

論 文

UDC 662.613.5 : 546.262.3 : 546.17-31 : 669.162.16

コークスの燃焼における CO, NO ガス生成要因の検討*

肥田 行博**・佐々木 稔***・伊藤 薫**

Consideration on the CO and NO Formation around the Coke Specimen during Combustion

Yukihiro HIDA, Minoru SASAKI, and Kaoru ITO

Synopsis :

An apparatus was devised for the analysis of CO₂, CO and NO in the small amount of the gas sampled around the coke specimen during combustion. The conversion ratio of organic nitrogen in coke to NO was calculated from the analytical results of these gases.

According to the analysis of the conversion ratio, the reaction of NO formation was indicated to proceed both on the coke surface and within the boundary layer. The former reaction on the surface gave the most of NO. The reduction of NO formation was brought with elevating the CO/O₂ ratio at the coke surface.

1. 緒 言

焼結プロセスにおけるコークスの燃焼は、平均粒径 1.5 mm 前後の粉状コークスが鉱石粉と擬似粒子をつつてパレットに充てんされ、大過剰の空気により 1500 °C 以下の比較的低い温度で燃焼が行われる点において、他に例のない独特なものである。一方、近年わが国では焼結機から発生する窒素酸化物 (NO_x) の削減が求められ、研究が進む中で発生する NO_x がコークス中の有機窒素 (以下 N と記す) に由来する、いわゆる Fuel NO であることが明らかになってきた¹⁾²⁾。

重油の燃焼においては、燃焼条件を変えることによつて Fuel NO の抑制を検討³⁾しているが、抑制を目的とした上述のごとき性格を有する粉状コークスの燃焼に関する研究はこれまでまったく報告されていない。古く PARKER と HOTTEL⁴⁾ の炭素球による燃焼実験の報告はあるが、燃焼粒子近傍のガス組成を測定しているものの CO がほとんど検出されておらず、NO については当時の測定技術の制約もあつてまったく分析されていない。

そこで著者らは、燃焼しつつあるコークスの近傍から極少量の燃焼ガスを採取して、CO₂, CO, NO を同時に分析できる装置を製作した。これによつて、O₂-Ar 混合ガス気流中で温度、O₂ 濃度、ガス流速を変えて、板状

ならびに球状試料の燃焼実験を行い、燃焼コークス近傍のガス組成分布、温度分布を測定して、CO の発生と NO 生成の関連性を検討した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置の構成

実験装置の概要を Fig. 1 に示した。反応管は内径 44.5 mmφ × 長さ 1000 mm の石英管で、その中央部にガス採取管が挿入できる。ガス採取管には、外径 6 mm φ × 内径 4 mm φ のアルミ管と、外径 1.2 mm φ × 内径 0.8 mm φ の白金管の 2 本を用いた。また、水平方向に 0.1 mm の精度で移動できるようにした。

ガス組成としては CO₂, CO, NO の 3 成分を測定する必要があるが、少量の試料ガスでこれら 3 成分を同時に精度よく測定する分析計がないため、市販の非分散型赤外線 CO₂, CO 分析計と化学発光式 NO 分析計とを組み合わせて使うことにした。しかし、いずれの分析計も約 1 l/min と多量のガスを必要とするので、流量あるいは圧力コントロールバルブ、吸引ポンプなどの選定と配置について種々検討を行い、一定の少量ガスを連続的に吸引し、分析計に必要な 1 l/min になるように Ar で希釈して、3 成分が連続的に分析できる測定ユニットを組み立てた。なお、検量線の作成に当たっては、種々の

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 5 月 8 日受付 (Received May, 8, 1980)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

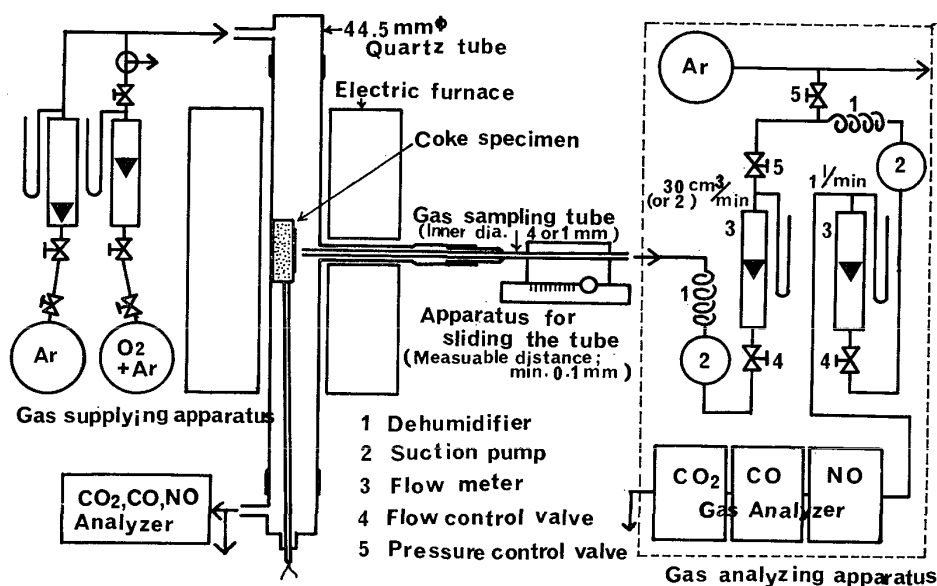


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

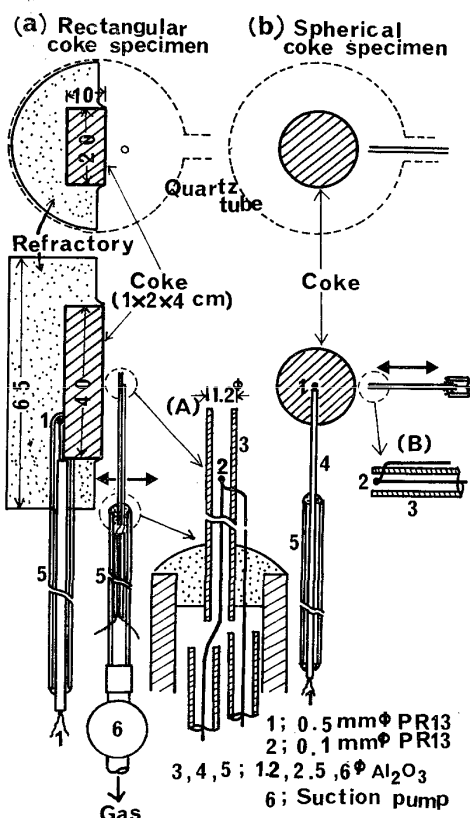


Fig. 2. Experimental device for measuring the temperature.

組成の $\text{CO}-\text{CO}_2$, $\text{NO}-\text{CO}_2$ 混合ガスを用い, CO , NO 分析値におよぼす CO_2 の影響については十分留意した.

2.2 コークス試料の調製

板状試料は, 大塊コークスから $10 \times 20 \times 40 \text{ mm}$ の大きさに切り出し, き裂がなく気孔率のそろつたものを選

び出して供試料とし, Fig. 2-(a) のようにアルミナ質耐火物中に埋め込んで, 片面のみを燃焼させることにした. また粒径の影響を調べるために球状試料を用いたが, これは Fig. 2-(b) のように大塊コークスを半径 0.51, 1.00, 1.48 cm の球体に研磨加工した.

なお, 今回使用したコークスの元素分析結果は $\text{C}=85.5\%$, $\text{H}=0.4\%$, $\text{N}=1.01\%$ であった.

2.3 コークス周囲のガス温度分布の測定

燃焼コークス周囲の温度を直接熱電対で測定するときには, ①火炎, 電気炉発熱体などからの輻射, ②熱電対素線における伝導伝熱などの影響を防がなければならない. そこで 0.1 mm の $\text{PtRh } 13\%-\text{Pt}$ 熱電対(先端球直径 $0.3 \sim 0.4 \text{ mm}$) とアルミナ管で Fig. 2-(A) に示すような测温装置を製作し, ガス流れと同じ方向に設置して, ガスを $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ 吸引しながら測定した. また球状試料については Fig. 2-(B) に示す装置をガス流れの方向に直角に入れ, ガスを吸引しながら燃焼コークス表面, 灰分層および境界層の温度を測定した.

2.4 実験条件の選定

板状試料の境界層の厚さ (δ) は, 流体力学における運動量変化と剪断応力の関係から, 平板全長にわたって層流境界層の場合には(1)式で表される⁵⁾.

$$\frac{\delta}{x} = \frac{6.02}{(Re)^{0.5}} \quad (\text{ただし } Re < 5 \times 10^5) \quad \dots\dots\dots (1)$$

δ : 境界層の厚さ (cm)

x : 平板先端からの距離 (cm)

Re : レイノルズ数, $Re = \rho \cdot u \cdot x / \mu$

ρ : 気体の密度 (g/cm^3)

Table 1. Experimental conditions.

Item	Conditions	Specimen
Gas sampling position* (cm)	1.0, 2.0***, 3.0	(a) Rectangular***
Preheating temperature (°C)	800, 900***, 1000, 1000	//
O ₂ concentration of inlet gas (%)	10.0, 20.0***, 28.4	//
Gas flow rate (l/min at N.T.P.) (Gas velocity** (cm/s at N.T.P.))	1.75, 3.50***, 7.00 (3.8, 7.6, 15.2)	//
Radius of specimen (cm)	0.51, 1.00, 1.48	(b) Spherical

* Virtual distance from the top of coke specimen. ** Velocity around the specimen. *** Standard condition.

u : 気体の流速 (cm/s)

μ : 気体の粘性 (g/cm·s)

本研究では境界層のガス組成分布を知ることが目的として、1~2 cm の比較的厚い境界層が形成されるようにガス流量を選定した。今回の実験条件をまとめて Table 1 に示した。表中の *** 印は基準条件であり、以後とくに説明のない場合にはこの基準条件を選んでいる。

ガス採取に当たっては、ガス組成分布が乱されないように留意する必要がある。吸引流速が重要であると考えて、PARKER と HOTTEL⁴⁾ のガス採取流量の検討結果を参考にし、内径 4 mm ϕ のアルミナ管を用いて CO₂ 分布に対する吸引流速の影響を調べた。PARKER ら⁴⁾ は吸引流速が 0.008~2.16 cm/s の幅広い範囲でコークス表面上の CO₂, O₂, CO 濃度を測定しており、流速が早いほど CO₂ はやや低下しているが、0.008 と 2.16 cm/s のときの CO₂ あるいは O₂ の濃度差は 1% 程度であり、差はほとんどないとしている。今回の実験では、ガス採取管を燃焼コークス表面に接触させることなく、最も近付けても表面から約 0.2 mm 離してガスを吸引しており、PARKER らの検討よりもガス組成に対して影響が小さい領域での測定といえる。吸引流速 2 cm/s と 4 cm/s について CO₂ 濃度分布を求めたが、CO₂ 濃度の高いコークス表面近傍における両者の差は 0.5% 以内でありほとんど差が認められなかつた。そこで、吸引流速としては反応管内の空塔ガス流速にほぼ一致させるようにし、板状試料では内径 4 mm ϕ のアルミナ管を、球状試料では内径 1 mm ϕ の白金管を用いて、吸引ガス流量はそれぞれ 30, 2 cm³/min とした。4 mm ϕ の採取管を用いたときに採取される CO₂ と CO の流量は、基準条件で燃焼したときに発生する約 100 cm³/min の CO₂ と CO に対して、最高で 6 cm³/min と非常に少ない。

本実験においては、燃え残りの灰は壊れることなくそのまま残るので、ガス組成分布の測定はコークスの消費量が少なく灰分の影響が小さな短時間のうちに行う必要

があつた。1 点の測定には 2.5 min 程度の時間を必要としたため、同一条件で数回実験を繰り返し、これらの測定点の間を通るスムーズな曲線を求めて、境界層全体のガス組成分布を決めることにした。測定結果の 1 例を Fig. 3 に示すが、実線がこうして求めた分布曲線である。太い破線については後述する。

つぎに板状試験におけるガス採取位置について検討した。試料の中心とそれより上、下に 10 mm の 3 点でガス組成分布を測定した結果を Fig. 4 に示した。コークスを予熱し燃焼を開始した温度（以後着火温度と記す）は 900°C である。ここで横軸のコークス表面からの距離は、(2)式のようにガスを採取した位置に燃焼によるコ

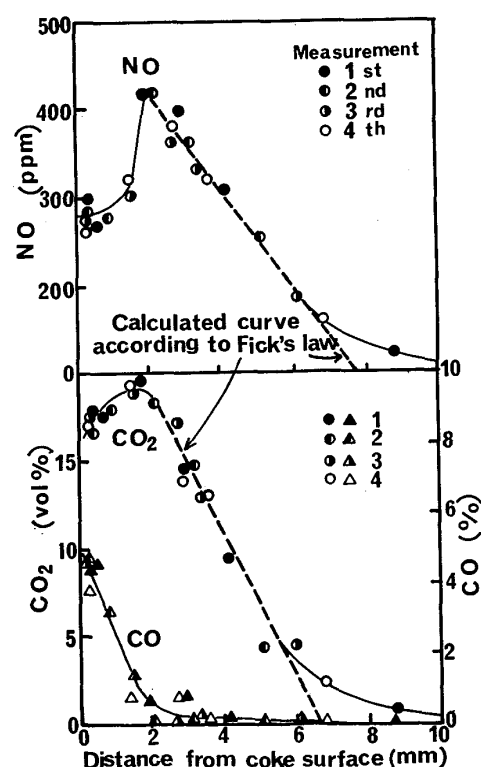


Fig. 3. Composition of the boundary layer gas around the burning coke specimen. ($T=1000^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=20.0\%$, $V=3.5\text{ l/min}$)

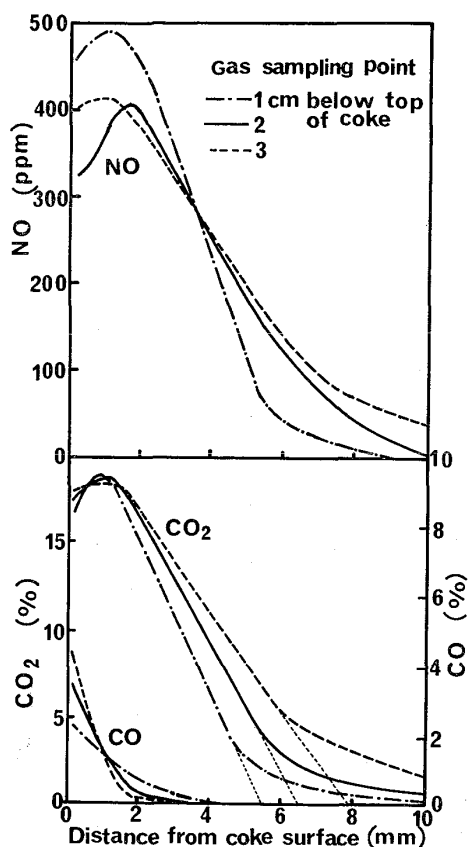


Fig. 4. Comparison of the gas compositions measured at the different points of coke specimen. ($T=900^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=20.0\%$, $V=3.5\text{ l/min}$)

ークスの消耗量を加えて補正した値であり、消耗速度としては上、中、下部でそれぞれ 0.045, 0.040, 0.035 mm/min であった。

$$l = l_0 + \Delta l \cdot \theta \quad (2)$$

l : コークス表面からの距離 (mm)

l_0 : 燃焼前の表面を基準とする測定位置 (mm)

Δl : 燃焼による平均消耗速度 (mm/min)

θ : 燃焼開始からガス採取までの時間 (min)

CO_2 はコークス表面から 1 mm 前後のところでは最も高くなっているが、上方で測定するほど CO_2 最大値は大きく、かつその現れる位置はコークス表面に近く、またコークス表面近傍の CO 濃度も高い。NO も CO_2 とほぼ同様の傾向を示している。そして CO_2 , NO 分布の広がり、上方ほど境界層が薄いことを示唆している。

コークス中の N がどれだけ NO に転換したかを示す NO 転換率 (以下 η_{NO} と書く) は、コークスおよび発生ガス中の C と N に関する物質バランスから (3) 式で表される。

$$\eta_{\text{N}} = \frac{[\text{NO}]}{([\text{CO}_2] + [\text{CO}])} \times \frac{[\text{C}]}{[\text{N}]} \times \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{C}}} \times 10^{-2} \quad (3)$$

ここで、 η_{NO} : NO 転換率 (%)

$[\text{NO}]$: NO 濃度 (ppm)

$[\text{CO}_2], [\text{CO}]$: CO_2 , CO 濃度 (%)

$[\text{C}], [\text{N}]$: コークス中の C, N 含有量 (%)

$M_{\text{C}}, M_{\text{N}}$: C, N の原子量 (-)

である。Fig. 4 で NO, CO_2 , CO の濃度分布が占めている面積から (3) 式にもとづいて η_{NO} を算出すると、上、中、下部においてそれぞれ 27.4, 23.8, 21.4% となり、試料上方ほど NO 転換率は高いことがわかった。

以上のようにガス組成分布および NO 転換率は、板状試料における測定位置でやや異なるが、中心部の結果はおおむね上、下部の平均値を示しており、本実験では中心部を測定位置として選ぶことにした。

3. 実験結果および考察

3.1 ガス組成分布におよぼす着火温度ならびに導入ガスの O_2 濃度と流速の影響

コークス表面近傍のガス温度分布は、種々のコークス燃焼条件の中でもとりわけ着火温度の影響を大きく受けることが予想されたので Fig. 2-(A) の方法で测温した。着火温度を上昇するほどコークス周囲の温度は高くなるが、両者の差 (ΔT) は燃焼状態と密接な関係にあると考えられるので、 ΔT で整理して Fig. 5 に示した。着火温度が低い方が ΔT は大きく、 1000°C と 1100°C の場合はほとんど差が見られない。コークスの燃焼熱はガスおよび試料の温度上昇と放散熱に分かれる。本実験のように気流中でコークスを燃焼する場合の熱放散は、輻射ガス体及び固体からの輻射によるものと

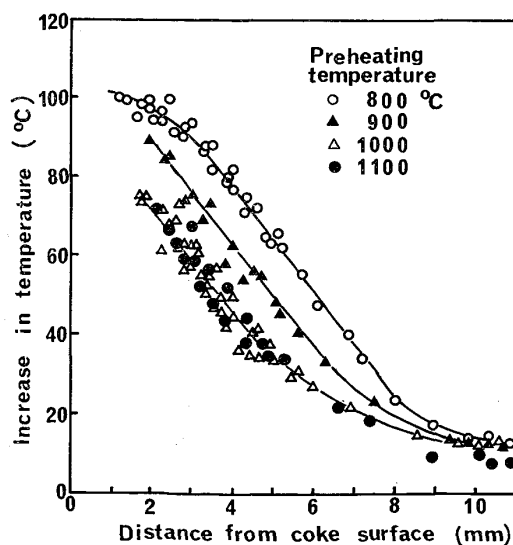


Fig. 5. Increase in temperature of the boundary layer gas at various preheating temperatures.

考えられる。境界層から管壁への輻射伝熱量は、伝熱量が最大になる条件で、すなわち境界層の厚さは 10 mm, CO_2 濃度は 19%, 温度は CO_2 濃度がほぼ最大となるコークス表面から 2 mm の位置の温度であると仮定して、算出してもコークスの発熱量の 10% 以下であり、さらに輻射ガス体の輻射能は SCHACK の式⁶⁾ で示されるように、 CO_2 では絶対温度の 0.5 乗に反比例するため、たとえば 1100°C での伝熱量は 800°C の場合の 1.3 倍弱になる。一方、コークスの燃焼速度は後述するように予熱温度の 1.5 乗に比例するため (Fig. 7), 1100°C では 800°C の場合の 1.45 倍になつており、輻射伝熱量の増加よりも大きい。予熱温度が低いほど ΔT のほかに試料温度変化 Δt も大きくなつていく (Fig. 7) ことから、低温着火においては高発熱量の燃焼がより活発に起こると推察される。

つぎに、ガス組成分布におよぼす着火温度、導入ガスの O_2 濃度ならびに流速の影響について調べた。結果を Fig. 6 に示したが、着火温度の影響 (Fig. 6-(a)) が最も大きく現れ、800°C では CO 濃度はきわめて低く CO_2 濃度はコークス表面近くで最大になつている。CO の生成はこれまでに報告^{7,8)} されているように着火温度を上げると活発になり、コークス表面近傍の CO_2 濃度は低下して、 CO_2 の最大値はコークス表面から 1~2 mm のところに現れる。この位置はちょうど CO が 1~2% と低くなる位置とも一致し、温度が上るほどコークス表面から遠ざかることがわかつた。ガス組成分布での

もう一つの特徴は NO の生成であり、 CO_2 濃度が最大になる位置で NO も最大であるが、着火温度が高くなると CO_2 の最高濃度がほとんど変わらないまま、NO 濃度はいちじるしく減少している。

導入ガスの O_2 濃度の影響 (Fig. 6-(b)) についてみると、 CO_2 濃度の最大の値は O_2 濃度に比例しているものの、分布の形には顕著な差が認められない。一方、CO 濃度は導入ガスの O_2 濃度が高いほど低くなると予想されたが、実際には逆に増大している。NO 濃度の分布にも特徴があり、 O_2 濃度が高くてはさほど増えていない。

流速の影響は Fig. 6-(c) で見られるように、流速が早いほど CO_2 , NO の最大値は変わらずに分布の幅は小さくなつていくが、コークス表面近傍の CO はわずかに高くなつていく。Fig. 7 には上述の結果から求めた NO 転換率、コークス試料の上昇温度 Δt ならびに総括のコークス燃焼速度 n_c と NO 生成速度 n_N を燃焼条件との関係において示した。コークス温度の変化は燃焼状況を表す尺度の一つと考えられる。試料の温度 (Fig. 2-(a) に示した熱電対の温度) は試料厚みの減少と蓄熱によつて時々刻々変化することを考慮して、ここではもとの試料面から 0.5 mm 燃焼したときの温度と着火温度との差を Δt として取り上げた。 n_c と n_N は排ガス中に CO が含まれていなかったため、排ガス組成から次式で

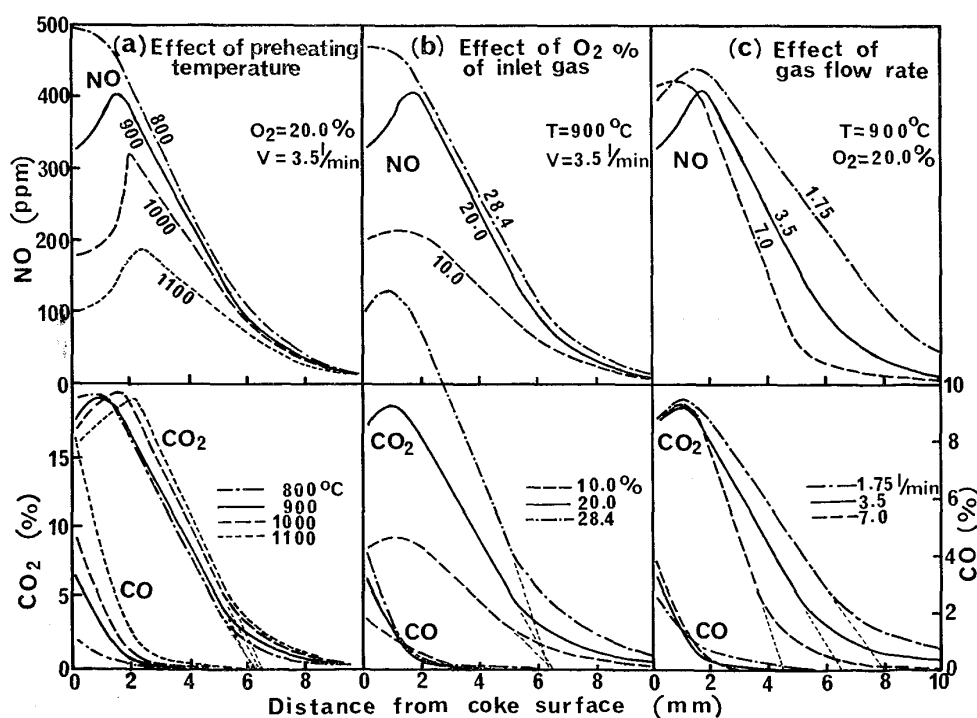
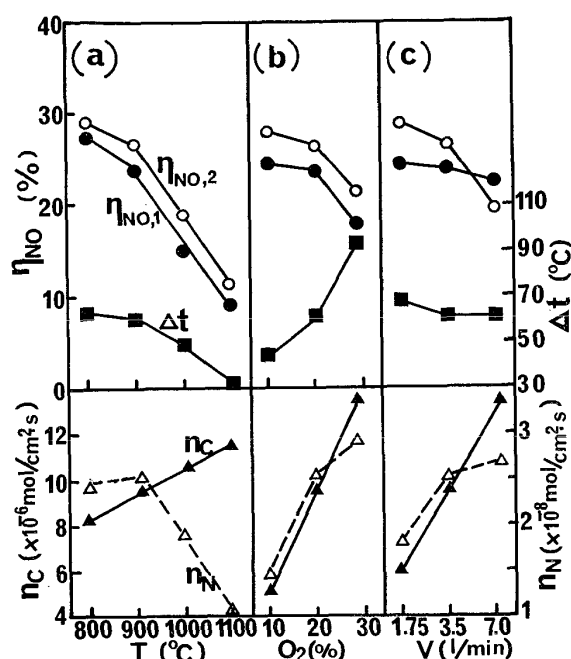


Fig. 6. Effect of burning conditions on the composition of boundary layer gas.



$\eta_{NO,1,2}$: NO conversion ratio calculated from NO, CO₂ and CO gas concentration. Suffix 1, 2 mean the boundary gas and the waste gas, respectively.

Δt : Increase in coke temperature

n_C : Combustion rate of C in coke

n_N : NO formation rate

Fig. 7. NO conversion ratio and elevation of coke temperature under the various burning conditions.

算出した.

$$n_C = \frac{[\text{CO}_2] \times v}{22.4 \times S} \times 10^{-2} \quad (4)$$

$$n_N = \frac{[\text{NO}] \times v}{22.4 \times S} \times 10^{-6} \quad (5)$$

n_C : コークス中Cの燃焼速度 (mol/cm²·s)

n_N : NO 発生速度 (mol/cm²·s)

v : ガス流量 (l/s)

S : コークスの燃焼面積 (2×4 cm²)

排ガス組成からも (3) 式にしたがつて別に NO 転換率を算出することができた. この結果も図中に併せてプロットした. 二つの方法で求めた転換率はほぼ 2% 内の差でよく一致している.

n_C の着火温度との関係を調べると, 着火温度の 1.5 乗に比例して n_C は早くなるのに対して, n_N は逆に小さくなっており, 結果として NO 転換率はいちじるしく低下することがわかる. また試料温度の上昇 Δt は着火温度が高いほど小さく, 高温着火ほど CO の生成が活発になったことに関係していると考えられる.

一方, O₂ 濃度を高めると (Fig. 7-(b)), n_C は O₂ 濃度の 1 乗に比例して大きくなっているが, n_N には比例的な増加は認められない. その結果 NO 転換率は低

下し, とくに O₂ 濃度を 20% から 28.4% に増した場合には効果が大きいことがわかった. 前掲 Fig. 6-(b) において O₂ 濃度の高いときにコークス表面近傍の CO 濃度も高い結果が示されたが, これは n_C が大きくなりコークス表面温度が上昇するためと考えられる.

つぎに流速を変化させた場合は, n_C は流速のほぼ 0.5 乗に比例して早くなり, 活発な燃焼でコークス表面の温度が上昇して CO の生成が促されるものと考えられる. しかし, Δt に対する影響は小さく, NO 抑制におよぼす効果は着火温度や O₂ 濃度に比較すれば大きくはない.

以上の結果にみられるように, 高温ほどまた O₂ 濃度が高いほど Fuel NO は抑制されており, これまでのボイラなどの燃焼における, いわゆる Thermal NO の抑制機構⁹⁾ ではまったく説明ができない. コークスの燃焼で Fuel NO が抑制される条件の下では, いずれもコークス表面近傍の CO 濃度が高い. コークス粒子の燃焼における Fuel NO は CO の生成と密接な関係があるものと推察される.

3.2 球状試料によるコークス粒径の影響の検討

球状試料を燃焼したときの排ガス組成と試料中心温度の時間的变化を示したものが Fig. 8 である. 板状試料ではコークスの消耗量が少ない間は排ガス組成はほとんど一定であつたが, 球状試料では燃焼が進むに伴い粒径が小さくなるので, ガス組成ならびに試料温度の時間的变化が大きい. 燃焼がトポケミカルに進行すると仮定すれば, 燃焼過程のコークス粒子半径 r は次式で表される.

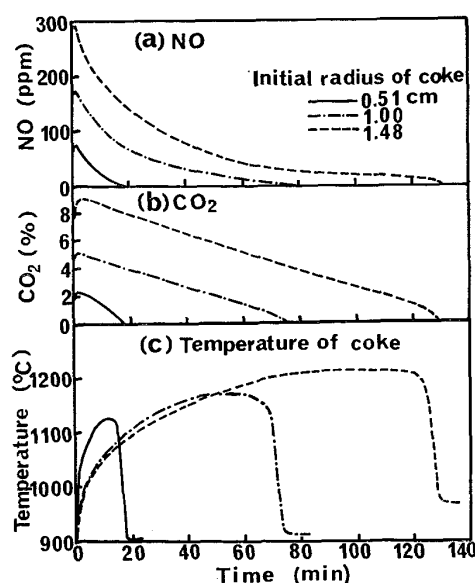


Fig. 8. Change in the waste gas composition and the temperature in the midst of spherical specimen.

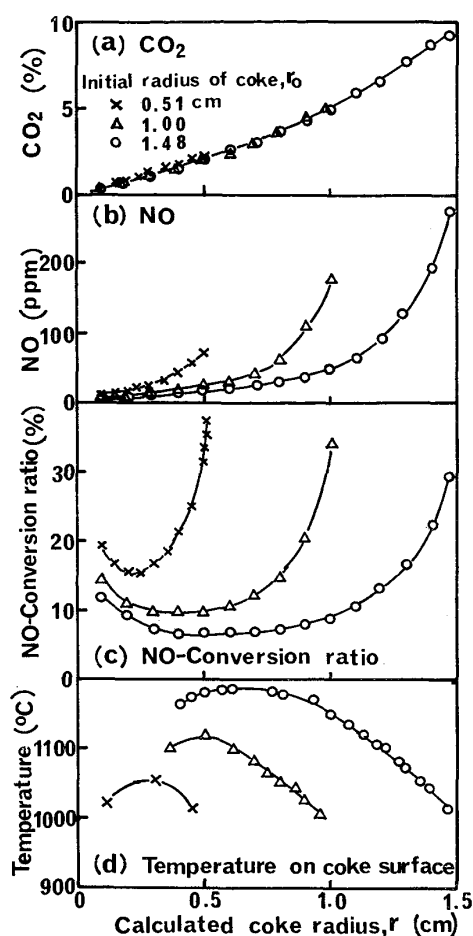


Fig. 9. Relation of the unreacted core radius of coke to the waste gas composition and the temperature of coke.

$$r = \left(1 - \frac{\text{燃焼したC量}}{\text{燃焼前C量}}\right)^{1/3} \cdot r_0 \quad \text{..... (6)}$$

ここで, r , r_0 : 燃焼過程, 燃焼前のコークス半径 (cm) である。

(6)式で求めた r で排ガスと組成とコークス表面温度の測定値を整理した結果が Fig. 9 である。生成した灰分はこの実験では壊れずに残るので, r_0 の大きいほどガス境界膜および灰分層内での O_2 の拡散抵抗が大きくなつて, 同一 r 値に対する燃焼速度は遅くなるのではないかと最初予想したが, Fig. 9-(a) に示す結果では r_0 の違いによつて燃焼速度に差は現れず, 同一の r 値に対してはほぼ同じ CO_2 濃度になつている。

一方, NO は同一 r 値でも r_0 の大きさによつて異なり, r_0 の大きな方が NO 転換率は小さい。この r に対する NO 転換率とコークス表面温度の関係は互に対応しており, 表面温度が高いほど NO 転換率が小さくなる傾向が明確に現れている。

以上のようにコークス表面温度と NO 転換率には密

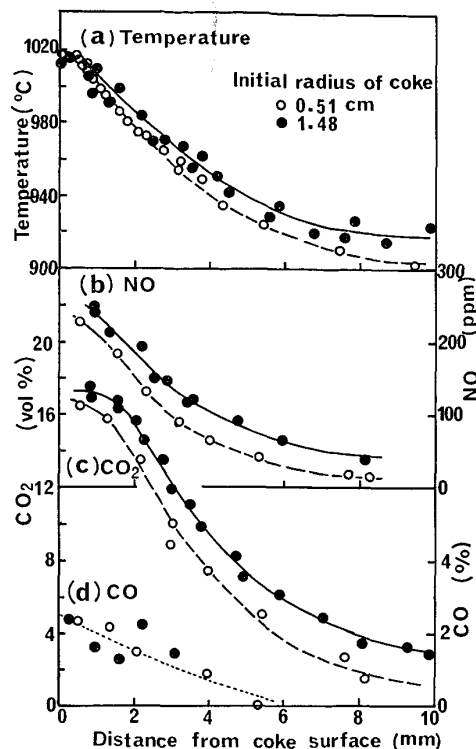


Fig. 10. Influence of initial radius of coke on the gas compositions at the surface temperature of 1020°C.

接な関係があるため, ガス組成分布に対するコークス粒径の影響を明確にするには, 同一表面温度で対比する必要がある。粒径大小 ($r_0=0.51$ と 1.48 cm) の2つの試料について, コークス表面温度がほぼ 1020°C のときのガス組成分布, ガス温度分布を調べた結果を Fig. 10 に示した。なお, 分布測定時の粒径 r はそれぞれ約 0.4, 約 1.4 cm であつた (Fig. 9-(d) 参照)。ガス組成分布は r_0 の大きい方が広がっているが, コークス表面近傍の CO_2 および NO 濃度の r_0 による違いは認めがたい。また, 転換率については, Fig. 9-(c) で $r_0=0.5$ のコークスの $r=0.4$ と $r_0=1.48$ で $r=1.4$ における転換率を比較すると, 両者ともに約 21% であり差は認められない。

以上の結果から, 大きい粒子で低い NO 転換率が持続するのは, 燃焼が進むにつれて温度が大幅に上昇しちようど着火温度を上げたときと同じような効果が現れるためであり, これに対し小さな粒子では, 温度上昇が小さいまま燃えつきてしまうためと考えられる。

3.3 ガス組成分布測定値からの境界層の推定

平板を流体の流れ方向に平行においたときに, 流体の粘性によつて生ずる境界層の厚さが (1) 式で整理できることはすでに述べた。一方, 発生した CO_2 や NO が消失するまでのコークス表面からの拡がり, は, 流体力学で

定義されている境界層とは違うが、ガス組成からは一種の境界層とみることができる。以下の考察では境界層をこの意味で使うことにする。

Fig. 6 の板状試料についてのガス組成分布からは、 CO_2 あるいは NO が消失する位置、境界層の境目は明瞭でない。次式の拡散に関する Fick の第一法則をもとに、 CO_2 あるいは NO が消失する位置を推算した。

$$\frac{dP}{dl} = \frac{n \times R \times T}{D} \quad (7)$$

P : CO_2 (または NO) の分圧 (atm)

l : コークス表面からの距離 (cm)

n : CO_2 (または NO) の生成速度 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

R : 気体定数 ($=82.05 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$)

T : 温度 ($^\circ\text{K}$)

D : CO_2 (または NO) の拡散係数 (cm^2/s)

この実験では、コークス表面から 1~2 mmの間では、発生した CO が燃焼し CO_2 が増加するので、この燃焼反応が完了するコークス表面から 2~3 mm 離れた位置を起点にして境界層内の CO_2 (または NO) の濃度分布を計算した。この計算では CO_2 または NO がゼロになったときのコークス表面からの距離を、境界層の厚さ、として扱うことにした。前掲の Fig. 3 に示した直線に近い破線は計算結果の 1 例である。こうして求めた線は、他のいずれの場合にも実測値とよく一致したので、境界層の厚さについての取り扱いが妥当なものと考えられる。

流体力学で求められる (1) 式にのつとり整理したのが Fig. 11 である。これによつて、ガス組成から求めた境界層の無次元厚さ (δ/x) はレイノルズ数 Re の 0.5 乗に反比例することが明らかになり、流体力学における一般的関係がこの場合にも成り立つことがわかった。

3.4 Fuel NO 生成機構についての考察

前述のごとく着火温度を変えるとガス組成分布と NO 転換率は大きく変化するが、(2) 式によつて Fig. 6 のガス組成分布から NO 転換率の分布を計算してみた。結果を Fig. 12 に示す。同図にはコークス中 H は完全に燃焼すると仮定して、次の O_2 バランス式より算出した O_2 計算濃度も併せ示した。

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_I - \left(\frac{1}{2} + \alpha \right) \times [\text{CO}] - (1 + \alpha) \times [\text{CO}_2] \\ + \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \times \frac{[\text{O}_2]_I \times [\text{CO}]}{100},$$

$$\alpha = \frac{M_C}{4M_H} \times \frac{C_H}{C_C} \times 10^{-2} \quad (8)$$

$[\text{O}_2]$, $[\text{O}_2]_I$: 燃焼, 導入ガス中 O_2 濃度 (%)

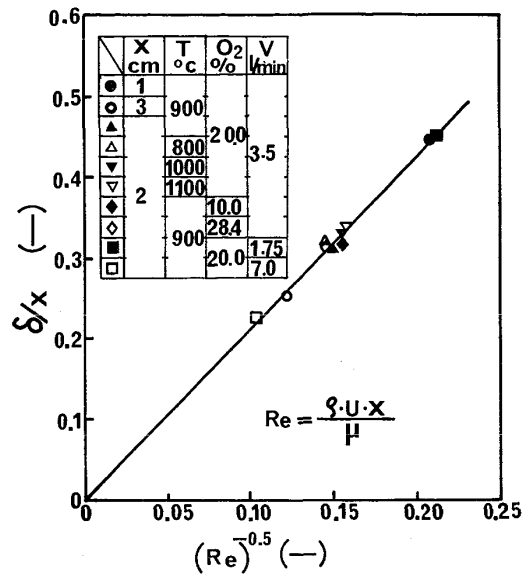


Fig. 11. Relation between Reynolds number and the width of boundary layer gas (δ/X).

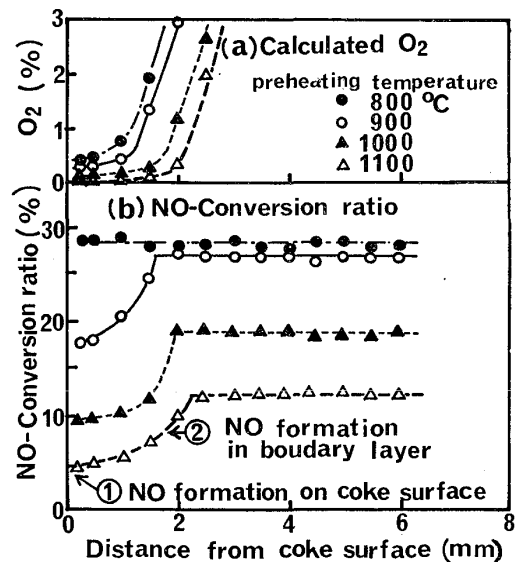


Fig. 12. Distributions of calculated O_2 concentration and NO conversion ratio in the boundary layer.

$[\text{CO}]$, $[\text{CO}_2]_I$: 燃焼ガス中 CO , CO_2 濃度 (%)

M_C , M_H : C, H の原子量 (—)

C_H , C_C : コークス中の H, C (%)

NO 転換率の分布は、着火温度 800°C ではほぼ一定であるが、 900°C 以上ではコークス表面の近くで最小となる。そして表面から遠ざかるにつれて漸次大きくなり、 O_2 濃度が 1~2%, CO 濃度がほぼゼロのところから先では、転換率は一定になる。この分布の形は、Fuel NO の生成に二つの反応過程があることを示唆している。すなわちコークス表面での反応①と、境界層内

の反応②である。

反応①は炭素球表面での C と O_2 の反応と同じ機構で起ると考えられる。その特徴は CO 生成が活発な高温域において、NO がいちじるしく抑制されることである。CO 濃度が高い温度域では、Fig. 12 から明らかに、コークス表面近傍の O_2 濃度は低い。CO による NO の還元は副次的で、この O_2 濃度の低さが NO 生成を抑制するものと考えられる。

後者の反応②は、コークスの燃焼過程で分解、生成した活性の N 化合物や原子状 N (以後これらをラジカル N と呼ぶ) が酸化して NO を生成する反応と考えられる。この反応による NO 生成量は、温度が違ってもあまり大きな差はない。これは高温ほどラジカル N は多量に生成するが、CO 濃度が高く O_2 濃度が低いために、酸化を受けるよりも分解や結合が進んで、NO 以外の安定な物質 (たとえば N_2) に変わるのではないと思われる。燃焼排ガスを質量分析計で調べたところ、原子状 C および種々の炭化水素が検出されたが、ラジカル N と炭化水素を分解するまでには到らなかった。N の存在形態¹⁰⁾ や高田ら¹¹⁾ の高温質量分析計を用いたピリジンからの NO 生成機構の研究結果から推察して、コークスの燃焼においても HCN, CN, N などのラジカル N の放出は十分に考えられるところである。

以上のごとく、Fuel NO はコークス表面のごく近傍で二つの反応により生成するが、CO 濃度が高く O_2 濃度が低いほど抑制される。そこで板状試料の実験結果の中でコークス表面から 0.5 mm のところまでの測定値を、CO/ O_2 と NO の関係に整理してみた。その結果を Fig. 13 に示す。CO/ O_2 が高くなると NO 転換率が低くなるという関係が明白である。これによつて、燃焼コークス表面近傍ガスの CO/ O_2 のコントロールが、NO 抑制の基本であることが明らかになった。

4. 結 言

燃焼コークス周囲の CO_2 , CO, NO を同時に分析できる装置を製作し、板状ならびに球状コークス試料の燃焼実験を行つて境界層のガス組成分布と温度分布を測定した結果、CO と Fuel NO の生成について次のことが明らかになった。

(1) 燃焼温度が上がると、 CO_2 の最高濃度は変化せずにコークス表面での CO 生成は活発になり、NO 濃度は低下する。すなわちコークス着火温度と導入ガス中 O_2 濃度が高いほど、またガス流速が早いほど NO の生成は抑制される。

(2) NO の生成には、コークス表面での反応と、境

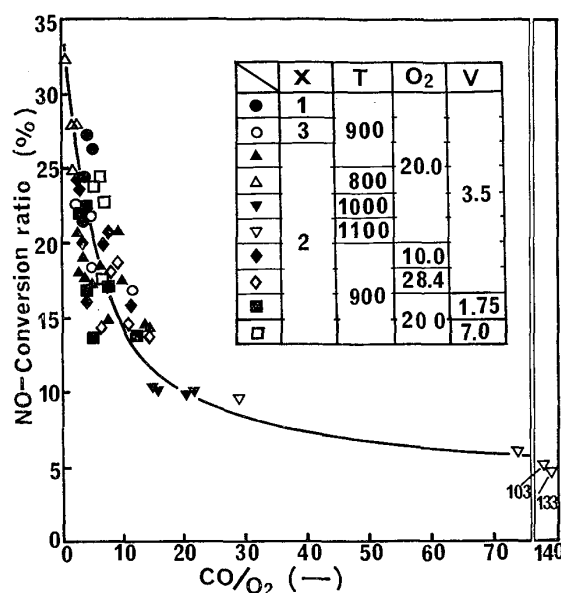


Fig. 13. Effect of CO/ O_2 on NO conversion ratio in the range of 0.5 mm from the surface of burning coke.

界層内でのラジカル N の酸化の二つの反応があると考えられる。前者の反応は、温度が高く CO の生成が活発で、 O_2 濃度が低ければ抑制される。すなわち NO 転換率は燃焼コークス周囲の CO/ O_2 によつて支配される。

おわりに本研究を遂行するにあたり、実験条件の選定について適切な御助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所大森康男教授ならびに測温について有益な御教示をいただいた東北大学工学部大谷茂盛教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鈴木 駿一, 安藤 遼, 吉越英之, 山岡洋次郎, 長岡清四郎: 鉄と鋼, 61 (1975) 13, p. 2775
- 2) 吉永真弓, 西岡邦彦, 久保敏彦: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S 22
- 3) 佐野 寛: 熱管理と公害, 25 (1973) 11, p. 67
- 4) A. S. PARKER and H. C. HOTTEL: Indust. Eng. Chem., 28 (1936) 11, p. 1334
- 5) 原田幸夫: 流体工学, (1979), p. 132 [槇書店]
- 6) 矢木 栄, 国井大蔵: 工業窯炉, (1959), p. 31 [共立出版]
- 7) エス・ペー・ラプロフ: 燃焼過程の物理化学的基礎 (日ソ通信社訳), (1971), p. 192 [ナウカ出版所, モスクワ]
- 8) J. R. ARTHUR: Trans. Faraday. Soc., 47 (1951) p. 164
- 9) 永田勝也: ボイラ研究, (1975) 150, p. 1
- 10) 横山 晋: 燃料協会誌, 58 (1979) 623, p. 185
- 11) 高田至康, 樋谷暢男, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63 (1977), S 51