



Title	アンモニア/都市ガスおよび水素/都市ガスの低NO _x 燃焼法に関する研究
Author(s)	菊池, 賢太
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91929
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

アンモニア/都市ガスおよび水素/都市ガスの
低 NOx 燃焼法に関する研究

菊池 賢太

2023 年 1 月

大阪大学大学院 工学研究科

目次

第 1 章 緒 言

1.1	背景.....	1
1.1.1	燃料としての水素の特徴.....	3
1.1.2	燃料としてのアンモニアの特徴.....	4
1.1.3	燃料としての水素およびアンモニアの比較.....	4
1.2	従来研究.....	5
1.2.1	水素燃料の課題.....	5
1.2.2	アンモニア燃料の課題.....	8
1.3	本論文の目的と概要.....	14
1.4	本論文の構成.....	15
	参考文献.....	16

第 2 章 空気二段アンモニア燃焼の燃焼性評価

2.1	まえがき.....	26
2.2	空気二段燃焼の低 NO _x 化メカニズム.....	27
2.3	実験装置および方法.....	28
2.3.1	10 kW 級燃焼試験炉.....	28
2.3.2	排ガス組成計測.....	29
2.4	実験結果.....	30
2.4.1	一次燃焼空気比と NO _x の関係.....	30
2.4.2	NH ₃ 混焼率と NO _x の関係.....	31
2.4.3	二次空気ノズル径と NO _x の関係.....	32

2.4.4 バーナと二次空気ノズル間の距離と NO _x の関係.....	33
2.5 まとめ.....	35
参考文献.....	37

第 3 章 自己排ガス再循環水素燃焼の燃焼性評価

3.1 まえがき.....	49
3.2 排ガス再循環の低 NO _x 化メカニズム.....	49
3.3 実験装置および方法.....	50
3.4 実験結果.....	52
3.4.1 燃焼安定性への影響.....	52
3.4.2 炉内温度分布への影響.....	53
3.4.3 NO _x 排出特性への影響.....	53
3.4.4 空気比と NO _x の関係.....	54
3.4.5 断熱火炎温度と NO _x の関係.....	54
3.5 まとめ.....	56
参考文献.....	57

第 4 章 フレームレス水素燃焼の燃焼性評価

4.1 まえがき.....	75
4.2 フレームレス燃焼の低 NO _x 化メカニズム.....	76
4.3 実験装置および方法.....	77
4.4 実験結果.....	78
4.4.1 一次燃焼空気比と NO _x の関係.....	78

4.4.2	二次空気流速と NO _x の関係	79
4.4.3	燃料ガス流速と NO _x の関係	80
4.4.4	P.C.D.と NO _x の関係	81
4.4.5	全体空気比と NO _x の関係	81
4.4.6	予熱空気温度と NO _x の関係	81
4.5	まとめ	82
	参考文献	84
第 5 章 結 言		99
研究実績		106
謝 辞		109

第1章 緒 言

1.1 背景

気候変動，とりわけ地球温暖化への対策の必要性が叫ばれるようになって久しいが，我が国においても化石燃料依存から脱却し，低炭素，脱炭素社会の実現に向けた取り組みが本格化している．パリ協定の批准により温室効果ガスの排出量を 2030 年度に 2013 年度比で 26 %削減（約 10 億 4,200 万 t-CO₂），2050 年度に 80 %削減の水準を達成する必要がある．さらに 2021 年 4 月には 2030 年の温室効果ガス削減目標は引き上げられ，2013 年度比で 46 %削減，同時に「50 %削減に向けて挑戦を続ける」と方針が打ち出されている[1]．また世界に目を向けて見ると，米国は 2030 年の温室効果ガス排出量を 2005 年比で 50～52 %削減，英国は 2030 年に 1990 年比で 78 %削減，カナダも 2005 年比で 40～45 %削減に目標を引き上げる等，世界的にも CO₂ 削減の潮流は急激に加速してきている．

2020 年 10 月に日本政府は「2050 年カーボンニュートラル」を宣言し，それに続けて同年 12 月に発表した「グリーン成長戦略」の中で，2050 年カーボンニュートラルを実現するためのエネルギー政策及びエネルギー需給の絵姿として，成長が期待される産業（14 分野）において高い目標が設定されるなど，脱炭素化へ大きく舵が切られた[2]．その 14 分野の中でも燃料アンモニア産業と水素産業は産業部門の製造プロセスにおけるエネルギーの変革の要として期待されている．国内における CO₂ 排出量のうち 6.2 %は工業炉の燃料利用によるものであり[3]，それらにおける低炭素／脱炭素化は，前述した温室効果ガス削減目標達成のために，積極的に取り組むべき課題となっている．

水素は CO₂ を排出しないクリーンなエネルギーであることに加えて，化石燃料や再生可能エネルギーから製造が可能でエネルギー供給源の安全保障にも寄与する．水素は既に，燃料電池やエンジンなどの燃料として活用されているが，産業部門での燃料利用という点では実用化された例は多くない．例えば，汎用性の高い燃焼機器である蒸気ボイラ用のバーナにおける水素燃料利用が先んじて実用化されている[4,5]．

多くの水素を海外から調達する必要がある我が国は，水素の貯蔵や輸送に関して純水素の貯蔵・輸送の方式以外に，エネルギーを水素として含む化学物質（エネルギーキャリア）に変換し，これを消費地まで運搬・貯蔵し，必要な時に最適な形でエネルギーに戻す方式が，内閣府が司令塔機能を発揮した内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」（管理人：国立研究開発法人 科学技術振興機構，以降 SIP

と表記)にて研究・開発された。その中で水素のエネルギーキャリアとしての候補が、「液体水素」,「有機ハイドライド (MCH)」,「アンモニア」であり,これらの方式の開発,検討が積極的に行われている[6].

アンモニアは,実現可能なエネルギーキャリアの有力な一候補である。アンモニアは肥料原料や汎用化学品原料として大量に使用され,その製造はハーバー・ボッシュ法として確立されている。輸送・貯蔵に関しては,大気圧下での液化温度が-33℃,常温では8.5気圧で液化するので水素と比較して液化が容易であり,既にエネルギーとして多くのサイトで利用されているLPGの貯蔵・輸送技術およびインフラが流用可能であるという利点がある。その体積当たりの水素貯蔵量も約18wt%と水素吸蔵合金(<5wt%)や高压水素に比して高密度で,さらに液体水素,有機ハイドライドに比しても水素貯蔵量は大きい。そういった特徴からアンモニアをエネルギーキャリアとして活用するための研究開発を開始する企業も増加している[7,8].

このように次世代の低炭素／脱炭素社会を担うエネルギーキャリアとしての可能性を十分に有しているアンモニアであるが,一方でアンモニアを直接燃料として利用する技術に関しても研究開発が盛んに行われている。例えば,既にアンモニアを脱硝剤として活用し,インフラの整っている石炭火力発電所のバーナにおいて,アンモニアを混焼させる基礎技術が確立されており,1000 MWクラスの实機で20%アンモニア混焼を行う実証試験も開始している[9]. 今後は発電用途における高混焼率化・専焼化だけでなく,工業炉への用途拡大も見込まれている。

工業炉は国内で約40,000基稼働しており,その用途や規模に応じて多種多様な構造のバーナが使用されており,バーナの導入数は100,000基を下らない[3]. そのため大型のバーナを用いる発電部門や,汎用的な構造を持つボイラと異なり,工業炉における脱炭素化のためには,異なるアプローチが必要である。例えば,水素,アンモニア専用の構造を持つバーナを開発することで脱炭素化を図る場合は,バーナ構造に応じた種類のバーナ開発が必要であること,改造コストの増加,燃料の切替燃焼が困難になるなど,実用化に向けた大きな障害が残る。一方で,多種多様な構造のバーナに汎用的に利用できる燃焼技術によって水素燃焼,アンモニア燃焼が可能となれば,それらの課題を解決し,工業炉の脱炭素化の普及拡大に大きく貢献する技術となりうる。

以下では,次世代のカーボンフリーエネルギーとして期待されている,水素,アンモニアそれぞれの特徴について述べる。

1.1.1 燃料としての水素の特徴

水素は総括反応式(1.1)に表されるように、燃焼過程において二酸化炭素を排出しない、カーボンフリーな燃料である。



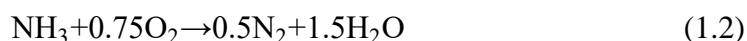
水素は、製鉄所で生じるコークス炉ガス中や、苛性ソーダ(NaOH)、塩素ガス(Cl₂)を製造する際に副生ガスとして発生するほか、工業的には化石燃料を改質することにより、大量に製造・消費されている。また、将来的には、含水率が高く輸送には向かない、低品質な亜炭や褐炭等のガス改質、バイオマスのガス改質、太陽光発電等の再生可能エネルギー由来の余剰電力を用いた製造など、多様な一次エネルギー源を用いて、水素を大量生産することが検討されている[10]。水素の単位体積あたりの発熱量は、都市ガスの主成分であるメタンの単位体積あたりの発熱量の約 1/4 である[11]。

水素を燃料として利用することによる課題は、まず先に述べた通り、その輸送および貯蔵コストである。水素は常温・常圧で気体であり、沸点が-252℃と非常に低いことから、高密度化するための液化には、極低温あるいは数 10 MPa 以上の高圧を要する。現在でも水素を液化することによる長距離、長時間の大量輸送・貯蔵には多くのコストがかかることが課題となっており、水素の供給価格が、49 円から 187 円/(水素 1 Nm³)と輸送距離や貯蔵期間に応じて大きく変動するという問題点につながっている[12]。そのため水素を効率的に輸送する方法として、水素を他の化学物質に変換して輸送し、消費地で再度、水素に変換する方法が検討されている。水素を変換する化学物質の候補として、メチルシクロヘキサン(MCH)やアンモニアに関する研究、開発が、積極的になされている。

更に燃料として水素を使用することを考えた際には、水素は燃焼速度が化石燃料と比較して著しく高いことから、逆火や爆発などの危険な現象が起きやすいことも課題として挙げられている。そのため水素を燃料として利用する際には、従来設備よりも更に安全性を高めるための改造が必要となる可能性が高い。また水素/空気の理論断熱火炎温度は 2382 K と、メタン/空気の理論断熱火炎温度(2224 K)よりも 158 K 高くなる[11]。このことから、水素を燃料として利用する際には、Thermal-NO_x の生成を抑制することが求められ、従来の化石燃料向けのバーナやボイラなどは水素燃焼に対応したものに改造、交換する必要がある。以上より、水素を燃料として利用する際には、安全かつ多量に貯蔵・輸送する技術に加えて、安全対策の実施および Thermal-NO_x の発生を抑えるための既存設備の改造、交換が必要になるというのが通説となっている。

1.1.2 燃料としてのアンモニアの特徴

アンモニアはカーボンフリーの燃料としての期待が高まっており、工業的には天然ガスを原料としたハーバー・ボッシュ法により大量生産されている。また近年では化石燃料由来の水素を使わず、水と窒素から常温・常圧でアンモニアを合成する方法も発見されている[13]。ハーバー・ボッシュ法により、全世界で1年間に約2億 ton(2019年時点)ものアンモニアが生産されており、火力発電所における脱硝設備や肥料として、大量に利用されている。その他工業用途としては、鉄鋼部品の雰囲気熱処理のひとつである窒化処理において、アンモニアガスが広く利用されており、前述の水素と比較すると、既に工業用途での利用が進んでいる。アンモニアの製造コストは36円から40円/(水素1Nm³)であり、このうち、アンモニアの製造に用いる水素の供給コストが20円から35円/(水素1Nm³)である[12]。また、アンモニアは、水素と同様に燃焼時に二酸化炭素を排出することのないカーボンフリーな燃料である。このことはアンモニアの総括反応式(1.2)より理解することができる。



アンモニアは、常圧下で-33℃、または常温下で、8.5気圧で液化可能であるため、水素と異なり、高密度化することは容易である。そのため、アンモニアは輸送や貯蔵することが容易で、大量輸送・大量貯蔵の技術が既に確立され、多用途に、実際に導入されている[12]。一方でアンモニアは強アルカリ性を示し、人体の皮膚や粘膜に対し、即時性の刺激と腐食性があることから、取り扱いには注意を要する気体である。

1.1.3 燃料としての水素およびアンモニアの比較

水素およびアンモニアのCIF(Cost Insurance and Freight)価格の想定値を表1.1に示す[14]。CIF価格とは、貿易条件の1つであるCIF条件による価格といった意味合いで使用される価格で、貨物を荷揚げ地の港で荷揚げするまでの費用(運賃・保険料込み条件)での価格である。表1.1から分かるように、水素の製造技術については、今後の技術開発によるコストダウンが見込まれる一方で、アンモニアの製造方法であるハーバー・ボッシュ法は成熟した技術であるがゆえにコストダウンの見込みが薄いため、そのコスト差は縮小していく見込みである。しかしながら当面の間は熱量当たりのコストにおいてアンモニアが優位性を持つ見込みであることがわかる。

次に、アンモニアと水素の安全性について述べる。水素は人体に対して無害であるが、無色無臭であるため、視覚や嗅覚による検知が難しいという特徴がある。

そのため、漏洩による爆発事故を避けるためには、漏洩検知器等を使用する必要がある。一方、アンモニアは極めて強い刺激臭を有しているため、嗅覚による漏洩の発見は容易であるが、目、皮膚、気道および、気管支に対して腐食性および毒性があり、高濃度のアンモニアを吸引すると、短期間でも死に至る恐れがある。そのため、作業環境におけるアンモニアの許容濃度は厚生労働省より 25 ppm に規制され、アンモニアを貯蔵または取り扱う作業場には洗眼器と安全シャワーを設置することが定められている[15]。

次に、水素およびアンモニアの可燃性について述べる。表 1.2 に、水素およびアンモニアのほか、比較対象として炭化水素系燃料の可燃濃度限界、引火点および発火点を示す[11]。表 1.2 より、水素はアンモニアや炭化水素系燃料に比べて、非常に反応性が高いことがわかる。水素の可燃範囲は、空気中に体積分率あたり 4.0~75.6 % であり、空気比に換算すると 0.14~10.1 である。この可燃範囲はメタン(5~15 %)やガソリン(1.4~7.6 %)に比べて非常に広いため、漏洩による爆発や、燃料配管内への空気の流入による逆火など、取り扱う際には安全に注意する必要がある。一方でアンモニアの引火点(405 K)や発火点(924 K)は水素や炭化水素系燃料に比べて高いほか、アンモニアの可燃範囲は 16~25 % と狭い。このため、アンモニアは引火や爆発の危険性が低いという特徴がある。

以上より、アンモニアおよび水素は、いずれも CO₂ フリーなエネルギー源ではあるが、それぞれ燃料としては炭化水素と異なる特徴がある。水素は毒性がないという点では安全であり、可燃範囲が広いため吹き消え等による失火は起こりにくい燃料であるが、一方で逆火や爆発による危険性を持った燃料である。アンモニアは水素に比べて CIF 価格が安価であり、実用的には腐食性や毒性に注意する必要があるものの、大量輸送、大量貯蔵が可能な物質である。どちらも新たなエネルギー源として十分な可能性を秘めていることがわかる。

しかしながら、水素およびアンモニアを燃料として用いる場合には、燃焼工学に関わる以下で述べる課題がある。次節では、水素およびアンモニアを燃料利用する際の燃焼技術的な課題を明確にした後に、先行研究について述べる。

1.2 従来研究

本節では初めに水素およびアンモニアを燃料として使用する際の燃焼技術的課題および先行研究について述べた後に、本研究で着目した、燃料と酸化剤を並列独立噴流によって供給する燃焼法について述べる。

1.2.1 水素燃料の課題

水素の歴史は古く、1766 年にイギリスの Henry Cavendish が亜鉛・鉄・スズに硫酸または塩酸を加えると、可燃性の気体（のちに水素と判明）が発生すると発

表したのが水素の発見である[16]。水素は次世代の燃料として注目されている一方で、古くから燃料として利用されており、水素はその密度の小ささから、気球や飛行船、ミサイル等の用途に利用され、そのために基礎的な燃焼性に関する研究がなされた[17-18]。しかし一方で、1937年に発生したヒンデンプルク号爆発事故により、水素が危険な燃料として認知されるようになっていった[19]。国内においては、1972年に液化天然ガスの輸入が始まるまでは、日本における都市ガスは石炭を原料にした石炭ガスや、ナフサ・ブタンなどを改質したガスを使用した6Bと呼ばれる都市ガスが使用されており、水素が40 vol%程度含まれていた[11]。また20世紀後半には、温室効果ガスとしてのCO₂排出量を抑えるための代替燃料として水素が再評価され、主に内燃機関における水素の燃焼性や安全性に関する研究が加速していった[例えば 20-22]。

水素を燃料として使う際には下記の2点の課題が挙げられる。

- (1) 反応性が高いため、安全対策が必要になること
 - (2) 断熱火炎温度が高いため、Thermal-NO_x が大量に生成する恐れがあること
- 以下ではそれぞれの問題点について述べる。

1.2.1.1 燃焼反応性

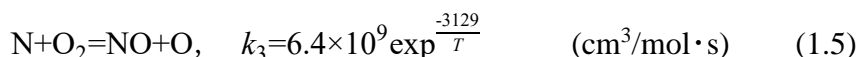
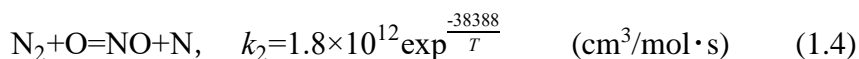
水素は燃焼反応性が非常に高いが、安全性を考えるうえで指標となるのは、可燃範囲と最小着火エネルギーが代表的である。表 1.2 に水素、アンモニアと比較のために炭化水素燃料の種々の物性値を表記する[11,23,24]。表 1.2 で示した通り、水素の可燃範囲は4.0～75.6 %と他の炭化水素燃料と比べても圧倒的に広いことがわかる。特に上限が75.6 %と非常に高いことから、燃料配管中に空気が流入することによっても簡単に可燃範囲に入る可能性がある。そのため配管中に火炎が戻ってくる逆火現象が起らないように逆流防止弁やフレイムアレスタ等による対策が必要となる。

Ono らは静電容量式火花放電を用いて、水素と空気の混合気の最小着火エネルギーを測定し、最小着火エネルギーが水素濃度22～26 %の範囲に存在し、その値が0.017 mJ と他の炭化水素燃料(0.2~0.3 mJ)と比較して非常に小さいという結果を得ている[25]。このことから静電気などにより着火する可能性の高い水素の取り扱いには、既存の炭化水素燃料以上の安全対策が必要であることが分かる。

1.2.1.2 高濃度な Thermal-NO_x の生成

空気を酸化剤として燃料を燃焼させると、環境負荷物質である窒素酸化物(NO_x)が生成される。窒素酸化物は、酸性雨、光化学スモッグなどの大気汚染、気管支炎等の呼吸器系の疾患の原因であるとされているために大気汚染防止法

による環境規制対象となっている。窒素酸化物には N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 などがあり, これらを総称して NO_x というが, 燃焼により生成するのは主に NO と NO_2 であり, その 90 % 以上は NO である[26]. 燃焼において生成する NO はその N 分の起源や, 生成機構によって Thermal- NO , Prompt- NO , Fuel- NO に分類される. 一般的に都市ガスや LPG をはじめとした炭化水素系の気体燃料および水素は, 燃料中に N 分を含んでおらず, 燃焼によって生成する NO は空気中の窒素が変化した Thermal- NO および Prompt- NO であり, 燃焼ガス中における NO_x 濃度は高くても概ね 1000 ~ 1500 ppm である. Thermal- NO は Zeldovich- NO と呼ばれ, 表 1.3 に表される拡大 Zeldovich 機構により生成する[27]. 式(1.3), 式(1.4)および, 式(1.5)に各反応の反応速度定数を場の温度 T [K]を用いて記す[27]. Thermal- NO 生成では, 式(1.4)の反応は活性化エネルギーが極めて大きいことから, 式(1.4)は非常に高温な場でなければ反応が進行することはない.



Prompt- NO は炭化水素火炎において, 炭化水素に起因する CH , CH_2 , C , C_2 などの化学種と N_2 の反応から NCN , NH , N などの N 化合物を生じ, 表 1.3 中の反応式により火炎帯で生成する. そのため C 分を含まない水素の場合, Prompt- NO は生成しないと考えてよい.

ガスタービンなどの高圧予混合燃焼においては他にも 2 つの NO 生成ルートが寄与すると言われている. ひとつは N_2 原子と O_2 原子が再結合することによって生成される N_2O を経由するルートである[28]. Corr らは, 予混合の高負荷乱流リーン燃焼において, N_2O ルートから生成する NO が全体の 15 %であることを報告している[29]. 最も新しく発見された NO_x 生成のルートとして, NNH を経由する生成ルートがある[30]. Dinesh らは, シンガスの NO 生成についての研究を行い, H ラジカル濃度の高い火炎領域では, NNH 経路が支配的であることを報告している[31]. また, NNH ラジカルは 10^{-8} sec 程度しか存在できないことから, NNH 経路は火炎領域で最も活性化し, 火炎の下流では他のメカニズムが支配的であることなどが分かってきている[32]. Purohit らは低温における H_2/Air 予混合燃焼において, NNH 経路の重要性について研究を行った[33]. 当量比 1.3 のリッチ燃焼では排出される 99 %が NNH 経路によるものであるが, 当量

比 0.8 から 0.9 のリーン燃焼では NNH 経路と N_2O 経路に分かれると報告している。

工業炉において用いられる主な燃焼方式は大気圧に近い条件での燃焼である。この燃焼方式において、最も支配的なのは依然として Thermal-NO である。図 1.1 は滞留時間と NO 生成量の関係を、反応温度をパラメータとして記載したものである[11]。反応温度によって NO の発生量が如実に変化し、Thermal-NO 低減のために反応温度すなわち火炎温度を下げるのが、如何に重要かがわかる。

1.2.2 アンモニア燃料の課題

アンモニアの燃料としての歴史は、水素と比較すると新しく、第二次世界大戦中の 1942 年に、ディーゼル燃料が手に入らない状況下のベルギーにおいて、100 台のバスがアンモニアを燃料として使っていたという記録が残っている[34]。また、1959 年から 1968 年にかけて、冷戦下のアメリカ空軍の、超音速戦闘機(X-15)がアンモニアを燃料として高度 107,960m マッハ 6.7 を記録したという実績が残っている[35]。1970 年代に入ると、アンモニア燃焼は高濃度の Fuel-NO_x を排出するため、環境汚染や公害の観点からアンモニアを燃料として利用することはなくなっていった。一方で、Fuel-NO_x の生成過程において、アンモニアは重要な役割を担っているため、Fuel-NO_x の生成メカニズムに関する研究は継続されていた[例えば 36-41]。またその後、当量比や燃焼ガスの温度を制御することで、アンモニアが NO_x の還元剤として機能することが明らかにされ、更には触媒を利用することで、NO_x 還元作用が、より活性化することも明らかにされた。そのため、アンモニアを NO_x の脱硝剤として利用する目的で、多くの研究がなされた[例えば 38-41]。2000 年代に入り、アンモニアはフロンガスに替わる空気調和機器用の冷媒として注目されるようになり、その安全性の観点からアンモニアの爆発や安全性に関する研究が行われた[42]。また、2000 年代半ばからは、主にアメリカ合衆国において、化石燃料を燃料利用した際に、燃焼過程から生じる二酸化炭素排出量の削減の重要性の観点から、化石燃料の代替燃料として注目されるようになった[43]

アンモニアを燃料として利用する際には、

- (1) 燃焼反応性が低いこと
- (2) Fuel-NO_x が大量に生成される恐れがあること

が問題となる。以下では、それぞれの問題点について詳細に述べる。

1.2.2.1 燃焼反応性

アンモニアを燃料として使用する際には、アンモニアの燃焼反応性が低いことが大きな問題となっている。バーナにおける燃焼性を評価する指標には、層流

燃焼速度，着火温度，最小着火エネルギー，可燃範囲等が特に重要である[11]. 表 1.2 に水素，アンモニアと比較のために炭化水素燃料の種々の物性値を表記する[11,23,24].

層流燃焼速度とは，予混合気の当量比や圧力，温度等によって定まる固有値であり，予混合気の体積流量を火炎の表面積で除した値として定義される(面積法). 例えば予混合燃焼において燃焼が安定している状態においては，予混合気流速と層流燃焼速度がバランスして，一定の大きさの火炎を形成する. 層流燃焼速度の値を比較することで，燃料の燃焼性を比較する指標として利用することができる[11]. また，特に燃料としての燃焼特性を比較する上では，空気比を変化させたときに最も層流燃焼速度が大きくなる点における燃焼速度（最大燃焼速度）で比較をすることもある.

ガスが燃焼を開始するには，空気等の酸化剤と混合し，ある温度（着火温度）以上に加熱するか，または混合ガスにある値以上のエネルギー（着火エネルギー）を与える必要がある. 着火温度は混合気の酸化反応によって発生する熱量と周囲へ放出する熱量のバランスによって決まり，測定方法，混合気の当量比，圧力，流速などの諸条件によって変化する. 着火エネルギーに関しても同様に，条件により大きく変化し，燃料の燃焼性を評価するうえでは当量比に対する最小着火エネルギーを測定するのが一般的である.

火炎温度は燃焼反応を理解する上で重要な指標であるが，加えて数値解析結果の妥当性を判断するための指標としても用いられる. 一方で，火炎温度は，空気または酸素との混合状態および周囲の状況により異なるため，正確な測定が困難である. 火炎温度の測定方法も種々あるが，それぞれに固有の誤差要因があるため，燃料の性質を理解するために断熱火炎温度がしばしば用いられる. 断熱火炎温度とは，周囲への熱伝達や輻射による熱損失がないときの燃焼ガスの最終温度である. 熱損失を全く考慮していないために実際の火炎温度より高くなるのが一般的である. 実用的には，火炎温度は工業炉の設計や，熱効率など省エネルギー性の評価，すすや NO_x の生成量の予測に利用される重要な指標である.

アンモニアの着火温度，最小着火エネルギー，可燃範囲，火炎温度に関する知見として，いくつかの報告がなされている. Takizawa らは球状伝播法により，アンモニアの層流燃焼速度 S_u の測定を行い，アンモニアと空気の予混合気では，層流燃焼速度 S_u が雰囲気圧力 $P = 0.1 \text{ MPa}$ ，当量比 $\phi = 1.1$ において， 7.2 cm/s の最大値をとることを示した[42]. Ronney は，微少重力下において，アンモニアと空気の予混合気の層流燃焼速度 S_u の測定を行い，最大で 8 cm/s となることを示した[44]. 上記の研究結果が示す通り，アンモニアの最大燃焼速度は，炭化水素系の化石燃料の中で最も低いメタンの最大燃焼速度($\sim 35 \text{ cm/s}$)と比較して

も 1/4 程度と非常に低く、同じカーボンフリー燃料の水素の最大燃焼速度(~ 291 cm/s)と比較すると著しく燃焼速度が低いことが分かる。

Kumar らは、アンモニアと水素の混合気を燃料として、実験および CHEMKIN-Pro を用いた一次元火炎伝播速度モデルによる数値解析を行い、水素添加割合が層流燃焼速度 S_u に与える影響の評価を実験的および解析的に行った。また、バーナへの熱損失が層流燃焼速度 S_u に与える影響についても評価した[45]。

Ichikawa らは、球状伝播法により 0.5 MPa までの高圧下において、アンモニア/空気の予混合気に水素を添加させたときの層流燃焼速度 S_u について実験的に評価した[46]。

北川らは、アンモニア-空気系の常温、常圧下における爆発限界と最小着火エネルギーを測定し、爆発限界が 15.3 ～ 29.8 % であり、アンモニア濃度 19.5 % において最小着火エネルギーが存在し、170 mJ と他の炭化水素燃料の値(0.2 ～ 0.3 mJ)と比較して非常に大きいという結果を得ている[47]。このことからアンモニアの燃焼反応性が非常に低く、安定燃焼させるのが困難な燃料であることがわかる。

1.2.2.2 高濃度な Fuel-NO_x の生成

先に述べた水素に対してアンモニアを燃料として利用した際に生成する NO_x は、燃料由来の N 分が酸化されて表 1.3 の式によって NO_x となる Fuel-NO_x が支配的である。Fuel-N の NO への変換率は、当量比が小さいほど、燃料中の N 含有率が低いほど高くなり、Fuel-NO_x の生成量は、Thermal-NO_x より温度依存性が低いことが知られている[11,48,49]。

Thermal-NO_x と Fuel-NO_x の生成領域を比較すると、Fuel-NO_x は火炎帯の反応帯、Thermal-NO_x は火炎帯下流の高温領域において生成しやすいという違いがある[50,51]。

表 1.3 中の式にあるように Fuel-NO_x を評価する際には NO だけでなく、HCN や NH の総和で評価することが重要である。アンモニア火炎における NO_x 生成メカニズムについては数多くの報告がなされている[48,49,52–55]。

Miller らは、NH₃/O₂ および NH₃/H₂/O₂ のバーナ火炎において、22 種の化学種と 98 種の素反応による NH₃ 酸化の詳細な反応速度を求めるモデルを提案した[52]。このモデルは、リッチ燃焼における燃焼速度を求めるには不十分ではあったが、リーン燃焼および量論空気比に近い範囲でのリッチ燃焼では実験結果と良好な一致をしており、彼らが提案した反応経路は依然として重要な知見となっている。この研究以来、アンモニア燃焼反応モデルの精度が向上している。Bian らは、NH₃ または NH₃+NO を添加した H₂/O₂/Ar 予混合火炎の NO 生成経路を調査し、NO 生成の中間生成物である HNO がほとんど計測されなかったこと

から、HNO は Fuel-NO の生成に寄与しないと報告した[53]。しかしその後、Lindstedt らの研究により、NH₃ または NH₃+NO を添加したリーン H₂/O₂ 火炎では生成する NO のうち約 70 %が HNO に起因することを報告し、Fuel-NO 生成における HNO 経路の重要性が確認された[49]。Lindstedt らが報告した反応速度論モデルは、詳細なモデルと一致する精度を持つ優れたモデルであることが確認されている[54]。

一方でリッチ燃焼においては、NH_i(*i*= 1,2,3)の酸化による NO 生成反応を促進すると言われる OH ラジカル濃度が減少するため、NO の生成量は小さくなると考えられている。さらにリッチ燃焼では NH_i 同士の結合反応が促進されるために、NH_i からの NO 生成量が少なくなることとも確認されている[55]。Konnov は、この結合反応も考慮した詳細な N/H メカニズムを構築した[56]。

その他にも近年は様々な NH₃ 燃焼反応機構が提案されている[57–59]。Mathieu らは HCN 酸化反応における prompt-NO および Fuel-NO 生成に特化して開発されたメカニズムを構築した[57]。Okafor らは GRI-Mech 3.0[60]と Tian のメカニズム[48]をベースに OH, O, H, NNH, HNO, NO, NH₂ ラジカルを含む素反応を改良したメカニズムを提案した[58]。Otomo らは、NH₃ 酸化機構[61]をベースに、NH₂, HNO, N₂H₂ ラジカルを含む素反応の速度定数を改善した反応機構を提案した[59]。

炭化水素燃料とアンモニアの混焼に関する先行研究について述べる。低濃度の NH₃ を炭化水素系燃料中に添加した際に、燃焼ガス中の Fuel-NO_x や、HCN, NH₃ の濃度に与える影響について報告されている[62]。Warnatz らはプロパン/空気の予混合気 NH₃ を 2800 ppm の濃度で添加したとき、当量比 ϕ が 1.2 以下では NO が支配的で、HCN や NH₃ は生成されず、逆に当量比 ϕ が 1.2 より大きい条件では HCN や NH₃ が生成される反面、NO 濃度が減少し、当量比 ϕ が 1.4 の条件で Fuel-NO_x, HCN, NH₃ の濃度の総和が最小となるという結果を得ている[63]。また、石炭ガス化燃料にアンモニアを添加して、アンモニア濃度を 1000 ppm としたとき、燃焼ガス中の NO_x のうち、燃料中のアンモニアに起因する Fuel-NO_x の占める割合(C.R.値)は約 95 %であることが報告されている[64]。

以上より、アンモニアのように燃料中に含有する窒素分が多い燃料では、Thermal-NO_x に比べて Fuel-NO_x の生成量が多くなるため、アンモニアを燃料として利用するためには、Fuel-NO_x の生成量を抑制する技術の開発が重要である。さらには、重油等の燃料と異なり、アンモニアにはそれ自体に NO_x を還元する脱硝作用があるため、アンモニアによる脱硝反応機構についても理解を深める必要がある。

そのほかにも様々な条件でアンモニアを燃料利用した際の NO_x 生成特性に関しての報告がなされている。Hayakawa らは、 $P = 0.1$ MPa, 酸素濃度 16 %の条

件でアンモニア予混合火炎の NO 生成特性を実験的および解析的に評価した。その結果、アンモニア予混合火炎から生成される NO 濃度は当量比 $\phi = 0.8$ で 500 ppm 程の最大値をとるが、当量比 ϕ の増加に従って、NO の濃度は減少し、当量比 $\phi = 1.1$ の条件において 100 ppm 程度まで減少することが実験によって報告されている[65]。Li らは、 $P = 0.1$ MPa の条件下で、 NH_3/H_2 予混合気中の H_2 濃度を変えたときの燃焼特性と NO_x 生成特性について、北川式検知管を用いて実験的に調べた。 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Air}$ 燃焼においては H_2 の添加により燃焼速度が改善されたことや、生成される NO_x のほとんどは Fuel- NO_x であり、Thermal- NO_x は無視できる程度であることを示した[66]。

重油などの燃料中に N 分を含む燃料における低 NO_x 燃焼技術である、空気二段燃焼をアンモニアに適用した結果も報告されている。石炭火力発電における微粉炭にアンモニア 20 % 混焼した場合に、空気二段燃焼を行うことで、石炭の燃料比に依らず、石炭専焼時よりも NO_x 排出量を抑えることに成功している[67]。

1.2.2.3 並列独立噴流を利用した燃焼法

燃料と酸化剤を並列独立噴流として供給する燃焼方式（以下「並列独立噴流燃焼法」と称する）は、Fuel Direct Injection (FDI)とも呼ばれ、1997 年に日本産業技術大賞の内閣総理大臣賞を受賞した低 NO_x 燃焼技術である[68,69]。図 1.2 に並列独立噴流燃焼法の概要図を記す。燃焼における燃料ガスと燃焼空気の一般的な混合方式には、燃焼器に入る前の配管部分で混合する予混合（元混合）方式と、燃焼器内で混合する先混合方式が存在するが、並列独立噴流燃焼法は、燃料ガスと燃焼空気を離隔した位置から炉内に直接噴射し、炉内で混合させながら燃焼させる特殊な燃焼法である。この燃焼法による NO_x 低減には後述する 2 つの要素が影響している[70]。

1 つ目は、燃焼空気を炉内に高速で噴出することによる、大量の炉内ガス再循環である。大量の排ガス再循環により、燃焼空気中の酸素濃度が大きく低下し、火炎温度が低下することによって Thermal- NO_x の低減に寄与している。通常のバーナでは排ガス再循環率を過剰に上昇させると燃焼が不安定になり、吹き消えによる失火や振動燃焼が起こる。しかし十分高温の炉内燃焼では、高温の燃焼ガスおよび炉壁からの伝熱により、燃料は瞬間的に着火温度以上に加熱されるため、失火は起こらず完全燃焼しうる。並列独立噴流燃焼法はこれを利用して Thermal- NO_x が高くなる高温状態で採用される燃焼法である。

2 つ目は、緩慢な混合および燃焼反応による火炎ピーク温度の低下である。燃料ガスと燃焼空気は炉内において流れが平行に近く、急速な混合は起こらないため、局所的な高温部が生成されず、Thermal- NO_x の発生量を低く抑えることができる。またこのとき、燃焼炉内には目視確認できる火炎が存在できない燃焼状

態となることから、フレイムレス燃焼または MILD 燃焼と呼ばれる燃焼状態を形成することができる[71,72]. 特にフレイムレス燃焼に関する記述を行う文脈では、燃料と酸化剤を燃焼器内で混合させる通常の燃焼を特に「従来燃焼 (conventional combustion)」と呼称するのが一般的であるため、本研究でもその呼称を用いる.

都市ガス 13A を使用した実験ではフレイムレス燃焼により、従来燃焼に比べて NO_x を 1/10 以下に抑えることができるという結果が出ており、Thermal-NO_x の低減が必須となるような高温炉におけるリジェネレイティブバーナをはじめとする高効率燃焼システムには多く採用されている[11]. 水素燃焼における NO_x 発生が Thermal-NO_x であることを考えれば、フレイムレス燃焼による低 NO_x 効果が得られる可能性が十分に考えられるが、一方で前述したように水素は炭化水素燃料と比較して燃焼範囲が広く、燃焼速度が高いため、十分な NO_x 低減効果を得るためには、炭化水素燃料と異なるノズル設計指針が必要な可能性が考えられる.

並列独立噴流燃焼法による大きな利点は、汎用性の高さである. 前述したように並列独立噴流燃焼法は、燃焼空気の大部分を燃料ガスノズルから隔離した距離から噴出することでフレイムレス燃焼状態を作り出すことができるが、燃料ガスノズル近傍で供給される一次空気と、隔離された距離から供給される二次空気の比率を調整することで、同一のバーナ構造で異なる燃焼形態を作り出すことができる. 図 1.3 に一次空気と二次空気の比率を変えた時の燃焼形態の差異について示す. 図からわかるように、燃焼空気の全量を一次空気として供給することで従来燃焼モード、一次空気と二次空気をそれぞれ供給することで二段燃焼モード、全量を二次空気として供給することでフレイムレス燃焼モードへと同一の構造のバーナを用いて切り替えることができる.

前述したように工業炉における脱炭素化においては、既存の燃焼設備に汎用的に導入可能であることは、大きなメリットであり、燃焼空気の供給方法に応じて異なる燃焼状態を作り出せる並列独立噴流燃焼技術との親和性が高いと考えた. 一方で、ノズル設計条件や一次空気と二次空気の比率によって、大きく燃焼状態が変わるため、それらのパラメータが燃焼特性に与える影響に関する知見は、バーナの実用化を検討する上で必要不可欠となる.

1.2.2.4 並列独立噴流燃焼法を用いた低 NO_x アンモニア燃焼

本研究室では SIP に参画しアンモニアの工業炉利用の研究を行ってきた. アンモニア/メタン混焼における並列独立噴流を用いた二段燃焼や酸素富化燃焼 (燃焼空気中に酸素を富化し、酸素濃度を空气中酸素濃度よりも高くした酸素富

化空気を用いた燃焼)の研究を数多く行い、アンモニア燃焼の最大の課題である、NO_x 低減を達成している[73].

しかし、二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響についての知見は十分とは言えず、実用化のためには、それらの影響を体系的に理解する必要がある。

1.3 本論文の目的と概要

水素およびアンモニアは、次世代のカーボンフリー燃料として期待が高まっている一方で、水素を燃料利用する際には、安全性および高濃度 Thermal-NO_x の発生が、アンモニアを燃料利用する際には、低燃焼性および高濃度 Fuel-NO_x の発生が課題となる。現在までに、これらの課題に対していくつかの報告がなされてはいるものの、依然として、実用規模の工業炉バーナにおいて、水素、アンモニアを燃料として利用した際の基礎的な燃焼特性、NO_x の生成機構、そして低減機構についての研究報告は少なく、また、NO_x を低減させるためのバーナ設計に関して実用的な視点から体系的に設計指針を整理した報告はない。

このような現状をふまえて、本研究では、水素火炎の Thermal-NO およびアンモニアの燃料利用時に発生する Fuel-NO の低減を、汎用的な燃焼技術を用いて実現することを目標とし、水素およびアンモニアを燃料として、既存の炭化水素燃料用バーナに並列独立噴流燃焼法を適用した際の、基礎燃焼特性を明らかにし、ノズル形状の改善等により上述した課題を解決することを目的とする。以下に具体的な内容を示す。

1. 並列独立噴流による二段燃焼を用いたアンモニア燃焼の燃焼特性評価
炭化水素燃料用バーナの代表として、プレート保炎型のバーナを用いて都市ガス-アンモニア混焼の燃焼特性について実験的に評価した。また並列独立噴流による二段燃焼法を採用し、二次空気の流速、およびバーナからの離隔距離が燃焼特性に与える影響を評価し、二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響を体系的に整理した。
2. 従来燃焼式のバーナを用いた水素燃焼の燃焼特性評価
工業的には最も一般的な燃焼形態である従来燃焼バーナを実用規模の実験炉において燃焼させたときの都市ガス-水素混焼の燃焼特性について実験的に評価した。排ガス再循環が燃焼特性に与える影響についても評価し、燃焼空気の流速や噴出位置が与える影響について評価した。

3. 並列独立噴流を用いた水素フレームレス燃焼の燃焼特性評価

都市ガス用バーナの代表として、プレート保炎型のバーナを用いて水素を燃料としたフレームレス燃焼の燃焼特性について実験的に評価した。また二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響について評価し、都市ガスフレームレス燃焼と比較した際の、適正な二次空気ノズル設計の差異について体系的に整理した。

1.4 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章では、次世代のエネルギーとして期待されている水素およびアンモニアの重要性と従来の研究を紹介するとともに、それらの課題について取り上げ、本研究の意義を明らかにした。

第 2 章では、小型の燃焼実験炉を用いて、アンモニアを燃料として並列独立噴流による二段燃焼を適用した実験結果を述べる。ここでは一次空気と二次空気の比率、都市ガスとアンモニアの混合比率、二次空気の流速、二次空気の噴出位置を変化させたときの排ガス NO_x 濃度や炉内温度分布の変化について述べ、 NO_x と炉内温度分布の関係から、炉内の燃焼状態について考察した結果について述べる。

第 3 章では大型の燃焼実験炉を用いて、都市ガスと水素の混合ガスを燃料として従来燃焼バーナを用いて燃焼させた実験結果について述べる。ここでは水素の混焼率が、燃焼特性に与える影響を明らかにし、反応計算ソフトウェアである CHEMKIN II の平衡計算によって得られた断熱火炎温度と NO_x の関係を整理した。また燃焼空気流速や燃焼空気ノズルを変化させ、排ガス再循環燃焼を行った際に、燃焼特性に与える影響を評価し、排ガス再循環の有効性を確認した。

第 4 章では大型の燃焼実験炉を用いて、水素を燃料として並列独立噴流によるフレームレス燃焼法を適用した際の実験結果について述べる。ここでは一次空気と二次空気の比率、二次空気の流速や噴出位置、予熱空気温度を変化させたときの排ガス NO_x 濃度や炉内温度分布の変化を定量的に評価し都市ガスと水素で適正な二次空気ノズル設計指針の違いについて整理した。

第 5 章では、本研究で得られた結果の総括を行い、炭化水素燃料、アンモニア、水素を同一の構造で燃焼させることができるハイブリッドバーナの実現可能性を示した。

参考文献

1. 日経 BP, どう挑む温室効果ガス 46%削減, 2021 年 4 月 26 日記事.
2. 内閣官房 成長戦略会議, 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略, 2020.
3. 友澤健一, 服部成真, 工業炉における脱炭素燃焼技術の開発動向, 工業加熱, 2022; 59.
4. 運転時 CO₂ 排出ゼロ, 水素燃料の貫流蒸気ボイラをラインナップ 『大阪ソーダグループ 岡山化成株式会社』様より初号機を受注, 三浦工業株式会社, プレスリリース, 2017.
<https://www.miuraz.co.jp/news/newsrelease/2017/831.php>
5. ドライ式低 NO_x 水素専焼小型貫流ボイラを新発売 (川重冷熱工業), 川重冷熱工業株式会社, プレスリリース, 2021.
https://www.khi.co.jp/pressrelease/detail/20210426_2.html
6. 2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた検討, 資源エネルギー庁, 2020.
7. GHG 削減に向けた海上輸送インフラに係る共同研究開発を開始, 日本郵船株式会社, プレスリリース, 2020.
https://www.nyk.com/news/2020/20200812_01.html
8. 三菱造船, アンモニアを燃料とする「大型アンモニア輸送船」の開発に着手 商船三井, 名村造船所と海事業界の脱炭素化で協働, 三菱重工株式会社 プレスリリース, 2021. <https://www.mhi.com/jp/news/21110401.html>
9. 大型の商用石炭火力発電機におけるアンモニア混焼に関する実証事業の採択について, 株式会社 JERA プレスリリース, 2021.
https://www.jera.co.jp/information/20210524_677
10. 坂田興, 笹倉正晴, エネルギーキャリアとしての水素の研究開発の現状と将来展望, 日本エネルギー学会誌, 2014; 93: 370–77.
11. 仲町一郎, 新版 ガス燃焼の理論と実際(第 1 版), 一般財団法人省エネルギーセンター, 2012.
12. 小島由継, エネルギーキャリアとしてのアンモニアの現状と将来展望, 日本エネルギー学会誌, 2014; 93: 378–85.
13. Ashida, Y., Arashiba, K., Nakajima, K. and Nishibayashi, Y., Molybdenum-catalysed ammonia production with samarium diiodide and alcohols or water, *Nature*, 2019; 568: 536–40. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1134-2>
14. 平井晴己, 呂正, 川上恭章, 日本におけるアンモニアのエネルギー利用について-水素社会における, もう 1 つのエネルギーキャリア-, 一般財団法人日本エネルギー経済研究所 研究レポート, 2017

15. 厚生労働省, 職場のあんぜんサイト, 安全データシート, 2015
16. Cavendish, H, Three papers, containing experiments on factitious air, *Philosophical Transactions*, 1766; 56: 141–84. <https://doi.org/10.1098/rstl.1766.0019>
17. Olson, W. T. and Gibbons, L. C, Status of Combustion Research on High-Energy Fuels for Ram Jets, *NACA RESEARCH MEMORANDUM E51D23*, 1951.
18. Isadore, L. D. and Frank, E. B., Survey of Hydrogen Combustion Properties, *NACA RESEARCH MEMORANDUM E51D23*, 1958.
19. Mickael, M. M., 悲劇の飛行船—ヒンデンブルク号の最後, 平凡社, 1973.
20. Guirao, C.M, Knystautas., R, Lee., J.H, Benedick., W, and Berman., M, Hydrogen-air detonations, *International symposium on combustion*, 1982
21. Das, L. M., Hydrogen-oxygen reaction mechanism and its implication to hydrogen engine combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996; 21(8): 703–15. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00138-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00138-7)
22. Choudhuri, A. R. and Gollahalli, S. R., Combustion characteristics of hydrogen–hydrocarbon hybrid fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000; 25(5): 451–62. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00027-0)
23. 伊勢一, 山崎毅六, 炭化水素の種類と断熱火炎温度の関係, 石油学会誌, 1969; 12(7): 519–24. <https://doi.org/10.1627/jpi1958.12.519>
24. 江口浩一, 小林秀昭, 水素エネルギーシステム, 2013; 38: 264–72.
25. Ono, R., Nifuku, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S. and Oda, T., Minimum ignition energy of hydrogen–air mixture: Effects of humidity and spark duration, *Journal of Electrostatics*, 2007; 65(2): 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2006.07.004>
26. 機械学会編, 燃焼工学ハンドブック (第1版), (社) 日本機械学会, 1996.
27. Y. B. Zeldovich, The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochimica*, USSR, 1946; 21: 577–628.
28. Malte, P. C. and Pratt, D. T., The role of energy-releasing kinetics in NO_x formation: Fuel-lean, jet-stirred CO-air combustion, *Combustion Science Technology*, 1974; 9(5-6): 221–31. <https://doi.org/10.1080/00102207408960360>.
29. Corr, R.A., Malte, P.C, and Marinov, N.M. Evaluation of NO_x Mechanisms for Lean, Premixed Combustion, Proceedings of the ASME 1991, International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. 3: Coal, Biomass and Alternative Fuels; Combustion and Fuels; Oil and Gas Applications; Cycle Innovations. Orlando, Florida, USA. June 3–6, 1991. V003T06A022. ASME. <https://doi.org/10.1115/91-GT-257>

30. Joseph, W. B., Anthony, M. D., O + NNH: A possible new route for NO_x formation in flames, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1995; 27(11): 1097–109. <https://doi.org/10.1002/kin.550271107>
31. Dinesh, K. K. J. R., Oijen, J. A., Luo, K. H. and Jiang, X., Nitric oxide pollutant formation in high hydrogen content (HHC) syngas flames, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015; 40(39): 13621–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.068>
32. Glarborg, P., Miller, J. A., Ruscic, B. and Klippenstein, S. J., Modeling nitrogen chemistry in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018; 67: 31–68, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>
33. Purohit, A. L., Nalbandyan, A., Malte, P. C. and Novosselov, I. V., NNH mechanism in low-NO_x hydrogen combustion: Experimental and numerical analysis of formation pathways, *Fuel*, 2021; 292: 120186, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120186>
34. Kroch, E., Ammonia - A fuel for motor buses, *Journal of the Institute of Petroleum*, 1945; 31: 213–23
35. National Aeronautics and Space Administration (NASA), Proceedings of the X-15 First Flight 30th Anniversary Celebration, NASA Ames Research Center, 1989
36. Fenimore, C. P., Formation of Nitric Oxide from Fuel Nitrogen in Ethylene Flames, *Combustion and Flame*, 1972; 19: 289–96. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(72\)80219-0](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(72)80219-0)
37. Soete, G. G. D., Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen, *Proceedings of Combustion Institute*, 1975; 15(1): 1093–102. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(75\)80374-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(75)80374-2)
38. 高城敏美, 巽利春, 小笠原光信, 辰己高司, 燃焼ガス中の NO および CO の生成とその低減法に関する基礎的研究：第 5 報, 燃料中の窒素化合物からの NO 生成過程と排出特性, 日本機械学会誌, 1978; 44: 4282–91. <https://doi.org/10.1299/kikai1938.44.4282>
39. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F., Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998; 18(1–2): 1–36. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00040-X)
40. Burch, R., Breen, J. P., Meunier, F. C., A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Applied Catalysis*, 2002; 39: 283–303. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00118-2)

41. Kasuya, F., Glarborg, P., Johnsson, J. E. and Kim, D. J., The thermal DeNO_x process: Influence of partial pressures and temperature, *Chemical Engineering Science*, 1995; 50(9): 1455–66. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00008-S](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00008-S)
42. Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K., Kondo, S. and Sekiya, A., Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds, *Journal of Hazard Material*, 2008; 155(1–2): 144–52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.089>
43. Ammonia fuel association, <参照日 2022 年 10 月 21 日>
<https://www.ammoniaenergy.org/>
44. Ronny, P. D., Effect of chemistry and transport properties on near-limit flames at microgravity, *Combustion Science and Technology*, 1988; 59: 123–41.
<https://doi.org/10.1080/00102208808947092>
45. Kumar, P. and Meyer, T. R., Experimental and modeling study of chemical-kinetics mechanisms for H₂-NH₃-air mixtures in laminar premixed jet flames, *Fuel*, 2013; 108: 166–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.103>
46. Ichikawa, A., Hayakawa, A., Kitagawa, Y., Kunkuma K. D., Kudo, T. and Kobayashi, H., Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015; 40(30): 9570–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.024>
47. 北川 徹三, 小林 義隆, 遠藤 瞭, 楠木 英吾, アンモニアの爆発危険性, 工業化学雑誌, 1966; 69(7): 1263–7. https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.69.7_1263
48. Tian, Z., Li, Y., Zhang, L., Glarborg, P. and Qi, F., An experimental and kinetic modeling study of premixed NH₃/CH₄/O₂/Ar flames at low pressure, *Combustion and Flame*, 2009; 156(7): 1413–26.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.005>
49. Lindstedt, R. P., Lockwood, F. C. and Selim, M. A., Detailed kinetic modelling of chemistry and temperature effects on ammonia oxidation, *Combustion Science and Technology*, 1994; 99(4–6): 253–76. <https://doi.org/10.1080/00102209408935436>
50. 機械学会編, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法(第 1 版), 1980, 日本機械学会.
51. 吉田邦夫, 油燃焼の理論と実際(第 1 版), 一般財団法人省エネルギーセンター, 1992.
52. Miller, J. A., Smooke, M. D., Green, R. M. and Kee, R. J., Kinetic modeling of the oxidation of ammonia in flames. *Combustion Science Technology*, 1983; 34: 149–76.
<https://doi.org/10.1080/00102208308923691>.
53. Bian, J., Vandooren, J. and Van Tiggelen, P. J., Experimental study of the formation of nitrous and nitric oxides in H₂-O₂-Ar flames seeded with NO and/or NH₃. *In*

- Symposium (International) on Combustion*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1991; 23: 379–86. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80282-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80282-1)
54. Lindstedt, R. P. and Selim, M. A., Reduced reaction mechanisms for ammonia oxidation in premixed laminar flames, *Combustion Science Technology*, 1994; 99: 277–98. <https://doi.org/10.1080/00102209408935437>
 55. Anthony M. D., Chou, M-S. and Stern, D., Kinetics of rich ammonia flames, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1984; 16(6): 633–53. <https://doi.org/10.1002/kin.550160603>
 56. Konnov, A. A., Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism, *Combustion and Flame*, 2009; 156(11): 2093–105. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.016>
 57. Mathieu, O. and Petersen, E. L., Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry, *Combustion and Flame*, 2015; 162(3): 554–70. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.022>
 58. Okafor, E. C., Naito, Y., Colson, S., Ichikawa, A., Kudo, T., Hayakawa, A. and Kobayashi, H., Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄–NH₃–air premixed flames, *Combustion and Flame*, 2018; 187: 185–98. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.002>
 59. Otomo, J., Koshi, M., Mitsumori, T., Iwasaki, H. and Yamada, K., Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018; 43(5): 3004–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.066>
 60. Gregory P. Smith DMG, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, Zhiwei Qin. GRI-Mech 3.0. http://www.meberkeley.edu/gri_mech/
 61. Song, Y., Hashemi, H., Christensen, J.M., Zou, C., Marshall, P. and Glarborg, P., Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures, *Fuel*, 2016; 181: 358–65, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.100>
 62. Kunkuma, S. K., Hayakawa, A. and Kobayashi, H., Effect of NH₃ addition into CH₄/air swirl flames on NO emission characteristics, B111, 第 57 回燃焼シンポジウム, 2019 年 11 月 20 日~22 日.
 63. Warnatz, J., Maas, U. and Dibble, R. W., *Combustion (The 4th Edition)*, Springer, 2006.
 64. 佐藤幹夫, 中田俊彦, 芳根俊行, 山田正彦, 石炭ガス化用 1300°C 級ガスタービン燃焼器の開発, 日本機械学会論文集, 1990; 56(530): 3147–54.

<https://doi.org/10.1299/kikaib.56.3147>

65. Hayakawa, A., Goto, T., Mimoto, R., Kudo, T. and Kobayashi, H., NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures, *Mechanical Engineering Journal*, 2015; 2(1): 14–00402. <https://doi.org/10.1299/mej.14-00402>
66. Li, J., Huang, H., Kobayashi, N., He, Z. and Nagai, Y., Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NO_x formation, *International Journal of Energy Research*, 2014; 38(9): 1214–23. <https://doi.org/10.1002/er.3141>
67. 石井大樹, 大野恵美, 小崎貴弘, 伊藤隆政, 藤森俊郎, 排ガス NO_x 生成を抑制する微粉炭／アンモニア混焼技術の開発, 日本機械学会論文集, 2020; 86(883): 19–00363. <https://doi.org/10.1299/transjsme.19-00363>
68. 仲町一郎, 炉内燃焼方法, 特開平 1-300103(1989).
69. Matsumoto, M., Koizumi, T. and Nagata, T., Low NO_x Combustion Technique for High Temperature Preheated Air, American Flame Research Committee, 1996.
70. 安岡省, FDI リジェネレイティブシステム, 日本機械学会誌, 1993; 96(901): 1033.
71. J. A. Wüning, J. G. Wüning, Flameless oxidation to reduce thermal no-formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1997; 23(1): 81–94. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00006-3)
72. Cavaliere, A. and de Joannon, M., Mild combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004; 30(4): 329–66. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.003>
73. Murai, R., Omori, R., Kano, R., Tada, Y., Higashino, H., Nakatsuka, N., Hayashi, J., Akamatsu, F., Iino, K. and Yamamoto, Y., The radiative characteristics of NH₃/N₂/O₂ non-premixed flame on a 10 kW test furnace, *Energy Procedia*, 2017; 120: 325–32. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.232>

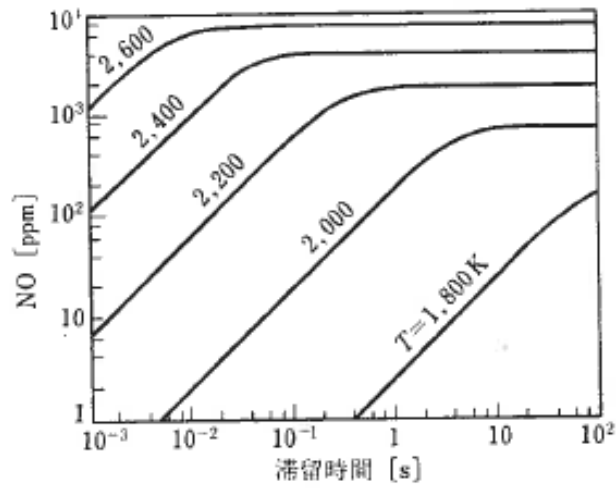


Fig 1.1 Relationship between combustion temperature, residence time and NO production (CH_4 , air ratio = 1.0) [11]

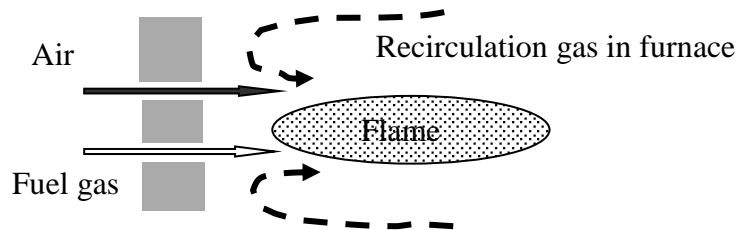
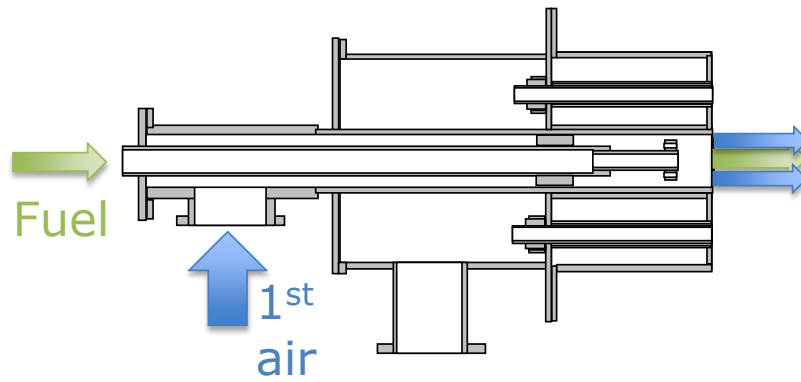
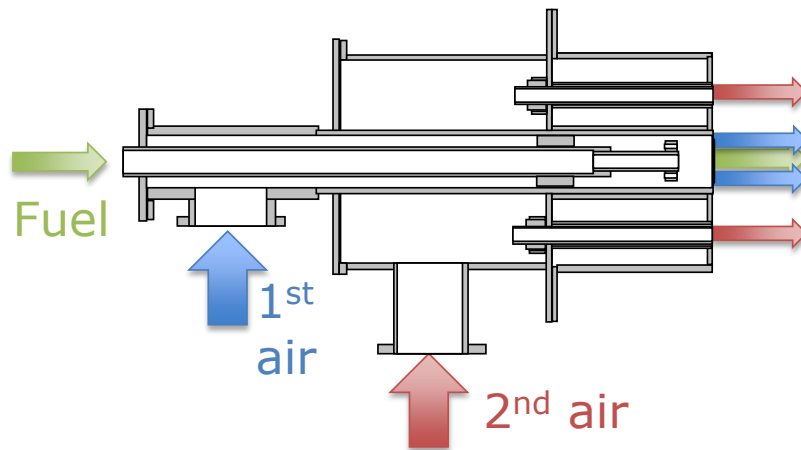


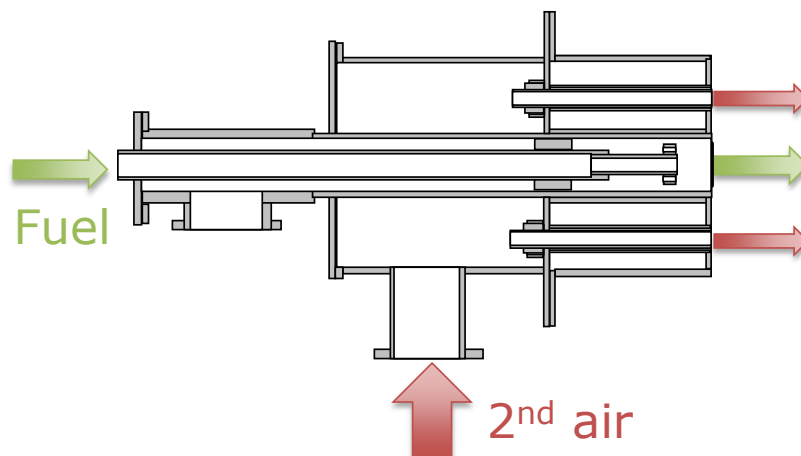
Fig 1.2 General view of flameless combustion



(a) conventional combustion mode



(b) two stage combustion mode



(c) flameless combustion mode

Fig 1.3 Difference of combustion mode by air input ratio

Table 1.1 CIF price assumptions for hydrogen and ammonia [14]

		2030	2040	2050
H₂	(\$ /Nm ³)	0.47	0.38	0.30
NH₃	(\$ /ton)	419	441	459
H₂	(\$ /10 ⁶ Btu)	38.4	31.7	25.1
NH₃	(\$ /10 ⁶ Btu)	20.0	21.1	22.0
LNG	(\$ /10 ⁶ Btu)	12.8	14.1	14.5

Table 1.2 Combustion physical properties of each fuel [11, 30, 31]

Material	Explosion limit (%)	Flash point (°C)	Ignition point (°C)	Maximum Burning velocity (cm/s)	Adiabatic flame temperature (K)
H₂	4~75.6	-157	530	291	2120
NH₃	16~25	132	651	7	1750
CH₄	5~15	-188	537	37	1970
Gasoline	1.4~7.6	-40	300	46.9	1937
LPG(C₃H₈)	2.1~9.5	-104	450	43	2020

Table 1.3 Classification and generation mechanism of NO [26]

NO categorization	Generating mechanism
Thermal-NO Zeldovich-NO	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$ $\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$ $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$
Prompt-NO	$\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$ $\text{C} + \text{N}_2 = \text{CN} + \text{N}$ $\text{HCN}, \text{NH}, \text{N} \text{ (or something)} \rightarrow \text{NO}$
Fuel-NO	<p style="text-align: center;">Fuel- N ↓</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">HCN, NH (or something)</div> <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">↗</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↘</div> </div> <div style="margin-left: 10px;"> $+ \text{OH}, \text{O}, \text{O}_2 = \text{NO}$ $+ \text{NO} = \text{N}_2$ </div> </div>

第 2 章

空気二段アンモニア燃焼の 燃焼性評価

2.1 まえがき

燃料中の N 分に由来する Fuel NO_x の低減は、かつて石炭などの固体燃料、および重油や灯油などの液体燃料用バーナの技術開発においても大きな課題であった。固体燃料や液体燃料にはピリジン(C₅H₅N)やキノリン(C₉H₇N)などの N 化合物が少量含まれている。例えば C 重油では窒素分が 0.1-0.4 wt% 程度、石炭では 0.2-3.4 wt% 程度含まれている[1]。第 1 章で述べたように Fuel NO は、温度依存性は低く、その生成に大きく関わるのは、燃料中の N 含有率と燃焼中の空気比である[2]。

燃料中の N 含有率と NO 変換率 CR の関係を見ると、N 含有率が大きくなると、変換率が低下する傾向にある。ここで CR は式(2.1)で定義される。

$$CR = \frac{N_{\text{NO}_x} \times 100}{N_{\text{fuel}}} \quad (2.1)$$

ここで N_{NO_x} は排ガス NO_x 中の窒素量、 N_{fuel} は燃料中に含まれる窒素量である。例えば燃料中の N 含有率が 0.1 wt% 以下では CR は 100 % に近いが、0.5-2.0 wt% の範囲では、45-25 % の変換率に留まる[2]。アンモニアの場合、N 含有率は 82 wt% と大きい。Hayakawa らが実施した当量比 0.9、圧力 0.1 MPa 下におけるアンモニア/空気予混合火炎から 40 mm 下流の点における排ガス NO 濃度がおおよそ 3,000 ppm であったことから CR を算出すると、約 1.1 % となり、NO 変換率自体は、液体燃料のそれと比較して非常に小さいことが分かる[3]。

燃焼中の空気比について Fuel N の CR を見ると、炭化水素燃料の研究用バーナにおいて空気比 1.0 以上で 60 % を超えるが、空気比 0.7 以下では 20 % 以下となるというデータもある[4]。実際にアンモニアにおいても Fuel NO と空気比（または当量比）の関係については、様々な条件下で得られたデータに関して、多くの報告がなされている[3,5-8]。それらの報告においても、NO の生成量は当量比 0.9 周辺で最大値を取り、当量比 1.0 以上で NO の生成量が急激に低下することが分かっている。Fuel NO を抑制する燃焼方法として最も代表的な二段燃焼技術は、この性質を利用したものである。二段燃焼技術には、空気を二段階に分

けて供給する空気二段燃焼法と、燃料を二段階に分けて供給する燃料二段燃焼法が存在するが、ここでは、工業炉用バーナにおいて採用される例の多い、空気二段燃焼の低 NO_x メカニズムについて述べる。

2.2 空気二段燃焼の低 NO_x 化メカニズム

空気二段燃焼の低 NO_x 化原理は図 2.1(a),(b)に示すように、一次燃焼では空気を絞って、燃料過濃燃焼を行わせ、二次燃焼では燃料希薄燃焼を行うことで、Fuel NO の生成を抑制することにある[9]。そのため二次空気の投入位置は、燃料過濃領域の形成に大きな影響を及ぼす重要な因子のひとつとなる。

図 2.1(a)は、バーナ下流の側壁から二次空気を投入した場合のイメージ図であり、大型のボイラやガスタービンなどに用いられることが多い方式である。定方らは、灯油を用いた燃焼試験において、二次空気ノズルはバーナから少なくとも 1200 mm 下流の位置から投入することで最大の低 NO_x 効果を得られることを報告している[10]。石炭においても同様の結果が得られている[11]。内田らはアンモニアと都市ガス混焼ガスタービンにおいて、二段燃焼によって低 NO_x 化が可能であることを報告した[12]。

図 2.2(b)はバーナと同一壁面から二次空気を並列独立噴流により投入した場合のイメージ図であり、同一燃焼室に複数のバーナを搭載することの多い工業炉ではこの方式を採用する必要がある。実際に炭化水素燃料用として実用化されているバーナは、図 2.2(b)のように、離隔した距離から二次空気を投入して二段燃焼を行う例は少なく、二重管構造により、二段燃焼を実現している例が多い[1]。また並列独立噴流を用いる場合、燃料過濃領域の形成には、二次空気の投入位置だけでなく、二次空気が形成する再循環領域が大きく影響するため、二次空気の流速による影響も無視できない。

当研究室においても、SIP のプロジェクトをはじめとし、工業炉におけるアンモニア直接燃焼利用に関する研究を行ってきた。その中で、並列独立噴流による空気二段燃焼によっても、低 NO_x 化が可能であることが示された[13]。一方で、アンモニア燃焼の実用化を考えるうえでは、下記の項目についてさらなる検証が必要と考えるが、それらに関する報告はなされていない。本項ではこれらの項目について、実験的に評価した結果を示す。

(1)炭化水素燃料用バーナによる並列独立噴流二段燃焼の排ガス特性評価

前述した SIP のプロジェクトにおいて使用したバーナは二重管構造を有するバーナであるが、このバーナ単体では低温条件での安定燃焼ができず、別途昇温用のパイロットバーナを必要とする。そのため実用化を考える上では一般的なバーナとは言い難い。本研究では、実際の工業炉で最も汎用的に使用されている

バーナのひとつであるプレート保炎型のバーナにおいて、並列独立噴流二段燃焼を行った際の燃焼特性について実験的に評価した。

(2) 二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響の評価

前述したように、二段燃焼による低 NO_x は二次空気の投入条件による影響を大きく受ける。アンモニアを燃料とした二段燃焼における、ノズル設計指針を体系的に整理するため、一次空気/二次空気の投入比率、二次空気流速、二次空気ノズル位置を変化させたときに、排ガス NO_x 特性に与える影響を実験的に評価した。

2.3 実験装置および方法

2.3.1 10 kW 級燃焼試験炉

図 2.2(a),(b)に実験装置の構成を示す。10 kW 試験炉の炉内寸法は $W300 \text{ mm} \times H300 \text{ mm} \times L1200 \text{ mm}$ である。炉の内部は、厚み 100 mm の断熱材（イソウール 1600, イソライト工業製）に囲われている。炉の天井部には 6 箇所の R 熱電対設置用のポートが設けられており、炉内雰囲気温度を 2 秒間隔で常時測定している。熱電対の素線径は、0.45 mm で外径 6 mm のセラミック製の保護管に覆われている。位置はバーナを備える炉壁を $Z=0 \text{ mm}$ とすると軸方向に $Z=100, 200, 300, 500, 775, 1050 \text{ mm}$ であり、バーナの中心軸上の炉内天井と同じ高さ点の炉内雰囲気温度分布を測定している。また排ガス煙道にはバーナから軸方向に $Z=1505 \text{ mm}$ の点に排ガス温度測定用の R 熱電対と、 $Z=1605 \text{ mm}$ の点に排ガスサンプリング孔を設けて、排ガス分析計および未燃アンモニア計測器に接続している。実験中は未燃アンモニアが発生していないことを確認しながらデータ取得を実施した。

バーナは、工業炉用途に最も汎用的に使用されているバーナのひとつであるプレート保炎型のバーナであり、実際の工業炉でもパイロットバーナ、メインバーナ用途の両方で広く利用されている拡散燃焼バーナを用いた[14]。本研究ではこのバーナの同一壁面に左右対称に 2 本の二次空気ノズルを設置し、燃焼に必要な空気のうち、バーナ内部で供給される空気を一次空気、二次空気ノズルから供給される空気を二次空気とし、二段燃焼実験を行った。

実験では、燃料として都市ガス 13A とアンモニアを用いた。都市ガス 13A の代表組成は、 $\text{CH}_4 = 88.9 \%$, $\text{C}_2\text{H}_6 = 6.8 \%$, $\text{C}_3\text{H}_8 = 3.1 \%$, $\text{C}_4\text{H}_{10} = 1.2 \%$ である[15]。都市ガス 13A の原料組成などにより変動する可能性があるが、発熱量は一定になるように調整されている。代表組成から都市ガス 13A の真発熱量 LHV_{13A} と理論空気量 A_{13A} を算出するとそれぞれ、 40.65 MJ/Nm^3 , $10.7 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3$ である。アンモニアの真発熱量 LHV_{NH_3} と理論空気量 A_{NH_3} はそれぞれ 14.1 MJ/Nm^3 ,

3.59 Nm³/Nm³である。都市ガスは導管から、NH₃はボンベから、燃焼用空気はコンプレッサーから供給され、レギュレータで減圧された後、それぞれマスフローコントローラにより任意の混合比率に調整して常温(約 293 K)で供給される。

実験では、十分蓄熱させた実験炉において、燃焼量を 11.63 kW、バーナ全体の空気比 $\lambda_{\text{total}} = 1.2$ で共通とし、種々の条件において炉の中央付近である $Z = 500 \text{ mm}$ の点の温度を $1273 \pm 6 \text{ K}$ に 5 分間保持し、定常状態に達したときの炉内雰囲気温度分布および排ガス組成のデータを取得した。実験パラメータは式(2.2)で算出される LHV 基準での NH₃ 混焼率 E_{NH_3} 、二次空気ノズル径 D_2 、バーナと二次空気ノズルの距離 L 、一次空気流量と二次空気流量の比率である。

$$E_{\text{NH}_3} [\%] = \frac{X_{\text{NH}_3} \times \text{LHV}_{\text{NH}_3} \times 100}{X_{\text{NH}_3} \times \text{LHV}_{\text{NH}_3} + (1 - X_{\text{NH}_3}) \times \text{LHV}_{13\text{A}}} \quad (2.2)$$

ただし、 X_{NH_3} は混合燃料ガス中におけるアンモニアのモル分率である。

実験は種々の口径の二次空気ノズルを設置した状態で $E_{\text{NH}_3} = 10 \%$ で固定とし、燃料流量と一次空気流量から算出される一次燃焼の空気比 λ_1 を 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 と変化させ、最も NO_x が低減された λ_1 の条件において、 E_{NH_3} を 10 % 刻みで変化させ、NH₃ 専焼 ($E_{\text{NH}_3} = 100 \%$) までデータ取得を実施した。得られた結果を同様のバーナを用いて、通常の一段燃焼 ($\lambda_1 = 1.2$) とした場合のデータと比較することで評価した。

2.3.2 排ガス組成計測

排ガス組成の計測には CO/CO₂/O₂ 自動計測器 (EIR-31SS, アナテック・ヤナコ製), NO_x 自動計測器 (ECL-88ALite, アナテック・ヤナコ製) を使用した。以下に、それぞれの分析計の計測原理について示す。

CO/CO₂/O₂ 自動計測器の CO, CO₂ の分析には、非分散型赤外線分析法が用いられている。これは赤外線透過率の違いを利用した計測手法である。測定セルでは測定対象成分の濃度に対応した赤外線の吸収がおこり、測定セルを透過した測定光が、赤外線吸収のない基準光と、光チョッパにより交互に切り替わり検出器に入射する構造となっている。検出器は、主として測定対象ガスの赤外吸収波長の光を吸収する前室セルと、その波長に隣接した妨害光を主として吸収する後室セルとから構成されている。両セル間では、交互に入射する測定光と基準光に含まれる赤外線の吸収量の差によって各検出セルの温度変化と圧力変化に差が生じる。両セルを仕切るセパレータが両セルの圧力変化の差により僅かに変位する。この変位量をセパレータに設置した電極とそれに対向する固定電極と

で構成するコンデンサマイクロホンで電気信号に変換し、光チョッパに同期した同期検波・増幅して高感度信号検出を行うことで指示または記録する[16].

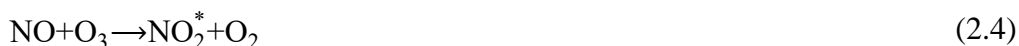
CO/CO₂/O₂ 自動計測器の O₂ 分析には磁気力式酸素分析法が用いられている. O₂ 分析部の検出器には不均一磁場内に白金線で支持したダムベル型ガス測定セルを用いる. O₂ は常磁性を示すので、ダムベルは周囲の不均一磁場により O₂ 濃度に対応した偶力を受けて回転する. ダムベルに固定した白金コイルに電流を流し、ダムベルの受ける偶力と釣り合う電磁力を発生させて零位バランスさせる. そのときの電流を計測することで酸素濃度を計測する[17].

NO_x 自動計測器は減圧形化学発光法を用いて計測を行う. 計測器に導入された排ガスは、まずコンバータを通り、式(2.3)の温度平衡をずらして NO₂ を NO に変換する前処理を行う.



コンバータを通過したサンプルは反応槽に導入され、他方の流路より導入されたオゾンと非弾性衝突して化学発光を生じる.

化学発光法は、式(2.4)、式(2.5)で表される NO と O₃ との反応による NO₂ の生成過程における化学発光を測定する方法である.



電子励起状態の NO₂ が基底状態の NO₂ になる際に発する 590 – 2500 nm の範囲の発光の強度が反応槽に導入される NO の量に比例するため、光量を測ることにより NO 濃度の測定をすることができる[17].

排ガスは燃焼炉の出口付近の煙道からサンプリングを行う. サンプリングされた排ガスは水冷された銅管を通る間に冷却される. 次にバブラーによって排ガス中のアンモニアおよび水蒸気を除去し、乾き排ガスとなったあと各ガス分析器へ導入される.

2.4 実験結果

2.4.1 一次燃焼空気比と NO_x の関係

図 2.3 に $E_{\text{NH}_3} = 10\%$, $L = 100\text{ mm}$ 条件下における λ_1 と排ガス NO_x 濃度の関係を示す. NO_x は通常の一段燃焼, すなわち $\lambda_1 = 1.2$ の条件における排ガス NO_x 濃度の値を 1.0 として正規化した. どの D_2 の条件においても, $\lambda_1 = 0.6$ において,

排ガス NO_x 濃度は最小値を取った。この傾向は当研究室の先行研究の結果と一致しており、バーナ構造に依らず同様であることが分かった[13]。D₂ = φ 6.6 mm において排ガス NO_x 濃度は最小値を取り、そのとき排ガス濃度は一段燃焼時のおよそ 7 % まで低減された。

図 2.4 に E_{NH₃} = 10 %, L = 100 mm 条件下における λ₁ と炉内雰囲気温度分布の関係を示す。図が煩雑となるため、λ₁ は 5 つの条件のみプロットしている。図より、λ₁ = 0.6 周辺で炉下流(Z = 775, 1050 mm)の温度が最も低くなり、更に λ₁ が低下すると、逆に炉下流の温度は上昇した。また λ₁ が低下するほど、炉上流(Z = 100, 200 mm)の温度が上昇したが、Z = 300 mm の点の温度は λ₁ = 0.6 で大きなピークを持つことが分かった。

上記の結果を受けて、以降の実験は最も NO_x が低減された λ₁ = 0.6 条件で実施した。

2.4.2 NH₃ 混焼率と NO_x の関係

図 2.5 に L = 100 mm, λ₁ = 0.6 条件下における E_{NH₃} と排ガス NO_x 濃度の関係を一段燃焼、二段燃焼の D₂ = φ 4.2 mm, φ 6.6 mm, の場合でそれぞれ示す。一段燃焼の場合、E_{NH₃} = 20 % で排ガス NO 濃度はピーク値を取り、そのときの値は 4,000 ppm を超えた。E_{NH₃} がさらに増加すると、排ガス NO_x 濃度は徐々に低下するが、E_{NH₃} = 100 % においても、1,311 ppm と非常に高い値を取った。E_{NH₃} = 20-30 % で NO_x がピークを取る傾向は、Kunkuma らの実施した数値解析の結果とも一致している[18]。Kunkuma らは、NH₃ 混焼率が上昇することで、火炎温度と OH ラジカルの濃度が低下することによると推察している。

一方で、二段燃焼を適用することにより、NO_x は大幅に低減された。例えば D₂ = φ 6.6 mm の場合、E_{NH₃} = 20-80 % において排ガス NO_x 濃度は大きなピークは持たず、ほぼ横ばいであった。また排ガス NO_x 濃度は E_{NH₃} = 50 % でピークを持ち、そのときの値は 500 ppm であった。E_{NH₃} = 100 % においては、排ガス NO_x 濃度は 300 ppm であった。

日本の大気汚染防止法が定める排出基準値は、一般的な金属加熱炉の場合、O₂ = 11 % 換算値によって定められている。排ガス NO_x 値は式(2.6)によって換算される。

$$C = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \times C_s \quad (2.6)$$

ただし、C は換算 NO_x 濃度 [ppm]、C_s は NO_x 濃度の実測値 [ppm]、O_s は排ガスの酸素濃度 [%]、O_n は換算酸素濃度 [%] である。これに従い、先の値を換算

すると、 $E_{\text{NH}_3} = 100\%$ において、換算 NO_x 濃度は 179 ppm となる。これは一段燃焼時の NO_x 排出値と比較すると 77% の低減に相当し、排ガス量 $5,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 以下の規模の金属加熱炉の排出基準の上限値である 180 ppm を下回っている。さらに $\lambda_{\text{total}} = 1.2$ から $\lambda_{\text{total}} = 1.04$ に調整することで換算 NO_x 濃度は 95 ppm まで低下した。これは $\lambda_{\text{total}} = 1.2$ の一段燃焼時の NO_x 排出値と比較すると 85% の低減に相当し、最も排出基準の厳しい排ガス量 $100,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 以上の大型の金属加熱炉の排出基準の上限値である 100 ppm を下回っている。このときの NO_x 変換率 CR を算出すると、 0.07% となった。

2.4.3 二次空気ノズル径と NO_x の関係

図 2.6 に $L = 100 \text{ mm}$, $\lambda_1 = 0.6$ 条件における E_{NH_3} と排ガス NO_x 濃度の関係を $D_2 = \phi 4.2 \text{ mm}$, $\phi 6.6 \text{ mm}$, $\phi 7.8 \text{ mm}$, $\phi 11.0 \text{ mm}$ の場合でそれぞれ示す。ただし $D_2 = \phi 11.0 \text{ mm}$ の場合、 $E_{\text{NH}_3} = 90\%$ 以上で失火したため、 $E_{\text{NH}_3} = 80\%$ までのデータとしている。 $D_2 = \phi 4.2 \text{ mm}$, $\phi 6.6 \text{ mm}$ の場合、排ガス NO_x 濃度は、 $E_{\text{NH}_3} = 60\%$ 以上で減少に転じた。また 2 つの条件においては全ての E_{NH_3} の値に対し、 $D_2 = \phi 6.6 \text{ mm}$ の方が、排ガス NO_x 濃度が小さかった。しかし、更に D_2 が大きい条件においては、 E_{NH_3} を大きくしても NO_x は減少に転じず、増加を続けた。

図 2.7 に $E_{\text{NH}_3} = 10, 40, 60, 80\%$ における NO_x 排出率とバーナノズル径 D_1 と二次空気ノズル径 D_2 の比 D_2/D_1 との関係を示す。ただし、本実験では D_1 を 27.2 mm に固定し、 D_2 のみ異なる径のノズルに交換することで調整した。各 D_2/D_1 における一次混合気速度 V_1 に対する二次空気速度 V_2 の比は、 $D_2/D_1 = 0.09$ で $V_2/V_1 = 45.3$, $D_2/D_1 = 0.15$ で $V_2/V_1 = 15.8$, $D_2/D_1 = 0.24$ で $V_2/V_1 = 6.16$, $D_2/D_1 = 0.29$ で $V_2/V_1 = 4.54$, $D_2/D_1 = 0.40$ で $V_2/V_1 = 2.26$ である。 $E_{\text{NH}_3} = 10\text{--}40\%$ の低混焼率条件では、 D_2/D_1 の増加とともに NO_x 排出率が減少した。しかし $E_{\text{NH}_3} = 60\text{--}80\%$ の高混焼率条件では、 NO_x 排出率は大きく変化する傾向はなく、逆に D_2/D_1 が一定値を超えると、増加に転じることが確認された。このことから、 E_{NH_3} の値によって D_2/D_1 の最適値が異なることが分かった。

図 2.8 (a)–(d) は、 $E_{\text{NH}_3} = 10, 40, 60, 80\%$ で D_2/D_1 の条件を変化させたときの炉内雰囲気温度分布の変化をそれぞれ示している。 $D_2/D_1 = 0.15, 0.24$ の場合、 E_{NH_3} が増加しても温度分布に大きな変化はなかった。しかし $D_2/D_1 = 0.29, 0.40$ の条件では、 E_{NH_3} が大きくなると炉の下流側温度が上昇し、また D_2/D_1 が大きくなるほど、その上昇幅が大きくなることが確認された。また $D_2/D_1 = 0.15, 0.24$ の条件では、炉内上流温度が全体的に低くなっていた。

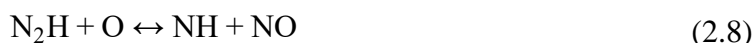
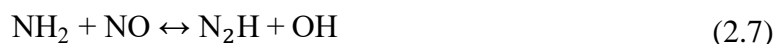
2.4.4 バーナと二次空気ノズル間の距離と NOx の関係

一次空気の供給位置を $D_1 = 27.2 \text{ mm}$ とし、 L との比 L/D_1 を $D_2/D_1 = 0.24$ 条件下で変化させたときの E_{NH_3} と排ガス NO_x 濃度の関係を図 2.9 に記す。今まで示してきた $L = 100 \text{ mm}$ 条件の場合、 $L/D_1 = 3.68$ である。 $L/D_1 = 1.84$ では、 NO_x 低減効果が $L/D_1 = 3.68$ 条件のときよりも小さくなり、一段燃焼に近い挙動となった。 L/D_1 が小さくなると、バーナ近傍での燃料と空気の混合が促進され、燃料過濃領域が狭くなるため、予想通りの結果といえる。一方、 $L/D_1 = 5.51$ では、 $E_{\text{NH}_3} < 80 \%$ の領域で $L/D_1 = 3.68$ 条件のときよりも、 NO_x がさらに低減されたが、 $E_{\text{NH}_3} > 80 \%$ の領域では逆に NO_x が高くなることが確認された。この挙動は、2.4.3 項で述べた D_2/D_1 が 0.24 より大きい場合の挙動と似ており、 L/D_1 も E_{NH_3} の値によって異なる最適値を持つことが分かった。

図 2.10 は L/D_1 と NO_x 排出率の関係を示す。 $L/D_1 = 1.84$ と 3.68 を比較すると、どの E_{NH_3} に対しても $L/D_1 = 3.68$ の方が約 50 % 程度、 NO_x 排出率が低下した。一方で、 $L/D_1 = 3.68$ と 5.51 を比較すると、 NO_x 排出率の差はそれほど小さくなく、 $E_{\text{NH}_3} > 80 \%$ では逆に NO_x 排出率は高くなった。

図 2.11(a)–(e)は、 $E_{\text{NH}_3} = 10, 40, 60, 80, 100 \%$ において、それぞれ L/D_1 を変化させたときの炉内雰囲気温度分布の違いを示す。 $L/D_1 = 3.68$ では、 E_{NH_3} が増加しても温度に大きな変化は見られないが、 $L/D_1 = 1.84$ では、 $E_{\text{NH}_3} > 40 \%$ の範囲で E_{NH_3} が増加すると炉内下流温度が上昇した。炉内雰囲気温度の挙動に関しても一段燃焼に近づいていると言える。 $L/D_1 = 5.51$ では、 E_{NH_3} が増加しても炉の下流温度は大きく変化しないが、炉の上流温度は低くなった。

2.2 節で述べたように、二段燃焼による低 NO_x 燃焼を実現するためには、バーナ近傍に燃料過濃領域を形成し、未燃分を二次空気ですべて燃焼させることが重要である。Hayakawa らは、 NO のモル分率が $\lambda = 1.0\text{--}1.2$ 付近に大きなピークを持つことを報告している[19]。したがって、一次燃焼領域においては、 $\lambda < 0.8$ の燃料過濃燃焼によって、 NO の生成を抑制し、二次燃焼領域においては、一次燃焼で生成された未燃分と中間生成物($\text{NH}_i, i = 0, 1, 2$)を $\lambda > 1.2$ の燃料希薄燃焼させることが、低 NO_x 化に寄与すると考えられる。さらにアンモニア燃焼の場合、式(2.7)–(2.10)に代表される反応式により、 NH_i による NO の還元反応が起こることが分かっている[20]。またこれらの反応には最適な温度帯が存在することも分かっている[21]。





石井らは、微粉炭とアンモニアの混焼バーナの二段燃焼においても、一次燃焼領域で発生した NO_x をアンモニアが還元する可能性を示した[22]。本研究においても大きな低 NO_x 効果を得られたため、一次燃焼領域で還元反応が促進されているものと思われる。本研究では、 $\lambda_1 \geq 0.8$ としたとき、および $L/D_1 = 1.84$ としたときに、 NO_x 排出率は、0.2 を上回り、 NO_x は大きく上昇した。これらはどちらもバーナ近傍の一次燃焼領域における燃料と空気の混合が促進された状態であり、燃料過濃領域が縮小されたことで、式(2.7)–(2.10)に表される NH_i による NO の還元反応が抑制されたことで NO_x が大きく増加したものと思われる。 D_2/D_1 についても過度に小さくすると、二次空気流速が高くなり、二次空気が形成する再循環流により、バーナ近傍での燃料と空気の混合が促進されることで NO_x が増加したと思われる。

反対に、 NH_i と二次空気の混合が過度に遅くなり、燃料過濃領域が過度に拡大された条件においては、大量の未燃分が量論空気比に近い空気比条件で炉下流まで継続して燃焼することとなり、 NO が生成したと思われる。このとき、 NO 生成量が増加に転じる二次空気ノズルの設計パラメータは燃料の燃焼速度の影響を受けることは想像に難くないが、本研究でも E_{NH_3} の値によって異なることから整合性が取れている。

本研究では、二次空気ノズルのパラメータを変化させた実験結果から、 NO_x 排出率の小さい条件では、 $Z = 300\text{--}500\text{ mm}$ に温度ピークがあり、 $Z = 775\text{ mm}$ と 1050 mm の炉内下流の温度が比較的低くなる傾向があることが確認された。この温度分布は、燃料と空気の混合状態を反映していると考えられる。大きな NO_x 低減効果が得られる場合、 $Z = 300\text{--}500\text{ mm}$ 、すなわち今回の炉では全炉長に対して 25 %程度の位置で二次燃焼がほぼ完了し、その後、炉内下流に向かって温度が低下する。一方、 NH_i と二次空気の混合が過度に遅くなると、二次空気による拡散燃焼が炉の下流側まで続き、炉の上流側には温度のピークが見られず、炉の下流側で温度が上昇する温度分布になると考えられる。

ここで $Z = 1050\text{ mm}$ の点における温度 $T_{Z=1050}$ と $Z = 300\text{ mm}$ の点における温度 $T_{Z=300}$ の差 ΔT と NO_x の関係を図 2.12 に示す。図 2.12 では、 $\lambda_{\text{total}} = 1.2$ 、 $\lambda_1 = 0.6$ で共通とし、 $E_{\text{NH}_3} = 10\text{--}100\%$ 、 $D_2/D_1 = 0.15, 0.24, 0.29, 0.40$ 、 $L/D_1 = 1.84, 3.68, 5.51$ のすべての条件をプロットした。図 2.12 に示すように、 ΔT が大きくなる、つまり炉の上流に対して下流の温度が高くなると、 NO_x が高くなる傾向が共通して見られることが確認できた。

これらの NO_x と炉内温度分布の関係は、炉内における燃料と燃焼空気の混合状況を反映していると考え、炉内の雰囲気温度分布から、炉内の燃焼状態を考察した。図 2.13 はバーナの中心軸(Z 軸)方向に対し、 NO の生成および脱硝領域のイメージ図であり、燃料と二次空気の混合が(a)適正な場合、(b)バーナ近傍で急激に起こる場合、(c)過剰に緩慢な場合をそれぞれ示す。

(a)適正な場合においては、バーナ近傍に燃料過濃領域が形成されることで、一次燃焼における NO 生成を抑制し、また NH_3 の燃焼過程で生成する中間生成物 $\text{NH}_i (i = 1, 2)$ による脱硝反応も促進される。またそれらの反応の大部分が $Z = 300\text{--}500 \text{ mm}$ 周辺までに完結することにより、二次燃焼における NO の生成も抑制することができる。そのため $Z = 300\text{--}500 \text{ mm}$ 周辺に温度ピークが現れ、炉下流に向かって温度が低下しているものと思われる。

一方で (b)バーナ近傍で急激に燃料と二次空気の混合が起こる場合は、バーナ近傍の燃料過濃領域が縮小し、一次燃焼における NO の生成量増加および NH_i による脱硝反応が不十分になると考えられる。実験中における L/D_1 を小さくした場合などがこれに相当する。

反対に(c)過剰に緩慢に燃料と二次空気の混合が起こる場合は、バーナ近傍に燃料過濃領域が形成されるものの、大量の中間生成物 NH_i が炉下流まで継続して燃焼することで、二次燃焼における NO 生成量が増加したものと思われる。 E_{NH_3} が高い、すなわち燃焼速度が低い条件で D_2/D_1 や L/D_1 を過剰に大きくした場合などがこれに相当する。

2.5 まとめ

本章では、既存の炭化水素燃料用の拡散燃焼バーナによるアンモニア燃焼に、並列独立噴流による二段燃焼を適用した際の排ガス特性および二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響について実験的に評価し、炉内の燃焼状態を天井付近の雰囲気温度分布から推定した。以下に本章で得られた知見を示す。

1. 炭化水素燃料用のプレート保炎バーナにおいても、並列独立噴流による二段燃焼によって NO_x は大きく低減されることが確認できた。
2. 一段燃焼時は、真発熱量基準のアンモニア混焼率 $E_{\text{NH}_3} = 20\text{--}30\%$ で NO_x は大きなピークを取り、その後 E_{NH_3} の上昇に従い、緩やかに低下したが、二段燃焼の場合、大きなピークは見られず、 $E_{\text{NH}_3} = 20\text{--}80\%$ でほぼ横ばいであった。
3. 二段燃焼によるアンモニア専焼において、適切なノズル条件下で量論空気比近傍に調整することで NO_x は一段燃焼時と比較して 85 %削減され、日

本の大気汚染防止法に定められる環境基準値を下回った。このときの NO 変換率 CR は 0.07 % であった。

4. 二次空気ノズル条件に依らず，一次燃焼空気比 $\lambda_1 = 0.6$ すなわち，一次空気流量と二次空気流量の比が 1:1 のときに最も NO_x が低減された。
5. 二次空気ノズル口径と一次空気ノズル口径の比 D_2/D_1 を過度に縮小すると，二次空気が形成する再循環流によって，バーナ近傍での燃料と空気の混合を促進し， NO_x は上昇する。一方で，過度に拡大すると，燃料と二次空気の混合が過度に緩慢になり，二次燃焼での NO 生成量が増加する場合がある。 NO_x を極小化する D_2/D_1 は E_{NH_3} の値によって異なることがわかった。
6. バーナと二次空気ノズルの距離 L を過度に縮小すると，バーナ近傍での燃料と空気の混合が促進され，その燃焼特性は一段燃焼に近づき， NO_x は上昇する。一方で，過度に拡大すると，燃料と二次空気の混合が過度に緩慢になり，二次燃焼での NO 生成量が増加する場合がある。 NO_x を極小化する L/D_1 は E_{NH_3} の値によって異なることがわかった。
7. 炉内の雰囲気温度分布と NO_x の関係から炉内の燃焼状態を推定し，燃料過濃な一次燃焼と，そこで生成した中間生成物による二次燃焼をバーナからの軸方向距離 300–500 mm 程度（炉長に対し 25–50 %）までの範囲で完結させることで，大きな NO_x 低減効果が得られることを示した。

参考文献

1. 吉田邦夫, 油燃焼の理論と実際(第 1 版), 一般財団法人省エネルギーセンター, 1992.
2. 仲町一郎, 新版 ガス燃焼の理論と実際(第 1 版), 一般財団法人省エネルギーセンター, 2012.
3. Kobayashi, H., Hayakawa, A., Kunkuma, K. D. and Okafor, E. C. Science and technology of ammonia combustion. *Proc. Combust. Inst.* 2019; 37: 109–33.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>
4. 藤原敏雄, 燃焼機器と NOx 抑制技術について, 環境技術, 1989; 18(4): 255–67. <https://doi.org/10.5956/jriet.18.255>
5. Li, J., Huang, H., Kobayashi, N., He, Z. and Nagai, Y., Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NOx formation. *International Journal of Energy Research*, 2014; 38: 1214–23. <https://doi.org/10.1002/er.3141>
6. Bian, J., Vandooren, J. and Van Tiggelen, P.J. Experimental study of the formation of nitrous and nitric oxides in H₂-O₂-Ar flames seeded with NO and/or NH₃. *In Symposium (International) on Combustion*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1991; 23: 379–86. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80282-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80282-1)
7. Ali Hussein, N., Valera-Medina, A. and Safa Alsaegh, A. Ammonia- hydrogen combustion in a swirl burner with reduction of NOx emissions. *Energy Procedia* 2019; 158: 2305–10. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.265>
8. Rocha, R. C., Costa, M. and Bai, X. S. Combustion and Emission Characteristics of Ammonia under Conditions Relevant to Modern Gas Turbines. *Combustion Science Technology*. 2021; 193: 2514–33. <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1748018>
9. 日本機械学会編, 燃焼の設計 –理論と実際-(第 1 版), 1990, オーム社
10. 定方正毅, 縄田誠, 国井大蔵, 2 段燃焼による高温噴霧燃焼炉からの Thermal NOx および Fuel NOx の抑制, 化学工学論文集, 1979; 5(2): 111–17. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.5.111>
11. Wendt, J. O. L., D. W. Pershing, J. W. Lee and J. W. Glass, Pulverized Coal Combustion: NO_x Formation Mechanisms under Fuel Rich and Staged Combustion Conditions, 17th Symp. Int. on Combustion, 77, Leeds, UK (1978)
12. Uchida, M., Ito, S., Suda, T. and Fujimori, T., Performance of Ammonia/Natural Gas Co-Fired Gas Turbine with Two-Stage Combustor. In Proceedings of the 2019 AIChE Annual Meeting, Orland, FL, USA, 10–15 November 2019; p. 367d.

13. 村井隆一, 中塚記章, 東野秀隆, 赤松史光, 工業炉におけるアンモニア直接燃焼に関する研究, 日本燃焼学会誌, 2019; 61(198): 320–25.
https://doi.org/10.20619/jcombsj.61.198_320
14. 藤峰智也, 仲町一郎, 速川敦彦, ガスバーナの燃焼安定性, 日本燃焼学会誌, 2009; 51(156): 85–93. https://doi.org/10.20619/jcombsj.51.156_85
15. 大阪ガス株式会社, 都市ガスの性状,
<<https://www.osakagas.co.jp/company/about/business/service06.html>> (参照日 2022 年 2 月 15 日)
16. アナテック・ヤナコ, CO/CO₂/O₂ 自動計測器 EIP-31SS 取扱説明書, 39-40.
17. アナテック・ヤナコ, NO_x 自動計測器 ECL-88A Lite 取扱説明書, 27.
18. Kunkuma, K. D., Okafor, E. C., Sugawara, D., Hayakawa, A. and Kobayashi, H., Effects of OH concentration and temperature on NO emission characteristics of turbulent non-premixed CH₄/NH₃/air flames in a two-stage gas turbine like combustor at high pressure. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2021; 38: 5163–70.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.276>
19. Hayakawa, A., Goto, T., Mimoto, R., Kudo, T. and Kobayashi, H., NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures. *Mechanical Engineering Journal*, 2015; 2: 14–00402. <https://doi.org/10.1299/mej.14-00402>
20. Lyon, R. K. and Benn, D., Kinetics of the NO-NH₃-O₂ reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1976, 8, 315–18.
<https://doi.org/10.1002/kin.550080213>
21. Kasuya, F., Glarborg, P., Johnsson, J. E. and Kim, D. J., The thermal DeNO_x process: Influence of partial pressures and temperature. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50, 1455–66. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00008-S](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00008-S)
22. 石井大樹, 大野恵美, 小崎貴弘, 伊藤隆政, 藤森俊郎, 排ガス NO_x 生成を抑制する微粉炭／アンモニア混焼技術の開発, 日本機械学会論文集, 2020; 86(883): 19–00363. <https://doi.org/10.1299/transjsme.19-00363>

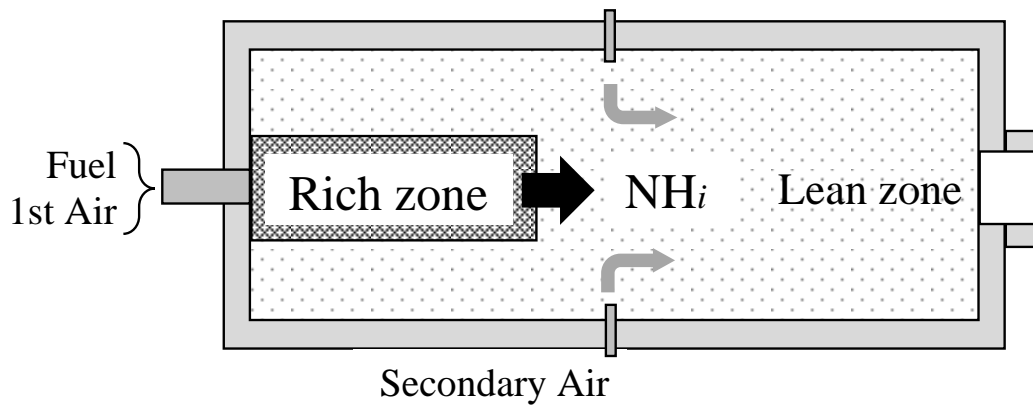


Fig 2.1(a) Illustration of two-stage combustion with secondary air input from the side wall

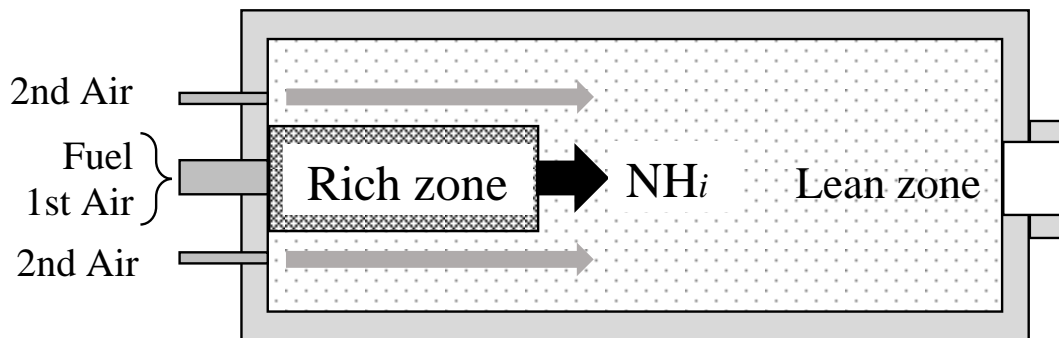


Fig 2.1(b) Illustration of two-stage combustion with secondary air input from the same wall as the burner

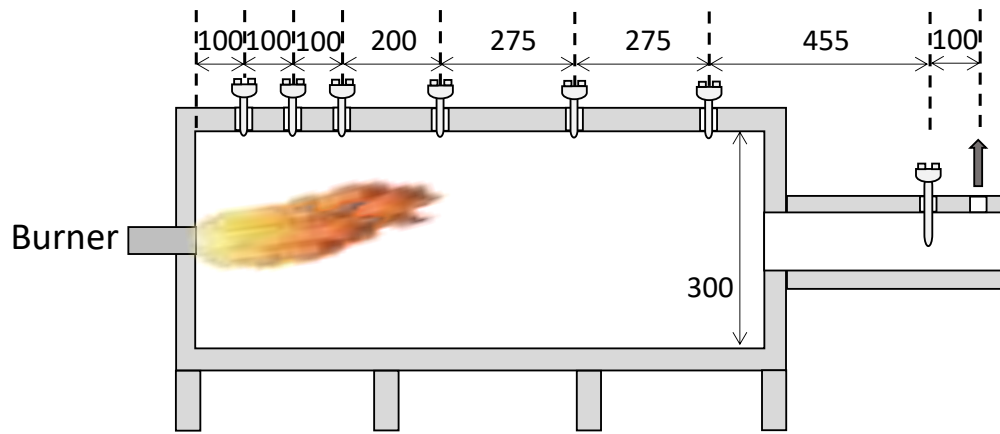


Fig 2.2(a) 10 kW test furnace

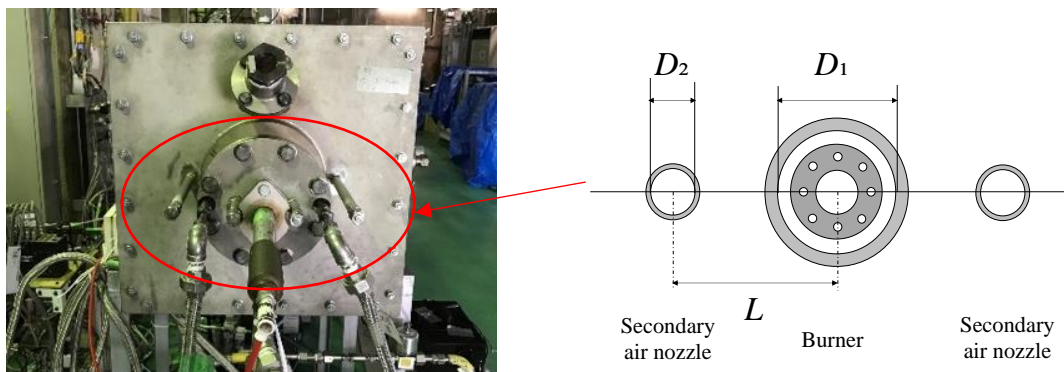


Fig 2.2(b) Burner mounting plate

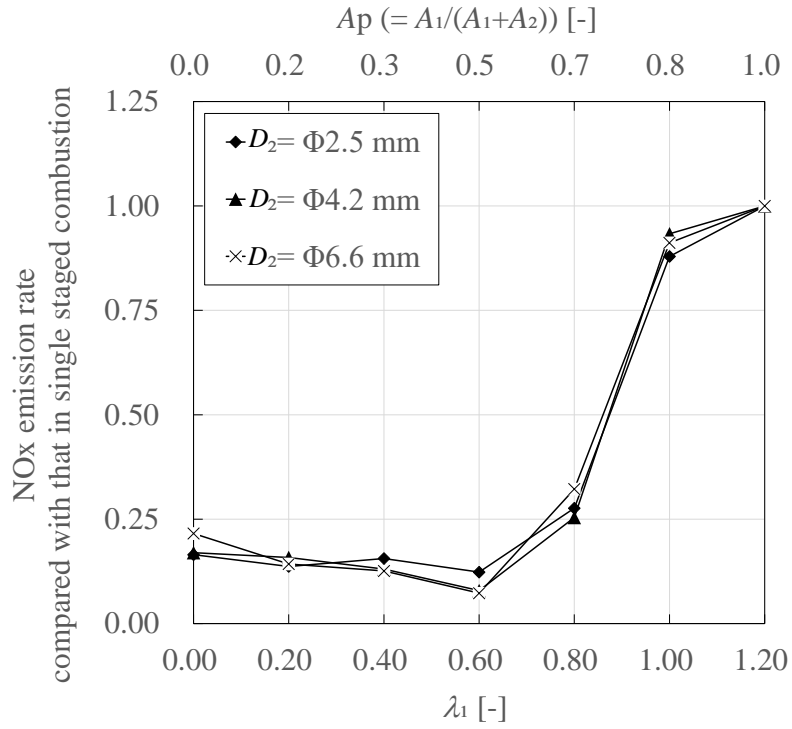


Fig 2.3 Comparison of NOx emission rates for different λ_1 at 1273 K.

Input = 11.63 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $E_{\text{NH}_3} = 10\%$, $L = 100$ mm.

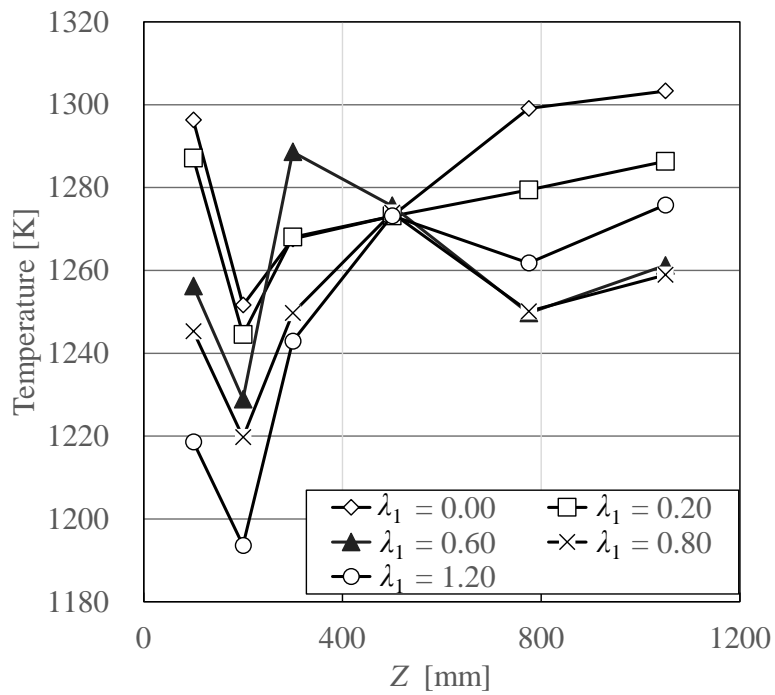


Fig 2.4 Comparison of temperature distribution for different λ_1 .

Input = 11.63 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $E_{\text{NH}_3} = 10\%$, $L = 100$ mm.

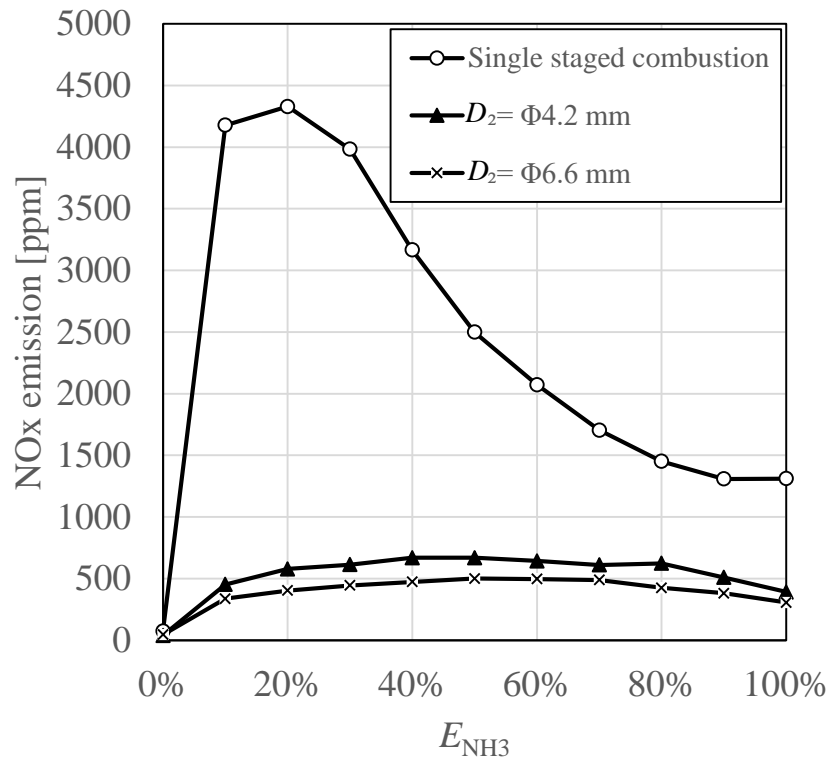


Fig 2.5 Comparison of NOx emission for different E_{NH_3} at 1273 K.
Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{total} = 1.2$, $L = 100$ mm.

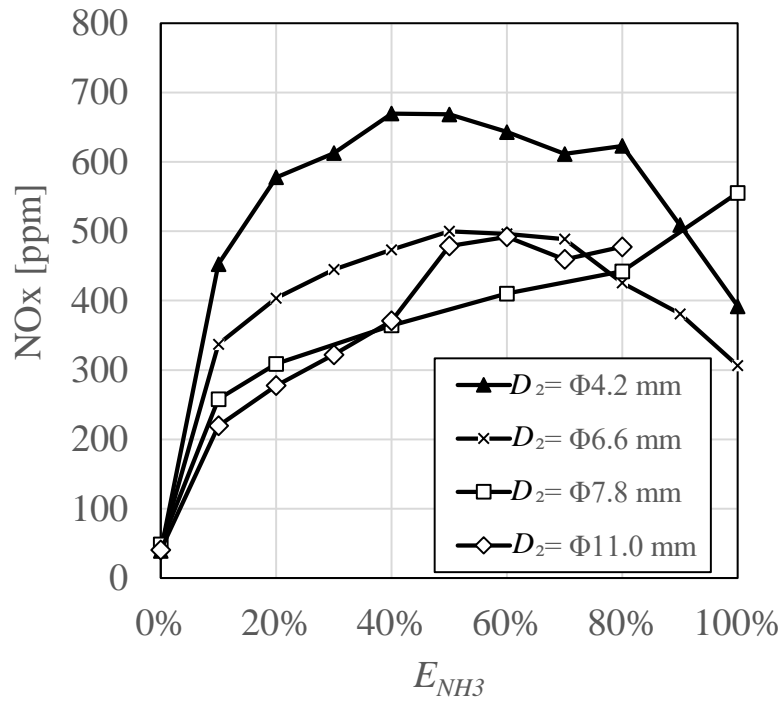


Fig 2.6 Comparison of NOx emission for different D_2 at 1273 K.
Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{total} = 1.2$, $L = 100$ mm.

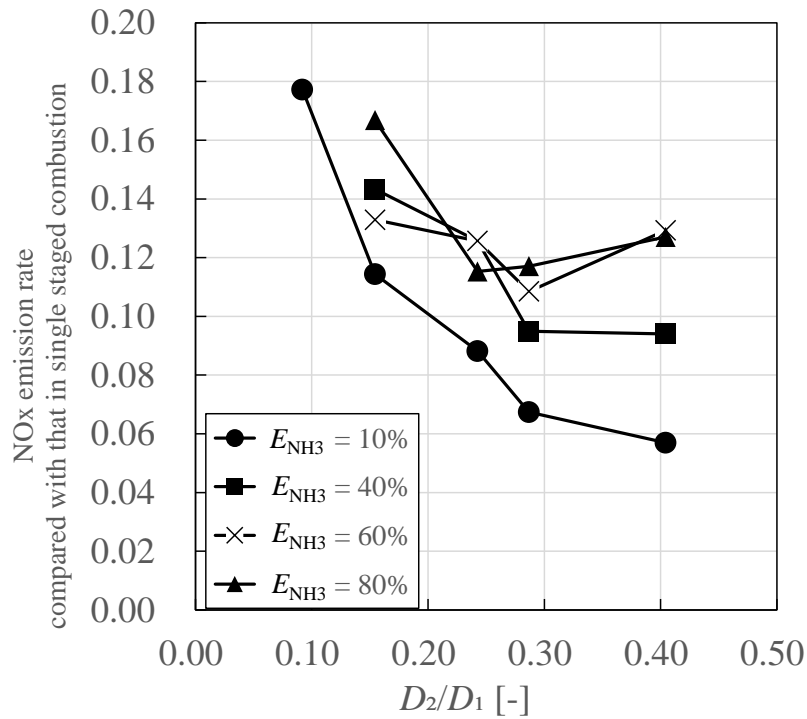
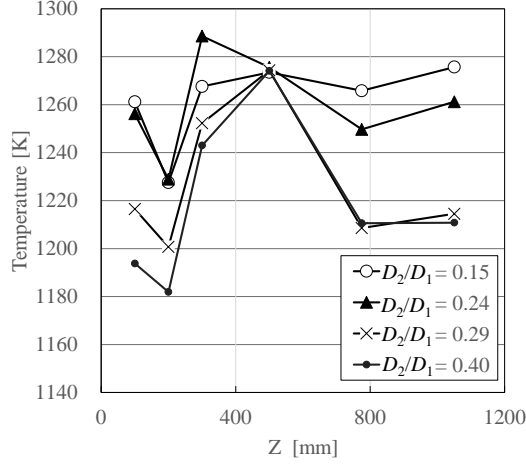
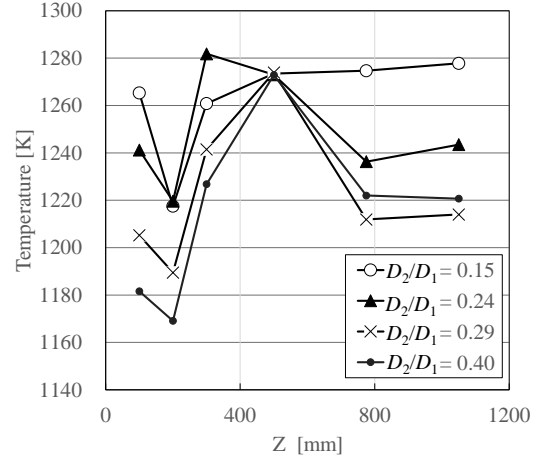


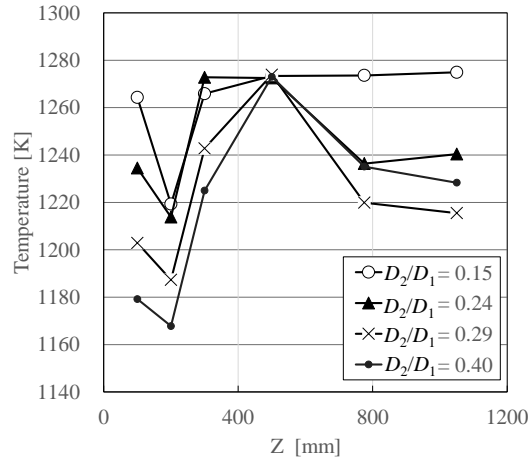
Fig 2.7 Comparison of NOx emission rates for different D_2/D_1 at 1273 K.
Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{total} = 1.2$, $L = 100$ mm.



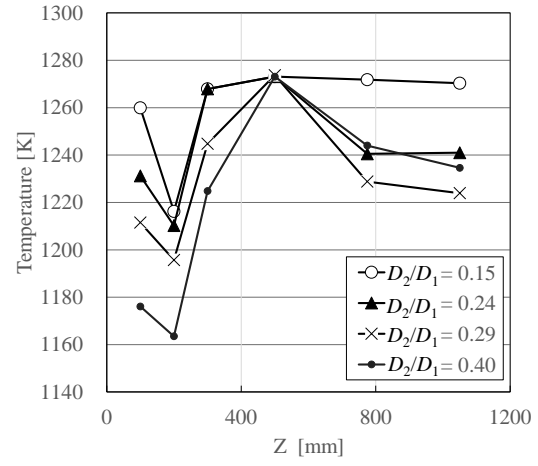
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 2.8 Comparison of temperature distribution for different D_2/D_1 at (a) $E_{\text{NH}_3} = 10\%$; (b) $E_{\text{NH}_3} = 40\%$; (c) $E_{\text{NH}_3} = 60\%$; (d) $E_{\text{NH}_3} = 80\%$.
Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $L = 100$ mm.

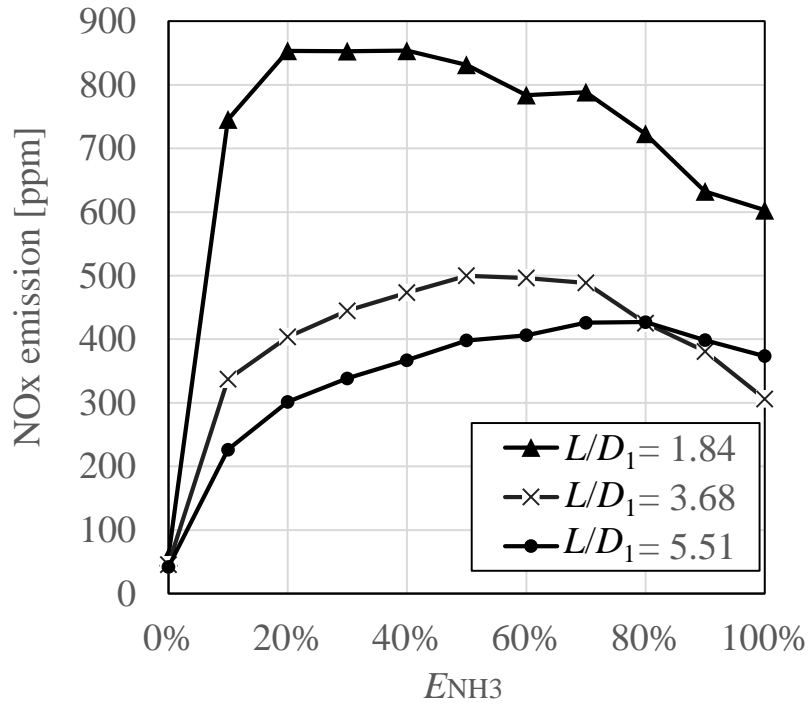


Fig 2.9 Comparison of NOx emission for different L/D_1 at 1273 K.
Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{total} = 1.2$, $D_2/D_1 = 0.24$.

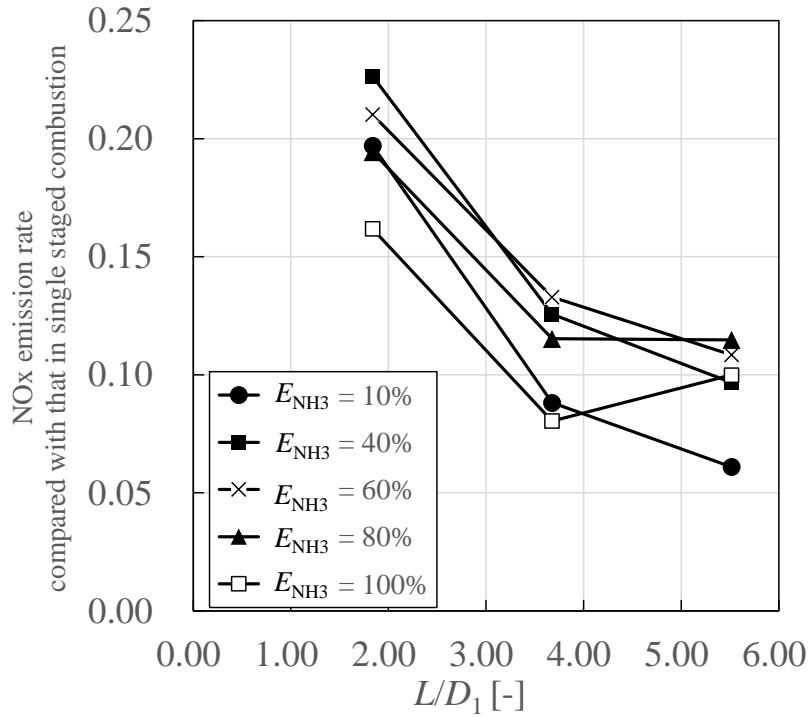
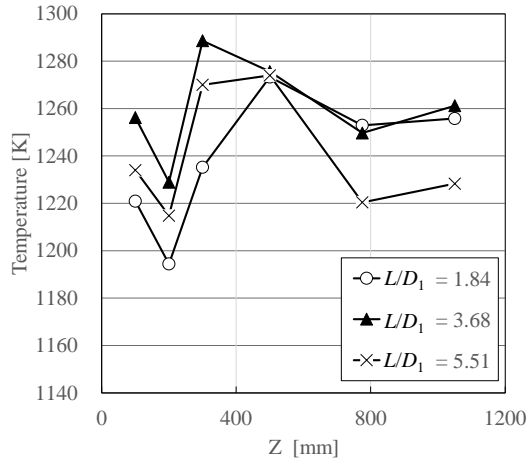
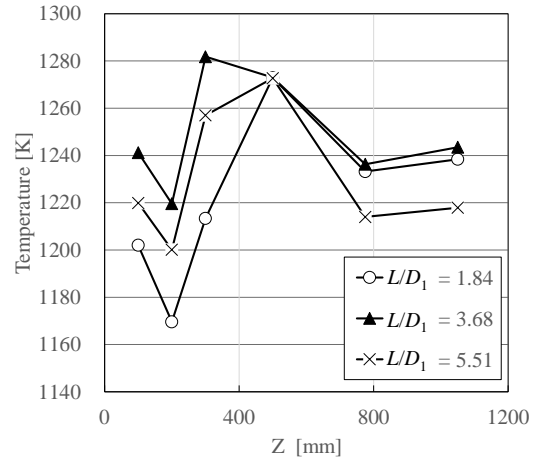


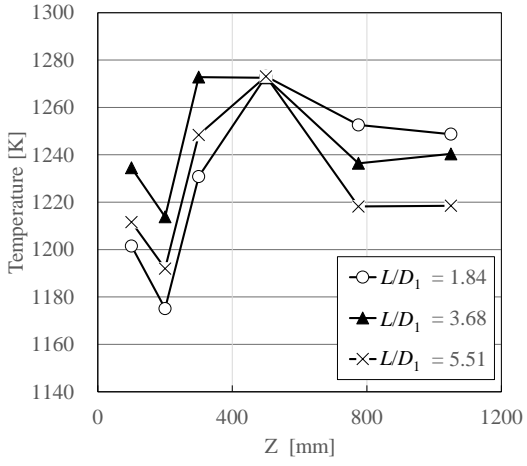
Fig 2.10 Comparison of NOx emission rates for different L/D_1 at 1273 K.
Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{total} = 1.2$, $D_2/D_1 = 0.24$.



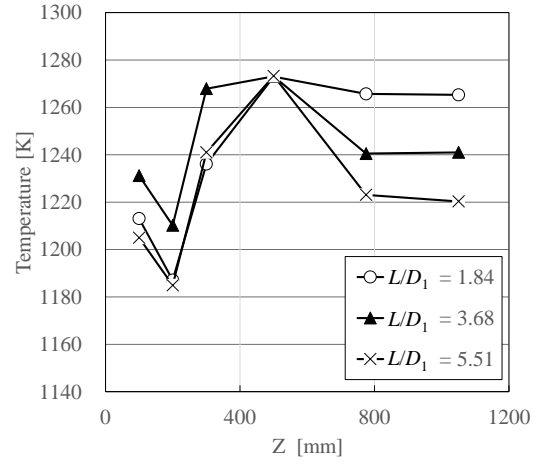
(a)



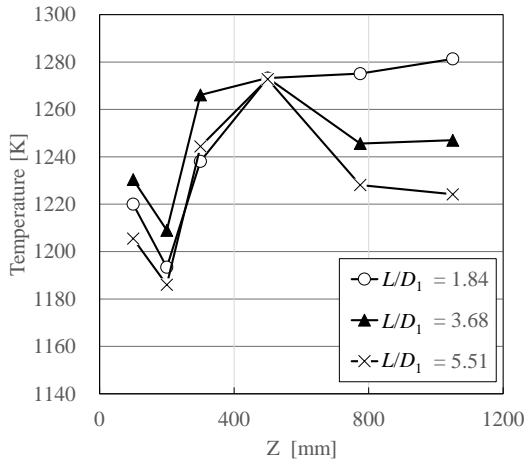
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig 2.11 Comparison of temperature distribution for different L/D_1 at (a) $E_{NH3} = 10\%$; (b) $E_{NH3} = 40\%$; (c) $E_{NH3} = 60\%$; (d) $E_{NH3} = 80\%$ (e) $E_{NH3} = 100\%$. Input = 11.63 kW, $\lambda_1 = 0.6$, $\lambda_{total} = 1.2$, $D_2/D_1 = 0.24$.

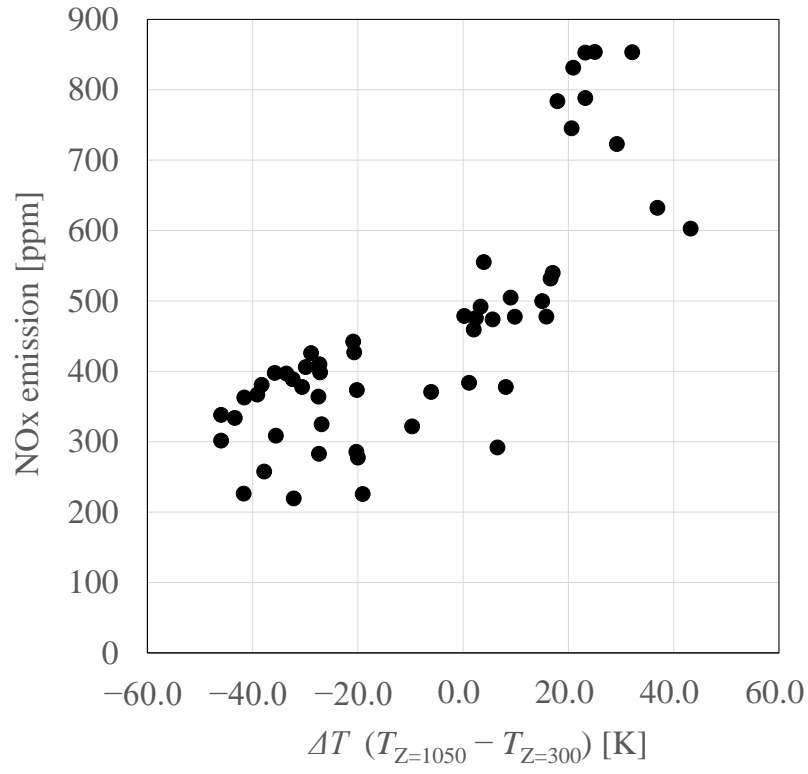


Fig 2.12 NOx emission for different ΔT . Input = 11.63 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $\lambda_1 = 0.6$.
 $E_{\text{NH}_3} = 10\text{--}100\%$, $D_2/D_1 = 0.15, 0.24, 0.29, 0.40$, $L/D_1 = 1.84, 3.68, 5.51$.

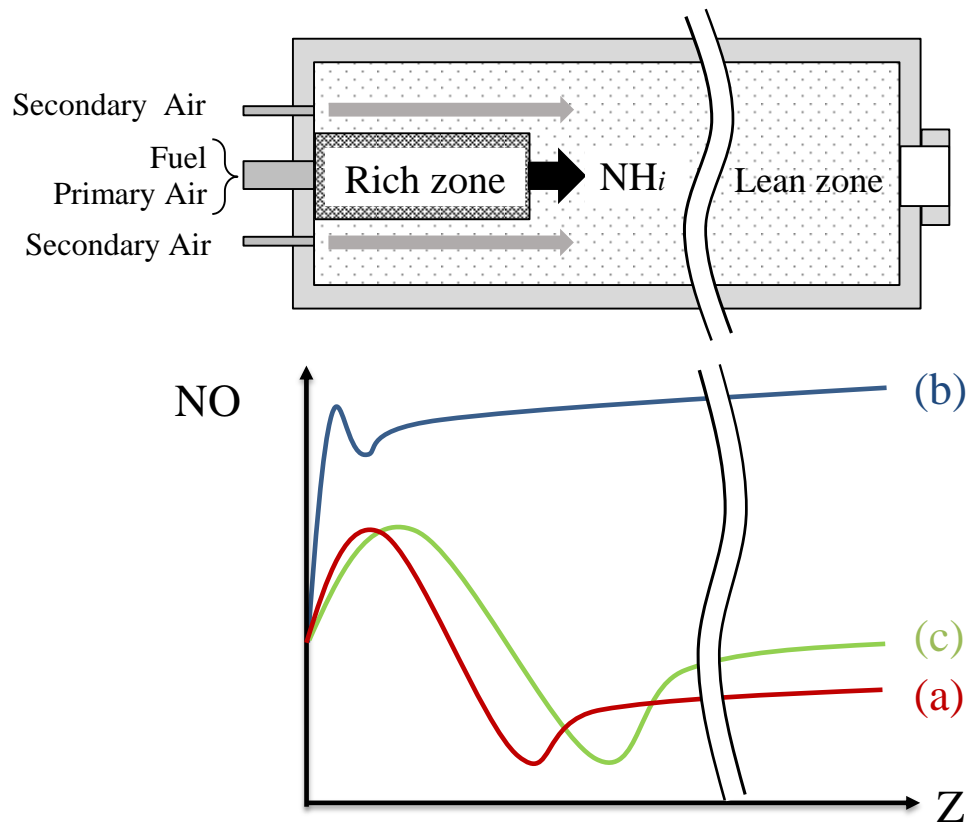


Fig 2.13 Conceptual diagram of NO emission and reduction in case of (a) Proper fuel and secondary air mix, (b) Rapid mixing of fuel and secondary air near the burner, (c) Excessively slow mixing of fuel and secondary air

第 3 章

自己排ガス再循環水素燃焼の燃焼性評価

3.1 まえがき

第 1 章で述べたように、水素は内燃機関の燃料用途における研究開発が進んでいるため予混合燃焼に関する研究開発が多くなされている[1,2]。一方で、実用規模の工業炉バーナにおける水素燃焼に関する研究報告の数は多くない。第 4 章に記述するフレームレス燃焼は NO_x 低減に対して有効な手段であるものの、依然として一般的に普及しているバーナの多くは従来燃焼バーナであり、水素を燃料とした従来燃焼に関する知見は非常に重要な知見である。

水素を燃料とした従来燃焼バーナに関する報告がいくつかある。田口らは、水素燃焼専用の構造を持つバーナを開発し、炭化水素燃料バーナと同等の低 NO_x 性能を実現したことを報告している[3,4]。また山口らはガラス溶解炉での使用を想定した水素-酸素燃焼バーナの NO_x 排出量について報告している[5]。しかしながら実用化を考える 0 と、これらの水素専用の構造を持つバーナは、既存燃料のバーナからの切り替えにコストがかかり、また容易に既存燃料との切り替えができないという課題がある。例えば生産工程において副生ガスとして発生する水素を燃料として使用することを考えた場合、発生量の安定しない副生水素を燃料として使用するには、簡易な改造または、同一の構造で炭化水素燃料と水素をハイブリッド利用できるバーナ構造が望ましい。

拡散燃焼バーナにおいて、最もよく使われる低 NO_x 手法のひとつとして排ガス再循環がある[6]。第 4 章に記述する並列独立噴流によるフレームレス燃焼においても、燃料ガスや燃焼空気を非常に高い流速で噴出することにより、排ガス再循環による低 NO_x 効果を利用する。一般的な従来燃焼用のバーナにおいても排ガス再循環を利用することによる低 NO_x 化が可能であり、それが水素燃焼においても有効であろうことは 1 章でも記載したように NO_x の主要な生成ルートを考えれば明らかであると考えられる。一方で、実用規模の従来燃焼バーナで水素を燃焼させたときの燃焼特性および排ガス再循環による NO_x 低減に関して実験を行った報告はない。本章では従来燃焼バーナを用いた水素燃焼の燃焼特性および排ガス再循環による低 NO_x 効果について考察を進める。

3.2 排ガス再循環の低 NO_x 化メカニズム

排ガス再循環の基本原理は、排ガスの一部を燃焼場に再循環させることにより、燃焼空気中の酸素濃度が低下し、火炎温度が低下することによる Thermal-

NO_x 低減である[7]。排ガス再循環には、燃焼室の外でファンなどの動力を利用して排ガスを再循環させる強制排ガス再循環と、燃料ガスや燃焼空気の運動量を利用して燃焼室内で排ガスを再循環させる自己排ガス再循環に大別される。前者は大型のボイラで、後者は中小型のボイラや工業炉バーナで、一般的に用いられる手法である。排ガス再循環は燃焼安定性とトレードオフの関係にあり、排ガス再循環率(EGR 率)を 20 %以上と過剰に高く設定すると、燃焼性に影響を与え、脈動燃焼や吹き飛びによる失火の原因となるというのが通説である[6]。そのため、排ガス再循環を利用した炭化水素燃料用のバーナ開発は実用上、失火や振動燃焼などが起こらない範囲で、可能な限り EGR 率を高く設定することで行ってきた歴史がある。なお EGR 率の定義にはいくつかあるが、本文では下記の(3.1)式による定義を採用する。

$$\text{EGR 率}[\%]=\frac{\text{再循環排気流量}[\text{m}^3\text{N/h}]}{\text{燃焼用空気流量}[\text{m}^3\text{N/h}]} \quad (3.1)$$

排ガス再循環はエンジン燃焼においても採用されてきた歴史があり、近年では、水素エンジンにおける排ガス再循環に関する報告も増えている[8–10]。水素は燃焼速度が非常に高いため、ガスエンジンでのノッキングやボイラなどの予混合バーナにおける逆火などの異常燃焼が問題になっている[9]。一方、大気圧に近い条件の拡散燃焼が大半を占める工業炉のバーナでは、そのような問題は起こらないと考えてよい。むしろ、炭化水素系の燃料と比較して、燃焼速度が高く、燃焼範囲が広いため、安定燃焼が可能な EGR 率の上限値は都市ガスよりも高いと考えられる。

自己排ガス再循環は、工業炉用バーナにおける Thermal-NO_x の低減に非常に有効な手法であるが、自己排ガス再循環の燃焼特性に対するノズル設計パラメータの影響については、体系的な報告がなされていない。そこで本研究では、炭化水素燃料用のバーナとして、再循環流による保炎機構を有するバーナを用いた実験炉で水素を燃焼させた際の NO_x 増加率を実験的に評価し、簡易な改造で NO_x を低減するための燃焼用空気ノズルの設計パラメータについて実験的に評価した。

3.3 実験装置および方法

図 3.1 に、本研究で使用した実験装置の構成を示す。実験炉の寸法は W1200 mm × H1200 mm × L3500 mm である。炉の内壁は、厚さ 260 mm のセラミック耐火物（イソウール BSSR1300, イソライト工業）で構成されている。

熱電対はバーナを備える炉壁を $Z = 0 \text{ mm}$ として、 $Z = 250, 1450, 2600 \text{ mm}$ の位置に設置し、天井から 100 mm 離れた位置の雰囲気温度を測定した。熱電対の素線径は 0.5 mm であり、直径 15 mm のセラミック製保護管で覆われている。炉床から 100 mm の高さには 12 本の金属製の冷却チューブを配置し、各チューブに均等に冷却空気を供給して、 $Z = 2600 \text{ mm}$ の温度を所望の温度に制御できる構造になっている。さらに、炉下流の側壁には排ガスサンプリング孔を設け、排ガス分析装置 (PG-340, HORIBA) に接続させた。排ガスの測定原理は、 O_2 が磁気ダンベル法、 CO および CO_2 が非分散型赤外線吸収法、 NO_x が化学発光法である。使用した分析計は異なるものの、計測原理は全て第 2 章で使ったものと同じため、計測原理に関する詳細はここでは割愛する。

本研究では、都市ガス 13A と水素の混合ガスを燃焼させるため、13A と水素のジョイント部にミキサを取り付けた。また水素が 13A 配管中に逆流するのを防ぐために、逆止弁を 13A 配管に設置している。今回の実験では、再循環流保炎型の拡散燃焼バーナを使用した。これは図 3.2 に示すように、燃料供給管端のプレートに 8 個の空気ノズルを設けた拡散燃焼バーナで、高速で噴出される燃焼用空気が形成する循環流に燃料ガスの一部が吸引されることで安定した火炎を形成するものである。第 4 章で用いる並列独立噴流によるフレイムレス燃焼バーナと異なり、バーナタイル内で混合および燃焼する構造の従来燃焼バーナであり、都市ガスを用いた工業炉の用途でも広い温度帯で使用される最も一般的な拡散燃焼バーナの一つである[11]。本研究では、エアノズルの口径や、本数を調整することにより、燃焼空気流速や噴出箇所を変化させた際に燃焼安定性や NO_x 排出特性に与える影響について評価した。

実験では、燃料として都市ガス 13A と水素の混合ガスを用いた。都市ガス 13A の代表組成は、 $\text{CH}_4 = 89.6 \%$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6 = 5.62 \%$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8 = 3.40 \%$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10} = 1.35 \%$ である[12]。これは代表組成であり、変動する可能性があるが、その発熱量は一定になるように調整されている。代表組成から都市ガス 13A の真発熱量 LHV_{13A} と理論空気量 A_{13A} を算出するとそれぞれ、 40.63 MJ/Nm^3 、 $10.7 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3$ である。水素の真発熱量 LHV_{H_2} と理論空気量 A_{H_2} はそれぞれ 10.77 MJ/Nm^3 、 $2.38 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3$ である。13A は導管から、 H_2 はボンベから供給され、レギュレータで減圧された後、それぞれマスフローコントローラにより任意の混合比率に調整して常温(約 293 K)で供給される。水素の LHV ベースの混焼率 E_{H_2} は式(3.2)で算出される。

$$E_{\text{H}_2} [\%] = \frac{X_{\text{H}_2} \times LHV_{\text{H}_2} \times 100}{X_{\text{H}_2} \times LHV_{\text{H}_2} + (1 - X_{\text{H}_2}) \times LHV_{13A}} \quad (3.2)$$

ただし、 X_{H_2} は混合燃料ガス中の水素のモル分率である。

燃焼空気はブロワから供給され、タービンメーター (TBZ300, 愛知時計電機) に表示される値を、バタフライバルブを用いて、所望の値に調整して常温 (約 293 K) で供給した。

実験では、十分蓄熱させた実験炉において、燃焼量を 174 kW, バーナ全体の空気比 $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, 炉内圧力 $P = 15 \text{ Pa G}$ で共通とし、種々の条件において、冷却空気量を調整することで、 $Z = 2600 \text{ mm}$ の点の温度を $723 \pm 0.5 \text{ K}$ に 10 分以上安定保持したときの CO 濃度および $1273 \pm 0.5 \text{ K}$ に 10 分以上安定保持したときの炉内雰囲気温度分布および排ガス組成のデータを取得した。

表 3.1 に実験に使用したエアノズルの条件を示す。表中の V_a と V_f は水素専焼 ($E_{\text{H}_2} = 100 \%$) 時の空気比 $\lambda = 1.2$ における燃焼空気流速と燃料ガス流速をそれぞれ表す。 $\phi 11.9 \times 8$ は 13A 燃焼に対する標準設計条件である。 $\phi 10.2 \times 8$, $\phi 8.4 \times 8$ では、エアノズルを口径が小さいものに交換し、燃焼用空気流速をそれぞれ 1.4 倍, 2 倍に増加させた条件である。 $\phi 11.9 \times 4$ では、エアノズル口径ではなく、エアノズルのうちの半分をプラグすることで、空気流速を 2 倍とした条件である。

3.4 実験結果

3.4.1 燃焼安定性への影響

最初に、13A 専焼 ($E_{\text{H}_2} = 0 \%$) 条件で 723 K の低温条件における排ガス CO 濃度から、各条件における燃焼安定性を評価した。図 3.3 に $E_{\text{H}_2} = 0 \%$, 723 K において排ガス CO 濃度が 100 ppm 以下で燃焼できる空気比 λ の上限値を示す。 $\phi 11.9 \times 8$, $\phi 10.2 \times 8$ では、どの燃焼量に対しても $\lambda = 1.5$ の条件まで CO 発生させずに燃焼を継続することができた。しかし $\phi 8.4 \times 8$ では、燃焼量 174 kW, $\lambda > 1.15$ で 100 ppm 以上の CO が発生し、安定燃焼できる範囲が縮小していることが確認できた。 $\phi 11.9 \times 4$ では更に CO 濃度が増加し、 $\lambda < 1.05$ で燃焼量を 100 kW 以下まで小さくしたときのみ CO が 100 ppm を下回る結果となった。また、燃焼量 174 kW の条件では失火が発生するなど、燃焼が不安定になっていることも確認された。

一方、水素専焼 ($E_{\text{H}_2} = 100 \%$) 条件では、どのノズル条件、空気比条件においても、振動燃焼や失火はなく、いずれも安定した燃焼が継続できることが確認できた。

図 3.4 に各ケースにおける 723 K, $\lambda = 1.2$ 条件での排ガス CO 濃度を示す。 $\phi 11.9 \times 4$ で多量の CO が排出されていた。また、 $\phi 11.9 \times 8$ と $\phi 10.2 \times 8$ では CO 排出特性にほとんど差が見られなかった。

図 3.5 に 13A 専焼 ($E_{\text{H}_2} = 0 \%$), 1273 K 条件における各ケースの火炎の写真を示す。火炎の撮影は全て同じ条件 f 値 5.6, シャッタースピード 1/320 秒, ISO 感

度 800 で撮影した。一般に、都市ガスなどの炭化水素を含む燃焼において、ガスリッチ燃焼で C_2 ラジカルが発する $0.51\ \mu\text{m}$ 付近の強いバンドスペクトルにより、青緑色を呈し、リーン燃焼で CH ラジカルが発する $0.39\ \mu\text{m}$, $0.43\ \mu\text{m}$ 付近の強いバンドスペクトルにより、薄い青色を呈することが知られている[10]。 $\phi 11.9 \times 8$ では、バーナタイル内部の全域に渡って、リーン燃焼の特徴である水色の炎が見られたが、 $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ では、濃い青色の炎が目視確認できる部分と炎が確認できない部分に二分化された。 $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ では、火炎が定着できず、目視で炎が確認できる位置が常に変化するような不安定な火炎であり、炉内圧の変動も見られ、振動燃焼状態であった。

図 3.6 に水素専焼 ($E_{H_2} = 100\%$)、1273 K 条件における各ケースの火炎の写真を示す。撮影条件は先の 13A 燃焼の火炎と同様である。水素燃焼においては、前述の C_2 ラジカルや CH ラジカルが存在しないため、目視確認できる火炎が形成されない。保炎板の周辺をリング状に明るく発光しているのはバーナタイルの内部が高温になったことによる輻射光であるが、13A のものと比較すると明るく見える。これは水素の方が、燃焼速度が高く、火炎温度も高いために、バーナタイル内部で急速に燃焼反応を起こしたことで、バーナタイルの温度が高くなっているものと考えられる。

3.4.2 炉内温度分布への影響

図 3.7 および 3.8 は、 $Z = 2600\ \text{mm}$ の点の温度が 1273 K のときの炉内雰囲気温度分布を $E_{H_2} = 0\%$ および 100% の場合で、それぞれ示す。いずれの E_{H_2} 条件においても、炉の上流から下流に向けて温度が上昇する傾向があることがわかる。同じエアノズル条件における、 $E_{H_2} = 0\%$ と 100% 条件の温度分布を比較しても有意な差は見られなかった。異なるエアノズル条件の結果を比較すると、 $\phi 11.9 \times 8$ 条件において、どちらの E_{H_2} においても炉上流の温度が最も低かった。燃焼空気流速が増加し、排ガス再循環率が高くなると、炉内の高温排ガスをバーナ近傍に再循環させ、バーナ上流側の天井温度が上昇するものと考えられる。

3.4.3 NOx 排出特性への影響

図 3.9 に他の小型実験炉で行った燃焼量 11.63 kW、1273 K における予備実験で得られた E_{H_2} と NO_x の関係を示す。バーナは 2 章および 4 章で使用したプレート保炎型のバーナであるが、 $E_{H_2} = 80\%$ 以上で急激に排ガス NO_x 濃度が上昇する特性が得られたため、本研究では $E_{H_2} = 80\%$ 以上で E_{H_2} を 5% 間隔で細かく変化させて、 NO_x 排出特性を評価した。

図 3.10 は、各ケースで E_{H_2} を変化させた場合の排ガス NO_x 濃度である。 $\phi 11.9 \times 8$ 条件において、13A 専焼 ($E_{H_2} = 0\%$) では 47 ppm、水素燃焼 ($E_{H_2} = 100\%$)

では 97 ppm と排ガス NO_x が約 2 倍まで上昇した。これは、水素の断熱火炎温度 (2382 K) が 13A の断熱火炎温度 (2233 K) より約 150 K 高いためと考えられる[4]。φ 10.2×8 においては、すべての E_{H_2} の範囲で φ 11.9×8 の場合よりも排ガス NO_x 濃度が高くなった。φ 8.4×8 では、 E_{H_2} が小さい範囲では φ 11.9×8 よりも排ガス NO_x 濃度が高くなり、 E_{H_2} が 80 % より大きくなると逆転して排ガス NO_x 濃度が低くなった。φ 11.9×4 では、すべての E_{H_2} の範囲で、φ 11.9×8 よりも排ガス NO_x 濃度が低くなった。φ 11.9×8 の 13A 標準仕様のノズルの半分を塞ぐという簡易な改造で水素燃焼において発生する NO_x を 13A 燃焼と同等な値まで低減できることが確認された。

図 3.11 は、φ 11.9×8 の同じ E_{H_2} 条件における排ガス NO_x 濃度を 1.0 として各ケースにおける排ガス NO_x 濃度を正規化した結果を示す。水素専焼 ($E_{H_2}=100\%$) 条件で比較すると、φ 8.4×8 では約 20 %, φ 11.9×4 では 約 50 %, NO_x が減少した。しかし 13A 専焼 ($E_{H_2}=0\%$) 条件で比較すると φ 10.2×8 および φ 8.4×8 条件では 約 20 %, NO_x が上昇した。一方で、φ 11.9×4 条件では 13A 専焼 ($E_{H_2}=0\%$) 時にも NO_x は約 15 % 低減した。

3.4.4 空気比と NO_x の関係

図 3.12 に 13A 専焼 ($E_{H_2}=0\%$) における λ と $O_2=0\%$ 換算 NO_x の関係を示す。13A 燃焼では、 λ が大きくなるにつれて NO_x が増加、またはほぼ変化がなかった。この傾向は、一般に知られている炭化水素燃料の拡散燃焼時の NO_x 排出特性と一致する[4]。図 3.13 に、水素専焼 ($E_{H_2}=100\%$) における λ と $O_2=0\%$ 換算 NO_x の関係を示す。どのノズル条件においても、 λ が 1.05~1.2 の範囲では、NO_x に大きな変化は見られなかった。一方、 λ を 1.4 以上にすると、φ 11.9×8 および φ 10.2×8 では NO_x が減少する傾向がみられた。これは 13A 燃焼では見られなかった水素燃焼特有の特徴と言える。一般に炭化水素燃料の予混合燃焼では、火炎温度が最も高くなる $\lambda=1.0$ 付近で NO_x がピークとなり、 λ が大きくなると NO_x が減少することが知られている[6,13]。水素は燃焼速度が非常に高いため、拡散燃焼における NO_x の排出特性も予混合燃焼に近くなり、 λ の増加に従って、火炎温度が低下したことが原因と考えられる。

3.4.5 断熱火炎温度と NO_x の関係

火炎温度は、Thermal-NO_x 排出特性を評価する上で、考慮すべき最も重要な特性の一つである。実際の火炎温度とは別に、燃料の特性を評価するために断熱火炎温度を使うのが一般的である[6]。図 3.14 に Thermal-NO の生成に強く関係する NO_x と断熱火炎温度 T_f の関係を示す。 T_f は反応解析ソフトウェアである CHEMKIN II の平衡計算を用いて 293 K、大気圧条件で E_{H_2} と λ を変化させて計算

した値を用いた．ここでは排ガス再循環による燃焼空気の組成変化は考慮していない．図 3.14 に示すように， E_{H_2} の上昇に従って， T_f が上昇するが， $\phi 11.9 \times 8$ と $\phi 10.2 \times 8$ では， T_f が 2100 K を超えると NO_x が急激に増加することがわかる．一方， $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ では， T_f の増加に対して NO_x は直線的に増加し，変曲点はない．したがって， $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ では，排ガス再循環により実際の火炎温度はさらに低くなっていると考えられる．また， $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ のグラフの傾きはほぼ等しい．

水素専焼において $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ では， $\phi 11.9 \times 8$ と比較して，それぞれ 20 %，50 % の NO_x 低減効果が得られたが，炭化水素燃料の排ガス再循環による低 NO_x 効果の報告では，EGR 率を 10 %，5 % とした場合，それぞれ約 50 %，20 % の NO_x 低減率が確認されている[6]．そこで，EGR 率を $\phi 8.4 \times 8$ では 5 %， $\phi 11.9 \times 4$ では 10 % とそれぞれ仮定し，排ガス再循環を考慮した T_f を用いてプロットし直したものを，図 3.15 に示す． $T_f < 2100$ K では $\phi 10.2 \times 8$ と $\phi 8.4 \times 8$ の排ガス NO_x 濃度がやや高くなるが，ほぼ同じ曲線となった．この曲線は，水素燃焼時でも排ガス再循環により T_f が 2100 K 以下に低下したことで NO_x 排出が抑制されていることを示す． $\phi 10.2 \times 8$ ， $\phi 8.4 \times 8$ 条件で T_f が低い (E_{H_2} が小さい) 範囲において，排ガス NO_x 濃度が増加した理由は，燃焼空気流速の増加によりエアノズル近傍に形成される再循環流が大きくなったことで，エアノズル近傍の燃料ガス吸引量が増加したため，局所的な燃焼空気比率が量論空気比に近づいたためと考えられる．局所燃焼空気比が量論空気比に近づくと，火炎温度が上昇し， NO_x の生成量が増加することが予想される．局所燃焼空気比が量論空気比に近づいたことは，図 3.5 の火炎写真において，目視火炎の青色が濃くなっていた結果とも一致する． E_{H_2} が増加すると，燃料ガス流速が増加するため，エアノズル近傍に吸引される燃料ガスの量が少なくなり，局所空気比率の偏りが減少し，影響が小さくなったことで，他と同一の曲線に近づいたと考えられる．

$\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ を比較すると，流速比 V_a/V_f は同じであるが，その燃焼特性は大きく異なっている．図 3.16 に $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ のノズル配置を示す． $\phi 8.4 \times 8$ と $\phi 11.9 \times 4$ のエアノズル間距離をそれぞれ L_c, L_d とすると， $L_d/L_c = 1.85$ と求まる．一般に，複数の噴流を隣接して設置すると，噴流間の閉じた空間が負圧となり，そこに再循環流が形成されることが知られている[15]．Cheong らは円筒形の燃焼室内における並列独立噴流を利用した MILD 燃焼バーナにおいて，排ガス再循環率とノズル間距離が比例関係で近似できることを数値解析により明らかにした[16]．その結果から， $\phi 11.9 \times 4$ における EGR 率は $\phi 8.4 \times 8$ における EGR 率の約 1.85 倍になることが分かり，先ほどの EGR 率をそれぞれ 10 %，5 % とした仮定とも整合性が取れる．EGR 率が高くなることで，燃焼空気中の酸

素濃度が低くなり、13A 燃焼においては、低温で CO が発生するほどの不安定燃焼となる一方で、水素燃焼においても火炎温度が低下して NO_x が低減したと考えられる。

3.5 まとめ

本章では、既存の炭化水素燃料用の再循環流保炎型の拡散燃焼バーナを用いて、従来燃焼における水素燃焼の燃焼特性および排ガス再循環の影響について実験的に評価した。また本研究によって自己排ガス再循環燃焼による NO_x 低減効果は水素燃焼に対しても有効であることが確認できた。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1. 都市ガス向けの標準仕様のノズル条件で水素を燃焼させた場合、火炎温度の上昇により排ガス NO_x 濃度が 13A 燃焼時の約 2 倍に増加した。
2. エアノズル口径 D_a を小さくし、空気流速 V_a を 1.4 倍にすると、エアノズル近傍へ吸引される燃料ガスの量が増加し、局所的な燃焼空気比が量論空気比に近づくことで、火炎温度が上昇し、排ガス NO_x 濃度が増加した。
3. D_a を小さくし、 V_a を 2 倍にした場合、水素混焼率 E_{H_2} が低い条件では 2. と同様に排ガス NO_x 濃度が増加するが、 E_{H_2} が高い条件では EGR 率の上昇により NO_x が低減する。
4. D_a 一定条件でエアノズル数を半分にし、 V_a を 2 倍にした場合、すべての混焼率で排ガス NO_x 濃度が低下し、水素専焼 ($E_{H_2}=100\%$) 時では 50 % の低減に成功した。このときの排ガス NO_x 濃度は、標準の都市ガス仕様における 13A 専焼 ($E_{H_2}=0\%$) 時の排ガス NO_x 濃度とほぼ等しくなった。
5. エアノズルの本数の減少に従って、エアノズル間の距離が増加したために、EGR 率が上昇したことで大きな NO_x 低減効果が得られたと考えられる。またそのために、13A 燃焼の低温時に振動燃焼および失火が発生したが、水素燃焼では異常燃焼を起こすことなく安定した燃焼を継続することができた。
6. 反応解析ソフトウェアによる平衡計算を用いて算出した断熱火炎温度と NO_x の関係から、 D_a を縮小して V_a を 2 倍にした場合、およびエアノズル本数を半分にして V_a を 2 倍にした場合の EGR 率はそれぞれ、5 %、10 % と推測された。
7. 水素燃焼において生成する NO_x は Thermal-NO_x であるため、自己排ガス再循環によって火炎温度を低下させることが水素燃焼においても NO_x 低減に有効であることが確認された。

参考文献

1. Van Der Drift, A., Tjeng, S., Beckers, G., Beesteheerde, J. Low-NO_x hydrogen burner, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996; 21(6): 445–49.
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00105-0](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00105-0)
2. Rørtveit, G. J., Zepter, K., Skreiberg, Øyvind., Fossum, M. and Hustad, J. E., A comparison of low-NO_x burners for combustion of methane and hydrogen mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002; 29: 1123–29.
[https://doi.org/10.1016/s1540-7489\(02\)80142-0](https://doi.org/10.1016/s1540-7489(02)80142-0)
3. 田口修平, 高橋孝明, 谷山公勇, 中垣弘司, 工業用バーナにおける水素燃焼技術の開発, 第 56 回 燃焼シンポジウム, 2018 年 11 月 14-16 日, C342
4. トヨタ自動車株式会社 HP, トヨタ自動車, 工業利用を目的とした世界初の汎用水素バーナーを開発,
<https://global.toyota.jp/newsroom/corporate/25255692.html> (参照日:2022 年 3 月 9 日)
5. 山口雅志, 羽路智之, 中林宏行, 萩原義之, 炉内における水素-酸素燃焼の NO_x 排出量の評価, 第 59 回 燃焼シンポジウム, 2021 年 11 月 22-24 日, B333
6. 仲町一郎, 新版 ガス燃焼の理論と実際(第 1 版), 一般財団法人省エネルギーセンター, 2012.
7. Delabroy, O., Haile, E., Lacas, F., Candel, S., Pollard, A., Sobiesiak, A. and Becker, H., Passive and active control of NO_x in industrial burners, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1998; 16: 64–75.
[https://doi.org/10.1016/s0894-1777\(97\)10013-9](https://doi.org/10.1016/s0894-1777(97)10013-9)
8. Rao, A., Wu, Z., Mehra, R. K., Duan, H. and Ma, F., Effect of hydrogen addition on combustion, performance and emission of stoichiometric compressed natural gas fueled internal combustion engine along with exhaust gas recirculation at low, half and high load conditions, *Fuel*, 2021; 304: 121358.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121358>
9. Guo, H., Zhou, S., Zou, J. and Shreka, M., A Numerical Investigation on De-NO_x Technology and Abnormal Combustion Control for a Hydrogen Engine with EGR System. *Processes*, 2020; 8(9): 1178. <https://doi.org/10.3390/pr8091178>
10. Nag, S., Sharma, P., Gupta, A. and Dhar, A., Experimental study of engine performance and emissions for hydrogen diesel dual fuel engine with exhaust gas recirculation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019; 44(23): 12163–75.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.120>

11. 機械学会編, 燃焼工学ハンドブック(第1版), (社) 日本機械学会, 1996.
12. 東京ガス株式会社, 都市ガスの種類・熱量・圧力・成分,
<https://home.tokyo-gas.co.jp/gas/userguide/shurui.html>(参照日:2022年2月15日)
13. 水谷幸夫, 燃焼工学 (第1版), 森北出版, 1977
14. Cho, E. S. and Chung, S. H., Numerical evaluation of NO_x mechanisms in methane-air counterflow premixed flames. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2009; 23: 659–66. <https://doi.org/10.1007/s12206-008-1222-y>
15. 藤峰智也, 仲町一郎, 速川敦彦, ガスバーナの燃焼安定性, 日本燃焼学会誌, 2009; 51(156): 85–93. https://doi.org/10.20619/jcombsj.51.156_85.
16. Cheong, Kin-Pang., Wang, G., Wang, B., Zhu, R., Ren, W. and Mi, J., Stability and emission characteristics of nonpremixed MILD combustion from a parallel-jet burner in a cylindrical furnace, *Energy*, 2019; 170: 1181–90.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.146>.

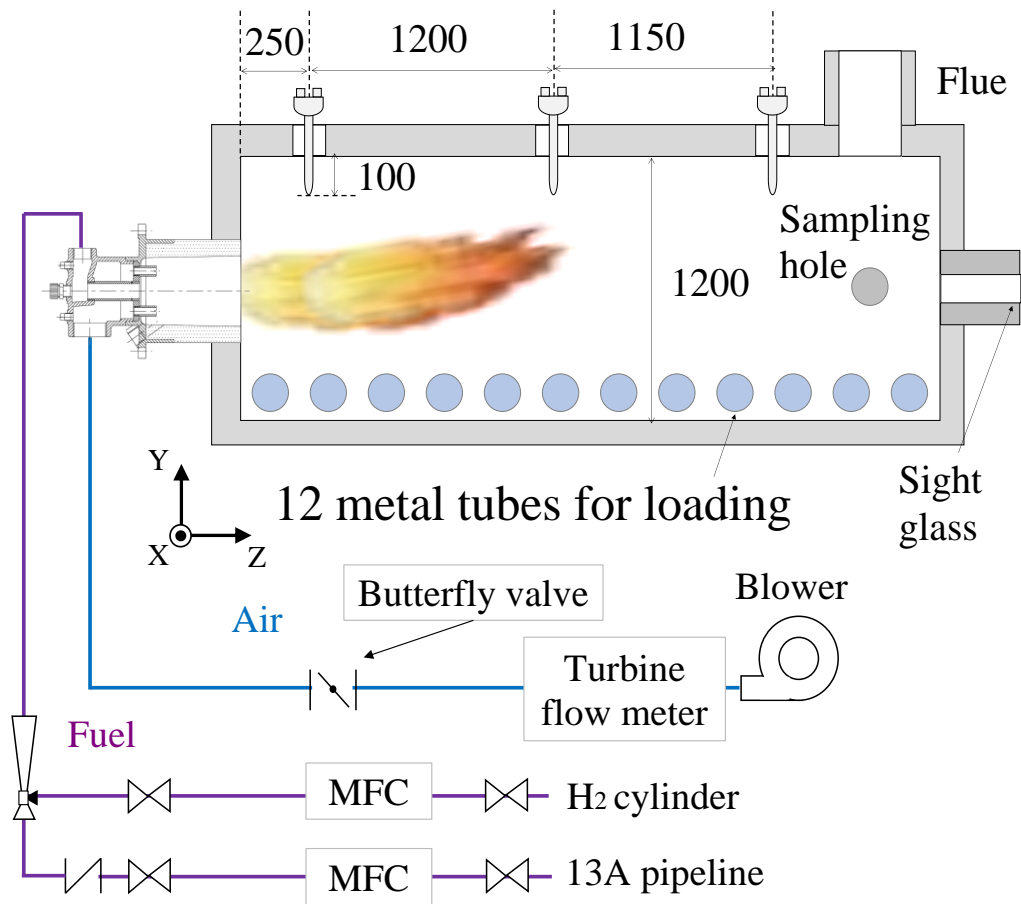


Fig 3.1 Test furnace

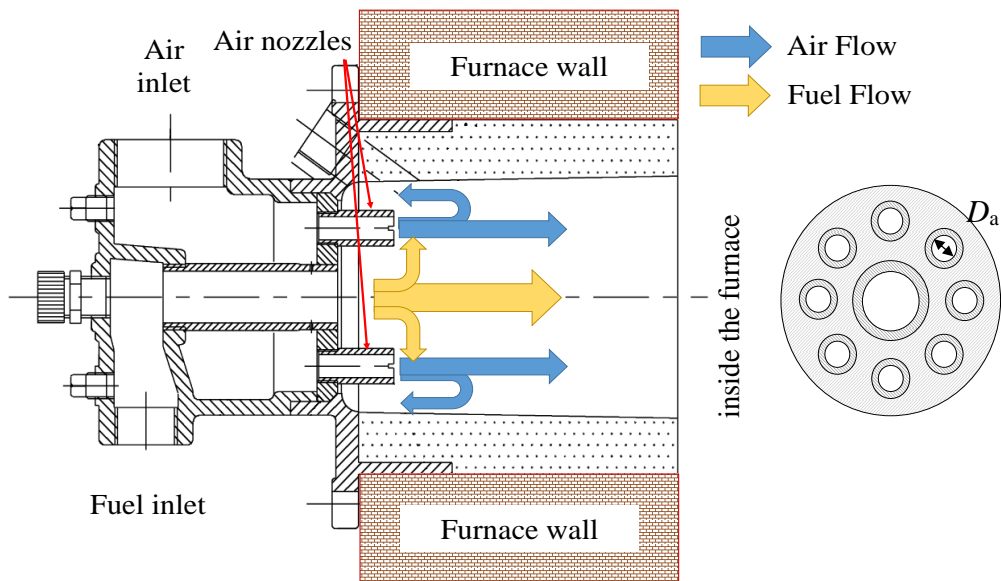


Fig 3.2 Burner structure

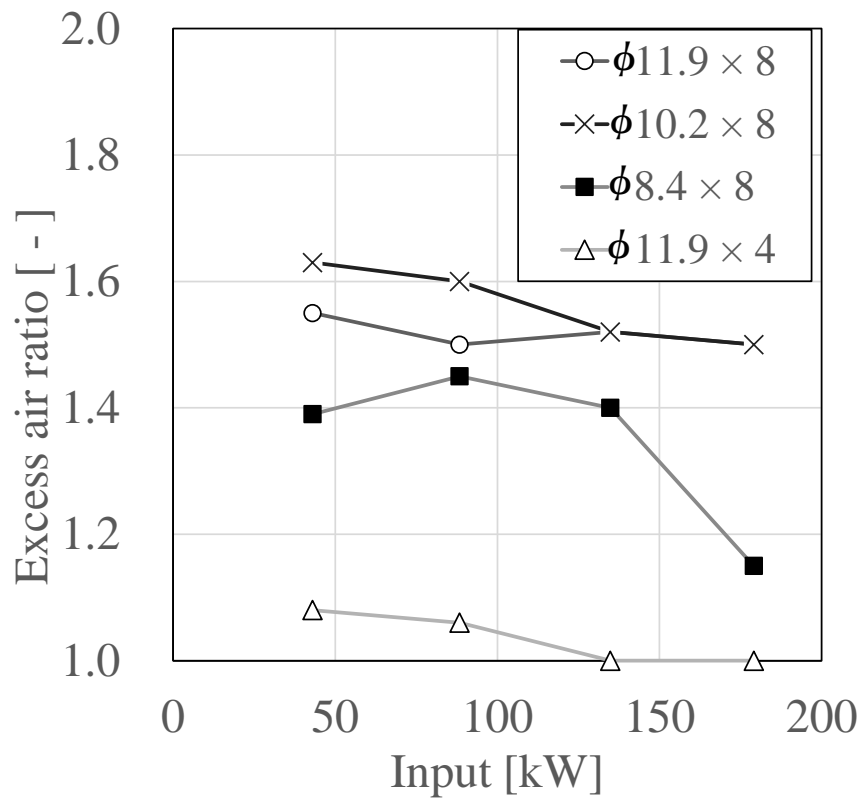


Fig 3.3 Combustion stability range (CO < 100 ppm) for different combustion rates under each air nozzle case, at 723 K, $P = 15$ Pa G and $E_{H_2} = 0$ %.

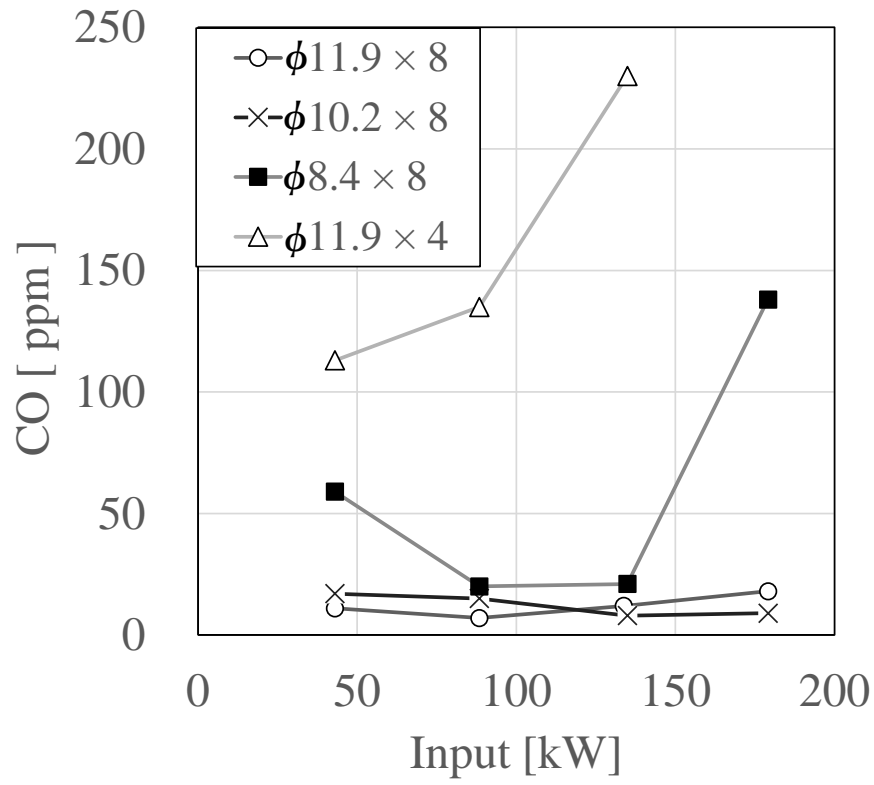


Fig 3.4 CO emission characteristics for different combustion rates under each air nozzle case. At 723 K, $P = 15$ Pa G, $\lambda = 1.2$ and $E_{H_2} = 0$ %.

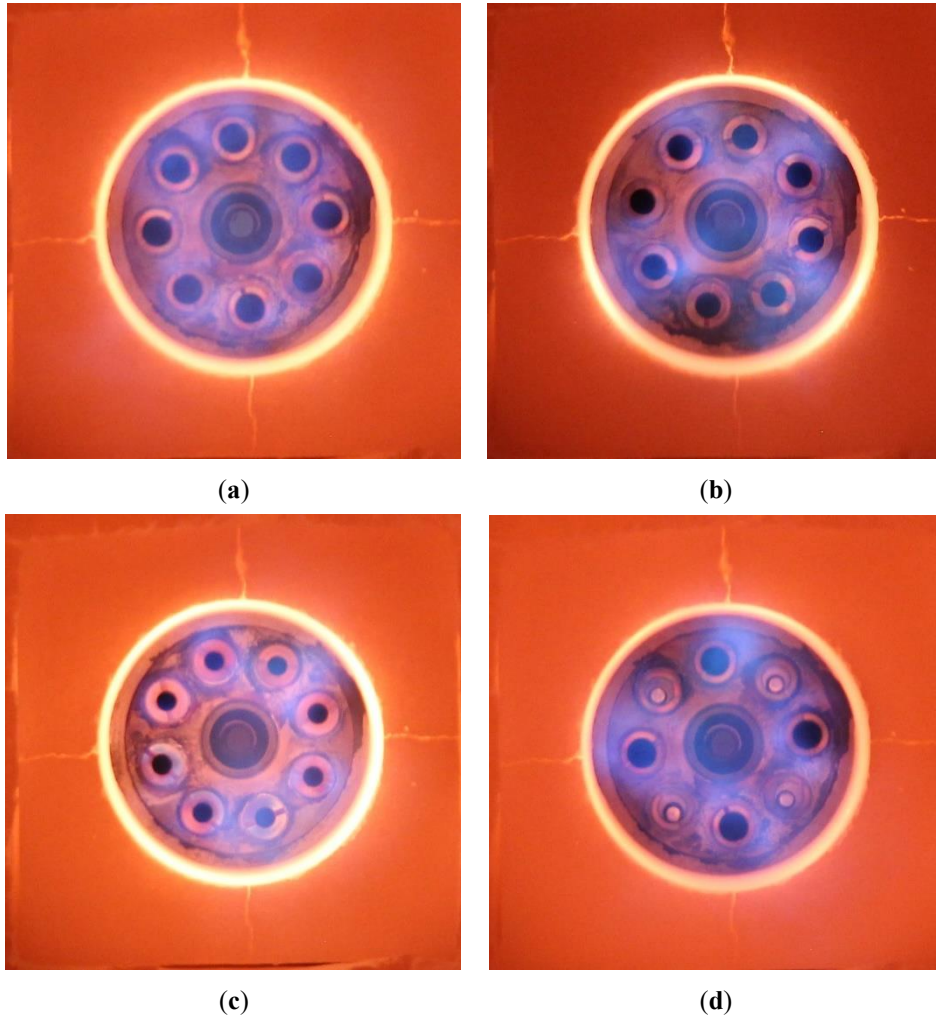


Fig 3.5 Flame photographs at $E_{H_2} = 0\%$ and 1273 K
 (a) $\phi 11.9 \times 8$; (b) $\phi 10.2 \times 8$; (c) $\phi 8.4 \times 8$; (d) $\phi 11.9 \times 4$.
 Input = 174 kW, $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G.

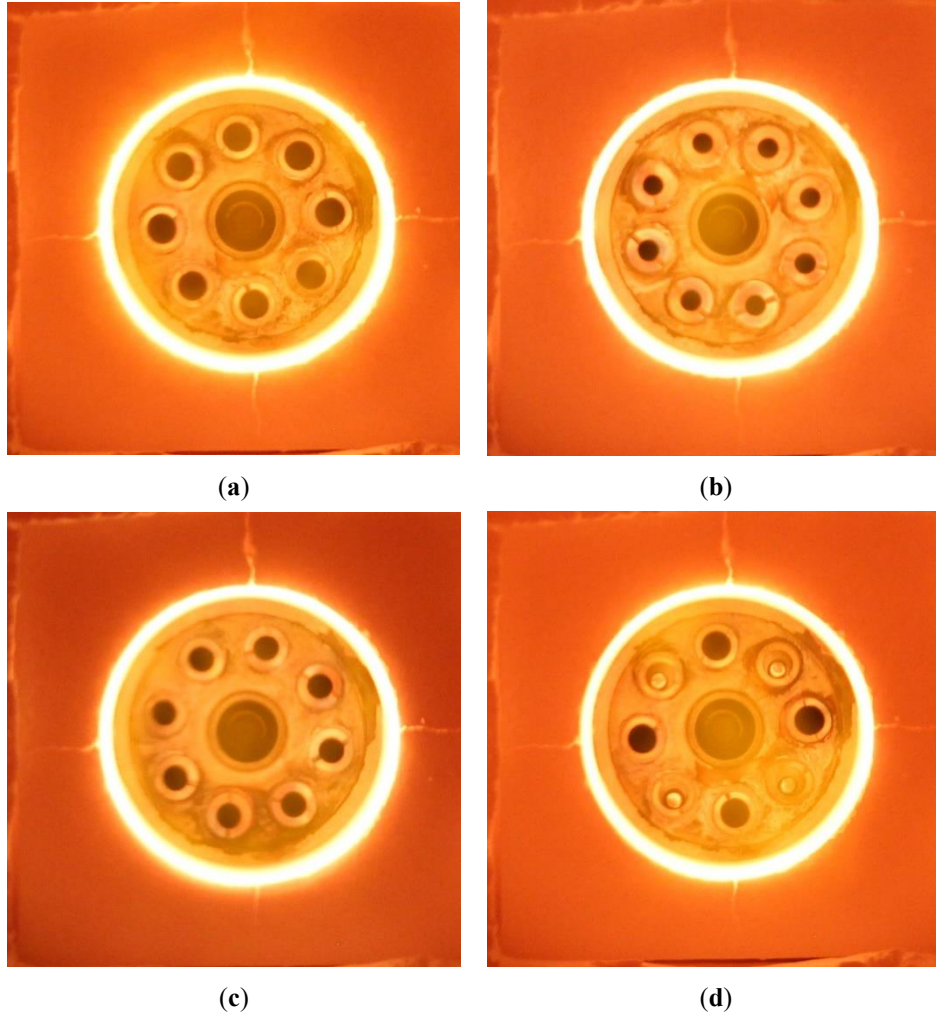


Fig 3.6 Flame photographs at $E_{H_2} = 100\%$ and 1273 K
 (a) $\phi 11.9 \times 8$; (b) $\phi 10.2 \times 8$; (c) $\phi 8.4 \times 8$; (d) $\phi 11.9 \times 4$.
 Input = 174 kW, $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G.

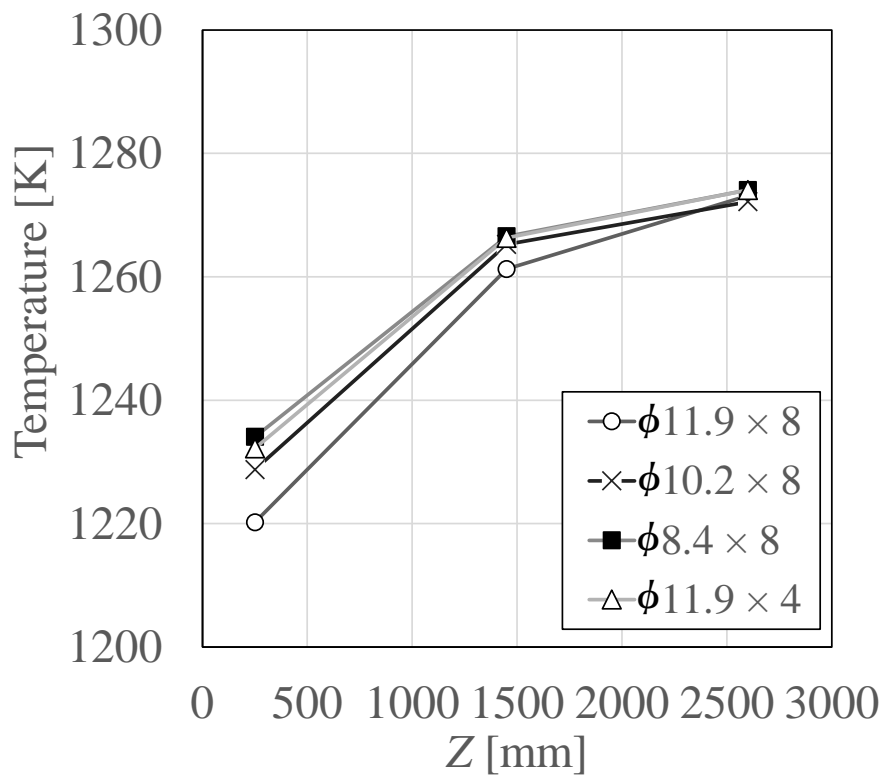


Fig 3.7 Temperature distribution when the temperature at the point $Z = 2600$ mm is 1273 K at $E_{H_2} = 0$ %. Input = 174 kW, $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G.

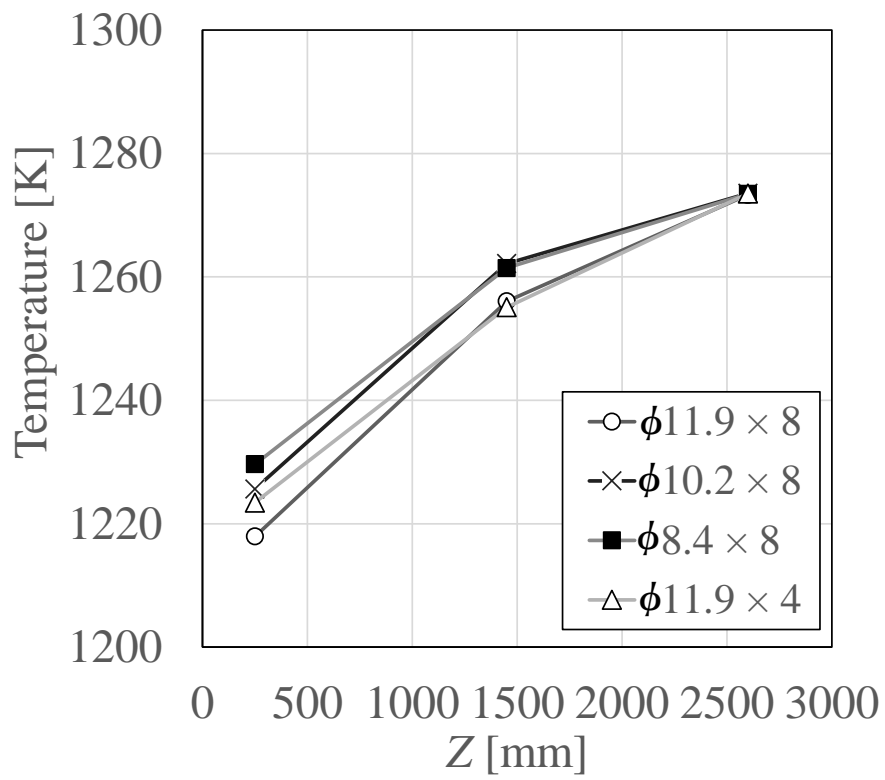


Fig 3.8 Temperature distribution when the temperature at the point $Z = 2600$ mm is 1273 K at $E_{H2} = 100\%$. Input = 174 kW, $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G.

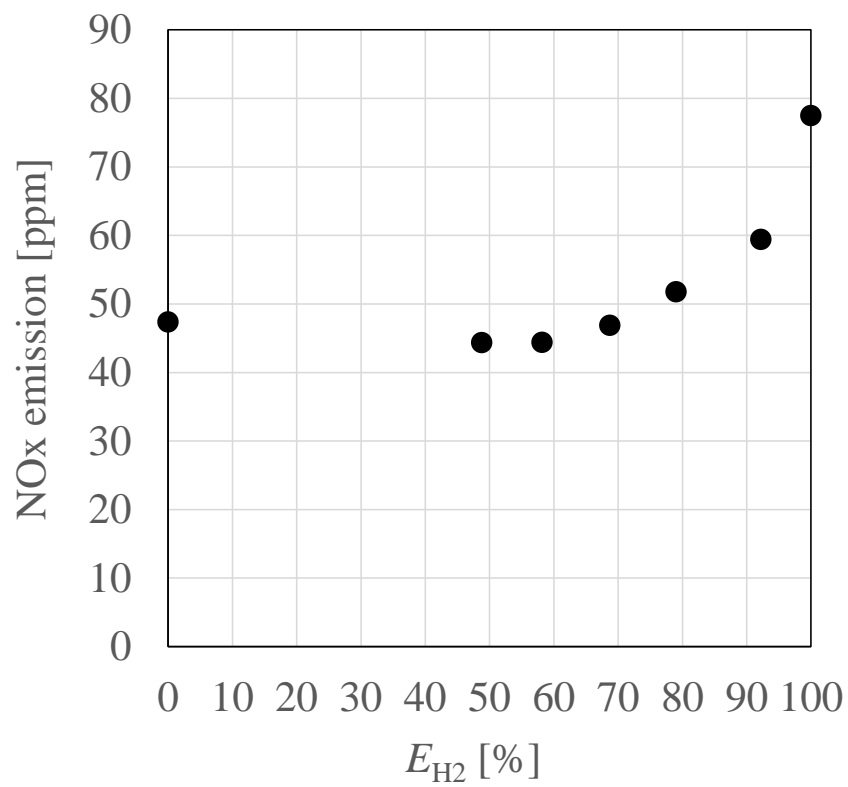


Fig 3.9 NOx emission in a small test furnace at 1273 K and $P = +15$ Pa.
Input = 11.63 kW, $\lambda = 1.2$.

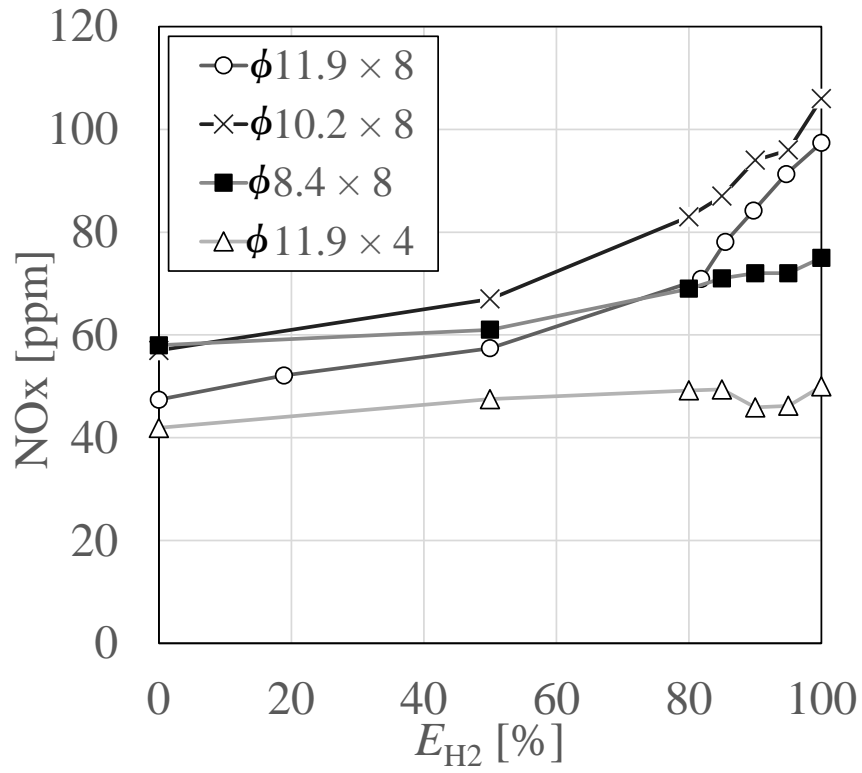


Fig 3.10 NOx emission for different E_{H_2} under each air nozzle case, at 1273 K.
Input = 174 kW, $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G.

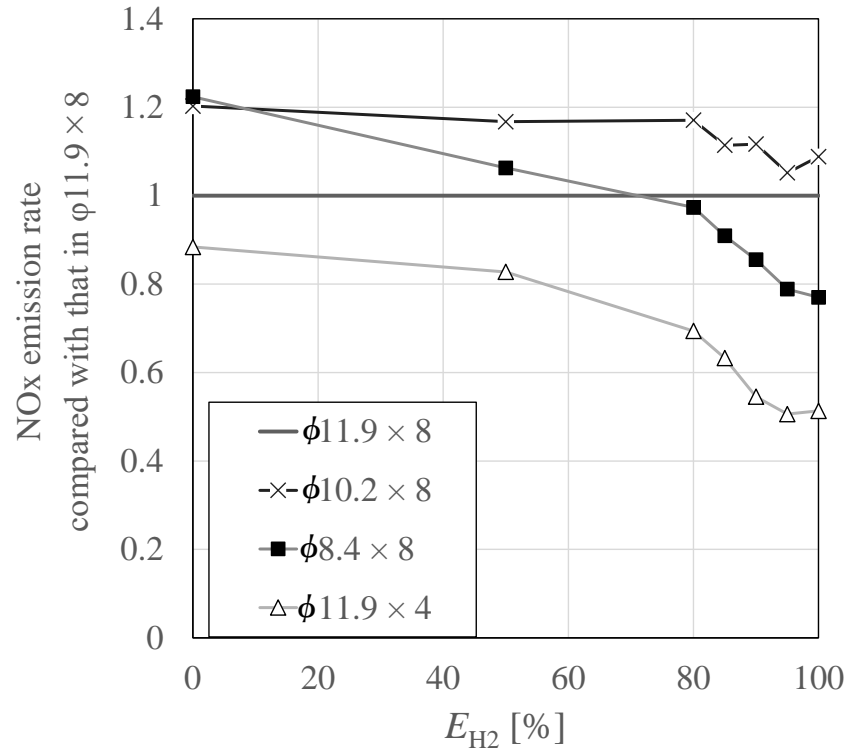


Fig 3.11 NOx emission rate compared with that in $\phi 11.9 \times 8$ for different E_{H_2} under each air nozzles case at 1273 K. Input = 174 kW, $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G.

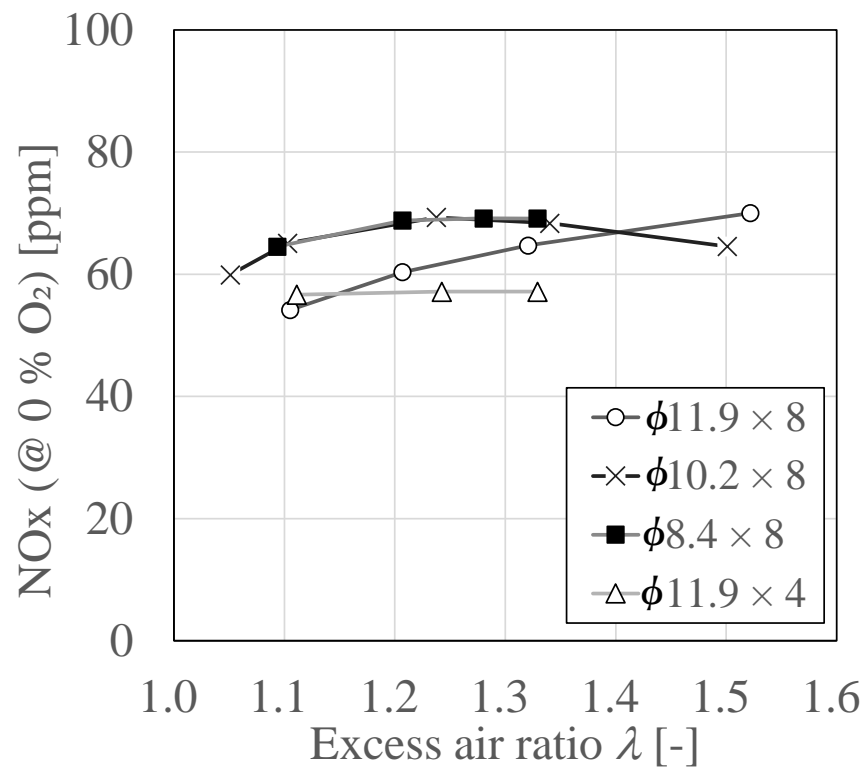


Fig 3.12 NOx emission for different λ under each air nozzle case, at 1273 K and $E_{H_2} = 0 \%$. Input = 174 kW, $P = 15$ Pa G.

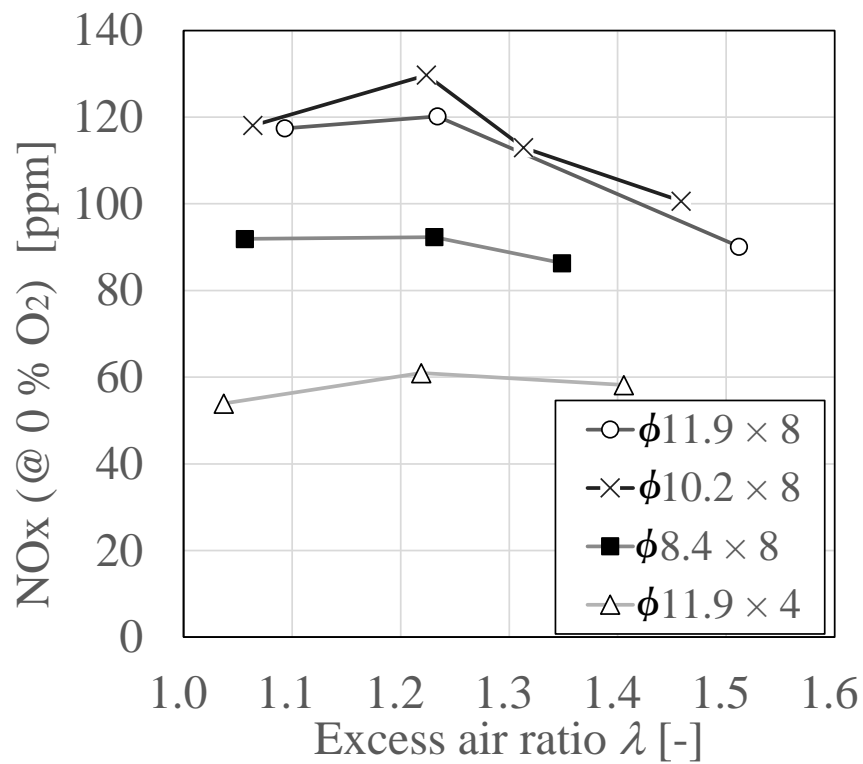


Fig 3.13 NOx emission for different λ under each air nozzle case, at 1273 K and $E_{H_2} = 100$ %. Input = 174 kW, $P = 15$ Pa G.

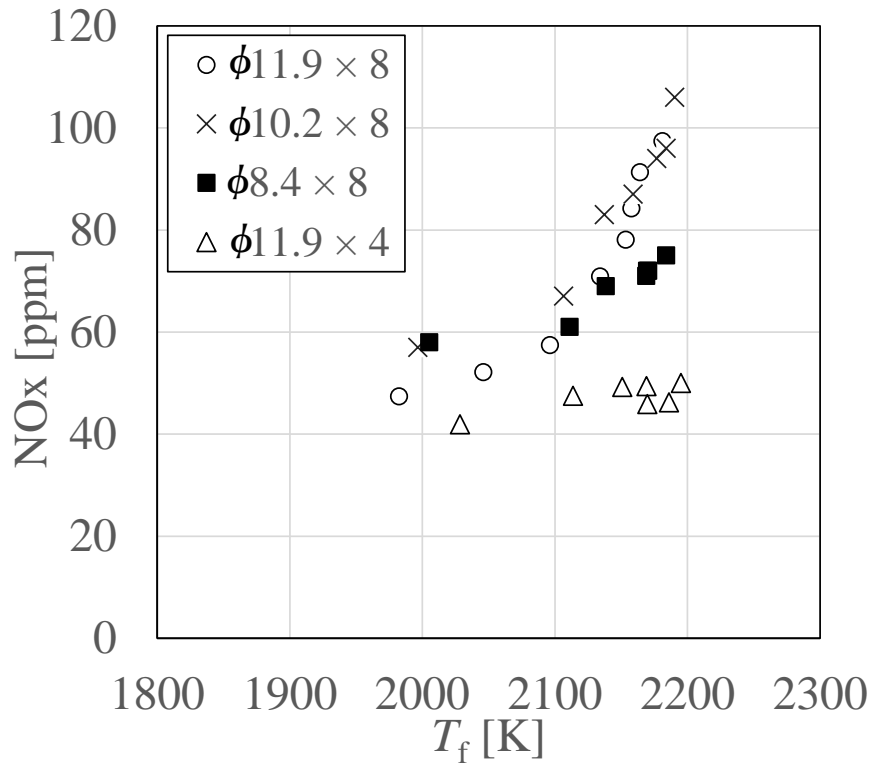


Fig 3.14 NOx emission for different T_f without accounting for EGR at 1273 K.
Input = 174 kW. $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G. $E_{H_2} = 0, 50, 80, 85, 90, 95, 100$ %.

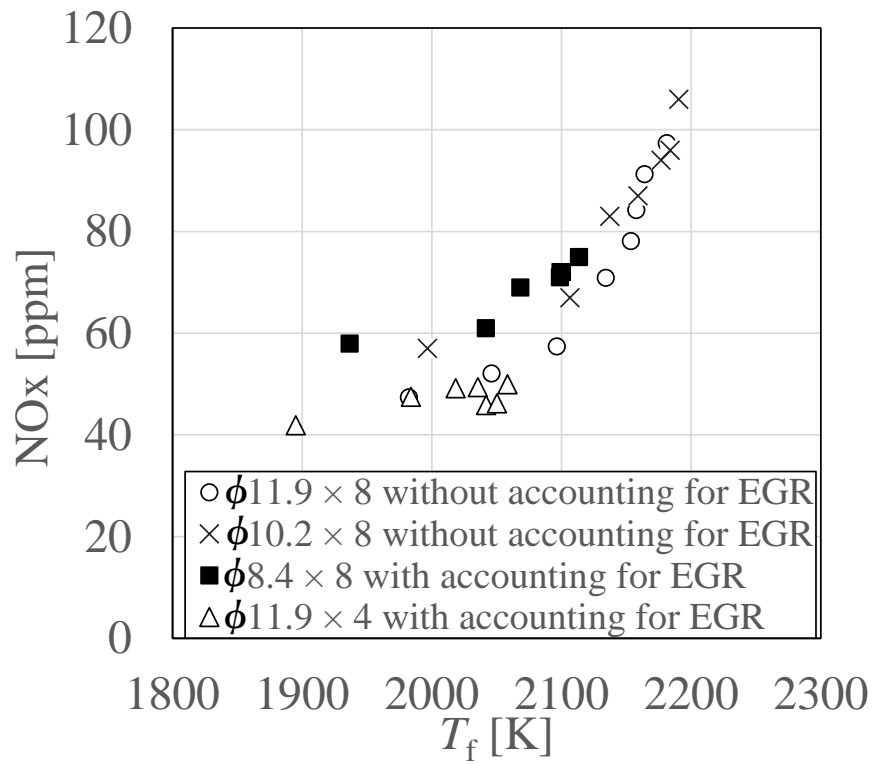
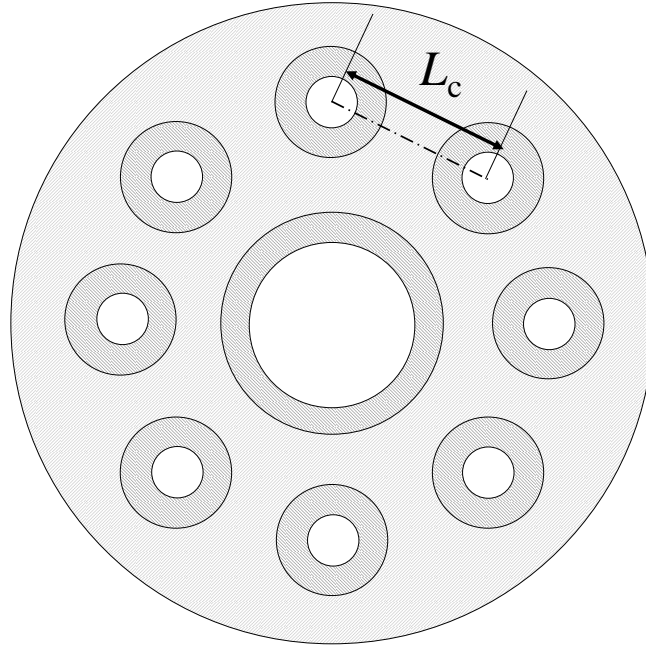
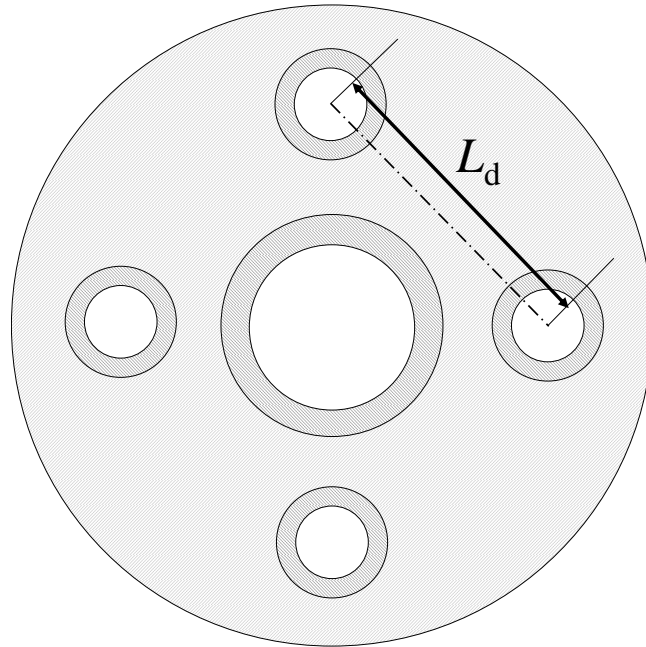


Fig 3.15 NOx emission for different T_f with accounting for EGR at 1273 K.
Input = 174 kW. $\lambda = 1.2$, $P = 15$ Pa G. $E_{H_2} = 0, 50, 80, 85, 90, 95, 100$ %.



(a)



(b)

Fig 3.16 Nozzle layout of (a) $\phi 8.4 \times 8$; (b) $\phi 11.9 \times 4$.

Table 3.1 Air nozzle conditions.

No.	Case	Air Nozzles Diameter D_a [mm]	Number of Air Nozzles N	Gas Velocity Ratio V_a/V_f
1	$\phi 11.9 \times 8$	11.9	8	2.36
2	$\phi 10.2 \times 8$	10.2	8	3.21
3	$\phi 8.4 \times 8$	8.4	8	4.74
4	$\phi 11.9 \times 4$	11.9	4	4.72

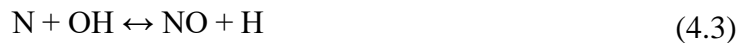
第 4 章

フレイムレス水素燃焼の燃焼性評価

4.1 まえがき

断熱火炎温度の高い水素燃焼で課題となる Thermal NO_x の低減方法については、炭化水素の燃焼においても、民生用、業務用、産業用と様々な燃焼機器に対して研究開発が行われてきた歴史がある。その中でも産業用においては、メーカーごとに様々な燃焼特性を持つバーナが開発されており、特に鉄鋼加熱炉や、アルミ溶解炉などの 1200 K を超える高温域で使用される際の NO_x 性能はバーナの性能を語るうえで、最も重要な要素のひとつとなっている。

第 1 章で述べたように、燃料中に N 分を含まない気体燃料の燃焼により排出される NO の生成機構は、Prompt NO と Thermal NO に分類されるが、一般的に工業炉用バーナにおいては生成する NO のうち 90 % 以上は、式(4.1)–(4.3)で表される反応式（拡大 Zeldovich 機構）により生成する Thermal NO である[1].



Thermal NO は、燃焼温度が高いほど、高温滞留時間が長いほど、酸素濃度が高いほど、生成量が増加する[2]. そのため、数ある低 NO_x 燃焼法のメカニズムのほとんどが、火炎の温度を低下させることによる NO 生成の抑制である[3]. さらに燃料中に C 分を含まない水素においては Prompt NO は生成しないため、水素燃焼において生成する NO は、Thermal NO と考えてよい。そのため、水素を燃料としたリッチリーン燃焼においては、メタンを燃料としたリッチリーン燃焼よりも低 NO_x 効果が大きくなることも分かっている[4].

数ある低 NO_x 燃焼法の中でも、最も NO_x 低減効果が大きいと言われている技術のひとつが並列独立噴流によるフレイムレス燃焼である。この技術は 80 % 以上の NO_x 低減率を実現し、高い排熱回収率を誇るリジェネレイティブバーナなどに実用化されている技術である[5,6].

4.2 フレームレス燃焼の低 NO_x 化メカニズム

並列独立噴流によるフレームレス燃焼の低 NO_x 化メカニズムを図 4.1 に示す。これは燃焼空気を並列独立噴流として、燃料ガスと離隔した位置から高速で炉内に直接投入する燃焼法である。離隔する距離に厳密な定義は存在しないが、海外で実用化されている Rekumat[®] (WS, Renningen, Germany) に代表されるフレームレス燃焼バーナで採用されている二重管構造のように燃料ガスと燃焼空気の供給口が隣接しているものとは、本論文では区別することとする[7]。

フレームレス燃焼は燃料や燃焼空気を高速で炉内に供給し、炉内の燃焼ガスで希釈して燃焼させる排ガス再循環により、燃焼反応を緩慢にする。これによって、火炎温度が低下するとともに、火炎は目視できない状態となる。フレームレス燃焼では炉内の広い範囲で燃焼反応が生じて局所的な高温部が形成されないため、Thermal NO の抑制と炉内温度の均一化を実現できる。燃料ガスと離隔した位置から燃焼空気を供給する並列独立噴流方式では、噴流による燃焼ガスの誘引効果が比較的高いことが知られている。仲町は、数値解析により、都市ガスを燃料としたフレームレス燃焼時には、バーナ近傍の酸素濃度が 10 % まで低下していることを明らかにしている[8]。

図 4.2 に空気比 1.0 の都市ガス燃焼および水素燃焼における酸素濃度と排ガス再循環率(EGR 率)の関係を示す。EGR 率の定義は第 3 章と同一とした。図より、このとき酸素濃度と EGR 率の関係は、燃料種に依らず同一である。また酸素濃度 10 % は、EGR 率 100 % に相当する。このような高い EGR 率により、大きく NO_x を低減させることができる。

一方で並列独立噴流によるフレームレス燃焼には、デメリットも存在する。バーナの大型化によるコストアップに加え、燃焼の不安定化が懸念される。前述した緩慢な混合や、大きな EGR 率による燃焼空気中の酸素濃度低下により、一般的に炭化水素燃料を用いる場合、低温条件では安定した火炎を形成することが難しい。Wünning らは、メタンを燃料としたフレームレス燃焼において、予熱空気温度と排ガス再循環率を変化させて安定燃焼限界線図を作成した[9]。その中でも、EGR 率が高く、燃料の自己着火温度を超えない領域では、燃焼反応が起こらないことが報告されている。Cano らは、天然ガスを燃料として、空気予熱をしない場合の、従来燃焼とフレームレス燃焼の圧力変動の差について報告している[10]。結果として、フレームレス燃焼においては従来燃焼時よりも圧力変動が大きくなることが明らかになっている。そのため実用化されたフレームレス燃焼バーナにおいても、低温時に従来燃焼によって安定的に火炎を形成する構造と、燃料の自己着火温度以上でフレームレス燃焼を行うための構造を切り替えて用いられるのが一般的である。

一方で、水素を燃料として用いたフレイムレス燃焼に関する報告も多くなされている[10–14]. Ferrarotti らは、前述した炭化水素燃料用の二重管型フレイムレス燃焼バーナ(Rekumat®)を用いて、メタン/水素混合ガスを燃料として用いたときの燃焼特性に関する報告をした[14]. この中で、水素混焼率を 25 vol% (9 % :LHV 基準) まで高くすると、フレイムレス燃焼が起こらなくなり、NO_x が上昇するが、燃焼空気の噴出速度を高くすることで、水素混焼率 75 vol%(47 % :LHV 基準)まで、フレイムレス燃焼が可能であることを報告している.

このように、水素は炭化水素燃料と比較して、燃焼速度が高く、燃焼範囲も広いことから、そのフレイムレス燃焼特性に関しては、炭化水素燃料の場合と大きく異なるということがわかる. そのため、水素を燃料としたフレイムレス燃焼の燃焼特性にノズル設計パラメータが与える影響に関する知見は、水素用フレイムレス燃焼バーナを実用化する上で非常に重要であるが、それらを実用規模のサイズで体系的に整理した報告はない. 本研究では、より実用規模に近いサイズのバーナを用いて、水素フレイムレス燃焼バーナの燃焼特性および、ノズル設計パラメータが与える影響について実験的に評価し、体系的に整理することを目的とする.

4.3 実験装置および方法

図 4.3 に、本研究で使用した実験装置の構成を示す. 実験炉は第 3 章で使したものと同じである. 熱電対はバーナ側の炉壁を $Z = 0 \text{ mm}$ として、 $Z = 250, 850, 1450, 2050, 2600 \text{ mm}$ の計 5 か所に増設し、天井から 100 mm 離れた位置の雰囲気温度を測定した. その他、冷却機構や排ガス測定装置も第 3 章と同様であるため割愛する.

本研究では、ノズルの設計パラメータが与える影響を評価するために、燃焼空気流速、燃料ガス流速、燃焼空気噴出位置を調整できるバーナを設計した. 中心のバーナは第 2 章でも使用したプレート保炎型の拡散燃焼バーナをスケールアップして最大燃焼量 232 kW での燃焼を可能としたバーナノズルを用いた. 本研究では、燃焼空気の一部または全部をバーナから一定距離離れた二次空気ノズルから並列独立噴流として供給した. 表 4.1 に実験条件を示す. 表中の各流速は実験条件である燃焼量 232 kW、バーナ全体の空気比 $\lambda_{\text{total}} = 1.2$ で燃焼空気の全量を二次空気ノズルから噴出させた時の値である. 図 4.3 に示したように、二次空気ノズルポートは 170, 215, 260 mm の 3 パターンのノズルピッチ (P.C.D.) で設置可能で、種々のノズル径を持つ二次空気ノズルを同時に 6 箇所に設置し、残りはプラグで閉止して使用した. 空気ノズルピッチ P.C.D.は Pitch Circle Diameter の略で、二次空気ノズルの中心点をつなぐ円の直径で定義される. 二次空気ノズ

ルは、ノズル径 $D_a = \phi 10.8, 12.5, 16.0, 18.5, 21.5, 28.0 \text{ mm}$ の 6 種類を使用して燃焼空気流速を変化させた。さらに、燃料ガスノズルは、ノズル径 $D_f = \phi 8.7, 14.0, 17.0, 27.0 \text{ mm}$ の 4 種類を使用して燃料ガス流速を変化させた。 $D_f = \phi 8.7, 14.0, 17.0 \text{ mm}$ のガスノズルは先端に保炎板を備えておらず、燃焼空気を全て二次空気ノズルから供給し、保炎板の影響がない実験のみに使用した。

実験では、燃料として都市ガス 13A と水素を用いた点や供給方法も第 3 章と同様である。燃焼空気はブロワから供給され、一次空気ラインと二次空気ラインそれぞれタービンメーター (TBZ300, 愛知時計電機) に表示される値を、バタフライバルブを用いて、所望の値に調整して供給した。また二次空気ラインには熱交換器を備えており、予熱空気温度 T_a を所望の値に予熱することができる。

実験では、十分蓄熱させた実験炉において、燃焼量を 232 kW 、バーナ全体の空気比 $\lambda_{\text{total}} = 1.2$ 、炉内圧力 $P = 15 \text{ Pa G}$ で共通とし、種々の条件において $Z = 2600 \text{ mm}$ の点の温度を $1273 \pm 0.5 \text{ K}$ に 10 分間以上安定保持したときの炉内雰囲気温度分布および排ガス組成のデータを取得した。

4.4 実験結果

4.4.1 一次燃焼空気比と NO_x の関係

最初に、バーナ内部から供給される一次空気流量 A_1 と、フレイムレス燃焼のために、一定距離離れた点から供給する二次空気流量 A_2 の比率を変化させ、フレイムレス燃焼の低 NO_x 効果が得られる一次燃焼空気比 λ_1 を評価した。一次燃焼空気比 λ_1 は、都市ガスおよび水素の流量 F_{13A} , F_{H_2} と都市ガスおよび水素の理論空気量 A_{13A} , A_{H_2} を用いて、式(4.4)で算出される。

$$\lambda_1 = \frac{A_1}{F_{13A} \times A_{13A} + F_{H_2} \times A_{H_2}} \quad (4.4)$$

図 4.4 に NO_x と λ_1 の関係を 13A と水素の場合でそれぞれ示す。ただし本実験では、燃料の種類によらず、同じ保炎板機構を備えた $\phi 27.0 \text{ mm}$ のガスノズルを用いたため、燃料ガス流速 V_f がそれぞれで異なる点は注意が必要である。図 4.4 より、13A の場合、 $\lambda_1 = 0.2$ でも NO_x 低減効果は不十分であることがわかった。一方、仲町らは都市ガス 13A を用いた同様の研究で $A_1/(A_1 + A_2) \leq 0.3$ で十分な低 NO_x 効果が得られることを報告しており、それとは異なる結果となった[8]。これは、この実験に用いたバーナがフレイムレス燃焼用の設計でなく、 V_f が非常に低かった ($V_f = 10 \text{ m/s}$) ためと思われる。水素燃焼の場合、 $\lambda_1 = 0.2$ で十分に低い NO_x 効果が確認された。水素の場合、単位体積当たりの発熱量が 13A と比較して小さいため、13A と同じ燃焼量での燃焼に必要な燃料ガス流量が増加

する．同じバーナノズルの場合，13A の場合の約 4 倍の $V_f = 40 \text{ m/s}$ となる．従って，13A の場合に比べ λ_1 が大きくても十分に高い NO_x 低減効果が得られたものと思われる．

また二重管を使ったバーナによる先行研究の結果では，空気流速を高くしても， $E_{\text{H}_2} = 47\%$ 以上でフレイムレス燃焼が実現できず， NO_x が上昇した[14]．本研究のように，並列独立噴流燃焼法を適用することで，水素専焼条件($E_{\text{H}_2} = 100\%$)でも大きく NO_x が低減され，フレイムレス燃焼が実現できているものと思われる．13A 燃焼，水素燃焼ともに $\lambda_1 = 0$ すなわち燃焼空気の全量を二次空気ノズルから供給することで最も NO_x が低減され， $\lambda_1 = 1.2$ すなわち従来燃焼の場合と比較してそれぞれ約 83%，71% の削減率となった．

燃焼の安定性に関しては，13A 燃焼の場合， $\lambda_1 \leq 0.2$ において炉圧が変動する振動燃焼が起こり，燃焼が不安定になっていた．一方で水素燃焼の場合は，炉圧の変動は見られなかった．一般に水素は燃焼速度が高いことから，難燃性のガスに水素を添加することで，燃焼安定性が向上することも確認されている[10,15]．本実験により，水素を用いることで，並列独立噴流燃焼法を適用した際にも，安定したフレイムレス燃焼が実現できることが確認された．さらに水素を用いて $\lambda_1 = 0$ 条件で，常温(293 K)状態の炉内において，着火性を確認したところ，問題なく燃焼が開始され，空気を予熱することなく，常温から安定したフレイムレス水素燃焼が可能であることが確認された．すなわち水素を燃料として用いる場合は前述した従来燃焼用の構造を省略できる可能性が示された．

図 4.5(a),(b)は，13A および水素燃焼における λ_1 と炉内温度分布の関係をそれぞれ示す．いずれの場合も， $\lambda_1 = 0.6$ のときが最も炉内上流側の温度が低く，さらに λ_1 を小さくするにつれて炉上流の温度が高くなり，炉内全体の温度分布が均一になっていた．これは， $\lambda_1 < 0.6$ の場合，二次空気との反応が主となることで燃焼が緩慢になり，炉内の広い範囲で燃焼反応が起こるためと思われる．一般的に炭化水素燃料のフレイムレス燃焼では均一な温度分布が得られるというのが通説であり，今回の研究においてもそれが確認できたが，水素燃焼でも同等以上の均一性が得られることが確認された．

4.4.2 二次空気流速と NO_x の関係

前節で述べたように，13A，水素燃焼どちらの場合においても， $\lambda_1 = 0$ で最も NO_x が低減されたため，以降の実験では， $\lambda_1 = 0$ におけるノズル設計パラメータが与える影響を評価することとした．そのため，先に述べ D_f が異なる燃料ガスノズルを用いた実験も実施した結果を併せて示す．図 4.6(a)–(c)に二次空気流速 V_a と排ガス NO_x 濃度の関係を $V_f = 40, 100 \text{ m/s}$ 条件の場合でそれぞれ示す．いずれの条件においても， V_a/V_f が大きくなるにつれて NO_x 濃度は減少しているが，

V_a/V_f がある値を超えると NO_x はほとんど変化しなくなった。13A 燃焼における結果は、Matsumoto らが報告した 13A のフレイムレス燃焼の結果と一致[6]し、本研究では水素についても同様の傾向を確認した。ただし、 NO_x 低減率を最大化するために必要な V_a/V_f の最小値は燃料種によって異なることがわかった。いずれの燃料においても、 V_f が高くなると NO_x 生成量が減少した。

図 4.7 は、 $V_f=40, 100 \text{ m/s}$ での 13A 燃焼と水素燃焼について、 V_a と炉内温度分布の関係を示す。いずれの条件でも、 V_a が高くなるにつれて炉内上流部の温度が高くなった。仲町らは数値解析を行い、燃焼空気流速が高くなると炉壁近傍の再循環流が強くなり、空気流に巻き込まれる流れが強くなることを見出した[8]。つまり、バーナ付近の高温排ガスの再循環により、炉内上流の測定点の温度が上昇し、炉内の温度分布が均一になることが確認された。本研究によって、この現象は水素燃焼においても同様であることが確認できた。

4.4.3 燃料ガス流速と NO_x の関係

図 4.8 は V_a 一定条件において V_f を変化させたときの排出 NO_x 濃度を示している。同じ燃料量に対する理論空気量は、13A 燃焼と水素燃焼では異なるため、同じ空気ノズルでも 13A 燃焼では $V_a = 100 \text{ m/s}$ 、水素燃焼では $V_a = 90 \text{ m/s}$ と V_a の値が異なることに注意する必要がある。 V_a の場合と同じく V_f が高くなる、すなわち V_a/V_f が小さくなると NO_x 生成量は減少するが、 V_a/V_f がある値より小さくなると有意な変化が見られなくなる。例えば、13A の場合、 V_a/V_f が約 4.0 以下 ($V_f = 30 \text{ m/s}$ 以上) で最大の低 NO_x 効果が得られるが、水素の場合は V_a/V_f を 1.0 より小さく、つまり $V_f = 100 \text{ m/s}$ より高く設定する必要があることを示している。しかし一方で、燃料流速を 13A の設計よりも 3 倍以上高く設定することで、水素燃焼においても都市ガス燃焼と同等の低 NO_x 燃焼を実現することができた。

図 4.6 および図 4.8 より、 V_f と V_a のどちらも高く設定することで、 NO_x 生成量が低下するが、 V_f と V_a をそれ以上増加させても、 NO_x 生成量が変化しなくなる最小値(それぞれ $V_{f \min}$, $V_{a \min}$)が存在することが確認できた。また $V_{f \min}$ および $V_{a \min}$ は燃料種によって異なることが示唆された。

図 4.9 は V_a 一定条件で V_f の値を変化させたときの温度分布の変化をそれぞれ示す。どちらの燃料の場合でも、 V_a を変化させた場合とは異なり、 V_f を変化させても、炉内温度分布は大きく変化しなかった。これは、バーナ中心からの燃料ガス流速が増加しても、バーナ中心軸周りの再循環領域が拡大するに留まるため、天井付近の温度分布への影響は小さいと予想されることから、妥当な結果であると言える。

4.4.4 P.C.D. と NOx の関係

図 4.10 は V_a と V_f が一定で P.C.D. が異なる場合の排ガス NOx 濃度を示す. 13A 燃焼の排ガス NOx 濃度は P.C.D. が大きくなるにしたがって減少した. 仲町は, 並列独立噴流燃焼法による都市ガスのフレームレス燃焼において P.C.D. を変化させたときの燃料消費率および酸素濃度分布に関する数値解析結果を報告している[8]. その結果, P.C.D. が小さいと, ノズル近傍, すなわち燃焼開始時の酸素濃度が高くなり, 炉内の排ガスで空気が十分に希釈される前に燃焼が開始されることが明らかになった. 今回の試験でも同様に, 都市ガス燃焼では P.C.D. が小さくなるにつれて NOx 排出量が増加することが確認された. 一方, 水素燃焼では, $V_a = 18 \text{ m/s}$ 条件においては 13A と同様に P.C.D. が小さくなるに従い, NOx が増加したが, $V_a = 90 \text{ m/s}$ においては, 本研究で実験を行った P.C.D. の範囲では有意な差は見られなかった.

4.4.5 全体空気比と NOx の関係

図 4.11 は V_f が一定で, 同じ径のエアノズルを用いて, λ_{total} を変化させたときの排ガス NOx 濃度を示す. どちらの燃料の場合でも, λ_{total} を大きくするに従って, NOx 生成量は増加した. 第 3 章で記載した水素を用いた従来燃焼の実験においては, λ_{total} を 1.4 以上に大きくすると NOx が減少に転ずる結果が得られたため, これはフレームレス燃焼特有の現象と言える. バーナノズル内やバーナタイル内で燃料と燃焼空気が急速に混合する従来燃焼では, 空気比の増大に伴って火炎温度が低下するため, NOx 生成量が低減されたが, フレームレス燃焼においては, 緩慢に混合および燃焼が進むため, 空気比によって火炎温度はほとんど変化せず, 酸素の過剰供給による NOx 排出量の上昇の影響が大きいものと考えられる.

4.4.6 予熱空気温度と NOx の関係

図 4.12 は $V_f = 40 \text{ m/s}$ 一定条件で, $T_a = 293 \text{ K}$ (室温) および 823 K において V_a を変化させたときの排ガス NOx 濃度を示す. $T_a = 823 \text{ K}$ においては, 前述した 13A 燃焼における炉圧の変動も見られなかった. T_a が上昇するに従って, NOx 生成量も増加したが, V_a と NOx の曲線は図 4.6 と一致した. しかしながら, $V_{a\text{min}}$ は T_a の値によって変化することが確認された. 例えば, $V_f = 40 \text{ m/s}$, $T_a = 293 \text{ K}$ での水素を用いたフレームレス燃焼では, $V_a/V_f = 1.0$ で十分な低 NOx 効果が得られるが, $T_a = 823 \text{ K}$ では $V_a/V_f \approx 2.0$ が望ましいと考えられる.

以上より, フレームレス水素燃焼の NOx 排出特性は, V_f , V_a , P.C.D., および T_a の影響を受け, これらは相互に複雑な影響を及ぼすことが確認された. また,

これらの要因から導かれる最適なノズル設計指針は 13A 燃焼の場合とは異なっていた。

表 4.2 に、実験結果に基づいて、各燃料のフレイムレス燃焼における NO_x 排出特性に対する各要因の影響を整理した。13A では $V_f = 30 \text{ m/s}$ で十分低 NO_x 効果が得られるが、水素では $V_f = 100 \text{ m/s}$ 程度の高い燃料ガス流速が必要であることがわかる。これは、水素は燃焼速度が速く、燃焼範囲が広いため、燃料ガス流速が低いと、燃焼用空気ノズル周辺に形成される再循環流に吸引・混入した際に、即時に燃焼が始まり、火炎温度が上昇するためと考えられる。13A では P.C.D. の増加とともに NO_x 排出量が減少したが、水素では適切な V_f , V_a 条件下では P.C.D. の影響は確認できなかった。Mi らは、フレイムレス燃焼において、噴流間の距離を含む様々な噴流パラメータによって EGR 率を表す近似式を求め、EGR 率と噴流間の距離は比例関係にあることを明らかにした[16]。すなわち、実際には P.C.D. の増加と共に EGR 率は上昇しているが、排ガス NO_x 特性に影響していないことになる。これは、水素の燃焼速度が高く、燃焼範囲も広いため、EGR 率が上昇しても、燃焼空気が十分に希釈される前に燃焼が開始されたためと考えられる。一方で、 V_a が低い場合には、再循環流による低 NO_x 効果は小さいため、P.C.D. の増加に伴い、燃料と空気の混合が緩やかになることによる低 NO_x 効果が顕著になったと推察できる。P.C.D. を大きくすることでさらに NO_x 排出量を削減できる可能性があるが、そのためにはバーナの更なる大型化が必要であり、実用上、現実的ではない。

4.5 まとめ

本章では、既存の炭化水素燃料用の拡散燃焼バーナにおいて、バーナと同一壁面からの並列独立噴流によるフレイムレス燃焼を適用した際の排ガス特性および二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響について実験的に評価し、都市ガス 13A と水素で比較を行った。適正なノズル条件下では、水素燃焼においても大幅な NO_x 低減が可能であるが、都市ガスと水素で、最適なノズル条件は異なることが確認でき、それぞれにおけるノズル設計指針を体系的に整理することができた。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1. 都市ガス 13A の場合、並列独立噴流によるフレイムレス燃焼を安定させるためには、一次空気を投入するか、燃焼空気を予熱する必要があるが、水素の場合は常温においても、空気予熱なしで安定したフレイムレス燃焼が可能である。これは水素の持つ高い燃焼速度や広い可燃範囲によるものと思われる。

2. 燃料ガス流速 V_f , および燃焼空気流速 V_a が高いほど NO_x は低減される。しかし, V_f , V_a がある値よりも高くなると, NO_x 量はほとんど変化しなくなり, そのときの V_f , V_a の最小値は燃料の種類や予熱空気温度によって異なる。
3. 水素燃焼の場合, フレームレス燃焼の低 NO_x 効果を最大化するためには, V_f を都市ガス燃焼の 3 倍以上に設定する必要がある。これは水素の高い燃焼速度により, ノズル近傍で急速に燃焼が開始することが原因と考えられる。
4. V_a は V_f の 1.0 倍以上が望ましいが, 燃焼用空気を予熱する場合は, さらに高い V_a が望ましい。また, V_a が高くなると炉内温度分布が均一化されることから, V_a はできるだけ高くすることが望ましい。
5. 都市ガス燃焼では二次空気ノズルの P.C.D. を増大させることが低 NO_x 化に有効であるが, 水素燃焼の場合は V_f , V_a が十分に高ければ有意な差は確認できない。これは水素の場合, P.C.D. をある範囲で増大させても, 空気が十分に希釈される前に燃焼が開始されるためと思われる。
6. 水素フレームレス燃焼では, 適切なノズル設計条件下で, 従来燃焼に対して 80 % 以上の NO_x 低減が確認された。
7. 既存のプレート保炎型拡散燃焼にフレームレス燃焼を適用する場合は, 燃料流速が低いため, NO_x 低減効果は小さくなるが, それでも 70 % 以上の NO_x 低減効果を得ることができる。

本研究は, 水素を用いたフレームレス燃焼の排ガス特性および, ノズル設計パラメータが与える影響に関する知見の一部をまとめたものである。本研究により, 実用的なサイズのバーナであっても, 二次空気ノズルを追加するだけで, 炭化水素燃料と水素を容易に切り替えられ, NO_x 排出量を大幅に低減できるハイブリッドバーナの実現可能性が示された。

参考文献

1. Zeldovich, Y. B., The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochimica*, USSR, 1946; 21: 577–628.
2. 仲町一郎, 新版 ガス燃焼の理論と実際(第1版), 一般財団法人省エネルギーセンター, 2012.
3. 日本機械学会編, 燃焼の設計 –理論と実際-(第1版), オーム社, 1990.
4. Shudo, T., Omori, K. and Hiyama, O., NO_x reduction and NO₂ emission characteristics in rich-lean combustion of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008; 33(17): 4689–93.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.034>
5. Nakamachi, I., Yasuzawa, K., Miyahara, T. and Nagata, T., Apparatus or method for carrying out combustion in a Furnace, US. Patent 4945841, 07/07/1990.
6. Matsumoto, M., Koizumi, T. and Nagata, T., Low NO_x combustion technique for high temperature preheated air, *Proceedings of AFRC Industrial Combustion Symposium*, Maryland, USA, 1996.
<https://collections.lib.utah.edu/ark:/87278/s6zk5k8k>
7. WS, Rekumat, <https://flox.com/en/prod/REKUMAT.html> (参照日: 2022 年 3 月 7 日)
8. 仲町一郎, 高温予熱空気用低 NO_x 燃焼技術について, 燃焼学会誌, 燃焼研究, 1994;98 : 51-64.
9. Wüning, J.A. and Wüning, J.G. Flameless oxidation to reduce thermal no-formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1997; 23(1): 81-94.
[https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00006-3)
10. Cano Ardila, F. E., Obando Arbeláez, J. E. and Amell Arrieta, A. A., Emissions and dynamic stability of the flameless combustion regime using hydrogen blends with natural gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021; 46(1): 1246–58.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.236>
11. Celtek, M. S., Flameless combustion investigation of CH₄/H₂ in the laboratory-scaled furnace, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020; 45(60): 35208–22.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.233>
12. Bazooyar, B. and Darabkhani, H. G., Design and numerical analysis of a 3 kWe flameless microturbine combustor for hydrogen fuel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019; 44(21): 11134–44.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.132>

13. Ayoub, M., Rottier, C., Carpentier, S., Villiermaux, C., Boukhalfa, A. M. and Honoré, D., An experimental study of mild flameless combustion of methane/hydrogen mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; 37(8): 6912–21.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.018>
14. Ferrarotti, M., De Paepe, W. and Parente, A., Reactive structures and NO_x emissions of methane/hydrogen mixtures in flameless combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021; 46(68): 34018–45.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.161>
15. Schefer, R. W., Hydrogen enrichment for improved lean flame stability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003; 28(10): 1131–41.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00199-4)
16. Mi, J., Li, P. and Zheng, C. Impact of injection conditions on flame characteristics from a parallel multi-jet burner. *Energy*, 2011; 36(11): 6583–95.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.003>.

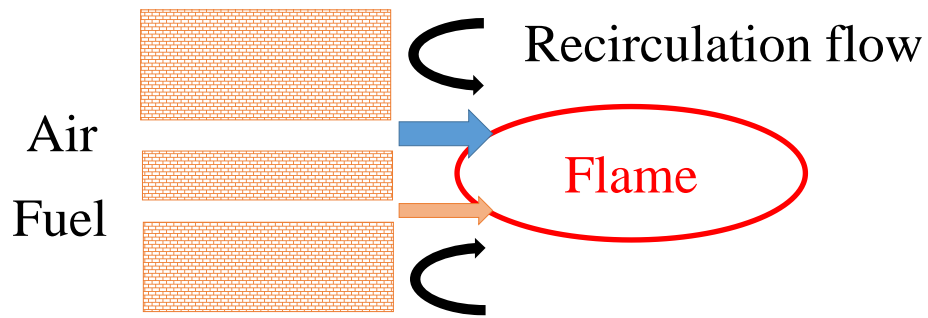


Fig 4.1 Principle of flameless combustion

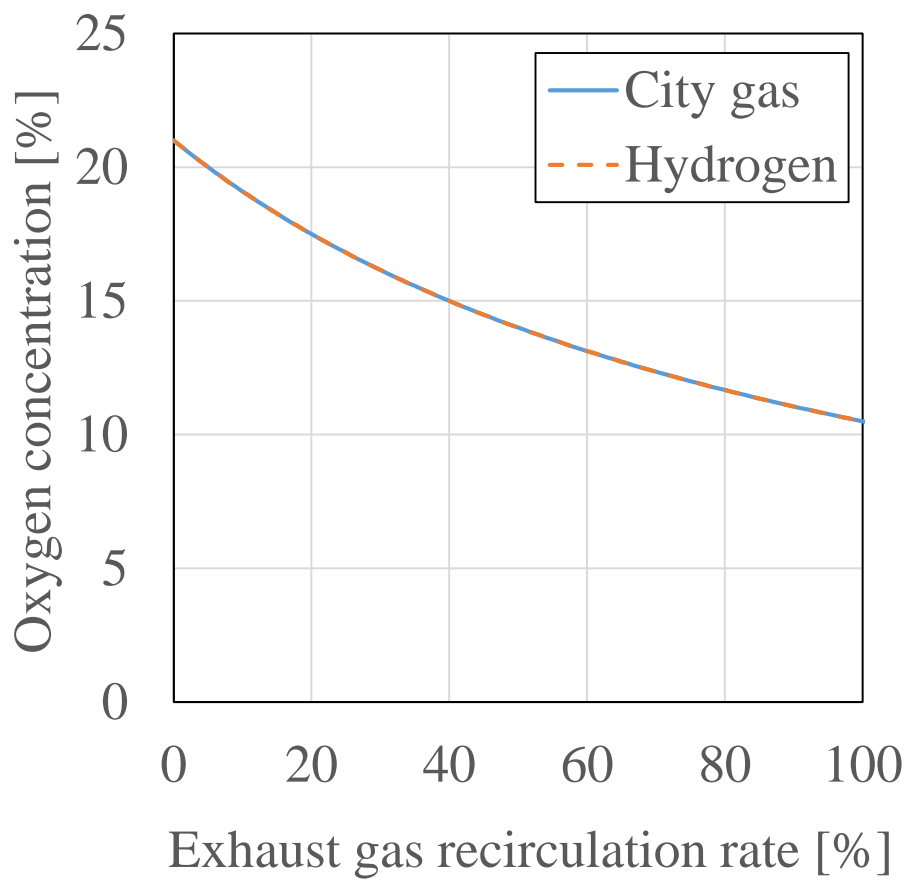


Fig 4.2 Relationship between EGR rate and oxygen concentration in combustion air.

Excess air ratio $\lambda = 1.0$

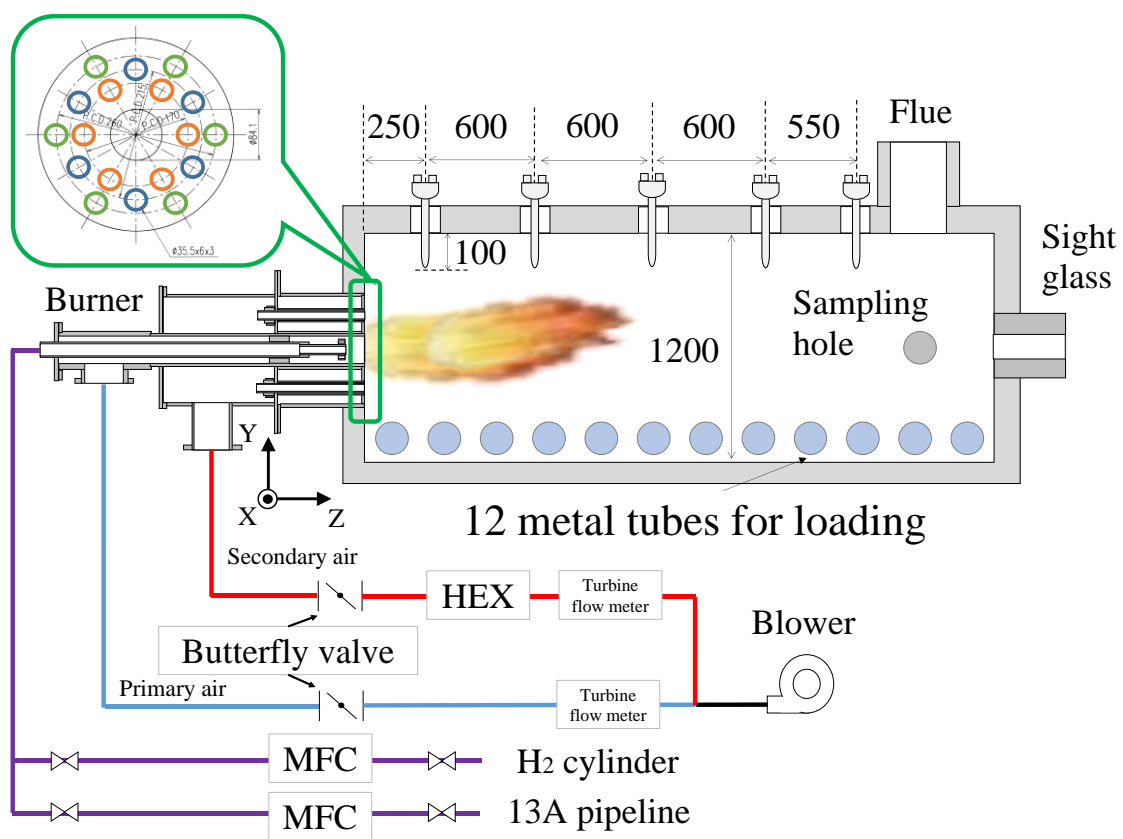


Fig 4.3 300 kW test furnace

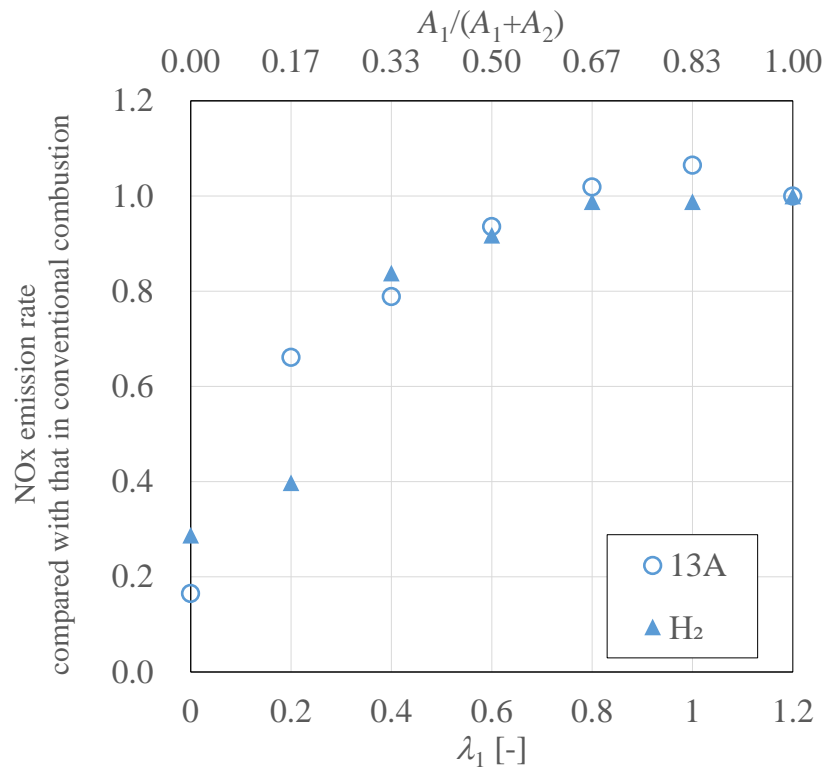
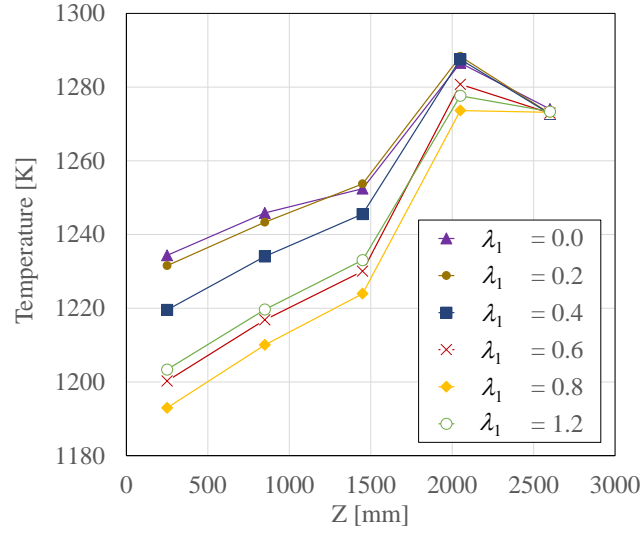
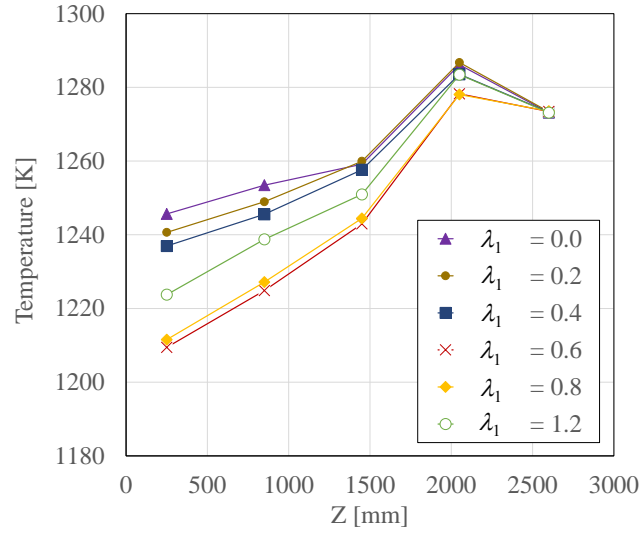


Fig 4.4 NOx emission rate for different λ_1 values at 1273 K.
Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $D_a = \phi 12.5$ mm, $D_f = \phi 27.0$ mm,
P.C.D. = 215 mm, $T_a = 293$ K.



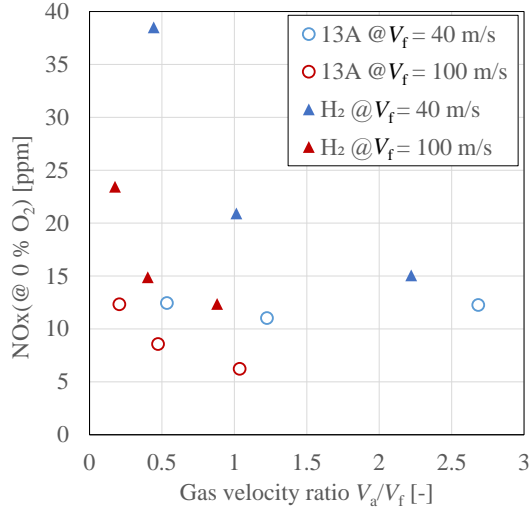
(a)



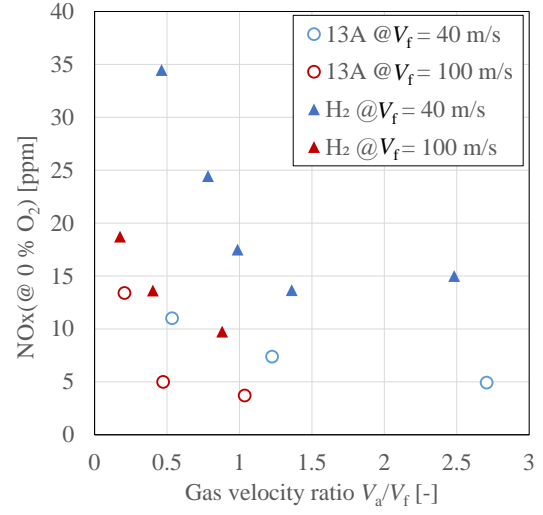
(b)

Fig 4.5 Temperature distribution during hydrogen combustion for different λ_1 values at 1273 K for (a) 13A combustion and (b) hydrogen combustion.

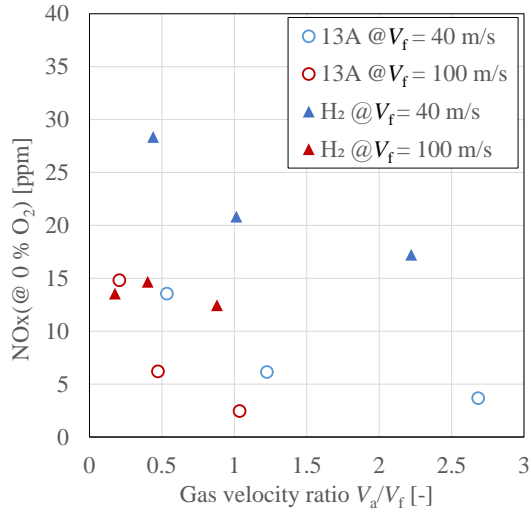
Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $D_a = \phi 12.5$ mm, $D_f = \phi 27.0$ mm, and P.C.D. = 215 mm



(a)

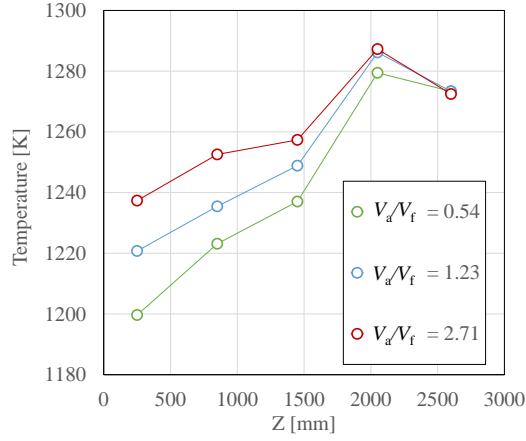


(b)

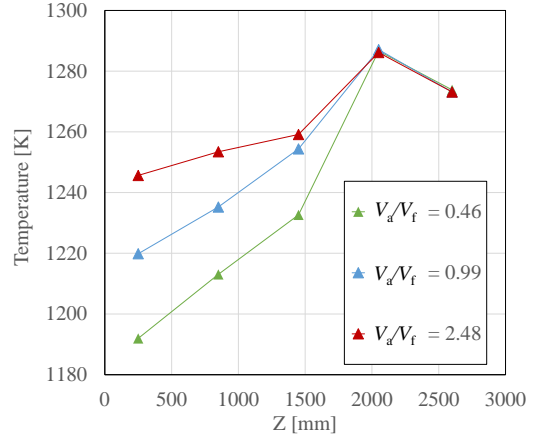


(c)

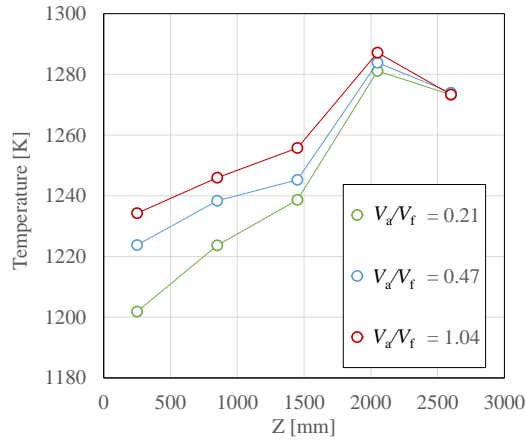
Fig 4.6 NOx for different V_a values at 1273 K. Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $\lambda_1 = 0$, $T_a = 293$ K. P.C.D. = (a) 170 mm, (b) 215 mm, and (c) 260 mm.



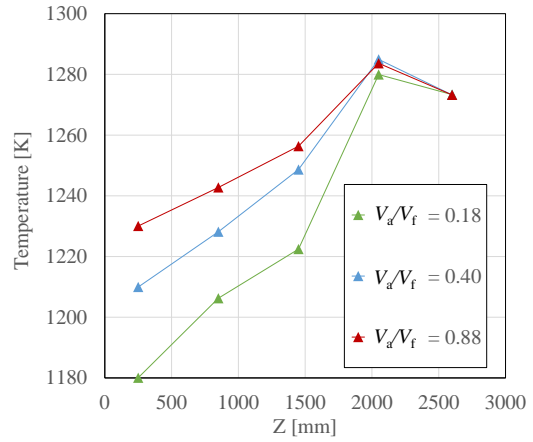
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 4.7 Temperature distribution for different V_a values at 1273 K:

(a) 13A combustion at $V_f = 40$ m/s, (b) hydrogen combustion at $V_f = 40$ m/s,
(c) 13A combustion at $V_f = 100$ m/s, and (d) hydrogen combustion at $V_f = 100$ m/s.

Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $\lambda_1 = 0$, $T_a = 293$ K, and P.C.D. = 215 mm.

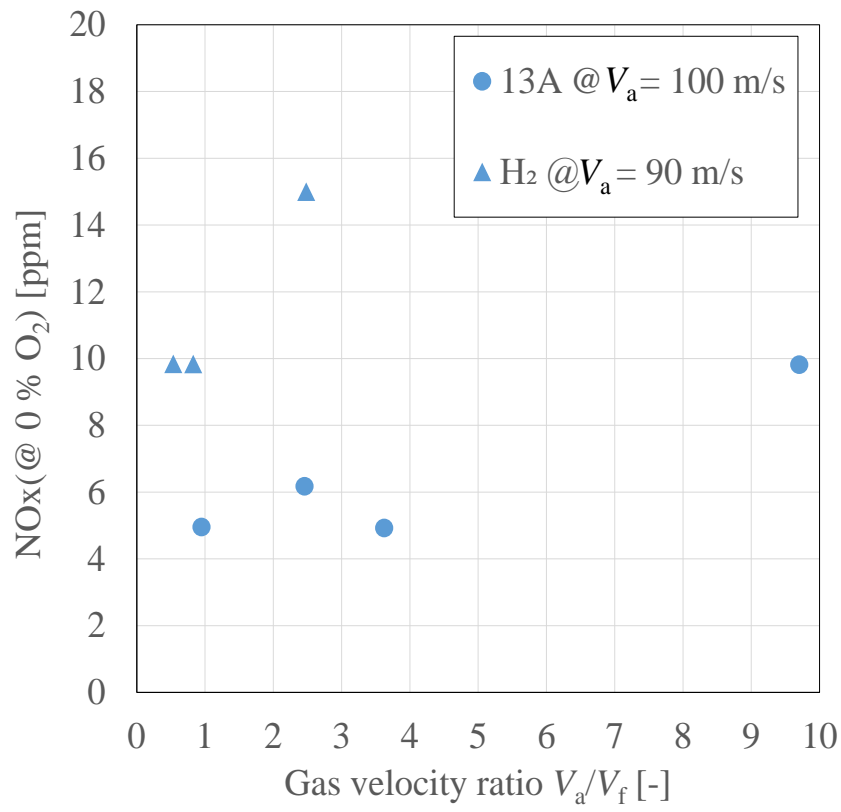
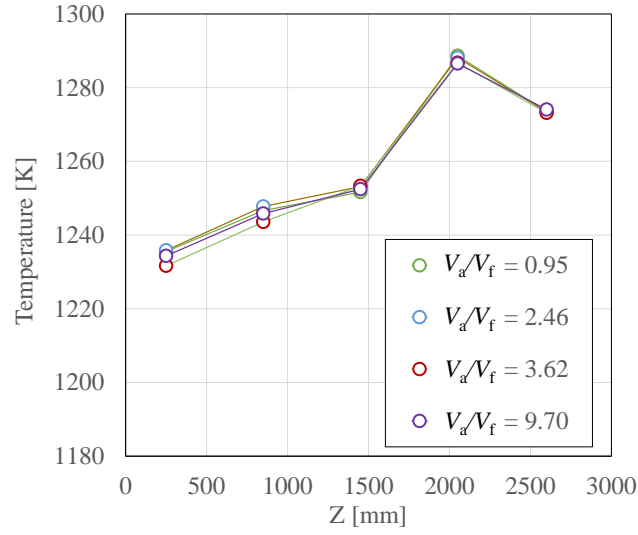


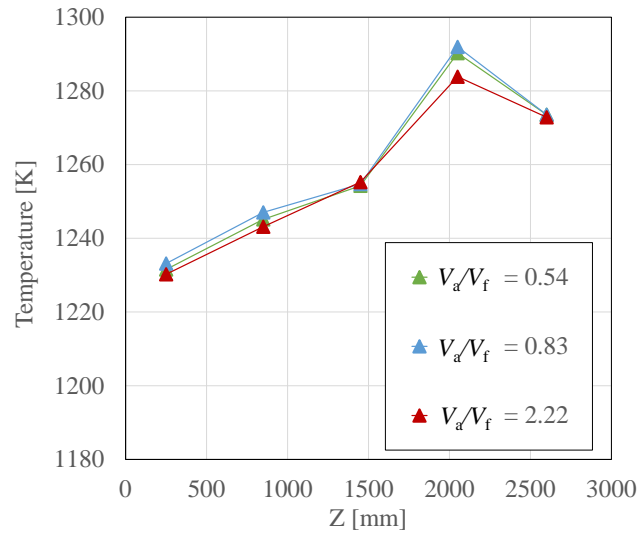
Fig 4.8 NOx emission for different V_f values at a constant V_a .

Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $\lambda_1 = 0$, $D_a = \phi 12.5$ mm,

P.C.D. = 215 mm, and $T_a = 293$ K.



(a)



(b)

Fig 4.9 Temperature distribution for different V_f values at 1273 K:

(a) 13A combustion at $V_a = 100$ m/s and (b) hydrogen combustion at $V_a = 90$ m/s.

Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $\lambda_1 = 0$, $D_a = \phi 12.5$ mm,

P.C.D. = 215 mm, and $T_a = 293$ K.

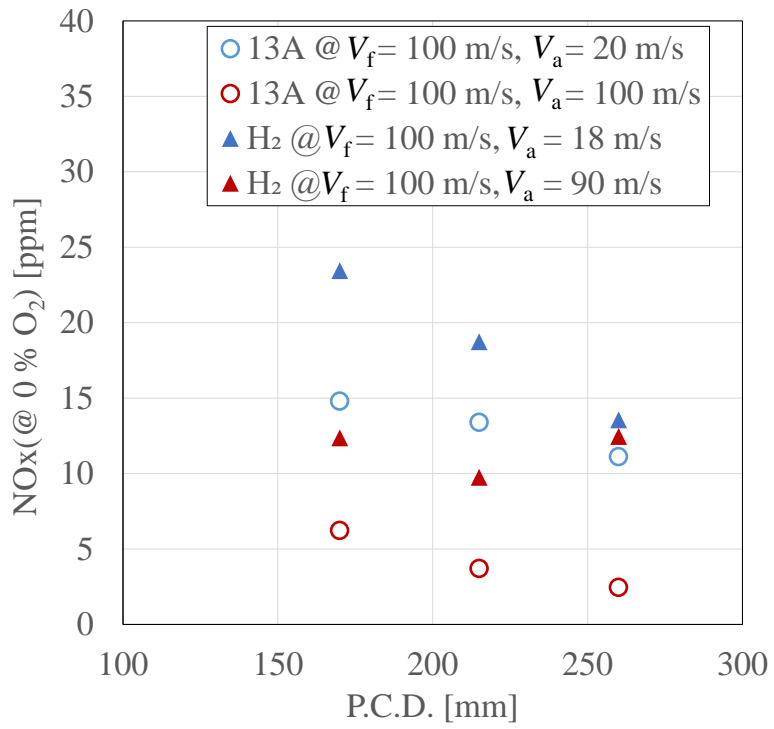


Fig 4.10 NOx emission for different P.C.D. at 1273 K.
Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, $\lambda_1 = 0$, and $T_a = 293$ K.

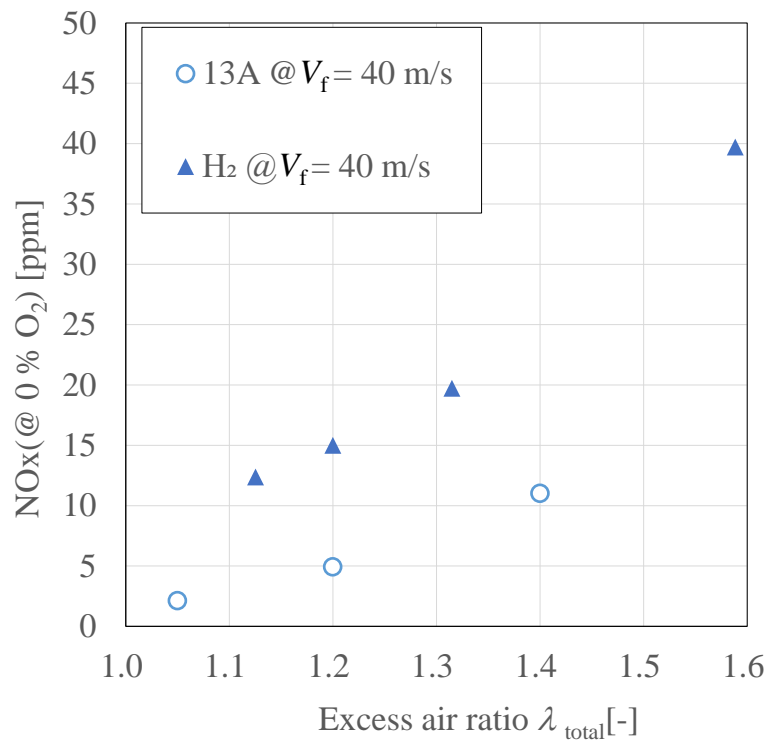


Fig 4.11 NOx emission for different λ_{total} values at 1273 K.
Input = 232 kW, $T_a = 293$ K, $V_f = 40$ m/s, and $D_a = \phi 12.5$ mm.

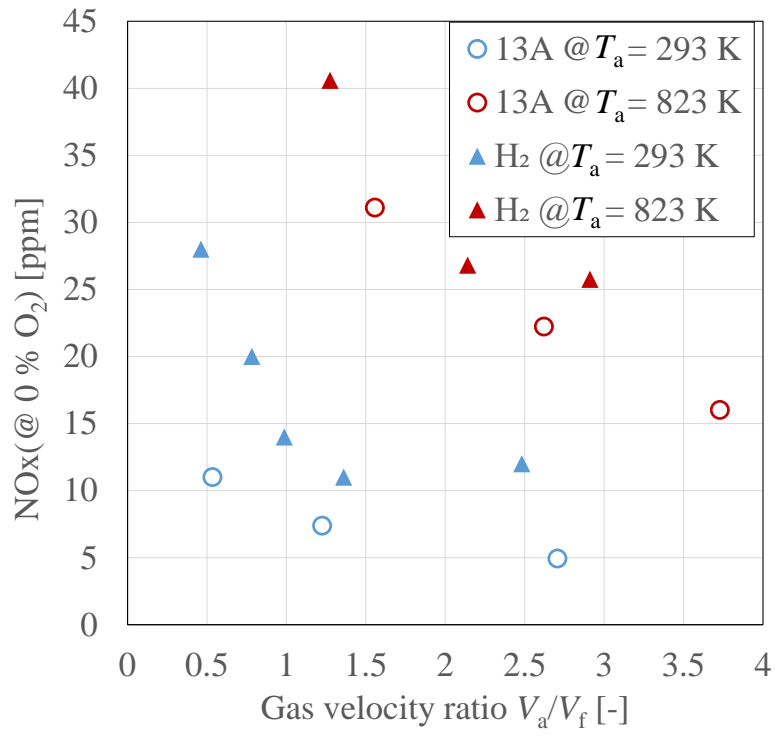


Fig 4.12 NOx emission for different V_a values at $T_a = 293$ K and 823 K.
Input = 232 kW, $\lambda_{\text{total}} = 1.2$, and $V_f = 40$ m/s.

Table 4.1 Experimental conditions

	City Gas 13A	Hydrogen
Fuel flow velocity		
V_f	103 m/s with ϕ 8.7 mm	150 m/s with ϕ 14.0 mm
and	40 m/s with ϕ 14.0 mm	102 m/s with ϕ 17.0 mm
Fuel nozzle diameter D_f	11 m/s with ϕ 27.0 mm	40 m/s ϕ 27.0 mm
Air flow velocity	140 m/s with ϕ 10.8 mm	124 m/s with ϕ 10.8 mm
at 293 K V_a	104 m/s with ϕ 12.5 mm	93 m/s with ϕ 12.5 mm
and	64 m/s with ϕ 16.0 mm	55 m/s with ϕ 16.0 mm
Air nozzle diameter D_a	49 m/s with ϕ 18.5 mm	40 m/s with ϕ 18.5 mm
	37 m/s with ϕ 21.5 mm	31 m/s with ϕ 21.5 mm
	22 m/s with ϕ 28.0 mm	19 m/s with ϕ 28.0 mm
Air nozzle pitch (P.C.D.)	170, 215, 260 mm	170, 215, 260 mm
Preheated air temperature T_a	293 K, 823 K	293 K, 823 K

Table 4.2 Effect of each factor on combustion characteristics

	City Gas 13A	Hydrogen
Fuel flow velocity V_f	The higher the V_f , the lower is NO_x emission; however, NO_x emission remains the same even if V_f is higher than $V_{f \min}$. $V_{f \min}$ is approximately 30 m/s with $T_a = 293$ K in this study.	The higher the V_f , the lower is NO_x emission; however, NO_x emission remains the same even if V_f is higher than $V_{f \min}$. $V_{f \min}$ should be set at least three times higher than that of city gas ($V_{f \min}$ is approximately 100 m/s in this study.).
Air flow velocity V_a	The higher the V_a , the lower is NO_x emission; however, NO_x emission remains the same even if V_a is higher than $V_{a \min}$. NO_x emission is minimized when V_a/V_f is larger than 1.0 for V_f larger than $V_{f \min}$ with $T_a = 293$ K.	The higher the V_a , the lower is NO_x emission; however, NO_x emission remains the same even if V_a is higher than $V_{a \min}$. NO_x emission is minimized when V_a/V_f is larger than 1.0 for V_f larger than $V_{f \min}$ with $T_a = 293$ K.
Air nozzle pitch (P.C.D.)	The larger the P.C.D., the lower is NO_x emission; however, the lower is the combustibility.	Under appropriate V_f and V_a conditions, P.C.D. has little effect on NO_x emission in the range of 170–260 mm.
Preheated air temperature T_a	The higher the T_a , the higher is the overall NO_x emission and the larger is $V_{a \min}$.	The higher the T_a , the higher is the overall NO_x emission and the larger is $V_{a \min}$.

第 5 章

結 言

世界的な脱炭素化の潮流の中で、国内の CO₂ 排出量の 6.2 % を占める工業炉の燃料利用における脱炭素技術は、極めて重要な研究課題である。その中でも炭化水素燃料に替わる脱炭素燃料としての可能性を秘めている水素およびアンモニアを燃料として活用するための研究、開発が積極的に進められている。

水素は、政府が 2020 年 1 月に策定した革新的環境イノベーション戦略において、世界のカーボンニュートラルを可能とする革新的技術を 2050 年までに確立するための重点領域のひとつとして位置づけられており、発電、運輸、産業分野での燃料利用に期待が高まっている。水素は様々な一次エネルギーから製造可能である一方で、エネルギー密度が低いために、貯蔵や輸送に課題がある。さらに燃料として利用する際には、炭化水素燃料と比較して断熱火炎温度が高いことによる Thermal-NO_x の生成も課題となっている。

一方、アンモニアは、世界中で大量に製造されている化学品であるが、重量当たりの水素含有率が高く、常圧下で -33 °C、または常温で 8.5 気圧と比較的に液化することができ、LPG の輸送・貯蔵技術およびインフラが活用できることから、水素のエネルギーキャリアとして期待されている。またアンモニアを直接燃料として利用する技術へも期待が高まっており、発電分野だけでなく、工業炉での燃料利用を視野に入れた研究、開発が盛んである。一方で燃料として利用する場合には、燃焼速度が低く、燃焼範囲が狭いことから失火や未燃アンモニアの発生が課題となっている。また燃焼時に発生する Fuel-NO_x も解決すべき課題である。

産業用のバーナにおける NO_x 低減方法の一つとして、燃料と燃焼空気を離隔した距離から炉内に並列独立噴流として直接投入し、炉内で混合および燃焼させる技術がある。これは一般的に燃焼空気の全部または大部分を並列独立噴流として供給し、燃料と燃焼空気を緩慢に燃焼させるフレームレス燃焼または MILD 燃焼と呼ばれる燃焼状態を作り出すことで Thermal-NO_x を低減する技術である。しかしながら燃焼空気をバーナ近傍から供給する一次空気と並列独立噴流として供給する二次空気に分配することで、二段燃焼を実現することもでき、同一の構造で燃焼空気の供給方法を変更することで多様な燃焼状態を実現することができる。また既存のバーナに対して並列独立噴流用のエアノズルを追加改造することで低 NO_x 水素燃焼およびアンモニ

ア燃焼が実現できれば、その空気の供給割合を調整するだけで炭化水素燃料、水素、アンモニアを簡単に切り替えて燃焼させることができるハイブリッドバーナが実現でき、既存設備の改造コストの低減や、ハンドリングの向上など、大きなメリットが生まれる。

以上の点を踏まえて、本研究では、既存の炭化水素燃料用のバーナとして、市場に導入されているバーナの中で最も汎用性の高い構造の一つであるプレート保炎型のバーナに対し、並列独立噴流として燃焼空気を供給できる二次空気ノズルを追設し、燃焼空気の一部または全部を並列独立噴流として供給したときの水素燃焼およびアンモニア燃焼の燃焼特性および、二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響について実験的に評価した。その結果、水素、アンモニアどちらの場合でも、適切な二次空気ノズルの設計パラメータのもとで燃焼させることで、日本における大気汚染防止法の環境規制値の上限値を下回る低 NO_x 燃焼が可能であることを確認し、炭化水素燃料、水素、アンモニアのハイブリッドバーナの実現可能性を示した。以下に本研究で得られた結論をまとめる。

第1章

日本政府が掲げる脱炭素化に向けた取り組みについて示した後に、脱炭素燃料として期待が高まっている水素、アンモニアそれぞれの燃料としての性質や課題について示した。そして本研究の着眼点である並列独立噴流燃焼法に関する先行研究を示した後に、本研究の位置づけを明確化した。

第2章

並列独立噴流を利用した二段燃焼によるアンモニア燃焼の燃焼特性および二次空気ノズルの設計パラメータが与える影響について実験的に評価した。都市ガス 13A とアンモニアの混合ガスを用いて、種々のノズル条件で混合ガスを燃焼させたときの排ガス NO_x 濃度測定や炉内温度分布測定を実施し、二次空気ノズル設計パラメータが与える影響について体系的に整理した。また炉内温度分布の変化から、炉内の燃焼状態を推察し、 NO 生成/脱硝メカニズムについて考察した。本章で得られた知見は下記の通りである。

1. 炭化水素燃料用のプレート保炎バーナに、同一壁面からの並列独立噴流による二段燃焼を適用することで NO_x は大きく低減されることが確認できた。
2. 一段燃焼時は、真発熱量基準のアンモニア混焼率 $E_{\text{NH}_3} = 20\text{--}30\%$ で NO_x は大きなピークを取り、その後 E_{NH_3} の上昇に従い、緩やかに低下したが、二

段燃焼の場合、大きなピークは見られず、 $E_{\text{NH}_3} = 20\text{--}80\%$ でほぼ横ばいであった。

3. アンモニア専焼において NO_x は一段燃焼時と比較して 85 % 削減され、日本の大気汚染防止法に定められる環境基準値を下回った。このときの NO 変換率 CR は 0.07 % であった。
4. 二次空気ノズル条件に依らず、一次燃焼空気比 $\lambda_1 = 0.6$ すなわち、一次空気流量と二次空気流量の比が 1:1 のときに最も NO_x が低減された。
5. 二次空気ノズル口径 D_2 を過度に縮小すると、二次空気が形成する再循環流によって、バーナ近傍での燃料と空気の混合を促進し、 NO_x は上昇する。一方で、過度に拡大すると、燃料と二次空気の混合が過剰に緩慢になり、二次燃焼での NO 生成量が増加する場合がある。 NO_x を極小化する D_2 は E_{NH_3} の値によって異なることがわかった。
6. バーナと二次空気ノズルの距離 L を過度に縮小すると、バーナ近傍での燃料と空気の混合が促進され、その燃焼特性は一段燃焼に近づき、 NO_x は上昇する。一方で、過度に拡大すると、燃料と二次空気の混合が過度に緩慢になり、二次燃焼での NO 生成量が増加する場合がある。 NO_x を極小化する L は E_{NH_3} の値によって異なることがわかった。
7. 炉内の雰囲気温度分布と NO_x の関係から炉内の燃焼状態を推定し、燃料過濃な一次燃焼と、そこで生成した中間生成物による二次燃焼をバーナからの軸方向距離 300–500 mm 程度（炉長に対し 25–50 %）までの範囲で完結させることで、大きな NO_x 低減効果が得られることを示した。

第3章

従来燃焼バーナを用いた水素燃焼の燃焼特性および排ガス再循環の有効性と排ガス再循環率（EGR 率）が与える影響を評価するため、再循環流による保炎機構を利用した従来燃焼バーナの燃焼特性について理解を深めた。具体的には再循環流保炎型の従来燃焼バーナにおける都市ガス-水素混焼および水素専焼の燃焼特性および燃焼空気ノズルパラメータが与える影響について実験的に評価し、反応解析ソフトウェアを用いた断熱火炎温度と NO_x の関係から EGR 率を推測した。本章で得られた知見は下記の通りである。

1. 都市ガス向けの標準仕様のノズル条件で水素を燃焼させた場合、火炎温度の上昇により排ガス NO_x 濃度が 13A 燃焼時の約 2 倍に増加した。
2. エアノズル径 D_a を小さくし、燃焼空気流速 V_a を 1.4 倍にすると、エアノズル近傍へ吸引される燃料ガスの量が増加し、局所的な燃焼空気比が量論空気比に近づくことで、火炎温度が上昇し、排ガス NO_x 濃度が増加した。

3. D_a を小さくし、 V_a を 2 倍にした場合、LHV 基準の水素混焼率 E_{H_2} が低い条件では 2. と同様に排ガス NO_x 濃度が増加するが、 E_{H_2} が高い条件では排ガス再循環率(EGR 率)の上昇により NO_x が低減する。
4. D_a 一定条件で空気ノズル数を半分にし、 V_a を 2 倍にした場合、すべての混焼率で排ガス NO_x 濃度が低下し、水素専焼 ($E_{H_2}=100\%$) 時では 50 % の低減に成功した。このときの排ガス NO_x 濃度は、標準の都市ガス仕様における 13A 専焼 ($E_{H_2}=0\%$) 時の排ガス NO_x 濃度とほぼ等しくなった。
5. エアノズルの本数の減少に従って、エアノズル間の距離が増加したために、EGR 率が上昇したことで大きな NO_x 低減効果が得られたと考えられる。またそのために、13A 燃焼の低温時に振動燃焼および失火が発生したが、水素燃焼では異常燃焼を起こすことなく安定した燃焼を継続することができた。
6. 反応解析ソフトウェアによる平衡計算を用いて算出した断熱火炎温度と NO_x の関係から、 D_a を縮小して V_a を 2 倍にした場合、およびエアノズル本数を半分にして V_a を 2 倍にした場合の EGR 率はそれぞれ、5 %、10 % と推測された。
7. 水素燃焼において生成する NO_x は Thermal- NO_x であるため、自己排ガス再循環によって火炎温度を低下させることが水素燃焼においても NO_x 低減に有効であることが確認された。

第4章

並列独立噴流によるフレイムレス燃焼による水素燃焼の燃焼特性について実験的に評価した。種々の二次空気ノズル条件において都市ガス 13A と水素それぞれの排ガス NO_x 測定および炉内温度分布測定を行い、比較した。加えて既存の炭化水素燃料用バーナだけでなく、燃料ノズル口径を変化させたときの影響についても実験的に評価し、ノズル設計パラメータが与える影響について体系的に整理した。本章で得られた知見は下記の通りである。

1. 都市ガス 13A の場合、フレイムレス燃焼を安定させるためには、一次空気を投入するか、燃焼空気を予熱する必要があるが、水素の場合は常温においても、空気予熱なしで安定したフレイムレス燃焼が可能である。これは水素の持つ高い燃焼速度や広い可燃範囲によるものと思われる。
2. 燃料ガス流速 V_f 、燃焼空気流速 V_a が高いほど NO_x は低減される。しかし、 V_f 、 V_a がある値よりも高くなると、 NO_x 量はほとんど変化しなくなり、そのときの V_f 、 V_a の最小値は燃料の種類や予熱空気温度によって異なる。

3. 水素燃焼の場合、フレイムレス燃焼の低 NO_x 効果を最大化するためには、 V_f を都市ガス燃焼の 3 倍以上に設定する必要がある。これは水素の高い燃焼速度により、ノズル近傍で急速に燃焼が開始することが原因と考えられる。
4. V_a は V_f の 1.0 倍以上が望ましいが、燃焼用空気を予熱する場合は、さらに高い V_a が望ましい。また、 V_a が高くなると炉内温度分布が均一化されることから、 V_a はできるだけ高くすることが望ましい。
5. 都市ガス燃焼では二次空気ノズルの P.C.D. を増大させることが低 NO_x 化に有効であるが、水素燃焼の場合は V_f , V_a が十分に高ければ有意な差は確認できない。これは水素の場合、P.C.D. をある範囲で増大させても、空気が十分に希釈される前に燃焼が開始されるためと思われる。
6. 水素フレイムレス燃焼では、適切なノズル設計条件下で、従来燃焼に対して 80 % 以上の NO_x 低減が確認された。
7. 既存のプレート保炎型拡散燃焼にフレイムレス燃焼を適用する場合は、燃料流速が低いため、 NO_x 低減効果は小さくなるが、それでも 70 % 以上の NO_x 低減効果を得ることができる。

以上より、同じプレート保炎型のバーナに並列独立噴流による空気供給を行うことで、低 NO_x アンモニア燃焼および低 NO_x 水素燃焼の両者とも実現可能であることが確認された。

最後に本研究を通して得られた知見から図 5.1(a)–(c)に同一の構造で炭化水素燃料、アンモニア、水素を燃焼させることが可能なハイブリッドバーナの構造と、各燃料使用時における燃焼空気の投入方法を示す。

都市ガスをはじめとした炭化水素燃料を利用する際には、一次燃焼空気比 $\lambda_1 = 1.2$ 、すなわち燃焼空気を全量一次空気として供給することで、既存のバーナを流用した従来燃焼による安定した燃焼を実現することが可能である。

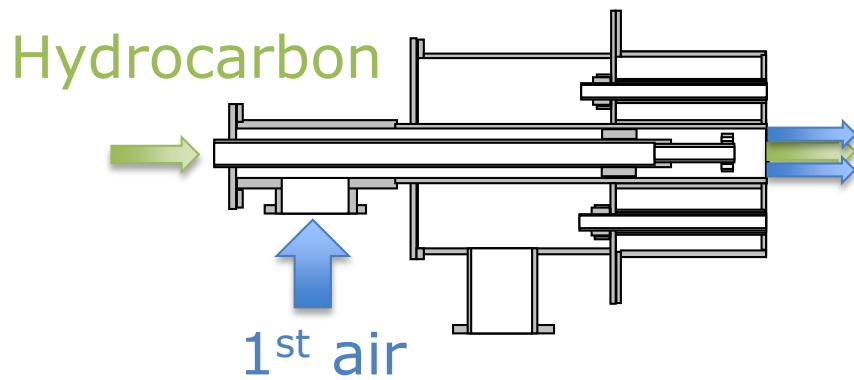
アンモニアを燃料として利用する際には、 $\lambda_1 = 0.6$ 、すなわちバーナノズル内部で供給される一次空気と並列独立噴流による二次空気の比率を 1:1 とした二段燃焼によって大きく NO_x が低減できることが確認された。これは二段燃焼によって燃料過濃領域を形成することで一次燃焼領域での Fuel NO の生成を抑制させ、また未燃アンモニアや中間生成物によって炉内で還元反応を促進させることが低 NO_x 化に有効なためであると考えられる。

一方で水素を燃料として利用する際には、 $\lambda_1 = 0.0$ 、すなわち燃焼空気の全量を並列独立噴流による二次空気として供給することによるフレイムレス燃焼によって大きく NO_x が低減できることを確認した。これは火炎温度の高い水素燃

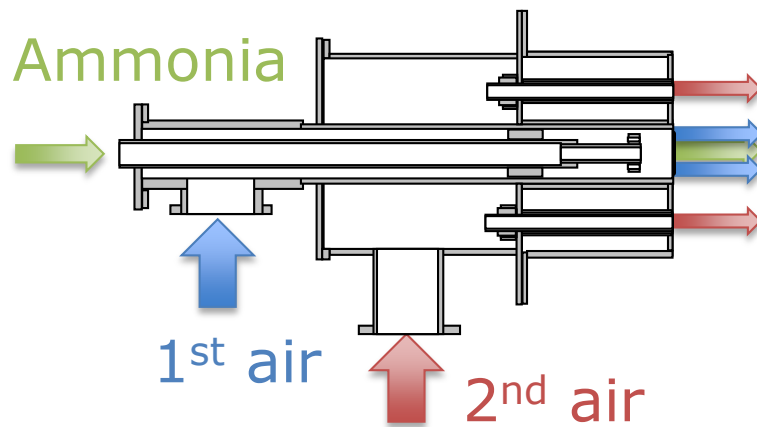
焼においても、排ガス再循環および燃料と燃焼空気の緩慢な混合によって火炎のピーク温度を低下させることが低 NO_x 化に有効なためである。

以上の結果から炭化水素-アンモニア-水素のハイブリッドバーナとして運用する際の燃焼形態の差について体系的に整理することができた。またこのときの二次空気ノズルの設計パラメータが燃焼特性に与える影響は各章で示したとおりであり、混焼率に応じた設計指針に関する知見を得ることができた。

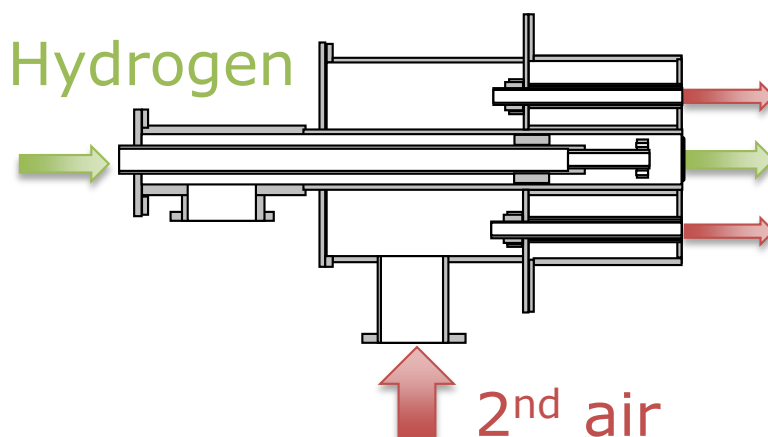
以上、本研究により得られた知見から、既存の燃焼設備で脱炭素燃料を燃焼させる際には、並列独立噴流ノズルを追加改造することで、炭化水素燃料、アンモニア、水素の全てで大気汚染防止法の規制値をクリアするハイブリッドバーナを実現できる可能性を示した。また、それぞれに適正な燃焼空気の供給条件およびノズル設計パラメータが燃焼特性に与える影響について体系的に整理することが出来た。これらの知見は脱炭素燃料の工業炉利用の普及拡大に向けて非常に有益なものとなると考える。



(a) Conventional combustion mode. $\lambda_1 = 1.2$ with hydrocarbon



(b) Two stage combustion mode. $\lambda_1 = 0.6$ with ammonia



(c) Flameless combustion mode. $\lambda_1 = 0.0$ with hydrogen.

Fig 5.1 Combustion air input method for each fuel

研究実績

原著学術論文

第一著者

- [1] **Kikuchi, K.**, Murai, R., Hori, T. and Akamatsu, F., Fundamental Study on Ammonia Low-NO_x Combustion Using Two-Stage Combustion by Parallel Air Jets. *Processes*. 2022; 10(1):23. <https://doi.org/10.3390/pr10010023>. (第 2 章)
- [2] **Kikuchi, K.**, Hori, T. and Akamatsu, F., Fundamental Study on Hydrogen Low-NO_x Combustion Using Exhaust Gas Self-Recirculation. *Processes*. 2022; 10(1):130. <https://doi.org/10.3390/pr10010130>. (第 3 章)
- [3] **Kikuchi, K.**, Motegi, T., Hori, T. and Akamatsu, F., Influence of Nozzle Design Parameters on Exhaust Gas Characteristics in Practical-Scale Flameless Hydrogen Combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022; 47(49):21287–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.230>(第 4 章)

国際会議

第一著者

- [1] **Kikuchi, K.**, Fujimine, T. and Sada, H., The high efficiency air separation technology "HIGH TEMPERATURE PRESSURE SWING ADSORPTION" for oxy-fuel combustion, *International Gas Union Research Conference* (2014-9-17)
- [2] **Kikuchi, K.**, Murai, R. and Akamatsu, F., Low-NO_x Combustion Method of Ammonia for Hydrocarbon Gas Burner, *The Second Asian Conference on Thermal Sciences* (2021-10-4)

国内口頭発表

第一著者

- [1] **菊池賢太**, 北川彰紀, 中西賢, 陳友晴, 日下英史, 楠田啓, 馬渕守. 混合ガスハイドロートの挙動に関する基礎研究, 資源・素材関係学協会合同秋季大会 (2011-9-29)
- [2] **菊池賢太**, 澁谷誠幸, 陳友晴, 日下英史, 楠田 啓, 馬渕 守, CH₄-H₂S 混合系ハイドレート界面における置換現象に関する MD シミュレーション, 資源・素材関係学協会合同秋季大会(2012-9-12)
- [3] **菊池賢太**, 村井隆一, 堀司, 赤松史光, 炭化水素燃料バーナによる低 NO_x アンモニア燃焼法, 熱工学コンファレンス (2021-10-9)

[4] 菊池賢太, 山崎将英, 茂木徹, 赤松史光, 炭化水素用バーナを使用した低 NO_x 水素燃焼法, 第 59 回 燃焼シンポジウム(2021-11-23)

共筆者

[1] 坪田知大, 菊池賢太, 矢川憲利, 松浪智広, 奥村幸彦, NH₃/H₂/N₂ 予混合火炎の燃焼特性, 第 60 回燃焼シンポジウム(2022-11-23)

産業財産権

- [1] 東京ガス株式会社. 小泉健司, 矢川憲利, 菊池賢太, 秋元直人. ラジアントチューブバーナ. 特許 6594749, 2019-10-4
- [2] 東京ガス株式会社, 日鉄ケミカル&マテリアル. 豊田浩亘, 矢川憲利, 茂木徹, 菊池賢太, 渡辺隼人. 表面燃焼バーナ. 特開 2020-63868, 2020-4-23
- [3] 東京ガス株式会社. 茂木徹, 菊池賢太, 矢川憲利, 本澤尚史. 燃焼設備の診断情報の提供方法. 特開 2020-112332, 2020-7-27
- [4] 東京ガス株式会社. 田原禎之, 菊池賢太, 矢川憲利, 渡辺隼人, 茂木徹, 燃焼関連情報提供制御装置, 燃焼関連情報提供制御プログラム. 特開 2020-119443, 2020-8-6
- [5] 東京ガス株式会社. 田原禎之, 菊池賢太, 矢川憲利, 渡辺隼人, 茂木徹, 燃焼制御装置, 燃焼制御プログラム. 特開 2020-143831, 2020-9-10.
- [6] 東京ガス株式会社. 菊池賢太, 茂木徹, 矢川憲利. 燃焼情報の提供方法, 燃焼情報提供装置, およびプログラム. 特開 2020-176780, 2020-10-29
- [7] 東京ガス株式会社. 渡辺隼人, 鎌田裕也, 田原禎之, 菊池賢太, 野田博和, 茂木徹. 燃焼システムおよび測定装置. 特開 2020-204436, 2020-12-24.
- [8] 東京ガス株式会社. 渡辺隼人, 鎌田裕也, 田原禎之, 菊池賢太, 野田博和, 茂木徹. 燃焼システム, 端末装置およびプログラム, 特開 2020-204437, 2020-12-24
- [9] 東京ガス株式会社. 渡辺隼人, 鎌田裕也, 田原禎之, 菊池賢太, 野田博和, 茂木徹. 燃焼システムおよび測定装置. 特開 2020-204438, 2020-12-24.
- [10] 東京ガス株式会社. 野田博和, 菊池賢太, 茂木徹, 池田朋史. 燃焼システム, 測定装置および燃焼排ガスの採取部材. 特開 2021-32780, 2021-3-1.
- [11] 東京ガス株式会社. 加藤拓磨, 菊池賢太, 茂木徹, 松浪智広, 矢川憲利, 荒川聖長. 燃焼制御方法, 制御装置, およびプログラム. 特開 2021-139552, 2021-9-16.
- [12] 東京ガス株式会社. 加藤拓磨, 菊池賢太, 茂木徹, 松浪智広, 矢川憲利, 荒川聖長. 燃焼制御方法, 制御装置, およびプログラム. 特開 2021-139553, 2021-9-16.
- [13] 東京ガス株式会社. 菊池賢太, 茂木徹, 松浪智広, 国立大学法人大阪大学. 村井隆一, 樋野翔馬, 秋山勝紀, 赤松史光. 東邦ガス株式会社. 佐藤孝人. バーナ. 特開 2022-130326, 2022-09-06 (第2章)
- [14] 東京ガス株式会社. 菊池賢太, 松浪智広, 茂木徹, 豊田浩亘, 国立大学法人大阪大学. 村井隆一, 秋山勝紀, 樋野翔馬, 赤松史光. 東邦ガス株式会社. 佐藤孝人. バーナ. 特開 2022-154831, 2022-10-13 (第2章)

謝 辞

本研究は、大阪大学 大学院 工学研究科 機械工学専攻 燃焼工学講座において行われたものであります。

本講座で研究を行う機会をいただき、終始的確なご指導を賜りました本講座教授 赤松史光 先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、ご多用のところお時間をいただき、ご校閲とご指導を賜りました本講座講師 堀司 先生、本講座助教 澤田晋也 先生、特任研究員 村井隆一 先生に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、研究方針や実験計画に関するアドバイスを賜りました東京ガス株式会社 茂木徹 氏にはこの場を借りて、厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、共同研究者としてご指導、ご助言を賜りました、東邦ガス株式会社 佐藤孝人 氏、寺西勇太 氏に心からの謝意を表します。

本研究を行うにあたり、実験装置の製作をいただきましたタカミツ工業株式会社 袴田定祐 氏、渡辺直之 氏に、感謝の意を表します。

さらに、事務手続き等、研究活動に対するサポートをしていただきました本講座秘書 山田 恵美 氏に、感謝の意を示します。

本講座で学んだことを糧に、今後も精進いたします。

菊池賢太