

CO₂排出削減に向けた高炉吹込みバイオマスの組成制御

植田 滋*・井上 亮*・有山 達郎*

Control of Biomass Composition for Optimum Injection in Blast Furnace to Mitigate CO₂ Emission in Ironmaking Process

Shigeru UEDA, Ryo INOUE and Tatsuro ARIYAMA

Synopsis : Decrease of carbon dioxide emission is a serious subject in the steel industry. Although low reducing agent operation of blast furnace is a primary method in ironmaking, many different ways should be taken. Utilization of biomass as a carbon-neutral reducing agent is an attractive one for ironmaking. However, since the calorific value is relatively low as an injection material and the oxygen content derived from the functional group is higher than coal, the direct injection of raw biomass into the blast furnace is not favorable. Optimized carbonization of biomass is proposed to keep high carbon yield and to attain selective oxygen removal by controlling the atmosphere, heating time and temperature condition. In carbonization, it was clarified that the carbonization of biomass from 300 to 500°C in the inert gas atmosphere improves the replacement ratio of coke and the crushability by intentionally changing the biomass composition and structure. It was estimated that the combustibility of the carbonized biomass became similar to pulverized coal. The effect of carbonized biomass injection into blast furnace was estimated with Rist diagram. The injection of biomass carbonized in the optimized condition effectively decreases CO₂ emission from the ironmaking process.

Key words : blast furnace; biomass injection; carbonization; carbon dioxide emission; global warming.

1. 緒言

地球温暖化問題への対応はあらゆる産業において重要課題である。2006年度の我が国の鉄鋼業におけるエネルギー起源のCO₂発生量は1億8800万トンであり¹⁾、鉄鋼業にとって温暖化ガス排出の削減は緊急性が高い。また近年の国際論議で明らかのように、地球温暖化問題は長期的な課題でもあり、将来的には50%削減など大幅削減を目標にした新技術の開発、保有が望ましい。

鉄鋼プロセスにおけるCO₂発生削減のためには、高炉の低還元材比操業が基本であり²⁾、高品位原燃料の使用によってその達成が相対的に容易となる。しかし、我が国では安価原燃料使用など固有の原料条件もあり、諸外国に比べて安定的な低還元材比操業の達成には制約もある。よって、実質的なCO₂排出削減を達成するために、システムエクステンションとしての廃棄物利用、あるいはバイオマスなどカーボンニュートラルの還元材利用など多角的な取り組みが必要であろう。鉄鋼におけるバイオマスの利用に関しては、コークス炉での利用を目的とした基礎研究^{3,4)}、また欧州のULCOSプロジェクトでも炭化を経由した木質系バイオマスの高炉への吹込みが検討されている⁵⁾。コークス炉投入についてはコークス強度低下の懸念から使用比率が限られる。高炉吹込みについては、単なる炭化では炭素収率が10%以下と低くなると予測される。農林水産省

「バイオマスニッポン技術戦略」にあるように我が国に取ってバイオマスは注目される原料であり⁶⁾、今後、穀物系のみならず廃棄物系、間伐材などを対象に利用拡大をすべきであるが、量に関し限定的な資源であり、効率的な用途開発をすべきである。本報告ではバイオマスを高炉吹込み還元材として効果的に用いるための最適な事前処理方法と、CO₂削減から見た評価について報告する。

2. バイオマス利用の課題と事前処理の考え方

国内における主な未利用バイオマスとして建築廃木材、間伐材、農作物非食部があり、年間の発生量は1400万トンにのぼる⁶⁾。デンプン系バイオマスのエタノール転換は既に商用化されている。廃木材、間伐材などセルロース系バイオマスはセルロース、リグニンが主成分であり、燃料化として代表的なエタノール製造に向けた糖化のためには加水分解などの事前処理を必要とし課題もあるが、将来的には地球温暖化対策のために重要なエネルギー源であり、その利用に向けての技術開発は活発化している。また、最近ではRPS制度の制定もあって小規模の発電所などでは廃木材の燃料利用は進展している⁷⁾。

鉄鋼プロセスにおける高炉吹込みではバイオマスは微粉炭と比べて発熱量が低く、高い含水率のため羽口先の分解熱保障から高炉操業範囲を狭くし⁸⁾、また粉碎性が良好で

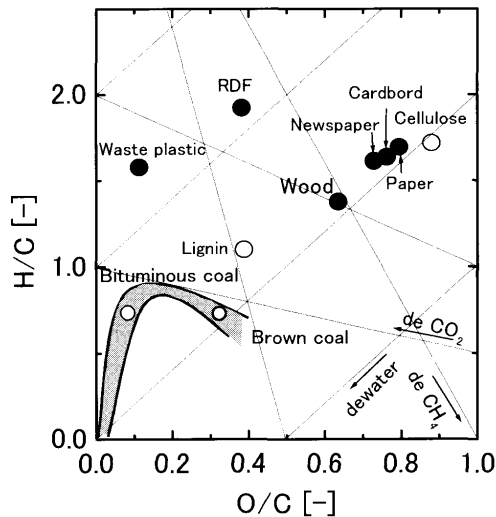


Fig. 1. Composition of biomass on van Krevelen coal band.

ないため、吹き込み還元材には適していない。しかし、再生可能な炭化水素源であり、組成、性状を適切に制御できれば有効な鉄鋼原料になり得る。Fig. 1に van Krevelen のコールバンド上に石炭、廃プラと対比して一般的なバイオマス等の組成を示す⁹⁾。木材は灰分が少なく、紙類は多いが、炭素、水素、酸素比はバイオマスの材質による差は小さい。また木質および草本バイオマス、古紙類は瀝青炭、褐炭と比較して酸素、水素共に高い組成を示す。セルロースは六単糖が鎖状構造を、リグニンは3次元状複雑構造をとり、架橋酸素および官能基由来の酸素を多く含む。これらの酸素成分が低発熱量の主因であり、この酸素分を選択的に取り除けば、石炭組成に近づけることが出来る。ヘミセルロース、セルロースおよびリグニンの分解温度はそれぞれ180~300°C、250~400°C、280~550°Cであるため¹⁰⁾、温度を制御した乾留により水分およびセルロースを選択的に分解出来る可能性がある。また、セルロースは木材組織において強固な骨材組織の役目を果たしており、これらの分解によって粉碎性も改善できる可能性がある。本研究では高炉吹き込みの対象として木質系バイオマスを主に、また古紙類も廃棄物系バイオマスとして注目されるため研究対象に含め以降の実験を行った。

3. 乾留によるバイオマスの組成制御実験

3.1 乾留条件と収率

本研究で実験に用いたバイオマスと石炭の組成を Table 1 に示す。乾留温度と雰囲気の影響を見るために、示差熱天秤を用いて乾燥した杉(cedar)を対象に一定速度の昇温下における温度と重量変化の関係を測定した。約50mgの試料片を白金皿の中央に置き乾留に供した。昇温速度は0.33°C/sと設定し、アルゴンあるいは乾燥空気を3.33 mL/sの流速で流し雰囲気制御した。測定結果を Fig. 2 に示す。

Table 1. Ultimate analysis of biomass samples.

Samples	C [wt%]	H [wt%]	O [wt%]	Ash [wt%]
Cedar	48.3	5.93	45.1	0.66
Cypress	48.9	5.97	45.1	0.00
Paper	40.6	5.61	50.1	3.75
Recycle paper	40.5	5.29	46.2	7.99
Card Board	39.8	5.40	46.1	8.73
Coal	82.3	5.82	9.12	8.30

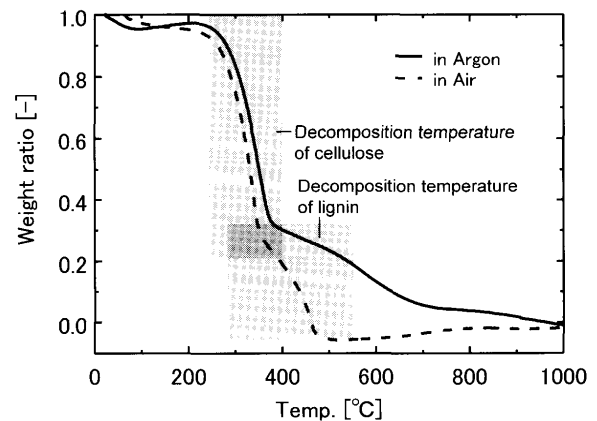


Fig. 2. Weight change of wood by heating in argon and air.

縦軸は初期重量との比を表す。アルゴン、空気中いずれも、300°C前後の重量減少が大きい、これはセルロースの分解域に相当する。350°C以上のリグニン分解温度域ではアルゴン中に比べ空気中試料の減少量が大きい。空気中では酸素の影響によりリグニンの分解の際に脱炭酸、脱炭化水素が同時に進行し、炭素の歩留まり低下が顕著となることが原因として挙げられる。700°C以上ではいずれの場合も収率は10%以下となる。本結果から、500°C以下の乾留温度、かつ無酸素の不活性ガス雰囲気を選択することによって、約20%の収率を確保できると予測される。

3.2 乾留温度と組成変化

所定の乾留時間における種々のバイオマスの重量変化を調査するために、アルゴン中でおよそ10mm×10mm×50mmの大きさに切り出しあるいは積層した、杉、檜(Cypress)、再生紙、新聞紙、ダンボールを所定の温度で7200s乾留し重量変化率を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2の昇温加熱の場合、温度上昇に伴うセルロースからリグニンへと分解の影響が鋭敏に現れ、重量変化は大きい、Fig. 3の7200s、等温乾留した試料の重量変化はFig. 2に比べ、温度に対する変化は緩い傾向を示す。ただし、全体に250~300°Cの間での重量変化が大きく全体傾向は同一である。また、試料間の差異は小さい。総合的に、Fig. 2の昇温加熱と比較して7200s間乾留した試料は重量比が低い。加熱時間により重量の差が生じることから、バイオマス乾留には反応時間依存性があることが予測される。さらに、雰囲気の影響を確認するために、杉、檜をア

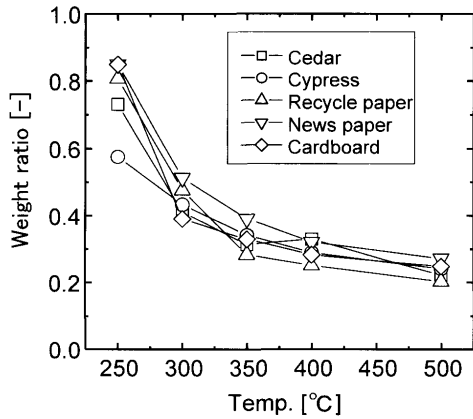


Fig. 3. Weight change of biomass and papers by carbonization in argon.

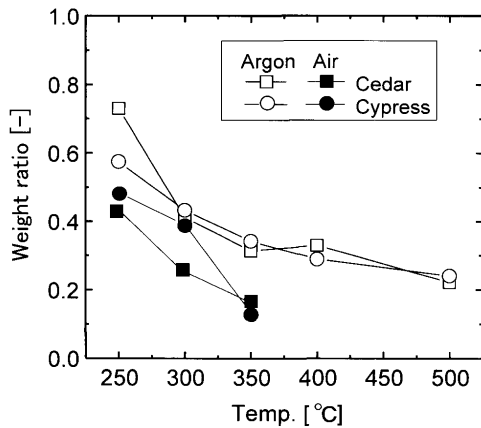


Fig. 4. Weight change of cedar and cypress by carbonization.

ルゴンおよび空気中で乾留を行った結果を Fig. 4 に示す。Fig. 2 と同様に、空気中では酸素の影響により重量減少が大きく、チャー収率は大きく低下する。

以上の乾留実験に伴う組成変化を見るために、各乾留試料の元素分析を行った。杉(cedar)と檜の組成変化をコールバンド上に表した(Fig. 5)。アルゴン中での乾留は温度上昇と共に脱水線に沿って進み、250°Cと300°Cの間に大きな組成変化があることが判る。また、350°Cと400°Cの間では組成変化が脱水線を外れ、脱メタン反応と脱炭酸反応が複合的に起きていることが推測される。さらに350°C以上の温度域では脱水、脱メタン、脱炭酸が複合的に起きていることが判る。350°C以上の乾留で得られるバイオマスチャーは石炭の組成域に漸近する。組成をもとにした石炭の発熱量の推算式¹¹⁾によればこれらのバイオマスチャーの発熱量は微粉炭の発熱量に近くなる。また、空気中の乾留では酸素による反応により、アルゴン雰囲気の場合と比較してH/Cが大きく低下し、Fig. 2, Fig. 4の結果からわかるようにチャーの収率自体も低下するため、エネルギー回収効率の面からは不利であることが判る。

したがって、乾留温度、雰囲気を変更した Fig. 2, Fig. 4

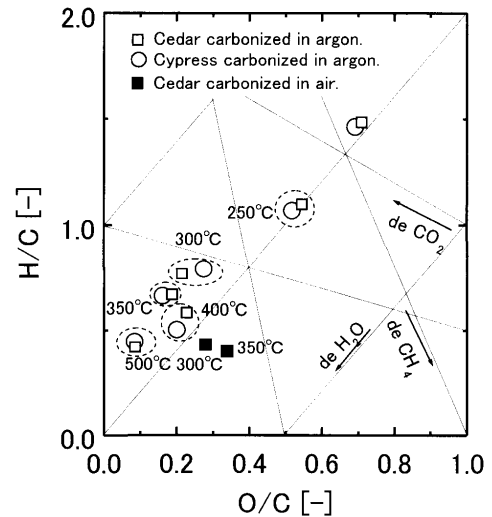


Fig. 5. Composition change of cypress and cedar with carbonization.

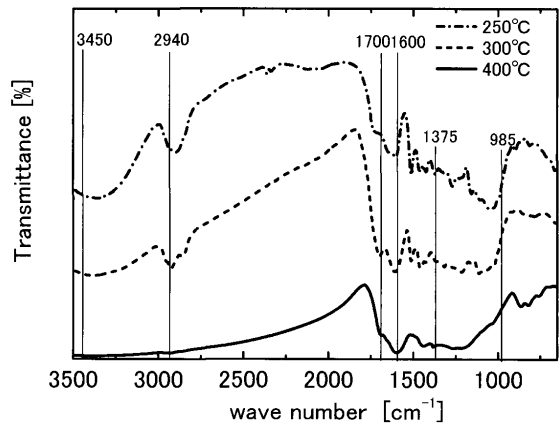


Fig. 6. Change of infrared spectra for biomass char with carbonization.

と Fig. 5 の乾留実験の結果から、高い収率を確保し、高炉吹込みの微粉炭と同程度の置換率を確保するためには、無酸素雰囲気中で350~500°Cの温度条件が適すと考えられる。また、最適な乾留時間は対象とするバイオマス試料の大きさ、形状に依存する。

4. バイオマスチャーの構造変化

バイオマスに対する赤外分光光度法を用いた観察が報告されており¹²⁻¹⁴⁾、赤外光の透過率測定から、バイオマスチャー中の元素の結合状態を推定することが出来る。KBr錠剤中に74 μm以下に粉碎した試料を分散し、FT-IRを用いて測定を行った。杉をアルゴン中において250, 300, 400°Cで乾留して得たバイオマスチャーの赤外吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。

250°C, 300°Cで乾留した試料に現れている3450 cm⁻¹のOH基による吸収と2940 cm⁻¹のC-Hの伸縮による吸収¹³⁾が400°Cでは認められなくなる。1600 cm⁻¹前後のC=Cと

1700 cm⁻¹のC=O伸縮振動は前温度域で明確に確認できる。セルロースに認められる985, 990, 1030, 1055, 1110, 1160, 1205, 1375 cm⁻¹の吸収¹³⁾付近に250°C, 300°Cでは吸収が確認できるが400°Cでは存在しない。赤外分光光度法によっても、300°Cから400°Cの間でセルロース構造が変化することが推測され、乾留による重量減少および以下の粉碎試験の結果と合致する。

5. バイオマスチャーの粉碎性

木質系バイオマスは一般にセルロースが組織の骨格を成し、リグニンが接着材の機能を持つ強固な組織であり、一般に木質系バイオマスは無処理の状態での粉碎では針状となりやすい。そのため、気流輸送性が良好でなく高炉吹き込みに適さない。既に粗粒廃プラの造粒時に廃木材を混合する方法も提案されているが¹⁵⁾、粗粒廃プラスチックに木材を混合して吹き組むため、微粉炭吹き込み用の羽口をそのまま利用することが出来ないため限定的な使用法にとどまる。

乾留処理を施しセルロースが分解したバイオマスは無処理のものに比べて粉碎性の向上が期待できるため、バイオマスチャーの粉碎性を調べた。上記のバイオマス乾留実験で得られた杉のバイオマスチャーを75φ×90 mmステンレス製転動ボールミルに試料2~3 gとφ7.5 mmステンレスボールを容器容積の約40%程度と共に充填し1.0周/秒で回転し1800 s粉碎を行った。

粉碎後の試料写真をFig. 7に示す。(a)は250°Cにおける乾留試料の光学顕微鏡、(b)は300°C、(c)は400°CのSEMによる観察結果である。250°Cの試料は良好な粉碎が出来ず針状の粗粉末であるが、300°C以上で乾留を行った試料は不定形の微粉が得られている。セルロースの分解が起きる温度以上の処理で粉碎が可能になった。Fig. 8に300°Cおよび400°Cで乾留、粉碎した上記試料のマイクロトラックによる粒度分布測定結果を示す。300°Cの試料では50 μm付近に分布のピークが認められるが、80%以上の粒子は100 μm以下の粒度である。また、400°Cの試料では200 μm以上の粒子は認められない。通常の高炉吹き込み用微粉炭は気流輸送、レースウェイの燃焼条件から一般に740 μm以下、70~80%程度の粒度が採用されている。本実験では実高炉プロセスとは粉碎条件が異なるとはいえ、300°C以上で乾留したバイオマスチャーの粉碎性は無処理のバイオマスに比べて良好であり、微粉炭と同程度に粉碎することは容易であると推測される。粒子形状も不定形であるため、石炭と共に混砕し、現状の微粉炭吹き込みラインを活用した吹き込みが可能と思われる。

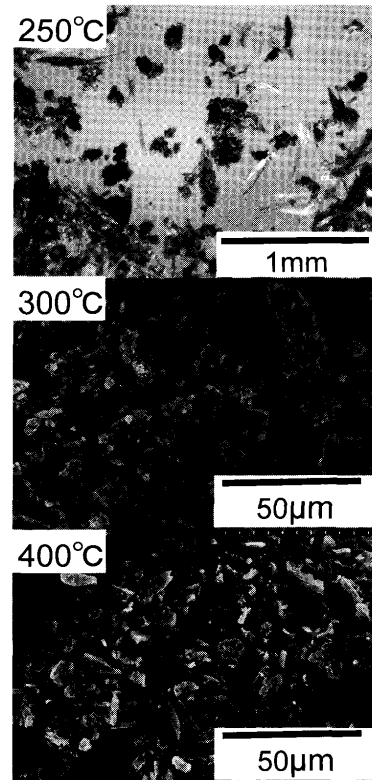


Fig. 7. Photograph of biomass char structure after grinding.

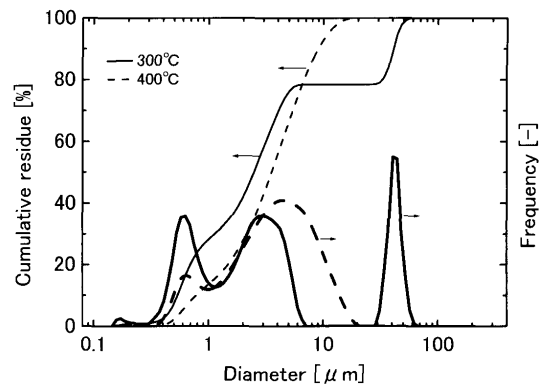


Fig. 8. Size distribution of grinded biomass char carbonized at 300 and 400°C.

6. バイオマスチャーの燃焼性評価

バイオマスチャー高炉吹き込み時のレースウェイ内燃焼性を評価するために300, 400, 500°Cで乾留した杉のバイオマスチャー、コークスおよび微粉炭(VM34%)の単一粒子をレーザー急速加熱によって燃焼させ、高速度CCDカメラによって観察、比較した。各試料について、粒径を125~1490 μmに調整した単一粒子を採取し、ステージに付着し、レーザーヒータ装置にセット後、常圧、大気雰囲気条件においてレーザーを照射し、高速度カメラ(250 fps)により粒子の状態を撮影した。

それぞれの試料の燃焼反応の例をFig. 9に示す。図中の

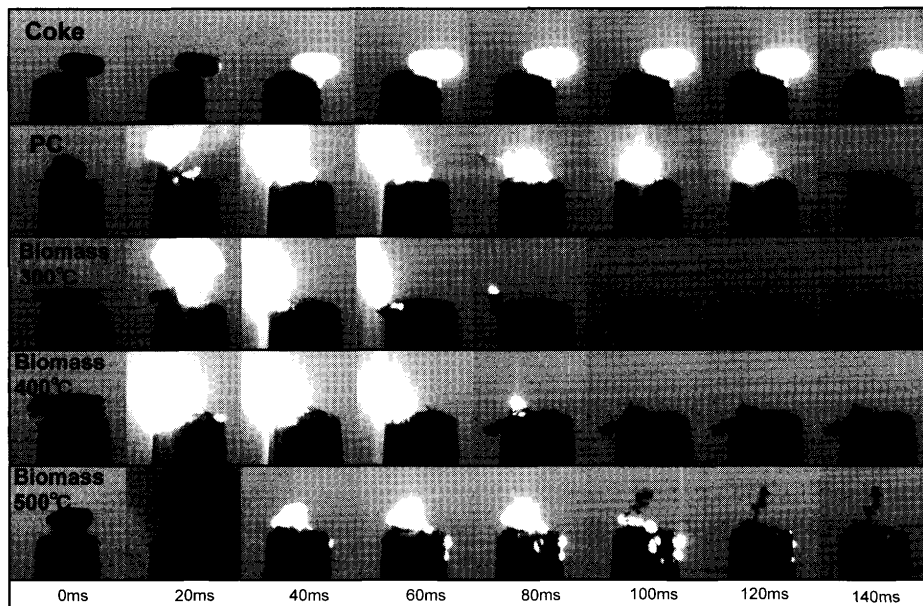


Fig. 9. High speed photograph of coke, pulverized coal and char derived biomass under combustion.

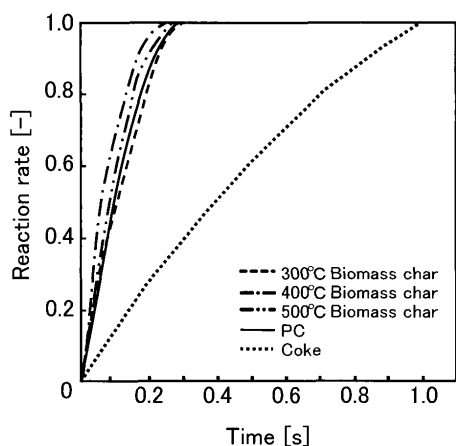


Fig. 10. Combustion behavior of char, pulverized coal and coke by rapid heating.

下方の台形部分は試料ステージである。上段からコークス、微粉炭および300, 400, 500°Cで乾留したバイオマスチャーを20msごとに示す。図中白色部は試料の燃焼輝炎を示す。各試料5サンプルに対して、高速度カメラの画像処理によって輝炎面積を測定して、それを平均化することで燃焼反応率を定量化した(Fig.10)。本結果では燃焼終了までに要した時間はバイオマスチャーと微粉炭がほぼ同一で0.25s, コークスは1.00sである。バイオマスチャーの処理温度と燃焼時間に顕著な相関性は見られないが、400°Cで乾留した試料がわずかに速い。いずれも微粉炭と同様に燃焼性が良好であると判断できる。乾留後のチャーの元素分析では、バイオマスチャーはO/C, H/Cは共に微粉炭と同等であり、コークスに比べ発熱量は低い反面、残留揮発分の着火効果により燃焼性に関して良好と推測される。本観察は室温空気中で行ったため、高炉内の雰囲気と昇温条件が異なることからレースウェイ内を再現した燃焼実験な

どによる確認を要するが、単一粒子の燃焼実験では300°Cから400°Cの条件で乾留したバイオマスチャーの燃焼性は微粉炭と同等と推測される。

7. バイオマス高炉吹込み時の操業条件とCO₂削減効果

Ristモデルによって羽口からの各種還元吹込み材時の物質収支、熱収支から操業条件を求めた。羽口先温度(TFT)を一定とし製鉄プロセス全体からのCO₂排出量を算出した。5000m³級の高炉を想定し、吹込み還元材として微粉炭、木質バイオマスチャーを組み合わせ合計150kg/thm, シャフト効率0.92, 送風温度1150°C, 出鉄温度1550°C, 羽口先温度2150°Cと一定になるように酸素富化とコークスの使用量を設定した。このときバイオマスチャーの発熱量は乾留した杉試料中の炭素濃度をもとに

$$\text{高位発熱量[MJ/dry-kg]} = 0.4571(\%C) - 2.7$$

の計算式¹¹⁾から高位発熱量を求め、それをもとに低位発熱量を算出し、操業条件の計算に供した。Fig.11にバイオマスチャー40kg/thm, 微粉炭110kg/thm吹込みでのバイオマス乾留温度とCO₂排出量比の関係を示す。CO₂排出の基準は微粉炭150kg/thmとし、それに対する排出量比を縦軸とした。CO₂排出量は高炉, コークス炉, 焼結機を含む製鉄工程全体での発生量を表す。ただし、バイオマス処理設備は含めていない。図中にはバイオマス由来のCO₂を含む総CO₂排出量比と、バイオマスカーボンニュートラルとして扱いCO₂発生を考慮しない場合を示した。前者の場合、乾留処理によってチャーの発熱量は向上するが、Fig. 1とFig. 5の比較からわかるように石炭に比べてH/Cは低いた

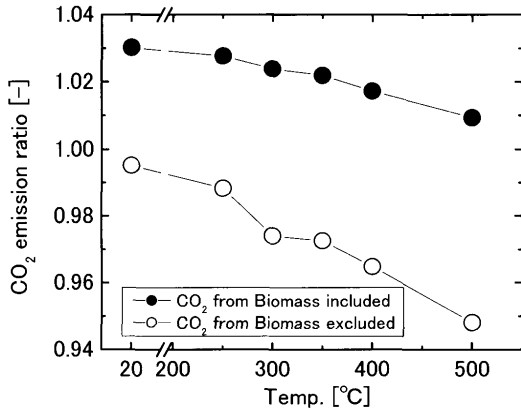


Fig. 11. CO₂ reduction with biomass char injection by various carbonization temperature (injection rate of biomass char: 40 kg/thm).

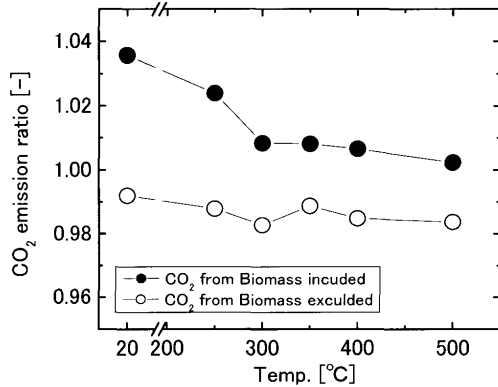


Fig. 12. CO₂ reduction with biomass char injection by various carbonization temperature (treatment rate of biomass: 50 kg/thm).

め、基本的に総CO₂排出量比は1.0より大きい。ただし、乾留温度の上昇によって、置換率が向上して1.0に漸近する。後者のバイオマスをカーボンニュートラルとして扱う場合にはCO₂発生量が大きく減少する。すなわち、高温で処理したバイオマスチャーは炭素含有量が多く単位重量あたりの発熱量が大きいいため、同一のバイオマス使用量である40 kg/thmの場合、高温処理したもののほどCO₂排出削減効果が大きい。400~500°C乾留ではCO₂排出量は4~5%削減できる。

次に乾留前のバイオマスを50 kg/thmの一定として、種々の温度の乾留によって得られたチャーを用いることを想定してCO₂削減効果を試算した。50 kgのバイオマスから得られるチャーの重量はアルゴン中で7200s乾留した杉のチャーをもとに決定し、組成はその元素分析より得た。すなわち、乾留温度の上昇とともに収率は低下する。微粉炭との合計を150 kg/thm吹込み一定とした場合のCO₂排出量比をFig.12に示す。バイオマスをカーボンニュートラルとした場合、乾留温度300°CまではCO₂排出量比が低減するが、300~500°Cではほぼ一定値を示す。このバイオマス50 kg/thmによって、CO₂排出量を約2%削減できることが

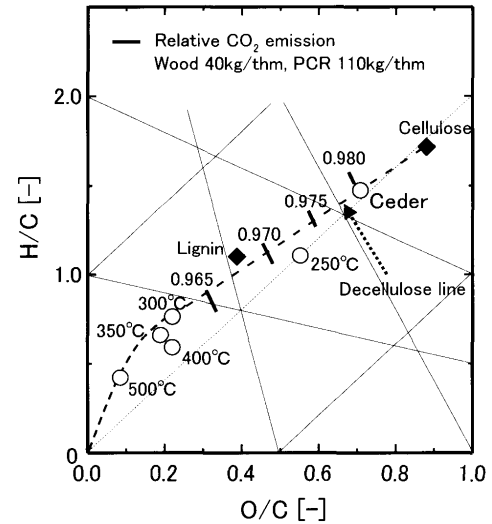


Fig. 13. Change of biomass composition and effect of CO₂ reduction by carbonization.

わかる。高温処理ほどバイオマスチャー中のエネルギー密度が上昇するが、乾留温度の上昇により炭素歩留まりが低下し、全体でのバイオマスチャー吹込みの効果が低減するためである。

8. 鉄鋼業でのバイオマス利用とその効果

カーボンニュートラルとして扱った場合バイオマス類は乾留などの処理により、高炉での利用による効果的なCO₂削減が図れることを示した。これら乾留操作の効果を組成変化とCO₂削減の観点から総括した図をFig.13に示す。プロットはアルゴン中、所定の温度で乾留した杉の組成を示す。実線は150 kg/thmの微粉炭高炉吹込みに対する40 kg/thmのバイオマスチャーと110 kg/thmの微粉炭を用いた際のCO₂発生量比を示す。図中の点線は長谷川らによって報告されたセルロース分解線であるが¹⁶⁾、本実験で得られた乾留によるバイオマス組成変化はほぼ対応した動きを示す。その間、チャーの発熱量は向上して高炉でのCO₂削減効果は向上する。しかし、前節で示したように、乾留操作によって炭材としての収率は低下するために製鉄全体でのエネルギー、CO₂削減効果からこれら乾留条件を選択しなければならない。

Fig.14に、総合的な製鉄工程全体でのバイオマスの有効利用を目的とした構想図を示す。近年、バイオマスをエネルギー、物質として総合的に活用するバイオマスリファイナリーが提唱されているが⁹⁾、鉄鋼においても、地球環境、資源有効活用の観点から鉄鋼バイオマスリファイナリーのような構想があり得る。乾留によって生じるタール、黒液は製鉄所未利用廃熱と合わせて事前処理用の熱源などの用途に用いることができる。特に、高温の炭化ではないため、低温廃熱あるいは低発熱量の残渣の燃焼による発熱で自己

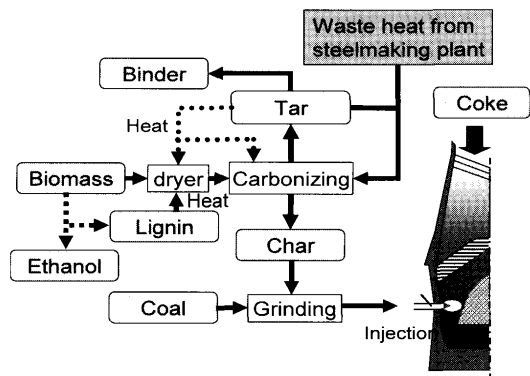


Fig. 14. Conception of biomass utilization in ironmaking process.

完結型の乾留は成立する。リグニンは今後、進展が進むと考えられるセルロース系バイオマスを糖化する際の残渣であり、その利用も考えられる。

9. 結言

実質的なCO₂削減を目指す上で、バイオマスは再生可能エネルギーとして注目されるが、その利用に関しては効果的な方法を選択する必要がある。本研究では高炉吹込みを前提に、以下の知見を得た。

(1) 300°C以上の無酸素雰囲気下における乾留による事前処理により酸素を優先的に脱離できる。炭素歩留まりも20%に維持でき、炭素が濃縮される。炭素の濃縮により単位あたりのエネルギーが向上するため、カーボンニュートラルとして扱った場合、高炉吹込み時にCO₂削減効果は大きく向上する。

(2) 低温乾留によって木質組織は消失し粉碎性が向上する。高炉吹込み用の微粉炭と同程度の粒度分布である-74 μm以下に粉碎も容易である。粉碎後の粒子形状も木

質特有の針状形状は消え、輸送性も良好と推測される。

(3) 単一粒子の急速加熱による燃焼実験では、粉碎後のバイオマスチャーの燃焼性は微粉炭と同等である。

(4) 乾留実験の結果をもとにRistモデルによって高炉操業条件の予測を行った結果、50 kg/thmの一定量のバイオマス処理を前提とする場合、300~500°Cの乾留処理でCO₂発生を約2%削減できる。

(5) 製鉄プロセスの機能を活かし、適切なバイオマス乾留を導入したプロセスの構築により、鉄鋼業におけるCO₂削減に寄与できる。

文 献

- 1) 経済産業省：地球温暖化対策推進法に基づく温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度による平成18年度温室効果ガス排出量の集計結果，http://www.meti.go.jp/press/20080328013/02_kekka.pdf, (2008), 17.
- 2) T.Ariyama, R.Murai, J.Ishii and M.Sato: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1371.
- 3) Y.Nishibata, K.Matsudaira and M.Nishimura: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 68.
- 4) K. Kato: *CAMP-ISIJ*, **188** (2005), 87.
- 5) B.Korthas, M.Peters and P.Schmoele: The 5th European Coke and Ironmaking Cong., Stockholm, (2005), Mo1: 4-1.
- 6) 小宮山宏, 松村幸彦, 迫田章義: バイオマス・ニッポン, 日刊工業新聞社, (2003).
- 7) 資源エネルギー庁HP: <http://www.rps.go.jp>: Mar. 31, 2008.
- 8) S.Ueda and T.Ariyama: *CAMP-ISIJ*, **20** (2007), 158.
- 9) T.Ariyama and M.Asanuma: *Met. Technol. (Jpn.)*, **74** (2004), 1131.
- 10) 日本エネルギー学会 (編): バイオマスハンドブック, OHMSha, 東京, (2003), 117.
- 11) 日本エネルギー学会 (編): バイオマスハンドブック, OHMSha, 東京, (2003), 18.
- 12) E.Maekawa and K.Kitao: *Mokuzai Kenkyu*, **43** (1986), 1.
- 13) K.Kumada and K.Aizawa: *Soil Plant Food*, **3** (1958), 152.
- 14) H.Honma, S.Hiradate and H.Shindo: *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **70** (1999), 277.
- 15) 有山達郎: 第179回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2003), 149.
- 16) I.Hasegawa, H.Fujisawa, K.Sunagawa and K.Mac: *Jpn. Inst. Energy*, **84** (2005), 46.