

21世紀をめざす石炭利用技術

—内外の政策および技術開発・基礎研究の動向—



化学工学会

エネルギー開発特別研究会編

石炭燃焼における窒素酸化物の生成と抑制

神原 信志*

(出光興産 石炭研究所)

守富 寛**, 鈴木 善三**

(資源環境技術総合研究所 熱エネルギー利用技術部)

1. はじめに

燃焼プロセスからは各種の大気汚染物質が排出され、その対策が求められている。特に石炭燃焼装置では窒素酸化物の排出抑制が重要である。本稿では、石炭燃焼における窒素酸化物に関する研究の中からトピックスとして、亜酸化窒素 (N_2O) と燃料中窒素の形態による窒素酸化物生成特性とを取り上げ、最近の研究動向を概説する。

2. 石炭の流動層燃焼と亜酸化窒素

2.1 N_2O と地球環境問題

N_2O は人体への直接の影響はないものの赤外域に強い吸収を示す温暖化ガスである¹⁾他、成層圏へ拡散しオゾン層を破壊するガスであることが判明してきた²⁾。産業革命以前 275 ppb であった大気中の N_2O 濃度は 1992 年には 311 ppb まで上昇したが、最近の 40 年間の上昇率は 0.8 ppb/yr となっている。大気中の N_2O 濃度の上昇は発生源と吸収源とのアンバランスを意味し、両者の差は上昇率より 3.1-4.7 Tg-N/yr と見積もられている。

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) の第一作業部会の最新の報告³⁾によると、 N_2O の全発生量は 10-17 Tg-N/yr で、最大の Source は土壌 (熱帯土壌 2.2-3.7 Tg-N/yr、施肥土壌 1.8-5.3 Tg-N/yr) と推定されている。燃焼ではバイオマス燃焼が 0.2-1.0 Tg-N/yr、化石燃料の燃焼に起因する N_2O 発生量は 0.1-0.3 Tg-N/yr と見積もられている。初期の研究^{4,5)} や IPCC の初期の報告では、固定燃焼装置からの N_2O 発生量はこれよりも大きな値に見積もられていたが、最近では固定燃焼装置からの寄与は比較的小さいとされている⁶⁾。この間の見積りの推移については他に譲る⁷⁾。

微粉炭燃焼装置からの N_2O 発生量は小さいが^{8,9)}、流動層燃焼 (Fluidized Bed Combustion, FBC) からは高濃度の N_2O 発生があることが明らかになってきた。多くの測定で流動層方式の燃焼装置では 50-100 ppm の N_2O 濃度が観測され、褐炭で 10-40 ppm¹⁰⁾、瀝青炭で 50-100 ppm¹¹⁾、下水汚泥¹²⁾ では 100 ppm を越える値が報告されている。現在 (1991 年) の使用量を基に石炭燃焼の 50% が FBC に置き換わった場合、1.04-2.13 Tg-N/yr の N_2O 発生量になると試算される¹³⁾。現在、石炭燃焼装置からの N_2O 発生については各国共、次第に関心が薄れている。しかし、今後 FBC の普及に伴い N_2O の発生量が増えると予想され、その場合に対応できる技術を開発する必要がある。

2.2 N_2O の生成機構

石炭燃焼からの N_2O の生成メカニズムは現在のところ図 1 の様に理解されている。石炭中の N 分は揮発分中に放出され、それが気相反応で N_2O を生成する。また、チャーからは 2 種類の経路で N_2O の生成が起こる。一つはチャー表面において直接 N_2O を生成する経路、もう一つはチャーから揮発分として放出され、気相反応で N_2O を生成する経路である。さらに、チャーは N_2O の消滅反応にも関与する。また、FBC では流動媒体が、触媒による排ガス処理 (Selective Catalytic Reduction, SCR) では NO_x 除去触媒が N_2O の生成・消滅に関与する。以下に気相反応と気固反応について概説する。

2.2.1 気相反応系

気相反応系における N_2O の生成機構については、最近の研究によりほぼ解明されたと考えてよい¹⁵⁻¹⁷⁾。気相反応による N_2O の生成・消滅で重要なものを表 1 に示す。石炭中の N 分は NH_3 、HCN として揮発分中に放出され、 NH_3 、

*) 〒 299-02 袖ヶ浦市中袖 3-1 Tel. 0438-62-9511 Fax. 0438-62-9516

**) 〒 305 つくば市小野川 16-3 Tel. 0298-58-8225 Fax. 0298-58-8209

HCNを出発物質として N_2O が生成される。この中でも最も重要な反応が(R14)である。HCNより生じたNCOはNOと反応し高い転換率で N_2O となる。素反応データからのシュミレーションによれば、1500K以上の高温場では(R16)の速度が大きくなり(R14)による N_2O の生成を妨害すると共に(R18)の反応が卓越し、結果として N_2O は消滅する。Hulgaard¹⁸⁾は NH_3 , HCNからの N_2O 生成について86種の素反応を考慮したシュミレーションを行い、実験結果と比較した。計算結果と実験結果は良く一致し、 N_2O の生成は主としてHCNによるものであることを示した。気相反応による N_2O の生成は1000K付近が最適温度で、これより高温側ではNCOのNOへの転換反応(R15, R16)が N_2O への転換反応(R14)より速くなる¹⁹⁾ため N_2O の生成量は減少する。

気相反応の研究で明らかになった重要な知見は、(1) N_2O は NH_3 とHCNを出発物質とするが、HCNの方が寄与が大きい、(2) NOと N_2O は共通の前駆物質をもち、NCO、NHとの反応による N_2O 生成では必ずNOの存在が必要となる、である。

2.2.2 気-固反応系

気-固反応系は気相反応系に比べ研究が遅れ、最近ようやくそのメカニズムが明らかにされつつある。de Soete²⁰⁾はチャーからの N_2O 生成を実験的に検討し、Char-Nからの転換率は5%程度であることを示した。しかし、チャーを1層にして燃焼させた場合はそれを上回る²¹⁾。またFBCやCFBCでChar-Nの N_2O 転換率はこの値よりも多くの場合高くなる²²⁾。この理由の一つとして、FBCやCFBC条件では石炭の乾留が充分ではないため、チャーからの2次揮発分の発生が考えられる。

守富²³⁾は乾留度の異なる石炭、石油コークスチャーを試料として N_2O の生成量を調べ、チャーから気相中に放出される物質が気相で N_2O を生成する割合の高いことを報告している。Okazaki²⁴⁾は石炭中のN分の N_2 , NO, N_2O への分配則をより一般化するため、N分をFast-VM-N(初期揮発分), Slow-VM-N(残留揮発分), Char-N(チャー)に分離し、それらに含まれるN分の転換率を調べた。図2はその結果の一例である。Fast-VM-NとチャーNの N_2O への転換率に比べ、Slow-VM-Nの N_2O への転換率が極めて高く、同じ揮発分中のNで

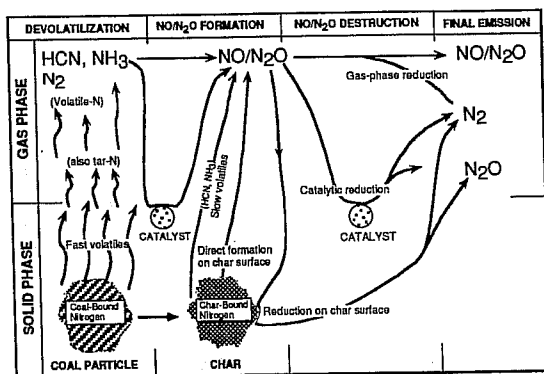


図1 石炭燃焼における N_2O 生成の模式図¹⁴⁾

表2 N_2O 生成に関係した重要な反応

Gas-phase NO/N2O formation

from NH_3		
R1	$NH_3 + OH \rightarrow$	$NH_2 + H_2O$
R2	$NH_2 + OH \rightarrow$	$NH + H_2O$
R3	$NH_2 + H \rightarrow$	$NH + H_2$
R4	$NH + H \rightarrow$	$N + H_2$
R5	$N + OH \rightarrow$	$NO + H$
R6	$NH + O \rightarrow$	$NO + H$
R7	$NH_2 + NO \rightarrow$	$N_2O + H_2$
R8	$NH + NO \rightarrow$	$N_2O + H$

from HCN		
R9	$HCN + O \rightarrow$	$NCO + H$
R10	$HCN + OH \rightarrow$	$HNCO + H$
R11	$CN + O_2 \rightarrow$	$NCO + O$
R12	$HNCO + OH \rightarrow$	$NCO + H_2O$
R13	$HNCO + H \rightarrow$	$NH_2 + CO$
R14	$NCO + NO \rightarrow$	$N_2O + CO$
R15	$NCO + O \rightarrow$	$NO + CO$
R16	$NCO + OH \rightarrow$	$NO + CO + H$
R17	$NCO + H \rightarrow$	$NH + CO$

Gas-phase N_2O decomposition

R18	$N_2O + H \rightarrow$	$N_2 + OH$
R19	$N_2O + OH \rightarrow$	$N_2 + HO_2$
R20	$N_2O + O \rightarrow$	$NO + NO$
R21	$N_2O + O \rightarrow$	$N_2 + O_2$
R22	$N_2O + M \rightarrow$	$N_2 + O + M$
R23	$N + NO \rightarrow$	$N_2 + O$
(indirect)		
R24	$NCO + H \rightarrow$	$NH + CO$
R25	$NCO + H_2O \rightarrow$	$HNCO + OH$
R26	$NCO + H_2 \rightarrow$	$HNCO + H$

も転換先は大幅に異なることが示されている。Slow-VM-NはほとんどがHCNと予想され²⁵⁾、この結果は前述の気相反応における生成機構とよく一致する。

チャーからの N_2O 生成においてはチャーマトリックス中のN原子と気相中の O_2 , NO等との反応により直接 N_2O を生成する経路も重要である^{26, 27)}。Ninomiya²⁸⁾は分子軌道法によりチャー表面のN原子と O_2 , NOの反応の活性化エネルギーを計算し、条件によっては反応の

生じる可能性があることを指摘している。

チャー、CaO、その他粒子による N_2O の分解速度については多くの報告がある²⁹⁻³²⁾が、チャーの N_2O 分解速度については分解速度に違いがあり、チャー構造等に注目したいっその研究が期待される。

2.3 流動層燃焼

流動層燃焼における N_2O の排出挙動については、数多くの実験から操作パラメーターに対する N_2O 排出量の依存性がほぼ明らかになった¹³⁾。流動層燃焼においては N_2O の排出量は燃焼温度(層温度、フリーボード温度)が決定的なパラメーターである。また、ここに示された依存性は前述の気相反応、気固反応のメカニズムによりほぼ説明できる。平間³³⁾は、窒素の化学結合形態の異なる物質をFBCに加え、化学結合と N_2O 生成特性との関連を調べたが、明確な関係は見いだせなかった。

循環流動層燃焼ではライザー後部のチャー燃焼部分で N_2O 生成が活発で、 N_2O 濃度はライザー上部に向かって増加するプロファイルを示す。一次元層流炉による低温微粉炭燃焼実験によりチャー燃焼区間ではNOから N_2O に変わる交換反応が確認されている³⁴⁾が、ライザー上部においても同様の反応が生じていると考えられる。この交換反応が気相反応によるものか、チャー表面で直接生じているのかは明らかではないが、循環流動層燃焼の低NOの特性の一部はこのトレードオフによってもたらされていると考えてよいであろう。

2.4 加圧流動層燃焼

加圧流動層燃焼(Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC)における N_2O の排出量については報告例がまだ少ないが、一般的な傾向としては常圧の流動層燃焼に比べ排出濃度は低くなるようである。パイロット規模以上の装置では、バブリング型では10~40ppm程度の N_2O 濃度を示し^{35,36)}、循環型の加圧流動層では N_2O は20ppm以下でバブリング型よりさらに低い値を示した³⁷⁾。この理由についてはライザー上部の温度は2次空気の吹き込みのため常に比較的高温になるためと説明された。

Andries^{38,39)}、Lu等⁴⁰⁻⁴²⁾の実験によるとPFBCでは N_2O の排出濃度はフリーボードの温度によって決定され、層温度の影響を受けないことが分かった。加圧流動層燃焼では、燃焼負荷が大きいいためバブリング型でもフリー

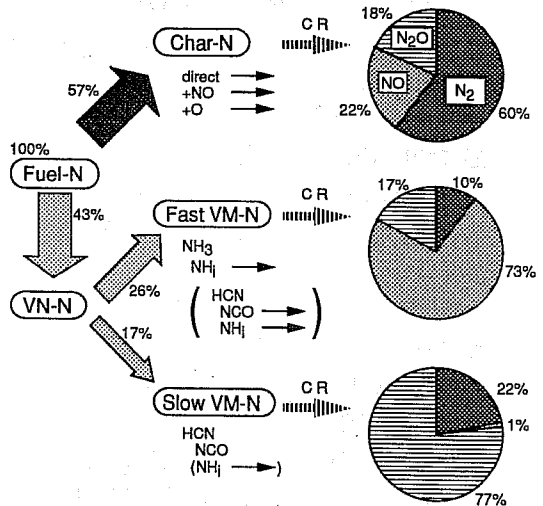


図2 Fuel-Nの N_2O への転換割合²⁴⁾

ボードの温度が高くなる傾向にあるため、 N_2O の排出量が小さく考えられる。

加圧そのものの効果についてLu等は、0.6から1.4MPaへの加圧によりHCNの生成が抑制され、その結果 N_2O の排出も抑制されると報告している。Heurtebise⁴³⁾は回分式の燃焼装置で比較的低温の条件(843K)でチャー燃焼を行い、0.3~1.5MPaの範囲の加圧により N_2O 生成は抑制されると報告している。

2.5 N_2O の排出抑制

N_2O 対策としては流動層燃焼の持つ低NO_x性を生かすため、NOを増加させることなしに N_2O を低減させる方法が望まれる。Leckner等^{44,45)}はCFBCのサイクロン部にLPG、微粉炭等を吹き込むことにより、NOの増加させることなしに最大90%の N_2O 低減に成功している。細田⁴⁶⁾、Suzuki⁴⁷⁾も同様の低減法を提案している。また、燃焼炉内に N_2O 分解効果のある、石灰石^{48,50)}、赤泥⁵¹⁾、MgO⁵²⁾、 γ アルミナ等の粒子を投入する方法も試みられている。しかし、この方法では多くの場合NOの増加を招きやや問題がある。排ガス処理では、電子線の照射⁵³⁾、触媒^{54,55)}による分解が試みられている。これらの低減法のなかでは、アフターバーニングによる N_2O の低減が最も現実的であるように思われる。

3. 燃料中窒素の形態による窒素酸化物生成時窒素酸化物生成を抑制しようとする場合、石炭燃焼で発生する窒素酸化物の大部分はFuel

Nに起因するFuel NO_xであるため⁵⁶⁾、第一に固体側の反応挙動、すなわち燃料中窒素(Fuel N)の分解と転換挙動に関する情報が重要となる。Fuel Nの分解と窒素酸化物生成特性の関連についての基礎研究は、1977年頃から始まり⁵⁷⁾、現在までに様々な観点から数多く行なわれている。これらの研究成果を要約すると、次のように纏められる。

Fuel Nは1次熱分解で主に多環構造をもったタールの一部分(Tar N)として石炭粒子から気相に放出され(この時Fuel Nの6-8%が直接NH₃やHCNとしても放出する)⁵⁸⁾、続く2次熱分解でTar Nの大部分がNH₃やHCNに転換する。熱分解過程で最終的に気相に放出する窒素(Volatile N)のFuel Nに対する割合は、熱分解温度と炭種によって大きく異なり、半無煙炭から褐炭の間で10~80%である²⁵⁾。Volatile Nの主な組成であるHCNとNH₃は、微粉炭燃焼におけるNO_x生成量に直接関与しており⁵⁹⁾、流動層燃焼においても、その関連が積極的に調べられている⁵¹⁾。

窒素酸化物生成に関する研究は、1980年後半から高効率・クリーン燃焼技術の開発のために、より詳細な反応メカニズムの解明が必要とされ、それまでの巨視的な考察に加え化学的なアプローチがなされるようになった。Bartleら⁶⁰⁾は、石炭とモデル窒素化合物を用い、石炭中の窒素構造をX線光電子分光分析計(XPSまたはESCA)で測定可能で、石炭中窒素は主としてピリジン形態とピロール形態の窒素で構成されていることを示した。そしてBurchillら⁶¹⁾はイギリス炭8炭種の窒素結合形態を調べ、炭種によって形態の構成比が異なることを示した。このような一連の研究状況をDavidsonは詳細にレビューしている⁶²⁾。図3に同レビューにあるXPSによる窒素結合形態の代表的な測定結果を示す。結果は研究者間で差があり、まだ十分確立されたものでないことがわかるが、窒素結合形態に関するこれらの情報は、石炭側から見た窒素酸化物生成メカニズムの研究に大きく貢献した。

窒素構造と窒素酸化物生成特性の関連を探る研究は、Nelsonら⁶³⁾の流動層熱分解での含窒素生成ガスと窒素形態の関連の考察を機に、進展した。Kambara等は、20炭種を用いてVolatile Nの挙動と窒素結合形態分布の関係を検討し⁶⁴⁾、つづいて微粉炭燃焼におけるNO_x生成特性と窒素結合形態分布の関係を明らかにした⁶⁵⁾。すなわち、Fuel Nはピリジン形態、ピロール形態、アミン形態の構造で主に構成され、ピリジン型窒素と一部のピロール型窒素が最終的にHCNとして放出し、アミン形態窒素は最終的にNH₃として放出する。そして、微粉炭燃焼の場合、HCNとNH₃からNO_xへの生成・消滅挙動はde Soete⁵⁹⁾が提出した総括反応速度で概ね説明できるというものである。

流動層燃焼においては、平間らのグループがモデル化合物を用いてN₂Oと窒素結合形態の関連を詳細に検討したが³³⁾、そこには明確な関連がなかった。一方、Wojtowiczら⁶⁶⁾は最近、流動層燃焼でのNOの生成には窒素結合形態との明確な関連はないが、N₂Oの生成とピリジン型窒素含有割合との間に正比例の関係があることを見出している。

微粉炭燃焼における窒素酸化物生成は、気相反応における生成・消滅が支配的なため、Fuel Nが気相に放出される過程を明らかにすることで総括的なNO_x生成・消滅挙動を説明できたが、流動層燃焼では、気一固反応も重要な役割を果たしているため、チャー中に残留している窒素(Char N)のNO、N₂Oへの転換メカニズムを詳細に調べる必要がある。しかし、残念ながらこの分野の研究は少ない。最近、二宮ら²⁸⁾は分子軌道法を用いてChar NとNO、O₂等の分子がどういう反応経路を辿るか検討している。Char N転換挙動について、理論的、実験的に今後の進展が期待される。

窒素結合形態と窒素酸化物の関連の研究は、まだ始まったばかりといえるが、いずれにしても今後の石炭研究を進展させ、ひいては革新的な石炭利用技術を開発するブレークスルーを見出すには、従来の化学工学的手法に

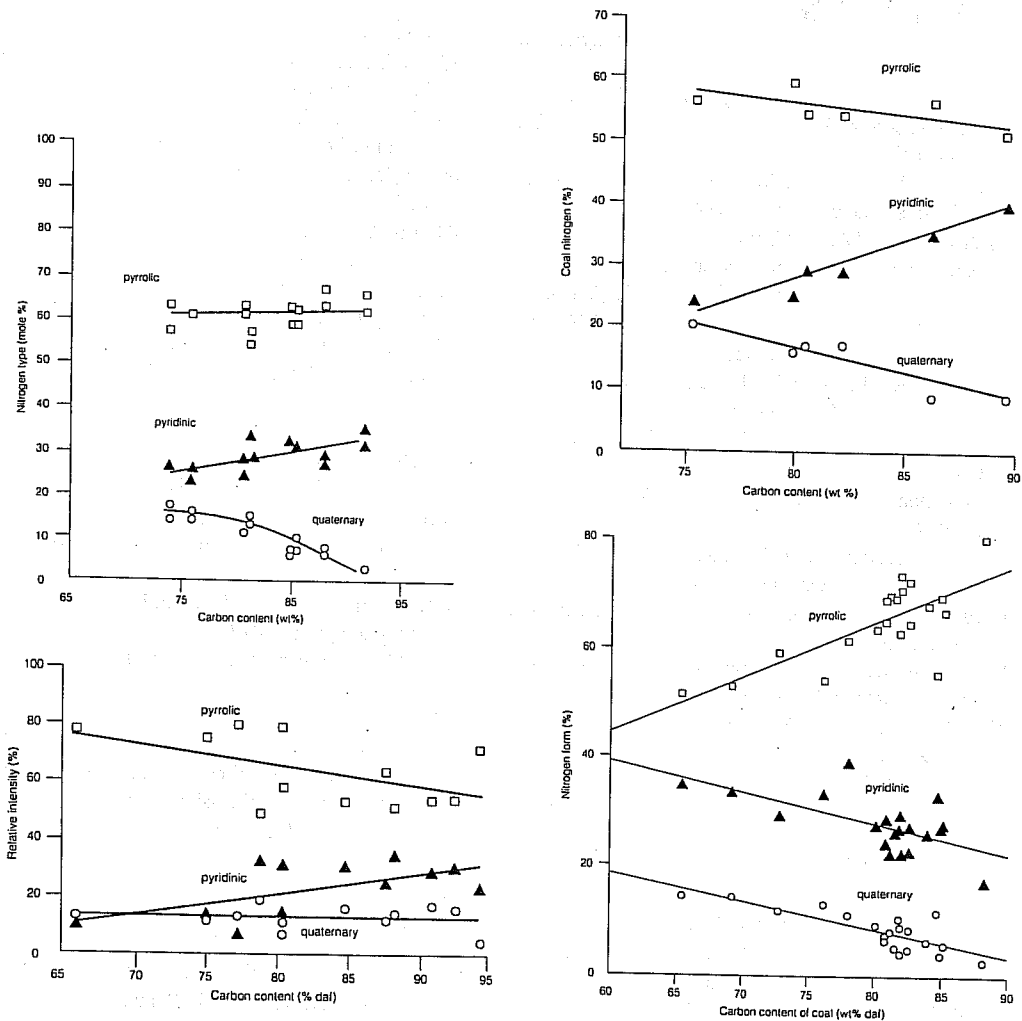


図3 石炭中窒素の結合形態の分析例⁶²⁾

加え、石炭の本質を理解する手法を取り入れる必要がある。

4. おわりに

本稿では亜酸化窒素 (N_2O) と燃料中窒素の形態による窒素酸化物生成特性を取り上げ、最近の研究動向をまとめた。石炭は今後重要な一次エネルギーと考えられ、利用の増大が予想される。石炭の燃焼に伴う窒素酸化物の抑制は地球環境問題と密接に係わっているため、緊急の課題である。効果的な抑制のためにはさらに多くの知見が必要であり、今後さらに研究が必要であろう。

文献

- 1) Silver, C. S. and R. S. DeFries: "One Earth One Future: Our Changing Global Environment", 64, National Academy Press, Washington D.C. (1990).
- 2) Turco, R. P.: "The photochemistry of the stratosphere", The Photochemistry of Atmospheres (J. S. Levine, editor), 77, Academic Press, Orlando (1985).
- 3) IPCC Report (Scientific Assessment Working Group) : "Radiative Forcing of Climate Change" (1994).
- 4) Kavanaugh M.: Atmos. Env., **21**, 463 (1987).
- 5) Lanier, W. S. and S. B. Robinson: "EPA Workshop on N_2O emission from combustion (Durham, NC, 1986), EPA/600/8-86/035 (1986).
- 6) 日本国政府報告書: 「" 気候変動に関する国際連合枠組条約" に基づく日本国報告書」、日本国政府 (1994) .

- 7) 玉置、他：環境技術、23, 688 (1994) .
- 8) Khalil, M. A. and R. A. Rasmussen: *J. Geophys. Res.*, **97**, 14645 (1992).
- 9) Yokoyama, T., S. Nishinomiya and H. Matsuda: 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan (1992).
- 10) Hein K. R. G.: 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan (1992).
- 11) Vitvec, W. and A. Hackl: 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan (1992).
- 12) 安田、他：廃棄物学会論文誌、5, 142 (1994).
- 13) Takeshita M, L. L. Sloss and I. M. Smith: IEA Coal Research Perspectives (1993).
- 14) Wójtowicz, M. A. and Pels J. R. and Moulijn J. A.: *Fuel Processing Technology*, **34**, 1 (1993).
- 15) Kramlich, J. C. *et al.*: *Combustion and Flame*, **77**, 375 (1989).
- 16) Kilpinen, P. and M. Hupa: *Combustion and Flame*, **85**, 94 (1991).
- 17) Naruse, I. *et al.*: Proc. 24th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1415 (1992).
- 18) Hulgaard, T. Grarborg, P. and Dam-Johansen, K.: Proc. 11th Int. Conf. on FBC, 991 (1991).
- 19) Hayhust, A. N. and A. D. Lawrence: *Progress in Energy and Combustion Science*, **18**, 529 (1992).
- 20) de Soete G. G.: Proc. 23rd Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1257 (1990).
- 21) 倉本 他：化学工学論文集、20, 482 (1994).
- 22) Bramer, E. A. and M. Valk: Proc. 11th Int. Conf. on FBC, 701 (1991).
- 23) 守富、他：化学工学論文集、20, 849 (1994).
- 24) Okazaki, K. and T. Niwa: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 25) 神原 他：化学工学論文集、18, 920 (1992).
- 26) Mochizuki, M., J. Koike and M. Horio: 5th Int. Workshop on N₂O, Tsukuba (1992).
- 27) Krammer, G. F. and Sarofim, A. F.: *Combustion and Flame*, **97**, 118 (1994).
- 28) Ninomiya, Y. and J. Koketsu: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 29) de Soete: 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan (1992).
- 30) Shimizu, T. and M. Inagaki: *Energy & Fuel*, **7**, 648 (1993).
- 31) Jensen, A., Johnsson, J. E. and K. Dam-Johansen: Proc. 12th Int. Conf. on FBC, 447 (1993).
- 32) Johnsson, J. E. and K. Dam-Johansen: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 33) 平間他：日本エネルギー学会誌、74, 213 (1995).
- 34) 成瀬他：化学工学論文集、20, 843 (1994).
- 35) Jansson, S. A., K. K. Pillai and H. Malm: Proc. of the energy and environment: Transition in eastern Europe conference, Prague (1992).
- 36) Dahl, A.: Proc. 12th Int. Conf. on FBC, 931 (1993).
- 37) von Wedel, G. *et al.*: Proc. 12th Int. Conf. on FBC, 403 (1993).
- 38) Andries, J. and K. R. G. Hein: 5th Int. Workshop on N₂O, Tsukuba (1992).
- 39) Andries, J., C. M. Verloop and K. R. G. Hein: Proc. 12th Int. Conf. on FBC, 795 (1993).
- 40) Lu, Y., I. Hippinen and J. Jahlkola: Proc. 12th Int. Conf. on FBC, 435 (1993).
- 41) Lu, Y. *et al.*: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 42) Lu, Y., I. Hippinen and J. Jahlkola: 5th Int. Workshop on N₂O, Tsukuba (1992).
- 43) Heurtebise, C. and J. R. Richard: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 44) Leckner, B. and L. Gustavsson: *J. Inst. Energy*, **64**, 176 (1991).
- 45) Gustavsson, L. and B. Leckner: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 46) 細田、平間、青木：化工論文集、21, 74 (1995).
- 47) Suzuki Y., *et al.*: Proc. 7th SCEJ Symp. on CFBs, 153 (1994).
- 48) Moritomi, H. *et al.*: Circulating Fluidized Bed Technology III, 387 (1992).
- 49) Shimizu, T. *et al.*: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 50) Shimizu, T., *et al.*: *Fuel*, **71**, 841 (1992).
- 51) 平間、他：日本エネルギー学会誌、72, 252 (1993).
- 52) Klein, M., H. Köser and G. Rotzoll: 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan (1992).
- 53) Braun, A. *et al.*: Proc. 12th Int. Conf. on FBC, Montreal (1991).
- 54) Kimura, N.: 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan (1992).
- 55) Rodriguez-Mirasol, J. *et al.*: 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turuku (1994).
- 56) Pershing, D. W. *et al.*: 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 389 (1977).
- 57) Pohl, J. H. and Sarofim, A. F.: 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 491 (1977).
- 58) Solomon, P. R. and Colket, M. B.: *Fuel*, **57**, 749 (1978).
- 59) de Soete, G. G.: 15th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1093 (1975).
- 60) Bartle, K. D. *et al.*: *Fuel Process Technol.*, **15**, 351 (1987).
- 61) Burchill, P. and Welch, L. S.: *Fuel*, **68**, 100 (1989).
- 62) Davidson, R. M.: "Nitrogen in Coal", IEA Coal Research, London, U.K. (1994).
- 63) Nelson, P. F. *et al.*: *Fuel*, **70**, 403 (1991).
- 64) Kambara, S. *et al.*: *Energy Fuels*, **7**, 1013 (1993).
- 65) Kambara, S. *et al.*: Coal Utilization and Environment Conference proceedings, Fuel (1993).
- 66) Wójtowicz, M. A. *et al.*: *Fuel*, **74**, 507 (1995).