

(出光石炭研究所) ○ (正) 神原 信志

1. 緒言 石炭燃焼において公害排出物の発生は避けられないが、高度な環境対策技術によってそれらを極力低減することは可能である。例えば、排煙脱硝・脱硫技術である。一方、このような設備を用いなくとも公害排出物の生成を抑制できる(循環)流動層燃焼や加圧流動層燃焼は、今後の高度環境化時代対応技術として開発が進んでいる。しかしながら、流動層燃焼においては、その燃焼温度条件から N_2O が比較的多く発生することが指摘されている¹⁾。 N_2O の生成・消滅に関する研究は、最近積極的に行われており²⁾、これらによれば、石炭中窒素分から気相中に放出されるHCNと NH_3 を出発物質とした反応系であることが示されている。しかしながら、加圧下での窒素化合物生成挙動についての知見は十分ではない。本研究では、加圧流動層燃焼における NO_x 、 N_2O 低減技術の開発を目的に、圧力、炭種、熱分解温度を変えて、石炭中窒素からHCNや NH_3 への転換率およびその挙動を調べた。

2. 石炭試料、実験装置、実験方法

実験に用いた3炭種の原炭性状を表1に示す。熱分解装置は、前報³⁾と同様である。熱分解温度は765、945、1215℃の3条件で、圧力は1.0、2.0、5.4、8.8kg/cm²の4条件にてHe30ml/min雰囲気中で石炭中窒素の分解挙動を調べた。加熱時間は10sec、昇温速度は1000℃/sである。熱分解により発生したガスは、一旦ドライアイス中吸着剤(Tenax)に全量吸着させた後、350℃まで急速加熱しGC-MSに導入し、SIM測定によりHCNや NH_3 等の含窒素化合物を定量した。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中残留窒素をKjeldahl法で測定し、Volatile N量を得た。

表1 供試炭の工業分析および元素分析値

石炭名	工業分析値 [wt%, d.b.]				元素分析値 [wt%, d.a.f.]				
	Ash	VM	FC	FR	C	H	N	O	S
AC	9.6	41.8	48.6	1.16	80.1	5.9	1.40	12.1	0.55
AD	12.6	26.6	60.8	2.29	83.9	4.7	1.74	9.3	0.36
AA	8.0	30.3	61.7	2.04	84.6	5.1	2.25	7.1	0.94

3. 結果および考察

1) 揮発分収率に及ぼす圧力の影響 図1は、熱分解温度765℃における、圧力に対する揮発分収率の変化を3

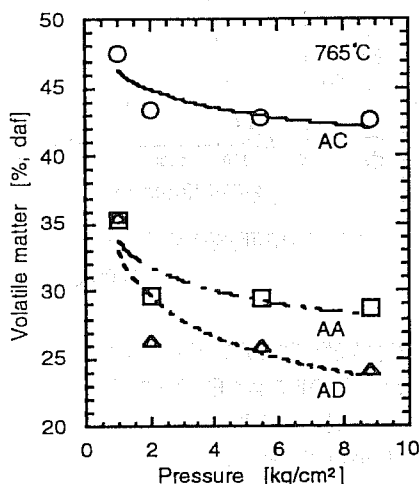


図1 熱分解圧力に対するVM収率

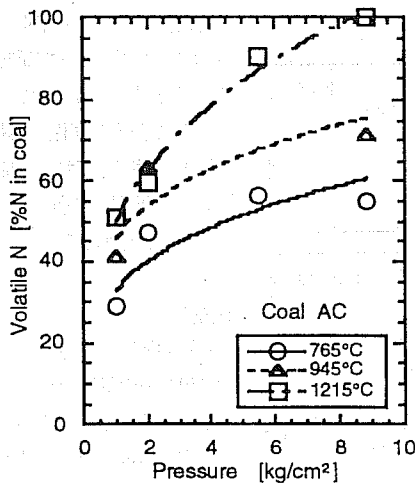


図2 圧力に対するVolatile Nの変化

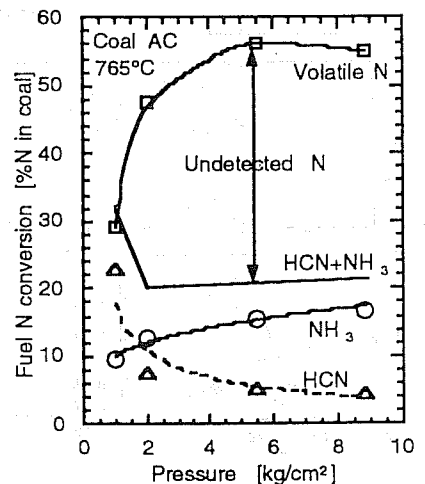


図3 窒素化合物の熱分解挙動

炭種について示したものである。どの炭種についても圧力が増加するにつれて揮発分収率は減少し、過去研究された例と一致している。⁴⁾また、加圧による揮発分収率減少割合は、炭種によって異なることもわかる。

2) Volatile N収率に及ぼす圧力の影響 図2は、圧力に対するVolatile N収率の変化を、熱分解温度をパラメータとしてAC炭を例に示したものである。Volatile N収率は、圧力の増加に伴って増加するが、高圧側で頭打ちになる傾向を持つ。すなわち、圧力が増加すると揮発分は減少するのに対し(図1) Volatile Nは増加しており、加圧下での揮発分と窒素放出機構は異なることが推定される。

3) HCNと NH_3 転換率に及ぼす圧力の影響 Fuel NがHCNおよび NH_3 に転換した割合の圧力に対する変化を、熱分解温度765℃、AC炭を例に図3に示す。圧力の増加に伴ってHCN転換率は減少し、一方で NH_3 転換率は増加する。また、常圧におけるFuel Nの転換は、 $HCN > NH_3$ となるが、加圧では $HCN < NH_3$ となることがわかる。また、加圧ではHCNと NH_3 以外の窒素化合物に転換するもの(Undetected N)が多い。この傾向は、本実験条件ですべての炭種において同様であった。これまでの著者らの研究によれば、 NH_3 として転換するFuel N量は、石炭中アミン型結合割合によって決定されていると考えられる。したがって、圧力の増加に伴って NH_3 転換率が増加した要因としては、圧力効果による2次反応が主に考えられる。HCN転換率の減少についても同様に考えられる。

4. 結言

加圧下での石炭中窒素の熱分解挙動は、常圧の場合とかなり異なり、圧力の増加とともにVolatile Nは増加し、その組成は $HCN < NH_3$ となることがわかった。また、両者の窒素バランスから、本測定では検知されていない窒素化合物も多く生成していることがわかった。本研究より、加圧流動層における窒素酸化物の生成挙動は、常圧のそれに比較し、かなり異なることが推定される。

参考文献：1)例えばAmand, L.E. and Andersson, S., Proc. 10th Int. Conf. on FBC, Sanfrancisco, 49 (1989) 2)例えばKilpinen, P. and Hupa, M., Combust. Flame, 85, 94 (1991) 3)神原ら; 化学工学論文集 18, 920 (1992) 4)Gray, M.D., Kimber, G.M. and Granger, D.E., Combust. Flame, 11 (1966)