
焼結用コークスの脱窒に関する研究

A Study on the Nitrogen Removal from Coke for Sintering

畑 俊彦(Toshihiko Hata) 河野 吉久(Yoshihisa Kono)

要旨：

焼結用低窒素コークスの開発を目的として、高温加熱によるコークスの脱窒実験および高温処理コークス中の窒素の存在形態と焼結過程での NO_x の発生状況との関係について調べた。その結果、コークス中の窒素は、1700℃～1800℃の高温処理によって無機態窒素(窒化物)に変換し、この無機態窒素は NO_x の発生に寄与しないこと、1700℃～1800℃の加熱により NO_x の発生しにくい低窒素コークスがえられること、などがわかった。そのほか低窒素コークスを得るための原料石炭の脱窒度を判定する方法について検討した結果、石炭の熱的挙動および亜硝酸との反応性を調べる方法が有効であることがわかった。

Synopsis：

In order to develop low-nitrogen coke for sintering, a study was conducted on the nitrogen removal from coke by heating at elevated temperatures and the relation between the existing state of nitrogen compounds in coke treated at elevated temperatures and the generation of nitrogen oxides (NO_x) in iron ore sintering process. As a result, the following points became clear: (1) Nitrogen in the cokes is converted into inorganic nitrogen compounds (nitride) by treating at 1700℃～1800℃. (2) The nitride is not connected with the generation of NO_x in the sintering process. Moreover, an experiment was performed on the method of evaluating the readiness of nitrogen removal from coal to produce the low-nitrogen coke. From this experiment, the methods investigate the thermal behavior of nitrogen in coal and the reactivity of coal with nitrous acid were found to be effective.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

焼結用コークスの脱窒に関する研究

A Study on the Nitrogen Removal from Coke for Sintering

畑 俊 彦*

Toshihiko Hata

河 野 吉 久**

Yoshihisa Kono

Synopsis:

In order to develop low-nitrogen coke for sintering, a study was conducted on the nitrogen removal from coke by heating at elevated temperatures and the relation between the existing state of nitrogen compounds in coke treated at elevated temperatures and the generation of nitrogen oxides (NO_x) in iron ore sintering process.

As a result, the following points became clear:

- (1) Nitrogen in the cokes is converted into inorganic nitrogen compounds (nitride) by treating at 1700°~1800°C.
- (2) The nitride is not connected with the generation of NO_x in the sintering process.

Moreover, an experiment was performed on the method of evaluating the readiness of nitrogen removal from coal to produce the low-nitrogen coke. From this experiment, the methods to investigate the thermal behavior of nitrogen in coal and the reactivity of coal with nitrous acid were found to be effective.

1. 緒 言

窒素酸化物（以下 NO_x という）低減対策の一環として、焼結過程から生じる排ガス中の NO_x を低下させることが急務となっている。この NO_x 低減方法として、乾式および湿式脱硝法^{1,2)} が検討されているが、現在のところ、いずれも問題点が多く、工業化試験の段階であり、まだ実用化されていない。

一方、最近の NO_x の発生機構の研究から、焼結過程において発生する NO_x の大半（約90%以上）は fuel NO_x であり、使用するコークス中の

Nに支配されることが明らかになったため^{3,4)}、NO_x 低減の手段として低窒素コークスの開発が必要となった。

低窒素コークスを得る方法には、高温加熱によってコークスの脱窒を図る方法と、コークスの原料である低窒素石炭を探索する方法の2つがある。高温加熱によって低窒素コークスを得るための脱窒条件について検討を行った結果、コークス中のNを0.1%以下に低減するには2000°Cの加熱が必要であることがわかったが、この方法では温度が高すぎるため工業化が非常にむずかしい。そこで筆者らは、高温処理コークス中のNの存在形態と NO_x 発生との関係を調べ、高温処理中に

* 技術研究所環境科学研究室室長

** 技術研究所環境科学研究室

コークス中の有機態窒素が無機態窒素 (AIN) に変わり、この無機態窒素は焼結過程で NOx の生成に寄与しないことを確認するとともに、1700°~1800°C の加熱によって NOx の発生しにくい低窒素コークスが得られることを見いだした。

また、低窒素コークスを得るための原料石炭の選定および石炭の脱窒度を判定するてがかりをうるために、石炭中の N の熱的挙動および石炭と亜硝酸との反応について検討し、これらの試験法が石炭の選定に応用できることを明らかにした。

2. 高温加熱による焼結用コークスの脱窒

2.1 実験方法

(1) タンマン炉加熱

3水準にふるい分けした普通コークスの試料 10g を、アルミナるつぼ (55mm 径×55mm 高さ) または黒鉛るつぼ (30mm 径×120mm 高さ) に入れて、次の実験水準に基づいて加熱し、脱窒の程度を調べた。

加熱温度 (°C) : 1000, 1200, 1400, 1600, 1700, 1800, 2000

加熱時間 (hr) : 0.5, 1, 2, 3

試料粒度 (mm) : <0.149, 1~3, >3

雰囲気 : Ar, N₂

(2) アーク炉加熱

小型炉の場合は 10~20mm の粒状コークス 3~4g、大型炉の場合は 20~30mm の塊状コークス 1kg を、次の実験水準に基づいて加熱し、脱窒の程度を調べた。

加熱電力 : 小型炉……30V×200A

大型炉……30V×600A

加熱時間 (sec) : 15, 30, 45, 60, 90, 120

雰囲気 : Ar, N₂

2.2 実験結果

2.2.1 タンマン炉加熱によるコークスの脱窒条件

(1) 脱窒におよぼす温度の影響

加熱温度によるコークスの成分変化を Table 1

Table 1 Change of composition in coke heated at elevated temperatures

Heating temperature (°C)	Composition (%)				Loss in weight (%)
	Ash	V. M	F. C	N	
No heating	12.1	2.5	85.4	0.87	0
1000	12.4	1.8	85.8	0.80	5
1200	12.3	1.5	86.2	0.69	7
1400	11.4	1.2	87.4	0.53	10
1600	10.9	1.2	87.9	0.58	14
2000	5.6	1.0	93.5	0.08	15

Note Heating time : 1hr
Coke size : <0.149mm
Heating atmosphere : Ar

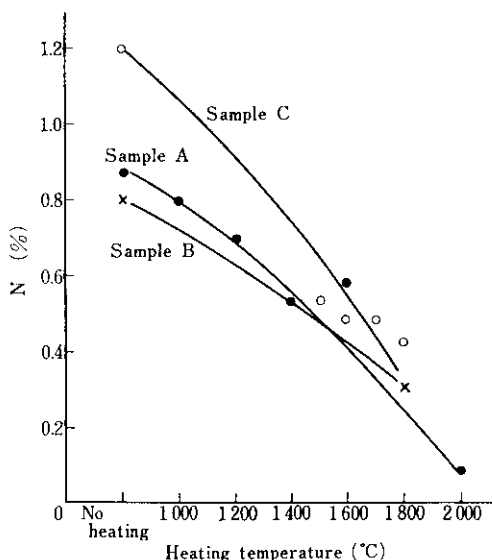


Fig. 1 Effect of temperature on the nitrogen content in coke (heating time : 1hr, coke size : <0.149mm, heating atmosphere : Ar)

に、N量の変化を Fig. 1 に示す。コークス中の N は高温処理により減少し、加熱温度が高いほど低くなる。1600°~1700°C では N の減少はゆるやかであるが、2000°C になると急減し 0.1% 以下となる。

(2) 脱窒におよぼす加熱時間の影響

加熱時間によるコークス中の N 量の変化を Fig. 2 に示す。各温度での脱窒はだいたい 1hr ま

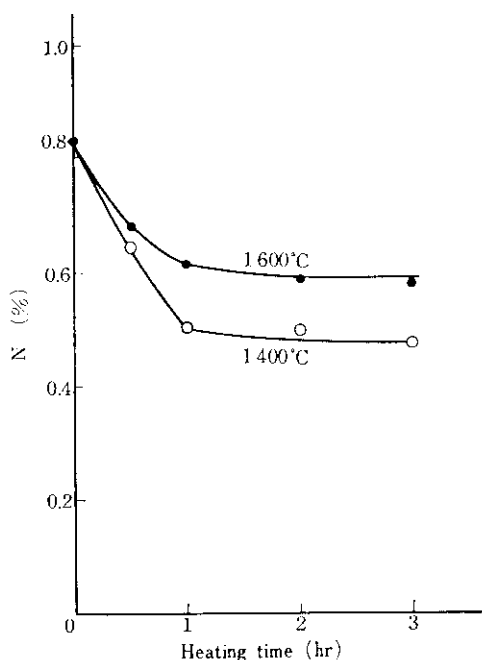


Fig. 2 Effect of heating time on the nitrogen content in coke (coke size : $<0.149\text{mm}$, heating atmosphere : Ar)

Table 2 Effects of coke size and heating atmosphere on the nitrogen removal after heat treatment

Heating atmosphere	Coke size (mm)	N (%)
Argon	< 0.149	0.63
	1 ~ 3	0.75
	> 3	0.80
Nitrogen	< 0.149	1.06
	1 ~ 3	1.12
	> 3	1.19

Note Initial nitrogen content : 1.21%
Heating temperature : 1500°C
Heating time : 1hr

でに起こり、それ以上加熱してもNは若干低下するが余り効果はない。

(3) 脱窒におよぼすコークス粒度および加熱雰囲気の影響

粒度および加熱雰囲気がコークスの脱窒に与える影響を調べた結果を Table 2 に示す。コークス

粒度が小さいほど脱窒度は良好である。加熱雰囲気については Ar を使用した場合の方が N_2 を使用した場合に比べて脱窒度はよくなっている。 N_2 を用いた場合は一部窒化物を作るためか N は余り減少していない。したがって脱窒は Ar 雰囲気で行うべきである。

2.2.2 アーク炉加熱によるコークスの脱窒条件

(1) 小型アーク炉の場合

加熱時間によるコークス中の N 量の変化を Fig. 3 に示した。コークス中の N は、わずか 30sec で $\frac{1}{2}$ 程度に減少するが、それ以上加熱しても N 量はほとんど変化せず、余り効果はない。アーク炉加熱では粒度の大きい試料を必要とするため（微粉では飛散するので処理が困難）脱窒度は良くない。

また、加熱雰囲気についてはタンマン炉の場合と同様 Ar 雰囲気の方が脱窒は良好であった。

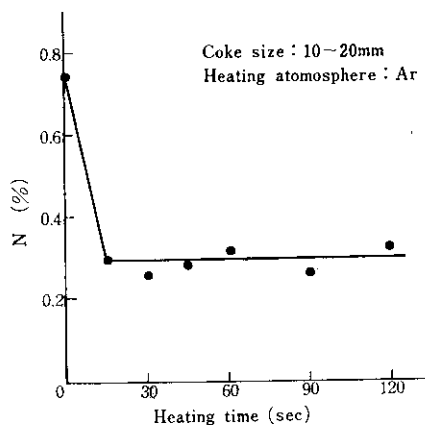


Fig. 3 Effect of heating time on the nitrogen content in coke (small arc-furnace)

(2) 大型アーク炉の場合

大型アーク炉では電極の周囲のみが加熱され、電極から離れた所は加熱されない。したがって、アーク炉加熱により大量の試料を処理する場合には、加熱の方法を十分検討する必要がある。

2.3 考 察

(1) 加熱方式

抵抗加熱, アーク加熱方式について検討したが, 後者は熱効率, 試料粒度, 処理量などに問題があるので, 前者の加熱方式がよいと考えられる。

(2) 加熱温度

コークスの脱窒率は加熱温度によって決まり, 温度が高いほど良い。N量を0.1%以下にするには2000°Cでの加熱が必要である。しかし, 実用上このような高温に耐える耐火物は見あたらないので, 工業化は非常にむづかしい。

コークスを1700°~1800°Cで処理すると, コークス中のN量は半減する。処理コークス中に残留するNは金属窒化物(高温処理前のコークス中に含まれていた有機窒素化合物が, 加熱によって分解されて原子状のNとなり, このNがコークス中に含まれる金属酸化物, Cとの反応によって生成する)として存在し, この窒化物は焼結過程でのNOxの発生に寄与しないと考えられる。これが事実であれば, コークスを2000°Cに加熱して脱窒しなくても, 1700°~1800°Cでの加熱処理によってNOxの発生しにくいコークスをつくることが可能である。

(3) 問題点

高温加熱による脱窒を実用化するにあたっては次の問題点を十分考慮する必要がある。

- (a) 多量の電力を消費するために熱回収方法の検討。
- (b) 加熱により発生すると考えられるHCN, H₂Sなどの排ガス処理。
- (c) 粉塵(蒸発する灰分)対策。

3. 高温処理コークス中の窒素の存在形態と焼結試験におけるNOxの発生

3.1 実験方法

(1) 窒素の存在形態

普通コークスおよび1800°Cで処理したコークスを, 低温灰化装置を用いて処理し, 得られた灰分について窒素分析, X線回折およびX線マイクロアナライザーで測定してNの存在状態を調べた。

(2) NOx発生試験

鉄鉱石, 返鉱, 石灰石を配合した焼結主原料に下記の6種類の炭材(主原料に対してそれぞれ4%)をそれぞれ添加し, 焼結鍋(2kg)を使って焼結試験を行いNOxの発生状況を調べた。

- (a) 3mm以下に粉碎した電極カーボン
- (b) 3mm以下に粉碎した電極カーボン + AlN (炭材の1%)
- (c) 3mm以下に粉碎した電極カーボン + Si₃N₄ (炭材の1%)
- (d) 粒状コークスを3mm以下および0.149mm以下に粉碎した普通コークス
- (e) 電極カーボンと普通コークスを混合して高温処理コークスとN%を同じにした調合コークス
- (f) 0.149mm以下に粉碎した普通コークスをタンマン炉で1500°~1800°Cで1hr, Ar雰囲気中で加熱処理した高温処理コークス

3.2 実験結果

3.2.1 高温処理コークス中の窒素の存在形態

普通コークスおよび1800°Cで処理したコークスを低温灰化装置を用いて処理し, 得られた灰分についてNを定量した結果をTable 3に示す。またX線回折およびX線マイクロアナライザーによりNの存在形態を調べた結果をFig. 4, 5および

Table 3 Nitrogen content in ash of coke treated with low temperature plasma asher

Sample No.	Kind of coke	N (%)	
		Coke	Ash
1	Coke before heating	1.21	0.26
	Coke heated at 1800°C	0.42	3.42
2	Coke before heating	0.97	0.32
	Coke heated at 1800°C	0.42	2.63

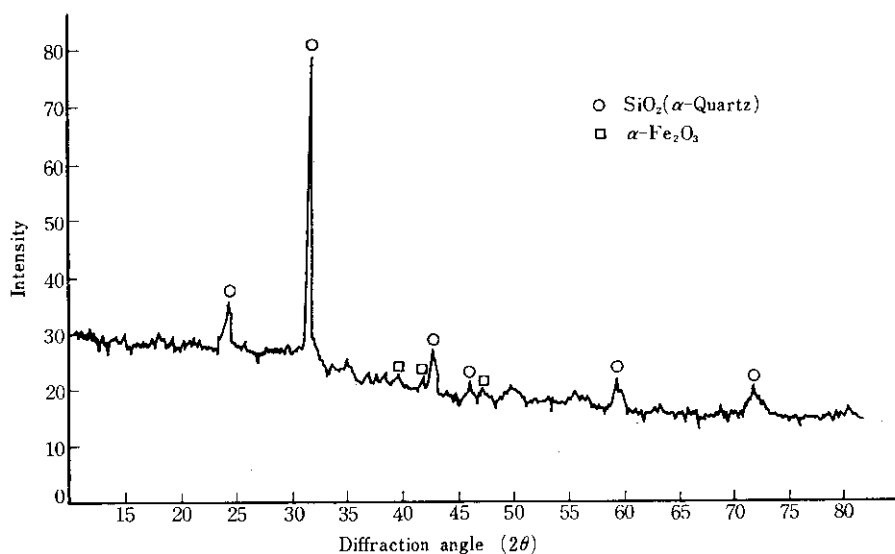


Fig. 4 X-ray diffraction chart of ash from coke (before heating) treated with low temperature plasma asher

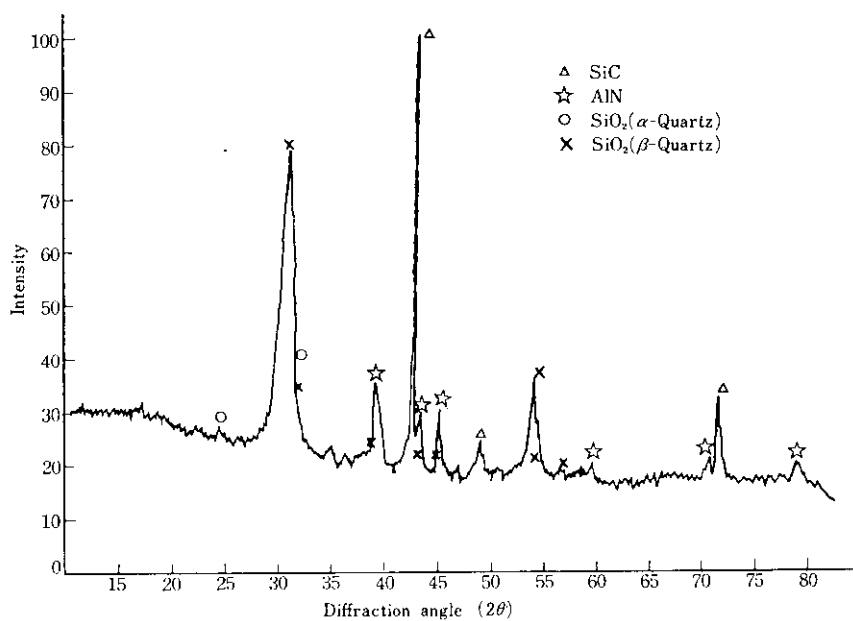


Fig. 5 X-ray diffraction chart of ash from coke (heated at 1800°C) treated with low temperature plasma asher

Photo. 1, 2 に示す。これらの結果から、高温処理コークス中に存在する N は AlN であることがわかる。

3.2.2 NOx発生試験

(1) AlN あるいは Si_3N_4 を添加した炭材を使った焼結試験における NOx の発生

AlN あるいは Si_3N_4 を電極カーボン量に対し 1

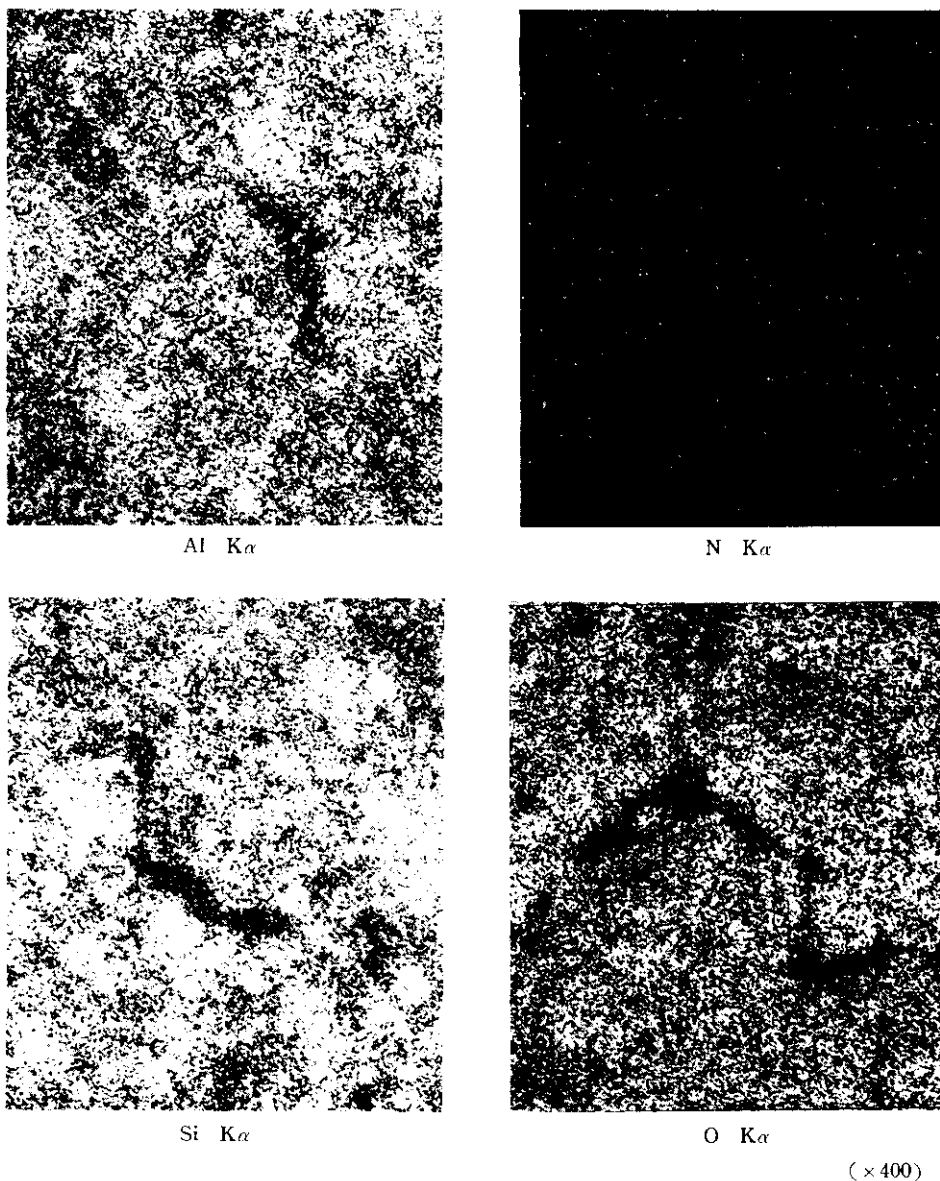


Photo. 1 Scanning images of characteristic X-ray of ash from coke (before heating) treated with low temperature plasma asher

%添加した炭材を用いて焼結試験を行い、 NO_x の発生状況を調べた結果を **Fig. 6** に示す。 AlN および Si_3N_4 としてのNは、焼結過程では NO_x に転換しないようである。

(2) 高温処理コークスを炭材として使用した焼結試験における NO_x の発生
高温処理コークスを用いて焼結試験を行い、

NO_x の発生状況を調べた結果を **Fig. 7** に示す。高温処理コークスを用いた場合は、同じN量の調合コークスを用いた場合に比べて、 NO_x の発生量は約 $\frac{1}{2}$ となる。電極カーボンを用いた場合に比べて若干高い程度である。この結果から高温処理によって生成した AlN は NO_x の発生に寄与しないことがわかる。

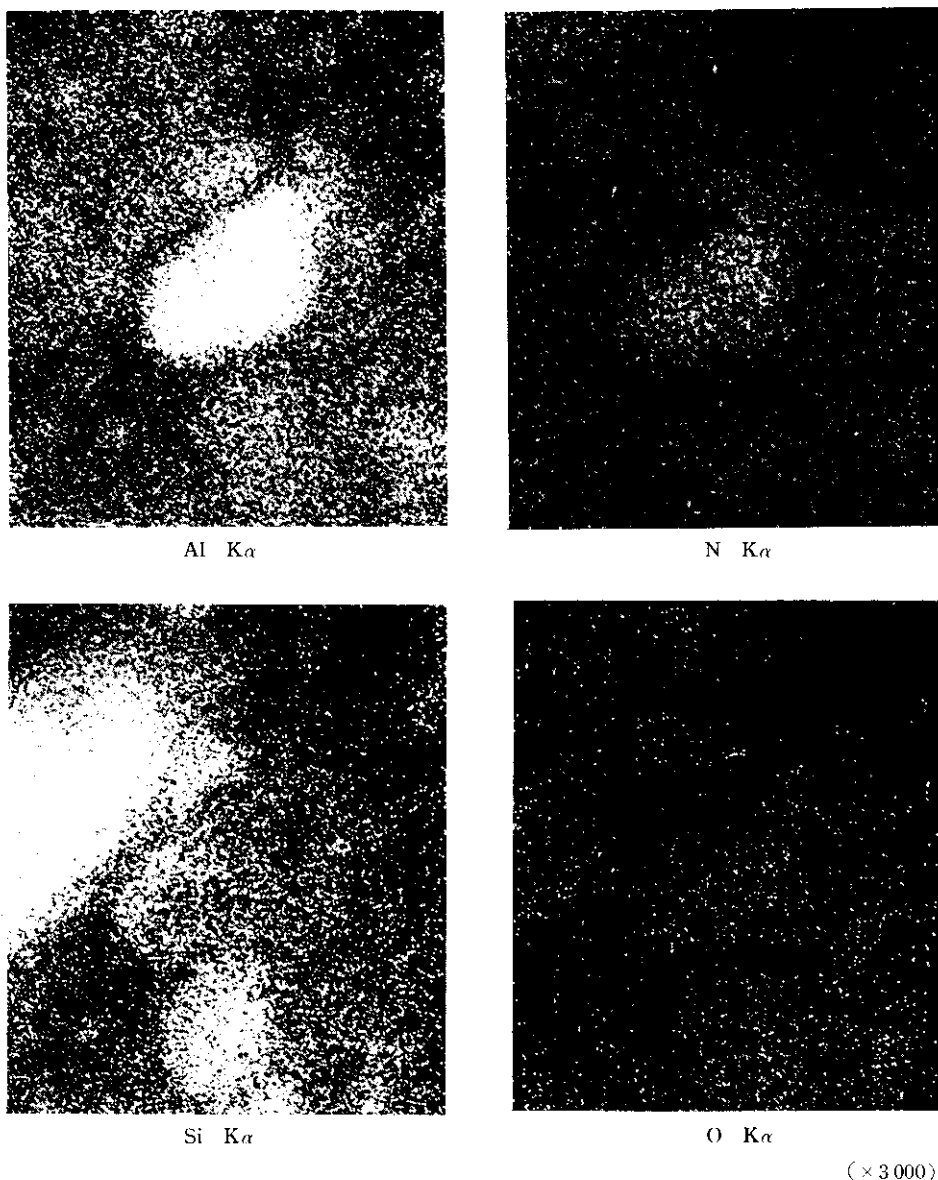


Photo. 2 Scanning images of characteristic X-ray of ash from coke (heated at 1800°C) treated with low temperature plasma asher

3.3 考 察

コークスを Ar 雰囲気中で 1800°C で加熱すると AlN が生成することが確認された。AlN は、コークスを高温で処理した際、加熱しないコークス中に含まれている有機窒素化合物が分解して生じた原子状の N が C の存在でコークス中の Al_2O_3

と次の反応を起して生成したものと考えられる。



AlN の生成温度は 1600°C ~ 1800°C⁵⁾, 1800°C ~ 1900°C⁶⁾, 1600 ~ 2000°C⁷⁾ あるいは 1500°C^{8,9)} であると報告されているが、ここで行った鉛試験および前述のタンマン炉の結果から 1600°C ~ 1800°C と推定される。2000°C になると一度

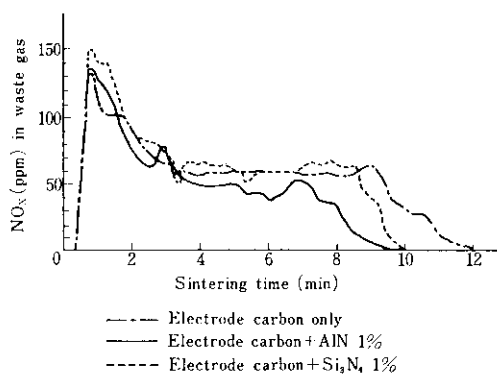


Fig. 6 Generation of nitrogen oxides from nitride by sintering test

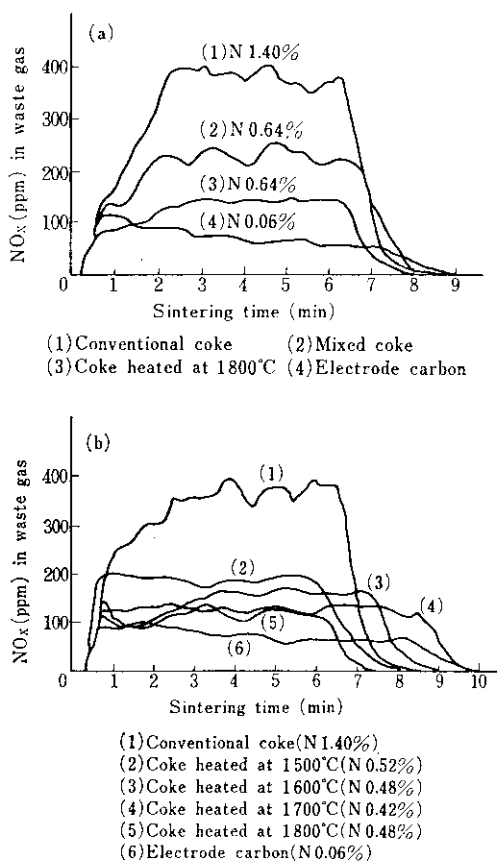


Fig. 7 Generation of nitrogen oxides from coke treated at elevated temperatures by sintering test

生成した AlN は分解しはじめる。

一般にコークス中に含まれている有機窒素化合物は低温灰化処理で揮散するが、無機窒素化合物は揮散しないで残存するといわれている。Table 3

に示したように 1800°C で加熱したコークスの低温灰化処理試料の N 量は、加熱しないコークスのそれに比べて著しく高い。これは 1800°C の加熱によって有機窒素化合物が無機窒素化合物に変換したことを意味している。したがって、 1700°C ~ 1800°C の加熱で NO_x の発生しがたいコークスを得ることができる。

また、X線マイクロアナライザーの結果から、 1800°C で加熱したコークス中の O は、高温で C と反応して CO として揮散するため、加熱しないコークスのそれに比べて著しく少ない。これは 1800°C で加熱したコークス中の Al の大部分が AlN として存在していることを示唆している。

高温処理コークス中の N は AlN として存在するため、焼結過程では NO_x の発生に寄与しない。これは、焼結過程において反応帯 (1000°C 以上の部分) での反応時間は 0.05sec と非常に短時間であり、かつ、 AlN の分解しはじめる温度が 2000°C と焼結温度の 1300°C ~ 1400°C よりも高いためと考えられる。

Si_3N_4 はコークス中の SiO_2 の量が Al_2O_3 の量よりも多いにもかかわらず、X線回折で Si_3N_4 が検出されないことから、生成していないと思われる。

4. 低窒素コークスを得るための原料石炭の選定および石炭の脱窒度簡易判定法

4.1 実験方法

(1) コークスの種類と脱窒度の関係

褐炭、歴青炭、無煙炭を 1200°C で乾留してコークスをつくり、 0.149mm 以下に粉砕したコークスをそれぞれタンマン炉を用いて Ar 雰囲気中で 1600° および 1800°C で 1hr 加熱して、コークスの種類と脱窒度の関係を調べた。

(2) 石炭の脱窒度判定

石炭の脱窒度を判定する方法を見いだすために次の2つの方法について実験を行った。

石炭の熱的挙動： 0.149mm 以下に粉砕した褐炭、歴青炭および無煙炭をそれぞれアルミナボートに入れ、環状電気炉を用いて Ar 雰囲気中で 300° 、 600° 、 900° 、 1200°C で 1hr 処理して N 分析を行い石炭の熱的挙動を調べた。

石炭と亜硝酸との反応：0.149mm 以下に粉碎した褐炭，歴青炭，無煙炭および黒鉛 2g をそれぞれ三角フラスコに入れ， CO_2 (50ml/min) で装置内を置換したのち，ブランク値を測定し，つぎに酢酸 (1 + 1) 15ml， NaNO_2 (飽和) 2ml を石炭のはいつている三角フラスコに加え，スターラーで攪拌するとともに発生するガスをアゾメーターに導いた。15min 反応させたのち，アゾメーター内に捕集されたガスの体積を読み，アミン系窒素の量を調べた。窒素定量装置を Fig. 8 に示す。

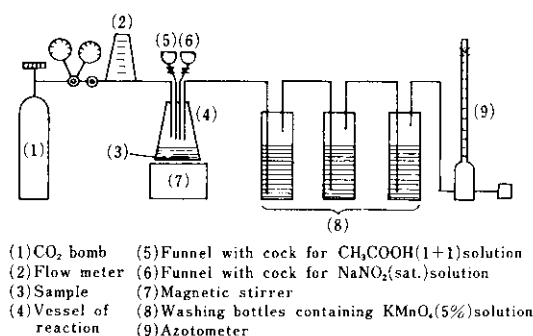


Fig. 8 Apparatus for measuring nitrogen as amine in coal

4.2 実験結果

4.2.1 コークスの種類と脱窒度の関係

コークスの種類と脱窒度の関係を Table 4 に示す。褐炭を原料としたコークスを 1800°C で処理したときの N 含有量は 0.1 % となったが，炭化度の進んだ歴青炭，無煙炭を原料としたコークスで

は脱窒度はそれより低い。

4.2.2 石炭中の窒素の熱的挙動

石炭中の N 量と加熱温度の関係を Table 5 に，原炭中の N 量に対する N の減少率と加熱温度の関係を Fig. 9 に示した。原炭中の N 量に対する N 減少率は褐炭 > 歴青炭 > 無煙炭の順となり，石炭の炭化度の低い順になっている。 1200°C における脱窒率は褐炭 80%，歴青炭 50～70%，無煙炭 30～50% で，炭化度の低い褐炭ほど脱窒率がよいことがわかる。

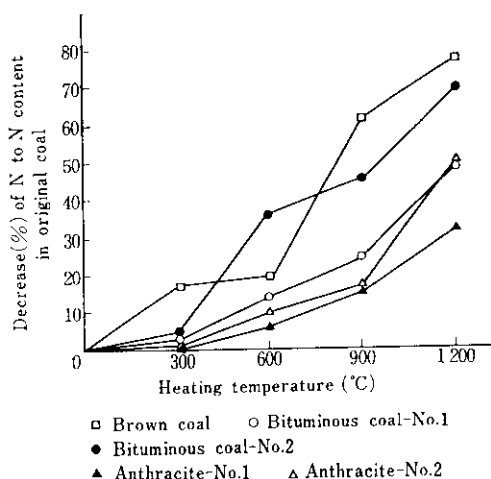


Fig. 9 Thermal behavior of nitrogen in coals (Relation between heating temperature and the percentage of decrease of N to N content in original coal)

4.2.3 石炭と亜硝酸との反応

石炭中のアミンと HNO_2 との反応により発生

Table 4 Relation between the kind of cokes and nitrogen removal

Kind of cokes	N (%)		
	Before heating	Heating at 1600°C	Heating at 1800°C
Coke produced from brown coal	0.47	—	0.10
Coke produced from bituminous coal	1.40	—	0.65
Coke produced from anthracite	0.64	0.46	0.21

Table 5 Relation between the nitrogen content in coal and heating temperature

Kind of coals	Heating temperature (°C)	Loss in weight (%)	N (%)	N(%) to weight of original coal
Brown coal	No heating	0	0.60	0.60
	300	16.2	0.60	0.50
	600	46.9	0.90	0.48
	900	53.4	0.50	0.23
	1 200	54.8	0.30	0.14
Bituminous coal-No. 1	No heating	0	1.34	1.34
	300	1.0	1.32	1.31
	600	11.9	1.31	1.15
	900	19.2	1.26	1.02
	1 200	24.8	0.92	0.69
Bituminous coal-No. 2	No heating	0	2.13	2.13
	300	2.6	2.08	2.03
	600	30.1	1.96	1.37
	900	38.5	1.90	1.17
	1 200	41.2	1.13	0.66
Anthracite No. 1	No heating	0	0.31	0.31
	300	2.3	0.32	0.31
	600	3.2	0.30	0.29
	900	6.3	0.28	0.26
	1 200	7.1	0.23	0.21
Anthracite -No. 2	No heating	0	1.09	1.09
	300	1.0	1.08	1.07
	600	1.4	0.99	0.98
	900	6.2	0.97	0.91
	1 200	9.4	0.49	0.54

Table 6 Nitrogen as amine in coal

Kind of coals	N ₂ gas (ml)
Brown coal	7.10
Bituminous coal	3.80
Anthracite	2.90
Graphite	1.63

した N₂ 量を測定した結果を **Table 6** に示す。発生した N₂ 量は褐炭＞歴青炭＞無煙炭＞黒鉛の順となり、炭化度の低い褐炭ほどアミン系の N が多いことがわかる。

4.3 考 察

4.3.1 コークスの種類と脱窒度

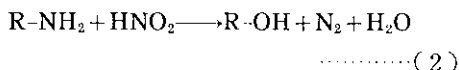
2章で述べたように高温加熱によるコークスの脱窒実験によると、歴青炭コークスではNを0.1%以下にするには2000°Cの加熱が必要である。しかし、炭化度の低い褐炭を原料としたコークスは脱窒度が高く、2000°Cまで加熱しなくても、これより低い温度(1800°C)でNを0.1%以下にすることができる(**Table 4** 参照)ので、この種の石炭を探索することは高温処理によるコークス脱窒法の実用化に有利となる。

4.3.2 石炭中の窒素の形態と脱窒度

石炭中に存在するNは、多環芳香リング中に結合したものと側鎖に結合したものの(アミン系窒素)とがあり、前者は安定で乾留によって分解しにくく、コークス中に残留する窒素化合物は主としてこれである。後者は乾留時分解しやすい。そのため石炭中のN量と存在形態を知ることが低窒素コークスを得るために必要で、Nが低く、しかもアミン系窒素の多い石炭を選ぶのがよい。

石炭の熱的挙動の実験で、1200°Cの加熱後でも石炭中にかなりのNが残存している。このNは熱的に安定なNで、芳香環構造中に含まれているものであり、石炭の熱処理による脱窒がむずかしいことがわかる。

また、亜硝酸との反応は、Von Slyke¹¹⁾により開発された方法で、次式に示すように第1級アミンと亜硝酸との反応によって発生したN₂を測定して第1級アミンを定量するものである。



このN₂量は含有する第1級アミンの量に比例するので、Table 6の結果から炭化度の低い石炭ほど第1級アミンが多く含まれると考えられる。

これらの2方法を石炭に応用することによって、石炭中のアミン系窒素の量を定性的に知ることができ、ひいては石炭の脱窒度を判別することができる。

4.3.3 原料石炭の選定

低窒素コークスを得るための石炭を選定する場合には、石炭中のNが低く、しかもアミン系のNを多く含むものを選ぶべきである。この判定には1200°Cまで加熱してNの熱的挙動を調べるか、亜硝酸との反応により発生するN₂量を調べればよい。

5. 結 言

焼結排ガス中のNO_xを低減するために、高温加熱によるコークスの脱窒実験を行った。コークスのNを0.1%以下に低減するには、Ar気流中で2000°Cの加熱が必要であることがわかったが、温度が高すぎるため実用化がむずかしい。そこで高温処理コークス中のNの存在形態と焼結過程におけるNO_x発生の関係を調べ、高温処理中にコークス中のNがAlNに変わり、このAlNは焼結過程でNO_xの生成に寄与しないことを確認した。したがって、1700~1800°Cの加熱によってNO_xの発生に寄与しないコークスが得られることがわかった。

一方、原料面からは低窒素で脱窒度のよい石炭を見つけることが重要である。石炭の脱窒度簡易判別法として、石炭中Nの熱的挙動および石炭と亜硝酸との反応(アミン系窒素の分析)について調べ、石炭の種類、炭化度とこれらとが関係のあることがわかり、石炭の選定に応用できることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 稲葉、黒沢ほか：窒素酸化物防止技術、別冊化学工業、17(1973)14, 103〔化学工業社〕
- 2) 海外技術資料研究所専門委員会編：大気汚染防止技術、(1973), 391〔海外技術資料研究所〕
- 3) 吉永、西岡ほか：日本鉄鋼協会第87回講演大会講演概要集、60(1974)4, 22
- 4) 焼結小委員会：日本鉄鋼連盟NO_x技術研究委員会資料 13-29, (1974)
- 5) C. L. Mantell : Chem. Met. Eng., 35 (1928), 746
- 6) R. Hosmer, Helen : J. Ind. Eng. Chem., 9 (1917), 428
- 7) S. A. Tucker : ibid, 5 (1913), 191
- 8) W. Fraenkel : Z. Elektrochem, 19 (1913), 362
- 9) W. Fraenkel : ibid, 22 (1916), 107
- 10) 北野：分析機器, 7 (1969) 12, 792