



混焼技術がもたらす効果： 水素利用と環境負荷低減は両立するか？

Impact of Hydrogen-assisted Combustion:
How to Achieve Energy-saving and Low-environmental-load Technology ?

豊橋技術科学大学
教授

中村祐二
Yuji Nakamura

豊橋技術科学大学
大学院生

吉澤直樹
Naoki Yoshizawa

1 はじめに

最近何かと話題になる地球温暖化問題に関して、必ずといって槍玉に上がる「化石燃料起源のCO₂排出問題」は、燃焼を生業にする者にとって喫緊の課題*である。IPCCの第5次評価報告¹⁾で再確認された人為起源の温室効果ガスの一つであるCO₂削減に向けた是非については様々あるが、確かなことはCO₂排出削減を目指すことで確実に目減りしている(地球内に埋蔵されている)化石燃料の消費量を減らせることである。省エネルギーの定義を「埋蔵する化学エネルギーの消費(正しくは変換)を抑えること」とすれば、燃焼技術の革新に対する努力は今後も継続的になされるべきである。

さて、CO₂削減、すなわち化石燃料の消費を抑える対策の一つとして(グリーン)水素にかかる期待が大きいことは周知の事実である。化石燃料を大量使用する発電事業に関しては、従来のような燃焼熱を使ってガスタービン経由の方法から、燃料電池を使った直接発電に置き換えることが可能である。このように「燃料のパラダイムシフト」は発電事業には大きなインパクトを与える。当然ながら、水素は「そこにある」ものではないため、それを得るために追加のエネルギーを要する。そのため全ての発電に必要な燃料を水素に変えれば、CO₂排出はゼロになるわけではないが、化石燃料の使用量削減には少なからず貢献するであろう。

一方で、発電目的以外の燃焼機器を全て世の中から排除することは非現実的であるため、先の省エネルギー問題は発電以外の燃焼機器に課せられた課題であると認識しても差し支えあるまい。鉄鋼業のように製造過程で高温が必要な業界で

は、依然として燃焼は必要不可欠な基幹技術である。そこでも省エネルギーを目的とした(化石燃料消費量の削減による)CO₂排出低減を目指す場合、化石燃料以外で発熱してCO₂を排出しない水素を炭化水素系燃料に混ぜた「混合燃料での燃焼(いわゆる混燃)」で対応することが期待されている。すでに混焼を飛び越えて水素100%での燃焼が可能なバーナや燃焼炉は完成しており²⁾、あとはどのようにして普及させるかという最終フェーズに到達した感はあるが、そもそも高濃度水素燃料(最大、純水素)に近づけることが常に全ての解を満足すると考えてもよいのであろうか。化石燃料の消費を抑えられれば、先の省エネルギー化に対しては解となることに異論はないが、そのときに考慮すべき環境負荷についても合わせて考えなければなるまい。その議論なしに省エネルギー化に対するベストな方針をたてることはできない。

本稿では加熱用途で用いられる燃焼技術における水素の役割とその効果について、特に混焼がもたらす環境影響と省エネルギー性に関する相関関係につき、最近の研究動向を引用しながらその一端を紹介してみたい。

2 混焼による期待される効果と課題

燃焼が槍玉に上がるのは「CO₂製造装置」であることの他に、環境汚染物質を排出して様々な生活環境が乱す元凶にもなっている。単純な疑問は、CO₂排出を抑制する(=化石燃料の消費を抑える)ことで、環境負荷低減が同時に満たされるかどうかである。「環境負荷物質」と表現すると、温暖化元凶であるCO₂も含まれるため、全てが連動しているような印

* 筆者が学生だった20年以上前から「喫緊の課題」とされていたことを思い出すが、「緊急の課題」と位置付けられなかったのは経済活動の弱体化を嫌ったからであろうか。今や緊急を通り越してむしろ「火急」に近いのかもしれない

象を与えなくもないが、原則としてCO₂排出低減とその他の環境負荷物質（例えば酸性雨の原因とされている窒素酸化物（NO_x）や呼吸器不全を支援する微粒子（Particulate Matter：PM、いわゆる煤）の排出低減はイコールではない。

低炭素燃焼バーナとしてメタンを燃料とした場合の低NO_x燃焼法については過去から様々な研究がなされてきた^{例え3)}。燃焼温度を下げればサーマルNO_xは下がるため、発熱量を抑えるように燃料を絞って低温燃焼をすることが望ましい。しかしながら、低温燃焼場では反応が完結するまでに時間がかかるため不完全燃焼は促進され、不完全燃焼の生成物マーカであるCOや煤等が大量に発生する。このようにNO_xとCOや煤の関係はトレードオフにある。この事実はよく知られたものであり、その根本は、燃料起源の炭素に関する環境負荷物質（CO、煤）と空気起源の窒素に関する環境負荷物質（NO_x）であることは興味深い。要するに燃料と酸化剤ともに環境負荷物質を排出する要因なのである。そのため、これまでに提唱されている酸素富化燃焼技術（酸化剤中の酸素濃度を増やして燃焼させる技法⁴⁾）や排ガス再循環燃焼技術（エンタルピーの回収に加えて酸化剤中の窒素を低下させる技法⁵⁾）などは、ともに酸化剤中の窒素数を減らして排出NO_x低減を実現させることが基本概念であり、燃料中の炭素成分が少なればCOや煤は減るため、炭素数が最も少ないメタン燃焼がCOや煤の低減には役立つ。ある意味、これらの燃焼法が提案されるのは当然な帰結でもある。

これを踏まえて、混焼を導入した場合の環境負荷についてはどうなるかを考えてみよう。当然、燃料中の水素添加量の割合が増加すれば燃料中の炭素数は減るため、COや煤の排出量低減は見込めよう。水素燃焼時に発生するラジカルが不完全燃焼物の酸化を促進させ得ることも効果的である。燃料中の炭素が少なれば自動的に最終的に発生するCO₂量も少なくなる。よって、混焼を考えた際に残された課題とは、酸化剤である空気（中の窒素成分）に起因して発生するNO_xの抑制に他ならない。現在、メタンと水素の混合ガスを「燃料ガス」とした実機燃焼システムが存在する^{例え6)}。そこでは、水素をメタンに添加することで向上する燃焼性を活用し、「安定した低温燃焼」を実現させており、高温に起因して発生するサーマルNO_xの積極的な低減が達成されている。このことに全く異論はないが、NO_xにはサーマルNO_x以外に反応面付近で集中して発生するプロンプトNO_x等があり、そちらについては積極的な低減策を施してはいない。現状、サーマルNO_xが下がれば現状としては十分な低NO_x燃焼が達成できているからなのかもしれないが、今後、さらに厳しくなるNO_x規制を見据えていく場合、ここを完全に無視することはできない。では、メタンと水素の混焼場において、如何にして高温に起因する以外のNO_x等が発生し、どのようにして

抑制すればよいのであろうか。ここでポイントとなるのは、先ほど指摘したように「燃料と酸化剤起源のNO_x」である。燃料に水素が追加されることで「水素起源のNO_x」があるとすれば、その生成特性を理解しておくことは重要であろう。

3 NO_x生成特性の比較で留意すべきこと

水素を添加することで燃焼温度を低下させても安定した燃焼状態が持続されることは実験的にも体感できることであり、事実、水素起因のラジカルが燃焼基部を強化して消炎を妨げていることは詳細反応計算からも確認できる⁶⁾。そのため、つい最低温度を極限まで低下させてNO_x低減を目指すことに興味が向きがちであるが、当該燃焼器の目的が「加熱用途」であることを考えれば、NO_x低減以前に「必要とする加熱ができる性能」が担保することが大前提である。NO_xは低減できても欲しい出力を得ることができなければ元も子もない。すなわち、実用を考えた際に必要となるNO_x抑制効果の比較とは、「出力が一定な状態で混焼した際にNO_xがどの程度低下するか」に着目することが重要となる。出力とは既燃ガスが持つ（サーマル）エンタルピーに他ならない。燃料中の水素濃度に関わらず、空気を酸化剤とした場合、既燃ガス中の多くは窒素となることを考えると、既燃ガス温度が（ほぼ）一定条件の下で混焼によるNO_x低減効果を検討することが上記に相当する。しかしながら、そのような条件下での報告例は著者が知る限り少ない

以下では、空気と混合燃料（メタンと水素）の混合気の断熱火炎温度を一定とした条件下において、燃料中のメタンと水素の配合割合（体積分率）を変化させた際のNO_x生成特性についての結果を紹介し、水素活用による環境負荷物質の低減効果について示してゆく。なお、ここでは代表として当量比が1の場合のみを考えることにする。詳細については最新の研究報告⁷⁾を参照されたい。

4 解析モデル

燃焼器のNO_x生成特性を知るためには、排出されるNO_xの「素性」がわかっていなければならないが、実験で出力ガスのガス分析をして得られるNO_xに「どのような経路で生成したのか」というラベルがついているわけではない。工夫すればそれも可能なのであろうが、より簡便に実施するのは数値計算を活用することである。ここでは、予混合燃焼モードを考え、メタンと水素の混合燃料ガスと空気を予め混ぜ、当量比が1（混合燃料ガスが量論となって燃焼が達成できる状態）となる場のみを考える。この状態でメタンと水素の混

混合割合を変化させると当然燃焼温度も変化するため、混合気を希釈することで燃焼温度を一定にする。以下では一例として、燃焼温度を2120K (燃料ガスとして100%メタンとしたとき空気との量論状態で得られる最大温度) としたときの混合効果を検討する。単純にメタンの一部を水素に置き換えて水素混合割合を増加させると燃焼ガス温度は増加するため、混合気中に不活性ガスとしてAr (アルゴン) を追加して混合気全体を希釈して最大温度を「どのメタン-水素比の燃料ガスにおいても」同一となるように調整した。

解析対象は、標準状態 (常温・常圧) の予混合ガスと空気を対向して噴出する場で形成される「対向流一次元火炎」とする (Fig.1 参照)。この燃焼モデルは反応場の基礎研究に多用されており、今回の目的にも合致する。噴射間隔は45mmで固定し、ガス噴出流速は3m/s、速度比 (予混合ガスと空気との流速比) を1とする。解析はANSYS社による詳細化学反応解析支援ソフトウェアCHEMKINにより実施した。考慮した化学反応機構は、メタンによるNO_x生成で定評のあるGRI-Mech3.0 (53個の化学種、正逆325組の素反応) を用いた⁸⁾。熱力学定数と輸送係数はCHEMKIN内にて提供される数値を活用した。水素を燃料として用いるためSoret効果 (熱拡散) を考慮した。

本報告ではNO_xの代表例としてNOを取り上げ、NOを生成または消費する素反応の種類によってNO生成機構をサーマルNO、プロンプトNO、NNH経由NOの3つに大別して各々の機構の寄与を調査する⁹⁾。サーマルNOとは空気中の窒素の高温酸化によって生成されるNOを指し、その生成速度は温度に強く依存する。ここでは以下に示す拡大Zeldovich機構で生成するものとして定義する^{例えば10)}。



プロンプトNOとは主に化学種HCNを経由して生成される

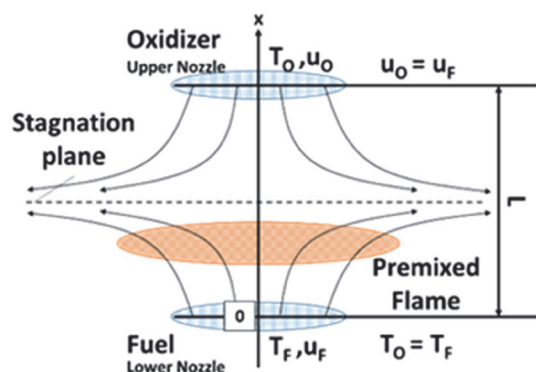
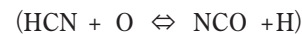


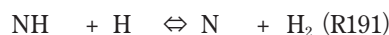
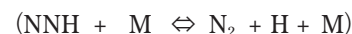
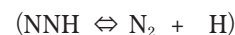
Fig.1 Analytical model considered in this study.

NOを指し、以下に示す反応R240によるHCN生成反応が起点となる。



注意すべき点は、HCNからNOへの変換において最終的にNOを生成するのは、サーマルNOと共通のR179、R180であり、同様に、R191、R193についても後に示すNNH-NO機構と重複することである。つまりNO生成の寄与を検討する際はそれぞれの機構の効果を按分して評価する必要がある。

NNH経由のNO (NNH-NO) は以下の反応によって生成される。Hラジカルの量に依存するため、水素燃焼では重要となる。これが水素添加量の増加によってNO_x生成にどのように寄与するのかがポイントとなる。



5 結果および考察

5.1 火炎構造の変化

Fig.2に本拘束条件下の解析で得られた火炎構造の代表例を示す。水素の混合量による火炎構造の変化例を示すため、H₂濃度が0%、60%、80%、100%の4条件で比較検討した。グラフは火炎面位置 (発熱速度のピーク位置とする) をx'=0 cm (x'=x-x_f; x_fは反応帯の位置) としており、垂直の点線はよどみ面の位置を表す (Fig.2以降の分布も同様である)。図より、水素混合量が増すとともに、火炎面からよどみ面 (対向速度が釣り合い局所的に流速がゼロとなる位置) までの高温領域が広がる。高温領域では不安定な各種ラジカル (H, O, OH) が分布する。水素の混合によって火炎面付近のNの濃度が減少している一方でHやO、OHについては水素の混合により特に反応面付近での濃度が増加しており、これが燃焼安定性ならびに反応面付近で重要となるNO生成への影響をもた

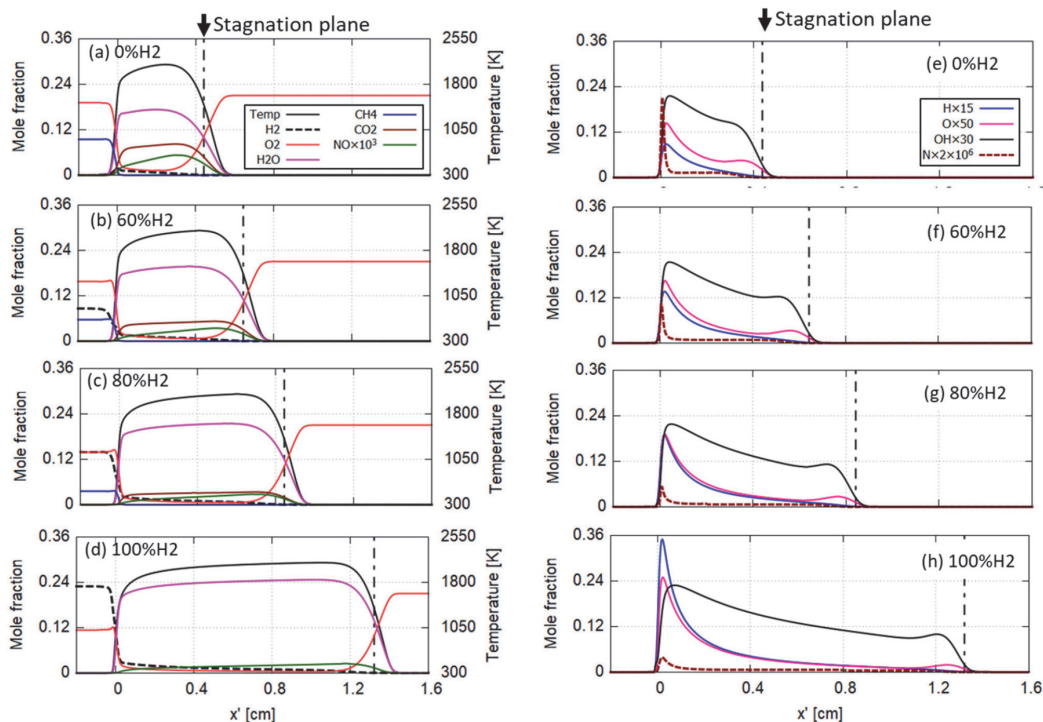


Fig.2 Predicted flame structure of $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Air}$ flames. Left : major scalars (Temperature, CH_4 , H_2 , CO_2 , O_2 , NO , H_2O) and right : major radicals (H , O , OH , NH) . (a) (e) 0 % H_2 case, (b) (f) 60 % H_2 case, (c) (g) 80 % H_2 case, (d) (h) 100 % H_2 case.

らすことがわかる。プロンプト NO や NNH-NO のマーカである NH ラジカルは火炎面付近のみで存在し、それらによる NO 生成は火炎面付近のみで行われることを意味する。確認のため、Fig.3 にプロンプト NO の生成に重要な役割を果たす化学種 CH 、 HCN の濃度分布を示す。水素の混合により CH および HCN の濃度が減少することから、プロンプト NO も減少することが予測される。また CH 、 HCN の分布が火炎面付近に存在することからプロンプト NO の生成に関係する反応のほとんどは、水素割合を増加させても火炎面付近で完結するという従来の形を保つ。

5.2 3つのNO生成経路の寄与

Fig.2 内にて示される NO 分布より、よどみ面付近に現れる NO ピーク値は水素割合の増加に伴い低減するが、分布が広がるためここから直ちに水素割合と NO 量との相関はわからない。この傾向がどの NO 生成経路に依存するのかを分かりやすくするため、前述した3つの NO 生成機構（サーマル、プロンプト、 NNH 経由）から得られる NO 生成量について表示することを試みる。

Fig.4 に NO 生成に関わる反応経路図を示す。図中の番号は反応番号を示しており、先に示した反応式と同じである。サーマル NO とプロンプト NO には N を経由した共通生成経路にて重複しており、プロンプト NO と NNH-NO には NH （および N ）を経由した共通生成経路が存在するため、その素

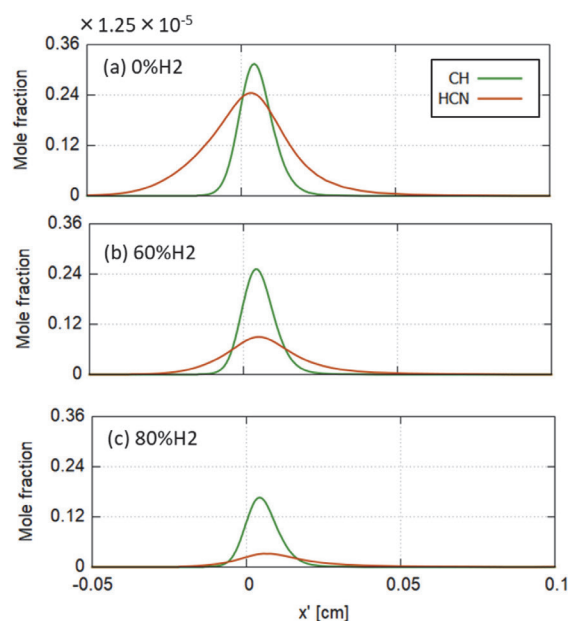


Fig.3 Predicted flame structure (CH and HCN) of $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Air}$ flames. (a) 0 % H_2 case, (b) 60 % H_2 case, (c) 80 % H_2 case.

反応による NO 生成には3つの生成経路による寄与が混在している。その寄与分を按分して計算することとした。具体的には共通経路1における N については、 NNH 系から生成される NH (R208) とプロンプト生成経路から生成される NH (R223) の割合を求め、それぞれの系より生成される NH の割合と N の割合が同等になると仮定してそれぞれの系で生成

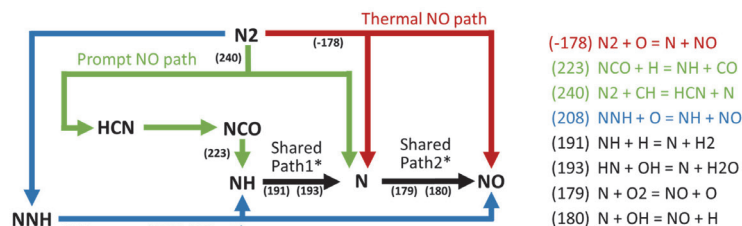


Fig.4 Three major path to form nitric oxide (NO) in the current combustion system : thermal, prompt and NNH-oriented NO.

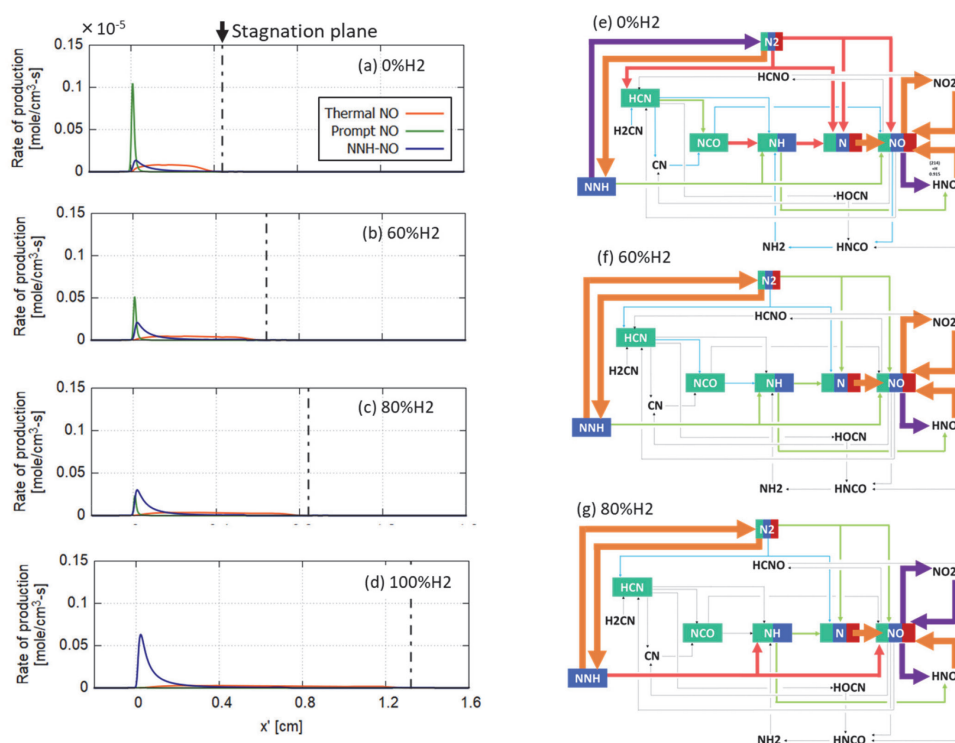


Fig.5 Predicted NO production rate (left) and reaction path diagram (right). (a) (e) 0 % H₂ case, (b) (f) 60 % H₂ case, (c) (g) 80 % H₂ case, (d) 100 % H₂ case.

されるNを算出した。一方で、N起因のNO（共通経路2）については、サーマル・プロンプト・NNHそれぞれの経路から生成されるNの生成量を調べ、その割合から（上記の仮定を考慮して）それぞれのNO生成量を算出した。なお、R240はHCNを経由してないものの、プロンプトの開始反応に相当するため、R240により生成されるNもプロンプト生成経路に関与すると考える。

このようにして得られた各NO生成量をFig.5にまとめる。左には各生成経路による生成速度分布、右には生成速度分布を積分して求めた生成量を太さとして表示した反応経路図の変化を示す。図から明らかのように水素割合の増加に伴いサーマルNOの生成領域が軸方向に広がるのは、先に示した通り高温領域が広がることに起因する。しかしながら、Fig.2右に示したように水素割合の増加により高温領域が引き延

ばされても、そこでのOやOHの濃度も引き延ばされて薄められるため、後流域ではサーマルNOが発生するものの、各位置での生成量は低下する。一方、プロンプトNOは先の予測通り火炎面付近のみの狭い領域で生成することが確認できる。その幅については水素混合量に依存しないが、水素混合割合の増加に伴いピークの生成量が急激に減少する。これはFig.3に示したCHやHCNの水素混合に対する濃度変化と一致しており、基本的にプロンプトNO生成抑制はこれらの前駆体の生成抑制が鍵であることがわかる。興味深いのはNNH-NOの挙動である。NNH経由のNO生成速度は水素割合の増加に伴い増加し、その増加速度は純水素条件に近づくほど加速する。生成分布幅はプロンプトほどではないものの反応面付近およびその後流に少し伸びているだけで、比較的反応面付近に集中していると考えてもよい。このように、

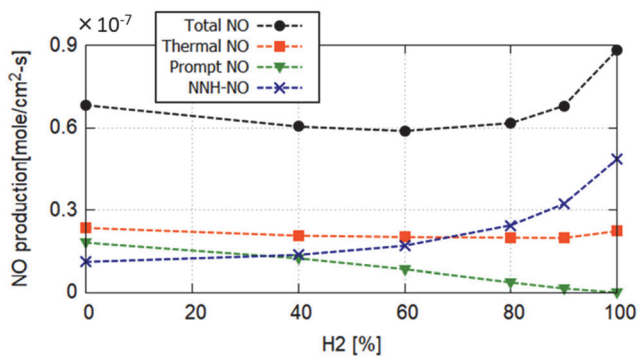


Fig.6 Predicted NO production for each formation path (thermal, prompt and NNH-oriented NO).

水素混合量を増加させると、類にもれず「水素に起因したNO_x」が増加することになることは興味深い。

5.3 混焼によるNO生成の最適値

最後にFig.6に各水素混合条件におけるサーマル・プロンプト・NNH経路の各NO生成経路に起因したNO生成量について整理したものを示す。図には最終的な総NO生成量も示されており、これが燃焼器出口で計測される値に等しい。この図から明らかなように、総NO生成量は「ある水素混合量で最小値を持つ」。この事実は、混焼技術を用いることでNO生成量の最適化をしようとした場合、必ずしも純水素燃焼が適するわけではないことを意味する。図から読み取ると、わずかではあるものの水素混合割合が60%前後で最小値をもたらすことがわかる。この理由は、図中に示した各生成経路毎の生成量から明確なように、プロンプトNOの単調減少曲線とNNH-NOの単調増加曲線が一致しないことにある。特にNNH-NOの非線形性は強く、純水素燃焼に近づくにつれて急激に増加する。ちなみにサーマルNOの生成量は水素割合に依存せずほぼ一定である。これは既燃ガス温度を一定にするように条件設定したことから、ある意味当然の帰結でもある。

何故プロンプトNOとNNH-NOがこのような挙動を示すのかということについては詳細且つ丁寧な検討が必要であるものの、プロンプトNOが線形的に現象するのは燃焼領域に導入される炭素分子の数が減ることに起因するとも考えられる。しかしその論理は非線形的な増加を示すNNH-NOの挙動説明には使えない。つまり、水素分子が増えた分だけがNNH-NOの増加をもたらしたと考えることは不適切であり、むしろHまたはOラジカルの増加に呼応していると考えの方が妥当である。これらのラジカルは多くの素反応に参加するが、燃料中の炭素系分子が少なくなったことでそれらのラジカルが使われる場面が減り、NNH-NOの増加に使われるようになったという考え方もあろう。この辺りの詳細については今後の研究に期待される。

6 おわりに

省エネルギー燃焼に効果的な水素活用の多面性について考えるため、環境負荷物質の一つであるNO_xの生成特性に与える水素燃料の混合割合の影響評価の一例を紹介した。

本稿では紙面の都合上当量比1の条件でしか実施していないが、その限定された条件下であっても、同じ出力で拘束した際に水素混合による混焼が環境負荷物質であるNO生成に与える影響はCOや煤、CO₂排出とは強く関係しない。全ての炭化水素系燃料を排除することはNO生成抑制という観点では望ましくなく、NNH-NOの増加を抑止することができる程度の炭化水素系燃料の残存が望ましいことが示された。

燃料のパラダイムシフトを燃焼器にも適用し、化石燃料の使用を抑えて省エネルギー化をもたらしそうとする場合、少なくとも環境負荷に強く関わるNO_x排出についても同時に考慮してゆく必要があり、常に純水素にすれば「全ての問題を同時に解決できる」わけではない。省エネルギーと環境負荷低減を同時に満たす燃焼技術の発展のためにも、今後も継続した緻密な基礎研究の蓄積が期待される。

参考文献

- 1) IPCC official website at <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar5/>, (アクセス確認：2019年11月15日)
- 2) Toyota Motor Company website at <https://global.toyota/jp/newsroom/corporate/25255692.html>, (アクセス確認：2019年11月15日)
- 3) D.Zhao, H.Yamashita, K.Kitagawa, N.Arai and T.Furuhata : Combust. Flame, 130 (2002), 352.
- 4) C.E.Baukal, Jr. : Oxygen-enrich Combustion, CRC-Press, (2010), (ISBN : 1420050257)
- 5) G.-M.Choi and M.Matsuki : Energy Conversion and Management, 42 (2001) 5, 639.
- 6) H.Guo, G.J.Smallwood, F.Liu, Y.Ju and O.L.Gulder : Proc. Combust. Inst., 30 (2005), 303.
- 7) 吉澤直樹, 松岡常吉, 中村祐二 : 第57回燃焼シンポジウム講演論文集, (2019), 11.
- 8) UC Berkeley website at <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>, (アクセス確認：2019年11月15日)
- 9) 梅山智貴, 中村祐二, 朱学雷, 西岡牧人, 竹野忠夫 : 日本燃焼学会誌, 44 (2002) 128, 103.
- 10) W.C.Gardiner, Jr. eds. : Gas-phase Combustion Chemistry, Springer, (2012)

(2019年11月18日受付)