

(論文)

# 酸素富化空気による省エネルギーと低 NO<sub>x</sub> 燃焼に関する研究

西村 真\*・須舘 護\*・鈴木富雄(工博)\*\*・高城敏美(工博)\*\*\*

\*技術開発本部・機械研究所 \*\*都市環境・エンジニアリングカンパニー・開発部 \*\*\*大阪大学・工学研究科

## Studies on Fuel Savings and NO<sub>x</sub> Reduction Related to Oxygen-enriched Air Combustion

Makoto Nishimura, Mamoru Suyari, Dr. Tomio Suzuki, Dr. Toshimi Takagi

Combustion with oxygen-enriched air can reduce fuel consumption and the consequent carbon dioxide emissions. In this study, fuel savings and NO<sub>x</sub> emission for oxygen-enriched combustion were examined for practical application. The effects of oxygen-enriched air on NO<sub>x</sub> emissions in the premix flame were numerically analyzed. Results showed that low NO<sub>x</sub> combustion could be achieved at a 0.5 exhaust gas entrainment mixing ratio.

まえばき = 地球環境保全に対する関心が高まる中で、地球温暖化は、最近関心が寄せられている重要な問題の一つである。省エネルギーの促進は燃料節約とともに地球温暖化の要因となる CO<sub>2</sub> の削減に寄与できることから、さらなる省エネルギーを達成することが要請されている。

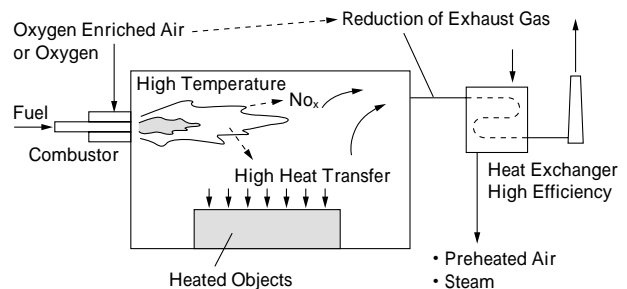
本研究では、省エネルギーを促進できる可能性をもち、CO<sub>2</sub> 回収にも有利な酸素富化空気燃焼（以下、酸素富化燃焼）に注目している。

酸素富化燃焼は、1980年代から研究されており、酸素発生プラントを有する鉄鋼業などにおいて、実用的な側面から省エネルギーの効果の検討、実験による伝熱特性の測定<sup>1)</sup>、低 NO<sub>x</sub> 特性のバーナ形状依存性などが研究されている<sup>2)~4)</sup>。酸素富化燃焼時の火炎および伝熱特性とともにコスト評価がなされており<sup>5),6)</sup>、酸素富化燃焼時の数値計算によって炉内の流速、および温度分布を求めた報告がある<sup>7)</sup>。数%の酸素富化でエネルギーの利得は高いが、NO<sub>x</sub> 生成量は著しく増加するため低 NO<sub>x</sub> バーナの必要性が指摘されている。

酸素富化燃焼を加熱炉に適用すると炉内および熱交換器で利得がえられることが予想される（第1図参照）。しかし、実炉への導入に際しては研究が必要であり、それは NO<sub>x</sub> の発生を抑制する最適な燃焼方法の開発と被加熱物への伝熱特性を明らかにすることである。そこで、酸素富化燃焼時における省エネルギー効果および低 NO<sub>x</sub> の目安をえるため、素反応を考慮した燃焼反応計算により低 NO<sub>x</sub> 燃焼の可能性のある燃焼条件を検討した。自己排ガス再循環と言われる低 NO<sub>x</sub> 化手法に注目し、とくに炉内の排ガスと未燃混合気が混合する場合の NO<sub>x</sub> 生成特性を定量的に明らかにした。

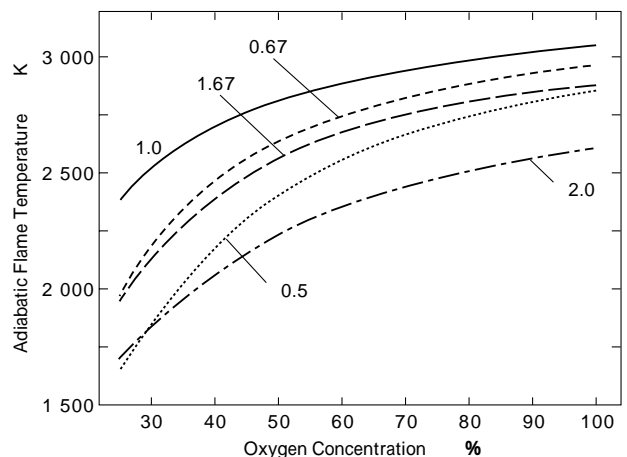
### 1. 酸素富化による火炎温度と省エネルギー効果に及ぼす影響

酸素富化燃焼時の基本的な性質を把握するために、31種のガス組成について CHEMKIN<sup>®</sup> によって平衡計算をおこない断熱火炎温度およびエンタルピを求める。燃料は CH<sub>4</sub>、燃焼用酸素富化空気は O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の混合気とする。計算は、当量比は 0.1 刻みに 0.5 から 1.5、温度は断熱火



第1図 酸素富化燃焼を適用する場合の加熱炉の概略図

Fig. 1 Schematic drawing of furnace in oxygen enriched air combustion



第2図 当量比ごとの断熱火炎温度に与える酸素濃度の影響

Fig. 2 Effect of oxygen concentration on adiabatic flame temperature for different equivalence ratio

炎温度と 1473K (1200 ) の条件でおこなった。なお、当量比は、空気比 の逆数で  $= 1/$  で表される。工業炉、とくに鉄の製造工程でもちいられる加熱炉を考えた場合、たとえば鍛造加熱炉の炉出口排ガス温度が 1473K 程度となるためにこの温度で計算した。

酸素富化燃焼で特徴づけられることは、火炎温度の上昇と排ガス量の減少である。第2図に CH<sub>4</sub> の酸素富化空気による燃焼時の断熱火炎温度と酸素濃度の関係を示す。酸素濃度（以下、濃度は体積分率で表す）40%まではいずれの当量比 においても急激に断熱火炎温度が上昇し、酸素濃度が 60%以上になると温度上昇の勾配は低

下する。当量比 1.0 では酸素濃度が 100% のとき 3 000K を越える。

一般に燃焼炉ではバーナで燃料と酸化剤が燃焼し、熱を利用後特定の温度で排出される。原理的に利用可能なエネルギーは、式(1)で示す炉の入口と出口のエンタルピー差  $Q_{\text{eff}}$  で表される。熱回収装置を有する場合、炉の出口は熱回収装置出口となる。放熱などの熱損失があれば有効な利用可能エネルギーは  $Q_{\text{eff}}$  から熱損失を差引いたものとなる。

$$Q_{\text{eff}} = G_{\text{exh}} \left[ \left\{ \sum m_i h_{i0} + \sum m_i \int_{T_0}^{T_{\text{in}}} c_{pi} dT \right\} - \left\{ \sum m_j h_{j0} + \sum m_j \int_{T_0}^{T_{\text{exh}}} c_{pj} dT \right\} \right] \dots (1)$$

ここで、 $Q_{\text{eff}}$  は利用可能エネルギー [kJ/mol-CH<sub>4</sub>]、 $G_{\text{exh}}$  は排ガス量 [kg/mol-CH<sub>4</sub>]、 $m_i$ 、 $m_j$  は i または j 成分の質量分率、 $h_{i0}$ 、 $h_{j0}$  は i または j 成分の標準生成エンタルピー、 $c_{pi}$ 、 $c_{pj}$  は i または j 成分の定圧比熱 [kJ/(kg・K)]、 $T_{\text{in}}$  は炉入口温度 [K]、 $T_{\text{exh}}$  は炉出口温度 [K] で 1 473K とし、 $T_0$  は標準温度で 298.15K とする。添字の i、j は、それぞれ炉入口または炉出口を示す。酸素濃度 21% で当量比 1.0 の場合、利用可能エネルギー 1kJ をえるための CH<sub>4</sub> の必要モル数は  $2.7 \times 10^{-3}$  mol/kJ、燃焼排ガス量は  $0.79 \times 10^{-3}$  kg/kJ、そのときの燃焼排ガスの保有するエンタルピーは 1.2kJ である。

利用可能エネルギー 1kJ をえるための CH<sub>4</sub> の必要モル数・燃焼ガス量・燃焼排ガスが系外へ持ち出すエンタルピーを、当量比 1.0・炉出口温度 1 473K について酸素濃度 21% の場合を基準としたときの比を第 3 図に示す。酸素濃度の上昇とともに燃焼排ガスの質量が減少するために系外へ持ち出されるエンタルピーも低下し、利用可能エネルギー 1kJ をえるために必要な CH<sub>4</sub> のモル数は減少する。

酸素濃度が 21% から 30% まで変化すると利用可能エネルギー 1kJ をえるために必要な CH<sub>4</sub> のモル数は、23% の著しい低下となり、酸素濃度 40% で 32% 低下する。

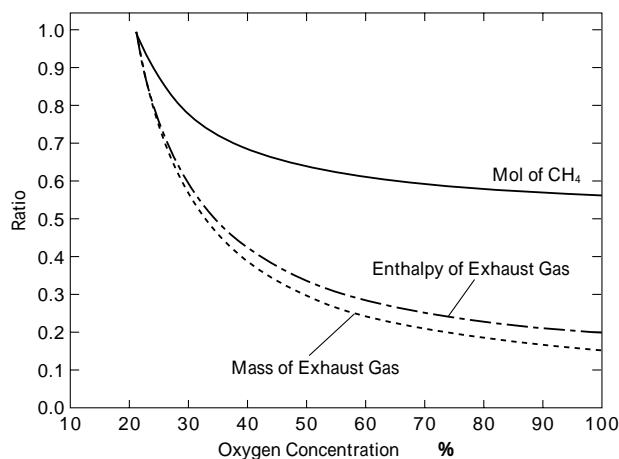
60% を越える酸素濃度では、所要 CH<sub>4</sub> モル数の減少の割合は低下し、酸素濃度 100% において 43% の減少となる。

一般に燃焼炉には、廃熱回収装置が設けられ燃焼用の空気が予熱される。第 4 図に CH<sub>4</sub> の酸素富化空気による燃焼時の断熱火炎温度と初期(予熱)温度の関係を示す。酸素濃度が 30% の場合、当量比 1.0・初期温度 298K のとき 2 500K である断熱火炎温度は、初期温度とともに上昇し初期温度 1 473K で 2 800K に達する。

工業的に汎用な表面型の熱交換器を利用してえられる初期温度 773K のとき、断熱火炎温度は 2 700K であり、初期温度 298K の場合に比べて 199K 上昇する。当量比 1.0・酸素濃度 100% では、断熱火炎温度は初期温度が 298K のとき 3 000K であり、初期温度 1 473K で 3 100K となる。

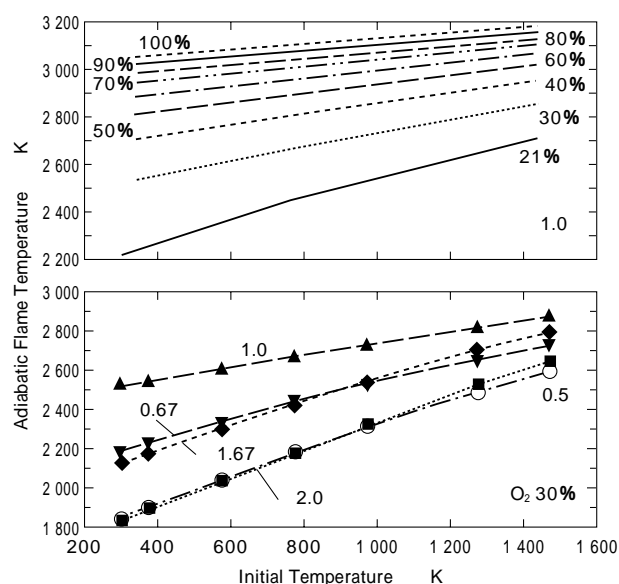
燃焼炉と廃熱回収装置を合わせた系として考えると、廃熱回収装置の出口のガスが保有するエネルギーが、熱を利用せず系外へ排出するエネルギーとなる。利用可能エネルギーを 1kJ えるために必要な CH<sub>4</sub> モル数を当量比 1.0・熱回収後の排ガス温度 1 473K・酸素濃度 21% を基準としたときの比と、熱回収後の排ガス温度および酸素濃度との関係を第 5 図に示す。

熱回収後の排ガス温度が高いとき、系外へ持ち出され



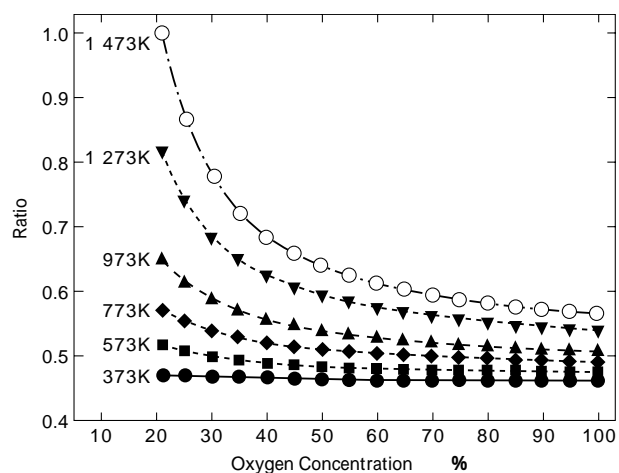
第 3 図 当量比 1.0 のときに利用可能エネルギー 1kJ をえるのに必要な CH<sub>4</sub> のモル数と排ガスの質量とエンタルピーに与える酸素濃度の影響

Fig. 3 Effect of oxygen concentration on ratio of needed CH<sub>4</sub> mol, mass and enthalpy of exhaust gas for 1kJ of effective energy at  $\phi = 1.0$



第 4 図 酸素濃度 30% のときの酸素濃度および各当量比ごとの火炎温度に与える初期温度の影響

Fig. 4 Effect of initial temperature on adiabatic flame temperature for oxygen concentration and different equivalence ratio at 30% oxygen



第 5 図 当量比 1.0、初期温度 1 473K を基準として酸素濃度が有効エネルギー 1kJ をえるのに必要な CH<sub>4</sub> モル数に与える影響

Fig. 5 Effect of oxygen concentration on ratio of needed CH<sub>4</sub> mol for 1kJ of effective energy at  $\phi = 1.0$  and 1 473K

るエネルギーは高く、利用可能エネルギー 1kJ をえるために必要な CH<sub>4</sub> モル数すなわちガス量は高い。このとき、酸素濃度が上昇すると排ガスの質量が減少する割合は高く、利用可能エネルギー 1kJ をえるために必要な CH<sub>4</sub> のモル数の減少割合も高い。排ガス温度 1 473K では、酸素濃度 40% で利用可能エネルギー 1kJ をえるために必要な CH<sub>4</sub> のモル数は、32% 低下する。

一方、排ガス温度が低下すると排ガスによって系外へ放出されるエネルギーが減少するために、酸素濃度の上昇による CH<sub>4</sub> モル数の減少割合は低くなる。

熱回収後の排ガス温度が 773K においては、利用可能エネルギー 1kJ をえるために必要な CH<sub>4</sub> のモル数の比は酸素濃度 21% で 0.57 に対し、酸素濃度 30~40% では 0.54~0.52 となり 5.9~9.1% の低減となる。排ガス温度を低温まで熱回収すると酸素富化の省エネルギー効果は減少するが、排ガスからの熱回収と合わせた省エネルギー効果は高くなる。当量比 1.0・酸素濃度 21%・1 473K の熱回収後の排ガスに対し 773K まで熱回収をおこなうと、酸素濃度 21, 30 および 40% で、42.8, 46.2 および 48.0% の省エネルギーとなる。

## 2. 酸素富化燃焼における NO<sub>x</sub> 生成特性

燃焼過程において酸素濃度の増加とともに NO<sub>x</sub> 生成の上昇が問題となる。そこで、一つの目安をえるため、平衡状態における NO<sub>x</sub> などのガス組成を CHEMKIN によって求める。平衡計算による断熱状態の燃焼ガス組成中の NO 生成濃度を第 6 図に示す。当量比 1.0 の場合、酸素濃度 60% を頂点として上に凸の分布をしており、酸素濃度 60% で約  $1.2 \times 10^4$  ppm に達する。

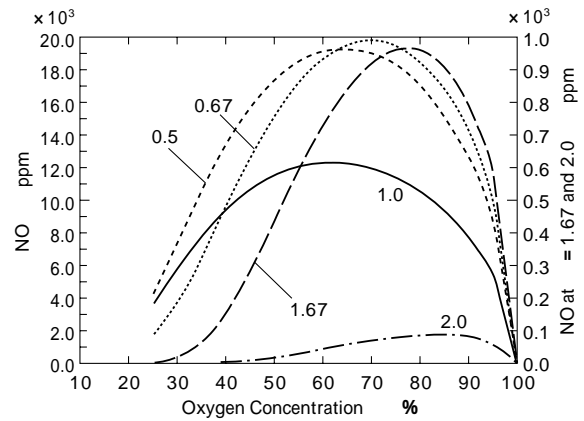
1.0 以下の当量比では、NO の最大値が高い酸素濃度側へ移動し、当量比 0.67 では酸素濃度 70% で  $2.0 \times 10^4$  ppm に達する。当量比が 1.0 以上の場合、NO の最大値は 1.0 以下のときよりさらに高酸素側へ移動する。しかし、NO の最大値は当量比 1.67 で  $9.6 \times 10^2$  ppm、当量比 2.0 で  $8.9 \times 10^1$  ppm と低い値である。

いずれの当量比でも酸素濃度 80% を越えると窒素濃度が低下し、NO 濃度も低下する。

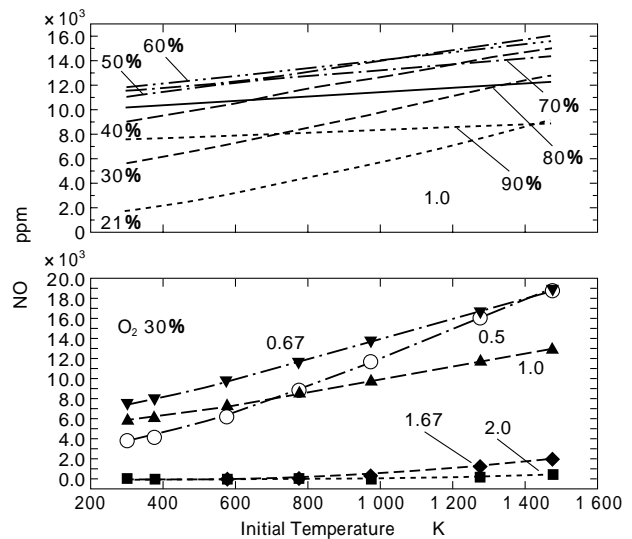
酸素濃度 30% のときの初期温度に対する燃焼ガス組成中の NO 生成濃度を第 7 図に示す。当量比 1.0 の場合、初期温度 298K のとき  $5.9 \times 10^3$  ppm に対し、初期温度 1 473K のとき  $1.3 \times 10^4$  ppm となる。当量比 1.67 と 2.0 の場合、NO 生成濃度は 298K で 20ppm と 0.5ppm となり、1 473K で  $1.9 \times 10^3$  と  $4.5 \times 10^2$  ppm と著しく上昇するが、当量比が 1.0 以下の場合と比較すると 1/6 以下である。

実際の燃焼器においては、平衡に達する時間までガスが滞留するとは限らない。そこで、1 次元の予混合火炎における燃焼反応計算を CHEMKIN<sup>®</sup> によっておこなった。素反応モデルは 49 成分と 279 の素反応からなる GRI-Mech version 2.11 を適用した<sup>9)</sup>。燃料は CH<sub>4</sub> であり、燃料、酸化剤 (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) とともに初期温度は 298K とし、周囲は断熱条件とした。

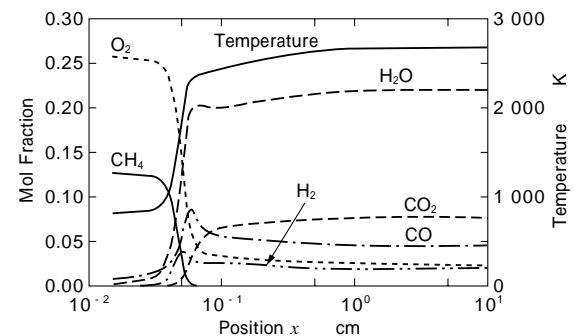
第 8 図、第 9 図および第 10 図にそれぞれ横軸を距離とした当量比 1.0・酸化剤中の酸素濃度 30%・初期温度



第 6 図 当量比ごとの平衡 NO 値に与える酸素濃度の影響  
Fig. 6 Effect of oxygen concentration on equilibrium NO<sub>x</sub> in combustion gas for different equivalence ratio



第 7 図 酸素濃度および当量比ごとの平衡 NO 値に与える初期温度の影響  
Fig. 7 Effect of initial temperature on equilibrium NO at 30% oxygen for different equivalence ratio



第 8 図 当量比 1.0, 酸素濃度 30%, 初期温度 798K の位置に対するガス組成および温度分布  
Fig. 8 Gas concentrations and temperature versus position at = 1.0, 30% oxygen and initial temperature 798K

798K とした場合の燃焼ガスの主たる組成、NO 生成に直接関係するガス組成および NO の生成反応速度を示す。

図の横軸  $x$  はガス温度が 850K となる位置を 0.03cm としている。予混合気は、横軸の左から右へ流れる。第 8 図より、CH<sub>4</sub> が酸化反応により急激に減少する領域 (以下、火炎帯) は、0.1cm あたりまでで、その間に温度は上昇し 2 300K を越える。0.1cm を越えると CO, H<sub>2</sub> の可燃成分が徐々に反応して 1.0cm 程度で濃度変化はほとんど

どなくなる。

第9図のNO生成に直接関係するガス組成のHCNについては、0.1cmまでのCH<sub>4</sub>の酸化反応が進行する間で10ppm程度まで高い勾配で上昇する。0.1cmから0.2cmの間では、HCNが減少する。0.1cmより下流でもZeldovichメカニズムによってNOは上昇し、10cmで7.9 × 10<sup>3</sup>ppmとなる。

第10図にはNO生成量の大きい反応について、その反応速度を示している。CH<sub>4</sub>の反応帯より後流では、Zeldovichメカニズムの下記の反応{(2),(3)}がNO生成を支配していることがわかる。

初期温度298Kで酸素濃度を21および30%のときの計算結果と比較すると、火炎帯後流における反応{(2),(3)}による生成速度が5から6倍となっている。

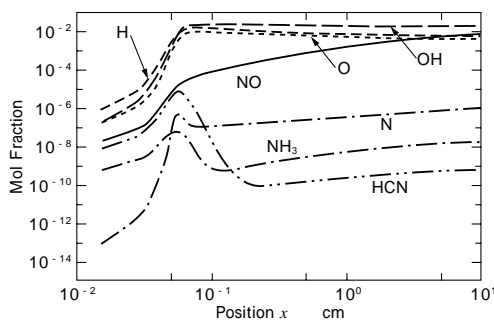


第11図に酸素濃度30%でx = 10.0cmでの当量比に対するNO, HCN, NH<sub>3</sub>と温度の値を示す。NO生成量は、酸素濃度、初期温度そして当量比に対して敏感である。

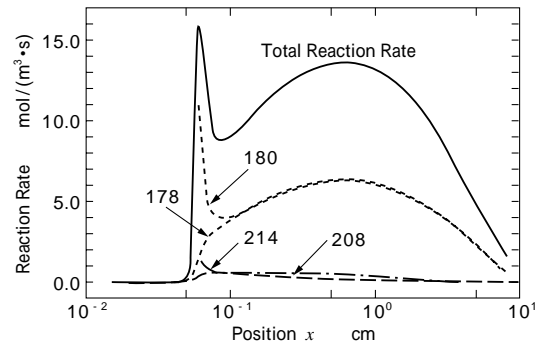
100ppmを一つの基準とすると、酸素濃度30%でそれ以下の値となる当量比は、0.6以下の燃料希薄あるいは1.5以上の燃料過剰の燃焼時である。燃料過剰で燃焼させたとき、最終的には熱効率の観点から当量比1.0以下で系外へ排出させる必要がある。

このとき、HCN, NH<sub>3</sub>は、NOを生成するもととなるガス組成であるが、酸素濃度30%において1ppm以下でNOを著しく生成することはないと考えられる。

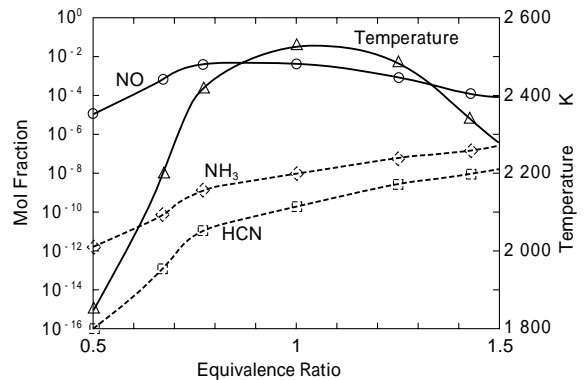
当量比0.6以下の燃料希薄あるいは1.5以上の燃料過剰の燃焼時に低NO生成となることが第11図より示されるが、実際の炉では熱効率の観点から当量比1.0程度で燃料を燃焼し、熱が利用される。したがって、燃料希薄あるいは燃料過剰な状態から当量比1.0程度まで燃料が燃焼する過程で火炎温度を抑制することによって、低NO<sub>x</sub>は実現される。そこで、炉内に滞在する比較的低温の低い燃焼後の排ガスが燃料あるいは酸化剤と混合することで火炎温度が低下する現象、自己排ガス再循環に注目する。排ガスが燃料と酸化剤に混合する効果を検討するために、前述の1次元の予混合火炎計算をおこなう。簡略化するために、計算の初期に排ガスが燃料と酸化剤の予混合気と混合すると仮定する。排ガスは、当量比1.0・1473Kの平衡ガス組成の主たるガス成分H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>,



第9図 当量比1.0, 酸素濃度30%, 初期温度798Kの位置に対するNO生成に関連するガス組成  
Fig. 9 Gas concentrations related to NO formation versus position at  $\phi = 1.0$ , 30% oxygen and initial temperature 798K



第10図 当量比1.0, 酸素濃度30%, 初期温度798Kの位置に対するNO生成に関連する反応速度  
Fig. 10 Reaction rate related to NO formation versus position at  $\phi = 1.0$ , 30% oxygen and initial temperature 798K

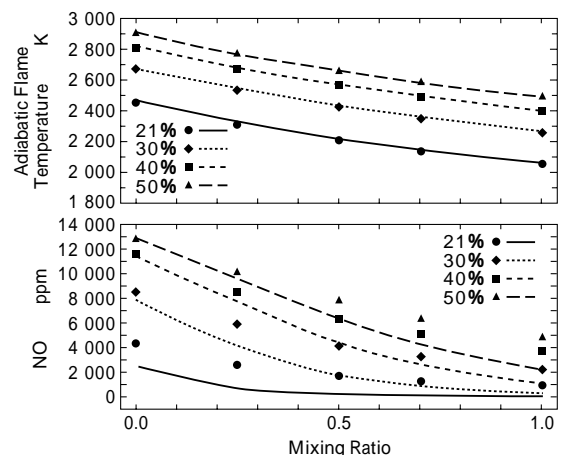


第11図 酸素濃度30%, 10.0cmの位置におけるNO, HCN, NH<sub>3</sub>の分布  
Fig. 11 NO, HCN, and NH<sub>3</sub> at X = 10.0cm and 30% oxygen

N<sub>2</sub>およびNOと仮定し、混合割合は、燃料と予混合気に対して混合する排ガス量の体積(流量)の割合を示す。

第12図には、当量比1.0・酸化剤中の酸素濃度30%・初期温度798Kにおける燃焼排ガスの混合割合に対するx=10cmでの火炎温度とNO濃度の関係を示す。

第12図中の記号は、平衡状態の火炎温度、NO濃度を示す。火炎温度は、排ガスの混合割合の増加とともに減少し、混合割合が0.5または1.0のとき2400または2300Kで、混合割合が0.0のときとくらべ244または412Kの低下となる。NOは、排ガスの混合割合が0.0のときの7.9 × 10<sup>3</sup>ppmから、混合割合が0.5, 1.0のとき1.7 × 10<sup>3</sup>, 3.2



第12図 酸素濃度ごとの当量比1.0, 10.0cmの位置における火炎温度に与える混合割合の影響  
Fig. 12 Effect of mixing ratio on adiabatic flame temperature and NO emission at  $\phi = 1.0$  and X = 10.0cm for different oxygen concentration  
Plots indicate equilibrium temperature and NO concentration.

× 10<sup>2</sup>ppm となりそれぞれ 1/4.6 と 1/25 倍となっている。

第 13 図, 第 14 図にそれぞれ当量比 0.5, 2.0 の酸化剤中の酸素濃度 30%・初期温度 798K における燃焼排ガスの混合割合と火炎温度, NO の関係を示す。

燃料が希薄な当量比 0.5 のとき, 火炎温度が混合割合 0.0 で 2 200K に対し, 混合割合が 1.0 のとき 1 900K となり 350K 低下している。x = 10cm の位置では, 平衡計算による断熱火炎温度にほぼ達しているが, NO は平衡濃度にくらべ著しく低い値となっている。

NO は, Zeldovich メカニズムに支配されるため当量比 0.5 の場合, 低い火炎温度により NO の反応速度が遅く, 10cm の位置で生成過程にある。

混合割合 0.25 のとき, 平衡時に 6.1 × 10<sup>3</sup>ppm であるのに対し燃焼反応計算では 1.3 × 10<sup>2</sup>ppm となり, 低 NO<sub>x</sub> 燃焼方法の方策の可能性がわかる。

第 14 図の燃料が過剰な当量比 2.0 の場合, 火炎温度は, 混合割合 0.0 で 2 200K に対し, 混合割合が 1.0 のとき 1 900K となり 340K 低下し, 当量比 0.5 の場合と同程度である。

NO は, 混合割合 0.25 で平衡時に 7.2ppm に対し, 燃焼反応計算は 25.5ppm を示している。燃料過剰の場合 概して平衡計算の NO より燃焼反応計算の方が高い。

燃焼反応計算においては, 火炎温度が反応帯で急激に上昇するため NO が生成され, 火炎帯後流では, 徐々に火炎温度は低下しており, NO が分解されると考えられる。

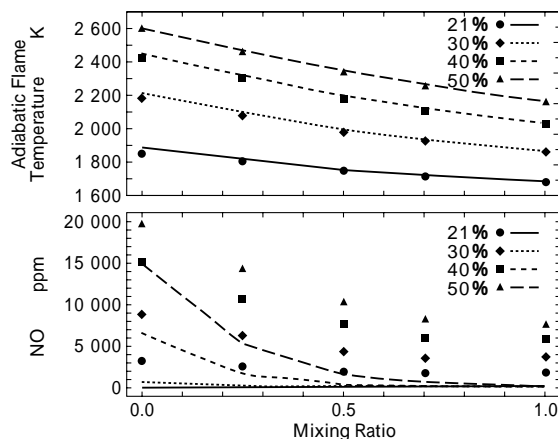
平衡計算に対する燃焼反応計算の NO の比は, 酸素濃度が低いほど高い値を示す。燃焼過剰の条件の NO は, 混合割合が 0.25 でさえ 2.6 × 10<sup>1</sup>ppm という低い値を示す。

むすび = 従来, さまざまな場合に対応できる酸素富化燃焼時の省エネルギー効果と NO<sub>x</sub> 生成特性について対応できる系統的な検討が不足しており, 本研究で取上げた。酸素富化燃焼による省エネルギー効果として, 酸素濃度を 30 ~ 40% にすると通常空気の酸素濃度 21% の場合にくらべて燃料消費が 20 ~ 30% 抑えられ, 排ガスからの熱回収と合わせた省エネルギー効果はさらに高い。当量比 1.0・酸素濃度 21%・1 473K の排ガスに対し 773K まで熱回収をおこなうと 酸素濃度 30 ~ 40% で 46 ~ 48% の省エネルギーとなる。

燃焼反応計算により酸素富化することによって高い NO<sub>x</sub> が生成されることがわかったが, 自己排ガス再循環により低い NO<sub>x</sub> 生成となる可能性があることがわかった。初期温度が 798K 程度の状態において NO 濃度を 150ppm 以下に抑えるためには, 当量比 0.5 以下の燃料希薄, あるいは 1.5 以上の燃料過剰の状態での燃焼排ガスの混合を少なくとも 0.25 程度となるような条件とする必要がある。今後, 低 NO<sub>x</sub> を可能とする燃焼方法の具体化とその検証をおこなう予定である。

#### 参考文献

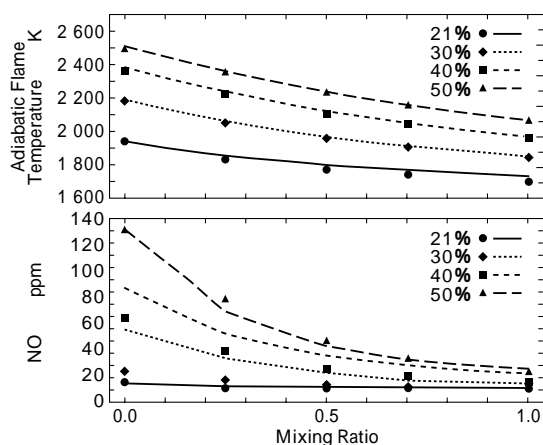
1) 高島啓行ほか: 鉄と鋼, Vol.70, No.10 (1984) p.56.



第13図 酸素濃度ごとの当量比 0.5, 10.0cm の位置における火炎温度に与える混合割合の影響

Fig. 13 Effect of mixing ratio on adiabatic flame temperature and NO emission at  $\phi = 0.5$  and  $X = 10.0$ cm for different oxygen concentration

Plots indicate equilibrium temperature and NO concentration.



第14図 酸素濃度ごとの当量比 2.0, 10.0cm の位置における火炎温度に与える混合割合の影響

Fig. 14 Effect of mixing ratio on adiabatic flame temperature and NO emission at  $\phi = 2.0$  and  $X = 10.0$ cm for different oxygen concentration

Plots indicate equilibrium temperature and NO concentration.

- 2) 高島啓行ほか: 鉄と鋼, Vol.50, No.10 (1984) p.57.
- 3) 池田 勇ほか: 工業加熱, Vol.24, No.5 (1987) P.22.
- 4) 藤崎 亘ほか: 東京ガスエネルギー研究所技報, Vol.5 (1995) P.35.
- 5) M. Pourkashanian et al: Paper presented at Applied Engy. Res. Conf. (1989) p.301.
- 6) 島村耕市: 日本バーナ研究会会報, Vol.78 (1995) P.38.
- 7) W. Richter et al: AFRC 1988 Spring Meeting (1988) p.1.
- 8) Kee, R. J. et al: Sandia Report, SAND 85(8240) (1988)
- 9) GRI, <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech2.11> (1995)
- 10) Yamaoka, I. et al: Twentieth Symposium on Combustion / Combustion Insitute (1984) p.1983.
- 11) Andrews, G. E. et al: Combustion and Flame, Vol.20, No.77 (1973) p.77.