

素材プロセス分野の産学連携による研究開発と人材育成

鉄鋼業における炭酸ガス削減の産学連携

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割は製銑部門からの排出 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4L/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

間

眘

等*



* 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]



ルブを操作し、炭酸ガスのマスフローコントローラー(1L/ min)と入れ替える.これにより総流量を5L/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.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \quad \frac{\mu u_0}{(\phi d_{\rm p})^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + 1.75 \rho_{\rm g} \frac{u_0^2}{\phi d_{\rm p}} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \qquad (1)$$

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¢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¢ 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Ш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



た反応装置を示した. 60%グリセリン水溶液を定量ポンプ で導入し,石英反応器内にて窒素で希釈しながら揮発させ た.これを鉄鉱石5g充填した触媒層に流通させ,生成ガス を分析した.

図10に反応温度の影響を示した. 高温で水素および炭酸ガ スが増加する傾向が認められるが,これは水性ガスシフト反 応の影響と考えられる. 生成したガスの低位発熱量は約16 MJ/mol であり,製鉄所の主たる燃料であるコークス炉ガス と同程度である. 言い方は変であるが,カーボンニュートラ ルなコークス炉ガスが得られたとも言える.

反応後の鉄鉱石のX線回析像を調査した結果,鉄鉱石は ヘマタイトからマグネタイトに還元されていることが判っ た.このことから反応の活性種はマグネタイトであることが 判明した.図10は,鉄鉱石を事前に還元処理した時の反応 結果である.活性種がマグネタイトであれば,反応原料であ るグリセリンによって還元できる可能性がある.そこで鉄鉱 石の還元処理を行わずにグリセリンの分解反応を試みた.結 果を図11に示した.反応初期に鉄鉱石を還元した結果として 炭酸ガスの生成割合がやや多い.しかし4~5時間後には炭 酸ガスの生成割合がやや多い.しかし4~5時間後には炭 酸ガスの生成量が減少し,事前還元を行った場合と同様の反 応成績となることが明らかとなった.コークの生成量は,炭 素基準で1mol%程度であった.今回,分解反応を10時間程 度実施しているが,この範囲で活性の劣化は認められなかっ た.

5. 終わりに

元々、宇宙には酸素は分子状で存在せず、宇宙からやって



図11 未還元鉄鉱石によるグリセリン分解生成物の推移.

くる鉄隕石は金属鉄の状態で落下する.約30億年前にシア ノバクテリアが光合成により大量の酸素を発生させて,地球 を酸素がある星に変えた.この結果,地表近くにある鉄は酸 化されて,海底に降り積もり鉄鉱石となった.製鉄業は,こ のシアノバクテリアの営みを元に戻す作業にも見える.しか し異なるのは,その営みがコントロールできるか,できない かである.製鉄業に限らず,炭酸ガスの排出量を"0"にま で低減しつつ,現在の我々のエネルギーを大量に消費する "便利な"暮らしを維持することは可能である.それを達成 していくためには,基礎的な現象を解明し新規な技術を開発 していく「学」とそれを実用化していく「産」の連携が不可 欠である.今後も様々な分野での産学連携の進展を望む.

文 献

- 気象庁ホームページ; http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ ghgp/co2_trend.html.
- (2) IPCC 第5次報告書第一作業部会,政策決定者向け要約; P15.
- (3) 日本国温室効果ガスインベントリー報告書(2019年版).
- $(\,4\,)\,$ IEA Global Energy and CO2 Report 2019.
- (5) 佐藤道貴,山本哲也,櫻井雅昭:JFE 技報, 32(2013), 18-23.
- (6) 斉間 等,茂木康弘,原岡たかし:JFE 技報,32(2013),44-49.
- (7) R. Matsuura, T. Kon and H. Saima: Proceedings of 1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO_2 Reduction in the Steel Industry, **13A–4**(2017).
- (8)甲斐聖哉,昆 竜矢,斉間 等,茂木康弘:日本エネルギー 学会第28回大会予稿集,2-1-1(2019).
- (9)門田昂大,昆 竜矢,斉間 等,茂木康弘:日本エネルギー 学会第28回大会予稿集,4-1-4(2019).
- (10) 尾崎 萃他編:触媒調製科学,講談社サイエンティフィク (1980), 223-229.
- (11) 公開特許公報 特開2019-55400号.
- (12) H. Saima, K. Asami, M. Yoshida and Y. Mogi: Journal of the Japan Institute of Energy, 95(2016), 868–873.
- (13) 国際出願特許WO2014-157553.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1985年 東京大学大学院工学系研究科博士課程・単位満了の上,退学
1986年 工学博士:

主な略歴 1985年4月川崎製鉄(現JFEスチール)入社 多種多様な研究職とケミカル工場の技術・ 操業管理を経験

2014年4月九州大学鉄鋼リサーチセンター教授(現職) 専門分野:化学エネルギー工学,触媒化学,環境化学 ©地球温暖化と真剣に向き合い,さまざまな観点から 炭酸ガスの回収および再資源化を生涯テーマとして 取り組んでおります.
