石炭ガス化燃料の拡散燃焼における NO_x の生成・分解機構*徐 喆^{*1}, 佐藤 幹夫^{*1}
二 宮 徹^{*1}, 長谷川 武治^{*1}Numerical Analysis of NO_x Formation/Destruction Mechanisms
in Diffusion Combustion of Coal-Gasified FuelZhe XU, Mikio SATO,
Toru NINOMIYA and Takeharu HASEGAWA

Mechanisms and characteristics of NO_x formation/destruction in laminar diffusion combustion of coal gasified fuel in air are investigated by numerical computations taking into account detailed chemical kinetics and multicomponent diffusion. Conclusions were as follows: (1) Fuel N (NH_3) is decomposed to NH , OH , H and O in the fuel rich region which results in NO formation. (2) CH_4 contained in the fuel induces HCN formation in the fuel-rich region. HCN is decomposed in a region closer to the stoichiometric condition as compared with NH_3 . HCN is converted to NO which increases the conversion rate of NH_3 to NO_x compared with the case when HCN is not generated during combustion. (3) Effects of NH_3 and CH_4 contents in the fuel, the preheating temperature and the excess air ratio were investigated to reveal the NO_x formation characteristics of the fuel.

Key Words: Diffusion Flame, Numerical Simulation, Elementary Reaction, Coal Gasification, Nitrogen Oxides

1. ま え が き

発電用エネルギー源としての石炭の利用拡大を目指して、石炭ガス化複合発電の研究開発が国内外で進められている。

石炭ガス化燃料では燃料中に NH_3 を含み、それが燃焼過程で NO_x に変換され排出されるので、この NO_x (フュエル NO_x) を低減することが課題となっている。このため、石炭ガス化複合発電用ガスタービン低 NO_x 燃焼器の開発⁽¹⁾、石炭ガス化低カロリー燃料のバーナ燃焼におけるフュエル NO_x 生成特性の実験的研究⁽²⁾、完全予混合ガスの素反応動力学解析による燃焼と NO_x 生成特性の解析⁽³⁾ などの研究が行われている。また、石炭ガス化複合発電用のガスタービン燃焼器の二次燃焼領域におけるフュエル NO_x の生成特性に及ぼす二次空気混合条件の影響や燃焼器の圧力の影響についての研究⁽³⁾ が行われている。

一方、フュエル NO_x の生成に関する研究が従来から行われ、特に実験解析がよく見られる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。近年では、計算機の高速度化が進み、素反応動力学と輸送過程を考慮した数値解析的研究が行われている^{(6)~(8)}。これ

らの研究には、予混合火炎を対象とするもの、あるいはサーマル NO_x の生成について調べるものが多い。また、燃料成分として、 CH_4 や C_3H_8 などを用いて、石炭ガス化燃料とは、組成が異なるものである。

実際のガスタービンなどの各種燃焼器では拡散燃焼の形態が用いられることが多い。拡散火炎では、局所的に燃料過剰域と希薄域が存在し、燃料と酸化剤の流動、拡散、混合、反応、発熱、熱伝導などの過程が複合して進行するため、 NO_x 生成・分解・排出特性にはこれらの複合過程を考慮する必要がある。本研究では、層流場を扱うが、火炎内で生じる上記の複合過程をすべて含めて、素反応を用いた反応動力学と多成分拡散を考慮して直接数式化し数値解析する。これによって、石炭ガス化燃料の層流拡散火炎の構造や燃焼特性を調べ、 NO_x の生成・分解の過程と特性を火炎構造と関連させて明らかにする。また、 NO_x の生成と排出特性に及ぼす燃料中の NH_3 濃度、 CH_4 濃度、予熱温度および平均空気比の影響を予測する。

2. 数 値 計 算 法

円管ノズルからガス燃料を噴出し、同軸空気流との間に形成される定常の軸対称層流拡散火炎を対象とする。定常で軸対称二次元の質量、軸方向運動量、化学

* 原稿受付 1995年3月1日。

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

種, エネルギーの各保存式を用いる。また, 燃料ノズル出口でのレイノルズ数が約 100 以上の場合では軸方向の熱または成分の拡散が半径方向の拡散または軸方向の対流に比べてオーダー的に小さいので, 境界層近似を適用する。

各成分の熱力学的諸量および輸送係数の算出は CHEMKIN Subroutines⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ による。

数値計算法は文献(12)に準じる。基礎式はコントロールボリューム法で一次精度風上差分法を用いて差分化し, 境界条件を満足させながら, 上流から下流へ逐次積分していく。

境界条件として, 燃料ノズル出口断面において, 従属変数(流速, 各成分の濃度, エンタルピー)の値を設定する。燃料出口では, 発達した管内層流の速度分布を与え, 周囲空気流は平坦な速度分布を与える。ただし, 境界層近似をしているため, ノズルリムでの火炎保持の必要がある。したがって, 一定厚さのノズルリム(厚さ 0.4 mm)に相当する位置(燃料流と空気流の境界)で, 燃料ガスと空気の量論混合比に相当する断熱平衡温度および濃度であるとする。中心軸上ではすべての変数のこう配はないとする。本論文の計算では「4・3・4 平均空気比の影響」の項以外は周囲流が自由噴流の場合で, そのときの周囲境界条件は周囲流体の流速, 成分濃度, エンタルピーを与える。4・3・4 項の管内流の場合は管壁で流速を零, 他の変数はこう配なしとする。

Table 1 Typical condition for calculation

Diameter(fuel nozzle) (mm)	Average velocity(m/s)	
	Fuel	Air
4.2	5.2	1.7

Table 2 Standard composition of the fuel

Fuel species	vol %	Fuel species	vol %
CO	18.3	CO ₂	15.9
H ₂	6.9	N ₂	56.3
CH ₄	2.5	NH ₃	0.1
High heating value of fuel HHV=4190kJ/m ³			
Low heating value of fuel LHV=3950kJ/m ³			

Table 3 Species in consideration

CH ₄	CH ₃	CH ₃ O	CH ₂ OH	CH ₂ O	CH ₂	CH
CO	CO ₂	C	H ₂	H	O	OH
O ₂	H ₂ O	HO ₂	H ₂ O ₂	N ₂	N	NO
NO ₂	N ₂ O	N ₂ H ₂	HCN	CN	H ₂ CN	NH ₃
NH ₂	NH	NNH	HNO	HCNO	HOCN	HNCO
NCO	C ₂ N ₂	HCO	CH ₂ CO	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₂ H ₃
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	HCCO	HCCOH	C ₃ H ₂	C ₄ H ₂

3. 計算条件

標準的な自由噴流の場合での計算条件を表 1 に示す。表 1 中の流速は燃料については燃料ノズル出口の平均流速, 空気については燃料ノズル出口断面の周囲空気流の流速である。石炭ガス化低カロリー燃料(空気吹き噴流床石炭ガス化炉の生成ガス)の標準組成として表 2⁽³⁾の組成を用いる。石炭ガス化低カロリー燃料は一酸化炭素 CO および水素 H₂ を主要な可燃成分とし, 炭化水素成分として少量の CH₄ がまたフュエル N として NH₃ が含まれているなどの特徴がある。

火炎中に存在する化学種は表 3 に挙げた 49 種である。それぞれの化学種の間で, Miller Bowman によって提案された 241 個の素反応⁽¹³⁾を適用する。

4. 計算結果と検討

4・1 火炎構造および NO_x の生成特性 石炭ガス化低カロリー燃料を用いるガスタービン燃焼器では, 火炎温度が低いためにサーマル NO_x の生成量は少ないが, 燃料中のアンモニアに起因するフュエル NO_x が多く排出される⁽¹⁴⁾。また, 炭化水素(CH₄)を含む燃料と非炭化水素燃料におけるフュエル NO_x 生成に顕著な差異があることが知られている。以下に本計算条件において, 火炎内の温度, 各化学種濃度分布と対応させて NO_x 生成過程とその特性を調べる。

図 1 (a) は燃料が表 2 の標準組成の場合での火炎における温度および各種濃度分布である。図 1 (b) は燃料が標準組成で CH₄ を含まない場合(CH₄ 濃度を零とし, その分 N₂ の濃度を増す, 簡単のため標準組成で CH₄ を含まない場合と称する)について示したものである。 x は燃料ノズル先端からの距離, r は中心軸からの半径方向距離である。図 1 から次のことがいえる。

(1) 火炎の中心部(r の小さい領域)では CO や H₂, CH₄ の濃度は大きく, 周辺部では O₂ が過剰である。半径位置 $r=3$ mm 近傍では可燃成分である CO, H₂, または CH₄ および酸化剤成分である O₂ がともに濃度が少なく, H₂O と CO₂ 濃度および温度が極大値をとり, 燃料成分と酸化剤成分が過不足のない量論混合比(当量比が 1)の領域となる。この領域が反応帯(火炎面)とも考えられる。

(2) CH₄ の分解過程で生ずる種々の成分とともに, 活性化学種 H, O, OH が火炎面の近傍で急速に生成され, NH₃ はこれらの活性化学種 H, O, OH との反応により, 中間生成物 NH_{*i*} ($i=0, 1, 2$) に分解される。ただし, 図 1 (a) と図 1 (b) のいずれの場合も NH_{*i*} の分布の極大値は火炎面より燃料過剰側にあり,

Fig. 1 Radial profiles of temperature and species concentration in flames

Fig. 2 Axial profiles of the conversion rate of NH_3 to NO_x , NH_3 , HCN

NH_3 の分解は燃料過剰側で生じていることがわかる。

(3) 活性化学種 H は中心軸に近い $r \leq 3$ mm の H_2 過剰域で、 O および OH は量論混合比に近い領域で極大値をもつ。

(4) フュエル N が HCN を生成する火炎 [図 1 (a)] では、 HCN は燃料過剰側でのみ存在し、極大値をもつ。 HCN が減少(分解)する領域は NH_3 が減少する領域より右側(より量論混合比に近い領域)である。

(5) NO の最大濃度点は最高温度点にほぼ対応しており、この点付近でかなり速い NO 生成反応が存在していることを示している。

(6) N_2O は燃料過剰側、 NO_2 は空気過剰側で主として存在し、極大値をもつ。それらの濃度は極大値でそれぞれ 6 ppm および 50 ppm 程度である。また、燃料中に CH_4 を含まない場合では、火炎温度が低いため、 CH_4 を含む標準組成の場合より、 N_2O および

Fig. 4 Radial profiles of reaction rate related to NO

CH₄が存在するときに、Fuel NからのNとCH₃の反応によるHCNの生成と、NOとCH、CH₂の反応によるNOの分解の結果生じるHCNの生成がある。生成されたHCNは分解してNH_i(i=1,2)となる。それらの過程は下記のとおりである。

HCNの生成：

HCNの分解：

NOの生成・分解に直接に関連する支配的な反応およびこれらの反応の有効な右向き反応量(=右向き反応量-左向き反応量)を図4に示す。燃料が標準組成で、x=30mmの断面について示している。

Fig. 5 Radial profiles of reaction rate related to NH₃ and HCN

(1) NOが分解してHNOになる反応(219)と、HNOが分解してNOになる反応(220)、(221)の反応速度は大きいですが、この間の生成と分解がほぼ釣り合っているため、実質的なNOの生成反応または分解反応に大きく寄与しないと考えられる。反応と反応の番号の対応は図4中に記している。

(2) 燃料が標準組成でCH₄を含む場合では、HCNがNCOを経由し、NOを直接生成する反応(184)、(186)と比べて、NOを分解し、HCNを生成する反応(149)、(150)、(154)のほうが反応速度が大きいですが、HCN→NH_i→NOにより、再びNOの生成に寄与する。

(3) 反応量の大きい領域(反応領域)はNO濃度の分布の広がりによって狭い。NOの分布が反応領域よりも広がっているのは拡散による。

図5にNH₃の分解およびHCNの分解に関連する素反応の有効な右向き反応量を示す。図5中の矢印1、2はそれぞれNH₃の分解およびHCNの分解に関連する素反応の反応量合計の最大値をとる位置を示す。

HCN の分解は NH_3 の分解よりも右側すなわち量論混合比に近い領域であることがわかる。量論混合比の火炎面に近い領域で生じる NH_i は NO に変換されやすいが、より燃料過剰域で NH_i が生じると N_2 に変換されやすいと考えられる。これが炭化水素を含み HCN を生成する火炎は HCN を生成しない火炎と比べてフュエル N の NO への変換率が高くなる原因である。

4・2・2 NO_2 の生成・分解機構 NO_2 の関連する反応のうち、 NO_2 の生成・分解に主として寄与しているものおよびそれらの有効反応量を図 6 に示す。 NO_2 の生成および分解は比較的空気過剰側で、温度が比較的低い領域でおこなることがわかる。

4・2・3 N_2O の生成・分解機構 図 7 は N_2O の生成・分解に関連する反応および有効反応量の分布である。比較的燃料過剰側で最高火炎温度よりも低温の領域でおこなることがわかる。

4・3 フュエル NO_x の生成に及ぼす各種因子の影響

4・3・1 燃料中の NH_3 の影響

Fig. 6 Radial profiles of reaction rate related to NO_2

Fig. 7 Radial profiles of reaction rate related to N_2O

Fig. 8 Radial profiles of NO concentration in flames

Fig. 9 Effect of NH_3 contents in the fuel on the conversion rate of NH_3 to NO and NO_x

はそれぞれ燃料が標準組成で NH_3 含有量が零, 1 000 ppm および 2 000 ppm とした場合における NO 生成濃度の分布である。図 9 は燃料中の NH_3 から燃料 NO_x への変換率を NH_3 濃度に対して示す。燃料 NO_x は燃料 N を添加したときの NO_x から燃料 N を添加しないときのサマル NO_x を差引いたもので定義している。図 9 中の破線は NO への変換率を示す。燃料中の NH_3 の濃度を増すと、 NO 生成濃度が上昇するが、 NH_3 から NO または NO_x への変換率が低下する。

4.3.2 燃料中の CH_4 の影響

図 10 には燃料中

Fig. 10 Effect of CH_4 contents in the fuel on the conversion rate of NH_3 to NO and NO_x

Fig. 11 Effect of inlet temperature on the conversion rate of NH_3 to NO and NO_x

Fig. 12 Radial profiles of NO concentration in the flames (Solid lines: $\text{NH}_3=1\,000$ ppm, Broken lines: $\text{NH}_3=0$, profiles are at 10 mm interval.)

の NH_3 から NO_x への変換率に及ぼす CH_4 濃度の影響を示す。燃料中の CH_4 の濃度が高いほど、変換率が高くなる傾向を示している。これは CH_4 の濃度が高いほど HCN を経由して生成される NO が増すためと考えられる。

4.3.3 温度の影響 図 11 は標準組成における燃料および空気の予熱温度が NH_3 から NO_x への変換率に与える影響を示す。予熱温度が増すと変換率が増す傾向にあるが、本計算では、予熱温度が 800 K 以上の高温になると、変換率が低下する傾向を示している。この原因を調べるために、図 12 に予熱温度を 800 K とする場合における NO 濃度分布を示す。図 12 中において、実線は NH_3 を含む燃料が標準組成の場合、破線は NH_3 を含まない場合である。図 8 (b) の常温の場合に比べると、 NO 生成濃度が高くなるが、そのうち、サマル NO (NH_3 を含まない場合での NO 生成濃度) がかなり高い比率を占めるようになることがわかる。火炎中にサマル $\text{NO} \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{NH}_i \rightarrow \text{N}_2$ の

Fig. 13 Effect of the excess air ratio on the conversion rate of NH_3 to NO and NO_x

Fig. 14 Axial profiles of the conversion rate of NH_3 to NO_x , NH_3 and HCN

過程が生じていると考えられる。

4・3・4 平均空気比の影響 図13は燃料が標準組成の場合での変換率を平均空気比 $\bar{\lambda}$ (空燃比/量論空燃比) に対して示している。ただし、空気比をかえるには燃料流量を一定にし、空気量を変化させている。燃料または酸化剤成分がほぼ消滅する断面の近傍が火炎先端と定義すると、図13中において、実線と破線はそれぞれ火炎先端および火炎先端より下流の $x=500\text{ mm}$ 断面での変換率を示す。火炎先端位置は空気比が1.2および0.6の場合はそれぞれだいたい $x=300\text{ mm}$ および 150 mm である。空気過剰側では NO への変換が支配的であるが、燃料過濃側では、 HCN および NH_3 への変換率が増し、 NO_x , HCN , NH_3 への変換率の合計 TN は上がる傾向がある。

図14は燃料が標準組成の火炎における平均空気比 $\bar{\lambda}$ が1.2および0.6での変換率の軸方向変化を示す。図13と比べて調べると、燃料過濃側では、火炎は先端になっても、 $\text{NO} \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{N}_2$ への反応が進行するため、 NO への変換率が低下し、 HCN への変換率がほぼ一定となっている。

5. む す び

石炭ガス化低カロリー燃料(空気吹き噴流床石炭ガス化炉の生成ガス)を用いた層流拡散火炎を対象とし、素反応を用いた反応動力学と多成分拡散を考慮して数値解析を行い、フュエル NO_x の生成・分解過程と特性を火炎構造と関連させて調べ、次の結果を得た。

(1) 火炎面(量論混合比で最高温度域)近傍で活性化学種の H , OH , O が生成され、これらがフュエル $\text{N}(\text{NH}_3)$ を分解させる。 NH_3 が分解する位置は火炎面よりも燃料過剰側で、その分解によって $\text{NH}_i (i=0, 1, 2)$ が生成され、濃度の極大値が生じる。

(2) HCN は火炎面に近い燃料過剰側で極大値をもち、燃料過剰側のみに存在する。生成された HCN は NH_3 よりも火炎面に近い領域で分解し NO に変換されやすい。このため、炭化水素を含み HCN を生成する火炎は HCN を生成しない火炎と比べてフュエル N の NO への変換率が高い傾向がある。

(3) 火炎内で生じる素反応の有効反応量を求め、 NO , NO_2 , N_2O の生成・分解反応の反応経路および反応が火炎のどの位置で生じるかを示した。反応が生じる領域は NO などの濃度の分布の広がり領域よりも

かなり狭い。

(4) フュエル NO_x の排出特性(変換率)に及ぼす諸因子の影響は次のとおりである。(i) フュエル N の量が増すと排出 NO 濃度が増すが変換率が下がる。(ii) 燃料中に炭化水素(CH_4)を含むと変換率が増す。(iii) 空気および燃料の予熱温度を増すと変換率が増加するが、さらに高予熱温度になると、変換率が低下するが、サーマル NO の増加により N_2 への反応が促進されるためと考えられる。(iv) 平均空気比の影響について、空気過剰側では HCN , NH_3 への変換がほとんど見られず、 NO への変換が支配的である。燃料過剰側では、 NO への変換率が減じるが、 HCN および NH_3 への変換率が増し、 NO_x , HCN , NH_3 への変換率の合計が増す。

最後に、本研究を進めるにあたり、終始ご指導を賜った高城敏美教授(大阪大学工学部)に厚くお礼申し上げます。

文 献

- (1) 三宮 徹・ほか2名, ガスタービン秋季講演論文集, (1994), 123-130.
- (2) 山内浩二・ほか2名, 機論, **57** 535, B (1991), 811-818.
- (3) 中田俊彦・ほか2名, 機論, **59** 564, B (1993), 2568-2575.
- (4) Fenimore, C. P., *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1977), 1065-1071.
- (5) Takagi, T., ほか3名, *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1977), 181-189.
- (6) Nishioka, M., ほか3名, *Combust. Flame*, **98** (1994), 127-138.
- (7) 石川泰之・ほか1名, 第32回燃焼シンポジウム講演論文集, (1994), 215-217.
- (8) 長谷川耕志・ほか2名, 第30回燃焼シンポジウム講演論文集, (1992), 577-579.
- (9) Kee, R. J., ほか2名, *Chemkin 2: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*, SAND 89-8009B (1993).
- (10) Kee, R. J., ほか4名, *A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas Phase Multicomponent Transport Properties*, SAND 86-8246 (1993).
- (11) Kee, R. J., ほか2名, *The Chemkin Thermodynamic Data Base*, SAND 87-8215 (1990).
- (12) Spalding, D. B., *HMT Genmix A General Computer Program for Two Dimension Parabolic phenomena*, (1977), Pergamon Press.
- (13) Miller, J. A., ほか1名, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15** (1989), 287-338.
- (14) 佐藤幹夫・ほか3名, 機論, **56** 530, B (1990), 3147-3154.
- (15) 技術資料, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法, (1980), 97, 日本機械学会.