

# 焼結過程におけるダイオキシン類生成評価のための試験方法

川口 尊三\*・松村 勝\*

Method of Sinter Pot Test of Evaluation for Dioxins Formation on Iron Ore Sintering

Takazo KAWAGUCHI and Masaru MATSUMURA

**Synopsis :** The new law concerning dioxins is promulgated in Japan, the iron ore sintering plants enforcing the suppression of dioxins emission. The present paper reports a study on the method and conditions of sinter pot test to evaluate dioxins and Cl content in exhaust gas. Main results obtained are as bellow. Cl is partly trapped on wind box and outlet tube of sinter pot apparatus, but dioxin is not trapped. Repeatability of measured dioxin concentration is as same as ones of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> concentration in sinter pot test under the condition of constant flow rate of exhaust gas. Dioxins concentration in sinter pot were in good agreement with one in actual plant. These results conclude that sinter pot test is effective to evaluate dioxins.

**Key words:** sintering process; pot test; dioxins; exhaust gas; repeatability; chlorine content.

## 1. 緒言

鉄鉱石焼結機にあっては排ガス総量が多いこともあって、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>など大気汚染物質の排出が法的に規制されている。とくに直近ではダイオキシン類対策特別措置法により、従来以上に排ガス中の汚染物質低減に努力が払われている。

焼結プロセスにおけるダイオキシン類の挙動については葛西ら<sup>1)</sup>によるレビューが詳しい。焼結プロセスは原料充填層内にある燃料を吸引空気により燃焼させ、その発熱により原料を半溶融状態にして冷却塊成化を図るものであるが、主に焼結層内でダイオキシン類が生成され焼成ガスに揮散している<sup>1)</sup>。したがって、焼結機における排ガスダイオキシン類を議論するには、焼結層内におけるダイオキシン類生成メカニズムを明確にする必要があり、実機における実態調査の解析だけでは限界がある。

一般的な燃焼プロセスにおけるダイオキシン類生成調査のための実験手法が種々紹介されているが<sup>2)</sup>、焼結プロセスのようにわずか数 cm 幅に原料の燃焼帯、乾燥帯、湿潤帯（常温から 1300°C におよぶ温度範囲）が存在する状況での解析評価は困難がともなう。

そこで、鉄鉱石焼結プロセス特有状況での評価解析に、同プロセスをシミュレートできる鍋試験方法の適用が考えられる。焼結鍋試験法は、現状広く普及しているグレート移動型の DL 焼結機の前に普及していたグレート固定型のグリーンナーワルト焼結機を小型試験サイズにした鍋と呼ば

れる実験設備を用いて、焼結充填層高さ方向の焼結反応を評価、解析する方法である。本方法は日本鉄鋼協会共同研究会製鉄部会にて標準条件が規程され<sup>3)</sup>、国内はもとより海外でも広く普及している。すなわち、鍋試験法を用いて原料因子や操業因子を変更し、その影響を解析評価する手法は、焼結プロセスにおける生産性および焼結鉱品質を始めとして排ガス中の NO<sub>x</sub> 濃度や SO<sub>x</sub> 濃度の検討において幅広く実施されてきた。また、排ガスダイオキシン類の評価にも適用され始めている<sup>1)</sup>。

たしかに鍋試験方法は有効な手法としての評価実績がある。しかしその試験方法固有の特性や精度および再現性など基本的要因の検証については、日本学術振興会 54 委員会および日本鉄鋼連盟 ISO/JIS 鉄鉱石委員会物理試験専門部会において精力的に検討されてきたが、その結果公表および課題整理はほとんどなされていない<sup>4-8)</sup>。ダイオキシン類の検討に際しては、関連影響因子が極微量であること、ガスばかりでなく焼成ガス中に浮遊するダストにも配慮する必要があり、鍋試験法における装置仕様や条件設定の妥当性検証が基盤として重要である。本報告では焼結鍋試験における焼成排ガス中の塩素およびダイオキシン量の測定方法、ならびに同法による評価の妥当性について検討した。

平成 13 年 9 月 7 日受付 平成 13 年 10 月 26 日受理 (Received on Sep. 7, 2001; Accepted on Oct. 26, 2001)

\* 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashimagaun Ibaraki-ken, 314-0255)

## 2. 焼結鍋試験方法

### 2.1 鍋焼成試験装置

実験に使用した鍋焼成試験装置および各分析用ガスの採取場所を Fig. 1 に示す。鍋はステンレス製のテーパ円筒構造をしており、内径は平均 300 mm（上面 310 mm、グレート面 290 mm）で、高さは 800 mm である。鍋の下部には厚み 10 mm のグレート（スリット幅 5 mm）が設置され、上面からグレートまでの距離は 500 mm である。鍋側壁は断熱効果を上げるため二重管構造で断熱材が封入されている。鍋本体は長さ 440×720 mm、高さ 580 mm の風箱と接合される。風箱は吸引型送風機と連結されているが、その間ガス流れに沿って、内径 205 mm の配管により、まず水平方向に引き出された後、垂直に立ち上がり水平に戻されサイクロン集塵装置に接続後、水平部を設けてオリフィス流量計と流量制御用電動バルブが接続される。点火炉は LPG を燃料とした直火加熱型バーナーで表面温度を 1300°C に加熱できる。風箱には放熱の影響検討のために加熱ヒーターを設置したが、排ガス配管には放熱防止の配慮はしていない。なお、ダイオキシン類の挙動には配管汚れの影響も懸念されたので装置一式を更新した。

### 2.2 焼成試験作業手順

まず、必要原料をインクリメントサンプリングにより縮分し、所定配合率の配合原料（全体 70 kg）を準備する。次に配合原料を直径 1.0 m のドラムミキサーで 2 min 間混合し、水分および試薬水溶液を添加した後、5 min 間造粒した。造粒された配合原料はミキサーから排出し、インクリメントサンプリング法で分析用サンプル 2.0 kg を採取し、残る原料から 54.0 kg（乾量）を計量し、2.0 kg の 10~15 mm 焼結鉱床敷がグレート上に敷設された鍋の中に、均一になるよう装入した。原料表面を水平に均し、送風機によって下方吸引して、点火炉を用いて 1 min 間加熱した後、オリフィス流量が 1.30 Nm<sup>3</sup>/min で一定となるように風量制御を行い焼成した。ここで、排ガス流量として 1.30 Nm<sup>3</sup>/min を採用したのは、燃焼前線降下速度が国内平均の 22 mm/min とするためである。焼成時間は 35 min 一定を基準とした（後述）。焼成実験終了後、鍋と風箱は切り離し、風箱中に残るスラッジおよび残留水を採取し分析に供した。また、鍋に残る焼結ケーキも破碎縮分して分析に供した。

### 2.3 排ガス分析定量

グレート直下に位置する風箱の中心、中央部（Fig. 1 の A 点）に熱電対温度計を設置し、排ガス温度を測定した。垂直立ち上がり配管の中間、中央部（B 点）に塩素（Cl）、ダスト、ダイオキシン測定用の排ガス採取管を挿入した。CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> など連続機器分析可能な純粋ガス測定については、B 点とサイクロンの間（C 点）にガス採取管を挿入した。

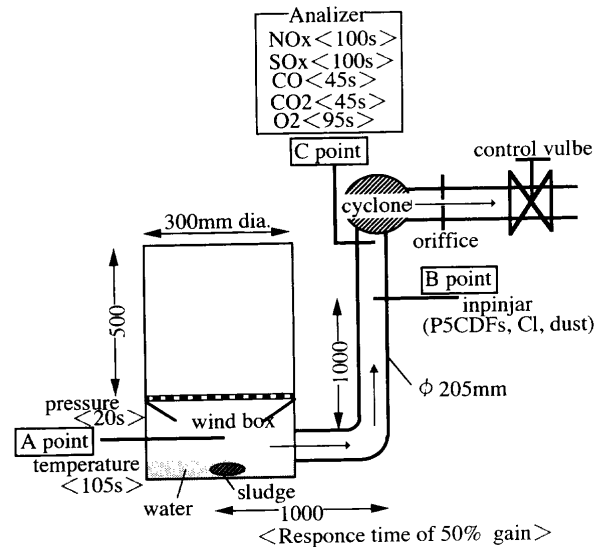


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for sinter pot test and response time of 50% gain of measurements.

Cl およびダイオキシンの定量手法について検討するため、原料 Cl、焼結ケーキ Cl、排ガスの温度および組成を測定した。ガス中の Cl は、3 mass% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液 150 ml 瓶と 0.1 mol/l 濃度の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 150 ml 瓶 2 本の計 3 本を直列配置し、ダストも含め捕集した Cl 量をイオンクロマト法で定量した。吸引ガス量は 1.0 Nl/min 一定である。排ガスダイオキシンの定量については環境庁マニュアルに準拠して実施したが、吸引ガス量については 8.1 Nl/min 一定とした。固体および溶液のダイオキシン分析についても環境庁マニュアルに従った。なお、連続機器測定は一般的方法を採用したが、測定システムの応答特性を Fig. 1 に記した。

### 2.4 配合原料および焼結ケーキの Cl 成分定量

固体 Cl 定量については 2 kg 程度の採取サンプルを、湿潤状態の場合には 40°C で低温乾燥させ 150 g 程度に縮分後、0.25 mm 以下に微粉碎する。粉碎試料 2.0 g を温水超音波により水溶 Cl を抽出し、水溶液をイオンクロマト法で定量するとともに、非水溶分である残渣を 1200°C で燃焼し、NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で吸収させイオンクロマト法で定量して、両方を合計して T. Cl を算出した。

## 3. Cl 定量方法の精度検討

### 3.1 原料準備と原料 Cl 定量の精度

所定配合率の配合原料（約 70 kg）を 10 ケース造粒し、任意の 4 ケース各々において 3~4 個のインクリメントサンプル（2.0 kg）を採取し Cl 定量を行い、各試験作業の精度を検証した。結果を Fig. 2 に示す。原料配合作業や分析試料採取にかかわる精度は、ここでの固体 Cl 分析（試料量は 1.0 g）の定量下限 10 mg/kg と比較すると、高いことが確認できた。そこで、原料処理にかかわる作業は精度的に良好と判断し、以下、固体 Cl 分析試料量を 2.0 g に増加させた

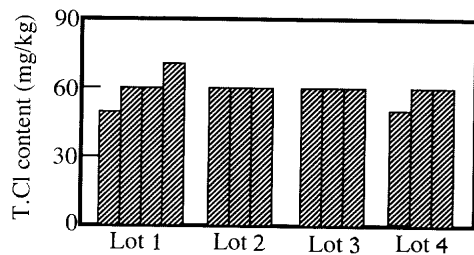


Fig. 2. Variation in Cl content in sinter mixture.

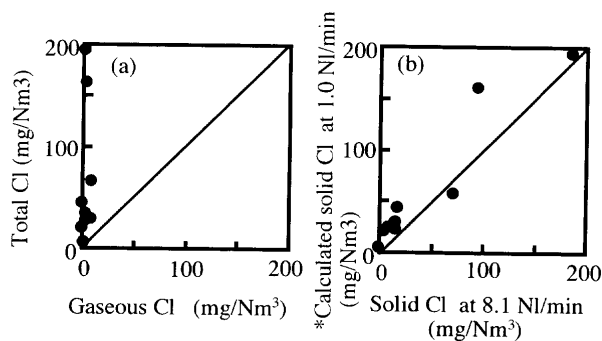


Fig. 3. Effect of filter and sampling gas flow rate on Cl measurement.

(a) Gaseous Cl in inpinjars with filter or total Cl in inpinjars without filter at 1.0 Nl/min sampling gas rate.

(b) Solid Cl on filter under the different condition of sampling gas flow rate. (\*Calculated solid Cl = total Cl without filter - gaseous Cl through filter; gas velocity of 8.1 Nl/min sampling gas flow rate is equivalent to gas velocity of exhaust gas flow rate.)

(定量下限 3 mg/kg)。

### 3.2 排ガス Cl 定量

排ガス中の Cl 成分として、HCl ガス、Cl<sub>2</sub> ガスおよび浮遊ダスト内の塩化物が考えられる。採取管で吸引したガス中の Cl<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液により HCl となり、HCl は NaHCO<sub>3</sub> に吸収される。ダストはフィルターがなければ溶液に捕集される。採取ガス流量が多いと未捕集 Cl が懸念され、少ないと定量下限が問題となる。捕集液量を増加させても定量下限が問題となる。前章の捕集条件で 1.0 Nl/min の吸引流量において、捕集瓶出側の採取ガスに HCl 1 ppm の検知管をあてて、未捕集 Cl が検出されないことを確認した。

次に、1.0 Nl/min の吸引流量において採取ガス瓶捕集溶液の前に円筒フィルターを設置し、捕集溶液分析からダスト Cl とガス Cl の分離を検討した。また、1.0 Nl/min でのフィルター捕集ダストの Cl 定量は検出下限から困難なので、8.1 Nl/min でのフィルター捕集ダストを Cl 定量した。フィルター通過後の捕集溶液の Cl 量とフィルター無の捕集溶液の Cl 量との比較を Fig. 3(a) に示すが、前者は後者に比べ圧倒的に低い。フィルター捕集 Cl が捕集前に必ずしもダストであったとは言えないが、捕集 Cl の大部分がダストであったと思われる。さらに、1.0 Nl/min での溶液 Cl 量のフィルター有無による差から計算したフィルター

Table 1. Cl amount trapped on filter in gas sampler under the condition of different temperature at wind box wall and different sampling point.

Gas Sampling point	Wind box wall	Dust amount (mg/Nm <sup>3</sup> )
A	with heating	91
A	without heating	56
B	without heating	54

捕集 Cl 量と 8.1 Nl/min での直接フィルター捕集 Cl 定量値との比較を Fig. 3(b) に示す。両者の対応は概ね良好であるが、厳密には対応精度が劣る部分もある。排ガス Cl の大部分がフィルター捕集されることを考えれば、Cl 定量の採取ガス量は等速吸引条件である 8.1 Nl/min に増加させる方が望ましいと思われる (後述)。しかし、溶液捕集における採取ガス流量の増加は、溶液量増加および定量下限の問題もあり、ここでは 1.0 Nl/min の採取流量でも十分と判断して前章記載の方法で定量した。

また、ダイオキシンである P5CDFs についてもフィルターを含むフィルター前捕集分とフィルター通過分 (カラムなど瓶捕集分) に分離して定量した結果、98 mass% 量がフィルター前捕集部で検出され、P5CDFs がダストに含有されることを示唆する。

### 3.3 ガス採取場所および風箱鉄壁温度の影響

焼結鍋試験は、鍋の直径が 300 mm あれば、鍋側壁の漏風や放熱の影響があるものの実機現象を概ねシミュレートしていると考えられている<sup>3)</sup>。しかし、風箱以下の排ガス配管については実機と異なる部分がある。すなわち、実機の風箱では上部の焼結層から供給される排ガスは、パレットが連続移動しているため定常状態であるのに対し、鍋試験装置では上部の焼結層から供給される排ガスは、鍋焼成がバッチ処理のため非定常状態である。したがって、プレートより下流に位置する風箱壁やガス配管壁と排ガスとの間で、実機より大きい温度差を生じ、排ガス中に含有する Cl 成分やダイオキシン類が風箱や配管内に残留する現象が懸念される。

そこで、同一試験条件で鍋焼成実験を行い、8.1 Nl/min のガス採取条件で、1つは B 点でフィルター捕集 Cl の定量を行い、1つは A 点近傍でフィルター捕集 Cl の定量を行い、さらに 1つは風箱壁を事前に 100~120°C に加熱しつつ A 点近傍でフィルター捕集 Cl の定量を行い比較した。結果を Table 1 に示すが、採取場所の影響は小さいが風箱加熱の影響は大きく、加熱によりガス採取 Cl 量は増加している。このことは、加熱しない場合には、ガス温度より低い風箱壁の影響を受け、Cl 成分が風箱内に残留したためと思われる。実機が加熱状態にあるわけではないので試験条件としての妥当性評価は難しいが、ガス Cl 成分は実験室温度の影響を受けやすいことがわかる。なお、以下の検討では風箱加熱は実施しなかった。

採取管の挿入場所については、風箱や配管壁への付着影

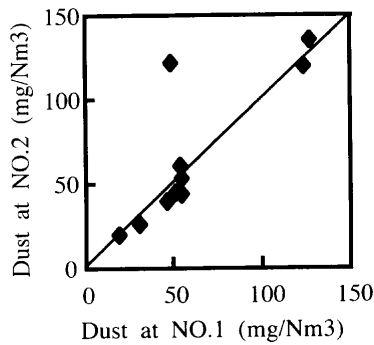


Fig. 4. Difference in dust concentration between 2 sampling points of B.

響や温度降下の影響も考えればできるだけ上流が望ましいが、風箱内では鍋半径方向の分布および乱流発生などが考えられ代表性に不安がある。また、水平取り出し部では直管部が短く、垂直立ち上がり部以降でなければ排ガス流の安定が望めない。B点において排ガス採取管を水平20mm間隔で2本挿入し、8.1 Nl/min一定の吸引流量で円筒フィルターによってダスト濃度を測定し比較した。結果をFig. 4に示す。両者のダスト濃度測定値には良好な対応が認められ、浮遊ダストを含む採取の代表性は良好と言える。

### 3.4 採取ガス流量の決定方法

実機設備の幾何学的寸法や排ガス配管流速の相似則によって、鍋試験装置の排ガス配管径を決定すると205 mmよりも小さいものとなる。しかし、配管径が小さいと放熱や付着などの配管壁作用や排ガス採取管挿入および排ガス流速分布の影響が現れる。鍋試験では、風箱以降の焼結設備の影響を検討するのではなく、焼結層内での反応現象を検討することを目的とするならば、排ガス配管径は大きいことが望まれる。

さて、配管内流量が時間変化する場合、全ガス平均成分をガス吸引採取瓶捕集法により定量しようとするれば、配管内流量と吸引採取ガス流量の比率はどの時刻においても一定でなければならない。

一般に焼結実機の排ガス流量は定常状態で安定しており、ダイオキシン濃度やダスト濃度測定にあつては採取管とピトー管を併設し、ピトー管測定流速に対応させた等速吸引ガス採取が実施されるが、吸引流量の変動は小さく流量変動にともなう誤差の入る余地は小さい。しかし、焼結鍋試験にあつてはバッチ式焼成であるため、排ガスの流量はもちろんのこと、温度、組成は時間的に変化し吸引ガス流量の決定が精度上の大きな要因となる。鍋下圧力一定の鍋試験を実施すると、通気性変化と温度上昇から焼成完了時の実流速は、点火開始直後の10倍近い値となる。

配管内ガス流の横断面流速分布は一様ではなく、断面中心部の流速は層流状態で配管内平均流速の2.0倍、乱流状態で約1.25倍とされる<sup>9)</sup>。オリフィス測定での配管流量が1.3 Nm<sup>3</sup>/min一定の場合、排ガス温度最高時刻におけるB

点のピトー管流量測定値の一例は1.7 Nm/s (3.1 m/s, 220°C)で、配管内平均流速0.66 Nm/sの2.6倍とこれら推定値より高い値となっている。このことは、205 mm径の小径配管内に採取管とピトー管を併設するとガス流れに大きな外乱が発生し、ピトー管測定の流速値と配管内平均流量との比率が変動していることを示唆する。したがって、鍋試験の小径配管および短直管部において、併設ピトー管による流速測定に基づく採取ガス流量の決定には問題がある。

しかし、鍋試験ではピトー管を挿入することなく、下流に設置されたオリフィス流量計によって精度のよい配管流量測定が可能であり、この測定値に比例させて吸引採取ガスを決定する方法が、精度的には優れるものと思われる。さらに、配管内ガス流量が一定で時間変化しなければ、吸引採取ガス流量も一定で時間変化させる必要がなく、流量変動にともなう誤差の入る余地がなくなる。ちなみに、採取吸引ガス流量は、B点での流速1.7 Nm/sと等速条件とし10 mm管径で流量を算出すると8.1 Nl/minとなり、この値を採用した。

以上の考察から、焼結鍋試験において排ガスの吸引採取瓶捕集法による平均排ガス組成を精度よく定量するには、排ガス流量をオリフィス流量計で一定値となるように制御した焼成を行い、吸引ガス流量も一定値とすることが重要である。

### 3.5 排ガス流量一定制御実験の特徴

焼結プロセスの燃焼前線降下速度は、層通過ガスと層原料固体との熱交換が大きな支配因子であることから、鍋試験において排ガス流量が一定になるように制御すると、燃焼前線降下速度は一定となり、排ガスの温度変化パターンは原料条件が変化しても概ね一定となる。この特性は、ダイオキシンなどに及ぼす原料因子の影響を検討するには有効な特性である。例えば、原料条件を変更すると、化学成分が変化するだけでなく粒度や造粒性にも影響がおよび、通気性や温度パターンも変化する。すなわち、焼結プロセスでの冶金的条件と温度パターンなどの化学工学的条件の両方が変化する結果、要因解析が難しくなる欠点を有するが、排ガス流量を一定とすることで、これらを分離評価することができる。なお、本試験条件では焼成原料量と焼成全排ガス総量は一定なので、ダイオキシン評価にあたっては原料量に対してもガス量に対しても等しくなる。

## 4. 焼結鍋試験の妥当性検証

### 4.1 P5CDFs 定量によるダイオキシン毒性等量評価

ダイオキシン類には種々の異性体が存在し、その毒性等量は種々異なっている。一般に、これら異性体の存在比率パターンはダイオキシン生成過程を反映するものと考えられており、焼結プロセスで測定される異性体パターンは各々非常に類似している<sup>1)</sup>。青野ら<sup>10)</sup>は焼結機および各種

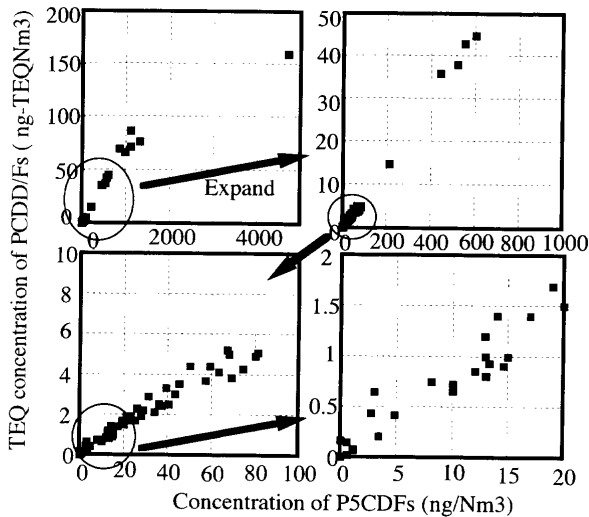


Fig. 5. Relation between concentration of P5CDFs and PCDD/Fs in TEQ.

鍋試験でのダイオキシン類の異性体、同族体および毒性等量の解析を行い、ダイオキシン類全体の毒性等量の簡易指標としてP5CDFs量の採用を提案している。これは毒性等量の50~60mass%がP5CDFs異性体に起因していること、および異性体パターンがダイオキシン量によらずほぼ一定であることによる。

Fig. 5には、本焼結鍋試験装置における排ガスのダイオキシン類毒性等量とP5CDFs量の相関を示す。4枚の図は濃度レンジを変更して拡大表示したものであるが、両者には明確な比例関係が認められる。この関係を利用すれば、ダイオキシン中の17種類の毒性保有異性体を分析することなく、P5CDFs同族体量だけの分析値でダイオキシン毒性等量を推定することが可能となり、分析の手間および時間を短縮することを可能とする青野らの提案が妥当なものと確認できた。

この結果より、ダイオキシン類の評価については、一部P5CDFs濃度値を採用した。排ガス捕集瓶中のP5CDFsの定量下限値が0.01 ngであることから、排ガスP5CDFs濃度の定量下限を0.5 ng/Nm<sup>3</sup>とすれば、採取ガス必要量は20 Nlとなり、8.1 Nl/minの採取ガス流量で5 min程度のガス採取でも定量評価は可能である。ちなみに、8.1 Nl/minで35 minのガス吸引条件では、P5CDFsの定量下限値は0.035 ng/Nm<sup>3</sup>となる。

#### 4.2 排ガスCl量の時間変化と装置メモリー効果

B点に排ガス採取管を挿入し3 min間隔で捕集瓶を交換させ、排ガスCl量の時間変化を測定した。結果を累積表示でFig. 6に示す。排ガス組成パターンには、ガス温度立上がり時刻 (FFPと呼ぶ) まで時間に比例して増加するCO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>のような型と、FFP手前までは低濃度だがFFPで最大発生となるSO<sub>2</sub>のような型に大別される。これらの排ガス成分は排ガス温度最大時刻 (BTPと呼ぶ) 以降には発生が検出されない。前者の型はコークス燃焼部から

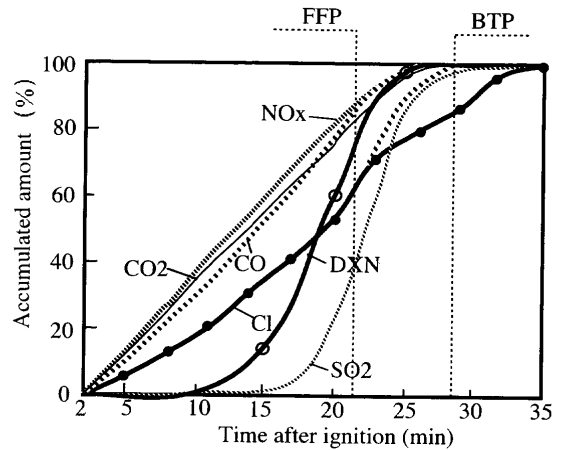


Fig. 6. Accumulated patterns with passing time for exhaust gas components. (FFP: the time when exhaust gas temperature attains to 80C, BTP: the time when exhaust gas shows max temp)

発生したガス成分が下部の原料層にトラップされることなく放出されるのに対し、後者の型は下部の原料層にトラップされ、原料層の消滅にともない放出されるためと思われる。排ガスCl量の型は、開始から徐々に上昇しFFP以降は低下する傾向で、両者の中間型を示す。これは、ガスCl成分には原料層にトラップされることなく排出されるものと、原料層にトラップされるものが存在する結果、両者の影響が現れたものと思われる。なお、30 min以降の再上昇は後述のノイズと思われる、これがなければFig. 6の修正線 (破線部分) のようになるとと思われる。このCl濃度の時間変化パターンは、実機におけるHCl濃度の時間変化パターン測定結果の一例)と対応している。

さらに、前述の風箱内でのCl挙動を調査するため、同一条件の配合原料を5ケース準備し焼成実験を行い、各々、15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 35 minの時刻で焼成を完了し、その時刻までの排ガス採取 (1.0 Nl/min)、風箱内のスラッジおよび滞留水の採取を行い、質量とCl量の時間変化を算出した。結果をFig. 7に示す。風箱内の残留水量は増加し、その後、逆に減少している。また、スラッジ量は20 min (FFP) 以降から増加する傾向にある。そして、風箱内のスラッジと滞留水のCl量は20 minまでは増加するが、それ以降は変化しない。これらの結果より、鍋試験装置においてFFPまではグレートを通過した排ガス中の70°Cの飽和水蒸気排ガスは、風箱内で冷却されClを含んで凝集する。しかし、FFP以降は排ガス温度が上昇し、水蒸気濃度が低下するとともに風箱内水分は蒸発するが、Clは揮発しないものと思われる。また、別試験において焼成完了時でのCl分析値から量バランスを算出した結果をTable 2に示す。原料中Clの30 mass%がケーキに残留し、50 mass%が排ガス、10 mass%が風箱で、残る10 mass%が不明分である。この排ガスCl量/風箱Cl量の比はFig. 7の結果と異なるが、風箱鉄壁温度により残留するCl量が影響

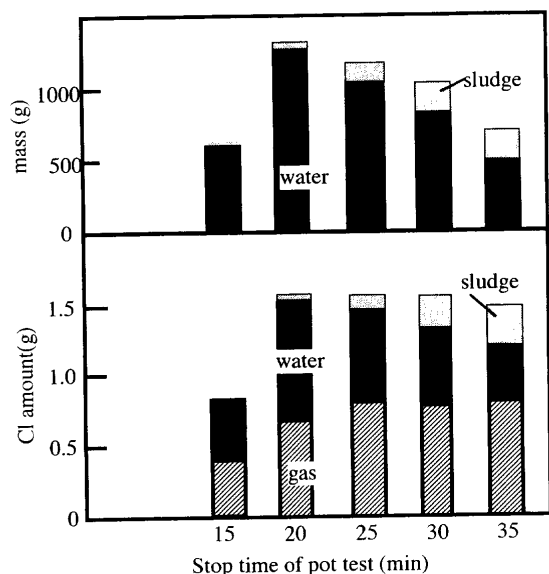


Fig. 7. Cl amount and mass of sludge and water in wind box under the condition of different stop time.

Table 2. Cl mass balance at the end time of sinter pot test.

	(mg/kg)	(mass%)
Sinter mixture	63	100
Sinter cake	20	32
Wind box	8	13
Exhaust gas	28	44
Unknown	7	11

を受けるために差が現れたものと思われる。実機における風箱での残留Clの挙動は不明であるが、鍋装置の風箱や配管において水分が乾燥してなくなる状態になると、残留していたClが揮散してガス中に含有される、いわゆるメモリー効果が現れるので注意を要する。

#### 4.3 排ガスダイオキシン量の時間変化と装置メモリー効果

排ガスダイオキシン量の時間変化を調査するため、焼成実験を行い、各々、0~15 min, 15~20 min, 20~25 min, 25~30 min, 30~35 min, 35~40 min, 40~45 min の区間で、8.1 Nl/minの排ガス採取を行いダイオキシン毒性等量の測定を実施した。1つの焼結鍋実験で、同時に多数の採取管を挿入する方法、または1本の挿入採取管を用い5 min 間隔で瓶交換する方法の採用は、外乱によりかえってダイオキシン測定の精度低下を招くと考えられた。そこで、同一条件の配合原料を7ケース準備し鍋試験を繰り返し、1つの鍋試験で1区間のダイオキシン濃度を測定する方法を採用した。Fig. 8 に濃度測定結果を示す。P5CDFs濃度は焼成前半部の0~15 minでは低いが、FFPの20 min前後で高い数値を示し、排ガス温度最高時刻の30 min以降はほとんど検出されていない。累積表示したものを Fig. 6 に示すが、SO<sub>2</sub>の放出パターンに類似しており、燃焼部で発生し原料層内でトラップされる挙動が連想されるが、詳細は今後の研究課題である。そして、このパターンは概ね実機測定結

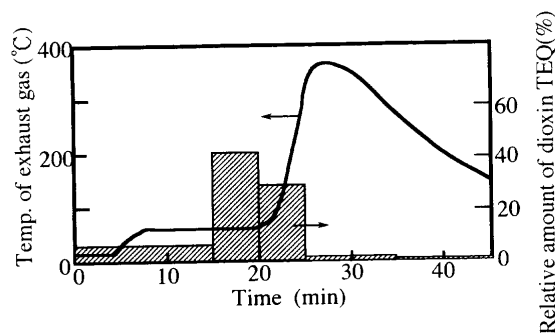


Fig. 8. Dioxins concentration pattern in exhaust gas with passing time.

果の一例<sup>1)</sup>と対応しているが、ややダイオキシン毒性等量の上昇が時間的に早い側にずれている。この差異の理由として、ダイオキシン測定のためのガス採取瓶捕集分析法とSO<sub>2</sub>測定の機器分析法の指示応答差が考えられる。また、鍋試験では床敷を極力少なくしたために、温度とダイオキシン毒性等量のパターンがずれたのではないと思われる。すでに、川口ら<sup>11)</sup>も床敷層がダイオキシン濃度を増加させることを指摘している。また、30 min 以降45 min までほとんどP5CDFsが検出されなかったことから、試験装置内でのダイオキシンに関するメモリー効果は認められないといえる。さらに、風箱内のスラッジおよび残留水でのP5CDFs測定量はClと異なり、排ガスP5CDFs測定量に対しスラッジで2.0 mass%、残留水で0.05 mass%と微量であった。この結果から、標準条件での焼結鍋試験において完全にダイオキシン発生が完了し無駄な希釈空気を吸引しない境界時刻は30 minと判断され、焼成風量一定の鍋試験における焼成速度の変動による時間延長も考慮して、以降、鍋試験完了時刻として35 minを基準とした。

#### 4.4 鍋試験における再現性の評価

同一条件の鍋試験を5回実施し、各実験における原料および焼結ケーキのCl, Na, K成分および排ガスに関する測定値の変動係数(標準偏差/平均)を算出した。また、排ガスP5CDFs濃度については5実験のうち3実験について測定し変動係数を算出した。P5CDFsの濃度は28, 30, 31 ng/Nm<sup>3</sup>と再現性の高い数値であった。また、変動係数をまとめた結果をFig. 9に示す。原料および焼結ケーキでは、微量成分であるT.Cl, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oの変動係数は10%程度である。また、排ガスのNO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO平均濃度および平均温度、最大温度の変動係数も10%以内である。また、排ガス測定値の時間変化パターンに関する要因の変動係数も5%程度で安定している。鍋試験測定値の変動係数を①原料配合変動、②焼結焼成変動、および③サンプリングを含む各成分分析誤差に分割すると、原料のT.Cl, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O成分の変動係数は①と③に支配され、Fig. 9の結果から①の影響は5%以下で、各成分における③の影響が付加され変動係数が5~10%程度になっていると思われる。ま

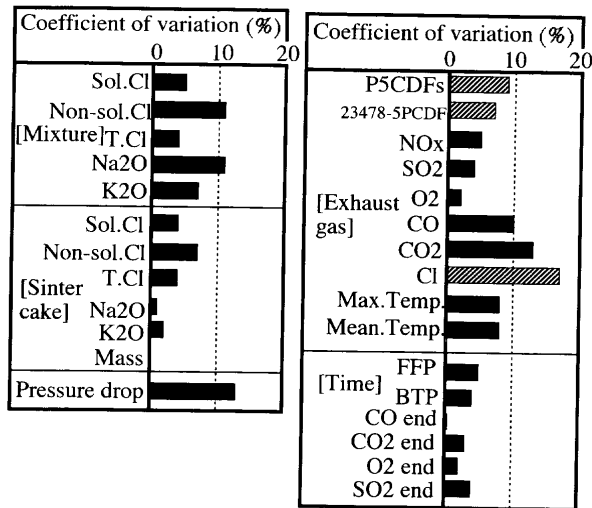


Fig. 9. Repeatability of sinter pot test. (Coefficient of variation=standard deviation/mean value)

た、排ガスのNO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO平均濃度および平均温度、最大温度では②と③の影響が強く、Fig. 9の結果から②の影響は5%程度で、各成分における③の影響が付加され変動係数が5~10%程度になっていると思われる。Fig. 9におけるP5CDFsおよび23478-P5CDF平均濃度の変動係数値も8~9%程度で、他の排ガス測定値と同レベルである。したがって、鍋試験における排ガスダイオキシン測定値の再現性は、従来より行われている排ガス組成測定と同レベルのもので、定性的な影響を議論する検討であれば、経験的に1回の実験測定値でも十分と思われる。

一方、排ガスCl平均濃度測定値の変動係数は17%と高く、排ガスCl成分の分析誤差が高いことを示唆する。また3分間吸引測定値の変動係数は20~160%とさらに高くなっている(図示せず)。検体に対するCl分析の精度がP5CDFs分析の精度に比べて高いと考えれば、排ガスClの定量評価に際しては測定条件見直しや測定外乱の影響の考慮が必要と思われる。

4.5 排ガスダイオキシン濃度の妥当性検証

焼結原料配合におけるダスト配合比率を変更した条件で焼結実機の煙突入口で測定したダイオキシン量と、該測定時に原料給鉱部で採取した配合原料を供試した鍋焼成実験の排ガスP5CDFsの測定値との比較を、Fig.10に示す。両者には対応が認められ、焼成条件の差異や排ガス除塵処理の有無などの差異が存在するが、焼結ダイオキシンに関し原料条件の寄与が大きく、またこれらの評価に際し鍋試験法が有効であるといえる。また、焼結実機電気集塵機に入る前の排ガスPCDD/Fsの毒性濃度は、葛西らの報告<sup>1)</sup>によれば平均4ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>程度で、Fig. 4により換算すればP5CDFsで60ng/Nm<sup>3</sup>程度となり、Fig.10の鍋試験結果が5~80ng/Nm<sup>3</sup>程度で、配合原料や焼成条件は異なるものの両者の数値はオーダーとして一致しており、鍋試験での測定値の妥当性を裏づけている。

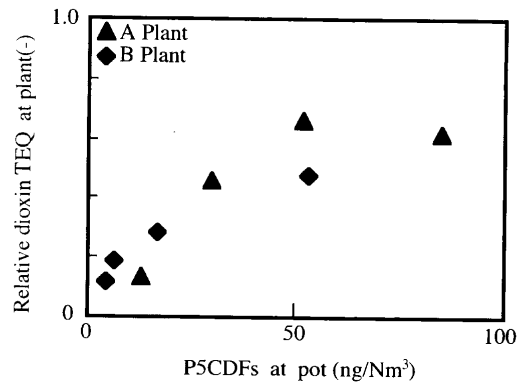


Fig. 10. Relationship of dioxin concentration in exhaust gas between sinter pot and actual sinter plant.

5. 結言

焼結プロセスにおいてダイオキシンなど排ガス中の微量成分を実験的に定量評価することを目的として、焼成流量一定条件の焼結鍋試験法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 鍋試験装置の風箱や排ガス配管内において、塩素成分に一部残留が認められたが、ダイオキシンについては認められなかった。
- (2) 排ガスダイオキシン定量の再現精度は、NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>などと同レベルであるが、塩素の定量の再現精度はやや劣る。
- (3) 鍋試験排ガスダイオキシン濃度と実焼結機の排ガスダイオキシン濃度とは良好な対応が認められた。
- (4) 焼成流量一定条件の焼結鍋試験法は、焼結プロセスにおけるダイオキシン生成評価にとって有効な実験方法である。

本研究の実験実施あたり多大なるご協力を給わった住金テクノロジー(株)ならびに種々のご意見を給わった焼結ダイオキシン類低減研究会に感謝の意を表します。

文 献

- 1) E.Kasai and T.Aono: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 228.
- 2) K.Kawamoto and K.Mabuchi: *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, (2001) Mar., 38.
- 3) Ironmaking Committee of The Joint Research Society, ISIJ: *Tetsu-to-Hagané*, **49** (1963), 1228.
- 4) 日本学術振興会製鉄第54委員会鉄鉱石物理測定小委員会: 試験焼結機報告書, 物測5211, (1978).
- 5) 日本鉄鋼連盟ISO鉄鉱石委員会物理試験専門部会: 焼結鍋試験の調査結果, (1973).
- 6) M.Yoshinaga, S.Sato and T.Nakamura: 日本学術振興会製鉄第54委員会資料, No. 1425, (1977).
- 7) K.Tashiro, H.Soma, Y.Hosotani and M.Wajima: 日本学術振興会製鉄第54委員会資料, No. 1451, (1978).
- 8) S.Sato, T.Kawaguchi and M.Kato: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 705.
- 9) 化学工学便覧新版, 化学工学協会編, 丸善, 東京, (1958), 113.
- 10) T.Aono, E.Kasai, N.Shiraishi, Y.Hosotani and K.Sato: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 792.
- 11) T.Kawaguchi, M.Matsumura and Y.Hosotani: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 115.