

窒素酸化物濃度の測定に及ぼすガス採取プローブの 影響に関する実験的研究

堀 守雄・安里 勝雄*・園田 章人

An Experimental Study of Effect of Probe Sampling
on Measurement of Oxides of Nitrogen

By

Morio HORI, Katsuo ASATO and Akito SONODA

Abstract: The mechanism of NO_2 formation in combustion is not understood at present, and the possibility of the conversion of NO to NO_2 in sampling probes has been suggested. The object of this experiment is to study the effect of using different probes on the analysis for the oxides of nitrogen. The combustion gas of premixed methane-air conical flame was withdrawn by five probes of identical outer geometry but of different cooling methods, sample rates, surface to volume ratios and materials, and analyzed by a chemiluminescent NO_x analyzer and a gas chromatograph. The probes of larger sample rates and a stainless-steel probe gave substantially lower levels of NO_x , near the flame zone and at fuel-rich condition, respectively. On the other hand, the quartz probes with fine orifices gave almost the same levels of NO_x . The levels of NO_2 measured by these quartz probes and the temperature profiles in the probes showed that a probe having a larger surface to volume ratio and a faster cooling rate gave a higher level of NO_2 . NO_2/NO_x ratios measured by all probes increase as the sampling position approaches the flame zone, and also increase as the equivalence ratio decreases. In conclusion, analysis for NO_x using a quartz probe with fine orifice may be recommended. However, the more efficient the quenching of the sample becomes, the higher the level of NO_2 due to the interconversion between NO and NO_2 in the probe. It is supposed that a optimum quenching rate would be present to minimize the interconversion.

* 昭和52年度内地研究員（岐阜大学工学部）

概 要

窒素酸化物濃度、特に NO_2 濃度の測定に及ぼすガス採取プローブの影響を調べるために、5 種類のプローブを用いて、メタン・空気層流予混合火炎の燃焼ガス中で測定を行った。使用したプローブは、採取ガスの冷却法、ガス流量および圧力、表面積・体積比、材質が異なっている。ガス分析には、化学発光式 NO_x 分析計およびガスクロマトグラフを用いた。測定結果によると、ステンレス製プローブは燃料過濃条件で、採取ガス流量の多いプローブは火炎帯に近い領域で、実際より低い NO_x 濃度を与える。3 種類の石英製マイクロプローブの NO_x 濃度は一致し、これらの中では、実測された採取ガスの温度低下が速いか、表面積・体積比が大きいプローブが高い NO_2 濃度を与える。また、いずれのプローブでも、火炎帯に近づくほど、燃料希薄になるほど、 NO_x 中に占める NO_2 の割合は増加する。これらの結果から、 NO_x 濃度の測定にはマイクロプローブを用いるのが適当と考えられるが、プローブにおける NO と NO_2 の間の変換反応のために、プローブにより NO および NO_2 濃度は変化し、採取ガスの quenching が速いプローブほど NO_2 の割合が増加する。従って、现阶段では元の場合に NO_2 が存在するかどうかについて結論を下せないが、 NO と NO_2 の間の変換反応を最小にする quenching の速さが存在すると考えられる。

1. ま え が き

燃焼により生成される主な汚染物質には、燃焼が不完全なために生じる一酸化炭素、炭化水素、粒子状物質、燃料中のいおうの酸化により生じるいおう酸化物、空気中および燃料中の窒素の酸化により生じる窒素酸化物がある。これらの汚染物質の中でも、その排出量低減が最もむずかしいのは窒素酸化物である。

窒素酸化物の生成機構を明らかにするための基礎研究ならびに各種燃焼装置の低窒素酸化物燃焼法を開発するための実用研究が始められてから 10 年以上を経過した。この間数多くの研究が行われ、成果があげられてきたが、今なお、いくつかの解決すべき問題が残されている [1] ~ [3]。これらは、基礎研究の面では、prompt NO および fuel NO の生成機構の問題、 NO_2 の生成機構の問題 [4]、拡散火炎における窒素酸化物の生成機構の問題、窒素酸化物濃度の測定に関する問題、などであり、一方実用研究の面では、最近のエネルギー問題とも関連して、より効果的な低窒素酸化物燃焼法の開発の問題などである [5]。

これらの問題の中で、本研究で取り扱うのは NO_2 の生成機構および窒素酸化物濃度の測定に関する問題である。汚染物質として問題になる窒素酸化物は NO と NO_2 であるが、最近まで燃焼により生成・排出される窒素酸化物は主に NO で、 NO_2 は無視できる程度しか存在しないとされてきた。しかし、ガスタービンにおける測定で、全窒素酸化物 (NO_x) のかなりの割合を占める NO_2 が見出されてから [6]、新たに NO_2 の生成機構が検討されるようになった。その後、予混合平面火炎の実験で、火炎帯の近くには高い濃度の NO_2 が測定され、下流へ向って NO に変換される結果 [7] や、乱流拡散火炎の実験で、 NO_2 が NO_x のかなりの割合を占め、燃料側で濃度がピークを示す測定結果 [8]、さらに、予混合対向噴流火炎の実験で、火炎温度の低い非常に燃料希薄な条件では NO_2 の割合が 100%にも達する測定結果 [9]、などが得られ、火炎および燃焼ガス中でもかなりの NO_2 が測定されることが明らかになった。しかし、現在のところ測定された NO_2 の生成機構は不明で、生成の可能性が議論されているにすぎない。一方、測定された NO_2 は元の場合には存在せず、

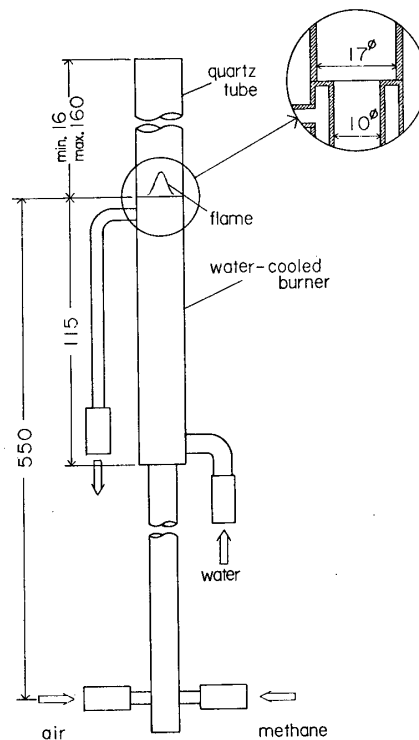
分析用ガスを採取するためのガス採取プローブ内でNOがNO₂に変換して生じると主張する説もある[10]. 我々の研究室における測定でも, 旋回空気流中の燃料噴流火炎[11]および乱流予混合火炎の実験で, 使用するプローブの種類によりNO₂の割合が大幅に変化する結果が得られている[12].

以上述べた点から, NO₂が元の場合に存在するかどうかを明らかにするためには, まず測定されるNO₂濃度に及ぼすガス採取プローブの影響を系統的に調べ, 影響する因子を知る必要がある. そこで, 現象の比較的単純なメタン・空気層流予混合火炎の燃焼ガス中で, 5種類のガス採取プローブを用いてNOおよびNO₂濃度の測定を行い, プローブの種類, 当量比, ガス採取位置によるNO₂濃度およびNO_x中に占めるNO₂の割合の変化を調べた. 5種類のプローブは, 採取ガスの冷却法, ガス流量および圧力, 表面積・体積比, 材質が異なっている. なお, 窒素酸化物濃度の測定にはステンレスコンバータ付化学発光式NO_x分析計を用いて, NO_xおよびNO濃度を測定し, NO₂濃度は, $[NO_2] = [NO_x] - [NO]$ として求めた.

2. 実験装置

2.1 層流予混合火炎バーナ

図1に示す層流予混合火炎バーナは一般的な円管バーナで, メタンと空気は下部で予混合され, 火炎は水冷円管(内径10mm)の出口に形成される. 火炎および燃焼ガスへの周囲



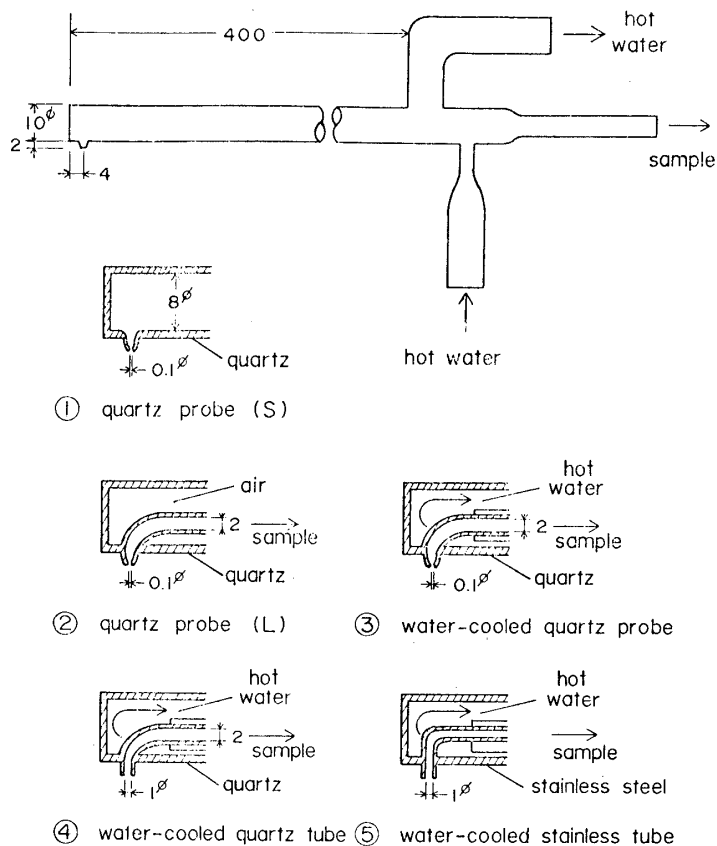
第1図 メタン・空気層流予混合火炎バーナ

大気の混合を防ぐために、バーナの上に石英筒（内径 17 mm，長さ 16, 20, 48, 80, 160 mm）を取り付け，分析用のガス採取は石英筒出口中心において行った．測定は当量比 (ϕ) が 0.71 ~ 1.13 の範囲で，火炎の高さが等しく（約 11 mm）なるように混合気流速（40 ~ 70 cm/sec）を調整して行った．

2.2 ガス採取プローブ

使用した 5 種類のガス採取プローブの構造を第 2 図に，概要をまとめて第 1 表に示す．プローブは先端部にガス採取孔を，もう一方に採取ガス出口および水冷プローブの場合は冷却用温水出入口を持つ構造で，外形寸法を等しくして流れ場に及ぼす影響が同じになるようにした．

5 種類のプローブは，採取孔内径（採取ガス流量および圧力），採取管内径（表面積・体積比），採取ガス冷却法，材質が異なっている．プローブの名称として，採取孔内径 0.1 mm のいわゆるマイクロプローブを“プローブ” (probe)，内径 1.0 mm のいわゆる直管型プローブを“管” (tube) と呼ぶことにする．“プローブ”の採取ガス流量は約 100 cc/min，圧力は 0.1 atm 以下，“管”はそれぞれ，約 1 l/min，1 atm である．採取管内径，従って表面積・体積比は①石英プローブ (S) と②石英プローブ (L) で変化させ，表面積・体積比の

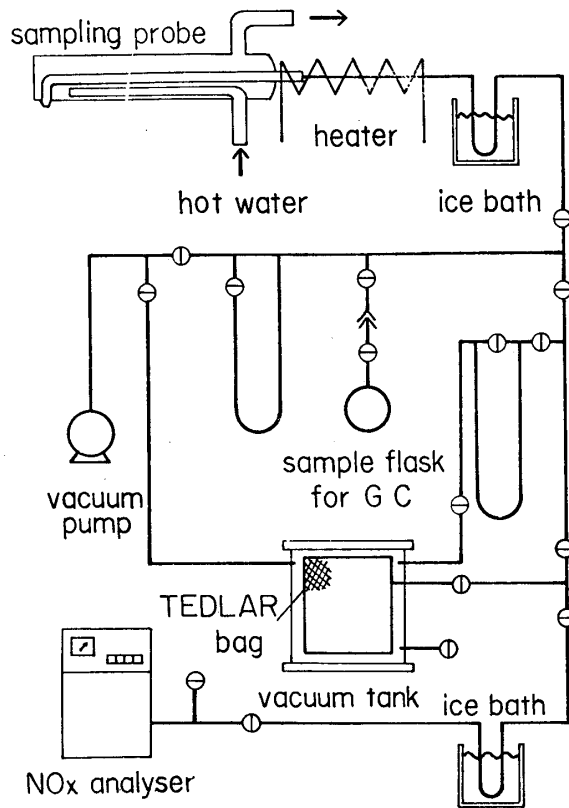


第 2 図 ガス採取プローブの構造

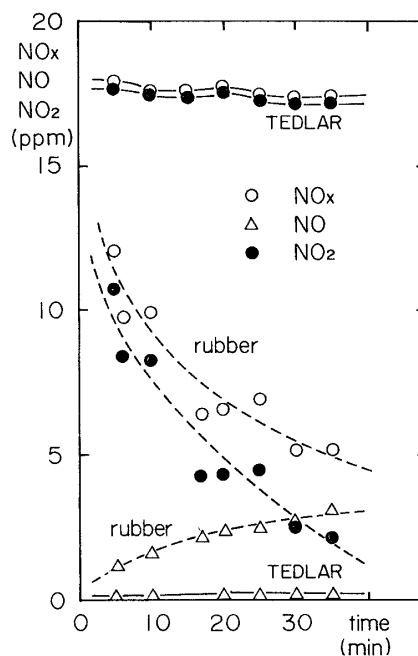
第1表 ガス採取プローブの概要

probe	inlet dia. [mm]	sample pressure [atm]	surface to volume ratio [cm ⁻¹]	cooling method	material
① quartz probe [S]	0.1	< 0.1	5	expansion	quartz
② quartz probe [L]	0.1	< 0.1	20	expansion	quartz
③ water-cooled quartz probe	0.1	< 0.1	20	expansion and water cooling	quartz
④ water-cooled quartz tube	1.0	~ 1.0	20 - 40	water cooling	quartz
⑤ water-cooled stainless tube	1.0	~ 1.0	40	water cooling	stainless steel

小さなプローブをSで、大きなプローブをLであらわす。採取ガスの冷却法は、採取ガスの膨張による方法(①, ②), 70~80°Cの温水による方法(④水冷石英管, ⑤水冷ステンレス管), 両者を組み合わせた方法(③水冷石英プローブ)である。プローブの材質は4種類が石英(①~④), 1種類がステンレス(⑤)である。なお, 3種類の“プローブ”の製作に当っては, これらの“プローブ”が容器内に一定量のガスを採集する時間が等しくなるようにして, 採取孔内径を合わせた。



第3図 ガス採取装置系統図

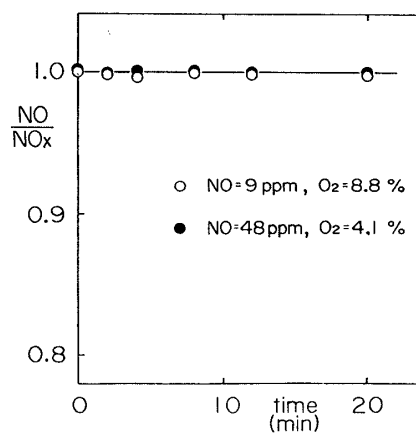


第4図 ゴム製バッグとテドラーバッグにおける窒素酸化物濃度の変化

2.3 ガス採取装置およびガス分析計

ガス採取プローブで採取されたガスは、バッチ方式でガスクロマトグラフ（島津GC-3BT, 以下GCと書く）およびステンレスコンバータ付化学発光式NO_x分析計（島津CLM-201, 以下CLAと書く）で分析する。バッチ方式を採用したのは、燃焼実験の時間を短縮するためと、CLAのガス流量が“プローブ”の採取ガス流量より多いためである。

第3図にガス採取装置系統図を示す。GC分析用ガスはガラスフラスコ内に約100 mmHg採集し、GCに導入してH₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂を分析した。CLAの分

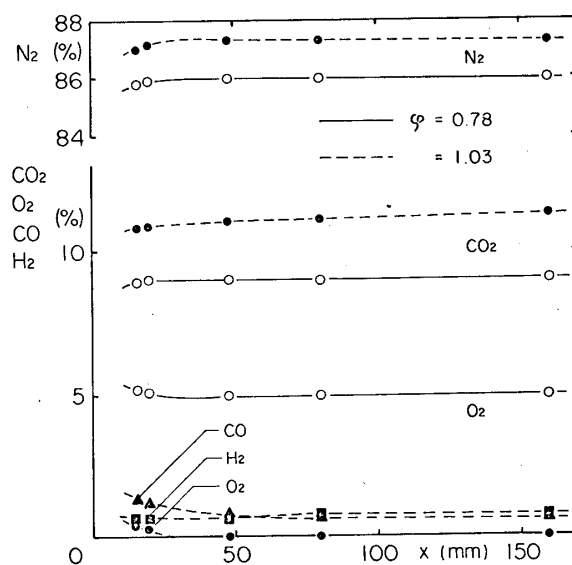


第5図 テドラーバッグにおけるNO濃度の変化

析で正しい NO_2 濃度を得るには、採取装置における NO_2 の吸着、水への溶解に注意しなければならない。そのため、採取回路はテフロン管、ガラス管、テフロン接手、グリースレスコックで構成し、ガス採取バッグの材質の検討を行った。ゴム製バッグとフッ化ビニール樹脂製テドラーバッグ [13] に約 18 ppm の NO_2 ガス (バランスガス N_2) を入れ、常圧で貯蔵時間に対する濃度変化を調べた結果を第 4 図に示す。ガスは微量の NO を含むが、ゴム製バッグでは吸着により NO_x 、 NO_2 濃度が時間と共に低下し、 NO が生じるのに対し、テドラーバッグでは濃度はほとんど変化しない。一方 NO については、燃料希薄条件の燃焼ガスは O_2 を含むので、 O_2 の存在によりバッグ内で NO が NO_2 に変換する可能性も考えられる。そこで、 NO と O_2 を実測値に近い濃度でテドラーバッグ内に混合して (バランスガス N_2)、0.1 atm で濃度変化を調べたが、第 5 図に示すように、 NO 濃度の変化も問題なかった。これらの結果から、CLA 用ガスの採集バッグとしてテドラーバッグを採用し、これを減圧タンク内に入れて 0.1 atm のガスを採集し (最大採集時間約 7 分)、採集後直ちに CLA に導入して NO_x 、 NO を分析した (第 3 図)。 NO_2 の水への溶解をできるだけ少なくするために、プローブは温水で冷却し、その後の回路はヒーターで保温して、水蒸気の凝縮を防ぎ、水分はアイスバスで除去した。CLA の検定には、ゼロガス (高純度 N_2 ガス)、 NO 100 ppm ガス、 NO_2 50 ppm ガス (いずれもバランスガス N_2) を使用し、測定値に、化学発光反応における CO_2 の干渉 [14] の補正をほどこした。なお、各成分濃度は、水蒸気を含まないガスの濃度 (いわゆるドライサンプル濃度) として表示する。

2.4 熱電対

燃焼ガスの温度測定には、素線径 0.3 mm の白金・白金ロジウム 13% 熱電対を、また、ガス採取プローブ内の採取ガスの温度測定には、外径 0.5 mm、素線径 0.05 mm のアルメル・クロメルシース熱電対を使用した。いずれの熱電対も温接点露出型で、白金・白金ロジウム熱電対には酸化けい素のコーティングを行った。



第 6 図 軸方向距離に対する GC の分析結果 ($\phi = 0.78$ および 1.03)

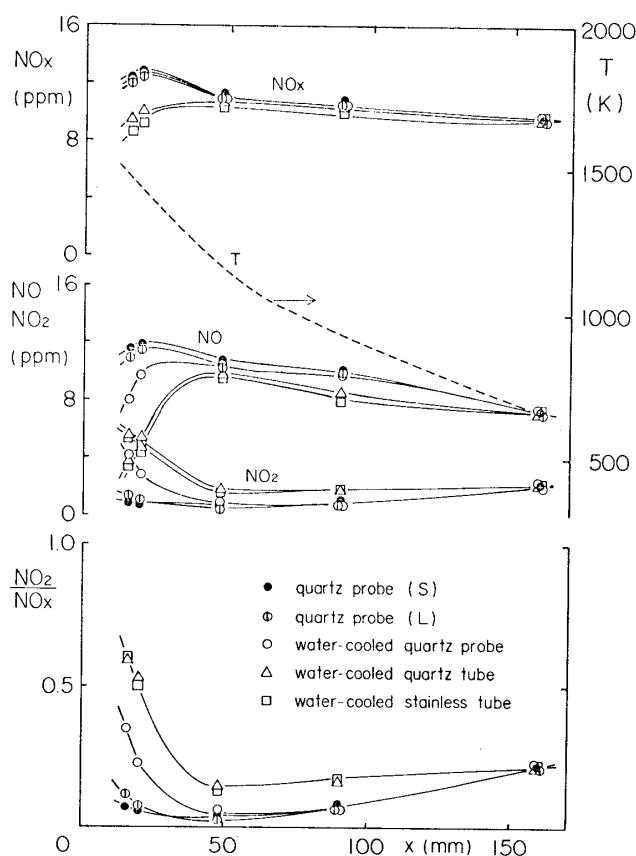
3. 実験結果および考察

3.1 軸方向距離に対する成分濃度

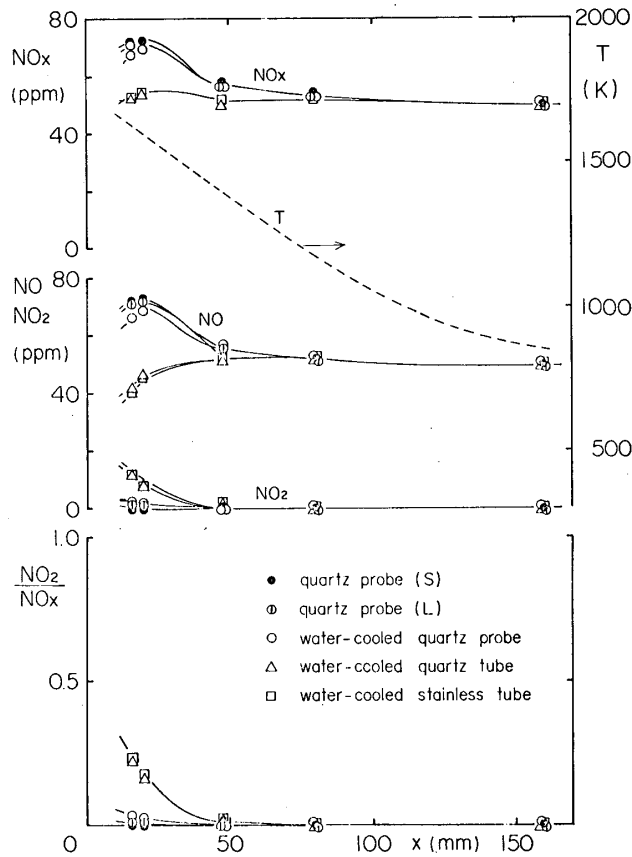
バーナの水冷円管出口からの軸方向距離 (x) に対する GC の分析結果を第 6 図 ($\phi = 0.78, 1.03$) に、窒素酸化物濃度, NO_x に占める NO_2 の割合 (NO_2/NO_x) およびガス温度 (T) を第 7 図 ($\phi = 0.78$) および第 8 図 ($\phi = 1.03$) に示す.

旋回空気流中の燃料噴流火炎 [12] や予混合平面火炎 [15] の火炎帯における測定では, ガス採取プローブの水冷の有無により, O_2 , CO_2 , 未燃成分の濃度が変化し, プローブが熱せられるとプローブ内で反応が進行する可能性が示されている. しかし, 本実験では, 5 種類のプローブによる GC の分析結果の変化はほとんど見られなかった. そこで, 第 6 図には水冷石英プローブの結果のみを示してある. 第 6 図によれば, 各成分の濃度は $x = 20\text{mm}$ より上流の火炎帯に近い領域を除けばほとんど変化しない.

第 7 図および第 8 図を見ると, 測定される NO_x は thermal NO_x であり, 火炎帯後流で生成され, $x = 20\text{mm}$ でほぼ生成を完了し, 下流へ向って低下する. この下流への低下は測定上好ましくないが, ガス採取プローブの比較を行うには問題ないと考えた. 3 種類の“プローブ”による NO_x 濃度は一致し, 2 種類の“管”による NO_x 濃度も一致するが, 上流では“管”の値がかなり低い. これは, 主に“管”の採取ガス流量が多いので, 測定の空間



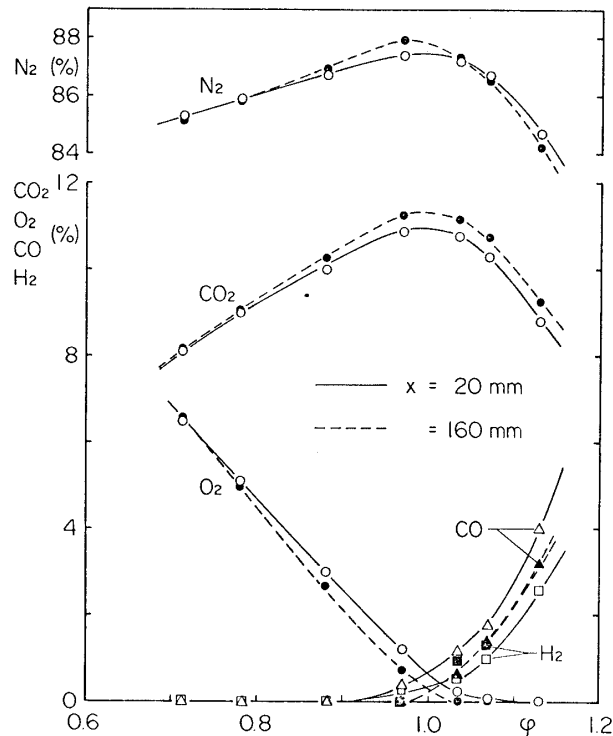
第 7 図 軸方向距離に対する窒素酸化物濃度, NO_2/NO_x およびガス温度 ($\phi = 0.78$)



第8図 軸方向距離に対する窒素酸化物濃度、 NO_2/NO_x およびガス温度 ($\phi = 1.03$)

分解能が悪く、採取孔の位置よりかなり上流のガスを採取するためと考えられ、このようなプローブは火炎帯に近い濃度勾配のある領域では正しい測定値を与えないことがわかる。次に、NO および NO_2 濃度を見ると、いずれのガス採取プローブでも、火炎帯に近づくほど NO_2 濃度が増加すること、 NO_2/NO_x は、石英プローブ (S)、石英プローブ (L)、水冷石英プローブ、水冷石英およびステンレス管の順に増加し、これらのプローブ間の差は火炎帯に近づくほど、また燃料希薄条件 ($\phi = 0.78$) のほうが顕著にあらわれることがわかる。

火炎帯の下流端付近で NO_2 濃度が最大値を示す測定結果が、すでに予混合平面火炎の研究で報告されている [7] [10]. 従って、“管”の NO_2 濃度が最も高くなるのも、“管”が採取孔の位置よりかなり上流のガスを採取するためと考えられる。また、火炎帯に近づくと、採取ガスの温度は高く、活性種濃度もここで測定される NO_x 濃度より高いこと (例えば、 $\phi = 0.78$ における平衡濃度は、 $[OH] = 1400 \text{ ppm}$, $[O] = 110 \text{ ppm}$, $[H] = 16 \text{ ppm}$ である) を考えれば、火炎帯に近づくほど採取ガス中の NO, NO_2 濃度の変化が生じやすく、プローブ間の差も顕著になることは推測できる。一方、十分下流では、5種類のプローブによる窒素酸化物濃度は一致する。これは、もちろん温度も低下し、濃度勾配もなくなるため、このような条件の燃焼ガスに対しては、“管”を使用しても問題ない。

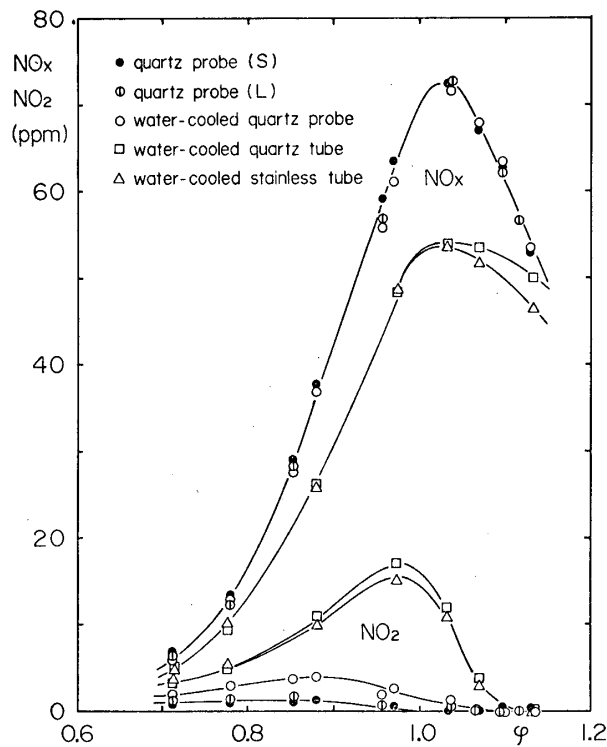


第9図 当量比に対する GC の分析結果 ($x = 20\text{mm}$ および 160mm)

3.2 当量比に対する成分濃度

火炎帯の下流ではほぼ NO_x の生成が完了する点 ($x = 20\text{mm}$) と十分下流の点 ($x = 160\text{mm}$) において、当量比を変えて成分濃度の測定を行った。GC の分析結果を第9図に、 NO_x 、 NO_2 濃度および NO_2/NO_x の $x = 20\text{mm}$ における結果をそれぞれ第10図および第11図に、 $x = 160\text{mm}$ における結果をそれぞれ第12図および第13図に示す。後で述べるように、 $\phi = 1.13$ では NO_x 濃度の測定ができなかったので $[\text{NO}_x] = [\text{NO}]$ とした。

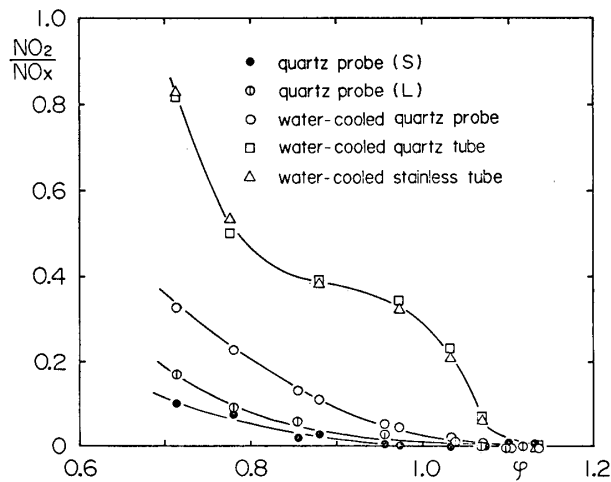
$x = 20\text{mm}$ における“プローブ”の NO_x 濃度は (第10図)、 $\phi = 0.71$ での約 6ppm から量論比付近で約 70ppm に増加し、さらに燃料過濃側で低下する一般的な thermal NO_x の当量比に対する特徴を示す。当量比を変えても3種類の“プローブ”の NO_x 濃度はほとんど一致し、一方前節で述べた理由から、“管”の NO_x 濃度は“プローブ”に比べかなり低下している。従って、 NO_x 濃度の測定には“プローブ”を用いるのが適当と考えられる。2種類の“管”では、 $\phi = 1.07$ 以上において水冷ステンレス管の NO_x 濃度が水冷石英管より低下し、ステンレスの触媒作用により NO_x が還元されることを示している [16]。同様の還元反応は CLA のステンレスコンバータでも生じ、本実験では、 $\phi = 1.13$ で NO_x 濃度の測定が不可能となった。ステンレスコンバータにおいて NO_x の還元が生じる条件については、CO と炭化水素濃度の和が O_2 濃度以上になると生じるという報告 [3] や、 H_2 の存在により還元反応が促進されるという報告 [17] が見られるが、まだ明確な条件は求められてなく、この点も窒素酸化物濃度の測定における一つの問題となっている。本実験では、



第10図 当量比に対する NO_x , NO_2 濃度 ($x = 20\text{mm}$)

第9図から、水冷ステンレス管で NO_x 濃度の低下が始まる $\phi = 1.07$ では、 $[\text{O}_2] = 0.1\%$ 、 $[\text{H}_2] = 1.0\%$ で、CLAで NO_x 濃度の測定が不可能になる $\phi = 1.13$ では、 O_2 は消滅し、 $[\text{CO}] = 4.0\%$ 、 $[\text{H}_2] = 2.6\%$ である。なお、 $\phi = 1.07$ でのガス温度は 1340°C (実測値)、コンバータ温度は 650°C である。

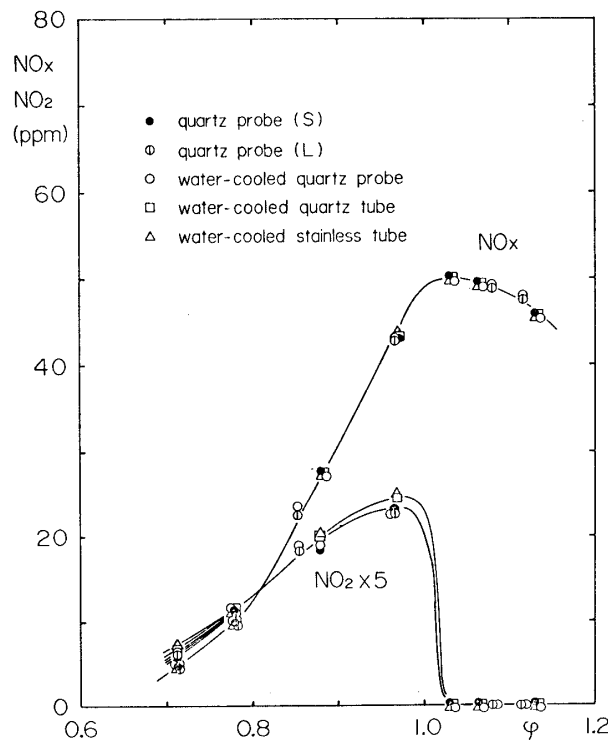
$x = 20\text{mm}$ における“管”の NO_2 濃度は、前節で述べたように、“プローブ”の値より



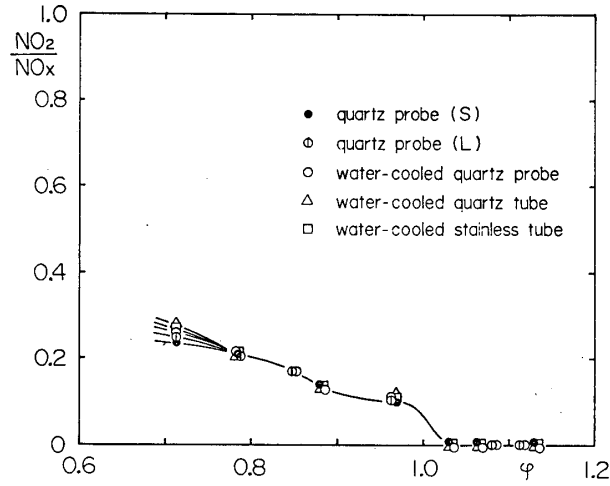
第11図 当量比に対する NO_2/NO_x ($x = 20\text{mm}$)

高い。また、“管”の NO_2 濃度は当量比に対して量論比付近ではっきりしたピークを示すが、“プローブ”の NO_2 濃度の変化はゆるやかで、量論比ではかえって低下する。これらの傾向は、火炎帯下流端では燃料希薄条件より量論比で高い NO_2 濃度が測定されるが、下流では量論比のほうが低くなる結果[7]と一致する。しかし、採取ガス圧力は“管”のほうが高く、プローブ内での濃度変化を生じやすいので、プローブにおける NO から NO_2 への変換が NO_2 濃度の増加に寄与している可能性も考えられる。

当量比に対する NO_2 濃度の変化よりも NO_x 濃度の変化が急激に起るために、第11図に示すように、いずれのガス採取プローブでも、燃料希薄になるほど NO_x に占める NO_2 の割合は増加し、プローブの違いによる差が顕著にあらわれる。 $\phi = 0.71$ における NO_2 の割合は、石英プローブ(S)で10%、石英プローブ(L)で16%、水冷石英プローブで32%、水冷石英およびステンレス管では約80%にも達し、このプローブの順序は実験範囲内では変らない。“管”の結果を除外して考えても、 NO_2 の割合は、量論比付近では無視できる程度であるが、燃料希薄条件ではかなりの割合となるので、正しい窒素酸化物の生成量を知るには NO だけでなく NO_x 濃度の測定が必要となることがわかる。次に3種類の“プローブ”における NO_2 濃度の違いについて考える。プローブの表面積・体積比はプローブ表面における活性種の再結合反応の速度を支配し、表面積・体積比の大きな石英プローブ(L)のほうが同じ冷却法の石英プローブ(S)より採取ガスのquenchingは速いと考えられる。また、石英プローブ(L)と同じ表面積・体積比を持つ水冷石英プローブは、採取ガス

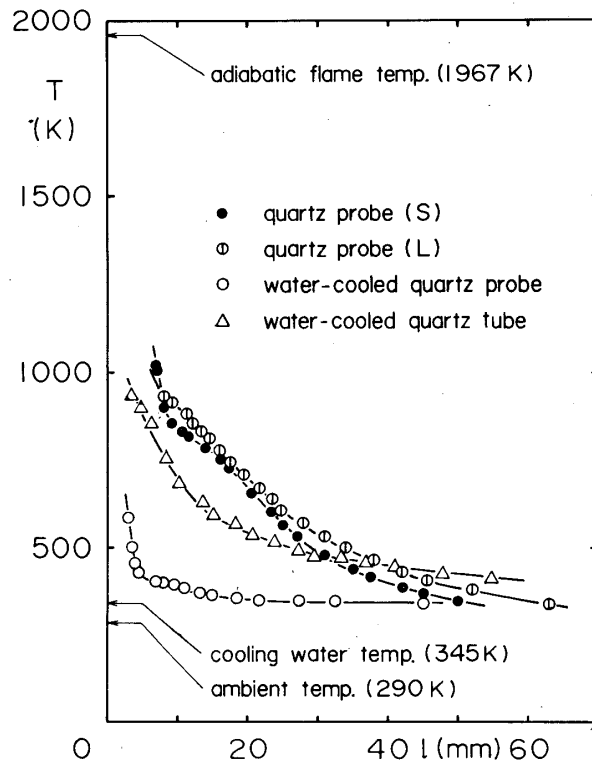


第12図 当量比に対する NO_x , NO_2 濃度 ($x = 160 \text{ mm}$)



第13図 当量比に対する NO_2/NO_x ($x = 160\text{ mm}$)

を水冷するので quenching は最も速いと考えられる。従って、測定結果は採取ガスの quenching が速いプローブほど NO_x に占める NO_2 の割合が増加することを示している。この quenching の速さと NO_2 濃度の関係は、プローブにおける NO と NO_2 の間の変換反応では、quenching が速いと NO が NO_2 になりやすく、遅いと NO_2 が NO になりやすいと考えれば、定性的に理解できる。しかし、最も quenching の遅い石英プローブ(S)



第14図 ガス採取プローブ内の採取ガス温度 ($\phi = 0.78$, $x = 20\text{ mm}$)

で NO から NO₂ への変換がないことを明らかにするには今後の研究が必要で、現在のところ、得られた結果から NO₂ の存在について結論することはできない。

十分下流の $x = 160 \text{ mm}$ においては(第12図)、“プローブ”と“管”による NO_x 濃度の違いは見られなくなり、水冷ステンレス管の触媒作用による NO_x 濃度の低下も見られない。これは濃度勾配がほとんどなく、温度も低下したためである。しかし、 $\varphi = 1.13$ では CLA のコンバータにおける NO_x の還元のため、NO_x 濃度はやはり測定できなかった。ガス採取プローブによる NO₂ 濃度の違いもほとんどないので、測定上問題となるような NO₂/NO_x (第13図)の違いも見られない。

3.3 プローブ内の採取ガス温度

ガス採取プローブ内の採取ガス温度は、プローブ内で生じる成分濃度の変化を予測する上で重要であるが、まだ測定された例は見られない。本実験では、プローブの採取ガス出口から熱電対を挿入し、採取ガスを真空ポンプで排気してガス採取時の状態を模擬し、ガス採取孔入口からの距離 (l) に対してプローブ中心軸上のガス温度を測定した。水冷ステンレス管を除く4種類のガス採取プローブについて、 $\varphi = 0.78$ 、 $x = 20 \text{ mm}$ において測定したガス温度 (T) を第14図に示す。 $l = 10 \text{ mm}$ におけるガス温度は、石英プローブ (L) で 900 K、石英プローブ (S) で 850 K、水冷石英管で 700 K、水冷石英プローブで 400 K であり、予測されるように、水冷されたプローブの初期のガス温度低下が速い。水冷石英管は“プローブ”に比べて採取ガス流量が多く、圧力も高いので、下流における温度低下はゆるやかとなる。3種類の“プローブ”の中では、水冷石英プローブの温度低下が非常に速い。従って、プローブにおける燃焼反応の quenching を速くするには、“プローブ”も水冷することが望ましい。水冷していない二つの“プローブ”の l に対する温度低下はほぼ同じ速さであるが、石英プローブ (L) は、プローブ内径が小さいので、ガス採取後の経過時間に対する温度低下は、石英プローブ (S) より速いと考えられる。これらの結果から、前節で述べた“プローブ”における NO₂ 濃度の違いは、採取ガス温度の低下が速い“プローブ”ほど NO₂ 濃度が増加するといえる。ガス採取孔近くのガス温度は、熱電対が挿入できないために測定できなかった。“管”では、ガス温度は水冷のみにより低下するので、プローブの採取孔入口における初期ガス温度はほぼ燃焼ガス温度に等しいと推測できる。一方“プローブ”では、採取孔オリフィスを通しての大きな圧力降下 ($1/10$ 以下) によってガスは膨張し、温度は低下するが、下流の圧力が十分に低くないために採取孔オリフィスの近くに衝撃波が生じ、採取ガス温度は燃焼ガス温度に近い値まで回復すると推測できる [18]。

4. あとがき

採取ガスの冷却法、ガス流量および圧力、表面積・体積比、材質の異なる5種類のガス採取プローブを用いて、メタン・空気層流予混合火炎の燃焼ガスを採取、分析し、窒素酸化物濃度に及ぼすガス採取プローブの影響を調べた。得られた結論を以下に示す。

(1) ステンレス製プローブはステンレスの触媒作用のために燃料過濃条件で、また採取ガス流量の多い直管型プローブはより上流のガスを採取するために火炎帯に近い領域で、正しい NO_x 濃度を与えない。

(2) 3種類の石英製マイクロプローブの NO_x 濃度は一致した。 NO_x 濃度の測定には、石英製マイクロプローブを使用し、燃焼反応の急速な quenching を要する場合は水冷をほどこすのが望ましい。

(3) プローブにおける NO と NO_2 の間の変換反応のために、実測された採取ガスの温度低下が速いか、表面積・体積比が大きいプローブが高い NO_2 濃度を与える。すなわち、quenching が速いプローブほど NO_2 濃度は増加する。

(4) いずれのプローブでも、火炎帯に近づくほど、燃料希薄になるほど、 NO_x 中に占める NO_2 の割合は増加する。

得られた結果から直ちに NO_2 が元の場合に存在するかどうかに関する結論を下すことはできないが、プローブにおけるいくつかの因子の NO_2 濃度に及ぼす影響を明らかにできた。燃料希薄条件では、 NO_x のかなりの割合を NO_2 が占めるので、 NO だけでなく NO_x の分析が必要であり、また quenching の速さによる NO_2 濃度の変化から、 NO と NO_2 の間の変換反応を最小にする quenching の速さが存在すると考えられる。次の段階として、得られたプローブによる NO_2 濃度の変化を反応論の面から検討するために、現在プローブ内の気相反応と表面反応を考慮した反応計算による解析を試みている。

最後に、本研究に対し有益な御助言をいただいた辻 廣教授、使用した石英製プローブを製作された本所工作工場 佐々木辰雄氏、実験に協力された毛利 誠氏に感謝の意を表します。

また、本研究の一部は文部省科学研究費（特定研究（I）自動車の排気浄化に関する基礎研究）により行われたことを付記し、感謝の意を表します。

1978年4月3日 原動機部

参 考 文 献

- [1] 森 康夫ほか13名：燃焼反応に伴う環境汚染物質の挙動研究分科会成果報告書，(1975)，日本機械学会。
- [2] 同上（続），(1975)。
- [3] 堀 守雄： NO_x の生成と挙動，第475回講習会教材，(1978)，日本機械学会。
- [4] C. T. Bowman: Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion, Progress in Energy & Comb. Sci., 1, No. 1 (1976), 33.
- [5] A. F. Sarofim & R. C. Flagan: NO_x Control for Stationary Combustion Sources, ibid., 2, No. 2 (1976), 1.
- [6] J. H. Tuttle, R. A. Shisler & A. M. Mellor: Nitrogen Dioxide Formation in Gas Turbine Engines; Measurements and Measurement Methods, Comb. Sci. & Tech., 9, Nos. 5/6 (1974), 261.
- [7] E. L. Merryman & A. Levy: Nitrogen Oxide Formation in Flames; The Role of NO_2 and Fuel Nitrogen, Fifteenth Symp. on Comb., (1975), 1073, The Comb. Inst.
- [8] N. P. Cernansky & R. F. Sawyer: NO and NO_2 Formation in a Turbulent Hydrocarbon/Air Diffusion Flame, ibid., 1039.

- [9] R. W. Schefer & R. F. Sawyer: Lean Premixed Recirculating Flow Combustion for Control of Oxides of Nitrogen, Sixteenth Symp. on Comb., (1977), 119, The Comb. Inst.
- [10] J. D. Allen: Probe Sampling of Oxides of Nitrogen from Flames, Comb. & Flame, 24, No. 1 (1975), 133.
- [11] 前川 嘉: 旋回火炎における NO_x の生成に関する実験的研究, 東大工学系研究科修士論文 (1977).
- [12] 堀 守雄, 安里勝雄, 園田章人: サンプリングプローブによる窒素酸化物濃度の測定, 第15回燃焼シンポジウム前刷集, (1977), 28.
- [13] F. J. Schuette: Plastic Bags for Collection of Gas Samples, Atmospheric Environment, 1, (1967), 515.
- [14] R. D. Matthews, R. F. Sawyer & R. W. Schefer: Interferences in Chemiluminescent Measurement of NO and NO_2 Emissions from Combustion System, Environmental Sci. & Tech., 11, No. 12 (1977), 1092.
- [15] 大竹一友, 森 康夫: サンプリングプローブ中におけるガスの組成変化, 第14回燃焼シンポジウム前刷集, (1976), 197.
- [16] C. England, J. Houseman & D. P. Teixeira: Sampling Nitric Oxide from Combustion Gases, Comb. & Flame, 20, No. 3 (1973), 439.
- [17] R. M. Siewert: Hydrogen Interference in Chemiluminescent Analysis, Comb. & Flame, 25, No. 2 (1975), 273.
- [18] H. Amin: Effect of Heterogeneous Removal of Oxygen Atoms on Measurement of Nitrogen Dioxide in Combustion Gas Sampling Probes, Comb. Sci. & Tech., 15, Nos. 1/2 (1977), 31.