

# 焼結過程における微量塩素の層内挙動および 排ガスダイオキシン類濃度に及ぼす影響

川口 尊三\*・松村 勝\*・細谷 陽三\*<sup>2</sup>・葛西 栄輝\*<sup>3</sup>

Behavior of Trace Chlorine in Sintering Bed and Its Effect on  
Dioxins Concentration in Exhaust Gas of Iron Ore Sintering

Takazo KAWAGUCHI, Masaru MATSUMURA, Yozo HOSOTANI and Eiki KASAI

**Synopsis** : Suppression of dioxins emission for iron ore sintering is one of the most important and urgent needs. To the purpose, the basic research for the title is necessary. Sinter pot tests of sinter mixture adding Cl content were carried out, and the results obtained are as followed. (1) 20–40 mass% of Cl content in sinter mixture stays in sintercake. 20–40 mass% of volatile Cl content traps on raw material in sinter bed, while 60–80 mass% of that discharges to exhaust gas without trapping raw material. Trapped Cl content in raw material of sintering bed partly vaporizes again and partly stays at the sintering reaction. The volatile Cl content is mainly composed of metal-chloride such as NaCl, KCl and etc. (2) Dioxins concentration in exhaust gas is proportional to Cl content added to sinter mix by under 500 mg/kg. Source of Cl content in term of kinds of chemical compound also affects on dioxins concentration in exhaust gas. KCl, poly-vinyl-chloride, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, high Cl ore are rank in order of much concentration of dioxins. Volatile Cl content and organic content are effective factors of dioxins occurrence. The dioxins concentration in the experimental case of high Cl content at upper layer is more than those in the case of uniform Cl content, but in the case of high Cl content at lower layer the dioxins are as same as those.

**Key words** : sintering process; chlorine content; dioxins concentration; pot test; KCl; NaCl; PVC; CaCl<sub>2</sub>.

## 1. 緒言

焼結鉱製造において排出ダイオキシン量の低減は重要な課題であり、多大の努力がはらわれているが、その生成挙動が十分に解明されているとはいえない。細谷ら<sup>1)</sup>は焼結鍋実験において配合原料に試薬を用い塩素(Cl)成分を添加することによって排出ダイオキシン量が増加することを確認しているが、Cl成分を含むダスト類などの雑原料を配合した鍋実験では、原料中Cl濃度と排ガスダイオキシン量との相関を明確にできていない。原料中のCl成分がダイオキシン生成に関連するであろうことは容易に想像されるが、Cl成分の濃度および化合物形態の排ガスダイオキシン濃度に及ぼす影響などの定量的評価には、従来より精度の高い実験解析が必要と思われる。そこで、著者ら<sup>2)</sup>は焼結過程におけるダイオキシン定量評価のための焼結鍋試験方法および成分定量方法について検討し、有効な手法や条件を確立した。

焼結過程におけるClの挙動研究については、原料中に塩化物を添加する脱Na、脱K、脱Znに関する研究<sup>3,4)</sup>や、還元粉化性改善に関する研究<sup>5-10)</sup>が報告されているが、微量Clの挙動についてはあまり論述されていない。最近、細谷ら<sup>1)</sup>は焼結鍋実験において焼成を中断することによって、焼結層高さ方向のダイオキシン濃度およびCl濃度分布を調査し、これらの挙動について解明を試みている。葛原ら<sup>12)</sup>は焼結原料層でのHCl吸収挙動の基礎実験を報告している。

本報告ではCl成分を含有する試薬を配合原料に添加した焼結鍋実験を実施し、焼結過程におけるCl成分の焼結層内挙動および排ガスダイオキシン(P5CDFs)との関係について考察を行った。

平成13年9月7日受付 平成13年10月11日受理 (Received on Sep. 7, 2001; Accepted on Oct. 11, 2001)

- \* 焼結ダイオキシン類低減研究会 (SDD研究会) (The Collaborative Research Project for Suppression of Dioxin Emissions from the Sintering Process (SDD Project)); 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 Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)
- \* 2 焼結ダイオキシン類低減研究会 (SDD研究会) (The Collaborative Research Project for Suppression of Dioxin Emissions from the Sintering Process (SDD Project)); 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- \* 3 焼結ダイオキシン類低減研究会 (SDD研究会) (The Collaborative Research Project for Suppression of Dioxin Emissions from the Sintering Process (SDD Project)); 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置および方法

内径 300 mm の焼結鍋試験装置を使用し配合原料 54.9 kg (乾燥質量) 一定の原料条件で、焼成排ガス風量が 1.3 Nm<sup>3</sup>/min 一定となるよう制御して焼成実験を実施した。焼成時間は 35 min 一定とした。焼結配合原料については水溶と非水溶に分離して Cl 成分を定量した。また、焼成後の焼結ケーキを上層、中層、下層の 3 層に分割して Na, K, Cl 成分を各々定量した。さらに、排ガス配管内にガス採取捕集瓶をセットし、定量分析により排ガス Cl 濃度およびダイオキシン(P5CDFs)濃度を測定した。なお、実験手法、分析手法および同精度については前報<sup>2)</sup>に詳述した。

### 2.2 配合原料条件と添加 Cl 試薬および添加 Cl 量

Table 1 に示される標準的な鉄鉱石、副原料、返鉱および粉コークスを用い、ダスト類やスケールなどの雑原料を除くモデル的な配合原料を準備し、直径 1000 mm のドラムミキサーで 2 min 間混合した後、Cl 成分含有の試薬水溶液または圧延油を造粒用水分に混合したものを添加し、5 min 間造粒して実験用原料とした。実験条件を Table 2 に示す。添加する試薬として、NaCl 水溶液、KCl 水溶液、CaCl<sub>2</sub> 水溶液および PVC (塩化ビニールポリマー) 試薬の懸濁水を用いた。添加 Cl 量としては 200 mg/kg を基準に 500 mg/kg も実験した。また、別途、Cl 成分を多く含む鉄鉱石単味の配合条件でも実験を行い、鉄鉱石由来の Cl 成分についても検討した。この場合、配合原料の Cl 濃度を 260 mg/kg (Cl 試薬 200 mg/kg) を選定したが、鉱石含有の Cl だけでは 220 mg/kg と計算されたので、40 mg/kg の Cl 量を KCl 水溶液で補填して Cl 量を合わせた。圧延油は Cl 成分を含有しない牛脂をベースにしたもので、原料中油分の排ガスダ

Table 1. Blending condition of sinter mixture at pot test. (mass%) (Sinter: CaO=9.0, SiO<sub>2</sub>=4.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.9, MgO=1.3; mass%)

Brand	Ratio	Brand	Ratio
Ore A	25.9	Serpentine	1.1
Ore B	18.5	Dolomite	1.9
Ore C	11.1	Limestone	11.1
Ore D	7.4	Return fine	14.8
Ore E	7.4	Sum	100
Iron sand	0.7	Coke	4.0

イオキシン濃度に及ぼす複合的影響を調査するために、一部のケースにおいて、500 mg/kg 量を温水に混合させて添加した。なお、基本条件として配合原料は焼結鍋内では均一となるように装入した。

### 2.3 焼結層高さ方向の原料 Cl 濃度偏在実験

焼結層内高さ方向の特定部分だけ試薬 Cl を添加し Cl 成分を偏在させることによって、層内における Cl 成分およびダイオキシンの挙動をより明確にする実験を実施した。配合原料全体に対する試薬 Cl の添加量が 200 mg/kg (配合原料 Cl は 260 mg/kg) を前提として、試薬添加 Cl が層内で均一に分布するように添加したケースを基準に、上部 1/3 層だけ 600 mg/kg の試薬 Cl 添加ケース、下部 1/3 層だけ 600 mg/kg の試薬 Cl 添加ケースを設定し、比較検討実験を実施した。添加 Cl 試薬には CaCl<sub>2</sub> と NaCl を選定した。さらに、添加 Cl 試薬に PVC を選定して配合原料全体に対する添加 Cl 量が 500 mg/kg (配合原料 Cl は 560 mg/kg) を前提に同様の比較実験も実施した。

### 2.4 焼結鍋焼成中断実験

焼結過程における揮散 Cl 成分の焼結層内での挙動はダイオキシン生成の機構解明にとって重要である。この挙動は排ガス Cl 成分の時間変化パターン解析からも推察可能であるが、測定精度上の難点もあり<sup>3)</sup>、直接的な手法すなわち焼結過程を中断して、Cl 成分定量値からの解析も試みた。鍋中断実験については前述の報告<sup>1)</sup>があり、すなわち鍋風箱部から N<sub>2</sub> ガスを逆入させ焼結層を冷却保存させる手法が紹介されている。この手法は焼結層内の燃焼を素早く中断し、乾燥帯と燃焼帯の境界部におけるダイオキシン濃度分布測定の点では優れているが、逆流 N<sub>2</sub> ガスによる Cl 成分揮散の影響も懸念される。そこで、異なる手法での確認を目的として、以下の鍋中断実験手法を用いた。すなわち、焼結鍋への原料装入時に錠状の鉄製治具を焼結原料層に埋め込み、また別途、燃焼前線の位置を判定するための熱電対を焼結原料層に埋め込み、通常の点火焼成を行った。そして、燃焼前線が所定の位置に到達したと判定された時に送風機を停止し、錠状の鉄製治具ともども焼結ケーキを上部につり上げ、焼結ケーキ部と焼結原料部に分離し、それぞれ別個に容器に移し大気雰囲気中で冷却した。

Table 2. Test condition of adding Cl content, adding Cl source in sinter mixture and Cl segregation in sinter bed. (mg/kg)

Ore	adding Cl reagent	adding Cl content	Adding Cl segregation in bed			Cl content of sinter mixture
			upper layer	middle layer	lower layer	
Base Ore	no addition	0	0	0	0	60
	KCl	200	200	200	200	
	NaCl					
	CaCl <sub>2</sub>					
PVC						
Rich Cl Ore	KCl	40	40	40	260	
Base Ore	NaCl	200	600	0		0
	CaCl <sub>2</sub>		0	0		600
			600	0		0
	PVC	500	0	0		600
			500	500		500
500			500	500		
Base Ore	PVC	500	1500	0	0	560
			0	0	1500	
			0	0	1500	

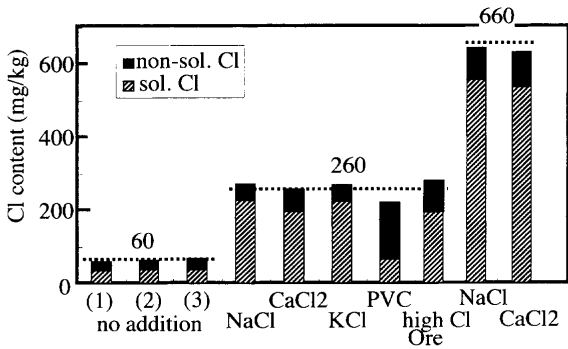


Fig. 1. Cl content in sinter mixture for pot test.

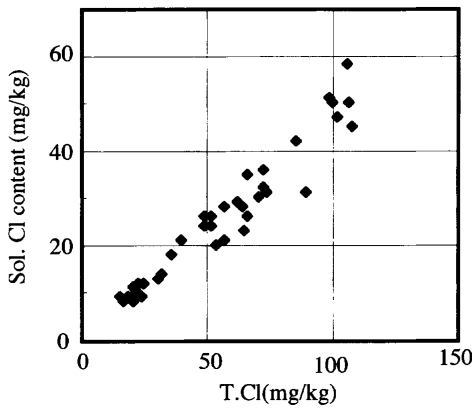


Fig. 2. Relation between sol.Cl and total.Cl in sintercake.

この場合、焼結原料は鉄製容器に薄く拡げることにより鉄板吸熱から高い冷却速度が得られ、中断以降のCl成分の揮散を低く抑制することができる。焼結原料は湿潤帯、乾燥帯の区別なく回収され、縮分してCl量の定量分析を行った。一方、焼結ケーキは治具を外し落下試験機で4回落下させることで破碎し、粒径別にCl成分の定量を行った。中断時期は、燃焼前線が層半分まで到達した時、グレート到達直前時とした。なお、この中断実験には配合原料として実機焼結機の配合原料を使用した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 配合原料と焼結ケーキの水溶Cl成分と非水溶Cl成分の構成割合

Fig. 1に配合原料のCl分析値を示す。試薬Clが無添加の場合のT.Cl(水溶Clと非水溶Clの合計値)は60mg/kgで、試薬Clを200mg/kg添加した場合のT.Clは260mg/kgで、またCl源を600mg/kg添加した場合のT.Clは660mg/kgで、設定どおりの条件を確認できた。また、水溶Clと非水溶Clの構成割合についてみると、添加した無機物のNaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>は大部分が水溶Clとして検出され、有機物のPVCは非水溶Clである。Fig. 2に焼結ケーキにおけるT.Clと水溶Clの関係を示すが比例関係が認められ、焼結ケーキのCl成分の45mass%が水溶で、残る55mass%が非水溶

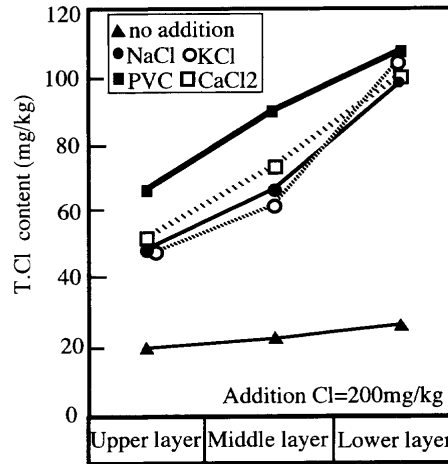


Fig. 3. Total Cl content in sintercake along vertical direction of sintering bed.

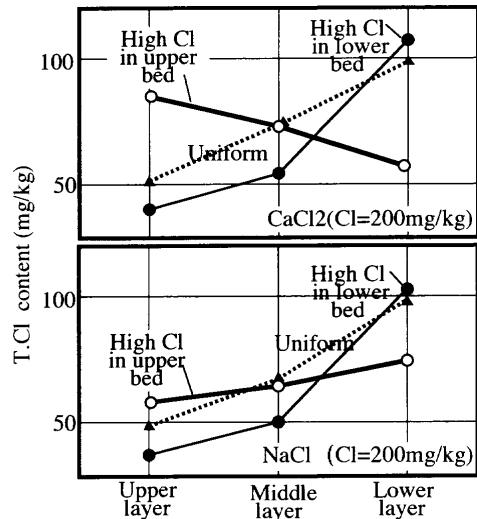


Fig. 4. Total Cl content in sintercake along vertical direction under test condition of Cl segregation.

である。一方、Fig. 1に示す配合原料の非水溶Clは10~30 mass%で、焼結ケーキのCl成分は配合原料よりも水溶しにくいことがわかる。

#### 3.2 焼結ケーキ高さ方向のCl成分濃度分布

Fig. 3に焼結ケーキを上層、中層、下層に分割して採取し、各層のCl成分を定量した結果を示す。上層よりも中層、中層よりも下層の方がCl成分は高い傾向が認められる。この傾向は配合原料へ試薬Clを添加しない場合ではわずかであるが、試薬Clを添加した場合には試薬Clの種類に関係なく顕著に認められる。

さらに、高さ方向で装入原料Cl成分を偏在させた実験結果をFig. 4に示す。下層部原料にCl成分を偏在させたケースは均一分布のケースよりも、焼結ケーキ下層Cl濃度は高くなりケーキ高さ方向のCl濃度差が拡大する傾向にある。一方、上層部原料にCl成分を偏在させたケースは均一分布のケースよりも、ケーキ上層Cl濃度は高くなり、ケーキ高さ方向のCl濃度差が小さくなる傾向にある。

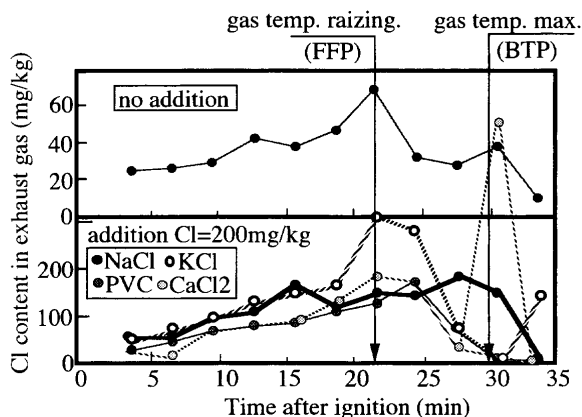


Fig. 5. Change of Cl content in exhaust gas by Cl addition to sinter mixture.

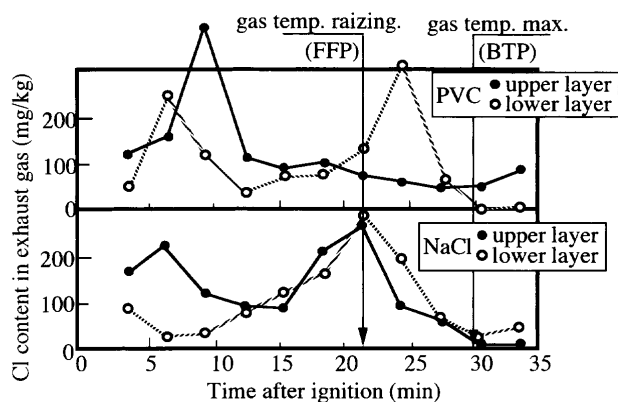


Fig. 6. Change of Cl content in exhaust gas by Cl segregation in vertical direction.

### 3.3 排ガスCl成分濃度の時間変化

Fig. 5に採取ガス瓶を3min間隔で交換して排ガス中のCl量を測定した結果を示す。排ガス中のCl濃度は焼成開始直後から、排ガス温度立ち上がり時刻(FFP: Flame Front Point)まで単調に増加し、それ以降は減少する傾向で、排ガス温度最大時刻(BTP: Burn Through Point)で検出されなくなる。なお、一部25~35minに高濃度測定値が存在するが、これらは鍋実験において、採取排ガス中の塩素形態の主体が塩化物ダストであること、および鍋風箱や配管内でCl成分が残留し、後半部の排ガス温度上昇とともに揮散する、いわゆるメモリー効果があること<sup>2)</sup>に起因したノイズと思われる。

さらに、高さ方向で装入原料にCl成分偏在をつけた実験結果をFig. 6に示す。上層部原料にCl成分を偏在させた場合は、上層部が高温状態にある時刻で排ガスCl成分値は高くなり、一方、下層部原料にCl成分を偏在させた場合は、下層部が高温状態にある時刻で排ガスCl成分値が高くなった。

### 3.4 焼結鍋中断試験における原料層および焼結ケーキのCl量

鍋装入原料量から回収原料量を控除して求めた焼成量の

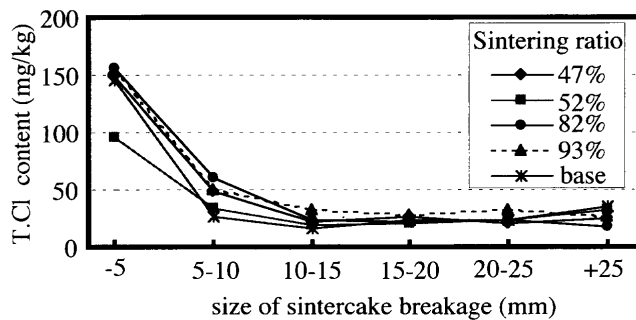


Fig. 7. Cl content by particle size after sintercake crushing at interrupted pot test.

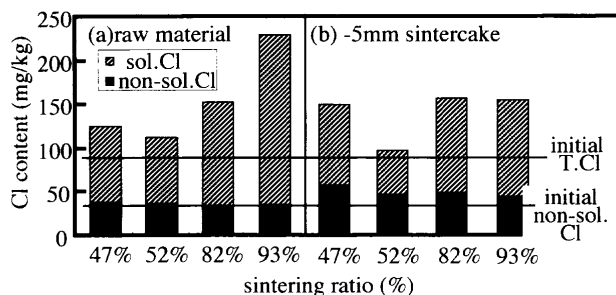


Fig. 8. Cl content in raw material and -5 mm sintercake breakage at interrupted pot.

鍋装入原料量に対する比率を焼成率(Sintering Ratio)と定義して中断時期を示す。Fig. 7に焼結ケーキ破砕物における粒度別のT.Cl成分値を示す。焼成率を変更しても各粒度別のT.Cl値に差はないが、返鉱となる5mm以下において鍋装入時原料の90 mg/kgよりも高い150 mg/kgを示す。5~10mmでもやや値が高く、10mm以上では20~30 mg/kgとなっている。Fig. 8には、回収原料および5mm以下破砕ケーキのCl定量値を示す。焼成率によらず、回収原料のT.Clは鍋装入時原料値よりも上昇している。上昇Clは水溶Clが主体で、その値は平均で中断時期における揮散Cl量の30mass%程度に相当する。また、5mm以下の破砕ケーキのT.Cl値が高いのも水溶Clに起因する割合が高い。

### 3.5 排ガスダイオキシン濃度に影響を及ぼす要因

#### (1) 添加試薬Cl量の変更実験

配合原料への添加Cl量を変更した実験の排ガス中P5CDFs濃度をFig. 9に示す。NaCl水溶液、PVCポリマー試薬のいずれも添加量に比例してP5CDFs濃度は増加している。この結果から、配合原料中の500 mg/kg程度のCl成分は有機物、無機物によらず、排ガスダイオキシン濃度を上昇させる。

#### (2) 添加Cl試薬種類の変更実験

配合原料に添加するCl試薬種類を変更した実験の排ガス中P5CDFs濃度をFig.10に示す。同一Cl濃度ではKClが最も高く、PVC、NaCl、CaCl<sub>2</sub>、高Cl鉄鉱石の順番になっている。また、圧延油との混合効果を調査したケースでは、ベース配合およびNaCl添加のいずれの場合も、圧延油添

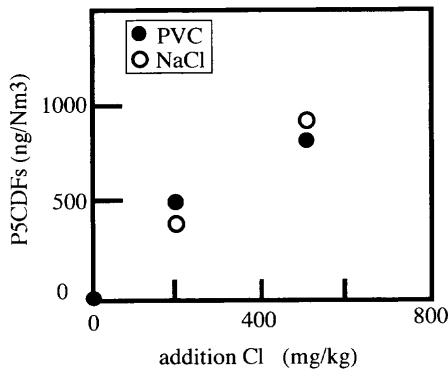


Fig. 9. Effect of addition Cl to mixture on dioxins concentration in exhaust gas.

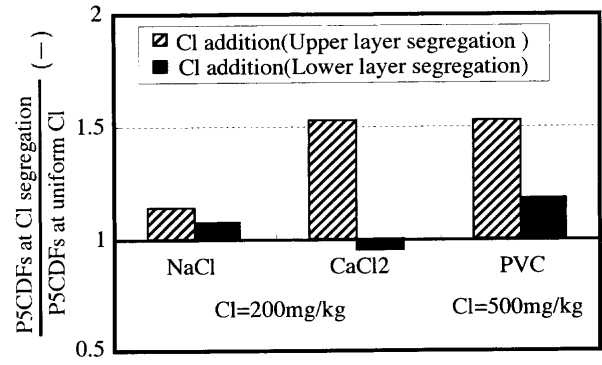


Fig. 11. Effect of Cl segregation in sinter bed in vertical direction on dioxins concentration in exhaust gas.

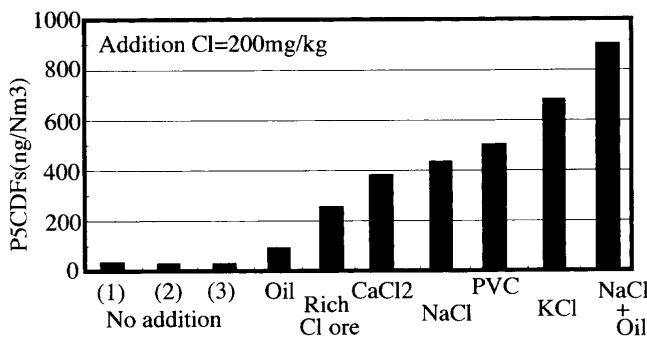


Fig. 10. Effect of addition Cl source to mixture on dioxins concentration in exhaust gas.

加により P5CDFs 濃度が上昇している。

### (3) 高さ方向の Cl 成分偏在実験

全添加試薬 Cl 量が等しい前提で、Cl 添加濃度の分布が均一である実験の排ガス中 P5CDFs 濃度を分母に、上層または下層に偏在させた実験の排ガス中 P5CDFs 濃度を分子にとり、その影響を倍率で評価した結果を Fig.11 に示す。上層部への添加 Cl 試薬の偏在は P5CDFs 濃度を上昇させる傾向にあるが、下層部への添加 Cl 試薬の偏在は P5CDFs 濃度には大きな影響を及ぼさない。

## 4. 考察

### 4.1 焼結層内における Cl 成分の挙動

一般に焼結過程においては、装入原料は 60~70°C で飽和蒸気を含む焼成ガスにさらされ水分が凝集したのち（湿潤帯）、急速な昇温過程での水分乾燥を経て（乾燥帯）、コークス燃焼が起こり 1100~1350°C の焼結化反応後（燃焼帯）、冷却され焼結ケーキが形成される（冷却帯）。この高温の燃焼帯は数分程度であるが、原料中に含まれる Cl 成分を気体または微粒ダストとして焼成ガスに揮散させる。これを焼結層からみると上から下に向かって、冷却帯、燃焼帯、乾燥帯、湿潤帯と並ぶ。燃焼帯で揮散した Cl 成分は乾燥帯や湿潤帯で一部吸着され、吸着されないものが

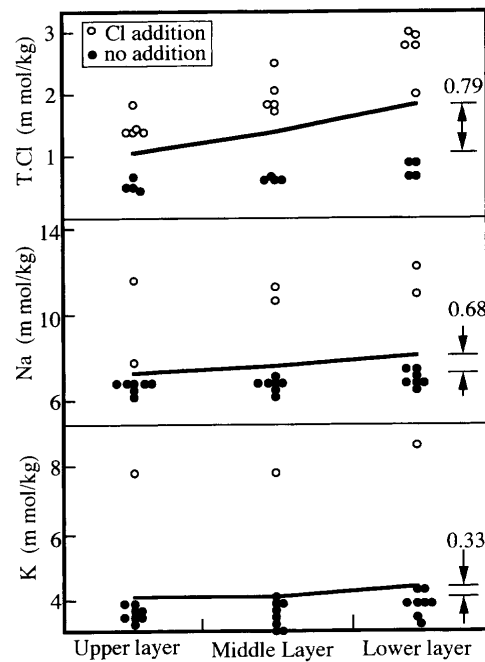


Fig. 12. K, Na and Cl contents in sintercake along vertical direction of sintering bed.

排ガスとして排出される。

さて、焼結層ではコークスの燃焼進行にともない燃料の燃焼熱が下層に蓄積され、上層よりも下層ほど熱条件（最高温度、高温時間）が大きい。したがって、熱条件的には下層ほど Cl 成分は揮散しやすく Cl 成分は低いはずであるが、Fig. 3 の結果は逆になっている。そこで、Na, K 成分についても同様の定量を行い、各層の Na, K, Cl 元素のモル濃度を Fig.12 に示す。定量値が微量であるため、全測定値の平均値で整理すると、Cl 同様に Na および K も上層よりも下層が大きい傾向が認められ、さらに Na 成分上昇分と K 成分上昇分の合計モル値はほぼ Cl 成分上昇分のモル値と等しく、濃度上昇した Cl 成分と Na, K 成分は関連した挙動をしているものと思われる。

揮散 Cl 量の排ガス定量は精度的に困難がともなうので<sup>2)</sup>、配合原料 Cl 量から焼結ケーキ Cl 量を控除した値を揮散 Cl 量と定義して、採取排ガス Cl 量との対応を調査した。

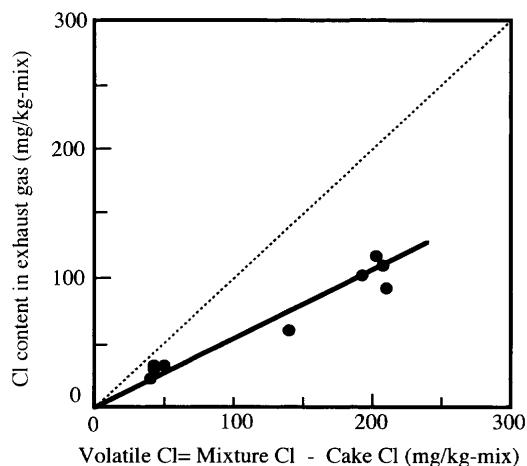


Fig. 13. Relation between Cl content in exhaust gas and volatile Cl content in sinter bed.

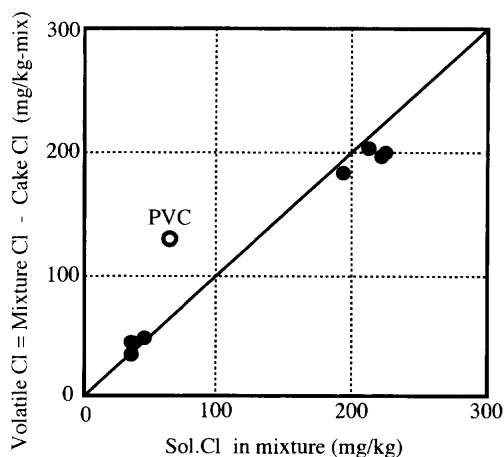


Fig. 14. Relation between sol.Cl content in sinter mixture and volatile Cl content in sinter bed.

結果をFig.13に示す。バランス上、風箱内残留物および配管付着と思われる不明分が存在するので、計算揮散Cl量と採取排ガスCl量は一致しないが、比例関係が認められる。Fig. 5の結果によれば、焼結開始から排ガスCl成分が検出されており、揮散Cl成分は焼結原料層に吸収されないものが存在する。この傾向はFig. 6のCl成分偏在試験における高Cl原料部が燃焼帯に位置した時刻において排ガスCl成分値が上昇した結果からもうかがえる。そして、Fig. 5に示される焼成時刻の経過（燃焼帯の降下）にもなって排ガスCl成分値が増加していく結果と、Fig. 3の焼結ケーキ残留Cl成分値も下層側ほど増加していく結果は、燃焼帯での揮散Cl量が時刻経過にもなって増加していることを示している。焼結前の装入原料Cl濃度が一定なので、これら2つの結果から、原料Cl成分は燃焼帯で揮散し、焼成ガスに含有され下層側に移動したものと考えられ、Fig. 8の中断試験の回収原料Cl値の上昇結果もこれらを裏づけている。

Fig.14には配合原料の水溶Cl濃度と揮散Cl量との対応を示す。PVC添加結果を除いた無機塩化物添加について、

良好な数値的一致が認められる。添加した試薬のNaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>の水に対する溶解度が高いのに対し、PVCは水には溶解しない。一方、燃焼帯では約1300°Cまで加熱され、Fig.14での数値的一致は、概略、通常の配合原料中の水溶Clは焼結過程で揮散するのに対し、非水溶Clは焼結ケーキに残留する傾向が強いことを示唆する。なお、PVC添加ケースにおいて、水溶Cl量が低いにもかかわらず揮散Cl量が高い理由については、PVCのような有機Clは非水溶Clではあるが、焼結過程において低温で熱分解しHClとなって挙動するためと思われる。

Fig. 8の中断試験結果における原料層および5mm以下焼結ケーキのCl上昇分が水溶Cl主体であったことは、揮散Clの原料層への吸着による上昇を示唆している。細谷らの報告<sup>11)</sup>では原料層（乾燥帯、湿潤帯）でのCl成分吸着比率を明確に示していないが、乾燥帯での吸着が高く湿潤帯での吸着は少ない結果を示している。葛原らの報告<sup>12)</sup>では飽和水蒸気下でのHClガスは、19mm層厚の模擬原料湿潤層通過時における湿潤層での吸着率が60mass%程度である結果を示しており、100mm程度の原料湿潤帯でほぼ全量吸着されると解釈できる。

Fig. 7における5mm以下の破碎焼結ケーキのCl成分濃度が装入時原料のCl成分濃度よりも高い結果は、5mm以下破碎ケーキは焼結ケーキ層のガス接触表面部に位置し破碎片となったものが多く<sup>13)</sup>ケーキ表面でのCl成分吸着も存在することを示唆する。

以上の結果から総合的に考えれば、原料中のCl成分は湿潤帯、乾燥帯では揮散せず、コークス燃焼温度以上の高温状態ではKCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>などの金属塩化物として部分的に揮発し、燃焼帯の焼結ケーキ表面および乾燥帯原料粒子表面に吸収されるが、温度が低下すると塩化物気体は微細ダストとなり湿潤帯では吸着されずに排ガスに放出されるのではないと思われる。もちろん、焼結のような短時間反応では原料中のすべてのCl成分が揮散するわけではなく、本実験結果の平均としては約30mass%が焼結ケーキに残留し、燃焼前面（燃焼帯と乾燥帯の境界面）を通過する揮散Clの30mass%が原料層に吸着され、残る70mass%が直接、排ガスとして放出された。

#### 4.2 Cl成分と排ガスダイオキシン濃度との関係

Fig. 9とFig.10の結果からダイオキシン発生は原料Cl量およびその含有化合物形態の両方に影響を受けると言える。また、原料中の油分の存在はダイオキシン発生を加速させていると解釈できる。添加Cl化合物形態を変更したFig.10の実験結果について、排ガス中Cl成分濃度とP5CDFs濃度の関係を調査した。結果をFig.15に示すが、圧延油やPVCなどの有機成分を添加したグループを層別すると、良好な対応が認められた。この結果から焼結層ダイオキシン生成においては、原料中のCl成分ではなく揮散するCl成分や油分が深く関連していると推察される。

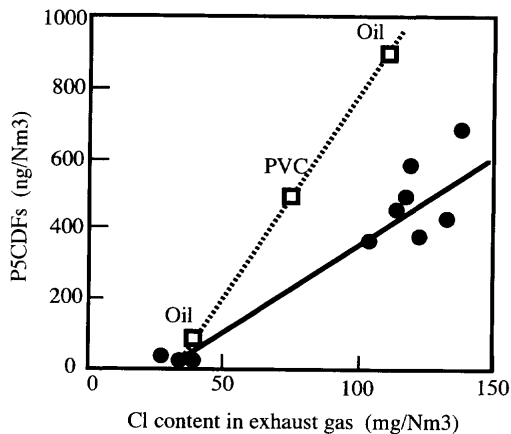


Fig. 15. Relation between Cl content and dioxins concentration in exhaust gas.

Fig.11の高さ方向Cl偏在実験における上層へのCl成分の偏在は、最終の焼結ケーキ残留Cl成分値が等しくても、上層側にあるCl成分ほど揮散と吸着を繰返す機会が多くなり下層側にあるCl成分よりもダイオキシン生成量が増加するものと考えられる。しかし、下層へのCl成分偏在は、逆にダイオキシン生成量が低下するはずであるが、結果は異なる。この原因として、焼結工程では下層部の下側に床敷層が存在し、この床敷層がダイオキシン生成に関与していると考えれば、下層へのCl偏在はダイオキシン生成を増加させる可能性もあり、今後の検討課題である。

Fig.10でのKCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>のダイオキシン濃度の順番は、揮散Cl量の順番に対応しており熱力学的にも説明できる。すなわち1100°CにおけるKCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>の飽和蒸気圧を示すと、各々6.6kPa, 3.0kPa, 0.026kPaとなっており、KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>の順番で揮散しやすい。また、Fig. 5に見られるごとくPVCとCaCl<sub>2</sub>添加ケースの排ガスCl成分は類似の挙動をしている。この結果から、PVCが有機物で比較的低温で熱分解しHClを生成させるが、原料帯（乾燥帯、湿潤帯）で吸収され、焼結層内に存在する十分なCa<sup>2+</sup>イオンと反応してから燃焼帯でCaCl<sub>2</sub>として揮散するものと思われる。そして、Fig.15に示されるようにPVC添加ケースの揮散Cl量(□ PVC)はKCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>添加ケースのそれ(●)よりも低い。しかし、PVC添加のダイオキシン濃度が無機塩化物添加のそれよりも高いのは、Fig.15の圧延油添加結果にも見られるように、熱分解で生成した有機分によりダイオキシン生成が加速されたためと思われる。また、高Cl鉄鉱石のダイオキシン濃度が低いのは、水溶Cl比率が低いことから鉄鉱石中のCl成分がNaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>試薬水溶液のCl成分よりも揮散しにくいと思われる。

しかし、鉄鉱石Cl成分の焼結過程におけるダイオキシン生成への関与が小さいとしても、この鉄鉱石Cl成分は焼結工程、高炉工程において揮散しやすいCl成分に改質され、返鉱および回収ダストとして再び焼結原料に循環さ

れば、間接的に高い関与をあたえ、最終評価にあたってはFig.10の結果を修正する必要があると考える。すなわち、焼結過程における原料銘柄のダイオキシン生成評価は、Cl成分の焼結過程外の循環状況も考慮して行う必要がある。

## 5. 結言

焼結原料にCl成分を添加した焼結鍋試験を実施し以下の結果を得た。

(1) 焼結原料中の微量Cl成分は約20~40 mass%が焼結ケーキに残留し、揮散Cl成分の20~40 mass%が下方に位置する原料層に吸着され、残る60~80 mass%が直接、排ガスとして放出される。吸着Cl成分は原料層の焼結化にともない残留または揮散を繰返し下方に移動していく。揮散Cl成分としてはKCl, NaClなどの無機金属塩化物が主体と思われる。

(2) 焼結排ガスダイオキシン濃度は、500 mg/kgまでの範囲において添加Cl量に正比例した。また、等添加Cl量であってもCl含有化合物形態の影響を受け、高いものからKCl, 塩化ビニールポリマー, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, 鉄鉱石Clであった。この影響関連因子として、揮散Cl成分と原料有機成分が挙げられた。さらに、上層に高Cl成分を偏在させたケースは均一分布のケースに比べ排ガスダイオキシン濃度は上昇したが、下層に高Cl成分を偏在させたケースは均一分布のケースと差がなかった。

本研究の一部は、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金の大規模研究助成金によってなされたものであることを付記する。また、本研究実施にあたり、多大なるご支援、ご指導を給わった焼結ダイオキシン類低減研究会の各位に謝意を表します。

## 文 献

- 1) Y.Hosotani, M.Nakano, T.Kawaguchi, K.Sato, M.Miyagawa and K.Nushiro: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 69.
- 2) T.Kawaguchi and M.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 16.
- 3) Y.Iritani and T.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), S32.
- 4) K.Kobayashi, Y.Miura and A.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1355.
- 5) K.Narita, M.Maekawa, H.Kanayama, H.Yamaguchi, C.Nagai, K.Tanaka and K.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S44.
- 6) H.Kanayama, Y.Seki, T.Saito, M.Maekawa and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S686.
- 7) C.Nagai, K.Tanaka, K.Yoshioka, K.Narita, M.Maekawa and H.Kanayama: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S676.
- 8) C.Nagai, K.Tanaka, T.Uehara, K.Yoshioka and K.Suwashita: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S677.
- 9) K.Tanaka, T.Uehara, J.Jinno, K.Yoshioka and M.Kono: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S687.
- 10) N.Taguchi, T.Otomo, K.Tasaka and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1909.
- 11) Y.Hosotani, M.Nakano, E.Kasai, H.Noda and Y.Tomita: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 796.
- 12) S.Kuzuhara, T.Nakamura, E.Kasai and H.Noda: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 117.
- 13) T.Kawaguchi and K.Kuriyama: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1077.