

37. 加圧急速熱分解における石炭中窒素形態の変化

(出光興産 石炭研究所) ○ 神原 信志

Variation of coal nitrogen functionality during rapid pyrolysis
under pressurized condition

Sinji Kambara

Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Research Laboratories

SYNOPSIS:- The decomposition behavior of coal nitrogen functionality during pressurized rapid pyrolysis was investigated at temperature of 765 - 1215°C to elucidate the mechanisms of NO_x formation in pressurized fluidized bed combustion. X-ray photoelectron spectroscopy technique was used to determine of nitrogen forms of the parent coal and the char after pyrolysis. Under pressurized condition, the yield of volatile nitrogen and the decomposition fractions of pyrrolic and pyridinic nitrogen form were increased with increasing pyrolysis temperature and pressure.

1. 緒言

石炭燃焼において公害排出物の発生は避けられないが、高度な環境対策技術によってそれらを極力低減することは可能である。例えば、排煙脱硝・脱硫技術である。一方、このような設備を用いなくとも公害排出物の生成を抑制できる(循環)流動層燃焼や加圧流動層燃焼は、今後の高度環境化時代対応技術として開発が進んでいる。しかしながら、流動層燃焼においては、その燃焼温度条件からN₂Oが比較的多く発生することが指摘されている¹⁾。N₂Oの生成・消滅に関する研究は、最近積極的に行われており²⁾、これらの報告によれば、NOやN₂Oの生成反応は、石炭中窒素分の熱分解によって気相中に放出されるHCNやNH₃を出発物質とした反応系であることが示されている。しかしながら、加圧下での窒素分解挙動や窒素化合物生成挙動についての知見は十分ではない。本研究では、加圧流動層燃焼におけるNO_x、N₂O低減技術の開発を目的に、加圧下における石炭中窒素の分解挙動を調べた。

2. 石炭試料、実験装置、実験方法

実験に用いた石炭は、Ash:8.0,FC:61.7,VM:30.3[%db], C:84.6,H:5.1,N:2.25[%daf]の豪州瀝青炭である。加圧急速熱分解装置(Cheical data system, Pyroplobe 2000)は前報³⁾と同様である。-200+300meshに調製した石炭試料を内径1.3mm、長さ30mmの

石英管中央に2-5mg充填し、プローブに挿入した後、ヘリウム雰囲気(30ml/min)、250°Cに予熱したインターフェース内にて急速熱分解を行う。本実験では、1.0および9.8kg/cm²の圧力にて実験を行った。熱分解温度は900,1100,1400°Cに設定した。この時、粒子温度はそれぞれ765,945,1215°Cである。加熱保持時間は10秒、昇温速度は1000°C/sとした。揮発分量は、試料の重量減少より求めた。また、熱分解後の残存チャー中残留窒素をKjeldahl法で測定し、残存Char N量を得た。

3. XPSによる窒素形態測定

石炭中窒素結合形態の測定には、X線光電子分光分析装置(XPS)が有効である。島津製作所製ESCA-K1を用い、X線源にMgK α を使用し、出力300W(30mA,10kV)、pass energy 32eV、サンプリング時間298ms、積算回数20回に設定した。この条件は、N1s束縛エネルギーについて十分な感度を得られるよう予備測定にて設定した値である。乾燥した-200+300meshの石炭サンプルを、5mm角の両面テープ上に均一かつある程度の厚さを持つようにプレス機(圧力10ton/cm²)を用いて成型した。石炭粒子は不均一なので、できるだけ平均的なデータが得られるように測定面積は3×3mmとした。測定は、同一サンプルについて5回繰り返し、再現性を確認した後、平均値をデータとして採用した。X線による石炭粒子表面の帯電シフトは、C1s束縛エネルギー285.0eVで基準化した。

4. 結果および考察

1) 揮発分収率に及ぼす温度と圧力の影響

Fig.1は、熱分解温度に対する揮発分収率の変化を示したものである。温度が増加するにつれて揮発分収率は増加する。また、常圧に比較し、加圧下では揮発分収率は減少することがわかる。これは、過去研究された例と一致している⁴⁾。

2) Volatile N収率に及ぼす温度と圧力の影響

Fig.2は、温度に対するVolatile N収率の変化を、圧力をパラメータとして示したものである。圧力が増加すると揮発分は減少するのに対し(Fig.1)、Volatile N収率は圧力の増加に伴って増加する。Fig.3には、常圧と加圧における揮発分収率とVolatile N収率の関係を示すが、加圧条件では初期の揮発分放出時においてFuel Nの著しい分解が見られ、常圧と加圧下における窒素放出機構は異なることがわかる。

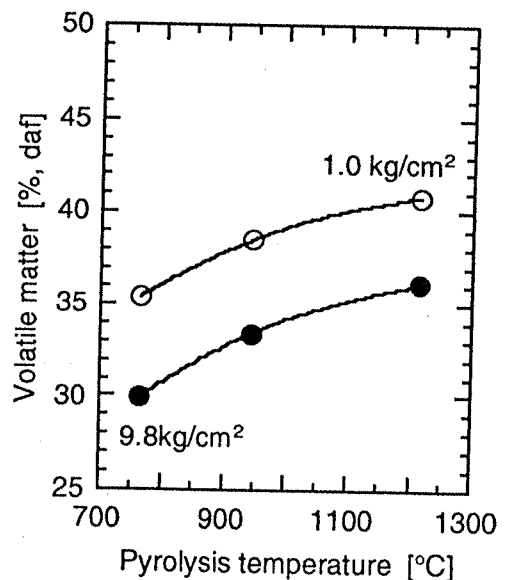


Fig.1 Variation of VM with pyrolysis temperature as a function of pressure

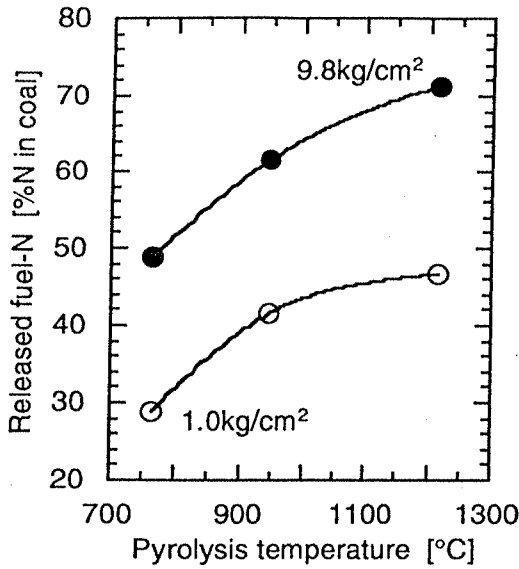


Fig.2 Relation between pyrolysis temperature and yields of volatile N

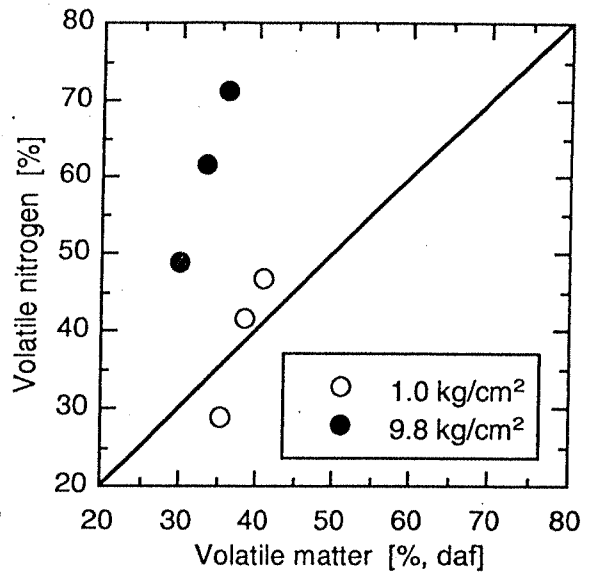


Fig.3 Relation between volatile matter and volatile nitrogen

3) 加圧下における石炭中窒素形態の分解挙動

Fig.4は、原炭および9.8kg/cm²、765,1215°Cで熱分解したチャーのN_{1s}スペクトル(スムージング後)と窒素形態別にガウス分布にて波形分離した結果である。原炭中には、Pyrrolic-N,Pyridinic-N,Quaternary-Nが存在する⁵⁾。765°CのチャーではQuaternary-Nは完全に分解し⁶⁾、熱分解温度の上昇に伴い、チャー中のPyrrolic-N,Pyridinic-Nは減少していくことがわかる。

Fig.5は、熱分解温度に対するPyrrolic-NおよびPyridinic-Nの分解率の変化を圧力をパラメータとして示したものである。常圧、加圧条件ともに、Pyrrolic-Nの分解率はPyridinic-Nのそれに比べ低いことがわかる。圧力によって、Pyrrolic-NとPyridinic-Nの分解は促進されており、このことがVolatile N収率の増加(Fig.2)に寄与していることがわかる。

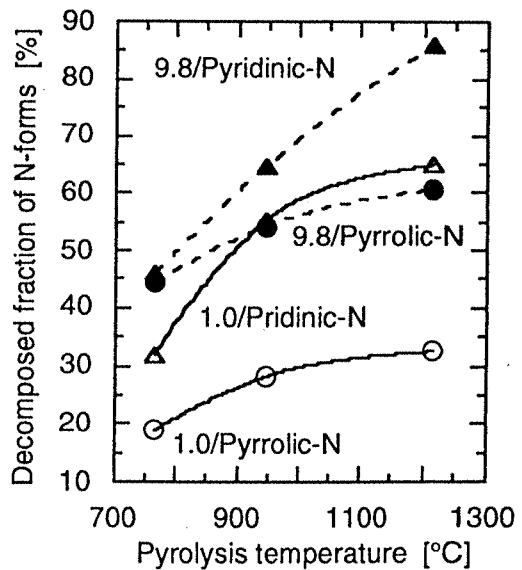


Fig.5 Variation of the decomposed fraction for Pyrrolic-N and Pyridinic-N with pyrolysis temperature and pressure

5. 結言 加圧下での石炭中窒素の熱分解挙動は、圧力の増加とともにVolatile N収率が増加し、Pyrrolic-NとPyridinic-Nの分解が促進されることがわかった。本研究より、加圧流動層における窒素酸化物の生成挙動は、常圧のそれに比較し、かなり異なることが推定される。

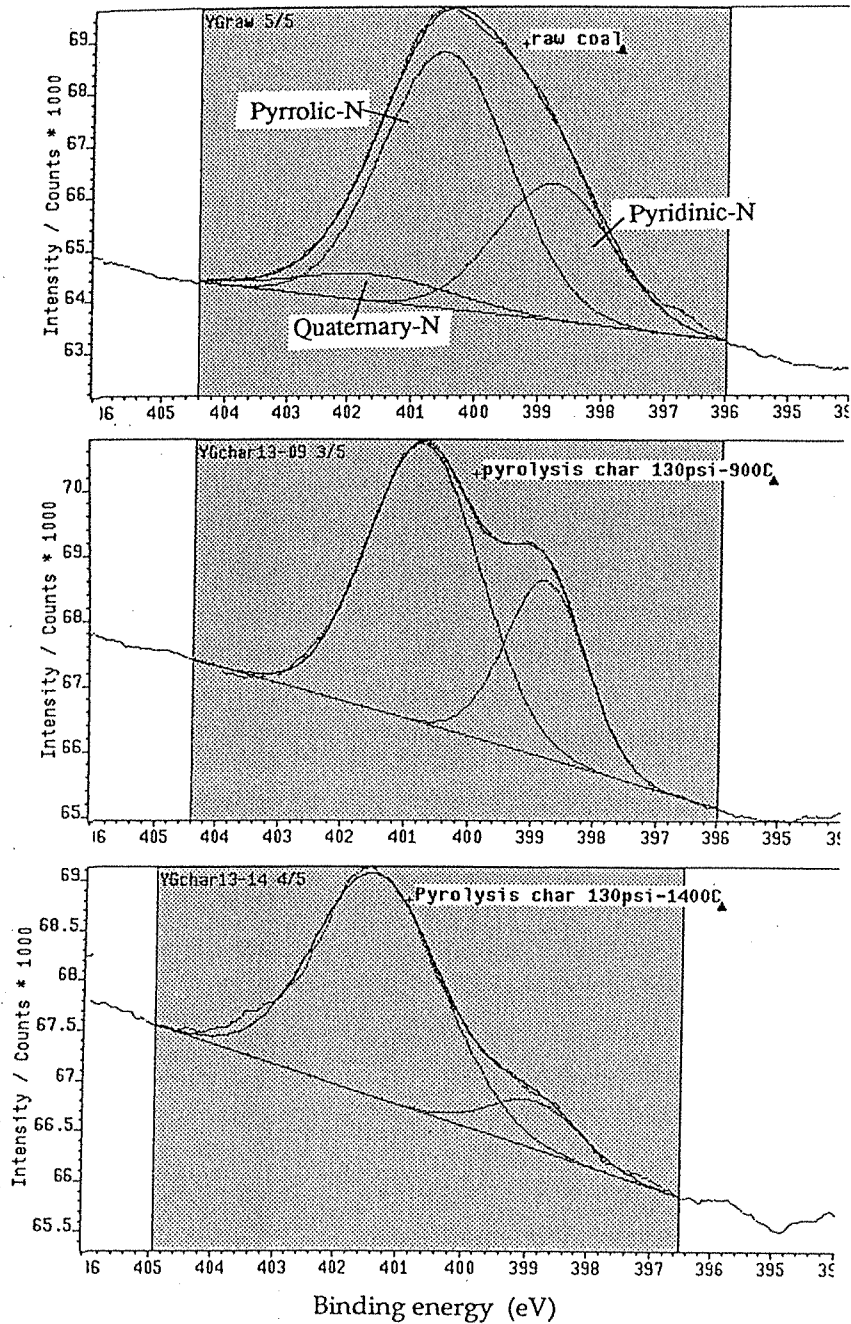


Fig.4 Variation of functional forms of coal nitrogen with pyrolysis temperature. (pressure:9.8kg/cm²)

参考文献

- 1)例えばAmand, L.E. and Andersson, S., Proc. 10th Int. Conf. on FBC, Sanfrancisco, 49 (1989)
- 2)例えばKilpinen, P. and Hupa, M., Combust. Flame, 85, 94 (1991)
- 3)神原、宝田、中川、加藤；化学工学論文集 18, 920 (1992)
- 4)Gray, M.D., Kimber, G.M. and Granger, D.E., Combust. Flame, 11 (1966)
- 5)Bartle, K. D., Perry, D. L., Wallace, S., Fuel Process Tecnol., 15, 351 (1987)
- 6)Kambara, S., Takarada, T., Nakagawa, N., Kato, K., Energy Fuels, 7, 1013 (1993)

