

令和5年度 博士学位論文

鉄鉱石焼結プロセスにおける環境負荷軽減
に関する研究

Study on Reduction of Environmental Load
in Iron Ore Sintering Processes

指導教員 成瀬 一郎 教授

名古屋大学大学院 工学研究科
機械システム工学専攻

片山 一昭

- 本学位論文の概要

1. 緒論

- 1.1 鉄鉱石焼結プロセスの発展

- 1.2 焼結プロセスの概要

- 1.3 焼結プロセスにおける環境負荷

- 1.3.1 窒素酸化物(NO_x)

- 1.3.2 二酸化炭素(CO₂)

- 1.4 環境負荷物質削減の開発視点

- 1.4.1 NO_x 低減の視点

- 1.4.2 CO₂ 削減の視点

- 1.5 本研究の目的

- 1.6 本論文の構成

- 引用文献

2. コークス燃焼におけるカルシウムフェライト(Calcium Ferrite: CF)系物質を用いた
NO_x 抑制方法

- 2.1 緒言

- 2.2 実験方法

- 2.2.1 NO_x 還元実験

- 2.2.2 コークス燃焼実験

- 2.3 実験結果および考察

- 2.3.1 酸化鉄系およびカルシウムフェライト(CF)系物質による基礎的な NO_x
還元効果と NO_x 還元による CF 化合物の変化

2.3.2 弱還元雰囲気における還元した酸化鉄およびカルシウムフェライト
(CF)系物質の NOx 還元特性の温度依存性

2.3.3 鉄鉱石あるいは鉄鉱石・CaO 被覆コークスの焼結雰囲気における NOx
低減挙動

2.4 結言

引用文献

3. 実機を模擬した焼結条件における NOx 低減方法の検討

3.1 緒言

3.2 実験方法

3.2.1 異なる被覆材から製造した被覆コークスを用いた焼結鉍製造実験

3.2.2 転動型造粒機における CaO 被覆コークスと鉄鉱石の接触時間を変更し
た焼結鉍製造実験

3.2.3 アルミナボール充填層内の被覆コークス燃焼試験およびコークス表面
被覆層の溶融挙動観察

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 焼結層内における CaO 被覆コークスの NOx 低減効果および焼結鉍生産
性への影響

3.3.2 転動型造粒機における CaO 被覆コークスと鉄鉱石の接触時間の NOx 低
減に及ぼす影響

3.4 結言

引用文献

4. 実機焼結機への CaO 被覆コークスの適用と操業評価

4.1 緒言

4.2 CaO 被覆コークス法の適用検討

4.2.1 CaO 被覆材の選定

4.2.2 CaO 被覆処理設備の設計

4.3 実機焼結機における CaO 被覆コークス評価試験

4.3.1 実験方法

4.3.2 実験結果

4.4 結言

引用文献

5. 鉄鉱石焼結プロセスと化学ループ水素製造プロセス (Chemical Looping Water Splitting: CLWS)の統合による CO₂ 削減

5.1 緒言

5.2 鉄鉱石焼結と化学ループ水素製造 (CLWS)の統合システム

5.3 評価方法

5.3.1 感度解析による統合システムの運転パラメータの最適化

5.3.2 ピンチ解析による統合システムの熱回収デザイン

5.3.3 統合システムによる CO₂ 削減効果

5.4 結果

5.4.1 統合システムの最適運転条件

5.4.2 統合システムにおける鉄鉱石焼結プロセスへの半還元鉄鉱石供給のポテンシャル

5.4.3 統合システムによる CO₂ 削減ポテンシャル

5.5 結言

引用文献

6. 結論

引用文献

謝辞

- 本学位論文の概要

鉄鉱石焼結プロセスで製造する焼結鉱は、高い気孔率などの特徴により還元性に優れた原料として、高炉で広く使用されている。ただし、焼結鉱の製造過程で熱源であるコークスの燃焼により NO_x や CO₂ が排出され、これらの量は製鉄所総量に対して高い比率を占める。そこで、本研究では、鉄鉱石焼結プロセスにおける NO_x 低減と CO₂ 削減に関する検討を行った。

第 1 章では、鉄鉱石焼結プロセスにおける低 NO_x および省 CO₂ に関する既往の研究について整理した。低 NO_x の観点では、NO_x 還元材であるカルシウムフェライト (Calcium Ferrite: CF)系物質の利用に着目し、この NO_x 低減メカニズムを解明するとともにそのメカニズムに立脚した新技術を開発し実機焼結機に適用することを本研究の目的とした。省 CO₂ の観点では、抜本的な CO₂ 削減を目指していくために、インプット炭素量を減少する手段の 1 つとして酸化発熱性物質である Fe₃O₄ を焼結機で熱源として利用する方法に着目し、Fe₃O₄ を生成するプロセスと鉄鉱石焼結プロセスを統合する方法を検討することとした。

第 2 章では、鉄系およびカルシウムフェライト系化合物を用いた NO_x 還元実験を行い Reduced Fe₂O₃(Fe₃O₄)と Reduced CF(CWF)が NO_x 低減作用を持ち、特に CWF は高い NO_x 低減効果を発現することを確認した。さらに、NO_x 還元実験後の CF 系物質について X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)測定とリートベルト解析を実施し、この結果から CWF が直接 NO_x を還元する能力を持つことを明らかにし、さらに CO による CWF の生成反応ならびに CWF による NO_x の還元反応を定式化した。CO が NO_x と共存する条件でも NO_x 還元実験を行い、この条件では CWF が見かけ上 NO_x 還元触媒として機能し持続した NO_x 低減効果を楽しむことがわかった。

第3章では、焼結鉄製造条件においてNOxを低減する手法として、CaO被覆コークス法(Lime Coating Coke: LCC)を提案し、焼結鍋試験で本法を評価した。10 mass%のCaOを被覆したコークスを熱源として使用することで、焼結鉄製造における生産性を悪化させることなくNOxを低減できることがわかった。このLCCを鉄鉱石などの原料と混合する際、混合時間を短くすることにより、CaO被覆層の崩壊を抑制でき、約18%のNOx低減効果を楽しんだ。また、LCCのNOx低減効果は、CaO自体ではなくカルシウムフェライト(CF)生成を介して発現されることを実験より明らかにした。焼結鉄製造条件でLCCを使用すると、コークス表面でCFが生成され、NOxと直接反応することでコークス燃焼中のNOxを低減できるものと考察する。このCFは、コークス表面のCaO被覆層と周辺の鉄鉱石の反応で生成するCFがコークス燃焼中に発生するCOと反応することで生成する。

第4章では、実機焼結機へのCaO被覆コークス法の適用に向け、LCC製造プラントの構成を検討した。生石灰をCaO被覆材として用いる場合、水和処理を行ったあと、コークスへの被覆処理を実施し、最後に造粒処理を行うことで、LCCの被覆層強度が高くなり、高いNOx低減効果を楽しめることがわかった。この構成のLCC設備を実機焼結機に導入し、15%を超えるNOx低減効果を楽しみ、加えて焼結鉄製造の生産性も2%改善した。

第5章では、化学ループ水素製造プロセス(CLWS)から焼結機に熱源としてFe₃O₄を供給する方法を提案し、このプロセス統合によるCO₂削減効果を試算した。従来から検討されているCLWSプロセスと発電を組み合わせたケースと水素製造量一定の前提で、30 mass%のFe₃O₄を取り出し可能であることがわかった。このFe₃O₄は焼結機においてコークス代替燃料としてエネルギーロスなく利用可能であり、CLWSにおいて30 mass%

の Fe_3O_4 を取り出し焼結機に供給することで、焼結機において 2.8 kg のコークスを削減でき、これにより 8.7 kg の CO_2 を削減できる試算結果を得た(コークスおよび CO_2 削減量は CLWS における天然ガス 1 kmol-NG/h 基準の値)。このため、本プロセス統合は CO_2 削減に有効であることがわかった。

第 6 章では、第 5 章までの研究を総括し、今後の研究内容についても述べた。

1. 緒論

1.1 鉄鉱石焼結プロセスの発展

現在、製鉄システムでは高炉を用いた銑鉄製造法が主流であり、この高炉用原料として塊状の鉄鉱石(塊鉄石)や粉状の鉄鉱石(粉鉄石)を塊成化した焼結鉄やペレットが使用されている [1]。これらの外観写真を Fig.1-1 に示す。これまで鉄鋼生産量は拡大してきたものの、良質な塊鉄石の資源量が限られるため、ペレットや焼結鉄が高炉用の主要原料になっている [1]。日本国内では 1910 年に初めて焼結法が導入され実用生産に至り、それ以降様々な技術革新を経て、焼結鉄は主要な高炉用原料になった。

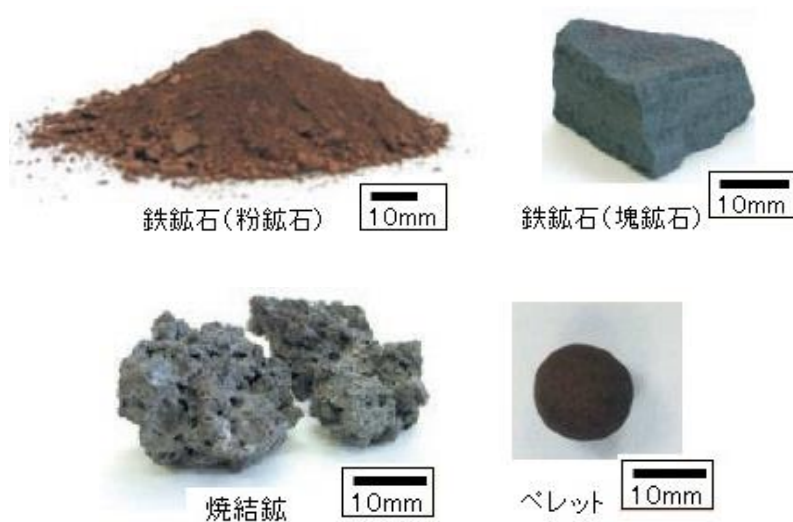


Fig.1-1 Images of fine iron ore, lump iron ore, sintered iron ore and iron ore pellet [2]

焼結法導入初期の焼結機はバッチ式であるグリーンワルト式(Greenawalt)が主流であったが、1960 年以降は連続式で大量生産に適したドワイトロイド式(Dwight-Lloyd: DL 式) が主流となり、高度成長期での鉄鋼生産の拡大に貢献した [1]。また、この時期、高炉も大型化し、炉内の温度や反応を均一に制御することが難しくなっており、焼結鉄の供給と品質に関する要求が高くなっていた。住友金属では、石灰石を焼結用原料の一

部として用いて製造する自溶性焼結鉱の開発を進め、1958年に自溶性焼結鉱 100%使用した高炉試験を実施して、高炉での燃料費削減と生産量増大の効果を確認した [3]。この自溶性焼結鉱は広く普及し、1972年には焼結鉱の国内年間生産量は1億トンに到達した。その後、焼結鉱の生産および品質改善に加えて、省エネルギーや環境負荷軽減に関する技術開発も精力的に行われ、持続可能なプロセスへと進化してきた。

1.2 焼結プロセスの概要

Fig.1-2に高炉法による銑鉄製造プロセスの全体概要を示す。高炉とは、主原料と還元ガスを向流で接触させ、主原料中の酸化鉄を段階的に還元したのち、液相の銑鉄とスラグを熔融分離する連続プロセスである。還元ガスは、装入したコークスと下部から吹き込む熱風が高炉内で反応し生成した一酸化炭素(CO)が主体である。

資源量の豊富な粉鉱石を原料とする焼結鉱は、塊鉱石やペレットに比べて安価であり、高炉の主原料として広く活用されている [2]。焼結鉱は複数の粉鉱石銘柄をブレンドするため成分が安定しており、半熔融状態で焼き固めたことによる高い気孔率と比表面積に特徴があり、塊鉱石やペレットよりも高炉内で高い還元性を示す [1][3]。このように、焼結鉱は資源の有効活用、コスト合理性および高炉の操業安定化の観点で不可欠の主原料であるため、国内鉄鋼メーカー各社は海外から輸入した粉鉱石を製鉄所内で焼結鉱に加工して、高炉で最適使用する操業形態を確立してきた。

Fig.1-3に焼結鉱製造プロセスの概要を示す。焼結鉱の主な原料は、粉鉱石、副原料の石灰石および熱源のコークスである。焼結機では、まず、これらの原料をベルトコンベア上で配合し、ドラムミキサーで加水と造粒処理を行って、原料中の粗粒子に1mm以下の微粉が付着した約3mm粒度の造粒物を形成し焼結原料とする。つぎに、これを水平移動するパレット台車上に約500–800mmの高さで装入し、点火炉で表面のコークスに着火する。このコークスの燃焼熱で粉鉱石と石灰石の接触箇所に低融点のカルシウム

フェライト液相を生成させ、粉鉱石粒子間を液体架橋で焼き固める(以下、液相焼結と称する)。パレット台車の下面は火格子(グレート)になっており、下方へ燃焼排ガスを吸引する構造になっている。コークス燃焼から液相焼結完了までの一連の焼結反応は順次下層へと伝播し、最下層まで到達するとパレット台車が転回して焼結体を排出する。この焼結体を冷却・破碎して、5-50 mm に粒度調製したものが焼結鉱であり、連続的に高炉工程へ供給されている。

排ガスは1本のダクトに集められ、電気集塵機や排ガス処理装置で清浄化されたのち大気へ排出される。焼結機排ガスに関しては、NO_x、SO_x、ばいじんおよびダイオキシン類が法令による規制対象物質であり、環境基準を遵守するために必要に応じて焼結機に排ガス脱硝処理設備を設置している[5]。

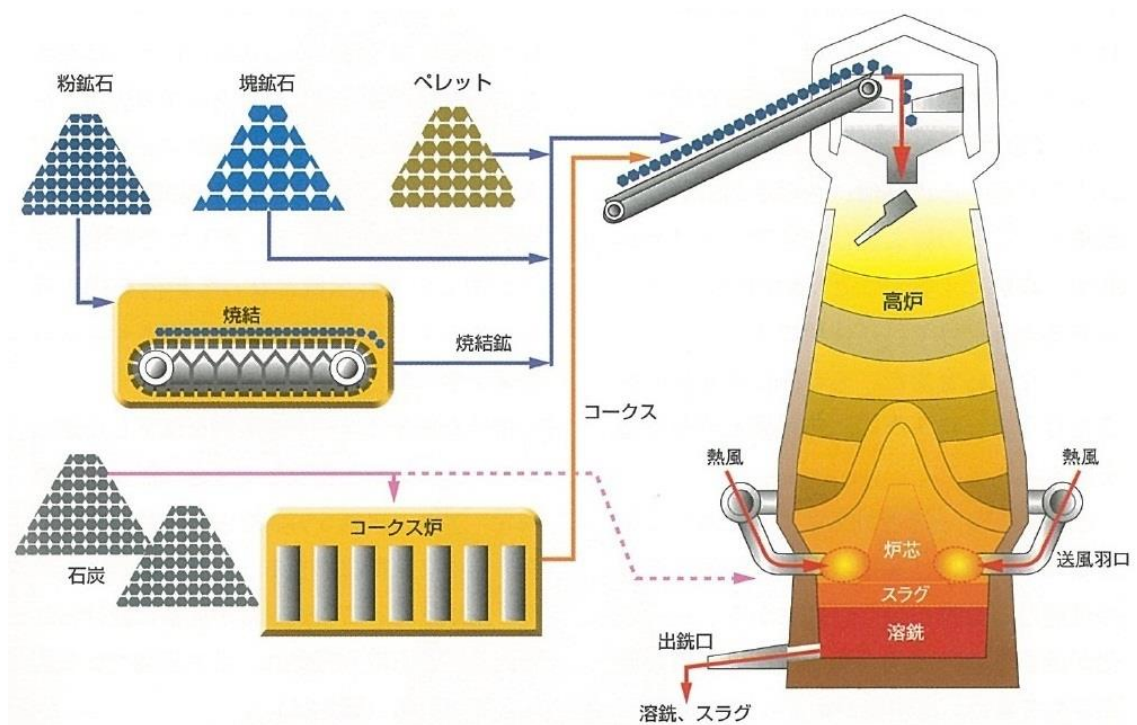


Fig.1-2 Process diagram of ironmaking by the blast furnace [5]

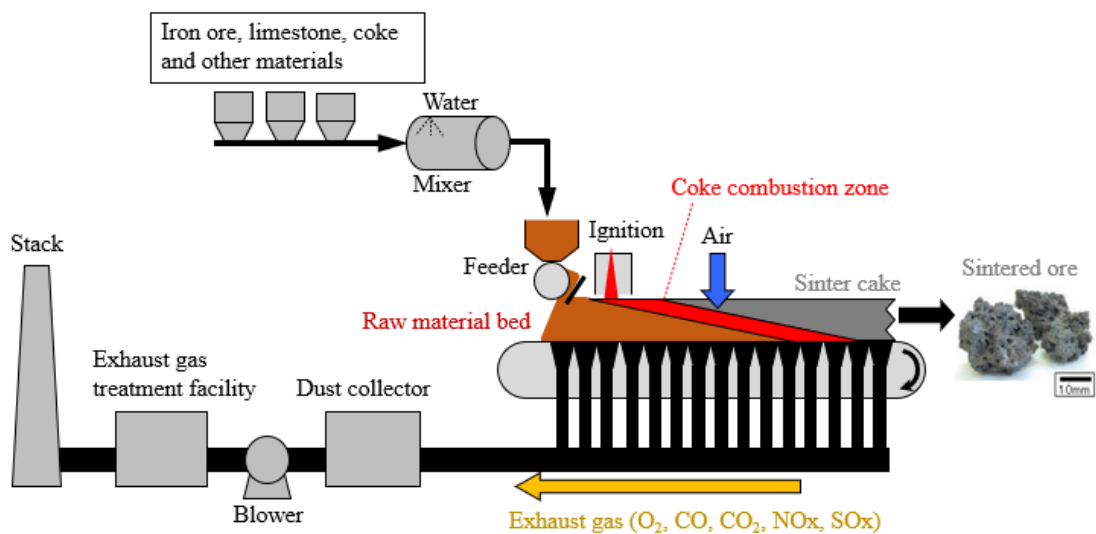


Fig.1-3 Process diagram of iron ore sintering

Fig.1-4 に焼結層内の温度分布と液相焼結の発生メカニズムを示す。焼結層内では造粒物を昇温速度 $600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で急速加熱する。このとき粉鉱石中の結晶水は分解・蒸発し、石灰石(CaCO_3)は脱炭酸して CaO となる。粉鉱石(Fe_2O_3)と生石灰(CaO)は共融温度(空気中では $1205\text{ }^{\circ}\text{C}$)に達すると、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の液相を生成する。層内温度はコークス燃焼により約 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上昇するが、コークス燃焼が終わると吸引空気によって冷却され、緩やかに常温まで低下する。焼結機内で液相焼結が行われるのは、液相の生成が始まる $1205\text{ }^{\circ}\text{C}$ から凝固が完了するまでの期間であり、 $5\text{--}10$ 分程度である。この短時間で、造粒物の表面部分(付着微粉層)に含まれている粉鉱石と石灰石が反応し、核の粉鉱石を取り巻く形で低融点のカルシウムフェライト液相が生成し、この液相には鉄鉱石だけでなくコークスの灰分(主な成分は SiO_2 と Al_2O_3)も含まれる。この液相架橋により核の粗粒鉱石同士が結合し液相焼結が完了する。焼結鉱は、粉鉱石が溶融合体した焼結体であり、粉鉱石粒子間の空隙やコークスの燃焼消失によって生じた気孔を多数含有している。そのため、高炉内においては還元ガスが焼結鉱の内部まで侵入し酸化鉄が還元されやすい利点がある。

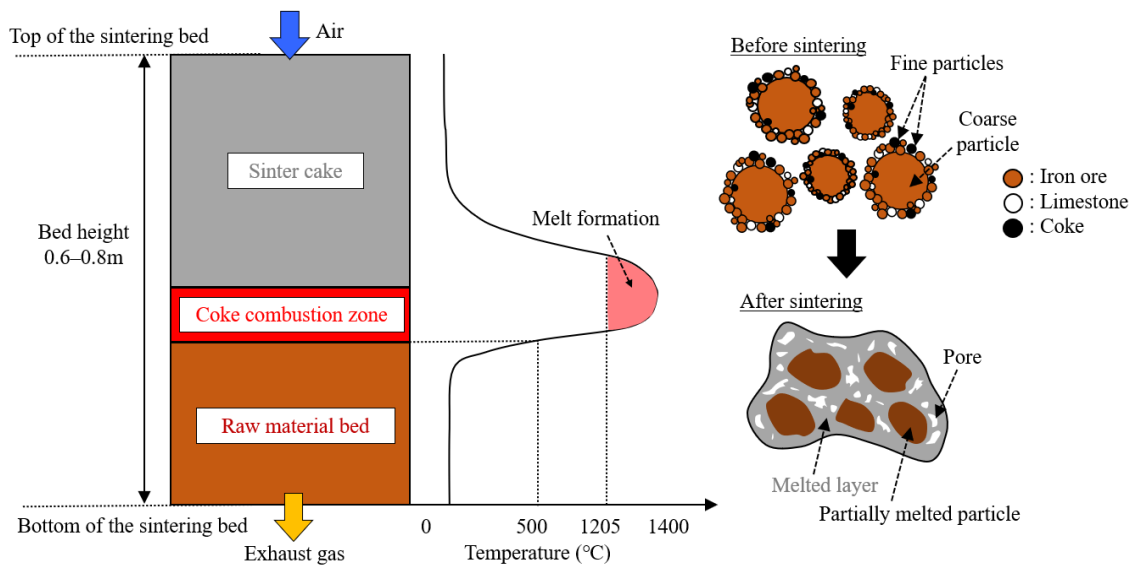


Fig.1-4 Heat profile and mechanism of melt formation in the sintering bed

1.3 焼結プロセスにおける環境負荷

1.3.1 窒素酸化物(NOx)

日本国内の一般環境大気測定局における窒素酸化物濃度の経年変化を Fig.1-5 に示す [7]。窒素酸化物、とりわけ一酸化窒素(NO)の濃度は、平成 10 年以降継続的に 60%低減しており、日本国内の大気環境は大きく改善している。環境省がまとめた固定発生源からの NOx 排出量推移を Fig.1-6 に示す [8]。本図より、固定発生源すなわち産業界からの NOx 発生量は 1998 年以降、約 20%減少している。この NOx は健康被害や酸性雨問題に直結する環境負荷物質であり、今後も継続的な低減努力が必要である。

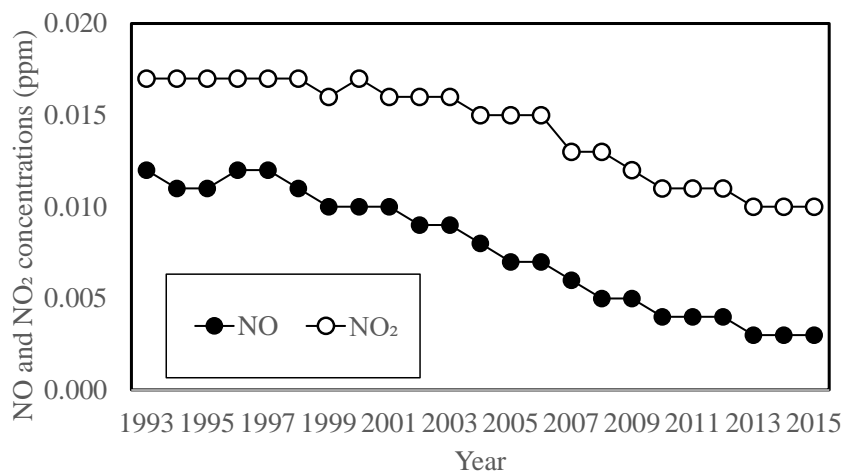


Fig.1-5 Trends of the average NO and NO₂ concentrations measured at ambient air pollution monitoring stations [7] (データを加工して作成)

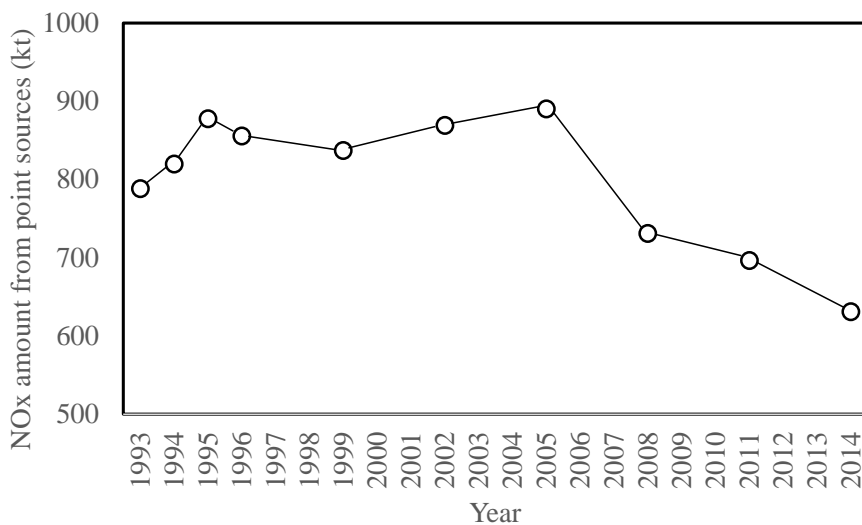


Fig.1-6 Trend of NOx exhausted from the point sources in Japan [8]
(データを加工して作成)

Fig.1-7 に産業別に分類した NOx 排出量を示す [9]。鉄鋼業から排出されている NOx 量は、国内固定発生源の排出総量の約 10 %に相当し、電力、窯業に次ぐ大規模発生源

になっている。製鉄所の NOx 排出源としては、焼結機由来が多く、製鉄所によっては焼結機が最大の NOx 排出源になっている。

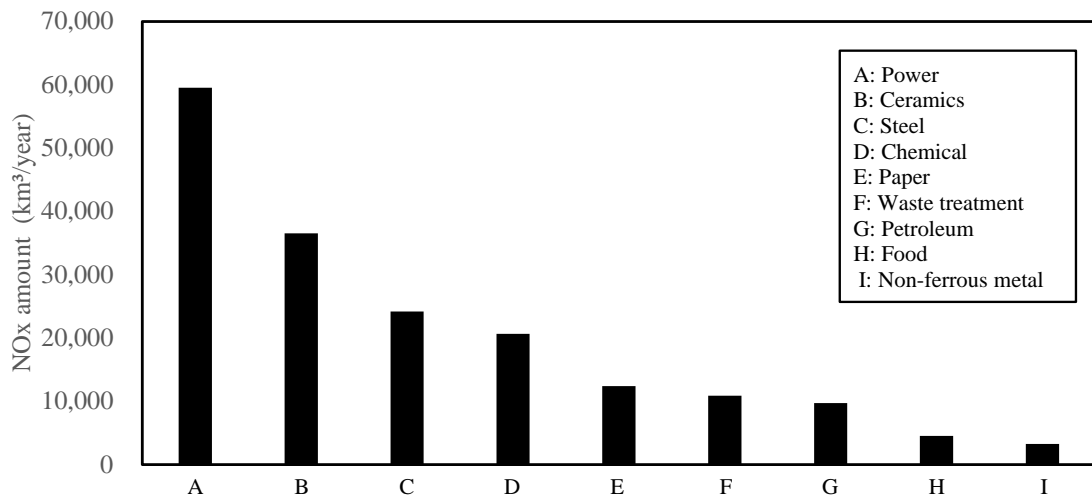


Fig.1-7 NOx exhausted by industrial sector in 2020 [9]

(データを加工して作成)

この NOx については、大気汚染防止法の施行規則に施設ごとの排出基準値が定められており、新設焼結機では排出濃度 220 ppm(酸素 15%補正值)が上限となっている。さらに各都道府県の条例では、上乘せ排出基準が独自に定められており、焼結機毎の濃度規制(ppm)および量規制(m³N/h)、さらには事業所全体での総量規制(m³N/h)など複数の管理基準値が設けられており、行政と企業が一体となって排出量低減の取り組みがなされている。そのため、国内鉄鋼メーカーが生産能力の増強を行う場合には、生産増分以上の排出総量の低減が必須となる。例えば、高炉の炉容積を拡大して増産を図る場合には、事業所の NOx 総量を低減するために、焼結機に排ガス脱硝処理設備を導入するなどの対策が必要となる。

1.3.2 二酸化炭素 (CO₂)

国内の温室効果ガス排出量 (CO₂ 換算) 推移を Fig.1-8 に示す [10]。近年、産業界では各業界において、省 CO₂ や省エネルギーのニーズの高まりを受けて取り組みを進めており、温室効果ガス排出量は 2013 年度の 14 億 800 万トン をピークにして以降低下しており、2021 年度は 11 億 7000 万トンであった。しかしながら、日本における地球温暖化対策計画では 2030 年度において温室効果ガス 46%削減(2013 年度比)の目標が示されており、更なる削減が必須である。

続いて、電気業を除く産業セクター別の CO₂ 排出割合を Fig.1-9 に示す [10]。鉄鋼業は CO₂ 排出割合が最も高く、鉄鋼業界では 2030 年、2050 年のそれぞれの目標を設定して対策検討を推進している。

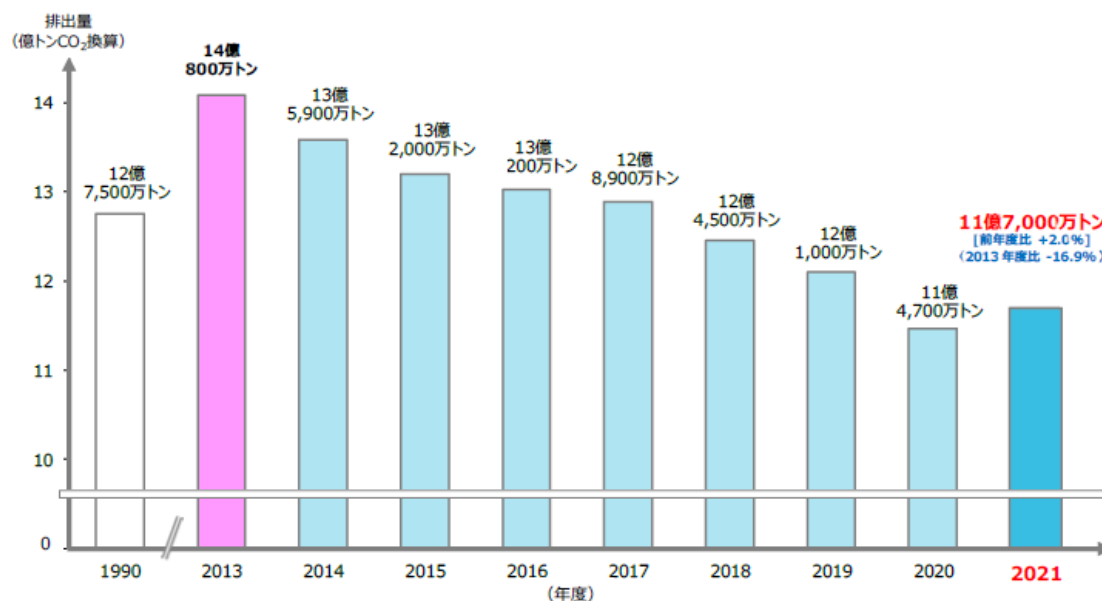


Fig.1-8 Trend of the greenhouse gas emission in Japan [10]

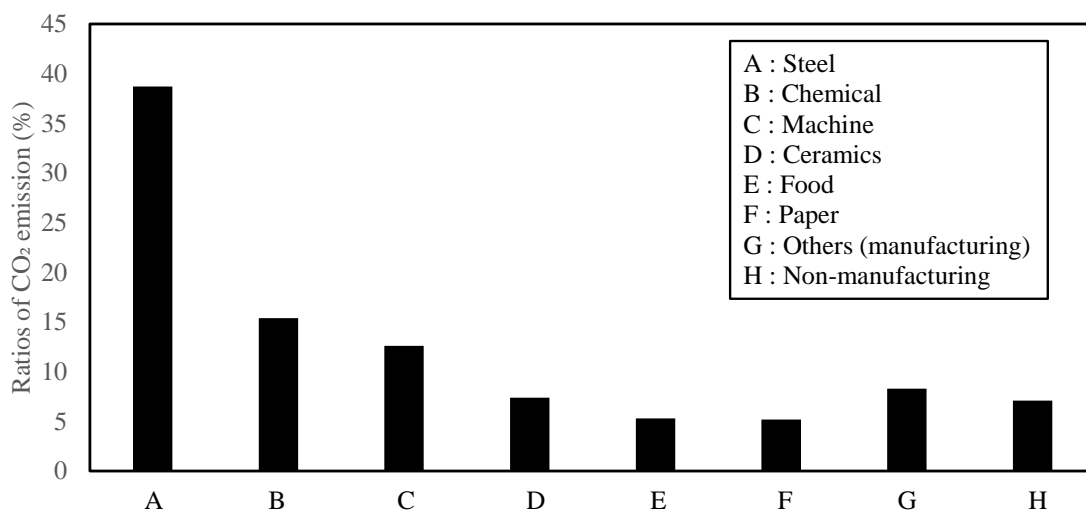


Fig.1-9 Ratios of the CO₂ emission by sector in 2021 [10]

(データを加工して作成)

現在の製鉄プロセスの主体は高炉を用いる高炉一転炉法であるが、スクラップを原料とするスクラップ一電炉法と比較すると、CO₂ 排出量が多い。高炉一転炉法では、CO₂ 排出量が約 2 t-CO₂/t-steel であり、スクラップ一電炉法では約 0.5 t-CO₂/t-steel である。高炉一転炉法を採用している製鉄所において、工程別に CO₂ 排出量を比較すると、製鉄プロセスでは CO₂ 排出割合の 70 %を占めており、他工程と比較して、CO₂ 排出量が極めて多い [11][12]。製鉄プロセスである、焼結プロセス、コークスプロセスおよび高炉プロセスそれぞれで CO₂ が排出されているが、高炉では多くのコークス等の還元材を使用するため、とりわけ CO₂ 排出量が多い。高炉における CO₂ 排出削減の方法として、高炉における還元材比の低減、バイオマス等のカーボンニュートラル材の利用や水素含有量の多い還元材の利用することが挙げられ [13]、それぞれについて検討されている。還元材比の低減の観点では、高反応性コークス、炭材内装鉍や金属鉄の使用が挙げられる。水素含有量の多い還元材の利用については、日本鉄鋼業を中心とした COURSE50 プロジェクトで検討を推進しており、ガス改質によりコークス炉ガス(Coke Oven Gas: COG)に含まれる水素を増幅し、コークスの一部代替に当該水素を用いて鉄鉍石を還元

する技術の開発が進められている [14]-[23]。本技術により CO₂ 排出削減率 10 %が可能と試算され、大幅に CO₂ 排出量を削減できる技術として期待されている。しかしながら、日本鉄鋼業では 2050 年に向けて、カーボンニュートラルの達成を目指しており、更なる CO₂ 削減技術の開発が必要である。一方、焼結プロセスでは、高炉プロセスと比較すると CO₂ 排出量は少ないものの、製鉄プロセスの CO₂ 発生量の約 20 %を占めており(Fig.1-10) [13]、本プロセスでも CO₂ 削減を進めることが必要になっている。焼結プロセスにおける CO₂ は、主に熱源として使用しているコークスや副原料として使用している石灰石から発生している。このため、焼結機内部で伝熱や燃焼反応を制御して投入熱量を小さくすることや炭素含有量の低い熱源を使用することが焼結プロセスにおける CO₂ 削減に有効となる。

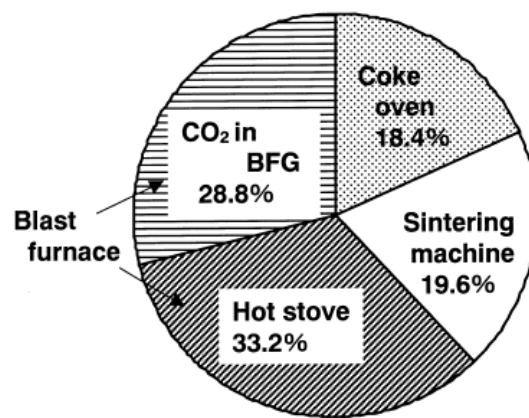


Fig.1-10 CO₂ emission from the ironmaking processes [13]

1.4 環境負荷物質削減の開発視点

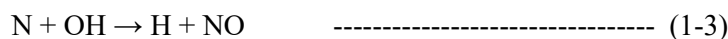
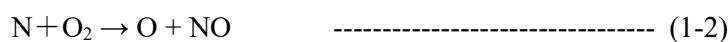
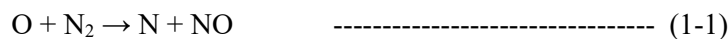
1.4.1 NO_x 低減の視点

窒素酸化物には、様々な化合物があり、N₂O、NO、N₂O₃、NO₂、N₂O₄、N₂O₅、NO₃、N₂O₆ などがあるが、石炭など化石燃料の燃焼により生成するものは基本的に NO、NO₂

および N_2O である。さらに、炭化水素系燃料の空気中での燃料において NO の平衡濃度は NO_2 の平衡濃度より 10^3 程度大きく、焼結機の排ガスにおいても NO_2 の割合は NO_x 全量に対して 3%程度であることが確認されている [24]。また、 N_2O は低温にて活発に生成し、 $800^\circ C$ 以上の温度域では生成量が極めて少なくなることが確認されているが [25]、焼結機内部では昇温速度が非常に大きく $800^\circ C$ 以下の滞在時間が短いため、 N_2O は生成されにくいと考えられる。これらのことから、焼結機排ガス中の NO_x は主に NO とみなすことができる。

NO_x 生成メカニズムは生成経路ごとに、Thermal NO_x および Fuel NO_x に分類されている。Thermal NO_x は空気中の窒素ガスと酸素ガスが高温場で反応して生成する(1-1)および(1-2)式の反応に加えて、火炎近傍の比較的燃料濃度の高い場合の反応として窒素ガスが OH と反応して生成する(1-3)式の経路がある。これら(1-1)から(1-3)式は拡大 Zeldovich 機構として知られている [26]–[28]。

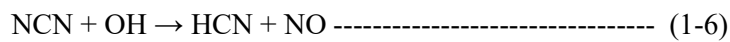
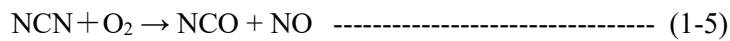
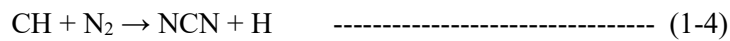
【Thermal NO_x 】



Prompt NO_x は拡大 Zeldovich 機構で説明できない NO_x 生成が確認されることで、その存在が明らかになった。Thermal NO_x の一種であり比較的低温でさらに燃料濃度の高い環境で生成されやすい特徴がある。Fenimore は 1971 年に CH ラジカルが窒素ガスと反応し CHN と N が生成され、その後 NO が生成される反応機構を提唱したが [29]、本反応機構をもとに計算した NO 生成速度が実験結果と大きく乖離するという課題があった。その後、Moskaleva らにより CH ラジカルと N_2 が反応し NCN と H が生成する反

反応機構((1-4)式)が示された [30][31]。この NCN から直接 NO を生成する反応としては (1-5)および(1-6)式があるが、NCN が関わる反応は他にも複数ある。さらに窒素ガスと反応する化学種として CH ラジカル以外には $^1\text{CH}_2$ 、 $^3\text{CH}_2$ や C_2O が示され、これらが N_2 と反応することで NO 前駆体が生成され则认为られている [32]。以上のように、Prompt NOx については、反応が非常に複雑で多岐に渡るため、現在でも反応機構の検討が進められている。

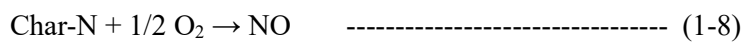
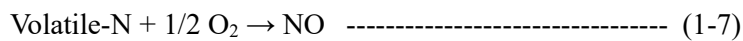
【Prompt NOx】



など

この他の NOx 形態である Fuel NOx は、燃料中の窒素分が HCN や NH_3 となる Prompt 機構や(1-7)または(1-8)式のような酸化反応により生成される。このため、Fuel NOx は石炭や廃棄物など窒素含有率が高い燃料を使用する際、問題となることが多い。

【Fuel NOx】



石炭などの固体燃料には、加熱により分解する揮発成分と揮発せず固体のまま残留するチャーに分類することができ、それぞれに含まれる窒素が酸化することで NOx が生成される。Fig.1-11 に温度ごとの石炭中窒素のチャー、タール及びガスへの分配率を示す

[33]。揮発分とチャーに含まれる窒素の分配率については、温度ごとで変化し、温度上昇に伴ってチャーに分配される窒素割合が低下し、逆に揮発分への窒素の分配率は増加する。例えば、1000℃の不活性雰囲気での石炭の乾留実験で窒素の30-70%がチャーに残留することが確認されている [33][34]。揮発性物質は室温での状態により分類され、室温で凝縮するタール状物質と室温でも気体のガス状物質があり、それぞれへの窒素の分配率も温度ごとで異なる。ガス状物質への窒素の分配は350℃程度から起こり、温度上昇に伴ってその分配率は増加する。窒素を含むガス状物質に含まれる窒素の形態は主にN₂、HCN、NH₃である [35]。一方でタール状物質への窒素が分配される温度範囲はおよそ400℃-900℃であり、600℃前後で分配率が最大となる。このタール状物質に含まれる主な窒素化合物は、キノリン、イソキノリン、2-メチルキノリン、カルバゾール、インドール、アクリジン、ナфтаキノリンなどである [33]。

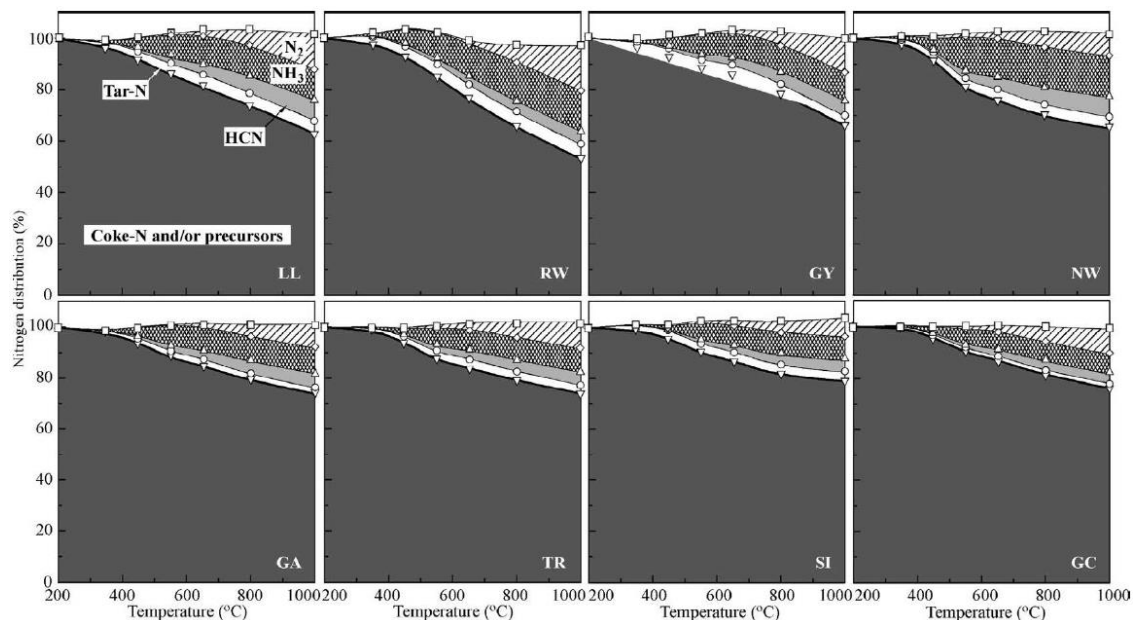


Fig.1-11 Distribution of nitrogen in coals as a function of temperature (LL, RW, GY, GA, SI and GC: coal in Australia, NW: coal in New Zealand, TR: coal in United States of America)

[33]

固体燃料やチャーのような固体に留まっている窒素について、その存在形態は多様であり、燃料の種類やチャーの製造条件により変化することが知られている。これら燃料の窒素形態は XPS や固体 ^{15}N NMR などの手法を用いて調べられている。石炭中に含まれる代表的な窒素形態を Fig.1-12 に示す [36]。Kelernan ら [37]は石炭中の窒素形態を XPS により分析し、存在割合の多い順にピロール型窒素(5員環) > ピリジン型窒素(6員環) > 4級窒素 > アミノ型窒素であることを示し、なかでもピロール型窒素とピリジン型窒素が多いことを明らかにした。Wojtowicz ら [38]は褐炭から無煙炭の性状の異なる 12 種類の石炭について窒素形態を調べ、石炭化度の上昇に伴いピロール型窒素、4級窒素の割合が減少し、ピリジン型窒素の割合が増加するとしている。さらに、石炭の熱分解過程における窒素の形態変化についても検討が行われている。Fig.1-13 に熱分解温度と石炭中の窒素形態の関係を示す [37]。500 °C未満の温度範囲では、熱分解温度の上昇に伴い、4級窒素の割合が減少する一方で、窒素含有量は変化せず、酸素量は減少するため、石炭に初期に存在する 4級型窒素はピリジン環にフェノールやカルボキシル基の OH 基が配位した形態と考えられている(Fig.1-12 の protonated quaternary-N)。一方、500 °C以上の温度範囲では、熱分解温度の上昇に伴って、急激にピロール型窒素が減少し、4級窒素の割合が増加する傾向が認められる。500 °C以上で生成する 4級型の形態は、石炭中に存在するピリジン環にフェノールやカルボキシル基の OH 基が配位した形態とは異なり、縮合した芳香環に取り込まれた化学構造(Fig.1-12 の graphitic quaternary-N)であるとされている [37]。このようにチャーの窒素形態はその製造条件により変化し、さらに物理的な形状も変化するため、これら様々な因子が影響して Char-N から NOx が生成されるため、正確な NOx 生成量を見積もることは難しい。ただし、一般的な傾向としては、チャーの反応性が高いケースや石炭ランクの低い場合に Char-N から生成される NOx 量が少なくなることが知られている [39]。

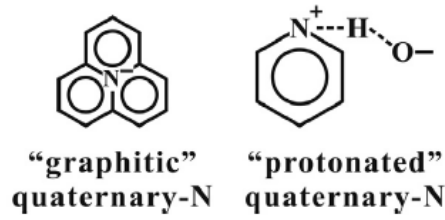
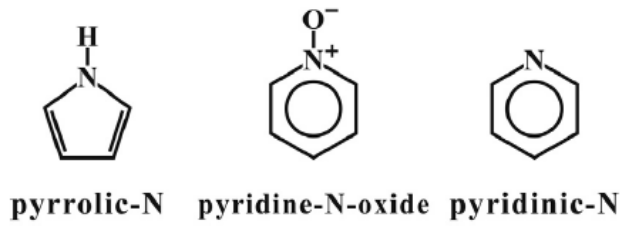


Fig.1-12 Major nitrogen forms in coals [36]

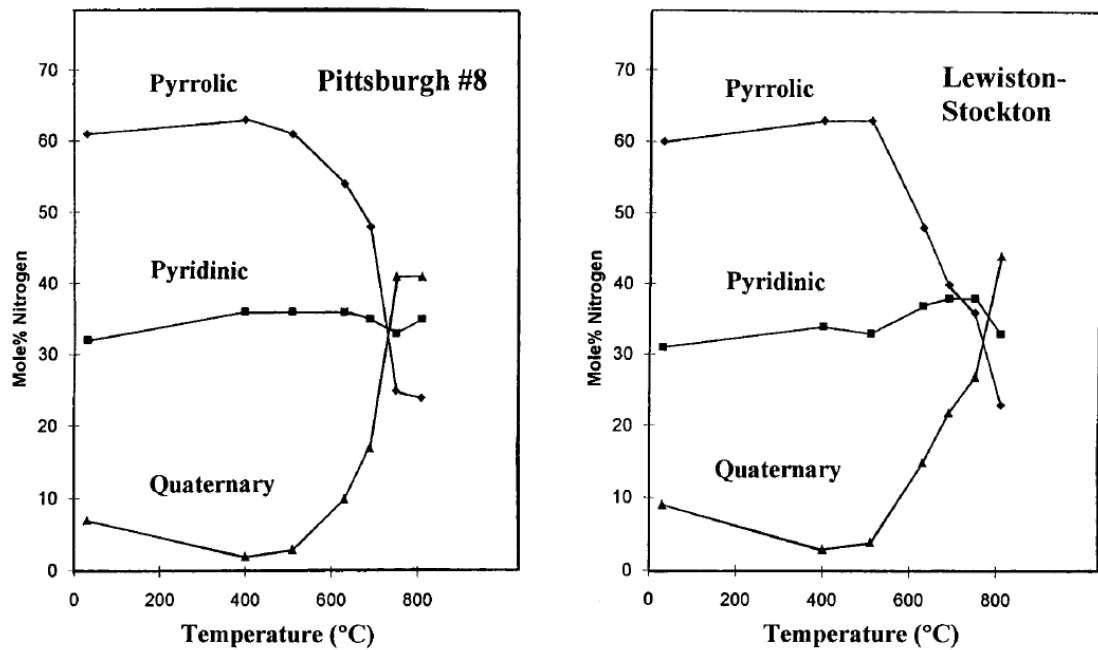


Fig.1-13 XPS nitrogen curve resolution results as a function of temperature [37]

焼結機内でのコークス燃焼に関しては、約 90%が(1-7)式の反応に基づく Fuel NO_x であり、残り約 10%が(1-1)-(1-3)式に基づく Thermal NO_x であり、水素含有率が 1%未満のコークス燃焼においては Prompt NO_x の生成はほとんど起こらないと考えられている。

コークスには揮発分がほとんど含まれないため、Fuel NO_x のなかでも Char-N 起因の NO_x が支配的である。また、生成する NO_x の約 97%は一酸化窒素(NO)であり、残りの約 3%が二酸化窒素(NO₂)である [24]。

つぎに、焼結機内における NO_x の生成反応の概要を Fig.1-14 に示す。焼結機には鉄鉱石を主原料としてコークス等の熱源が約 4 mass%配合された混合原料が充填され、供給されたコークス粒子は上方から吸引される空気によって燃焼する。このとき、コークス中に約 1 mass%含まれる窒素分のうち 7-8 割は窒素(N₂)として放出されるが、残りの 2-3 割は酸素と反応して窒素酸化物(NO_x)を生成する。このコークス燃焼時の NO_x 生成量は、(1-9)式の NO_x 転換率で評価する。この NO_x 転換率は燃料中の窒素入力に対する NO_x 生成量のモル比である。NO_x 転換率が 0%の時、全ての燃料窒素が N₂に転換しており、NO_x 転換率 100%の時、全ての燃料窒素が NO_x に転換していることを示す。

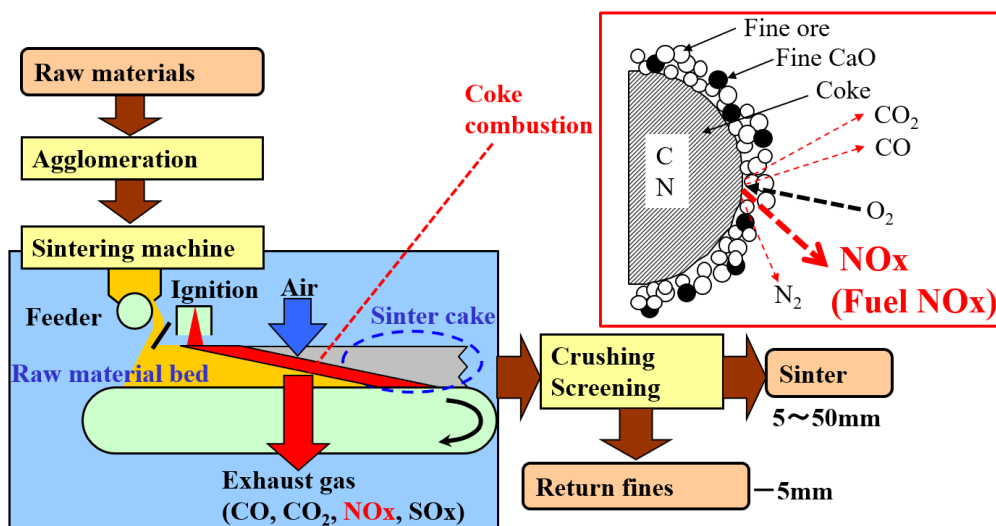


Fig.1-14 Image of fuel NO_x formation during coke combustion in the iron ore sintering plant

$$\eta_{NO} = Q(NO_x) / 22.4 / N(fuel) \times 100 \quad (1-9)$$

ここで、

η_{NO} : NO_x 転換率 (%)

$Q(NO_x)$: NO_x 生成量 (L_N)

$N(\text{fuel})$: 燃料中の窒素含有量 (mol)

鉄鉱石焼結プロセスにおける NO_x を低減するアプローチを Fig. 1-15 に示す。NO_x の主な発生源はコークスであり、コークスの燃焼反応を制御して N が NO_x に酸化する割合(NO_x 転換率)を減少するアプローチとインプット N 量を減少するアプローチがある。

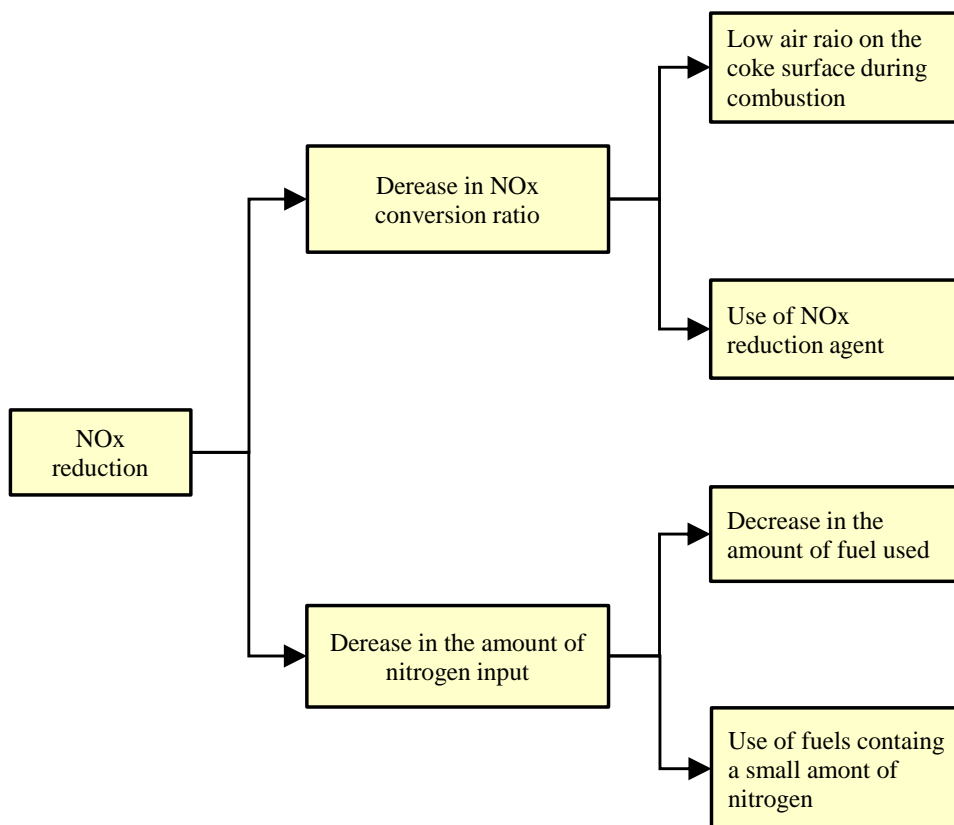


Fig.1-15 Approaches for NO_x reduction from the iron ore sintering process

NO_x 転換率はコークス燃焼の雰囲気により影響を受けると考えられ、コークス燃焼

実験を通じてこの影響が評価されている [40]。コークス表面 CO/O_2 比と NO_x 転換率の関係を Fig.1-16 に示す。コークス表面における雰囲気中の CO/O_2 比が大きいほど、 NO_x 転換率が低下することがわかる。 CO/O_2 は、 NO_x を還元する CO と N_2 を酸化する O_2 を含む指標であり、 NO_x 生成の抑制力を示しており、高 CO/O_2 条件で NO_x 転換率が低下したと考えることができる。

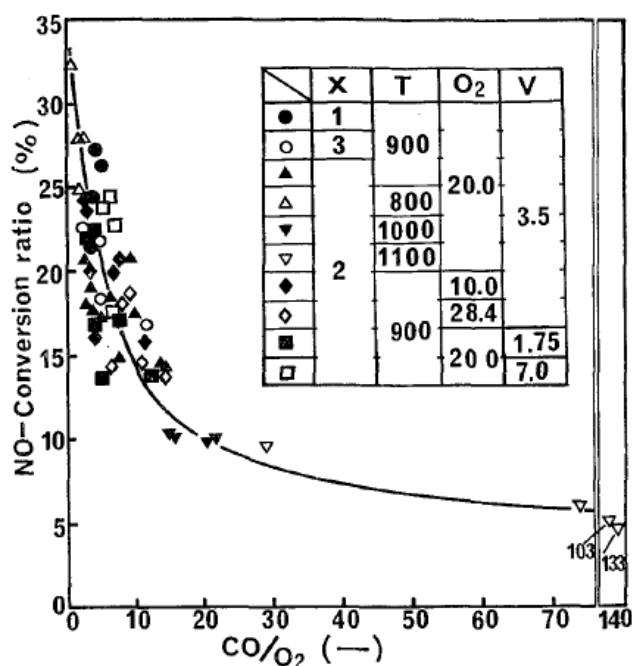


Fig.1-16 NO conversion ratio as a function of CO/O_2 on the coke surface [40]

コークス表面の CO/O_2 比を高くする方法については、広く検討されている。コークス使用量を増やすアクションは酸素の消費量を増加し、この結果コークス表面の CO/O_2 比が高くなり NO_x 転換率が低減する。この操作は、インプット窒素量が増加するが、それ以上に NO_x 転換率の低下が大きく、 NO_x 排出量削減につながるということが知られている。しかしながら、コークス配合率には焼結鉱製造に適した範囲があり、過剰に配合すると焼結鉱中に還元性の劣る鉱物相(マグネタイトおよびスラグ)が増加し、製造した焼結鉱の高炉における還元特性が悪化する [41]。この焼結鉱の品質悪化は、高炉の生産性の低

下や還元材比の上昇、さらには、CO₂排出量を悪化させるなどの深刻な操業課題を誘発する。したがって、コークス高配合による NO_x 低減は現実的な対策にはなり得ない。また、高気孔率のコークスを使用する方法も有効であることが確認されている。Fig.1-17 に気孔構造を変化させたコークス燃焼時の NO_x 転換率の結果を示す [42]。具体的には、CO₂ でガス化処理したコークスや粉末コークスを成形もしくは造粒したコークスは通常コークスよりも気孔率が高く、これらのコークスを使用することで NO_x 転換率が低下している。ただし、これらの事前処理にも相当なコストが必要となることから実用化には至っていない。

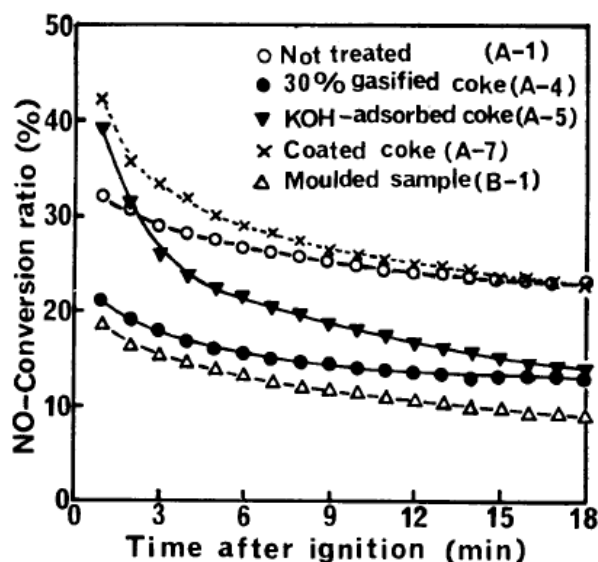


Fig.1-17 NO conversion ratio during combustion of coke with different pore structures [42]

つぎに、NO_x 還元材に関する既往の研究について述べる。1992 年に葛西らは、コークス表面に酸化鉄粉やカルシウムフェライト粉を被覆することによりコークス燃焼時の NO_x 生成量を低減できる現象を見出した [43]。特に、カルシウムフェライト粉が大きな NO_x 低減効果を有しており、酸化鉄粉とともに一酸化炭素による窒素酸化物の還元反応($2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$)の触媒的な促進作用を持つ可能性があるとしている

(Fig.1-18) [44][45]。本手法は、焼結の NOx 低減のための重要な技術シーズであり、鉄鋼他社と共同の応用検討が行われたものの、結果的には実用化には至っていない [46]。実用化できなかった理由は、カルシウムフェライトの製造および供給方法の課題を解決できなかったためである。カルシウムフェライトは天然資源としては存在しないため、合成するためには酸化鉄系原料(Fe_2O_3)と石灰系原料(CaO)を高温熔融処理する新たな焼成設備を建設する必要があった。次善策として、本技術と同様にコークス表面に粉鉱石と石灰系原料を被覆し、焼結機内でカルシウムフェライトを製造する方法も考えられるが、粉鉱石と石灰系原料を撥水性コークス表面に被覆することは工業的には難しく、複雑な被覆処理工程が必要となる。このような工業化の困難性から、カルシウムフェライトによる NOx 還元は工業的に活用されることがなかった。

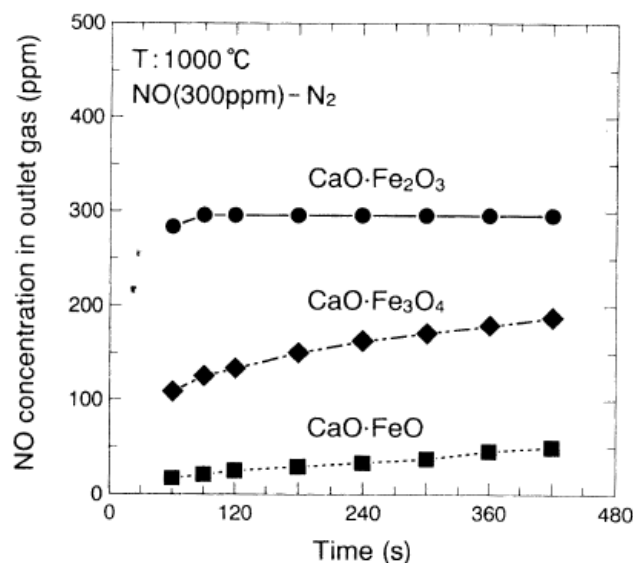


Fig.1-18 NO concentrations in the NO reduction tests using calcium ferrite [44]

この他に、Chen らは CeO_2 を焼結鉄製造原料に 2 mass% 配合して焼結鉄製造実験を行い、NOx 濃度が低下することを明らかにしている (Fig.1-19) [47]。ただし、本手法に関しては、実験結果が限定的であり、焼結鉄製造の生産性への影響は不明である。

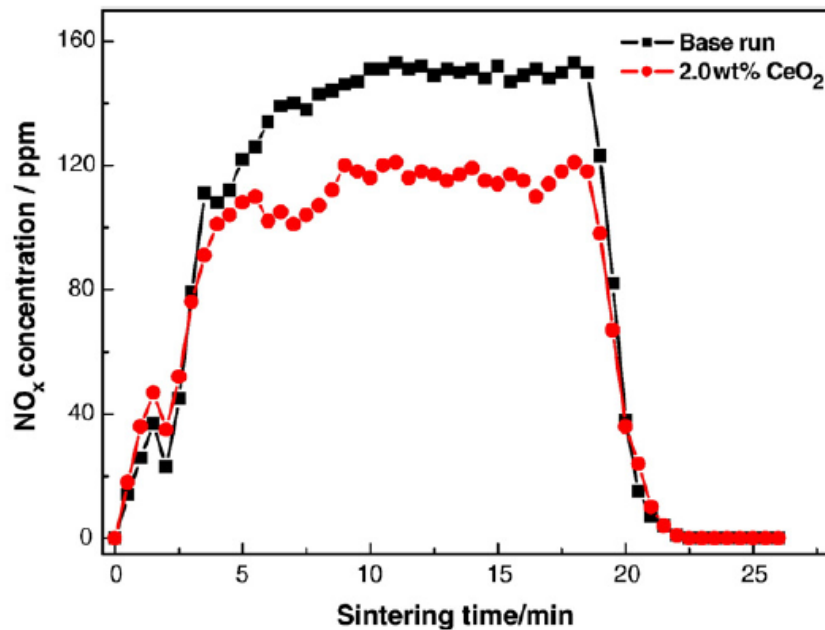


Fig.1-19 NO_x concentrations during sintering when using CeO₂ as a reduction agent of NO_x

[47]

この他の NO_x 低減アプローチとして、インプット窒素を減少する方法も有効である。インプット窒素量を少なくする方法として、燃料の使用量削減や窒素含有量の少ない燃料の使用が挙げられる。燃料使用量削減に関しては、焼結機内の温度分布を制御し高さ方向で温度を均一化する手法の検討など、幅広く実施されている [48]–[58]。焼結機内部では、温度の低い箇所があるとそこでは焼結化が進まないため、未焼成部が発生しないように過剰に熱源が供給されている。このため温度を均一に制御することができると、過剰な熱供給が不要になり、燃料使用量削減が可能となる。例えば、焼結機に装入した原料の表面に近い上層部分において、熱不足になり易いため、コークス配合率を高さ方向に濃淡をつける装入技術や表面を点火した以降の抜熱を抑制する保熱技術などがある [54]–[58]。窒素含有量の少ない燃料の使用については、コークス類の代替熱源としてスケールや鉄粉のような酸化発熱性の物質を使用する技術も検討されてきた [59]–[63]。鉄鋼メーカーでは焼結用の原料として、国内外の鉄製品加工場等で発生するスケ

ールや鉄粉を定常的に使用している。スケールや鉄粉中に含まれる金属鉄成分(Fe)は焼結機内で酸化発熱するため、コークスを熱量等価で削減することができる。これらのスケール類には窒素分が殆ど含まれないため、コークスの削減量に見合った NOx 低減が可能である。しかしながら、スケールには油分や銅などの不純物が混入しており、多量に使用すると焼結機でのダイオキシン類の発生量が増加する原因となる。また、年間1億トンを超える焼結鉄の生産規模に比べると、スケール類の流通量は少ない量であり、小規模焼結機における一時的な応急対策にはなりうるが、恒久的な NOx 対策技術ではない。この他には、バイオマス燃料はコークスに対して窒素含有量が少ないものも多く存在していることから、コークス代替使用により NOx 低減が期待できる。

1.4.2 CO₂削減の視点

Fig.1-14 に示したように、鉄鉱石焼結プロセスでは排ガスに CO₂ が含まれる。この CO₂ はコークスなど熱源や副原料である石灰石に由来し、大部分が熱源から発生する。鉄鉱石焼結プロセスにおける省 CO₂ のアプローチを Fig.1-20 に示す。省 CO₂ のためには、インプット炭素量を減少することが重要であり、燃料使用量を削減することや炭素含有量の少ない燃料を使用することが有効である。前者の燃料使用量の削減は低 NOx のアプローチ(1.4.1)で述べた通り、焼結機内部の温度の均一化の視点で広く検討されてきた [54]–[58]。後者の炭素含有量の少ない燃料については、炭化水素系燃料や鉄粉等の発熱性物質の利用検討があり、さらに 2000 年台後半以降バイオマス燃料の利用研究も盛んに行われている [64]–[66]。

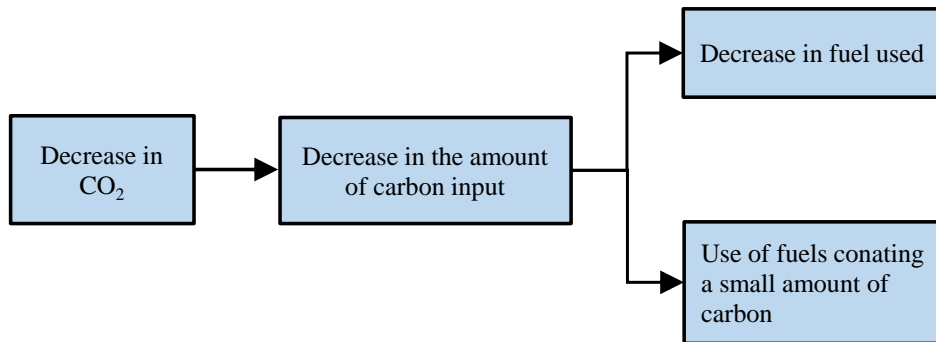


Fig.1-20 Approaches for reduction of CO₂ from the iron ore sintering process

Gan ら [64]は、コークスの代わりにバイオマス燃料として、木炭、わらの炭化物、成形したおがくずを使用して焼結鉍の製造実験を実施した。Fig.1-21 に木炭使用比率とCO₂ 排出量の関係を示す。木炭使用率の増加に合わせて、CO₂ 排出量は低下し、木炭100%使用で40%弱のCO₂削減効果が得られている。本評価では、CO₂削減量を焼結鉍1トンあたりのCO₂排出量として評価しており、Table 1-1 に示すように木炭高配合条件では焼結鉍の歩留(yield)が低下した影響でCO₂削減効果が目減りしている。さらに、Table 1-1 より、木炭高配合時は歩留だけでなく、焼結鉍製造の生産率(productivity)も大きく低下しており、焼結鉍製造の効率が著しく低下している。この悪影響は、木炭だけでなく、わらの炭化物や成形したおがくずでは、より大きな影響が認められ、生産率の低下影響が大きいものほど揮発分が多い傾向があった。一般的に、焼結機においては揮発分が十分に燃焼できず熱源として機能しないため、このような生産率の結果になったと考えられ、揮発分の少ないものを用いることが望ましい。

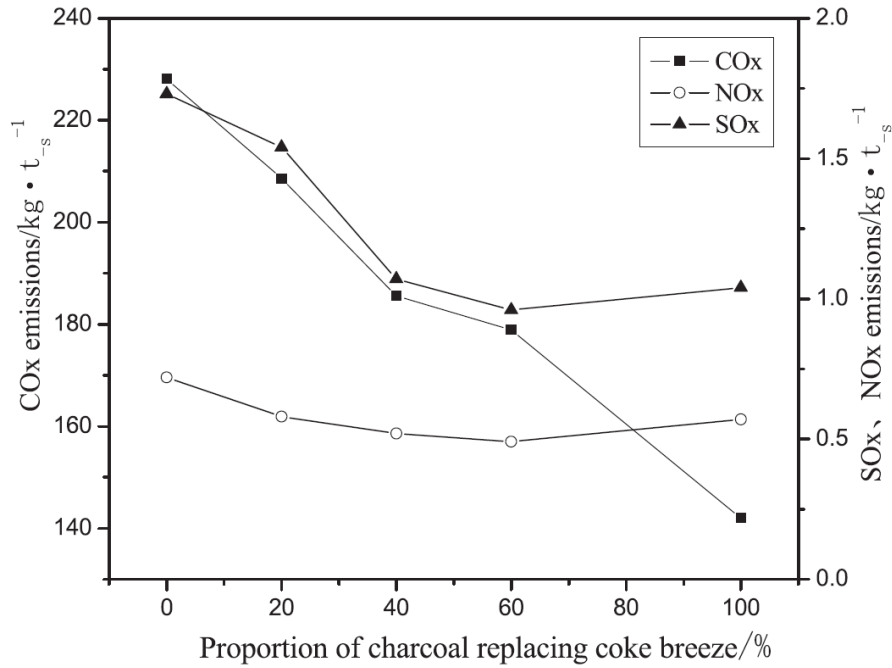


Fig.1-21 COx emissions when varying the charcoal replacement ratio [64]

Table 1-1 Results of sintering speed, yield, tumble index and productivity when using biomass instead of coke [64]

Type of fuel	Replacement ratio/%	Sintering speed/mm·min ⁻¹	Yield (+5 mm)/%	Tumble index/%	Productivity/t·m ⁻² ·h ⁻¹	
Coke breeze	0	21.94	72.66	65.00	1.48	
	20	24.58	68.69	64.40	1.52	
	Charcoal	40	24.73	65.30	63.27	1.43
		60	27.20	55.35	54.67	1.32
Charred-straw	20	24.05	66.12	63.52	1.42	
	30	24.67	63.19	61.33	1.32	
	40	25.21	59.56	57.12	1.21	
	Molded-sawdust	15	23.17	66.21	63.30	1.37
20		24.56	62.16	61.75	1.30	
40		26.12	54.38	50.11	1.07	

Kawaguchi ら [65]は、バイオマス炭 5 種類を用いて、焼結鉱製造実験を行っている。ここでは、揮発分の影響を評価しており、揮発分を除いた固定炭素量を一定とする考え方が熱源設計において重要であることを示している(Fig.1-22)。しかしながら、バイオマス炭を用いる場合、固定炭素量一定でも歩留が低下するケースが多く、その対策としてバイオマス炭の粒径を 1-5 mm としてコークスよりも粗くすることが有効であることを明らかにしている(Fig.1-23)。

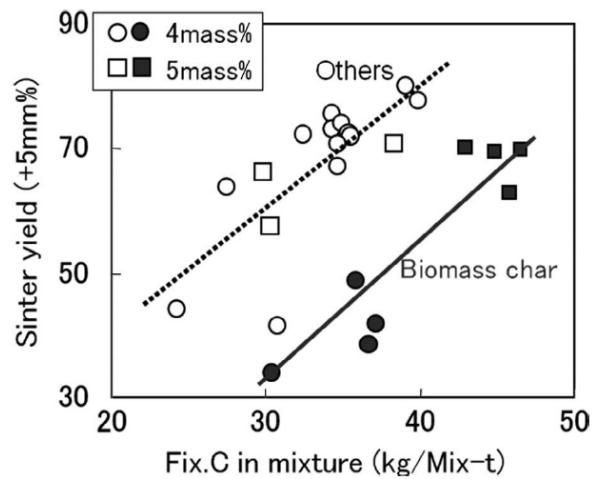


Fig.1-22 Sinter yield as a function of fixed carbon content [65]

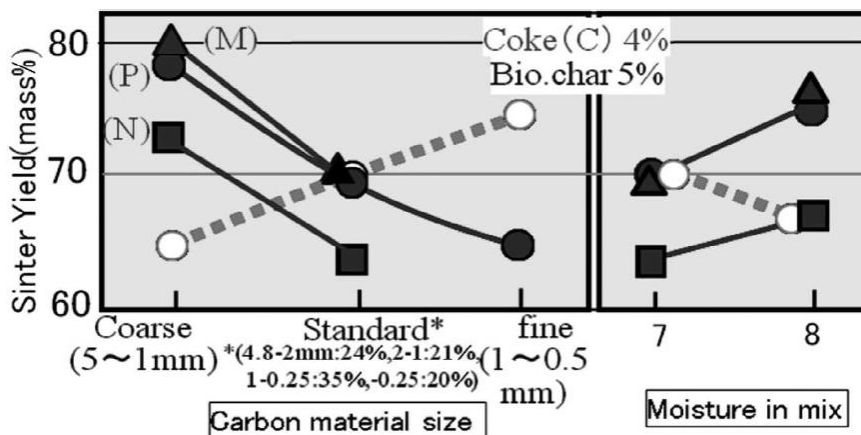


Fig.1-23 Sinter yield when using the different sizes of biomass

((M)(N)(P): biomass char. Fixed carbon content of (M), (N) or (P) is 93.1, 91.7 or 89.8%.) [65]

1.5 本研究の目的

高炉法による製鉄プラントにおいて、鉄鉱石焼結プロセスで NO_x と CO_2 を削減することが重要である。

本研究では、既往研究で NO_x 還元材として高い効果が認められたカルシウムフェライト(Calcium Ferrite: CF)系物質に着目した。これまでの基礎検討では CF 系物質による NO_x 低減メカニズムが明らかになっておらず、加えて、実用化検討では CF 系物質を NO_x の発生源であるコークスの表面に被覆する方法が提案されたが疎水性のコークスにこの物質を被覆することが難しく実用化に至っていなかった。しかし、被覆する物質の組成に関する研究が十分ではなく、この組成を適正化することで実用化できる可能性があると考え、改めて CF 系物質に着目した。これらを踏まえて、本研究では、CF 系物質による NO_x 低減メカニズムを解明するとともにそのメカニズムに立脚した新技術を開発し実機焼結機に適用することを目的とした。具体的には、CF 系物質を用いて NO の還元実験を行い、CF 系物質による NO_x 低減効果を評価するとともに、 NO_x 還元前後の CF 系物質の化合物の変化を分析することで、 NO_x 還元の反応経路を突き止め NO_x 低減メカニズムを明確にする。さらに、その NO_x 低減メカニズムを踏まえて、実機焼結機で NO_x 低減を実現できる手法として NO_x の発生源であるコークスに CaO を被覆する方法を提案し、本法の NO_x 低減効果ならびに焼結鉄製造の生産性への影響を確認する。鉄鉱石焼結プロセスでは鉄鉱石を主原料とした原料条件であり、CF を構成する成分のうち Fe_2O_3 は多く存在しているため、不足している CaO をコークス表面に被覆するだけで積極的な CF 生成がコークス近傍において可能と考えて本法を提案した。加えて、この CaO 被覆コークス法を実機の大型焼結機に適用するため、必要な設備構成も検討し最終的に実機焼結機に本法を適用・評価する。

CO_2 削減については、抜本的な削減を目指していくために、インプット炭素を減少することが重要であり、その1つのアイテムとして、 Fe_3O_4 の酸化発熱性物質に着目する。

Fe₃O₄ を生成するプロセスと鉄鉱石焼結プロセスを統合することを提案し、その統合による省 CO₂ ポテンシャルを明らかにすることを目的とした。具体的には、Fe₃O₄ が製造される化学ループ水素製造プロセス(Cheical Looping Water Splitting: CLWS)から焼結機にコークス代替燃料として Fe₃O₄ を供給する方法の省 CO₂ 効果を試算・比較した。

1.6 本論文の構成

以下に、本論文の構成を示す。

第 1 章 緒論

鉄鉱石焼結プロセスの概要と課題に加えて、本プロセスにおける低 NO_x および省 CO₂ に関する既往の研究と本研究の目的について述べた。

第 2 章 コークス燃焼におけるカルシウムフェライト(Calcium Ferrite: CF)系物質を用いた NO_x 抑制方法

CF 系物質による NO_x 低減メカニズムの解明を目的として、CF 系物質を用いて NO の還元実験を行った。本実験では、NO_x 低減効果を評価するとともに、NO_x 還元前後の化合物変化を評価し、その結果から CF 系物質による NO_x 還元反応を明確化した。

第 3 章 実機を模擬した焼結条件における NO_x 低減方法の検討

実機における鉄鉱石を主原料とした原料条件において、コークスに CaO を被覆する方法を提案し、焼結鉄の製造実験を通じて本法の NO_x 低減効果と焼結鉄製造における生産性への影響を評価した。

第 4 章 実機焼結機への CaO 被覆コークスの適用と操業評価

実機の焼結機に CaO 被覆コークス法を適用し、長時間の試験運転を実施して、NOx 低減効果ならびに焼結鉄製造の生産性への影響を評価した。

第 5 章 鉄鉱石焼結プロセスと化学ループ水素製造プロセス(Cheical Looping Water Splitting: CLWS)の統合による CO₂ 削減

酸化発熱性物質である Fe₃O₄ が製造される化学ループ水素製造プロセス(CLWS)から焼結機にコークス代替燃料として Fe₃O₄ を供給する方法を提案し、このプロセス統合による省 CO₂ の効果を試算した。

第 6 章 結論

本研究全体を総括した。

引用文献

- [1] N. Takamatsu, K. Kurihara, A. Hatanaka, G. Saito and H. Kaku: *Nippon Steel Technical Report*, 391 (2011), 79.
- [2] Y. Okuno: *NIPPON STEEL MONTHLY* (2004 年 3 月), 「鉄鉱石から鉄を生み出す」, (2004), 11.
- [3] K.Tsujihata, N.Nakamura, H.Yoshinaga and H.Yasuda: *Tetsu-to-Hagané*, 45(1959), 189.
- [4] T. Inazumi: *焼結鉱～資源小国日本の挑戦記録*, (社)日本鉄鋼協会, 東京, (2000), 30.
- [5] Y. Okuno: *NIPPON STEEL MONTHLY*(2004 年 1-2 月), 「鉄鉱石から鉄を生み出す」, (2004), 11.
- [6] S. Kasama, H. Kitaguchi, Y. Yamamura, K. Watanabe and A. Umezu: *Tetsu-to-Hagané*, 91(2005), 757.
- [7] 環境省: *環境統計集 (平成29年度版)*, 「6章 大気環境 6.21 二酸化窒素および一酸化窒素濃度の年平均値の推移(一般局・自排局)」. <https://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/tblldata/h29/2017-6.html>
- [8] 環境省: *環境統計集 (平成29年度版)*, 「6章 大気環境 6.05 大気汚染物質の排出状況(固定発生源)」. <https://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/tblldata/h29/2017-6.html>
- [9] e-Stat 政府統計の総合窓口: *大気汚染物質排出量総合調 (令和2年度実績)*, 「業種別ばい煙排出量」. <https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page=1&layout=datalist&toukei=00650202&tstat=000001014479&cycle=0&tclass1=000001201040&tclass2val=0>
- [10] 環境省: *2012年度(令和3年度)温室効果ガス排出・吸収量 確報値(2023年度4月発表)全体版*, 「2021年度(令和3年度)の温室効果ガス・吸収量(確報値¹)について」. <https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/>
- [11] M. Sato, T. Yamamoto and M. Sakurai: *JFE Technical report*, 19(2014), 103.

- [12] T. Ariyama and M. Sato: *ISIJ International*, 46(2006), 1736.
- [13] T. Ariyama, R. Murai, J. Ishii and M. Sato: *ISIJ International*, 45(2005), 1371.
- [14] T. Miwa and H. Okuda: *Journal of the Japan Institute of Energy*, 89(2010), 28.
- [15] T. Akiyama, H. Sato, A. Muramatsu and J. Yagi: *ISIJ International*, 33(1993), 1136.
- [16] K. Higuchi, S. Matsuzaki and K. Saito: *CAMP-ISIJ*, 23(2010), 94.
- [17] Y. Ujisawa and T. Inada: *CAMP-ISIJ*, 23(2010), 880.
- [18] H. Nogami, Y. Kashiwaya and D. Yamada: *ISIJ International*, 52(2012), 1523.
- [19] T. Murakami, Y. Kamiya, T. Kodaira and E. Kasai: *ISIJ International*, 52(2012), 1447.
- [20] T. Murakami, T. Kodaira and E. Kasai: *ISIJ International*, 55(2015), 1181.
- [21] T. Murakami, T. Kodaira and E. Kasai: *ISIJ International*, 55(2015), 1197.
- [22] N. Takeuchi, Y. Iwami, T. Higuchi, K. Nushiro, N. Oyama and M. Sato: *Tetsu-to-Hagané*, 99(2013), 448.
- [23] S. Watanabe, K. Miyagawa, S. Matsuzaki, T. Inada, Y. Tomita, K. Saito, M. Osame, P. Sikström, L. S. Ökvist and J. O. Wikstrom: *ISIJ International*, 55(2013), 2065.
- [24] G. Suzuki, R. Ando, H. Yoshikoshi, Y. Yamaoka and S. Nagaoka: *Tetsu-to-Hagané*, 13(1975), 2775.
- [25] K. Kuramoto, K. Koizumi, I. Naruse and K. Otake: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 20(1994), 482.
- [26] J. Zelcovich: *Acta Physicochim.*, U.R.S.S., 21(1946), 577.
- [27] G.A. Lavioe: *Combustion and Flame*, 15(1970), 97.
- [28] C.T. Bowman: *14th Symp. on Combustion*, (1972), 135.
- [29] C.P. Fenimore: *Proc. Combust. Inst.*, 13(1971), 373.
- [30] L.V. Moskaleva, W.S. Xia, M.C. Lin: *Chem. Phys. Lett*, 331(2000), 269.
- [31] L.V. Moskaleva, M.C. Lin: *Proc. Combust. Inst.*, 28(2000), 2393.

- [32] A. A. Konnov: *Combustion and Flame*, 156(2009), 2093.
- [33] N. Tsubouchi, Y. Mochizuki, Y. Ono, K. Uebo, T. Takanohashi and N. Sakimoto: *ISIJ International*, 54(2014), 2439.
- [34] Y. Chen, H. Matsuda and M. Hasatani: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 19(1993), 669.
- [35] Y. Mochizuki, H. Kumagai, N. Tsubouchi, Y. Ono and K. Uebo: *The Japan Institute of Energy*, 49(2012), 56.
- [36] D. Ding, G. Liu, B. Fu, Z. Yuan and B. Chen: *Fuel*, 219(2018), 88.
- [37] S. R. Kelemen, M. L. Gorbaty, P. J. Kwiatek, T. H. Fletcher, M. Watt and M. S. Solum and R. J. Pugmire: *Energy & Fuels*: 12(1998), 159.
- [38] Marek A. Wójtowicz, Jan R. Pels and Jacob A. Moulijn: *Fuel*, 74(1995), 507.
- [39] K. Mark Thomas: *Fuel*, 76(1997), 457.
- [40] Y. Hida, M. Sasaki and K. Ito: *Tetsu-to-Hagané*, 66(1980), 1801.
- [41] M. Sasaki and Y. Hida: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 563.
- [42] Y. Hida, K. Ito and M. Sasaki: *Tetsu-to-Hagané*, 67(1981), 1934.
- [43] E. Kasai, S. Wu, K. Sugiyama, S. Inaba and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 78(1992), 1005.
- [44] S. Wu, K. Sugiyama, K. Morioka, E. Kasai and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 80(1994), 276.
- [45] E. Kasai and H. Saito: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 20(1994), 857.
- [46] K. Morioka, S. Inaba, M. Shimizu, K. Ano and T. Sugiyama: *ISIJ International*, 40(2000), 280.
- [47] Y. Chen, Z. Guo and Z. Wang: *Fuel Processing Technology*, 90(2009), 933.
- [48] R. Yamamoto, M. Hattori, O. Komatsu, M. Shimizu and A. Takagi: *Tetsu-to-Hagané*, 71(1985), 32.
- [49] T. Yamada, K. Arai, M. Hukudome, H. Kondo and A. Takehara: *Tetsu-to-Hagané*, 59(1973), 40.

- [50] K. Nakajima, S. Yasumoto, S. Nigo, M. Okuyama, K. Kohata and T. Kodama: *Tetsu-to-Hagané*, 69(1983), 718.
- [51] S. Ikehara, S. Kubo, Y. Terada and J. Sakuragi: *Nippon Steel Technical Report*, 360(1996), 45.
- [52] T. Akiyama and J. Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, 82(1996), 177.
- [53] K. Kitamura, T. Miyake, K. Yanagisawa, K. Ono and T. Shouho: *Tetsu-to-Hagané*, 78(1992), 1037.
- [54] D. Shibata, T. Haga, A. Oshio, S. Kasama and K. Watanabe: *CAMP-ISIJ*, 14(2001), 193.
- [55] D. Shibata, A. Oshio, M. Migita, Y. Yamamura and K. Watanabe: *CAMP-ISIJ*, 8(1995), 306.
- [56] A. Shigemi, A. Kobayashi and T. Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, 55(1969), 439.
- [57] T. Tsukamoto, S. Shimada, T. Taguchi, T. Wada, M. Higuchi and T. Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, 56(1970), 30.
- [58] Y. Kanda, Y. Tanaka, N. Honda and A. Irizumi: *Tetsu-to-Hagané*, 57(1971), 21.
- [59] M. Fujimoto, T. Inazumi and Y. Okuno: *CAMP-ISIJ*, 7(1994), 143.
- [60] K. Fujino, T. Murakami and E. Ksai: *Tetsu-to-Hagané*, 103(2017), 348.
- [61] K. Fujino, T. Murakami and E. Ksai: *Tetsu-to-Hagané*, 103(2017), 365.
- [62] K. Fujino, T. Murakami and E. Ksai: *Tetsu-to-Hagané*, 103(2017), 341.
- [63] M. Nakano, T. Yamakawa, N. Hayakawa and M. Nagabuchi: *ISIJ International*, 38(1998), 16.
- [64] M. Gan, X. Fan, X. Chen, Z. Ji, W. LV, Y. Wang, Z. Yu and T. Jiang: *ISIJ International*, 52(2012), 1574.
- [65] T. Kawaguchi and M. Hara: *ISIJ International*, 53(2013), 1599.
- [66] R. R. Lovel, K. R. Vining and M. Dell'amico: *ISIJ International*, 49(2009), 195.

2. コークス燃焼におけるカルシウムフェライト (Calcium Ferrite: CF)系物質を用いた NOx 抑制方法

2.1 緒言

鉄鉱石焼結プロセスにおける NOx 低減のアプローチは Fig.1-15 に示したように複数あるが、なかでも NOx 還元材を用いる方法には大きな NOx 低減効果を示しているものがある。Wu らは、酸化鉄とカルシウムフェライト(CF)系の還元物が NOx を抑制し、特に CF 系還元物が高い NOx 削減効果を有していることを示した [1]。しかしながら、用いた CF 系物質に含まれている化合物が同定されておらず、NOx 低減メカニズムは不明であった。実機焼結機において安定した NOx 低減効果を発揮するためには、このメカニズム解明が非常に重要である。そこで、本章では、CF 系物質による NOx 低減メカニズムの解明を目的として、NOx 低減反応を明らかにするための実験を行った。具体的には、CF 系物質を用いて NOx 還元実験を行い、CF 系物質による NOx 低減効果を評価するとともに、NOx 還元前後の CF 系物質に対して X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)測定を実施することで CF 系物質の化合物変化を定量的に評価した。

また、Kasai らは、CF 系物質を利用した NOx 低減の方法の 1 つとして、NOx の発生源であるコークスの表面に CaO と Fe₂O₃ の混合物を被覆する方法を提案している。この方法は、小型装置を用いた焼結鉱製造実験で評価され、NOx 低減効果が確認されている [2]。しかしながら、コークスの燃焼速度の低下が認められており、実機焼結機に適用する場合には、焼結鉱製造の生産性の低下を招くことが想定される [3]–[5]。この Kasai らの実験では、2.0-2.4 mm コークスの表面に 0.4-0.5 mm の被覆層を形成した被覆コークスが用いられており、被覆層の厚みが大きすぎることで燃焼速度が低下した可能性がある。そこで、本章では、被覆層厚を 0.2 mm 以下と薄くした条件でコークス燃焼実験を行い、燃焼速度低下が起こらない条件で CaO+Fe₂O₃ 被覆による NOx 低減効果を評価した。さらに、この NOx 低減効果を詳細に検討するため、温度依存性を確認する

とともに、コークス燃焼の進行度ごとの NO_x 低減効果を評価した。

2.2 実験方法

本章では、酸化鉄系物質とカルシウムフェライト(CF)系物質を用いた NO_x 還元実験と鉄鉱石と生石灰を被覆したコークスの燃焼実験を実施した。

2.2.1 NO_x 還元実験

まず、NO_x 還元実験の方法について述べる。Table 2-1 に NO_x 低減実験に使用した材料を示す。Fe₂O₃ およびカルシウムフェライト(CF)の 2 種類のペレットを調製し、NO_x 還元実験に供した。Fe₂O₃ ペレットには Fe₂O₃ 試薬(95.0+ mass%、富士フイルム和光化学株式会社製)を使用し、CF ペレットには Fe₂O₃ 試薬と～0.25 mm の石灰石(CaO 含有量 56.5 mass%)を混合し、Fe₂O₃ に対する石灰石の割合を 18 mass%とした。これら原料に水を加えて造粒し、直径 2-5 mm のペレットを製造し 105 °Cで 120 分間乾燥させた後、電気炉を用いて空气中 1423 K にて 60 分間加熱して焼成ペレットを製造した。Fe₂O₃ ペレットと CF ペレットの XRD 測定結果を Fig.2-1 および Fig.2-2 にそれぞれ示す。本図より、Fe₂O₃ ペレット中に Fe₂O₃ の XRD ピークが観察され、CF ペレットには Fe₂O₃ と CF の XRD ピークが観察されたが、CaO に対応する XRD ピークは観察されなかった。CF ペレットの原料となる石灰石は加熱中に脱炭酸反応により CaO に変化するが、Fe₂O₃ と反応し CF に変化したため CaO の XRD ピークが観察されなかった。本実験では、Fe₂O₃ に対する石灰石の割合を 18 mass%としており、混合物中の CaO 量が化学量論的に不足しているため [6]、CF ペレット中には CF だけでなく Fe₂O₃ も存在した。CaO が全て Fe₂O₃ と反応し CF に変化していると仮定すると、本ペレットには重量比でおよそ 1:1 の CF と Fe₂O₃ が含まれる。NO_x 還元実験では Fe₂O₃ および CF ペレットをそのまま用いる水準だけでなく、これらペレットを CO によって還元してから用いる水準も設定した。

また、NO_x還元実験は3つのシリーズにわけて試験を行った。1つ目は供給ガスにCOを使用しないNO_x還元実験(実験温度: 1173 K)、2つ目は供給ガスにCOとCO₂を使用したNO_x還元実験(実験温度: 1173 K)、3つ目はCOとCO₂を用い、さらに温度とCO/CO₂比を変更したNO_x還元実験である。COを用いる実験では、実際の焼結機内部の雰囲気をも想定してCO/CO₂=0.1で設定した。焼結機の内部は、基本的に酸化性雰囲気であるものの、熱源のコークスの近傍では燃焼により酸素ポテンシャルが低くなり、Fe₂O₃やCFは一部還元される可能性がある。焼結鉱に含まれる鉄の形態は、主にFe₂O₃であり還元度の高いFeOやFeは存在しないが弱還元度のFe₃O₄は存在する [7]。このことから焼結機内部で部分的に還元が進んでいることが示唆され、平衡状態でFe₃O₄が生成される条件として、CO/CO₂=0.1で実験を行った。

Table 2-1 Materials used for the NO_x reduction tests [8]

Pellet produced	Material	Size after granulation	Temperature for calcination
Fe ₂ O ₃ pellet	Fe ₂ O ₃ (reagent)	2-5 mmφ	1423 K in air for 60 min
Calcium ferrite (CF) pellet	Fe ₂ O ₃ (reagent) 82 mass%, limestone 18 mass%	2-5mmφ	1423 K in air for 60 min

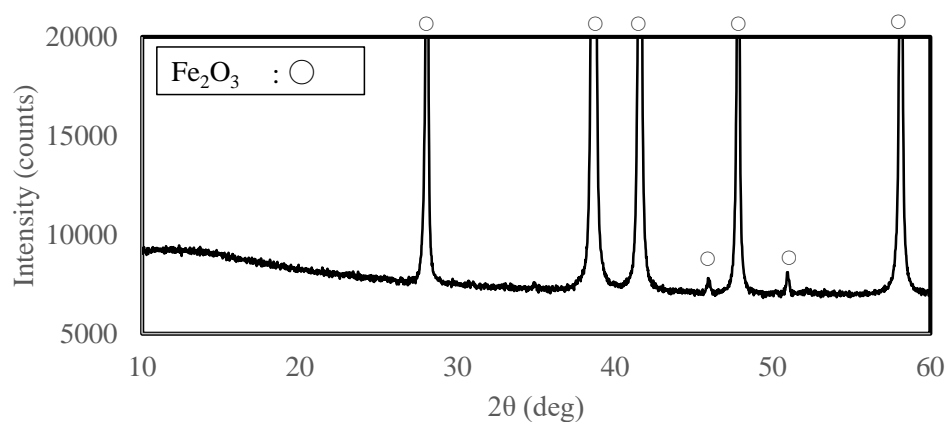


Fig.2-1 XRD patterns of the Fe₂O₃ pellet [8]

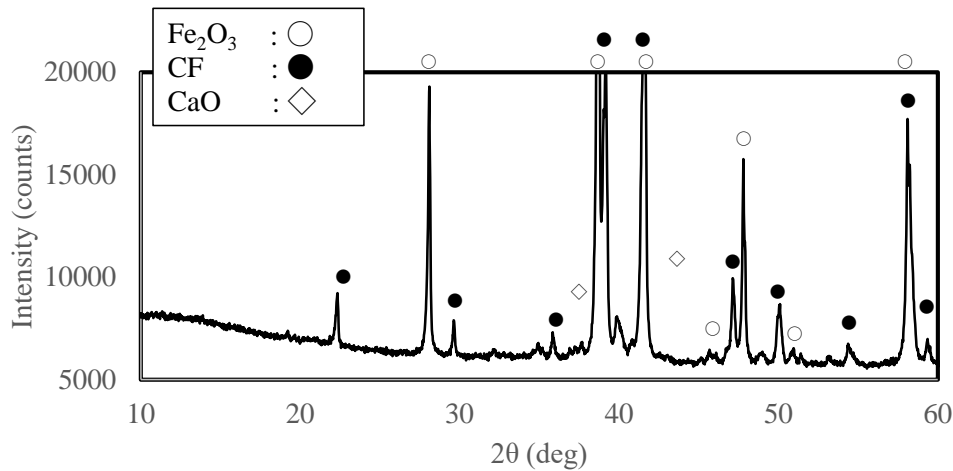


Fig.2-2 XRD patterns of the CF pellet [8]

本実験には、Fig.2-3 に示すステンレス製反応管を用いた(反応管の直径 37 mm)。本装置は、NO_x 還元実験だけでなく、Fe₂O₃ ペレットおよび CF ペレットを CO で事前に還元するためにも使用した。Fe₂O₃ および CF ペレットを CO で事前還元する条件を Table 2-2 に示す。最初に 50g のアルミナボール(直径 4 mm)を反応管に充填した。つぎに、Fe₂O₃ ペレット 25.0 g または CF ペレット 14.25 g(または 28.5 g)をアルミナボール層の上に装入した。これら 25.0 g の Fe₂O₃ ペレットと 28.5 g の CF ペレットには同量の Fe₂O₃ が含まれており、いずれの条件でも Fe₂O₃ 成分の量を一定として試験を行った。これらペレットの上に 450 g のアルミナボールを配置し、反応管入口から供給するガスが試料層に届く前に十分に予熱されるようにした。CO ありの NO_x 還元試験では、CF ペレット 28.5 g を使用した場合、NO_x 低減率が高くなりすぎて NO_x 低減性能を評価できないため、CO なしの NO_x 還元試験に比べて使用する CF ペレットの量を少なくし、14.25 g 使用した。反応管にペレットを入れた後、N₂ を 30 L_N/min の流量で供給しながら 1173 K まで加熱した。Fe₂O₃ または CF ペレットを事前に CO で還元する場合、3 %-CO および 30 %-CO₂ (N₂ バランス)のガスを、流量 30 L/min で 30 分間供給することで、Fe₂O₃ または CF ペレットを CO 還元した。

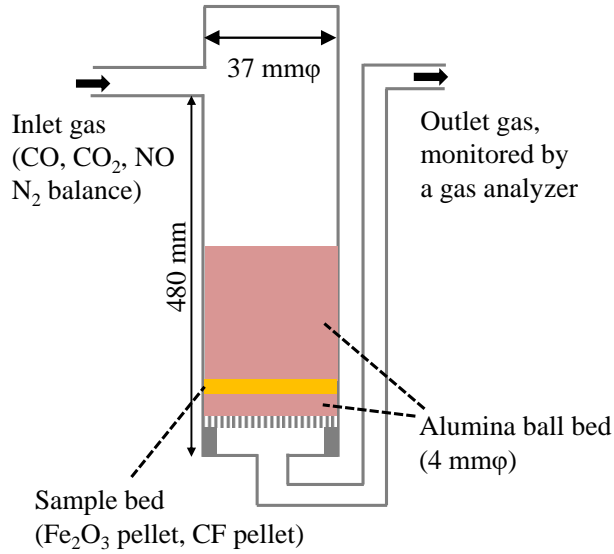


Fig.2-3 Schematic diagram of the reaction tube [8]

Table 2-2 Reduction conditions by CO to produce the reduced Fe₂O₃ pellet and the reduced CF pellet for the NO_x reduction tests without and with CO [8]

Reduction of the pellets by CO for the NO_x reduction test without CO

Sample	Pellet	Temperature of reduction by CO	Inlet gases of reduction by CO	Period
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet	Fe ₂ O ₃ pellet (25.0 g)	1173 K	CO: 3%, CO ₂ :30%, N ₂ :balance	30 min
Reduced CF pellet	CF pellet (28.5 g)			

Reduction of the pellets by CO for the NO_x reduction test with CO

Sample	Pellet	Temperature of reduction by CO	Inlet gases of reduction by CO	Period
Reduced CF pellet	CF pellet (14.25 g)	1173 K	CO: 3%, CO ₂ :30%, N ₂ :balance	30 min

Table 2-3 に NO_x 還元実験条件を示す。CO を使用しない NO_x 還元試験は、総流量 30 L_N/min で 230 ppm-NO(N₂ バランス)を供給することによって実施した。一方、CO を使用した NO_x 還元試験でも、総流量を 30 L_N/min とし、1%-CO、10%-CO₂ および 230 ppm-NO(N₂ バランス)を供給して試験を実施した。いずれの NO_x 還元試験でも実験温度を 1173 K とした。CO、CO₂、NO、N₂ の流量はそれぞれのマスフローコントローラーで制御され、ミキサーで混合してから反応管に供給した。実験中、反応管出口ガスの CO、CO₂、NO_x 濃度をガス分析計により測定した。

Table 2-3 NO_x reduction conditions for the NO_x reduction tests without and with CO [8]

For the NO_x reduction test without CO

Sample	Temperature of NO _x reduction	Inlet gases of NO _x reduction	Period
Alumina ball	1173 K	NO : 230 ppm, N ₂ : balance	30 min or 300 min
Fe ₂ O ₃ pellet			
CF pellet			
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet			
Reduced CF pellet			

For the NO_x reduction test with CO

Sample	Temperature of NO _x reduction	Inlet gases of NO _x reduction	Period
Alumina ball	1173 K	CO : 1%, CO ₂ : 10%, NO : 230 ppm, N ₂ : balance	180 min
Reduced CF pellet			

つぎに、CF 系物質による NO_x 低減効果の温度依存性と CO/CO₂ 依存性の評価実験の

手順を述べる。Table 2-4 に Fe₂O₃ ペレットと CF ペレットの CO による事前還元条件を示す。NO_x 還元実験の前に、実験温度 1073 K、1173 K、1273 K または 1373 K、CO/CO₂ 比 0.03-0.10 の範囲で Fe₂O₃ ペレットと CF ペレットを CO 還元した。温度依存性と CO/CO₂ 依存性の評価実験における NO_x 還元条件を Table 2-5 に示す。NO_x 還元は、事前 CO 還元と同一温度、同一 CO/CO₂ 比で設定し、1073 K、1173 K、1273 K または 1373 K、230 ppm-NO、1%-CO および 10-33%-CO₂ (N₂ バランス)、ガス流量 30 L_N/min で実施された。

Table 2-4 Reduction conditions by CO for producing the reduced Fe₂O₃ pellet and the reduced CF pellet for the NO_x reduction tests to evaluate the temperature dependence and CO/CO₂ dependence [8]

Sample	Pellet used	Temperature of reduction by CO	Inlet gases of reduction by CO	Period
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	Fe ₂ O ₃ pellet (12.50 g)	1073 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	30 min
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)		1173 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)		1273 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)		1373 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	CF pellet (14.25 g)	1073 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)		1173 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)		1273 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)		1373 K	CO 1%, CO ₂ 10%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)			CO 1%, CO ₂ 20%, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)			CO 1%, CO ₂ 33%, N ₂ balance	

Table 2-5 NOx reduction conditions to evaluate both the temperature dependence and CO/CO₂ dependence [8]

Sample	Temperature of NO reduction	Inlet gases of NOx reduction	Period
Alumina ball	1073 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	5 min
		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
	1173 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
	1273 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
	1373 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1073 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1173 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1273 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1373 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1073 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₀₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1173 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₁₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1273 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₂₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.10)	1373 K	CO 1%, CO ₂ 10%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.05)		CO 1%, CO ₂ 20%, NO 230 ppm, N ₂ balance	
Reduced CF pellet ₁₃₇₃ (CO/CO ₂ =0.03)		CO 1%, CO ₂ 33%, NO 230 ppm, N ₂ balance	

2.2.2 コークス燃焼実験

ここから、コークス燃焼実験の手順について述べる。Table 2-6 にコークス燃焼試験で使用した原料を示し、Table 2-7 にコークスの工業分析および元素分析結果を示す。コークスは鉄鉱石または鉄鉱石と生石灰(CaO 含有量 97.4 mass%)の混合物で被覆した。使用したコークスの平均粒径は 2.0-2.8 mm、鉄鉱石と生石灰の粒径は~0.25 mm のものを用いた。これらの鉄鉱石や生石灰とコークスをシャーレの中に入れ、加水しながら手でシャーレを振り、混合することでコークス表面に鉄鉱石や生石灰を被覆した。1 試験で使用するコークスは 0.25 g とし、鉄鉱石を被覆する条件では、鉄鉱石とコークスの重量比率を 0.2 とした。鉄鉱石と生石灰の両方を被覆する条件では、鉄鉱石とコークスの重量比率を 0.2、生石灰とコークスの重量比率を 0.1 とした。いずれの被覆条件でも被覆層厚は 0.2 mm 以下になる重量比率で設定した。本コークス燃焼試験でも、Fig.2-3 に示す反応管を用いた。反応管内に試料をセットする手順について述べる。まず、50 g のアルミナボール(直径 4 mm)を反応管に装入した。つぎに、鉄鉱石もしくは鉄鉱石と生石灰の混合物が被覆されたコークス粒子をアルミナボール上に装入し、その上にアルミナボール(直径 4 mm)450 g を投入した。試料をセットした後、反応管を N₂ 雰囲気(流量 30 L_N/min)で所定温度(1173 K から 1423 K)まで加熱した。その後、供給ガスを空気(流量 30 L_N/min)に切り替えて被覆コークスを燃焼させた。

Table 2-6 Materials used for the coke combustion tests [8]

Sample	Material	Iron ore/ Coke (-)	Quick lime/Coke (-)
No coating	Coke	0	0
Ore coating	Coke, Iron ore	0.2	0
CaO+ore coating	Coke, Iron ore, Quicklime	0.2	0.1

* Coke: 2.0–2.8 mm, Iron ore: -0.25 mm, Quicklime: -0.25 mm

Table 2-7 Proximate and ultimate analyses of the coke employed [8]

	Proximate analysis			Ultimate analysis		
	Moisture	Ash	Volatile matter	C	H	N
	mass%	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry
Coke	0.8	13.5	1.1	83.8	0.14	1.08

本実験においてコークス中の窒素から生成される NO_x を評価するために、反応管出口で排ガスの CO、CO₂ および NO_x 濃度を分析した。さらに、Table 2-7 に示すコークスの元素分析値と排ガス分析データを用いて、次の式からコークス反応率 $X(t)$ 、コークス燃焼速度 $Rc(t)$ および NO_x 転換率 $\eta NO(t)$ を計算する。

$$X(t) = \frac{(q/100) \cdot \int_0^t ([CO] + [CO_2]) dt}{(q/100) \cdot \int_0^{120} ([CO] + [CO_2]) dt}$$

$$= \frac{\int_0^t ([CO] + [CO_2]) dt}{\int_0^{120} ([CO] + [CO_2]) dt} \quad (2-1)$$

$$Rc(t) = dX(t) / dt \quad (2-2)$$

$$\eta NO(t) = [NO] / ([CO] + [CO_2]) / 10000 / (N_{coke} / C_{coke}) \quad (2-3)$$

ここで、

$X(t)$: コークス反応率 (-)

t : 経過時間 (s)

q : ガス流量 (L_N/s)

$[CO]$: 排ガス CO 濃度 (%)

$[CO_2]$: 排ガス CO₂ 濃度 (%)

$Rc(t)$: コークス燃焼速度 (s⁻¹)

$\eta_{NO}(t)$: NO_x 転換率 (-)

$[NO]$: 排ガス NO 濃度 (ppm)

N_{coke} : コークスの窒素含有率 (mol-N/g-coke)

C_{coke} : コークスの炭素含有率 (mol-C/g-coke)

任意の時刻におけるコークス反応率は、コークス燃焼試験開始からその時刻までに発生した CO および CO₂ の量を 120 秒間に発生した CO および CO₂ の総量で割って求めた。本実験では、排ガス中の CO 濃度と CO₂ 濃度が 120 秒後にそれぞれほとんど 0 になっていたため、120 秒後に燃焼が終了していると判断してこのように計算した。また、NO_x 転換率はコークス中の窒素の NO_x へ変化した割合であり、(2-3)式は実験の経過時間ごとの NO_x 転換率を求める式である。ここでは、経過時間ごとに気相へ放出された窒素量と炭素量のモル比が常にコークス中の窒素含有量と炭素含有量のモル比 ($=N_{\text{coke}}/C_{\text{coke}}$)と同じであると仮定して気相へ放出された窒素量を求めることで、経過時間ごとの NO_x 転換率を求めた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 酸化鉄系およびカルシウムフェライト(CF)系物質による基礎的な NO_x 還元効果と

NO_x 還元による CF 化合物の変化

Fig.2-4 に Fe₂O₃ ペレット、CF ペレット、還元 Fe₂O₃(Reduced Fe₂O₃)ペレットおよび還元 CF(Reduced CF)ペレットを用いた NO_x 還元実験(CO なし)における NO 濃度測定結果を示す。本試験では NO 濃度 230 ppm で供給しており、Fe₂O₃ ペレットおよび CF ペレットを用いた条件では NO が低下しなかった。一方、Reduced Fe₂O₃ ペレットと Reduced CF ペレットを用いた条件では、NO 濃度の減少が確認された。ただし、Reduced Fe₂O₃ はわずかな NO_x 低減効果であったのに対して、Reduced CF の条件では明確な NO_x 低

減効果が確認された。

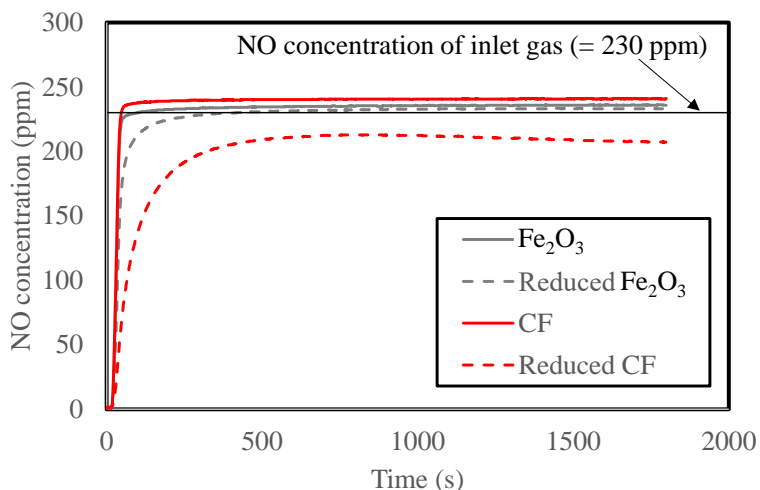


Fig.2-4 NO concentration of NOx reduction tests without CO for 30 min [8]

この Reduced CF の NOx 低減効果を詳細に把握する目的で、300 分間の長時間の NOx 還元実験(CO なし)を実施した。本実験における NOx 濃度測定結果を Fig.2-5 に示す。ここでは、基準条件として、反応間内の試料をアルミナボールとした条件でも実験した。アルミナボールを使用した条件では NO 濃度が 230 ppm で一定であったが、Reduced CF ペレットを用いた条件では NO 濃度が顕著に低下し、時間の経過とともにこの NOx 低減効果が小さくなっていき、実験開始から 12000 秒後にはアルミナボールを用いた基準条件の NO 濃度と一致した。この NO 濃度の変化から、Reduced CF に含まれる化合物が NOx を直接還元し消費されていることが示唆される。また、実験時間約 1000-3000 秒の期間において、時間経過とともに NOx 低減効果が大きくなる傾向が一時的に見られたが、Reduced CF ペレットと NOx が反応することでペレットの気孔構造が発達し、NOx と反応しやすくなったためと考えられる。

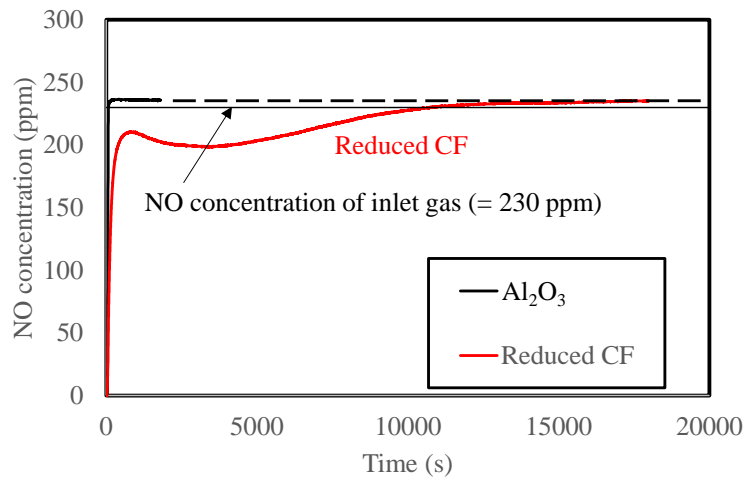


Fig.2-5 NO concentration of NOx reduction tests without CO for 300 min [8]

Reduced CF の NOx 還元前後の化合物変化を理解するために、NOx 還元前と NOx 還元後のそれぞれの Reduced CF ペレットについて XRD 測定を実施し、その XRD 測定結果に対してリートベルト解析を行い化合物ごとの存在割合を求めた [9][10]。Reduced CF よりもシンプルな組成の Reduced Fe₂O₃ ペレットについても NOx 還元前のサンプルについて XRD 測定とリートベルト解析を実施した。NOx 還元前の Reduced Fe₂O₃ ペレットの XRD 測定結果を Fig.2-6 に示す。また、NOx 還元前の Reduced CF ペレットの XRD 測定結果を Fig.2-7 に NOx 還元後の Reduced CF ペレットの XRD 測定結果を Fig.2-8 にそれぞれ示す。さらに、Table 2-8 にこの 3 種類のペレットのリートベルト解析結果を示す。

Fig.2-6 より Reduced Fe₂O₃ ペレットには Fe₂O₃ と Fe₃O₄ が含まれていた。Fe₂O₃ のみを含む Fe₂O₃ ペレットを CO、CO₂ 雰囲気中で還元して Reduced Fe₂O₃ ペレット製造しており、Fe₂O₃ が Fe₃O₄ に還元されたことがわかった。Fe₂O₃ の還元物には還元度の異なる Fe₃O₄、FeO、Fe があるが、一般的にこの還元度は CO/CO₂ の比に依存する。本実験における Reduced Fe₂O₃ ペレット製造時の雰囲気は CO/CO₂ = 0.1 であり、このガス組成では CO 還元で生成される平衡相は Fe₃O₄ であり、ガスが所定の比率で供給され適切にペレ

ットが還元されたと判断できる [11][12]。さらに、Table 2-8 のリートベルト解析結果を見ると、Reduced Fe_2O_3 ペレットには Fe_3O_4 だけでなく Fe_2O_3 が 23.5 mol% 存在しているが、これは CO による還元期間が十分でなかったためと考える。一方、Reduced CF ペレットにはより多くの化合物が含まれており、 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (CWF)、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C2F) および Fe_3O_4 が存在した。Reduced CF ペレットは CF ペレットを CO、 CO_2 雰囲気中で還元することにより製造したが、CF ペレットは Fig.2-2 に示すように CF と Fe_2O_3 が含まれていた。Fig.2-2 と Fig.2-7 を比較すると、CF ペレットから Reduced CF ペレットを製造するとき、CF が CWF+C2F に還元され、 Fe_2O_3 が Fe_3O_4 に還元されたことがわかる。さらに、Table 2-8 から、この Reduced CF は NO_x 還元前後で化合物ごとの存在割合が大きく変化したことがわかる。 NO_x 還元によって、Reduced CF ペレットに含まれる CWF が減少し、その存在割合は 0 になり、C2F、CF、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の割合が増加した。これは、CWF が NO_x と直接反応して C2F、CF、 Fe_3O_4 を生成したことを示している。 Fe_3O_4 の一部は NO_x と反応して Fe_2O_3 を生成するが、 NO_x 還元により増加した C2F、CF、 Fe_2O_3 のうち Fe_2O_3 の増加割合が最も小さい。この現象から、CWF と NO_x の反応速度が Fe_3O_4 と NO_x の反応速度よりもはるかに大きいことが示唆され、このため Reduced Fe_2O_3 よりも Reduced CF が高い NO_x 低減効果を持つと考えられる。リートベルト解析結果に基づき、酸化鉄系およびカルシウムフェライト系物質を用いた場合の、一連の NO_x 還元の化学反応は、(2-4)式-(2-7)式のように記述でき、 Fe_2O_3 または CF ペレットを CO 還元して生成される Fe_3O_4 や CWF が直接 NO_x と反応することで NO_x が還元される。

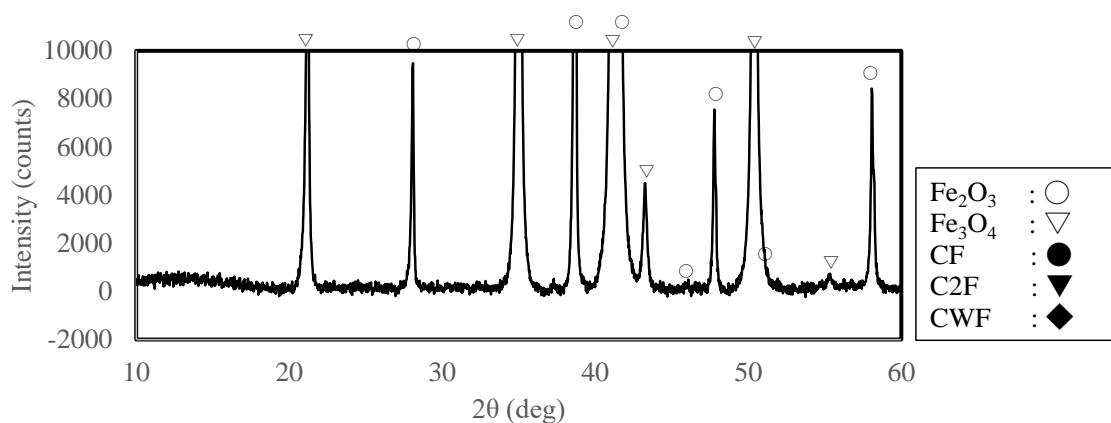


Fig.2-6 XRD patterns of the reduced Fe_2O_3 pellet before NO_x reduction [8]

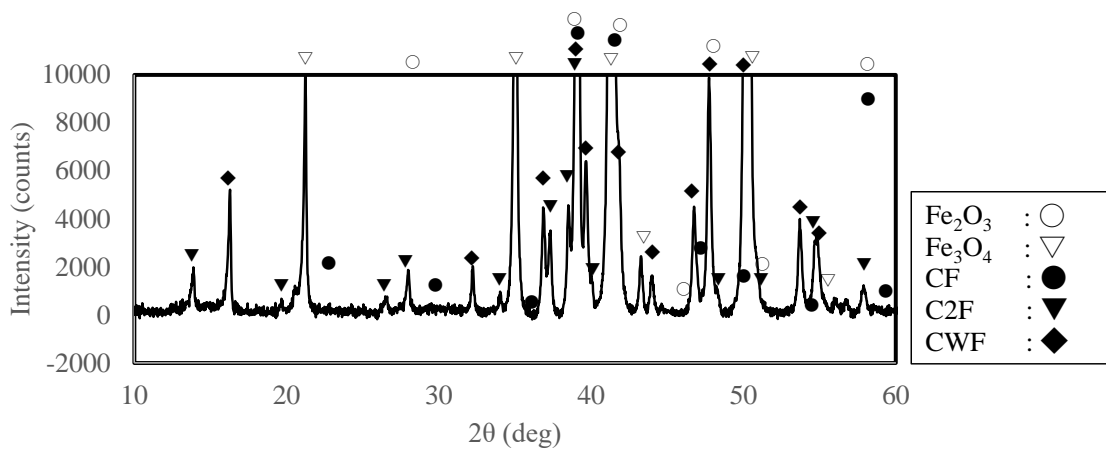


Fig.2-7 XRD patterns of the reduced CF pellet before NO_x reduction [8]

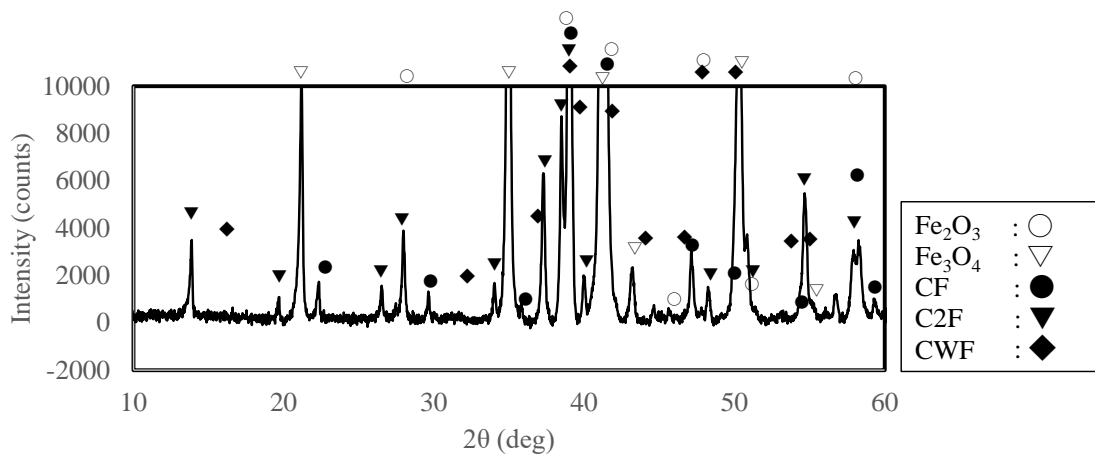


Fig.2-8 XRD patterns of the reduced CF pellet after NO_x reduction without CO

(NO_x reduction time: 300min) [8]

Table 2-8 Phase compositions determined by Rietveld refinement of the XRD patterns of the reduced Fe₂O₃ pellet, the reduced CF pellet and the reduced CF pellet after the NO_x reduction [8]

	Fe ₂ O ₃ (mol%)	Fe ₃ O ₄ (mol%)	CF (mol%)	C2F (mol%)	CWF (mol%)	Total (mol%)
Reduced Fe ₂ O ₃ pellet	23.5	76.5	0	0	0	100
Reduced CF pellet	0	60.9	0	11.1	28.0	100
Reduced CF pellet after the NO _x reduction	2.1	68.7	12.0	17.2	0	100

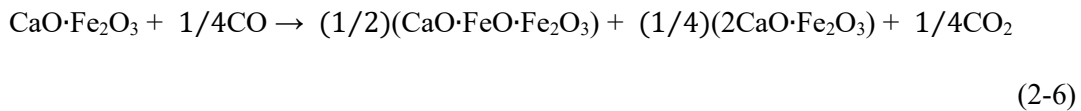
CO による Fe₂O₃ の還元 (CO/CO₂ ≦0.1)



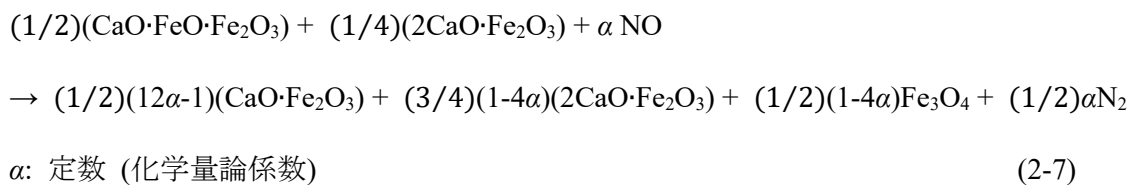
Fe₃O₄ による NO_x 還元



CO による CF の還元 (CO/CO₂ ≦0.1)



CWF による NO_x 還元



(2-7)式の α は Table 2-8 に示した化合物ごとの存在割合の結果を用いて次の(2-8)式で計算できる。

$$\begin{aligned} & (M(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{after}} - M(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{before}} + 2/3(M(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{after}} - M(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{before}})) / (M(\text{C}_2\text{F})_{\text{after}} - M(\text{C}_2\text{F})_{\text{before}}) \\ & = (1/2)(1 - 4\alpha) / ((3/4)(1 - 4\alpha) - 1/4) \end{aligned} \quad (2-8)$$

ここで、

$M(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{after}}$: 300 min NOx 還元後の Fe_3O_4 のモル比 (mol%)

$M(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{before}}$: NOx 還元前の Fe_3O_4 のモル比 (mol%)

$M(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{after}}$: 300 min NOx 還元後の Fe_2O_3 のモル比 (mol%)

$M(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{before}}$: NOx 還元前の Fe_2O_3 のモル比 (mol%)

$M(\text{C}_2\text{F})_{\text{after}}$: 300 min NOx 還元後の C_2F のモル比 (mol%)

$M(\text{C}_2\text{F})_{\text{before}}$: NOx 還元前の C_2F のモル比(mol%)

(2-8)式の左辺と右辺はそれぞれ 300 分間の NOx 還元実験で生成した Fe_3O_4 と C_2F の生成量の比を表している。それぞれの化合物の生成量は NOx 還元後の量から NOx 還元前の量を引いたものであり、(2-8)式の左辺は Table 2-8 のリートベルト解析結果から計算できる。(2-8)式左辺の分母は、 Fe_3O_4 生成量に対応するが、わずかに生成した Fe_2O_3 の生成量も Fe_3O_4 生成量に加えて計算した。(2-8)式の右辺も 300 分間の NOx 還元後に生成した Fe_3O_4 と C_2F の生成量の比であり、(2-7)式から得られる。実際に(2-8)式で α を計算すると $\alpha=0.10$ となった。

さらに、この α は NOx 還元実験の NOx 濃度の結果とリートベルト解析結果を使うことにより(2-9)式および(2-10)式でも計算できる。

$$\Delta NO = \Delta NO(CWF) + \Delta NO(Fe_3O_4) = 2\alpha CWF_{-reacted} + 1/2 Fe_3O_{4-}reacted \quad (2-9)$$

$$\Delta NO = \frac{q}{22.4 \cdot 10^6} \cdot \int_0^t ([NO]in - [NO])dt \quad (2-10)$$

ここで、

ΔNO : 還元された NOx 量 (mol)

$\Delta NO(CWF)$: CWF により還元された NOx 量 (mol)

$\Delta NO(Fe_3O_4)$: Fe₃O₄ により還元された NOx 量(mol)

$CWF_{-reacted}$: NOx と反応した CWF 量 (mol)

$Fe_3O_{4-}reacted$: NOx と反応した Fe₃O₄ 量 (mol)

q : ガス流量 (L_N/s)

$[NO]in$: 供給ガス NO 濃度 (ppm) (=230 ppm)

$[NO]$: 排ガス NO 濃度 (ppm)

(2-9)式および(2-10)式はいずれも NOx 還元実験(CO なし)における NOx 還元量を求める式である。(2-9)式では、Table 2-8 のリートベルト解析結果から CWF と Fe₃O₄ の NOx 還元前後の変化量を求め、そこから NOx 還元量を計算している。CWF と Fe₃O₄ がそれぞれ NOx と反応した際の NOx 還元量は(2-5)式および(2-7)式に基づいて決定し、(2-9)式に反映している。また、(2-10)式は NOx 還元実験で測定した NOx 濃度データから NOx 還元量を計算している。これら(2-9)式および(2-10)式を連立し、 α について解くことで α が求まり、実際に計算すると α は 0.092 であった。2 つの異なる式((2-8)式と(2-9)式)でそれぞれ求めた α がほぼ一致しており、 α の値は正確であると判断できる。

つぎに NOx 還元実験(CO あり)における NOx 濃度測定結果を Fig.2-9 に示す。本実験のガス条件は、CO 1%、CO₂ 10%、NO 230 ppm、N₂ バランスとした。実験水準は 2 水準あり、アルミナボールを使用したケースと Reduced CF ペレットを使用したケースで

ある。アルミナボールを使用したケースでは、排ガス NOx 濃度は 120 ppm であった。アルミナボールは NOx 還元に関与しないため、この条件における NOx 低減は CO による NOx の還元によるものである。Reduced CF ペレットを用いたケースでは、排ガス NO 濃度はさらに低く約 10 ppm まで低下し、この大きな NOx 低減効果は 180 分(10800 秒)間、維持された。

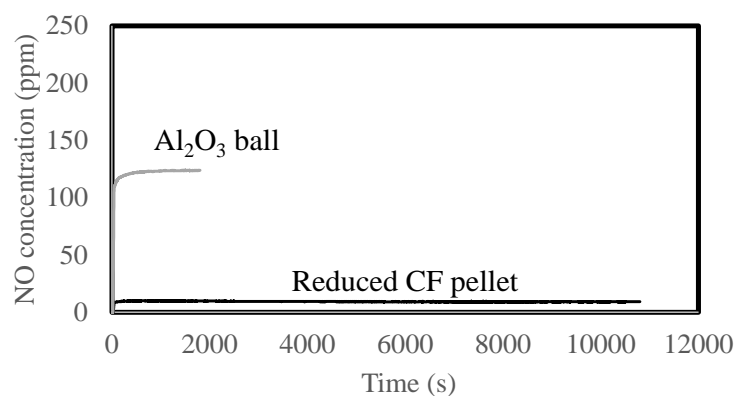


Fig.2-9 NO concentration of the NOx reduction tests with CO [8]

Fig.2-10 に、NOx 還元実験(CO あり)後の Reduced CF ペレットの XRD 測定結果を示す。Fig.2-10 と Fig.2-8 を比較すると、Reduced CF ペレットの XRD 測定結果は、NOx 還元実験(CO あり)と NOx 還元実験(CO なし)で異なる。具体的には、CWF の XRD ピークが NOx 還元実験(CO あり)では確認されるが、NOx 還元実験(CO なし)では確認されない。Table 2-9 に NOx 還元実験(CO あり)後の Reduced CF ペレットのリートベルト解析結果を示す。NOx 還元実験(CO あり)後の Reduced CF ペレットは、NOx 還元前の Reduced CF ペレットと同様、Fe₃O₄、C2F、CWF を含んでいた。さらに、NOx を直接還元可能な CWF は、NOx 還元前後でその存在割合が変化しなかった。このように、CWF 量が NOx 還元後も維持されたため、NOx 低減効果も実験期間を通して持続されたと考えられる。これらの結果を踏まえると、CO が存在する場合、CWF が NOx を還元することで、

一時的に CWF は消費されるものの、CO により速やかに還元状態の CWF に変化し、この結果、CWF 量が維持され NOx 低減効果は持続されると考えられる。すなわち、CO が存在する場合、(2-6)式および(2-7)式が繰り返し起こり、CWF が見かけ上 NOx 還元触媒として機能する。

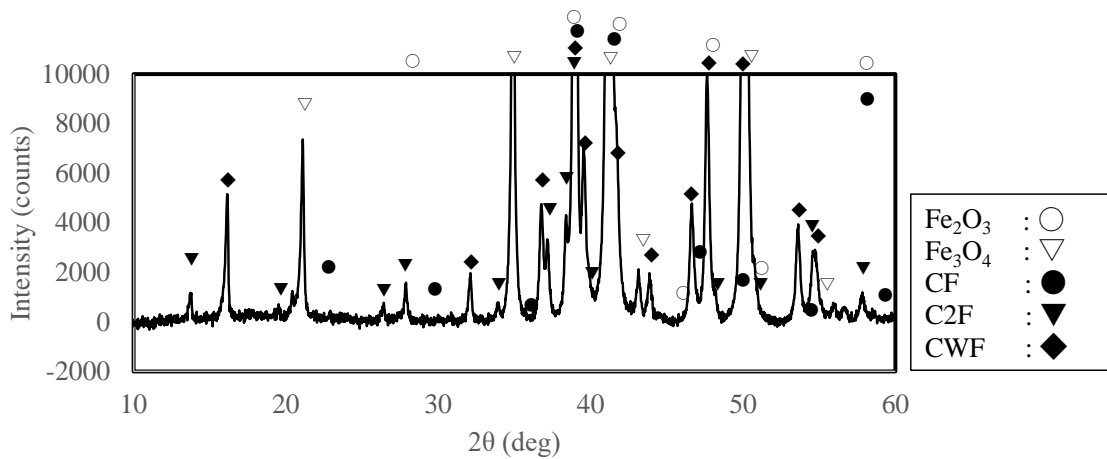


Fig.2-10 XRD pattern of the reduced CF pellet after the NOx reduction with CO

(NOx reduction time: 180 min) [8]

Table 2-9 Phase composition determined by Rietveld refinement of the XRD patterns of the reduced CF pellet before and after the NOx reduction with CO [8]

	Fe ₂ O ₃ (mol%)	Fe ₃ O ₄ (mol%)	CF (mol%)	C2F (mol%)	CWF (mol%)	Total (mol%)
Reduced CF pellet	0	60.9	0	11.1	28.0	100
Reduced CF pellet after the NOx reduction with CO	0	54.1	0	11.3	34.7	100

2.3.2 弱還元雰囲気における還元した酸化鉄およびカルシウムフェライト(CF)系物質の NOx 還元特性の温度依存性

前項で Reduced Fe₂O₃ および Reduced CF が NOx 低減効果を有することを明らかにした。これら化合物の NOx 低減効果を詳細に確認するため、温度および供給ガスの CO/CO₂ 比を変更して試験した。CO/CO₂ 比は焼結機内の局所的な弱還元性雰囲気を想定し 0.03、0.05 または 0.10 の 3 条件とし、温度は 1073 K、1173 K、1273 K および 1373 K の 4 条件とした。また、NOx 還元率は排ガス分析データを用いて(2-11)式で計算される。

$$R_{NO} = ([NO]_{in} - [NO]) / [NO]_{in} \times 100 \quad (2-11)$$

ここで、

R_{NO} : NOx 還元率 (%)

$[NO]_{in}$: 供給ガス NO 濃度 (ppm)

$[NO]$: 排ガス NO 濃度 (ppm)

CO/CO₂ = 0.1、1173K にて CF ペレットを使用した条件の NOx 濃度測定結果を Fig.2-11 に示す。実験開始から 5 分(300 秒)後には NOx 濃度が安定しており、この結果を踏まえて 5 分後の NOx 濃度を用いて NOx 還元率を求めることとした。

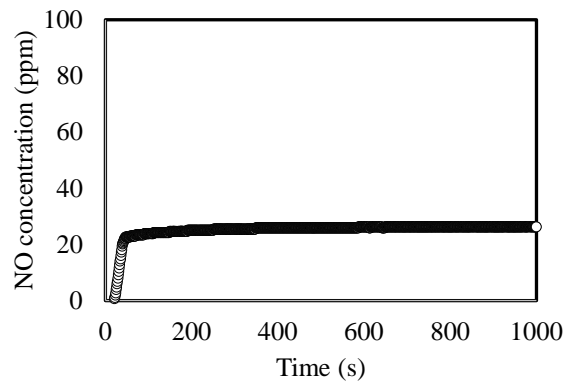


Fig.2-11 NOx concentration as a function of time

CO/CO₂比と温度を変更した NOx 還元実験における NOx 還元率の結果を Fig.2-12 に示す。Reduced Fe₂O₃ ペレットまたは Reduced CF ペレットを用いていない条件(Al₂O₃ 条件)では、いずれの CO/CO₂ 比および温度においても NOx 還元効果が認められた。これは CO によって NOx が還元される効果であり、NOx 還元率は CO/CO₂ 比と温度上昇に伴って改善した。本実験では、NOx を含むガスは反応管内でガス加熱用に配置した Al₂O₃ ボールの充填層とペレット充填層を通過するが、このガスの滞留時間は 0.1 秒未満と極めて短時間である。このため、CO やペレットによる NOx 還元反応の反応速度が NOx 還元率を左右し、本実験結果から CO/CO₂ 比や温度の上昇が反応速度の向上に寄与している。Reduced Fe₂O₃ ペレットまたは Reduced CF ペレットを用いた条件では、Al₂O₃ 条件と同様いずれの CO/CO₂ 比および温度においても NOx 還元効果が認められた。ただし、これらペレットを用いた条件では、Al₂O₃ 条件と比較して NOx 還元率が高く、特に Reduced CF ペレット条件では NOx 還元効果が大きかった。この結果から、Reduced CF ペレットは Reduced Fe₂O₃ ペレットよりも NOx 還元の反応速度が高く、その結果、高い NOx 還元効果を示すことがわかった。また、高温および高 CO/CO₂ 比の水準ほど Reduced CF 条件と Al₂O₃ 条件の NOx 低減効果の差が小さくなっており、これは高温および高 CO/CO₂ 比の場合、ペレットに NO が到達する前に CO により還元され NO 濃度が低下

することで NO 還元速度が低下するためと考えられる。

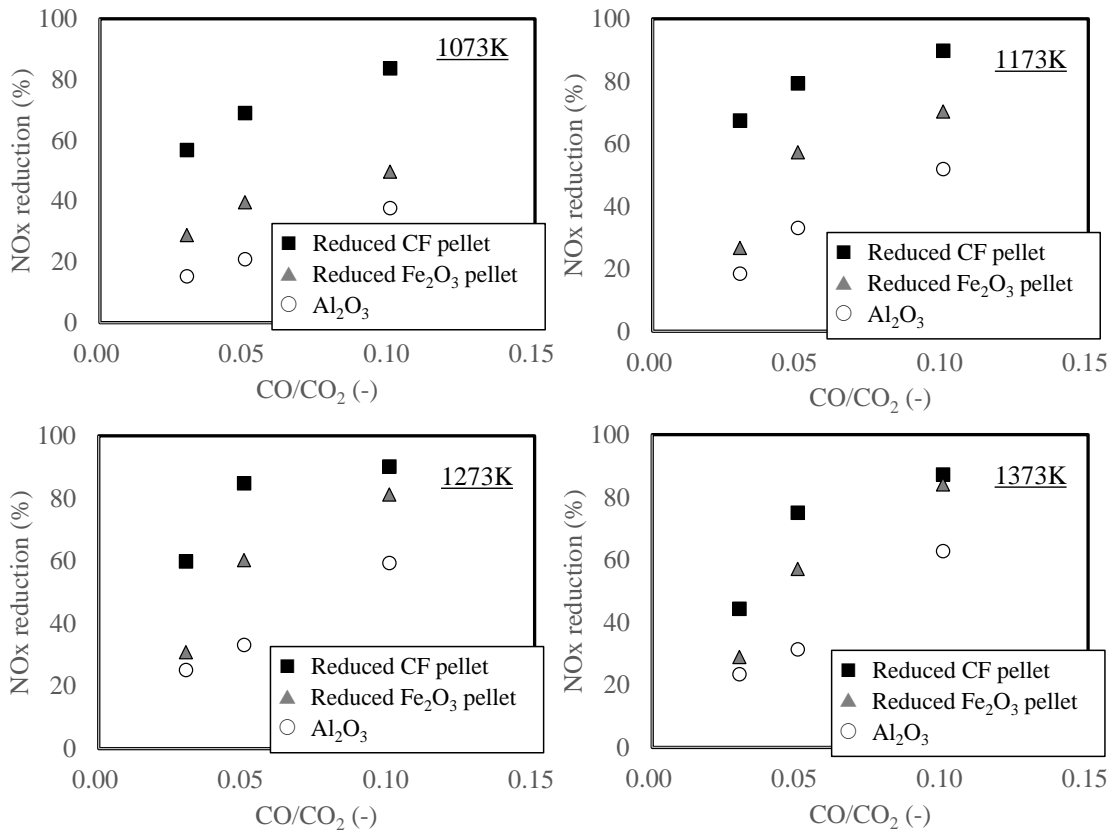


Fig.2-12 NOx reduction fraction as a function of CO/CO₂ ratio for different temperatures [8]

2.3.3 鉄鉱石あるいは鉄鉱石・CaO 被覆コークスの焼結雰囲気における NOx 低減挙動

Table 2-6 に示した条件で鉄鉱石または鉄鉱石と生石灰(CaO)の混合物を被覆したコークスの燃焼実験を実施した。本試験において、実験温度を 1073 K、1123 K、1173 K、1373 K および 1423 K で設定し、雰囲気は空気とした。(2-2)式で計算したコークス燃焼速度 $R_c(t)$ の結果を Fig.2-13 に示す。また、コークス燃焼速度 $R_c(t)$ の計算に用いる CO₂ 濃度について、1423 K 条件の結果を一例として Fig.2-14 に示す。本試験では、CO₂ は検出されたが CO は検出されなかったため、CO₂ 濃度の結果のみ示した。コークス燃焼で発生

した CO が分析計に到達する前に大気中の酸素と反応し CO₂ に変化したことがこの原因と考えられるが、コークス燃焼速度評価の観点では問題とならない。Fig.2-13 より、被覆なしコークス、鉄鉱石被覆コークスおよび CaO+鉄鉱石被覆コークスのいずれも温度の上昇とともに $R_c(t)$ の最大値が増加しており、温度上昇により燃焼が活発になることが確認された。ただし、被覆有無による燃焼速度低下はいずれの温度も確認されなかった。このことから、今回の試験条件のように被覆材の量を制限することで燃焼速度を維持できることがわかった。

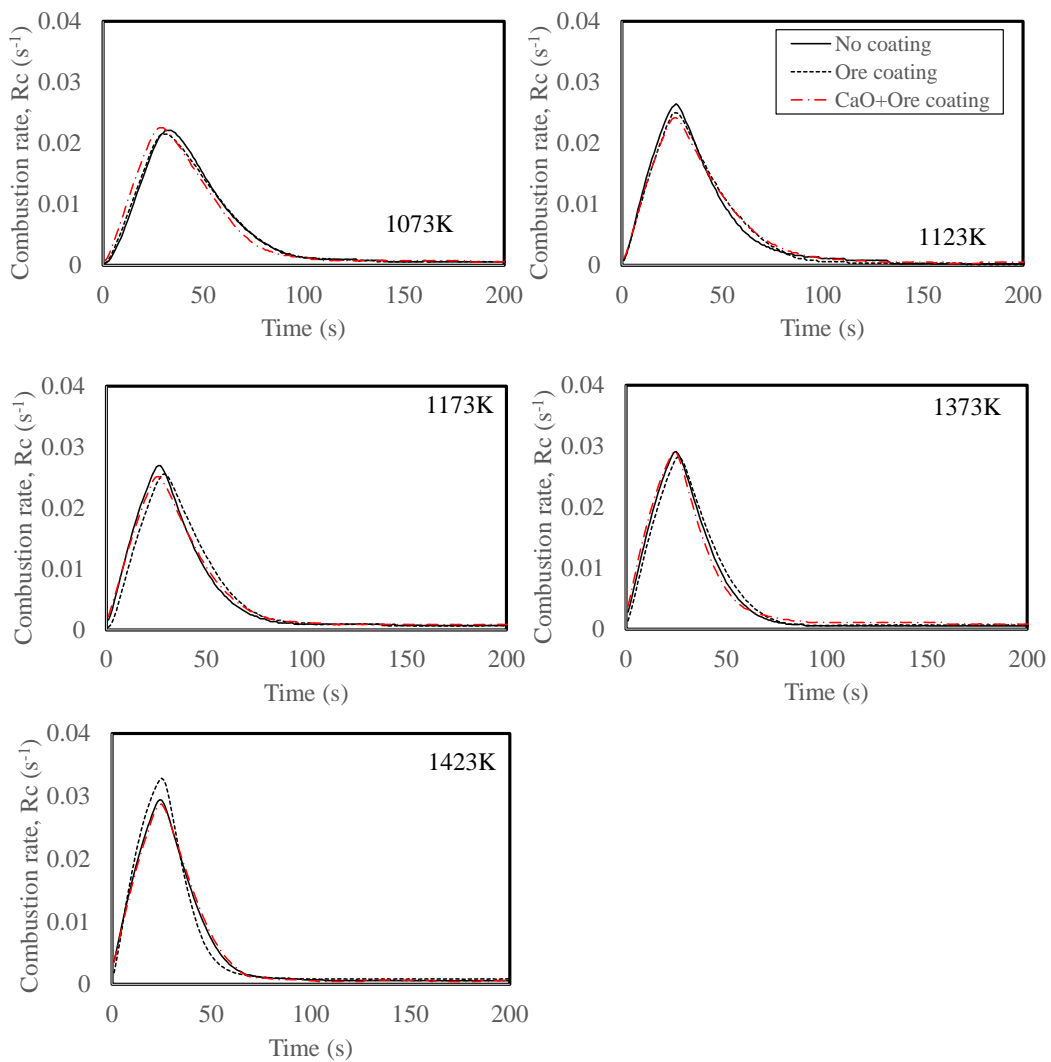


Fig.2-13 Coke combustion rate as a function of time [8]

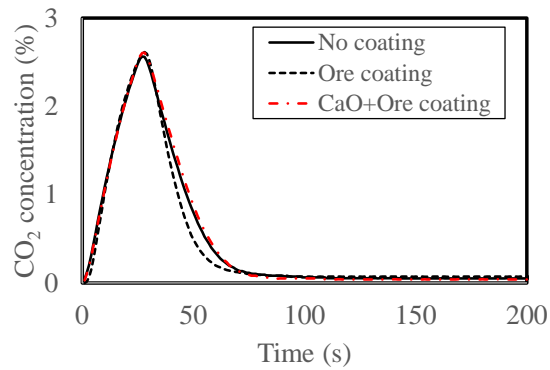


Fig.2-14 CO₂ concentration as a function of time (Experimental temperature 1423 K)

コークスおよび被覆コークスの温度ごとの NO_x 濃度測定結果を Fig.2-15 に示す。被覆なしコークス条件では、1073 K および 1123 K にて NO_x 濃度の最大値は 70-80 ppm であり、1173 K 以上の温度では NO_x 濃度の最大値はおよそ 100 ppm であった。被覆なしコークスの場合、高温ほど燃焼速度 $R_c(t)$ が大きく、これに合わせて NO_x 濃度が高くなる傾向であった。鉄鉱石被覆コークスおよび CaO+鉄鉱石被覆コークス条件では被覆なしコークス条件と比較して、1173 K における NO_x 濃度が低位であり、温度上昇に伴い NO_x 濃度はさらに低下した。この NO_x 濃度の低下は、CaO+鉄鉱石被覆コークス条件で顕著であった。

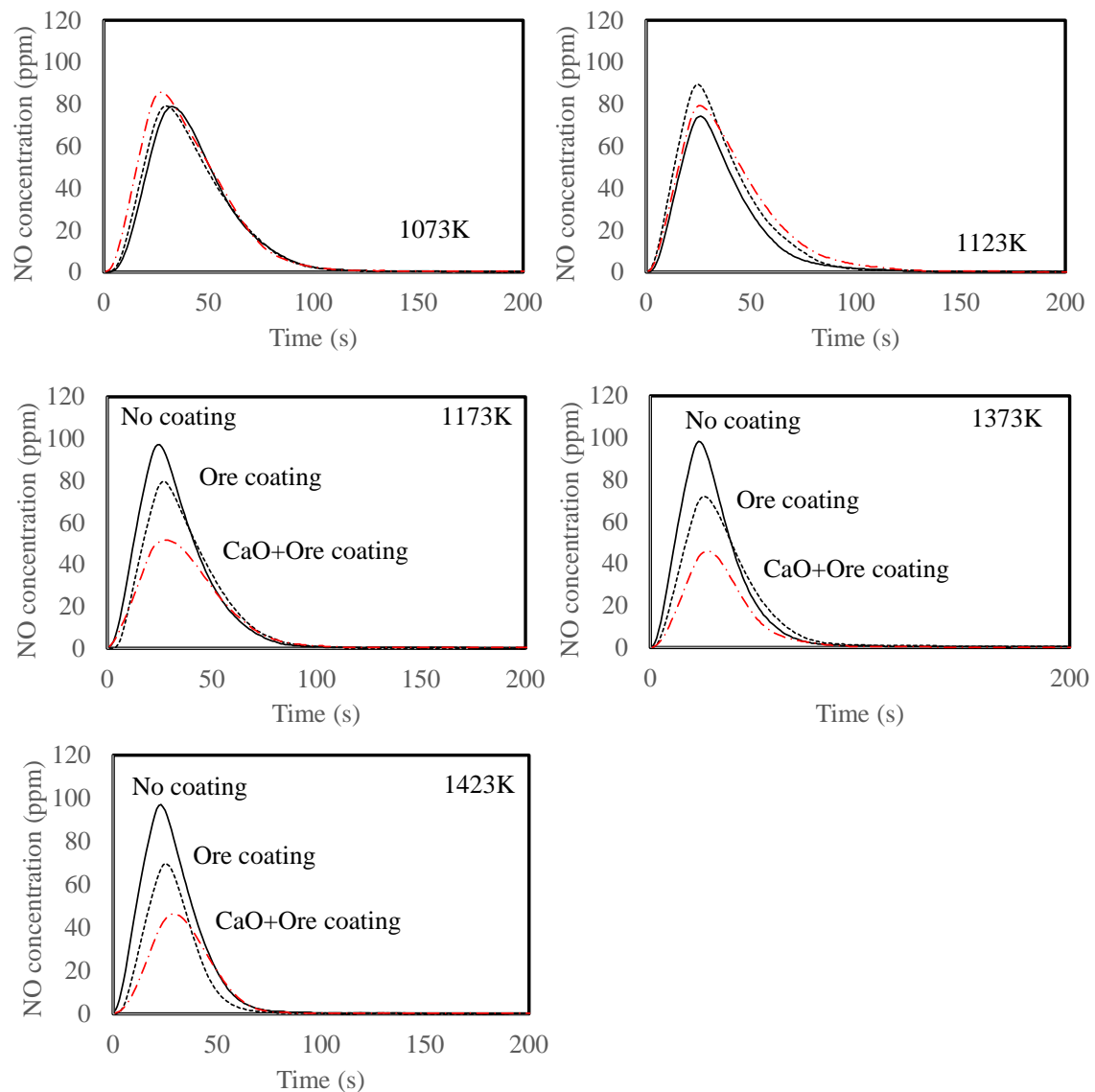


Fig.2-15 NO concentration as a function of time [8]

(2-1)式および(2-3)式で計算したコークス反応率 $X(t)$ と NO_x 転換率 $\eta_{\text{NO}}(t)$ の関係を Fig.2-16 に示す。また、コークス反応率 $X(t)$ と NO_x 転換率 $\eta_{\text{NO}}(t)$ の経時変化について、1423 K 条件の結果を一例として Fig.2-17 に示す。被覆なしコークス条件では、コークス反応率 $X(t)$ が 0.2-0.8 の広い範囲で、 NO_x 転換率 $\eta_{\text{NO}}(t)$ は 0.3-0.4 程度であり、温度による変化はあまり確認されなかった。鉄鉱石被覆コークスおよび CaO+鉄鉱石被覆コー

クス条件では、被覆なしコークスと比較して、1173 Kにおいて $\eta NO(t)$ が低位であり、温度上昇に伴いさらに $\eta NO(t)$ は低下した。この $\eta NO(t)$ の低下効果は、CaO+鉄鉱石被覆コークス条件で特に大きかった。これらの傾向はNO_x濃度の変化と一致しており、 $\eta NO(t)$ の改善によってNO_x濃度が低下したことがわかった。

鉄鉱石被覆やCaO+鉄鉱石被覆による $\eta NO(t)$ の改善効果をこれまでの結果を踏まえて考察する。前項まででFe₃O₄やCWFがNO_x低減作用を持ち、特にCWFが高いNO_x低減効果を示すことを確認した。鉄鉱石被覆やCaO+鉄鉱石被覆の場合、コークス燃焼前の被覆層組成はFe₂O₃やCaO+Fe₂O₃であるが、コークス燃焼中に変化すると考えられる。具体的には、Fe₂O₃の一部がコークス表面のCOによってFe₃O₄に還元され、CaO+Fe₂O₃の一部は昇温中にカルシウムフェライト(CF)に変化しさらにコークス表面のCOによってCWFに還元される。鉄鉱石被覆やCaO+鉄鉱石被覆条件では、このようにFe₃O₄やCWFが生成されることでNO_xを還元し、CWF生成が想定されるCaO+鉄鉱石被覆条件ではNO_xが顕著に低下したと考えられる。加えて、Fe₂O₃やCFのCOによる還元反応は温度上昇とともに促進されるため、鉄鉱石被覆とCaO+鉄鉱石被覆条件では温度上昇に従って $\eta NO(t)$ が改善したと考えられる。

さらに、Fig.2-16より、鉄鉱石被覆コークスとCaO+鉄鉱石被覆コークスの場合、コークス反応率 $X(t)$ が増加するにつれて $\eta NO(t)$ も増加する傾向が認められた。 $X(t)$ が増加すると、コークスから放出されるCOの量が少なくなり、Fe₃O₄やCWF量が減少することで $\eta NO(t)$ が悪化した可能性がある。このほか、 $X(t)$ が増加すると、コークス表面には灰分の層が形成され鉄鉱石やCaO+鉄鉱石の被覆層とコークス粒子表面の距離が大きくなる。これにより被覆層へのCO供給量が減少して $\eta NO(t)$ が悪化した可能性も考えられる。

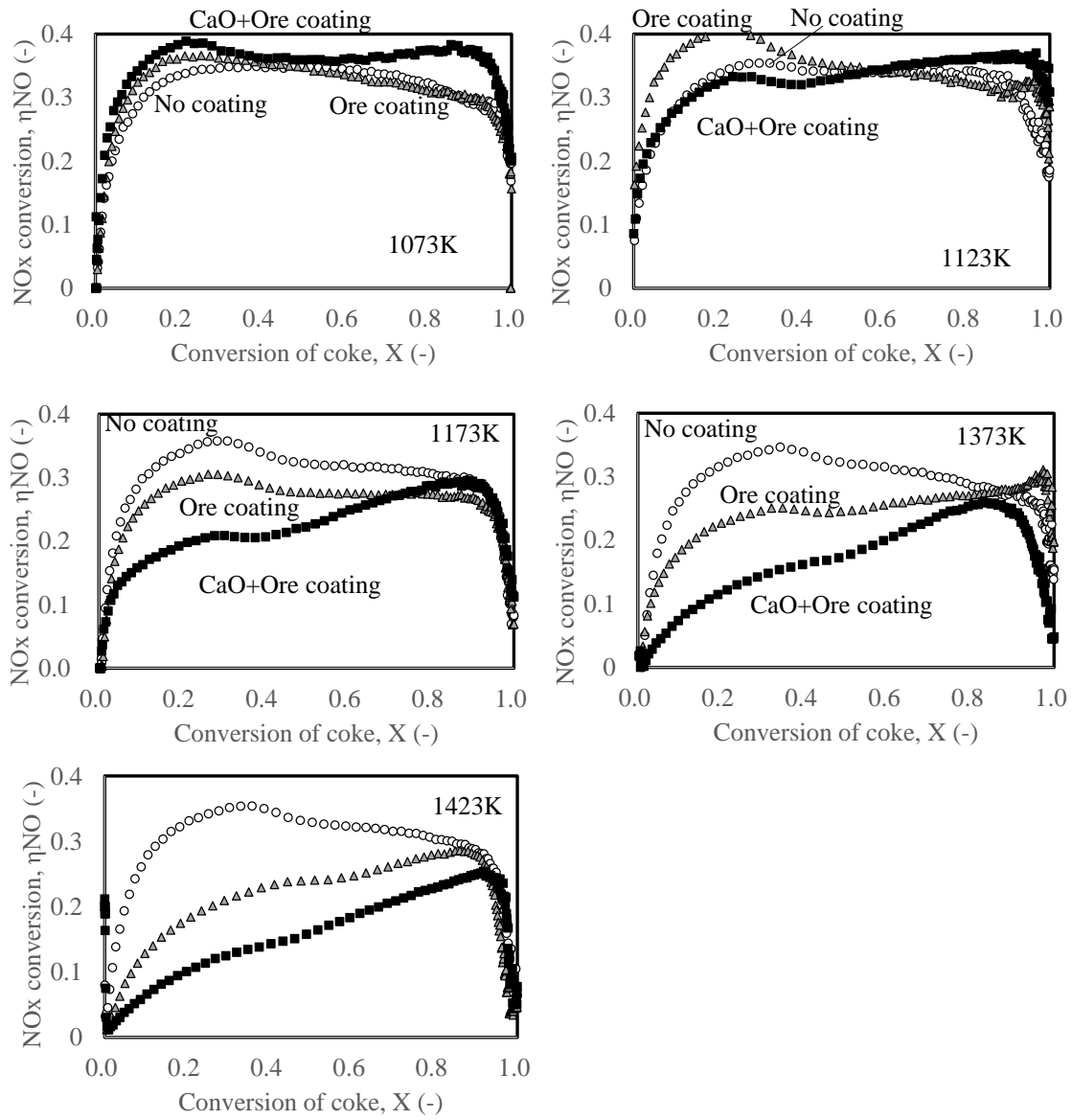


Fig.2-16 NOx conversion as a function of coke conversion [8]

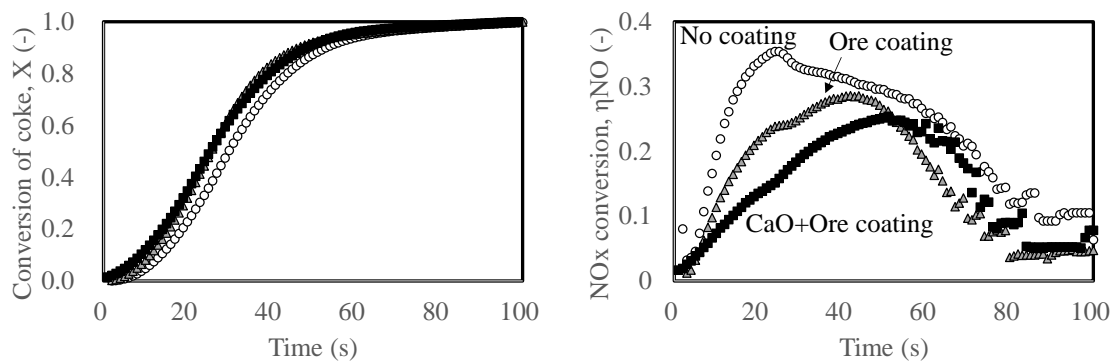


Fig.2-17 Conversion of coke and NOx conversion as a function of time

(Experimental temperature 1423 K)

2.4 結言

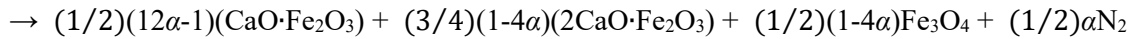
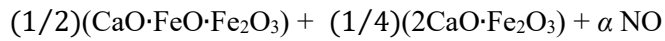
本章では、カルシウムフェライト系化合物による NOx 還元反応の明確化を目的として NOx 還元実験を行った。また、具体的な NOx 低減手法としてコークス表面への CaO+鉄鉱石の被覆を行い、この被覆コークスの燃焼実験を通じてコークス燃焼時の NOx 転換率の低減効果を詳細に評価した。

- ① Reduced Fe₂O₃(Fe₃O₄)と Reduced CF(CWF)が NOx 低減作用を持ち、特に CWF は高い NOx 低減効果を発現することを確認した。
- ② NOx 還元実験前後の化合物変化を評価し、CWF は直接 NOx を還元する能力を持つことを明らかにした。さらに、この結果に基づき、CO による CWF の生成反応ならびに CWF による NOx の還元反応を次のように定式化した。

CO による CF の還元 (CO/CO₂ ≤ 0.1)



CWFによるNOx還元



α : 定数 (化学量論係数)

- ③ NO_xに加えてCOが存在する場合、CWFがNO_xを還元することで一時的にCWFは消費されるものの、COにより速やかに還元状態のCWFに変化し、この結果、CWF量は維持されNO_x低減効果が持続される。すなわち、COが存在する場合、②の2つの反応が繰り返し起こり、CWFが見かけ上NO_x還元触媒として機能する。
- ④ コークスへの鉄鉱石被覆やCaO+鉄鉱石被覆によりコークス燃焼時のNO_x転換率が低下し、特にCaO+鉄鉱石被覆条件で高いNO_x低減効果が認められた。CaO+鉄鉱石被覆条件では、コークス燃焼で生成されるCOにより被覆層にCWFが生成されNO_xを低減した可能性がある。被覆操作によりコークス燃焼速度の低下は認められておらず、被覆量を制限することで燃焼速度を維持できることがわかった。
- ⑤ CaO+鉄鉱石被覆によるNO_x低減効果は温度上昇にともなって大きくなった。これは、温度が上昇するに従い、COによるCWF生成が活発になったためと考えられる。

引用文献

- [1] S. Wu, K. Sugiyama, K. Morioka, E. Kasai and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 80(1994), 276.
- [2] E. Kasai, S. Wu, K. Sugiyama, S. Inaba and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 78(1992), 1005.
- [3] Y. Hida, M. Sasaki, T. Enokido, Y. Umezu, T. Iida and S. Uno: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 400.
- [4] E. Kasai and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 72(1986), 1537.
- [5] K. Ohno, K. Noda, K. Nishioka, T. Maeda and M. Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, 101(2015), 184.
- [6] Japan Atomic Energy Agency: *Thermodynamic database for nuclear fuels and reactor materials*, “Phase diagrams” (accessed 19/11/2023).
<https://thermodb.jaea.go.jp/en/db/pd/index.html>
- [7] M. Sasaki and Y. Hida: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 563.
- [8] K. Katayama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, J. Nagata, K. Higuchi: *ISIJ International*, 63(2023), 1647.
- [9] H. Rietveld: *Act Cryst.*,151(1967), 22.
- [10] R. A. Young: *Oxford University Press*, “The Rietveld Method (IUCr Monographs on Crystallography-5)”, (1993), 1.
- [11] K. Wada, K. Kodama and A. Shigemi: *Tetsu-to-Hagané*, 47(1961), 1617.
- [12] K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski and S. B. Lalvani: *Fuel Processing Technology*, 86(2004), 33.

【備考】掲載論文：

- K. Katayama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, J. Nagata, K. Higuchi: *ISIJ International*, 63(2023), 1647.

3. 実機を模擬した焼結条件における NOx 低減方法の検討

3.1 緒言

実機焼結機においては、主原料の鉄鉱石と熱源のコークスなどの原燃料をミキサーで混合処理して造粒物を作り、この造粒物を焼結機に約 500-800 mm 高さまで充填する。コークス燃焼の観点では、初めに充填層表面のコークスを燃焼させて厚さ 50 mm 前後の燃焼帯を形成させた後、吸引している空気が下方への伝熱と酸素供給の役割を担い、時間経過とともに燃焼帯の形成される領域が下方へと移動していく。このように、実機焼結機においては原燃料構成とコークス燃焼環境に特徴があるため、実機を模擬した原燃料およびコークス燃焼条件で NOx 低減手法を評価することが重要である。また、実際の焼結プロセスでは、焼結鉄製造の生産性を悪化させないことが重要であり、生産性を維持できる NOx 低減技術が求められる。これらのことから、NOx 低減技術を実機に導入する前に、焼結鉄製造実験を行い、NOx 低減効果と生産性への影響を評価することが重要である。

これまでに焼結鉄製造実験で評価された NOx 低減手法として、コークスへの CaO+鉄鉱石被覆操作があるが、この手法により NOx は低減したが焼結鉄製造の生産性を悪化する可能性が示唆された [1]。この既往研究においては、CaO+鉄鉱石をコークスに対して重量比で約 4 倍の量を与えており、厚い被覆層形成によりコークス燃焼速度が低下し、この結果、焼結鉄製造の生産性が悪化したと考えられる [2]-[4]。2 章では、この CaO+鉄鉱石被覆について被覆材の量をコークスに対して重量比で 0.3 倍と小さく設定してコークスの燃焼実験を行い、燃焼速度を維持して NOx を低減できた。このように、CaO+鉄鉱石被覆において被覆量を制限することで焼結鉄生産性を維持し NOx を低減できる可能性がある。ただし、実際の焼結機においては、大量のコークスを使用しており、そこに均一な被覆層形成を行うことは容易ではなく、被覆層厚をできる限り薄く設計し、さらに被覆層組成もシンプルにすることが望ましく、新たな NOx 低減技術が必要であ

る。鉄鉱石焼結プロセスの原料条件を踏まえると、鉄鉱石(Fe_2O_3)が主原料でありカルシウムフェライト形成に不足する成分は CaO のみであるため、コークス表面へ CaO のみを被覆することで被覆層厚を薄くでき、さらに被覆層組成もシンプルになる。この新しい NO_x 低減手法を CaO 被覆コークス法(Lime coating coke: LCC)として、本法の NO_x 低減効果と焼結鉄製造の生産性影響を焼結鉄製造実験で評価した。

3.2 実験方法

3.2.1 異なる被覆材から製造した被覆コークスを用いた焼結鉄製造実験

まず、焼結鉄製造実験で使用したコークスの性状と被覆コークスの製造方法について述べる。焼結鉄製造実験で用いたコークスの粒度分布を Table 3-1 に示す。コークス A は、 $\sim 5 \text{ mm}$ の一般的なコークスである。コークス B は、コークス A の 0.5 mm 以下を篩分け除去したコークスである。コークス C は、コークス A の 1.0 mm 以下を篩分け除去したコークスである。

Table 3-1 Coke size distribution for the sintering tests [5]

	-0.25 mm	-0.5 mm	-1.0 mm	-3.0 mm	-5.0 mm	Mean size
A	12.9%	8.2%	27.0%	27.9%	24.0%	1.78mm
B	0%	0%	34.2%	35.4%	30.4%	2.18mm
C	0%	0%	0%	53.8%	46.2%	2.92mm

被覆コークスの製造フローを Fig.3-1 に示す。被覆材とコークスを攪拌羽根内蔵型のミキサー内で水分を添加しながら 180 秒間の混練被覆処理を実施し、含水率 8 mass% の被覆コークスを調製した。被覆材として 0.25 mm 以下の生石灰と鉄鉱石粉を用いた。それぞれの主成分は CaO および Fe_2O_3 である。生石灰のみを被覆したコークス(LCC)以外

に生石灰と 0.25 mm 以下の鉄鉱石粉の混合物を被覆したコークス(Calcium Ferrite Coating Coke: CFCC)も製造した。CFCC 製造においては使用する生石灰と鉄鉱石粉の重量を同じにした。また、被覆処理後の LCC や CFCC では、生石灰中の CaO 分が水和反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ へ変化した状態でコークス表面に被覆される。

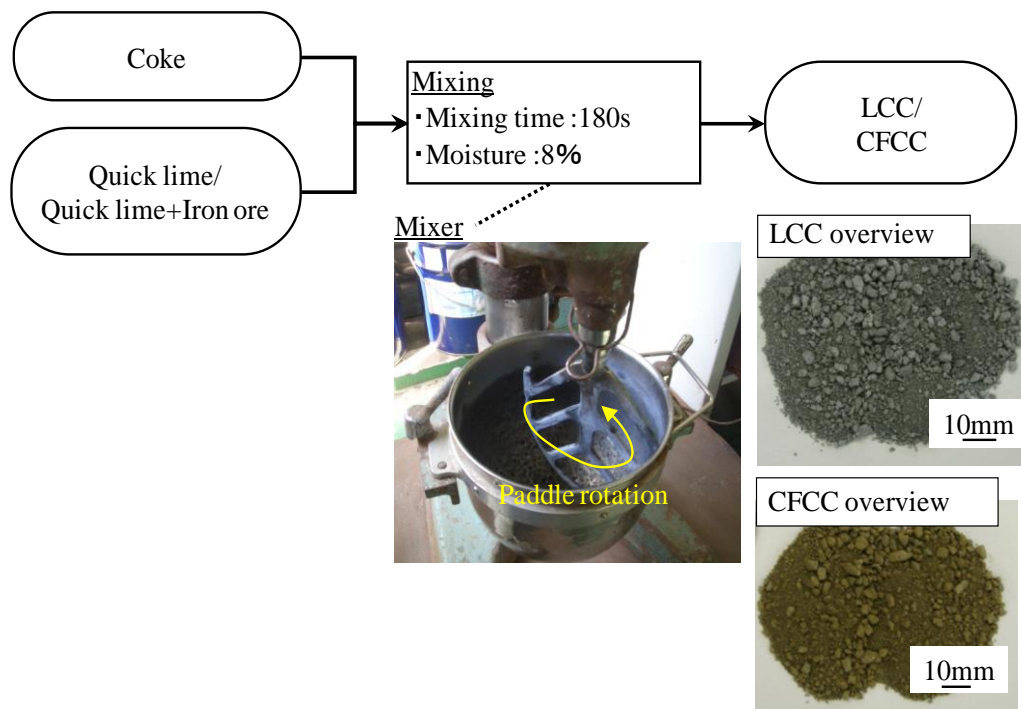


Fig.3-1 Preparation for LCC and CFCC [5]

つぎに焼結鉍製造実験の手順について述べる。S1-S8 の条件では、Table 3-2 に示すように被覆層の組成と量を変更した被覆コークスを用いて、Fig.3-2 の鍋実験フローに従い原燃料の混合・造粒と焼成を行った。S1-S3 では、被覆なしのコークスをそのまま燃料として用い、コークス被覆用ではなく鉄鉱石等の原料側に与える生石灰量を増やして焼結鉍製造実験を行い、生石灰配合量が NO_x 発生量に及ぼす影響を評価した。S3-S8 では、被覆コークスを燃料として使用し、被覆 CaO 量をコークスに対して外数 4-20 mass% の範囲とし、 $\sim 5 \text{ mm}$ 粒度のコークスに被覆材を配合し LCC と CFCC を調製した。この

ように、本実験では、コークスの燃焼速度低下を回避するために被覆材量を少なくして被覆コークスを製造した。

Table 3-2 The sintering pot test conditions (S1–S8)

	Coke type	CaO for coating (CaO/coke)	Quicklime ratio for iron ore granulation	Total quicklime ratio
S1	Coke	0%	1.00%	1.00%
S2	Coke	0%	1.50%	1.50%
S3	Coke	0%	2.00%	2.00%
S4	LCC	4%	1.00%	1.18%
S5	LCC	10%	1.00%	1.45%
S6	LCC	20%	1.00%	1.90%
S7	CFCC	10%	1.00%	1.45%
S8	CFCC	20%	1.00%	1.90%

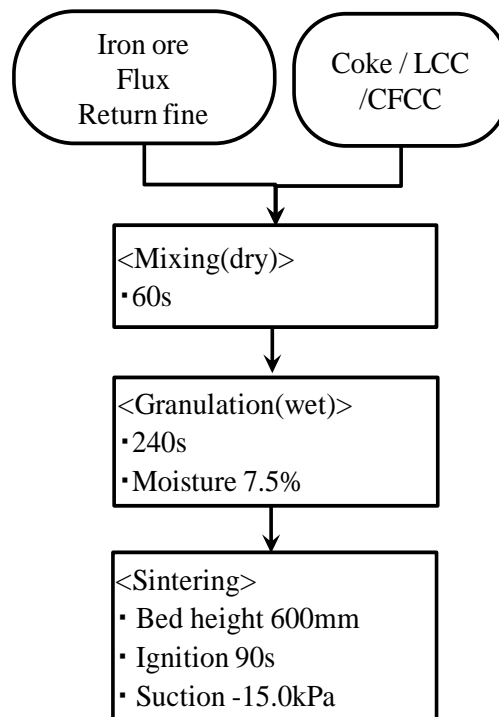


Fig.3-2 Flow of the sintering pot tests (S1–S8) [5]

原料配合については、一般的な焼結鉄製造用のブレンド鉄鉱石を用い、焼結鉄の目標成分 $\text{SiO}_2=5.10 \text{ mass\%}$ 、塩基度 $\text{C/S} (\text{CaO}/\text{SiO}_2)=1.78$ 、 $\text{MgO}=1.30 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=1.78 \text{ mass\%}$ になるよう石灰石などの副原料配合を調整した。これら鉄鉱石と副原料は $\sim 10 \text{ mm}$ 粒度のものを用いた。また、コークス配合は、鉄鉱石と副原料の合計に対して外数 4.5 mass\% とした。LCC や CFCC の条件では、これら被覆コークスに含まれるコークス量を鉄鉱石と副原料の合計量に対して外数 4.5 mass\% とし、全水準で使用するコークス量を一定にした。これら原料とコークス(または被覆コークス)を直径 1.0 m の試験用ドラムミキサー内で造粒物目標水分 7.5% として加水しながら 300 秒間混合造粒処理を行った。さらに、造粒処理後の造粒物を採取し、この造粒物を樹脂に埋め込み粒子断面の研磨サンプルを作成したあと、電子プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)を実施して LCC や CFCC 粒子断面の C、Ca、Fe の分布をマッピングした [6][7]。この成分分布により LCC や CFCC のコークス表面の被覆層の残存状態を確認した。

ドラムミキサーで調製した造粒物は Fig.3-3 に示す焼結鍋試験装置に装入され、そのあと焼成を行った。焼結鍋試験装置は直径 300 mm 、高さ 600 mm であり、造粒物を装入したあと、焼結鍋の下流にあるブロワーを運転し鍋表面から大気を吸引しながら、点火用バーナーを用いて装入した造粒物充填層の最上部(高さ 600 mm 位置)を 90 秒間加熱し、そこに存在しているコークス(または被覆コークス)を着火した。焼結実験中はブロワーを制御して、焼結鍋下の圧力を -15 kPa 一定として大気吸引を継続した。この吸引大気の流れを利用してコークス類が燃焼する位置も下方へと移動していき、最下層のコークス類が燃焼完了するまで大気吸引を継続した。また、実験中は排ガス CO 、 CO_2 、 O_2 および NO_x 濃度を測定した。この排ガス分析データを用いて、(3-1)式で計算される NO_x 転換率 η_{NO} により NO_x 低減効果を評価した。排ガス中に含まれる CO および CO_2 は点火ガス、コークスおよび石灰石由来であり、 NO_x は全てコークスに由来すると仮定してこの NO_x 転換率 η_{NO} を計算した。

$$\eta_{NO} = 100 \times [NO_x] / (([CO] + [CO_2]) \cdot N_{COKE} / (C_{LPG} + C_{COKE} + C_{LS})) / 10000 \quad (3-1)$$

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 (%)

$[CO_2]$: 排ガス CO₂ 濃度 (%)

N_{COKE} : 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} : 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)

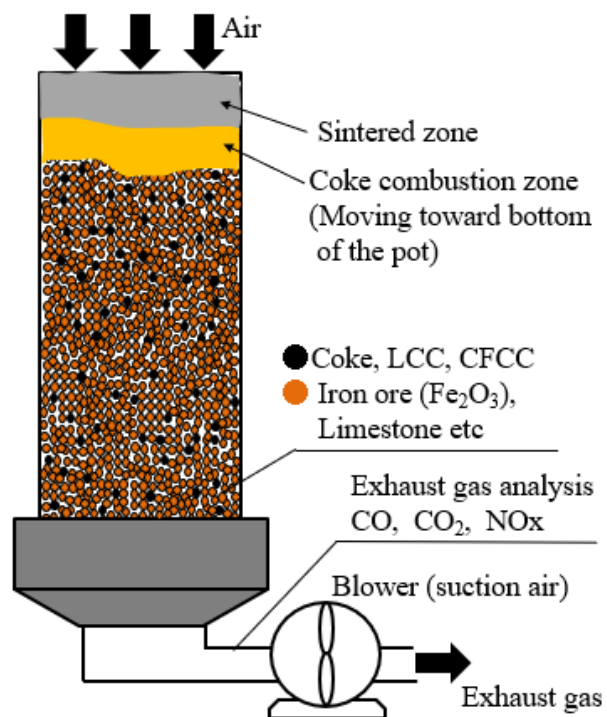


Fig.3-3 Pot used for the sintering tests

焼結が完了したあと、焼結鍋の中の温度が低下するまで冷却してから、焼結体を回収し成品歩留の測定を行う。焼結体は数百 mm の大きな塊であるため、高炉操業に適した粒度に破碎および分級を行う必要がある。大塊だけでなく、～5 mm 粒度の粉も高炉では適さないため、焼結体を破碎した後 5 mm で篩分けを行い、篩上を成品焼結鉍として回収する。焼結体に対する成品焼結鉍の重量割合が成品歩留であり、本実験では焼結体を 2 m 高さから 5 回落下させた後、5 mm で篩分けを行って成品歩留を求めた。焼結鉍製造における生産率 P は以下の(3-2)式で算出される。この生産率 P は単位時間あたり、単位焼成面積あたりに製造される成品焼結鉍の量を示す指標である。焼成面積 A は焼結機や焼結鍋試験装置を上から見た際の装置の断面積であり、装置サイズが大きいほど単位時間あたりに製造できる焼結鉍が一般的に大きくなる。このため、装置のサイズ影響を除いた生産効率を評価するために、生産率 P は焼成面積 1 m^2 あたりの成品焼結鉍の量として規格化している。また、焼結体重量 W は基本的に原料の配合条件により変化する値であり、本実験では各水準おおむね原料配合を一定としたため、 W は変化しない。また、充填層厚 H も 600 mm 一定としているため水準毎に変化せず、今回の実験において、成品歩留 η と焼結完了時間 T_{sinter} は変化する可能性があり、その結果により生産率 P も変化する可能性がある。焼結完了時間 T_{sinter} は焼結鍋直下で排ガス温度が最大になった時刻を焼結完了時刻として決定されるため、焼結完了時間 T_{sinter} が短くなると短時間で焼結鉍製造できていることを示し生産率 P も改善する。焼結完了時間 T_{sinter} が短くなる時、焼結鉍の生産速度が大きくなっており、この生産速度を表す指標としてフレームフロントスピード FFS を定義した。 FFS は充填層厚を焼結完了時間で割った値であり、1 min あたりに焼結完了した層厚に対応する。本実験では、水準毎に焼結完了時間 T_{sinter} が変化する可能性があるため、 FFS も同様に変化する可能性がある。さらに、成品焼結鉍の冷間強度 SI も焼結鉍の品質として重要であり、本実験では成品歩留 η 測定後、10 mm 以上の焼結鉍 10 kg を採取し、高さ 2 m 位置から 4 回落下させた後の

10 mm 以上の焼結鉍割合を冷間強度 SI とした。

$$P = (60 \cdot 24 \cdot W \cdot \eta) / (100 \cdot A \cdot T_{sinter})$$
$$= (60 \cdot 24 \cdot W \cdot \eta \cdot FFS) / (100 \cdot A \cdot H) \quad (3-2)$$

$$FFS = H / T_{sinter} \quad (3-3)$$

ここで、

P : 生産率 (t/d/m²)

W : 焼結体重量 (t)

η : 成品歩留 (%)

A : 焼成面積 (m²)

T_{sinter} : 焼結完了時間 (min)

FFS : フレームフロントスピード (mm/min)

H : 充填層厚 (mm)

3.2.2 転動型造粒機における CaO 被覆コークスと鉄鉍石の接触時間を変更した焼結鉍製造実験

続いて、S9-S15 の焼結鍋試験方法について述べる。S1-S8 では、被覆コークスを鉄鉍石などの原料と 300 秒間の造粒処理を行ったが、この間に被覆コークス表面へ原料が接触して被覆層を崩壊させる可能性がある。そこで、S9-S15 のシリーズでは、Fig.3-4 の焼結鍋実験フローに従って、LCC とその他原料の混合時間を変更して、造粒と焼成を行った。具体的には、Table 3-3 に示すように LCC とその他原料との混合時間を 300 秒、150 秒、120 秒、60 秒および 20 秒の条件で実験を行った。本実験においても、造粒後に造粒物サンプルを採取して、断面研磨サンプルを作成し、EPMA により C、Ca、Fe 分布

のマッピングを行った。

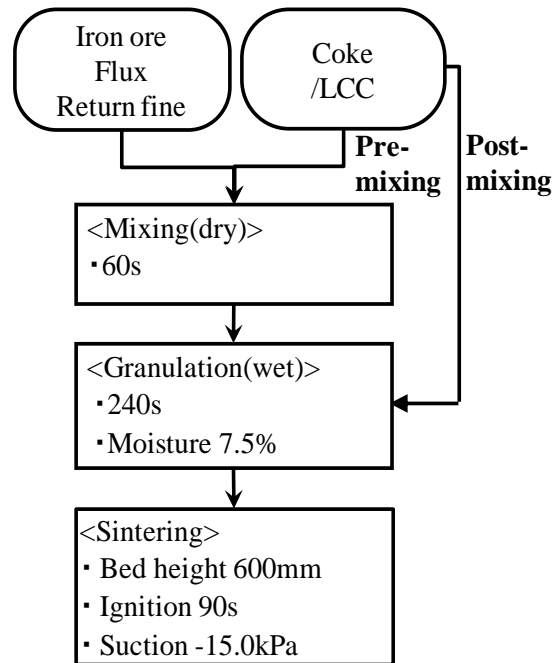


Fig.3-4 Flow of the sintering tests (S9-S15) [5]

Table 3-3 The sintering pot test conditions (S9-S15) (bonding agent: coke or LCC) [5]

	Coke type	CaO for coating (CaO/coke)	Mixing time of bonding agent
S9	Coke	0%	300 s
S10	Coke	0%	20 s
S11	LCC	10%	300 s
S12	LCC	10%	150 s
S13	LCC	10%	120 s
S14	LCC	10%	60 s
S15	LCC	10%	20 s

さらに、CaO 被覆とコークス粒度調製の効果の加算性を調べることを目的として、Table 3-4 に示す S16-S22 の条件で焼結実験を行った。このシリーズでは、通常粒度のコークス A または実機焼結機での処理を想定しコークス A から 0.5mm 以下の微粉だけを

篩分け除去したコークス B を用いて LCC を調製した。コークス A および B の粒度分布は Table 3-1 に示した通りである。この LCC をその他原料と 20 秒間混合して焼結実験に供した。また、本実験では、焼結鍋の層高 300 mm 位置と 110 mm 位置のそれぞれで鍋中心まで熱電対を挿入し、実験中の層内温度を測定した。

Table 3-4 The sintering pot test conditions (S16–S22) [5]

	Coke size	Coke type	CaO for coating (CaO/coke)	Mixing time of bonding agent
S16	A	Coke	0%	300 s
S17	B	Coke	0%	300 s
S18	C	Coke	0%	300 s
S19	A	Coke	0%	300 s
S20	B	Coke	0%	300 s
S21	A	LCC	20%	20 s
S22	B	LCC	20%	20 s

3.2.3 アルミナボール充填層内の被覆コークス燃焼試験およびコークス表面被覆層の融挙動観察

これら 3 シリーズの焼結鍋試験に加えて、アルミナボールを主原料とした充填層における被覆コークスの燃焼試験も実施した。焼結鉍製造実験では鉄鉍石を主原料としているため、コークス表面の被覆層と主原料の鉄鉍石が反応する可能性があり、現象が複雑であるため、被覆層と反応しないアルミナボールを主原料とした充填層の中で被覆コークスを燃焼させ、NO_x 低減に有効な物質を明確にする。被覆コークスの被覆条件(C1-12)を Table 3-5 に示す。1.4-2.0 mm のコークスに生石灰や 0.25 mm 以下の鉍石粉を被覆材として配合し、被覆層の組成や量を変更した被覆コークスを調製した。燃焼試験装置図を Fig.3-5 に示す。直径 2 mm のアルミナボールを主原料として、被覆コークス 3.0 mass%とベントナイト微粉 1.0 mass%を添加し、含水率 0.05 mass%となるように加水し

ながら造粒した。コークスは比重が小さいため、実験装置への装入時にアルミナボールと分離していると偏って配置されるため、アルミナボールにコークスを接着させるバインダーとしてベントナイトを使用した。造粒した後、造粒物を直径 100 mm、高さ 400 mm の実験装置に充填して、点火時間 90 秒、吸引圧力-4.0 kPa 一定条件で被覆コークスを燃焼させ、排ガス中の NOx 濃度などの測定を行った。

Table 3-5 Conditions of coating coke for the coke combustion tests (C1-C12)

	QL (%)	Ore (%)	Coke (%)	QL ratio in coating layer (%)
C1	0	0	10	0
C2	5	0		100
C3	10	0		100
C4	20	0		100
C5	0	10.0		0
C6	0	20.0		0
C7	5	1.3		79
C8	5	3.3		60
C9	5	5.0		50
C10	5	7.5		40
C11	5	20.0		20
C12	10	10.0		50

(QL: quicklime)

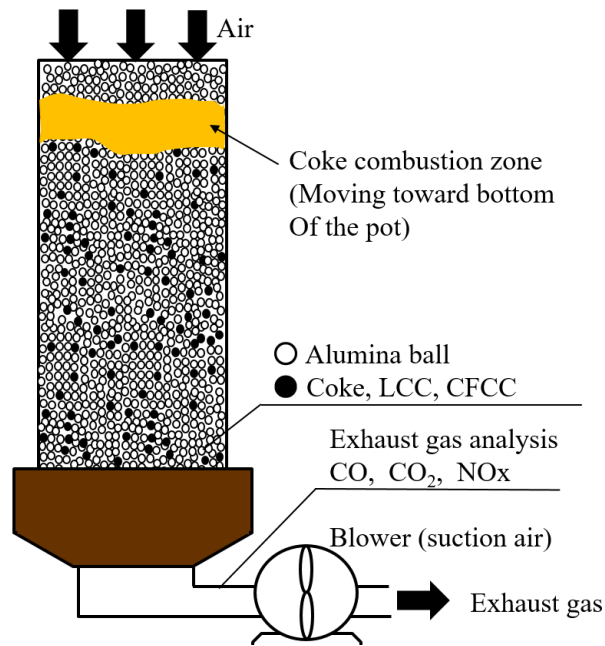


Fig.3-5 Pot used for the coke combustion tests [5]

さらに、LCCのCaO被覆層と主原料の鉄鉱石の熔融反応の挙動を明らかにするため、Fig.3-6に示す赤外線加熱炉(ゴールドイメージ炉：GI炉)を用いて昇温速度15 °C/s、最高温度1400 °C一定の条件で昇温実験を行った。2.0 mm 粒度のコークスもしくは10 mass%のCaOを被覆したLCCを直径8 mmのアルミナ坩堝内中央に配置し、その周囲に0.5-1.0 mm 粒度の鉄鉱石粉を並べて焼結機におけるLCC周囲の環境を模擬的に作りLCC被覆層の熔融挙動を観察した。

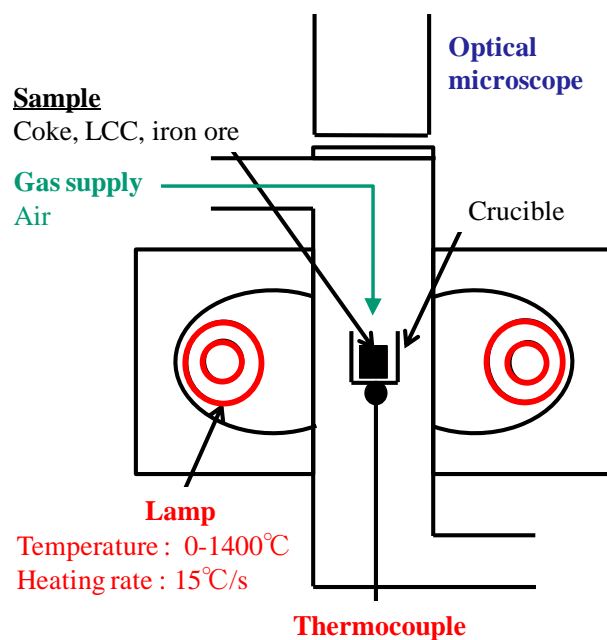


Fig.3-6 Infrared furnace used for observation of melting CaO layer of LCC [5]

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 焼結層内における CaO 被覆コークスの NO_x 低減効果および焼結鉍生産性への影響

LCC および CFCC 評価試験におけるフレームフロントスピード FFS 、成品歩留 η 、生産率 P および冷間強度 SI の測定結果を Table 3-6 に示す。表中の Coke type には使用したコークス類の種類(コークス、LCC または CFCC)とそこに使用するコークスの粒度条件(Table 3-1 に記載した A、B または C)を記載した。また、生産率 P 、排ガス CO+CO₂ 濃度および NO_x 転換率 η_{NO} を全生石灰使用量との関係で整理し、Fig.3-7、Fig.3-8 および Fig.3-9 にそれぞれ示す。加えて、実験中の排ガス CO および CO₂ 濃度の推移の一例を Fig.3-10 に示す。ここで、排ガス CO+CO₂ 濃度は原燃料由来のインプット炭素量やコークス類の燃焼性の変化によって変化する可能性がある。例えば、インプット炭素量が一定の条件では、排ガス CO+CO₂ 濃度が低下(または増加)するとき、コークス類の燃焼性が悪化(または改善)していることを示唆する。LCC および CFCC 条件(S4-S8)では、

コークス条件(S1)と比べて成品歩留 η や冷間強度 SI が向上し生産率 P も改善した。

Fig.3-7 および Fig.3-8 より全生石灰使用量一定で LCC と CFCC をコークスと比較すると $CO+CO_2$ 濃度が維持され、この結果、生産率 P も低下しなかった。本実験では、LCC や CFCC 製造において被覆材量を少なく設計しており、これにより被覆コークスであっても燃焼性が低下しなかったと考えられる。NOx 転換率 η_{NO} はコークス条件において生石灰使用量の増加に伴って緩やかに低下する傾向が確認されたが、LCC や CFCC を使用することでさらに低下した。この NOx 低減効果は LCC の方が CFCC よりも大きかった。

以上より、被覆材量をコークスに対して 10 mass%程度で設計した LCC は CaO のみのシンプルな被覆処理で製造可能であるが、生産率を維持しながら NOx を低減できることがわかった。

Table 3-6 The results of the sintering pot tests (S1-S8) [5]

	Coke type	T (s)	FFS (mm/min)	η (%)	P (t/d/m ²)	SI (%)
S1	Coke (A)	300	26.4	67.3	33.6	74.6
S2	Coke (A)	300	27.9	68.8	35.9	74.6
S3	Coke (A)	300	29.8	67.2	37.3	72.8
S4	LCC (A)	300	26.0	65.9	32.7	75.8
S5	LCC (A)	300	28.0	70.4	37.0	75.9
S6	LCC (A)	300	28.6	71.2	37.8	75.7
S7	CFCC (A)	300	28.0	69.6	36.4	74.9
S8	CFCC (A)	300	28.6	70.3	37.6	74.9

(T: mixing time of bonding agent)

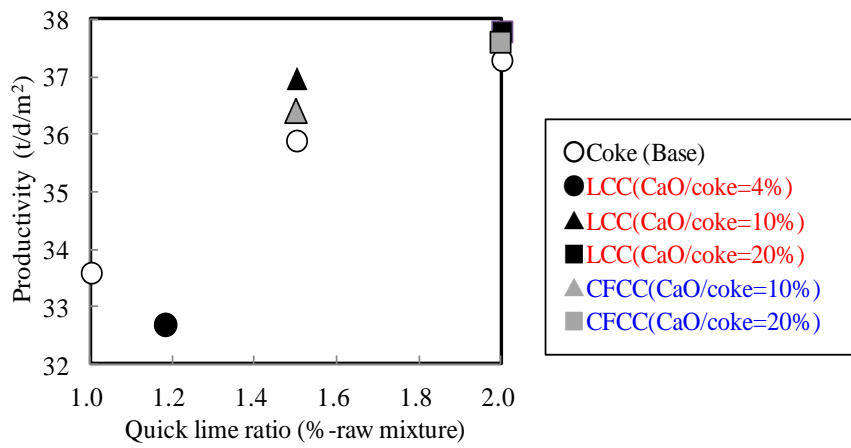


Fig.3-7 Productivity as a function of total quicklime ratio [5]

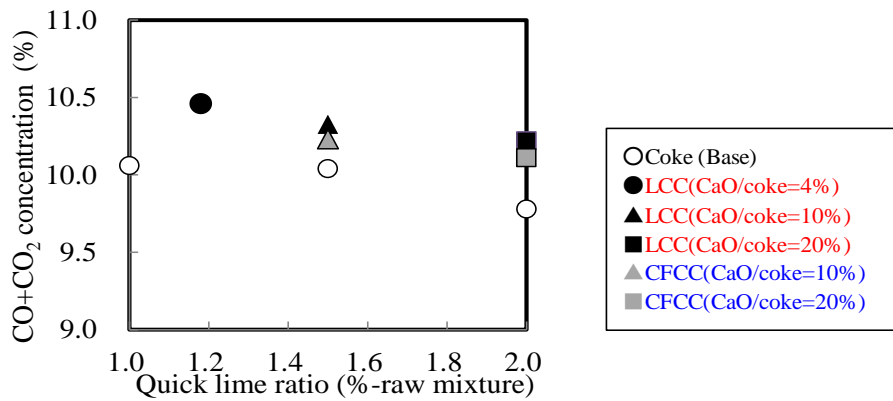


Fig.3-8 CO+CO₂ concentration as a function of total quicklime ratio

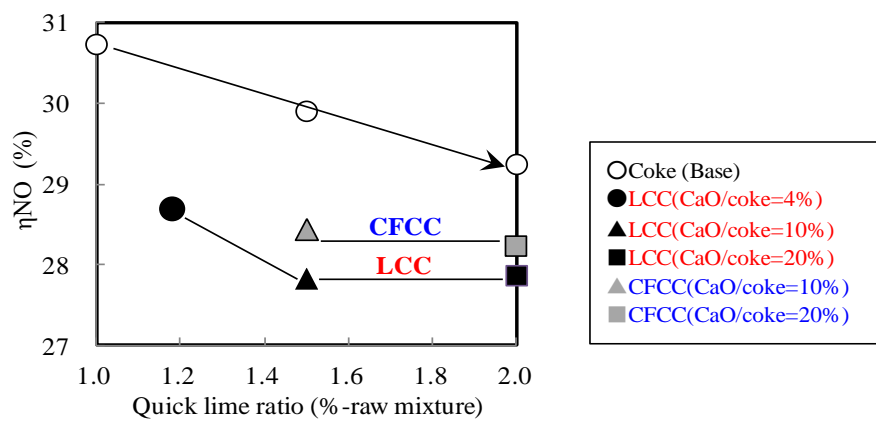


Fig.3-9 ηNO as a function of total quicklime ratio [5]

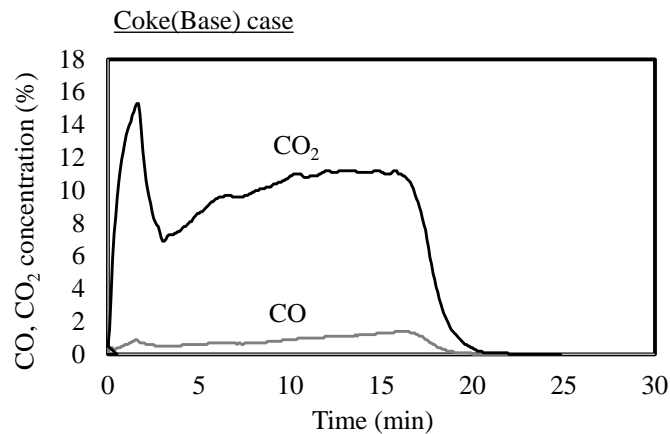


Fig.3-10 CO and CO₂ concentrations as a function of time

コークス条件と LCC 条件で、鉄鉱石等との 300 秒間の造粒処理後の造粒物の EPMA 結果を Fig.3-11 に示す。コークス表面には、鉄鉱石等の原料の付着が確認され、造粒処理の過程でこのような層が形成されることがわかった。LCC 条件では、コークス表面に CaO 被覆層が確認されたがその厚みは数十 μm であり、さらに部分的に CaO 被覆層が存在していない領域も認められた。この LCC 条件では、コークス表面には全域に鉄鉱石の付着が確認され、鉄鉱石粒子の接触により CaO 被覆層が部分的に崩壊したと考えられ、CaO 被覆層を保持することによってさらに大きな NO_x 低減効果が得られる可能性がある。

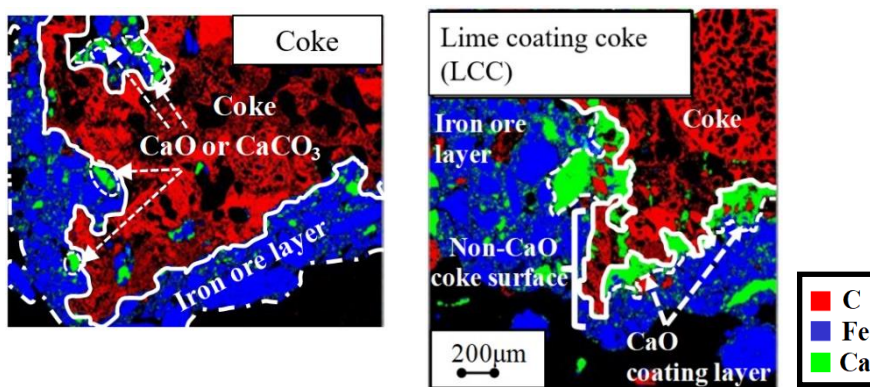


Fig.3-11 EPMA results of the coke and LCC after granulation [5]

3.3.2 転動型造粒機における CaO 被覆コークスと鉄鉱石の接触時間の NOx 低減に及ぼす影響

S11-S15 の水準では、LCC と他原料との混合時間を変更して焼結鉱製造実験を行った。FFS、成品歩留 η 、生産率 P および冷間強度 SI の結果を Table 3-7 に示す。また、生産率 P 、排ガス CO+CO₂ 濃度および NOx 転換率 η_{NO} を LCC 混合時間との関係で整理し、Fig.3-12 および Fig.3-13 にそれぞれ示す。コークス条件では、他原料との混合時間を 20 秒に短縮すると、FFS が改善し生産率 P が向上した。LCC の場合も、同様の傾向を示し、LCC と他原料の混合時間短縮に合わせて、生産率 P が向上した。この混合時間短縮の操作により、排ガス CO+CO₂ 濃度が増加しておりコークスや LCC の燃焼速度が大きくなったことが示唆され、この燃焼速度向上の結果、FFS および生産率 P が改善することがわかった。この結果より、LCC 混合時間の 20 秒までの短縮は、焼結鉱生産性の観点で望ましいことがわかった。NOx 転換率 η_{NO} は、コークス条件ではコークスの混合時間短縮により悪化した。一方、LCC の条件では、LCC 混合時間短縮に合わせて明確に η_{NO} が低下し、LCC 混合時間 20 秒の条件では約 18% の NOx 低減効果を楽しみ、コークスとは異なる傾向を示した。この結果を踏まえ、LCC の場合、可能な限り他原料との混合時間を短く設定することが望ましい。コークスまたは LCC の混合時間 20 秒の条件における造粒後サンプルの EPMA 結果を Fig.3-14 に示す。混合時間 20 秒としたコークスの表面には他原料が付着しておらず、混合時間 300 秒のコークスの状態(Fig. 3-11)と異なっていた。このように、鉄鉱石類の付着層形成を抑制したことで、コークス燃焼速度が改善し、生産率が向上したと考えられる。混合時間 20 秒とした LCC の表面にも鉄鉱石の付着は認められず、CaO 被覆層がコークス表面で保持されていた。このように LCC 混合時間の短縮により CaO 被覆層を保持した結果、NOx 低減効果を拡大することがわかった。

以上より、LCC の混合時間の短縮は、NOx 低減と生産率改善を同時に実現する操作

であることがわかった。

Table 3-7 The results of the sintering pot tests (S9–S15) [5]

	Coke type	T (s)	FFS (mm/min)	η (%)	P (t/d/m ²)	SI (%)
S9	Coke (A)	300	25.8	70.0	34.1	74.7
S10	Coke (A)	20	28.2	72.5	38.9	76.6
S11	LCC (A)	300	27.3	73.2	37.6	76.0
S12	LCC (A)	150	27.7	74.7	39.4	76.9
S13	LCC (A)	120	27.9	76.5	40.6	77.2
S14	LCC (A)	60	28.3	74.9	40.1	77.1
S15	LCC (A)	20	29.6	73.4	40.9	74.7

(T: mixing time of bonding agent)

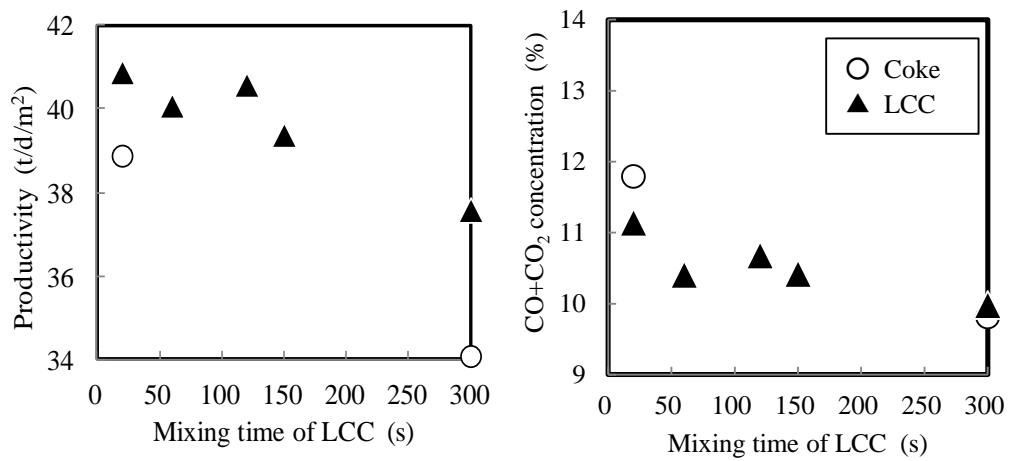


Fig.3-12 Productivity and CO+CO₂ concentration as a function of mixing time of LCC [5]

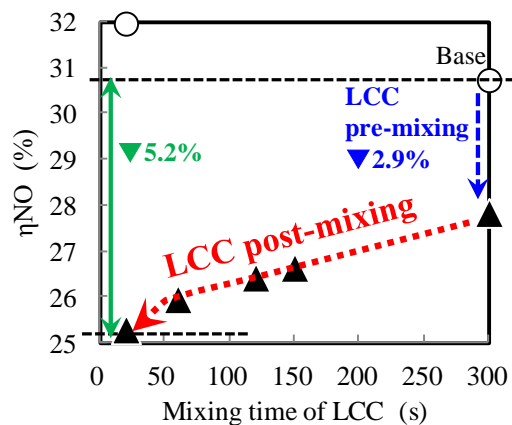


Fig.3-13 ηNO as a function of mixing time of LCC [5]

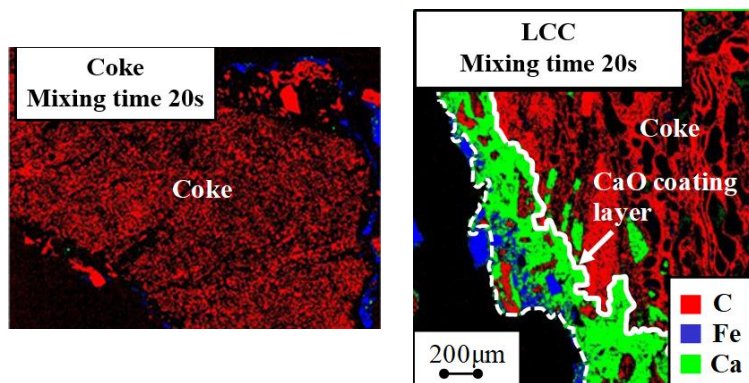


Fig.3-14 EPMA results of the coke and LCC after granulation [5]

つぎに、被覆コークス燃焼実験の結果について述べる。被覆材中の生石灰比率と ηNO の関係を Fig.3-15 に示す。アルミナボール充填層内では、CaO または鉄鉱石粉の被覆層形成によって NO_x は低下したが、限定的な効果であった。一方、CaO+Fe₂O₃ の被覆組成(CFCC)の条件では特筆して高い効果が発現した。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、カルシウムフェライト(CF)系物質の生成を介して発現することが明らかとなった。さらに、被覆層中の生石灰割合一定で被覆材量を増やした場合、 NO_x 低減効果が大きくなっており、CF 生成量が NO_x 低減効果に影響を及ぼすことがわかった。鉄鉱石を主原料とした焼結鉄製造実験において、CaO 被覆の LCC で NO_x 低減効果が認められたが(Fig.3-9 および Fig.3-13)、この場合も CaO 自体ではなく CF 系

物質の生成により NO_x を低減したと推察され、CF 系物質は主原料の鉄鉱石と被覆層の CaO の反応により生成したと考えられる。

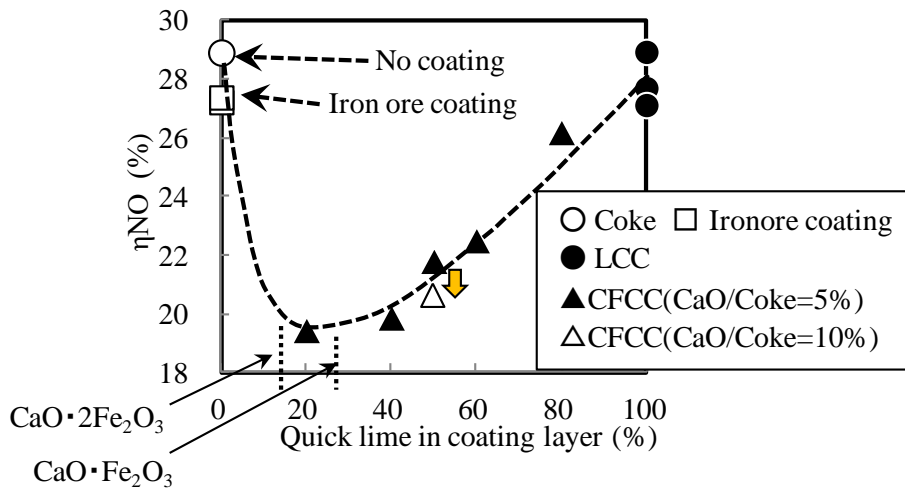


Fig.3-15 Relation between the coating layer composition and ηNO [5]

CF を構成する CaO と Fe₂O₃ の両方が存在する場合、焼結鉱製造過程で部分的に液相が生成する。CaO・Fe₂O₃ 状態図 [3]によると、1205 °Cにて CaO 濃度約 25 mass%の液相が生成され、温度が高くなるにつれ溶融可能な組成範囲が広がる。このように、1205 °C以上の温度域で CF 系融液が生成される。LCC の CaO 被覆と焼結原料の鉄鉱石との溶融挙動を詳しく理解するために、赤外線加熱炉を用いた加熱実験を実施した。その観察結果を Fig.3-16 に示す。コークスの場合、1300 °Cまでの昇温過程でコークス及び周囲の鉄鉱石、いずれも状態変化がほとんど認められなかった。一方、LCC の CaO 被覆層は 800 °C程度で変化がなかったが、1200 °C程度に達すると隣接する鉄鉱石と反応して CF 系融液を生成する現象が確認された。さらに、この融液が周囲へ拡散することで鉄鉱石と CaO 被覆層の溶融量が増加した。1200 °C未満の固体のみ存在する温度域では CaO と鉄鉱石の接触点が少ないが、1200 °C以上の温度域ではここで確認されたように CF 系融液が拡散することで鉄鉱石や CaO との接触点が多くなるため、CF 生成速度

が大きく、CF 生成量も多くなると考えられる。この現象により、特に 1200 °C以上では CF 系物質による NO_x 低減効果が大きくなっている可能性がある。

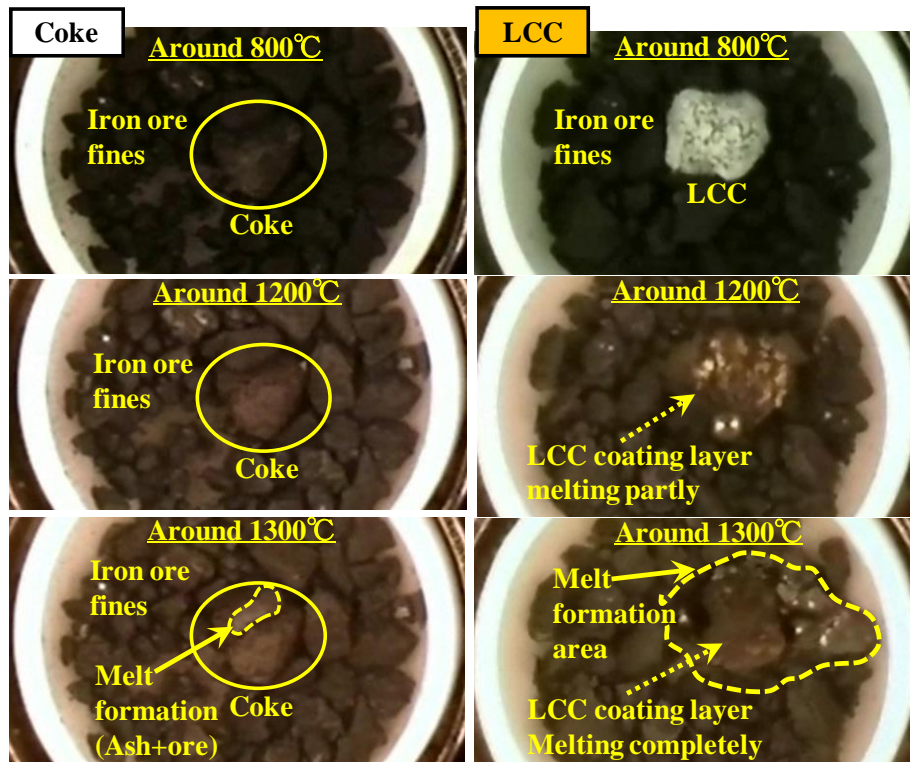


Fig.3-16 Melting behavior of coating layer of LCC and iron ores [5]

ここまでの実験結果を踏まえて、焼結鉱製造条件における LCC の NO_x 低減機構を Fig.3-17 にまとめる。焼結鍋の内部では LCC の周りに多量の鉄鉱石が存在しているが、焼結前のコークス表面の被覆層組成は CaO である。しかし、焼結中(コークス燃焼中)にこの CaO が周辺の鉄鉱石と反応することでカルシウムフェライト(CF)が生成され、さらにコークス燃焼により発生する CO がこの CF を還元して CWF を生成する。CWF は 2 章で示したように直接 NO_x を還元することができるため、コークス表面で生成された CWF によりコークス燃焼で発生する NO_x が還元される。この CWF は NO_x を還元すると CF に変化し NO_x 還元効果を失うが、コークス燃焼過程では常に CO が供給されるため、速やかに CF が CWF に変化することで持続した NO_x 還元効果を発現するす

ると考える。カルシウムフェライトは 900 °C以上の温度域で生成されるため、この温度域で LCC による NO_x 低減効果が期待される [9]。ただし、温度ごとに NO_x が生成される位置と還元される位置が変化すると考えられる。具体的には、900 °C–1000 °Cでは、コークス表面に CO が存在するため、コークス表面を含めた被覆層全域で CWF が生成され、CWF が NO_x を還元する。1000 °C–1205 °Cでは、コークス燃焼が活発になり、コークス表面では CO および CO₂ が存在するものの、バルクガスが拡散できず O₂ が存在しない。このため、コークスの表面ではなく少し離れた位置で NO_x が生成される。このように NO_x が存在する位置が 900 °C–1000 °Cの場合と異なるものの、CO による CWF 生成と CWF による NO_x 還元は本温度域でも同様に起こると考えられる。1205 °C–1350 °Cでは、被覆層の位置で CF 系融液が生成され、その液相が周辺の鉄鉱石にまで拡散することで CF の生成領域が拡大する。この液相が生成する温度域では、CWF による NO_x 還元を広い領域で行うことができるため、高い NO_x 還元効果が期待される。

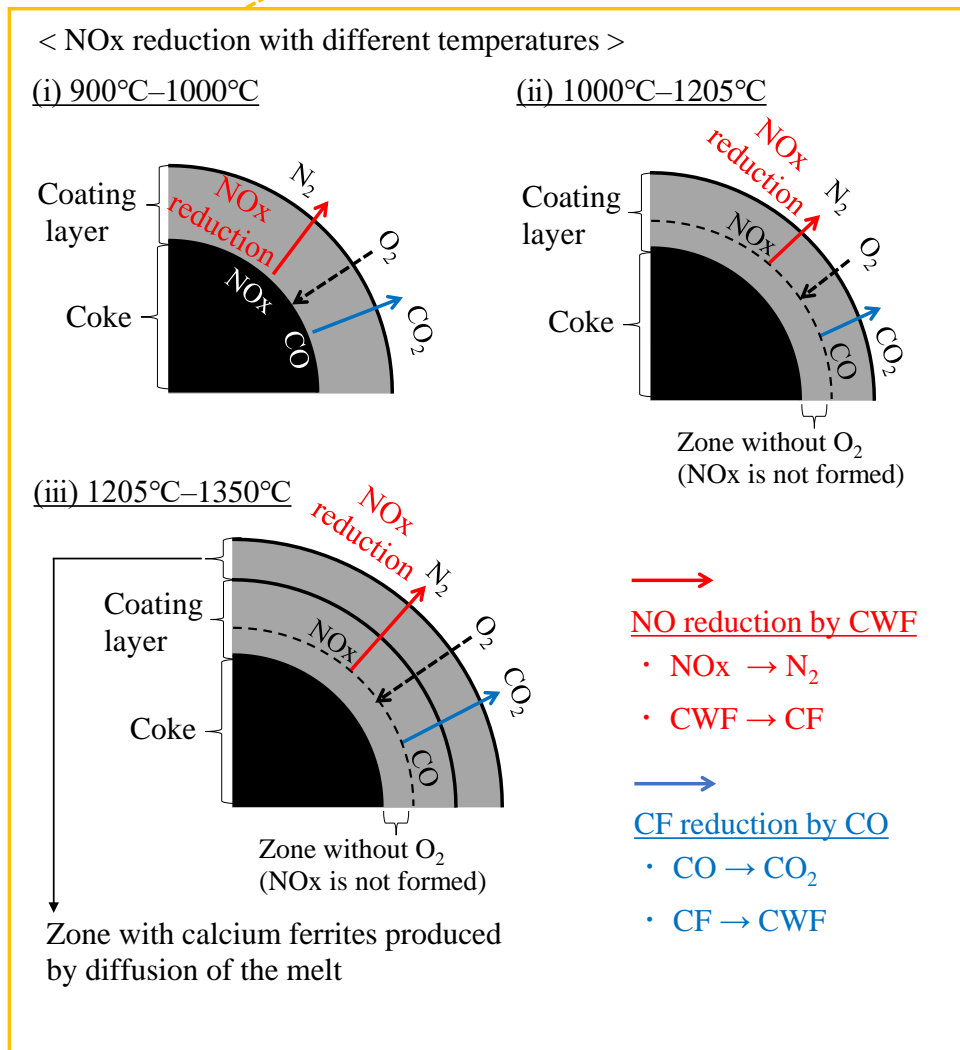
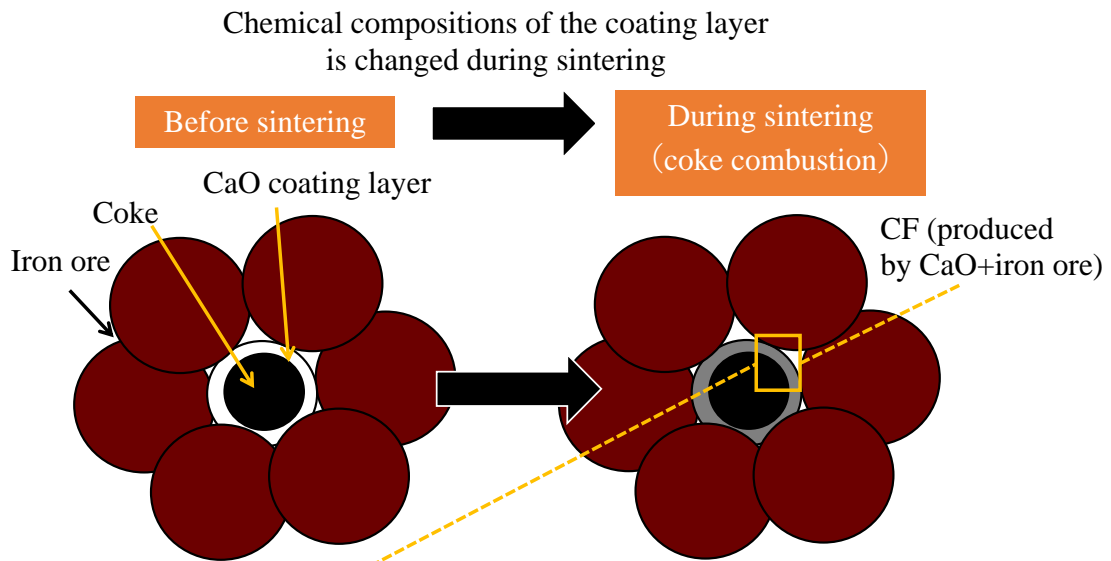


Fig.3-17 NO_x reduction mechanism by LCC during iron ore sintering

S16-S22 の水準では、コークス粒度を変更し、異なる粒度のコークスから LCC を製造して焼結鉍製造実験を行った。FFS、成品歩留 η 、生産率 P および冷間強度 SI の結果を Table 3-8 に示す。コークス条件において、細粒コークス比率を低減した水準 S17 および S18 と通常粒度の水準 S16 を比較すると細粒コークス比率の小さい条件で焼結鉍強度の低下が確認された。LCC の場合も細粒比率を低減したコークスからした LCC 条件(S22)で強度が低下した。このことから焼結鉍強度の観点では通常粒度のコークスから LCC を製造することが望ましいことがわかった。コークス粒度を変更した S16-S18 条件における焼結層内最高温度と NOx 転換率 η_{NO} の結果を Fig.3-18 に、実験中の層内温度の推移の一例を Fig.3-19 に示す。層内最高温度は層高 300 mm 位置の最高温度と層高 110 mm 位置の最高温度の平均値とした。細粒コークスの比率を小さくするにしたがって、層内最高温度が向上し、NOx 転換率 η_{NO} が改善する傾向が確認された。細粒コークス比率の小さい条件では、最高温度が高くなることでコークス燃焼が活発になり、コークス周囲の酸素濃度が低くなるため、NOx が低減したと考えられる。つぎに、粒度の異なるコークスおよび粒度の異なるコークスから製造した LCC を用いた焼結実験における NOx 転換率 η_{NO} の結果を Fig.3-20 に示す。コークスおよび LCC のいずれの炭材でも、細粒比率の小さい条件において、NOx 転換率 η_{NO} が低下した。このようにコークスの細粒除去と CaO 被覆は加算性が成り立ち、両方を適用することで大きな NOx 低減効果が得られる。ただし、コークスの細粒除去を行うと、コークス燃焼の変化により高温に滞在する時間が短くなることが知られており [10][11]、この結果、焼結鉍強度低下の悪影響が懸念される。このため、焼結鉍強度に問題がない範囲でコークス細粒比率を低減し LCC とすることが望ましい。

Table 3-8 Sintering pot test results (S16–S22) [5]

	Coke type	T (s)	FFS (mm/min)	η (%)	P (t/d/m ²)	SI (%)
S16	Coke (A)	300	24.7	69.2	33.0	75.6
S17	Coke (B)	300	25.7	70.3	35.2	73.4
S18	Coke (C)	300	25.1	64.2	30.9	68.8
S19	Coke (A)	300	29.3	65.7	36.4	74.0
S20	Coke (B)	300	30.5	64.4	36.9	72.2
S21	LCC (A)	20	30.9	72.4	41.2	75.2
S22	LCC (B)	20	32.4	68.8	40.7	70.7

(T: mixing time of bonding agent)

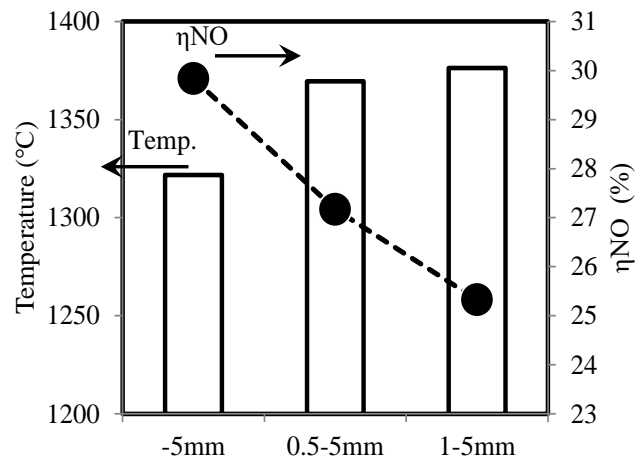


Fig.3-18 Temperatures in the sintering bed and η_{NO} when using different sizes of coke [5]

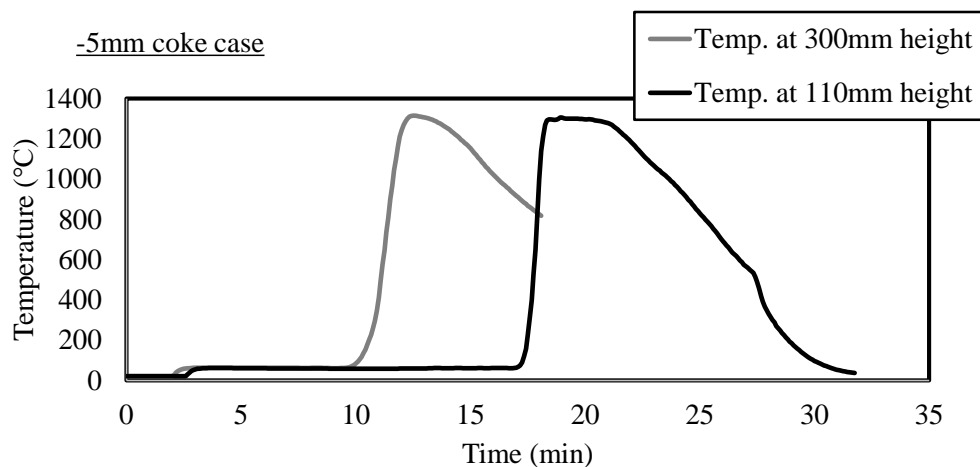


Fig.3-19 Temperatures in the sintering bed as a function of time

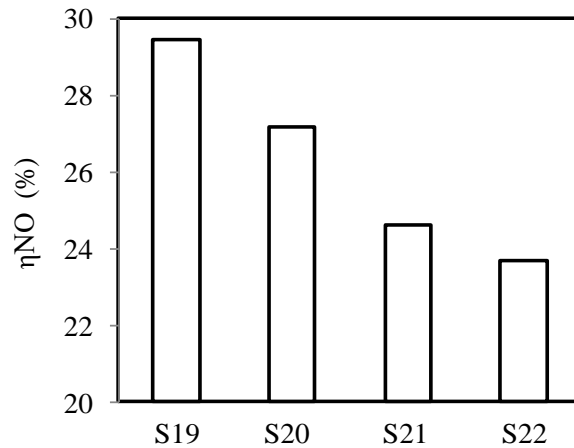


Fig.3-20 ηNO when changing the particle sizes of coke and LCC [5]

3.4 結言

本章では、焼結鉍製造条件において NOx を低減する手法として、CaO 被覆コークス法(LCC)を提案し、本法の NOx 低減効果ならびに焼結鉍製造における生産率への影響を検証するために焼結実験を行った。本実験を通じて、以下の知見を得た。

- ① コークス表面に 10 mass%の CaO を被覆することにより生産率を悪化させることなく NOx を低減できることがわかった。
- ② 鉄鉍石などの原料と LCC の混合時間を短くすることにより、CaO 被覆層の崩壊を抑制して大きな NOx 低減効果が得られることを確認した。LCC 混合時間 20 秒の条件では、約 18%の NOx 低減効果を享受した。
- ③ アルミナボール充填層内の被覆コークスの燃焼実験により LCC の NOx 低減効果は、CaO 自体ではなくカルシウムフェライト(CF)生成を介して発現されることを明らかにした。CF は CaO 被覆層と周辺の鉄鉍石が反応して生成され、その後、コー

クス燃焼で発生する CO と反応して CWF が生成される。この CWF が NO_x と直接反応することでコークス燃焼中の NO_x を低減すると考えられる。

- ④ CaO 被覆処理と細粒コークス除去には NO_x 低減効果の加算性が成り立ち、コークス粒度調製によってさらに高い NO_x 低減効果を得ることも可能である。

引用文献

- [1] E. Kasai, S. Wu, K. Sugiyama, S. Inaba and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 78(1992), 1005.
- [2] Y. Hida, M. Sasaki, T. Enokido, Y. Umezu, T. Iida and S. Uno: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 400.
- [3] E. Kasai and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 72(1986), 1537.
- [4] K. Ohno, K. Noda, K. Nishioka, T. Maeda and M. Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, 101(2015), 184.
- [5] K. Katayama and S. Kasama: *Tetsu-to-Hagané*, 101(2015), 11.
- [6] S. J. B. Reed: *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, (1993).
- [7] 日本表面科学会編: *電子プローブ・マイクロアナライザー*, 丸善株式会社, (1998).
- [8] B. Phillips and A. Muan; *Journal of The American Ceramic Society*, 41(1958), 445.
- [9] F. Matsuno: *Tetsu-to-Hagané*, 64(1978), 1499.
- [10] T. Inazumi, J. Kitayama, H. Koyake, N. Takamatsu and K. Ando: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), S38.
- [11] J. Pal, D. Prasad and T. Venugopalan: *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 57(2021), 73.

【備考】掲載論文：

- K. Katayama and S. Kasama: *Tetsu-to-Hagané*, 101(2015), 11.

4. 実機焼結機への CaO 被覆コークスの適用と操業評価

4.1 緒言

3 章では、CaO 被覆コークス法により生産率を悪化させることなく、NO_x を低減できることを焼結鉍製造実験で確認した。これまで鉄鋼生産量の拡大に対応して、実機焼結機も大型化が進み、1 日あたり 1 万トン以上の焼結鉍を製造する大型焼結機も多く存在する [1][2]。このように実機では、多量の原料を用いて焼結鉍を製造するため、原燃料の混合造粒に使用するミキサーも大型であるため、ラボ試験と比較して造粒過程で粒子が受ける衝撃が非常に大きい。さらに、ミキサーで処理した後の造粒物は、ベルトコンベアを繰り返し乗り継いで焼結機まで搬送されるため、この搬送過程でも原燃料粒子は強い衝撃を受ける。実機焼結機に CaO 被覆コークス法(LCC)を適用し安定した NO_x 低減効果を発現するためには、実機における強い衝撃に耐えうる被覆層強度を備えた LCC を製造する必要がある。このため、本章では、被覆性が良好な CaO 被覆材の選定ならびに CaO 被覆材を効率的にコークスに被覆できる処理フローを検討した。

さらに、この検討結果に基づき設計した LCC 製造設備を実機焼結機に導入して NO_x 低減効果と生産率への影響を評価した。

4.2 CaO 被覆コークス法の適用検討

4.2.1 CaO 被覆材の選定

CaO 被覆材として、生石灰(吉澤石灰製)、水酸化カルシウム(関東化学製の特級試薬)、炭酸カルシウム(薬仙石灰製)を用いて、それぞれのコークスへの被覆性を評価した。本試験に用いた原料配合と各原料の粒度分布を Table 4-1 および Table 4-2 にそれぞれ示す。今回用いた被覆材は、全て 0.25 mm 以下の微粉のものを使用し、コークスは 5 mm 以下の粒度のものを用いた。CaO 被覆材の被覆性評価試験のフローを Fig.4-1 に示す。攪拌羽根内蔵型のミキサー(Fig.3-1)を用いて、水分目標 7.5 mass%として加水しながら 3 min

間の被覆処理を行い、さらに被覆処理後の LCC を回収して被覆性評価のための測定を実施した。具体的には、LCC を 105 °C で 2 h 乾燥した後、ロータップ型篩振とう機を用いて 5 min 間の篩分け処理を行い、そこで発生した 0.25 mm 以下の微粉について遊離炭素(Free-C)濃度および CaO 濃度を分析した。コークス粒子の大半は 0.25 mm 以上であるため、CaO 被覆材はコークスに被覆されると 0.25 mm 以上の粒度区分に存在する。この考えに基づき、0.25 mm 以下の粒度区分に存在する CaO を被覆されなかった CaO 被覆材とみなし、CaO 被覆材ごとの被覆率を次のように計算した。

$$R_{coating} = (1 - W(CaO)_{0.25}) / W(CaO) = (1 - W(LCC)_{0.25} \times [CaO]_{0.25}) / W(CaO) / 100 \quad (4-1)$$

ここで、

- $R_{coating}$: 被覆率 (-)
- $W(CaO)_{0.25}$: ~0.25 mm 区分の CaO 重量 (g)
- $W(CaO)$: 被覆材の全 CaO 重量 (g)
- $W(LCC)_{0.25}$: ~0.25 mm 区分の LCC 重量 (g)
- $[CaO]_{0.25}$: ~0.25 mm 区分の CaO 濃度 (%)

Table 4-1 The amount of coke and CaO materials used for the coating tests

	G1	G2	G3	G4
Quicklime (g)	138	275	0	0
Hydrated lime (g)	0	0	275	0
Limestone powder (g)	0	0	0	275
Coke (g)	1238	1238	1238	1238

Table 4-2 Size distribution of coke and CaO materials

	-0.25mm (%)	0.25-0.5mm (%)	0.5-1.0mm (%)	1.0-3.0mm (%)	3.0-5.0mm (%)	+5.0mm (%)	Total
Coke	0	24.0	27.9	27.0	8.2	12.9	100
Quicklime, hydrated lime, Limestone powder	100	0	0	0	0	0	100

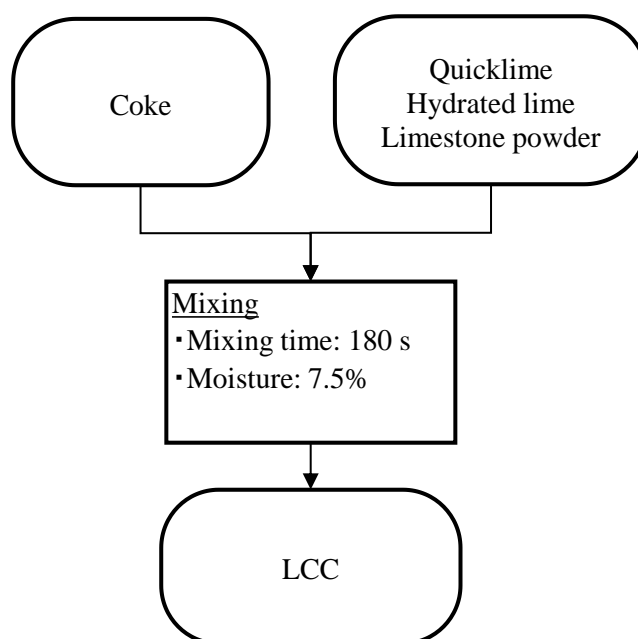


Fig.4-1 LCC production from coke and quicklime, hydrated lime or limestone powder

乾燥した LCC をロータップ篩分け処理後の粒度分布測定結果および ~ 0.25 mmLCC の遊離炭素濃度と CaO 濃度の結果を Table 4-3 および Table 4-4 にそれぞれ示す。生石灰の条件では、生石灰使用量の増加に伴い、LCC の 0.25 mm 以下の粉率が増加し、この ~ 0.25 mm 粒度区分における CaO 濃度が増加した。これは、被覆されなかった CaO が増加していることを示している。水酸化カルシウムの条件では、LCC の 0.25 mm 以下の粉率、 ~ 0.25 mm 粒度区分の CaO 濃度の結果は、いずれも生石灰 2 条件の中間に位置した。一方、炭酸カルシウムの条件では、LCC の 0.25 mm 以下の粉率が高く、多くの

被覆材が被覆されなかった。水酸化カルシウムと炭酸カルシウムは添加水への溶解度が大きく異なり、水酸化カルシウムの溶解度は大きい。この水酸化カルシウムが溶解することで添加水の表面張力が大きくなるため、固体同士を接着する液架橋力も大きくなり、被覆層形成が進んだと考えられる [3][4]。生石灰を使用した条件では、添加水と生石灰が反応することで水酸化カルシウムが生成されるため同様の原理により被覆層形成が良好となり、炭酸カルシウムは水への溶解度が低いため、被覆されなかったと推察される。

Table 4-3 Size distribution of dried LCC after sieving

		-0.25mm	0.25-0.5mm	0.5-1.0mm	1.0-3.0mm	3.0-5.0mm	+5.0mm
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
G1	Quicklime	12.3	14.1	25.6	25.9	21.6	0.9
G2	Quicklime	18.0	11.8	23.5	25.0	20.2	1.4
G3	Hydrated lime	15.3	11.2	24.5	25.4	20.9	1.1
G4	Limestone powder	25.6	11.2	20.9	22.6	18.5	1.0

Table 4-4 Free-C and CaO content in -0.25 mm LCC

		Free-C	CaO
		(%)	(%)
G1	Quicklime	63.0	17.3
G2	Quicklime	43.6	34.7
G3	Hydrated lime	48.3	26.5
G4	Limestone powder	40.2	30.2

被覆状態を詳細に把握するために、被覆材／コークス比と(4-1)式で計算した被覆率の関係を整理した。結果を Fig.4-2 に示す。被覆材／コークス比は被覆材とコークスの重量比であり、被覆材として生石灰を使用した条件では添加水と生石灰が反応し Ca(OH)_2 に変化する前提で Ca(OH)_2 重量に換算している。この生石灰を使用した条件では、被覆材／コークス比 = 0.3 まで被覆材を増やした条件でも、被覆率は 0.64 であり多くの被

覆材が被覆された。水酸化カルシウムの条件では、被覆材／コークス比 = 0.2 程度で、被覆率は 0.71 であり、生石灰と同様、高い被覆性を有していることがわかった。一方、炭酸カルシウムの条件では、生石灰や水酸化カルシウムと異なり、被覆率が極端に低くなった。この結果を踏まえ、生石灰や水酸化カルシウムは被覆材として適切であることがわかった。今回用いた被覆性評価の指標として、被覆率を検討したが、実機焼結機で被覆状況をリアルタイムに把握し、必要な操業アクションを即座に行うために、より簡易的に測定できる指標を採用することが望ましい。Table 4-3 では、被覆率が低かった炭酸カルシウム条件で LCC の 0.25 mm 以下の粉率が高い傾向が認められた。この LCC の 0.25 mm 以下の粉率と被覆率の関係を Fig.4-3 に示す。LCC の 0.25 mm 以下の粉率が増加するとともに被覆率は明確に低下しており、この傾向を踏まえて LCC の粉率を被覆率の程度を把握するための指標として採用することとした。今回の LCC 製造の原料粒度条件では CaO 被覆材の粒度は 0.25 mm 以下、コークスの 0.25 mm 以下の割合は 18 mass%と小さいため、LCC の 0.25 mm 以下の粉率が基本的に被覆されなかった CaO 被覆材になっており、被覆率と LCC の 0.25 mm 以下粉率が強い相関を示したと考えられる。

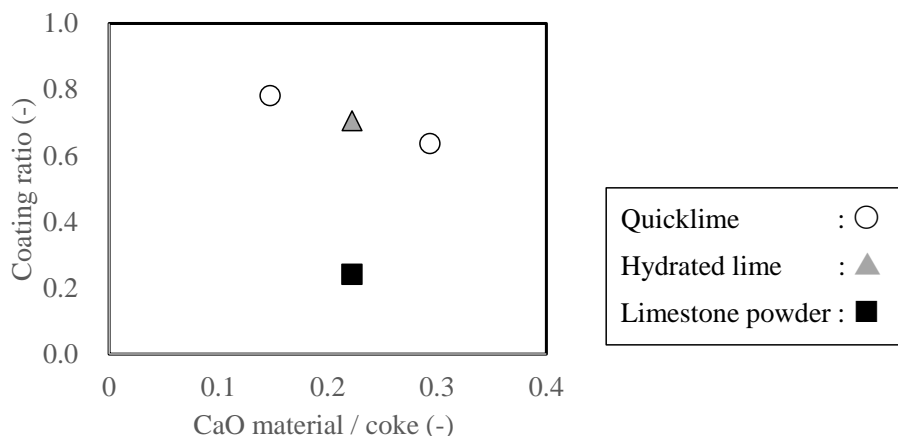


Fig.4-2 Coating ratio when using the different CaO materials

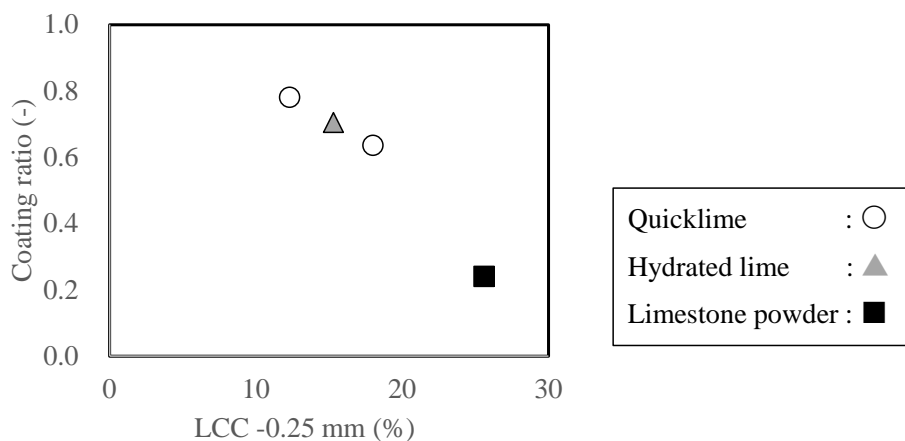


Fig.4-3 Coating ratio as a function of LCC -0.25 mm ratio

つぎに高い被覆性を示した生石灰および水酸化カルシウムを被覆材として製造したLCCのNO_x低減効果を焼結鉍製造実験で評価した。LCC用のCaO被覆材使用割合および実験手順をTable 4-5およびFig.4-4にそれぞれ示す。LCC製造において、CaO/コークス比(重量比)が一定となるように、生石灰と水酸化カルシウムの配合率を決定した。焼結鉍製造実験においては、CaO被覆層の崩壊抑制を目的に、LCCの他原料との混合時間を20秒と短くし、この造粒物を3章の焼結鉍製造実験と同じ焼結鍋(Fig.3-15)に装入して焼結実験をおこなった。焼成中は排ガスNO_x濃度分析を行い、そのデータからNO_x転換率 η_{NO} を計算した。

Table 4-5 Blending ratio of coke, quicklime and hydrated lime

	No.1	No.2	No.3
Coke (%)	100	82	79
Quicklime (%)	0	18	21
Hydrated lime (%)	0	0	1
CaO / Coke (%)	-	22	21

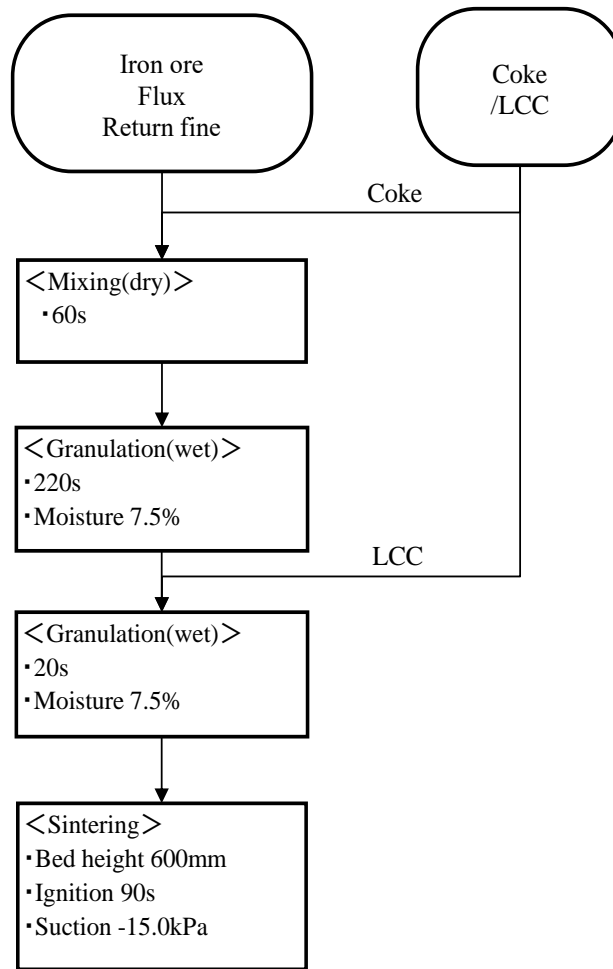


Fig. 4-4 Flow of the sintering tests

NO_x 転換率 η_{NO} と焼結鉱製造の生産率 P の結果を Fig.4-5 に示す。LCC の CaO 被覆材として生石灰および水酸化カルシウムを用いたいずれの条件でもコークス条件と比較して、NO_x が低下し、生産率が向上した。生産率の向上は 3 章の焼結鉱製造実験の結果と一致しており、LCC と他原料との混合時間を短くすることで LCC への原料付着を抑制し燃焼速度が高くなったことで生産率が向上したと考えられる。加えて、いずれの CaO 被覆材も被覆性が良好であるため、高い NO_x 低減効果を発現したと推察する。ただし、生石灰から製造した LCC の方が、水酸化カルシウムから製造した LCC よりも NO_x 低減効果がわずかに大きかった。生石灰は被覆処理の段階で水分添加しており、水

和反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成される [5]。この過程で水分中に過飽和溶液となることで、 CaO 成分が LCC 試料に広く分散し、より安定した NO_x 低減に寄与した可能性がある。ただし、生石灰の溶解度は高くないため、生石灰と水酸化カルシウムで NO_x 低減効果に極端な違いがなかったと考えられる [6]。また、実機焼結機用に LCC を製造する場合、多量の CaO 被覆材を必要とするため、被覆材の価格も重要である。生石灰と水酸化カルシウムはそれぞれのグレードによるものの基本的に価格面で、生石灰の方が安価である。

以上より、被覆性評価結果ならびにコストの観点から、生石灰を実機焼結機用の CaO 被覆材として選定した。

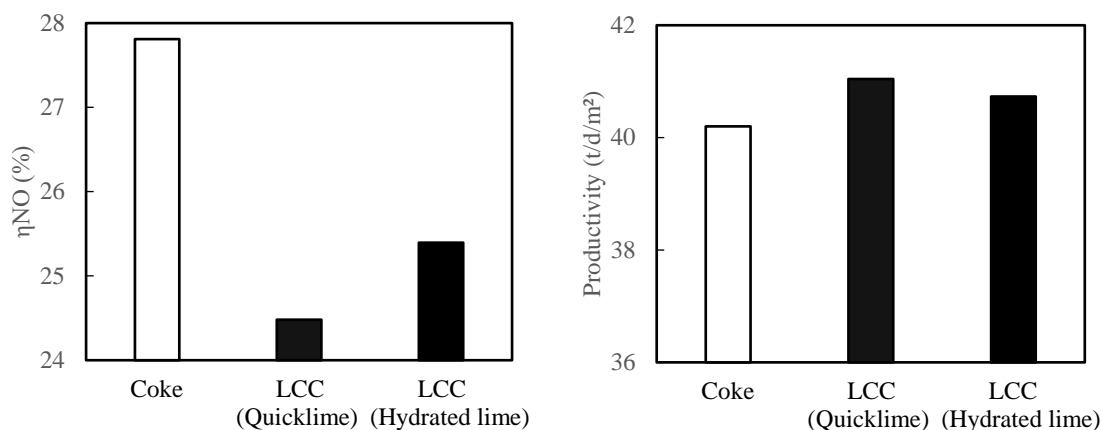


Fig.4-5 NO_x conversion ratio and productivity when using LCC produced from different CaO materials

4.2.2 CaO 被覆処理設備の設計

ここでは、実機焼結機用の LCC 製造フローを検討する。実機において高い NO_x 低減効果を発現するためには、 CaO 被覆材の被覆率を高くし、さらに CaO 被覆層の強度を向上することが重要であり、3つの要素について検討をした。1点目は、被覆材として

用いる生石灰をコークスと混合する前に、水和(消化)する装置の要否検討である。生石灰は水和反応(消化反応)に伴い、粒子が粉化して細かくなり、コークス表面に被覆され易くなる。このため、コークスとの混合前に水和させることで被覆層を安定して形成できる可能性がある。2点目は、CaO 被覆材をコークスに被覆するミキサーのタイプ選定である。消化した生石灰を加水しながらコークス表面に被覆処理する設備は、製鉄所はもちろん、ほかの産業でも例がない。コークスは疎水性であるため、水を使用して他原料を被覆することは容易でなく [7][8]、2種類のタイプの異なるミキサーを用いて、被覆性を評価した。3点目は、CaO 被覆層の強度を向上する目的で、ミキサーで CaO 被覆材をコークスに被覆したあとに造粒処理する追加設備の要否検討である。これら実機設備検討のため、LCC 製造実験および LCC を用いた焼結鉍製造実験をおこなった。

LCC 製造実験において、生石灰の水和(消化)処理をするミキサーおよびコークスへの被覆処理を行うミキサーの仕様を Table 4-6 および Table 4-7 にそれぞれ示す。また、それぞれのミキサーの概略図を Fig.4-6 に示す。生石灰の水和処理用ミキサーには2軸のパドルミキサー(Paddle mixer: PM)または1軸の鋤羽根ミキサー(Shovel mixer: SM)の2種類を用いた。PM は 20 rpm と低回転数で1断面あたり12枚の羽根が回転し、原料の進行方向に送るだけでなく部分的に逆方向に戻すように1つ1つ羽根の向きを調節することにより、高い混合性能を備えている。一方、SM は 100 rpm と高回転数で2枚の羽根が回転する構造であり、ミキサー内で粒子が激しく動く。被覆材をコークスに被覆するミキサーにも、PM と SM の2種類を用い被覆に適したミキサーを選定した。被覆用に用いたミキサーも水和処理用のミキサーと同じ機構であるが、コークスへの被覆処理を行う際、扱う原燃料の重量が大きいサイズのためサイズの大きいミキサーを用いた。ミキサーでの被覆処理の後に一部の条件では、造粒機で造粒することで被覆強度の向上効果の評価した。この造粒機には、一般的に造粒性能が高いパンペレタイザーを用いた [9]。

Table 4-6 Paddle mixer and shovel mixer used for hydration of quicklime

	Paddle mixer (PM)	Shovel mixer (SM)
Size	0.3×0.2×1.2 m	φ0.4×1.0 m
Shaft	2	1
Paddle	12	2
Rotation	20 rpm	100 rpm
Retention time	5 min	5 min

Table 4-7 Paddle mixer, shovel mixer and pan pelletizer used for coating coke

	Paddle mixer (PM)	Shovel mixer (SM)	Pan pelletizer (PP)
Size	0.5×0.2×1.6 m	φ0.4×1.25 m	φ1.5 m
Shaft	2	1	-
Paddle	12	2	-
Rotation	20 rpm	100 rpm	11 rpm
Retention time	3 min	3 min	3 min

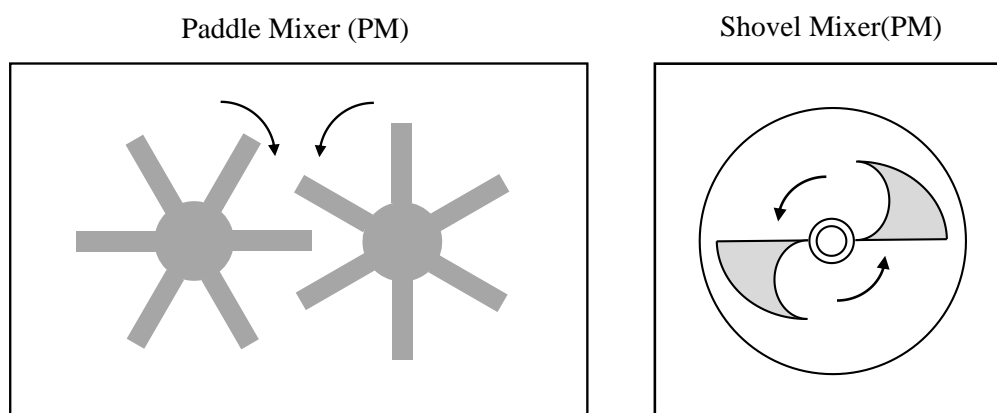


Fig.4-6 Images of the paddle mixer and shovel mixer

つぎに、LCC 製造実験の水準表と実験フロー図を Table 4-8 および Fig.4-7 にそれぞれ示す。No.2–No.8 では LCC を製造し、このうち No.2–No.6 では生石灰を CaO 被覆材として用いた。No.2 では生石灰を水和処理せず、コークスとともにミキサーに投入して、2 軸パドルミキサー(PM)内で 3 min 間被覆処理をしたあと、パンペレタイザーで 5 min

間造粒処理して LCC を製造した。No.3 は生石灰を事前に PM で水和処理してから、被覆及び造粒処理をした。No.2 と No.3 の比較から、生石灰の水和処理の可否を判断する。No.3–No.6 の条件では、水和処理および被覆処理において異なるミキサーを用いて LCC を製造した。これら水準の比較により、水和処理用と被覆処理用ミキサーを選定する。さらに、No.7 および No.8 の条件では、水酸化カルシウムを被覆材として使用し、PM を用いてコークスへ被覆処理を行ったあと、パンペレタイザーによる造粒処理の有無を変更して、造粒処理の必要性を検討した。これら水準の比較により造粒機であるパンペレタイザーの必要性を検討した。No.2–No.8 のそれぞれの条件で製造した LCC の被覆状態を把握するため、LCC をサンプリングし 105 °C にて 2 h 乾燥後、ロータップ型篩振とう機を用いて 5 min 間の篩分け処理を行い、そこで発生した 0.25 mm 以下の重量比率を測定した。LCC の被覆性評価に加えて、実際に No.2–No.8 の LCC を用いて焼結鉍製造実験を実施した。異なる条件で製造した LCC を用いた焼結鉍製造実験のフロー図を Fig.4-8 に示す。コークスを用いた条件では、鉄鉍石類とコークスを長時間混合・造粒する通常の手順としたが、LCC の条件では鉄鉍石類との混合時間を短くした。本実験では、直径 300 mm、高さ 500 mm の焼結鍋を用いて焼結鉍製造実験を実施し、実験中は排ガス NO_x 濃度分析を行って、NO_x 濃度推移をモニタリングした。

Table 4-8 Experimental conditions of LCC production

No.	CaO material	Hydration	Coating	Granulation
1 (Coke)	-	-	-	-
2 (LCC)	QL	-	PM	PP
3 (LCC)	QL	PM	PM	PP
4 (LCC)	QL	PM	SM	PP
5 (LCC)	QL	SM	PM	PP
6 (LCC)	QL	SM	SM	PP
7 (LCC)	HL	-	PM	-
8 (LCC)	HL	-	PM	PM

QL: quicklime, HL: hydrated lime, PM: paddle mixer, SM: shovel mixer, PP: pan pelletizer

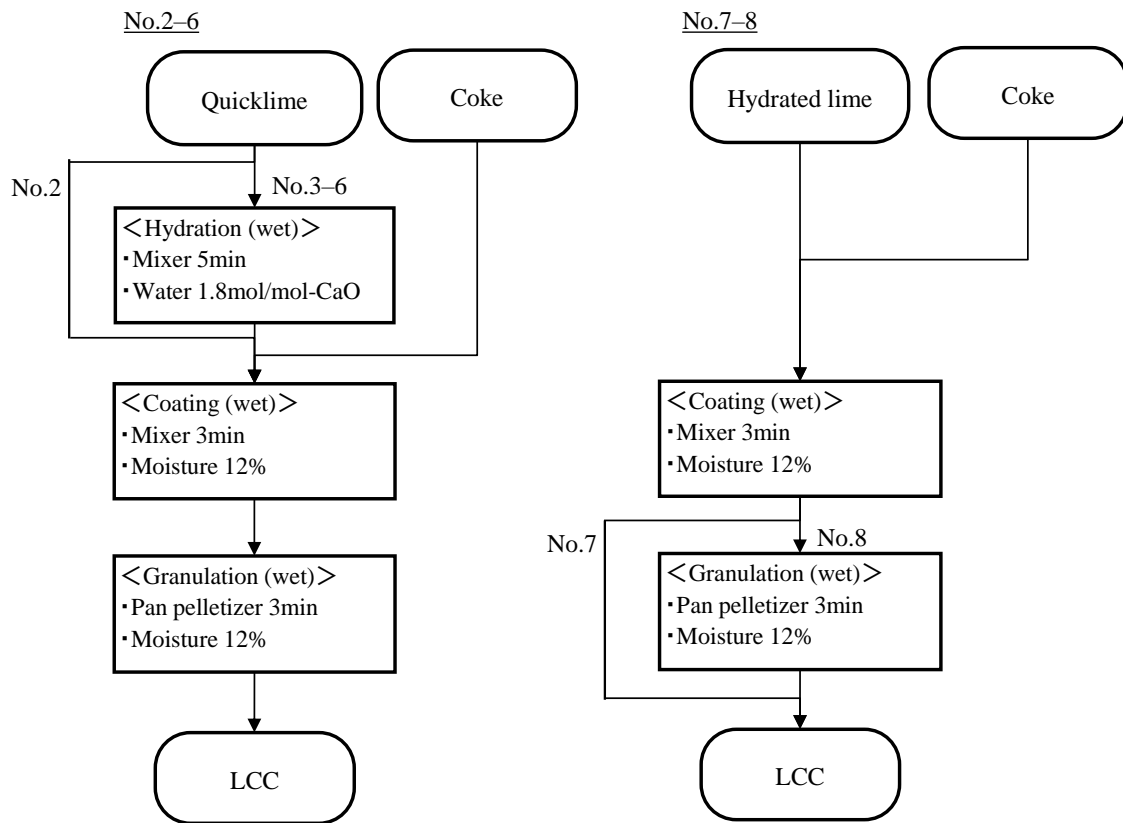


Fig.4-7 Flow of LCC production

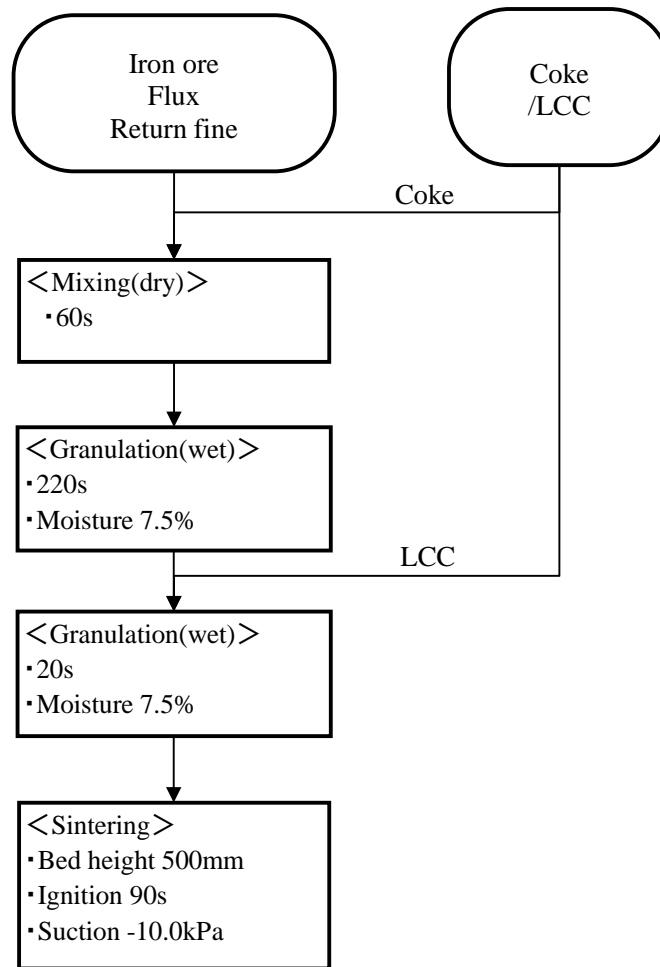


Fig.4-8 Flow of iron ore sintering tests

LCC の 0.25 mm 以下の粉率および排ガス補正 NOx 濃度の結果を Table 4-9 に示す。LCC を使用していない No.1 の条件では、コークスの 0.25 mm 以下の粉率を示している。また、排ガス補正 NOx は酸素濃度 15 % 換算した排ガス NOx 濃度であり(4-2)式により計算される。No.2-No.8 の LCC 条件では、No.1 のコークス条件と比較し、全ケースで補正 NOx 濃度が低下した。この No.2-No.8 の LCC 条件では、補正 NOx 濃度が 106 ppm-125 ppm の範囲で変化しており、LCC の製造条件により NOx 低減効果が変わることがわかった。

No.1-No.3 におけるコークスまたは LCC の 0.25 mm 以下の粉率と補正 NOx 濃度の関

係を Fig.4-9 に示す。No.2 では CaO 被覆材の生石灰を水和処理せずコークスと被覆し、No.3 では生石灰を水和処理してからコークスと被覆した。水和処理した No.3 では、LCC の 0.25 mm 以下の粉率が低下し、補正 NOx 濃度も低下した。この生石灰の事前水和処理により、コークスに比較的被覆しやすい微細化した水酸化カルシウム粒子が生成され、この結果、高い NOx 低減効果を発現したと考えられる。

$$NOx(O_2) = [NOx] \times (21 - 15 / 21 - [O_2]) \quad (4-2)$$

ここで、

$NOx(O_2)$: 補正 NOx 濃度 (ppm)

$[NOx]$: NOx 濃度 (ppm)

$[O_2]$: O₂ 濃度 (%)

Table 4-9 -0.25 mm of LCC and NOx concentration at O₂ = 15% of the iron ore sintering tests

[10](データを一部加工して作成)

No	-0.25mm (%)	NOx(O ₂) (ppm)
1	19.5	162
2	8.5	119
3	5.7	106
4	6.9	108
5	9.0	115
6	11.3	115
7	10.4	125
8	9.9	110

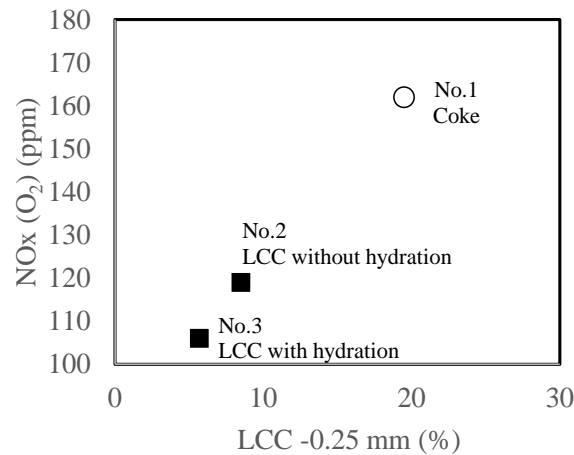


Fig.4-9 NOx (O₂) as a function of -0.25 mm LCC ratio (No.1–No.3)

No.3–No.6におけるLCCの0.25 mm以下の粉率と補正NOx濃度の関係をFig.4-10に示す。水和処理および被覆処理のそれぞれにおいて、2軸パドルミキサー(PM)を用いたケースで最もLCCの0.25 mm以下の粉率が小さくなり、補正NOxも最も低位であった。一方、1軸鋤羽根ミキサー(SM)を用いたケースでは、LCCの0.25 mm以下の粉率が高く、補正NOx濃度も比較的高かった。2軸パドルミキサーでは軸の回転数が20 rpmと低速であり、12枚の羽根の向きも一様でなく、処理する粒子同士、または粒子と添加水がゆっくり押しつけ合う動きをする。このような挙動により、生石灰の水和において水分と生石灰の接触を良くして、水和反応が促進されたと考える。さらに、コークスに被覆材を強く押しつけることで、被覆層強度も高くなった可能性がある。

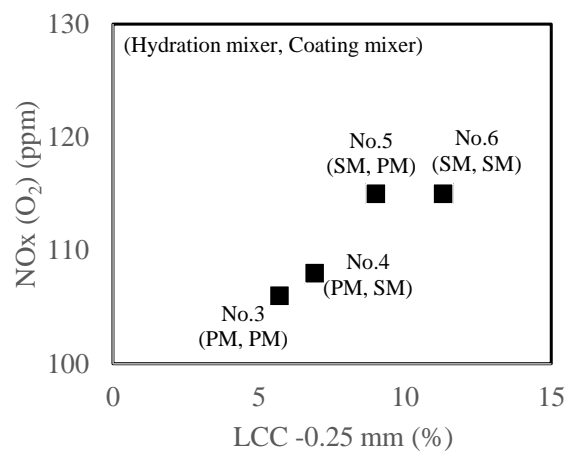


Fig.4-10 NOx (O₂) as a function of -0.25 mm LCC ratio (No.3–No.6)

No.7 および No.8 における LCC の 0.25 mm 以下の粉率と補正 NOx 濃度の関係を Fig.4-11 に示す。パンペレタイザーによる LCC の造粒をおこなった No.8 では、LCC の 0.25 mm 以下の粉率が低下し、補正 NOx 濃度も改善した。この造粒処理により被覆層が圧密化され、被覆層強度が向上し NOx も改善したと考えられる。

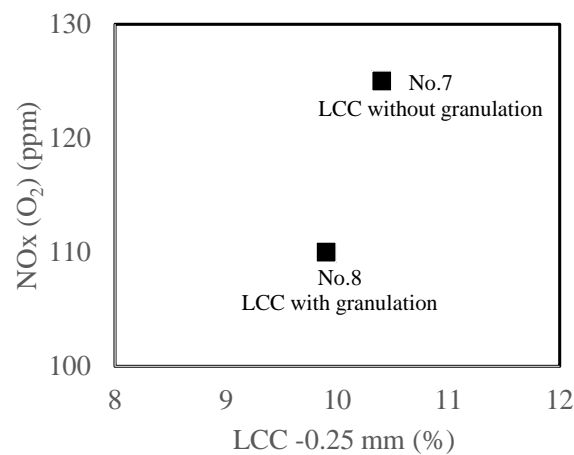


Fig.4-11 NOx (O₂) as a function of -0.25 mm LCC ratio (No.7 and No.8)

本実験結果を踏まえて、実機焼結機における LCC 製造設備の基本構成を、生石灰水和用の消化機、コークスへの被覆用ミキサーおよび LCC 被覆層強度向上のための造粒機と決定した。また、消化機および被覆ミキサーには 2 軸パドルミキサー、造粒機はパンペレタイザーを採用した。

4.3 実機焼結機における CaO 被覆コークス評価試験

4.3.1 実験方法

3 章と本章の検討結果を踏まえて、日本製鉄(株)大分製鉄所 No.2 焼結機に LCC 製造設備を導入した。実機焼結機に導入した LCC 設備フロー図および設備仕様を Fig.4-12 および Table 4-10 にそれぞれ示す。本設備では、生石灰を CaO 被覆材とし、水和処理し

たあと、コークスへの被覆処理を実施し、最後に造粒操作を行う。このように製造した LCC は鉄鉱石等の原料との混合時間を短くするようにミキサーに投入される。水和処理は 5 t/h 能力の 2 軸パドルミキサーで行い、被覆処理は 50 t/h の 2 軸パドルミキサーで行い、造粒処理は能力 55 t/h のパンペレタイザーにて実施する。これら、水和、被覆および造粒処理ラインをそれぞれ 2 系統設置して、万が一の設備トラブルの際にも LCC を製造できるように設計した。この LCC 製造設備にて、CaO/コークス比 = 0.1(重量比) の LCC を製造して、実機焼結機で使用し NOx 低減効果ならびに焼結鉱生産率への影響を評価した。

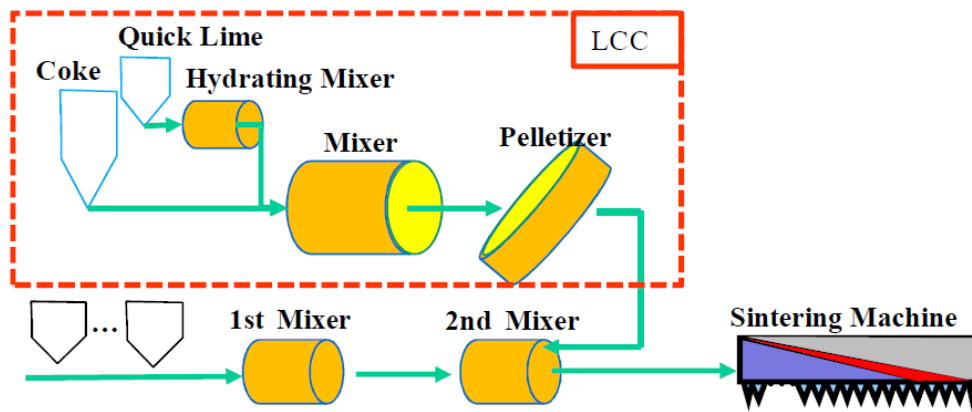


Fig.4-12 LCC facility installed at Oita No2 sinter plant [11]

Table 4-10 Specification of Oita No.2 sinter plant and the LCC facility [11]

		Specification
Sintering Machine	Sintering Area	660 m ²
	Productivity	32.0 t/d/m ²
LCC	Hydrating Mixer	5 t/h × 2
	Mixer	50 t/h × 2
	Pelletizer	55 t/h × 2

4.3.2 実験結果

実機焼結機における LCC 評価試験結果を Fig.4-13 に示す。コークスから LCC に切り替えたあとから、NOx 濃度が低下し、実験期間中安定した NOx 低減効果を享受した。LCC の使用により NOx 濃度は 28 ppm 低下し、排ガス NOx 量は 47 Nm³/h 低下し、この時 NOx 低減率は 15%超であった。さらに、LCC 使用条件では、焼結鉍製造における生産率が約 2%改善した。排ガス酸素濃度の低下、CO₂ 濃度の増加が確認されており、CaO 被覆材の使用量を少なくした結果、実機でもコークス燃焼速度の低下が抑制され、生産性が改善できることがわかった。さらに、この実験期間中に製造した LCC の被覆状態確認を行った。LCC を鉄鉍石等の原料と混合処理したあと、ベルトコンベア上で造粒物をサンプリングし、樹脂埋めし研磨サンプルを作成して、そこに EPMA を実施することで LCC 粒子断面の C、Ca、Fe 分布を把握した。この EPMA 測定結果を Fig.4-14 に示す。実機設備で製造した LCC では、鉄鉍石等との混合後でもコークス表面に 150 μm 程度の CaO 被覆層が保持されており、今回導入した LCC 設備により実機の強いハンドリングに耐えうる LCC を製造できることがわかった。

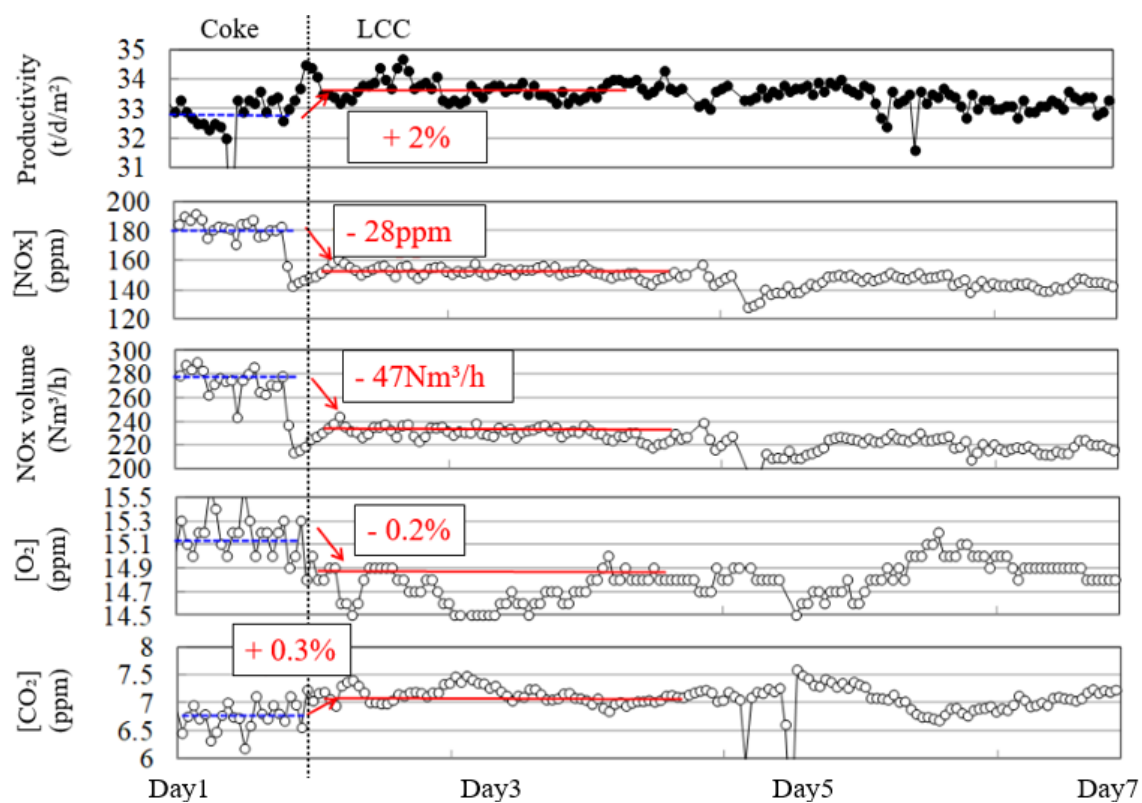


Fig.4-13 Results of productivity and exhaust gas analyses [11]

(データを一部追加して作成)

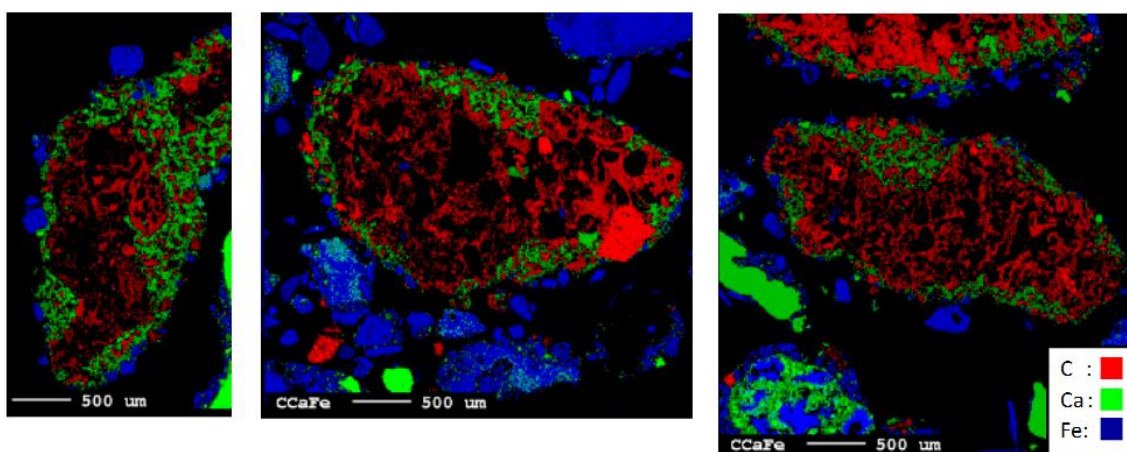


Fig.4-14 EPMA results of LCC after granulation with iron ores

4.4 結言

本章では、実機焼結機における強いハンドリングに耐えうる LCC 製造設備の構成を検討し、さらに LCC 設備を実機焼結機に導入して LCC による NO_x 低減効果を検証した。

- ① 生石灰を CaO 被覆材として用いる場合、水和処理を行ったあと、コークスへの被覆処理を実施し、最後に造粒処理を行うことで、LCC の被覆層強度が高くなり、高い NO_x 低減効果を楽しむことがわかった。
- ② 低回転数の 2 軸のパドルミキサーは、水和処理と被覆処理を行うミキサーとして適していることがわかった。
- ③ 生石灰を水和処理するミキサー、コークスへの被覆用ミキサー、LCC 造粒用の造粒機および鉄鉱石類と LCC の混合時間を短くする投入設備からなる LCC 設備を実機焼結機に導入し、本設備により 15 %を超える NO_x 低減効果を確認した。さらに、LCC 使用により生産率も 2 %改善した。

引用文献

- [1] K. Ueshima: *Tetsu-to-Hagané*, 54(1968), 817.
- [2] N. Takamatsu, K. Kurihara, A. Hatanaka, G. Saito and H. Kaku: *Nippon Steel Technical Report*, 391 (2011), 79.
- [3] M. Yoshinaga, T. Ichii, T. Shioya and T. Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), S56.
- [4] T. Okada, J. Okazaki, M. Nakano, K. Kono and S. Miura: *Tetsu-to-Hagané*, 92(2006), 735.
- [5] O. Sakaeda, Y. Onisi and M. Hujihara: *Gypsum and Lime*, 103 (1969), 305.
- [6] J. Kasai: *土と基礎*, 25 (1977), 53.
- [7] T. Murata: *燃料協会誌*, 69 (1990), 801.
- [8] T. Murata: *日本鋳業会誌*, 97 (1981), 937.
- [9] S. Suzuki, K. Sato and M. Fujimoto: *Tetsu-to-Hagané*, 73(1987), 1932.
- [10] K. Sato, S. Kasama, K. Yamauchi and K. Katayama: *CAMP-ISIJ*, 27(2014), 233.
- [11] K. Matsui, Y. Tokunaga, K. Sato, S. Kasama, K. Yamauchi and K. Katayama: *CAMP-ISIJ*, 27(2014), 234.

5. 鉄鉱石焼結プロセスと化学ループ水素製造プロセス(Cheical Looping Water Splitting: CLWS)の統合による CO₂削減

5.1 緒言

鉄鉱石焼結プロセスでは、NO_x 低減だけでなく CO₂ 削減も求められている。1 章で述べたように、省 CO₂ のアプローチには、焼結機内部の温度制御による燃料使用量の削減、バイオマス炭材の利用、炭素含有率の小さい代替燃料の利用がある。国内における CO₂ 削減目標は極めて高いため、単独ではなく複数のアプローチで対応していく必要がある。1 つ目のアプローチの燃料使用量削減については、鉄鉱石焼結プロセスにおける省エネルギー技術であり、焼結機の普及以降、幅広く研究開発が進められてきた。また、2 つ目のアプローチであるバイオマス炭材の利用については、近年研究が盛んに行われている。これは、CO₂ 対策として有効であるが、経済合理性のあるバイオマスの供給システムを日本国内で広く構築することは難しく、3 つの目のアプローチである代替燃料の利用研究も重要である。これまでに、コークスの代替燃料として、炭化水素系気体燃料やスケールの利用検討が行われてきた。スケールには Fe₂O₃ が部分的に還元した FeO や Fe₃O₄ が多く含まれ、焼結機で使用する際、FeO や Fe₃O₄ は酸化発熱するため、コークスの代替燃料として利用可能である。しかしながら、スケールの流通量は十分でなく使用量が限定される。現状のスケールの流通量では十分でないものの、今後の社会構造の変化を想定すると、スケールと近い成分の原料が供給される可能性がある。

想定される大きな社会構造の変化として、主要な燃料として水素が利用される点が挙げられる。現在、水素は主に水蒸気メタン改質法 (Steams Methene Reforming: SMR) で製造されているが [1][2]、SMR による水素製造は CO₂ 排出量が多く (0.3-0.4 mol-CO₂/mol-H₂)、産業部門の CO₂ 排出量の約 3% を占める [3][4]。したがって、温室効果ガス排出を削減するには、低炭素水素製造プロセスを開発する必要がある。SMR 以外の水素製造プロセスとして、Steam-iron プロセスがあり、これは 20 世紀初頭に開発された。Steam-

iron プロセスでは、燃料を用いて酸化鉄を還元し、得られた還元鉄を水蒸気と反応させて水素を製造する。本プロセスでは水素製造工程で燃料を用いないため不純物の少ない水素を製造でき、さらに幅広い燃料種から水素製造が可能である。このため、省 CO₂ ニーズが高まるなか、Steam-iron プロセスが近年注目されている。Steam-iron プロセスを利用したプロセスである、化学ループ水素製造プロセス (Chemical looping water splitting: CLWS) も高純度 H₂ 製造を可能とする [5][6]。Steam-iron プロセスと同様に、水蒸気から水分解反応により H₂ が生成されるため、H₂ の純度が高くなる。CLWS プロセスの概略図を Fig.5-1 に示す。Fe₂O₃/Fe、ZnO/Zn、CeO₂/Ce、SnO₂/Sn、GeO₂/Ge、WO₃/W の酸化還元ペアは、このプロセスの酸素キャリア (Oxygen carrier: OC) として理論上使用できるが、ZnO/Zn、SnO₂/Sn は CLWS プロセスで溶融すると考えられ、GeO₂/Ge は非常に希少である [7]–[9]。また、プロセス内で安定して反応を進めるために、複合酸化物 [10]–[18] やペロブスカイト [19]–[21] の使用が有効であり、多くの研究が行われている。しかし、これらの材料を用いる場合、コストが増加し、さらに材料製造のための設備も必要とする。酸化還元可能なペアの中で、酸化鉄は、資源量、毒性、材料コスト、水蒸気分解反応における反応性および酸素輸送能力の観点から、有望な OC 材料であり、酸化鉄を OC として用いる CLWS に関する研究が広く進められている [22]。

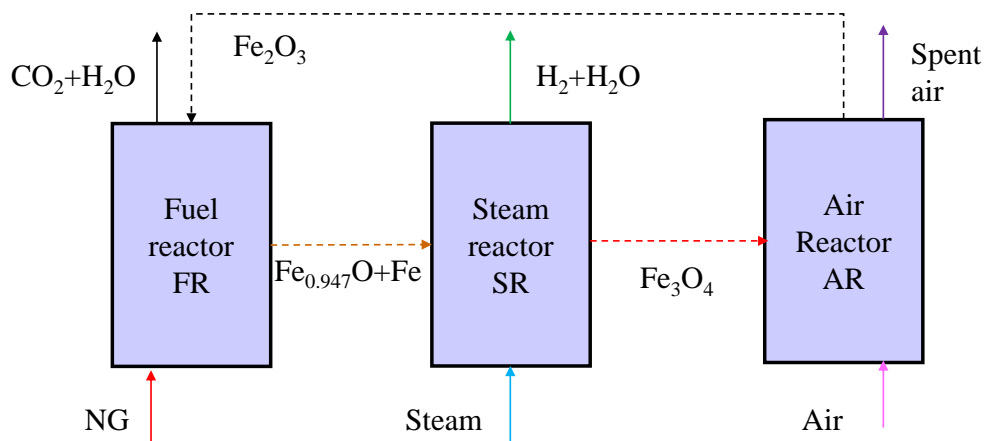


Fig.5-1 Schematic diagram of the CLWS process [23]

Fig.5-1 に示すように、CLWS プロセスは燃料炉(Fuel reactor: FR)、水蒸気炉(Steam reactor: SR)、空気炉(Air reactor: AR)で構成される。燃料炉 FR では、燃料として天然ガスやバイオマス由来の気体燃料を用いて、OC 粒子である酸化鉄を FeO と Fe の混合物に還元する。FR から排出されるガスは、N₂ を含まず CO₂ と H₂O が主体のガスであるため、CO₂ 分離回収(Carbon Capture and Storage: CCS)が容易であり、CCS ユニットを導入することにより、天然ガスを燃料とした場合でも、CO₂ フリーで水素製造が可能である。FR にて還元された OC 粒子は、水蒸気炉 SR で水蒸気によって Fe₃O₄ に酸化され、その後空気炉 AR で Fe₂O₃ に再生され、再度 FR に供給される。この一連の反応により OC 粒子は基本的に繰り返し利用される。また、CLWS では、H₂ を製造するだけでなく、各炉から排出される高温ガスの顕熱を利用して発電を行う形態が提案されている(Fig.5-2)。

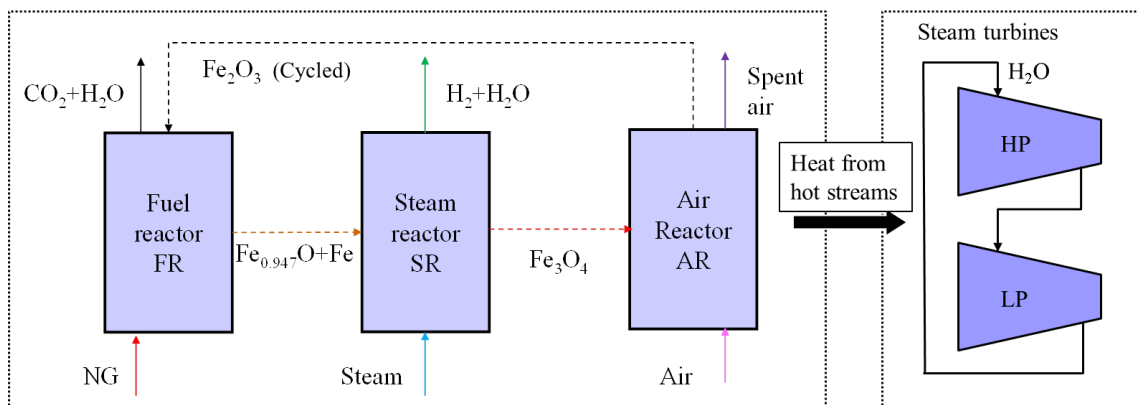


Fig.5-2 Schematic diagram of CLWS with power [23]

CLWS プロセスでは、水素製造後に部分的な還元状態である Fe₃O₄ が生成する特徴がある。ただし、Fe₂O₃ を OC として用いた場合、還元段階で OC 粒子同士が接着するクラスタリングが発生し、OC 粒子の輸送が不安定になる課題がある。OC 粒子は繰り返し使用することが想定されているが、OC 粒子の一部を毎サイクル入れ替えることにより、このクラスタリングの課題を解決できると考えられる。このように OC 粒子の一部

を毎サイクル入れ替え、さらにここで取り出した OC 粒子を鉄鉱石焼結プロセスで利用することで CO₂ 削減につながる可能性があり、CLWS から鉄鉱石焼結プロセスに OC 粒子を供給する統合型プロセスの CO₂ 削減ポテンシャルを評価する。

5.2 鉄鉱石焼結と化学ループ水素製造(CLWS)の統合システム

CLWS プラントと焼結機を統合したシステムの模式図を Fig.5-3 に示す。CLWS は通常の FR、SR、AR の 3 炉構成として、そこから水素製造後の Fe₃O₄ 粒子の一部を取り出す形態とする。Fe₃O₄ 粒子を取り出す形態としたのは、CLWS の主製品である H₂ の製造量を減らすリスクが低くなると考えられるためである。FR で生成される Fe と FeO は H₂ 製造の原料であるため、これらを取り出すと H₂ 製造量が低下する恐れがある。H₂ 製造量を維持するためには、取り出し可能な Fe+FeO 量を少なくする必要があり、この場合、クラスタリングの解消が困難と考えられる。また、AR で生成される Fe₂O₃ は取り出した場合でも、焼結機でコークス代替燃料とならない。しかし、Fe₃O₄ を鉄鉱石焼結プロセスに供給する形態では、Fe₃O₄ は焼結機において酸化発熱することで燃料として機能し、その反応熱に相当するコークス量を削減することができる。コークスは炭素含有率が約 85 mass% であり、炭素主体であるため、使用量減による CO₂ 削減効果が大きい。

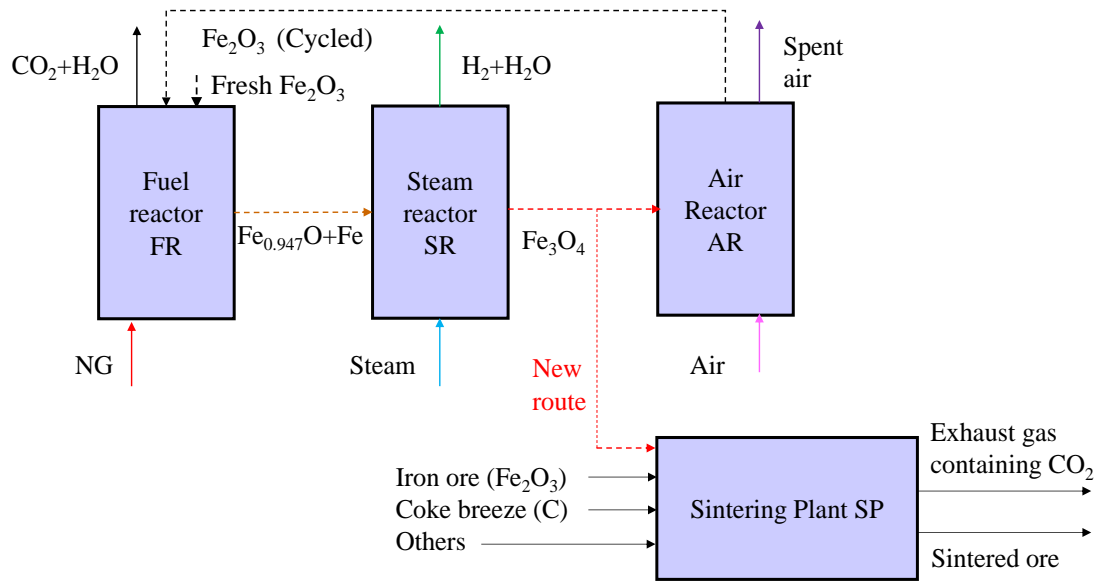


Fig.5-3 Schematic diagram of CLWS with sinter plant [23]

5.3 評価方法

CLWS から焼結機に Fe_3O_4 を供給する統合システムを評価するにあたり、水素製造量を減らすことなく、 Fe_3O_4 を取り出し可能な炉の運転条件を見極めることが重要である。そこで、プロセスシミュレーターである ASPEN Plus (ver.9)を用いて、各炉における化学反応をシミュレートし CLWS において取り出し可能な Fe_3O_4 量とプロセス統合によるエネルギー効率や CO_2 削減のポテンシャルを評価した。

5.3.1 感度解析による統合システムの運転パラメータの最適化

まず、今回評価する CLWS プロセスの運転条件やシミュレーションの手順について述べる。シミュレーションにおいて考慮した主な反応を Table 5-1 に示す。燃料炉 FR では、天然ガス(Natural Gas: NG)を燃料として使用する。燃料炉 FR または水蒸気炉 SR において、酸素キャリア OC は還元または酸化され、相平衡の制限を受け還元率や酸化率が決定される。また、化学反応として炭素析出反応やシフト反応も考慮した。各炉の運

転条件とプロセス全体における前提を Table 5-2 に示す。FR および SR には、高い固気反応の駆動力が得られ、炉内で固気ともに高い反応率を期待できる向流移動床炉を採用した [24]。ASPEN Plus には化学平衡反応を計算する RGibbs ユニットがあり、本ユニットでは供給される気相、固相が全て化学平衡状態になる様に計算される。この RGibbs ユニートを直列に 4 つ接続し、さらに固体と気体を逆方向に供給することで向流移動床炉の FR および SR をモデル化した。空気炉 AR は、ライザー反応炉を想定し、1 つの RGibbs ユニットでモデル化した。NG と OC の反応率である X_{NG} と X_{OC} は、それぞれ(5-14)式と(5-15)式を用いて計算した。 X_{OC} は、 Fe_2O_3 から Fe への OC の還元度を表し、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO および Fe の割合から計算される。プロセス全体のパフォーマンスを最適化するために、感度解析を実施した。具体的には、FR における OC/NG 比と SR における OC/Steam 比を変えて計算することで、 H_2 製造量を最大化するようにプロセスを最適化した。AR では、AR 出口ガスの酸素濃度が 9.5 %以上の前提で OC/Air 比を決定した。酸素濃度が低くなると、実プロセスでは反応速度が低下して炉を大型化する必要があるため、極端に酸素濃度が低くない条件で設計した。

Table 5-1 Main reactions used in the ASPEN simulation [23]

Reactors	Main reactions	
Fuel reactor (FR)	(5-1) $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CH}_4$	$\longleftrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
	(5-2) $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CH}_4$	$\longleftrightarrow 6\text{FeO} + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
	(5-3) $2\text{FeO} + 2\text{CH}_4$	$\longleftrightarrow 2\text{Fe} + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
	(5-4) $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} / 2\text{H}_2$	$\longleftrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 / 2\text{H}_2\text{O}$
	(5-5) $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO} / 2\text{H}_2$	$\longleftrightarrow 6\text{FeO} + 2\text{CO}_2 / 2\text{H}_2\text{O}$
	(5-6) $2\text{FeO} + 2\text{CO} / 2\text{H}_2$	$\longleftrightarrow 2\text{Fe} + 2\text{CO}_2 / 2\text{H}_2\text{O}$
	(5-7) CH_4	$\longleftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
	(5-8) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
	(5-9) 2CO	$\longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Steam reactor (SR)	(5-10) $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\longleftrightarrow 2\text{FeO} + 2\text{H}_2$
	(5-11) $6\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\longleftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2$
Air reactor (AR)	(5-12) $6\text{FeO} + \text{O}_2$	$\longleftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$
	(5-13) $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	$\longleftrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

Table 5-2 Main process operation conditions and targets (baseline plant) [23]

Reactor Type		Fuel reactor (FR), steam reactor (SR): counter current moving bed Air reactor: riser
Temperature and pressure		FR: 700°C at the bottom SR and AR: 1 bar at each reactor
Others	At FR	Conversion of NG (X_{NG}) > 99.8% Conversion of OC (X_{OC}) > 30.0% (reduced to below Fe _{0.947} O) Carbon formation = 0 mol (for base plant) $X_{NG} = \frac{\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{CO} + \dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{H_2}} \quad (5-14)$ $X_{OC} = \frac{\dot{m}_{Fe} + 0.30 \dot{m}_{FeO} + 0.11 \cdot 3 \cdot \dot{m}_{Fe_3O_4}}{\dot{m}_{Fe} + \dot{m}_{FeO} + 3 \cdot \dot{m}_{Fe_3O_4} + 2 \cdot \dot{m}_{Fe_2O_3}} \quad (5-15)$ $\dot{m}_i : \text{Flow rate of } i \text{ (kmol/h)}$
	At SR	Hydrogen produced > 2.9mol/mol-NG Conversion of OC < 11.5% (almost oxidized to Fe ₃ O ₄)
	At AR	O ₂ concentration of spent air > 9.5%

ASPEN Plus を用いたシミュレーションでは、CLWS プラントで水素を製造しプロセス内で熱回収して発電を行うケース(CLWS with Power)と CLWS プラントで水素製造を行い Fe₃O₄ の OC 粒子の一部を取り出し焼結機に供給するケース(CLWS with SP)のそれぞれをモデリングして水素製造量などを計算した。

まず、CLWS with Power プロセスの概要および計算条件について述べる。評価する CLWS プラントと発電プラントのフローを Fig.5-4 に示す。CLWS の 3 炉と発電ユニット以外に、FR から排出される CO₂+H₂O ガスから CO₂ を分離回収するユニットの運転と SR から排出される H₂+H₂O ガスから H₂ を分離するユニットの運転も評価に含む。各

炉、発電ユニット、CO₂分離設備、H₂分離設備の運転温度および圧力条件を Table 5-3 に示す。CLWS プラントでは、OC として Fe₂O₃ 原料を用い、この OC 粒子は循環される。FR において、炉上部から Fe₂O₃ の OC が供給され、一方、600 °C に予熱された天然ガス NG が炉底部から供給される。OC と NG が反応することで、FR において NG は CO₂ と H₂O に完全燃焼し、OC は FeO と Fe の混合物に還元される。SR において、FeO と Fe の混合物が炉上部から供給され [7]、610 °C に予熱された水蒸気が炉下部から導入される。これらが反応することによって OC は Fe₃O₄ に酸化され、水蒸気から H₂+H₂O が生成する。AR において、Fe₃O₄ と 500 °C に予熱された空気が供給され、OC 粒子はここで Fe₂O₃ に再生され、この再生された Fe₂O₃ は再び FR で使用される。また、FR では炉底部の温度を 700 °C に保つように運転する前提とし、SR および AR はいずれも 1.0 bar の圧力で運転する。各炉から排出される高温のガスや OC の顕熱を利用して、昇温を必要とするガスを加熱するように熱回収システムをデザインして、プラントへ供給するエネルギーを最小化した。FR および SR から排出されるガスの処理の方法について述べる。FR から排出される CO₂+H₂O は冷却して、H₂O を凝縮させて水を回収し、気相に残留した CO₂ は 3 台のコンプレッサーを使用して 100 bar まで圧縮される。このようにして CO₂ 貯蔵可能な状態に処理する。また、SR から排出される H₂ と H₂O も冷却して水を凝縮・回収して、そこで得られる純度の高い H₂ をコンプレッサーにより 3 bar まで昇圧する。これら CO₂ 分離と H₂ 分離の工程におけるコンプレッサーで消費する電力も計算し、プロセスの効率評価に織り込む。発電プラントでは、高圧(HP)タービンと低圧(LP)タービンからなる 2 段の蒸気タービンユニットの構成として、CLWS プラントで回収した熱を利用して運転される。HP タービンには 600 °C に加熱された 260 bar の蒸気が供給され、HP タービンから排出された蒸気は 480 °C に加熱されたあと LP タービンに供給される。このとき、HP タービンと LP タービンの等エントロピー効率を 0.90 と 0.72 とし、発電電力量を評価してプロセス評価に含める。

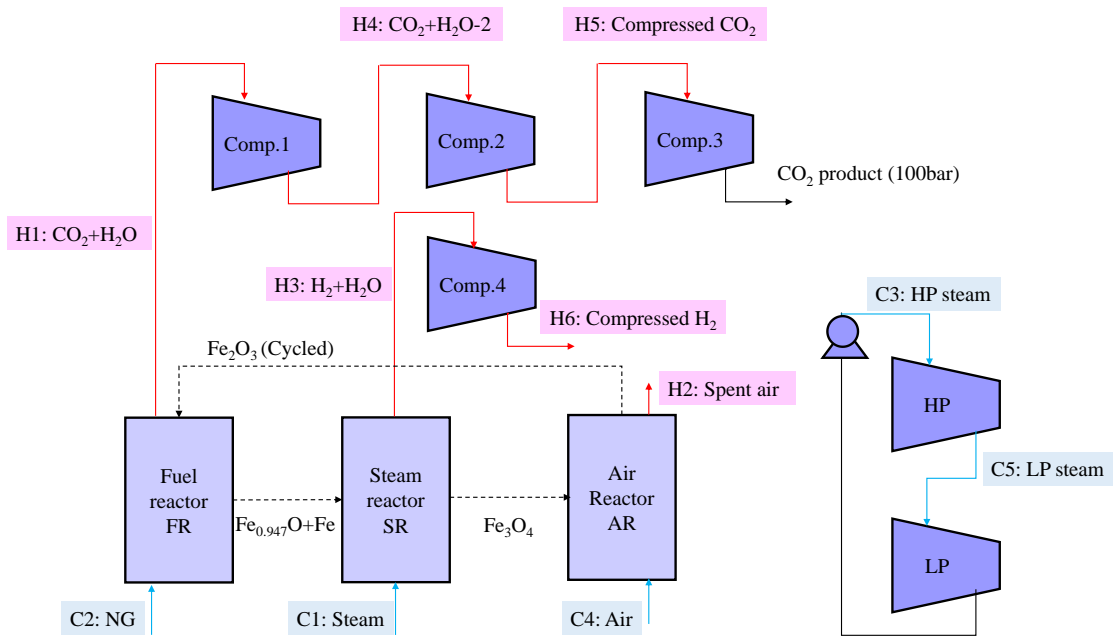


Fig.5-4 CLWS with Power simulated [23]

Table 5-3 Operating temperatures, pressures and efficiencies in the steam cycle [23]

		CLWS with power
Temperature at the bottom of Fuel Reactor	°C	700
Natural gas pre-heated temperature	°C	600
Steam pre-heated temperature	°C	610
Air pre-heated temperature	°C	500
Operation pressure for each reactor	bar	1.0
Final pressure of compressed CO ₂	bar	100.0
Final pressure of H ₂ product	bar	3.0
HP turbine inlet	°C/bar	600/260
LP turbine inlet	°C/bar	480/30
Isentropic efficiency of turbines (HP/LP)	-	0.90/0.72

つぎに、CLWS with SP プロセスの概要および計算条件について述べる。評価する CLWS プラントと焼結機のフローを Fig.5-5 に示す。計算においては CLWS with Power ケースと同様、FR から排出される CO₂+H₂O ガスから CO₂ を分離回収するユニットの

運転と SR から排出される $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ガスから H_2 を分離するユニットの運転も計算する。本統合型システムでは、CLWS 内の高温の OC とガスの顕熱を回収して供給熱量の最小化を行い、さらに SR から Fe_3O_4 の一部を取り出し焼結機に供給される。 Fe_3O_4 を毎サイクル取り出す一方、新しい OC を供給することで、総 OC 量を一定に保つことで OC 粒子のクラスタリングを回避する。取り出した Fe_3O_4 は焼結機において酸化発熱するため、燃料と鉄源の両方の機能を持ち、コークスと鉄鉱石の代わりに使用することが可能である。

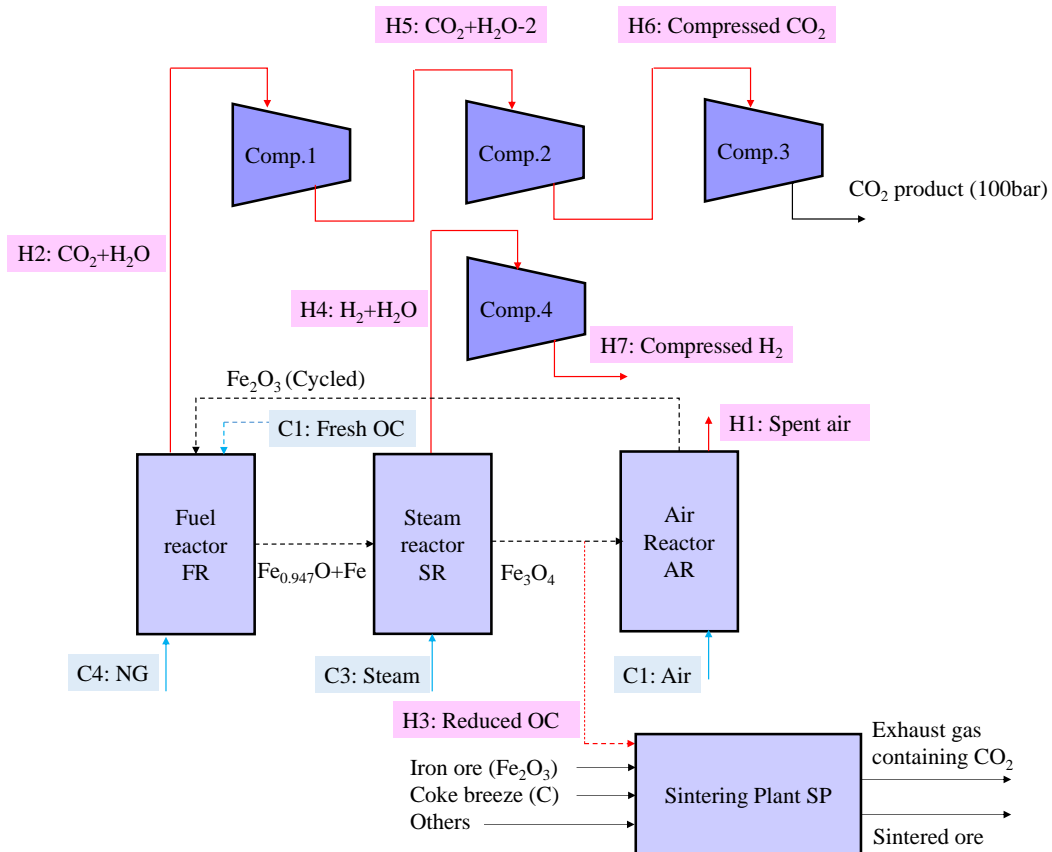


Fig.5-5 CLWS with SP simulated [23]

5.3.2 ピンチ解析による統合システムの熱回収デザイン

CLWS プラントは、エネルギー効率を高くする目的で、各炉から排出される高温の OC

とガスの顕熱を利用して、各炉に供給するガスの加熱を行うように設計される。ピンチ解析は、熱力学的観点からプラント全体の熱回収の余地を把握するための解析手法であり、本研究では CLWS プラントに対して解析を行い、熱回収量を最大化する熱交換システムをデザインする。

ここから、解析の手順について述べる。与熱側と受熱側とで熱交換可能な最小温度差を 10℃として解析を実施する。ASPEN Plus の計算で得られた各 OC やガスの温度に対して、与熱側では計算結果より 5℃低い温度を用いて解析を行い、受熱側では計算結果より 5℃高い温度を用いて解析を進める。これらをシフト温度と呼び、与熱体のシフト温度が受熱体のシフト温度と一致すること、もしくは与熱体のシフト温度が受熱体のシフト温度よりも高いことが、熱交換可能な条件となる。ASPEN Plus の計算値から、与熱体全体における温度ごとの熱供給可能量と受熱体全体における温度ごとの必要熱量を整理し両者を比較することで、理論的な熱回収可能量と不足熱量を把握することができる。

5.3.3 統合システムによる CO₂ 削減効果

本研究では、次に示す(5-16)-(5-23)式を用いて、水素製造量や CO₂ 削減量を評価する。

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} HHV_{H_2}}{\dot{m}_{NG} HHV_{NG}} \quad (5-16)$$

$$\eta_{eff} = \frac{\dot{m}_{H_2} HHV_{H_2} + \dot{m}_{coke-saved} HHV_{coke}}{\dot{m}_{NG} HHV_{NG} - P_{net} + \dot{Q}_{hot}} \quad (5-17)$$

$$\eta_{eq,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} HHV_{H_2} + \dot{m}_{coke-saved} HHV_{coke}}{\dot{m}_{NG} HHV_{NG} - \frac{P_{net}}{\eta_{el,ref}} + \frac{\dot{Q}_{hot}}{\eta_{hot,ref}}} \quad (5-18)$$

$$CCR = \frac{\dot{m}_{CO_2,capt}}{\dot{m}_{NG} e_{CO_2,NG}} \quad (5-19)$$

$$CCR_{eq} = \frac{\dot{m}_{CO_2,capt} + \dot{m}_{CO_2,red\ in\ SP}}{(\dot{m}_{NG} - \frac{P_{net}}{\eta_{el,ref} HHV_{NG}} + \frac{\dot{Q}_{hot}}{\eta_{hot,ref} HHV_{NG}}) e_{CO_2,NG}} \quad (5-20)$$

$$E_{eq} = \frac{(\dot{m}_{NG} - \frac{P_{net}}{\eta_{el,ref} HHV_{NG}} + \frac{\dot{Q}_{hot}}{\eta_{hot,ref} HHV_{NG}}) e_{CO_2,NG} - \dot{m}_{CO_2,capt} - \dot{m}_{CO_2,red\ in\ SP}}{\dot{m}_{H_2} HHV_{H_2}} \cdot 1000 \quad (5-21)$$

$$\dot{m}_{coke-saved} = \frac{\dot{Q}_{oxidation}}{LHV_{coke}} \quad (5-22)$$

$$\dot{m}_{CO_2,red\ in\ SP} = \dot{m}_{coke-saved} e_{CO_2,coke} \quad (5-23)$$

ここで、

- η_{H_2} : 水素効率 (-)
- \dot{m}_{H_2} : 水素質量流量 (kg/h)
- \dot{m}_{NG} : 天然ガス質量流量 (kg/h)
- HHV_i : i の高位発熱量 ($i = H_2, NG, Coke$) (MJ/kg)
- η_{eff} : 熱エネルギー効率 (-)
- $\dot{m}_{coke-saved}$: 削減されたコークス重量 (kg/h)
- P_{net} : 正味発電電力量 (kW)
- \dot{Q}_{hot} : プロセス加熱用エネルギー供給量 (MJ/h)
- η_{eq,H_2} : 正味水素効率 (-)
- $\eta_{el,ref}$: 基準発電効率 (=0.583) (-)
- $\eta_{hot,ref}$: 基準外部エネルギー効率 (=0.583) (-)
- CCR : CO₂回収率 (-)
- $\dot{m}_{CO_2,capt}$: 回収 CO₂ 質量流量 (kg/h)
- $e_{CO_2,NG}$: 天然ガスの CO₂ 排出係数 (kg-CO₂/kg-NG)
- CCR_{eq} : 正味 CO₂回収率 (-)
- $\dot{m}_{CO_2,red\ in\ SP}$: 焼結機で削減された CO₂ 質量流量 (kg/h)
- E_{eq} : 正味 CO₂ 排出量 (g-CO₂/MJ-H₂)
- $\dot{Q}_{oxidation}$: 焼結機に供給された Fe₃O₄ の酸化発熱量 (MJ/h)

LHV_{coke} : コークスの低位発熱量 (MJ/kg)

$e_{CO_2,coke}$: コークスの CO₂ 排出係数 (kg-CO₂/kg-coke)

本プロセス評価では、プロセスサイズがパフォーマンスに影響を与えないため、天然ガス投入量を 1 kmol/h (17.2 kg/h) 基準で計算を行う。 HHV または LHV は、燃料 1 kg あたりの高位発熱量または低位発熱量である。水素効率 η_{H_2} は燃料として供給する天然ガスの熱量と製造された水素の熱量の比であり、水素の製造効率を表す指標である。CO₂ 回収率 CCR は燃料として供給する天然ガスの燃焼で発生する CO₂ 量と回収された CO₂ 量の比であり、プロセスの CO₂ 排出負荷を示す。この値が 1 の時、CLWS において CO₂ 排出量がゼロとなる。今回の評価では、燃料を天然ガスとしているが、FR から排出されるガスから CO₂ を分離し 100 bar に昇圧する手順まで含めて評価しており、この 100 bar の CO₂ は大気に放出することなく貯蔵されるものとして扱っている。

また、 P_{net} は発電ユニットにおける発電電力量と CO₂ 分離等に使用するコンプレッサーの消費電力量から計算される正味発電電力量、 \dot{Q}_{hot} はプロセスの加熱のために供給されるエネルギー量、 $\dot{Q}_{oxidation}$ は焼結機に供給される Fe₃O₄ の酸化発熱量を表す。正味水素効率 η_{eq,H_2} と正味 CO₂ 回収率 CCR_{eq} は発電電力量、加熱用エネルギー供給量、焼結機で削減されたコークス量を考慮した η_{H_2} と CCR であり、プロセス全体のパフォーマンスを踏まえた水素製造効率や CO₂ 回収率である [25][26]。正味の CO₂ 排出量 E_{eq} は天然ガスの燃焼により発生した CO₂ から CO₂ 分離回収した分を控除し、さらに発電電力量、加熱用エネルギー供給量、焼結機における CO₂ 削減量を考慮して求められる。発電電力量と加熱用エネルギー量の CO₂ 排出負荷は、発電効率 58.3 % の大型天然ガス複合発電 (NGCC) と同等として、計算して E_{eq} 評価に含める。焼結機において CO₂ 排出総量は計算しないが、CO₂ の削減量を計算し、 E_{eq} に含めることで CLWS と焼結機全体における CO₂ 削減量を評価可能である。NG またはコークスの CO₂ 排出係数である $e_{CO_2,NG}$ と $e_{CO_2,coke}$

は、NG またはコークスが完全燃焼した場合の CO₂ 排出量であり、 $e_{CO_2, coke}$ は(5-24)式を用いて計算される。コークスの固定炭素(FC)を 84.8 %として計算すると、 $e_{CO_2, coke}$ は 3.11 kg-CO₂/k-coke となる [27]。焼結機に供給される Fe₃O₄ の酸化発熱量をコークス燃焼の発熱量と等価で振替可能であるとして、焼結機におけるコークスの削減可能量とそれに対応する CO₂ 削減量を計算する。本研究では、コークス燃焼で発生する CO₂ だけを考慮したが、実際にはコークス製造過程においてもエネルギーが消費されるため、実際はさらに CO₂ 削減量が大きくなると考えられる。

$$e_{CO_2, coke} = \frac{FC}{100} \cdot \frac{44}{12} \quad (5-24)$$

5.4 結果

5.4.1 統合システムの最適運転条件

まず、FR における最適運転条件を把握するために OC/NG 比を変更してシミュレーションを実施し、OC や NG の反応率、FR における必要熱量、SR における水素製造可能量を評価した。この計算結果を Fig.5-6 に示す。OC/NG 比は、OC に含まれる Fe と天然ガスのモル比であり、OC 反応率(X_{OC})は Fe₂O₃(最も酸化した状態)を 0、Fe(最も還元した状態)を 1 としている。また、水素製造可能量は、OC 反応率から計算される値であり、OC が SR にてすべて Fe₃O₄ に酸化される前提で計算した理論値である。OC/NG \leq 1.0 の条件では、炭素が析出し OC は完全に還元された。OC/NG < 2.6 の条件では、天然ガスが完全燃焼しないため OC/NG 比の増加にともない NG の反応率が増加し、OC/NG \geq 2.6 の条件では、天然ガスが完全燃焼した。OC/NG = 2.6 の時、水素製造可能量が最も多く、OC/NG 比がそこから大きくなるに従い水素製造可能量はわずかに減少した。OC/NG \geq 2.6 では、NG の反応率は一定である一方、OC/NG 比が増加すると OC の反応率が減少するため、水素製造可能量が減少する。具体的には、OC 粒子

は反応率に応じて水素製造可否が変化し、反応率の低い Fe_3O_4 および Fe_2O_3 は水素製造できず Fe および FeO だけが有効であるため、OC 反応率が低下すると水素製造量が減少する可能性がある。ただし、 $\text{OC}/\text{NG} < 2.6$ の条件では、 OC/NG 比の増加により、OC 反応率(OC 還元率)が低下しているものの水素製造可能量は大きくなっている。本条件では、 OC/NG 比の増加により、OC 量が多くなり OC の還元総量が増加する結果、水素製造可能量が増加する。

$\text{OC}/\text{NG} \geq 2.6$ の条件では、 OC/NG 比の増加に伴い水素製造可能量が減少傾向であったが、OC 反応率の低下により FR における必要熱量も減少した。この必要熱量は FR 底部温度を $700\text{ }^\circ\text{C}$ に保つために供給する熱量であり、具体的な熱の供給方法は本研究では検討していない。また、実際の CLWS プラントを想定すると、均一に反応させることは難しく、NG を完全に燃焼させるために OC/NG 比を 2.6 よりも大きく設定する必要があると考えられる。そこで、本研究では、安定した水素製造ために OC/NG 比 = 2.6 よりも OC を 25% 程度増やした $\text{OC}/\text{NG} = 3.26$ でプロセス評価を行うこととした。

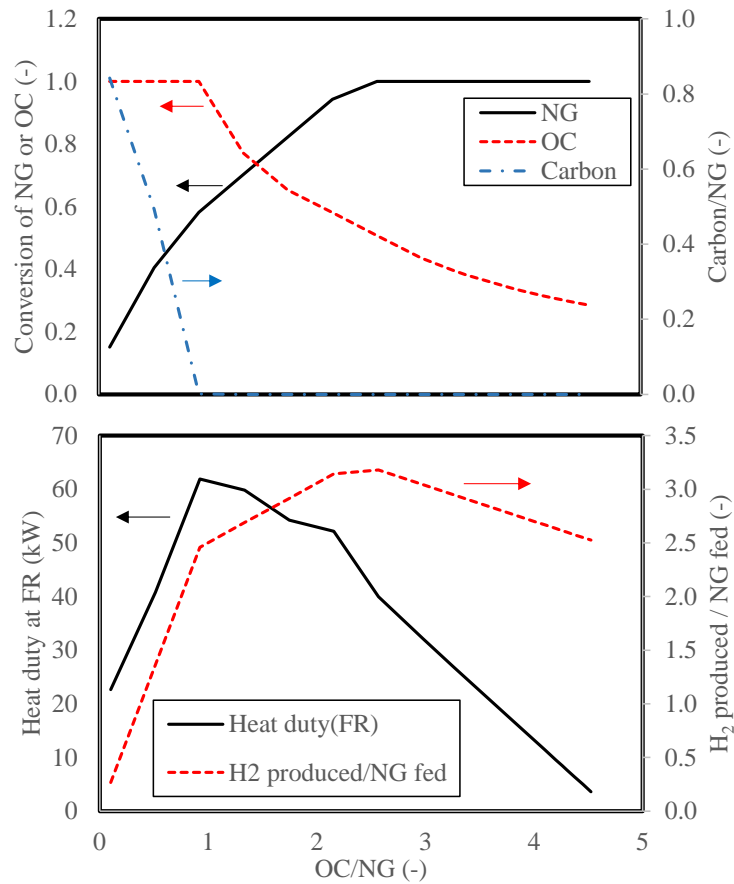


Fig.5-6 Parameters associated with the oxygen carriers as a function of oxygen carrier to natural gas ratio (molar basis) in the fuel reactor [23]

つぎに、SR についても最適運転条件の検討のため、OC/Steam 比を変更して OC や NG の反応率および水素製造量を評価した。本計算結果を Fig.5-7 に示す。OC 反応率は FR 評価の時と同様、Fe₂O₃(最も酸化した状態)を 0、Fe(最も還元した状態)を 1 としている。また、本評価で扱う水素製造量は、実際に SR に OC を供給して水蒸気と反応させて製造された水素量である。先に述べたように FR では OC/NG=3.26 で運転することを決定し、この時 OC 反応率は 0.4 であったため、本 SR 評価において SR に供給する OC の反応率を 0.4 とした。さらに、この供給する OC の温度は FR の底部温度と同じ 700 °C とした。

ここから、計算結果について述べる。水蒸気の最大反応率は Fig.5-7 より約 0.7 であった。SR 出口のガス温度は ASPEN Plus の計算により 766 °C であり、Fig.5-8 に示す Fe-O-H の平衡状態図において 766 °C における Fe-FeO 境界に対応する H₂ 比率が約 0.7 となっており、平衡状態図と計算結果が概ね一致している [28]。また、OC/Steam 比が低下すると、OC 反応率は低下し、水素製造量が増加した。OC 反応率の定義より、OC 反応率が低下するほど OC の酸化度が高くなっていることを表しており、SR 内で多くの OC が酸化され、水素製造量が増えることになる。OC/Steam 比が 0.65 の時、水素製造量が最大となり 2.95 mol-H₂/mol-NG であった。この時、OC 反応率は 0.11 であり、すべての OC が Fe₃O₄ になっているため、OC/Steam 比をさらに小さくしても、OC 反応率は 0.11 で変化しなかった。本結果を踏まえて、SR で効率的に水素製造を行う条件として OC/Steam = 0.65 を採用した。

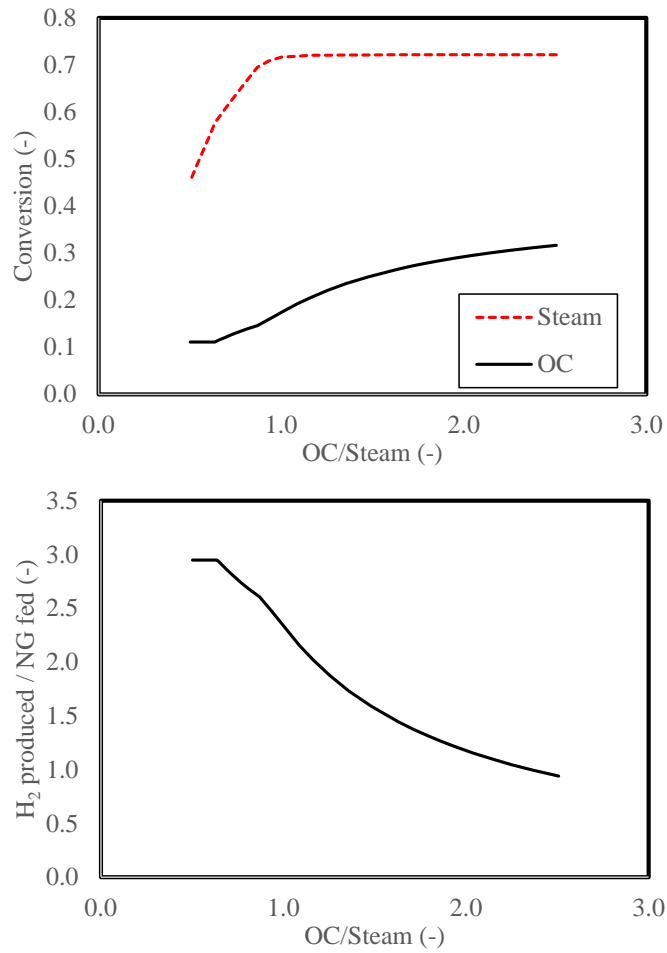


Fig.5-7 Conversion of NG and OC in the steam reactor as a function of OC / Steam ratio (molar basis), varying steam amount (fixed OC) [23]

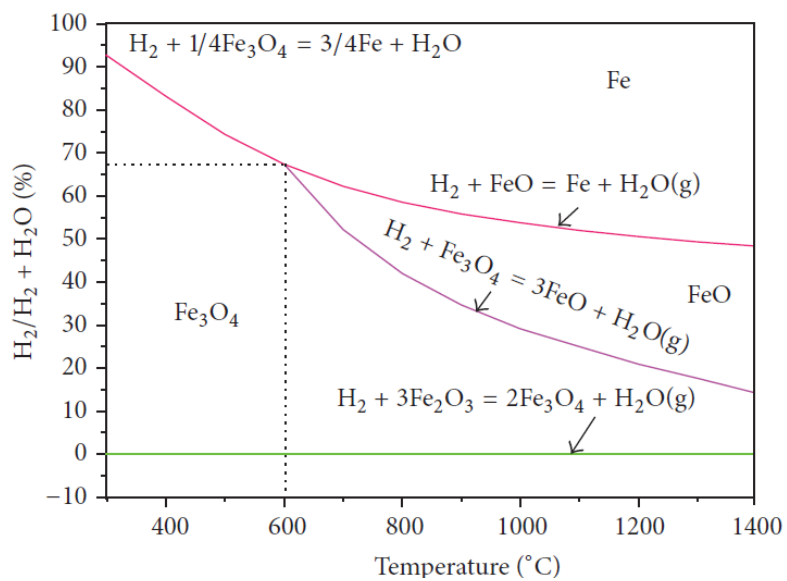


Fig.5-8 Equilibrium phase diagram for Fe-H-O [28]

さらに、CLWS with SP ケースでは、SR から OC を一部取り出し、FR に OC を補充するため、供給する OC の温度について適正化を行う。FR において供給する OC の温度を変更して OC および NG の反応率や FR への必要熱量を評価した。この計算結果を Fig.5-9 に示す。OC 供給温度が上昇するにつれて FR における必要熱量は低下し、OC 供給温度が 850℃以上の条件で OC および NG の反応率はいずれも高位安定した。この反応率の結果より、CLWS with SP ケースでは、補充する OC と循環する OC の平均温度が 850℃になるように、補充する OC を事前に加熱してから、FR に供給する。この事前加熱は CLWS 内の与熱体との熱交換で行うようにする。

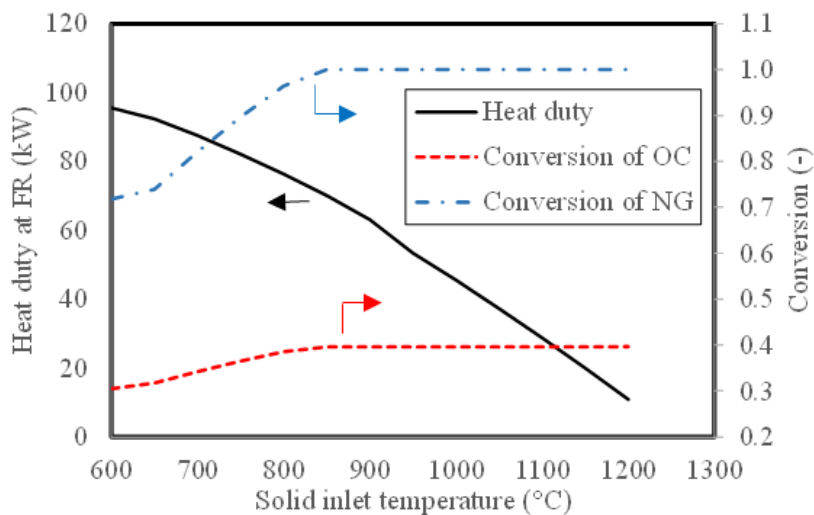


Fig.5-9 Solid inlet temperature influence at FR. (molar ratio of OC/NG=3.26) [23]

5.4.2 統合システムにおける鉄鉱石焼結プロセスへの半還元鉄鉱石供給のポテンシャル

前項で検討した各炉の最適運転条件で CLWS プラント全体をシミュレートし、その結果に対してピンチ解析によりプラント全体の熱回収システムをデザインしたうえで、CLWS with Power および CLWS with SP ケースにおけるプロセスパフォーマンスを評価する。CLWS with SP ケースでは、SR から取り出し可能な Fe_3O_4 量が焼結機との統合による CO_2 削減量を決定する重要な指標であるため、この Fe_3O_4 量も評価する。

まず、CLWS with Power ケースの検討結果について述べる。ASPEN Plus の計算結果から、CLWS プラントにおける与熱体全体での温度ごとの供給可能熱量と受熱体全体での温度ごとの必要熱量を把握することができ、それらを比較して計算した温度ごとの余剰熱量の結果を Table 5-4 に示す。100 °C付近で余剰熱量がマイナスになっており、CLWS プラントにこれに相当する熱量を供給する必要があることがわかった(NG 17.2 kg/h 基準のプラントで必要熱量 24.1 kW)。Table 5-4 の Adjusted heat cascade は、必要熱量を供給した状態の余剰熱量である。与熱体全体での温度ごとの供給可能熱量と受熱体全体での温度ごとの必要熱量情報を作図し、Fig.5-10 に示す。これを熱複合線図と呼び、ここではプラント全体で不足する熱量を受熱体に加えた前提で図示している。本図で、与熱体を Hot、受熱体を Cold と表記している。熱複合線図において最も与熱体と受熱体の熱複合線図が接近している温度をピンチ温度と呼び余剰熱量が最も少ない温度に対応し、Fig.5-10 より本プロセスにおけるピンチ温度は 105 °Cであった。このピンチ解析では、実際のガス温度ではなく、熱交換可能な与熱体と受熱体の最低温度差(本研究では 10 °C)を考慮したシフト温度を用いている。プラント内の熱回収量を最大化するためには、ピンチ温度以上の与熱体と受熱体で熱交換させるように熱回収システムをデザインすることが重要となる。ここまでの、ピンチ解析結果に基づいて、CLWS with power ケースの熱回収システムを設計する。

Table 5-4 Temperature intervals and cascaded heat of CLWS with power [23]

Interval	Temperature	Cascaded heat	Adjusted heat cascade
	°C	kW	kW
1	1125-1105	0.6	0.0
2	1105-761	27.1	51.2
3	761-705	34.0	58.1
4	705-615	20.7	44.8
5	615-605	18.7	42.8
6	605-505	21.2	45.3
7	505-485	20.8	45.0
8	485-329	10.5	34.6
9	329-266	9.9	34.0
10	266-262	9.9	34.1
11	262-193	11.7	35.8
12	193-129	20.3	44.4
13	129-120	28.4	52.5
14	120-110	33.1	57.3
15	110-105	-24.1	0.0
16	105-100	-23.3	0.8
17	100-95	-22.6	1.5
18	95-90	-22.1	2.0
19	90-80	-21.5	2.7
20	90-70	-14.8	9.3
21	70-44	2.3	26.4
22	44-43	2.6	26.7
23	43-35	5.6	29.7

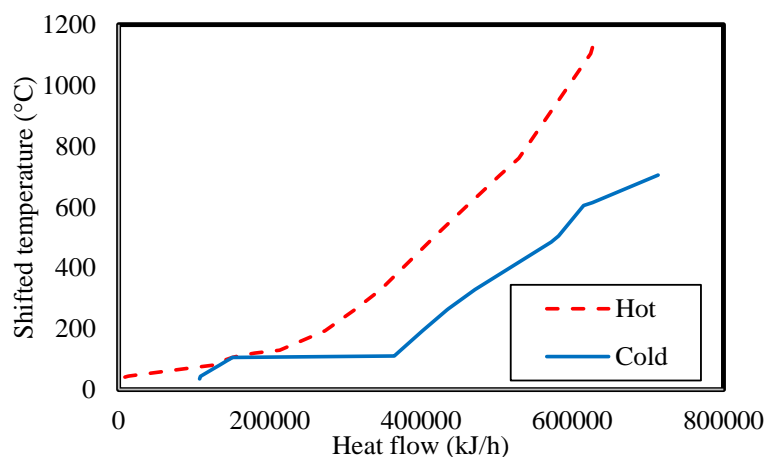


Fig.5-10 Composite curves used for evaluation of CLWS with power [23]

CLWS with Power ケースでは、Fig.5-4 に示すプラントについてシミュレーションを実施しており、与熱体および受熱体の温度、圧力、流量を Table 5-5 に示す。また、このシミュレーション結果を踏まえ、ピンチ解析によりデザインしたプラント内の熱回収システムを Fig.5-11 に示す。熱回収システムを設計する際、ピンチ温度以上の与熱体と受熱体で熱交換させることが重要であるが、一部の熱回収機器でこの条件を満たすことが困難であり、具体的には、昇圧された CO₂(H4)と NG(C2)の熱交換ではピンチ温度以上の H4 とピンチ温度未満の C2 で熱交換するよう設計した。しかしながら、この他の熱交換機器では、ピンチ温度以上の与熱体と受熱体で熱交換するようにシステムを設計した。また、水蒸気(C1)では水を水蒸気にするために多量の熱が必要であり、3 つの与熱体から熱供給するようにシステムを決定した。この熱回収システムを用いることによりプラント運転のために供給する熱量(必要熱量)を 25.3 kW(1 kmol-NG/h 基準)まで小さくできることわかった。この熱量はプラント外部からの供給が必要であり、Fig.5-11 では FR(C0)加熱用のヒーターを配置した。さらに、この熱回収システムでは、HP 蒸気(C3)と LP 蒸気(C5)を加熱しており、これにより 8.4 kW の電力を得ている(1 kmol-NG/h 基準)。

Table 5-5 Properties of main streams (CLWS with power) [23]

Stream No.	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Flow rate (kg/h)	Main components
H1: CO ₂ +H ₂ O	1125	1	81.7	CO ₂ , H ₂ O
H2: Spent air	1110	1	109.4	N ₂ , O ₂
H3: H ₂ +H ₂ O	766	1	43.5	H ₂ , H ₂ O
H4: CO ₂ +H ₂ O -2	334	5	81.7	CO ₂ , H ₂ O
H5: Compressed CO ₂	257	40	46	CO ₂ , H ₂ O
H6: Compressed H ₂	198	3	9.4	H ₂
C1: Steam	610	1	90.3	H ₂ O
C2: NG	600	1	17.1	CH ₄
C3: HP steam	600	260	22.2	H ₂ O
C4: Air	500	1	127.1	N ₂ , O ₂
C5: LP steam	480	30	22.2	H ₂ O

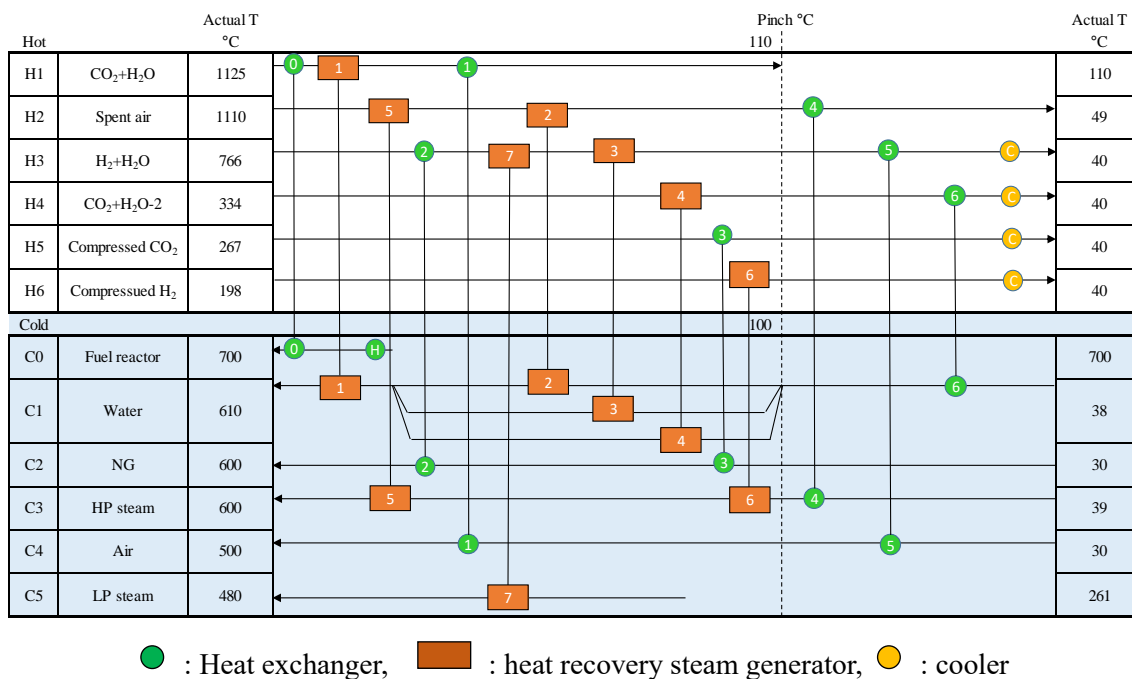
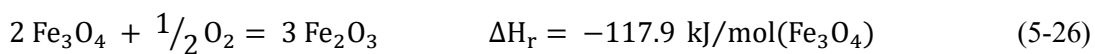
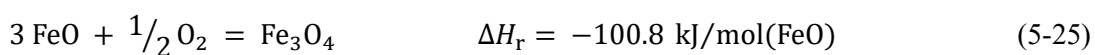


Fig.5-11 Heat exchanger network of CLWS with power production [23]

CLWS with SP ケースでは、Fig.5-5 に示すプラントについてシミュレーションを実施した。与熱体および受熱体の温度、圧力、流量を Table 5-6 に示す。この焼結機との統合型システムでは、CLWS with Power ケースで発電に利用されたプロセス内の回収熱量と同じ熱量を焼結機に供給するように運転される。この前提を踏まえて、SR から取り出し可能な OC 量を計算すると、OC 全量の 30 mass% が焼結機に供給可能であることがわかった。SR 底部における OC の成分は FeO 1 mass%、Fe₃O₄ 99 mass% であり、この OC の酸化発熱量は、(5-25) および (5-26) 式で計算される。

Table 5-6 Properties of main streams (CLWS with SP) [23]

Stream No.	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Flow rate (kg/h)	Main components
H1: Spent air	1163	1	79.9	N ₂ , O ₂
H2: CO ₂ +H ₂ O	1049	1	81.7	CO ₂ , H ₂ O
H3: Reduced OC	302	1	150.9	Fe ₃ O ₄
H4: H ₂ +H ₂ O	766	1	43.5	H ₂ , H ₂ O
H5: CO ₂ +H ₂ O-2	334	5	81.7	CO ₂ , H ₂ O
H6: Compressed CO ₂	267	40	46	CO ₂ , H ₂ O
H7: Compressed H ₂	198	3	9.4	H ₂
C1: Air	850	1	92.3	N ₂ , O ₂
C2: Fresh OC	680	1	156.2	Fe ₂ O ₃
C3: Steam	610	1	90.3	H ₂ O
C4: NG	600	1	17.1	CH ₄



この CLWS with SP における熱複合線図を Fig.5-12 に示し、ピンチ解析によりデザインしたプラント内の熱回収システムを Fig.5-13 に示す。本ケースにおけるピンチ温度は 105 °C であり、CLWS with Power ケースと同じであった。本ケースでは、CLWS 内の Fe₂O₃ 循環量を一定に保つために毎サイクル Fe₂O₃ の OC を供給する必要がある。Fig.5-9 に示すように、FR において OC 供給温度が低下すると、FR における必要熱量が増加する。これを回避するために、CLWS プラント内で回収した熱量により供給される OC を

680 °Cまで加熱する。AR における空気は、与熱体(H2 および H3 など)により 850 °Cまで加熱される。この CLWS with SP ケースでも、水を水蒸気にするための必要熱量が大きく、4つの与熱体から熱供給する設計とした。

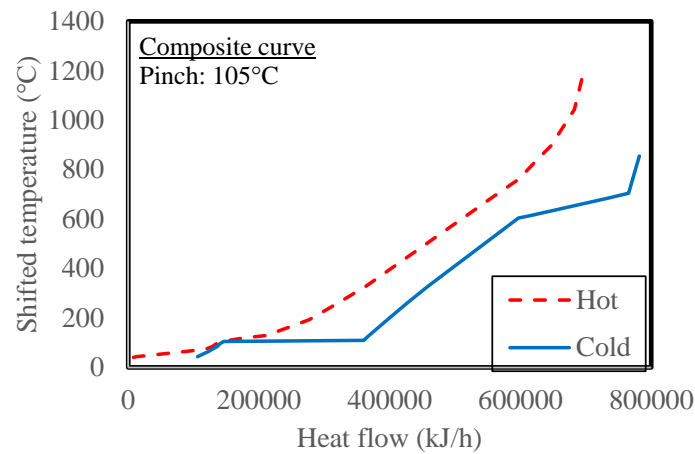
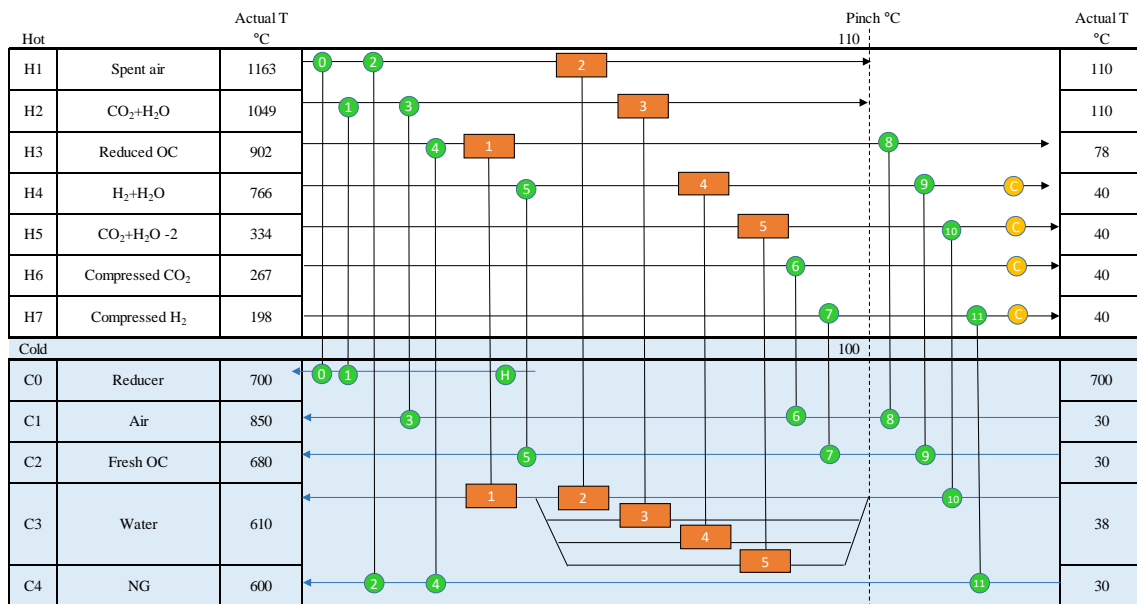


Fig.5-12 Composite curves of CLWS with SP [23]



● : Heat exchanger, ■ : heat recovery steam generator, ● : cooler

Fig.5-13 Heat exchanger network of CLWS with sintering plant (SP) [23]

ピンチ解析による熱回収システムを備えた CLWS with Power と CLWS with SP ケース

の主なプロセス運転結果を Table 5-7 に示す。CLWS with SP では、CLWS with Power と比較して、プロセスに供給する熱量一定条件で、H₂ 製造量を維持することができた。さらに、CLWS with SP では、水素製造量を維持しながら、酸化発熱量 21.7 kW(1 kmol-NG/h 基準)を焼結機に供給可能であることがわかった。

Table 5-7 Summary of main operation results of CLWS with power and with SP [23]

(1 kmol/h NG basis)

	Minimum hot utility	Used hot utility	H ₂ produced	Power generated	Reaction enthalpy of removed OC
	kW	kW	mol/mol-NG	kW	kW
with power	24.1	25.3	2.93	8.4	0.0
with SP	24.5	25.3	2.93	0.0	21.7

5.4.3 統合システムによる CO₂ 削減ポテンシャル

CLWS with Power および CLWS with SP のそれぞれにおいて、熱回収システムを備えたケースについて、熱効率や CO₂ 排出量を評価した結果を Table 5-8 に示す。CLWS with Power ケースでは、天然ガス 1 kmol-NG/h 基準で水素を 5.9 kg 製造でき、このプラント運転のために必要な熱量と電力量も把握することができた。 P_{net} はマイナスの値であり、プラント内の回収熱量を使用した発電電力量よりもコンプレッサーにおいて消費する電力量の方が大きいため、このような結果となった。CLWS with SP ケースでは、CLWS with Power ケースと比較し、消費電力量は多くなったが、OC を取り出し焼結機に供給することで 2.8 kg のコークスを削減でき、これにより 8.7 kg の CO₂ が削減される(天然ガス 1 kmol-NG/h 基準)。CLWS プラントから直接排出される CO₂ を全量分離回収したため、CCR は両ケースで 1 であったが、消費した電力や供給熱量の製造過程で発生す

る CO₂ 量を考慮した CCR_{eq} は CLWS with SP ケースの方が高く、焼結機との統合が CO₂ 削減に有効である結果を得た。加えて、水素製造量あたりの正味の CO₂ 排出量 E_{eq} は、CLWS with SP ケースでは焼結機における CO₂ 削減量を CLWS プラント内の CO₂ 排出量削減にカウントして計算したものであるが、この E_{eq} も従来の CLWS with power ケースの 11.9 g-CO₂/MJ-H₂ に対して CLWS with SP ケースでは 4.5 g-CO₂/MJ-H₂ まで低下した。本プロセス統合では、OC を取り出し焼結機で燃料として利用するためエネルギーのロスがなく、さらに CO₂ 排出係数の大きいコークスの代替燃料として Fe₃O₄ を用いているため CO₂ 削減効果が大きい。

Table 5-8 Summary of parameters regarding process efficiency (1 kmol/h NG basis) [23]

		CLWS with power	CLWS with SP
HHV_{H_2}	MJ/kg	141.9	
HHV_{NG}	MJ/kg	53.0	
LHV_{coke}	MJ/kg	27.8	
\dot{m}_{H_2}	kg/h	5.9	
$\dot{m}_{coke-saved}$	kg/h	0.0	2.8
P_{net}	kW	-6.4	-14.8
\dot{Q}_{hot}	MJ/h	91.1	91.1
$\dot{m}_{CO_2,capt}$	kg/h	45.3	45.3
$\dot{m}_{CO_2,red\ in\ SP}$	kg/h	0.0	8.7
η_{H_2}	-	0.92	0.92
η_{eff}	-	0.82	0.87
η_{eq,H_2}	-	0.76	0.79
CCR	-	1.00	1.00
CCR_{eq}	-	0.82	0.93
E_{eq}	g-CO ₂ /MJ-H ₂	11.9	4.5

また、鉄鉱石焼結プロセスは製鉄所で排出される窒素酸化物 (NO_x) と硫黄酸化物 (SO_x) の主な発生源であり [27][29]、NO_x と SO_x は、いずれもコークス中の窒素と硫黄

成分に由来しているため、焼結機において Fe_3O_4 を使用することでコークス使用量を削減し、この結果 NO_x および SO_x 量も低減できる [27]。以上より、本研究で検討した焼結機との統合システムは、焼結プロセスにおける環境負荷軽減に有効である。

5.5 結言

本章では、鉄鉱石焼結プロセスにおける CO_2 削減を目的として、CLWS プロセスと焼結プロセスを統合する方法について検討した。

- ① 従来から検討されている CLWS プロセスと発電を組み合わせたケースと水素製造量一定の前提で、SR から 30 mass% の OC 粒子 (Fe_3O_4) を取り出し可能であることがわかった。
- ② この Fe_3O_4 は焼結機においてコークス代替燃料としてエネルギーロスなく利用可能であり、CLWS において 30 mass% の Fe_3O_4 を取り出し焼結機に供給することで、焼結機において 2.8 kg のコークスを削減でき、これにより 8.7 kg の CO_2 が削減される (コークスおよび CO_2 削減量は CLWS における天然ガス 1 kmol-NG/h 基準の値)。このコークス削減により、焼結機では CO_2 だけでなく、 NO_x や SO_x も低減される。
- ③ この Fe_3O_4 を取り出す方法では、毎サイクル新しい OC (Fe_2O_3) を供給して OC 量を一定に保つため、CLWS において課題である OC 粒子のクラスタリングの抑制に寄与すると考えられ、 CO_2 削減だけでなく CLWS プラントの安定化にもつながる。

引用文献

- [1] A. Farsi, et al.: *International Journal of Energy Research*, 37(2013), 129.
- [2] P. Nikolaidis and A. Poullikkas: *Renewable and sustainable energy reviews*, 67(2017), 597.
- [3] R. Soltani, M. Rosen and I. Dincer: *International journal of hydrogen energy*, 39(2014), 20266.
- [4] K. Bennaceur, et al.: *A key carbon abatement option (OECD)*, (2008).
- [5] C. D. Bohn, et al.: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2008), 7623.
- [6] P. Chiesa, et al.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2008), 2233.
- [7] K. S. Kang, et al.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2010), 12246.
- [8] K. S. Kang, et al.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2009), 4283.
- [9] T. Shimizu, et al.: *Solar Energy*, 71(2001), 315.
- [10] J. D. Adánez, et al.: *Energy & Fuels*, 18(2004), 371.
- [11] M. Ismail, W. Liu and S. A. Scott: *Energy Procedia*, 63(2014), 87.
- [12] P. R. Kidambi, et al.: *Energy & Fuels*, 26(2011), 603.
- [13] W. Liu, et al.: *RSC Advances*, 5(2015), 1759.
- [14] T. Mattisson, M. Johansson and A. Lyngfelt: *Energy & Fuels*, 18(2004), 628.
- [15] M. M. Tijani, A. Aqsha and N. Mahinpey: *Energy*, 138(2017), 873.
- [16] K. S. Go, et al.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2008), 5986.
- [17] W. C. Cho, et al.: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(2015), 3091.
- [18] O. Vozniuk, et al.: *Green Chem.*, 18(2016), 1038.
- [19] K. Zhao, et al.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2014), 3243.
- [20] K. Zhao, et al.: *Applied Energy*, 168(2016), 193.
- [21] H. Liang: *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2015), 13338.
- [22] P. S. Fennell and E. J. Anthony: *Calcium and Chemical Looping Technology for Power*

Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture, “Chapter 15 Chemical looping for hydrogen production”, (2015).

[23] K. Katayama, et al.: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2020), 7021.

[24] M. V. Kathe, et al.: *Applied Energy*, 165(2016), 183.

[25] I. Martínez, et al.: *Applied Energy*, 114(2014), 192.

[26] I. Martínez, et al.: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(2017), 2526.

[27] S. Roudier, et al.: *Industrial emissions directive 2010/75/EU*, “Integrated pollution prevention and control”, (2013).

[28] W. Du: *Journal of Chemistry*, 2017(2017), 1.

[29] H. Di, et al.: *Metalurgija*, 57(2018), 27.

【備考】掲載論文：

- K. Katayama, H. Bahzad, M. Boot-Handford, C. F. Patzschke and P. S. Fennell: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2020), 7021.

6. 結論

鉄鉱石焼結プロセスで製造する焼結鉱は、高い気孔率などの特徴により還元性に優れた原料として、高炉で広く使用されている。ただし、焼結鉱の製造過程で熱源であるコークスの燃焼により NO_x や CO_2 が排出され、これらの量は製鉄所総量に対して高い比率を占める。そこで、本研究では、鉄鉱石焼結プロセスにおける NO_x 低減と CO_2 削減に関する検討を行った。

第1章では、鉄鉱石焼結プロセスにおける低 NO_x および省 CO_2 に関する既往の研究について整理した。低 NO_x の観点では、 NO_x 還元材であるカルシウムフェライト(CF)系物質の利用に着目し、この NO_x 低減メカニズムを解明するとともにそのメカニズムに立脚した新技術を開発し実機焼結機に適用することを本研究の目的とした。省 CO_2 の観点では、抜本的な CO_2 削減を目指していくために、インプット炭素量を減少する手段の1つとして酸化発熱性物質である Fe_3O_4 を焼結機で熱源として利用する方法に着目し、 Fe_3O_4 を生成するプロセスと鉄鉱石焼結プロセスを統合する方法を検討することとした。

第2章では、鉄系およびカルシウムフェライト系化合物を用いた NO_x 還元実験を行い Reduced $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ と Reduced CF(CWF)が NO_x 低減作用を持ち、特に CWF は高い NO_x 低減効果を発現することを確認した(Fig.2-5 再掲)。さらに、 NO_x 還元実験後の CF 系物質について XRD 測定とリートベルト解析を実施し、この結果から CWF が直接 NO_x を還元する能力を持つことを明らかにし、さらに CO による CWF の生成反応ならびに CWF による NO_x の還元反応を定式化した。CO が NO_x と共存する条件でも NO_x 還元実験を行い、この条件では CWF が見かけ上 NO_x 還元触媒として機能し NO_x 低減効果を持続していることがわかった。

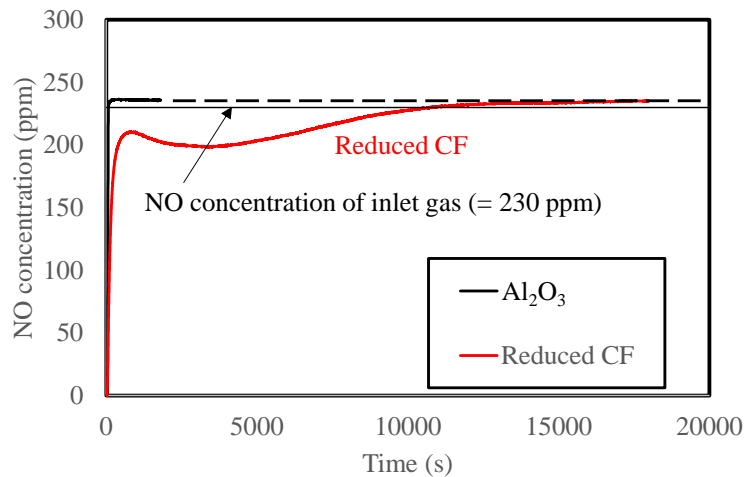


Fig.2-5 NO concentration of NOx reduction tests without CO for 300 min

第3章では、焼結鉍製造条件においてNOxを低減する手法として、CaO被覆コークス法(LCC)を提案し、焼結鍋試験で本法を評価した。10 mass%のCaOを被覆したコークスを熱源として使用することで焼結鉍製造における生産性を悪化させることなくNOxを低減できることがわかった。このLCCを鉄鉍石などの原料と混合する際、混合時間を短くすることにより、CaO被覆層の崩壊を抑制でき、約18%のNOx低減効果を享受した(Fig.3-13 再掲)。また、LCCのNOx低減効果は、CaO自体ではなくカルシウムフェライト(CF)生成を介して発現されることを実験より明らかにした。焼結鉍製造条件でLCCを使用すると、コークス表面でCFが生成され、NOxと直接反応することでコークス燃焼中のNOxを低減できるものと考察する。このCFは、コークス表面のCaO被覆層と周辺の鉄鉍石の反応で生成するCFがコークス燃焼中に発生するCOと反応することで生成する。

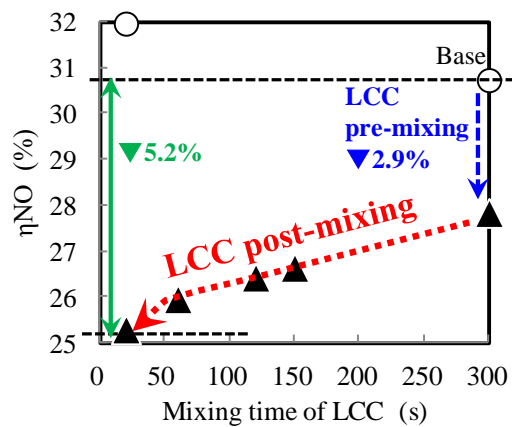


Fig. 3-13 η_{NO} as a function of mixing time of LCC

第4章では、実機焼結機へのCaO被覆コークス法の適用に向け、LCC製造プラントの構成を検討した。生石灰をCaO被覆材として用いる場合、水和処理を行ったあと、コークスへの被覆処理を実施し、最後に造粒処理を行うことで、LCCの被覆層強度が高くなり、高いNO_x低減効果を享受できることがわかった。この構成のLCC設備を実機焼結機に導入し、15%を超えるNO_x低減効果を享受し、加えて焼結鉄製造の生産性も2%改善した(Fig.4-12, Fig.4-13 それぞれ再掲)。

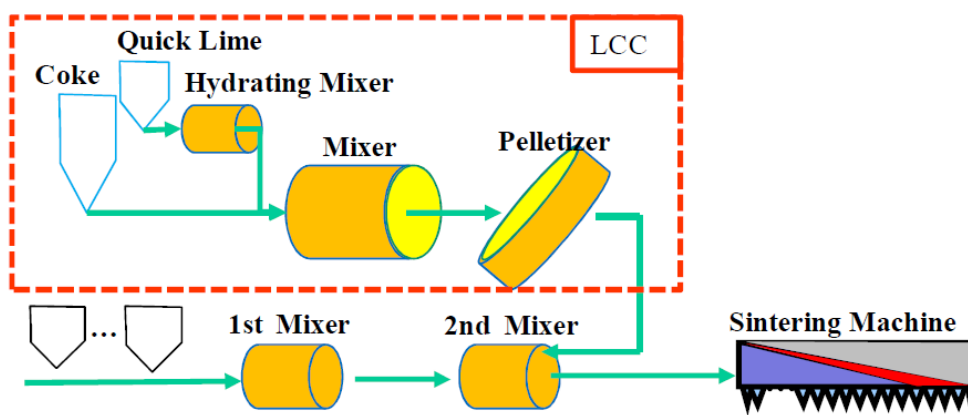


Fig.4-12 LCC facility installed at Oita No2 sinter plant

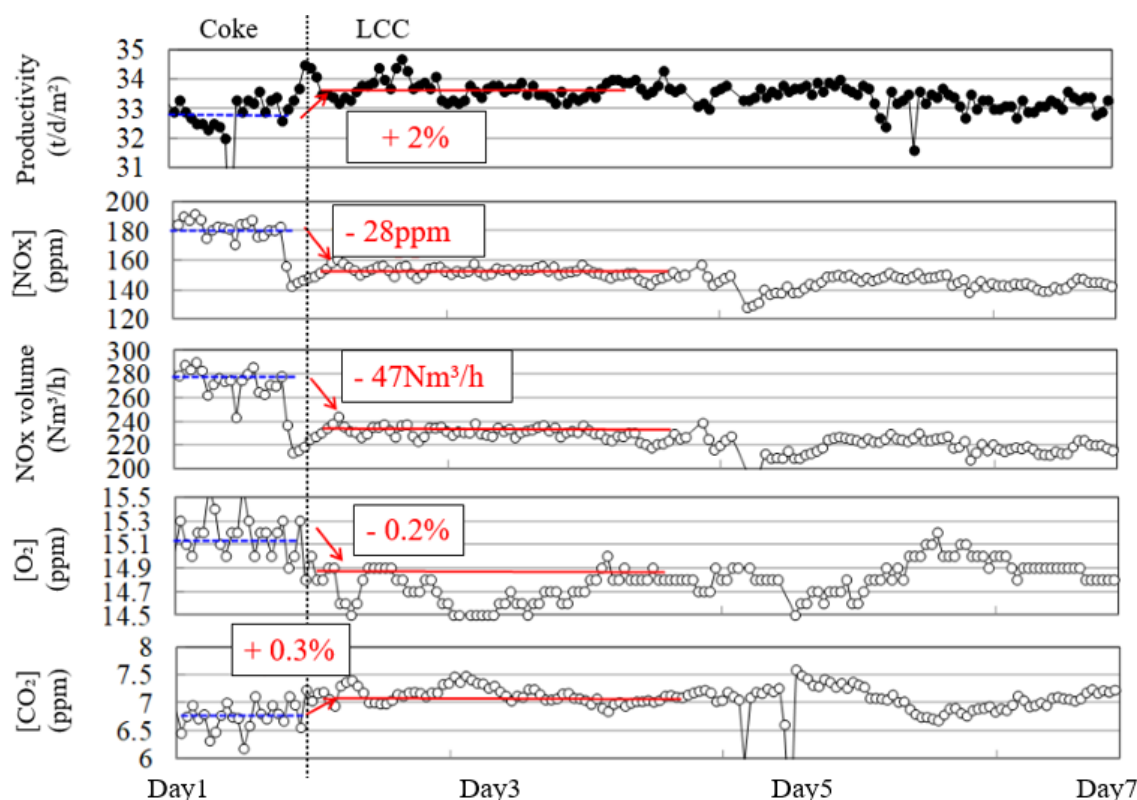


Fig.4-13 Results of productivity and exhaust gas analyses

第 5 章では、化学ループ水素製造プロセス(CLWS)から焼結機に熱源として Fe_3O_4 を供給する方法を提案し、このプロセス統合による CO_2 削減効果を試算した(Fig.5-5 再掲)。従来から検討されている CLWS プロセスと発電を組み合わせたケースと水素製造量一定の前提で、30 mass%の Fe_3O_4 を取り出し可能であることがわかった。この Fe_3O_4 は焼結機においてコークス代替燃料としてエネルギーロスなく利用可能であり、CLWS において 30 mass%の Fe_3O_4 を取り出し焼結機に供給することで、焼結機で 2.8 kg のコークスを削減でき、これにより 8.7 kg の CO_2 を削減できる試算結果を得た(コークスおよび CO_2 削減量は CLWS における天然ガス 1 kmol-NG/h 基準の値)。このため、本プロセス統合は CO_2 削減に有効であることがわかった。

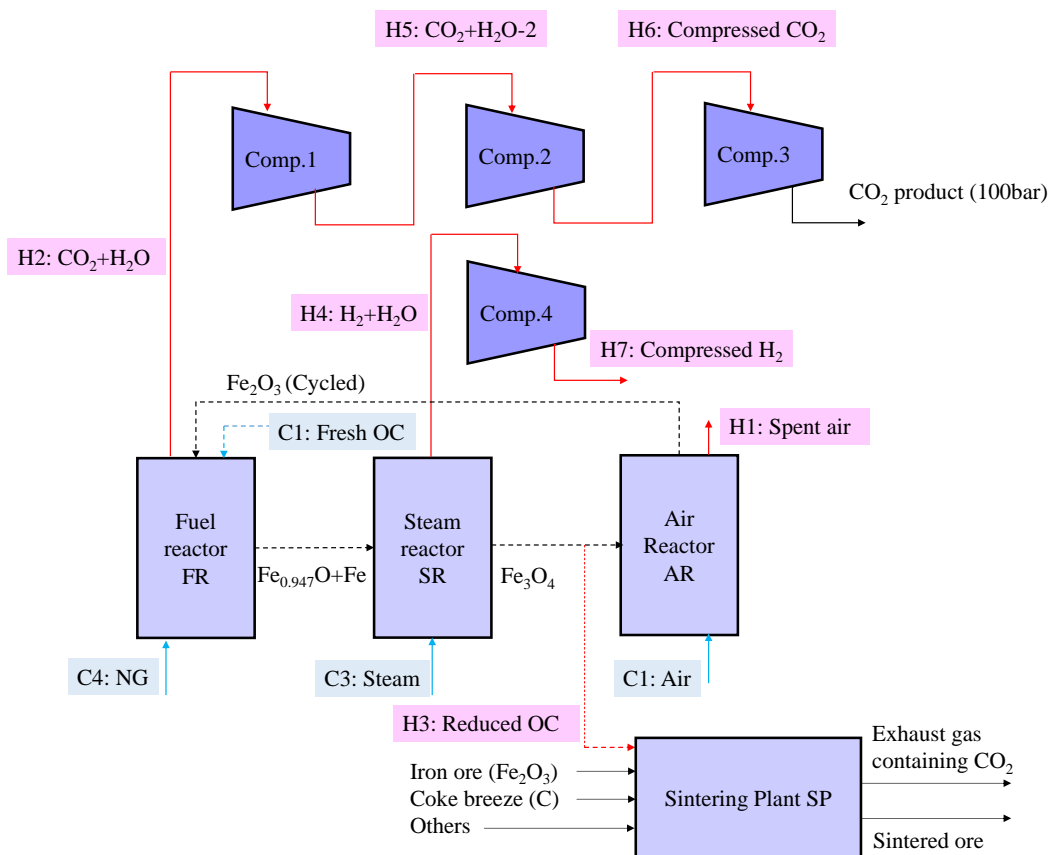


Fig.5-5 CLWS with SP simulated

● 今後の研究

今後は、更なるNO_x低減を実現する手法を検討する。CF系物質の還元度が高いほど、NO_x還元効果が大きくなることが確認されており [1]、この点に着目して検討する。還元度の高いCF系物質を事前に製造してコークスに被覆する方法が想定できるが、製造コストが高くなり、またコークス燃焼の前にCF還元物が一部酸化することも予想できるため、コストに見合う効果が得られない可能性が高い。このため、還元度の高いCF系物質を事前に製造するのではなく、コークス燃焼中に生成させることが望ましく、コークス表面における酸素濃度を低くして高還元度のCF系物質を生成する方法を提案する。一般的に、バイオマスなどの炭材はコークスよりも燃焼性が高く [2]–[4]、燃焼中の表面の酸素濃度も低くなる。この特徴を踏まえ、バイオマス炭材に対してCaO被覆処

理をすることで、コークスへ CaO 被覆するよりも、高い NOx 低減効果が得られる可能性があり、この手法の検討を進めていく。

また、第 2 章では CF 系物質による NOx 還元反応を定式化したが、本実験で使用したガスには水蒸気が含まれていない。一方、第 3 章、第 4 章、第 5 章の焼結鍋試験や実機焼結機の運転では大気を吸引しており、大気に含まれる水蒸気が NOx 還元に関与する可能性がある。既往研究では、CO による NOx 還元において水蒸気を添加することで NOx が低下することを示すもの [5]–[7] と逆に NOx が増加することを報告するもの [8] がある。いずれにせよ、水蒸気濃度が NOx 濃度に影響を及ぼす可能性があるため、CF 系物質による NOx 還元実験についても水蒸気を含む系で実験を実施して、そこで生じている反応を評価する。

引用文献

- [1] S. Wu, K. Sugiyama, K. Morioka, E. Kasai and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagané*, 80(1994), 276.
- [2] M. Gan, X. Fan, X. Chen, Z. Ji, W. LV, Y. Wang, Z. Yu and T. Jiang: *ISIJ International*, 52(2012), 1574.
- [3] T. Kawaguchi and M. Hara: *ISIJ International*, 53(2013), 1599.
- [4] R. R. Lovel, K. R. Vining and M. Dell'amico: *ISIJ International*, 49(2009), 195.
- [5] T. Fukuda, M. Himeta, N. Sasaki, S. Kawakami and M. Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, 71(1985), S809.
- [6] K. Kojima, M. Muramoto, K. Iwatsuki and T. Oguchi: *Tetsu-to-Hagané*, 71(1985), S810.
- [7] S. Li, X. Wei and X. Cuo: *Energy & Fuels*, 26(2012), 4277.
- [8] Y. Hosotani, M. Fujimoto, N. Konno, T. Okada and J. Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, 83(1997), 293.

謝辞

本学位論文を作成するにあたり、格別の御高配と御指導を賜りました東海国立大学機構名古屋大学 成瀬一郎教授に深甚なる感謝の意を表します。

東海国立大学機構名古屋大学 笠原次郎教授、東海国立大学機構名古屋大学 小林敬幸准教授、東海国立大学機構名古屋大学 植木保昭准教授には本論文をご審査頂きました。また、予備審査でも有益なるご教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。

東海国立大学機構名古屋大学 義家亮准教授には、論文執筆に際し、貴重なご意見、ご指導を頂きました。また、研究者としての心構え、考え方につきましてもご指導頂きました。ここに深く謝意を表します。

本研究を遂行するにあたり、ご指導ご鞭撻頂いた日本製鉄株式会社 技術開発本部 齋藤公児博士（現、日鉄総研株式会社 シニアフェロー）、前 製鉄研究部長 野村誠治博士（現、先端技術研究所長）、製鉄研究部長 樋口謙一博士、原料研究室長 長田淳治博士、笠間俊次博士（現、大分工業高等専門学校 教授）に心から厚く御礼申し上げます。

設備検討にあたり、九州製鉄所 山内健輔氏、佐藤健至氏、松井一記氏には多大なるご協力とご助言を頂きました。ここに深く謝意を表します。本研究の推進にあたり、数々の御助言を頂きました原料研究室員である中野正則博士（現、日鉄総研株式会社）、岡崎潤博士（現、日鉄テクノロジー株式会社）、松村勝博士、石山理氏、山口泰英氏、藤坂岳之氏、前野亨太氏、中村周矢氏には日々の研究業務を通じて多岐に亘って議論させて頂きました。心より御礼申し上げます。

実験遂行にあたりお世話になりました波崎研究支援室焼結班の宇井班長、班員の皆様、日鉄テクノロジー株式会社富津事業所の工藤大輔係長、小泉徹班長、製鉄第一班の皆様に深く感謝いたします。

最後に、どんな時でも明るく支えてくれた家族に心から感謝いたします。