

焼結鉍製造過程での CO, NO 生成におよぼす 供給熱量の影響

肥田 行博*・佐々木 稔*²・伊藤 薫*・榎戸 恒夫*³

Effect of Heat Supply on the CO and NO Formation in the Sintering Process of Iron Ores

Yukihiko HIDA, Minoru SASAKI, Kaoru ITÔ, and Tuneso ENOKIDO

Synopsis :

Combustion of coke particles in the fixed bed with mixed small alumina balls was investigated. NO decreased and CO was actively formed with increasing the heat supply. When exothermic material was used instead of the alumina ball NO decreased remarkably.

According to the results of sintering pot tests, it was showed that the retardation effect for NO formation by increasing the heat supply with increasing the coke content in the raw mix and the fuel gas amount for ignition was smaller than that by using an ore containing less amount of combined water and an exothermic material. The NO conversion ratio in the former case was 0.07 and in the latter 0.24%/kcal/kg-raw mix. These values were almost similar to those obtained from the sintering machine operation investigated after these sintering tests.

As a result of investigations on NO reduction in the sintering bed, the degree of NO reduction with CO in the bulk gas and coke particles was indicated to be smaller than 5-15%. The main effect for retardation of NO formation by the heat supply was proved to depend on the increase of CO/O₂ around the burning coke particles.

1. 結 言

すでに著者らは、単一粒子のコークス燃焼実験を行つて、NO 抑制のポイントは燃焼コークス表面近傍の CO/O₂ を高めることであることを明らかにしたり。この高 CO/O₂ 雰囲気形成は、理論的には供給熱量のレベルに依存すると考えられる。

焼結鉍製造過程では、コークス粒子は擬似粒子としてパレットに充てんされたのち、着火される。このため、多数のコークス粒子が同時に燃焼するばかりでなく、上層の燃焼状態が、続いて下層で起こる CO や NO の生成に影響することは明らかである。さらに、コークスの燃焼にともなつて鉍石の溶融が起こるので、焼結層内の CO, NO に関する反応は複雑と考えられる。

まず、コークス燃焼が鉍石の溶融などの他の反応で、

影響されることがないように、焼結層を理想化したアルミナ球とコークス粒子の充てん層で燃焼実験を行い、CO および NO 生成におよぼす供給熱量の影響について検討した。次に、鉍石を配合した焼結鍋実験で、CO, NO 生成と供給熱量の関連性について調べた。

供給熱量を増すと、焼結層内の CO も増加して、いつたん生成した NO が還元される可能性が考えられたので、NO の還元についても検討を行つた。

20 実験装置および方法

2.1 充てん層によるコークス燃焼実験

焼結層内のコークス燃焼は、鉍石の化学変化をとまらうなど複雑と考えられたので、焼結層を理想化した充てん層で実験を行うことにした。

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。内径 22 mm φ の

昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1980)

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

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

*³ 新日本製鉄(株)基礎研究所 (現: 生産技術研究所) (Fundamental Research Laboratories, Now Process Technology R and D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

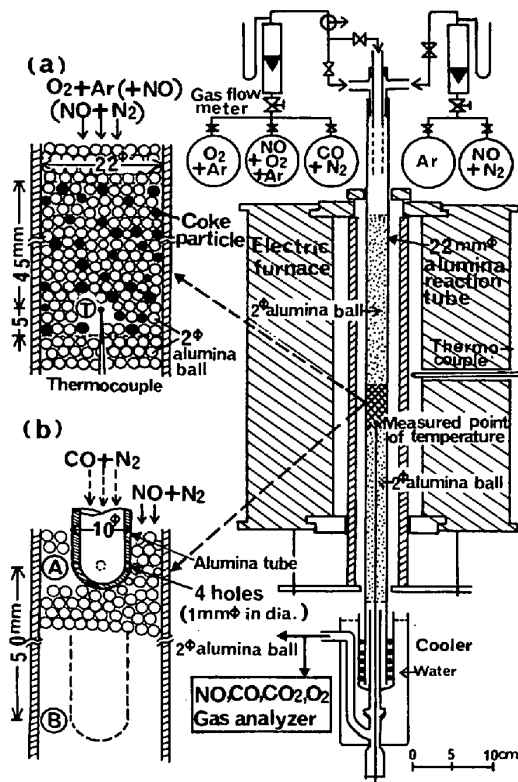


Fig. 1. Experimental apparatus for combustion of coke particle and reduction of NO in the fixed bed.

Table 1. Experimental conditions of coke combustion by the fixed bed method*.

Coke size	0.84~1.0, 1.0~2.0, 2.4~2.8 mm
Coke content**	0.026~0.1 g/cm ³ -bed
Preheating temp.	800, 900, 1000, 1200°C
Gas velocity	40, 60 cm/s (at N.T.P.)
O ₂ % of inlet gas	9.5, 20.0, 30.5%
Height of bed	50 mm

* Mixture of coke particles and 2mmφ alumina balls (or 1~2mm ore particles).

** 0.07 g/cm³-bed is equivalent to 4% coke in raw mix

アルミナ製反応管を使用した。±5°Cの均熱帯は長く、たとえば1200°Cでは100mmあつた。充てん層はFig. 1-(a)のような、1mm前後に整粒したコークスと直径2mmφのアルミナ球の混合層とした。ここで層高は、焼結層内温度分布の実測値²⁾ および数学モデルによる検討結果⁴⁾ から求められた燃焼帯の幅をもとに、50mmとして実験した。

実験条件をまとめて、Table 1に示す。コークスは既報¹⁾のものを破碎した。実験は単一粒子の燃焼実験¹⁾と同じように、反応管上部からO₂-Ar混合ガスを送り、排ガスのCO₂, CO, NO, O₂濃度を測定した。

供給熱量は、実機での操業を考慮して、まずコークス予熱温度とコークス量について調べた。つぎに、アルミナ球の代わりに発熱原料である1~2mmのマグネタイ

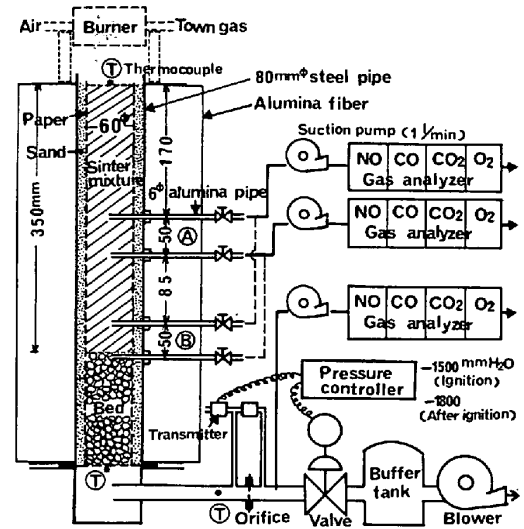


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for sintering pot test.

Table 2. Example of raw mix composition for sintering pot test. (4% coke content*).

		Raw mix	
		(a)	(b)
Mixing ratio of raw material	Sargocar-goa	0 %	16 %
	Riodoce	24	40
	Goldsworthy	17	0
	Hamersley	15	0
	Return	30	30
	Lime stone	10	10
	Coke	4	4
Chemical composition	T.Fe	52.8	52.9
	FeO	1.9	2.2
	C.W	0.72	1.21

* Coke content was varied in the range from 3.5 to 6.0%.

ト鉱石を使用して、原料面からの検討を行った。また、単一粒子の燃焼実験で得られた燃焼条件とCO, NO生成の関係が、充てん層にも適用できるかどうか確認するためにO₂濃度、ガス流速、コークス粒径の影響についても調べた。

2.2 焼結鍋実験

焼結鍋の概要をFig. 2に示す。内径80mmφの鋼管と60mmφの紙筒の間には砂が入れられ、さらに鋼管は耐火物繊維で厚く保温されているので、小型の鍋ではあるが実機に近い熱的狀態で焼結できるのが特徴である。また、中層部、下層部(図中の④と③)で50mm離れた2箇所のガス組成を連続的に分析することができる。

使用した代表的な配合原料をTable 2に示す。コークスの平均粒度は1.32mm、その他の原料全平均粒度

は 2.45 mm である。配合原料は、水分が 6% になるようにドラムミキサーで造粒し、焼結鍋には 350 mm の高さに充てんした。

実験条件は、点火 2 min, 保熱 3 min とし、それぞれの吸引負圧は 1500, 1800 mmH₂O とした。点火および保熱は発熱量 5000 kcal/m³ の都市ガスを使用して、流量はそれぞれ 14.8, 11.3 l/min を基準条件とした。排ガスは流量とガス組成を分析して、15 s おきに NO 転換率とコークス燃焼速度を計算し、さらに両者から全平均 NO 転換率を求めた。

2.3 NO の還元実験

焼結層内では、ア) 雰囲気ガス中の CO, イ) 燃焼コークス, ウ) 未燃焼高温コークスの三つが NO を還元する可能性がある。前掲 Fig. 1 の実験装置を使つて上記の各還元反応を個別に調べた。

まず、CO 還元については、Fig. 1-(b) に示すアルミナ球充てん層を用いた。反応管中央部に設置した外径 10 mm φ アルミナ管先端部の 4 個の穴から 785 ppm NO-N₂ 混合ガスを噴出させ、10 mm φ アルミナ管周囲には、NO 濃度が 400 ppm になるように NO-N₂ 混合ガスとほぼ同量の 10.2% CO-N₂ 混合ガスを流した。焼結層内の高温帯の幅は 30~40 mm 以下とされており^{2)~7)}、また別々に供給した NO と CO は 10~20 mm の距離ではほぼ均一に混合することが予備実験で確かめられたので、ここでは 50 mm 離れた位置での還元率を検討することにした。反応層からガスを採取して NO 濃度を測定するときには、ガスの急冷はむつかしく分析するまでに CO と NO が反応して、還元率が高くなる可能性が考えられたので、本実験では NO 吹き込み管の位置を Fig. 1-(b) 中④、⑤のように 50 mm 移動して、排ガス NO 濃度を測定した。NO の還元率 (%) は、NO 吹き込み管が上方のときの排ガス NO 濃度を NO_a(ppm)、下方のときを NO_b(ppm) とし、次の (1) 式から算出した。

$$\text{還元率} = [(NO_b - NO_a) / NO_b] \times 100 \dots\dots (1)$$

次に、燃焼コークスによる還元については、Fig. 1-(a) の 1~2 mm コークス粒子とアルミナ球の充てん層を用いた。コークス量は焼結原料中 4% に相当する 0.07 g/cm³-bed とした。まず実験①として、20.0% O₂-Ar 混合ガスを流速 60 cm/s の条件で流して、排ガスの CO₂, CO, NO 濃度を測定した。次に実験②として、O₂-Ar 混合ガスに NO を添加して同じ実験を行った。供給 NO の還元率 (%) は、コークス中 N の NO 転換率は変わらないとして、NO 排出量の差 (ΔNO = 実験②の NO 排出量 - 実験①の NO 排出量) (l) と供給

NO 量 (NO_l) (l) から (2) 式で算出した。

$$\text{還元率} = [(NO_l - \Delta NO) / NO_l] \times 100 \dots\dots (2)$$

また、未燃焼高温コークスの還元についても、Fig. 1-(a) のコークス粒子とアルミナ球の充てん層を用いた。すなわち 1.0~1.4 mm のコークス粒子を 0.07 g/cm³-bed になるように充てんし、NO-N₂ 混合ガスを流して、入口と出口の NO 濃度差から還元率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 充てん層のコークス燃焼過程での CO, NO 生成におよぼす供給熱量の影響

コークスの単一粒子燃焼実験では、既報¹⁾で述べたごとく、供給熱量を増すと境界層における CO の生成が活発になり、NO はいちじるしく抑制された。これに対して焼結層内のコークス燃焼は、前述のように単一粒子の場合に比較してはるかに複雑と考えられるので、焼結層を理想化したコークス粒子とアルミナ球の充てん層で、コークス粒度とガス流速は、焼結層内の条件にあわせて実験を行った。

実験結果の一例を Fig. 3 に示す。コークスは 2 min 以内の短時間で燃えつきる。排ガス組成の分析結果から 3 s おきに、NO 転換率とコークス燃焼速度を算出し、両者から全平均 NO 転換率を求めた。また、Fig. 3 に示すように燃焼速度からコークスの燃焼割合を計算して、この値が 99% になったところを燃焼完了点と見なした。Fig. 3-(b) の実線と破線の違いについては、NO の還元のところで詳述する。以下に、全平均 NO 転

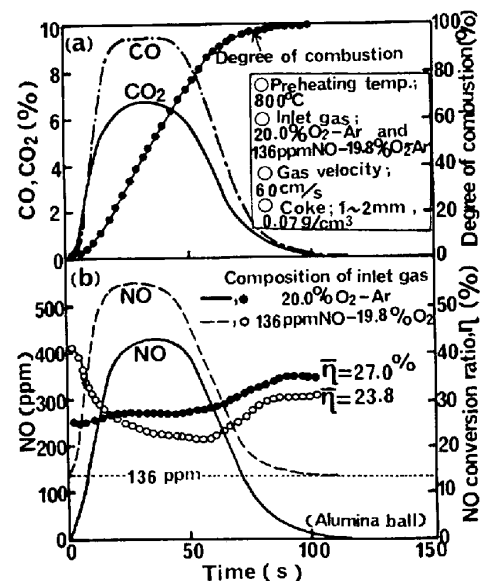


Fig. 3. Examples of change in waste gas composition and NO conversion ratio during coke combustion by the fixed bed method.

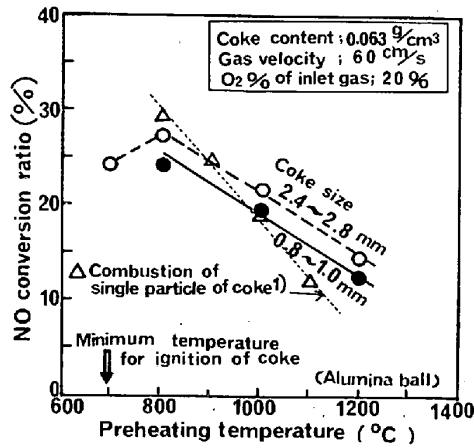


Fig. 4. Effect of preheating temperature and particle size of coke on NO conversion ratio during coke combustion by the fixed method.

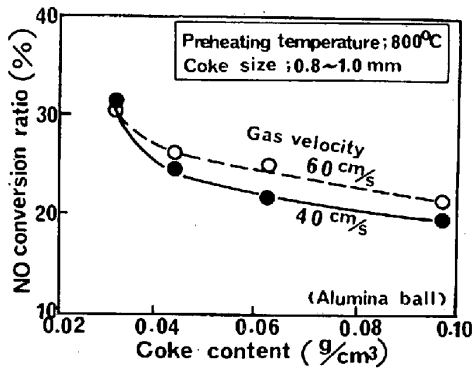


Fig. 5. Effect of coke content in raw mix on NO conversion ratio (by the fixed bed method).

換率におよぼす供給熱量の影響について述べる。

コークス予熱温度の影響を、単一粒子のときの結果とあわせて Fig. 4 に示す。NO 転換率は、予熱温度の上昇にともなつていちじるしく低下している。この転換率の低下は単一粒子の場合と大きな差がない。

次に、コークス量の影響を、Fig. 5 に示す。コークス量が多いほど NO 転換率は低下している。排ガス全体の CO/CO₂ はコークス量が多いほど大きく、たとえばコークスを 0.044 から 0.063 g/cm³-bed に増すと、1.1 から 1.3 に上昇している。コークス量増加による NO 転換率の低下は、予熱温度を高めた場合と同じように、燃焼温度が上昇して CO の生成が活発になるためと考えられる。

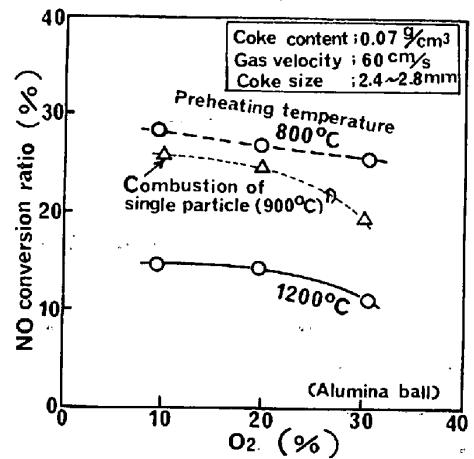


Fig. 6. Relation between O₂ concentration of inlet gas and NO conversion ratio (by the fixed bed method).

供給ガス中の O₂ 濃度を高めることも、広い意味では一種の供給熱量の増加と考えられる。O₂ 濃度の影響を Fig. 6 に示す。同図には、単一粒子の結果も併記した。全平均 CO/CO₂ は、たとえば O₂ 濃度を 9.5 から 20.0% に増すと 1.30 から 1.44 になつて NO 転換率は低下している。この CO の増大は、単一粒子の場合と同じく、燃焼温度の上昇によるものと考えられる。O₂ 濃度上昇による NO 転換率の低下度合は、単一粒子の場合とほぼ同じである。

充てん層の場合には、単一粒子のとき以上に供給熱量を変える手段がある。前述のコークス配合量もその一つであるが、コークス以外の充てん物によつても供給熱量を増すことができる。焼結原料の一つであるマグネタイト鉱石は、ほぼ 300°C から酸化し、Fe₃O₄ が Fe₂O₃ に酸化すると 27 500 kcal/kmol-Fe₃O₄ の熱量を発生する。そこで Fig. 1-(a) の充てん層において、アルミナ球を 1~2 mm のマグネタイト鉱石に代えて実験を行った。なお本実験では、予熱中に鉱石とコークスが反応しないように、急速昇温をするなど十分注意した。結果を Table 3 に示す。

マグネタイト鉱石を使用すると層内最高温度は 1 520 °C になり、アルミナ球の場合の 990°C に比較していちじるしく高くなり、NO 転換率は大きく低下している。

Table 3. Experimental results of coke combustion by the fixed bed method.

Material mixed with coke	Combustion time (S)	CO/CO ₂ of waste gas(-)	NO conversion ratio(%)
2 mm φ alumina ball	93	-1.44	27.0
1~2 mm magnetite ore	104	0.60	22.4
1~2 mm hematite ore	90	0.47	27.5

* Experimental conditions are the same as shown in Fig. 3

アルミナ球の場合に比較して CO/CO₂ が小さくなるのは、発生した CO がすぐに酸化鉄と反応するためである。マグネタイト鉍石の効果は層内温度の上昇に現れているように、主として酸化熱の発生によるものと考えられる。

以上のように供給熱量の増加は、充てん層でも NO 抑制に大きな効果のあることが確認できた。しかもコークス予熱温度および供給ガス O₂ 濃度上昇の NO 抑制効果は、単一粒子とほぼ同程度であった。したがって、単一粒子の結果は充てん層にも一応適用ができると考えられるが、以下でそれを検討してみたい。

コークス粒径とガス流速の影響については、それぞれ前掲 Fig. 4 と Fig. 5 に示されているが、コークス粒径が小さいほど、また流速が遅いほど NO 転換率は低下しており、これは前報の単一粒子の場合とは逆の結果である。この理由について排ガス組成から調べると、次のようになる。

コークス粒径を 0.8~1.0 mm から 2.4~2.8 mm にすると、たとえば予熱温度 800°C のときの燃焼時間は、前者では 74 s、後者で 90 s となり、小粒の方が短時間で燃焼した。一方、CO/CO₂ は、小粒ほど大きくなり、予熱温度 800°C でそれぞれ 1.3 と 0.7 であった。このように小粒コークスでは、単位体積当たりの燃焼コークス量が増大して燃焼温度が上がるために、CO 生成が活発になり、NO が抑制されるものと考えられる。

ガス流速を遅くした場合には、単位体積当たりの燃焼コークス量が減少して層内温度は低下したが、CO+C₂O 濃度と CO/CO₂ がともに増大していた。したがって、この NO の抑制は、燃焼温度が上がって CO 生成が促進されるというよりも、コークスに供給されるガス中の CO が高く、O₂ が低いために、燃焼コークス周囲においても高 CO/O₂ 雰囲気形成されたものと考えられる。なお、コークス予熱温度上昇、コークス配合量増加などの供給熱量の増大あるいはコークス細粒化の場合には、前述のごとく層内温度が上昇して燃焼速度が早くなるので、燃焼後のガス中 CO 濃度は高くなるとともに O₂ 濃度は低下する。そのガスによつて燃焼が行われる下層のコークス粒子に対しては、供給ガス中の CO 濃度が高くなり、O₂ 濃度は低下することになるので、ガス流速を低下したときと同じように燃焼コークス周囲の CO/O₂ を高めるといふ副次的な効果があるといえる。

以上のように、充てん層の燃焼においても NO が抑制されるときには、コークス周囲の CO/O₂ は高いとするのが妥当であり、既報の NO 抑制ポイントは充てん層に対しても十分適用できるといえる。コークス粒径、

ガス流速について、単一粒子と充てん層で結果が逆になった理由は両者におけるコークスの燃焼様式が異なっているためと考えられる。供給ガス組成、着火温度は、前者ではコークス粒径やガス流速によつて変わることがないが、後者では上層での燃焼状態の影響を強くうけ、コークス粒径、ガス流速などで変わることは明らかである。

また、コークス粒子が小さいほど、ガス流速が遅いほど、ソリューション・ロス反応 (CO₂+C→2CO) は進行して、雰囲気中の CO が上がる可能性がある。焼結排ガスの NO は還元帯での分解によつて支配されるとの報告があり⁸⁾、厳密には雰囲気中 CO の影響も検討しておく必要があるが、これらについては本章のかわりに NO の還元への影響として考察する。

3.2 焼結層中 CO, NO 生成におよぼす供給熱量の影響

コークス粒子の多くは粉鉍石で包まれており、コークスの燃焼によつて鉍石は熔融する。また、CO, NO 生成に対して影響の大きなコークスの着火温度は、粉鉍石の付着状態などによつて異なり、単一粒子燃焼実験のように一定の温度で着火することはない。焼結層内のコークス燃焼が鉍石の存在によつて大きく影響されることは明らかである。そこで、CO, NO 生成に対する影響が大きい供給熱量については、焼結鍋実験で検討を行った。

予熱焼結法⁹⁾ や熱風焼結法¹⁰⁾によつても供給熱量を調整することができるが、これらは新しい設備を必要とするものである。本研究では以下に述べるように、既存の焼結機に適用可能な項目について検討した。

3.2.1 点火および保熱の影響

Table 1 の原料 (a) を使用して、点火、保熱条件と NO 発生量の関係を調べた結果を、Table 4 に示す。保熱の実施あるいは点火強化によつて、焼結時間はややのびるものの、NO は明らかに抑制されている。

NO 抑制の機構を明確にするために、排ガス組成と NO 転換率の時間的変化を調べた。一例として、Table

Table 4. Effect of fuel gas amount for ignition and heating on sintering time and NO formation.

Test	Town gas (l/min)		Sintering time (min)	NO conversion ratio (%)
	Ignition*	Heating**		
(a)	14.8	0	16.0	30.0
(b)	〃	14.8	20.5	25.9
(c)	〃	11.3	21.0	25.8
(d)	18.7	〃	18.5	25.5
(e)	20.0	〃	20.5	24.0

* Ignition time: 2 min

** Subsequent heating the bed surface after ignition: 3 min

*** Raw mix (a) shown in Table 2. was used.

4の実験(a)と(c)の結果を Fig. 7 に示す. 本実験では空気を吸引しているが, 発生する NO はすべて Fuel NO とみなし, また点火, 保熱用の都市ガスから発生する NO と CO₂ はあらかじめ測定しておき, 転換率を補正した. さらに, 石灰石の分解量はコークスの燃焼量に比例するとして, CO₂ の補正を行った.

Fig. 7 において, 保熱中および保熱後約 2 min に CO₂ が增大しているのがわかる. 前者は保熱用の都市ガスからの CO₂ が加わったためであり, 後者は保熱によりコークス温度が上昇して燃焼速度が早くなった結果と考えられる. CO 濃度は鉄鉱石が存在するために低く, 保熱の影響は明確でない. 一方, NO 濃度は保熱を行うと全

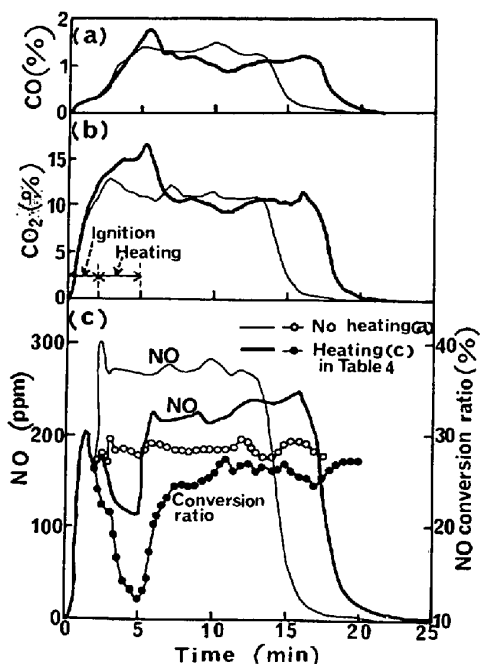


Fig. 7. Change in waste gas composition and NO conversion ratio in the sintering pot test.

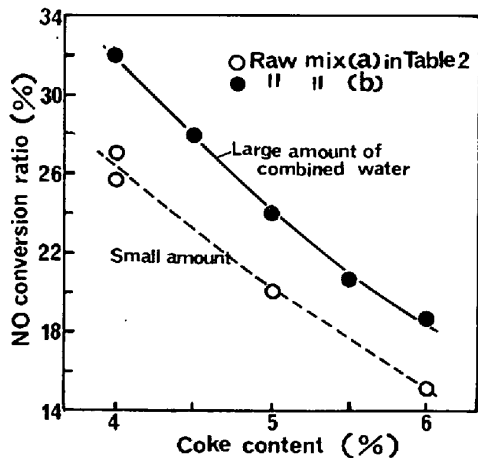


Fig. 8. Relation between coke content and NO conversion ratio in the sintering pot test.

体にやや低下しており, とくに CO₂ が高い保熱中と, 保熱後約 2 min において減少しているのが特徴的である. NO 転換率は, 保熱中および保熱後約 5 min 程度で小さくなっており, 保熱の効果は保熱後数 min までのごく限られたものといえる.

3.2.2 コークス配合割合の影響

Table 1の原料(a), (b)について, コークス配合割合を4%から6%まで変えたときの NO 転換率を, Fig. 8 に示す.

コークス量を増やすと, 排ガス CO₂, CO 濃度はコークス量にほぼ比例して大きくなり, NO はやや減少の傾向がみられ, NO 転換率は Fig. 8 のように大きく低下している. 原料(a), (b)の相違については, 後の結晶水の項で詳述する.

配合原料単位重量当たりの NO 発生量は, コークス配合割合と NO 転換率の積で決まる. たとえば原料(b)で, コークスを4%から6%に大幅に増加しても, NO 発生量は 0.205 l/kg から 0.181 l/kg と, 約 12% 減少するにすぎない. この結果は, 吉永ら⁷⁾の焼結鍋実験における低窒素コークスと通常コークスの中間値であり, 本実験のような転換率が低い場合には効果が少ないものと思われる.

3.2.3 発熱原料の影響

FeO 含有量の異なる5種類の発熱原料を, 粒度の影響が現れないように 1 mm 以下に粉碎して, 原料(a)中の -1 mm 鉱石 20% と入れかえて焼結実験を行った. 発熱原料の化学組成と NO 転換率の関係を, 一括して Table 5 に示す.

排ガス中の CO₂ および CO 濃度には大きな差は認められないが, 原料中 FeO 含有量が多いほど NO 濃度は低下して, Table 5 に示すごとく転換率は小さくなっている. この転換率の低下は, 前述のコークス燃焼実験結果と同様に大きく, 発熱原料の使用は NO 抑制に

Table 5. Effect of exothermic material on NO conversion in the sintering pot test.

Exothermic material*	Chemical composition (%)		NO conversion ratio (%)
	T.Fe	FeO	
(A)	64.3	20.7	24.6
(B)	71.3	23.2	21.6
(C)	69.3	21.8	18.3
(D)	69.5	29.8	17.8
(E)	74.4	58.8	15.3
Not mixed	—	—	25.8

* 20% of -1mm ores in raw mix (a) in Table 2 were exchanged for exothermic material

** Exothermic material (E) contains mettalic iron of 3.6%

対して非常に有効であると考えられる。

3.2.4 鉄鉍石中結晶水の影響

一部の鉄鉍石に含まれるゲーサイト ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) やカオリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶水は 250°C から 800°C にかけて熱分解することが知られている。分解熱量は、ゲーサイトで 0.9 kcal/kg- H_2O 、カオリナイトで 1.9 kcal/kg と報告されており¹²⁾、かなり大きな吸熱量である。このため高結晶水鉍石を多量に使用すると、燃焼温度が変わる可能性があり、CO, NO 生成に影響がおよぶものと考えられる。

前掲 Table 2 において、原料 (a), (b) を比較すると、(b) では結晶水 5.5% のゴア鉍石を多量に配合しているので結晶水が多い。FeO 含有量の差はわずかであり、FeO による転換率の違いは無視できると考えられる。そこで、前掲 Fig. 8 で原料 (a), (b) の転換率を比較すると、結晶水の多い原料では高い値を示しており、結晶水の NO 生成におよぼす影響はかなり大きいことがわかった。

3.2.5 供給熱量と NO 転換率の関係について

以上のように、供給熱量の増加は NO 転換率を大きく減少することが明らかになった。そこで両者の関係について定量的な比較検討を行つてみた。

本実験では、石灰石量および水分は一定としたので、供給熱量 (Q) は次の (3) 式にしたがつて、コークスを含めた配合原料 1 kg 当たりの熱量 (kcal) として算出した。

$$Q = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3 + a'_3 \cdot b'_3 - a_4 \cdot b_4 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、Q は熱量 (kcal/kg) であり、 b_1 は都市ガス量 (l/kg)、 b_2, b_3, b'_3, b_4 はそれぞれ配合原料中のコークス中 C, FeO, M. Fe, 結晶水 (%/100) である。また $a_1 \sim a_4$ はそれぞれの反応熱であり、以下のように定めた。まず a_1 は都市ガス発熱量の 5 kcal/l、 a_2 はコークスが完全燃焼したときの値、8080 kcal/kg とした。また、発熱原料中の FeO, M. Fe はすべて Fe_2O_3 に反応すると仮定して、 a_3 はマグネタイトで 383, ウスタイトで 470、 a'_3 は 1755 kcal/kg とした。結晶水の分解熱量 a_4 は、鉍石中 Al_2O_3 はすべてカオリナイト、残りの結晶水はゲーサイトと仮定して、前述の分解熱量 (0.9, 1.9 kcal/kg- H_2O) を用いた。検討結果をまとめて Fig. 9 に示す。なお同図には、A および B 焼結工場の擬似粒子を、そのまま Fig. 2 の焼結鍋で実験した結果も併記した。

供給熱量を増加するほど NO 転換率が低下することは明瞭であり、とくに発熱原料と結晶水の効果が大きいことが認められる。すなわち、都市ガスとコークスの影

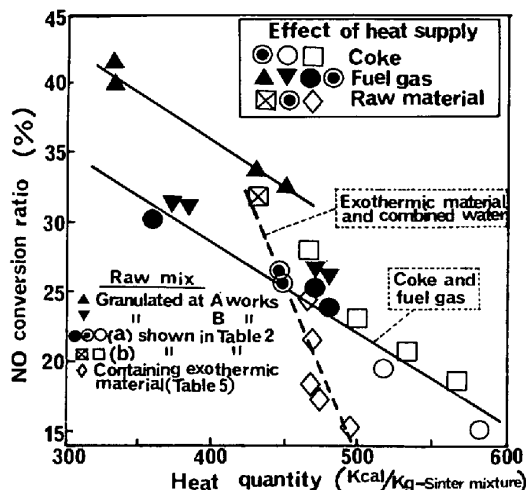


Fig. 9. Effect of heat supply on NO conversion ratio in the sintering pot test.

響はほぼ同一の直線で表され、その傾きは 0.07%/kcal/kg となるのに対して、発熱原料と結晶水の場合には 0.24%/kcal/kg と大きい。また、A, B 工場の原料を比較すると、同一供給熱量でも NO 転換率に大きな差が認められる。これらの差は上記の要因のほかに、NO の生成、抑制に関与する重要な因子が残されていることを示唆しており、原料粒度、造粒条件など擬似粒子の構造に関連するものと考えられる。

さらに、実機での NO 転換率についても解析を行つたが、点火、保熱炉での熱損失が少ないのでガスの焚き量は少く、供給熱量は本実験の約 2/3 であつた。NO 転換率は、造粒設備、点火および保熱設備、鉍石銘柄、原料粒度などの違いから焼結機間でレベルが異なり、また、転換率に対する供給熱量の影響度は、発熱原料、結晶水については 0.15~0.30%/kcal/kg、都市ガスとコークスは 0.04~0.18%/kcal/kg となつており、今回の焼結実験結果と同程度であることがわかった。

3.3 焼結層における NO の還元への寄与

焼結層では、コークス表面近傍で生じた CO はすぐに混合攪拌されるので、供給熱量を増加すると雰囲気中 CO 濃度も上昇する。佐々木ら⁸⁾は、焼結過程で発生する NO は還元帯での分解により支配されると述べており、NO 抑制のポイントを生成後の分解においている。このため、供給熱量増加の NO 抑制効果は、著者らの燃焼コークス周囲の CO/CO₂ を高めることであるのか、還元による分解であるのかを明確にしておく必要があると考えられる。そこでまず NO 還元の基礎実験を行い、次に焼結層内のガス組成を測定して検討を行つた。

3.3.1 基礎実験結果

NO はア) 雰囲気中 CO, イ) 燃焼コークス, ウ) 未

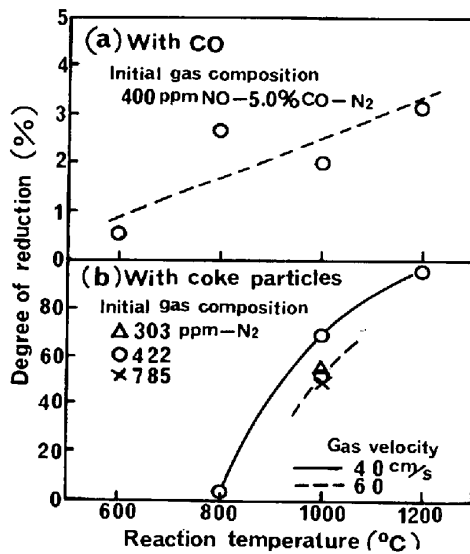


Fig. 10. Reduction of NO with CO in bulk gas and coke particles in the fixed bed of 500 mm in height.

燃焼高温コークスによつて還元される可能性がある。

(1) まず CO による接触還元については、数多くの研究が行われているが¹³⁾、温度、ガス流速、触媒の使用などの点で焼結層内の条件とは大きな違いがある。

焼結層内の CO 濃度はコークス量によつて変わるが、Fig. 7 に示したごとく通常は 5% 以下である。そこで焼結層内ガス組成に近い 400 ppm の NO を 5% の CO で還元した。反応層高を 50 mm としたときの温度と還元率の関係を Fig. 10-(a) に示す。

還元率は 1200°C においても 3% 程度であり非常に低く、温度上昇の効果も小さい。したがつて、雰囲気中 CO による還元は、ほとんど期待できないものと考えられる。

(2) 次に燃焼コークスによる還元については、Fig. 1-(a) の充てん層の燃焼実験で、供給ガス中 NO 濃度を変えて検討した。前掲 Fig. 3-(b) は、供給ガス中 NO 濃度 0 と 136 ppm の場合を比較したものである。ここで転換率は、供給 NO 量を差し引いて算出した。

供給ガスに NO を添加すると排ガス NO 濃度は上がるが、全平均転換率は 27.0% から 23.8% に低下している。両実験では CO₂ および CO 濃度に差がないことから、この転換率の差は吹き込まれた NO の一部が還元されたことによると見なしてよい。供給された NO の還元率を (2) 式から算出すると 20.0% になる。ただし本実験では、アルミナ球を充てんしているので雰囲気中 CO 濃度は大きく、Fig. 3-(a) に示すごとく最大値は 10% に近い。NO はこの CO によつても還元されるので、CO の影響を分離して考察する必要がある。

アルミナ球の代わりにヘマタイト鉱石を使つて燃焼実験を行うと、前掲 Table 3. に示したごとく、雰囲気中の CO 濃度はいちじるしく低下して、NO 転換率は増大している。燃焼時間はヘマタイト鉱石でもほとんど変わっていないので、コークスの燃焼速度ならびに NO 生成量には大きな変化はなく、転換率の差は雰囲気中の CO の影響によるところが大きいと考えられる。発生した NO 量は等しいと仮定すると、アルミナ球では発生した NO 量の約 10% が還元されたことになる。したがつて、CO による還元を補正すると、燃焼コークスによる還元は前記の 20% よりも小さく、10% 程度とするのが妥当と考えられる。

(3) 未燃焼コークスによる還元については、吉田¹⁴⁾らのコークス粒子 100% の充てん層による研究があるが、焼結層とは大きく異なつているので、Fig. 1-(a) の充てん層に NO-N₂ 混合ガスを流して検討した結果を Fig. 10-(b) に示す。

還元率の温度依存性が大きく、1200°C では 100% 近く還元されてはいるが、800°C では還元はほとんど進んでいない。焼結層内のコークス粒子は約 700°C から燃焼を開始するので、これより温度の低い未燃焼コークスによる還元は無視できるものと思われる。

3.3.2 焼結層内における NO の還元

以上の基礎実験の結果、NO の還元は全反応を合わせて、大きくみても 15~20% 程度である。ところが、佐々木ら⁹⁾の焼結鍋実験結果から概算すると、還元率は 40% にもなつている。そこで原料 (b) で、コークス量を 3.5% ならびに 4.5%、層高を 400 mm とした焼結鍋実験を行つた。前掲の Fig. 2 の焼結鍋中層 A 部と下層 B 部の、それぞれ上、下に 50 mm 離れた 2ヶ所からガスを採取して分析した。コークス量 3.5% のときの排ガス組成ならびに NO 転換率の時間的変化を Fig. 11 に示す。

CO₂、CO、NO 濃度は大きく変化しているが、その変動は各成分間ならびに 50 mm 離れた上、下層間でよく対応している。NO 転換率の変化は小さい。保熱直後の転換率が低いのは、前記の保熱の効果である。次に、50 mm 離れた上下層の転換率を比較すると、上層の方が高いが、その差はわずかであり、還元率を算出すると最大でも 5% 程度にすぎない。コークス量 4.5% についても同じ解析を行つたが、還元率は同じであつた。基礎実験結果の 15~20% の還元率よりはるかに小さいのは、コークス粒子が微粉鉱石で包まれているためと考えられる。川本ら¹⁵⁾の NO を吹き込んだ焼結鍋実験においても、5~15% の NO 低減率が確認されている。したが

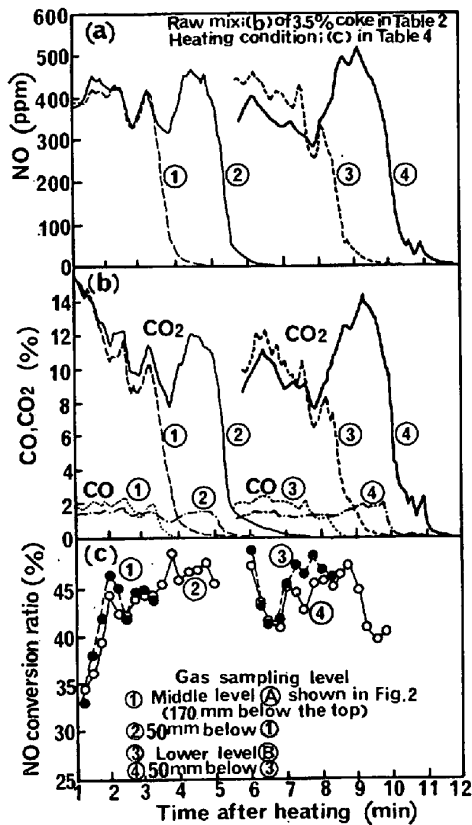


Fig. 11. Comparison of composition and NO conversion ratio of the gases sampled at a distance 50 mm apart in the sintering bed.

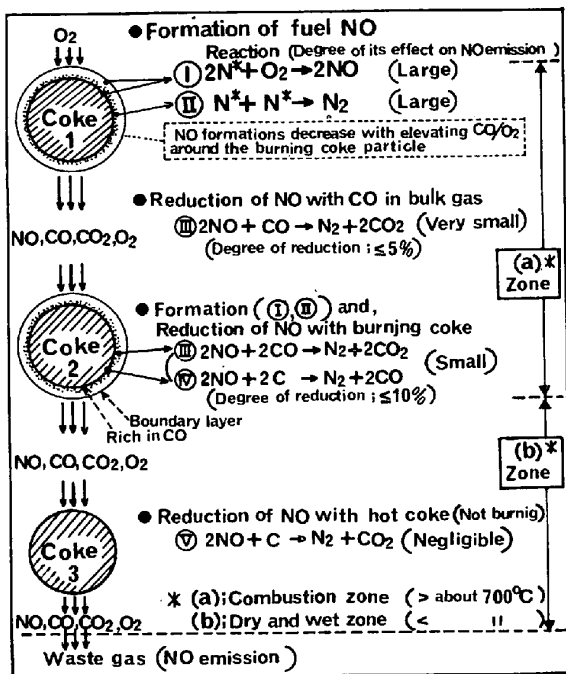


Fig. 12. Consideration on the formation and the reduction of NO in the sintering bed.

つて、焼結層内の NO の還元率は小さいといえよう。
以上の結果から、NO の生成と還元についてまとめる

と、Fig. 12 のようになる。NO の生成が燃焼コークス周囲の CO/O₂ で支配されることは、すでに報告したとおりである¹⁾。いつたん生成した NO は雰囲気中 CO によつて最大 5% 程度、燃焼コークスでは 10% 程度還元される可能性がある。ただし、焼結鉄製造過程では、粉コークス塊は鉄石で包まれるので、総括の還元率としては 5~15% 以下が妥当な値と考えられる。

以上の結果から明らかなように、NO 抑制のポイントは NO の還元ではなく、燃焼コークス周囲の CO/CO₂ を高めて NO 生成をおさえることである。また、供給熱量の増加は主としてコークス表面近傍の CO/O₂ を高めることにあるが、雰囲気中の CO 濃度ならびに温度を上げて NO の還元を促進するという副次的効果もあるといえる。

4. 結 言

焼結層を理想化したアルミナ球とコークス粒子の充てん層によるコークス燃焼実験と焼結鍋実験を行つて、焼結鉄製造過程での CO, NO 生成におよぼす供給熱量の影響について調べた。また、NO の還元についても実験し、焼結層内での NO 抑制ポイントについて検討した。この結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 供給熱量を増加すると、燃焼温度が上がつて CO 生成が活発に起こるので NO は抑制される。
- (2) 供給熱量の NO 抑制効果は、点火、保熱用の都市ガスやコークス量を増すよりも、発熱原料や結晶水の少ない鉄石を配合する場合に大きく、配合原料 1 kg 当たり熱量を 1 kcal 高めると NO 転換率は前者の場合 0.07、後者の場合 0.24% 低下した。
- (3) いつたん発生した NO の焼結層内での還元率は小さく、5~15% 以下と考えられ、燃焼コークス周囲の CO/O₂ を高めることが NO 抑制のポイントである。

文 献

- 1) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫: 鉄と鋼, 66 (1980) 13, p. 1801
- 2) E. W. VOICE and R. WILD: Iron and Coal Trade Rev., 175 (1957), p. 841
- 3) 三本木貢治, 西田信直, 須沢昭和: 鉄と鋼, 46 (1960) 12, p. 1527
- 4) 浜田尚界, 小板橋寿光, 岡部俵児: 鉄と鋼, 58 (1972) 12, p. 1567
- 5) 鞭 廠, 樋口光蔵: 鉄と鋼, 56 (1970) 3, p. 371
- 6) 塚本 孝, 嶋田駿作, 田口敏夫, 樋口充蔵: 鉄と鋼, 56 (1970) 6, p. 661
- 7) 吉永真弓, 久保敏彦: 住友金属, 29 (1977), p. 383

-
- 8) 佐々木晃, 町野良一, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 52
- 9) 田代 清, 相馬英明, 柴田充蔵, 今野乃光, 細谷陽三: 鉄と鋼, 66 (1980) 12, p. 1603
- 10) *H. W. GUDENAU and W. WENZEL*: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 55
- 11) 吉永真弓, 西岡邦彦, 久保敏彦: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S 22
- 12) *R. C. MACKENZIE*: The differential thermal investigation of clays (1957), p. 83 [Mineralogical Society, London]
- 13) 森田義郎, 高安正躬: 燃料協会誌, 52 (1973) 588, p. 757
- 14) 吉田高年, 田沢竜三, 植野禎夫, 越谷仁哉: 燃料協会誌, 54 (1975) 581, p. 766
- 15) 川本良三, 清水郁夫, 片岡隆昭, 長尾政治, 横山美利, 高瀬徳雄, 佃 利夫, 白石弘幸: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S 63
-