都市ごみ焼却炉における Fuel-NO_x の生成に及ぼす
揮発成分の影響に関する詳細素反応解析白石 裕司^{*1,*2}, 中塚 記章^{*2}, 宮内 隆志^{*3}, 林 潤^{*2}, 赤松 史光^{*4}Numerical study on effects of devolatilization gas composition to reducing
Fuel-NO_x in municipal solid waste incinerator using detailed chemical kineticsYuji SHIRAISHI^{*1,*2}, Noriaki NAKATSUKA^{*2}, Takashi MIYAUCHI^{*3}, Jun HAYASHI^{*2}
and Fumiteru AKAMATSU^{*4}^{*1} Hitachi Zosen Corporation, Technology Development Headquarters
2-2-11 Funamachi, Taisyō-ku, Osaka-shi, Osaka 551-0022, Japan^{*2} Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan^{*3} Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan^{*4} Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

Received 4 November 2015

Abstract

Low NO_x emission combustion technology is required for Municipal Solid Waste (MSW) incinerators. Comparing investigation between simplified 1D combustion experiment and 1D numerical analysis has been performed to decide detailed reaction mechanism suited for NO emission prediction in MSW combustion. Effects of H₂/CO ratio and H₂O/CO₂ ratio in the modeled pyrolysis gas to NO formation were evaluated in the primary combustion and the subsequent secondary combustion by Premixed Laminar Burner-Stabilized Flame Model. Comparison between measured NO concentration and calculated NO concentration indicated that calculation results obtained by using Kilpinen97 reaction were within a certain error range compared with experimental results in a wider condition range of fuel composition and excess air ratio than the modified GRI-mech3.0. Increased H₂/CO and H₂O/CO₂ led to the decrease in NO mole flux in the primary combustion, respectively by different reaction paths, which increased both H₂/CO and H₂O/CO₂ showed an additive effect on the decrease in NO mole flux. NO conversion ratios after the secondary combustion from NH₃ in the modeled pyrolysis gas were still reduced by the increased H₂/CO and H₂O/CO₂ in the modeled pyrolysis gas although the NO conversion ratios after the secondary combustion were larger than those after the primary combustion because of the conversion to NO in the secondary combustion from HCN, NH₃ and HCNO remained in the primary combustion. Conversion ratio from HCN, NH₃ and HCNO to NO in the secondary combustion can be reduced by the decreased temperature at inlet of the secondary combustion area. Based on the findings above, it is possible to design lower NO_x emission MSW incinerators by considering the conditions of the exhaust gas recirculation affecting H₂/CO and H₂O/CO₂ in the primary combustion, and the cooling structure of the primary combustion flue gas.

Key words : Low NO_x combustion, Municipal solid waste incinerator, Elementary reaction analysis, Staged combustion

1. 緒 言

東日本大震災以降、廃棄物処理施設は地域の発電施設および防災拠点としての役割が期待されている。また、

No.15-00601 [DOI:10.1299/transjsme.15-00601], J-STAGE Advance Publication date : 7 June, 2016

^{*1} 正員, 日立造船株式会社 技術開発本部 (〒551-0022 大阪府大阪市大正区船町 2-2-11)

^{*2} 正員, 大阪大学 大学院工学研究科 機械工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{*3} 大阪大学 大学院工学研究科 機械工学専攻

^{*4} 正員, フェロー, 大阪大学 大学院工学研究科 機械工学専攻

E-mail to the corresponding author: shiraishi@hitachizosen.co.jp

2012 年に施行された再生可能エネルギーの固定価格買取制度 (FIT) の中でも廃棄物発電はバイオマス発電の一種とみなされ、これまで以上に発電効率を向上させることが要求されている。廃棄物処理施設における発電効率向上に関する技術の一つとして、無触媒脱硝が挙げられる。従来の廃棄物処理施設では、触媒を用いた脱硝により NO_x 濃度を規制値まで低減することが一般的である。この場合、除じんのために触媒の前段に設けられるバグフィルターの運転温度が脱硝触媒の運転温度よりも低温であることから、ボイラーでの熱回収によって得られた蒸気の一部を用いて排ガスを昇温する排ガス再加熱器がバグフィルターと脱硝触媒の間に設けられている。このように触媒を用いた脱硝では蒸気を損失しているが、無触媒脱硝では高温の排ガスに NH_3 や尿素などの還元剤を供給することで触媒を用いることなく脱硝が可能となるため排ガスの再加熱が不要となり発電効率の向上に寄与する。ただし、高効率で脱硝を行うためには $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ という比較的狭い温度領域に還元剤を供給する必要がある。高効率化のための工夫が行われているものの触媒を用いる場合よりも脱硝率が低下することは避けられず、より厳しい規制値に対応するためには燃焼時に発生する NO_x の低減が必要となる。一般的な焼却形式であるストーカ炉では火格子下から供給される一次空気とごみの揮発分が混合したガスがごみ層から放出されるが、揮発分の量や組成には空間的な分布があると考えられる。木質バイオマスの場合、試料の温度上昇に伴って、ガスと同時にタールが多く発生する (Grieco and Baldi, 2011) ことから、ストーカ炉の燃焼段においても揮発の初期では炭化水素や H_2 を多く含むガスが放出され、後期ではチャー燃焼に起因する CO や CO_2 が主に放出されていると考えられる。一方、微粉炭燃焼を用いた低 NO_x バーナーでは早期に高温場を形成し、優先的に揮発分を放出させることで還元領域を設けることで NO_x 生成を抑制しており (新井, 1997)、ストーカ炉においても燃焼段から放出される未燃分を多く含むガスと後燃焼段で放出されるガスを混合することで NO_x を抑制できると考えられる。このような知見を元に、バグフィルター出口の排ガスの一部を炉内へ供給する排ガス再循環 (以下、EGR) と高効率無触媒脱硝を併用することで NO_x を 30 ppm (dry, $\text{O}_2 12\%$ 換算) 以下で運転することが可能であると報告されている (古林他, 2015)。この技術では炉の後壁から EGR を高速で吹き込むことで得られるエジェクタ効果により燃焼ガスを後壁側に吸引し、混合を促進して緩慢に燃焼させることで発生 NO_x 濃度を低減している。本燃焼方式では EGR 供給ノズルの位置や流速などの変更により炉内の流れを操作することが可能であり、乾燥段、燃焼段、後燃焼段のごみ層から放出されるガスの一次燃焼室での混合をある程度調整でき、さらなる改良の余地があると考えられる。そのためには数値解析が有効なツールとなる。これまで、ストーカ炉を対象に総括反応を用いた数値解析 (安田他, 2005) や簡略燃焼反応機構を用いた数値解析 (傳田他, 2013) があるが、これらは温度場や CO 濃度の予測に限られており NO_x を予測するまでには至っていない。また、焼却炉で発生する NO_x は廃棄物に含まれる N 分由来の Fuel- NO_x の寄与が大きいと考えられ、近年、焼却炉内での Fuel- NO_x に焦点を当てた数値解析の事例もあるものの (Frank and Castaldi, 2014)、N 分の酸化および還元を含めた反応機構については知見が豊富とは言えない。

そこで、本研究ではストーカ炉での Fuel- NO_x の生成および分解に及ぼす、燃料組成の化学的な影響を把握することを目的に、焼却炉内の燃焼を一次元に単純化した詳細素反応モデルを用いて、ごみの揮発の進行に応じた濃度分布があると考えられる H_2 と CO のモル比、および乾燥段中に濃度分布があると考えられる H_2O と CO_2 の比が、 NO_x の生成および消滅に及ぼす影響の検討を行った。

2. 実験方法と数値解析

2・1 実験装置と条件

本研究では、平面火炎バーナー (Holthuis & Associates, McKenna Flat Flame Burner) を用いた燃焼実験の排ガス中 NO 濃度と素反応解析で算出された NO 濃度を比較することで焼却炉内での NO_x の生成および消滅を表現可能な反応機構を選定した。平面火炎バーナーは鉛直方向に一次元層流予混合火炎を形成できるため実験に忠実な条件での解析が可能となり、比較が容易であるという特徴を持つ。実験装置の概略を図 1 に示す。燃料および酸化剤はそれぞれのボンベから供給され、流量計 (KOFLOC, MODEL8500 および MODEL8550) により所定の混合気組成に調整された後に、スタティックミキサーと逆止弁を通して予混合気として平面火炎バーナーへと供給される。予混合気が直径 60 mm の焼結金属を通過した後、バーナー直上に層流予混合火炎が形成される。焼結金属の内部には焼損防止用の冷却水用の流路が設けられており、冷却水循環装置 (東京理化器械, CA-1115A) を用い

て、約 30℃となるよう制御した冷却水を循環させた。燃焼排ガスの一部を引き抜き、氷冷することで水分を除去した後、NO_x計（島津製作所、NOA-7000）に導入した。ここで、NO_x計内部の NO₂-NO コンバータをバイパスさせることで乾き排ガス中の NO 濃度を計測した。また、素反応解析の入力値として使用する燃焼ガスの温度分布を取得するため、同様の装置・条件で温度分布計測を実施した。温度分布計測には、触媒作用防止用の SiO₂ コーティングを行った素線径 25, 50, 100 μm の R 型熱電対 (Pt-Pt/Rh13%) を用いた。異なる素線径での計測結果を線形近似し、素線径 0 μm の値を外挿することで熱電対からの輻射損失の影響を補正し、これを燃焼ガスの温度とした。実験条件として、代表的なストーカ式都市ごみ焼却炉における Fuel-NO_x の生成に最も影響が大きいと考えられる燃焼段上で形成される火炎を想定し燃料組成を決定した。燃焼段の前段である乾燥段でゴミ中の水分の大半が蒸発し、燃焼段では揮発分の放出とその燃焼が起こっていると考えられるため、乾燥状態の都市ごみを、同元素比・同発熱量となる揮発分および固定炭素としてモデル化し、この揮発分の組成を熱分解ガス組成とした。なお、都市ごみにも含まれる木質バイオマスと合成高分子の共熱分解挙動に関する研究 (Sharypov et al., 2002) では、CH₄ や CO₂, CO が多く放出されるという知見があり、ストーカ式都市ごみ焼却炉を対象に数値解析を行った事例 (傳田他, 2013) (Frank and Castaldi, 2014) では H₂, CO₂, CO により熱分解ガスを模擬していることから、本研究では CH₄, CO₂, CO, H₂ を用いて熱分解ガスを構成した。また、揮発分中の N を含有する化学種として NH₃, HCN, HNCO などが考えられる (Giuntoli et al., 2009, Ren et al., 2009) が、Frank and Castaldi は、三次元の数値解析において、HCN, NH₃, NO のいずれの化学種で流入させても炉出口の NO 濃度は大きく変わらないとしている (Frank and Castaldi, 2014)。

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus

Table 1.1 Gas flow rate

Composition name	Excess Air ratio	Gas flow rate [L _N /min]					
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	NH ₃	Air
Base	0.80						11.86
	0.90						13.34
	1.00	1.37	0.82	0.56	0.17	0.09	14.82
	1.10						16.30
CH ₄ _up	0.80						17.09
	0.90						19.22
	1.00	<u>2.06</u>	0.82	0.56	0.17	0.09	21.36
	1.10						23.50
CH ₄ _down	0.80						4.38
	0.90	<u>0.00</u>	0.82	<u>0.20</u>	<u>0.35</u>	0.09	4.92
	1.00						5.47
CO_up	0.80						12.39
	0.90						13.93
	1.00	1.37	0.82	<u>0.84</u>	0.17	0.09	15.48
	1.10						17.03

Table 1.2 Gas flow rate

Composition name	Excess Air ratio	Gas flow rate [L _N /min]					
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	NH ₃	Air
CO_down	0.80						11.32
	0.90						12.74
	1.00	1.37	0.82	<u>0.28</u>	0.17	0.09	14.16
	1.10						15.57
NH ₃ _up	0.80						11.86
	0.90						13.34
	1.00	1.37	0.82	0.56	0.17	<u>0.19</u>	14.82
	1.10						16.30
NH ₃ _down	0.80						11.86
	0.90						13.34
	1.00	1.37	0.82	0.56	0.17	<u>0.05</u>	14.82
	1.10						16.30

本研究では、取扱いの容易さと安全性の点から N 源をすべて NH_3 として供給した。このようにして決定した燃料組成を Base として定義し、これに対して CH_4 や CO , NH_3 の流量を変更して空気比が 0.8 ~ 1.1 での実験を行った。実験条件一覧を表 1.1, 表 1.2 に示す。なお、酸化剤には乾燥空気（酸素 21%, 窒素 79%）を用いており、理論空気量を算出する際に NH_3 は不活性とみなしたため、 NH_3 の流量を増減させた条件でも乾燥空気の流量は Base と同量を供給した。

2・2 一次元詳細素反応解析

2・2・1 素反応機構の検討

本研究では、まず実験と同様の燃料組成および空気比の条件で素反応解析を行い実験結果と比較することで、以降の検討に採用する素反応機構を選定した。素反応解析には、実験と同様の場を解析できる詳細化学反応解析支援ソフトウェア CHEMKIN-PRO (Kee et al., 2008) の予混合層流バーナー安定火炎モデル (Premixed Laminar Burner-Stabilized Flame Model) を用いた。反応機構には素反応解析で広範に用いられる GRI-Mech3.0 に NO 共存の影響を考慮した修正 GRI-mech3.0 (金野, 佐藤, 2011) と, Kilpinen らが構築した反応機構 (Kilpinen97) (Zabetta and Kilpinen, 2001) を用いて解析を行い両反応機構の比較を行った。素反応解析では、バーナー近傍はエネルギー方程式を解くことで得られた温度を用い、火炎帯の下流では実験で得られた温度分布を用いた。すなわち、あらかじめエネルギー方程式を解いた素反応解析で得られた温度分布と、実験で測定した温度分布の交点より上流側は計算値、下流側は実験値を用いた。また、解析対象とした領域では鉛直方向に様な勾配で温度が低下することを実験的に確認しており、エネルギー方程式を解く際にはこの温度勾配に相当する雰囲気への放熱量をエネルギー保存式に加えた。具体的には、実験で得られた単位長さ当たりの温度降下に対して、質量流量、定圧比熱を乗じることで単位長さあたりの放熱量を算出した。各条件において、この放熱量を考慮することで、より実験に近い条件での解析を行った。なお、予混合気の流入温度は実験におけるバーナー冷却水の制御温度である 30°C とし、組成や流量は表 1.1 および表 1.2 に示す実験条件と同様とした。

2・2・2 一次燃焼領域での Fuel-N の挙動検討

EGR ノズルを後燃焼段側に設けると、燃焼段初期に生成される揮発分を多く含むガスと後燃焼段付近のチャー燃焼による CO を多く含むガスが混合されて H_2 と CO のモル比（以下、 H_2/CO ）が増加すると考えられ、反対に乾燥段側に設けた場合は、蒸発した水分を多く含むガスと燃焼段火格子上で部分的に燃焼したガスが混合され H_2O と CO_2 のモル比（以下、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ）が増加すると考えられる。そこで、一次燃焼領域における H_2 と CO , H_2O と CO_2 が化学反応に及ぼす影響を考察するために、燃料ガス中の H_2/CO を変化させた条件、及び $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ を変化させた条件で素反応解析を行った。ここで、実際に焼却される都市ごみには約 40 wt% の水分が含まれる。炉内では乾燥段階を経て揮発分の放出が起こるが、実際にはこれらは同時に進行すると考えられるため、本研究では表 1.1 の Base の予混合気の供給条件に 10 wt% の水蒸気を添加した予混合気を基本の予混合気組成とした。なお、解析結果の化学種濃度を当該化学種の流量に変換するために、反応過程でモル量が変化しない He を 0.5 vol% 添加した。以上のような操作によって決定した燃料組成を表 2 に示す。具体的には、 H_2/CO が 0.311, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ が 0.57 である基本燃料組成 (Case 1), Case 1 中の H_2/CO のみを 4.31 にした燃料組成 (Case 2), Case 1 中の $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ のみを 16.57 にした燃料組成 (Case 3), 及び Case 1 中の H_2/CO を 4.31, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ を 16.57 にした燃料組成 (Case 4) の条件について解析、比較を行った。なお、 H_2 と CO はともに 1 モルに対して 0.5 モルの O_2 が必要なので、燃料中のこれらのモル比を変化させても予混合気の流量は一定となる。したがって、流速の変化とそれに伴う温度場の変化を抑制でき、燃料組成の変化の化学的な影響を比較しやすくなる。また、温度場はエネルギー方程式を解くことで算出し、その際、前項と同様に周囲雰囲気への放熱量を考慮した。

2・2・3 二次燃焼領域での Fuel-N の挙動検討

一次燃焼を終えた燃焼ガスを二次空気により完全燃焼させた場合の挙動について素反応解析を行った。表 2 の Case 1~Case 4 のバーナー出口より 100 mm の距離における燃焼ガスに対して合計の空気比が 1.20 となるように空気を付加し素反応解析を行った。このときの各条件における燃焼ガス組成を表 3 に示す。ここで、Case 1~Case

4では燃焼ガスの温度に最大 25 K の差があったが、解析結果への影響は小さいとみなし全ての条件の燃焼ガス温度を、Case 1 の 100 mm の距離における燃焼ガス温度であった 1449 K とした。この燃焼ガスと、室温を想定した二次空気を断熱的に混合した混合ガスの温度は 1382 K であった。また、最終的な NO_x 濃度に対する温度の影響を調べるため、混合ガスの温度を 1182 K とした解析も行った。反応器には 2・2・1 と同様に予混合層流バーナー安定火炎モデルを用いた。

Table 2 Mole fraction of each species in Case 1 ~ Case 4

	Species	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Mole fraction	CH ₄ [mol/mol]	0.089	0.089	0.089	0.089
	CO ₂ [mol/mol]	0.053	0.053	0.005	0.005
	CO [mol/mol]	0.036	0.009	0.036	0.009
	H ₂ [mol/mol]	0.011	0.038	0.011	0.038
	NH ₃ [mol/mol]	0.006	0.006	0.006	0.006
	O ₂ [mol/mol]	0.162	0.162	0.162	0.162
	N ₂ [mol/mol]	0.608	0.608	0.608	0.608
	H ₂ O [mol/mol]	0.030	0.030	0.078	0.078
	He [mol/mol]	0.005	0.005	0.005	0.005
Excess air ratio	[-]	0.80	0.80	0.80	0.80
Mole ratio	H ₂ /CO [-]	0.311	4.31	0.311	4.31
	H ₂ O/CO ₂ [-]	0.571	0.571	16.57	16.57

Table 3 Mole fraction of each species in Case 1 ~ Case 4 in secondary combustion area

Species	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
H ₂ [mol/mol]	1.69×10 ⁻³	2.05×10 ⁻³	2.35×10 ⁻³	2.80×10 ⁻³
H ₂ O [mol/mol]	9.12×10 ⁻²	1.03×10 ⁻¹	1.12×10 ⁻¹	1.24×10 ⁻¹
HCN [mol/mol]	5.20×10 ⁻⁵	9.92×10 ⁻⁵	9.82×10 ⁻⁵	1.71×10 ⁻⁴
HNCO [mol/mol]	6.95×10 ⁻⁷	1.19×10 ⁻⁶	1.15×10 ⁻⁶	1.76×10 ⁻⁶
C ₂ H ₂ [mol/mol]	0	8.84×10 ⁻⁷	1.14×10 ⁻⁶	6.36×10 ⁻⁶
CO [mol/mol]	4.17×10 ⁻²	3.77×10 ⁻²	3.45×10 ⁻²	2.91×10 ⁻²
CO ₂ [mol/mol]	1.37×10 ⁻¹	1.15×10 ⁻¹	9.83×10 ⁻²	7.69×10 ⁻²
NH ₃ [mol/mol]	8.02×10 ⁻⁶	1.80×10 ⁻⁵	2.06×10 ⁻⁵	4.25×10 ⁻⁵
NO [mol/mol]	4.94×10 ⁻⁴	3.93×10 ⁻⁴	4.04×10 ⁻⁴	3.01×10 ⁻⁴
He [mol/mol]	5.16×10 ⁻⁴	5.26×10 ⁻⁴	5.34×10 ⁻⁴	5.44×10 ⁻⁴
O ₂ [mol/mol]	6.67×10 ⁻²	6.79×10 ⁻²	6.89×10 ⁻²	7.03×10 ⁻²
N ₂ [mol/mol]	6.61×10 ⁻¹	6.73×10 ⁻¹	6.83×10 ⁻¹	6.96×10 ⁻¹

3. 実験および素反応解析結果

3・1 NO_x 濃度予測精度に及ぼす素反応機構の影響

図 2 に平面火炎バーナーを用いた燃焼実験で得られた排ガス中 NO 濃度と、素反応解析により得られた NO 濃度の比較を示す。図 2 の横軸は実験により得られた乾き排ガス中の NO 濃度、縦軸は素反応解析により得られた乾き排ガス中の NO 濃度であり、図 2 の a) は修正 GRI-mech3.0, b) は Kilpinen97 を用いた解析結果である。図 2 中、同じシンボルが複数点存在しているのは異なる空気比の結果を意味する。図 2 より、修正 GRI-mech3.0 は多くの条件で定量的に実験結果と一致しているものの、CH₄_down, NH₃_up という条件では NO 濃度を過大評価していることが分かる。一方、Kilpinen97 ではほとんどの条件で NO 濃度を過小評価しているものの著しく実験結果と異なる条件はなかった。修正 GRI-mech3.0 の元となる GRI-mech3.0 は天然ガスの燃焼解析向けに設計された反応機構であり、その機構の中には NH₃ も考慮されているが本実験のように NH₃ が数%の濃度で燃料に含まれるような場での NO 濃度についての精度の評価は行われていない。そのため天然ガスの性状から逸脱する CH₄_down や NH₃ が高濃度となる NH₃_up では予測精度が悪かったものと考えられる。また、平面火炎バーナーはバーナー面へ熱損失が生じることにより予混合気流速と層流燃焼速度が一致した結果、バーナー上に平面火炎を形成する

ことが出来る。したがって予混合気流速が小さくなるとバーナー面への熱損失が大きくなることで、低温かつ低層流燃焼速度となる。表 1.1 に示すように、特に $\text{CH}_4_{\text{down}}$ の条件は CH_4 を含まず H_2 および CO が燃料となるために理論空気量が少なくなり低温となる。温度分布の一例を図 3 に示す。図 3 中の白抜きの点は素反応解析によって得られた温度と実測した温度分布の交点である。条件によって異なるが、同じ空気比でも Base の条件よりも $\text{CH}_4_{\text{down}}$ の条件は $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度低温となった。この燃焼ガス温度の違いも修正 GRI-mech3.0 の誤差が大きくなった要因と考えられる。

一方、Kilpinen97 は低温で燃焼するバイオマスから発生する高濃度の NH_3 の酸化を表現するために構築された反応機構であることから、 NH_3 が多い条件や CH_4 を含まない条件でも大きな誤差が生じなかったと考える。本研究ではより広範な条件で定性性が期待できる Kilpinen97 を以降の検討に用いた。

Fig. 2 Relationship between Measured NO mole fraction and calculated NO mole fraction in Modified GRI-mech3.0 and Kilpinen97

Fig. 3 Temperature distribution of some conditions

3・2 一次燃焼領域での NO_x 生成に及ぼす H_2/CO および $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ の影響

本研究では、 NO_x の中で最も高濃度であり、実機で窒素酸化物中の 95%以上を占めている NO を NO_x の代表化学種として扱った。燃焼反応が十分に収まったと考えられる燃料ポートから 100 mm の位置における主な N 含有化学種のモル流束 (Mole flux, mole/cm²s) および Case 1 に対する変化量を表 4 に示す。また、Case 1 の NO モル流束に対する変化率も併せて記載している。

表 4 より、 H_2/CO もしくは $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ を上昇させることで NO の生成量が小さくなることが分かる。また、 N_2 の変化量を比較すると Case 2 に比べて Case 3 の方が小さく、同程度の NO の低減効果でも Case 2 は安定な N_2 へと転換できており、Case 3 は未燃分として残されている量が多いことが分かる。 H_2/CO と $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ の両方を上昇させた Case4 では、一方だけを上昇させる条件に比べ NO の生成をさらに抑制しているものの、Case 3 よりも更に N_2 の変化率が小さく、未燃分として多く残されている。なお、入口では NH_3 を N 源として供給したものの解析領域出口ではいずれの条件においても HCN の方が多く、Fuel- NO_x を精度よく表現するためには炭化水素との相互の影響が重要であると考えられる。

Table 4 Mole flux and difference of mole flux of major species containing N and NO decreasing rate at 100 mm from burner outlet

			Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Mole flux	NO	[mole/cm ² s]	2.59×10^{-7}	2.02×10^{-7}	2.05×10^{-7}	1.50×10^{-7}
	HCN	[mole/cm ² s]	3.03×10^{-8}	5.67×10^{-8}	5.52×10^{-8}	9.46×10^{-8}
	NH ₃	[mole/cm ² s]	7.40×10^{-9}	1.63×10^{-8}	1.84×10^{-8}	3.72×10^{-8}
	N ₂	[mole/cm ² s]	2.48×10^{-4}	2.48×10^{-4}	2.48×10^{-4}	2.48×10^{-4}
Difference of mole flux between Case 1	NO	[mole/cm ² s]	-	-5.66×10^{-8}	-5.41×10^{-8}	-1.09×10^{-7}
	HCN	[mole/cm ² s]	-	2.64×10^{-8}	2.50×10^{-8}	6.44×10^{-8}
	NH ₃	[mole/cm ² s]	-	8.90×10^{-9}	1.10×10^{-8}	2.98×10^{-8}
	N ₂	[mole/cm ² s]	-	1.01×10^{-8}	8.72×10^{-9}	6.87×10^{-9}
Decreasing rate of NO		[%]	-	-22	-21	-42

各条件における NO 低下の因子を考察するため、火炎近傍の温度分布を図 4 に示す

Fig. 4 Temperature distribution

Fig. 5 Net rate of production on NO

図 4 より Case 1 と Case 2 を比較すると、 H_2/CO が上昇しても温度分布は大きく変化していないことが分かる。これは H_2 の高位発熱量 (285.8 kJ/mol) と CO の高位発熱量 (283.0 kJ/mol) の差が小さく、必要な酸素量および燃焼反応に伴うモル数の変化が等しいためであると考えられる。これらより、Case 2 での H_2/CO が大きくなったことによる NO 低下は温度変化以外に大きな要因があると考えられる。また、Case 1 と Case 3 についても、 H_2O/CO_2 の上昇に伴う温度分布の変化は小さい。Case 4 についても Case 2、Case 3 と同様に温度変化は小さくいずれの条件も、表 4 に示した NO 低下は温度の影響ではなく化学的な影響が大きいと考えられる。化学的な影響を評価するために、各条件における NO の正味生成速度 (Rate of production: ROP, mole/cm³s) 分布を図 5 に示す。

図 5 において横軸 0 mm はバーナー出口に対応する計算領域入口であり、表 2 に示すように流入条件には NO を含んでいないにも関わらず正味 ROP が負値となっており、NO は分解されている。これは火炎帯で生成された NO が上流側へ分子拡散した後分解されたことを意味しており、NO の生成および分解を精度良く評価するためには分子拡散の影響を考慮する必要があることが分かる。また、図 5 に示すように ROP の分布はいずれの条件でも定性的には同様の分布を示しているが特に ROP の最大点の差異が大きいことから、Case 1 の NO 最大生成点である、入口から 0.895 mm における NO の反応経路を検討した。 H_2/CO および H_2O/CO_2 の変化が NO 生成・消費へ及ぼす化学的な影響を評価するため、NO の正味 ROP が顕著に異なる箇所での反応経路図を整理した。結果を図 6.1 ~ 図 6.3 に示す。反応経路図では、各化学種間で大きな生成速度をもつ素反応を、Case 1 での生成速度の大きさに対応させた太さの矢印で示すことによって NO の生成経路を明示した。経路図中の矢印付近に相当する反応の情報を 3 段に分けて記載しており、上から順に、Case 1 の生成速度 (mole/cm³s)、矢印の方向に反応が進行した際の反応化学種 (“+”) と生成化学種 (“-”), 各素反応による化学種の生成速度の Case 1 に対する生成速度の変化量を表している。生成速度の変化の百分率および変化量の “+” と “-” は、それぞれ矢印の方向への生成促進と抑制を意味する。また、Case 1 に対して、正方向の反応が 1.0×10^{-6} mole/cm³s 以上促進された経路を赤

Fig. 6.1 Reaction path of Case 1 and difference in reaction rate between Case 1 and Case 2

Fig. 6.2 Reaction path of Case 1 and difference in reaction rate between Case 1 and Case 3

Fig. 6.3 Reaction path of Case 1 and difference in reaction rate between Case 1 and Case 4

矢印, $5.0 \times 10^{-7} \text{ mole/cm}^3$ 以上抑制された経路を青矢印で示した. 図 6.1 に示す通り Case 2 では NO 生成に関して次の素反応が特に抑制されている.

図4に示す通り各条件での温度差はわずかであることから、 H_2/CO 比が上昇したことにより OH や O のモル濃度が低下した結果、式(1)や式(2)の正反応が抑制されたと考えられる。さらに、その結果 H のモル濃度も低下して式(3)の正反応も大きく抑制されたと考えられる。これらの反応の抑制と同時に、 N 分は主に以下の反応により H_2CN を経由して HCN へと転換されている。

また、Case 3 では、図 6.2 に示すように N 源である NH_3 が分解される以下の反応が抑制されている。

これは、表 4 で記載した Case 3 は Case 2 よりも一次燃焼領域出口での NH_3 モル流束が大きいことと一致している。また、 HNO は NO と循環していることから一度生成してしまうと分解されにくいと考えられるが、

が抑制されていることも NO 低減の要因となっている。このように、 H_2/CO を増加させた場合と $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ を増加させた Case3 では H_2/CO を増加させた Case2 と比較して特に式(6)と式(7)の正反応が抑制されるという点で NO 抑制のメカニズムが異なることが分かる。 H_2/CO と $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ を同時に増加させた Case 4 では、Case 3 と同様の効果により式(6)の正反応が Case 2 ほどには促進されていないが、もう一つの NH_3 分解反応である

が Case 2 以上に促進された結果、 NH_3 から NH_2 への分解は Case 2 と同程度となっている。また、式(7)の正反応が Case 3 以上に抑制されて、より還元されやすい経路へ多くの N 分が転換されたことで最も NO 生成が抑制されたと考えられる。以上より、Case 4 では Case2 の酸化経路の抑制・ HCN への転換促進という効果と、Case3 の NH_3 分解抑制という効果が同時に作用することによりさらに NO が低減したことが分かる。

3・3 二次燃焼領域での NO_x 生成に及ぼす H_2/CO および $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ の影響

一次燃焼領域で生成した NO や HCN を含む燃焼ガスを空気比 1.20 かつ一次燃焼領域出口燃焼ガスと二次空気の混合温度を 1382 K, 1182 K で完全燃焼させた場合の二次燃焼領域出口での 100 mm における NO としての N 原子の質量流束を表 5 に示す。また、表 5 には一次燃焼・二次燃焼全域での NO への転換率を示す。なお、転換率の総和が 1.0 に満たない条件については、残りは NO_2 などの窒素化合物に転換されている。表 5 より、1382 K, 1182 K のいずれの条件でも、一次燃焼領域出口よりも NO として存在する N 分の質量流束は増加しており、一次燃焼において未燃分となった N 分が二次燃焼により NO へと転換しており、転換率も 1328 K では 8 割以上、1128 K では 6 割以上と比較的高いことが分かる。その結果、Case 4 でも未燃分としての N 分が NO へと多く転換し、最終的な NO への転換率は一次燃焼領域ほどには顕著な差とはならなかった。しかしながら、二次燃焼領域の温度を低下させた場合、 NO への転換率が大きく低下している。この原因を考察するため、二次燃焼領域における主要な化学種である HCN の反応経路図を Case 1 に対して作成した。

結果を図 7 に示す。ここでは、燃焼反応が十分収まったと考えられる 20 mm の距離までの反応速度を積分することで、二次燃焼領域全域での HCN の総括的な反応経路を図示した。矢印とともに記載されている数値は 1328 K における生成流束であり $\text{mole}/\text{cm}^2\text{s}$ の単位を持つ。矢印の方向に反応が進行した際の反応化学種（“+”）と生成化学種（“-”）とともに示している。また、図 7 には混合ガス温度を 1128 K とした場合に、正方向の反応が顕著に促進された経路を赤矢印、抑制された経路を青矢印で示した。

図 7 より HCN は二次燃焼領域では、主に N_2 と NO に変化し、その後、生成された NO の一部が N_2O を経由して N_2 に変化している。また、温度低下により、 HCN から生成された N , NCO , NH から N_2 が生成される素反応の反応速度が大きく上昇し、 N , NCO , NH から NO が生成される素反応の反応速度が大きく低下していること

が確かめられた。Case 1 ~ Case 4 で二次燃焼領域での NO 転換率が同程度となっており、同様の反応経路の変化があるものと考えられる。

以上より、EGR の効果により、一次燃焼室における燃料成分を操作することに加え、放熱量の操作などにより二次燃焼領域の温度を低下させることで、効果的に NO_x を低減できると考えられる。

Table 5 Mass flux of N and conversion ratio compared to Case 1(1382 K) at outlet of 2nd combustion area

			Case1	Case2	Case3	Case4
First combustion Area	Inlet N as NH ₃	[g/(cm ³ s)]	3.42×10 ⁻⁵	3.42×10 ⁻⁵	3.42×10 ⁻⁵	3.42×10 ⁻⁵
	Inlet N as N ₂ (primary air)	[g/(cm ³ s)]	6.90×10 ⁻³	6.90×10 ⁻³	6.90×10 ⁻³	6.90×10 ⁻³
	Outlet N as HCN, NH ₃ , HNCO	[g/(cm ³ s)]	5.31×10 ⁻⁷	1.03×10 ⁻⁶	1.04×10 ⁻⁶	1.86×10 ⁻⁶
	Outlet N as NO	[g/(cm ³ s)]	3.63×10 ⁻⁶	2.83×10 ⁻⁶	2.87×10 ⁻⁶	2.10×10 ⁻⁶
	Outlet N as N ₂	[g/(cm ³ s)]	6.93×10 ⁻³	6.93×10 ⁻³	6.93×10 ⁻³	6.93×10 ⁻³
	Conversion ratio N as HCN, NH ₃ , HNCO	[-]	0.016	0.030	0.030	0.054
	Conversion ratio to NO	[-]	0.106	0.083	0.084	0.061
	Conversion ratio to N ₂	[-]	0.883	0.892	0.890	0.889
	N yield	[-]	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
	Difference of conversion ratio to NO compared with Case1	[%]	-	21.9	20.9	42.2
	Inlet N as N ₂ (secondary air)	[g/(cm ³ s)]	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²
	Outlet N as NO	[g/(cm ³ s)]	4.06×10 ⁻⁶	3.70×10 ⁻⁶	3.77×10 ⁻⁶	3.66×10 ⁻⁶
Second combustion Area (1328 K)	Outlet N as N ₂ O	[g/(cm ³ s)]	3.97×10 ⁻¹⁰	3.87×10 ⁻¹⁰	2.66×10 ⁻¹⁰	3.65×10 ⁻¹⁰
	Outlet N as N ₂	[g/(cm ³ s)]	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²
	Conversion ratio to NO	[-]	0.82	0.84	0.87	0.84
	Conversion ratio to N ₂ O	[-]	0.00	0.00	0.00	0.00
	Conversion ratio to N ₂	[-]	0.18	0.16	0.13	0.16
	Conversion ratio to NO	[-]	0.119	0.108	0.110	0.107
	Conversion ratio to N ₂ O	[-]	0.000	0.000	0.000	0.000
Total (1328 K)	Conversion ratio to N ₂	[-]	0.883	0.893	0.904	0.895
	N yield	[-]	-0.002	-0.001	-0.014	-0.001
	Difference of conversion ratio to NO compared with Case1 (1382 K)	[%]	-	8.9	7.2	9.9
	Inlet N as N ₂ (secondary air)	[g/(cm ³ s)]	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²
	Outlet N as NO	[g/(cm ³ s)]	3.95×10 ⁻⁶	3.51×10 ⁻⁶	3.54×10 ⁻⁶	3.33×10 ⁻⁶
Second combustion Area (1128 K)	Outlet N as N ₂ O	[g/(cm ³ s)]	1.52×10 ⁻⁹	2.97×10 ⁻⁹	9.64×10 ⁻⁹	3.97×10 ⁻⁹
	Outlet N as N ₂	[g/(cm ³ s)]	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²	1.04×10 ⁻²
	Conversion ratio to NO	[-]	0.60	0.66	0.65	0.66
	Conversion ratio to N ₂ O	[-]	0.00	0.00	0.01	0.00
	Conversion ratio to N ₂	[-]	0.38	0.33	0.34	0.33
	Conversion ratio to NO	[-]	0.115	0.103	0.103	0.097
	Conversion ratio to N ₂ O	[-]	0.000	0.000	0.000	0.000
Total (1128 K)	Conversion ratio to N ₂	[-]	0.886	0.899	0.898	0.904
	N yield	[-]	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001
	Difference of conversion ratio to NO compared with Case1 (1382 K)	[%]	2.8	13.5	12.9	18.1

Fig. 7 Reaction paths of Case 1(1382 K) in secondary combustion area and difference compared to Case 1(1182 K)

4. 結 言

本研究ではストーカ炉での Fuel-NO_x の生成および分解に及ぼす燃料組成の化学的な影響を把握することを目的に、ごみの揮発成分を模擬した燃料を対象とした一次元の燃焼実験及び詳細素反応モデルを行い、燃料中 H₂/CO および H₂O/CO₂ が NO 生成に及ぼす影響を検討し、以下の知見を得た。

1. 実験で得られた温度場とそこから算出された放熱量を考慮した詳細素反応解析を行うことで、実験結果を再現することができた。また、燃焼場の詳細素反応解析に広く用いられている GRI-mech3.0 を元にした修正 GRI-mech では NH₃ を多く含むような燃料組成では著しく誤差が大きくなるものの、Kilpinen97 では多様な燃料組成、および空気比においても、一定の誤差範囲内で安定的に計算結果を算出できる。
2. 一次燃焼領域において燃料中の H₂/CO および H₂O/CO₂ が上昇すると、一次燃焼領域における NO の生成を抑制することができる。また、これらは異なる反応経路の変化によるものであり、両者を同時に変更することでさらに大きな NO 生成の抑制効果が得られる。また、一次燃焼領域出口では、いずれの条件においても N を含む主な未燃分は HCN である。
3. 二次燃焼領域では一次燃焼で消費されなかった N 分が NO へと転換され、その転換率も比較的高い。二次燃焼領域入口のガス温度を低下させることで二次燃焼室における NO 転換率を低減できる。
4. 一次燃焼領域入口で NH₃ として供給される N 分から二次燃焼領域出口での NO への転換率は、一次燃焼領域における燃料中の H₂/CO 及び H₂O/CO₂ の上昇により低下する。また、これに加えて二次燃焼領域入口のガス温度を低下させるとこの傾向は顕著になる。

これらの知見に基づいて、一次燃焼領域における排ガス再循環ノズルの配置や再循環ガスの吹込み流速および流量、加えて二次燃焼に至るまでの壁面での冷却構造を検討することで、さらに低 NO_x 燃焼が可能なストーカ炉を設計できると考えられる。

文 献

- 新井紀男 監修, 燃焼生成物の発生と抑制技術, テクノシステム (1997), p.291.
- 傳田知広, 中山剛, 内山武, 岩崎敏彦, 鈴木康夫, 小林秀昭, 数値シミュレーションによるストーカ炉内燃焼挙動解析(三次元全体燃焼炉モデルの作成と有用性検討), 日本機械学会論文集B編, Vol.79, No.801 (2013), pp.772-776.
- Frank, A. and Castaldi, M. J., CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, *Waste Management & Research* Vol.32, No.8 (2014), pp.745-754.
- 古林通孝, 山瀬康平, 臼谷彰浩, 徳永孝之, ストーカ炉における排ガス再循環と無触媒脱硝の併用による NO_x 濃度の低減, 環境衛生工学研究, 京都大学環境衛生工学会, Vol.29, No.3 (2015), pp.367-368.
- Giuntoli, J., Jong, W., Arvelakis, S., Spliethoff, H. and Verkooyen, A.H.M., Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis: Dry distiller's grains with solubles (DDGS) and chicken manure, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Vol. 85(2009), pp.301-312.
- Grieco, E. and Baldi, G., Analysis and modeling of wood pyrolysis, *Chemical Engineering Science*, Vol.66 (2011), pp.650-660.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J. F., Meeks, E., Moffat, H. K., Lutz, A. E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M. D., Warnatz, J., Evans, G. H., Larson, R. S., Mitchell, R. E., Petzold, L. R., Reynolds, W. C., Caracotsios, M., Stewart, W. E., Glarborg, P., Wang, C., McLellan, C. L., Adigun, O., Houf, W. G., Chou, C. P., Miller, S. F., Ho, P., Young, P. D., Young, D. J., Hodgson, D. W., Petrova M. V. and Puduppakkam, K. V., CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).
- 金野満, 佐藤良祐, 高温酸化反応の制御に関する化学反応論的考察(高温酸化反応に対する NO 共存の影響), 日本機械学会論文集 B 編, Vol.77, No.773 (2011), pp.186-194.
- Ren, Q., Zhao, C., Wu, X., Liang, C., Chen, X., Shen, J., Tang, G. and Wang, Z., TG-FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass, *Bio resource technology*, Vol.100(2009), pp.4054-4057.
- Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L., Weber, J.V., Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.64(2002), pp.15-28.
- 安田俊彦, 重政祥子, 古林通孝, 富山茂男, 都市ごみ焼却炉におけるごみ層燃焼シミュレーション, 高温学会誌, Vol.31, No.1 (2005), pp.69-75.
- Zabetta, E. C. and Kilpinen, P. T., Gas-phase conversion of NH₃ to N₂ in gasification part II: Testing the Kinetic Model. IFRF Combustion Journal Article Number 200104(2001).

References

- Arai, N., Emission of combustion products and control technology, Techno system Co.,Ltd (1997), p291(in Japanese).
- Denda, T., Nakayama, T., Uchiyama, T., Iwasaki, T., Suzuki, Y. and Kobayashi, H., Numerical simulation of combustion behavior in JFE Hyper 21 stoker system (Creation of entire incinerator model and investigation of usefulness for a design tool), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.79, No.801 (2013), pp.772-776 (in Japanese).
- Frank, A. and Castaldi, M. J., CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, *Waste Management & Research* Vol.32, No.8 (2014), pp.745-754.
- Furubayashi, M., Yamase, K., Usutani, A. and Tokunaga, T., DeNO_x efficiency by exhaust gas recirculation and selective non-catalytic reduction for stoker type waste incinerator, *Environmental and sanitary engineering research*, Vol.29, No.3 (2015), pp.367-368 (in Japanese).
- Giuntoli, J., Jong, W., Arvelakis, S., Spliethoff, H. and Verkooyen, A.H.M., Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis : Dry distiller's grains with solubles (DDGS) and chicken manure, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Vol. 85(2009), pp.301-312.
- Grieco, E. and Baldi, G., Analysis and modeling of wood pyrolysis, *Chemical Engineering Science*, Vol.66 (2011), pp.650-660.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J. F., Meeks, E., Moffat, H. K., Lutz, A. E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M. D., Warnatz, J., Evans, G. H., Larson, R. S., Mitchell, R. E., Petzold, L. R., Reynolds, W. C., Caracotsios, M., Stewart, W. E., Glarborg, P., Wang, C., McLellan, C. L., Adigun, O., Houf, W. G., Chou, C. P., Miller, S. F., Ho, P., Young, P. D., Young, D. J., Hodgson, D. W., Petrova M. V. and Puduppakkam, K. V., CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).
- Konno, M. and Sato, R., A chemical approach to controlling high temperature oxidation (Effect of NO doping on high temperature oxidation reactions), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.77, No.773 (2011), pp.186-194 (in Japanese).

Shiraishi, Nakatsuka, Miyauchi, Hayashi and Akamatsu, Transactions of the JSME (in Japanese), Vol.82, No.838 (2016)

- Ren, Q., Zhao, C., Wu, X., Liang, C., Chen, X., Shen, J., Tang, G. and Wang, Z., TG-FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass, *Bio resource technology*, Vol.100(2009), pp.4054-4057.
- Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L., Weber, J.V., Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.64(2002), pp.15-28.
- Yasuda, T., Shigemasa, S., Furubayashi, M. and Tomiyama, S., Numerical prediction of waste bed combustion in municipal solid waste incinerator, *Journal of High Temperature Society*, Vol.31, No.1 (2005), pp.69-75 (in Japanese).
- Zabetta, E. C. and Kilpinen, P. T., Gas-phase conversion of NH_3 to N_2 in gasification part II: Testing the Kinetic Model. *IFRF Combustion Journal Article Number 200104*(2001).