拡散燃焼における NO_x の生成に関する研究 (II)

——抑制対策のモデル化実験と NO_x 生成過程の推算法——

——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

NO_x 生成機構については、1946年の Zeldovich 以来¹⁾、数多くの人々によって研究がなされ、現在では、特に低空気比 (<1.0) で著しい火炎面での急激な NO の生成²⁾³⁾ (Prompt NO) のメカニズムに対する問題以外は、一応結論が得られているといってもよからう。火炎後流の NO 生成に対しては、次に示すような拡大 Zeldovich 機構で十分説明ができるとされている。

以上のような NO_x 生成機構に関する研究は、フラット・フレイム・バーナーやショックチューブを用いた非常に単純な、基礎的なもので、実際の燃焼装置でおこっている状況とは大きなへだたりがある。工業的な規模の装置でとられる燃焼形態は拡散燃焼であり、燃焼室内でのフローパターン、燃料と突気の混合特性などによって燃焼の状況、 NO_x の生成量が大幅に変わってくる。このような実際の装置における NO_x の生成を推定する場合には、燃焼状況の複雑さが故に前述の Zeldovich 以後研究されてきた化学反応機構はほとんど役立たないといつてよい。筆者らは兼々、 NO_x 生成における基礎研究と実装置への応用の結合をうむ研究の不足を痛感してきた。そこでここでは、燃焼用空気に窒素 (N_2)、二酸化炭素 (CO_2)、アルゴン (A) などを混入して排ガス循環のモデル化した実験を行なうとともに、それらのデータを用いて、筆者らの独得の方法により実装置に近い燃焼形式をもつ実験装置における NO_x 生成量の推定法を示している。またその他、二段燃焼の効果についても調べた。

2. 実験装置および方法

使用した実験装置は第1報に述べたものと同一である。排ガス循環および二段燃焼のモデル化実験の方法も第1報に記述されているので参照して頂きたい。

測定法も同様であるが、ただし、ここでは燃焼室両側面の10対の測定孔において、 NO_x 濃度、燃焼ガス組成の他に燃焼ガス温度の計測も行なっている。燃焼ガス温度は Pt-PtRh 13% 熱電対により測定し、結果には放射の影響を補正して表示している。

3. 抑制対策のモデル化実験

3.1 排ガス循環

Fig.1 は、排ガス循環を行なう代りに、燃焼用空気にその成分である N_2 や CO_2 あるいは A などの希釈物を混入して、 NO_x 生成に対する影響を調べたものである。予混合率は、この場合、第1報でも述べたように燃焼用空気流量 Q_{a1} に対する希釈ガス流量

Fig. 1 NO_x reduction through the pre-mixing of additives to the combustion air

* 現 千代田化工建設株式会社

Q_{add} で定義する。

$$Q_{add}/Q_{a1} \quad (4)$$

Fig. 2 Relation between Q_{add}/Q_{a1} and the theoretical combustion temperature

Fig. 3 Kinetic consideration about the effect of the pre-mixing of additives to the combustion air

図からわかるように、 Q_{add}/Q_{a1} が増加すると、かなり NO_x 生成量が低下する。希釈物の種類については N_2 , A に比べて CO_2 の効果が非常に大きい。

Fig. 2 は各種希釈物の混入率に対する理論燃焼温度の変化を示したものである。この図のように CO_2 は熱容量が大きいため、同一予混合率の場合には N_2 , A より燃焼温度が低い。そこで NO_x 量も少なくなるものと考えられる。

N_2 も A と比較するとかなり理論燃焼温度が低く、その関係からいけば NO_x 量も低くなるはずであるが、実測では Fig. 1 に示されるようにほぼ同程度の排出量を示す。これは N_2 予混合の場合には、燃焼域での N_2 分圧が上昇するためであり、反応温度を理論燃焼温度として、滞留時間一定の場合の第 1 報の (7) 式により速度論的な NO_x 生成量を求めてみると、Fig. 3 に示すように A と N_2 では NO_x 量が非常に近い値を示す。

3.2 二段燃焼

二段燃焼の効果を示したのが Fig. 4 である。この場合、一段目と二段目の空気を合せた総合空気比 λ_T は 1.2 一定にし、両者の配分を変えて実験を行なっている。図には一段目空気比 λ_1 に対する NO_x 量の関係を示している。また、燃料中に空気を予混合し、二段燃焼を行なう場合の混合特性の影響についても調べている。

一段目の燃焼域における混合が悪い状態で二段燃焼を行なうと、 λ_1 が低い場合 (< 0.8) を除き、同じ総合空気比で普通燃焼 (二段燃焼を行なわせない、これ

Fig. 4 Effect of two-stage combustion

まで述べてきたような燃焼方式を、二段燃焼と対比するときにはこのように呼ぶことにする)を行なった場合より NO_x 量は高くなる。これは、 λ_1 が高い状態では、二段燃焼を行なっても混合が悪いため、一段目の燃焼域の空気比は設定値通りの値は示さず、かなり高い、1.0 に近い値をもつことによるものと考えられる。この場合、1 段目においてもかなりの NO_x が生成し、さらに 2 段目の燃焼域も含めて高温の領域が長くなるので全体的な NO_x の生成量は普通燃焼の場合を上まわってしまう。しかし、混合が不良な場合にも λ_1 が非常に小さいと、燃焼域での O_2 分圧も低下し、また燃焼温度も下るため、2 段燃焼の効果が若干表われてくる。

一方、混合が良好な場合には、一段目でかなり急速な燃焼がおこり、燃焼域における O_2 分圧とともに燃焼温度も低下するため NO_x 量はかなり低い値を示す。またこの場合、燃焼の完了が速いので、高温域での燃焼ガスの滞留時間の減少も NO_x 生成抑制に寄与している。

このように二段燃焼によって NO_x の抑制をはかる場合には、一段目における燃料と空気の混合特性をできるだけ良好にしたほうがその効果が大きい。特に、一般の重油だきボイラーでは、一段目の空気比が 1.0 以下の燃焼を行なわせなければならない二段燃焼を採用すると、未燃分の発生が心配されるわけであるが、その防止の上からいっても一段目での混合の良好化は望まれることである。

4. 拡散燃焼装置における NO_x 生成量の推算法

4.1 NO_x 生成速度の推定

次にこれまで述べたデータを用い、筆者らの独自の方法によって求めた拡散燃焼における NO_x 生成速度について若干の考察を行なってみる。ここで利用するのは燃焼用空気の予熱の影響 (第 1 報) と燃焼用空気に N_2 , CO_2 , A を予混合したときの結果である。これらを選んだのは、燃焼温度の変化が大きく NO_x 生成に対する温度依存性を広範囲にわたって把握できるからである。

理論燃焼温度の逆数と上記実験条件における換算濃度を N_2 と O_2 の平衡濃度の積で除したものととの関係を示したのが Fig.5 である。この場合、次のような仮定をおくと、 NO (第 1 報でも述べたように理論的な取扱いにおいては NO_x を NO と考えてよい) の生成反応を見かけ上、

Fig. 5 Determination of apparent activation energy

$$k = f \cdot \exp. (-E/RT) \quad (6)$$

とした場合の活性化エネルギーの値が求められる。

仮定

- 1) 燃焼域において NO の生成反応が進行する時間を一定とみなす。
- 2) NO の解離反応の速度は非常に小さいものとして、これを無視する。

このようにして求められた空気予熱と CO_2 混入の場合の見かけの活性化エネルギーは約 37000 kcal/kmol であり、図中破線で示した重油燃焼の排ガス循環の場合とほぼ同じ数値となった。ただし、 N_2 と A 混入の場合の活性化エネルギーはこの値より小さい値をもつ。この原因については現在研究中である。

(1), (2) 式の Zeldovich 機構による NO 生成速度では、通常、次の O 原子の平衡

と、N についての定常状態を仮定して以下のような値が示されている¹⁾。

$$\frac{d[\text{NO}]}{d\tau} = k_{\text{zeld.}} [\text{N}_2] [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{ppm/s} \quad (8)$$

$$k_{\text{zeld.}} = 2.0 \times 10^9 \exp (-129000/RT) \quad 1/(\text{ppm})^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s} \quad (9)$$

このように Zeldovich 機構の N_2 , O_2 の 2 分子反

応表示による活性化エネルギーは129000kcal/kmolであり、ここで得られた値よりかなり大きく、反応速度定数の温度に対する依存性が強い。つまり、今回の反応速度定数を用いると、かなり燃焼ガス温度が低い場合にも、相当量の NO_x の生成が算出されることになる。式(9)は火炎後流の燃焼ガスに対して求められたものであり、火炎内においては、前述したような Prompt NO などの現象があつて、ここで得られたような、Zeldovich 機構より温度に対する依存性の少ない反応速度を示すことは十分考えられることである。特に拡散燃焼においては火炎の領域が長く、その影響も強く表われるものと考えられる。

次にここで得られた生成速度を用いて NO_x の生成過程の推算を行ない、実測濃度との対応を考えてみる。

4.2 NO_x 生成過程の推算

ここでは、燃料に空気を予混合したときのデータを推算例としてとり上げる。Fig. 6 は Q_{add}/Q_f に対する NO_x 濃度を示したものであり、Fig. 7 はいくつかの Q_{add}/Q_f についての燃焼ガスの温度分布を表示したものである。Fig. 6 では、後述の実測濃度の対応から計測時の濃度のままで表示している。同図の換算濃度表示はすでに第 1 報に示してある。

Fig. 6 Relation between NO_x emission and Q_{add}/Q_f

Fig. 7 Combustion gas temperature profiles for varying Q_{add}/Q_f

Fig. 7 の温度は、各測定孔断面で計測した燃焼ガス温度の最高値を示しているが、半径方向の温度分布にはあまり大きな差はなく、実用上代表値として使用できる。

前述の反応速度定数においては、まだ頻度係数が求められていないが、これは以下に述べるような NO_x 推算法をいろいろな場合に適用しながら、実測 NO_x 量と合うように決定した。結局、反応速度定数として次のような値が得られる。

$$k = 2.2 \times 10^{-8} \exp(-37000/RT) \quad (10)$$

1/ppm·s

生成速度は

$$\frac{d[\text{NO}]}{d\tau} = k[\text{N}_2][\text{O}_2] \quad \text{ppm/s} \quad (11)$$

で表わされるから、(10)式の反応速度定数を代入して、温度履歴にそつて積分していけば、NO の生成量が求められる。

$$[\text{NO}] = \int k[\text{N}_2][\text{O}_2] d\tau \quad \text{ppm} \quad (12)$$

ここでは次のようにして数値積分を行なった。

すなわち、Fig. 8 に示すように温度分布を間隔 l で有限個に分割し、1 区間における燃焼ガスの滞留時間 τ_n を、その区間の平均温度 T_n を用いて(13)式のように求める。この場合、半径方向の燃焼ガス流速の一樣性を仮定している。通常、 l は 10mm として計算した。

$$\tau_n = \frac{l}{v} \cdot \frac{273}{T_n} \quad \text{s} \quad (13)$$

Fig. 8 Definition of reaction temperature in one division

l ; 分割間隔 mm

v ; 標準状態での燃焼ガスの流速 mm/s

T_n ; 1 区間における平均燃焼ガス温度 °K

滞留時間が求まると、次式に従い、反応温度を T_n として一区間における NO_x 生成量 $[\text{NO}_x]_{\text{th},n}$ が計算できる。

plots; experimental values
solid lines; calculated values

Fig. 9 NO_x concentration profiles

$$[\text{NO}_x]_{\text{th},n} = [\text{N}_2][\text{O}_2]k_n\tau_n \quad \text{ppm} \quad (14)$$

$[\text{N}_2], [\text{O}_2]$; 燃焼ガスの平衡濃度 ppm

NO_x 排出量 $[\text{NO}_x]_{\text{th},t}$ は全区間の生成量を合計したものであり、バーナーからある距離における濃度は、そこまでの区間の生成量をたし合せて求めることができる。

$$[\text{NO}_x]_{\text{th},t} = \sum [\text{N}_2][\text{O}_2]k_n\tau_n \quad \text{ppm} \quad (15)$$

Fig. 9 には、このようにして求めた NO_x の生成過程を実線で、また実測濃度をプロットで示している。実測値と推算値は、最終濃度はもちろん、途中の生成過程も非常によく一致していることがわかる。

以上のようにして、拡散燃焼における NO_x 生成量の推定を行なうことができる。

5. 結 論

第1報と同じ装置を用いて、二段燃焼や、燃焼用空气中に N_2 , CO_2 , A を混入することによって排ガス循環のモデル化実験を行ない、これら抑制対策の効果について考察した。さらに、2,3 の実験結果を用いて実用的な、拡散燃焼における NO_x の生成速度を示し、それを用いて燃焼ガスの温度履歴から NO_x の生成量を推定し、実測濃度との比較をこころみた。結論としては、次のような事項があげられる。

- 1) Thermal NO_x 抑制対策としての排ガス循環は、かなり効果的なことが推測される。燃焼用空気への添加物としては CO_2 の効果が大きい。これは、 CO_2 の熱容量が大きく、燃焼温度の低下の割合が高いためである。 N_2 も A よりかなり燃焼温度は低下するが、燃焼域における N_2 の分圧も高くなるので、A 混入の場合と同程度の排出量を示す。
- 2) 二段燃焼を行なう場合には、一段目での燃料と空気の混合特性が良好なほど、その効果が大きい。混合が悪い場合には、一段目空気比が高いときに抑制効果を示さないことがある。
- 3) 拡散燃焼における、実用的な NO_x 生成速度について、見かけ上の生成反応として次の反応を考え、

反応速度定数として次式を得た。

$$k = 2.2 \times 10^{-3} \exp.(-37000/RT) \quad 1/\text{ppm} \cdot \text{s}$$

- 4) 上記の反応速度と燃焼ガスの温度履歴から推算した NO_x 生成過程は実測濃度の傾向と非常によく一致した。

ここで示した反応速度定数をそのまま用いて実装置

における NO_x 生成量の推定を行なうのは、まだ問題点が多い。特に頻度係数の値は、本実験の結果に合せる形で決定したものであり、これがすべての場合に適用できるとは考え難い。ここで述べた推算法は、ある条件において NO_x 濃度と温度履歴を調べて、その対応から頻度係数を決定し、他の温度履歴のときの NO_x 排出量を推定するという形で使用してもらいたい。

また、実装置では燃焼室内での流れが非常に複雑であり、ここで仮定できたような温度分布の一次元性を保証できないことがほとんどである。この場合には燃焼室内のフローパターン、温度分布を詳細に調べ、流線にそってここで示したような計算をとっていけばよいことが推論できるが、はなはだ繁雑になる欠点がある。

り、実装置における NO_x 量の正確な推定は非常に難しいといわざるを得ない。

終りに、本研究に際し、終始ご指導頂いた小泉陸男早大教授に深く感謝するとともに、実験の遂行に協力頂いた当時早大学生、佐々木恒己、清水敬二の両君に謝意を表します。

文 献

- 1) Ya. B. Zeldovich, *Acta physicochim., URSS*, **21**, 577 (1946)
- 2) C. P. Fenimore, 13th Symp. on Combustion, 373 (1971)
- 3) C. T. Bowman, *Combustion Sci. and Tech.*, **3**, 37 (1971)

NO_x Formation in Diffusion Flame (II)

—Properties of Some NO_x Control Techniques and Prediction Method of NO_x Formation—

by Katsuya Nagata & Masahiko Mochizuki

(Waseda University)

SYNOPSIS : —In part (II), using the same apparatus in part (I) the effect of some NO_x reduction techniques is studied.

Practical NO_x formation rate obtained through experimental results in this paper and NO_x formation process is calculated by applying this rate to temperature profiles of combustion gas.

The results are as follow.

- 1) CO_2 pre-mixing in the combustion air indicates higher NO_x reduction than N_2 or A. N_2 pre-mixing is same to A, in spite of lower combustion temperature. Because N_2 concentration is higher than A.
- 2) Effect of two-stage combustion is greater as mixing more improves.
- 3) The calculated concentration using the NO_x formation rate and temperature history diagram coincides with experimental data.