

学 位 論 文 題 名

Study on the Effective Utilization of Waste Heat from Steelworks by Latent and Chemical Heat Storages

（潜熱および化学蓄熱による製鉄所廃熱有効利用の研究）

学位論文内容の要旨

2005 年 2 月 16 日、先進国の温室効果ガス排出削減の数値目標を定めた京都議定書が発効し、環境破壊を招く温暖化に対して法的拘束力を持って取り組む段階に入った。代替化石燃料として水素やメタノールが注目されているが、それらの製造時には化石燃料が使用され大量の CO_2 を排出しておりクリーンなエネルギーとは言い難い。日本の鉄鋼業は一次エネルギーの 11%を消費し、その 50%を廃熱として排出していることから、廃熱のリサイクル、いわゆる「熱のカスケード利用システム」は CO_2 排出削減に有効である。鉄鋼プロセスから断続的に排出される高温廃熱を水素製造の熱源に利用できれば大幅な CO_2 排出削減が可能であるが、その高温廃熱を効率よく回収および有効利用する技術は現在のところ確立されていない。

そこで本研究では、断続的に発生する高温廃熱を PCM (Phase Change Material, 相変化物質) に潜熱の形態で蓄熱し、連続恒温熱源に変換後、化学吸熱反応の熱源として利用し、化学蓄熱を行う廃熱利用システムを提案し、可能性調査およびその鍵を握る高温廃熱回収用 PCM を試作し実験的検討を行った。PCM とは相変化時の潜熱（融解熱）を利用する蓄熱体で、LHSM (Latent Heat Storage Material) とも呼ばれ、その融点において高密度に蓄熱し、溶融凝固時は一定温度を保持する特徴を持つ。室温付近の PCM は空調用として数多く開発され実用化に至っているが、 1000°C 以上の蓄熱が可能な PCM 利用技術は現在のところ確立されていない。具体的な研究内容は 1) システムの提案、2) 高温廃熱回収用 PCM の製作、3) その PCM を利用した水素製造実験、および 4) 現行水素製造システムの解析と提案システムの評価である。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、潜熱蓄熱と化学蓄熱の解説、既往の関連研究、本研究の目的および本論文の構成について述べている。

第 2 章では、PCM を用いた潜熱蓄熱利用高温廃熱回収システムを提案し、エンタルピー、エクセルギー、 CO_2 排出量および経済性の観点から鉄鋼高温廃熱の可能性を評価した。熱回収対象は鉄鋼業から 1773K 以上の高温で排出される高炉スラグ、転炉スラグ、転炉排ガス (LDG)、電気炉スラグおよび電気炉排ガスを想定した。断続発生する各種高温廃熱を PCM に蓄熱し、化学吸熱反応の熱源として利用することによる利点を定量的に明らかにした。

第 3 章では、本提案システムを実現するために必要な高温廃熱回収用 PCM を試作し実験

的に検討した。廃熱温度、融点、蓄熱密度、熱伝導率および経済性の観点から PCM には融点 1356K の銅を採用し、PCM 融解時の形状を維持するために PCM を金属で被覆した。被覆方法は大量生産が可能な電解めっき法に着目し、最適膜厚を調査するために異なる膜厚の金属を PCM に被覆し、想定廃熱温度 1473K における繰り返し耐久性を調査した。その結果、充填層や移動層で利用可能な球状 PCM は炭素を固溶防止層として被覆後、ニッケルめっきを施した2層構造が実用上有望であり、充填層の壁効果を抑制するために有効なメッシュ状 PCM では、クロムめっき後ニッケルめっきした試料が優れた耐久性を示した。開発した PCM は表面がニッケルであるため良好なメタン水蒸気改質反応の触媒性を示した。高密度に蓄熱するためには、潜熱蓄熱に関与しない被覆層はできる限り薄い方が望ましい。PCM の漏洩は熔融時の PCM の体積膨張が引き起こす内部応力の増加に起因しており、開発した熱応力モデルは被膜の最小膜厚の試算を可能にした。そこでは形状維持に関与しない不活性膜を考慮することにより実験結果を合理的に説明できた。

第4章では、PCM を内蔵したメタン水蒸気改質器の設計製作を行い、不連続加熱時の水素製造特性を評価した。実験においてクロム製の2重管の外側にPCMを装填し、高温排ガスを模擬したバーナーで外部から加熱を行い、内側に発泡ニッケルを充填しメタン水蒸気混合ガスを流入して改質反応を試みた。その結果、加熱熔融時および蓄熱完了後の冷却凝固時には、PCM の融点で一定温度を保持し続けた。そのためバーナーオンオフによる繰り返し実験では、反応管内を高温に一定保持できたため、不連続な加熱にもかかわらず特別な触媒を使用せず、安定した水素製造が可能であることを確認した。

第5章では、現行メタン改質水素製造システムのデータ収集および物質収支、修正エンタルピー、エクセルギー解析および経済性に基づき、高温排熱を水素製造の吸熱反応の熱源として利用する廃熱利用型水素製造システムの評価を行った。現行システム解析は、水素 1 Nm³ 製造当たり天然ガスは原料に 0.34 Nm³、燃料に 0.23 Nm³ 必要であることを明らかにした。すなわち投入天然ガスの約 40 %は燃焼により損失し、同時に 1.48 kg の CO₂ を排出している。したがって水素製造の熱源に高温廃熱を利用すると、投入天然ガス量を 40 %、投入エンタルピーを 40 %、原料費を 36 %、素価を 14 %、CO₂ 排出量を 36 %、およびエクセルギー損失を 24 %削減可能であることを示した。日本の鉄鋼業にこの廃熱利用型水素製造システムを適用すると、燃料電池自動車 430 万台相当の年間 56 億 Nm³ の水素製造が可能である。

第6章では、コークス炉ガス(COG)を原料に、製鋼用転炉排ガス顕熱を熱源としメタノールを合成するシステムを提案し、熱物質収支モデルにより COG 流入量のメタノール合成量への影響、必要な PCM 量およびエクセルギー損失を評価した。15 分間隔のバッチ操業する転炉の場合、LDG 顕熱 50K 分を蓄熱するのに 7 トンの PCM が必要である。また、既存のメタノール製造プロセスと比較して、エクセルギー損失が 28%にまで大幅に減少可能であることを明らかにした。これら結果は転炉廃熱を利用した安価なメタノール製造の可能性を示唆した。

第7章では、本論文の研究成果を総括したものである。

以上のように、本研究は断続的に発生する鉄鋼廃熱を恒温熱源として有効利用するために不可欠な高温用 PCM の製造に関する基礎的知見およびそれを利用した化学吸熱プロセスへの適用可能性を材料科学ならびにシステム工学の観点から明らかにしたものである。

学位論文審査の要旨

主査	教授	秋山友宏
副査	教授	大貫惣明
副査	教授	黒川一哉
副査	教授	林潤一郎
副査	助教授	長野克則

学位論文題名

Study on the Effective Utilization of Waste Heat from Steelworks by Latent and Chemical Heat Storages

(潜熱および化学蓄熱による製鉄所廃熱有効利用の研究)

2005年2月16日、先進国の温室効果ガス排出削減の数値目標を定めた京都議定書が発効し、環境破壊を招く温暖化に対して法的拘束力を持って取り組む段階に入った。代替化石燃料として水素やメタノールが注目されているが、それらの製造時には化石燃料が使用され大量のCO₂を排出しクリーンなエネルギーとは言い難い。一方、日本の鉄鋼業は一次エネルギーの11%を消費し、その50%を廃熱として排出していることから、廃熱のリサイクル、いわゆる「熱のカスケード利用システム」はCO₂排出削減に有効である。鉄鋼プロセスから断続的に排出される高温廃熱を水素製造の熱源に利用できれば大幅なCO₂排出削減が可能であるが、その高温廃熱を効率よく回収および有効利用する技術は現在のところ確立されていない。

そこで本研究では、断続的に発生する高温廃熱をPCM(Phase Change Material、相変化物質)に潜熱の形態で蓄熱し、連続恒温熱源に変換後、化学吸熱反応の熱源として利用する、「潜熱および化学蓄熱による廃熱有効利用システム」を提案し、その可能性調査および高温廃熱回収用PCMを試作し実験的検討を行った。PCMとは相変化時の潜熱(融解熱)を利用する蓄熱体で、その融点において高密度に蓄熱し、相変態時は一定温度を保持する特徴を持つ。室温付近のPCMは空調用として数多く開発され実用化に至っているが、1000℃以上の蓄熱が可能な超高温用PCM利用技術は現在のところ確立されていない。そこで具体的な研究内容は1)システムの提案、2)高温廃熱回収用PCMの製作、3)そのPCMを利用した水素製造実験、および4)現行水素製造システムの解析と提案システムの評価とした。

本論文は以下の7章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、潜熱蓄熱と化学蓄熱の解説、既往の関連研究、本研究の目的および本論文の構成について述べている。

第2章では、PCMを用いた潜熱蓄熱利用高温廃熱回収システムを提案し、エンタルピー、エクセルギー、CO₂排出量および経済性の観点から鉄鋼高温廃熱の可能性を評価した。熱

回収対象は鉄鋼業から 1773K 以上の高温で排出される高炉スラグ、転炉スラグ、転炉排ガス (LDG)、電気炉スラグおよび電気炉排ガスを想定し、断続発生する各種高温廃熱を PCM に蓄熱し、化学吸熱反応の熱源に利用するシステムの利点を定量的に明らかにした。

第 3 章では、本提案システムを実現するために必要な高温廃熱回収用 PCM を試作し実験的に検討した。廃熱温度、融点、蓄熱密度、熱伝導率および経済性の観点から PCM には融点 1356K の銅を採用し、PCM 融解時の形状を維持するために高融点の PCM を金属で被覆した。被覆方法は大量生産が可能な電解めっき法に着目し、最適膜厚を調査するために異なる膜厚の金属を PCM に被覆し、想定廃熱温度 1473K における繰り返し耐久性を調査した。その結果、充填層や移動層で利用可能な球状 PCM は炭素を固溶防止層として被覆後、ニッケルめっきを施した 2 層構造が実用上有望であり、充填層の壁効果を抑制するために有効なメッシュ状 PCM は、クロムめっき後ニッケルめっきした試料が優れた耐久性を示した。開発した PCM 表面のニッケルは銅の融点においてメタン水蒸気改質反応の良好な触媒性を示した。高密度に蓄熱するためには、潜熱蓄熱に関与しない被覆層はできる限り薄い方が望ましい。PCM の漏洩は主として熔融時の PCM の体積膨張が引き起こす内部応力の増加に起因しており、開発した熱応力モデルは被膜の最小膜厚の試算を可能にした。そこでは形状維持に関与しない不活性膜を考慮することにより実験結果を合理的に説明できた。

第 4 章では、PCM を内蔵したメタン水蒸気改質器の設計製作を行い、不連続加熱時の水素製造特性を評価した。実験においてクロム製 2 重管の中間に PCM を装填し、高温排ガスを模擬したバーナーで外側から加熱し、内側に充填した発泡ニッケル層にメタン水蒸気混合ガスを流入し改質反応を試みた。その結果、加熱熔融時およびバーナー停止後の冷却凝固時にも PCM 融点の一定温度を保持し続けた。そのためバーナー加熱による繰り返し実験では、反応管内を高温に一定保持できたため、不連続な加熱時も特別な触媒を使用することなく、安定した水素が製造可能であることを確認した。

第 5 章では、現行メタン改質水素製造システムのデータ収集および物質収支、修正エンタルピー、エクセルギー解析および経済性に基づき、高温廃熱利用型水素製造システムの評価を行った。現行システム解析は、水素 1 Nm^3 製造当たり天然ガスを原料に 0.34 Nm^3 、燃料に 0.23 Nm^3 消費し、同時に 1.48 kg の CO_2 を排出することを明らかにした。すなわち投入天然ガスの約 40 % は燃焼により損失する。したがって水素製造の熱源に高温廃熱を利用することにより、投入天然ガス量を 40 %、原料費を 36 %、 CO_2 排出量を 36 %、およびエクセルギー損失を 24 % 削減可能であることを示した。日本の鉄鋼業にこの廃熱利用型水素製造システムを適用すると、燃料電池自動車用燃料 430 万台相当の年間 56 億 Nm^3 の水素が製造でき、日本の年間排出量の 0.26% に相当する 330 万トンの CO_2 排出量削減効果が見込まれる。

第 6 章では、コークス炉ガス (COG) を原料に、製鋼用転炉排ガス顕熱を熱源としメタノールを合成するシステムを提案し、熱物質収支モデルにより COG 流入量のメタノール合成量への影響、必要な PCM 量およびエクセルギー損失を評価した。15 分間隔のバッチ操業する転炉の場合、LDG 顕熱 50K 分を蓄熱するのに 7 トンの PCM が必要である。また、既存のメタノール製造プロセスと比較して、エクセルギー損失が 28% にまで削減可能であることを明らかにした。これらの結果は転炉廃熱を利用した安価なメタノール製造の可能性を示唆した。

第 7 章では、本論文の研究成果を総括したものである。

これを要するに、著者は、潜熱および化学蓄熱利用による製鉄所廃熱回収システムの設計に不可欠の基礎的知見を明らかにしたものであり、高温プロセスのエネルギー変換工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。