



石炭と鉄鉱石の混合粉より作製したコークスの使用による 焼結過程における窒素酸化物発生量の低減

葛西 栄輝*・杉山 健*²・大森 康男*³

Reduction of the Amount of Nitrogen Oxides Formed during Sintering
by Using Coke Prepared from the Mixture of Coal and Iron Ore

Eiki KASAI, Takeshi SUGIYAMA and Yasuo OMORI

Synopsis : Combustion experiments of packed bed were carried out using compacts of powder mixtures of metallic iron and coke, and coke prepared by admixing of iron ore with the raw materials, in order to verify an effect of the existence of metallic iron and/or the lower oxides of iron in the vicinity of burning coke particles on the reduction of the amount of nitrogen oxides emission. Conversion ratio of N in coke into NOx decreased by about 20% during combustion of the compacts containing 10 mass% of metallic iron, comparing to that without metallic iron. Content of N in the coke prepared by admixing of iron ore lowered more than the value estimated from the mixing proportions of the raw materials. The results of the combustion experiments using such iron-bearing coke showed that the conversion ratio into NOx decreased by about 20 to 40% and the emission amount of NOx also reduced by 35 to 55% depending on the preheating temperature of samples.

Key words : iron ore sintering ; packed bed ; coke combustion ; NOx formation ; iron oxides ; iron-bearing coke ; conversion ratio into NOx.

1. 緒言

窒素酸化物(NOx)は、硫黄酸化物と並び化石燃料の燃焼に伴う大気への排出量が多く、人体の健康や地球規模の生態系へ悪影響を及ぼす物質として、排出量の抑制が要望されている。鉄鉱石焼結プロセスの主要熱源であるコークスの燃焼過程においても、主にコークス中の窒素を起源とするNOxが発生する¹⁾²⁾。焼結鉱は、日本において、しばらくは高炉の主要鉄源として大量生産が続けられる見通しであり、その製造プロセスから排出されるNOxについても、その生産規模の大きさならびに排ガス脱硝設備の普及率の低さを考慮すると、将来的には更なる排出量の抑制法を検討する必要があると考えられる。著者らは、コークス粒子の周囲に鉄鉱石と石灰石の混合粉を造粒する予備処理を行うことによって、燃焼過程で発生するNOxを大幅に低減する可能性を基礎的実験より見出し、その効果を小型焼結試験機により確認した³⁾。また、この方法によるNOx低減効果の発現メカニズムを検討し、高温で生成するカルシウムフェライト(calciumferrite)が、燃焼により発生したNOのCOによる還元反応に対して触媒的な作用を持つことを見出した⁴⁾。これらの検討過程において、鉄および鉄の低級酸化物についても、それらがNOを還元する能力が大きいことが

示唆された⁵⁾。

本研究では、金属鉄とコークスの混合粉の成形粒子、および鉄鉱石をコークスの原料である石炭に混合し、乾留して作製した鉄含有コークスの燃焼試験を行い、鉄鉱石焼結過程におけるNOx発生量低減の可能性について検討した。

2. 金属鉄とコークスの混合粉成形粒子の燃焼実験

燃焼過程において、コークス表面近傍に金属鉄が存在する場合のNOx発生量の低減効果を検証するため、金属鉄粉を粉コークスと混合し、圧粉成形した粒子を使用して、予備的な検討を行った。

2・1 試料ならびに実験方法

Table 1に示した組成を持つ冶金用コークスを遊星型ボルミルによって、100μm以下の粒度に粉碎した。金属鉄試料には、粒度が150μm以下の電解鉄粉試薬を使用した。両者の試料のみを混合した場合は、成形後の強度が充分ではなかったため、さらに、50μm以下の粒度を持つベントナイト微粉をバインダーとして用い、全ての混合粉試料へ同一の重量比(50mass%)で添加した。それぞれの混合割合をTable 2に示す。各試料は、ベントナイトを除いた金属鉄重

平成5年8月19日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Aug. 19, 1993; Accepted on Jun. 14, 1994)

* 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

* 2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

* 3 (株)神戸製鋼所鉄鋼事業本部 (Iron & Steel Division, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Composition of metallurgical coke used for the experiments.

Elemental composition (mass%)	C	N	S	H	
	85.5	1.06	0.50	0.38	
Ash composition (mass%)	T.Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
	15.7	45.7	4.8	22.3	1.7

Ash content : 9.82 mass%

Table 2. Mixing ratio of metallic iron, metallurgical coke and bentonite powder for the preparation of compacts used for the experiments.

Sample name	Metal-Fe (mass%)	Coke (mass%)	Bentonite (mass%)
Fe-0	0	50	50
Fe-10	5	45	50
Fe-20	10	40	50

量比を考慮して、Fe-0, 10, 20と呼ぶ。また、以下の図中の鉄の混合割合もベントナイトを除いた値で表す。試料は、十分に混合した後、成形圧約400MPaにて、直径10mm、高さ約5mmの円柱形タブレットに成形した。タブレットは、2.0-2.4mmの粒度に破碎・整粒して燃焼実験に供した。

燃焼実験装置には、既報³⁾の焼結シミュレータを使用した。試料粒子は、直径2mmの緻密アルミナ球と混合し、内径60mmのアルミナ製反応管内へ偏析が起こらないように装入した。試料充填層は高さ約10mmとし、各コークス試料の配合量は、コークス単体ベースで、76kg/m³-bed一定とした。試料層の直上には予熱ガスの温度均一化のため層高50mm、また、直下には微粉試料や溶融試料の降下防止のため層高20mmの緻密アルミナ球のみの充填層をおいた。試料層を含む充填層は、燃焼開始以前のコークスの酸化を防ぐため、N₂気流中で所定の予熱温度まで平均50°C/minで加熱した。予熱温度は通常800°Cを行った。定常状態まで予熱された試料層内の温度は、層高方向、半径方向いずれの位置においても目的予熱温度±10°C以内にあることを確認している。層内の温度が定常に達したことを確認した後、導入ガスをN₂-O₂(20vol%)混合ガスに切り替え、層内のコークス燃焼を開始させた。導入ガスの流量は、1.33×10⁻³Nm³/s一定とした。これは、標準状態における反応管内の空塔速度0.47Nm/sに相当する。反応管から排出された燃焼ガスは、水冷銅製パイプを通じて冷却され、非分散型赤外線ガス分析計によりCO, CO₂濃度を、また、著者らが開発したFTIRガス分析装置⁶⁾により、NO, NO₂濃度を連続的に測定した。

焼結過程において発生するNOxは、主としてコークス中の有機Nに由来するFuel NOxであることが実験的に確認されているため^{1,2)}、本実験においては、NOxは全て燃料であるコークスを起源とするこを仮定し、Fuel Nの排出ガス中NO, NO₂への平均転化率をそれぞれ次式で求めた。

$$F^0_{NO} = \int_0^{te} F_g C_{NO} dt \cdot M_N / W_c / V_b / F_N \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$F^0_{NO_2} = \int_0^{te} F_g C_{NO_2} dt \cdot M_N / W_c / V_b / F_N \quad \dots \dots \dots (2)$$

また、NOとNO₂を合わせた、いわゆるNOxへの平均転化率を次式で定義した。

$$F^0_{(NO+NO_2)} = F^0_{NO} + F^0_{NO_2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

2・2 結果および考察

Fig. 1に、各試料の燃焼実験によって得られた排出ガスのNOおよびNO₂濃度の経時変化およびCO, CO₂濃度の測定値から計算⁷⁾したコークス燃焼速度の経時変化を示す。燃焼終了までの時間はいずれの試料も約120sであり、本成形試料と同一粒径を持つコークス粒子の燃焼時間⁷⁾と比較すると約2倍になっている。実験終了後の試料は、燃焼に伴う試料粒子の温度上昇によってベントナイトの一部が溶融し、粒子の外周部が緻密化しているのが観察されたことから、粒子内部へのガス拡散が阻害されたものと考えられる。燃焼速度は、金属鉄の混合比の増加に伴って若干低下する傾向が認められるが、あまり顕著ではない。これに対してNO濃度のピーク値は、金属鉄の混合比増加に伴い大きく低下している。一方、NO₂濃度がピークを示す時間は、金属鉄の混合比の増加に伴い早くなっている。Fig. 2に、上記実験結果より得られたF⁰_{NO}, F⁰_{NO₂}, F⁰_(NO+NO₂)への金属鉄混合比の影響をまとめて示す。F⁰_{NO}は、金属鉄混合比の増加と共に減少するが、逆にF⁰_{NO₂}は若干上昇する。これらを合わせたF⁰_(NO+NO₂)は、金属鉄の混合比10mass%で20%程度低下し、20mass%では多少上昇に転じている。したがって、NOx発生量の抑制のためには、金属鉄の混合割合に最適値が存在することが示唆される。

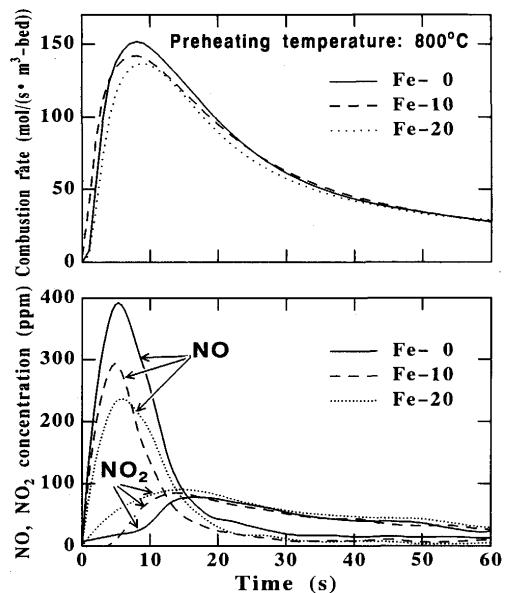


Fig. 1. Changes in combustion rate and, NO and NO₂ concentration of outlet gas during combustion of compacts of coke and iron powder mixtures.

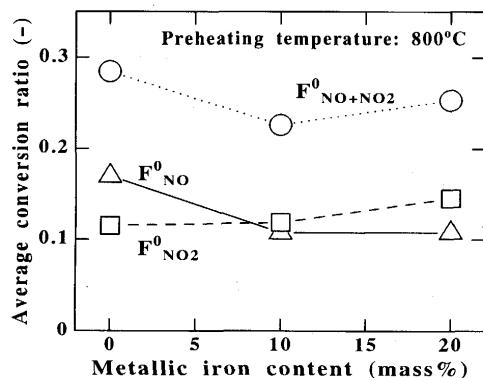


Fig. 2. Effect of mixing ratio of iron powder for compacts of coke on the average conversion ratios, F^0_{NO} , $F^0_{NO_2}$ and $F^0_{NO+NO_2}$.

以上、金属鉄粉とコークス粉の混合粒子試料による燃焼実験の結果、 NO_x の転化率は最大2割程度低下しており、金属鉄の添加効果が確認された。

3. 鉄鉱石を混合して作製したコークスの燃焼実験

予備実験結果に基づいて、鉄鉱石粉を原料石炭に混合・乾留して作製したコークス試料を用いた燃焼実験を行った。

3・1 試料ならびに実験方法

コークス試料の作製に使用した石炭および鉄鉱石の組成をそれぞれ、Table 3, Table 4 に示す。鉄鉱石は脈石成分の比較的少ない南米産のヘマタイト鉱石である。石炭は全量を3mm以下の粒度に破碎した後、水分を5.0mass%に調整した。鉄鉱石は全て100 μm 以下の粒度に粉碎し、所定の割合で原料石炭と混合した。石炭と鉄鉱石粉の混合比および乾留時の混合原料の充填密度をTable 5に示す条件で変化させ、合計12個の試料を作製した。

混合後の原料は、鉄製のケース(120×150×120mm)に所定量を充填し、レトルト内に装入した。ケースとレトルト内壁間の空間部に同種の原料石炭を充填し、あらかじめ

Table 3. Elemental and ash composition of coal used for the preparation of iron-bearing coke.

Elemental composition (mass%)	C	N	S	H	Ash	VM
	87.7	2.3	0.5	4.8	8.6	28.0
Ash composition (mass%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
	30.6	58.2	4.1	1.3	—	0.1

Table 4. Chemical composition of iron ore used for the coke preparation (in mass%).

T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S
67.54	0.51	0.80	0.058	0.006
Na ₂ O+K ₂ O	TiO ₂	FeO	CaO	MgO
0.030	0.06	0.12	0.05	0.04

炉壁温度が800°Cまで予熱された加熱炉内へ装入し、昇温した。乾留時間は、全ての試料において17hとした。乾留終了後の炉壁温度は約950°C、試料層内部の最終温度は約870°Cとなった。以上の方法で作製したコークス試料は、破碎後、2.0-2.4mmの粒度に篩分し、燃焼実験に供した。

各コークス試料の分析値をTable 6に示す。全鉄(T. Fe)および金属鉄(M. Fe)は、鉄鉱石混合比の増加と共に上昇している。また、鉄鉱石混合比が増加するに従って、全鉄は配合比より計算される値より小さくなっている。これは、鉄鉱石の存在した部分が乾留後、優先的に粉化したためと考えられる。全鉄に対する金属鉄の割合は、6割程度であり、試料の乾留過程で鉄鉱石中のFe₂O₃が還元されていることがわかる。固定炭素(C)の濃度は、鉄鉱石混合比の増加に伴い減少するが、カーボン収率も若干低下した。Nの含有量は、いずれの充填密度で得られた試料においても4.8mass%の鉄鉱石混合により20%程度低下し、それ以上混合比を増加しても影響は少ない。これは、単位配合石炭当たりでは、逆に若干増していることを示している。また、鉄鉱石を配合したことによるNの含有量の低下割合は、Cの濃度の低下に比較してかなり大きい。コークス中のNの低減は、これが NO_x の主要起源であることから NO_x 発生量の抑制に対して効果的であることが報告されており¹⁾、非常に興味深

Table 5. Mixing ratio of coal and iron ore, and charging density for the preparation of iron-bearing coke.

Sample No.	Coal (mass%)	Iron ores (mass%)	Charging density (g/cm ³)
1	100	0	
2	95.2	4.8	0.73
3	90.8	9.2	
4	83.2	16.8	
5	100	0	
6	95.2	4.8	0.78
7	90.8	9.2	
8	83.2	16.8	
9	100	0	
10	95.2	4.8	0.82
11	90.8	9.2	
12	83.2	16.8	

Table 6. Elemental composition of the iron-bearing coke samples.

Sample No.	Elemental composition (mass%)			
	C	N	T.Fe	M.Fe
1	82.44	1.12	0.58	0.38
2	78.92	0.90	4.00	2.33
3	77.38	0.90	5.52	2.98
4	75.87	0.92	7.07	3.88
5	82.52	1.13	0.58	0.36
6	78.88	0.92	4.56	2.62
7	77.46	0.92	6.77	4.23
8	76.76	0.92	7.56	4.32
9	83.64	1.14	0.60	0.38
10	79.46	0.94	4.24	2.64
11	77.68	0.92	6.16	3.76
12	75.97	0.91	8.97	5.66

い。本研究では、Nが低減されるメカニズムについての検討は行っていないが、鉄鉱石の混合が乾留過程のNの挙動に与える影響についてさらに詳しい検討が必要と考えられる。

Fig. 3, Fig. 4 には、それぞれコークス試料の比表面積および見掛け密度とT. Feの関係を示す。比表面積は、 N_2 -He混合ガス流通法（3点法）で測定した N_2 吸着量に対して、BET吸着等温式を適用することによって求め、見掛け密度の測定には、JIS M8716を準用した。比表面積はT. Feの上昇に伴い増加するが、これは、鉄鉱石混合比の増加により、乾留時の塊成化の進行が遅れることに起因すると考えられる。一方、見掛け密度もT. Feの上昇と共に大きくなっている。

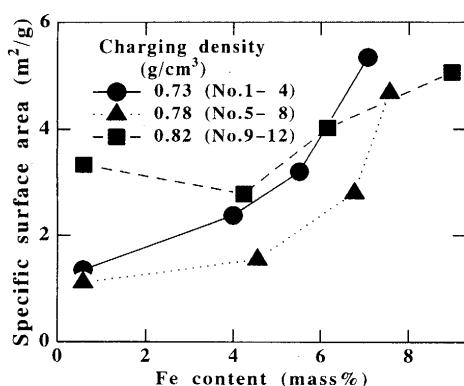


Fig. 3. Relation between iron content and specific surface area of iron-bearing coke.

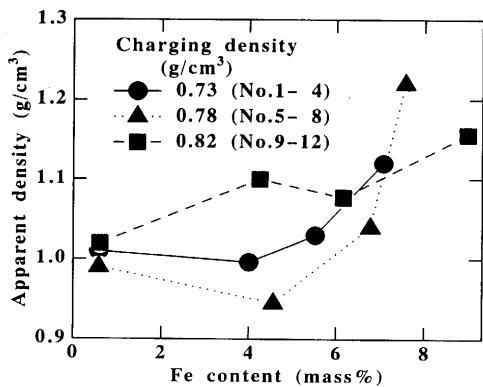


Fig. 4. Relation between iron content and apparent density of iron-bearing coke.

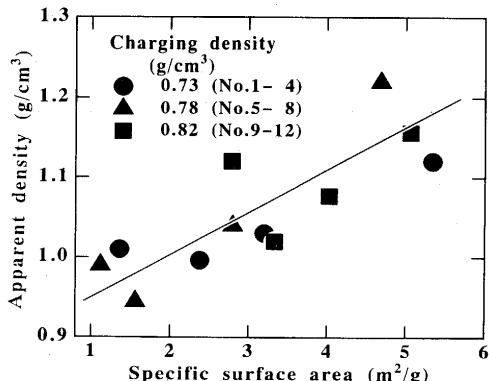


Fig. 5. Relation between specific surface area and apparent density of iron-bearing coke.

り、本試料における比表面積と見掛け密度の正の関係（Fig. 5）は、焼結鉱やコークスなど塊成体の製造過程において一般的に認められる現象と一見、相反しているように思われるが、鉄鉱石の密度が石炭に比較して大きいことに起因する見掛けの結果と考えられる。鉄鉱石混合量の増加に伴う比表面積の増加は、コークスの強度低下につながるため、強度の維持が必要な場合は焼成時間延長や焼成温度上昇などの対策が必要となる。しかしながら、焼結の燃料としての使用を前提とする場合は高炉用コークスほど高強度である必要性は少ないため、焼結プロセスに使用可能な粒度分布に保持するための適正な破碎方法の選択によって対応できると考えられる。

Fig. 6 に、No. 1 ~ 4 の試料についての粉末X線回折パターンを示す。鉄鉱石を混合しないNo. 1 ではGraphiteのピークのみが確認できるのに対して、鉄鉱石の混合量が増加するにつれてCementite, Magnetite, Hematite, α -Feの各ピークが出現し、その強度が増加している。

光学顕微鏡およびSEMによる観察の結果、鉄鉱石を混合した試料においては、Feに富む直径10~100 μm 程度の粒子が、石炭の溶融組織中に点在している様子が認められた。Fig. 7 は、No. 4 の試料のSEMイメージと対応するFeおよびSiのK α イメージである。Feおよび石炭中の灰分に起因すると考えられるSiは、同程度の大きさで偏在していることがわかる。

本コークス試料の燃焼実験に用いた装置および実験条件は前述した予備実験の場合と同様であるが、試料コークス

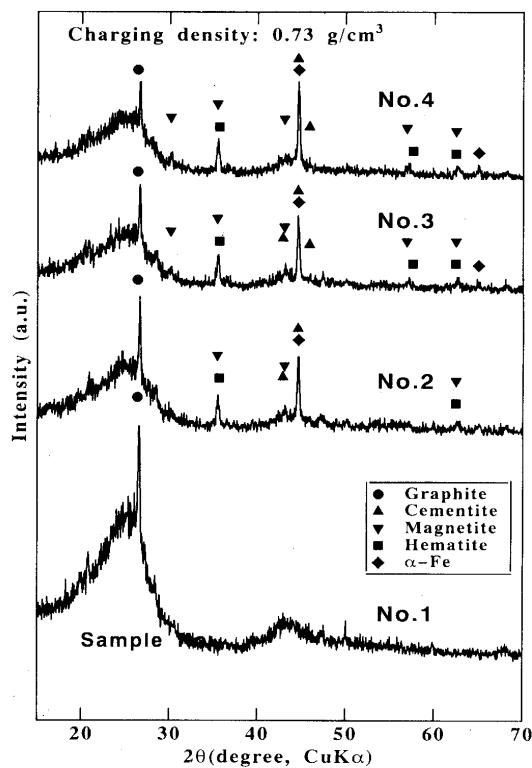


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for iron-bearing coke samples.

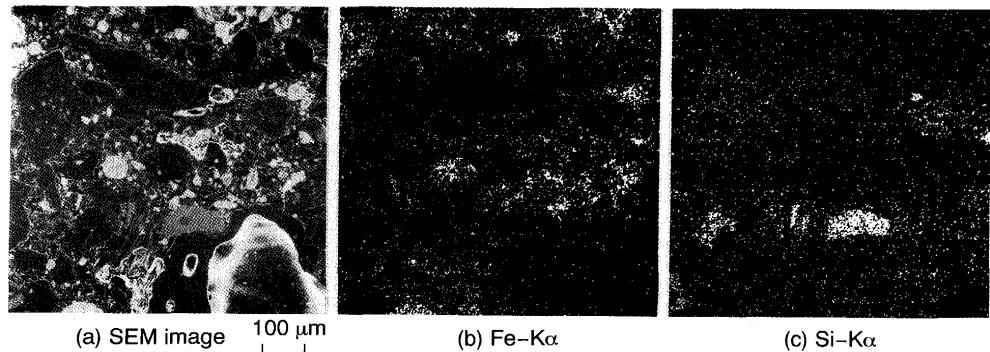


Fig. 7. SEM, Fe-K α and Si-K α images for the cross section of iron-bearing coke (No.4).

の配合量は単位試料層当たりの固定炭素量が一定(0.065g/cm³-bed)となるように各コークス試料の分析値を基に設定した。また、試料層の予熱温度は、800, 1000°Cの2レベルとした。

3・2 結果および考察

Fig. 8 に予熱温度1000°CにおけるNo. 1 ~ 4 の試料の燃焼実験により得られた、排出ガス中のNO, NO₂濃度の経時変化を示す。NO濃度のピーク値はコークス試料中の鉄含有量の増加につれて大きく減少している。NO₂のピークは燃焼の後半部に現れるが、予備実験結果とは異なり鉄含有量の増加と共に若干減少する。Fig. 9, 10 に、それぞれ予熱温度800°C, 1000°Cにおける各試料の燃焼実験によって得られたNOおよびNO_xへの平均転化率をまとめて示す。NO, NO_xへの平均転化率は、いずれの予熱温度においても試料中の鉄含有量の増加と共にほぼ直線的に減少している。また、コークス試料作製時の原料充填密度による相違は認められない。各試料の燃焼に伴うNO_xへの転化率を、鉄鉱石の混合が無いコークス試料 (No. 1, 5, 9) と比較し整理した

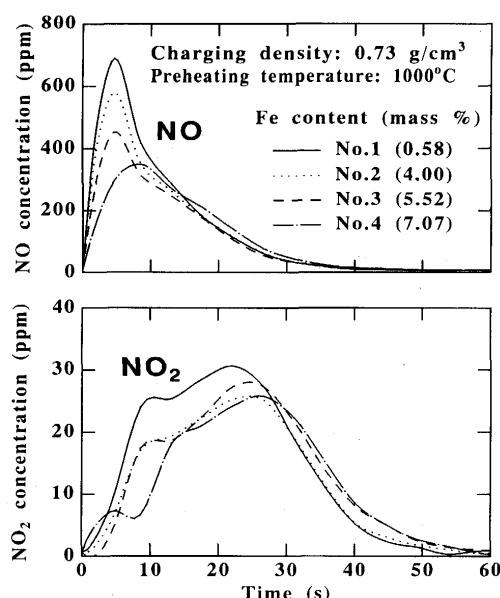


Fig. 8. Changes in concentration of NO and NO₂ in outlet gas during the combustion experiments of iron-bearing coke.

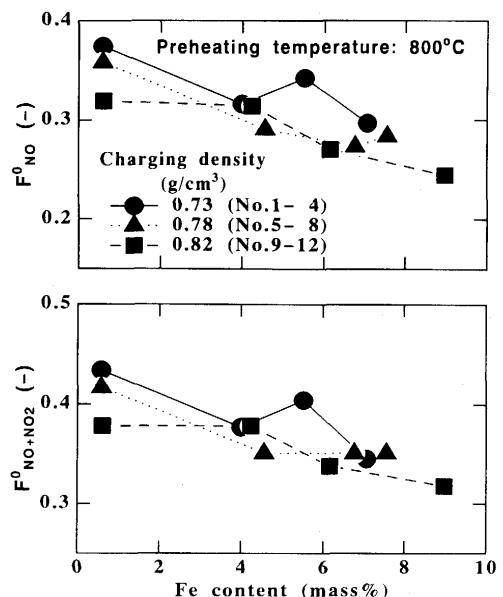


Fig. 9. Effect of iron content in the coke samples on the average conversion ratios, F^0_{NO} and $F^0_{NO+NO_2}$.

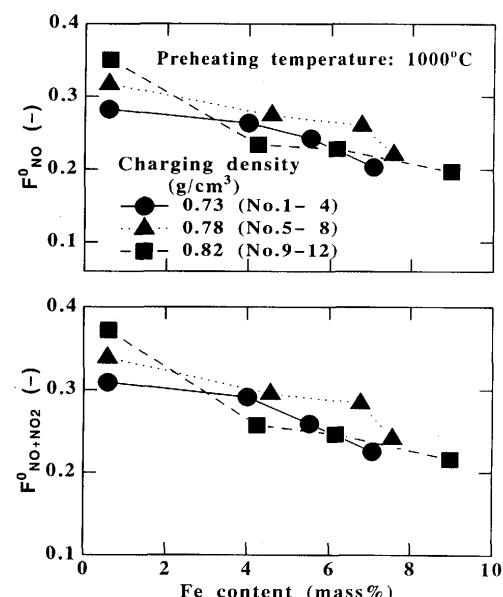


Fig. 10. Effect of iron content in the coke samples on the average conversion ratios, F^0_{NO} and $F^0_{NO+NO_2}$.

Table 7. Comparison of averaged conversion ratio into NO and NO₂, $F^0_{NO+NO_2}$, obtained by the combustion experiments using iron-bearing coke.

Sample No.	Preheating temperature			
	800°C	1000°C		
1	0.434	—	0.291	—
2	0.377	-13.1	0.309	6.2
3	0.404	-6.9	0.259	-11.0
4	0.345	-20.5	0.225	-22.7
5	0.417	—	0.339	—
6	0.351	-15.8	0.295	-13.0
7	0.351	-15.8	0.284	-16.2
8	0.351	-15.8	0.241	-28.9
9	0.378	—	0.372	—
10	0.378	0	0.257	-30.9
11	0.338	-10.6	0.246	-33.9
12	0.318	-15.9	0.216	-41.9

△: Ratio(%) of difference from $F^0_{NO+NO_2}$ obtained by the base samples (No.1, 5 and 9) prepared without iron ore addition.

結果をTable 7に示す。原料に鉄鉱石を混合することによって、予熱温度800°Cにおいて最大20%程度、1000°Cでは40%のNOxへの転化率の低減効果が得られた。

上記の平均転化率は、各コークス試料の元素分析値(Table 6)を基に計算しているが、前述したように、原料への鉄鉱石の混合により作製されたコークス試料においてはCに比較してNの減少割合が大きいため、燃焼に伴うNOxの実発生量は平均転化率の減少率以上に低下している。NOxの実発生量を比較すると、鉄鉱石を混合しないコークス試料に対して、予熱温度800°Cにおいては最大35%程度、1000°Cで最大55%の大幅な低減効果が得られた。

以上のように、コークスの原料に鉄鉱石を混合することにより、燃焼中のNOx発生量を低減できることを確認した。本法においては、コークス試料の燃焼速度に顕著な変化がないことも確認しており、コークス中の鉄分は、ほぼ金属鉄あるいは鉄の酸化物として存在していることから、成品焼結鉱の高炉内性状に大きな変化を及ぼさないことが期待できる。したがって、本法は、高炉への微粉炭吹き込み量の飛躍的増加に伴う焼結原料コークス粉の不足、あるいは焼結プロセスからのNOx排出量低減の強い要請など、将来の高炉用原料製造技術の条件変化に柔軟に対応する可能性を与える方法の一つとして期待できる。

4. 結言

燃焼中のコークス表面近傍に鉄あるいは鉄の低級酸化物

が存在する場合のNOx発生挙動について、金属鉄とコークスの混合粉の成形粒子および石炭と鉄鉱石を混合して作製したコークスを試料として検討した。得られた結果を以下に示す。

1) 金属鉄とコークス粉の成形粒子の燃焼速度は、バインダーとして混合した一部のベントナイトの溶融によって外周部が緻密化するため、同一粒径のコークス粒子に比較して小さいが、金属鉄をコークス粉に対して10mass%混合した試料においてNOxへの平均転化率は約20%低下した。

2) 原料に鉄鉱石を混合して作製したコークスでは、乾留中に鉄鉱石が還元され、金属鉄あるいは、より低級な鉄酸化物が確認された。また、コークス中のNの含有量は、鉄鉱石の混合比から単純に予想される値より低下しており、5 mass%程度の少量の鉄鉱石配合で約20%のNが低減された。

3) 上記コークス試料の燃焼実験の結果、原料への鉄鉱石混合により、NOxへの平均転化率は最大20~40%低下した。また、NOxの実発生量は、最大35~55%低下した。

本研究に使用した鉄含有コークス試料の作製をして頂いた、関西熱化学株式会社に深謝致します。また、本研究の一部が石灰石工業協会研究奨励金および日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興資金による援助によって行われたことを記して謝意を表します。

記 号

C_{NO} , C_{NO_2} : 排出ガス中のNO, NO₂濃度 (mol/m³)

F_g : 排出ガスの流量 (m³/s)

M_N : 1 mol当たりのN原子の質量 (kg/mol)

F^0_{NO} , $F^0_{NO_2}$, $F^0_{(NO+NO_2)}$: コークス中NのNO, NO₂, NOx (NO+NO₂)への平均転化率 (-)

F_N : コークス中のNの質量基準含有量 (-)

t_e : 燃焼終了時間 (s)

V_b : 試料充填層の体積 (m³-bed)

W_c : 試料充填層中のコークス配合量 (kg/m³-bed)

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), p.2775
- 2) 佐々木晃, 斎藤健志, 町島良一, 岡部俠児: 川崎製鉄技報, 10 (1978), p.298
- 3) 葛西栄輝, 呉 勝利, 杉山 健, 稲葉晋一, 大森康男: 鉄と鋼, 78 (1992), p.1005
- 4) 中澤俊彦, 葛西栄輝, 呉 勝利, 大森康男, 杉山 健, 稲葉晋一: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1078
- 5) 中澤俊彦: 東北大学修士論文, (1992)
- 6) E. Kasai, M. Sakata, O. Yoshikawa and Y. Omori: ISIJ Int., 32 (1992), p.1381
- 7) 葛西栄輝, 大森康男: 鉄と鋼, 72 (1986), p.1537