2 段燃焼における気相析出すすの酸化機構[†]

定方正毅・原野安土・湯浅秀子
佐藤正之・重久卓夫*

群馬大学工学部 化学工学科^{††}

低 NO_x 2 段燃焼の二段目の燃焼場に於けるすすの酸化消滅機構および速度を明らかにするための実験的検討を行った。まず、毎時 5 l の A 重油を燃料過剰条件下で噴霧燃焼させて生成したすす、 H_2 および CO を含む $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の高温燃焼排ガス中に再燃焼用空気を吹き込み、すすの減衰過程を調べた。次に、計算機による反応シミュレーションによって、 H_2 および CO 共存下でのすす燃焼におよぼす影響を調べた。その結果、以下の点が明らかになった。

- 1) CO , H_2 が共存する条件下でのすすの酸化は、時定数 0.1 秒程度の迅速な第一段階の燃焼と、その後の緩やかな燃焼の二段階から成る。
- 2) 第一段階の急速燃焼は、共存する CO , H_2 が燃焼する際に生成する OH ラジカルによる酸化によって進行する。
- 3) 第二段階の緩慢燃焼は、 O_2 による酸化によって進行し、既往の柴山らの反応速度式によりほぼ説明することができる。

1. 緒 言

重油や石炭の低 NO_x 燃焼に於いて、一段目燃料過剰、二段目空気過剰のいわゆる 2 段燃焼法が、空気中の N_2 から生成するサーマル NO_x 、および燃料中の N 分から生成するフューエル NO_x の、双方の低減に有効であることが知られている。2 段燃焼法の問題点の一つは、一段目の空気不足下で生成する未燃分である H_2 , CO 、炭化水素、すすなどを二段目の空気吹き込みによって、完全燃焼消滅させることが困難な点にあり、この中でもとりわけ酸化速度が遅いとされるすすを、いかに消滅させるかが重要な課題の一つとなる。

本研究では、 CO , H_2 が共存する場合の気相析出すすの酸化・消滅機構および速度を明らかにするために、実際に 5 l/hr の A 重油を燃料過剰条件下で噴霧燃焼させた。それによって生成したすす、 H_2 および CO を含む高温燃焼排ガス中に空気を吹き込み、すすの酸化消滅過程を実験的に検討するとともに、計算機による反応シミュレーションによって、 H_2 および CO が共存する場合のすす燃焼に及ぼす影響を調べた。なお、すすの酸化速度を調べた例としては、Lee ら⁶⁾、柴山ら¹²⁾、Magnussen ら⁸⁾、および Neoh ら⁹⁾の研究があるが、いずれも炭化水素系燃

料の高温火炎内でのすすの酸化を扱ったものであり、 O_2 , O , OH など酸化化学種それぞれの、すす酸化速度に及ぼす影響が独立に調べられておらず、本研究で対象としたような温度 1000°C 以下の排ガス中に残存するすすの酸化機構を明らかにする上では不十分である。

2. 実験装置と方法

実験系フローシートの概要を Fig. 1 に示す。燃焼炉への燃料霧化用 1 次空気および再燃焼用空気はエアーコンプレッサにより、燃焼用 2 次空気はブロアーにより供給する。燃料はオイルポンプで供給し、フローメータで流量を測定する。主燃焼炉に続く 2 次燃焼室は、本流部とバイパスに別れており、バイパス側の流量調整により、本流の排ガス流量を 0.006 から $0.014 \text{ Nm}^3/\text{sec}$ の範囲で、また滞留時間を 1.5 から 3.0 sec の範囲で変化させることができる。

実験に使用した燃焼炉は、耐火材を内張りした内径 460 mm、長さ 1500 mm の横置型円筒炉である。また、バーナは、高速 1 次空気で燃料を霧化する形の通常の外部混合型ガンタイプバーナであり、いわゆる低 NO_x 型ではない。

2 次空気吹き込みとすすの燃焼が行われる煙道型 2 次燃焼室は、内径 250 mm の SUS-304 ステンレス製で管壁の保護と触媒作用の除去を目的として、厚さ 6 mm のカウールシートによる内張りが施されている。一方、2

[†] 1988 年 7 月 2 日受理

^{††} 〒 376 桐生市天神町 1-5-1

* 神戸製鋼 ㈱

Fig. 1 Outline of experimental system

次燃焼室の外側は、厚さ約 50 mm のカウール・ブランケットで保温されており、これにより 2 次燃焼室のヒートロス は 20% 以内に抑えられている。主燃焼室からの燃焼ガスは、内径 100 mm のパイプで 2 次燃焼室に導かれ、燃焼室上部に設置されたセラミック・ハネカムで整流された後、3 次空気の吹き込みが行われる形になっている。すす燃焼用空気吹き込み口は Fig. 1 の煙道中の ③ に、Fig. 2 に示すように放射状に配置されている。各吹き込みノズルは、内径 3 mm から 15 mm まで変化させることができるが、本実験では主として、内径 3 mm および 9 mm のノズルを用いた。排ガスサンプリング孔および温度測定孔は、煙道中の軸方向に 100 mm 間隔で設置しており、煙道中心軸上のガス濃度、すす濃度および温度分布が測定できる。

CO, H₂ など安定ガス成分の濃度測定はガスクロマトグラフィー（島津 GC-3BT）、すす濃度は JIS-Z8808 による円筒炉紙フィルタ法およびバックラカスモークテストの併用、温度測定は外径 6 mm の保護管付き 0.3 mm Pt-13%Rh/Pt 熱電対および CA シース熱電対で行った。

実験に使用した燃料は A 重油 (JIS 第 1 種重油 2 号) であり、Table 1 および Table 2 にその性状と一段目の燃焼条件を示した。また、2 次燃焼室に導入される燃焼ガスの性状を、主燃焼室での燃焼ガス生成時に於ける空気比とともに Table 3 に示した。

Fig. 2 Tertiary air injection ports

Table 1 Properties of A Heavy Oil (JIS 1-2)

Specific gravity (15/4°C)	[kg/m ³]	847
Calorific value	[kJ/kg]	45400
Flash point	[°C]	78
95% Distillation point	[°C]	33.3
C	[wt.%]	85.7
H	[wt.%]	13.9
S	[wt.%]	0.76
N	[wt.%]	0.0135

Table 2 Conditions of Primary Combustion

Fuel flow rate	[m ³ /s]	1.40 × 10 ⁻⁶
Theoretical air flow rate	[Nm ³ /s]	1.32 × 10 ⁻²
Theoretical combustion gas flow rate	[Nm ³ /s]	1.41 × 10 ⁻²
Heat release rate	[kJ/s]	49.9
Combustion intensity	[kJ/m ³ s]	354
Residence time in the furnace	[s]	1.6 - 1.9

Table 3 Composition of Combustion Gas at the Entry of the Secondary Combustion Room

Air Ratio	CO (%)	H ₂ (%)	Soot (mg/Nm ³)
0.86	5.0	2.1	1014
0.89	3.7	1.5	450
0.94	2.1	0.8	144
0.97	1.1	0.4	77
1.00	0.3	0.1	25

Fig. 3 Size distribution of soot particles

3. 結果と考察

すすの酸化実験に先だて、Table 1 および Table 2 で示した燃料・燃焼条件で生成すすの性状を調べるために、一段目空気比 $\lambda_1 = 0.886$ の燃焼条件下で、フィルターを後部に接続した水冷プローブを用いて、煙道で捕集したすす粒子のSEM（走査電子顕微鏡）による観察を行った。その結果、生成すす粒子は全て粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の気相析出型すすであり、粒径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ のいわゆる残炭型すす¹¹⁾は観察されなかった。さらに、電顕写真から数百個のすす粒子径を測定し、粒度分布を求めた。Fig. 3 に粒度分布の一例を示す。さらに、次式によって、ザウテル平均径を計算したところ $D_{32} = 0.045 \mu\text{m}$ が得られた。

$$D_{32} = \sum D^3 dn / \sum D^2 dn \quad (1)$$

Fig. 4 に、再燃焼用空気吹き込み後の吹き込み口から下流方向への、すす濃度の代表的な減衰曲線を示す。ここで図の縦軸は、下流方向各位置でのすす濃度を、空気吹き込み口直前のすす濃度、すなわち燃焼前の初期すす濃度で無次元化した値である。また、記号の相違は、一段目空気比および再燃焼用空気吹き込みノズル径の相違であり、詳細を Table 4 に示す。

Fig. 4 のすす濃度の減衰パターンを見ると、すすの燃焼は際だった二段階燃焼の特徴を有することがわかる。すなわち、主として最初の 0.1 秒間あるいは 0.2 秒間に行われる急速な第一段階の燃焼と、それに続く緩やかな第二段階の燃焼である。

Fig. 4 Dissipation curve of soot concentration

Table 4 Conditions of Secondary Combustion

Run	Air Ratio		Injection Nozzle		Re*
	Pri.Stage	Sec.Stage	Diameter	Number	
1	0.937	1.02	9 mm	1	6600
2	0.940	1.04	3 mm	1	2660
3	0.910	1.06	3 mm	4	995
4	0.857	1.05	9 mm	1	1536

Re*: Reynolds Number at Room Temperature

一方、柴山らは、本実験で使用したのと同様なA重油燃焼すすの酸化速度式を提出している¹²⁾。これに基づいて、すす残存率の経時変化式を導出すると、温度 $670 \sim 970^\circ\text{C}$ の範囲で以下ようになる。

$$C/C_0 = \exp(-K \cdot n \cdot \sigma \cdot p_{O_2} \cdot \theta) \quad (2)$$

ここで、

$$K = 8.1 \times 10^4 \exp(-155000/RT) \text{ [m/s]} \quad (3)$$

試みに(2)式を用いて、Table 4のRun 2の再燃焼条件下でのすす濃度減衰の計算を行った。この際、(2)式中の比表面積 σ は、 $D_{32} = 0.045 \mu\text{m}$ 、およびすすの真密度 $\rho = 2000 \text{ kg/m}^3$ として、次式により求めた。

$$\sigma = 6 \times 10^6 / \rho D_{32} \text{ [m}^2/\text{kg}] \quad (4)$$

上式によるすす濃度減衰の計算値をFig. 4上に点線で示す。Run2の実験結果(□印)と比較しても、既往のすす燃焼速度式では、初期の急速な減衰を説明できないことがわかる。そこで、すすの燃焼を第一段階の急速燃焼領域と第二段階の緩慢燃焼領域の二段階に分けて、そ

Fig. 5 Soot dissipation rate correlated with CO and H₂ before tertiary air injection

それぞれ独立に検討した。

まず、第一段階の燃焼機構を探るため、Fig. 4の結果に於いて、一段目空気比とすす減衰率の関係を調べたところ、一段目空気比が低下するに従い、すす減衰率は上昇する傾向が見られた。そこで、これを詳細に検討するため、主燃焼炉に於ける一段目の空気比を大きく変化させて、一段目の排ガス中のCO、H₂濃度と、すす燃焼時の第一段階の燃焼領域に相当する、初期0.1秒間でのすす減衰率の関係を調べた。結果をFig. 5に示す。これによれば、一段目の燃焼排ガス中に含まれるCO、H₂濃度が高いほど、急速燃焼領域に於けるすすの減衰率も高くなることがわかる。

さらに、二段目空気吹き込み後のすすと、CO、H₂の濃度減衰パターンを比較した結果をFig. 6に示す。図から明らかなように、すすの急速な燃焼領域は、CO、H₂の燃焼領域とはほぼ一致していることがわかる。

以上の実験結果より、Fig. 4に於けるすすの第一段階の燃焼は、CO、H₂の燃焼と関連しており、さらに、CO、H₂の燃焼時には、高濃度のOHやOラジカルが発生すると推測されるところから、これらの含酸素ラジカルによって、すすの燃焼が促進されたのではないかと推測された。

そこで、含酸素ラジカルのすす燃焼に及ぼす効果をより定量的に調べるために、計算機による反応シミュレーションを行った。各種燃料の燃焼素反応データの中で、酸水素燃焼の素反応に関しては、ほぼその全容が明らかになっているので、まず簡単のために、可燃分としてH₂およびすすのみを含む排ガス中に空気を吹き込んで、瞬間混合燃焼を行わせた場合の燃焼生成物の濃度変化の計算を行った。この時のシミュレーションで考慮した素反応群および反応速度データを、Table 5のR 1からR 14までに示す。ここで、すすの酸化速度式としては、前に

Fig. 6 Comparison between soot, CO and H₂ dissipation pattern (Run 3)

示した柴山らのO₂による酸化速度式のみを用いた場合と、Fenimoreが提出したOHによる酸化速度式⁵⁾

$$-(1/C) dC/dt = 2 \times 10^{-15} [\text{OH}] / D \quad [\text{s}^{-1}] \quad (5)$$

による場合の、2通りの計算を行った。ここで、[OH]はOHラジカル濃度[molecules/cm³]、Dはすす直径[μm]である。数値計算法としてはGear法を用いた。なお、計算に際して必要なすす粒子径Dとしては、前にSEM写真から求めたザウテル平均径D₃₂ = 0.045 μmを用いた。また、各ラジカル濃度の初期条件は、平衡濃度の計算値を用いた。

計算結果の一例をFig. 7に示す。すす濃度変化に関して、図の点線は柴山らのO₂のみによる酸化を考慮した場合であり、実線はFenimoreの式に基づくOHのみによる酸化を考慮した場合である。O₂のみの酸化の場合に比べて、H₂燃焼に伴って生成するOHラジカルによる酸化によって、すすの燃焼が急速に進むことがわかる。なお、同じくFig. 7から、Oラジカル濃度はOHラジカル濃度の1/10~1/100であるところから、Oラジカルによるすすの酸化は、OHラジカルに比べて寄与率は小さいと推測される。

次に、実際の一段目燃焼排ガス中には、H₂と同程度にCOも含んでいるため、COの存在も考慮した計算を

Table 5 Rate of Elementary Reactions

No.	Reaction	Forward rate	[J, mol, sec, cm ³ , K] Reverse rate (at 900°C)	Ref.
R 1	H+O ₂ =OH+O	$2.24 \times 10^{14} \exp(-70291/RT)$	1.177×10^{13}	(1)
R 2	O+H ₂ =OH+H	$1.8 \times 10^{10} T^{1.0} \exp(-37237/RT)$	4.800×10^{11}	(2)
R 3	H ₂ +OH=H ₂ O+H	$1.17 \times 10^9 T^{1.3} \exp(-15271/RT)$	1.687×10^{10}	(1)
R 4	OH+OH=H ₂ O+O	$6.3 \times 10^{12} \exp(-4560/RT)$	2.694×10^{10}	(4)
R 5	H+H+M=H ₂ +M	$10^{18} T^{-1}$	1.676×10^{-4}	(1)
R 6	O+O+M=O ₂ +M	$1.9 \times 10^{13} \exp(+7489/RT)$	1.175×10^{-7}	(4)
R 7	H+OH+M=H ₂ O+M	$1.6 \times 10^{22} T^{-2}$	1.615×10^{-5}	(5)
R 8	C+OH=CO+H	Fenimore's eq.		(10)
R 9	H+O+M=OH+M	$3.62 \times 10^{18} T^{-1.0}$	60.18	(1)
R10	H+OH+M=H ₂ O+M	$10^{23.146} T^{-2.0}$	0.0	(3)
R11	H+O+H ₂ O=OH+H ₂ O	$10^{15.699} \exp(2079/RT)$	0.0	(1)
R12	H+HO ₂ =O ₂ +H ₂	$2.5 \times 10^{13} \exp(-2908/RT)$	8.993×10^2	(1)
R13	OH+HO ₂ =O ₂ +H ₂ O	$5 \times 10^{13} \exp(-4184/RT)$	1.026×10	(7)
R14	H+O ₂ +M'=HO ₂ +M'	$1.5 \times 10^{15} \exp(+4142/RT)$	6.00×10^6	(1)
R15	CO+O+M'=CO ₂ +M'	$10^{19} T^{-1.5} \exp(-20920/RT)$	5.743×10^{-8}	(14)
R16	CO+O ₂ =CO ₂ +O	$2.5 \times 10^{12} \exp(-199600/RT)$	2.226×10^3	(1)
R17	CO+OH=CO ₂ +H	$10^{10.847+3.995 \times 10^{-4} T}$	2.004×10^9	(13)
M, M' : The third body, M=N ₂ , M'=Ar				

M, M': The third body, M=N₂, M'=Ar

Fig. 7 Calculated concentration variation of soot and other species (Temperature=900°C; Initial conc.: H=0.0001 ppm, O₂=3.1%, OH=3 ppm, O=0.01 ppm, H₂=4%, H₂O=10%, CO=0 ppm, soot=900 ppm, CO₂=0%, HO₂=0.001 ppm)

Fig. 8 Calculated concentration variation of soot and other species when CO reaction is considered (Temperature=900°C; Initial conc.: H=0.0001 ppm, O₂=2.55%, OH=3 ppm, O=0.01 ppm, H₂=0.8%, H₂O=10%, CO=2.1%, soot=270 ppm, CO₂=0%, HO₂=0.001 ppm)

行った。この時追加した素反応データを Table 4 の R15 から R17 に示す。Fig. 8 に、計算によって得られた各種燃焼生成ガスおよびすす濃度の経時変化を示す。CO が共存していても、H₂ だけの場合と同様に OH が発生し、すすの急速酸化が進むことがわかる。

さらに定量的な比較を行うために、同一条件でのすす濃度の実測データとの比較を Fig. 9 に示す。両者の減衰パターンは定性的には一致するが、定量的には、計算値の方が実測値より急速にすす濃度が減衰する形になっている。

これは、計算では、吹き込み空気と燃焼排ガスの瞬間混合を仮定しているのに対して、実際には、乱流混合による反応の遅れが生じて、すすの減衰速度が低下するためと考えられる。このことは、Fig. 4 の結果で、一段目の空気比が同一の条件下で、吹き込みノズル径が 9 mm の場合 (■印) と 3 mm の場合 (□印) を比較した時、吹き込み流速が遅い前者の方が、すす減衰速度および最終すす減衰率のいずれもが低下していることから推測される。

最後に、第二段階の緩慢燃焼の機構について検討した。

Fig. 9 Comparison between calculated and experimental variation of soot concentration

Fig. 4 のすす減衰曲線に於いて、第一段階の急速燃焼領域が終わった時点でのすす濃度を初期濃度とした。緩慢燃焼領域のみのすす残存率と、酸素濃度の関係をプロットしたものを Fig. 10 に示す。酸素濃度の増大に伴って、すす残存率は対数座標で直線的に低下しており、すす酸化速度が酸素濃度の一次にほぼ比例していることがわかる。そこで、前に示した柴山らのすす酸化式に基づいて、すす粒径を実測ザウテル平均径である $0.045 \mu\text{m}$ とした時の計算値を同一グラフ上に示す。実測値は計算値の残存率を若干下回る傾向があるが、これは緩慢燃焼領域でも OH による酸化の寄与が完全に消失していないためと思われる。いずれにしても、計算値は実測値の傾向をよく説明しており、第二段階の緩慢燃焼領域に関しては、大略、柴山らの O_2 によるすす酸化モデルで説明できることが明らかになった。

4. 結 言

低 NO_x 2 段燃焼の、二段目に於けるすすの酸化機構および速度を調べるために、温度 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲の CO , H_2 を含む燃焼排ガス中に、高速で空気を吹き込んですすの燃焼挙動を調べたところ、以下の点が明らかになった。

1) CO , H_2 が共存する条件下でのすすの酸化は、第一段階の急速燃焼と、第二段階の緩慢燃焼の二段階から

Fig. 10 Relationship of soot residual rate and O_2 concentration

なる。

2) 第一段階の急速燃焼は、共存する CO , H_2 が燃焼する際に生成する OH ラジカルによる酸化によって進行する。

3) 第二段階の緩慢燃焼は、 O_2 による酸化によって進行し、既往の反応速度式により説明することができる。

Nomenclature

C	= Soot concentration	$[\text{mg}/\text{Nm}^3]$
C_i	= Initial soot concentration	$[\text{mg}/\text{Nm}^3]$
D	= Particle diameter of soot	$[\mu\text{m}]$
D_{32}	= Sauter mean diameter of soot	$[\mu\text{m}]$
K	= Reaction constant of soot oxidation	$[\text{m}/\text{s}]$
n	= Weight of carbon combining with unit volume oxygen in reaction $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	
	$(n = (273/T) \times (12/22.4))$	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
p_{O_2}	= Volume fraction of oxygen in flue gas	$[\text{m}^3/\text{m}^3]$
T	= Gas temperature	$[\text{K}]$
θ	= Residence time	$[\text{s}]$
λ_1	= Air ratio at the primary stage	$[-]$
ρ	= Soot density	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
σ	= Specific surface area of soot	$[\text{m}^2/\text{kg}]$

Literature cited

- 1) Baulch, D.L., D.D. Drysdale, D.G. Horne and A.C. Lloid: Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, Vol.1, Butterworths, 1972; Vol.2, Butterworths, 1973; Vol.3, Butterworths, 1976.

- 2) Center, R.E. and R.T.V. Kung: *J. Chem. Phys.*, **62**, 802 (1975)
- 3) Dixon-Lewis, G., J.B. Greenberg and F.A. Goldsworthy: *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, 717, The Combustion Institute (1974).
- 4) Dixon-Lewis, G and D.J. Williams: *Gas Phase Comb.*, ed. C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, 1-248 (1977)
- 5) Fenimore, C.P. and W. Jones: *Combust. Flame*, **13**, 303 (1969)
- 6) Lee, K.B., M.W. Thring and J.M. Beér: *Combust. Flame*, **6**, 137 (1962)
- 7) Lloid, A.C.: *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 169 (1974)
- 8) Magnussen, B.F.: *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, 869, The Combustion Institute (1971)
- 9) Neoh, K.G., J.B. Howard and A.F. Sarofim: "Particulate Carbon", ed. D.C. Siegla and G.W. Smith, Plenum Press, 261 (1981)
- 10) Pergament, H.S. and E.S. Fishburne: *Comb. Sci. Technol.*, **18**, 127 (1978)
- 11) Sakai, T. and S. Sugiyama: *J. Inst. Fuel*, **43**, 295 (1970)
- 12) Shibayama, S., M. Koizumi and K. Aoki: *Kikai Gakkai Ronbunshu*, **34**, 769 (1968)
- 13) Wagner, H. and F. Zabel: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 705 (1974)
- 14) Zellner, R.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 18 (1979)

Oxidation Mechanism of Soot Deposited from Gas Phase in Two-Stage Combustion

Masayoshi Sadakata, Azuchi Harano, Hideko Yuasa,
Masayuki Sato and Takuo Shigehisa*

Dept. of Chem. Eng., Gunma Univ., Kiryu 376

Key Words : Soot, Combustion, Oxidation, OH Radical, Two-Stage Combustion

The purpose of this study was to determine the oxidation mechanism and oxidation rate of soot in the secondary combustion region of two-stage combustion, aiming for the control of NO_x. The soot oxidation process was experimentally examined by injecting air into flue gas at 800°C-900°C including H₂ and CO which was produced from a fuel-rich combustion of A-type heavy oil at a fuel flow rate of 5 l/hr. The effect of H₂ and CO on soot combustion was also investigated by means of a computer simulation of the oxidation reaction.

The following results were obtained.

- 1) The oxidation of soot given the coexistence of CO and H₂ consists of a 0.1-sec primary rapid combustion followed by a slow combustion.
- 2) The primary rapid combustion is the oxidation of soot by OH radical which is produced during the combustion of coexisting CO and H₂.
- 3) The secondary slow combustion is the oxidation of soot by O₂, which can be explained by the reaction rate equation previously proposed by Shibayama.

* Kobe Steel Ltd.