

(出光石炭研) ○ (正) 神原信志 (群大工) (正) 宝田恭之 (学) 山本康博 (正) 加藤邦夫

1. 緒言

著者らはこれまで、急速熱分解における石炭中窒素 (Fuel N) の分解挙動を調べ、Fuel Nは主にHCN, NH₃に転換すること、そしてその転換率は温度および炭種に依存すること、微粉炭燃焼において低NO_x燃焼を効率的に行うには、Volatile N転換率とNH₃転換率を高くすることが重要であることを明らかにした²⁾。本研究では、Volatile N収率とNH₃収率の向上を目的に、原炭と脱灰炭の窒素分解挙動を検討し、さらに脱灰炭に種々の金属触媒を担持した場合の窒素分解挙動を調べた。また、炭種の影響についても調べた。

2. 石炭試料

実験に用いた4炭種の原炭性状をTable 1に示す。これらを塩酸処理にて脱灰したもの、その脱灰炭をKOHまたはCa(OH)₂溶液にて担持したK5%担持炭、Ca5%担持炭を供試炭とした。Ohtsukaら³⁾は褐炭にFeを担持しその窒素分解促進効果を確認しているが、本研究では実際にボイラに用いられる亜漚青や漚青炭について検討した。

Table 1 Fuel analysis

Key	Proximate analysis (wt%, db)			Ultimate analysis (wt%, daf)				
	Ash	VM	FC	C	H	N	O ^a	S
E	12.6	26.6	60.8	83.9	4.7	1.7	9.3	0.36
G	7.4	29.0	63.7	82.5	4.6	1.9	10.5	0.51
J	8.8	39.1	52.1	81.8	5.6	1.8	10.0	0.78
S	8.1	48.8	43.0	69.2	4.9	0.9	25.0	0.04

3. 実験装置および方法

熱分解装置と実験方法は、前報りと同様である。熱分解温度は、試料温度853~1488Kの温度範囲にて行なった。加熱時間は5sec、昇温速度は1000K/sである。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を適量収集し、チャー中残留窒素をKjeldahl法で測定した。熱分解ガス中のHCNはガスクロマトグラフ (FTD)を用いて、NH₃はイオン電極法を用いて測定した。

3. 結果および考察

1) 脱灰および金属触媒の影響 Fig.1に、J炭の脱灰炭 (De-ash)、K担持炭 (DK)、Ca担持炭 (DCa)、原炭 (Raw) について、急速熱分解温度に対するFuel NからNH₃への転換率の変化を示す。1488Kにおける脱灰炭のNH₃転換率 (NH₃c) は、原炭のそれに比較して約1/6であり、灰組成がFuel NからNH₃への転換に強く影響していることがわかる。KやCaを担持するとNH₃cは増加し、脱灰炭の7~8倍、原炭の1.5~2倍となった。

Fig.2にはFig.1同様、Fuel NからHCNへの転換率の変化を示す。HCN転換率 (HCNc) は、高温領域で脱灰炭の方が原炭より若干高くなるもののその影響は少ないことからHCNcに及ぼす灰組成の影響はあまり大きくないことを示している。K担持炭はHCNcを増加させるもののただか脱灰炭の1.1倍、原炭の1.3倍であり、NH₃cに対する触媒効果に比べて小さい。著者らはNH₃やHCNの転換機構を窒素結合形態により説明している⁴⁾。これらの知見を基に以上の現象を考察すると、容易に分解するアミン型窒素は金属触媒の影響を受けやすく、比較的強固に結合しているピリジン、ピロール型窒素は金属触媒の影響を受けにくいことが考えられる。

2) 炭種の影響 Fig.3に、1218Kにおける脱灰炭のNH₃cに対する原炭、DK、DCa炭各々のNH₃cの増減比をプロットした。脱灰炭よりも原炭のNH₃cが高いことは4炭種すべてに共通であるが、K, CaのNH₃c促進効果は炭種によって変化することがわかる。特に亜漚青炭であるS炭は、K, Ca担持および脱灰の影響が極めて少ないのが特徴的である。

3) NO_x発生量に及ぼすK, Ca担持炭の効果 著者らは微粉炭燃焼炉を用いて様々な炭種のNO_x発生性を調べ、Volatile N収率、NH₃c, HCNcを因子とするNO_x濃度予測指標を開発している⁵⁾。この指標に従いDCa-J炭の原炭に対するNO_x濃度低減効果を推参すると、二段燃焼率20%の時、原炭230ppmに対しDCa-J炭200ppmと予測された。

4. 結言

1) 石炭灰組成は、Fuel NからNH₃への転換に強く影響するが、HCNへの転換には大きな影響を及ぼしていない。
 2) K, Ca担持炭はNH₃転換に対し、促進効果をもつ。
 3) K, Caの触媒効果の序列は、炭種によって変化する。

参考文献: 1) 神原ら: 化学工学論文集, 18, 920 (1992) 2) 神原ら: 化学工学論文集, 19, 496 (1993) 3) Ohtsuka, Y et al., Energy Fuels, 7, 1095 (1993) 4) Kambara, S. et al., Energy Fuels, 7, 1013 5) Kambara et al., Fuel, to be submitted

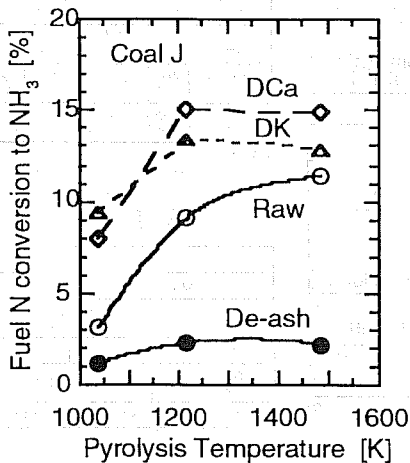


Fig.1 熱分解温度に対するNH₃転換率の変化

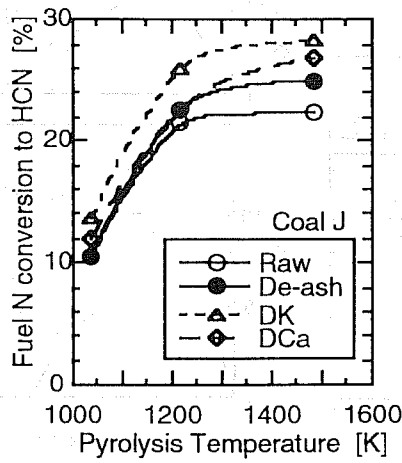


Fig.2 HCN転換率の変化

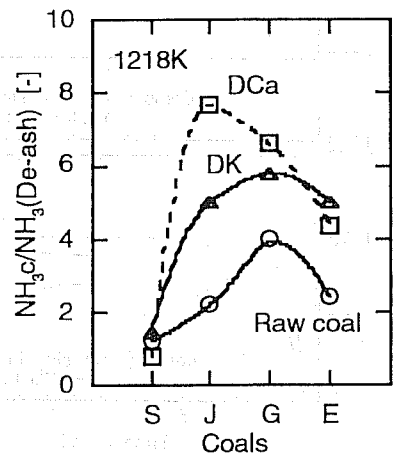


Fig.3 NH₃c促進効果に及ぼす炭種の影響