

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22241020

研究課題名（和文） 高炉カーボンニュートラルへのバイオマス高度利用に関する研究

研究課題名（英文） High-grade utilization of biomass to the blast furnace carbon neutral

研究代表者

清水 正賢（SHIMIZU MASAKATA）

九州大学・鉄鋼リサーチセンター・特命教授

研究者番号：30325500

研究成果の概要（和文）：乾留条件を変化させてカーボンニュートラルであるバイオマス（木炭）と石炭からなるコークスを作製した結果、コークスの製造条件によらずガス化速度はガス化温度が高くなるほど、またコークス中の木炭の配合量が増えるにつれて上昇する。また、コークスの強度は、1273K で乾留した試料が一番大きい。さらに、コークス中の木炭の配合量が多くなるとすべての製造条件で圧潰強度は小さくなる。

研究成果の概要（英文）：As a result of changing the carbonization condition, the gasification rate of coke consisting of biomass (charcoal) that is carbon neutral and coal increased with increasing the gasification temperature and content of charcoal. In addition, the coke that was carbonized at 1273K had largest crush strength. Furthermore, the crush strength of coke became smaller with increasing the amount of charcoal in all carbonization condition.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 17,400,000 | 5,220,000 | 22,620,000 |
| 2011年度 | 12,300,000 | 3,690,000 | 15,990,000 |
| 2012年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 32,300,000 | 9,690,000 | 41,990,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：高炉、バイオマス、カーボンニュートラル、高度利用

1. 研究開始当初の背景

膨大なエネルギーを消費する鉄鋼業において CO₂ 排出量の削減は緊急かつ最重要の課題である。高炉各社はこれまで高炉の熱効率、還元効率の改善など省エネに向けた様々な取り組みを行い、2007年までに約5%のCO₂削減を達成しているが、新たに国際公約した25%の削減は非常に厳しく、脱化石燃料を目

指した技術開発が急務となっている。この状況下、製鉄技術の抜本的革新を目指した NEDO 研究開発プロジェクト「革新的製鉄プロセスの先導的研究」（平成19年度-21年度）において、還元材と鉄鉱石を極限的に近接配置することにより酸化鉄-炭素間の熱力学的相互作用「カップリング反応効果とレドックス反応効果」が同時に生じられ、「還元反応の高

速化と還元平衡温度の低温化」が実現されることが示された。さらに、申請者らによる文部科学省科学研究費「還元反応を利用した有機系廃棄物の高効率ガス転換に関する研究」（平成19年-21年、基盤研究B）において、この効果は「木質系バイオマスや廃プラスチックの分解析出炭素を利用することによりさらに効果的に発揮される」ことが判明した。また同時に、「固定炭素を多量に含む木質系バイオマスを使用した場合には、還元反応で生成したCO₂やH₂Oガスが即座にH₂、COガスに改質され、再利用される」ことも見出された。木質系バイオマスに関するこれらの画期的な知見は、CO₂問題の抜本的な解決のみならず製鉄エネルギーの脱化石燃料化への実現可能性を強く示唆しており、この成果をさらに発展、具現化するために、本研究では、「木質系バイオマスの高効率ガス転換技術」および得られる水素系燃料と活性炭素による「低温高速還元技術」について検討し、製鉄でのバイオマス利用に向けた基礎技術を確立する。

2. 研究の目的

高炉製鉄法において高炉内反応効率向上技術の開発は、還元材比が低下し炭酸ガスの抑制効果があるという点できわめて重要である。その中でも高反応性コークスの使用により高炉内熱保存帯温度を低下させ還元材比を低下する方法が有望視されている。これは、低温部からコークスのガス化反応（ここではC+CO₂=2COのソリューションロスによるCO₂のガス化反応を示す。）を開始させることによって高炉内熱保存帯温度を低下させ、平衡ガス組成を高CO₂側とし、これまでウスタイトの還元反応に関与できなかったガス組成でFeOから鉄への還元を進行させることを目指すものである。カーボンニュートラルであるバイオマスを利用したコークスの製造が可能であれば、製鉄工程での石炭等化石燃料の削減が可能となり、大幅なCO₂排出量の削減が達成できる。そこで、本研究ではバイオマスと石炭を混合したコークスを作製し、バイオマス含有コークスのガス化速度および強度に及ぼすバイオマス配合割合の影響を調査した。さらに、高炉でのバイオマス利用を想定して、レースウェイでのバイオマスチャーの燃焼ガス化特性を推定する数学モデルを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) バイオマスを利用したコークスを製造するために、カーボンニュートラルである木質バイオマス（木炭）と石炭からなるコークス（木炭10%+石炭、木炭20%+石炭、木炭30%+石炭、木炭40%+石炭、石炭のみ）を、石炭の乾留条件を変化させて作製した。製造条件は、予め石炭をAr雰囲気中1173Kで1

時間乾留して粉碎し、木炭およびアスファルトピッチと混合して1173Kで30分間乾留した場合、石炭と木炭を混合し1173Kで30分間乾留した場合、さらに1273Kで30分間乾留した場合の3水準とした。それらの条件で製造したコークスのガス化速度、圧潰強度を測定した。

(2) バイオマスの揮発分、固定炭素の燃焼及び粒径を考慮した高炉レースウェイでのバイオマスチャーの燃焼ガス化特性を推定する数学モデルを開発し、石炭との燃焼特性を比較した。

4. 研究成果

(1) バイオマスを利用したコークスの製造

予め石炭を乾留して作製したコークスのガス化率曲線を図1から3に示す。図1は木炭を添加していない試料を1173K、1273K、1373Kの各温度で100%CO₂ガスを用いてガス化した場合、図2は木炭を20mass%添加した試料を1173K、1273K、1373Kの各温度で100%CO₂ガスを用いてガス化した場合、図3は木炭を40mass%添加した試料を1173K、1273K、1373Kの各温度で100%CO₂ガスを用いてガス化した場合の結果である

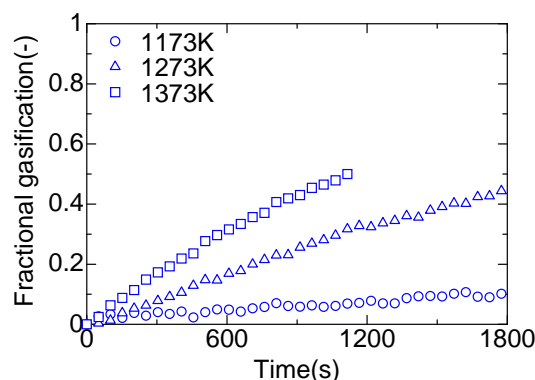


図1 石炭のみのガス化率曲線

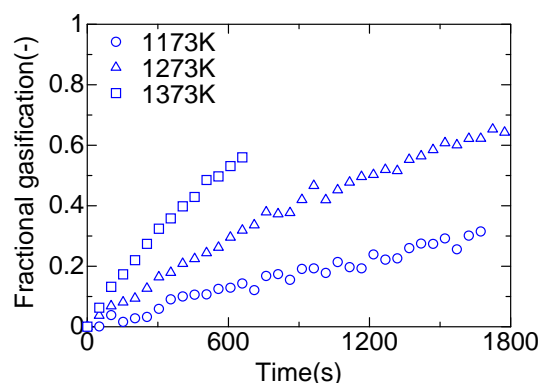


図2 木炭を20mass%添加した試料のガス化率曲線

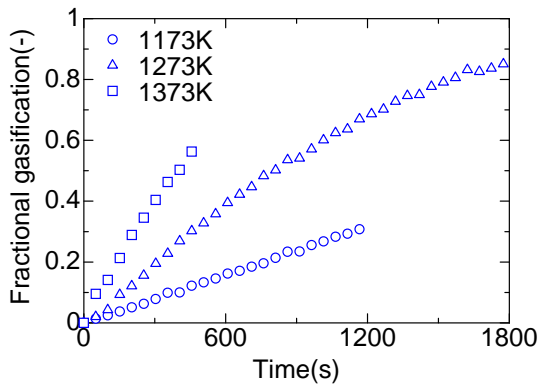


図3 木炭を40mass%添加した試料のガス化率曲線

これらの図より、ガス化温度が高くなるほど、また木炭の配合割合が多くなるほど大きなガス化率が得られることが分かる。

ガス化実験で得られたガス化率曲線を元にガス化速度の解析を行った。ガス化率曲線の直線部分の傾きから見かけのガス化速度定数 k (1/s) を求めた。

得られた k とコークス中の木炭配合量との関係を図4に示す。

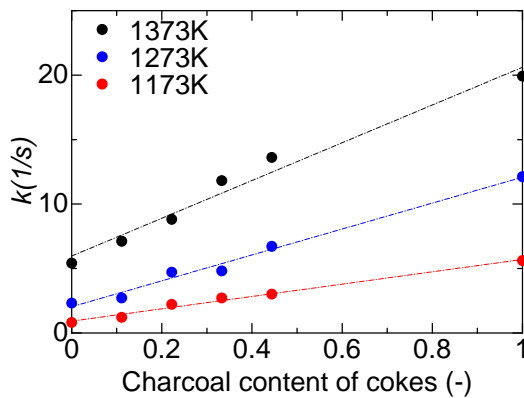


図4 ガス化速度と木炭添加量の関係

図4より、木炭の配合量が大きくなるほど k は直線的に大きくなった。光学顕微鏡による組織観察の結果、石炭よりも木炭の方の粒径が小さく気孔が多いことが分かった。したがって、木炭の割合が増加するほど気孔が増加すると考えられ、この気孔の増加と木炭の粒径が小さいことにより木炭の配合量の増加とともにガス化速度が増加したものと考えられる。

図5に予め石炭を1173Kで乾留し木炭と混合した試料と石炭と木炭を混合し1273Kで乾留した試料の1273Kにおけるガス化率曲線を比較したものを示す。なお、図中のB0、B20、B40はそれぞれ木炭配合量0mass%、20mass%、40mass%であることを表している。

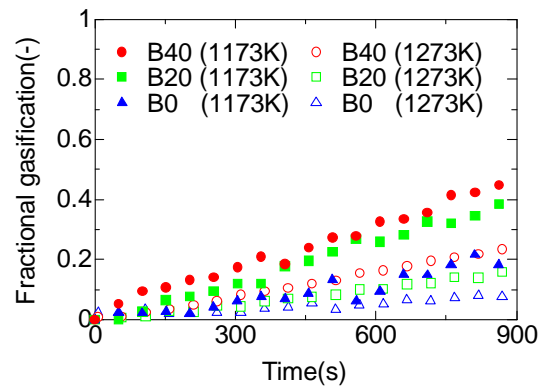


図5 ガス化率曲線に及ぼす乾留条件の影響

この図より、コークスの製造条件によらず、ガス化温度が高くなるほど、またコークス中の木炭の配合量が増えるにつれて、ガス化速度は上昇することが分かった。これは、石炭に比べて多孔質な木炭の配合割合の増加と、軟化溶融しボンドの役割をする石炭の割合の減少により CO_2 との反応界面積が増加したことによるものだと考えられる。また、予め石炭を乾留して製造したコークスのガス化速度は、石炭と木炭を混合後乾留したそれよりも速いことが分かった。これは、石炭と木炭を混合後乾留した場合は、石炭の溶融・固化（コークス化）により木炭との密着性が増加するため、試料の気孔率が予め石炭を乾留して製造したコークスよりも小さくなったためであると考えられる。一例として、石炭100%の試料で見かけ密度を比較すると、1173Kで乾留した試料が $0.64\text{g}/\text{cm}^3$ で、1273Kで乾留した試料が $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ であった。したがって、1173Kで乾留した試料のほうが試料中に気孔が多いものと考えられる。

荷重測定装置を用いて反応前の試料の降伏強度を測定し、試料の断面積で割ることで圧潰強度を求め強度評価を行った。予め石炭を1173Kで乾留した試料と石炭と木炭の混合試料を1273Kで乾留した試料の圧潰強度と木炭の配合割合の関係を図6に示す。

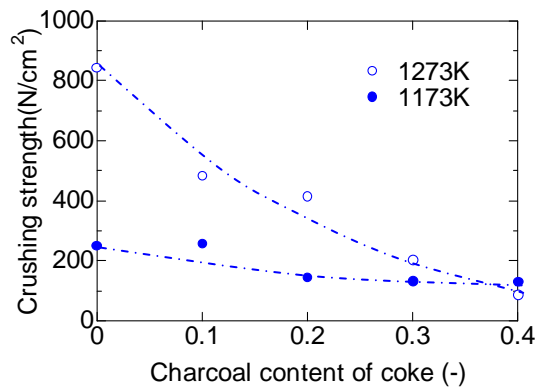


図6 ガス化率曲線に及ぼす乾留条件の影響

この図より、コークスの強度は、1273Kで乾留した試料が一番大きく、予め石炭を乾留した試料とここには示していないが1173Kで乾留した試料の強度はほぼ同程度であった。また、コークス中の木炭の配合量が多くなるとすべての製造条件で圧潰強度は小さくなるのが分かった。この強度低下は、木炭の配合量が増加すると気孔量が増加することと関係しているものと考えられる。さらに、予め石炭を乾留した場合と1173Kで乾留した石炭のみの試料の圧潰強度は約220 (N/cm²)、1273Kで乾留した石炭のみの試料の圧潰強度は約820 (N/cm²)で約4倍の差があったが、木炭配合量40%の試料では製造条件によらずほぼ同程度の強度となった。これは、接合材として木炭間に存在する石炭の量、すなわちコークス化中の液相の量が減少したことによるものと考えられる。

(2) 高炉レースウェイでのバイオマスチャーの燃焼ガス化特性

バイオマスチャー及び石炭の燃焼ガス化特性の数学モデルによる解析結果を図7から図9に示す。

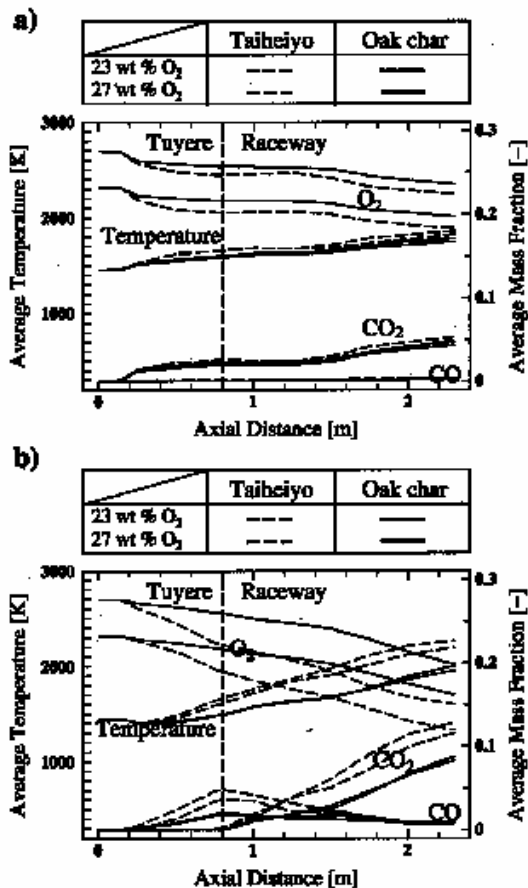


図7 燃焼時の平均温度と各ガスの平均重量割合

ここで、図7a)、b)はそれぞれ36 [(kg-solid fuel) / (1000Nm³-feed gas)]及び100 [(kg-solid fuel) / (1000Nm³-feed gas)]のインジェクション速度で高炉に吹き込んだ場合の計算結果である。

図7a)より、バイオマス(カシ炭)および石炭(太平炭)ともに、酸素富化することにより炉内温度およびCO₂濃度を増加させることが分かる。また、酸素富化することにより燃焼効率が改善し、粒子の温度履歴とガス種の局所濃度に影響を及ぼすことも分かる。さらに、レースウェイの酸素は、固体燃料が吹き込まれる急速に消費されることも分かる。

図7b)より、100 [(kg-solid fuel) / (1000Nm³-feed gas)]の吹き込み速度では、酸素豊富化の影響は石炭よりもバイオマスの方が小さいことが分かる。また、平均気温におよぼす酸素豊富化の影響は、バイオマスでは殆ど見られないが、石炭のばあいは酸素付加したほうが高くなることも分かる。

図8はバイオマスおよび石炭の燃焼性に及ぼす固体燃料の吹き込み速度の影響を計算した結果である。

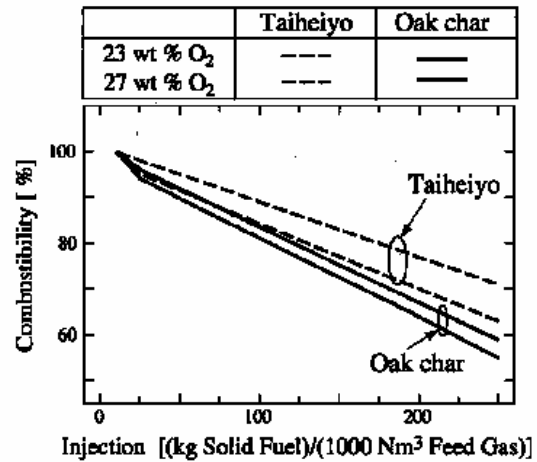


図8 バイオマスおよび石炭の燃焼効率に及ぼす固体燃料の吹き込み速度の影響

図8より、バイオマスおよび石炭ともに酸素富化することにより、燃焼効率が向上することが分かる。しかしながら、酸素富化の影響はバイオマスより石炭の方が大きいことが分かる。したがって、この結果は、レースウェイの長さがバイオマスの燃焼に十分な長さを持っていなかったことを示唆している。すなわち、バイオマスが使用される場合、石炭と同じ燃焼効率を得るためにはより長いレースウェイが要求されることを意味する。また、これらの計算結果は、温度場と反応場が燃料の発熱量と揮発成分の含有量に敏感だったことも明らかにした。

図9はバイオマスおよび石炭の燃焼性に及ぼす粒径の影響を計算した結果である。

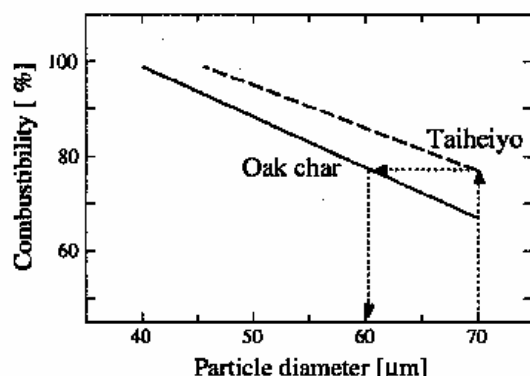


図9 バイオマスおよび石炭の燃焼効率に及ぼす粒径の影響

図9は、27mass%O₂の酸素濃度、200 [(kg-solid fuel) / (1000Nm³-feed gas)]の吹き込み速度の場合の燃焼効率に及ぼす粒度の影響を計算した結果である。この計算結果より、同じ粒径で比較すると、燃焼効率はバイオマスより石炭の方が大きいことが分かる。また、一例として80%の燃焼効率を得るためには、石炭の場合は約70のμmであるのに対して、バイオマスの場合は約60μmとなる。したがって、この計算結果より、バイオマスと石炭が同じ燃焼効率になるためには、バイオマスの粒径を小さくする必要があることが分かった。

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 3件)

- ① A. T. Wijayanta, M. S. Alam, K. Nakaso, J. Fukai, K. Kunitomo, M. Shimizu, Combustibility of Biochar Injected into Raceway of Blast Furnace, Fuel Processing Technology, 査読有、Vol. xxx, No. xxx-xxx, 2013, pp. 1-7
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.01.012>
- ② Ko-ichiro OHNO, Alexander BABICH, Junki MITSUE, Takayuki MAEDA, Dieter SENK, Heinrich Wilhelm GUDENAU and Masakata SHIMIZU, Effect of Charcoal Carbon Crystallinity and Ash Content on Carbon Dissolution in Molten Iron and Carburization Reaction in Iron-Charcoal Composite, ISIJ International, 査読有、Vol. 52, No. 8, 2012, pp.1482-1488

DOI:<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1482>

- ③ Agung Tri WIJATA, Md Saiful ALAM, Koich NAKOSO, Jun FUKAI and Masakata SHIMIZU, Optimized Combustion of Biomass Volatiles by Varying O₂ and CO₂ Level: A numerical simulation using a highly detailed soot formation reaction mechanism, Bioresource Technology, 査読有、Vol.110, 2012, pp.645-651
DOI:10.1016/j.biortech.2012.01.068

[学会発表] (計 5件)

- ① A. T. Wijayanta、中曾浩一、深井潤、清水正賢、レースウェイ内における木質チャーの燃焼解析、粉体工学会 2012 年度第2回西日本談話会、2012年12月21日、北九州
- ② A. T. Wijayanta, M. S. Alam, K. Nakaso, J. Fukai, M. Shimizu, Utilization of char from biomass material in blast furnace, International Workshop on Clean Technologies of Coal and Biomass Utilization, Jun. 28, 2012, Anshan (China)
- ③ J. Fukai, A. T. Wijayanta, M. S. Alam, K. Nakaso, M. Shimizu, Potential of biochar combustion in blast furnace ironmaking, The Energy and Materials Research Conference, Jun. 20, 2012, Torremolinos (Spain)
- ④ A. T. Wijayanta, M. S. Alam, K. Nakaso, J. Fukai, M. Shimizu, Potential of pulverized biochar injection in blast furnace ironmaking, 化学工学会第77年会、2012年3月16日、東京
- ⑤ A. T. Wijayanta, M. S. Alam, K. Nakaso, J. Fukai, M. Shimizu, Bio-char injection for ironmaking blast furnace, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Feb. 23, 2012, Singapore,

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 正賢 (SHIMIZU MASAKATA)
九州大学・鉄鋼リサーチセンター・特命教授
研究者番号：30325500

(2) 研究分担者

深井 潤 (FUKAI JYUN)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：20189905

西岡 浩樹 (NISHIOKA KOKI)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80294891

国友 和也 (KUNITOMO KAZUYA)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：30373806

前田 敬之 (MAEDA TAKAYUKI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：50150496

大野 光一郎 (OHNO KO-ICHIRO)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：50432860