

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、今後はこれまで以上に石炭を高効率に利用していく方を開発していかねばならない。

石炭燃焼とともに生成するNO_xの多くは、石炭中窒素(Fuel N)から生成するFuel-NO_xである¹⁾。しかしながら、その生成メカニズムは十分に明かでなく、高効率燃焼方法の開発の障害となっている。

日本では様々な種類の石炭が使用されているため、炭種の影響を十分に考慮したNO_x生成・還元メカニズムを解明する必要がある。

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、特に揮発した窒素(Volatile N)の種類について炭種の影響を調べてきた²⁾。本報では、熱分解および燃焼実験を行なった結果をもとに、従来提案されているNO_x生成モデルを改良し、比較する。そして、Volatile Nの挙動がNO_x生成にどのような影響を及ぼすのかを検討する。

2. 実験装置および方法

実験は、3種類の装置(熱分解装置、管状炉および乱流燃焼炉)を用いて行なった。熱分解装置は、Fuel Nの分解挙動とVolatile Nの種類を調べるために使用した。管状炉は各炭種の揮発化速度および燃焼速度を調べるために使用した。乱流燃焼炉は、実際の燃焼場におけるNO_x生成挙動を調べるために用いた。熱分解装置および管状炉で得た基礎データをもとに、NO_x生成モデルを構築し、最終的には乱流燃焼炉の結果と比較する。図1-1~3に各装置の概略図を、また表1に、各装置の諸元を示す。

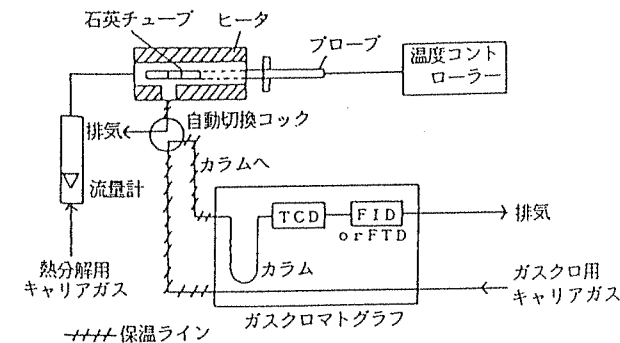


図1-1. 熱分解装置

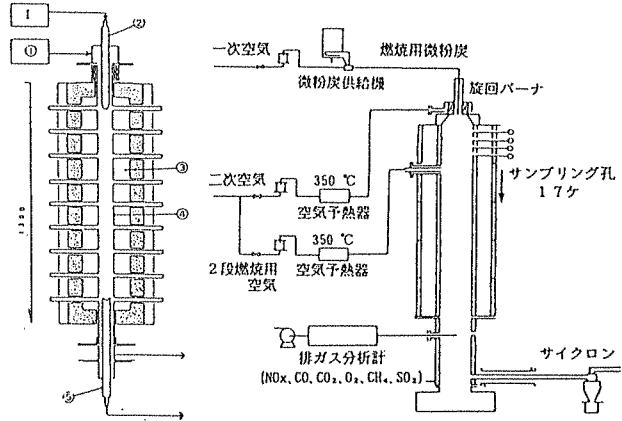


図1-2 管状炉

図1-3 乱流燃焼炉

表1. 実験装置諸元

装置名称	サンプル量	諸元	目的
パイロプローブ熱分解装置	2~5mg 粒径-200+300 mesh	75×10 ⁴ k/s の昇温速度	Volatile Nの挙動把握、N化合物測定
管状炉	5~10g/hr 粒径-200+300 mesh	D=42mm φ L=1150mm O ₂ =0~21% 粒子滞留時間 0.89~3.54sec	揮発化速度および燃焼速度測定
乱流燃焼炉	5~7kg/hr 粒径-200mesh 80% dp50=35 μm	D=300 mm φ L=2500mm 二段燃焼 粒子滞留時間2.55sec	NO _x 生成挙動把握、燃焼効率測定

3. 使用石炭の性状

実験に使用した石炭は幅広い炭化度をもつ16種の褐炭から無煙炭であるが、ここでは特にVolatile Nの挙動に着目するため、揮発分量および含有窒素分量が互いに同等量の石炭を選定し比較した。これらの工業分析及び元素分析結果を表2に示す。揮発分量と窒素量が同等の石炭を比較することで、純粋に炭質の影響を検討することができる。

表2. 石炭性状表

炭種	工業分析値(wt%, d.b)				元素分析値(wt%, d.b, f)				
	VM	Ash	FC	F. R	C	H	N	O (diff)	S
AB	31.93	12.40	54.16	1.74	82.60	5.20	1.40	10.48	0.32
WG	30.74	11.12	56.69	1.89	80.79	5.14	1.35	12.33	0.39
NL	26.55	12.60	59.40	2.29	83.90	4.70	1.74	9.30	0.36
OD	26.25	12.37	60.25	2.34	85.10	4.80	1.70	8.00	0.40

F. R : Fuel Ratio

4. 実験結果および考察

4-1. 熱分解実験による Volatile N の挙動

図2は、急速熱分解における揮発分量と Fuel N が Volatile N に転換した割合の関係を各炭種について示したものである。各炭種につき、プロットが4点あるが、これは熱分解温度700, 900, 1100, 1400°Cに対応する。

この図より、JIS法ではほぼ同等の揮発分量である AB と WG、NL と OD炭が、急速昇温下ではその揮発分量が大きく異なることがわかる。特に NL と OD炭では、1400°C において10%もの差が生じる。

また、Volatile N は揮発分に比例して放出するわけではなく、温度が高い領域で急激に放出されることがわかる。従来の NO_x 生成モデル²⁾は、燃焼率に等しい速度で窒素分が放出するとしている。しかし、燃焼初期における Volatile N の放出は、周囲温度に著しく影響を受けながら、燃焼速度よりも遅くなったり速くなったりすることがわかる。

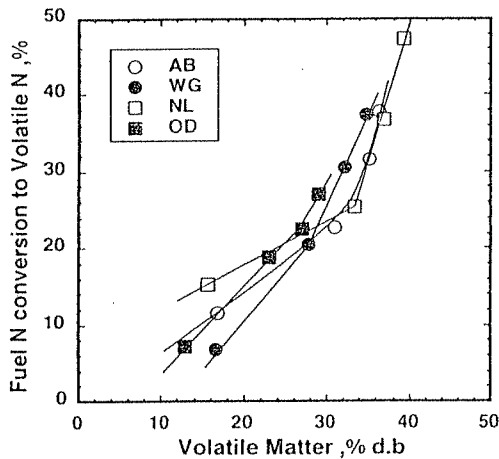


図2 熱分解における Volatile N の挙動

4-2. Volatile N の種類

図3は、熱分解温度に対する Fuel N の HCN への転換率の変化について炭種の影響を示したものである。また、図4は NH₃ および N₂ への転換率を、各々の炭種について示したものである。両図より、HCN は温度上昇とともに急激に転換率は増加すること、NH₃ は、低温領域で十分生成し 1100°C 以上では増加しないこと、N₂ への転換は 1100°C 以上から急激に始まることがわかる。

そして、Fuel N 量が同等でも熱分解で生じる N 化合物の量と種類は、炭種によって大きく異なることがわかる。この原因は、石炭中窒素の結合状態に依存すると考えられる。筆者らは、窒素の結合形態をアミン型、ピロール型、ピリジン型に分類し、その割合と熱分解で生じる N 化合物との収率の関連も検討している³⁾。

このほかの N 化学種として CH₃CN, CH₂CHCN, C₆H₅CN が検知されたが、転換率はいずれも 0.1% 以下であり、無視

しうるものであった。

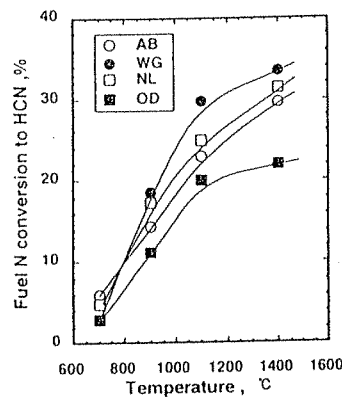


図3 分解温度と HCN 転換率

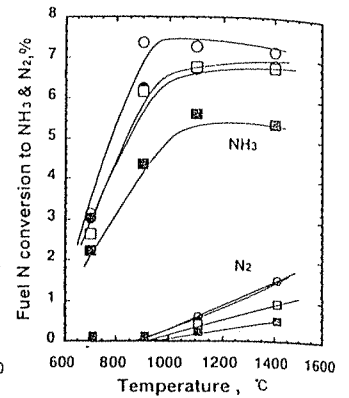


図4 NH₃, N₂ への転換率

4-3. 実燃焼における NO_x 生成の違い

図5に、NL と OD炭の乱流炉における NO_x 生成プロファイル、図6には Fuel N の放出挙動の違いを、二段燃焼空気が注入されるまでの領域について示す。原炭の揮発分量・窒素分量がほぼ同等にもかかわらず、両者の挙動は大きく異なる。これは、燃焼速度や粒子昇温速度（炉内温度分布）の炭種間での違いに加え、Volatile N の放出速度、さらにはその種類によって NO_x 生成挙動が異なることも考えられる。そこで、これらの関連を明確にするために、簡単な解析を行い検討した。

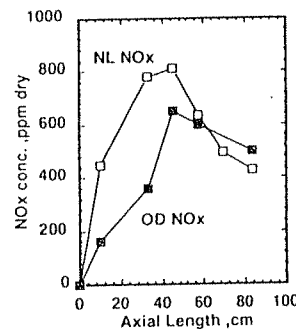


図5 乱流炉 NO_x プロファイル

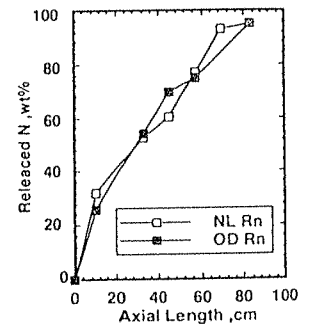


図6 Fuel N 放出挙動

5. Volatile N の種類を考慮した NO_x 生成モデル

5-1. 解析モデル

解析は、次の仮定を用いた。

- 1) 炉内の熱・物質移動は定常1次元である。
- 2) 粒子は球形であり、粒径は均一。衝突等の粒子相互干渉は無視する。
- 3) 粒子-ガス間の相対速度は零である。
- 4) 気相成分は、体積要素内において平衡状態にある理想気体の法則が成り立つ。

この解析の目的は、Volatile N の放出挙動や N 化学種の影響を純粋に比較するためにある。そこで、温度分布は乱流炉で実測した値を各々の炭種について与えた。また、揮発化速度および燃焼速度は管状炉で実測した

速度を用いた。

解析は、燃焼初期の領域について、次の3ケースについて行ない、結果を比較した。

①従来のNOx生成モデル：Fuel Nは、総括の燃焼速度と等しい速さで放出し、すべてHCNに転換する。

$$\text{すなわち、 } n_0 = (dW_v/dt + W_c) X_N / 14 \quad (1)$$

②Volatile Nの放出速度を考慮したモデル：実験結果から得られたVolatile Nの放出速度を各々の炭種について与える。放出したVolatile Nは、すべてHCNとなる。チャーからのNの放出は①と同じと仮定した。

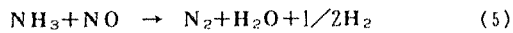
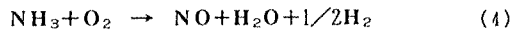
③Nの化学種を考慮したモデル：実験結果から得られたHCN, NH3, N2の転換速度を各々の炭種について与える。チャーからのNの放出は①と同じと仮定した。

NO酸化速度および還元速度は、Desoeteの巨視的反応速度式⁵⁾を用いた。すなわち、

$$n_1 = n_0 \cdot 10^{10} X_{HCN} \cdot X_{O_2} \cdot \exp(-67000/RT_g) \quad (2)$$

$$n_2 = n_0 \cdot 3 \times 10^{12} X_{HCN} \cdot X_{NO} \cdot \exp(-60000/RT_g) \quad (3)$$

NH3酸化速度および還元速度は、Muzio et al.の反応速度式⁶⁾を用いた。すなわち、



の反応において、

$$n_4 = n_0 \cdot 3.5 \times 10^{20} \frac{X_{NH_3} \cdot X_{O_2}}{(1 + k X_{O_2})} \exp(-100000/RT_g) \quad (6)$$

$$\text{ここで、 } k = 6.9 \times 10^{-6} \exp(42000/RT_g) \quad (7)$$

$$n_5 = n_0 \cdot 6.2 \times 10^{14} \cdot X_{NH_3} \cdot X_{NO} \exp(-55000/RT_g) \quad (8)$$

したがって、NOの還元速度は、

$$\text{①と②のケースは、 } \frac{dn_{NO}}{dt} = n_1 - n_2 \quad (9)$$

$$\text{③のケースは、 } \frac{dn_{NO}}{dt} = n_0 - n_1 - n_2 \quad (10)$$

5-2. 解析結果

図7にケース①(従来モデル)の結果をNLとOD炭について示す。このケースでは、NLとOD炭のNOx生成

の違いは、チャーの燃焼速度の違いが支配的である。

燃焼速度がNL炭よりも若干遅いOD炭は、HCNの生成が遅く、NOxの生成が遅くなる。

図8にケース②(Volatile N考慮)の結果をNLとOD炭について示す。NLはODよりも急速昇温時の揮発化速度およびVolatile N放出速度が速いため、揮発化初期でのHCNの生成が速くなる。したがって、図7と比較するとわかるように、ケース①に比較すると炭種間の差異が拡大し、実際のNOx生成パターンに近づくことがわかる。しかしながら、Volatile Nが全量HCNに転換すると仮定したこのケースでは、燃焼初期のHCN生成が速く、結果、NOx生成濃度がかなり高くなるのがわかる。

図9にケース③(N化学種考慮)の結果をNLとOD炭について示す。前図と比較すると、Volatile Nの化学種を考慮することで炭種間の差異を表現できるうえ、NOx生成濃度も実際のNOx生成挙動に近づくことがわかる。

1次元での解析では、拡散燃焼場でのNOx生成挙動を予測しえないが、種々の実験結果とこのような解析により、少なくともVolatile Nの放出速度およびその化学種がNOx生成に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

6. 記号：n₀:HCN生成速度, n₁:HCN酸化によるNO生成速度, n₂:HCNによるNO還元速度, n₄:NH₃酸化によるNO生成速度, n₅:NH₃によるNO還元速度[mol/s], W_v:VM質量[g], W_c:Char酸化速度[g/s], X_N:Fuel N重量分率[wt%, d. b.], X_i:i成分のmol分率, T_g:ガス温度[K]

7. 参考文献

- 1) Pershing, D.W., et al. 16th Symp. (INT.) Combust. 389 (1976)
- 2) 神原他、第28回燃焼シンポジウム前刷集 p113
- 3) Smith, P.J., et al. 18th Symp. (INT.) Combust., 1263 (1982)
- 4) 神原他、第XX化工秋季大会前刷
- 5) Desoete G.G.D., 15th Symp. (INT.) Combust., 1093 (1975)
- 6) Musio, L.J. et al. 16th Symp. (INT.) Combust., 199 (1977)

*) 出光興産(株)石炭研究所より留学中。

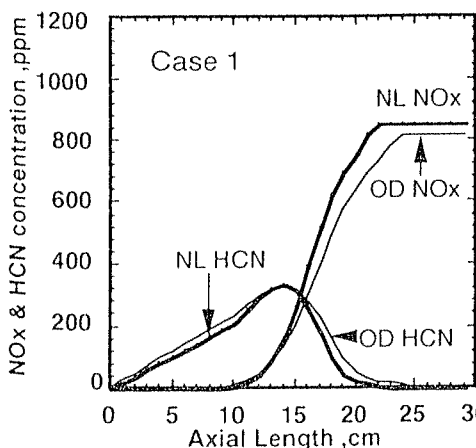


図7. ケース1の解析結果

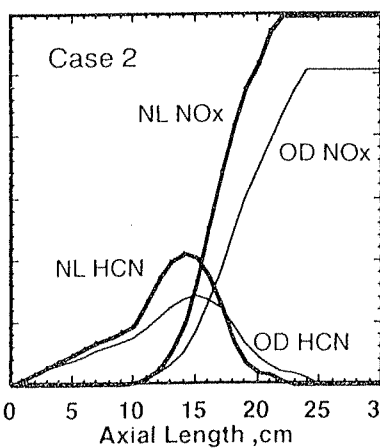


図8. ケース2の解析結果

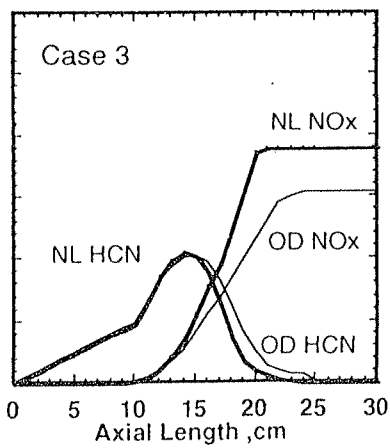


図9. ケース3の解析結果