連 載

地球温暖化ガス：亜酸化窒素の人為的排出(3)

Nitrous Oxide (N₂O) from Fossil Fuel Combustion

玉置 元則 *・正賀 充 *・平木 隆年 *・守富 寛 **

4. 通常の固定発生源での燃焼過程からの発生

4. 1 固定発生源からの発生の指摘

1976年に Pierotti と Rasmussen は表 4. 1 に示すように天然ガスならびに石炭を燃焼する発電所の排ガスから3.1~11ppm および32.7~37.6ppm の N₂O を検出した^{1, 2)}.

彼らは石炭について、1 Mton (Tg) 燃焼すれば、1,011tonN₂O が排出されるとして、1974年の使用量 3.221Tg から、3.25TgN₂O/年 (2.1TgN/年) を算出した。また、天然ガス 1×10⁹ m³ から200tonN₂O が排出されるとして、1973年の使用量1,180×10⁹ m³ から 0.24TgN₂O/年 (0.15TgN/年) を算出し、合わせて3.5TgN₂O/年の値を推定した。そして、この N₂O の発生メカニズムについて次の反応式を考えている。

McElroy や Hahn, Junge も化石燃料の燃焼による N₂O 発生を指摘しており、とくに Hahn はアンモニアから硝酸の工業的生産過程での N₂O 発生を示している^{3, 4)}.

一方、Weiss と Craig も石炭や燃料油の燃焼によ

表 4. 1 発電所の煙突からの排ガス中の N₂O 濃度¹⁾
(ppm)

	測定期間	[N ₂ O]	燃 料
Cunningham 発電所 Hobbs, New Mexico	10/08/75	11.0	天然ガス
Wilkes 発電所 Jefferson, Texas	10/13/75	3.1	天然ガス
WSU 発電所 Pullman, Washington	12/23/75	32.7	石 炭
	01/19/76	37.6	

* 兵庫県立公害研究所 Motonori TAMAKI

Mitsuru SHOGA, Takatoshi HIRAKI

** 通産省・工技院資源環境技術総合研究所 Hiroshi MORITOMI

表 4. 2 発電所の煙突からの排ガス中の N₂O 濃度と CO₂ 濃度⁵⁾

発生源, 測定時間	燃料	CO ₂ (%)	N ₂ O (ppm)
Mohave 発電所 Clark County, Nevada 4/9/76	石炭	12.6	25.8
Encina 発電所 Carlsbad, California 4/12/76	燃料油	11.2	25.0

* 乾きガス量

る固定発生源の排ガス中から、高濃度の N₂O を検出している (表 4. 2)⁵⁾. この値をもとにして、彼らは固定発生源からの排出量を計算し、N₂O は1.6TgN/年で排出されており、年に約3.5%の割合で増加しているとした。そして、このうち80%は石炭燃焼によるものであるとしている。彼らは N₂O は NO の還元か、不均化反応で生成されること、とりわけそのうちでも次のような不均化反応が重要ではないかと考えた。

また、藤井は排煙脱硝している煙道排ガスと処理していない煙道排ガス中の N₂O 濃度を測定し、それぞれ、27~46ppm, tr ~ 2 ppm という値を報告している⁶⁾.

Cothern は1979年時点で N₂O を含む NO_x の化学を整理している⁷⁾. そして、N₂O の発生源と消滅過程を示している。なお、この当時は N₂O は温室効果ガスとしてよりは、フロンと並ぶ成層圏オゾン層破壊の元凶としての位置づけが強かった。

4. 2 まぼろしのデータ蓄積とその崩壊

その後、1980年代に入り、グラブサンプリングによる GC-ECD 法での固定発生源からの N₂O 測定が行われ、膨大なデータが蓄積されてきた。

その1つは1986年に米国 North Carolina, Durham で開催された、固定発生源からの N₂O 排出に関する EPA ワークショップに示される⁸⁾. ここでは

N_2O を温室効果による地球規模の気候変化と成層圏オゾン層破壊の両者に重要に寄与するガスと位置づけるとともに、人為的な N_2O の主な発生源は化石燃料の燃料によるものであるとしている。このワークショップでは次の4つのセッションで技術的な諸問題について検討されている。(1) N_2O 測定法、(2)燃焼過程での N_2O 生成/分解メカニズム、(3) N_2O 発生源の同定、(4)排出抑制へのアプローチ。

この結果、主な N_2O 発生源は発電用ボイラーならびに石炭や重油を燃やす工業的なボイラーであり、自動車からの寄与は比較的少ないとしている。この時点で得られているフィールドデータからは N_2O と NO_x の排出は直接的な相関関係があり、 NO_x の低減化対策は N_2O の低減化にも役立つとされた。しかし、当時のデータベースならびに N_2O の生成の理解度では N_2O 制御戦略を確立するには不十分であることが指摘された。このワークショップで示された代表的な報告例を表4.3に示す。

Haoらは1987年に工業用ボイラーと大きな実験燃焼炉からの N_2O 排出量を調べている⁹⁾。そして、 N_2O の生成と NO_x の生成は密接な関係があり、その平均的なモル比は0.58:1 (N_2O-N : $NO-N$)であること(図-4.1)、また、燃料中のNは N_2O と NO_x 両者の排出に重要な役割を果たすこと、通常の単段燃焼炉では燃料中のNの14%が N_2O に変化し、

図-4.1 発電所などから排出されるガス中の N_2O 濃度と NO_x 濃度の関係⁹⁾

24%が NO_x に変化すること、化石燃料の燃焼で、3.2 Tg N_2O (-N)が排出され、そのうち83%は大規模な工業用ボイラーの石炭燃焼に基づくことを示している。なお、彼らの微生物的な N_2O 発生の見積もりは8.8Tg/年である。

さらに、1987年に米国Colorado, BoulderでEPA/NOAA/NASA/USDAによる合同の第2回 N_2O ワークショップが開催された¹⁰⁾。これは前年のDurhamでの会議に続くものであり、主な目的は通常的手段で情報を得るよりも効果的かつ迅速に N_2O

の情報交換ができるようにすることであり、そのことによって、早急に大気中の N_2O が重要な問題であるのかどうか見極めること、とりわけ多数の発生源と消滅過程の重要性を明らかにすることであった。ここでは次の3つのセッションに分けられた。(1) N_2O 測定法、(2) N_2O の燃焼過程での発生源、(3) N_2O の生物学的な発生。このうち、とくに焦点は N_2O 問題の重要性を評価すべき研究の優先順位を確定することにあった。

第3回目の N_2O 排出に関する会議は1988年にフランスのRueil-Malmaisonでヨーロッパワークショップの名で開催された¹¹⁾。この間、アーチファクト N_2O の問題が起きたため、固定発生源の N_2O データのほとんどに疑いの目が向けられることになり、大混乱が生じた。

このワークショップでは次の2つの目的があった。(1)化学、測定およびモデルなどの分

表4.3 外燃機関と内燃機関からの N_2O の排出⁸⁾

発生源/燃料/運転	試料数	N_2O (ppm)	NO_x (ppm)	N_2O/NO_x (%)	O_2 (%)
[外燃機関]					
(1)煙管ストーカボイラー					
①石炭	1	28	140	20	6~9
②石炭とピート	1	61	145	42	3~8
(2)水管ボイラー					
①石炭/水スラリー	3	18~98(54)	397	14	6.6~7.0
②石炭/オイルスラリー	1	69	376	18	3~4
③石炭/水スラリー	2	29~35(31)	234	13	2~3
④石炭/水スラリー	2	45~110(81)	327	25	2~3
(3)オイル焚オイル回収スチーマー					
①EPA型低 NO_x バーナー	1	7	70	10	2~3
②MHI型低 NO_x バーナー	3	13~21(17)	106	16	2~3
(4)ガス/オイル精製原油加熱器					
①制御なし	1	47	162	29	3~4
②2段燃焼による NO_x 制御	1	27	116	23	3~4
(5)ガス/オイル焚水管ボイラー					
①制御なし	1	53	239	22	2~3
② NH_3 による無触媒 NO_x 低減(平均値) (試料数は合計)	17	41	204	20	2~3
[内燃機関]					
(6)ガス焚往復富酸素エンジン					
①制御なし	2	65~180(123)	2,700	4.6	3
②非選択触媒	2	18~56(37)	2,700	1.4	2
(7)ガス焚往復貧酸素エンジン					
①制御なし	1	98	2,600		
② NH_3 選択触媒	1	43	490	3.8	11
(平均値) (試料数は合計)	6	75	2,100	8.8	11

野の多くの国際的な研究者や生産現場の技術者グループの情報交換の場、(2)将来的に関連する分野のネットワークの形成。このなかで5つのセッションが設けられた。(1)成層圏オゾン層の破壊と地球温暖化、(2)燃焼過程での N_2O 生成と分解のメカニズム、(3) N_2O の測定技術、(4)フィールドでのデータ、(5)一般的討論に基づく限定的な結論。

この中でサンプリングアーチファクトが指摘され、 NO_x 、 SO_2 と H_2O の存在下で試料保存容器中で N_2O が生成されることが明らかにされた。このアーチファクトは従来蓄積された N_2O 発生源データの多くに信頼性の上で疑いをもたらしこととなった。この場で、Kramlich と de Soete は図 4.2～8 に示される石炭燃焼および金属触媒における N_2O の生成・分解メカニズムを示した。

このワークショップに関連して示された Piccot の論文では発生源 N_2O のデータベースについて言及している¹²⁾。また、1989年に米国、California, San Francisco で開催された固定発生源での NO_x 制御に

図-4.2 N_2O 生成のモデル計算(1) (Kramlich)

図-4.3 N_2O 生成の実験値 (Kramlich)

図-4.4 メカニズムのまとめ (Kramlich)

図-4.5 流動層ボイラーのモデル (Kramlich)

図-4.6 種々の条件下での N_2O 生成の推定 (Kramlich)

関するEPA/EPR I シンポジウムで、Linak らは従来得られているデータと新しく得られたデータを用いて N_2O と NO_x との関係を示している¹³⁾。アーチファクトを除いた新しいデータでは、いずれも N_2O 濃度が低くなっている (図-4.9, 10)¹⁴⁾。

Dahlberg らは、1988年にスウェーデンで固定発生源からの N_2O など微量ガスの測定を行っている¹⁵⁾。この測定ではアーチファクトは考慮されていない。その結果を図-4.11に示す。01は家庭用の小さな暖房

図-4.7 金属触媒 (JPB93) 上でのNOとCOなどの挙動 (de Soete)

図-4.10 1989年のN₂O ワークショップに提出された値から求めた固定発生源でのN₂OとNO_xの関係(2)^{13, 14)}

図-4.9とデータが一部重複している。
[測定機関] ○: Acurex/EPA, □: Harvard, △: MIT, ●: EPR I, ■: RWE, ●: Utah bituminous, ■: Montana sub-bit

主反応	$\text{NO} + 2(-\text{M}) \xrightarrow{12} (-\text{MO}) + (-\text{MN})$	}	(可能な 反応機構)
NOのN ₂ への還元	$2(-\text{MN}) \xrightarrow{13} \text{N}_2 + 2(-\text{M})$		
酸素原子除去	$\text{NO} + (\text{MN}) \rightarrow \text{N}_2 + (-\text{MO})$		
	$\{\text{CO} + (-\text{MO}) \rightarrow (\text{CO}_2) + (-\text{M})\}$		
N ₂ O生成	$\{\text{NO} + (-\text{MN}) \xrightarrow{11} (\text{N}_2\text{O}) + (-\text{M})\}$		(仮説)
N ₂ O分解	$\{\text{N}_2\text{O} + (-\text{M}) \xrightarrow{7} (\text{N}_2) + (-\text{MO})\}$		(仮説)
副反応			
N ₂ OのNOへの变化	$\{\text{N}_2\text{O} + (-\text{MO}) \xrightarrow{14} 2\text{NO} + (-\text{M})\}$		(?)
	$\{\text{N}_2\text{O} + (-\text{M}) \xrightarrow{15} \text{NO} + (-\text{MN})\}$		(?)

展型的触媒の結果 (速度: cm³/gcat/s)

$$\begin{aligned} V_{13} &= 7.7 \times 10^{-1} \exp(-4640/T) P_{\text{NO}} & V_{11} &= 0.33 \times 10^{-1} \exp(-3900/T) P_{\text{NO}} \\ V_{13} &= 3.710 \times 10^{-1} \exp(-4120/T) & V_1 &= 5.1 \times 10^{-1} \exp(-11130/T) P_{\text{N}_2\text{O}} \\ V_{10} &= 1.63 \times 10^{-1} \exp(-3130/T) P_{\text{CO}} \end{aligned}$$

図-4.8 金属触媒上での不均一反応によるN₂O生成と分解 (de Soete)

図-4.9 1989年のN₂O ワークショップに提出された値から求めた固定発生源でのN₂OとNO_xの関係(1)¹³⁾

新しいデータ (○: 実験燃焼炉, □: 発電所, △: ボイラー)
従来のアーチファクトの可能性のあるデータ (●: 天然ガス, ■: 燃料油, ▲: 微粉炭)

図-4.11 種々の発生源でのN₂O濃度の平均値と標準偏差¹⁵⁾

No.	燃料	燃焼炉	
01	石油	家庭用暖房炉	~30 KW
02	石油	高圧空気バーナー	12MW
03	石油	旋回流バーナー	50MW
04	石油	角隅バーナー	~70MW
K 5	微粉炭	加圧前面壁バーナー	90MW
K 6	微粉炭	角隅バーナー	125MW
K 7	石炭	鎖床ストーカ	40 t/h
K 8	石炭	バブリング流動層	16MW
K 9	石炭	循環流動層	50MW
F10	木材チップ	傾斜火格子炉	5.8MW
F11	木材チップ	予熱付燃焼ボイラー	30MW
V12	たき木	タイルバーナー	
T13	ビート	移床火格子ストーカ	5.5MW
T14	ビート	循環流動層	42MW
G15	天然ガス	前面壁バーナー	150MW
G16	天然ガス	家庭用暖房炉	
L17	黒液	熱回収炉	

炉, 02~04は石油燃焼バーナー, K 5とK 6は微粉炭バーナー, K 7は石炭燃焼ボイラー, K 8はバブリング流動層ボイラー, K 9は循環流動層ボイラー, F 10とF 11は木材チップ燃焼炉, V 12は木材燃焼用ストーブ, T 13はビート燃焼用炉, T 14はビート燃焼用流動

層ボイラーなどであり、K 8とK 9で大きな値となっている。

第4回 N₂O ワークショップは1990年にポルトガルのLisbonで開催された。セッションは(1) N₂O の発生源と地球全体での収支、(2)化石燃料の燃焼や排ガス処理にともなう N₂O 生成・分解の反応速度論（気相反応／不均一反応）、(3)固定発生源からの N₂O 生成（実験室規模とパイロットプラント規模の R&D／商業規模からの排出量測定）、(4)自動車からの N₂O 排出、(5)サンプリング技術に分けられている。前回のワークショップではガスサンプリングのアーチファクトが話題になり、第4回ではフィールドデータの見直しが進められた。

Lobert によるバイオマス燃焼についてもその一つであり、熱帯地方のバイオマス燃焼実験からの N₂O 排出量は燃料中の窒素分や燃料種に大きく依存するが、CO₂ は 4×10^{15} gC/年であり、NO_x は全体で 9×10^{12} gN/年、N₂O は 4.9×10^{11} gN/年と計算され、N₂O 排出量全体を 14TgN/年（14Mton）とするとバイオマス燃焼の寄与は 3.6%と極めて低いことが報告されている¹⁶⁾。

これらの測定結果に基づき de Soete は過去、現在、未来に対する化石燃料と自動車からの N₂O 排出量の推算を行っている¹⁷⁾。すなわち、図-4.12に示すように1988年以前と比べれば化石燃料の燃焼に伴う N₂O

図-4.12 1988年以前と以後の N₂O 発生源寄与率見積りの違い¹⁷⁾

排出量の推定値は減少しているものの、図-4.13に示すように石炭の燃焼に流動層燃焼装置が100%あるいは半期の寿命に達した三元触媒搭載自動車が100%普及した場合、および両者が同時に普及した場合には相当量の N₂O 排出量になることを指摘している。

このワークショップでは速度論モデルを用いた N₂O の生成分解に関するシミュレーション結果が文献18～23)により、また速度論的な基礎実験が文献24～25)により報告されている。また、各国のパイロットや実機規模の燃焼装置からの排出量が報告されている^{26～37)}。

これらの報告を踏まえ、de Soete はこのワークショップの成果をまとめ、表4.4に示すような N₂O 生成の各寄与および固定発生源としては通常の微粉炭燃焼ボイラーからは1～5 ppm、流動層燃焼からは20～150

図-4.13 化石燃料の燃焼方法の違いによる N₂O 発生量の差（文献¹⁷⁾から作成）

S：固定発生源，M：移動発生源，F=S+M，A：人為的発生源，N：自然的発生源，T：合計，Δ：不明分

表4.4 第4回 N₂O ワークショップから求められた N₂O 排出量³⁸⁾

発生源	排出量 (N ₂ O TgN/年)
窒素肥料	1±0.3
バイオマス燃焼	0.5±0.3
固定発生源	0.2±0.1
移動発生源	0.4±0.2～0.7
(合計)	1.4～2.9

ppm, ディーゼルエンジンからは0.01~0.03ppm と流動層燃焼ボイラーからの排出量が多いことを報告し, 対策技術に向けた生成機構の解明の重要性を強調している³⁸⁾.

4. 3 新たな N₂O データの蓄積と対策技術

第4回までの N₂O ワークショップは, 欧米が中心であり, 日本からの報告はなかったが, 1992年の第5回 N₂O ワークショップはつくばで開催され, 国内外の N₂O に関する情報が多数報告された. この第5回ワークショップで示された新しい報告例を以下に示す.

Vitovec と Hackl はオーストリア国内の45の燃焼装置について N₂O の排出濃度を赤外分析計と GC-ECD を併用して測定し, 両法による測定値は極めて良く一致すること, 測定値は0.1~5 ppmであることを報告している. また, オーストリアにおける N₂O の排出量を715ton/年 (±20%) と推定している³⁹⁾. さらに, その燃焼機関別の寄与率を図-4.14のように示している.

Smart はオランダで種々の燃焼施設からの N₂O 排出量を調べ, 低減化の検討などを行っている⁴⁰⁾. NO_x 低減化のための再燃焼では燃料の種類にかかわらず, N₂O 濃度は4 ppm 以下になったこと, また, タービン排ガスを用いて石炭を噴射する方式では N₂O が10 ppm 以下であったとしている. 後者では濃度レベルが減少すると N₂O 発生量は増加し, N₂O 濃度はター

図-4.14 オーストリアの固定発生源からの N₂O 排出実態³⁹⁾

図-4.15 燃料-Nの NOと N₂O への転化率⁴¹⁾

図-4.16 燃料-Nの N₂O 転化率と層温度との関係⁴¹⁾ (38MW AFB C)

ビン排ガス濃度と石炭の種類に依存する.

Sage は共同調査として石炭燃焼プラントからの N₂O 排出を調べている⁴¹⁾. 調査対象施設は英国 British Coal CRE, フランス CERCHAR, ドイツ DMT などである. 表4.5ならびに図-4.15~16にその結果を示す. ストーカーでは低濃度の排出であり, 流動層燃焼 FBC とくに循環流動層燃焼 CFB C では排出量の多いことを報告している. 実験室では図に示されるように, FBC で温度がもっとも大きい因子であることを明らかにしている. また, fuel-N → N₂O の変換はベッドの温度に逆に依存している.

Khalil と Rasmussen は火力発電所の煙突の100

表4.5 燃焼過程からの N₂O などの排出試験⁴¹⁾

プラント	規模 (MW)	出力負荷 (%MCR)	試験条件	排ガス分析 (mg/m ³)* ²⁾		
				N ₂ O	NO _x	SO ₂
常圧バブリング流動層	34	80	ベースロード	55	760	4,490
常圧バブリング流動層	38	70	ベースロード* ¹⁾	40~140	360~780	3,640
常圧循環流動層	49	80	ベースロード	165	580	3,900
ストーカー	~75	100	ベースロード	<2	470	1,550
ストーカー	1	100	ベースロード	3	670	2,780

*¹⁾ NO_x 制御試験, *²⁾ O₂: 6%, dry, STP

図－4.17 発電所からの希釈されたブリュームから採取した試料を採取容器中に保存した時のN₂O生成⁴²⁾
◆：フィルターなしの試料，■：フィルターありの試料

図－4.19 発電所の煙突から100～500m以内のブリューム中でのN₂O生成の可能性⁴²⁾

図－4.18 石炭燃焼発電施設からの排ガスのN₂O測定結果⁴²⁾
図中の文字は、発表者の頭文字

m以内には過剰なN₂Oは少ないが、風下方向ではN₂Oが生成されている可能性があることを報告している⁴²⁾。N₂Oは人為的な発生量7Tg／年のうち、0.05Tg／年にすぎないとしている。主な結果を図－4.17～19と、表4.6に示す。

Heinはドイツ国内で使用者される低カロリーの褐炭や低品位炭を燃料として、熱出力1MWの燃焼装置を用いて実験を行い、低品位炭を従来型の燃焼装置で燃焼させた場合でもN₂Oの排出は極めて少ないことを

N ₂ O vpm					脱硝法
1	2	3	4	5	
					触媒法 450 t/h
					尿素法 75 MW
					尿素法 150 MW
					アンモニア法 75 MW

図－4.20 脱硝装置を装着した褐炭燃焼施設からのN₂O排出⁴³⁾
 脱硝なし
脱硝あり

確認している⁴³⁾。褐炭焚き燃焼ボイラーからの排ガス中のN₂O濃度レベルを脱硝装置の条件による影響を調べ、図－4.20に示す結果を得ている。

Ahoらは微粉炭ならびにピート燃焼でのN₂O発生を小型気流層燃焼装置を用いて調べている⁴⁴⁾。900

表4.6 発電所からのN₂O排出係数(過剰N₂O／過剰CO₂)⁴²⁾

発表者 (発電所)	非統計的手法			標準法			地球規模N ₂ O排出量 (Tg/年)	
	低	高		低	高		中間値	最大値
	中間値	90% cL	90% cL	中間値	90% cL	最大値	中間値	最大値
[アーチファクトN ₂ Oを含むデータ]								
Haoら(1987)	12,500	11,500	13,700	12,400	980	14,200	5	—
Pierottiら	2,900	2,800	3,200	2,900	400	3,200	1	—
Weissら	2,000	1,500	2,700	2,100	1,000	2,700	1	—
[アーチファクトN ₂ Oを含まない煙道試料]								
Sloanら	650	300	1,000	700	360	1,300	0.2	0.5
Yokoyamaら	30	3	50	30	20	60	<0.05	0.05
Linakら	130	70	170	130	50	280	0.05	0.10
[アーチファクトN ₂ Oを含まないブリューム試料](本実験でのデータ)								
Centralia発電所	6	—1	10	7	5	40	<0.05	<0.05
Boardman発電所	3	—30	60	10	40	110	<0.05	0.05
希釈ブリューム	13	0	20	10	9	20	<0.05	—

過剰N₂O/過剰CO₂の算出では×10⁷で表示した。

図－4.21 燃料－NのNOとN₂Oへの転化率と温度との関係⁴⁴⁾

℃以上では排出濃度は低く、最高濃度は920℃ではCO₂10%に対して30ppmであった。結果の1例を図－4.21に示す。また、Coferらはクウェートの油田火災での煙突からのガス成分濃度を測定しているが、N₂O濃度は低かった、と報告している。(表4.7)⁴⁵⁾。

4. 4 最近の日本での調査研究

岩崎らは固定発生源におけるN₂Oの排出状況を調査している⁴⁶⁾。その結果、ガス焼きボイラーではN₂Oの排出濃度は低いこと、また空気過剰率が低く、還元状態に近い状態においても、N₂Oの排出はほとんど見られなかったことを報告している。また、燃焼実験の結果では、ガス燃焼はほとんどN₂Oの排出はなかったが、灯油燃焼では燃料中のN分に大きく依存したこ

表4.7 クウェート油田火災でのプルーム中のN₂O量⁴⁵⁾

分類	プルーム数	SO ₂	SO ₄ ²⁻ (μg/m ³)	N ₂ O	%S	%N ₂ O
黒いプルーム	3	137±63	106±14	1.2±1.0	0.33±0.07	0.002±0.001
白いプルーム	2	320±96	408±87	0.0±0.0	1.99±0.40	0.000±0.001
油田火災	1	133±38	55±10	2.4±2.1	0.53±0.17	0.004±0.003
混合プルーム	2	64±21	27±5	0.0±0.0	0.41±0.09	0.000±0.001

図－4.22 排ガス中のN₂O濃度⁴⁷⁾
□：測定1，1991年10～11月
■：測定2，1992年1～2月

とを示している。一方、平木らは日本での固定発生源からの N_2O 排出量を示している⁴⁷⁾。測定結果のまとめを図-4.22に示す。

一方、横山らは日本の火力発電所排ガス中の N_2O に関する実態調査を行っている^{48, 49)}。日本の代表的な火力発電所43施設の測定結果では、煙突からの N_2O 平均排出濃度は大気濃度に近い値か、もしくはそれ以下であり、従来のアーチファクトを含んで測定されたデータの1/10以下であることを明らかにしている。43施設の平均値は0.3ppm、燃料別では、石炭：0.5ppm (0.2～0.8ppm)、7施設、重油：0.3ppm (0.1～0.8ppm)、21施設、LNG：0.1ppm (<0.2ppm)、15施設であった。結果の概要を表4.8と図-4.23～24に示す。

㈱石炭利用総合センターでは、石炭燃焼条件における N_2O 生成挙動、生成抑制および対策技術の可能性について検討を進めるために、国立研究機関、大学の小型回分式反応装置、粒子落下型流通式燃焼装置、ベンチスケール循環流動層燃焼装置、ベンチスケールバブリング流動層燃焼装置を用いて実験データを収集するとともに、実機からの N_2O の発生量を把握するために、バブリング流動層燃焼炉、微粉炭燃焼炉、石炭部分燃焼炉、内部循環流動層燃焼炉の各実証炉およびバブリング流動層燃焼ボイラー、循環流動層燃焼ボイラーの商用炉を対象に排ガス中の N_2O 濃度および燃焼炉内の燃焼挙動についての測定および小型装置との比較検討を1991年から行ってきた^{50～52)}。

表4.9に実証炉および実機の運転状況と測定結果を示す。E施設は燃料比の大きな半無煙炭を使用しているが、その他は瀝青炭を用いている。試料採取はグラブサンプリングで行い、GC-ECDおよびGC-TCD法で分析している。

燃焼温度が1,100℃以上の高い燃焼温度では N_2O の生成はほとんどなく、低温燃焼の流動層燃焼で比較的

表4.8 発電所からの N_2O 濃度におよぼす排ガス処理の影響^{48, 49)} (ppm)

出力 MW	SCR		FGR	
	入口	出口	入口	出口/煙突
175	1.88	1.34	1.47	0.94
250	1.81	1.34	1.11	0.97
500	1.24	0.31		0.19
700	1.23	0.73		0.34

SCR：接触還元法，FGR：排ガス再循環法

図-4.23 火力発電所排ガス中の N_2O 濃度⁴⁸⁾
■：石炭，＋：石油，＊：LNG

図-4.24 火力発電所における石炭中N分と N_2O 生成濃度との関係⁴⁹⁾

図-4.25 N_2O , NO_x , CO排出濃度と総空気比の関係^{50～52)}
(M施設, BFBC)
●： N_2O , ○： NO_x , ▲： CO

表 4.9 N₂O 測定対象設備の型式と運転状況および測定結果⁵⁰⁻⁵²⁾

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
形 式 *1		CFBC	BFBC	BFBC	BFBC	CFBC	BFBC	BFBC	CFBC	BFBC	CFBC	CFBC	BFBC	BFBC	CWM	CWM	CPC
温 度	炉内1*2	783	830	835	835	854	864	894	851	896	859	798	825	774	1,040	-	1,440
	炉内2*3	782	920	-	849	846	-	-	848	876	814	752	823	791	1,120	-	-
	炉出口	843	810	-	762	893	275	315	952	838	858	877	684	-	1,010	1,040	460
負荷率 %		100	87	100	87	90	66	80	100	82	50	100	94	80	80	94	92
Ca/S比 -		1	0	2.6	2.5	-	0	0	13.8	3	3	3	4	1	0	0	0
排 ガ ス **	NOx ppm	15	-	135	113	19	52	55	84	250	65	-	71	38	465	310	134
	SO ₂ ppm	188	-	154	50	39	304	332	0	184	47	-	23	159	207	283	400
	O ₂ %	5.2	-	4.3	3.9	3.7	3.3	2.6	6.0	6.1	8.0	-	3.5	5.7	9.6	6.8	4.5
N ₂ O [ガスクロ] ppm		140	18	71	103	55	29	6	40	58	153	67	82	90	4	3	ND
N ₂ O [赤外] ppm		-	-	-	-	-	-	-	43	57	166	66	-	-	-	-	-
NOx ppm		15	179	142	139	26	61	82	113	243	73	19	61	-	-	-	-
SO ₂ ppm		169	<10	143	139	336	23	342	9	144	50	31	20	-	-	-	-
CO ₂ %		13.7	12.6	14.2	14.5	15.0	15.0	16.3	15.2	13.9	12.0	15.8	-	14.9	12.0	-	-
CO %		0.02	0.12	0.05	0.02	0.02	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	-	-	-	-	-
O ₂ %		5.1	6.5	4.6	4.7	3.7	4.3	3.4	5.0	5.7	8.6	3.9	3.5	5.4	9.1	6.8	4.5

(注) A～F施設は平成3年度測定, G～P施設は平成2年度測定, 但しFとG, EとK施設は同一施設

*1: BFBC-バブリング流動床炉, CFBC-循環流動層炉, CWM-微粉炭燃焼炉へのCWM吹込み
CPC-部分燃焼炉

B・F・G 施設: スラッジ混焼バブリング型流動層

C・D・I・L・M施設: スラッジ混焼の無いバブリング型流動層

A 施設: スラッジ混焼循環流動層

E・H・J・K 施設: スラッジ混焼の無い循環流動層

*2: BFBCの場合は層内, CFBCの場合は炉底部, CWM・CPCの場合は炉の上流部

*3: BFBCの場合は層上, CFBCの場合は炉中部, CWM・CPCの場合は炉の中流部

*4: O₂ 6%換算値 N₂O, NOx, SO₂ の値はO₂ 6%換算値

図－4.26 N_2O , NO_x , CO 排出濃度と層温度の関係^{50～52)}
(M施設, BFBC)
●: N_2O , ○: NO_x , ▲: CO

高い値となることがわかる。この測定範囲においてはバブリング流動層燃焼と循環流動層燃焼では、循環型の方が発生量が多い。M施設において運転条件が N_2O 生成に与える影響を調査しており、図－4.25～26に示すように空気比の増加、層温度の上昇に伴い、 NO_x は急激に増加し、 CO は急激に減少するのに対し、 N_2O はこれまで報告されているように空気比に対してはわずかに増加し、温度に対しては減少する傾向を示している。

4. 5 通常の固定発生源での排出実態

1992年にSmithらはフィリピンのマニラで家庭用ストーブからの燃焼ガスを測定している⁵³⁾。14のストーブでLPGガス、ケロシン、木炭およびたき木の4種類の燃料について調べ、 CO_2 、 CH_4 および N_2O などを測定している。結果の一部を表4.10に示す。燃料別の N_2O 排出量はガス→液体→処理された固体→処理されていない固体の順で増加する。一方、Muzioらは発電ボイラーからの N_2O 排出をまとめている⁵⁴⁾。 NO_x 濃度は268～982ppmであるが、 N_2O 濃度は<1ppm～11ppmと低い値である。また、Anderssonらは種々の燃焼施設からの N_2O 排出を調べている⁵⁵⁾。同様にBergらも種々の施設からの N_2O 排出を調べている⁵⁶⁾。

最後に、固定発生源に対する排出係数の見積りの例(表4.11)^{57, 58)}と化石燃料燃焼からの N_2O 排出量予測(表4.12)⁵⁹⁾を示す。

表4.10 家庭用ストーブからの N_2O などの発生濃度

燃料	CO_2 (%)	CH_4 (ppm)	N_2O (ppb)
LPG	0.560	-0.3	54.5
	0.138	0.1	14.5
ケロシン(1)	0.181	0.7	0.5
	0.349	-0.3	24.5
ケロシン(2)	0.033	0.2	16.5
	0.614	4.9	47.5
ケロシン(3)	0.067	0.3	17.5
	0.473	3.3	23.4
木炭(1)	0.365	10.4	28.5
	0.069	7.5	13.5
	0.904	68.2	188.5
	0.076	2.1	4.5
木炭(2)	0.548	63.2	49.5
	0.408	49.3	78.5
	0.391	20.7	24.5
たき木(1)	0.516	54.3	149.5
	0.456	1.7	155.5
	0.172	75.4	22.5
たき木(2)	0.556	8.8	316.5
	0.079	4.6	46.5
	0.194	40.6	109.5
たき木(3)	0.886	80.4	494.5
	0.922	199.3	174.5
	0.331	79.6	59.5

文献53) から作成

表4.11 固定燃焼発生源からの N_2O 排出係数^{57, 58)}

燃焼施設	排出係数 (lb $\text{N}_2\text{O}/10^6 \text{BTU}$)
[石炭]	
壁バーナー	0.0375
角隅バーナー	0.0233
NO_x 低減	0.0117
FB C-循環	0.1658
FB C-常圧	0.0294
FB C-加圧	0.1111
褐炭(FB C)	0.0072
ストーカー	0.0256
[天然ガス]	
壁バーナー	0.0021
タービン	0.0029
[軽油]	
壁バーナー	0.0282
尿素噴射	0.1064
角隅バーナー	0.0069
[重油]	
壁バーナー	0.0347
FB C-循環	0.1340
[家庭用]	
石油	0.00375
ガス	0.0255

1 lb $\text{N}_2/10^6 \text{BTU}$ はほぼ1.8kg $\text{N}_2\text{O}/\text{Gcal}$ に相当する。

表 4. 12 化石燃料燃焼からの N_2O 排出量予測⁵⁹⁾

	1960	1975	2000	2025 (年)
地球全体での発生量 (10^4 トン/年)	4.57	7.01	14.49	21.50
年増加率 (%)		2.88	2.94	1.59
地域的寄与率 (%)				
米国	23	24	25	16
西欧・カナダ	20	17	13	9
日本・豪州・ニュージーランド	5	9	8	6
東欧・ソ連	33	30	21	15
中国	8	10	15	18
その他の諸国	10	10	18	35
部門別寄与率 (%)				
発電施設	55	53	55	54
工業	40	41	41	42
家庭	5	6	4	4

1987年当時での見積り

文 献

- 1) D. Pierotti, R. A. Rasmussen : Combustion as a source of nitrous oxide in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 265~267 (1976).
- 2) D. Pierotti, R. A. Rasmussen : The atmospheric distribution of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, **82**, 5823~5832 (1977).
- 3) 玉置元則 : 大気中の N_2O の発生源と除去過程, *環境技術*, **12** (8), 513~523 (1983).
- 4) M. B. McElroy : Chemical processes in the solar system-A kinetic prospective, *Phys. Chem. Ser.*, **2**, 9 (1977); J. Hahn, C. Junge : *Z. Naturforsch.*, **A32**, 190 (1977); J. Hahn : N_2O measurements in the Northeast Atlantic Ocean, *Meteor. Forschungsergbe*, Reich A **16**, 1~14 (1975).
- 5) R. F. Weiss, H. Craig : Production of atmospheric nitrous oxide by combustion, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 751~753 (1976).
- 6) 藤井敏昭 : ガスクロマトグラフィーによる排ガス中亜酸化窒素の分析, *大気汚染学会誌*, **15**, 53~55 (1980).
- 7) C. R. Cothorn : A preliminary analysis of nitrous oxide (N_2O), Including a materials balance, EPA-560/6-79-011 (1979).
- 8) W. S. Lanier, S. B. Robinson : EPA workshop on N_2O emission from combustion (Durham, NC, February, 13~14, 1986), EPA/600/8-86/035 (1986).
- 9) W. M. Hao, S. C. Wofsy, M. B. McElroy : Sources of atmospheric nitrous oxide from combustion, *J. Geophys. Res.*, **92** (D 3), 3098~3104 (1987).
- 10) W. S. Lanier : EPA/NOAA/NASA/USDA N_2O workshop, Volume I, Measurement studies and combustion sources, (Boulder, Colorado, September, 15~16, 1987), EPA/600/13 (P B88-214911).
- 11) J. V. Ryan, R. K. Srivastava : EPA/IFP European workshop on N_2O emissions (France, June, 1~2, 1988), (P B90-126038).
- 12) S. Piccot : Impact of the recently discovered N_2O sampling artifact of the US combustion N_2O data base (1988), EPA Contact No 68-02-4274.
- 13) W. P. Linak, J. A. McSorley, R. E. Hall, J. V. Ryan, R. K. Srivastava, J. O. L. Wendt, J. B. Mereb : N_2O emissions from fossil fuel combustion, in 1989 joint US EPA/EPRI symposium on stationary combustion NOx control, San Francisco, CA, March, 6~9, 1989.
- 14) W. P. Linak, J. A. McSorley, R. Hall, J. V. Ryan, R. K. Srivastava, J. O. L. Wendt, J. B. Mereb : Nitrous oxide emissions from fossil fuel combustion, *J. Geophys. Res.*, **95**, 7533~7541 (1990).
- 15) K. Dahlberg, A. Lindskog, B. Steen : Emission of N_2O , CO, CH_4 , COS and CS_2 from stationary combustion sources, IVL report, L88/161 (1988).
- 16) J. Lobert : Biomass burning as a source of atmospheric N_2O and NOx, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 35 (1990).
- 17) G. de Soete : Re-evaluation of N_2O emissions from fossil fuel combustion, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal., 41 (1990).
- 18) P. Kilpinen, M. Hupa : Homogeneous N_2O formation and destruction chemistry, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 47 (1990).
- 19) K. Persson : Mechanisms of N_2O formation in thermal NOx reduction processes, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 57 (1990).
- 20) J. Hjorth, F. Cappellani, G. Restelli : Laboratory study of the gas phase reaction between SO_2 and NOx, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 65 (1990).
- 21) T. Hulgaard : An experimental study of the gas phase formation and destruction of N_2O , Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 67 (1990).
- 22) G. de Soete : Actual knowledge status on heterogeneous mechanisms of N_2O formation and destruction and flue gas aftertreatment, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 69 (1990).
- 23) J. B. Mereb, J. O. L. Wendt : N_2O mechanisms in laboratory scale combustor, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 79 (1990).
- 24) M. Aho, V. Linna, J. Rantanen : Formation and destruction of N_2O under pulverized fuel combustor conditions, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 93 (1990).
- 25) J. P. Smart : In-furnace measured N_2O evolution in pulverized coal flames, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 105 (1990).
- 26) W. Linak : On-line concentrations taken from laboratory and pilot-scale combustion systems, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous

- oxide, Lisbon, Portugal, 89 (1990).
- 27) M. Costa, P. Costen, F. L. Lockwood : N_2O measurements from a large scale laboratory furnace, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 101 (1990).
 - 28) P. Sage : British Coal Research Establishment's N_2O studies, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 113 (1990).
 - 29) J. Mark : N_2O research work at Studsvik, Sweden, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 127 (1990).
 - 30) M. van Gassel : TNO's approach of the N_2O giggle, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 135 (1990).
 - 31) I. Gulyurtlu, M.R. da Costa, H. Esparteiro : N_2O and NO_x emissions from atmospheric fluidized bed combustion of coal, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 139 (1990).
 - 32) W. H. Sun : N_2O emissions from post combustion NO_x control process using urea, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 141 (1990).
 - 33) K. Persson : N_2O emissions from coal fired boilers during thermal NO_x reduction tests/Experiences from SWEDCO-supported projects, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 163 (1990).
 - 34) L-E Amand, B. Leckner, S. Andersson, L. Gustavsson : N_2O from circulating fluidized bed boilers, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 171 (1990).
 - 35) L. Muzio : N_2O emissions from full scale combustion systems, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 181 (1990).
 - 36) L. Gourichon : N_2O measurements in various combustion systems, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 187 (1990).
 - 37) G. Zellinger : Emission date of lignite fired boilers, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 191 (1990).
 - 38) G. de Soete : General discussion/Conclusions and needs for future work, Proc. of LENTI/EPA/IFP European workshop on nitrous oxide, Lisbon, Portugal, 258 (1990).
 - 39) W. Vitvec, A. Hackl : Pyrogenic N_2O emissions in Austria, Measurements at 45 combustion sources, Japan N_2O workshop, 41~47 (1992).
 - 40) J. P. Smart : The emission of N_2O in burner fuel staging and coal systems fired with turbine exhaust gas, Japan N_2O workshop, 55~65 (1992).
 - 41) P. W. Sage : Nitrous oxide emissions from coal-fired plant, An update on the joule collaborative project, Japan N_2O workshop, 67~70 (1992).
 - 42) M. A. Khalil, R. A. Rasmussen : Nitrous oxide from coal fired power plants, Experiments in the plumes, J. Geophys. Res., **97** (D13), 14645~14649 (1992).
 - 43) K. R. G. Hein : N_2O emissions from the combustion of low calorie coals, Research and large scale experience, Japan N_2O workshop, 73~81 (1992).
 - 44) M. J. Aho, J. T. Rantanen, V. L. Linna : N_2O , NO and NO_2 emissions from peat and coal in pulverized fuel combustion between 730 and 950°C, VTT Symp., Volume Date 1989, 108 (Low-Grade Fuels, Vol 2), 175~186.
 - 45) W. R. Cofer III, R. K. Stevnes, E. L. Winstead, J. P. Pinto, D. I. Sebacher, M. Y. Abdulrahem, M. Al Sahafi, M. A. Mazurek, R. A. Rasmussen, D. R. Cahoon, J. S. Levine : Kuwaiti oil fires, Compositions of source smoke, J. Geophys. Res., **97** (D13), 14521~14525 (1992).
 - 46) 岩崎好陽, 辰市裕久, 上野広行 : 固定発生源からの N_2O 排出状況とその生成に関する考察、大気汚染学会誌、**27** (2), 85~91 (1992)。
 - 47) 平木隆年, 玉置元則, 正賀 充, 岩田理樹, 酒井茂克, 山下俊郎, 太田 進 : 日本における固定燃焼施設からの亜酸化窒素排出量, 第33回大気汚染学会講演要旨集, 358 (1992)。
 - 48) T. Yokoyama, S. Nishinomiya, H. Matsuda : N_2O emissions from fossil fuel fired power plants, Japan N_2O workshop, 49~53 (1992).
 - 49) 横山隆壽, 松田裕光 : 火力発電所排ガス中の N_2O に関する実態調査, 電力中央研究所報告, 研究報告T89045 (1990)。
 - 50) 石炭利用総合センター, 平成2年度石炭利用技術振興補助事業/試験研究成果報告書, 流動層燃焼技術に関する研究(石炭利用における環境負荷評価)(1991)。
 - 51) 石炭利用総合センター, 平成3年度石炭利用技術振興補助事業/試験研究成果報告書, 流動層燃焼技術に関する研究(石炭利用における環境負荷評価)(1992)。
 - 52) 石炭利用総合センター, 平成4年度石炭生産・利用技術振興補助事業/試験研究成果報告書, 流動層燃焼技術に関する研究(石炭利用における環境負荷評価)(1993)。
 - 53) K. R. Smith, R. A. Rasmussen, F. Manegdeg, M. Apte : Green house gases from small-scale combustion in developing countries, A pilot study in Manila, PB 92-139369 (1992).
 - 54) L. J. Muzio, M. E. Teague, T. A. Montromery, G. S. Samuelser, J. C. Kramlich, R. K. Lyon : Measurement of N_2O from combustion sources, Presented at the 1989 joint symposium on stationary combustion NO_x control, San Francisco, CA (1989).
 - 55) C. Andersson, B-M. B. Nordberg, B. Hanell : Nitrous

- oxide emissions from different combustion sources, U (V), 1989, R, D&D-report (1989).
- 56) N. Berg, L. Fuller : N_2O emission from combustion facilities, Studsvik report/EP-89/4 (1989).
- 57) K. Dahlbelg, A. Lindskog, B. Stean : Emissions of nitrous oxide, carbon monoxide, methane, carbonyl sulfide, and carbon disulfide from stationary combustion sources, Report prepared at the institute at Vatten-Luftvaarsforsk, Sweden (1988).
- 58) Global combustion sources of nitrous oxide emissions, Report presented to Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA (1991).
- 59) M. Kavanaugh : Estimates of future CO , N_2O and NO_x emissions from energy combustion, Atmos. Environ., 21, 463~468 (1987).

『環境技術』報文投稿について

環境問題は、大気汚濁、水質汚濁、廃棄物、騒音、振動、悪臭等の制御、さらにアセスメントと多岐にわたり従来の学問体系の境界領域にあるものが多いことは周知のとおりです。したがって現在の学界の場において発表の場を求めにくい場合が多いと思われます。また大気汚染制御、水質汚濁制御、廃棄物処理は、相互に関連があるにもかかわらず、発表の場は、別々であります。『環境技術』では、このような現状をふまえて、学界、行政側の方々、民間の現場の方々に、幅広い研究発表の場を提供する目的で「報文」欄を設けております。

1. 報文の内容

報文は、未刊行で環境工学に関する基礎的研究の外に環境技術の進歩に寄与する新しい研究。

2. 報文の体裁

- a. 表題……表題、氏名、研究の行われた機関名と、その場所および現在の勤務先を書く（和文、英文）

研究の行われた機関名は、研究を行った時点におけるものを書く。

- b. 摘要……つぎの項目に分け、和文400字程度、英文200字程度に書く。

目的：研究の目的方法など。

成果：結果、応用面を分かりやすく説明

し、必要な場合は、重要な数式をその記号説明とともに書く。

c. 緒言・まえがき

……報文内容のその分野における位置を述べること、従ってその研究が従来の研究とどういう関係にあるか、どういう点で新しいのか、などを明確に述べる。

- d. 本文……研究の方法、結果および考察などを述べる。なお数式の誘導は、なるべく簡単にし、結果を示す数式には、その解釈を付記することが望ましい。

e. 結語あるいはむすび

……主要結論その他を簡単に述べる。

f. 引用文献

……その研究の展開に直接利用された文献は、報文の末尾に書く。

- g. 頁数……1回掲載分のページは原則として6ページ以内を目標とする。

3. 原稿の採否

投稿原稿の採否は、査読委員の意見を基礎として、編集委員会が決定する。

4. その他

詳細については、『環境技術』編集部へ。