高温微粉炭燃焼場における N_2O 生成・消滅特性とその機構*山本 康之^{*1}, 伊藤 嘉文^{*1}, 袁 建偉^{*2}
成瀬 一郎^{*3}, 大竹 一友^{*3} **N_2O Formation/Destruction Characteristics and Mechanisms
in High-Temperature Pulverized Coal Combustion**Yasuyuki YAMAMOTO, Yoshifumi ITO, Jian-Wei YUAN,
Ichiro NARUSE and Kazutomo OHTAKE

Characteristics and reaction mechanisms of N_2O formation/destruction in high-temperature pulverized coal combustion are studied experimentally and theoretically. The experimental results show that N_2O is mainly formed during the initial stage of volatile matter combustion, but that the N_2O concentration at the exit of the furnace reaches a low value. The maximum N_2O concentrations in different types of coal depend on the temperature gradient, the content of volatile matter and the flame structure around coal particles. N_2O concentration at the exit increases with increasing air ratio. By numerical analysis of combustion behavior using a single-particle combustion model, it becomes clear that N_2O is mainly produced by NH (formed by the decomposition of NH_3) and N_2 in the initial volatile matter combustion region, after which N_2O is formed by NCO produced by the oxidation of HCN ; however, N_2O is decomposed by H radicals.

Key Words: Solid Fuel, Pollutant, Chemical Reaction, Coal Combustion, Pulverized Coal Combustion, Nitrous Oxide, Swirling Flow Turbulent Coal Combustor

1. 緒 言

従来まで、石炭燃焼から排出される環境汚染物質として、 NO_x (NO および NO_2), SO_x ならびに媒じんが問題視されてきたが、近年、地球温暖化およびオゾン層破壊などの地球規模の環境問題が世界的に議論されるようになり、それに関与するガス成分の一つとして N_2O が新たに着目されている⁽¹⁾⁽²⁾。

石炭燃焼場からの N_2O の排出は、燃焼方式およびその運転条件、特に燃焼温度に大きく依存することがこれまでに報告されている^{(3)~(5)}。微粉炭燃焼における N_2O に関する研究では、Linak ら⁽⁶⁾ の一次元微粉炭燃焼炉を用いたものがあり、排出される N_2O 濃度は約 5 ppm 以下になると報告している。また、実機の微粉炭燃焼ボイラから排出される N_2O 濃度は、1 ppm 以下になることも併せて報告している。Smart ら⁽⁷⁾ は、実験室レベルとしては比較的大形の微粉炭燃焼炉(2 m □×6.25 m 高)を用いて実験を行い、 N_2O は、微粉炭燃焼初期においてその最大濃度で 10 ppm 以上生成

されるが、炉出口では 5 ppm 以下になると報告している。このように微粉炭燃焼炉出口における N_2O 排出レベルは極めて低いとされているが、その原因を実験ならびに数値解析的に詳細に検討した例はほとんどなく、その生成・消滅機構に関する知見もいまだ不十分である。

本報では、高温域の石炭燃焼場である微粉炭燃焼を対象とし、旋回式乱流微粉炭燃焼炉を用いて N_2O 生成・消滅特性を炭種ならびに空気比を変化させて、まず実験的に検討した。さらに、 N_2O 生成・消滅機構を明らかにするために、微粉炭単一粒子周りの数値解析を行い、その結果をもとにして、 N_2O の生成・消滅を支配している反応とその反応経路を検討し、その詳細を明らかにした。

おもな記号

 A_p : 粒子表面積 c_p : 粒子の比熱 c_{pg} : ガスの比熱 D : 拡散係数 H_f : モル生成熱 k : 反応速度定数または揮発速度定数 M : 分子量

* 平成4年7月1日 第5回国際 N_2O ワークショップにおいて講演、原稿受付 平成5年1月14日。

^{*1} 豊橋技術科学大学大学院。

^{*2} 豊橋技術科学大学工学部。

^{*3} 正員、豊橋技術科学大学工学部(〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)。

m_p : 粒子の質量
 p : 圧力
 R : 一般気体定数
 r : 半径方向距離
 SR : 空気比
 T : 温度
 t : 時間
 v_r : 半径方向速度
 Y : 質量分率
 α : 揮発分に変化する割合
 ε : 放射率
 λ : 熱伝導率
 ρ : 密度
 σ : ステファン・ボルツマン定数
 ω : 反応速度
 ω_s : 表面反応速度

添 字

i : i 番めの化学種
 j : j 番めの反応
 g : ガス
 p : 粒子
 w : 壁

2. 実験装置および方法

実験には、図 1 に示す内径 0.3 m、高さ 2.3 m の実験に近い燃焼が実現できる旋回式乱流微粉炭燃焼炉を用いた。炉は 5 段からなり、すべて水冷二重管構造で、その内壁には断熱材としてファイバキャストをはった。上部 2 段には、燃焼状態を観察するための縦形窓と、着火位置でのガスおよび粒子を詳細に採集するた

めに 4 cm 間隔でサンプリングポートを設置した。また、下部 3 段のサンプリングポートは、おのおのの段に 2 個ずつ配してある。微粉炭は、オートフィーダで定量供給し、エゼクタ内で一次空気と混合した後、微粉炭バーナから炉内へ搬送した。本装置では、微粉炭の着火性を向上させるために、二次空気を排ガスと熱交換した後、電気ヒータで 553 K まで加熱して供給した。

炉内をあらかじめリング状バーナから噴出させたプロパンガスの燃焼により予熱した後、微粉炭を供給し混焼させ、自然が可能な状態になったところで、プロパン供給量を徐々に減らしていき、微粉炭の専焼状態にして測定を行った。

炉内温度の測定には、保護管付きの B 熱電対 (Rh 30%/Pt-Rh 6%/Pt) を用いた。燃焼ガスおよび燃焼粒子の採集は、水冷式サンプリングプローブにより行った。なお、採集後のガスおよび粒子の反応を極力抑えるために、プローブ先端から Ar ガスを吹き込むことにより採集ガスの希釈と冷却を行っている。採集したガス中の成分のうち、 NO 、 O_2 、 CO_2 および CO 濃度をそれぞれ専用の連続測定器で分析した。 N_2O はサンプルガス中の水分、 NO および SO_x の存在により N_2O が生成される可能性⁽⁸⁾があるので、水分および酸性ガス除去カラムを通過させた後、ECD ガスクロマトグラフへ導入・分析した。一方、採集した燃焼過程粒子については、揮発分および固定炭素の量とそれぞれの C・H・N 元素分析を熱天秤ならびに CHN コードで分析定量した。

実験に使用した石炭の性状と実験条件をそれぞれ表 1 および表 2 に示す。実験に使用した石炭は、燃料比

図 1 旋回式乱流微粉炭燃焼炉の概略図

表 1 試験炭の性状

(unit : mass%)				
Sample coal		T-coal	W-coal	D-coal
Proximate analysis [dry]	Moisture	5.5	3.0	5.8
	Ash	15.8	11.1	8.3
	VM	44.4	33.5	29.5
	FC	39.8	55.4	62.2
Fuel ratio [-]		0.87	1.64	2.09
Ultimate analysis [d. a. f.]	C	77.3	82.4	84.3
	H	6.5	5.1	4.4
	O	14.8	10.1	9.8
	N	1.17	1.74	0.80
	S	0.25	0.66	0.76
VM-N [d. a. f.]		0.52	0.46	0.11

表 2 燃焼実験条件

Sample coal		T-coal		W-coal	D-coal
Coal feed rate [kg/h]		7.2		6.5	6.4
Primary air	Flow rate [Nm^3/h]	9.0			
Secondary air	Flow rate [Nm^3/h]	30.7	40.6	50.5	39.2
	Temperature [K]	553			
Air ratio [-]		0.8	1.0	1.2	1.0
Heat load [kW]		52.9

図 2 温度およびガス組成の炉内中心軸方向変化 (T 炭, $\text{SR}=1.0$) 図 3 燃焼過程粒子内の揮発分および固定炭素分残存率の炉内中心軸方向変化 (T 炭, $\text{SR}=1.0$)

が異なるように選定した。微粉炭の粒径は、どの石炭も 200 メッシュ通過約 75% である。

3. 実験結果および考察

3・1 軸方向ガス組成変化 一例として、T 炭を空気比 1.0 で燃焼させた場合の温度ならびにガス組成の炉内中心軸方向変化を図 2 に、燃焼過程粒子内の揮発分ならびに固定炭素分残存率変化を図 3 に示す。図 3 中の着火位置は目視により決定した。なお、図 2 中の一点鎖線の He/He_0 は、反応に寄与しない He ガスを一次空気流に同伴させ、一次空気噴流内への二次空気流の巻き込み効果を検討するために、測定 He 濃度を供給 He 濃度 (He_0) で規格化したものである。反応によるモル変化によっても He/He_0 は変化するが、 N_2 が 70% 以上の濃度を占めるため、 He/He_0 の変化は、二次空気の巻き込み効果によるものの寄与がほとんどであると考えてよい。

図 2 より、炉上流部において、石炭の着火により O_2 は急激に消費され、 CO_2 、 NO および N_2O が急激に生成される。その後、 NO はバーナ端より約 0.35 m 付近で、 N_2O は約 0.3 m 付近で最初の極大値に達した後減少する。引き続き下流に至ると、 N_2O は急速に減少した後、わずかに増加する。その後、徐々に減少し、最終的に炉出口で約 0.3 ppm となる。

このような N_2O の軸方向変化は、以下のように説明できる。炉上流部において N_2O が急激に生成されている領域(バーナ端から 0.3 m 付近まで)は、1250 K 以下の低温場であり、 He/He_0 の変化が示しているように二次空気巻き込みも行われている。つまり、放出された揮発分は少量でありながらも、それに対する空気比は十分大きくなっていることから、 N_2O 濃度が高くなると考察できる。また、その後、急激に低下する原因は、生成した CO_2 濃度が高いことから、 CO と OH による酸化反応によって生成する H ラジカルが十分多く存在するため、この H ラジカルによって N_2O が気相分解されたことが主原因と考える。次に、0.7 m 付近で N_2O 濃度に 2 番目の極大値が現れる理由は、その位置が CO/O_2 比のくぼみの位置とほぼ一致していることから、炉内循環流の巻き込みにより O_2 が供給され、燃焼雰囲気中の還元性がやや弱くなったことによる。つまり、上流の強い還元雰囲気中で生成された NCO および NH_i が N_2O に転換されたためである。この位置で He/He_0 に変化がないのは、0.7 m より上流で、1 次空気噴流中の He が 2 次空気流の急激な巻き込みにより希釈され、He 濃度が炉内断面でほぼ均一になってしまうためである。また、この位置は、図 3 で示しているように、揮発分の燃焼がほとんど終わっている位置に相当しているため、ここで生成され

図 4 温度ならびに NO および N_2O 濃度の炉内中心軸方向変化に及ぼす炭種の影響

た N_2O は, char-N を起源とするものも加わっている。なお, このような傾向は, 後述する他の石炭でも同様であった。

3・2 N_2O 生成に及ぼす炭種の影響 図 4 に, T 炭, W 炭および D 炭を空気比 1.0 で燃焼させた場合の温度ならびに NO および N_2O 濃度の炉内中心軸方向変化をそれぞれ示す。3 炭種とも温度上昇にしたがい N_2O は急激に生成されるが, その後, T 炭と W 炭では急激に減少する。一方, D 炭は, バーナ端から約 0.75 m 付近まで生成が続き, その後緩やかに減少する。また, 各石炭の N_2O 濃度の最大値は, 揮発分含有量とは逆の傾向を示し, D 炭が 31 ppm, W 炭が 12 ppm および T 炭が 3.8 ppm の順となっている。

まず, 揮発分燃焼領域における温度分布と揮発分中の N 含有率 (VM-N) がほとんど等しい T 炭と W 炭の N_2O 最大生成量が異なる理由は, W 炭の場合, VM-N が主として N_2O に転換しやすい HCN の形で放出されること, 一方, T 炭については主として N_2O に転換しにくい NH_3 の形で放出されることが挙げられる。このことは層流炉実験の結果から確認され, T 炭および W 炭を空気比 1.2 で燃焼させた場合, HCN および NH_3 最高濃度は, T 炭ではそれぞれ 24 ppm, 35 ppm, W 炭では 84 ppm, 1 ppm 以下であった。また, W 炭の揮発分燃焼過程での粒子表面観察より, 炭粒表面に大きな空孔が存在していたことから, 揮発分

図 5 空気比に対する炉出口での NO および N_2O 濃度 (T 炭)

の局所的な放出が原因していると考えられる。すなわち, 粒子周りに O_2 が拡散しやすく炭粒周りの局所空気比が大きくなり, N_2O が生成しやすい燃焼雰囲気を形成している可能性が強い。一方, T 炭については W 炭のような大きな空孔は認められず小さな空孔であったことから, 揮発分は均一に粒子表面から放出され, 揮発分燃焼領域では粒子周りに火炎帯が形成され高温還元雰囲気になる時間が長くなり, N_2O が生成されにくくなると考察できる。

D 炭は, 他の 2 炭種に比べて, 揮発分含有量が少なく, しかも VM-N 含有率も他の 2 炭種の 1/4 程度と少ない。しかし, N_2O 濃度の最大値は 31 ppm といちばん高い。この理由の一つとして, 燃焼初期の温度上昇勾配が他の 2 炭種よりも緩やかであること, 炭粒周りの揮発分燃焼挙動から考えれば, 揮発分量が少ないために火炎帯が粒子表面近傍に存在しており, 炭粒表面まで O_2 が拡散しうる燃焼雰囲気にあることを挙げることができる。つまり, この二つの理由は, N_2O が生成しやすい低温でしかも酸化性雰囲気の条件を満足していることを意味している。

しかし, 最終的な炉出口での Fuel-N から N_2O への転換率は, 0.03~0.48% とごくわずかなものであり, これは, 微粉炭ボイラで得られている N_2O が炭種によらずほとんど排出されない結果と一致している。

3・3 N_2O 生成に及ぼす空気比の影響 図 5 に空気比に対する NO および N_2O の最終排出濃度を T 炭を例として示す。図 5 において NO および N_2O 濃度は残存 O_2 0% に換算した濃度で表している。本結果から, 空気比の上昇とともに NO および N_2O 排出濃度は高くなることが認められる。なお, 空気比を変化させても, 基本的な N_2O の生成挙動は図 2 と同様である。このように空気比が増加するとともに N_2O 濃度が上昇する理由は, 空気比が高くなると N_2O 生成に寄与する NO 濃度が高くなること, さらに CO/O_2 比も

低くなり還元性が弱くなること、火炎温度が低くなり、二次空気の巻き込みによる温度低下が急激になることなどが挙げられる。

4. N_2O 生成・消滅に関する理論解析

以上、微粉炭燃焼場における N_2O の生成・消滅特性を炭種および空気比を変化させて実験的に明確にした。しかし、揮発分燃焼領域における粒子周りのガス組成分布は一様ではなく空間的に異なる分布を有しており、空間的・時間的平均値である測定結果が示すほど単純ではない。したがって、実験結果だけから微粉炭燃焼における N_2O 生成・消滅機構を定量的に明確化することはできない。そこで、次に N_2O 生成・消滅特性を理論的に明らかにするために数値解析を行った。微粉炭燃焼場における粒子間距離は空気比 1.0 程度、粒子径 $50\ \mu\text{m}$ の場合、通常 35 倍程度あり、燃焼初期の段階では他の粒子との間に干渉が少なくと仮定しても理論解析の妥当性は十分にあることから、単一石炭粒子の燃焼について解析を行い、粒子周りにおける N_2O の生成・消滅挙動ならびにその空間平均値の時間変化について検討した。

4・1 解析モデル 本解析では、単一粒子モデル⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を考え、放射ならびに伝導による粒子の昇温過程、揮発分放出過程、熱および物質移動ならびに気相および固相反応を考慮した。設定した座標系は、単一粒子周りでの燃焼現象が球状であると仮定し半径方向のみの球座標表示とした。粒子の昇温過程は、炉壁と粒子間の放射伝熱のみが寄与するものとし、粒子間での放射伝熱は無視した。その他の仮定は、次のとおりである。

(1) 石炭粒子の形状は球であり、その組成は均質で粒子内温度も均一である。

(2) 粒子径は燃焼中一定であるが、密度は変化する。

(3) 粒子とガスの間には速度スリップはなく、また、気相での圧力変化もないものとし、運動量保存式を基礎方程式から除外した。

以上の仮定より、支配方程式は、次のようになる。

連続式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r^2 v_r) = 0 \quad \cdots \cdots (1)$$

化学種保存式

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v_r Y_i)}{\partial r} \\ = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) + \omega_i M_i \quad \cdots \cdots (2) \end{aligned}$$

粒子側エネルギー式

$$\begin{aligned} m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = A_p \sigma \epsilon (T_w^4 - T_p^4) + \sum_j \omega_{sj} H_{fj} \\ + A_p \lambda_g \left(\frac{\partial T_g}{\partial r} \right) r_p \quad \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

ガス側エネルギー式

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho c_{pg} T_g)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (\rho c_{pg} v_r T_g) \\ = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_g r^2 \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \sum_j \omega_{sj} H_{fj} \quad \cdots \cdots (4) \end{aligned}$$

状態方程式

$$\rho = \frac{pM}{R T_g}, \quad \frac{1}{M} = \sum_i \frac{Y_i}{M_i} \quad \cdots \cdots (5)$$

境界条件は、以下に示すように粒子を取り巻く気相の外側境界において、ガス温度は一定とし、また、各化学種の濃度こう配を零として外部への物質拡散がないものとした。

$$T_g = \text{const.}, \quad \frac{\partial Y_i}{\partial r} = 0 \quad (r/r_p = 35) \quad \cdots \cdots (6)$$

初期条件としては、以下のとおりである。

粒子初期温度 $T_{p0} = 293\ \text{K}$

ガス初期温度 $T_{g0} = 1523\ \text{K}$

揮発分放出過程は、式(7)のような並列反応モデルを採用し、速度定数は、Ubhayakar ら⁽¹¹⁾のデータを引用した。ここで、 k は揮発速度定数である。揮発分成分は、 C_2H_4 , CO , H_2 , HCN , NH_3 の 5 化学種であるとし、それぞれの濃度は、炭種の $CHNO$ 比を満足するように決定した。

$$\begin{aligned} \text{Raw coal} \xrightarrow{k_1} \alpha_1 (\text{Volatile}) + (1 - \alpha_1) (\text{Char}) \\ \xrightarrow{k_2} \alpha_2 (\text{Volatile}) + (1 - \alpha_2) (\text{Char}) \\ \cdots \cdots (7) \end{aligned}$$

本解析では、5 個の固相反応と 29 個の化学種を考慮した 80 個の気相素反応式⁽¹²⁾の往復反応機構を使用した。それらを右向き反応速度定数とともに表 3 にまとめて示す。

4・2 解析結果と考察 図 6 に、一例として、T 炭(粒径 $50\ \mu\text{m}$)の単一粒子が壁温: $1173\ \text{K}$ 、初期ガス温度: $1523\ \text{K}$ 、空気比: 1.0 の雰囲気中に導入されてから 6.5 ms 後の粒子周りの半径方向ガス温度分布ならびに各化学種濃度分布を示す。また、図 7 は、図 6 と同一解析条件でのガス温度および各化学種濃度の空間平均値ならびに粒子温度などの経時変化を示している。これはガス採集を行い、分析した結果に対応している。図 7 より、図 6 に示す 6.5 ms は N_2O 空間平均濃度が最大となる時間に相当している。

図 6 より、時間 6.5 ms では火炎帯は粒子近傍に存在し、その中で粒子から放出された HCN および

表 3 数値解析に使用した素反応の反応速度定数 $k = AT^n \exp(-E/T)$
(単位: cal, mol, s, cm³, K)

Heterogeneous reactions							
	A	n	E				
1. $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	3.007E03	0	17966	38. $CH_2O + M \rightleftharpoons HCO + H + M$	3.31E16	0	40765
2. $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	4.4 E02	1	19477	39. $CH_2O + OH \rightleftharpoons HCO + H_2O$	7.59E12	0	86
3. $C + NO \rightarrow 1/2N_2 + CO$	1.57E08	0	17111	40. $CH_2O + H \rightleftharpoons HCO + H_2$	3.31E14	0	5284
4. $CO + NO \rightarrow 1/2N_2 + CO_2$				41. $CH_2O + O \rightleftharpoons HCO + OH$	5.01E13	0	2315
$-R_{CO} = \frac{K_{111}P_{NO}(K_{11}P_{CO} + K_1)}{K_{111}P_{NO} + K_{11}P_{CO} + K_1}$				42. $CH_4 + M \rightleftharpoons CH_3 + H + M$	1.41E17	0	44490
4-i $C(O) \rightarrow CO$	1.5 E-3	0	-20110	43. $CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	1.26E14	0	5990
4-ii $CO + C(O) \rightarrow CO_2 + C_r$	7.33E-7	0	-9550	44. $CH_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$	3.47E03	3.08	1000
4-iii $NO + C_r \rightarrow C(O) + 1/2N_2$	2.08E-4	0	-13074	45. $CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + OH$	1.58E13	0	4630
C(O):Chemisorbed surface oxygen C _r :Active carbon site				46. $CH_3 + OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$	3.98E12	0	0
Catalyst				47. $CH_3 + O \rightleftharpoons CH_2O + H$	1.29E14	0	1000
5. $N_2O \xrightarrow{\text{Catalyst}} N_2 + O$	6.21E01	0	2.398E04	48. $CH_2O + CH_3 \rightleftharpoons CH_4 + HCO$	1.0 E10	0.5	3020
Catalyst:Char				49. $CH_3 + HCO \rightleftharpoons CH_4 + CO$	3.02E11	0.5	0
Homogeneous reactions				50. $C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$	9.33E16	0	38850
	A	n	E	51. $C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H + M$	6.31E18	0	54720
6. $HON + OH \rightleftharpoons CN + H_2O$	2.0 E12	0.6	2520	52. $C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + HCO$	3.31E12	0	569
7. $CN + O_2 \rightleftharpoons CO + NO$	1.0 E14	0	0	53. $C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_2O + CH_2$	2.51E13	0	2516
8. $CN + O \rightleftharpoons CO + N$	1.3 E13	0	0	54. $C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	1.51E07	2	3019
9. $NH_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + H_2$	1.26E14	0	11078	55. $C_2H_4 + OH \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2O$	4.79E12	0	619
10. $NH_3 + N \rightleftharpoons NH_2 + NH$	2.1 E11	0.5	11643	56. $C_2H_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + CH_2O$	2.0 E12	0	483
11. $NH_3 + OH \rightleftharpoons NH_2 + H_2O$	4.0 E10	0.68	550	57. $C_2H_3 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H + M$	7.94E14	0	15850
12. $NH_2 + NH_2 \rightleftharpoons NH_3 + NH$	2.0 E11	0.63	1816	58. $C_2H_2 + M \rightleftharpoons C_2H + H + M$	1.0 E14	0	57370
13. $NH_2 + HNO \rightleftharpoons NH_3 + NO$	8.0 E11	0	1000	59. $C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	2.0 E14	0	9562
14. $NH_2 + OH \rightleftharpoons NH + H_2O$	3.0 E11	0.68	662	60. $C_2H_2 + OH \rightleftharpoons C_2H + H_2O$	6.03E12	0	3523
15. $NH_2 + NO \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	9.12E19	-2.46	899	61. $C_2H_2 + OH \rightleftharpoons CH_3 + CO$	1.2 E12	0	252
16. $NH + O_2 \rightleftharpoons NO + OH$	1.0 E10	0	0	62. $C_2H_2 + O \rightleftharpoons C_2H + OH$	3.24E15	-0.6	8556
17. $NH + O_2 \rightleftharpoons HNO + O$	1.0 E12	0	1634	63. $C_2H_2 + O \rightleftharpoons CH_2 + CO$	2.40E13	0	2013
18. $NH + NO \rightleftharpoons N_2 + OH$	1.0 E13	0	0	64. $C_2H + O_2 \rightleftharpoons HCO + CO$	1.0 E13	0	3523
19. $NH + OH \rightleftharpoons NO + H_2$	5.0 E11	0.5	1000	65. $C_2H + O \rightleftharpoons CO + CH$	5.0 E13	0	0
20. $N + OH \rightleftharpoons NO + H$	4.1 E13	0	0	66. $CH_2 + O_2 \rightleftharpoons HCO + OH$	1.0 E13	0	1862
21. $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	6.4 E09	1	3144	67. $CH_2 + O \rightleftharpoons CH + OH$	1.91E11	0.68	12582
22. $N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$	1.55E13	0	0	68. $CH_2 + H \rightleftharpoons CH + H_2$	2.69E11	0.67	12934
23. $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$	1.86E14	0	8450	69. $CH_2 + OH \rightleftharpoons CH + H_2O$	2.69E11	0.67	12934
24. $H_2 + O \rightleftharpoons H + OH$	1.82E10	1	4479	70. $CH + O_2 \rightleftharpoons CO + OH$	1.35E11	0.67	12934
25. $H_2O + O \rightleftharpoons OH + OH$	3.39E13	0	9235	71. $CH + O_2 \rightleftharpoons HCO + O$	1.0 E13	0	0
26. $H_2O + H \rightleftharpoons H_2 + OH$	9.55E13	0	10216	72. $N_2O + CN \rightleftharpoons NCO + N_2$	1.0 E13	0	0
27. $H_2O + M \rightleftharpoons H + OH + M$	2.19E16	0	52843	73. $N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$	1.0 E14	0	14192
28. $O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	1.0 E16	0	0	74. $N_2O + O \rightleftharpoons NO + NO$	1.0 E14	0	14192
29. $O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$	5.13E15	0	57880	75. $N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$	7.6 E12	0	7650
30. $H_2 + M \rightleftharpoons H + H + M$	2.19E14	0	48300	76. $N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$	2.0 E15	0	30696
31. $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$	1.29E07	1.3	-388	77. $NH_2 + NO \rightleftharpoons N_2O + H_2$	5.0 E13	0	12400
32. $CO + O + M \rightleftharpoons CO_2 + M$	5.89E15	0	2063	78. $NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$	2.4 E15	-0.8	0
33. $CO_2 + O \rightleftharpoons CO + O_2$	2.75E12	0	22060	79. $NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$	1.0 E13	0	-196
34. $HCO + OH \rightleftharpoons CO + H_2O$	1.0 E14	0	0	80. $NCO + OH \rightleftharpoons NO + CO + H$	1.0 E13	0	0
35. $HCO + M \rightleftharpoons H + CO + M$	1.45E14	0	9562	81. $NCO + N \rightleftharpoons N_2 + CO$	2.0 E13	0	0
36. $HCO + H \rightleftharpoons CO + H_2$	2.0 E14	0	0	82. $NCO + O \rightleftharpoons NO + CO$	2.0 E13	0	0
37. $HCO + O \rightleftharpoons CO + OH$	1.0 E14	0	0	83. $CN + OH \rightleftharpoons NCO + H$	6.0 E13	0	0
				84. $CN + O_2 \rightleftharpoons NCO + O$	5.6 E12	0	0
				85. $HCN + O \rightleftharpoons NCO + H$	1.38E04	2.64	2506

NH₃が急激に減少する。N₂OはT_gが最高温度を示す位置より内側、つまり火炎帯内側で生成されている。また、NOはT_gが最高温度を示す位置で最大濃度となっている。以上のことから、放出されたHCNおよびNH₃は粒子表面から火炎帯までの領域でNCOおよびNH_iなどの中間体を経てNOあるいはN₂Oに転換されることが認められる。しかし、火炎帯内では、COの燃焼によって生成するHラジカル濃度が増大しており、NO濃度は十分に高いが、N₂Oは減少していることから、N₂OがHラジカルによって分解され

ていることは明らかである。以上のN₂O生成・消滅に関する経路およびその寄与度については4・3節で述べる。

また、本解析結果は、揮発分燃焼領域の粒子周りでの各化学種濃度に分布があることを示しており、通常のカササンプリングによって得られる実験結果は、このような空間濃度を平均化した結果であって、必ずしも正確な燃焼挙動に対応していないことを示唆している。

次に、各化学種濃度の空間平均値の経時変化を示し

図 6 単一粒子周りの燃焼解析で得られた半径方向ガス組成分布(T 炭, SR=1.0)

図 7 粒子温度, 空間平均ガス温度ならびに空間平均ガス濃度の経時変化(T 炭, SR=1.0)

た図 7 より, N_2O 濃度は, T_p の上昇とともに増加し, 揮発分 (VM) 放出の後半に減少している。なお, その減少の際に, H ラジカルが十分に存在していることから N_2O の分解に H ラジカルが関与していることが考察できる。本解析結果と図 2 の実験結果とを比較すると(実験は乱流燃焼場であるから, 解析結果と完全には対比できないが, 傾向を比較することはできる), 解析結果は, 温度上昇過程でしかも揮発分が放出・燃焼する領域で N_2O が生成することをうまく説明しており, 本理論解析は, N_2O の生成・消滅機構を議論するうえで妥当であることを示している。

4.3 N_2O の生成・消滅経路 図 8 に, 本解析で考慮した N_2O に関する 8 個の素反応式について, その反応速度の経時変化を図 6 の解析条件の場合を例として示す。図 8 において, 左の縦軸の正は N_2O 生成, 負は消滅を示している。

図 8 より, このような高温場では, N_2O 生成について, まず, 空気中の N_2 を起源物質とする (R 76) および揮発分中の NH_3 を起源物質とする (R 78) の反応が先行することがわかる。反応 (R 76) は, N_2O についても Thermal NO_x と同様に Thermal N_2O が存在することを示している。その後, HCN を起源物質とする

図 8 N_2O 生成・消滅に関する各素反応の寄与

(R 79), NH_3 を起源物質とする (R 77) の各反応が N_2O 生成に寄与するが, その影響力は (R 79) のほうが約 14 倍大きい。一方, N_2O の消滅反応に関しては, N_2O 濃度が最大値に達する時間から (R 73), (R 74), (R 75), (R 76) および (R 78) の各反応が寄与している。中でも H ラジカルに関与する (R 78) と (R 75) の影響力が大きい。

このような解析結果より, 微粉炭の燃焼初期で生成される N_2O は, 空気中の N_2 および揮発分より生成した NH などから生成されたものの和となっていることが明らかになり, 一方, N_2O 濃度が急速に低下する領域では, N_2O は, HCN が O あるいは OH ラジカルによって酸化されて生成する NCO より (R 79) を介して主として生成されるものの, CO の燃焼により生成する H ラジカルによって, (R 78) および (R 79) を介して急速に分解される量が多いため, 結果的には減少することなどが明らかになった。

5. 結 言

(1) N_2O は微粉炭燃焼場であっても, 炉上流部の低温酸化領域で生成される。しかし, 最終的にはその後の高温還元領域によって分解され, 炉出口濃度で 5 ppm 以下になる。

(2) N_2O 排出量に対する炭種の影響は, 燃料比の高い石炭ほど, 揮発分燃焼領域において温度上昇勾配

が緩やかになることおよび炭粒近傍の燃焼帯が薄くなり燃焼帯内を通して炭粒表面まで酸素が拡散できる可能性があることにより, Fuel-N からの N_2O への転換率が大きくなる。

(3) 空気比の増加とともに N_2O 生成に寄与する NO 濃度も高くなることならびに CO/O_2 比も低くなり還元性が弱くなることから, N_2O 濃度は増加する。

(4) 単一微粉炭燃焼モデルによる解析から N_2O は, 揮発分燃焼領域において空気中の N_2 ならびに, 揮発分中の N 含有化学種から生成される NH および NCO を介して生成される。一方, N_2O の分解は, CO の酸化反応によって生じる H ラジカルによって行われる。

(5) 微粉炭燃焼において, ガス濃度は粒子周りで大きな分布をもっているため, ガスサンプリングによって得られる実験結果は, このような空間濃度の平均された結果であって, 必ずしも正確な燃焼挙動を示すものではない。

謝 辞

本研究の一部は, 文部省科学研究費補助金 [一般研

究(B)03452128] によっていることを記して謝意を表す。

文 献

- (1) Levine, J. S., *Proc. 5th Int. Workshop Nitrous Oxide Emissions*, (1992), Key-note Lecture 1.
- (2) 指宿, 燃協誌, **68-3**(1989), 190.
- (3) Kramlich, J. C., ほか 4 名, *Combust. Flame*, **77**(1989), 375.
- (4) Aho, M. and Rantanen, J., *Fuel*, **68**(1989), 586.
- (5) Martti, J. P., Rantanen, J. T. and Linna, V. L., *Fuel*, **69**(1990), 957.
- (6) Linak, W. P., US Environmental Protection Agency, Report, EPA-600/9-89-062b(1990).
- (7) Smart, J. P., Roberts, P. A. and de Soete, G. G., *J. Inst. Energy*, **63**(1990), 131.
- (8) Muzio, L. J., ほか 5 名, *JAPCA*, **39**(1989), 287.
- (9) Kansa, E. J. and Perlee, H. E., *Combust. Flame*, **38**(1980), 17.
- (10) Okazaki, K., ほか 2 名, *JSME Int. J., Ser. II*, **34-4**(1991), 533.
- (11) Ubhayakar, S. K., ほか 3 名, *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1977), 427.
- (12) Tang, B. and Ohtake, K., *Proc. 1st Int. Symp. Coal Combust.* (1987), 199.