微粉炭燃焼におけるサーマル NO_xの生成機構に関する基礎的研究*岡崎 健^{*1}, 杉山 一夫^{*2}, 百合 功^{*2}Study on the Formation Mechanism of Thermal NO_x
in Pulverized Coal Combustion

Ken OKAZAKI, Kazuo SUGIYAMA and Isao YURI

Effects of various basic factors of combustion conditions and coal properties on thermal NO_x formation behaviors in pulverized coal combustion have been experimentally clarified, and a theoretical analysis for the flame structural change around a coal particle has been performed including full chemical kinetics of prompt NO_x formation. Thermal NO_x concentrations much higher than that predicted by the extended Zeldovich mechanism have been experimentally observed even in the usual pulverized coal combustion conditions. The contribution of thermal NO_x to the total NO_x rapidly increases with the increases of flame temperature and oxygen-fuel stoichiometric ratio especially for high volatile coals. Both the large amount of thermal NO_x formation and effects of various factors on it have been well explained by considering the prompt NO_x formation in the flame zone around each particle through HCN and NH formed by the reactions between N₂ in air and hydrocarbons in the evolved volatile matter.

Key Words: Combustion Products, Chemical Reaction, Pulverized Coal Combustion, NO_x Formation, Thermal NO_x, Furnace, Solid Fuel.

1. 結 言

微粉炭燃焼において生成される環境汚染物質の中でも、特に NO_x(窒素酸化物)の生成挙動は複雑で、その生成濃度は、炭種性状はもちろん燃焼炉内での燃焼条件、特に微粉炭と空気の混合過程に起因する局所条件の影響を強く受ける⁽¹⁾⁽²⁾。このことが、多段燃焼や低 NO_xバーナによる適切な燃焼制御を行うことにより、炉内での NO_x生成を大幅に抑制することを可能としている。一般に石炭中には1%程度の窒素分(N分)が含まれており、これがすべて NO_xに転化したとすると約2000 ppmにも達するにもかかわらず、最近の高度な低 NO_x燃焼技術の進歩により、炉出口での NO_x濃度を排煙脱硝なしでも150 ppm程度にまで低減できるようになった⁽³⁾のもそのためである。

従来、微粉炭燃焼において生成される NO_xの大部分は、原炭中のN分に起因するフュエル NO_xであると考えられており⁽¹⁾⁽⁴⁾、低 NO_x燃焼技術の開発⁽³⁾も、このフュエル NO_xの生成抑制に重点が置かれていた。また、NO_xの生成挙動やその抑制法に関する基礎研究

も^{(5)~(10)}、全 NO_xの生成挙動をフュエル NO_xによるものとみなして検討したものがほとんどであった。しかしながら、上記のように全 NO_x生成量が極度に低減されてくると、これまであまり重要視されていなかった、空気中の N₂を起源とするサーマル NO_xの寄与が無視できなくなってきた。したがって、さらなる極低 NO_x燃焼技術の開発を進めるうえでの基本的な指針を得るためには、フュエル NO_xとサーマル NO_xを分離したうえで、サーマル NO_xの生成挙動に及ぼす種々の主要因子の影響を明らかにしておくことが必要である。これまでに、Pershing らによりサーマル NO_xの分離測定が行われた例⁽⁴⁾はあるが、サーマル NO_xそのものの生成挙動と、これに及ぼす諸因子の影響について詳細に検討された例はない。

本研究は、炉内に混合過程がなく諸因子の純粋な影響を抽出するのに適した、層流一次元の最も単純な燃焼場⁽⁹⁾を用いて、微粉炭燃焼におけるフュエル NO_xとサーマル NO_xを実験的に分離し、それぞれの生成挙動に及ぼす燃焼条件や炭種性状などの諸因子の影響を系統的に明らかにするとともに、粒子まわりの火炎帯での反応動力学に関する理論解析と合せて、それらの要因について検討を行ったものである。その結果、サーマル NO_xの生成量は、燃焼条件によっては拡大

* 原稿受付 平成元年11月27日。

^{*1} 正員、豊橋技術科学大学工学部 (〒440 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1)。^{*2} 豊橋技術科学大学大学院。

Zeldovich 機構により予測される値よりもはるかに大きく、これが、粒子まわりの火炎帯で生成されるプロンプト NO_xに起因していることが明らかにされた。なお、プロンプト NO_xはもともと、炭化水素の燃料過濃予混合火炎帯で急速に生成されることからその名がある⁽¹¹⁾が、微粉炭粒子から揮発分として気中に放出された炭化水素と空気中の N₂との反応によって生成される HCN, NH₃を経由する NO_xを、慣例にならってプロンプト NO_xと称することにする。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は図1に示すとおりであり、内径8 cm、長さ1.5 mの層流式一次元微粉炭燃焼炉である。微粉炭は空気と十分均一に混合された後、冷却グリッドを通過して炉内に流入し、下向きに一次元燃焼する。本実験装置は、前報⁽⁹⁾で用いたものとほぼ同様であるがやや小形化され、また、フュエル NO_xとサーマル NO_xを分離するために、新たに、Ar (アルゴン) 流路と O₂ (酸素) 流路が設けられている。さらに、火炎温度が任意に設定できるように、シリコニット発熱体による空気予熱器が設置されている。これらにより、酸素過剰率 λ 、最高火炎温度 $T_{\max}$ 、初期酸素モル濃度 R_{O_2} を独立に変化させることができる。 λ は、 $R_{O_2}=21\%$ の空気の場合は、いわゆる空気比に対応する。

フュエル NO_xとサーマル NO_xの分離は、通常の空気 (N₂+O₂) による燃焼実験と、空気中の N₂を Ar に置き換えた燃焼実験の両者の比較により行った。すなわち、空気による燃焼実験で得られる全 NO_xと、Ar+O₂による実験で得られるフュエル NO_xとの差としてサーマル NO_xを求めた。このようにして得られたサーマル NO_xは、空気による燃焼時に生成しているサ

ーマル NO_xを正しく与える根拠⁽¹⁾は必ずしもないが、本手法により、少なくともサーマル NO_xがどのくらい生成されるかの下限は示すことができるものと考えられる。なお、NO_xの測定には、化学発光式 NO_x分析計を用いた。

実験に使用した3炭種の工業分析値および元素分析値を表1に示す。揮発分含有率 VM はほぼ等しく N 分含有率 N が大きく異なる A 炭と B 炭、 N はほぼ等しく VM が大きく異なる B 炭と C 炭を供試炭として採用することにより、炭種数は少ないが、原炭性状の影響の抽出が可能となる。微粉炭の粒径分布については、いずれの炭種についても 200 メッシュ通過約 85 %程度である。また、実験条件は、 $T_{\max}=1\,000\sim1\,600$ °C、 $\lambda=0.8\sim1.4$ 、 $R_{O_2}=21\sim27$ mol% である。

燃焼条件 (λ , R_{O_2} , $T_{\max}$) や原炭性状 (VM , N) が大きく異なる条件下での NO_x の生成特性を統一的に正しく評価するために、実験結果の整理においては、NO_x 濃度そのものではなく、与えられた燃焼条件における原炭中 N 分の 100 % 転換 NO_x 濃度に対する NO_x 濃度を CR 値と定義し、これに及ぼす諸因子の影響を検討した。フュエル NO_x、サーマル NO_x、全 NO_x に対する CR 値を、それぞれ CR_f , CR_m , CR_t とする。このうち CR_f は、原炭中 N 分からフュエル NO_x への変換率に対応する。ただし、原炭中 N 分含有率の異なる場合のサーマル NO_x の比較の場合には、 $\lambda=1.0$ 、 $R_{O_2}=21\%$ に基準換算したサーマル NO_x 濃度を用いた。火炎温度の測定には保護管付きの R 形熱電対を用い、ふく射補正は行っていない。なお、サクシオン温度計による検討の結果、真の火炎温度は、熱電対指示温度より約 120°C 程度高いことを確認している。

3. 実験結果および考察

炉内中心軸上での火炎温度、および NO_x の CR 値の分布の代表例を、B 炭、 $\lambda=1.2$ 、 $R_{O_2}=27\%$ の場合について図2に示す。N₂+O₂による燃焼実験で得られた全 NO_xも、Ar+O₂による燃焼実験で得られたフュエル NO_xも、最高火炎温度付近に最大値を持ち、その後徐々に減少するがほぼ一定値を保ちつつ炉出口に至っている。燃料過濃すなわち $\lambda < 1$ の場合には、後流

図1 一次元微粉炭燃焼実験炉

表1 実験に用いた石炭の性状

Coal	Proximate Analysis(% dry)			Ultimate Analysis(% dry)			
	VM	FC	Ash	C	H	O	N
A	44.4	39.8	15.8	65.4	5.47	12.5	0.79
B	40.8	49.2	10.0	71.4	5.3	10.9	1.50
C	26.1	58.7	15.2	70.5	3.64	8.3	1.64

VM: Volatile Matter, FC: Fixed Carbon

での NO_x 濃度の低下がやや大きくなるが、以後の実験結果の整理では、すべて炉出口における NO_x 濃度を用いることにする。また、図 2 からわかるとおり、Ar のほうが N₂ よりかなり比熱が小さいため、Ar + O₂ による燃焼の場合のほうが火炎温度が高くなっている。したがって、図 2 の炉出口での全 NO_x と燃料 NO_x との差をそのままサーマル NO_x とみなすことはできず、ある等しい最高火炎温度条件に対するサーマル NO_x を抽出するためには、以下のような整理が必要となる。

3・1 最高火炎温度の影響 炉出口における NO_x と燃料 NO_x の CR 値に及ぼす $T_{\max}$ の影響を図 3, 4 に示す。この両者の差が、その $T_{\max}$ に対するサーマル NO_x に相当する。図 3 は、A 炭において λ を変化させた場合の結果、図 4 は、 $\lambda=1.2$ で炭種を変化させた場合の結果であり、燃料 NO_x とサーマル NO_x が明りょうに分離されている。本実験条件の範囲では、いずれの場合においても、燃料 NO_x 濃度は $T_{\max}$ にほとんど依存していない。ガスの予混合燃焼において、 $\lambda > 1$ では燃料 NO_x の温度依存性はきわめて小さいが、 $\lambda < 1$ の燃料過濃条件下では、温度の低下とともに HCN, NH₃ 濃度が増加し燃料 NO_x 濃度が減少するという報告⁽¹²⁾もあるが、図 3 では、 $\lambda=0.8$ でもその影響は現れていない。これは、微粉炭燃焼では、本実験のように予混合燃焼をしても、各粒子まわりについて見れば拡散燃焼的でもあり、単純にガス燃焼における結果と比較できないこと、および、チャーの燃焼速度が遅いため、原炭中 N 分が主として気相中に放出される揮発分燃焼域では、実効的な λ の値が大きくなることによるものと考えられる。

これに対し、サーマル NO_x の生成は、 $T_{\max} < 1200$ °C ではほとんどないが、 $T_{\max}$ の上昇に伴い急激に増

図 2 火炎温度、および、全 NO_x と燃料 NO_x の炉中心軸上分布

大する。この傾向は、 λ が大きいほど、また、VM が大きい炭種ほど顕著に現れている。A 炭の $\lambda=1.2$ の場合、 $T_{\max}$ が 1300°C から 1500°C に上昇するに従い、サーマル NO_x の全 NO_x に対する寄与率は、11 % から 35 % にまで増加しており、一般に微粉炭燃焼ボイラに対応する条件下でも、サーマル NO_x を軽視することはできないことがわかる。

(酸素過剰率による差異、A 炭の場合)

図 3 NO_x 生成に及ぼす最高火炎温度の影響

(炭種による差異、 $\lambda=1.2$ の場合)

図 4 NO_x 生成に及ぼす最高火炎温度の影響

$T_{\max}$ の上昇とともにサーマル NO_x が増加することから、まず考えられるのは拡大 Zeldovich 機構⁽¹³⁾である。これによって生成されるサーマル NO_x を、ここでは Zeldovich NO_x と称することにする。一般に Zeldovich NO_x は火炎帯後流で生成されること、また、揮発分燃焼はきわめて短時間で完了することから、揮発分燃焼後の O₂ 濃度を初期値として、Zeldovich NO_x 濃度の計算を行った。A 炭、 $\lambda=1.2$ の場合の結果を温度 T をパラメータとして図 5 に示す。図 5 中の破線は、実験に対応する炉内滞留時間を表している。この結果によると、Zeldovich NO_x 濃度は、 $T=1800\text{ K}$ で 1 ppm、 $T=2000\text{ K}$ でも 40 ppm 程度であり、図 6 の A 炭の場合に示されているサーマル NO_x 濃度よりはるかに小さい。この差は、実際の火炎温度は $T_{\max}$ より約 120°C 程度高いこと、および、揮発分燃焼時における粒子温度が、平均火炎温度より数百°C 程度も高くなり得ること⁽¹⁴⁾を考慮しても全く説明できない。

本研究では、この差をある程度説明し得る Zeldovich NO_x 以外のサーマル NO_x 生成機構として、粒子まわりの火炎帯内の燃料過濃領域で、揮発分として放出された炭化水素と空気中の N₂ との反応によってできる HCN や NH₃ を経由するプロンプト NO_x を考え、4 章において詳細な理論的検討を行っている。その結果、微粉炭燃焼におけるサーマル NO_x のかなりの割合が、プロンプト NO_x に起因していること、また、一般には温度依存性が小さいと言われているプロンプト NO_x⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ も、温度上昇に伴う粒子まわりの火炎帯の拡大を介して温度の影響を強く受けることが示される。

3.2 初期酸素濃度の影響 図 3, 4 からわかるとおり、 R_{O_2} が異なるにもかかわらず燃料 NO_x もサーマル NO_x もそれぞれ一つの線上に重なっており、これらに及ぼす R_{O_2} の影響はきわめて小さい。 $T_{\max}$ が等しくても、 R_{O_2} が大きいほど粒子近傍温度が高くなり、サーマル NO_x の生成が多くなることが予想され

 図 5 拡大 Zeldovich 機構によるサーマル NO_x 生成量

るにもかかわらずこのような結果となるのは、 R_{O_2} の増加により揮発分燃焼域での粒子まわりの火炎帯が縮小し、プロンプト NO_x の生成が抑えられることによるものと解釈することができる。

3.3 酸素過剰率の影響 各炭種について得られた図 3 と同様なデータから、 $T_{\max}$ を固定したときの、燃料 NO_x とサーマル NO_x に対する λ の純粋な影響を抽出した。その結果を、A, B, C 炭について図 6 に示す。サーマル NO_x は λ の増加とともに増大し、この効果は、 $T_{\max}$, VM が大きいほど顕著である。 λ が大きくなるとサーマル NO_x の生成量が多くなるのは、Zeldovich NO_x の増加の影響もややあるが、 λ が大きいほど、揮発分燃焼時に粒子まわりの火炎帯外部に十分な O₂ が存在し、火炎帯内部で生成された HCN や NH₃ の NO_x への変換が容易になるためであると考えられ、炭化水素予混合火炎でのプロンプト NO_x が、主として $\lambda < 1$ の燃料過濃条件のもとで生成される場合⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾とは、状況を異にしている。これに対し燃料 NO_x の CR_f は、 $\lambda < 1.2$ では λ の増加とともに増大するが、 $\lambda > 1.2$ では明らかな飽和傾向を示している。この傾向は、炭化水素燃焼の予混合火炎の場合⁽¹⁸⁾や、平均空気比を用いて整理した層流拡散火炎の場合⁽¹⁹⁾の結果と非常に良く一致している。

図 6 では、基準換算した NO_x 濃度が合せて示されているが、 λ および $T_{\max}$ が低い一部のものを除いて、

 図 6 NO_x 生成に及ぼす酸素過剰率の影響

いずれの条件下でも、図5と同様な拡大Zeldovich機構のみから予測されるNO_x値よりもはるかに高い濃度のサーマルNO_xが観測されている。

3・4 原炭中N分含有率の影響 A炭($N=0.79\%$)とB炭($N=1.50\%$)の場合の結果の比較から、 N 以外ほぼ等しい条件下でのN分含有率の影響について整理したものが図7である。サーマルNO_xについては、基準値換算濃度で示してある。フェUEL NO_xについては、N分が多い炭種ほど変換率 CR_f が減少する傾向が、特に $\lambda > 1$ で明りょうに現れている。この結果は、FenimoreのフェUEL NO_x生成機構⁽²⁰⁾によってほぼ説明でき⁽⁹⁾、また、全NO_xに及ぼすN分の影響を検討した結果⁽²¹⁾とも良く対応している。一方、サーマルNO_xに及ぼすN分の影響は、やや正にきいてはいるが全体としては小さいものであり、例えば、 $\lambda=1.2$ 、 $T_{max}=1500^\circ\text{C}$ の場合、 N がほぼ2倍になってもサーマルNO_xの増加割合は20%以内である。

3・5 原炭中揮発分含有率の影響 B炭($VM=40.8\%$)とC炭($VM=26.1\%$)による結果の比較から、 VM のみの影響を抽出したものが図8であり、3・4節と同様、サーマルNO_xは基準値換算濃度で示してある。図8から、フェUEL NO_xもサーマルNO_xも VM の増加とともに増大することがわかる。 $\lambda > 1$ において、 VM の増加によりフェUEL NO_xが増大するのは、 VM が大きいほど原炭中N分の揮発分中への分配割合が大きく、また、チャー中残留N分のNO_xへの変換率は小さいことから、揮発分中N分起源のいわゆるVolatile NO_xが増加するためであると考えられる。ただし、 λ が小さくなると、 VM が大きいほうが揮発分燃焼によるO₂消費が速いため、揮発分中N分のHCNやNH₃への変換が増加しNO_xへの変換が減少する⁽⁸⁾。このため、 CR_f に及ぼす VM の影響は小さくなり、 $\lambda < 0.7$ 程度になると VM の効果は逆転すること⁽⁹⁾が予想される。

一方、サーマルNO_xの生成量は VM とともに増加し、この傾向は T_{max} が高いほど顕著であることがわかる。例えば、 $\lambda=1.2$ 、 $T_{max}=1500^\circ\text{C}$ の場合、 VM の56%増加に対してサーマルNO_x濃度は40%程度も増加している。この結果は、揮発分燃焼域では粒子まわりに粒子から離れた火炎帯が形成され、燃料過濃のこの火炎帯内側では、揮発分として放出された炭化水素が空気中のN₂と反応してHCNやNH₃が生成され、これらの中間体が酸素あるいは酸素原子を含むラジカル(主としてOH)と反応してNO_x、すなわちプロンプトNO_xを生成すると考えることにより説明できる。すなわち、 VM が大きい、あるいは T_{max} が高いほ

ど、粒子まわりの火炎帯の最大広がりが大きくなるため上記の中間体の生成が促進され、プロンプトNO_xの生成量が多くなると考えることができる。

4. サーマルNO_x生成に関する理論解析

微粉炭燃焼におけるサーマルNO_xに関する実験的検討の結果、条件によっては、Zeldovich機構から予測される値よりもはるかに多量のサーマルNO_xが生成されること、また、粒子まわりの火炎帯におけるプロンプトNO_xの生成を考えると実験結果の傾向を良く説明できることを明らかにした。ここでは、揮発分燃焼時の粒子まわりの火炎構造の経時変化⁽¹⁴⁾に、メタン層流拡散火炎の反応動力学計算⁽²²⁾を組合せることにより、粒子まわりにおけるサーマルNO_xの生成挙動に関する理論解析を行い、実際、粒子まわりでどのくらいプロンプトNO_xが生成され得るのか、拡大Zeldovich機構だけで生成するサーマルNO_xはどのくらいか、また、これらが平均サーマルNO_x濃度にどのくらい寄与するのか、という点を中心に検討を行った。したがって、本解析では、反応素過程の詳細な議論や、サーマルNO_x濃度を正確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ことにする。

図7 NO_x生成に及ぼす原炭中窒素分の影響

図8 NO_x生成に及ぼす原炭中揮発分の影響

4・1 解析モデル 解析で用いられた主な仮定は次のとおりである。

- (1) 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) すべての物性値は一定とする。
- (3) 揮発分は単一成分の CH₄のみとする。
- (4) 固相の燃焼は粒子表面のみで起こり、O₂および CO₂により酸化される。
- (5) 粒子径は燃焼中一定である。
- (6) 半径方向速度分布は、揮発分および燃焼生成物の噴出速度より決め、運動量保存式は解かない。
- (7) 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。

以上の仮定のもとで、基礎方程式としては、球座標における気相中での連続の式と化学種保存式、および、固相の質量保存式となる。

境界条件としては、次のように与えた。外側境界では、均一分散微粉炭粒子一個当たりの占有空間体積に相当する球の半径 ($\lambda=1.2$ では粒子半径の約 40 倍) において、対称条件から、各化学種の濃度こう配を零とおいた。内側境界すなわち粒子表面では、揮発分の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、微粉炭粒子と周囲空氣が、時刻 $t=0$ において突然、設定温度 T (一定) になったと考え、また、化学種の濃度としては、O₂、N₂、CO₂については空氣中の濃度、他の化学種については零で与えた。

4・2 反応モデル 熱分解による微粉炭粒子からの揮発分放出速度としては、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用い、また、粒子表面での固定炭素の酸化反応速度としては、Caram ら⁽²⁴⁾データを使用した。

気相反応モデルとしては、NO_xはすべて NO とし、また、フュエル NO_xの生成過程は考慮せずサーマル NO_xのみについて考えた。N を含む化学種の関与する反応としては、次の 12 個⁽²²⁾を考慮に入れた。

揮発分として放出された CH₄のフラグメントが空氣中の N₂と反応し〔反応(1)〕、この反応によって生じた HCN、NH が CN、N となり〔反応(2)、(5)〕、これらが、O₂あるいは OH により酸化され NO が生成する。反応(10)～(12)が拡大 Zeldovich 機構による反応に相当する。計算は、文献(22)を参照して、20 個の化学種、および 44 の素反応を考慮して行ったが、11 の素反応の速度定数については新しいデータ⁽²⁵⁾に変更している。生成項の線形化⁽¹⁶⁾などを行ったうえで、時間微分については前進差分、空間微分については中心差分を用いて基礎式を差分化し、数値計算を行った。また、プロンプト NO_xと Zeldovich NO_xの比較のため、反応(1)を停止し、Zeldovich NO_xの生成量をあわせて計算した。

4・3 計算結果と考察 計算結果の一例として、1700 K の一様温度場に粒径 70 μm の A 炭の微粉炭粒子を置いたときの、粒子まわりにおける主要化学種分布の経時変化を図 9 に、N 含有化学種分布の経時変化を図 10 に示す。図 9 中の HC は、CH₄、CH₃、CH₂の濃度の和である。図 9 での O₂と HC の交点を火炎帯中心と考えると、 $t=1$ ms では、すでに火炎帯は粒子半径の約 9 倍の 310 μm にまで広がっている。本モデルでは予熱時間を考えていないので、この状況に至るまでの時間は、実際の燃焼場よりはるかに短くなっている。このとき、N₂は粒子表面にまで存在しており、火炎帯内側の燃料過濃領域で、図 10 に示すように、プロンプト NO_x生成のもとになる HCN、NH が多量に生成されている。これらが CN、N を経由して、火炎帯中心のやや外側で多量の NO の発生につながっている。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。

粒子まわりの Zeldovich 機構による NO_xとサーマル NO_xの濃度分布を、 $t=5$ ms の場合において比較したものが図 11 である。サーマル NO_x濃度の最大値は約 30 ppm であり、Zeldovich NO_xの約 0.4 ppm よりはるかに大きく、微粉炭燃焼場でのサーマル NO_xの大部分は、プロンプト NO_xによるものであることが明らかにされた。このようにして生成されたサーマル NO_xがガス中平均濃度としてどのくらいになるのかを、経過時間に対して示したのが図 12 である。粒子の温度上昇⁽¹⁴⁾を考慮すれば、実測された多量のサーマル NO_x(3・1 節)のかかなりの割合が、粒子まわりの火炎帯内でのプロンプト NO_xの生成により説明がつくこと

図 9 微粉炭粒子まわりの火炎帯内における主要安定化学種濃度分布の経時変化

図 10 微粉炭粒子まわりの火炎帯内における窒素含有化学種濃度分布の経時変化

がわかる。実際の微粉炭燃焼では、粒子き裂からの揮発分の噴出による粒子の複雑な飛行運動や回転運動⁽²⁶⁾が存在し、本モデルほど単純ではないが、サーマル NO_x に対するプロンプト NO_x の寄与がきわめて大きなものであることは確かである。

図 13 は、NO_x の平均濃度の経時変化に及ぼす初期酸素濃度 R_{O_2} の影響を示しており、3・2 節で述べたとおり、 R_{O_2} のサーマル NO_x 生成に及ぼす影響はきわめて小さい。図 9, 10 と同様な計算の結果、 $R_{O_2} = 27\%$ の場合、 $t = 1 \text{ ms}$ での火炎帯中心の半径は約 $260 \mu\text{m}$ であり、 $R_{O_2} = 21\%$ の場合より粒子まわりの火炎帯がかなり縮小する。このため HCN や NH の生成領域も縮小してプロンプト NO_x の生成が減少し、サーマル NO_x に及ぼす R_{O_2} そのものの正の寄与が全体として相殺されたものと解釈することができる。

5. 結 論

微粉炭燃焼におけるフュエル NO_x とサーマル NO_x の生成挙動を分離し、それぞれに及ぼす燃焼条件や炭種性状などの諸因子の影響を系統的に明らかにすると

図 11 粒子まわりにおけるサーマル NO_x と Zeldovich NO_x の濃度分布の比較

ともに、そのメカニズムについて理論解析を合せて検討を行った。その結果得られた主な結論は次のとおりである。

(1) 微粉炭燃焼におけるサーマル NO_x の生成量は、火炎温度に対する Zeldovich 機構から予測される値よりもはるかに大きく、この差は、揮発分燃焼域で

図 12 サーマル NO_x と Zeldovich NO_x の平均濃度の経時変化に対する温度の影響

図 13 サーマル NO_x の平均濃度の経時変化に対する初期酸素濃度の影響

の粒子温度の上昇に加え、粒子まわりの火炎帯内で生成するプロンプト NO_x の寄与によるところが大きい。

(2) フュエル NO_x 生成量の火炎温度依存性はきわめて小さいが、サーマル NO_x の生成は、温度上昇とともに増大する。この傾向は、酸素過剰率が高いほど、原炭中揮発分含有率が高いほど顕著である。

(3) 揮発含有率が高いほど、サーマル NO_x の生成量は大きくなる。これは、揮発分燃焼域で、揮発分含有率が高いほど粒子温度上昇が大きく、さらに、粒子まわりの火炎帯の拡大によるプロンプト NO_x の生成量が増加するためである。

(4) 等しい火炎温度のもとでは、サーマル NO_x の生成量は初期酸素濃度にほとんど依存しない。これは、初期酸素濃度が高いと、粒子温度は高くなるが、逆に粒子まわりの火炎帯が縮小して、プロンプト NO_x の生成が抑えられるためである。

文 献

- (1) Pershing, D. W. and Wendt, J. O. L., *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1977), 389.
- (2) 橋戸・ほか 4 名, 機論, 55-517, B (1989), 2787.
- (3) Ohtake, K. (Feng, J., ed.), *Coal Combustion*, (1988), 65, Hemisphere.
- (4) Pershing, D. W. and Wendt, J. O. L., *I & E. C. Process Des. Develop.*, 18-1 (1979), 60.
- (5) Pohl, J. H. and Sarofim, A. F., *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1977), 491.
- (6) Wendt, J. O. L., ほか 3 名, *Proc. 17th Symp. (Int.) Combust.*, (1979), 77.
- (7) Altenkirch, R. A., ほか 2 名, *Combust. Sci. Technol.*, 20 (1979), 49.
- (8) Chen, S. L., ほか 3 名, *Proc. 19th Symp. (Int.) Combust.*, (1982), 1271.
- (9) 岡崎・ほか 3 名, 機論, 51-465, B (1985), 1549.
- (10) Hill, S. C., ほか 2 名, *Proc. 20th Symp. (Int.) Combust.*, (1984), 1391.
- (11) Fenimore, C. P., *Proc. 13th Symp. (Int.) Combust.*, (1971), 373.
- (12) 高城・ほか 3 名, 機論, 44-388 (1978), 4282.
- (13) 森編, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法, (1980), 45, 日本機械学会.
- (14) Takeshi, M. and Okazaki, K. (Feng, J., ed.), *Coal Combustion*, (1988), 139, Hemisphere.
- (15) 森・ほか 2 名, 機論, 42-357 (1976), 1511.
- (16) 宮内・ほか 2 名, 機論, 45-400 (1979), 1913.
- (17) Bachmaier, F., ほか 2 名, *Combust. Sci. Technol.*, 7 (1973), 77.
- (18) 加藤・ほか 3 名, 機論, 42-354 (1976), 582.
- (19) 加藤・ほか 3 名, 機論, 42-354 (1976), 592.
- (20) Fenimore, C. P., *Combust. Flame*, 19 (1972), 289.
- (21) Okazaki, K., ほか 3 名 (Feng, J., ed.), *Coal Combustion*, (1988), 821, Hemisphere.
- (22) 森・ほか 3 名, 機論, 46-410, B (1980), 2052.
- (23) Kobayashi, H., ほか 2 名, *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1977), 411.
- (24) Caram, H. S. and Amundson, N. R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16 (1977), 171.
- (25) Charles, K., ほか 2 名, *Chemical Kinetics and Thermochemical Data for Combustion Applications*, (1982), Lawrence Livermore Lab., Univ. of Calif.
- (26) Beer, J. M. (Feng, J., ed.), *Coal Combustion*, (1988), 1, Hemisphere.