

176 流動層燃焼における石炭中窒素の放出挙動を考慮したNO_x発生性評価

化工正 *神原 信志⁺、化工正 宝田 恭之、化工院 山本 康博、
化工正 加藤 邦夫(群大工)、燃正 藤原 尚樹(出光石炭研)

1. まえがき

流動層ボイラでは、微粉炭ボイラでは使用できないような炭質(例えば低揮発分炭)の石炭も燃焼でき、使用炭種の拡大が容易である。また、比較的低温で燃焼するためThermal NO_xの生成を抑制できること、CaCO₃の投入により炉内脱硫が可能であることなど、多くの特長を持っている。しかし、Fuel NO_xの生成はまぬがれないため、NO_x生成量に及ぼす炭種の影響を定量的に知ることは、炭種の選定およびボイラ運転条件の設定の上で、非常に重要である。

流動層燃焼における、Fuel NO_x生成に及ぼす燃料性状の影響についての研究は、古沢らにより揮発分量の影響が調べられ¹⁾、さらにNO_x生成モデルが提案されている²⁾。大竹らはNO_x生成・還元の時変化を詳細に調べ、燃料性状の影響を検討している³⁾。また、Beerら⁴⁾、Jhonsonら⁵⁾によって速度論的解析も行なわれている。最近、N₂Oの生成機構解明の研究に包括される形でNO_x生成機構の研究が進められている^{6,7)}。しかし、これらの報告では、幅広い炭種のNO_x生成特性を定量的に評価できるまでには至っていない。

著者らはこれまで、急速熱分解におけるFuel Nの分解挙動を調べ、Fuel NからVolatile N化学種へのパスを考慮することで、微粉炭燃焼におけるNO_x生成について、炭種の影響を良く表現できることを示した⁸⁾。本研究は、これらの知見を流動層燃焼に拡張したものである。NO_x生成が支配的な濃厚層でのNO_x生成に及ぼす炭種の影響について検討した。6炭種について熱分解実験を行ない、Fuel Nの分解挙動を調べた。そして、簡単な速度論的解析を行ない、実機流動層燃焼におけるNO_x排出特性を評価した。

2. 実験装置および方法

熱分解反応装置はCDS社製Pyroprobe 120型を用いた。Fig.1に、熱分解装置およびガス組成分析装置の概略図とフローを示す。実験手順は前報⁹⁾と同様である。+200-300meshの乾燥した石炭試料2~5mgを試料温度853~1488Kの温度範囲にて行なった。揮発分中の主な含窒素化合物は、ガスクロマトグラフにてフレーム熱イオン化検出器(FTD)を用いて測定した。

⁺出光興産(株)石炭研究所より留学中

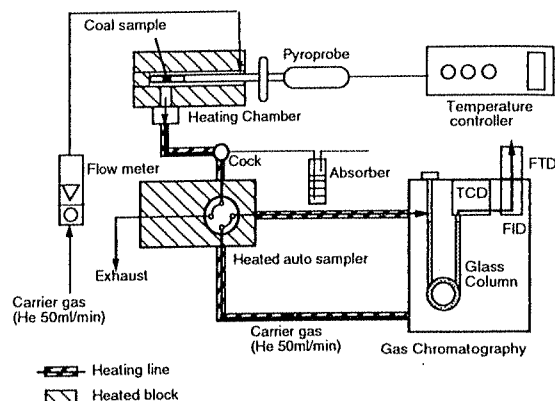


Fig. 1 Schematic diagram of a pyrolysis reactor and analysis system employed.

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Table 1に示す。石炭は、亜歴青炭から瀝青炭のランクにある。窒素分は0.9~2.0%、燃料比は0.9~2.5の範囲にある。これらの石炭はいずれも、蒸発量160T/Hの常圧流動層(電源開発若松、以下実機と略記)にて、燃焼試験が実施された炭種である。

Table 1. Fuel analysis

Coal	Proximate analysis [wt%,d.b]				Ultimate analysis [wt%,d.a.f]				
	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	Fuel ratio	C	H	N	O*	S
ZN	15.3	24.2	60.4	2.50	83.55	4.24	2.03	9.84	0.34
ZD	7.3	30.6	62.1	2.03	80.76	4.50	1.82	12.67	0.25
ZV	13.2	32.8	54.0	1.65	81.51	5.37	1.88	10.73	0.51
AP	5.8	31.4	62.9	2.00	81.90	4.83	1.01	11.76	0.50
XO	7.7	38.3	54.0	1.41	77.99	5.25	1.03	15.59	0.14
BO	8.1	48.8	43.0	0.88	69.20	4.91	0.90	24.95	0.04

* O=100-(C+H+N+S)

4. 実機におけるNO_x生成挙動

Fig.2に、実機における、NO_x転換率に及ぼす層温度および炭種の影響を示す¹⁰⁾。空気比は1.20で一定である。NO_x転換率は、Fuel NがNO_xに転換した割合で定義した。層温度が高くなるにつれてNO_x転換率も高くなるが、炭種によって、その温度依存性は異なることがわかる。BO炭はNO_x転換率に対する温度の影響はあまりないが、ZD炭は層温度の上昇と共にNO_x転換率は急激に上昇する。また、NO_x転換率も炭種によって大きな差異があり、1~20% (NO_x排出量: 40~310ppm) もの大きな幅で変化している。このような炭種によるNO_x転換率やその温度依存性の挙動の違いは、Fuel N量やその他の単純な指標では評価することができな

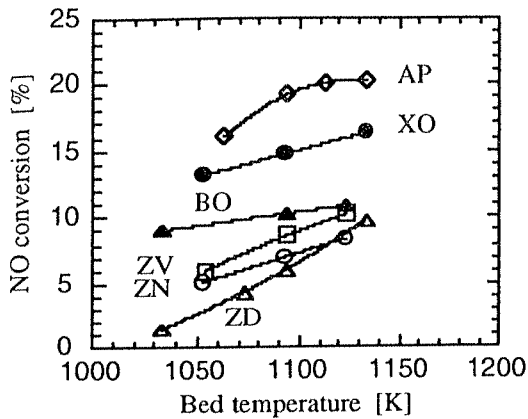


Fig. 2 層温度および炭種によるNO転換率の変化 (実機)

い。的確な評価には、NO_x生成メカニズムからのアプローチが必要である。

5. 実験結果および考察

5-1. 熱分解における各炭種のFuel N分解挙動

Fig. 3に、熱分解温度に対するFuel NからVolatile Nへの転換率の(C_{VMN})変化を示す。 C_{VMN} は、どの炭種においても温度の増加と共に急激に増加するが、その値は炭種によって異なる。また、 C_{VMN} は原炭のVM量と必ずしも相関はない。例えば、ZDとAPの C_{VMN} は同等であるが、両者のVMは各々33.0、37.8%(d.a.f)であり、大きく異なる。 C_{VMN} では、Fig. 2の挙動を評価することはできなかった。

Fig. 4、Fig. 5はそれぞれ、Fuel NからNH₃、HCNへの転換率の変化を示したものである。NH₃の転換挙動は、どの炭種も1200K付近ではほぼ頭打ちとなる。HCN転換率は温度に強く依存する。実際の燃焼場における粒子温度は、層内温度より200℃以上高くなると考えられるので¹¹⁾、流動層燃焼の温度範囲で、NH₃はほぼ全量放出すると考えられる。本実験で用いた炭種のVolatile Nの組成は、HCNが70~80%を占める。従来、

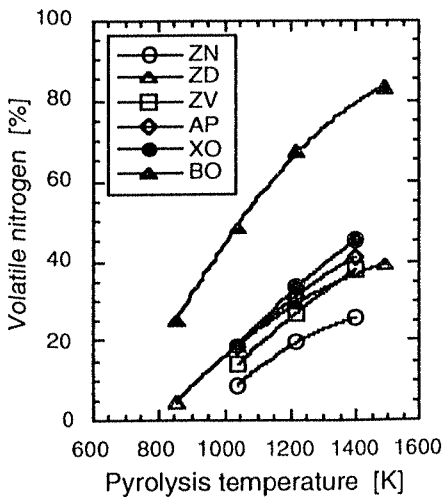


Fig. 3 各炭種のVolatile Nへの転換率

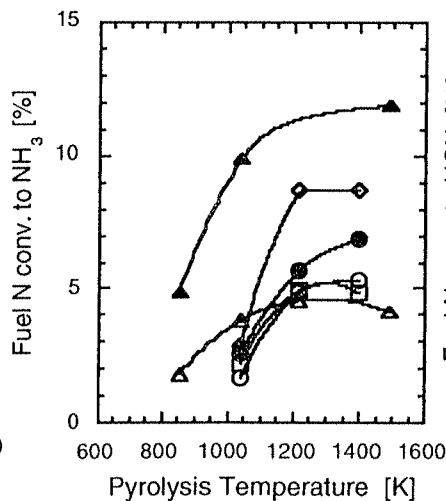


Fig. 4 NH₃への転換率の変化

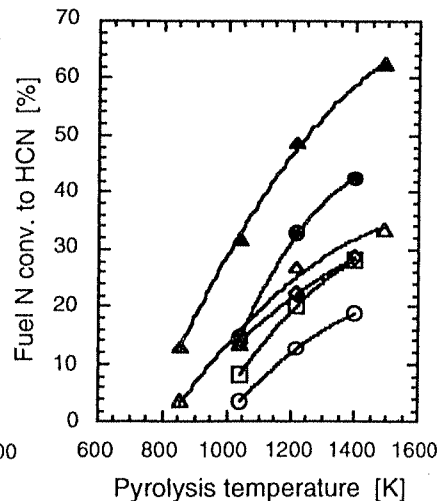


Fig. 5 HCNへの転換率の変化

流動層燃焼におけるNO生成機構はNH₃からNOへの転換パスのみが考えられてきたが^{4,5,7)}、本実験結果からHCNのパスも考慮するべきであることがわかる。また、HCNはNOへの転換のみならず、N₂O生成過程にも重要である^{6,12)}。バブリング流動層燃焼では、濃厚層内におけるNO_xの生成と還元が最終的な排出量を支配する^{3,10)}。したがって、従来のNO_x生成モデルでは、VM量、Fuel N量が炭種の影響を表す支配的な因子である。しかしながら、Fig. 2からもわかるように、NO_x生成に及ぼす炭種の影響は、これら単純な因子だけでは表現できず、新しいNO_x生成モデルを構築する必要がある。

5-2. Volatile N化学種を考慮したNO_x生成モデル

Fig. 6に、Fuel NからVolatile N化学種、そしてNOおよびN₂への転換パスを考慮したモデルを示す。図中R₁~R₉はそれぞれの経路における熱分解速度あるいは反応速度を表す。このモデルは微粉炭燃焼における燃焼初期でのNO_x生成について、炭種の影響を良く表現できるモデルであることを既に確認している⁹⁾。本モデルの流動層燃焼への拡張性を検討するため、簡単な速度論的解析を行ない、妥当性を検討した。

(1) Volatile N化学種の放出速度

解析を行なうにあたり、重要なのが、Fuel NがHCN、NH₃(それぞれの化学種をXN_{1,2}とする)に転換する速度R₁,R₂である。流動層の温度範囲では、Fuel NからN₂への転換(R₃)は、ほとんど無視できる。R_{1,2}をEq.(1)(2)のように定義する。

$$R_i = d[XNi]/dt = k_i([XNi^*] - [XNi]) \quad (1)$$

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (2)$$

本研究の実験では、直接R_iを求めることはできない。そこで、石炭中揮発分の管状炉で得られた揮発化速度⁹⁾を基にR_iを求めた。Fig. 7に、AP炭についてk_iの

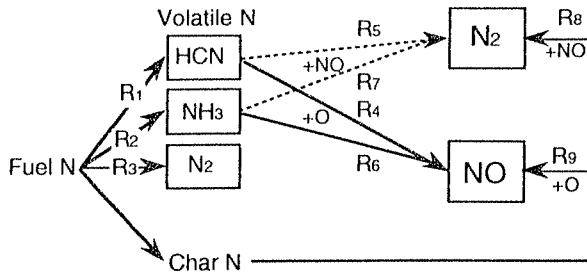


Fig.6 A proposed model of NO and N₂ formation incorporating the influence of coal composition.

アレニウスプロットを示す。図中には、Pohlらが瀝青炭と亜炭を用いて求めたFuel Nの揮発速度¹³⁾も示す。Volatile Nの多くを占めるHCNのA₁,E₁は、彼らの結果とはほぼ一致している。

(2) 解析モデル

流動層の解析モデルは、Beerら⁴⁾が行なった2相モデルに基づき、Volatile Nの放出に関する部分を改良した。すなわち、1)層は、分散板近傍のslow bubble域とfast bubble域から成る。2)fast bubble域は、bubble phaseとemulsion phaseから成る。3)slow bubble域とbubble phaseは押し出し流れ、emulsion phaseは完全混合とする。4)slow bubble域の高さは、Umf=U_bで決定される。5)R₁~R₈の反応速度は前報⁹⁾に従う。6)解析領域は、濃厚層表面までとする。

(3) 解析結果

Fig.8に一例としてZD炭の解析結果を示す。NO_xはslow bubble域で急激に生成され、fast bubble域にて還元されていく。この様子は、大竹ら⁹⁾の実験結果と良く一致している。Fig.8から、NO_x生成にはslow bubble域が特に重要な領域であることがわかる。fast bubble域におけるCharによるNO_xの還元も炭種によって差異はあるものの、その貢献度は少なく、燃焼初期におけるVolatile N化学種の放出速度ならびに転換量が、最

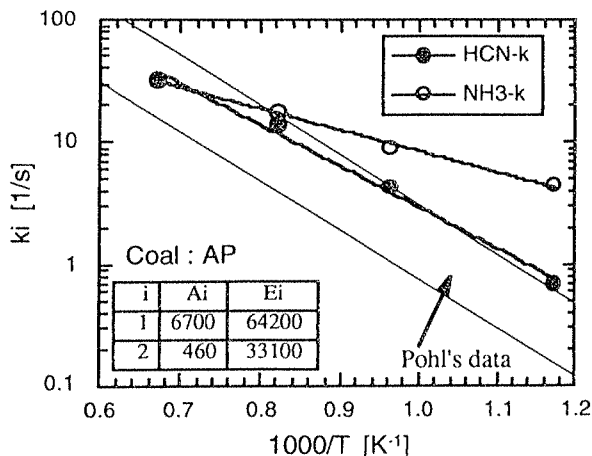


Fig.7 First order rate constants for volatile nitrogen species

終的なNO_x排出量に大きく影響している。すなわち、燃焼初期にFuel Nが速い速度で、よりNH₃に転換する石炭ほどslow bubble域において生成するNO_x量は多くなり、その結果、最終的なNO_x濃度も高くなると理解できる。これは、微粉炭燃焼でのNO_x生成挙動とちょうど逆である。

解析の結果、実機における濃厚層表面でのNO_x濃度と計算結果は、実測値に対し±10~20%の誤差があったものの、炭種の序列は合致した。誤差の要因として、粒子温度の見積、粒子破碎による粒径変化の見積、slow bubble域の高さの見積等の違いが主に挙げられる。しかしながら、このような簡単な解析で、炭種間の序列を評価できたことは有用である。

以上の結果から、Fuel NからNH₃やHCNへの転換パスを考慮することにより、従来のモデルに比べ炭種の影響を良く表現できるという結論が得られた。

謝辞：本研究を実施するにあたり、詳細なデータをご提示して戴いた電源開発(株)に感謝致します。また本研究の一部は(株)技術総研からの委託研究として行なわれた。ここに記し、謝辞と致します。

参考文献：1) Furusawa,T,S.Ishikawa,S.Sudo and D.Kunii:J.Chem.Eng.Japan,16,76(1983) 2)Furusawa ,T ., M Tsujimura,K.Yasunaga,T.Kojima:8th Int. Conf. Fluid. Bed Combust. [Proc],1095(1985) 3)小藤、大竹:第21回燃焼シンポジウム前刷集,82(1983) 4)Beer,J.M,A.F.Sarofim and Y.Y. Lee:J.Inst.Energy,54,38(1981) 5)Johnson,J.E: Int.Conf. Fluid.Proc.,4,435(1989) 6)守富,鈴木,池田:第29回燃焼シンポジウム前刷集,292(1991) 7)Amond,L.E. and B.Leckner: Comb.Flame,84,181(1991) 8)神原,宝田,中川,加藤:化学工学論文集,to be published (1992) 9)神原他:第29回燃焼シンポジウム前刷,529(1991) 10)平成元年度若松160T/H実証プラント試験報告書:電源開発(株) 11)守富,鈴木,伊藤,鈴木,鳥飼,岡崎:公害,26,117(1991) 12)小泉,今成,成瀬,大竹:第29回燃焼シンポジウム前刷,523(1991) 13)Pohl, J.H. and A.F.Sarofim : 16th Symp. (Int.) on Combust., 491 (1976)

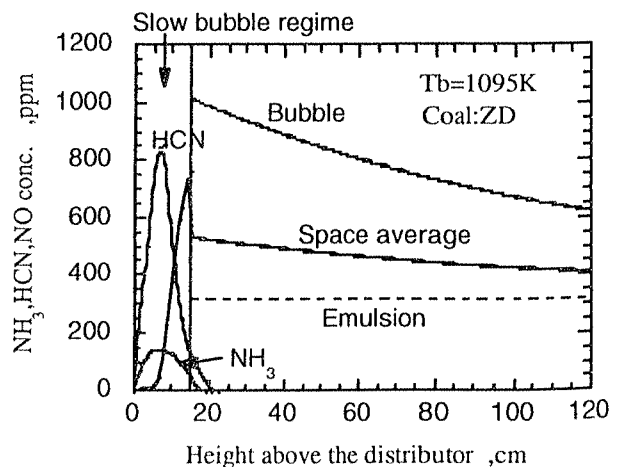


Fig.8 Typical shape of NO conc. profile.