石炭ガス化燃料の拡散燃焼の数値解析*

(NO_x生成に及ぼす圧力の影響)

徐 喆^{*1}, 佐藤 幹夫^{*1}
長谷川 武治^{*1}, 高城 敏美^{*2}

Numerical Analysis of Diffusion Combustion of Coal Gasified Fuel

(Effect of Pressure on NO_x Formation)

Zhe XU, Mikio SATO,
Takeharu HASEGAWA and Toshimi TAKAGI

Ammonia (NH₃) contained in coal gasified fuel is converted to NO_x in the combustion process in gas turbine combustors. Low fuel NO_x combustion technology is very important. The present numerical computations are carried out for laminar jet diffusion combustion taking detailed chemical kinetics and multicomponent diffusion into consideration. Attention is focused on the effect of pressure on NO_x formation. By distinguishing the reaction paths of the fuel NO and thermal NO reaction processes, the interaction between fuel and thermal NO is clarified and the conversion rate of NH₃ to fuel NO can be computed directly. The result shows that high pressure induces an increase in thermal NO formation and a decrease in fuel NO formation and the conversion rate of NH₃ to fuel NO during combustion.

Key Words: Diffusion Flame, Numerical Simulation, Pressure Effect, Coal Gasified Fuel, 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。

わが国で開発が進められている石炭ガス化複合発電のパイロットプラントでは、空気吹き噴流床石炭ガス化炉が用いられている。このとき生成される燃料ガスは発熱量が天然ガスの約1/10程度と低く、一酸化炭素(CO)および水素(H₂)が主要な可燃成分であるとともに、炭化水素成分として少量のメタン(CH₄)がまたフュエルNとしてアンモニア(NH₃)が含まれているなどの特徴がある。燃料中に含有するNH₃が燃焼過程でNO_xに変換され排出されるので、ガスタービン燃焼器の開発では、NH₃に起因するNO_x(フュエルNO_x)を低減することが重要な課題となっている。このため、石炭ガス化複合発電用ガスタービン低NO_x燃焼器の開発が進められており、大気圧条件下での燃焼特性およびNO_xの生成特性の検討や、ガスタービンの実圧(1.4 MPa)までの高圧条件下での燃焼試験が

行われている^{(1)~(4)}。また、これと対応して、完全予混合ガスの素反応動力学の解析により石炭ガス化低カロリー燃料におけるNO_xの排出特性に及ぼす圧力の影響を検討した報告がある⁽²⁾⁽⁵⁾。

著者らは、石炭ガス化低カロリー燃料の拡散燃焼を対象とし、大気圧条件下でのNO_xの生成・分解機構と排出特性を火炎内の温度、各種化学種濃度分布などに関連させて検討を行っており⁽⁶⁾、本研究では、圧力の影響に注目し、数値解析により火炎構造およびNO_xの排出特性を明らかにする。また、フュエルNO_xとサーマルNO_xの反応経路を区別することによって、フュエルNからNO_xへの直接の変換率を算出できるようにし、フュエルNO_xとサーマルNO_xの干渉効果について検討する。これらの数値解析によって、実験では検討不可能であるNO生成を特性づける原因と過程を明確にする。

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。本研究の対象とする火炎では、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と考えられるため境界層近似

* 原稿受付 1995年12月26日。

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

*² 正員、大阪大学工学部 (〒565 吹田市山田丘1-2)。

が可能である。このとき、基礎式には、定常で軸対称二次元の境界層近似をした質量、軸方向運動量、化学種、エネルギーの各保存式を用いる⁽⁷⁾。

補助式として、密度を温度、圧力、成分濃度などから求める完全ガスの状態式およびエンタルピーから温度を求める関係式を用い、各成分の熱力学的諸量および輸送係数の算出はCHEMKIN プログラム^{(8)~(10)}による。

数値計算法は文献(11)に準じる。基礎式はコントロールボリューム法で差分化し、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。

3. 化学種および素反応

火炎中では N_2 が起源になるサーマル NO_x と燃料中のフュエル N が起源になるフュエル NO_x が共存するため、それらを区別することは容易ではない。従来はフュエル N を含まない火炎での NO を差引きすることによりフュエル NO を便宜的に求めている。しかし、フュエル NO_x とサーマル NO_x の生成・分解機構は互に関連し、特にサーマル NO の濃度が大きくなる場合にはフュエル N によるサーマル NO の分解などが生じる。このため、フュエル N を添加しないときに得られるサーマル NO はフュエル N を添加したときのサーマル NO よりも大きくなり、逆にフュエル NO を小さく見積もることになると予想される。

本研究ではサーマル NO_x とフュエル NO_x を分離して計算できるようにする。このために、火炎中に存在する成分は N_2 起源による成分とフュエル N 起源の成分を区別できるように表 1 に示したものを考慮する。すなわち、N 原子を含む成分について、その N 原子が N_2 起源のものに記号 t、フュエル N 起源のものに記号 f を付け、計算では別々の成分として考慮す

Table 1 Species considered

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	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					
N ^f	NO ^f	NO ₂ ^f	N ₂ O ^f	N ₂ H ₂ ^f	HCN ^f
CN ^f	H ₂ CN ^f	NH ₃ ^f	NH ₂ ^f	NH ^f	NNH ^f
HNO ^f	HCNO ^f	HOCN ^f	HNCO ^f	NCO ^f	C ₂ N ₂ ^f
N ^t	NO ^t	NO ₂ ^t	N ₂ O ^t	N ₂ H ₂ ^t	HCN ^t
CN ^t	H ₂ CN ^t	NH ₃ ^t	NH ₂ ^t	NH ^t	NNH ^t
HNO ^t	HCNO ^t	HOCN ^t	HNCO ^t	NCO ^t	C ₂ N ₂ ^t

る。ただし、物性値はいずれも等しく通常の成分として扱う。こうすることによって、一つの計算で N_2 起源により生成されるサーマル NO (NO^t と書く) またはフュエル N 起源により生成されるフュエル NO (NO^f と書く) を区別することができる。

これらの化学種の間での反応は文献(12)に提案された素反応に基づくとする。サーマル NO (NO^t) およびフュエル NO (NO^f) の生成経路は以下のように考慮する。

4. 計算条件、計算結果および検討

本計算に用いた石炭ガス化低カロリー燃料の組成を表 2 に示す。ここではこれを標準組成と称する。

計算対象および計算条件を図 1 に示す。燃料ノズルは内径 d が 4.2 mm で、周囲空気流は燃料ノズルと同軸の内径 7.0 mm の管内を流れる。雰囲気圧力 P を 0.1, 0.5, 1.0 MPa の 3 種類に変える。燃料ノズル出口でのガス燃料の平均流速 $\bar{u}_f$ は 4 m/s であり、放物形速度分布を与える。空気流速は 2.4 m/s である。また、燃料と空気の流量から決まる平均空気比 λ を 1.2 とし、燃料と空気の予熱温度 T_{in} を 600 K とす

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 the fuel HHV=4190kJ/m ³			
Low heating value of the fuel LHV=3950kJ/m ³

Fig. 1 Numerical model

る。 x は燃料ノズル先端からの軸方向距離, r は中心軸からの半径方向距離である。計算領域は軸方向には雰囲気圧力に応じて x が 100, 500 mm および 1000 mm までとする。

Fig. 2 Radial profiles of temperature and species concentration in flames ($p=0.1$ MPa)

4・1 高圧での層流拡散燃焼の特性 図2に燃料ガスが標準組成で、雰囲気圧力が0.1 MPaの場合に $x=30$ mmの断面における温度および主要な化学種濃度の半径方向分布を示す。図3(a), (b)は圧力0.5

Fig. 4 Radial profiles of species concentration ($p=0.1$ MPa)

(a)

(a)

(b)

(b)

Fig. 3 Radial profiles of temperature and species concentration in flames ($p=0.5$ MPa)

Fig. 5 Radial profiles of species concentration ($p=0.5$ MPa)

MPa とする場合で、 x 方向にそれぞれ 30 mm および 150 mm 断面における温度およびおもな化学種濃度の分布である。また、図 2 中の破線は元のガス燃料(表 2)で空気比 1.2 の断熱平衡温度 T_{eq} を示す。

(1) 圧力が増すと、ただし、ノズル先端からの距離 x が同一の断面と比較すると、高压では、燃料成分と酸化剤成分の共存領域および温度、 H_2O と CO_2 などの幅が狭くなる。温度および各種成分濃度の半径方向の広がりについては、圧力 0.1 MPa の場合の $x=30$ mm の断面が 0.5 MPa 場合の $x=150$ mm の断面にほぼ対応している。すなわち、半径方向に同程度広がるには圧力に比例した距離が必要であり、火炎長さが長くなる。これらの傾向は圧力の増大につれて、各成分の拡散係数が圧力に反比例して小さくなり、拡散しにくくなるためである。

(2) 圧力が増しても、断熱平衡温度の最高値はほとんど変化せず 1832.3~1840.0 K であるが、本計算により得られた火炎温度は上昇する傾向がある。最高火炎温度は 0.1 MPa の場合では 2080 K($x=100$ mm) であるが、0.5 MPa では 2164 K($x=500$ mm) まで増

加する。このように火炎温度が断熱最高火炎温度よりも高くなるのは成分および熱の選択拡散の影響と考えられる⁽⁷⁾⁽¹³⁾。

図 4 と図 5(a), (b) はそれぞれ圧力が 0.1 MPa および 0.5 MPa の場合の火炎における活性化学種および N 原子を含む化学種の分布である。また、N 原子を含む化学種については、実線は全濃度(N_2 起源とフュエル N 起源の合計で N, NO, NO_2 , HCN と記す)、破線はその中のフュエル N 起源の量(N^f , NO^f , NO_2^f , HCN^f)を示している。これから次のことがいえる。

(1) 圧力が増すと、体積すなわち分子数の増加が抑えられ、 H_2 , O_2 が分解しにくくなり、活性化学種 O, H, OH の濃度がそれぞれ約 1/3, 1/2 および 3/4 に減少する。また、中間生成物である N 原子を含む化学種 N, HCN などの濃度は約 1/3~1/2 に減少する。同一圧力の場合では、下流ほどこれらの濃度が小さくなる。

(2) 圧力にかかわらず、中間生成物 N の分布の極大値は火炎帯(可燃成分と酸化剤成分の濃度がいずれも減少する高温の領域)より燃料過剰側にある。

Fig. 6 Radial profiles of reaction rate related to NO ($p=0.1$ MPa)

Fig. 7 Radial profiles of reaction rate related to NO ($p=0.5$ MPa)

HCN は燃料過剰側でのみ存在し、極大値をもつ。

(3) いずれの圧力でも、NO は火炎帯の近傍で極大値をもつ傾向があり、NO₂ は主として空気過剰側で存在する。また、大気圧の場合では、NO の中で NO' が支配的であるが、圧力が増すと、NO' の濃度が相対的に小さくなる。

4.2 反応過程に及ぼす圧力の影響 図6および図7はそれぞれ圧力 0.1, 0.5 MPa の場合の火炎における $x=30$ mm 断面での NO の生成・分解に関連する素反応の有効反応量(=右向き反応量-左向き反応量)の半径方向分布である。これから次のことがわかる。

(1) 反応(220), (225)および(154), (219)は NO の生成・分解に大きく寄与する。この傾向はいずれの圧力でも同様である。(2) 圧力が高いほど、同一の断面位置では反応領域の半径方向の幅が減少する。これは圧力が増せばそれに反比例して拡散係数が減少することと反応速度が増すことが原因である。(3) 圧力が増すにつれて反応量の極大値が増加する。これは圧力が増せば密度が増すことが原因と考えられる。

4.3 NO の排出特性に及ぼす圧力の影響 石炭ガス用ガスタービン燃焼器の燃焼試験により、サーマル NO_x は圧力とともに増加すること、フュエル NO_x については、圧力の上昇に伴い NH₃ からフュエル NO_x への変換率は減少することが報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本研究では N₂ 起源であるサーマル NO とフュエル N 起源であるフュエル NO を分離して計算できるようにし、NO 生成に対する圧力の影響を調べる。

4.3.1 サーマル NO の生成特性 図8(a), (b), (c)はそれぞれ圧力が 0.1, 0.5 MPa および 1.0 MPa の場合でのサーマル NO 濃度の半径方向分布である。図8中において、実線は前述の計算方法で、燃料が標準組成で NH₃ を 1000 ppm 含むときに N₂ 起源により生成されたサーマル NO(NO')の濃度である。破線は燃料が標準組成で、NH₃ を含まないときに算出された NO 濃度であり、ここで NO* と記している。

圧力の増大につれて、熱と成分および成分間の選択拡散の影響がより顕著となる⁽¹³⁾ため、火炎温度が上昇することと、分子数密度が増すため、NO' および NO* とともに上昇する傾向がある。しかし、NH₃ を含まないときに算出された NO* 濃度と比べると、NO' 濃度が低い。図4, 5に示しているように、フュエル N から生成された N' の存在により、 $N' + NO' \rightarrow N_2 + O$ のような反応が生じ、NO' (サーマル NO) の分解が促進されるためと考えられる。すなわち、NH₃ を含まない火炎では、フュエル N によるサーマル NO の分解

を生じないので、NO* の生成が大きく算出される。

4.3.2 フュエル NO の生成特性 図9(a) ~ (c)はフュエル NO(NO')生成濃度の半径方向分布である。圧力が増すと、フュエル NO が減少する傾向がある。これは圧力の増大につれて、活性化学種濃度の減少することによる。

図10は NH₃ からフュエル NO への変換率(C. R.)に及ぼす圧力の影響を示す。変換率は各断面での NO 中の N 分の流量を燃料中の N 分がすべて NO に変換されたとしたときの N 分の排出流量で除したもので

(a)

(b)

(c)

Fig. 8 Radial profiles of thermal NO (NO', NO*)

Fig. 9 Radial profiles of fuel NO (NO')

ある。図 10 において、燃料が標準組成 ($\text{CH}_4=25\%$) の場合および燃料が標準組成で CH_4 の含有濃度は 1.0% および 0% の場合 (CH_4 濃度の減少した分は N_2 の濃度を増す) の結果を示す。また、フュエル N (NH_3) を含まないときでの NO^* を差引きすることにより算出された変換率も破線で表している。これから次のこ

Fig. 10 Effect of pressure on the conversion rate of NH_3 to NO

(Solid lines: The case when fuel NO is defined as NO originated from fuel N, Broken lines: The case when fuel NO is calculated by reducing thermal NO from total NO where this thermal NO is obtained in the flame without fuel N)

とがいえ。

(1) 圧力が増すと、フュエル NO が減少する、すなわち NH_3 からフュエル NO への変換率が減じる。

(2) 炭化水素成分である CH_4 を含む場合にフュエル NO への変換率が増すのは HCN の中間生成物の影響による。この機構は大気圧条件下ですでに明らかになっている⁽⁶⁾。

圧力が高いほど、HCN の生成が抑制され、HCN を経由して生成される NO が少なくなる。このため、 CH_4 の含有量が高いほど、圧力の増加による変換率の減少が顕著になる。

(3) 圧力が増すと、実線と破線で示される変換率の差が大きくなるのは次の理由による。圧力が増すとサーマル NO が増し、フュエル NO が減少するため NO 中のサーマル NO の占める割合が大きくなる。このため、フュエル N によるサーマル NO の分解を考慮するか否かでフュエル N から NO への変換率の算出値が大きく影響される。

5. む す び

空気吹き噴流床石炭ガス低カロリー燃料を用いた層流拡散燃焼について、火炎構造および NO の生成特性に及ぼす圧力の影響を調べた。

(1) 圧力が高いほど、拡散しにくくなるため、火炎長さが長くなる。また、活性化化学種や N 原子を含む中間生成物 (HCN, N など) の濃度が小さくなる。

(2) 圧力が高いほど、反応領域の幅が狭くなる。また、密度が増すため、反応量の極大値が増加する。

(3) フュエル NO とサーマル NO の反応経路を区別することによって、フュエル NO とサーマル NO

の生成過程を区別しながら計算することを可能にした。これによって、フュエル N によるサーマル NO の分解など、フュエル NO とサーマル NO の相互干渉効果を評価できるようになった。サーマル NO がフュエル N によって分解されるため、フュエル N を含まない場合に得られるサーマル NO よりフュエル N を含む実際の火炎でのサーマル NO (N_2 起源の NO) のほうが小さくなる。

(4) 圧力が増すと、サーマル NO が増し、フュエル NO およびフュエル N から NO への変換率が減じる。 CH_4 の含有量が高いほど、圧力による変換率の減少が顕著になる。また、NO 中のサーマル NO の占める割合が大きくなるためフュエル N によるサーマル NO の分解を考慮するか否かでフュエル N から NO への変換率の算出値が大きく影響される。

文 献

- (1) 佐藤幹夫・ほか 3 名, 機論, 56-530, B(1990), 3147-3154.
- (2) 中田俊彦・ほか 4 名, 機論, 58-553, B(1992), 2890-2897.
- (3) 二宮徹・ほか 2 名, ガスタービン秋季講演会講演論文集, (1994), 123-130.
- (4) 二宮徹・ほか 2 名, 電力中央研究所報告, 研究報告: W 94027, (1995).
- (5) 中田俊彦・ほか 2 名, 機論, 59-564, B(1993), 2568-2575.
- (6) 徐喆・ほか 3 名, 機論, 62-593, B(1996), 347-354.
- (7) 高城敏美・徐喆, 機論, 59-558, B(1993), 607-612.
- (8) 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).
- (9) 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).
- (10) Kee, R. J., ほか 2 名, The Chemkin Thermodynamic Data Base, SAND 87-8215(1990).
- (11) Spalding, D. B., *HMT Genmix-A General Computer Program for Two-Dimension Parabolic phenomena*, (1977), Pergamon Press.
- (12) Miller, J. A., ほか 1 名, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15 (1989), 287-338.
- (13) 徐喆・高城敏美, 機論, 62-594, B(1996), 776-782.