

○神原信志、宝田恭之、山本康博、中川紳好、加藤邦夫（群馬大 工）

緒言 石炭の燃焼において生成するNO_xは、Fuel NO_xが全生成NO_xの大部分を占める。またFuel NO_xは、Volatile Nを起源とするVolatile NO_xが大きく影響することが知られている。したがって、Volatile Nの挙動を的確に把握することは、NO_x生成メカニズムの解明、ひいては低NO_x燃焼法の開発に非常に重要である。また炭種によってNO_x生成量は異なることから、Volatile Nの挙動に及ぼす炭種の影響を知ることは非常に重要である。しかし、炭種の影響はほとんど明らかにされていない。

そこで本研究では、NO_x生成メカニズムを解明するための基礎的な情報を得ることを目的に、熱分解装置を用いて種々の石炭を熱分解し、Volatile Nの揮発挙動に及ぼす温度および炭種の影響を調べた。さらに実験室規模の乱流燃焼炉を用いてNO_x生成量を調べ、熱分解時のVolatile Nの揮発挙動との関連を検討した。

1. 石炭試料

実験に用いた20種類の石炭は、燃料比（＝固定炭素／揮発分）が0.88～3.33、炭素含有量が65.37～88.10wt%（無水無灰基準）、窒素含有量が0.56～2.07wt%（無水無灰基準）の亜瀝青炭から半無煙炭までの幅広い性状をもつ炭種である。

2. 実験装置および方法

熱分解反応装置としてChemical Data System社製Pyroprobe 120型を用いた。実験装置および方法は、前報と同様である。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。発生ガスはガスクロ内カラムに全量導入し、揮発分中の主な含窒素化合物は、フレイム熱イオン化検出器(FTD)を用いて測定した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 熱分解温度の影響 Fig.1は、熱分解温度によってFuel Nが揮発する割合の変化を示したものである。Volatile Nは、VMに比較して温度に強く影響され、炭種によって温度依存度は異なることがわかる。

Fig.2, Fig.3はそれぞれ、熱分解温度に対するNH₃, N₂およびHCNへの転換率の変化を示したものである。温度に対するNH₃の転換挙動は、炭種に依らず、1038Kでほぼ頭打ちとなり、1218K以上で一定となる。N₂への転換は1218K付近から急激に始まり、温度に強く依存する。HCNへの転換挙動は、温度に強く依存し、炭種によって温度依存度は異なることがわかる。

3.2 炭種の影響 Fig.4は、1488Kで熱分解した時のHCN, NH₃およびN₂の転換率を原炭中の炭素含有量に対しプロットしたものである。概ね、炭素含有量が低いほどHCN, NH₃, N₂の転換率が高い傾向にある。熱分解時のC1～C3炭化水素やCO₂収率は石炭構造（脂肪族やカルボキシル基含有量）に強く依存するという報告があるが、HCN, NH₃, N₂の収率も同様に、炭種による窒素の結合状態の違いが含N化合物への分解反応特性を支配していることが考えられる。N化合物の転換率の予測指標を得るには、石炭中窒素の結合形態を的確に評価することが今後必要である。

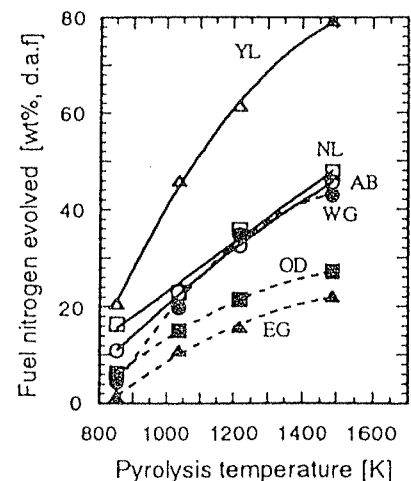


Fig. 1 Variation of volatile nitrogen with pyrolysis temperature.

3.3 Volatile Nの挙動とNOx生成量の関係

Volatile Nの挙動と実際の燃焼におけるNOx生成量との関係を把握するため、乱流拡散火炎の燃焼場にて各炭種について実験を行ない検討した。実験炉は、内径0.3m、高さ2.5mの堅型円筒燃焼炉である。これまでNOx生成量に及ぼす炭種の影響は、Fuel NまたはVMの関数を因子として巨視的に取り扱われてきた。急速熱分解における基礎実験から、Volatile N化学種を起源とするNOおよびN₂への反応経路を考慮することによって、従来のモデルよりも炭種の影響を良く表現できると考えた。

Fig.5は、微粉炭燃焼における、炭種の影響を考慮したメカニズムの概要を示したものである。HCN, NH₃がNOやN₂に転換する反応速度を調べた研究から、NH₃の方がHCNよりもNOを還元する速度が速いことが報告されている。このことより、Volatile Nに占めるNH₃の割合が多いほどNO濃度は低下することが予想される。また、Volatile Nが速い速度でより多く放出するほどNO濃度は低下することが予想される。Fig.6は、NOx生成・還元を表す因子とNOx転換率を相関した結果である。この因子によって炭種の影響を良く表現できることがわかる。ここで、[Volatile N]は、Fig.5中 $\alpha(T), \beta(T), \gamma(T)$ を巨視的に表し、 $[\text{NH}_3 + \text{N}_2]/[\text{HCN}]$ は $R_2 > R_1$ を巨視的に表すものと解釈できる。

結論

- 1) Volatile Nの挙動は、温度に強く影響され、炭種によって温度依存度は異なる。
- 2) Volatile Nの主な組成は、HCN, NH₃, N₂でその転換率は温度および炭種によって異なる。HCN, N₂は温度とともに転換率は増加し、NH₃は高温部で転換率は頭打ちとなる。
- 3) 概ね、炭素含有量が低いほどFuel NからHCN, NH₃, N₂への転換率が高い傾向にある。
- 4) 微粉炭燃焼におけるNOx転換率は、 $[\text{Volatile N}] \times [\text{NH}_3 + \text{N}_2]/[\text{HCN}]$ で良好に相関できる。

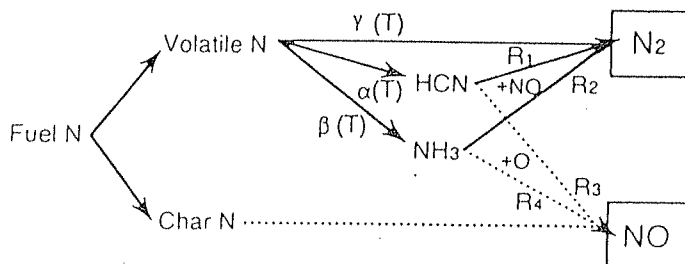


Fig. 5 Mechanism of NO and N₂ formation in pulverized coal combustion considered the influence of coal properties.

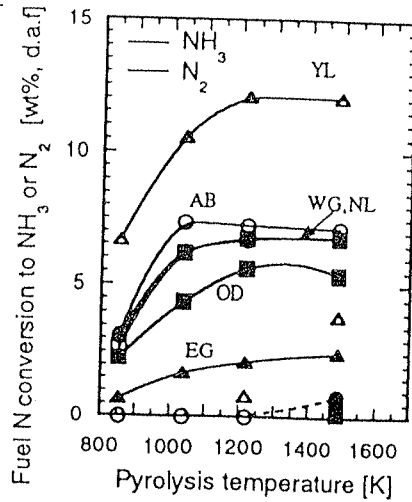


Fig. 2 Variation of fuel N conversion to NH₃ or N₂ with pyrolysis temperature.

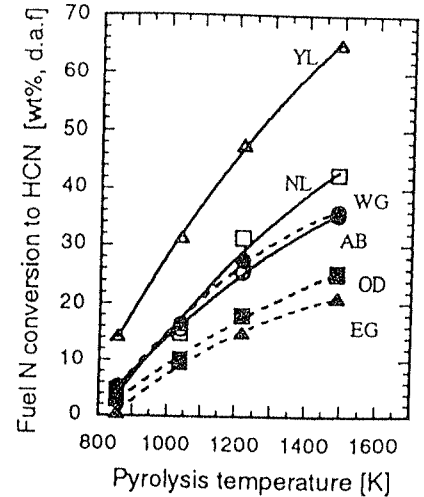


Fig. 3 Variation of fuel N conversion to HCN with pyrolysis temperature.

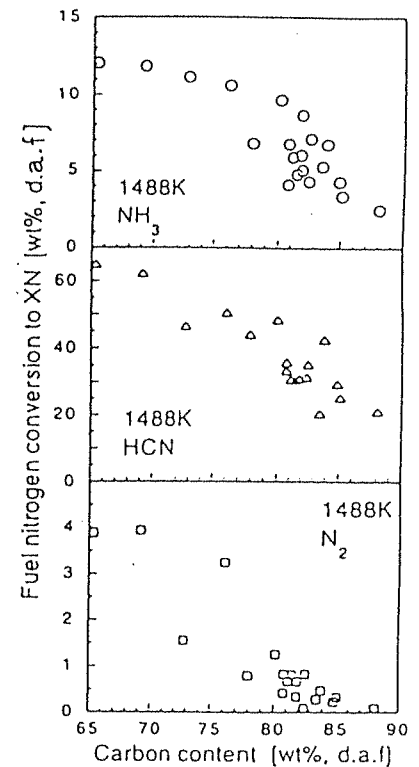


Fig. 4 Effect of coal rank on major volatile nitrogen species.

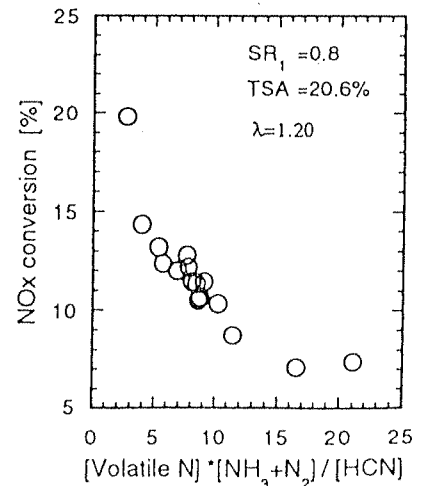


Fig. 6 Correlation of NOx conversion with nitrogen compounds.