

石炭流動層燃焼発電における  $\text{NO}_x$ ・ $\text{N}_2\text{O}$  排出

— 2001. 9. 12 受理 —

新潟大学 清水 忠 明

## 1. はじめに

流動層燃焼は、炉内脱硫が可能であり、多様な燃料を燃焼できる技術として開発が進められ、現在わが国でも多数の実機が稼動中である。燃焼装置形式としては常圧気泡流動層、常圧循環流動層、加圧気泡流動層の3種類がある。常圧気泡流動層は竹原 350MWe が営業運転を 1995 年より開始しており、現在も稼動中である。常圧循環流動層はわが国でも IPP 等で採用されており、世界を見てもフランス、ポーランドで大型機の設置が相次いでいる。加圧流動層では電源開発株式会社の 71MWe 実証試験が終了し、すでに北海道電力 85MWe、中国電力 250MWe、九州電力 360MWe が営業運転に入っている。

流動層石炭燃焼はいずれも炉内脱硫ができ灰溶融トラブルが避けられる 850℃程度の層温度で運転されており、この温度領域での窒素の酸化物の発生源は燃料中 N であり、空气中  $\text{N}_2$  の寄与は小さい。また、 $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) 排出だけでなく、比較的低温の燃焼であるために  $\text{N}_2\text{O}$  排出も着目されている。 $\text{N}_2\text{O}$  は現在では規制対象になっていないが、温室効果ガスである。流動層燃焼装置からの  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  排出の排出特性、および炉内での生成消滅のメカニズムについては、すでに解説、総説<sup>1) 2)</sup>があるのので、そちらもあわせて参照されたい。本論では、主に  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  対策技術について紹介する。

## 2. 常圧流動層燃焼

2.1  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  排出と他の汚染物質排出のトレードオフ

常圧流動層燃焼においては、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$  という汚染物質の排出が互いにトレードオフの関係にあり、すべてを同時に低減させることは容易ではない。温度に対する依存性を見ると、 $\text{SO}_2$  は 850℃前後が炉内脱硫に最適である。 $\text{NO}_x$  は温度が高くなると増加するが、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  は逆に低下する。脱硫のために石灰石を加えると、石炭燃焼では  $\text{NO}_x$  が増加し、炭種によっては  $\text{N}_2\text{O}$  が減少する。空気比を低下させるか二段燃焼をして、炉内に還元領域を形成すると  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  はともに減少するが、脱硫速度の低下や  $\text{CaSO}_4$  の還元分解により  $\text{SO}_2$  排出が増加するとともに未燃ガスである  $\text{CO}$  が増加する。なお、 $\text{CO}$  は燃焼炉からの排出のほか、後段熱回収部の伝熱管に堆積した灰中炭素の燃焼によっても生成し、スートブロワの動作に従って増減することもある<sup>3)</sup>ので、炉内条件だけが  $\text{CO}$  排出を決定する要因ではない。

空気吹き込みの調整で  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  を低減しつつ  $\text{SO}_2$  等の増加を防ぐ方法として、循環流動層で二次空気を吹き込まず、一次空気比を 1 程度にして燃焼炉出口  $\text{O}_2$  濃度を 0% 近くにし、サイクロン入口あるいはサイクロン出口への空気供給で  $\text{CO}$  を低減する「逆二段燃焼」が Lyngfelt ら<sup>4) 5)</sup>により提案され、Chalmers 大学の 12MWthCFBC (断面 1.47m × 1.47m、高さ 13.5m) で実験が行われた。

これは、炉底部  $\text{O}_2$  濃度を高くして脱硫を行い、

かつ炉上部  $O_2$  濃度の低下で  $NO_x$ ,  $N_2O$  を低減することを試みたものである。燃焼温度を通常より高めに設定し (850 → 870 °C), 石灰石を過剰に供給することで  $N_2O$  放出量を 90% 削減できたとともに,  $NO_x$ , CO,  $SO_2$  の排出増加を抑制できた。なお, 燃焼効率は逆二段燃焼で低下することは無かった。またサイクロン入口への空気供給によって  $N_2O$  排出は影響を受け, ライザーだけでなくサイクロン内での酸素濃度を低くすることも  $N_2O$  排出低減に必要であることが報告された。ただし, この方法では, 2 段空気吹き込みのもう一つの目的である, 炉底部の粒子の上部への巻上げによる壁面伝熱係数の制御ができなくなることが考えられる。Chalmers 大学の 12MWthCFBC ではサイクロン循環粒子の流路に伝熱管を入れた外部熱交換器形式であるので, この問題は回避されたものと考えられる。

循環流動層炉で通常の 2 段燃焼をすると底部には粒子濃厚領域が形成されるが, その領域高さが高くなるほどその部分での  $NO_x$  濃度が低くなることが報告されたが, 一方,  $SO_2$  濃度は高くなると報告され, ここでもトレードオフの関係が見られた<sup>6)</sup>。一方, 小型装置で流動媒体粒子 (砂) 量を調整して炉内差圧を変化させた場合では, 炉内粒子の量は  $NO_x$ ,  $N_2O$  に影響をしなかった<sup>3)</sup>。

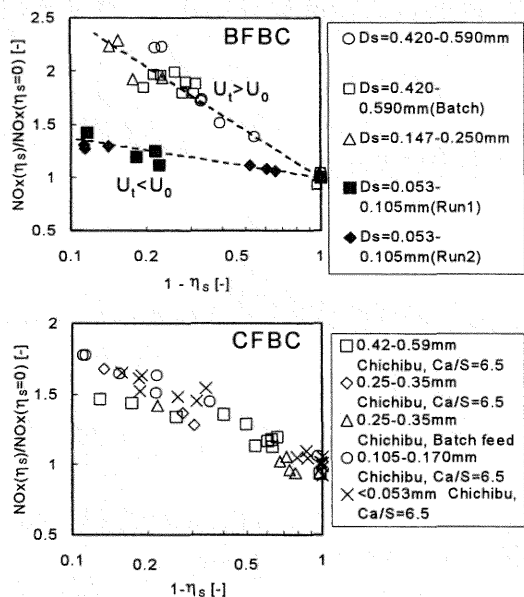
脱硫剤供給が  $NO_x$  を増加させるメカニズムについては, 焼成石灰石 (CaO) が揮発分中 N (HCN,  $NH_3$ ) を酸化して  $NO_x$  にする触媒作用, ならびに気相でのラジカル反応への  $SO_2$  の関与<sup>7)</sup> で説明されてきたが, 最近ではチャー燃焼時にチャーから飛び出す含窒素フラグメントの影響についても検討されている。Liu<sup>8)</sup> はチャー燃焼時の  $NO_x$  生成を砂の流動層と石灰石含有流動層と比較し, 石灰石流動層からの  $NO_x$  生成が多くなることを報告した。同様に揮発分酸化作用を有する MgO 粒子, 石油コークス灰担持石英砂を充填した中でチャーを燃焼すると  $NO_x$  が増加することが報告されている<sup>9) 10)</sup>。

この触媒によるフラグメント酸化の効果は, 減圧するかあるいは分子サイズの小さい希釈ガスを用いて平均自由行程を長くすることで, チャーから飛び出したフラグメントが周囲の触媒に到達しやすくすると顕著になると報告された<sup>10)</sup>。ただ

し, 加圧あるいは分子サイズの大きい希釈ガスを用いると見られなくなる<sup>10)</sup> ので, 実際の燃焼装置内でこのフラグメントの脱硫剤による酸化がどの程度起きているかは, 今後の検討を必要とする点である。触媒を用いるほかに, 固定層でガス滞留時間を変えること<sup>11)</sup>, ヨウ素をガスに添加してラジカル反応を抑制することでチャーからの  $NO_x$  生成を変えることができること<sup>12)</sup> からも, チャーからの飛び出しフラグメントがあることが明らかにされている。

気泡流動層においては, 石灰石と揮発分の接触を避けるために, 流動層を 2 段に分け燃焼と脱硫を分離することが 1980 年代に提案され, 実用化もされた<sup>13) 14)</sup>。たしかに, この方法は石灰石供給による  $NO_x$  増加を防ぐことができ, なおかつ石灰石の  $N_2O$  分解触媒作用のために  $N_2O$  低減もできるが<sup>15)</sup>, 装置が複雑である。これに対して, 石灰石粒子径を小さくして粒子終端速度 < 空塔速度になるようにすると, 石灰石はフリーボードへ飛び出してそこで脱硫反応をするために, 濃厚層での石灰石と揮発分の接触を防ぐことができ  $NO_x$  増加も抑制できた (Fig.1)<sup>16)</sup>。一方, 循環流動層で石灰石の粒子径を変えた実験結果では, 同一の脱硫率での  $NO_x$  排出は粒径の影響を受けなかった。このことから, 気泡流動層では石灰石の粒径制御で燃焼と脱硫を分離できるが, 循環流動層では層全体に石灰石が分散し, また揮発分も炉全体で発生するので粒径による脱硫位置と揮発分放出位置の制御ができなためと説明された<sup>16)</sup>。

循環流動層において石灰石と揮発分の接触を制御する試みとして, 脱硫剤を供給する高さを炉底部から 2 次空気吹き込み位置以上に変えた実験が行われたが,  $NO_x$ ,  $N_2O$  に及ぼす石灰石供給高さの影響は明確には見られなかった<sup>17)</sup>。これは, 石炭からの揮発分放出は炉底部だけでなく炉全域で起こっており<sup>18)</sup>, そのために炉上部へ石灰石を供給しても揮発分と石灰石の接触が起こったためと説明された。Zhao<sup>18)</sup> は, 例えば 3mm 径石炭粒子の脱揮発化に 20s を要し, これは粒子の高さ方向の混合の時間とほぼ同じであるので, 揮発分の放出が循環流動層炉上部でも起こると論じたとともに, 実測で循環流動層上部でも炭化水素を検出した。なお, CO に関しては石灰石供給位置を



$U_t$ : terminal velocity of limestone particle,  $U_0$ : superficial gas velocity

Fig.1 Effect of limestone size on the change in NO<sub>x</sub> with the change in SO<sub>2</sub> capture efficiency ( $\eta_s$ )<sup>16)</sup>

高くすると排出濃度が減少した<sup>17)</sup>。

循環流動層において高さ方向の NO<sub>x</sub> 濃度分布を測定し、石灰石供給が炉内のどの場所で NO<sub>x</sub> を増加させるかを小型装置で検討した結果では、石灰石供給によって底部の NO<sub>x</sub> 濃度はほとんど変化しないが、装置上部～サイクロン出口の間の NO<sub>x</sub> 低減が抑制されたことが報告された<sup>19)</sup>。これからも、燃料からの揮発分放出が装置上部で起こり、これが石灰石によって酸化されて NO<sub>x</sub> 生成源になった事が示唆される。

石炭燃焼時には石灰石供給によって NO<sub>x</sub> が増加することは良く知られているが、石油コークス燃焼時には逆に NO<sub>x</sub> 排出が減少する場合があることが報告されている<sup>18) 20) ~ 23)</sup>。Zhao<sup>18)</sup>, Brereton<sup>21)</sup> は、石油コークスは揮発分が少ないので石灰石を触媒とした NO 生成より石灰石を触媒とした CO 等による NO 還元が優勢になったためであると説明した。しかし、石灰石投入前後で炉内粒子を取り出して NH<sub>3</sub> 酸化、NO 還元の触媒反応性を調べた結果<sup>22) 23)</sup> では、石灰石投入前の流動媒体は石油コークス灰の触媒作用のためにきわめて強い NH<sub>3</sub> 酸化活性を有するが、石灰石投

入後はその酸化活性が一部失われたこと、NO 還元触媒作用は石灰石投入前後であり変化しなかったことが報告され、石灰石供給による NO<sub>x</sub> 低減は石油コークス灰が付着した炉内粒子の揮発分酸化活性の低下によるものであると結論付けられた。

なお、揮発分含有量 11% の石油コークスを乾留してチャーに残った窒素を定量した結果では、およそ 40% の N が揮発分として放出され、N 挙動から見ると石油コークスは「低揮発分」燃料であるとは言えないと報告された<sup>22) 23)</sup>。石油コークスの灰含有量は極めて少ないが、その灰は時として強力な揮発分 N 酸化作用を有するので、このような燃料を用いた場合での NO<sub>x</sub> 生成特性の実験結果の解釈には十分な注意が必要である。石炭と石油コークスを混合した際に石灰石供給が NO<sub>x</sub> を増やすか減らすかについては、まだ明らかではない。

石炭の昇温熱分解時になるべく燃料中 N を N<sub>2</sub> に転化することで NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O 発生源となる揮発分中 N およびチャー N を減らすことを目的として、石炭に鉄を担持する研究がなされている<sup>24)</sup>。この方法では石炭を FeCl<sub>3</sub> 溶液に入れた後に Ca(OH)<sub>2</sub> を加えて Cl を除去することで鉄を担持する。褐炭では顕著に N<sub>2</sub> 収率が増えたとともにチャー N が減少し、瀝青炭でも N<sub>2</sub> 収率が増えたことが報告された。なお、石炭に担持せずに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 赤泥 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主成分) の粒子を循環流動層燃焼炉内に供給した結果では NO<sub>x</sub> が増加することが知られている<sup>25), 26)</sup>。

赤泥には N<sub>2</sub>O 低減効果があったが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には N<sub>2</sub>O 低減効果がほとんど無かった。鉄担持石炭を流動層燃焼する際には、チャー燃焼後に残った鉄が炉内に蓄積するとそれを触媒とした NO<sub>x</sub> 増加が起こる可能性があるため、脱揮発分の N<sub>2</sub> 収率向上による低 NO<sub>x</sub> 化とどちらが大きく効くかによって低 NO<sub>x</sub> 効果が決まると考えられる。これは鉄の炉内残存率すなわち含鉄微粉の飛び出しに依存して決まると考えられる。この件に関しては、まだ流動層燃焼での実験結果が報告されていないので、今後の検討が必要である。

## 2.2 循環流動層内部の水平方向混合と NO<sub>x</sub> ならびにスケールアップ

循環流動層燃焼では水平方向の揮発分混合について、大型装置では高さ 21m、水平断面 4m×4m の CFBC を用いた Couturier ら<sup>27)</sup> の測定例があり、燃料供給場所近傍で酸素濃度が低くなり、装置上部までその不均一性が残ること、酸素濃度が低くなる場所では SO<sub>2</sub> 濃度が高くなることが報告された。Alliston ら<sup>28)</sup> も同様に、大型装置での燃料水平混合と脱揮発化の速さの比較から、炉内水平方向に O<sub>2</sub> 濃度分布ができてそれが SO<sub>2</sub> 排出、脱硫性能に影響することを論じている。しかし、水平方向の濃度分布が NO<sub>x</sub> 排出に及ぼす影響については、まだ十分には評価されていない。

循環流動層で水平方向のスケールアップがどのように NO<sub>x</sub> 等の排出に影響を及ぼすかについて、ほぼ同じ高さで水平断面積の異なる装置 (1.4m × 1.4m および内径 10cm) を用いて検討された<sup>29) 30)</sup>。その結果、大型装置では 2 次空気の混合のために水平方向に酸素濃度が不均一になること、石炭燃焼時での中心軸上の NO<sub>x</sub> 濃度の高さ方向分布は装置サイズの影響を多少は受けるが (Fig.2)、排出 NO<sub>x</sub> 濃度はさほど違いが無いことが報告された (Fig.3 (a))。水平方向不均一性のパラメータとして、水平方向混合時間/燃料の脱揮発化所要時間で与えられる Damköhler 数を用いて議論した<sup>29)</sup>。なお、気泡流動層フリーボードでは水平方向混合が NO<sub>x</sub> 生成に影響を与

え、尿素を含んだ水をフリーボードへスプレーした時、大型装置では NO<sub>x</sub> が減少したのに対して小型装置では NO<sub>x</sub> が増加したと報告された<sup>29)</sup>。

これに対して、Gohla ら<sup>31)</sup> は直径 5 cm と直径 10cm の小型循環流動層燃焼装置で褐炭燃焼時の炉内水平方向濃度分布を測定し、直径 10cm の小さい装置でも炉内水平方向にガス濃度分布不均一性が生じ、燃料吹き込み位置直上に酸素不足領域が形成され、装置上部までその不均一性が維持されることを報告した (Fig.4)。また、NO<sub>x</sub> 排出は 5cm CFBC の方が 10cm CFBC より高かった。10cm CFBC 内部に酸素不足領域が形成されないよ

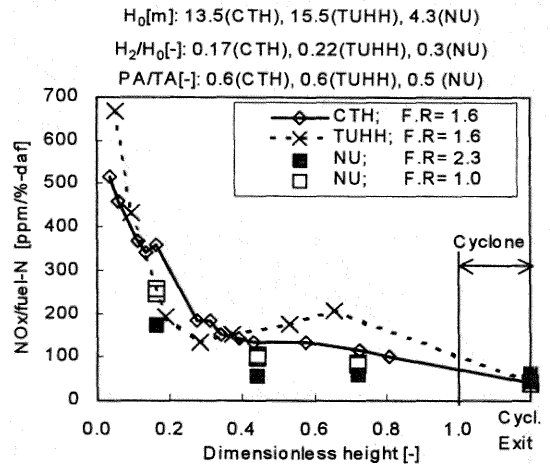
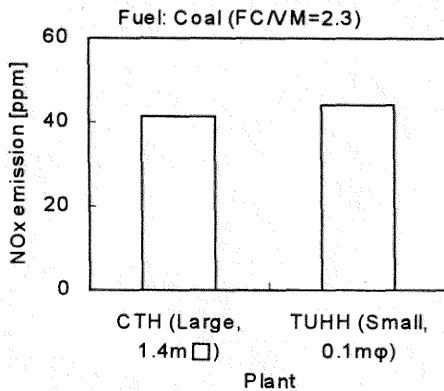
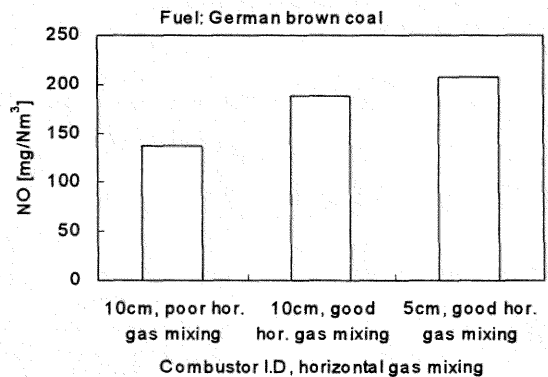


Fig.2 Vertical concentration profile of NO<sub>x</sub> along the centerline of riser in CFBCs with different size (CTH: 13.5m high<sup>29), 30)</sup>, TUHH: 15.5m high<sup>29), 30)</sup>, 4.3m high<sup>19)</sup>)



(a) Riser height 13.5 - 15.5 m<sup>29), 30)</sup>



(b) Riser height: 4.3 - 7m<sup>31)</sup>

Fig.3 Effect of horizontal cross section of riser on NO<sub>x</sub> emission from CFBC

うにサイクロンからループシールを通して循環する粒子の中に燃料を供給したところ、炉内水平方向濃度分布は均一化した<sup>3)</sup>が、 $\text{NO}_x$  排出は増加し 5cmCFBC と同じ程度になった (Fig.3 (b))。5cmCFBC と 10cmCFBC の  $\text{NO}_x$  排出の違いは水平方向混合の違いのためであると論じた。

Zhao<sup>18)</sup> は 15cm 角の循環流動層の水平および垂直方向のガス濃度分布を測定し、壁面付近での粒子濃厚部において酸素濃度が低くかつ CO 等未燃ガス濃度が高く、粒子希薄な中心部ではその逆であることを示した。瀝青炭を燃焼したときの水平方向の  $\text{NO}_x$  濃度分布はほぼ均一であったが、揮発分が極めて少ない無煙炭燃焼では壁付近で  $\text{NO}_x$  濃度が低くなった。無煙炭燃焼では炉内の局所的  $\text{NO}_x$  濃度はその場所の酸素濃度に依存し、この結果をチャーからの  $\text{NO}_x$  生成速度が  $\text{O}_2$  濃度に比例し、チャーによる  $\text{NO}_x$  還元速度が  $\text{NO}_x$  濃度に比例すると仮定した局所平衡状態が  $[\text{NO}_x]/[\text{O}_2] = \text{一定}$  となることで説明した。またライザー上部のガス出口付近での粒子バックミキシ

ングで形成される粒子濃度が高くなる部分において高さ方向の酸素濃度勾配が高くなること、 $\text{CO}$ 、メタンの濃度が高くなることを示した。

大型循環流動層燃焼装置 (蒸発量 250t/h) と小型循環流動層燃焼装置 (高さ 4.3m と高さ 2.3m) で同一の燃料 (半無煙炭) を燃焼し、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  排出を比較した例では、小型装置での  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  排出濃度は大型装置の 3~4 倍であった (Table 1)<sup>3)</sup>。ここで大型装置の  $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  排出濃度は 30~40ppm ときわめて低い値であった。 $\text{N}_2\text{O}$  排出が大型装置で低い原因の一つとしては、 $\text{N}_2\text{O}$  気相熱分解のための滞留時間が長いことが考えられる。後述する気相反応  $\text{N}_2\text{O}$  熱分解式 (eq.(5)~(7)) では、小型装置のガス滞留時間ではほとんど気相熱分解が起こらないが、大型装置のガス滞留時間では相当の熱分解がおけると推定されている。循環流動層上部の粒子希薄域では気相熱分解の寄与が大きいことは Johnsson ら<sup>32)</sup> も論じている。

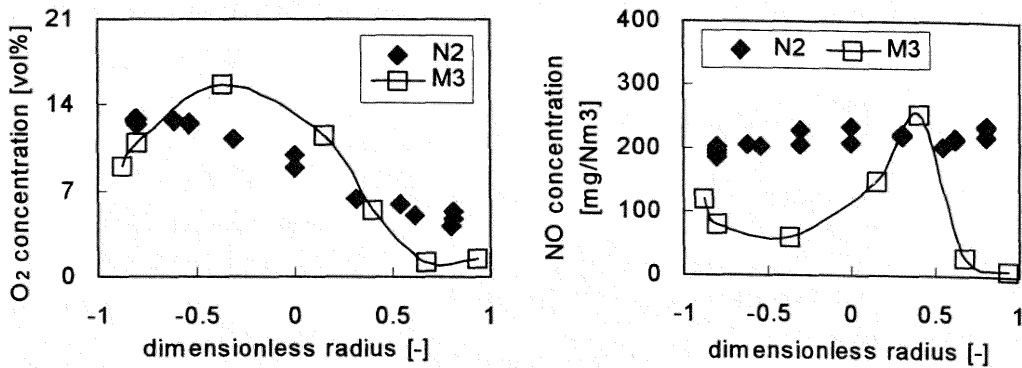


Fig.4 Horizontal concentration profile within riser (N2: I.D. 5cm CFBC, M3: I.D. 10cm CFBC, Fuel feed from wall at dimensionless radius=1)<sup>31)</sup>

Table 1 Comparison of emissions from a large scale CFBC and small scale CFBCs (Unit:  $\text{O}_2$ [%],  $\text{N}_2\text{O}$ [ppm],  $\text{NO}_x$ [ppm],  $\text{SO}_2$ [ppm],  $T_{\text{bed}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ],  $\text{CO}$ [ppm])<sup>3)</sup>

Combustor	JE coal wt%	$\text{O}_2$	$\text{SO}_2$	$T_{\text{bed}}$	$\text{CO}$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}_x$
Large CFBC	50	3.5	58	861	227	33	39
Small CFBC (N.U.)	50	4.0	45	850	832	175	151
Large CFBC	100	3.6	78	853	164	44	34
Small CFBC (N.U.)	100	3.6	81	850	781	201	121
Small CFBC (NIRE)	100	3.5		850		257	112

N.U.: Height=4.3m, NIRE: Height=2.3m, Fuel: JE coal or mixture of JE coal (FC/VM=4.9) and HB coal (FC/VM=5.8)

大型装置と小型装置ではNO<sub>x</sub>に違いが見られるが、これが高さ方向のスケールの差によるものか、それとも水平方向の燃料ならびに2次空気の混合の違いによるものかについては、今後検討を要する課題である。Table 1の結果とFig.3 (a)の結果を見ると、同一高さでは水平方向断面積が異なってもNO<sub>x</sub>排出は同じであり、高さ方向の大きさがNO<sub>x</sub>に影響しているとも考えられるが、Fig.2に示すように異なった高さの装置の炉内濃度分布を比較するとあまり高さの影響は受けていないようにも見受けられる。装置サイズとNO<sub>x</sub>生成の関係は今後の検討課題である。これは、言葉を変えて言うなら、大型装置におけるNO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O生成挙動を予測するにはどの程度の規模の装置が必要かという問題でもある。

また、NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O生成に及ぼすサイクロン内での反応の影響についても、今後議論を深める必要があると考えられる。Fig.2では装置上部からサイクロン出口までの間にNO<sub>x</sub>濃度の減少が見られるが、これがライザー上部での反応か、それともサイクロン内での反応かについて、今後の検討が必要である。実機で例えば100MWth程度の出力の装置では直径7 m程度のサイクロンが必要であり、この中でのガス滞留時間は2sくらいになるので、ライザー内のガス滞留時間(5s程度)と比較して、ここでの気相反応は無視できないと考えられる。

循環流動層燃焼装置内でのNO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>Oの生成挙動を説明するためのモデルをMuellerら<sup>33)</sup>が提案した。これはライザー内をCore-Annulusに分け、垂直方向にはBottom-Splash-Transportの3分割した1.5次元モデルである。50種の化学成分の気相反応について300の素反応を考慮し、チャー燃焼のモデルおよびbed materialの触媒効果までを組み込んだモデルである。用いた気相素反応は、KILPNEN97としてWeb<sup>34)</sup>または文献<sup>35)</sup>に示されている。ここでは、粒子表面による気相内のラジカルの捕集効果までを考慮している。

計算結果をChalmers大の12MW循環流動層の炉内濃度分布と比較しているが、実測では炉高さ方向にNO<sub>x</sub>が低減しているが計算では増加するなど、まだ改良の点がある。なお、Chalmers大学12MW循環流動層の規模の装置では、先に

述べたように水平方向のガス濃度分布があり、このような装置でのデータをモデルと比較することはまだ検討の余地があると筆者は考える。むしろ、モデルの妥当性を評価できるような装置とはどのようなものであるかについて検討することが今後必要とされるかもしれない。また、流動層ではガス燃焼とは異なり、触媒作用あるいはラジカル捕集等で固体が反応へ関与することがあるので、これら固体の関与の定量的評価は重要である。

### 3. 加圧流動層燃焼

平成12年には電源開発株式会社若松の71MWe加圧気泡流動層実証機の試験が終了し、大型加圧流動層装置におけるNO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O排出特性がかなり明らかになった。71MWeの燃焼装置出口でのNO<sub>x</sub>濃度としては、ブレアソール炭燃焼時において100%負荷で約150ppm、50%負荷で約300ppmであることが報告されている<sup>36)</sup>。この排出レベルは、脱硝装置なしでガスを排出するには高すぎ、SCR等の外付脱硝装置が必要とされる。作野らはSCRにアンモニアを吹き込むだけでなく、燃焼装置出口の高温ガス中にアンモニアを吹き込み気相無触媒脱硝(SNCR)を起こさせることで、より高度な低NO<sub>x</sub>化を実現した<sup>36)</sup>。

ここで注目すべきことは、50%負荷時でボイラ出口排ガス温度が約650℃と低い場合でもNH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>モル比0.5で25%程度のNO<sub>x</sub>低減効果が気相無触媒脱硝で得られたことである。常圧でのSNCRでは通常はこのような低い温度では効果がないと考えられるが、加圧ではガス密度が高くなりガス同士の反応が促進されたものと考えられる。SNCRとSCRの組み合わせは大崎の250MWePFBC商用機でも実施されている<sup>37)</sup>。

SCR、SNCRを効果的にするには、運転条件とNO<sub>x</sub>排出の関連を予測しNH<sub>3</sub>供給を制御する必要がある。加圧流動層燃焼におけるNO<sub>x</sub>排出特性については、辻ら<sup>38)</sup>により大型(71MWe)装置での運転条件がNO<sub>x</sub>排出に及ぼす影響の実験式(ASH式)として提案されている。

$$\begin{aligned} \text{NO}_x \text{ 転化率} &= F_1 (T_C, P_{O_2}) / (1 + F_1 (T_C, P_{O_2})) \\ &\quad - F_2 (T_C, P_{O_2}) / (1 + F_2 (T_C, P_{O_2})) \quad (1) \\ F_1 (T_C, P_{O_2}) &= 5.00 \times 10^{-4} P_{O_2}^{1/2} \\ &\quad \exp (6.21 \times 10^3 / T_C) \quad (2) \end{aligned}$$

$$F_2(T_C, P_{O_2}) = 4.57 \times 10^{-7} P_{O_2}^{1/2} \exp(12.1 \times 10^3 / T_C) \quad (3)$$

ここで T<sub>C</sub>, P<sub>O<sub>2</sub></sub> はそれぞれサイクロン入口ガス温度, 排ガス中酸素分圧である。

負荷を上げると NO<sub>x</sub> 排出が低減することが報告されている。負荷の上昇に伴って空気量論比を低下させ排ガス酸素濃度を下げるとともに圧力を上昇させる運転を行っているが, 排ガス酸素分圧を高くすると NO<sub>x</sub> が増加すること<sup>39)</sup>, 加圧によって FBC からの NO<sub>x</sub> 発生は低下すること<sup>40), 41)</sup> から, いずれも負荷上昇による NO<sub>x</sub> 低減に寄与したと思われる。なお, 阿部ら<sup>42)</sup> は NO<sub>x</sub> 排出に及ぼす共存ガス (SO<sub>2</sub>, CO) の影響についても実験式を提出している。

この他に, 代表的な運転条件周りで複数 (n 個) の独立な運転パラメーター P<sub>i</sub> の変動に伴う NO<sub>x</sub> 排出の変化を線形式で近似したものも有る<sup>43)</sup>。

$$[NO_x]_{cal} = a_0 + \sum a_i (P_i - P_{i,typ}) \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (4)$$

ここで a<sub>0</sub> は代表的運転条件 (P<sub>i,typ</sub>) での NO<sub>x</sub> 濃度, a<sub>i</sub> は運転パラメーターに対する感度係数である。酸素濃度増加に伴い NO<sub>x</sub> は増加するが, 濃厚層温度の影響は小さいと報告された。脱硫率を高くするとわずかに NO<sub>x</sub> が増加した。酸素濃度, 脱硫率を高くすると NO<sub>x</sub> が増加したことは 1MWth の小型装置<sup>39)</sup> と同じ結果である。また, 高温脱塵方式および飛び出し粒子の濃厚層内リサイクルの有無は NO<sub>x</sub> に影響しなかったと報告された。加圧条件では炭素の燃えきりが良いために, 飛び出し粒子中にチャーが少なく, リサイクルによる炭素濃度上昇が起きなかった可能性が有る。また感度係数 a<sub>0</sub> ~ a<sub>n</sub> と燃料比の相関を取り, 8 種類の石炭あるいは混炭について NO<sub>x</sub> 排出を ± 50ppm の精度で予測できた<sup>43)</sup>。

Andersson ら<sup>39)</sup> は PFBC で大型装置と小型装置 (1MWthPTF) の NO<sub>x</sub> 排出を比較し, 小型装置の方が NO<sub>x</sub> 生成が低いと報告した (Table 2)。この原因については, 小型装置の方が燃料の分散

Table 2 Comparison of emissions between small-scale PFBC (PTF) and large PFBCs<sup>39)</sup>

Fuel (as recieved)	High volatile bituminous		Black lignite		High volatile bituminous	
	Värtan	PTF	Escatron	PTF	Wakamatsu	PTF
Ash content (wt %)	10.3	10.2	25.7	25.7	16.2	15.6
Moisture (wt %)	8.1	2.8	22.9	2.9		5.5
Fixed C (wt %)	53.2					27.4
Volatile matter (wt %)	28.5	30.4		41.0		
Sulphur (wt %)	0.6	0.78	6.6	8.6	0.58	0.57
LHV MJ/kg	25.0	28.9	14.2	17.8	26.3	26.1
Sorbent	Swedish dolomite		Spanish limestone		Japanese limestone	
Fuel feeding concept	Paste	Dry	Dry	Dry	Paste	Dry
Bed height (m)	3.8	3.3	3.5	3.4	3.4	3.4
Bed temperature (°C)	840	850	815	840	845	840
Freeboard temp. (°C)	863	831	820	818	827	852
O <sub>2</sub> in cyclones (%)	3.3	3.2	2.0	3.3	2.4	3.0
Ca/S	2.5	1.9	1.6	1.6	7.6*	6.2
Sulphur retention (%)	90	95	90	94	96	95
Comb. efficiency (%)	99.5	98.3	> 99.8	99.5	99.8	99.2
NO <sub>x</sub> (ppm 6 % O <sub>2</sub> )	160	101	140	95	152	82
N <sub>2</sub> O (ppm 6 % O <sub>2</sub> )	15	24	—	21	18	16
CO (ppm 6 % O <sub>2</sub> )	0	5	5	17	3	1
Ash split % cyclone ash	75	72	55	65	> 90	83
Normalized heat transfer coefficient	1.00	1.00	0.95	0.91	1.10	1.14

\*The high Ca/S in Wakamatsu was used to maintain bed ash drainage.



が良く、 $\text{NO}_x$ 生成源となる高い酸素分圧領域の形成が起きないからと説明している。また、燃料分散が良いので石灰石所要量が減少し、石灰石による $\text{NO}_x$ 生成増加の効果を抑制できることも理由の一つに挙げた。 $\text{N}_2\text{O}$ は大型と小型でさほどの差がないと報告した。これに対して、先に述べたように常圧循環流動層では燃料分散が良いと $\text{NO}_x$ が増加することが報告されており<sup>31)</sup>、これは常圧と加圧の違いなのか、それとも気泡流動層と循環流動層の違いなのかについて、今後検討が必要である。

温室効果ガスとして注目を集めている $\text{N}_2\text{O}$ に関しては、加圧流動層燃焼は常圧流動層より有利な状況があると考えられる。これは、圧力が高いためフリーボードでの $\text{N}_2\text{O}$ 気相分解が起こることが期待できるからである。Fig.5には、フリーボードでのガス滞留時間が約2sの小型加圧流動層燃焼装置を用いて得た鈴木<sup>44)</sup>の結果と、71MWe実証装置で得られた辻<sup>38)</sup>の測定結果を示す。この結果からフリーボード温度が上がると $\text{N}_2\text{O}$ 排出が顕著に減少することがわかる。

ここでフリーボードでの熱分解の寄与を推定する一つの方法として、濃厚層から排出される $\text{N}_2\text{O}$ 濃度は温度によってほとんど変動せず、フリーボードでの気相熱分解で $\text{N}_2\text{O}$ が熱分解を受けることを仮定して出口 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度の温度依存性

を著者が計算した。大型装置では負荷を変えるときには層温度はほぼ一定としたままで層高を変化させており、層高低下時(負荷低下時)にはフリーボードへ伝熱管が一部露出するのでフリーボード温度が低下する。したがって、層温度は一定であるので濃厚層から排出される $\text{N}_2\text{O}$ 濃度 $[\text{N}_2\text{O}]_0$ は負荷に依らずほぼ一定であり、また伝熱管群より上での温度は均一であると仮定できる。ガスはプラグフローで流れると仮定すると、フリーボードでの熱分解を受けた後の $\text{N}_2\text{O}$ 濃度 $[\text{N}_2\text{O}]$ は次式で与えられる。

$$d[\text{N}_2\text{O}]/d\tau = -k[\text{N}_2\text{O}]M \quad (5)$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = [\text{N}_2\text{O}]_0 \exp(-kM\tau) \quad (6)$$

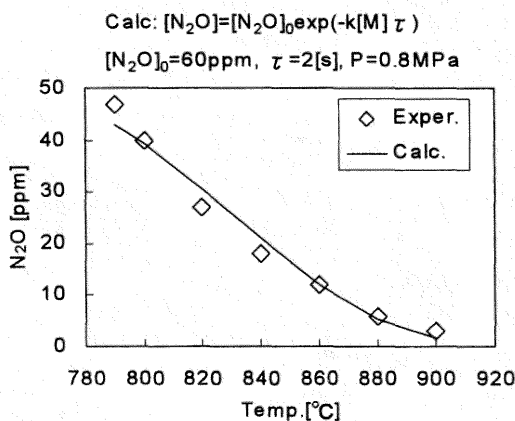
ここで $\tau$ はガス滞留時間、 $M$ は $\text{N}_2$ 等の第3体ガス成分濃度である。

$\text{N}_2$ 中の $\text{N}_2\text{O}$ の熱分解反応速度定数 $k$ はJohnssonらによって次のように与えられている<sup>45)</sup>。

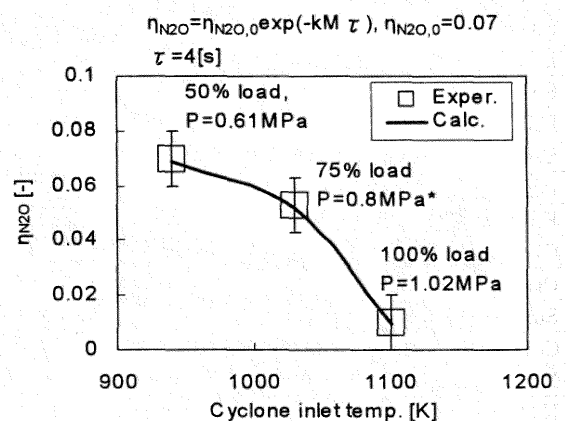
$$k = 6.2 \times 10^{14} \exp(-28230/T)$$

$$[\text{mol}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}] \quad (7)$$

この式で濃厚層から排出されるガス中 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度あるいは燃料中Nの $\text{N}_2\text{O}$ への転化率を仮定して出口 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度・転化率を計算した結果をFig.5に示す。小型装置、大型装置いずれでも、 $\text{N}_2\text{O}$ 排出の温度依存性がフリーボードでの気相熱分解でほぼ説明できることがわかる。



(a) Small-scale PFBC<sup>44)</sup>



(b) Large-scale PFBC<sup>38)</sup>

Fig.5 Effect of temperature on (a)  $\text{N}_2\text{O}$  emission from a small-scale pressurized fluidized bed combustor and (b) conversion of fuel-N to  $\text{N}_2\text{O}$  in a large-scale pressurized fluidized bed combustor (key in (a): experimental data by Suzuki<sup>44)</sup>, key in (b): experimental data by Tsuji<sup>38)</sup>, lines:  $\text{N}_2\text{O}$  emission/conversion calculated by eq.(7) assuming constant  $\text{N}_2\text{O}$  emission/conversion from dense bed and thermal decomposition in gas phase in freeboard)



このことから、仮に将来 N<sub>2</sub>O が規制対象になることが起こるとしても、フリーボードへの燃料吹き込みによるガス温度上昇で対策が可能であり、その時に必要とされる温度も 100% 負荷時のフリーボード温度である 1,123K 程度という比較的低い温度で十分であるので、高温による灰の溶解や CaSO<sub>4</sub> 分解を抑制できることが期待できる。なお、フリーボードへの軽油などの吹き込みによるガス高温化は、部分負荷条件でガスタービン効率を上げることとガス温度を高くして気相無触媒脱硝効率を高くするという目的で、ドイツの Cottbus にある PFBC 商用機で行うことが予定されている<sup>46)</sup>。

なお、辻ら<sup>38)</sup>も先に述べた NO<sub>x</sub> 転化率と同様に、N<sub>2</sub>O に対しても転化率を与える 71MWe での実験式を報告している。ここで F<sub>2</sub> は eq.(3) で与えられる。

$$\text{N}_2\text{O 転化率} = F_2(T_c, P_{O_2}) / (1 + F_2(T_c, P_{O_2})) \quad (8)$$

ただし、この式は 71MWe プラントでの実験式であり、他のプラントに適用する際には、先に述べた気相反応速度を考慮して、全圧、フリーボード滞留時間などの違いを考慮する必要がある。

#### 4. CO<sub>2</sub> 循環型流動層燃焼による NO<sub>x</sub> 低減

最近の CO<sub>2</sub> 問題に対応する一つの手段として、燃焼を純酸素で行い、排ガスを CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O が主成分となるようにして、そのガスを海中隔離あるいは地中隔離する方法が提案されている。この純酸素による燃焼は温度が高くなりすぎるので、排ガスを一部再循環して O<sub>2</sub> 濃度を低下させることが提案されており、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃焼と呼ばれている。この燃焼方式は微粉炭燃焼で行うこともあれば、流動層燃焼で行うことも提案されている。

Hirama ら<sup>47)</sup>、Hosoda ら<sup>48)</sup>は、常圧気泡流動層で O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃焼を行い、排ガス再循環によって燃料中 N の NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O への転化率が通常の空気による燃焼にくらべて大幅 (1/9 ~ 1/6) に低減することを報告している。また固定炭素の多い燃料ほど再循環による NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O 低減が顕著になった<sup>47)</sup>。これは、炉内でのチャーなどによる NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O の還元が大きく影響し、再循環を繰り返すことで還元作用を受ける接触時間が長く取れ

るためであると考えられている。また、CO<sub>2</sub> 分圧の増加および再循環ガスに含まれる H<sub>2</sub>O も NO<sub>x</sub> 減少には寄与があるが、これらは N<sub>2</sub>O 減少には寄与がなかった<sup>48)</sup>。なお、排ガス再循環で燃焼装置入口 O<sub>2</sub> 濃度を 40% まで高くしても NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O 生成にほとんど影響しないと報告されている<sup>48)</sup>。

一方、加圧気泡流動層燃焼装置 (圧力 10bar) で同様の排ガス再循環を行った結果<sup>49)</sup>では、net での燃料中 N の NO<sub>x</sub> への転化率には排ガス再循環がほとんど影響しなかったと報告されており、先に述べた常圧気泡流動層排ガス再循環とはかなり異なった結果となっている。ただし、この加圧での結果では空気燃焼 (非循環) 時の NO<sub>x</sub> への転化率が 0.02 ~ 0.03 (排ガス中 O<sub>2</sub> 分率 3 ~ 4% 条件) であり、Hirama ら<sup>47)</sup>の空気燃焼時の結果である 0.08 ~ 0.15 と比べて極端に低いことに注意したい。Jin らは圧力 6atm の条件で排ガス再循環を行ったが、ここでは排ガス中 CO<sub>2</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 濃度の間にほとんど相関が無いと報告された<sup>50)</sup>。排ガス循環で CO<sub>2</sub> 濃度が高くなると全体の排ガス量が減少するので、排出量自体は減少しているのではないかと考えられるが、これについて Jin らは記述をしていない。加圧条件では再循環の NO<sub>x</sub> 低減効果があるのかどうかについては今後のさらなる検討が必要と思われる。

#### 5. おわりに

常圧、加圧流動層燃焼装置、ならびに CO<sub>2</sub> 循環型流動層燃焼からの NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O 排出とその対策について簡単にまとめた。大型装置の運転経験は増えているとともに、基礎的な反応の知見もまた増えている。しかし、大型装置の挙動を基礎的な反応・流動などの知見から予測することはまだできていない。今後の更なる低 NO<sub>x</sub>、低 N<sub>2</sub>O 化には、大型装置と基礎研究の相互のフィードバックが必要であり、産学の連携がより強くなることが望まれる。

#### 文 献

- 1) 清水忠明, 平間利昌, 石炭燃焼における窒素酸化物の排出抑制技術, 化学工学, 60, 548 ~ 551 (1996)

- 2) Johnsson, J.E., *Fuel*, 73, 1398-1415 (1994)
- 3) Moritomi, H., Shimizu, T., Suzuki, Y., Ninomiya, Y., Naruse, I., Ono, N., Harada, M., *Proc. 15th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, Savannah, GA, USA, Paper No. FBC0099-36
- 4) Lyngfelt, A. et al., *Energy & Fuels*, 9, 386 (1995)
- 5) Lyngfelt, A., Amand, L.-E., Leckner, B., *Fuel*, 77, 953-959 (1998)
- 6) Fernandez, M.J., Lyngfelt, A., Johnsson, F., *Energy & Fuels*, 14, 1127-1132 (2000)
- 7) Dam-Johansen, K., Amand, L.E., Leckner, B., *Fuel*, 7, 565-571 (1993)
- 8) Liu, H., Gibbs, B.M., *Fuel*, 80 (9), 1211-1215 (2001)
- 9) Klein, M., Rotzoll, G., *Proceedings of 6th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Turku/Åbo, Finland, Combustion Chemistry Research Group (Åbo Akademi University, Finland), p.239-253 (1994)
- 10) 清水忠明, 高橋俊昭, 頓所勝, 稲垣眞, 第9回日本エネルギー学会大会, 7-2, (1999)
- 11) 守富, 鈴木, 池田, 鈴木, 鳥飼, *化学工学論文集*, 20, 849 (1994)
- 12) Winter, F., Wartha, C., Hofbauer, H., Anthony, E.J., Preto, F., Gogolek, P., *Circulating Fluidized Bed Technology V*, Ed. by Kwauk, M. and Li, J., p.333-337 (1996)
- 13) Tomita, M., Hiramata, T., Adachi, T., Yamaguchi, H., Horio, M., *Proceedings, 6th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, US Department of Energy, Office of Coal Utilization, Washington, DC, USA, (Atlanta, USA), p.623-631 (1980)
- 14) Wormser, A., Beckwith, W., *Proceedings, 7th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Philadelphia, USA, DOE/METC/83-48, USA, p.406-419 (1983)
- 15) Shimizu, T., Satoh, M., Fujikawa, T., Thonsho, M., Inagaki, M., *Energy & Fuels*, 14, p.862-868 (2000)
- 16) 清水忠明, 佐藤将人, 佐藤一奈, 頓所勝, 稲垣眞, 第38回石炭科学会議, 仙台, 2001年11月13-14日, 発表予定
- 17) Liu, H., Gibbs, B.M., *Fuel*, 77, 1569-1577 (1998)
- 18) Zhao, J.S., Brereton, C., Grace, J.R., Lim, J., Legros, R., *Fuel*, 76, 853-860 (1997)
- 19) Shimizu, T., Fujita, D., Ishizu, K., Kobayashi, S., Inagaki, M., *Proceedings of 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, San Diego, USA, May 9-13, p.611-617 (1993)
- 20) Lyngfelt, A., Leckner, B., *Proceedings of the 10th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, New York, (San Francisco, USA), p.675-684 (1989)
- 21) Brereton, C.M.H., Lim, C.J., Grace, J.R., Luckos, A., Zhu, J., *Fuel*, 74, 1415-1423 (1995)
- 22) Shimizu, T., Hasegawa, H., Togashi, T., Tonsho, M., Inagaki, M., *Proceedings of 14th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, New York, (Vancouver, Canada), p.415-422 (1997)
- 23) Shimizu, T., Fujikawa, T., Tonsho, M., Inagaki, M., *Energy and Fuels*, 15, (in press) (2001)
- 24) Ohtsuka, Y., Watanabe, T., Asami, K., Mori, H., *Energy & Fuels*, 12, 1356-1362 (1998)
- 25) Shimizu, T., Togashi, T., Miura, M., Karahashi, E., Yamaguchi, T., Tonsyo, M., Inagaki, M., *Proc. 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Turku, Finland, p.115-124 (1994)
- 26) 平間利昌, 細田英雄, 守富寛, 鈴木善三, 原田道昭, 清水忠明, 成瀬一郎, *日本エネルギー学会誌*, 72, 252-262 (1993)
- 27) Couturier, M., Doucette, B., Stevens, D., Poolpol, S., Razvin, V., *Proc. 11th Int. Conf. on FBC*, Montreal, Canada, p.107-114 (1991)
- 28) Alliston, M.G., Wu, S., *Circulating Fluidized Bed Technology V*, *Proc. 5th Int. Conf. on Circulating Fluidized Beds*, Beijing, China, Ed. by Kwauk, M. and Li, J., p.327-332 (1996)

- 29) Leckner, B., Werther, J., *Energy & Fuels*, 14, 1286-1292 (2000)
- 30) Knöbig, T., Werther, J., Amand, L-E., Leckner, B., *Verien Deutscher Ingenieure Berichte* 1314, *Wirbelschichtfeuerungen: Erfahrungen und Peerspektiven*, p.281-296 (1997)
- 31) Gohla, M., Reimer, H., Neidel, W., Shimizu, T., *Verien Deutscher Ingenieure Berichte* 1314, *Wirbelschichtfeuerungen: Erfahrungen und Peerspektiven*, p.327 - 340 (1997) (CD-ROM, 1999)
- 32) Johnsson, J.E., Amand, L.E., Dam-Johansen, K., Leckner, B., *Energy & Fuels*, 10, 970-979 (1996)
- 33) Mueller, C., Kilpinen, P., Konttinen, J., Jungar, A., Hupa, M., Kallio, S., Amand, L-E., Leckner, B., *Proc. 16th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, Reno, NV, USA, Paper Number FBC01-0079 (2001)
- 34) Coda Zebetta, E., Kilpinen, P., Hupa, M., Stahl, K., Leppälähti, J., Cannon, M., Nieminen, J., *Energy&Fuels*, 14, 751-761 (2000)
- 35) <http://www.abo.fi/fak/ktf/ook/>
- 36) 作野慎一, 上田八郎, *日本エネルギー学会誌*, 79 (6), 548-550 (2000)
- 37) 吉岡進, 前田政勝, 河崎照文, *加圧流動層燃焼システムの実用化講演会*, 化学工学会 2000年12月6日, p.23-32, (2000)
- 38) 辻泰次郎, 田澤浩一, 阿部力也, 笹津浩司, 原田達朗, *日本エネルギー学会誌*, 78 (3), 191-200 (1999)
- 39) Andersson, M., Bergqvist, S.m., Yrjas, P., Jansson, S.A., *Proc. 15th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, Savannah, GA, USA, Paper No. FBC99-0189 (on CD-ROM) (1999)
- 40) Koskinen, J. et al., *Proc. 13th Int. Conf. on FBC*, ASME, p.369 (1995)
- 41) Wallman, P. H. et al., *Proc. 12th Int. Conf. on FBC*, ASME, p.789 (1993)
- 42) 阿部力也, 笹津浩司, 原田達朗, 三沢信博, 斎藤一郎, *日本エネルギー学会誌*, 79 (8), 827-839 (1999)
- 43) Sakuno, S., Shimizu, T., Misawa, N., Ueda, H., Sasatsu, H., Gotou, H., *NO<sub>x</sub> Emission from a 71MWe Pressurized Fluidized Bed Combustor*, *Fuel* (in press)
- 44) 鈴木善三, *加圧流動層燃焼システムの実用化講演会*, 化学工学会, 2000年12月6日, p.1-11 (2000)
- 45) Johnsson, J.E., Glarborg, P., Dam-Johansen, K., *Proceedings of the 5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Tsukuba, Japan, NIRE/IFP/EPA/SCEJ, p.193-198 (1992)
- 46) Jansson, S.A., Anderson, J., *Proc. 15th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, Savannah, GA, USA, Paper No.No. FBC99-0191 (on CD-ROM) (1999)
- 47) Hirama, T., Hosoda, H., Azuma. N., Kuramoto, K., Hayashi, J., Chiba, T., *Fluidization IX*, Ed. by Fan, L.S. and Knowlton, T.M., May 17-22, 1998, Durango, Colorado, USA (1998)
- 48) Hosoda, H., Hirama, T., Azuma. N., Kuramoto, K., Hayashi, J., Chiba, T., *Energy & Fuels*, 12 (1), 102-108 (1998)
- 49) Andreies, J., Becht, J. G. M., Hein, K. R. G., *VDI Berichte (Ver Dtsch Ing)*, No.1314, 211-213 (1997)
- 50) Jin, G.T., Han, K.H., Yi, C.K., *The Emission Characteristics of PFBC with Flue Gas of PFBC with Flue Gas Recirculation System*, 42nd IEA-FBC Meeting, May 10-11, Sydney, 2001 (<http://www.iea-fbc.org/>)

## Emissions of $\text{NO}_x$ and $\text{N}_2\text{O}$ from Fluidized Bed Coal Combustors

Tadaaki SHIMIZU

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University)

**SYNOPSIS** : — The state of art of emissions of  $\text{NO}_x$  and  $\text{N}_2\text{O}$  from fluidized bed coal combustors and researches on abatement technology are reviewed. This includes atmospheric FBCs and pressurized FBCs, and also fluidized bed coal combustion by pure oxygen diluted with recycled  $\text{CO}_2$ .

-----  
**Key Words**

Nitrogen oxides, Nitrous oxide, Fluidized bed combustion, Coal

---