

1. 緒言

石炭は今後ますます重要なエネルギー源として位置づけられるが、地球規模環境問題の観点からこれまで以上に石炭を高効率に利用していかなばならない。

石炭燃焼にともなって生成するNOxの多くは、石炭中窒素(Fuel-N)から生成するFuel NOxである。しかしながら、その生成メカニズムは十分に明らかでなく、高効率燃焼方法さらには低NOx燃焼方法の開発の障害となっている。

本研究では、これまでに燃焼や熱分解におけるFuel Nの分解挙動に着目し、特に揮発する窒素(Volatile N)の化学種(HCN, NH₃, N₂ etc.)について炭種の影響を調べてきた。その結果、微粉炭燃焼においてNOxを低減するには、燃焼の初期段階においてVolatile Nをより多く放出させ、かつVolatile NをNH₃として転換させれば良いということがわかった。

本報では、触媒担持によりFuel Nの分解促進あるいは改質の可能性を探索するため、Caを担持した石炭を用いて急速熱分解を行い、窒素化合物の生成挙動の変化を調べた。

2. 実験装置及び方法

熱分解装置は、Chemical Data System社製Pyroprobe120型を用いた。Fig.1に熱分解装置及びガス組成分析装置の概略図を示す。測定方法は、200-300meshの石炭を内径1.3mm、長さ30mmの石英管内に2~5mg充填する。He雰囲気中で、この石英管を白金コイルで5秒間加熱することにより熱分解する。熱分解温度は、580~1215℃の範囲で行った。発生した分解ガスは、50mlの0.05N-H₂SO₄にNH₃を吸収させる。

この溶液の濃度をアンモニアイオン電極により測定しNH₃の放出量を求めた。HCNはガスクロでフレイム熱イオン検出器(FTD)を用いて測定した。揮発分量は、試料の重量減少から求めた。また熱分解後のチャーを回収し、残留窒素をリタール法により測定した。

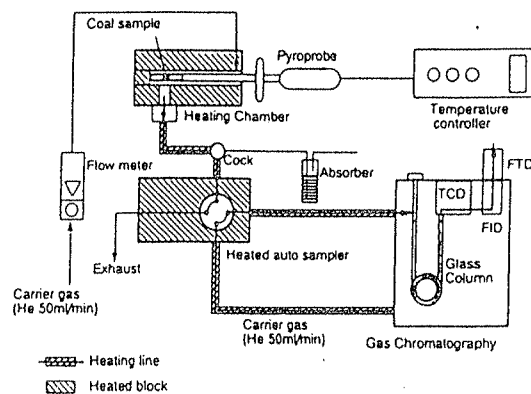


Fig. 1 Schematic diagram of a pyrolysis reactor and analysis system employed.

3. 石炭性状

3-1 使用石炭 使用した石炭はUB, YL炭の2種である。UB炭は原炭(UB)、脱灰炭(D-UB)、Caを5%担持したものをを用いた。YL炭は原炭(YL)、Ca10%担持炭を用いた。元素分析値、工業分析値をTable1に示す。

Table 1 Analysis of coal

coal	Proximate analysis [wt% d. b.]			Ultimate analysis [wt% daf]				
	Ash.	V. M.	F. C.	C	H	N	O	S
UB	8.15	49.84	42.01	89.29	4.81	0.90	24.95	0.04
D-UB	2.45	51.38	44.93	87.19	5.41	0.99	26.33	0.04
UB-Ca	13.85	58.21	17.94	89.20	4.81	0.90	24.95	0.04
YL	1.50	56.87	39.83	85.17	4.38	0.56	28.40	0.28

3-2 石炭処理法 Caの担持はCa(OH)₂を用いた。UB炭は含浸法により5%、YL炭はイオン交換法により10%Caを担持した。脱灰はHCN-10%によりおこなった。

4. 実験結果及び考察

4-1 揮発分量に及ぼすCaの影響 Fig.2 に各種UB炭に対する、揮発分量に及ぼす熱分解温度の影響を示す。UBとD-UBのVMは、700℃以上ではほぼ同じである。一方UB-Caは他のものより低い。この傾向はYLでも同様である。その差は熱分解温度が低いほど大きい。Ca触媒の効果については特にガス化反応について多くの報告がされており、Caはタールの生成量を減少させガスの生成量を増加させるという結果が一般的である。Fig.2はこの結果に反するものであるが、本実験条件ではガス化触媒作用よりも細孔構造や分解機構への作用が働いていると考えられる。今後VM中炭化水素および無機ガス組成を詳細に調べることにより、この点を明確にする必要がある。

4-2 揮発分中窒素化合物(NH₃)の転換率へ及ぼすCaの影響 Fig.3 にUB炭を熱分解した時、NH₃として放出されるFuel Nの割合を示す。Caを担持するとNH₃への転換挙動は原炭と全く異なることが分かる。特に900℃以下の低温側で転換率は高くなる。またUB-Caは温度の影響がほとんどない。この結果はCaがFuel Nを分解促進させる効果があるか、あるいはVolatile N(主にHCN)をNH₃に移行させる効果があることを示唆している。

Table2にYL炭にCaを担持させたときのNH₃転換率への影響を示す。UB炭と同様の傾向が得られた。

本実験で用いた2炭種の熱分解実験より、Caは900℃以下の温度領域において、NH₃への転換を促進する効果があること、また本実験温度範囲では、NH₃の転換に及ぼす温度の影響はほとんどないことが明きらかとなった。

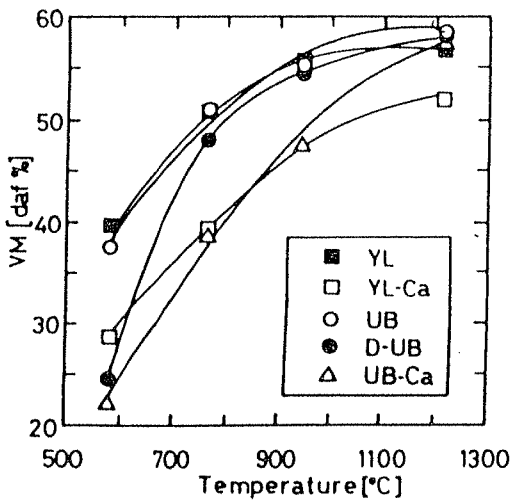


Fig. 2 Effect of Ca on volatile matter

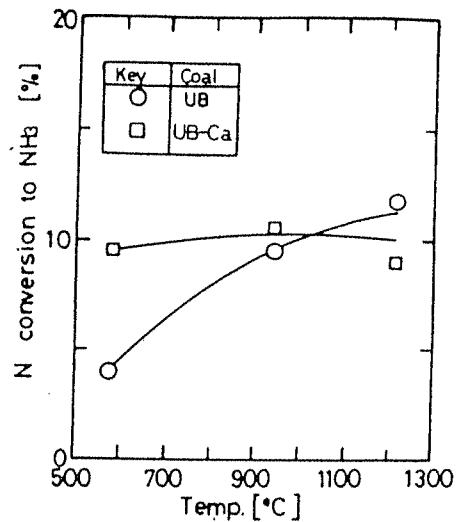


Fig. 3 Effect of Ca on conversion to NH₃(UB)

Table 2 Effect of Ca on conversion to NH₃(YL)

coal	NH ₃ [%]	
	580 [°C]	1215 [°C]
YL	4.7	14.3
YL-Ca	10.6	9.3