

B-2. メタン・亜酸化窒素の放出源及び放出量の解明に関する研究
(5) 産業廃棄物からの放出量の解明に関する研究

研究代表者 環境影響予測部 広域域間環境研究室
林 正康

通産省工業技術院 資源環境技術総合研究所

熱エネルギー利用技術部	燃焼システム研究室	城戸伸夫・守富 寛
		鈴木善三
安全工学部	保安システム研究室	井清武弘
大気圏環境保全部	保全技術研究室	水野光一

平成2-6年度合計予算額 21,250千円
(平成6年度予算額 4,781千円)

[要旨] 温室効果ガスの一つであるメタン (CH_4) と亜酸化窒素 (N_2O) について、産業活動起源の発生量を推定した。発生源として、メタンについては石炭鉱山、亜酸化窒素については石油、石炭等の化石燃焼によるものを対象とした。

わが国をはじめ先進諸国の炭鉱では保安確保のため鉱山保安法によりメタンの発生量を把握、管理しており、各種炭坑別のメタン発生量のデータが比較的整備されている。このデータを基に炭鉱からのメタン発生量を推定した。その結果、日本での出炭量当たりの平均排出係数は27m³/ton、メタンガスの発生総量は0.22Tg、そのうち大気への全放出量は0.15Tgという値を得た。また、中国における石炭採掘に伴うメタンガスの発生量を石炭の採掘量から推定し、中国全体の石炭算出量1,138百万トンを基にすると8.8Tgのメタンガスが排出されたと推定された。

日本において化石燃料の燃焼に伴い発生する N_2O については、エネルギー統計を基に、各種燃焼施設における N_2O の排出係数を定めることにより総量を推定した。その結果、化石燃料を使用する固定燃焼施設全体では約5Gg-N/Year、このうち大規模火力発電施設では1Gg-N/Yearと推定された。この中では石炭の流動層燃焼により発生する N_2O が全体の半分を占める。次に、中国及び全球における石炭燃焼に伴う N_2O 発生量を推定し、中国では約12Gg-N/Year、全球では90-210Gg-N/Yearと推定された。

N_2O の発生量が多い流動層燃焼についてその生成機構を実験的に調べると共に、効果的な N_2O の低減方法を検討した。その結果、 N_2O の低減のためには装置内に補助燃料ガスを吹き込むことが効果的であることが判明した。

[キーワード] メタン、亜酸化窒素、石炭、燃焼、産業活動

1. 序

温室効果ガスの一つであるメタン (CH_4) と亜酸化窒素 (N_2O) はその大気中濃度が年々増加している事実が知られている。しかし、両物質ともその発生源の把握が充分でなく、発生量の見積もりには大きな誤差が存在し、大気中濃度増加の原因に関しては一致した見解は得られていない

のが現状である(4,6,9,11,13,16,18)。本研究においては産業活動に伴い発生するメタンと亜酸化窒素の放出量を調査した。

メタンに関しては、産業活動に伴う人為的な発生源として石炭採掘に伴う発生を対象とした。炭層中にはメタンが内包されており、炭層の掘削によりメタンが開放され多くの場合大気中に放出される。このメタン発生量を的確に把握する事は、産業活動に伴うメタン発生量を正確に推定するために重要である。

亜酸化窒素については、産業活動に起因する N_2O の発生原として化石燃料の燃焼によるものを対象とした。数年前までは、燃焼施設から発生する N_2O はかなり大きいものと見積もられていた。最近になって、燃焼排ガス中の N_2O 濃度の測定方法に問題があり、従来の化石燃料燃焼による N_2O の排出量は過大に見積られていたことが指摘された。本研究は大規模火力発電所および産業用ボイラーからの N_2O 発生量の調査を行い、発生量を推定することを目的とした。また、 N_2O の生成・消滅機構を明らかにするための実験的研究を別途実施した。

2. メタンの放出量

2.1 調査方法

石炭鉱山での採掘活動に伴い発生するメタンや炭じんが常に放出され、爆発の潜在的危険性がある。メタンの発生量の多い石炭鉱山では採掘に先立ち、切羽前面でガス抜きボーリングを行い、得られるメタン濃度、約30%のガスを地上に送り燃料として使用している。更に、石炭採掘跡を密閉した採掘跡からのメタンガス濃度も高いため燃料として使用できる。この他の石炭層から浸出するメタンガスは坑内通気として坑外に排出される。この分についてもメタンガス濃度は中央制御室で常時監視している。

わが国をはじめ先進諸国の炭鉱では保安確保のため鉱山保安法によりメタンの発生量を把握、管理しており、各種炭坑別のメタン発生量のデータが比較的整備されている。これらの測定値は他の項目、排気総量等と共に通商産業省に報告されている。ここでは石炭鉱山として空知炭鉱について実態調査を行った。中国における石炭採掘に伴うメタンガスの発生量を石炭の採掘量から推定する。中国煤炭科学研究総院の調査を基礎資料として推定した。

2.2 調査結果および考察

平成3年度における空知炭鉱でのメタンガスの発生量はガス抜き等による誘導量は $42.47\text{ m}^3/\text{min}$ (内訳は掘進用の地山から 10.96 、採掘の払い跡から 11.87 、密閉坑道から $19.63\text{ m}^3/\text{min}$ である)、坑内通気による排出量は総排気量 $11,907\text{ m}^3/\text{min}$ 、ガス濃度 0.4% であった。総量としてのメタンガス湧出量は $90\text{ m}^3/\text{min}$ 、出炭トンあたりの湧出量は 104 m^3 、ガス抜き率は 47% である。誘導したガスはメタン濃度が 51% あり、付設したガスタービン発電装置の燃料として使用している。ちなみに実収炭量は $39,326$ 千トン、炭種は歴青炭で、主たる炭質は発熱量 $7,500\text{ Kcal/kg}$ 、硫黄分 0.22% である。採掘深度は露天堀から地下 600 m におよび、主たる生産は地下 360 m から 600 m の層である。

石炭鉱山におけるメタンガスの発生量は石炭の炭化度、炭層を挟む岩盤、採掘深度、坑道長さにより変化する。排出係数としては石炭生産量(出炭量)あたりのメタンガス発生量が適当であり、これに発生源対策としてガス抜き係数を考慮する。1989年度の日本の石炭鉱山のメタンガス排出係数と採掘深度の関係を図1に示す。白丸は全発生量、黒丸は実際の大気への放出量から算出した排出係数である。排出係数は採掘深度と共に増加する傾向が見られる。図の右端に横棒で

示した値でUSは米国エネルギー省の報告にある排出係数でここでの値より小さい。LW (Long Wall) は掘削深度が深くメタンガスの発生の多い場合の排出係数である。日本での平均排出係数は27m³/tonである。これはOECDにおける1991年の報告での排出係数、27.1と同程度である。日本の石炭鉱山からのメタンガスの発生量は0.22Tgであり、大気への全放出量は0.15Tgである。

平成5年度の調査研究では対象とした中国においてはわが国のような整備されたメタン発生量に関するデータは得られなかった。そのため、石炭の採掘に伴って発生するメタンガス量は1990年版の「中国煤炭工業年鑑」に記載されている石炭生産量に、日本、米国、ドイツで得られたデータより定めた排出係数をかけることにより算出する。

1990年版の「中国煤炭工業年鑑」³⁾に基づき中国における石炭採掘に伴うメタンガスの発生量を推定した⁸⁾。1989年における中国の石炭の採掘の総量は10億5415万トンである。このうち統配煤礦の生産量は4億5830トン(総生産量の43%)であり、残りの6億トン弱は省や市、県の経営する礦山、あるいは集体所有制の礦山からの生産である。主要な礦山の名称、所在地や生産量は、礦務局毎、省毎の別表に記載してある。「中華人民共和国分省地図集」から地点を特定し、緯度・経度毎に集計した。地点が特定できる礦山は統配煤礦についての生産量は4億5463万トンであるが、その他の礦山については6600トンにすぎない。この未特定分については、石炭の生産地が地質的に偏在していることから、位置が特定できる主要礦山の生産量に比例して配分した。統配系の礦山で名称等が表に記載してあるが所在地が特定できない礦山については生産量を配分しないで集計から除外してある。このためここでの総生産量は10億4122万トンである。

石炭の採掘に伴い大気中に排出されるメタンガスの量は石炭の採掘量に比例している。その排出係数は石炭の炭質や掘削面(切端)の深度により異なると言われているが、対応関係は明らかではない。ここでは平成4年度までに得られた日本での調査(林と井清⁷⁾)でのガス抜き前の発生量から算出した排出係数、34m³/トンを用いると、中国における石炭採掘により大気に放出されるメタンガスは360億m³、25.6Tgである。この値は大きめの評価で、実際はこれより小さいであろう。最大の発生地区は山西省北部の大同礦務局がある北緯40度、東経113度で石炭の生産量は6,844万トン、メタンガス発生量で0.17Tgである。

中国においても保安のため、石炭採掘に伴い排出されるメタンガスを主要な炭鉱において測定している。平成6年度の調査研究では中国の石炭礦山のうち統配系の88礦務局、657礦山でのメ

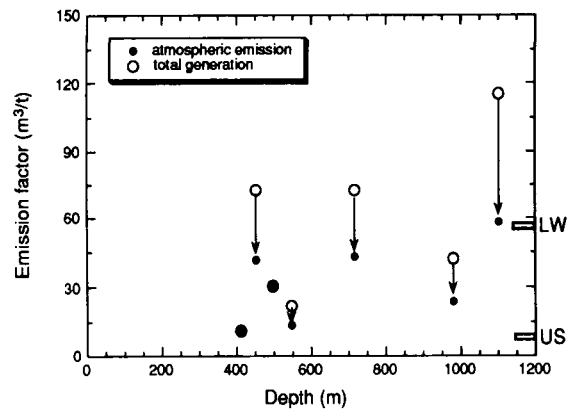


図1 採掘深度と排出係数

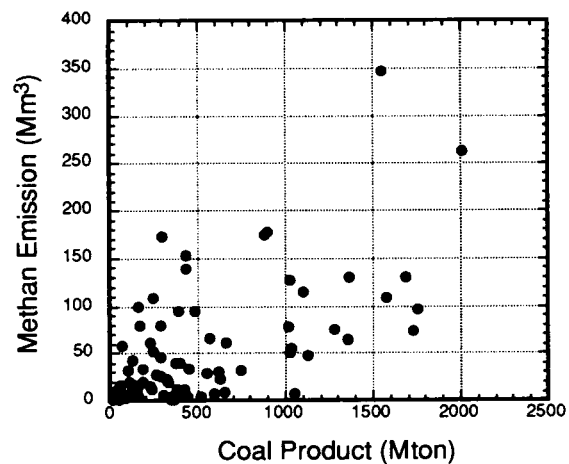


図2 石炭生産量とメタン排出係数の関係

タンガスの総排出量は1993年度には4,480Mm³であった。石炭の採掘に伴い大気中に排出されるメタンガスの量は石炭の採掘量に比例すると予想している(図2参照)。ここでは大同礦務局を除外してある。それは石炭の産出量に比べメタンガスの発生量が異常に少ないためである。これはメタンガスの測定が大同礦務局に所属している14礦山の一部で実施したためかガス抜き後の排出量であると推察されるからである。排出係数は石炭の炭質や掘削面(切端)の深度により異なるが、その対応関係は明らかではない。出炭当たりの排出係数は11m³/トンとなる。中国全体の石炭算出量1,138百万トンでは8.8Tgのメタンガスが排出されたと推定する。この値は従来の値より小さめの評価である。平成6年度作業として日本や世界の平均的な排出係数と石炭の生産量から推定したメタンガスの排出量(最大)は25.6Tgであった。Boyer他は16Tg、Kirchgessner他¹²⁾は9.3Tgと調査が進につれて減少傾向にあり、今回の評価は妥当であろう。世界発生源調査活動(GEIA)のデータセットに対応した地域分布、緯度、経度1度毎に集計したメタンガスの発生量の分布を図3に示す。座標原点はメッシュの左下の緯度・経度で、その位置の北側と東側1度までの範囲での発生量を含む。最大の発生地区は山西省の中部の北緯37度、東経113度でメタンガス発生量で0.25Tgである。

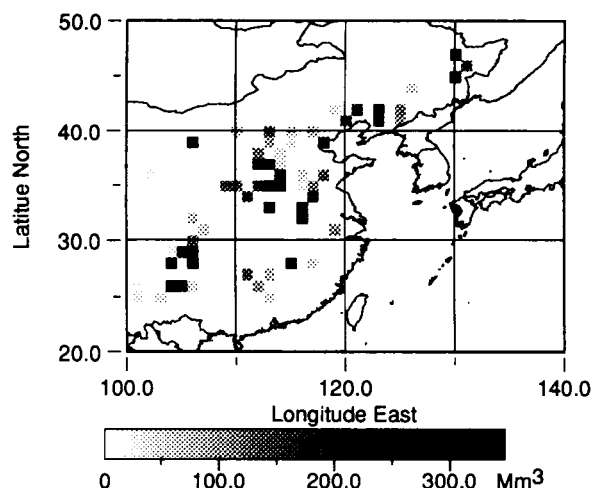


図3 主要炭鉱からのCH₄発生量

3. N₂Oの放出量の推定

3.1 日本における燃焼施設からのN₂O発生量

N₂Oの発生量の推定の方法として、まず通産省統計による燃料の総使用量とそれを使用する燃焼装置別の排出係数を決定し、両者から国内におけるN₂Oの総発生量の推定を行う方法により推算した。重要な点は燃焼施設毎の排出係数の決定である。排出係数については下記のように決定した。

国内の火力発電所を対象とした調査では、電力中央研究所による1990年5月に報告²⁾があり、調査対象発電所は、LNG15基、石油21基、石炭7基であり、燃料の種類、出力規模、燃焼方式、環境対策整備の有無を考慮し、詳細に検討されている。その結果によれば

- (1) 日本全国ある発電所で測定された大気中のN₂O濃度は0.3~0.4ppmであった。
- (2) 調査した43ユニットでのN₂O平均排出濃度は約0.3ppmであり、大気中のN₂O濃度に近い値、あるいはそれ以下である。石炭火力発電所(微粉炭燃焼方式)においても2-5ppm以下である。
- (3) 燃料の種類を問わず、発電機出力とN₂O濃度には明確な関係は得られない。
- (4) 脱硝装置あるいは脱硫装置の通過後の排ガス中のN₂O濃度は、通過前と同程度もしくは低下する傾向が見られる。
- (5) ユニットの定常負荷運転時におけるN₂O濃度は経時的にほぼ一定であり、また、負荷変化に体するN₂O濃度に大きな変化は見られない。
- (6) NO_x濃度とN₂O濃度との相関関係は見られなかった。なお、従来のNO_x濃度に対するN₂O濃度の比の値は0.2~0.3と言われていたが、この調査では最大0.01であった。

以上の結果から石炭以外の火力発電所からの正味の N_2O 排出は無く、厳密にはsinkとなることが明らかになった¹⁹⁾。微粉炭燃焼方式の石炭火力発電所については低濃度であるものの N_2O 発生を考慮する必要があることが明らかになった。大規模火力発電所から放出される N_2O に関して煙突より排出された後、大気中で若干 N_2O が生成されている可能性を示唆する調査結果が発表されている¹⁰⁾。これは N_2O が煙突下流のplumeで生成しているとも判断される。しかしながら、データが少ないため今回の推算では、排出後の大気中における生成は考慮しないこととした。

産業用ボイラーとしては、低公害高効率化の進んだ低温燃焼の流動層燃焼ボイラーの基数が増加しており、今後増加するものと思われる。この流動層燃焼方式では、50-100ppm程度の N_2O が排ガス中に含まれることが明らかにされつつある¹⁴⁾。従って、今後流動層ボイラーが普及した場合、産業用ボイラーからの N_2O の発生量が大きくなる可能性がある。そこで、ここでは特に産業用の流動層ボイラーから N_2O の発生量の調査結果を述べる。

(1) 流動層燃焼の特徴

流動層燃焼では、粒径数mm程度の石炭を石灰石や珪砂などの流動媒体とともに燃焼温度800-1000℃の流動状態で燃焼させる。その特長はクリンカトラブルなどによる炭種の制約が少なく「炭種の多様化」に対応できる。流動媒体としての脱硫剤（石灰石やドロマイト）を使用することにより、炉内脱硫が可能となり脱硫装置を省略でき、また、層内伝熱管への伝熱量が大きく、ボイラーの小型化ができるので「経済的」である。流動層燃焼方式には大きく分けて常圧方式と加圧方式、バブリング方式と循環方式があり、バブリング方式は従来から開発されてきたものである。現在デモプラントも含め30基の常圧型バブリング流動層燃焼ボイラーと12基の循環流動層燃焼ボイラーが稼働している。

流動層燃焼は高効率化低公害化を促進する燃焼技術であり、現在精力的に技術開発が進められている。低 NO_x 化が進められる一方で、 N_2O の生成量が現在問題となっている。国内では電力事業用流動層燃焼ボイラーとしては世界最大の電源開発の350MW常圧バブリング型流動層燃焼ボイラー用デモプラントである50MWボイラーを用いてデータが集められている。その排出濃度は燃焼温度や燃料中の窒素含有量に強く依存するが、通常の燃焼条件では平均的には50-150ppm程度の N_2O が排出されている。

3.2 推定結果及び考察

以上のデータより、燃料消費量から N_2O 発生量を推定した。現在稼働している火力発電所で使用されている石炭は 25.4×10^6 t/year、また石油は 32.1×10^6 kl/yearである。この量に基づいて日本における火力発電所からの N_2O 排出量を推算した結果1Gg-N/yearの値を得た。また、火力発電以外の固定燃焼施設全体では約5Gg-N/yearの値を得た。このうち石炭の流動層燃焼が2.6Gg-N/yearで全体のほぼ50%を占める。この推算では石炭消費量を流動層燃焼が微粉炭燃焼の1/10に対し、排出 N_2O 濃度を30倍にしているため、結果的に流動層燃焼からの N_2O 排出量の寄与が3倍となっている。

以上の推定は通産省のエネルギー統計を基に推定したものであるが、個々の燃焼装置の条件が必ずしも同一でないため注意を要する。燃料の利用形態（燃焼装置の形式）は、ほぼ燃料により定まるものの、必ずしも同一ではない。また、個々の燃焼装置の条件（燃焼温度、混焼の程度等）により生成する N_2O の濃度は異なるため、燃料側からの統計データだけで N_2O 発生量を推定することは、問題があると考えられる。従って、正確な N_2O 放出量の推定のためには燃料側からのアプローチの他に、使用側からのアプローチが必要と考えられる。そこで、都道府県毎の産業

用ボイラーに関する環境庁の調査資料¹⁾よりN₂Oの排出量を推定することを試みた。この資料では

- ・ボイラーの形式
- ・使用燃料
- ・燃料使用量
- ・年間排出ガス量
- ・排ガス中の窒素酸化物、硫黄酸化物濃度
- ・SO_x, NO_xの除去率

等が示されている。しかしながら、N₂Oの排ガス中の濃度はデータとして示されておらず各固定発生源毎にN₂O発生量を推定する必要がある。ボイラーの形式、規模、使用燃料、排ガス浄化装置設置の有無等により排出係数を推定し、各固定発生源からのN₂O放出量を計算した。排出係数は下記の値を標準値とした。

今回入手した環境庁のデータは86,107基のボイラー、7,963施設の金属過熱炉、7,331施設の廃棄物焼却炉、6381施設の乾燥炉の昭和61年度(1986年)の排出実態調査に基づくものである。この資料は電子計算機処理が可能ないように磁気テープに入力された形で配布されている。処理すべきデータ点数が膨大であるため、電算機による処理が必要不可欠となる。

一口にボイラーと言っても、その操業形態は実に様々である。燃料を混焼しているもの、排煙脱硫・脱硝装置を有するものなど様々である。このため、これら全ての固定発生源を機械的にカテゴリーに分け、N₂O排出量を算出することはできない。各固定発生源毎の特殊事情を考慮し的確な排出係数を決定する必要がある。この資料では(1)ボイラーの形式、(2)使用燃料、(3)燃料使用量、(4)年間排出ガス量、排ガス中の窒素酸化物、硫黄酸化物濃度、(5)SO_x, NO_xの除去率等が示されている。しかしながら、N₂Oの排ガス中の濃度はデータとして示されておらず各固定発生源毎にN₂O発生量を推定する必要がある。公表されている最近の調査結果により排出係数を下記の値に設定した。

- ・石炭燃焼施設
 - 微粉炭燃焼 0.3 ppm 7.75 Nm³/kg
 - 流動層燃焼 50 ppm 7.75 Nm³/kg
- ・石油燃焼施設 0.3 ppm 12.8 Nm³/kg
- ・LNG燃焼施設 0.1 ppm 15.6 Nm³/kg

これから環境庁の資料に記載されている約9万箇所の燃焼施設からのN₂O放出量を推計し、約2Gg-N/yearの値を得た。これは、燃料側の統計資料からの推算に比べ若干小さいもののほぼ妥当な数字と考えられる。日本全体での化石燃料の燃焼によるN₂Oの発生量を推定する際は、燃料の使用総量の統計データから推算する方法が妥当と思われる。

3.3 海外のデータ

国外のN₂O放出量のデータとしては、1992年7月に日本で開催された「第5回 亜酸化窒素に関する国際ワークショップ」において公表された、ヨーロッパ諸国における測定データを入手した。

国外で行なわれたものとしてはEPAとDOEによる米国における測定結果がある。オンライン測定により、3基のテストユニット、4種類の石炭を含む7種類の燃料を対象とした結果によれば、すべての火力発電条件の燃焼で5ppmを越えることはなかった。天然ガスやオイルを燃料と

して燃焼させた場合には、N₂O濃度は1.3ppm以下、微粉炭燃焼では高く4ppm程度であった。また、米国における6基の商業規模166-700MW級の微粉炭ボイラーからも5ppmを越えることはない。

オーストリア国内の45の燃焼装置についてのN₂Oの排出実態の調査²⁰⁾が報告されている。測定は赤外分析計とECDガスクロマトグラフを併用し、サンプリングに当たってはartifactの原因となるSO₂とH₂Oを充分除去した。その結果、両法による測定値は極めて良い一致をみた。測定結果は従来のデータと一致するもので、排ガス中のN₂O濃度は流動層燃焼を除く全測定点で0.1ppm～5ppmであるが、流動層燃焼では40ppm～100ppmであった。この値からオーストリアにおけるN₂Oの排出を推定した結果、 7.15×10^6 g/yearの値を得た。この中に占める従来型燃焼装置からのN₂Oの寄与は41%、流動層燃焼装置からの寄与は40%でほぼ同等と見積もられた。流動層燃焼装置の基数はまだ少ないにも関わらず、排出量に占める割合が高いことが注目される。イギリスにおいても同様な調査が行われた¹⁷⁾。この結果もオーストリアにおける結果とほぼ同じで、微粉炭燃焼では1.5ppm程度であるが流動層燃焼では30ppm～80ppmの値を示した。

以上の国内外の調査から、現在のところは化石燃料火力発電所からのN₂O生成量は問題にする必要はないように思われる。これに対し、各国の調査でも明らかになっているように、産業用ボイラーとして低公害高効率化の進んだ流動層燃焼ボイラーからのN₂O放出量が増加しており、今後益々増加するものと思われる。今後流動層ボイラーが普及した場合、産業用ボイラーからのN₂Oの発生量が大きくなる可能性がある¹⁵⁾。

3.4 中国における石炭燃焼に伴うN₂O発生量の推定

中国における化石燃料燃焼施設からのN₂O発生量は、中国で使用される化石燃料中の石炭の割合が70%を越えることから、石炭燃焼を中心に推定を行った。メタンと同様、中国のエネルギー統計に記載された石炭消費量と石炭燃焼施設の種類の構成割合から、総発生量を推算した。

中国においては1988年のエネルギー統計によれば総エネルギーの73%を石炭に、20.4%を石油、2%を天然ガスに依存している。また、石炭換算のエネルギー消費量は10億トンに達している。従って、化石燃料の使用量は石炭7億3000万トン、石油2億400万トン（石炭換算）、天然ガス2000万トンとなる。最近の中国の経済発展により、1993年のエネルギー消費は石炭換算で12億トン程度に達しているものと予想される。

このように中国における一次エネルギーの供給側からの統計データはある程度入手可能であるが、使用側を正確に把握することは極めて難しい。中国当局においても各燃焼施設の設置数、規模、年間燃料消費量等を完全には把握していない。従って、これらの情報を日本から入手することは困難な状況にある。そこで、型式別の燃焼施設の設置割合を中国側研究者からの提供資料及び現地調査によるデータから推定し、型式別の燃料消費量を推計した。排出係数については、これまでの調査研究で得られた値をそのまま使用する。この際問題になるのは、排出係数が大きい流動層燃焼装置での燃料使用量と中国の石炭燃焼においては未だ主流となっているストーカー形式の燃焼装置における排出係数の設定である。前者については、中国側研究者との情報交換および現地調査結果から設置基数は約2000基と多い（日本ではゴミ焼却炉を含め100基程度）ものの石炭消費量の割合はさほど大きくないものと推定した。後者については、排出係数は燃焼温度が比較的高いため微粉炭燃焼装置と同一と推定した。化石燃料の使用量、石炭7億3000万トン、石油2億400万トン（石炭換算）、天然ガス2000万トンを基に、石炭の消費量のうち3%が流動層燃焼によるものと仮定すると中国からの石炭燃料の燃焼に伴うN₂O排出量は12Gg-N/year、化石

燃料全体では14Gg-N/yearとなり日本の約3倍と推定される。

3.3 全球における石炭燃焼に伴う N₂O 発生量の推定

各種産業用石炭ボイラーからの N₂O 排出量については、使用燃料と燃焼装置によって決定される排出係数を基に推定した。全球における N₂O の発生量の推定も同様の手法により行った。排出係数は、

微粉炭燃焼	0.5 - 2 ppm	
0.4 - 1.4 g-N ₂ O/GJ		
流動層燃焼		
瀝青炭	50 - 100 ppm	36 - 72 g-N ₂ O/GJ
褐炭	10 - 40 ppm	11 - 45 g-N ₂ O/GJ

を採用した。1991年の世界の石炭使用量は36億tであり、このうち約10億tが製鉄、セメント産業等で使用され、残りが一般産業用で使用されている。製鉄・セメント産業で使用される形態は微粉炭燃焼の条件に近く、微粉炭燃焼とみなして差し支えない。N₂O発生源のうち、流動層燃焼施設(FBC)からのN₂O発生が突出して大きいため全石炭使用量に占めるFBCの割合の推定が重要になる。FBCの占める割合については信頼性のあるデータはないが、世界で最もFBCの利用が盛んな中国の場合約3%と見積もられている。従って、現状では全世界でのFBCの割合は3%が上限と見られる。これと化石燃料使用量を基に現状でのN₂O発生量を推定すると、全球では石炭燃焼により80-190 Gg-N/yearとなる。また、褐炭も約10億トン使用されているが、褐炭からのN₂O発生量は6-23 Gg-N/Yearと推定され、褐炭を含む全石炭では90-210 Gg-N/Yearと推定される。

次にFBCの割合が上昇した場合のシュミレーションを行った。石炭の使用量を現在と等しくして、FBCの割合を50%まで高めた場合、1-2 Tg-N/yearとなり、現在の10倍のN₂O発生量となる。結果を図4に示す。

4. N₂Oの発生のメカニズムに関する実験的研究

前節に述べた調査研究と並行して、石炭燃焼によるN₂Oの生成機構を実験的に調べた。石炭燃焼装置の中では流動層燃焼装置が突出してN₂O発生量が高いため、流動層燃焼を対象とした。

4.1 実験方法

まず、小型のバッチ式の燃焼装置によりN₂Oの生成特性を調べた。図5は使用した実験装置の系統図である。反応管は焼結石英板付石英管(内径22mm、全長600mm)を用いた。Arガス(純度99.999%以上)とO₂ガスをマスフロコントローラで流量を制御し、所定のO₂濃度になるように調製した。反応管出口ガスは、O₂を磁気式、NOを化学発光式、CO₂、CO、SO₂、N₂Oは赤外式で連続分析した。これらの各測定器の指示値をデータロガーでデジタル化し、パーソナルコンピュータに2s間隔で取り込み、記録した。石英管上部にコック付きの試料室を設け、このコックを開くことにより、試料(30mg)を反応管内に投下し、燃焼反応を開始させた。実験に使用した試料は代表的な石炭である大同炭および石油コークスである。実験はこれらの燃料を所定

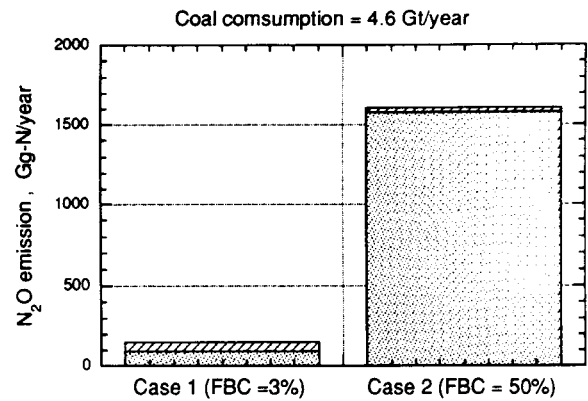


図4 FBCの普及とN₂O排出量

の温度で乾留して、チャーを造り実験に供した。

次に連続燃焼装置により実際に近い条件で実験を行い、 N_2O 抑制法を検討した。使用したのは実験室規模の循環流動層燃焼装置で図6に装置の概要を示す。装置は内径23mm、高さ2300mmの石英ガラス製である。燃焼温度はライザー部、ダウンカメラ部に設置した電気炉により制御し、石炭は空気搬送によりライザー下部より連続供給した。排ガス中の各種ガスは前述の連続分析計により分析した。また、ライザー部に設置したタップからのガスのサンプリング、 NO 、 N_2O の吹き込みを行った。

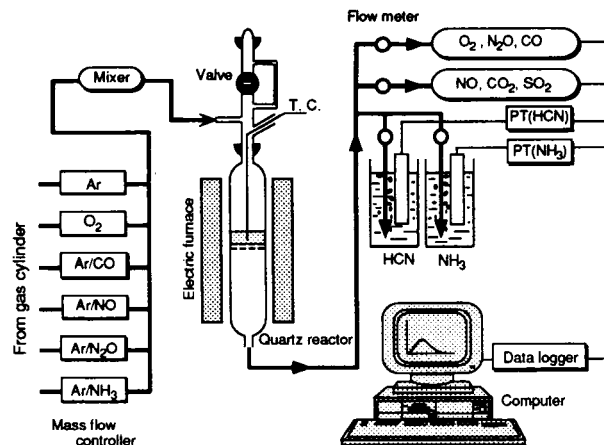


図5 バッチ式燃焼装置

4.2 結果及び考察

図7にバッチ式の燃焼装置で、大同炭を温度を変えて乾留処理して製造したチャーを燃焼させた場合の N_2O 濃度の経時変化を示す。乾留温度の高いチャーほど N_2O 発生量が小さくなることが示される。この実験結果から、チャーからの c 生成では部分乾留の影響が大きいことが示唆され、実際の循環流動層燃焼装置において燃焼室高さ方向に N_2O が増大する濃度分布はチャーからの生成によるものと推定された。このチャーからの N_2O 生成反応が、気相反応によるものか、気固反応によるものかを確認するため、気相反応区間が異なるように設計した反応管を用いた実験を行った。反応管の詳細を図8に示す。図8に示す反応管は中央の石英焼結板から下の部分の長さのみ異なると考えてよく、もし両者で違いが現れれば、それは気相反応が関与するものと考えられる。 N_2O の生成量が多く実験が容易な石油コークスと大同炭チャーによる燃焼実験の結果を図9に示す。気相反応区間が短い反応管 (Type 2) では N_2O の生成が明らかに少なくなり、部分乾留チャーからの N_2O 生成は主として気相反応によるものと考えられる。

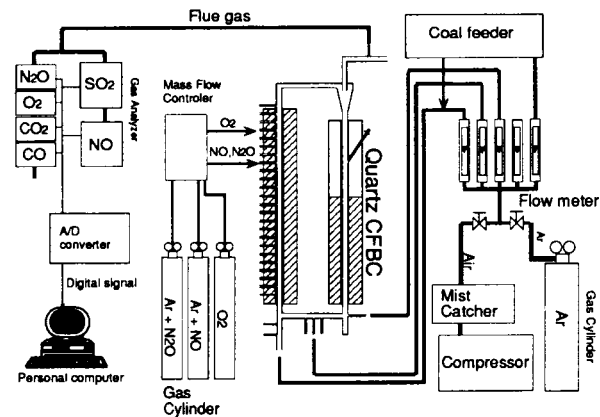


図6 小型循環流動層燃焼装置

次にこのチャーから生成する N_2O は上記の実験により、気相で生成するものの割合が大きいことが確認されたが、さらにこれを確認するため反応系に NO を加えた実験を行った。気相反応による N_2O 生成の理論的研究によれば、反応には NO が不可欠である。そのため、もし反応系に NO を加えれば N_2O の生成が増加すると予想される。図9に NO を500ppm加えた場合の結果を示した。 NO を加えることにより、 N_2O の生成量は大幅に増大した。この顕著な増大は気相反応の特徴と考えられ、チャーからの N_2O 生成は明らかに気相反応経由で生じている割合が高いと

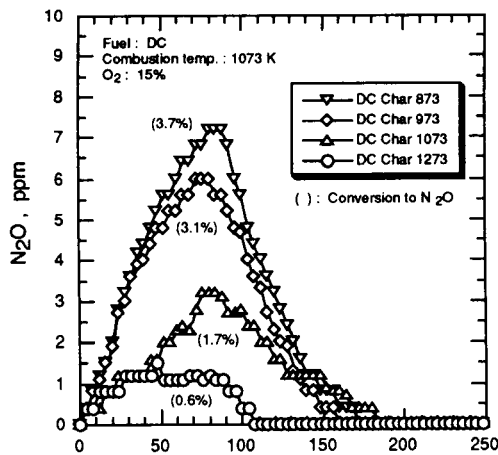


図7 乾留度を変えたチャーからのN₂O生成プロファイル

判断できる。以上の検討から石炭の循環流動層燃焼におけるN₂O生成機構は図10の様に考えられる。循環流動層燃焼の主燃焼部におけるN₂O濃度の上昇は部分乾留チャーから緩慢に放出される揮発分 (Secondary Volatile) が主たる原因と考えられる。

N₂Oの低減対策としては、N₂Oが前述の様に気相で生成していることから、H、OHラジカルによるN₂への還元反応を利用する方法が有力である。この方法として高温にして反応速度を高める方法、ラジカル源を加える方法が考えられる。これを実現するため、プロパン等の補助燃料ガスをライザーの各部に吹き込む方法について検討した。市販純プロパン、純水素及び純メタンを、マスフローコントローラーにより流量制御し、図6の循環流動層燃焼装置の主燃焼室 (ライザー) に石英細管により吹き込んだ。使用した石炭は大同炭 (中国炭、Ash 7.6%, VM 28.8%, FC 58.3%, C 74.7%, H 4.3%, N 0.9%) である。実験に先立ち、プロパンの吹き込みだけを行った結果、プロパンのみによるNO、N₂Oの生成はほとんど無視できることを確認した。図11にライザー各位置にプロパンを吹き込んだ場合の出口排ガス中のN₂Oの低減率を示す。プロパン吹き込みにより空気比は若干変化するが、その影響は無視した。今回使用した大同炭の場合、NO、N₂Oの典型的な排出濃度は、それぞれ80ppm、400ppmであった (O₂=7%)。N₂Oの低減率は各吹き込み位置とも、プロパンの吹き込み量に対し直線的に増加する傾向を示し、本実験範囲では最大42%の低減 (170ppm相当) が可能であった。このとき、ライザー内の温度は吹き込み位置の近傍で役10K程度の上昇

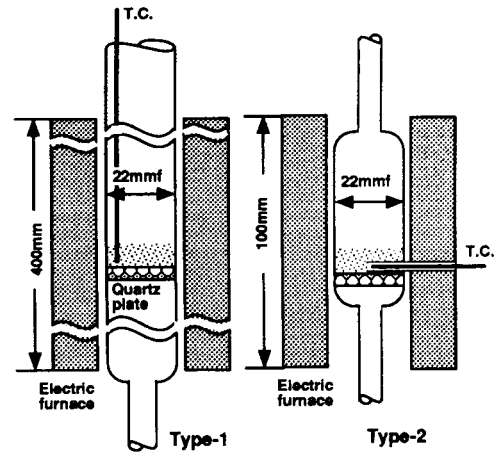


図8 反応管詳細図

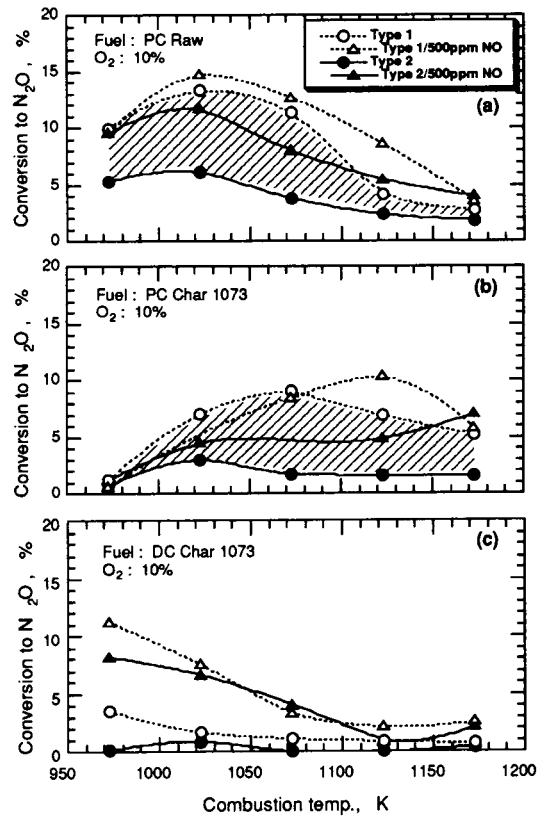


図9 2種類の反応管におけるN₂O生成の比較

によるNO、N₂Oの生成はほとんど無視できることを確認した。図11にライザー各位置にプロパンを吹き込んだ場合の出口排ガス中のN₂Oの低減率を示す。プロパン吹き込みにより空気比は若干変化するが、その影響は無視した。今回使用した大同炭の場合、NO、N₂Oの典型的な排出濃度は、それぞれ80ppm、400ppmであった (O₂=7%)。N₂Oの低減率は各吹き込み位置とも、プロパンの吹き込み量に対し直線的に増加する傾向を示し、本実験範囲では最大42%の低減 (170ppm相当) が可能であった。このとき、ライザー内の温度は吹き込み位置の近傍で役10K程度の上昇

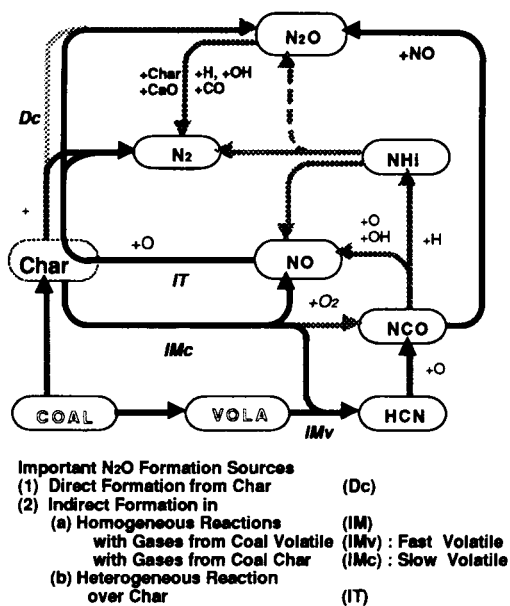


図10 N_2O 生成機構

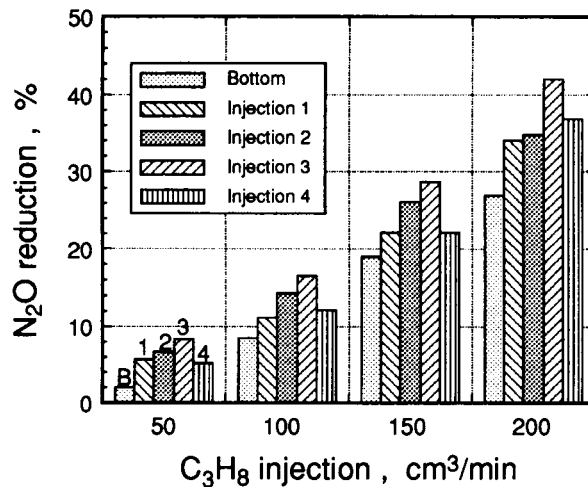


図11 プロパンの吹き込みによる N_2O の低減

を示した。

プロパン吹き込みの N_2O 低減は、(1) プロパンの燃焼による局所的な温度上昇、(2) 局所的な還元ゾーンの形成、(3) H, OH ラジカルの生成による N_2O の還元反応の促進によるものと考えられる。目視観察では火炎の形成は見られず、また、流動媒体が存在するため温度上昇も比較的小さいが局所的な温度上昇が予想される。今後さらに詳細に検討する必要がある。

5. 本研究により得られた成果

温室効果ガスの一つであるメタン (CH_4) と亜酸化窒素 (N_2O) について、産業活動起源の発生量を推定した。発生源として、メタンについては石炭鉱山、亜酸化窒素については石油、石炭等の化石燃焼によるものを対象とした。推定された発生量は、

- (1) 日本国内の炭鉱からのメタン発生では、出炭量当たりの平均排出係数は $27m^3/ton$ 、メタンガスの発生総量は $0.22Tg$ 、そのうち大気への全放出量は $0.15 Tg$ である。
- (2) 中国における石炭採掘に伴うメタンガスの発生量を石炭の採掘量から推定し、中国全体の石炭算出量 $1,138$ 百万トンに基づくと $8.8Tg$ のメタンガスが排出されたと推定された。
- (3) 日本において化石燃料の燃焼に伴い発生する N_2O については、エネルギー統計を基に、各種燃焼施設における N_2O の排出係数を定めることにより総量を推定した。その結果、化石燃料を使用する固定燃焼施設全体では約 $5Gg-N/Year$ 、このうち大規模火力発電施設では $1Gg-N/Year$ と推定された。この中では石炭の流動層燃焼により発生する N_2O が全体の半分を占める。
- (4) 中国及び全球における石炭燃焼に伴う N_2O 発生量を推定し、中国では約 $12Gg-N/Year$ 、全球では $90-210Gg-N/Year$ と推定された。
- (5) N_2O の発生量が多い流動層燃焼についてその生成機構を実験的に調べると共に、効果的な N_2O の低減方法を検討した。その結果、 N_2O の低減のためには装置内に補助燃料ガスを吹き込むことが効果的であることが判明した。

6. 終わりに

本研究を通じて産業活動起源のメタン、亜酸化窒素について、重要と考えられる Source についてはある程度の推定ができた。しかし、微量温暖化ガスの発生総量については未知の部分が多くある。本研究で対象としなかった発生源（メタンでは天然ガス採掘、製鉄等の製造業、亜酸化窒素では化学産業等）が実際には数多く存在する。今後こうした発生源も対象としてきめ細かい推算が、微量温暖化ガスの発生総量の推定の精度向上には必要であると考えられる。

引用文献

- 1) 昭和 63 年度環境庁委託業務結果報告書：大気汚染物質排出量総合調査（1989）。
- 2) 電力中央研究所報告，研究報告 T89045（1990）。
- 3) 中国煤炭工業年鑑編集委員会編：“中国煤炭工業年鑑 1990”、煤炭工業出版社、北京（1990）。
- 4) DOE, 1990. An evaluation of the relationship between the production and use of energy and atmospheric methane emissions, DOE/NBB-0088P.
- 5) Fung I., J. John, J. Lerner, E. Matthew, M. Prather, L. P. Steele and P. J. Fraser; Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *J. Geophys. Res.*, 96, 13,033-13,065, 1991.
- 6) Graedel T. E., T. S. Bates, A. F. Bouwman, D. Cunnold, J. Dignon, I. Fung, D. J. Jacob, B. K. Lamb, J. A. Logan, G. Marland, P. Middleton, J. M. Pacyna, M. Placet and C. Veldt; A compilation of inventories of emissions to the atmosphere, *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 1-26.
- 7) Hayashi, M. and T. Isei; "Source Inventory of Methane from Coal Mining in Japan", *Shigen to Kankyo*, 3, p. 63 (1994).
- 8) Hayashi, M. and T. Isei: "Methane emission from coal mining in China", *Shigen to Kankyo*, 3, 335 (1994).
- 9) IPCC, 1990; *Climate Change*, Cambridge Univ. Press.
- 10) Khalil, M. A. K., et al.: Preprint of 5th Int. Workshop on N₂O, 2-1 (1992).
- 11) Khalil, M. A. K. (ed.), 1993; *Atmospheric methane: sources, sinks and role in global change*, NATO ASI series I, vol.13, Springer-Verlag.
- 12) Kirchgessner D. A., S. D. Piccot and J. D. Winkler, 1993; Estimate of global methane emissions from coal mines. *Chemosphere*, 26, 453-472.
- 13) Marland G., R. M. Rotty and N. L. Treat, CO₂ from fossil fuel burning: Global distribution of emissions, *Tellus*, 37B, 243-258, 1985.
- 14) Moritomi, H., Suzuki, Y., Kido, N. and Ogisu, Y.: "NO_x Formation Mechanism of Circulating Fluidized Bed Combustion", The 11th Int. Conf. on FBC, Montreal, 1991.
- 15) Moritomi, H. et al.: "N₂O emission from industrial facilities", CH₄ and N₂O, Ed. by K. Minami, A. Mosier and R. Sass, NIAES Series 2 (1994).
- 16) OECD. 1991. Estimation of greenhouse gas emissions and sinks, Final Report.
- 17) Sage, P.W. :Preprint of 5th Int. Workshop on N₂O, 2-1 (1992), 2-4 (1992).
- 18) Taylor J. A., G. P. Brasseur, P. R. Zimmerman and R. J. Cicerone; A study of the sources and sinks of methane and methyl chloroform using a global three-dimensional Lagrangian tropospheric tracer transport model, *J. Geophys. Res.*, 96, 3,013-3,044, 1991.
- 19) Yokoyama, T. et al. : Preprint of 5th Int. Workshop on N₂O, 2-1 (1992).

20) Vitovec, W. and Hackl, A.: *ibid.*, 2-1 (1992).

研究発表の状況

論文発表

- 1) ○ Moritomi.H, Suzuki.Y, Kido.N and Ogisu.Y : "NO_x Formation Mechanism of Circulating Fluidized Bed Combustion", The 11th Int. Conf. on FBC, Montreal,1991.
- 2) 守富 寛：“循環流動層燃焼における N₂O 生成と環境影響”、最近の燃焼技術と環境対策動向（工業技術会）、1991.
- 3) ○ 鈴木善三：“燃焼に伴う亜酸化窒素の排出とその生成機構”、資源と環境、2、229（1993）.
- 4) ○ Hayashi, M. and T. Isei ; “Source Inventory of Methane from Coal Mining in Japan” , 資源と環境, 3, p. 63（1994）.
- 5) ○ Hayashi, M. and T. Isei : "Methane emission from coal mining in China", 資源と環境, 3, 335（1994）.
- 6) ○守富、他：“化石燃料燃焼における亜酸化窒素の生成機構”、化学工学論文集、20、849（1995）.

口頭発表

- 1) 鈴木善三、守富 寛、城戸伸夫：“石炭の循環流動層燃焼における N₂O の生成メカニズムとその抑制法の検討、環境工学総合シンポジウム、1991.
- 2) 鈴木善三、守富 寛、城戸伸夫：“含窒素モデル化合物を用いた窒素酸化物の生成機構、化学工学会第24回秋季大会、1991.
- 3) Suzuki, Y., Moritomi H. and Kido N. : "On the Formation Mechanism of N₂O during Circulating Fluidized Bed Combustion, Proc. 4th SCEJ Symp. on CFBs, 1991.
- 4) 守富 寛、鈴木善三、池田道隆：“化石燃料およびバイオマス燃焼からの N₂O 生成、第29回燃焼シンポジウム、1991.
- 5) 鈴木善三、守富 寛、池田道隆：“石炭およびチャーの燃焼に伴う N₂O の生成機構”、化学工学会第57年会、1992.
- 6) 鈴木善三、他：“石炭チャーからの N₂O 生成”、化学工学会第25回秋季大会、1992.
- 7) Suzuki, Y. et al. : "N₂O Formation from Char and Heterogeneous Reactions with Char and CaO", Preprint of 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, 5-4（1992）.
- 8) Moritomi, H. et al. ; “Influence of Fluidization on N₂O Emissions from Coal Combustion” , Proc. of 5th China-Japan Symposium on Fluidized Beds, Nagoya（1994）.
- 9) 鈴木、他；“石英小型循環流動層燃焼における窒素酸化物の生成分解挙動”、化学工学会第59年会、仙台（1994）.
- 10) 鈴木、他：“燃料ガスの吹き込みと石炭供給位置の変更による N₂O の低減法”、化学工学会第27回秋季大会、名古屋（1995）.
- 11) Suzuki, Y. et al. : "Reduction of N₂O Emission from Circulating Fluidized Bed Combustors by Injection of Fuel Gases and Changing of Coal Feed Point", Proc. of The 7th SCEJ Symp. on CFBs, Tokyo（1995）.