

■第23回環境賞 優良賞

石炭燃焼における NOx 生成機構の解明

Mechanisms of Fuel NOx Formation for Various Coals in Pulverized Coal Combustion

石炭燃焼プロセスで発生する窒素酸化物 (NOx) は、石炭中に含まれる窒素分を起因としたフューエルNOxが大部分を占める。したがってフューエルNOxの生成メカニズムを解明することが、NOx低減技術の開発に重要となる。本研究では、微粉炭燃焼実験や熱分解実験、石炭中窒素結合形態の分析といった一連の研究を通じて、フューエルNOx生成メカニズムを解明した。このメカニズムを基に、石炭燃焼における環境負荷を予測し、その低減方法を提案するコンピュータソフトウェア「炭質評価システム」を構築した。

It has been well recognized that the major source of nitrogen oxide from coal combustion is conversion of fuel nitrogen. To the development of NOx reducing techniques, it is necessary to elucidate the mechanism of fuel nitrogen formation. This paper proposes fuel NOx formation mechanisms through a series of investigation, pulverized coal combustion tests, coal pyrolysis tests and analysis of nitrogen functional forms in coals. Using this advanced NOx model, the computer software, Coal Quality Evaluation System (CQES), was developed to predict NOx emissions for various coal types and to suggest a reduction method of NOx emissions. CQES is available for estimating environmental impact in coal utilization processes.

1. はじめに

電力事業連合会による今後の見通しによると⁽¹⁾、国内の石炭使用量は平成6年度の3,600万トンから平成16年度には7,000万トンに達する見込みである。また、電源種別発電電力構成比計画でみると、今後の石炭火力発電の構成比は平成6年度の12%から平成16年度20%という増加の計画がなされ、石炭は今後も重要なエネルギー源として位置づけられている。したがって、省資源および地球環境を保全していく上で、今後はこれまで以上に石炭を高効率かつクリーンに利用していかなばならない。

わが国ではかつての公害問題を背景に、燃焼(燃焼方法やバーナー開発等)や排煙脱硝・脱硫の分野で高度な技術開発が行われ、様々なハードウェアを介して環境保全に対し多くの貢献がなされてきた。しかしながら、これまでの技術体系を前提とした環

境負荷低減・省エネ対策は限界に達しつつあり、抜本的技術革新を期待せざるを得ない時代にきている。

石炭利用プロセスにおいて、エネルギー変換の役割を果たすのも環境汚染物質を生成するのも石炭自身の物理化学的反応の結果でありながら、これまでは排出後の処理技術の開発が主であり、石炭の特性と環境負荷との関連を本質的に解明する研究はほとんどなされていない。

本研究は、石炭利用プロセスにおける窒素酸化物の生成に関し、環境負荷予測・評価と革新的な環境負荷低減技術の開発を目的に、種々の反応実験と先進的分析技術を用いて、石炭の物理化学的的特性を的確に把握することで反応機構を解明し、石炭の特性と環境負荷との関連を追求し、環境保全に関する有用な科学的知見を得たものである。

神原 信志

出光興産(株)新燃料部石炭研究所

KAMBARA, Shinji

Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Research Laboratories

2. 窒素酸化物生成機構解明の重要性

石炭燃焼において発生する環境汚染物質のひとつに窒素酸化物 (NO_x) があるが、これは石炭中に含まれる窒素分を起因としたフューエル NO_x が大部分を占める⁽²⁾。したがって、フューエル NO_x をいかに抑制するかがポイントであり、この生成メカニズムを解明することが重要である。NO_x 生成量は石炭の銘柄 (炭種) によって大きく異なるため⁽³⁾、炭種の違いがフューエル NO_x 生成に及ぼす影響をも明らかにしなければならない。

また、環境保全を念頭においた燃料計画やボイラ運転条件設定を行う場合、精度の高い NO_x 排出量予測・評価技術が最近求められているが、この技術の開発においてもフューエル NO_x 生成メカニズムの解明が鍵となる。

3. 微粉炭燃焼における NO_x 生成機構

3.1 様々な炭種の NO_x 濃度

まず最初に、様々な炭種の NO_x 排出濃度を調べるために、燃料比 0.9~6.0、窒素含有量 0.6~2.9% (無水無灰基準) の 79 炭種を用いて燃焼実験を行った。燃焼実験は、内径 φ 0.3m、長さ 2.8m の円筒状縦型の乱流燃焼実験炉を用いた⁽³⁾。実験は、微粉炭供給速度 6~7kg/hr (空気比 1.20 一定) で、二段燃焼空気割合は全空気量の 27.5% で行った。

図1に乱流燃焼実験炉における 79 炭種についての石炭中窒素分と NO_x 発生量の関係を示す。発生す

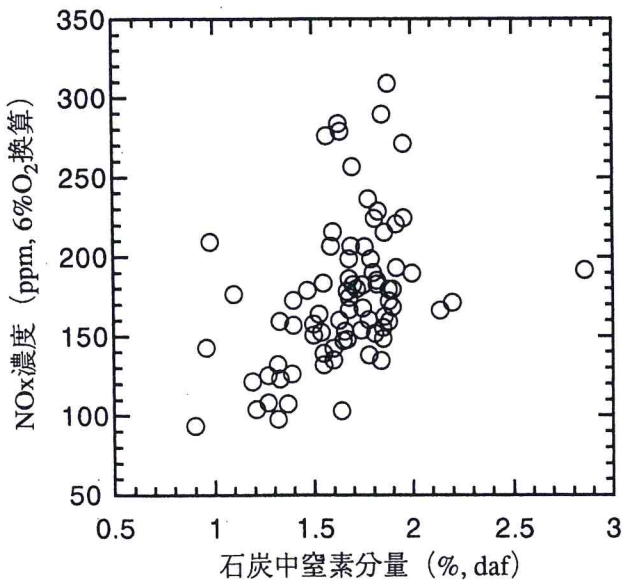


図1 79 炭種についての石炭中窒素分量と NO_x 濃度の関係 (微粉炭燃焼実験炉、二段燃焼)

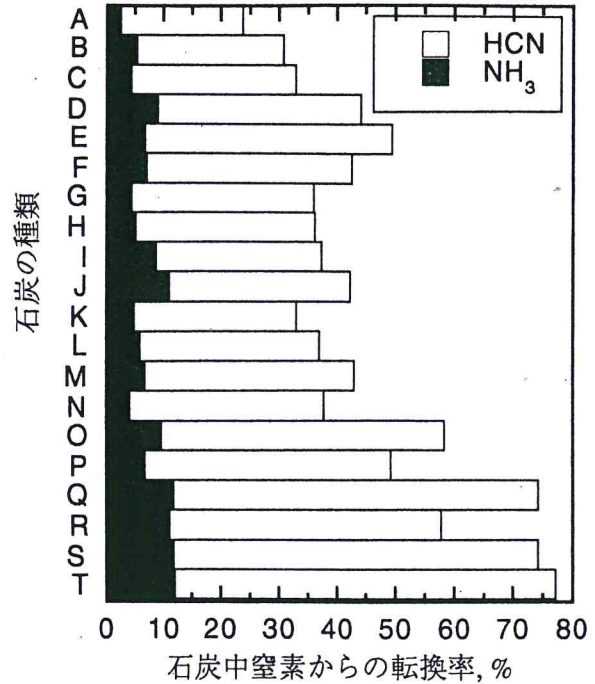


図2 1488Kで熱分解した時に発生する含窒素化合物の組成

る NO_x 量は炭種によって全く異なることがわかる。従来、NO_x 発生量は石炭中窒素分量と密接な関係があるとされてきた。しかし、図1からわかるように、例えば窒素分 1.9% の石炭の NO_x 排出濃度を比較すると 150ppm~320ppm もの広い範囲に分布しており、窒素分量で NO_x 濃度を評価することは難しいことがわかる。では、どのような因子がフューエル NO_x の生成を支配しているのであろうか。これを調べるために、燃焼中における石炭中窒素の分解挙動について調べた。

3.2 燃焼中における石炭中窒素の挙動

石炭中窒素の分解挙動を追跡するために、急速熱分解装置を用いて、石炭が加熱された時に発生する含窒素化合物の組成を調べた⁽⁴⁾。熱分解は、実際の燃焼場に適用できるような試料温度 853~1488K の温度範囲で、昇温速度は約 1000K/s で行った。

図2に加熱によって石炭から揮発してくる含窒素化合物の組成を調べた結果を示す。その組成は、ほとんどが HCN と NH₃ であり、わずかに N₂ が発生する。また、それらの成分割合は熱分解温度と炭種によって大きく異なることがわかった。フューエル NO_x は、石炭から発生した含窒素化合物が空気中の酸素と反応して生成する。したがって、このような含窒素化合物の組成の違いが NO_x 生成量に関与していると考えられる。

では、加熱によって石炭から揮発してくる含窒素化合物の量やその組成は、炭質のどのような因子によって決定されるのであろうか。

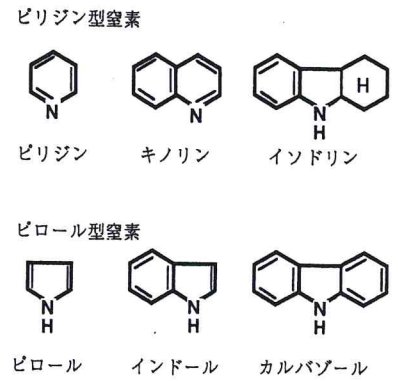
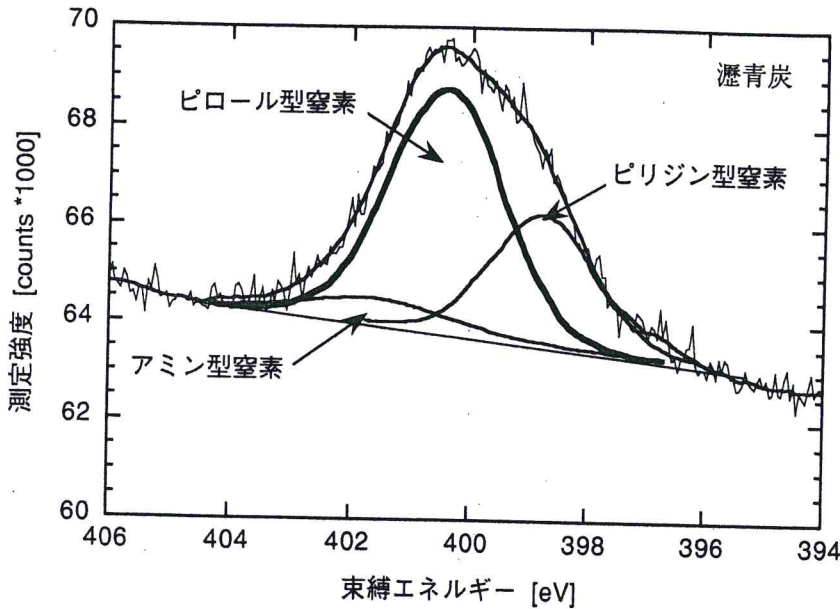


図4 石炭中窒素結合形態の例

図3 X線光電子分光分析による石炭中の窒素結合形態の測定例

3.3 窒素結合形態

固体が熱分解する時に発生する気体の組成は、その化学構造に強く依存する。したがって、石炭中の窒素が熱分解した時に発生する含窒素化合物の量や組成を決定する因子を探るには、石炭構造の面からのアプローチが必要である。

石炭は、炭素、水素、窒素、酸素、硫黄が様々な形態で結合した高分子の物質であり、その化学構造は未だ完全には解明されていない。しかし、近年の分析技術の進歩により、化学構造の測定技術は、部分的ながら急速に進展している。石炭中窒素の化学構造（窒素結合形態）については、最近いくつかの報告があるが^{(5) (6) (7)}、本研究では、物質の結合に関与している電子の束縛エネルギーを測定し、物質の化学構造を推定するのに有効なX線光電子分光分析装置（X-ray Photoelectron Spectrometer: XPS）を用いて石炭中窒素の結合形態を調べた。

図3に石炭の窒素結合形態の測定結果を一例として示す。図中、細い実線は測定生データであり、太い実線は生データをスムージング処理をした結果である。束縛エネルギー（図中横軸）は化学結合固有のものであり、これを識別パラメータとして石炭中の窒素結合形態を3つの化学結合として分離した（図中波線）。すなわち、石炭中窒素の結合形態は、①ピロール型窒素、②ピリジン型窒素、③アミン型窒素の3つの形態（図4）で存在していることがわかった。

図5は、炭種によって各窒素形態の存在割合がどれ程異なるかを調べるために燃料比0.9~3.3、窒素分0.6~2.3%の20種類の石炭について、炭素含有量と各窒素形態の存在割合の関係をプロットしたもの

である。この20炭種においては、石炭中窒素の50~80%がピロール型窒素として、ついで17~40%がピリジン型窒素として、3~13%がアミン型窒素として存在しており、各々の窒素形態の含有割合は炭種によって異なることがわかる。炭素含有量が低い、いわゆる若い石炭にはアミン型窒素やピリジン型窒素が多く含まれる傾向がある。

3.4 揮発含窒素化合物と窒素結合形態の関係

3.2項および3.3項の結果を比較し、石炭から揮発してくる含窒素化合物の組成と窒素結合形態の関連を検討した結果、次のことが明らかになった⁽⁸⁾。

- 1) アミン型窒素はNH₃に転換する。

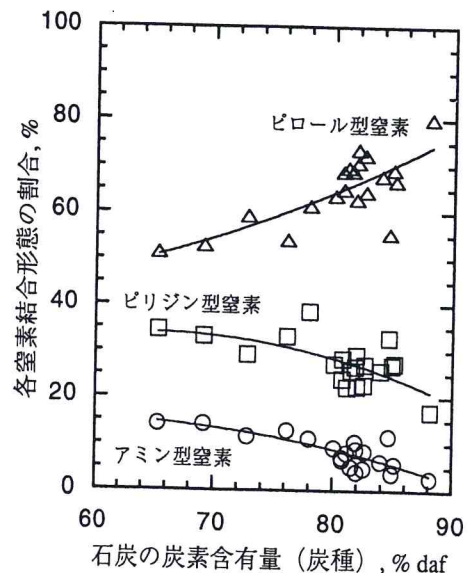


図5 石炭中に存在する各窒素結合形態の割合の炭種による違い

- 2) ピリジン型窒素はHCNに転換する。
- 3) ピロール型窒素のほとんどはチャー中に残留する。

アミン型窒素とピリジン型窒素はNH₃やHCNといった気体として燃焼初期に瞬時に放出され、一方、ピロール型窒素は分解しにくくチャー中に残留する傾向にある。NH₃やHCNは酸化反応によって窒素酸化物を生成するが、逆にNH₃とHCN自身が還元剤の役割を果たし窒素酸化物を無害なN₂に変換する役割も持つ。また、気相へ放出される速度の違いピロール型窒素から生成NO_xは、燃焼中に炉内で十分にN₂に還元されないことが推測される。したがって、窒素酸化物の生成にはアミン型窒素、ピリジン型窒素、ピロール型窒素が各々異なる寄与率で影響していることが考えられる。

4. NO_x 生成機構

前項の一連の研究結果を基に、石炭燃焼におけるNO_x生成モデルを種々検討し、反応速度論的考察(反応シミュレーション)を加えながら、最終的に図6に示すような、NO_x生成モデルを提案した⁽⁹⁾。

石炭中窒素は、燃焼初期の熱分解によって主にアミン型窒素がNH₃として、ピリジン型窒素がHCNとして気相に放出する。この時、分解されないピロール型窒素はチャーに残る。NH₃は、燃焼中期において一旦NO_xになるものの、火炎中の還元域でそのほとんどがN₂に還元される。HCNも同様にN₂に還元されるが、NH₃に比べると還元反応速度が遅いため一部NO_xとして排出される。図6のメカニズムは、

- 1) 揮発性窒素量(NH₃+HCN)が多い炭種ほど、すなわちアミン型窒素とピリジン型窒素の多い炭種ほどNO_x発生量は少ない。
- 2) 特にNH₃が多い炭種ほど、すなわちアミン型窒素の多い炭種ほどNO_x発生量は少ない。

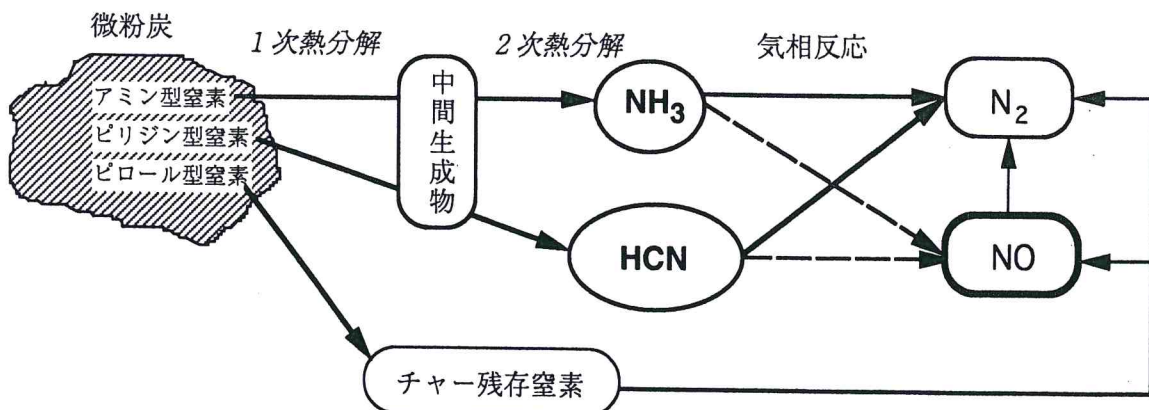


図6 石炭燃焼でのフェューエルNO_x生成・還元メカニズム

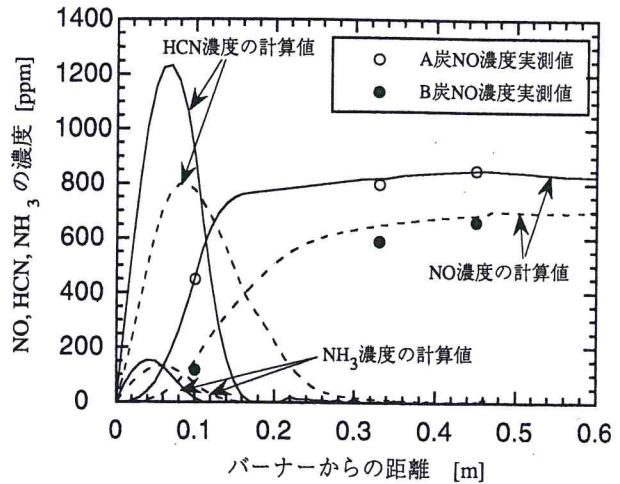


図7 フェューエルNO_x生成メカニズムに基づいた反応シミュレーションと実測値の比較

ということを示している。

図7は、図6のメカニズムに従って燃焼初期のNO_x生成・消滅過程をシミュレーションした結果と燃焼実験による実測値を、2炭種について比較したものである。実測値と計算値は良い一致を示しており、本モデルは妥当であることがわかる。また炭種の違いも良く表現できていることが確認できる。

5. 炭質評価システムの開発

前項のメカニズムに沿って計算すれば、様々な炭種のNO_x発生量を予測できるだけでなく、NO_x低減のための燃焼方法や石炭の品質設計が可能となり、環境保全に貢献する。しかし、これらの計算は煩雑で実用的ではない。そこで、環境負荷予測と低減方法に関する情報を誰でも容易に得られるように、グラフィックユーザーインターフェースを利用したコンピュータソフトウェア「炭質評価システム」を開発した⁽¹⁰⁾。

このシステムは、NO_x発生量予測や低減に関する評価を軸に、本報では触れないが、石炭の粉碎性、

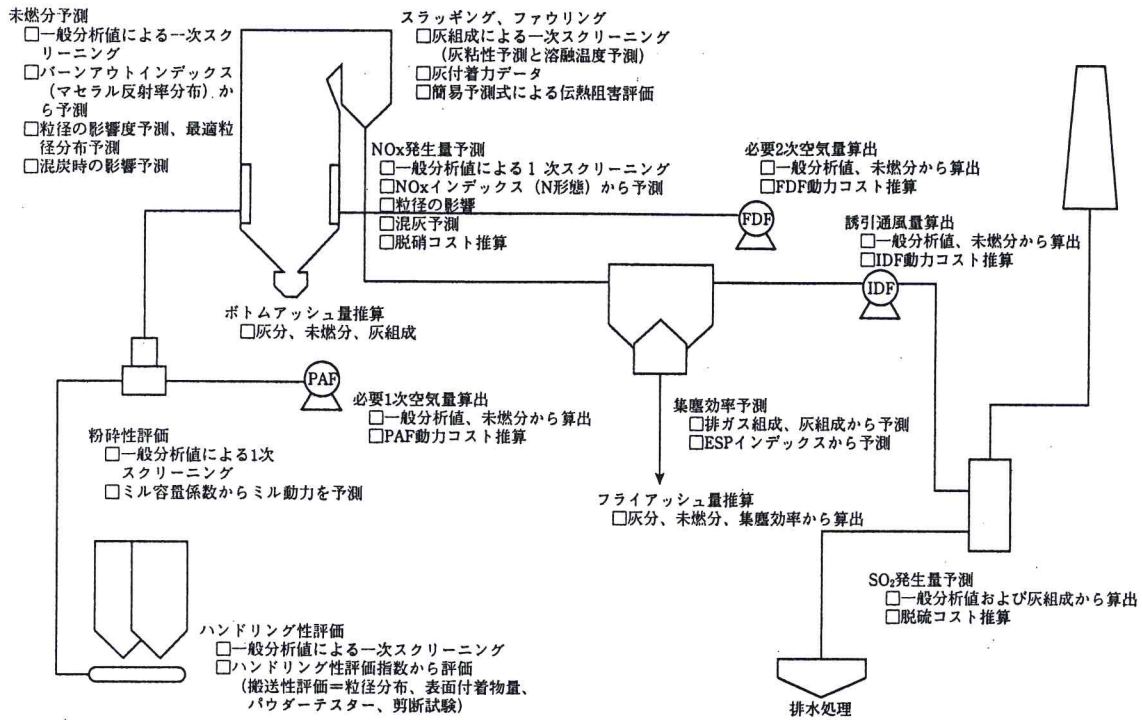


図8 炭質評価システムの概要

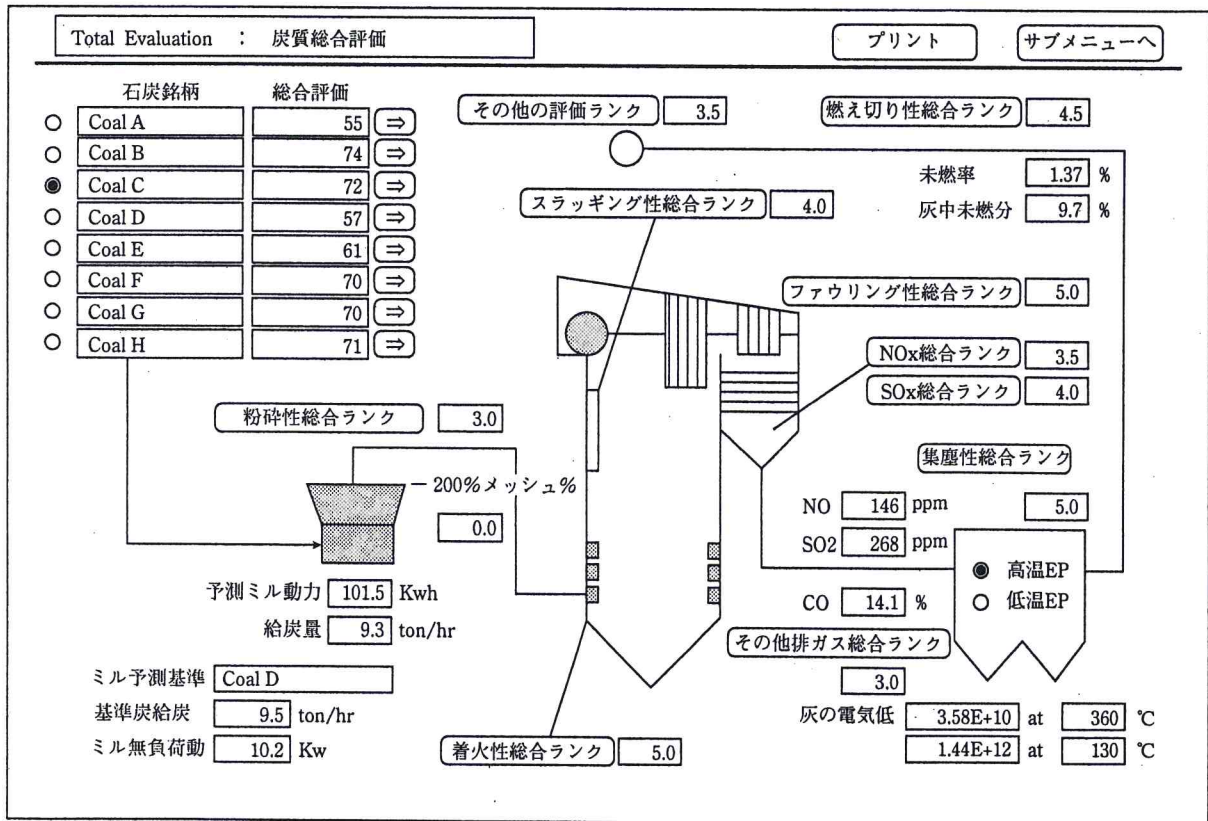


図9 炭質評価システム(環境負荷予測・評価・低減システム)の画面例

ハンドリング性、燃焼効率、灰付着性、集塵性、CO₂発生量等、石炭利用プロセスにおける種々の問題を評価するサブルーチンが組み込まれているものである。炭質評価システムの概要を図8に示す。

このシステムは、石炭性状を入力することによ

て実機ボイラのパフォーマンスを精度良く予測することが可能である。そして、環境負荷低減と省エネルギーといった、高効率運転を行うための最適パラメータ(粒径管理、ボイラの最適運転条件の探索、ボイラ制御マスタの適切な設定、最適な混炭設計)

を決定することができる。図9に、評価結果の一例を示す。

本システムは、多数の一般産業微粉炭ボイラおよびいくつかの発電用微粉炭ボイラで使用・検証されており、その有効性が認められている。

6. おわりに

本研究におけるNO_x生成機構の解明によって、石炭燃焼におけるNO_x排出量は石炭中の窒素分量ではなく、石炭中に含まれる種々の窒素形態の含有割合の違いによって決定されることが明らかとなった。そして、石炭中の窒素構造を解析すれば、その石炭のNO_x排出量を予測できるばかりでなく、NO_x低減のための対策を事前に検討することが可能となった。

本研究成果を基に、実用的な環境負荷予測・低減システム（炭質評価システム）を開発した。このソフトウェアは、石炭の高効率利用ならびに環境保全

に対して大きな役割を果たしているものと考えられる。

本研究で提案されたメカニズムは、今後、国内における低品位炭利用技術や多炭種対応技術、発展途上国を意識した安価な脱硝技術の開発、ひいては次世代革新的プロセスの構築等、環境負荷低減に関する実用化技術開発に結びつくものと期待される。

《引用文献》

- (1) 佐々木、日本エネルギー学会誌；74,427 (1995)
- (2) Pershing, D.W. and J.O.L. Wendt; 16th Symp. (Int.) on Combust.,389 (1976)
- (3) 神原、宝田、中川、加藤；化学工学論文集；19,496 (1993)
- (4) 神原、宝田、中川、加藤；化学工学論文集；18,920 (1992)
- (5) Bartle K.D.; Wallace S.; Fuel Process Technol., 15, 351 (1987)
- (6) Burchill, P.; L.S. Welch; Fuel,68, 100 (1989)
- (7) Nelson, P.F.; M.D. Kelly; M.J. Wornat; Fuel, 70, 403 (1991)
- (8) Kambara, S., T.Takarada, Y.Yamamoto, K.Kato; Energy & Fuels, 7, 1013 (1993)
- (9) Kambara, S., T.Takarada, M.Toyoshima, K.Kato; Fuel, 74, 1248 (1995)
- (10) Yamada, T. and S.Kambara; EPRI Conference [Proc.] (1994)