

石灰被覆コークスによる焼結排ガス窒素酸化物の低減技術

Lime Coating Coke (LCC) for Reduction of Nitrogen Oxide Emissions in Iron Ore Sintering Plants

片山 一昭*	笠間 俊次	佐藤 健至
Kazuaki KATAYAMA	Shunji KASAMA	Kenji SATO
山内 健輔	松井 一記	
Kensuke YAMAUCHI	Kazuki MATSUI	

抄 録

日本製鉄(株)では焼結機から排出される窒素酸化物(NO_x)を低減する技術として、粉コークス表面へCaO原料を被覆する技術(Lime coating coke: LCC)を開発した。CaO被覆層は焼結用主原料の鉄鉱石との反応により1200°C近傍でカルシウムフェライト系融液をコークス表面で積極的に生成し、カルシウムフェライト系化合物による NO_x の還元促進ならびに被覆層溶融によるコークス燃焼温度域の高温シフトによって NO_x が抑制される。CaO被覆層の強度向上等の実用化検討を行ったのち、大分第2焼結機にLCC設備の第1号機を導入した。2013年4月の運転開始以降、15%以上の NO_x 低減効果を安定的に享受できている。

Abstract

Lime coating coke method (LCC), where coke breeze is coated with CaO materials has been developed to decrease the nitrogen oxide (NO_x) emission from iron ore sintering plants. The CaO coated on the coke surface melts with the iron ore existing around LCC in the sintering bed then produces calcium ferrites on the coke surface at about 1200°C. The reduction of the NO_x is achieved by the calcium ferrites, which could promote the reduction of the NO_x , and also increasing the temperature of coke combustion. Further investigations were performed in order to improve the strength of the coating layer. The LCC plant has successfully been installed at Oita No. 2 DL and more than 15% of the NO_x reduction has been obtained since April 2013.

1. 緒 言

焼結鉄の製造過程では鉄鉱石や石灰石に加えて粉コークスなどの凝結材が使用され、この粉コークスの窒素成分に由来するFuel NOが焼結排ガス中の窒素酸化物(NO_x)の大半を占めることが知られている^{1,2)}。鉄鋼業の NO_x 排出量は、日本国内固定発生源の総排出量に対して14%を占め、電力、窯業に次ぐ大規模発生源である³⁾。製鉄所内の最大の NO_x 排出源は焼結機であり、これまで鉄鋼メーカー各社は高い鉄鋼需要の継続に合わせ生産能力を増強するなかで NO_x 排出量の低減も進めてきた。一般的な NO_x 低減対策としては、焼結機の排ガスシステムに排ガス処理設備を導入して、発生後の NO_x を脱硝処理する方法が挙げられる。しかしながら、この方法では発生した排ガス全量を事後処理する必要があり、多量のガスを扱う大規模設備の追加設置

が必要となる。高額な設備投資に加えて、高価な消耗品費用に伴う運転コストの悪化も不可避である。

一方、焼結機の中で発生する NO_x を本質的に削減する方法についてもこれまでに検討されてきた。粉コークス含有窒素由来のFuel NOは粉コークス表面に形成されるガス境膜内の酸素濃度を低下することによって削減可能であり、燃焼温度の高温化が NO_x 低減に対して有効であることが明らかとなっている⁴⁾。鉄鉱石造粒用バインダーとして生石灰を配合する通気性改善技術や0.5mm以下の小さな粉コークスを除去する方法が挙げられるが、前者は実用化されているものの効果が限定的であり、後者は細粒コークスの除去が困難であるため実用化に至っていない⁵⁾。

この他に、カルシウムフェライト(以下CFと略す)組成を持つ原料を粉コークス表面に被覆する手法が基礎検討で評価され、高い NO_x 低減効果が確認されている⁶⁻⁸⁾。しかし

* プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

ながら、このCFの被覆法では、形成した被覆層が厚くなることによって粉コークスが反応できず、凝結材としての機能を失い焼結鉄の生産性を悪化させる恐れがある。また、大量処理を前提とした商用プラントにおいて、被覆層の厚みや成分を精密にコントロールできるプラントの設計が難しく、実用化には至っていない。

日本製鉄(株)では、凝結材の被覆改質に着目し、凝結材としての機能を維持しながらNO_xを抑制できる被覆処理方法として、粉コークス表面にCaO原料を被覆する新技術(Lime coating coke : LCC)を開発し⁹⁾、大分第2焼結機へ導入した。本論文では、このLCC技術の開発過程における基礎検討内容と大分第2焼結機での操業実績について述べる。

2. 基礎実験

2.1 コークス表面の被覆層組成とNO_x排出量の関係

1.4~2.0mmの粉コークスに生石灰や0.25mm以下の鉄鉱石粉を被覆材として配合し、両者の組成と量を変更した被覆コークスを調製した。鉄鉱石や石灰石などの焼結鉄製造用原料の代わりに用いたアルミナボールへ被覆コークスを混合し、図1に示す小型鍋試験装置に装入し充填層を形成した。充填層を形成する主原料が被覆材と反応しないようにアルミナボールを用いており、これによってNO_x抑制に有効な物質を特定することが可能となる。点火炉を用いて表層の被覆コークスを90秒間着火したのち、吸引負圧4.0kPa一定のもとでコークスの反応を継続させ、充填層下部に存在するコークスが反応を終えた時点で実験を終了した。試験開始から排ガス酸素濃度が19.5%に到達した時刻までをコークス反応が継続した時間とみなし、その期間のガス濃度の平均値を各試験条件の代表値として扱った。

続いて、NO_x排出量を評価するための指標として、窒素入量に対するNO_x生成量のモル比を表すNO転換率(以下 η_{NO} と略す)を式(1)により計算した。排ガス中に含まれ

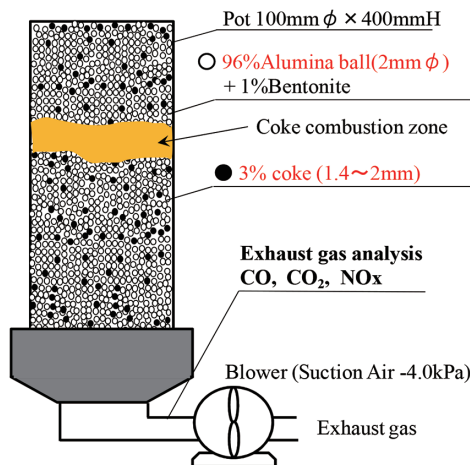


図1 被覆コークス評価に用いた小型鍋試験装置
Laboratory scale pot used for evaluation of coke coated with different compounds

るCOおよびCO₂は点火ガス、粉コークスおよび石灰石由来(次節以降の実験では、石灰石も使用された)とみなし、NO_xは全て粉コークスに由来すると仮定して、 η_{NO} を計算した。

$$\eta_{NO} = 100 \times NO_x / \{ (CO + CO_2) \cdot N_{COKE} / (C_{LPG} + C_{COKE} + C_{LS}) \} / 10000 \quad (1)$$

ここで、

η_{NO} : NO_x 転換率 (%)

NO_x : 排ガス NO_x 濃度 (ppm)

CO : 排ガス CO 濃度 (%)

CO₂ : 排ガス CO₂ 濃度 (%)

N_{COKE} : 粉コークス由来の窒素入量 (mol)

C_{LPG} : 点火ガス由来のカーボン入量 (mol)

C_{COKE} : 粉コークス由来のカーボン入量 (mol)

C_{LS} : 石灰石由来のカーボン入量 (mol)

被覆材組成と η_{NO} の関係を図2に示す。鉄石粉やCaOを単独で被覆した場合、NO_xは低下したものの限定的な効果に留まった。一方、CF系組成の混合被覆(CF被覆)の場合、特筆して高い効果が発現し、被覆材組成が融液生成の活発な組成に近づくほど効果が大きくなった。これらのことから、NO_x低減効果はCaO自体の反応ではなく、CF系融液の生成を介して発現することが明らかとなった。

2.2 CaO被覆層と周辺鉄鉱石の共溶挙動直接観察

実際の焼結鉄製造原料を想定した場合、粉コークスの周囲には鉄鉱石が存在する。CaO原料自体は粉コークス表面でNO_x低減効果を持たないが、主原料の鉄鉱石と反応することでNO_x低減に寄与するCF系融液が生成可能であると考えられた。そこで、図3に示す赤外線加熱炉(以下ゴールドイメージ炉またはGI炉と略す)を用いて、昇温速度15°C/s、最高温度1400°C一定の条件で被覆コークスと周辺鉄鉱石の間で起こる溶融挙動を直接観察した。2.0mm粒度の粉コークスもしくはCaO被覆したコークスを8mm径のアルミナ坩堝内中央に配置し、その周囲に0.5~1.0mm粒度の鉄石粉を並べた条件で被覆層の溶融挙動を観察

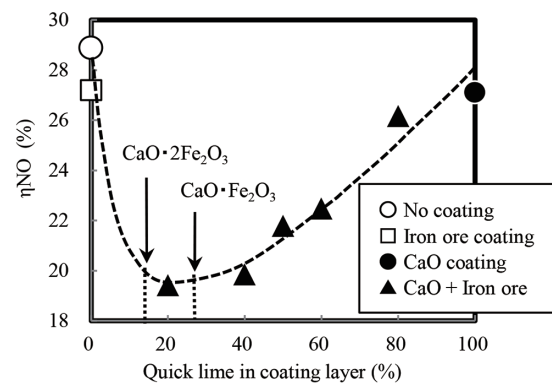


図2 被覆層組成と η_{NO} の関係
 η_{NO} as a function of the quick lime ratio in the coating layer

した。

GI 炉の観察写真を図 4 に示す。CaO 被覆層は 800℃で健全な状態であったが、1200℃に達したあと隣接する鉄鉱石と反応して CF 系融液を生成した。さらに、この融液が周囲へ拡散するにつれて鉄鉱石と CaO 被覆層の溶解量も増加し、最終的に広範囲で液相生成が認められるとともに被覆層の完全溶解によって粉コークスは露出した。一方、通常の粉コークスを用いた場合、1300℃に到達しても依然としてコークス近傍で液相生成が極めて少なかった。以上より、CaO 単体の被覆層であっても鉄鉱石を主原料とする混合原料内では、両者を含む CF 系融液を 1200℃近傍で速やかに生成することが可能であるとわかった。

2.3 NO 転換率に及ぼす CaO 被覆量と LCC 混合時間の影響

鉄鉱石や石灰石を含む通常の焼結鉄製造用原料とともに被覆コークスの NO_x 低減効果を焼結鍋試験装置により評

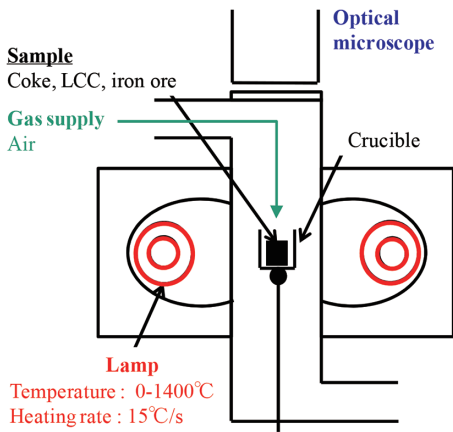


図 3 被覆層溶融観察に用いたゴールドイメージ炉
Gold image furnace used for evaluation of melting on the coke surface

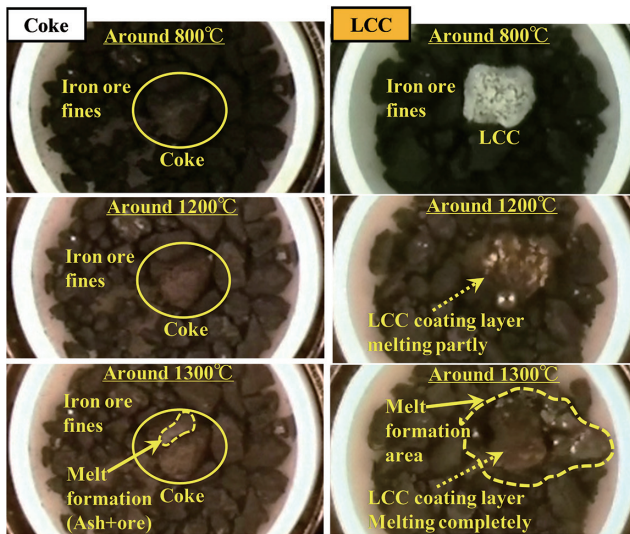
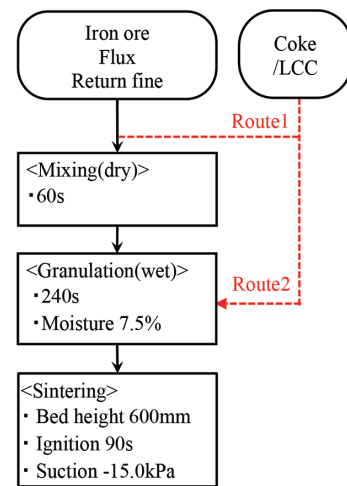


図 4 コークス近傍の溶融挙動 (800℃から 1300℃)
Pictures of coke and LCC surrounded by the iron ore heated up to 1300℃ in the GI furnace

価した。被覆コークスとして、CaO 単体被覆 (LCC) と CaO と鉄鉱石の混合粉被覆 (以下 CFCC と略す) をそれぞれ準備した。適切な被覆層の厚みや量を把握するため、被覆材の粉コークスに対する配合比を 0~20wt% (CaO/coke) の間で変化させた。また、粉コークスは通常他原料とともにドラムミキサーで混合・造粒処理されるが、この過程で被覆層の崩壊が懸念されたため、図 5 に示す試験フローに従って他原料との混合時間を 20~300 秒の間で変更し、この混合時間が NO_x 生成量に及ぼす影響を調査した。

原料全体への生石灰配合率と ηNO の関係を図 6 に示す。被覆コークスは従来技術の原料全体への生石灰添加法より高い効果享受し、鉄鉱石を主原料とする一般的な焼結用原料中では CaO 単体被覆 (LCC) によって NO_x を低減できることがわかった。また、被覆 CaO 量 10%以上の範囲では NO_x 低減効果が飽和することも確認された。粉コークスおよび LCC の混合時間と ηNO の関係を図 7 に示す。LCC



Route 1 or 2 was used to add LCC into the other materials.

図 5 焼結鍋試験フロー
Procedure for the sintering pot tests

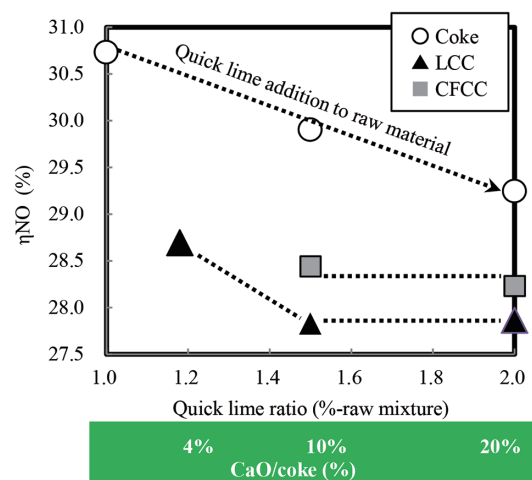


図 6 生石灰配合率と ηNO の関係
ηNO as a function of the CaO blending ratio to the sinter mixture

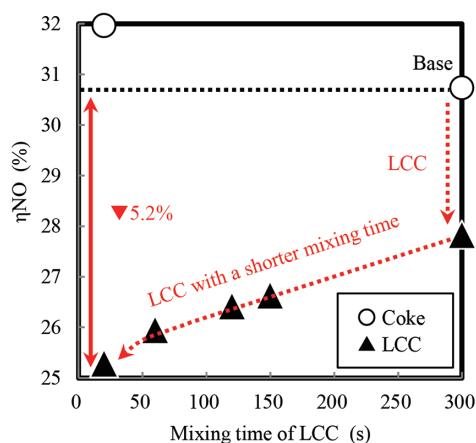


図7 LCCと原料の混合時間毎の η_{NO}
 η_{NO} as a function of mixing time between LCC and other
 sinter material

表1 コークス燃焼性指標と生産率
 Coke reactivity and sinter productivity

Coke type	Coke	Coke	LCC
Mixing (s)	300	20	20
η_{O_2} (-)	0.36	0.43	0.42
η_C (-)	0.82	0.92	0.92
Productivity (t/d/m ²)	34.1	38.9	40.9

た。コークスの燃焼性は焼結反応の進行速度や原料の昇温履歴に関わり、その結果として生産性に影響する重要な因子である¹⁰⁾。関連する指標として単位空気量あたりの酸素利用率 (η_{O_2}) およびコークスの反応率 (η_C) を以下の式により算出した。

$$\eta_{O_2} = (21 - O_2) / 21 \quad (2)$$

$$\eta_C = C_{out} / C_{in} \quad (3)$$

$$C_{out} = (CO + CO_2) \times V \times 1000 / 22.4 \quad (4)$$

$$C_{in} = C_{COKE} + C_{LPG} + C_{LS} \quad (5)$$

ここで、

- C_{out} : 反応したカーボン総量 (mol)
- C_{in} : 全カーボン入量 (mol)
- C_{COKE} : 粉コークス由来のカーボン入量 (mol)
- C_{LPG} : 点火ガス由来のカーボン入量 (mol)
- C_{LS} : 石灰石由来のカーボン入量 (mol)
- CO : 排ガス CO 濃度 (%)
- CO₂ : 排ガス CO₂ 濃度 (%)
- V : 排ガス総量 (Nm³)

燃焼性指標と生産率の結果を表1に示す。コークスおよびLCCの他原料との混合時間を短縮した条件では、 η_{O_2} 、 η_C ともに改善し、コークスの反応速度と反応量が向上した。LCCの場合、GI 炉試験で見られた高温域の被覆層溶融に伴うコークスの露出作用によって燃焼性が高くなり焼結鉱生産性が改善したと考えられる。

3. LCCプロセスデザインおよび実機操業結果

焼結機におけるLCCのNO_x低減メカニズムを図9に示す。葛西らは、CF系化合物がCOによるNO_xの還元を促進すること、またCF被覆処理が粉コークスの反応温度域を高温側へシフトすることによってNO_xが抑制されると考察している^{6,7)}。LCCの場合、主原料の鉄鉱石と被覆CaOとの反応を利用することによりコークス表面で多量のCF生成ならびに被覆層溶融に伴う高温環境での選択的な反応を実現し、CF被覆と同様のNO_x低減作用を生み出す反応場が形成されたと考えられる。

さらに、LCCはCF被覆と比較した場合、鉄系原料が被覆材として不要であり過剰な被覆材を必要としないため、被覆コークス使用において懸念されるコークス反応不良のリスクが抑えられる。粉コークス反応性改善の視点では、粉コークス表面の鉄鉱石付着層を薄くすることが有効であるが、コークスが常に露出するため反応初期の低温域で

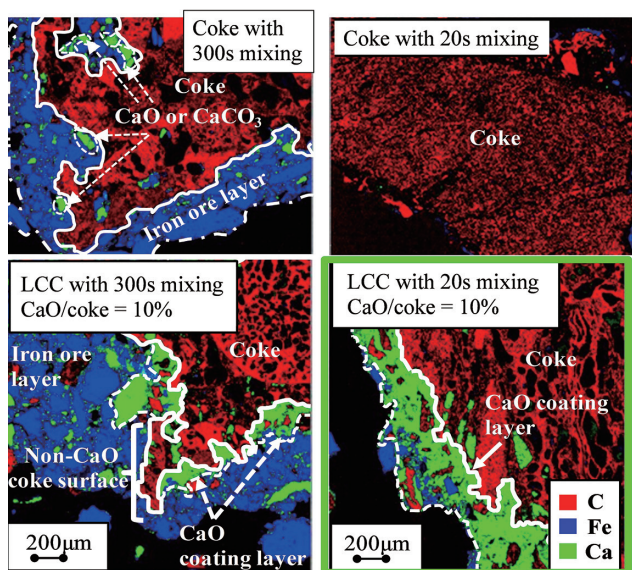


図8 コークスおよびLCC表面の元素分析結果(焼結用原料との混合後サンプル)
 Elemental analysis results of coke and LCC mixed with other sinter materials

を用いた場合、ドラムミキサーでの混合時間の短縮に伴ってNO_xが低下し、混合時間を20秒まで短くした条件では5.2%の η_{NO} 改善効果(NO_x低減効果17.6%)を享受した。一方、粉コークスについては、混合時間の短縮に伴うNO_x低下は確認されなかった。

次に粉コークスまたはLCCを他原料と混合したあとの混合物サンプルを採取し、コークス近傍の元素分析を実施した(図8)。LCC混合時間300秒の条件では、コークス表面に鉄鉱石の付着層が形成され、LCC表面でCaO被覆層の崩壊が認められたが、混合時間を20秒に短縮した場合、コークス表面全域でCaO被覆層が保持された。以上より、LCCの他原料との混合時間を短縮することによって、健全な被覆層を保持し、その結果NO_x低減効果を享受できることがわかった。

続いて、LCC使用に伴う焼結鉱生産率の変化を調査し

コークスの反応が活発になり NO_x 量の悪化を招く。すなわち、NO_x 低減とコークス反応性向上の両立は、鉄鉱石付着層厚の制御では困難であり、LCC のように 1200℃ 付近の高温域で高い溶解性を備えた被覆層を形成し低温下での反応抑制と高温下における反応改善を同時に進めることで達成される。

前節の基礎検討にて、CaO 被覆層を焼結機へ装入するまで保持することが重要であることを確認した。LCC 技術を実際の焼結鉄製造プロセスへ適用するステージでは、これまでの基礎検討の場合と比較して、被覆層の崩壊が懸念されたため、強固な被覆層を形成するための追加検討を実施した。このプロセス検討として、被覆用生石灰の事前水和プロセスならびに被覆処理後のパンペライザー（以下 PP と略す）を用いた転動造粒プロセスについて実験室試験にて評価した。被覆層強度は乾燥させた LCC をロータップ型篩振とう機を用いて 300 秒間処理して発生した 0.25 mm 以下の粉率の値で評価した。

生石灰の事前水和物を用いた条件 (H-QL) と生石灰を用いた条件 (QL) で被覆用ミキサー出側とその後段に設置した PP の出側それぞれでサンプリングした LCC の乾燥分級後の 0.25 mm 以下粉率の結果を図 10 に示す。被覆材の生石灰の事前水和処理および PP による転動造粒処理のそれぞれによって LCC 粉率が低下し、これらの操作が LCC の

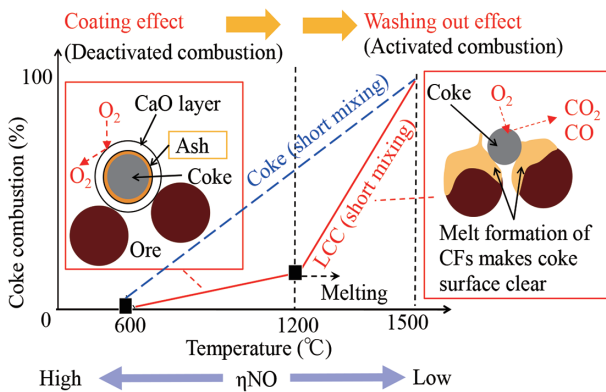


図 9 焼結層内の LCC 反応イメージ
Image of how LCC reacts in the iron ore sintering bed

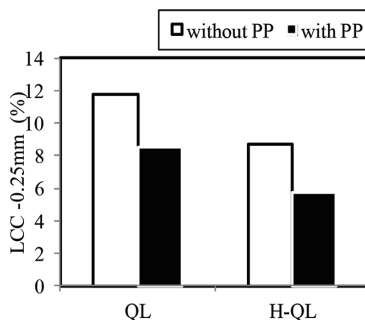


図 10 生石灰事前水和および PP 造粒による乾燥後 LCC の 0.25mm 以下粉率の変化
Change in -0.25mm fine ratio of the dried LCC by pre-hydration of quick lime and PP granulation

被覆強度向上に寄与することがわかった。生石灰は水和反応により高付着性の Ca(OH)₂ を生成するため、H-QL および QL いずれの条件においても被覆処理用ミキサーのなかでは Ca(OH)₂ が存在すると考えられる。ただし、事前水和処理によって確実に水和反応を完了させることが可能であり、その結果難付着性の粉コークスへ高強度の被覆層を形成できたと考えられる。

PP を用いて製造した LCC については、焼結鋼試験装置で NO_x 低減効果を調査した。LCC の 0.25 mm 以下の粉率と NO_x 濃度の関係を図 11 に示す。LCC 粉率の低下に伴って NO_x 濃度が改善しており、このことから PP の追加設置や生石灰の事前水和処理によって被覆強度を高めることができ、その結果として NO_x 低減効果が拡大することが明らかとなった。

ここまでの事前検討を踏まえて焼成面積 660m² の大分第 2 焼結機へ LCC 設備を導入することを決定し、2013 年 4 月より運転を開始した。LCC 設備のレイアウトを図 12 に示す。LCC 製造ラインは、被覆用生石灰を事前に水和する消化機、水和した消石灰をコークスへ被覆処理するミキサーおよび被覆強度向上のための PP で構成され、粉コークス全量を LCC に改質することが可能である。

LCC の投入方法については 2 次ドラムミキサーの出側からコンベヤにて添加できる構造を採用し、鉄鉱石などの焼結原料と LCC が接触する時間を短縮した。LCC 使用時の NO_x 濃度および焼結鉄製造における主要諸元の推移を図 13 に示す。評価期間中は、凝結材のうち無煙炭および他カーボン系粉原料を除く粉コークス 50kg/t-sinter を全て

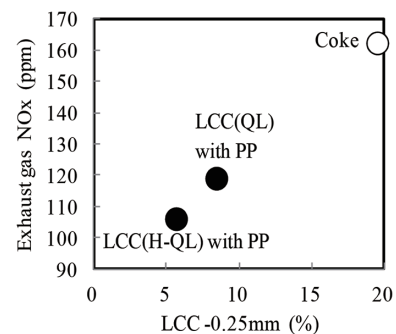


図 11 PP 処理による LCC 粉率および NO_x の変化
NO_x concentration as a function of the LCC fine ratio with or without pelletizing of LCC

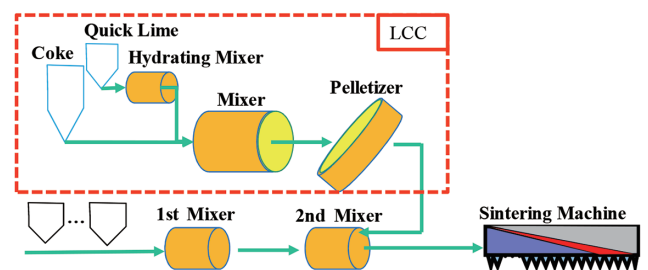


図 12 大分第 2 焼結機に導入された LCC プロセスフロー
LCC process schematic diagram installed to Oita No.2 DL

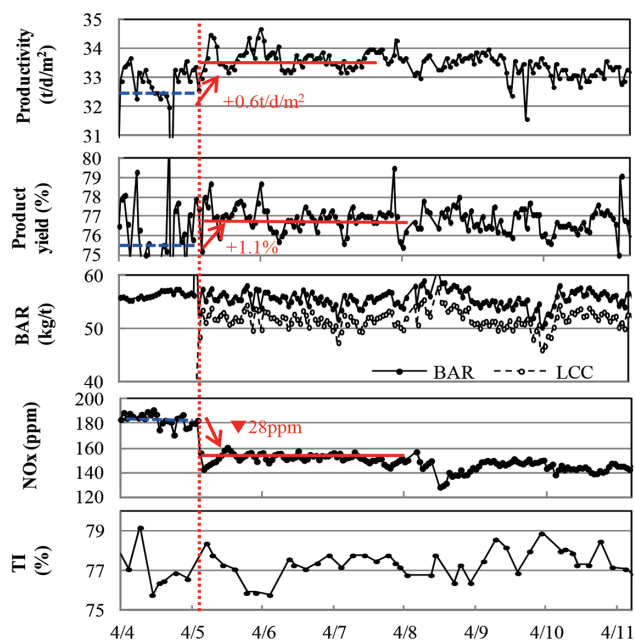


図 13 大分第 2 焼結機における LCC 使用時の NO_x および主要諸元
NO_x and other main results with LCC at Oita No.2 DL

LCC ラインで処理した。LCC の使用開始直後より、明確な NO_x 濃度の低下が確認され、濃度で約 -28ppm、排出量で 15% 以上の安定的な NO_x 低減効果を楽しむことができた。また、LCC 操業中は 1.1% の歩留向上や 0.6t/d/m² の生産率改善も確認されており、これらはコークス燃焼性の改善によるものと考えられる。

4. 結 言

鉄鉱石焼結プロセスにおける排ガス NO_x の発生を本質的に低減できる粉コークスへの CaO 被覆技術 (Lime coating coke : LCC) の開発に成功した。

LCC は、粉コークス表面に CaO のみの被覆層を形成するものであるが、周囲の鉄鉱石との自発的の熔融反応を利用することで、CF 系化合物のもつ NO_x 還元促進と高温域での選択的なコークス燃焼によって NO_x 低減を実現した。さらに、高付着強度の Ca(OH)₂ のみを被覆材とすることで、難付着性のコークス表面に実用的な強度の被覆層を均一に形成させることが可能となった。

大分第 2 焼結機での実機化検討では、被覆層の崩壊抑制を主眼としたプロセス検討を行い、大分第 2 焼結機へ LCC 設備の第 1 号機を導入した。LCC 製造ラインには、生石灰事前水和処理設備、被覆用ミキサーおよび PP を設置し、焼結原料造粒用の 2 次ミキサー後方より LCC を添加する設備構成とした。これにより、実際の大型焼結機の激しい原料ハンドリングに耐えうる LCC が製造可能となった。本設備は 2013 年 4 月の運転開始以降、機能面や設備面での大きな問題はなく、安定的に 15% 以上の NO_x 低減効果を楽しむことができた。

参照文献

- 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 (13), 2775 (1975)
- 2) 吉永真弓, 西岡邦彦, 久保敏彦: 鉄と鋼. 60 (4), S22 (1974)
- 3) 大気汚染物質排出量総合調査. 平成 26 年度実績, 環境省, 2016, p.1-17
- 4) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤薫: 鉄と鋼. 66 (13), 1801 (1980)
- 5) 肥田行博, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 梅津善徳, 飯田孝司, 宇野成紀: 鉄と鋼. 68 (3), 400 (1982)
- 6) 葛西栄輝, 呉勝利, 杉山健, 稲葉晋一, 大森康男: 鉄と鋼. 78 (7), 1005 (1992)
- 7) 呉勝利, 杉山健, 森岡耕一, 葛西栄輝, 大森康男: 鉄と鋼. 80 (4), 276 (1994)
- 8) 葛西栄輝, 齋藤文良: 化学工学論文集. 20 (6), 857 (1994)
- 9) Katayama, K., Kasama, S.: ISIJ International. 56 (9), 1563 (2016)
- 10) Nakano, M., Katayama, K., Kasama, S.: ISIJ International. 50 (7), 1054 (2010)



片山一昭 Kazuaki KATAYAMA
プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



笠間俊次 Shunji KASAMA
大分製鉄所 製鉄部 製鉄技術室
主幹 博士



佐藤健至 Kenji SATO
大分製鉄所 工程業務部 スラグ業務室
主査



山内健輔 Kensuke YAMAUCHI
大分製鉄所 設備部 機械技術室
主幹



松井一記 Kazuki MATSUI
大分製鉄所 製鉄部 製鉄原料工場
焼結課長