

廃棄物燃焼における NO_x の生成挙動解析

～三次元素反応解析モデルの構築～

Analysis of NO_x formation behavior in waste combustion
～Development of three-dimensional analysis
with detailed reaction mechanism～

松下 晴樹 Haruki MATSUSHITA
環境ソリューション事業部 技術部
プラント技術・開発室

福田 尚倫 Naomichi FUKUDA
環境ソリューション事業部 技術部
プラント技術・開発室 マネージャー

川田 一輝 Kazuteru KAWATA
環境ソリューション事業部 技術部
プラント技術・開発室 室長

大下 伸浩 Nobuhiro OHSHITA
日鉄プラント設計(株) CAEソリューション部
流体解析チーム チーフ

抄 録

廃棄物燃焼において発生する窒素酸化物(NO_x)は、廃棄物中に含まれる窒素を起源に発生するフューエル NO_x が大部分を占める。フューエル NO_x の発生を抑制するため、二段燃焼が実用されているが、その反応過程は複雑である。数値計算によりシミュレーションを行うには素反応計算が必要となるが、計算負荷が高いため従来三次元での解析が困難だった。そこで、素反応モデルを簡略化した上で三次元へ展開し、実機挙動との整合性を確認した。解析結果は複数の操業条件における発生 NO_x 濃度の大小をとらえており、燃焼室内の NO_x 濃度分布の傾向も再現することができた。設計／開発ツールとして活用が可能な NO_x 解析モデルが構築できたため、その内容を紹介する。

Abstract

Most of nitric oxide (NO_x) generated by waste combustion is fuel NO_x whose starting material is nitrogen in waste. In order to minimize NO_x generation, two-stage combustion is applied, however its reaction mechanism is complex. Numerical analysis of NO_x formation in waste combustion requires detailed reaction model, which makes computational cost too large and difficult to conduct three-dimensional analysis. A newly developed reduced mechanism was applied to three-dimensional computational fluid dynamics (CFD) analysis, and confirmed the consistency between analysis and experimental data. The results of NO_x concentration of analysis showed good agreement with experimental data of them in multiple operating conditions. We introduce the contents as a design and development tool.

1 緒言

廃棄物発電施設では、その燃焼過程において窒素酸化物(以下、 NO_x と略記)が発生する。燃焼に伴い発生する NO_x の大部分は NO であり、大気中に

放出されたのち酸化され、毒性の強い NO_2 となる。また NO_x は、酸性雨や光化学オキシダントの生成といった公害を引き起こす原因物質であり¹⁾、国や地方自治体による排出基準が設けられている。大気汚染防止法における排出基準値は250ppm(残存酸素

表 1 燃焼排ガス中窒素酸化物の除去方式
Table 1 Methods of NO_x reduction in flue gases

脱硝方式	概要	長所	短所
触媒脱硝 (SCR)	<ul style="list-style-type: none"> NO_x とアンモニアを、触媒を使用して反応 反応温度は180℃以上 	<ul style="list-style-type: none"> 脱硝率が高い 	<ul style="list-style-type: none"> 160℃程度の排ガスを180℃以上に再加熱するために蒸気が必要
無触媒脱硝 (SNCR)	<ul style="list-style-type: none"> 燃焼室の800～900℃の域に、アンモニア水もしくは尿素水を直接噴霧して NO_x と反応 	<ul style="list-style-type: none"> 排ガスの再加熱が不要 設備が簡素 	<ul style="list-style-type: none"> 脱硝率が低いため、排ガス基準値が厳しい場合は適用できない

濃度12%換算値、以下明記しない限り NO_x 濃度は本換算値として表記する)であるが、市町村等の上乗せ排出基準があり、250ppm よりも厳しい基準値が適用される場合がほとんどである。

排ガス中の NO_x は、触媒脱硝 (Selective catalytic reduction, SCR) や無触媒脱硝 (Selective non-catalytic reduction, SNCR) により除去される。それぞれの特徴を表 1 に示す。SCR は脱硝率、SNCR はコスト面やエネルギー有効利用の観点でそれぞれ利点があり、NO_x 排出基準値等に応じた最適な設備構成を選択することが一般的である。他方で、燃焼制御の高度化により、発生する NO_x を低減することも可能である。発生する NO_x が低減できれば、排出基準値が厳しい施設においても、コスト・エネルギー効率に優れた SNCR を採用することが可能になる。

当社が建設実績を有する廃棄物発電施設の一つである、シャフト炉式ガス化溶融システムにおいては、NO_x が発生する箇所はガス化溶融炉の後段に設けられた独立型燃焼室である。燃焼室は20年以上の間、燃焼を含む流体シミュレーションを活用して設計しており、燃焼性や温度分布の最適化を図ってきた。一方、複雑な反応経路を経て生成する NO_x をシミュレーションで評価することは、計算負荷が膨大となってしまいうため実用的でなかった。そこで、燃焼により発生する NO_x を極小化する燃焼室の構造および操業条件を見出すためのツールとして、燃焼室内の NO_x の生成挙動を三次元でとらえることのできる解析手法を開発した。

2 シャフト炉式ガス化溶融システムにおける燃焼室

図 1 に、シャフト炉式ガス化溶融システムの中核をなすガス化溶融炉と独立型燃焼室の模式図を示す。ガス化溶融炉では、上部から廃棄物が投入され

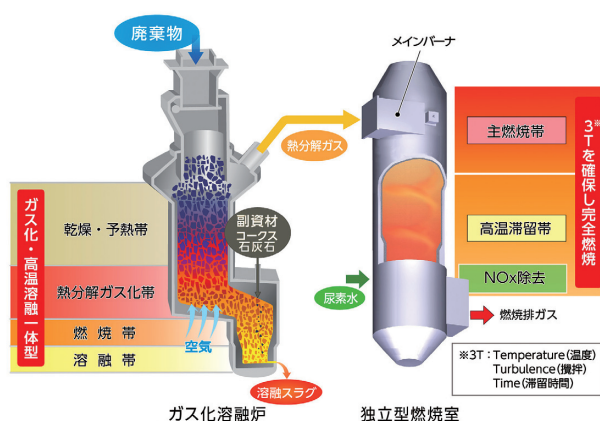


図 1 ガス化溶融炉と独立型燃焼室
Fig. 1 Gasifier of the direct melting system and independent type turning combustion chamber

る。廃棄物は乾燥・予熱帯で水分が蒸発された後、炉内を降下し、熱分解ガス化帯で可燃分が熱分解・ガス化される。熱分解後に残った不燃分は炉底へ供給され、炉底上部より投入されたコークス・石灰石と共に燃焼帯および溶融帯へと降下する。コークスは炉下部に設置された羽口 (送風ノズル) から供給される空気および酸素により燃焼され、高温の溶融帯を形成し灰分は完全に溶融される。溶融物は適度な流動性を保ちつつ、炉底部出湯口から水槽に排出・急冷されることで粒状のスラグと鉄分 (メタル) となり磁選機で分離回収後有効利用される。

一方、溶融炉内で発生した熱分解ガスは後段の独立型燃焼室に導入され、メインバーナ内部で着火する。メインバーナは旋回流を生み出すように配置されており、熱分解ガスは燃焼室内で燃焼空気と巡回しながら混合され、完全燃焼する。高温 (約 1,000℃) における高い混合性を確保し、高温滞留帯において十分な燃焼時間が確保されるため、ダイオキシン類は完全に分解される。加えて、NO_x 除去方式に SNCR が適用される場合は、高温滞留帯に尿素水またはアンモニア水の供給装置が設けられ、燃焼室内で NO_x が除去される。このように、ガス化溶融炉と燃焼室を分離し、個別に制御することで

完全溶融と完全燃焼の両立を達成できる点がシャフト炉式ガス化溶融システムの大きな特徴である。特に燃焼室はガス燃焼が主体であり、固体燃焼に比べて燃焼性が高く、空気比の制御が容易である。

当社は燃焼室で発生する NO_x の低減手法として、二段燃焼を採用している。二段燃焼は、一段階目の燃焼を空気比0.8程度の燃料過濃の状態で行わせ、NO_x の生成を抑制したうえで、二段階目に燃焼空気を追加して燃焼を完結させるものである。二段燃焼の有効性は、実機試験および簡易なモデルでの数値計算により確認されている²⁾。

3 NO_x 生成メカニズムと解析手法

燃焼により発生する NO_x は、その生成メカニズムにより、①フューエル NO_x ②サーマル NO_x ③プロンプト NO_x の3種類に分類される。これらの特徴を表2に示す。このうち、燃焼室で発生する NO_x の大部分を占めていると考えられているのは①フューエル NO_x である。都市ごみには窒素が重量割合で1%程度含まれており³⁾、ごみの熱分解により NH₃ 等の窒素化合物が生成する。この窒素化合物が燃焼室で酸化して生成する NO_x がフューエル NO_x である。フューエル NO_x はその反応経路が極めて複雑であることから、数値計算で再現するためには素反応解析が必要となる。素反応解析は、燃焼過程において実際に分子レベルで起こっているさまざまな反応を考慮した数値計算を行い、燃焼場を解析するものである。個々の素反応の反応速度を用いて、各化学種の濃度について連立方程式を解く必要があるため、精度が高い反面、計算負荷が高くなる。一方、②サーマル NO_x は、空気中の窒素 (N₂) が酸素と結びつくことで生成するものであり、1,500℃以上の高温で生成量が急増する。燃焼

室内の温度は最高でも1,200℃程度であるため、生成量は少ないと考えられる。また、③プロンプト NO_x は、まず空気中の N₂ が燃料由来の CH ラジカルと反応し、HCN が生成したのち、HCN が酸化し発生するものである。H₂O の濃度が高いと生成量が減少する⁴⁾ため、廃棄物由来の H₂O が多く含まれる熱分解ガスの燃焼において、生成量は少ないと考えられる。

燃焼室で発生している NO_x の大部分がフューエル NO_x であることを確認するため、熱分解ガスに窒素化合物を含めずに廃棄物燃焼の素反応解析を実施した結果、発生 NO_x 濃度は1 ppm 未満となった。実機の燃焼室ではおよそ50~200ppm 程度の NO_x が生成しており、この結果はフューエル NO_x 以外のサーマル NO_x、プロンプト NO_x はほとんど生成しないことを示唆している。また、廃棄物燃焼における各生成メカニズムによる NO_x 生成量の温度依存性を、文献より引用し図2に示している。このデータからも、1,200℃未満の温度域で燃焼するシャフト炉式ガス化溶融プロセスにおいて、発生する NO_x は大部分がフューエル NO_x であると判断できる。

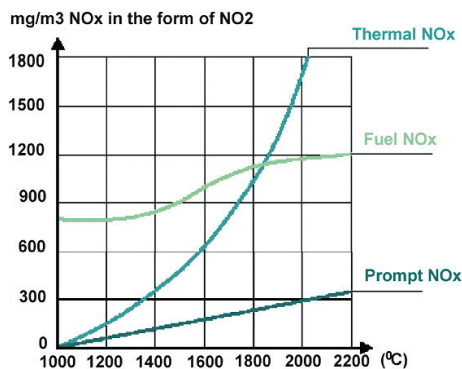


図2 廃棄物燃焼における各生成メカニズムによる NO_x 生成量の温度依存性⁵⁾
Fig.2 Temperature dependence of various NO_x formation mechanisms in waste incineration

表2 生成メカニズムによる NO_x の分類
Table 2 Classification of NO_x according to generation mechanism

名称	主反応	特徴	数値計算
①フューエル NO _x	燃料中窒素化合物の分解・酸化	・燃料中の窒素を起源に発生	・素反応解析が必要 ・計算負荷高
②サーマル NO _x	$N_2 + O \rightarrow NO + N$ $N + O_2 \rightarrow NO + O$ $N + OH \rightarrow NO + H$	・高温中で増加(1500℃以上) ・空気中 N ₂ を起源に発生	・総括反応でも計算可能 ・計算負荷低
③プロンプト NO _x	$N_2 + CH \rightarrow HCN + N$ HCN の分解・酸化	・燃料過濃で発生 ・H ₂ O 存在で減少 ・空気中 N ₂ を起源に発生	・素反応解析が必要 ・計算負荷高

以上のことから、燃焼室内の NO_x の生成挙動を数値計算で表現するには素反応解析が必要となるが、上述の通り計算負荷が高い。実機の燃焼室の大きさを三次元の計算を行うことは現実的でない。そこで、解析に用いる素反応モデルを簡略化することで計算負荷の軽減に取り組んだ。

4 フェューエル NO_x 素反応モデルの簡略化

フェューエル NO_x の挙動を表現可能な素反応モデルとして、Kilpinen97⁶⁾を選定した。この反応モデルは、窒素化合物を含む炭素数2以下の炭化水素の燃焼反応をベースに構築されている。さらに部分燃焼による NH₃ の分解について、実験データを用いて整合性が確認されているため、廃棄物の熱分解ガスを二段燃焼させる場に適していると判断した。ガス燃焼の素反応解析には GRI-Mech3.0⁷⁾が広く用いられているが、NH₃を含む熱分解ガスの燃焼で発生する NO_x を、幅広い条件下で定性的に再現するには、Kilpinen97がより適していることが確認されている⁸⁾。しかしながら、Kilpinen97は57の化学種と353段の素反応により構成されており、燃焼室のようにスケールの大きいモデルの三次元燃焼解析に適用すると膨大な計算時間を要求される。

素反応モデルは多くの反応と化学種を含むが、火炎温度や化学種濃度などに対する影響が無視できるほど小さいものも含まれている。燃焼解析では NO 濃度および温度に着目するため、NO 濃度・温度への寄与度が小さい反応は無視して差し支えない。この寄与度を評価する手法の一つに感度解析があり、以下の式に示す感度係数で評価する。

$$S_i = \frac{A_{fi}}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial A_{fi}} \quad (1)$$

S_i は反応 i のスカラー量 ϕ (NO モル分率または温度) に対する感度係数、 A_{fi} は反応 i の頻度因子である。この感度係数の大小によって、NO 濃度、温度への寄与度が小さい反応を削除することで、素反応モデル Kilpinen97の簡略化を試みた。

感度解析の条件を表3に示す。空気比の制御が自在な当社の燃焼室の特徴を活かし、幅広い空気比で精度の良い NO_x 解析ができるようにするため、空

表3 感度解析の条件
Table 3 The conditions of the sensitivity analysis

解析ソフト	Cantera 2.3.0
反応器モデル	完全混合槽モデル(断熱)
燃料	溶融炉熱分解ガス
空気比	0.5, 0.7, 1.0, 1.5
評価指標	NO 濃度, 温度

気比0.5～1.5の範囲で感度解析を行った。感度解析を含む数値計算は化学反応解析ソフト Cantera⁹⁾を使用し、Canteraで読込可能なデータ形式に変換した Kilpinen97を組み込み、解析を実施した。手順を以下に示す。

- ① 各空気比(0.5～1.5)での燃焼について、Canteraを使用し感度解析を実行
- ② NO モル分率と温度それぞれ、全空気比条件中最も絶対値の大きい感度係数を、各素反応の感度係数とする
- ③ NO モル分率と温度それぞれ、②で定めた感度係数が全反応中最も大きなものを1とするよう規格化
- ④ ③で規格化した NO モル分率と温度に対する感度係数のうち、大きい方の値で全反応の順位を付け、順位の低い素反応から順番に削除し、不要となった化学種も削除
- ⑤ 素反応および化学種を削減した反応モデルで①と同様の計算を実施し、簡略化前の反応モデルとの差異を確認
- ⑥ 素反応の削除に伴い差異が急激に大きくなったときは、重要な反応を削除しているため、その反応を削除せず次の反応を削除

特徴的な素反応の感度係数を図3、4に示す。図中の素反応番号は表4に対応する。素反応1は温度、素反応2はNO モル分率に対する感度係数の絶対値がそれぞれ全反応中最大であった。素反応1は燃焼反応の中核となる反応であり、O、OHといったラジカルはNO生成にも関わるため、NOに対する感度係数も高い。一方素反応2は、燃焼反応への寄与が小さい化学種同士の反応であるため、温度に対する感度係数は低い。また、素反応1、3は空気比0.5のときのみNOに対する感度係数が高くなる一方、素反応2、4は空気比にかかわらず感度係数が高い。これは、燃料希薄と燃料過濃状態で、重要な素反応が異なることを意味する。素反応5、6は

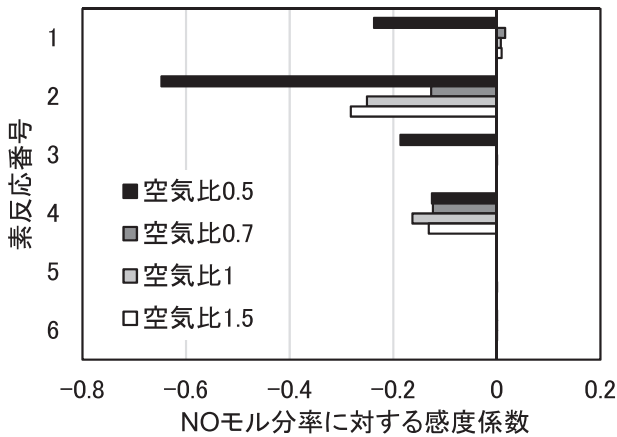


図3 特徴的な素反応におけるNOモル分率に対する感度係数
Fig.3 The sensitivity coefficients of typical reactions with respect to NO molar fraction

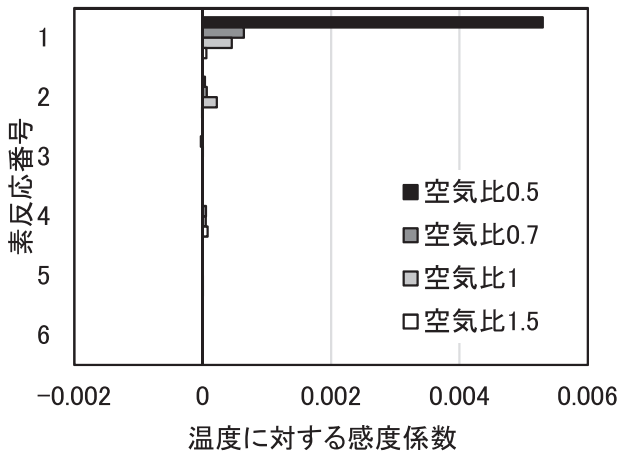


図4 特徴的な素反応における温度に対する感度係数
Fig.4 The sensitivity coefficients of typical reactions with respect to temperature

表4 図3および図4に対応する素反応の化学反応式
Table4 Chemical reaction formulae corresponding to Fig.3 and Fig.4

番号	化学反応式
1	$O + OH \rightleftharpoons H + O_2$
2	$HCCO + NO \rightleftharpoons HCNO + CO$
3	$CH_3 + N \rightleftharpoons H_2CN + H$
4	$NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$
5	$CH_2O + OH \rightleftharpoons HCO + H_2O$
6	$NCN + OH \rightleftharpoons HCN + NO$

NOモル分率、温度ともに感度係数が低いため、一旦削除したが、素反応5については削除することで確認計算の結果が大きく変化した。素反応5は燃焼において律速反応ではないものの、削除すると反応経路が断たれるため、削除できない反応であった。

可能な限り素反応の絞り込みを進めた結果、40化学種134段反応モデルが作成できた。反応モデル簡

略化前後の計算結果を表5に示す。解析条件とした空気比0.5~1.5の間で、簡略化前後の反応モデルによるNO濃度、温度の計算結果は良好な一致を示した。これにより、燃焼室の発生NO_x挙動を把握する目的を維持しつつ、計算時間の短縮が見込めると判断した。

表5 反応モデル簡略化前後の解析結果の比較
Table5 Comparison of the results of the analysis with original and reduced reaction mechanism

	空気比	①簡略化前 (57化学種, 353段)	②簡略化後 (40化学種, 134段)	③誤差 (②/①-100%)
NO濃度 (ppm, wet)	0.5	5.66	5.35	-6%
	0.7	109	117	8%
	1.0	389	415	7%
	1.5	351	381	8%
温度 (°C)	0.5	1122	1126	0%
	0.7	1356	1356	0%
	1.0	1575	1574	0%
	1.5	1337	1336	0%

5 三次元解析への適用

作成した素反応モデルを数値流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)による解析に適用し、実機サイズの燃焼室の三次元燃焼解析を実施した。解析の条件は表6に示す。一次空気比を変化させることで燃焼室での発生NO_xを変化させ、実機で実測データを採取するとともに、同一条件で三次元素反応解析を実施し、実測値と解析結果を比較した。

表6 三次元NO_x解析の条件
Table6 The conditions of the three-dimensional NO_x analysis

解析ソフト	ANSYS FLUENT 18.2
乱流モデル	Realizable k-εモデル
乱流燃焼モデル	渦消散コンセプト(EDC)モデル
反応モデル	簡略化 Kilpinen 97(40化学種, 134段反応)
一次空気比	0.85, 0.98, 1.18

表7 三次元NO_x解析結果と実機における発生NO_x濃度の比較
Table7 Comparison of flue gas NO_x concentration with the results of the three-dimensional NO_x analysis and the actual plant

一次空気比		0.85	0.98	1.18
NO _x 濃度(ppm)	①実測値	64	73	99
	②解析値	110	120	150
	③誤差 (②/①-100%)	72%	64%	52%

発生NO_xの値は表7のようになった。解析値の発生NO_x濃度のオーダーは実測値と合致しており、

一次空気比を低下させることによる発生 NO_x の低減効果の傾向を表現できている。また、計算時間は反応モデルの簡略化前と比較して、約半分に短縮することができた。解析結果と実測濃度は50～70%の相違があった。計算負荷が低く精度の劣る乱流モデルを使用したことや、熱分解ガス中の窒素化合物の量が実態よりも多かったことが原因として考えられる。定量的な発生 NO_x 濃度を予測するにはさらなる検討の余地があるが、本手法は現実的な計算負荷で低 NO_x 燃焼の高度化手法を検討可能なツールで

あるといえる。

解析により得られた O₂濃度、NO 生成速度、熱発生量、NO 濃度の分布を図5に示す。一次空気を減らすことで、主燃焼部の O₂濃度が低くなり、還元雰囲気領域が広がる様子がわかる。NO 生成速度分布と熱発生量分布を見比べると、熱発生量が多い箇所でも NO の生成速度が高くなっており、燃焼に伴って NO が生成していることがわかる。また、一次空気比を下げるほど、主燃焼部において NO 生成速度が負の値をとる領域が広がっており、NO の分

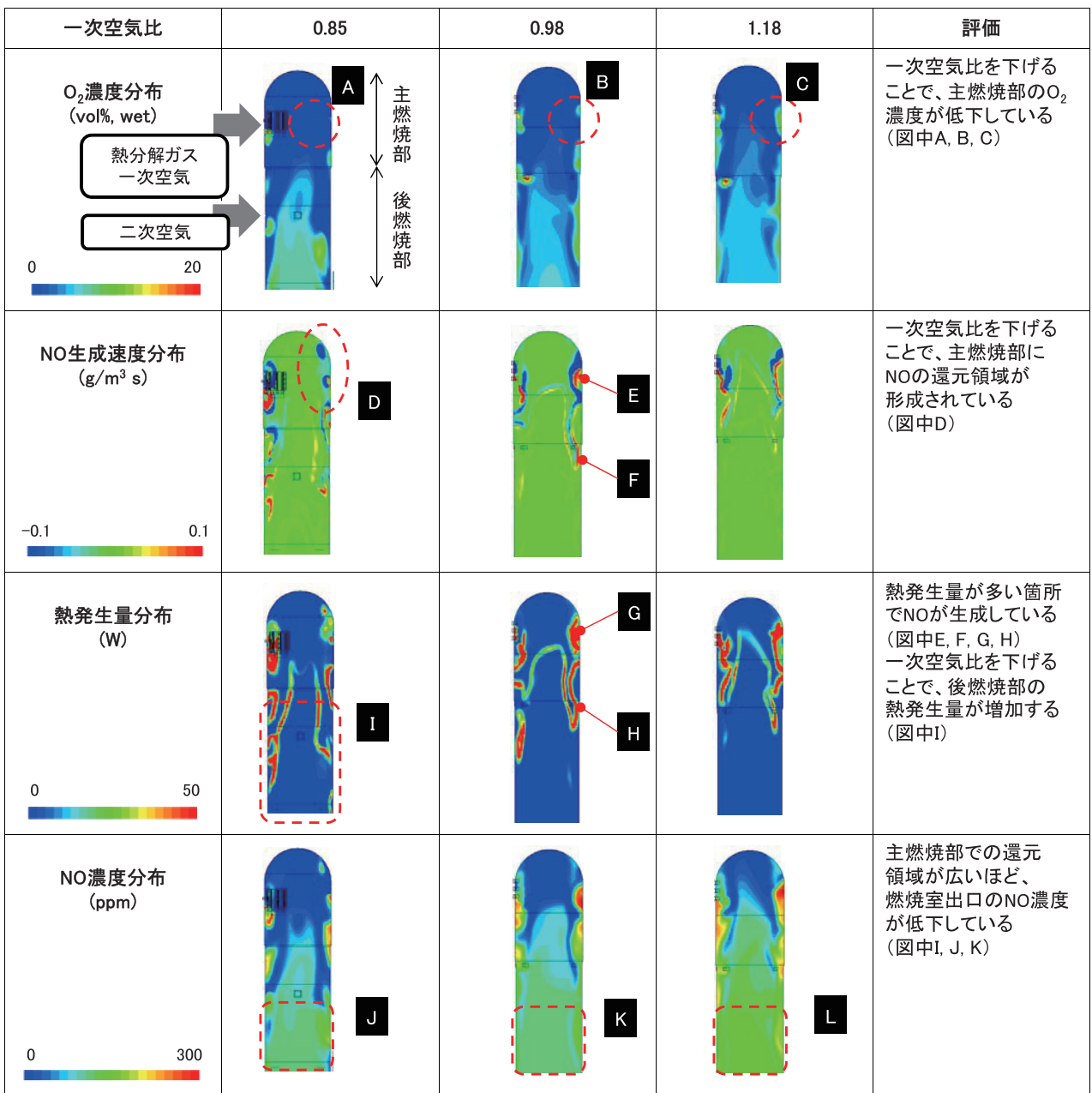


図5 三次元 NO_x 解析結果：O₂濃度、NO 生成速度、熱発生量、NO 濃度の燃焼室断面分布図

Fig. 5 The results of the three-dimensional NO_x analysis: contours of O₂ concentration, heat of reaction, NO generation speed and NO concentration

解が促進されている。この効果により、一次空気比が低いほど燃焼室出口のNO濃度が低下していることがわかる。

6 今後の展望

燃焼室内のNO_xの生成挙動を解析で表現できるようになったが、NO_x濃度の定量性には課題が残る。乱流モデルおよび熱分解ガス中の窒素化合物量について精査し、解析値・実測値の誤差を縮める必要がある。この上で本ツールを用いて燃焼室構造および送風条件を最適化することで、さらなる発生NO_xの低減を図りたい。また、当社が保有するストーカ式焼却技術に対しても本解析手法を適用したい。

7 結言

計算負荷の高い素反応モデルを簡略化することで、計算時間をおよそ半分に短縮化し、シャフト炉式ガス化溶融システムにおける独立型燃焼室にて発生するNO_xの挙動を三次元で解析することが可能なモデルを構築した。解析結果は一次空気比を変えた複数の条件における発生NO_x濃度の傾向をとらえており、燃焼室内のNO_x濃度分布を把握することができた。この解析モデルを活用し、さらなる低NO_x燃焼の実現を目指す所存である。

参考文献

- 1) 公害防止の技術と法規編集委員会(編)：五訂・公害防止の技術と法規[大気編]，p.10-16(1998)
- 2) 福田尚倫，矢野亮，永田俊美，川田一輝，松下晴樹：シャフト炉式廃棄物ガス化溶融システムにおける低NO_x燃焼の取り組み～廃棄物発電の高効率化に向けて～，新日鉄住金エンジニアリング技報，p.4-9(2019)
- 3) (公社)全国都市清掃会議：ごみ処理施設整備の計画・設計要領2017改訂版，p.108(2017)
- 4) Giles, D. E., Som, S. and Aggarwal, S. K., NO_x emission characteristics of counterflow syngas diffusion flames with airstream dilution. *Fuel* 85(2006)1729-1742
- 5) European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, p. 111(2006)
- 6) 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)
- 7) Smith, G. P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., et al., GRI-Mech 3.0. <http://www.me.berkeley.edu/grimech/>
- 8) 白石裕司，中塚記章，宮内隆志，林潤，赤松史光：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，日本機械学会論文集，Vol. 82, No. 838(2016)1-13
- 9) Goodwin, D. G., Moffat, H. K. and Speth, R. L., Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, Version 2.3.0(2017)