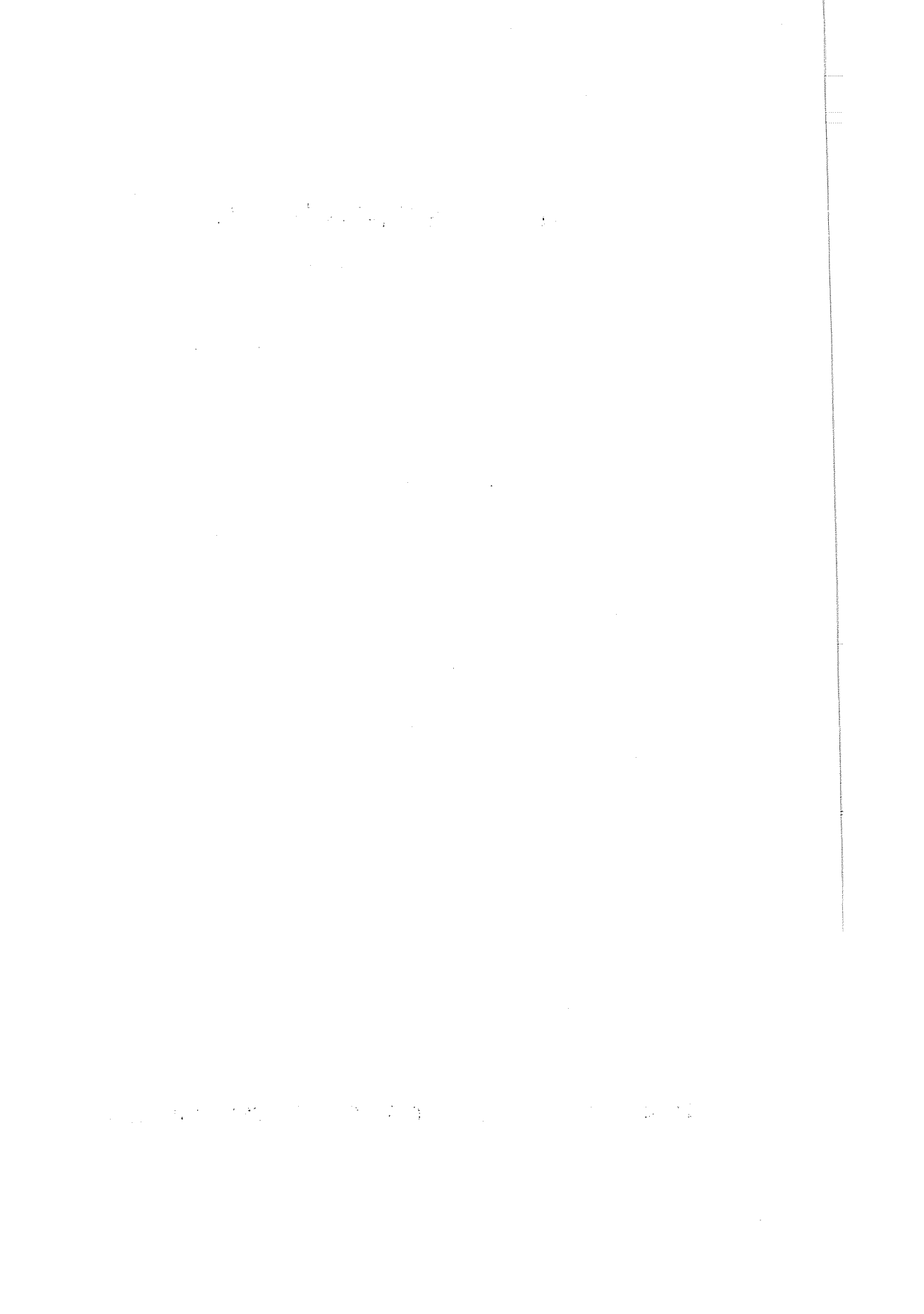


講座「燃焼技術の基礎」(V)

微粉炭燃焼

出光興産株式会社 神原 信志

『日本エネルギー学会誌』第76巻 第4号 (320~330) 別刷



文 献

- 1) Fierz-David, H. E., *Chem. Ind.* (London), 44, 942 (1925)
- 2) Molton, P. M., Demmitt, T. F., *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 11 (2), 127 (1978)
- 3) Berl, E., et al, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 461, 192 (1928), *ibid.*, 493, 97 (1932), *Z. Angew. Chem.*, 43, 1018 (1930)
- 4) Mitchel, B. B., Webster, G. H., Rapson, W. H., *Tappi*, 40, 1 (1957)
- 5) 小山 実, 化学技術研究所報告 86, (6), 197 (1991)
- 6) Boocock, D. G. B., et al, *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 466 (1980), 60, 802 (1982), 61, 80 (1983), 63, 627 (1985), 66, 121 (1988), *Anal. Chem.*, 55, 1689 (1983)
- 7) Eager, R. L., et al, *Can. J. Chem.*, 59, 2191 (1981), *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 289 (1982), 61, 189 (1983), 63, 686 (1985)
- 8) 小木知子, 他, 石油誌, 28, 239 (1985), 29, 262 (1986), 32, 21 (1989), 33, 383 (1990), 36, 73 (1993), 化学工学論文集, 15, 1 (1988), 17, 816 (1991), 18, 7 (1991), 日化誌, 1992, 442, *Fuel*, 66, 1150 (1987), 資源環境技術総合研究所報告, 5号, (1993)
- 9) Miller, I. J., et al, *Nature*, 289, 398 (1981)
- 10) Schuchardt, U., et al, *Fuel*, 61, 106 (1982)

Direct Liquefaction of Rice Straw

Yoshiro KURATA and Yasuhiro OIWA

(Faculty of Engineering, Yamagata University)

SYNOPSIS : — The liquefaction of powdered rice straw, suspended in an aqueous solution of sodium carbonate or potassium carbonate as a catalyst, was examined at temperatures ranging from 250 to 376°C, and with reaction times 0, 30 and 60 min. by using a convenient small-sized tubing-bomb as a reactor. Separation procedure of the reaction mixtures is demonstrated in Fig. 1.

The effect of reaction temperature on the yield of products, using sodium carbonate, is shown with different reaction times in Fig. 2. The oleaginous substance O-1 and O-2 are the major parts of the liquefaction products. The whole oily products, the sum of O-1, O-2, O-3 and O-4, increase with the rise in temperature until 350°C, ranging from 6% (250°C, 0 min.) to 27% (350°C, 60 min.) of the original weight of rice straw, while the case at 376°C, a super-critical temperature of water, is exceptional.

Similarly, the temperature-dependence of the yield of products, using potassium carbonate, is shown in Fig. 3, with different reaction times. The yield of main oily product O-1 increases with the rise in reaction temperature. Potassium carbonate is slightly better than sodium carbonate as a catalyst. (Fig. 4)

The effect of addition of organic solvent, e. g. acetone, on the yield of main oily product O-1 is shown in Fig. 5.

The yields, elementary compositions and heating values of oily products O-1 and O-2, which obtained under various reaction conditions, are listed in Table 1.

Key Words

Biomass, Liquefaction, Rice straw

講座「燃焼技術の基礎」(V)

微粉炭燃焼

出光興産株式会社 神原 信志

1. はじめに

日本の石炭消費量は年間約1.1億トンであり、石炭はわが国最大の石油代替エネルギーである。そのうち約5千万トン強が微粉炭燃焼を利用した火力発電、セメント製造、一般産業自家発電、製鉄（高炉吹込み）等として利用されている。また、今後の電力需要増加への対応は、主として微粉炭火力発電によりなされる計画であり、ますます微粉炭燃焼技術の役割は増すことであろう。

日本で使用される石炭のほとんどは海外炭であり、オーストラリアをはじめとして、中国、インドネシア、ロシア、アメリカ、カナダ等の様々な国々から100銘柄以上の炭種が輸入されている。石炭は、古代樹が地中に埋もれ長い年月にわたり地圧と地熱によって炭化した化石燃料である。産炭国によって石炭の生成時代や根源植物の種類、炭化過程が異なるため石炭の性質は大きく異なる。さらに、たとえ同じ産炭地（炭坑）であっても生成年代の異なる炭層が存在することもしばしばあり、その炭質もまた異なる。このように、炭質が大きく異なる100銘柄以上の石炭を高効率・クリーンに燃焼するためには、炭質と燃焼特性の関わりを十分に理解することが必要である。

本稿では、微粉炭燃焼の燃焼機構及び環境汚染物質（特に窒素酸化物）の生成機構の基礎を述べた後、それらに及ぼす炭質の影響因子について述べる。

2. 石炭の燃焼機構

2.1 燃焼過程の概観

固体燃料の燃焼形態は一般に次の3つに分類される。

- (1) 表面燃焼：固体表面で直接酸素と結合して反応が起こるもの
- (2) 分解燃焼：熱分解生成ガスが気相中で反応する

もの

- (3) 蒸発燃焼：蒸発して生じた可燃蒸気が気相中で反応するもの

微粉炭燃焼では、このうち分解燃焼と表面燃焼が起こる。図1に微粉炭燃焼における燃焼過程の変化の様子を模式的に示した。バーナーから炉内へ噴射された微粉炭は火炎と炉壁からの輻射熱によって粒子温度が上昇し、670 K程度で揮発分を放出する。揮発分は粒子近傍で酸素と反応、着火し、火炎を形成する。この間わずか数十ミリ秒である。微粉炭粒子は、火炎中でさらに温度が上昇しピーク温度に達する。火炎帯を通りすぎた微粉炭粒子は、揮発分がほとんど放出したチャー（未反応炭素）となり、チャー表面での燃焼が支配的になる。

このように、微粉炭燃焼の初期段階は分解燃焼が主であり、揮発分が放出した後の過程ではチャー表面燃焼が主となる。

2.2 揮発化過程

微粉炭が燃焼炉内に入ると、粒子は 10^4 [Ks⁻¹]程度の速度で急速に昇温され最終的には1900 [K]程度まで達する。揮発化過程は主に粒子径、昇温速度、ガス・粒子温度に影響を受け、さらに炭種の影響として石炭の化学組成や粒子気孔率が加わり非常に複雑な現象となる。これらの現象を完全に解明するにはまだ多くの研究が必要である。

微粉炭燃焼の揮発化過程は、単純化して次のような総括モデルを用いて揮発化速度 k_v [s⁻¹]を表現することが多い¹⁾。

$$dV/dt = k_v (V_\infty - V) \quad (1)$$

$$k_v = A_0 \exp(-E_v/RT) \quad (2)$$

$$V_\infty = Q(VM_j) \quad (3)$$

ここで、 V は揮発分放出量、 V_∞ は時間 $t \rightarrow \infty$ におけ

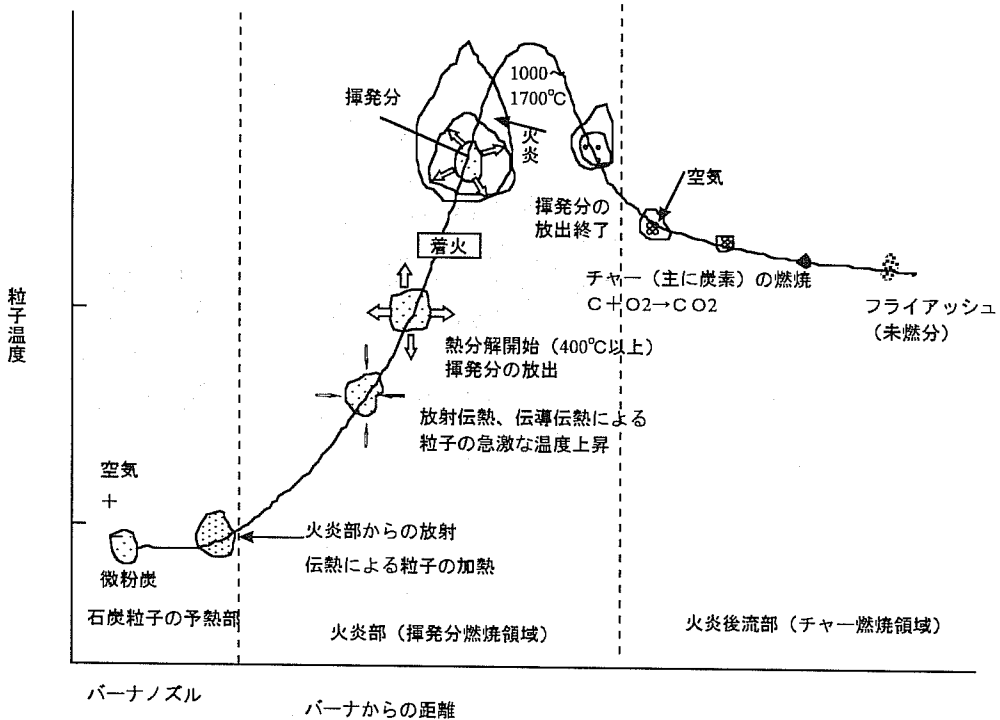


図1 微粉炭粒子の燃焼現象

表1 様々な炭種のQファクターと燃焼速度

炭種	燃料比 (-)	JIS法揮発分 V (% daf)	急速昇温揮発分 V* (% daf)	Qファクター (-)	燃焼速度 r (kg/m ² s)
YV	0.87	53.4	68.5	1.28	5.4
AC	1.11	47.3	60.0	1.27	4.0
AT	1.21	45.3	62.3	1.38	5.0
AN	1.40	41.7	49.3	1.18	4.1
ZA	1.46	37.3	50.3	1.35	3.3
ZB	1.77	36.1	46.9	1.30	3.2
ZY	1.92	33.7	50.2	1.49	3.8
AA	2.24	30.7	41.9	1.36	2.8
AI	2.42	29.3	41.3	1.41	1.8
ZH	3.48	22.3	34.9	1.56	1.7

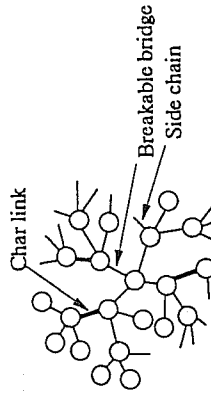
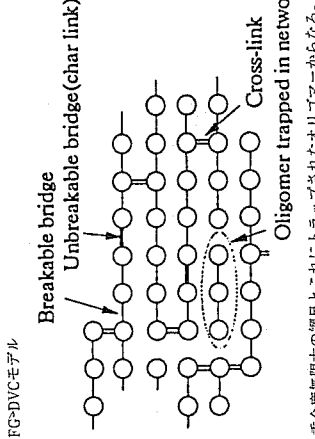
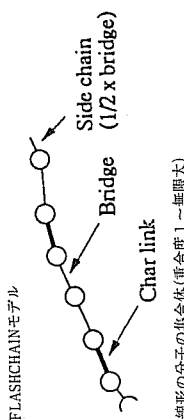
る揮発分放出量[-], E_v は見掛けの活性化エネルギー [JK⁻¹mol⁻¹], VM_j は工業分析 (JIS M 8817) による揮発分率[-], Q は揮発分増加指数 (Q factor) である。また R は気体定数 [JK⁻¹mol⁻¹], T は温度 [K] である。

1773 [K] に温度を保った管状炉を用い、滞留時間 2 s 程度で微粉炭を落下させた時の放出揮発分量で V_∞ の近似値 V^* を得ることができる。頻度因子 A_0 や活性化エネルギー E_v もまた同様に温度制御された管状炉で実験的に求められる²⁾。

VM_j は 1173 K の加熱炉に 7 分間保持した時の重量減率であるから、実際の燃焼場に比較して昇温速度や粒子温度が低く、実燃焼場における揮発分 V_∞ より低い値となる。表 1 に様々な炭種の VM_j と V^* , Q factor について筆者らの測定結果を示した。炭種によって Q factor は異なり、亜瀝青炭、瀝青炭、無煙炭では 1.1 ~ 1.6 の範囲にある。 V^* や Q factor は、チャー収率を決定し最終的には燃焼効率に密接に関連してくるので、重要な特性パラメータである。

表2 最近提出された熱分解モデルの比較

モデル	FLASHCHAIN		FG-DVC		CPD	
	パラメータの決定法(分析法)など		パラメータの決定法		パラメータの決定法	
I. モノマー単位の構造要素						
(1) clusterの炭素数	bridge, side chain, char link, aromatic cluster	¹³ C-NMR, ターナルのFIMS分析	¹³ C-NMR, 元素分析	¹³ C-NMR ¹⁾ , 元素分析		
(2) bridgeの炭素数		2(-CH ₂ -CH ₂ -を仮定)	2(-CH ₂ -CH ₂ -を仮定)	¹³ C-NMR, 元素分析		
(3) char linkの炭素数		13C-NMR, ターナルのFIMS分析	13C-NMR, ターナルのFIMS分析	¹³ C-NMR, 元素分析		
(4) clusterの分子量		(分子重分布を与えらる)	28(-CH ₂ -CH ₂ -を仮定)	なし		
(5) bridgeの分子量		(bridge)の分子量のa倍と仮定	28(-CH ₂ -CH ₂ -を仮定)	なし		
(6) char linkの分子量		熱分解ターナル収率, FTIR	熱分解ターナル収率, FTIR	(1)-(6), (8)より算出		
(7) clusterの重量分率		熱分解ターナル収率から算出	熱分解ターナル収率から算出	(1)-(6), (8)より算出		
(8) char linkの重量分率		(1)-(5), (8)より算出	FTIR, 熱分解ガスデータより	(1)-(6), (8)より算出		
(9) char linkの重量分率		(1)-(5), (8)より算出	17種の官能基量を算出	考慮せず		
(10) 官能基の種類と量		熱分解データより平均分子量を算出		熱分解データより平均分子量算出		
II. 熱分解モデル						
(1) 架橋構造						
(2) 分子鎖のconfiguration		線形のオリゴマーが架橋された	線形のオリゴマーが架橋された	¹³ C-NMR (Bethe類似格子の配位数を決定)およびchar link決定より網目の形態を決定		
(3) 全bridge数/cluster		全bridge及びchar link決定より分子重分布を統計的に決定	(ピリジン)抽出率, 膨潤度	網目の形態を決定		
(4) 架橋数		ピリジン抽出率 ⁰ * 分子量以下と仮定と合致するように決定	(7)(8)(9)より算出	考慮せず		
(5) bridge/char link比		adjustable	ピリジン膨潤度, 抽出分の分子量	adjustable		
(6) 架橋形成サイト数		考慮せず	熱分解データ(CO ₂ , CH ₄ 生産量)	考慮せず		
III. 熱分解反応機構						
(7) 併与性水素量		考慮せず	-CH ₂ -CH ₂ -bridge数より算出	考慮せず		
(8) bridge切断速度		adjustable	ターナル生産速度より算出(固定)	adjustable		
(9) char link生成速度		活性化エネルギー $(0 < \alpha < 1)$ ラジカル再結合も考慮	調整速度も考慮	活性化エネルギー $(0 < \alpha < 1)$ ラジカル再結合も考慮		
(10) ガス生成速度		adjustable	調整速度も考慮	adjustable		
IV. モデルの適用範囲						
(1) ターナル収率vs時間	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	
(2) 全ガス収率vs時間	Yes	Yes	Yes	Yes	No	
(3) char中のピリジン可溶分vs時間	Yes	Yes	Yes	No	No	
(4) ターナルの分子量分布	Yes (重合分布のみ)	Yes	Yes	Yes	Yes	
(5) 熱分解収率の昇温速度依存性	Yes	Yes	Yes	Yes	No	
(6) 熱分解収率の圧力依存性	Yes	Yes	Yes	Yes	No	
(7) ターナル分子重分布の圧力依存性	Yes (重合分布のみ)	No	Yes	Yes	No	
(8) 架橋密度vs時間						
V. モデルの特長と問題点						
(1) clusterの炭素数	線形分子を仮定することによるモデルの大幅な簡略化	Yes	高分子網目	高分子網目のみから網目を構築	Yes	
(2) bridgeの炭素数	芳香族炭素分率と元素組成から初期構造を構築可能	Yes	網目に構築	網目に構築	No	
(3) char linkの炭素数	炭化度との相関を利用すると元素分析のみでモデル化可能	Yes	熱分解速度の推定式が炭種に依存しない	熱分解速度の推定式が炭種に依存しない	No	
(4) clusterの分子量	炭化度との相関を利用すると元素分析のみでモデル化可能	Yes	モデル構築に必要な分析項目が多い	モデル構築に必要な分析項目が多い	No	
(5) bridgeの分子量	炭化度との相関を利用すると元素分析のみでモデル化可能	Yes	官能基分解による炭種形成過程を表現可能	官能基分解による炭種形成過程を表現可能	No	
(6) char linkの分子量	炭化度との相関を利用すると元素分析のみでモデル化可能	No	官能基分解による炭種形成過程を表現可能	官能基分解による炭種形成過程を表現可能	No	



微粉炭燃焼においては(1)式あるいは V^* の値で揮発化過程を巨視的に取扱えるが³⁾、熱分解プロセス、ガス化プロセス、すす生成、 NO_x 生成、微量元素揮発等、揮発分の化学組成やその揮発化速度が重要となる系においては、さらに詳細なモデルを適用しなければならない。揮発化過程の詳細モデルの代表的なものとしては、Flash Chainモデル⁴⁾、FG-DVCモデル⁵⁾、CPDモデル⁶⁾の3つがある。いずれのモデルも石炭の化学構造を考慮したもので、これらのモデルの特長を表2にまとめた⁷⁾。革新的な高効率クリーン燃焼技術や多炭種対応化技術を開発していくためには、今後このような石炭の構造を反映したモデルが必要となるう。

2.3 チャー燃焼過程

チャーは表面燃焼に近い状態で燃焼する。チャーの燃焼速度は揮発化速度に比較して非常に遅いので、チャー燃焼速度が燃焼性を決定する因子となる。ここでは表面燃焼を理解するための簡単な例として、まず炭素の燃焼機構⁸⁾を述べる。

気流中に高温に保たれた炭素の単一粒子がある時、気流中の酸素分圧が大きい場合には、結果的に次の燃焼反応を生ずると考えてよい。



この場合、炭素粒の半径 r の減少と時間 θ との関係は、次式のように表わされる。

$$-dr/d\theta = \beta k C \quad (5)$$

$$1/k = 1/k_r + 1/k_f \quad (6)$$

ここで、 β は酸素1 molと反応する粒子の容積 $[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$ 、 C は平均酸素濃度 $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ である。 k 、 k_r 、 k_f はそれぞれ総括燃焼速度係数、化学反応速度係数およびガス境膜内酸素拡散の移動速度係数と呼ばれ、それらの単位は $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ である。

(5)式より、燃焼完結時間 θ_0 および粒径変化は次式のようになる。

$$\theta_0 = d_{pi} / (2 \beta k C) \quad (7)$$

$$\theta / \theta_0 = 1 - r/r_i \quad (8)$$

ここで、 d_{pi} 、 r_i は初期粒径および初期粒子半径である。

(6)式中 k_r 、 k_f はともに温度の上昇につれて増大するが、温度依存性は k_r の方がはるかに大きいので、高温では拡散支配、低温では表面化学反応支配となる。1173~1273[K]以上では境膜内拡散支配となり、流速の増加につれて境膜が薄くなり k は増大する。

さて、石炭は炭素粒子と異なり灰分を含むため灰層

表3 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 化学反応支配の上限度

dp [mm]	3	1	0.3	0.1	0.03
T [°C]	770	820	870	920	1000

が生じ、全体の径に変化のないまま可燃部の径のみが減少していく燃焼形態をとる場合が多い。とくに灰分が多い場合には、灰層内の酸素拡散抵抗が大きいのでガス境膜抵抗を無視してもよい。灰層拡散の影響が大きい場合の石炭の燃焼完結時間 θ_0 と可燃部半径 r の時間変化を示せば次式のようなになる。

$$\theta / \theta_0 = 1 - 3(r/r_i)^2 + 2(r/r_i)^3 \quad (9)$$

$$1/k = 1/k_r + 1/k_d \quad (10)$$

k_d は灰層内酸素拡散の移動速度係数である。

およその計算によれば、 $d_{pi} = 10$ mm以上の粒子では、総括燃焼速度はほぼ灰層内拡散速度支配となる。また化学反応速度が支配的となる上限の温度を各粒径について示すと表3のようなになる。

微粉炭燃焼では乱流混合のうえ粒子が小さい(平均粒径0.04 mm程度)ので k_d が大きくなり、かなり高い温度まで化学反応速度支配となることがわかる。

2.4 チャー燃焼速度

炭素と石炭の基礎的な燃焼機構は前述したとおりであるが、実際の微粉炭燃焼場におけるチャーの燃焼は、粒子温度、粒径、比表面積、炭素の質等様々な物理化学的因子が複雑に影響しあい、これらの因子の影響をひとつひとつ分離して考えることが困難な場合が多い。そこで、炭種による燃焼性の差異を明らかにしようとする場合は、チャー燃焼速度 R_c を実測することになる。

R_c を測定する一般的な装置として、図2のような管状炉(Drop Tube Furnace: DTF)が用いられる。電気炉によって炉内温度を均一に保ち、粒径を調整した微粉炭を落下させ、下部に設置されたプローブで粒子を捕集する。温度、炉内酸素濃度、粒径、滞留時間を変化させ、捕集された粒子の重量減少率(未燃率炭素率)を測定することにより、見かけ表面積あたりのチャー燃焼速度 R_c [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]を次のように求めることができる⁹⁾。

微粉炭粒子の重量減少速度は、

$$-dW/d\theta = R_c A W \quad (11)$$

$$R_c = A_c \exp(-E_c/RT) \quad (12)$$

$$A = 6/(\rho_p d_{32}) \quad (13)$$

ここで W は粒子重量[kg]、 A は粒子単位重量あた

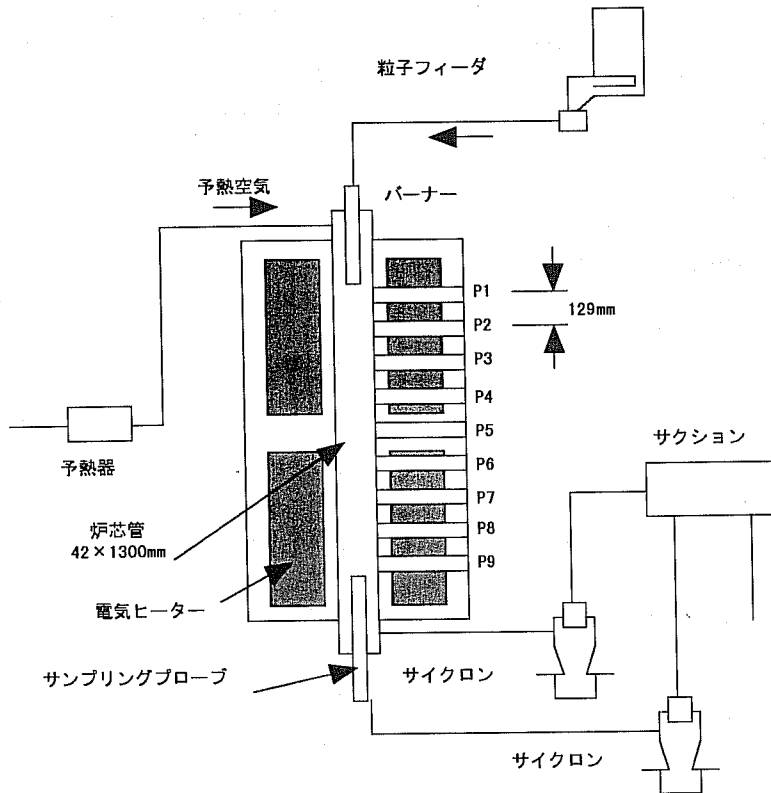


図2 小型管状炉(ドロップチューブファーンレス)の概略

りの表面積 $[m^2 \cdot kg^{-1}]$, P_p は粒子見かけ密度 $[kg \cdot m^{-3}]$, d_{32} はザウテル平均径 $[m]$ である。

$\theta = \theta_1$ における粒子重量を W_1 , $\theta = \theta_2$ における粒子重量を W_2 とすると, $\theta = \theta_1$, $\theta = \theta_2$ における各々の燃焼率 X_1 , X_2 は, 初期重量 W_0 に対し次式で求められる。

$$X_1 = (W_0 - W_1) / W_0 \quad (14)$$

$$X_2 = (W_0 - W_2) / W_0 \quad (15)$$

(11)式を積分し(13)~(15)式を代入して,

$$R_c = -P_p d_{32} h [(1 - X_2) / (1 - X_1)] / [6(\theta_2 - \theta_1)] \quad (16)$$

図3には様々な炭種のチャーについてDTFで未燃炭素率の変化を測定した結果を示す。また図4には, 図3の結果を(16)式に従って R_c を算出し, 粒径別にアレニウスプロットした例を示す。尚, 前出の表1に1773[K]における R_c の値を示した。これらの図表より, 炭種によってチャー燃焼速度は大きく異なること(図3, 表1), 同一炭種では60 mesh~300 meshの範囲内では粒径によって R_c は大きく変化しないこと, R_c は炭種によってほとんど変化しないことがわかる(図4)。

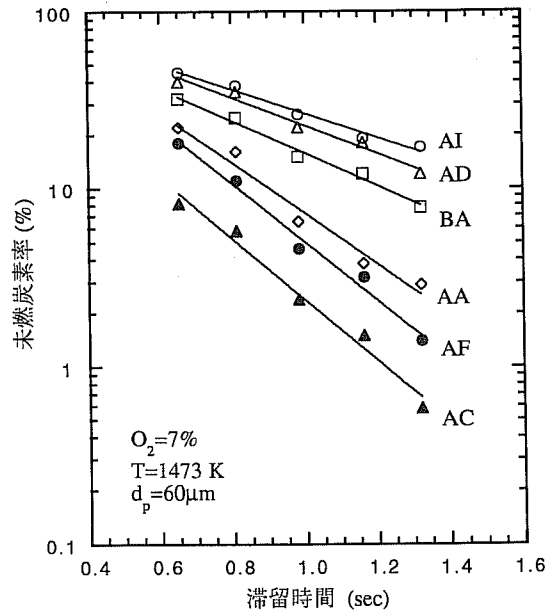


図3 滞留時間に対するチャー重量減少割合の変化 (管状炉, 温度1473K)

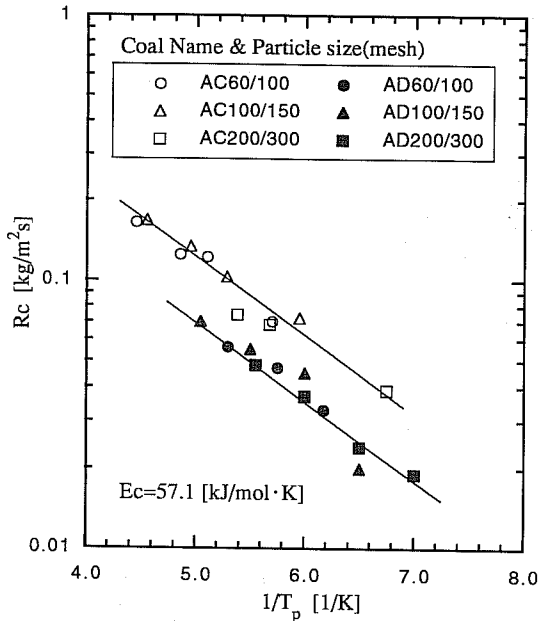


図4 燃焼速度に及ぼす粒子温度の影響 (アレニウスプロット)

3. 窒素酸化物の生成機構

微粉炭燃焼において生成する窒素酸化物(NOx)は主にNO, NO₂であるが, その90%以上はNOである。排出されたNOは大気中で徐々に酸化されNO₂となり, 光化学スモッグおよび酸性雨の原因となる。

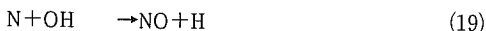
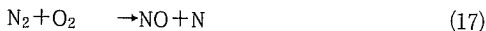
NO生成機構はその機構の違いにより, 次の3つに分類される。

- (1) 燃焼空気中のN₂を生成源とした高温で生成するThermal NO。
- (2) 炭化水素の共存による火炎面で瞬時に生成するPrompt NO。
- (3) 石炭中に含まれる窒素分を生成源とするFuel NO。

ここでは, 各々の生成機構について基礎的な事項をまとめ, 最も重要なFuel NOxについて詳しく述べる。

3.1 Thermal NOの生成機構

Thermal NOの生成機構は, 次式の反応機構で示される拡大Zeldovich機構でほぼ説明することができる¹⁰⁾。



この反応は, 温度と滞留時間に強く依存するため,

火炎温度をN₂が安定な1770[K]以下にすること, 燃焼空気比をできるだけ低く抑えることでThermal NOの抑制ができる。

Pershingら¹¹⁾によると, 全生成NOxに対するThermal NOの占める割合は, 空気過剰率によっても異なるが, 10~20%程度である。最近の微粉炭燃焼用低NOxバーナーはバーナー空気比と火炎温度, 空気-燃料混合の制御によりThermal NOxを見事に抑制している。

3.2 Prompt NOの生成機構

Fenimore¹²⁾は, 火炎面でかなりの量のNOが生成することを実験的に示し, この生成挙動は拡大Zeldovich機構で説明できないことを示した。この特異なNOの生成は炭化水素系燃料の燃焼だけにみられ, 特に燃料過剰領域の火炎面において瞬間的に生成するものである。このNO生成は, Prompt NOと名付けられている。次式で生成したHCNあるいはCNが酸化されNOになると考えられている。



石炭燃焼におけるPrompt NOについて調べた研究は極めて少ないが, 岡崎ら¹³⁾によると, 燃焼初期に粒子周辺で生成するPrompt NOは20 ppm程度であった。この生成量は, 全生成NOxに対する貢献度に換算すると5%以下ではあるが, 将来の高度環境負荷低減時代(Three Ten)においてはPrompt NOの抑制技術の開発は避けられない問題となると考えられる。

3.3 Fuel NOxの生成機構

石炭中に含まれる窒素分を起源として生成するNOxは, Fuel NOxと呼ばれる。

図5は, 石炭中に窒素(Fuel N)がどの程度含まれているかを概観するために, 世界の主要な252炭種について炭素含有率との関係として示したものである。石炭には窒素分が0.5~3.0%程度(無水無灰基準)含まれており, 特に微粉炭燃焼で用いられる瀝青炭の窒素含有量の幅は広い。窒素分が2.0%含まれている石炭が燃焼によってすべてNOに転換すると, 2700 ppm以上ものNOが排出されることになる。Fuel NOxの全生成NOxに対する占める割合は80~90%以上であることから¹¹⁾, 低NOx燃焼にはFuel NOxの抑制がいかに重要であるかがわかる。

Fuel NOxの生成・消滅過程は, 図6のように表すことができる^{14)~17)}。Fuel NからNOへの転換経路

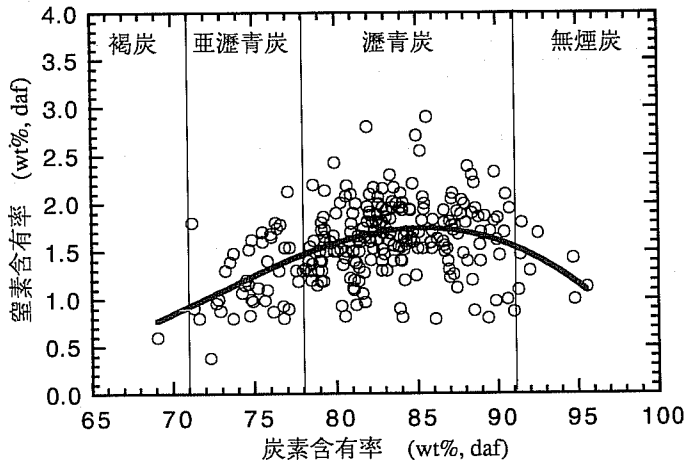


図5 世界主要252炭種の窒素含有率

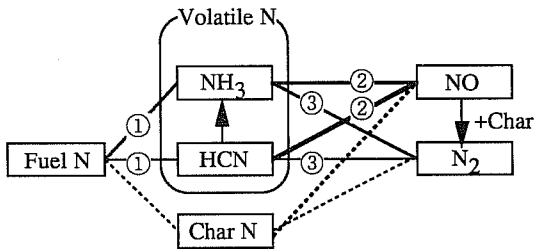


図6 Fuel NOx生成・消滅機構のスキーム

として、図中①Fuel Nの揮発化過程 (Volatile Nの生成)、②酸素による Volatile Nから NOxへの転換過程、③Volatile Nによる生成 NOxの還元過程に大別

される。すなわち、①Fuel Nから含窒素化合物 (HCNとNH₃) が生成し、②その含窒素化合物が NOxになる酸化反応と③生成した NOxが含窒素化合物により還元され N₂へ転換する還元反応が並列に競合して起こる。

石炭燃焼においては分解せずに残った窒素 (Char N) による NOxの生成と還元も関与するが、特に気相で起こる①～③の反応が支配的である¹⁸⁾。

図7に微粉炭燃焼試験炉 (燃焼量 6 kg/hr) における様々な炭種の NOx 発生量と窒素分量の関係¹⁹⁾ および実機微粉炭ボイラのデータを示した。この図より、Fuel N量と NOx 発生量の間には明確な相関がないこ

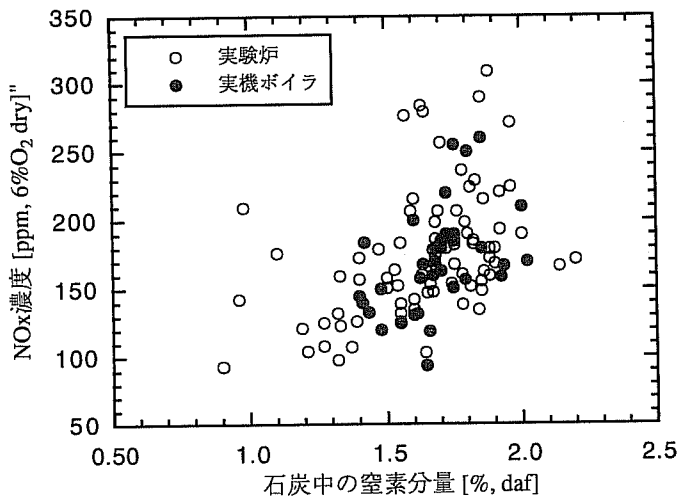


図7 様々な炭種のNOx発生レベル
(実験炉：6 kg/hr, 実機ボイラ：蒸発量50 ton/hr～3000 ton/hr)

とがわかる。この理由は、Volatile N への転換率および HCN と NH₃ への転換率 (図 6 中①の経路) が Fuel N 量に関係しないためである。

4. 燃焼性や NO_x 生成特性に及ぼす炭種の影響

石炭の燃焼性や NO_x 特性を予測する場合、従来、工業分析値や元素分析値をもとに評価されてきた。しかし、高効率クリーン燃焼を高いレベルで実現しようとしている現在、従来の巨視的な分析値では不十分である。

最近の機器分析技術の進歩はめざましく、分子構造レベルの解析が容易にできるようになってきた。石炭燃焼の研究においても、石炭の化学構造についてミクロな観点で分析を行い²⁰⁾、それをもとに燃焼機構や環境汚染物質の生成・消滅機構を説明しようという研究がなされている。

次に、燃焼性や NO_x 特性に及ぼす炭種の影響をミクロな観点で評価する因子について述べる。

4.1 燃焼性を評価する炭質パラメータ

燃焼性は従来、燃料比 (固定炭素/揮発分) で評価されてきた。図 8 には実験炉における燃料比と未燃率の関係を示した。概観すると、燃料比が増加するにつれ未燃率も増加する傾向は見られるが、燃料比で未燃率を予測できるまでには至らない。この理由は、前述したように、燃焼性はチャー燃焼速度が支配的であるのに対し、燃料比というパラメータは原炭の特性の一部を表わしているにすぎないためである。

チャー燃焼性を評価するため、比表面積、細孔容積、マセラル、酸素活性点、炭素の結晶性等のミクロな観点から研究された例は多い²¹⁾²²⁾。しかしながら、実際の燃焼場に適用できる統一的な見解は未だ得られていないのが現状である。著者らはマセラルや炭素構造に着目しているので、ここでは一例としてマセラルによるチャー燃焼性の評価パラメータを紹介する。尚、マセラルについての詳細は文献²³⁾を参照されたい。

マセラル組成 (ビトリナイト, エクジナイト, イナーチナイト) は炭種によって著しく異なり、表 4 に

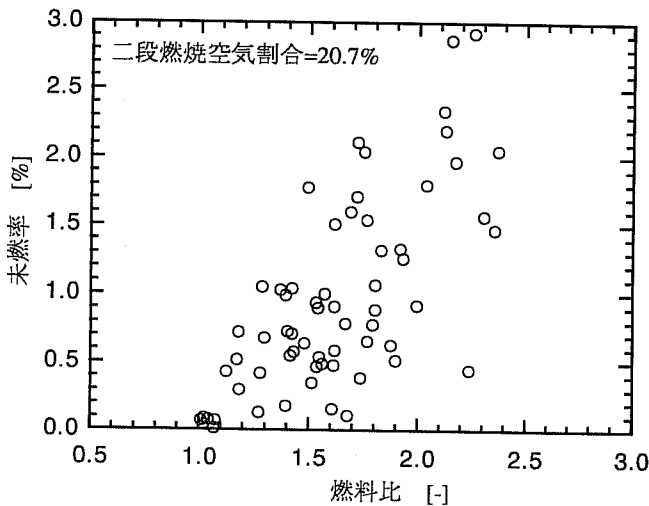


図 8 70炭種の燃料比と未燃率の関係(実験炉)

表 4 様々な炭種のマセラル組成と平均反射率

炭種	ZB	AC	ZW	AD	E	YO	AE	H	ZA
ビトリナイト	70.0	96.8	49.8	44.0	86.0	94.0	59.8	91.2	76.4
エクジナイト	1.6	2.6	2.4	5.8	1.8	2.8	11.8	6.6	3.0
イナーチナイト	28.4	0.6	47.8	50.2	12.2	3.2	28.4	2.2	20.6
ビトリナイト平均反射率	0.7	0.5	0.7	0.8	0.8	0.5	0.7	0.5	0.7
イナーチナイト平均反射率	1.8	1.6	2.8	2.0	1.9	1.0	1.6	0.9	1.7
燃料比	1.74	1.12	1.85	1.94	1.71	1.06	1.34	1.13	1.60

示すように炭化度が低い石炭ほどビトリナイト含有率は増加し、イナートナイト含有率は減少する傾向にある。このマセラルは燃焼途中で変化し、図9に示すようにビトリナイトは網目構造(N)、薄壁バルーン(B1)、厚壁バルーン(B2)の形態をもつチャーを生成し、イナートナイトは分裂タイプ(M)、形骸タイプ(S)、ブ

ロックタイプ(U)のチャーを生成する。未燃分中のチャー形態を調べると、ほとんどが厚壁バルーン、分裂タイプ、そしてブロックタイプの3タイプであることから、これらのチャー形態がチャー燃焼性を律速していると考えられる。9炭種のマセラルとチャー形態の関係性を調べた結果、ビトリナイト反射率分布とイ

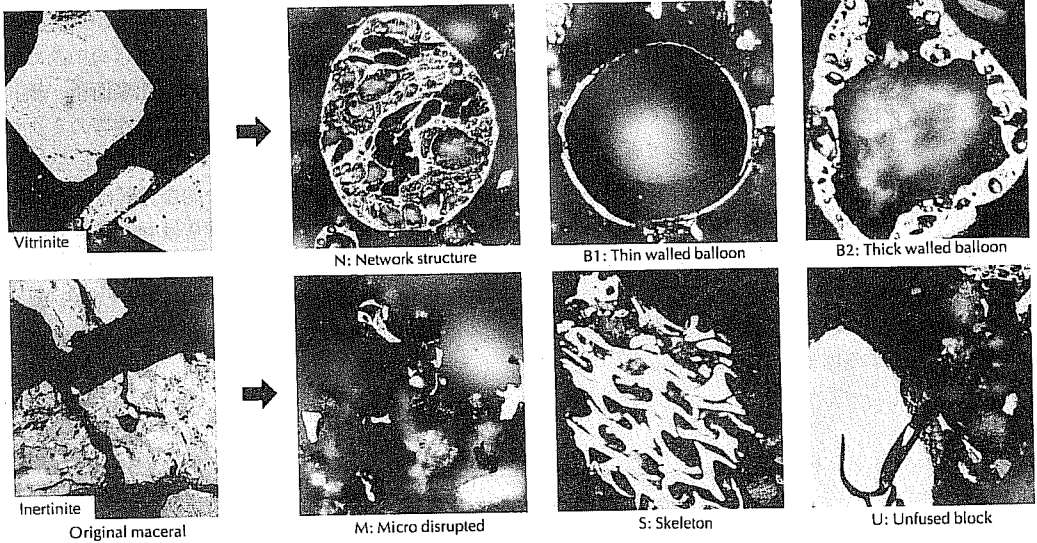


図9 燃焼中の代表的なチャー形態(マセラル別)

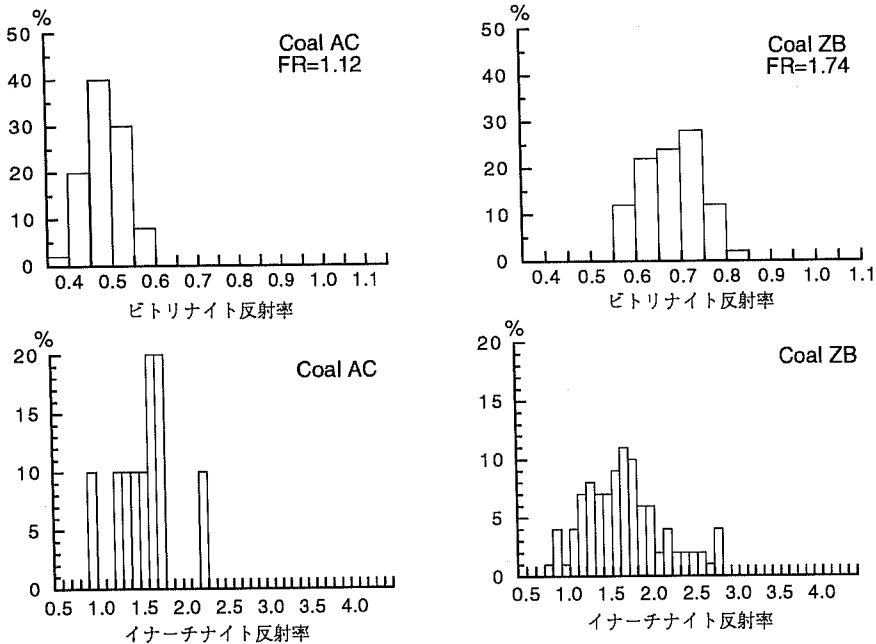


図10 AC炭とZB炭のビトリナイト反射率分布とイナートナイト反射率分布

ナーチナイト反射率分布がチャー形態の生成に強く関連していることがわかった²⁵⁾。図10には一例として炭化度の大きく異なる石炭の反射率分布を示す。著者らは、反射率分布を表現する関数を作成し、チャー燃焼性を評価している。

この他、¹³C-固体NMR、顕微レーザーラマン、X線光電子分光分析による炭素構造の分析によってチャー燃焼性を評価しようという試みが最近なされている²⁶⁾。

4.2 NO_x特性を評価する炭質パラメータ

Fuel NO_xの生成は、主に燃焼初期に生成する含窒素化学種(主にHCN, NH₃; 図6中①の経路)の生成速度や生成量によって支配される。燃焼中におけるHCNやNH₃の発生量は、石炭中に存在する窒素の化学結合状態に起因すると最近考えられている。

石炭中窒素の化学結合形態分析は、X線光電子分光分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)により測定することができる²⁷⁾。図11にXPSによる窒素結合形態の測定結果の例を示す³⁰⁾。石炭中の窒素は主にピロール型窒素、ピリジン型窒素、4級アミン型窒素の主に3つの形態で存在していることが確認されている。表5には様々な炭種について各窒素形態の存在割合を示すが、炭化度の低い石炭ほど4級アミン型窒素とピリジン型窒素の割合が増加する傾向にある。

各窒素形態の存在割合と熱分解時のHCN, NH₃の発生挙動との関係を定量的に調べた結果、4級アミン

型窒素がNH₃として、またピリジン型窒素がHCNとして転換し、ピロール型窒素はChar Nとしてチャーに残留しやすいことが推定されている²⁸⁾。これを図6のNO_x生成・消滅機構にあてはめると、4級アミン型窒素やピリジン型窒素が多い石炭ほどFuel NからFuel NO_xへの転換率が低くなることがわかる。すなわち、NO_x特性を評価する炭質パラメータとしては、石炭中の窒素分量ではなく、窒素結合形態の存在比率を用いるべきである¹⁹⁾。

5. おわりに

微粉炭ボイラはハード面では成熟しつつある一方、ソフト(燃料)面では、環境問題や省資源を背景にその最適制御、高効率クリーン燃焼等、技術開発が未だ大いに必要とされている。

石炭は非常に複雑な不均一物質であるため、その全貌を物理的・化学的に完全に解明することは困難であろう。しかし、近年の分析技術の進歩はめざましいものがあり、従来知り得なかった情報を得ることが可能になりつつある。従来よりミクロな観点で石炭をとらえ、石炭に関わる反応を本質的に理解しようとするのが今後の高度な技術開発には必要とされるであろう。

文 献

- 1) Anthony, D. B., Howard, J. B., Hottel, H. C., Meissner, H. P., 15th Symp. (Int.) on Combustion, 1303, The Combustion Institute (1976)

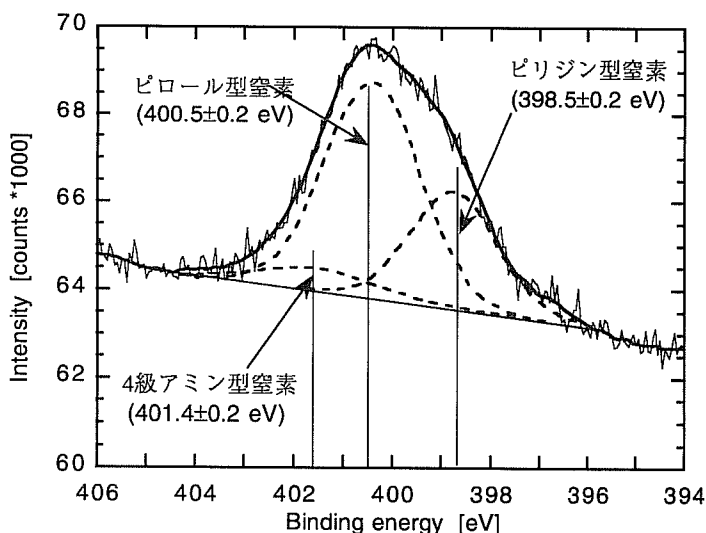


図11 XPSによる石炭中窒素結合形態の測定結果の例
(Coal AA, 燃料比2.0, 窒素分2.3% dafの石炭)

表5 様々な炭種の窒素結合形態の分布

炭種	燃料比	窒素結合形態の種類		
		4級アミン型	ピロール型	ピリジン型
BK	3.33	2.8	80.2	17.0
AI	2.34	5.8	66.8	27.4
ZE	1.83	3.8	69.3	26.9
AA	2.04	11.7	55.4	32.9
AD	2.29	6.3	67.9	25.8
AB	1.74	8.5	64.5	27.0
ZF	1.89	4.1	73.6	22.3
AP	2.00	8.9	70.8	29.2
AE	1.33	10.5	62.9	26.6
ZV	1.65	5.2	69.0	25.8
ZB	1.67	8.2	69.7	22.1
ZD	2.03	7.2	68.9	23.9
AC	1.16	9.2	63.6	27.2
BO	0.88	14.2	52.8	33.1
T	1.09	14.2	51.3	34.5

- 2) Kobayashi, H., Howard, J. B., Sarofim, A. F., 16th Symp. (Int.) on Combustion, 411, The Combustion Institute (1977)
- 3) Mitchell, J. W. and Tarbell, J. M., *AIChE J.*, 302 (1982)
- 4) Niksa, S. and Kerstein, A. R., *Energy Fuels*, 647 (1991)
- 5) Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Yu, Z. Z., Serio, M. A., *Fuel*, 754 (1990)
- 6) Grant, D. M., Pugmire, R. J., Fletcher, T. H., Kerstein, *Energy Fuels*, 175 (1986)
- 7) 林, 草壁, 諸岡, 「21世紀をめざす石炭利用技術」, 43, 化学工学シンポジウムシリーズ48, 化学工学会エネルギー開発特別研究会 (1995)
- 8) 架谷昌信, 木村淳一, 「燃焼の基礎と応用」, 88, 共立出版(1986)
- 9) 定方正毅, 「最近の燃焼計測と燃焼制御」, 36, 日本機械学会東海支部講習会教材(1986)
- 10) Zeldovich, J., *Acta Physicochim. URSS*, 21, 577 (1946)
- 11) Pershing, D. W. and J. O. L. Wendt, 16th Symp. (Int.) on Combust., 389 (1976)
- 12) Fenimore, C. P., 13th Symp. (Int.) on Combust., 373 (1971)
- 13) 岡崎ほか2名, 機械学会論文集B編, 56, 306 (1990)
- 14) Pohl, J. H. and A. F. Sarofim, 16th Symp. (Int.) on Combust., 491 (1976)
- 15) Axworthy, A. E. et al., *Fuel*, 57, 29 (1978)
- 16) Chen, S. L., M. P. Heap, D. W. Pershing and G. B. Martin, *Fuel*, 61, 1218 (1982)
- 17) 神原, 宝田, 中川, 加藤, 化学工学論文集, 19, 496 (1993)
- 18) Pershing, D. W. and J. O. L. Wendt, *IEC Process Des. Dev.*, 18, 60 (1979)
- 19) Kambara, S., Takarada, T., Toyoshima, M., Kato, K., *Fuel*, 74, 1247 (1995)
- 20) 野村正勝, 村田聡, 日本エネルギー学会誌, 71, 1133 (1992)
- 21) Crelling, J. C. et al., *Fuel*, 71, 151 (1992)
- 22) Wells, W. F. and L. D. Smoot, *Fuel*, 70, 454 (1991)
- 23) 岡田清史, 日本エネルギー学会誌, 74, 988 (1995)
- 24) Shibaoka, M. et al., *Inter. Conf. on Coal Science*, p.665 (1985)
- 25) 神原信志, 化学工学会秋田大会前刷 (1993)
- 26) 平成8年度石炭利用基盤技術開発報告書(熱化学部会), 石炭利用総合センター (1997)
- 27) Davidson, R. M., "Nitrogen in Coal", *IEA Coal Research* (1994)
- 28) Kambara, S., T. Takarada, Y. Yamamoto, K. Kato, *Energy Fuels*, 7, 1013 (1993)

