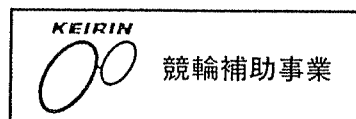


第3回 石炭利用技術会議講演集

平成 5 年 9 月

主催 (財)石炭利用総合センター
後援 資源エネルギー庁石炭部



7. 石炭中窒素の結合形態と微粉炭燃焼におけるNO_xの関係

キーワード：石炭、微粉炭燃焼、NO_x、XPS

出光興産（株）新燃料部・石炭研究所 神原 信志◎

1. まえがき

石炭は、今後ますます重要なエネルギーとして位置づけられるが、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に利用する方法を開発していかねばならない。

石炭の高効率燃焼技術の開発においては、3つのアプローチが考えられる。1つめは既存の燃焼技術の改良による高効率化あるいは新しい燃焼方法の開発、2つめは安価かつ高効率な炉内および排煙脱硝技術の開発、3つめはNO_x発生量の少ない炭種を的確に選定するための炭質評価技術の確立である。いずれにせよ、これらの技術開発には石炭燃焼およびNO_x生成メカニズムを明らかにし、そのメカニズムに基づいて各々の高効率化技術を開発することが有効である。さらに、これらのメカニズムが明らかになれば次世代石炭燃焼技術（加圧流動層燃焼やトッピングサイクル等）の開発にも役立つ。

本研究ではこのような視点で、特に微粉炭燃焼におけるNO_x生成メカニズムの解明を目的とした。本報ではNO_x生成に及ぼす炭質（石炭中の窒素結合形態）の影響を調べ、炭質の影響を考慮したNO_x生成メカニズムについて検討し、そのメカニズムを基にNO_x発生量を精度良く予測できる因子を開発した結果について述べる。

2. 実験装置および方法

2-1. 熱分解装置による窒素分解挙動の測定

石炭燃焼において生成するNO_xは、石炭中に含まれる窒素分から生じるFuel NO_xが全生成NO_x(Thermal NO_x+Fuel NO_x)の大部分を占める¹⁾。したがって、Fuel NO_xをいかに抑制するかが低NO_x燃焼において重要なポイントである。さらに、炭種によってNO_x生成量は大きく異なることから²⁾、Fuel NO_xの生成挙動に及ぼす炭種の影響も明らかにする必要がある。

そこで本実験では、図1に示す急速熱分解装置を用い、石炭中窒素の分解挙動を様々な炭種について測定した。

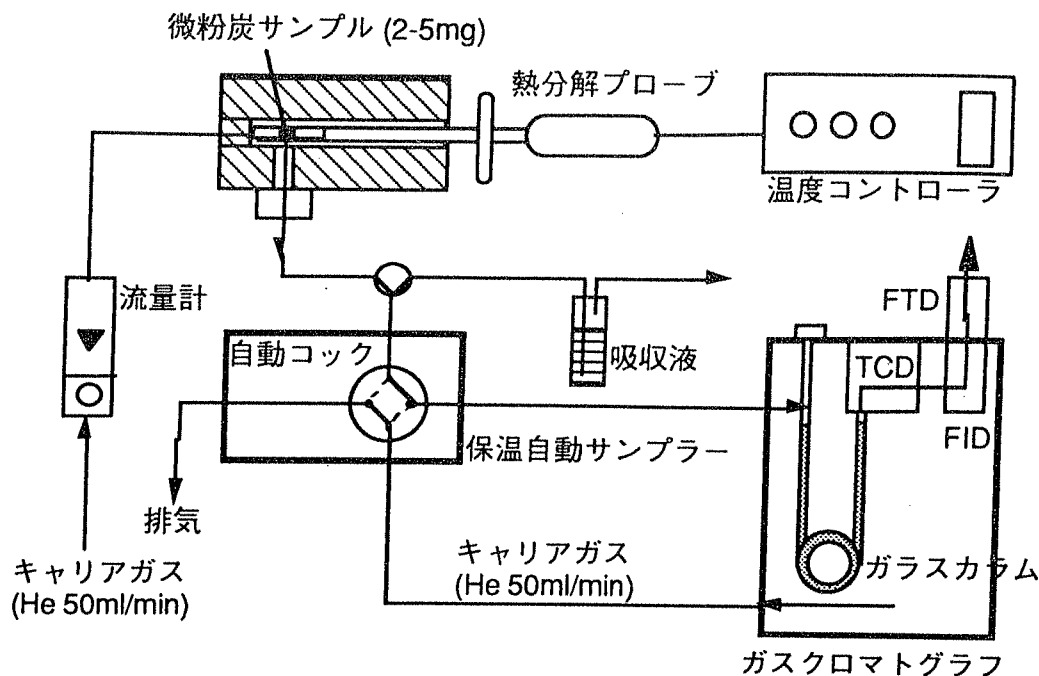


図1 急速熱分解装置

乾燥した石炭試料を内径1.3mm、長さ30mmの石英管中央に2~5mg充填する。石英管は、プローブ先端部の白金コイル内に装填する。プローブは、ヘリウム雰囲気（50ml/min）下、573Kに予熱されたステンレスチャンバー中に固定する。熱分解は、石英管の周囲を白金コイルで急速に加熱することで行なわれる。熱分解は、試料温度853~1488Kの温度範囲にて行なった。昇温速度は約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。

熱分解によって発生したガスは、ガスクロマトグラフ内のカラムに全量導入され組成が分析される。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)とイオン電極法を用いて測定した。その他、 $C_1 \sim C_4$ までの炭化水素および無機ガス成分は直列に接続したTCD-FIDで測定した。

2-2. XPSによる石炭中窒素結合形態の測定

石炭中窒素の分解挙動、すなわちガス状窒素化合物への転換挙動が、炭質のどのような性質に依存するのかを石炭構造の面から検討するためにXPS（X線光電子分光装置）を用いて石炭中窒素結合形態の測定を行なった。

XPSは、モノクロメータを備えたSurface Science Instruments製SSX-100 Model 206を用いた。測定面積は、1.0mm ϕ で行なった。

サンプルは両面テープ上に均一に乗せ、測定を行なった。測定は各サンプルに対し測定位置を変え3~5回行ない、再現性を確認した後、算術平均値をデータとして採用した。

2-3. 乱流炉による燃焼実験

急速熱分解時の窒素分解挙動および石炭中窒素の結合形態と微粉炭燃焼におけるNO_x生成量の関係を調べるために、乱流炉を用いてNO_x発生量を調べた。

乱流炉の構造および運転条件の詳細は前報³⁾にて示した。燃焼炉は、内径φ0.3m、長さ2.8mの円筒状縦型の耐火材構造であり、低NO_x燃焼法として二段燃焼法を用いている。二段燃焼空気の吹込み位置、空気量を変化させ、様々な炭種のNO_x発生量を調べた。

2-4. 石炭試料

表1に実験に用いた20種類の石炭について、工業分析および元素分析値を示す。石炭は、炭種の影響を検討するため、褐炭から無煙炭までの幅広いランクの炭種を使用した。

表1 使用石炭の性状

Coals	Sources	Proximate analysis [wt%,d.b]			Ultimate analysis [wt%,d.a.f]				
		Ash	Volatile matter	Fixed carbon	C	H	N	O*	S
A	Canada	10.0	20.8	69.2	88.1	4.5	1.20	5.8	0.37
B	Australia	12.4	26.3	61.4	85.1	4.8	1.70	8.0	0.40
C	Australia	16.2	29.6	54.2	84.9	5.0	1.92	7.6	0.61
D	Australia	8.0	30.3	61.7	84.6	5.1	2.25	7.1	0.94
E	Australia	12.6	26.6	60.8	83.9	4.7	1.74	9.3	0.36
F	Australia	12.4	31.9	55.7	82.6	5.2	1.40	10.5	0.32
G	Australia	7.4	29.0	63.7	82.5	4.6	1.90	10.5	0.51
H	Australia	8.3	31.8	60.0	81.9	5.2	1.84	10.3	0.74
I	China	5.8	31.4	62.9	81.9	4.8	1.01	11.8	0.50
J	Australia	8.8	39.1	52.1	81.8	5.6	1.82	10.0	0.78
K	Australia	13.2	32.8	54.0	81.5	5.4	1.88	10.7	0.51
L	Australia	9.7	33.8	56.5	81.1	5.3	1.76	11.3	0.49
M	Australia	11.1	30.7	58.1	80.8	5.1	1.35	12.3	0.39
N	Australia	7.3	30.6	62.1	80.8	4.5	1.82	12.7	0.25
O	Australia	9.6	41.8	48.6	80.1	5.9	1.40	12.0	0.55
P	Canada	7.7	38.3	54.0	78.0	5.3	1.03	15.6	0.14
Q	Japan	11.8	44.8	43.4	76.2	6.1	1.20	16.5	0.07
R	U.S.A	5.1	43.5	51.4	72.8	4.6	1.08	21.3	0.16
S	U.S.A	8.1	48.8	43.0	69.2	4.9	0.90	25.0	0.04
T	Australia	1.5	47.1	51.4	65.4	4.4	0.56	29.4	0.28

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

3. 実験結果および考察

3-1. 熱分解実験の結果

図2は、いくつかの石炭について、熱分解温度に対する揮発分量(VM)の変化を示したものである。熱分解温度が高くなるにつれてVMは増加するが、1400K程度以上になるとVMは一定に近づく。E炭とB炭のJIS法(るつぼ中1173Kにて7分間の熱分解)によるVM量(無水無灰基準)は、各々30.4%、30.0%であり、両者のVM量はほぼ同等である。にもかかわらず、急速昇温下では両者のVMに大きな違いが見られる。実際の燃焼場に近い本実験のような急速昇温熱分解下では、JIS法とVM量が異なることがわかる。

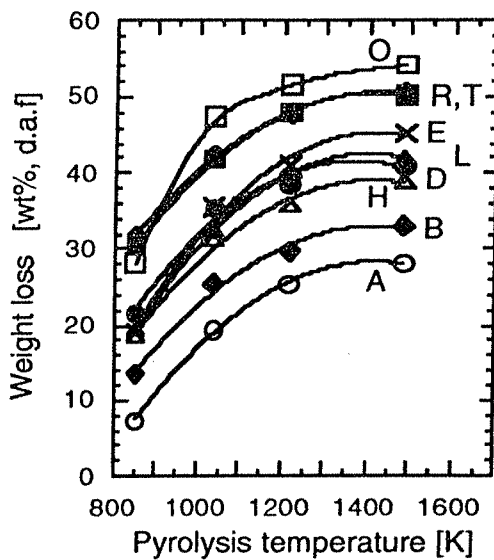


図2 熱分解温度と揮発分量の関係

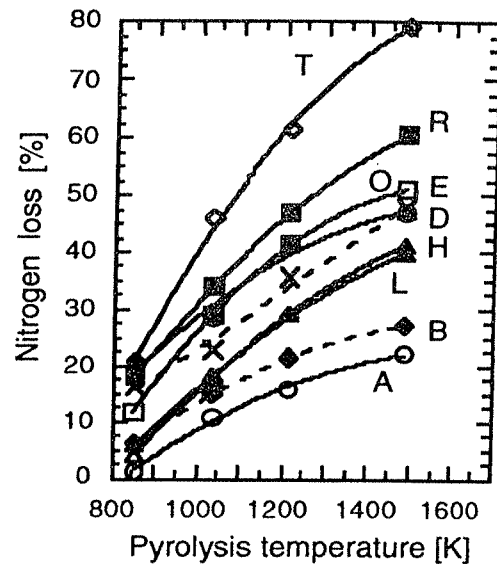


図3 熱分解温度と石炭中窒素分解率の関係

図3は、熱分解時に分解する窒素の割合を様々な炭種について示したものである。熱分解温度が増加するにしたがって窒素分解率は増加し、揮発分の放出挙動と比較して(図2)温度に強く影響されることがわかる。また、炭種によって窒素分解率が異なること、温度依存性が異なることがわかる。

窒素分解率は、一般に揮発分が多いほど、すなわち燃料比が低いほど高くなると考えられているが、実際は図4に示すように必ずしもそうではないことがわかる。

次に分解した窒素がどのような組成であるかを調べた結果を示す。図5、図6はそれぞれ、石炭中の窒素が NH_3 、 N_2 および HCN へ転換した割合を熱分解温度に対して示したものである。図3の揮発した窒素割合の値と比較すると、揮発した窒素(

Volatile N) の組成は、ほとんどが NH_3 , N_2 および HCN であることがわかる。また、 NH_3 への転換は、どの炭種においても約1218Kで頭打ちとなること、 N_2 への転換は、1218K付近から急激に始まること、 HCN への転換は、温度に強く依存することがわかる。そしてこれら石炭中窒素の転換は HCN , NH_3 , N_2 の順に多く、炭種によってその転換率は全く異なることがわかる。

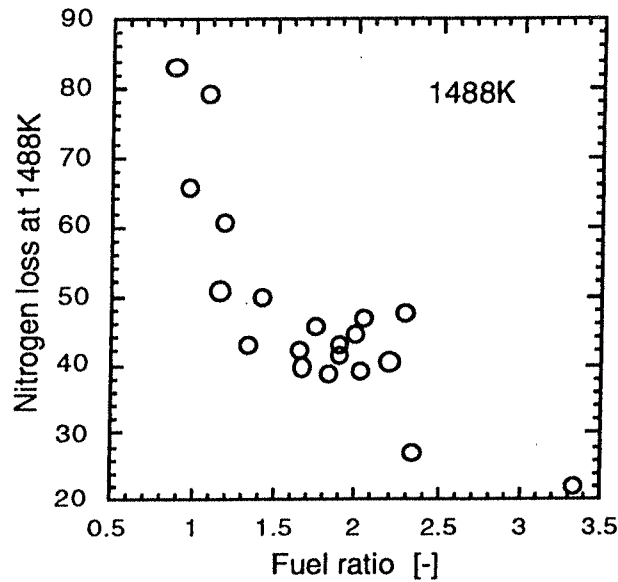


図4 熱分解温度1488Kでの燃料比と揮発窒素割合の関係

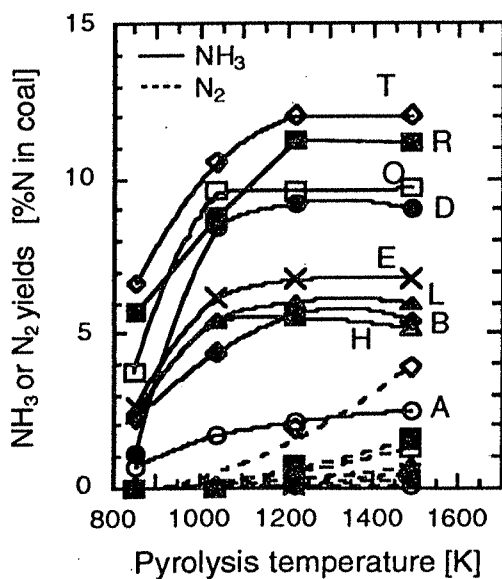


図5 石炭中窒素の NH_3 , N_2 への転換挙動

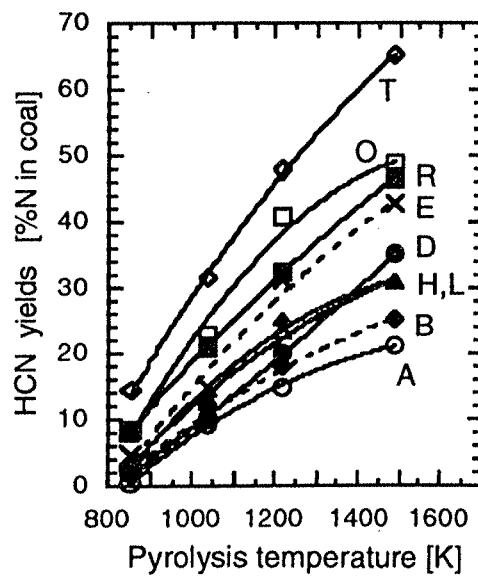


図6 石炭中窒素の HCN への転換挙動

最近、著者らは、NO_x生成に及ぼす炭種の影響は、石炭中の窒素分量が支配するのではなく、燃焼時に揮発する窒素量(Volatile N)とその組成(NH₃, HCN, N₂)が支配することを明らかにし⁴⁾、炭種の影響を精度良く表すことのできるNO_x生成モデルを提案した。(図7) このモデルは、石炭中窒素からHCN, NH₃, N₂への転換パスを組み込んだもので、従来のモデル⁵⁾に比較して炭種の影響を精度良く表すことができる。

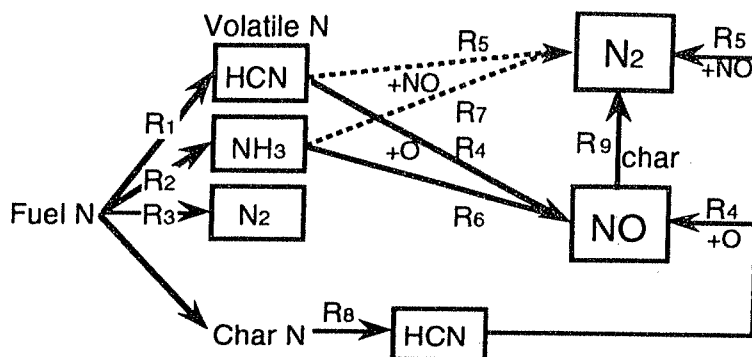


図7 炭種の影響を考慮したNO_x生成モデル

このモデルに沿って、図3、4、5のデータを用い計算解析すれば様々な炭種のNO_x生成挙動を予測することが可能である。しかしながら、計算に必要なデータを実験的に得るには時間を要するため、迅速な炭質評価には適さない。そこで、石炭中窒素の分解挙動を石炭構造の観点から検討した。

3-2 XPSによる石炭中窒素結合形態のキャラクタリゼーション

熱分解挙動は、石炭構造に強く依存することは明らかである⁶⁷⁾。したがって、石炭中窒素からVolatile Nへの転換挙動を予測するには、石炭構造の面からのアプローチが必要である。

石炭中窒素の構造については、いくつかの報告がある。これらによると、石炭中の窒素は主にピロールやピリジン結合として存在していることが知られている⁸⁻¹¹⁾。しかし、石炭中窒素結合形態と石炭中窒素の分解機構の関連について、未だ一般的な結論に達してはいない。

図8にXPSによる石炭中窒素結合形態の測定結果の一例を示す。これは、I炭についてN1sピークをガウス分布に従って波形分離し、窒素結合形態を抽出した結果である。これまでの報告と同様に、束縛エネルギー398.4±0.2eV付近にピリジン型窒素が、また400.3±0.2eV付近にピロール型窒素が観測された。本研究では、それに加え、401.9±0.3eVにピリジンやピロール以外の結合形態をもつ窒素が観測された。こ

の束縛エネルギーは、様々な標準物質の測定からアミン型窒素に帰属していると推定された。

図9に、様々な炭種の窒素結合形態の分布を炭化度と各々の形態の存在率の関係として示す。本実験で使用した炭種の全てにおいて、ピロール型、ピリジン型、アミン型の窒素が測定され、窒素形態の分布は、ピロール型が一番多く、ついでピリジン型、アミン型の順番に多いことがわかった。また、これらの分布は炭種に強く依存する。

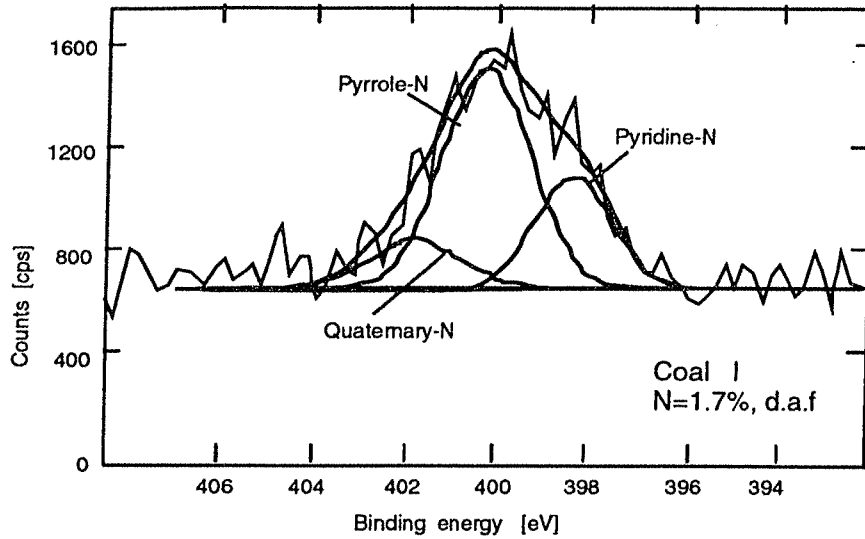


図8 I炭の窒素結合形態測定結果

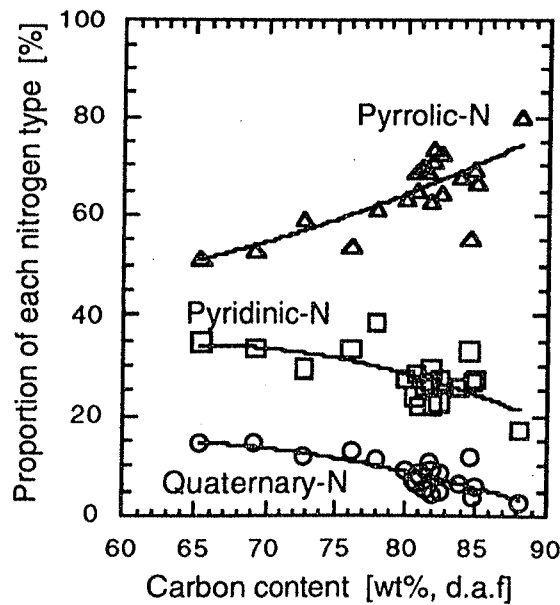


図9 様々な炭種の窒素結合形態の分布

XPSで測定した石炭中窒素結合形態と熱分解におけるHCN, NH₃, N₂の収率を詳細に検討した結果¹²⁾、次のことがわかった。

熱分解時、

- 1) 石炭中のアミン型窒素はNH₃に転換する。
- 2) ピリジン型窒素は主にHCNに転換する。
- 3) ピロール型窒素は炭化度によっても異なるが、主にchar中に残留する。炭化度の高い石炭ほどピロール型窒素の分解率は低い。

窒素結合形態と窒素分解挙動の関係をまとめると、炭種によって各々の窒素結合形態の含有量が異なるためにVolatile Nの収率やNH₃, N₂, HCNの転換率およびそれらの温度依存性が異なるということが明らかになった。図7で示したNO_x生成モデルによれば、Volatile N量とNH₃, N₂, HCN生成量がFuel NO_xの起源であるから、上述の結果を言い換えれば、微粉炭燃焼におけるFuel NO_xの生成は、石炭中窒素の量ではなく、石炭中窒素の結合形態の種類とその割合が支配していることがわかる。

3-3. 乱流炉によるNO_x発生性評価

次に、実際の燃焼場におけるNO_x生成量について、炭種の影響を調べた結果について述べる。

図10に、二段燃焼条件を変化させた時の炉出口におけるNO_x発生量と石炭中窒素分量の関係を示す。図中のRUN No.は燃焼条件を示し、表2に対応する。炭種によってNO_xは大きく異なり、本実験で用いた炭種間ではRUN1において最大300ppmもの差が生じている。各々の炭種において、RUN No.が増えるほど（すなわち二段燃焼空気吹き込み距離が増加するほど、また1段目の空気比が減少するほど）NO_xは減少する。また、図11は、蒸発量およびバーナータイプの異なる実機ボイラ4缶の結果を示す。両図より、実験炉、実機ともに石炭中窒素分量とNO_x発生量の間の良い相関はないことがわかる。

表2 乱流炉の燃焼条件

RUN No.	1st air [Nm /hr]	2nd air [Nm /hr]	Two stage air [Nm /hr]	L [m]	SR [-]
1	6	52	0	-	1.21
2	6	40	12	0.95	0.84
3	6	36	16	0.95	0.75
4	6	36	16	1.32	0.75
5	6	30	22	1.32	0.63

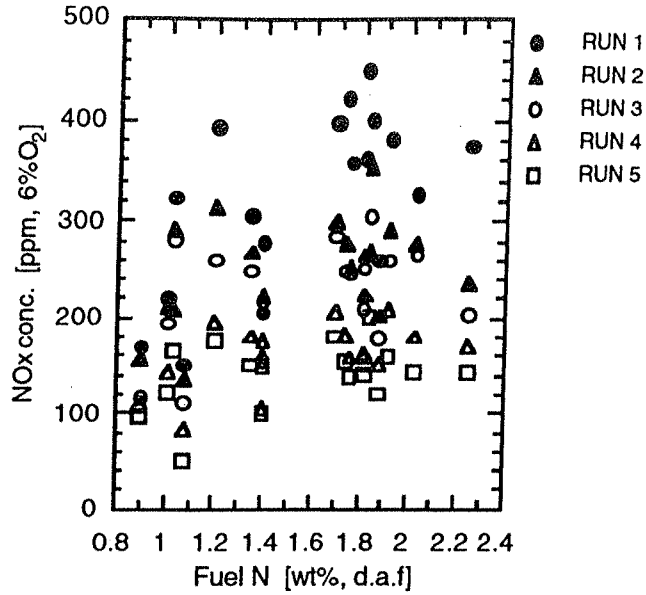


図 10 NO_x生成量に及ぼす窒素量の影響 (乱流炉)

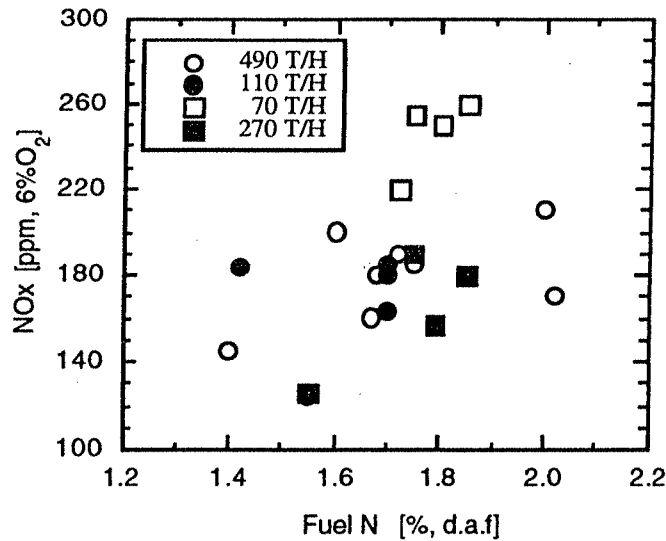


図 11 実機ボイラにおける窒素量とNO_xの関係

3-4. NO_x発生性評価因子の開発

図 10、11 で明らかなように、石炭の工業分析値や元素分析値から得られる因子ではNO_x特性を的確に評価することは難しい。そこで本研究では、石炭中窒素の転換挙動と窒素結合形態の関係を図 7 で示したNO_x生成モデルに組み込み、これを基にNO_x生成特性の評価因子を開発した。

図 1 2 に窒素結合形態の行方を組み込んだNO_x生成モデルを示す。

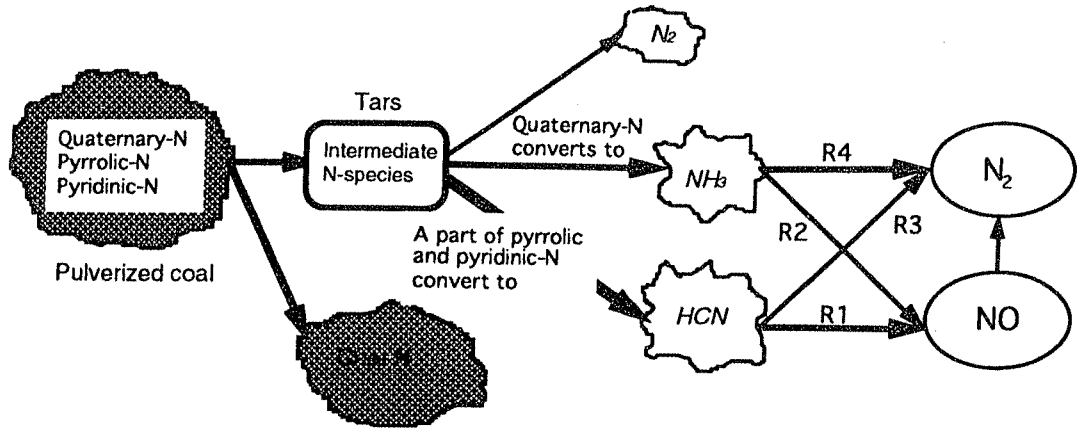


図 1 2 石炭中窒素結合形態から出発するNO_x生成モデル

石炭中窒素のアミン型窒素はNH₃に、ピリジン型の大部分とピロール型の一部分はHCNに転換し、ピロール型の大部分はチャー中に残留する。ピロール型窒素のチャー中への残留率は炭化度に比例する。揮発したHCNとNH₃は、酸化速度R1,R2でNOへ、還元速度R3,R4でN₂に転換する。

HCN,NH₃からN₂への還元速度は、R4>>R3であるので¹³⁾、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濃度が低下することは、岡崎らの結果¹⁴⁾から容易に予想される。すなわち、NO_x特性を支配する主因子は[Volatile N]と[NH₃]/[HCN]比であり、両因子の値が高いほどNO_x転換率が低くなることが予想される¹⁵⁾。この因子を石炭中窒素結合形態で表すと、

[Volatile N]は アミン型+ピリジン型+ピロール型/炭化度

[NH₃]/[HCN]比は アミン型/(ピリジン型+ピロール型/炭化度)

となり、NO_x評価因子として両者をかけあわせた因子が得られる。

図 1 3 は、このINDEXを用いて乱流炉におけるNO_x転換率をRUN2について関連したものである。比較として図 1 4 に石炭中窒素分量とNO_x転換率の関係を示すが、従来の窒素量による評価に比較して、的確なNO_x特性評価指標であることがわかる。

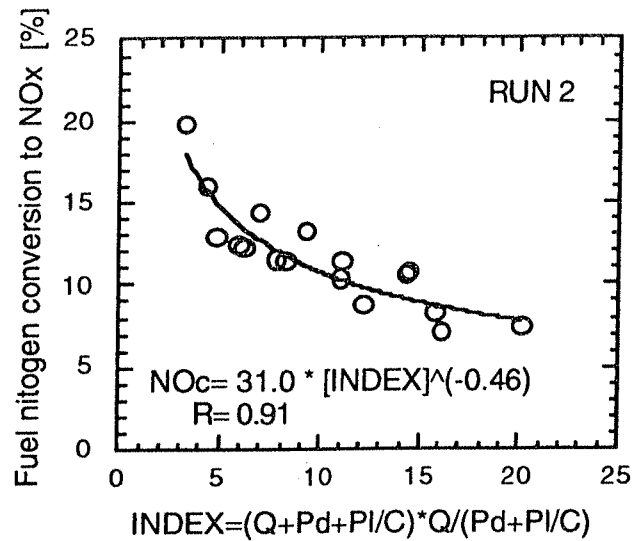


図 1 3 NOx特性評価INDEXによるNOx転換率の相関

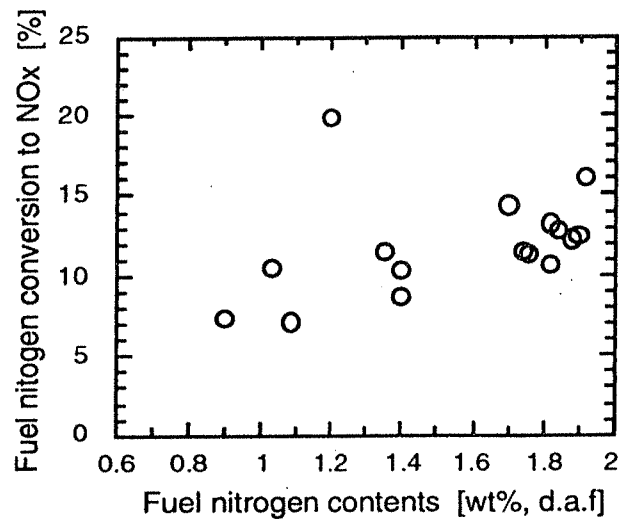


図 1 4 窒素量とNOx転換率の関係

4. まとめ

幅広いランクの20種類の石炭を用いて、急速昇温熱分解実験、XPSによる窒素結合形態の測定、乱流炉による燃焼実験を実施し、次の結論を得た。

- 1) 石炭中窒素の分解挙動は、温度に強く影響され、炭種によって分解率および温度依存性は異なる。
- 2) 揮発した窒素の主な組成は、HCN, NH₃, N₂でその収率は温度および炭種に

よって異なる。

- 3) 石炭中窒素結合形態としてピロール型、ピリジン型窒素、アミン型窒素が確認された。窒素形態の分布は、どの炭種においてもピロール型が一番多く、ついでピリジン型、アミン型の順番に多かった。各々のタイプの含有率は、炭種によって異なる。
- 4) 石炭中窒素のアミン型窒素は NH_3 に、ピリジン型の大部分とピロール型の一部分はHCNに転換し、ピロール型の大部分はチャー中に残留する。ピロール型窒素のチャー中への残留率は炭化度に比例する。
- 5) 石炭中窒素結合形態を組み込んだ NO_x 生成モデルを構築し、それに基づき NO_x 生成特性を評価できる因子を開発した。

参考文献

- 1) Pershing, D.W. and J.O.L Wendt : 16th Symp. (Int.) on Combust., 389 (1976)
- 2) Chen, S.L.; M.P.Heap; D.W.Pershing; G.B. Martin ; 19th Symp. (Int.) on Combust. [Proc.], 1271 (1982)
- 3) 神原、南波、富永;第2回石炭利用技術会議講演集 (1992)
- 4) 神原、宝田、中川、加藤: 化学工学論文集, 19, 496 (1993)
- 5) Smith, P.J.; L.D. Smoot : *Comb. Sci. Technol.*, 23, 17 (1980)
- 6) Xu, W.C.; A. Tomita; *Fuel*, 66, 627 (1987)
- 7) Solomom P.R.; M.A. Serio; R.M. Carangelo; R. Bassilakis; *Energy Fuels*, 4, 319 (1990)
- 8) Bartle K.D.; Wallace S.; *Fuel Process Technol.*, 15, 351 (1987)
- 9) Burchill, P; L.S. Welch; *Fuel*, 68, 100 (1989)
- 10) Nelson, P.F.; M.D. Kelly; M.J. Wornat; *Fuel*, 70, 403 (1991)
- 11) Kelly, D.K., A.N.Buckley and P.F.Nelson : *Int. Conf. Coal Sci. [Proc.]*, 356 (1991)
- 12) Kambara, S.; T.Takarada; Y.Yamamoto; K.Kato; *Energy & Fuels*, to be published
- 13) De Soete, G.G. : 15th Symp. (Int.) on Combust., 1093 (1976)
- 14) Okazaki, K., H.Shishido, T.Nishikawa and K.Ohtake : 20th Symp. (Int.) on Combust., 1381 (1984)
- 15) 神原、宝田、中川、加藤: 化学工学論文集, 18, 920 (1992)