

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5482802号
(P5482802)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 1 B 5/06 (2006.01) C 2 1 B 5/06
F 2 7 D 17/00 (2006.01) F 2 7 D 17/00 1 O 1 Z

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-549995 (P2011-549995)	(73) 特許権者	000006655 新日鐵住金株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(86) (22) 出願日	平成23年1月13日(2011.1.13)	(74) 代理人	100120581 弁理士 市原 政喜
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/050400	(74) 代理人	100180426 弁理士 劔物 英貴
(87) 国際公開番号	W02011/087036	(74) 代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一
(87) 国際公開日	平成23年7月21日(2011.7.21)	(72) 発明者	加藤 之貴 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立 立大学法人東京工業大学内
審査請求日	平成24年5月30日(2012.5.30)	(72) 発明者	宇治澤 優 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-6238 (P2010-6238)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成22年1月14日(2010.1.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 製鉄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高炉により銑鉄を製造する製鉄プロセスから排出された二酸化炭素を含有する気体から二酸化炭素の一部または全部を回収し、

当該回収された二酸化炭素を、CO₂フリーエネルギーを使用する還元反応により固体炭素からなる炭素源と酸素とを生成し、

当該生成された炭素源を、二酸化炭素を含有する気体を排出した前記製鉄プロセスにおいて還元材料として使用することを特徴とする製鉄方法。

【請求項2】

前記還元反応が電気分解反応である、請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

前記CO₂フリーエネルギーが高温ガス炉を熱源とするガスタービン発電システムにより生産される、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化炭素の排出が削減された製鉄方法に関する。

【背景技術】

【0002】

産業のみならず人類の生活において炭素は燃料源、材料・機能材として最も普遍的で重

20

要なエネルギー媒体・素材である。人類の持続的な産業・社会生活の形成のためには、炭素の安定な供給と利用が必須である。

【0003】

しかしながら、地球環境保全のために二酸化炭素(CO₂)の排出削減が必要とされ、このことが炭素利用の制限に直結すると、産業活動維持のための炭素利用が困難になる。一方、炭素の安定な供給は現状、緊急の課題にはなっていないが、日本では炭素は多くを輸入に依存しているため、潜在的な課題として位置づけられる。このように、炭素の供給と利用を安全に保障することが現代社会における重要な課題になっている。

【0004】

例えば、製鉄システムでは原料である酸化鉄を還元して銑鉄を製造するための製鉄工程において、エネルギー源や還元材の多くを炭素に依存している。製鉄用エネルギーの約7割が製鉄工程で消費されていることから、これまでも省エネルギーの観点から様々な取り組みが成されてきており、それらの成果は二酸化炭素の排出削減にも結びついてきた(例えば、非特許文献1)。

【0005】

しかしながら、二酸化炭素の排出に関して、炭素利用の制限を実現する手段が限定されてきている中で、より多量の二酸化炭素の排出量削減が必要とされると、炭素利用の制限は、生産量の削減による他はなくなる。このことは、鉄鋼業活動が縮小するという困難な課題を招来する。

【0006】

こうした課題に対して、酸化鉄の還元材として水素を活用することにより、炭素の使用量を下げて二酸化炭素の排出量を削減する技術や、排出された二酸化炭素を化学的または物理的に固定する技術が開発されてきている。これらのような開発中の技術は大きな可能性を有する一方で、コスト負担を含めて技術的に不確定な要素も有する。

【0007】

前述した2技術について言えば、還元材としての水素活用は、還元性改善による製鉄工程の機能改善の可能性を有する。しかしながら、この技術は従来とは異なる反応制御手段の開発を必要とする。

【0008】

二酸化炭素の固定は、実用化できれば多くの産業における二酸化炭素の排出削減に適用できる。しかしながら、炭素供給と利用を安全に保障する観点からは、この技術は、二酸化炭素の排出を削減すること以外の理由で炭素利用の削減が求められた場合までの問題を解決するものではない。

【0009】

このような分野では相互補完的な多様な技術開発が望まれる。ここで、発明者の1人は、非特許文献2において、能動的な炭素循環エネルギーシステム(Active Carbon Recycling Energy System, 以下、「ACRES」と称する。)を提案した。

【0010】

ACRESとは、システム内から排出される二酸化炭素を回収し、回収された二酸化炭素を、システム外からの入力エネルギーにより、炭化水素など炭素を含む他の物質(炭素媒体)に変換して入力エネルギーの一部を蓄積し、その炭素媒体が二酸化炭素等に戻る際のエネルギー出力を利用するシステムである。このシステムが適切に成立すれば、炭素はシステム内を循環再利用されることとなる。このため、システム外に二酸化炭素を排出することなくシステム外から入力されたエネルギーをシステム内に供給することが可能となつて、CO₂の排出削減と炭素供給安全保障の両立というジレンマの解決に大いに資することとなる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0011】

10

20

30

40

50

【非特許文献1】清水正賢ら、鉄と鋼 Vol.92(2006) No.12, p.694-702

【非特許文献2】加藤之貴、伝熱Vol.48, No.203, 2009年4月p.34-39

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記したような現状を踏まえ、本発明は、製鉄システムから二酸化炭素の排出を削減するに際して、現在の製鉄プロセスの反応、ひいては操業に対する影響を最小限にするとともに、製鉄システム全体での炭素利用を削減することによって、二酸化炭素排出を削減する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の課題を解決するために本発明者らが鋭意検討した結果、A C R E Sを製鉄システムに適用することにより、二酸化炭素/一酸化炭素や二酸化炭素/固体炭素の循環システムが実現可能であるという知見を得た。

【0014】

すなわち、自然の植物界では、太陽エネルギーによりカーボンニュートラルとして炭素循環系が存在するが、酸化鉄を還元して還元鉄や溶銑を生産する製鉄プロセスから排出される二酸化炭素を、原子力エネルギー、太陽光、風力等の再生可能エネルギーに代表されるエネルギー（エネルギーを生成する過程において二酸化炭素を生成しないことから、本発明において「CO₂フリーエネルギー」という。）を利用して、電気分解反応、熱化学反応等の還元反応によって一酸化炭素および/または固体炭素からなる炭素源に転換し、これを再び製鉄プロセスに利用することにより、二酸化炭素を系外に排出することなく還元鉄や溶銑を生産するシステムを構築することが実現される。

【0015】

上記知見に基づく本発明はその一態様として、高炉により銑鉄を製造する製鉄プロセスから排出された二酸化炭素を含有する気体から二酸化炭素の一部または全部を回収し、当該回収された二酸化炭素を、CO₂フリーエネルギーを使用する還元反応により固体炭素からなる炭素源と酸素とを生成し、当該生成された炭素源を、二酸化炭素を含有する気体を排出した前記製鉄プロセスにおいて還元材料として使用することを特徴とする製鉄方法である。

【0017】

・前記還元反応が、電気分解反応である。

【0018】

・前記CO₂フリーエネルギーが高温ガス炉を熱源とするガスタービン発電システムにより生産される。

なお、本発明において「製鉄プロセス」とは、酸化鉄を還元するための材料である還元材料を用いて酸化鉄を還元することにより、還元鉄や溶銑を製造するプロセスを意味する。

【0019】

また、「炭素」とは、元素種としての炭素を意味し、「固体炭素」とは、実質的に炭素のみからなる固体材料を意味する。そして、製鉄プロセスから排出された二酸化炭素を還元して得られた一酸化炭素および/または固体炭素を「炭素源」と総称する。また、製鉄プロセスにおいて酸化鉄の還元材料として使用される炭素を含む材料を「炭材」と総称する。

【0020】

さらに、本発明において「製鉄システム」とは、製鉄プロセスを含む複数のプロセスからなるプロセス群を意味する。本発明に係る製造方法を実施するための製鉄システムは、製鉄プロセスおよび製鉄プロセスから排出された二酸化炭素を炭素源に再生する再生プロセスを少なくとも含む複数のプロセスからなるプロセス群であって、そのプロセス群を構成する各プロセスは、製鉄システムから排出された二酸化炭素および再生プロセスにおい

10

20

30

40

50

て生成した炭素源の少なくとも1つからなる炭素を有する物質（以下、「炭素物質」という。）がプロセス群を構成する他のプロセスから入力され、炭素物質が入力したそのプロセスにおいて炭素物質の化学状態が変化し、その化学状態が変化した炭素物質の少なくとも一部をプロセス群を構成するさらに他のプロセス（上記の炭素物質が入力したプロセスに炭素物質を供給した前記他のプロセスであってもよい。）へと出力することにより、プロセス群を構成する他のプロセスと炭素の循環系を構築している。

【発明の効果】

【0021】

本発明は、製鉄システムからの二酸化炭素の排出を削減するに際して、製鉄プロセスから排出された二酸化炭素を一酸化炭素および/または固体炭素に再生し、製鉄プロセスにおける炭材（還元材料）として再び利用する。このため、本発明によれば、現在の製鉄プロセスにおける反応炉内での反応、さらには操業形態をほとんど変更することなく、製鉄システム外への二酸化炭素排出を大幅に削減することが可能となる。

10

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】高温ガス炉を用いた二酸化炭素電気分解による一酸化炭素（a）および炭素（b）の再生プロセスを概念的に示す図である

【図2】本発明に係る製造方法を実施するための製鉄システムの具体的な一例として、二酸化炭素を排出する製鉄プロセスがシャフト型還元炉を用いて還元鉄を製造するプロセスである製鉄システムの構成を概念的に示す図である。

20

【図3】本発明に係る製造方法を実施するための製鉄システムの具体的な別の一例として、二酸化炭素を排出する製鉄プロセスが高炉を用いて溶銑を製造するプロセスである製鉄システムの構成（右）を、従来技術に係る高炉による銑鉄製造プロセスの構成（左）とともに、概念的に示す図である。

【図4】比較例1に係る、シャフト型還元炉を用いた製鉄プロセスを概念的に示す図である。

【図5】実施例1に係る、一酸化炭素再生プロセスおよびシャフト型還元炉を用いた製鉄プロセスとからなる製鉄システムの構成を概念的に示す図である。

【図6】比較例2に係る高炉を用いた製鉄プロセスの構成（a）、および実施例2に係る固体炭素再生プロセスおよび高炉を用いた製鉄プロセスとからなる製鉄システムの構成（b）を概念的に示す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明を詳しく説明する。

1. 還元反応による一酸化炭素・固体炭素再生プロセスの検討

二酸化炭素の還元反応による（a）一酸化炭素再生プロセス、および（b）炭素再生プロセスのそれぞれについて、高温ガス炉を用いた二酸化炭素電気分解反応を例として、所要エネルギー収支を見積もった。

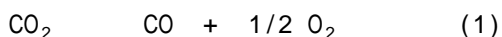
【0024】

このエネルギー収支の見積りにあたり、後述するように700以上の高温熱を安定的に発生する能力を有することが好ましいことから、電気分解のための一次エネルギーの供給源として、二酸化炭素を排出しないエネルギー源のうち、日本原子力研究所が設計をした高温ガス炉ガスタービン発電システム（GTHTR300；國富ら、日本原子力学会和文論文誌，Vol.1(2002)，No.4，p352-360）を選択した。

40

【0025】

二酸化炭素を電気分解して一酸化炭素を生成させるプロセス（一酸化炭素再生プロセス）では、下記式(1)の反応を進行させる。



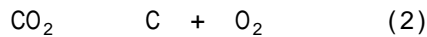
電気分解により上記式(1)を進行させるには反応温度が高いほど所要電力量が低下すること、およびCO₂/COの反応平衡関係から700以上とすることによりCO生成が

50

優位になることから、この一酸化炭素再生プロセスは高温で電気分解することが有効である。そこで高温ガス炉からの高温出口ガスによって電気分解反応器を加熱し、電気分解反応器加熱後の低温ガスをガスタービンに供して発電を行い、発生電気にて二酸化炭素電気分解を行う、高温熱・電気併用一酸化炭素再生プロセス（以下、「熱・電併用一酸化炭素再生プロセス」とも称する。）が有効である（Case 1）。図1（a）にこの熱・電気併用型の一酸化炭素再生プロセスを概念的に示した。熱・電併用一酸化炭素再生プロセスの有効性を示すため、比較として電気分解反応器を加熱する操作のない二酸化炭素電気分解による一酸化炭素再生プロセス（以下、「非加熱一酸化炭素再生プロセス」とも称する。）をあわせて検討した（Case 2）。

【0026】

一方、図1（b）は、固体炭素（C）を再生すべく、下記式（2）の二酸化炭素電気分解を行うプロセス（固体炭素再生プロセス）を概念的に示している。



この固体炭素再生プロセス（Case 3）は固体を生成するプロセスであるから、所要電力量は反応温度にほとんど影響を受けない。このため、固体炭素の再生プロセスでは、前述したCase 1において行ったような反応器の加熱を行わず、Case 2と同様の構成とする。すなわち、高温ガス炉の熱は全量ガスタービン発電に利用され、発生した電気により二酸化炭素電気分解による固体炭素の再生が行われる。

【0027】

所要エネルギー収支の見積を行うための計算の前提条件として、文献に基づき、原子炉出力は600 MW-thermal、炉出口温度850、炉への戻り温度587とした。また、ガスタービンの発電効率は、図1（a）の場合には、タービン入口温度と環境温度との温度差に一次比例すると仮定した。この仮定に基づき、ガス全量を発電に用いる固体炭素再生プロセス（図1（b））におけるガスタービンの発電効率を0.45とした。さらに、電気分解効率は固体炭素、一酸化炭素のいずれの場合についても0.90として、各Caseについて試算を行った。

【0028】

二酸化炭素電気分解反応の試算結果を表1に示す。なお、表1の単位表記において、eは電気であることを、tは熱であることを示す。（例、MWt, MWe）また、以下の説明では特に断らない限り熱を示すtは表記を省略する。

【0029】

10

20

30

【表 1】

	Case 1		Case 2		Case 3	
	熱・電併用一酸化炭素再生プロセス	600 MWt	電気分解一酸化炭素再生プロセス	600 MWt	電気分解炭素再生プロセス	600 MWt
高温ガス炉 (HTGR) 熱出力	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C
HTGRからのヘリウムガス出力温度, T_{trout}	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C
加熱器入口ガス温度	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C	850 °C
加熱器出口ガス温度, T_{int}	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C
加熱器出入口温度差, $-dT$	41.87 °C	41.87 °C	41.87 °C	41.87 °C	41.87 °C	41.87 °C
ガスタービン入口ガス温度, $T_{\text{tur-in}}$	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C	808.13 °C
ガスタービン出口ガス温度, $T_{\text{tr-in}}$	587 °C	587 °C	587 °C	587 °C	587 °C	587 °C
ガスタービン利用熱量, $P_{\text{el-plant}}$	504.5 MWt	504.5 MWt	600.0 MWt	600.0 MWt	600.0 MWt	600.0 MWt
加熱器熱入力量, $Q_{\text{-tot}}$	95.5 MWe	95.5 MWe	0.0 MWe	0.0 MWe	0.0 MWe	0.0 MWe
ガスタービン発電効率 (Case1は温度補正した)	42.7 %	42.7 %	45.0 %	45.0 %	45.0 %	45.0 %
ガスタービン発電量, $E_{\text{-tot}}$	215.5 MWe	215.5 MWe	270.0 MWe	270.0 MWe	270.0 MWe	270.0 MWe
電気分解効率 (エンタルピー基準)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
電気分解温度	808.1 °C	808.1 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
必要電力 dG , $E_{\text{-mol}}$	210.7 kJe/mol	210.7 kJe/mol	285.8 kJe/mol	285.8 kJe/mol	438.2 kJe/mol	438.2 kJe/mol
再生炭素材料モル生成速度, $E_{\text{-tot}}/E_{\text{-mol}}$	1022.9 mol-C/s	1022.9 mol-C/s	944.6 mol-CO ₂ /s	944.6 mol-CO ₂ /s	616.1 mol-CO ₂ /s	616.1 mol-CO ₂ /s
再生炭素材料質量生成速度	28.6 kg-CO/s	28.6 kg-CO/s	26.450 kg-CO/s	26.450 kg-CO/s	7.393 kg-C/s	7.393 kg-C/s
二酸化炭素処理モル速度	1022.9 mol-CO ₂ /s	1022.9 mol-CO ₂ /s	944.648 mol-CO ₂ /s	944.648 mol-CO ₂ /s	616.094 mol-CO ₂ /s	616.094 mol-CO ₂ /s
二酸化炭素処理質量速度	45.008 kg-CO ₂ /s	45.008 kg-CO ₂ /s	41.564 kg-CO ₂ /s	41.564 kg-CO ₂ /s	27.108 kg-CO ₂ /s	27.108 kg-CO ₂ /s

【0030】

Case 1の熱・電併用一酸化炭素再生プロセスの場合には、高温ガス炉からの850のガスを加熱器（二酸化炭素電気分解反応器の加熱）に用い、加熱器下流の余剰熱808（ T_{int} ）を発電に用いるとして、二酸化炭素は45.0 kg-CO₂/s（1023 mol/s）が処理され、一酸化炭素の製造速度は28.6 kg-CO/s（1023 mol/s）であった。

【0031】

Case 2の単純電気分解の非加熱一酸化炭素再生プロセスの場合は、二酸化炭素は41.6 kg-CO₂/s（945 mol/s）が処理され、一酸化炭素の製造速度は26

10

20

30

40

50

. 5 kg - CO / s (9 4 5 mol / s)であった。

【 0 0 3 2 】

一酸化炭素再生プロセスであるCase 1および2を対比すると、Case 1がCase 2よりも二酸化炭素処理速度が大きい。これは、電気分解が高温で行われるCase 1では、電気分解のための所要電力が低減され、その分より多くの二酸化炭素を再生処理できるためである。

【 0 0 3 3 】

この点について以下にやや詳しく説明する。Case 1では加熱器により高温ガス炉からの熱が一部吸収されることにより、Case 1の発電効率はCase 2に比べて95% (= 42.7 / 45)に減少する。しかしながら、Case 1では電気分解が高温で行われるため、必要とされる電力はCase 2に比べて74% (= 210.7 / 285.8)に減少される。このため、反応全体としてはCase 1の方がCase 2よりも効率が高くなる。

【 0 0 3 4 】

このように、二酸化炭素電気分解による一酸化炭素再生プロセスでは、Case 1の熱・電併用一酸化炭素再生プロセスのほうが、Case 2の非加熱一酸化炭素再生プロセスよりも熱利用効率が高く、優れているといえる。すなわち、一酸化炭素再生プロセスでは、一酸化炭素を生成する電気分解反応のための反応器を700以上に加熱しながら電気分解反応を行うことが好ましい。

【 0 0 3 5 】

Case 3の固体炭素再生プロセスの場合には、二酸化炭素は27.1 kg - CO₂ / s (6 1 6 mol / s)が処理され、固体炭素の製造速度は7.39 kg - C / s (6 1 6 mol / s)であった。この製造速度は上記の一酸化炭素の再生プロセスにおける一酸化炭素の製造速度よりも遅いものの、固体炭素は一酸化炭素よりも二酸化炭素に戻る際のエネルギー量が多いため、効率的な炭素媒体であるといえる。また、その性状が固体であることから取扱いが容易であり、保管性にも優れる。

【 0 0 3 6 】

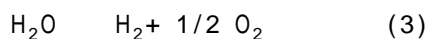
2. A C R E S の製鉄システムへの適用

本発明では、上記の電気分解反応による炭素源（一酸化炭素および/または固体炭素）の再生プロセスとこれに連結された製鉄プロセスを備える製鉄システムにより、システム外への二酸化炭素の排出を抑制する。

【 0 0 3 7 】

これまでに、CO₂削減のため原子力水素製鉄が検討されている。原子力水素製鉄では、原子力に基づく熱源により下記式(3)の反応を進行させ、その反応により得られた水素を還元材料として鉄の原材料である酸化鉄を還元する。

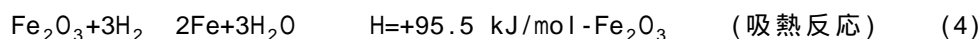
【 0 0 3 8 】



原子力に基づく熱源の具体的な構成として、前述の高温ガス炉ガスタービン発電システムにおいて用いられるような高温ガス炉型原子炉が例示される。水素の製造方法としては、高温ガス炉からの高温熱 (< 950)で水素を熱化学的に製造する方法、または一旦発電を行い、水の電気分解で水素を製造する方法がある。

【 0 0 3 9 】

しかしながら、水素による酸化鉄の還元は吸熱反応であるため、下記式(4)に示すように、還元反応を継続的に進行させるためには熱的な補償を必要とする。



これに対して、下記式(5)に示すように、一酸化炭素によるFeOの還元は発熱反応で、自己発熱的に進行する。

【 0 0 4 0 】



これらの反応性については既知であり、通常の製鉄は一酸化炭素による還元製鉄、すな

10

20

30

40

50

わち炭素系による還元が主体であり、水素による還元は補助的な反応に留まっている。

【0041】

通常製鉄では上記式(5)の進行に伴い生成する二酸化炭素を大気放出せざるを得ず、二酸化炭素の発生量を削減することが大きな問題になっている。

そこで、本発明に係る製鉄方法では、製鉄プロセスおよび炭素源の再生プロセスを最小の構成要素とするシステムにおいて、製鉄プロセスから排出される二酸化炭素をCO₂フリーエネルギーを利用して、炭素源の再生プロセスによって炭素源（一酸化炭素および/または固体炭素）に還元し、得られた炭素源の少なくとも一部、好ましくは全量を、酸化鉄の還元を行う製鉄プロセスの炭材（還元材料）として再び使用する。

【0042】

このような製鉄方法を実施することにより、製鉄システム外への二酸化炭素の排出が削減された、いわゆる炭素循環型エネルギーシステムを形成することが実現される。

以下に本発明に係る方法について具体的に説明する。

【0043】

まず、本発明に係る製鉄方法において、二酸化炭素を排出する製鉄プロセスが還元炉を用いて還元鉄を製造するプロセスである場合について、図2を参照しつつ説明する。

図2は、本発明に係る製造方法を実施するための製鉄システムの具体的な一例として、二酸化炭素を排出する製鉄プロセスがシャフト型還元炉を用いて酸化鉄を還元するプロセスである製鉄システムの構成を概念的に示す図である。

【0044】

上記のとおり、二酸化炭素は電気分解などの還元反応にて一酸化炭素に変換可能である。そこで、図2に示されるように、高温ガス炉の熱を利用して発電し、発生した電力をもとに還元反応の一例としての電気分解によって二酸化炭素から一酸化炭素を生成し、生成した一酸化炭素を還元炉（シャフト炉）に供給する。一酸化炭素は酸化鉄の還元利用され、二酸化炭素になる。排出された二酸化炭素を再び電気分解し、一酸化炭素を再生し、還元炉に供給する。このように、還元炉による製鉄プロセスと一酸化炭素再生プロセスとを組み合わせた製鉄システムとすることにより、二酸化炭素をシステム外に排出することなく、還元炉を用いて還元鉄を製造することが可能になる。

【0045】

図2に示されるように、シャフト炉内では、上記式(5)の反応が進行し、酸化鉄の還元が進行する。

しかしながら、炉内に供給された一酸化炭素の全てがこの反応に関与するわけではないため、シャフト炉内には、図2に示されるように過剰の一酸化炭素が供給される。その過剰な一酸化炭素は酸化鉄の還元反応に関与することなくそのまま排出される。このため、シャフト炉からの排出ガスは一酸化炭素と二酸化炭素との混合気体となる。この混合気体を一酸化炭素と二酸化炭素とに分離し、このうち二酸化炭素を、一酸化炭素再生プロセス（Case 1または2）により一酸化炭素に再生する。そして、これを上記の分離された一酸化炭素と混合すれば、シャフト炉において必要とされる一酸化炭素を全量確保することができる。

【0046】

この製鉄システムは、従来の一酸化炭素を用いた製鉄プロセスをそのまま使用し、一酸化炭素再生プロセスを追加するだけで完成される。このため、製鉄プロセス側に技術障壁が低く、導入が容易である。一酸化炭素再生プロセスとの親和性が特に高い製鉄プロセスとして、天然ガスを改質することにより得られた一酸化炭素（CO）および水素（H₂）を用いて還元鉄を製造するMIDREX法形式の還元製鉄が挙げられる。

【0047】

次に、本発明に係る製鉄方法において二酸化炭素を排出する製鉄プロセスが高炉を用いて溶銑を製造するプロセスである場合について、図3を参照しつつ説明する。

図3は、本発明に係る製造方法を実施するための製鉄システムの具体的な別の一例として、二酸化炭素を排出する製鉄プロセスが高炉を用いて溶銑を製造するプロセスである製

10

20

30

40

50

鉄システムの構成（右）を従来技術に係る高炉による銑鉄製造プロセスの構成（左）とともに、概念的に示す図である。

【 0 0 4 8 】

図3左に示される従来技術に係る高炉による銑鉄製造プロセスでは、還元材料となる炭材として固体材料が使用され、その供給方法として、炉頂からのコークス装入および羽口から微粉炭（粉碎された石炭）吹き込みが採用されている。

【 0 0 4 9 】

一般的な高炉による製鉄プロセスでは、微粉炭吹き込みを多く採用する場合でも、その比率はコークス3：微粉炭2程度である。この点に関し、図3では、炭材の供給量は銑鉄1 t o nを生成するに必要な量で示されており、具体的にはコークスが0.3 t o n、微粉炭が0.2 t o nである。高炉による製鉄プロセスの特質から、炉頂からのコークス装入を上記の比率よりも低下させることは容易でない。

10

【 0 0 5 0 】

図3右に示されるように、高炉を用いる製鉄プロセスと上記の固体炭素再生プロセスとを組み合わせ、高炉から排出された二酸化炭素を固体炭素再生プロセス（図3では、再生のための還元反応の一例として電気分解反応を採用した場合が示されている。）に供給することにより、高炉から排出された二酸化炭素を固体炭素へと再生することが実現される。そして、酸化鉄を還元する炭材（還元材料）の一部としてこの再生された固体炭素を使用する、具体的には、固体炭素を微粉炭の代替の炭材として高炉の羽口から吹き込むことにより、高炉から排出された二酸化炭素に含まれる炭素を全て高炉に再び使用することが実現される。なお、高炉では固体炭素は羽口前で一酸化炭素まで燃焼後、その顕熱で還元された鉄を加熱、溶解するとともに、シャフト部で鉱石を還元する機能を有する。

20

【 0 0 5 1 】

以上説明したように、高炉による製鉄プロセスと固体炭素再生プロセスとからなる製鉄システムでは、二酸化炭素の排出量を抑制し、原理的には高炉から排出された二酸化炭素に含まれる炭素を全量高炉にて再使用することが可能である。

【 0 0 5 2 】

ここで、上記の製鉄システムでは、製鉄プロセスと炭素源の再生プロセスとが連結されることにより二酸化炭素の排出量を削減するシステムが形成されているが、さらに多くのプロセスを組み合わせると二酸化炭素の排出量を削減するシステムとしてもよい。

30

【 0 0 5 3 】

例えば、高炉を用いる製鉄プロセスでは多くの炭材が使用されている。しかしながら、炭材の反応効率が100%でないこと、二酸化炭素以外のガスを生成する反応も生じることなどの理由により、製鉄プロセスから排出されるガスには一酸化炭素や水素など利用可能な成分が多く含まれている。このため、製鉄所内では、製鉄プロセスから排出されるガスを所内における各種加熱炉等の燃料として利用して、最終的な燃焼排ガスとして二酸化炭素の含有量が高いガスを排出している。そこで、上記の製鉄プロセスと固体炭素の再生プロセスとからなるシステムを拡張して、このような加熱炉等を用いた燃焼プロセスをも包含した構成のシステムとすることが考えられる。この場合には、加熱炉等からの最終的な排ガスも炭素源の再生プロセスに供給され、固体炭素を再生することができる。また、一酸化炭素再生プロセスをもこのシステムの構成要素のひとつとして追加し、排出される二酸化炭素の一部をこの一酸化炭素再生プロセスに供給して一酸化炭素を再生すれば、これを他のプロセス（加熱炉など）で使用される炭素の供給源として使用することも可能である。この他のプロセスで一酸化炭素は二酸化炭素に変換され、その二酸化炭素は固体炭素再生プロセスまたは一酸化炭素再生プロセスに再び供給されて炭素源として再生される。このように製鉄システム内の炭素の循環経路を拡張したり複数の経路としたりすることで、システムからの二酸化炭素の排出抑制を高度に実現することが可能となる。

40

【実施例】

【 0 0 5 4 】

二酸化炭素電気分解プロセスによる一酸化炭素再生プロセスとシャフト還元炉とを用い

50

た還元鉄製造を、シャフト還元炉数学モデルにより検討した（実施例1）。シャフト還元炉の操業条件を表2に示す。比較例1は現状において実施されている天然ガス改質ガスを還元ガスとした場合である。本発明の実施例1は、還元ガスを一酸化炭素（CO）のみとした場合である。シャフト還元炉は表2に示す寸法、具体的には炉高9.0m、炉径4.6m、有効炉容積は150m³である。原料は表2に示す性状の通常の焼結鉱である。操業条件として、炉頂圧は常圧（絶対圧力0.1013MPa）であり、送風温度は900、送風原単位は1500Nm³/tである。シャフト還元炉を用いた還元鉄製造の実施例1では、特に断らない限り、「t」は製造された還元鉄1ton当たりの原単位であることを示す。

【0055】

【表2】

	比較例1	実施例1
還元ガス (体積%)	天然ガス 改質ガス	COガス
CO	30	100
CO ₂	15	0
H ₂	45	0
H ₂ O	0	0
N ₂	10	0
炉頂圧	常圧	
送風温度	900°C	
送風原単位	1500Nm ³ /t	

原料 (質量%)	焼結鉱
Fe ₂ O ₃	67.2
Fe ₃ O ₄	13.5
FeO	0
Fe	0.2
平均粒径	10.5mm

H (炉高)	9.0m
D (炉径)	4.6m
有効炉容積	150m ³

【0056】

検討結果として、比較例1のプロセスフローを図4に、実施例1のプロセスフローを図5に、比較例1と実施例1の比較を表3に示す。

【0057】

10

20

30

40

【表 3】

項目	単位	比較例1		実施例1			
		炉入側	炉出側	系入側	炉入側	炉出側	系出側
CO	Nm ³ /t	450	303		1500	980	
CO ₂	Nm ³ /t	225	357		0	521	
H ₂	Nm ³ /t	675	356		0	0	
H ₂ O	Nm ³ /t	0	320		0	0	
N ₂	Nm ³ /t	150	150		0	0	
CO	体積%	30	20.2		100	65.3	
CO ₂	体積%	15	23.8		0	34.7	
H ₂	体積%	45	23.7		0	0	
H ₂ O	体積%	0	21.3		0	0	
N ₂	体積%	10	10		0	0	
η CO	%	33.3	54.1		-	34.7	
η H ₂	%	-	47.3		-	-	
ガス温度	°C	900	405		900	744	
固体温度	°C	常温	900		常温	900	
還元率	%	-	96.3		-	100	
金属化率	%	-	94.5		-	100	
							O ₂ 260 Nm ³ /t
							電力 4901 Mje/t
							ガス加熱 298 MJ/t

【0058】

比較例1では、図4に示されるように、シャフト還元炉における物質収支は系全体の物質収支と一致している。還元鉄1t on生産のために、一酸化炭素450 Nm³/t、水素675 Nm³/tで、900の還元ガスを必要とする。さらに、天然ガス改質ガスであるために、二酸化炭素225 Nm³/tが還元用の入側ガスに含まれている。この条件で操業することにより、還元率96.3%で900の還元鉄が生成され、二酸化炭素357 Nm³/tが排出される。なお、比較例1では還元反応効率(ガス利用率)を考慮しているため、炉出側ガス(排出ガス)には一酸化炭素および水素が含まれている。

【0059】

10

20

30

40

50

これに対し、実施例 1 では、図 5 に示されるように、炉出側ガス（排出ガス）中の二酸化炭素から一酸化炭素が再生される一酸化炭素再生プロセスを有するため、シャフト還元炉と一酸化炭素再生プロセスとを合わせた系全体の物質収支が一致している。なお、本実施例では再生のための還元反応の一例として電気分解反応が用いられている。酸化鉄から還元鉄を生産するために、一酸化炭素 $1500 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ 、 900 の還元ガスを必要とする。シャフト還元炉内では炉内に供給された一酸化炭素を用いた酸化鉄の還元反応が生じ、この反応により還元率 100% で還元鉄が生成され、二酸化炭素 $521 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ および一酸化炭素 $979.5 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ が炉出側から排出される。そして、実施例 1 では、一酸化炭素再生プロセスにおいて、排出された二酸化炭素から一酸化炭素 $521 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ が再生される。この再生プロセスに使用される電力は $4901 (=521 \times 210.7/22.4) \text{ MJ} / \text{t}$ であり、再利用する一酸化炭素と再生された一酸化炭素の加熱に $298 \text{ MJ} / \text{t}$ を要する。

10

【0060】

このように排出された二酸化炭素から一酸化炭素が再生されるため、還元鉄を生産したことによって排出された物質から、あらたに還元鉄を生産するために必要な量の一酸化炭素 ($1500 \text{ Nm}^3 / \text{t}$) を全量再生することができる。すなわち、実施例 1 に係る還元炉は炭素循環型の製鉄プロセスを実現可能であり、具体的には、ひとたび還元鉄を生産するために炭素源（一酸化炭素）を供給すれば、原理的には追加の炭材（一酸化炭素）を必要とすることなく継続的に還元鉄を生産することが実現されうる。

【0061】

20

なお、この再生プロセスでは酸化鉄由来の酸素 (O_2) も生成されるが、シャフト還元炉ではこの生成された酸素は使用されない。生成された酸素は系出側からシステム外に排出され、任意のプロセスにおいて適宜使用することができる。

【0062】

続いて、二酸化炭素電気分解による炭素再生プロセスおよび高炉を用いた炭素循環型溶銑製造の実施例を、高炉数学モデルにより検討した。高炉の操業条件を表 4 に示す。表 4 の操業条件に一致するように、装入物、送風量等の操業諸元を算出した。比較例 2 は現状実施されている微粉炭吹き込み操業の例であり、この操業例では石炭を粉碎して得られる微粉炭を羽口から吹き込む炭材として使用する。本発明の実施例 2 では二酸化炭素から再生された固体炭素を羽口から吹き込む炭材として使用する。

30

【0063】

【表 4】

項目	単位	比較例2	実施例2
炉容積	m ³	2150	
塊成鉱(焼結鉄)比 焼結鉄TFe (FeO)	%	78	
	質量%	58.4	
	質量%	6.9	
コークス C 灰分	質量%	87	
	質量%	13	
炭材吹き込み C H O N 灰分 水分	質量%	80.8	100
	質量%	4.0	0
	質量%	1.3	0
	質量%	4.2	0
	質量%	6.3	0
	質量%	2.0	0
送風温度	°C	1200	
送風湿分	g/Nm ³	30	
酸素富化率	%	3.3	
出鉄比	t/d/m ³	2	
溶鉄温度	°C	1500	
鉄中[C]	質量%	4.8	
鉄中[Si]	質量%	0.35	
スラグ塩基度	—	1.25	
スラグAl ₂ O ₃	質量%	15	
ηCO (= ηH ₂)	%	50	
排ガス温度	°C	230	
ヒートロス	Mcal/h	29750	

10

20

30

【0064】

検討結果として、比較例2および実施例2のプロセスフローを図6に、操業結果を表5に示す。高炉を用いた溶鉄製造の実施例では、特に断らない限り「t」は製造された溶鉄1 t o n当たりの原単位であることを示す。

【0065】

【表5】

項目	単位	比較例2		実施例2		
		炉		系入側	炉入側	系出側
送風原単位	Nm ³ /t	1029			1022	
酸素原単位	Nm ³ /t	44.3			43	
コークス比	kg/t	300			278	
炭材吹き込み比	kg/t	200(微粉炭)			193(固体炭素)	O ₂ :260Nm ³ /t
還元材比	kg/t	500			471	
炭素原単位	kg/t	423			435	
排ガス	CO	350		電力 7062 Mje/t	361	361
	CO ₂	353			361	0
	H ₂	76			29	29
	H ₂ O	76			29	29
	N ₂	823			810	810
装入鉱石	kg/t	1577.5			1577.5	
装入副原料	石灰石	17.3			0	
	珪石	35.8			16.9	
スラグ比	kg/t	297			251	

10

20

30

【0066】

比較例2は現状のプロセスであるので、比較例1の場合と同様に、高炉における物質収支は系全体の物質収支と一致している。高炉で溶銑を製造するために、表4に示される炭材であるコークス300kg/t(炭素換算で261kg/t)を炉頂より装入し、表4に示される炭材である微粉炭200kg/tを羽口より吹き込む。したがって、羽口からは、炭素162kg/t、水素13.6kg/t(微粉炭由来の水素10.2kg/t+送風湿分由来の水素3.4kg/t)が吹き込まれていることになる。高炉内における還元反応の結果、二酸化炭素353Nm³/tが排出される。なお、還元反応効率(ガス利用率、50%)を考慮しているので、炉出側ガス(排出ガス)には未反応の一酸化炭素や水素も含まれている。

40

【0067】

図6中右に示されるように、実施例2では炉出側ガス(排出ガス)中の二酸化炭素から固体炭素が再生される炭素再生プロセスを有するので、高炉と炭素再生プロセスとを合わせた系全体の物質収支が一致している。なお、実施例2でも再生のための還元反応の一例として電気分解反応が用いられている。

【0068】

溶銑1ton生産のために、炉頂よりコークス272kg/t(炭素換算で242kg

50

/ t) を装入し、炭素 $193 \text{ kg} / \text{t}$ 相当の炭料の羽口吹き込みを必要とする。これらの炭材を還元材料とする酸化鉄の還元反応が高炉内で生じ、炭素含有量 4.8 質量%の溶銑 1500 が生成され、二酸化炭素 $361 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ が炉出側から排出される。排出された二酸化炭素 $361 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ から炭素再生プロセスにより固体炭素 $193 \text{ kg} / \text{t}$ が再生される。この再生プロセスに使用される電力として $7062 (=361 \times 438.2/22.4) \text{ MJ e} / \text{t}$ が必要とされる。

【0069】

前述したように、高炉法では羽口から吹き込める炭材は炉内に供給される全ての炭材の多くても約4割程度に留まっている。しかしながら、高炉内の反応平衡により CO と CO_2 とはほぼ当量排出されるため、高炉から排出されるガス中に含まれる CO_2 は炭素を含む気体成分 (CO 、 CO_2) の約半分となる。また、供給された炭材に含まれる炭素のうち相当量の炭素が溶銑中に含有される。したがって、炉頂から投入されたコークスに由来する炭素は全量 CO または溶銑に含まれる炭素となり、羽口から吹き込んだ炭材は全量 CO_2 になるとする質量収支が高炉において成立する。このことは、排出された二酸化炭素から電気分解によって再生した固体炭素を羽口から吹き込む炭材として全量使用できる可能性があることを示している。

10

【0070】

すなわち、実施例2において検討されたシステムのように二酸化炭素の電気分解による炭素再生プロセスを高炉と組み合わせることにより、一酸化炭素(および水素)ガスの発生炉としての機能を高炉に有させつつ、二酸化炭素を排出することのない製鉄システムを構築できる。

20

【0071】

なお、この再生プロセスでは酸化鉄由来の酸素 (O_2) も生成されるが、この酸素 (O_2) は、一部は高炉の羽口からの吹き込みに使用することも可能である。あるいは、系出側から系外に排出され、任意のプロセスにより適宜使用することができる。また、高炉から排出されるガスは一酸化炭素 (CO) や水素 (H_2) が含まれているため、実施例2および比較例2のいずれについても他のプロセスに使用可能であるが、実施例2に係るガスには二酸化炭素 (CO_2) が含まれていないため、ガスの単位体積あたりのカロリーが高くなる。

フロントページの続き

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 加藤之貴, 炭素循環型製鉄システムの可能性, 材料とプロセス, 日本, 2009年 3月 1日
, Vol.22 No.1, Page.338

加藤之貴, 能動的な炭素循環エネルギーシステムの可能性検討, 伝熱, 日本, 2009年 4月
, Vol.48 No.203, Page.34-39

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 1 B 5 / 0 0 - 5 / 0 6 , 1 3 / 0 0 - 1 3 / 1 4 ,

F 2 7 D 1 7 / 0 0 ,

J S T P l u s (J D r e a m I I I)