高炉ガスからの炭酸ガス回収用大規模 PSA システムの構築*

Development of Enormous PSA System for the Recovery of Carbon Dioxide from Blast Furnace Gas

斉 間 等**
SAIMA Hitoshi

茂 木 康 弘***
MOGI Yasuhiro

原 岡 たかし***
HARAOKA Takashi

紫 垣 伸 行***
SHIGAKI Nobuyuki

Abstract PSA system for the recovery of carbon dioxide from blast furnace is examined. From the results of bench plant experimental operation, it was revealed that recovery cost of carbon dioxide was below 2,000 yen per ton. Further experimental operation to assure the commercial PSA system is ongoing.

Keywords: Pressure Swing Adsorption, Carbon Dioxide, Blast Furnace Gas

1. 緒 言

1.1 炭酸ガス排出と製鉄業

我が国の炭酸ガス排出量は、11～13 億 t [1] で推移している。また世界全体では 326 億 t (2012 年) [2] もの炭酸ガスが排出されている。このように人類が排出する大量の炭酸ガスが、地球温暖化を引き起こしていると多くの人が認めつつある。例えば IPCC 第 5 次評価報告書 [3] では、人為的な影響が「温暖化の支配的な原因であった可能性が極めて高い」とし、気温上昇の半分以上は「温室効果ガス濃度の人為的増加」などによって引き起こされた可能性が極めて高いと明言している。

2013 年度における我が国の炭酸ガス排出量は、Fig.1 に示したようにエネルギー産業（主に発電）が 43 % と最も多くを占める [1]。次いで製造業が 26 % と多いが、このうち鉄鋼業が 12 % と製造業の約 1/2 を占めている。これは鉄鋼業が大規模であると同時に、鉄鉱石という酸化物を還元して金属鉄を生産する際に、炭素で酸素を奪うプロセスを採用しているためである。この結果、大量の炭酸ガスを排出しているのである。

このような状況の下、日本鉄鋼連盟では「環境調和型製鉄プロセス技術開発」(CO₂ Ultimate Reduction of Steel-making Process by Innovative Technology for Cool Earth 50, 以下、COURSE50 と略す) プロジェクトを 2008 年より開始している。この COURSE50 では、炭酸ガスの排出量を 30 % 削減する技術を、2030 年までに確立し、2050 年までに実用化・普及する計画である。

Fig.1 CO₂ exhausting amount of Japan 2013.

* 2015.11.16 受付

** 九州大学鉄鋼リサーチセンター (元 JFE スチール所属) 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

TEL: (092)802-2978 FAX: (092)802-2978 E-mail: saima@zaiko.kyushu-u.ac.jp

*** JFE スチール株式会社 スチール研究所 環境プロセス研究部

1.2 製鉄プロセスと COURSE50 プロジェクト

高炉は炉床径 14~15 m、付属設備を入れた高さは 100 m を超える大型設備である。炉内容積 5,000 m³ を超えるような大型高炉が現在の主流である。この高炉の塔頂部より鉄鉱石とコークスを投入し、高炉下部から 1,200 °C もの高温の空気を吹き込む。高炉下部ではコークスの部分燃焼により一酸化炭素が発生すると共に、炉内は 2,000 °C 程度の高温となる。この条件下で、一酸化炭素が鉄鉱石中の酸素を奪い、鉄鉱石を熔融金属鉄へと還元する。熔融金属鉄は高炉内を下降し、炉下部より鉄鉄として取り出される。一方、一酸化炭素は二酸化炭素に酸化され、炉上部より高炉ガスとして炉外へ排出される。

高炉で生産された鉄鉄は、炭素を 5 % 程度含むため脆い性質がある。この鉄鉄は、転炉において純酸素により炭素を除去し、粘り強い鋼となり、様々な形に加工されて、出荷されている。

このような製鉄プロセスの中で、炭酸ガスの排出量の約 70 % が製鉄工程において発生していると言われている。そこで COURSE50 プロジェクトでは、1) 高炉における水素還元、2) 高炉ガスからの炭酸ガス分離・回収、3) 炭酸ガス分離・回収用エネルギー源としての排熱回収、を技術開発の柱に据えている。COURSE50 の詳細については、種々の報文があるので参照されたい[4]。

1.3 炭酸ガスの PSA 分離・回収

筆者らは COURSE50 の技術開発の一環として、PSA (Pressure Swing Adsorption) 法による高炉ガスからの炭酸ガス分離・回収技術の開発を行ってきた。PSA 法は、製鉄所や化学産業で広く用いられており、クリーンなガスを製造する方法として知られている。しかしながら数千 m³/hr レベルの中規模設備が大半である。高炉ガスのような数百万 m³/hr といった大量のガスを対象とした設備は存在していない。しかも回収した炭酸ガスには、ほとんど価値が無いため、低コストで高効率なプロセスの構築が必要である。

以上のことを踏まえ、炭酸ガスの回収コストを従来の半分以下である 2,000 円以下という目標の下、炭酸ガス回収量 100 万 t/年という大規模 PSA プロセスの技術開発を行ってきた。本書では、これまでの 7 年間の開発経緯について説明する。

2. 実験室スケールでの PSA 試験

2.1 PSA プロセスの概要

筆者らは、3 塔 3 ステップ式の PSA プロセスを採用している。これは Fig.2 に示したように、3 つの塔で、吸着工程、洗浄工程、脱着工程の 3 つのステップを順繰りに行う方式である。最初の吸着工程では、吸着剤が充填された吸着塔内に加圧した高炉ガスを下部より導入する。ここで炭酸ガスは優先的に吸着剤に吸着されるため、炭酸ガスが濃縮されていく。この段階で炭酸ガスは 70 % 程度まで濃度が上昇する。次の洗浄工程では、高純度の炭酸ガスを導入し、系内の窒素等の不純物をパージし、吸着塔内を高純度の炭酸ガスで満たした状態とする。最後の脱着工程では、真空ポンプで減圧することにより、高純度の炭酸ガスを回収する。回収された炭酸ガスの一部は、洗浄工程に送られる。

Fig.2 PSA system for CO₂ recovery.

2.2 ラボ PSA 試験

実際に排出される高炉ガスの組成は、高炉の操業条件等によって変動するが、ラボ試験においては標準的な組成として N₂: 52 %, CO: 23 %, CO₂: 22 %, H₂: 3 % を採用した。ラボ試験では、それぞれの純ガスをサーマル・マスフロー・コントローラーで流量を制御しつつ混合し、吸着塔にフィードした。吸着塔は内径 40 mm φ、高さ 500 mm のステンレス製チューブである。吸着剤は事前の吸着量測定[5]の結果から、東ソー製ゼオラム F-9HA (Na-X 型ゼオライト吸着剤) を選択し、吸着塔に充填した。

この吸着剤の PSA における基本性能を確認した後、プロセスの高効率化を検討した。Fig.3 にサイクルタイム (PSA の全工程に要する時間) の効果を示した。450 秒以上では分離性能に違いは

認められず、300 秒とした時にわずかに性能が低下していることが判る。この結果から標準的なサイクルタイムとして 300 秒を選択した。Fig.4 に原料ガスの炭酸ガス濃度の影響を示した。炭酸ガス濃度の上昇に伴い、供給される炭酸ガス量は増加する。一方、炭酸ガスの回収量の増加割合は、供給炭酸ガスの増加比率以上であることは明らかである。高炉ガスは、将来的に炭酸ガス濃度の増加が見込まれている。これらの結果から、ラボレベルにおいて、炭酸ガス回収コストは従来の 6 割強まで低減すると推定された。そこでベンチプラント試験に移行した。

Fig.3 Effects of cycle time.

Fig.4 Effect of CO₂ concentration in raw gas.

3. ベンチプラントでの PSA 試験

3.1 ベンチプラント (ASCOA-3) の概要

JFE スチール西日本製鉄所・福山地区に炭酸ガス回収能力 3t /日のベンチプラントを建設し、ASCOA-3 (Advanced Separation system by Carbon

Oxides Adsorption 3 tons per day)と命名した。プラントの全景を Photo 1 に、プロセスフローを Fig.5 に示した。原料ガスとしては、製鉄所の実際の高炉ガスを用い、水分を除去した後、PSA にて炭酸ガスおよび一酸化炭素を吸着分離できるシステムとなっている。ただし試験プラントであるため、分離したガスは分析後、再度混合して高炉ガス本管へ返送している。

Photo 1 Bird view of ASCOA-3.

Fig.5 Flow diagram of ASCOA-3.

Photo 2 CO₂ PSA tower at ASCOA-3.

メインとなる炭酸ガスの吸着塔の写真を Photo 2 に示した。吸着塔の内径は 750 mm ϕ 、高さは 1,200 mm である。ラボ PSA 装置と同様に 3 つの吸着塔が吸着、洗浄、脱着の 3 工程を順繰りに行う。3 つの吸着塔の内、1 つの吸着塔には、鉛直方向、半径方向の温度分布が測定できるように 11 台の温度計が設置されている。

3.2 初代吸着塔での高炉ガス分離試験

炭酸ガスの分離・回収は、収益を生み出すものではない。そのため分離・回収コストをできる限り下げることが重要となる。炭酸ガス PSA では真空ポンプの電力費が大きな割合を占めることが判っている。そこで真空ポンプの電力原単位に着目して、運転データを整理した。Fig.6 に示したように、炭酸ガスの回収量を高めることにより真空ポンプ電力原単位を低減できることが判る。

高炉ガス中の炭酸ガス濃度は、将来的に高まることが予測される。また既述のように、原料ガス中の炭酸ガス濃度が高い方が、炭酸ガス回収量を高めることができる。そこで回収した炭酸ガスを原料高炉ガスに添加し、炭酸ガス濃度を 33~34 % に高めた混合ガスからの炭酸ガス回収試験を行った。結果を Fig.7 に示した。炭酸ガス濃度を高めたことにより、真空ポンプ電力原単位を約 2/3 に削減され、炭酸ガス回収量は 5~6 t/日にまで増大することができた。これらの結果から、実機のイメージ設計を行い、炭酸ガスの回収コストを算出した。この結果、従来に比べ約 50 % となる 2,000 円/t 以下となることを示した。

Fig.6 Effect of CO₂ recovery to power consumption of vacuum pump.

3.3 新吸着塔における高炉ガス分離試験

これまでの試験結果から、実機の吸着塔は、直径 4 m $\times$ 17 m の枕型容器内に 1.5 m の吸着層を設置する設計となった。そこで 1.5 m の吸着走行を持つ吸着塔を製造し、ASCOA-3 に設置した。種々の条件で試験が可能なように、吸着塔は 0.75 m + 0.75 m の 2 段に分割して、中央部からもガスの供給等ができる構造とした。吸着塔以外の設備には大きな変更はなく、供給可能なガス量が変わっていない。そこで吸着剤量を旧吸着塔と同じとするため、新吸着塔の直径は 600 mm とした。新吸着塔の写真を Photo 3 に示した。

Fig.7 Effects of CO₂ concentration.

Photo 3 Replaced CO₂ PSA tower.

新吸着塔では、吸着層が細くしかも層高が高くなり、圧力損失が増加することが懸念された。このため、ガス線速度、吸着層高は共に 1.6 倍となる。ラボにて吸着剤を充填して計測した結果、吸

着工程における圧力損失は 10 kPa と従来の 2 倍以上となることが予測され、実際に ASCOA-3 の吸着塔においても、同程度の圧力損失が観測された。吸着工程の運転圧力は 150 kPa であり、吸着等温線も圧力に対して緩やかに増加している程度である。このため吸着工程における 10 kPa の差圧増加は大きな影響はないと考えられる。一方、脱着工程は絶対圧力 10 kPa 弱の減圧での運転であり、この圧力付近では吸着等温線が急激に変化する。そのため、わずかな差圧が分離性能に大きく影響する。そこで脱着工程において、下記の試験を行った。すなわち、①通常の脱着運転（塔底圧：6 kPa）、②減圧強化での脱着運転（塔底圧：4 kPa）、③ダブル脱着運転（塔底圧：6 kPa、塔底部および塔中央部から減圧）である。それぞれの運転試験における圧力分布を Fig.8 に、分離成績を Fig.9 に示した。

Fig.8 Pressure distribution at evacuation step.

Fig.9 Results of evacuation method test.

通常運転では、4 kPa の圧力損失が観測され、塔頂部の圧力は 10 kPa まで上昇した。このため、炭酸ガス回収量は 4.7 t/日にとどまった。減圧を

強化すると、炭酸ガス回収量は 5.3 t/日まで向上したが、圧力損失は 4 kPa で変わらず、真空ポンプ電力原単位は 153 kWh/t まで増加してしまった。そこで塔底部と塔中央部から減圧を行うダブル脱着を行った。ダブル脱着では、塔底部と塔中央部の圧力は同じとなり、吸着塔全体の圧力損失は 2 kPa まで低下した。炭酸ガス回収量は 5.3 t/日と減圧強化時と変わらず、しかも真空ポンプ電力原単位は、123 kWh/t と旧吸着塔と遜色のない値にまで低減することができた。

3.4 混合吸着特性

炭酸ガス単独での吸着剤への吸着特性は、吸着等温線として、多くの測定例がある。一方で PSA では、混合ガス中の炭酸ガスの吸着特性が重要であることは明らかである。ところが混合ガス中の炭酸ガスの吸着特性は、あまり知られていない。そこで混合ガスを用いたガス吸着特性を測定することとした。手始めとして、炭酸ガス-窒素二元系での測定を行った。Fig.10 および Fig.11 に結果を示す。

Fig.10 Adsorption isotherm of CO₂ with/without N₂.

Fig.11 Adsorption isotherm of N₂ with/without CO₂.

この測定では、全圧は 101 kPa に固定し、炭酸ガス分圧を変化させた場合の炭酸ガス、窒素の平衡吸着量を示している。Fig.10 から明らかなように、窒素が存在しても、炭酸ガスの吸着量は影響されていないことが判る。一方、Fig.11 に示されているように、少量の炭酸ガスの存在で、窒素の吸着量が大幅に低下していることが認められる。窒素の吸着量はもともと少ないものの、この現象は炭酸ガスをより濃縮できることを示しており、炭酸ガス PSA としては有利な現象である。

4. おわりに

高炉ガスは炭酸ガス濃度が高く、PSA による分離・回収には有利なガスである。そのゆえもあって、サイクルタイムの短縮、減圧方法の工夫などによって、回収コスト 2,000 円/t 以下という高いハードルを実用装置でクリアする目途が立ちつつある。また従来、PSA システムの設計は、経験的な側面が多かった。本技術開発では、基礎的な現象を解明することも含め、大規模 PSA システムの構築を目指している。

化石資源の可採年数は 50～100 年とされているが、新たな資源の開発等により可採年数は減少傾向にあるとは言えない。一方で、炭酸ガスによ

る地球温暖化は、着々と進行しており、確実に我々の生活を脅かしていると言っているであろう。炭酸ガスを回収することは利益を生まないが、避けて通ることはできない。だからこそ、着実な技術開発を進め、経済的負担を軽減して、実用化することが望まれる。

謝 辞

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により行われたものです。紙面を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- [1] National Institute of Environmental Studies, Japan, National Greenhouse Gas Inventory Report of Japan (2015).
- [2] The Institute of Energy Economics, Japan, EDMC Handbook of Japan's & World Energy and Economic Statistics 2015 (2015).
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for Policymakers (2013).
- [4] Miwa, T. and Okuda, H., Journal of the Japan Institute of Energy, Vol.89, No.1, 28-35 (2010).
- [5] Saima, H., Mogi, Y. and Haraoka, T., JFE Giho, Vol.32, 44-49 (2013).