
焼結過程の NO_x の生成と燃料中窒素濃度，焼結条件の影響

Generation of Nitrogen Oxide during Iron Ore Sintering and Effect of Nitrogen Concentration in Fuel and Sintering Condition

佐々木 晃 (Akira Sasaki) 斉藤 健志 (Kenji Saito) 町島 良一 (Ryoichi Machishima) 岡部 俠児 (Kyoji Okabe)

要旨：

焼結過程の NO_x の生成機構および燃料中窒素濃度や焼結条件の NO_x 生成への影響を検討した。(1) 焼結過程で生成する NO_x はほとんど燃料中の窒素に起因する。(2) NO_x は燃焼帯上部の酸化帯で生成し還元帯で減少する。(3) NO_x 生成量は燃料中窒素濃度に依存するが，さらに燃焼帯のガス雰囲気によっても支配される。燃料の種類，燃料添加量，吸引風量や燃料粒度を変えた焼結鍋試験を行うと，NO 転換率は燃焼に関与しなかった未反応酸素量と密接な関係がある。

Synopsis：

Studies have been made of the mechanism of generation of nitrogen oxide (NO_x) in iron ore sintering process, and the effect of fuel and sintering conditions on NO_x generation. The results are summarized as follows: (1) It is confirmed that NO_x in sintering process originates mainly from nitrogen in fuel. (2) NO_x is formed in the oxidizing part of combustion zone and then diminishes in the reducing part. (3) Generation of NO_x increases with nitrogen content in coke and is also affected by gas composition of combustion zone. The conversion ratio of in-fuel nitrogen to NO is closely related to residual oxygen content in exhaust gas of sintering according to sintering tests where factors such as fuel (type, particle size, and amount added) and suction air flow rate are varied.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

焼結過程のNO_xの生成と燃料中窒素濃度, 焼結条件の影響

Generation of Nitrogen Oxide during Iron Ore Sintering and
Effect of Nitrogen Concentration in Fuel and Sintering Condition

佐々木 晃*

Akira Sasaki

斉藤 健志**

Kenji Saito

町島 良一***

Ryoichi Machishima

岡部 俠児****

Kyoji Okabe

Synopsis:

Studies have been made of the mechanism of generation of nitrogen oxide (NO_x) in iron ore sintering process, and the effect of fuel and sintering conditions on NO_x generation. The results are summarized as follows:

- (1) It is confirmed that NO_x in sintering process originates mainly from nitrogen in fuel.
- (2) NO_x is formed in the oxidizing part of combustion zone and then diminishes in the reducing part.
- (3) Generation of NO_x increases with nitrogen content in coke and is also affected by gas composition of combustion zone.

The conversion ratio of in-fuel nitrogen to NO is closely related to residual oxygen content in exhaust gas of sintering according to sintering tests where factors such as fuel (type, particle size, and amount added) and suction air flow rate are varied.

1. 緒言

NO_x（窒素酸化物）は光化学スモッグの原因物質といわれ、その発生量を減少させることが製鉄業にとって大きな課題となっている。製鉄所より発生するNO_xの約半分は焼結工場より排出される。焼結工場の排ガスに含まれる150～300ppmのNO_xを除去するには脱硝装置を用いることもできるが、最近では焼結操業技術の改善により焼結中に生成するNO_xを減少させる試みがいくつかなされている¹⁾。しかし実操業に適用できる技術としては十分

確立されてはならず今後の課題である。焼結過程で生成するNO_xを減少させるには、焼結におけるNO_xの生成機構を明らかにする必要がある。本報告ではfuel NO_xの生成機構に関する検討結果および焼結燃料中窒素濃度と各種焼結条件のNO_x生成に及ぼす影響について述べる。

2. NO_xの生成機構

2・1 焼結過程で生成するNO_xの種類

燃焼装置で生成するNO_xには2種類ある。燃料

* 技術研究所製鉄研究室主任研究員

*** 技術研究所製鉄研究室

(昭和52年7月18日原稿受付)

** 技術研究所製鋼研究室主任研究員

*** 技術研究所製鉄研究室主任研究員・工博

中に含まれる窒素が燃焼の際に酸素と反応してできる fuel NOx と、空気中の酸素と窒素が高温で反応してできる thermal NOx である。fuel NOx の生成機構は十分解明されていないが、thermal NOx は Zeldovich²⁾ によって解明され NO の生成速度はつぎの式で表される。

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = k(\text{N}_2) \cdot (\text{O}_2)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

速度定数 k はつぎのように与えられている。

$$\text{大屋}^{3)}: k = 1.8 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{135\,000}{RT}\right) \\ (\text{s} \cdot \text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2})$$

$$\text{Zeldovich}: k = 3 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{129\,000}{RT}\right) \\ (\text{s} \cdot \text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2})$$

$$\text{Glick}^{4)}: k = 9 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{135\,000}{RT}\right) \\ (\text{s} \cdot \text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2})$$

焼結で生成する NOx の 90% 以上は NO であるので、焼結反応とともに生成する thermal NO 濃度を大屋による速度定数を採用し計算した。焼結燃焼帯をガスが通過する時間を 0.10s, 0.05s, 吸引されるガスの組成を酸素 20%, 窒素 80% とし、温度を 1200~1600°C の範囲で変えて計算した。結果を Fig. 1 に示す。焼結層内の最高温度は 1500°C 程度なので、計算による thermal NO は約 10ppm になる。この値は焼結排ガス中の NOx 濃度 (150~300ppm) に比べ著しく低い。

つぎに 2kg 容量の焼結鍋を用い、吸引ガス組成を Ar 80%, O₂ 20% と N₂ 80%, O₂ 20% の 2 通りに変えた実験を行った。そのいずれの場合も、ガス吸引量は 2 l/s、コークス添加量を 4% とした。排ガス中の NOx 濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。アルゴンガスを吸引した場合も窒素ガスの場合と同程度に NOx が生成した。

以上の計算および実験結果から、焼結過程で生成する NOx は大部分 fuel NOx であると結論できる。

2・2 fuel NOx の生成機構

燃料中窒素の NOx への反応経路については研究が少なく十分解明されていない。コークス中の窒素は多環芳香リング中に結合し分解しにくい⁵⁾。Martin ら⁶⁾によると、これらの窒素化合物が燃焼時に N, NH, NH₂, NH₃, CN, HCN に分解しこれらが酸素と結合し NOx が生成する。しかし火焰内

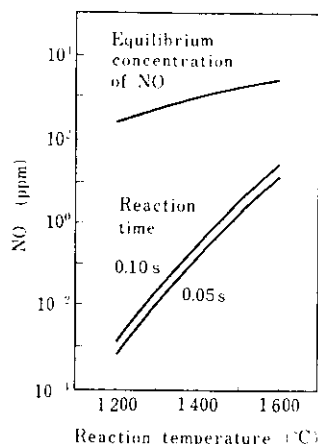


Fig. 1 Calculated concentration of thermal NO to be formed during sintering

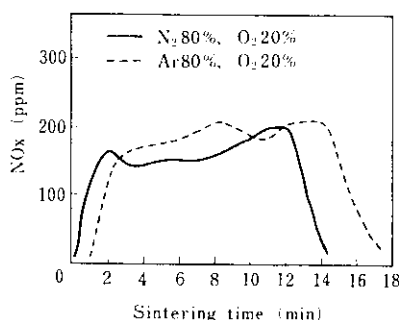


Fig. 2 Change of NOx concentration in exhaust gas of sinter pot

の酸素分圧の低い領域では、たとえば $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ あるいは $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$ などの再結合反応が起こり、少なくともこれらの反応量に相当する分の窒素は NOx にならない。

また佐々木ら⁷⁾は、焼結過程の NOx の生成について $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ の抑制反応と $\text{N} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$ の生成反応が燃焼コークス粒周辺の拡散層内で起こると考え、燃焼コークスの周囲の CO/O₂ を高めることが NOx の生成を抑える基本であると述べている。

コークスの燃焼は、コークス粒周辺の灰層やガス境界層内を通してのガスの拡散過程と、コークス表面および拡散層内での反応過程により進行する⁸⁾。拡散層内のガス組成については、いくつかの分布形態が考えられる⁹⁾が、その中の最も簡単なガス組成と温度の分布モデルについて、拡散層内の平衡 NO 濃度分布を計算した。結果を Fig. 3 に

示す。コークス表面近傍の酸素分圧の低い領域では、NOはほとんど生成しない。この領域（たとえば $P_{\text{NO}}=10^{-5}$ 以下）では $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ などの再結合反応が進行し、この反応に関与しなかったNのみが外側の酸素の多い領域でNOxになると考えられる。

コークス粒周囲の雰囲気や温度レベルは、拡散層内のガス組成分布に影響し、それとともにNOxの生成量も変化すると推定される。fuel NOxの生成機構に関しては、その発生形態や影響因子など残された課題が多い。

2・3 焼結燃焼帯のNO分布

焼結過程で生成するNOxは燃料中に含まれる窒素に基因するが、焼結過程のNOxの生成を見ると燃料中窒素のみでは説明できない現象がある。たとえば、吉永ら¹⁰⁾によると焼結吸引ガス中の酸素濃度が高いほどNOx生成量が多くなる。一方、佐々木ら¹⁾は、焼結層上面を保熱し吸引ガス中の酸素を富化すると、燃焼帯温度が上昇しNOxは逆に減少することを述べている。

また後述するように、燃料添加量が多いほど

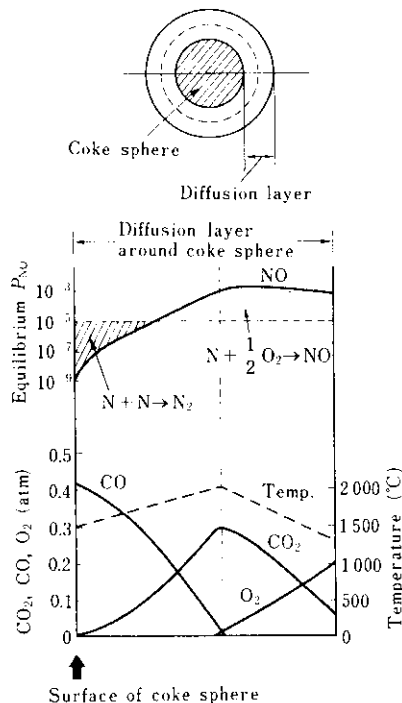


Fig. 3 Schematic distribution of CO_2 , CO , O_2 and calculated equilibrium concentration of NO around coke sphere

NOxの生成が少なくなるのも十分説明されていない。

これらの現象を明らかにする手掛りを得るため、焼結燃焼帯における CO , CO_2 , O_2 , NO の各ガス成分の分布を調べた。Fig. 4に示すように、実験には内径11cmφ、高さ30cmの小型焼結鍋を用いた。コークス添加量は4, 6%, さらに焼結原料の通気度を変えるため、粉鉄鉱石に対する返鉱配合割合を0, 30%とした。ガスは焼結層中心部（焼結層上面から15cm下方の位置）から1minごとに採取し分析した。また5cm隔たった2点の温度変化から燃焼帯の降下速度を求めた。燃焼帯のガス濃度分布はつぎのように求めた。ガス濃度の経時変化曲線において焼結開始後の一定時間を定め、その時間と各濃度測定点までの時間差 Δt を（燃焼帯降下速度） $\times$ （ Δt ）の式でガス採取位置からの距離 Δl に直し燃焼帯のガス濃度分布を求めた。返鉱配合割合0%で、コークス添加量4%, 6%の各場合および返鉱配合割合30%, コークス添加量4%の場合の燃焼帯のガス濃度分布をFig. 5(a), (b), (c)に示す。図において CO が存在しない燃焼帯上部の領域は酸化帯、 CO が発生する燃焼帯下部の領域は還元帯である。酸化帯ではコークスが $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の反応により燃焼し、同時にコークス中窒素が $\text{N} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$ の反応によりNOになる。還元帯では $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の反応とともに CO_2 とコークスが反応し、 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ のソリュションロス反応が起こる。還元帯に流入したNOは CO あるいは C により還元され減少する。しかし

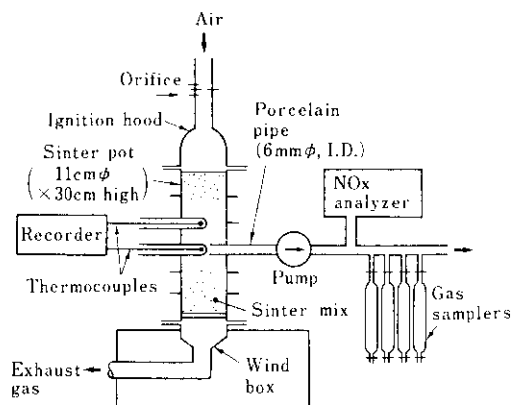


Fig. 4 Experimental apparatus for gas analysis in sinter bed

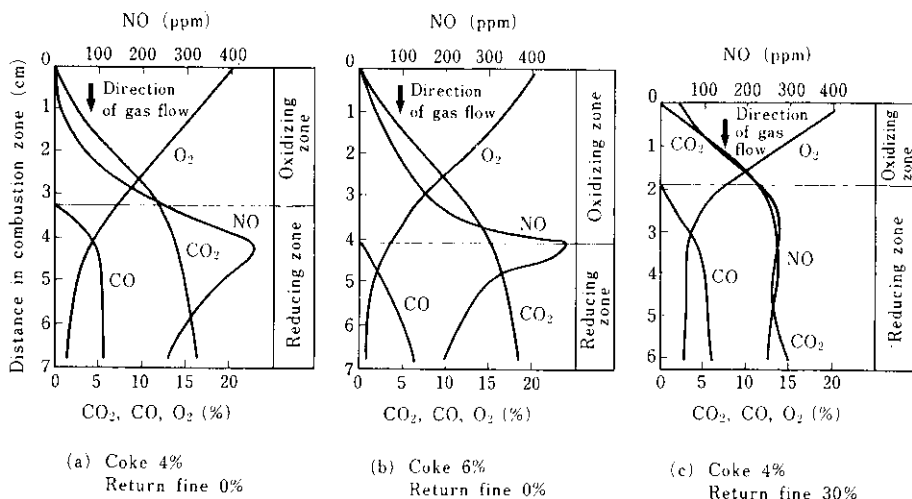


Fig. 5 Gas distribution in combustion zone of sinter bed (sinter pot test)

コークス添加量が少なく、通気度の良い焼結原料を使用した場合、Fig. 5(c)に示すように還元帯でのNO濃度の減少が見られない。コークス添加量、原料通気度を変えた実験において、燃焼帯中のNO濃度が最大に達する位置でのCO₂、O₂濃度をFig. 6のようにプロットした。CO₂/O₂比が2.0以上では還元帯でのNOの減少が見られ、2.0以下ではNOの減少が明瞭に見られない。このように焼結過程のNO_xの生成は燃料中窒素濃度のみに依存するのではなく、焼結燃焼帯で燃料粒子が燃える際の温度やガス雰囲気も影響する複雑な現象と考

えられる。

3. NO生成に対する燃料中窒素濃度と焼結条件の影響

3.1 実験方法

窒素濃度の異なる数種の焼結燃料を用いた焼結鍋実験を行い、NOの生成およびシャッター強度などの焼結特性を調べた(test 1)。さらに燃料添加量、吸引風量、吸引負圧、燃料粒度、充填密度、水分添加量などの焼結条件を変化させNOの生成を調べた(test 1~6)。

焼結鍋は直径290mmφ、高さ300mmの40kg容量である。実験には粉鉄鉱石55.3%、返鉱36.9%、石灰石7.8%の割合に配合した塩基度(CaO/SiO₂) 1.7の原料を用いた。燃料はコークスとコークスより窒素濃度が低い4種類の固体燃料を使用した。

これらの燃料の化学組成をTable 1に示す。

test 1~6の実験条件をTable 2に示す。焼結中に吸引風量と排ガス中のNO濃度を連続測定した。焼結開始3 min、5 min後の排ガス中のCO₂、CO、O₂濃度も測定した。その結果に基づいて、つぎのようなNO生成に関する指数を求めた。

最高NO濃度(ppm)：排ガス中のNO濃度は台形型の経時変化を示す(後述Fig.13参照)。その頂部の平均を最高NO濃度とした。

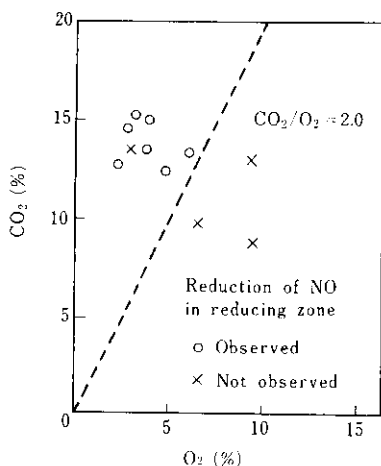


Fig. 6 Gas composition at the position where NO concentration is maximum in combustion zone

Table 1 Chemical composition of test fuels

	Composition (%)				
	N	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	S
Coke	0.90	84.7	2.8	12.6	0.69
Fuel A1	0.22	84.5	5.0	10.6	—
Fuel A2	0.67	78.7	7.5	13.8	0.23
Fuel B	0.51	89.0	9.0	2.1	0.12
Fuel C	0.46	79.9	14.7	5.4	0.04

燃料単位重量あたりのNO生成量(Nm³/kg-coke):
 燃焼した燃料の単位重量あたりのNO生成量を
 示す。つぎの式により求め、3min, 5minの値
 を平均した。

$$\frac{(\text{NO})}{(\text{CO}) + (\text{CO}_2)} \cdot \frac{12}{22.4} \cdot \frac{1}{F.C} \quad \dots\dots\dots (2)$$

NO転換率(%): 燃料中の窒素がNOに変わる割合
 を示す。つぎの式により求め、3min, 5minの
 値を平均した。

$$14 \cdot \frac{(\text{NO})}{12} \cdot [(\text{CO}) + (\text{CO}_2)] \cdot \frac{N}{F.C} \times 100 \quad \dots (3)$$

NO原単位(Nm³/t-sinter): +10mm 成品焼結鉾

単位重量あたりのNO生成量を示す。つぎの式
 により求めた。

$$(\overline{\text{NO}}) \cdot \bar{V} \cdot \frac{t}{P} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで

(NO), (CO), (CO₂): 排ガス中NO, CO,
 CO₂の体積分率(—)

N, F.C: 燃料中空素, 固定炭素の重量分率
 (—)

($\overline{\text{NO}}$): 排ガス中NOの平均体積分率(—)

$\bar{V}$: 焼結中の平均吸引風量(Nm³/min)

t: 点火開始から焼結終了までの時間(min)

P: +10mm 成品焼結鉾重量(t)

なおtest 2~6では最高NO濃度, NO転換率の
 みを求め, さらに焼結開始から終了までの吸引風
 量を積算した全風量も求めた。

3.2 実験結果

最初にtest 1から燃料中空素濃度の影響を見る。
 Fig. 7に燃料添加量4%における燃料の種類によ
 る最高NO濃度, NO原単位, NO転換率の変化を
 示す。コークスに比べ窒素濃度の低い燃料A, B,
 Cは, 最高NO濃度, NO原単位ともにコークスよ

Table 2 Conditions of sinter pot tests

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6
Purpose of tests	Effect of fuels and fuel ratio	Effect of air flow	Effect of suction pressure	Effect of fuel size	Effect of density	Effect of moisture
Fuel	Coke Fuel A1 " A2 " B " C	Coke Fuel B	Coke Fuel B	Coke Fuel B	Coke Fuel B	Coke Fuel B
Fuel ratio (%)	3, 4, 5, 6, 7	5	5	5	5	5
Air flow (Nm ³ /min)	va.	0.5, 1.0, 1.5	va.	va. and 1.5	va.	va.
Suction pressure (mmAq)	1 200	va.	800, 1 000 1 200, 1 400	1 200 and va.	1 200	1 200
Fuel size (mm)	< 3	< 3	< 3	< 1, 1~3	< 3	< 3
Density of sinter bed (g/cm ³)	2.0~2.1	2.0~2.1	2.0~2.1	2.0~2.1	1.9, 2.2	2.0~2.1
Moisture (%)	5.0~5.5	5.0~5.5	5.0~5.5	5.0~5.5	5.0~5.5	4, 7

va. : Variable during sintering

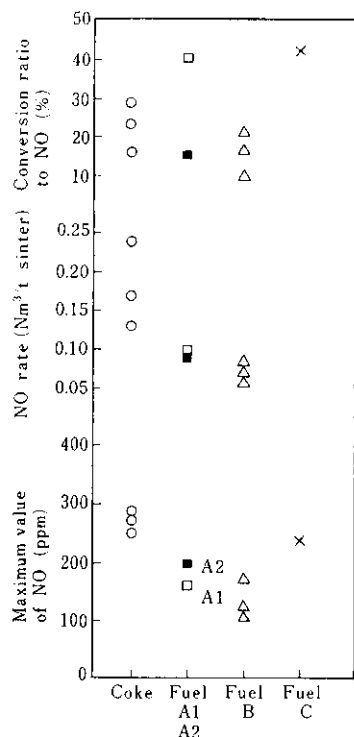


Fig. 7 Relation between fuel for sintering and NO generation (fuel ratio 4%)

り低い。NO 転換率は明確な傾向は見られない。特に燃料CはNO 転換率が高い。

Fig. 8 に燃料添加 4%, 6% における燃料中窒素濃度と燃料単位重量あたりの NO 生成量の関係を示す。燃料中窒素濃度の一定値に対し, 0.8 $\text{Nm}^3/\text{kg-coke}$ 程度の NO 生成量の幅が見られるが, ほぼ燃料中窒素濃度が高いほど NO 生成量は多くなる傾向を示し, 窒素濃度の影響は明らかである。

Fig. 9 にコークスと燃料 A1 およびコークスと燃料 B を混合して使用した場合の最高 NO 濃度, NO 原単位, NO 転換率の変化を示す。燃料 A1 または燃料 B の配合割合を増すと NO 濃度, NO 原単位は直線的に低下し, コークスと他の燃料の間に加成性が成立つ。しかし NO 転換率は配合割合によらず一定である。

Fig. 7, 8, 9 の関係から見ると, 燃料添加量, 原料粒度, 吸引負圧などの焼結条件が一定であれば, コークス, 燃料 A, 燃料 B に含まれる窒素はほぼ一定の割合で NO に転換するので, 燃料中の窒素

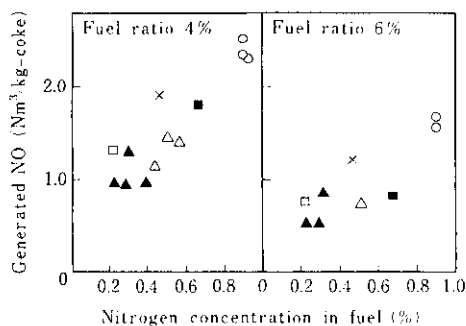


Fig. 8 Relation between nitrogen concentration in fuel and generated NO (marks are as same as in Fig. 7)

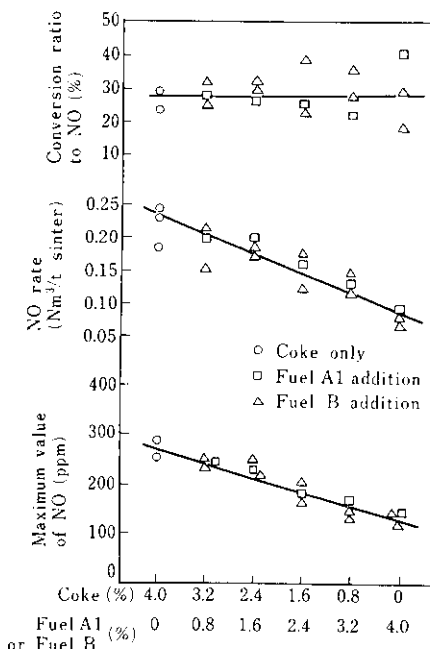


Fig. 9 Change of NO generation with blending ratio of coke and other fuels (coke+other fuel=4%)

濃度が低いほど NO 生成量は減少する。

Fig. 10 にコークス, 燃料 A, 燃料 B を用いた場合の焼結鉚強度, 歩留り, 焼結時間, 生産率の変化を示す。いずれの燃料も添加量の増加とともに落下強度が低下する。生産率は, 燃料 B が高くコークス, 燃料 A1 の順に低い。成品歩留りは燃料 B が若干低い。しかしいずれの特性も燃料間の大きな差は認められない。

つぎに test 1~6 の焼結条件の影響を述べる。

Fig.11に各燃料の添加量による最高 NO 濃度、NO 原単位、NO 転換率の変化を示す。いずれの燃料も最高 NO 濃度、NO 転換率は添加量とともに

に低下する。NO 原単位はコークスでは添加量とともに低下するが、燃料 A2 や燃料 B ではほとんど変わらない。

Fig.12に各焼結条件による最大 NO 濃度、NO

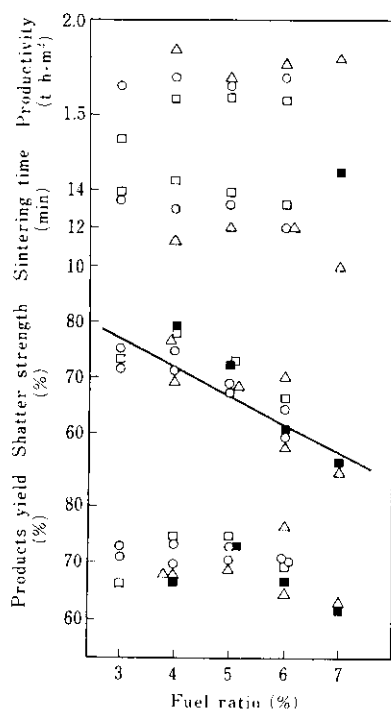


Fig. 10 Change of sintering properties with fuel ratio (marks are as same as in Fig.7)

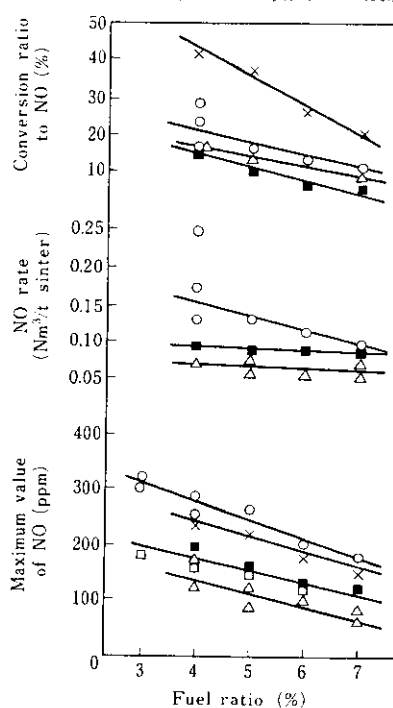


Fig. 11 Change of NO generation with fuel ratio in sinter mix (marks are as same as in Fig.7)

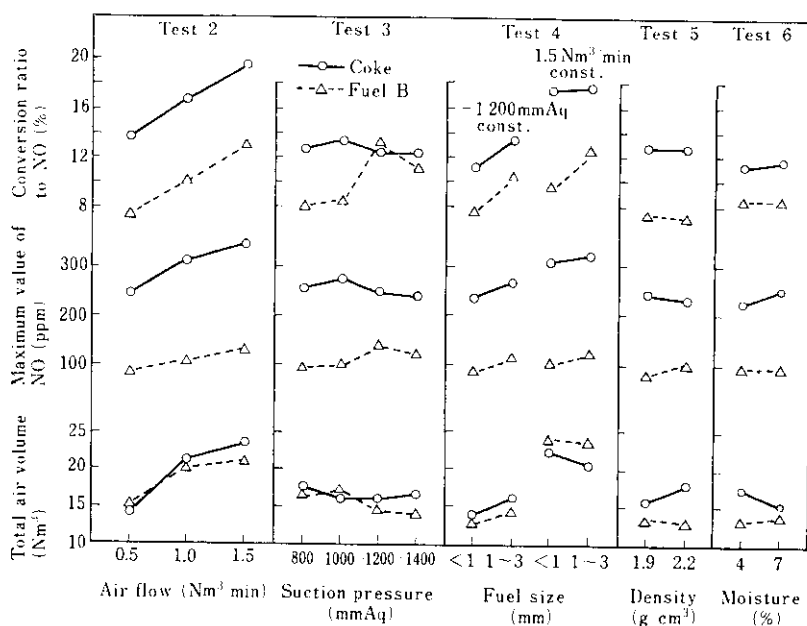


Fig. 12 Change of NO generation with sintering conditions

転換率と全風量の変化を示す。

Fig. 13に吸引風量によるNO濃度の経時変化を示す。

コークス，燃料Bのいずれも吸引風量とともにNO濃度，NO転換率は増加する。吸引風量によりNO生成はあまり変わらない。ただし燃料Bを使用した際，吸引風量の増加により焼結中期の吸引風量が多くなりNO転換率が高くなった。燃料粒度が粗い方がNO濃度，NO転換率ともに高い。この場合吸引風量一定で実験すると，燃料粒度の粗い方が吸引風量が増えNOの生成に対して吸引風量の影響も含まれることになるので，吸引風量一定の実験も行った。その結果，吸引風量一定の場合と同様に燃料粒度の粗い方がNOの生成が多かった。充填密度の変化により吸引風量がわずかに変化した，NOの生成はほとんど変わらなかった。水分添加量の影響も少なかった。

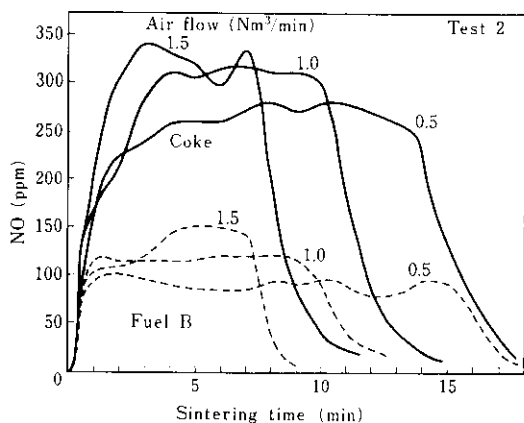


Fig. 13 Dependency of NO concentration with air flow

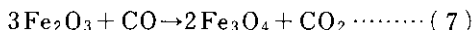
4. 考 察

燃料中空素濃度の影響を検討した実験結果によると，焼結条件が一定のもとでは，窒素濃度の低い燃料を使えばNOxの生成量は明らかに低下し，さらに焼結鉱強度などの焼結特性もコークスと比べ大きな差異は認められない。

一方，燃料添加量，吸引風量，コークス粒度などの実験によると焼結条件の影響も大きい。特に，

燃料添加量の実験の場合には，添加量とともにNOx生成の原因となる燃料中空素の総量は焼結原料中に増えているはずであり，NOxの生成量が燃料添加量とともに逆に低下する現象は，焼結条件の影響を示す典型的な例といえる。

NOxの生成は，焼結帯の温度や雰囲気すなわち燃料の燃焼状態に影響されると考えられる。焼結過程の燃料の燃焼状態は排ガス組成から推定できる。焼結層内での反応は十分明らかでないが，つぎの3種の反応が起こっていると考えた。



これらの各反応において反応に関与するCO₂量を α ， β ， γ とし，排ガス中に排出される未反応酸素量を δ として，いずれも吸引風量に対する体積比で表示する。またCO₂，CO，O₂の各ガス種について吸引ガス，排ガス間の収支をとるとつぎの式が成立つ。

$$\alpha - \beta + \gamma = (CO_2) \cdot \frac{0.79}{(N_2)} \quad \cdots \cdots (8)$$

$$2\beta - \gamma = (CO) \cdot \frac{0.79}{(N_2)} \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\delta = (O_2) \cdot \frac{0.79}{(N_2)} \quad \cdots \cdots (10)$$

$$\alpha + \delta = 0.21 \quad \cdots \cdots (11)$$

ここで(CO₂)，(CO)，(O₂)は体積分率を示す。(8)～(11)式を解くと，

$$\alpha = 0.21 - (O_2) \cdot \frac{0.79}{(N_2)} \quad \cdots \cdots (12)$$

$$\beta = \{(O_2) + (CO_2) + (CO)\} \cdot \frac{0.79}{(N_2)} - 0.21 \quad \cdots \cdots (13)$$

$$\gamma = \{2(O_2) + 2(CO_2) + (CO)\} \cdot \frac{0.79}{(N_2)} - 0.42 \quad \cdots \cdots (14)$$

焼結過程での燃料の燃焼状態を δ と $\beta/(\alpha + \beta)$ の指数で表す。前者は焼結帯の酸化帯での酸素分圧を，後者は還元帯で起こる(6)式のソリュージョンロス反応の反応割合を示す。

燃料添加量, 吸引風量, 燃料粒度に関する前述の実験において, δ と $\beta/(\alpha+\beta)$ の変化を Fig. 14 に示す。燃料の添加とともに δ が低下し $\beta/(\alpha+\beta)$ が大になる。また吸引風量の増加, コークス粒度の増大とともに δ は大きくなるが, $\beta/(\alpha+\beta)$ の変化は小さい。Fig. 15 に NO 転換率と $\beta/(\alpha+\beta)$ の関係を示す。燃料の種類と添加量を変えた実験 test 1 では $\beta/(\alpha+\beta)$ が高いほど NO 転換率は低い, $\beta/(\alpha+\beta)$ が一定であっても燃料の種類により転換率は大きく異なる。また吸引風量, 燃料粒度を変えた実験 test 2, 4 でも $\beta/(\alpha+\beta)$ の変化が小さいが, NO 転換率は 10% 以上の変化を示す。Fig. 16 に NO 転換率と δ との関係を示す。いずれの実験の場合も未反応酸素量 δ と NO 転換

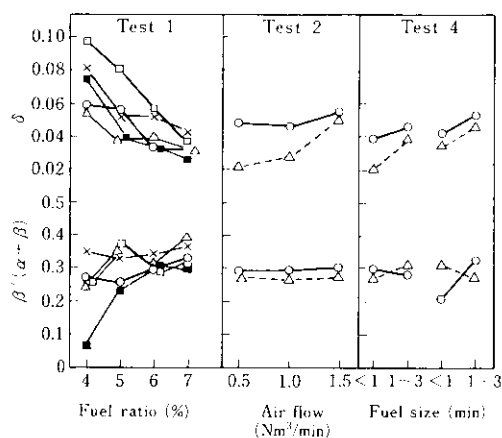


Fig. 14 Change of δ and $\beta/(\alpha+\beta)$ with fuel ratio, air flow and coke size (marks are as same as in Fig. 7)

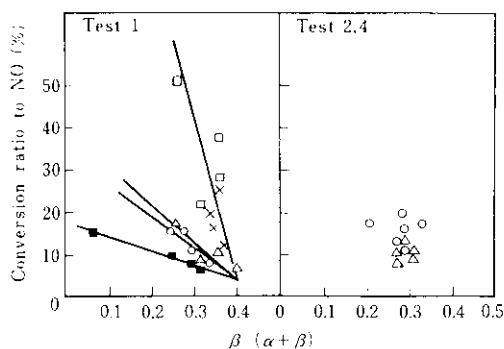


Fig. 15 Relation between conversion ratio to NO and $\beta/(\alpha+\beta)$ (marks are as same as in Fig. 7)

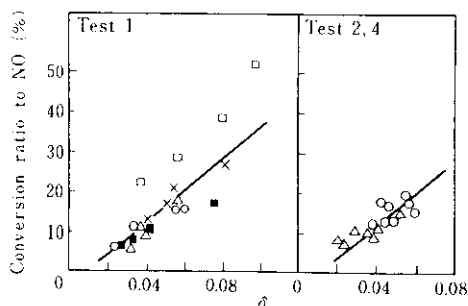


Fig. 16 Relation between conversion ratio to NO and δ (marks are as same as in Fig. 7)

率の間には密接な関係が見られる。すなわち燃料添加量, 吸引風量や燃料粒度などによる NO 転換率の増大は, いずれも酸化帯での未反応酸素量の増大という現象に結びつくことがわかる。

燃焼帯での NO 分布を調べた結果, ①酸化帯での NO の生成, ②還元帯での NO の還元の一つの現象があり, 後者は特に燃焼帯の酸素雰囲気の影響されることを述べた。 δ と NO 転換率の密接な関係は, NOx の生成には①の現象がより支配的であることを示すと思われるが, $\beta/(\alpha+\beta)$ と NO 転換率の関係を見ると②の現象も重要である。したがって燃料添加量を増して NO 転換率が低下する現象は, 燃料による酸素消費量が多くなり酸化帯での酸素分圧が低下し NOx の生成反応が起こりにくくなるとともに, 還元帯での酸素分圧の低下やソーリュションロス反応による CO 量の増加により NOx の還元反応が起こりやすくなるためと解釈できる。また吸引風量や燃料粒度の場合は, 吸引風量が増加すると過剰空気が多くなり酸化帯での酸素分圧が高くなる。燃料が粗粒になると燃焼速度が低下し, 同じく酸化帯の酸素分圧が高くなる。その結果, 酸化帯での NOx の生成が進み還元帯での NOx 還元反応は起こりにくくなり, NO 転換率は増加すると考えられる。

5. 結 言

焼結過程における NOx の生成機構と燃料中窒素濃度や焼結条件の NOx 生成に及ぼす影響を検討した。その結果をまとめて以下に示す。

(1) thermal NOx 量の計算や実験によると, 焼結

過程で生成するNO_xのほとんどはfuel NO_xである。

(2) コークス粒周囲の拡散層の平衡NO組成を計算すると、コークス表面近傍のNO濃度は非常に低い。コークス中の窒素は、この領域で $N + N \rightarrow N_2$ などの反応で再結合し、この反応にあずからなかったNのみが外側の酸素にふれNO_xになると考えられる。

(3) 焼結燃焼帯でのNO分布を調べた。NOは燃焼帯上部酸化帯で生成し、還元帯で減少する傾向を示す。この減少の度合いは燃焼帯のガス雰囲気支配される。焼結過程のNO_xの生成は燃料中窒素

濃度のみでなく、燃焼時の温度やガス雰囲気も影響する。

(4) 燃料添加量、原料粒度、吸引負圧などの焼結条件が一定であれば、各種燃料中に含まれる窒素はほぼ一定の割合でNO_xに転換するので、燃料中の窒素濃度が低いほどNO_xの生成量は減少する。

(5) 燃料添加量を増すとNO_x生成量は低下する。また焼結過程の吸引風量を増した場合やコークス粒度が粗い場合はNO_x生成量が増える。

(6) 焼結排ガス組成から燃料の燃焼状態を求めると、燃焼反応に関与しなかった未反応酸素量とNO転換率の間に密接な関係が見られる。

参 考 文 献

- 1) 佐々木, 肥田, 榎戸, 伊藤: 鉄と鋼, **63** (1977), S 53
- 2) J. Zeldovich: Acta Physicochim., U.R.S.S., **21** (1964) 4, 577
- 3) 大屋: 熱管理と公害, **23** (1971) 12, 17
- 4) H.S.Glick, J.J.Klein and W.Squire: J.Chem. Physics, **27** (1957) 4, 850
- 5) 畑, 河野: 川崎製鉄技報, **7** (1975) 3, 295
- 6) G.B.Martin and E.E.Berkan: AIChE National Meeting, Atlantic City, New Jersey, Aug. 30, (1971)
- 7) 佐々木, 肥田, 榎戸, 伊藤, 近藤: 鉄と鋼, **62** (1976), S 58
- 8) 功刀, 神野: 化学工学, **25** (1961) 1, 84
- 9) 小泉: 日本機械学会論文集 第2部, **26** (1960) 165, 754
- 10) 吉永, 西岡, 久保: 鉄と鋼, **60** (1974) 4, S 22