

解説

研究会成果報告-6

炭素循環製鉄による低炭素社会への貢献

Contribution of Carbon Recycling Ironmaking Technology
on Low-Carbon Society

加藤之貴

Yukitaka Kato

東京工業大学
教授

1 緒言

日本の将来の新たな低炭素製鉄の創造を志向した日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部会「炭素循環製鉄研究会 (ACRES 研)」は平成23年1月に採択され、平成23年3月から平成26年2月までの3年間の活動を行った。開始直後に東日本大震災、福島原発事故が発生し、期せずして日本の社会ならびにエネルギーの転換期に本研究会は活動を進められた。将来の我が国の鉄鋼業の持続的発展を念頭に、ACRES 研は熱力学的に合理性を持った新たな低炭素エネルギーシステムを提案し、その製鉄への応用性を検討した。研究会の目指すシステムは時代に寄らぬ普遍的な機能を有しており、上述の通りの大きな変革期の現在においても、今後の日本そして世界が必要とする技術となる可能性を有していると考えられる。この研究コンセプトは過去に例の無い概念ゆえに新たな研究への取り組みが必要であった。研究会に参画頂いた委員各位はある意味で困惑しながらも一丸となり個々に新たな研究テーマを設定し解決に向けて取り組んだ。得られた研究成果は他に類の無い新たな知見を提供したと見ることが出来る。これらの成果はISIJ Int'l特集号 (vol. 55 (2))、炭素循環製鉄研究会成果報告書において示されている。本稿では研究成果の一部として炭素循環製鉄モデル、基礎実験を基にした炭素循環によるiACRESの低炭素効果について言及する。

2 炭素循環製鉄の目指すもの

平成23年3月の東日本大震災に伴う福島原発の事故を契機に日本のエネルギー需給構造の再構築が希求されている。震災後日本の全原子力発電所が停止した現在、従来の原子力発電分の一次エネルギーは輸入天然ガスに代替されている。

そのため炭素系一次エネルギーは全一次エネルギーの95%に達し、ほぼ全量が輸入されている。この結果、エネルギーコストの著しい上昇が進んでいる。貿易収支は平成23年に31年ぶりの赤字となり、平成26年で12.7兆円の赤字となった。輸入天然ガス費が震災前に比べて3.5兆円増加し、原粗油等を含め化石エネルギー輸入費の10兆円増が赤字の大きな要因である。エネルギーコストの上昇は社会の健全な発展に悪影響を与えており、国内設備投資の減退、国内産業の海外への流動化の助長にもつながっている。また、化石燃料への依存により二酸化炭素 (CO₂) 排出が震災前に比べ増大している。一方で気候変動に関する政府間パネル (IPCC) 第5次評価報告書 (平成26年4月) によると、人為的な二酸化炭素 (CO₂) 排出が地球温暖化に有為な影響を与えており、2100年にはCO₂排出をゼロとするエネルギーシステムに変える必要があると結論している。以上の背景より、日本の産業の恒久的な発展において低炭素化は経済面、環境面から避け難い課題と判断される。この実現の一選択が化石燃料に頼らない産業システムの構築である。筆者は二酸化炭素 (CO₂) 排出の削減の一方式として、炭素循環型エネルギーシステム (Active Carbon Recycling Energy System, ACRES) を提案している¹⁾。ACRES応用先の第一候補として製鉄分野が上げられ、ACRESを用いた炭素循環型製鉄 (Smart Iron-making process based on Active Carbon Recycling Energy System, iACRES) を提案している^{2,3)}。iACRESの基本概念図を図1に示す。このシステムは製鉄プロセスから排出されたCO₂を一酸化炭素 (CO)、炭素などに再生し、循環再利用し、系外への炭素排出を抜本的に削減するものである。システム実現には化石燃料に代わる非炭素系一次エネルギーが必要である。原子力が量的な面、安定出力の面から第一候補と想定され、とくに高温ガス炉型原子炉 (HTGR, High temperature gas

cooled reactor) は出力温度が高く、高質な熱源として有用である⁴⁾。HTGRであるHTTR (High temperature engineering test reactor) が日本原子力開発機構 (茨城県大洗町) で運転され、炉出口ガス温度950℃の世界最高温度を実現している⁵⁾。HTGRは日本が現有する貴重な世界一の技術である。iACRESの実現により炭素資源の利用節約、CO₂排出削減、炭素供給安全保障の確立が期待できる。iACRESは日本の世界一の技術である製鉄技術とHTGR技術を融合したものであり、やはり世界一のシステムとなりえ、世界を主導する製鉄の一プロセスになると期待できる。

3 ACRESの基礎的構成

3.1 循環炭素材料の検討

ACRESで循環するエネルギー材料には様々な候補があり目的に適した材料選定が必要である。図2に炭素系エネルギー材料 (炭素材料) と水素のエクセルギー比率 ($\eta = \Delta G / \Delta H$) (ΔG : 反応のGibbs自由エネルギー変化、 ΔH : 同エンタルピー変化) の関係を示す⁴⁾。

η は所用反応熱の内の電力 (熱力学的仕事) として取り出せるエネルギーの割合を示す。この図から循環炭素媒体とし

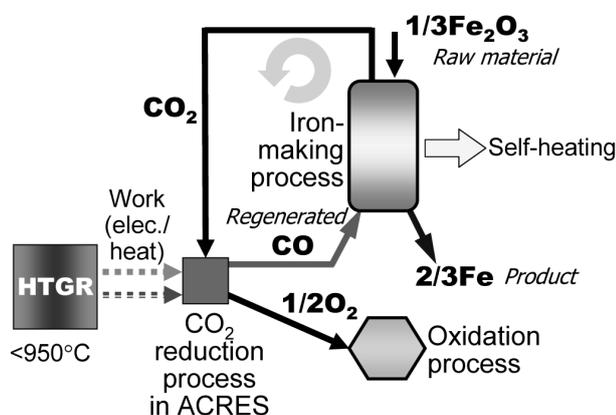


図1 炭素循環を伴った製鉄プロセス (iACRES) の構成

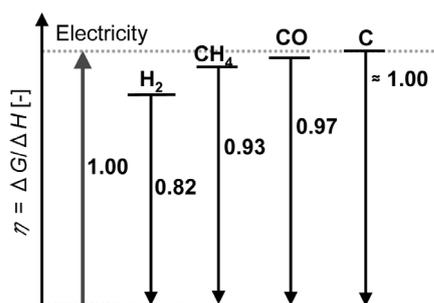
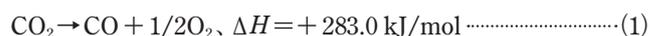


図2 水素および炭素材料のエクセルギー率 ($\eta = \Delta G / \Delta H$)

ではH₂に比べて炭素材料の方が優れたエネルギーキャリアであるといえる。とくにCOは生成エンタルピーが水素よりエネルギー密度が高い炭素材料であり、流通連続反応で利用が容易な気体であり、またエネルギー/素材両方に活用できることから、循環材料の第一候補になる。 η は電気が1.00 (100%) に対してCOは0.97とほぼ等価であり、電気からCOへの変換損失 (> 0.03) が許容され、かつ電気よりCOがエネルギー媒体として有用な場合にこの系は成立する。また、純炭素 (C) も高エネルギー密度であることから適している。Cは固体であるため保存が容易であり、製鉄プロセスにより親和性がある。以下では循環流動利用が容易な気体系反応プロセスを候補と考えCO再生の可能性について論を進める。

3.2 CO₂電気分解

CO₂の還元によるCO製造には、CO₂を電気分解し、COとO₂に分ける電気化学的方法が適当である。



還元反応は強い吸熱反応であり、この反応熱供給にはHTGRの熱と電気との併用が適している。これは、HTGRを利用して水を分解して水素を製造する水蒸気電気分解と同様である。

燃料電池の構成を持つ電気分解セルを用いると、CO₂電気分解反応でCOがCathode側に、O₂がAnode側に分離して生成し、製鉄プロセスに利用しやすい。図3にCO₂および水の電気分解におけるエクセルギー比率および分解電圧、 E [V]、の温度依存を示す⁴⁾。 η は高温になるほど低下する。この結果、所要電力は減少し電気分解が高効率で進行する。CO₂分解は温度上昇に対しての η 減少度合いが水より大きく、高温

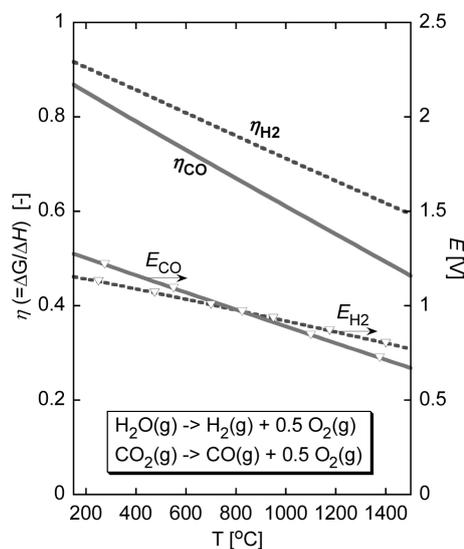


図3 水およびCO₂の電気分解におけるエクセルギー率 (η) と起電力 (E) の温度依存 (LHV基準)

になるほどCO₂分解の効率は水分解に比べてより良くなるといえる。また、817°C以上(0.973 V)では、CO₂分解起電力が、水の分解起電力を下回り、水共存下でも優先的にCO₂分解が進行する。

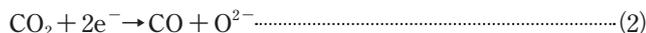
高温電気分解は固体酸化燃料電池の構成を持つセルに逆電位をかける、固体電気分解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)において行える。SOEC方式は高温と電気を併用するので、HTGRが一次エネルギー源として適している⁶⁾。図4にSOECを用いたACRESシステム構成を示す。HTGRからの950°Cまでの高温出力をSOECに反応熱として供給し、利用後の中温熱で発電を行い、電力をSOECに送ることで高温電気分解が実現できる。

4 炭素循環の実験的検討

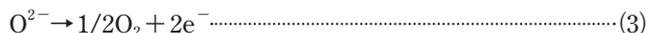
4.1 固体酸化物電気分解セルの原理

iACRES成立に重要なSOECを用いたCO₂分解の実験的検討を行い。結果を基にiACRES規模を評価した。

SOECはカソード極 | 固体電解質 | アノード極からなる。CO₂のCOへ分解はカソード極で行われる。



発生した酸素イオンは固体電解質層を拡散移動し、アノード極で酸素分子に酸化される。



式(2)、(3)を合わせるで式(1)が成立する。Eq.(4)に示す電解電圧、 E° [V]は反応のギブス自由エネルギー変化、 ΔG° [kJ mol⁻¹]に依存する。 n [-]を価電子数、 F をファラデー定数とすると式(1)の E° は900°Cで0.93 Vとなる。

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} \dots\dots\dots (4)$$

4.2 SOECによるCO₂電気分解実験

SOECによるCO₂電気分解の実証実験を行っている⁷⁾。固体電解質ディスクは以下の方法で作製した。イットリア安定

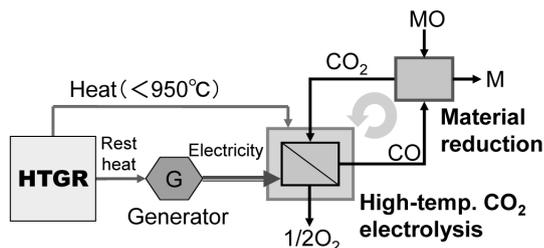


図4 高温ガス炉を利用したACRESのシステム構成(MO:酸化金属または原料, M:還元物または製品)

化ジルコニア(YSZ、粉末、粒径40 nm、東ソー)を金型に入れて加圧成形した後、1400°Cで4時間焼結させ電解質ディスク(直径20 mm、厚さ約1 mm)を得た。

セル構成の一つはNi-YSZ | YSZ | LSCFとした(LSCF: La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})。カソード電極向けに酸化ニッケル粉末(NiO、和光純薬、純度99.9%)とYSZ粉末(粒径40 nm、東ソー)を混合し溶剤と混合してペーストにし、電解質ディスクの片面に塗布した。アノード電極にはイオン-電子混合伝導体であるLSCF(粒径1.2 μm、パウレックス)を溶剤と混合し、ディスクの他方の面に塗布した。その後1050°Cで2時間焼成を行いサーメット化した。

実験前に900°Cで水素5%、アルゴン95%のガスを全流量50 ml min⁻¹で1時間流しNiOの還元を行った。その後、カソード側にCO₂を100 ml min⁻¹で、アノード側にはN₂を100 ml min⁻¹流して電気分解を行った。TCDガスクロマトグラフにて生成気体の分析を行った。

図5にSOECの電流に対するCO、O₂の生成量を示す。900°C、850°C、800°Cで電解電圧2.0 Vと1.5 Vでの生成ガスの分析を行った。COとO₂が共に検出され、また生成した各気体の量はFaraday則と一致している。よって式(1)の反応が進行したことが確認された。

4.3 SOECのiACRES適用評価

SOEC実験結果をもとにiACRESを実用化するため現実規模の試算を行った。既存の大型高炉一基あたりの銑鉄生産量を2.5 Mton year⁻¹とすると高炉からCO₂、1193.6 mol s⁻¹が排出される。そのCO₂、50%をSOECにて電解効率60%で分解させCO、358.1 mol s⁻¹を生成すると仮定した。

本研究での実験結果を基にした試算では、この時必要なセルの電極面積は0.098 km²となり、電解質の薄膜化などのセ

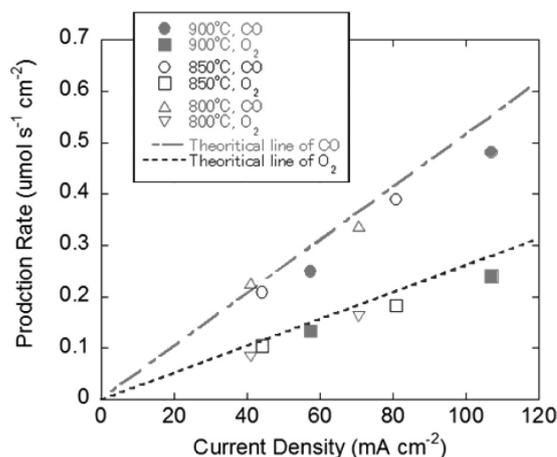


図5 SOEC(Ni-YSZ|YSZ|LSCF)によるCO、O₂生成速度の電流密度に対する関係⁷⁾

ル構造の最適化で10,000 m²程度までの削減が期待できる。また一次エネルギーとして600 MWthermalのHTGR⁵⁾が0.73基必要と試算された。燃料電池自動車 (FCV) に用いられる固体高分子型燃料電池セルの総面積は25 m²/台程度と見積もられる。iACRESのSOECの所要面積はFCV400台程度の規模であると推算された。今後SOECの性能の向上と同時にセルの大幅面積化が望まれている。

5 炭素循環の実験的検討

iACRESの実現により炭素資源の利用節約、CO₂排出削減、炭素供給安全保障の確立が期待できる。本研究ではiACRESのモデルを設定し、炭素循環によるiACRESの低炭素効果を検討した。直接還元炉 (シャフト炉、例えばMIDREX^{®12)}などはiACRESと親和性が高く応用先の候補である。そこでシャフト炉を対象に一次元解析モデルを用いてiACRESの有効性を評価した⁸⁾。

5.1 評価モデル

シャフト炉とiACRESとの融合例を図6に示す。シャフト炉ではペレット鉱が鉄鋼原料として供給される。メタンを還元材原料として利用し、燃料改質で生成したCO、H₂合成ガスにて酸化鉄還元が行われ直接還元鉄 (DRI) を得る。炉頂ガスはCO、CO₂、窒素を含み、炭素循環において何らかの分離が望まれる。CO₂分離の技術開発が今日進んでいることから、CO₂単独分離をここでは選択した。分離したCO₂をHTGRなどを一次エネルギーとしてSOECにて電気分解しCOに還元し、炉に循環する。CO循環の結果、一次メタン、コークス量の削減が期待でき、結果として供給空気量も削減できる。さらに、CO₂電気分解で併産される酸素 (O₂) が別プロセスで活用できる。

5.2 iACRESによる炭素循環の効果

シャフト炉向けのiACRESの効果を数値的に評価した⁹⁾。天然ガス改質燃料を用いる通常のシャフト炉を基本モデルと

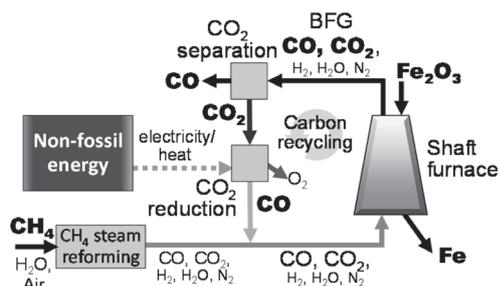


図6 シャフト炉向けiACRESの構成

し、シャフト炉から排出されるCO₂の一部を分離回収し、外部エネルギーを用いて電気分解を行い、COを再生し、生成した電解ガスを改質ガスに混合し、シャフト炉入側全流量を一定としてシャフト炉に再循環する系を仮定した。再循環の効果を検討した。以下のように各値を定義した。

$$\text{電気分解率, } ed [\%] = \frac{\text{電気分解生成CO流量}}{\text{炉頂から分離回収されたCO}_2\text{流量}} \times 100 \dots (5)$$

$$\text{電解ガス混合率, } m [\%] = \frac{\text{電解ガス流量}}{\text{シャフト炉入側全流量}} \times 100 \dots (6)$$

水のSOEC電気分解では電解率82%程度が報告されており¹⁰⁾、この値程度までの電解は実現可能と想定した。ここでの試算では $ed = 40 \sim 80\%$ で検討を行った。仮定したシャフト炉の運転仕様を表1に示す。試算ではシャフト炉の実効容積を150 m³、還元鉄生成速度を7.3 t day⁻¹ m⁻³、シャフト炉入側全流量を1500 Nm³ t⁻¹と設定した。

この条件の元、炉からの熱放散を0と仮定し一次元炉内状態分布を算出し、炭素循環の影響を評価した。シャフト炉内の製品金属化率を以下の通りに定義した。

$$\text{製品金属化率, } r_m [\%] = 100 - \frac{\text{排出時の還元金属鉄量}}{\text{(装入時の鉱石量)} \times 100} \dots (7)$$

金属化率に対する、電解率と、混合率の関係を図7に示す。COREX Processなどでは予備還元プロセスが取り入れられている¹¹⁾。COREXの場合では金属化率は90%程度である。還元率40%以上で金属化率90%は達成可能であり、 $ed = 40, 50, 60, 70\%$ で、それぞれ $m = 2.3, 3.1, 4.8, 10.0\%$ であり、 $ed > 80\%$ で $m > 30\%$ であった。さらに予備還元での目標金属化率が70%である場合、 $ed = 40\%$ であっても $m = 14\%$ が可能であった。 m 値は一次化石燃料削減率に等価である。よって、金属化率 $> 80\%$ であれば $> 30\%$ の化石燃料節約が可能であり、また、金属化率70%であれば14~30%以上の化石燃料節約が可能であるといえた。

なお本試算は断熱、一次元体系を仮定しており、実際の装置では実機に応じた検討が必要である。今後、種々のケース

表1 数値計算で仮定したシャフト炉の運転仕様

原料供給速度 [t d ⁻¹ m ⁻³]	12.7
生産速度 [t d ⁻¹ m ⁻³]	7.3
シャフト炉容積 [m ³]	150
炉床有効高さ [m]	9.0
一次改質ガス組成 [volume %]	CO = 30, CO ₂ = 15, H ₂ = 45, H ₂ O = 0, N ₂ = 10
全供給還元ガス速度 [Nm ³ t ⁻¹]	1500
供給ガス入口温度 [°C]	900
炉壁熱損失	0 (断熱)

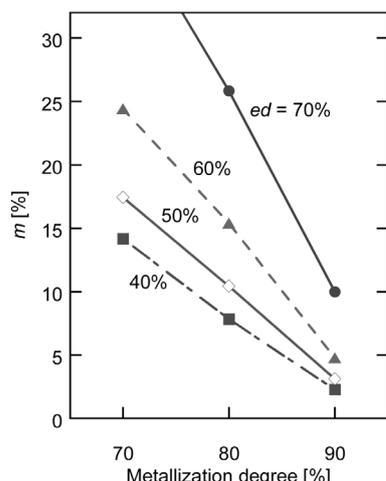


図7 電気分解率の製品金属化率および電解ガス混合比への影響³⁾

についてさらに検討を進め、包括的なiACRESの低炭素効果を検討することが有用であると判断される。

6 まとめ

炭素循環製鉄研究会では炭素循環型低二酸化炭素排出製鉄法としてACRESと製鉄プロセスとを結合したiACRESシステムの可能性が検討された。CO₂の分解、循環炭素エネルギー材料の再生が重要であり、循環炭素エネルギー材料としてはエネルギー密度の高さからCOが第1候補、純炭素が次候補であった。COを用いた炭素循環手法を検討しCO₂高温電気分解反応がCOとO₂分離が可能であり、プロセスとして利用しやすいといえた。一次エネルギーにはHTGRが量的十分さ出力安定性から候補である。CO₂のSOECによる電気分解が実証され、iACRESでの炭素循環の基礎的な可能性が見出された。実験結果を基にすると高炉1基に対して必要なSOECセルの電極面積は0.098 km²となり、600 MWtのHTGRが0.73基が必要と試算された。現在はまだ大面積であるが、今後SOECの性能の向上に伴い、10,000 m²程度までの削減が期待できた。FCVに用いられる燃料電池セルを基準で見積ると、そのSOECの所要面積はFCV400台程度の規模であると推算された。

またシャフト炉に適用したiACRESは炭素循環によって化石燃料消費量、CO₂排出量の削減可能性を定量的に明らかにされた。予備還元向けの利用に可能性があり、金属化率80%であれば>30%の化石燃料節約が可能であり、また、金属化率70%であれば14~30%以上の化石燃料節約が可能である

と見積もられた。

今後、より詳細な検討が必要であるが、日本が有する優れた製鉄技術と一次エネルギー供給技術をセットにした製鉄システムとしてiACRESは世界の製鉄プロセスに貢献できる可能性がある。本研究は鉄鋼協会 スマート製鉄システム研究会 (H27-29、主査 加藤、副主査 埜上 洋 (東北大)) に発展的に継承された。日本の製鉄技術の持続的発展に貢献する一技術として、引き続き関係各位のご教示ご鞭撻を願ひできれば幸いである。

謝辞

本研究成果は日本鉄鋼協会 炭素循環製鉄研究会 (H23-25) の研究活動に寄っている。本研究会の活動を支援頂いた皆様に謝意を表す。

参考文献

- 1) Y.Kato : ISIJ Int., 50 (2010) 1, 181.
- 2) 加藤之貴, 宇治澤優 : PCT国際特許, 出願番号 : PCT/JP2011/050400 (2011) .
- 3) Y.Kato : ISIJ Int., 52 (2012) 8, 1433.
- 4) Y.Kato, T.Obara, J.Ryu, I.Yamanaka, S.Mori, M.Suzuki and Y.Ujisawa : Progress in Nuclear Energy, 53, (2011) , 1017.
- 5) 國富一彦, 片西昌司, 高田昌二, 滝塚貴和, 中田哲夫, Xing Yan, 武井正信, 小杉山真一, 塩沢周策 : 日本原子力学会和文論文誌, 1 (2002) 4, 352.
- 6) A.L.Dipu, J.Ryu and Y.Kato : ISIJ Int., 52 (2012) 8, 1427.
- 7) G.Fujii, J.Ryu, K.Yoshida, T.Yano and Y.Kato : ISIJ Int., 55 (2015) 2, 387.
- 8) Y.Kato, Y.Ujisawa, H.Sakai and T.Inada : ISIJ Int., 55 (2015) 2, 359.
- 9) H.Yamaoka : Doctoral Dissertation, Tohoku Univ., (1990)
- 10) Z.Wang, M.Mori and T.Araki : CRIEPI Materials Science Research Laboratory Report, No. Q09008, (2010)
- 11) Kawasaki Steel 21st Century Foundation, An Introduction to Iron and Steel Processing, Chap. 6-E, (1997), http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_6/6e_1.html, JFE 21st Century Foundation.

(2015年5月18日受付)