

鉄鉱石焼結機における排ガスの可視原因の解析

笠間 俊次*・北口 久継*²・山村 雄一*³・渡辺 一臣*³・梅津 明史*⁴

Analysis of Visibility of Exhaust Gas in the Iron Ore Sintering Plant

Shunji KASAMA, Hisatsugu KITAGUCHI, Yuichi YAMAMURA, Kazuomi WATANABE and Akifumi UMEZU

Synopsis : Visible smokes of exhaust gas from the iron ore sintering plant give an unfavorable impression on scenery around the Works. In this paper, a mechanism of formation of visible smoke was discussed by detailed analysis of the exhaust gas components and dusts in Oita No. 1 sintering plant. Main substance of visible smoke was mist condensing in the air during cooling of exhaust gas that contains 0.1 ppm of sulfuric acid (SO_3). Sulfuric acid is considered to raise the dew point that mist condensation became easier and to lower the vaporization of visible mist consist of sulfuric acid solution. Dusts in the exhaust gas are also considered to play a role of the nuclear of mist condensation. This proposed mechanism was confirmed by the test remixing SOx rich gas with desulfurization gas in Nagoya No. 3 sintering plant. Long visible smoke was observed by remixing SOx rich gas with exhaust gas. As a conclusion, enhancement of dust collecting system is not enough to accomplish invisible exhaust gas. Desulfurization equipment is necessary for invisible exhaust gas in the sintering plant.

Key words: iron ore sintering; sulfur oxides; KCl ; dust; plant measurement; exhaust gas.

1. 緒言

鉄鉱石焼結プロセスは、製鉄所において、とりわけ大気への環境負荷が大きいプロセスであり、これまで環境負荷低減へ向けた数多くの努力がなされてきた。排ガス中のダストに関しては、移動電極式集塵機などの高効率な電気集塵機¹⁾の開発・導入により、排出量低減が積極的に進められてきた。脱硫・脱硝設備についても、従来の湿式処理設備に加えて、活性コークス吸着を利用した乾式脱硫脱硝設備²⁾が実用化されている。また、2000年1月には「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、焼結でのダイオキシン類の挙動解明と低減技術のための基礎研究³⁾が精力的に進められてきた。

焼結機排ガスについては、これらの環境規制と別に、その煙色がしばしば注目される。焼結機の煙突は高いため目立ちやすいこともあるが、通常の焼結機排ガスには、他工場の排ガスに比べて長くなびく特徴が見られる。そのため、都市景観への影響や心理的な印象など目に見えないところで、製鉄所のマイナス評価要因となっている懸念が拭えない。

排ガスの煙色については、環境に直接影響する現象ではないことや、評価が人の感性に関わるものであることから、これまでの研究例は少ない。斎藤ら⁴⁾は、Mieの散乱光理論に基づいてダストの粒子径と濃度の関係から可視領域の

範囲を推定し、重油ボイラーの煙色におよぼす硫酸ミストの影響を説明している。これは排ガスの煙色を科学的に解釈する興味深い考え方であるが、推定領域の妥当性についてはほとんど検証されておらず、ガスおよびダストの性状が異なる焼結排ガスでの推定には慎重な検証が必要と思われる。

本研究では、従来の研究例がほとんどない焼結機排ガスの煙色に着目して、焼結機の排ガス成分やダストの詳細な解析を行い、可視煙の原因物質に関する考察とその回避技術について検討した。

2. 焼結排ガス可視煙の実態と従来知見

2.1 排ガスのダスト量と可視煙の関係

可視煙の発生原因の解析に先立って、著者らはまず光散乱式濃度系で測定したダスト量と煙色との関係を調査した。その結果をFig. 1に示す。縦軸の煙色は、3名の調査員が3ヶ月に亘り複数の定点から観察を行い、濃度、色彩(背景色との比較での目立ち方)、煙の長さなど複数の視点から煙の印象度を0~5の範囲で数値化した官能指数である。この結果より、可視煙の濃度は、排ガスのダスト濃度にはほとんど依存していないことがわかる。これまで、各工場において電気集塵機の更新のたびに除塵性能を高めてダスト濃度の低減を積極的に進めてきたが、可視煙に関し

平成17年6月21日受付 平成17年8月3日受理 (Received on June 21, 2005; Accepted on Aug. 3, 2005)

* 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp., Shintomi 20-1 Futtsu Chiba 293-8511)

*2 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Research Technology Center, Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鐵(株) 大分製鐵所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

*4 新日本製鐵(株) 名古屋製鐵所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

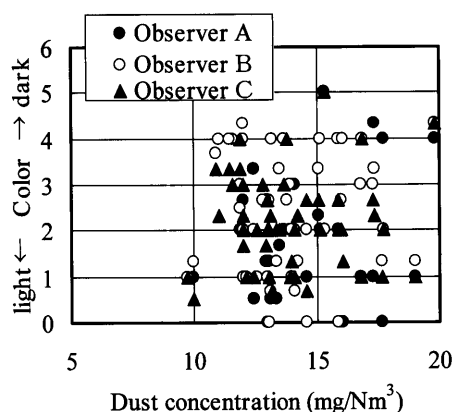


Fig. 1. Relation between the visual impression and dust concentration of exhaust gases from the sintering plants.

ては低減効果がほとんどなかったと言える。

2.2 可視煙発生メカニズムに関する従来知見

排ガス中に微粒子が存在すると、光の散乱によって可視煙となる。可視煙の原因となる微粒子については、ボイラー排ガス処理の分野で多くの研究がなされており、水蒸気と硫酸ミスト (SO_3 ミスト) が代表的と言われている⁴⁾。ボイラー排ガスの湿式脱硫処理で、低温の処理水との接触による硫酸ミスト生成や NH_3 との反応による酸性硫酸生成が白煙の原因となっており、後段に湿式電気集塵機を設置するなどの対策が講じられている^{4,5)}。

一方、焼結機排ガスには多量の SO_2 が含まれるものの、 SO_3 はほとんど発生しない条件と考えられている。したがって、排ガスシステムの配管材料には通常鋼材が広く使用されており、ステンレスなどの使用は稀である。また、通常の焼結機の場合には、排ガス温度が $120\sim 150^\circ\text{C}$ と高く、アンモニアの混入もないことから、ボイラー排ガスで原因となっている微粒子の存在も考えにくい。

焼結機排ガスに混入する微粒子としては、鉄鉱石の微粉やアルカリ成分を主体とする微粒子などが考えられるが、電気集塵機を通過した清浄な排ガスに関する解析例は少ないため、以下の方法で焼結排ガス中の可視煙原因物質の特定を試みた。

3. 試験方法

3.1 ダストのサンプリングおよび分析方法

新日本製鐵(株)大分製鐵所第1焼結機において、主要な排風支管部でフライングダスト、電気集塵機で捕集ダストならびに煙突入口でフライングダストを採取した。排ガスシステムの概略フローをFig. 2に示す。排風支管部でのダストについては、風箱21基中のNo. 9およびNo. 13~21の支管にサンプリング孔を設け等速吸引にて、フライングダストを採取した。煙突入口の排ガスについては、ダスト濃度が極めて微量であるため、その他のダスト採取と同時期に

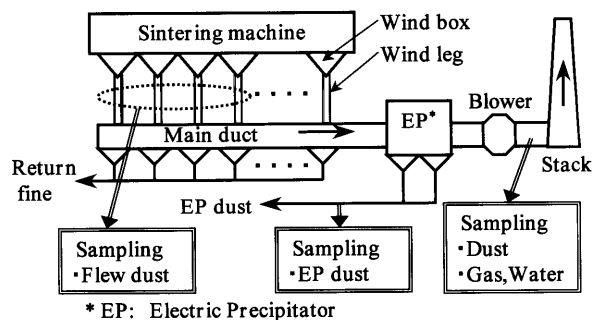


Fig. 2. Sampling positions for dusts, gas and water of exhaust gases in the sintering plant.

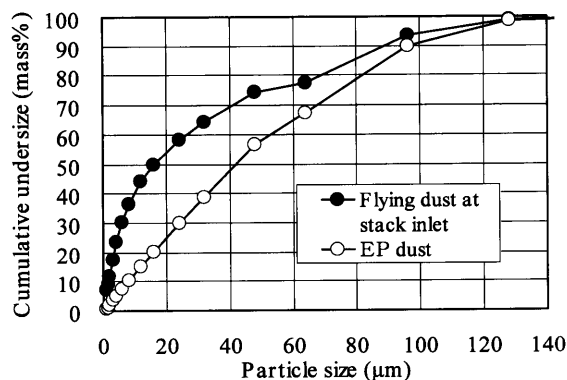


Fig. 3. Size distribution of dusts collected by electric precipitator and flying dusts collected at the stack inlet.

約1週間の連続吸引濾過を実施し、分析可能なダスト量を確保した。

採取したダストについては、レーザー式粒度計を用いた粒度分布測定と主要成分の化学分析を行った。煙突入口のフライングダストについては、さらに微細な構造を確認するために、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察と元素分析を実施した。

3.2 排ガスおよび凝縮水の分析方法

煙突入口の排ガスについて、一般的な成分である CO 、 CO_2 、 O_2 、水分、 NO_x 、 NO_x 、およびダイオキシン類の濃度を測定した。さらに、硫酸ミストの存在を検証するために、排ガス中の SO_3 濃度の測定も実施した。 SO_3 濃度については、スパイラル間に凝縮させた硫酸量を中和滴定によって定量化する方法⁶⁾を用いた。

煙突出口での大気冷却により発生する蒸気の組成を推定するために、煙突入口排ガスを常温まで冷却して発生する凝縮水を採取した。この凝縮水については、アルカリ、硫酸塩および硝酸塩などの成分測定を実施した。

4. 分析結果

4.1 排ガス中のダスト性状

電気集塵機での捕集ダストならびに煙突入口での採取ダストの粒度分布をFig. 3に示す。電気集塵機では中央値で

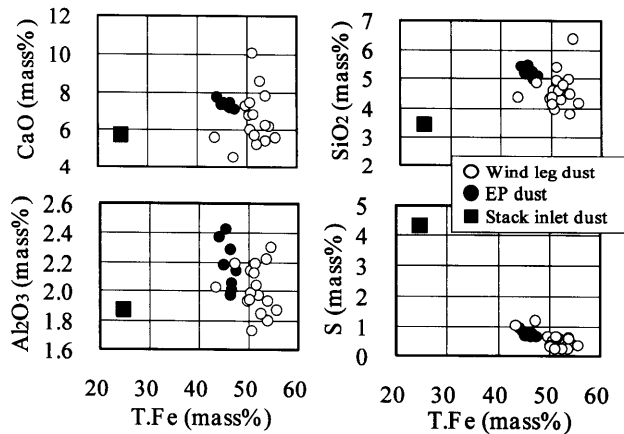


Fig. 4. Concentrations of main components of dusts collected from wind legs, electric precipitator and the stack inlet.

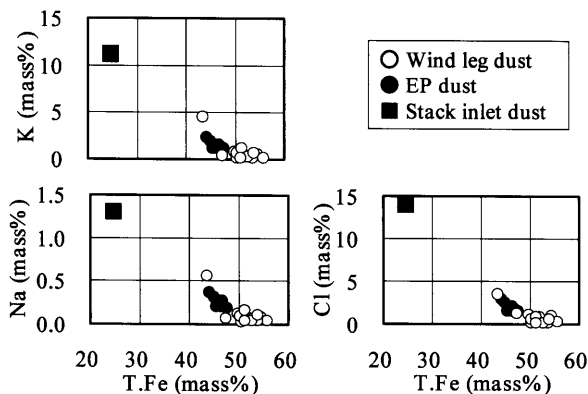


Fig. 5. Concentrations of alkalis and chlorine of dusts collected from wind legs, electric precipitator and the stack inlet.

約40 μm の細粒ダストが捕集されている。一方、電気集塵機で捕集されずに煙突へ排出されているダストは、10 μm 以下が40%を占める非常に微細な粒子であった。

採取したダストの化学分析結果をFig. 4およびFig. 5に示す。これらの図では、鉄鉱石由来のダスト量を示すFeを横軸にとり、その他の成分を縦軸にプロットした。ダスト中のFeについては、排風支管から電気集塵機、さらには煙突へと排ガス系統の下流に向うほど減少した。これは、比重の大きい鉄鉱石ダストがメインダクト下部のダストキャッチャーや電気集塵機などで選択的に回収されたためと考えられる。スラグ成分となるCaO、SiO₂およびAl₂O₃については、EPダストでやや高い傾向があり、煙突入口のダストでは再び低下した。S、K、Na、およびClについては、排ガス系統の下流になるほど増加する傾向が見られた。特に、煙突入口での採取ダストについては、ClとKだけで25%以上を占める特殊な成分を示した。このダストのKおよびNaを塩化物と仮定した場合の計算塩素量と実測の塩素量との比較をFig. 6にプロットした。両者はほぼ対角線上に位置することから、これらは両論的にみて塩化物の形態である可能性が高い。

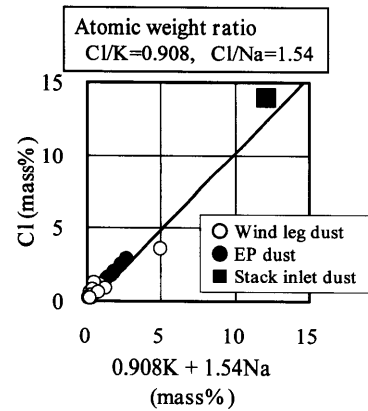


Fig. 6. Comparison between chlorine concentrations measured and concentrations calculated from alkalis.

煙突入口ダストについて、SEMでの観察像とエネルギー分散型X線分析装置によって求めた主要な粒子の点分析結果をFig. 7に示す。KClを主体とする微細粒子が多数観察されるとともに、比較的粒度の大きな鉄鉱石ダストの表面にも、サブミクロンのKCl微粒子が付着している状況が確認された。

4・2 排ガス成分

煙突入口排ガスとその凝縮水の分析結果をTable 1に示す。この分析結果は、O₂が14.9%、CO₂が7.9%と、典型的な焼結排ガスの成分を示しており、NO_x、NO_xおよびその他の成分もほぼ標準的なレベルにある。今回着目したSO₃については、検出下限レベルの0.1 ppmと非常に低い濃度であったが、存在が確認された。一方、凝縮水の分析値をみるとSO₄²⁻イオンが126 ppmも検出されており、これは排ガス中のSO₃濃度に換算すると約1 ppmに相当するレベルである。これは、凝縮水に溶解した少量のSO₂ガスが、SO₃²⁻イオンを経由してSO₄²⁻イオンに酸化した可能性が考えられる。結果として、凝縮水の硫酸濃度は排ガス中のSO₃濃度よりも高くなる傾向を示す。

5. 考察

5・1 硫酸ミストによる可視煙発生メカニズムの推定

河内ら⁷⁾は、ガス中の湿度が過飽和となる条件で可視煙が発生する雲物理モデルを応用して、湿式冷却塔排ガスの可視化モデルを作成した。焼結排ガスにおける可視煙も、このモデルと同様に、排ガス中の水分過飽和に従った現象と考えられる。ただし、焼結排ガスの場合には、0.1 ppm程度の微量の硫酸ミストが存在するため、硫酸による露点上昇を考慮する必要がある。ここでは、硫酸による露点上昇という観点から、焼結排ガスの水蒸気の凝縮現象について考察する。

水蒸気を含むガス中に硫酸などが混在することにより露点が上昇する現象は、「酸露点」として一般に良く知られ

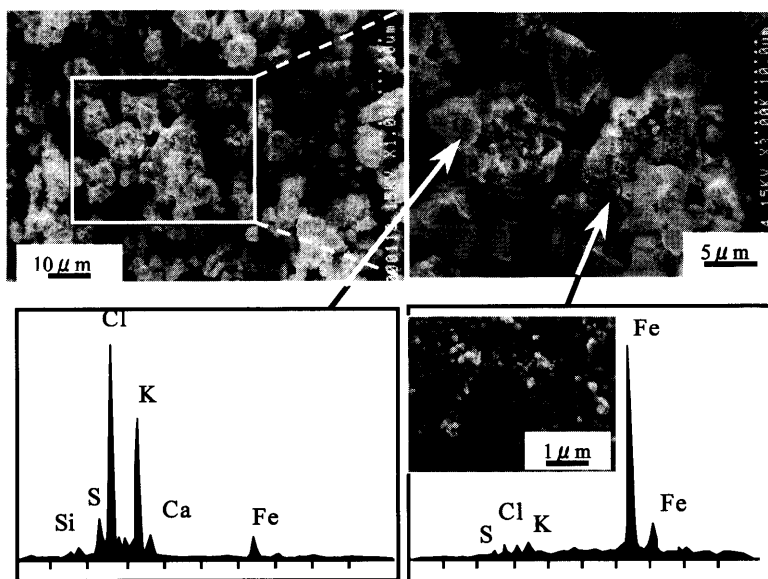


Fig. 7. Results of dust surface observation by scanning electron microscope and energy dispersive X ray spectroscopy.

Table 1. Chemical analysis results of exhaust gas and condensed water from the exhausted gas.

Exhaust gas	Condensed water
• Moisture 6.9 vol%	• Na ⁺ 0.5 ppm
• O ₂ 14.7 vol%	• K ⁺ 1.1 ppm
• CO ₂ 7.9 vol%	• NO ₂ <0.1 ppm
• CO 1.2 vol%	• NO ₃ ⁻ 1.4 ppm
• NO _x 166 ppm	• SO ₃ ²⁻ 1.2 ppm
• SO _x 127 ppm	• SO ₄ ²⁻ 126 ppm
• SO ₃ 0.1 ppm	• NH ₃ ⁺ 2.3 ppm
• DXN 39 ng/Nm ³	
• FRN 39 ng/Nm ³	
• Dust 6 mg/Nm ³	

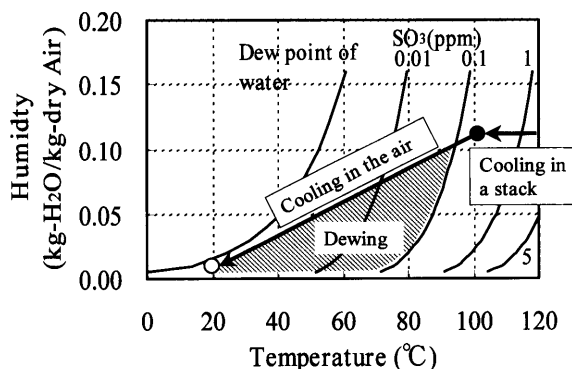


Fig. 8. Dew point curves considering the influence of sulfuric acid.

ており、多くの研究者によって露点の測定⁶⁾や推定⁸⁾が試みられている。ここでは(1)式に示す実用推定式⁹⁾を用いて、ガス中の硫酸濃度および湿度が異なる条件における露点を(1)式で計算し、Fig. 8の図表を作成した。

$$T = 3987 / \{ 18.5815 - \ln(760 \cdot M / 100) + 8.4071 \cdot \ln(10 \cdot S / M) \} - 165.3 \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 T ：露点(°C)

S ：排ガス中のSO₃濃度(ppm)

M ：排ガス中の水分(vol%)

Fig. 8の図表に基づいて、水分10%（湿度0.11 kg-水蒸気/kg-乾き空気）を含む100°Cの排ガスが20°Cの大気へ放出された場合の状態変化を考える。硫酸分が全く存在しない場合には、冷却線が水の露点曲線と交わらないため、水分凝縮が起こることなく排ガスは冷却されることがわかる。ただし、その操作線と露点曲線は非常に接近しており、さらに気温が低下した場合や排ガスの水分が上昇した場合には水分凝縮が起こる可能性も示唆している。

一方、0.1 ppmのSO₃が存在すると露点は急激に上昇し、

95°Cの高温でも冷却線が露点に達して過飽和となるため、硫酸を含んだ水分凝縮が起こりうる。水分過飽和の空気が液滴へ凝縮するためには、核化の起点が必要であるが、焼結排ガスの場合にはFig. 7に示したようなダスト類が多く存在しており、これらが核の役割を果たすと考えられる。実際の焼結機排ガスにおいては、煙突排出直後の10m程度は透明で、その後白煙化する状況が確認される。この領域では、排出された排ガスが大気中で冷却され、水分過飽和、核化および凝縮の各現象が起きていると考えられる。

5.2 可視煙のたなびき現象のメカニズム推定

焼結排ガスに特徴的な現象として、可視煙のたなびきがある。水分凝縮による可視煙であれば、水分の再蒸発によって次第に消失するはずであるが、焼結排ガスについては、数kmに亘る長い可視煙、いわゆる“たなびき”がしばしば確認される。

たなびき現象を説明する1つのメカニズムとして、蒸発によるミスト中の硫酸濃縮が考えられる。Fig. 9に硫酸の

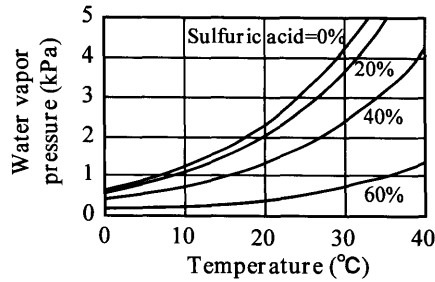


Fig. 9. Equilibrium Relation between water vapor pressures and temperatures of the sulfuric acid solutions.

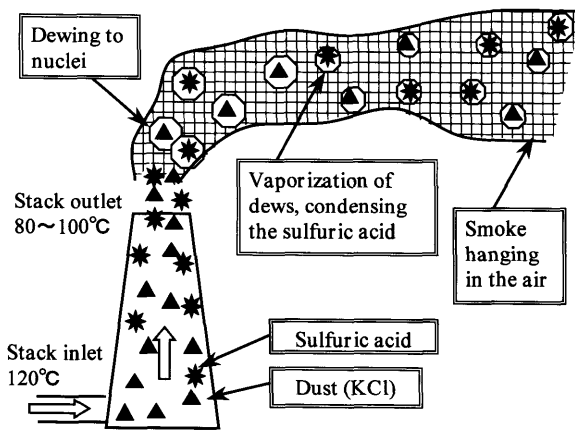


Fig. 10. Proposed mechanism to explain long visible smoke of exhaust gas in the sintering plant.

濃度と蒸気圧の関係¹⁰⁾を示す。硫酸水溶液は、硫酸濃度の上昇に伴い平衡蒸気圧が低下する性質を持つ。このことから、可視煙のたなびきの説明として、Fig.10に図示したようなメカニズムを推定した。煙突排出後、ダスト表面に凝縮したミストは乾いた空気との接触によって徐々に再蒸発が進むが、このとき、蒸発に伴って水分を失ったミスト中では硫酸濃度が上昇する。この硫酸濃度の上昇は、Fig. 9に従って水の平衡蒸気圧の低下を引き起こす。再蒸発がさらに進み、平衡蒸気圧が大気中の蒸気圧と平衡に達すると、ミストの蒸発は停止したまま大気中を拡散する。このときのミスト粒径が、可視条件に合致するため、焼結排ガスでは長い「たなびき」として観察されることが考えられる。

微粒子の可視条件については、齊藤ら⁴⁾がMieの散乱光理論に基づいて、微粒子の濃度と粒径で整理した可視範囲を推定し、調査実績との比較を行っている。この結果によれば、粒径 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の微粒子は、理論的に可視化できる条件が存在し、粒径が小さくなるほど低い濃度でも見えやすいことが明らかとなっている。焼結排ガスでは、ミストの水分蒸発により粒径が小さくなることで、さらに「たなびき」が消えにくい状況になっていると思われる。

以上の考察により、焼結排ガスを不可視化するためには、排ガス脱硫処理設備を設置し、 SO_3 および SO_2 に由来する硫酸ミストの生成を防止する必要があると思われる。

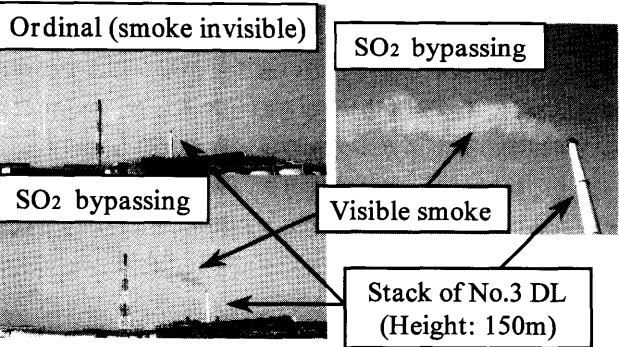
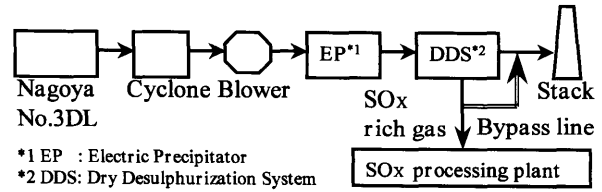


Fig. 11. Comparison of smoke colors of the exhaust gas with different gas processing.

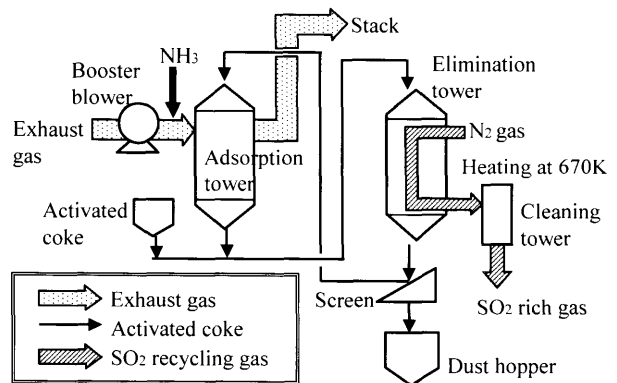


Fig. 12. Outline of Dry Desulfurization System.

5・3 実機の焼結機における可視煙発生を検証

名古屋第3焼結機の排ガス系統フローをFig.11に示す。この焼結機はFig.12に示した活性コークス吸着式の乾式脱硫設備を有しており、吸着塔内で排ガスと活性コークスを交流接触させることにより、95%以上の脱硫処理と、15~20%の脱硝処理を行っている。活性コークスで吸着回収した SO_x リッチガスは、通常は、後段の水酸化マグネシウム処理設備で無害化される。この排ガス処理設備を設置して以来、本焼結機の通常操業においては、排ガスの煙色は透明に保たれている。

水酸化マグネシウム処理設備の補修工事を行う際に、バイパスラインを使って回収した SO_x リッチガスを煙突へ再び戻す非常操業を行った。そのときの煙色の観察結果をFig.11に示す。 SO_x リッチガスを煙突に戻すことによって、直ちに可視煙が発生した。この非常操業における主要な排ガス成分の変化をTable 2に示す。非常操業では、 SO_x リッチガスの混入によって煙突排ガスの SO_x 濃度が7ppmから168ppmに上昇した。 NO_x やダストについては、定常

Table 2. Concentration of exhaust gas components during the SOx bypassing operation.

	Normal operation	SOx bypassing
• Air flow rate	14,200 Nm ³ /min	14,200 Nm ³ /min
• Temperature	415 K	414 K
• NOx	144 ppm	133 ppm
• SOx	7 ppm	168 ppm
• Dust	10 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³

操業時と同レベルで推移していることから、ここでの煙の着色はSOxの供給に起因するものと考えられ、Fig.10に示した可視煙の発生メカニズムの妥当性を示唆している。

以上の検討から、焼結機排ガスの完全な不可視化を実現するためには、電気集塵機による微粒子の除去だけでは不十分であり、水分凝縮の原因となるSOxの除去が不可欠と思われる。焼結プロセスにおいては、原燃料からのS分の混入は避けられないため、SOxを低減するためには脱硫機能を備えた排ガス処理設備の設置が不可欠である。

焼結機の脱硫設備としては、名古屋で開発された乾式脱硫設備が現時点では最も効率的であると考えられ、国内外での設備導入が精力的に進められつつある。焼結プロセスにおいては、排ガスの環境規制の遵守はもちろんであるが、今回取り上げた可視煙問題なども含めて、多面的な視点から総合的な排ガス処理対策を展開していく必要がある。

6. 結言

焼結機排ガスの可視煙発生原因の解明という観点から、排ガス成分および排ガス中のダストについて詳細な解析を

行った。その結果、以下の知見を明らかにした。

(1) 電気集塵機を通過したダストは、10 μm以下の粒度が40%を占める微粒子であり、主に鉄鉱石の微粉とサブミクロンのKCl微粒子で構成される。

(2) 焼結排ガスには0.1 ppm程度の微量のSO₃が存在しており、これに起因する露点上昇が、冷却時のミスト生成を誘発し可視煙を発生させると考えられる。焼結排ガスに特徴的な長いたなびき現象は、ミスト中の硫酸による蒸発抑制効果によるものと考えられる。

(3) 焼結機排ガスの可視煙を防止するためには、電気集塵機によるダスト類の除去だけでは不十分であり、活性コークス吸着式の排ガス処理設備など脱硫機能を持った処理設備の導入が不可欠である。

文 献

- 1) M.Baba, T.Kitamura, J.Sakuragi, K.Oyama, J.Ikenaga and M.Maki: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1158.
- 2) H.Kusunoki, S.Kabuto, A.Umez, M.Hamada and K.Takatani: *CAMP-ISIJ*, **12** (2000), 807.
- 3) E.Kasai and T.Aono: *Tetsu-to-Hagane*, **87** (2001), 228.
- 4) Y.Saito, K.Tashiro, S.Komura, N.Tachibana, K.Matsui and K.Yada: *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **13** (1976), 173.
- 5) Y.Ueda, M.Kagami, H.Fujitani and K.Tomimatsu: *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **38** (2001), 40.
- 6) E.S.Lisle and J.D.Sensenbaugh: *Combustion*, January, (1965), 12.
- 7) A.Kawati, R.Oba, K.Okabayashi and T.Nonaka: *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **36** (1999), 42.
- 8) P.Muller: *Chem. Ing. Tech.*, **31** (1959), 345.
- 9) Private letter (Technical report from A.Suzuki)
- 10) 化学便覧第2版 基礎編II, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1975), 745.