拡散燃焼における NO_x の生成に関する研究 (I)

—— NO_x 生成に及ぼす燃焼条件の影響——

—昭和48年9月7日受理—

早稲田大学理工学部 永田勝也・望月正彦*

1. まえがき

固定燃焼装置における窒素酸化物 (NO_x) 問題は、 NO_2 環境基準の告示につづく NO_x 排出基準の設定により新局面を迎えようとしている。

今回の規制対象に挙げられた燃焼施設は、ボイラー、金属加熱炉、石油・石油化学加熱炉であるが、規制対象規模はボイラー新設4万 Nm^3/hr 、既設10万 Nm^3/hr というようになかなり大型のものに限られている。環境庁では、これらの規制基準値は現在の NO_x 抑制技術を最大限に適用して達成できる線である（筆者には異論があるが）として、各自治体に乗せ規制の禁止を通達している。しかしながら、環境庁 NO_x 排出規制検討委員会中間報告にも述べられているように、環境基準 (NO_2 ; 0.02 ppm) 達成のためには、汚染の現状および工業の成長率を考慮すると現在の 1/6.3~1/10 に排出量を低減する必要がある、削減率25%と見積られる今回の規制では、まだまだ不十分である。環境基準達成に最大限許される期間は8年であり、その間に小型ボイラー、各種工業炉も含めた諸施設に、より厳しい規制が敷かれることは必至であろう。

NO_x はその生成経路から Thermal NO_x と Fuel NO_x に分けられる。Thermal NO_x は空気中の N_2 が高温状態で酸化して生じるものであり、一方 Fuel NO_x は燃料中の N 化合物が空気中の酸素と反応して生成するものである。これまで問題にされてきたのは主として Thermal NO_x であるが、最近では排出量中に占める Fuel NO_x の割合がかなりのものになることが判明して、その方面の研究もかなり行なわれるようになってきた。

ここでは Thermal NO_x をとり上げ、第1報では拡散燃焼での NO_x 生成に及ぼす燃焼条件の影響、特に空気比、燃焼域における燃料と空気の混合特性、燃

焼用空気の予熱の影響について調べたり。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置のフローシートを示す。燃料には純プロパンを用いている。燃焼器の詳細を示したのが Fig. 2 である。燃料は噴射角 90 deg, 0.8 mm ϕ の細孔を12個もつノズルから噴出され、一方、燃焼用空気は風箱内で整流され、一様流速となって燃焼室に送入される。燃焼用空気流入速度の一様性は熱線流速計で確認した。

燃焼室は内径 100 mm ϕ 、長さ 1700 mm のステンレス製で、両側面に合計10対の測定孔がつけられている。さらに燃焼室の最上端絞り部にも一対の測定孔があり、平均的な燃焼ガス組成や NO_x 濃度の計測に用いている。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

* 現 千代田化工建設株式会社

Fig. 2 Combustor details

燃焼用空気導入管路の途中には、 400°C まで加熱できる電熱式の空気予熱器を設け、燃焼用空気温度の上昇による影響についても調べた。

燃料あるいは燃焼用空気に窒素 (N_2)、二酸化炭素 (CO_2)、アルゴン (A) などのガスが予混合できるようになっている。燃焼用空気へ予混合した場合には排ガス循環をモデル化した実験となる。また燃料には以上のガスの他、空気も予混合できる。これら希釈物の混入によって燃料流の噴出速度を変え、燃料と空気の混合特性の NO_x 生成に対する影響を調べることができる。

またバーナーから 400mm の位置の測定孔には空気送入装置をとりつけ、二段燃焼の効果を調べた。排ガス循環と二段燃焼のモデル化実験については、第二報で詳述する。

測定孔においては、燃焼ガス組成および NO_x 濃度の測定を行なった。燃焼ガス組成の分析には、ガスクロマトグラフを用いた。無機成分は TCD (熱伝導度セルディテクタ) で定量し、有機成分については FID (水素炎イオン化ディテクタ) で各種炭化水素ごとに濃度を計測した。実験結果において示してある空気比は最上端絞り部の燃焼ガス分析結果から求めたものであり、オリフィスによる各流量の計測から得られる値と非常に良く一致する。なお、燃料あるいは空気に希釈物を予混合する場合には予混合前の値を空気比とし

て示す。

NO_x 濃度は JIS に準拠し、ナフチルエチレンジアミン法で測定を行なっている。ただし、ここでは NO の酸化に純酸素を用いており、空気使用の JIS とこの点だけが違っている (最近、 NO_x 計測の JIS の改訂が行なわれているが、そこでは本実験の場合と同様、酸素酸化がとり上げられるようである)。

なお、実験はすべて燃料流量 0.5 kg/hr で行ない、特にことわらないかぎり空気比は 1.2 である。

3. NO_x 生成に対する燃焼条件の影響

Thermal NO_x の生成に対して影響を及ぼす因子は次のように分けて考えることができる。

直接因子	間接因子
<ul style="list-style-type: none"> ・ 燃焼温度 ・ 燃焼域での O_2, N_2 濃度 ・ 高温域での滞留時間 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 空気比 ・ 燃焼用空気の前熱度 ・ 燃料と空気の混合特性 ・ 燃焼ガス冷却速度 ・ 燃焼室熱負荷 ・ 燃料の種類

間接因子は、いわゆる燃焼条件であり、通常、われわれはこれらを変化させることによって直接因子をコントロールし、 NO_x の低減をはかろうとする。この意味から考えれば、低減対策である排ガス循環、二段燃焼あるいは Off-stoichiometric combustion も間接因子の範ちゅうに入る。

そこでここでは、これら間接因子の影響について考察してみる。

3.1 空気比

Fig. 3 は、燃料中に空気を予混合することによって、燃焼域での燃料と空気の混合特性を変化させた場合の NO_x 量と空気比の関係を示したものである。 NO_x

Fig. 3 Relation between excess air factor and NO_x emission

量は換算濃度で示してあるが、これは過剰空気による燃焼ガスの希釈を補正するためのものであって、次式に示すように実測濃度を空気比 1.0、すなわち理論乾き燃焼ガス量に対する濃度にひき直したものである。 N_2 , CO_2 , A 混入の場合にも同様な補正を行なって換算濃度を求めている。

$$[NO_x]_c = \frac{G'}{G'_0} [NO_x]_m \quad (1)$$

$[NO_x]_c$; 換算 NO_x 濃度 ppm

$[NO_x]_m$; 実測 NO_x 濃度 ppm

G' ; NO_x 計測時の乾き燃焼ガス量 Nm^3/kg

G'_0 ; 理論乾き燃焼ガス量 Nm^3/kg

各種ガスの予混合割合は、混入対象物に対する割合で示す。燃料に対して予混合する場合には次のようになる。

$$Q_{add}/Q_f \quad (2)$$

Q_{add} ; 空気, N_2 , CO_2 , A などの予混合ガス流量 Nm^3/hr

Q_f ; 燃料流量 Nm^3/hr

燃焼用空気へ予混合の場合は以下のように表示する。

$$Q_{add}/Q_{a1} \quad (3)$$

Q_{a1} ; 燃焼用空気流量 Nm^3/hr

燃料に空気予混合の場合、その割合を増すほど燃焼室内での混合は良好になる。Fig. 3 に示す空気比と NO_x 量の関係においては、混合が良好な場合、不良なときと比較してある空気比で NO_x のピーク点をもつ凸カーブが明瞭に表われている。 Q_{add}/Q_f が 1 の場合のピーク点は空気比が 1.2 付近にみられ、一方、 Q_{add}/Q_f が 0、すなわち混合が悪い場合には 1.5~1.6 付近にある。

空気比と NO_x 量の基本的関係は、ここで示したような、ある空気比の点でピーク値をもつ、凸カーブのパターンである。一般のボイラーでみられるような、空気比とともに NO_x 量も増加する関係やあるいはその逆に空気比の増加に対して NO_x 量が減少するパターンは、運転空気比の範囲と燃焼室内での混合の関係によって、基本形におけるピーク点の右あるいは左側の曲線に対応する部分が表われたものである。ピーク点より低空気比側では O_2 濃度の低下により、一方、高空気比側では燃焼温度の低下によって NO_x 量が減少する。ピーク点の空気比は、前述したように混合が不良なほど高空気比側に移行する。この理由については、次の空気比と NO_x 量の関係における混合の影響

についての考察の中で述べることにする。

空気比と NO_x 量の関係において、混合が良好な場合、不良なときと比べて、前述の凸カーブが鮮明である点と NO_x ピークの空気比が低い側による点以外に、空気比が 0.9 以下と 1.7 以上では混合不良の場合より NO_x 量が低下することが特記すべきこととてあげられる。

混合が不良な場合、その燃焼を単純にモデル化して考えると理論量の酸素が存在する点で燃焼域が形成される、いわゆる Burke and Schumann 形の火炎と対応させることができる。このときには、高空気比領域においては、過剰空気は燃焼に関与しないことになり、希釈の作用しかもたないから換算濃度で示した場合には、空気比に対してフラットなカーブになる。

一方、混合が良好な場合には、ある空気比の点で、 O_2 濃度、燃焼温度が NO_x 生成に最適の条件になってかなり高いピーク点をもつが、それより高空気比側では、その空気比にほぼ対応した燃焼温度で燃えるため、混合不良のときより燃焼温度が低くなり、 NO_x 濃度は低下する。低空気側では、同様の理由により燃焼温度が低くなると同時に燃焼域での O_2 濃度も下がるため、混合不良のときより NO_x 濃度が減少する。

空気比と NO_x 量の関係について、若干詳しく反応速度論的に考察してみる。

後述するように、筆者らは NO の生成 (NO_2 は NO の酸化によって生じるので、理論的な取扱いにおいては NO の生成濃度を NO_x 濃度と考えてよい) が見かけ上、 N_2 と O_2 の 2 分子反応によるものとし、本装置における計測結果と燃焼温度の関係から活性化エネルギー 37000 kcal/kmol をもつアレニウスタイプの反応速度定数を得た。

$$k = f \cdot \exp.(-E/RT) \quad (5)$$

f ; 頻度係数 1/ppm·s (一般的には cc/mol などが使われるが、ここでは後述の式の関係で ppm の形で定義する)

E ; 活性化エネルギー kcal/kmol

R ; 一般ガス定数 kcal/kmol °K

T ; 反応温度 °K

燃焼装置内での燃焼状況を簡単化して、最高燃焼温度域において同一の滞留時間をもつものと考え、上記の反応速度式を考慮すると NO_x 生成量は次式で表わすことができる。

$$[NO_x]_{th} = k[N_2][O_2]\tau_r \text{ ppm} \quad (6)$$

$[\text{NO}]_{\text{th}}$; 理論的 NO_x 生成量 ppm

$[\text{N}_2], [\text{O}_2]$; 燃焼温度における N_2, O_2 の平衡濃度 ppm (上式との関係で単位を合わせるため ppm を用いている)

τ_r ; 最高燃焼温度域における燃焼ガスの滞留時間 s

いま, この式に前述の換算濃度の考え方を導入して整理すると,

$$\begin{aligned} [\text{NO}]_{\text{kin}} &= \frac{G'}{G_0} \frac{[\text{NO}_x]_{\text{th}}}{f \tau_r} \\ &= \frac{G'}{G_0} [\text{N}_2][\text{O}_2] \exp. (-E/RT) \\ &\quad (\text{ppm})^2 \quad (7) \end{aligned}$$

となる。 f, τ_r は定数であり, この式より空気比と NO_x 量の速度論的な関係が求まることになる。Fig. 4 はその関係を熱損失 HI が 0, 10, 20% の場合に対して示したものであり, これより NO_x 量と空気比の関係における基本形は, ある空気比の点でピークをもつ凸カーブであるとの証明が得られる。

空気比と NO_x 量の関係における混合の影響について, Fig. 4 を用いて考察し直してみる。

Fig. 4 の結果は, その仮定から混合の良い状態に対

Fig. 4 Kinetic consideration on the relation between excess air factor and NO_x emission

応するものであり, この場合には空気比に対してははっきりしたピークをもつカーブになる。ところが混合不良の場合には, 全体的な空気比がかなり変化していても, 実際の燃焼域における空気比は 1.2 付近を中心としたかなり狭い範囲でしか変わっておらず, 横軸に全体の空気比をとった整理では, この部分が拡大して表示されることによってフラットなカーブになる。またこの場合, 火炎が延びて熱損失も多くなり, ピーク点の濃度も混合が良い場合より低下する。ピーク点の空気比は, 混合が良好な場合に比較して, 同じ燃焼域での混合状態 ($\lambda \approx 1.2$) が得られる空気比 (全体の) が大きくなるので高いほうにずれてくる。

3.2 燃焼用空気の予熱

Fig. 5 は燃焼用空気の温度と NO_x 生成量の関係を示したものである。空気の予熱を行なうことによって, 理論燃焼温度は Fig. 6 に示すように上昇する。 NO_x 生成については, 式 (5), (6) にみられるように, 燃焼温度が指数関数の形で関与するので, Fig. 5 のごとく空気予熱温度に対して急激に NO_x 量が増加する。なお理論燃焼温度の計算は, 次のような反応の平衡を仮定して行ない, 合計 10 の燃焼ガス成分を考えている。

Fig. 5 NO_x increase in the case of combustion air pre-heat

Fig. 6 Relation between theoretical combustion temperature and combustion air temperature

燃焼用空気予熱温度の NO_x 生成に及ぼす影響について若干詳しく考察してみる。

Fig. 7 のプロットは、常温 (25°C) における NO_x 量 $[\text{NO}_x]_{\text{C}, 25^\circ\text{C}}$ と予熱を行なったときの NO_x 量 $[\text{NO}_x]_{\text{C}, t^\circ\text{C}}$ の比 α_a を示したものである。

$$\alpha_a = [\text{NO}_x]_{\text{C}, t^\circ\text{C}} / [\text{NO}_x]_{\text{C}, 25^\circ\text{C}} \quad (14)$$

また、それと対応する同図中の実線は、以下に示すようにして求めたピーク温度を反応温度として代入して算出した (10) 式の $[\text{NO}_x]_{\text{kin}}$ 値の常温時と予熱時の比 α_t を示すものである。

$$\alpha_t = [\text{NO}_x]_{\text{kin}, t^\circ\text{C}} / [\text{NO}_x]_{\text{kin}, 25^\circ\text{C}} \quad (15)$$

これは、燃焼ガスのある温度域での滞留時間を一定と考えた場合の反応速度論的な空気予熱の影響を示すものである。

燃焼ガスの軸方向の温度分布は、第 2 報に示す結果から推測して Fig. 8 のようにモデル化することができる。実測は空気予熱状態で行なわれていないが、予熱

Fig. 7 Kinetic estimation of NO_x formation in the case of combustion air pre-heat

Fig. 8 Estimated profiles of combustion gas temperature in the case of combustion air pre-heat

時には、ピーク温度に理論燃焼温度における差の分だけの上昇があるものと仮定した。すなわち、空気常温時の理論燃焼温度 ($\lambda = 1.2$) を $\theta_{\text{th}, 25^\circ\text{C}}$ 、予熱時のそれを $\theta_{\text{th}, t^\circ\text{C}}$ とすると、

$$\Delta\theta = \theta_{\text{th}, t^\circ\text{C}} - \theta_{\text{th}, 25^\circ\text{C}} \quad (16)$$

だけ常温時ピーク温度に上積したものを予熱時におけるピーク温度とする。Fig. 8 は、このようにして求めた温度分布である。

Fig. 9 Influence of mixing property of fuel and air on the NO_x formation

Fig. 7 からわかるように、このような反応速度論的な推測で、かなりよく実測値の傾向を説明できる。

3.3 燃料と空気の混合特性

Fig. 9 は燃料中に空気や N_2 , CO_2 を予混合し、燃料噴流の速度を変えることによって燃焼室内での燃料と空気の混合特性を変化させ、その NO_x 生成に対する影響を示したものである。予混合の割合が増すほど、混合は良好になる。 NO_x 量は Q_{add}/Q_f が増えるにつれて一旦増加し、添加物の種類によって若干異なるが、0.5~1.0付近でピークをもった後は急激に低下する。このようなカーブを示す理由について、第2報に示す空気予混合の場合の温度分布と、燃焼状況の肉眼による観察結果から考えてみることにする。

$Q_{add}/\theta_f = 0$ の場合には、燃焼室の中央域にかなり長い黄色の輝炎が見られる。この場合には、放熱量がかなり大きく、温度分布に示されるように最高温度も、また全体的な温度レベルも低くなるので NO_x の生成は少ない。しかし若干予混合を増し、 $Q_{add}/Q_f = 1$ 付近にすると、黄色の輝炎の外側に青色炎が観察されるようになり、火炎長もかなり短くなる。この状態では、高温域の部分がかかなり長く、その間を燃焼ガスが通過するときに NO_x 生成が活発に行なわれ、排ガスの NO_x 量がかかなり高くなる。さらに Q_{add}/Q_f を増していくと、青色不輝炎に変化し、火炎の存在する

領域もバーナーのごく近傍の非常に狭い区域に限られる。この場合には、バーナー近傍に非常に高温な領域があるが、そこでの滞留時間は短く、またその後流では急激な温度低下がみられるので NO_x 生成量は少なくなってくる。

Fig. 9 から、添加物の種類の影響をみることができる。空気、 N_2 , CO_2 の順に総体的に NO_x 量が減少している。これは第2報で詳しく述べるように、 N_2 , CO_2 などの希釈物により燃焼温度が低下するためであり、 N_2 より CO_2 の方が熱容量が大きいので低下の割合も高く、 NO_x 量が少なくなる。

4. 結 論

小型のガス燃焼装置を用いて、拡散燃焼の場合の燃焼条件の NO_x 生成に及ぼす影響について調べ、次のような結論を得た。

- 1) NO_x 生成には空気化が重要な影響因子であるが、 NO_x 量と空気比の関係は燃焼室内での燃料と空気の混合特性によってかなり変化する。基本的な関係はある空気比の点でピークをもつカーブであり、混合が悪い場合には、過剰の空気は単に希釈の作用しか持たなくなり、そのカーブが空気比にそって拡大された形になり、ピーク点も高空気比側に移る。一般の燃焼装置で空気比とともに NO_x 量が増加したり、あるいは減少したりの単純なカーブを示すのは、運転空気比の範囲と混合特性の関係で、基本凸カーブのその傾向に対応する部分で燃焼を行なわせているためである²⁾。
- 2) NO_x 量は燃焼用空気の予熱を高めると増加するが、この関係は反応速度論的な考察によってかなりの確度で予測できる。
- 3) 燃料と空気の混合特性は NO_x 生成に多大の影響を及ぼす。混合を良好にしていくと一度 NO_x 量が増加するが、その後急激に低下してくる。これは混合が非常に良好になると、燃焼の完了が速く、最高温度はかなり高くなるが、全体的には高温域での滞留時間が低下して NO_x 生成が減少するためである。

従来、 NO_x の生成は、混合を良くすればするほど増加すると考えられていたが、この考えは NO_x 生成に及ぼす混合特性の影響の一面だけしかみていないために生じたものである。3)の結論はバーナーやエア・レジスタの改良による混合特性の変更によって NO_x 低減が行なえることを示唆するものであって非常に興味深い。

文 献

1) 永田他 3 名, 日機学会関西支部第 226 回講演会前
刷集, p. 38 (昭和46-6)

2) 永田他 3 名, 日機学会第 823 回講演会前刷集, p.
189 (1972-11)

NO_x Formation in Diffusion Flame (I)**—Influence of Combustion Conditions—**

by Katsuya Nagata & Masahiko Mochizuki

(Waseda University)

SYNOPSIS : —In this paper, thermal NO_x in diffusion flame is studied using the small size apparatus similar to industrial combustion system burning gaseous fuel.

Part (I) contents the consideration about influence of some combustion conditions on NO_x formation.

The main results are summarized as follows.

- 1) The fundamental relation between NO_x emission and excess air factor is convex curve having NO_x peak at some excess air factor. But this relation is varried by the mixing property of fuel and air flow in combustion chamber.
 - 2) Increase of NO_x formation as combustion air temperature is estimated numerically through the kinetic consideration.
 - 3) Mixing of fuel and air impacts the NO_x formation. As mixing is improved, NO_x Emission very reduces, follow to increase. This reason is the decrease of residence time of combustion gas in high temperature region.
-