石炭中 N 化合物の挙動に関する燃焼の基礎研究*

大谷津 紀之^{*1}, 馬 場 彰^{*1}, 沖 浦 邦 夫^{*2}Fundamental Study on Behavior of Coal Nitrogen
in Pulverized Coal Combustion

Noriyuki OYATSU, Akira BABA, and Kunio OKIURA

For the development of de- NO_x combustion technique of pulverized coals, a fundamental combustion test was carried out using a combustion electrically outer heated test furnace (the inside diameter : 115, the length : 1 500) with co-axial burner. This report is concerned with behavior of coal nitrogen in combustion. The main results are as follows. The high swirl of the secondary air is effective for low- NO_x emission because emitted NO_x is deoxidized by NH_3 which is produced in the reduction zone near the burner. NO_x reduction process is very much influenced by the temperature of the reduction zone. The formation of NH_3 from coal nitrogen results from volatile matter in coal, and the formation of HCN results from chemical combinations of fuel-N.

Key Words: Pulverized Coal Combustion, Coal Nitrogen, Nitrogen Oxides, Ammonia, Hydrogen Cyanide, Char

1. 結 言

石炭焚(だき)火力発電所においては、通常微粉炭燃焼方式が採用されている。石炭は、揮発分、固定炭素、灰分および水分から構成され、気相と固相の燃焼が共存して複雑な燃焼場を形成している。また、石炭は他の燃料に比べて窒素分(Fuel-N)を多く含有するため、生成する NO_x は高濃度となりやすく、その低減対策は重要である。

微粉炭燃焼については、Fuel-Nに基づくFuel- NO_x の生成・抑制機構の解明が主流を占め、基礎的な研究から実用化まで広範囲な研究がなされている。特に、揮発性窒素分の挙動については、Fenimoreらの一連の研究結果⁽¹⁾⁽²⁾から、Fuel-Nは熱分解によってHCNとして放出され、 NH_i ($i=1, 2, 3$)に変換された後、 NO_x あるいは N_2 に転換されるという説が有力である。しかし、Reesらの研究⁽³⁾では、 NH_3 の生成がHCN、NOの発生より早い。また、Peckらの研究⁽⁴⁾では NH_3 の発生が認められないといった報告がなされており、Fuel-Nの挙動に関する定説を確立するには

至っていないのが現状である。

また、低 NO_x 化のためバーナ構造からの検討も多くの研究者によって行われており、燃焼用空気を旋回流として投入すると NO_x が低減されることは、旋回流の火炎構造に及ぼす影響を検討したHardingら⁽⁵⁾、定方⁽⁶⁾およびAzuhataらの研究⁽⁷⁾でも明らかとなっている。しかし、これが空気による希釈によるものなのか、それとも還元物質による還元効果なのか必ずしも一致した結論にはなっていない。

そこで、本研究ではこれらを明らかにするために、炉内におけるFuel-Nの挙動を通して、燃焼用空気の旋回の影響および炭種の影響を実験的に検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置 燃焼炉および供試バーナの構造を図1に示す。燃焼炉は内径 $\phi 115$ 、長さ1.5mの円筒状耐火材構造で、その外側はSUS管で囲まれている。燃焼途中のガスおよび粒子採取のためのサンプリングポートを軸方向に7点設けた。このポートは火炎観察用ののぞき窓および温度測定孔としても用いた。また、この炉は電気ヒータで周囲から加熱し、炉外壁温度を 900°C に調整した。

供試バーナは、中心部に微粉炭と搬送用空気(一次

* 昭和63年3月12日 中国四国支部第26期総会講演会において講演、原稿受付 昭和62年9月4日。

*¹ 正員、パブコック日立(株)呉研究所 (〒737 呉市宝町3-36)。

*² パブコック日立(株)呉研究所。

空気)の噴出孔を設け、その周囲から燃焼用空気(二次空気)を噴出する構造となっている。また、この二次空気出口には必要に応じて旋回器を取付けることができる。

2.2 実験方法 実験は炉外壁温度が設定値になったら、微粉炭を設定量(0.6 kg/h)供給して自燃させ、定常に達した後、測定を開始した。なお、本研究では全空気比および一次空気比(理論空気量に対する全空気量および一次空気量)は各々1.4および0.2(一定)とした。燃焼ガスは石英ガラス製の水冷クエンチ式プローブで採取し、 NO_x 、 CO 、 CO_2 および O_2 濃度はモニタによるオンラインで、 NH_3 およびHCN濃度は吸光光度法、その他のガス濃度はガスクロマトグラフ法を用いてオフラインで分析した。同様に採取したチャー粒子の分析には、CHN元素分析計を用いた。さらに、炉内温度は酸化マグネシウムで被覆した熱電対(Pt-Pt-Rh 13%)を用いて測定した。

実験に使用した3炭種の性状を表1に示す。これらの炭種は燃料比(=固定炭素/揮発分)が1.0~2.2でれき青炭に属するものである。粒径はすべて200メッシュ通過(74 μm 以下)約90 wt%で、実缶に用いられているものと比べるとやや細かい。なお、燃焼用空気の旋回に関する実験では、A炭を用いて検討した。

表1 供試炭の性状

Coal		A	B	C
Proximate analysis :				
Volatile matter	wt%	41.8	30.6	29.0
Fixed carbon	wt%	42.9	48.0	62.8
Ash	wt%	15.3	21.4	8.2
Fuel ratio	-	1.0	1.6	2.2
Ultimate analysis :				
Carbon	wt%	66.2	63.5	76.3
Hydrogen	wt%	5.7	3.9	4.9
Nitrogen	wt%	1.1	1.3	1.0
Sulfur	wt%	0.6	0.6	0.5
Oxygen	wt%	11.8	8.3	9.4
Particle size :				
74 μm under	wt%	89.8	88.9	90.4
149 μm over	wt%	0.2	1.3	0.8

図1 燃焼炉および供試バーナ

3. 実験結果および考察

3.1 燃焼用空気旋回の影響 ここでは、旋回器を取付けた場合と取りはずした場合について検討した。なお、旋回器(ペーン角度 θ は軸方向に対して $\theta = 80^\circ$)を取付けた場合のスワール数 S は $S = 3.3$ であり、かなり強い旋回を与えている。

3.1.1 炉内ガス濃度および温度分布 図2に燃焼時の火炉中心軸上におけるガス濃度および温度分布を示す。なお、窒素化合物の濃度は0% O_2 換算値を用いて表した。図2から、温度分布は旋回を与えることにより、バーナ近傍の温度が高くなり、ピーク位置も若干バーナに近づく傾向にある。このことは、旋回によりバーナ近傍に高温域を形成しやすくなったことを示している。

次に、炉内の窒素化合物の挙動は、旋回の有無によって顕著な差異を生じた。すなわち、旋回のない場合($S = 0$)にはバーナ近傍で NO_x が急激に生成され、以後ほとんど変化していない。 NH_3 も同様の傾向でほぼ20 ppm前後(一定)である。これに対し、旋回を与えた場合($S = 3.3$)には、 NO_x 、 NH_3 の変化は微粉炭と空気との混合過程に支配され、中心軸上の濃度は $S = 0$ の場合とはかなり違った挙動を示す。 NO_x 濃度は $z/D = 10$ 付近でピーク値に達した後、 $z/D = 10 \sim 20$ で減少し、その後若干増加している。この増加は、周囲から混

図2 中心軸上のガス濃度および温度分布

入してくる燃焼用空気によって炉内に残っている NH_3 が NO_x に変換した結果と考えられる。 NH_3 は揮発分の主燃焼と思われる高温域で急激に生成し、その後減少する。この増減傾向は $z/D=20$ までの NO_x の挙動と良く一致している。なお、本試験では HCN は両者ともほとんど検出されなかった。この旋回による NO_x の減衰機構として、(1) NH_3 などの還元物質による還元、(2) 周囲空気による希釈の二つが考えられる。この点を検討するため、 O_2 や CO などの中心軸上の濃度分布を図2に、また、 $z/D=9.2$ における炉断面内のガス濃度および温度分布を図3に示す。図2から炉中心軸上の O_2 濃度は旋回の有無にかかわらず $z/D < 20$ で低 O_2 となり、その後増加して約6% (一定) となる。また、 CO および H_2 濃度は、この低 O_2 領域で0.1~数%検出され、 $z/D > 20$ では検出されなかった。なお、 $z/D < 20$ での中心軸上の O_2 濃度は、 $S=0$ のほうが若干低くなっている。図3の炉断面内分布では、旋回のない場合には炉中心の局所的な領域だけで燃焼が進んでいるのに対し、旋回を与えると比較的均一化した分布となり、炉断面全般にわたって燃焼が進行していることがわかる。

以上より、旋回のない場合 ($S=0$) には、局所的に強い還元領域が形成されているにもかかわらず、還元物質である NH_3 などの発生が少なく、 NO_x の減少が認められなかった。それに対し、旋回を与える ($S=3.3$) と、バーナ近傍の炉全体で広く還元領域が形成される

とともに、Fuel-N から多量の NH_3 が生成するため、炉内での NO_x 還元反応が進行したものと考えられることができる。このように、本結果をみる限り、旋回流による NO_x の減少は、周囲空気による希釈と考えるよりは、 NH_3 などの還元効果によるところが大きいと思われる。また、この NO_x と NH_3 との反応には、温度の影響が大きいことも良く知られており、これについては、3.2節でさらに検討してみたいと思う。

3.1.2 炉内におけるチャーの挙動 炉内でのチャー中に含まれる未燃成分の変化を図4に示す。この図で、図4(a)には中心軸上での変化、図4(b)には $z/D=9.2$ での断面内における変化を示す。まず、図4(a)から、チャー中の未燃成分はバーナから $z/D=20$ までの間に減少し、その後ほとんど変化していない。さらに、水素分(H)の減少は炭素分(C)および窒素分(N)に比べ急激である。これは、燃焼初期において軽質揮発分の熱分解によりH分の急激な揮散が起これ、続いてCおよびN分がガス相へ移行することを示している。旋回の有無によっては、 $z/D=20$ までの減少領域で異なり、旋回を与える ($S=3.3$) とチャー中の未燃成分は若干少なくなる。一方、図4(b)の分布では旋回がない ($S=0$) と軸上付近のチャーに多くの未燃成分が含まれているのに対し、 $S=3.3$ では微粉炭が炉全体に拡散し、未燃成分もほぼ均一化している。このことから、燃焼用空気に旋回を与えることは、火炎形状を制御するばかりでなく、炉内の反応機構や燃焼過程にも大きく寄与することが明らかとなった。

3.2 炭種の影響 石炭は、その産地および鉱区

図3 炉断面内のガス濃度および温度分布

図4 炉内チャー中の未燃成分の変化

によってその化学的および物理的特性が大きく異なり、それに伴って燃焼性、着火性および NO_x などの排出特性も変化する。そこで、本試験では炭種による NO_x 発生量などの違いを検討するため、燃焼性の一指標である燃料比の異なる3炭種を取り上げ、旋回を与えた場合($S=3.3$)について実験した。

3・2・1 炉内N化合物の挙動 図5に各炭種のN化合物の挙動を示す。 NO_x の挙動は炭種によって異なり、3・1節でも述べたように、A炭のバーナ近傍での挙動が特徴的である。A炭以外の2炭種ではバーナ面から徐々に NO_x が増加し、両者とも $z/D \approx 30$ でピーク値となり、その後ほとんど変化していない。一方、A炭では図のように二段燃焼的な挙動を示す。

NH_3 の発生量は燃料比が低いほど(揮発分が多いほど)多くなっており、ピーク値はすべて $z/D=10$ 付近にある。さらに、 $z/D > 20$ での変化は他の2炭種に比べてA炭での減少が顕著であり、これがA炭のみに $z/D > 20$ で NO_x の増加が認められた理由であるように思われる。HCNは、B炭のみに検出され、A炭やC炭ではほとんど検出されないといった興味ある結果となった。この NH_3 とHCNの挙動については、燃焼条件は異なるがChenらの実験⁽⁸⁾では、 NH_3 は無煙炭、れき青炭、褐炭と燃料比が小さくなるにつれて多くなり、一方、HCNはれき青炭で最も多く、続いて褐炭、

無煙炭の順になるという結果を示している。本結果は、この傾向と類似しており、 NH_3 発生量はほぼ揮発分量で推定されるが、HCNは単に揮発分量といった物性値だけでは推定できず、N分の結合状態といった石炭の化学的構造まで検討する必要があることを示しているものと思われる。この点に関しては、後述のチャー中のN分の挙動からも検討してみる。また、B炭およびC炭では NH_3 などの還元物質が生成しているにもかかわらず、A炭で認められた NO_x の減衰現象は確認されなかった。これは、バーナ近傍での温度の影響が大きいと考えられた。図6に各炭種の温度分布を

図6 中心軸上におけるガス温度分布

図5 中心軸上におけるN化合物の挙動

図7 中心軸上のチャー中未燃成分の変化

図8 中心軸上のチャー中N/Cの挙動

示す。図6から、他の2炭種に比べA炭では NO_x の減少が確認された $z/D < 20$ で高温となっている。これは、 NO_x の NH_3 などによる還元反応は還元物質の発生領域を高温(1100°C 以上)にすることが必要であることを示している。この NH_3 による NO_x 還元は、高温ほど反応が進むとしたMuzioらの結果⁽⁹⁾と良く一致している。

3.2.2 炉内でのチャーの挙動 図7に炉内での未燃成分の変化を示す。図7から、B炭およびC炭でのC分は $z/D=20$ 付近で急激に減少しているのに対し、A炭ではバーナ面からすぐ減少し始め、 $z/D=20$ 付近ではほぼ完結している。このことから、A炭は他炭種に比べバーナ近傍での燃焼性に優れていることがわかる。N分に関してはC分と同様の傾向を示しているが、変化量をみる限りC炭の変化が極端に小さい。このことは、C炭ではN分がチャー中に残存しやすいことを示し、この結果図5の NO_x が低くなったものと思われる。次に、図8にチャー中のN/C(モル比)の変化を示す。図8から、A炭およびC炭ではチャー中のN/Cは原炭中N/Cに比べバーナ近傍で一度減少した後、火炎後流でやや増加している。一方、B炭では $z/D=20$ 付近で急激に減少するといった変化を示している。これは、A炭やC炭では最終的にC分比べてN分がチャー中に残存しやすく、B炭ではN分がガス相に移行しやすいことを示している。

以上の結果から、炭種による揮発性N分とチャー中N分の挙動を検討してみると、B炭中のN分は揮発成分に含まれるものが多く、チャー中の未燃成分の

変化およびHCNの発生量が他の2炭種に比べ極端に多いことから、結合状態はC-N結合のものが多くと推定される。一方、A炭やC炭ではN分はチャー中に残留しやすく、揮発成分中のN分は、C-N結合ではなく、ベンゼン環にN-Hi基として置換しているものが多くと推定される。この結果、図8に示すようにA炭やC炭ではバーナ近傍でC分の燃焼に先立って、反応性に富むN分が多くガス相へ移行したものである。このように、燃焼場でのFuel-Nの挙動を解析することは、現状では分析が難しい原炭中N分の結合状態がある程度推定できるとともに、 NO_x の発生や還元機構を解明する有効な手段になり得るものと思われる。

4. 結 言

微粉炭燃焼におけるFuel-Nの挙動を旋回流および炭種について実験的に検討し、次の結論を得た。

- (1) 燃焼用空気に旋回を与えることは、 NO_x 抑制に効果がある。これは、旋回によりバーナ近傍に生ずる還元領域での NH_3 などによる NO_x 還元が有効に作用しているものと思われる。
- (2) NO_x 還元反応には、還元物質の発生とともに、この発生領域の温度の影響が大きいようである。
- (3) NH_3 発生量は揮発分量などで推定できるが、HCNはN分の結合状態まで検討する必要がある。
- (4) Fuel-Nがガス相へ移行しやすいか、チャー中に残留しやすいかは分子間結合と密接に関連があるものと推定される。

文 献

- (1) Fenimore, C. P., *Combust. Flame*, **19** (1972), 289.
- (2) Fenimore, C. P., *Combust. Flame*, **26** (1976), 249.
- (3) Rees, D. P., ほか2名, *Proc. 18th Symp. (Int.) Combust.*, (1981), 1305.
- (4) Peck, R. E., ほか2名, *Combust. Flame*, **55** (1984), 331.
- (5) Harding, N. S. Jr., ほか2名, *AIChE J.*, **28** (1982), 573.
- (6) 定方, セメント製造技術シンポジウム報告集, **40** (昭58), 81.
- (7) Azuhata, S., ほか5名, *Proc. 21th Symp. (Int.) Combust.*, (1986).
- (8) Chen, S. L., ほか4名, *Proc. Joint Symp. Stationary Combust. NO_x Control*, IV (1980).
- (9) Muzio, L. J. and Arand, J. K., *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1976), 199.