

(群馬大工) ○ (正) 神原 信志・(正) 宝田 恭之・山本 康博・
(正) 中川 紳好・(正) 加藤 邦夫

1. 緒言

石炭は今後ますます重要なエネルギー源となるが、地球規模環境問題や省資源の観点から、これまで以上に石炭を高効率(高燃焼効率かつ低公害)に利用していかなければならない。

石炭からのNOxの発生に関しては、数多くの研究がなされており、シミュレーションモデルも幾つか提出されている¹⁾。しかし、シミュレーション精度の向上および効率の良い低NOx燃焼方法を開発するためには、NOx生成・還元メカニズムを詳細に検討する必要がある。本研究では、これまでに燃焼初期における石炭中窒素の挙動に着目し、NOx生成との関連を調べてきた²⁾。ここでは、急速熱分解時の窒素の挙動が石炭のどのような性質に依存するのかを調べ、NOx生成との関連を検討する。

2. 実験装置

熱分解実験は、Chemical Data System社製のPyro probeを用いた³⁾。昇温速度は、最大75x10⁴°C/secである。内径1.3mm、長さ30mmの石英反応管に200-300meshに調製した石炭を2-5mg充填し、Heガス雰囲気中で急速加熱する。熱分解ガスは、TCD、FID、FTDを持つガスクロマトグラフに速やかに全量導入し、C₁-C₄炭化水素、H₂、CO、CO₂、N₂、HCN、NH₃他を測定した。HCN、NH₃の定量は、イオン電極法を用いてクロスチェックした。

燃焼実験は、乱流燃焼炉を用いて行った²⁾。

熱分解実験は、これまでに様々な炭化度をもつ16炭種について実施している。ここでは、特に炭種による窒素の挙動の違いを明確にするため、揮発分量と窒素含有量が同等の石炭について考察する。

3. 実験結果および考察

3-1. 炭種による影響

Fig.1およびFig.2に、原炭中のFuel Nが熱分解によりHCNおよびNH₃に転換した割合を各炭種について示す。揮発分量や窒素含有量が同等であっても、窒素種の放出挙動は炭種によって全く異なることがわかる。乱流炉による微粉炭燃焼実験では、各炭種ともNOx生成の挙動および排出濃度が全く異なることから、このような窒素化合物の挙動の違いがNOxの生成に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

3-2. 石炭中窒素の形態と窒素熱分解挙動

前述の結果の要因として、灰中金属の触媒効果³⁾や石炭中窒素の結合形態の影響が考えられる。

Fig.3は、XPSを用いて石炭中窒素の形態をピロール結合(402.2eV)とピリジン結合(400.5eV)に分類して測定した結果である。測定は、700°Cおよび1100°C熱分解チャーについて行った。両図を比較すると、ピロール結合の窒素のピークがあまり変化していないのに対し、ピリジン結合の窒素の著しい減少が見られる。したがって、ピリジン形態の窒素から熱分解が開始すると考えられる。

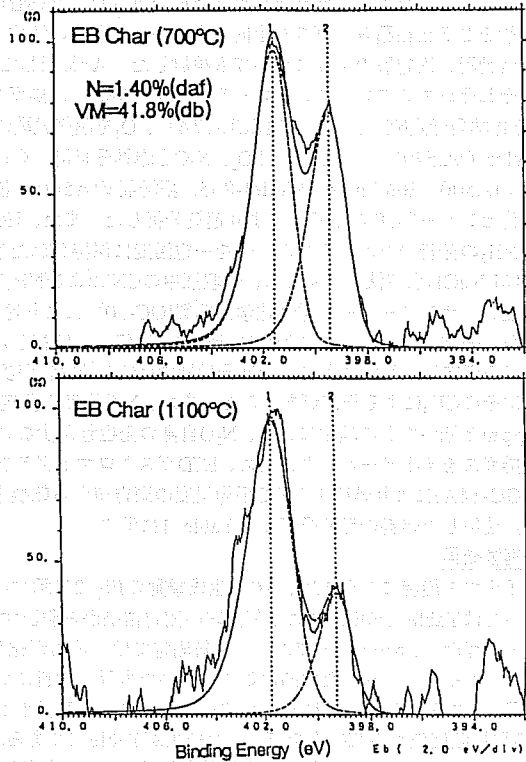


Fig3. 700°Cおよび1100°C熱分解チャーのNの形態

Table.1は、各炭種について原炭中の窒素量を形態別に測定した結果である。ODに比較してピリジン結合の窒素量が多いNLは、HCNやNH₃に転換する割合が多い。また、ABとWGの結果も同様である。このことは、上述の結果を反映していると思われる。

Table.1 各炭種のNの形態測定結果(wt%, daf)

| 炭種 | ピロール | ピリジン |
|----|------|------|
| NL | 1.22 | 0.42 |
| OD | 1.28 | 0.35 |
| AB | 0.99 | 0.37 |
| WG | 1.14 | 0.26 |

以上の結果より、原炭中のピリジン結合が多いほど、Volatile NおよびHCN、NH₃への転換が進みやすくなることが考えられる。その結果、燃焼初期段階においてNOx生成速度が速くなるものと思われる。

【引用文献】1)例えばP.J.Smith et al. 19th Symp(Int) Combust, 1263, (1981) 2)神原他、第28回燃焼シンポジウム、p113 3)神原他、第56年會前刷集、p304

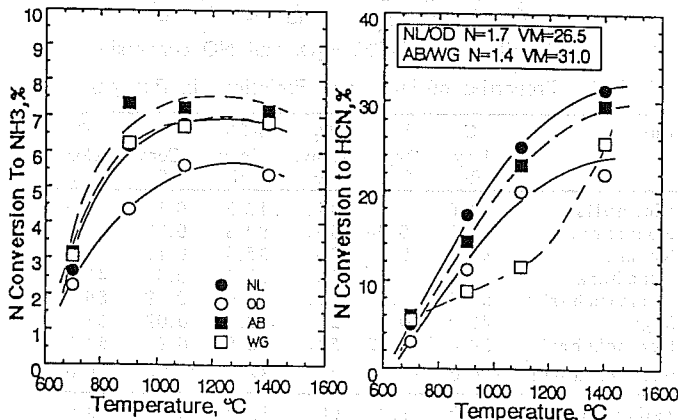


Fig1. NH₃に転換する割合

Fig2. HCNに転換する割合