

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19810014

研究課題名（和文） 鉄鋼生産プロセスを利用した有機系廃棄物の熱化学的リサイクル

研究課題名（英文） Thermochemically recycle of organic waste through Iron making technology

研究代表者

大野 光一郎（KO-ICHIRO OHNO）

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：50432860

## 研究成果の概要：

本課題では有機系廃棄物起因の炭材を鉄鋼製錬の還元材として用いる際に重要な役割を果たす水蒸気ガス改質反応に、どのような性状の炭材が有利かを明らかにすることを目的とし調査を行った。その結果、低い温度で熱処理を施した結晶性の悪い炭材試料ほど、ガス化速度が大きく反応性が良好であり、ランダム構造が多い炭材ほど反応性が良好で、鉄鋼製錬の還元材として用いるのに適していることを明らかにした。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：有機系廃棄物、熱分解炭素、炭素結晶性、ラマン分光分析、水性ガス反応、熱化学的リサイクル

## 1. 研究開始当初の背景

製鉄プロセスでは化石燃料である石炭が主な熱源および還元材として大量に消費されているため、日本国内での鉄鋼産業からのCO<sub>2</sub>排出量は少なくない割合を占めている。

一方、日本全国の家庭から出るごみは約5100万t/年にのぼり、その約80%が直接焼却されているのが現状である。しかし家庭ごみの大半を占める、古紙、廃木材、廃プラスチックなどの有機系一般廃棄物はその主要構成元素が炭素と水素であるため、適正な処理により水素、炭化水素、CO ガスとしてエ

ネルギー回収できる可能性が指摘されている。

以上のような背景からCO<sub>2</sub>削減の抜本的解決策の一つとして期待されているのが、水素系燃料源として利用可能な廃プラスチックを含む有機系一般廃棄物の製鉄燃料化である。これは有機系一般廃棄物に含まれる炭化水素系成分の利用によるCO<sub>2</sub>排出抑制が可能であり、従来の石炭系燃料では成し得ない大幅なCO<sub>2</sub>排出量の削減に寄与できる。そのため近年、廃プラスチックを石炭の一部代替として使用するコークス炉化学原料化や

廃プラスチックを高炉の羽口より吹き込む使用済みプラスチック高炉原料化が研究開発され実機化されるなど、製鉄工程での廃プラスチック利用に関する研究開発が盛んに実施されている。

更に、炭材内装塊成鉱の炭材の代替として廃プラスチックなどの有機系廃棄物を使用することによって、今まで焼却処分されていた有機系廃棄物を有効利用することができ、ごみ処理問題を解決するとともに、CO<sub>2</sub>の排出を抑制し、水素系成分の寄与によりさらなる高速還元が可能な新しい還元鉄製造が可能になると考えられる。

## 2. 研究の目的

本プロセスの技術的なポイントを図1に示す。この図に示すように、本プロセスの特徴は炭化水素系ガスと鉄鉱石粉を高温で反応させることにより、「鉄鉱石の還元反応と炭化水素系ガスの水素への転換を同一場で高速に行わせる」ことにあり、その高速化のポイントは「廃棄物から分解生成したCH<sub>4</sub>成分を還元生成した金属鉄を触媒として高速にH<sub>2</sub>ガスと活性炭素に分解させる」こと、また同時に、「還元反応で生成したH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>ガスを活性炭素によって高速にH<sub>2</sub>ガスとCOガスに改質させる」ことにある。上述の反応は、廃棄物と微粉鉄鉱石を混合して塊成化し、高温場で加熱した場合には粒子内の全域で起こり、廃棄物のH<sub>2</sub>、COガスへのガス化と鉄鉱石の還元が並列的に一気に進行すると考えられる。

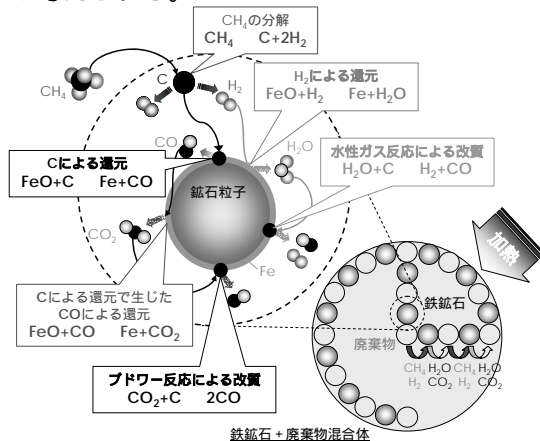


図1 Conceptual diagram of effective use of waste plastic materials in iron making process.

これまでに炭材内装法を応用した有機系廃棄物による酸化鉄の還元実験から、固定炭素を多く含む木材粉やRDFの方が、廃プラスチックなどに比べ還元が有利であると報告されている。これは、還元反応( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ )と並行して生じるガス改質反応( $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$ )において

固定炭素が重要な役割を果たしているためと考えられる。さらに固定炭素の量だけではなく、炭材そのものの質の違いがガス改質反応に影響を及ぼすという結果も報告している。

以上の事より、有機系廃棄物を鉄鋼製錬の「還元材」として用いる際は、ガス改質反応に有利な固定炭素・熱分解炭素の解明が必要であることが分かる。本研究では有機系廃棄物起因の炭材の性状が、ガス改質反応である「水蒸気-炭材間反応に及ぼす影響」について明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 炭材試料

本研究では、灰分・硫黄分・揮発成分を含まず、炭素の性状が異なる炭材を以下の思想で準備した。

i: 熱分解炭素の出発物質を複数設けた。有機系廃棄物としてRDF、木材粉を準備した。それらに加えてCH<sub>4</sub>ガスの気相熱分解炭素であるカーボンブラック(Carbon black: CB)を準備した。

ii: 1000 ~ 2000 で熱処理を施した。一般に、炭素は高温で熱処理を行うことで結晶性が変化することが知られており、本研究においても、熱処理温度を変化させる事で炭材の結晶性を变化させた。

RDFと木材粉は1000に昇温した横型電気炉の均熱帯に挿入し、Arガス(2.6NL/min)気流中で30分間熱分解した。これらの熱分解炭素は灰分を含んでおり、ガス化反応に様々な影響を及ぼす可能性がある為、HCl溶液とHF溶液を用いて灰分処理を施し、灰分を除去した。

CBはCH<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを体積比で1:1に混合したものを、1100に保持した縦型電気炉内に上方から2.0NL/minの流速で流すことで気相熱分解を行い、電気炉下部より排気されたガス中に含まれるCBを回収した。

作成したRDFと木材粉の熱分解炭素とCBに1000 ~ 2000の熱処理を施した。各温度で熱処理を施した炭材は乳鉢を用いて-45μmに整粒したものを試料とし、実験及び性状評価に用いた。

### (2) 炭素試料の性状評価

炭材の性状と反応性の相関を解明するために、結晶性、比表面積に注目して各炭材の性状の評価を行った。

#### ラマン分光分析を用いた炭素結晶性の評価

炭材試料の結晶性の調査にはラマン分光分析も用いた。分析結果の一例として、木材試料のラマンスペクトルをまとめたグラフを図2に示す。

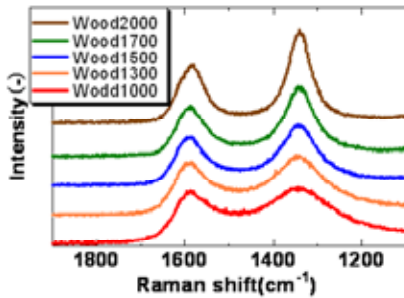


図2 Raman spectra of wood char samples.

炭素材料のラマンスペクトルには 1580  $\text{cm}^{-1}$  付近に黒鉛構造、1360  $\text{cm}^{-1}$  付近に黒鉛の欠陥構造に由来する 2 つのピークが現れ、それぞれ G Band、D Band と呼ばれる。炭素材料の黒鉛化度を表す指標としてこれらの強度の比である  $I_D/I_G$  が広く用いられている<sup>17, 18)</sup>。その他にも、両ピークの谷部分の強度  $I_V$  を用いた  $I_V/I_G$  などの値が黒鉛化の指標として提案されている。そこで、相対強度比である  $I_D/I_G$  と  $I_V/I_G$  を算出し、横軸に熱処理温度、縦軸に  $I_D/I_G$  値と  $I_V/I_G$  値をとったグラフを作成し比較検討をおこなった。一例として木炭の検討結果を図 3 に示す。

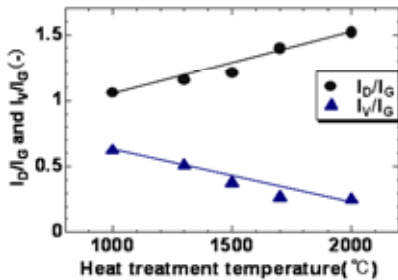


図3 Dependences of  $I_D/I_G$  or  $I_V/I_G$  of wood char samples on heat treatment temperature.

熱処理温度が高くなるにつれて  $I_V/I_G$  値は小さくなり、黒鉛化が進行していることが確認され一方、 $I_D/I_G$  値は熱処理温度が高くなるにつれて明らかに大きくなった。この傾向は全ての炭材について確認された。これは、熱処理温度が高くなると、黒鉛化度が低くなることを表している。しかし、熱処理温度が高くなると黒鉛化度が下がるとは考えがたい。 $I_D/I_G$  値は黒鉛化が進行していない炭材の評価指標として適当でないと言われており<sup>23, 24)</sup>、本研究の試料にも  $I_D/I_G$  値は適用出来ないことが確認された。そこで研究では結晶性の指標として  $I_V/I_G$  を採用することとした。

#### BET 法を用いた比表面積測定

比表面積測定には GEMINI2360(島津製作所)を用いた。測定結果を比表面積と熱処理温度の関係とした整理した結果を図 4 に示す。RDF と木材粉は熱処理温度が高くなるにつれて比表面積は小さくなっていることが分かる。CB は熱処理温度による傾向はなく、近い

値を示した。炭材の種類で比較すると、RDF > 木材粉 > CB の順に比表面積が大きい値を示した。Fig. 1 の SEM 画像から分かるように CB は  $1\ \mu\text{m}$  以下の球状黒鉛からなっており、表面積は非常に大きいと考えられる。しかし、比表面積は非常に小さい値を示した。これは、CB のような球状黒鉛は吸着サイトが少ない為だと考えられる。

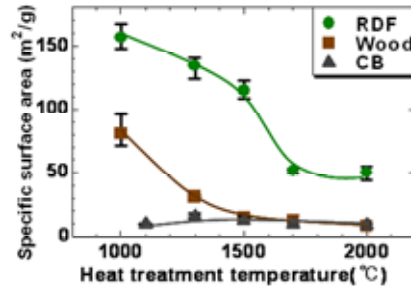


図4 Dependence of each char samples' specific surface area on heat treatment temperature.

### (3) 水蒸気の水改質反応実験

炭材試料と反応させる水蒸気は 400 に加熱した炉内に通したステンレス管に純水 (0.32cc/min) を流す事で発生させた。発生した水蒸気は Ar (500Nml/min) のキャリアガスで炉内まで流した。水蒸気が液化することを防ぐ為に、途中のステンレス管にはリボンヒーターを巻き 180 に加熱した。

反応実験は、炭材試料粉末(約 0.5g)を Pt 製のバスケット中に充填し、縦型の赤外線ゴールドイメージ加熱炉を用い、1000 において Ar-20% $\text{H}_2\text{O}$ 、(2.0Nl/min)の混合ガスと各々 10 分間反応させた。反応中の重量変化を熱天秤で測定し、発生ガスは四重極質量分析計 (Q-mass) を用いて分析した。

## 4. 研究成果

### (1) ガス化率

ガス化実験中に熱天秤によって測定された炭材試料の重量変化からガス化率の経時変化を求めた。重量変化率を試料中の炭素の消費割合とすると、ガス化実験前後の試料の重量変化が炭素の重量減少量である。すなわち重量変化率  $X_c$  は(a)式で求められる<sup>26, 27)</sup>。

$$X_c = \frac{\Delta W}{W_c} \quad \dots \quad (a)$$

ここで、 $W$ : 重量減少量(g)、 $W_c$ : 初期炭素量(g)である。測定結果の一例として木炭試料と  $\text{H}_2\text{O}$  ガスを 10 分間反応させた際の重量変化率曲を図 5 に示す。

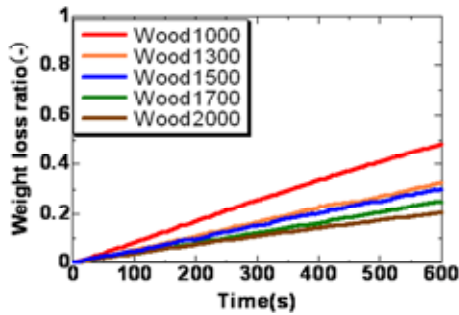


図5 Weight loss ratio curves of wood char samples.

さらに、各試料の重量変化率曲線の 200s ~ 400s の傾きから見かけのガス化速度  $k$  を算出した。各炭材の出発物質の熱処理温度と見かけのガス化速度の関係を図 6 に示す。

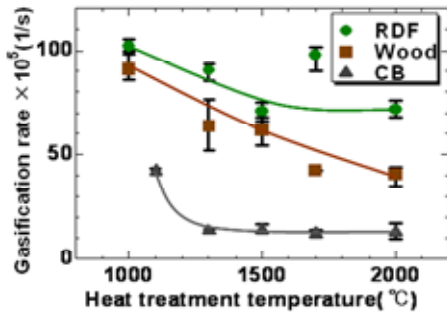


図6 Dependence of apparent gasification rate on heat treatment temperature.

全ての試料で熱処理温度が高くなるほどガス化速度が小さくなっていることが分かる。さらに、炭材の種類で比較すると、RDF > 木材粉 > CB の順にガス化速度が大きく、反応性が良好であることが分かる。

## (2) ガス発生割合

Q-mass でのガス分析の結果から得られた、各炭材をガス化させた際の最終的なガスの発生量を用い、それぞれのガスの発生割合を算出した。ガス発生割合と熱処理温度の関係で木炭試料の例を図 7 に示した。

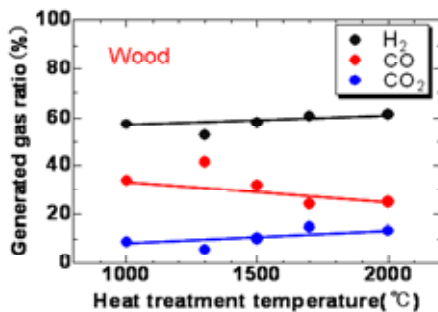
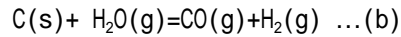


図7 Dependence of generated gas ratio from wood char samples on heat treatment temperature.

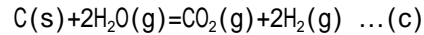
本図と同様に全ての炭材で熱処理温度が上

昇するにつれて  $H_2$ 、 $CO_2$  ガスの発生割合が増加し、 $CO$  ガスの発生割合が減少していた。さらに、炭材の種類で比較すると RDF と木材粉については全てのガスの発生割合が近い値を示していた。しかし、CB については、 $CO$  ガスの発生割合が多く、 $CO_2$  ガスの発生割合が小さかった。水蒸気 - 炭材間の反応は単純ではなく、以下の反応の組み合わせによると考えられている。

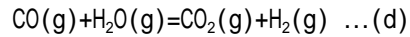
水性ガス反応 I:



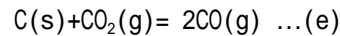
水性ガス反応 II:



水性ガスシフト反応:



ブドワー反応:



1000 以上の高温になると (d) のガスシフト反応は生じにくいと言われている<sup>26, 27)</sup>。さらに、(e) のブドワー反応は  $2 \times (b) - (c)$  考えられるため、今回行った水蒸気 - 炭材間の反応は (b) 水性ガス反応 I と (c) 水性ガス反応 II の 2 つの反応で整理する。つまり、 $CO$  ガスは水性ガス反応 I によって発生し、 $CO_2$  ガスは水性ガス反応 II によって発生したものであると仮定すると、 $CO$  ガスの発生割合は水性ガス反応 I が起こる割合を表し、 $CO_2$  ガスの発生割合は水性ガス反応 II の割合を表していると考えられる。ガス発生割合の結果と合わせると、低い温度で熱処理を施した試料は水性ガス反応 I が、高い温度での熱処理を施した試料ほど水性ガス反応 II が起こりやすいと考えられる。

(3) 水蒸気の水蒸気改質反応に及ぼす炭素性状の影響

定性的評価

XRD とラマン分光分析の結果、高い温度で熱処理を施すことによって、炭素の結晶構造が黒鉛化し、結晶性が向上することが確認された。さらに、高い温度で熱処理を施した炭材のガス化速度は小さい値を示した。定性的には反応性の良好な炭材は、結晶性が悪い炭素であると言える。

定量的評価

反応性について定量的に評価する為に、反応性の指標であるガス化速度と炭素結晶性の各指標  $I_D/I_G$  及び比表面積の関係について図 8 と図 9 にグラフ化した。CB については、熱処理の影響が結晶性には明確に現れているのに対し、比表面積は熱処理温度に関わらずば変化が見られなかった。

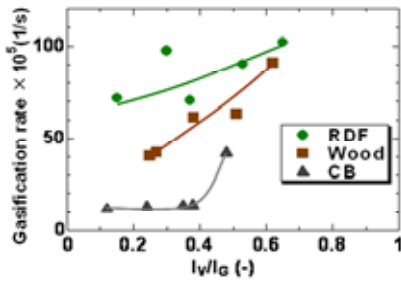


図8 Dependence of gasification rate on  $I_V/I_G$ .

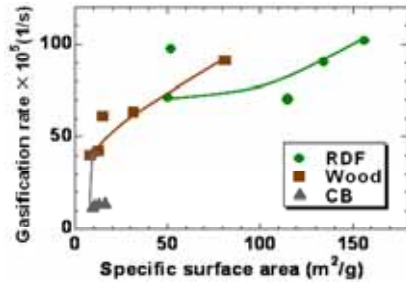


図9 Dependence of gasification rate on specific surface area.

SEMでの試料観察の結果CBはRDFや木材粉とは大きく異なる形状をしており、この形状が比表面積やガス化反応に影響を及ぼしRDFや木材粉とは異なる反応挙動であると考えられる為、ガス化実験においてCBは除外することとした。

CBを除いたガス化速度と比表面積の関係のグラフと、ガス化速度と  $I_V/I_G$  の関係のグラフをそれぞれ、図10、図11に示す。

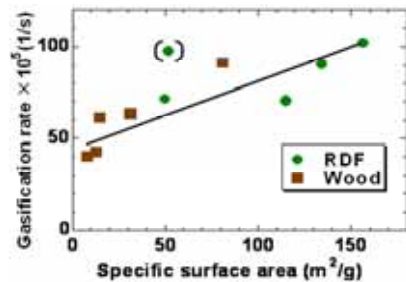


図10 Dependence of gasification rate without carbon black samples on  $I_V/I_G$ .

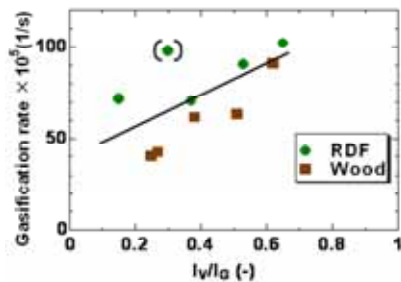


図11 Dependence of gasification rate without carbon black samples on specific surface area.

比表面積も  $I_V/I_G$  もガス化速度とおおよそ直線関係が得られ、反応性と相関関係が有ることが確認された。 $I_V/I_G$  が小さくなるとガス化速度も小さい値を示した。これは、ランダム構造が減少することで炭素の脱離が起こりにくくなる為であると考えられる。さらに、比表面積が小さくなるとガス化速度も小さい値を示した。これは、単純に反応界面積が減少した為であると推察される。

比表面積に対する  $I_V/I_G$  の影響を調査する為に、比表面積と  $I_V/I_G$  の関係をグラフ化したものを、図12に示す。

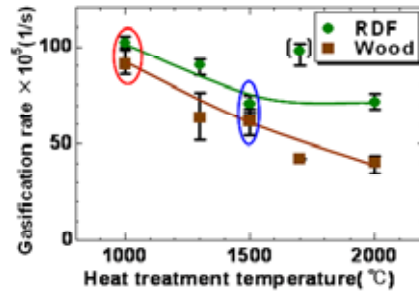


図12 Dependence of gasification rate without carbon black samples on heat treatment temperature.

$I_V/I_G$  が増加するにつれて比表面積も増加しており、 $I_V/I_G$  が比表面積の値を決定する要因の1つとなっていることが分かる。炭材の種類ごとにきれいな直線関係が得られたが、まとめて1つの直線で評価することは不可能であった。つまり、他にも比表面積を決定する因子が存在することを表している。他の因子としては、SEM画像で見られたような炭材の形状や、 $L_c$ 、 $L_a$  で表される結晶子の大きさ、吸着性などが考えられる。

さらに、ガス化速度に対する影響の強弱を調査する為に、ガス化速度と熱処理温度の関係のグラフを図13に示す。

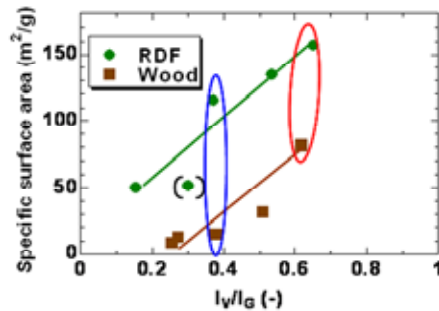


図13 Relationship between specific surface area and  $I_V/I_G$ .

図12と図13中の同じ色の丸が対応している点を表している。比表面積は大きく異なり、 $I_V/I_G$  には差がない2点を選択した。図13のガス化速度をみると、ガス化速度の差は小さいことがわかる。つまり、比表面積が大きく変化してもガス化速度はあまり変化せず、 $I_V/I_G$  の影響の方が大きいことが明らかとな

った。

#### (4) 結言

有機系廃棄物を鉄鋼製錬の「還元材」として用いた際に重要となるガス改質反応に有利な固定炭素・熱分解炭素の解明を目的とし、炭素の形態(結晶性、比表面積など)が水蒸気-炭材間の反応性に及ぼす影響について調査した。その結果、以下の知見が得られた。

低い温度で熱処理を施した試料ほどガス化速度が大きく反応性が良好であった。炭素の出発物質で比較すると反応性は RDF > 木材粉 > CB であった。さらに、高い温度で熱処理を施した炭材ほど炭素結晶構造の黒鉛化が進行し結晶性が良好であることが確認された。

比表面積よりも  $I_V/I_G$  の方が反応性に対する影響が強いことが明らかとなった。つまり、ランダム構造が多い炭材ほど反応性が良好であり、鉄鋼製錬の「還元材」として用いるのに適していると言える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計4件)

中富大輔、大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、還元鉄の浸炭・溶融挙動に及ぼす炭素結晶性の影響、材料とプロセス、20巻、814頁、2007年、査読有り

Ko-ichiro Ohno, Yasuaki Ueki, Takayuki Maeda, Koki Nishioka and Masakata Shimizu, Utilization of Waste Plastic Material as Reducing Agent and Gaseous Source during Iron Reduction Process, Proceedings of 7th Japan - Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries, 7巻、54-64頁、2008年、査読有り

大野光一郎、植木保昭、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、廃棄物を利用した鉄-水素コプロダクションシステム、金属、79巻、39-44頁、2009年、査読有り

前田智徳、大野光一郎、植木保昭、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、有機系廃棄物の水蒸気ガス改質反応に及ぼす炭素結晶性の影響、材料とプロセス、22巻、90頁、2008年、査読有り

##### [学会発表](計5件)

中富大輔、大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、還元鉄の浸炭・溶融挙動

に及ぼす炭素結晶性の影響、日本鉄鋼協会 第154回春季講演大会、平成19年9月20日、岐阜大学

Ko-ichiro Ohno, Yasuaki Ueki, Takayuki Maeda, Koki Nishioka and Masakata Shimizu, Utilization of Waste Plastic Material as Reducing Agent and Gaseous Source during Iron Reduction Process, 7th Japan - Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries, 平成20年9月9日、ブラジル金属学会(サンパウロ)

前田智徳、大野光一郎、清水正賢、有機系廃棄物のガス改質反応に及ぼす炭素結晶性の影響、日本鉄鋼協会 第156回秋季講演大会、平成20年9月24日、熊本大学

大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、固相鉄の浸炭に伴う初期Fe-C融液生成挙動に及ぼす炭素結晶性の影響、日本鉄鋼協会 第156回秋季講演大会、平成20年9月25日、熊本大学

前田智徳、大野光一郎、植木保昭、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、有機系廃棄物の水蒸気ガス改質反応に及ぼす炭素結晶性の影響、日本鉄鋼協会 第157回春季講演大会、平成21年3月28日、東京工業大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大野光一郎 (KO-ICHIRO OHNO)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：50432860