

■ 展望・解説 ■

石炭流動層燃焼における N_2O 排出と低減策

Emission of Nitrous Oxide from Fluidized Bed Coal Combustors and Its Reduction

清水 忠明*
Tadaaki Shimizu



1. はじめに

従来では燃焼装置から排出される窒素の氧化物として、 NO_x ($NO+NO_2$) が問題となっていた。しかし最近では、 NO_x に加えて亜酸化窒素 (N_2O) 排出が地球規模環境問題の視点から注目されるようになった。 N_2O は温室効果を持つ¹⁾だけでなく、成層圏に達して NO を生成し成層圏オゾンの消滅に重要な役割を果たすと言われている^{2), 3)}。大気中 N_2O 濃度は1978年で約300ppbであり、約0.2%/年の割合で増加しつつある⁴⁾。

流動層燃焼は、燃焼用空気の上向き気流中で流動化した粒子(数十 μm ~数mm)の層内で数cm以下に粉碎した固体燃料を燃焼する方法である。流動化粒子の中に石灰石等の脱硫剤を投入して脱硫することで外付けの排煙脱硫プロセスが不要であり、また流動化粒子が蓄熱体となって燃焼を安定に行えるために、微粉炭燃焼では利用できないような着火性の悪い燃料(無煙炭、石油コークス)でも利用できる技術として開発が進められてきた^{5), 6)}。流動層には大別して比較的低速のガス流速(1~2m/s)で濃厚な粒子層の中をガスが気泡の形で通過する気泡流動層(図-1a)と、高速(3~6m/s)の気流中に比較的低濃度で粒子が分散しながら燃料が燃焼する循環流動層燃焼(図-1b)がある。気泡流動層燃焼はわが国では電力事業用として50MWの実証プラント試験を終了し、現在では350MWの事業用プラントの建設を行っている。また、気泡流動層燃焼は、ゴミ焼却炉にも多くの実績がある。循環流動層燃焼はガスに同伴して運ばれた粒子を炉内に循環して滞留時間を稼ぐために燃焼効率、脱硫効率が高く、わが国でも石炭燃焼装置として普及が進んでいる。しかし流動層燃焼装置からは数十~数百ppmオ

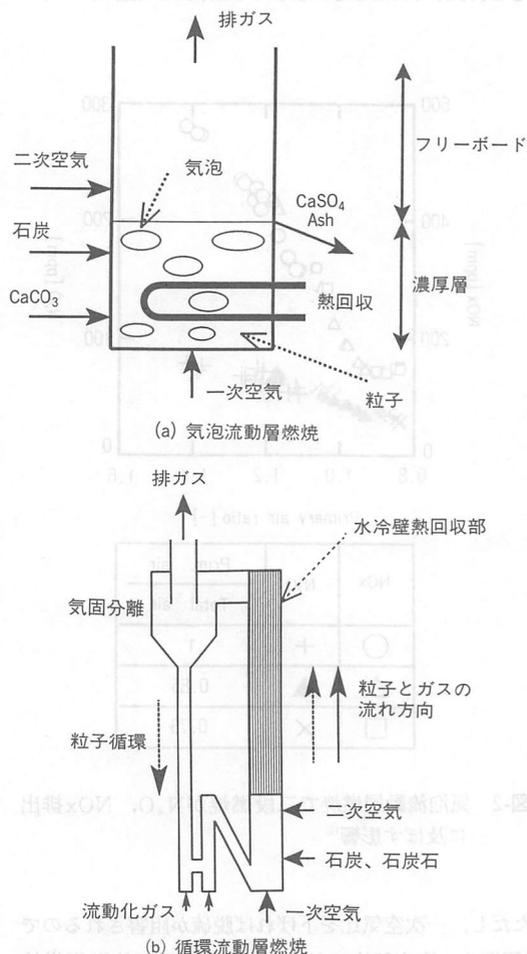


図-1 気泡流動層燃焼と循環流動層燃焼の概念図

ーダーの N_2O が排出されることが報告された^{7), 8)}。守富⁹⁾は各形式の石炭燃焼装置からの N_2O 排出を比較し、流動層燃焼からの N_2O 排出が微粉炭燃焼に比べてはるかに高いことを示した。

ここでは石炭燃焼を中心に、まず流動層燃焼装置の運転条件が N_2O 排出に及ぼす影響の既往の報告をま

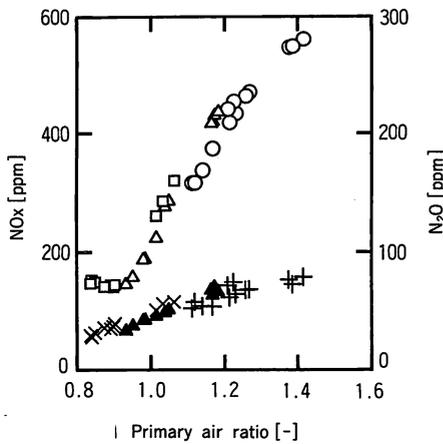
*新潟大学工学部化学システム工学科助手
〒950-21 新潟県新潟市五十嵐2の町8050

とめ、次に N_2O の反応経路に関する基礎研究結果を紹介する。

2. 流動層燃焼の運転条件が N_2O 排出に及ぼす影響

2.1 過剰空気量と多段空気吹き込みの影響

気泡流動層燃焼、循環流動層燃焼ともに、全空気比(過剰空気)を減らすと N_2O 排出が低減した^{8), 9)-12)}。気泡流動層燃焼で二段燃焼を行い、一次空気を低減すると N_2O , NO_x ともに排出が低減した(図-2)¹³⁻¹⁶⁾。



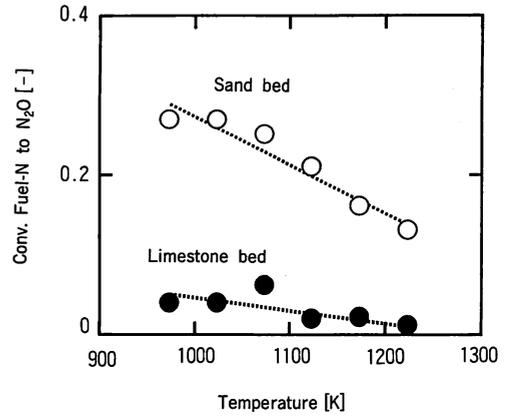
| NOx | N ₂ O | Prim. air |
|-----|------------------|-----------|
| | | Total air |
| ○ | + | 1 |
| △ | ▲ | 0.85 |
| □ | × | 0.73 |

図-2 気泡流動層燃焼で二段燃焼が N_2O , NO_x 排出に及ぼす影響¹⁵⁾

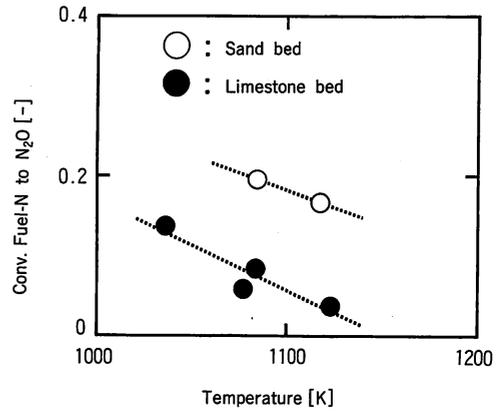
ただし、一次空気比を下げれば脱硫が阻害されるので1程度の一次空気比は必要である¹⁷⁾。循環流動層燃焼でも同様に一次空気比の低減は N_2O , NO_x の低減に有効であるが、過度の二段燃焼は脱硫率を低減させた¹⁸⁾。

2.2 温度の影響

気泡流動層燃焼、循環流動層燃焼ともに炉内温度上昇により N_2O が低減した(図-3)^{7), 8), 11)-14), 19)-26)}。ただし、燃焼炉全体を高温化すると NO_x の増加、脱硫率の低下、灰熔融によるトラブル等の問題が生ずる。



(a) 気泡流動層燃焼²³⁾



(b) 循環流動層燃焼²⁴⁾

図-3 温度と石灰石供給が N_2O 排出に及ぼす影響

炉内の温度は脱硫に最適な温度に保ちながら、排ガ中で燃料を燃焼し排ガス温度だけを上昇させることが試みられた。循環流動層燃焼でサイクロン内またはサイクロン出口へ天然ガス、LPG等を吹き込み排ガス温度を上昇させることで N_2O を低減できた^{11), 24)}。クリーンで未燃分のない燃料の吹き込みによる排ガス温度上昇が一つの現実的な N_2O 低減法であると考えられる。

2.3 フライアッシュリサイクルの影響

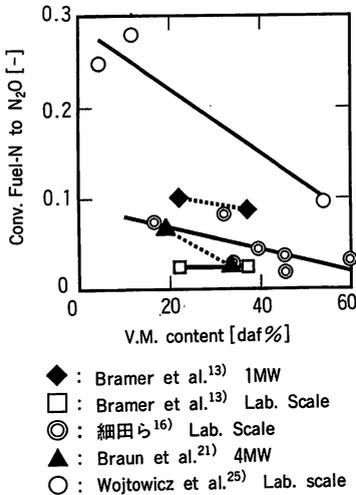
気泡流動層燃焼では微粉リサイクルを行うことでフリーボードの温度上昇がおこるとともに N_2O が低減したことを Wormgoor¹⁴⁾が報告した。一方、微粉リサイクルによって N_2O 排出が増加した報告もある¹⁵⁾。微粉リサイクルによる N_2O 排出変化は、フリーボードの温度上昇に大きく依存すると考えられる。

循環流動層燃焼でも微粉リサイクルで N_2O 排出が

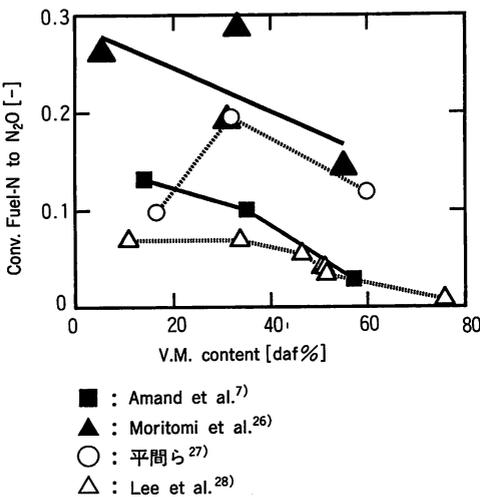
増加した^{11), 19)}。また, Amand¹¹⁾は微粉リサイクルを停止した際に, 排ガスO₂濃度の上昇, サイクロン温度の低下が起こると同時にN₂O排出が低減したと報告した。排ガス酸素濃度の上昇, 温度の低下はともにN₂Oを増加させる方向に働くが, それにもかかわらずN₂O排出の低減が起こったことは, N₂Oの生成に炉内チャー濃度が影響することが考えられる¹¹⁾。

2.4 燃料性状の影響

燃料の揮発分含有量と燃料中NのN₂Oへの転化率の関係, 既往の報告^{7), 13), 16), 25) - 28)}から著者が整理し



(a) 気泡流動層燃焼



(b) 循環流動層燃焼

図-4 燃料の揮発分含有量が燃料中NのN₂Oへの転化率に及ぼす影響

た結果を図-4に示す。気泡流動層燃焼, 循環流動層燃焼の両方で, 揮発分含有量が少なくなるにつれて燃料中NのN₂Oへの転化率が高くなる傾向が見られた。揮発分が少なく着火性の悪い燃料でも燃焼できることが流動層燃焼の特長の一つであるが, このような燃料からのN₂O生成を抑制することが課題である。

石炭を十分に乾留・脱揮発して生成したチャーを気泡流動層で燃焼した場合, 揮発分含有量が少ないにも拘わらず, 原炭を燃焼した場合よりN₂O生成が少ないとBramer¹³⁾とWojtowicz²⁵⁾は報告した。一方, 細田¹⁶⁾が揮発分のかかなり残るチャーを気泡流動層で燃焼した結果では, 石炭燃焼よりチャー燃焼の方がN₂O生成が多くなった。以上の結果は, チャー燃焼からのN₂O生成は揮発分残存によって異なること, 揮発分がN₂O生成に大きく寄与することを示唆すると考えられる。

2.5 脱硫剤, N₂O分解固体触媒供給の影響

詳細は後に3. 2(2)で述べるが, 焼成石灰石(CaO)はN₂O分解の触媒であることが知られている。気泡流動層燃焼で流動媒体を砂から石灰石へ替えることで, N₂Oが低減するとGavin²⁰⁾は報告した。しかし, Braun²¹⁾, Cabrita¹²⁾は脱硫剤の投入はN₂O排出に影響を及ぼさなかったと報告した。Shimizu³⁰⁾は単段燃焼では石灰石供給にN₂O低減効果があったが二段燃焼時にはN₂Oは低減しなかったと報告した。細田¹⁶⁾は二段燃焼時にも石灰石供給にN₂O低減効果があったと報告した。いずれにせよ石灰石供給でN₂O生成が増加したとの報告はない。なお, 石灰石供給でNO_xは増加した。

循環流動層燃焼においても, 石灰石を炉内に投入するとN₂O排出は低減した(図-3)^{11), 19), 23), 26), 31)}。しかし, 脱硫剤供給はN₂O排出に影響しないとの報告もある²²⁾。石灰石供給によるN₂O排出変化に及ぼす炭種の影響について, 揮発分が多い石炭ほど同一脱硫率でのN₂O低減効果が高かった³⁰⁾。なお, 気泡流動層燃焼と同様に石灰石供給によりNO_x排出は増加した。

流動層を上下二段にわけて下段で燃焼を, 上段で排ガス脱硫をそれぞれ行う方法は, 炉内に石灰石を供給して燃焼場で脱硫する場合よりN₂O低減効果が高くなおかつNO_x排出も抑制できるが³²⁾, 装置が複雑になる。

MgO, Fe₂O₃は固定層実験等によってN₂O分解の触媒作用があると報告されているが, これらを含んだ固体を流動層燃焼炉内へ供給した結果, N₂Oは低減

したものの同時にNO_xが増加した^{27), 32), 33)}。

2. 6 脱硝剤供給の影響

流動層燃焼装置後段にSCR脱硝装置をつけた場合では、SCR出口と入口でN₂O濃度は変わらなかった²⁰⁾。

NH₃は気相での無触媒反応でNO_xを還元することが知られている。気泡流動層燃焼でフリーボード部酸素過剰領域へのNH₃供給は、温度800~850℃以上ではNO_x低減に有効であるが、同時にN₂Oを増加させた^{15), 21)}。循環流動層燃焼においても、サイクロン入口あるいはサイクロン出口等の粒子希薄領域へのNH₃供給はNO_x低減に有効であるが、N₂O排出を増加させた¹⁹⁾。一方、粒子濃度の高い気泡流動層燃焼濃厚層内、循環流動層燃焼ライザー内へのNH₃供給によるN₂O増加はわずかであった^{7), 13), 15)}。

尿素も気相反応でNO_xを還元し、NH₃よりNO_x低減効果が高いがN₂O生成が多かった^{19), 21), 34)}。

Mjornell¹⁹⁾が各種の脱硝剤を循環流動層燃焼サイクロン入口またはサイクロン出口へ吹き込んだ結果では、同一のNO_x低減率条件で比較すると、N₂Oの増加が最も少なかった脱硝剤はNH₃であった(図-5)。

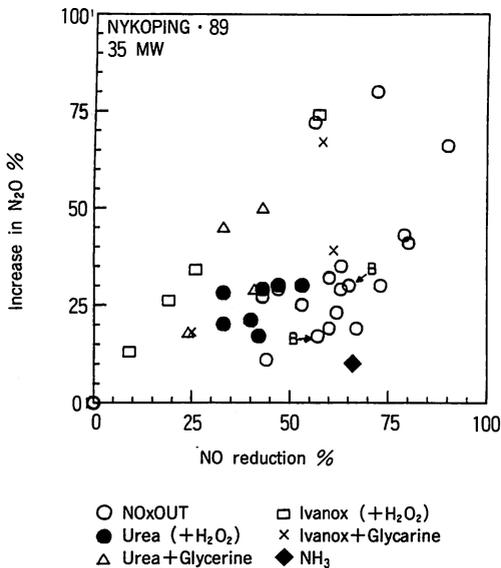


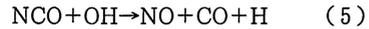
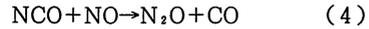
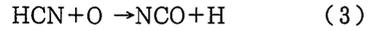
図-5 脱硝剤吹き込みによるNO_x低減とN₂O増加¹⁹⁾

3. 燃焼装置内でのN₂Oの生成・消滅経路

3.1 気相でのN₂O生成と消滅

石炭が高温条件で放出する揮発分中には、NH₃、

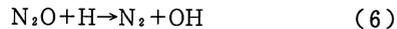
HCNが含まれている。気相酸化において、HCNからのN₂O生成はNH₃からの生成より多いことが実験および素反応モデル計算で明らかになった³⁵⁾⁻³⁷⁾。特にCOとNOが共存するとN₂Oの生成が顕著であった(図-6)³⁷⁾。HCNからNCOを経由してのN₂Oの生成(式1~5)が重要であろうと考えられている³⁵⁾⁻³⁷⁾。



しかしながら、揮発分中のHCNが直接にN₂Oの主要な生成源になるかどうかはまだ議論の余地がある。高速昇温条件での石炭の脱揮発実験の結果では、原炭揮発分量の増加とともに石炭中NのHCNへの転化率が増加する傾向があった³⁸⁾。流動層燃焼では揮発分の増加に伴い石炭中NのN₂Oへの転化率が減少したこと(図-4)は、脱揮発時の石炭からのHCN生成とは逆の傾向である。揮発分量だけでなく、その放出過程がN₂O生成に影響し、燃焼の後半でゆっくり放出される揮発分のN₂Oへの転化率が高いことを層流一次元炉を用いてOkazaki³⁹⁾は明らかにした。

HCNは脱揮発時に放出されるだけでなくチャー燃焼時にも生成する⁴⁰⁾。Suzuki⁴¹⁾はチャーの固定層燃焼を行い、チャーから燃焼中に放出されたガス成分によるN₂O生成が、チャー自体の燃焼によるN₂O生成より多いことを示唆する結果を得た。

N₂Oの消滅経路としてはH、OHラジカルとの反応



がある^{35), 36)}。N₂、Ar等の不活性ガス中でも、N₂Oは高温で分解された^{37), 42), 43), 44)}。Hulgaard³⁷⁾が求めたN₂中のN₂Oの分解の一次反応速度定数の式

$$k = 1.98 \times 10^{10} \exp(-29 \times 10^3 / T) \quad (8)$$

から計算すると、流動層燃焼の温度範囲である1123K~1173Kでは、この反応速度は0.12~0.36[1/s]であり、大型装置の様に数秒~10秒程度のガス滞留時間を持つ装置ではN₂O分解に寄与するものと考えられる。H、OHラジカルによるN₂O分解はこれに加算する形で進行するので、燃焼装置内での気相分解速度は上で計算した値より速くなると考えられる。図-4に示すように石炭燃焼時の燃料中NのN₂Oへの転化率は、揮発分含有量の増加に伴い減少した。揮発分含有量の増加にともない揮発分燃焼で生成するH、OHラジカルの

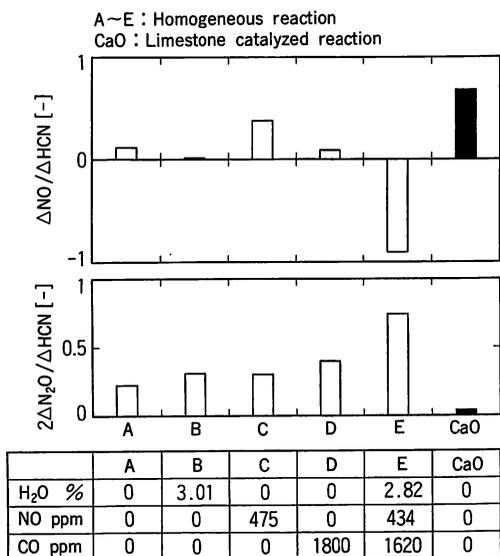


図-6 HCN酸化時のN₂O生成（気相酸化³⁷⁾, CaO触媒酸化⁵⁰⁾のデータより著者が転換率を計算)

量が増加し、それらがN₂O分解量を増加した可能性もある。

3.2 固体が関与するN₂Oの生成と消滅

(1)チャーが関与する反応

チャーにはN₂Oを分解する作用がある⁴⁴⁾。このチャーによるN₂O分解速度はNO還元より速く、またCOが存在してもN₂O分解は加速されなかった⁴⁵⁾。チャー上でのNO還元はCOが存在すると加速される⁴⁶⁾ことから、チャー上でのN₂O分解とNO還元は異なるメカニズムで起こっていると考えられる。

NOが供給ガス中に存在しない系でのチャー燃焼時のN₂O生成について、de Soete⁴⁵⁾の固定層を用いた実験結果からみると、チャー中NのN₂Oへの転換率は最大で5.7%とチャー中NのNOへの転換率より約1桁低い値であり、先のHCNの気相酸化の転換率に比較してかなり小さい値であった。一方、Tullin⁴⁷⁾は流動層反応器内でバッチで石炭を供給して燃焼した結果から、チャー燃焼によるN₂O生成は揮発分からの生成より大きいと報告した。流動層燃焼で固定炭素含有量の増加に伴い燃料中NのN₂Oへの転換率が増加した傾向（図-4）は、チャーからのN₂O生成が大きいとすることでも説明できる。

チャー上でのNOの還元時にO₂が存在しないとN₂Oは生成しなかった⁴⁴⁾。NOとO₂が共存するとチャー上でのNOの還元に伴ってN₂Oが生成した⁴⁸⁾。O₂がNO_x還元時のN₂O生成に影響を及ぼす機構について、

チャー中NとNOが反応してN₂Oを生成し、O₂はそのときチャー中炭素を取り除く、チャーの骨格を破壊してチャー中Nを表面に露出させる役割があると説明された⁴⁷⁾。また、Tullin⁴⁷⁾はチャー燃焼時のN₂O生成について、粒子内のN₂O生成速度がNO濃度に比例すると仮定したモデル計算を行い、実験値と良好な一致を報告した。

(2)石灰石が関与するN₂Oの反応

CaO(焼成石灰石)はN₂O分解の触媒である⁴²⁾。これは、石灰石供給によるN₂O排出減少の原因の一つと考えられる。O₂はN₂O分解を阻害しなかった⁵¹⁾。CO₂、H₂OはN₂O分解を阻害し、特にH₂Oの阻害効果は高かった⁵³⁾。CaOとSO₂が反応するとCaSO₄になるが、純粋なCaSO₄にはわずかしかなN₂O分解活性がなかった⁴³⁾。

CaO上でのNH₃酸化でN₂Oは生成しなかった⁴⁴⁾。一方NH₃のNO_xへの転換率は70~85%と高く⁵²⁾、石灰石供給で燃焼装置からのNO_x排出が増加した原因の一つと考えられる。Iisa⁴²⁾はCaO上でのNH₃酸化でN₂Oが生成したと報告したが、ここでのNO_x生成は50%以下と他の報告に比較して極めて低く、特殊な石灰石または条件で実験が行われたものと考えられる。

CaOを触媒としたHCN酸化では、N₂Oへの転換率は気相反応に比較して低かった（図-6）⁵²⁾。石灰石供給による燃焼装置からのN₂O排出減少の原因の一つとして、気相でのHCN酸化(高N₂O生成)からCaO上でのHCN酸化(低N₂O生成)へのシフトが考えられる。一方HCNのNO_xへの転換率は50%以上と高いと報告され⁵²⁾、石灰石供給によるNO_x排出増加の原因の一つと考えられる。

O₂非共存下でCaOがHCNを加水分解しNH₃を生成すること⁵⁷⁾、NH₃からのN₂O生成はHCN気相酸化の場合より少ないことから、Gavin²⁹⁾は石灰石供給時のN₂O低減の原因の一つとしてHCNのNH₃への加水分解を指摘した。しかし、O₂濃度が0.5%以上あれば酸化によるNO_x生成が優先したこと⁵⁸⁾、炉内O₂濃度を低くすれば脱硫が阻害されることから¹⁷⁾、通常の炉内脱硫条件でHCNのNH₃への加水分解が起こる可能性は低いと考えられる。

CaO上でのNOのCOによる還元ではN₂Oは生成せず、この反応の速度は遅いので³¹⁾、N₂O生成とNO_x消滅の両方に寄与しないと考えられる。

4. おわりに

流動層燃焼装置からの N_2O 排出に及ぼす運転条件の影響については、かなり明らかになった。しかし、炉内の N_2O の生成・消滅経路についてはまだ明かでない点が多い。たとえば揮発分、チャーからの N_2O 生成の各々の寄与の定量的評価はまだ今後の検討を必要とする。

現在のところ運転条件の改善で N_2O 、 SO_2 、 NO_x を同時に低減することはできていない。排ガスへの燃料吹き込みによる排ガスの高温化は補助的な燃料を必要とし、 N_2O 分解触媒による排ガス処理、流動層を2段にわけて燃焼と脱硫を分離するなどの方法は装置の大幅な改造を必要とする。実用的な N_2O 排出低減方法の探索は、今後の検討課題である。

参考文献

- 1) Ramanathan, V. et al.; J. Geophys. Res., Vol. 90 (1985), 5547
- 2) Pierotti, D. et al.; Geophys. Res. Letters, Vol. 3 (1976), 265
- 3) 島崎達夫; 成層圏オゾン第2版 (1989), 東大出版会
- 4) Weiss, R.F.; J. Geophys. Res., Vol. 86 (1981), 7185
- 5) 千葉忠俊ら; 化学工学, 42巻 (1978), 652
- 6) 古澤健彦ら; 燃協誌, 66巻 (1987), 322
- 7) Amand, L-E. et al.; Proc. 10th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (San Francisco, USA) (1989), 49
- 8) Gulyurtlu, L. et al.; Proc. 1989 Int. Conf. Coal Science (Tokyo, Japan) (1989), 473
- 9) 守富寛; 公害, 25巻 (1990), 1
- 10) 鈴木善三ら; 燃協誌, 69巻 (1990), 1146
- 11) Amand, L-E. et al.; European Workshop on N_2O Emissions LNETI/EPA/IFP (Lisbon, Portugal) (1990), 171
- 12) Cabrita, I. et al.; Proc. 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Montreal, Canada) (1991), 985
- 13) Bramer, E.A. et al.; *ibid.* (1991), 701
- 14) Wormgoor, J. W. et al.; *ibid.* (1991), 665
- 15) 清水忠明ら; 日エネ誌, 71巻 (1992), 50
- 16) 細田英雄ら; 日エネ誌, 73巻 (1994), 128
- 17) Tatebayashi, J. et al.; Proc. 6th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Atlanta, USA) (1980), 986
- 18) Lyngfelt, A. et al.; Fuel, Vol. 72 (1993), 1553
- 19) Mjornell, M.; Report A89-180, Chalmers University of Technology (1989)
- 20) 木村直和; 地球環境保全と大気汚染防止技術に関するシンポジウム予講集 (東京), 化学工学会関東支部, (1993) 38
- 21) Braun, A. et al.; Proc. 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Montreal, Canada) (1991), 701
- 22) Brown, R. A. et al.; *ibid.* (1991), 719
- 23) Hiltunen, M. et al.; *ibid.* (1991), 687
- 24) Gustavsson, L. et al.; *ibid.* (1991), 677
- 25) Wojtowicz, M.A. et al.; *ibid.* (1991), 1013
- 26) Moritomi, H. et al.; 'Circulating Fluidized Bed Technology III' (Basu, P. et al. eds., Pergamon press) (1991), 399
- 27) 平間利昌ら; 日エネ誌, 72巻 (1993), 252
- 28) Lee, Y.Y. et al.; Proc. 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Turuk, Finland) (to be published in 1994) 1-1
- 29) Gavin, D.G. et al.; Proc. 1991 Int. Conf. on Coal Science (Newcastle, UK) (1991), 347
- 30) Shimizu, T. et al.; Proc. 12th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (San Diego, USA) (1993), 611
- 31) Shimizu, T. et al.; Energy Fuels, Vol. 6 (1992), 753
- 32) Shimizu, T. et al.; Proc. 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Turuk, Finland) (to be published in 1994), 1-5
- 33) Klein, M. et al.; Proc. 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Tsukuba, Japan) (1992), 223
- 34) Hulgaard, T.; CHEC report No. 9002, Technical University of Denmark (1990)
- 35) Kramlich, J.C. et al.; Combust. Flame, Vol. 77 (1989), 375
- 36) Kilpinen, P. et al.; Combust. Flame, Vol. 85 (1991), 94
- 37) Hulgaard, T.; "Nitrous oxide from combustion", Ph. D Thesis, Technical University of Denmark (1991)
- 38) Kanbara, S. et al.; Energy Fuels, Vol. 7 (1993), 1013
- 39) Okazaki et al.; Proc. 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Turuk, Finland) (to be published in 1994) 2-4
- 40) 笠岡成光ら; 燃協誌, 62巻 (1983), 53
- 41) Suzuki, Y. et al.; Proc. 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Tsukuba, Japan) (1992), 245
- 42) Iisa, K. et al.; Proc. 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Montreal, Canada) (1991), 1027
- 43) Miettinen, H. et al.; *ibid.* (1991), 999
- 44) Moritomi, H. et al.; *ibid.* (1991), 1005
- 45) de Soete, G. G.; presented at 23rd Int. Symp. on Combustion, (Orleans, France) (1990)
- 46) Chan, L. K. et al.; Combust. Flame, Vol. 52 (1983), 37
- 47) Tullin, C. J. et al.; Energy Fuels, Vol. 7, 796
- 48) 堀尾正朝ら; 化学工学会第24回秋期大会 (名古屋), (1991) 600
- 49) Mochizuki, M. et al.; Proc. 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Tsukuba, Japan) (1992), 237
- 50) Tullin, C. J. et al.; Proc. 12th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (San Diego, USA) (1993), 599
- 51) de Soete, G. G.; Proc. 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions (Tsukuba, Japan) (1992), 199
- 52) 清水忠明ら; 日エネ誌, 72巻 (1993), 189
- 53) Shimizu, T. et al.; Energy Fuels, Vol. 7 (1993), 648
- 54) Lee, Y. Y. et al.; Proc. 8th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Houston, USA) (1985), 1208
- 55) Furusawa, T. et al.; *ibid.* (1985), 1095
- 56) 平間利昌ら; 燃協誌, 61巻 (1982), 268
- 57) 笠岡成光ら; 燃協誌, 61巻 (1982), 1086
- 58) Shimizu, T. et al.; Energy Fuels, Vol. 7 (1993), 645