メタン/空気希薄予混合火炎におけるプロンプト NO_x 生成の雰囲気圧力依存性*林 潤^{*1}, 志賀祐一^{*2}, 中塚記章^{*1}, 柏原宏行^{*3}, 赤松史光^{*1}Effects of Pressure on Prompt NO_x Formation in CH₄/Air Lean Premixed FlameJun HAYASHI^{*1}, Yuichi SHIGA, Noriaki NAKATSUKA,
Hiroyuki KASHIHARA and Fumiteru AKAMATSU^{*1} Osaka Univ. Dept. of Mechanical Engineering
Yamadaoka 2-1, Suita, Osaka, 565-0871 Japan

Since lean premixed combustion in gas turbine combustors undergoes in elevated pressure condition, it is important to know NO_x formation characteristics under elevated pressure. Generally, effects of pressure on NO_x formation characteristics are evaluated by using pressure coefficient on conventional systems. However, the value of pressure coefficient distributes widely from -0.2 to 0.5. This difference in the pressure coefficient stems from differences in experimental conditions and formation processes of NO_x. As a result, effects of pressure on different NO_x formation mechanisms have not been elucidated yet because of difficulties of temperature control of combustion region. In this study, to clarify the effects of pressure on the prompt NO_x formation process is set as the objective. Experimental measurements and numerical simulation with detailed elementary reactions are conducted. The temperature controllable premixed flat flame burner is fabricated in the elevated pressure combustion chamber, and measurement of NO_x concentration is conducted in the chamber. Both the experimental and numerical results clearly show that the pressure does not affect to the prompt NO_x formation.

Key Words : Prompt NO_x Formation, Elevated Pressure, Lean Premixed Flame, Methane/Air, Gas Turbine

1. 緒 言

天然ガス焼きガスタービンに対する窒素酸化物(NO_x)の排出規制は年々厳しくなっており、ガスタービン燃焼器の燃焼方式は NO_x 排出量の少ない希薄予混合燃焼方式へと移行している。本研究では、天然ガス焼きガスタービン燃焼器を想定して、メタン/空気の希薄予混合燃焼を対象としている。対象とするガスタービン燃焼器内部は、1.5 MPa から 3.0 MPa 程度の高圧雰囲気である。そのため、次世代の低 NO_x 燃焼器の設計指針を得るためには、NO_x 生成の雰囲気圧力の依存性を解明することが肝要である。これまで、燃焼器の設計・開発には経験工学を基盤とした試行錯誤的な手法が用いられてきた。しかしながら、年々厳しさを増す NO_x 排出規制に適合するためには、時間的・コスト的な観点から試験を繰り返す開発手法のみでは不十分であり、現象に基づいた設計・開発が必要となる。燃焼器内における NO_x 生成の現象解明を目標とする場合には、極力簡素な場を用いる必要がある。また、燃焼器内では高圧雰囲気下で燃焼反応が進行することから、高圧雰囲気条件における NO_x 生成機構に対する知見が必要不可欠である。

NO_x 生成の圧力依存性として、これまで工業分野では、雰囲気圧力が NO_x 生成におよぼす影響に対して、大気圧雰囲気における燃焼ガス中に含まれる NO_x 濃度を基準とした圧力指数“ α ”が用いられてきた⁽¹⁾。圧力指数は次式で表される。

* 原稿受付 2011 年 6 月 27 日

^{*1} 正員, 大阪大学 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)^{*2} 大阪大学^{*3} 正員, 川崎重工業(株) (〒673-8666 兵庫県明石市川崎町 1-1)

E-mail: j.hayashi@mech.eng.osaka-u.ac.jp

$$\frac{[NO_x]_P}{[NO_x]_{P_0}} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^\alpha \quad (1)$$

ここで、 P は任意の雰囲気圧力、 P_0 は大気圧、 $[NO_x]_P$ は任意の圧力 P における NO_x 濃度、 $[NO_x]_{P_0}$ は大気圧における NO_x 濃度を表す。このように、圧力指数“ α ”は、雰囲気圧力に対する NO_x 濃度の増加・減少傾向を表現することができる。しかしながら、その値は、実験条件および実験装置の影響を含んでいるだけでなく、複数の NO_x 生成機構を分離せずに、燃焼器出口における NO_x 濃度の総量を用いている。そのため、研究者および実験装置によって値が異なる^(1, 3-5)。一方で、Biagioli and Güthe による一次元層流火炎モデルを用いた詳細素反応計算 (CHEMKIN II, PREMIX, GRI-Mech 3.0) の結果から、NO_x の生成機構によって雰囲気圧力依存性が異なることが示されている⁽¹⁾。以上に示したように、圧力指数“ α ”を使用する限り、NO_x 生成に対する雰囲気圧力の依存性を正確に判断することは困難であると言える。このことから、NO_x 生成特性に対する雰囲気圧力の依存性を解明するためには、極力簡素な場において NO_x の生成機構を分離して依存性を評価する必要があるといえる。

天然ガスの主成分であるメタンと空気の希薄予混合燃焼を考えると、その NO_x 生成機構は、燃料中に窒素分が含まれていないことから、拡大ゼルドヴィッチ機構、プロンプト機構、N₂O 経路、NNH 経路の 4 つで評価することができる⁽¹⁾。プロンプト機構、N₂O 経路、NNH 経路の 3 つの機構は、火炎帯における急速な NO_x 生成機構である。これらの機構によって生成される NO_x は、プロンプト NO_x と呼ばれる。一方で、拡大ゼルドヴィッチ機構によって生成される NO_x は、サーマル NO_x と呼ばれる。サーマル NO_x は、反応速度が遅いために主に火炎帯下流において生成される。また、サーマル NO_x の生成は 1800 K 以上の高温領域において顕著である⁽²⁾。これらの過程をすべて分離して検討することが理想ではあるが、実用燃焼器内部における燃焼現象の直接観察は困難である。そのため、高圧雰囲気条件下で火炎帯もしくは火炎帯下流における NO_x の生成機構を分離した検討でさえ十分なされているとは言えない。

そこで、本研究では焼結金属の直上に形成される平面火炎を用いて、火炎帯下流のガス温度（燃焼ガス温度）を 1800 K 以下に制御することで、サーマル NO_x の生成を分離した上で火炎帯において生成されるプロンプト NO_x の圧力依存性を解明することを目的とした。本研究では、燃焼ガス温度を 1800 K 以下に制御することで、火炎帯下流における NO_x 生成（拡大ゼルドヴィッチ機構）を分離するとともに、高圧雰囲気下の火炎帯における NO_x 生成（プロンプト機構、NNH 経路、N₂O 経路）を直接ガス分析によって評価した。さらに、一次元詳細素反応計算を用いて火炎帯における各生成機構に対する検討を行った。

2. 実験装置

本研究では、高圧雰囲気下における希薄予混合火炎に対して、火炎帯と火炎帯下流の NO_x 生成機構を分離した計測を行うために、高圧燃焼炉および平面火炎バーナを用いた。図 1 に、本研究で用いた高圧燃焼炉の概略図を示す。高圧燃焼炉は、燃料ならびに酸化剤の供給系、高圧燃焼炉、平面火炎バーナおよび計測系から構成されている。図 2 (a) に高圧燃焼炉、図 2 (b) に平面火炎バーナ (Holthuis & Associates 社製, McKenna Flat Flame Burner)、図 2 (c) に平面火炎バーナ上に形成される層流予混合火炎の直接写真を示す。

高圧燃焼炉は、排気系の圧力調整弁の開度を調節することにより、炉内の雰囲気圧力を 0.01 MPa の単位で制御することができる。平面火炎バーナはバーナシャフト上部に取り付けられており、バーナシャフトはトラバース装置を用いて、1.0 mm 単位で移動させることができる。高圧燃焼炉とバーナシャフトの気密摺動部には O リングが取り付けられており、炉内が高圧雰囲気下でもトラバースが可能である。平面火炎バーナは、焼結金属を通して予混合気が供給されることでバーナの直上に火炎を形成される構造となっており、直径は 60 mm である。また、内部に冷却水用の流路が設けられており、焼結金属の焼損を防止している。冷却水の温度は冷却水循環チラーを用いて 290 K に制御した。燃料にはメタン、酸化剤には乾燥空気（酸素 20 %、窒素 80 %）を使用し、流量はマスフローコントローラによって制御した。燃料および酸化剤は、流路内に設けたスタティックミキサによって十分混合された後に平面火炎バーナへと供給される。

NO_x 濃度は、火炎近傍における燃焼ガスを直接捕集してガス分析を行った。図 3 にガスサンプリングシステムの概要図を示す。燃焼ガスの捕集は、高圧燃焼炉の壁面に取り付けられた水冷式ステンレス製サンプリングプロ

ーブを用いて、平面火炎の中心軸上において行った。高圧雰囲気条件において捕集された燃焼ガスは、一部を大気に放出することで大気圧まで減圧され、ドレインセパレータによって水分を除去された後、ガス分析計（テスト社製、Testo 350XL）で計測される。ガス分析計では、NO、NO₂、CO、CO₂、O₂の各化学種の体積分率が計測できる。なお、本研究では、NO 濃度と NO₂ 濃度の和を NO_x 濃度とする。また、NO_x 生成特性を解明する上で、計測位置および計測位置における温度が重要となるため、燃焼ガスの捕集と同様の位置において燃焼ガスの温度計測を行った。温度計測には、素線径 25 μm の R 型熱電対（Pt-Pt/Rh 13 %）を用いた。ここで、本研究の対象は希薄条件であるため、燃焼ガス中の CO 濃度は微小であり、触媒作用による誤差は十分に小さいと考えられる。また、ふく射による熱損失を抑えるために、熱電対に対して被膜被覆は施していない。熱電対のふく射補正値は、ふく射による熱損失量と素線径の比例関係を導出し、素線径 0 μm における温度を外挿することで算出した。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Direct photographs of the experimental apparatus

Fig. 3 Schematic illustration of sampling

3. 実験方法および条件

3・1 NO_x 生成機構の分離計測

本研究では、火炎帯下流でサーマル NO_x が生成しない条件において、火炎帯で生成される NO_x を分離計測することにより、火炎帯で生成されるプロンプト NO_x の雰囲気気圧力依存性の解明を行う。拡大ゼルドヴィッチ機構によるサーマル NO_x の生成は、反応速度が遅いため主に火炎帯下流の高温領域において顕著である。本研究では、サーマル NO_x の生成が顕著とならない 1800 K 以下の燃焼ガス温度を火炎帯下流において形成するために、平面火炎からバーナへの熱損失を利用して燃焼ガス温度の制御を行う。図 4 に平面火炎バーナおよび火炎の位置関係を表す模式図を示す。平面火炎はバーナ表面からわずかに浮いた位置に形成され、バーナからの距離 (Δd) に依存した熱損失 (ΔH) が生じる。このとき、平面火炎とバーナの距離は、未燃混合気流速 (U_u) および層流燃焼速度 (S_b) の関係によって決定される。層流燃焼速度は未燃混合気の当量比によって影響を受けるため、平面火

炎とバーナ表面までの距離の制御には、未燃混合気流速および未燃混合気の当量比を用いる。さらに、メタン/空気の希薄予混合火炎の断熱火炎温度が雰囲気圧力に対して変化しないことが示されている⁽⁵⁾ことから、雰囲気圧力が高い条件においても未燃混合気流速と当量比の操作によって燃焼ガス温度の制御が可能であると考えられる。

上述の燃焼ガス温度の制御法の有効性を明らかにするために、未燃混合気流速と燃焼ガス温度の計測を行った。表 1 に実験条件を示す。また、拡大ゼルドヴィッチ機構によるサーマル NO_x 生成が行われないことを確認するために、異なる滞留時間における NO_x 濃度の計測を行った。ここで、本研究で用いる滞留時間は、未燃混合流速 (U_u) と平面火炎に対する計測位置の高さ (H) を用いて $t = H/U_u$ と定義する。

ここで、上述の通り、NO_x の生成特性は燃焼ガス温度に対して依存性があるため、燃焼ガス温度を雰囲気圧力によらず一定となるように制御する必要がある。そこで、燃焼ガス温度の制御法を利用して滞留時間 t が 100 ms となる位置の燃焼ガス温度が 1800 K 以下となる様に、当量比毎の燃焼ガス温度を新たに設定した。表 2 に各当量比における燃焼ガス温度を示す。なお、当量比は燃焼ガス中の CO₂ 濃度ならびに O₂ 濃度から算出を行い、各条件において設定温度からの差異を 10 K 以下に制御した。

Fig. 4 Schematic illustration of flat flame burner and flat flame; Δd : distance between burner and flat flame, ΔH : heat loss to the burner, T : temperature of burned gas

Table 1 Experimental condition of temperature measurement

ITEM [Unit]	Value
Fuel	Methane
Oxidizer	Air (O ₂ : 20%, N ₂ : 80%)
Pressure [MPa]	0.10, 0.30, 0.50
Unburned Gas Velocity [mm/s]	38 ~ 240
Residence Time [ms]	50 ~ 200
Equivalence Ratio [-]	0.7, 0.8, 0.9

Table 2 Temperature of burned gas at different equivalence ratio

ITEM [unit]	Value		
Equivalence ratio [-]	0.70	0.80	0.90
Temperature [K]	1669	1726	1784

3・2 NO_x 生成の雰囲気圧力依存性

火炎帯における NO_x 生成の雰囲気圧力依存性を解明することを目的として、異なる雰囲気圧力条件における NO_x 濃度の計測を行った。雰囲気圧力の上昇に伴い層流燃焼速度が変化するため、未燃混合気流速を制御することで、すべての圧力条件において表 2 に示した燃焼ガス温度に一致させた。この時、各雰囲気圧力における NO_x 濃度の計測位置は滞留時間が 100 ms の位置とした。雰囲気圧力条件は 0.1 MPa から 0.7 MPa の範囲で変化させた。図 5 に、大気圧下の異なる当量比と未燃混合気流速における平面火炎の様子を示す。また、表 3 に実験条件を示す。図 5 より、NO_x 生成の雰囲気圧力依存性を検討する実験条件である当量比 0.70 以上の条件では、燃料流速によらず火炎が安定していることが分かる。高雰囲気圧力の条件では、未燃混合気流速が低下するため安定した火炎が維持される。

Table 3 Experimental condition of effect of pressure on prompt NO_x formation characteristics

Item [Unit]	Value					
Fuel	Methane					
Oxidizer	Air (O ₂ : 20%, N ₂ : 80%)					
Pressure [MPa]	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.70
Flow Rate of Premixed Gas [L _N /min]	18.7	27.2	33.7	39.4	41.7	50.0
Unburned Gas Velocity [mm/s]	110	80	66	58	49	42
Sampling Height [mm]	11.0	8.0	6.6	5.8	4.9	4.2
Residence Time [ms]	100					
Equivalence Ratio [-]	0.70		0.80		0.90

Fig. 5 Direct photograph of flat flame as a function of unburned gas velocity (100 mm/s – 170 mm/s) and equivalence ratio ($\phi = 0.60 - \phi = 0.75$) under atmospheric pressure

4. 一次元詳細素反応計算

4・1 計算条件

本研究では、実験において得られた NO_x 生成特性の雰囲気圧力依存性を生成機構ごとに検討することを目的として、CHEMKIN-Pro の予混合層流バーナ火炎モデル (Premixed Laminar Burner-Stabilized Model ; PLBS-Model⁽⁷⁾) を用いて一次元詳細素反応計算を行った。反応機構には、Gas Research Institute によって作成された化学反応スキームである GRI-Mech 3.0⁽⁸⁾を用いた。このスキームは 53 種の化学種に関与した 325 の素反応式から構成されている。計算条件は、実験と一致するように、当量比および炉内雰囲気圧力を変化させた。ここで、詳細素反応計算に用いる温度分布として、火炎帯下流に対しては実験値、火炎帯に対しては火炎帯近傍の実験値からエネルギー方程式を解くことによって得られる値を用いた。計算条件を表 4 に示す。

Table 4 Computational condition for NO_x concentration simulation

ITEM [Unit]	Value		
Reactor model	Premixed Laminar Burner-stabilized Flame Model		
Residence time [ms]	100		
Pressure [MPa]	0.10, 0.30, 0.50		
Equivalence ratio [-]	0.70	0.80	0.90
Temperature [K]	1669	1726	1784

4・2 火炎帯における NO_x 生成機構の分離

緒言で述べた様に、高圧雰囲気下における NO_x 生成特性を明らかにするためには、個々の NO_x 生成機構が雰囲気圧力変化から受ける影響を分離して評価する必要がある。本研究では、新たに開発した燃焼ガス温度の制御手法を用いて火炎帯および火炎帯下流における NO_x 生成の分離計測を行った。しかしながら、火炎帯で急速に生成される NO_x には、プロンプト機構、NNH 経路、N₂O 経路があり⁽¹⁾、実験による分離は困難である。そこで本研究では、火炎帯における NO_x 生成機構の雰囲気圧力依存性を明らかにすることを目的として、PLBS-Model を用いて詳細素反応計算を行った。各過程における NO_x 濃度の算出方法は、Thomson ら⁽⁹⁾、佐野ら⁽¹⁰⁾の手法に従い、すべての反応を考慮し結果得られる NO_x 濃度 ($[NO_x]_{all}$) から、対象とする生成機構以外の NO_x 濃度を除算することで求めた。表 5 に各生成機構を求めるための計算式を示す。また、表 6 に各生成機構に対して考慮する反応式を示す。

Table 5 Definition of individual NO_x concentration

$[NO_x]_{Z.}^{*1}$	$[NO_x]_{all} - [NO_x]_{exc.Z.}^{*3}$
$[NO_x]_{P.}^{*2}$	$[NO_x]_{all} - [NO_x]_{exc.P.}$
$[NO_x]_{N_2O}$	$[NO_x]_{all} - [NO_x]_{exc.N_2O}$
$[NO_x]_{NNH}$	$[NO_x]_{all} - [NO_x]_{exc.NNH}$

*1 Z.: Zeldovich mechanism, *2 P.: Prompt mechanism

*3 exc: exclude

Table 6 Excluded reaction for NO_x

$[NO_x]_{exc.Z.}$	$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$
$[NO_x]_{exc.P.}$	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$ $CH_2 + N_2 \rightleftharpoons HCN + NH$ $C + N_2 \rightleftharpoons CN + NH$
$[NO_x]_{exc.N_2O}$	$N_2 + O + M \rightleftharpoons N_2O + M^{*4}$ $N_2O + O \rightleftharpoons 2NO$ $N_2O + H \rightleftharpoons NO + NH$ $N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$ $N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$ $N_2O + OH \rightleftharpoons N_2 + HO_2$ $NCO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O + CO_2$ $NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$ $NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$
$[NO_x]_{exc.NNH}$	$NNH + O \rightleftharpoons NH + NO$

*4 M: Third body

5. 結果および考察

5・1 火炎帯および火炎帯下流における NO_x 生成機構の分離

滞留時間に対する燃焼ガス温度の変化、未燃混合気流速に対する燃焼ガス温度の変化を、図 6 および図 7 にそれぞれ示す。図 6 および図 7 は、すべて雰囲気圧力条件が 0.3 MPa における計測結果である。図 6 より、滞留時間の増加に伴い燃焼ガス温度が単調に減少しており、減少傾向は当量比によって大きく変化していないことが分かる。この燃焼ガス温度の減少傾向は、火炎帯において発生した熱が周囲気体へ熱移動することに起因する。一方、図 7 から明らかなように、当量比の増加、未燃予混合気流速の増加に伴い燃焼ガス温度が上昇していること

が分かる。これは、本研究で用いた平面火炎バーナの特性に起因しており、本研究において燃焼ガスの制御を行う際に重要となる結果である。

本研究で用いた平面火炎バーナでは、焼結金属からわずかに浮いた位置に平面火炎が形成される。層流燃焼速度 (S_b) 一定の条件において未燃予混合気流速 (U_u) を増加させた場合、平面火炎と平面火炎バーナ表面間の距離 (Δd) が増加する。この平面火炎バーナとの距離 (Δd) の増加は、平面火炎からバーナに対する熱損失 (ΔH) の減少につながり、その結果として火炎帯および火炎帯下流の燃焼ガス温度 (T) が上昇する。以上のことから、当量比および未燃予混合気流速の制御により燃焼ガス温度の制御が可能となる。本研究では、火炎帯における NO_x 生成と火炎帯下流における NO_x 生成を分離して計測することを目的としたため、火炎帯における NO_x 生成からサーマル NO_x の生成を分離するために、平面火炎からバーナへの熱損失量を制御して、燃焼ガス温度を 1800 K 以下に設定した。

図 8(a) ~ (c)に、各雰囲気圧力における火炎帯下流における滞留時間と NO_x 濃度の関係を示す。火炎帯下流の燃焼ガス温度は、平面火炎からバーナへの熱損失を利用して、表 2 に示した燃焼ガス温度に設定した。図 8 より、すべての雰囲気圧力条件において当量比が等しい場合には、NO_x 濃度が滞留時間に対して影響を受けないことが分かる。サーマル NO_x は高温領域における滞留時間に依存して生成量が増加することを考えると、本研究における燃焼ガス温度の制御が適切に行われており、サーマル NO_x の生成が十分無視できる濃度まで抑制されているといえる。したがって、図 8 中に示された NO_x 濃度は火炎帯において生成されたプロンプト NO_x であると考えられる。以上の結果から、火炎帯における NO_x 生成の雰囲気圧力依存性を解明することが可能となる。

Fig. 6 Temperature profiles with residence time at 0.30 MPa

Fig. 7 Relationship between temperature and velocity of unburned premixed gas at 0.30 MPa

Fig. 8 NO_x formation with different residence time; (a) 0.10 MPa, (b) 0.30 MPa, (c) 0.50 MPa

5・2 火炎帯における NO_x 生成の雰囲気圧力依存性

火炎帯における NO_x 生成特性の雰囲気圧力依存性の解明を目的として、高圧雰囲気下における NO_x 濃度の計測を行った。このとき、火炎帯下流の燃焼ガス温度は、サーマル NO_x 生成の影響を排除するために、表 2 に示した温度に設定した。図 9 に雰囲気圧力に対する火炎帯において生成される NO_x 濃度の関係を示す。なお、図 9 中のプロットは各条件に対する複数回の計測を平均した値である。図 9 より明らかなように、火炎帯の NO_x は雰囲気圧力の変化に対して影響を受けていない。式 (1) に示した圧力指数を用いて各当量比における雰囲気圧力依存性を図 10 に示す。上述の通り、本研究で行った実験条件ではサーマル NO_x の生成が十分抑制されているため、図 10 に示した圧力指数は火炎帯において生成されるプロンプト NO_x に対する圧力指数となる。図 10 から、当量比の増加に伴い、圧力指数は -0.07 から 0.04 までわずかに増加する傾向を示していることが分かる。また、すべての当量比において火炎帯における NO_x 生成の圧力指数は 0.1 以下となり、雰囲気圧力に対する依存性が極めて小さいことが分かる。

ここで、火炎帯において生成される NO_x として代表的なプロンプト機構による NO_x は、次に示す式 (2) から式 (4) の反応を通して生成される。この際、中間生成物として CH, HCN, NH, N, CN を経る。これらの中間生成物は、式 (3) および式 (4) において重要な役割を果たしている。このことから、希薄領域における当量比の増加は、火炎帯における CH 濃度の増加につながり、図 10 に示したように当量比の増加に伴い火炎帯における NO_x 濃度が増加した⁽¹¹⁾と考えられる。

Fig. 9 Concentration of prompt NO_x formation with different pressure Fig. 10 Variation of the pressure coefficient for prompt NO_x as a function of equivalence ratio

図 11 に実験と同じ場に対する PLBS-Model を用いた一次元詳細素反応計算の結果を示す。図中の破線は、計算条件に対応する実験による計測結果である。図 11 より、計算結果ではすべての NO_x 生成反応を考慮した NO_x 濃度 ($[\text{NO}_x]_{\text{all}}$) が、実験結果と比較して低い値を示していることが分かる。一方で、実験から得られた結果 (図 9) と同様に、雰囲気圧力に関して大きな影響を受けないことが分かる。さらに、温度分布を 1800 K 以下に設定しているため、ゼルドヴィッチ機構による NO_x 濃度 ($[\text{NO}_x]_{\text{Z}}$) は、すべての生成機構の中で最も低く、一次元詳細素反応計算の結果からも同様に抑制されていることが分かる。これらの結果から、本研究において行った詳細素反応計算と実験結果が比較可能であると判断した。

図 11 より、プロンプト機構および NNH 経路による NO_x 濃度は、当量比に関わらず、雰囲気圧力の上昇に伴いわずかに減少することが分かる。一方、N₂O 経路による NO_x 濃度は、雰囲気圧力の上昇に伴い増加していることが分かる。ここで、N₂O 経路は生成反応中に第三体が関与する反応を含む。雰囲気圧力の上昇に伴う N₂O 経路の NO_x 濃度の増加は、雰囲気圧力の上昇に伴い第三体の濃度が上昇することに起因する^{(11), (12)}と考えられる。

以上に示したように、それぞれの NO_x 生成機構は雰囲気圧力に対する NO_x 生成特性が異なる。しかしながら、すべての生成機構の変化量は最大で 2 ppm に満たない。これらの結果は実験結果とよく一致しており、火炎帯における NO_x 生成は雰囲気圧力に対する依存性が極めて弱いことが明らかとなった。

Fig. 11 Calculated NO_x concentration of individual NO_x formation mechanism under different pressure;
(a) $\phi = 0.70$, (b) $\phi = 0.80$, (c) $\phi = 0.90$

6. 結 論

NO_x 排出量の少ない希薄予混合燃焼方式を用いた実用燃焼器内の現象解明として、高圧雰囲気下における NO_x 生成機構の解明が求められている。NO_x 生成特性に対する雰囲気圧力の影響を解明するためには、NO_x 生成における各機構を分離して、雰囲気圧力に対する依存性を解明する必要がある。本研究では、火炎帯下流における NO_x 生成（サーマル NO_x）と火炎帯における NO_x 生成（プロンプト NO_x）を分離することで、火炎帯における NO_x 生成の雰囲気圧力依存性を解明することを目的として、メタン/空気希薄予混合火炎に対して高圧雰囲気下における NO_x 濃度の直接計測を行った。また、一次元詳細素反応計算を行い、火炎帯における NO_x 生成機構の雰囲気圧力依存性に対して検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 平面火炎バーナ上に形成される予混合火炎とバーナ間の熱損失を利用して、火炎帯下流の燃焼ガスの温度を 1800 K 以下に制御することにより、サーマル NO_x 生成の分離を可能とした。本手法によるサーマル NO_x の分離手法は、高圧雰囲気下における希薄予混合火炎の燃焼に対しても効果的である。
- (2) 希薄条件の予混合火炎帯におけるプロンプト NO_x 生成は、当量比の増加に伴い、生成機構に依存してわずかに傾向は変化するが、いずれの当量比および生成機構においても雰囲気圧力依存性は極めて弱い。

文 献

- (1) Biagioli, F. and Güthe, F., "Effect of pressure and fuel-air unmixedness on NO_x emissions from industrial gas turbine burners", *Combustion and Flame*, Vol. 151 (2007), pp. 274-288.
- (2) 水谷幸夫著, 燃焼工学, 第2版, (2000), pp.214, 森北出版.
- (3) Correa S. M., "A Review of NO_x Formation under Gas Turbine Combustion Conditions", *Combustion Science and Technology*, Vol. 87, Issue 1&6 (1993), pp. 329-362.
- (4) Steele, R. C., Tonouchi, J. H., Nicol, D. G., Horning, D. C., Matle, P. C., and Pratt, D. T., "Characterization of NO_x, N₂O and CO for lean-premixed combustion in a high-pressure jet-stirred reactor", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 120, Issue 2 (1998), pp. 303-310.
- (5) Mongia, R. K., Tomita, E., Hsu, F. K., Talbot, L. and Dibble, R. W., "Use of as optical probe for time-resolved in situ measurement of low NO_x emissions in premixed gas turbines", *Proceedings of Combustion Institute*, Vol. 26, Issue 2 (1996), pp. 2749-2755.
- (6) 西田啓之, 小川琢磨, 脇坂英治, 橘 武史, "高温高圧下のメタン/空気層流燃焼速度", 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 71, No. 704 (2005), pp. 1183-1189.
- (7) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Coltrin, M. E., Grcar, J. F., Meeks, E., Moffat, H. K., Lutz, A. E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M. D., Warnatz, J., Evans, G. H., Larson, R. S., Mitchell, R. E., Petzold, L. R., Reynolds, W. C., Caracotsios, M., Stewart, W. E., Glarborg, P., Wang, C., McLellan, C. L., Adigun, O., Houf, W. G., Chou, C. P., Miller, S. F., Ho, P., Young, P. D., Young, D. J., Hodgson, D. W., Petrova, M. V. and Pudukkamm, K. V., CHEMKIN-Pro Release 15082, (2008), Reaction Design, Inc, San Diego, CA.
- (8) Available at http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, (accessed 2011-9-13)
- (9) Thomsen, D. D., Kuligowski, F. F. and Lauredeau, N. M., "Modeling of NO formation in premixed high-pressure methane flames", *Combustion and Flame*, Vol. 119, Issue 3 (1999), pp. 307-318.
- (10) 佐野妙子, 山本 武, 田丸 卓, "メタン平面予混合火炎内での NO 生成 (温度・圧力・当量比の影響)", ガスタービン学会秋季講演会論文集, (1993), pp.53-60.
- (11) Naik, S. V., Lauredeau, N. M., "LIF measurements and chemical kinetic analysis of nitric oxide formation in high-pressure counterflow partially premixed and nonpremixed flames", *Combustion Science and Technology*, Vol. 176, Issue 11 (2004), pp. 1809-1853.
- (12) Kang, S., Kim, Y. and Lee, K. S., "Numerical simulation of structure and no formation of turbulent lean-premixed flames in the gas turbine conditions", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 23, Issue 12 (2010), pp. 3424-3435.