

回転管状火炎における水素添加による希薄燃焼の改善*

(燃焼ガス温度および燃焼ガス組成)

酒井 幸夫*¹, 太田 宏史*²石塚 悟*³, 石原 敦*¹

An Improvement of Lean Combustion Characteristics with Hydrogen

Addition in a Rotating Tubular Flame

(Burned Gas Temperature and Burned Gas Composition)

Yukio SAKAI*⁴, Hirofumi OTA,
Satoru ISHIZUKA and Atsushi ISHIHARA*⁴ Department of Mechanical Engineering, Saitama Institute of Technology,
1690 Fusaiji, Okabe-gun, Saitama, 369-0293 Japan

A rotating tubular flame has received considerable attention in combustion research because it experiences flame curvature and flame stretch simultaneously. It is also interesting to note that the rotating tubular flame is very stable, and hence, addition of small amount of hydrogen enables lean combustion of heavy hydrocarbon fuels with this flame. In our previous report, it has been found that hydrogen addition of 3% by volume enables lean combustion up to the effective equivalence ratio of 0.1 for methane, and up to the ratio of 0.2 for propane flame. In this experiment, probing of the burned gas temperature and the burned gas composition were made. The results show that in the cases when hydrogen is added by 1, 2, and 3% by volume to methane/air mixture, and by 3% by volume to propane/air mixture, the burned gas temperature exceeds the temperature obtained by chemical equilibrium calculation (CEC) in some low fuel concentration ranges. In these ranges, the oxygen concentration in the burned gas becomes lower than that of CEC, while the water concentration exceeds that of CEC. These facts substantiate the validity of the previously postulated mechanism for extension of lean combustion that due to the effects of flame curvature and flame stretch, hydrogen preferentially diffuses across stream tube from the upstream, unburned gas side into the reaction zone, resulting in an increase of gas temperature and also of water concentration; then lean combustion is achieved.

Key Words: Lean Combustion, Hydrogen Addition, Burned Gas Temperature, Burned Gas Composition, Rotating Tubular Flame

1. ま え が き

回転管状火炎は火炎面曲率と火炎伸長の影響を同時に受ける火炎であり、燃焼学的に興味をもたれ、数多くの理論的および実験的研究が行われてきた⁽¹⁾。さらにこの回転管状火炎は温度分布の対称性から熱的に断熱状態に近く、また、外部は密度の大きな未燃ガス、内部は密度の小さな既燃ガスのため、空気力学的に流れの回転運動に対し非常に安定で、容易に希薄・過濃限界付近の混合気まで安定に燃焼できるという特徴をもつ。しかし、プロパンの希薄混合気ではルイス数が1より大きいため、よどみ面から離れたところで、しかも、わずかな伸長で消炎してしまい、希薄燃焼特性が劣っていることが問題である。

そこで著者らは、前報⁽²⁾で、ルイス数が1より小さな水素を添加して希薄プロパン混合気の燃焼を改善できないか試みた。その結果、ルイス数が1より小さなメタンに水素を混合させた場合は、すでに明らかにされているように⁽³⁾ 消炎限界はほぼ直線的にメタンの希薄限界から水素の希薄限界まで推移し、つまり、ルシャトリエの混合則のような簡単な関係となるのに対し、プロパンと水素の混合気では、ルイス数の影響で消炎限界が非線形的に推移すること、水素添加濃度3%では、メタン火炎では有効当量比⁽⁴⁾ 0.1まで⁽²⁾⁽³⁾、またプロパン火炎では有効当量比0.2まで⁽²⁾ 安定に燃焼させることができること、さらにこの添加水素濃度3%では、燃料濃度を下げるにつれ(したがって火炎直径が小さくなるにつれ)、ある燃料濃度以下では、燃焼ガス温度の測定値が化学平衡計算結果よりかなり高くなることを確認した⁽²⁾。

今回は、この現象を詳しく把握するため、燃焼ガス温度のほかに燃焼ガス組成を調べることにした。なお、著者らはすでに、平面状伸長火炎の得られる対向

* 原稿受付 2003年11月4日。

¹ 正員, 埼玉工業大学機械工学科(〒369-0293 埼玉県大里郡岡部町普濟寺1690)。² 学生員, 埼玉工業大学大学院システム工学専攻。³ 正員, 広島大学工学部(〒739-8527 広島市鏡山1-4-1)。

E-mail: mecsakai@sit.ac.jp

流二重火炎について、本研究と同様の研究を行っている⁽⁵⁾。

2. 実験装置および実験方法

図1に、本研究で使用した回転管状火炎バーナの概略およびガス分析系統図を示す。

バーナはバーナ管およびスリット部ともに石英でできた総石英製のバーナを使用した。バーナ管の内部は19 mm、長さ120 mm、スリット幅は3 mm、長さ120 mmである。混合気をスリット部からバーナ管内に接線方向へ吹出すと、管内では回転した軸対称伸長流れ場が形成され、バーナ長手方向にほぼ様な円形断面をもった管状火炎が形成される。本実験でも前報⁽²⁾と同様に、スリット部から吹出す混合気流速をつねに3 m/s一定で行い、添加する水素濃度は、全混合気(水素・メタン・空気混合気またはプロパン・水素・空気混合気)の体積流量に対する水素流量の割合とし、この濃度を段階的に、1, 2, 3%と変えて実験を行った。

温度の測定には二酸化けい素で被覆した素線径0.1 mmのR熱電対(白金-白金13%ロジウム)を用いたが、測定値にはふく射による熱損失の補正は行わなかった。

一方、安定化学種濃度は、先端外径約0.3 mmの石英製マイクロプローブにより試料ガスを採集し、オリフィス部(オリフィス径は20~30 μm)で反応を凍結させ、サンプルループ内に収集し、これをガスクロマトグラフ(シーエルサイエンス、GC 323形)で分析することによって求めた。プローブ類は火炎の安定性を確認しながら、バーナ長の1/4~1/2の位置の、燃焼ガス中心に設置した。

燃焼ガス組成の分析にあたっては、分析用カラムとしてモレキュラシーブ(13 X, 5 A)、活性炭、ポラパック N を使用し、またキャリアガスにはヘリウムおよびアルゴンを使用し、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、

二酸化炭素、水および炭化水素の分析を行った。今回の測定では試料ガスの採集を、市販の六方コックを備えたガスサンブラを用いて行った。

ガスサンブラの検量管(サンプルループ)には、水以外の成分の収集には5 mLの検量管を用い、水は1 mLの検量管を用いて試料ガスの収集を行った。試料ガスの検量管への収集にあたっては、真空状態から50 mmHgまで吸入を行った。したがってサンプルサイズは水以外の成分は0.33 mL \cdot atm、水は0.066 mL \cdot atmであった。なお通常の場合、サンプルサイズは0.5~5 mL \cdot atmであることが多い。水の分析ではカラムにポラパック N を用い、キャリアガスとしてヘリウムを使用し、検定ガスには窒素を使用した。したがって相対モル感度⁽⁶⁾を利用して実際の水の濃度を求めることになるが、水の相対モル感度を窒素の1/2とすると⁽⁶⁾水の濃度の実測値が大きくなりすぎるので、ここでは水に対する化学平衡計算の結果や熱伝導率の値⁽⁷⁾を考慮して、水の相対モル感度を窒素の1/1.4として測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 燃焼ガス中心軸上の温度の変化 図2はメタン火炎のまた図3はプロパン火炎の燃料濃度に対する燃焼ガス中心軸上の温度の変化を示す。パラメータは添加水素濃度とした。図2, 3には化学平衡計算結果⁽⁸⁾も合わせて示した。なお、燃焼ガス中心軸上の温度はほとんどの場合断面最高温度と一致した。本来計算値には記号(●▲などの)を付さないことになっているが、ここでは測定結果に対応させた記号を塗りつぶして化学平衡計算結果として示した。

まずメタン火炎についてみると(図2)燃料濃度を下げていくと、測定による燃焼ガス温度ははじめややゆるやかに低下し、その後はほぼ直線的に低下し、添加水素濃度2, 3%の場合にはその後やや急激に低下して、消炎に至る。これに対して化学平衡計算結果は添加水素濃度の値にかかわらず、燃料濃度の減少とともに燃焼ガス温度は単調に低下する。また燃料濃度の減少に対する化学平衡計算による燃焼ガス温度の低下は、実験結果よりこう配が急であった。添加水素濃度0%の場合には、化学平衡計算結果はつねに測定値より高い値を示したが、添加水素濃度1%では燃料濃度4.31%以下で、また添加水素濃度2%では燃料濃度4.04%以下で、さらに添加水素濃度3%では燃料濃度3.43%以下で実測値が化学平衡計算値を上まわり、添加水素濃度が大きいほど、実測値と化学平衡計算結果との相違も大きくなった。

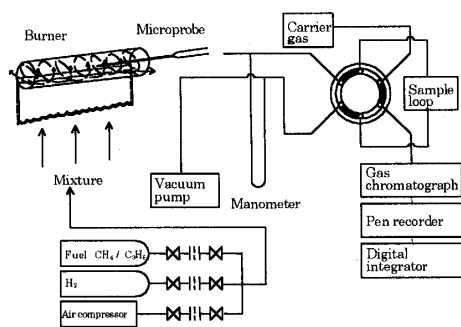


Fig. 1 Rotating tubular flame burner and gas analysis system

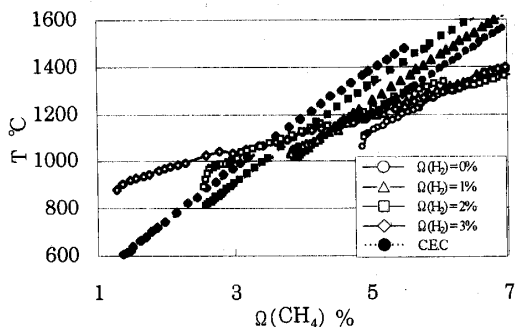


Fig. 2 Variation of burned gas temperature with methane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

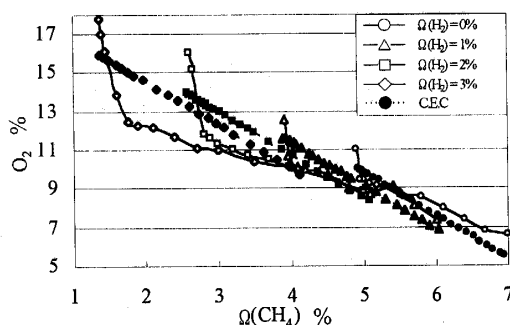


Fig. 4 Variation of oxygen concentration in burned gas with methane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

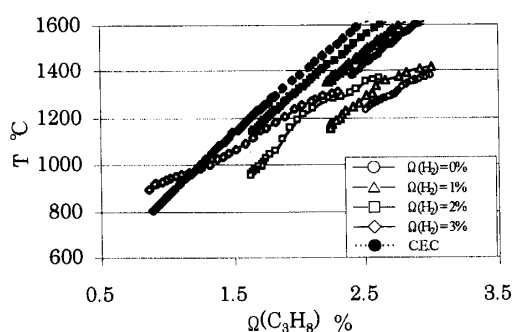


Fig. 3 Variation of burned gas temperature with propane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

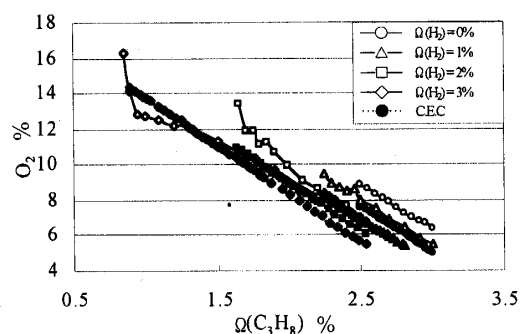


Fig. 5 Variation of oxygen concentration in burned gas with propane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

一方プロパン火炎においては(図3), 実測による燃焼ガス温度はどの添加水素濃度の場合も, 燃料濃度を減少させると, はじめゆるやかに低下するが消炎に近づくにつれやや急激に低下し, 添加水素濃度2%および3%では, 消炎の近傍で燃焼ガス温度の低下は再びゆるやかになる。この場合, 添加水素濃度2%までは化学平衡計算による結果が実測値より大きかったが, 添加水素濃度3%では燃料濃度1.21%以下で, 実測値が化学平衡計算値よりも高くなった。なお, 添加水素濃度3%のときのメタンおよびプロパン火炎の結果は前報⁽²⁾で示したものと一致した。燃料濃度の高いところで実測値が化学平衡計算値よりもかなり低くなるのは, 火炎直径が大きくバーナ管壁への熱損失が大きいことによると考えられる。

3・2 燃焼ガス組成の変化

3・2・1 酸素濃度 燃焼ガス中の O_2 濃度の測定結果および化学平衡計算結果⁽⁸⁾を, メタン火炎について図4に, またプロパン火炎について図5に示す。

メタン火炎では(図4), 化学平衡計算による O_2 濃度は, どの添加水素濃度の場合にも燃料濃度の減少につれ, 単調に増大する。また同一の燃料濃度では添加

水素濃度が大きいほど, O_2 濃度は低かった。これに対して実測による O_2 濃度は, 添加水素濃度0%のときは, 燃料濃度が高く火炎直径も大きいところでは, 実測値が化学平衡計算値よりも高い濃度を示すが, 燃料濃度を下げて火炎直径が小さくなると, 燃料濃度5.51~4.94%の範囲では化学平衡計算結果よりも実測値が低い濃度を示し, その後消炎に近づくにつれ, O_2 濃度は急激に増大する。このような傾向は添加水素濃度が大きいほど顕著になり, 添加水素濃度1%では燃料濃度5.17~3.90%の範囲で, また添加水素濃度2%では燃料濃度4.50~2.68%の範囲で, 添加水素濃度3%では燃料濃度3.98~1.46%の範囲で, 実測値が化学平衡計算結果よりも小さい値を示した。したがってこの間では, 燃焼によってより多くの酸素が消費されていることになる。いずれの場合にも, 消炎に近づくにつれ O_2 濃度は急激に増大した。

これに対してプロパン火炎では(図5), 化学平衡計算による O_2 濃度はメタン火炎の場合と同様に, 添加水素濃度の値にかかわらず, 燃料濃度の減少につれ単調に増大する。実測による O_2 濃度はどの添加水素濃度の場合にも, 燃料濃度の減少につれはじめは単調に

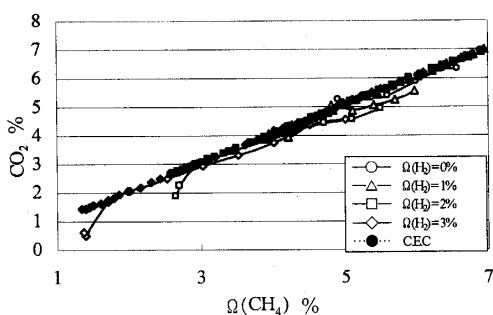


Fig. 6 Variation of carbon dioxide concentration in burned gas with methane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

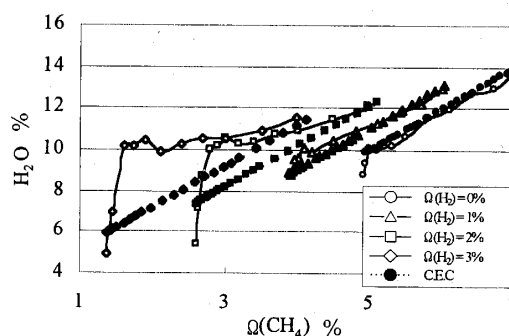


Fig. 8 Variation of water concentration in burned gas with methane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

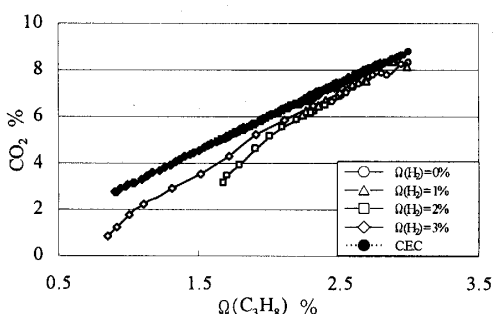


Fig. 7 Variation of carbon dioxide concentration in burned gas with propane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

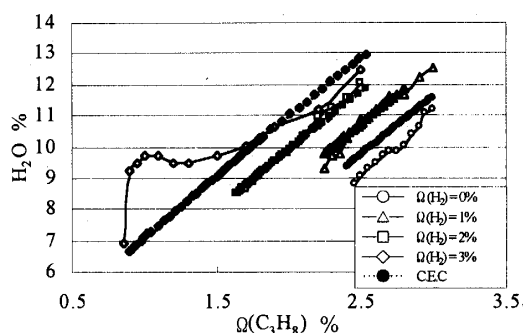


Fig. 9 Variation of water concentration in burned gas with propane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

増大するが、消炎に近づくにつれやや急激に O_2 濃度は増大した。

プロパン火炎の場合にも、添加水素濃度 3% では燃料濃度 1.33~0.89% の範囲で、実測による O_2 濃度が化学平衡計算値よりも低かった。

3・2・2 二酸化炭素濃度 燃焼ガス中における、燃焼最終生成である CO_2 濃度の測定結果および化学平衡計算結果を、メタン火炎について図 6 に、プロパン火炎について図 7 に示す。

メタン火炎では(図 6)、 CO_2 濃度の測定値もまた化学平衡計算結果も、燃料濃度の減少とともにほぼ単調に低下する。添加水素濃度 2% および 3% の場合、燃料濃度が低下し、火炎直径も細くなったところで、 CO_2 濃度の実測値が化学平衡計算結果とほぼ等しいか、わずかながらではあるが実測値が化学平衡計算結果を超える、燃料濃度の範囲が存在する(添加水素濃度 2% の場合で、燃料濃度 3.49~2.89%、また添加水素濃度 3% で、燃料濃度 2.51~1.70% の範囲)。

一方、プロパン火炎の場合には(図 7)、実測値はつねに化学平衡計算結果よりも小さく、添加水素濃度 2% および 3% の燃料濃度の小さいところで、化学平衡

計算結果と実測値との間にはかなり大きな相違がみられた。

3・2・3 水濃度 本実験では燃料に H_2 を添加している。 H_2 は拡散速度、反応速度ともに大きく、したがって本実験の燃焼生成ガス中における H_2O 濃度の挙動は興味をもたれるところである。図 8 はメタン火炎の、また図 9 はプロパン火炎の実測値および化学平衡計算結果を対比して示したものである。

メタン火炎では(図 8)、燃料濃度を小さくしていくにつれ、添加水素濃度 1% のときから、実測による H_2O 濃度が化学平衡計算結果を超える燃料濃度の範囲が存在し、その傾向は添加水素濃度 2, 3% になるにつれ、燃料濃度の範囲もまた相違も大きなものとなり、このことは相対モル感度に起因する測定誤差を考慮しても、明らかに顕著な差を示しているといえる。消炎限界に近づくとき、 H_2O 濃度の実測値は急激に低下し、消炎直前では化学平衡計算結果より濃度は低くなった。

図 9 はプロパン火炎の結果である。図 9 から添加水素濃度 3% の場合には、燃料濃度が低くなるとある燃料濃度以下で、実測による H_2O 濃度が化学平衡計算

結果を上回るようになり、燃料濃度1%付近で両者の相違は最大になった。

以上の燃焼ガス温度および燃焼ガス組成の結果から、メタン火炎では添加水素濃度1%以上で、燃焼ガス温度が化学平衡計算結果を上回る燃料濃度の範囲がみられ、これに対応するように、燃焼ガス中の酸素濃度は化学平衡計算結果より低くなり、逆に燃焼ガス中の水の濃度は化学平衡計算値より高くなる燃料濃度の範囲が存在した。また、燃焼ガス中の二酸化炭素濃度も、添加水素濃度2, 3%では実測値が化学平衡計算結果をわずかに上回る燃料濃度の範囲が存在した。添加水素濃度が1, 2, 3%と高くなるにつれ、実測値と化学平衡計算結果との相違がいったん大きくなり、その後消炎限界に近づくにつれ相違は小さくなった。

プロパン火炎でもメタン火炎と同様の現象が添加水素濃度3%の場合にみられた。これらのことから、水素は輸送速度・反応速度ともに大きく、非一様な流れ場内では、火炎直径が小さくなると、火炎伸長および火炎面曲率の影響から、水素は流管を横切って火炎面上流の未燃焼側から火炎面に供給され、それに対して火炎面から流管を横切って流失する熱エネルギーが小さく ($Le = \kappa/D$, $Le < 1$), 化学エンタルピーと熱エンタルピーを合せた正味のエンタルピーが蓄積され、その結果、温度が上昇して化学反応速度が速くなり、燃焼強度(単位時間、単位体積あたりの反応量)が高くなった結果を反映させているものと考えられる。ここで、水素は添加によるものとメタンの分解反応に起因するもの⁽⁹⁾が考えられる。さらに、メタン火炎ではメタンそのものの分子量が酸素の分子量に比して小さく、希薄火炎では流管を横切つてのメタンの輸送速度が大きく、その結果、火炎直径の小さな添加水素濃度2%と3%の場合、燃焼ガス中の実測による二酸化炭素濃度が化学平衡計算結果よりわずかに上回る燃料濃度の範囲が存在したものと考えられる。プロパン希薄火炎では、分子量の大きなプロパンの輸送速度は小さく、燃焼ガス中の二酸化炭素濃度の実測値は化学平衡計算結果より低かったが、添加水素濃度3%では、希薄火炎でも水素によって燃焼が維持され、その結果、前述のメタン火炎と同様の現象がみられたものと考えられる。よって、メタンの場合はもとより、高級炭化水素系燃料のプロパンの場合にも、水素を3%程度添加すると、十分希薄になるまで燃焼が維持される理由が、燃焼ガス組成のうえからも確認できた。

ただし、水素を3%添加することは、主燃料はもはやメタンやプロパンではなく水素ということを意味し、いわば水素火炎中でメタンやプロパンを完全燃焼

させていることになる。裏返した表現をすれば、ルイス数が1より小さな希薄水素火炎の特徴が支配的になってはじめて、無駄に排気されてしまうかもしれない微量のメタンやプロパンの化学エネルギーが熱エネルギーとして回収できる、ということの意味する。

確かに、体積分率の観点からすると3%の水素添加は主客を転倒するほど大きいかもしれないが、プロパンの発熱量(高発熱量: 2219 kJ/mol)は水素の発熱量(高発熱量: 285.8 kJ/mol)の約10倍なので、水素という形のわずかの化学エネルギーの投与で大きな熱エネルギーの回収が得られるので、3%の水素添加は省エネルギーの観点から一概に無意味なことではないものと考えられる。

3・2・4 燃焼中間生成物濃度の変化 燃焼ガス中の燃焼中間生成物の水素(燃料にも添加)および一酸化炭素(大気汚染物質の一つ)の濃度変化を図10(a), (b), 11(a), (b)に示す。この場合にも化学平衡計算結果を実測値と対応させて記号●▲■◆で示した。

まず化学平衡計算の場合には、メタン、プロパン火炎ともに、添加水素濃度の値にかかわらず、 H_2 およびCO濃度は燃料濃度の減少により単調に減少した。

次に実測値の場合には、メタン火炎、プロパン火炎ともに、添加水素濃度の値にかかわらず、 H_2 濃度はつねに化学平衡計算結果よりも高い値をとり、燃料濃度を下げていくと、はじめしばらくは検出限界濃度の0.001%付近、あるいはこれより少し高い値をとり、さらに燃料濃度を下げていくと、次第に濃度が高くなり、消炎限界に向け濃度は増大した。メタン火炎では添加水素濃度2, 3%で、またプロパン火炎では添加水素濃度3%のとき、消炎限界付近で最高の1%の濃度となった。

一方燃焼ガス中のCO濃度は、添加水素濃度の値にかかわらず、メタン、プロパン火炎ともに燃料濃度を下げていくと、はじめは検出限界濃度(0.001%)以下であったが、さらに燃料濃度を下げていくと、途中から検出濃度に達し、その後消炎限界に向け濃度は増大していく。

消炎限界付近のCO濃度の最大値は0.5%程度の値をとる。プロパン火炎では燃料濃度の小さいところでのCO濃度は、添加水素濃度2%および3%の場合のみ検出された。

このように、燃焼ガス中における大気汚染物質であるCO濃度は、希薄消炎限界近くで最大で0.5%程度検出されたが、これらのCOがそのまま大気中へ排出されるわけではなく、またCO濃度の高いところの火炎直径は1~2 mm程度と小さいことを考慮すると、

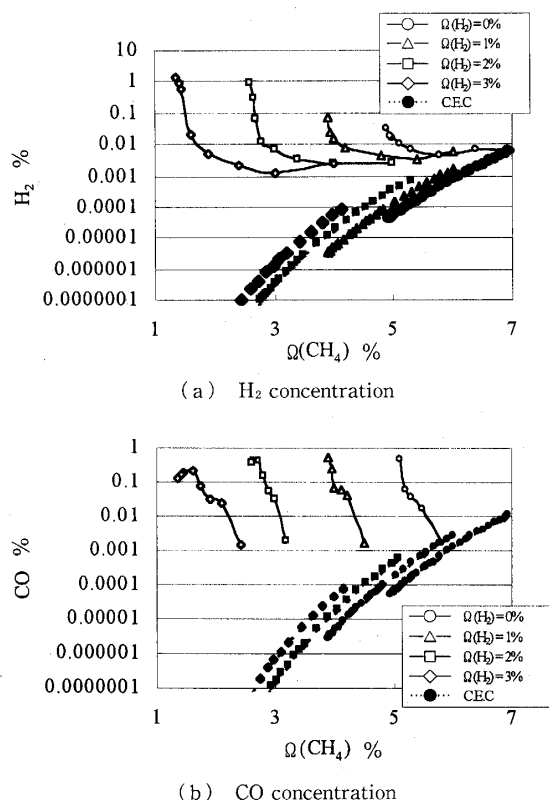


Fig. 10 Concentrations of hydrogen and carbon monoxide in burned gas with methane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

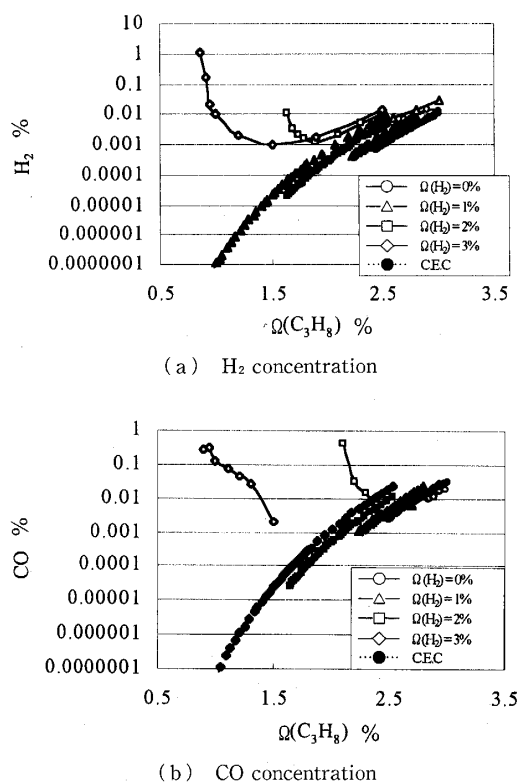


Fig. 11 Concentrations of hydrogen and carbon monoxide in burned gas with propane concentration, broken lines; chemical equilibrium calculation

消炎のごく近傍を除いて、COの排出濃度が低く、かつ希薄燃焼が可能であることがわかった。なお、この場合、炭化水素は燃焼ガス中でまったく検出されず、また希薄火炎で燃焼ガス温度も低いので、窒素酸化物の排出はほとんどみられないものと考えられる。

4. ま と め

火炎伸長と火炎面曲率の影響を同時に受ける回転管状火炎において、メタンおよびプロパンに水素を添加することによって希薄燃焼が実現するようすを、燃焼ガス温度および燃焼ガス組成のうえから調べ、化学平衡計算結果と比較検討し、次のような結論を得た。

(1) メタン火炎では添加水素濃度1, 2, 3%の場合に、プロパン火炎では添加水素濃度3%のときに、測定した燃焼ガス温度が断熱火炎温度(化学平衡計算結果)よりも高くなる、燃料濃度の低い、ある燃料濃度の範囲が存在した。

(2) これに対応するように、メタン火炎では添加水素濃度1, 2, 3%の場合に、プロパン火炎では添加水素濃度3%のときに、実測による酸素の濃度が化学平衡計算値よりも低くなり、逆に実測による水の濃度が化学平衡計算値より高くなる燃料濃度の範囲が存在した。

(3) 燃焼最終生成ガスである二酸化炭素濃度は、メタン火炎では添加水素濃度2, 3%のときに、実測値が化学平衡計算結果をわずかに上回る燃料濃度の範囲が存在した。

(4) 大気汚染物質で有毒な、燃焼ガス中の一酸化炭素濃度は消炎のごく近傍で最大0.5%程度の濃度を示したが、そこでは火炎直径もごく小さいので、消炎のごく近傍まで、希薄で、かつ大気汚染物質の排出が少なく無害な燃焼が可能であることがわかった。

文 献

- (1) Ishizuka, S., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **19** (1993), 187-226.
- (2) 酒井幸夫・石塚悟, 機論, **65**-637, B (1999), 3191-3195.
- (3) 山本和弘・ほか2名, 機論, **64**-622, B (1998), 1919-1924.
- (4) Yu, G., Law, C. K. and Wu, C. K., *Combust. Flame*, **63** (1983), 339-347.
- (5) 酒井幸夫・栗本学, 機論, **67**-654, B (2001), 529-535.
- (6) 日本化学会編, 実験化学講座9 (1965), 139-140, 丸善.
- (7) 日本化学会編, 化学便覧基礎編II, 改訂4版, (1993), II-66, 丸善.
- (8) Gordon, S. and McBride, B. J., *NASA Spec. Publ.*, 273 (1971).
- (9) Ishizuka, S. and Sakai, Y., *Proc. 21st Symp. (Int.) Combust.*, (1986), 1821-1828.