

新規部分乾留木炭内装塊成鉱の開発に関する基礎研究

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 教授 碓井建夫

共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 准教授 中里英樹

共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 助教 小西宏和

1. 緒言

近年、石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料を代替する資源としてバイオマスが注目を集めている。バイオマスとは「エネルギーや素材として利用される再生可能な生物由来の有機性資源」、すなわちカーボンニュートラルであるため、その使用に際して排出される CO₂ は大気中の CO₂ 濃度を増加させないという利点を有している。また、バイオマス資源の量は膨大であり、その年間生産量の 10%のエネルギーが利用可能だとしても、その量は世界の年間一次エネルギー消費量にほぼ匹敵する¹⁾。とりわけ、我が国では未利用の木質系バイオマスが年間約 4270 万トンも発生しており、その有効利用が課題とされている²⁾。

一方、炭材内装塊成鉱は高炉原料である焼結鉱および鉄鉱石ペレットと比較して、高温域において高速還元可能な製鉄原料である。また、炭材内装塊成鉱を用いた場合、焼結などの高温前処理を行うことなく、粉鉱石や炭材粉を利用できること、還元材として石炭、コークス粉、ダスト粉などが利用できること、炭材と鉱石粉を密に混合できるため生産性の向上が望めることなどのメリットがある³⁾。これまで炭材内装塊成鉱を使用する対象プロセスとしては、主に還元鉄を製造するため、ロータリーハース炉内で加熱・還元する、FASTMET、INMETCOなどが検討されてきた。これらのプロセスでは還元速度が非常に速いこと、およびロータリーキルン式の SL/RN 法に比べ、燃料比が低いという利点を有している⁴⁾。最近では、1273 K 以上の高温域で還元反応が高速に進行する特性を生かし、短時間で還元鉄を製造するプロセスがダスト処理の用途で実用化されている⁵⁾。また、セメントをバインダーとしてコールドボンドペレットやブリケットが一部の高炉のシャフト部で少量使用されている^{6,7)}。高炉で多量使用できない理由として、結晶水や付着水の影響によるシャフト上部での昇温・還元遅れ、スラグ比の増加および高温強度の低下による通気性の悪化などが問題とされている。それゆえ、これらの問題を克服するために、被還元性の向上および適度な強度を有する炭材内装塊成鉱の開発が求められている⁸⁾。

このような背景から、文部科学省科学技術振興調整費総合研究「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製錬反応に関する研究プロジェクト」の中で、炭材内装塊成鉱を高炉に装入し、シャフト部における反応の高速化、低温化を目指した基礎研究についても行われた。しかし、還元反応はカーボンと酸化鉄の固体-固体間反応が起点となるため、低温から反応を開始させるには、カーボンと酸化鉄を微粉碎・混合すること⁹⁾、石炭と鉄鉱石を熱間成形することなどの特殊な処理が必要であり¹⁰⁻¹³⁾、一般的な処理方法では非常に難しい

ことがわかった。

本研究では、上記総合研究にあげられた熱保存帯温度低下と還元材比低減、さらには製鉄プロセスにおける CO₂ 排出量の削減を目指し、木質系バイオマスを炭材として用いた新規「部分乾留木炭内装塊成錠」の開発を目的とした。具体的には、中低温において木質系バイオマスを乾留することで揮発分、特に水素を一部木炭に残留させ、木炭を作製した。作製した部分乾留木炭を用いて木炭内装酸化鉄ペレットを作製し、N₂ ガス雰囲気下で等温還元実験を行い、その還元挙動を検討した。

2. 実験

2.1. 試料

木質系バイオマスの試料として市販のスギ木材を、酸化鉄試料として Fe₂O₃ 試薬 (95.0% : 和光純薬工業 (株)) を用いた。スギ木材の分析値と、比較試料としてニューキャッスルブレンド炭の分析値を Table 1 に示す。スギ木材の方が炭素、水素、酸素量が多く、硫黄、窒素量が少ない。木材乾留実験の後、得られた木炭は 64 μm 以下に粒径を揃えた。整粒した木炭と Fe₂O₃ 試薬を、炭材中の固定炭素モル量と被還元酸化鉄中の酸素モル量が等しくなるように、質量比約 1:4 の割合で、遊星型ボールミル (ステンレス鋼製) を用いて 30 min 混合した。ペレット強度を保持するため、バインダーとしてベントナイト (和光純薬工業 (株)) を 1.0 mass% 添加し、イオン交換水を加えてハンドローリング法によって直径約 15 mm、質量約 2 g の木炭内装ペレットを作製した。ベントナイトの組成を Table 2 に示す。その組成より酸化鉄の還元反応にはほとんど影響しないと考えられる。その後、表面付着水を除去するためにペレットをオーブンで 378 K、24 h 以上保持した。

Table 1 Analysis of Japanese cedar and Newcastle blend coal used in this study.

(mass%)

	F.C.	V.M.	Ash	S	C	H	O	N
Japanese cedar	12.05	87.38	0.57	0.01	52.52	6.76	40.4	0.03
Newcastle blend coal	53.4	41.3	5.3	0.55	74.7	1.49	12.9	5.13

Table 2 Chemical analysis of Bentonite used in this study.

(mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
58.79	14.27	2.99	0.70	1.28	0.70	3.42

2.2 木材乾留実験

木炭内装ペレットに用いる部分乾留木炭を得るため、木材乾留実験を行った。木材乾留装置を Fig. 1 に示す。木材充填層は、プログラム温度制御式のシリコニット電気炉を用いて、200 K/h で加熱した。ここで、各ガス流量の定量(いわゆる内部標準法)のため、一定流量 $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (s.t.p.)の N_2 ガスを乾留ガスに付加した¹⁴⁾。 N_2 ガスは Fig. 1 の乾留反応管上部のパイプから流入し、乾留反応管内部の木材充填層を通過し、ここで揮発分と混合した後、タールフィルター(グラスウール)によりタールを除去した。得られたガス成分については 20 min 毎にガスクロマトグラフ((株)島津製作所 : GC14B)によって分析した。乾留実験に用いた木材は 200 g である。木材乾留の昇温パターンを Fig. 2 に示す。室温から乾留最高温度 $T_{C,\text{max}} = 823$ 、1073、1273 K まで 200 K/h で昇温し、 $T_{C,\text{max}}$ 到達後、乾留時間 $t = 360 \text{ min}$ まで $T_{C,\text{max}}$ で保持した。その後、同一流量の N_2 ガス流通下で放冷した。

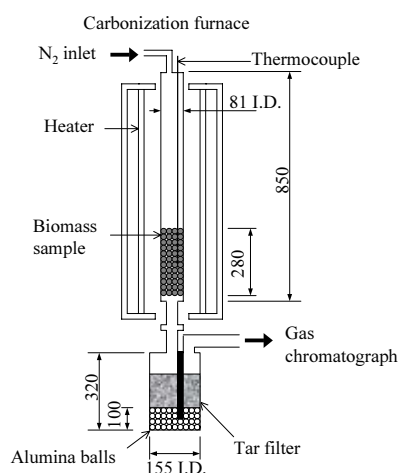


Fig. 1. Schematic draw of experimental apparatus for carbonization; dimensions in mm.

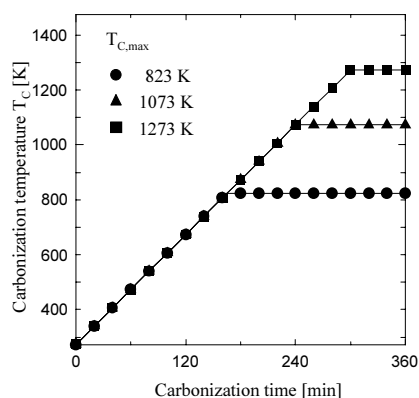


Fig. 2. Changes of carbonization temperature with time.

2.3. 木炭内装酸化鉄ペレットの等温還元実験

作製した試料をアルミナ坩堝に入れ、 N_2 ガス雰囲気下で 1073、1173、1273 K に昇温した炉内に設置し、等温還元実験を行った。生成ガスはガスバッグで捕集し、ガスクロマトグラフによりガス組成を求め、還元率 F を算出した。還元時間は 60 min、生成ガスのサンプリング間隔と N_2 ガスの流量は 1073、1173 K で 10 min、 $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (s.t.p.)、1273 K で 5 min、 $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (s.t.p.)とした。

3 結果と考察

3.1. 木材乾留ガスの発生挙動

$T_{C,max} = 1273$ K で乾留した際のスギ木材 1 kg 当たりの生成ガス流量の経時変化を Fig. 3 に示す。約 500 K から CO、CO₂ が生成し始め、600 K 付近でその生成量は最大となる。その後、CO₂ は 800 K 以上でほとんど生成しなくなる。一方、CO は 800 K 付近から生成量がなだらかに減少する。CH₄ および高次の炭化水素系ガスは 600 K 付近から生成し始め、約 800 K で生成量が最大となった後、減少した。H₂ は 800 K から生成し始め、生成量は 1100 K 付近で最大となり、その後、なだらかに減少していった。すべてのガスについて 1273 K ではその生成量が非常に小さくなったため、 $T_{C,max} = 1273$ K の木炭の残留揮発分は少ないことが示唆される。

$T_{C,max} = 1073$ K で乾留した際のスギ木材 1 kg 当たりの生成ガス流量の経時変化を Fig. 4 に示す。 $T_{C,max} = 1273$ K 乾留の際と同様な傾向を示している。しかし、H₂ の生成ピーク付近 1073 K で昇温を止めたため、それ以降の H₂ 生成量は急激に減少する。ここで得られた $T_{C,max} = 1073$ K の木炭には、CO、CH₄、H₂ などの還元性ガスが揮発分として $T_{C,max} = 1273$ K の木炭よりも多量に残存していることが示唆される。

$T_{C,max} = 823$ K で乾留した際のスギ木材 1 kg 当たりの生成ガス流量の経時変化を Fig. 5 に示す。823 K で昇温を止めたため、H₂ はわずしか生成しなかった。ここで得られた $T_{C,max} = 823$ K の木炭には、 $T_{C,max} = 1073$ 、1273 K の木炭よりもさらに多量の揮発分が残存していることが示唆される。

3.2. 乾留ガス組成分析および石炭との比較

得られた部分乾留木炭および比較試料である部分乾留石炭チャーの工業分析および化学分析値を Table 3 に示す。 $T_{C,max} = 823$ K の木炭の揮発分は 22 % と、 $T_{C,max} = 1073$ K よりも 10% 以上高かった。石

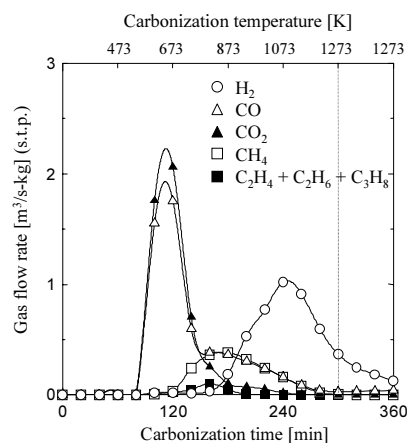


Fig. 3. Variations of gas flow rate with carbonization time using Japanese cedar at $T_{C,max} = 1273$ K.

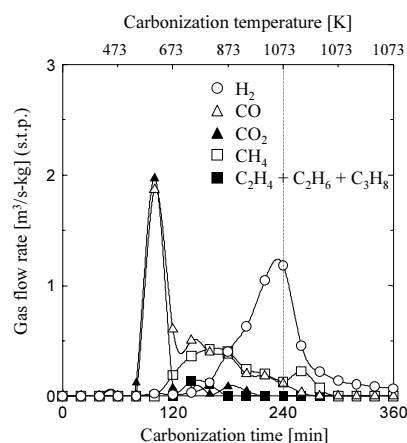


Fig. 4. Variations of gas flow rate with carbonization time using Japanese cedar at $T_{C,max} = 1073$ K.

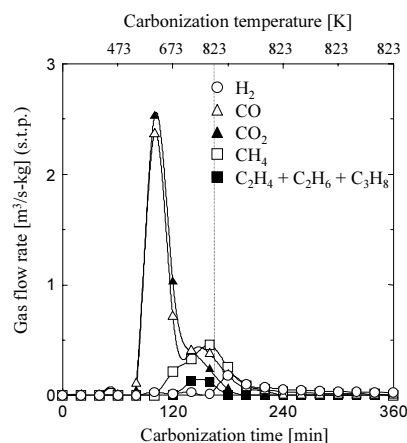


Fig. 5. Variations of gas flow rate with carbonization time using Japanese cedar at $T_{C,max} = 823$ K.

炭チャーも同様に、 $T_{C,max} = 823 \text{ K}$ の揮発分が、 $T_{C,max} = 1073 \text{ K}$ よりも 14%高かった。木炭と石炭チャーの揮発分をそれぞれの $T_{C,max}$ で比較すると木炭の方が 5%から 7%高かった。残留揮発分量の結果を踏まえると、木炭の方が還元に有利であることが示唆される。

スギ木材の乾留により生成したガス成分の総体積を Fig. 6 に示す。比較データとして石炭乾留時に得られた値¹⁵⁾も示す。スギ木材乾留では $T_{C,max}$ が低いほど生成ガスの量は少ない。ここで H_2 以外のガス成分の生成量の変化は小さかったが、 H_2 は $T_{C,max}$ の低下とともに大きく減少した。このことから $T_{C,max} = 823 \text{ K}$ の木炭には多量の H_2 が残存していることが示唆される。

石炭とスギ木材を $T_{C,max} = 1273 \text{ K}$ で比較すると、石炭では CH_4 および高次の炭化水素系ガス、 H_2 が 2 倍以上生成した。このことから石炭は揮発分として H_2 をスギ木材よりも多く含有しているので、酸化鉄の還元に対する H_2 の寄与は木炭より大きいことが示唆される。

Table 3 Analysis of charcoal and char obtained by carbonization of Japanese cedar and Newcastle blend coal at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273\text{K}$.

	Component	F.C.	V.M.	Ash	C	H	O	N	S
Charcoal	$T_{C,max} = 823 \text{ K}$	76.02	22.09	1.29	84.23	2.52	11.95	-	0.01
	$T_{C,max} = 1073 \text{ k}$	88.62	9.45	1.93	91.90	0.91	5.20	-	0.06
	$T_{C,max} = 1273 \text{ K}$	90.13	7.66	2.21	92.16	0.92	3.91	0.69	0.11
Char	$T_{C,max} = 823 \text{ K}$	72.17	15.93	11.9	75.33	2.87	7.31	2.06	-
	$T_{C,max} = 1073 \text{ k}$	82.7	4.43	12.87	81.52	1.54	1.91	1.74	-
	$T_{C,max} = 1273 \text{ K}$	83.21	2.51	14.28	81.69	0.9	1.34	1.27	-

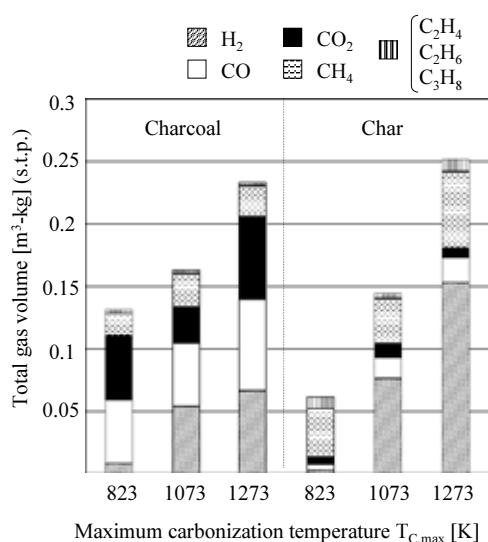


Fig. 6. Total gas volumes generated by carbonization of charcoal and coal as functions of maximum carbonization temperature $T_{C,max} = 823, 1073, 1273 \text{ K}$.

3.3 木炭内装ペレットの還元挙動の検討

3.3.1. 1073 K 等温還元

部分乾留木炭内装ペレットを1073 Kで等温還元した際の生成ガス流量の経時変化をFig.7に示す。酸化鉄の還元により多量のCO₂が生成していることがわかる。また、その生成量はT_{C,max}が低いほど多くなった。一方、T_{C,max} = 823 KではH₂、COが発生していたが、T_{C,max} = 1073、1273 Kでは生成しなかった。

ここで、部分乾留木炭内装ペレットの還元におけるガス流量から還元率を計算した。得られた還元率曲線をFig. 8に示す。還元初期10 minではT_{C,max} = 1073 Kの還元率が高い値を示した。一方、T_{C,max} = 1273 Kの試料では30 minまで還元率は急激に高くなるが、それ以降はほぼ一定の値となった。60 min経過時点の還元率は21~24%で、T_{C,max}の低いものほど高かった。これらの結果から、1073 K等温還元では60 min以降に揮発分による酸化鉄の還元効果が確認されたが、還元初期においては揮発分による還元効果が確認できなかった。

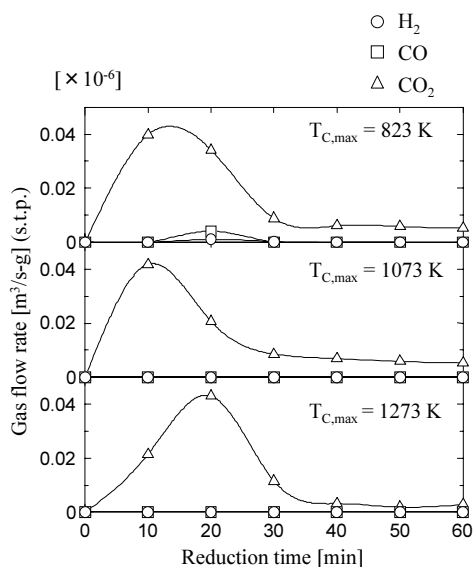


Fig. 7. Variations of gas flow rate of carbon composite pellets using semi-charcoal during reduction at 1073 K in N₂ gas atmosphere.

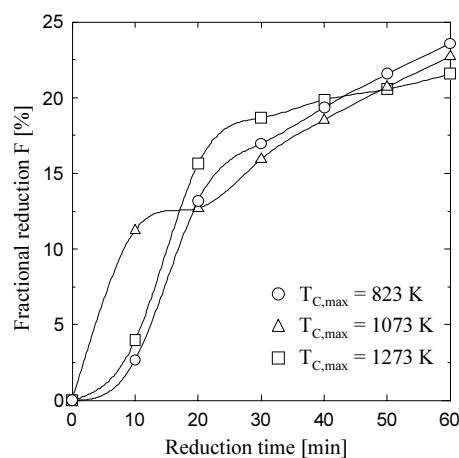


Fig. 8. Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal at $T_{C,\text{max}} = 823, 1073, 1273$ K with time at 1073 K in N₂ gas atmosphere.

3.3.2. 1173 K 還元

部分乾留木炭内装ペレットを1173 Kで等温還元した際の生成ガス流量の経時変化をFig.9に示す。生成ガスは主にCO₂であったが、1073 K還元するときよりCO生成量が増加した。40 min以降ではH₂、CO、CO₂の生成量が一定の割合で平衡した。ここで、生成したH₂は木炭中

の水分とカーボンとのソリューションロス反応により生成した可能性がある。

1173 Kにおける還元率曲線をFig. 10に示す。60 min経過時点での還元率は30~50%で、 $T_{C,max}$ が1073 K > 823 K > 1273 Kの順で高いことがわかった。ここでは $T_{C,max}$ が低いほど、すなわち揮発分量が多い試料ほど還元が促進されると推測したが、 $T_{C,max} = 823$ Kと1073 Kの還元率の結果が異なっていた。これらの原因として、多量の揮発分によってペレットに亀裂が生じ、揮発分と酸化鉄との反応が充分進行しなかったことが示唆される。

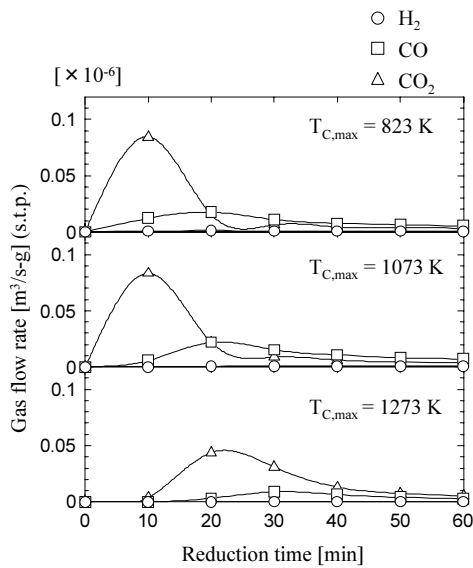


Fig. 9. Variations of gas flow rate of carbon composite pellets using semi-charcoal during reduction at 1173 K in N_2 gas atmosphere.

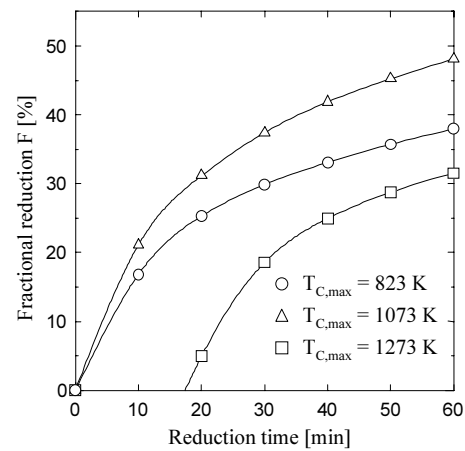


Fig. 10. Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K with time at 1173 K in N_2 gas atmosphere.

3.3.3. 1273 K 還元

部分乾留木炭内装ペレットを1273 Kで等温還元した際の生成ガス流量の経時変化をFig.11に示す。生成ガスはすべての試料で同じような経時変化を示した。各ガス成分は $T_{C,max} = 823$ Kでは55 min、 $T_{C,max} = 1073$ Kでは50 min、 $T_{C,max} = 1273$ Kでは60 minで生成なくなり、還元反応が終了したことがわかった。

1273 Kにおける還元率曲線をFig. 12に示す。この温度では還元反応は非常に速く進み、 $T_{C,max}$ 、すなわち揮発分による還元率の差はほとんど生じなかった。このことから高温域では還元反応に対する揮発分の効果が小さいことが示唆された。

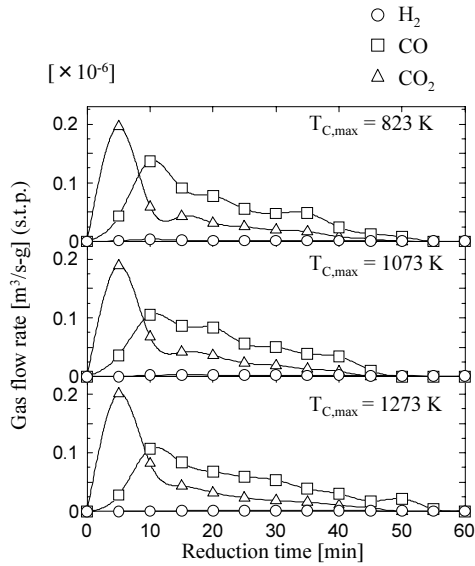


Fig. 11. Variations of gas flow rate of carbon composite pellets using semi-charcoal during reduction at 1273 K in N_2 gas atmosphere.

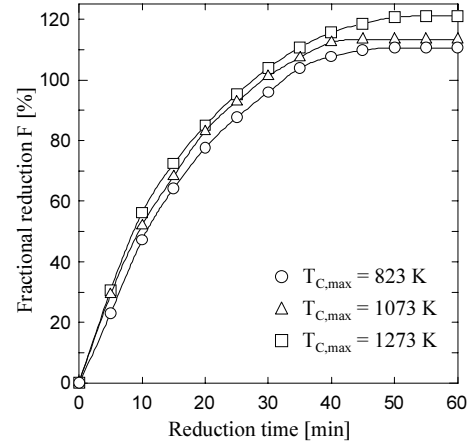


Fig. 12. Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273\text{ K}$ with time at 1273 K in N_2 gas atmosphere.

3.4. 石炭との還元率の比較

1073 K における木炭内装ペレットと比較データ¹⁶⁾として石炭チャー内装ペレットの還元率曲線を Fig. 13 に示す。石炭チャー内装ペレットでは揮発分量の差による還元率の違いが明らかとなっている。木炭内装ペレットは 3 種類とも $T_{C,max} = 823\text{ K}$ の石炭チャー内装ペレットより還元率が低いことがわかった。これらの結果から、石炭チャーの方が水素を多く含有しているため、酸化鉄の還元がより速く進行したことが示唆された。さらに、1273 K 還元における木炭内装ペレットと石炭チャー内装ペレットの還元率曲線を Fig. 14 に示す。ここでは木炭内装ペレットの還元が非常に速く進行しており、全ての試料において木炭内装ペレットの方が還元率が高い値を示した。これらの結果から、1273 K の高温域では、非晶質な構造を持つ木炭の方が結晶性の良い石炭よりも還元性が高いことがわかった。

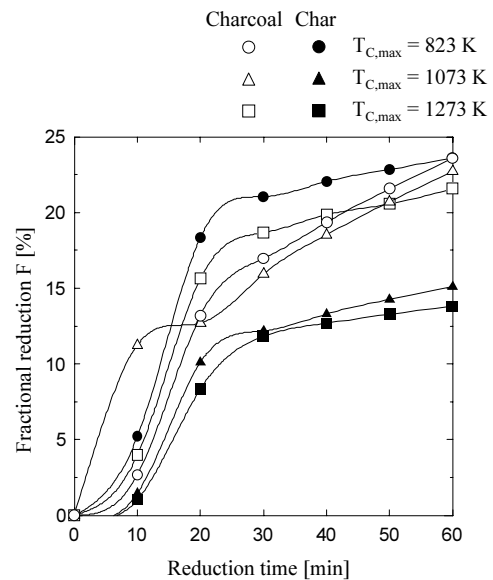


Fig. 13. Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal and semi-coal-char at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273\text{ K}$ with time at 1073 K in N_2 gas atmosphere.

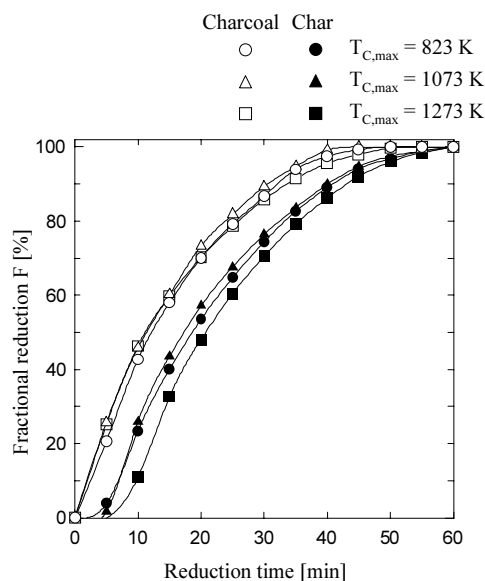


Fig. 14. Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal and semi-coal-char at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K with time at 1273 K in N_2 gas atmosphere.

4. 結論

乾留最高温度 $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K で部分乾留した木炭(スギ)を用いて、木炭内装酸化鉄ペレットを作製し、その還元挙動を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) $T_{C,max} = 823$ K で乾留することで、 $T_{C,max} = 1273$ K で乾留した木炭よりも、約 14% 多く揮発分を残留させることができた。また、残留揮発分は主に H_2 であった。乾留ガス成分の総体積において、スギ木材は石炭と比べて H_2 の割合は小さいことがわかった。
- (2) 1073 K 等温還元では 60 min 経過時点の還元率は 21~24% で、 $T_{C,max}$ の低いものほど高かった。
- (3) 1273 K 等温還元ではすべての $T_{C,max}$ の試料で、50~60 min で還元反応が終了した。どの試料の還元率もほぼ同じ値を示し、還元に対する揮発分の効果は小さかった。また 1273 K ではすべての $T_{C,max}$ の試料で石炭チャーの試料よりも高い還元率を示した。

参考文献

- 1) 文部科学省科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター 編著：水素エネルギー最前線，工業調査会，2003.
- 2) 井熊均 編著：図解よくわかるバイオエネルギー，日刊工業新聞社，2004.
- 3) 小野陽一，井口義章，碓井建夫，高橋礼二郎，葛西栄輝，山口一良，内藤誠章，清水正賢，川口尊三，上城親司：酸化鉄の炭素還元の基本と応用，日本鉄鋼協会学会部門高温プロセス部会還元反応研究グループ，2000.
- 4) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi, and A.Uragami : *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998), 405.

- 5) M.Takahashi, H.Oda, T.Ibaragi, H.Otsuka, T.Takashima and S.Nonoyama : *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 149.
- 6) M.Inoue, H.Watanabe, H.Kamiyama, K.Takatani and Y.Oda : *Tetsu-to-Hagane*, **72** (1986), S885.
- 7) S.Takagi, H.Maeda, A.Yumura, K.Takatani, T.Osawa, Y.Fujiwara and K.Mio : *Tetsu-to-Hagane*, **72** (1986), S886.
- 8) M.Nakano, M.Naito, K.Higuchi and K.Morimoto : *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2079.
- 9) J.Vahdati Khaki, Y.Kashiwaya, K.Ishii and H.Suzuki : *ISIJ Int.*, **42** (2002), 13.
- 10) A.Kasai, Y.Matsui, F.Noma, H.Iwakiri and M.Shimizu : *Tetsu-to-Hagane*, **87** (2001), 313.
- 11) Y.Ueki, T.maeda, M.Shimizu, Y.Matsui and A.Kasai : *Tetsu-to-Hagane*, **89** (2003), 1205.
- 12) A.Kasai, M.Naito, Y.Matsui and Y.Yamagata : *Tetsu-to-Hagane*, **89** (2003), 1212.
- 13) Y.Matsui, M.Sawayama, A.Kasai, Y.Yamagata and F.Noma : *ISIJ Int.*, **43** (2303), 1904.
- 14) T.Usui, N.Inoue, T.Watanabe, T.Yokoyama, T.Oyama and Z.Morita : *Ironmaking Steelmaking*, **31** (2004), 479.
- 15) H.Konishi, T.Usui and K.Azuma : *Tetsu-to-Hagane*, **92** (2006), 12.
- 16) A. Yamashita, H. Konishi and T. Usui : *CAMP-ISIJ*, **19-4**(2006), 805.