率と脱硝電力消費率によって第三報と同様に評価する。この評価では、単に初期NOの減少のみならず、繰り返し放電中に発生、蓄積するN₂OなどN_xO_y全部の増減を考慮した。また、脱硝過程において酸化と還元による除去の割合を示す指標として、酸化除去率と還元除去率を用いた。

脱硝率は初期 NO 濃度を基準に、 N_xO_y 全体の濃度の増減として定義する。繰り返しパルス放電では、パルス毎に脱硝率が変化するので、パルス i 番目の脱硝率は、

$$\eta_i^{rem} = \frac{(i-1)\text{番目での}[N_xO_y] - i\text{番目での}[N_xO_y]}{\text{初期の}[NO]} \dots (2)$$

と定義する。[M]は M 化学種の濃度を表す。パルス N 番目までの脱硝率は、式(2)を使って次式となる。

$$\eta_N^{rem} = \sum_{i=1}^N \eta_i^{rem} \dots (3)$$

脱硝電力消費率は N_xO_y 一分子を除去するのに要する放電エネルギーと定義する。パルス i 番目の脱硝電力消費率は i 番目の放電消費量 Q_i を使って、

$$\varepsilon_i^{con} = \frac{Q_i}{\text{初期の}[NO] \times \eta_i^{rem}} \dots (4)$$

と定義する。パルス N 番目までの脱硝電力消費率は次式となる。

$$\varepsilon_N^{con} = \frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{\text{初期の}[NO] \times \eta_N^{rem}} \dots (5)$$

なお Q_i は電子濃度やドリフト速度、電界を乗じ、パルス幅で積分して第三報と同様に求めた。電子のドリフト速度は <2.1>節で述べた電子衝突過程の反応速度定数と同様、予めボルツマン方程式を解いておき⁽⁶⁾、換算電界の関数として与えた。

酸化除去率 η_N^{oxy} と還元除去率 η_N^{red} の定義を式(6)と式(7)に示す。

$$\eta_N^{oxy} = \frac{oxy_N_xO_y}{\text{初期の}[NO] \times \eta_N^{rem} + pro_N_xO_y} \dots (6)$$

$$\eta_N^{red} = \frac{red_N_xO_y}{\text{初期の}[NO] \times \eta_N^{rem} + pro_N_xO_y} \dots (7)$$

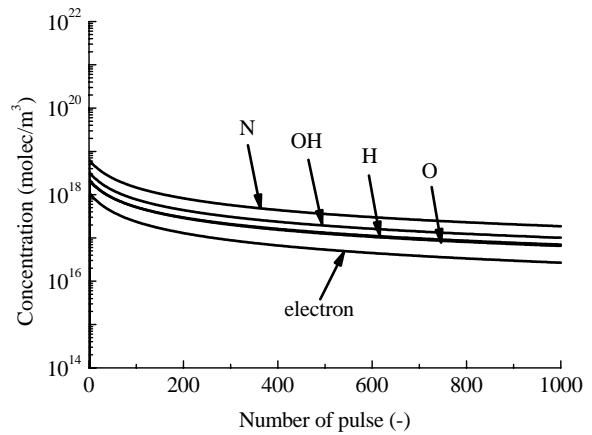
ここで、 $red_N_xO_y$ 、 $oxy_N_xO_y$ と $pro_N_xO_y$ はパルス N 番目までに還元除去される $[N_xO_y]$ 、酸化除去される $[N_xO_y]$ と、生成される $[N_xO_y]$ である。酸化還元の定義は電気陰性度に基づいて決定した⁽¹⁶⁾。

3. 解析結果と考察

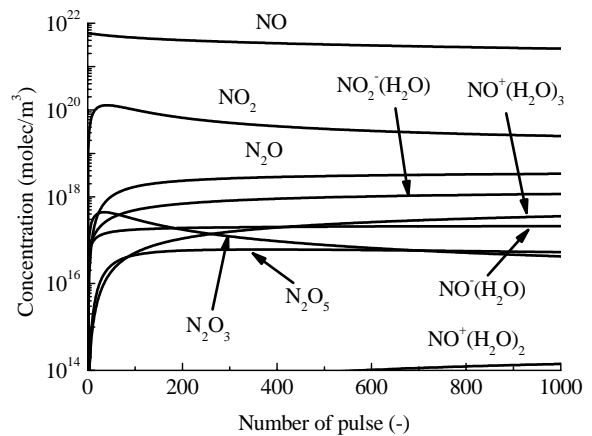
3.1 エチレンを添加した計算結果

エチレンを 300ppm 添加した場合、パルス印加中の最大化学種濃度は図 1 に示すように繰り返しパルス毎に変化する。エチレンを添加した場合、図 1(a)の電子やラジカル濃度は、エチレンを添加しない場合と同様に、繰り返しパルス毎に減少する。これは副生成物として $H_3O^+(H_2O)_2$ がパルス毎に蓄積し、生成する電子を消費するためである⁽³⁾。このために電子衝突で生成されるラジカル濃度も減少する。

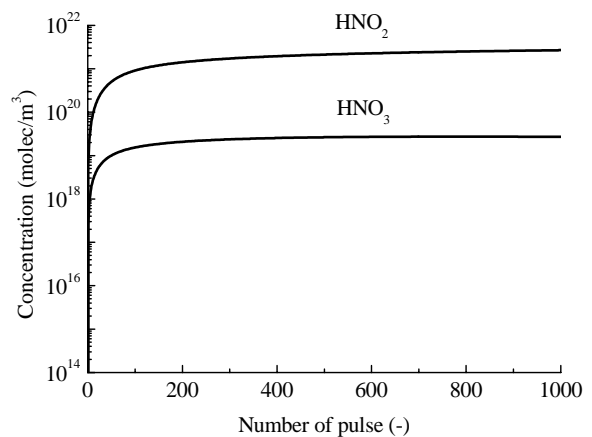
図 1(b)の N_xO_y 濃度のパルス変化で、図 1(a)ラジカル濃度が減少するために、NO も緩やかに減少する。第三報に示した、アンモニア添加の場合と比べて、NO の減少は緩やかである。しかし、温室ガスである N_2O の発生はアンモニア添加よりも少ない。これは、アンモニア添加時では NH_2 が多



(a) Electron and radical concentrations



(b) N_xO_y concentrations



(c) Nitric and nitrous acid concentrations

図 1 エチレン 300ppm 添加時における化学種濃度のパルス変化

Fig.1. Concentration change of important chemical species with repetitive pulses in case for ethylene injection of 300ppm

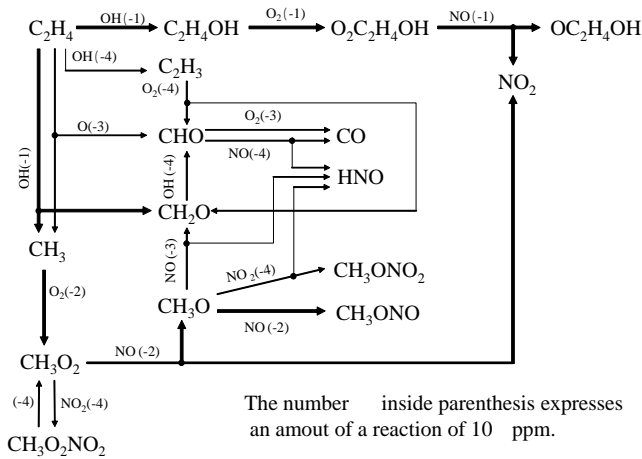
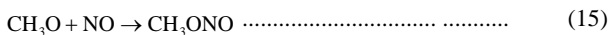
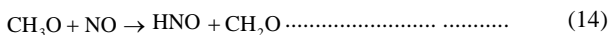
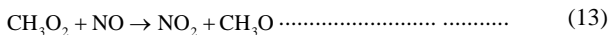
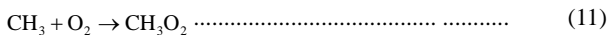
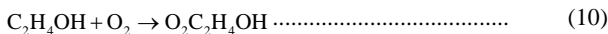
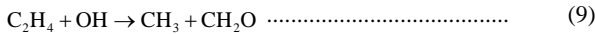
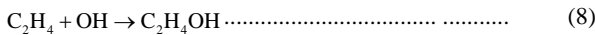


図2 エチレン(300ppm)添加時の主要反応経路図

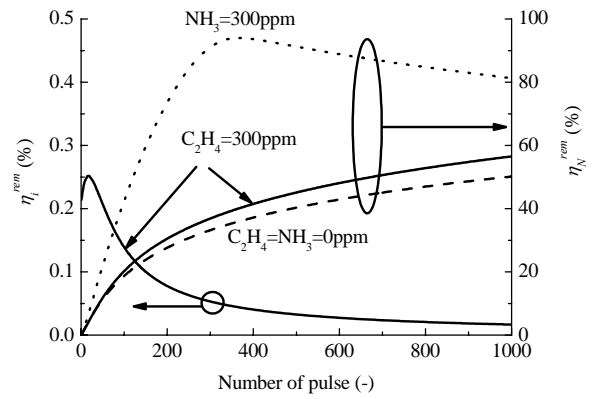
Fig.2 Main reaction paths for C₂H₄(300ppm) addition between 10th and 11th pulse

く発生するが、エチレン添加時は NH₂ が余り生成しないためである⁽³⁾。

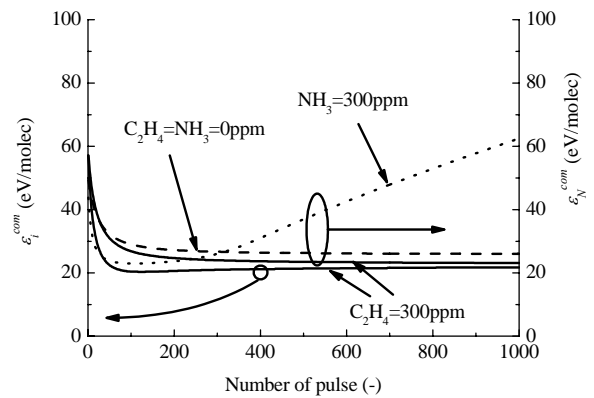
図1(c)に示すようにエチレンを添加した場合、硝酸や亜硝酸の濃度が無添加の場合より僅かに高く、N_xO_yの除去が促進された。硝酸や亜硝酸がエチレンを添加しない場合より高いのは、図2のエチレンの主要反応経路図に示すように



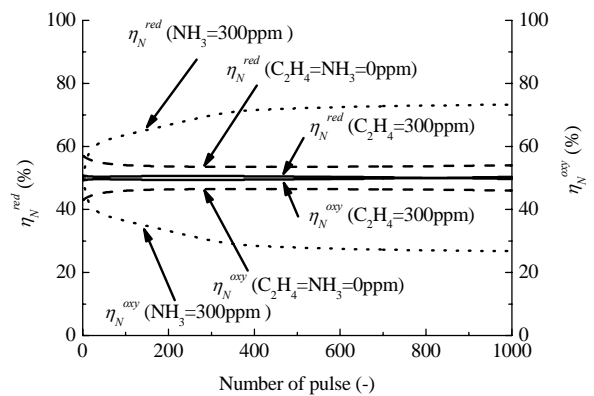
の反応により NO が NO₂ に酸化させる経路ができ、NO₂ から硝酸や亜硝酸になる量が増えたためである。次に、図3に脱硝率 η_i^{rem} , η_N^{rem} , 脱硝電力消費率 ε_i^{com} , ε_N^{com} と酸化・還元除去率 η_N^{oxy} , η_N^{red} のエチレン 300ppm を添加したときとしない時としない時の変化を示す。エチレンを添加した時は、添加しない時より、脱硝率 η_N^{rem} が図3(a)に示すように約6.5%改善される。アンモニアを300ppm添加した時のようにパルス数300回で脱硝率に最大が表れる⁽³⁾ことは無かった。これはエチレンがアンモニアのように直接 N_xO_y を除去するような脱硝経路が無いためである。しかし、図3(b)に示すようにエチレン添加時の脱硝電力消費率は、何も添加しない場合とアンモニアを添加した場合に比べて、低くなる領域が存在する。これは、エチレンを添加しない時と同様に H₃O⁺(H₂O)₂ により電子が消費されるため、消費電力量 Q_i が



(a) Change of N_xO_y removal efficiencies η_i^{rem} , η_N^{rem}



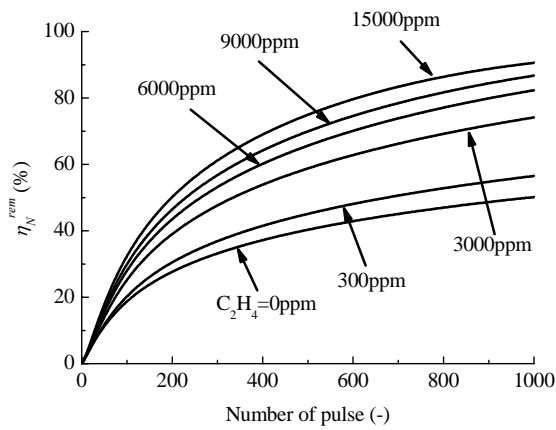
(b) Energy consumptions ε_i^{com} , ε_N^{com}



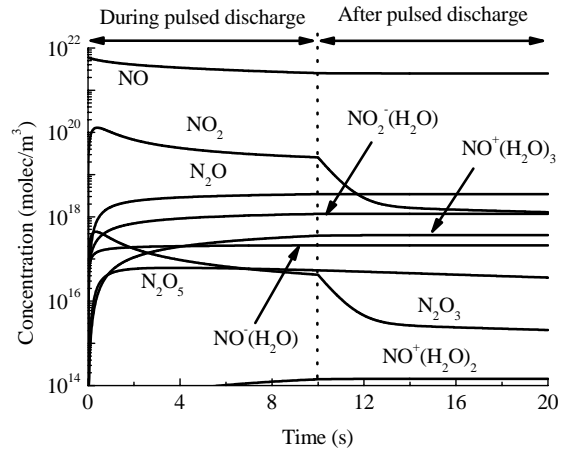
(c) Oxidation-reduction removal rate η_N^{red} , η_N^{oxy}

図3 エチレン(300ppm)と無添加による添加による脱硝性能の変化

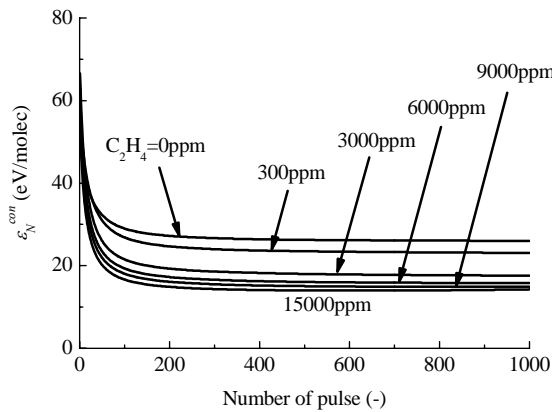
Fig.3 Change of denitrification performances by ethylene injection of 300ppm



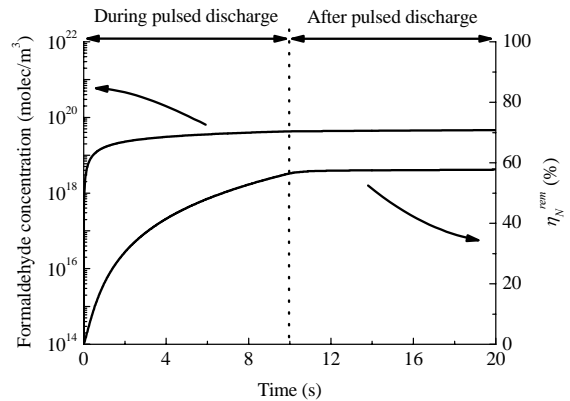
(a) N_xO_y removal efficiency η_N^{rem}



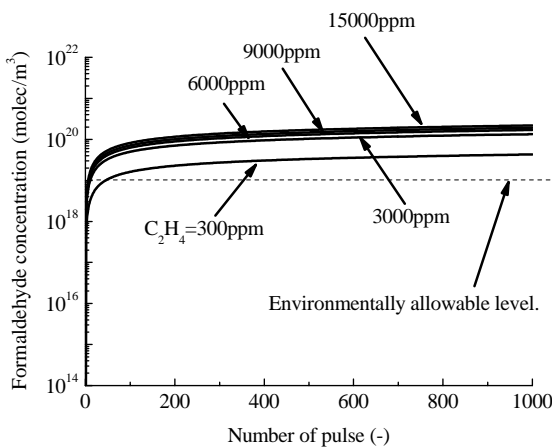
(a) N_xO_y concentrations



(b) Energy consumption rate ϵ_N^{com}



(b) Formaldehyde concentration and N_xO_y removal efficiency η_N^{rem}



(c) Formaldehyde concentration

図4 エチレン添加量を増やした脱硝性能とホルムアルデヒド濃度

Fig.4 Change of denitrification performance and formaldehyde concentration by pulse number in case for increasing ethylene concentration

図5 エチレンを300ppm添加したパルス放電中と後の N_xO_y やホルムアルデヒド濃度の経時変化

Fig.5 Change of concentrations of N_xO_y and formaldehyde during and after pulsed discharge

低くなり、エチレンを添加しない時より脱硝率が高くなるからである。次に図3(c)に脱硝過程における酸化と還元除去率を示す。何も添加しない場合は、還元率のほうが酸化率より約10%程度高いが、エチレン添加は酸化反応を増やすため、酸化・還元除去率はほぼ同程度に近づく。しかし、アンモニアを添加した時は、還元除去率が大きい。これは、アンモニアから生成される NH_2 がNOを N_2 や N_2H に還元除去するためである⁽³⁾。

3・2 エチレン添加量を変化させた計算結果

エチレンを添加したパルス放電脱硝で、アンモニアを添加した時と同程度の脱硝率を得るには、前節に示したようにエチレンの添加量を増やす必要がある。図4にエチレン添加量を増やした結果を示す。エチレン添加量を増やすと、脱硝性能が改善されることが図4(a), (b)より確認できる。

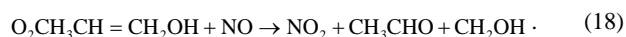
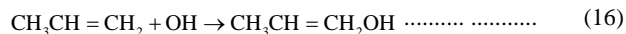
しかし、エチレンを 15000ppm も添加しても脱硝率は 90% と、アンモニアを 100ppm 添加して 90%の脱硝率が得られるのとは比べて、添加量が多すぎる。また、図 4(c)に示すように、エチレン添加量を増やすと副生成物であるホルムアルデヒド (CH₂O) も増えてしまう。このホルムアルデヒドの許容濃度⁽¹⁷⁾は 0.5ppm であり、エチレン添加量を 300ppm 添加しても、許容濃度の 5 倍近く排出されている。

ところで、実際の排ガスはパルス放電終了後、何秒か経って大気に放出されるので、エチレンを 300ppm 添加した排ガスに 1000 回パルス放電した後、10 秒間流れ続ける時、ホルムアルデヒドが低下するかどうかを、パルスのない反応の時間変化を計算し、検討した。図 5 にパルス放電後 10 秒間の N_xO_y とホルムアルデヒドの濃度を示す。図 5(a)の N_xO_y 濃度変化では、NO₂ や N₂O₃ が減少するのが分かる。これは、NO₂ が NO と反応し N₂O₃ に、N₂O₃ は H₂O と反応し 2NH₂O になるためである。それに対して、ホルムアルデヒドは 10 秒間流し続けても、濃度は低下しなかった。これは図 2 に示したようにホルムアルデヒドは排ガスの中で安定化学種であるため、OH ラジカルなど酸化力が強い化学種としか反応しないためである。

このようにエチレンの添加は電力消費量を改善するには有効であるが、副生成物であるホルムアルデヒドを除去する装置が追加的に必要となってしまう。そこで、他のエチレン以外の炭化水素を添加した時、脱硝性能やホルムアルデヒドなどの副生成物の発生を計算で検討してみた。

3.3 エチレン以外の炭化水素の添加効果

エチレン以外に、メタン、アセチレン、エタン、プロピレン、プロパン、2-ブテン、メタノールの添加効果について計算した。これらはエチレンと同様に NO を NO₂ へ酸化する経路を増やすと推測される。しかし、メタン、2-ブテンは脱硝性能に影響が無かったので、ここでは省略する。図 6 にそれぞれを 300ppm 添加した時の脱硝性能とホルムアルデヒドの排出濃度を示す。どの添加剤においても副生成物であるホルムアルデヒドが生成することが分かる。脱硝性能はプロピレンが最も高く、エチレンよりも改善される。これは、エチレンよりも NO から NO₂ への酸化経路が大きいためである。図 7 にプロピレンの主要反応経路図を示す。プロピレンを添加した場合は、エチレンの式(8)、(10)、(12)と同じような以下の反応が進む。



特に脱硝率が改善された理由は、OH ラジカルがエチレンよりもプロピレンと反応し易く⁽¹⁸⁾、CH₃CH=CH₂OH が多く生成され、式(17)と式(18)の反応を経由して、NO₂ からの脱硝量がエチレンを添加した場合よりも多いためである。このように、ホルムアルデヒドの除去装置を付けて炭化水素を添加する放電脱硝を行うならば、プロピレン添加が最も高

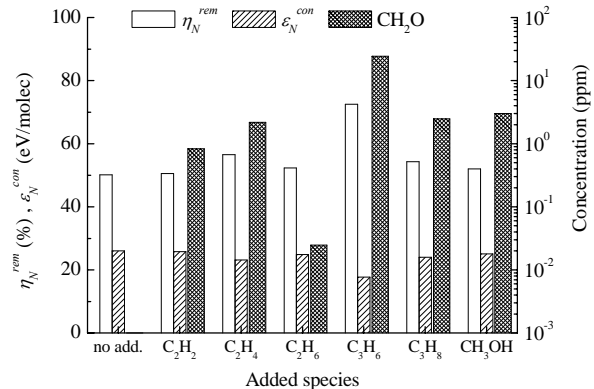
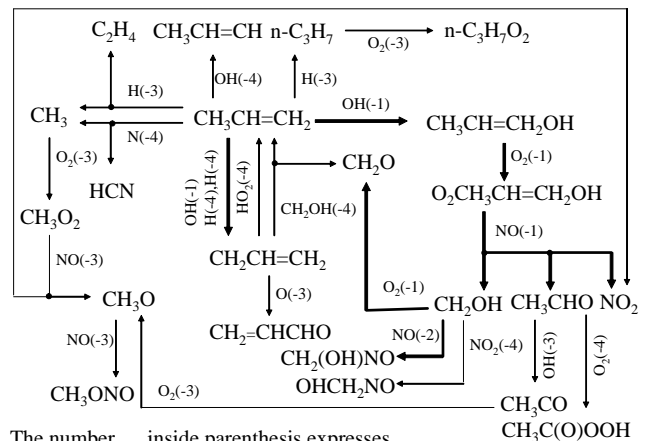


図 6 エチレンなどの炭化水素を添加した時の脱硝性能やホルムアルデヒド濃度の比較

Fig.6 Comparison of denitrification performance and formaldehyde concentration for various kinds of hydrocarbon



The number inside parenthesis expresses an amount of a reaction of 10 ppm.

図 7 プロピレン(300ppm)添加時の主要反応経路図

Fig.7 Main reaction paths for CH₃CH=CH₂(300ppm) addition between 10th and 11th pulse

性能となることが分かった。

4. まとめ

電子衝突、化学反応過程を合わせて 1543 個の速度式と 169 種の化学種を考慮して、繰り返しパルス放電脱硝法の性能を数値解析した。換算電界：176Td、パルス幅 22ns、繰り返しパルス周波数：100Hz、繰り返し数：1000 回を代表条件に、エチレンなどの炭化水素の種類や添加量を変えて脱硝性能を計算し、以下のことが得られた。

(1) エチレンを添加した場合、同量のアンモニアを添加した場合よりも脱硝率は低いですが、脱硝電力消費率はアンモニア添加や添加剤無しの場合よりも電子濃度が低く脱硝できるため、低電力で脱硝できる領域が存在する。このため、エチレンは電力消費量を低減させる添加剤として有効であることが分かった。

(2) 脱硝率を 90% 以上にするにはエチレン添加量を 1500ppm 以上にする必要があり、添加コストが増える。また、副産物としてホルムアルデヒドが発生し、繰り返しパルス放電を止めガスを 10 秒間流しても、濃度は下らない。エチレン等の炭化水素の添加は NO_x 除去に対して工業的な魅力は少ないことが分かった。

(3) エチレン以外の炭化水素を添加したところ、プロピレンを添加した場合のみ、エチレン添加による脱硝性能を上回ることができた。これは、プロピレンがエチレンよりも OH ラジカルと反応し易いためである。

(平成 16 年 2 月 23 日受付, 平成 16 年 8 月 10 日再受付)

文 献

- (1) K.Ito, K.Hagiwara, H.Nakaura, K.Onda, and H.Tanaka : "Numerical Analysis of Effects of Electric Field and Pulse Duration on Discharge DeNO_x Performance", Trans. IEE. Jpn., Vol.120-A, pp.979-986(2000)
伊藤衛平・萩原勝幸・中浦裕之・恩田和夫・田中秀和 : 「電界とパルス幅が放電脱硝性能に与える効果の数値解析」, 電気学会論文誌, Vol.120-A, pp.979-986(2000)
- (2) K.Ito, K.Hagiwara, H.Nakaura, K.Onda, and H.Tanaka : "Effects of Exhaust Gas Composition, Temperature and Pressure on Discharge DeNO_x Performance by Numerical Analysis", Trans. IEE Jpn., Vol.122-B, pp.216-222(2002)
伊藤衛平・萩原勝幸・中浦裕之・恩田和夫・田中秀和 : 「排ガス組成, 温度, 圧力が放電脱硝性能に及ぼす効果の数値解析」, 電気学会論文誌, Vol.122-B, pp.216-222(2002)
- (3) H.Kusunoki, K.Ito, and K.Onda : "Numerical Analysis of Repetitive Pulsed-discharge DeNO_x Process with Ammonia Injection", Trans. IEE Jpn., Vol.123-B, pp.1546-1553(2003)
楠博敦・伊藤衛平・恩田和夫 : 「アンモニアを添加した繰り返しパルス放電脱硝過程の数値解析」, 電気学会論文誌, Vol.123-B, pp.1546-1553(2003)
- (4) I.Orlandini and U.Riedel : "Chemical Kinetics of NO removal by pulsed corona discharges", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.33, pp.2467-2474(2000)
- (5) A.Mizuno, A.Chakrabarti, and K.Okazaki, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Part B (edited by B.M.Penetrante and S.E.Schultheis, Springer, Berlin 1993), p.165
- (6) <http://www.sni.net/kinema/>, (1999)
- (7) J.J.Lowke and R.Morrow : "Theoretical Analysis of Removal of Oxide of Sulfur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.23, No.4, pp.661-671(1995)
- (8) JILA Information Center Report, No.13, 26, 28, Univ. Colorado, (1985)
- (9) "NIST Chemical Kinetics Data Base Ver 6.01", (1994)
- (10) H.Matzing : "Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons", Adv. Chem. Phys., Vol.80, pp.315-402(1991)
- (11) J.I.Delcroix : "Gas Phase Chemical Physics Data Base", Elsevier, (1987)
- (12) R.H.Amirov, E.I.Asinovskiy, I.S.Samoilov and A.V.Shepelin, : "Oxidation Characteristics of Nitrogen Monoxide by Nanosecond Pulse Corona Discharges in a Methane Combustion Fuel gas", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.2, pp.289-295, (1993)
- (13) W. Niessen, O. Wolf, R. Schruft and M. Neiger : "The influence of ethane on the conversion of NO_x in a dielectric barrier discharge", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.31, pp542-550 (1998)
- (14) I.Gallimberti : "Impulse Corona Simulation for Flue Gas Treatment", Pure & Appl. Chem, Vol.60, No.5, pp.663-674(1988)
- (15) J.M.Meek and J.D.Craggs : "Electrical Breakdown of Gases", John Wiley & Sons, (1978)
- (16) 久保亮五・長倉三郎・井口洋夫・江沢洋 : 岩波理化学辞典 第 4 版, 岩波書店(1987)
- (17) 国立医薬品食品衛生研究所 <http://www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran1/formalde.html>
- (18) Y. S. Mok, I. Nam : "Removal of Nitric Oxide in a Pulsed Corona Discharge Reactor", Chem. Eng. Technol. Vol.22, pp527-532 (1999)

付録 2・4 節に示した代表的条件で、電子エネルギーに対するボルツマン方程式を数値計算し、得られた電子エネルギー分布関数と電子衝突断面積から反応速度定数を求めた。換算電界を変えてボルツマン方程式を数値計算し、換算電界の関数として、電子衝突反応の速度定数を整理した。以下のリストでは、本計算の代表換算電界 176Td における反応速度定数 k [cm⁶/s]、 k^* [cm⁹/s]を示す。

- (1) N₂ + e → N₂r + e $k=6.75 \times 10^{-9}$
- (2) N₂ + e → N₂v1 + e $k=3.81 \times 10^{-9}$
- (3) N₂ + e → N₂A + e $k=3.22 \times 10^{-10}$
- (4) N₂ + e → N₂a + e $k=2.70 \times 10^{-10}$
- (5) N₂ + e → N₂⁺ + 2e $k=3.97 \times 10^{-11}$
- (6) N₂ + e → N + N + e $k=1.92 \times 10^{-10}$
- (7) N + e → N⁺ + 2e $k=9.99 \times 10^{-11}$
- (8) N₂a + e → N₂⁺ + 2e $k=1.64 \times 10^{-9}$
- (9) N₂A + e → N₂⁺ + 2e $k=3.97 \times 10^{-10}$
- (10) O₂ + e → O₂r + e $k=1.71 \times 10^{-11}$
- (11) O₂ + e → O₂v1 + e $k=7.19 \times 10^{-11}$
- (12) O₂ + e → O₂⁺ + 2e $k=1.21 \times 10^{-10}$
- (13) O₂ + e → O₂a1D + e $k=6.69 \times 10^{-10}$
- (14) O₂ + e → O₂B1S + e $k=1.55 \times 10^{-10}$
- (15) O₂ + e → O + O + e $k=4.64 \times 10^{-9}$
- (16) O₂ + e → O⁻ + O $k=3.73 \times 10^{-11}$
- (17) O₂ + e + M → O₂⁻ + M $k^*=6.52 \times 10^{-36}$
- (18) O₂ + e → O₂⁺ + 2e $k=9.70 \times 10^{-11}$
- (19) O + e → O1D + e $k=2.09 \times 10^{-9}$
- (20) O + e → O1S + e $k=1.41 \times 10^{-10}$
- (21) O₂a1D + e → O + O + e $k=9.86 \times 10^{-10}$
- (22) O₂a1D + e → O₂⁺ + 2e $k=3.84 \times 10^{-10}$
- (23) O₂B1S + e → O + O + e $k=9.86 \times 10^{-10}$
- (24) O₂B1S + e → O₂⁺ + 2e $k=4.23 \times 10^{-10}$
- (25) N₂O + e → N₂ + O⁻ $k=1.46 \times 10^{-10}$
- (26) O₃ + e → O₃⁺ + 2e $k=2.05 \times 10^{-11}$
- (27) H₂O + e → H₂Ov1 + e $k=5.23 \times 10^{-9}$
- (28) H₂O + e → H + OH + e $k=6.24 \times 10^{-10}$
- (29) H₂O + e → O1D + H₂ + e $k=3.01 \times 10^{-11}$
- (30) H₂O + e → H₂O⁺ + 2e $k=4.52 \times 10^{-11}$
- (31) H₂O + e → OH⁻ + H $k=3.32 \times 10^{-12}$
- (32) H₂O + e → H⁻ + OH $k=9.05 \times 10^{-11}$
- (33) H₂O + e → H₂ + O⁻ $k=1.30 \times 10^{-11}$
- (34) CO₂ + e → CO₂v1 + e $k=7.34 \times 10^{-9}$
- (35) CO₂ + e → CO₂⁺ + 2e $k=1.27 \times 10^{-10}$
- (36) CO₂ + e → CO + O⁻ $k=5.94 \times 10^{-12}$
- (37) Ar + e → Ar⁺ + 2e $k=8.05 \times 10^{-10}$

楠 博 敦 (学生員) 1979年7月24日生まれ。2002年3月豊橋技術科学大学工学部電気・電子工学課程卒業。同年4月同大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程に入学。2005年3月同大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修了。主として、放電脱硝解析と固体高分子膜を用いたオゾン水生成に関する研究に従事。



茨 木 広 (学生員) 1978年9月24日生まれ。2003年3月神戸市立工業高等専門学校専攻科電気電子工学専攻修了。同年4月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程入学、現在に至る。主として、放電脱硝実験および解析に関する研究に従事。



伊 藤 衡 平 (正員) 1966年4月26日生まれ。96年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年4月豊橋技術科学大学助手(電気電子工学系)。2003年7月九州大学大学院工学研究科機械科学部門助教授。主として、放電脱硝、燃料電池、マイクロ熱工学の研究に従事。電気学会、応用物理学会、電気化学学会、機械学会、電熱学会会員。工学博士。



荒 木 拓 人 (正員) 1975年5月2日生まれ。2003年3月京都大学大学院工学研究科博士課程修了。2004年1月豊橋技術科学大学助手(電気電子工学系)。主として、燃料電池、水電解、二次電池、放電脱硝の研究に従事。電気化学会、機械学会、伝熱学会会員。工学博士。



恩 田 和 夫 (正員) 1941年6月20日生まれ。66年3月東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年10月電子技術総合研究所入所。95年9月豊橋技術科学大学教授(電気電子工学系)。主として、燃料電池、水電解、二次電池、放電脱硝の研究に従事。電気化学会、応用物理学会、日本機械学会、エネルギー・資源学会会員。工学博士。

