

カーボンリサイクルメタンを用いた 高炉プロセス CO₂ 排出量削減

Reduction of CO₂ Emission from Blast Furnace with Carbon Recycling Methane

川尻 雄基 KAWASHIRI Yuki JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (係長)
野内 泰平 NOUCHI Taihei JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (部長)・博士 (工学)
柏原 佑介 KASHIHARA Yusuke JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (課長)・博士 (工学)

要旨

高炉の CO₂ 排出量削減を目的として、高炉ガス中の CO₂ から合成したメタン (CN メタン) を再度高炉で使用する、カーボンリサイクル高炉プロセスを検討した。Rist 線図により評価し、CN メタンは主に次の 2 つの役割で CO₂ 排出量を削減することが分かった。1 つは還元ガス量の増加により直接還元を減少させること、もう 1 つは羽口前で酸素と反応して高炉へ熱供給することである。本検討により、カーボンリサイクル高炉は、通常高炉と比較して CO₂ 排出量を 30% 以上削減できる可能性があることが分かった。また、CN メタンの吹込み量最大化には、酸素送風化とシャフト上段からの予熱ガス吹込みが有効であることが明らかになった。

Abstract:

In order to reduce of CO₂ emissions from blast furnace, a carbon recycling blast furnace, in which methane synthesized from CO₂ in the blast furnace gas (CN methane) is used again in the blast furnace, was studied. As a result of the evaluation by the Rist diagram, it was shown that CN methane reduced CO₂ emission mainly by the following two functions. (1) To decrease direct reduction by increasing the amount of reducing gas. (2) To supply heat by reacting with oxygen in front of the tuyere. In this study, the carbon recycling blast furnace was found to have the possibility of reducing CO₂ emissions by 30% or more compared with the conventional blast furnace. It was also found that oxygen blowing and heating gas injection from the shaft upper level were effective for maximizing the amount of CN methane injection.

1. はじめに

2015 年 11 月に開催された国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 (COP21) で、CO₂ をはじめとする温室効果ガスの排出に関するパリ協定が採択された¹⁾。高炉法を主体とした製鉄所では、石炭を主要なエネルギー源として消費し、大量の鉄を生産しており、我が国における年間 CO₂ 排出量 11 億トン (2019 年実績) のうち、鉄鋼業は約 14% にあたる 1.5 億トンを排出している²⁾。CO₂ 多排出型産業である鉄鋼業にとって、CO₂ の排出量削減は喫緊の課題である。これまでも、装入物分布制御技術や小塊コークスの混合装入など、高炉における様々な省エネルギー CO₂ 排出抑制技術が開発されてきたが、操業技術による CO₂ 排出量削減は限界に近付いている^{3,4)}。そのような背景の中、CO₂ 排出量の大幅な削減のため、エネルギー源を石炭 (炭素) から CO₂ を排出しない水素へと転換する動きが国内外で見られる。例えば、ThyssenKrupp の Duisburg 第 9 高炉への一本羽口水

素吹込み試験や、日本国内における COURSE50 プロジェクトなどの事例が挙げられる^{5,6)}。近年では、CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) と呼ばれる、大気や産業排ガスから回収した CO₂ を原料として製品を製造する CO₂ の有効利用方法も注目を集めている。もともと化石燃料から製造していた製品を CO₂ から製造できれば低炭素化につながり、製品中に CO₂ が固定化されている間は CO₂ を排出しない。CCU は、製造プロセスからの CO₂ 排出をいったん許容するものであるが、現時点では鉄鋼業から排出された CO₂ で製造できる製品の需要量と鉄鋼業の CO₂ 排出量は見合っていない。例えば、メタノールは年間平均 170 万 t ほど日本に輸入されるが、1 トンの CO₂ から 0.7 t のメタノールが製造できることを考えると、鉄鋼業から排出される CO₂ をすべてメタノールに変換するのは、需要量をはるかに超え現実的ではない⁷⁾。

そこで、CCU で製造した製品を鉄鋼業で再度還元材として利用する、すなわちカーボンリサイクルすることで、上記市場性の課題の解決を図った。なお、カーボンリサイクルさ

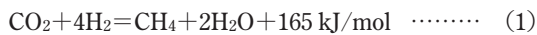
2021 年 10 月 25 日受付

れた還元材由来のカーボン系外に放出されず、CO₂ 排出につながらない利点もある。本稿では、カーボンリサイクル技術を用いて高炉プロセスの CO₂ 排出量を最大限削減する検討について報告する。

2. カーボンリサイクル技術

カーボンリサイクル技術を用いた高炉プロセスの概念図を図1に示す。

CO₂ から製造する製品を、従来から高炉で使用されている微粉炭と同様に高炉の羽口から吹き込むことで、溶銑を1t製造するのに使用するコークス（コークス比）の削減を図る。CO₂ から製造する還元材として、本検討ではメタン（CH₄）を選択した。CO₂ と水素からメタンを製造する技術はメタネーションと呼ばれ、20世紀初頭に Sabatier によって見出されている⁸⁾。次の式(1)で表される化学反応式と反応熱のとおり、比較的大きな発熱を伴う反応である。



2013年より、Etogas社のバイオガスから分離したCO₂と水電解で生成した水素を利用した商用のメタネーションプラントが稼働している⁹⁾。

3. モデルによる評価

3.1 熱物質収支モデル

Rist線図^{10,11)}でカーボンリサイクル技術を用いた高炉プロセスのCO₂排出削減可能性を検討した。Rist線図では高炉を熱保存帯温度（昇温と還元が停滞する温度）T_Rで上下に分割し、熱物質収支を考える。典型的なRist線図の例を

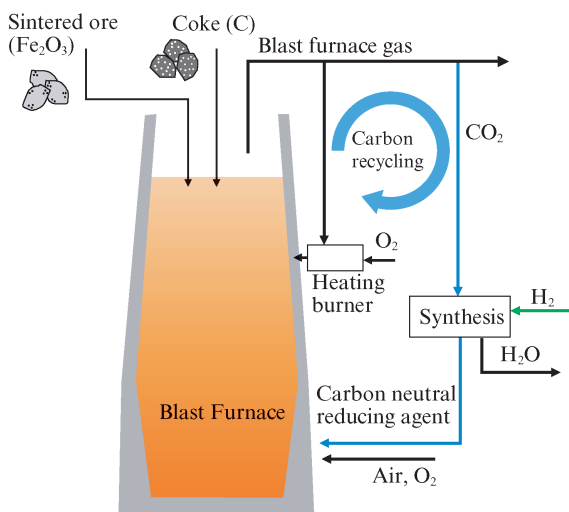


図1 カーボンリサイクル技術を用いた高炉プロセスの概念図
Fig. 1 Schematic of blast furnace process with carbon recycling

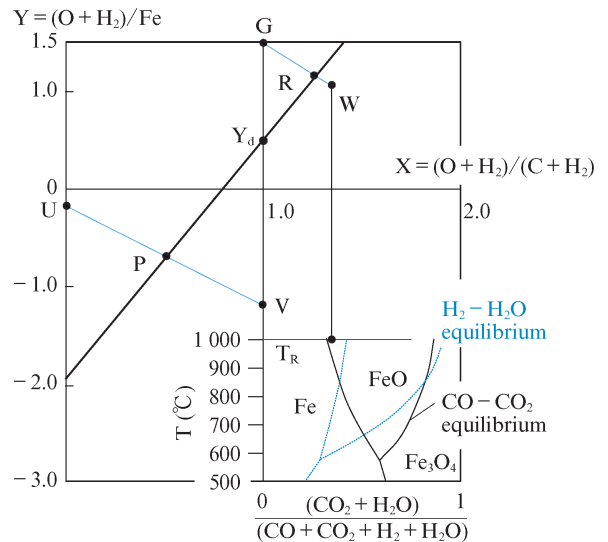


図2 Rist線図
Fig. 2 Rist diagram

図2に示す。横軸に (O+H₂)/(C+H₂)、縦軸に (O+H₂)/Fe をとり、高炉の操業状態を直線 RP により表す。点 W は T_R におけるウスタイトー鉄の還元平衡条件を示し、点 P は下部の熱収支から定まる点である。実際の操業は点 W から離れた点 R を通る。この時、GR/GW をシャフト効率と定義し、原料の反応性や装入物分布などから決まる還元効率の指標としている。点 Y_d は見かけ上コークス中 C による還元量（直接還元量）を表す。直線 RP の勾配 (C+H₂)/Fe は溶銑 1t を製造するに当たり必要な還元ガス量を示す。本検討では通常の Rist 線図に、操業制約を考慮し、カーボンリサイクル技術を用いた高炉の CO₂ 排出量削減率を評価した。高炉の CO₂ 排出量は、高炉に投入される炭素の消費原単位から計算した。なお、炭素消費原単位の計算の際、カーボンニュートラル還元材中のカーボンや後に記載する予熱ガス吹込みに含まれるカーボンは、系内で循環しているため炭素消費原単位のカウント外とした。

3.2 高炉操業の制約

3.2.1 羽口先理論燃焼温度

高炉では羽口から熱風が炉内に吹き込まれ、同時に吹き込まれる還元材と羽口前に存在する高温のコークスが、熱風中の酸素と反応して還元ガスを生成する。この反応後の還元ガスの温度は羽口先理論燃焼温度（TFT）と呼ばれ、実際の操業で管理指標として用いられる。TFTが高すぎると羽口前で SiO₂ ガスが大量に発生し、溶銑 Si の上昇や棚釣りなどのトラブルの要因となる¹²⁾。一方で、TFTが低すぎると溶銑への着熱が不足し溶銑温度の低下を引き起こす。ここでは操業実績から TFT の上限温度を 2300°C、下限温度を 2000°C とした。TFT は熱風、吹込み還元材、コークスに含まれる C, H, N, O の各元素がすべて CO, H₂, N₂ の形

まで反応するとして計算した。羽口前コークスの温度 (°C) は Ramm の式にならない, TFT の 0.75 倍とした¹³⁾。

3.2.2 炉頂温度

炉頂温度が低くなると, 炉頂ガス中水分の結露などの問題から, 操業不調を引き起こす。ここでは炉頂ガス温度の下限を 100°C とした。炉頂温度を上昇させる技術としては, 酸素高炉などで提案されているシャフト上段からの予熱ガス吹込みがある¹⁴⁾。本検討では, 炉頂温度が 100°C 以下になった場合, 炉頂ガスを部分燃焼した 1 000°C の予熱ガスをシャフト上段から炉内に吹き込むことで, 炉頂温度を 100°C に維持するとした。

3.2.3 送風温度

熱風炉を通過する送風中の酸素濃度は, 設備リスクがあるため上限が定められている。ここでは熱風炉通過ガスの酸素濃度の上限を 29% とし, さらに送風酸素濃度を上げる場合は常温酸素を熱風と混合するとして送風温度を定めた。**図 3** に送風酸素原単位を一定とした場合の送風酸素濃度と熱風原単位の関係を示す。送風酸素濃度が上昇すると熱風原単位は低下する。

3.3 高炉の操業限界

3.3.1 熱保存帯温度とシャフト効率

Rist 線図では, コークスのガス化開始温度によって決まる熱保存帯で高炉を上下に分割するが, この際, 熱保存帯の温度とウスタイト鉄の還元開始温度が一致する前提で還元平衡ガス組成を求め, 高炉操業における還元平衡制約を考慮している。ところが, 宮下らによると, 送風酸素濃度の上昇に伴い熱流比 (固体の熱容量と気体の熱容量の比) が上昇し, 炉上部で装入物の昇温が不十分になり, 送風酸素濃度 35% 以上で熱保存帯は消失する¹⁵⁾。このことから, 高送風酸素濃度下では還元平衡温度を定められず, Rist 線図による解析は不適切である。一方, 大野らは酸素送風とともにシャフト上部に予熱用のガスを吹込む酸素高炉プロセスを, 小型高炉で実証している¹⁴⁾。その結果, 予熱ガス吹込みレベル近傍で昇温が停滞する疑似的な熱保存帯が形成

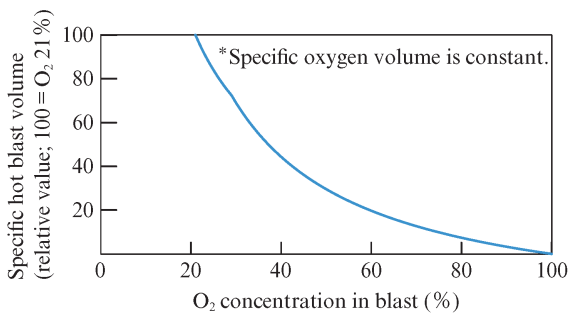


図 3 送風酸素濃度と熱風原単位の関係

Fig. 3 Relationship between O₂ concentration in blast with specific hot blast volume (relative value)

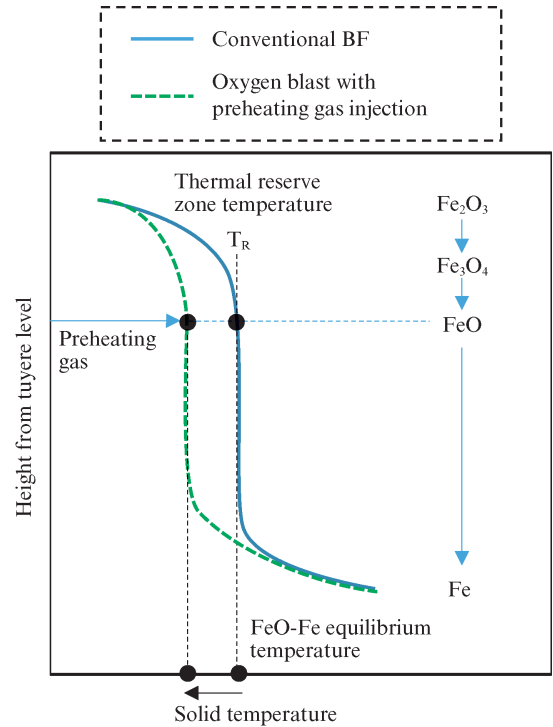


図 4 通常高炉と酸素高炉プロセスの熱保存帯温度

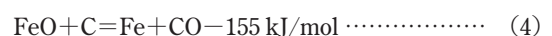
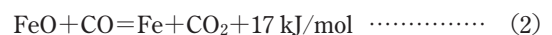
Fig. 4 Thermal reserve zone temperature of conventional blast furnace and oxygen blast furnace

され, その温度は予熱ガスの温度と流量で制御可能であった。また, 予熱ガス吹込みレベルで鉱石はウスタイトまで還元されていた。これらの結果から, 大野らは予熱ガス吹込みレベルのガス温度を熱保存帯温度として用い, Rist 線図により試験高炉の操業を解析している。通常高炉と酸素高炉プロセスの熱保存帯温度の概念図を**図 4**に示す。操業解析の結果, 酸素高炉プロセスでは, 熱保存帯温度を熱風高炉より約 200°C 低下させつつ, シャフト効率をほぼ一定に維持できることを確認した。

これらの知見を踏まえ, 本検討では, 熱保存帯温度は熱風送風時に 1 000°C, 酸素送風時に 800°C となるように, 送風酸素濃度 35% から 100% まで線形に低下すると仮定した。また, シャフト効率は予熱ガス吹込みにより送風酸素濃度によらず一定に維持されるとした。

3.3.2 直接還元率

高炉内で起こる鉱石の還元反応の内訳は, 大きく 3 つに分けられる。すなわち, CO ガスによる還元, H₂ ガスによる還元, 見かけ上コークス中 C と反応する直接還元である。それぞれの化学反応式と反応熱は次の式 (2)~(4) で表される。



直接還元は、他の2つの反応と比べて非常に大きな吸熱反応であるため、直接還元率を低減することが羽口前におけるコークスの燃焼量低減、ひいては高炉の CO₂ 排出量の削減につながる。直接還元率が負の値をとることはありえないため、理論上の下限値は0%となる。これは Rist 操業線が座標 (1,0) より右下の領域に侵入しえないことを意味する。

3.4 計算結果

カーボンリサイクル技術を用いた高炉の操業について、3.3節までの仮定により Rist 線図で検討した。共通条件としてシャフト効率 0.9、熱損失原単位 420 MJ/t-HM、溶銑スラグ温度 1500°C と設定した。通常高炉では、羽口からの吹込み還元材として微粉炭を吹き込み、微粉炭比 150 kg/t-HM とした。CN メタン吹込み時は微粉炭を吹き込まないものとし、CN メタンの吹込み量を 0~200 kg/t-HM の範囲で操作した。また、羽口から還元材を吹き込むとガス量の増加などの理由から TFT が低下するが、送風酸素濃度を上昇させて送風中の窒素の昇温に必要なエネルギーを低減することで、TFT を上昇させることができる。本検討では、TFT の調整を目的として送風酸素濃度を 25%~100% の範囲で操作し、熱物質収支を満たす操業諸元を計算結果として得た。

図 5 に CN メタン吹込み比と送風酸素濃度の操作による TFT の変化を示す。CN メタン吹込み比の上昇に伴い TFT が低下するため、CN メタンの吹込み量には上限が存在する。しかし、送風酸素濃度を上昇させ送風中の窒素の昇温に必要なエネルギーを低減することで、TFT を上昇させて CN メタンの吹込み量を増加させることができる。

同様に図 6 に炉頂温度の変化を示す。送風酸素濃度が上

昇すると炉頂温度が低下する。これは送風中の窒素が減少することにより熱流比が上昇するためであり、メタン吹込み比が低く送風酸素濃度が高い領域では下限の 100°C 以下となる。このような領域では予熱ガス吹込みによる炉頂温度の回復が必要である。

図 7 に炭素消費原単位削減率の変化と、TFT の上下限範囲と予熱ガス吹込み必要範囲を示す。基本的に CN メタン吹込み量が多いほど、炭素消費原単位を大きく削減できる。そのため、同じ送風酸素濃度では TFT が低いほど炭素消費原単位削減率が大きい。また、炭素消費原単位を 20% 以上削減するためには、予熱ガス吹込みが必要であることが分かる。この結果から、CN メタンの吹込み量を最大化す

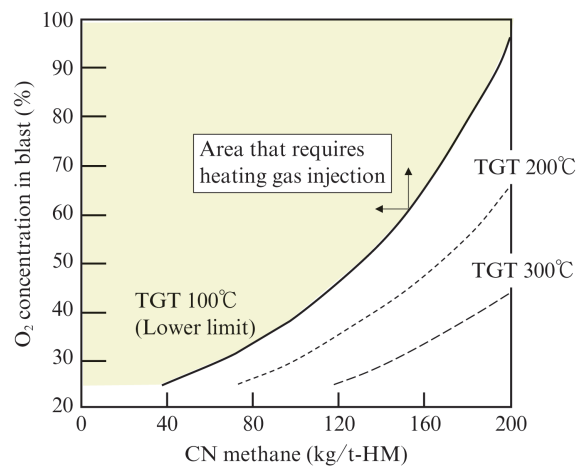


図 6 CN メタン吹込み比と送風酸素濃度操作による炉頂温度変化

Fig. 6 Change of top gas temperature (TGT) with O₂ concentration in blast and CN methane injection

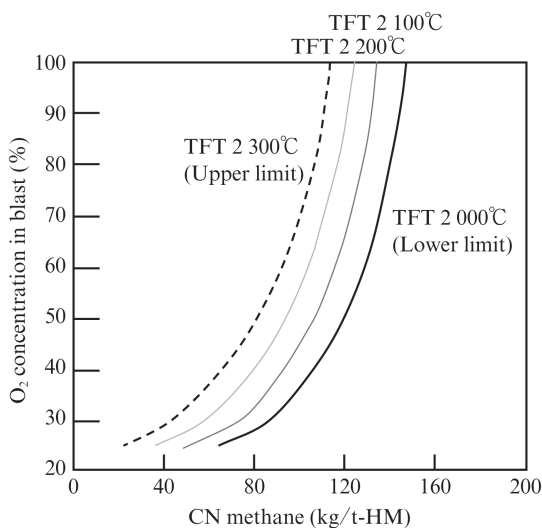


図 5 CN メタン吹込み比と送風酸素濃度の操作による羽口先理論燃焼温度変化

Fig. 5 Change of theoretical flame temperature in front of tuyere (TFT) with O₂ concentration in blast and CN methane injection

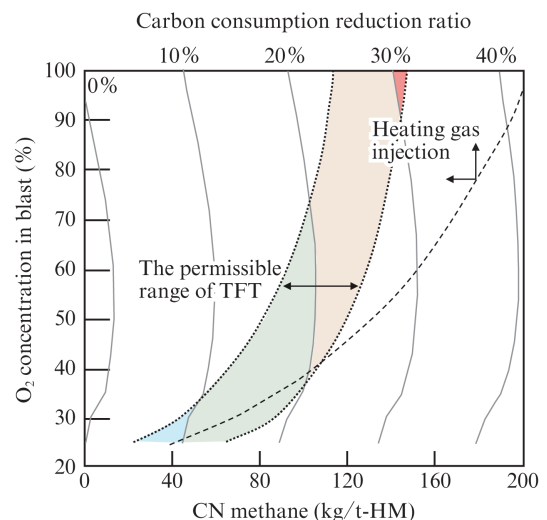


図 7 CN メタン吹込み比と送風酸素濃度操作による炭素消費原単位削減率変化

Fig. 7 Change of specific carbon consumption reduction ratio with O₂ concentration in blast and CN methane injection

表 1 通常高炉とカーボンリサイクル高炉の操業諸元

Table 1 Operation condition of conventional blast furnace and carbon recycling blast furnace

	Conventional BF	Carbon recycling BF
Shaft efficiency (—)		0.9
Heat loss (MJ/t-HM)		420
Coke rate (kg/t-HM)	354	341
Pulverized coal rate (kg/t-HM)	150	—
CN methane rate (kg/t-HM)	—	145
Blast volume (Nm ³ /t-HM)	1 014	317
O ₂ concentration in blast (%)	24	100
Blast temperature (°C)	1 200	25
Heating gas vol. (Nm ³ /t-HM)	—	160
Heating gas temperature (°C)	—	1 000
B gas volume (Nm ³ -dry/t-HM)	1 540	1 030
B gas calorie (MJ/Nm ³)	3 400	7 100
Carbon consumption (kg/t-HM)	425	293
CO ₂ emissions reduction (%)	—	31
CO reduction ratio (%)	61	61
H ₂ reduction ratio (%)	9	35
Direct reduction ratio (%)	30	4

るためには、酸素送風化とシャフト上段からの予熱ガス吹込みが有効であることが示された。なお、炭素消費原単位削減率が送風酸素濃度に対して極小値をとるのは、送風酸素濃度と熱風原単位（すなわち送風顕熱）の関係が線形ではないことと、送風酸素濃度上昇に伴って熱保存帯温度の低下を仮定していることに起因する。

CO₂ 排出量の削減率が最大となる点、すなわち酸素送風でかつ TFT 下限まで CN メタンを吹き込んだ諸元をカーボンリサイクル高炉の諸元とし、通常高炉の諸元との比較を表 1 に示す。カーボンリサイクル高炉の炭素消費原単位は 293 kg/t-HM であり、通常高炉に比べて 30% 以上炭素消費原単位を削減できる可能性があることが分かった。

4. 考察

4.1 Rist 操業線の変化

通常高炉とカーボンリサイクル高炉の Rist 線図上の比較を図 8 に示す。カーボンリサイクル高炉では熱保存帯温度が低下したことで、還元平衡制約である W 点がより酸化ガス側に移動している。また、酸素送風により多量の CN メタンを吹込めるため、溶鉄 1 t 製造当たりの還元ガス量が増加し、対応する操業線の傾きが大きくなっている。その結果、操業線と X=1 における Y 軸との交点が下に移動し、直接還元量 Y_d が通常高炉と比較して大幅に減少している。

4.2 熱バランス変化

次に、熱バランスの観点から通常高炉とカーボンリサイクル高炉を比較した。図 9 にそれぞれの溶鉄 1 t 製造当たりの必要熱量と供給熱量を示す。表 1 に示したとおり、カーボ

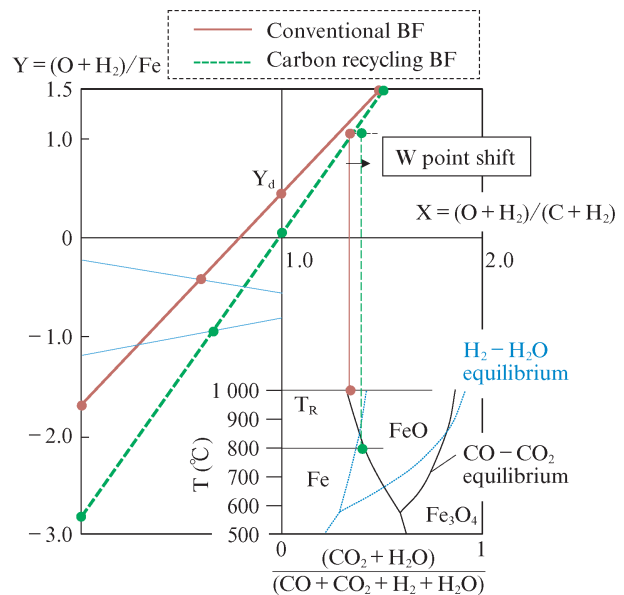


図 8 通常高炉とカーボンリサイクル高炉の Rist 線図

Fig. 8 Rist diagrams of conventional blast furnace and carbon recycling blast furnace

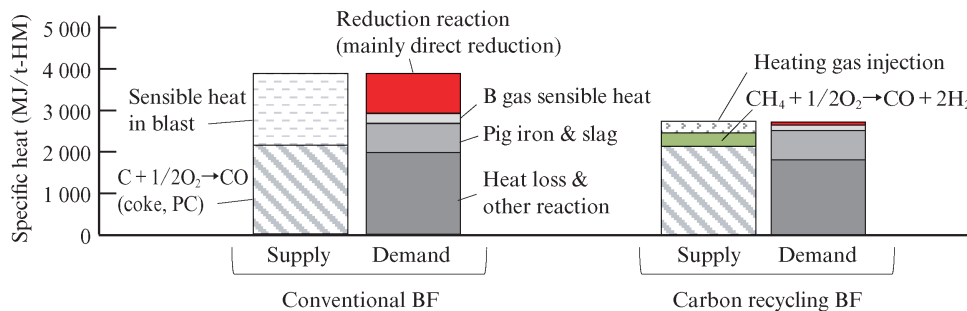


図 9 通常高炉とカーボンリサイクル高炉の熱バランス

Fig. 9 Heat balance of conventional blast furnace and carbon recycling blast furnace

ンリサイクル高炉は吸熱の大きい直接還元量が少ないため、還元反応に必要な熱量が少ない。そのため、溶銑を1t製造するために必要な熱量が通常高炉と比較して1000 MJ/tHM程度低減されている。また、CNメタンは羽口前で酸素と反応して熱を供給することで、コークス燃焼による熱供給量を抑えている。この効果は水素を直接高炉へ吹き込む場合には得られないことから、水素を化合物に転換するカーボンリサイクル高炉の利点と言える。

4.3 カーボン消費バランス変化

図10に通常高炉とカーボンリサイクル高炉のカーボン消費の内訳を示す。高炉内で、カーボンは主に羽口前における酸素との反応、直接還元反応、溶銑への浸炭反応で消費される。カーボンリサイクル高炉では、そのうち直接還元によるカーボン消費量が大きく減少する。羽口前で燃焼されるカーボン消費量は、送風顕熱の低下を補うために通常高炉よりも多い。しかし、その一部はCNメタン中のカーボンであり、羽口前で消費されるコークス量は通常高炉と同等程度であることが分かる。

4.4 実現に向けた開発技術と課題

本検討では、Rist線図による操業諸元検討の際に、過去知見に基づく計算仮定をいくつか置いている。例えば、送風酸素濃度に対する熱保存帯温度の推移や、シャフト効率などである。これらは予熱ガス吹込みの量、温度で制御できると考えられるが、その検証には速度論を考慮した数値シミュレーションモデルによる評価が必須である。また、カーボンリサイクル高炉は炉内ガスの量と組成が通常高炉と大きく異なるため、ラボ試験による検証や小型高炉での実証などを通して、シミュレーション精度を向上させる必要があると考えられる。

本技術の確立には、上記操業予測技術の向上に加え、酸素とメタンの多量吹込みが可能な羽口構造、炉体形状の最適化といった設備技術や、不純物が含まれる高炉ガスからCNメタンを製造するカーボンリサイクル技術の開発を進め

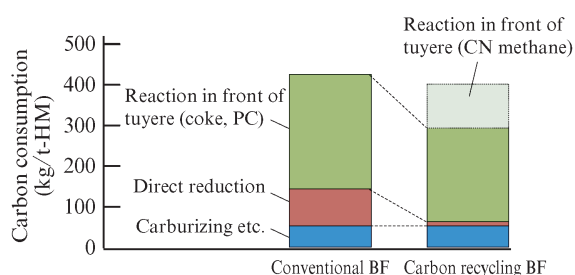


図10 通常高炉とカーボンリサイクル高炉のカーボン消費の内訳

Fig. 10 Breakdown of carbon consumption of conventional blast furnace and carbon recycling blast furnace

ていく必要がある。これらの技術は実証試験を含む開発により着実に進歩させていけるが、CNメタンを製造する際に必要となるグリーン水素の入手には課題が残る。本技術の実現のためにもグリーン水素製造技術の早期実用化が望まれる。

5. おわりに

Rist線図を用いてカーボンリサイクル高炉によるCO₂排出量の削減を検討し、以下の知見を得た。

- (1) CNメタンは主に次の2つの効果により高炉のCO₂排出量を削減する。
 - ①還元ガス量を増加させ、吸熱の大きい直接還元量を低減する
 - ②羽口前で酸素と反応し、熱供給する
- (2) CNメタンを高炉で用いることで、CO₂排出量を最大30%以上削減できる可能性がある。
- (3) CNメタン吹込み量の最大化には、酸素送風化とシャフト上段からの予熱ガス吹込みが有効である。

参考文献

- 1) 例えば United Nations: The Paris Agreement, <https://www.un.org/en/climatechange/paris-agreement>, (accessed 2021-9-13).
- 2) 国立研究開発法人 国立環境研究所. 温室効果ガスインベントリ2021. <https://www.nies.go.jp/gio/aboutghg/>, (accessed 2021-9-13).
- 3) 有山達郎. 鉄鋼における二酸化炭素削減長期目標達成に向けた技術展望. 鉄と鋼. 2019, vol. 105, no. 6, p. 567-586.
- 4) Watakabe, S.; Takeda, K.; Nishimura, H.; Goto, S.; Nishimura, N.; Uchida, T.; Kiguchi, M. Development of High Ratio Coke Mixed Charging Technique to the Blast Furnace. ISJ Int. 2006, vol. 46, p. 513-522.
- 5) ThyssenKrupp: Press release, <https://www.thyssenkrupp-steel.com/en/newsroom/press-releases/thyssenkrupp-steel-concludes-first-test-phase-successfully.html>, (accessed 2021-9-13).
- 6) 内藤誠章, 武田幹治, 松井良行. 製鉄技術の100年—技術導入から先進技術への展開, そして次世代技術へ—. 鉄と鋼. 2014, vol. 100, no. 1, p. 2-30.
- 7) 財務省. 財務省貿易統計. <https://www.customs.go.jp/toukei/info/>, (accessed 2021-9-13).
- 8) Senderens, J.-B.; Sabatier, P. Nouvelles synthèses du méthane. Comptes Rendus Acad. Sci. 1902, vol. 82, p. 514-516.
- 9) EtoGas Power-to-Gas, <https://www.hz-inova.com/renewable-gas/etogas/>, (accessed 2021-9-13).
- 10) Rist A.; Meysson N. Recherche graphique de la mise au mille minimale du haut fourneau a faible temperature de vent. Rev. Mét. 1964, vol. 61, no. 2, p. 121-146.
- 11) Rist A.; Meysson N. Étude graphique de la marche du haut fourneau avec vent humide et injections aux tuyères. Rev. Mét. 1965, vol. 62, no. 11, p. 995-1040.
- 12) 加藤考五, 橋本信, 守圭介, 村井良行. 理論燃焼温度と各操業要因との関係について. 鉄と鋼. 1961, vol. 47, no. 3, p. 229-232.
- 13) Ramm A. N. Contemporary problems of metallurgy, ed. By Samarin (Translated from Russian), Consultants bureau, 1960.
- 14) 大野陽太郎, 堀田裕久, 松浦正博, 光藤浩之, 斎藤汎. シャフト上部への予熱ガス吹込みを併用した酸素高炉プロセスの開発. 鉄と鋼. 1989, vol. 75, no. 8, p. 1278-1285.
- 15) 宮下恒雄, 大概満. 高炉プロセスにおける酸素富化送風時の現象とその限界について. 鉄と鋼. 1971, vol. 57, no. 14, p. 2184-2196.



川尻 雄基



野内 泰平



柏原 佑介