

論 文

UDC 66.074.32 : 628.52 : 622.785

焼結機の排ガス中 NO_x の低減に関する研究*

鈴木 驍一**・安藤 遼**・吉越 英之**

山岡洋次郎**・長岡清四郎**

A Study of the Reduction of NO_x in the Waste Gas from Sinter Plant

Gyoichi SUZUKI, Ryo ANDO, Hideyuki YOSHIKOSHI,

Yojiro YAMAOKA, and Seishiro NAGAOKA

Synopsis:

The thermal NO_x formed in sintering process has been calculated by a simulation model. The result shows that the amount of thermal NO_x in waste gas was about 1/1 000 of which from the actual sintering process. To assure of this result experimentally, the sintering test has been carried out exchanging the portion of nitrogen in air to argon, and it was confirmed that NO_x in waste gas originated mainly from the nitrogen in coke. It was also proved that the nitrogen in ore was converted to NO_x, however, the proportion of it was about 10% on total nitrogen in sinter mixture, so that the denitration of coke are necessary for the reduction of NO_x from sinter plant.

For the purpose of denitration of coke, the high temperature reheating of coke was available and the ratio of denitration was increased with rising temperature. For example, the nitrogen in coke decreased from 0.9% to about 0.2% by a reheating at 1 800°C for 1 hr. With sintering test using this low nitrogen coke, the amount of NO_x formed could be diminished to about 30%.

1. 緒 言

最近、大気汚染問題の一環として、自動車および各種燃焼炉から発生する窒素酸化物に大きな関心が持たれている。鉄鋼業においても窒素酸化物は各種燃焼炉から発生するが、このうち焼結機から発生する窒素酸化物の全体に占める割合は極めて大きく(20~40%)、その抑制方法の確立は重要かつ緊急を要する課題である。

焼結過程で発生する窒素酸化物の除去方法としては、排煙脱硝法によるか、窒素酸化物の発生自身を抑制することが考えられる。後者の一方法については最近、吉永らが報告している¹⁾²⁾。

本研究においては、焼結過程における窒素酸化物の発生原因、およびその抑制方法に関して(1)数式シミュレーション、(2)試験焼結鍋、(3)コークス加熱脱窒試験などにより調査した。その結果、窒素酸化物の主原因はコークス、および鉱石中の窒素と空気中の酸素であり、thermal NO_xは無視しうるほど微量なことが明らかと

なり、またコークスの脱窒についての知見が得られたので報告する。

2. 窒素酸化物の生成機構

大気中に存在する窒素酸化物としては、N₂O、NO、N₂O₃、NO₂、N₂O₄、N₂O₅などの化合物が知られているが、化石燃料の燃焼によって発生するのは、このうちのNOとNO₂であり、両者を合わせたものがいわゆるNO_xと呼ばれている。さらに一般の固定燃焼装置においては、発生するNO_xの大部分がNOであり、NO₂はわずか数%にすぎないが、これが大気中に放散された場合徐々に酸化され、その割合は1:1に近くなることが知られている。

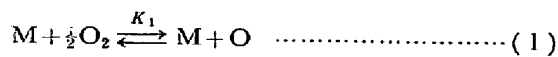
次にNOの発生源からみると、焼燃にあずかる空気中の窒素と過剰の酸素とが反応して生成するThermal NOと、燃料中に含まれる窒素化合物と空気中の酸素とが反応して生成するFuel NOとに大別される。

* 昭和49年11月26日受付 (Received Nov. 26, 1974)

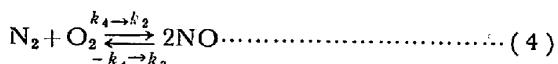
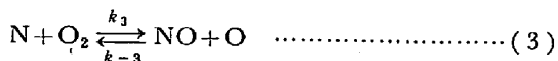
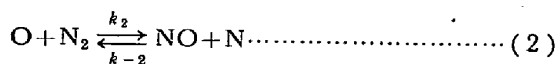
** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwataruda-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

2.1 Thermal NO 生成機構

Thermal NO の生成機構については数多く報告されているが、過剰空気下の燃焼においては、現在のところ以下に示す Zeldovich 機構³⁾が最も広く受入れられている。



M: 第3物質



(1)~(3)式は素反応であり、(4)式は総括反応式である。このうち、(1)式の反応について平衡状態が成立しているとし、かつ NO 濃度に比べて O₂ 濃度が非常に大きい場合、この Zeldovich 機構による NO の生成速度式は次のように示すことができる。

$$\frac{dC_{NO}}{d\theta} = kC_{N_2} \cdot C_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$k = 1.8 \times 10^{16} \exp(-129\,000/Rt_g) \text{ ZELDOVICH}^3) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$k = 5.4 \times 10^{16} \exp(-135\,000/Rt_g) \text{ GLICK}^4) \quad \dots\dots\dots (7)$$

空気に対して過剰燃料の場合、(1)~(3)式の外に、OH の反応を考慮した拡大 Zeldovich 機構⁵⁾⁶⁾や炭化水素炎特有の生成反応として、燃料の分解で生じた CH, C₂, C, などが HCN, CN などを經由して NO になる Prompt NO⁷⁾ などの機構も報告されている。しかし焼結過程における NO の生成については、空燃比が大きく(約 5)、NO の生成量が少ないという条件から、Zeldovich 機構のみを考慮すればよいと思われる。

(4)式の2分子反応に基づく NO の平衡濃度と温度の関係を Fig. 1 に示したが、この結果から明らかでなくとく焼結過程において平衡状態に達しているとする NO 濃度は数千 ppm となり、実測 NO の数百 ppm より著しく高い値となる。

2.2 Fuel NO 生成機構

重油、石炭などの化石燃料中の窒素化合物の形態は、塩基性化合物としては、ピリジン、キノリンおよびその誘導体、非塩基性化合物としては、ピロール、カルバゾール、インドールおよびその誘導体が代表的なものとされている⁸⁾。Fuel NO の生成については、立花⁹⁾がまとめた Table 1 から明らかのように、900°C 以下の低温燃焼においても発生し、燃焼温度による影響は少ない。

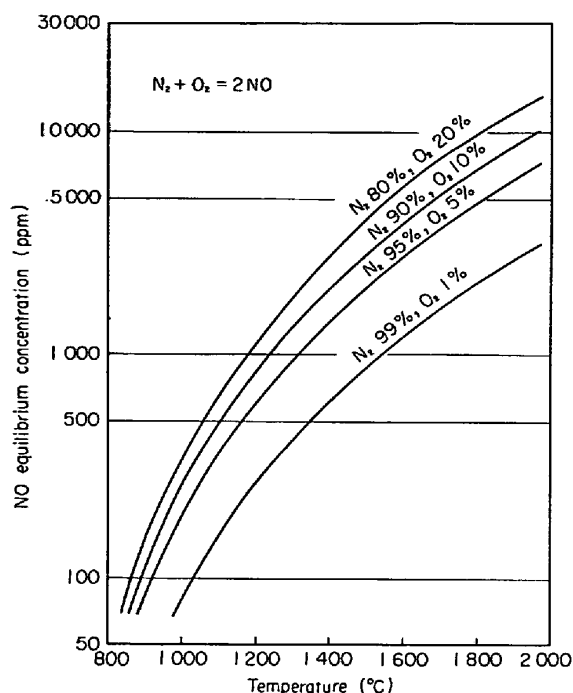


Fig. 1. Temperature dependency of NO equilibrium concentration on $N_2 + O_2 = 2NO$.

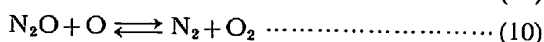
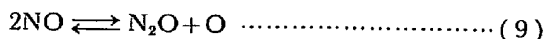
その原因としては、燃料中の窒素化合物は空気中の N₂ に比べて低温度で容易に N を解離放出する結果 (たとえば N-N 結合の解離エネルギー: 225 kcal/mol, C-N 結合の解離エネルギー: 60~150 kcal/mol¹⁰⁾), O または O₂ との反応が促進されるためと考えられている。しかし(8)式で示される見かけの転換率 (Apparent conversion ratio) は燃料の種類および燃焼条件によって、約 10~80% と大きな幅がある。

見かけの転換率 =
(%)

$$\frac{\text{実測 NO 生成量}}{\text{燃料中窒素による理論 NO 生成量}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

2.3 NO の分解と酸化

NO の分解については(9)および(10)式の反応が考えられる。



いずれも 2 200°C 以下では非常に遅い反応であり、過剰燃料で高温の場合はある程度の分解が考えられるが、通常の焼結過程では無視できる。

NO の NO₂ への酸化は素反応として(11)および(12)式、総括反応として(13)式で示される。

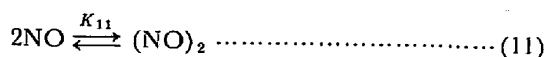
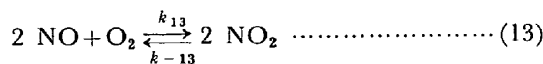
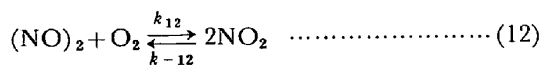


Table 1. Conversion of various nitrogenous compounds in fuel to NO_x (by TACHIBANA⁹⁾).

Reporter	Conversion ratio (%)	Remarks
SHAW, THOMAS (BCURA)	40~50	Addition of methyl-cyanide, pyridne to CO, combustion temp. 590~870°C
Argonne National Laboratory	about 25	Combustion of coal through fluidized-bed, combustion temp. about 800°C
An electric power company at U.S.A.	12~21	Practical boiler
BARTOK (ERE)	60~80	Addition of NH ₃ , (CM) ₂ , CH ₃ , NH ₂ to CH ₄
ERE	40~60 (0.2~0.5% N)	Addition of nitrogenous compounds to oil. Oil with different N content. Combustion through 50 HP boiler
MARTIN	35~50 (air ratio 1.2) (0.2~0.5% N)	Addition of nitrogenous compounds to oil. Combustion through small furnace
SEMA, et al.	30 (air ratio 1.10)	Addition of quinoline to heavy oil. Combustion through small furnace
Combustion of mix of heavy oil and coal	32	Changing the mixing ratio of heavy oil and coal
YAMADA	8	Addition of pyridine to oil
ERE	30 50	Heavy oil combustion through boiler for electric power Coal combustion through boiler for electric power



このうち NO の会合および (NO)₂ の解離はともにすみやかにおこり、(11)式では平衡が成立しているものとすれば、NO₂ 生成反応の律速段階は (12) 式であり、(14)式に示す反応速度式が得られる¹¹⁾¹²⁾。

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\theta} = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{O}_2} \quad \text{..... (14)}$$

$$k = 6.28 \times 10^7 \exp(1100/Rt_g) \quad \text{..... (15)}$$

(15)式から明らかなように、この反応の特徴は(11)式の会合反応のため見かけ上総括反応の活性化エネルギーが負になっていることである。ただし反応速度定数のアーレニウスプロットによる直線性はあまり良くなく、活性化エネルギーが -1500 cal/mol というデータもある¹³⁾。しかしいづれの値を使つても、その桁からして、高温では極めて遅い反応である。

3. 焼結過程における Thermal NO_x 生成量の計算

以上のデータから、通常の焼結過程における NO_x の生成に関しては、Zeldovich 機構に基づく反応速度(5)

式および(14)式が適用可能と思われる。したがって、これらの式を焼結過程の数式モデルに組入れることによって、生成する Thermal NO_x 量を推定することができる。なお、数式モデルは Appendix に示した。

3.1 計算結果

数式モデルによる計算の精度を推定するため、試験鍋(20cmφ×30cmh)による焼結層内ガス温度の実測値とこれに対応する計算値を Fig. 2 に示した。なお、ガス温度の測定は熱電対と鉍石粒子との融着を防ぐため、Fig. 3 に示すガス流通用スリットを設けたアルミナ保護管を用いた。実測値は計算値に比較して、最高温度が低く、かつ時間遅れの傾向を示した。その原因として、測定後のスリットの一部分は粒子の融着により塞がっていたため、保護管内の不均一なガス流に基く熱伝達の遅れや保護管による熱の吸収によるガス温度の低下が実測結果に現われたものと考えられる。また、計算値も炉壁からの熱損失を考慮していないので、真の値より若干高めになっている可能性があり、真のガス温度と計算値はかなり近いと考えられる。

Fig. 4 および Table 2 に試験鍋による通常の焼結条件下での排ガス中 NO 濃度、発生量の実測値とこれに対応する thermal NO の濃度、発生量の計算値を示す。thermal NO₂ の計算値は極めて低いため(最高濃度:

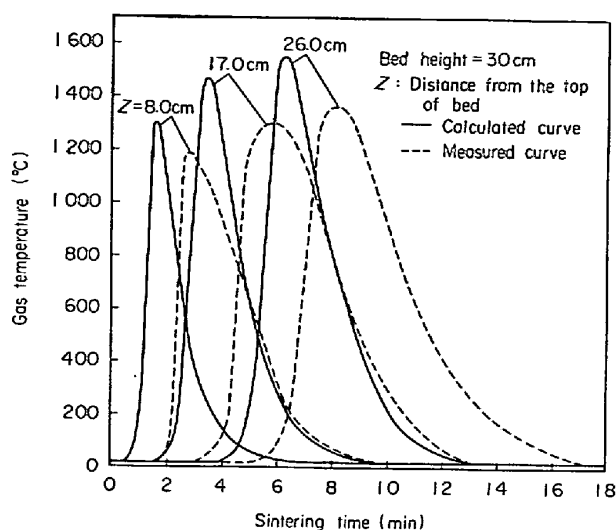


Fig. 2. An example of calculated and measured gas temperature curve in experimental sintering pot.

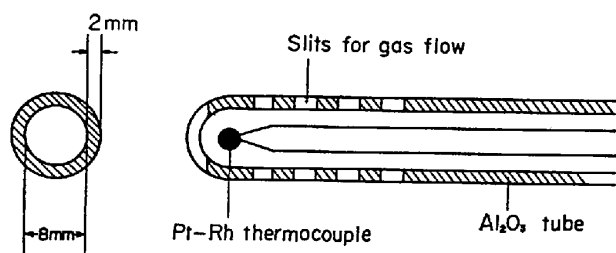


Fig. 3. Schematic illustration of thermocouple for measuring gas temperature in sintering gas temperature in sintering bed.

10⁻²⁰ppm 程度) 無視できる。また焼結試験における実測でも NO₂ 濃度は NO 濃度の 2~3% であり, NO₂ を無視して議論しても問題はないものと思われる。この結果によると, ZELDOVICH と GLICK の反応速度定数の違いに起因する若干の差はみられるが, いずれの計算値も実測値に比較し 1/1 000 以下の濃度, 発生量しか示さない。この他にガス質量速度とコークス添加率の水準を種々変えて実験を行ない, 実測値と計算値を対応させたが, NO 発生量の実測値に対する計算値の割合はいずれも 1% 以下であった。

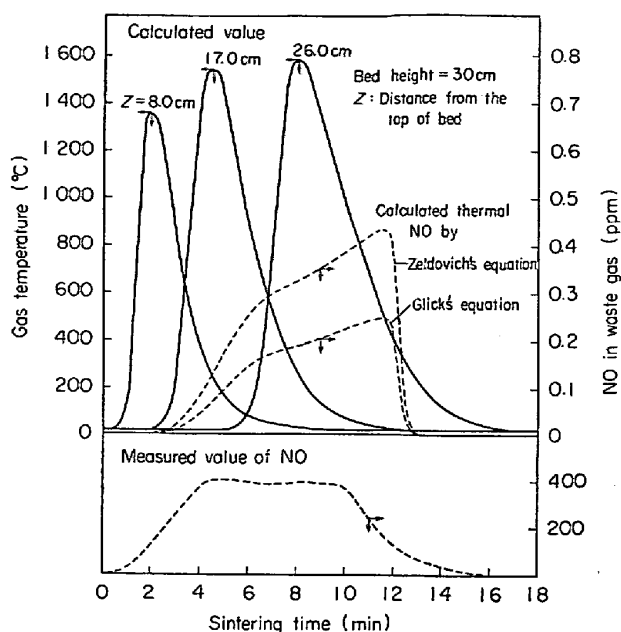


Fig. 4. An example of measured NO and correspondingly calculated thermal NO and gas temperature in experimental sintering pot.

4. 焼結試験による Thermal NO と Fuel NO の測定

数式モデルによる計算結果から, 通常の焼結過程において発生する NO_x のうち Thermal NO_x の占める割合は小さく, 大部分が Fuel NO_x であることが推定されたので焼結試験によりこれらを実測した。また, 多数の実測および数式モデルによる計算から, 焼結過程で発生する NO_x のうち, NO₂ の占める割合は 1~3% と低く無視できることが判明したので, 今後の測定ならびに検討は NO についてのみ行なうこととする。

4.1 試験方法

Table 3 に示すように, 吸引空気中の N₂ を Ar で置換した焼結試験結果(試験-1), 普通コークスを窒素分の高いオイルコークスで置換した焼結試験結果(試験-3)をそれぞれ, 通常焼結試験結果(試験-2)と比較することによつて Thermal NO, Fuel NO の寄与の程度を推定した。焼結試験は試験鍋 (20φ cm×30 h cm) を用い, 上記以外の焼結条件は一定とした。コークス中の窒素の分

Table 2. The estimation of thermal NO generation in sintering process by mathematical model.

Method	Maximum NO (ppm)	Generated NO (Nm ³ /t-mix)	Items of NO
Measurement	400	0.171	Fuel NO, Thermal NO
Calculation by ZELDOVICH's eq.	0.43	0.137×10 ⁻³	Thermal NO
Calculation by GLICK's eq.	0.25	0.079×10 ⁻³	Thermal NO

Table 3. The experimental conditions and results of sintering tests for measuring fuel NO and thermal NO.

Test number	Supplied gas composition	Sort of coke	N in coke (d. b.)* (%)	Coke addition ratio (%)	Items of NO	Generated NO (Nm ³ /t-mix)	Apparent conversion ratio (%)
1	O ₂ (21%) Ar (79%)	Normal coke	0.940	4.4	Fuel NO	0.177	26.8
2	Air	Normal coke	0.940	4.4	Fuel NO Thermal NO	0.171	25.3
3	Air	Oil coke (Delayed coke)	2.772	4.4	Fuel NO Thermal NO	0.327	17.0

* d. b.=dry base

析にはセミマイクロガス化法 (JIS-M 8813) を用い、排ガス中の NO の連続測定には化学発光測光方式の測定装置を用いた。

4.2 試験結果

結果を Table 3 に併記した。これによると、NO 生成量に関して、試験-1 と試験-2 では試験誤差内の差しかなく、試験-3 では試験-2 に比べて大幅に増加している。したがって、焼結過程において発生する NO のほとんどがコークス中の窒素に起因する Fuel NO であり、Thermal NO の寄与は極めて小さいことが、数式モデルによる計算だけでなく、焼結試験においても確認された。

5. NO_x 抑制方法

以上の結果から、焼結過程において生成する NO_x を抑制する方法としては、低窒素コークスを使用する方法が最も効果的であることが明らかになった。低窒素コークスを得る方法として、コークスの高温加熱により窒素の減少することが報告されている¹⁴⁾。ここでもコークスの再加熱により低窒素コークスを製造し、生成への効果を検討した。

5.1 低窒素コークスの製造

焼結用粉コークスを再加熱する方法として、黒鉛坩堝 (5 cm φ × 10 cm h) に装入した試料をタンマン炉により加熱する方法の他に、Fig. 5 に示すような装置を用いてコークス充填層に通電し、コークスのジュール熱により加熱する方法を採用した。これは通電加熱方式により容易に高温が得られるためである。

タンマン炉では炉を予め所定温度に加熱しておいてから黒鉛坩堝を装入し (昇温所要時間、約 10 min)、通電加熱炉では一定の昇温速度 (約 600°C/hr) で所定温度まで加熱した後、一定時間保持した。

結果の一部を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。その結

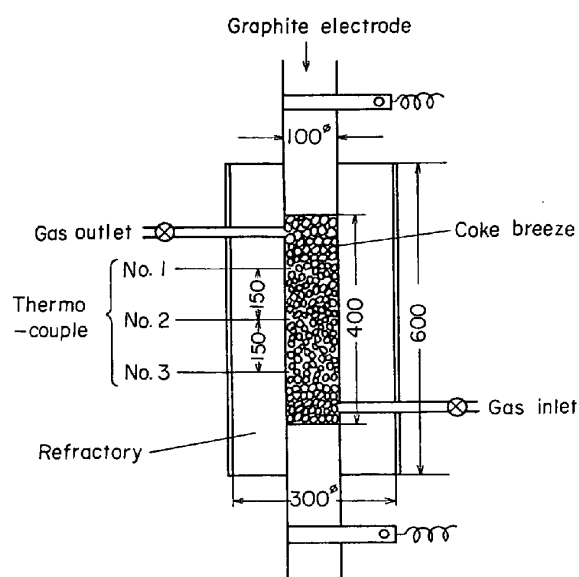
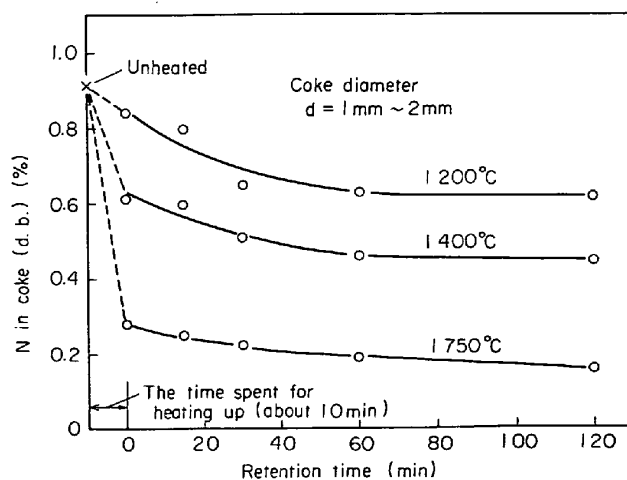


Fig. 5. Apparatus for heating coke breeze by joule heat. (dimension : mm)

Fig. 6. Relation between nitrogen in coke and retention time by Tamman furnace heating: (Atmosphere : $P_{CO}=0.35$ atm, $P_{N_2}=0.65$ atm)

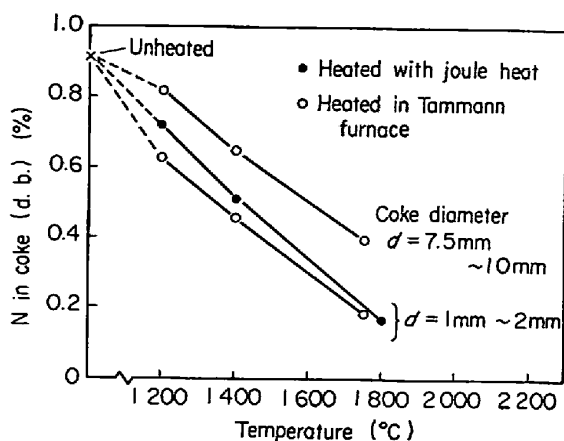


Fig. 7. The change of nitrogen in coke with heat treatment. (Retention time: 60 min, atmosphere: $P_{CO}=0.35$ atm, $P_{N_2}=0.65$ atm)

果、実験温度範囲では、脱窒の初期速度は温度が高くなるにつれて急激に大きくなるが、いずれの温度においても約 1 hr 程度でその温度の一定値近くまで脱窒されることがわかる。また保持時間 1 hr の場合には、コークス粒径による脱窒の差も認められた。なお通電加熱の場合の表示温度は Fig. 5 の炉中心部の熱電対 (No. 2) の温度であり、中心部と上または下部の熱電対 (No. 1, No. 3) の温度差は、この実験範囲内では、 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ (中心部が最も高い) であった。したがって、同一温度におけるタンマン炉と通電加熱炉による脱窒の差は、通電加熱炉内の温度分布に基づくものと思われる。

5.2 低窒素コークス使用による効果の確認

低窒素コークスによる NO_x 抑制の効果を確認するために、上記の通電加熱により得られた種々の低窒素コークスを用いて焼結試験を行った。焼結試験条件、コークス中窒素と排ガス中 NO の測定方法は前章と同一である。

Fig. 8(a) に示すように NO 生成量は、コークス中窒素が $0.5 \sim 1.0\%$ の範囲で NO 測定値にややばらつきが認められるが、オイルコークス ($\text{N}:2.77\%$) による NO 生成量を考慮した場合、コークス中窒素の低下にほぼ直線的に比例して減少しており、低窒素コークスの効果は極めて明瞭である。

また、当社の水江 DL 型焼結機での実操業においても低窒素コークス ($\text{N}:0.21\%$) の使用により普通コークス使用時の NO_x 発生量の $1/3$ に低下することを確認した。

5.3 コークス中窒素の NO への変換率

コークス中窒素による NO への見掛けの変換率は (8) 式から算出し Fig. 8(b) に示した。

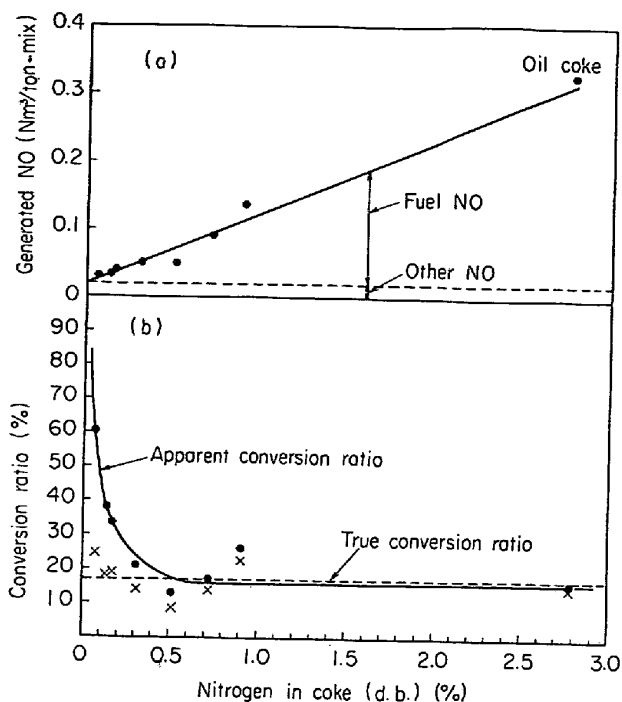


Fig. 8. Relation between nitrogen in coke and generated NO , conversion ratio in sintering.

Fig. 8(a) から生成 NO はコークス中窒素の減少とともにほぼ直線的に減少すると考えられるが、コークス中窒素分を零%に内挿した生成量 NO は必ずしも零にはならず、コークス中窒素以外の原因による NO の生成が考えられる。そこで窒素が零%の時の NO はコークス中窒素以外の原因によるものとし、コークス中窒素の NO への真の転換率を (16) 式から算出し Fig. 8(b) に併記した。

真の転換率 =

$$\frac{(\text{実測 NO 生成量}) - (\text{コークス中窒素を零\%に内挿した時の NO 生成量})}{\text{コークス中窒素による理論 NO 生成量}} \times 100 \quad (16)$$

その結果コークス中窒素の NO への転換率は本試験では約 20% 前後となった。

5.4 コークス中窒素以外の原因による NO の生成

コークス中窒素以外の原因による NO の生成として次の 2 点が考えられる。

(1) シミュレーション計算因子以外の原因による thermal NO

(2) コークス以外の焼結原料中窒素による NO
焼結シミュレーションの結果、thermal NO の形成は無視できるほど微量なことはすでに述べた。しかしシミュレーションモデルでは焼結層の同一高さのガス温度、組

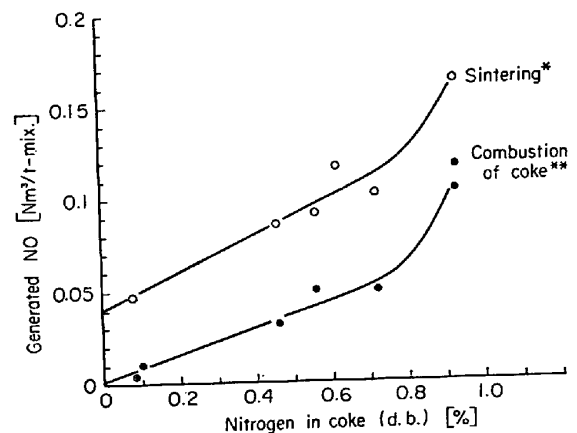
Table 4. Nitrogen in each raw mix and mixture ratio.

	Nitrogen (d. b.) [%]	Mixture ratio [%]	Nitrogen to total nitrogen in raw mix [%]
Ore (Goldsworthy)	0.01	58.7	12.43
Lime stone	tr	9.6	~0
Return fines	tr	27.3	~0
Coke	0.94	4.4	87.57
Sinter	tr	—	—

成は均一として計算されるため、焼結層内の微小部分におけるガス温度、組成の不均一は無視されている。実際の焼結過程では局所的にガス温度、ガス濃度が計算値以上に NO 生成に有利な条件の発生も考えられるが、数式モデルに局所的な焼結条件を読み込ませて計算することは現時点では困難であり、これら未知の因子にもとづく thermal NO の生成が考えられる。

一方、(2)の原因による NO の生成を調べるため各焼結原料中窒素の分析を行った。各分析値および各原料中窒素の全窒素に対する割合を Table 4 に示した。すなわち、石灰石や返鉱は窒素をほとんど含まないが、鉱石中にはわずかに存在する。しかも、鉱石の配合率に定める割合が大きいため、全装入原料中窒素に占める鉱石中窒素の割合が約 12% と無視しえない量である。本試験における成品焼結鉱の窒素は痕跡程度であり、鉱石中窒素も NO として排出される可能性がきわめて大きい。そこで焼結試験とコークスの燃焼試験を行ないコークス以外の原料から発生する NO の有無を調査した。コークスの燃焼試験は窒素を含まない焼結鉱を配合原料とし、焼結試験と同一レベルの燃焼温度、風量で試験した。したがって、生成 NO はコークス中窒素に起因する NO および燃焼による thermal NO とみなせる。両者の試験結果を Fig. 9 に示した。ただし、今回の焼結試験条件は Fig. 8 の場合と異なるため、Fig. 8 と Fig. 9 の NO 発生量の絶対値は比較できない。Fig. 9 から焼結試験と燃焼試験のいずれもコークス中窒素が 0.6% 以下で、コークス中窒素と NO 量は比例関係にある。燃焼試験では窒素を零に内挿した場合は NO をほとんど発生せず、測定誤差範囲内で無視できる。したがって thermal NO_x は極めて微量なことが明らかとなった。この場合のコークス中窒素の NO への変換率は 12% であった。

一方、焼結試験ではコークス中窒素を零に内挿した NO 発生量は 0.04 Nm³/t-mix となり、これが鉱石中窒素に起因する NO とみなしうる。この値を用いて(16)式から求めた変換率は 15% となり、コークスの燃焼試



* mixture ratio is same to Table 4

** 4.4% coke and the rest is sinter containing trace nitrogen

Fig. 9. Difference of NO formed in sintering and in combustion of coke.

験の 12% とほぼ一致している。これに対し、焼結試験の内挿値 0.04 Nm³/t-mix を用いて、鉱石中窒素の NO への変換率を求めた結果、約 40% となり、コークス中窒素の変換率に比較して大きかった。これらの結果から、脱窒コークスにより NO_x を低減する場合、コークス中窒素のみならず、コークス以外の配合原料中の窒素含有量も NO_x の低減限界に影響することが明らかとなった。しかし、コークス中窒素の占める割合が大きいため、コークス以外の原料中窒素で規定される限界値以下に NO_x を減らすのでなければコークスの脱窒は NO_x の低減に有効な手段がある。

6. 結 言

焼結排ガス中の thermal NO_x は極めて微量なことを焼結シミュレーションによる計算および焼結試験から明らかにし、大部分の NO_x は燃料コークス中窒素に原因することを証明した。この他に原料鉱石中窒素も NO になるため、NO_x の低減限界はコークスのみならず、他の原料中窒素によつても影響される。しかし、コークス中窒素に起因する NO が著しく大きいため、NO_x を低減する目的にコークスの脱窒は有効な手段であることが明らかとなった。コークスの脱窒にはコークスの高温再加熱処理が有効なことを明らかにし、低窒素コークスによる焼結試験の結果、NO が著しく低下することを確認した。

これらの結果から工業規模によるコークスの加熱脱窒法が考えられるが、充分脱窒するには 1500°C 以上に加熱する必要がある、熱効率の良い方法でなければならぬ。その一方法としてコークスの電気抵抗を利用した直接通電加熱が考えられるが、高温操業のため耐火物の耐

久度、電気の偏流にともなう局所加熱および操業の不安定性、温度制御などの技術的問題の解決を必要とする。またコークスの高温加熱により発生すると考えられるガスの有害性に対する検討、およびその処理対策についても検討する必要がある。さらにコークス以外の原料中窒素による NO_x 低減限界の調査も必要であり、今後焼結 NO_x 防止技術として排煙脱硝技術の開発研究とも併行して進めるべきと考える。

Appendix

数式モデル

焼結過程の数式モデルによるシミュレーションに関してはすでに頼ら¹⁵⁾をはじめとするすぐれた報告が多数存在する^{16)~18)}。

本研究においても、これらの報告をもとにして焼結過程の数式モデルを作成した。

焼結層の高さ Z (上層から下層方向を正)、時間 θ をそれぞれ独立変数とし、熱および物質収支に関する常微分方程式を設定した。

$$\begin{aligned} dt_g/dZ = \{ & -h_p \cdot a_s \cdot (t_g - t_s) - K^* \cdot C_g \cdot t_g \\ & + (1 - \beta) \cdot \Delta H_c \cdot R_c^* - \Delta H_{\text{NO}} \cdot R_{\text{NO}}^* \\ & - H_{\text{NO}} \cdot R_{\text{NO}}^* \} / (G \cdot C_g) \end{aligned} \quad (\text{A-1})$$

$$dG/dZ = K^* \quad (\text{A-2})$$

$$\begin{aligned} d(C_{\text{O}_2}/\rho_g)/dZ = \{ & -R_c^* - (R_{\text{NO}}^*/2) \\ & - R_{\text{NO}_2}^*/2 - K^* \cdot (C_{\text{O}_2}/\rho_g) \} / G \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

$$d(C_{\text{CO}_2}/\rho_g)/dZ = \{ R_c^* + R_t^* - K^* \cdot (C_{\text{CO}_2}/\rho_g) \} / G \quad (\text{A-4})$$

$$d(C_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_g)/dZ = \{ R_w^* - K^* \cdot (C_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_g) \} / G \quad (\text{A-5})$$

$$d(C_{\text{NO}}/\rho_g)/dZ = \{ R_{\text{NO}}^* - R_{\text{NO}_2}^* - K^* \cdot (C_{\text{NO}}/\rho_g) \} / G \quad (\text{A-6})$$

$$d(C_{\text{NO}_2}/\rho_g)/dZ = \{ R_{\text{NO}_2}^* - K^* \cdot (C_{\text{NO}_2}/\rho_g) \} / G \quad (\text{A-7})$$

$$d(C_{\text{N}_2}/\rho_g)/dZ = \{ -R_{\text{NO}}^*/2 - K^* \cdot (C_{\text{N}_2}/\rho_g) \} / G \quad (\text{A-8})$$

$$\begin{aligned} dt_s/d\theta = \{ & h_p \cdot a_s \cdot (t_g - t_s) + K^* \cdot C_s \cdot t_s \\ & + \beta \cdot \Delta H_c \cdot R_c^* - \Delta H_t \cdot R_t^* - \Delta H_w \cdot R_w^* \} \\ & / \{ (C_s + f_m(t_s \cdot \rho_{SB})) \} \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

$$d\rho_{SB}/d\theta = -K^* \quad (\text{A-10})$$

$$dr_c/d\theta = -(M_c/\rho_c) \cdot (r_c^*/4\pi \cdot r_c^2) \quad (\text{A-11})$$

$$dr_l/d\theta = -(M_l/\rho_l) \cdot (r_l^*/4\pi \cdot r_l^2) \quad (\text{A-12})$$

$$dW_s/d\theta = -R_w^*/\rho_{SB} \quad (\text{A-13})$$

乾燥速度

乾燥速度は (A-14) で表わされるが、ガスからの伝熱が水分の蒸発のみに寄与し、固体温度の上昇のない恒率乾燥段階と、ガスからの伝熱が水分の蒸発と固体の温度

上昇をともなう減率乾燥段階にわけられる。それぞれ次のように表わせる。

$$R_w^* = \{ h_p \cdot a_s \cdot (t_g - t_s') / \Delta H_w \} (W'/W_c) \quad (\text{A-14})$$

恒率乾燥段階では $t_s' = t_w$, $W' = W_c$

減率乾燥段階では $t_s' = t_s$, $W' = W_s$

焼結層単位体積あたりのコークス燃焼速度

$$R_c^* = n_c \cdot r_c^* = 4\pi \cdot r_c^2 \cdot k_c^* \cdot C_{\text{O}_2} \cdot n_c \quad (\text{A-15})$$

コークス粒子の総括反応速度定数

$$k_c^* = 1 / \{ (1/k_c) + (1/k_f) \} \quad (\text{A-16})$$

化学反応速度定数

$$k_c = 3.918 \times 10^9 \cdot \sqrt{t_s} \cdot \exp(-44000/Rt_s) \quad (\text{A-17})$$

ガス境膜内物質移動係数 k_f の推定式²⁰⁾

$$\varepsilon \cdot (Sh) = 2.0 + 0.75(Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \quad (\text{A-18})$$

ガス-粒子間伝熱係数 h_p の推定式²⁰⁾

$$\varepsilon \cdot (Nu) = 2.0 + 0.75(Re)^{1/2} (Pr)^{1/3} \quad (\text{A-19})$$

充填層単位体積あたりの石灰石分解反応速度¹⁶⁾²¹⁾

$$\begin{aligned} R_t^* &= n_t \cdot r_t^* \\ &= 4\pi \cdot r_{t0}^2 n_t (C_{\text{CO}_2}^* - C_{\text{CO}_2}) / \{ 1/k_f + r_{t0} (r_{t0} - r_t) \\ &\quad / (r_t \cdot D_s) + (r_t/r_{t0})^2 \cdot K / (k_l \cdot R \cdot t_s) \} \end{aligned} \quad (\text{A-20})$$

粒子の溶融・凝固反応としては塚本らによつて提案された溶融度分布曲線 ((A-21)式) を用いた。

$$f_m(t_s) = -2H_{m0} \cdot (t_s - t_{m1}) / (t_{m2} - t_{m1})^2 \quad (\text{A-21})$$

(A-21) 式における溶融開始温度、溶融終了温度、溶融熱は高温顕微鏡による観察、状態図、カルシウムフェライト類の生成反応熱から、それぞれ、 $t_{m1} = 1200^\circ\text{C}$, $t_{m2} = 1500^\circ\text{C}$, $H_{m0} = 1000 \text{ kcal/kg}$ とした。その他に、焼結層の樹脂埋込による観察から、凝固後の気孔率および粒子径の変化も伝熱計算で考慮した。

数値計算は、各プロセス変数の Z 軸と θ 軸における初期条件を与えた後、Runge-Kutta-Gill 法により、この軸により作られる格子点上で、これらの常微分方程式を逐次積分する方法をとつた。 Z 軸および θ 軸の分割幅はそれぞれ $\Delta Z = 0.3 \text{ cm}$, $\Delta \theta = 0.1 \text{ min}$ とした。使用した電子計算機は IBM-360 である。

記号

a_s : 層単位体積あたりの伝熱面積 ($\text{cm}^2/\text{cm}^3(\text{bed})$)

C_{O_2} , C_{CO_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{N_2} , C_{NO} , C_{NO_2} : 気相中 O_2 , CO_2 ,

H_2O , N_2 , NO , NO_2 濃度 (mol/N cm^3)

$C_{\text{CO}_2}^*$: 分解反応平衡濃度 (mol/N cm^3)

C_g , C_s : ガス, 粒子の比熱 ($\text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)

d_p : 平均粒子径 (cm)

D_g : ガス拡散係数 (cm^2/min)

D_s : CO_2 粒内拡散係数 (cm^2/min)

$f_m(t_s)$: 原料溶融曲線 ($\text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)

G : ガス質量速度 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)
 H_{m_0} : 原料の融解, 反応熱 (kcal/kg)
 ΔH_c : コークス燃焼熱 (kcal/mol)
 ΔH_l : 石灰石分解反応熱 (kcal/mol)
 ΔH_w : 水分の蒸発潜熱 (kcal/mol)
 $\Delta H_{\text{NO}}, \Delta H_{\text{NO}_2}$: NO, NO₂ の生成反応熱 (kcal/mol)
 h_p : ガス-粒子間熱伝達係数 ($\text{kcal}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot ^\circ\text{C}$)
 K^* : 層単位体積当りのコークスの燃焼, 石灰石の分解および乾燥の各反応速度の和, $0.012R^* + 0.044R^* + 0.018R_w^*$ ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^3(\text{bed})$)
 K_i : i 式の平衡定数
 k_i : i 式の正反応速度定数
 k_{-i} : i 式の逆反応速度定数
 k : 当該反応速度式における総括反応速度定数
 k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/min)
 k_c, k_c^* : コークス燃焼反応の速度定数, 総括速度定数 (cm/min)
 k_l : 石灰石分解反応速度定数 (cm/min)
 n_c, n_l : 層単位体積当たりのコークス粒子数, 石灰石粒子数 ($1/\text{cm}^3(\text{bed})$)
 R : ガス定数 (kcal/mol)
 R_c^* : 層単位体積当たりのコークス反応速度 ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^3(\text{bed})$)
 R_l^* : 層単位体積当たりの石灰石分解反応速度 ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^3(\text{bed})$)
 R_w^* : 層単位体積当たりの水分の乾燥速度 ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^3(\text{bed})$)
 r_c^* : コークス反応速度 (mol/min)
 r_l^* : 石灰石分解反応速度 (mol/min)
 r_c : コークス粒子半径 (cm)
 r_l : 石灰石分解反応面の中心からの距離 (cm)
 r_{l_0} : 末反応石灰石粒子半径 (cm)
 Re : レイノルズ数 ($=Gd_p/\mu$) (-)
 Sh : シャーウッド数 ($=k_f d_p/G$) (-)
 Sc : シュミット数 ($=\mu/\delta_g \cdot D_g$) (-)
 t_g : ガス温度 ($^\circ\text{K}$)
 t_s : 粒子温度 ($^\circ\text{K}$)
 t_{m_1}, t_{m_2} : 鉄鉱石の熔融開始温度, 終了温度 ($^\circ\text{K}$)
 t_w : 湿球温度 ($^\circ\text{K}$)
 M_c, M_l : コークス, 石灰石の分子量 ($\text{kg}/\text{g} \cdot \text{atom}$)
 W_c : 限界含水率 ($\text{kg}/\text{kg}(\text{dry solid})$)

W_s : 含水率 ($\text{kg}/\text{kg}(\text{dry solid})$)
 β : コークス燃焼熱のガス側への寄与 (-)
 ε : 層空隙率 (-)
 θ : 時間 (min)
 Z : 層表面から下方への層内距離 (cm)
 μ : ガス粘度 ($\text{kg}/\text{cm} \cdot \text{min}$)
 ρ_c : コークス粒子見掛け密度 (kg/cm^3)
 ρ_l : 石灰石粒子見掛け密度 (kg/cm^3)
 ρ_g : ガス密度 ($\text{kg}/\text{N cm}^3$)
 ρ_{SB} : 層かさ密度 ($\text{kg}/\text{cm}^3(\text{bed})$)

文 献

- 1) 吉永, 西岡, 久保: 鉄と鋼, 60(1974)4, p. 22
- 2) 吉永, 角南, 久保, 松田: 鉄と鋼, 60(1974)4, p. 23
- 3) J. ZELDOVICH: Acta Physicochim., U.R.S.S., 21(1946)4, p. 577
- 4) H. S. GLICK, J. J. KLEIN, W. SQUIRE: J. Chem. Physics, 27(1957)4, p. 850
- 5) G. A. LAVOIE: Combustion and Flame, 15(1970), p. 97
- 6) C. T. BOWMAN: 14th Symp. on Combustion, (1972), p. 135
- 7) C. P. PENIMORE: 13th Symp. on Combustion, (1971), p. 373
- 8) 大屋: 化学工業, 11(1973), p. 1497
- 9) 立花: 第4回環境保全技術講座 (化学工学協会関東支部主催), p. 27
- 10) HEW, Control Techniques for Nitrogen Oxides from Stationary Source, (1970)
- 11) S. W. BENSON: The Foundations of Chemical Kinetics, (1960), p. 310 [McGraw-Hill]
- 12) 鍵谷: 化学反応の速度論的研究法(上), (1973), p. 105 [化学同上]
- 13) 広田, 桑田: 反応速度学, (1972), p. 81 [共立全書]
- 14) O. KÜNLE: Brennstoff-Chemie, 9(1928), p. 295
- 15) 鞭, 森山: 冶金反応工学, (1972), p. 193 [養賢堂]
- 16) 塚本, 嶋田, 田口, 樋口: 鉄と鋼, 56(1970)6, p. 661
- 17) 鞭, 樋口: 鉄と鋼, 56(1970), 3, p. 371
- 18) 浜田, 小板橋, 岡部: 鉄と鋼, 58(1972)12, p. 1567
- 19) A. L. PARKER and H. C. HOTTEL: Indust. Eng. Chem., 28(1936), p. 1334
- 20) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1958), p. 147, p. 394
- 21) 八木, 田村, 鞭: 日本金属学会誌, 31(1967)2, p. 102