

論 文

焼結鉍製造過程でのコークス燃焼におよぼす 擬似粒子中コークス賦存状態の影響

肥田 行博*・佐々木 稔*²・榎戸 恒夫*³
梅津 善徳*⁴・飯田 孝司*⁴・宇野 成紀*⁵

Effect of the Existing State of Coke Breeze in Quasi-Particles of Raw Mix on Coke Combustion in the Sintering Process

Yukihiro HIDA, Minoru SASAKI, Tsuneo ENOKIDO,
Yoshinori UMEZU, Takashi IIDA, and Shigetoshi UNO

Synopsis :

The quasi-particles of raw mix for sinter were classified according to the existing state of coke breeze in them into the following four types; *S*- (single coarse coke particle coated with fines), *S'*- (naked coke particle), *P*- (agglomerated particle of fines as a pellet), and *C*- (composite particle consisting of ore nucleus and adhering layer of fines) types.

As a result of analyzing the coke distribution in quasi-particles granulated by the ordinary method, the percentage of *S*-, *P*-, and *C*-type coke was determined to be about 70, 10, and 20% respectively.

The analytical results of combustion test of quasi-particles, sintering pot experiments and sintering tests at the works showed that improvement of the coke combustibility in the sintering bed was essential for reducing the NO formation.

Increasing the percentage of *C*-type coke by the quick lime addition and changing *S*-type coke to naked *S'*-type by the divided coke addition had a good effect on the coke combustibility and decreased the NO emission from the sintering machines.

1. 緒 言

著者らは先に、単一粒子のコークス燃焼実験結果から得られた Fuel NO の抑制原理¹⁾をもとにして、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について検討した²⁾。その結果、供給熱量を増加するほど NO は抑制することが確認できた。しかし、コークス中Nの NO への転換率 (NO 転換率) は供給熱量の補正を行つても焼結原料のロットによつて大きく違つていた。この原因として、コークス配合量、結晶水量、FeO 量などの供給熱量のほかに、原料粒度、造粒条件などの違いに由来する擬似粒子構造の差がコークスの燃焼に大きな影響をおよぼしていると考えられた。

そこで、擬似粒子中のコークス賦存状態に着目し、まずコークス賦存状態の分類と定量化法について検討し、

つぎに既報²⁾の焼結層を理想化した固定層によるコークス燃焼実験ならびに焼結鍋実験を行つて、コークス粒子の擬似粒子中での賦存状態と燃焼特性の関連について調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 擬似粒子中におけるコークス賦存状態の調査方法

擬似粒子充てん層を樹脂で固めて断面の状態を観察した。結果の1例を Photo. 1 に示す。擬似粒子は、コークス賦存状態から Fig. 1-(a) に示すように、3種に分類することがわかつた。

(1) 粗粒コークスを核とし、その周囲に微粉の鉄鉍石類、副原料、コークスなどが付着しているもの。

(2) 核粒子が鉄鉍石類、副原料から成つているもの。

昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 10 日受付 (Received Apr. 10, 1981)

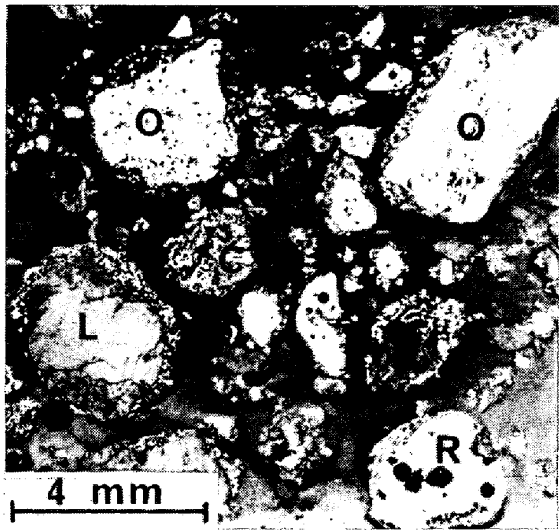
* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

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

*⁴ 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

*⁵ 新日本製鉄(株)釜石製鉄所 (Kamaishi Works, Nippon Steel Corp.)



O : Iron ore, R : Return, L : Lime stone, C : Coke

Photo. 1. Structure of quasi-particles in the sintering bed.

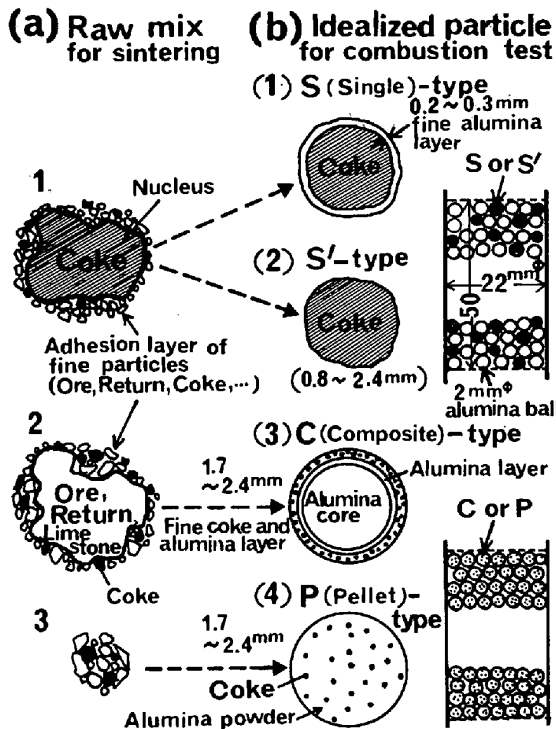


Fig. 1. Classification of quasi-particles of raw mix and idealized particles for the combustion test.

(3) 核粒子がなく、微粉だけで粒化しているもの。

(1)と(2)の粒子では、核粒子は1 mm 以上のものが多く、微粉は核粒子のへこみを埋めるように付着している。この付着層は Photo. 1 に示すように 0.1~0.3 mm と薄いものである。(3)の粒子は 0.5~1 mm 以下の小さなものが大部分であり、またその結合強度は弱い。ここでは、(1), (2), (3)をそれぞれ“S” (Single), “C” (Composite), “P” (Pellet) 形擬似粒子と名付け

た。

上記のコークス 賦存状態を定量化するために、鉄鉱石、返鉄、石灰石、コークスの配合割合がそれぞれ 64.3, 22.4, 10.5, 2.9% からなる A 焼結工場の擬似粒子を採取して、その構造を詳細に調べることにした。まず、古井ら³⁾の擬似粒化指数 (G. I.) 測定法と同じ方法で擬似粒子を篩分けた。つぎに、核と付着後の分離ならびに核種の判定が比較的容易で、かつ全体のほぼ半分を占める 2 mm 以上の擬似粒子 500 g については、乾燥して針などを使って核と付着粉を分離し、核種と付着粉の量、粒度分布、化学組成の関係について調べた。

2.2 コークス燃焼実験

コークスの燃焼が鉄石などの熔融によつて影響されないように、既報²⁾の焼結層を理想化した 50 mm の高さの固定層によるコークス燃焼実験を行つた。擬似粒子は理想化して Fig. 1-(b)に示すように、コークスと中性体のアルミナ粉から 4 種のものを作つた。すなわち、S 形は 1~2 mm のコークス粒子表面に 0.1 mm 以下のアルミナ粉末を付着層の厚さがほぼ 0.3 mm になるように付着して調製した。S' 形は既報と同じ裸のコークス粒子である。また C 形はアルミナ球の表面にアルミナ粉を付着して作つた 1.41~1.68 mm のミニペレットを核として、その周囲に 0.1~0.2 mm のコークス粉と 0.2 mm 以下のアルミナ粉を混合して付着させた。ここで、付着粉中のコークス濃度は予備実験で NO 抑制効果が優れていた 10% とし、コークス配合割合は付着粉層の厚さで調整した。粒子径は 1.68~2.38 mm である。P 形は C 形と同じ粒度のアルミナ粉とコークス粉を均一に混合して、C 形と同じ大きさに造粒した。

燃焼実験は導入ガスの O₂ 濃度を 20.0% として行い、コークス予熱温度、ガス流速、コークス配合割合を変えた場合の排ガス中 CO, CO₂, O₂, NO 濃度を連続的に測定して、NO 転換率を算出した。

2.3 焼結鍋実験

反応管内壁部に砂の断熱層を設けた内径 60 mmφ の小型焼結鍋²⁾と内径 300 mmφ の鍋を使つて実験を行つた。特に説明のない場合には、既報²⁾の平均粒度 2.04 mm の鉄鉱石、3.53 mm の返鉄、1.54 mm の石灰石、1.32 mm のコークスがそれぞれ 56, 30, 10, 4% からなる配合原料を基準とし、水分は 6% に調整した。装入層厚は、小型鍋実験では 350 mm, 大型鍋では 400 mm を基準とした。原料の装入量は、小型および大型鍋でそれぞれ約 1.7 kg, 約 60 kg である。点火および保熱はそれぞれ 2, 3 min とし、-1500, -1800 mmH₂O の負圧で空気を吸引した。

3. 実験結果および考察

3.1 擬似粒子中のコークス賦存状態

A 焼結工場擬似粒子の解析結果を一括して Table 1 に示す。+2mm 粒子の重量割合を配合原料と擬似粒子と比較すると、両者はよく対応している。これは前掲 Photo. 1 から明らかなように、+2mm の粒子は核粒子となり、その周囲にごく薄く微粉が付着するためと考えられる。

付着粉の粒度分布ならびに化学組成は核種によつて差が認められなかつたので、核種による付着能の違いについて検討した。核種と付着能の関係は、2.0~4.76mm と +4.76mm の擬似粒子で大きな差がなかつたので、2.0~4.76mm の場合を Table 1 に併記した。

核粒子単位重量当たりの付着粉量はコークスが最も多く、鉄鉱石では少ない。核粒子の付着能はその表面積と関連があるので、単位表面積当たりの付着量で評価すべきと考えられる。粒子の形状は複雑で、表面積を正確に求めることはむづかしいが、表面積の代わりに体積で代用できると思われる。鉄鉱石、返鉱、石灰石、コークスの見掛密度をそれぞれ 4.0, 3.6, 2.5, 1.0 g/cm³ として体積当りの付着粉量を求めると、Table 1 に示すようにコークスと鉄鉱石ではほぼ同じであり、返鉱の 1/2 になつている。返鉱の付着能が大きいのは、表面の凹凸度ならびに気孔径が大きいと考えられる。

日常の実機操業では、上記のように核種ごとに付着粉を分離してコークス賦存状態を調べることは能率が悪く困難である。そこで、擬似粒化指数 (G. I.) の測定⁹⁾と同じように、擬似粒子を粒度別に核と付着粉に分離し、擬似粒子と付着粉中のコークス濃度を分析してコークス賦存状態を推算する方法を開発した。A 焼結工場から採取したごく一般的な擬似粒子の観察結果ならびに前掲 Table 1 の核種による付着能から以下のような仮定をおいた。

- (1) 返鉱核粒子の付着能は他の原料の 2 倍とする。
- (2) 返鉱の +0.5mm はすべて核粒子になるとする。
- (3) 0.5mm 以下の擬似粒子ならびにあらかじめ微粉原料を造粒して作ったミニペレットは P 形とする。

Table 2 から A 焼結工場の擬似粒子では、コークス中の約 70% が S 形、ほぼ 25% が C 形、5% が P 形になつているのがわかる。

3.2 固定層コークス 燃焼実験でのコークス 賦存状態と 燃焼特性の関連性

4 種の擬似粒子について、コークス配合割合を 0.063 g/cm³-bed とし、800°C のコークス予熱温度、60 cm/s (標準状態) のガス流速で燃焼したときの CO₂, CO 濃度の時間的変化を Fig. 2 に示す。

CO, CO₂ 濃度は、コークスの賦存状態が類似している S, S' グループと P, C 形グループで大きく違つてい

Table 1. Effect of nucleus material on the adhesion of fine materials in a quasi-particle.

Raw material (or nucleus*)	Mixing ratio (%)			Weight of fine materials (g)*	
	Whole dry raw mix	+2mm dry raw mix	+2mm quasi-particle	Per 1g nucleus	Per 1cm ³ nucleus
Iron ore	64.3	46.3	42.7	0.143	0.57
Return	22.4	46.1	49.1	0.302	1.09
Lime stone	10.5	6.0	6.1	0.313	0.78
Coke	2.9	107	2.2	0.573	0.57

* Weight of fine materials adhering to the nucleus material shown on the left side of this table (Size of quasi-particle : 2.0~4.76mm).

Table 2. Example of determining the existing state of coke breeze in quasi-particle of raw mix.

Size (mm)	Size distribution (%)			Coke content (%)		Distribution of coke (%)			
	Raw mix (dry)	Return*	Quasi-particle		Nucleus	Fine	S-type***	P-type	C-type
			Nucleus	Fine					
+5	16.9	2.1	26.4	3.9	2.09	3.88	16.4	—	4.2
~2	32.2	47.6	32.5	12.5	3.50	4.34	34.5	—	14.5
~1	14.9	18.8	8.6	3.5	3.80	4.29	9.9	—	4.0
~0.5	10.3	9.9	6.5	2.6	4.53	4.37	9.0	—	2.9
~0.25	6.4	6.8	2.1	0.5	5.05	4.58	—	3.8	—
-0.25	19.3	14.8	—	0.9	—	3.20	—	0.8	—
Total	100	100	76.1	23.9	(3.18**)	(4.22**)	69.8	4.6	25.6

* Mixing ratio of return in raw mix : 20.6%

** Mean value of coke content

*** Weight of S-type coke = (weight ratio) × (coke content) of nucleus + α × (weight ratio) × (coke content) of fines
α : Corrected surface ratio (= coke nucleus volume / (2 × return volume + volume of nucleus except return))

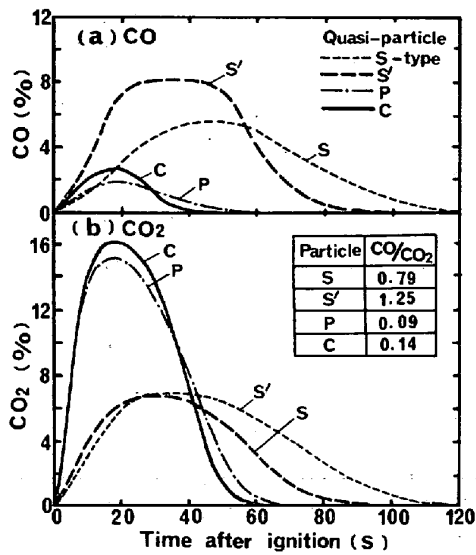


Fig. 2. Change in waste gas composition at the combustion test.

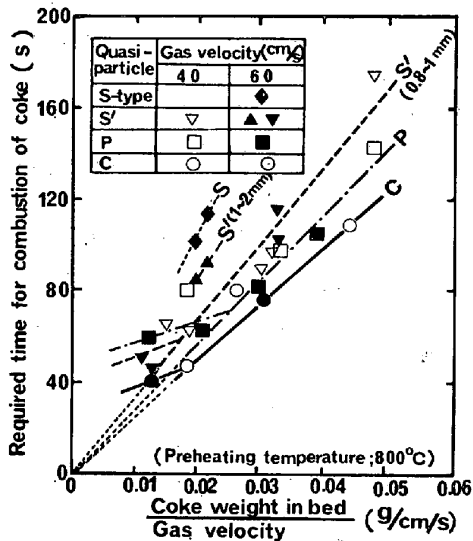


Fig. 3. Effect of quasi-particle structure on combustibility of coke breeze.

る。CO 濃度は前者で高く、後者では非常に低い。同一グループ内の S 形と S' 形を比較すると、既報⁴⁾の単一粒子の燃焼実験結果と同じように、表面に耐火物粉を付着したときに CO 生成は低下している。C 形と P 形では、擬似粒子表面でのコークス濃度の高い C 形の方が CO 生成は活発である。

燃焼速度は 1~2mm の粗粒コークスで作られた S, S' 形で低く、とくに O₂ との接触が悪い S 形では遅くなっている。そこで他の実験結果を加えて、燃焼時間 (t) を装入コークス重量 (W) とガス流速 (U) の比 (W/U) で整理した。結果を Fig. 3 に示す。

W/U が 0.02 g/cm/s 以上の条件では、どの擬似粒子でも t は W/U とほぼ直線関係になつている。燃焼速度は C 形で最も早く、つづいて P, S', S 形と順次遅くな

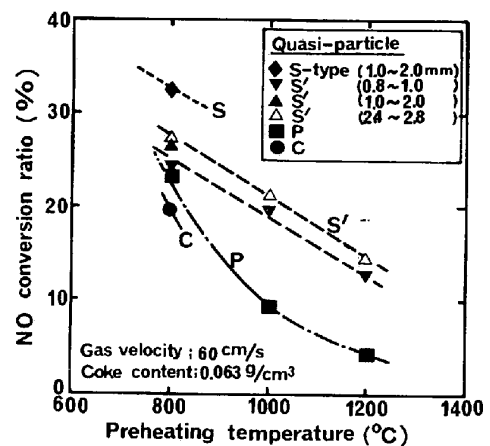


Fig. 4. Relation between preheating temperature of quasi-particles and NO conversion ratio.

ることが明瞭である。また、W/U が 0.02 g/cm/s 以下で燃焼速度が急激に遅くなるのは、コークス量が少なくて熱不足となり、800°C の予熱では活発な燃焼が持続しないためと考えられる。このコークス量がごく少ない条件で、P 形よりも S' 形で燃焼が活発になっている場合があるが、これは S' 形コークスの方が O₂ との接触が良好なためと推察される。

つぎに、コークス賦存状態と NO 転換率 (以下 η_{NO} と略記) の関係について述べる。予熱温度の影響を Fig. 4 に示す。800°C の同一予熱温度でコークス賦存状態の影響を比較すると、 η_{NO} は前掲 Fig. 3 の燃焼速度とよく対応しており、燃焼速度が早い C 形で低く、反対に S 形で最も大きくなっている。燃焼速度が早い場合には、既報¹⁾のごとく燃焼温度が上つて CO の生成が活発になり、NO が抑制されるものと考えられる。実機原料中に多量に存在する S 形は、燃焼性ならびに NO 発生的一面から好ましくないといえる。

予熱温度の影響については、Fig. 4 に示すように S' 形と P 形で比較した。前掲 Fig. 2 の結果から S 形では S' 形と、また C 形では P 形と同じように変化すると考えられる。800°C での η_{NO} は S' 形と P 形であり差がないが、予熱温度の上昇にもなつて P 形の η_{NO} は急激に低下している。これは、コークスの賦存状態が類似している既報⁴⁾の粉末コークス成形体の場合と同じように、NO の生成は擬似粒子内で起り、粒子内では温度上昇にもなつてソリューション・ロス反応も加わり、高 CO/O₂ 雰囲気形成されるためと考えられる。

つぎに、ガス流速ならびにコークス配合量の η_{NO} におよぼす影響について調べた。S' 形粒子は、粒子径を小さくすると燃焼速度が早くなつて η_{NO} が下がつたので²⁾、ここでは 0.8~1.0 mm と均一充填が可能な範囲で、できるだけ小さくして検討した。結果を Fig. 5

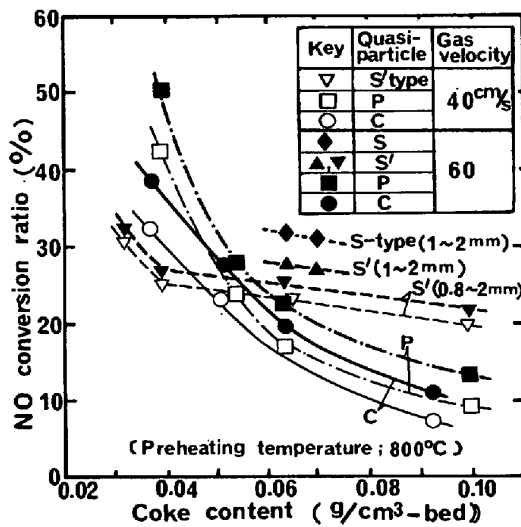


Fig. 5. Effect of gas flow rate and coke content in bed on NO conversion ratio.

に示す。

S' 形粒子でのガス流速の影響については、すでに明らかにしている²⁾。C, P形においても S' 形と同じようにガス流速が遅いほど η_{NO} は小さくなっており、この低下度合はどの擬似粒子でもほとんど変わらないことがわかる。

コークス配合量の影響は擬似粒子によつて大きく違つている。コークス配合量が焼結原料での 3% に相当する $0.05 \sim 0.06 \text{ g/cm}^3\text{-bed}$ ではコークス 賦存状態による η_{NO} の差は小さいが、 $0.06 \text{ g/cm}^3\text{-bed}$ 以上では P, C 形の η_{NO} はコークス量の増加にともなつて大きく低下しており、C形は NO の抑制にとつて最も好ましいといえる。この η_{NO} の大きな低下は、コークス量が増すと層内温度が上昇して前掲 Fig. 4 の予熱温度上昇時と同じように、擬似粒子内で高 CO/O_2 の雰囲気が形成されるためと考えられる。また、コークス量が 0.05 g/cm^3 以下のごく少ない場合に η_{NO} の順序が変わつて S' 形で最も小さくなつている。C, P形粒子では、コークス粒子はアルミナ粉によつて包まれるので、コークス量が少くなると O_2 との接触がますます悪くなり、かつ発生熱量のアルミナに奪われる割合が増えると考えられる。その結果、前掲 Fig. 3 に示したように S' 形に比較して燃焼速度が遅くなり、温度が上がらないために η_{NO} が上がるものと推察される。

コークス中灰分は、実際の焼結過程ではコークス燃焼にともなつて生成する融液と反応するが、本実験では鉬石の代わりに中性体のアルミナを使用しているため、S, S' 形粒子では既報の単一球¹⁾や耐火物粉付着⁴⁾ コークスの場合と同じく、溶融することなくほぼそのまま残つていた。P, C形粒子についてもその外観からは、灰分

とアルミナが反応した様子は認められなかつた。また、S' 形を S 形化したときのコークス 燃焼速度、 CO/CO_2 および NO 転換率の変化は、前述のごとく耐火物粉付着の場合⁴⁾と同じ傾向を示している。さらに、コークスを微粉碎して P, C形化することによつて燃焼速度は大幅に増大していることなどから、灰分の存在がコークス燃焼を阻害するようなことはなかつたと考えられる。

以上のように、コークスの燃焼特性はコークスの賦存状態によつて大きな差が認められた。両者の関係を既報¹⁾²⁾の S' 形コークスと比較してまとめると、Fig. 6 のようになる。

粗粒コークス表面に付着粉層が存在する S 形では燃焼速度は遅く、かつ排ガスの CO/CO_2 は大きくて燃焼反応の発熱量は低い。また、この反応熱の多くはガスとともに逃げると推察されるので、コークスの燃焼温度は低く、コークス表面近傍での CO/O_2 は小さく η_{NO} は上がるものと考えられる。

粗粒コークスを粉碎して C, P形とすると、コークスの配合量が実機操作の範囲では燃焼速度は早くなる。また、排ガスの CO/CO_2 は低いので燃焼による発熱量は大きい。コークスは微粉粒子に取り囲まれて燃焼するので、反応熱は擬似粒子中に蓄積され、コークス温度の上昇に寄与すると思われる。したがつて、C, P形ではコークスの燃焼温度が上がり、コークス表面近傍の CO/O_2 は増大して、NO は抑制されるものと考えられる。さらに、C, P形では排ガスの CO/CO_2 は低いが、コークス着火温度やコークス配合量の上昇にともなつて

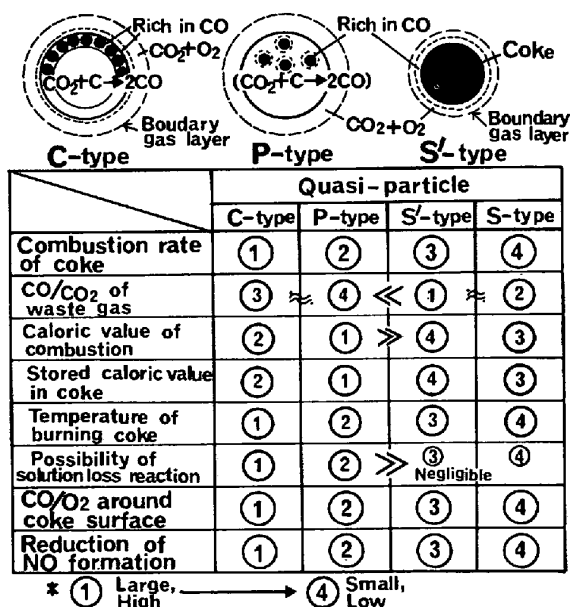


Fig. 6. Summary on the effects of quasi-particle structure on the coke combustion in the fixed bed.

η_{NO} はいちじるしく低下していることから、上記の燃焼温度上昇のほか、NO 生成の起こる擬似粒子内でソリューション・ロス反応が進行して、高 CO/O_2 雰囲気により形成されやすいと推察される。とくに、小体積内で多数のコークス粒子が燃焼するC形粒子では、燃焼速度、燃焼熱のコークス粒子への蓄積、ソリューション・ロス反応の点で高 CO/O_2 形成条件がそろうており、NO の抑制で優れているといえる。

3.3 焼結実験によるコークス 賦存状態改善効果の確認

焼結層内では鉍石の熔融、酸化鉄と CO の反応などが起こるので、コークス賦存状態改善による NO 抑制効果は前述の固定層による燃焼実験結果と変わる可能性がある。そこで、コークス賦存状態を改善できる方法、すなわちS形とS'形に変え、C形を増加させる方法について焼結鍋実験を実施し、NO 抑制効果の確認を行うことにした。

コークス賦存状態の改善方法としては以下のものが考えられ、それぞれについて焼結実験を行った。

- (1) 鉍石粒度を大きくしてS形の付着粉を少なくし、C形またはP形中のコークス濃度を高める。
- (2) 付着性の悪い 0.25~0.5 mm のコークスを粒化促進剤を使つて、C形表面に付着させる。
- (3) コークスの分割あるいは途中添加を行つてS形をS'形に変え、同時にC形コークスを増す³⁾。
- (4) コークスを微粉碎して、すべてをC形とする。

3.3.1 原料粒度の影響

基準の配合原料で鉄鉍石の粒度だけを変え、小型焼結鍋を使つて実験を行った。結果を Fig. 7 に示す。また同図には、ほぼ同じ配合でコークス量を 3.5% とした大型焼結鍋による結果を併記した。

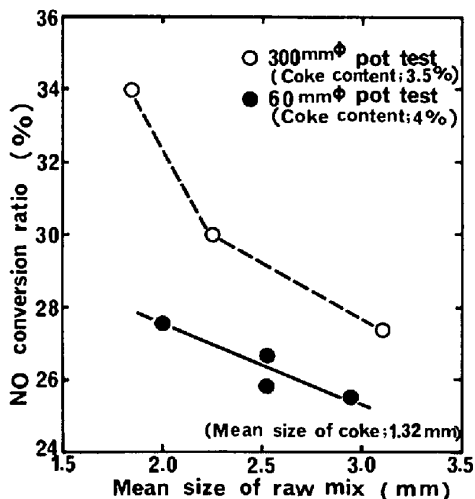


Fig. 7. Effect of raw mix size on NO conversion ratio in the sintering process.

NO 転換率におよぼす原料粒度の影響は大きく、鉄鉍石の粗粒化は NO の抑制に対して有効であることがわかる。

3.3.2 擬似粒化促進剤の効果

今日では、生産性の向上、コークス原単位の低減、低スラグ焼結などを目的として、生石灰や消石灰などの擬似粒化促進剤が広く用いられている^{3)5)~7)}。また、生石灰の添加は排ガス循環時に大きな NO_x 抑制効果があるとの報告もある⁸⁾。そこで、基準原料の石灰石の一部を2% の生石灰に代えて小型焼結鍋実験を行い、生石灰添加効果を詳しく検討することにした。

擬似粒子付着粉層中の生石灰の状況を Photo. 2 に示す。生石灰は均一に混合され、 1μ 以下の微細な $Ca(OH)_2$ に変わつて原料粒子とよく結合し、さらに原料粒子間の間隙を埋るようにして粒化を促進することがわか

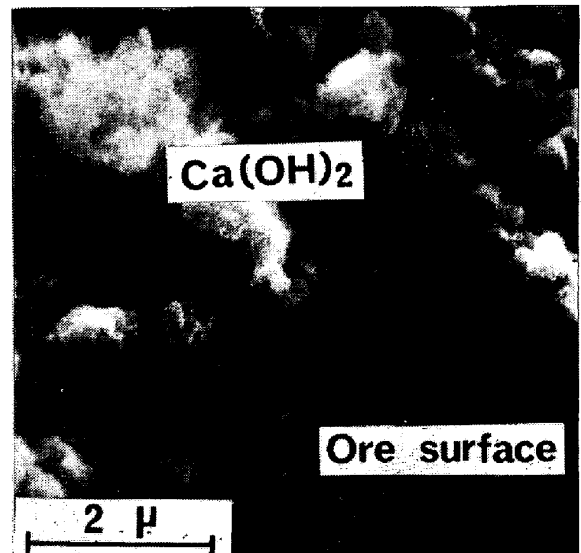


Photo. 2. Scanning electron micrograph of calcium hydrate changed from quick lime on the surface of a fine ore particle.

Table 3. Effect of quick lime addition (coke content : 4%).

Item	Quick lime addition	
	0 %	2 %
Permeability*of	0.	
(1) wet zone (K_1/K_2)	0.30	0.83
(2) combustion zone (K_3/K_4)	0.56	0.77
(3) whole bed (K_B/K_5)	1.0	1.3
Shrinkage of bed (mm)	30	10
Coke/Gas** (g/m ³)	38.6	43.4
NO conversion ratio (%)	31.4	29.2

* K_1 : Resistance to gas flow in bed
 ΔP (pressure drop) = $K_1 \times V^2$ (gas velocity) $\times L$ (height)
 K_1, K_2 : Before, after ignition ($L=25mm$)
 K_3, K_4 : at middle, lower position of bed ($L=12.5mm$)
 K_B, K_5 : at quick lime addition of 0, 2% ($L=400mm$)
 ** (Coke combustion rate)/(Gas flow rate) during sintering

る。この粒化作用によつて、難付着性の 0.25~0.5 mm のコークスはよく付着し、P形が減少してC形コークスが約 2% 増えていた。

本実験では層厚を 400 mm とし、中、下層のそれぞれ 4ヶ所で 12.5 mm 間の差圧を測定して通気性の検討を行つた。結果を他の実験結果と一括して Table 3 に示す。

生石灰添加時には、点火前の通気性が改善されるほかに⁹⁾、Table 3 に示すように点火後の湿潤帯の通気性が良好であり、中、下層で燃焼帯の通気性にあまり差がないのが特徴的である。これらの点火後における通気性の改善は、CaO の水和反応による擬似粒子温度の上昇に由来する水分凝縮量の減少⁹⁾と Ca(OH)₂ の炭酸化¹⁰⁾によるものと考えられる。CaCO₃ 結合は粘土鉱物による結合に比較して、過剰の水分下で非常に安定であり、擬似粒子がスラリー状に崩れることがなくなるものと推察される。生石灰添加時に焼結層の焼きしまりが少なくなっているが、この現象も湿潤帯での擬似粒子の強固さと関係があるものと考えられる。

つぎに、焼結時のコークス燃焼量/風量の比は Table 3 に示すように、生石灰添加で大きくなつており、燃焼性の改善は明瞭である。擬似粒子強度が向上して付着粉層の崩解しにくくなつたことが、C形コークス増加効果の発現に大きく寄与しているものと考えられる。

また、NO 転換率は絶対値で約 2% 低下している。先の単一粒子のコークス燃焼実験では、コークス表面の気孔が微細な Ca(OH)₂ で塞がれて NO 転換率は反対に高くなつていた⁴⁾。さらに、今回、1~2 mm のコークスを石灰乳中に浸漬し、Ca(OH)₂ を約 1% の割合で付着させて前述の固定層によるコークス燃焼実験を行つたが、NO 抑制効果は認められなかつた。したがつて、生石灰添加時の NO 抑制効果は、コークス賦存状態の改善と擬似粒子強度の増加によつてコークスの燃焼性が向上し、燃焼温度が上がるためと考えられる。生石灰添加時には通気性が改善されるので、生産性の向上を必要としなければ層厚を上げることができる。層厚の上昇によつて熱の蓄積が増えるので、生石灰添加の NO 抑制効果はさらに大きくなるものと考えられる。

3.3.3 コークス分割添加、途中添加法の効果

コークス分割添加、途中添加法は微粉原料対策として開発されたものであり、S形コークスを S'形に改善して燃焼速度を早めることを主目的としている。実機での擬似粒子構造および生産性に対する効果については、すでに詳しく報告されている³⁾。ここでは、おもに S'形化効果の大きい途中添加法の NO 抑制効果について述

べる。

まず、平均粒度 1.32 mm のコークスを 4% 配合し、前掲 Fig. 7 のように原料粒度を変えて小型焼結鍋で実験を行つた。ここで造粒は、小型のドラムミキサー²⁾ を使つて実施した。コークス以外の原料を 1 min 混合したのち、水を添加しながら 4 min 粒化して 1 次の強固な擬似粒子とし、つぎにコークスを添加してさらに 4 min 造粒した。

排ガスの CO/CO₂ ならびにコークスの燃焼性は、どの原料でも通常の造粒法に比較して増大していた。たとえば平均粒度 2.5 mm の原料では、CO/CO₂ は 0.087 から 0.111 へと、またコークス量/風量は約 20% 大きくなつた。この CO/CO₂ の増加は、粗粒コークスの S'形化と微粉コークスの C形粒子表面への付着によつて、前掲 Fig. 2 のように CO 生成量が増加することと、コークスと鉱石の接触度合が低下して、酸化鉄と反応する CO 量が減少することが原因と考えられる。実機のコークス分割添加操業で 2 次添加比を増すほど、層内温度は下がつて焼結鉱中マグネタイト量が減少しているが³⁾、これらは CO/CO₂ の変化と関連があるものと思われる。

NO 転換率は、コークス燃焼性の改善に効果のあつた微粉原料ほど大きく低下した。平均粒度 1.5 mm の微粉原料では絶対値で約 4% 低下したが、2.5 mm の原料では 0~2% の低下にすぎなかつた。

つぎに、コークス粒度との関連性について検討した。微粉コークスが多いほど、C形コークスが増えるので、効果は大きくなると考えられる。そこで、鉱石類の平均粒度を 2.5 mm とし、大型鍋でコークス平均粒度を 2.50, 1.32, 0.25 mm と順次小さくして実験を行つた。結果を Table 4 に示す。なお、粗粒の 2.50 mm では、途中添加効果は明確でなかつたので省略した。

通常の造粒で、コークス粒度を 1.32 mm から 0.25 mm と小さくすると、NO 転換率は Table 4 に示すようにばらついていて、大きくなる場合が多かつた。しか

Table 4. Effect of adding position of coke breeze on NO conversion ratio.

Adding position of coke breeze*	Mean size (mm)	NO conversion ratio (%)
The first mixer**	1.32	24.0~24.2
	0.25	22.9~27.5
The second mixer***	1.32	21.9~24.0
	0.25	19.0~19.5

* Granulating conditions

(1) Coke content : 4%

(2) Granulating time : 5min(1st mixer), 4min(2nd mixer)

(3) Adding position of water : The first mixer

** Ordinary addition *** After granulation of ores

し、途中添加を行つたときの NO 転換率は、1.32 mm のコークスで途中添加しない場合に比較して、絶対値で約 5% と大きく低下している。

コークス途中添加法は微粉原料あるいは微粉コークスのときに効果の大きいことが確認できたが、コークス分割添加法の効果も同様と考えられる。

3.3.4 コンポジット形原料の効果

コークスおよび石灰石を 1 mm 以下に粉碎して、ペレット用の小型ディスクペレタイザーで造粒を行い、C 形粒子 100% の擬似粒子を調製して、小型焼結鍋実験を行つた。ここで、コークス配合量は 3.5% と 5% とした。

つぎに、擬似粒子の構造について簡単に述べる。コークス 3.5% の擬似粒子は、(ア)核粒子、(イ)中間層、(ウ)最外殻層からなる 3 重構造とした。(ア)は +1 mm の鉄鉍石類で、(イ)は -1 mm の鉄鉍石類と石灰石である。両者はあらかじめよく造粒しておき、その 1 次粒子表面に -1 mm の鉄鉍石、石灰石、コークスを混合して付着させた。最外殻層のコークス濃度は 10% と 40% とし、2 種類の試料を作つた。コークス量 5% の擬似粒子は、最外殻層中コークス濃度を 10% とすると中間層の鉍石粉が不足するので、(ア)鉄鉍石類核粒子と(イ)コークス 10% 付着層からなる 2 重構造とした。

通気性については、C 形原料では石灰石とコークスの細粒化によつて配合原料の平均粒度は小さくはなつたが、ペレタイザーで十分に粒化したので、点火前では通常の擬似粒子の場合よりも良好であつた。点火後は、微粉量の増加が影響してやや悪化の傾向が認められた。また焼結時間では、C 形化の効果は明確でなかつた。これは、C 形粒子ではコークスの燃焼熱が蓄積されるので、鉍石の溶融が活発に起こり、コークスの燃焼が一部抑えられるためと考えられる。

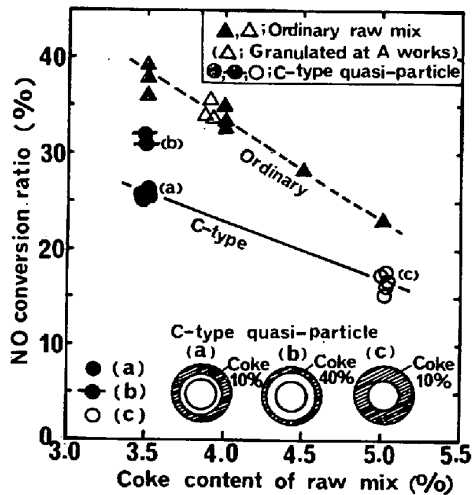


Fig. 8. Effect of C-type quasi-particle on the decrease in NO formation at the sintering pot test.

NO 抑制効果については、Fig. 8 に示す。前掲 Fig. 5 と同じく大きな効果が認められ、最外殻層中コークス濃度が 10% の場合の η_{NO} は通常の擬似粒子での 0.7 倍に低下している。C 形原料では、コークスと石灰石の細粒化分だけ平均粒度は小さくなつていたので、同一粒度で比較すると NO 抑制効果はさらに大きくなると考えられる。前掲 Fig. 7 の結果で補正すると、粒度の差は η_{NO} 約 2% に相当する。最外殻層中コークス濃度が 40% の場合に、NO 抑制効果が小さくなつてはいるが、コークスの付着力が弱くて着火前に脱落すること、コークス濃度が高く S' 形のように熱の蓄積が少なくなることなどが原因と考えられる。

以上のように、焼結過程でも C 形コークスの NO 抑制効果の大きいことが確認されたが、最外殻層のコークス濃度については最適値があるものと考えられる。

3.4 実機におけるコークスの賦存状態と燃焼性

コークスの賦存状態改善の可能性とその NO 抑制効果は、上述のように焼結鍋実験で明らかになつたが、実機では制約が多く、また大規模な設備改造を必要とするため、コークス賦存状態の調整手段は限られたものになる。

生石灰添加ならびにコークス分割添加については、すでに実機化されている。そこで、これらの操業におけるコークスの賦存状態と燃焼性について解析した。全コークス中の C 形コークスの割合と NO 転換率の関係を Fig. 9 に示す。ここで、コークス賦存状態の定量は前掲 Table 2 の方法にしたがつた。また、コークス配合量はやや変動していたので、 η_{NO} は、コークス 0.1% 増加で 1.0% 低下するとの実機での実績で補正し、一定コークス配合量で比較した。

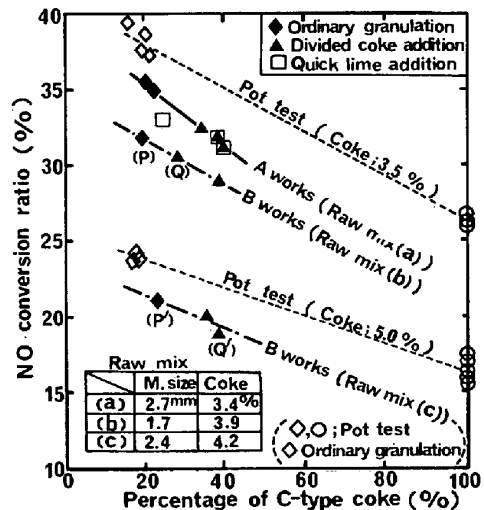


Fig. 9. Effect of the percentage of C-type coke on NO conversion ratio at the sintering plant.

まず、コークスの賦存状態について述べる。C形コークスは、通常の造粒では20%前後であり、1~2%の生石灰添加で2~3%増加している。生石灰添加では、C形コークスの増加分だけP形コークスが減少して、S形はほとんど変化していなかつたことから、付着しにくい0.5mm以下のコークスがよく粒化したと考えられる。

つぎに、コークス分割添加では、C形コークスは大きく増加して、40%近くにまでなることがわかる。また、生石灰添加時と違ってP形コークス割合は変わらずに、S形が減少していた。すなわち、コークス分割添加の目的通りの改善がなされているといえる。

また、Fig. 9でB工場の造粒方法が同じである(P)点と(P')点ならびに(Q)点と(Q')点の擬似粒子を比較すると、C形コークスは(P')および(Q')の方が多くなっている。(P)、(Q)原料と(P')、(Q')原料では、鉍石粒度が違っており、それぞれ1.7、2.4mmと後者の方が大きい。後者のC形コークス増加分だけS形コークスが減少していたことから、鉍石の粗粒化はコークス賦存状態に対して、コークス分割添加と同じような効果があるものと考えられる。

つぎに、NO転換率との関係について述べる。Fig. 9には前掲Fig. 8の焼結実験結果を併記した。 η_{NO} のレベルはコークス配合割合、配合原料の粒度によつて違っているが、C形コークス割合の影響は鍋実験結果にほぼ一致している。このように、C形粒子はNO抑制に効果があることが実機でも確認できた。

以上のコークス賦存状態の改善は、前掲Fig. 6でまとめて示したように、コークスの燃焼性を上げることにほかならない。すなわち、少量の空気で多量のコークスを効率よく燃焼することである。そこでコークスの燃焼性は、コークス量/ガス量(C/Vと略記)で評価できると考え、NO転換率との関係について調べた。なお、一焼結機では、吸引空気量はほぼ一定であり、またストランドクーリングを含めた漏風はほぼ一定と考えられるので、ガス量としては主排風機の吸引ガス量を用いた。結果をFig. 10に示す。

生石灰添加あるいはコークス分割添加によつて、C/Vは大きくなり、燃焼性はいちじるしく向上している。また、コークス分割添加時に2次添加比を上げると、コークス燃焼性はより改善されている。これは、2次添加比増加によつてS'形化が促進されるためと考えられる。

NO転換率は、C/Vが増大するとともに、大きく低下することが明瞭である。また、B工場では、粗粒原料の方が同一C/Vで η_{NO} が下がっており、好ましいことがわかる。

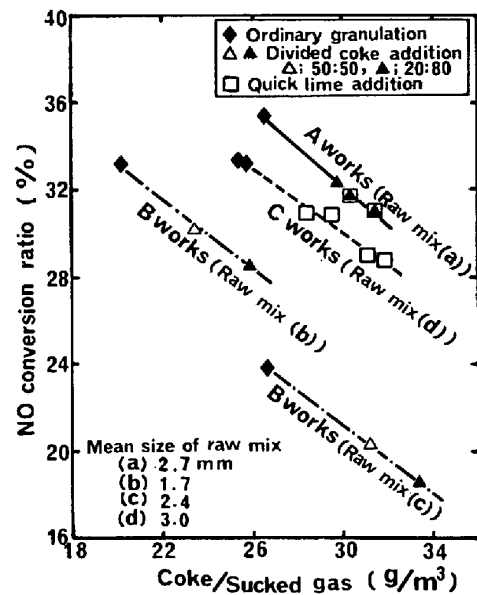


Fig. 10. Relation between coke combustibility in the sintering bed and NO conversion ratio at the sintering plant.

このように、焼結過程でのNOを低減する作業上のポイントは、焼結層でのコークス燃焼性を向上することと考えられ、その対策として前述のコークス賦存状態改善が有効であるといえる。

4. 結 言

固定層によるコークス燃焼実験ならびに焼結実験を行い、コークス燃焼におよぼす擬似粒子中コークス賦存状態の影響について明らかにした。また、実機作業結果を解析して、コークス賦存状態改善効果の確認を行った。

1) 通常焼結原料では、コークス中の約70%は粗粒コークス表面に鉍石、コークスなどの微粉が付着したS形コークスとなつている。また、約20%は鉍石類を核粒子とするC形粒子の付着粉中に存在している。

2) S形粒子は燃焼性が悪く、NO転換率は高いが、付着粉層を取り除くと燃焼性は向上し、コークス燃焼温度が上がつてNO発生量は減少する。

3) 粗粒コークスを微粉碎し、鉍石核粒子に付着してC形化すると、燃焼性はより一層改善される。さらに、蓄熱、ソリューション・ロス反応などが加わつて、NO発生を起す擬似粒子内で高CO/O₂雰囲気形成され、NO転換率は大きく低下する。

4) 実機作業解析を行った結果、焼結層内での燃焼性(コークス/風量)を高めることがNO低減のための作業上のポイントと考えられ、生石灰添加、コークス分割添加などによるコークス賦存状態の改善は有効な手段になることが確認できた。

文 献

- 1) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫: 鉄と鋼, 66 (1980) 13, p. 1801
- 2) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, 67 (1981) 16, p. 2625
- 3) 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 (1976) 288, p. 11797
- 4) 肥田行博, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, 67 (1981) 11, p. 1934
- 5) 研野雄二, 楯岡正毅, 梅津善徳, 香川正浩, 望月通晴: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S 56
- 6) 奥山雅義, 近藤晴己, 田中 周, 福留正治, 山崎信, 児玉琢磨: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, S 673
- 7) 渋谷悌二, 丹羽康夫, 中尾亜男, 谷中透臣, 黒沢信一, 竹中克寛: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, S 675
- 8) 川本良生, 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
- 9) 細谷陽三, 和島正巳, 相馬英明, 田代 清: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 102
- 10) 肥田行博, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 82