純酸素・二酸化炭素下の微粉炭燃焼における フュエル NO_x 生成に及ぼす O₂/CO₂ 比の影響*

奥村 幸彦^{*1}, Jingwei ZHANG^{*2}, Eric G. EDDINGS^{*2}, Jost O.L. WENDT^{*2}

Effect of O₂/CO₂ Ratio on Fuel-NO_x Formation in Oxy-Coal Combustion

Yukihiko OKUMURA^{*1}, Jingwei ZHANG, Eric G. EDDINGS and Jost O.L. WENDT

^{*1} Maizuru National College of Technology, Department of Control Engineering
Shiroya 234, Maizuru-shi, Kyoto 625-8511, Japan

The purpose of this study is to clarify the fundamental features of NO_x formation in oxy-coal combustion. The pure effects of various factors related to oxygen concentration, flame temperature and flame shape on NO_x formation are investigated by experimental and theoretical analysis, resulting in the following conclusions: (1) In oxy-coal combustion (i.e., CO₂/O₂ atmosphere), the emission of fuel-NO_x increases with O₂ concentration. (2) The flame shape changes from a detached flame to an attached flame with the increase in flame temperature. (3) During oxy-coal combustion, the gasification reaction between CO₂ and carbon on the surface of char particles occurs more vigorously than during combustion in air. (4) The single particle model for estimating NO_x emission is applicable to the detached flame. This implies that in the case of the detached flame the pulverized coal burns with a structure of premixed flame.

Key Words : Oxy-Coal Combustion, Combustion Products, Solid Fuel, Pulverized Coal Combustion, NO_x, CO₂/O₂, Solid-Gas Phase Reaction, Furnace

1. 緒 言

近年、地球規模での環境問題、とりわけ二酸化炭素による地球温暖化が一段と顕在化している⁽¹⁾⁽²⁾。地球温暖化の一因とされる CO₂ の大気中への蓄積を低減するためにも、エネルギーの高効率利用や CO₂ 排出を極力抑えたエネルギー利用の研究が必須である⁽³⁾⁽⁴⁾。

化石燃料中で、特に石炭は埋蔵量が豊富でかつ地域偏在性がない⁽³⁾⁽⁴⁾ために格好のエネルギー源として注目されていたものの、CO₂ 排出量が約 1800~2410 g/kg-coal と非常に大きいために、現在では環境への負荷低減を再考した燃焼方法へ転換するよう求められている。この解決法の 1 つとして、純酸素のみあるいは排ガスである二酸化炭素と純酸素の混合気により石炭を燃焼させ、排出する CO₂ は廃棄物として地中に埋める研究が米国 (Future Gen プロジェクト)、日本、その他各国で盛んに行われている。この方法では、排出ガスの分離過程を経ることなく圧縮するだけで CO₂ を容易に直接液化回収できる⁽⁵⁾。この排ガス循環型の純酸素微粉炭燃焼 (以後、Oxy-coal combustion と呼ぶ) に関連する従来の研究には、(i) 二酸化炭素・純酸素燃焼場における火炎の安定性に関する研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾、(ii) CO₂ 循環型燃焼における NO_x 排出特性の研究⁽⁸⁾ (ラボスケール実験)、(iii) CO₂ 循環システムでの NO_x 生成シミュレーション⁽⁹⁾、(iv) 純酸素吹き微粉炭バーナーの燃焼特性と流れ構造に関する研究⁽¹⁰⁾、さらには、(v) 気体燃料 (CH₄, C₃H₈) に対しても純酸素燃焼の研究⁽¹¹⁾⁽¹³⁾などが行なわれてきた。しかしながら、二酸化炭素・純酸素燃焼場における微粉炭からのフュエル NO_x 生成に関しては実験的な研究例が少なく、従来の NO_x 実験例のほとんどが酸素富化であっても N₂ 含有下の燃焼研究であった。さらに、O₂/CO₂ 比が高い、すなわち高酸素濃度下におけるフュエル NO_x の生成メカニズムについて未解明な点が多い。

* 原稿受付 2011 年 4 月 1 日, Journal of Environment and Engineering, Vol. 5, No. 2 (2010), pp.417-430
(原稿受付 2010 年 5 月 27 日)

^{*1} 正員、舞鶴工業高等専門学校 (〒625-8511 京都府舞鶴市宇白屋 234)

^{*2} University of Utah, Department of Chemical Engineering & Institute for Clean and Secure Energy
(Salt Lake City, Utah 84112, USA)
E-mail: okumura@maizuru-ct.ac.jp

そこで本研究では、炉内にスワールプロセスがなく、諸因子の影響を抽出するのに適した（下向きに一次元燃焼する）最も単純な CO₂/O₂ 燃焼場を用いることにより、(1)フュエル NO_x 生成特性に及ぼす火炎温度の影響、および (2)フュエル NO_x 生成特性に及ぼす酸素濃度(O₂ : 21~40vol%)の影響について調査した。上記の (1), (2) に関しては、反応動力学を用いた数値解析とあわせてそれらの要因や NO_x 生成機構について詳細に検討を行っている。その結果、以下の3点を明らかにした。石炭中から HCN, NH₃ が放出され、(HCN 放出の場合は NCO, CN, NH ラジカルを経由して、NH₃ 放出の場合は NH₂ ラジカルを経由して)フュエル NO_x が燃焼域で急速に生成すること、Oxy-coal 燃焼場におけるフュエル NO_x の生成量は酸素濃度の増加に伴い増加すること、O₂/CO₂ 比の増加に伴い火炎形状が離着火火炎から付着火火炎に変化することである。さらに、空気に酸素を富化した雰囲気下 (N₂/O₂ 下) における NO_x 生成特性と CO₂/O₂ 燃焼下でのフュエル NO_x 生成特性を比較することにより、単粒子モデルによる NO_x 解析方法のそれら火炎への適用性についても言及している。

記号

D : 拡散係数 m^2/s

E : 活性化エネルギー J/mol

k_0 : 速度定数 (一次反応) $1/\text{s}$

M : 分子量 kg/mol

R : ガス定数 J/mol K

r : 半径 m

T : 温度 K

V : 時刻 t までの石炭の揮発分放出量 kg

v_r : 半径方向速度 m/s

Y : 質量分率

∂r : 半径方向の刻み幅 m

∂t : 刻み時間 s

ρ : 密度 kg/m^3

ξ_{kj} : 化学量論係数 (化学種)

ξ_{mj} : 質量量論比 (ガス化反応)

ω : 反応速度 $\text{mol/m}^3\text{s}$

ω_m : 表面反応速度 $\text{kg/m}^2\text{s}$

添え字

j : 素反応

k : 化学種

m : 質量

p : 粒子

*: 時刻 $t \rightarrow \infty$ における揮発分量 (原炭での工業分析値)

2. 実験装置および方法

本研究では、炉内にスワールプロセスがなく、諸因子の純粋な影響を抽出するのに適した微粉炭燃焼場を用いた。実験装置を図1に示す。加熱炉の外径は 0.91 m, 内径は 0.61 m, 電気炉加熱部 (24 × 840 W) の長さは 1.22 m,

Fig.1 Experimental apparatus (" means inch).

Fig.2 Photograph of burner (outer diameter of primary nozzle: 21.3 mm, thickness: 2.8 mm; outer diameter of secondary nozzle: 42.2 mm, thickness: 3.6 mm)

Table 1 Coal properties (Ultimate analysis)

Utah Coal		
	Ultimate Analysis (wt%)	Ultimate Analysis (wt%, daf)
C	66.28	77.75
H	4.29	5.03
N	1.23	1.44
S	0.38	0.45
O	13.07	15.33
Ash	11.72	0.00
Moist.	3.03	0.00

Table 2 Coal properties (Proximate analysis)

Proximate Analysis (wt%)	
Volatile Matter	38.81%
Fixed Carbon	46.44%
Ash	11.72%
Moisture	3.03%

炉全体の高さは 3.81 m である（排ガスの熱交換機部は 8 個の部品から構成されている）。バーナー形状は図 2 に示すとおりである。同軸二重円筒の中心ノズルからの一次流れ（微粉炭供給＋酸化剤）と外側ノズルからの二次流れ（酸化剤の追加供給）から構成されている。微粉炭粒子（200 mesh 通過、約 70%）は加熱炉の上部に設置された K-TRON AMERICA 製の K-TRON SODER-KMLDSKT 20 により 4.54 kg/hr (1.26 g/sec) で定常供給される。

実験に使用した石炭の元素分析値および工業分析値を表 1 および表 2 にそれぞれ示す。これらの値は Huffman Laboratories Inc., US により分析された結果である。微粉炭は酸化剤と混合された後、炉内で着火し、下向きに一次元燃焼する。ヒーター温度は 1273K に設定されている。本実験装置の上部には、CO₂ 流路、O₂ 流路、Air 流路、

酸化剤の予熱器(640K)が個別に設けられている。これらにより、酸素過剰率(Stoichiometric ratio), 断熱火炎温度, 初期酸素濃度(O₂: 21~40vol%) を変化させることができる。本研究では, CO₂/O₂ 雰囲気による燃焼実験(図表中では CO₂/O₂ flame と表記する)と通常空気による燃焼実験(空気に酸素富化する場合もある; 図表中では Air enriched flame と記述する)の両者を比較する。表3に実験条件を示す。実験条件の範囲は, 酸素濃度は R_{O2} = 20.8~40.1vol%, 断熱火炎温度は T_{max}=2240~2510K, 酸素過剰率は S.R.=1.0~1.15 のように変化させて行った。条件 I から IV への増加とともに初期酸素濃度が増加するように設定している。また, N₂/O₂ 燃焼および CO₂/O₂ 燃焼における各々の条件 (I, II, III, IV) において, 断熱火炎温度がほぼ等しくなるように設定した。NO_x の測定では, 化学発光式 NO_x 分析計 (Thermo Environmental Instruments Inc., 420 NO-NO₂-NO_x Analyzer) を用い, 炉出口(煙道直前)での NO_x 濃度を計測した。(火炎内の局所 NO_x 測定は行っていない。) 炉内温度の測定には保護管付きの K 型および B 型の熱電対を用いている。

Table 3 Experimental condition

Type of flame		Experimental case			
		I	II	III	IV
CO ₂ /O ₂ flame	Overall O ₂ (vol%)	31.2	35.2	37.9	40.1
	Adiabatic temp. (K)	2270	2390	2460	2510
Air-enriched flame	Overall O ₂ (vol%)	20.8	23.5	25.2	26.6
	Adiabatic temp. (K)	2240	2360	2430	2470

3. 実験結果および考察

まず, NO_x 生成特性に及ぼす酸素過剰率 (S.R.) の影響を調査する。空気による微粉炭燃焼下における S.R. 値と CO, CO₂, O₂ 濃度値のグラフを図3に示す。SR=1.1 のとき CO 濃度は 15ppm であり, SR=1.15 のときには 10ppm と減少することから, SR=1.15 ではほぼ完全燃焼することが確認できる。さらに, 燃焼反応前後の炭素の質量バランスおよび灰分析 LOI から燃焼状態を確認している (Loss-On-Ignition とはその値が低いほど完全燃焼であることを示す方法である)。この結果より SR=1.15 を選択し, 3.1 節, 3.2 節における燃焼実験において固定した。

Fig. 3 Effect of oxygen-fuel stoichiometric ratio on gas species and NO_x (Expt.)

3・1 火炎温度の影響

CO₂/O₂ 燃焼下における NO_x 生成量, および空気への酸素富化も含む N₂/O₂ 条件下における NO_x 生成量の比較を図4に示す。横軸は, 石炭供給量および酸化剤供給量から CHEMEQ および CHEMKIN ソフトウェアを用いて計算された断熱火炎温度を示す。詳細には, (1) 完全燃焼と (2) CO₂, H₂O, N₂, O₂, SO₂ の生成, (3) 熱損失なしの仮定をたて, [反応物質のエンタルピ + 石炭からの生成熱 = 生成物質のエンタルピ] の式より, 熱力学ソフトおよび CHEMKIN により C_p と高位発熱量のデータを用いて計算された値である。また, 4回以上の実験により再現性を確認しているが, CO₂/O₂ 火炎のデータのばらつきが N₂/O₂ 火炎 (Air enriched flame) と比較して大きい。これは, 高濃度の CO₂ 雰囲気下では (1) 粒子表面の CO₂ ガス化が激しく起こること (4・2・2 節に後述する), さらに

(2) 空気と比較して CO₂ の熱容量が大きいため着火遅れが生じること, (3) 燃焼域において輝炎の発光強度乱れが局所的に観測されること⁽¹⁴⁾ (燃焼安定性) などが要因として考えられる. また, CO₂/O₂ 雰囲気下における NO_x 生成量は, N₂/O₂ 燃焼におけるそれと比較して低い値であることがわかる. N₂/O₂ 条件下により得られる NO_x と CO₂/O₂ 燃焼により得られるフュエル NO_x との差は必ずしも空气中 N 分起源のサーマル NO_x 生成量を正しく与える根拠はないが, 少なくともサーマル NO_x がどのくらい生成しているかの下限は判断することができる. これより, N₂/O₂ 火炎ではサーマル NO_x を含んでいるため NO_x 生成量が多くなるといえる. さらに, 図 4 より Air enriched flame (N₂/O₂ 火炎) においては, 断熱火炎温度の増加に伴い NO_x 排出量が増加することが確認できる. CO₂/O₂ 火炎も一見そのように見えるが, 4.2 節において火炎温度の影響と酸素濃度の影響を分離して詳細に考察する.

ここで火炎形状について考察を加える. 図 4 中の矢印は, 火炎形状が離着火火炎から付着火火炎に変化するポイントを示している. $T_{\text{adiaba}}=2450\text{K}$ 付近において, CO₂/O₂ 火炎および N₂/O₂ 火炎が共に付着火火炎に変化する. 図 5 (a) に示すように離着火火炎はバーナー出口から離れて火炎が形成され, 図 5 (b) に示すように付着火火炎はバーナーに付着した火炎が形成される. これらの着火現象は電気炉に取り付けられた観測窓 (横 0.055 m×縦 0.95 m) により計測されている. 断熱火炎温度が約 2430K 以上においては, 火炎を全体的に見ると拡散火炎のような燃え方になり, 一方, 離着火火炎 (detached flame) については, ある着火地点から一気に燃え始めることにより着火地点までに微粉炭と酸化剤の混合が促進されることが考察できる (図 5(c)参照). このため, NO_x 濃度は N₂/O₂ 条件下において飽和傾向を示すと考えられる. 火炎の形状が NO_x 排出値に大きく寄与するため, 従来の研究報告の結果と比較するには, 炉内での火炎形状や燃焼場の条件を一致させて議論する必要がある.

Fig. 4 Temperature dependence of thermal and fuel NO_x formation at a fixed oxygen-fuel stoichiometric ratio of 1.15 (Expr.)

Fig. 5 Shape of flame (1/4000 s exposure, Pentax K200D, single lens reflection)

3・2 酸素濃度の影響

酸素濃度によって整理した NO_x 濃度値を図 6 に示す. 図 6 は図 4 の傾向と同様であり, 供給酸素濃度の増加とともに CO₂/O₂ 燃焼時の NO_x 生成量が増加する. これが Oxy-coal 燃焼の重要な特徴である. 4 章において, 火炎温度を一定に固定した条件下において, NO_x 生成に及ぼす酸素濃度の影響を解析する.

Fig. 6 Comparison of NO_x levels under O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments at a fixed oxygen-fuel stoichiometric ratio of 1.15 (Expr.)

4. フュエル NO_x に関する理論解析

本章では, 揮発分燃焼時の微粉炭粒子まわりの火炎構造の経時変化に, メタン火炎の反応動力学計算を組み合わせることにより, 粒子まわりにおけるフュエル NO_x の生成挙動に関する理論解析を行う. 火炎温度, 酸素濃度の影響因子がフュエル NO_x 生成にどのように寄与するのか, 実際, 粒子まわりでどのくらいフュエル NO_x が生成され得るのかという点を中心に検討を行う. したがって, 本解析では詳細な反応素過程のコーディングや, フュエル NO_x を超精密に予測するモデルの確立を目的としているわけではないので, 解析にあたっては本質をそこなわない範囲で, できるだけ簡単化されたモデルを採用する.

4・1 解析モデル

解析に使用した球座標における基礎方程式を以下に示す.

連続の式 (Continuity equation) :

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r) = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

化学種保存式 (Chemical species conservation equation):

$$\frac{\partial Y_k}{\partial t} + v_r \frac{\partial Y_k}{\partial r} = D_k \left\{ \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y_k}{\partial r} \right) \right\} + \frac{1}{\rho_{gas}} \sum_{j=1}^n \xi_{kj} M_k \omega_k \quad \dots\dots\dots (2)$$

固相の質量保存式 (Mass conservation equation, Gasification reaction) :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_{char} \right) = \sum_{j=1}^l \xi_{mj} \omega_m \cdot 4 \pi r_p^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

解析で用いた主な仮定は次のとおりである.

- (1) 石炭粒子は均質な球形でガスとのスリップもなく, 現象は非定常一次元球対称である.

- (2) 揮発分は、可燃成分の主成分である CH₄ と N-化合物 (HCN, NH₃, N₂) とする。
 (3) 固相の燃焼は粒子表面で起こり、O₂ および CO₂ により酸化される。
 (4) 粒子径は燃焼中一定である。
 (5) 半径方向速度分布は、揮発分放出速度および表面ガス化速度より決め、運動量保存式は解かない。
 (6) ガス温度および粒子温度は一定値で与え、エネルギー保存式は解かない。

(6) の仮定は下記の条件において許容できる。すなわち、離着火火炎では図 5(a), (c) のように粒子と酸化剤が互いに拡散して噴流断面内の混合が進み、混合済の石炭粒子空間場は一気に燃焼していることが観測できる。このように、微粉炭粒子の均一混合燃焼が進行する場合は、着火点以降のガス温度は空間一様かつ一定に仮定してもよいと考えられる範囲内にある。

石炭中 N 分の熱分解生成物は、主として HCN, NH₃ および N₂ である⁽¹⁵⁾⁽²²⁾。これらの分配率は炭種や熱分解条件 (昇温速度, 圧力, 温度, ガス種雰囲気) によって大きく変化する。本論文では、多炭種、多条件にわたって詳細に調査している Kambara ら⁽¹⁵⁾, Leppälähti ら⁽¹⁶⁾, Fu-Jun Tian ら⁽¹⁷⁾ の研究成果を基にして、主たる N 化合物は HCN とした。HCN と NH₃ および N₂ 分配割合は Kambara らの研究成果に従った⁽¹⁵⁾。すなわち、石炭中の N 分 (表 1 中の N 元素分析値) の 31% が HCN 放出し、N 分の 6% が NH₃ 放出すると仮定した。その他残りの N 分は N₂ として揮発分放出する。石炭粒子からの揮発分放出速度は、Kobayashi ら⁽²³⁾ による 2 ステップ反応モデルを 1 ステップ反応で近似している。揮発分、すなわち CH₄ ガスと N-化合物が (4) 式に従って石炭粒子から放出すると仮定する。(CH₄ と N-化合物の各成分の総放出質量は表 2 に示す揮発分収率値 38.8 wt% と一致するように設定している。)

$$\frac{dV}{dt} = (V_* - V) k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{..... (4)}$$

実際には、タールが放出されるが、燃焼条件下では二次分解により瞬時にガス化する⁽³⁾と仮定した。また、本解析に設定したガス温度 T' は、表 3 の断熱火炎温度 ($T_{\text{adiaba}}=2240\sim 2510\text{K}$) から 200K 程度低い値とした^{(24), (25)}。すなわち、 $T=2040\sim 2310\text{K}$ とした。境界条件としては、次のように与える。均一分散した微粉炭粒子一個あたりの占有空間体積に相当する球の半径において、対称条件により、外側境界条件では各化学種の濃度勾配を零とおく (空気および SR=1.15 の場合、占有空間体積の半径は粒子半径の約 40 倍に相当する)。内側境界すなわち粒子表面では、揮発分放出流束および表面反応速度を考慮して、半径方向速度を与えた。初期条件としては、時刻 $t=0$ において突然、設定ガス温度 T' になったと考える。揮発分に関する初期条件は、 $t=0$ において $V=0$ であり、 $t=0$ 以後においては粒子表面上の揮発分放出流束 (CH₄, HCN, NH₃, N₂ 成分) が (4) 式により計算される。N を含む化学種の関与する反応として 38 式を考慮に入れている (表 4 には NO_x 生成に関わる代表的な反応である 29 式と表面反応の 2 式のみを示している)。また、石炭粒子表面における固定炭素のガス化反応速度としては、Caram らのデータ⁽²⁶⁾を使用した。

Table 4 Representative 29 reactions with N-species and 2 gasification reactions

NO formation from HCN			
CN+H ₂ = HCN+H	 (R1)	NH+H = N+H ₂	 (R18)
HCN+O = CN+OH	 (R2)	NH+O = N+OH	 (R19)
HCN+OH = NCO+H ₂	 (R3)	NH ₂ +NH ₂ = NH ₃ +NH	 (R20)
HCN+O = NCO+H	 (R4)	NH+OH = NO+H ₂	 (R21)
CN+CO ₂ = NCO+CO	 (R5)	NH+O = NO+H	 (R22)
CN+O ₂ = NCO+O	 (R6)	NH+O ₂ = NO+OH	 (R23)
CN+OH = NCO+H	 (R7)	NH ₂ +NO = N ₂ +H ₂ O	 (R24)
NCO+H = NH+CO	 (R8)	NH+NO = N ₂ +OH	 (R25)
HCO+NH ₂ = HCN+H ₂ O	 (R9)	NH+NO = N ₂ O+H	 (R26)
NCO+NO = N ₂ O+CO	 (R10)		
NO formation from NH₃			
NH ₃ +OH = NH ₂ +H ₂ O	 (R11)	O+N ₂ = NO+N	 (R27)
NH ₃ +H = NH ₂ +H ₂	 (R12)	N+O ₂ = NO+O	 (R28)
NH ₃ +O = NH ₂ +OH	 (R13)	N+OH = NO+H	 (R29)
NH ₂ +OH = NH+H ₂ O	 (R14)		
NH ₂ +H = NH+H ₂	 (R15)	Surface reaction	
NH ₂ +O = NH+OH	 (R16)	(gasification reaction of solid carbon ⁽²⁴⁾)	
NH+OH = N+H ₂ O	 (R17)	C(s)+1/2O ₂ = CO	 (R30)
		C(s)+CO ₂ = 2CO	 (R31)

4・2 計算結果と考察

4・2・1 フュエル NO_xの生成機構

2000K の一様温度場に粒径 70 μm の微粉炭粒子をおいたときの、時系列の粒子まわりの主要化学種分布を図 7 に示す。図 7 の右には N 含有化学種の時系列変化を示す (図 8)。図 7 において、O₂ と CH₄ の交点を火炎帯中心と考え、 $t=1.0\text{ms}$ では、すでに火炎帯は粒子半径の約 8 倍の 300 μm にまで広がっている。本モデルでは粒子への予熱時間を考慮していないので、この状況に至るまでの時間は、実際の燃焼場より若干短くなる。このとき火炎帯のやや外側の酸素過濃領域において、図 8 に示すようにフュエル NO_x が生じる (CO₂/O₂ 燃焼雰囲気下において生成する NO_x はフュエル NO_x のみである)。HCN、NH₃ が燃料中から多量に放出され、HCN の場合は NCO, CN, NH ラジカルを経由して、NH₃ 放出の場合は NH₃ ラジカルを

Fig. 7 Time-dependent profiles of major stable chemical species in CO₂/O₂ flame around a coal particle of 70 μm in diameter at 2000 K

Fig. 8 Time-dependent profiles of nitrogen-containing chemical species in CO₂/O₂ flame around a coal particle of 70 μm in diameter at 2000 K

經由して、火炎帯中心やや外側での多量の NO の発生につながっている。Hill ら⁽²⁷⁾ 岸本ら⁽¹³⁾は図9のような簡易スキームを提示しているが、それに本計算結果はよく一致する。図7(a)～図7(c)のように、時間の経過とともに火炎帯は再び粒子表面に戻っていくが、火炎帯外部での NO 濃度は拡散のため上昇している(図8(c))。揮発分放出とともにフュエル NO_x が生成しており、揮発分放出の終了とともにフュエル NO_x の生成が終了する。実際の微粉炭の燃焼では、粒子亀裂からの揮発分噴出等による、粒子の複雑な飛行運動や回転運動が存在するため本モデルほど単純ではないが、石炭まわりの燃焼域において図9のように揮発分の HCN (NH₃) が NCO, CN, NH (NH₂) を經由してフュエル NO へと転換していることは確かである。

Fig. 9 Model of fuel-NO_x formation

4・2・2 固気反応の影響

ここで、空気燃焼時と CO₂/O₂ 燃焼時における火炎構造の比較について図 10(a), (b)にそれぞれ示す。CO₂/O₂ 火炎(図 10(b)) の場合は空気燃焼と比較して、粒子炭素分 C(s)と CO₂ との表面反応であるガス化反応(CO 生成)が激しく起こっていることがわかる。さらにガス化によって生成された CO は緩やかに燃焼する。これが CO₂/O₂ 燃焼時における火炎構造の大きな特徴である。(T=900~1300K においては、CO 生成が NO 生成に影響を及ぼすことが報告されている⁽²⁸⁾。)

Fig. 10 Comparison of CO₂/O₂ flame and air-flame structures (T = 2000 K, O₂=21 vol%)

4・2・3 火炎温度の影響

フュエル NO_x 生成特性に及ぼす火炎温度の影響について図 11 に示す。計算において O₂ 濃度は 21vol% に固定している。N₂/O₂ 燃焼下の場合、サーマル NO_x および フュエル NO_x が含まれており、CO₂/O₂ 燃焼下の場合にはフュエル NO_x のみの生成である。CO₂/O₂ 燃焼下の場合、フュエル NO_x 生成量は火炎温度の変化に対しほぼ一定になり、温度依存性がサーマル NO_x よりはるかに低いこと、および フュエル N から NO への変換は非常に速いこと(図 8)がわかる。図 12 に粒子まわりに形成される火炎帯の広がりや収縮の様子を示す。微粉炭粒子の外側に形成される火炎帯はガス温度が高いほど広い領域まで拡張し、噴出速度が速く、かつ燃え尽き速度が速いことがわかる。これは、断熱火炎温度の増加に伴い火炎長が短くなる実験結果⁽⁷⁾とよく一致する。炉内シミュレーション、すなわちマクロスケールでよく利用される(4)式を本シミュレーションに適用しているために、マイクロスケールでも火炎温度の増加とともに揮発分が速く放出されて燃焼が早く完結する現象が表現できている。

Fig. 11 Increasing behavior of average concentrations of NO_x with flame temperature (Calculation result)

Fig. 12 Time-dependent profiles of flame front from coal particle surface (Calculation result)

4・2・4 酸素濃度の影響

図 13, 図 14 にフュエル NO_x 排出量の酸素濃度依存性を示す. 図 13 より, 火炎温度が等しい条件下 ($T=2000\text{K}$) では, フュエル NO_x は酸素濃度の増加に伴い増加することがわかる. 図 14 より, 酸素濃度 40vol% 雰囲気においては, 微粉炭粒子外側に形成される火炎帯が 21vol% 下のそれと比較して 75%程度に縮小するにもかかわらず,

Fig. 13 Effect of oxygen concentration on average concentration of fuel NO_x at $T=2000\text{K}$ (Calculation result)

Radius (μm)

(a) O₂=21 vol%

Radius (μm)

(b) O₂=40 vol%

Fig. 14 Effect of oxygen concentration on reaction rate (Calculation result)

NO_x 排出量は増加する。これは、O₂ 濃度 (O, OH ラジカル) の増加により、HCN+OH =NCO+H₂ および HCN+O=NCO+H, NCO+H=NH+CO などによる NCO, NH の反応速度の増加⁽²⁹⁾⁻⁽³⁰⁾と NH+OH=NO+H₂ 等の NO 生成反応が活性化したためである (比較参照: 図 14(a), (b)の縦軸値)。図 11 と図 13 の比較により、Oxy-coal 燃焼においては、酸素濃度が NO_x 濃度の増加に寄与する影響因子であることがわかる。

4・2・5 NO_x生成に及ぼす火炎形状の影響

図 15 において実験結果と計算結果の NO_x 排出量を比較する。計算に際しては表 3 の計算条件を用いており、温度は表 3 の温度に対して 200K 低い値を、すなわち $T=(\text{断熱火炎温度}-200\text{K})$ とした。図 15 より、Air-enriched flame (N₂/O₂) 火炎の場合は、火炎温度の増加とともに NO_x が増加する傾向が確認できる。しかしながら、約 2400K 以上において計算結果 (線表示) および実験結果 (プロット点表示) における NO_x 濃度値の差が大きくなる。これは、図 5 (a), (b) に示すように、火炎形状が離着火炎 (detached flame) から付着火炎 (attached flame) に変化し、本モデルの計算の仮定である粒子まわりの予混合条件が実験状況に一致しなくなったためである。すなわち、離着火炎の場合は、着火地点までの距離において微粉炭粒子が酸化剤側へと拡散し、混合が促進されるが、付着火炎の場合はバーナー出口から着火するために粒子混合が不十分な領域が出現する、すなわち石炭粒子 1 個は完全燃焼できるだけの酸化剤を含む空間を占有するという計算仮定に合わなくなっている。図 4 に示す実験からも、NO_x 生成量 (実験値) が飽和することから、バーナー付近において NO_x の還元域⁽³¹⁾⁻⁽³²⁾が生じていることが推察される。したがって、本研究における単粒子モデルの火炎形状への適用は、離着火炎に限られる。図 5 (c) に示す実験結果からも、特に微小粒径の粒子が酸化剤側へと拡散し予混合の燃焼状態に近いことが確認できるとともに、計算と実験を比較した結果から離着火炎は実際に予混合的な燃焼形態であることがわかる。

CO₂/O₂ 火炎についてさらに考察する。図 15 より、CO₂/O₂ 火炎の場合、実験結果と計算結果は 2400K 以上の付着火炎においても一見一致しているようにみえる。これは図 11 に示したように、O₂/CO₂ 雰囲気下では NO_x 生成に及ぼす温度依存性が N₂/O₂ 火炎のそれと比較して低いために偶然に一致していることが推察される。CO₂/O₂ 火炎の場合においても (N₂/O₂ 火炎の場合と同様に) 単粒子モデルの適用対象は離着火炎であることが考察できる。

Fig. 15 Comparison between theoretical and experimental data

5. 結 言

Oxy-coal 燃焼場におけるフュエル NO_x の生成特性を系統的に整理した。反応動力学を用いた数値解析結果を実験結果とともに併せて考察を行うことにより、CO₂/O₂ 燃焼場における微粉炭からのフュエル NO_x 生成メカニズムを明らかにした。得られた結論を以下に示す。

- (1) 石炭から HCN, NH₃ が揮発分放出され、HCN 放出の場合は NCO, CN, NH ラジカルを経由して、NH₃ 放出の場合は NH₂ ラジカルを経由して、燃焼域においてフュエル NO_x が急速に生成する。

- (2) 酸素対二酸化炭素比 (O₂/CO₂ 比) の増加に伴い、フュエル NO_x は増加する傾向が認められる。これは、O₂ 濃度が高い Oxy-coal 燃焼場においては、 $\text{HCN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}_2$ や $\text{HCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{H}$ および $\text{NCO} + \text{H} = \text{NH} + \text{CO}$ などによる NCO, NH の生成反応速度が増加し、それらのラジカルにより $\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$ 等の NO 生成反応が活性化するためである。
- (3) Oxy-coal 燃焼場においては、微粉炭粒子表面の炭素分と CO₂ ガスとのガス化反応が空気燃焼のそれと比較して激しく起こることを示した。
- (4) 火炎温度の増加に伴い火炎形状は離着火火炎から付着火火炎へと変化する。計算と実験の NO_x 排出値を比較・検討した結果、本研究で提案する単粒子モデルによる NO_x 解析方法は離着火火炎にのみに適用できる。これは微粉炭が離着火火炎の場合には予混合状態に近い形態で燃焼する理由による。

以上、CO₂ 循環型純酸素燃焼場におけるフュエル NO_x 生成特性を理解する上で有用となる知見を提供した。

文 献

- (1) Boden, T.A., Marland G, and Andres R. J., Estimates of global, regional, and national annual CO₂ emissions from fossil-fuel burning, hydraulic cement production, and gas flaring: 1950-1992, *ORNL/CDIAC-90, NDP-030/R6* (1995). Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- (2) Houghton J.T., et al. Ed., *Climate Change 1995-The Science of Climate Change-Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* (1996), Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- (3) 野村正勝, 三浦孝一, 鈴木俊光, 薄井洋基他, 21 世紀を担うクリーンコールテクノロジー (2004), p. 139, 大阪大学出版会
- (4) *C3 Report of Japan's Ministry of International Trade and Industry* (in Japanese), (2004), pp.1-12, Japan's Ministry of International Trade and Industry.
- (5) Narayama S., Noguchi Y., Kiga T., Miyamae S., Maeda U., Kawai M., Tanaka T., Koyata K., Makino H., Pulverized Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixtures on a Power Plant for CO₂ Recovery, *Energy Conversion and Management*, Vol.33 (1992), pp.379-386.
- (6) Zhang J., Okerlund R., Eddings E. G., Wendt J. O.L., Ignition of Axial Pulverized Coal Jets in a Specially Designed 100kW Oxy-Fuel Combustor, *6th International Symposium on Coal Combustion (Wuhan, China)* (2007-12), pp.305-309.
- (7) Chi T., Zhang H., Yan Y., Zhou H., Zheng H., Investigations into the ignition behaviors of pulverized coals and coal blends in a drop tube furnace using flame monitoring techniques, *Fuel*, Vol.89, Issue 3 (2010), pp.743-751.
- (8) Okazaki K., Ando T., NO_x Reduction Mechanism in Coal Combustion with Recycled CO₂, *Energy*, Vol.22, No.2/3 (1997), pp.207-215.
- (9) Liu H., Katagiri S., Kaneko U., Okazaki K., System Investigation on Simultaneous NO_x Reduction and Desulfurization in O₂/CO₂ Pulverized Coal Combustion, *Thermal Science and Engineering*, Vol.8, No.1 (2000), pp.27-37.
- (10) 朴海洋, 小林敬幸, “純酸素吹き微粉炭バーナーの燃焼特性および流れ構造に関する基礎的研究”, 日本機械学会年次大会講演論文集, No.3 (2006-9), pp. 47-48.
- (11) 田上公俊, 城戸裕之, 浜武俊朗, 嶋田不美生, “メタン/純酸素混合気の二酸化炭素希釈による乱流燃焼特性”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.67, No.661 (2001), pp. 2361-2366.
- (12) 西村真, 須鎗護, 鈴木富雄, 高城敏美, “酸素富化空気による省エネルギーと低 NO_x 燃焼に関する研究 (I) ー省エネルギー効果と低 NO_x 燃焼の可能性の検討ー”, 日本エネルギー学会誌, Vol.79, No.4 (2000), pp. 321-328.
- (13) 岸本 衛, 趙 黛青, 山下 博史, “酸素富化空気を用いた対向流火炎の火炎構造および NO_x 生成”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.68, No.669 (2002), pp. 1578-1585.
- (14) Zhang J., Kelly K. E., Eddings E. G., Wendt J. O.L., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.33, Issue 2, (2011), pp.3375-3382.
- (15) Kambara S., Takarada T., Toyoshima M., Kato K., Relation between functional forms of coal nitrogen and NO_x emissions from pulverized coal combustion, *Fuel*, Vol. 74, Issue 9 (1995), pp. 1247-1253.
- (16) Leppälahti J., Koljonen T., Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review, *Fuel Processing Technology*, Vol.43, Issue 1 (1995), pp. 1-45.
- (17) Tian, F., Yu J., McKenzie L. J., Hayashi J., and Li C., Conversion of Fuel-N into HCN and NH₃ During the Pyrolysis and Gasification in Steam: A Comparative Study of Coal and Biomass, *Energy & Fuels*, Vol.21, Issue 2 (2007), pp.517-521.
- (18) Tian F., Li B., Chen Y., Li C., Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part V. Pyrolysis of a

- sewage sludge, *Fuel*, Vol.81, Issue 17 (2002), pp.2203-2208.
- (19) Normann F., Andersson K., Leckner B., Johnsson F., High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion, *Fuel*, Vol.87, Issues 17-18 (2008), pp.3579-3585.
- (20) Park D., Day S.J., Nelson P. F., Formation of N-containing gas-phase species from char gasification in steam, *Fuel*, Vol.87, Issue 6 (2008), pp.807-814.
- (21) Haussmann G. J., Kruger C. H., Evolution and reaction of coal fuel nitrogen during rapid oxidative pyrolysis and combustion, *23rd Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Vol.23, Issue 1 (1991), pp.1265-1271.
- (22) Tian F., Wu H., Yu J., McKenzie L. J., Konstantinidis S., Hayashi J., Chiba T., Li C., Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VIII. Effects of pressure on the formation of NH₃ and HCN during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal in steam, *Fuel*, Vol.84, Issue 16 (2005), pp.2102-2108.
- (23) Kobayashi H., Howard J.B. and Sarofim A.F., Coal Devolatilization at High Temperatures, *16th Symposium (International) on Combustion*, Issue1, (1977), p. 411-423.
- (24) Hjartstam S., Andersson K., Johnsson F., Leckner B., Combustion characteristics of lignite-fired oxy-fuel flames, *Fuel*, Vol.88, Issue 11 (2009), pp.2216-2224.
- (25) Okazaki, K., Sugiyama K., Yuri I., Formation mechanism of thermal NO_x in Pulverized coal combustion, *JSME International Journal*, Series II, Vol.34, No.4 (1991), pp.533-539.
- (26) Caram, H. S., and Amundson N. R., Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.16 (1977), pp. 171-181.
- (27) Hill S. C., Douglas Smoot L., Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.26, No.4 (2000) pp.417-458.
- (28) Wargadalam V. J., Löffler G., Winter F., and Hofbauer H., Homogeneous Formation of NO and N₂O from the Oxidation of HCN and NH₃ at 600–1000°C, *Combustion and Flame*, Vol.120 (2000), pp.465–478.
- (29) Glarborg, P., Miller, J.A. and Kee, R.J., Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors, *Combustion and Flame*, Vol.65 (1986), pp.177-202.
- (30) 新井紀男, 三浦隆利, 宮前茂広他, 燃焼生成物の発生と抑制技術 (1997), P.63, テクノシステム
- (31) Haynes, B.S., Reactions of ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon-air flames, *Combustion and Flame*, Vol.28 (1977), p.81-91.
- (32) Kolb, T., Jansohn, W. and Leuckel, W., Reduction of NO_x emission in turbulent combustion by fuel-staging. Effects of mixing and stoichiometry in the reduction zone, *22nd Symposium (International) on Combustion*, Vol.22, Issue 1(1989), pp.1193-1203.
-