



焼結プロセスにおける焼成ガス雰囲気中の排ガス ダイオキシン類濃度に及ぼす影響

松村 勝*・川口 尊三*・葛西 栄輝*2

Effect of Inlet Gas Composition on Dioxins Emission in the Iron Ore Sintering Process

Masaru MATSUMURA, Takazo KAWAGUCHI and Eiki KASAI

Synopsis : The various factors of solid in raw materials have been pointed out for dioxin emissions from iron ore sintering process. It has been reported that copper and its components are catalysts and that ammonia and nitrogen-bearing organic compounds are inhibitors for dioxins formation. And it has been also reported that coke, which is the major fuel in the iron ore sintering process, gives the higher emissions than other carbonaceous materials, e.g., anthracite, coal, activated coke and coal.

In addition, fundamental studies have indicated that the dioxin is considered to form with oxidation reaction of residual carbon particles formed by the solid fuels in the sintering process. So, inlet gas composition affects the oxidation reaction and dioxins formation.

The main result is that increasing H₂O concentration by injecting steam into inlet gas results in decreasing dioxin emission. This result suggests that H₂O has a role of inhibiting residual carbon particles formation by promoting CO oxidation reaction to CO₂. The phenomenon of promoting CO oxidation reaction was confirmed by exhaust gas analysis.

The other main result is that decreasing O₂ concentration to 17 vol% by injecting N₂ gas into inlet gas also results in decreasing dioxin emission. This results suggests decreasing O₂ concentration to 17 vol% is effective to inhibit the oxidation reaction of residual carbon particles without promoting residual carbon particles formation.

Key words : sintering process; dioxin; inlet gas; *de novo* synthesis; carbon oxidation reaction.

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はかるもので、大量の燃焼排ガスを発生させる。この排ガスに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から発生する揮散塩素成分が深く関与すること¹⁾を報告した。さらに、Cu含有物質がDXNs生成を促進し、アミン系やアンモニア等窒素含有物質がDXNs生成を抑制すること²⁾を、および粉コークス表面の水溶塩素成分がDXNs発生に関与し、水溶塩素成分を事前に除去することによって、DXNs発生量を削減できること³⁾を報告した。

上述のように、焼結プロセスにおけるDXNs発生については、これまで焼結原料という固体側に着目した検討を

行ったが、吸引ガスに関する検討は殆ど行われていない。しかしながら、吸引ガス組成は、DXNs生成反応制御において重要である。この重要性を以下に詳述する。

DXNsは、金属塩化物の触媒効果による炭素酸化反応⁴⁾の低温化に伴って副次的に生成される。即ち、CuCl等の金属塩化物と酸素から金属酸塩化物を生成し、さらに金属酸塩化物中の活性な酸素と不安定なカーボンの反応過程において、副次的にDXNsを生成する。ここで不安定なカーボンが未燃焼残渣すずである。よって、ガス中の酸素濃度およびすず濃度がDXNs生成に深く関与し、すず濃度は粉コークス燃焼反応におけるガス中の酸化性ガス(酸素、水蒸気)濃度に影響される。

そこで、本報では、DXNs生成反応における吸引ガス組成および流量の影響について検討した結果を述べる。具体的には、吸引空気へ水蒸気、酸素および窒素の添加、および層頂より水のスプレー散布を行うことにより、吸引ガス組成を変化させた。

平成17年10月19日受付 平成18年3月7日受理 (Received on Oct. 19, 2005; Accepted on Mar. 7, 2006)

* 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, 16-1 Sunayama Hasaki-machi Ibaraki 314-0255)

*2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

Table 1. Blending ratio of sinter mixture (mass%).

| Brands | OreF | OreB | OreD | OreE | Serpen tine | Lime stone | Return | KCl | SUM | Coke Breeze |
|-------------------|------|------|------|------|----------------|---------------|--------|-------------------------|-----|----------------|
| Blending Ratio | 21.4 | 21.4 | 12.9 | 15.7 | 2.0 | 13.1 | 13.4 | 8.4 $\times 10^{-3}$ | 100 | 4.0 |

Table 2. Inlet gas condition.

| Case | Inlet gas | Adding period | Adding amount |
|------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | Air | - | - |
| 2 | Water(liquid) | 5-10min | 160g/min |
| 3 | Water(liquid) | 10-15min | 160g/min |
| 4 | Water(liquid) | 15-20min | 160g/min |
| 5 | water(gas) | 5-10min | 160g/min |
| 6 | water(gas) | 10-15min | 160g/min |
| 7 | water(gas) | 15-20min | 160g/min |
| 8 | water(gas) | 20-25min | 160g/min |
| 9 | water(gas) | 15-20min | 80g/min |
| 10 | water(gas) | 15-25min | 80g/min |

| Case | O ₂ partial pressure | Period |
|------|---------------------------------|----------|
| 11 | 17% | 15-25min |
| 12 | 35% | 15-25min |

| Case | Gas Volume | Period |
|------|------------------------------|-----------|
| 13 | 1.3→2.6 Nm ³ /min | After FFP |

2. 実験方法

2.1 焼結実験および供試料

直径300 mmの鍋に10~15 mmの焼結鉱2.0 kgを床敷として敷き、乾燥質量で54.9 kgの配合原料を装入し、排ガス風量が1.3 Nm³/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35 min一定とし、排ガス中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既報⁹⁾に示したとおりである。

実験における原料配合をTable 1に示す。各銘柄鉱石については、同一ロットから縮分して供した。粉コークスの粒度は篩分により2.8~0.5 mmとなるように調整し、その配合割合は4.0 mass%とした。またKCl水溶液添加により、Cl濃度が40 mg/kgとなるように調整した原料を標準とした。

2.2 吸引ガス変更条件

2.2.1 水および水蒸気の添加条件

各実験ケースの諸条件（添加ガス種および添加時期、1 minあたりの添加量）をTable 2にまとめる。これらの時間帯以外においては、大気を1.3 Nm³/minのガス量で吸引した。なお、ケース1は全時間帯を空気吸引とする条件である。

ケース2からケース4までは層頂に水をスプレー散布するケースであり、散布時期は3種類である。ケース5からケース10までは水蒸気を添加するケースで、添加時期および添加濃度を変更した。

ケース11および12は、焼成開始後15 minから25 minま

での10 min、吸引空気に窒素および酸素をそれぞれ添加して酸素濃度を変更した。ケース13は、焼成点(FFP)以降、ガス量を1.3 Nm³/minから2.6 Nm³/minに上昇させるものである。

2.2.2 水および水蒸気添加方法

Fig. 1に水および水蒸気の添加方法を示す。単位時間当たりの添加量が調整可能な水添加装置を用いた。水添加は、スプレーにより焼結層の層頂に直接散布することにより行った。水蒸気添加については、予め赤熱させた鉄球層を焼結層の上に設置し、この上に水を散布して蒸発させると同時に、焼結層へ吸引させた。この時の吸引ガス温度変化は、赤熱鉄球下部に設置した熱電対で計測した。Fig. 2に、水蒸気添加時の吸引ガス温度を示す。散布開始から5 minは130°Cから150°Cであるが、散布開始から5 min以上経過するとガス温度が徐々に低下し、10 min後には約70°Cとなる。本試験条件での露点は60°Cであり、上記期間においては水蒸気が吸引されたと考えてよい。

2.2.3 吸引ガス酸素濃度および吸引ガス量変更方法

吸引ガス中の酸素濃度の変更は、焼結層上にフードをかぶせ、フード内に所定時間、窒素または酸素を供給して、ベッド表面に設置した酸素濃度計が所定の値を示すようにガス流量を制御した。

吸引ガス量については、焼成点(FFP)以降は吸引ガス量が2倍(1.3→2.6 Nm³/min)になるように調整した。焼成点(FFP)は、ウインドボックス内に設置した熱電対が100°Cに到達した時刻とした。なお、前述したようにガス流量を変更したケースにおいても排ガスサンプリング時間は35 min一定とした。

3. 実験結果

3.1 水スプレー散布および水蒸気吸引時間帯の排ガス中DXNs濃度に及ぼす影響

Fig. 3に、層頂への水スプレー散布量または水蒸気添加量を160 g/minとしたケースにおける結果を示す。水スプレー散布では、無添加のケースと比較してDXNs濃度が10%程度低下しているが、散布時間帯の差は認められない。一方、水蒸気添加のケースでは添加時間帯の影響が強い。点火後15から20 minまで吸引したケースのDXNs発生量低減率が最も大きく、27%である。点火後20から25 minまで吸引したケースの低減率は15%である。一方、点火後5から10 min、あるいは10から15 min水蒸気を吸引したケースのDXNs発生量低減率は小さい。

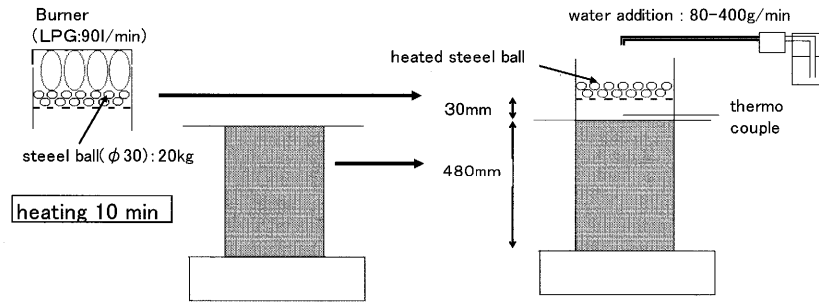


Fig. 1. Method of steam addition to sinter packed bed.

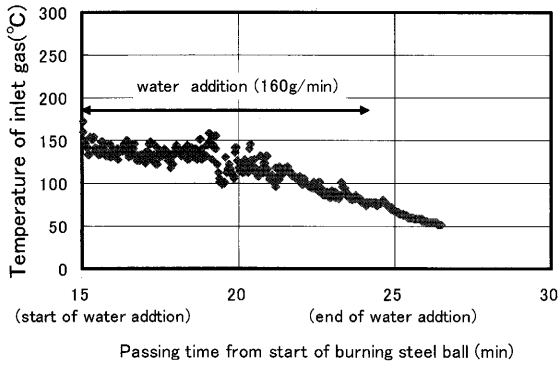


Fig. 2. Transition of inlet gas temperature during steam generation.

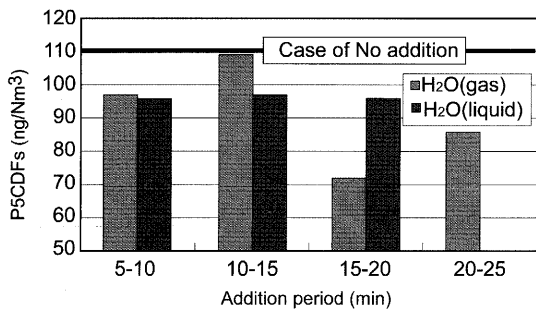


Fig. 3. Influence of H₂O addition period on P5CDFs emission.

3.2 排ガス DXNs 濃度に及ぼす水スプレー散布量および水蒸気添加量の影響

Fig. 4に、水蒸気を点火後15から20 minまで添加したケースにおける水蒸気吸引量のDXNs濃度に及ぼす影響を示す。単位時間当たりの吸引量の増加と共にDXNs濃度が低下する。Fig. 5に単位時間あたりの水蒸気吸引量一定下における水蒸気添加時間のDXNs濃度に及ぼす影響を示す。水蒸気添加時間の増加によってDXNs濃度が低下する。

3.3 排ガス DXNs 濃度に及ぼす吸引ガス中酸素濃度の影響

Fig. 6に、点火後15から25 minまでの間、吸引ガス中酸素濃度を変更した場合の排ガス中DXNs濃度に及ぼす影響を示す。酸素濃度上昇により排ガス中DXNs濃度は上昇し、また酸素濃度の低下により排ガス中DXNs濃度は低下す

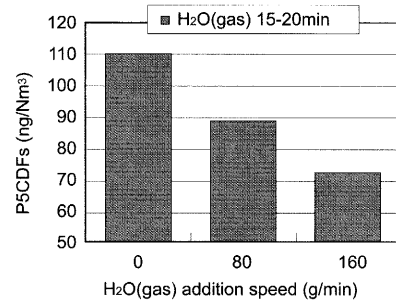


Fig. 4. Effect of H₂O (gas) addition speed on P5CDFs emission.

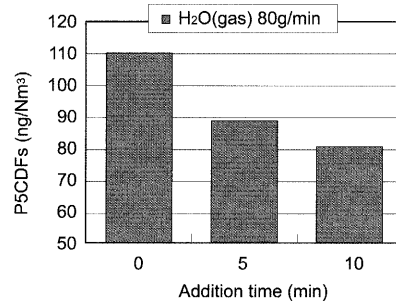


Fig. 5. Effect of H₂O (gas) addition time on P5CDFs emission.

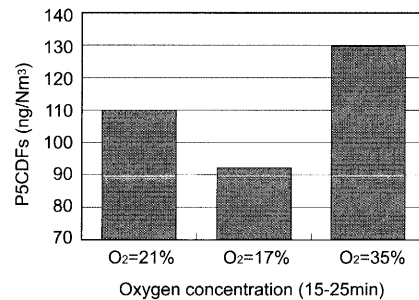


Fig. 6. Influence of oxygen concentration on P5CDFs emission.

る。

3.4 吸引風量の排ガス DXNs 濃度に及ぼす影響

Fig. 7に、焼成点 (FFP) 以降の吸引風量を 1.3 Nm³/min から 2.6 Nm³/min に上昇させた影響を示す。吸引風量を 2 倍に上げた場合でも、DXNs 測定時のガス採取時間は、吸引風量に依らず 35 min 一定であったので、単純換算ではガス濃

度は低くなるはずである。そこで、原料1kgあたりのDXNs量で比較する。焼成点(FPP)以降吸引風量を1.3Nm³/minから2.6Nm³/minに上昇させるとDXNs濃度は低くなる。

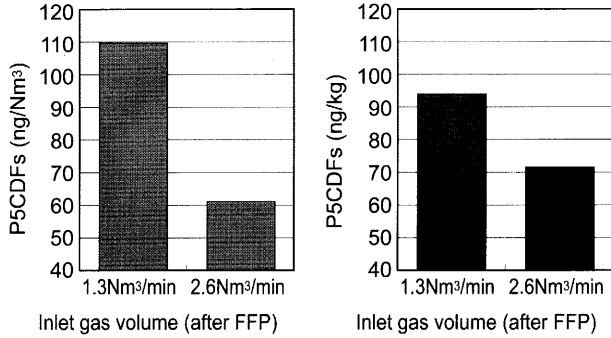


Fig. 7. Influence of inlet gas volume on P5CDFs emission.

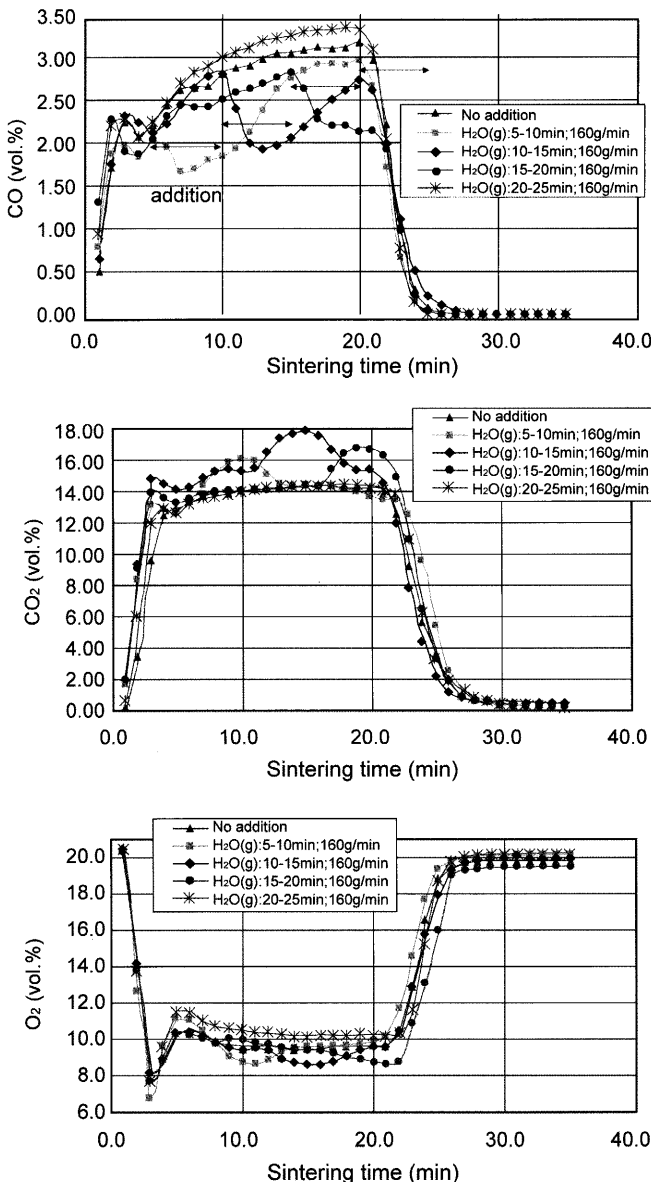


Fig. 8. Influence of H₂O (gas) addition period on the concentration of CO, CO₂, and O₂ in exhaust gas.

3.5 水蒸気吸引および吸引酸素濃度のコークス燃焼に及ぼす影響

Fig. 8に、水蒸気吸引によるCO, CO₂, O₂濃度の時間変化を示す。点火後20minから点火後25minに吸引したケース以外については、CO濃度が低下しCO₂濃度が上昇した。このCO濃度低下およびCO₂濃度上昇は水蒸気吸引時間帯とよく一致した。点火後20minから点火後25minに吸引したケースでは、排ガス組成の変化はみられなかった。これは、点火後20min以降では、CO濃度およびCO₂濃度が共に低下していることから、燃料の燃焼がほぼ完了していたことが要因と考える。CO濃度およびCO₂濃度が0に戻る時刻、即ち、粉コークス燃焼完了時刻はケース間で差異はなかった。

Fig. 9に、水スプレー散布におけるDXNs発生量と水蒸気吸引におけるDXNs発生量を比較する。水蒸気吸引と比

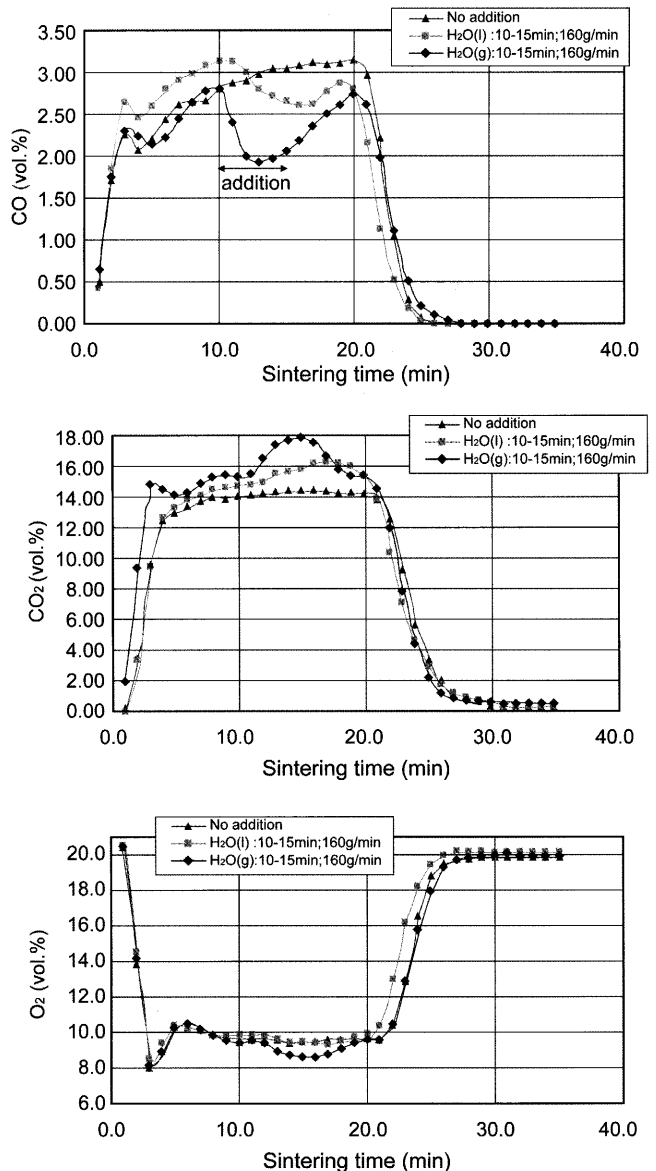


Fig. 9. Comparison of H₂O (gas) and H₂O (liquid) to the concentration of CO, CO₂, and O₂ in exhaust gas.

較して水スプレー散布では、散布時間帯におけるCO濃度低下およびCO₂濃度上昇割合が低く、散布終了後も暫くCO濃度が低くCO₂濃度が高い傾向が持続する。原因として、ベッド表面に散布した水が焼結ケーキ内に滞留したと考えられる。即ち、水スプレー散布の場合には、散布された水の大部分は直ちに焼結ケーキからの熱供給により気化して焼結燃焼帯や乾燥帯に到達する。その一方で、一部の水は焼結層上部の常温に近い焼結ケーキ表面に暫く物理的にトラップされ、その後、大気温度とトラップされた部位の温度との蒸気圧差を駆動力とした気化によって、あるいは水滴のまま強制的にガス流に乗って、高温の焼結ケーキ層や燃焼帯に到達しすべて気化する。即ち、散布終了後も燃焼帯や乾燥帯などに水蒸気が供給されているものと考えられる。

Fig.10に、吸引酸素濃度変化の影響を示す。吸引酸素濃

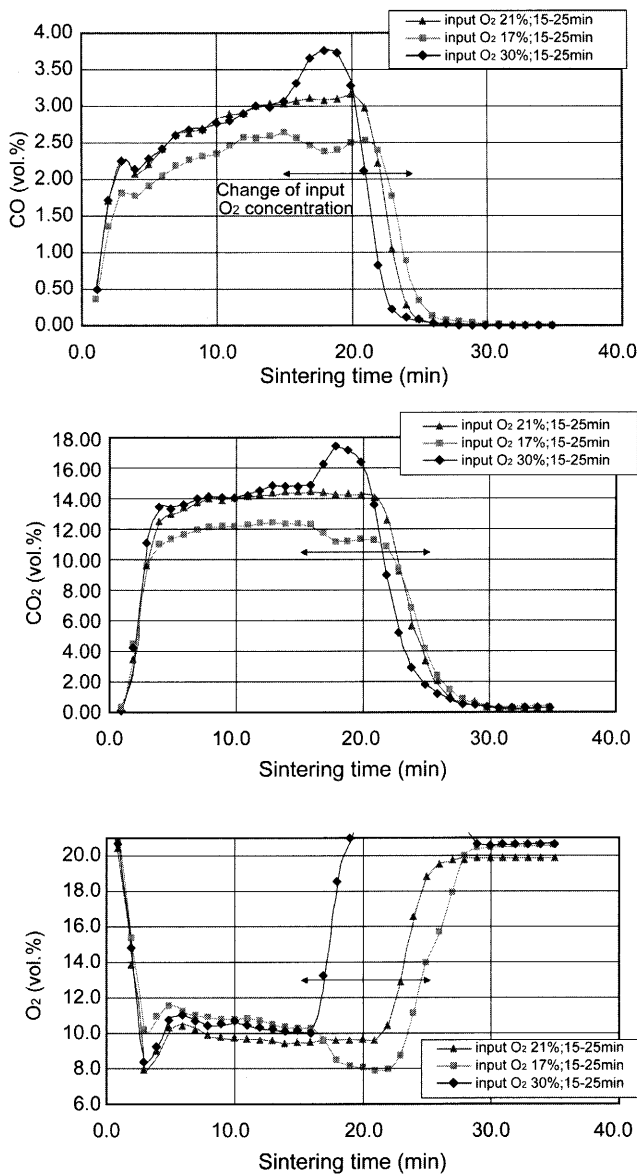


Fig. 10. Influence of O₂ concentration of inlet gas on the concentration of CO, CO₂, and O₂ composition in exhaust gas.

度の低下によってCO濃度およびCO₂濃度が低下した。逆に、吸引酸素濃度の上昇によってCO濃度およびCO₂濃度が上昇した。

Fig.11に、吸引酸素濃度変更および水蒸気吸引において、吸引ガス組成変化による排ガスCO濃度およびCO₂濃度変化を示す。なお、COおよびCO₂濃度変化は、吸引ガス条件変更時刻後5 min間の平均値を変更時刻後5 min間の平均値で割った相対値で示した。ここで、ガス分析計の指示は、吸引ガス組成変更が排ガス分析計指示値へ反映するまでの時間は1 minである。従って、吸引ガス条件変更時刻は点火後15 minであるが、ガス分析計指示値は点火後11~16 minおよび点火後16~21 minで集計した。Fig.11より、吸引酸素濃度30%のケースにおいて、CO濃度およびCO₂濃度共に10%上昇し、吸引酸素濃度17%のケースにおいて、COは4%CO₂は8%低下した。水蒸気吸引の各ケースにおいて、COは10%以上低下し、CO₂は10%程度上昇した。

Fig.12に、吸引ガス中酸素濃度および水蒸気吸引が燃焼帯降下速度に及ぼす影響を示す。燃焼帯降下速度(speed of burning zone)は、燃焼前線降下速度(frame front speed)と燃焼完了線降下速度(burn through speed)の平均値とした。燃焼前線降下速度は、原料充填層層厚を、燃焼前線が原料充填層最下層部への到達時刻で割って算出した。ここで、燃焼前線が原料充填層最下層部へ到達した時刻は、風箱温度100°Cへ到達した時刻と定義した。燃焼完了線降下速度は、原料充填層層厚を、燃焼完了帯が原料充填層最下層部への

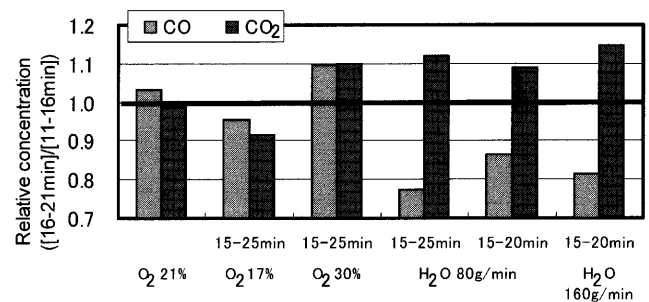


Fig. 11. Comparison of gas composition between before and after changing inlet gas conditions.

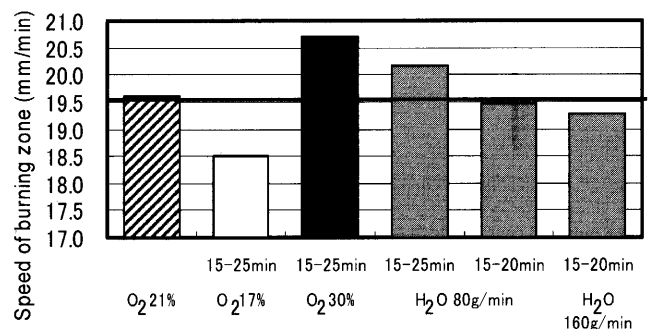


Fig. 12. Influence of oxygen concentration and H₂O (gas) addition on frame front speed.

到達時刻で割って算出した。ここで、燃焼完了線が原料充填層最下層部へ到達した時刻は、風箱温度が最高温度に到達した時刻と定義した。

Fig.12より、水蒸気吸引の燃焼帯降下速度に及ぼす影響は小さい。細谷ら⁶⁾の吸引圧一定における焼結試験では、水蒸気吸引で焼結速度は低下した。その原因は焼結層湿潤帯への水の凝縮量増加による通気抵抗の上昇と考察している。本研究の焼結試験は排ガス風量一定条件なので、通気抵抗の上昇は焼結速度に影響を及ぼさない。よって、本研究結果は既報と矛盾しない。一方、吸引ガス中の酸素濃度17%および30%のケースについては、酸素濃度と燃焼帯降下速度は正相関が認められる。同じく細谷ら⁶⁾の研究では、酸素濃度と焼結速度は正相関関係にあり、その原因はコークス燃焼速度と考察している。排ガス風量一定条件でもコークス燃焼速度は焼結速度に影響を及ぼすので、本研究結果は既報と矛盾しない。

焼結プロセスにおいては、ガス固体間の伝熱律速であり、造粒を含めた原料条件が同じで、吸引ガス組成および吸引ガス量が一定であれば燃焼帯降下速度も一定と考えられる。よって、すべてのケースにおいて、酸素濃度変更や水蒸気吸引等の吸引ガス組成変更前は空気を吸引したので、燃焼帯降下速度は、酸素濃度21%のケースにおける燃焼帯降下速度(19.6 mm/min)と合致する。吸引ガス組成変更後の燃焼帯降下速度は、この吸引ガス組成変更前の燃焼帯降下速度値およびFig.12に示す点火から焼成完了までのトータルの燃焼帯降下速度から算出される。

Fig.13に、吸引ガス組成変更後の燃焼帯降下速度および排ガスCO、CO₂濃度との関係を示す。ここで燃焼帯降下速度および排ガス濃度値は、各実験ケースにおける吸引ガス組成変更前のデータを基準とした相対値である。Fig.13より、吸引ガス中の酸素濃度を変更した場合、排ガス中CO、CO₂濃度は共に燃焼帯降下速度に対応して変化する。燃焼帯降下速度は、単位時間あたりのコークス燃焼量を意味する。よって、燃焼帯降下速度と排ガスCO、CO₂それぞれの発生量が対応することは、燃焼帯降下速度相応にコークスが燃焼し、かつCO発生量とCO₂発生量との比が一定である。換言すれば吸引ガス中の酸素濃度変化は、燃焼帯の降下速度に影響を及ぼすが燃焼状態(完全燃焼と不完全燃焼の比)に対しては影響を及ぼさない。一方、水蒸気吸引の場合、燃焼帯降下速度はあまり変化せずに排ガスCO濃度が低下しCO₂濃度が増加する。この変化は、粉コークスの燃焼がCO発生量の不完全燃焼の減少およびCO₂発生の完全燃焼の増加を意味する。

3.7 水蒸気吸引の排出塩素濃度関係

Fig.14に、単位時間当たりの水蒸気吸引量160 g/minにおける水蒸気吸引時間帯の揮発塩素濃度との関係を示す。点火後15 minから20 minまで吸引したケースおよび点火後20 minから25 minまで吸引したケースで揮発塩素濃度の低

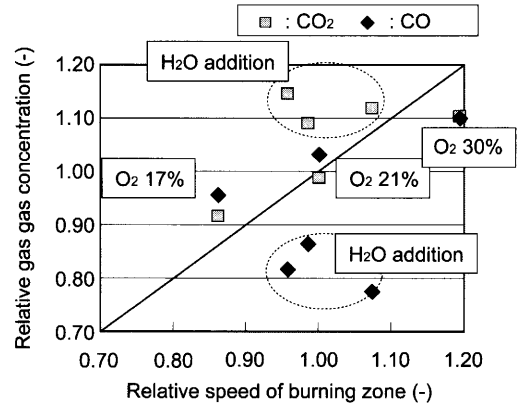


Fig. 13. Relation between sintering speed and exhaust gas concentration with inlet gas compositions.

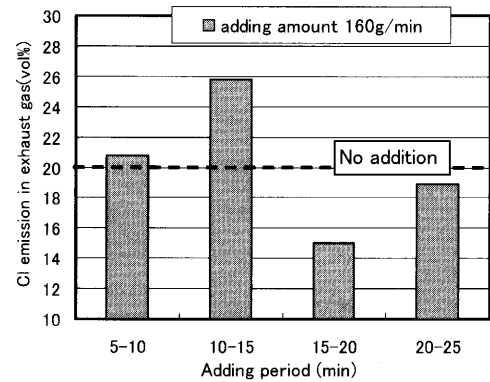


Fig. 14. Influence of H₂O addition period on Cl emission in exhaust gas.

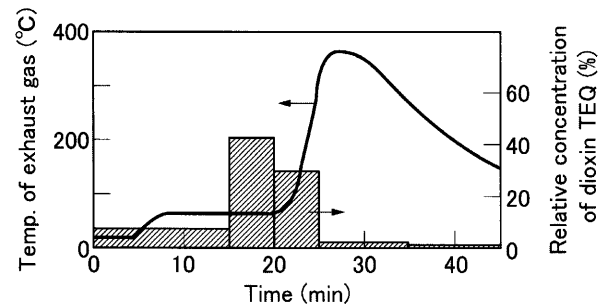


Fig. 15. Change in dioxin concentration pattern with sintering time.

下が大きかった。この結果は、Fig. 3に示したDXNsの結果と同傾向であった。

4. 考察

4.1 水蒸気吸引および水スプレー散布時間帯のDXNs発生に及ぼす影響

Fig.15に、空気吸引における排ガスDXNs濃度の時間変化⁷⁾を示す。FFP (20 min)を挟んで、点火後15 minから20 minまで、および点火後20 minから25 minまでの区間で、排ガス中のDXNs濃度が高い。一方、Fig. 3に示したように、水蒸気吸引時間帯が点火後15 minから20 minまで、および点火後20 minから25 minまでの場合に、DXNs濃度低

減効果が大い。Fig.15およびFig. 3より、空気吸引における高DXNs濃度の時間帯に、水蒸気を吸引するとDXNs低減率が高くなる。

焼結プロセスにおけるDXNsは、焼結層の乾燥帯において、乾燥帯の上部の燃焼帯から降下した燃焼残渣すおよび塩素物質から生成する^{2,8)}。生成したDXNsの一部は充填層から排ガスとして排出されるが、大部分は乾燥帯の下部の湿潤層にトラップされる。そして、トラップされたDXNsは、燃焼帯の到達によって高温分解する。

従って、Fig.15に示すように、焼結原料充填層の下層部へ乾燥帯が到達した段階で生成したDXNsが、充填層から排ガスとして放出されるDXNsの大部分を占める。水蒸気添加によるDXNs生成反応抑制機構は次節で考察するが、DXNs生成反応抑制効果は水蒸気吸引時間帯に依らないと考える。しかし、乾燥帯の焼結層最下層部へ到達前に生成したDXNsの大部分は熱分解するので、その時期に水蒸気を添加してもDXNs生成反応の抑制が排ガスDXNs発生量低減に結びつかない。逆に、乾燥帯が焼結層最下層部に到達する時刻(FFP)近傍で水蒸気を添加すると、排ガス中のDXNs濃度の低減効果が大い。

他方、水スプレー散布においては、Fig. 3に示すように、散布時間帯のDXNs発生量に及ぼす影響は小さい。これは、Fig. 9に示すように、散布時間帯と乾燥帯への到達時間帯に差異があることを示唆する。即ち、先述のように散布した水の一部が焼結ケーキにトラップされた後に、徐々にガス流に乗って下層部へ異動したと考えてよい。点火後5 minから10 minまで、および点火後10 minから15 minまで水スプレー散布した場合に、点火後15 minから25 minまでの時間帯での水蒸気供給の可能性があり、この結果、点火後15 minまでの水スプレー散布でもDXNs低減効果があったものとする。点火後15 min以降の水スプレー散布において、水蒸気よりもDXNs低減率が小さかったのは、散布時間帯で水のすべてが水蒸気にならず、焼結層を通過する水蒸気濃度が水スプレー散布量に対して低いことが起因している。

4.2 水蒸気吸引のDXNs生成に及ぼす影響

4.2.1 粉コークス燃焼性からみたDXNs生成抑制機構

水蒸気が粉コークスの燃焼反応に及ぼす影響を、粉コークス燃焼温度および完全燃焼率の視点から考察する。

まず、粉コークス燃焼温度を考察する。

焼結プロセスのような酸素濃度の高い場におけるコークス粒子の燃焼反応⁹⁾は、コークス粒子表面でガス化反応($C+CO_2 \rightarrow 2CO$)が起こり、発生したCOは境膜内移動し外部の高酸素分圧でCO₂に酸化する。生成したCO₂の一部は、境膜内をコークス粒子側へ移動し、再びガス化反応に供される。水蒸気によるコークス燃焼も同様に、コークス表面のガス化反応($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$)、発生した水素の酸化($H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$)が連鎖的に起こる。

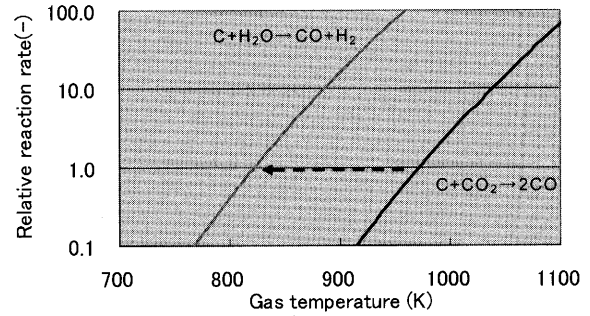


Fig. 16. Calculated results of coke gasification reaction rate based on Miyasaka's parameters.¹⁰⁾

焼結プロセスでは、1000°C以下の比較的低温から燃焼反応が起こる。よって、焼結層における燃焼帯の進行は化学反応、即ち、コークスガス化反応が律速となる。

コークスガス化反応速度について、宮坂ら¹⁰⁾は熱天秤による実験に基づいて、以下のGadsbyら¹¹⁾の式の妥当性およびパラメータ導出を行った。

反応速度式¹¹⁾

$$\text{Rate}_{C+CO_2 \rightarrow 2CO} = k_1 \cdot P_{CO_2} / (1 + k_2 \cdot P_{CO_2} + k_3 \cdot P_{CO})$$

$$\text{Rate}_{C+H_2O \rightarrow CO+H_2} = k_4 \cdot P_{H_2O} / (1 + k_5 \cdot P_{H_2O} + k_6 \cdot P_{H_2})$$

パラメータ¹⁰⁾

$$k_1 = \exp(27.201 - 35900/T)$$

$$k_2 = \exp(14.240 - 18350/T)$$

$$k_3 = 10.3$$

$$k_4 = \exp(22.355 - 26360/T)$$

$$k_5 = \exp(29.588 - 36760/T)$$

P_i : 成分*i*の分圧(atm)

T : 絶対温度(K)

本式に基づいて計算すると、H₂Oによるコークスガス化速度は、CO₂によるコークスガス化速度より速い。Fig.16に700°Cでの、CO₂によるコークスガス化速度を1.0として両反応を比較した。700°CにおけるCO₂によるコークスガス化速度は、H₂Oによるコークスガス化反応では550°Cのガス化速度と合致する。水蒸気を吸引しない焼結プロセスにおいて、粉コークスの燃焼は概ね700°Cから活発になることが知られている。Fig.17の結果は、水蒸気を吸引することで燃焼が活発化する温度が550°Cまで低下することを示唆する。

次に、完全燃焼率を考察する。

Fig.13に示すように、水蒸気吸引によって、排ガス中のCO₂濃度が上昇しCO濃度が低下した。小島ら¹²⁾の研究においても、同様にCO₂濃度の上昇およびCO濃度の低下の結果が得られており、その要因を水性ガスシフト反応($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$)によると考察している。本研究において、排ガス中に水素ガスは検出されなかった。よって、水性ガスシフト反応で生成した水素ガスは、酸素と反応し

再び水蒸気が生成する ($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$) ものと考えられる。この仮説を検証すべく、これらの反応の標準生成自由エネルギーから排ガス組成を考察した。

水性ガスシフト反応 ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln((P_{CO_2} \cdot P_{H_2}) / (P_{CO} \cdot P_{H_2O})) = -35800 + 30.90T$$

水素ガスの酸化反応 ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(P_{H_2O}^2 / P_{O_2} \cdot P_{H_2}^2) = -494042 + 112.00T$$

例えば、Table 3 に水蒸気吸引 80 g/min における 950K の平衡ガス組成を計算した。

Table 3 より、両反応が平衡状態を保つにはガス組成は、大部分が CO_2 と H_2O で占められ、 O_2 , CO , H_2 は微量となる。その結果、 H_2O については、平衡ガス組成と投入ガス組成は殆ど差がない。よって、水性ガスシフト反応で生成した水素ガスはほぼ全量水蒸気へ酸化されると考えて良い。

以上まとめると、水蒸気がコークスの燃焼反応に及ぼす影響は、コークス燃焼の低温下および完全燃焼率 (CO_2/CO) 上昇である。次にこれら影響が DXNs 発生量低減との関係を述べる。前述の通り、*de novo* 合成¹³⁾ が活発な温度域は 200~500°C で燃焼帯より下部の乾燥帯である。燃焼帯で生成した未燃焼残渣すすが乾燥帯へガス流れに乗って移動し酸化反応⁴⁾ し、その結果、副次的に DXNs が生成する。本実験結果の完全燃焼率の上昇は、燃焼帯にお

けるカーボンの燃焼を促進し、乾燥帯へ移動する未燃焼残渣すすの量が低下する。その結果、乾燥帯におけるカーボン反応量が低下し DXNs 生成量が低下する。なお既報³⁾ に、排ガス中 CO 濃度と排ガス中 DXNs 濃度との対応が良好であることは確認されている。一方、コークス燃焼の低温化は *de novo* 合成を促進する可能性もある。しかしながら、すすよりも比表面積が小さいバルクのコークスの燃焼が 150K 程度低温化しても影響は小さいと考えてよい。

4.2.2 塩素化合物生成抑制からの DXNs 生成抑制機構

塩素化合物と水蒸気との化学反応から、DXNs 合成抑制を考察する。

葛原らの *de novo* 合成実験研究^{14,15)} により、アルカリ金属塩化物もしくはアルカリ土類金属塩化物は、炭素燃焼反応を促進させて DXNs 生成を促進させることが知られている。この金属塩化物と水蒸気の反応 ($MeCl_n + H_2O \rightarrow Me_{n/2}O + 2HCl$) によって、アルカリ金属塩化物やアルカリ土類金属塩化物は酸化物へ変化して、塩素ガスは塩化水素ガスへ変化する。

同様に、 $CuCl_2$ から $CuCl$ への反応⁴⁾ および $CuCl$ から CuO への反応⁴⁾ により生成する塩素ガス (Cl_2) と水蒸気が反応するいわば Deacon 反応¹³⁾ の逆反応 ($Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + 1/2 O_2$) が生じて、塩素ガスが塩化水素ガスへ変化する。

塩化水素ガスは塩素ガスと比較して、ベンゼン環への塩素結合能が著しく小さい。これは、Born¹⁶⁾ によって示された塩化銅触媒作用の下での単独塩素原子の遊離に関する研究において、塩素ガスは容易に塩素ラジカルを形成することが示されている。よって、上記の塩素ガスから塩化水素ガスへの化学反応は DXNs 形成を抑制する。

4.3 吸引ガス中酸素濃度の DXNs 生成に及ぼす影響

廃棄物処理設備における DXNs は、酸素存在下で排ガス中浮遊する微粒子に含有する有機化合物から生成する¹⁸⁾。ここで、酸素分圧が DXNs 発生量に大きく関与する。

一方、焼結プロセスでは排ガス中ではなく焼結充填層中の DXNs 生成が主たる問題である。焼結充填層内におけるコークス燃焼反応において、局部的に酸素供給不足が起こるとすす増加に結びつく可能性があり、すすの増加は *de novo* 合成促進に結びつく。これは、すすの合成は低酸素分圧下のコークス燃焼境膜近傍の CO ガス濃度の高い場における炭素析出反応 ($CO \rightarrow C + CO_2$) が関与する。この反応は低温において CO 濃度が高いと活発になり、その結果、すすは発生しやすくなる。よって、吸引ガス中の酸素濃度低下は定性的には CO の CO_2 への酸化反応を抑制するので、すす発生を介した DXNs 発生量の増加に結びつく可能性が

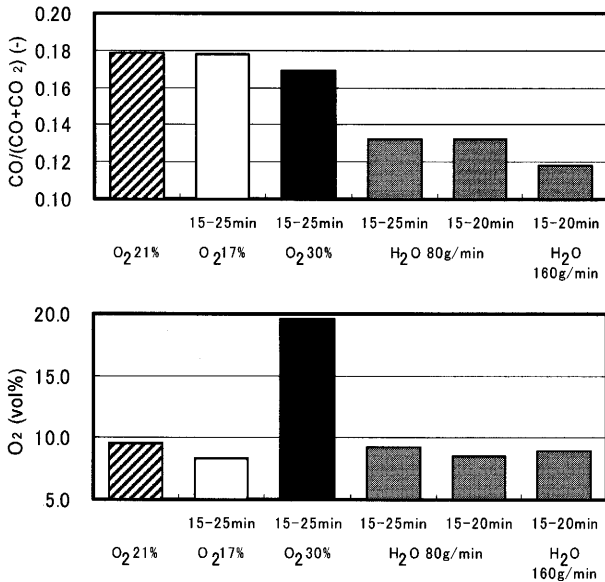


Fig. 17. Carbon oxidation state and O_2 concentration in exhaust gas (average value between 15 min and 20 min from ignition).

Table 3. Calculated results of exhaust gas compositions (atm).

| | H_2O | H_2 | CO | CO_2 | O_2 |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Inlet gas | 8.5×10^{-2} | 0 | 0 | 0 | 1.9×10^{-1} |
| Equivalent gas | 8.5×10^{-2} | 6.0×10^{-9} | 5.9×10^{-9} | 1.9×10^{-1} | 9.6×10^{-8} |

ある。焼結プロセスでは高温に晒される時間が短いので、炭素析出反応は非平衡である。よって、この反応によるすす発生量は、排ガス中のCO濃度と正相関があると考えてよい。そこで、すす発生の指標として、排ガス中の(CO/(CO+CO₂))値を採用する。

逆に、緒言で述べたように、*de novo*合成反応温度域(200~500°C)において、金属塩化物が酸素ガスと反応して金属酸塩化物を生成する。この酸塩化物中の反応活性な酸素原子が、すす等の二次的に発生したカーボン粒子を200~500°Cにおいて酸化し、その際に副次的にDXNsが生成する。そこで、すすのカーボン酸化反応の指標として排ガス中の酸素濃度を採用する。

DXNs反応に関与する酸素分圧と粉コークス燃焼性を評価すべく、Fig.17に、排ガス酸素濃度および排ガス中の炭素の酸化状態(CO/(CO₂+CO))を示す。なお、データは点火15分後から20分後までの平均値であり、水蒸気吸引のケースも併せて比較する。なお、カーボン酸化反応に関与するガス組成を排ガス組成で評価したのは、焼結層乾燥帯を流通するガス組成と排ガス組成が、水蒸気を除いて同等である考えに基づく。

吸引ガスの酸素濃度21 vol%のケースに対して、酸素濃度17 vol%のケースでは、CO/(CO₂+CO)は同等で酸素濃度は低い。前者はすす合成量が同等であること、後者は低温(200~500°C)におけるカーボン燃焼が抑制されることを示す。これら2つの因子を総合的に考えるとDXNs発生量の減少は妥当であると考えてよい。

一方、吸引ガスの酸素濃度21 vol%と比較して吸引ガスの酸素濃度30 vol%では、CO/(CO₂+CO)は同等で排ガス中の酸素濃度は高い。前者はすす発生量が同等であること、後者はカーボン酸化反応が促進されることを示す。これら2つの因子を総合的に考えるとDXNs発生量の増加は妥当であると考えてよい。

なお、水蒸気吸引については、酸素濃度は同等でCO/(CO₂+CO)は25%以上低下した。すすは大幅に減少したものと考えられ、前節の考察と矛盾しない。

4.4 排ガス流量増加によるDXNs低減機構

焼成点(FFP)以降に排ガス流量を2倍に上昇させるとDXNsが減少した。単位時間あたりの酸素流通量を上昇させると、焼結層における焼結反応の進行速度は上昇するが排ガス組成は一定であり、焼結原料単位質量あたりのDXNs生成量も一定と考えて良い。しかし、排ガス量の上昇は床敷層においてガスと固体の単位時間当たりの熱交換量を上昇させるものとする。床敷層は焼結鉍のみで構成されており粉コークスは配合されていないが、焼結層で揮発した塩素や未燃焼残渣すすが床敷層の焼結鉍表面へ吸着し、高温ガスとの熱交換によって、*de novo*合成が活発な温度(200~500°C)に達する。よって、床敷層からのDXNs生成は十分考えられる。

ここで、排ガス流量が増加すると、単位時間あたりの熱交換量が上昇し、床敷層における昇温速度が上昇する。本実験においてFFPからBTPまでに要した時間は、排ガス流量一定のケースでは8.5 minに対して排ガス流量を2倍にさせるケースでは6.2 minとなり、2.3 min短縮された。FFPからBTPの間で、床敷層の昇温が起こるので、この時間短縮が床敷層における*de novo*合成の活発な温度(200~500°C)に曝される時間に結びつき、その結果、床敷層からのDXNs生成は抑制されると考えられる。以上より、焼成点(FFP)以降での排ガス流量上昇によって、焼結層からのDXNs生成量は変化しないが床敷層からのDXNs発生量が減少し、その結果、排ガス中DXNs濃度は減少すると考えられる。

5. 結言

(1) 焼結において吸引ガスに水蒸気を吸引すると排ガスDXNs発生量が低減する。特に焼成点(FFP)前後の時期に水蒸気を吸引すると、DXNs発生量の低減効果が大きい。

(2) (1)における低減効果は、次の2項目が挙げられる。

①水性ガスシフト反応によって、燃焼排ガスのCOがCO₂に酸化し未燃焼カーボン残渣(すす)の生成が抑制される。

②水蒸気が、DXNs生成を促進させる金属塩化物や塩素ガスと反応し、その促進機能を失活させる。

(3) 焼成点(FFP)前後における吸引ガスの酸素濃度増加(21→30%)によってDXNs濃度は上昇し、酸素濃度低下(21→17%)によってDXNs濃度は低減した。

(4) (3)における増減は、吸引ガスの酸素濃度変化が燃焼帯における酸素濃度変化と対応することによる。吸引酸素濃度17%でも粉コークスの燃焼性には影響は無く、すすの発生は増加しないものとする。

(5) 焼成点(FFP)以降に吸引ガス量を2倍に上昇させるとDXNs濃度は低減した。

(6) (5)における低減は、酸素分圧一定における酸素供給速度の上昇はDXNs上昇に結びつかないことを意味する。むしろ、床敷層の昇温速度上昇によって床敷層で生成されるDXNs量が低下するものとする。

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) T.Kawaguchi, M.Matsumura, E.Kasai, Y.Ohtsuka and H.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 370.
- 3) T.Kawaguchi, M.Matsumura, E.Kasai and H.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 378.
- 4) G.Mul, F.Kapteijn and J.A.Mouijn: *Appl. Catal. B: Environ.*, **12** (1997), 33.
- 5) T.Kawaguchi and M.Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 16.
- 6) Y.Hosotani, M.Fujimoto, N.Konno, T.Okada and J.Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 293.
- 7) T.Kawaguchi, M.Matsumura and H.Noda: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 116.
- 8) E.Kasai, Y.Hosotani, T.Kawaguchi, K.Nushiro and T.Aono: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 93.
- 9) C.E.Loo: Sixth Int. Symp. Agglomeration 170 (Nagoya, Japan) (1993).
- 10) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1427.
- 11) J.Gadsby: *Proc. Roy. Soc.*, **A187** (1948), 357.
- 12) K.Kojima, M.Muramoto, K.Iwatsuki and T.Koguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S810.
- 13) D.Pitea, L.Bonati, U.Cosentino, M.Lasagni and G.Moro: *Toxicol. Environ. Chem.*, **22** (1989), 239.
- 14) S.Kuzuhara, E.Kasai, T.Nakamura and E.Shibata: *Organohalogen Compounds*, **50** (2001), 422.
- 15) S.Kuzuhara, E.Kasai and T.Nakamura: Proc. of 12th Annual Con. the Japan Society of Waste Management Experts, 12, (2001), 704.
- 16) J.G.P.Born, R.Louw and P.Mulder: *Chemosphere*, **26** (1993), 2087.
- 17) H.Hagenmaier, M.Kraft, H.Brunner and H.R.Haag: *Environ. Sci. Technol.*, **21** (1987), 10.
- 18) K.Ballschmiter, W.Zoller, Ch.Schols and A.Nottrodt: *Chemosphere*, **12** (1983), 585.