

# 焼結プロセスにおける燃料性状の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\*・葛西 栄輝\*<sup>2</sup>・野田 英俊\*<sup>3</sup>

Effect of Properties of Solid Fuel on Dioxin Concentration of the Exhaust Gas in the Iron Ore Sintering Process

Takazo KAWAGUCHI, Masaru MATSUMURA, Eiki KASAI and Hidetoshi NODA

**Synopsis:** The various factors have been pointed out which affect the dioxin emissions from the iron ore sintering process. One of the significant factors is solid fuel. It has been reported that metallurgical coke, which is the major fuel, gives the higher emissions than other carbonaceous materials, e.g., anthracite, coal, activated coke and coal.

In this study, the effect of solid fuel on the dioxin emissions was experimentally studied in detail by a sinter pot test. The various coke samples corrected from different steel works were examined together with other carbonaceous materials. The effects of different pre-treatments to the coke samples, e.g., crushing, water or solvent rinsing, composting with a chloride and pre-heating in nitrogen, were further examined. The results of the present study suggest that although the other substances complicatedly affect also to the formation/decomposition and transportation of dioxins in the sintering bed, the properties of solid fuel directly and indirectly affect to the emissions. For instance, increase of the mixing ratio of coke, especially finer size of particles, increases the emission; and contrary; the water rinsing and preheating of coke decrease the emissions. The effect of nitrogen contained in the solid fuel is also discussed.

**Key words:** sintering process; pot test; dioxin concentration; fuel; coke; anthracite.

## 1. 緒言

鉄鉱石焼結プロセスは、粉状原料層内で燃料を燃焼させて鉱石の塊成化を図るもので、大量の燃焼排ガスを発生させる。この排ガスは微量ではあるがダイオキシン類（以下DXNsと略す）を含有しており、その排出量低減に多大な努力が払われている。DXNsの構成元素から、その生成には塩素成分および炭素成分が注目され、炭素成分を多く含有するコークスなどの燃料がDXNs生成に深く関与するであろうことは、容易に想像できる。著者ら<sup>1)</sup>は焼結プロセスでのDXNs生成要因として、焼結層内における燃料燃焼部近傍から発生する揮散塩素成分が深く関与することを報告した。

最近、川端ら<sup>2)</sup>は塩化ビニールの燃焼基礎試験において、生成される「炭素を主成分としたすす」が、燃焼過程でのDXNs生成に関与していると指摘している。また、葛原ら<sup>3,4)</sup>や古角<sup>5)</sup>は炭素材のde-novo合成によるDXNs生成挙動に注目し、生成した「すす」の低温燃焼がDXNs生成に関連していると指摘している。

鉄鉱石焼結プロセスでは、燃料として粉コークスが主に使用されるが、揮発成分の少ない石炭である無煙炭も一部で使用される。これら燃料に関する燃焼挙動の焼結操業および焼結鉱品質に関する研究については多くの報告があり、とくにNOx生成に関する研究はNOx低減に多大な貢献をしてきた。しかし、炭材燃料が焼結プロセスにおけるDXNs排出に与える影響についての報告は少ない。R. Fisher<sup>6)</sup>らは、焼結排ガスにおけるDXNs濃度と揮発有機カーボン量との間に相関が認められることを報告している。また著者らは鍋試験において、圧延油の添加により排ガスDXNs濃度が上昇する結果<sup>1)</sup>を得ている。しかし、同時にコークスを石炭や黒鉛と置換することによって、排ガス中のDXNs濃度が顕著に低下する結果<sup>7)</sup>も得ている。さらに、細谷ら<sup>8)</sup>はコークスを無煙炭に一部置換した鍋試験を実施したが、排ガスDXNs濃度は必ずしも上昇する結果となっておらず、DXNs生成に関する燃料中揮発（有機）成分の影響は明確でない。そこで、本研究では種々の燃料を用いた焼結鍋試験を実施し、燃料性状のDXNs濃度に及ぼす影響因子解析を行い、DXNs生成のメカニズムを考察

平成14年1月4日受付 平成14年3月12日受理 (Received on Jan. 4, 2002; Accepted on Mar. 12, 2002)

- \* 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) ; 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
- \* 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) ; NKK 福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)

した。

## 2. 実験方法

### 2.1 焼結鍋試験

直径300mmの鍋に10~15mmの焼結鉱2.0kgを床敷として敷き、乾燥質量で54.9kgの配合原料を装入し、排ガス風量が1.3Nm<sup>3</sup>/min一定となるよう風量を制御して焼結実験を実施した。焼成時間は35min一定とし、排ガスDXNs濃度の評価として5塩素フラン(P5CDFs)濃度を定量した。なお、鍋試験方法の詳細については前報<sup>9)</sup>に示した通りである。

鍋試験の原料配合は燃料だけを変更して残る原料は同一としたが、配合し造粒する原料量が1試験当たり70kgであり、数十ケースに及ぶ原料を縮分作業して確保することが困難であるため、Table 1に示す配合1~配合4の4シリーズに分割して実験を実施した。なお、各シリーズ間においては配合原料の主配合比率は一部を除いて一定であるが、必ずしも同一ロットではない。またCl成分に関しては、配合1および配合4では焼結電気集塵機ダスト(EPダスト)でCl成分17~18mg/kgを添加し、配合2ではKCl水溶液でCl成分200mg/kgを添加し、配合3ではKCl水溶液でCl成分40mg/kgを添加した。

### 2.2 供試燃料

#### 2.2.1 燃料試料条件

各実験ケースの燃料条件をTable 2にまとめる。燃料の配合比率は4.0mass%を基準条件とした。配合1シリーズにおいては11種類の焼結用コークス(A~K)および2種類の無煙炭(Y,Z)を用いて鍋試験を実施し、発生するP5CDFs量を比較した。コークスAは湿式消火(CWQ)式コークス炉で製造されたもので、コークスE, F, J, Kは乾式消火(CDQ)式で製造されたものである。また、比較検討試料として3種類の処理コークス(J', J'', J1)を準備し、鍋試験を実施した。コークスJ'はコークスJ製造時の篩上産物である高炉装入用塊コークスをロールミルを用いて破碎処理したもので、コークスJ1はコークスJに水洗処理を施したものである。これらA~K, J', J1, Y, Zの燃料試料にあっては、燃料粒度の影響を除くため、最終的に燃料試料は篩により2.8~0.5mmとなるように調整した。さらに、比較としてコークスJの篩による粒度調整時に0.5~0.25mm試料J''を採取した。

配合2シリーズにおいては、コークス(L)の配合比率を5.0mass%と上昇させた。コークス試料(L, L', L'')では粒度を変更した。さらに、コークス粒子表面にKClを付着させた試料(L1)を準備し、KCl水溶液を配合原料に単純添加したベース(コークスL)と比較した。また、燃料種類として活性コークス(V), 人造黒鉛(W), 粘結石炭(X)を選定し、コークス(L)と比較した。なお、これらL, L1, V, W, Xの燃

Table 1. Blending ratio and total Cl addition of sinter mixture. (mass%)

Brands	Blends 1	Blends 2	Blends 3	Blends 4
OreF	21.4	21.4	21.4	-
OreA	-	-	-	21.4
OreB	21.4	21.4	21.4	21.4
OreD	12.9	12.9	12.9	12.9
OreE	15.7	15.7	15.7	15.7
Serpentine	2.0	2.0	2.0	2.0
Limestone	13.1	13.1	13.1	13.1
Return fine	13.4	13.4	13.4	13.4
Sum	100	100	100	100
KCl	-	0.0420	0.0084	-
EP dust at SP	0.40	-	-	0.40
Addition Cl	+18mg/kg	+200mg/kg	+40mg/kg	+17mg/kg

Table 2. The conditions of fuel in sinter mixture and P5CDFs concentration of exhaust gas at sinter pot tests. (Standard blending ratio of fuel: 4.0 mass%, \* 4.5 mass%, \*\* 5.0 mass%)

(Blend series) addition Cl	Fuel kind	Key	Particle size (mm)	Note	P5CDFs (ng/Nm3)	
(Blends 1) +18 mg/kg	Coke	A	2.8-0.5	(CWQ)	4.4	
		B	2.8-0.5		9.1	
		C	2.8-0.5		10	
		D	2.8-0.5		11	
		E	2.8-0.5	(CDQ)	13	
		F	2.8-0.5	(CDQ)	16	
		G	2.8-0.5		23	
		H	2.8-0.5		29	
		I	2.8-0.5		29	
		J	2.8-0.5	(CDQ)	32	
		K	2.8-0.5	(CDQ fine)	52	
		J'	2.8-0.5	Crusing lamp	5.1	
		J''	0.5-0.25	Fine paticle	54	
J1	2.8-0.5	Water rinsing	16			
(Blends 2) +200 mg/kg	Coke	Y	2.8-0.5		6.1	
		Z	2.8-0.5		4.2	
		L	-5		540	
(Blends 3) +40 mg/kg	Coke	**L	-5	5% blending	770	
		L'	5-1	Course paticle	330	
		L''	-1	Fine paticle	680	
		L1	-5	KCl on surface	750	
		A.coke	V	-5		63
		Graphite	*W	-5	4.5% blending	30
		Coal	X	-5		65
(Blends 4) +17 mg/kg	Coke	M	-2.8		140	
		M1	-2.8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O rinsing	160	
		M2	-2.8	900°Cin N <sub>2</sub>	18	
		N	2.8-0.5		130	
		N2	2.8-0.5	500°Cin N <sub>2</sub>	31	
		N3	2.8-0.5	900°Cin N <sub>2</sub>	15	
		O	2.8-0.5		11	
		O2	2.8-0.5	500°Cin N <sub>2</sub>	11	
		O3	2.8-0.5	900°Cin N <sub>2</sub>	12	
		O4	2.8-0.5	900°C with PE	11	
		Z	2.8-0.5		3.8	
ZZ	2.8-0.5	Heating in N <sub>2</sub>	4.9			

PE: -(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>n</sub>

料試料にあっては燃料粒度の影響を除くため、最終的に篩により+5mmはカットし、5~1mmが44mass%、-1mmが56mass%となるように調整した。粒度変更試料であるコークスL'は5~1mmが100mass%で、コークスL''は-1mmが100mass%となるように調整した。

配合3シリーズにおいては、コークスの影響因子を解析するため、コークス試料(M)を有機溶剤で洗浄処理した試料(M1)およびN<sub>2</sub>ガス気流下で熱処理した試料(M2)を比較した。これらの処理ではコークス粒度は変化しないので、処理前のコークス粒度を2.8mm以下とし、処理後の粒度調整は実施しなかった。

配合4シリーズにおいては、更なる燃料の影響因子を解

析するため、P5CDFs発生量の異なる2種類のコークス試料(N, O)および無煙炭試料(Z)を熱処理した0.5~2.8 mmの試料(N2, N3, O2, O3, O4, Z2)を比較した。

#### 2.2.2 コークスの洗浄およびKCl付着処理方法

コークス表面にKClを付着させた試料(L1)は、ガラス製のロータリーエバポレーター内にコークス試料(L)を50 g入れ、所定量のKCl水溶液を滴下させながら水分を蒸発乾燥させて準備した。また、コークス試料表面に付着した水溶物質を除去するため、コークス試料(J) 3.0 kgを15 lの水浴に漬け3分間攪拌し、水を交換する操作を3回繰り返した後、1昼夜水漬放置し乾燥処理を施し、水洗コークス試料(J1)を準備した。同様にコークス試料表面に付着した有機物質を除去するため、コークス試料(M) 50 gを前述のロータリーエバポレーター内にテトロヒドロフラン(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)溶液とともに入れて、30 min間洗浄し、揮発乾燥処理を施し、有機溶剤洗浄コークス試料(M1)を準備した。

#### 2.2.3 コークスの熱処理方法

一般にコークスには、揮発分が1 mass%、Cl成分が数百mg/kg程度含有している。コークスは粘結度の高い石炭を1000°C付近で乾留して製造されるが、完全にDXNs生成の原因となる揮発(有機)成分やCl成分が除去されるわけではなく、コークス製造の過程においてDXNs生成因子が粒子表面に付着する可能性もある。そこで、コークス試料(M, N, O)を事前に熱処理し、その効果を調査した。コークス試料の熱処理は直径150 mm、高さ270 mmのステンレス製反応管にコークス試料(1.5 kg)を装入し、N<sub>2</sub>気流5 Nl/min流通下、加熱用電気炉にて1.5 hで所定温度(500°C, 900°C)まで昇温し、3.0 h所定温度保持後、3.0 hかけて冷却して行い、熱処理コークス(N2, N3, O2, O3, O4)を準備した。なお、Cl成分を含まない有機物の混合熱処理による効果を見るため、コークスO4については熱処理時に試薬ポリエチレン(PE)粉末を5 mass%混合させた処理を行った。

#### 2.2.4 無煙炭の熱処理方法

無煙炭に1000°C付近の熱処理を施しても粘結性が低いのでコークスとはならないが、揮発成分が除去されチャーとなる。無煙炭の熱処理はコークスと異なり熱割れを生じるので、無煙炭25 kgを缶に入れ、これを加熱用電気炉に装入し、コークス炉操業での標準ヒートパターン(800~1070°C, 18.2 h)で乾留処理を行い、10 Nl/minのN<sub>2</sub>気流の容器内に移し、24 hかけて冷却を行った。得られた無煙炭チャーを粒度調整して試料(Z2)とした。

#### 2.3 燃料試料の分析

燃料試料については、通常石炭性状分析に用いられる工業分析(固定炭素成分、揮発成分、灰分)、トータル元素分析(C, H, N, S, Cl)および灰分の成分分析を実施した。

また、一部の燃料試料について、コークス試料の揮発成分を以下の方法で定量した。コークス試料10 gを200 Nml/minのAr気流中で900°Cまで昇温(10°C/min)後、10

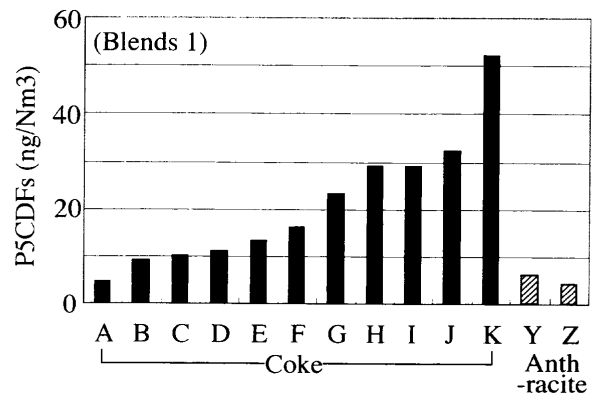


Fig. 1. P5CDFs concentration of exhaust gas at sinter pot test.

min間保持し発生する有機ハロゲン(TOX)を活性炭吸着管で捕集し、燃焼電量滴定法で定量した。さらに、試料50 gを50 Nl/minのAr気流中で上記の加熱条件で発生するClおよびNH<sub>3</sub>成分を吸収液捕集にて定量した。

さらに、無煙炭試料の揮発成分については、無煙炭試料1200 gを反応容器に入れ、1000°Cまで昇温乾留し(10°C/min, 50 min; 500°C保持90 min; 3.3°C/min, 150 min; 900°C保持30 min)、揮発発生したタール、安水、ガス中のN成分(NH<sub>3</sub>)を定量した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 燃料試料の排ガスDXNs濃度に及ぼす影響

排ガスP5CDFs濃度の結果一覧をTable 2に示す。また、配合1シリーズにおけるA~K, Y, ZのP5CDFs濃度をFig. 1に示す。焼結用コークスA~Kにあっては、P5CDFsで4.4~52 ng/Nm<sup>3</sup>と変動が大きく、燃料コークスの影響力が高いことがうかがえる。最大値のコークス試料(K)は乾式消火式のCDQ装置の回収粉で、最小値のコークス試料(A)は湿式消火式のものであった。また無煙炭Y, Zにあっては、P5CDFsで6.1 ng/Nm<sup>3</sup>, 4.2 ng/Nm<sup>3</sup>とコークスよりも低い値となっている。

配合1シリーズのコークスA~Kの11実験における排ガスの温度や組成の変動係数(標準偏差/平均)をFig. 2に示す。また、前報<sup>8)</sup>で検討した同一配合原料での試験ばらつき(変動係数)を併せて示す。この図から、コークス試料間におけるP5CDFs濃度の変動係数は同一配合原料での変動係数よりも圧倒的に大きく、コークス試料自体にDXNs濃度に影響する因子が存在することがわかる。さらに、コークス試料間におけるP5CDFs濃度の変動係数は、排ガスの他成分(NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, 温度)に比べても圧倒的に大きく、その因子が従来のNO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, やC燃焼より大きくDXMs生成に関与していることを示唆する。

### 3.2 製造コークス粒度および配合コークス粒度の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響

試料J'はコークス炉乾式冷却装置(CDQ)から排出された、篩上の塊コークス(メジアン径52mm)を破碎整粒したものである。一方、試料J''は破碎処理されることなく0.5~0.25mmの細粒コークスを回収したものである。したがって、試料J', J, J''はコークス炉製造側での初期コークス

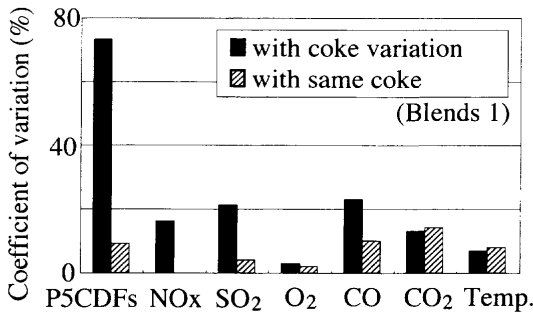


Fig. 2. Coefficient of variation on the average contents of exhaust gas at sinter pot test. (Coefficient of variation=Standard deviation/average value)

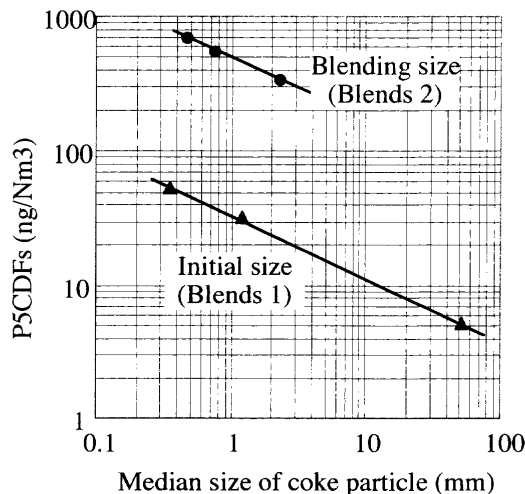


Fig. 3. Effect of coke particle size on P5CDFs concentration of exhaust gas.

粒度が異なった試料とみなすことができる。Fig. 3に製造コークス粒度と排ガスP5CDFs濃度の関係を示す。製造コークス粒度が大きい方がP5CDFs濃度は低い傾向が認められる。

次に、篩分級による粗粒コークス試料(L')と細粒コークス試料(L'')を用いて配合時コークス粒度の影響を調査した。結果をFig. 3に重ねて示す。配合時コークス粒度が大きい方が排ガスP5CDFs濃度は低い傾向が認められる。

### 3.3 P5CDFs濃度に関するコークス性状の因子解析

配合1シリーズにおいて使用したコークスの性状分析結果をTable 3に示す。この表に示す14種類のコークス性状から、排ガスP5CDFs濃度に関する影響因子解析を実施した。なお、3.2節の結果から細粒コークスの影響が大きいと知見されたので、供試料中に混入した-0.25mmの微粉比率を測定し、Table 3に追加して示す。単相関解析結果をTable 4に示す。単相関解析からは高い影響因子を抽出することはできなかったが、相関係数が0.5以上のコークス性状因子として、水素成分濃度、揮発成分(VM)濃度、微粉比率(-0.25mm%), 灰分中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が挙げられた。重回帰分析結果をFig. 4に示す。重回帰解析からは、P値が5%以下の因子として、微粉比率(-0.25mm%), 灰分比率、揮発成分(VM)濃度が抽出された。

### 3.4 燃料種類の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響

無煙炭がコークスに比べP5CDFs濃度が低いのは、Fig. 1に示した通りである。Fig. 5に配合2シリーズにおける燃料種類変更試験の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響を示す。活性コークス(V)、黒鉛(W)および粘結石炭(X)の排ガスP5CDFs濃度は、無煙炭同様にコークスに比べ大幅に低い。コークス試料の排ガスP5CDFs濃度だけが低い結果となった。

### 3.5 コークス粒子表面処理およびコークス配合率の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響

事前に燃料コークス試料を純水または有機溶剤で洗浄処理した効果について、鍋試験結果をFig. 6に示す。純水で

Table 3. Characteristics of coke used in the pot test. (mass%)

Coke	V.M.	Ash	F.C.	Elemental analysis					Ash component										-0.25mm particle
				C	H	S	N	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Na	K	Cu	
A	2.0	12.1	83.9	82.3	0.93	0.5	1.21	0.0065	4.8	1.93	55.0	27.3	1.23	1.18	0.06	0.33	0.67	0.020	0.3
B	1.0	11.6	86.6	86.6	0.7	0.79	1.13	0.0055	4.7	2.28	55.0	27.4	1.23	1.31	0.09	0.40	0.78	0.012	0.0
C	1.5	12.6	84.9	83.9	0.75	0.56	1.11	0.0115	6.1	3.27	48.8	26.5	1.19	1.08	0.07	0.51	0.59	0.011	0.9
D	1.0	12.8	85.3	84.4	0.66	0.45	1.21	0.0150	6.8	2.94	52.1	25.7	1.06	1.14	0.06	0.41	1.00	0.013	0.1
E	0.8	12.8	85.7	82.0	0.55	0.64	1.06	0.0050	4.7	1.77	53.2	26.8	1.14	1.20	0.08	0.27	0.81	0.016	0.1
F	1.3	12.8	84.0	82.0	0.75	0.57	1.08	0.0070	4.3	1.81	53.9	26.3	1.18	1.13	0.07	0.27	0.56	0.008	0.4
G	0.9	12.1	86.4	87.0	0.65	0.42	1.06	0.0235	7.7	2.58	53.2	27.4	1.03	1.51	0.05	0.40	1.05	0.013	1.8
H	1.6	12.2	85.6	88.1	0.68	0.52	1.23	0.0090	5.1	2.68	53.2	27.3	1.20	1.11	0.07	0.52	0.77	0.017	2.6
I	1.0	13.8	84.4	86.8	0.74	0.45	1.26	0.0130	4.0	1.28	53.2	25.5	1.14	1.06	0.06	0.35	0.78	0.010	0.1
J	2.4	12.8	83.3	85.8	0.92	0.59	1.21	0.0070	4.6	1.52	55.5	26.2	1.13	1.15	0.08	0.29	0.78	0.014	0.2
K	2.3	14.7	81.3	83.7	1.00	0.49	1.11	0.0140	17.4	1.54	44.3	22.1	0.93	0.87	0.05	0.27	1.12	0.013	0.1
J'	1.0	12.3	85.8	84.6	0.56	0.55	1.10	0.0060	5.6	1.90	54.6	26.7	1.20	1.24	0.07	0.32	0.79	0.014	3.0
J''	1.8	11.8	85.3	82.2	1.03	0.68	1.16	0.0070	5.5	2.40	54.4	27.7	1.31	1.32	0.08	0.29	0.82	0.012	0.2
J1	0.8	12.8	84.9	82.6	0.99	0.59	1.19	0.0105	4.7	1.68	52.5	26.6	1.13	1.20	0.08	0.31	0.71	0.017	7.2

Table 4. Coefficient of correlation between each coke property and the P5CDFs concentration of exhaust gas.

Coke Sample	V.M.	Ash	F.C.	Elemental analysis					Ash component										-0.25mm particle
				C	H	S	N	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Na	K	Cu	
14	0.54	0.39	-0.47	0.05	0.58	-0.03	0.13	0.19	0.51	-0.21	-0.36	-0.40	-0.22	-0.24	-0.16	0.45	0.45	-0.21	0.53

Factor	Coefficiency	P-Value
-0.25mm%	5.8	0.10%
Ash mass%	11.6	0.46%
VM mass%	9.8	4.54%
constant	-145.1	0.44%

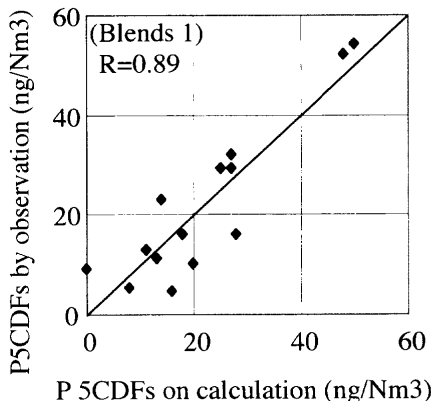


Fig. 4. Results of multiple regression analysis on P5CDFs concentrations (ng/Nm<sup>3</sup>) of exhaust gas for 14 coke samples.

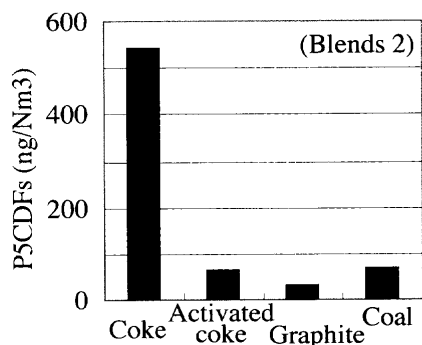


Fig. 5. Effect of fuel kind on P5CDFs concentration of exhaust gas.

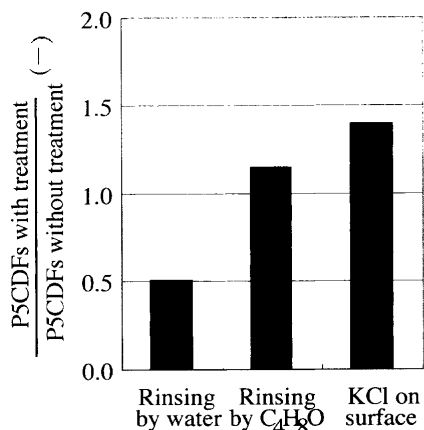


Fig. 6. Effect of rinsing and coating treatment on P5CDFs concentration of exhaust gas.

洗浄処理した試料(J1)では排ガス P5CDFs 濃度は低下したが、有機溶剤で洗浄処理した試料(M1)では排ガス P5CDFs 濃度は低下しなかった。KCl の付着処理したコークス試料

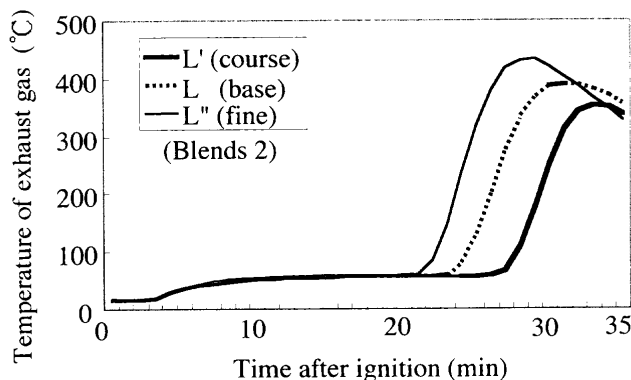


Fig. 7. Effect of coke particle size on temperature of exhaust gas.

(L1)では、造粒時に KCl 水溶液を配合原料全体に散布添加した場合(L)に比べ、排ガス P5CDFs 濃度は上昇した。これらの結果から、燃料粒子表面での Cl 成分が DXNs 生成に影響していることが理解される。また、コークス(L)の配合率が 4.0 mass% から 5.0 mass% に上昇することによって、排ガス P5CDFs 濃度は上昇した (Table 2: \*\*L)。

### 3.6 燃料熱処理の排ガス P5CDFs 濃度に及ぼす影響

事前に 3 種類のコークスおよび無煙炭に熱処理を施した場合の効果について、鍋試験結果を Table 2 に示す。M, N, O コークスは無処理条件で、排ガス P5CDFs 濃度はそれぞれ 140 ng/Nm<sup>3</sup>, 130 ng/Nm<sup>3</sup>, 11 ng/Nm<sup>3</sup> である。P5CDFs 濃度が高い M, N コークスでは 500°C, 900°C の熱処理により排ガス P5CDFs 濃度は低下した。一方、P5CDFs 濃度が低い O コークスでは 500°C, 900°C の熱処理においても排ガス P5CDFs 濃度への影響は認められなかった。したがって、P5CDFs 濃度の高いコークス試料にあっては、その高い影響因子が熱処理によって除去された。一方、P5CDFs 濃度の低いコークス試料にあっては、熱処理によって影響因子が除去されなかったと理解される。また、熱処理コークス中にポリエチレン粉末を添加した O4 試料では、排ガス P5CDFs 濃度は上昇しておらず、コークス炉内および乾式冷却装置内での Cl 成分を含有しない有機物による影響は小さいものと思われる。

一方、無煙炭にあっては熱処理試料 Z2 の P5CDFs 濃度は低く、無処理試料 Z と差が認められなかった。

## 4. 考察

### 4.1 コークス燃焼速度と DXNs 濃度

コークス粒度が排ガス P5CDFs 濃度に及ぼす影響として、燃焼反応速度定数に関連する要因、粒子表面積に関連する要因、および粒子内成分に関連する要因に分類される。焼結プロセスにおいて、燃料粒度は通気性および燃焼反応に多大な影響を及ぼす。通気性への影響は風量一定焼成により、影響がないように制御されている。Fig. 7 に、配合

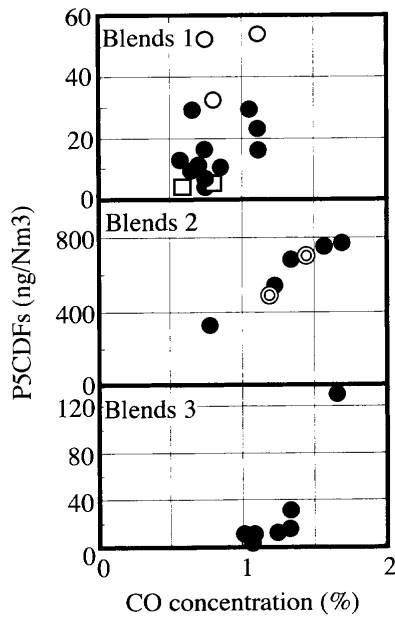


Fig. 8. Relation between average CO concentration and P5CDFs concentration of exhaust gas. (○ Coke (VM>1.8 mass%); ●◎ Coke (VM<1.8 mass%); □ Anthracite; ◎ data of reference 10))

2シリーズにおけるコークス粒度変更試験の排ガス温度変化を示した。粒度の細粒化により燃焼前線降下速度が速くなる傾向が認められる。これは細粒コークスの方がコークス表面積が大きく単位時間当たりのC燃焼量（燃焼速度）が大きいためである。著者ら<sup>10)</sup>は焼結鍋試験において焼成風速を増加させたり、吸引ガスの酸素濃度を上昇させると、排ガスP5CDFs濃度が上昇する結果を報告している。これらのガス側条件もコークスの燃焼速度を上昇させる方向に作用している。したがって、コークス燃焼反応面からは、配合コークス粒度の低下による燃焼速度上昇に関連してDXNs生成が促進されたものと考えられる。

また、Fig. 8に排ガスCO平均濃度とP5CDFs濃度の相関を示す。比較的良好な相関が認められる。排ガスCO濃度が燃焼速度上昇にともなう揮散未燃焼C（すす）生成と対応しているものと考えれば、生成すすを介してDXNs濃度に影響を及ぼしたものと考えられる。

#### 4.2 コークス粒子表面付着物とDXNs濃度

製造時コークス粒度が細粒であればDXNs生成が促進される理由として、コークス粒子表面にDXNs生成の促進物質が付着していると考えれば説明しやすい。すなわち、コークス製造工程にあっては乾式冷却設備内で冷却ガスが循環されており、この工程でDXNs生成促進物質がコークス粒子表面に付着した可能性が考えられる。逆に、湿式冷却方式で製造されたコークスのP5CDFs濃度が低いことも説明できる。また、有機溶剤洗浄では低減効果がなく水洗浄では低減効果があるのは、コークス粒子表面付着のDXNs生成促進物質が水溶性であることを示唆する。そして、その可能性としてKClなどの無機Cl成分が挙げられ

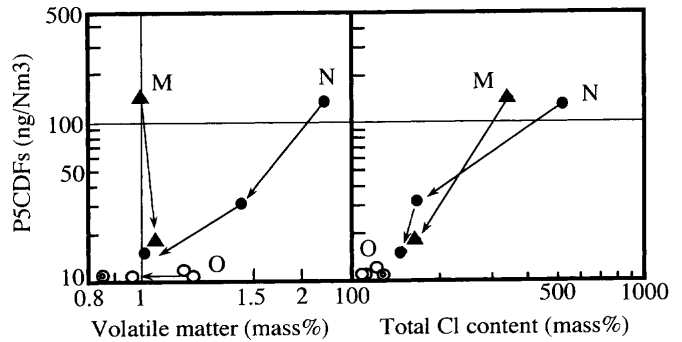


Fig. 9. Effect of coke preheating under N<sub>2</sub> atmosphere on the volatile content, Cl content of coke and P5CDFs concentration of exhaust gas. (◎ O4 sample)

る。

#### 4.3 コークス揮発成分とDXNs濃度

前報<sup>1)</sup>では、配合原料へのCl成分および油分の添加がDXNs生成に関与していることを示した。Table 3によれば、コークスは乾留されているにもかかわらず0.8~2.4 mass%の揮発成分が残留している。これは、焼結配合原料中濃度に換算すると320~960 mg/kgに相当する。これら燃料中の揮発成分が、焼結プロセスにおいて、燃焼前または燃焼過程で一部揮散し、DXNs生成に関与すると考えらる。Fig. 9には、熱処理によるコークス試料の揮発成分、Cl成分および排ガスP5CDFs濃度の変化を示す。試料Nではもともと揮発成分およびCl成分が高いが、熱処理によって揮発成分およびCl成分が低減するとともにP5CDFs濃度が低減している。試料Mではもともと揮発成分は低くCl成分が高いが、熱処理によりCl成分が低減するとともにP5CDFs濃度が低減している。一方、試料Oではもともと揮発成分およびCl成分は低く、熱処理によってもこれらの値に変化が見られず、P5CDFs濃度も変化していない。そして、Fig. 9の相関から、DXNs生成にはコークス中に残留する揮発成分濃度よりはCl成分が強い影響因子とみなすことができ、Cl成分の高いコークスにあっては熱処理することによってCl成分が除去され、DXNs生成が抑制されるものと考えられる。

また、この要因を展開し、コークス炉内で乾留熱量が十分に高かった部分はコークスの塊部分を構成し、逆に乾留熱量が低かった部分はコークスの粉を構成していると仮定すれば、製造時コークス粒度が大きいほどダイオキシン濃度が低い結果も説明できる。

なお、試料Nの揮発ガスから直接測定した揮発成分(TOX, Cl, NH<sub>3</sub>)の定量結果をTable 5に示すが、これらの絶対値は固体試料の差から求めた揮発成分量よりも圧倒的に低く、より精度の高い分析による解析が今後必要と思われる。

#### 4.4 コークス以外の燃料とDXNs濃度

コークス以外の燃料性状の測定結果をTable 6に示す。

Table 5. Chemical component and Cl, NH<sub>3</sub> and TOX in volatile matter of coke. (mg/kg)

Fuel	Volatile matter			
	Total	TOX	Cl	NH <sub>3</sub>
B	10,000	0.58	<0.8	1.2
K	23,000	0.46	<0.8	0.4
N	22,000	0.10	1.2	0.4
N2	15,500	0.12	0.8	2.4
N3	10,200	0.25	0.8	0.4
Z2	7,000	0.26	<0.8	0.8

Table 6. Characteristics of fuel sample. (\*BET method (m<sup>2</sup>/g))

key	Fuel	V.M.	Ash	F.C.	Elemental analysis					Reactivity (JIS-CR1)	*Specific Surface
					C	H	S	N	Cl		
L	Coke	1.5	12.1	86.4	—	—	0.62	—	150	18.1	12.6
M		1.00	—	—	84.2	0.60	—	1.14	344	—	—
M2		1.08	—	—	85.1	0.57	—	1.09	167	—	—
V	A. Coke	3.3	14.6	82.1	—	—	0.70	—	80	74.0	137.9
W	Graphite	0.5	0.2	99.3	—	—	<0.01	—	30	1.8	1.2
X	Coal	21.1	7.3	71.8	—	—	0.39	—	160	—	2.0
Z	Anthracite	6.8	10.8	—	79.4	3.29	0.38	1.19	253	—	—
Z2		0.7	—	—	85.2	0.63	0.46	0.75	96	—	—

黒鉛試料(W)は、コークス試料に比べて灰分や揮発成分が低い一方、カーボン濃度が高く、Cl成分が少ないのが特徴である。また、比表面積も小さく反応性も低い。石炭試料(無煙炭(Z), 粘結石炭(X))はコークス試料に比べて灰分が低く、揮発成分が高いのが特徴である。また、比表面積も低い。活性コークス試料(V)は焼結用のコークス試料に比べて揮発成分は高いが、比表面積が高く、反応性も高いのが特徴である。

3.3節の解析では、コークス中の揮発成分(VM)濃度とP5CDFs濃度に相関が認められた。黒鉛試料(W)は揮発成分、灰分およびCl成分が低く、また比表面積も小さく、P5CDFs濃度が低いのは妥当である。しかし、無煙炭試料(Z)の揮発成分は6.8mass%で、粘結石炭試料(X)の揮発成分は21mass%とコークスに比べ高いにもかかわらず、排ガスP5CDFs濃度は低い。Table 6の試料ZとZ2の性状比較から、熱処理にともなう多量の揮発物質発生において、C, H成分を中心とした有機物が主成分と思われるが、その他に分析値からN, Cl成分が認められる。有機物やCl成分の揮散物質はDXNs生成を促進すると考えられるが、NH<sub>4</sub>成分やNH<sub>3</sub>成分を含有する揮散物は微量でもDXNs生成を抑制するものと考えられる。著者ら<sup>11)</sup>は、配合原料中へのアンモニア水溶液や尿素((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO)水溶液をN=40mg/kg添加することによってP5CDFs濃度が大幅に低減する効果を確認している。

すなわち、Table 6における試料ZとZ2のN成分差は0.44mass%であり、乾留試験による直接的な揮発N成分の定量では1,945mg/kgのN成分が測定された(表に記載なし)。揮発N成分が熱処理同様に焼結鍋試験においても揮発発生するとすれば、このZ試料のN成分差および揮発N成分の測定値は焼結配合原料中のN成分濃度に換算して

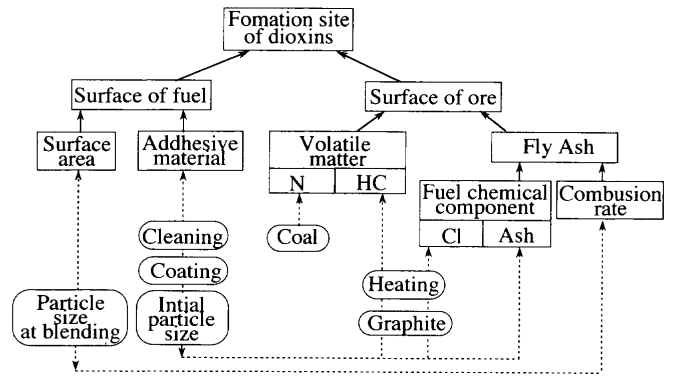


Fig. 10. Factors of fuel properties affecting the dioxins formation in the sintering bed.

176, または78 mg/kg 配合することになり、たとえ有機性揮発成分やCl成分が高くてP5CDFs生成量が抑制されると思われる。焼結燃料中にはN成分が概ね1mass%程度(配合原料換算で400mg/kgに相当)含有しており、P5CDFs濃度に極めて大きな影響を及ぼす因子として認識する必要がある。しかし、Table 3を用いたFig. 4の要因解析には、燃料N成分は影響因子として抽出されていない。Table 6に示されるコークス試料MとM2のN成分差は0.05mass%と熱処理による揮発N成分量が少ないのに対し、石炭中のN成分は熱処理による揮発発生量が多く、この揮発N成分の効果により排ガスP5CDFs濃度が低下したものと思われる。

活性コークス試料(V)は揮発成分や比表面積が高く、またN成分は低く、P5CDFs濃度が低い因子が存在しない。DXNs低減技術にあつて、排ガス中に微粉活性炭などを吹込み、その吸着作用を利用した技術<sup>12)</sup>が紹介されている。活性コークスについては、DXNsの吸着分解機構も含め、今後の研究課題と思われる。

#### 4.5 DXNs生成のメカニズム

燃料因子がダイオキシン生成に関わると推察される前述のメカニズムをFig.10にまとめた。DXNsの生成サイトとして、燃料表面と鉱石表面に大別され、鉱石表面では付着した揮発物質および燃焼飛灰が考えられる。燃料表面がDXNs生成サイトとすれば、その表面積と表面付着物の影響は大きく、前者として黒鉛の影響、燃料配合粒度の影響、および後者として初期粒度の影響、燃料の洗浄効果が考えられる。また、鉱石表面に付着した燃料揮発物質がDXNs生成に関与していると考えれば、揮発物質(HC成分)の量、N成分の影響が考えられ、燃料揮発成分濃度の影響、黒鉛、石炭の影響が考えられる。さらに、鉱石粒子表面に付着した燃焼飛灰がDXNs生成サイトとすれば、燃焼飛灰の生成に関与する燃料の燃焼速度や燃料組成の影響は大きく、前者として燃料配合粒度や黒鉛の影響が、後者として黒鉛、燃料灰分率、燃料Cl成分の影響が考えられる。そして、燃料配合比率の増加は、これらDXNs生成の機会を増加させる。

以上に述べた生成メカニズムに関する定量的評価は、さらなる基礎的研究に基づく必要があり、今後の大きな課題である。

## 5. 結言

燃料条件を変更した焼結鍋試験を実施し、燃料条件の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響を調査解析し、以下の結果を得た。

(1) コークス試料性状の排ガスP5CDFs濃度に及ぼす影響感度は大きい。コークス試料性状に関する重回帰因子解析では、混入微粉比率、揮発成分濃度、灰分比率が影響因子として抽出された。

(2) コークス配合率を増加すると、排ガスP5CDFs濃度は増加した。

(3) コークスの製造時粒度および配合粒度が小さいほど、排ガスP5CDFs濃度は増加した。

(4) 純水洗浄したコークスでは排ガスP5CDFs濃度は低下したが、有機溶剤洗浄したコークスでは低下しなかった。また、KClを表面に付着させたコークスでは、P5CDFs濃度が上昇した。

(5) P5CDFs発生の高いコークスを熱処理して使用すると、Cl成分の低下にともない排ガスP5CDFs濃度は低下した。

(6) 無煙炭、粘結石炭、黒鉛および活性コークスは、焼結用コークスに比べ排ガスP5CDFs濃度は低下した。石

炭の低下作用は揮発N成分の影響と考察した。

本研究は、(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、ご指導をいただいた焼結ダイオキシン類低減研究会の各位に謝意を表する。

## 文 献

- 1) T.Kawaguchi, M.Matsumura, E.Kasai and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 59.
- 2) H.Kawabata, T.Usui, K.Marukawa and S.Hara: Proc. of Int. Conf. on Steel and Society (ICSS 2000), ISIJ, Tokyo, (2000), 162.
- 3) S.Kuzuhara, E.Kasai, T.Nakamura and E.Shibata: *Organohalogen Compounds*, **50** (2001), 422.
- 4) S.Kuzuhara, E.Kasai and T.Nakamura: *Proc. of 12th Annual Conf. of Jpn. Soc. Waste Management Experts*, **12** (2001), 704.
- 5) M.Kokado, S.Uebayashi and M.Kurata: *Proc. of 12th Annual Conf. of Jpn. Soc. Waste Management Experts*, **12** (2001), 738.
- 6) R.Fisher, T.A.T.Fray and D.R.Anderson: Proc. of ICSTI/Ironmaking Conf, ISS, AIME, Warrendale, PA, (1998), 1183.
- 7) E.Kasai, T.Kawaguchi, T.Aono, Y.Hosotani, Y.Tomita and H.Noda: Proc. of 6th Int. Conf. on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Vol. 1, Instituto de Combustao, Seccao, Portugal, (2001), 245.
- 8) Y.Hosotani, M.Nakano, T.Kawaguchi, K.Sato, M.Miyagawa and K.Nushiro: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 69.
- 9) T.Kawaguchi and M.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 16.
- 10) T.Kawaguchi, M.Matsumura and H.Noda: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 116.
- 11) T.Kawaguchi, M.Matsumura, E.Kasai and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 59.
- 12) 篠田高明: ダイオキシン類の対策技術, シーエムシー出版, 東京, (1998), 180.