
焼結用コークスの脱窒に関する研究（第2報）

A Study on the Nitrogen Removal from Coke for Sintering (II)

畑 俊彦(Toshihiko Hata) 小笠原 武司(Takeshi Ogasawara) 河野 吉久(Yoshihisa Kono)

要旨：

鉄鉱石焼結過程での窒素酸化物(NO_x)の発生を低減するために、焼結用コークスを事前加熱する実験を行った。前報では、コークス中のNがAr雰囲気中高温で窒化アルミニウム(AlN)に変換し、その AlN は焼結過程で NO_x 発生に寄与しないことを報告した。この報告では、Arあるいは N_2 雰囲気中で加熱処理したコークス中における AlN の生成に関してより詳細な実験および熱力学的検討を行った。Ar雰囲気ではコークス中のNは $1600^\circ\sim 1800^\circ\text{C}$ の加熱で AlN を生成し、 1800°C では全Nの約70%が AlN として存在する。しかし、 2000°C では AlN の分解が始まる。一方、 N_2 雰囲気ではコークス中の全N量は温度の上昇とともに増加するが、このようなNは AlN として存在し、焼結過程で NO_x 発生に寄与しない。それゆえ N_2 雰囲気でのコークスの加熱はAr雰囲気と同様の効果があり、加熱コスト低減に有効である。

Synopsis：

In order to abate the generation of nitrogen oxides (NO_x) during the sintering of iron ore, attempts have been made by preheating coke at several high temperatures. It was reported in the previous paper that N in coke converted into aluminum nitride (AlN) at high temperatures in an Ar atmosphere, and that AlN was not connected with NO_x generation in sintering. In this paper, more detailed investigations have been made in view of experimental and thermodynamic aspects on the AlN formation in coke during heat treatments in either Ar or N_2 atmosphere. In an Ar atmosphere, N in coke forms AlN at a heating temperature between 1600°C and 1800°C , though a partial decomposition of AlN begins at about 2000°C . About 70% of total N exists as AlN at 1800°C . In an N_2 atmosphere, total N content in coke increases with rising temperature. Such N, however, exists as AlN and does not lead to NO_x generation in sintering. Therefore, the heating of coke in an N_2 atmosphere is as efficient as in Ar, and effective in reducing a heating cost.

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(第2報)

A Study on the Nitrogen Removal from Coke for Sintering (II)

畑 俊彦*

Toshihiko Hata

小笠原 武司**

Takeshi Ogasawara

河野 吉久***

Yoshihisa Kono

Synopsis:

In order to abate the generation of nitrogen oxides (NO_x) during the sintering of iron ore, attempts have been made by preheating coke at several high temperatures.

It was reported in the previous paper that N in coke converted into aluminum nitride (AlN) at high temperatures in an Ar atmosphere, and that AlN was not connected with NO_x generation in sintering.

In this paper, more detailed investigations have been made in view of experimental and thermodynamic aspects on the AlN formation in coke during heat treatments in either Ar or N₂ atmosphere. In an Ar atmosphere, N in coke forms AlN at a heating temperature between 1600° and 1800°C, though a partial decomposition of AlN begins at about 2000°C. About 70% of total N exists as AlN at 1800°C. In an N₂ atmosphere, total N content in coke increases with rising temperature. Such N, however, exists as AlN and does not lead to NO_x generation in sintering.

Therefore, the heating of coke in an N₂ atmosphere is as efficient as in Ar, and effective in reducing a heating cost.

1. 緒 言

すでに筆者らは、コークスを Ar 雰囲気中で高温処理すると、コークス中の N が窒化アルミニウム (AlN) に転換し、この AlN は焼結反応において窒素酸化物 (NO_x) 生成に寄与しないことを報告¹⁾している。今回は、AlN の生成について詳しい知見を得るために、加熱によってコークス中に AlN がどのように生成するかを調べるとともに、熱力学的に窒化物の生成について考察した。また筆者

らは AlN の生成に注目して、N₂ 雰囲気中で高温処理したコークスを用いて、焼結過程における NO_x の発生について検討し、雰囲気ガスとして N₂ を使用する可能性を探究した。

2. 実験方法

2・1 実験試料の調製

0.149mm 以下に粉碎した普通コークス (ash: 14.7%, V.M.: 2.5%, F.C.: 82.8%, N: 0.88%)

* 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

(昭和51年10月14日原稿受付)

** 技術研究所環境科学研究室主任研究員

をアルミナるつぽに入れ、タンマン炉を用いて次の実験水準に基づいて加熱し、実験試料を調製した。

加熱温度：1 500°, 1 600°, 1 700°, 1 800°, 2 000°C

加熱時間：1h

雰囲気：Ar, N₂

2・2 AIN の生成と NOx 発生の検討

普通コークス、Ar や N₂ 雰囲気中の各温度で処理したコークスおよびこのコークスをマッフル炉を用いて処理して得られた灰分について、工業分析、N 分析および X 線回折測定を行い、N の存在状態を調べるとともに、これらの分析値を用いた計算によりコークス中に存在する AIN の量を求めた。

さらに、焼結主原料（鉄鉱石、返鉱、石灰石を配合）に炭材として高温処理したコークスをそれぞれ添加し、焼結鍋（2kg）を用いて焼結試験を行い、NOx 分析装置により NOx の発生状況を調べた。

3. 実験結果

3・1 コークス中の N の AIN への転換

コークスを Ar 雰囲気中で高温処理し、加熱温

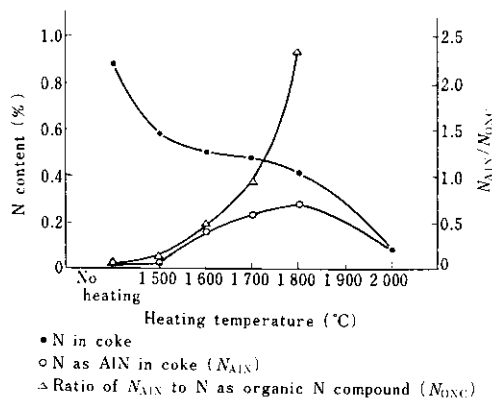


Fig. 1 Conversion of N in coke into AIN

度によるコークス中の N 量の変化、AIN の生成量、コークス中の N の AIN への転換率、無機態窒素（AIN としての N）と有機態窒素（コークス中にはじめから含まれる N）の生成比、X 線回折による N の存在状態の調査結果を Table 1 および Fig. 1 に示す。この結果、加熱温度の上昇にしたがって AIN の生成量が増大し、コークス中の無機態窒素と有機態窒素の存在比率も増加した。1 800°C では N の AIN への転換率は 70% にも達した。

3・2 N₂ 雰囲気におけるコークスの脱窒

Ar および N₂ 雰囲気中でコークスを高温加熱した場合の加熱温度とコークス中の N 量の関係を

Table 1 Conversion of N in coke into AIN and X-ray diffraction results of coke ash heated in Ar

Heating temperature (°C)	Composition in coke (%)		N in coke ash* (%)	N _{AIN} (%) ②	N _{ONC} (%) ①-②	Conversion rate (%) 100②/①	Recognized constituents by X-ray diffraction
	Ash	N ①					
No heating	14.7	0.88	0.00	0.00	0.88	0	SiO ₂ , α-Fe ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ , CaSO ₄
1 500	14.5	0.53	0.09	0.01	0.52	2	β-SiC, " " "
1 600	14.5	0.50	1.11	0.16	0.34	32	" " " "
1 700	14.3	0.48	1.58	0.23	0.25	48	" " " " , AIN
1 800	13.4	0.40	2.08	0.28	0.12	70	" " " " "
2 000	5.6	0.08	—	0.08**	—	—	—

* Considered to be N as AIN

** Total N in coke

N_{AIN}: Weight percentage of N as AIN to original coke

N_{ONC}: Weight percentage of N as organic N compound to original coke

Fig. 2 に、 N_2 雰囲気気で処理したコークスの灰分の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。この結果から、 N_2 雰囲気気では Ar 雰囲気気の場合とは逆に、温度が高くなるにしたがってコークス中の N は増加するが、その N は Ar 雰囲気気の場合と同様に AIN であることがわかった。

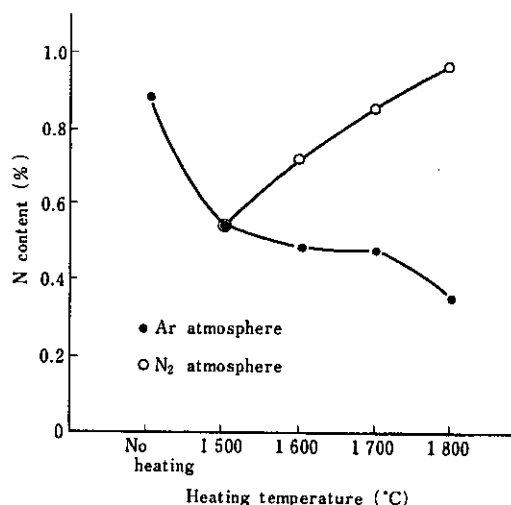


Fig. 2 Effect of heating atmosphere on nitrogen removal

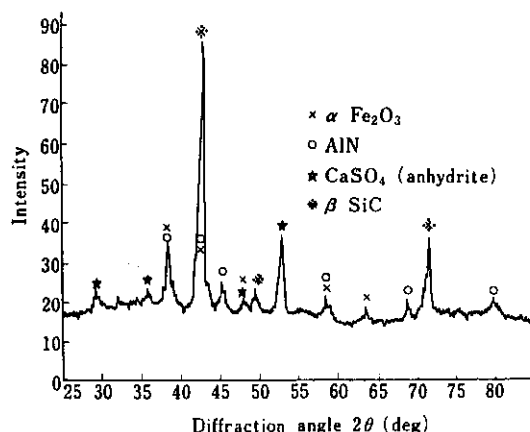


Fig. 3 X-ray diffraction chart of coke ash heated at 1800°C in N_2

3・3 N_2 雰囲気気で高温処理したコークスを用いた焼結試験における NO_x の発生

N_2 雰囲気気で高温処理した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. 4 に示す。この結果、高温で処理したコークスを用いた場合、N 量の近似した未処理コークスを用いた場合に比べ、 NO_x の発生量は約 $\frac{1}{2}$ となった。

4. 考 察

4・1 AIN の生成と NO_x の発生

AIN の生成温度については 1500~2000°C 間の諸報告²⁻⁶⁾があるが、筆者らの行った実験では 1600~1800°C と考えられる (X 線回折結果では 1700°C で AIN が検出されるが、コークス灰分の N 分析からは 1600°C で AIN が生成している)。さらに温度が高くなって 2000°C になるとコークス中の N が 0.1% 以下に減少することから、一度生成した AIN が分解しはじめることがわかる。

つぎに、 N_2 雰囲気中 1800°C で処理したコークスを用いた場合の NO_x 発生量について考える。

	Heating temperature (°C)	N in coke (%)
a	No heating	0.88
b	1500	0.53
c	1600	0.72
d	1700	0.85
e	1800	0.96

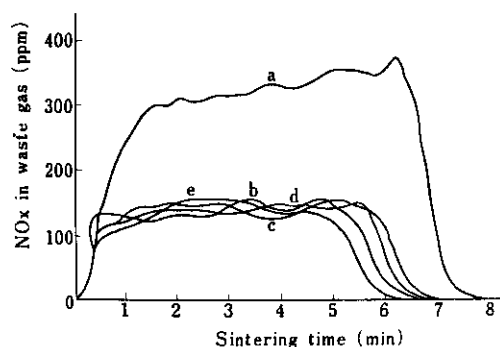


Fig. 4 Generation of NO_x during sintering test out of coke preheated at elevated temperatures in N_2

1 800°C で処理したコークスでは N の約 30% が有機態窒素として残留し、この N が NO_x 発生に寄与する。ところが、焼結過程では一般にコークス中の N の NO_x への転換率は 20~40% と報告⁷⁾されている。高温処理後の有機態窒素の転換率もこの程度と仮定すると NO_x 発生量は非常に少なくなり、NO_x 発生に寄与しないコークスが得られることがわかる。

4.2 AIN の分析

コークス中の AIN の生成量を定量的に知るためにコークス中の AIN の分析法が必要となったが、これに関する文献は見当たらない。そこで、コークスの灰分中の N から AIN を定量することにした。AIN の分解温度は 2 000°C と高いため、コークスを低温灰化装置¹⁾あるいはマッフル炉で灰化するとコークス中の有機態の N は揮散するが、AIN は揮散せずに灰分中に残留する。したがって、灰分中の N から AIN を定量することは理論的に正しいと考えられる。

4.3 窒化物生成に関する熱力学的検討

コークスを不活性雰囲気中で高温加熱することによって AIN が生成することが X 線回折測定に

より確認されたが、コークス中に比較的多く含まれている Si, Ti など窒化物をつくることが考えられる。これらの成分のコークス中での存在形態は不明であり、どのような過程によって窒化物が生成するかはさらに検討を要するが、想定される反応系についての生成自由エネルギー変化により反応の可能性について考えた。Table 2 に示した種々の反応式の 1 500°~2 200°K における生成自由エネルギー変化 ΔG^0 を Fig. 5 に示す。この結果から、反応①、②および⑧の一部の温度域で $\Delta G^0 > 0$ となる以外は $\Delta G^0 < 0$ となり、反応は起こりうることをわかる。そして生成定数の大きさはほぼグループ D > グループ B > グループ C > グループ A の順となっている。したがって、どうして AIN が最も生成しやすいかは、これらの金属元素の存在形態とともに生成速度の相違が関与していることが考えられる。

5. 結 言

高温加熱によるコークス中の N の AIN への転換状況および N₂ 雰囲気中で処理したコークスを用いて焼結過程における NO_x の発生状況を調べた結果、次のことが明らかになった。

Table 2 Several reactions conjectured as to nitride formation

Group	Formula No.	Reaction formula
A	①	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2} \text{C} + \frac{1}{2} \text{N}_2 \longrightarrow \text{AlN} + \frac{3}{2} \text{CO}$
	②	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
	③	$\text{TiO}_2 + 2\text{C} + \frac{1}{2} \text{N}_2 \longrightarrow \text{TiN} + 2\text{CO}$
B	④	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2} \text{C} + \text{N} \longrightarrow \text{AlN} + \frac{3}{2} \text{CO}$
	⑤	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 4\text{N} \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
	⑥	$\text{TiO}_2 + 2\text{C} + \text{N} \longrightarrow \text{TiN} + 2\text{CO}$
C	⑦	$\text{Al}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2 \longrightarrow \text{AlN}$
	⑧	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
	⑨	$\text{Ti} + \frac{1}{2} \text{N}_2 \longrightarrow \text{TiN}$
D	⑩	$\text{Al}(\text{g}) + \text{N} \longrightarrow \text{AlN}$
	⑪	$3\text{Si} + \text{N} \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
	⑫	$\text{Ti} + \text{N} \longrightarrow \text{TiN}$

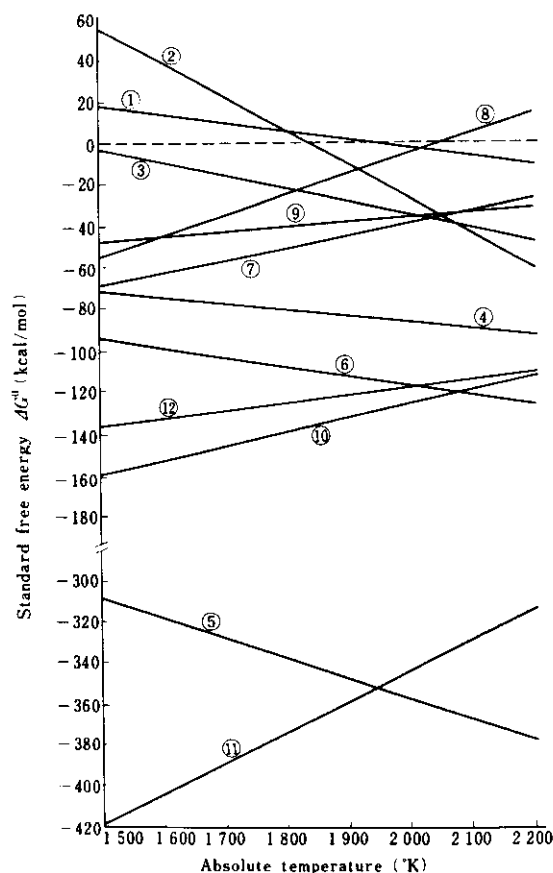


Fig. 5 Relation between standard free energy of formation of nitrides and absolute temperature (numeral in circle shows formula number in Table 2)

(1) Ar 雰囲気中で AlN は 1 600°~1 800°C で生成し、2 000°C になると一度生成した AlN が分解をはじめ。1 800°C で 1h 処理したコークスでは N の 70% が AlN となる。

(2) N₂ 雰囲気中で高温処理したコークスは、温度が高くなるほど Ar 雰囲気の場合¹⁾とは逆に N 量が増加するが、この N は AlN として存在するため焼結過程で NO_x 発生に寄与しない。

(3) 雰囲気ガスとしての N₂ の使用は可能であり、加熱処理コストを低減するために効果がある。

参考文献

- 1) 畑, 河野: 川崎製鉄技報, 7 (1975) 3, 295
- 2) C. L. Mantell: Chem. Met. Eng., 35 (1928), 746
- 3) R. Hosmer, Helen: J. Ind. Eng. Chem., 9 (1917), 428
- 4) S. A. Tucker: ibid., 5 (1913), 191
- 5) W. Fraenkel: Z. Elektrochem., 19 (1913), 362
- 6) W. Fraenkel: ibid., 22 (1916), 107
- 7) 日本鉄鋼連盟: NO_x 技術研究委員会資料, (1973)