The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ごみ層からの窒素分放出挙動を考慮したNOX予測モデルを含むごみ焼却炉の数値解析手法に関する研究
Author(s)	白石, 裕司
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67144
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

ごみ層からの窒素分放出挙動を考慮した NO_X 予測モデルを含むごみ焼却炉の数値解析手法に関する研究

白　石　裕　司

2017 年 7 月

大阪大学大学院工学研究科

目　　次

第 1 章　緒　　言 1
1.1　はじめに 1
1.2　ごみ発電の現状 2
1.3　ごみ焼却炉内での燃焼現象と生成機構による窒素酸化物の分類 3
　1.3.1　ごみ焼却炉における燃焼過程と Fuel-NO_X 生成過程 3
　1.3.2　窒素酸化物の生成機構 4
1.4　バイオマスおよびごみの燃焼における Fuel-NO_X に関する先行研究 6
　1.4.1　バイオマスおよびごみからの Fuel-N の放出 6
　1.4.2　バイオマスおよびごみの熱分解速度に関するモデル化 7
　1.4.3　固定床におけるごみ層の燃焼モデル 8
1.5　本研究の目的と論文構成 8
参考文献 10

第 2 章　ごみを構成する物質の熱分解における速度論的解析と窒素分放出挙動 14
2.1　はじめに 14
2.2　試験および解析手法 15
　2.2.1　供試ごみ構成物質の選定 15
　2.2.2　熱重量分析と熱分解速度のモデル化 16
　2.2.3　FTIR による熱分解ガス中の成分の同定 18
　2.2.4　熱分解ガス測定試験 19
2.3　結果および考察 20
　2.3.1　熱分解速度式のモデル化 20
　2.3.2　FTIR による熱分解ガスの組成の同定 28
　2.3.3　熱分解中の窒素分の放出挙動 32
2.4　まとめ 34
参考文献 34

第 3 章　気相燃焼における Fuel-NO_X 生成・消費に対する光学計測および詳細素反応解析 37
3.1　はじめに 37
3.2　計測手法 38
　3.2.1　レーザー誘起蛍光法 38
　3.2.2　温度分布計測 40
3.3　実験装置および実験条件 41
　3.3.1　燃焼炉 41

3.3.2　平面火炎バーナーおよびバーナーシャフト 41
3.3.3　供給系 42
3.3.4　排ガス計測系 43
3.3.5　光学計測系 43
3.3.6　信号制御系 44
3.3.7　実験条件 45
3.4　一次元詳細素反応解析 49
3.4.1　支配方程式 49
3.4.2　化学反応速度 50
3.4.3　熱力学関数データ 52
3.4.4　気体輸送データ 52
3.4.5　詳細化学反応機構 53
3.5　結果および考察 54
3.5.1　熱電対のふく射熱損失の補正と平面火炎バーナー上の温度分布 54
3.5.2　LIF 計測結果および NO 濃度分析結果と素反応解析の結果の比較 59
3.5.3　Fuel-N の種類が Fuel-NOx 生成に及ぼす影響 72
3.6　まとめ 78
参考文献 79

第 4 章　ごみ焼却炉内の燃焼過程における Fuel-NO_X 生成に及ぼす燃料組成の影響 81
4.1　はじめに 81
4.2　一次元詳細素反応解析手法 82
4.2.1　一次燃焼領域での Fuel-N の挙動検討 82
4.2.2　二次燃焼領域での Fuel-N の挙動検討 83
4.3　実験および素反応解析結果 84
4.3.1　一次燃焼領域での NO_X 生成に及ぼす熱分解ガス中の H_2/CO および H_2O/CO_2 の影響 84
4.3.2　二次燃焼領域での NO_X 生成に及ぼす熱分解ガス中の H_2/CO および H_2O/CO_2 の影響 91
4.4　まとめ 93
参考文献 94

第 5 章　ごみ焼却炉におけるごみ層燃焼モデルおよび NO_X 予測モデルを含む数値解析の構築 95
5.1　はじめに 95
5.2　火格子上のごみ層のモデル化 96
5.2.1　ごみ粒子の運動 97

5.2.2　ごみ粒子の伝熱 98
5.2.3　ごみ粒子の熱分解 100
5.3　気相の解析手法 100
5.3.1　燃焼解析 100
5.3.2　NO_X 生成予測モデル 102
5.4　試験装置および条件 104
5.4.1　試験装置 104
5.4.2　模擬ごみ性状 107
5.4.3　運転条件および境界条件 109
5.5　解析結果 111
5.5.1　燃焼解析結果 111
5.5.2　NO_X 予測モデルの解析結果 115
5.6　まとめ 117
参考文献 117

第 6 章　結　　言 121

博士論文に関する主要業績 125

博士論文に含まれない業績 126

特　　許 127

受　　賞 127

謝　　辞 128

記　　号

本論文で使用した記号を以下に記す.

A_{i}	: i 番目の反応の頻度因子
A_{p}	: 熱分解速度の頻度因子
A	: 一次元層流予混合火炎モデルにおける断面積
$\mathrm{A_E}$	: アインシュタインの A 係数
a_{g}	: ガス吸収係数
$a_{1\mathrm{k}}$~$a_{7\mathrm{k}}$	: 化学種kの熱力学パラメータ
a_{p}	: ごみ粒子吸収係数
$a_{\mathrm{p,in}}$	: ごみ粒子内部の熱拡散率
$\mathrm{B_E}$	: アインシュタインの B 係数
b_{i}	: i 番目の反応の温度インデックス
c_p	: 混合気の定圧比熱
$c_{p\mathrm{k}}$	: 化学種χ_{k}の定圧比熱
c	: 光速
D_{kj}	: 二成分間の拡散係数
$\overline{d_{\mathrm{p}}}$	: セル中粒子のザウタ平均粒径
d_p	: 各ごみ粒子の直径
E_{i}	: i 番目の反応の活性化エネルギー
E_{p}	: 熱分解速度の活性化エネルギー
E_{pr}	: ごみ粒子放射量
F_{i}	: 圧力損失　$(i = x, y, z)$
f_{p}	: 各熱分解反応の質量分率
f_{g}	: 数値解析で得られる空隙率
f_{g}'	: 想定空隙率
$g_{(\alpha_{\mathrm{p}})}$	: 式(2.5)で定義される関数
h	: プランク定数
h_{k}	: 化学種χ_{k}の比エンタルピー
h_{p}	: KAS 法における補正式
H_{p}	: OFW 法における補正式
H_{k}^{0}	: 化学種χ_{k}のモルエンタルピー
I	: ふく射強度
I_{FL}	: 化学種の蛍光強度
$\mathrm{I_r}$	: 素反応の総数
I_0	: 励起蛍光強度
k_{B}	: ボルツマン定数

K_{ci} : i 番目の反応の平衡定数
k_{fi} : i 番目の反応の正方向反応速度定数
k_{ri} : i 番目の反応の逆方向反応速度定数
$\mathrm{K_g}$: 化学種の総数
m : 回転準位
m_{f} : 昇温後の試料重量
m_{i} : 昇温前の試料重量
$m_{\mathrm{j,k}}$: 相対分子量
m_{k} : 分子量
$m_{(T_{\mathrm{w}})}$: ある試料温度T_{w}における試料重量
$\dot{M}$: 質量流量
n_{g} : 屈折率
n_{p} : 熱分解速度の反応次数
$N_{s,1}$: 下準位にある化学種の数密度
$N_{s,2}$: 上準位にある化学種の数密度
$N_{s,T}$: 励起前の基底準位にある化学種の数密度
N_{m} : 回転準位mの数密度分布
Nu_{p} : ヌッセルト数
p : 圧力
Pr : プラントル数
$p_{(x_{\mathrm{p}})}$: 式(2.5)で定義される p 関数
q_{i} : i 番目の反応の進行変数
Q : 無放射遷移速度定数
Q_{rg} : 気相が受け取る正味のふく射伝熱量
Q_{rp} : ごみ粒子 1 つ当たりの正味のふく射伝熱量
$\dot{Q}_{\mathrm{rad}}$: ふく射による熱損失
$\vec{r}$: 位置ベクトル
R_0 : 一般気体定数
R_{ck} : 燃焼反応による化学種 k の生成消費量
Re : レイノルズ数
$\vec{s}$: 方向ベクトル
S_{m} : ごみ粒子と気相の質量交換量
S_{h} : ごみ粒子と気相のエンタルピー交換量
S_{yk} : ごみ粒子と気相の化学種 k の交換量
S_{k}^{0} : 化学種χ_{k}のモルエントロピー
S_{p} : ごみ粒子あたりの粒子表面積
t : 時間
T : 温度

T_{g} : ごみ粒子が通過しているセルの気相温度
T_{i} : 熱分解の初期温度
T_{p} : ごみ粒子温度
T_{s} : ごみ粒子表面温度
T_{w} : 熱重量曲線における試料温度
u : x方向の流速
u_{g} : 周囲気体の空塔速度（Ergun の式）
v : y方向の流速
v_{g} : 火格子速度
v_{m} : モデル定数
v_{px}，v_{py} : ごみ粒子の水平方向速度，鉛直方向速度
V_{c} : 粒子が通過するセルの容積
V_{k} : 化学種χ_{k}の拡散速度
w : z方向の流速
W_{k} : 化学種χ_{k}の分子量
$\bar{W}$: 平均分子量
x : 一次元層流予混合火炎モデルにおける空間座標
x_{p} : $E_{\mathrm{p}}/R_0T_{\mathrm{w}}$
Y_{k} : 化学種χ_{k}の質量分率
$Z_{\mathrm{rot.}}$: 298 K における回転緩和衝突数
α_{in} : 仮想的に導入されるごみ粒子内部の熱伝達率
$\alpha_{\mathrm{in,0}}$: 経過時間がごく短い場合のごみ粒子内部の熱伝達係数
$\alpha_{\mathrm{in,\infty}}$: 長い時間後のごみ粒子内部の熱伝達係数
α_{out} : 周囲気体とごみ粒子との熱伝達率
α_{p} : 分極率
$\alpha_{\mathrm{p}(T_{\mathrm{w}})}$: 熱分解時の重量減少率
β : 昇温速度
β_{i} : i 番目の反応の温度インデックス
Γ : 乱流輸送係数
ε_{d} : レナード・ジョーンズポテンシャルの井戸の深さ
ε_{p} : ごみ粒子表面の放射率
η_{k} : 粘性係数
θ : ごみ粒子運動方向の水平に対する角度
λ_{e} : 混合気の熱伝導率
λ : 空気比
λ_{p} : ごみ粒子内部の熱伝導率
μ_{d} : 双極子モーメント
μ_{eff} : 渦粘性係数

μ_g : 周囲気体の粘度
ν : 量論係数
ν_f : 光の振動数
ρ : 密度
ρ_g : 周囲気体の密度（Ergun の式）
σ_{jk} : 化学種χ_jとχ_kのレナード・ジョーンズ衝突直径の平均値
σ_{LJ} : レナード・ジョーンズ衝突直径
σ_p : 粒子散乱係数
σ_{SB} : ステファン・ボルツマン定数
σ_ϕ : 乱流プラントル数もしくは乱流シュミット数
Φ : 位相関数
χ_k : k 番目の化学種
$[\chi_k]$: 化学種χ_kのモル濃度
ω : ごみ層の安息角
$\dot{\omega}_k$: 化学種χ_kの単位体積当たりのモル生成速度
Ω : 立体角
$\Omega^{(1,1)^*}$: Stockmayer ポテンシャルに基づく衝突積分
$\Omega^{(2,2)^*}$: 換算温度に基づく衝突積分

第 1 章

緒　　言

1.1　はじめに

2015 年 12 月 13 日に，第 21 回気候変動枠組み条約締結国会議（COP21）において，京都議定書に代わる 2020 年以降の温室効果ガス排出削減のための新たな国際枠組みである「パリ協定」が採択された. パリ協定の中では世界共通の長期目標として，産業革命以前に対して地球の平均気温の上昇を 2℃よりも十分下方に保持することが設定されており，さらには 1.5℃未満に抑える努力を追及することが言及されている[1]. わが国では，パリ協定に先立つ 2015 年 7 月 17 日に地球温暖化対策推進本部において 2030 年度の温室効果ガス排出量を 2013 年度比 26%削減（2005 年度比 25.4%削減）する，という約束草案を策定し国連へ提出している．また，2012 年 4 月 27 日に閣議決定した第四次環境基本計画[2]では長期的な目標として「2050 年までに 80%の温室効果ガスの排出削減を目指す」とされている（ただし，基準年の記述なし）.

2013 年度の日本国内における温室効果ガス排出量は二酸化炭素（CO_2）に換算して 14.08 億トン-CO_2 であり，その内訳はエネルギー起源 CO_2 が 87.7%と圧倒的大部分を占めており，以下には非エネルギー起源 CO_2（5.4%），メタン（CH_4）（2.6%）と続く[3]. このことから，温室効果ガス排出量の削減はすなわちエネルギー起源 CO_2 の大幅な削減を要するということを意味する.

日本のエネルギー動向に目を転じると，1973 年度から 2014 年度までに GDP が 2.4 倍になった一方で，最終消費エネルギーは 1.2 倍の伸びに留まっており，エネルギー消費を抑制しながら経済成長を果たしてきたと言える．特に 2000 年代半ば以降は，原油価格が上昇したことに加えて，2011 年に発生した東日本大震災以降の節電意識の高まりなどによって，最終エネルギー消費は減少傾向にある[4]. そのような中，一次エネルギーの国内供給における化石エネルギーの占める割合は 2013 年度では 94.6%であり，原子力や風力，太陽光などの導入を推進してきたフランスやドイツなどと比べて高い水準となっている．そして，一次エネルギーの自給率は東日本大震災以後，原子力発電からの電力供給が大幅に減少したこともあり，およそ 6%程度に留まっているのが現状である[4].

以上ことから，上述のパリ協定の中では再生可能エネルギーについての言及はないものの，再生可能エネルギー導入の推進が温室効果ガス削減と一次エネルギーの自給率向上という日本が抱える大きな 2 つの課題への解になり得る．また，再生可能エネルギー固定価格買取制度が 2012 年 7 月に創設され，太陽光，風力，中小水力，地熱及びバイオマスを用いて発電された電気を国が定める固定価格で一定の期間電気事業者が調達することが義務づけられた．このような情勢の中で，ごみ発電も熱量ベー

スで算出されるバイオマス比率（剪定枝・木くず・紙・食品算さ・廃食用油・黒液）に応じて買取価格が定められており，ごみ発電は再生可能エネルギーの中でも比較的安定した電力を供給可能な地域の分散型エネルギー施設としての役割が期待されている．

1.2　ごみ発電の現状

廃棄物処理法の中では，自ら利用したり他人に有償で譲り渡したりすることができないために不要になった「廃棄物」は「産業廃棄物」と「一般廃棄物」に大別され，一般廃棄物はさらに「ごみ」と「し尿」に分類される[5]．また，「ごみ」と同じように用いられる言葉として「都市ごみ」という言葉がある．これは都市地域から発生するごみを指しており，ごみは排出源地域の特性を反映することから，ごみの特性をより限定的に表現するために「都市ごみ」，「観光ごみ」，「工場ごみ」，「農村ごみ」，などのように用いられる[6]．また，これとは別に国外で Municipal solid waste（MSW）という言葉が一般的に用いられることから，この翻訳として「都市ごみ」とされる場合も多い．さらには単に「廃棄物」と表現されることもあり，「廃棄物」，「ごみ」，「都市ごみ」について明確には使い分けられていない．本論文では主に「ごみ」と記述するが法令や先行文献を引用する際には出典に則って記述した．

国内のごみの排出量は，2000 年の年間 5483 万トン/年をピークに，2014 年度には 4432 万トン/年まで減少している．ごみ排出量が減少してきた背景には，2000 年に制定された「循環型社会形成推進基本法」[7]がある．この中では廃棄物の処理の優先順位として，発生抑制（Reduce），再使用（Reuse），再生利用（Recycle），熱回収（Thermal-recycle），適正処分との優先順位が定められており，熱回収の一部としてごみ発電がある．

ごみ発電とは，ごみを焼却するときに発生する高温の排ガスが持つ熱エネルギーをボイラーで回収し，蒸気を発生させてタービンを回して発電を行うものである．2014 年度においてごみ発電を行っている施設は 338 施設であり，これはごみ焼却施設数の 29%に相当する．ただし，処理能力ベースでは約 62.6%となっており，これは大規模な施設ほど発電を行っている割合が高いためである[5]．環境省は「廃棄物の減量その他その適正な処理に関する施策の総合的かつ計画的な推進を図るための基本的な方針」[8]の中で，発電設備の設置された焼却施設で処理される一般廃棄物の割合を 2020 年度に約 69%まで上昇させることを目標としている．また，2014 年 3 月に定められた「エネルギー回収型廃棄物処理施設整備マニュアル」[9]の中では，発電効率向上技術として 4 つの技術が紹介されており，そのうち「高効率無触媒脱硝」，「触媒の現地再生」と 2 つが脱硝技術に関する内容となっている．以下にごみ発電における発電効率と脱硝技術の関わりを説明する．

図 1.1 に一般的なごみ焼却発電施設の処理フローを示す．図 1.1 はごみ焼却に伴って発生する窒素酸化物（NO_X）を触媒によって除去するシステムである．焼却によって発生した高温の排ガスはボイラーにより熱を回収された後，バグフィルターにおい

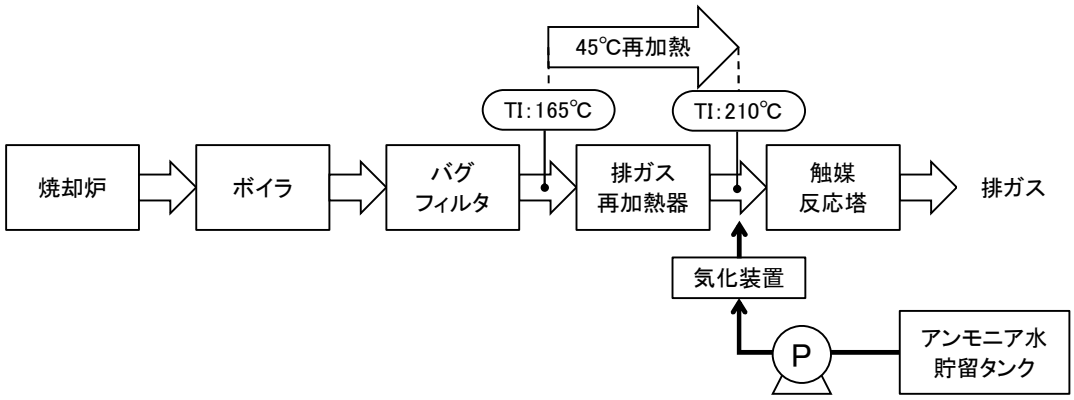


Fig. 1.1 Typical flue gas treatment process (dry type)[9]

てばいじんが除去されると同時に消石灰などの薬剤と反応させることで酸性ガスが除去される．バグフィルターは，およそ 160℃ ~ 170℃程度の温度域で運転される．ここで，大気汚染防止法では，廃棄物焼却炉を対象に窒素酸化物の排出規制値は 250 ppm（酸素 12 %換算値，連続炉以外は 40000 m^3_N/h 以上に限る）と定められているが，実際には各自治体においてさらに厳しい自主規制値を設けていることがほとんどである．そのため，多くの施設では触媒を用いた脱硝が行われている．この場合，バグフィルターの後に触媒反応塔が設けられて，排ガスに含まれる NO_X が還元剤と反応することで無害化される．触媒脱硝では排ガス温度が高いほど脱硝率が高くなることに加えて触媒が劣化しにくいことから，前段のバグフィルターよりも高い温度で運転することが望ましい．そのため，ボイラーで発生した高圧蒸気の一部を用いて排ガスを再加熱することが行われており，触媒反応塔入口の温度は 200℃ ~220℃程度で設計されることが多い．このように，触媒を用いた脱硝ではボイラーで発生した高圧蒸気の一部を用いた排ガスの再加熱が行われており，そこで用いられる蒸気の熱量分だけ発電効率が低下しているのが現状である．低 NO_X 燃焼技術や無触媒脱硝を用いて自主規制値を満足できれば，触媒とそれに付随する排ガス再加熱が不要になり発電効率向上に貢献できる．

1.3　ごみ焼却炉内での燃焼現象と生成機構による窒素酸化物の分類

1.3.1　ごみ焼却炉における燃焼過程と Fuel-NO_X 生成過程

図 1.2 にごみの一般的な焼却形式であるストーカ式のごみ焼却炉における燃焼過程の概要を示す．炉内ではごみは火格子により輸送されるとともに火格子を通して燃焼用の一次空気が供給される．火格子上に形成されるごみ層は，燃焼の進行状況に応じて，乾燥段，燃焼段，後燃焼段の 3 つに区分される．ごみは 30 wt% ~ 40 wt%程度の水分を含んでおり，乾燥段上では，高温の壁面や輝炎からのふく射熱を受けて表層のごみから乾燥が行われる．ごみはちゅう芥や紙，布，木質系のバイオマス，プラスチックなど多様な物質で構成されており，燃焼段では各物質に固有の熱分解速度で揮発分を放出する．ここで放出された熱分解ガスが輝炎を伴って燃焼する．火格子上部の空間では二次空気が供給されて，炉内のガスは十分に混合されて完全燃焼した後にボ

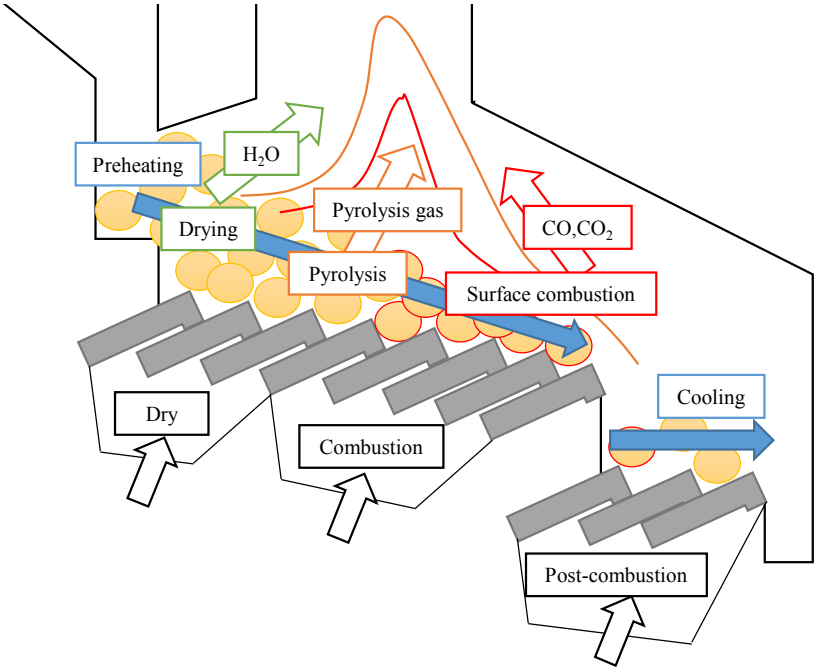


Fig. 1.2 Diagram of combustion process in stoker type incinerator

イラーや排ガス処理系統へと導入される．熱分解後にごみに残留する固定炭素などの未燃分は後燃焼段において完全燃焼されて残渣が灰として排出される．この一連の過程の中で，ごみに含まれる窒素分は熱分解ガスとして気相へ放出される．気相に放出された窒素分はタールや炭化水素と同様に一次空気，二次空気によって酸化されてその一部は NO_X へと転換される．このような 2 段燃焼は，完全燃焼を促すだけでなく次項に記載するように，低 NO_X 化にも寄与する．ごみ焼却炉における NO_X の生成及び消費を理解するためには，ごみの熱分解時の窒素分の放出挙動や，気相燃焼における NO_X の生成・消費を理解する必要がある．

1.3.2　窒素酸化物の生成機構

窒素酸化物（NOx）とは，一酸化窒素（NO），二酸化窒素（NO_2），一酸化二窒素（N_2O），五酸化二窒素（N_2O_5）などの総称である．健康上問題になるのは NO と NO_2 であり，NO は血液中のヘモグロビンと結合して酸欠症状を呈し，NO_2 は刺激性が強く，気管や肺の障害を招く．また，大気中に放出された NO はオゾンとの反応によって NO_2 へと酸化され酸性雨や光化学オキシダントの原因物質となり，N_2O は地球温暖化係数が二酸化炭素の 310 倍である温室効果ガスとして知られている．NOx は，窒素分の起源と生成機構によって Thermal-NOx，Prompt-NOx，Fuel-NOx に分けられ，生成機構は次のように考えられている[10]．

Thermal-NOx は空気中窒素（N_2）を起源とし，1800 K 以上の高温で発生が顕著になり，拡大ゼルドヴィッチ機構と呼ばれる次の反応によって生成される．

$$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N \tag{1.1}$$

$$O_2 + N \Leftrightarrow NO + O \tag{1.2}$$

$$N + OH \Leftrightarrow NO + H \tag{1.3}$$

空気中の N_2 を起源として発生する NO は，燃料希薄条件の火炎では火炎帯下流で緩やかに生成されるのに対し，燃料過濃条件の火炎ではほとんどの NO が火炎帯内で生成される．そのとき，火炎帯前半部でシアン化水素（HCN）の生成が見られ，後半部で HCN が消費されるにつれて NO が生成されている．燃料希薄条件の火炎では反応(1.1) ~ (1.3)の拡大ゼルドヴィッチ機構によって生成されると見てよいが，燃料過濃条件の火炎では燃焼の連鎖反応の中で NO が生成されていることが知られている[11]．このように空気中の N_2 を起源としながらも，火炎帯付近において拡大ゼルドヴィッチ機構以外の経路で急速に生成される NOx を Prompt-NOx と呼ぶ．Prompt-NOx の生成量は，火炎中の CH 濃度の最大値とも相関がある[12]ため，CH の生成ならびに消費反応も Prompt-NOx の生成に大きな影響を及ぼすと考えられる．Prompt-NOx の大まかな生成機構は次の通りである．すなわち，炭化水素の熱分解反応の途中で CH や CH_2 が生成され，それらが空気中の N_2 と次の反応(1.4)と反応(1.5)により反応することで，HCN，N，NH を生成する．

$$N_2 + CH \Leftrightarrow HCN + N \tag{1.4}$$

$$N_2 + CH_2 \Leftrightarrow CN + NH \tag{1.5}$$

N は反応(1.2)と反応(1.3)によって，また，HCN と NH は一連の反応を経て NO となる．Prompt-NOx の生成に関与する反応は活性化エネルギーの小さいものが多く，温度を下げても生成量に大きな変化は見られない．

ここまで説明した Thermal-NO_X，Prompt-NO_X とは異なり，燃料に含まれる窒素分（Fuel-N）を起源とする NO_X が Fuel-NOx である．Fuel-NOx の生成機構は正確には解明されていないが，一般には次のようなものと考えられている．まず，火炎帯で Fuel-N が分解して NHi (i = 0 ~ 2)となる．そして，下記の反応(1.6)もしくは反応(1.2)によって NO を生成する．

$$NH_i + OH \Leftrightarrow NO + H_{i+1} \tag{1.6}$$

また，

$$NH_i + NO \Leftrightarrow N_2 + H_iO \tag{1.7}$$

によって，NO を N_2 に還元する．さらに，

$$NH_i + RCH \Leftrightarrow HCN + RH_i \tag{1.8}$$

によって HCN を生成する．ただし，R は O_2，O，OH のいずれかとする．生成した HCN の一部は OH と反応して NH_i に分解される．一般的な傾向として，当量比が 1.4 以下では NO の生成が目立ち，1.4 以上では HCN とアンモニア（NH_3）の生成が目立つ．HCN や NH_3 は酸素の供給があると NO_X へと酸化されるので，むやみに当量比を上げても Fuel-NOx の排出量が減るわけではなく，むしろ当量比 1.3（空気比は約 0.77）付近に NO＋HCN＋NH_3 の総量の極小点があり[13]，HCN や NH_3 を分解するのに必要な温度が維持されるような燃焼条件であることから，Fuel-NOx 排出量低減のために当量比 1.3 付近で 1 段目の燃焼を行わせて，還元性雰囲気で HCN や NH_3 を N_2 に分解してから 2 段目の燃焼を行わせるという二段燃焼法が採用されている[14]．その際，HCN や NH_3 の分解によって生じた NH_i が反応(1.6)で NO を生成するのを抑制し，反応(1.7)で NO を消費するのを促進するように条件を設定しなければならない．

以上に示したように，Fuel-NOx の生成機構については，燃料の組成などにも影響されるため極めて複雑であり，一概には決定できない．本研究に関連する Fuel-NOx の生成に関する先行研究を次節にて述べる．

1.4　バイオマスおよびごみの燃焼における Fuel-NO_X に関する先行研究

1.4.1　バイオマスおよびごみからの Fuel-N の放出

バイオマスからの Fuel-N 放出に関しては石炭との混焼も含めて，特に木質・草木系を中心に研究が行われている[15-26]．木質・草本系バイオマスは構成する分子構造の

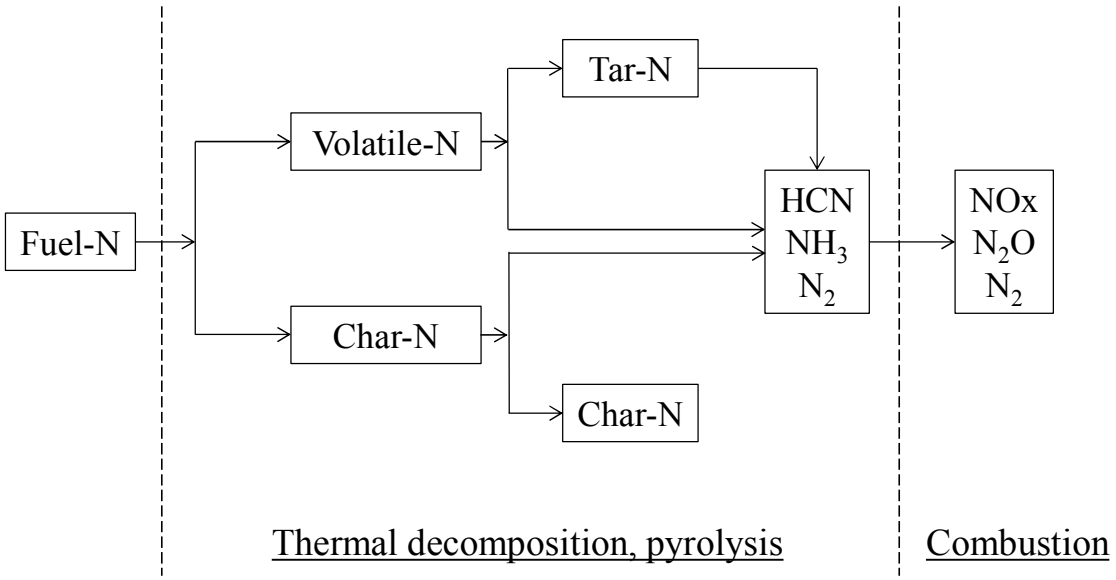


Fig. 1.3 Path from Fuel-N to NO_X in thermal decomposition, pyrolysis and combustion process

中に窒素原子を含んでいるため，熱分解過程においてバイオマス中の窒素原子が放出されて燃焼に伴う高温雰囲気下で酸化されることによる NO_X の生成が懸念されている．バイオマス中の Fuel-N は NH_3, HCN などの窒素化合物を前駆物質として，Fuel-NOx へと変化する．ここで，Fuel-N が熱分解，燃焼過程を経て Fuel-NOx となるまでに，窒素が経由すると考えられる経路を図 1.3 に示す．まず，燃料が熱分解することによって，Fuel-N は揮発分中に含まれるものとチャー中に残るもの（Char-N）とに大別される．さらに揮発分中の窒素分（Volatile-N）は，NH_3，HCN，N_2 のようなガス成分とタール中に含まれる窒素分（Tar-N）に分解される．さらに，Tar-N は二次的に分解されることで，最終的に NH_3，HCN，N_2 などのガス成分に分解される．このような NOx の前駆物質の生成挙動については，多くの先行研究がある[16, 23-25]．これらの研究から，熱分解・ガス化における NH_3 や HCN の生成挙動は，昇温速度や熱分解温度によって変化することが分かっている．Ren[26]らは，バイオマス中のアミノ酸，セルロース，ヘミセルロース，リグニンという構成成分によって，熱分解による NH_3，HCN の生成挙動が異なることを明らかにした．また，都市ごみとバイオマスの共熱分解時に放出される窒素含有成分に関する研究[27]も行われており，この場合には HCN とイソシアン酸（HNCO）が主な生成物であり，バイオマスの混合率が上昇するにつれて NH_3 が増加することが分かっている．また，村上らは鶏糞と肉骨粉の熱分解における NH_3 と HCN の放出挙動に関する研究を行い，鶏糞では NH_3 が多く放出され，肉骨粉では HCN が多く放出されることを示した[28]．鶏糞，肉骨粉については，熱重量分析（Thermogravimetric analysis: TG）とフーリエ変換赤外分光分析（Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR）を組み合わせて熱分解時に放出される窒素分の挙動を石炭と比較する研究などが行われており[29, 30]，NH_3, HCN, HNCO がいずれの試料についても主な生成物であったとされている．

1.4.2　バイオマスおよびごみの熱分解速度に関するモデル化

ごみ焼却炉内は幅広い温度分布を持つことから，ごみ焼却炉での Fuel-NO_X の生成を理解するためには，ごみを構成する要素となる物質に関する窒素分の放出挙動を熱分解速度と関連付けて把握する必要がある．固体の熱分解に関しては示差熱分析を用いた研究が古くから行われており[31, 32]，姫野ら[33]は一般廃棄物を代表して，セルロース，ヘミセルロースの主成分であるキシラン，リグニン，ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリスチレンの熱分解速度をそれぞれモデル化し，各物質の熱分解速度をその重量割合で加重平均して一般廃棄物や一般廃棄物由来の廃棄物固形燃料（Refuse Derived Fuel: RDF）の熱分解速度をモデル化可能なこと，すなわち加成性が成り立つことを示した．また，食品廃棄物を対象に熱分析と質量分析もしくは FTIR を組み合わせて熱分解ガスの成分を同定した例[34]も見られるが，対象とした成分は H_2O，CO，CO_2 に限られている．そのような中，Giuntoli ら[35]は穀物からバイオエタノールを生成する際に発生した絞り粕である Dry Distiller's Grains with Solubles と鶏糞を対象として，石炭の熱分解に提唱された Distributed activation energy method を

適用して，試料の熱分解速度のモデル化を行い NH_3，HCN，HNCO の放出速度のモデルを構築した．

1.4.3　固定床におけるごみ層の燃焼モデル

固定床におけるごみ層燃焼のモデル化が行われており，特に英国の Sheffield University の Waste Incineration Centre（SUWIC）の Yang ら[36]が開発した Fluid Dynamic Incinerator Code（FLIC）は多くの研究者によって利用されている．このモデルでは，境界条件を介して気相の燃焼解析と固定床であるごみ層の燃焼に関する数値解析を連成してごみ層を表現している．一方，燃焼解析上でごみ層の解析を行うモデルも開発されている[37-41]. 安田ら[38,39]はごみを連続相ではなく分散相とみなして，ラグランジェ的に追跡して三次元の熱流体解析とごみ層の燃焼を連成するモデルを開発した．近年はコンピュータ性能の向上を背景に，ストーカ式ごみ焼却炉の三次元解析も高度なものが散見され[42-45], 先述の FLIC を用いて詳細化学反応機構を考慮した例[46]などもみられる．しかしながら，FLIC においてごみ層は二次元で表現していることに加えて，ごみを構成する物質ごとの熱分解速度の差は表現できていない．この点については安田らのモデルでは熱分解速度の異なる粒子を定義して追跡するだけで比較的容易に拡張できる．しかしながら，気相における Fuel-NOx の生成・消費に関するモデル化は容易ではない．

このように，ストーカ式ごみ焼却炉の燃焼現象を表現できるごみ層のモデルの開発が行われてきているものの，ごみの熱分解，気相の燃焼反応における Fuel-NO_X の生成・消費を表現するために必要なモデルが含まれる三次元の数値解析モデルは未だ見受けられない．ごみ焼却炉は高温，高ダスト濃度，高腐食環境であり，規模も比較的大きいことから，実験的に得られる情報は計測項目としても空間分解能としても Fuel-NO_X の生成・消費過程を検討するためには乏しいと言わざるを得ない．また，ごみ焼却炉内の燃焼に関する技術開発は，多大な労力およびコストを要する実証試験で確立されており，ごみ焼却炉内でのごみ層燃焼から熱分解ガスの燃焼，Fuel-NO_X の生成・消費を表現可能な三次元数値解析モデルが確立できれば，低 NO_X に対応した焼却炉の開発・設計の効率化やコスト低減に大きく貢献できると考えられる．

1.5　本研究の目的と論文構成

本研究ではストーカ式ごみ焼却炉におけるごみ層燃焼と，ごみ層上部の空間における気相の燃焼現象，および炉内の NO_X 生成・消費を表現可能な三次元の数値解析モデルを構築することを目的とする．本数値解析モデルは，ごみを構成する物質ごとの熱分解速度および Fuel-N の放出挙動の差異を考慮可能なものとして，気相における Fuel-NO_X の生成および消費を詳細化学反応機構により予測するモデルである．また，実用的な開発・設計に利用できる計算負荷とすることを目的にモデルの構築を試みた．

本論文は全 6 章で構成される．

第 1 章では，世界的な温室効果ガス排出低減の潮流と我が国のエネルギーを取り巻

く環境から，ごみ発電の有効性とその発電効率向上の方策としての低 NO_X 燃焼技術の貢献について述べた．また，ごみ焼却炉内で生じる各過程における NO_X 生成について先行研究で得られている知見を示し，各過程の現象を表現可能なごみ焼却炉の三次元数値解析モデルの重要性を述べ，本研究の目的を明確にした．

第 2 章では，ごみの熱分解過程におけるごみに含まれる窒素分の放出挙動を明らかにすることを目的に熱重量分析試験，熱重量分析とフーリエ変換赤外分光分析を組み合わせた熱分解ガス分析試験，バッチ式熱分解試験の 3 種類の試験を行い，熱分解速度をモデル化するとともに，熱分解ガス中の窒素含有成分の同定，および熱分解中の窒素分のチャー，タール，ガスへの転換率について，実験および考察を行った．

第 3 章では，ストーカ式ごみ焼却炉での Fuel-NO_X の生成および消費を適切に表現可能な気相詳細化学反応機構を選定することを目的に，モデル化したごみ熱分解ガスを用いて一次元に簡略化された平面火炎中の化学種濃度分布の光学計測および素反応解析を行った．適切な気相詳細化学反応機構を選定することで，NO_X 濃度および中間生成物の挙動を精度良く表現できることを明らかにして，さらに Fuel-N として NH_3 と Formamide のいずれを用いても NO_X 生成挙動に大きな差がないことを実験的に示した．

第 4 章では，Fuel-NO_X の生成および消費に及ぼす燃料組成の化学反応に対する影響を把握するとともに，Fuel-NO_X の生成挙動を表現するために必要な化学種を特定することを目的に，ストーカ式ごみ焼却炉内の燃焼を一次元に単純化して詳細化学反応機構を適用した解析的な検討および考察を行った．焼却炉内におけるごみの熱分解の進行度に応じた濃度分布があると考えられる H_2/CO 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/CO_2 モル比を大きくすることで一次燃焼領域における Fuel-N の NO_X への転換率を低減でき，二次燃焼領域での温度上昇を抑制することで全領域での NO_X への転換率を顕著に低減できることを示した．また，H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比の上昇による NH_3 から NO_X へ至る反応経路の変化を考察することで Fuel-NO_X 低減のメカニズムを明らかにし，Fuel-NO_X の生成挙動を表現するために必要な化学種を特定した．

第 5 章では，ストーカ式ごみ焼却炉の数値解析にごみ層モデルを適用し，さらに NO_X 生成・消費を広範な条件で表現するために詳細化学反応機構を適用した数値解析モデルを構築した．このモデルでは，計算負荷の上昇を極力抑制できる方法を採用して第 4 章までに明らかにした詳細化学反応機構に関する知見を反映した．また，小型のストーカ式焼却炉の試験結果と比較し，数値解析モデルの有効性を示した．

第 6 章には本論文の結論をまとめた．

参考文献

1. 環境省，環境白書，(2016)，第1部，第1章，4，http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h28/pdf.html，（参照日 2017年6月20日）
2. 環境省，環境白書，(2016)，第1部，第2章，25，http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h28/pdf.html，（参照日 2017年6月20日）
3. 経済産業省資源エネルギー庁，エネルギー白書，(2016)，第1部，第3章，112，http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/，（参照日 2017年6月20日）
4. 経済産業省資源エネルギー庁，エネルギー白書，(2016)，第2部，第1章，140-144，http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/，（参照日 2017年6月20日）
5. 環境省，環境白書，(2016)，第2部，第3章，170-183，http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h28/pdf.html，（参照日 2017年6月20日）
6. 田中勝，廃棄物用語集，(1983)，155-156，中央法規出版.
7. 環境省，循環型社会形成推進基本法，(2000)，https://www.env.go.jp/recycle/circul/recycle.html，（参照日 2017年6月20日）
8. 環境省，廃棄物の減量その他その適正な処理に関する施策の総合的かつ計画的な推進を図るための基本的な方針，(2016)，http://www.env.go.jp/press/101974.html，（参照日 2017年6月20日）
9. 環境省，エネルギー回収型廃棄物処理施設整備マニュアル，(2016)，http://www.env.go.jp/recycle/misc/energy/index.html，（参照日 2017年6月20日）
10. 水谷幸夫，燃焼工学（第3版），(2002)，217-220，森北出版.
11. C. P. Fenimore, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, Proceedings of Combustion Institute, 13-1(1971), 373-380.
12. N. Lamoureux, P. Desgroux, A. E. Bakali and J. F. Pauwels, Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH_4-O_2-N_2 and C_2H_2-O_2-N_2 flames, Combustion and Flame, 157-10(2010), 1929-1941.
13. 水谷幸夫，燃焼工学（第3版），(2002)，220，森北出版.
14. 水谷幸夫，燃焼工学（第3版），(2002)，220-222，森北出版.
15. W. de Jong, Ö. Ünal, J. Andries, K. R. G. Hein and H. Spliethoff, Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using

hot gas ceramic filter as gas cleaning, Biomass and Bioenergy 25-1(2003), 59-83.

16. J. Zhou, S. M. Masutani, D. M. Ishimura, S. Q. Turn and C. M. Kinoshita, Release of fuel-bound nitrogen during biomass gasification, Industrial and Engineering Chemistry Research 39-3(2000), 626-634.
17. F. Winter, C. Wartha and H. Hofbauer, NO and N_2O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat, Bioresource Technology 70-1(1999), 39-49.
18. C. Li and K. Suzuki, Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview, Renewable and Sustainable Energy Review 13-3(2009), 594-604.
19. P. Girods, A. Dufour, Y. Rogaume, C. Rogaume and A. Zoulalian, Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins, Journal of Hazardous Materials, 159-2-3(2008), 210-221.
20. Y. Chen, J. Duan and Y.-h. Luo, Investigation of agricultural residues pyrolysis behavior under inert and oxidative conditions, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83-2(2008), 165-174.
21. G. Stubenberger, R. Scharler, S. Zahirović and I. Obernberger, Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models, Fuel, 87(2008), 793-806.
22. C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Progress in Energy and Combustion Science, 34-1 (2008), 47-90.
23. J. Leppälahti and T. Koljonen, Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review, Fuel Processing Technology, 43-1(1995), 1-45.
24. J. Leppälahti, Formation of NH_3 and HCN in slow-heating-rate insert pyrolysis of peat, coal and bark, Fuel, 74-9(1995), 1363-1368.
25. K.-M. Hansson, J. Samuelsson, C. Tullin and L.-E. Åmand, Formation of HNCO, HCN, and NH_3 from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds, Combustion and Flame, 137-3(2004), 265-277.
26. Q. Ren, C. Zhao, X. Chen, L. Duan, Y. Li and C. Ma, NO_X and N_2O precursors (NH_3 and HCN) from biomass pyrolysis: Co-pyrolysis of amino acids and cellulose, hemicellulose and lignin, Proceedings of the Combustion Institute, 33-2(2011), 1715-1722.
27. Q. Ren, C. Zhao, X. Wu, C. Liang, X. Chen, J. Shen, G. Tang and Z. Wang, TG-FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass, Bioresource Technology, 100-17(2009), 4054-4057.

28. 村上恵一, 向田裕志, 波岡知昭, 吉川邦夫, 原　勉, 動物系バイオマスのガス化時における有害窒素化合物の生成挙動に関する研究, 日本機械学会論文集（B 編）, 72-724(2006), 3082-3088.
29 W. de Jong, G. Di Nola, B. C. H. Venneker, H. Spliethoff and M. A. Wójtowicz, TG-FTIR pyrolysis of coal and secondary biomass fuels: determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and NO_X precursors, Fuel, 86-15(2007), 2367-2376.
30. G. Di Nola, W. de Jong and H. Spliethoff, The fate of main gaseous and nitrogen species during fast heating rate devolatilization of coal and secondary fuels using a heated wire mesh reactor, Fuel Processing Technology, 90-3(2009), 388-395.
31. 長瀬　裕, 小松利幸, 角谷嘉和, 池田幸治, 関根吉郎, ポリアミドの熱分解, 日本化学会誌, 11(1979), 1560-1568.
32. 琴寄　崇, プラスチックの熱酸化分解に要する活性化エネルギー, (1971), RIIS-RR-19-4.
33. 姫野修司, 弥富洋介, 小松俊哉, 藤田昌一, 熱重量分析を用いた一般廃棄物の熱分解挙動のモデル化, 廃棄物学会論文誌, 15-2(2004), 105-113.
34. 和田芳彦, 野呂瀬幸政, 岩渕和則, 谷黒克守, 食品廃棄物の熱分解特性, 廃棄物資源循環学会論文誌, 22-3(2011), 225-230.
35. J. Giuntoli, W. de Jong, S. Arvelakis, H. Spliethoff and A. H. M. Verkooijen, 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, 85-1-2(2009), 301-312.
36. Y. B. Yang, Y. R. Goh, R. Zakaria, V. Nasserzadeh and J. Swithenbank, Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed, Waste Management, 22-4(2002), 369-380.
37. 安田俊彦, 重政祥子, 古林通孝, 冨山茂男, 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, 31-1(2005), 69-75.
38. 安田俊彦, 乱流燃焼場の実用的数値予測手法に関する研究, (2004), 大阪大学博士論文.
39. M. A. Gómez, J. Porteiro, D. Patiño and J. L. Míguez, Eulerian CFD modelling for biomass combustion. Transient simulation of an underfeed pellet boiler, Energy Conversion and Management, 101(2015), 666-680.
40. M. A. Gómez, J. Porteiro, D. Patiño and J. L. Míguez, Fast-solving thermally thick model of biomass particles embedded in a CFD code for the simulation of fixed-bed burners, Energy Conversion and Management, 105(2015), 30-44.

41. E. Simsek, B. Brosch, V. Scherer and F. Krüll, Numerical simulation of grate firing systems using a coupled CFD/discrete element method (DEM), Powder Technology, 193-3(2009), 266-273.
42. Z. Xia, J. Li, T. Wu, C. Chen and X. Zhang, CFD simulation of MSW combustion and SNCR in a commercial incinerator, Waste Management, 34-9(2014), 1609-1618.
43. Z. Liang and X. Ma, Mathematical modeling of MSW combustion and SNCR in a full-scale municipal incinerator and effects of grate speed and oxygen-enriched atmospheres on operating conditions, Waste Management, 30-12(2010), 2520-2529.
44. J. Wang, Y. Xue, X. Zhang and X. Shu, Numerical study of radiation effect on the municipal solid waste combustion characteristics inside an incinerator, Waste Management, 44(2015), 116-124.
45. 傳田知広, 中山　剛, 内山　武, 岩﨑敏彦, 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）, 79-801(2013), 772-776.
46. A. Frank and M. J. Castaldi, CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, Waste Management and Research, 32-8(2014), 745-754.

第 2 章

ごみを構成する物質の熱分解における速度論的解析と窒素分放出挙動

2.1　はじめに

ごみの一般的な焼却形式であるストーカ式の焼却炉では，ピットで撹拌・混合されたごみが炉内へ投入される．投入されたごみは火格子の往復運動により炉内を輸送されるとともに高温壁面や輝炎からのふく射伝熱や燃焼ガスからの対流伝熱などにより熱を受けて昇温され，乾燥を経た後，揮発分の熱分解過程が進行する．熱分解過程ではごみを構成するそれぞれの物質に固有の熱分解速度で揮発分が放出され，その中には構成元素に窒素を含む成分も含まれている．したがって，焼却炉内における窒素酸化物（NO_X）の生成・消費の把握や低 NO_X 燃焼手法を考案する上で，熱分解過程における構成元素に窒素を含む成分の放出挙動に関する知見は重要である．

姫野ら[1]は一般廃棄物を代表して，セルロース，キシラン（ヘミセルロースの主成分），リグニン，ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリスチレンの熱分解速度をモデル化し，各物質の熱分解速度を重量割合で加重平均して，一般廃棄物や一般廃棄物由来の廃棄物固形燃料（Refuse Derived Fuel: RDF）の熱分解速度をモデル化可能であること，すなわち加成性が成り立つことを示した．ただし，この中では熱分解ガスの組成までは言及されていない．

また近年では，ごみ焼却炉内での Fuel-NO_X に焦点を当てた実炉規模の燃焼数値解析の事例もあるものの，熱分解ガスの放出挙動に関しては，ごみを均質なものとして扱うことが一般的であり，ごみを構成する物質ごとの熱分解挙動の差異を考慮するには至ってない[2]．

このように，ごみを構成する物質の熱分解速度の検討や，熱分解ガスの組成についての個別の検討は見受けられるものの，これらを同時に検討した例は十分ではない．一方，ごみと同様に構成元素に窒素を含む木質バイオマスの熱分解においては，多くの研究がなされており，バイオマス中の窒素分はタールやアンモニア（NH_3），シアン化水素（HCN），イソシアン酸（HNCO）として放出されると考えられている[3-8]．また，鶏糞や肉骨粉についても同様に NH_3 や HCN として放出されることが知られている[9,10]．このようにバイオマスの種類が異なっても窒素分を含む試料から熱分解ガスとして放出される成分は共通していることが分かる．そのような中，Giuntoli らは穀物からバイオエタノールを生成する際に発生した絞り粕である Dry distiller's grains with solubles と鶏糞を対象として，石炭の熱分解に対して提唱された Distributed activation energy method を適用して，熱重量分析（Thermogravimetric

analysis: TG）とフーリエ変換赤外分光分析（Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR）による分析を基に試料の熱分解速度のモデル化を行い NH_3, HCN，HNCO の放出速度のモデルを構築した[11].

そこで本章では，ごみ焼却炉内での Fuel-NO_X 生成，特に窒素分の放出挙動に関する知見を得るために，姫野ら[1]と同様の手法によりごみを構成する物質ごとの熱分解速度をモデル化するとともに，熱重量分析とフーリエ変換赤外分光分析を組み合わせた熱分解ガス分析試験（TG-FTIR 試験）およびバッチ式の熱分解試験（熱分解ガス測定試験）により，熱分解の過程で窒素分が経由すると考えられる経路の定量化を行った．具体的には，環整 95 号[12]を参考にごみを構成する物質を分類し，特に Fuel-NO_X への影響が大きいと考えられる物質について熱分解速度のモデル化と，熱分解ガス中の窒素含有成分の同定，および熱分解中の窒素分のチャー・タール・ガスへの転換率について，実験ならびに考察を行った．

2.2　試験および解析手法

本研究ではごみが熱分解する際に放出される熱分解ガスの量，成分，組成を明らかにするために，熱重量分析試験，TG-FTIR 試験，熱分解ガス測定試験の 3 種類の試験を行った．熱重量分析では，ごみの熱重量曲線から熱分解速度の定式化を行った．TG-FTIR 試験では，熱分解ガス中に含まれるガス成分の同定を行った．熱分解ガス測定試験では，熱分解におけるガス，タール，チャーの窒素分を計測し，その転換率を明らかにした．以下では，全ての試験に供試したごみの採取および選定方法を述べた後，各試験の手法および解析手法を説明する．

2.2.1　供試ごみ構成物質の選定

本研究では，実際の廃棄物処理施設に搬入されたごみを用いて，環整 95 号のごみ質の分析方法に準拠した試料の調整を行った．具体的にはピットに搬入されたごみを無作為に抽出し，四分法により 10 kg 程度になるまで縮分を繰り返し，手選別により分類した．なお，環整 95 号ではごみは 6 種類に規定されている[12]が，ここでは目視で分類できる範囲で 10 種類（ちゅう芥，布，木・竹・ワラ，紙おむつ，合成樹脂，紙，ビニール，ペットボトル，不燃物，その他）に分類した．分類されたごみは乾燥させた後，カッティングミルにより約 1 mm まで粉砕を行った．以上の手順で調整した試料から無作為に抽出したものについて元素分析を行い，熱重量分析，TG-FTIR による熱分解ガス成分同定試験，熱分解ガス測定試験に供試した．炭素分（C），水素分（H），窒素分（N）は CHN 元素分析装置（エレメンタール製，vario MACRO cube）を用い，酸素分（O）は計算値とした．硫黄分（S）は JIS K 2541 および JIS K 0103 に，塩素分（Cl）は JIS K 2541 および JIS K 0107 に，灰分は環整 95 にそれぞれ準拠して分析を行った．分析結果を表 2.1 に示す．なお，表 2.1 ではごみ全体に含まれる窒素原子の質量分率を 100%とした場合に，窒素分の含有割合が 10%に満たない物質（紙おむつ，合成樹脂，ビニール，ペットボトル，不燃物）を「その他」にまとめ

Table 2.1 Ultimate analysis and N distribution of each waste (dry base)

			Garbage	Clothing	Wood	Paper	Others*
Ultimate Analysis	C	[wt%]	46.6	57.4	47.0	41.3	49.2
	H	[wt%]	6.6	7.5	6.0	6.0	6.4
	N	[wt%]	2.0	6.6	1.4	0.3	0.8
	O	[wt%]	38.4	25.1	41.4	43.0	18.6
	S	[wt%]	0.1	0.6	0.1	0.0	0.1
	Cl	[wt%]	0.9	0.2	0.3	0.2	2.2
	Ash	[wt%]	5.4	2.6	3.8	9.2	22.8
Composition ratio of waste		[wt%]	10.9	8.2	9.6	47.5	23.8
Composition ratio of total-N		[wt%-N]	18.7	46.5	11.2	12.6	11.0

* Others: Diaper, resin, vinyl, PET and incombustible

て記載している．ごみを構成する物質の中では，布，ちゅう芥，木・竹・ワラが比較的多くの窒素分を含んでいた．また，ごみ全体の重量比率を考慮しても布，ちゅう芥，木・竹・ワラに含まれる窒素分が多く，これらでおよそ 8 割程度を占めていた．そこで本研究では，個別に窒素分を多く含み，かつごみ全体の窒素分に占める割合も大きい布，ちゅう芥，木・竹・ワラの 3 種類について各試験に供した．

2.2.2　熱重量分析と熱分解速度のモデル化

本研究では熱分析装置（セイコーインスツル製，SSC5200）を用いて，熱重量曲線を得た．熱分解時の重量変化の挙動を把握するために，窒素（99.99995%）を 200 mL/min で供給して室温から 1223 K まで昇温した．昇温速度は 2 K/min，5 K/min，10 K/min とした．試料の初期重量は，ちゅう芥が 18.7 mg（±5%），布が 9.8 mg（±21%），木・竹・ワラが 10.9 mg（±8%）であった．

得られた熱重量曲線を用いた熱分解速度のモデル化について以降に記載する．ここでは不活性雰囲気における熱分解時の重量減少の割合を転換率として下記のように定義した．

$$\alpha_{\mathrm{p}(T_{\mathrm{w}})} = \frac{m_{(T_{\mathrm{w}})} - m_{\mathrm{i}}}{m_{\mathrm{f}} - m_{\mathrm{i}}} \tag{2.1}$$

ここで$m_{(T_{\mathrm{w}})}$はある温度 T_{w}での試料の重量であり，m_{i}，m_{f}はそれぞれ昇温前，昇温後の試料重量である．この転換率$\alpha_{(T_{\mathrm{w}})}$の時間変化は次式で表される．

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}t} = A_{\mathrm{p}}\exp(-E_{\mathrm{p}}/R_0T_{\mathrm{w}})(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n_{\mathrm{p}}} \tag{2.2}$$

A_pは頻度因子，n_pは反応次数，E_pは活性化エネルギー，R_0は一般気体定数である．式(2.2)に反応温度T_wと昇温速度βの関係を示す式(2.3)を代入すると，式(2.4)が得られる．

$$\beta = \frac{\mathrm{d}T_\mathrm{w}}{\mathrm{d}t} \tag{2.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_\mathrm{p}}{\mathrm{d}T_\mathrm{w}} = \frac{A_\mathrm{p}}{\beta}\exp(-E_\mathrm{p}/R_0T_\mathrm{w})(1-\alpha_\mathrm{p})^{n_\mathrm{p}} \tag{2.4}$$

式(2.4)の変数分離を行い，両辺を積分すると次の式を得る．

$$\begin{aligned} g_{(\alpha_\mathrm{p})} &= \int_0^{\alpha_\mathrm{p}} \frac{\mathrm{d}\alpha_\mathrm{p}}{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n_\mathrm{p}}} = \frac{A_\mathrm{p}}{\beta}\int_{T_\mathrm{i}}^{T_\mathrm{w}} \exp\left(-\frac{E_\mathrm{p}}{R_0T_\mathrm{w}}\right)\mathrm{d}T_\mathrm{w} \\ &= \frac{A_\mathrm{p}E_\mathrm{p}}{\beta \mathrm{R}_0}\int_{T_i}^{T_\mathrm{w}} \frac{\exp(-x_\mathrm{p})}{{x_\mathrm{p}}^2}dx_\mathrm{p} = \frac{A_\mathrm{p}E_\mathrm{p}}{\beta R_0}p_{(x_\mathrm{p})} \end{aligned} \tag{2.5}$$

ここで，$x_\mathrm{p} = E_\mathrm{p}/R_0T_\mathrm{w}$とした．$p_{(x_\mathrm{p})}$には積分指数関数が含まれることから，解析においては以下に示すKissinger-Akahira-Sunose法（以下, KAS法)か, またはOzawa-Flynn-Wall法（以下，OFW法）という近似が適用されることが多い[13].

KAS法：
$$p_{(x_\mathrm{p})} = \frac{\exp(-x_\mathrm{p})}{{x_\mathrm{p}}^2} \tag{2.6}$$

OFW法：
$$p_{(x_\mathrm{p})} = 0.0048\exp(-1.0516x_\mathrm{p}) \tag{2.7}$$

式(2.5)に式(2.6)または式(2.7)を代入した後に両辺の自然対数をとると，

KAS法：
$$\ln\frac{\beta}{T_\mathrm{w}^2} = \left(\ln\frac{A_\mathrm{p}R_0}{E_\mathrm{p}} - \ln g(\alpha_\mathrm{p})\right) - \frac{E_\mathrm{p}}{R_0T_\mathrm{w}} \tag{2.8}$$

OFW法:
$$\ln\beta = \left(\ln\frac{0.0048A_\mathrm{p}E_\mathrm{p}}{R_0} - \ln g(\alpha_\mathrm{p})\right) - \frac{1.0516E_\mathrm{p}}{R_0T_\mathrm{w}} \tag{2.9}$$

が得られる．

ここではOFW法を例に式(2.9)からの活性化エネルギーの算出方法を説明する．縦軸を$\ln\beta$，横軸を$1/T_\mathrm{w}$としたグラフに，ある転換率に至ったときの温度と，その試験条件としての昇温速度をグラフ上にプロットする．3つ以上の昇温速度で熱重量分析

を行って得られたある転換率α_{p}のプロットについて，グラフ上で近似直線ができる．この直線の傾きが式(2.9)中の$-1.0516E_{\mathrm{p}}/R_0$に相当しており，ここから活性化エネルギーが得られる．KAS 法についても縦軸を$\ln\beta/T_{\mathrm{w}}^2$，横軸を$1/T_{\mathrm{w}}$としたグラフにプロットすればグラフ上の傾きから活性化エネルギーを算出できる．また，式(2.6)および式(2.7)は近似による誤差を含んでおり，補正を行うことで算出される活性化エネルギー算出の精度を向上できる．本研究では，Gao ら[14]と同じ手法で解析を行った．すなわち，式(2.8)または式(2.9)で算出した活性化エネルギーによりx_{p}を算出し，次の式(2.10)または式(2.11)を用いて再度活性化エネルギーの算出を行う．

KAS 法：
$$\ln\frac{\beta}{h_{\mathrm{p}}T_{\mathrm{w}}^2}=\left(\ln\frac{A_{\mathrm{p}}R_0}{E_{\mathrm{p}}}-\ln g(\alpha_{\mathrm{p}})\right)-\frac{E_{\mathrm{p}}}{R_0T_{\mathrm{w}}} \tag{2.10}$$

OFW 法：
$$\ln\frac{\beta}{H_{\mathrm{p}}}=\left(\ln\frac{0.0048A_{\mathrm{p}}E_{\mathrm{p}}}{R_0}-\ln g(\alpha_{\mathrm{p}})\right)-\frac{1.0516E_{\mathrm{p}}}{R_0T_{\mathrm{w}}} \tag{2.11}$$

ここで，h_{p}とH_{p}はx_{p}の関数として表される次の補正式であり初回の解析ではh_{p}，H_{p}とも 1 とした．

$$h_{\mathrm{p}(x_p)}=\frac{{x_{\mathrm{p}}}^4+18{x_{\mathrm{p}}}^3+88{x_{\mathrm{p}}}^2+96x_{\mathrm{p}}}{{x_{\mathrm{p}}}^4+20{x_{\mathrm{p}}}^3+120{x_{\mathrm{p}}}^2+240x_{\mathrm{p}}+120} \tag{2.12}$$

$$H_{\mathrm{p}(x_p)}=\frac{\exp(-x_{\mathrm{p}})\,h_{\mathrm{p}(x_p)}/{x_p}^2}{0.0048\exp(-1.0516x_p)} \tag{2.13}$$

算出された活性化エネルギーを用いて再度x_pを算出して，式(2.10) ~ 式(2.13)を計算して再度活性化エネルギーを算出する．この手順を再計算前後の活性化エネルギーの差が 0.1 kJ/mol 以下になるまで繰返して活性化エネルギーを算出した．頻度因子，反応次数については姫野ら[1]と同様の手法で決定した．また，ここで述べた手法は本質的には反応がただ 1 つの活性化エネルギーで支配されている場合に対して有効な手法である[13]．ただし，姫野ら[1]はごみを構成する物質について，複数の反応が並行して進行する（つまり複数の活性化エネルギーを持つ）ものとして，複数の熱分解速度を足し合わせることで熱重量曲線を再現することが可能であることを示している．本研究で用いた試料は実際のごみ処理施設のピットから採取したものであり，単一の物質で構成されていないが，姫野らと同様に複数の反応が並行して進行するものとして扱った．

2.2.3　FTIR による熱分解ガス中の成分の同定

熱分解ガスに含まれる成分を同定するために，FTIR を用いたガス成分の同定を行った．FTIR による熱分解ガスの同定には，TG-FTIR 装置（TG: NETZSCH, STA449F3

Jupiter，FTIR: BRUKER OPTICS，TENSOR27）を用いた．TG と FTIR 間の熱分解ガスの流路は 230℃, 赤外検出部は 200℃に加温して高分子成分の凝縮を抑制した．TG-FTIR の分析条件は表 2.2 の通りである．本装置は 6000:1 の SN 比（5 sec 積算，分解能 4 cm^{-1}）を有しており，ここではより高い SN 比を得るために 7 sec の積算を行った．なお，熱分解ガス中の窒素原子含有成分として NH_3 や HCN，HNCO が一般的と考えられている[2-7]が，本システムには HCN，HNCO の IR スペクトルデータベースが含まれておらず，同定できなかった．このうち，割合が比較的大きいと考えられる HCN は 2.2.4 項の熱分解ガス測定試験において定量を行った．

Table 2.2 Measurement conditions of TG-FTIR

TG	Carrier gas	Gas Flow rate	[-] [mL/min]	Argon (99.9999%) 50
	Purge gas	Gas Flow rate	[-] [mL/min]	Argon (99.9999%) 30
	Heating rate		[K/min]	10
	Sample holder		[-]	Alumina pan (3.4 mL)
FTIR	Wave number Resolution Sampling frequency		[cm^{-1}] [cm^{-1}] [1/s]	400 - 4000 4 1/7

2.2.4　熱分解ガス測定試験

熱分解ガス中の成分の割合を明らかにするために，バッチ式の熱分解ガス測定試験を行った．図 2.1 に熱分解ガス測定試験装置の概略を示す．装置は試料を熱分解する反応管，タール捕集部，およびガス吸収部で構成される．試料を石英製の反応管内部に設置してアルゴン（99.9999%）を 0.5 L_N/min で流通させ内部の空気を置換した後に室温から昇温を開始した．発生した熱分解ガスはタール捕集部でタールを除去した後ガス吸収部へ流入させた．ガス吸収部では熱分解ガスをホウ酸水溶液，水酸化ナトリウム水溶液の順にバブリングさせ, それぞれの溶液に NH_3 と HCN を吸収させた．その後，フローメーター（シナガワ製，DC-2）でガス量を測定した後に排気した．昇温後，試料中に挿入した熱電対が所定の温度に到達してから 30 分経過後に各種サンプリングを停止すると同時に，装置を急冷することで熱分解残渣を得た．この残渣には厳密には揮発分が残留しているが，本研究ではこれをチャーと定義した．このチャーの重量をm_{f}，試料の初期重量をm_{i}として式(2.1)より転換率を算出した．その後，装置を解体して反応管からガス吸収部までを純水で洗浄した後にアセトンで洗浄して，それぞれの洗浄液を純水洗浄液，アセトン洗浄液と分類した．チャーは重量を測定して C，H，N，O の元素分析を行った．チャーの元素分析についても各試料の元素分析同様に 2.2.1 節に記載した手法で行った．アセトン洗浄液は 60℃で乾固させて残留した物質をタールと定義して重量を測定して C，H，N，O の元素分析を行った．また，純水洗浄液，およびガス吸収部で得られたホウ酸吸収液，水酸化ナトリウム吸収

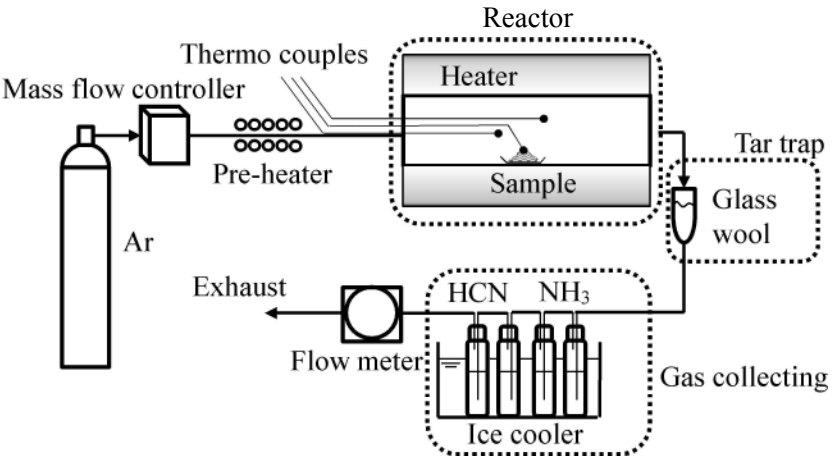


Fig. 2.1 Diagram of experimental apparatus for thermal decomposition

液についてはそれぞれ JIS K 0102 に則って NH_3 および HCN を測定し，ガス体の窒素分として扱った．

2.3　結果および考察

2.3.1　熱分解速度式のモデル化

図 2.2 に，熱重量分析により得られた熱重量曲線を転換率として示す．また，図 2.2 には熱分解ガス測定試験で得られた各温度における転換率も併せて示す（図中の○印）．いずれの試料でも温度と転換率の関係は昇温速度によってやや異なることが分かる．また，図 2.2 の木・竹・ワラを見ると，特に高温において，熱分解ガス測定試験で得られた転換率は熱重量分析で得られた転換率よりも低い値を示すことがわかる．ただし，実験手法が異なることを考慮すると，両試験で得られた転換率の差は大きな差ではないと考えられる．また，他の試料においても熱重量分析で得られた転換率と熱分解ガス測定試験で得られた転換率は概ね一致していた．

KAS 法における式(2.8)の関係を図 2.3 に，OFW 法における式(2.9)の関係を図 2.4 に示す．図 2.3 および図 2.4 からちゅう芥では転換率 0.8 以下，布ならびに木・竹・ワラについては転換率 0.7 以下では昇温速度の差に応じたプロットを線形に近似できることが分かる．高転換率では本研究で採用した熱分解速度のモデル化の適用範囲外にあったことを示唆しており，特に高温であるために灰分中の無機物の反応など，熱分解以外の複雑な反応が重量減少に関与したことで，線形性が乱れたと考えられる．

表 2.3 に図 2.3，図 2.4 および(2.10)～ 式(2.13)の補正から得られた活性化エネルギーを示す．今回の試験ではいずれの試料に対しても KAS 法と OFW 法による活性化エネルギーの算出結果に大きな差はなかった．また，補正を繰り返すことで，KAS 法と OFW 法による活性化エネルギーの差は無視できる程度になった．繰返し前後の活性化エネルギーを比較すると，KAS 法では繰返し計算をせずとも収束結果との誤差が小さく，OFW 法では特に高転換率の領域で補正の効果が大きい傾向がみられた．これは Gao ら[14]の知見と同様の傾向である．

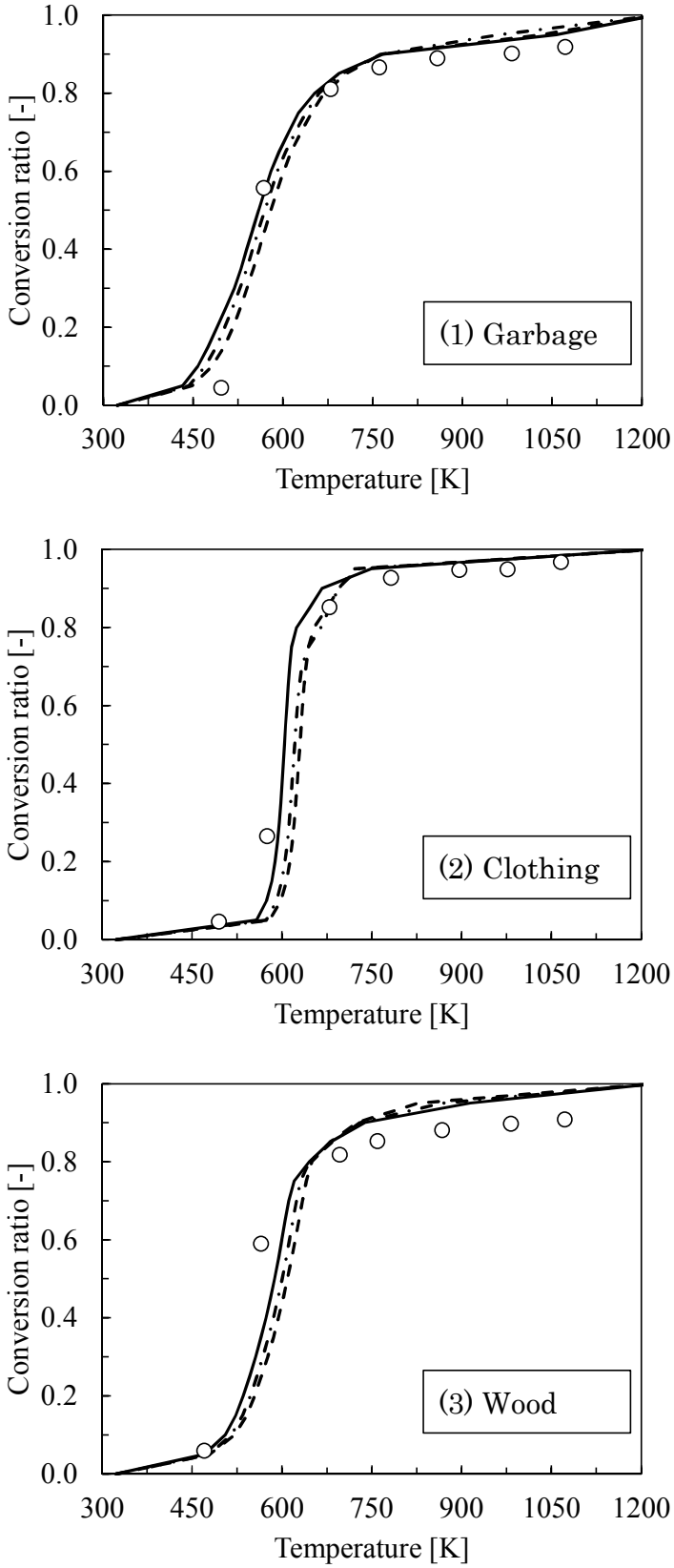


Fig. 2.2 Comparison of conversion ratio

(——2 K/min - · - 5 K/min - - - 10 K/min ○ Thermal decomposiotion experiment)

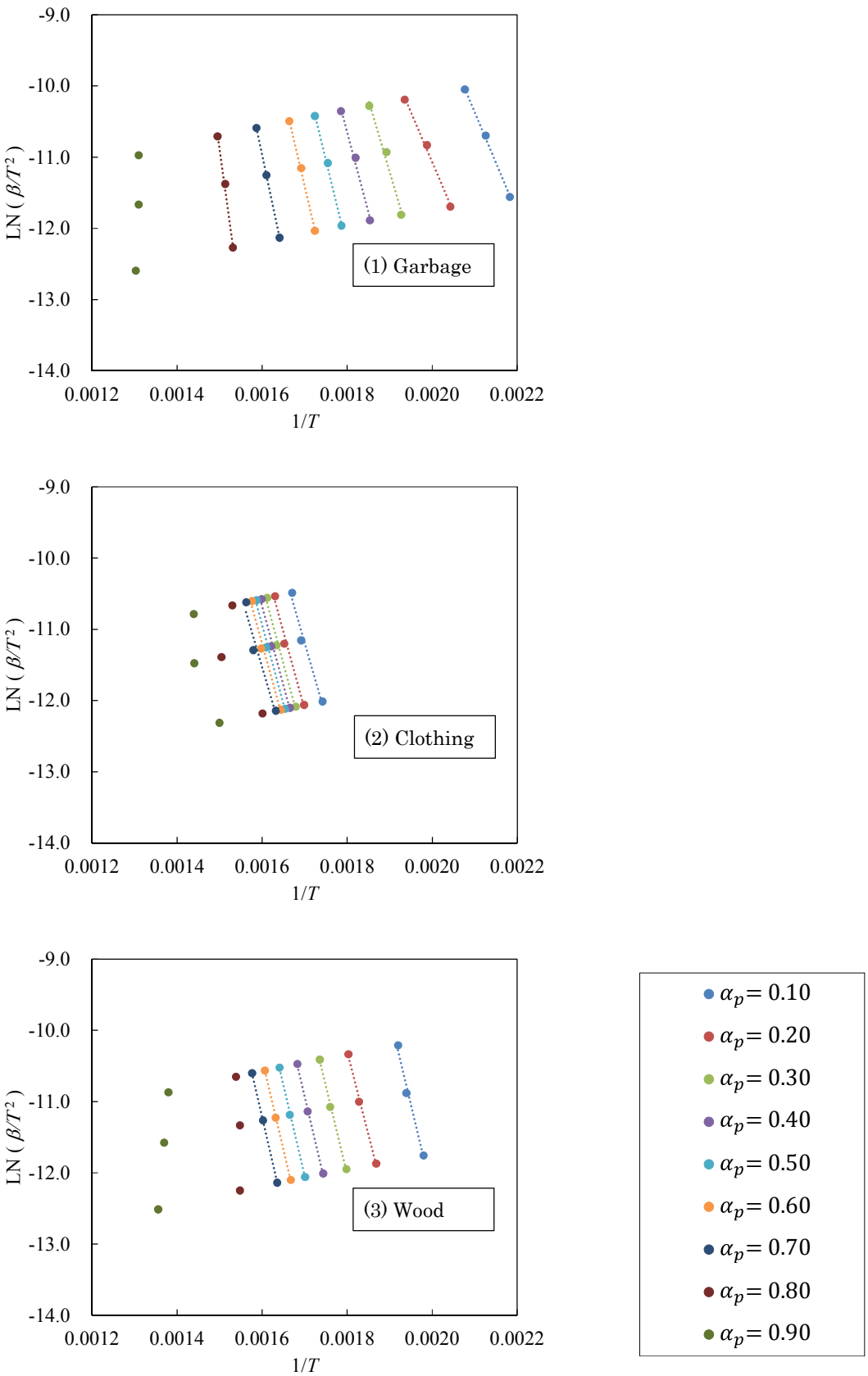


Fig. 2.3 Determination of activation energy by KAS method

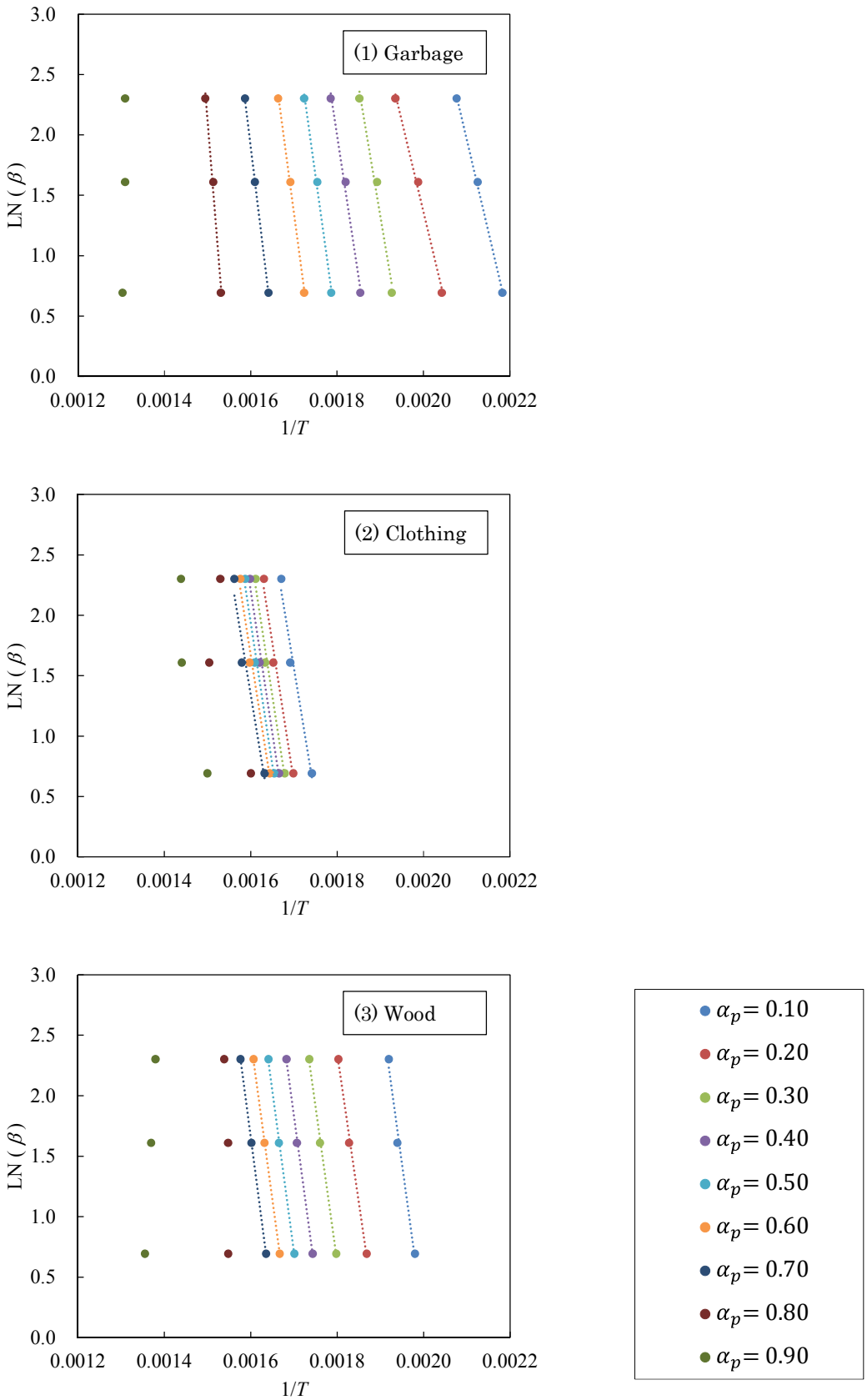


Fig. 2.4 Determination of activation energy by OFW method

ちゅう芥の活性化エネルギーに関しては，転換率が小さい領域ではおよそ 120 kJ/mol 程度の値であり，転換率の上昇と共に増大して転換率 0.70 では 235 kJ/mol となり，転換率 0.80 では急激に増大して 360 kJ/mol となっている．植物系のバイオマスの活性化エネルギーは 70 kJ/mol ~ 220 kJ/mol 程度[15,16]という報告が多い．また，姫野ら[1]はバイオマスを構成するセルロース，キシラン，リグニンの熱分解速度を測定しており，セルロースは 178 kJ/mol，キシランは 160 kJ/mol と 577 kJ/mol，リグニンは 387 kJ/mol と 320 kJ/mol の活性化エネルギーを持つと報告している．一方，動物性のバイオマスとして肉骨粉を例にとると，Skodras[17]らは総括的な揮発に関する活性化エネルギーを 117.38±14.32 kJ/mol，Cascarosa[18]は 15.1 kJ/mol ~ 213.18 kJ/mol に分布するとしている．ちゅう芥は植物系のバイオマスと動物系のバイオマスで構成されると考えると，表 2.3 の値もこれらのバイオマスの活性化エネルギーの範囲にある．

表 2.3 に示したように，布に関しては活性化エネルギーの分布は狭く 170 kJ/mol ~ 185 kJ/mol であった．布は天然繊維と化学繊維に大別され，前者はセルロース系のものが一般的であり，後者はナイロン，ポリプロピレン，ポリエチレンテレフタラート（PET）などで構成される．長瀬ら[19]は，ナイロン 6 や絹，羊毛などの活性化エネルギーを調査しており，それぞれ，188 kJ/mol ~ 205 kJ/mol，348 kJ/mol ~ 360 kJ/mol，214 kJ/mol ~ 251 kJ/mol としている．また，琴寄[20]はポリプロピレンの熱分解速度が最大となる温度における活性化エネルギーを算出しており，ポリプロピレンは 150 kJ/mol とされている．Al-Furhood ら[21]は PET の経年劣化による活性化エネルギーの違いに関して研究しており，未使用の状態で 235.62 kJ/mol，劣化した状態では 113.96 kJ/mol まで変化するとしている．表 2.3 の布の活性化エネルギーについてもこれらの布を構成する化学物質についての知見から逸脱することなく，比較的一般的な値であると考えられる．

また，表 2.3 に示した木・竹・ワラの活性化エネルギーについては，多様な木材についての研究が行われており，先述のとおり 130 kJ/mol ~ 220 kJ/mol 程度の報告が多く[16,22]，本研究の結果も同程度の結果となっている．

Table 2.3 Calculated activation energy by KAS method (K) or OFW method (O) for each sample

Sample	Garbage				Clothing				Wood			
Method	K	O	K	O	K	O	K	O	K	O	K	O
Iteration	1	1	3	3	1	1	3	3	1	1	3	3
α_p	Activation energy [kJ/mol]											
0.10	119	120	119	119	172	173	172	172	208	206	208	208
0.20	116	119	117	117	181	182	181	181	194	193	194	194
0.30	168	169	169	169	185	185	185	185	204	203	204	204
0.40	187	186	187	187	185	186	185	185	210	209	210	210
0.50	205	204	205	205	184	185	184	184	212	211	212	212
0.60	213	212	213	213	180	181	181	181	210	209	210	210
0.70	235	233	235	235	170	171	170	170	216	216	217	217
0.80	360	353	360	360	–	–	–	–	–	–	–	–
0.90	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

次に，式(2.2)中の頻度因子A_pおよび反応次数n_pの算出を行った．式(2.2)の両辺の対数をとると，

$$\ln\left\{\frac{\mathrm{d}\alpha_\mathrm{p}}{\mathrm{d}t}\exp(E_\mathrm{p}/\mathrm{R}_0T_\mathrm{w})\right\} = \ln\left(A_\mathrm{p}\right) + n_\mathrm{p}\ln(1-\alpha_\mathrm{p}) \tag{2.14}$$

という関係が得られる．したがって，実測した熱重量曲線から得られる転換率α_pと熱分解速度$\mathrm{d}\alpha_\mathrm{p}/\mathrm{d}t$, および表 2.3 の活性化エネルギーを用いて, 縦軸を式(2.14)の右辺，横軸を$\ln(1-\alpha_\mathrm{p})$としたグラフを作成することで，近似直線の傾きからn_pを，切片の値からA_pを決定した．

このようにして得られた頻度因子A_pおよび反応次数n_pを表 2.4 に示す．2.2.2 項に前述したとおり，複数の反応が同時に進行するものとして頻度因子および反応次数を算出しており，各反応の質量分率をf_pとしている．ちゅう芥と木・竹・ワラは 3 つの反応を定義して，布については，表 2.3 に示したとおり活性化エネルギーが狭い領域にまとまっていたことから 2 つの反応を定義した．また，表 2.4 には各ごみを構成する比較的単純な物質に関して，先行文献で報告されている活性化エネルギー，頻度因子，反応次数の値も示す．

表 2.4 の値を用いて熱重量曲線を計算した結果を図 2.5 に示す．比較には昇温速度 10 K/min の試験結果を用いており，並列して進行する反応それぞれの熱重量曲線も記載している．図 2.5 に示すように本研究の手法によって熱重量分析で得られた熱重量曲線を精度良くモデル化できていることが分かる．加熱の初期や後期にはやや誤差が大きくなっているが，相関係数は 0.99 以上であり，実用的には十分な精度のモデル化であると言える．

Table 2.4 Kinetic parameters of thermal decomposition of each sample (f_p means mass fraction of each reaction)

Substance	Reference	Reaction	f_p [-]	E_p [kJ/mol]	A_p [1/s]	n_p [-]
Garbage	This work	1	0.06	128	2.1×10^{11}	15.6
	This work	2	0.14	183	6.5×10^{15}	8.1
	This work	3	0.80	221	1.1×10^{20}	9.7
Clothing	This work	1	0.96	181	7.1×10^{12}	0.6
	This work	2	0.04	179	4.0×10^{13}	3.5
Wood	This work	1	0.13	198	7.1×10^{16}	13.6
	This work	2	0.61	209	3.3×10^{16}	4.5
	This work	3	0.27	248	4.4×10^{22}	8.7
Cellulose	[1]	1	1.00	178	8.6×10^{12}	0.3
	[22]	–	–	185.4	$1.0\times10^{13.64}$	1.0
Xylan or hemicellulose	[1]	1	0.70	160	1.7×10^{13}	1.8
	[1]	2	0.30	577	2.5×10^{51}	18
	[22]	–	–	175.6	$1.0\times10^{14.52}$	1.0
Lignin	[1]	1	0.09	387	1.5×10^{50}	14
	[1]	2	0.91	320	1.3×10^{28}	11
	[22]	–	–	195.4	$1.0\times10^{13.98}$	1.0
Nylon6	[19]	–	–	45 ~ 49	–	–
Nylon6,6	[19]	–	–	29 ~ 39	–	–
Silk	[19]	–	–	83 ~ 86	–	–
Wool	[19]	–	–	51 ~ 60	–	–
Polypropylene	[1]	–	–	269	2.1×10^{17}	0.70
	[20]	–	–	150	1.3×10^{8}	–
Polyethylene	[21]	–	–	113.96 ~ 235.62	–	1.0

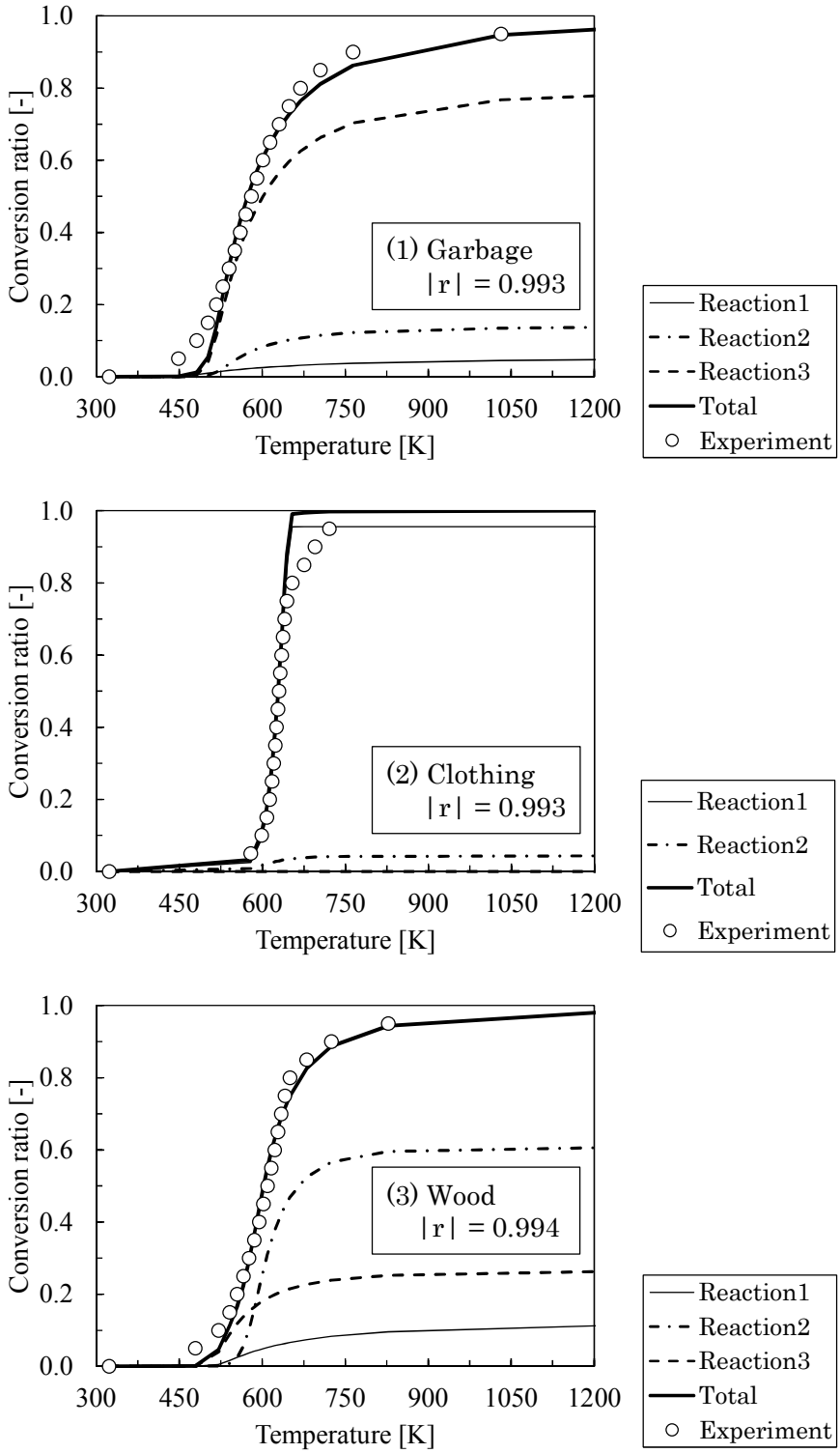


Fig. 2.5 Comparison between experiment and calculation on conversion ratio (heating rate: 10 K/min)

2.3.2　FTIR による熱分解ガスの成分の同定

図 2.6 に TG-FTIR によって得られたちゅう芥の熱分解ガスの IR スペクトルを示す．図 2.6 では，ごみを構成する各成分で代表的な化学種を特定できた温度での結果を抜粋している．490 K，522 K という比較的低い温度では窒素原子を含有する成分として Formamide が検出されているが，649 K 以上では NH_3 や N-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidone という 5 員環の中に N を含む化学種も同定されている．さらに温度が上昇した 790 K では NH_3 のみが同定されている．Broer ら[3]は固定床において 650℃ ~ 850℃の温度で，スイッチグラスが揮発する際の窒素分のチャー，タール，NH_3，HCN，N_2 への転換率に関する検討を行った．この中では，高温になるほどタールへの転換率が低下して NH_3 や HCN への転換率が上昇しており，これは高温においてタールが分解されたためであると結論付けられている．また，Glarborg らによるとタールに含まれて放出される窒素分は，二次的に HCN や NH_3 になりうるが，900 K ~ 1300 K 程度では NH_3 や HNCO へ転換される[22]とされている．このように，雰囲気の温度が上昇するとタールは分子量の小さい化学種へ分解されると考えられる．本研究においても加熱初期においては，比較的分子量の小さい Formamide として放出されており，649 K まで昇温されると活性化エネルギーの大きい熱分解が生じて高分子量のタール成分が生成されるが，790 K まで上昇するとタール成分も NH_3 へと分解されたと考えられる．

図 2.7 に布の IR スペクトルを示す．519 K においては，2800 cm^{-1} ~ 3000 cm^{-1} 付近にアルコール類の吸収が強く検出された．しかしながら，検出されたピークはアルコール類に共通するピークであるため化学種の特定には至らなかった．601 K では窒素原子を含む化学種である NH_3，N,N-dimethyl-Formamide，Formamide が検出されている．また，707 K，812 K では Caprolactam が検出された．ナイロン 6 の合成には Caprolactam の重合反応が用いられるため，布に含まれるナイロンが分解されて Caprolactam が放出されたと考えられる．また，812 K では NH_3 が検出されており，Caprolactam や N,N-dimethyl-Formamide のような高分子量の窒素原子含有化学種の一部が二次的に分解されたことで NH_3 が検出されたと考えられる．

図 2.8 に木・竹・ワラの IR スペクトルを示す．496 K という比較的低い温度でも NH_3 が検出されている．また，624 K では Formamide，748 K では Benzenamine N-butyl-，Formamide および NH_3 が検出された．748 K では Benzenamine N-butyl- のような高分子量の成分が放出されるとともに，それらの一部が分解することで，より低分子の Formamide や NH_3 が検出されたと考えられる．

以上のように，ちゅう芥，布，木・竹・ワラのいずれの試料においても NH_3 と Formamide が検出され，それ以外に，ちゅう芥では N- (2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidone が検出され，布では Caprolactam，N,N-dimethyl-Formamide が検出され，木・竹・ワラでは N,N-dimethyl-Formamide，Benzenamine N-butyl-が検出された．また，個別の試料で検出された高分子の N 含有化学種の一部は二次的に Formamide や NH_3 のような低分子量の成分へと分解されると考えられる．

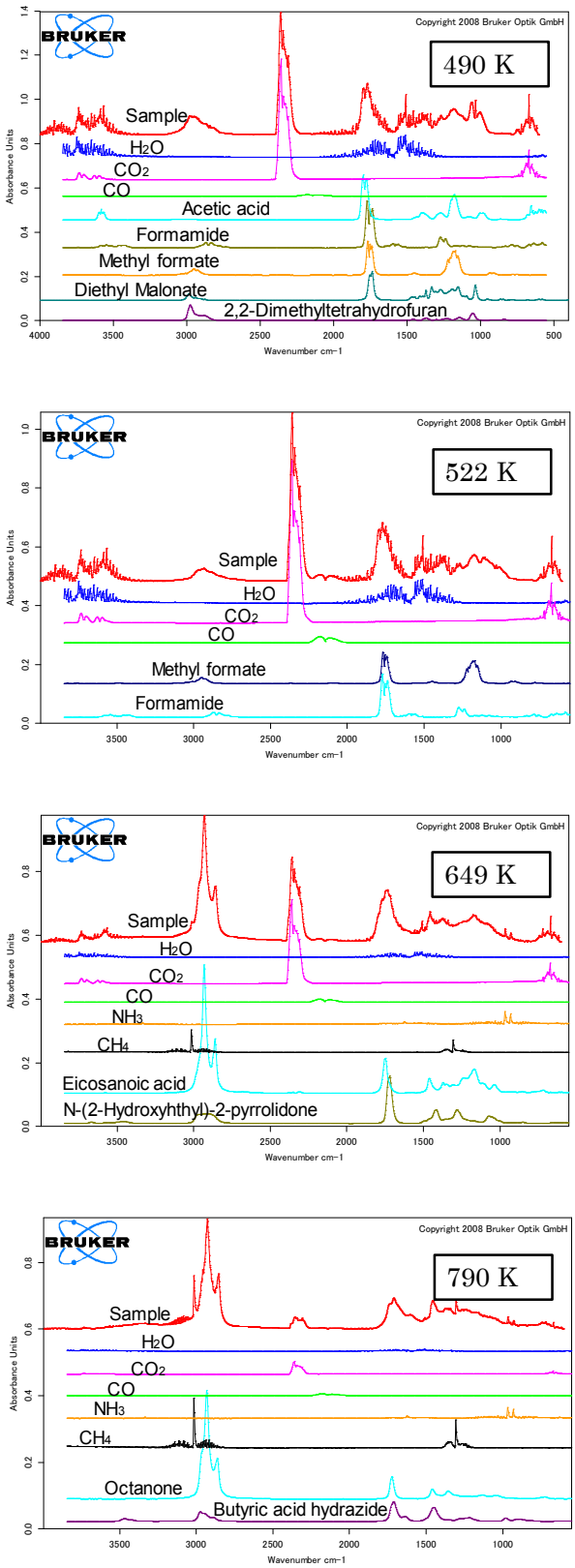


Fig. 2.6 FTIR spectra from garbage

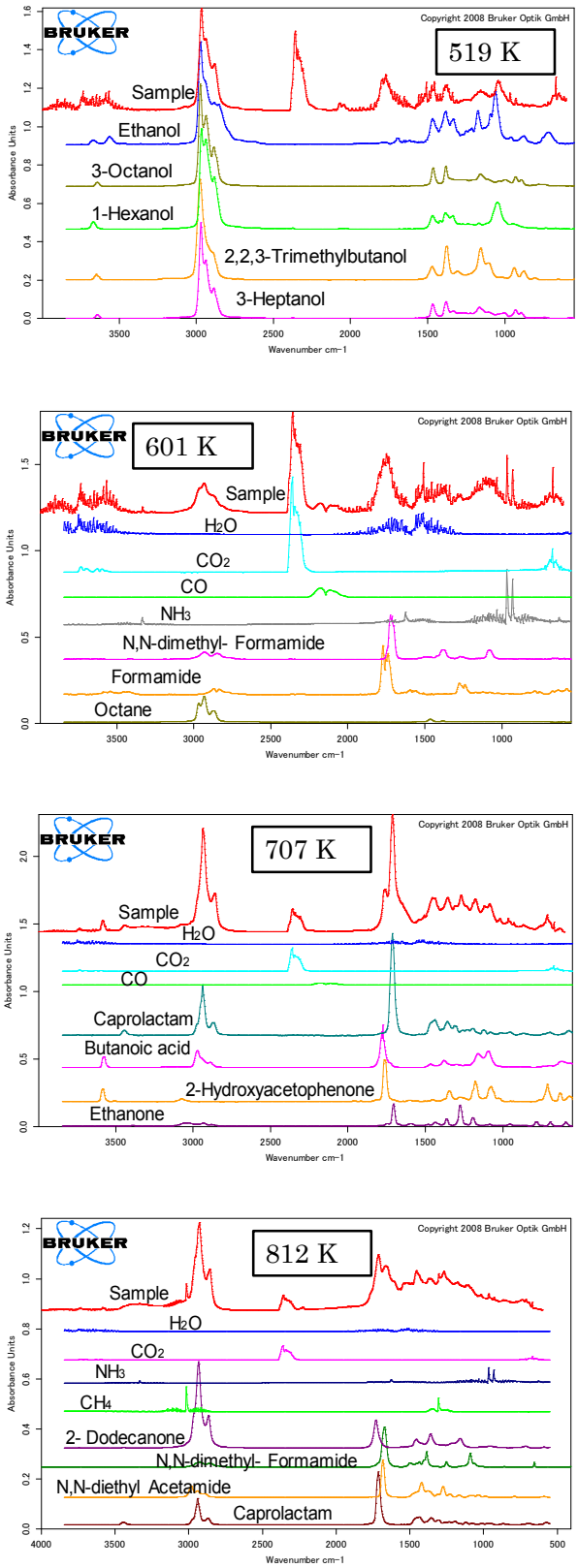


Fig. 2.7 FTIR spectra from clothing

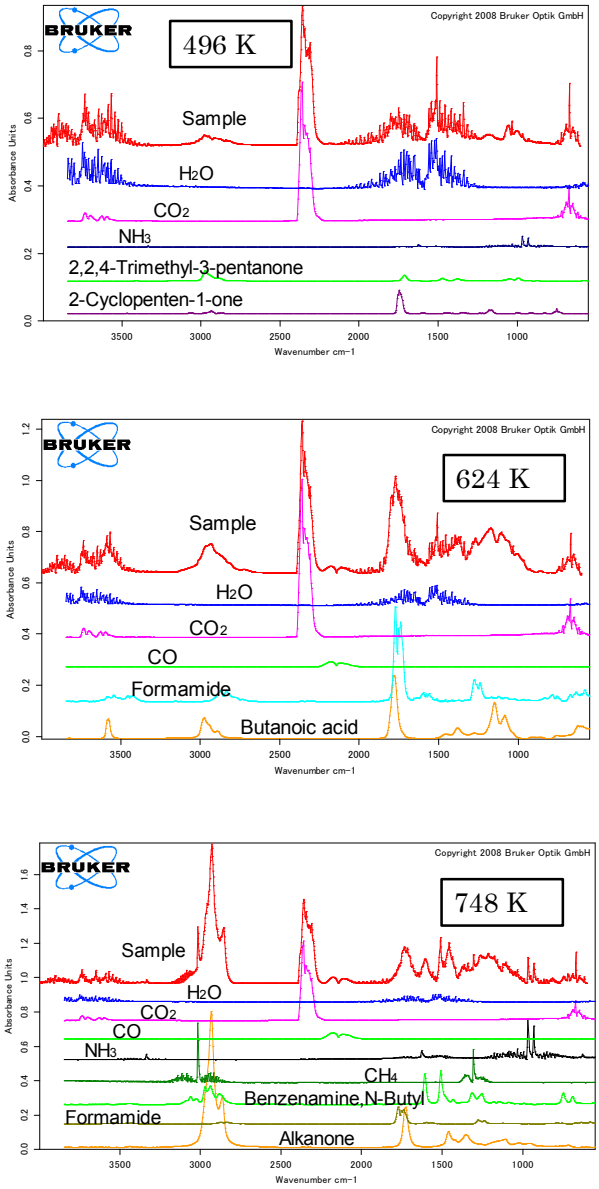


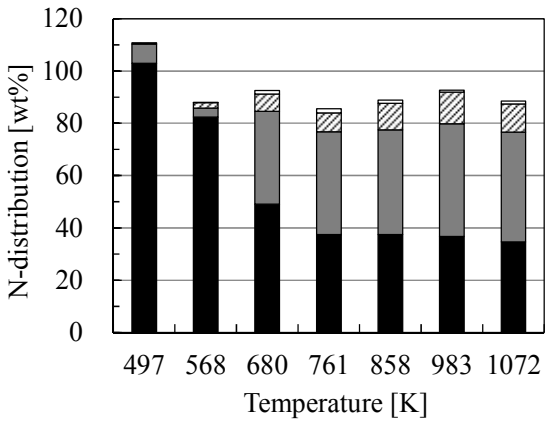
Fig. 2.8 FTIR spectra from wood

2.3.3　熱分解中の窒素分の放出挙動

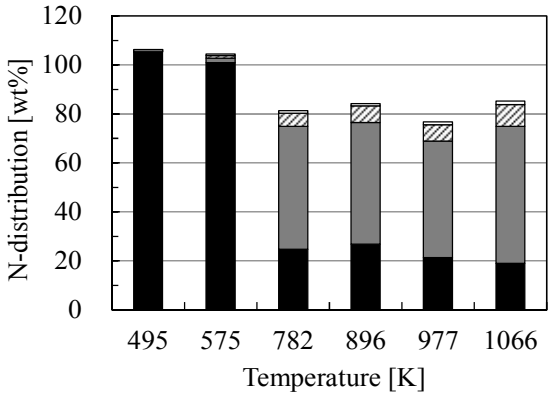
図 2.9 に熱分解ガス測定試験で得られた窒素分の転換率を示す．転換率は以下のように算出した．チャーの重量と元素分析の結果からチャーに含まれる窒素分（Char-N）の重量を算出し，同様にタールに含まれる窒素分（Tar-N）もタールの重量と元素分析結果から算出した．また，NH_3 もしくは HCN に含まれる窒素分（それぞれ NH_3-N, HCN-N）は，その重量と分子中の窒素分の質量分率から窒素分の重量を算出した．これらの Char-N，Tar-N，NH_3-N，HCN-N の重量を，初期の試料に含まれる窒素分の重量で除したものをそれぞれの転換率と定義した．本研究の手法では N_2 の重量を計測できていないため，本質的に転換率の総和は 100 wt%未満となる．そのため，100 wt%に満たない条件では，一部は N_2 へ転換されていると考えられる．また，転換率の総和が 100 wt%以上となっている条件もある．この原因として試料誤差や分析誤差が考えられる．これらの影響を定量的に評価することは困難であるが，図 2.3 と図 2.4 における活性化エネルギーの算出において，比較的相関の良い線形近似が得られたことから試料誤差の影響は小さく，分析誤差が大きかったと考えられる．

図 2.9 より，いずれの試料でも高温になるほど Char-N への転換率は低下している．ちゅう芥および布は 600 K ~ 700 K で Char-N への転換率が大きく低下している．転換率の総和が低いために図 2.9 から割愛したが木・竹・ワラについても 565 K では約 60 wt%の窒素分がチャーに含まれることを確認している．したがっていずれの試料についても 700 K 程度までに大部分の熱分解が進行しており，それ以上では Char-N への転換率はおよそ一定になっている．これは図 2.2 で示したようにいずれの試料でも 700 K 程度では転換率が一定値に漸近していることと一致する．

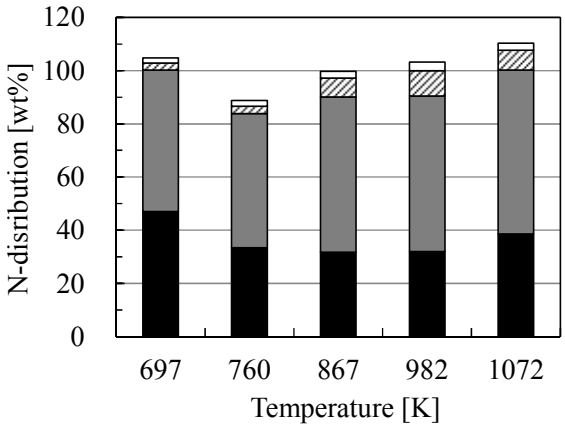
図 2.9 より，熱分解中に放出された窒素分は，いずれの試料においてもタールに含まれて存在するものが比較的多く，NH_3 へ転換する割合が 5 wt% ~ 10 wt%程度であり，HCN へ転換する窒素分は無視できる程度であった．スイッチグラスを 650℃ ~ 850℃で熱分解させた Broer ら[3]の知見では HCN への転換率は NH_3 への転換率よりもやや低い程度であるが，タール，NH_3，HCN の順に転換率が高いという定性的な傾向は図 2.9 と一致している．また，2.3.2 項に記載したとおり，Tar-N としては Formamide が共通して存在し，高温になると二次的に NH_3 へ転換されると考えられる．したがって，図 2.9 に示されているタールも，熱分解後の二次的な反応により NH_3 へと分解されるものと考えられ，それゆえ放出された窒素分の大半は NH_3 となると考えられる．



(1) Garbage



(2) Clothing



(3) Wood

Fig. 2.9 Nitrogen distribution in thermal decomposition of each sample

(■Char-N ■Tar-N ▨NH_3-N □HCN-N)

2.4　まとめ

ごみ焼却炉で実際に処理されるごみのうち，Fuel-NO_X への影響が特に大きいと考えられる，ちゅう芥，布，木・竹・ワラを対象に熱重量分析を行い，熱分解速度のモデル化と熱分解時に放出されるガス成分を TG-FTIR を用いて同定した．さらに，熱分解時に放出される窒素分の転換率を測定して以下の知見を得た．

1) KAS 法および OFW 法という活性化エネルギーの算出手法の違いによって，活性化エネルギーの値に若干の差が見られるが，解析で用いる近似式を補正して繰返し計算を行うことでどちらの手法でもほぼ等しい活性化エネルギーの値に収束する．また，繰返し計算を行わない場合には KAS 法の方が精度の高い活性化エネルギーが得ることができる．
2) 複数の熱分解反応が並行すると仮定して熱分解速度をモデル化することで得られた熱重量曲線は，実測値と良い一致を示す．
3) ちゅう芥，布，木・竹・ワラのいずれの試料においてもアンモニアと Formamide が検出され，それ以外に，ちゅう芥では N- (2-Hydroxyethyl)-2- pyrrolidone が検出され，布では Caprolactam，N,N-dimethyl-Formamide が検出され，木・竹・ワラでは N,N-dimethyl-Formamide, Benzenamine N-butyl-が検出された．また，個別の試料で検出された高分子の窒素原子含有化学種の一部は二次的にアンモニアや Formamide のような低分子成分へと分解される．
4) 熱分解によって放出された窒素分は，いずれの試料でもタールに含まれるものの転換率が高く，タールに含まれる窒素分は二次的にアンモニアへと分解される．したがって，放出された窒素分の大半は最終的にアンモニアへ転換されるとみなせる．

参考文献

1. 姫野修司，弥富洋介，小松俊哉，藤田昌一，熱重量分析を用いた一般廃棄物の熱分解挙動のモデル化，廃棄物学会論文誌，15-2(2004)，105-113.
2. A. Frank and M. J. Castaldi, CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, Waste Management and Research, 32-8(2014), 745-754.
3. K. M. Broer and R. C. Brownm, The role of char and tar in determining the gas-phase partitioning of nitrogen during biomass gasification, Applied Energy, 158(2015), 474-483.
4. Q. Ren, C. Zhao, X. Wu, C. Liang, X. Chen, J. Shen, G. Tang and Z. Wang, TG-FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass, Bioresource Technology, 100-17(2009), 4054-4057.
5. Q. Ren, C. Zhao, X. Chen, L. Duan, Y. Li and and C. Ma, NO_X and N_2O precursors (NH_3 and HCN) from biomass pyrolysis: Co-pyrolysis of amino

acids and cellulose, hemicellulose and lignin, Proceedings of the Combustion Institute 33-2(2011), 1715-1722.

6. Q. Ren, C. Zhao, X. Wu, C. Liang, X. Chen, J. Shen and Z. Wang, Formation of NO_X precursors during wheat straw pyrolysis and gasification with O_2 and CO_2, Fuel, 89-5(2010), 1064-1069.
7. G. Di Nola, W. de Jong and H. Spliethoff, TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen, Fuel Processing Technology, 91-1(2010), 103-115.
8. S. K. Ouiminga, T. Rogaume, M. Sougoti, J. M. Commandre and J.Koulidiati, Experimental characterization of gaseous species emitted by the fast pyrolysis of biomass and polyethylene, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86-2(2009), 260-268.
9. W. de Jong, G. Di Nola, B. C. H. Venneker, H. Spliethoff and M. A. Wójtowicz, TG-FTIR pyrolysis of coal and secondary biomass fuels: Determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and NO_X precursors, Fuel 86-15(2007), 2367-2376.
10. 村上恵一, 向田裕志, 波岡知昭, 吉川邦夫, 原　勉, 動物系バイオマスのガス化時における有害窒素化合物の生成挙動に関する研究, 日本機械学会論文集（B 編）, 72-724(2006), 3082-3088.
11. J. Giuntoli, W. de Jong, S. Arvelakis, H. Spliethoff and A. H. M. Verkooijen, 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, 85-1-2(2009), 301-312.
12. 環境省, 一般廃棄物処理事業に対する指導に伴う留意事項について, http://www.env.go.jp/hourei/11/000013.html,（参照日 2017 年 6 月 20 日）
13. 小澤丈夫, 非定温速度論(1) 単一素過程の場合, 熱測定, 日本熱測定学会, 31-3(2004), 125-132.
14. Z. Gao, M. Nakada and I. Amasaki, A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods, Thermochimica Acta 369-1-2(2001), 137-142.
15. C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Progress in Energy and Combustion Science 34-1(2008), 47-90.
16. J. Cai, W. Wu and R. Liu, An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews 36(2014), 236-246.

17. G. Skodras, P. Grammelis, P. Basinas, S. Kaldis, E. Kakaras and G. P. Sakellaropoulos, A kinetic study on the devolatilisation of animal derived byproducts, Fuel Processing Technology 88-8(2007), 787-794.
18. E. Cascarosa, G. Gea and J. Arauzo, Thermochemical processing of meat and bone meal: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16-1(2012), 942-957.
19. 長瀬　裕, 小松利幸, 角谷嘉和, 池田幸治, 関根吉郎, ポリアミドの熱分解, 日本化学会誌, 11(1979), 1560-1568.
20. 琴寄　崇, プラスチックの熱酸化分解に要する活性化エネルギー, (1971), RIIS-RR-19-4, 1-19.
21. J. A. Al-Furhood, F. D. Alsewailem and L. A. Almutabaqani, Activation energy for the pyrolysis of polymer wastes, European Chemical Bulletin, 3-1(2014), 93-97.
22. P. Glarborg, A. D. Jensen and J. E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, Progress in Energy and Combustion Science, 29-2 (2003), 89-113.

第 3 章

気相燃焼における Fuel-NO_X 生成・消費に対する光学計測および詳細素反応解析

3.1　はじめに

ごみは 30 wt%～40 wt%程度の水分を含んでいることから，ごみ焼却炉内ではまず水分の乾燥が進行した後，熱分解過程へと移行し，最後にチャー燃焼を経て灰分が排出される．一般的な焼却形式であるストーカ式の焼却炉（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．第 2 章に述べたように熱分解過程では，炭化水素と同時にごみに含まれる窒素分も熱分解ガスとして放出され，その主成分はタール分に含まれる窒素分やアンモニア（NH_3）が主であると考えられる．ここで発生する NH_3 は NO_X の前駆体であると同時に，適切な温度で NO_X と混合することで NO_X を N_2 へと還元する還元剤としても機能し得る[1-4]．窒素分以外の熱分解ガスに着目すると，ごみに類似する木質バイオマスや鶏糞，ポリプロピレン，ポリエチレンなどが熱分解する際には，一酸化炭素（CO），二酸化炭素（CO_2），メタン（CH_4），水素（H_2）を主成分とするガスが多く発生することが知られている[5-8]．また，チャー燃焼では固定炭素が酸化されて CO または CO_2 が放出される[9]．したがって，ストーカ炉の乾燥段から燃焼段にかけては炭化水素や H_2 を多く含むガスが放出され，燃焼段から後燃焼段にかけて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．このような多様な熱分解ガス組成において Fuel-N が NO_X へと至る過程を把握することは焼却炉から排出される NO_X を低減する上で重要な知見である．

Fuel-NO_X の生成については詳細化学反応機構を用いた検討も行われているものの，その詳細化学反応機構は天然ガスの燃焼場を表現するために開発された GRI-Mech を用いている例が多い[10,11]．しかしながら，バイオマスの燃焼においては GRI-Mech3.0，GRI-Mech2.11 とも NO 生成を過大に評価するという報告[12]がある他，NH_3 の N_2 への転換率を適切に表現できないという報告[13]もある．

そこで本研究では，ストーカ炉での Fuel-NO_X の生成および消費を適切に表現可能な詳細化学反応機構を選定することを目的に，モデル化したごみの熱分解ガスを用いて一次元に簡略化された平面火炎中の化学種濃度分布の光学計測および素反応解析を行った．光学計測では，NO_X の前駆物質であるとともに NO の還元剤としても作用しうる NH と，NH から NO へ酸化される過程で重要な役割を持つと考えられる OH[14]を対象とした．この計測結果と素反応解析の結果を比較することで詳細化学反

応機構の選定を行った．また，第 2 章でタール成分として検出された Formamide と NH_3 を用いて，Fuel-N の種類が NO_X 生成に及ぼす影響の評価を行った．

3.2　計測手法

3.2.1　レーザー誘起蛍光法

本研究では, 火炎帯付近のラジカルの光学計測にレーザー誘起蛍光（Laser-Induced Fluorescence: LIF）法を用いた．LIF 法は非接触で燃焼場を乱すことなく計測が可能であり，信号強度が強く二次元の情報を得ることができるなど，燃焼場のラジカルを可視化する手法として多くの利点がある[15].

原子，分子の持つ電子エネルギー準位において，準位間の遷移に必要なエネルギー差$h\upsilon_f$（h:プランク定数，υ_f :光の振動数）に対応する波長の光を原子，分子に照射すると，原子，分子はその光をエネルギーとして吸収し，上位の準位へ遷移した後，吸収したエネルギーを再び光の形で放出しながら下位の準位へ戻る．このようにして発せられた光が蛍光であり，照射光源にレーザーを用いた場合には，レーザー誘起蛍光（LIF）と呼ばれる．また，照射する光は励起光と呼ばれる．特に，励起レーザー光をシート状にして測定対象場に導入する計測方法を平面レーザー誘起蛍光（Planer Laser-Induced Fluorescence: PLIF）法と呼ぶ．図 3.1 に，最も単純な蛍光過程に関与する二準位系を示す.

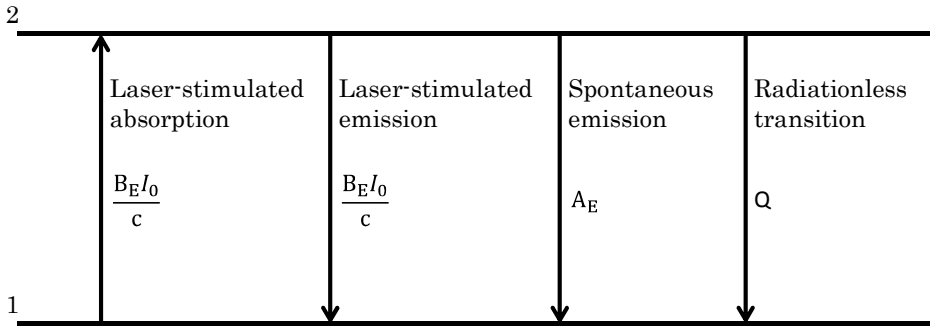


Fig. 3.1 Transition process in two-level system

原子を対象とする場合は, 二準位系で取り扱うことができる. 下準位の数密度を$N_{s,1}$, 上準位の数密度を$N_{s,2}$とすると，数密度の時間変化を表すレート方程式は，二準位系では式(3.1)，式(3.2)が成り立つ.

$$\dot{N}_{s,2} = (B_E I_0/c)\left(N_{s,1} - N_{s,2}\right) - (Q + A_E)N_{s,2} \tag{3.1}$$

$$\dot{N}_{s,1} = (B_E I_0/c)\left(N_{s,2} - N_{s,1}\right) + (Q + A_E)N_{s,2} \tag{3.2}$$

時間的に連続な励起のもとでは，$\dot{N}_{s,1} = \dot{N}_{s,2} = 0$ であるから$N_{s,2}$は式(3.3)で与えられる.

$$N_{s,2} = \frac{\mathrm{B_E} I_0}{\mathrm{c(Q + A_E) + B_E} I_0} N_{s,1} \tag{3.3}$$

ここで，$\mathrm{A_E}$，$\mathrm{B_E}$はそれぞれアインシュタインの A 係数，B 係数で，各準位の重率は 1 とした．Qは無放射遷移速度定数，cは光速，I_0は励起光強度である．このとき，蛍光強度I_{FL}は，式(3.4)で表せる．

$$I_{FL} = \frac{\mathrm{A_E B_E}}{\mathrm{c(Q + A_E) + 2B_E} I_0} N_{\mathrm{s,T}} I_0 \tag{3.4}$$

$N_{\mathrm{s,T}} = N_{\mathrm{s,1}} + N_{\mathrm{s,2}}$であり，励起される前の基底準位の数密度である．上式によりI_{FL}を計測することにより，式(3.4)より$N_{\mathrm{s,T}}$を求めることができる．励起光強度が小さい場合，すなわち$\mathrm{B_E} I_0 \ll \mathrm{c(Q + A_E)}$ならば，式(3.4)は式(3.5)に簡略化され，蛍光強度は励起光強度に比例する．

$$I_{FL} = \frac{\mathrm{A_E B_E}}{\mathrm{c(Q + A_E)}} N_{\mathrm{s},T} I_0 \tag{3.5}$$

逆に励起光強度が十分に大きい場合，すなわち$\mathrm{B_E} I_0$に対して$\mathrm{c(Q + A_E)}$が非常に小さいならば，式(3.4)は式(3.6)に簡略化され，励起光強度，無放射遷移速度定数に無関係の値となる．

$$I_{FL} = (\mathrm{A_E}/2) N_{\mathrm{s},T} \tag{3.6}$$

この現象を飽和現象と呼ぶ．蛍光強度が飽和していない場合，原子濃度の絶対値を求めるためには，蛍光強度の絶対値の計測と無放射遷移速度定数の値が必要となる．しかしながら，飽和現象下では蛍光強度は無放射遷移速度定数に依存しないため，蛍光強度の絶対値の計測による原子の絶対濃度の算出が可能であると考えられる．

分子を対象とする場合，分子を電子励起準位の特定の振動，回転準位まで励起すると，この準位の近傍には多数の回転準位が存在するため，他の分子との衝突による無放射過程として，直接基底準位へ遷移する過程とともに他の回転準位への遷移過程（励起移乗）を考慮する必要がある．図 3.2 に励起移乗を含めた分子の励起，放射過程を示す．

分子の蛍光強度は各遷移の速度定数に依存する．ただし，励起光強度が小さい場合，各回転準位 m が同じ値の A 定数および無放射遷移速度定数を持つならば（$\mathrm{A_{Ei}} \equiv \sum_{\mathrm{m}} \mathrm{A_{Eim}} = \mathrm{A_E}$，$\mathrm{Q_i} \equiv \sum_{\mathrm{m}} \mathrm{Q_{im}} = \mathrm{Q}$），励起移乗に伴って生じる他の回転線も含めた$I_{\mathrm{FL}}$の和は式(3.7)で表すことができる．

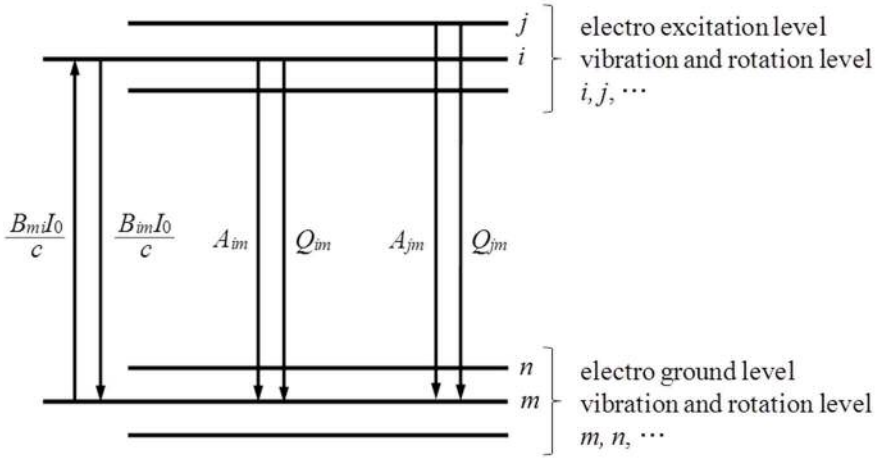


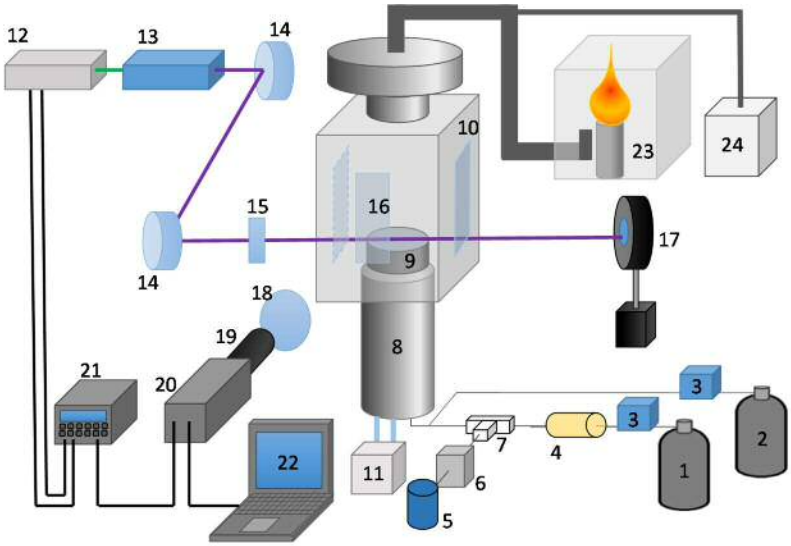
Fig. 3.2 Transition process in molecular-level system

$$I_{\mathrm{FL}} = \frac{\mathrm{A_E B_{Emi}}}{\mathrm{c}(Q + \mathrm{A_E})} N_{\mathrm{m}} I_0 \tag{3.7}$$

ここで，N_{m}は回転準位mの数密度分布である．したがって，式(3.7)に示す分子の蛍光強度は，式(3.5)に示す原子の蛍光強度と同様の扱いが可能である．励起光強度が大きい場合，電子基底状態における回転準位間の移乗を考慮する必要があり，蛍光強度からの濃度の絶対値を求めることは，特定の分子を除いて困難である．また，既知の標準試料を用いた比較法による濃度計測においては，標準試料を用意できる分子への適用に限られる．したがって，燃焼領域における LIF 法による分子濃度の計測は，相対的な濃度分布の計測が行われることが多い．

3.2.2　温度分布計測

本研究では，R 型熱電対（Pt-Pt/Rh 13%）を用いて，燃焼ガスの温度計測を行った．熱電対の燃焼炉への設置は，熱電対にボアード・スルーおすコネクターを取り付けた断熱板に固定することで行った．ただしこの手法では火炎近傍の温度を計測出来なかったことから，燃焼炉上部から熱電対を挿入して，これらを併用することで平面火炎近傍までの温度計測を実施した．また，熱電対の触媒作用を防ぐために SiO_2 コーティングを施した[16]．熱電対からのふく射による熱損失を補正するために，3 つの異なる素線径（25 μm，50 μm，100 μm）で作成した熱電対で同じ位置で計測を行い，測定された温度と素線径についての線形近似式を作成し，この式から素線径 0 μm における温度を外挿し，これを燃焼ガス温度とした．また，燃焼ガスの温度分布を取得する際には，各計測位置で素線径の異なる熱電対を交換して温度を計測することが困難であったため，燃焼炉上部から吊り下げた 500 μm の熱電対により温度分布を計測した．



1. Air cylinder, 2. Gas cylinders, 3. Mass flow controllers, 4. Heater, 5. Formamide bottle, 6. Dual pumps, 7. Air atomizing nozzle, 8. Burner shaft, 9. Flat flame burner, 10. Combustion chamber, 11. Water or silicone oil chiller, 12. Nd:YAG laser, 13. Dye laser, 14. Mirrors, 15. Cylindrical lens, 16. Quarts windows, 17. Energy meter, 18. Band pass filter, 19. Camera lens, 20. ICCD camera, 21. Digital delay and pulse generator, 22. PC, 23. Flare stack, 24. NOx analyzer

Fig. 3.3 Schematic illustration of the experimental apparatus for two-dimensional measurement

3.3　実験装置および実験条件

図 3.3 に平面火炎内の活性化学種および生成 NO 濃度の計測に用いた実験装置の概略を示す．実験装置は主に，燃焼炉，平面火炎バーナー，供給系，温度計測系，ガス計測系，光学計測系から構成される．以下にそれぞれの詳細を記載する．

3.3.1　燃焼炉

燃焼炉の内径は 120 mm，高さは 380 mm であり，燃焼炉には 4 面の観察窓が設けられており，石英ガラス窓と，石英ガラス窓と同じ寸法の断熱窓，および熱電対挿入用のコネクターを設けた金属窓のいずれかを設置することができる．熱電対により計測された温度はデータロガー（KEYENCE 製，NR-2000）により記録される．また，燃焼炉上部には燃焼ガスを捕集するためのステンレス製サンプリングプローブ，もしくは R 型熱電対のいずれかを挿入するためのコネクターを設けている．

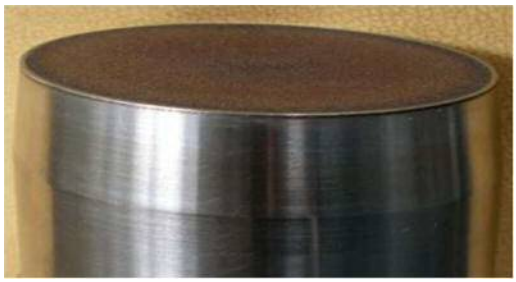
3.3.2　平面火炎バーナーおよびバーナーシャフト

本研究では予混合火炎の逆火の危険性がなく，安定した層流予混合火炎を形成するために，平面火炎バーナー（Holthuis & Associates 製，McKenna Flat Flame Burner）を用いた．平面火炎バーナーはバーナー上に一次元層流予混合火炎を安定して形成で

きるため，実験と同様の流れ場の条件での数値解析が可能となり，実験結果と数値解析結果の比較に適しているという特徴を持つ．図 3.4 に平面火炎バーナーおよび平面火炎の外観を示す．バーナーの内部には焼損防止用に冷却水や熱媒体を流すことができる構造となっている．3.3.7 項に後述するように，本研究では Fuel-N として NH_3 を用いてその他の燃料組成を変更する実験と，同じ燃料組成で Fuel-N として NH_3 と Formamide を使用するという 2 種類の実験を行った．前者の試験では，冷却水が約 30℃となるように冷却水循環装置（東京理化器械製，CA-1115A）により冷却水を循環させた．後者の試験では，Fuel-N である Formamide が十分に気化する温度になるように冷却媒体としてシリコンオイルを用いた．シリコンオイルは外部循環付恒温水槽（タイテック製，EZ-101）によって約 100℃に保った．冷却水およびシリコンオイルのバーナー入口ならびに出口の温度は K 型のシース熱電対で計測されて，データロガーに記録される．

平面火炎バーナーを取り付けているバーナーシャフトにはトラバース機構を設けており，燃焼炉下部から挿入された平面火炎バーナーは燃焼炉内部で鉛直方向に移動させることが可能となっている．

発生した燃焼ガスは，その一部が後述する NO 濃度計測のためにサンプリングされ，残りはフレアスタックにより完全燃焼させた後に大気へ放散させた．



(1) Direct photograph of the burner

(2) Direct photograph of the flat flame

Fig. 3.4 Direct photograph of McKenna flat flame burner

3.3.3　供給系

予混合気中の燃料は 3.3.7 項に後述するように CH_4，CO_2，CO，H_2 の混合気とした．Fuel-N である NH_3 と各燃料と空気はボンベから供給され，レギュレータ（YUTAKA ENGINEERING 製, FR-2S-OP）によって供給圧力を 0.2 MPa に減圧された後，それぞれの流量にあわせたマスフローコントローラー（CH_4，CO_2，CO，H_2 : KOFLOC 製，MODEL8300，NH_3 : KOFLOC 製，MODEL8500，Air : KOFLOC 製，MODEL8550）により所定の流量に制御される．ただし，マスフローコントローラーは使用される全ての流量条件において，乾式流量計（シナガワ製，DC-1）を用いて較正を行った．Fuel-N として Formamide を用いた実験では，Formamide はガラス瓶から脱気装置（フロム製，BG-32-02）に引き込まれて脱気された後，デュアルポンプ

（フロム製，KP-22-01S）によって流体噴霧ノズル（Spraying Systems 製，1/4J-SS）へと圧送される．噴霧ノズルでの微粒化用ガスとしてノンフレームトーチ（坂口電熱製，SD-I-1）によって加熱された酸化剤の空気を用いることで，微粒化された Formamide の気化が促進される．これらのガスを保温した SUS 配管中で合流させた後，スタティックミキサー（日本フローコントロール製，100-406）で十分混合させて，平面火炎バーナーへ供給した．供給されるガスの温度はバーナー入口直前で K 型シース熱電対によって測定されて，データロガーに記録された．

3.3.4　排ガス計測系

本研究では化学発光法を用いた NO_X 分析計（島津製作所 製，NOA-7000，またはアナテック・ヤナコ製，ECL88A）により NO_X 濃度を分析した．化学発光法による NO_X 分析では，通常は NO 濃度を測定しており分析計内部の NO_2–NO コンバータにより NO_2 を NO へ転換させることで，NO_X 濃度として測定している．一般的に，燃焼により生成される NO_X の大半は NO が占める[17]ことから，本研究では NO_2–NO コンバータをバイパスさせて NO のみの濃度を測定することで，数値解析との比較を容易にした．燃焼ガスは燃焼炉上部からステンレス製のサンプリングプローブを用いて吸引した．吸引された燃焼ガスは冷却水槽に設置された捕集瓶で水分を凝縮させた後に NO_X 分析計へ導入した．

3.3.5　光学計測系

本研究で用いた光学計測系は，レーザー光源，レーザー光を燃焼炉まで導入するミラー・レンズ群，および計測化学種からの蛍光を受光する検出装置で構成される．

レーザー光源には繰り返し周波数 10 Hz，パルス幅 8 ns（半値幅）の Nd:YAG レーザー（Spectra Physics 製，Quanta-Rey）の第二高調波（532 nm）および第三高調波（355 nm）を使用した．Nd:YAG レーザーをポンプ光源として色素レーザー（Sirah 製，CSTR-LG-2400）を励起する．色素レーザーは、色素を選択することにより任意の波長のレーザー光を発振できる．また，色素レーザーの出口でレーザー光を倍波結晶（Sirah 製，SHG-280-T，SHG-XXL-T）に通すことにより，二倍波発生（Second harmonic generation : SHG）を行うことができる．Nd:YAG レーザーの高調波の波長，色素レーザーの色素，および倍波結晶の有無を組み合わせることでレーザーの発振波長を選択した．3.2.1 項で述べたように LIF 計測を行う場合，ラジカル種ごとに励起波長と異なる強い蛍光強度が検出できる吸収バンドを選択する必要がある．そのため，LIF 計測を行った先行研究[15]およびスペクトルシミュレーションプログラム LIFBASE[18]の吸収バンドのデータを参考に LIF の励起・検出波長を決定した．表 3.1 に本研究で用いた各ラジカルに対する，Nd:YAG レーザー・色素レーザーの仕様を示す．レーザーのエネルギーはエネルギーメーター（OPHIR 製，30-A-P-SH-V1）を用いて計測した．

Table 3.1 Excitation and fluorescence wavelength and setting of laser systems

Radical	Excitation wavelength (v'',v') [nm]	Fluorescence wavelength [nm]	Nd:YAG laser	Dye laser	
			harmonic	Dye	SHG
OH	282.920（1, 0）	320	Third	Coumarin540A	With
NH	305.028（1, 0）	336	Second	Rhodamine610	With

燃焼炉までレーザー光を導光するための光学系は，誘多膜平面ミラー（シグマ光機製，TFMQ-30C05），シリンドリカルレンズから構成される．レーザー光は，焦点距離 1000 mm のシリンドリカルレンズによりシート状に成形し，平面火炎バーナーの中心軸を含む鉛直断面に照射する．予混合平面火炎近傍における LIF 信号はシート光入射方向に対して 90° の位置に設置された検出装置により計測した．

計測対象のラジカルからの蛍光はイメージ・インテンシファイア（Image Intensifier : I.I.）を内蔵した CCD カメラである ICCD（Andor 製，iStar）を用いて二次元の蛍光強度分布として取得した．ICCD カメラ先端には，レンズ（Nikon 製，UV-Nikkor，焦点距離 105 mm），各ラジカルの蛍光波長に対応したバンドパスフィルターを設置して，蛍光波長以外の火炎からの自発光を減衰させた．表 3.2 にバンドパスフィルターの仕様を示す．

Table 3.2 Specification of band-pass filter for radicals attached to ICCD camera

Radical	Center wavelength [nm]	Half value width [nm]
OH	309.0	10.0
NH	340.5	9.0

3.3.6 信号制御系

図 3.5 にレーザーの Lamp トリガー，Q-sw トリガー，レーザーパルス，LIF 信号，ICCD カメラの露光時間，I.I.のゲートのタイミングダイアグラムを示す．各信号のタイミングは，デジタル遅延パルス発生器（Stanford Research Systems 製，DG645）および ICCD カメラに内蔵されている遅延発生器により制御した．はじめに，Nd:YAG レーザーの Lamp トリガーへ信号が送られる．これを起点に 170 μs ~ 180 μs 後に Nd:YAG レーザーの Q-sw トリガーへ信号が送られる．これにより Nd:YAG レーザーから色素励起用のレーザー光が発振され，そのパルス幅は前述のとおり 8 ns である．同時に ICCD カメラの Exposure へ信号が送られて露光が開始される．Q-sw トリガーおよび ICCD の Exposure へ信号を送った後，Dye レーザーから発振されたレーザー光が平面火炎バーナーの計測部に至り，測定対象の化学種が励起・脱励起を経て蛍光が観察されるまでの時間はおよそ 160 ns であった．LIF 光が検出されたタイミングを含む，25 ns 間 ICCD のゲートを解放して撮影を行った．この間，LIF 光が強く観察されたのは中央のおよそ 16 ns 程度であった．その後，カメラの露光が閉じるこ

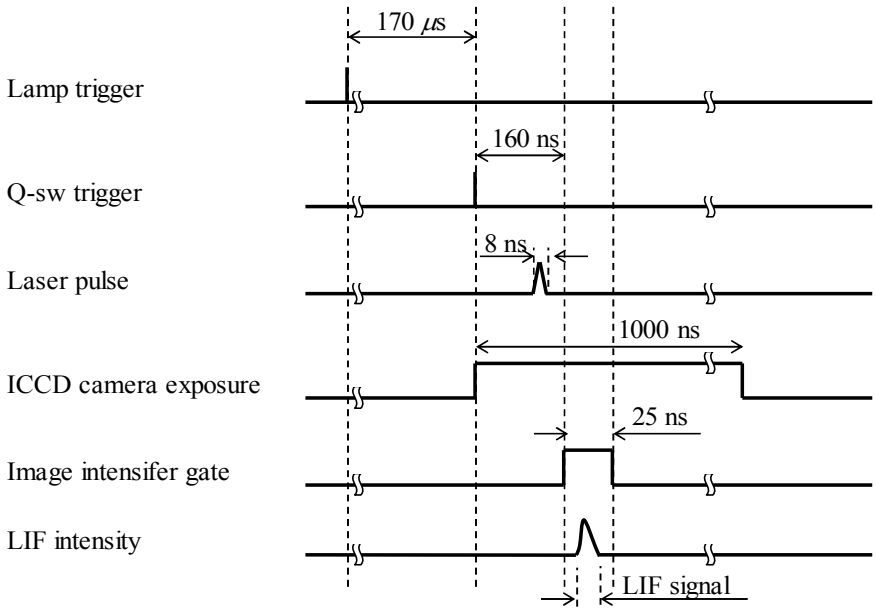


Fig. 3.5 Timing diagram of the two-dimensional measurement systems of laser induced fluorescence

とで，1 shot の撮影が完了する．以上の一連の操作を 10 Hz で繰り返した．また，SN 比向上のため 1 条件につき LIF 光を 300 shot ~ 500 shot 分を積算した．

3.3.7　実験条件

本研究では，代表的なストーカ式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ごみ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，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では，CH_4，CO_2，CO が多く放出されるという知見があり[8]，ストーカ式ごみ焼却炉を対象に数値解析を行った事例[19]では H_2，CO_2，CO，C_mH_n により熱分解ガスを模擬していることから，本研究では CH_4，CO_2，CO，H_2 を用いて熱分解ガスを構成した．また，ごみ性状は不均一であり，元素比や発熱量は大きく変わりうる．そのため, 先述の手法で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 0.80 ~ 1.10 での実験を行った. 実験条件一覧を表 3.3 に示す．なお，酸化剤には乾燥空気（酸素 21 vol%，窒素 79 vol%）を用いており，理論空気量を算出する際に NH_3 は不活性と仮定した．これは NH_3 から NO_X への転換率が燃焼条件によって異なることと，NH_3 の割合が Base 条件の燃料組成では燃料中の約 3 vol%程度（CH_4_down 条件で約 6 vol%）と微量なためである．この仮定のため，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．なお，空気比 0.80 ~ 1.10 における NH_3 の NO への転換率はおよそ 20% ~ 50%程度

と見積もられる[20]．仮に本研究において NH_3 の 50%が NO へ転換したとすると，不活性として算出した空気比よりも最大で 0.05 低下することとなる．

また，揮発分中の N を含有する化学種として NH_3，HCN，HNCO，およびタール N などが考えられる[21]が，本研究では取り扱いの容易さから気体成分として NH_3 を，タール成分として Formamide を使用して，Fuel-N の違いが NO 生成へ及ぼす影響を明らかにするための試験を行った．ここでは，熱分解ガスの組成および混合比を一定とし，更に予混合気の総量が 20 L_N/min にとなるように各気体の流量を調整している．以上の実験条件を表 3.4 に示す．

Table 3.3 Gas flow rate

Composition name	Excess air ratio	Gas flow rate [L_N/min]							Measure*
		CH_4	CO_2	CO	H_2	NH_3	Formamide	Air	
Base	0.80							11.86	T,L
	0.85							12.60	L
	0.90	1.37	0.82	0.56	0.17	0.09	–	13.34	T,L
	1.00							14.82	T,L
	1.10							16.30	T,L
CH_4_up	0.80							17.09	T,L
	0.85							18.16	L
	0.90	2.06	0.82	0.56	0.17	0.09	–	19.22	T,L
	1.00							21.36	T,L
	1.10							23.50	T,L
CH_4_down	0.80							4.38	T,L
	0.85							4.65	L
	0.90	0.00	0.82	1.95	0.35	0.09	–	4.92	T,L
	1.00							5.47	T,L
	1.10							–	T,L
CO_up	0.80							12.39	T,L
	0.85							13.16	L
	0.90	1.37	0.82	0.84	0.17	0.09	–	13.93	T,L
	1.00							15.48	T,L
	1.10							17.03	T,L
CO_down	0.80							11.32	T,L
	0.85							12.03	L
	0.90	1.37	0.82	0.28	0.17	0.09	–	12.74	T,L
	1.00							14.16	T,L
	1.10							15.57	T,L
NH_3_up	0.80							11.86	L
	0.85							12.60	L
	0.90	1.37	0.82	0.56	0.17	0.19	–	13.34	L
	1.00							14.82	L
	1.10							16.30	L
NH_3_down	0.80							11.86	L
	0.85							12.60	L
	0.90	1.37	0.82	0.56	0.17	0.05	–	13.34	L
	1.00							14.82	L
	1.10							16.30	L

* T: Temperature distribution, L: LIF intensity distribution

Table 3.4 Gas flow rate

Composition name	Excess air ratio	Gas flow rate [L_N/min]						
		CH_4	CO_2	CO	H_2	NH_3	Formamide	Air
NH_3_in	0.80	1.41	0.85	0.60	0.19	0.09	–	16.86
	0.85	1.53	0.92	0.65	0.20	0.10	–	16.60
	0.90	1.67	1.00	0.70	0.22	0.11	–	16.29
	1.00	1.75	1.05	0.74	0.23	0.12	–	16.12
	1.10	1.83	1.10	0.77	0.24	0.12	–	15.92
Formamide_in	0.80	1.41	0.85	0.60	0.19	–	0.09	16.86
	0.85	1.53	0.92	0.65	0.20	–	0.10	16.60
	0.90	1.67	1.00	0.70	0.22	–	0.11	16.29
	1.00	1.75	1.05	0.74	0.23	–	0.12	16.12
	1.10	1.83	1.10	0.77	0.24	–	0.12	15.92

3.4　一次元詳細素反応解析

本研究では詳細化学反応解析ソフトウェア CHEMKIN-PRO を用いて一次元詳細素反応解析を行った．反応器モデルには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．これは，平面火炎バーナー上に形成される一次元層流予混合火炎を模擬したモデルである．この反応器モデルにおける温度分布は，実験により計測された温度分布を与える手法と，エネルギー方程式により計算する手法のいずれかの手法で決定される．実験において形成される火炎には外部への熱損失が存在するが，熱損失量を精度よく見積もることは困難である．化学反応は温度に大きく依存するため，熱損失量が無視できない場合は計測により得られた温度分布を与えて計算を行う方が望ましい．ただし，バーナー上の平面火炎は非常に薄いために，平面火炎バーナー出口から火炎近傍の領域では熱電対自身が外乱となり，信頼できる温度分布を得ることが困難であった．そこで本研究では，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．ここで，実測した温度分布の信頼できる少なくとも 1 点と温度および温度勾配が一致する交点を持つ温度分布が得られるように後述するエネルギー方程式に熱損失に与えることが理想的である．そのため，予備計算として H_2O と CO_2 によるガスふく射による熱損失を考慮することや室温とガス温度の差に比例する熱損失を考慮したが，実測値と整合性のある温度分布を得ることが出来なかった．そのため，極力恣意性を排除する手法として，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では計算値，下流側では実験値を用いることとした．ここで，3.5.1 項に後述するとおり，数値解析対象とした領域では鉛直方向（燃焼ガス流れ方向）に一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あたりの温度低下に対して，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数値解析を行った．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℃とし，組成や流量は表 3.3 と同様とした．

3.4.1　支配方程式

一次元層流予混合火炎において，考慮される支配方程式は，式(3.8) ~ 式(3.9)に示す質量保存式，エネルギー保存式，化学種保存式，理想気体の状態方程式である．

$$\dot{M} = \rho u \mathrm{A} \tag{3.8}$$

$$\dot{M}\frac{dT}{dx}-\frac{1}{c_p}\frac{d}{dx}\left(\lambda_{\mathrm{e}}\mathrm{A}\frac{dT}{dx}\right)+\frac{\mathrm{A}}{c_p}\sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}}\rho Y_{\mathrm{k}}V_{\mathrm{k}}c_{p\mathrm{k}}\frac{dT}{dx}+\frac{\mathrm{A}}{c_p}\sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}}\dot{\omega}_{\mathrm{k}}h_{\mathrm{k}}W_{\mathrm{k}}+\frac{\mathrm{A}}{c_p}\dot{Q}_{\mathrm{rad}}=0 \tag{3.9}$$

$$\dot{M}\frac{dY_{\mathrm{k}}}{dx}+\frac{d}{dx}(\rho\mathrm{A}Y_{\mathrm{k}}V_{\mathrm{k}})-\mathrm{A}\dot{\omega}_{\mathrm{k}}W_{\mathrm{k}}=0 \qquad \left(k=1,\dots,\mathrm{K_g}\right) \tag{3.10}$$

$$\rho=\frac{P\bar{W}}{R_0T} \tag{3.11}$$

ここで，xは流れ方向の座標，$\dot{M}$は予混合気の質量流量，Tは温度，Pは圧力，ρは密度，uは流速，$\bar{W}$は平均分子量，R_0は一般気体定数，λ_{e}は熱伝導率，c_pは定圧比熱，A は断面積を表す．V_{k}，W_{k}，Y_{k}，h_{k}，$c_{p\mathrm{k}}$，$\dot{\omega}_{\mathrm{k}}$は，k 番目の化学種に対する拡散速度，分子量，質量分率，比エンタルピ，定圧比熱，化学反応による単位体積あたりのモル生成速度を表す．また，$\mathrm{K_g}$は化学種の総数である．

なお, 一次元予混合層流モデル Premixed Laminar Flame-speed Calculation では, 層流燃焼速度と予混合気流速が釣り合って，空間上に火炎が定在している状況を一次元的に模擬している．このモデルでは，ユーザーが入力値として与える質量流量$\dot{M}$は初期値として扱われ，層流燃焼速度と未燃予混合気速度が釣り合う$\dot{M}$が算出される．層流燃焼速度は通常の炭化水素では流速にして数十 cm/s であることが知られており，例えば CH_4／空気の室温の予混合気では 37 cm/s である[22]．一方で，本研究で用いた平面火炎バーナーでは, バーナーからの吐出流速は数 cm/s から十数 cm/s 程度しかない．この予混合気流速でバーナー上に火炎が定在するのは，既燃ガスからバーナー端面へ放熱しているためである．すなわち，未燃予混合気はバーナー吐出時にある温度勾配を持ち，この温度勾配および予混合気の熱伝導率から算出される熱流束分に相当する熱量をバーナー端面へ放散させることにより全体的な火炎温度を低下させ，さらには層流燃焼速度を低下させることでバーナー上に安定した火炎が形成されている[23]．本研究で用いる Premixed Laminar Burner-Stabilized Flame Model では流入質量流束はユーザーが入力した値が固定値として扱われる代わりに，流入境界での温度勾配ならびにバーナー端面への放熱量が自動で計算される．

3.4.2　化学反応速度

$\mathrm{K_g}$種類の化学種を含む可逆素反応は以下のように表現される[21].

$$\sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}}\nu'_{\mathrm{ki}}\chi_{\mathrm{k}}\Leftrightarrow\sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}}\nu''_{\mathrm{ki}}\chi_{\mathrm{k}} \qquad (\mathrm{i}=1,\dots,\mathrm{I_r}) \tag{3.12}$$

ここで，ν_{k}は整数をとる量論係数であり，χ_kは化学種である．上付のプライムは正方向の量論係数，ダブルプライムは逆方向の量論係数を示す．また，下付きの i は各素反応式を意味しており，$\mathrm{I_r}$は素反応式の総数である．

化学種kの生成速度は，それが関与する全ての反応の進行変数q_{i}の和として，

$$\dot{\omega}_{\mathrm{k}} = \sum_{\mathrm{k}=1}^{K_{\mathrm{g}}} \nu_{\mathrm{ki}} q_{\mathrm{i}} \qquad (\mathrm{k} = 1, \dots, \mathrm{K_g}) \tag{3.13}$$

となる．ここで，

$$\nu_{\mathrm{ki}} = \nu''_{\mathrm{ki}} - \nu'_{\mathrm{ki}} \tag{3.14}$$

である．また，i番目の反応に対する進行変数q_{i}は正逆の速度の差として次式で表される．

$$q_{\mathrm{i}} = k_{\mathrm{fi}} \prod_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}} [X_{\mathrm{k}}]^{\nu'_{\mathrm{ki}}} - k_{\mathrm{ri}} \prod_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}} [X_{\mathrm{k}}]^{\nu''_{\mathrm{ki}}} \tag{3.15}$$

ここで，$[X_{\mathrm{k}}]$は化学種X_{k}のモル濃度であり，k_{fi}とk_{ri}はi番目の反応の正逆の速度定数であり，一般的には以下の修正アレニウス式で表される．

$$k_{\mathrm{fi}} = A_{\mathrm{i}} T^{\beta_{\mathrm{i}}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{i}}}{R_0 T}\right) \tag{3.16}$$

ここで，A_{i}は頻度因子，β_iは温度インデックス，E_iは活性化エネルギーであり，添え字はi番目の反応であることを示している．この 3 つの変数が詳細化学反応機構に記述されている．また，逆方向の速度定数は平衡定数K_{ci}によって正方向の速度定数と関係づけられる．

$$k_{\mathrm{ri}} = \frac{k_{\mathrm{fi}}}{K_{\mathrm{ci}}} \tag{3.17}$$

$$K_{\mathrm{ci}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\mathrm{i}}^0}{R_0} - \frac{\Delta H_{\mathrm{i}}^0}{R_0 T}\right)\left(\frac{P_{\mathrm{atm}}}{R_0 T}\right)^{\sum_{k=1}^{K} \nu_{\mathrm{ki}}} \tag{3.18}$$

ここでP_{atm}は 1 atm の圧力を示し，Δはi番目の反応が反応物から生成物へと完全に進行したときの変化を意味する．具体的には，

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{i}}^{0}}{R_0} = \sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}} \nu_{\mathrm{ki}} \frac{\Delta S_{\mathrm{k}}^{0}}{R_0} \tag{3.19}$$

$$\frac{\Delta H_{\mathrm{i}}^{0}}{R_0 T} = \sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{K_g}} \nu_{\mathrm{ki}} \frac{\Delta H_{\mathrm{k}}^{0}}{R_0 T} \tag{3.20}$$

となる．ここで下付きのkは化学種X_{k}の値を意味しており，モルエントロピー$\Delta S_{\mathrm{i}}^{0}$と$\Delta H_{\mathrm{i}}^{0}$は次項の熱力学データを用いて算出される．

3.4.3　熱力学関数データ

素反応計算においては，ガスの比熱や化学反応による生成熱，平衡定数を求めるために，熱力学関数データを用いる．CHEMKIN フォーマットの熱力学関数データとして各化学種に対して 14 個（7 個×2 温度範囲）の熱力学パラメータを用いる．これは，温度範囲を 2 つに分けて 2 段階の多項式近似を行うためであり，熱力学関数データには温度範囲の上限と下限，2 段階近似の分岐温度が示されている．ここで，モル定圧比熱$c_{p\mathrm{k}}^{0}$，モルエンタルピーH_{k}^{0}，モルエントロピーS_{k}^{0}は，7 個の熱力学パラメータ$a_{1\mathrm{k}}$ ~ $a_{7\mathrm{k}}$の一部を用いて，それぞれ次式で表される．なお，これらに含まれる上付きの“0”は標準状態を意味し，下付きのkは化学種X_{k}の物性値であることを意味する．

$$\frac{c_{\mathrm{pk}}^{0}}{R_0} = a_{1\mathrm{k}} + a_{2\mathrm{k}}T + a_{3\mathrm{k}}T^2 + a_{4\mathrm{k}}T^3 + a_{5\mathrm{k}}T^4 \tag{3.21}$$

$$\frac{H_{\mathrm{k}}^{0}}{R_0 T} = a_{1\mathrm{k}} + \frac{a_{2\mathrm{k}}}{2}T + \frac{a_{3\mathrm{k}}}{3}T^2 + \frac{a_{4\mathrm{k}}}{4}T^3 + \frac{a_{5\mathrm{k}}}{5}T^4 + \frac{a_{6\mathrm{k}}}{T} \tag{3.22}$$

$$\frac{S_{\mathrm{k}}^{0}}{R_0} = a_{1\mathrm{k}}\ln T + a_{2\mathrm{k}}T + \frac{a_{3\mathrm{k}}}{2}T^2 + \frac{a_{4\mathrm{k}}}{3}T^3 + \frac{a_{5\mathrm{k}}}{4}T^4 + a_{7\mathrm{k}} \tag{3.23}$$

3.4.4　気体輸送データ

本研究で採用した予混合層流バーナー安定火炎モデルでは，化学種や熱の輸送を解くために気体輸送データが必要となる．気体輸送データは各化学種に対して，化学種名，Geometry，$\varepsilon_{\mathrm{d}}/k_{\mathrm{B}}$，$\sigma_{\mathrm{LJ}}$，$\mu_{\mathrm{d}}$，$\alpha_{\mathrm{p}}$，$Z_{\mathrm{rot.}}$という 7 つデータが記載されている．ここで，Geometry は分子の構造を示しており，0 なら単原子分子，1 なら直線的な構造，

2 なら非直線的な構造を表す．ε/k_Bはレナードージョーンズポテンシャルの井戸の深さをボルツマン定数で除したものであり，単位は K である．σ_{LJ} はレナードージョーンズ衝突直径であり，単位は Å である．μ_{d}は双極子モーメントであり，単位は D (Debye: デバイ）である．α_{p}は分極率であり，単位は Å^3 である．Z_{rot}は 298 K における回転緩和衝突数である．これらの定数を用いて，各化学種の粘性係数と二成分間の拡散係数はそれぞれ以下の式(3.24)，式(3.25)のように表される．

$$\eta_{\mathrm{k}} = \frac{5}{16}\frac{\sqrt{\pi m_{\mathrm{k}} k_{\mathrm{B}} T}}{\pi \sigma_{\mathrm{k}}^2 \Omega^{(2,2)^*}} \tag{3.24}$$

$$D_{\mathrm{kj}} = \frac{3}{16}\frac{\sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}}^3 T^3 / m_{\mathrm{j,k}}}}{P \pi \sigma_{\mathrm{jk}}^2 \Omega^{(1,1)^*}} \tag{3.25}$$

ここで，σ_{jk}は化学種X_{j}と化学種X_{k}のレナードージョーンズ衝突直径の平均値，m_{k}は分子量，k_{B}はボルツマン定数，Tは絶対温度，$\Omega^{(2,2)^*}$は換算温度に基づく衝突積分を表している．また，Pは圧力，$m_{\mathrm{j,k}}$は化学種X_{j}と化学種X_{k}の相対分子量$m_{\mathrm{j,k}} = (m_{\mathrm{j}} m_{\mathrm{k}})/(m_{\mathrm{j}}+m_{\mathrm{k}})$，$\Omega^{(1,1)^*}$は衝突積分（Stockmayer ポテンシャルに基づく)を表している．

3.4.5　詳細化学反応機構

詳細化学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[24]と，Zabetta らが構築した詳細化学反応機構（Kilpinen97）[13]を用いて解析を行い両詳細化学反応機構の比較を行った．

3.5　結果および考察

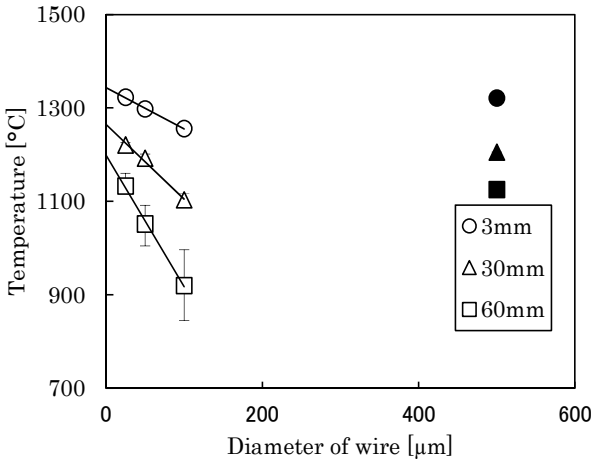
3.5.1　熱電対のふく射熱損失の補正と平面火炎バーナー上の温度分布

バーナーからの鉛直方向距離が 3 mm，30 mm，60 mm の位置で行った温度計測の結果を図 3.6 に示す．空気比 は 0.80，1.00，1.10 とした．図 3.6(1) ~ (3)からいずれの空気比でも 25，50，100 μm の素線については素線径と指示温度の間に線形の関係が成り立っていることが分かる．また，素線径 500 μm の熱電対は他の 3 つの素線径とは異なり，鉛直方向に吊り下げる形で計測していることから，他の素線径の指示値の傾向とは大きく異なっている．各計測位置において 25，50，100 μm の素線での温度指示値を用いて最小二乗法によって近似直線を得ることで，素線径 0 μm のふく射補正後の温度を外挿した．

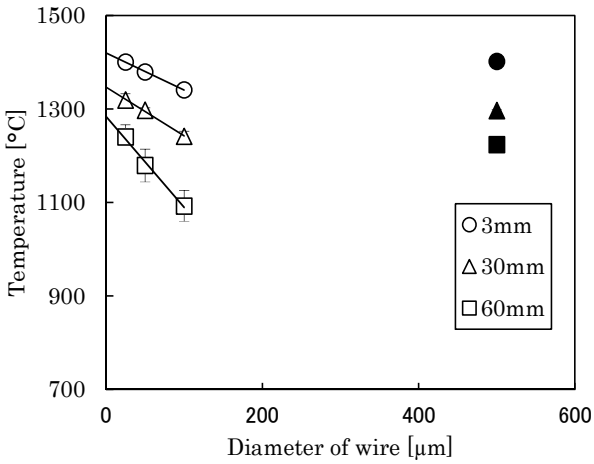
次に，図 3.6 中の素線径 500 μm の熱電対の指示値と上述の手法で外挿した素線径 0 μm の温度の関係を図 3.7 に示す．図 3.7 からふく射補正後の温度と素線径 500 μm の指示値との間には線形の関係があることが分かる．本研究では取り扱いが容易な 500 μm の熱電対を用いて温度分布計測を行い，図 3.6 および図 3.7 の近似直線を用いてふく射による熱損失の補正を行った．

図 3.8 に温度分布計測結果を示す．なお，NH_3 増減条件においては Base 条件との差が見られなかったため，素反応解析では同一の温度分布とした．図 3.8 から，バーナー近傍において急激に温度が上昇し，ピークから徐々に温度が低下することが分かる．特に 5 mm 以降ではいずれの燃料組成，空気比においても直線的に温度が低下している．

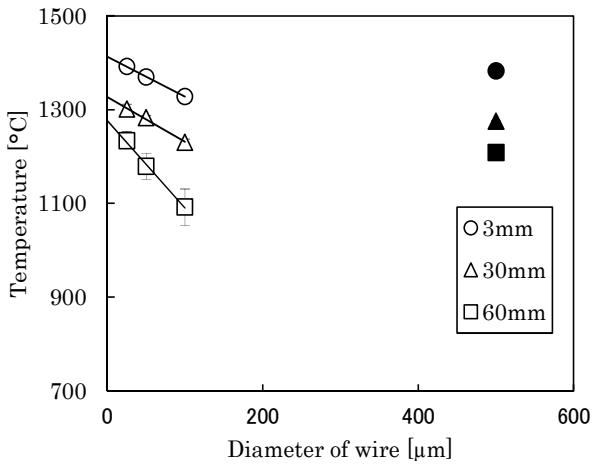
平面火炎において，空気比と温度の関係は，量論比および吐出流速という 2 つの影響を受ける．化学的な側面では，空気比 1.00 未満から空気比を上昇させると火炎温度も上昇し，空気比 1.00 付近で最高となり，それ以上の空気比では過剰な空気により希釈されて温度は低下する．一方で，空気比が上昇して吐出流速が上昇するとバーナーからの熱損失が少なくなるため，空気比が上昇すると火炎温度は単調に増加する．CH_4_down 以外は空気比 1.00 が最も高いことから化学的な効果が強く影響しており，CH_4_down では空気比 1.10 が最も高温であることから吐出流速の影響が大きいことが分かる．



(1) Excess air ratio: 0.80



(2) Excess air ratio: 1.00



(3) Excess air ratio: 1.10

Fig. 3.6 Relationship between indicated gas temperature and diameter of thermocouple (Open symbols: thermocouple inserted from the horizontal direction, Clothed symbols: thermocouple inserted from vertical direction).

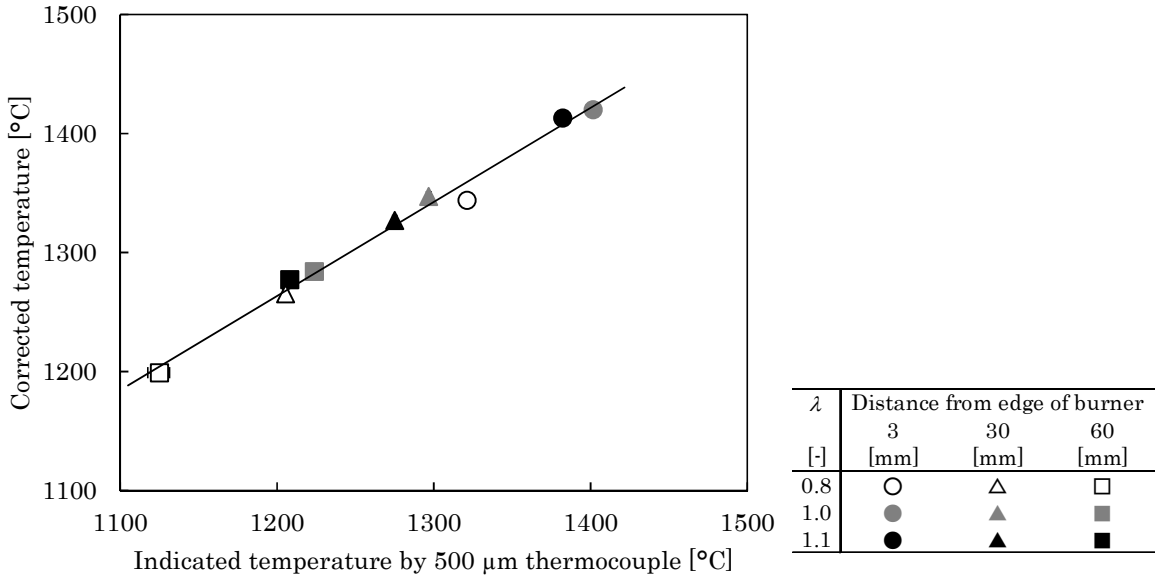
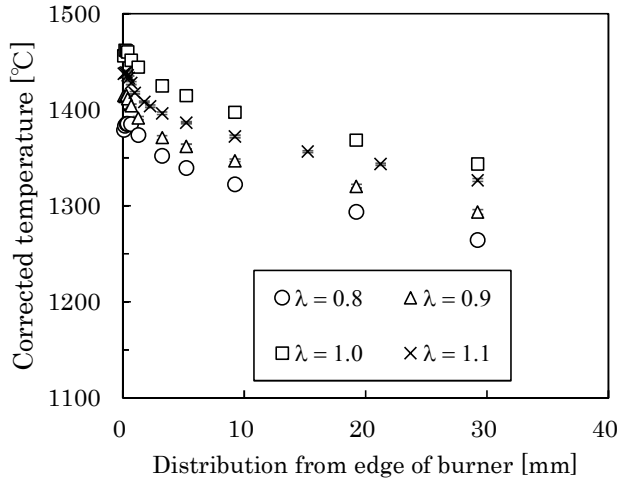
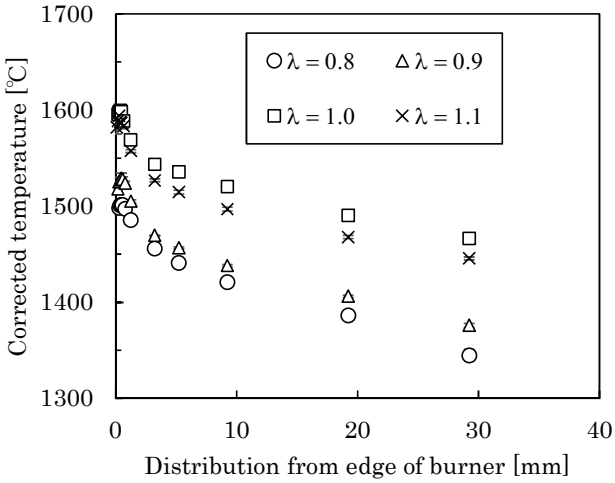


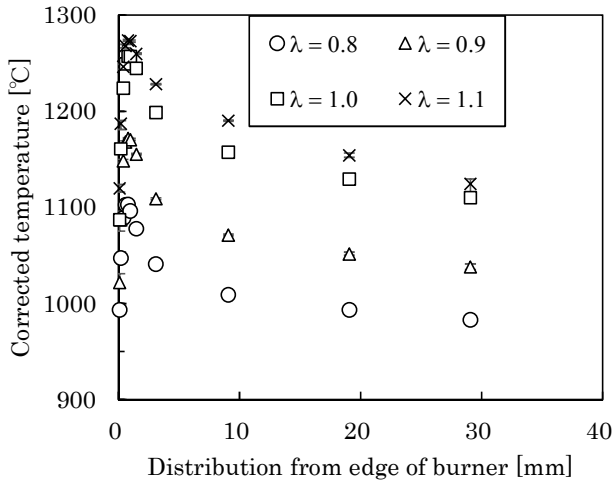
Fig. 3.7 Relationship between corrected temperature and indicated temperature (500 μm thermocouple inserted from vertical direction).



(1) Base

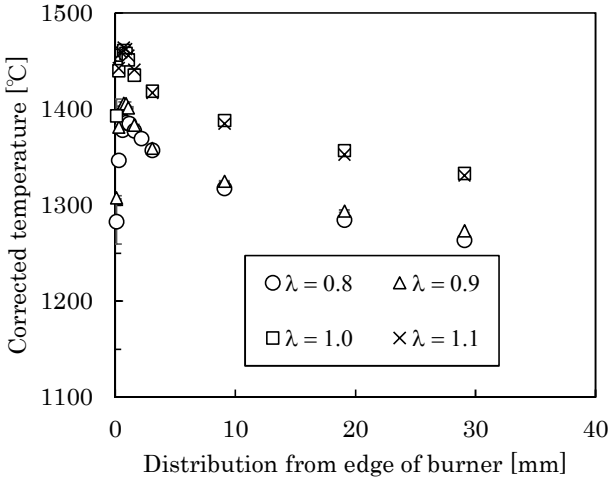


(2) CH_4_up

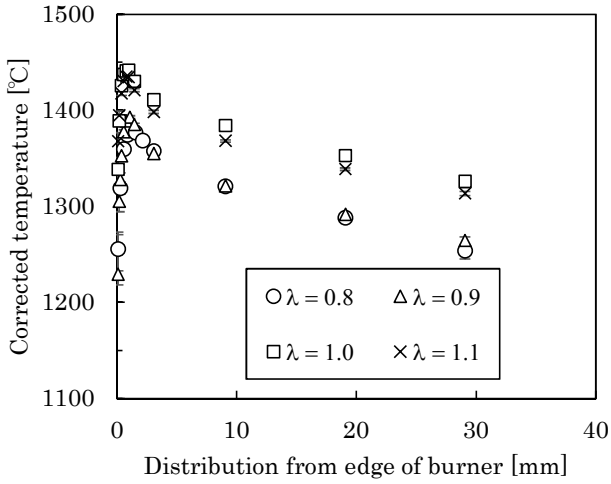


(3) CH_4_down

Fig. 3.8 Corrected temperature distribution



(4) CO_up



(5) CO_down

Fig. 3.8 (continued) Corrected temperature distribution

3.5.2　LIF 計測結果および NO 濃度分析結果と素反応解析の結果の比較

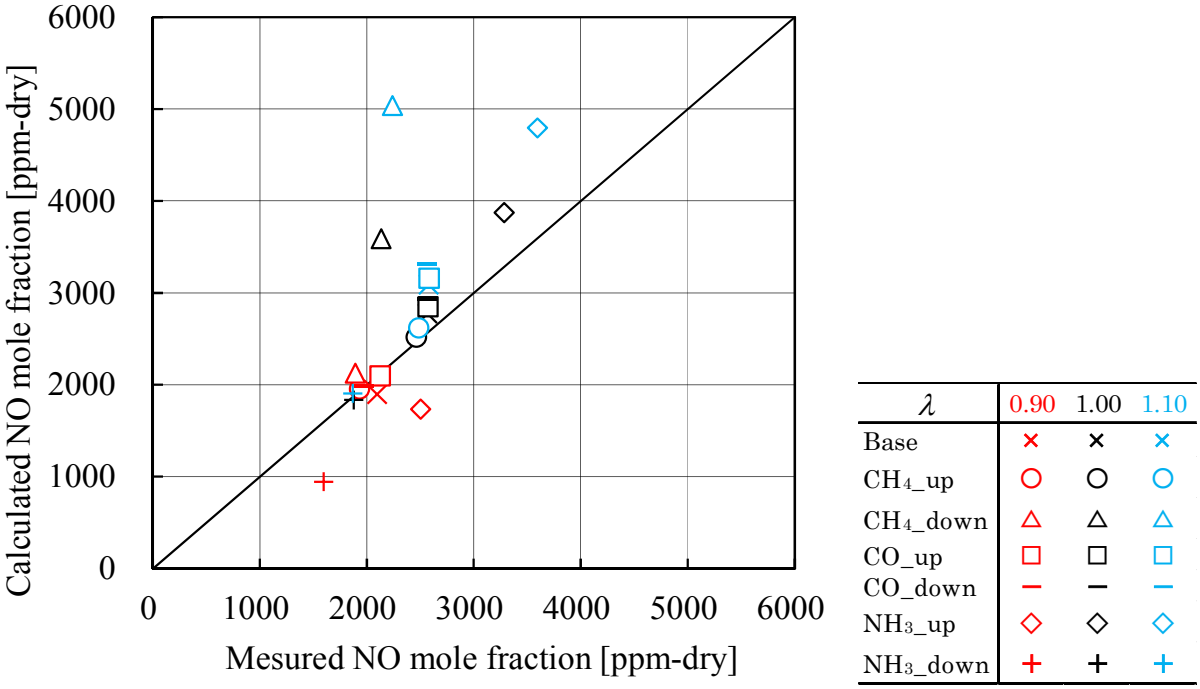
3.4 節の手法により行った素反応解析の結果（詳細反応機構：修正 GRI-Mech3.0, Kilpinen97）と排ガス中 NO 濃度計測結果との比較を図 3.9 に示す．計測結果と比較できるように，素反応解析結果も乾き排ガス中の NO モル分率[ppm-dry, O_2 12%]としている．なお，Kilpinen97 では CH_4_down の空気比 1.10 の条件では収束解を得ることが出来なかった．この原因として本研究の燃焼条件は Kilpinen97 が調査された約 1000℃という温度場[13]よりもやや高温であることが考えられる．収束した条件についても修正 GRI-mech3.0 よりも Kilpinen97 の方が収束性は劣っており, 緩慢な許容誤差で収束解を得た後徐々に許容誤差を厳しくするという手順で収束解を得ている．また，収束解が得られなかった CH_4_down はその他の燃料組成に比較して総流量が小さく滞留時間が長い．これらのことから，高温の状態が長時間継続するような場では Kilpinen97 の使用には注意が必要であると考えられる．また，後述するように空気比 0.80 では実験において安定した火炎を形成できない条件があったため，空気比 0.90，1.00，1.10 の結果について比較を行った．図 3.9 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，CH_4_down，NH_3_up という条件では NO 濃度を著しく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無かった. 修正 GRI-Mech3.0 による解析結果が実験と大きく異なる原因として, 基となる GRI-Mech3.0 が天然ガスの燃焼解析向けに構築された反応機構であり，その機構の中に無触媒脱硝に関する反応経路が含まれていない[13]ことが考えられる. そのため天然ガスの性状から逸脱する CH_4_down や NH_3 が高濃度となる NH_3_up では予測精度が悪かったものと考えられる．また，CH_4_down の条件は図 3.8 に示したように他の燃料組成よりも 200℃ ～300℃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．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られる．

図 3.10 に素反応解析の結果と NH-LIF の計測結果との比較を示す．ここで，LIF 信号強度は鉛直方向に分布を持つために分布の最大値で比較を行った．また計測結果, 解析結果とも Base 条件の空気比 1.00 の最大値を 1.0 として規格化している. 素反応解析の結果も LIF と比較可能なように Base 条件の空気比 1.00 の最大値で規格化したモル濃度（以下，モル濃度）としている．図 3.10 に示すように NH に関しては, 修正 GRI-Mech3.0 も Kilpinen97 も誤差が顕著な条件は見られず，いずれの燃料組成でも NH は同等に表現できているものと考える．

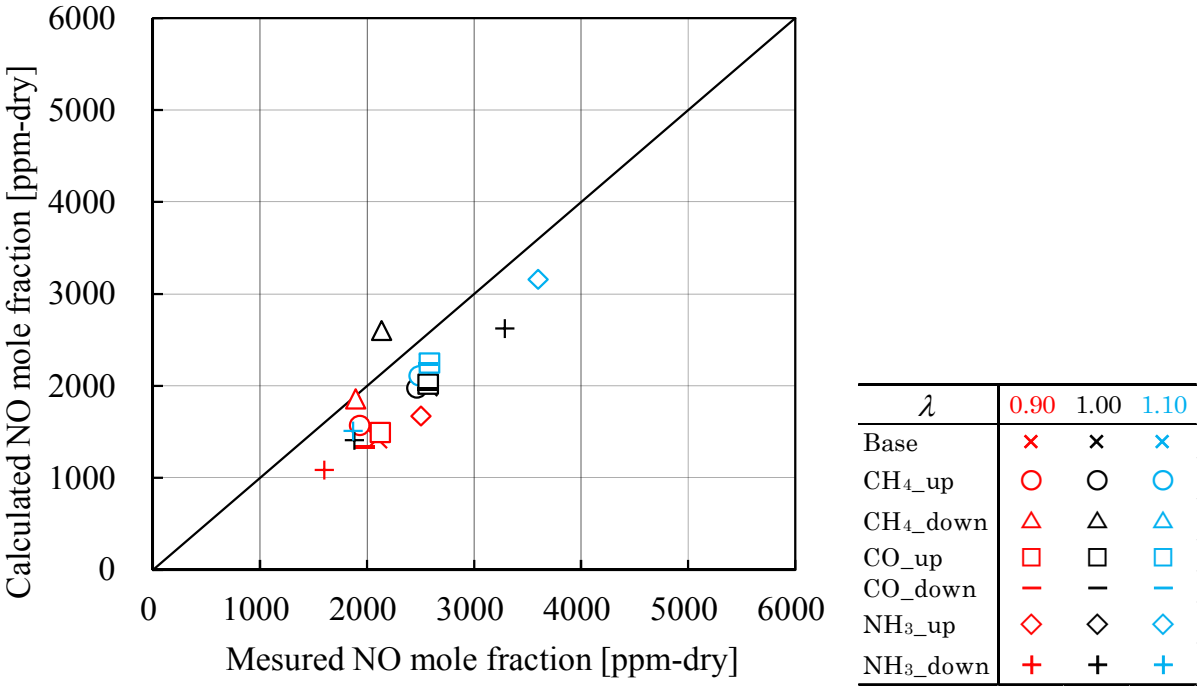
図 3.11 に素反応解析の結果と OH-LIF の計測結果との比較を示す. 比較方法は NH の場合と同様である．図 3.11 より修正 GRI-Mech3.0 は OH-LIF 信号強度の最高値が低い条件ではより OH モル濃度を低く, OH-LIF が高い条件ではより OH モル濃度

を高く評価する傾向があり，全体的に相関が悪く，Kilpinen97 の方が良い相関があることが分かる．

以上より，ごみ焼却炉は熱分解ガスの組成や温度が大きく変動する燃焼場であることから，多様な燃焼条件において排ガス中の NO 濃度だけでなく NH や OH のモル濃度の傾向もより適切に表現できている Kilpinen97 の方が，焼却炉内の NO_X 生成・分解の予測に適していると考えられる．

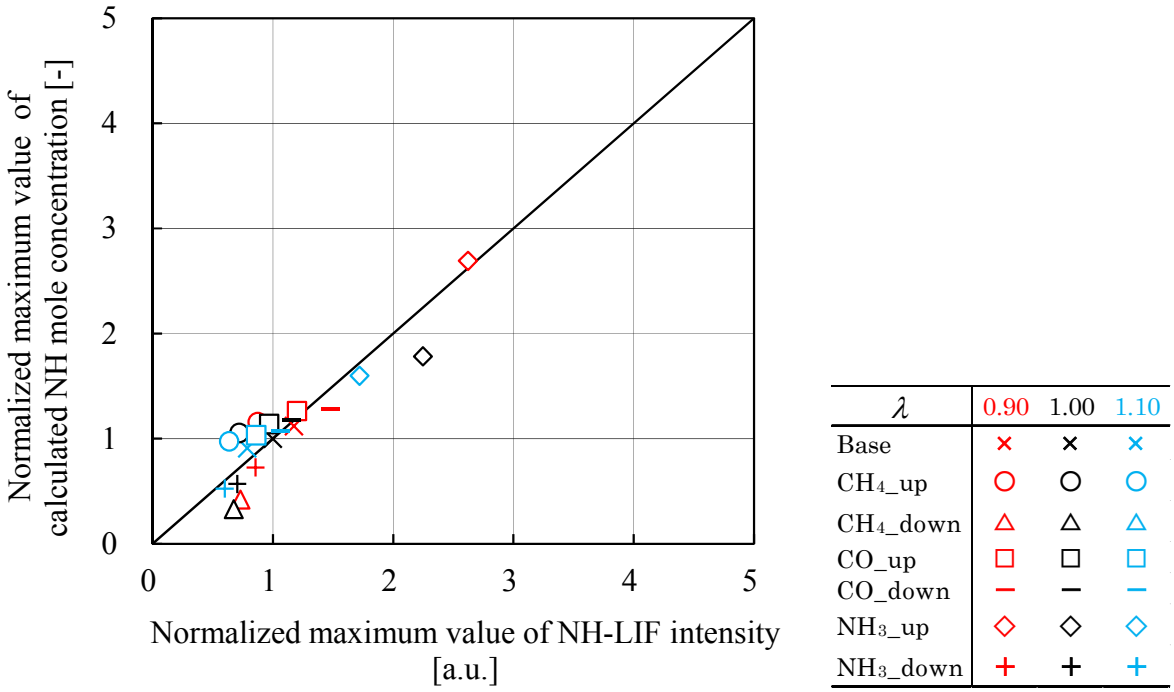


(1) Modefied GRI-Mech3.0

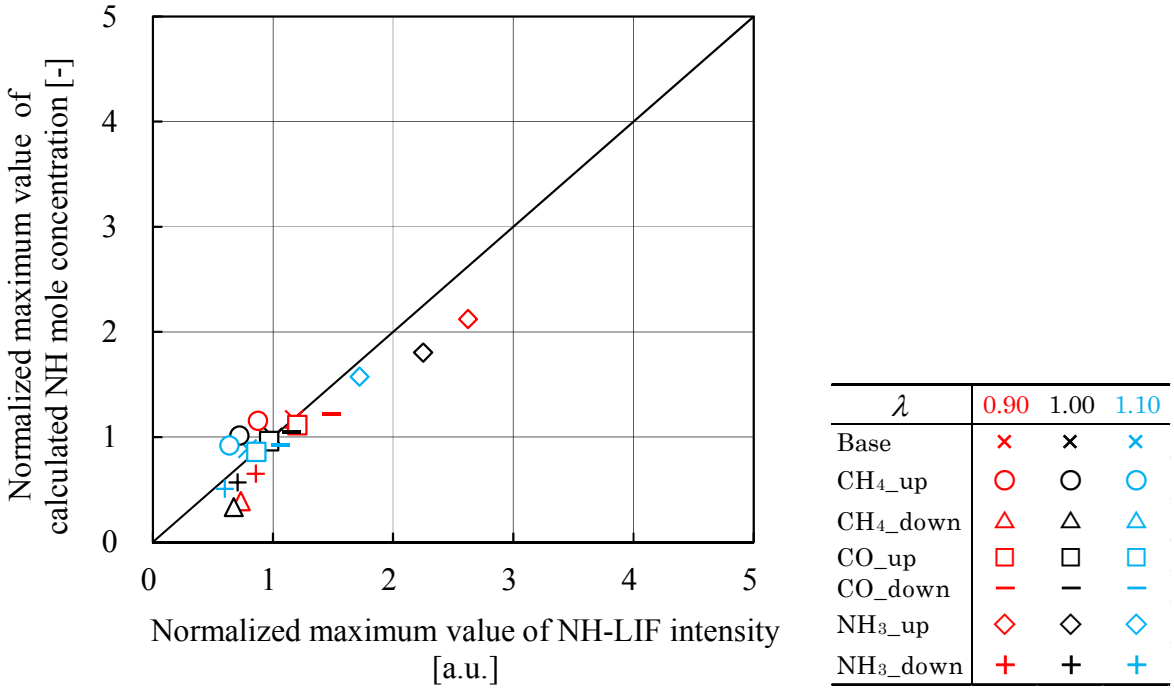


(2) Kilpinen97

Fig. 3.9 Correlation between measurement and calculation on NO mole fraction

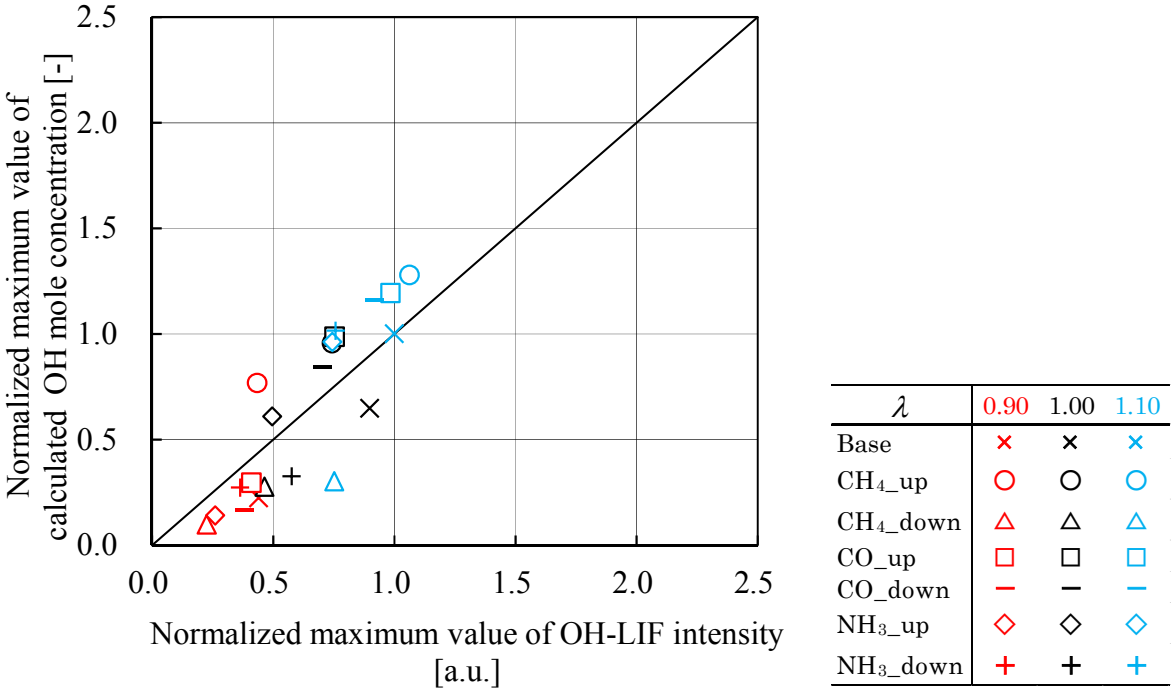


(1) Modefied GRI-Mech3.0

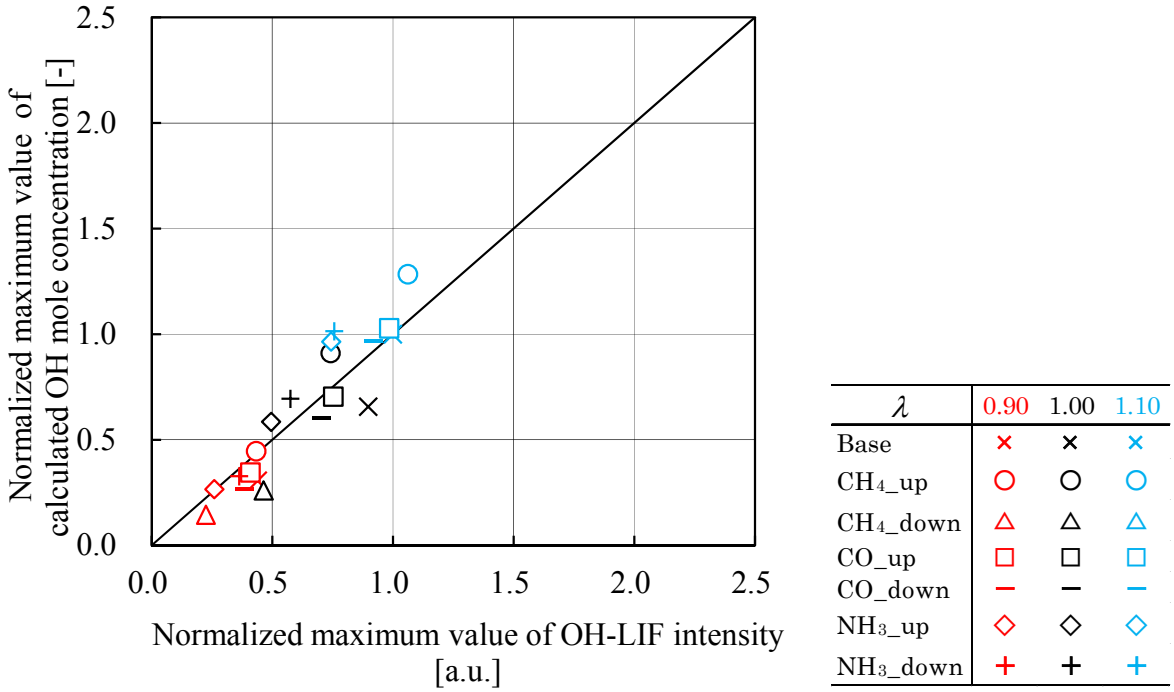


(2) Kilpinen97

Fig. 3.10 Correlation between NH-LIF and calculated NH molar concentration



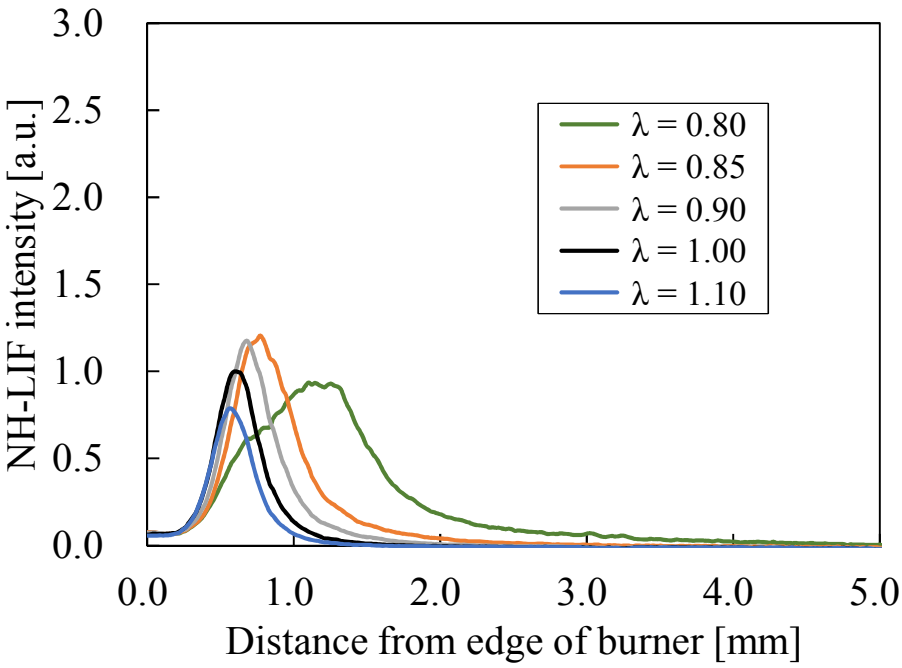
(1) Modefied GRI-Mech3.0



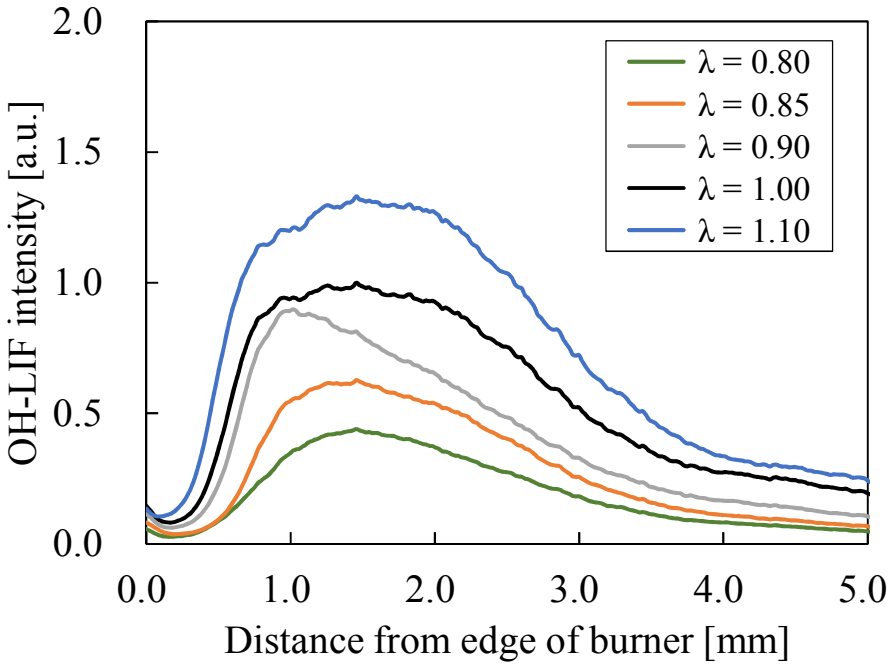
(2) Kilpinen97

Fig. 3.11 Correlation between OH-LIF and calculated OH molar concentration

図 3.12 に各燃料組成における NH-LIF 信号強度および OH-LIF 信号強度の分布を示す．NH-LIF 信号強度，OH-LIF 信号強度ともに Base 条件の空気比 1.00 における最大値が 1.0 となるように規格化している．先述の通り，CH_4_up，CH_4_down の条件以外においては空気比 0.80 では NH-LIF 信号が広く分布しているが，これは安定した火炎を形成できなかったためであり，図 3.12 には参考として記載している．図 3.12 に示すように, NH-LIF 信号強度に関してはいずれの条件においても空気比の上昇とともに最高値は低くなり，さらに最高値となる位置は上流側に移動していることが分かる．また，OH-LIF 信号強度に関してはいずれの条件においても空気比の上昇とともに OH-LIF 信号強度は上昇しており，特に空気比 1.00 以上では分布する領域が広くなっている．

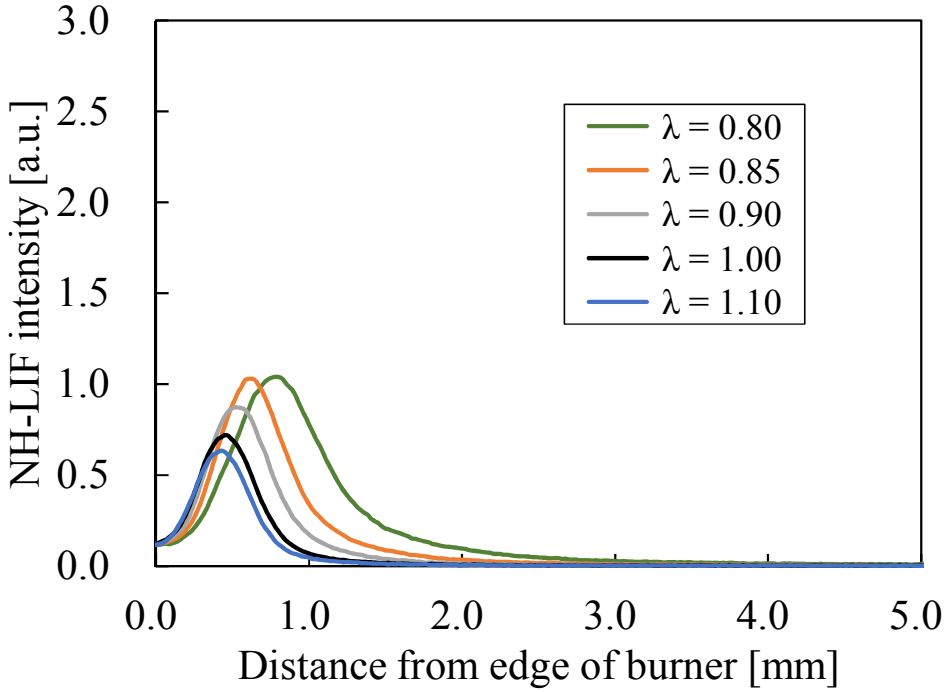


(1a) NH

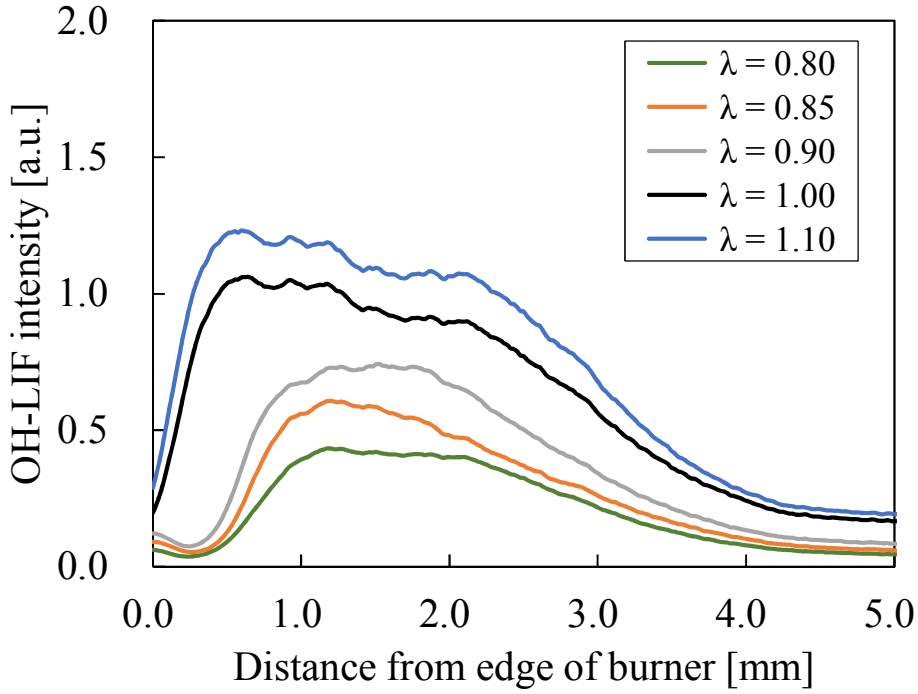


(1b) OH

Fig. 3.12 LIF intensity distribution in “Base” condition

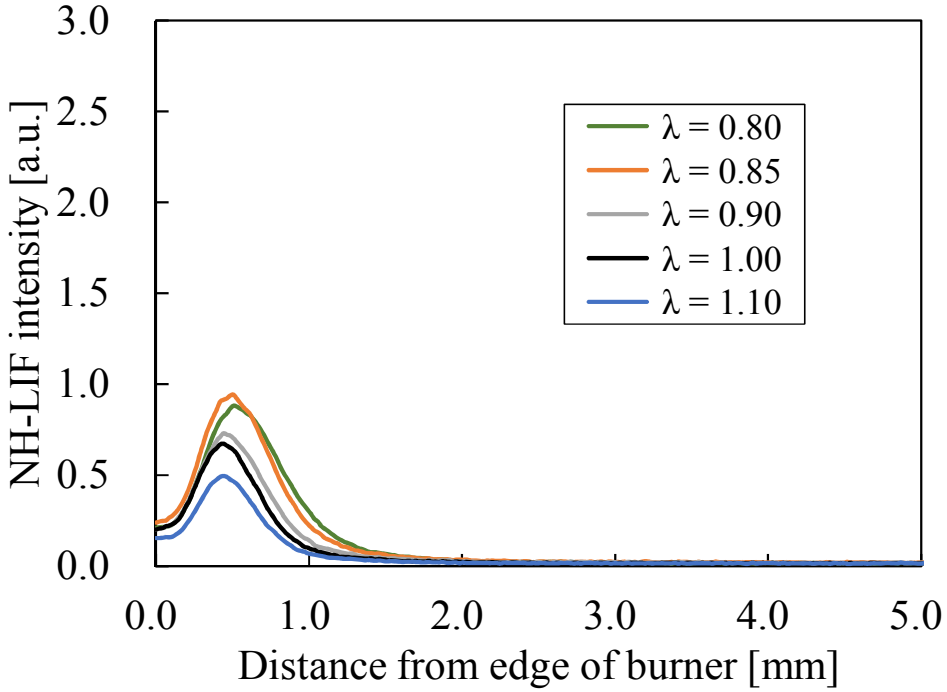


(2a) NH

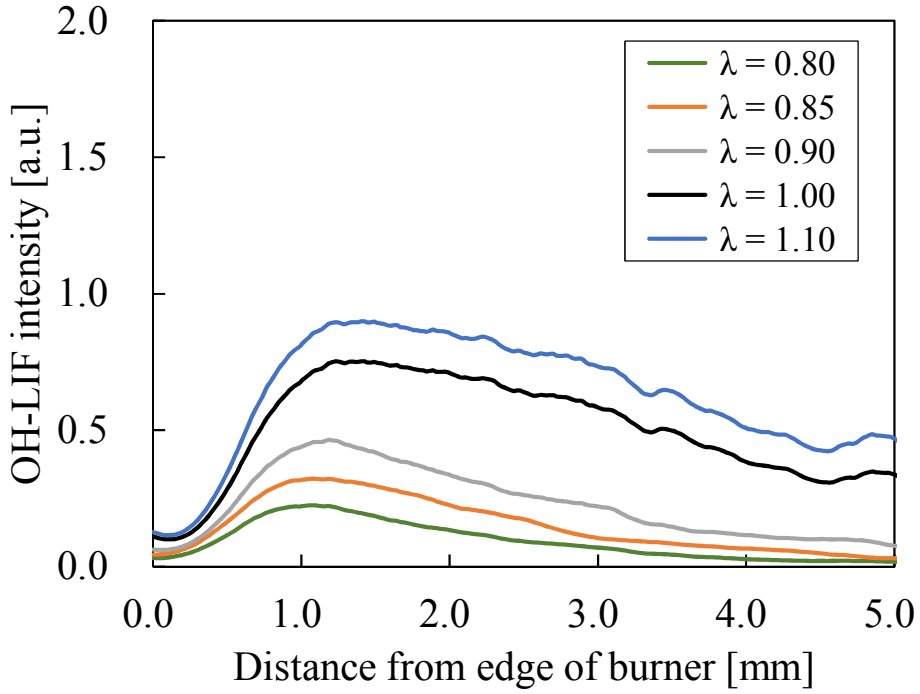


(2b) OH

Fig. 3.12 (continued) LIF intensity distribution in "CH_4_up" condition

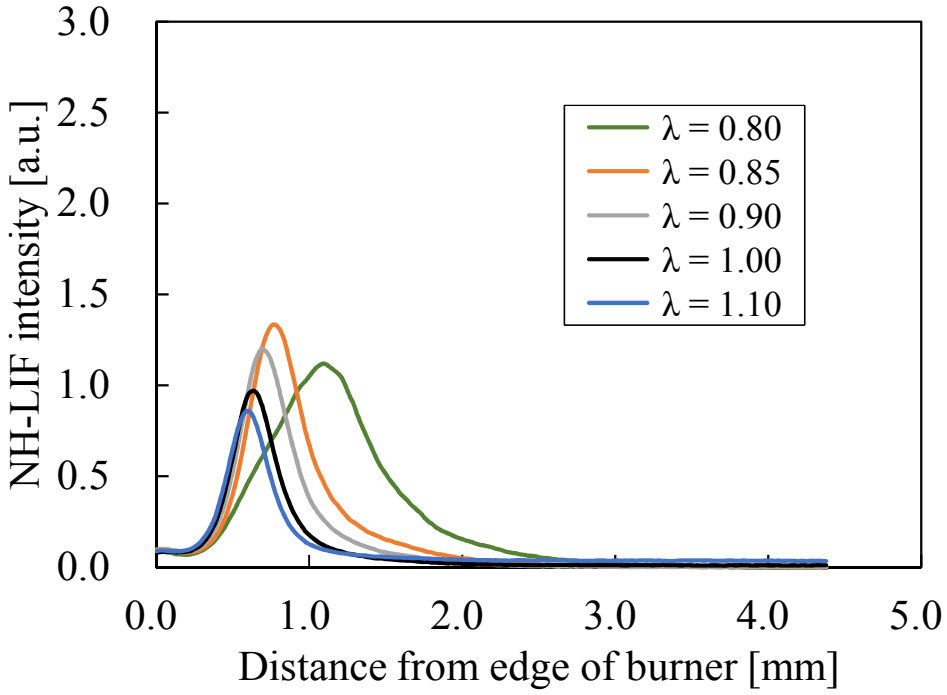


(3a) NH

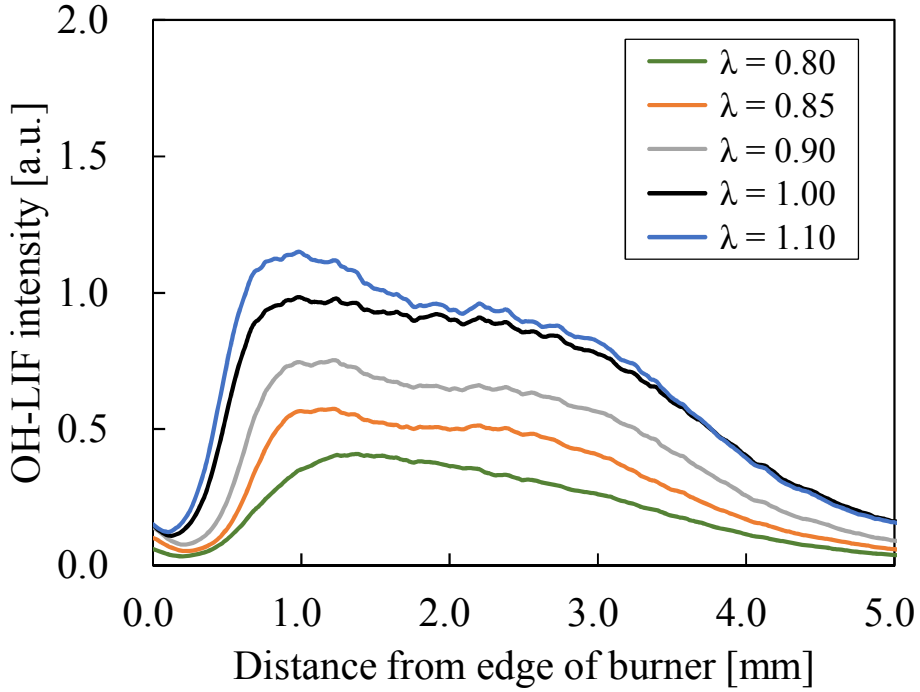


(3b) OH

Fig. 3.12 (continued) LIF intensity distribution in "CH_4_down" condition

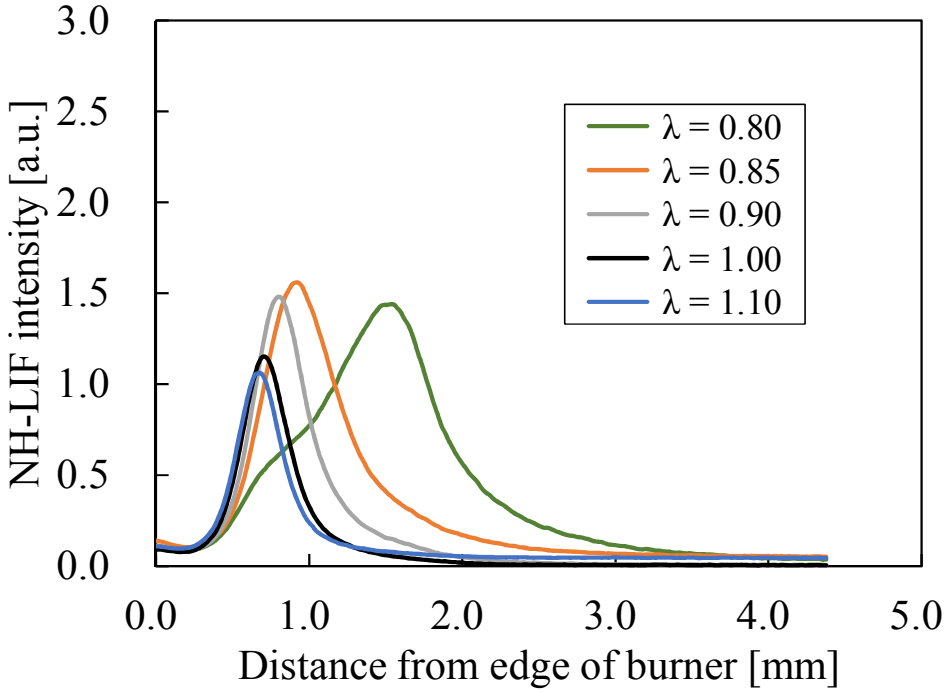


(4a) NH

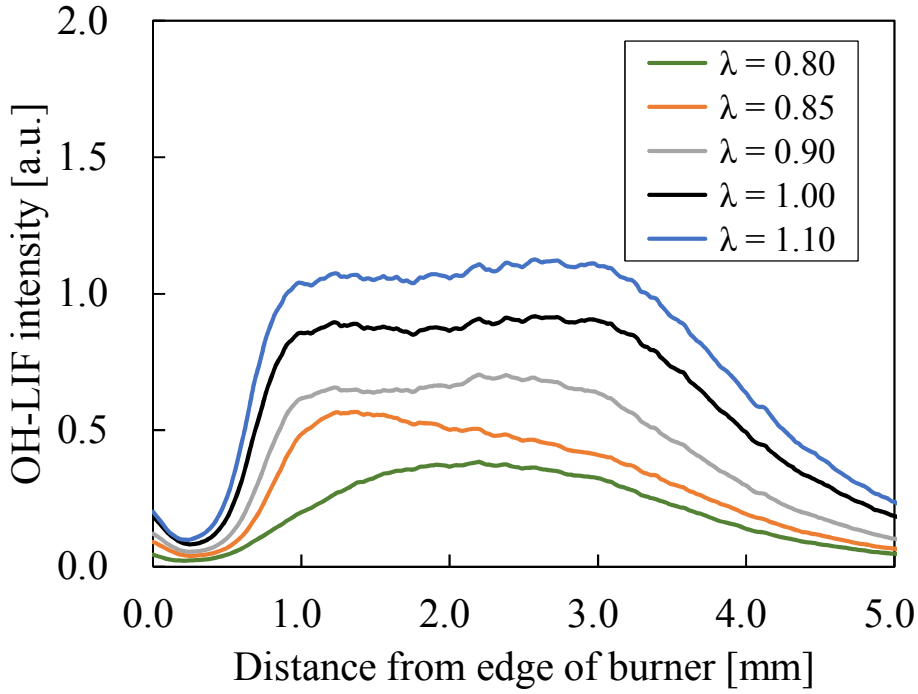


(4b) OH

Fig. 3.12 (continued) LIF intensity distribution in “CO_up” condition

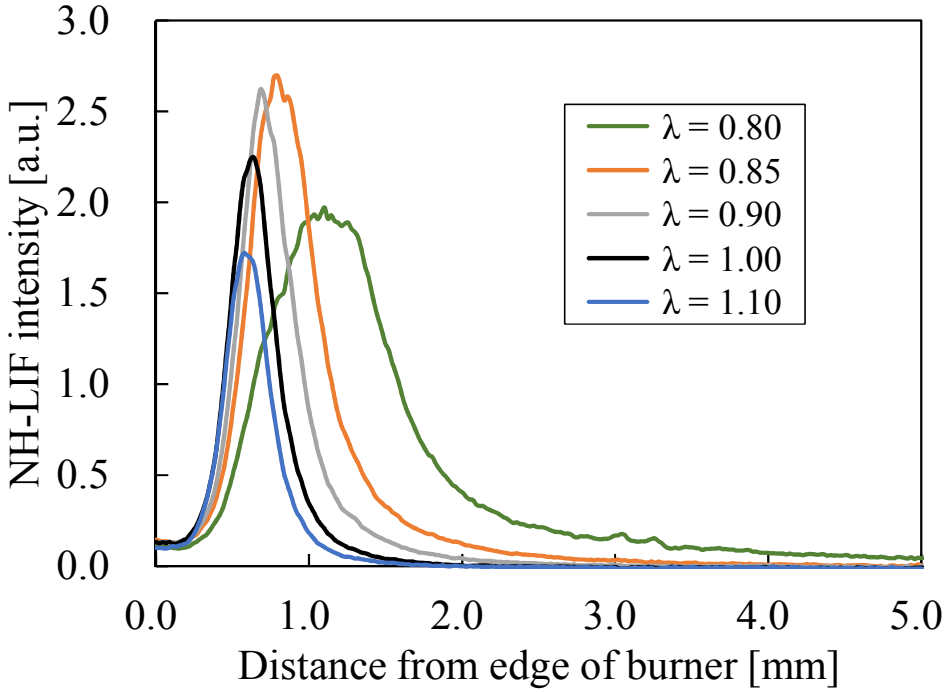


(5a) NH

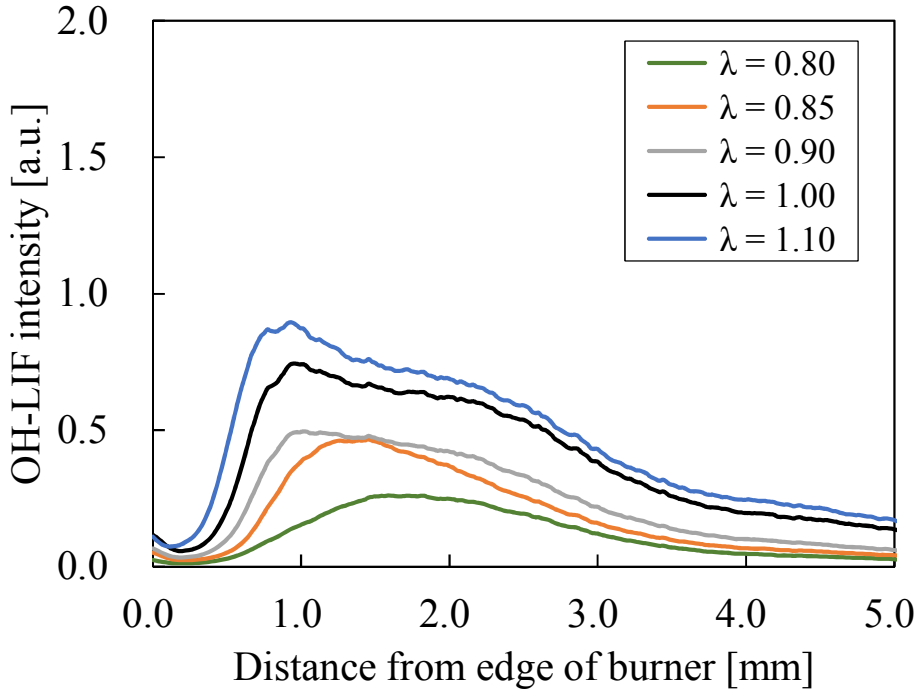


(5b) OH

Fig. 3.12 (continued) LIF intensity distribution in “CO_down” condition

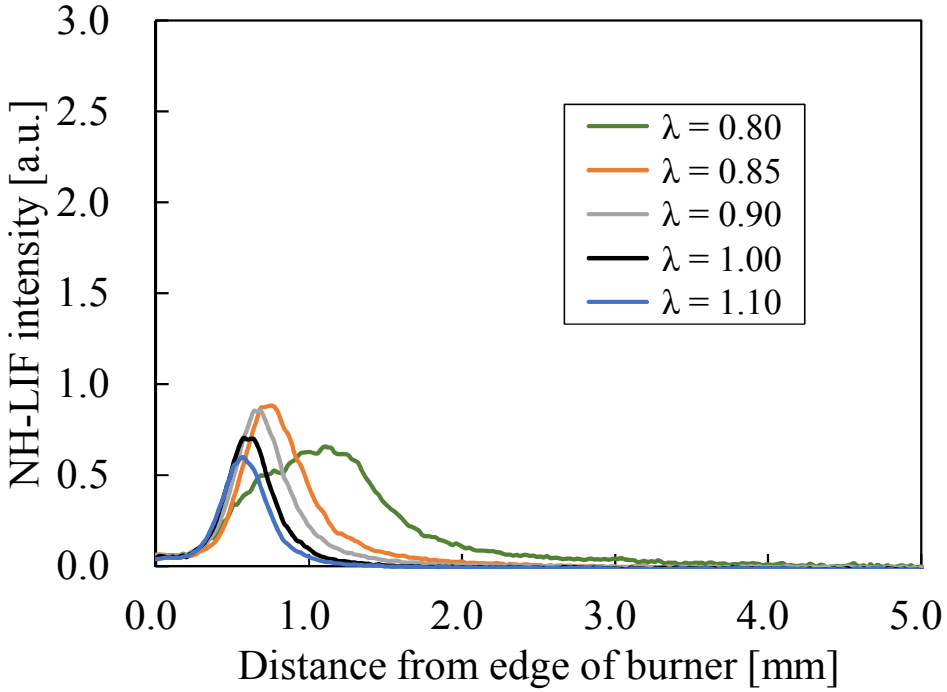


(6a) NH

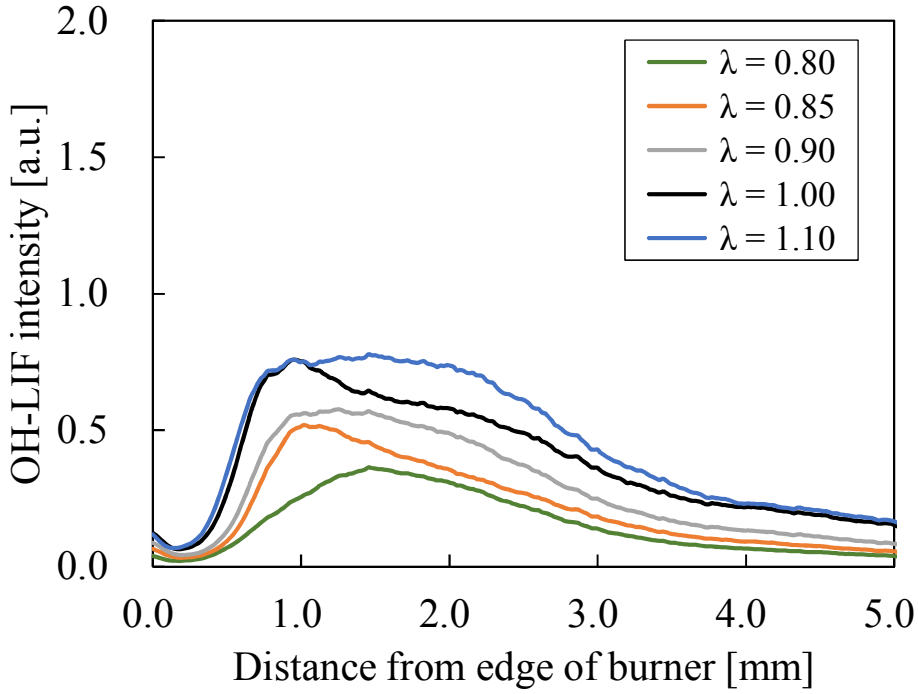


(6b) OH

Fig. 3.12 (continued) LIF intensity distribution in "NH_3_up" condition



(7a) NH



(7b) OH

Fig. 3.12 (continued) LIF intensity distribution in "NH_3_down" condition

3.5.3　Fuel-N の種類が Fuel-NOx 生成に及ぼす影響

図 3.13 に Fuel-N として NH_3 を用いた場合と Formamide を用いた場合の燃焼ガスの最高温度を示す．100 μm の熱電対を燃焼炉に固定し，バーナーを鉛直方向に移動させて最高となった点での値を記録しており, 図 3.13 中の全ての温度は 3.2.2 項に記載した手法でふく射熱損失の影響を補正したものである．なお，図 3.13 に示す各温度は実験中の変動は小さく，いずれの条件においても変動幅は±5℃以内であった．

図 3.13 より NH_3_in と Formamide_in の最高火炎温度を各空気比において比較すると，その差は小さく最大でも 11℃であった．このため，Fuel-N として NH_3 を用いても Formamide を用いても NO の生成および消費に対する熱的な影響は小さいと考えられる．なお，この 2 つの条件では予混合気の流量を 20 L_N/min に固定しており，低空気比でも予混合気流速が確保できているために空気比 0.80 でも安定した平面火炎が形成されていた．

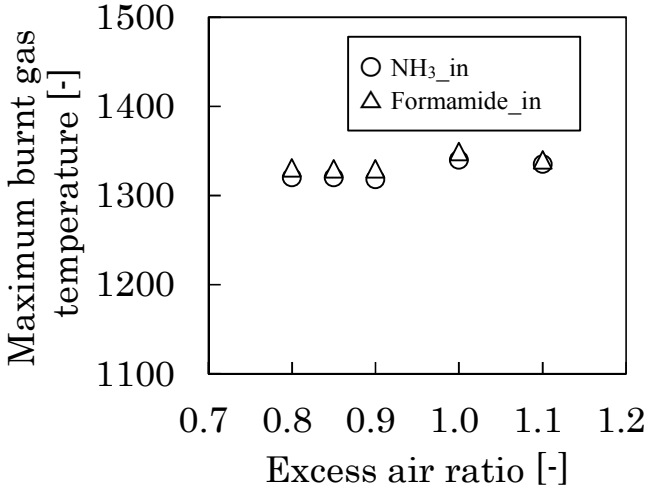
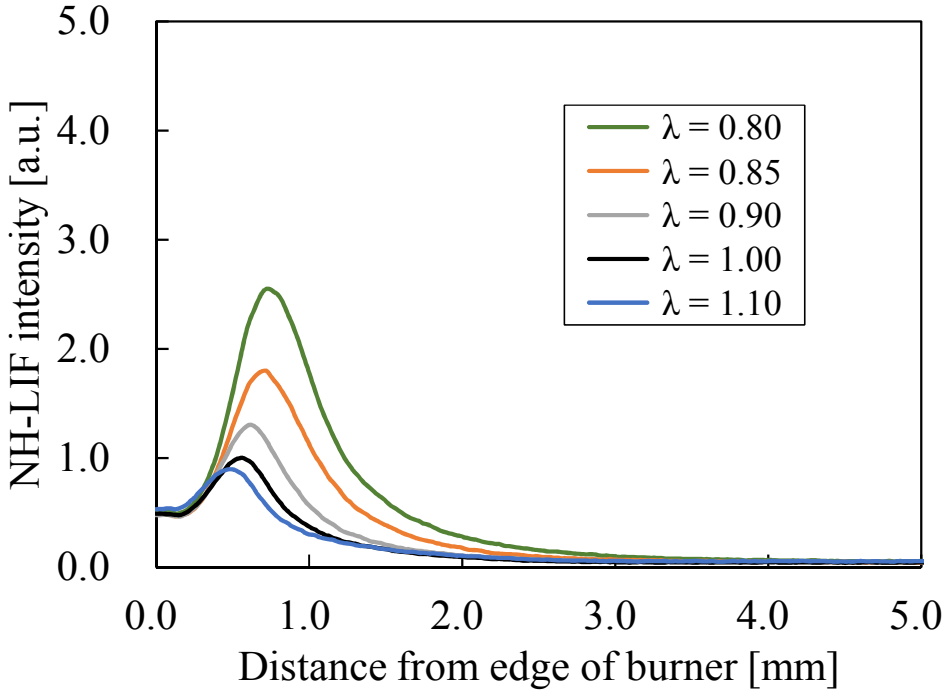
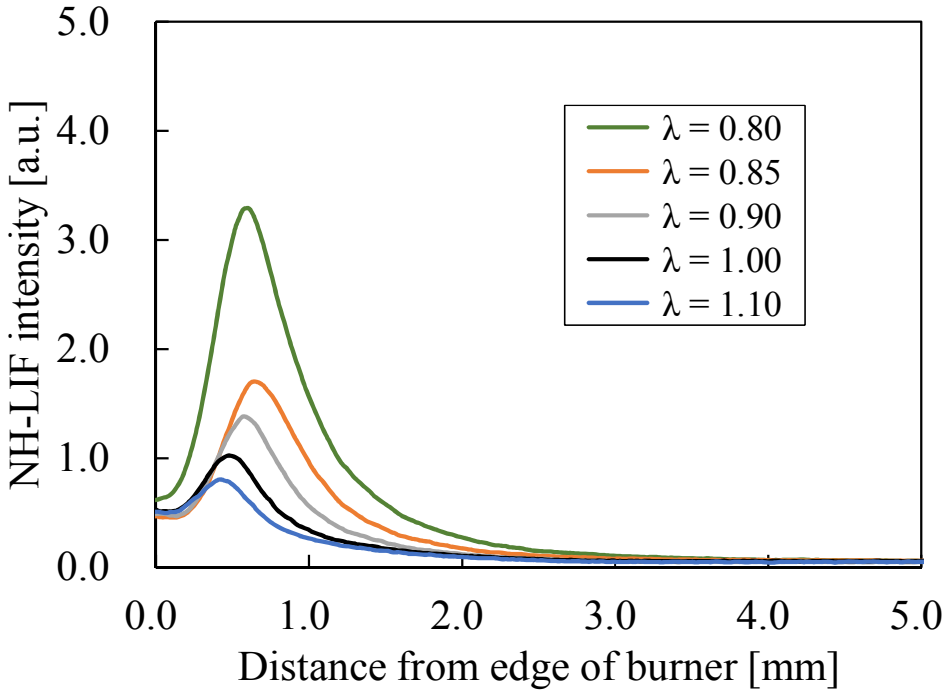


Fig. 3.13 Comparison between “NH_3_in” and “Formamide_in” on maximum burnt gas temperature

次に図 3.14 に NH_3_in と Formamide_in における NH-LIF 信号の強度分布を示す．NH_3_in では空気比の上昇とともに NH-LIF 信号強度の最高値が低下しており，さらに空気比 0.85 以上では NH-LIF 信号強度の最高値となる位置は上流側に移動している．Formamide_in でも同様に空気比の上昇とともに NH-LIF 信号強度の最高値が低下しており最高値となる位置もやや上流側となっている．また，図 3.15 に NH_3_in と Formamide_in における NH-LIF 信号強度の最高値の比較を示す. ここでは, NH_3 および Formamide に含まれる窒素分はすべて NO へ転換されるものとして補正した空気比を用いた．図 3.15 より NH-LIF 信号強度の最高値に対する空気比の影響は NH_3_in でも Formamide_in でもあまり変わらないことが分かる．



(a) NH_3_in



(b) Formamide_in

Fig. 3.14 Comparison between "NH_3_in" and "Formamide_in" on NH-LIF intensity distribution

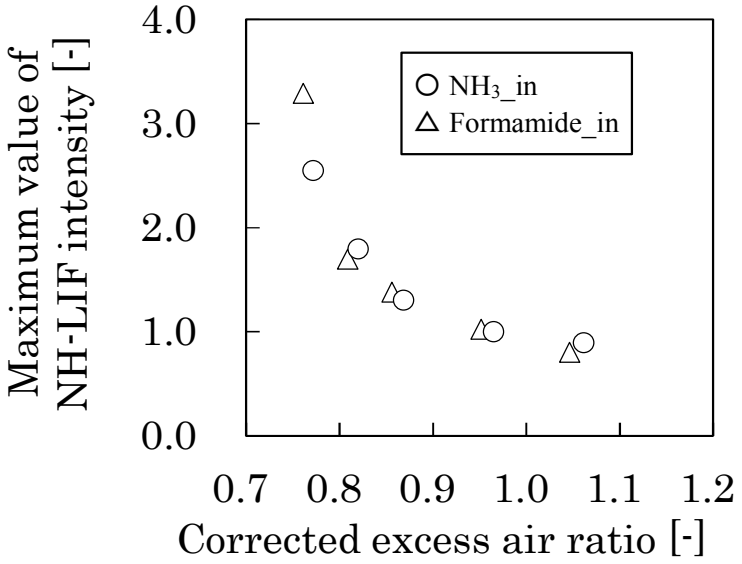


Fig. 3.15 Comparison between "NH_3_in" and "Formamide_in" on maximum value of NH-LIF intensity (excess air ratio was corrected as all Fuel-N convert to NO)

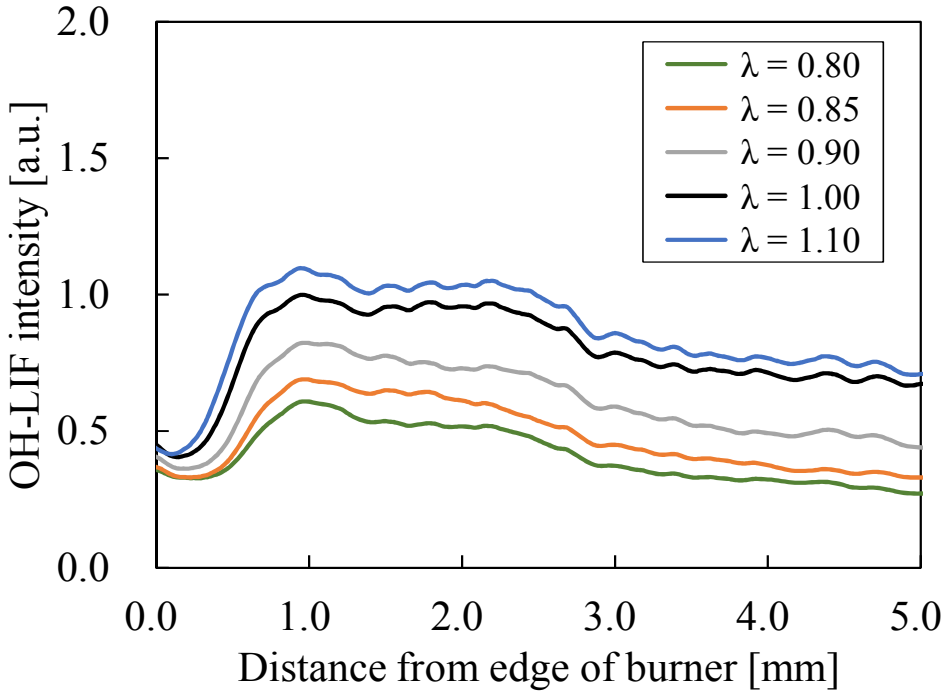
図 3.16 に NH_3_in と Formamide_in における OH-LIF 信号の強度分布を示す．いずれの条件も，空気比の上昇とともに OH-LIF 信号強度も上昇している．また，信号強度の分布形状は NH_3_in と Formamide_in であまり大きな変化はないことが分かる．また，図 3.17 に NH_3_in と Formamide_in における OH-LIF 信号強度の最高値の比較を示す．なお，図 3.15 と同様に補正した空気比を用いた．図 3.17 より OH-LIF 信号強度の最高値はいずれの空気比でも Formamide_in の方がやや高いが，空気比の影響はあまり変わらないことが分かる．

図 3.18 に排ガス中の NO 濃度の比較を示す．なお，図 3.18 には Fuel-N を一切供給しない条件での NO 濃度も記載しており，図 3.15 および図 3.17 と同様に補正した空気比を用いた．図 3.18 から分かるように本研究の条件では Thermal-NO や Prompt-NO は無視できる程度であった．また，NO 濃度に対する空気比の影響は NH_3_in でも Formamide_in でも定性的には同様の傾向を示していることが分かる．

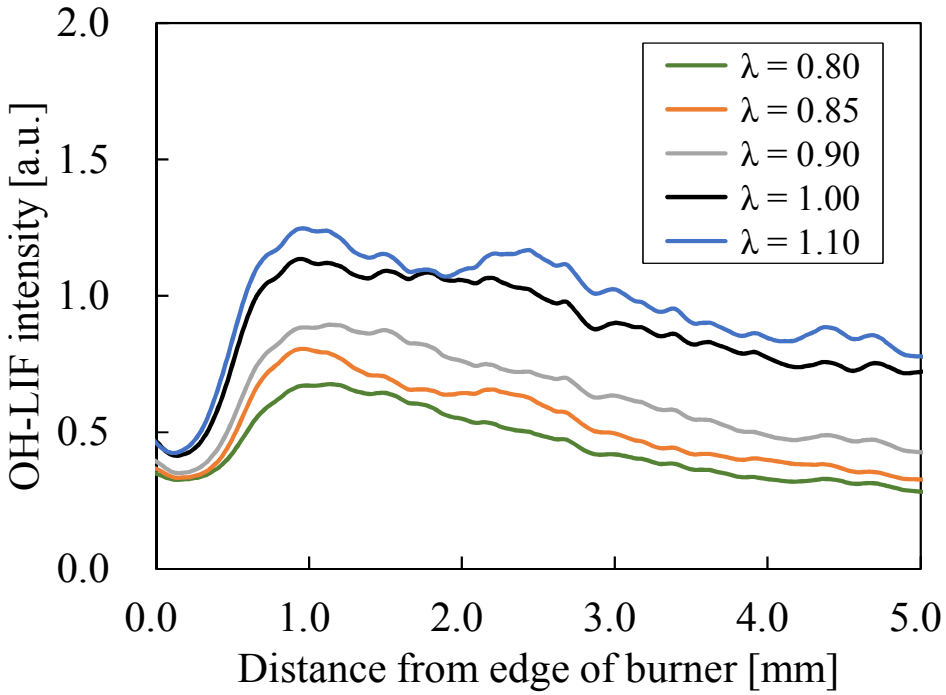
図 3.19 には，NO 濃度，NH-LIF 信号強度の最高値，OH-LIF 信号強度の最高値について，NH_3_in で得られた値に対する Formamide_in で得られた値の比率を示す．図 3.19 より，NH-LIF 信号強度については Formamide_in の方が，最大で 1.3 倍程度高くなっている．また，OH-LIF 信号強度については，Formamide_in の方が全体的に高く，最大で 1.2 倍程度となった．しかしながら，NO 濃度に関しては Fuel-N についての影響は比較的小さく，0.9～1.1 倍の変化に留まっていた．このことから，特に低空気比において Fuel-N から NO へ至る活性化学種の濃度に Fuel-N の種類が影

響するが, 反応が概ね完了した後の NO 濃度はこれらの影響が小さく, Fuel-N が NH_3 の場合と Formamide の場合では NO 濃度の差異は±10%程度に収まると考えられる.

以上より，空気比 0.80 以上となる燃焼場において，NO 濃度の誤差として±10%程度の誤差が許容される場合には，タールとして放出される Formamide も数値解析上は NH_3 として代用可能であると言える．また，3.5.2 項に述べたとおり，NH_3 から NO への一連の反応は Kilpinen97 を用いて表現できることから，タール成分を含んでいたとしてもそれを NH_3 とみなすことで Fuel-NO の生成を予測することが可能である.



(a) NH_3_in



(b) Formamide_in

Fig. 3.16 Comparison between "NH_3_in" and "Formamide_in" on OH-LIF intensity distribution

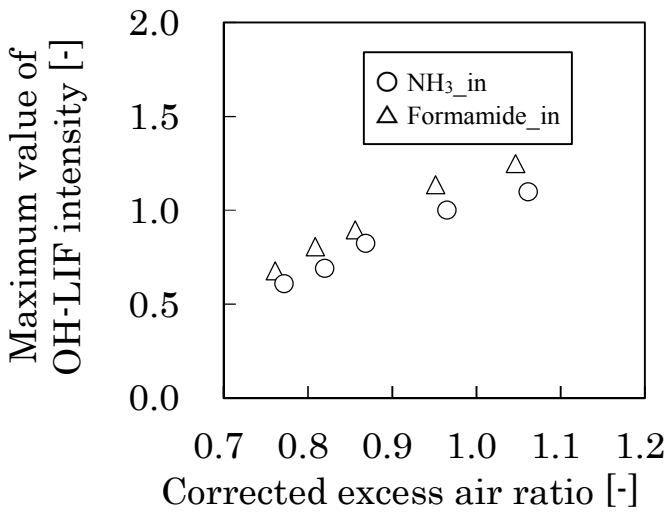


Fig. 3.17 Comparison between "NH_3_in" and "Formamide_in" on maximum value of OH-LIF intensity (excess air ratio was corrected as all Fuel-N convert to NO)

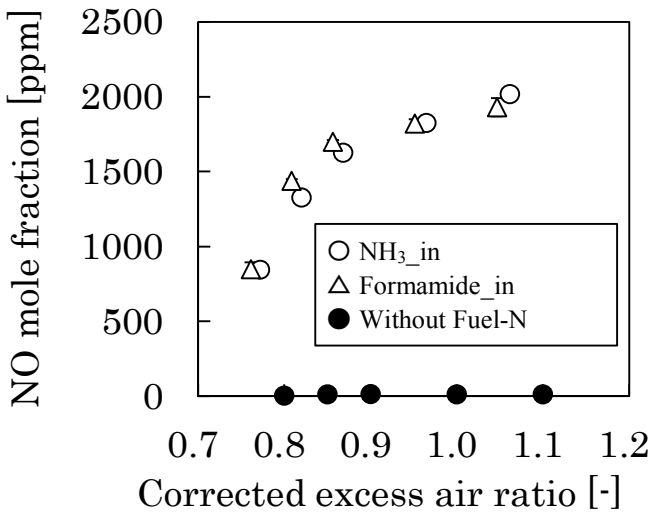


Fig. 3.18 Comparison between "NH_3_in" and "Formamide_in" on NO mole fraction of burnt gas (excess air ratio was corrected as all Fuel-N convert to NO)

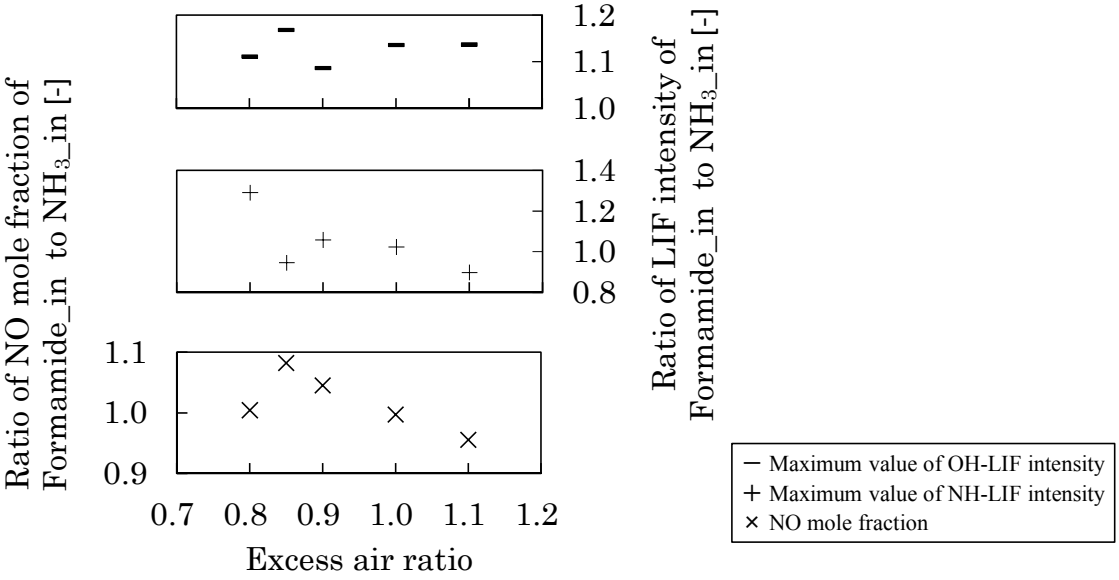


Fig. 3.19 Comparison between "NH_3_in" and "Formamide_in"

3.6 まとめ

本章では，ごみ焼却炉における Fuel-NO_X 生成を模擬できる詳細化学反応機構の選定と Fuel-N の違いが Fuel-NO_X 生成に及ぼす影響を評価するために，熱分解ガスを模擬した燃料を用いた燃焼試験を行った．レーザー誘起蛍光法（LIF）による NH-LIF 信号強度分布，OH-LIF 信号強度分布計測および NO_X 分析計による排ガス中の NO 濃度計測を行った．Fuel-N としてアンモニアまたは Formamide を供給した条件で，空気比および燃料組成を変更した燃焼試験の結果とそこで得られた燃焼ガスの温度分布を用いた素反応解析の結果を比較し，以下の知見を得た．

(1) 燃料中に 3%程度含まれる Fuel-N は燃焼ガス温度には大きな影響を及ぼさない．

(2) 詳細化学反応機構である修正 GRI-Mech3.0 を用いた予混合層流バーナー安定火炎モデルの数値解析結果は，多くの条件で定量的に実験結果と一致しているものの，Fuel-N が多い条件や，燃焼ガス温度が低温となる条件では誤差が大きくなる．一方，詳細化学反応機構として Kilpinen97 を用いた数値解析では，ほとんどの条件で NO 濃度をわずかに過小評価しているものの，多様な燃料組成・空気比で実験における排ガス中 NO 濃度，NH-LIF 信号強度および OH-LIF 信号強度の定性的な傾向を表現可能である．

(3) Fuel-N として，Formamide を用いた条件では，アンモニアを用いた条件と比較して NH-LIF 信号強度が最高で 1.3 倍，OH-LIF 信号強度が最高で 1.2 倍異なる．ただし，NO 濃度については±10%程度の差に収まった．したがって，空気比 0.80 以上となる燃焼場において，NO 濃度の誤差として±10%程度の誤差

が許容される場合には，タールとして放出される Formamide も数値解析上は NH_3 として代用可能である．

参考文献

1. R. K. Lyon, Method of the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia, U.S. Patent, 3,900,554, 1975.
2. F. Kasuya, P. Glarborg, J. E. Johnsson and K. Dam-Johansen, The themal $DeNO_X$ process: influence of partial pressures and temperature, Chemical Engineering Science, 50-9(1995), 1455-1466.
3. 高橋三餘，山下　巌，是松孝治，NO-NH_3-O_2 反応に及ぼす初期濃度の影響，日本機械学会論文集（B 編), 55-509(1989), 239-245.
4. 瀬間　徹，佐藤幹夫, NO_X 高濃度域における無触媒脱硝法の適用，化学工学論文集, 15-1(1989) 1-7.
5. E. Grieco, G. Baldi, Analysis and modelling of wood pyrolysis, Chemical Engineering Science, 66-4(2011), 650-660.
6. S. K. Ouiminga, T. Rogaume, M. Sougoti, J. M. Commandre and J. Koulidiati, Experimental characterization of gaseous species emitted by the fast pyrolysis of biomass and polyethylene, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86-2(2009), 260-268.
7. J. Giuntoli, W. de Jong, S. Arvelakis, H. Spliethoff and A. H. M. Verkooijen, 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, 85-1-2(2009), 301-312.
8. V. I. Sharypov, N. Marin, N. G. Beregovtsova, S. V. Baryshnikov, B. N. Kuznetsov, V. L. Cebolla and J. V. Weber, 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, 64-1(2002), 15-28.
9. Y. B. Yang, Y. R. Goh, R. Zakaria, V. Nasserzadeh and J. Swithenbank, Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed, Waste Management, 22-4(2002), 369-380.
10. H. Watanabe, J. Yamamoto and K. Okazaki, NO_X formation and reduction mechanism in staged O_2/CO_2 combustion, Combustion and Flame, 158-7(2011), 1255-1263.
11. A. Frank and M. J. Castaldi, CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, Waste Management and Research, 32-8(2014), 745-754.

12. T. Weydahl, I. S. Ertesvåg, I. R. Gran, B. F. Magnussen and P. Kilpinen, Prediction of nitrogen oxide formation in ammonia-doped turbulent syngas jet flames, International Symposium on Combustion Abstracts of Works-in-Progress Posters (2002), 20-35.
13. E. G. C. Zabetta and P. T. Kilpinen, Gas-phase conversion of NH_3 to N_2 in gasification part II: Testing the Kinetic Model, IFRF Combustion Journal Article Number 200104(2001).
14. 水谷幸夫, 燃焼工学（第 3 版), (2002), 220, 森北出版.
15. 辻　博文, 宮崎哲夫, レーザー誘起蛍光法（LIF）による燃焼火炎内ラジカルの可視化, (1998), Report No. W97007.
16. 水谷幸夫, 燃焼工学（第 3 版), (2002), 238, 森北出版.
17. 佐野妙子, NO_X とその生成(3), 日本ガスタービン学会誌, 21-83(1993), 55-61
18. J. Luque and D. R. Crosley, Database and spectral simulation for OH A-X, OD A-X, NO A-X, B-X, D-X, CH A-X, B-X, C-X, CN B-X, SiH A-X and CF A-X, (1999), SRI report No. MP99-009.
19. 安田俊彦, 重政祥子, 古林通孝, 冨山茂男, 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, 31-1(2005), 69-75.
20. 新井紀男, 燃焼生成物の発生と抑制技術(初版), (1997), 66, テクノシステム.
21. P. Glarborg, A. D. Jensen and J. E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, Progress in Energy and Combustion Science, 29-2(2003), 89-113.
22. 平野敏右, 燃焼学 －燃焼現象とその制御－（第 5 版）, (2000), 54, 海文堂出版.
23. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, (1954), 761, John Wiley & Sons.
24. 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, 77(2011), 186-194.

第 4 章

ごみ焼却炉内の燃焼過程における Fuel-NO_X 生成に及ぼす燃料組成の影響

4.1　はじめに

ごみ焼却の一般的な形式であるストーカ式のごみ焼却炉（ストーカ炉）における一次燃焼領域では，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熱分解ガスがごみ層から放出されており，放出される熱分解ガスの量や組成には空間的な分布がある．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[1]ことから，ストーカ炉の燃焼段においても熱分解の初期ではタールや炭化水素や 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．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た後に還元領域を設けることで NO_X 生成を抑制しており[2]，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既燃分を多く含む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と高効率無触媒脱硝を併用することで NO_X を 30 ppm-dry（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[3]．この技術では，ストーカ炉の後壁から再循環排ガス（Recirculated Flue Gas: RFG）を高速で吹き込むことで得られるエジェクター効果により燃焼ガスを後壁側に引き寄せて，炉内の混合を促進して緩慢に燃焼させることで，発生する NO_X の濃度を低減している．本燃焼方式では RFG 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るため，さらなる改良の余地があると考えられる．

また，数値解析は，設計，開発および燃焼改善に対する有効なツールであり，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[4]や簡略燃焼反応機構を用いた数値解析[5]が行われている．しかしながら，これらの研究では，温度場や CO 濃度の予測に限られており NO_X 濃度分布を予測するまでには至っていない．また，NO_X 濃度まで検討した例もある[6,7]が，その反応機構が十分に検討されているとは言い難い．

そこで本研究は，ストーカ炉内の燃焼過程での Fuel-NO_X の生成および消費に及ぼす燃料組成の化学反応に対する影響を把握するとともに，Fuel-NO_X の生成挙動を表現するために必要な化学種を特定することを目的とする．そのために，焼却炉内の燃焼を一次元に単純化して詳細素反応解析を用いて，焼却炉内におけるごみの熱分解の

進行度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 のモル比が，NO_X 生成に関する反応経路に及ぼす影響の検討を行った．

4.2　一次元詳細素反応解析手法

本研究では，第 3 章と同様に詳細化学反応解析ソフトウェア CHEMKIN-PRO に実装されている予混合層流バーナー安定火炎モデル（Premixed Laminar Burner-Stabilized Flame Model）を用いて，Fuel-NO_X の生成および消費に関する反応経路を可視化し，反応経路へ燃料組成が及ぼす影響の考察を行った．気相の化学反応機構には，第 3 章において，多様な燃料組成・空気比での排ガス中の NO 濃度やレーザー誘起蛍光法（Laser induced fluorescence: LIF）によって得られた火炎中の NH-LIF 信号強度，および OH-LIF 信号強度の定性的な傾向を表現できた Kilpinen97[8]を用いた．以下に解析条件を説明する．

4.2.1　一次燃焼領域での Fuel-N の挙動検討

後燃焼段側に RFG 供給ノズルを設けると，燃焼段で放出される熱分解ガスが後燃焼段側へ引き寄せられ，後燃焼段上のチャー燃焼によって放出された CO を多く含むガスは熱分解ガスと混合されて燃焼する．また，反対に乾燥段側に RFG 供給ノズルを設けた場合には，燃焼段で放出された熱分解ガスは乾燥段側へ引き寄せられ，熱分解ガスは乾燥段で放出された水分を多く含むガスと混合されて燃焼する．このように RFG 供給ノズルの設置個所・供給条件によって炉内の流れ場を大きく変化させることができる．ここでは，RFG の供給が炉内の NO_X 生成・消費に及ぼす熱的な影響を極力排除して化学的な影響を抽出するために，燃料ガス中の H_2 と CO のモル比（以下，H_2/CO）および H_2O と CO_2 のモル比（以下，H_2O/CO_2）に注目した．RFG を後壁から供給した場合には，後燃焼段上部では通常よりも高い H_2/CO で燃焼されると考えられる．H_2 と CO はともに 1 モルに対して 0.5 モルの O_2 が完全燃焼に必要なので，燃料中の H_2/CO を変化させても予混合気の流量は変化しない．したがって，燃料組成を変更しても流速の変化とそれに伴う温度場の変化を抑制でき化学的な影響のみを評価可能である．また，RFG を乾燥段から供給した場合には，熱分解ガスは通常よりも高い H_2O/CO_2 で燃焼すると考えられる．この場合も H_2O/CO_2 を変化させても，流速の変化とそれに伴う温度場の変化を抑制できる．本研究では燃料組成が Fuel-NO_X の生成・消費へ及ぼす化学的な影響を定性的に評価するために H_2/CO と H_2O/CO_2 を大きく変化させた．具体的な燃料組成を表 4.1 に示す．基準となる燃料組成（Case 1）は，火格子上のごみ層では 30 wt% ~ 40 wt%の水分を含むごみの乾燥と熱分解が重複して進行することを考慮して，第 3 章の表 3.3 に示した燃焼段での熱分解ガスを模擬した Base の燃料組成に 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．また，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，反応過程で不活性でありモル数が変化しない He を 0.5 vol%添加した．このよ

Table 4.1 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_2O	[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_2O/CO_2	[-]	0.571	0.571	16.57	16.57

うな操作を行った結果，Case 1 では H_2/CO が 0.311，H_2O/CO_2 が 0.571 であった．Case 1 から H_2/CO のみを 4.31 にした燃料組成（Case 2），Case 1 中の H_2O/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，H_2O/CO_2 を 16.57 にした燃料組成（Case 4）の条件について解析を行い，NO の生成量やその反応経路を比較した．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，第 3 章と同様に周囲雰囲気への放熱量を考慮した．

4.2.2　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 4.1 の Case 1 ~ Case 4 の流入境界となる予混合層流バーナー安定火炎モデルの流入境界から 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 4.2 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て，全ての条件の燃焼ガス温度を Case 1 の予混合層流バーナー安定火炎モデルの流入境界から 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である 1382 K を二次燃焼領域の流入温度とした．また，最終的な NO_X 濃度に対する二次燃焼領域入口温度の影響を検討するために，混合ガスの温度を 1182 K とした解析も行った．反応器モデルには 4.2.1 項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 4.2 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_2O	[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_2H_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}

4.3 実験および素反応解析結果

4.3.1 一次燃焼領域での NO_X 生成に及ぼす熱分解ガス中の H_2/CO および H_2O/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 NO_X 中の大半を占めている NO を NO_X の代表化学種として扱った．燃焼反応が収まったと考えられる予混合層流バーナー安定火炎モデルの流入境界から 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/cm^{2}s）および Case 1 に対する変化量を表 4.3 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 4.3 より, H_2/CO と H_2O/CO_2 を上昇させることで，いずれの場合にも 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 H_2/CO を上昇させた Case 2 に比べて H_2O/CO_2 を上昇させた 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と考えられる．H_2/CO と H_2O/CO_2 の両方を上昇させた Case 4 では，一方だけを上昇さ

Table 4.3 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

せる条件に比べて NO の生成をさらに抑制しているが，Case 3 よりもさらに N_2 の変化量が小さく，未燃分として多く残されている．なお，入口では Fuel-N として NH_3 を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炭化水素と窒素含有化学種の反応により生成された HCN の方が NH_3 より多かった．このことから NH_3 からの Fuel-NO_X の生成・分解を表現できる反応機構は HCN に由来する Fuel-NO_X についても有効であると考えられる．

各条件における NO 低下の因子を考察するために，火炎近傍の温度分布を図 4.1 に示す．図 4.1 から Case 1 と H_2/CO を上昇させた 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，温度変化以外の大きな要因があると考えられる．また，Case 1 から H_2O/CO_2 を上昇させた Case 3，および H_2/CO と H_2O/CO_2 両方変化させた Case 4 についても Case 2 と同様に温度変化は小さく，いずれの条件も表 4.3 に示した NO 低下は温度の影響ではなく化学反応への影響が大きいと考えられる．

化学反応への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/cm^{3}s）の分布を図 4.2 に示す．図 4.2 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 4.1 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 は消費されている．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に消費されたことを意味しており，NO の生成および消費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．

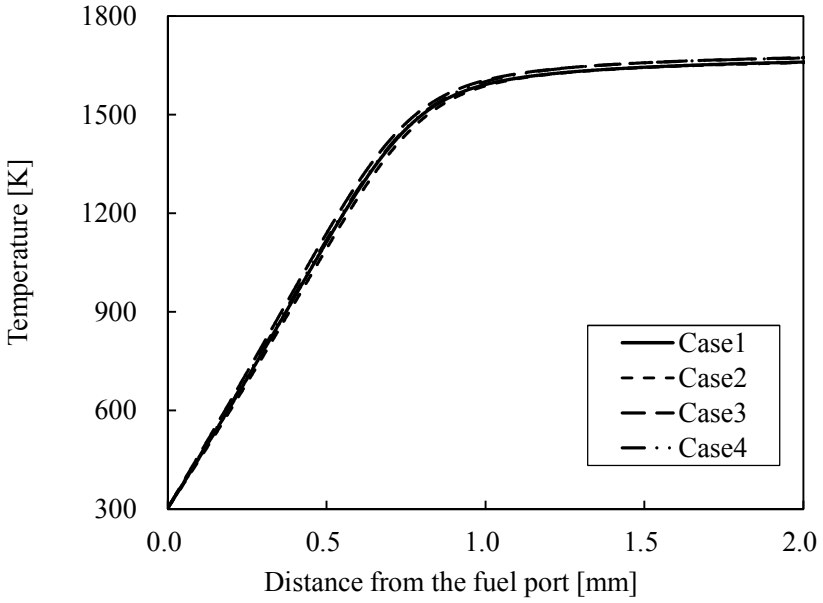


Fig. 4.1 Temperature distribution

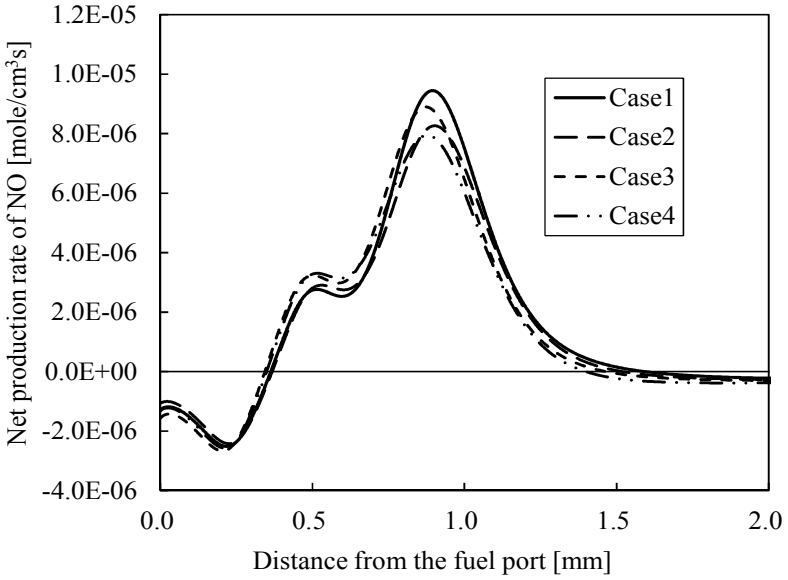


Fig. 4.2 Net rate of production on NO

図 4.2 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．その中で Case 1 の NO 最大生成点であり正味 ROP が顕著に異なる，入口から 0.895 mm における NO の反応経路を検討した結果を図 4.3～ 図 4.5 に示す．図 4.3～ 図 4.5 の反応経路図では，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/cm^{3}s），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/cm^{3}s 以上促進された経路を赤矢印，5.0×10^{-7} mole/cm^{3}s 以上抑制された経路を青矢印で示した．図 4.3 に示す通り Case 2 では NO 生成に関して次の 3 つの素反応が特に抑制されている．

$$N + OH \Leftrightarrow NO + H \tag{4.1}$$

$$NH + O \Leftrightarrow NO + H \tag{4.2}$$

$$HNO + H \Leftrightarrow NO + H_2 \tag{4.3}$$

図 4.1 に示した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 が消費されてモル濃度が低下した結果，反応(4.1)や反応(4.2)の正反応が抑制されたと考えられる．さらに，H_2 濃度が増加したことにより反応(4.3)の逆反応の速度が大きくなったことで反応(4.3)の正反応が正味として抑制されたと

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．

$$N + CH_3 \Leftrightarrow H_2CN + H \tag{4.4}$$

$$H_2CN + M \Leftrightarrow HCN + H + M \tag{4.5}$$

また，Case 3 では，図 4.4 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．

$$NH_3 + OH \Leftrightarrow NH_2 + H_2O \tag{4.6}$$

これは，表 4.3 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，NO 生成経路のうち，NH，N を経る経路では，反応(4.4)により還元されるか，もしくは

$$N + NO \Leftrightarrow N_2 + O \tag{4.7}$$

によって，NO を安定な N_2 へと還元できる可能性があるが，HNO は直接 NO を生成する．そのため，Case 3 では，

$$NH_2 + O \Leftrightarrow HNO + H \tag{4.8}$$

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_2O/CO_2 を上昇させた Case 3 では，H_2/CO を上昇させた Case 2 と比較して特に反応(4.6)と反応(4.8)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．さらに図 4.5 に示すように H_2/CO と H_2O/CO_2 を同時に上昇させた Case 4 では，Case 3 と同様に反応(4.6)の正反応が Case 1 よりも促進されると同時に，もう一つの NH_3 分解反応である

$$NH_3 + H \Leftrightarrow NH_2 + H_2 \tag{4.9}$$

も促進されており，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，反応(4.8)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窒素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 Case 2 の酸化経路の抑制および HCN への還元経路促進という効果と，Case 3 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．

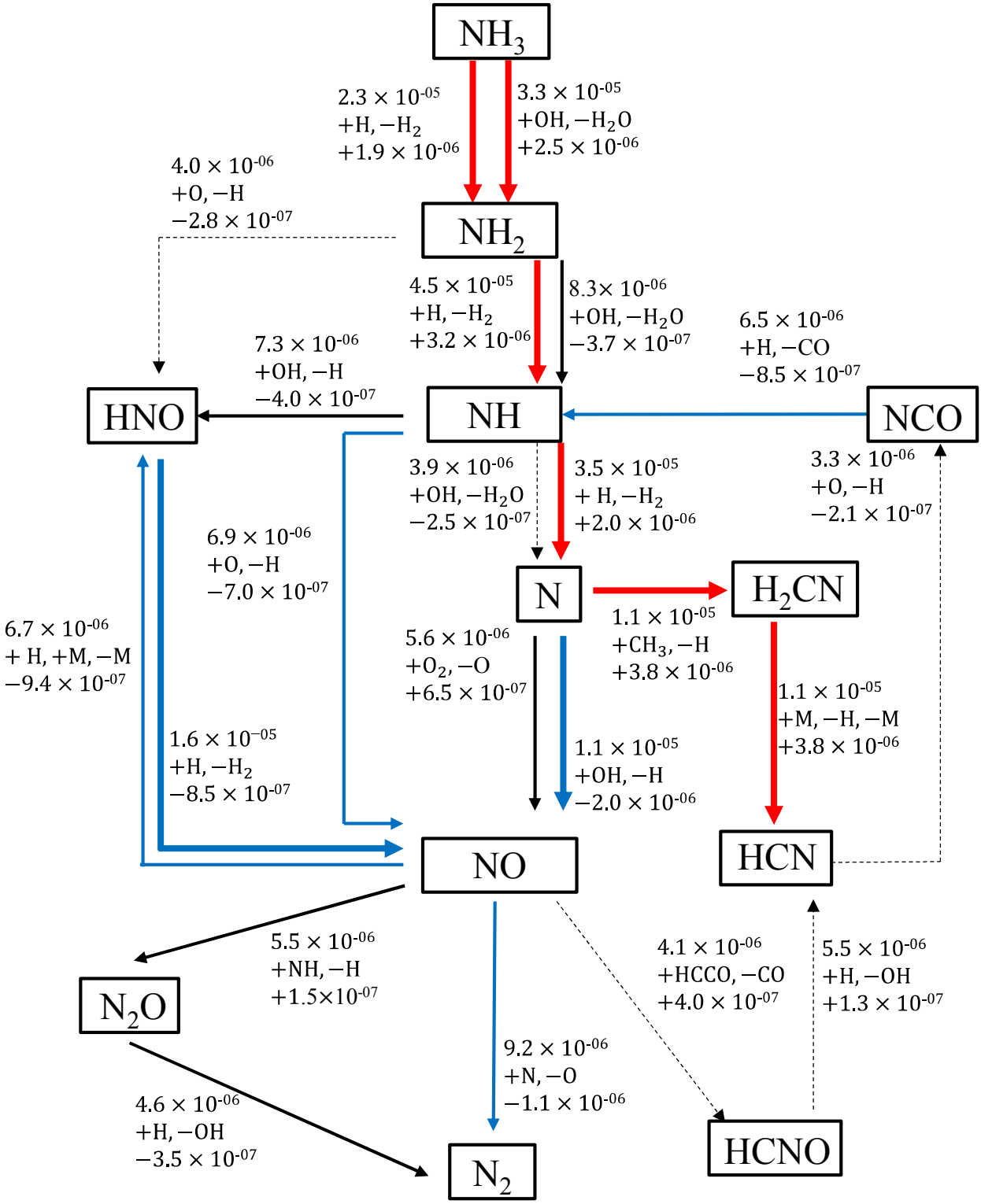


Fig. 4.3 Reaction path of Case 1 and difference in reaction rate between Case 1 and Case 2

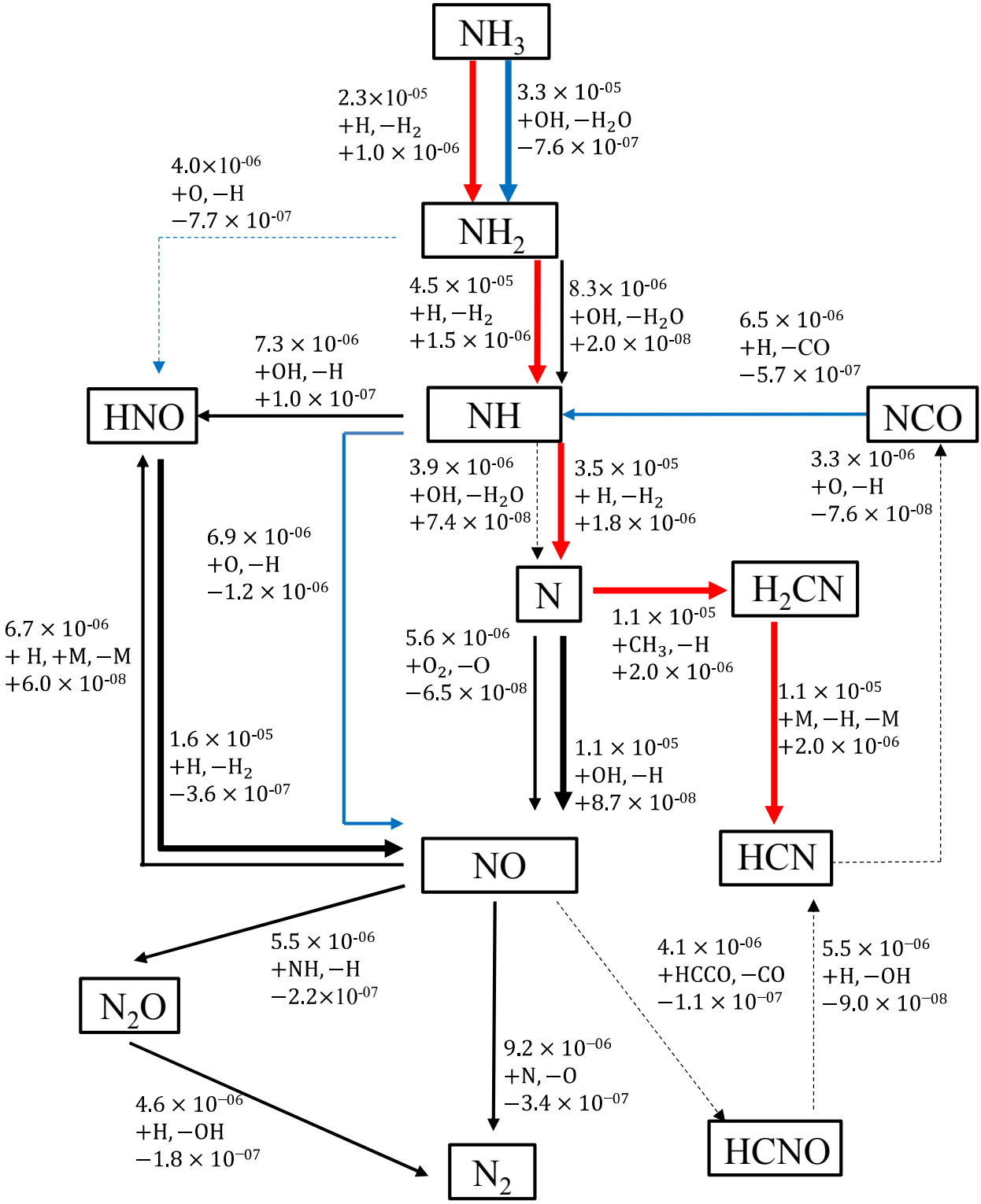


Fig. 4.4 Reaction path of Case 1 and difference in reaction rate between Case 1 and Case 3

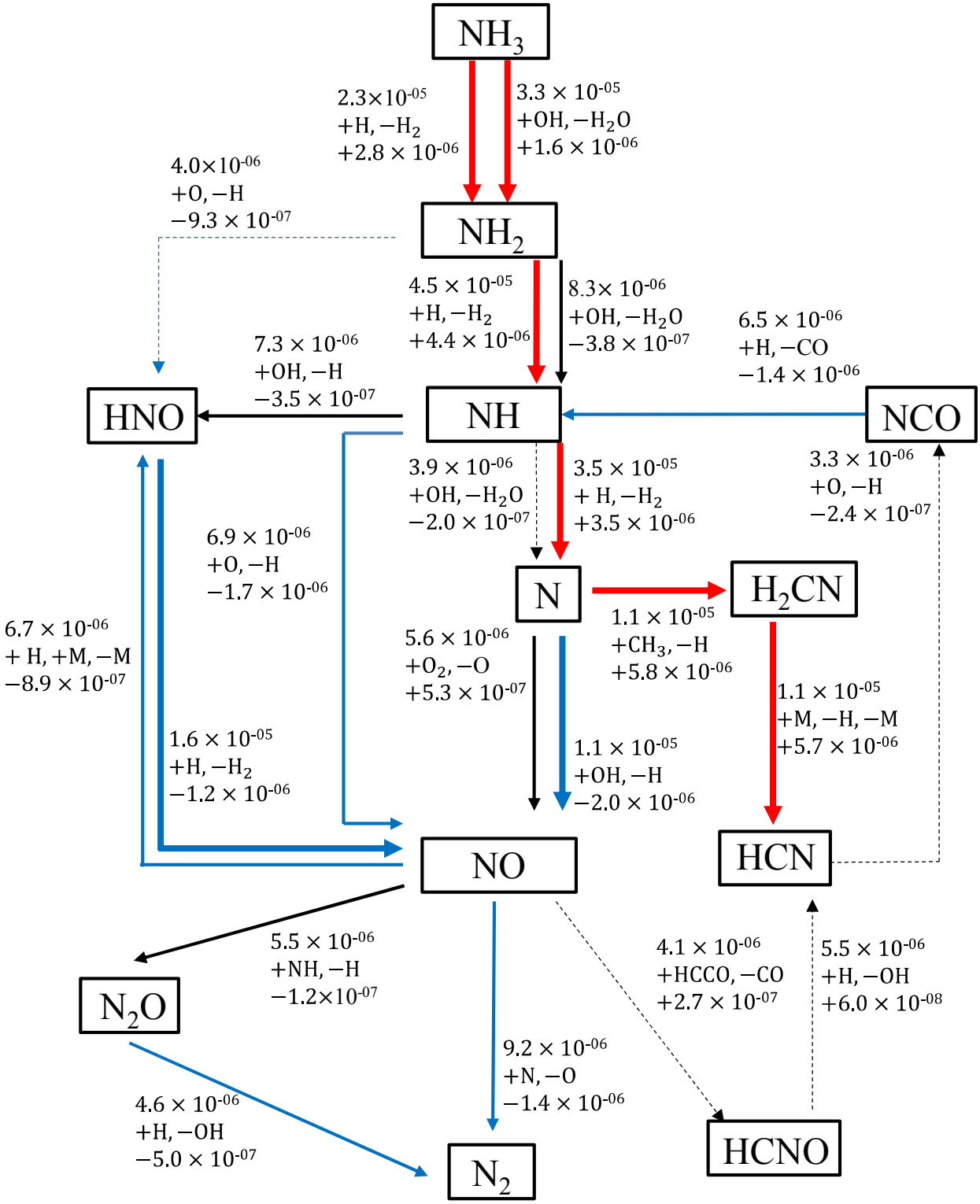


Fig. 4.5 Reaction path of Case 1 and difference in reaction rate between Case 1 and Case 4

4.3.2　二次燃焼領域での NO_X 生成に及ぼす熱分解ガス中の H_2/CO および H_2O/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の予混合層流バーナー安定火炎モデルの流入境界から 100 mm における NO，N_2O および N_2 としての窒素原子の質量流束を表 4.4 に示す．また，表 4.4 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 等などの窒素化合物に転換されている．表 4.4 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 として存在する窒素分の質量流束は上昇しているとともに，一次燃焼において未燃分となった窒素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 0.80 以上，1128 K では 0.60 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窒素分が 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．

Case 1 の二次燃焼領域での HCN の反応経路図を図 4.6 に示す．ここでは，燃焼反応が十分収まったと考えられる二次燃焼領域の予混合層流バーナー安定火炎モデルの流入境界から 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 mole/cm^{2}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 4.6 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 4.6 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 において二次燃焼領域での NO 転換率が同程度となっており，Case 1 以外の条件でも同様の反応経路の変化があるものと考えられる．

以上のことから，ストーカ炉の一次燃焼領域に RFG を供給することで，主に燃焼段で発生する熱分解ガスを乾燥段付近の H_2O を多く含むガスと混合することや，後燃焼段付近の CO が多い領域のガスと熱分解ガスを混合することに加えて，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 4.4 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/(cm²s)]	3.4×10^{-5}	3.4×10^{-5}	3.4×10^{-5}	3.4×10^{-5}
	Inlet N as N_2 (primary air)	[g/(cm²s)]	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-3}
	Outlet N as HCN, NH_3, HNCO	[g/(cm²s)]	5.3×10^{-7}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.9×10^{-6}
	Outlet N as NO	[g/(cm²s)]	3.6×10^{-6}	2.8×10^{-6}	2.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}
	Outlet N as N_2	[g/(cm²s)]	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-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 Case 1	[%]	–	21.9	20.9	42.2
Second combustion Area (1328 K)	Inlet N as N_2 (secondary air)	[g/(cm²s)]	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
	Outlet N as NO	[g/(cm²s)]	4.1×10^{-6}	3.7×10^{-6}	3.8×10^{-6}	3.7×10^{-6}
	Outlet N as N_2O	[g/(cm²s)]	4.0×10^{-10}	3.9×10^{-10}	2.7×10^{-10}	3.7×10^{-10}
	Outlet N as N_2	[g/(cm²s)]	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
	Conversion ratio to NO	[-]	0.82	0.84	0.87	0.84
	Conversion ratio to N_2O	[-]	0.00	0.00	0.00	0.00
	Conversion ratio to N_2	[-]	0.18	0.16	0.13	0.16
Total (1328 K)	Conversion ratio to NO	[-]	0.119	0.108	0.110	0.107
	Conversion ratio to N_2O	[-]	0.000	0.000	0.000	0.000
	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 Case 1 (1382 K)	[%]	–	8.9	7.2	9.9
Second combustion Area (1128 K)	Inlet N as N_2 (secondary air)	[g/(cm²s)]	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
	Outlet N as NO	[g/(cm²s)]	4.0×10^{-6}	3.5×10^{-6}	3.5×10^{-6}	3.3×10^{-6}
	Outlet N as N_2O	[g/(cm²s)]	1.5×10^{-9}	3.0×10^{-9}	9.6×10^{-9}	4.0×10^{-9}
	Outlet N as N_2	[g/(cm²s)]	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
	Conversion ratio to NO	[-]	0.60	0.66	0.65	0.66
	Conversion ratio to N_2O	[-]	0.00	0.00	0.01	0.00
	Conversion ratio to N_2	[-]	0.38	0.33	0.34	0.33
Total (1128 K)	Conversion ratio to NO	[-]	0.115	0.103	0.103	0.097
	Conversion ratio to N_2O	[-]	0.000	0.000	0.000	0.000
	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 Case 1 (1382 K)	[%]	2.8	13.5	12.9	18.1

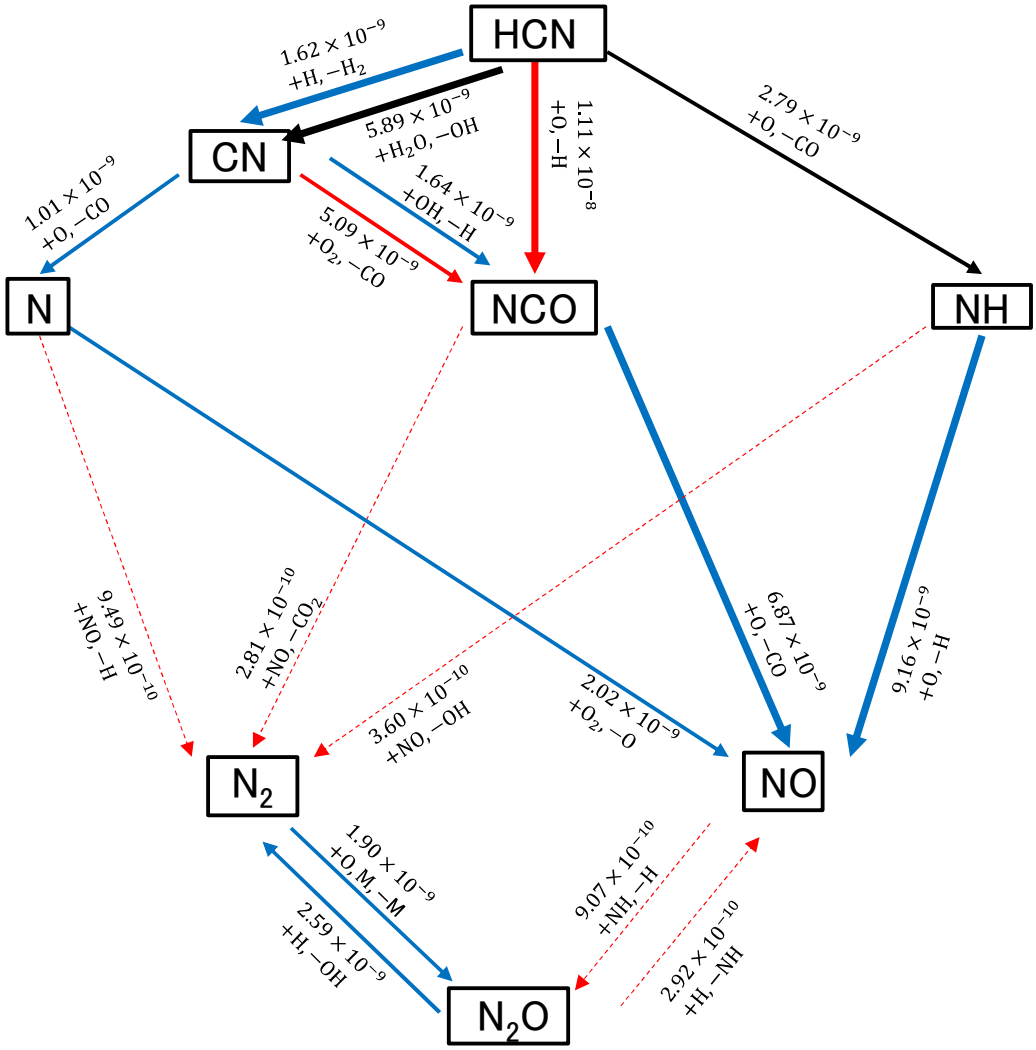


Fig. 4.6 Reaction paths of Case 1(1382 K) in secondary combustion area and difference compared to Case 1(1182 K)

4.4　まとめ

本章では，ストーカ炉における Fuel-NO_X の生成および消費に及ぼす燃料組成の化学反応における影響を把握することを目的に，ごみの熱分解ガスを模擬した燃料を対象とした一次元の予混合層流バーナー安定火炎モデルを用いた数値解析を行い，燃料中 H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比が NO 生成に及ぼす影響を検討し，以下の知見を得た．

(1) 一次燃焼領域において燃料中の H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比が上昇すると，一次燃焼領域における NO の生成が抑制される．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窒素分を含む主な未燃分は HCN である．

(2) 二次燃焼領域では一次燃焼で消費されなかった窒素分が 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 転換率を低減可能である．

(3) 一次燃焼領域入口で NH_3 として供給される窒素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 H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比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ことで，この傾向は顕著になる．

参考文献

1. E. Grieco and G. Baldi, Analysis and modelling of wood pyrolysis, Chemical Engineering Science, 66-4(2011), 650-660.
2. 新井紀男, 燃焼生成物の発生と抑制技術(初版), (1997), 291,テクノシステム.
3. 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, 29-3(2015), 京都大学環境衛生工学研究会, 94-97.
4. 安田俊彦, 重政祥子, 古林通孝, 冨山茂男, 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, 31-1(2005), 69-75.
5. 傳田知広, 中山　剛, 内山　武, 岩﨑敏彦, 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）, 79-801(2013), 772-776.
6. A. Frank and M. J. Castaldi, CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, Waste Management and Research, 32-8(2014), 745-754.
7. Z. Liang and X. Ma, Mathematical modeling of MSW combustion and SNCR in a full-scale municipal incinerator and effects of grate speed and oxygen-enriched atmospheres on operating conditions, Waste Management, 30-12(2010), 2520-2529.
8. E. G. C. Zabetta and P. T. Kilpinen, Gas-phase conversion of NH_3 to N_2 in gasification part II: Testing the Kinetic Model, IFRF Combustion Journal Article Number 200104, (2001).

第 5 章

ごみ焼却炉におけるごみ層燃焼モデルおよび NO_X 予測モデルを含む数値解析の構築

5.1　はじめに

これまでに記述したように, ごみ焼却炉内での燃焼では, ごみ中の窒素分（Fuel-N）が熱分解により気相へと放出され，気相では多様な熱分解ガス組成の中で Fuel-N の酸化・還元が行われる．近年，ごみ焼却炉では触媒を用いた脱硝に代わる技術として高効率無触媒脱硝や排ガス再循環を用いた低 NO_X 燃焼技術の開発が行われている[1,2]．このような技術は，実機やそれに準じる規模での実証試験により開発されており，試験には多大な労力やコストを要する．そのため，数値解析により試験を代替することによって開発の期間短縮やコスト低減，また設計の効率化に貢献できる．

代表的なごみ焼却炉の形式であるストーカ式ごみ焼却炉（ストーカ炉）について，これまでにも数値解析が行われている[3]．近年では，火格子上でのごみの燃焼過程やごみの運動を表現可能なモデルを用いた研究が増えてきている[4-11]．また，Liang ら[8]は，微粉炭燃焼における NO_X 生成予測に用いられる 2 段反応から成る De Soete[12] モデルを用いてストーカ炉における NO_X の生成・消費を表現し，無触媒脱硝による脱硝率に関する研究を行っている．また，近年は詳細化学反応機構[13]や，詳細化学反応機構を簡略化した化学反応機構[3]を採用する例が見られ，詳細化学反応機構を用いた場合には，焼却炉での NO_X の生成・消費の検討も行われている．ただし天然ガスの燃焼場で多用される反応機構や総括反応を用いて NO_X 生成を表現しているものが多く, ストーカ炉に関しては NO_X の生成及び消費に関する知見は十分とは言えない．ストーカ炉内における NO_X の生成・消費を表現することを困難としている原因として，ごみの乾燥・熱分解・チャー燃焼という過程が火格子上で同時に進行することから，ごみに含まれる窒素分の炉内での放出量分布の推定が難しいこと挙げられる．また，炉内には燃料希薄・燃料過濃な領域が存在することに加えて，負荷も大きく変動することから NO_X に関しては総括反応による汎用的な予測の可否に疑問が残ることも原因である．詳細化学反応機構や簡略化された化学反応機構の採用によって汎用的に NO_X を表現することが期待されるが，計算環境が向上したとは言え，現在でもストーカ炉に特有のごみ層での燃焼を表現するモデルに加えて詳細化学反応機構を考慮する数値解析は依然として計算負荷が高い．一方，ストーカ炉においては気相の燃焼現象に対して火格子上のごみの動きは十分遅いため定常解析で十分なことが多く，この場合は炉内温度や流れ場に大きく影響する炭化水素系の燃焼反応に関しては詳細化学反応を用いずとも一定の精度が確保できると考えられる．そのため，燃焼反応

を従来と同等の総括反応で表現すれば，計算負荷の上昇を抑えてごみ層や NO_X の生成挙動を表現できると期待される．

そこで本章では，ストーカ炉の数値解析にごみ層モデルを適用し，さらに NO_X の生成・消費を汎用的に表現するために詳細化学反応機構を適用した数値解析モデルを構築した．このモデルでは計算負荷の上昇を極力抑制できる方法で第 4 章までに明らかにした詳細化学反応機構に関する知見を反映した．また，小型ストーカ炉の試験結果と比較し，数値解析モデルの妥当性を検証した．

5.2　火格子上のごみ層のモデル化

これまでにもごみ層に関する幾つかのモデルが開発されている．Yang らはごみ層を二次元的に解析するモデル（Fluid Dynamic Incinerator Code: FLIC）を開発した[6]．このモデルは気相の燃焼解析とごみ層に関する数値解析を分離して，燃焼解析で得たふく射に関する情報を FLIC へ受け渡し，FLIC はそれを基に熱分解ガスの質量流量や組成，温度，ごみ層厚みを算出して燃焼解析へ受け渡す．この操作を連成してごみ層を表現しており，多くの研究者がストーカ炉の数値解析に使用している[7,8]．この手法は，境界条件を介してごみ層とその上部の空間の熱流体解析が連成されており，それぞれの解析は基本的には個別に行われている．一方，熱流体解析の中でごみ層の解析を行うモデルの開発も行われており，Gómez ら[9,10]はバイオマスの固定床の燃焼を表現するために，バイオマスの存在や状態に関する変数（固体燃料のエンタルピー，固体燃料が占める体積分率，固体粒子の粒子径，水分密度，乾燥した木の密度，チャーの密度，揮発性灰の密度，灰の密度）を定義してこれらの輸送方程式をオイラー的に解くことで固定床を表現した．また Simsek ら[11]は離散要素法（Discrete Element Method: DEM）を用いて，ごみを有限の大きさを持つ粒子の集まりとして表現した．この手法では個別の“ごみ粒子”間の接触や伝熱も考慮してごみ粒子の運動を解くことでごみ層を表現し，その過程でごみ粒子から放出される物質や熱について燃焼解析と連成させることで，ストーカ炉内のごみ層を表現した．安田らは，オイラー・ラグランジェ法による分散相モデル（Discrete Phase Model: DPM）を用いて，ストーカ炉の火格子上のごみ層を表現した．本手法は，噴霧燃焼や液体中の気泡攪拌などの数値解析に用いられるモデルであり，連続相における液滴や気泡などの粒子を質点とみなして個別の粒子をラグランジェ的に追跡する手法であり，粒子は質点として表現され個別の粒子間の相互影響が考慮されないという点が DEM とは異なる．安田らの手法では，ごみ層を“ごみ粒子”の集合体として表現し，個別のごみ粒子の運動はラグランジェ的に追跡されて火格子上を移動し，その間に乾燥，熱分解，チャー燃焼の過程を経る．この間ごみ粒子は気相との相互作用により熱と物質の交換を行う．この手法は，追跡するごみ粒子の数を増やし，個別のごみ粒子の性状（粒径，物性値，熱分解速度）を変更するだけで多様な物質で構成されるごみの不均一な状況を表現することが可能であり拡張が容易である．このようにごみやバイオマスを対象に，いくつかのごみ層のモデル化が行われているが，拡張の容易さを重視し本研究では安田ら[4,5]

のモデルを採用し，汎用熱流体解析ソフト Fluent 14.5 に安田らのモデルを組み込んだ．以下に安田らの手法におけるごみ粒子の運動，伝熱，熱分解について記載する．

5.2.1　ごみ粒子の運動

ごみ粒子は安田ら[4,5]と同様にストーカ炉の炉幅方向には移動せず，ごみの送り方向には火格子の送り速度に応じた速度で移動するものとした．したがって数値解析においては，ごみ粒子の鉛直方向の速度のみが周囲の燃焼状況に応じて変化することとなる．安田らはごみ粒子の燃焼に伴う容積の減少に応じてごみ粒子の位置を更新することでその軌跡を算出して，ごみ層高さを表現している．ここでは空隙率に基づいてごみ粒子の鉛直方向速度を算出する手法を新規に考案した．各粒子の鉛直方向の速度は，式(5.1)によって算出しており，概略を図 5.1 に示す．まず，計算条件としてごみ層の想定空隙率f_{g}を与える．次に，粒子軌跡の計算において通過中のセルの直下のセルにおける想定空隙率f'_{g}と，1 回前の粒子軌跡計算で算出された空隙率f_{g}との差に比例した鉛直方向の速度を与えた．

$$v_{\mathrm{py(i,j)}} = v_{\mathrm{m}}\left\{f_{\mathrm{g(i,j-1)}} - f'_{\mathrm{g(i,j-1)}}\right\} \tag{5.1}$$

ここでv_{py}はごみ粒子の鉛直方向速度である．v_{m}は速度の単位を持つモデル定数である．また，想定空隙率f'_{g}は実測値を基に投入直後の乾燥段上を 0.7，後燃焼段を 0.4 としてその間は段階的に補間した．

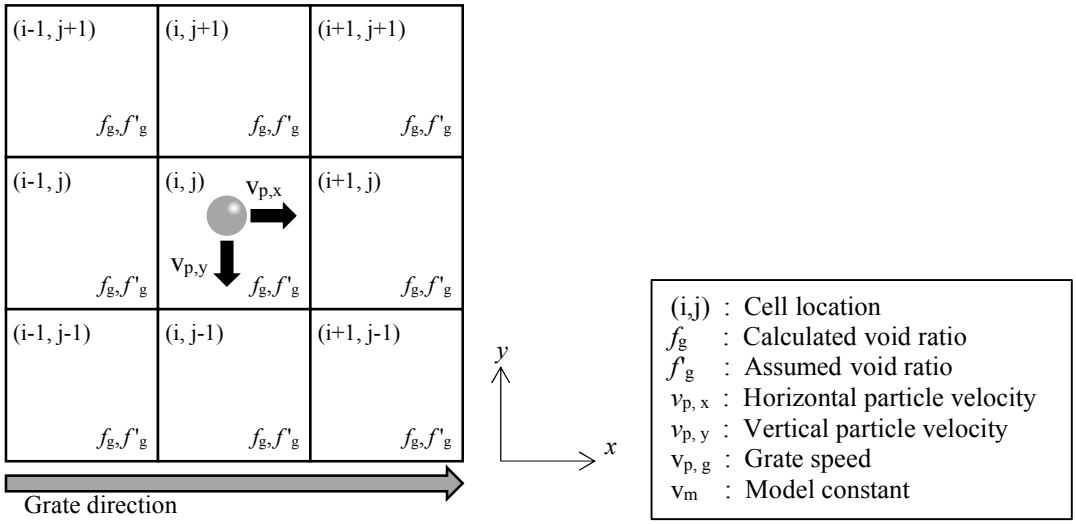


Fig. 5.1 Schematic diagram of particle movement

また，ごみ層は安息角以上の急峻な傾斜を形成しないものとして，式(5.1)で得られたごみ粒子の鉛直方向速度に補正を行った．まず，式(5.1)の結果として得られたごみ粒子の速度ベクトルの水平方向の角度θを次式から算出する．

$$\theta = \tan^{-1}(\frac{v_{\mathrm{py}}}{v_{\mathrm{px}}}) \tag{5.2}$$

ごみの安息角ωとθを比較して次のようにごみ粒子の速度の鉛直成分および水平成分を補正した．

$$\begin{aligned} &\theta \geq \omega : \ v_{\mathrm{py}} = v_{\mathrm{pg}} \tan \omega \\ &-\omega < \theta < \omega : \ v_{\mathrm{px}} = v_{\mathrm{pg}} \, , v_{\mathrm{py}} = v_{\mathrm{py}} \\ &\theta \leq -\omega : \ v_{\mathrm{px}} = v_{\mathrm{y}} / \tan \omega \end{aligned} \tag{5.3}$$

すなわち，下方のセルが著しく疎な状態となり安息角以上の勾配となる速度ベクトルが算出された場合（$\theta \leq -\omega$），通常火格子速度v_{pg}に等しい長手方向の粒子速度v_{px}が加速されるように補正を行う．これは安息角以上のごみ層が形成された場合にごみが送り方向に転がることに相当する．また，実際の運転において前段の火格子を速く駆動して後段の火格子を遅く駆動した場合に，ごみ層が火格子上で盛り上がるような形状となることが考えられる．この場合にも安息角以上のごみ層（$\theta \geq \omega$）を形成しないように，鉛直方向の上向きの粒子速度が安息角で制限されるように補正を行う．これは，後段側のごみ層が存在することにより進行方向に抵抗が働くことに相当する．

また，ごみ粒子は連続相である気相と運動量は交換しないものとしたが，ごみ粒子が存在する領域では次の Ergun の方程式[14]で与えられる圧力損失を考慮した．

$$F_{\mathrm{i}} = \frac{150\mu_{\mathrm{g}}}{\overline{d_p}^2} \frac{\left(1 - f_{\mathrm{g}}\right)^2}{{f_{\mathrm{g}}}^3} u_{\mathrm{g,i}} + \frac{1.75\rho_{\mathrm{g}}}{\overline{d_p}} \frac{\left(1 - f_{\mathrm{g}}\right)}{{f_{\mathrm{g}}}^3} \left|u_{\mathrm{g,i}}\right| u_{\mathrm{g,i}} \quad (i = x, y, z) \tag{5.4}$$

ここで，pは圧力，Lは層厚み，μ_{g}とρ_{g}はそれぞれ周囲気体の粘度，密度であり，v_{g}は周囲気体の空塔速度，$\overline{d_p}$はセル中のザウテル平均粒径である．

5.2.2　ごみ粒子の伝熱

通常のオイラー・ラグランジェ法による分散相モデルにおいては，粒子は質点として扱われるため粒子内部の温度分布は考慮されない．しかしながら，実際のごみは比較的大きいためごみ粒子は内部に温度分布を持つものと考えられる．そこでごみ粒子の表面温度T_{s}とごみ粒子が保有する熱量を熱容量で除した平均熱量温度T_{p}を導入して，ごみ粒子の半径方向の温度分布を考慮した．ごみ粒子と周囲気相との対流熱伝達およびふく射熱伝達はこの表面温度T_{s}により支配され，水分の蒸発や熱分解はT_{p}により支配されるものとした．

T_pは以下のように球形の物体における非定常熱伝導を簡易的に扱う手法[15]により算出した．この手法では次式で定義されるごみ粒子内部の熱伝達率に相当する物理量α_inを仮想的に導入する．

$$\alpha_\mathrm{in} \equiv \frac{\alpha_\mathrm{out}\left(T_\mathrm{g} - T_\mathrm{s}\right) + Q_\mathrm{rp}/S_\mathrm{p}}{\left(T_\mathrm{s} - T_\mathrm{p}\right)} \tag{5.5}$$

上式はごみ粒子表面での熱バランスを意味しており，α_outは周囲気体とごみ粒子との熱伝達率，T_gは周囲気体の温度，Q_rpはごみ粒子あたりの正味のふく射伝熱量，S_pはごみ粒子あたりの粒子表面積である．ここで，α_inは式(5.6) ~ 式(5.8)で表される[15].

$$\alpha_\mathrm{in} \cong \left({\alpha_\mathrm{in,0}}^2 + {\alpha_\mathrm{in,\infty}}^2\right)^{1/2} \tag{5.6}$$

$$\alpha_\mathrm{in,0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\lambda_p}{\sqrt{a_\mathrm{p,in} t}} \tag{5.7}$$

$$\alpha_\mathrm{in,\infty} = \frac{\pi^2}{3} \frac{\lambda_\mathrm{p}}{d_\mathrm{p}/2} \tag{5.8}$$

ここでλ_p，$a_\mathrm{p,in}$，d_pはそれぞれごみ粒子の熱伝導率，熱拡散率，直径であり，時間t は粒子計算の時間刻みとした．

式(5.5)を変形するとT_sは次式で算出される．

$$T_\mathrm{s} = \frac{1}{\alpha_\mathrm{out} + \alpha_\mathrm{in}} \left(\alpha_\mathrm{in} T_\mathrm{p} + \alpha_\mathrm{out} T_\mathrm{g} + \frac{Q_\mathrm{rp}}{S_\mathrm{p}} \right) \tag{5.9}$$

なお，α_outはごみ粒子のヌッセルト数から算出しており，ヌッセルト数は以下の式[16]で算出した．

$$Nu_\mathrm{p} = 2.0 + 1.1\, Re^{0.6} Pr^{1/3} \tag{5.10}$$

上式のReはごみ粒子直径基準のレイノルズ数，Prはプラントル数である．

安田ら[4,5]はふく射の解析には分散伝熱ふく射モデルを用いていたが，この手法は並列計算に対応していないため，ここでは Discrete Ordinates モデル（DO モデル）[17,18]を採用した．このモデルではふく射輸送方程式は次式で表される．

$$\nabla\left(I_{(\vec{r},\vec{s})}\vec{s}\right) + \left(a_{\mathrm{g}} + a_{\mathrm{p}} + \sigma_{\mathrm{p}}\right)I_{(\vec{r},\vec{s})} = a_{\mathrm{g}}{n_{\mathrm{g}}}^{2}\frac{\sigma_{\mathrm{SB}}T_{\mathrm{s}}^{4}}{\pi} + E_{\mathrm{pr}} + \frac{\sigma_{\mathrm{p}}}{4\pi}\int_{0}^{4\pi} I_{(\vec{r},\vec{s}')}\Phi_{(\vec{s},\vec{s}')}d\Omega' \tag{5.11}$$

ここでIはふく射強度，$\vec{r}$および$\vec{s}$はそれぞれ位置ベクトル，方向ベクトルであり，a_{g}，a_{p}，σ_{p}はそれぞれガス吸収係数，粒子吸収係数，粒子散乱係数，n_{g}はガスの屈折率，E_{pr}はごみ粒子からのふく射放出量である．また，σ_{SB}はステファン・ボルツマン定数である．本検討ではごみ粒子の散乱を無視し，さらにごみ粒子が存在する領域（ごみ層内部）ではガスによるふく射の吸収および放出を無視した．したがって式(5.11)は以下のように書き換えられる．

$$\nabla\left(I_{(\vec{r},\vec{s})}\vec{s}\right) = -a_{p}I_{(\vec{r},\vec{s})} + E_{\mathrm{pr}} \tag{5.12}$$

ここでa_{p}，およびE_{p}はそれぞれ次式で算出される．

$$a_{\mathrm{p}} = \sum_{\mathrm{n}=1}^{N}\varepsilon_{\mathrm{p,n}}\frac{\pi d_{\mathrm{p,n}}^{2}}{4V_{\mathrm{c}}} \tag{5.13}$$

$$E_{\mathrm{pr}} = \sum_{\mathrm{n}=1}^{N}\varepsilon_{\mathrm{p,n}}\frac{\pi d_{\mathrm{p,n}}^{2}}{4}\frac{\sigma_{\mathrm{SB}}T_{\mathrm{s}}^{4}}{\pi V_{\mathrm{c}}} \tag{5.14}$$

V_{c}は粒子が通過するセルの容積であり，式(5.13)および式(5.14)中の添え字の n はセルを通過する n 番目のごみ粒子を意味する．ごみ粒子の放射率ε_{p}は Shin ら[16]と同様の手法で算出した．

5.2.3　ごみ粒子の熱分解

ごみは多様な物質から構成され，その物質に固有の熱分解速度を持つ．本研究では後述するようにウッドチップ，市販のドッグフードおよび水を混合した模擬ごみを用いており，ウッドチップおよびドッグフードの熱分解速度式には，第 2 章で得られた木・竹・ワラ，ちゅう芥の熱分解速度式を用いた．

5.3　気相の解析手法

5.3.1　燃焼解析

本章では定常解析を行った．気相に関する支配方程式は，質量保存式，運動量保存式，エネルギー保存式，化学種保存式，および状態方程式であり，有限体積法で離散化した．また，圧力場の解法には SIMPLE アルゴリズムを採用した．乱流モデルは

安田ら[4,5]と同様に標準 k-epsilon モデル[19]を用いた．これらの支配方程式は従属変数をϕで代表させると全て次式と表 5.1 のように表現できる．

$$\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\tilde{u}\phi)+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\tilde{v}\phi)+\frac{\partial}{\partial z}(\bar{\rho}\tilde{w}\phi)-\frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)-\frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)=S_\phi \tag{5.15}$$

Table 5.1 Conservation equations

	ϕ	Γ	S_ϕ
Continuity	1	0	S_m
Momentum	$\tilde{u}$	μ_eff	$\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{u}}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{v}}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{w}}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial x}\overline{p}-F_x$
	$\tilde{v}$	μ_eff	$\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{u}}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{v}}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{w}}{\partial y}\right)-\frac{\partial}{\partial y}\overline{p}-F_y$
	$\tilde{w}$	μ_eff	$\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{u}}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{v}}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_{eff}\frac{\partial\tilde{w}}{\partial z}\right)-\frac{\partial}{\partial z}\overline{p}-F_z$
Turbulence model*	$\overline{k_\mathrm{t}}$	$\frac{\mu_\mathrm{eff}}{\sigma_\mathrm{k}}$	$G_\mathrm{t}-\overline{\rho}\,\overline{\varepsilon_\mathrm{t}}$
	$\overline{\varepsilon_\mathrm{t}}$	$\frac{\mu_\mathrm{eff}}{\sigma_\varepsilon}$	$\mathrm{C_{t1}}G_\mathrm{t}\frac{\overline{\varepsilon_\mathrm{t}}}{\overline{k_\mathrm{t}}}-\mathrm{C_{t2}}\overline{\rho}\,\frac{\varepsilon_\mathrm{t}{}^2}{\overline{k_\mathrm{t}}}$
Energy	$\tilde{h}$	$\frac{\mu_\mathrm{eff}}{\sigma_\mathrm{h}}$	$Q_\mathrm{rg}+S_\mathrm{h}$
Species	$\widetilde{y_\mathrm{k}}$	$\frac{\mu_\mathrm{eff}}{\sigma_\mathrm{y}}$	$R_\mathrm{ck}+S_\mathrm{yk}$

$$*\ G_\mathrm{t}=\mu_\mathrm{eff}\left[2\left\{\left(\frac{\partial\tilde{u}}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\tilde{v}}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\tilde{w}}{\partial z}\right)^2\right\}+\left(\frac{\partial\tilde{u}}{\partial y}+\frac{\partial\tilde{v}}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\tilde{w}}{\partial x}+\frac{\partial\tilde{u}}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial\tilde{v}}{\partial z}+\frac{\partial\tilde{w}}{\partial y}\right)^2\right]$$

式(5.15)中のΓは乱流輸送係数，S_ϕは生成項であり，各従属変数に対する変数を表 5.1 に記している．ここで，$\overline{\ }$は時間平均，$\tilde{\ }$は密度加重平均を意味し，μ_effは渦粘性係数，σ_ϕは各従属変数に対する乱流プラントル数もしくは乱流シュミット数である．S_m，S_h，S_ykはそれぞれごみ粒子と気相の質量交換量，エンタルピー交換量，化学種χ_kの交換量であり，Q_rgはふく射伝熱量，R_ckは燃焼反応による化学種χ_kの生成消費量である．

乱流燃焼モデルには有限反応／渦消散モデル[20]を用いた．燃焼に関する化学反応は表 5.2 に示す Bibrzycki らの総括反応機構[21]を用いた．なお，表 5.2 中の$k_\mathrm{i,f}$と$K_\mathrm{c,i}$はそれぞれ i 番目の反応の正方向の速度定数と濃度平衡定数である．

Table 5.2 Reaction mechanism

Step	Reaction
R1	$CH_4 + 0.5O_2 \Rightarrow CO + 2H_2$
R2	$CH_4 + H_2O \Rightarrow CO + 3H_2$
R3	$H_2 + 0.5O_2 \Leftrightarrow H_2O$
R4	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$

Table 5.2 (continued) Reaction mechanism

Step*	Kinetic reaction rate	A_i [-]	b_i [-]	E_i [cal/mol]
R1	$A_i T^{b_i} \exp(E_i / R_0 T)[CH_4]^{0.5}[O_2]^{1.25}$	1.97×10^{10}	0	30000
R2	$A_i T^{b_i} \exp(E_i / R_0 T)[CH_4][H_2O]$	3.00×10^{8}	0	30000
$R3_f$	Mole fraction of $H_2O \geqq 0.001$: $A_i T^{b_i} \exp(E_i / R_0 T)[H_2]^{0.5}[O_2]^{2.25}[H_2O]^{-1.0}$	2.50×10^{16}	-1	40000
	Mole fraction of $H_2O < 0.001$: $A_i T^{b_i} \exp(E_i / R_0 T)[H_2]^{0.25}[O_2]^{1.5}$	1.97×10^{15}	-1	40000
$R3_r$	Mole fraction of $H_2O \geqq 0.001$: $(k_{i,f}/K_{c,i})\,[H_2]^{-0.5}[O_2]^{1.75}$	–	–	–
	Mole fraction of $H_2O < 0.001$: $(k_{i,f}/K_{c,i})\,[H_2]^{-0.75}[O_2][H_2O]$	–	–	–
$R4_f$	$A_i T^{b_i} \exp(E_i / R_0 T)[CO][H_2O]$	2.75×10^{9}	0	20000
$R4_r$	$(k_{i,f}/ K_{c,i})\,[CO_2][H_2]$	–	–	–

* f: forward, r: reverse

また，第 2 章での検討に基づいてごみ粒子から放出される熱分解ガスにタールを考慮しており，タールの分解反応として以下の反応式を Bibrzycki らのモデルに追加した．なお，反応速度は渦消散速度のみによって決定し，式(5.16)中の化学量論係数はタール元素組成から算出した．

$$\mathrm{Tar} + \mathrm{a}\,O_2 \rightarrow \mathrm{b}\,CO + \mathrm{c}\,H_2O + \mathrm{d}\,NH_3 \tag{5.16}$$

ふく射モデルには DO モデルを採用し，ふく射輸送方程式は式(5.11)，式(5.12)のとおりごみ粒子が存在する領域ではガスによるふく射の吸収および放出を無視し，ごみ粒子が存在しない領域ではガスによるふく射の吸収および放出を考慮した．

5.3.2 NO_X 生成予測モデル

定常解析の場合，NO_X のような微量成分の予測はポスト処理として行われることが多い[22,23]．ここではポスト処理の手法の一つであり，詳細化学反応機構を比較的低い

計算負荷で扱うことができる分離型詳細化学反応（Decoupled Detailed Chemistry, DDC）モデル[24]を用いた．DDC モデルでは質量分率が非常に低い化学種は全体の流れ場や温度場に及ぼす影響は無視でき得ると仮定する．これにより全体の温度場・流れ場の解析（燃焼解析）に使用される支配方程式と，NO_X のような微量化学種の輸送方程式とを分離することが可能となる．DDC モデルでは使用する詳細化学反応機構に含まれる化学種を「燃焼解析で用いられた化学種」,「汚染化学種」,「それ以外の化学種」の 3 つに分類する．これらのうち，DDC モデルでは汚染化学種の輸送方程式のみを解くこととなる．なお,「燃焼解析で用いられた化学種」は燃焼解析で得られた濃度場が固定値として用いられ,「それ以外の化学種」は，燃焼解析で得られた温度および組成での化学平衡の濃度が用いられる．また，燃焼解析で用いられているが詳細化学反応機構に含まれない化学種（例えば本研究における Tar）は無視され，同様に汚染化学種を含まない素反応も無視される．ここで，DDC モデルにおいて採用する詳細化学反応機構の種類，さらには詳細化学反応機構のうち汚染化学種として考慮する化学種の数・種類は数値解析の結果に大きく影響する．本章では詳細化学反応機構には佐藤ら[25]と同様の詳細化学反応機構を用いた．この反応機構は第 3 章と第 4 章で使用した Kilpinen97[26]にメタノールの酸化に関する 18 の反応式が追加された反応機構[27]に，さらに CH_3 の酸化に関する NO_X 共存の影響[25]を考慮する 4 反応式を加えた反応機構である．この詳細化学反応機構には 61 の化学種と 375 の素反応が考慮されており，このうち，汚染化学種を 2 化学種，4 化学種，6 化学種，8 化学種，13 化学種と変化させて得られた解析結果を用いて炉出口における NO_X 濃度の比較を行った．汚染化学種と化学平衡近似された化学種の組合せを表 5.3 に示す．なお，Fluent 14.5 では扱える化学種数が 50 に限られているため，DDC モデルのみ Fluent 17.1 を用いて解析を行った．

Table 5.3 List of selected species as pollutant species ("C" means solved in combustion simulation only, "D" means solved in DDC model only, "E" means chemical equilibrium approximation in DDC model and "C/D" means species concentration distribution in combustion simulation was used in DDC model)

		2sp	4sp	6sp	8sp	13sp
Combustion	H_2	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	CH_4	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	CO	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	CO_2	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	H_2O	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	O_2	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	Tar	C	C	C	C	C
	N_2	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
	NH_3_inert*	C	C	C	C	C
DDC model	NH_3*	D	D	D	D	D
	NO	D	D	D	D	D
	O	E	D	E	D	D
	OH	E	D	E	D	D
	N	E	E	D	D	D
	NH	E	E	D	D	D
	NH_2	E	E	D	D	D
	HNO	E	E	D	D	D
	NCO	E	E	E	E	D
	N_2O	E	E	E	E	D
	H_2CN	E	E	E	E	D
	CN	E	E	E	E	D
	HCN	E	E	E	E	D
	Other species	E	E	E	E	E

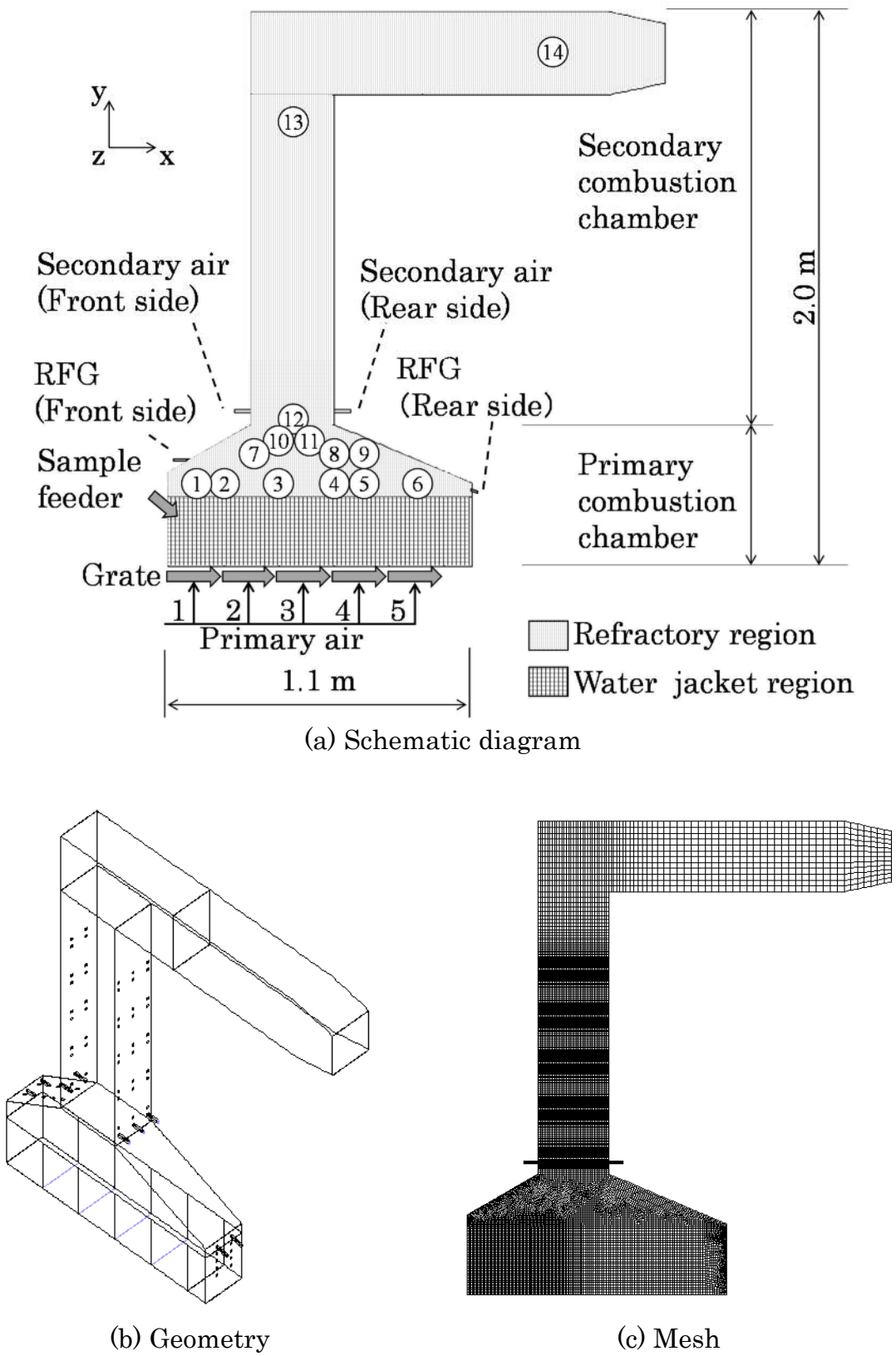
* Source term of "NH_3_inert" in combustion simulation is handed over to "NH_3" in DDC model

5.4 試験装置および条件

5.4.1 試験装置

本研究では実機を模擬した小型ストーカ炉を用いて数値解析モデルの評価用データを取得した．小型ストーカ炉の概要を図 5.2 に示す．炉内の内側の寸法は長手（火格子の送り方向）方向に 1.1 m，炉幅方向に 0.2 m，高さ 2.0 m であり，被焼却物には後述する模擬ごみを用いた．模擬ごみは図 5.2 の左側からシュートをすべり落ちることで火格子上に供給される．実機と同様に固定段・可動段の火格子により模擬ごみは炉内を輸送されると同時に，火格子から供給される一次空気によって乾燥・熱分解・チャー燃焼という一連の過程が進行する．ごみ層付近の壁面は水冷ジャケット構造と

しており，それ以外の領域は耐火材および断熱材で構成されている．本装置には実機で低 NO_X 効果が報告されている排ガス再循環[1]を採用しており，一次燃焼領域の乾燥段天井と後壁に再循環排ガス供給用のノズルを設けている．模擬ごみから放出された熱分解ガスは一次空気，再循環排ガス（Recirculated flue gas: RFG），および二次空気によって完全燃焼されて排ガスが放出される．図 5.2 中の① ~ ⑭は熱電対による温度測定個所を示しており，⑭では温度だけでなく排ガス中の酸素（O_2），一酸化炭素（CO），NO_X を分析した．なお，RFG は実機のように排ガスを循環させるのではなく，空気，窒素（N_2），二酸化炭素（CO_2），水蒸気（H_2O）を混合して所定の組成に調整した混合ガスを模擬 RFG として供給した．RFG を増減させることで，炉内の流動状況や温度分布, NO_X 濃度が変化すると考えられるため, 本研究では模擬 RFG の流量を変更して 2 条件（Case 1，Case 2）の試験を実施し, 数値解析の対象とした．図 5.2 には数値解析に用いた解析格子を併せて示している．格子は全て六面体格子としており，格子数は 1,066,570 格子とした．なお小型ストーカ炉には二次空気の供給位置を変更可能なように予備の供給位置を多段に設けたため解析格子もそれに対応させているが，本研究では図 5.2 に記載する位置からのみ，二次空気を供給した．



(a) Schematic diagram

(b) Geometry

(c) Mesh

Fig. 5.2 Schematic diagram and CFD mesh of small scale incinerator. The widths (z-direction length) is 0.2 m.

5.4.2　模擬ごみ性状

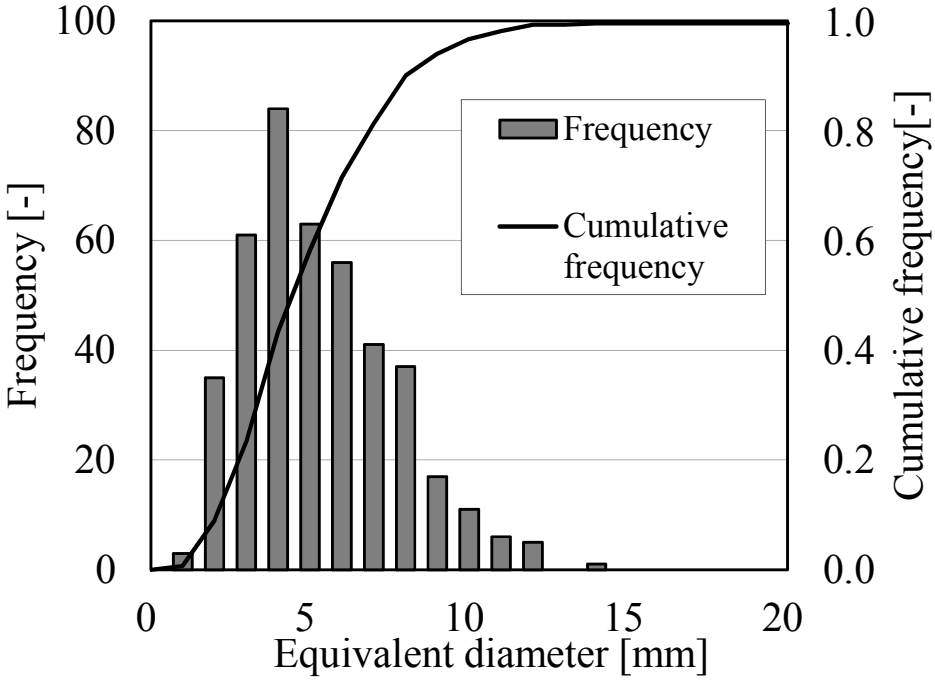
模擬ごみには，ウッドチップとドッグフード，水の混合物を用いた．ウッドチップは比較的性状が安定しており数値解析との比較が容易であるが，代表的なごみの元素組成よりも窒素分が少ないことから，ドッグフードを混合した．さらに水分を加えることで，実際のごみに相当する窒素分割合および発熱量に調整した．ウッドチップ，ドッグフードの元素分析結果および実際に供した模擬ごみの組成の計算値を表 5.3 に示す．表 5.3 中のウッドチップの平均粒子径は，420 個のウッドチップの寸法測定により粒度分布を算出した後，質量分率がそれぞれ 1/3 になるように粒径を 3 つに分類し，各分類で伝熱特性が等価となるザウテル平均粒径を算出したものである．同様にドッグフードについても 136 個の寸法測定に基づいてザウテル平均粒径を算出しており，こちらは比較的粒径の分布の幅が狭かったため単一の粒径で代表させた．図 5.3 にウッドチップおよびドッグフードの粒度分布を示す．なお，各粒子の密度は湿りの状態でウッドチップが 526 kg/m^3，ドッグフードが 608 kg/m^3 であった．

表 5.3 の模擬ごみ組成から，元素組成および発熱量が等価となるように，水素（H_2），メタン（CH_4），CO，CO_2，H_2O，NH_3 およびタールから成る熱分解ガスの組成を決定した．熱分解ガス組成を表 5.4 に示す．

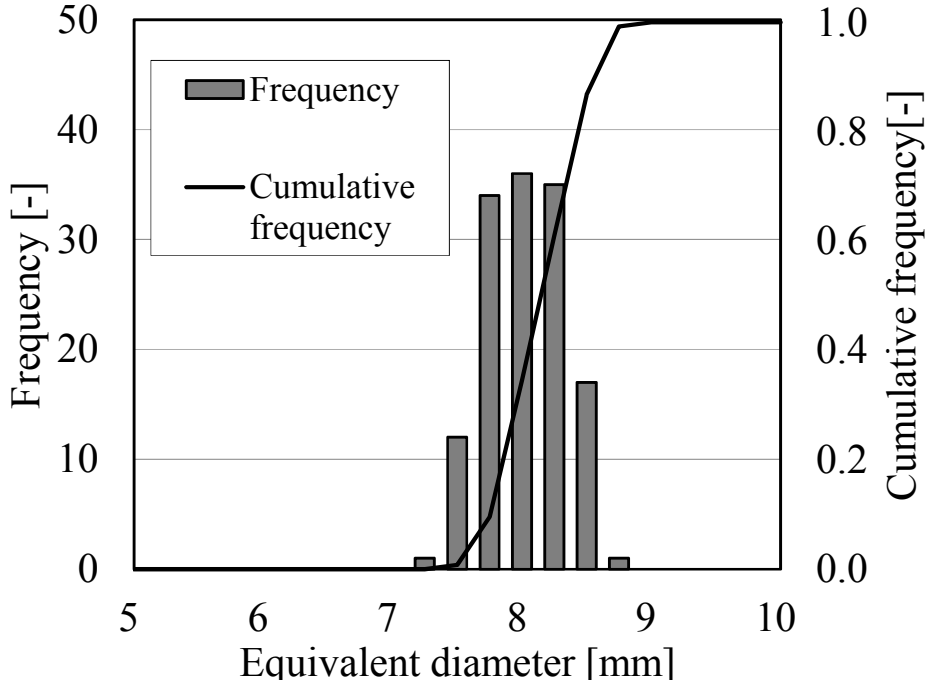
Table 5.3 Properties of materials

			WC*	DF**	Case 1	Case 2
Moisture		[wt%-wet]	–	–	40.8	41.7
Combustible		[wt%-dry]	99.8	92.5	98.6	98.5
Components	C	[wt%-dry]	49.6	46.8	49.1	49.1
	H	[wt%-dry]	6.4	6.9	6.4	6.4
	N	[wt%-dry]	0.1	4.2	0.8	0.8
	O	[wt%-dry]	43.7	33.5	42.0	41.9
	S	[wt%-dry]	<0.01	0.2	0.0	0.0
	Cl	[wt%-dry]	<0.01	0.9	0.2	0.2
Ash		[wt%-dry]	0.2	7.5	1.4	1.5
Lower heating value		[MJ/kg-dry]	17.8	19.0	18.1	18.1
		[MJ/kg-wet]	–	–	9.7	9.6
Mean diameter		[mm]	4.2 6.9 9.6	7.9	–	–

*WC：Wood chip, **DF：Dog food



(a) Wood chip



(b) Dog food

Fig. 5.3 Diameter distribution of Wood chip (420 samples) and dog food (136 samples)

Table 5.4 Throughput and sample modelling

			Case 1	Case 2
Throughput		[kg-wet/h]	19.0	20.1
Moisture		[kg/kg-wet]	0.4079	0.4168
Ash		[kg/kg-wet]	0.0097	0.0097
Gas	NH_3	[kg/kg-wet]	0.0005	0.0005
	H_2O	[kg/kg-wet]	0.1604	0.1579
	H_2	[kg/kg-wet]	0.0001	0.0002
	CH_4	[kg/kg-wet]	0.0026	0.0026
	CO	[kg/kg-wet]	0.0701	0.0688
	CO_2	[kg/kg-wet]	0.0696	0.0687
Tar	C	[kg/kg-wet]	0.1664	0.1638
	H	[kg/kg-wet]	0.0181	0.0178
	N	[kg/kg-wet]	0.0033	0.0033
	O	[kg/kg-wet]	0.0071	0.0070
Char	C	[kg/kg-wet]	0.0736	0.0726
	H	[kg/kg-wet]	0.0012	0.0012
	N	[kg/kg-wet]	0.0011	0.0011
	O	[kg/kg-wet]	0.0083	0.0082
Lower heating value		[MJ/kg-wet]	10.7	10.5

5.4.3　運転条件および境界条件

表 5.5，表 5.6 に検討した Case 1，Case 2 における空気および RFG の供給条件を示す．数値解析においても同様の条件を流入境界条件として設定した．

表 5.7 に示すように壁面境界条件は耐火材・断熱材の構造で算出した熱通過率と外気温を与えた．ただし，水冷ジャケット部については試験で得られた冷却水の流量および温度変化からジャケット水への放熱を算出して数値解析での放熱量が一致するように熱通過率を調整した．

Table 5.5 Inlet conditions

		Case 1		Case 2	
		Flow rate [m^3_N/h]	Temperature [°C]	Flow rate [m^3_N/h]	Temperature [°C]
Primary air	1	2.9	27	3.2	32
	2	17.5	28	17.4	32
	3	17.1	42	17.0	59
	4	12.1	88	13.0	100
	5	4.1	65	4.3	70
Secondary air	Front side	10.0	40	9.9	45
	Rear side	8.2	40	8.1	45
Simulant RFG	Front side	6.8	143	4.1	125
	Rear side	27.2	175	16.6	155

Table 5.6 Composition of air and simulant RFG

	Case 1		Case 2	
	Air [vol%]	Simulant RFG [vol%]	Air [vol%]	Simulant RFG [vol%]
O_2	20.2	3.0	20.0	2.9
H_2O	3.4	19.5	4.6	19.8
CO_2	–	19.1	–	19.2
N_2	76.4	58.4	75.4	58.1

Table 5.7 Wall conditions

		Case 1		Case 2	
		Overall heat transfer coefficient [W/(m²K)]	Outer temperature [°C]	Overall heat transfer coefficient [W/(m²K)]	Outer temperature [°C]
Primary combustion chamber	Water jacket region	11.3	30.0	11.6	35.5
	Refractory region	0.395	25.0	0.395	25.0
Secondary combustion chamber		0.395	25.0	0.395	25.0

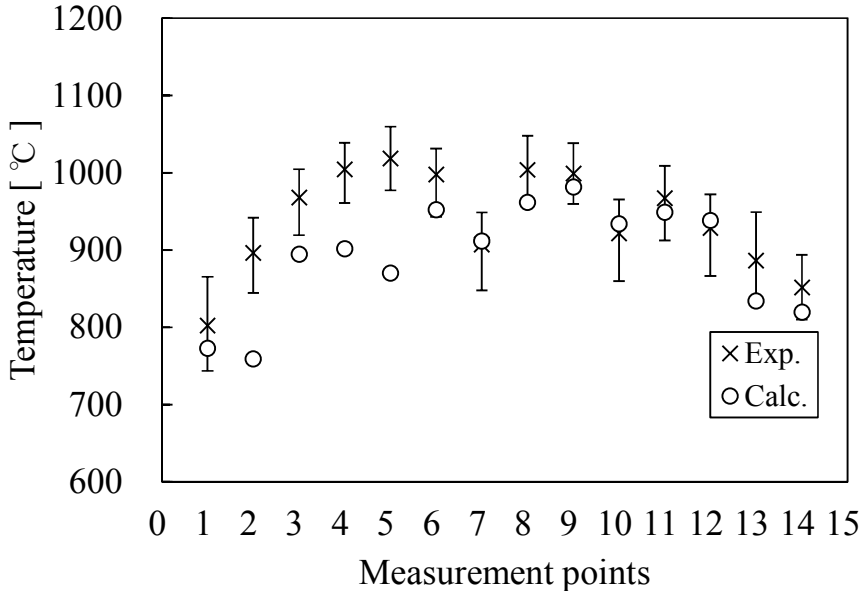
5.5　解析結果

5.5.1　燃焼解析結果

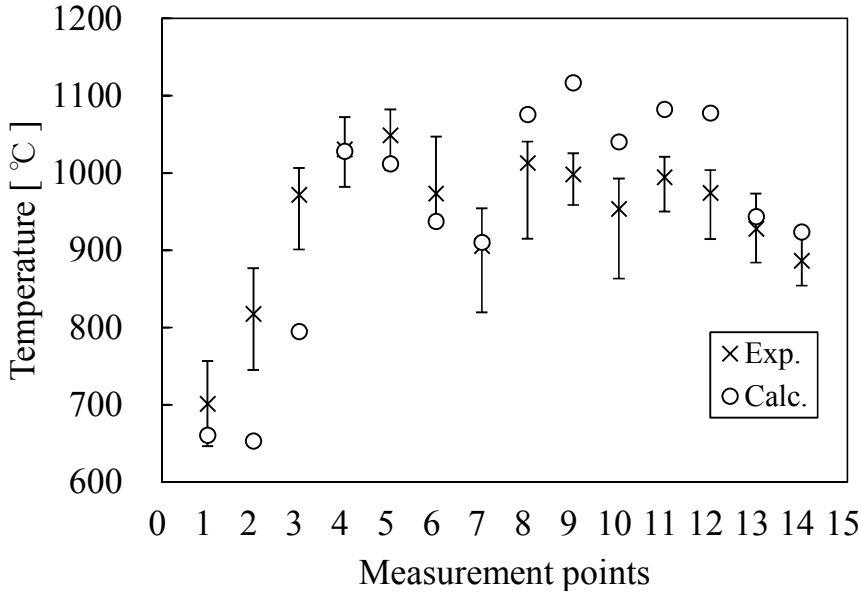
図 5.4 に炉内の温度に関する実測値と数値解析結果の比較を示す．実測値はいずれも外径 1.6 mm の K 型熱電対での計測値であり，ふく射補正は行っていない．図 5.4 より Case 1 では，ごみ層に近く RFG の影響が比較的小さい領域で解析は温度を過小評価している．一方で Case 2 では RFG ノズル付近から一次燃焼室出口にかけての RFG の影響が大きい領域で温度を過大評価しており，ごみ層に近い④，⑤では実測と近くなっていた．つまり，数値解析の結果は RFG の影響が実際よりも顕著に現れる結果となった．この影響として数値解析では壁面からの放熱量の表現が不十分であることや，ガスによるふく射の吸収・放出のみを考慮しており輝炎ふく射を考慮していないことが考えられる．これらの現象を加味すると，Case 1 と Case 2 の条件の差異による炉内温度の変化は図 5.4 よりも小さくなり，より実測値に近くなると考えられる．ただし，放熱量の分布を正しく評価することは難しいことと，実機では壁面の影響は小さくなることから，本研究ではこれ以上の検討は行わなかった．また，輝炎ふく射については，ストーカ炉ではすすだけでなく飛灰からのふく射の影響も大きいと考えられるが，灰分の凝縮や飛灰生成に関するサブモデルに関して一般的なモデルは現在のところは無く，複雑なサブモデルを考慮できたとしても計算負荷が増大すると考えられる．本研究では，計算負荷の上昇を極力抑制しながら現実的な数値解析結果を得ることを目的としているため，これ以上の検討は行わなかった．

図 5.4 に示す炉内温度の誤差が，NO_X 予測に及ぼす影響を考察する．ストーカ炉における主要な NO_X 生成経路であると考えられる Fuel-NO_X については，Thermal-NOx と比較して温度依存性は高くないと考えられている[28]．一方，Fuel-NO_X の前駆物質である NH_3 は，NO_X の還元剤としても作用するが，NH_3 による NO_X の還元は温度依存性が強いことが知られている[29]．共存ガス組成の影響でその特性は異なるが，一般的には 800 ~ 1000℃で脱硝が行われるとされており，この間は温度依存性が強く 1000℃以上ではその温度依存性は弱くなる．したがって，本章において対象とした条件では炉内温度を過大評価する傾向にある Case 2 よりも 900 ~ 1000℃程度の領域の誤差が大きい Case1 の方が NO_X 予測への影響が大きいと考えられる．その場合，温度を過小評価していることから NH_3 による NO_X の還元も過小評価して NO_X を高めに見積もる可能性がある．

なお Case 1 と Case 2 の実測値を比較すると炉内温度は Case 1 の方が狭い温度域に収まっている．これは Case 2 よりも Case 1 の方が RFG を多く供給していることで混合が促進されて，温度分布が空間的に均一に近づいたためである．数値解析においても，Case 1 の方が炉内の温度分布が狭い温度域に収まっており，再循環排ガスの影響を数値解析で定性的に表現できていることが分かる．



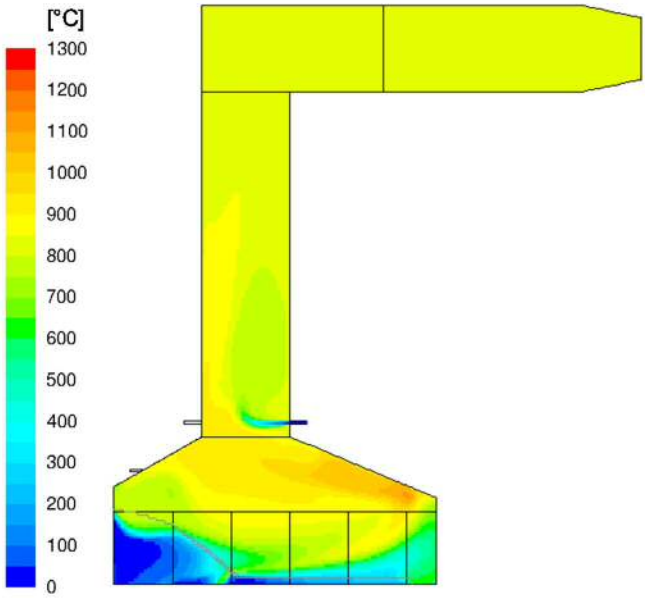
(1) Case 1



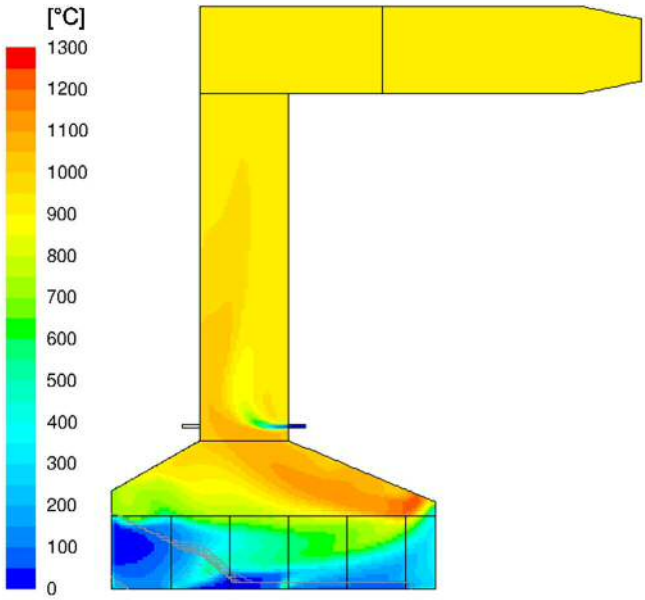
(2) Case 2

Fig. 5.4 Comparison between measured and calculated temperature

図 5.5 に解析で得られた炉内の温度分布に加えて，ごみ層形状を記載している．試験においては，目視で詳細なごみ層形状の把握することは難しいものの，Case 1 と Case 2 に燃え切り位置（ごみ層の高さに変化が見られなくなる位置）に目立った差は無いことを確認しており，図 5.5 でも 2 つの条件で大きな差は無い．また Case 1，Case 2 とも RFG 供給後の後壁側天井付近で高温になっていることが分かる．



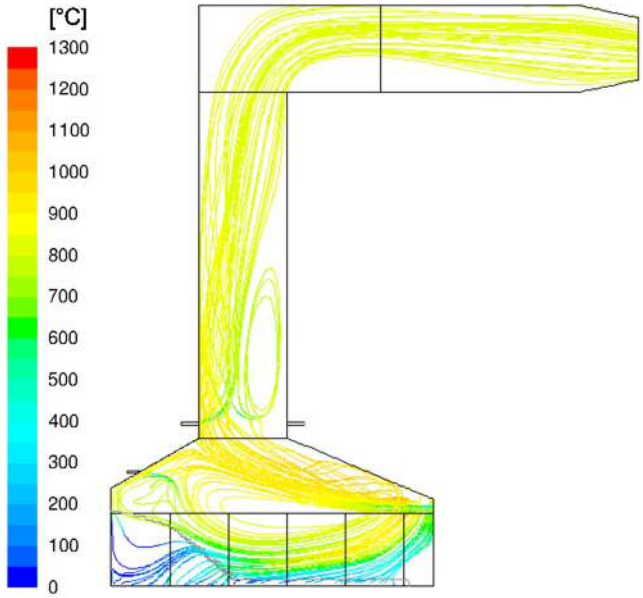
(1) Case 1



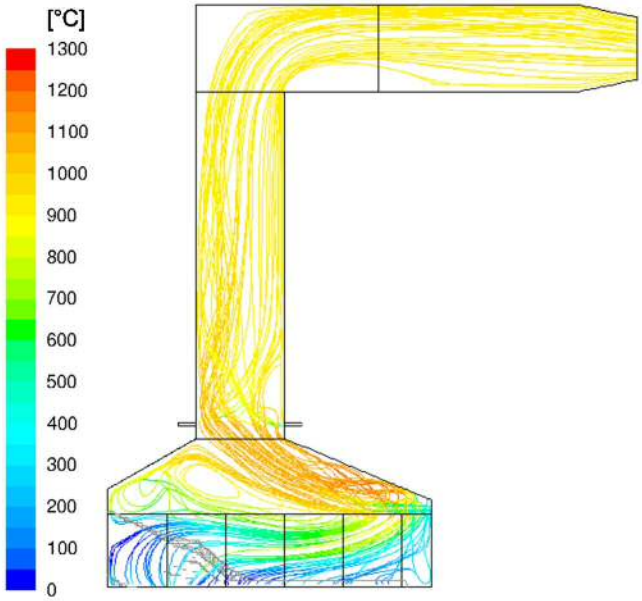
(2) Case 2

Fig. 5.5 Calculated temperature distribution on center plane

次に，図 5.6 にガス温度で色付けした炉内の流線を示す．Case 1，Case 2 ともごみ層を抜けたガスは直後に後壁側へ引き寄せられている．これは後壁側から RFG を高速で吹き込んだことで吹込みノズル近傍の圧力が低下するためであり，より多くの RFG を供給している Case 1 の方が特に顕著に引き寄せられている．このようにごみ層で放出された熱分解ガスが後壁側へ引き寄せられた後に RFG により急速に酸化剤と混合されて燃焼したことで，図 5.5 のように後壁側の天井付近の温度が高くなったと考えられる．試験中における炉内の観察でも燃焼段から後壁側へ火炎が引き寄せられる様子を確認しており，数値解析で RFG 供給の特徴的な挙動を再現できている．



(1) Case 1



(2) Case 2

Fig. 5.6 Calculated temperature distribution on center plane

また，表 5.8 に炉出口の O_2 濃度および CO 濃度の実測値と数値解析結果の比較を示す．なお，CO は模擬ごみの供給の不安定性のために急激に増加することがある．このため，単純な算術平均では現象を代表できない可能性があることから，測定値の最頻値も併記する．表 5.8 に示すように O_2 濃度は精度良く一致している．また，CO 濃度に関しては実測値と数値解析結果で傾向が異なるものの，Case 1，Case 2 とも十分低い値であり，実用的な範囲で予測できている．

以上より，開発したモデルはごみ層の形状や温度分布やガス流れにおける排ガス循環の影響を定性的に表現できていると判断した．

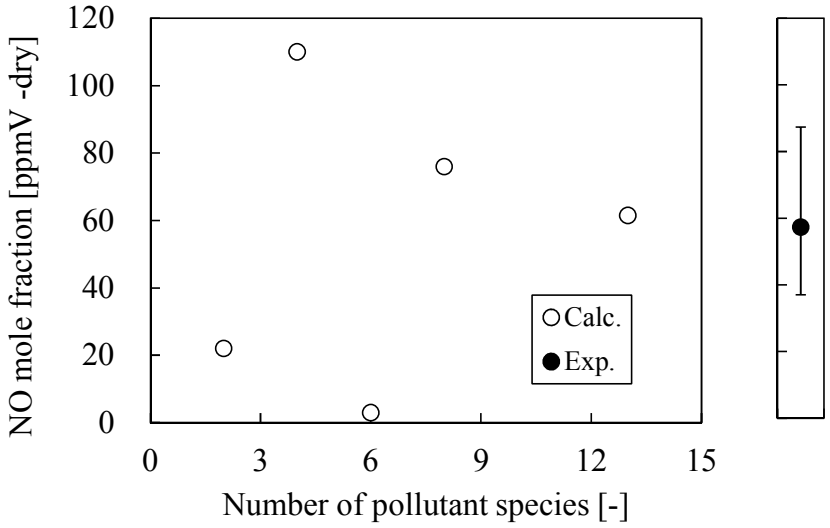
Table 5.8 Comparison between measured and calculated value

	Case 1		Case 2	
	Experiment	Calculation	Experiment	Calculation
O_2 [%-dry]	4.9	4.8	4.5	4.6
CO [ppmV-dry]*	6	0	1	2
	1 (Mode value)		0 (Mode value)	

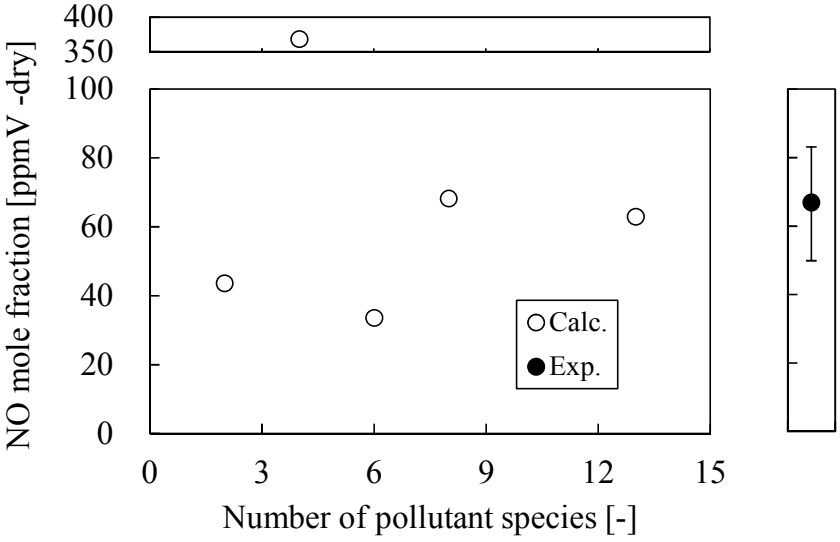
* Corrected to 12% oxygen

5.5.2 NO_X 予測モデルの解析結果

前項の燃焼解析結果を用いて DDC モデルを適用した NO の数値解析結果と試験で実測した NO_X 濃度の比較を図 5.7 に示す．比較は図 5.2 における⑭の個所で行った．なお，一般に燃焼場から放出される NO_X の大半は NO である[30]ことが知られており，本検討の数値解析結果でも炉出口では一酸化二窒素（N_2O）と二酸化窒素（NO_2）を合計しても NO の 3%に満たないモル分率しか占めなかった．そのため，実測の NO_X との比較には NO の数値解析結果を用いた．Case 1，Case 2 とも，DDC モデルにおける汚染化学種の数の変化に対する炉出口の NO 濃度の変化は同様の傾向を示している．まず，NH_3 と NO の 2 化学種を考慮した条件では実測値とは大きく異なる結果であった．この場合，NO の生成・消費に関係する化学種濃度が平衡組成の濃度となっており，NH_3 から NO へ至る窒素分の反応経路が表現されなかったために実測値と解析結果が大きく異なったと考えられる．次に 4 化学種を考慮した条件では，NO 生成における主要な酸化剤である O と OH が考慮に加えられたことで，NO 濃度が過大に見積もられた．一方，6 化学種を考慮した条件では，NH_3 から NO へ至るまでの窒素を含有する中間生成物が考慮に加えられており，Case 1，Case 2 とも NO 濃度を過小評価する結果となった．これらから，NH_3 から NO へ至るまでの窒素を含有する中間生成物に加え，主要な酸化剤である O，OH を考慮する必要があると考えられる．実際にこれらを含む 8 化学種を考慮した数値解析結果は，Case 1，Case 2 とも実測値の誤差範囲に収まった．さらに，窒素分の還元経路で主要となる 5 化学種を考慮に加えた 13 化学種の条件では，実測値とさらに良い一致を示した．ただし，考慮する化学種が増える分だけ計算負荷が上昇することとなる．



(1) Case 1



(2) Case 2

Fig. 5.7 Calculated NO concentration compared to experimental value at No. 14 in Fig. 5.2

このように，本研究では炉内温度に関しては実測値と小さくない誤差があったにも関らず NO_X に関しては実測値と数値解析の結果は良い一致を示した．この原因の一つとして，Fuel-NO_X の生成は温度依存性が強くないことが考えられる．また，NH_3 による NO_X の脱硝に関しては，脱硝が最高効率となる温度は H_2 や CO が共存すると低温側にシフトすることが知られており[31-33]，それよりも高温では脱硝率の温度依存性は小さくなる．可燃性ガスが大量に共存する一次燃焼領域では比較的低温で NO が還元され，しかもその温度依存性が強くないために，炉内温度の実測値と解析結果の相違が大きく影響しなかったと考えられる．

以上より，DDC モデルを用いて NO_X 濃度を実用的な範囲で表現できることが分かった．また，汚染化学種としては，少なくとも NH_3 から NO へ至る含窒素化学種と

主要な酸化剤である O，OH を加えた 8 化学種を考慮する必要がある．また，目的や計算資源に応じて，還元経路で主要となる化学種を加えた 13 化学種を考慮するとさらに NO_X 濃度の予測精度が向上する．

5.6 まとめ

ストーカ式ごみ焼却炉の数値解析にごみ層モデルを適用し，さらに NO_X 生成・消費の適用範囲を拡大するために詳細化学反応機構を適用した数値解析モデルを構築した．このモデルでは，計算負荷の上昇を極力抑制できる方法を採用した．また，実機を模擬した小型ストーカ炉を用いた試験を基に，開発したモデルの妥当性を検証し，以下の知見を得た．

(1) 構築したモデルを用いた数値解析は，炉内温度へ対する再循環排ガスの影響が実際よりも顕著に現れる結果となった．また，ごみ層の形状やガス流れにおける排ガス循環の影響を定性的に再現できており，また，CO 濃度を実用的な範囲で表現できた．

(2) 分離型詳細化学反応モデルを用いて，NO_X 濃度を実用的な範囲で表現できる．その際，化学反応および化学種輸送方程式を解く汚染化学種として，NH_3 から NO へ至る含窒素化学種と主要な酸化剤である O，OH を考慮に加えた 8 化学種を選択する必要がある．

(3) 目的や計算資源に応じて，還元経路で主要となる化学種を考慮に加えた 13 化学種を汚染物質として選択することで，さらに予測精度が向上する．

以上より，構築したモデルはごみ層を含めた炉内の燃焼と NO_X の生成・消費を把握するための有効なツールとなり得ると言える．

参考文献

1. 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，29-3(2015), pp.94-97.
2. 環境省，新燃焼方式を採用した高性能・低コスト型ストーカ炉の開発，平成２５年度環境研究総合推進費補助金 次世代事業 総合技術開発報告書，(2104), 3J122001.
3. 傳田知広，中山　剛，内山　武，岩﨑敏彦，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），79-801(2013), 771-776.
4. 安田俊彦，重政祥子，古林通孝，冨山茂男，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，31-1(2005), 69-75.
5. 安田俊彦，乱流燃焼場の実用的数値予測手法に関する研究，2004，大阪大学博士論文.
6. Y. B. Yang, Y. R. Goh, R. Zakaria, V. Nasserzadeh and J. Swithenbank,

Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed, Waste Management, 22-4(2002), 369-380.

7. Z. Xia, J. Li, T. Wu, C. Chen and X. Zhang, CFD simulation of MSW combustion and SNCR in a commercial incinerator, Waste Management, 34-9(2014), 1609-1618.
8. Z. Liang and X. Ma, Mathematical modeling of MSW combustion and SNCR in a full-scale municipal incinerator and effects of grate speed and oxygen-enriched atmospheres on operating conditions, Waste Management, 30-12(2010), 2520-2529.
9. M. A. Gómez, J. Porteiro, D. patiño and J. L. Míguez, Eulerian CFD modelling for biomass combustion. Transient simulation of an underfeed pellet boiler, Energy Conversion and Management, 101(2015), 666-680.
10. M. A. Gómez, J. Porteiro, D. patiño and J. L. Míguez, Fast-solving thermally thick model of biomass particles embedded in a CFD code for the simulation of fixed-bed burners, Energy Conversion and Management, 105(2015), 30-44.
11. E. Simsek, B. Brosch, S. Wirtz, V. Scherer and F. Krüll, Numerical simulation of grate firing systems using a coupled CFD/discrete element method (DEM), Powder Technology, 193-3(2009), 266-273.
12. G. G. De Soete, Overall reaction rates of NO and N_2 formation from fuel nitrogen, Proceedings of the Combustion Institute, 15-1(1975), 1093-1102.
13. A. Frank and M. J. Castaldi, CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, Waste Management and Research, 32-8(2014), 745-754.
14. S. Ergun, Fluid flow through packed columns, Chemical Engineering Progress, 48-2(1952), 89-94.
15. ドイツ技術者協会(VDI)編，高松武一郎，荻野文丸監修，木内　学訳，熱計算ハンドブック, (1988), Ec9，日本能率協会.
16. D. Shin and S. Choi, The combustion of simulated waste particles in a fixed bed, Combustion and Flame, 121-1-2(2000), 167-180.
17. E. H. Chui and G. D. Raithby, Computation of radiant heat transfer on a nonorthogonal mesh using the finite-volume method, Numerical Heat Transfer Part B: Fundamentals, 23-3(1993), 269-288.
18. G. D. Raithby and E. H. Chui, A finite-volume method for predicting a radiant heat transfer in enclosures with participating media, Journal of Heat Transfer, 112-2(1990), 415-423.
19. B. E. Launder and D. B. Spalding, Lectures in mathematical models of turbulence, 1972, Academic Press.

20. B. F. Magnussen and B. H. Hjertager, On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, Proceedings of the Combustion Institute, 16-1(1977), 719-729.
21. J. Bibrzycki and T. Poinsot, Reduced chemical kinetics mechanisms for methane combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmosphere, Working note ECCOMET WN/CFD/10/17, CERFACS; 2010.
22. A. M. Eaton, L. D. Smoot, S. C. Hill and C. N. Eatough, Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models, Progress in Energy and Combustion Science, 25-4(1999), 387-436.
23. N. Hashimoto, R. Kurose, H Tsuji and H. Shirai, A numerical analysis of pulverized coal combustion in a multiburner furnace, Energy and Fuels, 21-4(2007), 1950-1958.
24. R. Yadav, P. Nakod and J. Lee, NO_X modeling using detailed finite rate chemistry effects with decoupled approach, Proceedings of the 9th Asia-Pacific Conference on Combustion, (2013), 106598.
25. 佐藤良祐, 目崎　彰, 高木利憲, 金野　満, メタン／空気 HCCI 燃焼に及ぼす NO および NH_3 共存の影響, 日本機械学会 2008 年度年次大会講演論文集, 2008, 75-76.
26. E. G. C. Zabetta and P. T. Kilpinen, Gas-phase conversion of NH_3 to N_2 in gasification part II: Testing the Kinetic Model, IFRF Combustion Journal Article Number 200104, (2001).
27. E. C. Zabetta, Gas-phase detailed chemical kinetic mechanism “ÅA” mechanism for simulating biomass conversion including methanol and nitrogen pollutants - validation, verification, and parametric tests, (2006), Report 06-01.
28. 新井紀男, 燃焼生成物の発生と抑制技術(初版), (1997), 80,テクノシステム.
29. F. Kasuya, P. Glarborg, J. E. Johnsson and K. Dam-Johansen, The themal $DeNO_X$ process: influence of partial pressures and temperature, Chemical Engineering Science, 50-9(1995), 1455-1466.
30. 佐野妙子, NO_X とその生成(3), 日本ガスタービン学会誌, 21-83(1993), 55-61
31. S. Takahashi, I. Yamashita and K. Korematsu, Influence of initial concentration on $DeNO_X$ process by ammonia addition, JSME International Journal Series II, 33-2(1990), 377-383.
32. R. Rota, D. Antos, E. F. Zanoelo and S. Carra, Experimental study and kinetic modelling of nitric oxide reduction with ammonia, Combustion science and technology, 163-1-6(2001), 25-47.

33. J. Brouwer, M. P. Heap, D. W. Pershing and P. J. Smith, A model for prediction of selective noncatalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia, urea, and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of CO, Proceedings of the Combustion Institute, 26-2(1996), 2117-2124.

第 6 章

結　　言

世界的な温室効果ガス排出低減の潮流と，我が国のエネルギーを取り巻く環境の変化に鑑みて，再生可能エネルギー導入の推進が温室効果ガス削減とエネルギー自給率向上という日本が抱える大きな 2 つの課題への解になり得る．その中でもごみ発電は比較的安定した電力の供給が可能とされており，地域の分散型エネルギー施設としての役割が期待されている．従来のごみ発電施設では，各自治体で定める窒素酸化物（NO_X）の自主規制値を満足させるために触媒を用いた脱硝が行われており，それに付随してボイラで回収した蒸気を消費して排ガスを昇温することが行われている．低 NO_X 燃焼技術や無触媒脱硝を用いて自主規制値を満足できれば，触媒とそれに付随する排ガス再加熱が不要になり，発電に利用できる蒸気量が増加するために発電効率向上に貢献できる．しかしながら，ごみ焼却炉は高温，高ダスト濃度，高腐食環境であり，規模も比較的大きいことから，実験的に得られる情報は計測項目としても空間分解能としても NO_X の主要な生成経路である燃料中の窒素分（Fuel-N）を起源とする NO_X（Fuel-NO_X）の生成・消費を検討するためには乏しいと言わざるを得ない．そのため，ごみ焼却炉内でのごみ層燃焼から熱分解ガスの燃焼，Fuel-NO_X の生成・消費を表現可能な三次元数値解析モデルが確立できれば，低 NO_X に対応した焼却炉の開発・設計の効率化やコスト低減に大きく貢献できると考えられる．

そこで本研究では，ストーカ式ごみ焼却炉（ストーカ炉）におけるごみ層燃焼と，上部の空間の気相燃焼現象，および炉内の NO_X 生成・消費を表現可能な三次元の数値解析モデルの構築を行った．本モデルはごみを構成する物質ごとの熱分解速度および Fuel-N の放出挙動の差異を考慮可能なものとし，気相における Fuel-NO_X の生成および消費を詳細化学反応機構により予測するモデルである．また，実用的な開発・設計に利用できる計算負荷とすることを目的にモデルの構築を試みた．

以下に，得られた結論を章別にまとめて記す．

第 2 章では，ごみ焼却炉で実際に処理されるごみのうち，Fuel-NO_X への影響が特に大きいと考えられる，ちゅう芥，布，木・竹・ワラを対象に熱重量分析を行い，熱分解速度のモデル化と熱分解時に放出されるガス成分熱重量分析（Thermogravimetric analysis: TG）とフーリエ変換赤外分光分析（Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR）を用いて同定した．さらに，熱分解時に放出される窒素分の転換率を測定して以下の知見を得た．

(1) Kissinger-Akahira-Sunose 法および Ozawa-Flynn-Wall 法という活性化エネルギーの算出手法の違いによって，活性化エネルギーの値に若干の差が見られ

るが，解析で用いる近似式を補正して繰返し計算を行うことでどちらの手法も同じ活性化エネルギーの値に収束する．また，繰返し計算を行わない場合には Kissinger-Akahira-Sunose 法の方が精度の高い活性化エネルギーが得ることができる．

(2) 複数の熱分解反応が並行して起こると仮定して熱分解速度をモデル化することで得られた熱重量曲線は，実測値と良い一致を示す．

(3) ちゅう芥, 布, 木・竹・ワラのいずれの試料においてもアンモニアと Formamide が検出され，それ以外に，ちゅう芥では N- (2-Hydroxyethyl)-2- pyrrolidone が検出され，布では Caprolactam，N,N-dimethyl-Formamide が検出され，木・竹・ワラでは N,N-dimethyl-Formamide, Benzenamine N-butyl-が検出された．また，個別の試料で検出された高分子の窒素含有化学種の一部は二次的にアンモニアや Formamide のような低分子成分へと分解される．

(4) 熱分解によって放出された窒素分は，いずれの試料でもタールに含まれるものの収率が高く，タールに含まれる窒素分は二次的にアンモニアへと分解される．したがって，放出された窒素分の大半は最終的にアンモニアへ転換されるとみなせる．

第 3 章では，ごみ焼却炉における Fuel-NO_X 生成を模擬できる詳細化学反応機構の選定と，Fuel-N の違いが Fuel-NO_X 生成に及ぼす影響を評価するために，熱分解ガスを模擬した燃料を用いた燃焼試験を行った．レーザー誘起蛍光法（LIF）による NH-LIF 信号強度分布，OH-LIF 信号強度分布および NO_X 分析計による排ガス中の NO 濃度計測を行った. Fuel-N としてアンモニアまたは Formamide を供給した条件で，空気比および燃料組成を変更した燃焼試験の結果とそこで得られた燃焼ガスの温度分布を用いた素反応解析の結果を比較し，以下の知見を得た．

(1) 燃料中に 3%程度含まれる Fuel-N は, 燃焼ガス温度には大きな影響を及ぼさない．

(2) 詳細化学反応機構である修正 GRI-Mech3.0 を用いた予混合層流バーナー安定火炎モデルの数値解析結果は，多くの条件で定量的に実験結果と一致しているものの，Fuel-N が多い条件や，燃焼ガス温度が低温となる条件では誤差が大きくなる．一方，詳細化学反応機構として Kilpinen97 を用いた数値解析では，ほとんどの条件で NO 濃度をわずかに過小評価しているものの，多様な燃料組成・空気比で実験における排ガス中 NO 濃度, NH-LIF 信号強度および OH-LIF 信号強度の定性的な傾向を表現可能である．

(3) Fuel-N として，Formamide を用いた条件では，アンモニアを用いた条件と比較して NH-LIF 信号強度が最大で 1.3 倍，OH-LIF 信号強度が最大で 1.2 倍異なる．ただし，NO 濃度については±10%程度の差に収まった．したがって，空気比 0.80 以上となる燃焼場において，NO 濃度の誤差として±10%程度の誤差

が許容される場合には，タールとして放出される Formamide も数値解析上は NH_3 として代用可能である．

第 4 章では，ストーカ炉における Fuel-NO_X の生成および消費に及ぼす燃料組成の化学反応における影響を把握することを目的に，ごみの熱分解ガスを模擬した燃料を対象とした一次元予混合層流バーナー安定火炎モデルを用いた数値解析を行い，燃料中 H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比が NO 生成に及ぼす影響を検討し，以下の知見を得た．

(1) 一次燃焼領域において燃料中の H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比が上昇すると，一次燃焼領域における NO の生成が抑制される．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窒素分を含む主な未燃分は HCN である．

(2) 二次燃焼領域では一次燃焼で消費されなかった窒素分が 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 転換率を低減可能である．

(3) 一次燃焼領域入口で NH_3 として供給される窒素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 H_2/CO モル比および H_2O/CO_2 モル比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ことで，この傾向は顕著になる．

第 5 章では，ストーカ式ごみ焼却炉の数値解析にごみ層モデルを適用し，さらに NO_X 生成・消費を広範な条件で表現するために詳細化学反応機構を適用した数値解析モデルを構築した．このモデルでは，計算負荷の上昇を極力抑制できる方法で第 4 章までに明らかにした詳細化学反応機構に関する知見を反映した．また，小型ストーカ炉の試験結果と比較し，数値解析モデルの妥当性を検証し，以下の知見を得た．

(1) 構築したモデルを用いた数値解析は，炉内温度へ対する再循環排ガスの影響が実際よりも顕著に現れる結果となった．また，ごみ層の形状やガス流れにおける排ガス循環の影響を定性的に再現できており，また，CO 濃度を実用的な範囲で表現できた．

(2) 分離型詳細化学反応モデルを用いて，NO_X 濃度を実用的な範囲で表現できる．その際，化学反応および化学種輸送方程式を解く汚染化学種として，NH_3 から NO へ至る含窒素化学種と主要な酸化剤である O, OH を考慮に加えた 8 化学種を選択する必要がある．

(3) 目的や計算資源に応じて，還元経路で主要となる化学種を考慮に加えた 13 化学種を汚染物質として選択することで，さらに予測精度が向上する．

以上のように本研究では，ストーカ炉に特有のごみ層の燃焼を含み焼却炉内のNO_X生成・消費を予測可能な三次元の数値解析モデルを構築した．第 1 章に記載した通り，廃棄物処理は 3R（Reduce，Reuse，Recycle）を推進することで焼却処理される廃棄物を減らすべきであるが，焼却処理を絶無とすることは現実的には不可能である．特に日本国内における廃棄物の処理は公衆衛生の観点から出発しており，焼却炉はその環境性能が重視されてきたが，今後は発電性能も同等に重要視されると考えられる．本研究では，ストーカ炉を対象として数値解析モデルを構築したが，ここに反映した熱分解や気相燃焼に関する知見は，ストーカ式という焼却炉形式に依存せず，ごみの燃焼に共通する知見である．本研究で得られた知見は，ストーカ式ごみ焼却炉，さらにはごみ焼却炉全般が高いレベルで環境性能と発電性能を両立するために有用である．

博士論文に関する主要業績

学術雑誌論文

[1] 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, 82-838(2016), DOI: 10.1299/transjsme.15-00601.

[2] 白石裕司, 中田谷直広, 濱　利雄, 古林通孝, 中塚記章, 林　潤, 赤松史光, 都市ごみの熱分解における速度論的解析と窒素放出挙動に関する研究, 環境計測制御学会誌, 21-2・3(2016), 145-151.

[3] 白石裕司, 中田谷直広, 桟敷和弥, 古林通孝, 中塚記章, 林　潤, 赤松史光, ごみ焼却炉におけるごみ層燃焼モデルおよび NO_X 予測モデルを含む数値解析の構築, 廃棄物資源循環学会論文集, （投稿中）

国際会議論文

[1] Yuji Shiraishi, Naohiro Nakataya, Kazuya Sajiki, Michitaka Furubayashi, Noriaki Nakatsuka, Jun Hayashi and Fumiteru Akamatsu, Numerical study on effects of NOx precursors on Fuel NOx formation using detailed chemical kinetics, 9th i-CIPEC, (2016), 0125, (USB-memory).

国内会議論文

[1] 白石裕司, 中田谷直広, 向井大介, 中塚記章, 林　潤, 赤松史光, 古林通孝, 安田俊彦, 木質系廃棄物の燃焼時に発生する Fuel-NO_X 濃度に及ぼす空気比の影響, 第 51 回燃焼シンポジウム講演論文集, (2013), 280-281.

[2] 白石裕司, 中田谷直広, 杉村枝里子, 濱　利雄, 古林通孝, 木質系廃棄物の熱分解における窒素放出挙動, 第 23 回環境工学シンポジウム講演論文集, (2013), 133-134.

[3] 向井大介, 白石裕司, 中田谷直広, 中塚記章, 林　潤, 赤松史光, 古林通孝, 安田俊彦, 木質系廃棄物の熱分解ガス燃焼における Fuel-NO_X 前駆物質が NO_X 濃度に及ぼす影響, 第 51 回燃焼シンポジウム講演論文集, (2013), 278-279.

[4] 宮内隆志, 中塚記章, 白石裕司, 桟敷和弥, 林　潤, 赤松史光, 詳細素反応解析による木質バイオマス燃焼炉における Fuel-NO_X の生成機構に関する研究, 第 52 回燃焼シンポジウム講演論文集, (2014), 88-89.

[5] 向井大介, 松本順文, 白石裕司, 中田谷直広, 中塚記章, 林　潤, 赤松史光, 古林通孝,安田俊彦, 木質バイオマス熱分解ガスの燃焼における火炎近傍の中間生成物が NO_X 生成に及ぼす影響, 機械学会関西支部定時総会講演会講演論文集, (2014), 1-28.

[6] 松本順文, 向井大介, 白石裕司, 中田谷直広, 赤松史光, 林　潤, 中塚記章, 古林通孝,安田俊彦, 木質バイオマスの燃焼過程における Fuel-NOx生成機構に関する研究, 機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会講演前刷集, (2014), 12-5.

[7] 棧敷和弥, 白石裕司, 中田谷直広, ごみ層-連続層を連成した都市ごみ焼却炉の数値解析, 第 54 回燃焼シンポジウム講演論文集, (2016), P218, (USB-memory).

博士論文に含まれない業績

学術雑誌論文

[1] 中谷辰爾, 白石裕司, 角田敏一, 瀬川大資, 高湿度気流中における液滴火炎内のすす生成特性, 日本機械学会論文集（B 編）, 75-750(2009), 341-346.

[2] 古林通孝, 白石裕司, 氏原龍秀, 臼谷彰浩, 無触媒脱硝の高性能化, 都市清掃, 65-307 (2012), 276-279.

国内会議論文

[1] 白石裕司, 角田敏一, 中谷辰爾, 瀬川大資, 液滴火炎内すす濃度分布に及ぼす周囲空気流中の水蒸気の影響, 第 43 回燃焼シンポジウム講演論文集, (2005), 442-443.

[2] 古林通孝, 白石裕司, 嶋崎伸吾, 湿式ガス洗浄塔の数値解析, 第 19 回廃棄物資源循環学会研究発表会, (2008), C3-1, (CD-ROM).

[3] 古林通孝, 白石裕司, 嶋崎伸吾, 無触媒脱硝の性能向上, 第 19 回廃棄物資源循環学会研究発表会, (2008), C3-2, (CD-ROM).

[4] 小田切宏, 白石裕司, 古林通孝, 山植基裕, 堂本博幸, 佐野順一, 流動床式ガス化溶融炉のスラグ化率向上, 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会, (2009), C3-2, (CD-ROM).

[5] 古林通孝, 白石裕司, 氏原龍秀, 臼谷彰浩, 無触媒脱硝の高性能化, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, (2011), C1-5, (CD-ROM).

[6] 古林通孝, 伊藤華子, 白石裕司, 無触媒脱硝におけるアンモニア分散性の検討, 第 22 回環境工学シンポジウム講演論文集, (2013), 139-140.

[7] 古林通孝, 伊藤華子, 白石裕司, 無触媒脱硝におけるアンモニア分散性の検討, 日本機械学会論文集（B 編）, 79-201(2013), 777-780.

特　　許

[1] 杉山雄彦, 古林通孝, 白石裕司, 佐野順一, 堂本博幸, 小田切宏, 廃棄物のガス化溶融方法およびガス化溶融設備, 出願番号 2009083825, (2009).

[2] 重政祥子, 白石裕司, 古林通孝, 渡邊健夫, 湿式洗浄装置, 出願番号 2010211025, (2010).

[3] 古林通孝, 氏原龍秀, 臼谷彰浩, 江本純一, 新井忠幸, 白石裕司, 杉村枝里子, 焼却設備における還元剤供給方法および還元剤供給装置, 出願番号 2011282567, (2011).

[4] 古林通孝, 伊藤華子, 白石裕司, 無触媒脱硝方法, 出願番号 2012220972, (2012).

[5] 古林通孝, 伊藤華子, 白石裕司, 中田谷直広, ストーカ炉の再循環排ガス供給制御方法およびストーカ炉, 出願番号 2013038510, (2013).

[6] 中田谷直広, 重政祥子, 古林通孝, 白石裕司, 角度可変ガス吹込み装置, 出願番号 2014045932, (2014).

[7] 杉村枝里子, 熊澤直人, 白石裕司, ガス化処理システム, 出願番号 2014073583, (2014).

[8] 大田貴史, 熊谷直人, 徳永宏彦, 岡本　豊, 白石裕司, 低カロリーガス用ガスバーナの燃焼方法および低カロリーガス用ガスバーナ,出願番号 2014154362, (2014).

[9] 白石裕司, 小林利治, 二澤保紀, 破砕機の可燃性ガス検出方法および破砕機の防爆装置, 2015071726, (2015).

[10] 古林通孝, 氏原龍秀, 臼谷彰浩, 江本純一, 新井忠幸, 白石裕司, 杉村枝里子, 焼却設備における還元剤供給方法, 出願番号 2015124312, (2015).

[11] 中田谷直広, 白石裕司, 濱　利雄, 桟敷和弥, ストーカ式焼却炉および焼却炉, 2015217253, (2015).

受　　賞

[1] 古林通孝, 氏原龍秀, 臼谷彰浩, 江本純一, 新井忠幸, 白石裕司, 杉村枝里子, 高効率無触媒脱硝（特許第 5769614 号）, 平成 28 年度近畿地方発明表彰発明奨励賞,(2016).

謝　　辞

本論文は大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻燃焼工学研究室教授　赤松史光先生，京都大学エネルギー科学研究科エネルギー変換科学専攻准教授　林　潤先生（大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻燃焼工学研究室招へい准教授　兼務）ならびに大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻燃焼工学研究室助教　中塚記章先生のご指導の下で行った研究成果をまとめたものです．

本論文をまとめるにあたり，ご多忙の中，丁寧なご校閲とご指導を賜りました本学工学研究科教授　芝原正彦先生，教授　津島将司先生に厚く御礼申し上げます．

本研究は多くの共同研究者に支えて頂きました．向井大介氏には研究初期に昼夜を問わず実験を実施して頂きました．宮内隆志氏には素反応解析に関して膨大な計算と詳細なデータ整理を行って頂きました．窪田　観氏には実験装置の困難な改造を実施して頂き，精緻な実験データを取得して頂きました．共同研究者である皆様との検討，議論は研究の励みになりました．

本研究の遂行にあたり勤務する日立造船株式会社の関係各位から多大なご支援，ご厚意を賜りました．深く謝意を表します．清水　徹顧問，谷川雅之顧問，北側彰一技術研究所長，安田俊彦環境エンジニアリング研究センター長には大阪大学大学院で学ぶ機会を与えて頂きました．特に安田俊彦センター長には，燃焼技術や数値解析技術についてご指導頂きました．入学当時上司であった古林通孝グループ長には，入社当時から企業における研究者のあるべき姿を自らの姿で範を示して頂きました．現在の上司である原田浩希グループ長には研究遂行にあたって，多大なご支援とご助言を賜りました．また，同じグループに所属する中田谷直広氏とは本研究に着手してからほとんどの実験をともに遂行しました．その真摯な姿勢に私自身も刺激を受けました．棧敷和弥氏はその卓越した能力で数値解析の検討を飛躍的に進めて頂きました．本研究を支えてくださった皆様に深く謝意を表します．

最後に，いつも心の支えであり続けてくれた，妻　治見，長男　千裕に，心から感謝の意を表します．