

化工正 *神原 信志 (出光)
化工正 宝田 恭之 (群大工)

化工学 豊島 勝 (群大工)
化工正 加藤 邦夫 (群大工)

1. まえがき

微粉炭燃焼では燃料中窒素(Fuel N)によるNO_xの生成が大部分を占める¹⁾ことから、Fuel NからのNO_xの生成に関する研究は、数多く見られる²⁾。しかし、炭種の影響を定量的に把握した研究は少ない。微粉炭燃焼におけるNO_x生成量は、炭種によって大きく異なる³⁾ので、様々な炭種に対し、NO_x生成量を高い精度で予測するには、炭種の影響を十分に考慮したNO_xの生成・還元メカニズムを開発する必要がある。すなわち、NO_xの発生源である石炭中の窒素の種類やその量と、NO_x生成・還元との関係を、様々な炭種について定量的に把握することが重要である。

本研究では、まず燃焼の初期段階におけるNO_xの生成メカニズムを解明することを目的に、熱分解時に放出する種々の揮発ガス成分の組成(HC, CO, CO₂, HCN, NH₃, N₂, H₂)を測定し、温度および炭種の影響を調べた。そして、熱分解ガスの組成と乱流燃焼実験炉におけるNO_xの生成挙動とを比較し、両者の関連を検討した。

2. 実験装置および方法

実験は、2種類の装置(燃焼炉と熱分解装置)を用いて行なった。微粉炭燃焼は、図1に示す乱流燃焼実験炉を用いて行なった。

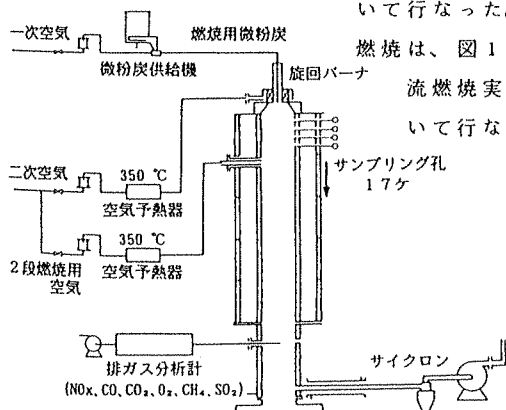


図1. 乱流燃焼実験炉

燃焼炉の内径は30cm、高さは2500cmである。微粉炭は約6kg/hrの速度で供給される。2次空気は350℃に予熱した後、旋回を与えられて炉内に入る。二段燃焼空気はバーナーから95cmの位置に、全空気量の20%吹き込んだ。炉の垂直方向には、約15cmの間隔でサンプリングポートを設置してある。このポートから、熱電対またはSUSプローブを挿入し、温度測定および粒子・ガスのサンプリングを行なった。ガス組成はNO_x,

CO, CO₂, CH₄, O₂ について連続測定し、採取した粒子は未燃分および残留窒素の測定を行なった。

図2に、熱分解および分解ガス成分の分析装置の概略図を示す。熱分解部分は Chemical Data System 社製 Pyroprobe を用いた。この装置は75×10⁴℃/secの急速昇温が可能で、微粉炭燃焼時とほぼ同等の昇温速度と加熱密度が得られるのが特長である。また、熱分解装置内および測定系までの分解ガスの滞留時間は極めて短く、2次分解は少ない。

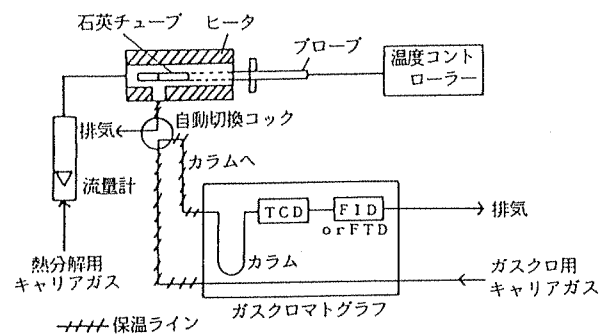


図2. 熱分解装置の概略図

200~300mesh(平均粒径60.5μm)に調製した石炭粒子を内径1.3mm、長さ30mmの石英チューブ内に2~5mg充填する。ヘリウム雰囲気300℃に予熱したチャンパー内で、石英チューブの周囲を白金コイルで加熱することで熱分解が行われる。加熱と同時に自動切換バルブにより流路が切り換わり、発生したガスはガスクロ内カラムに全量導入され、組成が測定される。発生ガス中の水分やタールがガスクロまでのリードパイプ内に凝縮しないように、パイプは300℃に保温した。

熱分解条件とガスクロの測定条件を表1に示す。

表1. 熱分解条件とガスクロ測定条件

A. 熱分解条件		
昇温速度	: 75×10 ⁴ ℃/sec	加熱時間: 5 sec
加熱雰囲気	: He	流量: 50 ml/min
石炭粒径	: 200-300mesh	試料量: 2-5mg
B. ガスクロ測定条件		
測定対象物	検出器	カラム
CH ₄ , CO ₂ , C ₂ ~C ₄	TCD/FID	Porapack Q
H ₂ , CO, N ₂ , CH ₄	TCD	Molecular Sieve 13X
HCN, NH ₃	FTD	Uniport B+DEGS 20%

尚、石炭サンプル量やヘリウム流量、加熱時間の影響は予備実験で十分検討し、熱分解結果に影響を及ぼさない条件に設定した。また、NH₃とHCNの定量は、イオン電極法にてクロスチェックを行なった。

3. 使用石炭の性状

使用した石炭6種の工業分析及び元素分析結果を表2に示す。石炭はすべて歴青炭である。窒素分はAEとZD炭、ADとZB炭がほぼ同等量含まれている。AC炭は揮発分が多く窒素分は少ない。BK炭は揮発分および窒素分が少ない特徴をもつ石炭である。

表2. 使用した石炭の性状

Coal	工業分析 (d. b)			元素分析 (d. a. f)				
	VM	Ash	F. R	C	H	N	O	S
A C	41.8	9.6	1.16	80.1	5.9	1.40	12.09	0.51
Z D	30.6	7.3	2.03	80.8	4.5	1.82	12.63	0.25
Z B	33.8	9.7	1.67	81.1	5.3	1.76	11.35	0.49
A E	39.1	8.8	1.33	81.8	5.6	1.82	10.00	0.78
A D	26.6	12.6	2.29	83.9	4.7	1.74	9.30	0.36
B K	20.8	10.0	3.32	88.1	4.5	1.15	5.88	0.37

4. 実験結果および考察

4-1. 乱流燃焼炉による燃焼結果

図3(a)に乱流燃焼炉中心軸上におけるNO_x生成プロファイルを示す。二段燃焼では、着火直後急激にNO_xが生成し、ピークに達した後還元していく挙動をとる。この図より、着火直後のNO_xの生成挙動、ピーク濃度とその位置、還元割合は炭種によって大きく異なることがわかる。例えば、NO_x生成量の多い石炭と少ない石炭とでは、炉出口で200ppmもの差が生じている。

また、窒素含有量が同等のAD炭とZB炭を比較すると、着火直後のNO_xピーク濃度が高いAD炭は、ZB炭より炉出口NO_x濃度が約100ppmも高く、燃焼初期のNO_xの生成挙動が最終的なNO_x排出濃度に強く関与していると思われる。したがって、燃焼の初期段階におけるNO_x(Volatile NO_x)の生成挙動に与える炭種の影響を解明することは、非常に重要である。

図3(b)に、炉中心軸上のAE炭の温度分布を示した。炭種によって異なるが、バーナーから約10cmの位置で着火し(950℃前後)、NO_xがピーク濃度となる位置で1300℃、最高火炎温度は1400℃程度となる。図4は、二段燃焼空気が入る直前までの石炭中残留窒素の変化

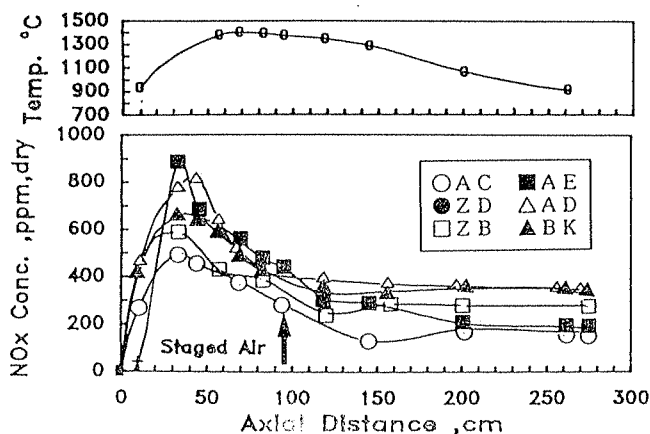


図3. 各炭種のNO_xプロファイル

を示したものである。炭種によって着火時の残存窒素量やその後窒素が減少していく様子は大きく異なる。どの炭種についても、NO_xがピークとなる位置までに石炭中の窒素の約50%が放出する。

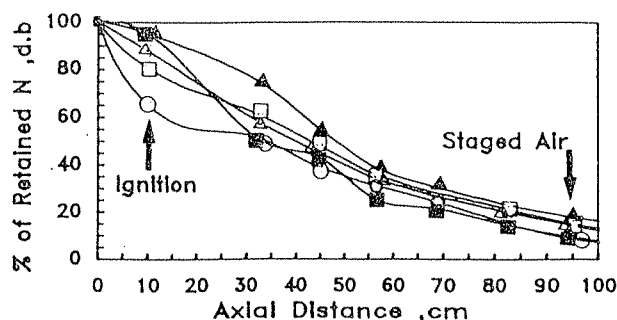


図4. 燃焼初期における石炭中残留窒素の挙動

4-2. 熱分解実験による結果

図5と図6はそれぞれ、加熱温度と揮発分量および放出窒素分(Volatile N)の関係を各炭種について示したものである。熱分解時、石英チューブ内にタールが付着する炭種も見られたが、揮発分量はタール分も含めたサンプルの重量減少より求めた。また、放出窒素量は、熱分解後のチャーの残留窒素分をケルダール法にて測定することにより求めた。

どの炭種においても、揮発分量および放出窒素量は、加熱温度の上昇とともに増加する。そして揮発分量の温度依存性は、これら6炭種では大きな差異は見られない。また、揮発分量の温度依存度に比較して、放出窒素量の温度依存度は非常に高いことがわかる。これらのことは、Blairらの結果⁴⁾と一致している。

急速昇温の条件下における揮発分量は、JIS法における揮発分量の1.0~1.3倍であった。

揮発分量が多くなると、Volatile N量が多くなる傾向があるが、両者に良好な相関はなかった。またFuel N量とVolatile N量の間には、相関はなかった。

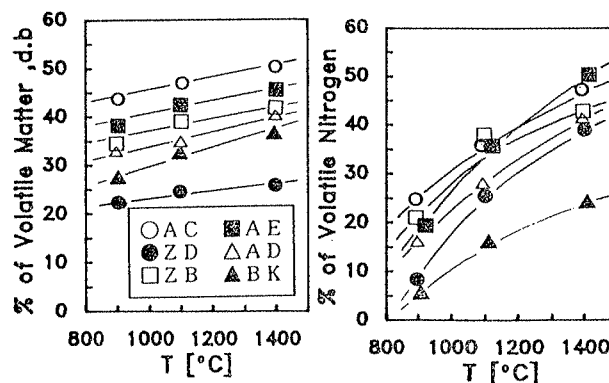


図5. TとVMの関係

図6. TとVM-Nの関係

図7(a)~(h)は、加熱温度と揮発ガス組成(CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈, H₂, CO, CO₂)分率の関係を各炭種について示したものである。C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈の生成成分

率は、他の成分に比較すると少ない。 C_2H_6 、 C_3H_8 分率は、温度の上昇とともに減少し、その他の化学種は温度の上昇とともに分率は増加する。特に C_2H_4 、 H_2 、 CO は温度上昇とともに急激に増加する。 C_2H_4 、 H_2 は炭種による差が顕著である。 CO_2 は900°Cで十分に生成し、温度依存性は少ない。 C_2H_2 は、1100°Cから急激に生成する。 C_2H_4 は、1100°Cで極大値を示す炭種(AC, AD)もある。 C_4 以上の炭化水素も検知されたが、微量であった。

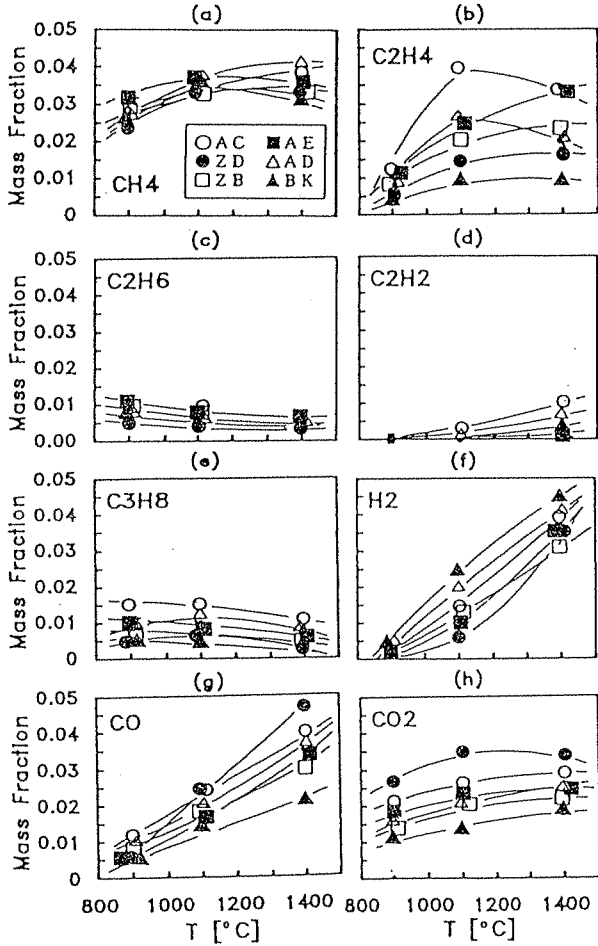


図7. 各炭種の熱分解ガスの組成

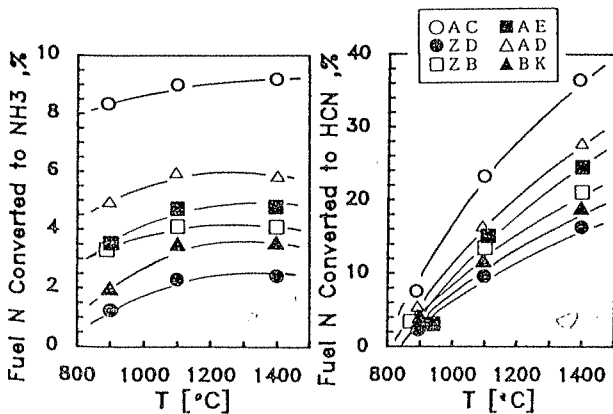


図8. Tと NH_3 転換率の関係 図9. TとHCN転換率の関係

図8は、加熱温度に対するFuel Nの NH_3 への転換率を、図9はHCNへの転換率を、各々の炭種について示したも

のである。

NH_3 は1100°C以上になると転換率の増加があまり見られなくなる。一方、HCNは温度上昇とともに急激に転換率は増加する。また、900°Cの時のFuel NからHCNへの転換率は、1400°Cの時の10%程度なのに対し、 NH_3 に転換するFuel Nは、900°Cで1400°Cの時の70~90%も占める。 NH_3 は、低温領域で十分生成することがわかる。 NH_3 とHCNの他に N_2 も検知されたが、微量(1%前後)であった。また、放出したN量と NH_3 、HCNへ転換したN量の物質収支をとった結果、検知されなかった窒素分がVolatile Nの40~60%にも達する石炭(ZD, AE)もあった。これらは主に石英チューブ壁面に付着したタール内に存在すると思われる。今後タール中の窒素化合物も分析する必要がある。

Fuel Nが NH_3 やHCNへ転換する率と種々の因子(C%や窒素含有量、Volatile N量等)との関係を検討したが、これらの間にはほとんど相関がなかった。Fuel Nが NH_3 やHCNへ分配する率は、石炭中の窒素の結合状態が関与していると思われる。

図10は、乱流燃焼炉で NO_x 濃度がピークを示す時の NO_x 転換率(NO_{cp})^{*}とVolatile N量との関係を示したものである。Volatile N量が多くなると NO_{cp} が低くなる傾向が見られるものの、良好な相関はない。

図11は、HCN量と NO_{cp} の関係を示したものである。図10に比較して、良好な相関が得られた。一方、 NH_3 と NO_{cp} の間には明確な関係はなかった。これらのことから、燃焼初期における NO_x の生成には、Volatile N量よりもN化学種の種類やその生成量が影響を及ぼしていると思われる。

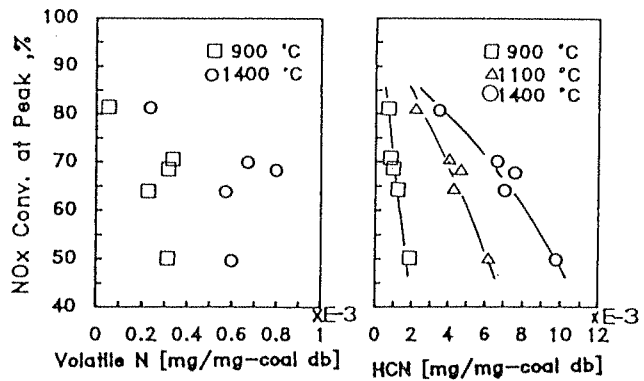


図10. VM-Nと NO_{cp} の関係 図11. HCNと NO_{cp} の関係

* NO_x がピークとなった時点で放出したN分が、すべてNOに転換すると仮定した濃度を基準とする。

参考文献

- 1) Pershing, D. W., et al 16th Symp. (INT.) Combust. 389 (1976)
- 2) 例えば、Mitchell, J. W., et al AIChE J. 28, 2, 302 (1982)等
- 3) Yamada, T. et al Int. Conf. Coal. Sci. Proceedings Vol. 1, 273 (1989)
- 4) Blair, D. W., et al 16th Symp. (INT.) Combust., 475 (1976)