HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	排ガス循環型酸素燃焼を用いた工業炉の熱力学特性および炉内に形成される火炎のすす特性に関する研究
Author(s)	佐藤, 賢一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13643号
Issue Date	2019-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13643
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76316
Type	doctoral thesis
File Information	Kenichi_Sato.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

排ガス循環型酸素燃焼を用いた工業炉の熱力学特性および炉内に形成される火炎のすす特性に関する研究

Studies on thermodynamical properties of the industrial furnaces with recirculating oxy-fuel combustion and the sooting characteristics of these flames

佐藤賢一

目　次

第１章　序論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　1
１．１　はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　2
１．２　本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　2
１．３　本論文の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　4

第２章　排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的性能に関する研究・・・・・　6
２．１　はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　7
２．２　工業炉の熱力学的特性および酸素燃焼炉に関する
これまでの研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　7
２．３　計算モデルおよび計算方法・・・・・・・・・・・・・・・・　9
２．４　結果および考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
２．５　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25

第３章　排ガス循環型酸素燃焼炉内に形成される二酸化炭素･酸素混合気中
の火炎のすす特性に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・　27
３．１　はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
３．２　酸素・二酸化炭素雰囲気中に形成される火炎のすす特性に
関するこれまでの研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・　28
３．３　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　32
３．３．１　実験装置・・・・・・・・・・・・・・・・・　32
３．３．２　すす体積濃度の算出方法・・・・・・・・・　34
３．４　結果および考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　40
３．４．１　火炎形状に及ぼす雰囲気ガス組成および
雰囲気ガス温度の影響・・・・・・・・・・・　40

３．４．２　火炎内のすす体積濃度分布に及ぼす雰囲気ガス
組成および雰囲気ガス温度の影響・・・・・・　45
３．４．３　火炎の各高さにおけるすす体積濃度分布の
最大値に及ぼす雰囲気ガス温度および
酸素濃度の影響・・・・・・・・・・・・・・・　51
３．４．４　総すす量に及ぼす雰囲気ガス組成および
雰囲気ガス温度の影響・・・・・・・・・・・・　58
３．４．５　総すす量と断熱火炎温度の関係・・・・・・・　62
３．５　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　72

第４章　総括的考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　74
４．１　はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　75
４．２　排ガス循環型酸素燃焼炉の工業炉としての特性と
工業加熱炉への今後の展開・・・・・・・・・・・・・・・　76

第５章　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　81

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　85

引用文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　86

第１章

序　論

１．１　はじめに

近年、地球温暖化が世界的に大きな問題となり、各国で温暖化ガスの一つである二酸化炭素の大気中への放出削減に向けた様々な努力がなされている。我が国においても 2015 年のパリでの COP21 をふまえ、2030 年度に二酸化炭素の排出を 2013 年度に比べて 26%削減する中期目標が定められ、さらに長期的目標として 2050 年までに 80%の二酸化炭素の削減を目指すことが位置づけられている(環境省, 2016)。これらの目標の達成のためには、発電において二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーの大量導入が重要であるがそれだけでは不十分で、火力発電所の高効率化、自動車や各種機器の高効率化による省エネルギー、さらには二酸化炭素回収貯留(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)技術の開発が求められている。

日本の二酸化炭素排出の 33%は産業部門からの排出であり、その内の約 20%が加熱などに使われる工業炉からの排出である。したがって、産業部門からの排出を低減させるためには、工業炉の高効率化による二酸化炭素の排出抑制が大切である。工業炉の高効率化をはかるため、経済産業省/(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）主導で「高性能工業炉の開発」プロジェクトが 1993 年から 1999 年にかけて行われ、熱循環型の高性能工業炉が開発された(NEDO, 2012)。これは、リジェネバーナシステムを用いた炉で、リジェネ炉と呼ばれ、30%以上の省エネルギーと低 NOx 化を実現させたものである。現在、さらなる熱効率向上による省エネルギー達成のため、熱循環型だけでなく、酸素燃焼や酸素燃焼と熱循環を組み合わせた炉の検討が始まっている。

１．２　本研究の目的

産業部門からの排出を低減させるためには、工業炉の高効率化による二酸化炭素の排出抑制が大切である。現在、リジェネ炉と呼ばれる熱循環型の高性能工業炉が開発されており、30%以上の省エネルギーと低 NOx 化を実現

させている。その一方で、さらなる熱効率向上による省エネルギー達成のため、熱循環型だけでなく、酸素燃焼や酸素燃焼と熱循環を組み合わせた炉、すなわち排ガス循環型酸素燃焼炉の検討が始まっている。しかし、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉に対し、熱力学の第一法則および第二法則を用いた熱力学的検討による比較検討が統一的になされているとは言い難い。

そこで本研究では、工業加熱炉のモデルを用い、通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的な比較を同条件で行い、それぞれの熱力学的特徴および優れた点を明らかにすることにした。

工業炉などの加熱炉においては、加熱性能を検討する上で火炎から被加熱物への輻射加熱が重要であり、その火炎輻射特性を検討するためには、工業炉で一般に使われている拡散火炎のすす特性の把握が重要となる。また、各種燃焼器から排出されるすすは大気汚染物質の一つであるので、この点においてもすすの生成特性を明らかにすることは重要である。しかし、排ガス循環型酸素燃焼炉で問題になる二酸化炭素と酸素で構成される雰囲気ガス中での火炎からのすすの生成特性および雰囲気ガス温度の影響は、ほとんど明らかになっていない。特に、火炎中のすす濃度に及ぼす燃料側への不活性ガス混入や火炎温度の影響、さらには酸化剤側の酸素濃度の影響およびガス組成の影響については、これまでの研究により、断熱火炎温度の変化および不活性ガス混入による濃度変化の影響（希釈の影響）や化学反応による影響により説明されている。しかし、二酸化炭素・酸素混合気を酸化剤とし酸素濃度を変化させた場合、および酸化剤の温度を変化させた場合の火炎中のすす特性については、ほとんど調べられていない。

そこで、本研究では、これまで比較的研究例の多いエチレンを燃料とし、酸化剤として二酸化炭素と酸素の混合気を用いて酸素濃度と温度を独立に変化させた場合について、実験的な研究を行った。また、酸化剤として窒素を用いて温度を変化させた場合についても実験を行い、二酸化炭素・酸素混

合気の結果との比較検討を行った。さらに、火炎のすす特性と形成される火炎の断熱火炎温度との比較を行い、すす生成に及ぼす雰囲気ガス温度および雰囲気ガス組成の影響をそれぞれ明らかにすることを目的とした。

本論文においては、これらの研究を統合し、工業炉としての実用化の観点から考察を行うことにより、排ガス循環型酸素燃焼炉の可能性について議論を行うことにした。

１．３　本論文の概要

本論文は、第１章の序論から始まり、詳細な研究を記述した第２章および第３章、それらの結果を踏まえた総括的考察の第４章、および総括的結論の第５章より成る。

本章に続く第２章、「排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学特性に関する研究」では、加熱炉を想定して排ガス循環型酸素燃焼炉の高効率燃焼技術としての可能性を熱力学的観点から検討する。比較においては、通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の燃焼過程におけるエンタルピーおよびエントロピーの変化を調べる。その結果を用いて、排ガス循環型酸素燃焼炉が熱力学的に優れていることを明らかにする。

続く第３章、「排ガス循環型酸素燃焼炉内に形成される二酸化炭素・酸素混合気中の火炎のすす特性に関する研究」では、雰囲気ガスが二酸化炭素と酸素の混合気に対し、酸素濃度が総すす量に及ぼす影響、雰囲気ガス温度がすす特性に及ぼす影響を実験的に調べる。また、比較のため、雰囲気ガスとして窒素と酸素 21%の混合気で、雰囲気ガス温度を変化させた場合のすす特性についても調べ、雰囲気ガスが二酸化炭素と酸素混合気の場合と比較する。また各雰囲気ガス条件での断熱火炎温度を算出し、断熱火炎温度とすす特性の比較を行う。それらの結果を用い、排ガス循環型酸素燃焼炉のすす特性を明らかにする。

第４章では、以上の結果をもとに、排ガス循環型酸素燃焼炉の工業炉とし

ての熱力学的性能およびそこに形成される火炎中のすす特性を総合的に検討し、実用化への展開に関して総括的な考察を行う。

第５章では、それぞれの研究の結果から導き出される本研究で得られた結論を述べる。

第２章

排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的性能に関する研究

２．１　はじめに

産業部門からの排出を低減させるためには、工業炉の高効率化による二酸化炭素の排出抑制が大切である。現在、リジェネ炉と呼ばれる熱循環型の高性能工業炉が開発されており、30%以上の省エネルギーと低 NOx 化を実現させている。その一方で、さらなる熱効率向上による省エネルギー達成のため、熱循環型だけでなく、酸素燃焼や酸素燃焼と熱循環を組み合わせた炉の検討が始まっているが、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉に対し、熱力学の第一法則および第二法則による比較検討が統一的になされているとは言い難い。

そこで本章では、工業加熱炉のモデルを用い、通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的な比較を同条件で行い、それぞれの熱力学的特徴および優れた点を明らかにすることにした。

２．２　工業炉の熱力学的特性および酸素燃焼炉に関するこれまでの研究

熱循環型燃焼炉については、先に述べた高性能工業炉の開発プロジェクトで多くの研究が行われた(NEDO, 2012, Katsuki and Hasegawa, 1998, Fujimori, et al., 2000, Tsuji, et al., 2003)。熱循環型燃焼炉の概念は新しいものではなく、これまでに通常の熱交換器を用いた炉が省エネルギーのために広く利用されてきた。この場合、熱交換器の耐熱性のため、高温排気ガスの熱を回収して供給空気を加熱する程度が 600～800 K 程度に制限され、大幅な熱効率の向上には結びついていなかった。それに対し、蓄熱型熱交換器を用い、空気を簡便に 1100 K 以上に加熱する技術が開発され、さらにそれによる高温空気を用いて低 NOx 燃焼を行う新しい燃焼方法が研究された(Katsuki and Hasegawa, 1998, Fujimori, et al., 2000, Tsuji, et al., 2003)。これにより、大幅な熱効率の向上と従来以上の低 NOx 排出を両立した加熱炉が開発された。この熱循環型燃焼炉については、これまでに熱力学の第一法則だけでなく第二法則を考慮した熱力学的検討が丸田および吉澤により

行われている(丸田, 2007, 吉澤, 2008)。丸田は、燃料・燃焼系のエクセルギーに関する吉田の検討(吉田, 1999)、燃焼過程におけるエクセルギー損失に関する西田らの検討(西田他, 2002)をもとに、熱循環型燃焼炉に対して考察を行った(丸田, 2007)。その結果、空気を高温に予熱する熱循環型燃焼炉、通称リジェネ炉は、燃焼過程におけるエントロピー増加が少なく、空気予熱温度が高くなるにつれ、エクセルギー効率が高くなることを示した。吉澤は、熱循環型燃焼についてエンタルピーおよびエントロピーの変化について詳細に考察し、さらに加熱炉におけるエクセルギー利用率について検討を行った(吉澤, 1994, 2008)。その結果、熱循環により加熱炉の熱利用温度まで空気および燃料を予熱することにより、利用可能なエクセルギーが大幅に増加することを示した。

酸素燃焼は、窯業などの超高温の工業炉などで古くから用いられてきた。これは酸素を用いることにより 2500 K を超えるような高温の燃焼ガスを容易に生成できるからである。省エネルギーの観点、また空気中の窒素が燃焼過程で NOx に変換されることを防止する観点から、空気燃焼に代わり酸素燃焼の工業炉への利用がこれまで何度か検討されたが、酸素の製造コストを考慮すると、経済的な成立は非常に難しく、これまでほとんど実用化されてこなかった。一方、工業炉に非常に似ている炉としてボイラ火炉があるが、近年、石炭火力からの二酸化炭素回収貯留(CCS)のために、高濃度の二酸化炭素のみを排出する石炭燃焼炉として、循環型酸素燃焼の適用が提案され、多くの研究が行われてきている(Liu and Okazaki, 2003, Buhre, et al., 2005, Fujimori and Yamada, 2013)。Liu と Okazaki、Buhre ら、Fujimori と Yamada は、循環型酸素燃焼に対し、それぞれの方法で実験的な研究を行い、 循環型酸素燃焼を行うことによって、従来型の石炭燃焼に比べて NOx と SOx を大幅に低減させることができることを示した。また、エネルギーバランス的にも排ガス循環で熱を循環させているので、酸素製造および二酸化炭素分離回収も含めた総合効率の低下は、従来型の石炭燃焼炉に比べて 5%程度であることを示した。一方、Liu らは、バイオガスの酸素燃焼に

関し、燃焼過程におけるエントロピーの生成を調べ、循環型酸素燃焼を想定すると酸素は二酸化炭素および水蒸気で希釈されるが、その場合のエントロピーの生成は二酸化炭素で希釈した場合の方が窒素で希釈した場合に比べ少ないことを示した(Liu, et al., 2015)。

これまでの研究では、以上に述べたように、熱循環型燃焼および循環型酸素燃焼に対し、熱力学の第一法則および第二法則による比較検討が統一的になされているとは言い難い。そこで本研究では、工業加熱炉のモデルを用い、通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的な比較を同条件で行い、それぞれの熱力学的特徴および優れた点を明らかにすることにした。

２．３　計算モデルおよび計算方法

図 2-1 に工業加熱炉をモデルとして、(a)通常空気燃焼炉、(b)熱循環型高温空気燃焼炉および(c)排ガス循環型酸素燃焼炉の概念図を示す。いずれの燃焼方式においても、入口から酸化剤と燃料を入れ、炉内で燃焼させて被熱物に熱を与えた後、排ガスを炉外に排出する。通常空気燃焼炉では燃料と空気を炉内で燃焼させた後、炉内で生成される排ガスは、そのまますべて炉外へ排出される。計算では、炉内温度を炉内に入れる空気の量で調整した。熱循環型高温空気燃焼炉では、近年の工業加熱炉で飛躍的な熱効率を誇るリジェネレーティブバーナ方式を仮定した。これは、片方のバーナが作動しているときにもう片方のバーナ内の蓄熱器で熱をため込み、ある程度の熱が蓄熱できたらもう片方のバーナを作動させ、蓄熱器にため込まれた熱で燃焼用空気を予熱する方式である。計算では、炉内温度を予熱した空気の量で調整した。排ガス循環型酸素燃焼炉では、純酸素と燃料を大気温度で炉内に投入し燃焼させ、排ガスの二酸化炭素および水蒸気の一部を、温度を下げることなく炉内に入れて再循環させる。計算では、炉内温度を、炉内へ排ガスを再循環させる量で調整した。

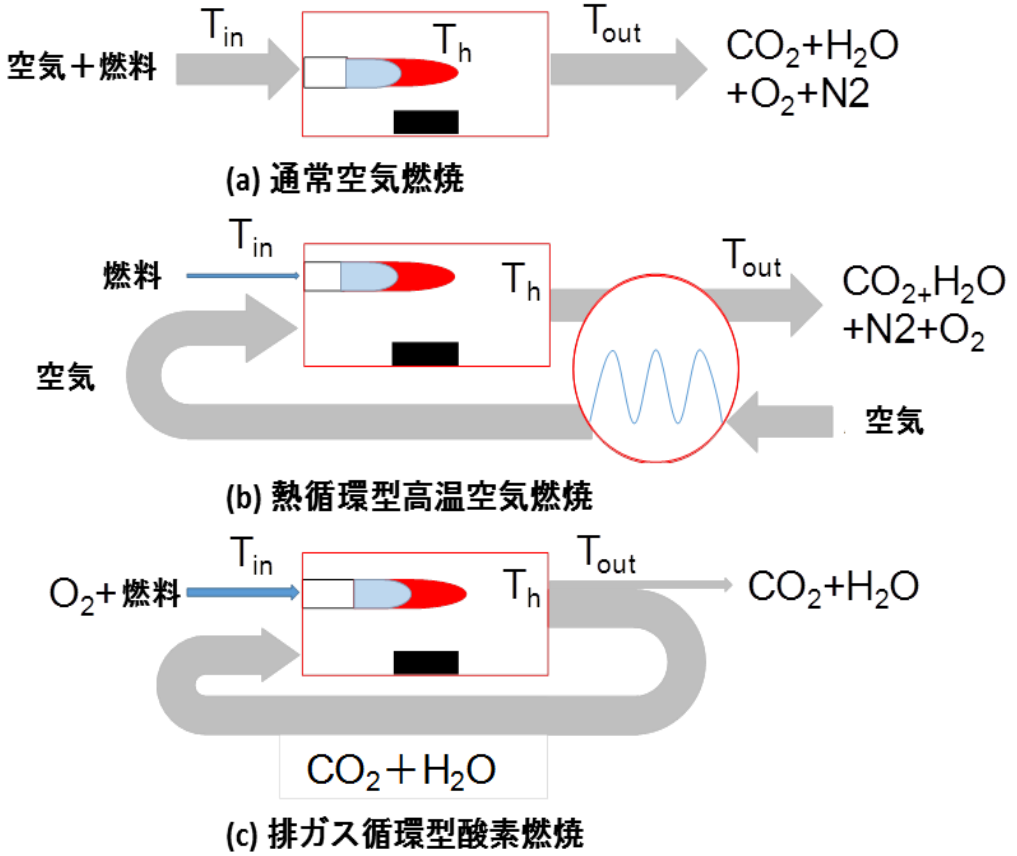


図２-１．　計算に用いた工業炉のモデル

いずれの燃焼方式においても燃料はメタンとし、メタンが完全燃焼したときの発熱量を 50.1 MJ/kg(日本物理学会, 2006)として計算を行った。メタンの反応式は式(2-1)で表される。

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (2.1)$$

通常空気燃焼炉の場合、燃料 1 kg を燃焼した際の投入エネルギーと生成されるエントロピーは式(2-2)および式(2-3)のように表すことができる。

$$Q = G_{CO2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} Cp_{CO2}dT + G_{H2O}\int_{T_{in,0}}^{T_h} Cp_{H2O}dT + G_{O2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} Cp_{O2}dT + G_{N2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} Cp_{N2}dT \quad (2.2)$$

$$\Delta s = G_{CO2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} \frac{Cp_{CO2}}{T}dT + G_{H2O}\int_{T_{in,0}}^{T_h} \frac{Cp_{H2O}}{T}dT + G_{O2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} \frac{Cp_{O2}}{T}dT + G_{N2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} \frac{Cp_{N2}}{T}dT \quad (2.3)$$

ここで、Q は発熱量、G は各ガスの質量、Cp は各比熱、T_h は炉内温度、$T_{in,0}$ は大気温度、Δs はエントロピーである。通常空気燃焼炉の場合、式(2-1)を用いてメタン 1 kg が完全燃焼したときの二酸化炭素の質量 G_{CO2} および水蒸気の質量 G_{H2O} を求め、その結果を用いて、式(2-2)から炉内温度が T_h になるような各ガス成分の質量を求めた。さらに、式(2-3)を用いてエントロピーΔs を算出した。

熱循環型高温空気燃焼炉の場合、燃料は空気温度と同じ温度に予熱されると仮定した。予熱された空気および燃料を炉内温度 T_h まで上昇させたときのエネルギーおよびエントロピーΔs は式(2-4)、式(2-5)および式(2-6)で表すことができる。

$$Q = G_{CO2}\int_{T_{in,1}}^{T_h} Cp_{CO2}dT + G_{H2O}\int_{T_{in,1}}^{T_h} Cp_{H2O}dT + G_{O2}\int_{T_{in,1}}^{T_h} Cp_{O2}dT + G_{N2}\int_{T_{in,1}}^{T_h} Cp_{N2}dT \quad (2.4)$$

$$\Delta s = G_{CO2}\int_{T_{in,1}}^{T_h} \frac{Cp_{CO2}}{T}dT + G_{H2O}\int_{T_{in,1}}^{T_h} \frac{Cp_{H2O}}{T}dT + G_{O2}\int_{T_{in,1}}^{T_h} \frac{Cp_{O2}}{T}dT + G_{N2}\int_{T_{in,1}}^{T_h} \frac{Cp_{N2}}{T}dT \quad (2.5)$$

$$\eta = \frac{T_{in,1} - T_{in,0}}{T_{out} - T_{in,0}} \quad (2.6)$$

ここで、$T_{in,1}$ は予熱した空気および燃料の温度、T_{out} は炉からの排ガス温度、η は式(2-6)により定義した排熱回収率である。排熱回収率 η は熱循環型高温空気燃焼炉において排熱の回収の程度を温度に基づいて与えたもので、高温

の排ガスを用いて予熱空気を作るときの温度効率を表している。さらに、式(2-5)を用いエントロピーΔsを算出した。式(2-4)および式(2-5)で用いられる予熱された空気および燃料の温度$T_{in,1}$は式(2-6)で求められる。

排ガス循環型酸素燃焼炉の場合、排ガスの一部である二酸化炭素と水蒸気を再循環させる。そのため、再循環させた排ガスの温度T_{out}を炉内温度T_hまで上昇させる。したがって、再循環させる二酸化炭素と水蒸気の入口温度T_{in}は排ガス温度T_{out}と同じである。排ガス以外のメタンと酸素は大気温度$T_{in,0}$から炉内温度T_hまで上昇させる。したがって、メタンと酸素が反応してできた二酸化炭素と水蒸気は大気温度$T_{in,0}$から炉内温度T_hまで上昇することになる。

排ガス循環型酸素燃焼炉において、投入エネルギーおよびエントロピーは式(2-7)および式(2-8)で表すことができる。

$$Q = G_{CO2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} Cp_{CO2}dT + G_{H2O}\int_{T_{in,0}}^{T_h} Cp_{H2O}dT + G_{CO2,cir}\int_{T_{out}}^{T_h} Cp_{CO2}dT + G_{H2O,cir}\int_{T_{out}}^{T_h} Cp_{H2O}dT \tag{2.7}$$

$$\Delta s = G_{CO2}\int_{T_{in,0}}^{T_h} \frac{Cp_{CO2}}{T}dT + G_{H2O}\int_{T_{in,0}}^{T_h} \frac{Cp_{H2O}}{T}dT + G_{CO2,cir}\int_{T_{out}}^{T_h} \frac{Cp_{CO2}}{T}dT + G_{H2O,cir}\int_{T_{out}}^{T_h} \frac{Cp_{H2O}}{T}dT \tag{2.8}$$

$$G_{CO2} : G_{H2O} = 2750 : 2250 \tag{2.9}$$

ここで$G_{CO2,\,cir}$は再循環する二酸化炭素の質量、$G_{H2O,\,cir}$は再循環する水蒸気の質量を表す。排ガス循環型酸素燃焼炉の場合、式(2-1)からメタン 1 kg が完全燃焼したときの二酸化炭素の質量および水蒸気の質量を求め、その結果を用いて 式(2-7)と式(2-9)から再循環させる二酸化炭素および水蒸気の質量を求めた。さらに、式(2-8)からエントロピーΔs を算出した。すべての質量の合計を排ガス循環型酸素燃焼炉のガスの作動流体質量 G_{gas} とした。なお、排ガス循環型酸素燃焼炉と通常空気燃焼炉および熱循環型高温空気燃焼炉を比較するため、排ガス循環型酸素燃焼炉において空気から純酸素を分

離する際に生じるエントロピーを考慮した。すなわち、1 kg のメタンを完全燃焼させるのに必要な酸素量 4 kg と酸素製造の電力原単位から、酸素製造に必要なエントロピーを求めた。電力原単位 W は酸素を作るときの消費電力で、酸素製造を深冷分離法で行う場合の値である 0.3 kWh/m_N^3 を用いた（NEDO, 2011)。また、酸素製造に用いる電力の効率は本計算では 0.55 とした。

２．４　結果および考察

図 2-2 に炉内温度 T_h が 1900 K のときの通常空気燃焼炉、熱循環型高温

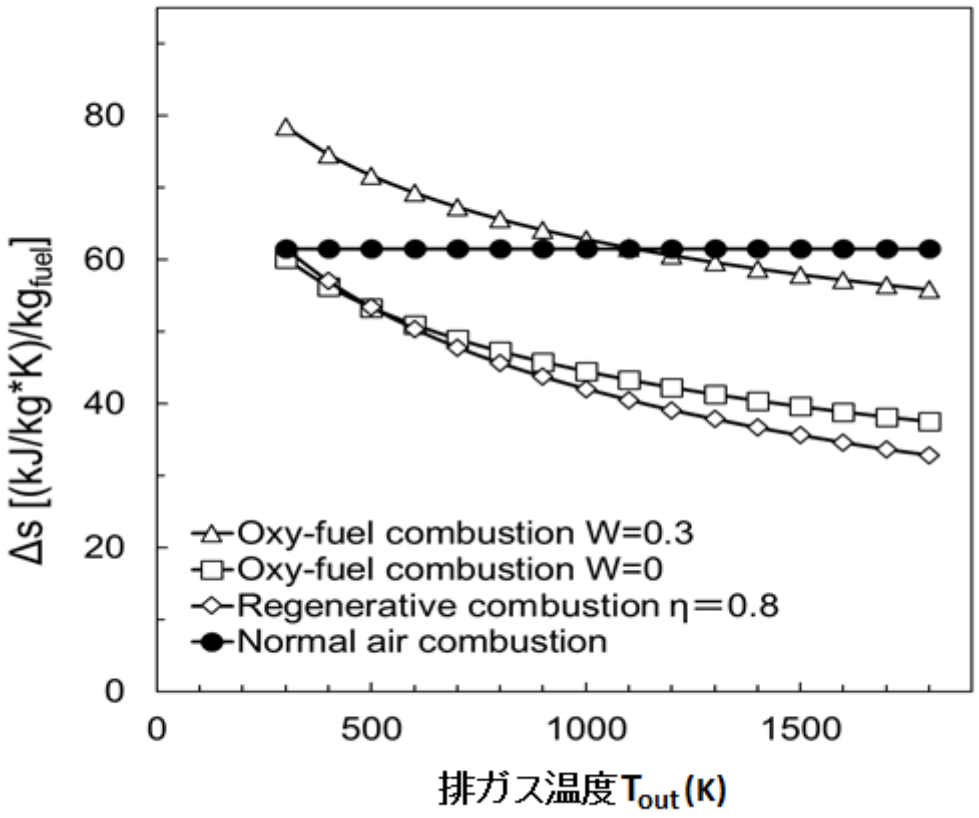


図２-２．炉のエントロピーと排ガス温度の関係

空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の各排ガス温度 T_{out} における燃料メタン 1 kg を燃焼したときのエントロピーΔs を示す。図中、熱循環型高温空気燃焼炉は排熱回収率 η が 0.8 の結果である。また、排ガス循環型酸素燃焼炉は、純酸素を空気から作るのに消費する電力である電力原単位 W が 0 kWh/m_N^3 および 0.3 kWh/m_N^3 のときの結果である。電力原単位 W が 0 kWh/ m_N^3 は、酸素製造のエネルギーを考慮しない場合を意味する。なお、通常空気燃焼炉は熱循環型高温空気燃焼炉の排熱回収率 η が 0 の場合と同じである。

通常空気燃焼炉の場合、エントロピーΔs は排ガス温度 T_{out} に関わらず一定である。これに対し、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉では、排ガス温度 T_{out} の上昇に伴いエントロピーΔs は小さくなる。これは、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉ともに、排ガス温度 T_{out} が高くなると、予熱される空気、あるいは再循環される二酸化炭素と水蒸気の熱量が増大するためである。

熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉を比べると、排ガス循環型酸素燃焼炉のエントロピーΔs の方が熱循環型高温空気燃焼炉のそれよりも大きい。これは、排ガス循環型酸素燃焼炉では、循環される排ガスである二酸化炭素と水蒸気の比熱が、熱循環型高温空気燃焼炉で炉内投入される高温空気の比熱より大きく、排ガス温度 T_{out} から炉内温度 T_h への加熱に多くの熱量を必要とするためである。また、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉ともに排ガス温度 T_{out} の上昇に伴いエントロピーΔs が小さくなる。これは排ガス温度 T_{out} の上昇とともに、式(2-4)および式(2-7)において予熱空気の量ならびに循環排ガスの量が増加するためである。

排ガス循環型酸素燃焼炉の W=0.3 kWh/m_N^3 の場合、排ガス温度 T_{out} が 300 K のときのエントロピーΔs は、通常空気燃焼炉に比べて極めて大きい。これは、排ガス循環型酸素燃焼炉では、酸素製造のために必要なエネルギーがエントロピーΔs に含まれているからである。ただし、排ガス温度 T_{out} が 1100 K 以上になると、W=0.3 kWh/m_N^3 の場合のエントロピーΔs は通常空

気燃焼炉よりも小さくなる。また、W=0 kWh/m_N^3すなわち酸素製造のエネルギーを考慮しない場合には、排ガス温度 T_{out} が 300 K のときのエントロピーΔs は通常空気燃焼炉の場合より若干小さい。これは炉内ガスの成分とその比熱の温度依存性によるもので、高温で比熱の大きなガス成分が多い排ガス循環型酸素燃焼炉の方がエントロピーの増加が僅かに小さくなるからである。

図 2-3 に炉内温度 T_h が 1900 K のときの通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の単位作動流体質量を発生させるときのエネルギーQ/G_{gas}と排ガス温度 T_{out} の関係を示す。縦軸は投入エネルギーQ を作動流体質量 G_{gas} で割ったものである。図中、熱循環型高温空

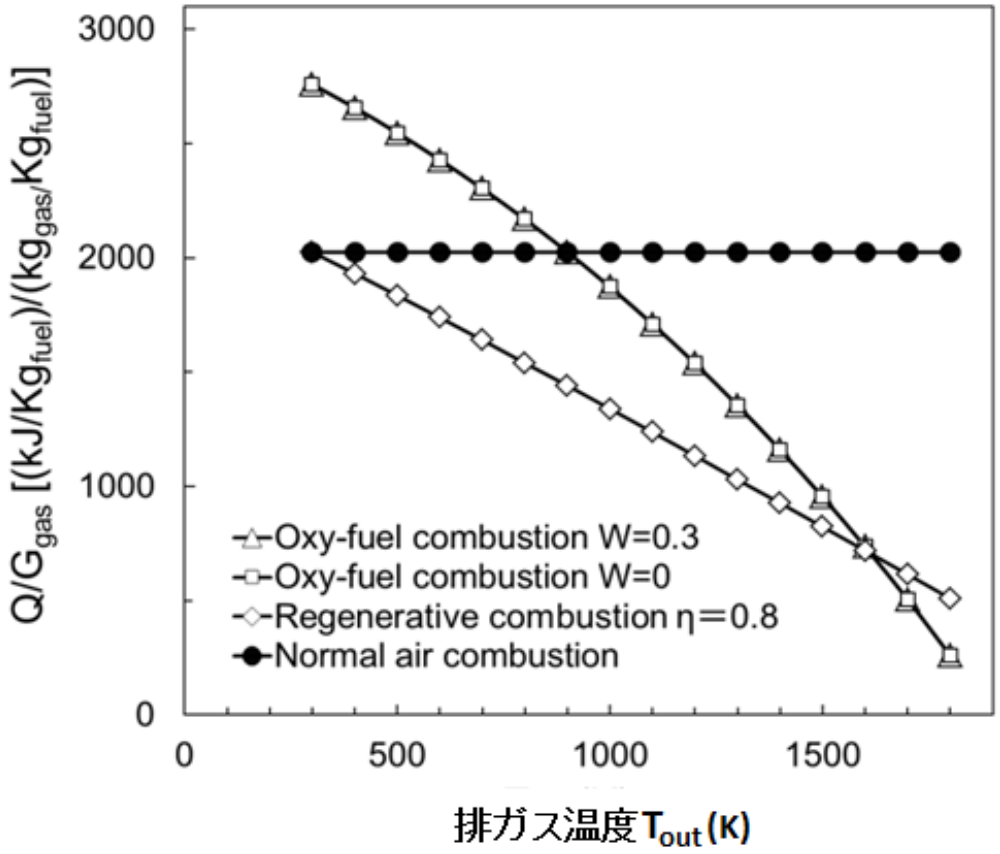


図 2-3．炉への投入エネルギーと排ガス温度の関係

気燃焼炉は排熱回収率 η が 0.8 のとき、排ガス循環型酸素燃焼炉は電力原単位 W が 0 kWh/m_N^3 および 0.3 kWh/m_N^3 の結果である。図において、排ガス循環型酸素燃焼炉の W=0 kWh/m_N^3 と W=0.3 kWh/m_N^3 が同じ値をとるのは、燃料の燃焼による発熱量と排ガス循環量が両者で同じためである。通常空気燃焼炉では排ガス温度 T_{out} に関わらず Q/G_{gas} が一定であるのに対し、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉では、Q/G_{gas} は排ガス温度 T_{out} の上昇とともに減少する。

熱循環型高温空気燃焼炉の場合、Q/G_{gas} は通常空気燃焼炉のそれより小さく、また、排ガス温度 T_{out} の上昇につれ、さらに減少していく。これは、排ガス温度 T_{out} が高くなるにつれて蓄熱器に多くの熱が蓄えられて空気の予熱温度が上昇することにより、同じエネルギーで多くの作動流体を加熱できるためである。

排ガス循環型酸素燃焼炉の場合、排ガス温度 T_{out} が低い領域では、Q/G_{gas} は通常空気燃焼炉のそれよりも大きい。排ガス循環型酸素燃焼炉においては、循環させる排ガスが二酸化炭素と水蒸気で構成されており、この比熱が通常空気燃焼炉における空気より大きい。そのため、排ガス温度 T_{out} が低い場合は、排ガス温度 T_{out} を炉内温度 T_h まで上げるのに必要な熱量が多いからである。Q/G_{gas} が通常空気燃焼炉のそれよりも小さくなるのは、排ガス温度 T_{out} が 900 K 以上においてである。

熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉を比べると、排ガス温度 T_{out} が 1700 K 以上になると、Q/G_{gas} は排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱循環型高温空気燃焼炉よりも小さくなる。排ガス循環型酸素燃焼炉の場合、排ガスの比熱が大きく、排ガス温度 T_{out} が高くなると循環によって炉内に戻される熱量が大きくなり、Q/G_{gas} が排ガス温度 T_{out} の上昇とともに急激に小さくなる。一方、 熱循環型高温空気燃焼炉では熱回収率 η を 0.8 と仮定しているため、排ガスの持つエネルギーのうち一定割合は排ガス温度 T_{out} に関わらず失われる。そのため、1700 K を超える極めて高温の条件下では排ガス循環型酸素燃焼炉が有利な状況が現れてくる。ここで、熱回収率 η を 0.8

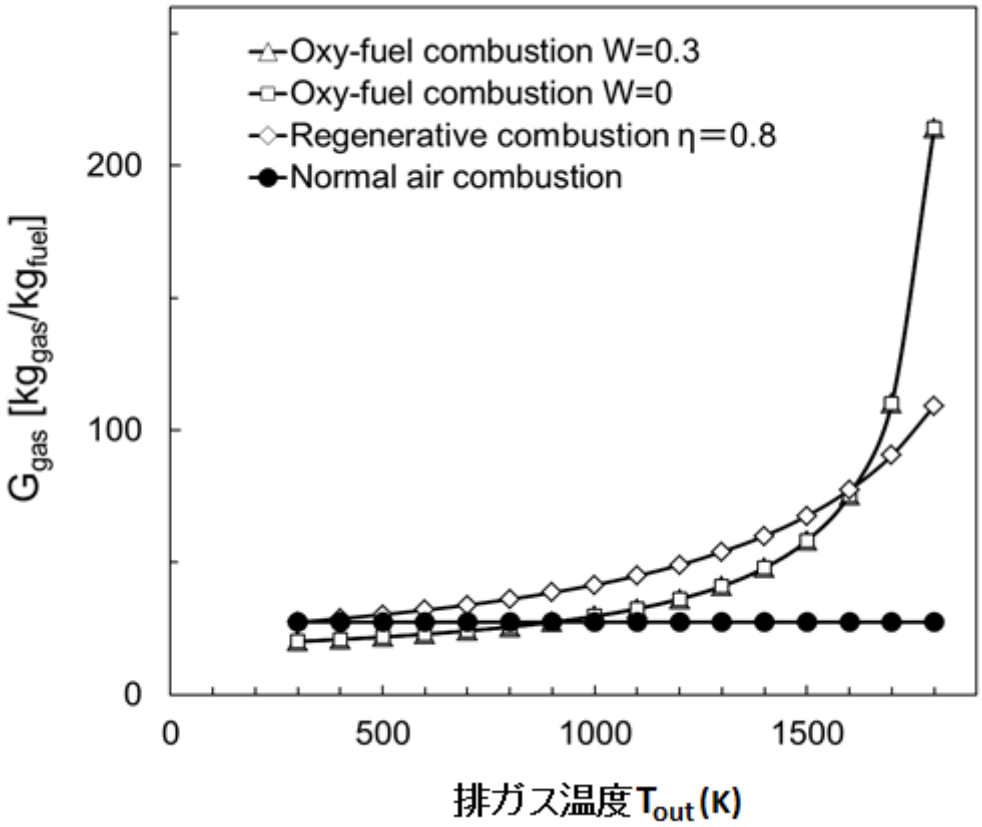


図２-４．作動流体質量と排ガス温度の関係

としているが、この値は熱循環型高温空気燃焼炉におけるほぼ最高の熱回収率である。

図 2-4 に炉内温度 T_h が 1900 K のときの通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の作動流体質量 G_{gas} と排ガス温度 T_{out} の関係を示す。図中、熱循環型高温空気燃焼炉は排熱回収率 η が 0.8 のとき、排ガス循環型酸素燃焼炉は電力原単位 W が 0 kWh/m_N^3 および 0.3 kWh/m_N^3 のときの結果である。

通常空気燃焼炉の場合、排ガス温度 T_{out} に関わらず作動流体質量 G_{gas} が一定であるのに対し、排ガス循環型酸素燃焼炉と熱循環型高温空気燃焼炉の場合には排ガス温度 T_{out} が上昇するにつれて作動流体質量 G_{gas} は増加する。

排ガス循環型酸素燃焼炉の場合、排ガスである二酸化炭素と水蒸気を再循環させ、これを燃料の燃焼熱で排ガス温度 T_{out} から炉内温度 T_h まで温度上昇させるので、排ガス温度 T_{out} の上昇とともに作動流体質量 G_{gas} は大きくなる。熱循環型高温空気燃焼炉の場合も同様に、蓄熱器であらかじめ予熱した空気を炉内に入れるため、同じエネルギーを与えた場合に排ガス温度 T_{out} が高くなるほど作動流体質量 G_{gas} が大きくなる。排ガス温度 T_{out} がそれほど高くない場合、排ガス循環型酸素燃焼炉の作動流体質量 G_{gas} は通常空気燃焼炉および循環型高温空気燃焼炉より小さい。これは、排ガス循環型酸素燃焼炉の作動流体ガスの比熱が、空気よりも大きいためである。また、排ガス温度 T_{out} が 1700 K を超える高温になると熱循環型高温空気燃焼炉よりも排ガス循環型酸素燃焼炉の方が作動流体質量 G_{gas} は多くなる。これは、熱循環型高温空気燃焼炉では排熱回収率 η を 0.8 と仮定しているため、極めて排ガス温度 T_{out} が高い条件では排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱回収が大きいためである。

図 2-5 に炉内温度 T_h が 1900 K のときの通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の単位作動流体質量を発生させるときのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ と排ガス温度 T_{out} の関係を示す。図中、熱循環型高温空気燃焼炉は排熱回収率 η が 0.8 のとき、排ガス循環型酸素燃焼炉は電力原単位 W が 0 kWh/m_N^3 および 0.3 kWh/m_N^3 のときの結果である。

通常空気燃焼炉の場合、排ガス温度 T_{out} に関わらず単位作動流体質量を発生させるときのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ は一定である。これに対し、排ガス循環型酸素燃焼炉および熱循環型高温空気燃焼炉では排ガス温度 T_{out} の上昇とともに $\Delta s/G_{gas}$ は減少する。これは、図 2-4 で述べたように、排ガス温度 T_{out} が高くなるにつれ、排ガス循環型酸素燃焼炉では同じエネルギーを与えた場合に多くの作動流体を発生させることができるため、熱循環型高温空気燃焼炉では空気の予熱温度が上昇することで同様に作動流体質量 G_{gas} が増加するためである。また、各ガスの比熱の温度依存性も、$\Delta s/G_{gas}$

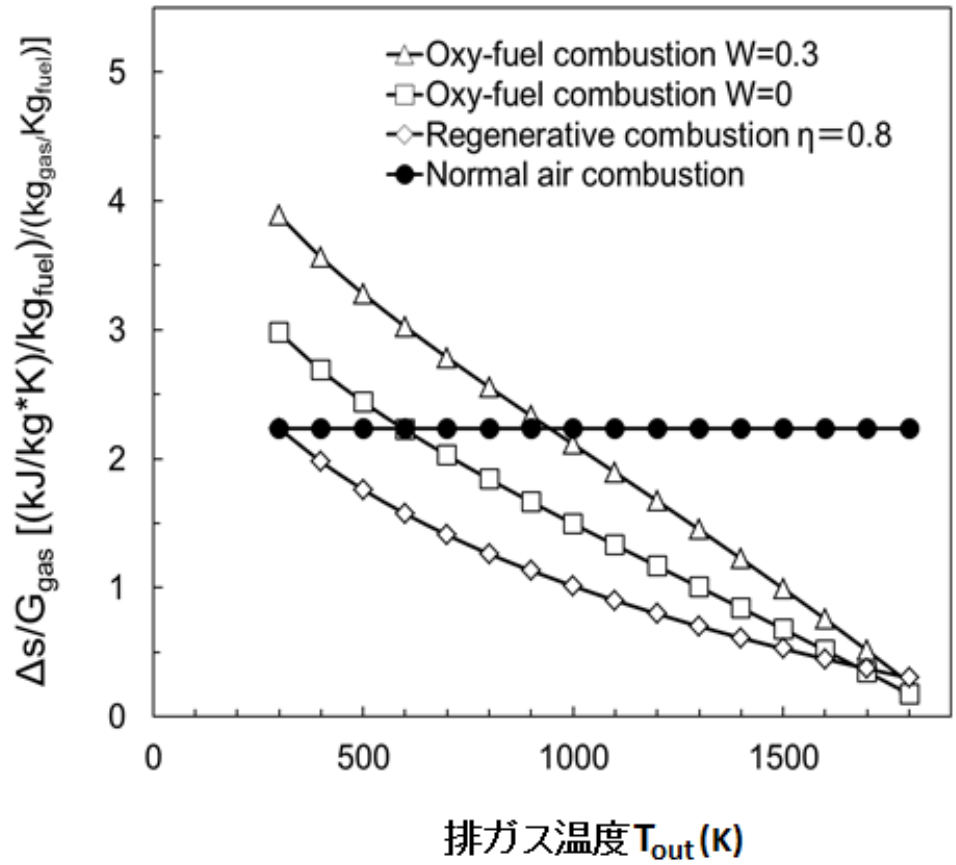


図２-５．単位作動流体質量を発生させるときのエントロピー変化と排ガス温度の関係

の減少に寄与していると考えられる。

排ガス循環型酸素燃焼炉の場合、排ガス温度 T_{out} が上昇するにつれて W＝0.3 kWh/m_N^3 および W=0 kWh/m_N^3 のとき $\Delta s/G_{gas}$ の差が小さくなる。これは、電力原単位 W のエントロピーが一定であるので、作動流体質量 G_{gas} が増えると単位作動流体質量あたりのエントロピー$\Delta s/G_{gas}$ の差が小さくなるためである。

一方、排ガス温度 T_{out} が 1800 K 以上の高温になると、熱循環型高温空気燃焼炉より排ガス循環型酸素燃焼炉の方が $\Delta s/G_{gas}$ が小さくなる。これは、熱循環型高温空気燃焼炉において排熱回収率 η が存在するためであると考えられる。また、排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱循環型高温空気燃焼炉に

比べ、高温になるにつれて発生する作動流体質量 G_{gas} が大きくなることも要因の一つとして考えられる。

図 2-6 に通常空気燃焼炉および循環型高温空気燃焼炉の排熱回収率 η を 0.2～1.0 まで変化させた場合の単位作動流体質量あたりのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ と排ガス温度 T_{out} の関係を示す。炉内温度 T_h は 1900 K である。なお、通常空気燃焼炉は排熱回収率 η が 0 と同等とみなすことができる。

通常空気燃焼炉の場合は、排ガス温度 T_{out} に関わらず単位作動流体質量あたりのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ は一定であるのに対し、熱循環型高温空気

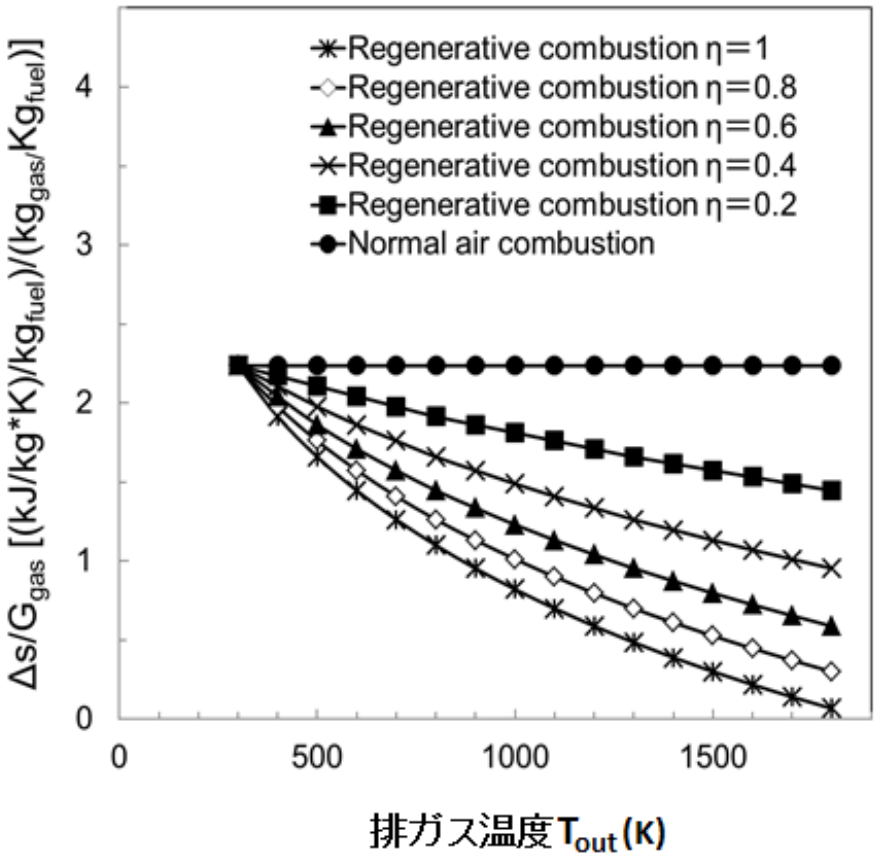


図 2-6．熱循環型高温空気燃焼炉の廃熱回収率を変化させた場合の単位作動流体質量あたりのエントロピー変化と排ガス温度の関係

燃焼炉ではいずれの排熱回収率 η においてもこの値は排ガス温度 T_{out} の上昇とともに低下する。これは、排熱回収により空気を予熱できるためである。

一方、排熱回収率 η が高くなるにつれ、$\Delta s/G_{gas}$ は小さくなる。これは、排熱回収率 η が高くなると空気の予熱温度が上昇し、同じエネルギーを与えた場合、多くの作動流体を発生させることができるためである。

図 2-7 に、排ガス循環型酸素燃焼炉において、炉内温度 T_h が 1900 K のときの各電力原単位 W における単位作動流体質量当たりのエントロピー変化

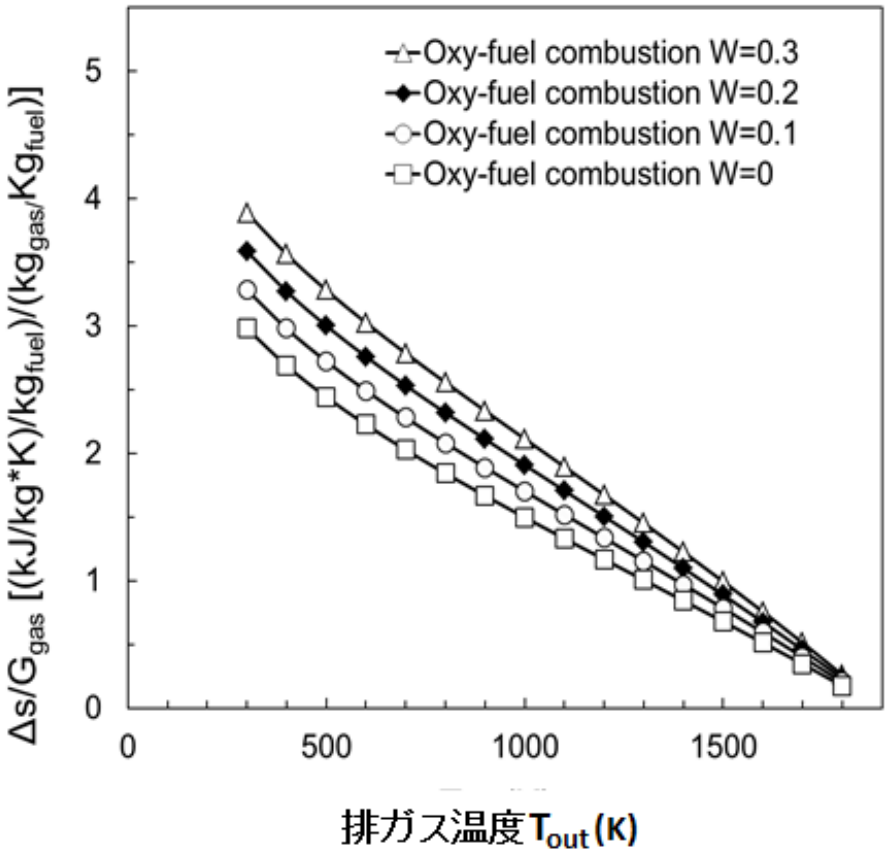


図 2-7．排ガス循環型酸素燃焼炉において、各電力原単位における単位作動流体質量当たりのエントロピー変化と排ガス温度の関係

$\Delta s/G_{gas}$ と排ガス温度 T_{out} の関係を表す。電力原単位 W が低下するにつれて $\Delta s/G_{gas}$ は減少する。これは、空気から酸素を製造するためのエントロピーが減少するためである。排ガス温度 T_{out} が高温になると電力原単位 W の影響は小さくなり、1800 K 付近では電力原単位 W の違いに関わらず、$\Delta s/G_{gas}$ はほぼ同じ値となる。

次に、熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉のどちらが熱的に優れているのかを検討した。検討に当たっては、単位作動流体質量当たりのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ が、ある排ガス温度 T_{out} で同じ値をとる場合の電力原単位 W と排熱回収率 η の関係を調べた。まず図 2-7 から、排ガス循環酸素燃焼炉の場合の排ガス温度 T_{out} に対する $\Delta s/G_{gas}$ を決められた電力原単位 W に対して求め、つぎに図 2-6 を用いて、図 2-7 で求めた $\Delta s/G_{gas}$ と先に設定した排ガス温度 T_{out} に対する排熱回収率を求めた。このようにして求められた排熱回収率を η_{RC} と定めた。

図 2-8 は排ガス温度 T_{out} に対する η_{RC} の変化である。排ガス循環型酸素燃焼炉における電力原単位 W がパラメタで、ここでは電力原単位 W が 0～0.3 kWh/m_N^3 の場合を示している。排ガス温度 T_{out} が低下し、炉内温度 T_h と排ガス温度 T_{out} の温度差が大きくなるほど排ガス循環型酸素燃焼炉と同一のエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ を与える熱循環型高温空気燃焼炉の排熱回収率 η_{RC} は減少する。

これは、炉内温度 T_h と排ガス温度 T_{out} の温度差が大きくなればなるほど、排熱回収率 η_{RC} が小さくても熱循環型高温空気燃焼炉の方が排ガス循環型酸素燃焼炉よりも有利であることを示している。したがって、図において、ある与えられた電力原単位 W の曲線より上側は熱循環型高温空気燃焼炉の方が排ガス循環型酸素燃焼炉よりも熱的に優れている領域であり、逆にこの曲線より下側は、排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱循環型高温空気燃焼炉よりも熱的に優れている領域である。排ガス循環型酸素燃焼炉については、電力原単位 W が大きくなるほど、有利な領域が狭くなることがわかる。

図 2-8 に示した排ガス循環型酸素燃焼炉と熱循環型高温空気燃焼炉の結

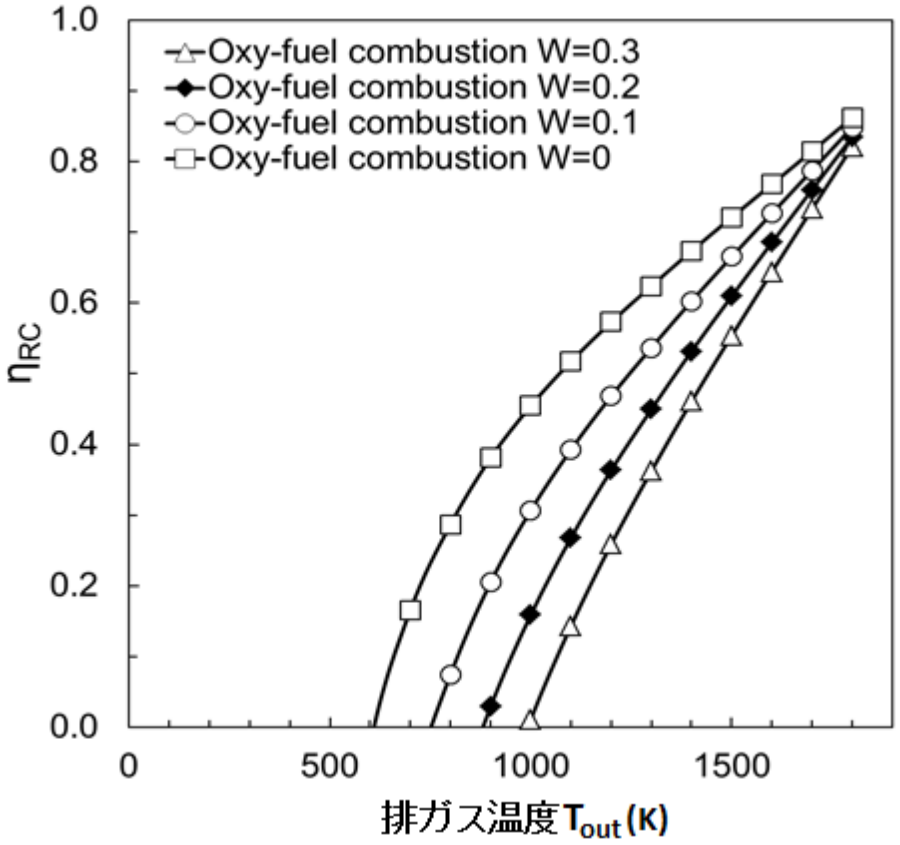


図２-８．排ガス温度に対する η_{RC} の変化

果は、作動ガスの単位質量を発生させるためのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ を相互に比較した結果である。しかし、実際には同じ作動ガス 1 kg でもガス組成の違いによる比熱の違いにより、被加熱物へ与えることのできる熱量は大きく異なる。排ガス循環型酸素燃焼炉における作動ガスは H_2O と CO_2 で構成されているが、熱循環型高温空気燃焼炉においてはほとんどが N_2 と O_2 で構成されている。これらのガスの比熱を比べると、CO_2、N_2 および O_2 の比熱は大きく違わないが、H_2O の比熱はこれらの 3 種類のガスの約 2 倍大きい。また、各比熱はいずれもガス温度が高くなると大きくなるが、特に H_2O の場合、高温領域における比熱の増加は他の 3 種類のガスよりも大きい。

そこで、作動ガス組成の違いによる加熱能力の違いを考慮するため、排ガス循環型酸素燃焼炉の作動ガスの平均比熱を熱循環型高温空気燃焼炉の作動ガスの平均比熱で割ったものを新たにαとして定義した。次に、作動ガスの加熱能力の違いを考慮して排ガス循環型酸素燃焼炉と熱循環型高温空気燃焼炉を比較するため、図 2-7 に示した排ガス循環型酸素燃焼炉における各電力原単位 W の単位作動流体質量当たりのエントロピー変化 $\Delta s/G_{gas}$ をαで除し、この値と同等のエントロピーを生成する熱循環型高温空気燃焼炉における排熱回収率 η_{RC} を求めた。図 2-9 は、炉内温度 T_h が 1900 K のときの排熱回収率 η_{RC} を排ガス温度 T_{out} に対してプロットしたもので、電力原単位 W が 0～0.3 kWh/m_N^3 の場合の計算結果である。

各電力原単位 W に対する排熱回収率 η_{RC} は、比熱の影響を考慮しない場合に比べて大きくなっている。すなわち、排ガス循環型酸素燃焼炉が有利な領域が大きくなっている。図において、酸素製造の電力原単位 W が最も大きい 0.3 kWh/m_N^3 の場合でも、排ガス温度 T_{out} が 1000 K において、η_{RC} が 0.55 以下では排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱循環型高温空気燃焼炉よりも有利になる。電力原単位 W＝0.3 kWh/m_N^3 は酸素製造を深冷分離法で行う場合の値である(NEDO, 2011)。最新の圧力変動吸着法(PSA 法)を用いれば電力原単位 W は 0.2 kWh/m_N^3 程度となるが(NEDO, 2011)、これくらいの値になると排ガス温度 T_{out} のかなりの範囲にわたって排ガス循環型酸素燃焼炉が熱力学的に有利となっている。さらに循環型高温空気燃焼炉の排熱回収率ηは、炉の形式や大きさによって異なるが、一般にリジェネレーティブバーナ型の排熱回収率ηは 0.5～0.8 程度であり、熱交換器型の場合は 0.3～0.5 程度である(森田, 谷川, 2000)。酸素製造の電力原単位 W を考慮しなくて良い場合には、排熱回収率 η_{RC} は常に 0.8 を上回っている。現状の工業炉の排ガス温度 T_{out} が 1000～1500 K 付近であること、熱循環型高温空気燃焼炉のリジェネレーティブバーナ方式における排熱回収率ηが最大で 0.8 程度であることを踏まえると、図 2-9 の結果は、排ガス循環型酸素燃焼炉が熱循環型高温空気燃焼炉と同等かそれ以上の能力を有していることを

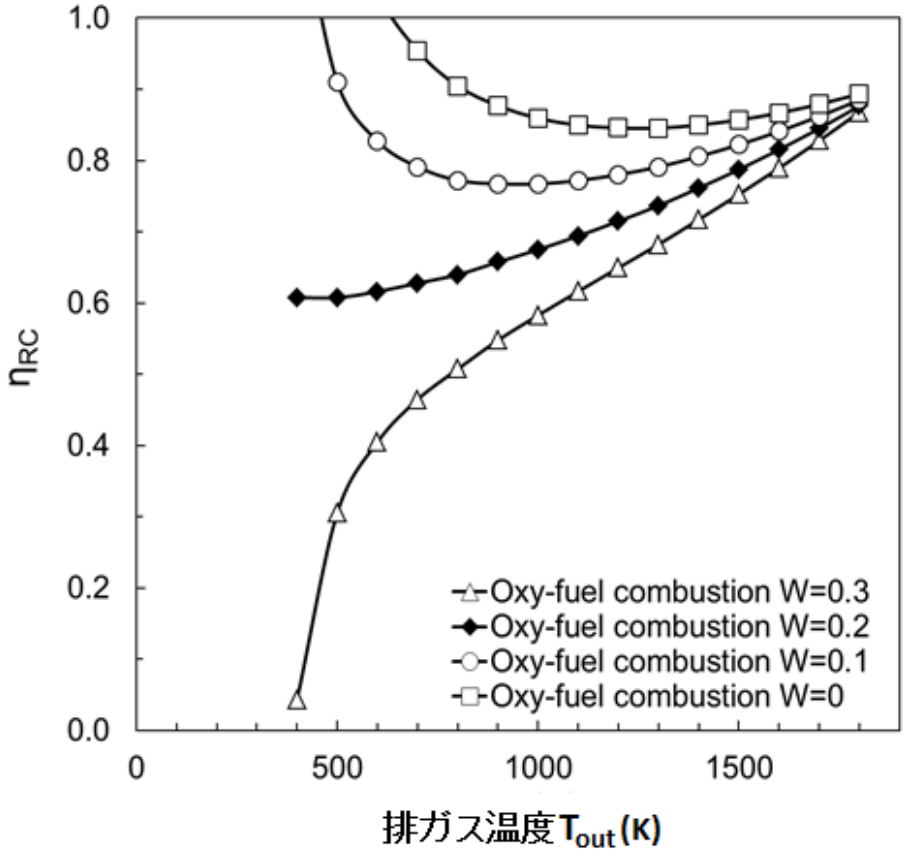


図２-９．作動ガスの平均比熱を考慮した場合の排熱回収率 η_{RC} と排ガス温度の関係

示唆している。電力原単位 W は発電効率と反比例の関係にあるので、発電効率が高くなると電力原単位 W が低下する。今後、発電効率の向上や酸素製造法の改良により酸素製造の電力原単位 W が低下していけば、加熱炉において、排ガス循環型酸素燃焼炉が熱力学的に有利となる場合が多くなる。

２．５　まとめ

本研究では、加熱炉を想定して排ガス循環型酸素燃焼炉の高効率燃焼技術

としての可能性を熱力学的観点から検討した。比較においては、通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の燃焼過程におけるエンタルピーおよびエントロピーの変化を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

１．　熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉は、通常空気燃焼炉に比べて排ガス温度が高温のときはエンタルピーやエントロピーの損失が少ないことが明らかになった。

２．　熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉を比較すると、酸素製造電力原単位や熱循環型高温空気燃焼炉の排熱回収率により優劣が分かれることがわかった。排ガス温度がそれほど高温でないときは、排熱回収率が高くなくても熱循環型高温空気燃焼炉の方が排ガス循環型酸素燃焼炉より熱的に優位である。しかし、排ガス温度が高温のときは、排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱循環型高温空気燃焼炉よりも熱的に優位であることがわかった。

３．　熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉の作動ガスの比熱の違いを考慮した場合、すなわち炉の加熱能力を考えた場合、排ガス循環型酸素燃焼炉の有利になる領域が増えることが明らかになった。

第３章

排ガス循環型酸素燃焼炉内に形成される二酸化炭素・酸素混合気中の火炎のすす特性に関する研究

３．１　はじめに

工業炉などの加熱炉においては、加熱性能を検討する上で火炎から被加熱物への輻射加熱が重要であり、その火炎輻射特性を検討するためには、工業炉で一般に使われている拡散火炎のすす特性の把握が重要となる。また、各種燃焼器から排出されるすすは大気汚染物質の一つであるので、この点においてもすすの生成特性を明らかにすることは重要である。しかし、排ガス循環型酸素燃焼炉で問題になる二酸化炭素と酸素で構成される雰囲気ガス中での火炎からのすすの生成特性およびその雰囲気ガス温度の影響は、ほとんど明らかになっていない。

そこで本章では、二酸化炭素と酸素からなる雰囲気ガスの組成および温度が拡散火炎のすす特性に及ぼす影響について実験的に明らかにすることにした。

３．２　酸素・二酸化炭素雰囲気中に形成される火炎のすす特性に関するこれまでの研究

拡散火炎からのすす生成過程は、燃料の熱分解によるすす核の生成、すすの成長およびすすの酸化に分けられる。特にすす核の生成はすす濃度に大きく影響する要因の一つであるため、火炎温度は拡散火炎のすす生成に最も影響を与える因子として考えられている。Glassmanらのグループは(Schug et al., 1980, Glassman and Yaccarino, 1981, Gomez et al., 1987, Glassman,1998)、各種燃料、特にオレフィン系燃料と空気の拡散火炎を用い、火炎温度を窒素やアルゴンの不活性ガスで希釈することで変化させ、火炎温度がすす量に及ぼす影響を実験的に調べた。その結果、すす量の変化の指標として煙点を用いた実験では、煙点での燃料流量の逆数の対数表示と断熱火炎温度の逆数は直線的な関係となり、断熱火炎温度がすす生成量の重要な因子であると結論づけた（Schug et al., 1980, Glassman and Yaccarino, 1981)。また、すす量をレーザで測定した実験では、燃料の希釈によっても

すす量が減少するが、その影響は火炎温度に比べて小さいと結論づけた(Gomez et al., 1987)。さらに、すす核の生成は 1350 K で起こり、火炎温度が高いと熱分解される燃料が多くなり、それがすす核を生成し、すすの初期の生成率を高めることを明らかにした。また、燃料希釈の影響については、燃料希釈が燃料の熱拡散率を変化させることにより火炎温度を変化させるので、この点も考慮すべきであると結論づけた（Glassman, 1998)。

Kent and Wagner（Kent and Wagner, 1985）および Law らのグループ（Axelbaum et al., 1988, Du et al., 1989, 1991, Axelbaumand and Law, 1991）も燃料を窒素やアルゴンガスで希釈し、それがすす生成に及ぼす影響を同軸流拡散火炎（Kent and Wagner, 1985）および対向流拡散火炎（Axelbaum et al., 1988, Du et al., 1989, Axelbaumand and Law, 1991）を用いて実験的に調べた。燃料を窒素やアルゴンガスで希釈すると、火炎温度の低下による化学反応速度の低下が起こるだけでなく、燃料の希釈による化学反応速度の低下も起こ

り、それがすす生成に影響を及ぼす。彼らは実験において、窒素とアルゴンの比熱の差を利用して希釈の影響と火炎温度の影響を分離しすす量を調べた。その結果、燃料に窒素やアルゴンガスなどの不活性ガスを混入した場合のすす量の減少は、火炎温度の低下による化学反応速度の低下の影響より、燃料の希釈による化学反応速度の低下の影響のほうが大きいと結論づけた。

一方、Gülder らのグループは（Gülder, 1989, Gülder and Snelling, 1991, Gülder 1992, Gülder and Snelling, 1993)、すす生成に及ぼす火炎温度、燃料の種類および希釈の影響について多くの実験的研究を行った。燃料の種類を変化させた同軸流拡散火炎の実験結果から、燃料の違いによるすす量の差は、燃料の違いによる火炎温度の違いの影響も存在するが、燃料の違いによる化学的構造の違いも主要な因子であると結論づけた。さらに彼らは火炎温度がすす量に及ぼす影響を詳細に調べるため、燃料と酸化剤を加熱し実験を行った。その結果、燃料と酸化剤を加熱することで断熱火炎温度を変化させた場合のすす量の変化は、燃料を窒素で希釈し断熱火炎温度を変化させた場

合の変化より大幅に小さいことを見いだした。この結果から、燃料を窒素などの不活性ガスで希釈した場合、Glassman らのグループがすす生成に対して断熱火炎温度が大きな影響を及ぼすという結論を導き出したことは再検討されるべきであると結論づけた。

火炎のすす特性に及ぼす二酸化炭素の影響に関しては、すすの抑制の観点から幾つか行われている。McLintock は燃料にエチレンを用い、燃料に不活性物質として、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水蒸気を添加し、煙点を測定した（McLintock, 1968)。その結果、二酸化炭素と水蒸気はすす抑制効果が大きく、これは二酸化炭素と水蒸気がすすの再燃焼に影響を及ぼしているためであると結論づけた。Kailasanathan らもまた燃料にエチレンを用い、希釈剤として窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素を添加し、火炎温度やすす前駆体の濃度に及ぼす希釈剤の影響を調べた（Kailasanathan et al., 2013)。その結果、二酸化炭素を用いた場合にすす量が最もが少なくなるが、それは二酸化炭素の添加により火炎温度が非常に低くなり、すすの前駆体濃度が低くなることが主原因であると結論づけた。

Oh and Shin は燃料にプロパンを用い、酸化剤側に窒素・酸素混合気、二酸化炭素・酸素混合気、アルゴン・二酸化炭素・酸素混合気を用いて、酸素濃度を変化させることで断熱火炎温度を変化させ、それぞれの火炎中のすす濃度分布の比較を行った（Oh and Shin, 2006)。その結果、火炎中の最大すす濃度は二酸化炭素・酸素混合気を用いたときに他の混合気に比べて減少すること、混合気中の酸素濃度が増加すると火炎中の最大すす濃度が増加することを見いだし、それらの変化は断熱火炎温度の変化によっていると結論づけた。さらに、二酸化炭素・酸素混合気の場合に、火炎中の最大すす濃度が他の混合気に比べて低い理由は、二酸化炭素の熱容量が大きいために起きる火炎温度の低下により、すす核の生成が遅くなることが原因であると結論づけた。また、二酸化炭素・アルゴン・酸素混合気の断熱火炎温度が窒素・酸素混合気の場合とほぼ同じになるように二酸化炭素とアルゴンの割合を調整し実験を行った。この場合でもすす核の生成が遅くなるので、すす濃度が

わずかに減少することを見いだした。

Liu らは、エチレンを燃料とし、燃料を二酸化炭素および窒素で希釈した場合の火炎からのすす生成に対し、5～20 atm の加圧下での実験とそれに対する詳細化学反応を考慮した数値計算を行った。数値計算に当たっては、二酸化炭素の化学的影響を無視した場合と考慮した場合の計算をおこない、それらの結果と実験結果を比較した。その結果、加圧環境下においても二酸化炭素のすす生成に対する化学的影響は存在し、それは常圧のときと同じく、二酸化炭素と水素ラジカルの反応により OH ラジカルが生成され、それがすす前駆体の生成を妨げるためであると結論付けた。さらに圧力の影響に対しては、圧力が増加すると、水素ラジカルが三体反応で減少するため、二酸化炭素の化学的影響は減少すると結論付けた（Liu et al., 2015）。

以上のように、火炎中のすす濃度に及ぼす燃料側への不活性ガス混入や火炎温度の影響、さらには酸化剤側の酸素濃度の影響およびガス組成の影響については、これまでの研究により、断熱火炎温度の変化および不活性ガス混入による濃度変化の影響（希釈の影響）や化学反応による影響により説明されている。しかし、二酸化炭素・酸素混合気を酸化剤とし酸素濃度を変化させた場合、および燃料と酸化剤の温度を変化させた場合の火炎中のすす特性については、ほとんど調べられていない。

そこで本章では、これまで比較的研究例の多いエチレンを燃料とし、酸化剤として二酸化炭素と酸素の混合気を用いて酸素濃度と温度を独立に変化させた場合について、実験的な研究を行った。また、酸化剤として窒素を用いて温度を変化させた場合についても実験を行い、二酸化炭素・酸素混合気の結果との比較検討を行った。火炎のすす量の変化はすすによる光の減衰を測定し求めた。さらに、火炎のすす量と形成される火炎の断熱火炎温度との比較を行い、すす量に及ぼす雰囲気ガス温度および雰囲気ガス組成の影響を明らかにすることを目的とした。

３．３　実験方法

３．３．１　実験装置

図 3-1 に実験装置の概略図を示す。実験装置は燃焼室、燃料供給系、燃料ガス・雰囲気ガス予熱装置を含む雰囲気ガス供給系および撮影・光学系で構成されている。

燃焼室はパイレックスガラス製の円筒形（内径 80 mm）で、その中央にステンレス製バーナ(内径 7 mm、外径 8 mm)が設置されている。実験ではバーナ軸と平行に燃料室下部から一様な雰囲気ガス流を流し、バーナから噴出させた燃料に着火することで、同軸流噴流拡散火炎を形成した。

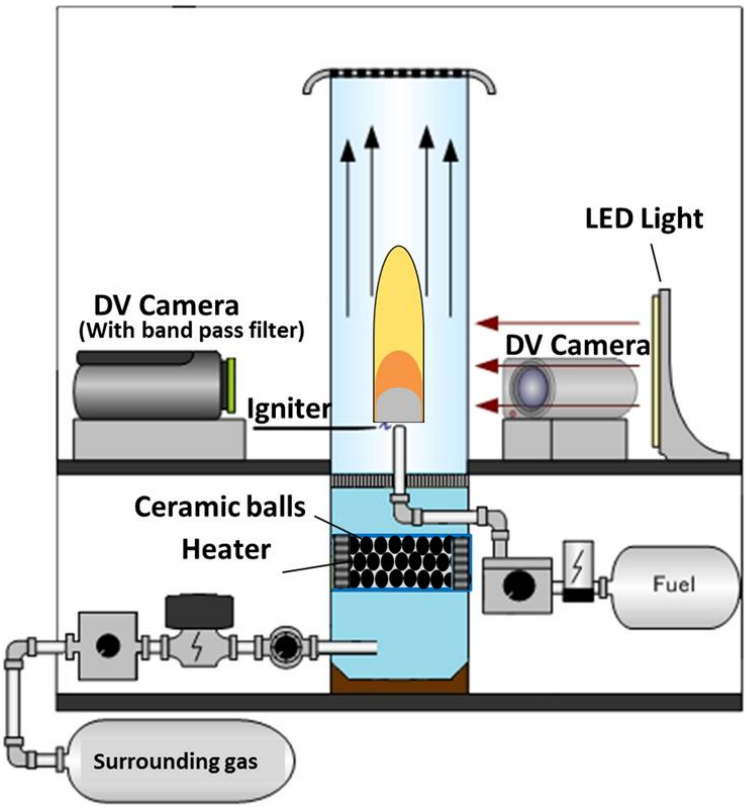


図３-１．実験装置

燃料にはエチレン（純度 99.99%）を用い、その流量は 2 ml/s（燃料ガス温度を 293 K で換算の場合）にした。これは燃料噴出速度が常温で 5.1 cm/s に相当する。実験では、雰囲気ガス温度と雰囲気ガス組成を変化させ実験を行うため、燃料流量および雰囲気ガス流速をこのように決めた。雰囲気ガスは、圧力調整弁、流量調整弁を通り、蓄熱式予熱装置（電気ヒータと直径 3 mm のセラミックボールの層で構成）で加熱され、整流部を経て、燃焼室下部から一様な同軸流として燃焼室内に供給される。雰囲気ガスの流速は 6 cm/s（雰囲気ガス温度を 293 K で換算の場合）に調整されている。

雰囲気ガスは酸素と窒素または酸素と二酸化炭素の混合ガスで、酸素濃度を 21～30%の範囲で調整し実験に使用した。

雰囲気ガス温度は、バーナ先端から下 10 mm、半径方向外側 10 mm に設置した K 型熱電対の測定温度とした。二酸化炭素と窒素は酸化剤である酸素を希釈しているガスであるため、本研究ではこれらを希釈ガスと記すことにする。実験では、燃料が燃焼室内に噴出する前の熱分解を避けるため、雰囲気ガス温度を常温から約 570 K までの範囲で実験を行った。

火炎中のすす生成状態は、火炎の直接画像および透過光画像により観察した。直接画像および透過光画像は、燃焼室外の側面に設置したデジタルビデオカメラ 2 台で取得される。直接画像の撮影用カメラでは火炎全体の画像を取得した。透過光画像は、本実験装置が微小重力実験への対応も考慮していることから、火炎の計測範囲が限られている。本実験における透過光画像の取得範囲は、バーナ中心から半径方向 8 mm、バーナ出口から高さ方向 30 mm である。

火炎中のすす粒子の観察には、バックライトとして白色 LED を使用し、そこから照射される光を火炎に透過させ、その透過光をバンドパスフィルタ（λ：546 nm）装着のデジタルカメラで撮影した。取得した透過光画像には火炎中のすすが影としてとらえられ、火炎中のすす粒子分布の可視化が可能である。また、その陰の濃淡（透過光減衰率）から火炎中すす粒子の濃度分布を算出した。

３．３．２　すす体積濃度の算出方法

本実験では、透過光減衰法を用いて火炎中のすす体積濃度を算出した。透過光減衰法は粒子群に単一波長の並行光を入射させた際の透過光画像における背景光の減衰率からすす体積濃度を求める光学的測定法である（紺谷、後藤、1986、1987）。

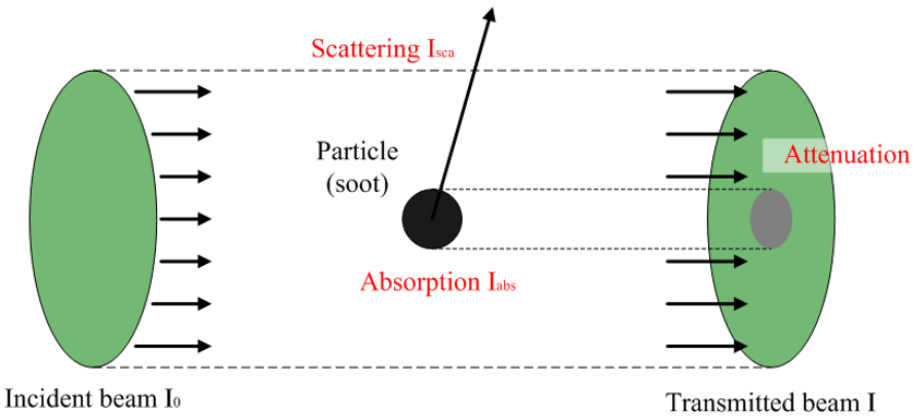


図３-２．単一粒子による光の減衰

これは、図 3-2 に示すように、粒子径 D の単一粒子群に並行光を入射させると、並行光は粒子による吸収や散乱を受けて減衰することを利用した方法である。これまでに、この透過光減衰法は単一粒子だけでなく粒子群に対しても適用することができることが分かっている（紺谷，後藤, 1986）。不規則に浮遊する同一の直径 D の多数の粒子群に入射した強度 I_0 の並行光が、粒子群を通過した後、粒子による吸収･散乱によって強度 I になった場合、Bouguer-Lambert-Beer の法則により、式（3.1）のように表すことができる。

$$\frac{I}{I_0} = exp\left(-Q_{ext}\frac{\pi}{4}D^2NL\right) \qquad (3.1)$$

ここで、I_0は入射光強度、Iは透過光強度、Lは粒子群層の厚さ（透過距離）、Q_{ext}は粒子群層の減衰係数である。

すす粒子の直径は20～50 nmで、本研究で用いた光の波長（λ=546 nm）に比べて十分に小さく、粒子パラメータ α(= πD/λ)も、1より十分に小さい値になる。α≪1となるときには、Rayleighの式が成り立つため、すす粒子に光が入射したときの散乱による減衰I_{sca}と吸収による減衰I_{ext}を比較すると、散乱による減衰は吸収による減衰よりも十分に小さい。これにより、すす粒子による減衰は、減衰係数Q_{ext}が吸収係数Q_{abs}に等しいと考えることができる。計測波長をλとすると、Rayleighの式により吸収係数Q_{abs}は、式（3.2）のように表すことができる。

$$Q_{abs} = 12\frac{\pi D}{\lambda}\frac{2nk}{\left(n^2+k^2\right)^2+4\left\{1+\left(n^2-k^2\right)\right\}} = 24\frac{\pi D}{\lambda}f(n,k) \qquad (3.2)$$

ここで、n,kはm=n+kiで表わされる粒子の複素屈折率の実部と虚部である。すすの複素屈折率についてはDalzellらによって計測された値が広く用いられており、本研究でもこの値を引用し、n=1.56、k=0.5として計算を行った（Dalzell and Sarofim, 1969）。

これらの式を用いて、Rayleigh の近似が成り立つときに、透過率からすすの体積濃度を求める方法を示す。すすの体積濃度F_Vは、すすの数密度Nとすす粒子の体積の積と等しくなるので、式(3-3)のように示すことができる。

$$F_v = N\frac{\pi D^3}{6} \qquad (3.3)$$

式(3.1)と、式(3.3)から粒子数密度Nを消去すると、すす体積濃度F_vは式(3.4)のように表すことができる。

$$F_v = -\frac{2}{3}\frac{D}{LQ_{ext}} ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{3.4}$$

ここで、Q_{ext} は吸収係数 Q_{abs} に等しいので、Q_{abs} を式(3.2)を代入すると、粒子径 D が消去され、すす体積濃度 F_v は式(3.5)のように示される。

$$F_v = -\frac{1}{36}\frac{\lambda}{\pi Lf(n,k)} ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{3.5}$$

式(3.5)において、計測波長 λ、複素屈折率の n と k は既知の値であるため、減衰率 I_0/I と透過距離 L からすす体積濃度 F_v を求めることができる。

実際の火炎中のすすは 3 次元的に分布している。このため、実験で得られる透過光画像上のすす分布は、3 次元の投影画像であり、すす体積濃度を算出するためには、火炎の中心から半径方向の分布に変換する必要がある。本実験で形成される火炎は同軸流拡散火炎で軸対象な形状を持つため、アーベル軸変換を行うことによりすす体積濃度の半径方向の分布が得られる（Alvarez et al.,2002）。

図 3-3 に、アーベル軸変換の概念図を示す。図 3-3 の右図は、火炎のある高さにおける断面である。火炎の断面にはすす濃度の等しい円環が同心円状に分布していると考えられる。このため、最も外側に位置する層の投影部分は、すす濃度が一定の層を光が透過した後の画像であるため、すす体積濃度の値を求めることができる。最外層のすす体積濃度の値を用いることにより、これに続く二番目の層のすす体積濃度の値が算出でき、最終的に最内層までの全ての層のすす体積濃度を求めることができる。

図 3-4 に、(a) は火炎の最外層、(b) はその一つ内側の層を示す。透過光減衰法を用いるには、背景光のみを写した画像（Backlight image）と、すすによって減衰した画像（Attenuated image）が必要となる。これらの

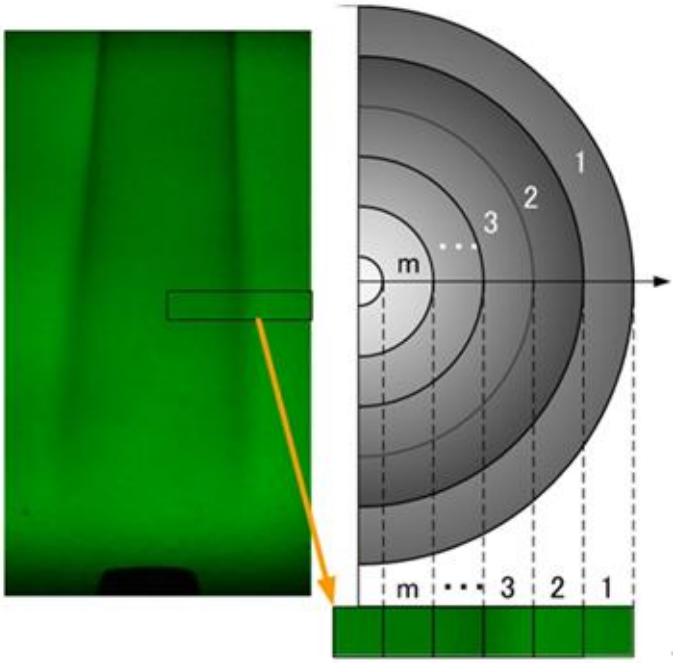
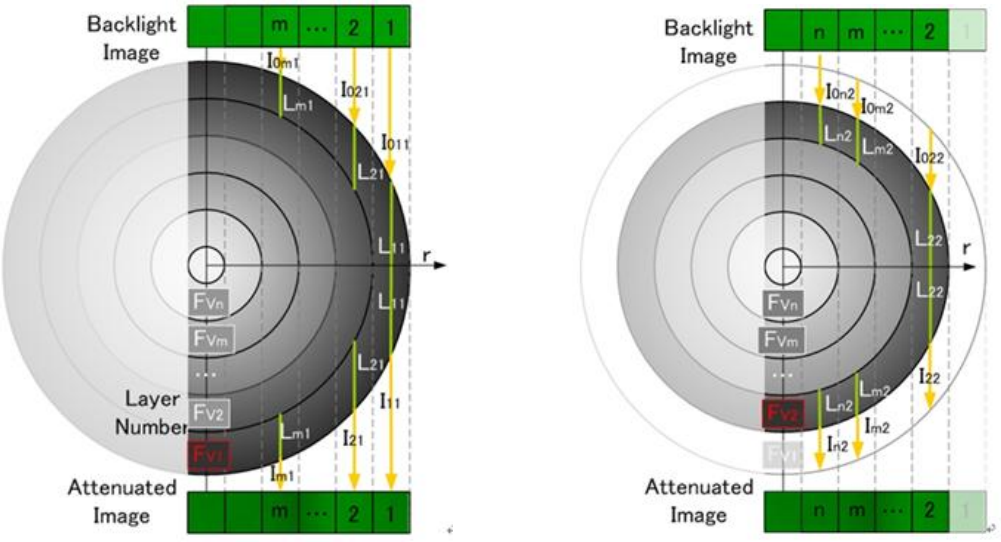


図３-３．アーベル軸変換の概念図



（a） １層め　　（b） ２層め

図３-４．アーベル軸変換の計算手順

画像を比較し、減衰による光の強度の変化を調べることで、すす体積濃度を求めることができる。

図 3-4（a）に示した最外層のみを透過してくる光を考えると、入射する光の強度 I_{011} は背景光画像の最外層の強度に等しく、放出される光の強度 I_{11} は光路長 L_{11} において減衰された透過光画像の強度に等しい。既知であるこれらの値を用いて、最外側層のすす体積濃度 F_{V1} は α を定数として式(3.6)のように表される。

$$F_{v1} = \frac{\alpha}{L_{11}}\left(-ln\frac{I_{11}}{I_{011}}\right) \tag{3.6}$$

F_{V1} の値が求まると、この一つ内側の 2 層目（図 3-4（b））に入射する光の強度（I_{0m2}）および 2 番目の層から放出される光の強度（I_{m2}）は、式(3.7)を用いて求めることができる。

$$F_{v1} = \frac{\alpha}{L_{m1}}\left(-ln\frac{I_{0m2}}{I_{0m1}}\right) \qquad F_{v1} = \frac{\alpha}{L_{m1}}\left(-ln\frac{I_{m1}}{I_{m2}}\right) \tag{3.7}$$

式(3.7)で求めた I_{022},I_{22} を使い、1 層目と同様に 2 層目についても式(3.8)により、すす体積濃度 F_{V2} を求めることができる。

$$F_{v2} = \frac{\alpha}{L_{22}}\left(-ln\frac{I_{22}}{I_{022}}\right) \tag{3.8}$$

同様の計算を中心の層まで繰り返すことで、すべての層におけるすす体積濃度を求めることができる。

本実験では、さらに、その半径方向のすす体積濃度の分布を火炎高さ方向に積分することにより、火炎の総すす量を求めた。透過光画像の取得範囲が

高さ方向に 30 mm であるので、本章で算出した総すす量は、バーナ口から高さ 30 mm までの総すす量の値となっている。

３．４　結果および考察

３．４．１　火炎形状に及ぼす雰囲気ガス組成および雰囲気ガス温度の影響

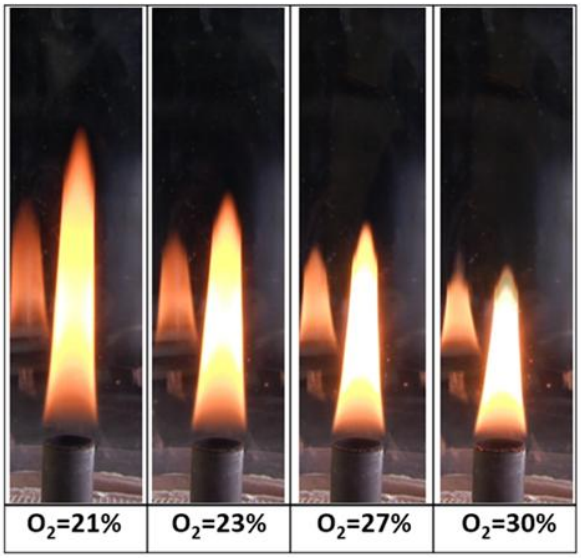
雰囲気ガス組成の違いにより、火炎形状がどのように異なるかを調べるため、火炎の直接画像を比較検討した。図 3-5 は酸素濃度が 21～30%のときの火炎の直接画像で、(a) は希釈ガスが窒素の場合、(b) は希釈ガスが二酸化炭素の場合である。

火炎の輝度は希釈ガスの種類により大きく異なる。火炎の輝度は酸素濃度の上昇にともない高くなる。しかし、酸素濃度に関わらず、窒素で希釈した方が二酸化炭素で希釈する場合よりも火炎の輝度は著しく高い。図 3-5 から、窒素で希釈した酸素濃度 21%の火炎輝度は、二酸化炭素で希釈した酸素濃度 30%の火炎よりも高いことがわかる。

酸素濃度を変化させたときの、火炎高さに及ぼす希釈ガスの種類の影響を図 3-6 に示す。縦軸は図 3-5 に示した火炎画像から得られた火炎高さ、横軸は酸素濃度である。

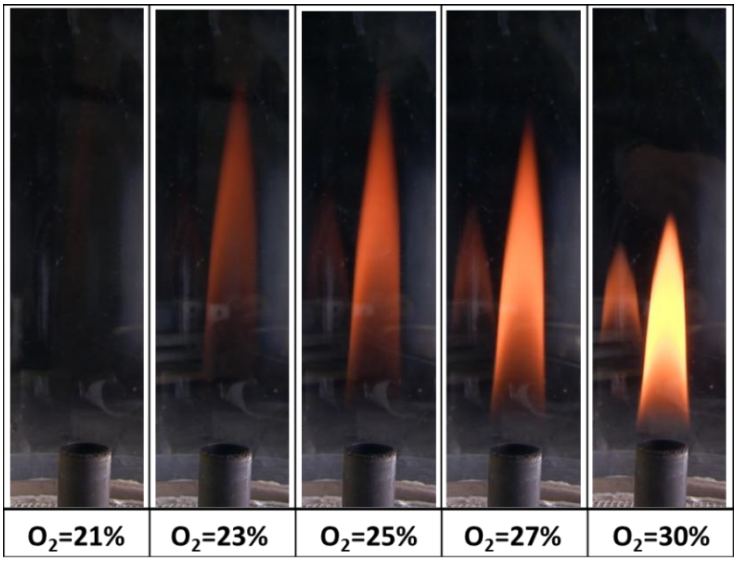
希釈ガスが窒素の場合、火炎高さは酸素濃度の上昇に伴い直線的に低くなる。一方、希釈ガスが二酸化炭素の場合、酸素濃度が 25%までは火炎高さは酸素濃度の上昇に対してあまり変化しないが、それ以上の酸素濃度に対しては、直線的に低くなる。火炎の高さは、いずれの酸素濃度においても、窒素で希釈した火炎の方が二酸化炭素で希釈した場合よりも低い。

図 3-7 は、希釈ガスを二酸化炭素とした場合の各雰囲気ガス温度に対する火炎高さである。どの雰囲気ガス温度に対しても、酸素濃度が増加すると火炎高さは低くなる。特に、雰囲気ガス温度が高い場合は、火炎高さは酸素濃度の増加に対して直線的に減少する。雰囲気ガス温度が低い場合は、火炎の輝度が低く、輝炎の高さを明確に測定できていない。そのため、雰囲気ガス温度が低い場合の火炎高さと酸素濃度の関係は、明確とは言えない。



（ａ）窒素・酸素混合気雰囲気

（雰囲気ガス温度：289 K）



（ｂ）二酸化炭素・酸素混合気雰囲気

（雰囲気ガス温度：289 K）

図３-５．希釈ガスの種類および酸素濃度が火炎形状に及ぼす影響

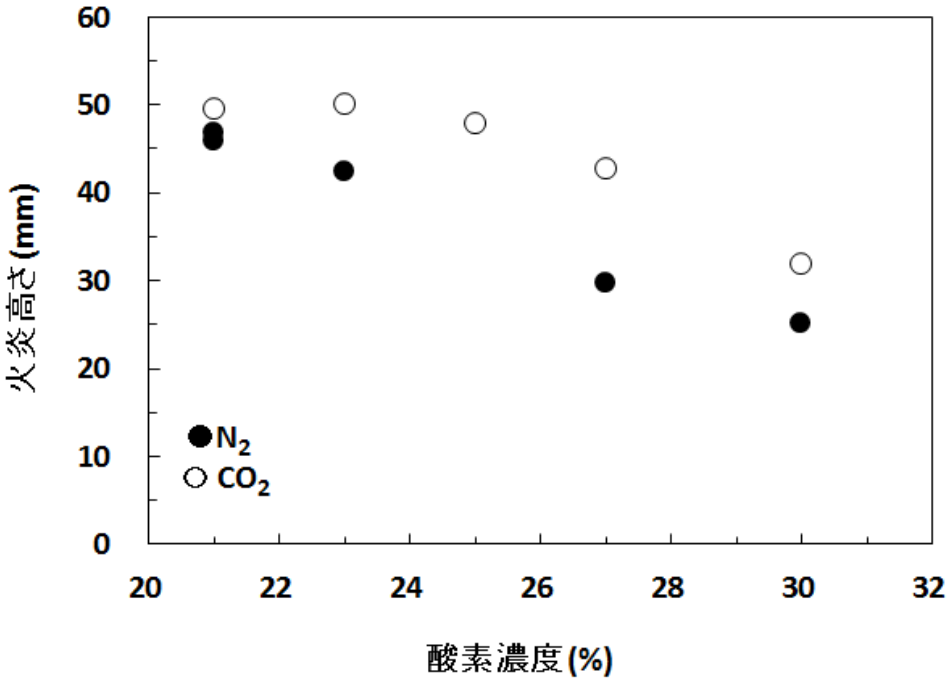


図３-６．酸素濃度が火炎高さに及ぼす影響

（雰囲気ガス温度：289 K）

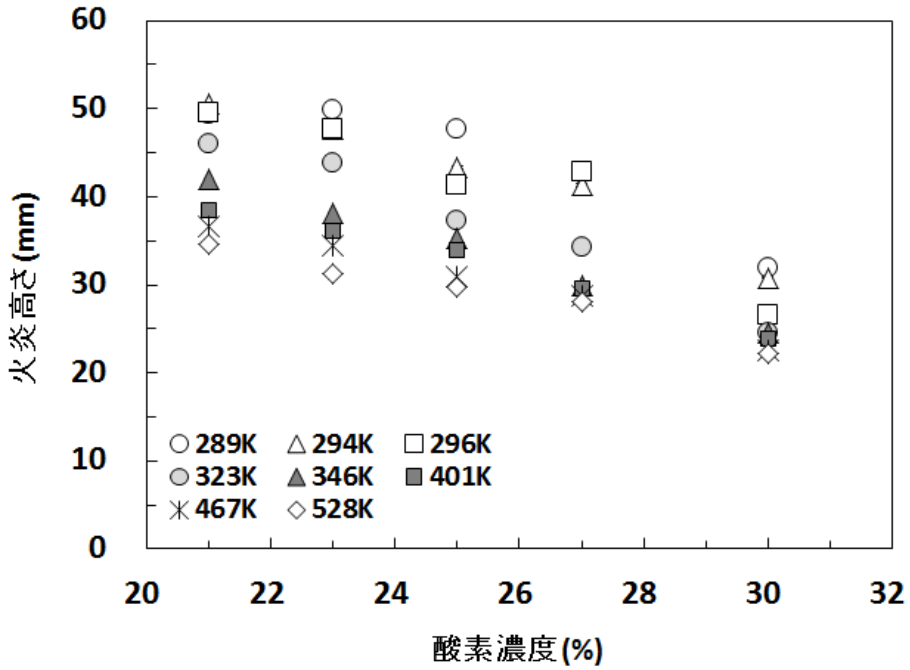
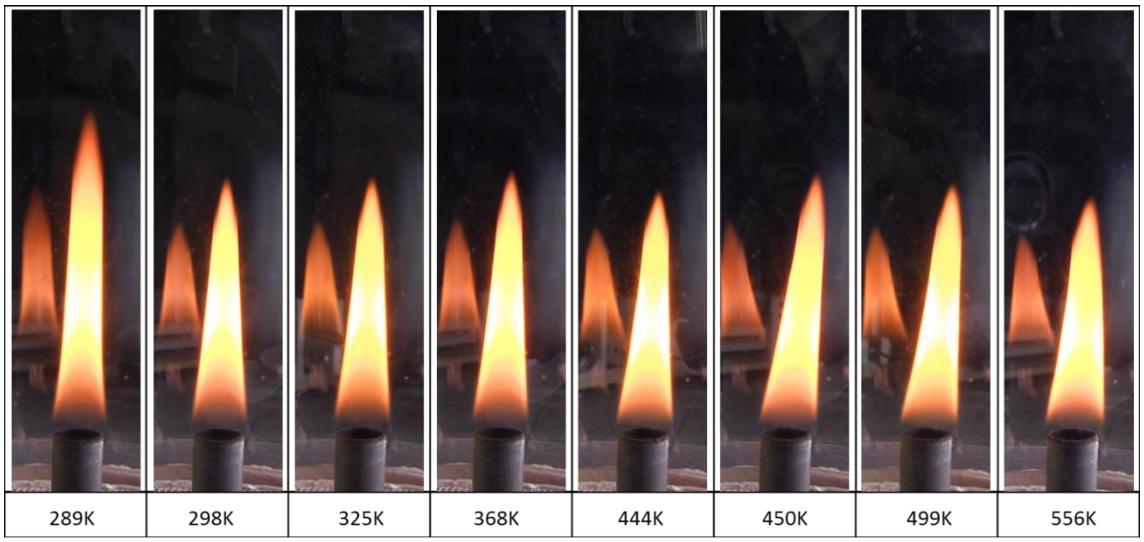


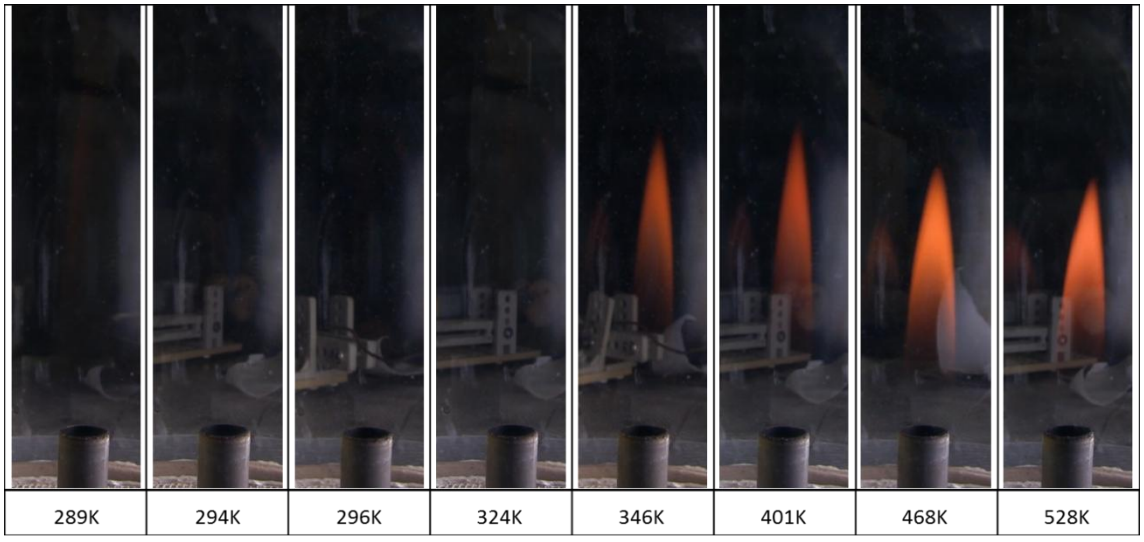
図３-７．酸素濃度が火炎高さに及ぼす影響

（希釈ガス：二酸化炭素）

図 3-8 は、酸素濃度が 21%の場合に雰囲気ガス温度を変化させたときの火炎の直接画像で、(a) は希釈ガスが窒素の場合、(b) は希釈ガスが二酸化炭素の場合である。雰囲気ガスの温度範囲は、a) 窒素では 289～556 K、b) 二酸化炭素では 289～527 K で、両者ともにほぼ同じ温度範囲である。



（ａ） 窒素・酸素混合気雰囲気（酸素濃度 21%）



（ｂ） 二酸化炭素・酸素混合気雰囲気（酸素濃度 21%）

図３-８． 雰囲気ガス温度が火炎形状に及ぼす影響

希釈ガスの種類に関わらず、雰囲気ガス温度が高くなると火炎の高さは低くなる。窒素で希釈した場合には、雰囲気ガス温度が高くなると、バーナロの火炎幅が大きくなる傾向が認められる。火炎の輝度は雰囲気ガスの温度に関わらず、窒素で希釈した場合には全般に高く、雰囲気ガス温度の違いによる影響は視覚的にはあまり認められない。一方、二酸化炭素で希釈した場合には、雰囲気ガス温度の上昇とともに、火炎の輝度は高くなり、350K 付近になると火炎の全体が視覚的にはっきり確認できるようになる。ただし、雰囲気ガス温度が 500K を越えても、その輝度は窒素で希釈した場合よりも、かなり低い。

雰囲気ガス温度を変化させたときの、火炎の高さに及ぼす希釈ガスの影響を図 3-9 に示す。縦軸は図 3-8 に示した火炎画像から得られた火炎高さ、横軸は雰囲気ガス温度である。希釈ガスの種類に関わらず、雰囲気ガス温度が

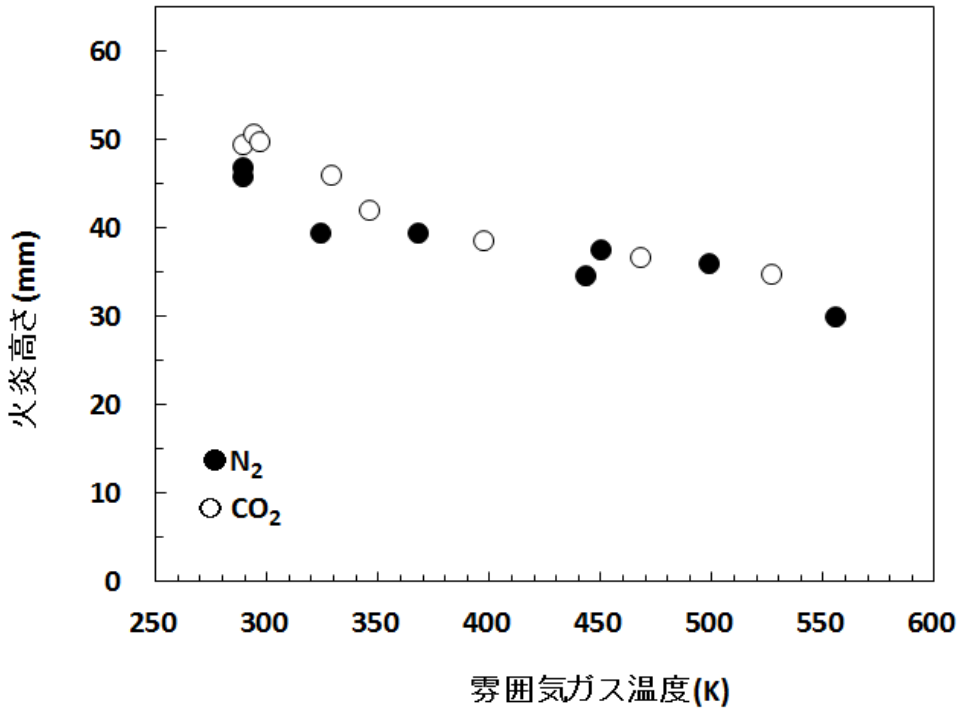


図３-９．雰囲気ガス温度が火炎高さに及ぼす影響

（酸素濃度 21%）

上昇すると火炎高さは低くなる。また、希釈ガスの種類が異なっても火炎高さはほぼ同じである。

３．４．２　火炎内のすす体積濃度分布に及ぼす雰囲気ガス組成および雰囲気ガス温度の影響

雰囲気ガスが窒素・酸素混合気で酸素濃度が 21%のときの火炎各高さにおけるすす体積濃度の分布を図 3-10 および図 3-11 に示す。図 3-10 は雰囲気ガス温度が 368 K の場合、図 3-11 は 556 K の場合である。それぞれの図の横に、その条件での火炎写真とどの線がどの高さの体積濃度分布を表しているかを示している。

すすは、火炎軸方向の高さが高くなり、輝炎が現れるようになると、識別できるような分布を示すようになる。火炎の輝炎が高く、すすが非常に多くなってくるところでは、すす体積濃度分布に測定ノイズのようなスパイク状のものが現れている。各高さにおけるすす体積濃度分布の山の頂点は火炎軸方向の高さが高くなるにつれて大きくなり、また、火炎の中心方向に移動している。火炎の各高さで、雰囲気ガス温度が 556 K と高い場合の方が 368 K と低い場合のときよりも、すす体積濃度分布の山の高さは高い。また、図 3-11 の雰囲気ガス温度が 556 K の場合は、スパイク状のものが高さ 10 mm で現れていることから、火炎のバーナ口に近い上流で、すすが既に多く生成されていることがわかる。

図 3-12 に雰囲気ガスが二酸化炭素・酸素混合気で酸素濃度が 21%のときの火炎各高さにおけるすす体積濃度分布を示す。雰囲気ガス温度は 528 K である。図 3-8（b）の火炎の直接画像で示したように、希釈ガスが二酸化炭素で酸素濃度が 21%の場合、火炎の輝度は非常に低いが、雰囲気ガス温度が 528 K になると火炎の全体が視覚的にはっきり確認できるようになる。その場合は火炎内のすす体積濃度分布が比較的明瞭に現れるようになる。図 3-12 は火炎中のすす濃度分布が明瞭の条件で、図 3-11 に示した希釈ガスが窒素で酸素濃度 21%の場合と比較するためのものである。雰囲気ガス温度

がほぼ同じ条件の図 3-11 と図 3-12 を比較すると、火炎各高さにおけるすす体積濃度は希釈ガスが二酸化炭素の場合は窒素の場合に比べて低く、その値は窒素の場合の 1/3 以下である。二酸化炭素の場合のすすは、輝炎がはっきり確認できない、高さが 10 mm のところから現れ始めている。輝炎がはっきり認識できる高さ 25 mm のところでは、すすの体積濃度が急激に大きくなっている。各高さにおけるすすの体積濃度分布は、図 3-10 に示した窒素の場合の雰囲気ガス温度が 368 K の場合と似ている。希釈ガスが二酸化炭素の場合も、窒素の場合と同様に、各高さにおけるすす体積濃度分布の山の頂点の位置は、高さの増加とともに火炎の中心方向に移動している。

次に、酸素濃度が火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布にどのような影響を及ぼすかを調べた。酸素濃度の影響は、希釈ガスが二酸化炭素の場合についてのみ検討した。希釈ガスが窒素の場合には、酸素濃度が増加すると、火炎の輝度が極めて高くなり、すすの透過光画像が明確に得られなかったためである。図 3-13、図 3-14 および図 3-15 は、希釈ガスが二酸化炭素で、酸素濃度が 23%、27%および 30%のすす体積濃度分布である。雰囲気ガス温度はいずれの場合も 401 K である。

酸素濃度が 23%の場合、図 3-13 に示すように、高さ 5 mm では輝炎がなく、すす体積濃度は非常に低い値になっている。高さ 10 mm 付近から輝炎が現れ始め、すす体積濃度は高くなっていく。高さ 25 mm は輝炎の中心付近であり、すす体積濃度が高いことがわかる。酸素濃度が 27%と高くなると、図 3-14 に示すように、高さ 5 mm のところが輝炎の下端付近となり、すす体積濃度がある程度の値を示すようになる。火炎軸方向の高さが高くなるにつれ、すす体積濃度分布の山の頂点の値は高くなり、その頂点の位置は火炎中心方向に移動している。高さ 20 mm 付近が輝炎の高さ方向の中心に近く、その地点ですす体積濃度は最も高くなり、高さ 25 mm になるとすす体積濃度は低くなっている。酸素濃度が 30%になると、図 3-15 に示すように、高さ 10 mm ですす体積濃度はかなり高くなり、高さ 15 mm 付近ですす体積濃度分布の山の頂点の値が最大値をとる。それ以上の高さではすす体

積濃度は低くなっていき、高さ 20 mm では 15 mm の場合より低くなる。特に高さ 25 mm では、火炎の輝度がある程度高いところでの測定にもかかわらず、すす体積濃度は非常に低くなっている。このことから、酸素濃度が高いと、火炎軸方向の高さが高いところでのすす体積濃度の減少が大きくなっていることがわかる。

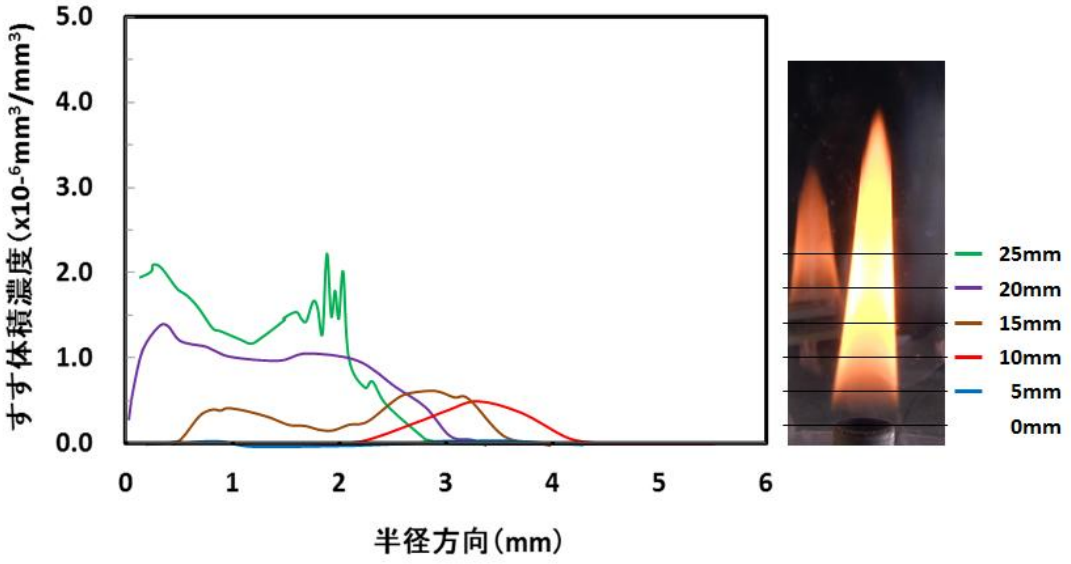


図３-１０．火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布
（希釈ガス：窒素、酸素濃度：21%、雰囲気ガス温度：368 K）

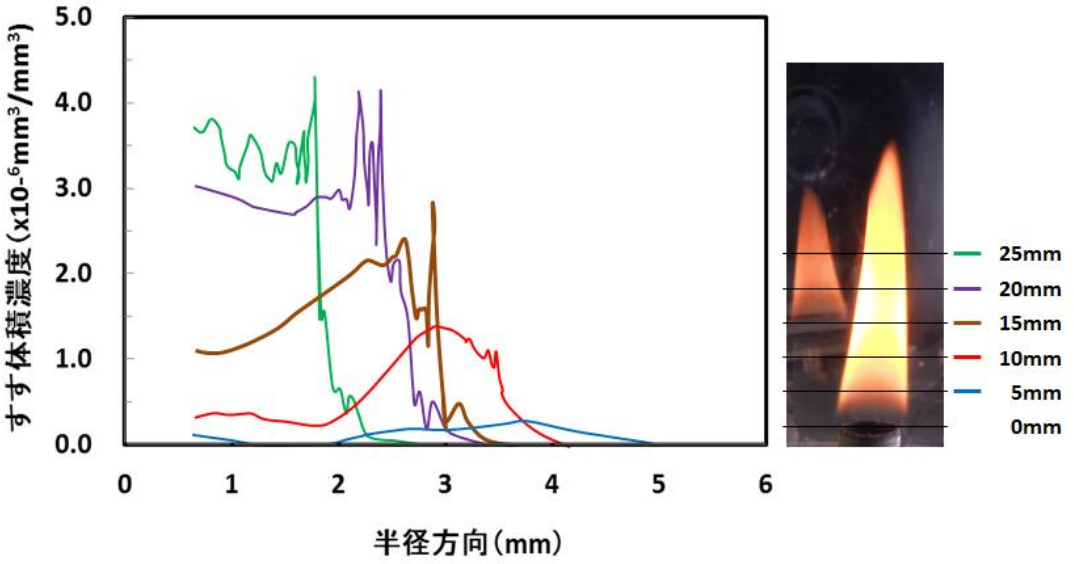


図３-１１．火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布

（希釈ガス：窒素、酸素濃度：21%、雰囲気ガス温度：556 K）

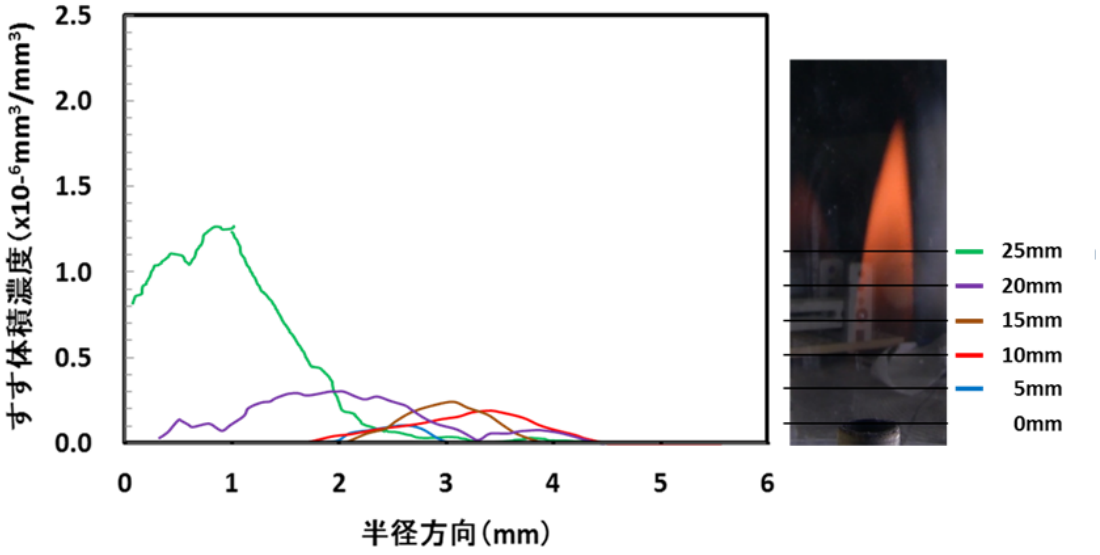


図３-１２．火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布

（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：21%、雰囲気ガス温度：528 K）

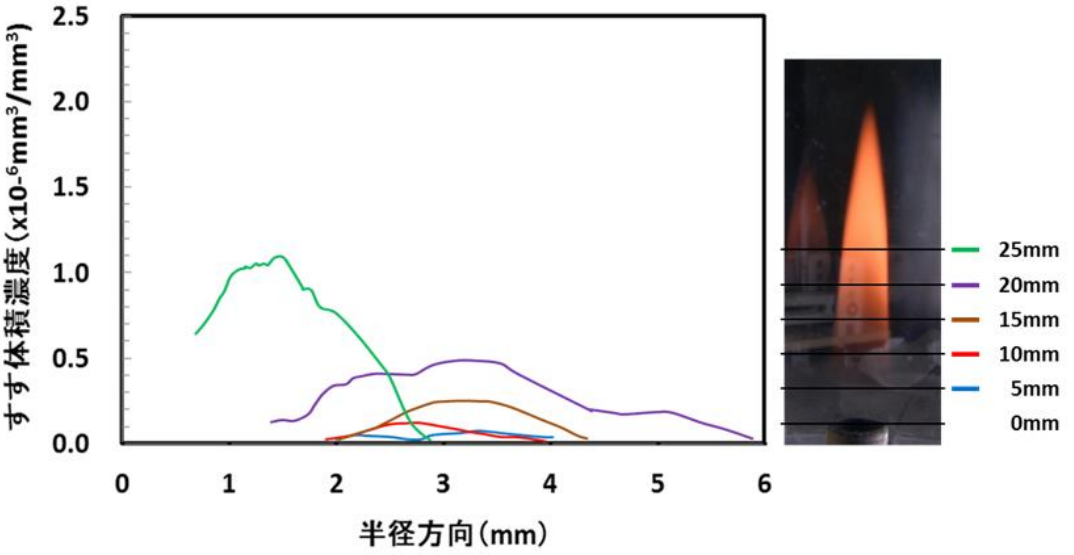


図３-１３．火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布

（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：23%、雰囲気ガス温度：401 K）

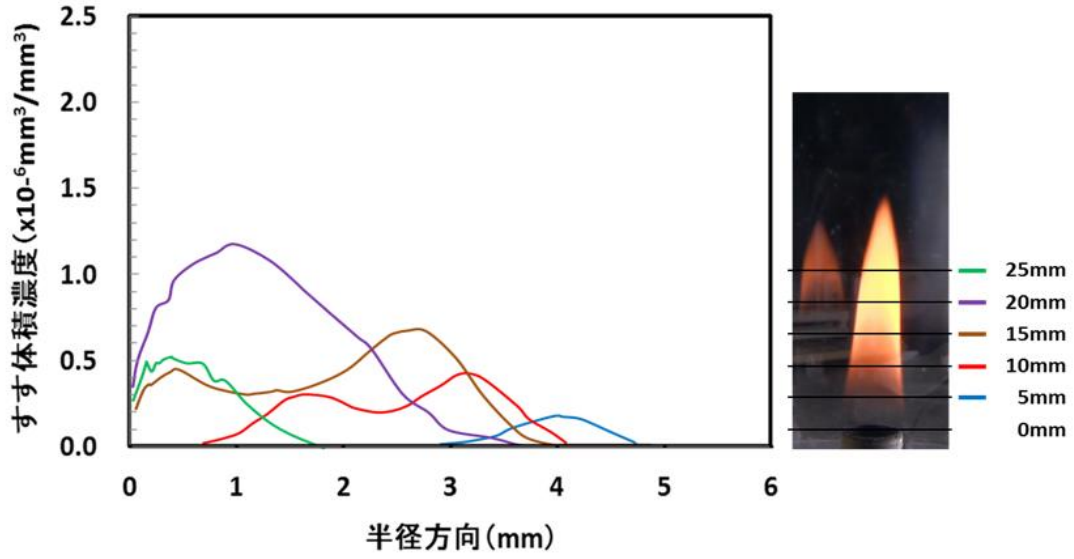


図３-１４．　火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布

（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：27%、雰囲気ガス温度：401 K）

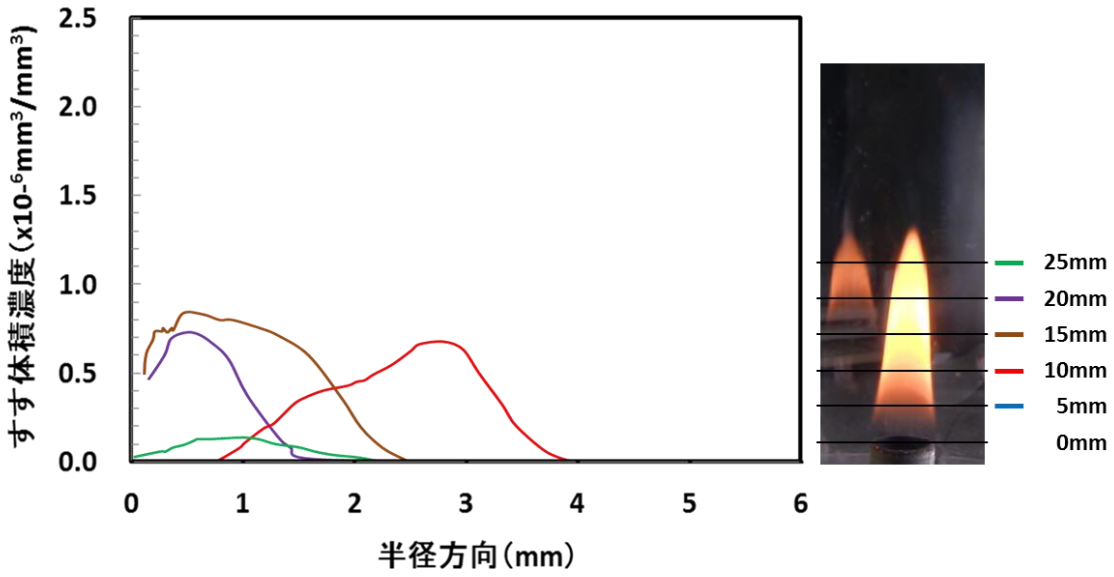


図３-１５．　火炎の各高さにおけるすす体積濃度の半径方向分布

（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：30%、雰囲気ガス温度：401 K）

３．４．３　火炎の各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値に及ぼす雰囲気ガス温度および酸素濃度の影響

火炎内のすす生成挙動を示す一つの指標は、3.4.2 項で述べたように、火炎の各高さにおけるすす体積濃度分布の山の頂点の値、すなわち各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値である。図 3-16 および図 3-17 は、希釈ガスが窒素の場合で、雰囲気ガス温度を変化させた場合の各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の高さ方向の変化で、酸素濃度は 21%である。図 3-16 の横軸は火炎軸方向の高さである。図 3-16 から、各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値は、雰囲気ガス温度の違いに関わらず、火炎軸方向の高さが高くなるにつれ大きくなることがわかる。雰囲気ガス温度が高い場合は、ある高さから、最大値が高さとともに大きくならなくなる。火炎の高さは、図 3-9 に示すように、雰囲気ガス温度の上昇とともに低くなる。そこで、火炎軸方向の高さを火炎高さで除した値を無次元高さと定義し、火炎の相対的な位置でのすす体積濃度分布の最大値の変化を調べた。図 3-17 は、横軸を無次元高さとした場合の図である。無次元表示では、温度が上昇すると最大値は大きくなるものの、ほぼ同じような傾向を示す。このことは、火炎のすす体積濃度分布の傾向は、火炎高さの相対的な位置によることを示している。図 3-17 において、希釈ガスが窒素の場合は、無次元高さが 0.7 付近で最大値がピークを迎えるように見える。

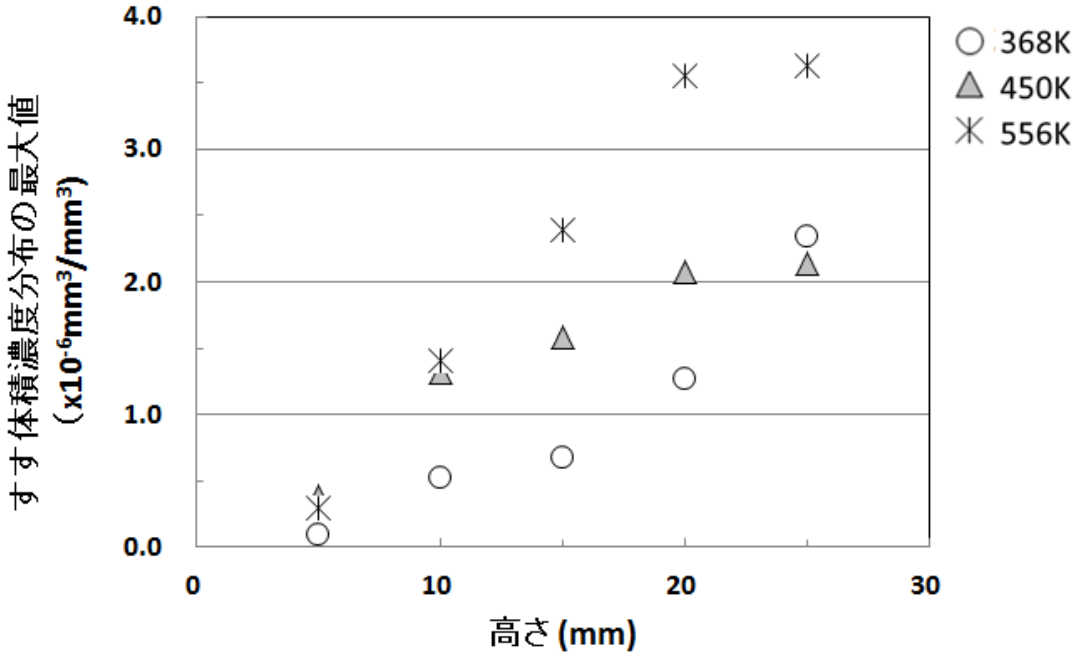


図３-１６．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の高さ方向の変化（希釈ガス：窒素、酸素濃度：21%）

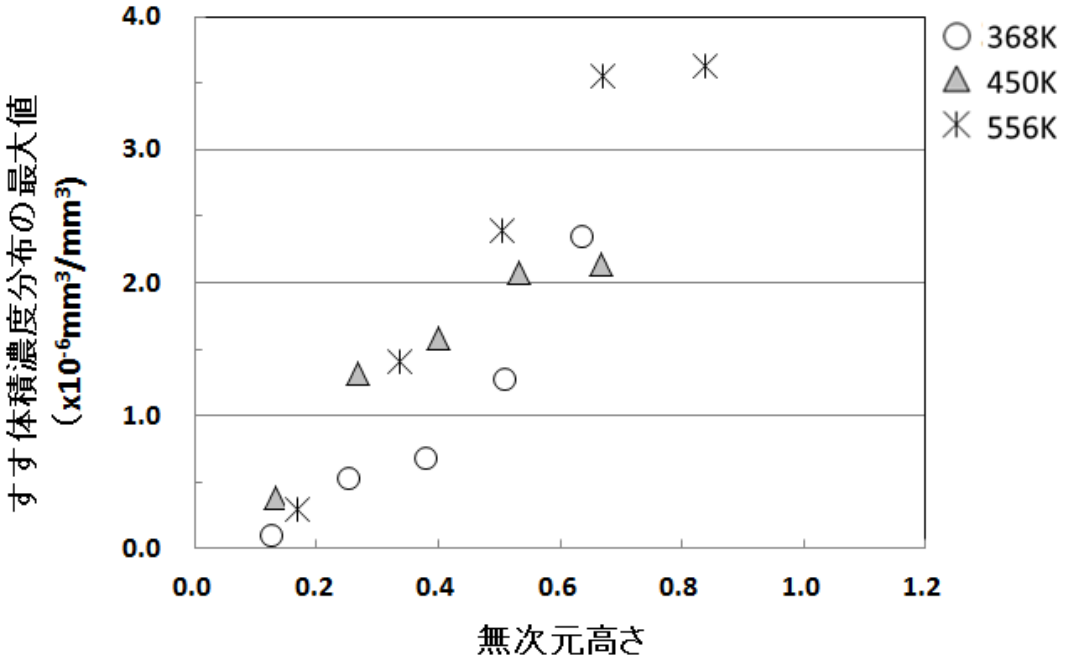


図３-１７．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の無次元高さ対する変化（希釈ガス：窒素、酸素濃度：21%）

次に、希釈ガスが二酸化炭素の場合において、酸素濃度が同じ場合に、雰囲気ガス温度の上昇により、すす体積濃度分布の最大値がどのように変化するかを調べた。図 3-18 は酸素濃度が 23%の場合、図 3-19 は同 27%の場合、図 3-20 は同 30%の場合で、いずれも横軸は無次元高さである。図 3-18 に示す酸素濃度が 23%の場合、図 3-7 に示すように火炎の高さが 30 mm 以上になるため、火炎全体の透過光画像が取得できない。このため、高さ 25 mm のところが無次元高さで 0.6～0.7 程度に相当する。無次元高さが 0.6～0.7 までは、すす体積濃度分布の最大値は無次元高さの上昇ともに大きくなっている。また、いずれの無次元高さにおいても、雰囲気ガス温度の上昇とともに、すす体積濃度分布の最大値は大きくなっている。

図 3-19 に示す酸素濃度が 27%の場合には、図 3-7 に示すように、雰囲気ガス温度が 350K を越えてくると火炎の高さが 30 mm 以下になるため、火炎全体の透過光画像が取得できる。したがって、図 3-14 からもわかるように、火炎全体のすす体積濃度分布の最大値の変化が測定できていることになる。この条件では、すす体積濃度分布の最大値は無次元高さが 0.7 付近で最も大きくなり、それ以上の高さでは小さくなっている。また、いずれの無次元高さにおいても、雰囲気ガス温度が上昇すると、すす体積濃度分布の最大値も大きくなっている。

図 3-20 に示す酸素濃度が 30%の場合は、図 3-18 および図 3-19 に示す酸素濃度 23%と 27%の場合と同様に、無次元高さがある高さまではすす体積濃度分布の最大値は大きくなり、それ以上の高さでは小さくなっている。また、最大値がピークを示すまでは、雰囲気ガス温度が上昇するにしたがい最大値も大きくなっている。すす体積濃度分布の最大値がピークを示す無次元高さは、0.6～0.7 付近である。

一方、図 3-18、図 3-19 および図 3-20 のおける無次元高さが 0.7 付近のすす体積濃度分布の最大値が大きなところを比べると、酸素濃度が増加してもその最大値の大きさがあまり変化していないことがわかる。これらを図 3-13、図 3-14 および図 3-15 中の各右側の火炎写真と比較してみると、その

場所での輝炎の輝きの強さがほぼ同じであることがわかる。また、雰囲気ガス温度が低く、酸素濃度が低い場合は、無次元高さの低いところでの輝炎の輝きが弱い。このことは、この領域でのすすの生成が少ないことを示している。

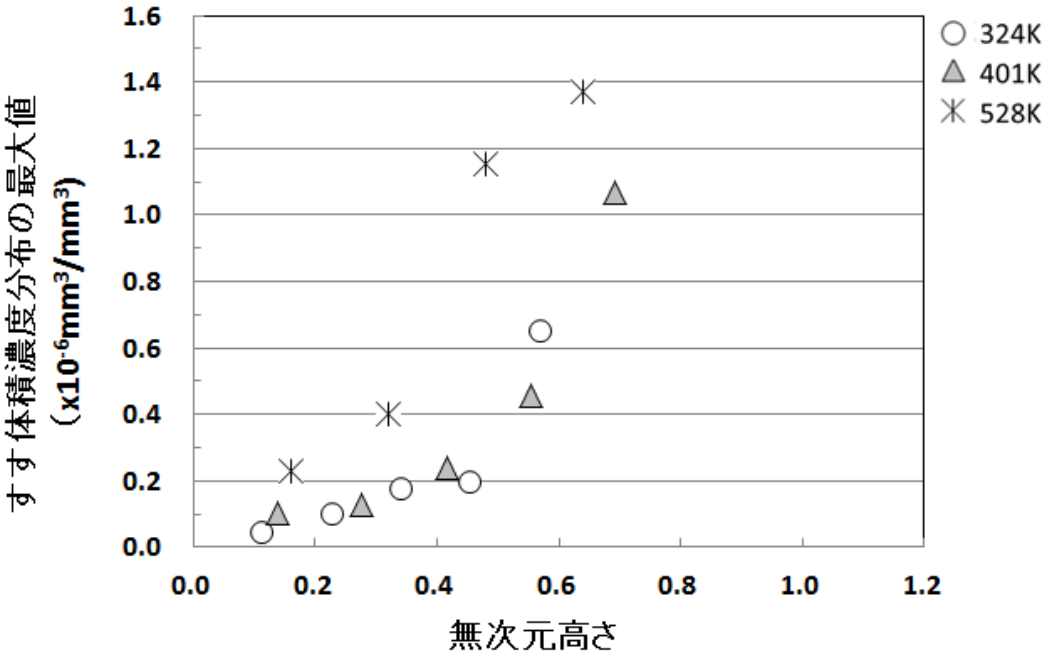


図３-１８．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の無次元高さに対する変化
（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：23%）

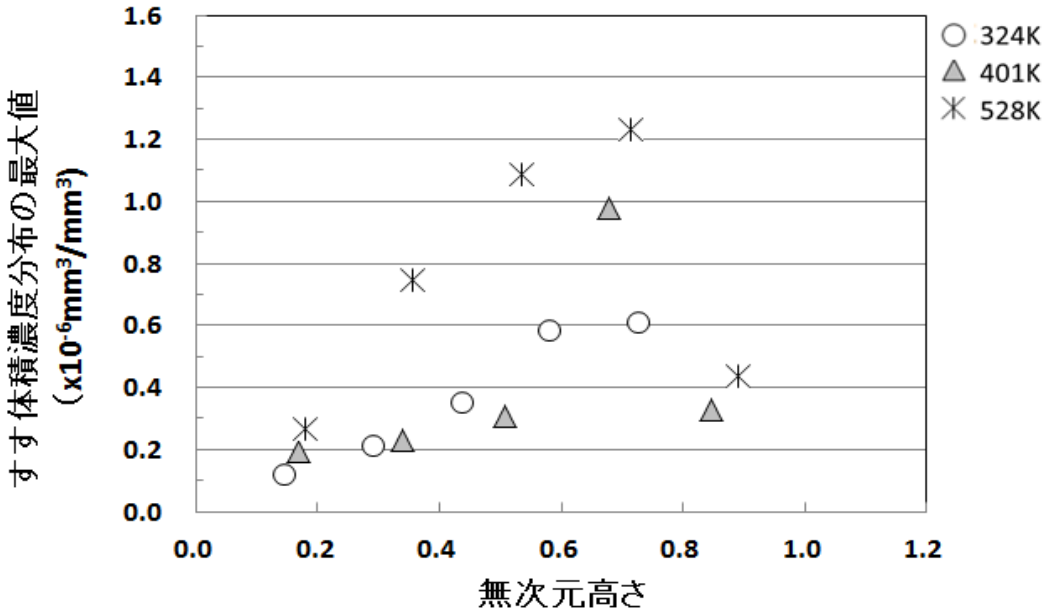


図３-１９．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の無次元高さに対する変化

（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：27%）

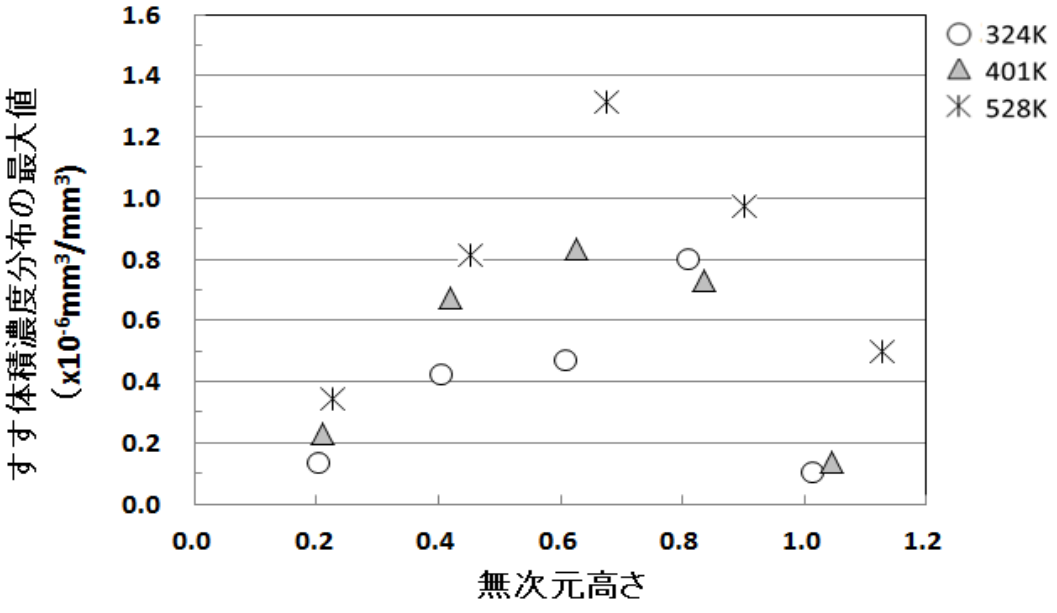


図３-２０．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の無次元高さに対する変化

（希釈ガス：二酸化炭素、酸素濃度：30%）

次に、雰囲気ガス温度が同じ場合に、酸素濃度を変化させたときの火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の変化を調べた。図 3-21 は雰囲気ガス温度が 324 K の場合、図 3-22 は同 401 K の場合、図 3-23 は同 528 K の場合で、いずれも横軸は無次元高さである。

図 3-21、図 3-22 および図 3-23 における酸素濃度 30%のすす体積濃度分布の最大値を比べると、雰囲気ガス温度によらず、すす体積濃度分布の最大値は、無次元高さが 0.7 付近で最大値をとり、それ以上の高さでは減少していることがわかる。図 3-21、図 3-22 および図 3-23 における酸素濃度 23%および 27%のすす体積濃度分布の最大値の変化は、無次元高さに対しては、酸素濃度 30%の場合と非常によく似ている。また、雰囲気ガス温度が高くなると、すす体積濃度分布の最大値が大きくなっていくことがわかる。このことは、燃料分解によるすす生成の過程および酸化によるすす消滅の過程が酸素濃度によらず火炎の相対的な位置で決まること、すす体積濃度に対するこれらの各過程の影響の大きさが雰囲気ガス温度の影響を受けていることを示していると考えられる。

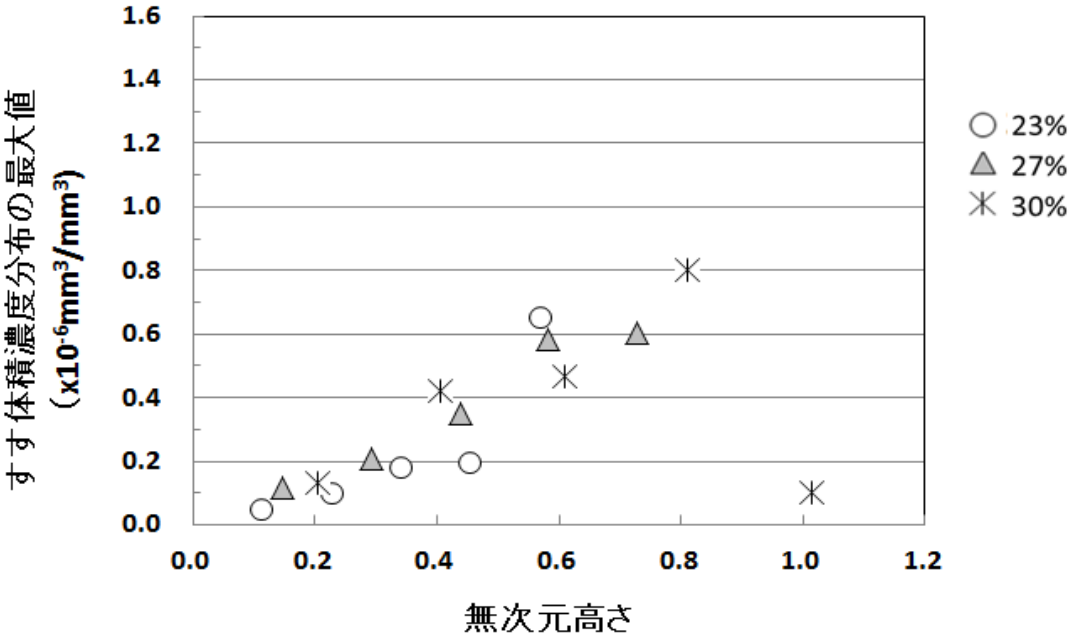


図３-２１．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の
無次元高さに対する変化
（希釈ガス：二酸化炭素、雰囲気ガス温度：324 K）

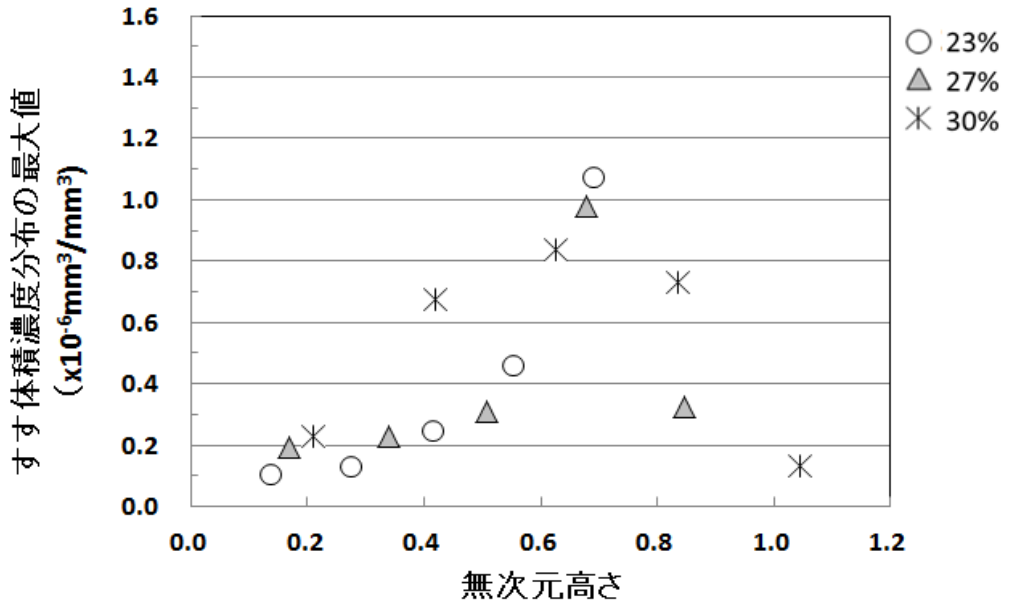


図３-２２．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の
無次元高さに対する変化
（希釈ガス：二酸化炭素、雰囲気ガス温度：401 K）

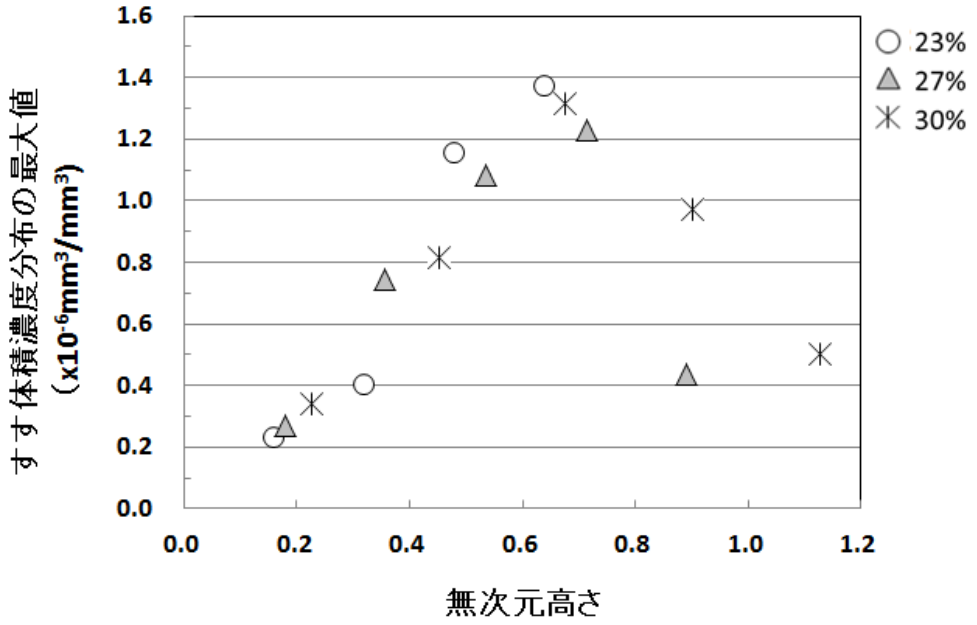


図３-２３．火炎各高さにおけるすす体積濃度分布の最大値の
無次元高さに対する変化
（希釈ガス：二酸化炭素、雰囲気ガス温度：528 K）

３．４．４　総すす量に及ぼす雰囲気ガス組成および雰囲気ガス温度の影響

総すす量に及ぼす希釈ガスの種類の影響および雰囲気ガス温度の影響を図 3-24 に示す。図の縦軸は総すす量、横軸は雰囲気ガス温度である。雰囲気ガスは希釈ガスが窒素の場合および二酸化炭素の場合で、酸素濃度は 21%である。総すす量は、3.3 実験方法の項で述べたように、バーナ口から火炎高さ 30 mm までの総すす量である。図 3-9 に示すように、酸素濃度 21%の場合、火炎高さは希釈ガスが窒素の場合と二酸化炭素の場合を比較するとほとんど同じで、雰囲気ガス温度の上昇とともに減少する。図 3-9 からわかるように、図 3-24 に示した総すす量は、希釈ガスの種類によらず、雰囲気ガス温度が低い場合には火炎高さの約 70%までの総すす量であり、雰囲気ガス温度が高い場合には火炎高さの約 90%までの総すす量となっている。

酸素濃度 21%の場合には、いずれの希釈ガスにおいても、雰囲気ガス温度が上昇すると、総すす量は増加する。総すす量の雰囲気ガス温度に対する増加率は窒素と二酸化炭素で異なる。図 3-8 の火炎写真からも推察されるように、窒素の総すす量は、二酸化炭素の総すす量に比べ、どの温度に対しても多い。これは、二酸化炭素の比熱が窒素よりも大きいため、希釈ガスが二酸化炭素の場合、火炎温度が窒素の場合に比べて低くなることが理由の一つとして考えられる。雰囲気ガス温度が上昇するにともない、火炎の温度は上昇する。火炎温度の上昇は、火炎中のすす生成量の増加につながるので、図 3-24 に示す結果になったものと考えられる。これについては、後述にて考察する。

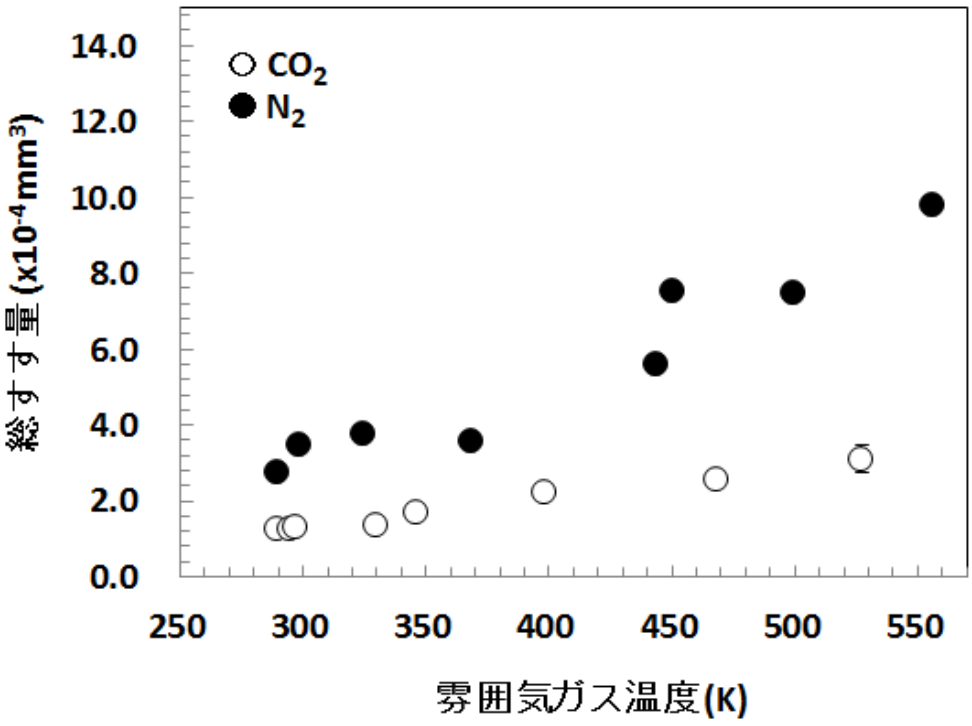


図 3-24．雰囲気ガス温度と総すす量の関係

（希釈ガス：窒素、二酸化炭素、酸素濃度：21%）

酸素濃度の影響を調べる実験は、希釈ガスが二酸化炭素の場合に対してのみ行った。これは、窒素の場合、酸素濃度を増加させると、急激にすす濃度が上昇し、本実験の手法では総すす量を測定できなかったためである。図 3-25 に、希釈ガスが二酸化炭素で、酸素濃度を 21～30%の範囲で変化させたときの総すす量の変化を示す。雰囲気ガス温度をパラメタとしている。図中、縦軸は総すす量、横軸は酸素濃度である。

総すす量は酸素濃度が上昇すると増加していくが、 27%付近で最大値をとり、それ以上では酸素濃度の上昇に対して減少する。図 3-25 には、雰囲気ガスの温度が異なる結果も示したが、雰囲気ガス温度の違いに係わらず、いずれの場合も酸素濃度と総すす量の関係は同じである。仮に、総すす量が火炎温度のみの影響を受けるのであれば、酸素濃度が 27%付近以降、酸素濃度の増加とともに総すす量が減少することはないと考えられる。図 3-25

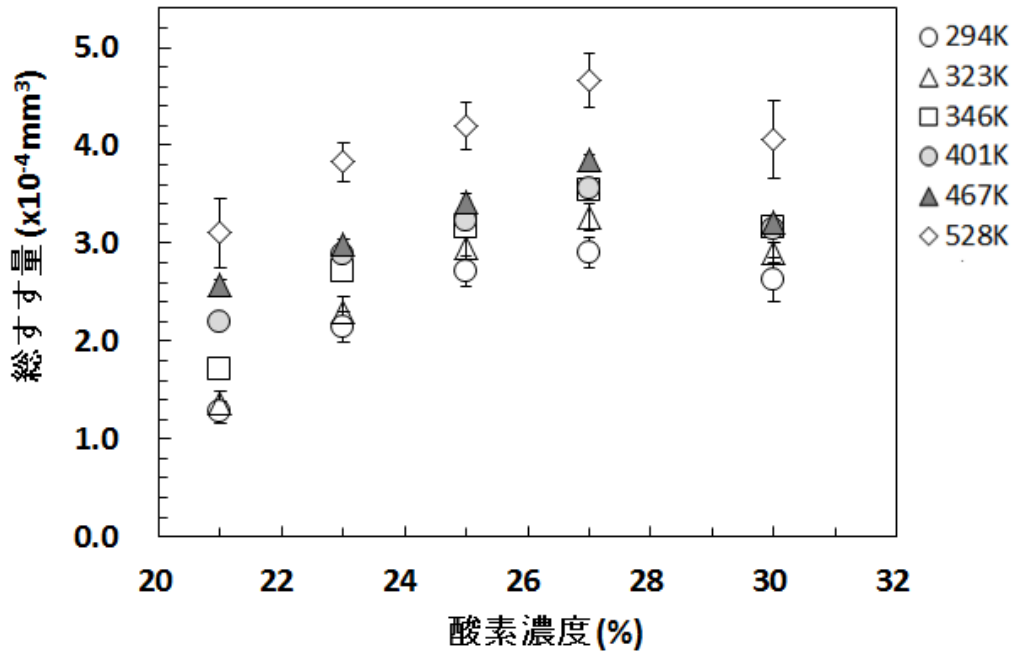


図３-２５．酸素濃度と総すす量の関係

（希釈ガス：二酸化炭素）

の結果は、酸素濃度の増加が火炎温度を上昇させ、それが単純に総すす量を増加させるのではないということを示唆している。

図 3-26 に、図 3-25 の横軸を雰囲気ガス温度にした場合の結果を示す。総すす量は、雰囲気ガスの温度上昇に伴い増加する。酸素濃度が同じ場合、雰囲気ガス温度の上昇は火炎温度を上昇させ、その結果として総すす量を増加させるように見える。一方、図 3-25 に示されるように、横軸を酸素濃度とした場合、酸素濃度を増加させて火炎温度を高くしても、総すす量は単調に増加しない。

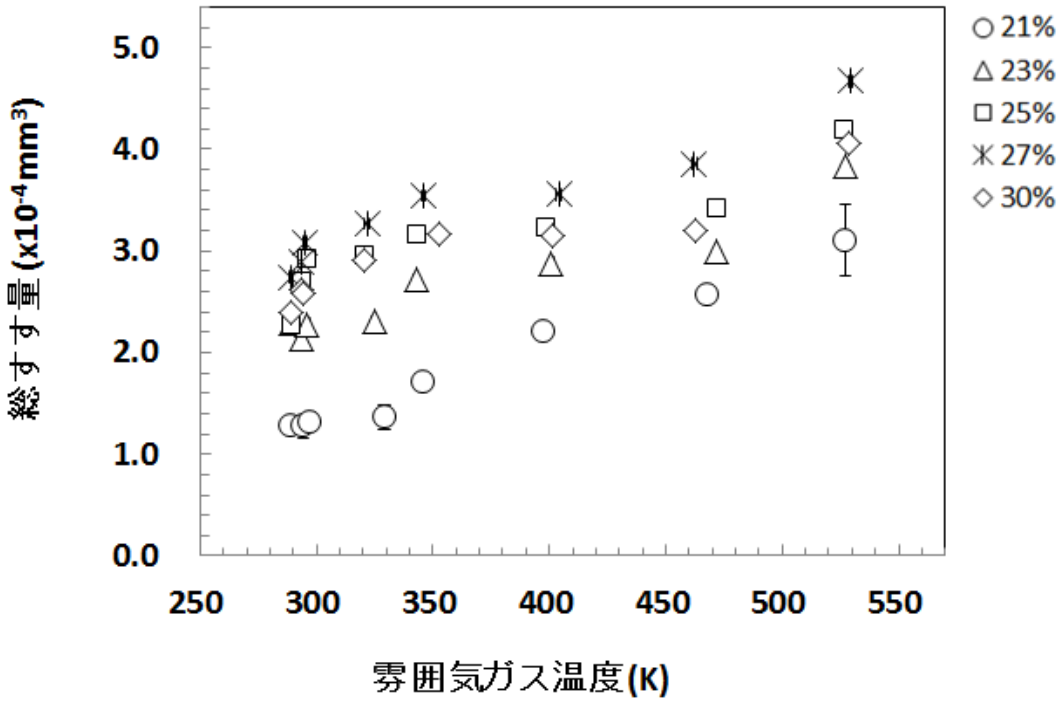


図３-２６．雰囲気ガス温度と総すす量の関係

（希釈ガス：二酸化炭素）

３．４．５　総すす量と断熱火炎温度の関係

これまでの研究において、二酸化炭素がすす生成に及ぼす影響はおもに 4 つあるとされている。一つは、二酸化炭素の比熱が大きいため火炎温度が低くなり、すすの生成に及ぼす化学反応が抑制される影響、二つめは、二酸化炭素がすす前駆体の生成に及ぼす化学的な影響、三つめは高温で二酸化炭素がすすなどを酸化させる影響、四つめは、酸化剤である酸素の拡散と火炎からの熱拡散に対する影響である。それぞれの影響について多くの研究がなされているが、現象が複合的で複雑なため、各影響を定量的に議論するにはいたっていないだけでなく、それぞれの研究グループから異なる見解が報告されている。しかし、いずれの研究においても、二酸化炭素の火炎温度抑制の効果は認められている。

断熱火炎温度(当量比が 1 に対する)は火炎の温度特性を表す指標であり、すすの生成反応が火炎の温度分布に大きく依存していることから、これまでもいくつかの研究で、すす特性を議論するために用いられてきた(Glassman and Yaccarino, 1981, Gomez and Glassman, 1987, Axelbaum and Law, 1991, Gülder and Snelling, 1991, 1993, Oh and Shin, 2006)。

そこで、本研究においても、各実験条件に対し、断熱火炎温度（当量比 1 に対する）を算出し、断熱火炎温度による総すす量の比較を試みた。断熱火炎温度の計算には、米国 NASA の CEA プログラムを用いた（Gordon and McBride, 1996)。表 1 に各実験条件での断熱火炎温度の計算値を示す。

図 3-27 に総すす量と断熱火炎温度の関係を示す。図中、横軸は各実験条件における断熱火炎温度、縦軸は総すす量である。希釈ガスが窒素で酸素濃度が 21%の場合、断熱火炎温度の上昇とともに総すす量は増加する。希釈ガスが二酸化炭素の場合、本実験の酸素濃度の範囲では、表 3-1 に示すように、断熱火炎温度は窒素を希釈ガスとする場合に比べて低い。二酸化炭素を希釈ガスとした場合、断熱火炎温度が最も高い条件は酸素濃度 30%で雰囲気ガス温度が 528 K で、このときの断熱火炎温度は 2340 K である。最も低

表３-１．各実験条件における断熱火炎温度

(a) 二酸化炭素希釈

雰囲気温度 (K)	断熱火炎温度 (K)				
	O_2:21%	O_2:23%	O_2:25%	O_2:27%	O_2:30%
289	1911	2009	2100	2177	2278
324	1927	2023	2112	2188	2287
401	1963	2055	2139	2212	2307
528	2022	2107	2184	2252	2340

(b) 窒素希釈

雰囲気温度 (K)	断熱火炎温度 (K)
	O_2:21%
289	2364
368	2393
450	2422
556	2459

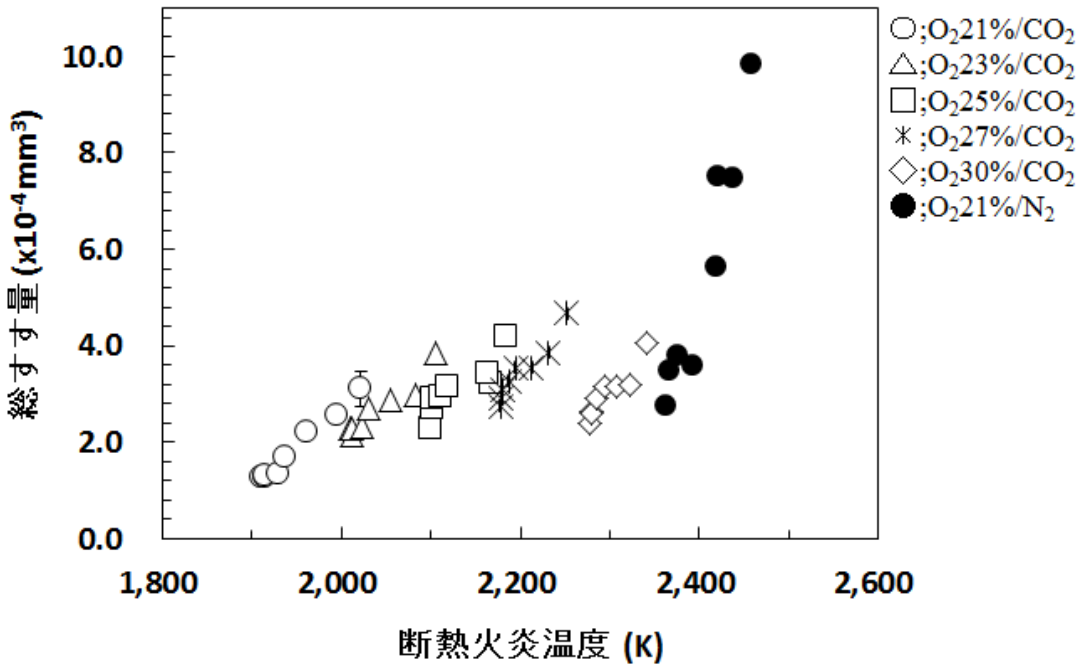


図３-２７．断熱火炎温度と総すす量の関係

い条件は酸素濃度 21%で雰囲気ガス温度が 289 K で、このときの断熱火炎温度は 1911 K である。総すす量は断熱火炎温度が上昇するとともに増加するが、断熱火炎温度が 2200 K 付近で最大値を示し、それ以上の断熱火炎温度に対しては、断熱火炎温度の上昇とともに僅かに減少しているように見える。希釈ガスが二酸化炭素で断熱火炎温度が一番高いときの総すす量は、窒素の断熱火炎温度が一番低い場合（2364 K）の総すす量とほぼ同じである。

すすの生成およびすすの酸化による総すす量の変化にはすすの化学反応が大きな影響を及ぼしている。そこで、横軸を断熱火炎温度の逆数とし、縦軸を総すす量の対数表示で表した結果を図 3-28 に示す。一般にアレニウスプロットと呼ばれる図である。

図 3-28 から、希釈ガスが窒素の場合、雰囲気ガス温度を上昇させて断熱火炎温度を上昇させると、図に示されるように総すす量が対数表示では直線的に増加することがわかる。これは、火炎温度の上昇によりすす生成の化学

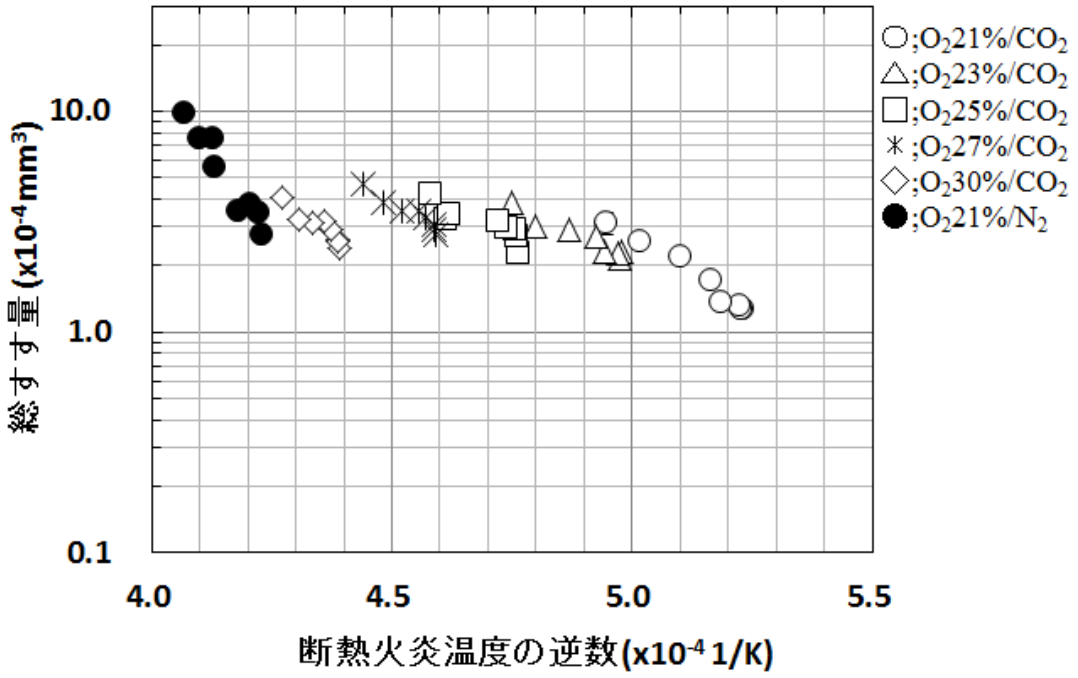


図３-２８．断熱火炎温度の逆数と総すす量の関係

反応が促進されるためと考えられる。この化学反応における見かけの活性化エネルギーはこの直線の傾きになっている。

一方、希釈ガスが二酸化炭素の場合にはかなり複雑である。断熱火炎温度が上昇しその逆数が減少すると、総すす量の対数表示は、始めは直線的に増加するが、やがてほとんど増加しなくなり、さらには減少するようにも見える。これは、希釈ガスが二酸化炭素の場合、断熱火炎温度の上昇に対して、

一つの化学反応でその影響を検討できないことを示している。さらに図 3-28 を詳細に検討すると、希釈ガスが二酸化炭素の場合、総すす量の対数表示と断熱火炎温度の逆数の関係は、酸素濃度によりそれぞれのグループに分かれているように見える。

すす生成および酸化によるすす消滅の化学反応には温度のみが影響するのではなく、反応に関与する、燃料の濃度、酸素の濃度および二酸化炭素の濃度が影響を及ぼす。すなわち、総すす量は、燃料・酸素・二酸化炭素の濃度に影響される項と $\exp(-Ea / R T_{ad})$で表される断熱火炎温度に影響される項の影響を受けると考えられる（Axelbaum and Law, 1990, Gulder and Snelling, 1993)。ここで、Ea は活性化エネルギー、R はガス定数、T_{ad} は断熱火炎温度である。

すす量の議論には、燃料および酸化剤の濃度も重要な因子である。これまでの研究において希釈効果といわれるものは、この燃料や酸化剤の濃度の項の影響を指すものと考えられる。燃料側および酸化剤側に不活性ガスを混入してその影響を調べる研究では、希釈ガスの混入による濃度の影響と断熱火炎温度の影響を分離することが難しい。本研究では、雰囲気ガスの温度を、二酸化炭素と酸素の混合気の混合割合と独立して変化させ、それらの影響を調べた。

図 3-29 は、希釈ガスが二酸化炭素の場合と窒素の場合に対し、混合気中の各酸素濃度に対する総すす量の対数値と断熱火炎温度の逆数との関係である。図 3-28 のみでは、雰囲気ガスが二酸化炭素と酸素の混合気の場合の断熱火炎温度の影響を誤って解釈する可能性がある。図 3-29 のように、そ

れぞれの希釈ガス中の酸素濃度に対して、総すす量の対数値と断熱火炎温度の逆数との関係で示すと、酸素濃度の影響と断熱火炎温度の影響を明確に分離することができる。図 3-29 において、総すす量の対数値はどの酸素濃度に対しても断熱火炎温度の逆数の減少に対して直線的に増加していることがわかる。また、どの酸素濃度に対してもこの直線は、ほぼ同じ傾きとなっている。このことは、総すす量を支配する重要な因子の一つは酸素濃度で、もう一つは断熱火炎温度であることを示している。

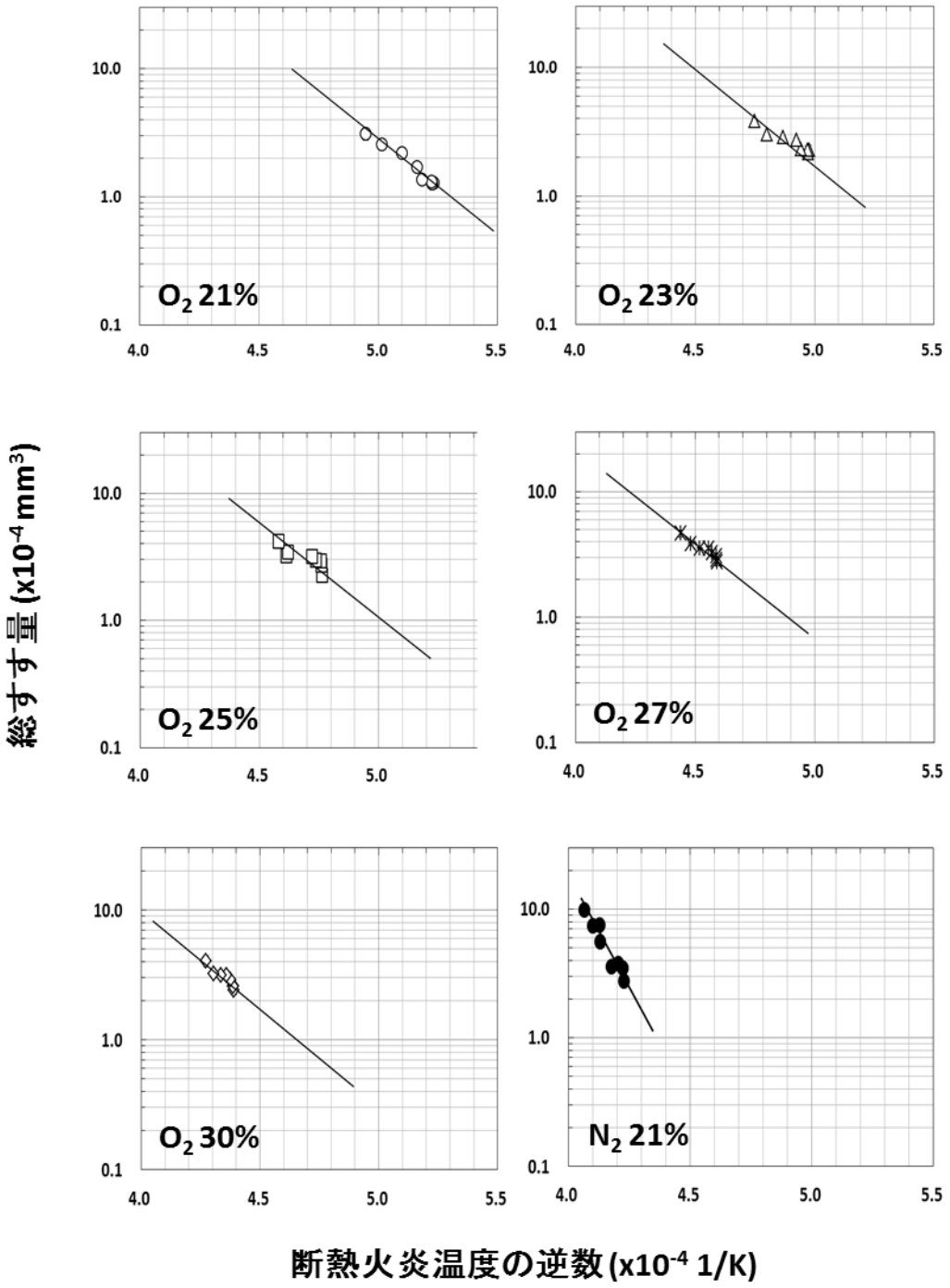


図３-２９．各酸素濃度に対する総すす量と断熱火炎温度の逆数の関係

さらに、図 3-30 に、図 3-29 を一つの図にまとめたものを示す。希釈ガスが二酸化炭素の場合、希釈ガス中の酸素濃度を増加させると、同じ断熱火炎温度に対して、総すす量が減少していることがわかる。そこで、火炎内でのすすの生成と消滅の過程を比較するため、すす体積濃度分布の最大値と火炎の軸方向高さとの関係を調べた。図 3-31 は希釈ガスが窒素と二酸化炭素で、断熱火炎温度がほぼ同じ場合のすす体積濃度分布の最大値と火炎軸方向高さの関係を比較した図である。総すす量は実際の高さの積分値であることから、横軸は実際の高さとした。希釈ガスが窒素の場合、酸素濃度 21%、雰囲気ガス温度 368 K のときの断熱火炎温度は 2393 K である。希釈ガスが二酸化炭素の場合、酸素濃度 30%、雰囲気ガス温度 528 K のときの断熱火炎温度は 2340 K である。

断熱火炎温度がほぼ同じ場合は、図 3-31 に示されるように、火炎の下部におけるすす生成挙動は、希釈ガスが窒素の場合と二酸化炭素の場合ではあまり変わらないようである。二酸化炭素の場合は、酸素濃度が 30%と高い

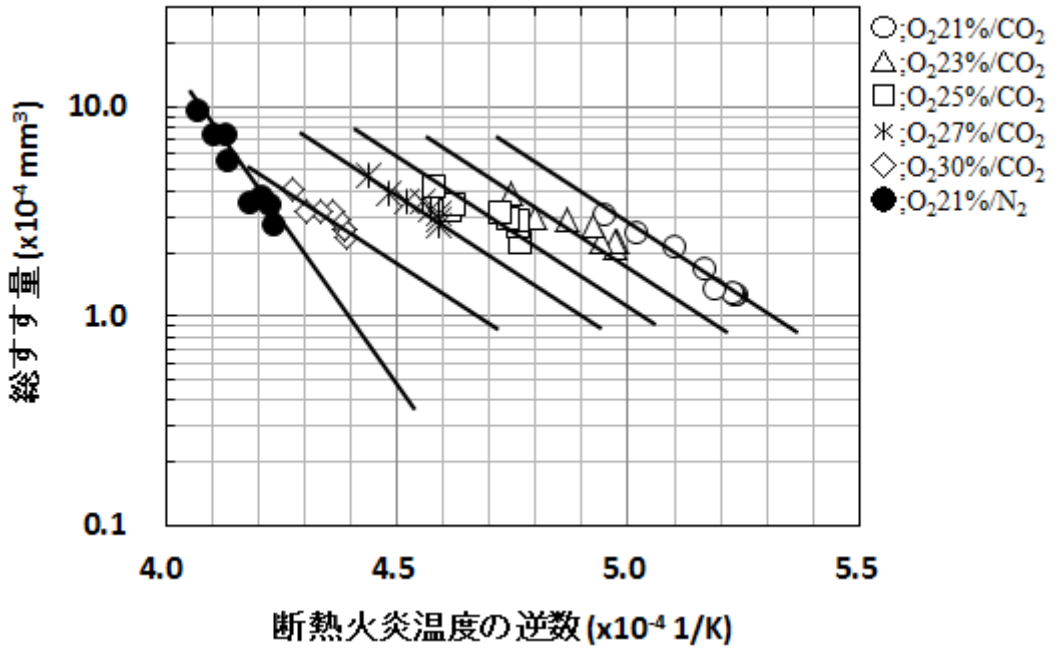


図３-３０．総すす量と断熱火炎温度の逆数との関係

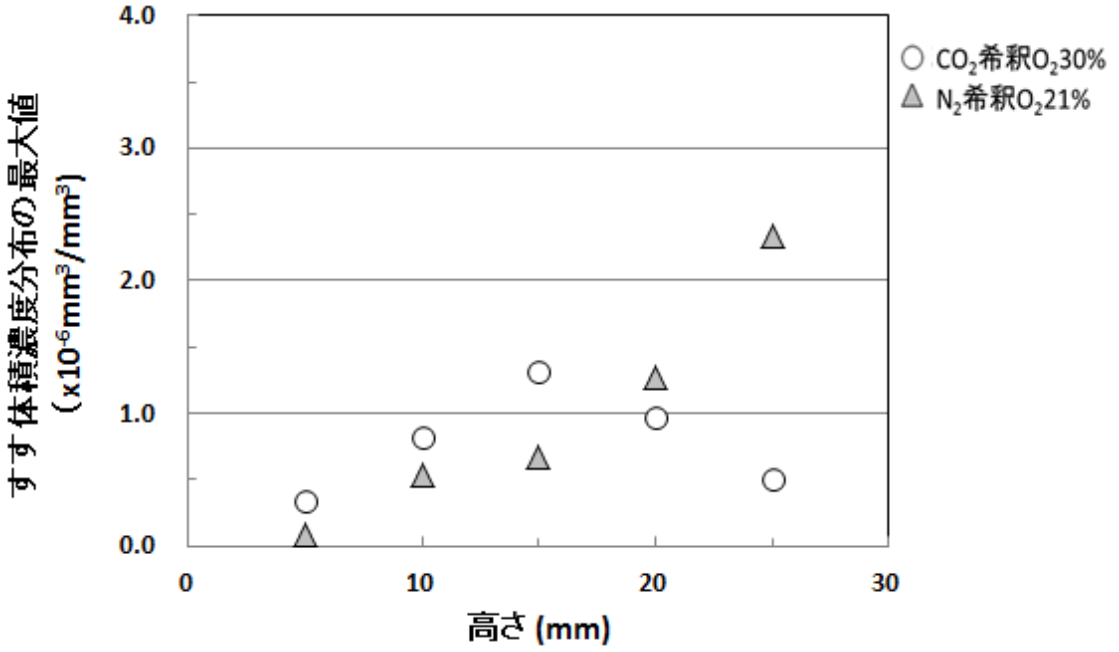


図３-３１．断熱火炎温度がほぼ同じ場合のすす体積濃度分布の最大値と高さの関係の比較

（窒素希釈:、酸素濃度 21%、雰囲気ガス温度 368 K、断熱火炎温度 2393 K、二酸化炭素希釈:酸素濃度 30%、雰囲気ガス温度 528 K、断熱火炎温度 2340 K）

ため、火炎の上方になるとすす体積濃度分布の最大値は減少していき、すす消滅の影響の程度が大きく現れていることがわかる。しかし、すすの生成に関しては、二酸化炭素の影響はほぼ見られない。Liu らは燃料に二酸化炭素を混合したこれまでの研究で、二酸化炭素は火炎内で OH ラジカルを生成し、それがすす前駆体の生成を妨げるので、二酸化炭素が存在する場合にはすす量が減少すると述べている（Liu et al., 2015）。また、Oh and Shin は二酸化炭素と酸素の混合気中の拡散火炎からのすす生成を調べ、雰囲気ガス中の二酸化炭素は断熱火炎温度を低下させ、それがすす前駆体の生成および成長を妨げると述べている（Oh and Shin, 2006）。しかし、これらの結果は、断熱火炎温度が同じ条件で比較し論じたものではない。すなわち、二酸化炭素

の存在により、断熱火炎温度が非常に低いにも関わらず、他の希釈ガスの場合と酸素濃度が同じ、または燃料濃度が同じであるとの条件で比較したものである。しかし、本実験の結果は、希釈ガスが二酸化炭素の場合でも、断熱火炎温度を窒素の火炎と同等にした場合には、すす生成が妨げられない可能性のあることが示された。

図 3-32 は希釈ガスが二酸化炭素の場合で、断熱火炎温度がほぼ同じ条件のときのすす体積濃度分布の最大値を比較した図である。図 3-31 と同様に、図中、縦軸はすす体積濃度分布の最大値、横軸は実際の高さである。酸素濃度 27%で雰囲気ガス温度 528 K の場合の断熱火炎温度は 2252 K、酸素濃度が 30%で雰囲気ガス温度が 324 K の場合の断熱火炎温度は 2287 K である。

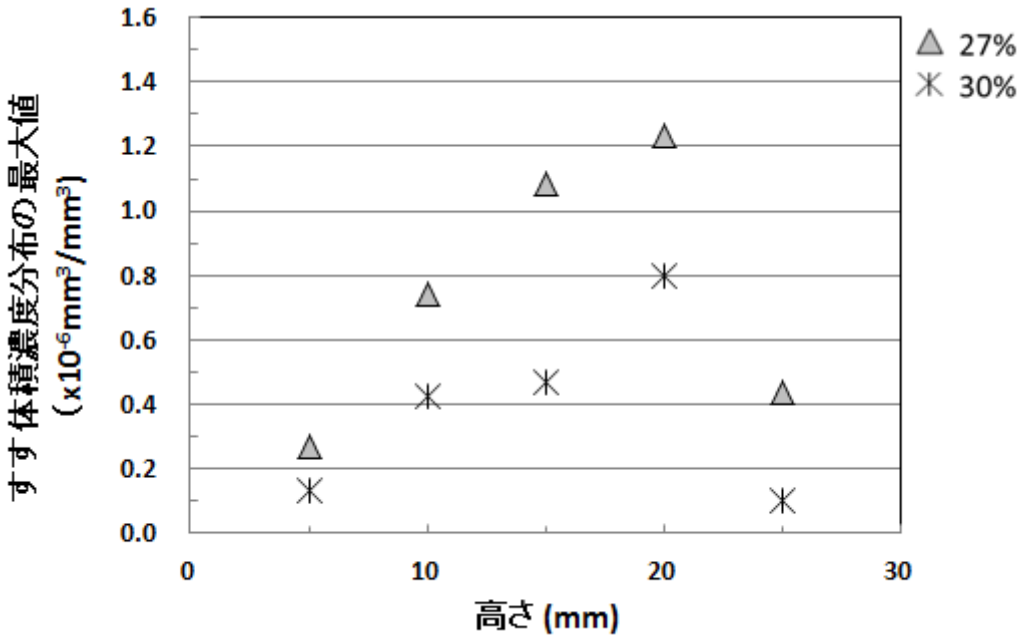


図 3-32.　断熱火炎温度がほぼ同じ場合のすす体積濃度分布の最大値と高さの関係の比較
（希釈ガス：二酸化炭素、
酸素濃度 27%、雰囲気ガス温度 528 K、断熱火炎温度 2252 K、
酸素濃度 30%、雰囲気ガス温度 324 K、断熱火炎温度 2287 K）

酸素濃度が 27%の場合は、酸素濃度が 30%の場合に比べて二酸化炭素の濃度は高い。図 3-32 から、火炎下部におけるすす体積濃度分布の最大値は、断熱火炎温度がほぼ同じであるにも関わらず、二酸化炭素の濃度が高い、酸素濃度 27%の方が若干高いことがわかる。このことは、図 3-31 においても示されたように、断熱火炎温度が比較的高い場合には、二酸化炭素の存在が火炎下部におけるすすの生成を抑制していないことを示している。

一方、火炎上部におけるすす体積濃度分布の最大値と火炎軸方向高さの関係は酸素濃度により異なり、断熱火炎温度がほぼ同じであるにも関わらず、酸素濃度 30%の最大値は同 27%よりも大きく低下している。火炎上部では酸素によるすすの酸化消滅によりすす量は減少していくが、図 3-32 から、断熱火炎温度がほぼ同じ場合でも、すす量の減少の程度には酸素濃度が大きく影響することがわかる。図 3-27、図 3-28 および図 3-30 においても、酸素濃度 30%の場合には酸素によるすすの酸化消滅の影響により総すす量が酸素濃度 27%の場合に比べて若干少なくなっている。

以上で述べたように、本実験の結果は、希釈ガスが窒素の場合でも二酸化炭素の場合でも、雰囲気ガス温度の上昇は断熱火炎温度を増加させ、それがすすの生成を促進し、総すす量を増加させることを示している。

一方、希釈ガスが二酸化炭素の場合、酸素濃度を増加させると断熱火炎温度が上昇し、火炎下部ではすすの生成が促進されるが、火炎上部では酸素濃度の増加に伴いすすの酸化消滅が促進される。その結果、総すす量が最大になる酸素濃度が存在し、その値は約 27%であることがわかった。また、希釈ガスが二酸化炭素で断熱火炎温度が高い場合には、雰囲気ガス中に存在する二酸化炭素によるすす生成の抑制は、火炎下部では見られないことがわかった。

希釈ガスが二酸化炭素の場合、図 3-30 に示したアレニウスプロットの傾きは酸素濃度 21～30%の範囲ではほぼ同じであることがわかった。このことは、酸素濃度が増加し断熱火炎温度が大きく上昇しても、本実験の範囲で

は、すすの生成や消滅の化学反応的過程に大きな変化が無いことを示している。

３．５　まとめ

二酸化炭素と酸素からなる雰囲気ガス中の火炎におけるすす特性は、排ガス循環型酸素燃焼炉の熱特性および排出ガス特性を検討する上で極めて重要である。本研究では、雰囲気ガスが二酸化炭素と酸素の混合気に対して、酸素濃度が総すす量に及ぼす影響、雰囲気ガス温度が総すす量に及ぼす影響を実験的に調べた。また比較のため、雰囲気ガスとして窒素と酸素 21%の混合気で、雰囲気ガス温度を変化させた場合の総すす量の変化も調べ、二酸化炭素と酸素の場合と比較した。また各雰囲気ガス条件での断熱火炎温度を算出し、断熱火炎温度と総すす量の比較を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

１．　火炎高さは、雰囲気ガス温度の上昇および酸素濃度の上昇にともない、低下する。酸素濃度が 21%の場合、雰囲気ガスの希釈ガスが窒素の場合と二酸化炭素の場合で、火炎高さは雰囲気ガス温度によらずほぼ同じである。

２．　酸素濃度が 21%の場合、雰囲気ガスの希釈ガスが窒素の場合および二酸化炭素の場合ともに、雰囲気ガス温度の上昇とともに、総すす量が増加する。ただし、総すす量は窒素の場合の方が二酸化炭素の場合よりも多い。

３．　雰囲気ガスの希釈ガスが二酸化炭素の場合、雰囲気ガス中の酸素濃度が増加するにつれ、総すす量は増加するが、酸素濃度が約 27%で最大となり、それ以上の酸素濃度に対してわずかに減少する。一方、雰囲気ガス温度を上昇させると、総すす量は増加する。

4．　希釈ガスが窒素の場合でも二酸化炭素の場合でも、雰囲気ガス温度の上昇は断熱火炎温度を増加させ、それがすすの生成を促進し、総すす量を増加させる。

5．　希釈ガスが二酸化炭素の場合、酸素濃度を増加させると断熱火炎温度が上昇し、火炎下部ではすすの生成が促進されるが、火炎上部では酸素濃度の増加によるすすの酸化消滅が促進される。これにより、総すす量が最大になる酸素濃度が存在し、その値は酸素濃度が約 27%である。

6．　希釈ガスが二酸化炭素で断熱火炎温度が高い場合には、雰囲気ガスに含まれる二酸化炭素によるすす生成の抑制効果は火炎下部では見られない。

7．　総すす量の対数値はどの酸素濃度においても断熱火炎温度の逆数の減少に対して直線的に増加している。また、希釈ガスが二酸化炭素の場合、どの酸素濃度に対してもこの直線は、ほぼ同じ傾きとなっている。このことは、酸素濃度が同一の場合、火炎内でのすす生成およびすす酸化による消滅の過程が同一となり、その場合は、総すす量を支配する重要な因子は断熱火炎温度であることを示している。

第 4 章

総括的考察

４．１　はじめに

産業部門からの二酸化炭素の排出を抑制させるためには、工業炉の高効率化による二酸化炭素の排出抑制が大切である。現在、リジェネ炉と呼ばれる熱循環型の高性能工業炉が開発されており、30%以上の省エネルギーと低NOx 化を実現させている。その一方で、さらなる熱効率向上による省エネルギー達成のため、熱循環型だけでなく、酸素燃焼や酸素燃焼と熱循環を組み合わせた炉、すなわち排ガス循環型酸素燃焼炉の検討が始まっている。しかし、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉に対し、熱力学的検討による比較検討が統一的になされているとは言い難い。

そこで本研究では、第２章で「排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学特性に関する研究」を行った。ここでは、加熱炉を想定して排ガス循環型酸素燃焼炉の高効率燃焼技術としての可能性を熱力学的観点から検討した。比較においては、通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉の燃焼過程におけるエンタルピーおよびエントロピーの変化を調べた。その結果を用いて、排ガス循環型酸素燃焼炉が熱力学的に優位となる条件を明らかにした。

一方、工業炉などの加熱炉においては、加熱性能を検討する上で火炎から被加熱物への輻射加熱が重要であり、その火炎輻射特性を検討するためには、工業炉で一般に使われている拡散火炎のすす生成特性の把握が重要となる。また、各種燃焼器から排出されるすすは大気汚染物質の一つであるので、この点においてもすすの生成特性を明らかにすることは重要である。しかし、排ガス循環型酸素燃焼炉で問題になる二酸化炭素と酸素で構成される雰囲気ガス中での火炎からのすすの生成特性および雰囲気ガス温度の影響は、ほとんど明らかになっていない。

そこで、第３章では「排ガス循環型酸素燃焼炉内に形成される二酸化炭素・酸素混合気中の火炎のすす特性に関する研究」を行った。ここでは、雰囲気ガスが二酸化炭素と酸素の混合気に対し、酸素濃度が総すす量に及ぼす影響、雰囲気ガス温度がすす生成特性に及ぼす影響を実験的に調べた。また

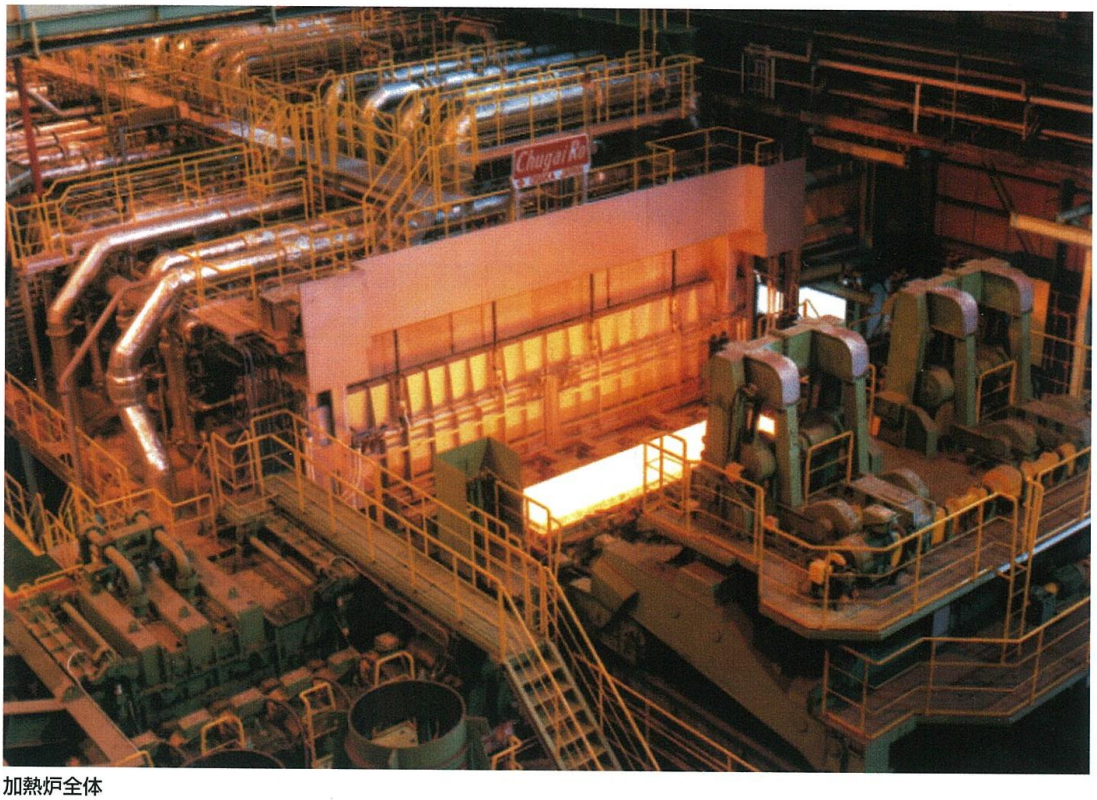
比較のため、雰囲気ガスとして窒素と酸素 21%の混合気で、雰囲気ガス温度を変化させた場合のすす生成特性も調べ、二酸化炭素と酸素混合気雰囲気の場合と比較した。さらに、火炎のすす生成特性と形成される火炎の断熱火炎温度との比較を行い、すす生成に及ぼす雰囲気ガス温度および雰囲気ガス組成の影響を明らかにした。

本章では、これらの結果を基にして、排ガス循環型酸素燃焼炉の工業炉としての特性および今後の工業加熱炉への展開について考察する。

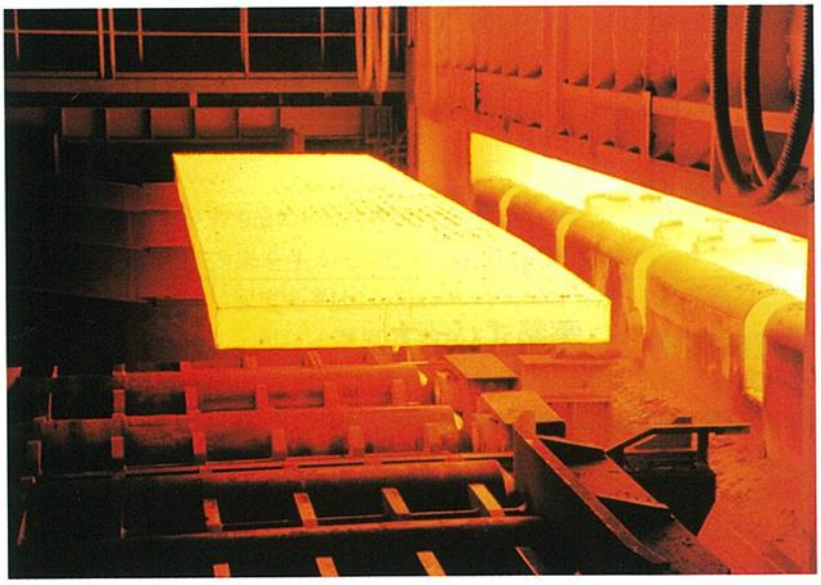
４.２　排ガス循環型酸素燃焼炉の工業炉としての特性と工業加熱炉への今後の展開

我が国は 2015 年のパリでの COP21 をふまえ、2030 年度に二酸化炭素の排出を 2013 年度に比べて 26%削減する中期目標を定め、さらに長期的目標として 2050 年までに 80%の二酸化炭素の削減を目指すことを位置づけている(環境省, 2016)。これらの目標の達成のためには、 二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーの大量導入と多くの産業機器の電化が必要である。しかし、鉄鋼業に用いられる加熱炉に代表されるような高温場が必要な部門においては、電化による加熱が規模的に不可能ではないかと議論されている。

図 4-1 に鉄鋼業で用いられる加熱炉および加熱された鋼材を例として示す（中外炉工業株式会社会社案内、2018)。加熱された鋼材の温度は 1500 K で、加熱炉で加熱された後、圧延機において薄鋼板に加工される。この図に示した炉は熱循環型の高性能燃焼炉で、リジェネバーナシステムを用いており、従来炉に比べて小型化および高熱効率化されたものである。従来炉より小型化されても、この加熱炉の大きさは、加熱炉内の寸法で長さは約 30 m、幅は約 10 m である。このような高温を求められる大型炉を電気加熱にすることは困難であると考えられている。このような大型炉からの二酸化炭素の排出をどのように抑制するかについて議論が始まっており、自然エネルギー



加熱炉全体



加熱炉抽出部

図４-１　薄鋼板熱間圧延用スラブ連続加熱炉（リジェネバーナシステムを用いた高性能工業炉、熱循環型高温空気燃焼炉）

由来の水素を用いることも検討されている。しかし、鉄鋼加熱炉に水素を用いると、水素燃焼火炎からの輻射加熱が期待できないだけでなく、水素分子が鋼材の中に入り込み鋼材の強度的特性を落とすことが知られている。そこで、期待されている一つの方法が、排ガス循環型酸素燃焼炉と二酸化炭素回収貯留（CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage）との組み合わせである。この排ガス循環型酸素燃焼炉が熱循環型高温空気燃焼炉に比べて熱力学的特性が良いのであれば、工業炉からの二酸化炭素の排出抑制にとって重要な技術となりえる。本研究の結果、排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的特性は、炉の排ガス温度が高いときは、酸素の製造原単位を考慮しても、熱循環型高温空気燃焼炉よりも優れていることが明らかになった。鉄鋼加熱炉が設置される製鉄所を考えると、転炉の付帯設備として、大型の酸素プラントが設置されている。このような設備環境においては、酸素の利用は比較的容易である。今後の二酸化炭素のさらなる抑制には、排ガス循環型酸素燃焼炉が検討されるものと思われる。

さらに、2050 年の二酸化炭素排出 80%減および将来的な二酸化炭素排出の完全な抑制を考えると、大型工業炉から排出される二酸化炭素の回収貯留（CCS)技術の開発が求められる。CCS の観点から、第 2 章で熱力学的検討の対象とした通常空気燃焼炉、熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉を考察してみる。

それぞれの燃焼方式は図 2-1 に模式的に示されている。通常空気燃焼の場合、空気中の窒素の割合が 79%であるため、排気ガス中の二酸化炭素の濃度は、水を凝縮させた状態では、9%程度で、排ガスの大部分は窒素である。

熱循環型高温空気燃焼炉においては、予熱された高温の空気を用いるので、一定の炉内温度にするために必要な燃料の量が少なくなる。その結果、排気ガス中の二酸化炭素の濃度が下がり、その濃度は 5%程度となる。このような低濃度の二酸化炭素を排ガスから回収するのには、アミン溶液を利用したアミン吸収法が利用される。この場合、二酸化炭素の濃度が低いほど多くのエネルギーを消費する。したがって、CCS を行う際に消費する二酸化炭素

を回収するエネルギーとコストを考えると、熱循環型高温空気燃焼炉は、それほど有利とは言えなくなる。

一方、図 2-1 に示すように、排ガス循環型酸素燃焼炉は二酸化炭素と水しか排出しないので、水を凝縮させた状態では、排ガス中の二酸化炭素の濃度は 100%である。したがって、アミン吸収法などの化学的吸収法を用いなくても、容易に二酸化炭素を回収できる。微粉炭炊きボイラにおいても、二酸化炭素の回収が検討されているが、排ガス循環型酸素燃焼炉はその有力な候補であり、これまでに多くの研究が行われている（Liu and Okazaki, 2003, Buhre, et al し, 2005, Fujimori and Yamada, 2013)。このような観点からも、排ガス循環型酸素燃焼炉は、今後の大型加熱炉においては、二酸化炭素排出抑制の最も有力な候補の一つであると思われる。

排ガス循環型酸素燃焼炉をどのように実現させるかについて考察してみる。図 2-1 では、排ガス循環型酸素燃焼炉を熱力学的検討を行う上で単純化するため、燃料と酸素を燃焼させ、その燃焼ガスと循環される高温の排ガスが混合する模式図を示した。実際にこの燃焼方式を図のように実現するためには、二つの問題がある。一つは、高温場で燃料と純酸素を燃焼反応させるバーナは、バーナの金属部品と酸素との高温場での反応を考えると非常に開発が難しいという問題である。もう一つは、高温の排ガスをダクトや配管を用いて排出口から炉内に循環させるという問題で、それに耐えるダクトの設計の問題、また、循環させる過程でのダクトから外部への熱放散が無視できないという問題がある。これらの問題を解決する方法として、排ガスの循環に関しては、炉内でのガス循環を利用して実現する方法が考えられる。このような炉内ガス循環による熱循環方法は、実際に大型炉ではいくつかとり入れられており、炉が大型化するものの技術的には十分に可能性がある。

次に、純酸素をどのように炉内に導き燃料と燃焼反応させるかについてである。これには、循環する排ガスに純酸素を吹き込み、二酸化炭素と酸素混合気を形成させ、その混合気中に燃料を吹き込み燃焼反応させる方法が考えられる。この場合、二酸化炭素と酸素混合気の酸素濃度をどのように設定す

るかという問題がある。加熱炉では、鋼材の加熱に火炎からの輻射が大きく寄与している。また、火炎の安定性や火炎の長さも、炉の設計上、重要な問題である。

本研究の結果から、酸素濃度が 27%で総すす量が最大となること、それ以上の酸素濃度では総すす量が減少することが明らかになった。また、図 3-5 に示した火炎の直接画像からわかるように、酸素濃度が 27%の場合の火炎は安定しており、火炎長さは雰囲気ガス温度が同じときの窒素と酸素混合気火炎（酸素濃度 21%）とほぼ同じである。したがって、排ガス循環型酸素燃焼炉において酸素濃度を 27%に調整すれば、加熱炉として十分な性能を発揮することが予想される。Fujimori and Yamada の微粉炭炊きボイラの循環型酸素燃焼に関する研究も、循環する排ガス中の酸素濃度、すなわち二酸化炭素と酸素混合気中の酸素濃度が 30%のときがボイラとして最適であることを示している（Fujimori and Yamada, 2013）。

これらのことを総合すると、排ガス循環型酸素燃焼炉は、熱循環型高温空気燃焼炉より熱力学的性能に優れているだけでなく、将来の工業炉から排出される二酸化炭素の回収貯留（CCS）の観点からも、熱循環型高温空気燃焼炉に比べて、はるかに優れていることが、本研究の結果により示された。また、設計的な検討においてもその実現性は高いと言える。さらに本研究の結果から、排ガス循環型酸素燃焼炉の雰囲気ガス、すなわち二酸化炭素と酸素混合気中の酸素濃度を 27%程度とすることで、加熱炉としての加熱特性に問題がないことが示された。

第５章

結　論

本研究では、工業炉からの二酸化炭素の排出を抑制させる次世代技術の有力な候補である排ガス循環型酸素燃焼炉に対し、通常空気燃焼炉や熱循環型高温空気燃焼炉と比較した場合の熱力学的検討を行った。さらに、排ガス循環型酸素燃焼炉の加熱特性を検討する上で重要な二酸化炭素と酸素混合気中に形成される火炎の特性、特にすす生成特性について調べた。また、これらの研究結果を用いて総括的考察を行い、排ガス循環型酸素燃焼炉の実現性について議論した。その結果、以下のことが明らかになった。

排ガス循環型酸素燃焼炉の熱力学的性能に関する研究により以下のことがわかった。

（１）熱循環型高温空気燃焼炉および排ガス循環型酸素燃焼炉は、通常空気燃焼炉に比べて排ガス温度が高温の場合にはエンタルピーやエントロピーの損失が少ない。

（２）熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉を比較すると、酸素製造電力原単位や熱循環型高温空気燃焼炉の排熱回収率により優劣が分かれる。排ガス温度がそれほど高温でない場合には、排熱回収率が高くなくても、熱循環型高温空気燃焼炉の方が排ガス循環型酸素燃焼炉よりも熱的に優位である。しかし、排ガス温度が高温の場合には、排ガス循環型酸素燃焼炉の方が熱循環型高温空気燃焼炉よりも熱的に優位である。

（３） 熱循環型高温空気燃焼炉と排ガス循環型酸素燃焼炉の作動流体の比熱の違いを考慮した場合、すなわち炉の加熱能力を考えた場合、排ガス循環型酸素燃焼炉が有利になる作動領域が増える。

排ガス循環型酸素燃焼炉内に形成される二酸化炭素･酸素混合気中の火炎のすす特性に関する研究から以下のことがわかった。

（４）火炎高さは、雰囲気ガス温度の上昇および酸素濃度の上昇にともない、減少する。酸素濃度が 21%の場合、雰囲気ガスの希釈ガスが窒

素の場合と二酸化炭素の場合の火炎高さは、雰囲気ガス温度によらず、ほぼ同じである。

（５）酸素濃度が 21%の場合、雰囲気ガスの希釈ガスが窒素の場合および二酸化炭素の場合ともに、雰囲気ガス温度の上昇とともに、総すす量は増加する。ただし、総すす量は窒素の場合の方が二酸化炭素の場合よりも多い。

（６）雰囲気ガスの希釈ガスが二酸化炭素の場合、雰囲気ガス中の酸素濃度が増加するにつれ、総すす量は増加するが、酸素濃度が約 27%で最大となり、それ以上の酸素濃度ではわずかに減少する。一方、雰囲気ガス温度を上昇させると、総すす量はいずれの酸素濃度においても増加する。

（７）希釈ガスが窒素の場合でも二酸化炭素の場合でも、雰囲気ガス温度の上昇は断熱火炎温度を増加させ、それがすすの生成を促進し、結果的に総すす量を増加させる。

（８）希釈ガスが二酸化炭素の場合、酸素濃度を増加させると断熱火炎温度が上昇し、火炎下部ではすすの生成が促進されるが、火炎上部では酸素濃度の増加によるすすの酸化消滅が促進される。これにより、総すす量が最大になる酸素濃度が存在し、その値は酸素濃度が約 27%である。

（９）希釈ガスが二酸化炭素で断熱火炎温度が高い場合には、雰囲気ガスに含まれる二酸化炭素によるすす生成の抑制効果は火炎下部では認められない。

（１０）総すす量の対数値はどの酸素濃度に対しても断熱火炎温度の逆数の減少に対して直線的に増加する。また、希釈ガスが二酸化炭素の場合、この直線の傾きは、どの酸素濃度に対してもほぼ同じである。このことは、酸素濃度が同じであれば、火炎内でのすす生成およびすす酸化による消滅の過程が同一となり、その場合の、総すす量を支配する重要な因子は断熱火炎温度であることを示している。

以上の研究結果を統合して考察した結果、以下の結論を得た。

（１１）排ガス循環型酸素燃焼炉は、熱循環型高温空気燃焼炉より熱力学的性能に優れているだけでなく、将来の工業炉から排出される二酸化炭素の回収貯留（CCS）の観点からも、熱循環型高温空気燃焼炉に比べて、はるかに優れていることが分かった。また、設計的な検討の面からもその実現性は高いことがわかった。

（１２）排ガス循環型酸素燃焼炉の雰囲気ガス、すなわち二酸化炭素と酸素混合気中の酸素濃度を 27%程度とすることで、加熱炉としての加熱特性に問題がないことが明らかになった。

謝　辞

本研究は、筆者が北海道大学大学院工学院機械宇宙工学専攻在学中に、宇宙環境応用工学研究室において行った研究をまとめたものです。

本研究を遂行するに当たり、北海道大学工学研究院機械宇宙工学部門宇宙環境応用工学研究室教授 藤田修先生には解析や実験をはじめ、学会発表、論文のまとめに至るまで終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました。藤田修先生には深く感謝するとともに、心よりお礼申し上げます。

本論文を纏めるにあたり、北海道大学工学研究院教授 永田晴紀先生、北海道大学工学研究院教授 小川英之先生、北海道大学工学研究院准教授 橋本望先生には、多くのご助言やご示唆を頂きました。深く感謝するとともに、心よりお礼申し上げます。また、元北海道大学工学研究院准教授で、現在、豊橋技術科学大学教授 中村祐二先生、元北海道大学工学研究院助教で、現在、神奈川大学准教授 伊東弘行先生には、実験の御指導や御助言、励ましなどを賜りました。深く感謝するとともに、心よりお礼申し上げます。

最後に、研究室において日頃からお世話になりました秘書の多賀未保さんならびに研究室の皆さまに、改めて心から感謝申し上げます。

引 用 文 献

Alvarez, R., Rodero, A., and Quintero, M. C., An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.57, No.11, (2002), pp. 1665-1680.

Axelbaum, R. L., Flower. W. L. and Law. C. K., Dilution and temperature effects of inert addition on soot formation in counterflow diffusion flames, Combustion Science and Technology, Vol.61, No.1 (1988), pp.51–73.

Axelbaum, R. L. and Law, C. K., Soot formation and inert addition in diffusion flames, Proceedings of the combustion institute, Vol.23, No.1 (1991), pp.1517–1523.

Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P. and Wall, T. F., Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, Progress in energy and combustion science, Vol.31, No.4 (2005), pp.283-307.

Dalzell, W. H. and Sarofim, A. F., Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations, J ournal of Heat Transfer, Vol. 91, No.1 (1969), pp. 100-104.

De Ris, J. L. and Cheng, X. F., The role of smoke-point in material flammability testing, Fire Safety Science, Vol.4 (1994), pp.301–312.

Du, D. X., Axelbaum, R. L. and Law, C. K., Experiments on the sooting limits of aerodynamically-strained diffusion flames, Proceedings of the combustion institute, Vol.22, No.1 (1989), pp.387–394.

Du, D. X., Axelbaum, R. L. and Law, C. K., The influence of carbon dioxide and oxygen as additives on soot formation in diffusion flames, Proceedings of the combustion institute, Vol.23, No.1 (1991),

pp.1501–1507.

Fujimori, T., Hamano, Y. and Sato, J., Radiative heat loss and NOx emission of turbulent jet flames in preheated air up to 1230 K, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 28, No. 1 (2000), pp. 455-461.

Fujimori, T. and Yamada, T., Realization of oxy-fuel combustion for near zero emission power generation, Proceedings of the Combustion Institute, Vol.34, No.2 (2013), pp.2111-2130.

藤田修, 崔宰赫, 対木崇文, 壁面に沿う拡散火炎から壁面へのすす付着に及ぼす壁面温度の影響, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.71, No.703 (2005), pp.970–977.

Glassman, I. and Yaccarino, P., The temperature effect in sooting diffusion flames, Proceedings of the combustion institute, Vol.18, No.1 (1981), pp.1175–1183.

Glassman, I., Sooting laminar diffusion flames: effect of dilution, additives, pressure, and microgravity, Proceedings of the combustion institute, Vol.27, No.1 (1998, January), pp.1589–1596.

Gomez, A., Littman, M. G. and Glassman, I., Comparative study of soot formation on the centerline of axisymmetric laminar diffusion flames: fuel and temperature effects, Combustion and Flame, Vol.70, No.2 (1987), pp.225–241.

Gordon, S. and McBride, B. J., Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication (1996) 1311.

Gülder, Ö. L., Influence of hydrocarbon fuel structural constitution and flame temperature on soot formation in laminar diffusion flames, Combustion and Flame, Vol.78, No.2 (1989), pp.179-194.

Gülder, Ö. L. and Snelling, D. R., Formation and temperature of soot

particles in laminar diffusion flames with elevated temperatures, Proceedings of the combustion institute, Vol.23, No.1 (1991), pp.1509–1515.

Gülder, Ö. L., Soot formation in laminar diffusion flames at elevated temperatures, Combustion and flame, Vol.88, No.1 (1992), pp.75–82.

Gülder, Ö. L. and Snelling, D. R., Influence of nitrogen dilution and flame temperature on soot formation in diffusion flames, Combustion and flame, Vol.92, No.1 (1993), pp.115–124.

Gülder, Ö. L., Snelling, D. R. and Sawchuk, R. A., Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames, Proceedings of the combustion institute, Vol.26, No.2 (1996), pp.2351–2358.

Jeon, B. H., Fujita, O., Nakamura, Y. and Ito, H., Effect of co-axial flow velocity on soot formation in a laminar jet diffusion flame under microgravity, Journal of Thermal Science and Technology, Vol.2, No.2 (2007), pp.281–290.

Kailasanathan, R. K. A., Yelverton, T. L., Fang, T. and Roberts, W. L., Effect of diluents on soot precursor formation and temperature in ethylene laminar diffusion flames, Combustion and Flame, Vol.160, No.3 (2013), pp.656–670.

環境省，地球温暖化対策計画，2016 年 5 月 13 日閣議決定< http://www.env.go.jp/earth/ondanka/keikaku/onntaikeikaku-zentaiban.pdf >, (参照日 2017 年 5 月 6 日).

Katsuki, M. and Hasegawa, T., The science and technology of combustion in highly preheated air, Symposium (International) on combustion , Vol. 27, No. 2 (1998), pp. 3135-3146.

Kent, J. H. and Wagner, H. G., Temperature and fuel effects in sooting diffusion flames, Proceedings of the combustion institute, Vol.201,

No.1 (1985), pp.1007–1015.

小林雅律, 佐川瞬大, 藤田修, DME 噴流拡散火炎におけるすす生成特性, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.73, No.727 (2007), pp.680–686.

紺谷和夫; 後藤新一. 透過光減衰法によるすす粒子測定における粒径分布の影響. 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 52, No. 479 (1986), pp. 2738-2745.

紺谷和夫; 後藤新一. 透過光減衰法による粒子測定理論及び減衰係数の計算方法. 機械技術研究所資料, Vol. 84, (1987), pp. 1-74.

Liu, F., Karataş, A. E., Gülder, Ö. L. and Gu, M., Numerical and experimental study of the influence of CO2 and N2 dilution on soot formation in laminar coflow C2H4/air diffusion flames at pressures between 5 and 20 atm, Combustion and Flame, Vol.162, No.5 (2015), pp.2231–2247.

Liu, H. and Okazaki, K., Simultaneous easy CO2 recovery and drastic reduction of SOx and NOx in O2/CO2 coal combustion with heat recirculation, Fuel, Vol. 82, No.11 (2003), pp. 1427-1436.

Liu, Y., Chen, S., Yang, B., Liu, K. and Zheng, C., First and second thermodynamic-law comparison of biogas MILD oxy-fuel combustion moderated by CO2 or H 2O, Energy Conversion and Management, Vol.106 (2015), pp.625-634.

丸田薫, 超燃焼：燃焼技術の革新による省エネルギーを目指して, 日本燃焼学会誌, Vol.49, No.150 (2007), pp. 246-252.

松永直樹, 堀守雄, 長島昭, プロパンおよびプロピレンの空気, 窒素および酸素に対する拡散係数, 熱物性, Vol. 21, No.3 (2007), pp.143–148.

McLintock, I. S., The effect of various diluents on soot production in laminar ethylene diffusion flames, Combustion and Flame, Vol.12, No.3 (1968), pp.2173–2225

森田光宣, 谷川正, 高温空気燃焼技術を応用した高性能工業炉の最適設計,

化学工学論文集，Vol.26, No.2 (2000)， pp.227-235.
西田耕介，高城敏美,木下進一，燃焼におけるエクセルギーの損失過程の解析，日本機械学会論文集 B 編, Vol.68, No.673 (2002), pp.2643-2649.
日本物理学会編，物理データ事典，朝倉書店(2006)，p.204.
Oh, K. C. and Shin, H. D., The effect of oxygen and carbon dioxide concentration on soot formation in non-premixed flames, Fuel, Vol.85, No.5 (2006), pp.615–624.
Schug, K. P., Manheimer-Timnat, Y., Yaccarino, P. and Glassman, I., Sooting behavior of gaseous hydrocarbon diffusion flames and the influence of additives, Combustion Science and Technology, Vol.22, No.5 (1980), pp.235–250.
(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 高性能工業炉の開発，NEDO プロジェクト実用化ドキュメント 2012 年 7 月 (online), <http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201203jifma/index.html>, (参照日 2017 年 5 月 6 日).
(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)，平成 22 年度成果報告書 省エネルギー革新技術開発事業 先導研究（事前研究）無機系酸素吸着剤を利用した高効率酸素製造装置の開発の事前研究(2011)
Tsuji, H., Gupta, A. K., Hasegawa, T., Katsuki, M., Kishimoto, K. and Morita, M., High temperature air combustion: from energy conservation to pollution reduction. CRC press. (2003).
中外炉工業株式会社 会社案内、2018 (online), <https://chugai.co.jp/>, (参照日 2018 年 11 月 12 日).
内田輝俊,酸素燃焼を用いた CO2 を排出しない石炭火力発電所の実現に向けて~ カライド酸素燃焼プロジェクトの運転状況~.火力原子力発電大会論文集, Vol. 10 (2014), pp. 101-106.
吉田邦夫編著，エクセルギー工学，理論と実際，共立出版(1999).
吉澤善男，燃焼の科学と技術，Vol.2 (1994)，pp. 277-285.

吉澤善男, エネルギー循環燃焼の熱力学, 日本燃焼学会誌, Vol.50, No.152 (2008), pp111-117.