

# 5-1. XPSによる種々の石炭中化学結合形態分析と諸反応特性との関連

(出光興産 石炭研究所) 神原 信志

Relation between coal reactivities and functional form in coal by XPS

Shinji Kambara

(Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Research Laboratories)

## 1. 緒言

石炭利用プロセスにおいては、高度な環境対策技術（例えば、燃焼形式、排煙脱硝・脱硫装置）によって環境負荷を極力低減することが可能である。しかしながら、環境上考慮しなければならない課題あるいは改善の余地のある課題は多い。特に、発展途上国を意識した安価な脱硫・脱硝技術の開発、微量元素排出に関する低減技術の開発、灰中微量成分の溶出抑制技術の開発等が挙げられる。これらの技術開発においてブレークスルーとなるのは、反応メカニズムの本質的解明である。

著者らはXPSによる石炭中窒素結合形態分析から微粉炭燃焼におけるNO<sub>x</sub>生成・消滅挙動を説明し、石炭構造がNO<sub>x</sub>排出特性に密接に関連していることを明らかにした<sup>1)</sup>。これらの知見を応用し、現在様々な反応系において石炭構造と反応特性の関連を検討している。

本報告では、その一例として加圧流動層燃焼におけるNO<sub>x</sub>生成メカニズム解明に関する基礎的研究と灰中ヒ素の溶出挙動に関する研究について報告する。

## 2. 石炭試料、実験装置、実験方法

実験に用いた石炭は、3種の瀝青炭である。チャー中の窒素結合形態の変化の追跡と灰中ヒ素の結合形態を調べるために次の実験装置および分析手法を用いた。

### 2-1. 加圧急速熱分解装置

チャーを作成するために加圧急速熱分解装置(Cheical data system, Pyroplobe 2000)を用いた<sup>2)</sup>。-200+300meshに調製した石炭試料を内径1.3mm、長さ30mmの石英管中央に3mg程度充填し、プローブに挿入した後、ヘリウム雰囲気(30ml/min)、250℃に予熱したインターフェース内にて急速熱分解を行う。本実験では、1.0および10kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて実験を行った。熱分解温度は870,1020,1400℃に設定した。加熱保持時間は10秒、昇温速度は1000℃/sとした。以後、1.0kg/cm<sup>2</sup>で作成したチャーを常圧チャー、10kg/cm<sup>2</sup>で作成したチャーを加圧チャーとする。

### 2-2. 乱流燃焼炉

微粉炭燃焼で発生するフライアッシュから溶出するヒ素の特性を調べるために、乱流燃焼炉<sup>3)</sup>を用いてフライアッシュを作成した。乱流炉には約6kg/hrの供給速度で微粉炭が供給される。燃焼条件は、1次空気（搬送空気）6m<sup>3</sup>/hr、2次空気36m<sup>3</sup>/hr、二段燃焼空気

16m<sup>3</sup>/hr、出口酸素濃度4.2%（空気比1.2）とした。フライアッシュは炉出口サイクロンで捕集した。

### 2-3. XPSによる窒素結合形態ならびにヒ素結合形態測定

石炭中窒素結合形態や灰中ヒ素結合形態の測定には、X線光電子分光分析装置(XPS)が有効である。窒素結合形態ならびにヒ素結合形態の測定には、X線源にMgK $\alpha$ 、AlK $\alpha$ を各々使用し、出力300W、積算回数20回で測定した。

試料は、5mm角の両面テープ上に均一かつある程度の厚さを持つようにプレス機（圧力10ton/cm<sup>2</sup>）を用いて成型した。石炭粒子は不均一なので、できるだけ平均的なデータが得られるように測定面積は3×3mmとした。測定は、同一サンプルについて3回繰り返し、再現性を確認した後、平均値をデータとして採用した。X線による石炭粒子表面の帯電シフトは、C1s束縛エネルギー285.0eVで基準化した。

## 3. 結果および考察

### 3-1. 常圧チャーと加圧チャー中の窒素結合形態の比較

Fig.1に1400℃の熱分解温度条件で作成した加圧チャーの窒素結合形態測定結果を示す。本実験によるすべてのチャーにおいてピリジン型窒素とピロール型窒素のみが観測された。

Fig.2にはFig.1の波形分離結果を基に算出したピロール型窒素結合形態の面積値の熱分解温度に対する変化を、常圧チャーと加圧チャーについて示したものである。また、Fig.3は同様にピリジン型窒素結合形態の変化を示したものである。本装置では、面積値が窒素存在量を定量的に示しているので、Fig.2により熱分解条件によるチャー中窒素結合形態の変化を定量的に把握できる。熱分解温度の上昇にしたがってピリジン型窒素とピロール型窒素は分解していく様子が見られる。また、窒素形態の分解における温度依存性を比較すると、ピロール型窒素の分解はピリジン型窒素よりも温度の影響を受ける傾向が見られる。

さらに、加圧することによりピロール型窒素とピリジン型窒素の分解率が増加することがわかる。窒素結合形態の分解挙動はFuel NO<sub>x</sub>やN<sub>2</sub>O生成に影響を及ぼすので、Fig.2、Fig.3の結果は、常圧と加圧下でNO<sub>x</sub>の生成挙動が異なることを示唆している。加

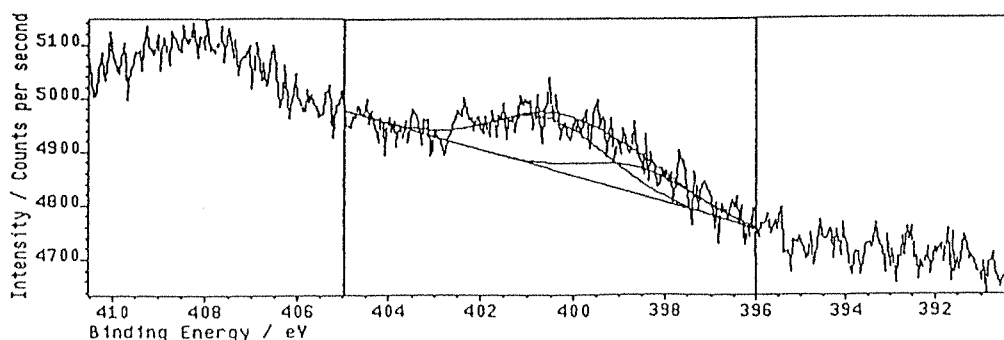


Fig.1 XPS spectra of pyrolysis char (1400℃, 10kg/cm<sup>2</sup>, He)

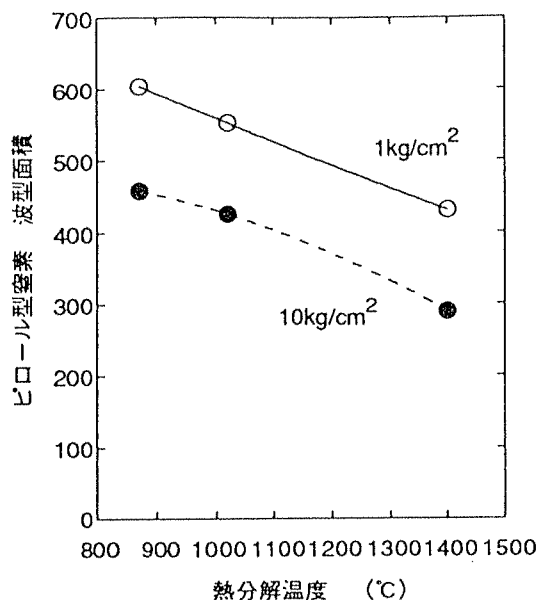


Fig.2 Variation of Pyrrolic nitrogen area

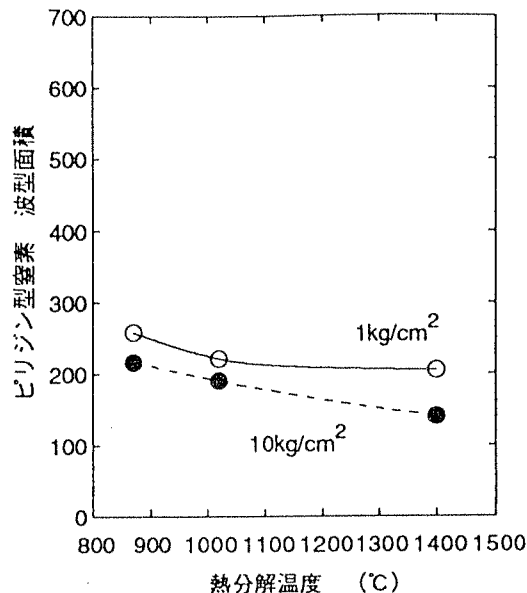


Fig.3 Variation of pyridinic nitrogen area

圧流動層では窒素の分解が促進されるため、常圧流動層よりも濃厚層でNO<sub>x</sub>が多量に生成し、その後フリーボード部チャーで十分還元されることにより、最終的なNO<sub>x</sub>排出量は低減されることが予測される。

### 3-2. 灰中ヒ素の結合形態と溶出特性

フライアッシュ中から溶出するヒ素は、排水（水質）管理上好ましくない。また、灰を埋め立てなどの用途で投棄する場合は、ヒ素溶出量は水質基準値以下でなくてはならない。したがって、灰中ヒ素の溶出特性を知ることは重要である。

ここでは、ヒ素の灰中含量が少ないながらも溶出量が多い石炭Aと、灰中含量が多いにもかかわらず溶出量が少ない石炭Bを例に、XPSによる灰中ヒ素結合形態と溶出特性の関連を調べた例を示す。

Fig.4(a),(b)はそれぞれ石炭A、Bのヒ素結合形態 ( $As_{3d}$ ) 測定結果である。石炭Aには、1327.0eVにAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (As(III))、1329.5eVにAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (As(III))、1331.8eVにAs(V)が観測される<sup>3)</sup>。一方、石炭Bには1327.0eVのAs(III)は観測されない。

溶出試験後のフライアッシュのヒ素結合形態を測定すると、石炭Aの1327.0eVのAs(III)が減少し、3種のヒ素結合形態の中で特に溶出しやすいことがわかった。すなわち、ヒ素の溶出挙動は、溶媒のpHを一定とすれば、主にヒ素結合形態に支配されていることが明らかとなった。

## 4. 結言

石炭構造は反応特性に密接に関連している。両者の関連づけがメカニズム解明の糸口になると期待できる例として、XPSによる窒素結合形態分析をもとにした加圧流動層燃焼におけるNO<sub>x</sub>生成に関する知見とXPSによるヒ素結合形態分析をもとにしたフライアッシュ中ヒ素溶出挙動に関する知見を示した。

1) 加圧下での石炭中窒素の熱分解挙動は、圧力の増加とともにピリジン型窒素とピロー

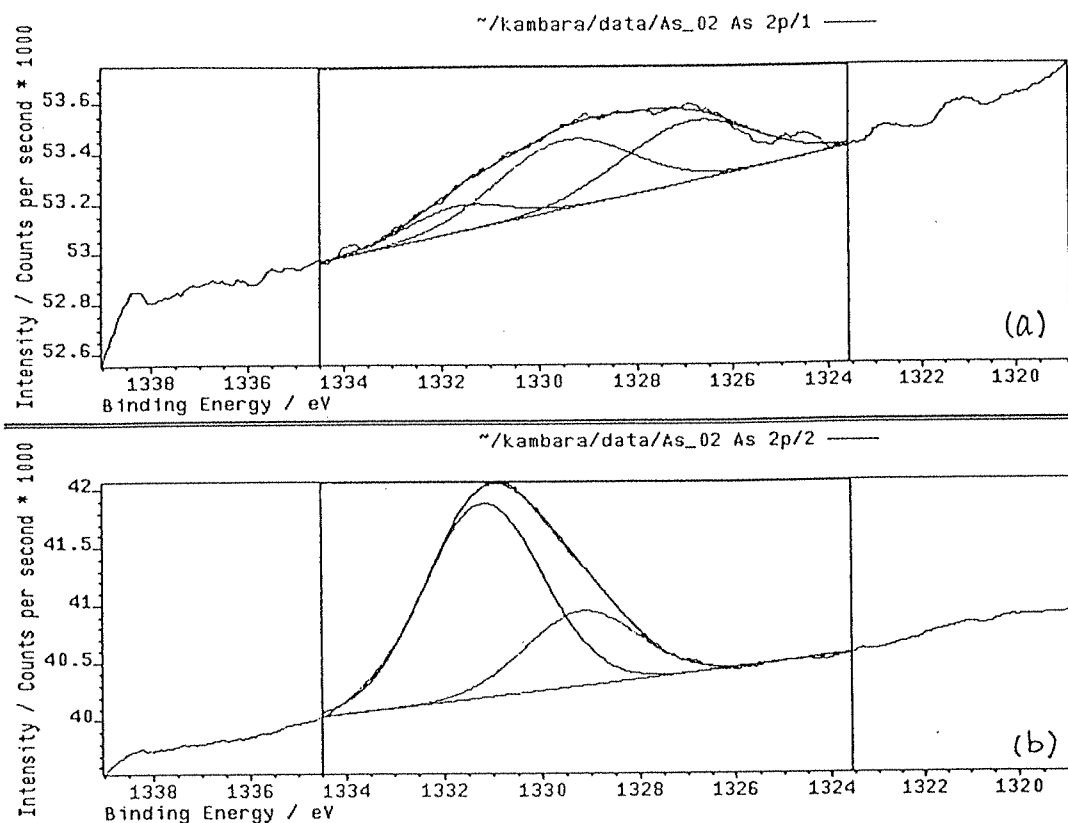


Fig.4 XPS spectra of arsenic in fly ashes. (a) coal A (b) coal B

ル型窒素の分解が促進されることがわかった。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。

2) 溶媒のpHを一定とすれば、ヒ素の溶出挙動は主に1327.0eVのAs(III)に支配されていることが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) Kambara, S., Takarada, T., Toyoshima, M., Kato, K., Fuel, 74, 1247 (1995)
- 2) Kambara, S., Takarada, T., Yamamoto, Y., Kato, K., Energy Fuel, 7, 1013 (1993)
- 3) Soma, M., Tanaka, A., Seyama, H., Satake, K., Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 2743 (1994)

謝辞 本研究の一部は石炭利用総合センター石炭利用基盤技術開発による委託研究によって行われた。ここに記し謝意を表す。