石炭ガス化燃料中の CH_4 が NO_x 生成特性に及ぼす影響*山内 浩二^{*1}, 佐藤 幹夫^{*2}, 中田 俊彦^{*2}The Effect of CH_4 Contained in Coal Gas Fuel on NO_x Formation

Kouji YAMAUCHI, Mikio SATO and Toshihiko NAKATA

The main combustible gas components of the coal-derived gas fuel are CO and H_2 . Moreover, a small amount of NH_3 and CH_4 will be contained. NH_3 contained in coal gas fuel will be converted to NO_x in the gas turbine combustion process. This paper describes the study of the influence of the coal gas fuel properties such as CH_4 on NO_x formation from NH_3 , using experimental study by a laboratory-scale combustor and study of the reaction kinetics. As a result, a small amount of CH_4 in coal gas fuel was found to strongly influence NO_x formation from NH_3 in coal gas fuel.

Key Words: Combustion, Coal Gasification, Coal-Derived Gas, Reaction Kinetics, Ammonia, Fuel NO_x , Methane

1. 緒 言

発電用の石炭新利用技術として、環境保全性や熱効率に優れているとされる、空気吹き噴流床式石炭ガス化複合発電技術の開発が進められている⁽¹⁾。空気吹き噴流床式石炭ガス化燃料は、発熱量が天然ガスの約 1/10 と低いこと、 H_2 と比較して燃焼速度の遅い CO を主要可燃性成分とすること、フュエル NO_x の生成起源となる NH_3 を含有することなどのため、燃焼効率および NO_x 排出特性に優れたガスタービン燃焼器を開発することが、石炭ガス化複合発電システムの開発において重要な課題となっている。

石炭ガス化燃料のような低カロリーガス燃料の基礎的燃焼特性を検討した例としては、小形拡散バーナを用いた研究^{(2)~(8)}や、モデル燃焼器を用いた研究⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾などがある。また、発電用および産業用ガスタービンを対象とした燃焼器の開発⁽¹¹⁾⁽¹²⁾なども行われている。しかしながら、これらの研究は、 C_3H_8 , CH_4 などを N_2 や CO_2 で希釈した燃料を用いたり、酸素吹き石炭ガス化中カロリー燃料を対象とするものが多く、本研究が対

象とする CO を主要可燃性成分とし、 NH_3 を含む空気吹き噴流床式石炭ガス化低カロリー燃料⁽¹³⁾とは、組成が異なるものである。

石炭ガス化用ガスタービンの低 NO_x 燃焼器の開発においては、石炭ガス化燃料中の NH_3 に起因するフュエル NO_x の生成特性を明らかにしたうえで、その低減のための燃焼器技術を検討しなければならない。

本研究は、石炭ガス化用ガスタービンの低 NO_x 燃焼器を開発するにあたり、空気吹き噴流床式石炭ガス化燃料を対象とした低カロリーガス燃料を用いて、小形拡散バーナによる実験から、フュエル NO_x の生成に及ぼす燃料組成などの影響を検討したものである。また、素反応式を用いた反応動力学的解析を行い、 NH_3 を含む石炭ガス化低カロリー燃料の NO_x 生成機構の検討も行った。

主 な 記 号

HHV: 燃料の高位発熱量 $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{N})$ LHV: 燃料の低位発熱量 $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{N})$ CO/ H_2 : 燃料中の CO と H_2 のモル比 vol%/vol% λ : 空気比 λ_t : 総合空気比 λ_p : 一次空気比

* 平成2年6月1日 第18回ガスタービン定期講演会において講演。原稿受付 平成2年6月29日。

^{*1} 正員、四国電力(株) (〒760-91 高松市丸の内2-5)。

^{*2} 正員、(財)電力中央研究所 (〒240-01 横須賀市長坂2-6-1)。

λ_p^* : 燃料中 NH_3 から NO_x への転換率を最低とする一次空気比

t_a : 燃焼器入口空気温度 $^{\circ}\text{C}$

t_f : 燃焼器入口燃料温度 $^{\circ}\text{C}$

D : 燃焼室内径 mm

α : 空気旋回器羽根角度 $^{\circ}$

θ_f : 燃料噴出角度 $^{\circ}$

v_f : 燃料ノズルからの燃料噴出速度 m/s

C.R.: 燃料中 NH_3 から NO_x への転換率 %

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置 実験装置の系統概略を図1に示す。燃焼用空気は、空気圧縮機から供給され、圧力調整された後に、流量制御弁およびオリフィスにより所定の流量に設定される。燃焼用空気は、その後、電気式加熱器により 400°C に加熱され、燃焼器に供給される。さらに、燃焼用空気は二段燃焼法の検討用として、燃焼器入口の噴射弁周囲に設けられた空気旋回器から供給される一次空気と、火炉側壁から供給される二次空気とに分けられる構造となっている。所定の割合であらかじめボンベに充てんされた、 CO 、 H_2 、 CH_4 などからなる燃料ガスは、 N_2 ガスの希釈により発熱量調整された後に、燃料噴射弁に供給される。

また、石炭ガス化燃料中の NH_3 を模擬するために、 NH_3 供給装置が設けられており、サーマルマスフローメータを通して流量制御された後、噴射弁前で燃料ガスと予混合される。

図2は、燃焼器本体の概略を示す。燃焼器は、空気導入部、燃料噴射弁、燃焼室から成り立っている。燃焼室の内壁はアルミニウムキャスト製で、外壁は水冷銅パイプで冷却されている。燃焼室の寸法は、内径が $90\text{ mm}\phi$ 、長さが約 1000 mm である。また、燃焼室の側壁には、流れ方向に沿って4箇所の二次空気注入孔がある。

設けられている。二次空気注入孔の直径は $13\text{ mm}\phi$ であり、1断面について円周方向に12箇所の注入孔がある。本実験では、燃焼室の内径を D としたとき、噴射弁先端から $3D$ の位置の注入孔を使用した。

供試バーナの断面を図3に示す。一次空気旋回器は、軸方向管内流中に燃料噴射弁が挿入されているスリーブに、案内羽根が一定の角度で固定され、案内羽根の外周は内壁に達する構造となっている。空気旋回器の構造概略を図4に示す。本実験では、旋回角度 α が 30° のものを用いた。また、燃料噴射弁は、ノズル孔数が12個、噴出角度 θ_f が 60° のものを用いた。

2.2 実験方法 本研究で用いた低カロリーガス燃料は、石炭ガス化燃料を想定している。表1は、空気吹き噴流床式石炭ガス化燃料の組成例を示す⁽¹³⁾。生成ガスの組成は原炭により異なるものの、 CO と H_2 を主要可燃性成分とし、燃料の高位発熱量 HHV が、 $4000\text{ kJ}/(\text{m}^3\cdot\text{N})$ 程度の低カロリー燃料であることが示される。また、数千 ppmv から $1\text{ vol}\%$ 程度の CH_4

図2 燃焼器の概略

図1 燃焼実験装置の系統概略

図3 供試バーナ

図4 空気旋回器の構造概略

が含まれる。NH₃濃度については示されていないが、数百 ppmv から 1500 ppmv 程度含まれるとされている。

表 2 は、本実験に用いた燃料の可燃性ガス成分の組成を示す。燃焼実験においては、表 2 に示される可燃性ガスを N₂ ガスで希釈し、発熱量を調整したものをを用いた。

燃焼ガスのサンプリングは、燃焼室出口に設置されたステンレス製の水冷プローブにより行った。燃焼ガス中の CO 濃度は、赤外線吸収式 CO 濃度計により、NO_x 濃度は、化学発光式 NO_x 濃度計により測定した。

3. 実験結果および考察

炭化水素系燃料 (CH₄ など) と非炭化水素系燃料 (CO, H₂ など) では、燃料中 N 分に起因するフュエル NO_x の生成機構が異なることが知られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。石炭ガス化燃料中には、数千 ppmv から 1 vol% 程度の CH₄ が含まれていることから、CO と H₂ を主要可燃性成分とする低カロリーガス燃料中の CH₄ が、燃料中 NH₃ に起因するフュエル NO_x 生成特性に及ぼす影響を検討した。

3・1 低カロリーガス燃料中の CH₄ 濃度の影響

表 1 空気吹き噴流床式石炭ガス化燃料の組成例⁽¹³⁾

		Coal A	Coal B	Coal C
Gasifier	air ratio	0.40	0.41	0.41
CO	vol %	20.0	19.9	20.0
CO ₂	vol %	6.2	5.4	6.1
H ₂	vol %	7.7	8.0	6.6
H ₂ O	vol %	6.8	5.9	3.6
CH ₄	vol %	1.0	0.7	0.2
N ₂	vol %	57.6	19.9	62.6
Ar	vol %	0.7	0.7	0.7
LHV (wet)	kJ/m ³ N	3720	3630	3310
LHV (dry)	kJ/m ³ N	3990	3860	3430

表 2 供試燃料中の可燃性ガスの混合割合

CO vol%	H ₂ vol%	CH ₄ vol%	CO/H ₂ vol%/vol%
70	30	0	2.33
69.0	29.5	1.5	2.33
68.0	29.0	3.0	2.33
64.0	27.0	9.0	2.33
56.0	24.0	20.0	2.33
65.0	27.9	7.1	2.33
62.0	26.6	11.4	2.33
50	50	0	1.0
45.7	45.7	8.6	1.0
30	70	0	0.43
27.5	64.2	8.3	0.43

図 5 は、燃料低位発熱量 LHV が 4 190 kJ/(m³・N)、燃料中の NH₃ 濃度が 1 000 ppmv、CO/H₂ モル比が 2.33 (CH₄ は CO に含める) の条件において、総合空気比 λ_t を 2.25 とする二段燃焼時の一次空気比 λ_p と NO_x 生成特性の関係を燃料中 CH₄ 濃度をパラメータとして示したものである。燃料中 NH₃ から NO_x への転換率 (C.R.) を求めるには、設定された λ_t において、NH₃ の供給を止めた状態でサーマル NO_x 濃度を測定した後に、NH₃ 供給時の NO_x 濃度を測定し、フュエル NO_x 濃度を求める方法で行った。図 5 において、実測サーマル NO_x 濃度の値は、最大でも 10 ppm 以下であった。これは、石炭ガス化低カロリーガス燃料の最高理論断熱火炎温度が、CH₄ のそれと比較して約 400°C も低いことによると考えられる。図 5 において、 λ_p が 1 以上においては、燃料中 CH₄ 濃度が高いほうが、NH₃ から NO_x への転換率レベルは高かった。また、 λ_p が 1 以下の燃料過濃条件では、燃料中に CH₄ を含まない場合は、 λ_p の低下にともなって NH₃ から NO_x への転換率は単純に低下するが、CH₄ を含む場合は、転換率を最低とする λ_p^* が存在し、しかも λ_p^* は燃料中 CH₄ 濃度によって変化し、CH₄ 濃度が低いほど λ_p^* は低下した。

この結果は、燃料中に CH₄ と NH₃ を含む石炭ガス化低カロリー燃料を用いる、ガスタービン用低 NO_x 燃焼器開発において、燃焼器の最適空気配分を決定する際に、非常に重要な意味を持っていると考えられる。すなわち、一次燃焼域を燃料過濃条件とする二段

図 5 一次空気比と燃料中 NH₃ から NO_x への転換率の關係に及ぼす CH₄ 濃度の影響

燃焼法(リッチ・リーン燃焼法とも言う)を採用するとき、燃料中NH₃からNO_xへの転換率を最低とする λ_p^* を、燃料中CH₄濃度に対応して決定しなければならないと考えられる。

3.2 燃料中CO/H₂モル比の影響 図6は、 λ_p を2.25とする二段燃焼時において、 λ_p と燃料中NH₃からNO_xへの転換率の関係を、燃料中CH₄濃度とCO/H₂モル比をパラメータとして示す。CH₄を含まない場合は、 λ_p が1以上の空気過剰領域でCO/H₂モル比の影響が顕著であり、 λ_p が2.25においてCO/H₂が0.41の場合、NH₃からNO_xへの転換率は47%であるが、CO/H₂モル比が2.33の場合は68%と、CO/H₂モル比が高いほうが転換率が高かった。一方、燃料中にCH₄を2.6 vol%含む場合は、図6に示される λ_p の全域において、燃料中NH₃からNO_xへの転換率に及ぼす、CO/H₂モル比の影響はほとんどみられなかった。

燃料中にCH₄が含まれない場合に、CO/H₂モル比の影響が顕著であったのは、COの酸化反応がH₂と比較して遅いため、CO/H₂モル比が大きい場合、O₂残存量の多い領域でNH₃の分解にともなう、NO_xの生成が行われることによると考えられる。一方、燃料中にCH₄が含まれる場合、CH₄の分解にともなうCH_iがNH₃の分解に関与し、火炎帯近傍で急速にHCN、NH_iなどを生成するため、CO/H₂モル比の影響がみられなかったものと考えられる。

図6 一次空気比と燃料中NH₃からNO_xへの転換率の關係に及ぼすCO/H₂モル比の影響

4. 素反応式による燃焼反応解析

石炭ガス化低カロリーガス燃料中のNH₃に起因するフュエルNO_xの生成特性を検討するために、素反応式を用いた反応動力学的検討を行った。これまで示した実験結果は、拡散燃焼場におけるものであるが、解析を容易とするため、空気比分布に対応した一次元の均一予混合を仮定した反応場に、素反応式を用いた反応動力学的解析法を適用することとした。そのため、流れや拡散は考慮していない。

4.1 素反応式と反応速度定数 表3は、本解析に使用した90の素反応式とその反応速度定数を示す。用いた化学種は、以下に示す27種である。

素反応式の1~7式および23~28式は、O-H系の反応を示す。COの酸化反応は、8式および63式で示される。10~12式は、Zeldovich NOの生成反応を示す。29~49式は、NH₃の分解に関する反応を、50~62式および65~76式は、CH₄の分解に関する反応を示す。また、77~90式は、CNおよびHCNを含む主な反応を示す。なお、29式から90式の逆反応速度定数 k_r は、JANAFの熱化学的性質表⁽¹⁶⁾に示される化学平衡定数から計算した。

4.2 数値解析法 N_i 個の化学種が含まれる素反応式群から、各化学種の反応時間に対する濃度を求める微分方程式が N_i 式作成される。すなわち、反応動力学的に各化学種の濃度を求める問題は、 N_i 式の非線形微分方程式系を数値的に解くことに帰着する。

微分方程式の解法は、大きく分けて陽的解法と陰的解法の2種類がある。現在、微分方程式の数値解法として最もよく用いられているルンゲ・クッタ法(陽的解法)などでは、いちステップ当たりの計算時間は少なくなるが、刻み時間 Δt を系の最小時定数より小さく選ばなければならない。他方、陰解法では、いちステップ当たりの計算時間は長くなるが、 Δt はある程度大きくとることができる。結局、全体の計算時間は、とりわけ時間進行法で定常解を求める場合には、陰解法のほうが陽解法よりも概して少なくなる。

以上のような理由から、本研究ではGEAR法⁽¹⁷⁾を用いた。GEAR法は、陰的な多段解法であり、スティッフな問題に対して、非常に強力な数値解法であることが知られている。

5. 解析結果および考察

5.1 予混合火炎の実験結果との比較 NH₃を含む低カロリーガス燃料のフュエル NO_x の生成特性を検討するにあたり、解析モデルの条件に近い予混合火

炎における実験結果との比較を行った。図 7 は、Sarofim⁽¹⁸⁾が行った CH₄ の予混合火炎を用いた実験に対して本解法を適用して得られた結果を示す。実験は、フュエル N として NH₃ を N の重量%で 0.5 wt% 添加したときの、空気比と燃料中 NH₃ から NO、

表 3 素反応式と反応速度定数 [$k=A \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT)$]

No	Reaction	A _f	n _f	-E _f	A _r	n _r	-E _r	Ref.
1	H + O ₂ = OH + O	2.24 E+14	0	16800	1.30E+13	0	0	(20)
2	O + H ₂ = OH + H	1.74 E+13	0	9450	7.33E+12	0	7300	(20)
3	H ₂ + OH = H + H ₂ O	2.19 E+13	0	5150	8.41E+13	0	20100	(20)
4	O + H ₂ O = 2OH	5.75 E+13	0	18000	5.75E+12	0	780	(20)
5	H ₂ + N ₂ = 2H + N ₂	2.23 E+12	0.5	92600	3.24E+18	-1.2	0	(20)
6	O ₂ + N ₂ = 2O + N ₂	1.78 E+18	-1.0	117960	2.62E+16	-0.84	0	(20)
7	OH + H + N ₂ = H ₂ O + N ₂	8.40 E+17	-0.46	0	3.52E+17	0	118540	(20)
8	CO + OH = CO ₂ + H	5.60 E+11	0	1080	1.13E+14	0	25120	(20)
9	N ₂ + N ₂ = N + N + N ₂	1.89 E+18	-0.85	224950	5.65E+17	-1.06	0	(20)
10	N + O + N ₂ = NO + N ₂	6.44 E+16	-0.5	0	7.95E+16	-0.35	150030	(20)
11	N + O ₂ = NO + O	8.98 E+9	1.0	6520	1.95E+9	1.0	38440	(20)
12	NO + N = O + N ₂	1.55 E+13	0	0	6.63E+13	0	75050	(20)
13	N + OH = NO + H	4.20 E+13	0	0	1.20E+14	0	48480	(20)
14	NO ₂ + N ₂ = NO + O + N ₂	1.41 E+21	-1.31	71860	1.88E+20	-1.63	0	(20)
15	NO ₂ + O = NO + O ₂	7.65 E+12	0	430	1.90E+12	0	46630	(20)
16	2NO + O ₂ = 2NO ₂	7.95 E+9	0	0	3.23E+12	0	26250	(20)
17	NO ₂ + H = NO + OH	3.50 E+14	0	1470	5.68E+12	0	30950	(20)
18	NO + HO ₂ = NO ₂ + OH	3.02 E+12	0.5	2400	1.55E+12	0.5	6560	(20)
19	N ₂ O + H = N ₂ + OH	7.60 E+13	0	15100	2.00E+12	0	78280	(20)
20	N ₂ O + O = 2NO	5.17 E+13	0	26310	1.55E+12	0	64680	(20)
21	N ₂ O + O = N ₂ + O ₂	5.17 E+13	0	26310	3.27E+13	0	107750	(20)
22	N ₂ O + N ₂ = N ₂ + O + N ₂	2.00 E+15	0	61000	4.83E+13	0	22540	(20)
23	H + O ₂ + N ₂ = HO ₂ + N ₂	1.50 E+15	0	-990	2.19E+15	0	45790	(20)
24	H + HO ₂ = 2OH	2.50 E+14	0	1900	1.71E+13	0	40460	(20)
25	H + HO ₂ = H ₂ + O ₂	2.50 E+13	0	695	6.06E+13	0	57910	(20)
26	H + HO ₂ = H ₂ O + O	5.00 E+13	0	1000	3.55E+13	0	56810	(20)
27	OH + HO ₂ = H ₂ O + O ₂	5.00 E+13	0	1000	5.64E+14	0	73480	(20)
28	O + HO ₂ = OH + O ₂	4.80 E+13	0	1000	5.21E+13	0	56230	(20)
29	NH ₃ + N ₂ = NH ₂ + H + N ₂	4.77 E+16	0	93870				(21)
30	NH ₃ + H = NH ₂ + H ₂	2.51 E+13	0	17080				(21)
31	NH ₃ + O = NH ₂ + OH	1.51 E+12	0	5950				(21)
32	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	3.31 E+12	0	2190				(21)
33	NH ₂ + O = NH + H ₂	5.01 E+11	0.5	1990				(21)
34	NH ₂ + O = NH + OH	2.00 E+13	0	990				(21)
35	NH ₂ + OH = NH + H ₂ O	3.02 E+10	0.68	1190				(21)
36	NH ₂ + O ₂ = HNO + OH	5.13 E+13	0	30100				(21)
37	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	9.12 E+19	-2.46	1790				(21)
38	NH ₂ + HNO = NH ₃ + NO	1.82 E+14	0	990				(21)
39	HNO + N ₂ = H + NO + N ₂	1.90 E+16	0	48730				(21)
40	HNO + OH = NO + H ₂ O	3.63 E+13	0	0				(20)
41	NH + O ₂ = HNO + O	3.00 E+13	0	3370				(20)
42	NH + OH = N + H ₂ O	1.60 E+12	0.56	1500				(20)
43	NH + H = N + H ₂	1.00 E+12	0.68	1900				(20)
44	NH + O = N + OH	1.00 E+12	0.5	100				(20)
45	NH ₂ + NH ₂ = NH ₃ + NH	2.00 E+11	0.63	3590				(20)
46	NH + OH = NO + H ₂	1.60 E+12	0.56	1500				(20)
47	NH + O = NO + H	5.00 E+11	0.5	5000				(20)
48	NH + O ₂ = NO + OH	1.00 E+10	0	0				(20)
49	NH + NO = N ₂ + OH	1.00 E+13	0	0				(20)
50	CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	3.00 E+13	0	5000				(22)
51	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	2.00 E+14	0	11900				(22)
52	CH ₄ + O = CH ₃ + OH	2.00 E+13	0	6900				(22)
53	CH ₃ + O = CH ₂ O + H	3.50 E+13	0	3300				(22)
54	CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH	1.00 E+12	0	15000				(22)
55	CH ₂ O + N ₂ = CO + H ₂ + N ₂	2.00 E+16	0	35000				(22)
56	CH ₂ O + OH = CHO + H ₂ O	2.50 E+13	0	1000				(22)
57	CH ₂ O + O = CHO + OH	3.00 E+13	0	0				(22)
58	CH ₂ O + H = CHO + H ₂	1.70 E+13	0	3000				(22)
59	CHO + O ₂ = CO + HO ₂	3.00 E+13	0	0				(22)
60	CHO + OH = CO + H ₂ O	1.00 E+14	0	0				(22)
61	CHO + O = CO + OH	5.40 E+11	0.5	0				(22)
62	CHO + N ₂ = CO + H + N ₂	2.00 E+12	0.5	28800				(22)
63	CO + O + N ₂ = CO ₂ + N ₂	3.60 E+18	-1.0	2500				(22)
64	O + H + N ₂ = OH + N ₂	4.00 E+18	-1.0	0				(20)
65	CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	2.00 E+11	0.7	3000				(20)
66	CH ₃ + OH = CH ₂ + H ₂ O	6.00 E+10	0.7	2010				(20)
67	CH ₂ + O = CHO + H	3.00 E+13	0	0				(20)
68	CH ₂ + OH = CHO + H ₂	3.00 E+13	0	0				(23)
69	CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H ₂	1.20 E+13	0	0				(23)
70	CH ₂ + OH = CH + H ₂ O	2.69 E+11	0.67	25640				(23)
71	CH ₂ + H = CH + H ₂	2.69 E+11	0.67	25640				(23)
72	CH ₂ + O = CH + OH	1.91 E+11	0.68	25040				(23)
73	CH ₂ + O ₂ = CHO + OH	1.00 E+14	0	3700				(23)
74	CH + O ₂ = CHO + O	1.00 E+13	0	0				(23)
75	CH + O ₂ = CO + OH	1.35 E+11	0.67	25640				(24)
76	CH + NO = N + CHO	1.00 E+14	0	0				(20)
77	CN + O ₂ = CO + NO	1.00 E+14	0	0				(20)
78	CN + O = CO + N	1.30 E+13	0	0				(20)
79	CN + CO ₂ = NCO + CO	3.70 E+12	0	0				(20)
80	CN + O ₂ = NCO + O	3.20 E+13	0	1000				(20)
81	CN + OH = NCO + H	6.00 E+13	0	0				(20)
82	NCO + H = NH + CO	2.00 E+13	0	0				(20)
83	CN + H ₂ = HCN + H	6.00 E+13	0	5300				(20)
84	HCN + O = CN + OH	1.40 E+11	0.68	16900				(20)
85	HCN + OH = NCO + H ₂	1.00 E+12	0	0				(20)
86	HCN + O = NCO + H	5.20 E+12	0	8100				(20)
87	CHO + NH ₂ = HCN + H ₂ O	2.50 E+13	0	0				(20)
88	CH ₂ + N ₂ = HCN + NH	2.22 E+12	0	25020				(24)
89	CH + NO = HCN + O	1.00 E+13	0	0				(20)
90	HCN + OH = CN + H ₂ O	2.00 E+12	0.6	5010				(20)

[unit] mole, cm³, sec, K

HCN, NH₃ への転換率の関係を求めたものである。解析においては、 λ に対応した理論断熱火炎温度を用いた。図7において、CH₄を燃料とする予混合火炎の燃料中NH₃からNOへの転換率は、解析結果と実験結果が良く一致することが確認された。また、実験結果としては示されていないが、解析結果では λ の低下とともに、HCNおよびNH₃への転換率が上昇することが示された。

図8は、図7において、燃料中NH₃からHCNへの転換率が高く示される λ が0.625のときの、反応時間と各化学種濃度の関係を示す。反応開始から約1 ms経過後に、CH₄の分解にともない、O, OH, などの活性基が急速に生成され、NH₃はNH₂に分解されることがみられる。また、CH₄とNH₃の総括反応によるHCNが急速に生成され、数ms後には約300 ppmの濃度になった。

5.2 石炭ガス化燃料のNO_x生成特性 次に、NH₃を含む石炭ガス化低カロリーガス燃料の、NO_x生成特性を示す。図9は、図5に示される実験結果と解析結果の比較を示す。解析で用いた燃焼室内の滞留時間は、実験における燃料と空気の総流量と平均ガス温度からの計算により、二次空気注入孔まで(一次燃焼域)を0.1 s、燃焼室出口までを0.4 sとした。解析においては、一次燃焼域については λ_p 、二次燃焼域については λ_t に対応した理論断熱火炎温度を用いて計算される燃焼器出口のNO_x濃度から転換率を計算した。図9において、 λ_p が1以下となる一次燃焼域が燃料過濃な条件下では、燃料中NH₃からNO_xへの転換率が低下し、かつ、転換率が最低となる一次空気比

λ_p^* が存在すること、また、燃料中のCH₄濃度が低いほど λ_p^* の値が低下することが、定性的に実験結果と解析結果で一致した。しかし、定量的にみれば、解析結果は実験結果よりも全体的に転換率レベルは高かった。また、同一条件における λ_p^* は、解析結果のほうが実験結果と比較して、より燃料過濃側であった。

実験結果と解析結果の定量的な不一致の原因としては、解析モデルと実際の燃焼場との相違が考えられる。すなわち、解析では、燃料と空気が均一に予混合されているものとして計算を行っているが、実験では拡散燃焼である。空気比が大きい範囲の拡散火炎では、予混合火炎より燃料中N分からNO_xへの転換率が低くなることが知られており⁽¹⁹⁾、これは平均的に空気過剰であっても、火炎内部は燃料過濃であるためと考え

図8 反応時間と各化学種濃度の関係

図7 CH₄の予混合火炎の燃料NO_x生成特性(実験結果と解析結果の比較)

図9 小形拡散バーナによる実験結果と解析結果の比較

図 10 燃料中 NH₃ から NO, HCN, NH₃ への転換率

られる。さらに、解析では、反応温度として理論断熱火炎温度を用いているが、燃焼実験では燃焼室内壁が耐火材で内張りされているとはいえ、実際の火炎温度は、理論断熱温度よりも低いことなども影響しているものと思われる。

5.3 二段燃焼時の NO_x 生成機構 図 9 の結果から、二段燃焼時に燃料中 NH₃ から NO_x への転換率が最低となる一次空気比 λ_p^* が存在することが、解析結果からも明らかになった。そこで次に、二段燃焼時の NO_x 生成機構について検討を行った。

図 10 は、二段燃焼時の λ_p と燃料中 NH₃ から NO, HCN, NH₃ への転換率の関係を示す。解析においては、空気比 λ_p で反応する一次燃焼域における滞留時間を 0.1 s とし、その後、二次燃焼域における空気比 λ_2 が 2.25 での滞留時間を 0.4 s とした。図 10 中、実線は一次燃焼域での反応終了後の燃料中 NH₃ から、NO, HCN, NH₃ への転換率を示し、破線は二次燃焼域での反応終了後の転換率を示す。解析によれば、一次燃焼域で生成された HCN と NH₃ は、二次燃焼において減衰し、転換率では 1% 以下であった。また、NO への転換率は、 λ_p が燃料希薄条件から燃料過濃条件となるにつれて低下するが、 λ_p が約 0.4 で最低となり、さらに燃料過濃側では NO への転換率は増大した。これは、一次燃焼域における燃料中 NH₃ から HCN と NH₃ への転換率の総和が、二次燃焼後の NO への転換率とほぼ等しいことから、一次燃焼域での HCN と NH₃ が二次燃焼時に NO に転換されるためと考えられる。図 11 は、 λ_p が 0.3 のときの反応時間に対する各化学種濃度を示す。一次燃焼域の HCN および NH₃ が、二次空気の混入にともなって酸化され、NO に転換される過程が示される。

6. 結 論

空気吹き噴流床式石炭ガス化低カロリー燃料を対象

図 11 反応時間と各化学種濃度の関係

として、燃料中にわずかに含まれる CH₄ が、NH₃ に起因するフュエル NO_x の生成特性に及ぼす影響を、小形拡散バーナによる実験と、素反応式を用いた反応動力学解析により検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 石炭ガス化低カロリーガス燃料中の CH₄ は、燃料中 NH₃ から NO_x への生成特性に影響を及ぼす。すなわち、一次燃焼域の空気比 λ_p が 1 以上においては、燃料中 CH₄ 濃度が高いほうが、NH₃ から NO_x への転換率が高かった。また、 λ_p が 1 以下の燃料過濃条件では、燃料中に CH₄ を含まない場合は、 λ_p の低下にともなって NH₃ から NO_x への転換率は単純に低下した。しかしながら、燃料中に CH₄ が含まれる場合は、転換率を最低とする一次空気比 λ_p^* が存在し、しかも、 λ_p^* は燃料中 CH₄ 濃度によって変化し、CH₄ 濃度が低いほど λ_p^* は低下した。

(2) 素反応モデルを用いた本解析結果は、予混合火炎における実験結果と良く一致した。

(3) 一次燃焼域の空気比 λ_p が 1 以下となる燃料過濃な条件下では、燃料中 NH₃ から NO_x への転換率が低下し、かつ、転換率が最低となる一次空気比 λ_p^* が存在することを、反応解析からも明らかにした。さらに、燃料中の CH₄ 濃度が低いほど、 λ_p^* の値が低下することが、実験結果と解析結果で定性的に一致した。

(4) 反応解析によれば、燃料中 NH₃ から NO_x への転換率を最低とする λ_p^* が存在するのは、一次燃焼

域における燃料中 NH_3 から HCN と NH_3 への転換率の総和が、二次燃焼後の NO への転換率とほぼ等しいことから、一次燃焼域での HCN と NH_3 が、二次燃焼時に NO に転換されるためと考えられた。

文 献

- (1) 和食, 日本機械学会, 動力・エネルギーシンポジウム講演論文集, No. 890-60(1989), 79.
- (2) 石橋・ほか2名, 第6回ガスタービン定期講演会講演論文集, (1978), 7.
- (3) 萬代・ほか2名, 第21回燃焼シンポジウム前刷集, (1983), 43.
- (4) 稲田・ほか2名, 第21回燃焼シンポジウム前刷集, (1983), 46.
- (5) 二宮・ほか2名, 機講論, No. 871-2(1987), 43.
- (6) 佐藤・ほか2名, 機講論, No. 871-2(1987), 45.
- (7) Folsom, B. A., ほか2名, *Trans. ASME, J. Eng. Power*, (1980), 459.
- (8) Drake, M. C., ほか2名, *Proc. 20th Symp. (Int.) Combust.*, (1984), 1983.
- (9) Pillsburg, P. W., ほか2名, *Trans. ASME, J. Eng. Power*, (1976), 88.
- (10) Clark, W. D., ほか2名, *Trans. ASME, J. Eng. Power*, (1982), 120.
- (11) Battista, R. A. and Farrell, R. A., *ASME Paper*, 79-GT-172(1979).
- (12) Beebe, K. W., ほか2名, DOE/NASA/13111-11, NASA TM, 82985(1982).
- (13) 犬丸・ほか7名, 日本機械学会, 動力・エネルギーシンポジウム講演論文集, No. 890-60(1989), 85.
- (14) 加藤・ほか3名, 機論, 43-365(1977), 1426.
- (15) Takagi, T., ほか3名, *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1976), 181.
- (16) Chase, M. W., Jr., ほか5名, *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd Ed., (1985).
- (17) Chindmarsh, A., *VICD-3001*, Rev. 3(1974).
- (18) Sarofim, A. F., ほか3名, *Combust. Flame*, (1981), 81.
- (19) 加藤・ほか3名, 機論, 42-354(1976), 582.
- (20) 日本機械学会, 技術資料, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制方法, (1980).
- (21) Dean, A. M., ほか2名, *Proc. 19th Symp. (Int.) Combust.*, (1982), 97.
- (22) 徳本, 燃焼の基礎に関する講習会, (1988), 13.
- (23) 坂口・ほか2名, 燃焼研究, 第78号, (1988), 17.
- (24) Song, Y. H., ほか3名, *Proc. 18th Symp. (Int.) Combust.*, (1981), 53.