

B-16 地球温暖化抑制のためのCH₄、N₂O対策技術開発と評価に関する研究

(4) 微量ガス抑制のための燃焼システム対策技術

研究代表者 資源環境技術総合研究所 統括研究調査官 城戸 伸夫

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

幡野博之、鈴木善三、守富 寛*

(* 現在岐阜大学工学部)

平成7-9年度合計予算額 14,809 千円
(平成9年度予算額 5,034 千円)

[要旨]

温室効果ガスの一つである亜酸化窒素(N₂O)について、燃焼プロセスからの発生量抑制技術の開発を行った。初年度は、効果的な抑制法の探索のため、発生量の大きい下水汚泥焼却の流動プロセスを対象にして、小型循環流動層燃焼装置により連続燃焼を行い生成量を測定した。下水汚泥の流動焼却では排ガス中のN₂O濃度は1000ppmを越えたが、窒素転換率では15~20%程度で、同じ装置により石炭を燃焼させた場合の転換率である30%に比べ、下水汚泥では低いことが明らかになった。次いで、より詳細に生成メカニズムを調べるため、下水汚泥を種々の温度で乾留し、揮発分の異なる試料を調製し、ドロップ式の燃焼装置で燃焼させ、N₂Oの発生状況を測定した。N₂Oの生成量は、下水汚泥の乾留温度に強い影響を受け、乾留温度の上昇と共にN₂O生成量は急激に減少した。このことから、下水汚泥からのN₂O発生は主として下水汚泥中のN分のうち、揮発分として放出されるものを起源とすることが分かった。

第2年度は、具体的な低減法の検討を行った。代表的な低減法として、触媒による排ガス中のN₂O分解、活性コークスによる排ガス中のN₂O吸着、補助燃料ガスの燃焼装置への吹き込みによる部分高温化、を選びそれぞれの方法の効果を実験により調べた。Rh/ZnO系ゼオライト触媒による分解は非常に効果的であるが、実燃焼排ガスの様にSO₂が共存する系では活性を急速に失うことがわかり、実用化のためにはさらにSO₂に対する耐性を増加させる必要があることがわかった。次に試みた活性コークスによる吸着能の測定では、活性コークスはほとんどN₂Oの吸着能を示さないことがわかった。これより、実用化が進められている活性コークスによる乾式排ガス処理プロセスではN₂Oの排出抑制は期待できないことがわかった。補助燃料の吹き込みによる炉内高温化によるN₂O分解はNOの生成を伴わずに、約40%の抑制率を示し実用的には最も期待できる抑制法であることが確認できた。

最終年度はさらなる低減法として、燃料(廃棄物)の前処理による低減法を試みた。燃料を低温で乾留処理し、初年度明らかになったとおりN₂Oの主要な生成源である揮発分をあらかじめ除去することによりN₂Oの生成量を40%程度抑制可能であることを示した。このとき、もう一つの窒素酸化物であるNOの生成量が増加することが問題となったが、二段燃焼法を適用することにより、NOについても対処できることを示した。

上記に示した抑制法を組み合わせることにより、燃焼プロセスからのN₂Oは最大80%程度抑制できる見通しを得た。

[キーワード] 亜酸化窒素、燃焼、下水汚泥、抑制法

1. 序

亜酸化窒素(N_2O)は温暖化ガスであると同時にオゾン層破壊ガスであり最近注目されている。 N_2O の人為的発生源は各種想定されているが、燃焼プロセスもその一つと考えられている。当所ではこれまで石炭の循環流動層燃焼における NO 、 N_2O 生成挙動の解明、生成抑制及び対策技術の可能性について検討を進めてきた^{1,2)}。IPCCによる最新の見積によれば、固定発生源から発生する N_2O の寄与は、人為的発生源全体の約7%程度と見積もられ比較的小さいとされている。

しかしながら固定発生源からの N_2O 発生量の詳細が明らかになる一方で、廃棄物の燃焼に伴い発生する N_2O が最近問題となっている。特に、窒素含有量の多い下水汚泥の焼却プロセスでは、高濃度の N_2O の発生があるため、放出量も大きくなると推定されており、下水汚泥焼却プロセスからは石炭燃焼プロセスと同程度の N_2O 発生があると推定されている。下水汚泥の焼却では、最近低温燃焼を特徴とする流動焼却炉の普及がめざましく、今後こうした下水汚泥焼却炉からの N_2O 発生量が増大するものと予想され³⁾、その効果的な抑制法が求められている。そこで、一般的な抑制法の探索のため、まず、下水汚泥を循環流動層燃焼により焼却した場合の基本特性を調べた。

次いで、上記の結果を踏まえ効果的な抑制法の探索のため、4種類の抑制法；

- (1) 触媒による排ガス処理
 - (2) 活性コークスによる吸着
 - (3) 補助燃料吹き込みによる部分高温化
 - (4) 燃料の低温乾留による揮発分の分離
- について小型燃焼装置を使用し検討した。

2. 下水汚泥の流動焼却における N_2O の発生挙動とそのメカニズム

2.1 実験

実験に使用した循環流動層燃焼装置(Circulating Fluidized Bed Combustor, CFBC)を Fig. 1 に示す。燃焼装置は内径 22mm ϕ 、高さ 2350mm の実験室規模の循環流動層燃焼装置で、全て化学的に安定な石英で製作されている²⁾。装置は電気炉を用い所定温度に加熱し、温度は石英反応管近傍に設置された K 熱電対により一定温度に制御した。電気炉はライザー全体とダウンカマーの下から 3/5 の部分を被っているが、さらに L パルプ部分

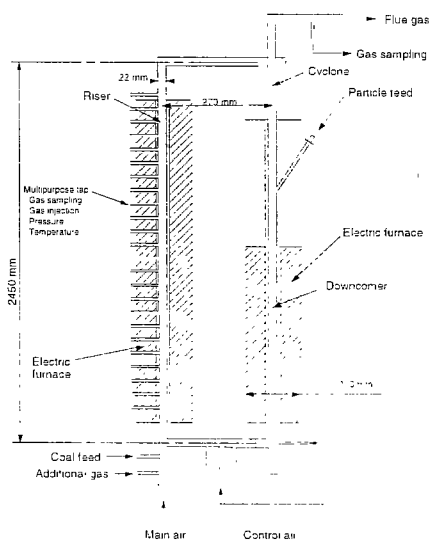


Fig. 1 実験室規模循環流動層燃焼装置本体

Table 1 下水汚泥の分析値

	A	B	C
工業分析値 (dry wt%)			
水分	13.46	7.47	7.67
揮発分	66.62	58.12	55.38
固定炭素	8.87	3.53	4.42
灰分	24.51	38.35	40.20
発熱量 (kcal/kg)	4770	3290	3240
元素分析値 (dry wt%)			
C	38.20	31.65	31.14
H	4.90	4.83	4.66
N	6.27	2.76	3.46
S	1.16	0.93	1.26
O	25.01	22.17	20.20

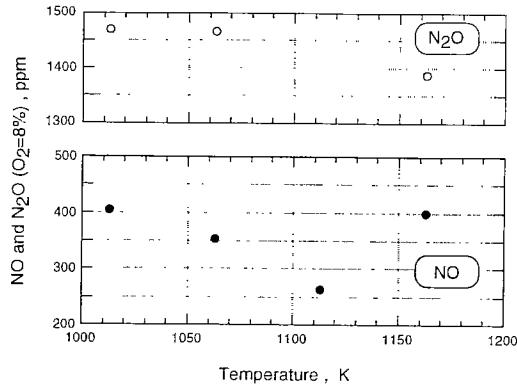


Fig. 2 燃焼温度とNO、N₂O生成量の関係

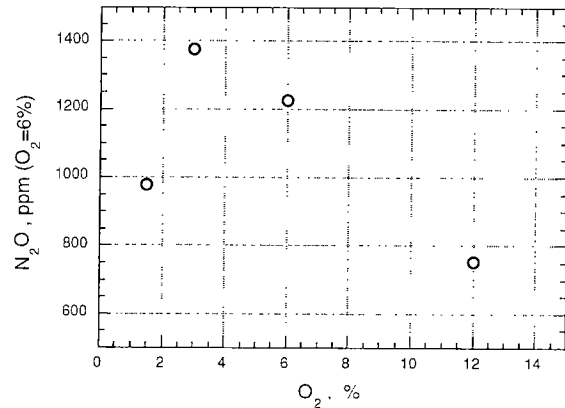


Fig. 3 N₂Oの酸素濃度に対する依存性

とライザー出口からサイクロン入口を部断熱材で被い、その上にアルミテープを巻き断熱処理を施した。

装置の運転のための空気はコンプレッサーから送られ、途中に設けたレギュレーターにより2気圧に減圧して使用した。石炭供給には小型スクリーフィーダーを使用し、石炭を装置下部に空気で搬送する方法を採用した。ガス分析は、出口排ガス中のNO(化学発光式、堀場製作所VIA510)、酸素(磁気式、堀場製作所VIA510)、CO及びCO₂(赤外連続分析、堀場製作所VIA500及びVIA510)を連続分析し、データロガー(江藤電気CADAC100)によりA/D変換した後、計算機(HP340)に2秒毎に記録した。N₂Oの測定は500ppm以下のレンジでは赤外連続分析計(島津IR500改造)により測定した。赤外連続分析計の測定レンジを越える500ppm以上の濃度では、ガスクロマトグラフ(日本タイランM200)により2分毎に5回分析し、その平均値とした。

使用した下水スラッジは2カ所の下水処理場から採取した3種類である。分析値をTable 1に示す。Aは高分子系凝集剤を使用し遠心脱水により分離したもの、B、Cは石灰系の凝集剤を使用しフィルタープレスで分離したものである。高分子系凝集剤を使用した試料スラッジは灰分が低く窒素分が極めて高いことが特徴である。スラッジは乾燥後粉碎・分級し、粒径0.25~1mmのものを実験に供した(3~7g/min)。従って、実際の污泥焼却炉と異なり、乾燥状態での燃焼である。

2.2 実験結果および考察

Fig. 2にAスラッジを燃焼させた場合のNO及びN₂Oの濃度を示す。本CFBCでは実験した温度範囲(1000~1200K)において、N₂Oは1000ppmを越える濃度となった。一方、NOはN₂Oに比べ低い値を示した。温度依存性に関しては石炭等では燃焼温度の上昇に伴い、NOは増加し、N₂Oは減少する特性が見られるが、下水污泥の場合はN₂Oは燃焼温度の上昇に伴い減少するものの、減少幅は小さかった。一方、NOは1120K付近までは燃焼温度の上昇に伴い減少し、それより高温で上昇に転じる特性が見られた。Fig. 3に排ガス中酸素濃度(空気比)のN₂O生成量に対する影響を示した。石炭等ではO₂=8%程度まではN₂O生成量が増加する傾向を示すが、下水スラッジではO₂=3%(空気比=1.17)にピークを持つ排出特性を示した。これは、下水污泥の焼却では揮発分燃焼が主体であることが原因と考えられるが、詳細は不明である。

出口排ガス中のN₂O濃度はかなり高くなることが確認できたが、もともと下水污泥中には窒素分が大量に含まれており、より詳細な検討を行うためには、下水污泥中のN分の挙動を調べる必要がある。Fig. 4に本装置で代表的な瀝青炭(大同炭、中国炭)を燃焼させた場合との比較で、下水污泥中のN分のNO及びN₂Oへの転換率を示した。石炭ではN₂Oへの転換率は30~40%となるが、下水污泥では20%程度で、石炭と比較すると約1/2の小さい値となった。NOについても同様で、石炭に比べ転換率は非常に小さい値を示した。N₂Oの生成ではチャーから緩慢に発生するHCN体の窒素分が重要な役割を果たしている⁴⁾が、下水スラッジでは揮発分の燃焼が主体で、チャー燃焼の部分が小さいため、相対的にN₂Oの生成量が小さくなるものと考えられる。

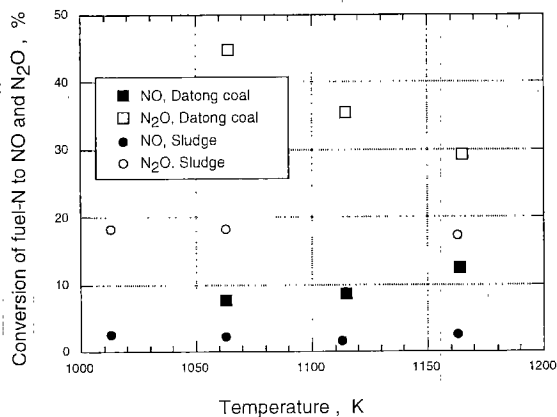


Fig. 4 Fuel-N の NO、N₂O への転換率の比較

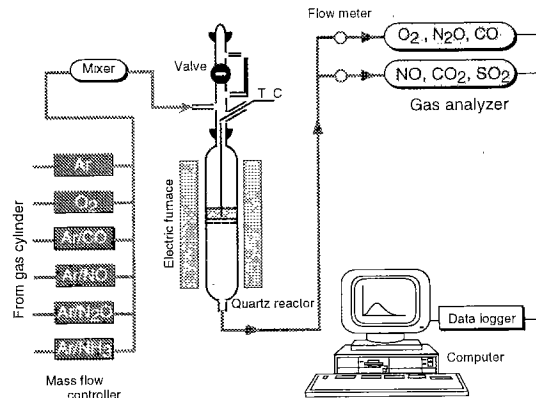


Fig. 5 回分式小型燃焼装置

この様に下水汚泥の焼却では NO、N₂O の絶対濃度は高いものの、汚泥中の N 分の転換率で比較すると石炭等と比較して小さいことが明らかになった。この点をより詳細に検討するため下水汚泥を乾留温度を変えて乾留し、含有揮発分量が異なる試料を調製し、その試料の燃焼過程で発生する NO、N₂O を調べた。下水汚泥の乾留は N₂ 中(流動層の状態)で、30 min 所定温度に保持して行い、急速冷却後、分級し実験に供した。実験には、内径 23 mm、長さ 400 mm の回分式燃焼装置(ドロップファーネス)を使用し、一定温度に制御した反応管中に少量の試料を落下させ、その燃焼過程で発生する各種ガスを分析した。Fig. 5 に実験装置の概略を示す。この方式は、バッチの燃焼であるが実際の燃焼に近い状態を再現できることが特徴である。装置上部に試料約 50 mg を装填し、バルブを開いて反応管へ落下させた。

Fig. 6 に乾留温度を変化させた下水汚泥試料の NO、Fig. 7 に N₂O の生成プロファイルを示す。測定器機の応答性は同等であり、Fig. 6、7 は実際の生成プロファイルそのものではないが、比較することは可能と判断される。50 mg の試料では約 70 s の燃焼時間となったが、この燃焼完了時間は石炭等と比較してかなり短く、乾留した下水汚泥の燃焼性が高いことを示している。窒素酸化物(NO、N₂O)の生成に関しては非常に特徴的な挙動を示した。まず、下水汚泥の乾留物を試料とした場合、圧倒的な生成物は NO であり、乾留下水汚泥のチャー中の N 分は選択的に NO に変換されていることが分かる。次に、乾留温度に対する NO、N₂O の生成量の依存性であるが、NO、N₂O 共に乾留温度 T_b が高いほど、生成量は減少した。しかし、NO では乾留温度の影響は比較的小さい。一方、N₂O の場合乾留温度の影響は大きく、 $T_b=873\text{K}$ の試料からの N₂O 発生量に比べ $T_b=973\text{K}$ では

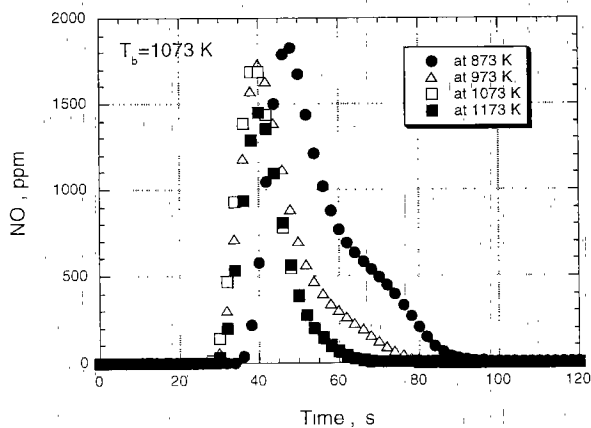


Fig. 6 下水汚泥の乾留温度と NO 生成量

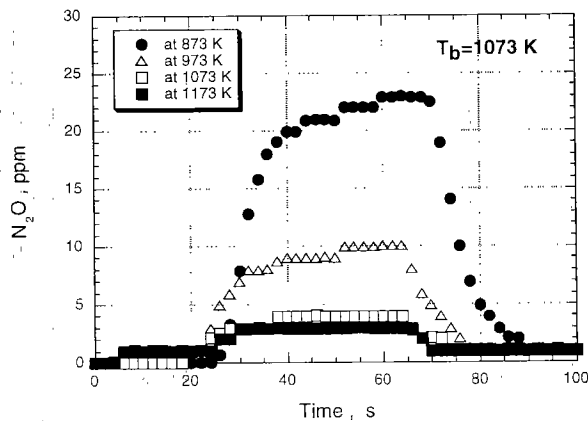


Fig. 7 下水汚泥の乾留温度と N₂O 生成量

半減し、それ以上の乾留温度で調製した試料からの N_2O 生成量は急速に減少した。乾留試料は、 $T_b=873K$ では揮発分を含んでいるが、 $T_b=1073K$ では揮発分はほとんど含まれていないと考えられる。従って、乾留温度の高温度と共に急激に N_2O の生成量が減少する実験結果と、前述のチャー中のN分は選択的にNOへ変換されるという実験結果を考慮すると、下水汚泥の焼却時に生成する N_2O は、大部分揮発分由来のものであると判断できる。

Fig. 6とFig. 7を比較すると、NOの生成プロファイルが比較的シャープなピークを持つプロファイルであるのに対して、 N_2O の生成プロファイルは鈍く、燃焼時間全体で一定濃度で生成している。燃焼量(単位時間の酸素消費量)を示す O_2 濃度、 CO_2 濃度変化はほぼNO濃度変化と同様な応答を示しており、NO生成は試料の燃焼量とほぼ比例している。これに対し N_2O は燃焼時間全体で一定濃度で生成していることから、燃焼時間の後半で相対的に生成量が大いことを示しており、石炭を乾留したチャーの場合と傾向は一致する⁴⁾。これは、 N_2O が気相で生成されているためと考えられる。

下水スラッジを小型循環流動層燃焼装置により焼却し、窒素酸化物(NO、 N_2O)の生成特性を調べた。また、下水汚泥の乾留物の燃焼特性を調べ、窒素酸化物の生成機構の詳細を検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 下水汚泥の焼却では高濃度の N_2O が生成するが、下水汚泥中のN分の窒素酸化物への転換率は、石炭等と比べ低い。
- (2) 下水汚泥の焼却で生成する N_2O は大部分揮発分中のN分である。

3. 燃焼プロセスにおける N_2O の抑制法

N_2O の生成が多い下水汚泥の流動焼却における N_2O の生成特性、生成メカニズムを調べたが、この結果を踏まえ、具体的な N_2O 抑制法の検討を行った。

3.1 触媒による排ガス処理

3.1.1 実験方法

触媒による排ガス処理により燃焼プロセスより排出される排ガス中の N_2O を効果的に分解除去できれば、エネルギー的には非常に有利な方法となる。そこで、本年度は触媒による処理方法について実験的に検討した。

使用した触媒は当所で開発されたゼオライト系触媒でRh/ZnOを担持したものである⁵⁾。実験装置はFig. 1に示したものと同一システムを用いた。反応ガスは、燃焼装置の排ガスを模擬したもので、 N_2 ガスをベースに他のガスを混合することにより、各成分濃度を調整した。各ガスの流量は実験中の各ガスの反応器入口の濃度変化を小さく(±0.1%)するためマスフローコントローラーで制御した。

ガス分析は、出口排ガス中のNO(化学発光式、堀場製作所VIA510)、酸素(磁気式、堀場製作所VIA510)、CO及び CO_2 (赤外連続分析、堀場製作所VIA500及びVIA510)を連続分析し、データロガー(江藤電気CADAC100)によりA/D変換した後、計算機(HP340)に10秒毎に記録した。 N_2O の測定は赤外連続分析計(島津IR500改造)により測定した。また、ガスクロマトグラフ(日本タイランM200)により適宜分析を行いクロスチェックを行った。

触媒を整粒(粒径125~250 μm)し、135mgを不活性粒子である石英砂(粒径125-250 μm)3gと混合し、反応管中央部の焼結石英板上に厚さ約7mmの粒子層を形成させた所定濃度に調整されたガスを3.5 l/minの流量で触媒層を通過させ、出口ガス中の各ガス濃度を連続測定した。電気炉温度は反応管外部に設置された熱電対で制御したが、触媒層の温度は触媒層内に設置した熱電対で別途測定した。触媒層反応温度は擬定常状態を確保するため1K/minの昇温速度で緩やかに昇温し、200~700 $^{\circ}C$ の範囲で実験を行った。

3.1.2 実験結果および考察

まず、基本的な性能を調べるため $N_2/O_2/NO/N_2O$ の系での N_2O の分解率を調べた。Fig. 8に実験結果を示す。この実験は、 $O_2=3.3\%$ 、 $N_2O=430$ ppm、 $NO=420$ ppmの条件で行ったものである。通常の触媒試験と比較してガ

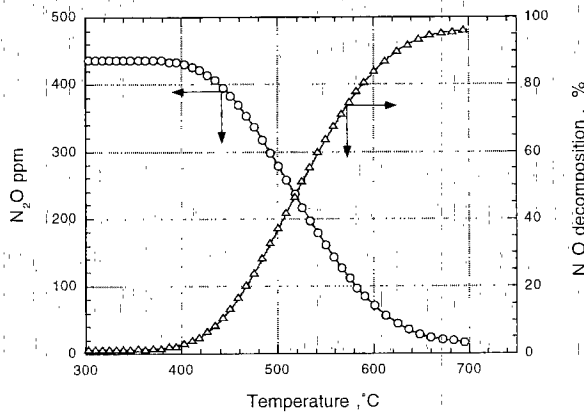


Fig. 8 Rh/ZnO触媒によるN₂Oの分解

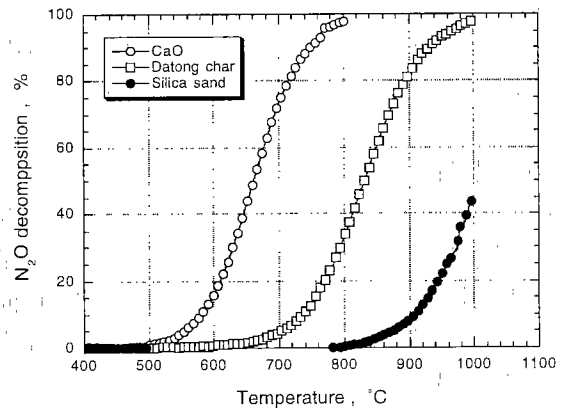


Fig. 9 各種粒子によるN₂Oの分解

ス流量が大きいにもかかわらず、本分解触媒は高いN₂O分解活性を示した。Fig. 9は今回とほぼ同様な実験条件のもとで各種粒子のN₂O分解活性を調べたもので、今回の触媒との比較のために示したものである。Fig. 9のうち石英砂の条件はほぼ気相における分解速度を示すものと考えられる。流動層燃焼ではチャー粒子やCaO粒子が比較的N₂Oを分解する効果が高いことがわかるが、少なくとも700°C以上でなければその反応速度は小さいことがわかる。

以上はN₂/O₂/N₂O/NOの比較的純粋な系での実験であるが、次に実際の排ガス条件に近い条件としてSO₂を加えた系でのN₂O分解特性を調べた。結果をFig. 10に示す。この条件はSO₂として450 ppmを加えた条件で、N₂/O₂/N₂O/NO系に比べて触媒はN₂O分解能を失っていることがわかる。さらにこの失活がSO₂共存下での一時的な現象か、または恒久的な失活を判別するため、Fig. 10の触媒を窒素ガス雰囲気、700°Cに30 min間保った後、Fig. 8の条件と同一にしてN₂O分解能を調べた。その結果をFig. 11に示す。Fig. 11より高温域でN₂O分解能をやや示すものの、Fig. 8と比較して大幅に分解能が低下しておりほぼ恒久的な失活と判断される。実際の燃焼排ガスでSO₂が400 ppmを越えるケースは少ないが、SO₂の共存条件では触媒の失活を起こすことは実用化の大きな障害となる。今後、触媒の改良が必要であることがわかった。

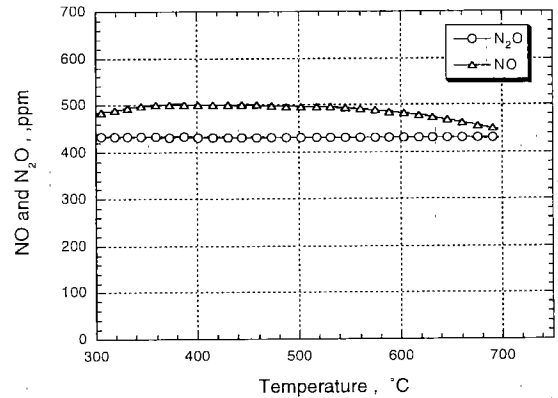


Fig. 10 SO₂共存下でのNO, N₂O分解特性

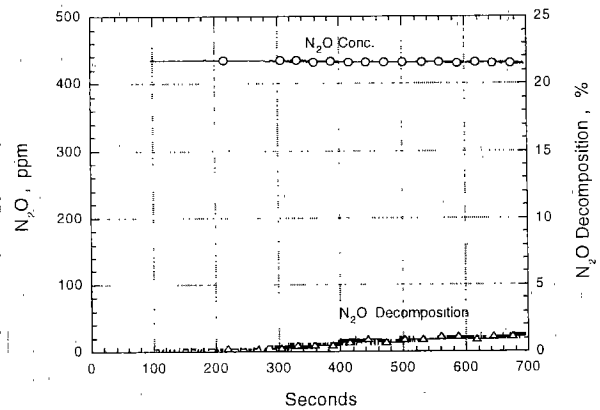


Fig. 11 再生処理後のRh/ZnO触媒のNO分解活性

3.2 活性コークスによる吸着

3.2.1 実験方法

大規模燃焼施設ではNO_x及びSO₂の処理法として、従来の湿式排ガス処理の他に最近乾式法が採用されるケースがある。これは湿式法の問題点である水処理とランニングコストの低減を狙ったもので、活性炭による吸着法が代表的なものである。今回は乾式排ガス処理法の一つである活性コークスによるN₂O低減の可能性について検討した。

活性コークスは実際の火力発電所で使用されている物をそのまま使用した。活性コークスを粉碎、125～250umに整粒後石英砂3gと混合し、Fig. 1に示した装置により吸着試験を行った。実際のプロセスでは脱硝のためNH₃

を吹き込んでいるため、3.1で説明したガスの他にNH₃を加えた。反応温度は室温から400℃までの昇温実験と、実際の操業温度である140℃に固定した実験を行った。

3.2.2 実験結果および考察

まず、室温から400℃までの昇温実験では粒子層前後でN₂Oの濃度変化がほとんど観察されなかった。この結果から活性コークスのN₂O吸着能はかなり低いことがわかった。NH₃吹き込みの効果を調べるため、実際の運転温度である140℃でNH₃吹き込み実験を行った。結果をFig. 12に示す。40minまでSO₂の吸収が生じているが、この実験条件では40minで飽和する。この時点で活性コークスの表面が定常状態になったと見なした。この時点からNH₃の吹き込みを周期的に行ったのがFig. 12である。NH₃の共存下では吹き込みによる希釈を若干上回るN₂Oの濃度減少が観察されたが、その効果は非常に小さく排ガス中のN₂Oを活性コークス層により除去する方法は現実的でないことがわかった。本実験では水蒸気を共存させることが実験装置的に困難であったため、水蒸気が共存しない条件で活性コークス粒子のN₂O吸着能を調べた。今後、実際の排ガスに近い水蒸気の共存下での挙動を調べる必要があると考えられる。

3.3 補助燃料の吹き込みによる部分高温化によるN₂Oの低減

一次元層流燃焼および循環流動層燃焼においてライザー下部にN₂Oを吹き込んだ実験結果では、一次元層流燃焼の場合には下部の揮発分燃焼区間において80%以上のN₂Oが分解しているが、循環流動層燃焼においては20～38%にとどまっている。これは循環流動層燃焼の場合、揮発分燃焼に伴う火炎の形成が媒体粒子により妨げられ効果的なN₂Oの分解が抑制されるためと考えられる。従って、循環流動層燃焼においては、何らかの方策により、揮発分燃焼の寄与を増大させることができればN₂Oをより低減させることが可能と考えられる。具体的な方策としては、

(1) 供給する燃料の一部をライザー各部に少量供給し、揮発分燃焼帯を増やす。これは微粉炭燃焼においてNO低減のため行われる二次燃料供給に相当する。微粉炭燃焼においてこの方式によりNO低減が実現されるメカニズムは、局所的な酸素過剰域の生成を防ぐことにあるが、循環流動層燃焼においてもNO生成を抑制する効果が期待され、N₂OとNOの同時抑制が可能となると考えられる。この知見を元に、具体的なNO及びN₂Oの同時低減の方法を探索した。すなわち、ライザー各部に燃料ガスを吹き込み、局所的な温度上昇、燃焼時に発生するラジカルによる消滅反応の促進によりN₂Oの低減を図る方法である。

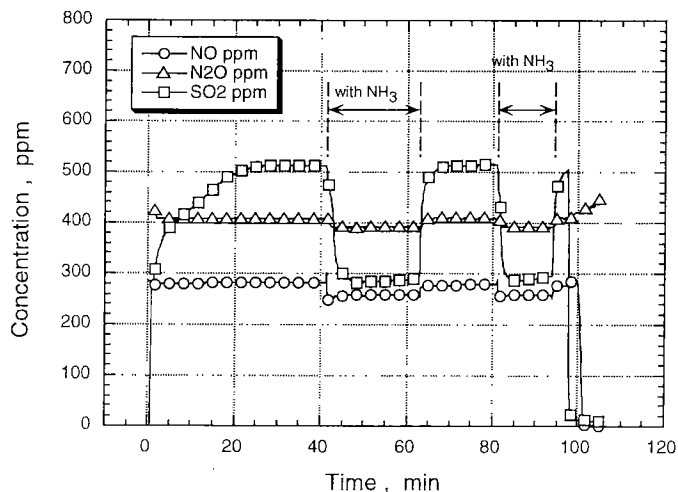


Fig. 12 活性コークスによる吸着試験

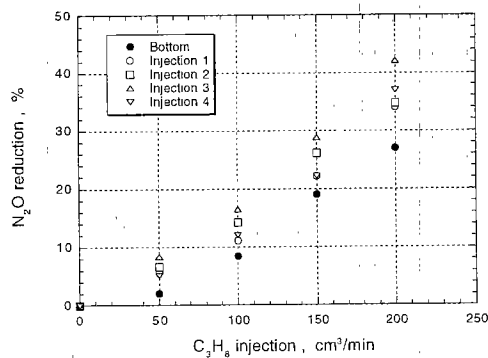


Fig. 13 C₃H₈吹き込みによるN₂Oの低減効果

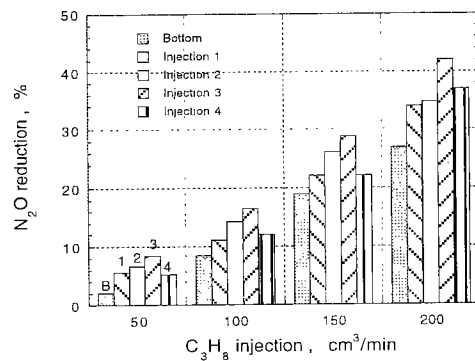


Fig. 14 吹き込み位置の影響

3.3.1 実験方法

燃焼装置はFig. 1に示した内径22mmφ、高さ2350mmの石英製循環流動層である。出口排ガス中のNO（化学発光式）、N₂O（赤外連続分析計、TCD-GC）、酸素（磁気式）、COおよびCO₂（赤外連続分析）を連続分析した。Fig. 1のライザー部の枝管のうち下段より4箇所を選び（Injection 1～4）、この吹き込み位置に市販純プロパンを、マスフローコントローラーにより流量制御し、石英細管によりライザー中央部に吹き込んだ。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%）を用いた。

3.3.2 実験結果および考察

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。Fig. 13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約10K程度の上昇を示した。

Fig. 14はプロパン吹き込み量一定の場合の、吹き込み位置のN₂O低減率に対する影響を示したものである。Injection 1から4になるにつれて燃焼部上流側となる。Injection 3の位置での吹き込みが最も効果的で、それよりも下部でも上部でもN₂O低減効果は減少する。NOについてはInjection 2, 3に吹き込んだ場合のみ出口排ガス中NOが増加（最大20ppm）したが、それ以外の吹き込み位置ではNOも減少した。プロパン吹き込みのN₂O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N₂O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ことから、(3)による低減が主体と考えられる。

3.4 燃料の前処理によるN₂Oの低減

この方法は、第一年度に実施したN₂Oの発生メカニズムに関する知見を利用するものである。Fig. 15は石炭の燃焼過程での石炭中のN分のN₂, NO, N₂Oへの分配を示したものである⁷⁾。本研究での結論と同様に燃料中のN分のうち、揮発分として放出されるものからのN₂O生成量が半分以上を占めていることが分かる。従って、

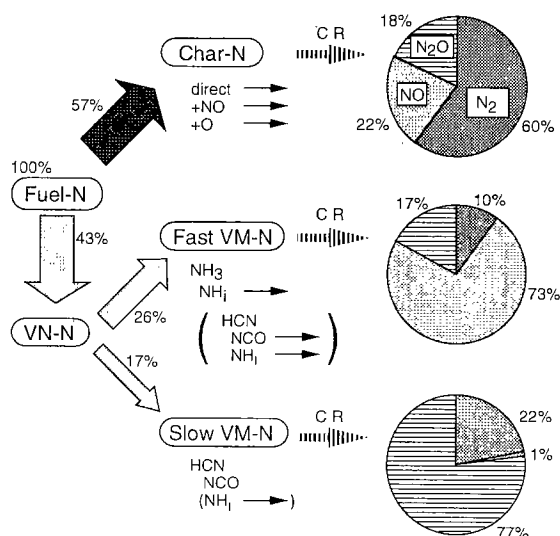


Fig. 15 燃料中のN分の燃焼過程での分配⁷⁾

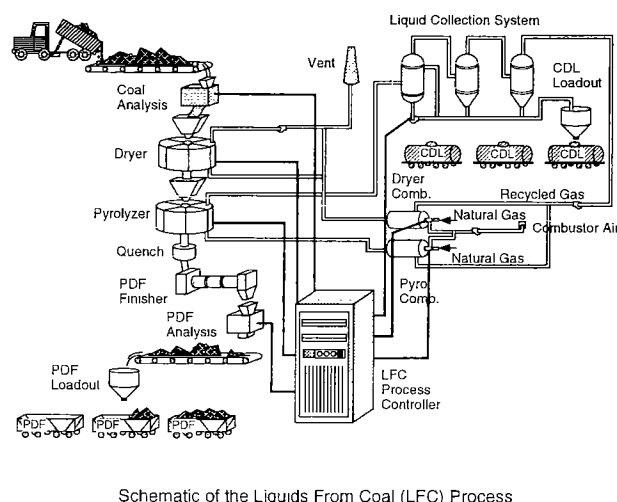


Fig. 16 亜歴青炭の低温乾留プロセス⁸⁾

燃焼前に、何らかの方法でこの揮発分を除去できれば、最終的な N_2O 発生量を減少させることが可能と考えられる。

現在 N_2O 抑制のためにこうした燃料の前処理を行うプロセスは存在しないが、別の目的で燃料を前処理して揮発分を除去するプロセスは存在する。石炭は豊富に存する化石燃料であるが、炭種によっては利用が困難なものも多い。代表的なものは水分を多く含む亜歴青炭や褐炭であり、これらを燃料として利用する場合は燃焼性自体は良好なものの輸送の面で不利となる。液化原料としての利用も考えられるが、産炭地で改質して利用することが試みられている。米国TEK-KOL社ではワイオミング州において水分を多く含む石炭を乾燥、乾留、安定化工程により改質してガス成分と固体成分を製造するプロセスをDOE（米国エネルギー省、department of Energy）の資金援助のもとで開発した⁸⁾。このプロセスから生産される固体燃料（Process Derived Fuel, PDF、以降PDFと略記する）は低温での乾留チャーに相当し、一般の石炭に代替可能な燃料となると期待されている。プロセスの概要をFig. 16に示す。プロセスは基本的には低温乾留プロセスであり、燃料をマイルドな条件で乾留して揮発分、水分を除去するプロセスである。この亜歴青炭乾留プロセスの副生物であるPDFを対象に、 N_2O 低減法としての燃料の前処理の効果を検討した。

3.4.1 実験方法

使用した循環流動層燃焼装置及び分析システムはFig. 1に示したものと同一である。実験に使用した試料はPDFとその原炭であるWyoming Buckskin炭である。工業分析値と元素分析値をTable 2に示す。分析値の上では原炭のWyoming Buckskin炭は高揮発分炭に属し、PDFは低揮発分炭と同等と評価される。PDFとBuckskin炭は粉碎後250-500 μm に整粒して実験に供した。

Table 2 試料の分析値

	Wyoming Buckskin coal	PDF
Proximate analysis wt%		
Moisture	29.12	8.00
Volatiles	30.64	23.50
Fixed carbon	34.95	60.50
Ash	5.29	8.00
Heating value (kcal/kg)	4527	6440
Ultimate analysis (dry %)		
C	69.26	75.33
H	4.81	3.37
N	1.02	1.20
S	0.54	0.54
O	16.92	10.87

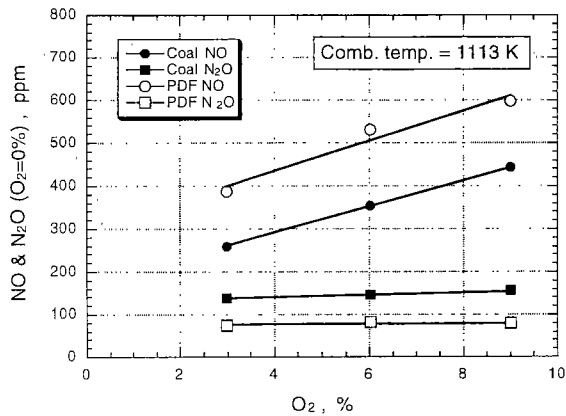


Fig. 17 原炭とPDFの窒素酸化物生成特性の比較

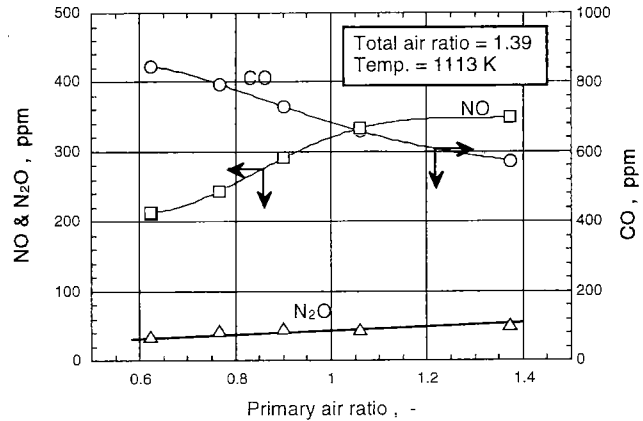


Fig. 18 二段燃焼によるNO及びN₂Oの同時抑制

3.4.2. 結果及び考察

Fig. 17に窒素酸化物 (NOおよびN₂O) の生成特性を示す。原炭、PDF共にNO, N₂Oの排ガス中O₂濃度に対する依存性は正の相関を示したが、NO生成の排ガス中O₂濃度に対する依存性が大きい。原炭のNOの生成量は、CFBCで高揮発分炭を燃焼した場合に見られるやや高い値を示した。これに対し、PDFでは原炭に比べNO生成量は40%程度増加した。PDFでNOの生成量が増加する理由については、Table2に示されるようにPDFのN分が高いことと、チャー中のN分のNOへの転換率が大きいためと考えられる⁴⁾。もう一つの窒素酸化物であるN₂Oについては、PDFの場合NOとは逆に50%以上減少した⁵⁾。この理由については、前述のとおりN₂Oの主たる出発物質は揮発分中の窒素化合物 (HCN) であり、PDFでは乾留により揮発分が少なくなっているためN₂Oの生成量が減少すると考えられる⁵⁾。本実験から、PDFのCFBCによる燃焼ではNO生成量が高めになる可能性が認められたが、燃料の前処理による揮発分の低減化はN₂O対策として効果的であることが示された。しかしながら、N₂Oの減少の代償としてNOの増加は好ましくない。そこで、PDFの燃焼におけるNO及びN₂Oの同時抑制法について研究を行った。

NOの抑制法としては二段燃焼法が一般に用いられる。二段燃焼法は燃焼用の空気を分割して供給し、下段を酸素不足状態、上段に不足の空気を供給して未燃分の完全燃焼を図るもので、下段の還元雰囲気下での窒素酸化物の生成が抑制されるため、最終的な窒素酸化物生成量が減少する。ここでは二段燃焼法の適合性を検討した。Fig. 18に全空気比 (実際の空気量と理論空気量との比) を1.39に保った場合の二段燃焼時のNO, N₂O, COの排出特性を一次空気比を変数として示す。Fig. 17に示される様に前処理炭で問題となっていたNO排出量を低下させることが可能で、一次空気比を0.6まで減少させることにより最終的にはNO濃度を40%減少させることができた。このNO排出レベルは充分許容できるものである。また、二段燃焼はNOだけでなくN₂Oに対しても効果的である。Fig. 19にN₂O排出量への効果を示す。NOと同様に一次空気比1以下で減少が認められ、最終的にはNOと同様に

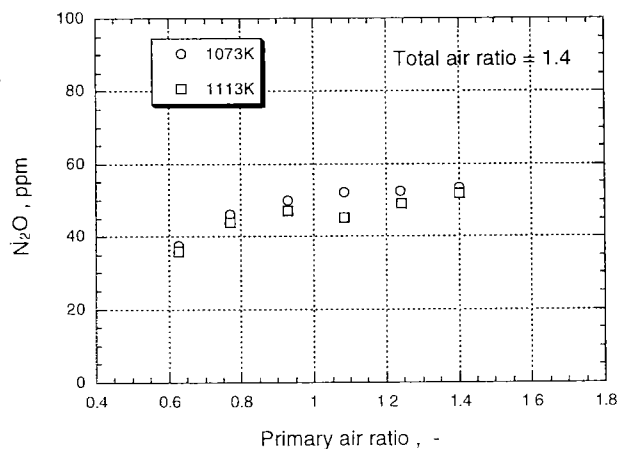


Fig. 19 二段燃焼によるN₂O抑制

40%程度の抑制が可能であった。

このときFig. 16に示されるとおり、CO発生量は若干増加したが、これは本装置のガス側滞留時間が短いことが主因であり、実機では充分滞留時間を確保できることから問題にならないと考えられる。この結果は2段燃焼を適用することにより、NOとN₂Oの同時抑制が可能で、燃料の前処理と2段燃焼により、N₂Oの抑制が充分可能であると判断される。

4. 本研究により得られた成果

温室効果ガスの一つである亜酸化窒素(N₂O)について、燃焼プロセスからの発生量抑制技術の開発を行った。まず効果的な抑制法の探索のため、発生量の大きい下水汚泥焼却の流動プロセスを対象にして、小型循環流動層燃焼装置及びドロップ式の燃焼装置により生成量挙動を測定した。その結果
(1) 下水汚泥の流動焼却では排ガス中のN₂O濃度は1000ppmを越えたが、窒素転換率では15～20%程度で、同じ装置により石炭を燃焼させた場合の転換率である30%に比べ、下水汚泥では低い。
(2) N₂Oの生成量は、下水汚泥の乾留温度に強い影響を受け、乾留温度の上昇と共にN₂O生成量は急激に減少した。このことから、下水汚泥からのN₂O発生は主として下水汚泥中のN分のうち、揮発分として放出されるものを起源とすることが分かった。

ついで、具体的な低減法の検討を行った。代表的な低減法として、触媒による排ガス中のN₂O分解、活性コークスによる排ガス中のN₂O吸着、補助燃料ガスの燃焼装置への吹き込みによる部分高温化、及び燃料(廃棄物)の前処理を選びそれぞれの方法の効果を実験により調べた。その結果、

- (3) Rh/ZnO系ゼオライト触媒による分解は非常に効果的であるが、実燃焼排ガスの様にSO₂が共存する系では活性を急速に失う。
- (4) 実用化のためにはさらにSO₂に対する耐性を増加させる必要がある。
- (5) 活性コークスはほとんどN₂Oの吸着能を示さない。
- (6) 補助燃料の吹き込みによる炉内高温化によるN₂O分解はNOの生成を伴わずに、約40%の抑制率を示し実用的には最も期待できる抑制法であることが確認できた。
- (7) N₂Oの主要な生成源である揮発分をあらかじめ除去することによりN₂Oの生成量を40%程度抑制可能であることを示した。このとき、もう一つの窒素酸化物であるNOの生成量が増加することが問題となったが、二段燃焼法を適用することにより、NOについても対処できることを示した。上記に示した各種抑制法を組み合わせるにより、燃焼プロセスからのN₂Oは最大80%程度抑制できる見通しを得た。

引用文献

- 1) 鈴木、他、第6回循環流動層に関するシンポジウム要旨集、135 (1993).
- 2) 鈴木、他、第7回循環流動層に関するシンポジウム要旨集、153 (1994).
- 3) 竹石、他、土木研究所共同研究報告書、第109号(1994).
- 4) 守富、他、化工論文集、20, 849 (1994).
- 5) Oi, et. al.: "Catalytic Decomposition of N₂O over Rhodium-Loaded Metal Oxides". Chem. Let., p.453 (1995).
- 6) Suzuki, Moritomi, Kido: "On the Formation Mechanism of N₂O during Circulating Fluidized Bed Combustion". Proc. 4th Symp. on CFBs, p. 125 (1991).
- 7) Okazaki, K. and T. Niwa: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 8) Nickell, R. E., World Coal, October, pp. 28 (1993).

研究発表の状況

論文発表

- 1) Suzuki Y., H. Moritomi, N. Kido, "Reduction of N₂O Emission from Circulating Fluidized Bed Combustors by Injection of Fuel Gases and Changing of Coal Feed Point", Energy Convers. Mgmt. Vol 37, pp.1285 (1996).
- 2) Suzuki Y., N. Kido and K. Tatsumoto, "Circulating fluidized bed combustion of char derived from a mild pyrolysis process", Proc. Int. Conf. on Energy and Env., pp. 120 , Shanghai, 1998.

口頭発表

- 1) 鈴木善三、城戸伸夫、高金和、「下水汚泥の循環流動層燃焼時の窒素酸化物生成特性」、化学工学会第61年会、C210、1996.
- 2) 鈴木善三、城戸伸夫、「下水汚泥の循環流動層燃焼における窒素酸化物生成特性」、第4回資源環境連合部会総会、研究発表会、1996.
- 3) 鈴木善三、城戸伸夫、「下水汚泥の循環流動層燃焼における窒素酸化物生成特性」、第4回資源環境連合部会総会、1996.
- 4) 鈴木善三、城戸伸夫、「下水汚泥の循環流動層燃焼」、第5回日本エネルギー学会大会、1996.
- 5) 鈴木善三、城戸伸夫、辰元克充、「ワイオミング炭の低温乾留チャーの循環流動層燃焼特性」、第6回日本エネルギー学会大会、1997.
- 6) 鈴木善三、「産業活動起源の亜酸化窒素の発生量とその抑制」、環境技術研究総合推進会議合同第2回研究発表会、1998.
- 7) 鈴木善三、城戸伸夫、小野 修一、鈴木 康一、辰元克充「亜歴青炭の低温乾留チャーの循環流動層燃焼特性」、化学工学会第63年会、1998.

特許

なし