日本燃焼学会誌　第48巻143号（2006年）136-150

Journal of the Combustion Society of Japan
Vol. 48 No. 143 (2006) 136-150

■原著論文／ORIGINAL PAPER■

一酸化炭素－水素－窒素同軸流拡散火炎の燃焼特性

Combustion Characteristics of Carbon Monoxide-Hydrogen-Nitrogen Coflow Diffusion Flame

西岡　牧人[1*]・山田　智子[2]・川又　大祐[2]・川口　陽子[2]

NISHIOKA, Makihito[1*], YAMADA, Tomoko[2], KAWAMATA, Daisuke[2], and KAWAGUCHI, Yoko[2]

[1] 筑波大学大学院システム情報工学研究科　〒305-8573　茨城県つくば市天王台1-1-1
Department of Engineering Mechanics and Energy, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

[2] 筑波大学大学院理工学研究科　〒305-8573　茨城県つくば市天王台1-1-1
Masters Program in Science and Engineering, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573, Japan

2005年7月29日受付；2005年9月23日受理／Received 29 July, 2005 ; Accepted 23 September, 2005

Abstract : The coflow diffusion flame of the fuel mixture of carbon monoxide, hydrogen and nitrogen (CO-H_2-N_2) vs. air was simulated numerically with detailed chemistry, and its structure and NOx formation mechanism were investigated. They were compared with the flame of the mixture of hydrogen and nitrogen (H_2-N_2) vs. air, and the flame of the mixture of methane and nitrogen (CH_4-N_2) vs. air whose adiabatic flame temperatures for stoichiometric mixtures are identical with that of the CO-H_2-N_2 flame. Their flame structures including NOx distribution were measured experimentally and were compared with the numerical results for checking the validity of the adopted kinetic models. As a result, it was found that the temperature distribution and the length of the CO-H_2-N_2 flame are similar to those of the H_2-N_2 flame, but much different from those of the CH_4-N_2 flame. The NOx emission of CO-H_2-N_2 flame is the lowest among the three since the prompt NO is absent and the maximum temperature is considerably lower than H_2-N_2 flame due to the lower concentration of H_2 that causes the preferential diffusion effect near the base of the flame. It was also found that the CO-H_2-N_2 flame has double consumption zones of CO along the flame surface, and the inner zone is due to the conversion from CO to H_2.

Key Words : Coflow Diffusion Flame, Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, Hydrogen, Flame Structure

1. 緒言

地球環境問題とエネルギー問題が深刻化する中で，埋蔵量に限りがある化石燃料や再生可能エネルギーであるバイオマスなどを高効率かつクリーンに利用できるエネルギー変換システムの構築が望まれている．そのようなシステムの中では燃料電池が中心的な役割を担うことが期待されているが，その周辺における補助的なエネルギー抽出手段として，或いは燃料電池の使用が難しい条件下における代替方法として，今後も燃焼は重要な役割を担い続けるであろう．従って，環境汚染物質の排出を極力抑え，また安定に燃焼が行われるような燃焼方式の開発は今後も重要な課題である．

現在，実用的な燃料電池の燃料として用いられているのは水素であるが，その水素製造法の主流は水蒸気改質や部分酸化による炭化水素の改質である．このとき生成される改質ガス(合成ガス)の主成分はCOとH_2であり，このCOはH_2Oと水性ガスシフト反応させることで更にH_2を得ることができる．ここで，燃料電池のみでエネルギー変換を行う場合は燃料中のCO濃度や温度など燃料電池の厳しい作動条件に縛られてしまい，かえってエネルギーの損失を招くことがあり得る．それに対し，条件によっては改質ガスをそのまま燃焼させる選択肢もある柔軟なシステムの方が全体としての効率がよい場合も考えられ，その場合にはCOとH_2の混合気(以下，CO-H_2混合気と記す)の燃焼が行われることになる．また燃料電池から排出されるCOとH_2を含む低発熱量の未使用燃料を燃焼させることも，エネルギーの有効利用の観点から重要である．このように燃料電池を中心に据えたエネルギー変換システムにおいては，CO-H_2混合気の燃焼が何らかの関与をすることが十分に考えられる．

一方，このようなCOとH_2を主成分とする燃料混合気の生成に関してこれまでに約200年の長い歴史を有するの

* Corresponding author. E-mail: mnisioka@kz.tsukuba.ac.jp

が石炭のガス化である[1]．このガスは一般に CO と H_2 を主成分として CH_4 や CO_2，H_2O も含むものであり，天然ガスが普及する以前の都市ガスや，メタノールの合成，ガスタービンにおける直接燃焼などに用いられてきた．また，最近注目されているのが木屑や枯れ草などバイオマス資源のガス化であり，この場合も同様に CO と H_2 を主成分とする燃料混合気が得られる．このように CO-H_2 混合気の燃焼は長い歴史を持ち，また今後も活発に行われるものと考えられる．

一方，この CO-H_2 混合気の燃焼に関して，燃焼科学の基礎研究分野においては実用面と若干異なる興味の対象とされてきた．一つは，炭化水素の燃焼反応のベースとなる反応機構としての重要性である[2]．即ち，炭化水素の酸化過程において C は大部分 CO になったのち OH ラジカルと反応して CO_2 になるが，この反応や OH ラジカルを生成する過程の大部分は CO-H_2 混合気の燃焼と共通であるため，これらベースとなる反応について重点的に調べる際には炭化水素に比べて全体の反応機構が単純である CO-H_2 混合気を研究対象とする方が得策である．最近でも引き続きこの混合気の燃焼における反応機構を対象とした研究が行われている[3-5]．なおこの反応機構は水蒸気など H 原子供給源を微量に含む CO (Wet CO) の反応機構と基本的に同一であるため，Wet CO の反応に関する研究[6,7]も同じゴールを目指しているものと言える．また一方で，CO は着火時に振動発光するという興味深い性質を有することがわかり，その現象の解明を目指して Griffith らを中心に過去に多くの研究が行われてきたが，最近でもそれらの流れを汲んで，微量の添加とはいえない相当量の H_2 を含む混合気の着火に関する研究が行われている[8-10]．これらは CO の着火の研究ではあるが，同時に CO-H_2 混合気の着火の研究であるとも言える．

もう一つは乱流燃焼の研究対象としての重要性である．即ち，反応機構が最も簡単である水素火炎をターゲットとした乱流燃焼研究から炭化水素火炎をターゲットとした研究に移る中間のステップとして，CO-H_2 混合気の乱流燃焼特性がさかんに調べられている[11-14]．このとき，高い反応速度と拡散性を有する水素を，CO と混合することによって反応速度と拡散性を緩和する意図もある．また乱流拡散燃焼における Laminar Flamelet Model の基礎データとして，CO-H_2 混合気を燃料とする対向流拡散火炎の火炎構造や消炎特性の研究[15]も行われている．更に最近の研究では，LIF を用いて CO と H_2 に加えて少量の CH_4 も含む褐炭改質模擬ガスの乱流拡散火炎の構造が調べられている[16]．

このように CO-H_2 混合気を燃料とする燃焼の研究はこれまでに活発に行われてきたが，その多くは一様混合気の時間変化やフローリアクター中の空間変化のようなきわめて純粋化された反応場の研究か，逆にきわめて複雑な現象である乱流火炎を対象としたもの，或いは実用的な研究である．これまでメタン火炎や水素火炎に関しては，様々な単純形状の層流火炎を対象として実験や詳細反応数値計算により火炎構造や NOx 生成機構などが詳しく調べられ，「火炎」の基本的性質に関する数多くの知見が得られてきたことを考えると，CO-H_2 混合気を燃料とする火炎に関してはそのような研究が十分でないと著者らは考える．その中で，一次元予混合火炎による研究[17]や対向流拡散火炎による研究[15]が一応散見されるが，特に拡散火炎の研究に関しては対向流拡散火炎を対象とするだけでは不十分であると言える．対向流拡散火炎の場合，噴射された燃料のかなりの割合が火炎面に平行な方向に未燃のまま対流で逃げるという性質を有するが[18]，そのように逃げる分と火炎面で消費される分の比率は燃料の拡散係数に依存する．そのため CO と H_2 のように拡散係数が大きく異なる燃料の混合気の場合，拡散速度が速い H_2 ばかりが火炎面で消費され，このとき対向流拡散火炎が示す性質は 100 % H_2 の拡散火炎のものにきわめて近い，という状態が十分起こり得る．従ってこの火炎の場合 CO と H_2 の両者の燃焼を包括的に取り扱っていることにならない．これに対し，例えば同軸流拡散火炎のような「火炎面が閉じた」火炎の場合は燃料を完全に消費することができるため，H_2 ばかりでなく CO の燃焼も包括して取り扱うことができる．もちろん後者の火炎においても局所的火炎面に注目すると，対流方向と拡散方向がほぼ直交することで対向流拡散火炎と同様な「平行な方向に対流で逃げる」現象が生じているが，この火炎の場合は火炎面に沿って燃料側の組成が変化し得るため，そのように逃げた燃料も下流で全て消費され，全体として CO と H_2 の両者の燃焼を包括することができる．

そこで本研究では，CO と H_2 の混合気を燃料とする層流の同軸流拡散火炎を対象とし，詳細反応数値計算を用いて火炎の詳細な構造や NOx 生成機構を調べ，メタン (CH_4) および水素 (H_2) を燃料とした場合の火炎と比較した．また数値計算モデルおよび用いた化学反応機構の妥当性を検証するために実験を行い，中心軸上の温度や主要成分濃度，NOx 濃度を測定して計算結果と比較した．

2. 数値解析方法

図 1 に本研究で用いた解析モデルと境界条件を示す．鉛直に立てた内径 $2R$ の噴射管出口の中心に円筒座標系の中心をとり，軸方向距離及び半径方向距離をそれぞれ (x, r)，対応する速度成分を (u, v) とする．燃料を噴射管内上流側境界から温度 T_F，平均速度 U_F のポアズイユ流れ状の速度分布で噴射する．また周囲流として空気を温度 T_0，一様な速度 U_0 で吹き出す．この解析モデルに対して以下の仮定を用いた．

1. 流れおよび火炎は完全に軸対称である．
2. 流速の回転方向成分は存在しない．
3. 混合気は理想気体である．
4. 圧力拡散は無視できる．
5. 流れ場を通して熱力学的圧力は一定である．

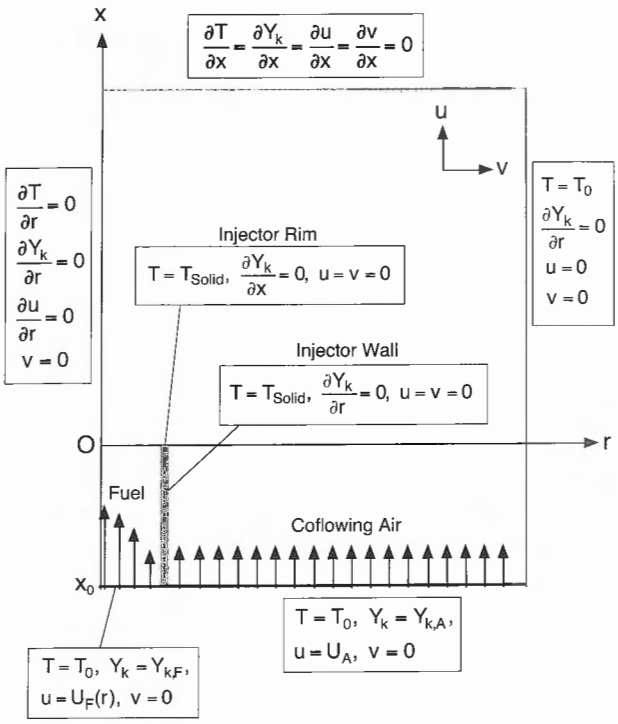


Fig.1 Theoretical model and boundary conditions of an axisymmetric coflow diffusion flame

6. エネルギー式においてDufour効果，圧力仕事，粘性散逸は無視できる．
7. 輻射にはOptically Thinモデルが適用できる．

このとき円筒座標系における支配方程式は以下のようになる．

連続の式

$$r\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho u)+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v)=0, \tag{1}$$

x方向運動量保存式

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(r\rho u)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho uu)+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho vu)\\&=-r\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{4}{3}\mu r\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{2}{3}\mu\frac{\partial(rv)}{\partial r}\right\}\\&\quad+\frac{\partial}{\partial r}\left\{\mu r\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right\}-r\rho g,\end{aligned} \tag{2}$$

r方向運動量保存式

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(r\rho v)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho uv)+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho vv)\\&=-r\frac{\partial p}{\partial r}+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\mu r\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right\}+\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{2\mu}{3}\left(2r\frac{\partial v}{\partial r}-r\frac{\partial u}{\partial x}-v\right)\right\}\\&\quad+\frac{2\mu}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial r}-\frac{2v}{r}\right),\end{aligned} \tag{3}$$

エネルギー保存式

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(r\rho h^T)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho uh^T)+(r\rho vh^T)\\&=-r\sum_{k=1}^{K}h_k^0W_k\dot{Y}_k+\frac{\partial}{\partial x}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial r}\right)\\&-\frac{\partial}{\partial x}\left(r\rho\sum_{k=1}^{K}h_k^TY_kV_{k,x}\right)-\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho\sum_{k=1}^{K}h_k^TY_kV_{k,r}\right)\\&-4\sigma p(T^4-T_0^4)\sum_{k=1}^{K}X_ka_{p,k},\end{aligned} \tag{4}$$

成分保存式

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(r\rho Y_k)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho uY_k)+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho vY_k)\\&=\frac{\partial}{\partial x}(r\rho Y_kV_{k,x})+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho Y_kV_{k,r})+rW_k\omega\dot{Y}_k\quad(k=1,\ldots,K),\end{aligned} \tag{5}$$

気体の状態方程式

$$p=\frac{\rho R^0T}{\overline{W}}. \tag{6}$$

ここでtは時間，pは圧力，gは重力加速度である．r，μ，λ，c_p，$\overline{W}$は各々混合気の密度，粘性係数，熱伝導率，定圧比熱，平均分子量で，Y_k，X_k，W_k，h_0^k，$\omega\dot{Y}_k$，$a_{p,k}$は各々k成分の質量分率，モル分率，分子量，基準温度T^0における生成エンタルピー，モル生成速度，プランクの平均吸収係数である．またR^0は普遍気体定数，Kは成分の総数である．h_k^Tおよびh_Tは各々k成分および混合気の熱エンタルピーであり，各々以下のような温度の関数である．

$$h_k^T=\int_{T^0}^{T}c_{p,k}dT, \tag{7}$$

$$h^T=\sum_{k=1}^{K}Y_kh_k^T=\int_{T^0}^{T}c_pdT. \tag{8}$$

$V_{k,x}$，$V_{k,r}$は各々x方向およびr方向の拡散速度であり，次式で与えられる．

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(r\rho Y_k)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho uY_k)+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho vY_k)\\&=\frac{\partial}{\partial x}(r\rho Y_kV_{k,x})+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho Y_kV_{k,r})+rW_k\omega\dot{Y}_k\quad(k=1,\ldots,K),\end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(r\rho Y_k)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(r\rho uY_k)+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho vY_k)\\&=\frac{\partial}{\partial x}(r\rho Y_kV_{k,x})+\frac{\partial}{\partial r}(r\rho Y_kV_{k,r})+rW_k\omega\dot{Y}_k\quad(k=1,\ldots,K),\end{aligned} \tag{10}$$

D_k，D_k^Tは各々k成分の濃度拡散係数および温度拡散係数である．$V_{c,x}$，$V_{c,r}$は各々x方向およびr方向の修正速度で，次式で定義される．

$$V_{c,x}=\sum_{k=1}^{K}\left\{D_k\left(\frac{\partial Y_k}{\partial x}+\frac{Y_k}{\overline{W}}\frac{\partial \overline{W}}{\partial x}\right)+\frac{D_k^T}{\rho T}\frac{\partial T}{\partial x}\right\}, \tag{11}$$

$$V_{c,r}=\sum_{k=1}^{K}\left\{D_k\left(\frac{\partial Y_k}{\partial r}+\frac{Y_k}{\overline{W}}\frac{\partial \overline{W}}{\partial r}\right)+\frac{D_k^T}{\rho T}\frac{\partial T}{\partial r}\right\}. \tag{12}$$

これは拡散流束の総和が 0 になることを保証するために導入している[19]．またエネルギー保存式 (4) における熱伝導項は，本研究では以下のように熱エンタルピーによって表すことにする．

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial x}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial r}\right)\\&=\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{r\lambda}{c_p}\left(\frac{\partial h^T}{\partial x}-\sum_{k=1}^{K}h_k^T\frac{\partial Y_k}{\partial x}\right)\right\}\\&+\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{r\lambda}{c_p}\left(\frac{\partial h^T}{\partial r}-\sum_{k=1}^{K}h_k^T\frac{\partial Y_k}{\partial r}\right)\right\}\end{aligned} \tag{13}$$

これらの支配方程式に対し，Patankar の SIMPLE 法[20]を適用して数値計算を行なった．各方程式の対流項の離散化には QUICK Scheme [21]を用いている．計算に必要な熱化学的定数及び輸送係数の導出には CHEMKIN サブルーチン[19,22]を用いている．温度拡散は H と H_2 のみに対して考慮し，輻射は CO_2，CH_4，H_2O，CO の 4 化学種のみに対して考慮した．各成分の $a_{p,k}$ の値は温度の関数として与えた[23]．化学反応機構は GRI-mech3.0 [24]．Kilpinen97 [25]，San Diego Mechanism [26] の 3 種類を用いたが，水素火炎が対象の場合はそれから C 原子に関与する成分と素反応を全て取り除いたものを用いた．なお Kilpinen97 からは計算の収束性の向上のために C_4H_2 が関与する素反応を除いている．計算範囲は 0 cm ≤ r ≤ 3.26 cm，-4.0 cm ≤ x ≤ 15.0 cm であり，従属変数の勾配や曲率が大きい位置で格子間隔を小さくする不等間隔格子を用いている．計算に用いた最小格子点間隔は x，r 両方向とも 0.002 cm とした．なお本研究では噴射管内部の流れも解いているが，これは火炎基部とリムの間隙から侵入した外部空気や火炎面で生成された生成物が上流の噴射管内まで拡散で遡ってくる現象を再現するためである．更に，火炎保持性能には噴射管自身の温度も重要な影響を与えるので，噴射管金属内部の熱伝導方程式も同時に解いている．噴射管の材質は後述する実験に対応して SUS304 とし，その比熱と熱伝導率は文献 27 の熱物性値データをもとにして温度の関数として与えた．これら噴射管内部流体および金属内部の計算は火炎の保持機構を正確に模擬するためには必要不可欠であると著者らは考える．

本研究の計算は基本的に非定常計算である．最初の一つの条件の火炎においては燃料と空気の混合層に人工的な高温部を設置して着火し，火炎を成長させた．流速や燃料組成を変化させる場合は，既にある火炎の解に対して上流側境界条件を変化させて非定常計算を行った．大部分の流速条件の場合，十分に長い時間が経過しても火炎の先端付近において細かい変動が残ったが，時間ステップを段階的に大きくすることでそのような変動を抑え，最終的にほぼ定常な解を得た．本論文中に示す計算結果は全てそのような解である．

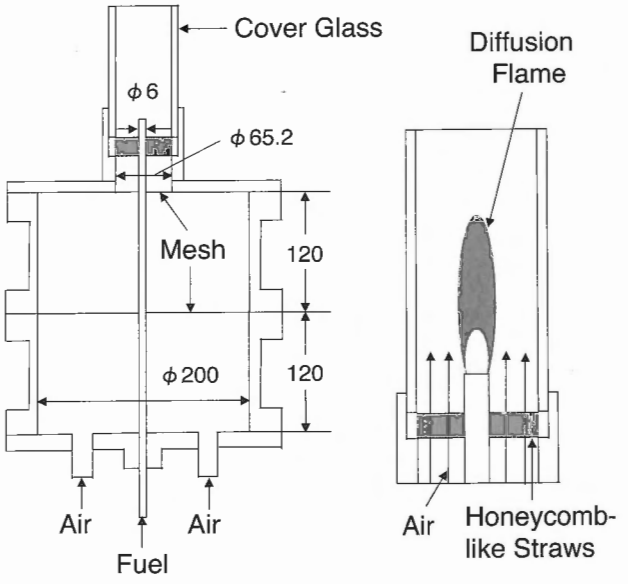


Fig.2 Schematics of the coflow burner

3. 実験装置および方法

図 2 に本研究で用いた同軸流燃焼器の概略を示す．燃料は内径 5.0 mm，外径 6.0 mm のステンレス (SUS304) 製の噴射管から噴射され，それと同軸に設置された長さ 165 mm，内径 65.2 mm のカバーガラス管の上流から一様な速度分布になるように整流された空気が噴射される．ここで空気の整流は，整流筒内の金網および噴射管とカバーガラス管の間にハニカム状に敷き詰めた内径約 3.0 mm，長さ約 40 mm のストロー約 250 本により行われる．この周囲空気の噴射速度 U_O は燃料噴射速度 U_F の半分に設定した．剪断の影響を減らして安定な火炎を得るためには U_O は U_F を等しくすることが望ましいが，一方で NOx の Emission Index の測定[28] (本研究では行っていない) の際に火炎下流における NOx と CO_2 の濃度を高い精度で測定するためには周囲空気流量はできるだけ少ない方がよい．従って，小さい流速で，かつ剪断による火炎の変動が $U_O = U_F$ の場合とほとんど変わらない U_O として U_F の半分の値を採用した．

燃料供給系はボンベ，圧力制御弁，ガラス製オリフィス，差圧計および流量制御弁によって構成されている．オリフィス前後の差圧と流量の関係は事前に湿式流量計により検定され，その関係式に従って流量を測定した．一方，周囲空気はコンプレッサー (日立製作所，POD-2.2GX5) により圧縮された室内の空気であり，流量は流量制御弁と浮子面

積式流量計を用いて調節した．

中心軸上の温度分布は素線直径0.1 mmのPt-Pt 13 % Rh熱電対を用いて測定した．熱電対は接合部付近を除きセラミック製の絶縁管に覆われ，火炎中に挿入される．このとき絶縁管は垂直微動装置に支持されて軸方向に移動され，接合部の位置は読取顕微鏡を用いて確認される．なお白金の触媒作用の影響を避けるため，接合部及びその周囲の素線には二酸化ケイ素(SiO_2)の被覆を施している．また熱電対の輻射補正にはKaskanの式[29]

$$\Delta T = 1.25\varepsilon\sigma d^{3/4}\frac{1}{\lambda}\left(\frac{\mu}{\rho\bar{v}}\right)^{1/4}(T^4 - T_0^4) \qquad (14)$$

を用いた．ここでεは素線表面の輻射率，σはステファン・ボルツマン定数，dは素線直径である．本研究ではεとして，研摩された白金表面の1800 Kにおける値0.22[30]を用いた．また周囲ガスの質量流束$\rho\bar{v}$，熱伝導率λ，粘性係数μの値も補正に必要であるが，それらは数値計算結果から推定した．具体的な値については後述する．

中心軸上のNOx濃度分布はサンプリングプローブで採取したガスを化学発光式NOx分析計（島津製作所，NOA-7000）で測定して求めた．プローブは内径0.8 mm，外径1.2 mmの石英ガラス製である．このときNOx分析計が必要とする流量を直接火炎から吸引すると火炎が大幅に乱されるため，十分に微小な流量（約70 cm^3/min）で長時間かけて吸引したガスを一旦サンプリングバッグに一定体積（約5000 cm^3）貯留し，その後にNOx分析計に導入した．プローブは温度測定と同様に垂直微動装置によって移動させ，その先端位置を読取顕微鏡を用いて確認した．NOx以外の主要成分濃度の測定にもNOxと同じプローブを用いたが，この場合はサンプリングバッグに吸引する途中のガスをマイクロシリンジで採取し，TCDのガスクロマトグラフ（島津製作所，GC-8AIT）に導入して分析した．出力される各成分のピーク面積とモル分率の関係は濃度既知の標準ガスを用いた絶対検量線法により求めた．

主要成分濃度測定の場合，採取したガス中のH_2Oが凝縮してプローブからサンプリングバッグへの流路中に溜まるのを防ぐため，流路の一部にシリカゲルを詰めてガスを通過させた．従ってガスクロマトグラフに導入されるガスはH_2Oが除去されたものである．一方NOx濃度測定の場合，シリカゲルがNO_2吸着作用を有する[31]ためにそのようなH_2O除去は行っていない．

4. 燃料組成

本研究で対象とするCOとH_2（及びN_2）の混合気の組成はモル分率で$CO : H_2 : N_2 = 0.205 : 0.410 : 0.385$とした．これは，メタン（$CH_4$）1.0 molを酸素（$O_2$）0.5 molを含む空気で部分酸化してC分が全てCOに酸化される一方で，H分が全てH_2になるという理想化された場合に対応している．また比較の対象としてメタンおよび水素の火炎の計算と実験を行ったが，その場合の燃料の組成はモル比で$CH_4 : N_2 = 0.640 : 0.360$，$H_2 : N_2 = 0.633 : 0.367$とした．これらの$N_2$含有率は，空気との理論混合気の断熱火炎温度がCO-H_2-N_2火炎と等しく2167.2 Kとなるように決定したものである．このように断熱火炎温度を等しく設定したのは，NOx生成特性を比較する上で燃料による生来の「潜在的到達可能温度」の違いに基づくZeldovich NO生成量の違いを取り除くためである．

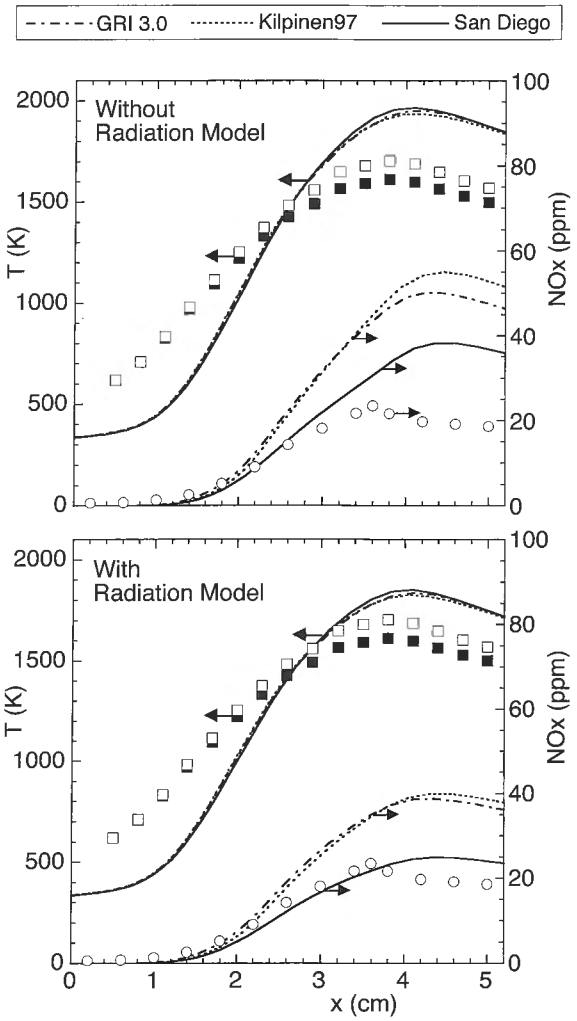


Fig.3 Distributions of temperature and NOx concentration on the center axis of CO-H_2-N_2 diffusion flame (U_F = 100 cm/s). Symbols are experimental, while lines are numerical. Black squares show measured temperature without radiation correction.

5. 結果および考察

5.1. 実験と数値計算の中心軸上温度・濃度分布の比較

図3，4，5に各々CO-H_2-N_2火炎（U_F = 100 cm/s），H_2-N_2火炎（U_F = 100 cm/s），CH_4-N_2火炎（U_F = 40 cm/s）の中心軸上の温度およびNOx濃度分布を示す．ここでNOxはNOとNO_2の和とした．各図中の上段は数値計算においてエネルギー保存式に輻射モデル，即ち輻射損失項を含まない場

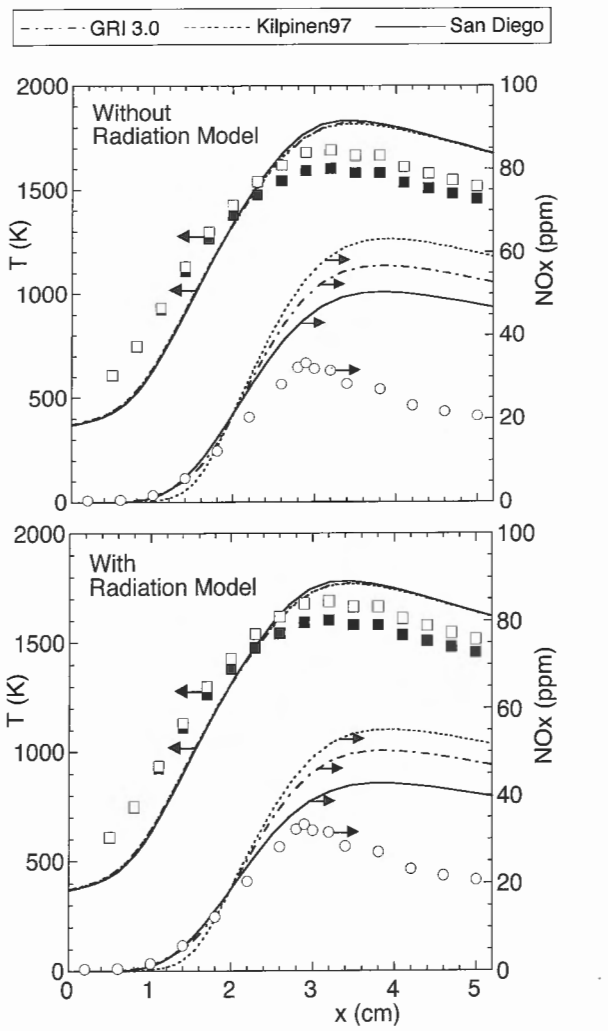


Fig.4 Distributions of temperature and NO*x* concentration on the center axis of H_2-N_2 diffusion flame (U_F = 100 cm/s). Symbols are experimental, while lines are numerical. Black squares show measured temperature without radiation correction.

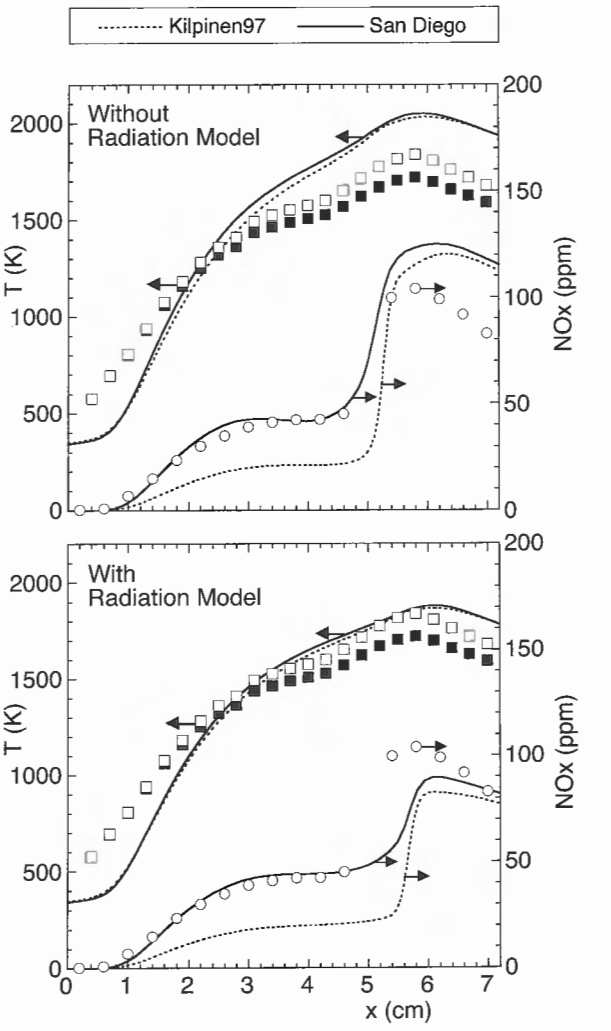


Fig.5 Distributions of temperature and NO*x* concentration on the center axis of CH_4-N_2 diffusion flame (U_F = 40 cm/s). Symbols are experimental, while lines are numerical. Black squares show measured temperature without radiation correction.

合の結果，下段は含む場合の結果を示す．図中の曲線は数値計算結果，記号は実験結果を表す．なお CH_4-N_2 火炎において GRI 3.0 を用いた場合，火炎を噴射管リムに安定に保持することができずに吹き飛び，定常な解を得ることができなかった．温度測定結果において■は熱電対からの輻射補正なし，□は輻射補正ありの結果を表す．輻射補正を行う場合，(14) 式において熱電対接合部周囲における $\alpha \equiv (\mu / \rho\bar{v})^{1/4} / \lambda$ (単位 $cm^{5/4}$-K-s/erg) の値が必要であるが，数値計算結果から中心軸上最高温度地点におけるこの値を計算すると，ここに示した CO-H_2-N_2 火炎，H_2-N_2 火炎，CH_4-N_2 火炎に対して各々 2.781×10^{-5}，2.713×10^{-5}，2.711×10^{-5} を得た．また中心軸上の 1500 K 以上の高温領域において各々 $2.781 \times 10^{-5} \leq \alpha \leq 3.044 \times 10^{-5}$，$2.713 \times 10^{-5} \leq \alpha \leq 2.965 \times 10^{-5}$，$2.711 \times 10^{-5} \leq \alpha \leq 2.975 \times 10^{-5}$ であり，偏差は最大 9.7 % であることが確認された．ここではその偏差を無視して，最高温度地点における α の値を全範囲に適用した．

まず温度分布に関しては，いずれの火炎の場合も化学反応機構による計算値の差はかなり小さいことがわかる．また最高火炎温度の位置を実験値と計算値で比較すると，いずれの火炎の場合も計算値の方がやや下流に存在しているが，最もズレが大きい H_2 火炎の場合でも 0.5 cm 程度であり，大体良好に対応している．ここで，輻射モデルを用いた場合は用いない場合に比べて計算値 (San Diego Mech. の場合) の最高温度が CO-H_2-N_2 火炎で 113.4 K，H_2-N_2 火炎で 50.3 K，CH_4-N_2 火炎で 172.6 K 低下する一方，実験値において輻射補正を行った場合，最高温度は CO-H_2-N_2 火炎で 92.4 K，H_2-N_2 火炎で 88.1 K，CH_4-N_2 火炎で 116.8 K 上昇する．この「輻射モデルを用いた計算値」と「輻射補正を行った実験値」の対応をみると，いずれも行わない場合に比べて相互の値がかなり接近するが，各図の下段図から計算値の方がまだ最高温度が高いことがわかる．ただし CH_4-N_2 火炎の場合はその差はきわめて小さく，良好に対応していることがわかる．熱電対の挿入が流れ場を乱すこ

とや，輻射補正モデルの適用に際して多くの不明確さが存在すること，更に数値計算で用いた輻射モデルが波長依存性や再吸収を考慮しない単純なものであることを考慮すると，実験と計算でこの程度の差が生じることは不可避であると著者らは考える．一方，噴射管出口に近い上流域において実験値は計算値に比べて多少高い値を示しているが，これは火炎面を横切って熱電対を挿入しているため，支持部である絶縁管が火炎により加熱され，その熱が素線に伝わり，更に素線内の熱伝導で接合部に伝わっていることが原因であると考えられる．

一方 NOx 分布に関しては化学反応機構による差が大きく現れている．また輻射モデルを考慮した場合，いずれの火炎の場合も温度低下による Zeldovich NO の減少のために低い NOx 濃度を示していることがわかる．まず図 3 下段より，CO-H_2-N_2 火炎において輻射モデルを用いた場合，San Diego Mech. による計算値は実験値と非常によく一致しているが，Kilpinen97 と GRI 3.0 の場合は最高濃度で実験値の 2 倍近い値を示していることがわかる．一方図 4 下段に示すように，H_2-N_2 火炎の場合は最高火炎温度位置付近から後流において実験値がいずれの計算値よりもかなり低い値を示しているが，この原因の一つとして，後述するように採取後の NO_2 がプローブ中などで凝縮した水に溶解したことが考えられる．CH_4-N_2 火炎の場合，図 5 下段に示すように，San Diego Mech. による計算値は実験値と良好な一致を示している．特に $x < 5$ cm の上流域における一致は注目すべきものである．この火炎における Kilpinen97 による結果は，最高濃度付近では San Diego Mech. の結果に大体一致するが，上流域においてその 50 % 以下の濃度しか示さず，実験結果に対応していない．

CO-H_2-N_2，H_2-N_2，CH_4-N_2 の各燃料と空気の理論混合気の平衡組成の H_2O モル分率はそれぞれ 0.185，0.281，0.175 であり，プローブで採取したガスは最大でこれと同程度の水蒸気を含むと考えられる．それがプローブ中やサンプリングバッグへのライン中で凝縮し，その水に NO_2 が溶解すると NOx 濃度測定値が低く出ることになる．特に H_2-N_2 火炎の場合は採取ガス中の H_2O 濃度が高いためその影響が顕著に現れると考えられる．実際，H_2-N_2 火炎の NOx 濃度測定の際にはプローブ中に多量の水の凝縮が確認された．一方他の火炎の場合はプローブ中の凝縮は見られなかったが，サンプリングバッグへのライン中での凝縮の有無は確認していないため，これらの場合も NO_2 の溶解が影響を与えている可能性は否定できない．しかし採取ガス中の H_2O 濃度が低いためその影響は比較的小さいと考えられる．

次に図 6，7，8 に同じ条件の CO-H_2-N_2 火炎，H_2-N_2 火炎，CH_4-N_2 火炎の中心軸上の主要成分濃度分布を示す．ここで計算値としては San Diego Mech. の結果のみを示したが，他の化学反応機構を用いた場合も結果に大きな差は見られない．なお図中で濃度としては次式で定義する修正モル分率を用いた．これは実験で分析されるガスが前述のようにシリカゲルで H_2O を除去したものであることによる．

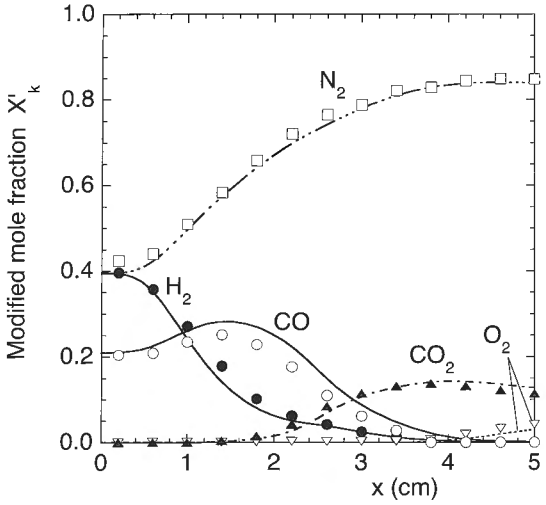


Fig.6 Distributions of modified mole fractions of main species on the center axis of CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s). Symbols are experimental, while lines are numerical with radiation model.

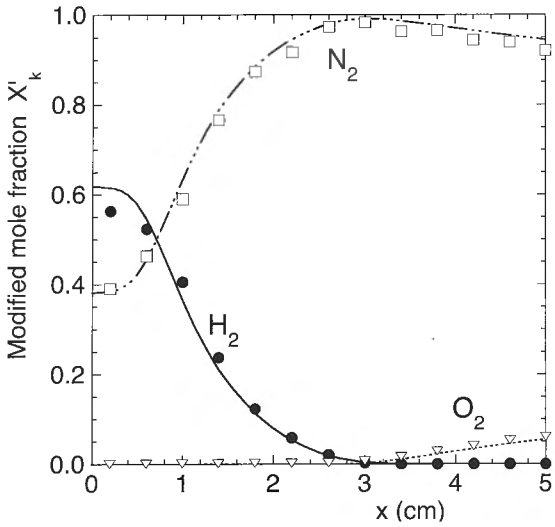


Fig.7 Distributions of modified mole fractions of main species on the center axis of H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s). Symbols are experimental, while lines are numerical with radiation model.

$$X_k' \equiv \frac{X_k}{1 - X_{H_2O}} \tag{15}$$

各図より，いずれの火炎の場合も，図 3 - 5 に示したように計算値の最高温度が実験値よりも若干上流に位置していることに対応して，主要成分分布も計算値は全体的に若干上流側にシフトしている．CH_4-N_2 火炎の実験値において，2.5 cm $< x <$ 4.5 cm の範囲における CO_2 濃度がやや高めに出ており，また H_2 濃度が全体的に高く出ているが，その点を除くといずれの火炎の場合も実験値と計算値の対応は良好である．

以上の温度，NOx 濃度，主要成分濃度の分布から，本研究で対象とする 3 つの火炎においては San Diego Mech. を用いた数値計算が NOx 生成を含めて実験を最も正確に模

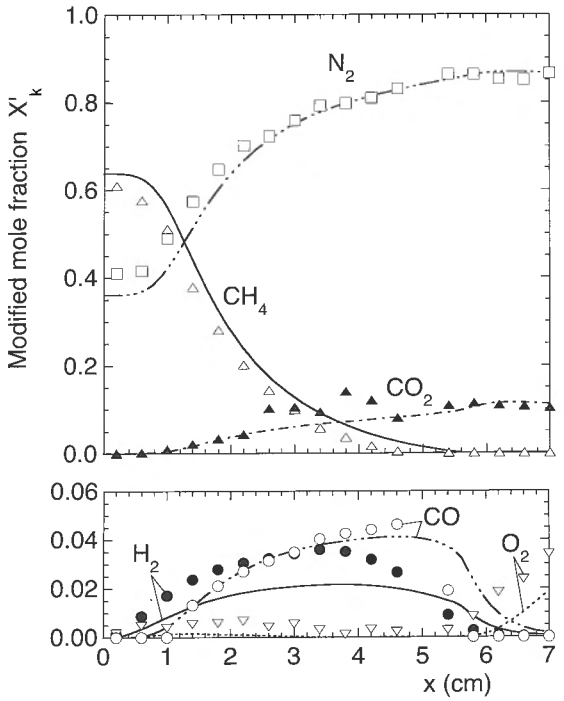


Fig.8 Distributions of modified mole fractions of main species on the center axis of CH_4-N_2 flame (U_F = 40 cm/s). Symbols are experimental, while lines are numerical with radiation model.

擬していると判断し，以下の全節では San Diego Mech. を用いた数値計算結果のみを示す．また特にことわらない限り，以下では輻射モデルを考慮しない場合のみ示す．これは，3 つの火炎を比較する上で，少しでも複雑性を回避するために輻射による温度低下効果を除去し，それ以外の効果，即ち燃料の拡散性や混合気の熱伝導，および反応性の違いの効果に限定して示すためである．

5.2. 火炎長さ

図 9 に (a) CO-H_2-N_2 火炎 (UF = 100 cm/s)，(b) H_2-N_2 火炎 (U_F = 100 cm/s)，(c) CH_4-N_2 火炎 (U_F = 40 cm/s) の x-r 平面内における二次元的温度分布を示す．ここで各図中において半径方向の最高温度地点を結んだ線が火炎面に対応し，また中心軸上の最高温度位置が火炎面先端と考えることができる．その定義により，この 3 つの火炎の火炎長さは各々 4.06 cm，3.41 cm，5.91 cm となる．CH_4-N_2 火炎の場合，噴射速度が他の 2 つの場合の 40 % であるにもかかわらずかなり長く，また CO-H_2-N_2 火炎の火炎長は H_2-N_2 火炎よりやや長いが，ほぼ同じオーダーであることがわかる．

このことをより明確に示すために，図 10 に噴射速度 U_F に対する火炎長さ L_f の変化を示す．図中の白抜き記号と線は計算結果を，黒い記号は実験結果を示す．実験では熱電対を中心軸上でスキャンし，最高温度を示した位置を火炎先端とした．計算結果のうち破線は輻射モデルを考慮したもの，実線は考慮していないものを示すが，その差はわずかである．図より，いずれの火炎の場合も火炎長さは噴射速度に比例し，また CH_4-N_2 火炎の長さの変化する傾きは他の 2 つの火炎より大幅に大きいことがわかる．このことは Hottel と Hawthorne の火炎長さの理論式[32]を一次空気無しの拡散火炎に適用した式

$$L_f = -\frac{U_F d^2}{16 D_F} \ln\left(\frac{a_t}{1+a_t}\right) \tag{16}$$

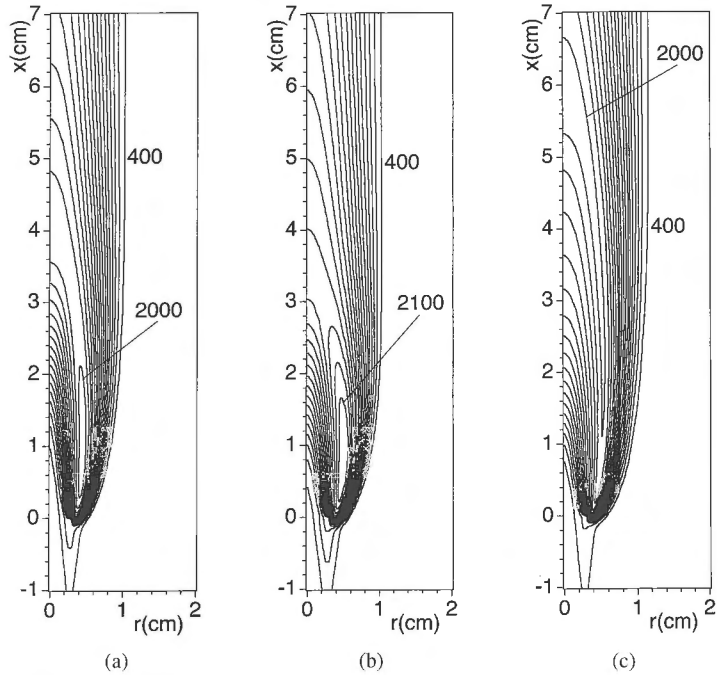


Fig.9 Temperature distributions of (a) CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s), (b) H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s), and (c) CH_4-N_2 flame (U_F = 40 cm/s). Unit is [K]. Radiation is not considered. Contour interval is 100 in each figure.

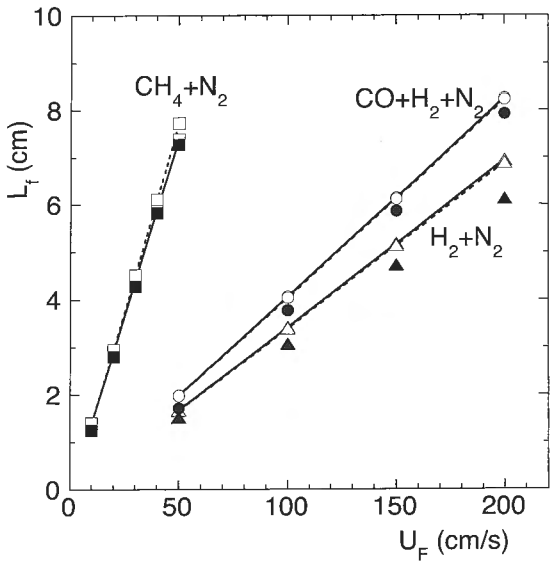


Fig.10 Change of flame length with fuel injection velocity. Black symbols are experimental results. Dashed lines with open symbols are numerical results with radiation, while solid lines are without radiation.

に基づいて明確に説明できる．ここで D_F は燃料の拡散係数，d は噴射管直径，a_t は空気と燃料の量論混合比である．即ち，火炎長さは噴射速度に比例し，また量論混合比が大きいほど長くなる．この後者の関係は，量論混合比が大きいほど単位体積の燃料がより多くの体積の空気を必要とするため，燃料の完全消費のためにはより大きな火炎面面積を必要とすることによる．本研究で対象とする CO-H_2-N_2，H_2-N_2，CH_4-N_2 の各燃料の場合 a_t は各々 1.463，1.508，6.080 であり，CH_4-N_2 燃料は圧倒的に多くの空気を必要とするために火炎長さが大幅に長くなる．一方，CO-H_2-N_2 燃料が H_2-N_2 燃料より a_t が小さいにもかかわらず火炎長さが長いことは (16) 式における拡散係数 D_F への依存性により説明できる．即ち，CO-H_2-N_2 火炎の燃料の拡散係数は CO と H_2 の平均的な値をとると便宜上考えられるため，それは H_2-N_2 火炎における H_2 に比べると小さく，そのために (16) 式より L_f は長くなる．即ち，拡散が遅いことは単位火炎面面積に流入する燃料が少ないことを意味するため，この場合もより大きな火炎面全面積，即ちより長い火炎長さが必要となる．

炭化水素燃料 C_mH_n の場合，空気 (21 % O_2 + 79 % N_2) との量論比は $a_t = 4.762\ (m + n/4)$ である．それに対して，その燃料を空気により $mCO + (n/2)\ H_2 + 1.881mN_2$ という混合気に理想的に部分酸化改質する場合を考えると，得られる改質燃料と空気との量論比は $a_t' = 2.381\ (2m + n) / (5.762m + n)$ になる．例としてアルカンの場合は $n = 2m + 2$ より，改質前後における量論比の比は

$$\frac{a_t'}{a_t} = \frac{2m+1}{(3m+1)(3.881m+1)} \qquad (17)$$

となる．この値は m に対して単調に減少し，その最大値は m = 1 の時 0.1537 である．即ち，改質前の炭化水素をそのまま燃焼させる場合に比べて部分酸化改質すると量論比 a_t は 1/6 以下になり，式 (16) に従って火炎長さが大幅に短くなる．

5.3. 火炎の二次元的構造

図 9(b)，(c) より，H_2-N_2 火炎と CH_4-N_2 火炎で最高温度位置に大きな違いがあることがわかる．即ち H_2-N_2 火炎においては噴射管出口に近い比較的上流側の火炎面において局所的に 2100 K 以上の高い温度を示しているが，CH_4-N_2 火炎の場合は火炎先端において最高温度をとっている．ただし後者の場合は前者のような突出した高温領域ではなく，火炎面に沿ったピーク温度の変化はそれほど大きくない．水素火炎の基部近くの火炎面におけるこのような局所的高温部の存在は Katta ら[33]による数値計算においても確認され，この現象について彼らは，その領域における燃料成分 H_2 の選択拡散と混合気の熱拡散率のアンバランス (拡散・熱的不均衡，ルイス数効果) によるものと説明している．即ち，この領域では H_2 が速い拡散速度で火炎面に流入する一方で，混合気の熱伝導率は平均的な値であるため発生した熱はそれほど速い熱伝導では去っていかず，そのため火炎面付近に熱が蓄積して高温になる．この領域では H_2 の濃度勾配がきわめて高いためこの効果が著しく現れることになる．なお水素拡散火炎におけるこの効果は層流火炎だけでなく乱流火炎の基部においても活発に生じることがわかっており，乱流燃焼研究における一つのトピックになっている[34,35]．一方ここで示す CH_4-N_2 火炎に関しては，熱伝導と CH4 の拡散速度がほぼ釣り合っているためそのような現象は起こっていない．また CO-H_2-N_2 火炎の場合，図 9(a) に示すように H_2-N_2 火炎と同様な基部付近における局所的高温部の存在が認められる．これは，燃料中の H_2 分が火炎面に拡散で流入する際に H_2-N_2 火炎と同様なルイス数効果が生じるためであると考えられる．しかし燃料中の残りの CO 分については拡散が速くないためそのような効果は存在せず，全体としての温度上昇は H_2-N_2 火炎に比べてやや小さなものになっている．なお CO と H_2 の乱流拡散火炎の基部においてもこれと同じ H_2 の選択拡散現象が確認されている[13]．

この最高火炎温度の燃料噴射速度 U_F に対する変化を図 11 に示す．図中の実線は輻射モデルを考慮しない場合，点線は考慮した場合を示す．図より，いずれの燃料の場合も U_F が増加すると最高火炎温度は上昇することがわかる．これは，U_F の増加により噴射管リムと火炎基部の距離が増加し，噴射管への熱損失が減少したことが主たる理由であると考えられる．また，H_2-N_2 火炎の $U_F \geq 100$ cm/s の場合には最高火炎温度が理論混合気の断熱火炎温度 $T_{adiabatic}$ = 2167.2 K 以上の値に達していることは注目に値する．反応速度無限大とルイス数 1 の仮定に基づく Burke-Schumann 火炎モデル[36]においては拡散火炎の火炎面温度は理論混合気の断熱火炎温度と一致するが，有限反応速度の場合の

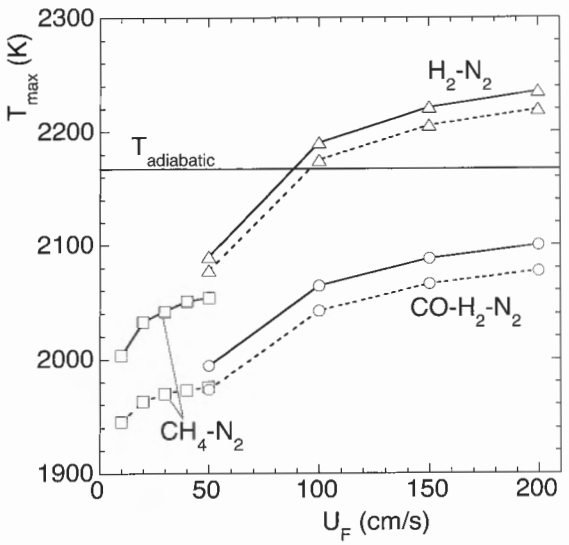


Fig.11 Change of the maximum flame temperature (numerical) with fuel injection velocity. Dashed lines show results with radiation, while solid lines show without radiation.

火炎面温度は一般にそれ以下の値になる．即ち，ここに示した H_2-N_2 火炎の場合は上に述べたルイス効果が有限反応速度による温度減少効果を大きく上回っていることがわかる．一方 CO-H_2-N_2 火炎の場合にはこの効果は図9に示したようにそれほど大きくないため，断熱火炎温度以下の値にとどまっている．輻射モデルの有無による最高火炎温度の相違は CH_4-N_2 火炎の場合は大きく，H_2-N_2 火炎の場合は小さい．また CO-H_2-N_2 火炎の場合は H_2-N_2 火炎よりやや大きい．輻射による温度低下にはプランク平均吸収係数 $a_{p,k}$ の高い値を示す CO_2 の寄与が大きいが，CH_4-N_2 火炎の場合には最高火炎温度を示す火炎先端において CO_2 が高い濃度で存在することがこの大きな温度低下をもたらしている．しかし CO-H_2-N_2 火炎の場合には最高火炎温度を示す上流域の火炎面において，後述するように H_2 に比べて CO の消費が少なく CO_2 濃度があまり高くないため，輻射による温度低下は比較的小さい．そして H_2-N_2 火炎の場合は CO_2 が全く存在しないため輻射による温度低下は更に小さい．

CO-H_2-N_2 燃料においては拡散性と反応性が大きく異なる CO と H_2 が混合しており，その火炎において CO と H_2 がどのように異なった振る舞いをするかは興味深い．そこで図 12(a), (b) に CO-H_2-N_2 火炎 (U_F = 100 cm/s) 中における各々 CO と H_2 の濃度分布を，また図 13(a), (b) に同じ火炎における各々 CO と H_2 のモル消費速度分布を示す．図中の破線は負の消費速度，即ち生成を示す．図 12 より H_2 濃度は上流域で急激に低下する一方で CO 濃度は全体的に比較的緩やかに低下していることがわかる．また図 13 より，H_2 は火炎基部付近において非常に高い消費速度を示す一方で，CO は全体的に緩やかな消費速度分布を示している．即ち，H_2 は上流域の火炎面において急激に消費されて濃度が低下し，残された CO は火炎全体において消費されているという大体の傾向がわかる．ここで図 14(a), (b) に CO と H_2 の質量拡散流束の二次元分布を示すが，これにより H_2 の火炎面への拡散が上流域にかなり集中して

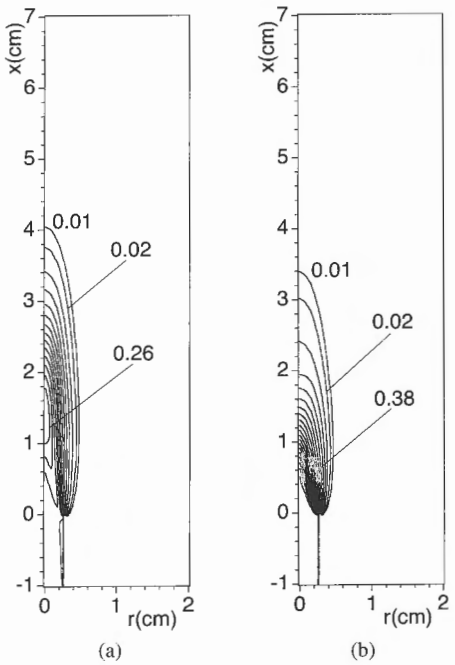


Fig.12 Mole fraction distributions of (a) CO and (b) H_2 in CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation). In each figure, contour interval is 0.02 except 0.01.

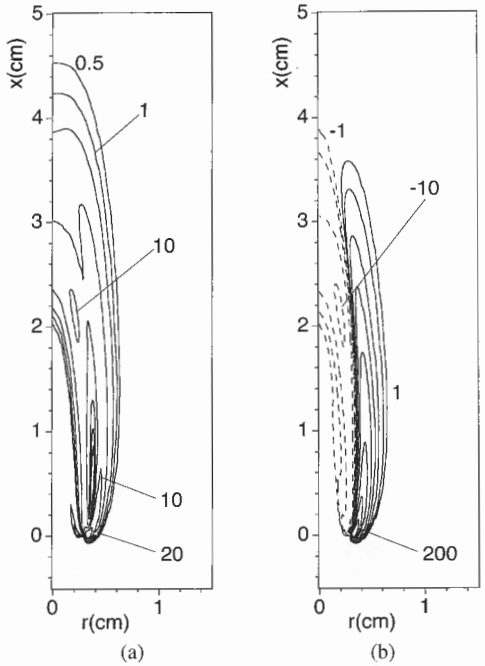


Fig.13 Mole consumption rate distributions of (a) CO and (b) H_2 in CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation). Unit is [x10^{-5} mol/(cm^3-s)]. Dashed lines show negative values. Contours of (a) are -10, -5, -2, -1, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 and 200, while contours of (b) are 0.5, 1, 2, 5, 10 and 20.

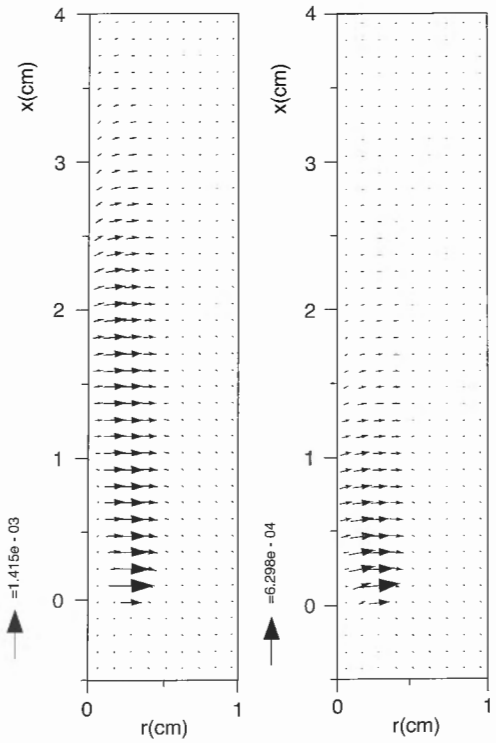


Fig.14 Diffusion mass flux distributions of (a) CO and (b) H_2 in CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation). Length of an arrow is proportional to the absolute value of the flux vector. Unit is [g/(cm^2-s)].

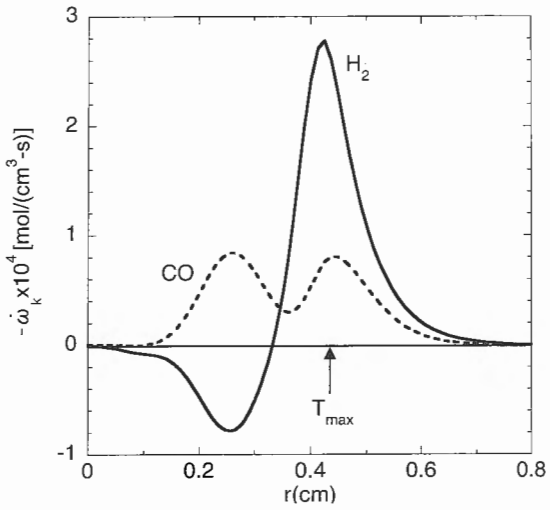


Fig.15 Radial distributions of the mole consumption rates of CO and H_2 at x = 1.5 cm of CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation). The maximum temperature point is indicated as the flame surface position.

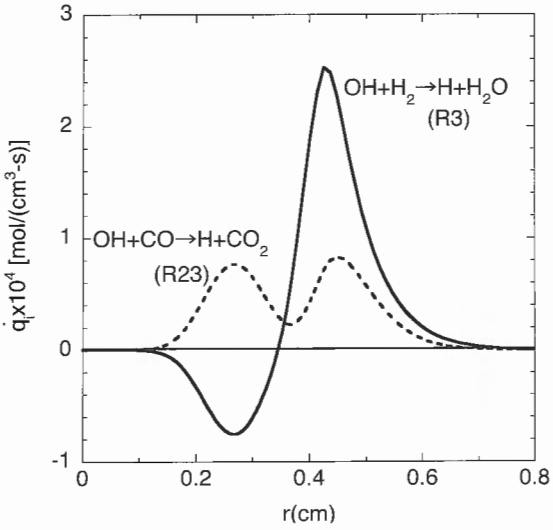


Fig.16 Radial distributions of the reaction rates of R3 and R23 at x = 1.5 cm of CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation).

いるのに対して，CO はある程度全体的に拡散していることがわかる．噴射管出口において高い濃度勾配を有するのは H_2 も CO も同じであるが，H_2 の場合は拡散係数が大きいために CO より活発に火炎面への拡散が行われる．その結果 CO は燃料中に取り残され，図 12(a) に見られる，中心軸上において CO 濃度が一旦増加するという現象が生じている．

図 13 において，H_2 が火炎面の内側で負の消費速度，即ち生成速度を示しており，また CO が二重の消費帯を有していることは興味深い．この現象を明確に示すために図 15 に軸方向位置 x = 1.5 cm における CO と H_2 の半径方向モル消費速度分布を，また図 16 にそれらの消費と生成に大きく関与する 2 つの素反応

$$OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O \quad (R3)$$
$$OH + CO \leftrightarrow H + CO_2 \quad (R23)$$

の反応速度分布を示す．図 15 より，CO の消費領域は矢印で示した火炎面（最高温度位置），およびそれより内側の二重のピークを有しており，H_2 は火炎面における大きな消費ピークと内側の生成ピークを有していることが明確にわかる．ここで図 15 と図 16 から，CO の消費は大部分 R23 によってなされ，H_2 の消費と生成のかなりの部分は R3 によってなされていることがわかる．また H_2 の生成領域と CO の内側の消費領域はほぼ一致しており，更にその領域において R23 と -R3 (R3 の逆反応) はほぼ同じ大きさと分布形状を有していることがわかる．即ちこの領域においては，CO は OH と R23 により反応して H ラジカルを生成し，それが -R3 により H_2O と反応して H_2 を生成している．そのとき OH が生成され，それが再び R23 で用いられる．この反応ルートを模式的に図 17 に示す．図からわかるように，この領域においては H と OH の間で相互変換のループが形成されており，そのループを回る過程で H_2O と CO が消費され，一方で CO_2 と H_2 が生成されていることが分かる．この 2 つの反応をまとめると，水性ガスシフト反応 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ と同じプロセスが火炎中で進行していることになる．一方，外側の CO 消費領域である火炎面

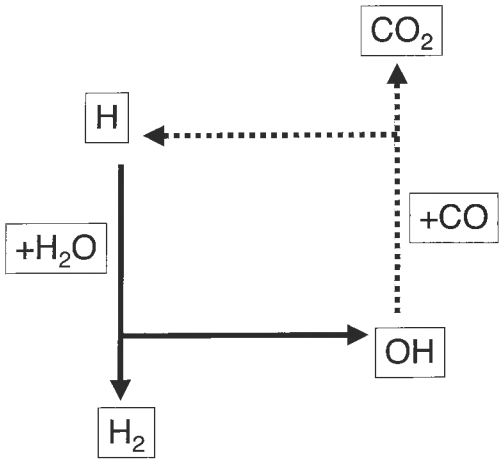


Fig.17 Schematic reaction path diagram for the main reactions related to CO and H_2 at the inner CO consumption zone of CO-H_2-N_2 flame.

近傍においてはR3とR23がいずれも正方向に進行し，COとH_2の両者とも消費されて各々CO_2とH_2Oになっている．上に述べた内側のCO消費帯で生成されたH_2は，この領域まで拡散してきて消費される．

5.4. 火炎中のNO生成

図18に(a) CO-H_2-N_2火炎(U_F = 100 [cm/s])，(b) H_2-N_2火炎(U_F = 100 [cm/s])，(c) CH_4-N_2火炎(UF = 40 [cm/s])のNO濃度分布を示す．いずれの火炎の場合も火炎面に沿ってNO濃度のピークが連なっており，温度分布に多少似た分布形状になっているが，CH_4-N_2火炎において火炎面の内側で鋭く切り立った分布形状になっているのが特徴的である．最高濃度は各々38.2 ppm，76.0 ppm，125.1 ppmである．この最高濃度をとる位置は，H_2-N_2火炎とCH_4-N_2火炎の場合は最高温度位置とほぼ一致しているが，CO-H_2-N_2火炎の場合は最高温度位置でなく火炎先端である．3つの火炎の最高温度は各々2064.3 K，2190.4 K，2050.8 Kで，最高火炎温度が最も低いCH_4-N_2火炎が最も高いNO濃度を有していることは，この火炎においてZeldovich NO以外の生成機構が大きく影響していることを示唆している．CO-H_2-N_2火炎はCH_4-N_2火炎より最高温度が13.5 K高いが，それにもかかわらず最高NO濃度は1/3以下の低い値である．

このNOの生成に対する各反応素過程の寄与を定量的に評価するために，図19，20，21に図18と同じ条件の火炎のNOに関する定量的反応経路図を示す．図中，矢印の向きは反応の方向を示し，その太さはその素反応のモル反応速度の空間積分値に比例している．ここで積分範囲は全計算範囲とした．なお図中においては混雑を避けるため，反応速度積分値が最大のものの1/100以下の素反応は削除した．矢印に添えられている番号はSan Diego Mech.における素反応の番号を表しており，負の番号は逆方向の反応を示している．なお，縞の矢印の素反応は非常に大きな反応速度示すために太さの基準を変えて示したものである．

図19と図20を比較すると，CO-H_2-N_2火炎とH_2-N_2火炎のNOx生成機構はほぼ同一であることがわかる．即ちこの2つの火炎では大部分が拡大Zeldovich機構R176，R177，R178からなるZeldovich NOであり，N_2OやN_2Hを経由したルートも存在するが，その寄与は小さい．このこ

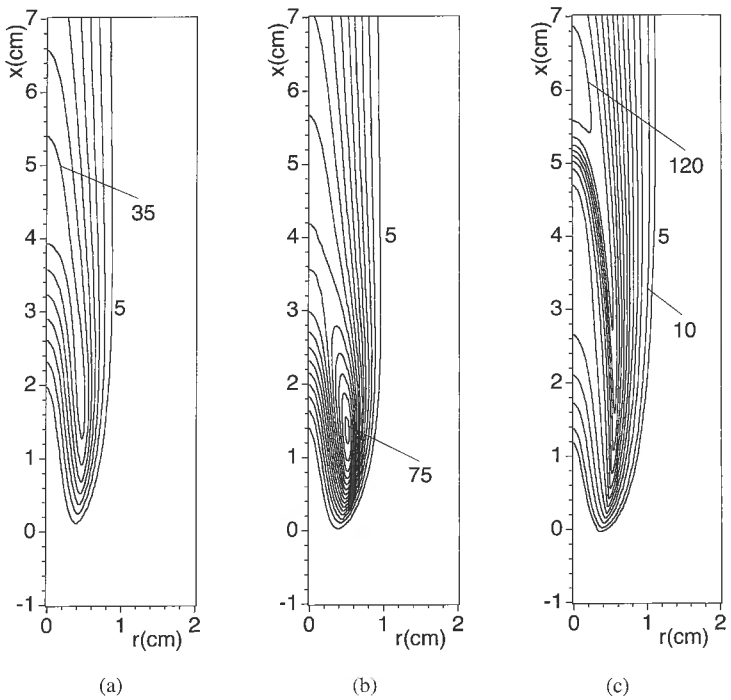


Fig.18 NO concentration distributions of (a) CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s), (b) H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s), and (c) CH_4-N_2 flame (U_F = 40 cm/s). Radiation is not considered. Unit is [ppm]. Contour intervals of (a) and (b) are 5. Contour interval of (c) is 10, except 5.

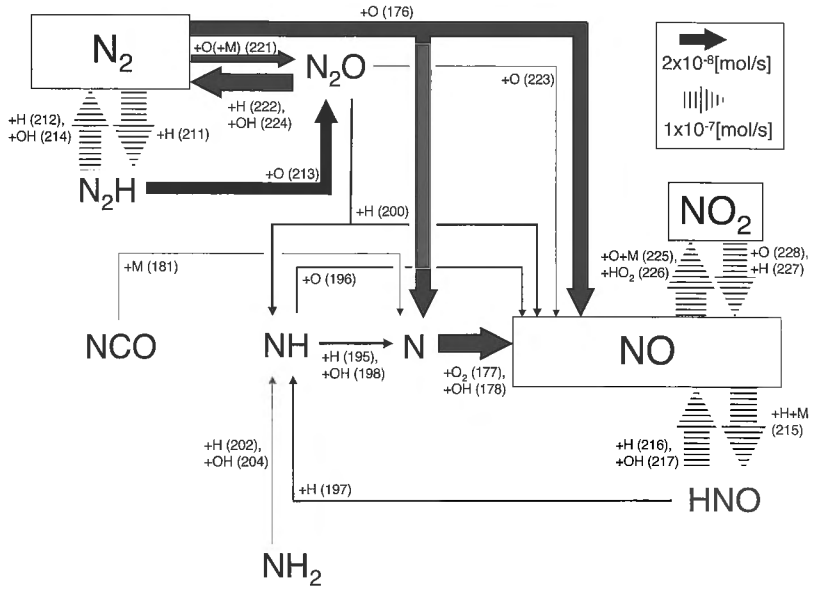


Fig.19 Quantitative reaction path diagram for NO*x* formation in CO-H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation).

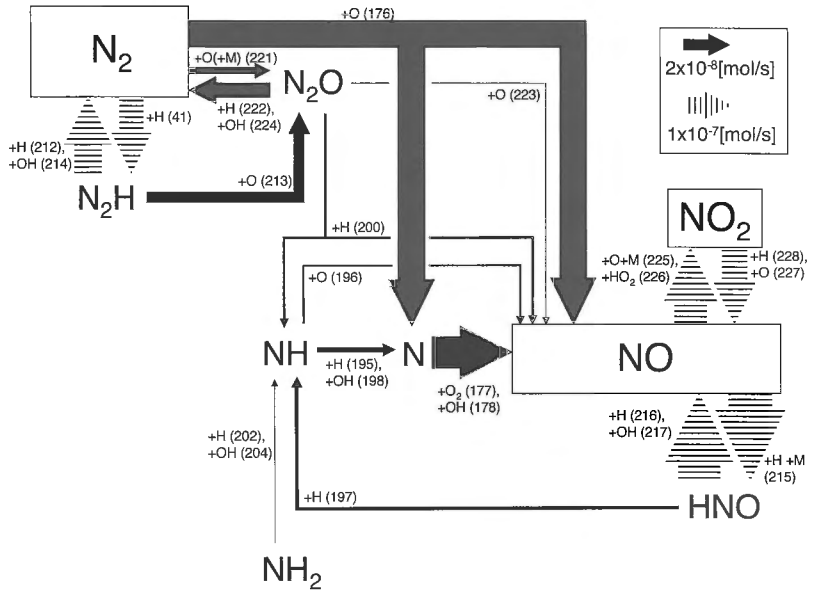


Fig.20 Quantitative reaction path diagram for NO*x* formation in H_2-N_2 flame (U_F = 100 cm/s, no radiation).

とから，図 18(a)，(b) に示す CO-H_2-N_2 火炎と H_2-N_2 火炎の NO 濃度の差は Zeldovich NO の寄与の差が原因であることがわかる．一方 CH_4-N_2 火炎の場合，図 21 からわかるように Zeldovich NO よりも HCN 経由の Prompt NO の寄与が大きく，また NO から HCN や HNCO に戻る Reburn ルートも高い反応速度を示している．この Prompt NO の高い寄与が図 18(c) に示した CH_4-N_2 火炎の高い NO 濃度をもたらしている．特に火炎面において鋭い CH 濃度のピークが存在するため，その位置において Prompt NO が急激に生成され，それが鋭く切り立った NO 分布形状を形成している．

次に NO の濃度でなく排出量を定量的に評価するために，図 22 に燃料噴射速度に対する NO*x* の Emission Index EI_{NOx} の変化を示す．ここで EI_{NOx} は次式で定義した．

$$EI_{NOx} = \frac{\iint 2\pi r W_{NO_2}(\omega\dot{Y}_{NO} + \omega\dot{Y}_{NO_2})drdx}{\iint 2\pi r q\dot{Y}drdx} \qquad (18)$$

ここで qY は単位体積あたりの発熱速度である．一般に Emission Index は燃料単位質量あたりで定義するが，ここでは異種燃料を比較するために単位発熱量あたりで定義した．また積分範囲は全計算範囲とした．図中の実線は輻射モデルなし，点線は輻射モデルありの場合を示す．図よりいずれの燃料の場合も噴射速度に対して EI_{NOx} は単調に増加することがわかる．また 3 つの火炎の中で全般的に CH_4-N_2 火炎が最も高い EI_{NOx} の値を示しているが，これは

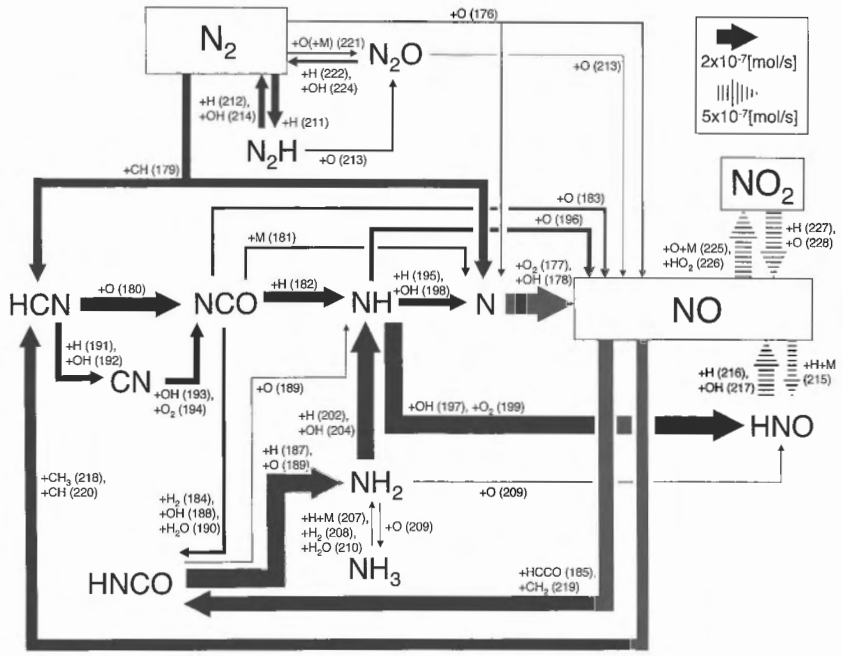


Fig.21 Quantitative reaction path diagram for the NO*x* formation in the CH_4-N_2 flame (U_F = 40 cm/s, no radiation).

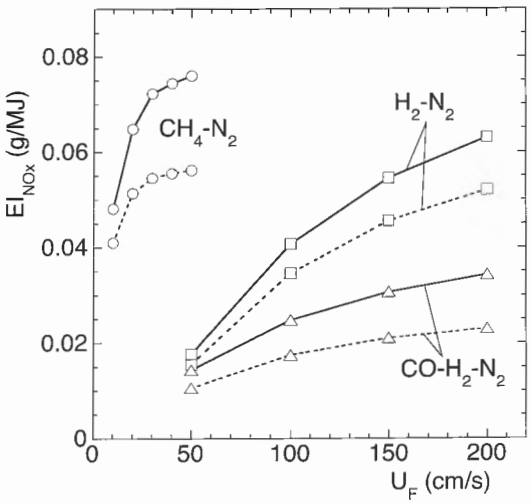


Fig.22 Change of the Emission Index of NO*x* with the fuel injection velocity (numerical). Dashed lines show the results with radiation, while solid lines show without radiation.

上に述べたように Prompt NO の高い寄与による．CO-H_2-N_2 火炎と H_2-N_2 火炎を比較すると，前者の方が噴射速度に対する EI_{NOx} の増加率は低い．H_2-N_2 火炎は噴射速度が速くなると CH_4-N_2 火炎と同等なレベルの高い値を示すようになるが，これは図 11 に示したように H_2-N_2 火炎の最高火炎温度が上昇して Zeldovich NO の生成が更に活発になるからである．CO-H_2-N_2 火炎の場合 H_2-N_2 火炎と同じ断熱火炎温度を有していても，CO の存在により H_2 濃度が低いためにルイス数効果による局所的温度上昇が抑えられ，NO の生成が低く抑えられる．図 18 からわかるように NO_2 は大部分 NO から生成されるので，この NO の抑制は即ち NO*x* の抑制を意味している．

6. 結論

メタンを空気で部分酸化して得られる CO-H_2-N_2 燃料混合気と空気の同軸流拡散火炎の実験および詳細反応数値計算を行い，その火炎構造や NO*x* 生成機構について調べた．またその火炎と理論混合気の断熱火炎温度を等しく設定した H_2-N_2 火炎および CH_4-N_2 火炎との比較を行った．その結果以下の結論を得た．

(1) 同じ燃料噴射速度に対して，CO-H_2-N_2 火炎の火炎長さは CH_4-N_2 火炎よりも大幅に短く，H_2-N_2 火炎より若干長い．CH_4-N_2 火炎と他の 2 つの火炎との火炎長さの大きな差は燃料と空気との量論比の差による．炭化水素燃料は空気で部分酸化改質することにより，短い火炎長さ，即ち小さな火炎面積で拡散燃焼できるようになる．

(2) 理論混合気の断熱火炎温度を等しくしたにもかかわらず，最高火炎温度は燃料によって大きく異なる．H_2-N_2 火炎は火炎基部に近い火炎面において選択拡散および拡散・熱的不均衡の効果により断熱火炎温度以上の高温領域を形成する．また CH_4-N_2 火炎は火炎先端で最高温度を示すがその値は比較的低い．それに対して CO-H_2-N_2 火炎は H_2-N_2 火炎と同様な領域で最高火炎温度を示すが，その値は H_2-N_2 火炎よりかなり低い．これは燃料中の H_2 濃度が低く上記の効果が抑制されるからである．

(3) CO-H_2-N_2 火炎において，H_2 は火炎の上流域において急

速に拡散して消費され，CO は全体的に比較的緩やかに消費される．従って下流域においては主として CO が消費される．この CO の消費領域は火炎面近傍とその内側に並列した二重のピークをとる．内側のピークにおいては OH ラジカルと H ラジカルが介在することで CO が消費されて H_2 が生成される．

(4) CO-H_2-N_2 火炎の NO*x* 生成に寄与するのは，H_2-N_2 火炎と同様に大部分 Zeldovich NO である．Prompt NO が存在しないために，CH_4-N_2 火炎より高い最高火炎温度にもかかわらず NO*x* 排出量は大幅に低い．また H_2-N_2 より局所的最高火炎温度が低いため NO*x* 排出量は低い．

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究 C（課題番号 12650191）の補助を受けて行った．また Purdue 大学 J. P. Gore 教授からは有意義な助言をいただいた．ここに謝意を表する．

References

1. K. Kitano, *Nensho Kenkyu* 81: 8-28 (1989) (in Japanese).
2. V.V. Lissianski, V.M. Zamansky, and W.C. Gardiner, Jr., in *Gas-Phase Combustion Chemistry*, (W.C. Gardiner, Jr., Ed.), Springer, 1999, pp.21-31.
3. R.A. Yetter, F.L. Dryer, and H. Rabitz, *Combust. Sci. Tech.* 79: 97-128 (1991).
4. I.G. Zsely, J. Zador, and T. Turanyi, *Proc. Combust. Inst.* 30: 1273-1281 (2005).
5. S.G. Davis, A.V. Joshi, H. Wang, and F. Egolfopoulos, *Proc. Combust. Inst.* 30: 1283-1292 (2005).
6. T.J. Kim, R.A. Yetter, and F.L. Dryer, *Proc. Combust. Inst.* 25: 759-766 (1994).
7. M.T. Allen, R.A. Yetter, and F.L. Dryer, *Combust. Flame* 109: 449-470 (1997).
8. P. Gray, J.F. Griffiths, and S.K. Scott, *Proc. Combust. Inst.* 20: 1809-1815 (1984).
9. J.Y.D. Trujillo, T.G. Kreutz, and C.K. Law, *Combust. Sci. Tech.* 127: 1-27 (1997).
10. C.G. Fotache, Y. Tan, C.J. Sung, and C.K. Law, *Combust. Flame* 120: 417-426 (2000).
11. M. Drake, *Proc. Combust. Inst.* 21 (1986) 1579-1589.
12. A.R. Masri and R.W. Dibble, *Proc. Combust. Inst.* 22: 607-618 (1988).
13. R.S. Barlow, G.J. Fiechtner, C.D. Carter, and J.-Y. Chen, *Combust. Flame* 120: 549-569 (2000).
14. Y. Kawano and Y. Onuma, *Trans. Japan Society of Mechanical Engineers* B68-667: 284-289 (2002) (in Japanese).
15. M.C. Drake and R.J. Blint, *Combust. Sci. Tech.* 61: 187-224 (1988).
16. D. Charlston-Goch, B.L. Chadwick, R.J.S. Morrison, A. Campisi, D.D. Thomsen, and N.M. Laurendeau, *Combust. Flame* 125: 729-743 (2001).
17. M.K. Mishra, R. Yetter, Y. Reuven, H. Rabitz and M.D. Smooke, *Int. J. Chemical Kinetics* 26: 437-453 (1994).
18. T. Takeno and M. Nishioka, *Combust. Flame* 92: 465-468 (1993).
19. R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, and J.A. Miller, Sandia Report, SAND86-8246, 1986.
20. S.V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow,* McGraw-Hill, 1980.
21. B.P. Leonard, *Handbook of Numerical Heat Transfer* (W.J. Minkowycz et al., Eds.), 1988, pp.347-378.
22. R.J. Kee, F.M. Rupley, and J.A. Miller, Sandia Report, SAND89-8009, 1990.
23. R.S. Barlow, A.N. Karpetis, J.H. Frank, and J.-Y. Chen, *Combust. Flame* 127: 2102-2118 (2001).
24. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V.V. Lissianski, and Z. Qin, http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/.
25. P. Kilpinen, Åbo Akademi University - PCG, Detailed Kinetic Scheme "Kilpinen 97", http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc.
26. "Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications", San Diego Mechanism, Center for Energy Research (Combustion Division), University of California at San Diego, http://maeweb.ucsd.edu/combustion/.
27. *JSME Heat Transfer Handbook,* Japan Society of Mechanical Engineers, Maruzen, 1993, p.371 (in Japanese).
28. K.H. Lyle, L.K. Tseng, J.P. Gore, and N.M. Laurendeau, *Combust. Flame* 116: 627-639 (1999).
29. W.E. Kaskan, Proc. Combust. Inst. 6: 134-143 (1957).
30. *JSME Heat Transfer Handbook,* Japan Society of Mechanical Engineers, Maruzen, 1993, p.238 (in Japanese).
31. H. Hamada, in *New Combustion Engineering in Global Environment* (N. Honda , Ed.), Fuji Techno System, 1999, pp.349-356 (in Japanese).
32. H.C. Hottel and W.R. Horthorne, *Proc. Combust. Inst.* 3: 254-266 (1949).
33. V.R. Katta, L.P. Goss, and W.M. Roquemore, *Combust. Flame* 96: 60-74 (1994).
34. M.C. Drake, M. Lapp, C.M. Penney, S. Warshaw, and B.W. Gerhold, *Proc. Combust. Inst.* 18: 1521-1531 (1981).
35. W. Meier, A.O. Vyrodov, V. Bergmann, and W. Stricker, *Applied Physics* B 63: 79-90 (1996).
36. F.A. Williams, *Combustion Theory,* 2nd ed., Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1985, pp.39-47.