

## 論 文

UDC 662.749.2 : 662.61 : 539.217 : 546.262.3-31 : 546.17-31

# コークス燃焼過程での CO, NO 生成におよぼす 気孔構造の影響

肥田 行博\*・伊藤 薫\*・佐々木 稔\*<sup>2</sup>

## Influence of Pore Structure in Coke on the CO and NO Formation during Coke Combustion

Yukihiro HIDA, Kaoru ITO, and Minoru SASAKI

## Synopsis :

Two types of coke samples, being different in pore structure, were prepared as follows :

- a) Pulverized coke was moulded to the desired rectangular shape after mixed with inorganic binder. This sample maintained the almost same pore structure as the packed column of pulverized particles.
- b) The sample cut from lumpy coke was held in the stream of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mixed gas at 1 200°C until carbon in coke was consumed to the required amount. Innumerable small hollows were made on the wall surface of the tubular pores.

The former aggregate sample was most effective for decreasing the NO formation. As to the latter samples, NO formation was reduced with increasing the porosity of the sample. The blockage of the outer pores with fine incombustible particles was not desirable. Absorption of KOH showed the good effect on the elimination of NO when the combustion temperature rose.

The analytical results of the conversion ratio of organic nitrogen to NO indicated that most of nitrogen oxides were formed inside of the outer surface in the case of porous samples, namely in pores. High  $\text{CO}/\text{O}_2$  atmosphere was considered to be produced there and to be brought to the decrease of NO formation.

## 1. 緒 言

著者らは、先に燃焼コークス粒子周囲の  $\text{CO}_2$ , CO, NO 濃度分布を測定して、NO の抑制のポイントはコークス表面近傍の  $\text{CO}/\text{O}_2$  を高めることにあり、それは高温燃焼によつて得られることを明らかにした<sup>1)</sup>。

CO の生成には、ガス流速、 $\text{O}_2$  濃度、温度などの外的な燃焼条件のほかに、コークスの物性、中でも気孔構造が深い関係にあるものと考えられる。すでに藤本ら<sup>2)</sup>によつて報告されているように、微粉コークスに結合材を添加して造粒したペレット化コークスの焼結実験結果も、コークスの気孔構造によつて CO, NO の生成が変わることを示唆している。

そこで、 $\text{CO}_2$  でガス化したコークスや、微粉コークスに結合材を加えて成形したものなど、気孔構造の異なる板状試料を調整し、既報<sup>1)</sup>と同じ方法で燃焼コークス周囲のガス組成分布を測定して、CO, NO の生成と気孔

構造の関係を検討した。

一方、アルカリ金属、アルカリ土類金属は、ソリューション・ロス反応を促進することが知られているが<sup>3)</sup>、CO や NO の生成に対して K 分や Ca 分は気孔構造が変わつたのと同じような作用をするのではないかと考えられたので、KOH あるいは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を付着させた試料についても実験を行つた。

## 2. 実験試料および方法

## 2-1 コークス試料の調整方法

(ア)  $\text{CO}_2$  であらかじめガス化処理、(イ) 微粉コークスに結合材を加えて成形、(ウ) 表面にアルミナ質耐火物粉を付着、(エ) KOH あるいは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を付着したものの気孔構造が異なる 4 種類の板状試料を作製した。

コークスの気孔構造は、気孔径分布、比表面積などの各種の測定を行つて総合的に評価する必要があると考えられたので、真比重と見掛け密度から全気孔率を、水銀

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 9 月 16 日受付 (Received Sept. 16, 1980)

\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Preparation of coke sample and its property.

Sample		Preparation	Chemical composition (%)					Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity		Surface* <sup>5</sup> area (m <sup>2</sup> / g )
			C	N	Ca	K	Na		Total	−100 <sup>*4</sup> μ	
Cut to rectangular shape from lumpy coke	A-1	Not treated	85.5	1.01	0.10	0.07	0.04	1.06	45.9	26.8	0.65
	A-2	Heated at 1 200°C for 1h in Ar	87.4	0.73	—	—	—	1.05	46.4	24.5	1.71
	A-3	Gasified to 7.5% of C consumption* <sup>2</sup>	84.8	0.80	—	—	—	1.02	48.0	29.3	7.41
	A-4	Gasified to 30%    // * <sup>2</sup>	81.1	0.67	—	—	—	0.77	60.7	42.8	17.19
	A-5	Dipped in KOH solution	81.5	0.96	0.13	2.39	0.46	1.12	43.2	26.9	1.11
	A-6	Dipped in lime milk	81.7	0.97	2.51	0.11	0.27	1.11	43.5	31.6	—
	A-7	Coated with refractory powder	—	—	—	—	—	—	—	—	—
* <sup>1</sup> Moulded	B-1	Bounded with refractory cement	66.1	0.78	0.51	0.11	0.07	1.04	48.8	42.3	—
	B-2	Bounded with inorganic binder	77.1	0.91	0.11	0.09	0.10	1.06	50.7	38.7	—

\*<sup>1</sup> Moulded to rectangular shape from pulverized coke

\*<sup>2</sup> Gasified at 1200°C in the stream of 20% CO<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub> mixed gas

\*<sup>3</sup> "Aron Ceramic" (Product of Toagosei Chemical)

\*<sup>4</sup> Porosity of open pores less than 100μ in dia. measured by mercury porosimetry

\*<sup>5</sup> Measured by B.E.T. method

圧入法によつて 0.01~100 μ の気孔径分布と気孔率を、また B. E. T. 法(N<sub>2</sub> 吸着, 脱着法)によつて比表面積を測定した。試料の化学組成ならびに気孔構造について、Table 1, Fig. 1 にまとめて示した。

以下に、各試料の調製方法ならびに気孔構造の特徴について詳しく述べる。

#### 2.1.1 CO<sub>2</sub> によるガス化処理試料

ークスの気孔率はソリューション・ロス反応により増大することが知られているが、宮川ら<sup>4)</sup>は CO<sub>2</sub> ガス化反応率が 40% までは粒径の変化はなく均一に反応が進むと述べている。そこで、大塊ークスから切り出した 10×20×40 mm の板状試料を、0.5 m/s (標準状態) の流速の 20%CO<sub>2</sub>-80%N<sub>2</sub> 混合ガス気流中におき、処理温度 1200°C でークス中 C のガス化率がほぼ 7.5 と 30% になるように時間を変え、気孔率の異なる試料を作つた。ガス化による体積変化は 2~3% と小さく、Table 1 に示すようにガス化率に対応して、気孔率はガス化前の 46% から 30% ガス化時には 61% へ、また B. E. T. 比表面積は 0.7 から 17.2 m<sup>2</sup>/g へと大きくなっている。

30% ガス化した走査電顕像を Photo. 1 に示した。気孔構造は管状気孔からなるスポンジ型<sup>5)</sup> に近く、このガス化処理試料では管状気孔は太く、かつ気孔の内壁にはガス化による無数の小さなへこみが認められ、管状気孔がガス化により太くなることが明瞭である。ガス化率を

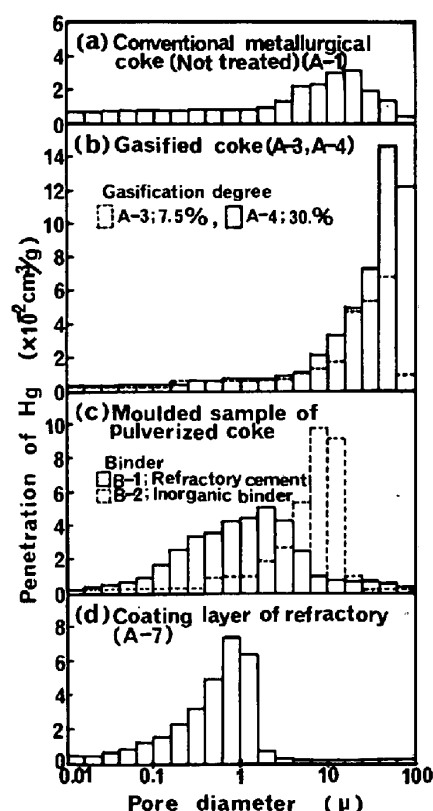
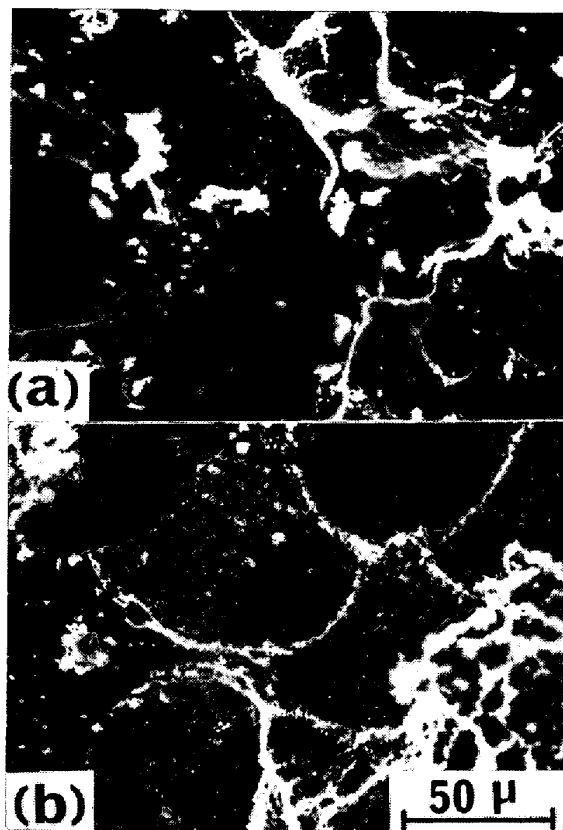


Fig. 1. Size distribution of pores in the samples (by mercury porosimetry).

大きくしたときに、B. E. T. 比表面積が全気孔率よりもいちじるしく増えるのは、この小さなへこみの発生に



(a) Conventional metallurgical coke  
(b) 30% gasified coke

Photo. 1. Scanning electron micrograph of  $\text{CO}_2$ -gasified coke.

よるものと考えられる。

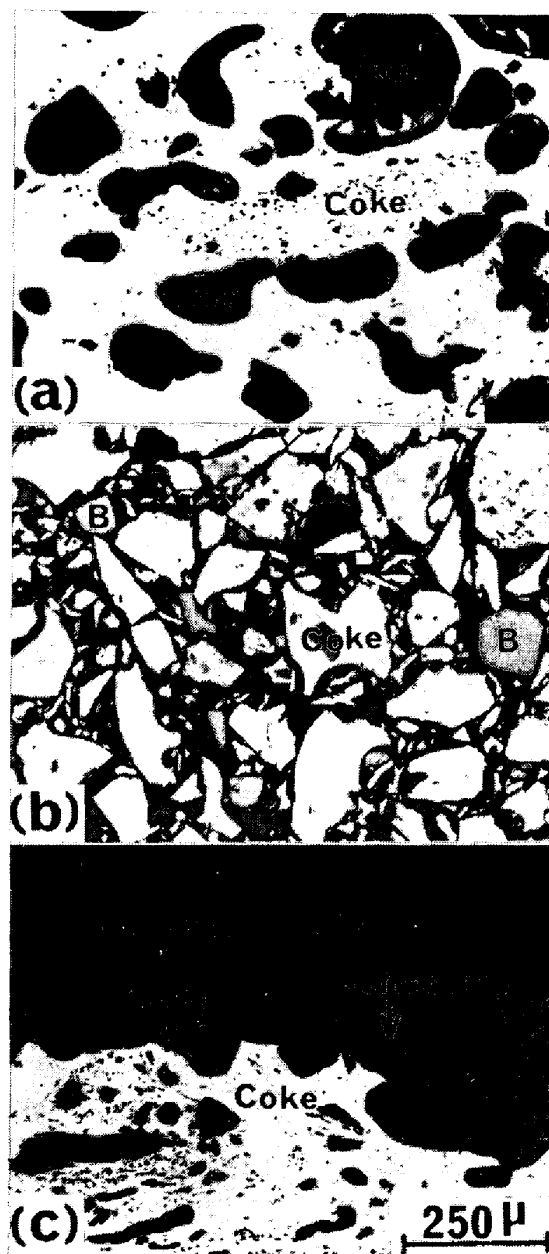
全気孔率と気孔径分布を比較すると、気孔径  $100\mu$  以上の気孔率はガス化率によらずほぼ 20% であるが、気孔径  $100\mu$  以下の気孔率はガス化によつて増加している。また、 $100\mu$  以下の気孔の中でも特に  $10\sim 100\mu$  の大きな気孔が増えているのが特徴的である (Fig. 1-(b))。

比較のために、 $1200^\circ\text{C}$  Ar 気流中で 30 min 保持した試料も作つた。この場合約 1% の減量があり、Table 1 に示したように全気孔率も若干大きくなつてゐる。

なお、 $1200^\circ\text{C}$  で処理することにより、コークス中の N が減少している。これは乾留温度よりも高い温度で処理したことにより、不安定な有機 N が分解して抜け出したためと考えられる。

#### 2.1.2 微粉コークスの成形体

コークス中の気孔の大部分は管状気孔であるが、コークスを微粉碎して成形すると気孔の少ないコークス粒子が点接触して一つの塊になつた、いわゆるアグリゲート型<sup>6)</sup>の気孔構造になることが期待される。そこで、コークスを  $0.21\text{ mm}$  以下に粉碎し、無機質結合材で結合さ



(a) Conventional metallurgical coke  
(b) Moulded sample of pulverized coke  
B : Binder (refractory powder)  
(c) Coke sample coated with refractory powder

Photo. 2. Microstructure of pores in coke sample.

せ型枠に入れて  $10\times 20\times 40\text{ mm}$  の板状に成形した。結合材としては、 $0.21\text{ mm}$  以下に粉碎したアルミナ質不定形耐火物と無機接着剤 (商品名: アロンセラミック) の 2 種を用いた。結合材の配合量は成形体が燃焼過程で壊れないように、コークス  $100\text{ g}$  に対して前者の場合は  $20\text{ g}$ 、後者では  $15\text{ g}$  とした。なお調整試料は前者によるものを試料 B-1、後者を試料 B-2 とした。

試料の断面の状況を Photo. 2-(b) に示した。コークス粒子が点接触した気孔率の大きなアグリゲート型気孔構造であることがわかる。全気孔率は通常のコークスと

大差ないが、水銀圧入法で測定した  $100\mu$  以下の気孔が多いのが特徴的であり (Table 1); 気孔径分布は通常のコークスやガス化したコークスとは全く異なっている (Fig. 1-(C)). なお、この成形体は、 $\text{NO}_x$  抑制効果が大きいとして報告されているミニペレットコークス<sup>2)</sup>と、基本的には同じ気孔構造を有するものと考えられる。

### 2.1.3 表面にアルミナ質中性粉体を付着させた試料

焼結鉍の製造においては、周知のようにコークス粒子は多量の粉鉍石と少量の水で造粒されるため、コークス表面はほぼ  $250\mu$  以下の微粉鉍石で覆われており、コークス表面の大きな気孔は付着微粉が詰まって塞がれている<sup>6)</sup>。この状態を理想化させて、 $10 \times 20 \times 40\text{ mm}$  の板状試料の燃焼面 ( $20 \times 40\text{ mm}$ ) に前述のアルミナ質耐火物粉を  $150\text{ mg}$  付着させた。

試料断面の状況を Photo. 2-(C) に示した。付着層の厚さは  $100 \sim 250\mu$  であり、表面の大きな凹部にアルミナ粉末が入り気孔を閉塞している。

なお、耐火物粉付着層の気孔構造を推定するために、別に耐火物粉のみを固めて調べると、気孔率が  $58.4\%$  で、 $100\mu$  以下の気孔率は  $40.5\%$  と大きく、Fig. 1-(d) に示すように、 $1\mu$  前後の比較的小さな気孔が多い。

### 2.1.4 KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を付着させたコークス試料

K の付着については、高炉内での吸着を対象とした研究が多く金属 K として吸着させているが<sup>7)~10)</sup>、焼結プロ

セスでは化合物の形で加わるので、この実験では KOH 水溶液中に浸漬する方法をとった。板状コークス試料  $100\text{ g}$  に対し、KOH  $5\text{ g}$  を  $150\text{ ml}$  の水に溶解した溶液中に試料を浸し、減圧下で水分が無くなるまで保持した。そのあと、さらに  $105^\circ\text{C}$  で完全に乾燥して、試料の重量変化から KOH のほぼ全量がコークスに付着したことを確認した。Table 1 に示した KOH 付着試料の K 分析値は、燃焼実験と同じ昇温条件で  $900^\circ\text{C}$  まで予熱したのち、着火させずに冷却した試料の値である。K は予熱中にはほとんど揮発しないことがわかる。

KOH を付着した試料中心部の EPMA による C, Si, K の走査 X 線像を Photo. 3 に示した。K は管状気孔内壁全体に分布し、気孔周囲の中まで浸透しているが、他の研究者<sup>8)~10)</sup> が行つた K 蒸気として吸着させたときのように、炭素質内部にまで浸入してはいない。K を吸収させると、気孔率は減少しクラックが生じることが知られているが<sup>8)9)</sup>、この気孔周囲のき裂は KOH を付着させたためにできたものかどうかはわからない。

Ca については、すでに著者らは焼結原料に生石灰を添加し水を加えて造粒したときに、 $1\mu$  以下の微結晶の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  として粉鉍石などの表面に生成して粒化を促進することを明らかにしている<sup>11)</sup>。そこで、板状コークスを CaO 粉末とともに水に入れ、減圧下で脱水するまで攪拌処理を行つた。ついで、 $105^\circ\text{C}$  で乾燥したのち、試料表面に過剰に付着した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を取り除いて秤量

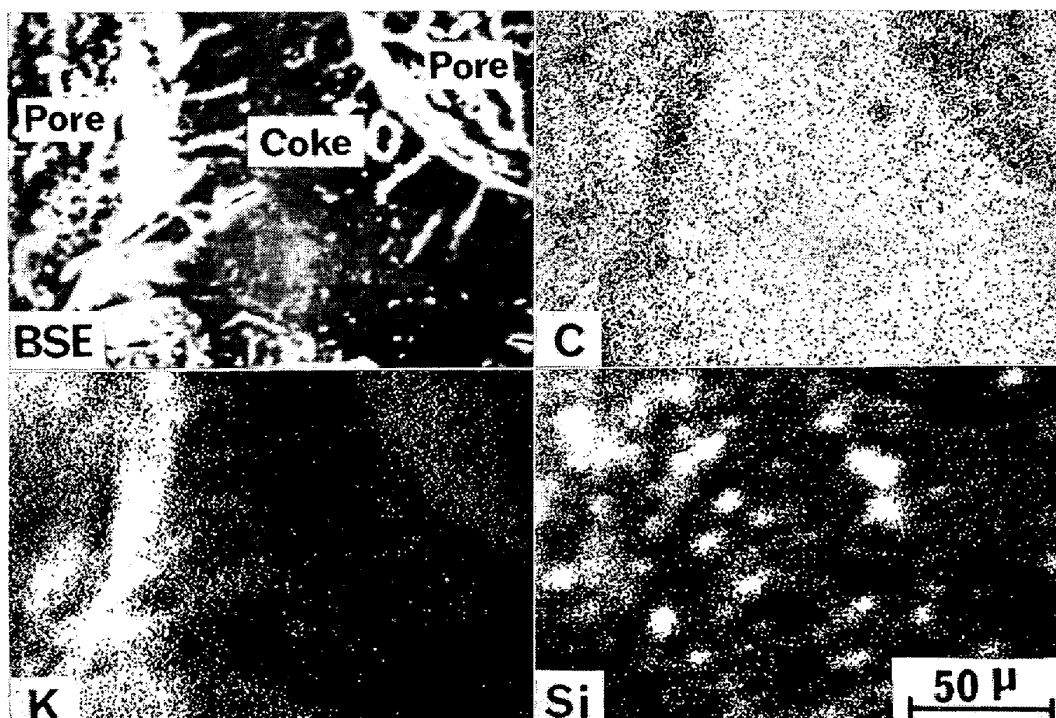


Photo. 3. X-ray images of KOH-adsorbed coke (by XMA).

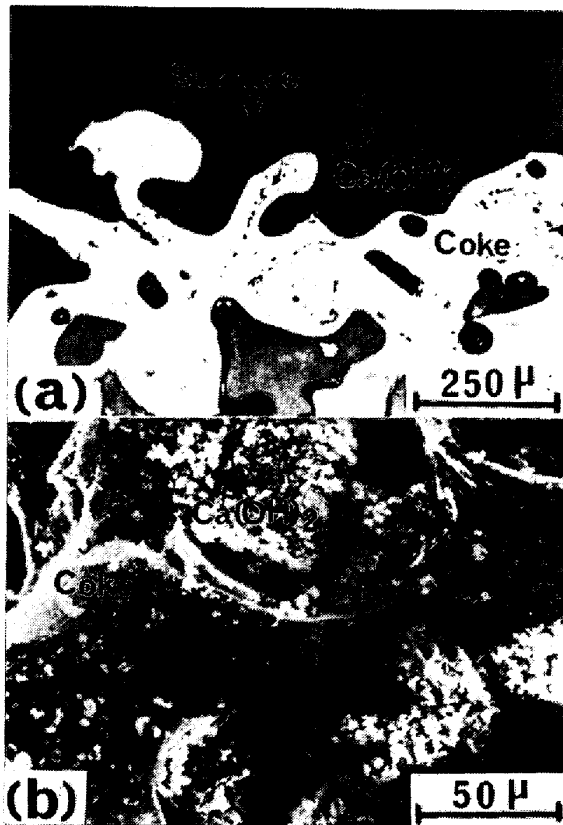


Photo. 4. Precipitation of  $\text{Ca(OH)}_2$  on the coke surface.

し、 $\text{Ca(OH)}_2$ として約5%付着したものを選んで供試料とした。Photo. 4-(b)は試料表面の走査電顕像であり、微結晶の $\text{Ca(OH)}_2$ は大きな気孔を埋めて全面に付着している。Photo. 4-(a)は表面近傍の断面を示す顕微鏡写真で、 $\text{Ca(OH)}_2$ は表層部にしか存在せず、KOHのように内部までは浸透していない。両者の違いはKOHと $\text{Ca(OH)}_2$ の溶解度の差によるものと考えられる。

以上のように、KOHと $\text{Ca(OH)}_2$ では付着状態に違いがあるため、気孔径分布に差が現れる。コークス試料の内部にまで浸透して付着するKOHでは通常コークスと大差ないが、大きな気孔を閉塞する $\text{Ca(OH)}_2$ の場合には $100\mu$ 以上の気孔が少ない (Table 1)。

## 2.2 実験装置および方法

ガス流速、温度などの燃焼条件を変えて燃焼コークス周囲のガス組成を測定した既報<sup>1)</sup>の装置を用い、燃焼コークス周囲における $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 濃度分布を調べた。実験法の概要は次のとおりである。Fig. 2のように耐火物中に埋め込んだ $10 \times 20 \times 40 \text{ mm}$ の板状コークス試料を、 $900^\circ\text{C}$ に予熱したのち、反応管上部から20% $\text{O}_2$ -80%Ar混合ガスを $3.5 \text{ l/min}$  (標準状態)の流量で

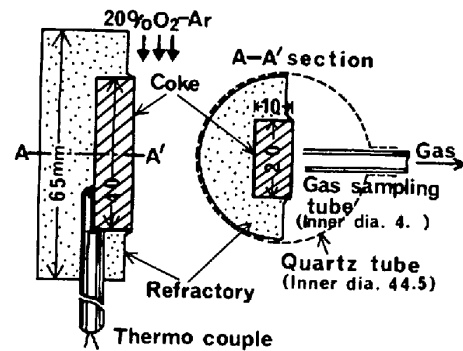


Fig. 2. Schematic diagram of experiment<sup>1)</sup>.

送って燃焼させた。試料ガスは、外径 $6 \times$ 内径 $4 \text{ mm}$ のアルミナ製ガス採取管の先端から $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で連続的に吸引して $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ の分析を行った。1回の実験は試料の厚さが約 $1 \text{ mm}$ 燃焼するまで $18 \text{ min}$ 行い、この間に7箇所のガス組成を測定した。同一条件で実験を4回繰り返して全体のガス組成分布を求めた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 気孔構造の試料温度、排ガス組成、NO転換率におよぼす影響

代表試料4種の試料温度、排ガス組成、NO転換率の時間的変化を通常のコークスの場合と比較して Fig. 3,

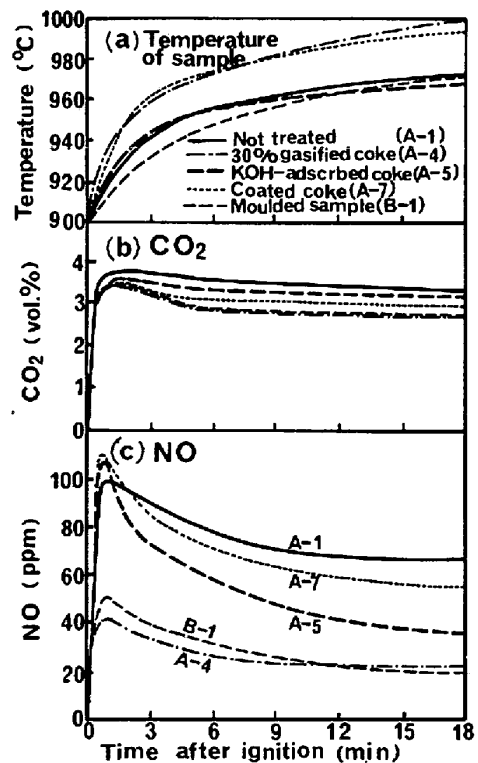


Fig. 3. Change in coke temperature and waste gas composition during combustion.

Table 2. Results of the combustion test of coke samples.

Sample*1		Temperature of sample (°C)	Consumption of sample (mm/min)	Waste gas composition(%)		Formation rate (mol/cm <sup>2</sup> ·s)		NO-conversion ratio (%)	
				CO <sub>2</sub>	NO	CO <sub>2</sub>	NO	$\eta_{\text{No},1}^{*4}$	$\eta_{\text{No},2}^{*5}$
A-1	Not treated	963	0.05	2.89	$\times 10^{-4}$ 77.6	$\times 10^{-6}$ 9.52	$\times 10^{-8}$ 2.56	26.8	23.8
A-2	1 200°C-Ar	967	0.05	2.64	46.4	8.71	1.54	24.5	20.3
A-3	7.5% gasified	966	0.05	2.57	40.3	8.49	1.33	19.3	17.1
A-4	30% gasified	985	0.045	2.42	26.5	8.00	0.88	15.4	16.1
A-5	KOH adsorbed	962	0.045	2.68	54.8	8.69	1.78	20.4	15.1
A-6	Ca(OH) <sub>2</sub> precipitated	972	0.04	2.29	70.5	7.45	2.29	30.7	25.9
A-7	Coated	985	0.045	2.47	69.1	8.34	2.33	27.9	24.2
B-1	Moulded (refractory cement)	964	0.04	2.36	29.1	7.86	0.96	12.3	8.9
B-2	Moulded (inorganic binder)	948	0.04	2.23	28.1	7.38	0.93	12.6	9.3

\*1 Described in Table 1

\*2 Temperature when the consumption of sample is 0.5mm in thickness

\*3 Decrease in thickness of sample in 1 min

\*4 Calculated from waste gas composition

\*5 Calculated from gas composition profile in boundary layer

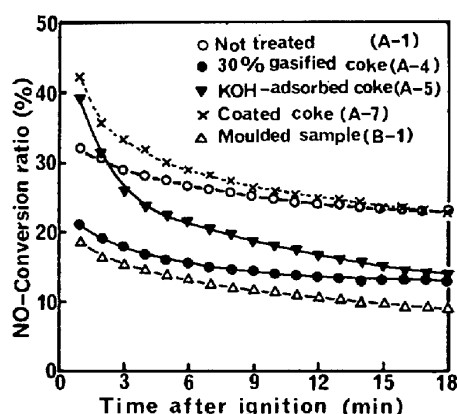


Fig. 4. Change in NO-conversion ratio during combustion.

Fig. 4 に示した。また、0.5 mm の厚さが燃焼したときの試料温度、排ガス組成と NO 転換率の平均値などを一括して Table 2 に示した。

#### 1) ガス化処理コークス

ガス化率が大きいほど、CO<sub>2</sub> の発生 (C の燃焼) 速度は遅くなり、試料温度は高くなっている (Table 2)。速度が遅くなるのは、灰分が増えて Table 1 に示したようにコークス中の C 濃度が低下するためであり、試料温度の上昇が大きいのは、試料重量当たりの C 燃焼量が増加していることと、気孔が大きいために試料内部にまで燃焼帯が広がるためと考えられる。

NO 転換率は、Fig. 4 に示すように時間の経過にとも

なつて漸次減少する。これは試料温度が上昇し、CO の生成が活発になるためである<sup>1)</sup>。この変化の度合は通常のコークスと大差ないが、平均値は Table 2 に示すように、ガス化率が大きくなるほど減少しており、気孔率増大による NO 抑制効果の大きいことが明らかである。

#### 2) 微粉コークスの成形体

CO<sub>2</sub> 発生速度は、結合材の添加によつて試料中の C 濃度が減少したことにより、Table 2 に示すように低下している。また、試料重量当たりの C 燃焼量が少ないため温度上昇幅も小さい (Table 2, Fig. 3-(a))。

NO 転換率は Table 2 に示すように、通常コークスの半以下になつており、アグリゲート型気孔構造を有するものは NO 抑制効果が大きいことがわかる。著者らは、先に NO 転換率は試料温度が高いほど小さくなることを明らかにしたが<sup>1)</sup>、本試料では温度上昇幅が通常のコークスの場合と変わらないか、あるいはそれ以下であるにもかかわらず NO 転換率はいちじるしく低い。この結果は既報<sup>1)</sup>の NO 抑制機構そのままでは説明できないので、3.3 節で考察を述べたい。

#### 3) アルミナ質中性粉末体付着試料

CO<sub>2</sub> 生成速度が遅いのは (Table 2, Fig. 3-(b))、試料表面に付着粉層が存在することにより、O<sub>2</sub> の拡散がさまたげられるためであるが、試料温度は Fig. 3-(a) に示すように、着火直後は低いけれどもやがて急速に上

昇する。これは付着層が一種の断熱層として作用しているものと考えられる。

NO 転換率は Fig. 4 に示すように、燃焼初期では通常コークスよりも高く、しばらくすると急速に低下して通常コークスの転換率に近づいており、NO 抑制の面からは付着層の存在は好ましくない。この転換率の変化は試料温度変化と関係がある。すなわち、燃焼初期では付着粉層のために燃焼が進まず、温度が上がらないために高 NO 転換率となる。そして、ある程度燃焼が進みアルミナ粉が付着したコークスが燃えつきると、付着粉層の断熱効果も加わり温度が急上昇する結果、転換率は急激に低下するものと考えられる。

#### 4) KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 付着試料

Table 2 に示すように、 $\text{CO}_2$  発生速度は KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の付着により小さくなっているが、とくに後者ではいちじるしく低い。これは付着形態の差に起因するものと思われる。

KOH を付着させたときの NO 転換率は、Fig. 4 に示すように、他の試料に比較して時間的な変化が大きい。すなわち、燃焼初期における NO 転換率は通常コークスの場合よりも高いが、Fig. 3 に示すように  $\text{CO}_2$  発生速度は変化することなく、NO は急激に抑制されるため、実験終了時の NO 転換率は通常コークスの 60% 以下になっている。粗粒コークスで長時間燃焼するときには効果が大きい、燃焼時間の短い細粒コークスでは効果は期待できないと考えられる。

一方この間の試料温度の上昇は、Fig. 3-(a) に示すように通常コークスよりも大きくはなく、NO 転換率の低値については既報の機構だけでは説明できない。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  付着試料の NO 転換率の時間的な変化は KOH とほぼ同じであるが、Photo. 4-(b) に示したようにコークス表面の気孔が塞がれて燃焼速度が低下するために、燃焼初期の NO 転換率が高く、平均転換率は Table 2 に示すように通常コークスよりも大きい。したがって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を KOH のようにコークス粒子の中心部まで一様に付着することができれば、NO 抑制効果が期待できるが、本実験のようにコークス表面の気孔を閉塞するような付着では、むしろ NO の抑制にとつて好ましくない。

なお、同一条件で実験を 4 回繰り返したが、 $\text{CO}_2$  と NO 濃度は実験間でばらつきが認められ、特に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の場合には大きかった。これは試料間で KOH あるいは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の付着状態が違っていたためと考えられる。

### 3.2 境界層ガス組成分布におよぼす試料予備処理条件の影響

前述のように、燃焼の初期では試料によつて NO 濃度変動の激しいものがあつたので、着火後約 10 min 経過した後の、NO 発生が比較的安定したときの分析値からガス組成分布を求めた。

$\text{CO}_2$  および CO 濃度分布については、NO 抑制効果が大きい 30% ガス化処理コークス、微粉コークス成形

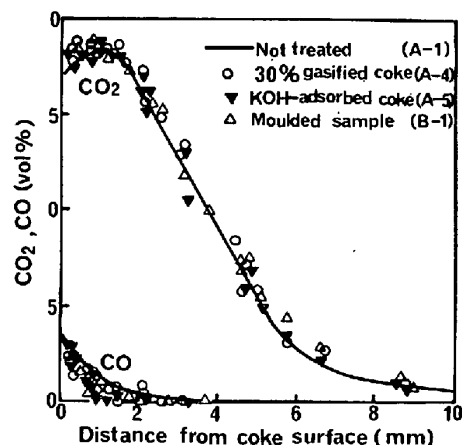


Fig. 5.  $\text{CO}_2$  and CO concentration profiles around the burning coke.

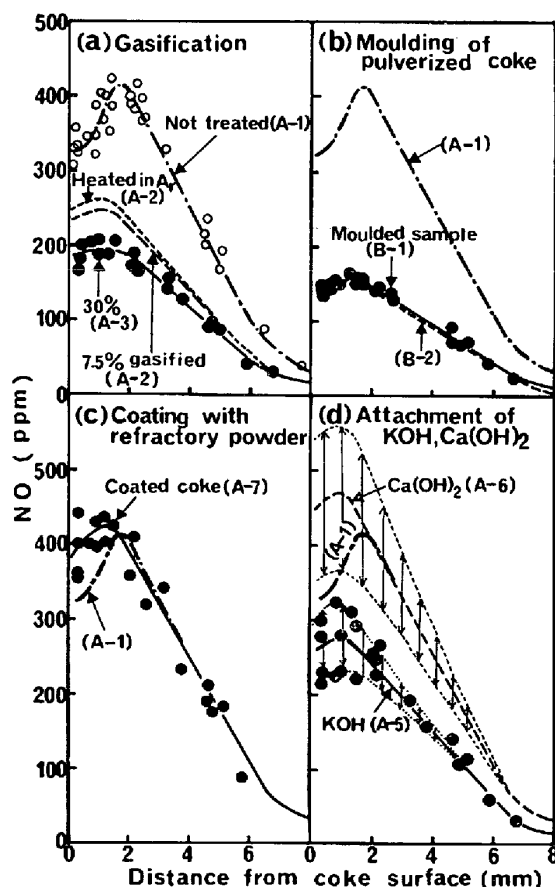


Fig. 6. NO-concentration profile around the burning coke.

体, KOH 付着コークスを通常のコークスと比較して, Fig. 5 に示した. これらの試料の方が  $\text{CO}_2$  は高く, CO は減少する傾向が認められるが, その差は非常に小さいのでコークス表面近傍の  $\text{CO}/\text{O}_2$  は通常コークスの場合とほとんど変わらないといえる. 他の NO 抑制効果の小さい試料についても, 同じく差はほとんどなかった.

つぎに, 代表的な試料について, NO 濃度分布を Fig. 6 に示す. 境界層の厚さにはほとんど差が認められない. 濃度は試料によつて大きな差があり, これについて以下に述べる.

まずガス化処理コークスは, ガス化率に対応して NO 濃度は低くなっている. また, 通常コークスの場合よりも約 0.5 mm コークス表面に近いところに濃度のピークが現れているようである.

つぎに粉コークス成形体は, 試料 B-1, B-2 とともにガス組成分布の差はほとんどなく, 濃度は通常コークスの半分以下である. NO 濃度のピーク位置はガス化処理コークスと同様にコークス表面に近い.

耐火物粉を付着させた試料は, 通常コークスと比較して, コークス表面近傍約 2 mm 間の濃度が高いのが特徴的である.

さらに, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を付着させたものでは, 濃度分布についても試料間での付着状態の違いに起因するばらつきが大きいので, 平均値とその幅を示した. 濃度のピーク位置は, 本実験シリーズ中では最もコークス表面に近い. KOH 付着試料の場合は通常コークスよりも低い濃度になつてはいるが, それに対して  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  付着試料では, 全体に平均してみるとコークス表面で通常コークスよりも高くなつており, NO 抑制効果はないといえよう.

### 3.3 NO 生成におよぼすコークスの気孔構造の影響

すでに著者らは, ガス流速,  $\text{O}_2$  濃度, 温度などを変えたときの NO の発生は, 燃焼コークス表面近傍の  $\text{CO}/\text{O}_2$  で決まることを明らかにしているが<sup>1)</sup>, 今回のコークスの気孔構造を変えた実験においては, NO 濃度が大幅に低下しているにもかかわらず, コークス表面近傍の  $\text{CO}/\text{O}_2$  には差が認められなかった. また, 試料温度もとくに上昇していないことから, 新たに別の NO 抑制要因があると考えられる.

Fig. 5, Fig. 6 のガス組成分布から境界層内の NO 転換率を求めて Fig. 7 に示した. 境界層における NO 転換率の上昇は, いずれの試料においても通常コークスよりは小さく, NO 生成の大部分はガスがコークス外表面から離れるまでに起こつていと推察される.

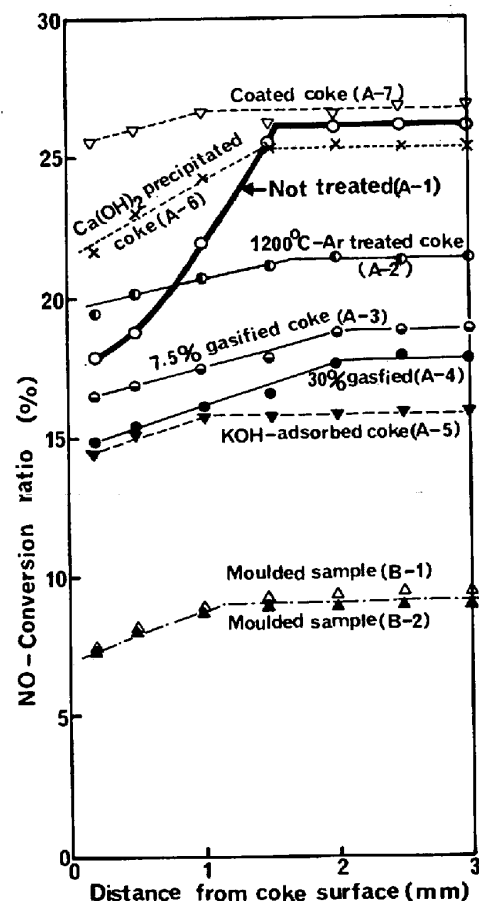


Fig. 7. Profile of NO-conversion ratio within boundary layer around the burning coke.

コークス中の気孔は, ほとんどすべてが  $0.1 \mu$  以上の気孔径を有しており, 気孔径が  $100 \mu$  以上の気孔率は 20% にもなつてはいる. このようにコークス中の気孔は  $\text{CO}_2$  や  $\text{O}_2$  の平均自由距離よりもはるかに大きいため, コークスの燃焼反応は粒子内の管状気孔の壁面でも起こつていと考える. 今回のようにガス化により管状気孔の径ならびに気孔率を大きくした試料, あるいは一度粉碎したのちに成形して作った高気孔率のアグリゲート型気孔構造のものでは, 試料の内部にまで反応が十分進みやすいと考えられる.

一方, NO の抑制について実験結果をまとめてみると以下のようになり, 気孔が重要な役割を果たしていることが明白になる. すなわち, 気孔径が大きく気孔率の高い管状気孔のスポンジ型気孔構造のものは, NO 転換率が低い, 反対に表面に中性粉末や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を付着させ, 大きな気孔を閉塞したものは NO 転換率が高い. つぎに, 微粉コークスに結合材を添加して成形し, コークス粒子周囲の気孔率を上げたアグリゲート型気孔構造の試料では, NO の生成がいちじるしく少ない. さらに, ソリューション・ロス反応を促進する KOH を管状気孔



の内深くまで壁面に付着させると、温度の低い燃焼初期には NO 転換率が高いが、温度が上昇すると NO 転換率は急激に低下する。

以上の結果から考察すれば、気孔内で燃焼が起こると、 $O_2$  ポテンシャルが低いために発生した  $CO_2$  は炭素質気孔壁と接触し、ソリュージョン・ロス反応を起こして高  $CO/O_2$  の雰囲気ができやすいと考えられる。さらに、発生した NO は高温の炭素質や CO と接触して還元される可能性もある。KOH,  $Ca(OH)_2$  を付着させた場合、温度の上昇で NO が急激に抑制されるのは、気孔内で起こるソリュージョン・ロス反応が温度の高さに大きく依存しており、かつ K 分や Ca 分によつてそれが促進されるためであろう。

これらの NO 生成ならびに抑制について、既報の高温燃焼時の場合と比較すると Fig. 8 の模式図のようになる。高  $CO/O_2$  雰囲気のときに NO は抑制されるが、高温燃焼ではコークスの外表面で CO の生成が活発になるのに対して、大気孔、高気孔率のものでは外表面から中深くまで燃焼が起こり、気孔内部で高  $CO/O_2$  雰囲気が形成されるものと考えられる。

#### 4. 結 言

板状コークスの  $CO_2$  によるガス化、中性粉末体の付

着あるいは KOH,  $Ca(OH)_2$  の付着、さらには微粉コークスの成形などの処理によつて気孔構造の異なるコークス試料を調製し、燃焼実験を行つて燃焼コークス周囲の  $CO_2$ , CO, NO 濃度分布を測定した。その結果、CO, NO 生成におよぼす気孔構造について次のことが明らかになった。

- 1) あらかじめ  $CO_2$  でガス化処理したコークスはとくに  $100\mu$  以下の気孔が増え、NO は抑制される。
- 2) 微粉コークスの成形体は  $0.1\sim 10\mu$  の気孔が大部分であるが、燃焼時の試料温度は通常コークスの場合とほぼ同じであるにもかかわらず、NO はいちじるしく減少する。
- 3) コークス表面に中性粉末体あるいは  $Ca(OH)_2$  微結晶を付着させて管状気孔を閉塞すると、着火直後の燃焼速度は遅くなつて NO 転換率は上がる。
- 4) KOH をコークス中の管状気孔の内深くまで浸透、付着させると、着火後の転換率が高いが、温度上昇後には急激に低下する。
- 5) 以上の NO の抑制効果は、管状あるいはコークス粒子周囲の大きなアグリゲート型気孔内で燃焼が起こり、アルカリが存在する場合にはさらにソリュージョン・ロス反応が促進され、気孔内で高  $CO/O_2$  雰囲気が形成されることによるものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫: 鉄と鋼, 66 (1980) 13, p. 1801
- 2) 佐藤勝彦, 沢村靖昌, 鈴木 悟, 藤本政美, 桜井 哲: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S518
- 3) 森田義郎, 木村孝良: 燃料協会誌, 56 (1977) 2, p. 77
- 4) 宮川亜夫, 嵯峨三男, 神下 護, 谷原秀太郎: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, A21
- 5) 竹内 雍: 最近の化学工学 多孔材料-製法, 性質, 応用 (化学工学協会関東支部編) (1976), p. 2
- 6) 古井健夫, 川頭正彦, 菅原欣一, 藤原利之, 香川正浩, 沢村 惇, 宇野成紀: 製鉄研究, 288 (1976), p. 9
- 7) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1978) 10, p. 1510
- 8) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65 (1979) 5, p. 479
- 9) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978) 2, A13
- 10) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S509
- 11) 肥田行博, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S82

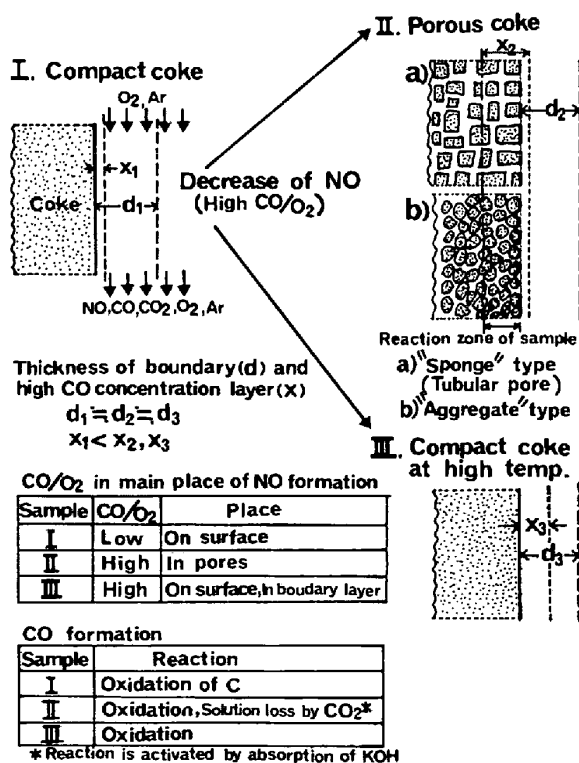


Fig. 8. Effect of pore structure on the CO and NO formation (Schematic diagram).