

充填層内におけるコークス擬似粒子の 燃焼速度および NO 発生挙動

葛西 栄輝*・呉 勝利*²・杉山 健*²
稲葉 晋一*²・大森 康男*

Combustion Rate and NO Emission during Combustion of Coke Granules in Packed Beds

Eiki KASAI, Shengli WU, Takeshi SUGIYAMA,
Shinichi INABA and Yasuo OMORI

Synopsis :

Combustion experiments of coke granules were conducted using a sintering simulator in order to examine fundamentally a way to reduce NO_x emission from the iron ore sintering process. Existing state of coke and kind of adhering materials were variously changed in the experiment.

For any coke granules, conversion ratio of N in coke into NO in outlet gas was high in the early stage of combustion because of relatively low temperature of the coke surface. Therefore, depression of combustion rate in the early stage can be a key to suppress overall NO emission. In the case of the coke granulated with fine materials which would not become to be melt, however, not only the conversion ratio but also combustion rate of coke decreased comparing with coke particles without adhering fine materials. On the other hand, in the case of the coke granulated with fine materials having the composition of calciumferrite, CF, combustion rate did not decrease much because melt formed in the early stage of combustion removed quickly from coke surface and the conversion ratio was vanishingly small.

On the basis of these results, sintering tests was carried out with a laboratory-scale sinter pot using pregranulated coke with fine mixtures of iron ores, limestone and burnt lime. Reduction of the conversion ratio into NO_x in outlet gas was obtained by about 30% for P type coke and more than 40% for S type.

Key words : iron ore sintering; coke combustion; NO_x formation; pregranulation; conversion ratio into NO; sinter pot; existing state of coke.

1. 緒 言

コークスは言うまでもなく鉄鉱石焼結プロセスの主要熱源であり、焼結層内における燃焼を最適化するための努力が積み重ねられてきた。この結果、コークスの配合量や粒度と焼結時間、歩留り、成品強度等いわゆる焼結性との関係あるいは生成鉱物組織との対応などがかなり明確になってきている。また、コークス配合技術に関しても燃焼性を高めることを目的として、コークス分割添加が適用され¹⁾、新塊成鉱製造においても同様の手法が取られている²⁾。このように、実操業におけるコークス配合適正化のためのノウハウは蓄積されてきているも

の、焼結層内でのコークス燃焼を定量的に取り扱った報告は少ない。したがって、従来報告されている焼結プロセスの数学的モデル³⁾においては、炭材単一粒子⁴⁾や炭材微粉⁵⁾⁶⁾の燃焼で得られた燃焼速度式が適用されている。しかしながら、焼結原料中のコークスは、他の非燃焼性粉と混合・造粒されるため種々の賦存状態をとることが指摘されており、上記の条件下での炭材燃焼とは異なった挙動をとる。

肥田らは、Al₂O₃ を擬似原料として焼結原料中のコークス賦存状態をモデル化し、燃焼性および NO 発生量を検討した⁷⁾。この結果、粗粒コークスはなるべく被覆せず (S' 形)、微粉は比較的高濃度で擬似粒子の付着粉

平成 3 年 10 月 24 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Oct. 24, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 東北大学素材工学研究所 工博 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*² (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

層へ配合する(C形)方法が燃焼速度が大きく、NO発生量の低減にも寄与することを報告している。また、著者らはこれと同様の手法でモデル化したコークス擬似粒子の充填層内燃焼速度について検討を行い、S', S, P形コークスの燃焼速度式を導出している⁸⁾⁹⁾。さらにその一連の実験において、付着粉として鉄鉱石と石灰石の混合粉を使用した場合、 Al_2O_3 粉に比較して燃焼速度が上昇し、NO発生量が低下する現象¹⁰⁾を見出した。本研究では、この現象を詳細に検討し、コークス燃焼速度に大きな影響を与えずに NO_x の発生量を低減可能な焼結法に関する基礎的な情報を得るために、コークス擬似粒子の形態や付着粉の種類を種々変化させた焼結シミュレータによる焼結実験および小型焼結鍋による焼結実験を行った。

2. 実験方法

2.1 コークス擬似粒子の調整

本実験に使用した冶金用コークスは灰分 9.82 mass% のもので、固定炭素および N の含有率はそれぞれ 85.5, 1.06 mass% である (Table 1)。

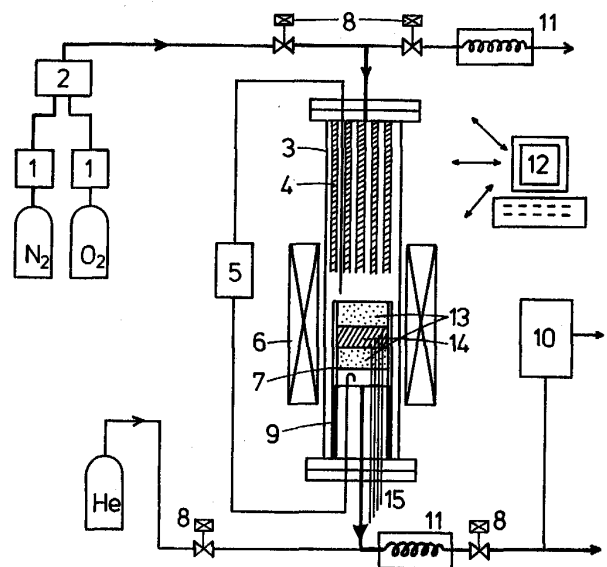
肥田らによる焼結原料中の擬似粒子の分類⁷⁾に従い、S', S, P形コークス粒子を調整した。S'形は付着粉のない粗粒コークスであり、1.0-1.2, 2.0-2.4, 2.4-2.8, 2.8-3.4 mm の各粒度範囲に整粒して使用した。S形は粗粒コークス周囲に微粉が付着した粒子であり、2.0-2.4 mm のコークスに種々の非燃焼性微粉を造粒し、粒度 2.8-3.4 mm としたものを試料とした。造粒のための微粉としては、 Al_2O_3 , Fe, FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $CaCO_3$ の各化学試薬および石灰石、珪石を 0.25 mm 以下の粒度に破碎したものを選び、それぞれ単独あるいは2種類を混合して使用した。以下、例えば付着粉の種類が Al_2O_3 の場合を $S(Al_2O_3)$ と表す。ただし、 Fe_2O_3 と $Ca(OH)_2$ の混合粉(カルシウムフェライト(CF)組成)を付着粉とした場合で、仮焼後の CaO 濃度が M mass% であるとき、 $S(CF(M))$ と表す。P形はコークスおよび非燃焼性物質の混合微粉(-0.25 mm)を造粒したミニペレットであり、 Al_2O_3 ,

$Ca(OH)_2$, Fe_2O_3 およびこれらの混合粉を使用した。擬似粒子中のコークス濃度は 20 mass% とし、2.8-3.4 mm の粒径範囲を試料とした。P形の場合の造粒微粉の表記もS形と同様とする。

S, P形粒子の造粒は小型ディスクペレタイザー(直径 0.5 m, 回転速度 $0.5 s^{-1}$)を使用して水分を加えながら行った。作製した擬似粒子は、崩壊を防ぐため水分を含んだまま、擬似鉄石として使用した緻密アルミナ球(2 mm ϕ)と混合し、反応管内へ充填した。

2.2 焼結シミュレータによる燃焼実験

燃焼実験には、Fig. 1に示した焼結シミュレータを用いた。実験方法の詳細については既に報告⁹⁾しているため、省略する。試料層の直径は 60 mm, 高さは 10 mm とし、試料層中のコークス濃度は実機乾燥原料における約 3 mass% に相当する $76 kg/m^3$ -bed とした。予熱温度は通常 $1000^\circ C$ に設定したが、比較のため $700-1100^\circ C$ に変化させた実験も行った。 $CaCO_3$ および石灰石を使用して作製したコークス擬似粒子の燃焼実験においては、試料層をまず $1050^\circ C$ まで加熱して試料層中の $CaCO_3$ を分解させた後、所定の予熱温度に制御した。導入ガスは空気組成(N_2 80, O_2 20 vol%)とし、流量は 80 NI/min (試料層内の空塔速度 0.47 m/s)一定とした。排出ガス中の CO , CO_2 , NO の濃度はそれぞれ非分散型赤外ガス分析計で測定した。ガス分析における応



1 Mass flow controller 2 Gas mixer 3 Outer alumina tube 4 Preheater 5 Digital manometer 6 Infrared heater 7 Inner alumina tube 8 Solenoid valve 9 Stainless steel tube for water cooling 10 Infrared gas analyzer 11 Gas cooler 12 Data logger 13 Alumina bed 14 Sample bed 15 Thermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of the simulator for the iron ore sintering process⁹⁾.

Table 1. Composition of the metallurgical coke used for the experiments.

Elemental composition (mass%)	Fix. C	N	S	H	
	85.5	1.06	0.50	0.38	
Ash composition (mass%)	T. Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
	15.7	45.7	4.8	22.3	1.7

Ash content : 9.82 mass%

Table 2. Mixing ratio of raw materials and chemical composition of mixtures for sinter pot tests.

Mixture	A	B	C
Raw materials (mass%)			
Hamersley	5.9	27.3	33.2
Carajas	—	7.3	7.3
Robe river	—	6.6	6.6
Riodoce	3.7	9.6	13.3
Limestone	6.1	4.1	10.2
Burnt lime	1.5	0.4	1.9
Silica sand	—	1.3	1.3
Fine sinter	—	22.1	22.1
Coke	4.1	—	4.1
Total	21.3	78.7	100
Chemical composition (mass%)			
T, Fe (Fe ₂ O ₃)	42.3 (60.5)	60.5 (86.5)	56.6 (81.0)
SiO ₂	3.36	5.90	5.43
CaO	33.02	4.88	10.80
Al ₂ O ₃	1.44	1.77	1.74
MgO	0.33	0.10	0.21

答速度は、90% 応答においていずれも 3 s 以下である。

焼結過程で発生する NO_x のうち NO₂ 濃度は NO の 2~3% 程度¹¹⁾であり、さらにほとんどがコークス中の窒素に由来する Fuel NO であることが確認されている¹¹⁾¹²⁾ため、本実験では NO₂ の発生は無視し、発生する NO_x は全て Fuel NO として取り扱った。コークス燃焼速度は排出ガス組成より既報と同様の方法⁸⁾で求め、コークス中 N の NO への平均転換率 F_{NO}^0 は次式で計算した。

$$F_{NO}^0 = \int_0^t F_g C_{NO} dt \cdot M_N / W_C / V_b / F_N / x \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 x はガス分析の誤差を考慮した修正因子であり、次のように表される。

$$x = \int_0^t F_g (C_{CO} + C_{CO_2}) dt \cdot M_C / W_C / V_b / F_C \dots\dots\dots (2)$$

さらに、N がコークス中に均一に分布しているものと仮定すると、燃焼中の任意の時間における転換率 F_{NO} を次式で定義できる。

$$F_{NO} = C_{NO} F_C / (C_{CO} + C_{CO_2}) / F_N / x \dots\dots\dots (3)$$

2.3 小型焼結鋼試験

焼結層の層高は 320 mm, 内径は 105 mm であり、その周囲には漏風および熱損失の防止を目的として約 10 mm の厚さで砂を充填している。層内の温度は層頂から 100, 200, 300 mm の各点において熱電対により測定した。また、排出ガス中の NO と NO₂ の合計の濃度を化学発光式ガス分析計を用いて測定した。着火はプロパンガスを用いて行い、着火時間は 1 min とした。

本実験における原料配合を Table 2 に示す。これには、コークス造粒用の配合を A, その他の原料の配合を B で示している。A の原料については、S 形コークスの造粒時にはコークス粒度を 1.0-3.0 mm, 他の原料は -0.25 mm とし、P 形の場合にはコークスを含めすべて -0.25 mm の粒度のものを使用した。A と B の造粒にはそれぞれディスクペレタイザー, ドラムミキサー

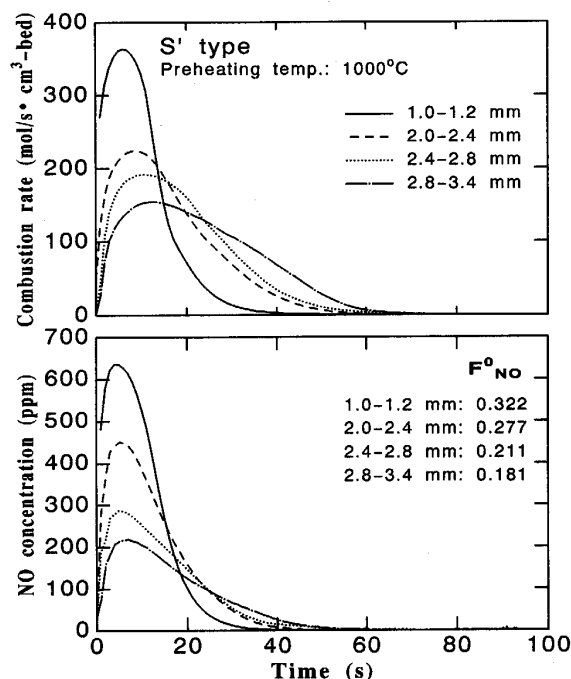


Fig. 2. Effect of particle size of S' type coke on combustion rate, NO concentration in outlet gas and averaged NO conversion ratio, F_{NO}^0 .

を使用し、その後、擬似粒子の崩壊がないように注意して両者を混合した。これらコークス分割造粒の効果を比較するため、A と B を一括してドラムミキサーにて混合・造粒した通常法 (C) による焼結試験も行った。Table 2 には、各配合原料の主要化学組成の計算値も併せて示した。

3. 実験方法および考察

3.1 コークス擬似粒子の燃焼速度および NO 転換率

Fig. 2 には種々の粒度を持つ S' 形コークスについて得られた燃焼速度と排出ガス中の NO 濃度の時間変化を示す。コークス粒径が大きいほど燃焼速度のピークは小さく、燃焼時間が長くなっている。NO 濃度もこれと類似した変化を示しているが、ピークを示す時間は燃焼速度と比較して早くなっており、粒径の大きなコークスほどその傾向が顕著になる。Fig. 3 は、同一の実験結果より計算したコークスの積算燃焼率と F_{NO}^0 の関係である。1.0~2.0 mm のコークスでは、燃焼のほぼ全範囲にわたって F_{NO}^0 が一定であるのに対して、粒径の大きなコークスでは燃焼の進行に伴い NO の発生が抑制されていることがわかる。したがって、燃焼時間の長い粒径の大きなコークスほど F_{NO}^0 は小さな値をとることになる。この現象は、肥田らによる単一球コークス試料による燃焼実験結果と一致しており、温度の上昇によ

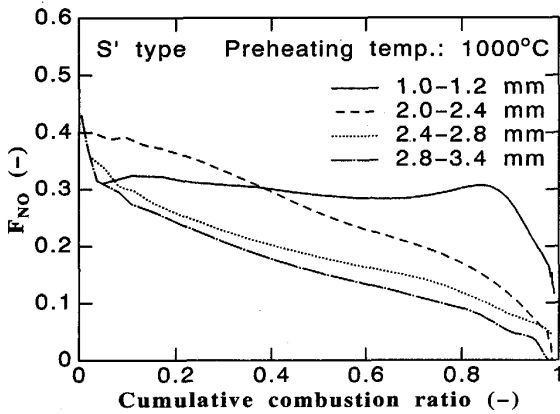


Fig. 3. Relationship between cumulative combustion ratio and momentary NO conversion ratio, F_{NO} .

て CO 生成が活発になりコークス表面近傍の O_2 濃度が減少することが原因であることが報告されている¹³⁾。また, Fuel NO 生成に関与すると考えられる種々の素反応の活性化エネルギー¹⁴⁾は, コークス燃焼反応^{4)~6)}よりかなり小さく, 温度上昇に伴って NO の生成反応速度がコークス燃焼速度に比較して相対的に小さくなることも理由の一つと考えられる。したがって, NO 発生量低減の観点からは, 燃焼初期における燃焼速度抑制が鍵となる。このためには低温で燃焼しない, すなわち着火温度の高いコークスの使用あるいはコークスの表面温度上昇を低 O_2 濃度下で行えるような焼成条件の設定が必要と考えられる。このような考え方にに基づき, 前者を後述する S 形で, また後者を P 形で実現するための方法をさらに検討した。

S 形のコークス試料は, ほとんどが S' 形より小さな燃焼速度を示した。Fig. 4 は, $S(Al_2O_3)$, $S(Ca(OH)_2)$, $S(Fe_2O_3)$, $S(FeO)$ の場合の燃焼速度と排出ガス中の NO 濃度の変化である。前者 3 つの燃焼速度はほぼ同一であり, 同じコークス粒径 (2.0-2.4 mm) である S' 形 (Fig. 2) よりピーク値において約 1/2 となり, 燃焼時間も延長した。NO 濃度のピークは燃焼速度よりシャープな形状を示しており, しかも燃焼の極初期に位置している。S(FeO) では, さらに燃焼速度が低下し, 燃焼時間が大幅に延長している。実験後の試料からは, 付着粉層が焼結し緻密化している様子が観察され, このため燃焼ガスの拡散が抑制されたものと考えられる。NO 濃度も低い値を示した。これらの結果より計算したコークス積算燃焼率と F_{NO} の関係を Fig. 5 に示す。燃焼後半での F_{NO} の低下傾向はさらに顕著となる。しかし, S(FeO) は他のコークス擬似粒子と異なり, 燃焼初期に F_{NO} が急激に低下する。この理由の一つとして, FeO の酸化による発熱が考えられる。S(Fe) を試料とした

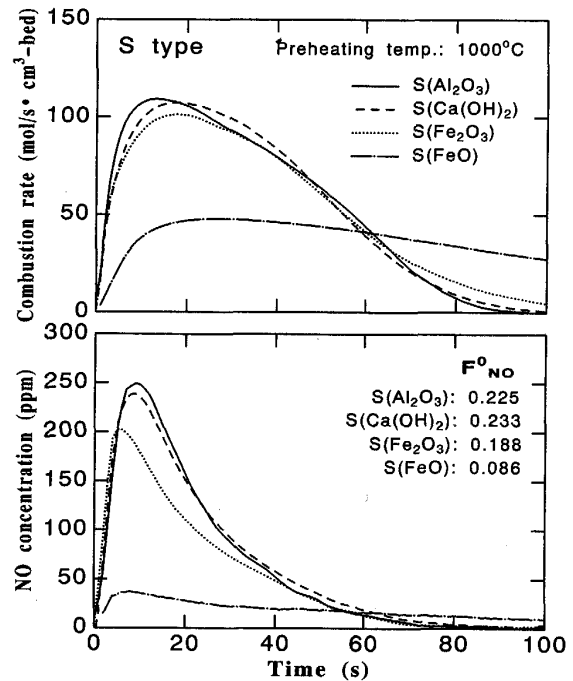


Fig. 4. Combustion rate and NO concentration in outlet gas during combustion and averaged NO conversion ratio for S type coke with coke cores of 2.0 to 2.4 mm in size.

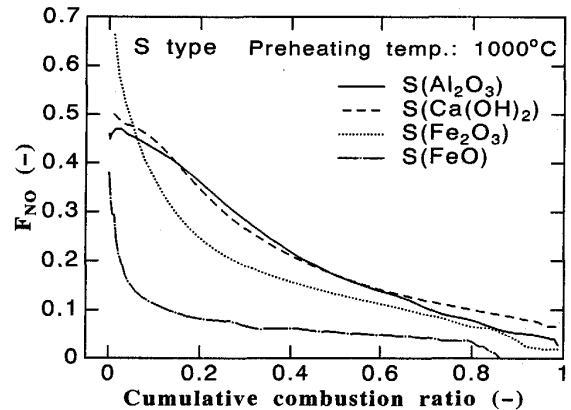


Fig. 5. Relationship between cumulative combustion ratio and momentary NO conversion ratio, F_{NO} .

場合も同様の傾向を示した。 F_{NO}^0 は全ての試料で同一粒径の S' 形より低くなり, 特に S(FeO) では 0.086 まで低下した (Fig. 4)。付着粉層は燃焼ガスの拡散を抑制すると同時に, 対流や輻射による外部への燃焼熱の拡散を防ぐ断熱効果¹⁸⁾も与えられ, これによって, コークス表面温度の上昇が S' 形に比較して大きくなるのが F_{NO}^0 の低下要因の一つとして挙げられる。著者らが先に行ったコークス擬似粒子の燃焼速度導出の際の化学反応速度式に関するパラメータの決定の際にもこれと同様の現象が推定された¹⁵⁾。S(Fe₂O₃) は

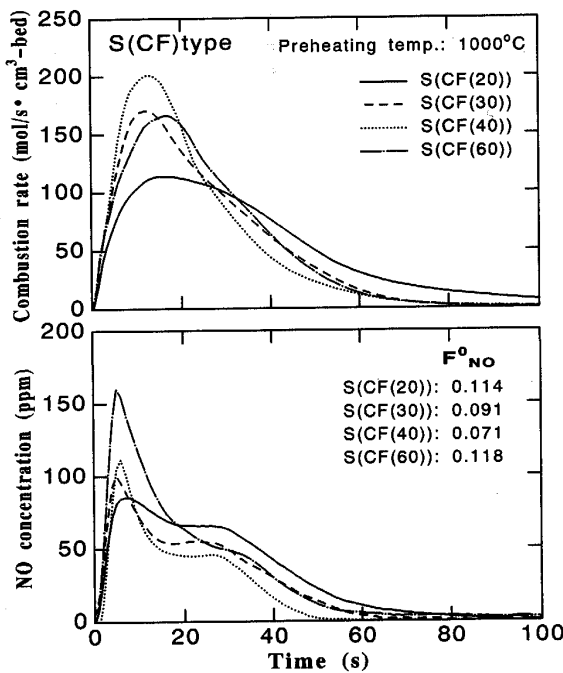


Fig. 6. Combustion rate and NO concentration in outlet gas during combustion and averaged NO conversion ratio for S (CF) type coke with a coke core of 2.0 to 2.4 mm in size.

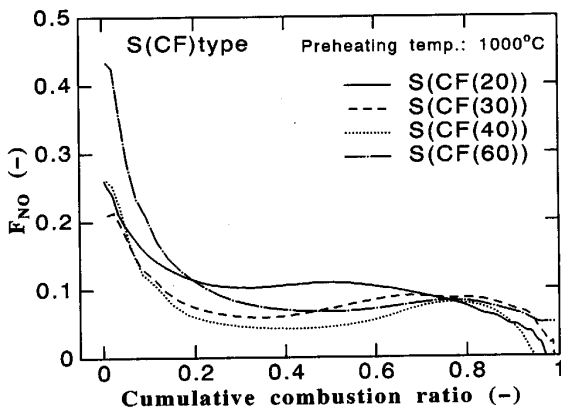


Fig. 7. Relationship between cumulative combustion ratio and momentary NO conversion ratio, F_{NO}^0 .

S(Al_2O_3), S($Ca(OH)_2$) と燃焼速度がほぼ同じであったが、 F_{NO}^0 は若干小さな値を示した。

付着粉を CF 組成にした S 形の場合は、単独の試薬を使用して調整した S($Ca(OH)_2$) および S(Fe_2O_3) と異なり、CaO 濃度 30-60 mass% で燃焼速度の回復が認められ、特に S(CF(40)) では S'(2.0-2.4 mm) に近い値を示した (Fig. 6)。NO 濃度レベルは全体的に低下し、経時変化は初期のシャープなピークに続いて 10 s 程度の定常値を示した後減少する特異なパターンを示した。 F_{NO} にも燃焼後半に低いピークが現れる変化が認められた (Fig. 7)。また、 F_{NO}^0 は付着粉層中の CaO

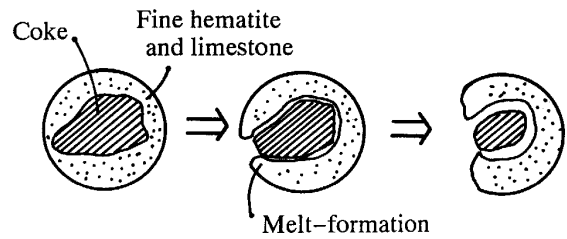


Fig. 8. Transformation of the existing state of S (CF) type coke during combustion.

濃度 40 mass% で最小値を示している。これは、燃焼速度に対する CaO 依存性と相反した結果であり、前述した S' 形あるいは CF 以外の付着粉を持つ S 形の結果とは異なっている。燃焼実験後の試料の観察から、CF 付着粉は溶融し、核粒子であるコークスの周囲から離脱していることがわかった。焼結シミュレータでの中断試験による試料観察などを合せて燃焼中のコークス擬似粒子の状態を模式化すると Fig. 8 となる。コークス核粒子の形状の不規則性や造粒の不均一性から、まず付着粉層に局所的な温度上昇が起こり、そこで、融液が発生する。融液は周囲の粉層内へ浸透し、コークス表面が直接バルクガスと接触できる状態となる。したがって、燃焼はその部分で活発となり、さらに温度が上昇して溶融範囲が拡大することによって、最後にはコークス表面より離脱する。このことは、燃焼途中でコークス粒子の賦存状態が S 形から S' 形へ変化することを示しており、この変化が起こるのはコークス表面が CF の固相線温度 (この場合 $1205^{\circ}C$) 程度に上昇した後と推定される。前述した S', S 形のコークス試料による燃焼実験での F_{NO} の変化 (Fig. 3, Fig. 5) で指摘したように、コークス表面温度が低く F_{NO} の高い燃焼初期においては、付着粉などによって燃焼速度をできるだけ小さくすることが NO 発生量抑制のための方法の一つと考えられる。しかし、コークス表面温度がある程度上昇した後は F_{NO} が低下し、その必要性は小さくなるため、焼結鉦の生産性維持の立場からは付着粉を除去し、燃焼速度を増加させる必要がある。CF 組成の付着粉の利用は、これを付着粉の溶融と発生融液の移動によって実現し、また溶融温度によって燃焼速度変化のタイミングを制御する可能性を与える。

P 形コークスにおいては微粉コークスが非燃焼性微粉内に分散されている状態になり、燃焼は擬似粒子内で広範囲に起こると考えられる。したがって、微粉コークス成型体やガス化処理コークスと同様に、擬似粒子内では燃焼が低 O_2 濃度下で進行することが期待できる^{16)~18)}。しかしその結果は、Fig. 9 示すように、

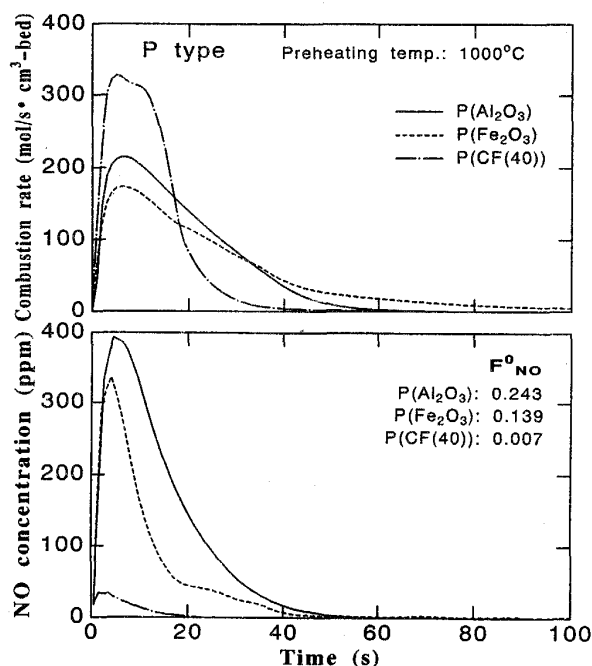


Fig. 9. Combustion rate and NO concentration in outlet gas for P type coke combustion.

Al_2O_3 を造粒微粉とした場合、同一粒径の S' 形に比べて燃焼速度は増加するものの F_{NO}^0 の低下は認められなかった。これは、擬似粒子中のコークス濃度が 20 mass% で、上記コークス成形体の場合と大きく異なるため、粒子温度が十分に上昇しなかったことに起因すると考えられる。これに対して、 Fe_2O_3 や CF を造粒微粉とした場合は、 F_{NO}^0 の低下が認められた (Fig. 9)。P(Fe_2O_3) は P(Al_2O_3) と比較して燃焼速度が小さく、燃焼温度が低いと推定されるにもかかわらず、NO 濃度は極初期のピークを経て急激に低下し、 F_{NO}^0 も低下した。前述した S 形の場合にも同様に Al_2O_3 に比較して F_{NO}^0 の減少が認められている (Fig. 4)。P(CF(40)) では燃焼速度が上昇し、さらに F_{NO}^0 が激減した。これは、燃焼中のコークス表面温度や O_2 濃度のみでの説明は困難と考えられ、 Fe_2O_3 あるいは CF が NO 生成反応に対して何等かの抑制作用を持つことを示唆する。その可能性の一つは、CO による NO の還元反応に対する触媒効果であるが¹⁹⁾、詳細な検討はこれからの課題である。

3.2 小型焼結鍋による焼結実験結果

数回の子備実験を行い、S、P 形の各造粒コークス擬似粒子配合および通常法によるそれぞれの原料に対して適当と考えられる、点火時および焼成時の設定負圧を求めた (Table 3)。また、コークスの全量を S 形にして配合した原料では着火性が極めて悪く、極端な低負圧下での焼成が必要と考えられたため、原料層の上部 5 cm

Table 3. Specified suction pressure for sinter pot tests and averaged conversion ratio of N in coke into NO_x , $F_{\text{NO}_x}^0$, obtained from the tests.

Existing state of coke	P type	S type	Normal
Suction at ignition (kPa)	3.9	3.9	3.9
Suction after ignition (kPa)	7.8	5.9	6.4
$F_{\text{NO}_x}^0$ (—)	0.337	0.275	0.481

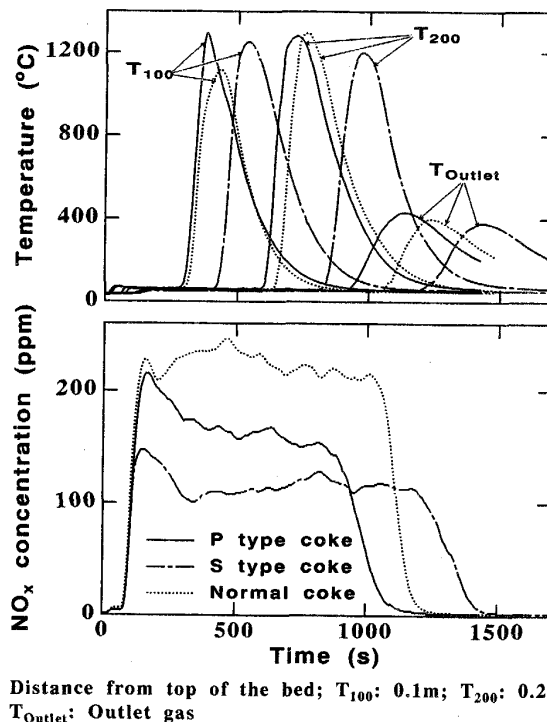


Fig. 10. Changes in the bed temperatures and NO concentration of outlet gas with time obtained by sinter pot tests.

のみ通常法によって調整した原料と置換する対策をとった。

各原料焼成時に測定した層内温度パターンおよび排出ガス中 NO_x の濃度変化を Fig. 10 に示す。S 形コークス粒子を配合した原料の焼成は、通常法に比較して焼結時間が約 3 min 延長した。これは、設定負圧が低いことによる層通過ガス流量の低下、および付着粉の造粒によるコークス擬似粒子の燃焼初期における燃焼速度抑制効果が原因していると考えられる。P 形コークスを配合した原料では設定負圧も高く、燃焼性も良いことから、焼結時間が短縮された。NO_x 濃度は通常法において点火後に 220 ppm 程度の値を示しているのに対して、S 形を配合した原料では初期に 140 ppm を示した後減少し、120 ppm 程度で安定した。また、P 形では焼結進行と共に 220 ppm から 140 ppm へと徐々に低下した。その結果、Table 3 に示したように NO_x への平均転換率

$F_{NO_x}^0$ には、いずれの方法においてもコークスの造粒効果が認められ、特に S 形コークスでは、通常法に比較して 40% 以上もの低減が得られた。しかしながら、本鍋実験では前述した焼結シミュレータによる実験で得られたような極端な F_{NO}^0 の低下を達成することはできなかった。これを実現するためには、P 形における適正コークス濃度および焼結シミュレータと実際の焼結層内での燃焼条件、特にコークス表面温度やガス組成の相違やその制御方法、コークス擬似粒子周囲に存在する粗粒鉱石の役割などについてさらに検討する必要がある。

また、実操業への適用を考える場合、コークス粒子の造粒を行うことによって、焼結層内に化学組成がマクロ的に（コークス擬似粒子と同じ程度の大きさに）偏析することになるが、これが歩留りや成品強度、その他還元性状に与える影響についての検討も必要である。本方法は熱源であるコークス粒子の近傍に、焼結中に溶融する原料を配置することを基本としているため、 NO_x 発生量抑制だけでなく CaO 成分分割造粒法²⁰⁾との併用による還元粉化性状の向上や、融液発生箇所がマクロ的に分散されることによる焼結ケーキ中空隙構造の制御などの可能性も追及すべき課題と考える。

4. 結 言

焼結プロセスからの NO_x 発生量抑制に関する基礎的な検討を行うため、コークス擬似粒子の形態や付着粉の種類を種々変化させた焼結シミュレータによる燃焼実験および小型焼結鍋による焼結実験を行った。これにより、コークスの予備造粒を行うことで、原料条件や焼結速度の大きな変更を行わずに NO_x 発生量を大幅に低減できる可能性を示した。本研究の結果を要約し、以下に示す。

1) いずれのコークス擬似粒子においても、表面温度の低い燃焼初期にはコークス中 N の NO への転換率 F_{NO} が高いため、燃焼初期における燃焼速度の低下が総 NO 発生量抑制の鍵となる。

2) 燃焼中に溶融しない付着粉を使用した S 形コークス擬似粒子では、付着粉層が持つと考えられる燃焼ガス拡散抑制効果および断熱効果によって燃焼中の平均 NO 転換率 (F_{NO}^0) は低下するが、同時に燃焼速度も大幅に低下する。しかし、付着粉組成としてカルシウムフェライト (CF) 系を選択すると、燃焼初期にはコークス周囲を覆い燃焼速度を低下させるが、燃焼の進行と共に溶融し表面から離脱するため、燃焼速度が回復する。この場合、 F_{NO}^0 は S' 形の約 1/4 程度まで低下した。

3) 本実験で使用した P 形の燃焼速度は同一粒径の S' 形と同程度かそれ以上であり、CF 系組成の微粉で造粒

したものが特に大きい。 F_{NO}^0 は Fe_2O_3 および CF 系で造粒したもので顕著に低下し、特に CF 系では激減した。これは、 Fe_2O_3 および CF 系微粉に NO 生成に対する抑制作用があることを示唆している。

4) CF 系微粉を用いたコークス予備造粒の効果を小型焼結鍋で検討し、S 形造粒で 40% 以上、P 形造粒で約 30% の NO_x 発生量低減を確認した。しかし、焼結シミュレータによる実験で得られたような極めて小さな F_{NO}^0 は再現できず、今後の詳細な検討が必要と考えられる。

本研究の一部は、平成 3 年度文部省科学研究費補助金 (試験研究 (B) (1)) および平成 3 年度日本鉄鋼協会特定基礎研究会助成金で行われたことを付記し、謝意を表します。

記 号

- C_{CO}, C_{CO_2}, C_{NO} : 排出ガス中 CO, CO_2, NO の濃度 (mol/m^3)
 F_C, F_N : コークス中 C, N の含有量 (-)
 F_g : 排出ガス流量 (m^3/s)
 M_C, M_N : C, N の原子量 (kg/mol)
 t : 時間 (s)
 t_e : 燃焼終了時間 (s)
 V_b : 試料充填層の体積 (m^3-bed)
 W_C : 試料層中のコークス配合量 (kg/m^3-bed)

文 献

- 1) 古川健夫, 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
- 2) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 619
- 3) 例えば, I. Muchi and J. Higuchi: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **12** (1972), p. 54
 M. J. Cumming, W. J. Rankin, J. R. Siemon, J. A. Thurlby, G. J. Thornton, E. A. Kowalczyk and R. J. Batterham: Proc. 4th Int. Symp. Agglomeration, ed. by C. E. Capes (1985), p. 763 [Book Crafters Inc., Chelsea, USA]
- 4) A. L. Parker and H. C. Hottel: Indust. Eng. Chem., **28** (1936), p. 1334
- 5) M. A. Field: Combust. Flame, **13** (1969), p. 237
- 6) A. B. Ayling and I. W. Smith: Combust. Flame, **18** (1972), p. 173
- 7) 肥田行博, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 梅津善徳, 飯田孝司, 宇野成紀: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 400
- 8) 葛西栄輝, 武富洋文, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **40** (1984), p. 61
- 9) 葛西栄輝, 大森康男: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1537
- 10) 葛西栄輝, A. M. Malama, 大森康男: 鉄と鋼, **72** (1984), S 83
- 11) 鈴木驍一, 安藤 遼, 吉越英之, 山岡洋次郎, 長岡清四郎: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2775
- 12) 佐々木見, 齋藤健志, 町島良一, 岡部依児: 川崎製鉄技報, **10** (1978), p. 298
- 13) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1801
- 14) 例えば, "Pulverized-Coal Combustion and Gasification", ed. by L. D. Smoot and D. T. Pratt (1979), p. 186 [Plenum Press, New York]
- 15) E. Kasai, Y. Omori, H. Taketomi and J. Yagi: Process

- Tec. Proc., ISS AIME, **6** (1986), p. 555
- 16) 佐藤勝彦, 沢村靖晶, 藤本政美, 桜井 哲: 鉄と鋼, **64** (1978), S 95
- 17) 佐藤勝彦, 沢村靖晶, 鈴木 悟, 藤本政美, 桜井 哲: 鉄と鋼, **64** (1978), S 518
- 18) 肥田行博, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1934
- 19) 中澤俊彦, 葛西栄輝, 呉 勝利, 大森康男, 杉山 健, 稲葉管一: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 1078
- 20) 川口尊三, 栗山和益, 佐藤 駿, 高田耕三: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1924
-