

鉄鋼業における炭酸ガス削減の産学連携

齊 間 等*

1. はじめに

炭酸ガスの世界の平均濃度は400 ppm を越え⁽¹⁾、地球温暖化の大きな原因であると指摘されている⁽²⁾。わが国の炭酸ガス排出量は約12億トン⁽³⁾で横ばい傾向にある。しかし世界全体の炭酸ガス排出量は常に増加しており、すでに330億トン⁽⁴⁾を越えた。このままでは、昨年我々が経験した大型で強い台風が来襲するなどの異常気象が、毎年のように発生することになる。それゆえ国ごとの政情や経済状況にもよるが、世界各国がいずれは炭酸ガス排出実質“0”を達成していく必要がある。日本国内を鑑みると電力部門が炭酸ガス排出全体の約4割を占め、次いで鉄鋼部門が約12%の約2億トンとなっている⁽³⁾。当然のことながら、製鉄所の炭酸ガス排出削減はわが国にとって重要な課題である。本報文では、炭酸ガス削減について、当研究室と共同研究先であるJFEスチールと連携して実施している研究内容について述べる。

2. 炭酸ガスの回収技術

製鉄所の炭酸ガス排出量の約7割は製鉄部門からの排出と言われている⁽⁵⁾。高炉では酸化鉄である鉄鉱石をコークスの炭素によって還元しており、その結果として炭酸ガスを22~23%含む高炉ガスが発生する。それゆえ高炉ガスから炭酸ガスを回収することは重要な意味を持つ。炭酸ガスを回収する方法として、アミン法、PSA(Pressure Swing Adsorption)法、膜分離法等の技術が開発されている。地震国であるわが国にとって、回収した炭酸ガスを地中貯留することは、民意を得にくいと考えられる。そこで再生可能エネルギーから得られる水素等によって炭酸ガスを再資源化、今般言われるところのカーボンリサイクルを行うことが必要となる。炭酸ガスの回収方法の内、PSA法はドライでクリーン

なガスを製造できることが特徴である。このため不純物に敏感な固体触媒を用いる化学反応に適したガス回収方法と言える。そこでPSA法による高炉ガスからの炭酸ガスの分離回収の技術開発がJFEスチールで行われてきた。これは実高炉ガスからASCOA-3(Advanced Separation system with Carbon Oxides Adsorption, 3tons/day)と呼ばれるベンチスケール装置を用いて、炭酸ガスおよび一酸化炭素を個別に回収する技術開発⁽⁶⁾である。このベンチ装置での試験において、圧力損失が大きな影響があることが明確になって来た。しかしながら、ガス吸着は、吸着熱による温度上昇と流通ガスによる冷却を伴うため、その挙動は複雑であり、予測が困難であった。当研究室では図1および図2の装置を用いて、温度および圧力変化を詳細に調査した⁽⁷⁾。図1の装置図で窒素のマスフローコントローラーが2つある。上側のマスフローコントローラーは4 L/minに固定し、常時流通させている。下側のマスフローコントローラーは、1 L/minに固定している。こちらは窒素パージが完了したところで三方バ

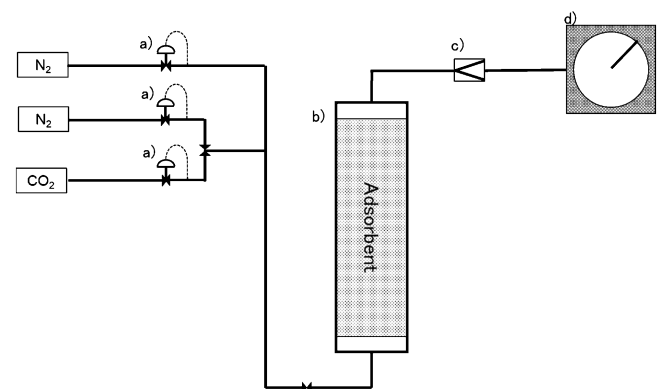


図1 吸着試験装置概要。
(a)マスフローコントローラー (b)吸着塔
(c)背圧弁 (d)ガスメーター

* 九州大学リサーチセンター；教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)
Cooperation Between Industry and Academy on the Reduction of Carbon Dioxide from Steel Works; Hitoshi Saima (Research Center of Steel, Kyushu University, Fukuoka)
Keywords: carbon dioxide, reduction, steel works, cooperation, pressure drop, carbon recycle, biomass
2020年4月20日受理[doi:10.2320/materia.59.486]

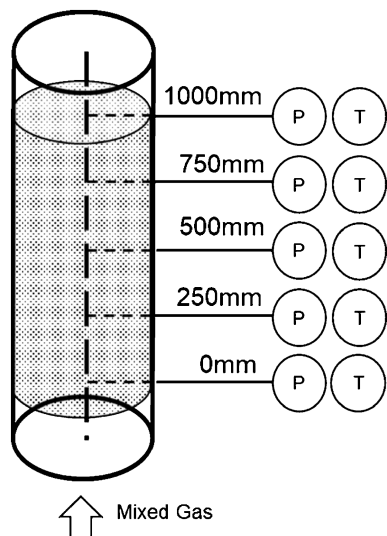


図2 吸着塔内のセンサー配置.

ルブを操作し、炭酸ガスのマスフローコントローラー(1 L/min)と入れ替える。これにより総流量を5 L/minに固定したまま、炭酸ガスの吸着挙動を観察できる。図2に示したように、吸着塔には250 mm おきに熱電対および圧力センサーを設置した。また吸着塔出口には発信器付のガスメーターを設けた。これらセンサーの出力を1秒おきにデータロガーへ記録した。

図3にベンチプラント装置で使用している吸着剤を用いた時の圧力損失の変化を示す。炭酸ガス導入後、圧力損失は徐々に大きくなり、ある点で最大を示した後、わずかに低下する傾向が見られる。この圧力損失の最大点は、その観測ポイントより下側にある吸着剤が炭酸ガスを吸着しなくなったことを意味しており、これを破過と呼ぶ。各高さでの破過時間は、その高さに比例しており、破過時の圧力損失も高さに比例している。

図4に上記実験時の温度変化を示した。炭酸ガスの吸着熱により、ガスが加熱され、その下流域の温度は上昇している。温度が最高となる時間は、破過時間と一致している。破過時間以降、ガス上流側では吸着熱が発生しないので、流入するガスによって吸着剤は徐々に冷却される。破過時の温度は、観測ポイントに因らずほぼ一定である。

これらを踏まえて、圧力損失のシミュレーションを行った。圧力損失については、下記のErgun式が良く用いられる。

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{\mu u_0 (1-\varepsilon)^2}{(\phi d_p)^2 \varepsilon^3} + 1.75 \rho_g \frac{u_0^2 (1-\varepsilon)}{\phi d_p \varepsilon^3} \quad (1)$$

ここで ΔP は圧力損失、 L は層の長さ、 μ はガスの粘度、 u_0 はガスの線流速、 ϕ は真球度、 d_p は吸着剤の直径、 ε は空隙率、 ρ_g はガスの密度である。ここでガスおよび吸着剤の熱収支ならびにガスの物質収支を考慮して、吸着塔の圧力損失をシミュレートした。図5に示したようにシミュレーション結果は、実際の測定結果をよく表しており、Ergun式が

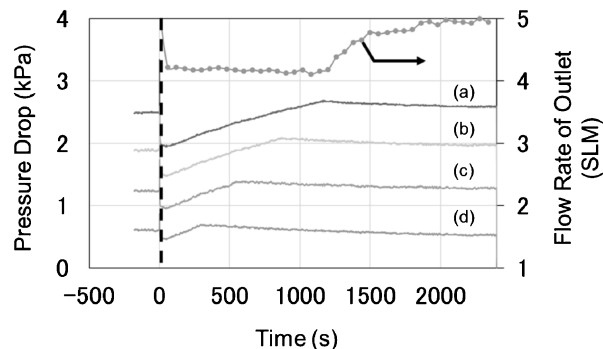


図3 常圧吸着時の圧力損失の推移。
(a)0-1,000 mm (b)0-750 mm (c)0-500 mm
(d)0-250 mm

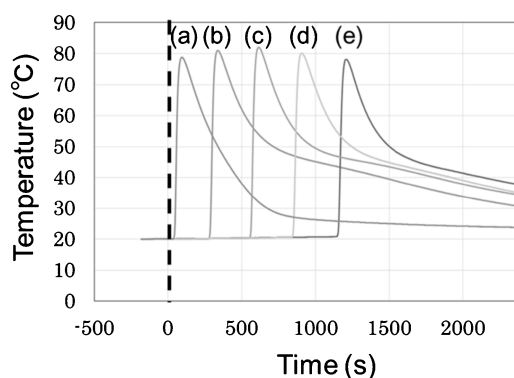


図4 常圧吸着時の温度推移。
(a)0 mm (b)250 mm (c)500 mm (d)750 mm
(e)1,000 mm

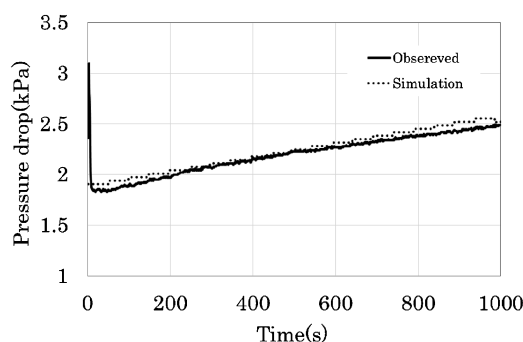


図5 吸着を伴う圧力損失の実測値とシミュレーションの比較。

適用できることが判った。

ベンチプラント用いている吸着剤は直径1.5 mm ϕ の円柱状である。PSAの吸着剤の歴史としては、吸着剤径を小さくすることが行われてきた。これはより純度の高いガスを効率良く得ようとしたためである。一方、高炉ガスを大量に処理しようとする場合、吸着剤径を大きくして、圧力損失を減少した方が有利になるように思われる。そこで直径3.0 mm ϕ の吸着剤をメーカーに試作してもらい、これを用いて吸着試

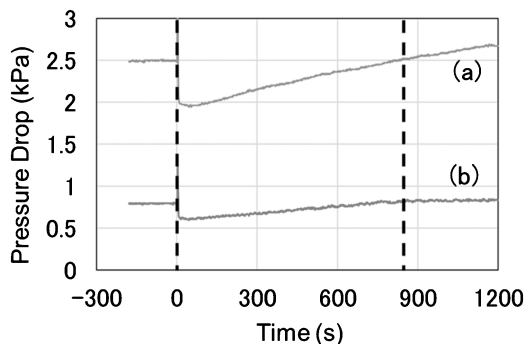


図6 常圧吸着時の圧力損失に対する粒径の影響。
(a) diameter 1.5 mm (b) diameter 3.0 mm

験を行った。結果を図6に示した。この図より明らかなように、吸着剤直径を2倍にすることにより、圧力損失は約1/3に減少した。

図6からは、大口径の吸着剤では破過までに要する時間が短く、炭酸ガス吸着量が減少している懸念がある。そこで大口径の吸着剤を用いて、JFE スチールのベンチプラント装置で分離回収試験を行った。この結果、標準直径の吸着剤と回収量、回収純度に変化が認められない結果となった。すなわち、大口径の吸着剤を用いることにより、炭酸ガスの回収性能を落とすことなく、圧力損失を低減できることが判った。

3. 炭酸ガスの再資源化

前項の冒頭で述べたように、回収した炭酸ガスを再資源化することが必要と考えている。炭酸ガスの再資源化方法は種々提案されており、筆者らも様々なトライアル⁽⁸⁾⁽⁹⁾を行っているが、ここでは鉄触媒によるメタン化⁽⁸⁾について述べる。鉄触媒の代表的な調製方法として沈殿法が知られている⁽¹⁰⁾。この沈殿法は、硝酸鉄水溶液をアンモニア水などのアルカリにより中和し、生成する水酸化鉄を焼成・還元して鉄触媒とする方法である。当研究室では、硝酸鉄水溶液をポンプで循環し、これにアンモニアガスを微小なファインバブルとして供給し、比表面積の大きな触媒を調製する方法(以下、FB法と記す)を開発した⁽¹¹⁾。FB法では、アンモニアの供給量および供給領域が制限されているため、生成する水酸化鉄の粒径が二次的に増大することが抑制されるとのアイデアである。FB法で調製した沈殿鉄触媒は、通常の沈殿鉄触媒に比べ、1.1~1.2倍程度の比表面積を有するのみであった。このFB法触媒を用いてメタン化反応を行っても、図7に示したように、活性は従来触媒と余り変わらないように見えた。また反応後の比表面積は、5.6~5.7 m²/gの範囲にあり、従来触媒と新規触媒の差異が全く認められない状態であった。ところが図7を子細に見てみると、従来触媒は8時間を最大として、活性は低下気味であるのに対して、FB法触媒は徐々に活性が増大する傾向が認められた。そこでFB法触媒を用いて、長時間反応試験を行った。結果を図8

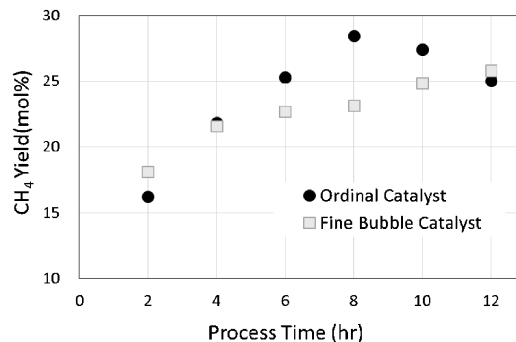


図7 種々の鉄触媒によるメタン収率の推移。

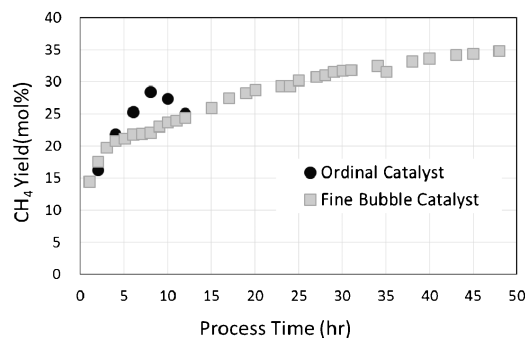


図8 長時間反応でのファインバブル法鉄触媒によるメタン収率の推移。

に示した。FB法触媒によるメタン収率は35%まで向上し、さらに上昇する傾向を示している。50時間反応後のFB法触媒の比表面積は26.3 m²/gまで増加していた。メタン収率増加の要因は明らかではないが、比表面積増加をもたらす何かの現象が関係しているものと推定している。

4. バイオマスの製鉄所利用

炭酸ガスを吸収して成長するバイオマスの利用は、カーボンニュートラルの観点から重要である。しかし、その賦存量が少なく、収集も容易でない点が課題である。一方で、食用油の廃棄物から製造されるバイオ軽油(以下、BDFと記す)は、都市型バイオマスとして、小規模ながら一定の生産量がある。ところがBDFを製造する際に、BDFの10 mass%程度のグリセリンが副生する。この副生グリセリンは、発熱量が低いなどの問題があり、その処分が課題となっている。そこで我々は、この副生グリセリンの分解反応を試みることにした。従来、グリセリンの分解反応には、Ni系触媒が用いられることが多い。しかしながらNi系触媒は高価であり、コーキングが併発する分解反応後に、触媒を効率的に回収するのは難しい。そこで我々は同じⅧ属金属であり、廉価な鉄鉱石を用いることを検討した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。鉄鉱石はNi系触媒より活性は低いと考えられる。しかし、活性劣化後は製鉄原料として利用可能であり、付着したコークはカーボンニュートラルな還元剤として活用できるメリットがある。図9に用い

