

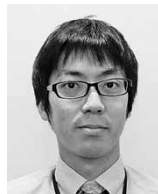
(技術資料)

# コークス炉ガスのMIDREX<sup>®</sup>プロセスへの適用

## Application of Coke Oven Gas to MIDREX<sup>®</sup> Process



水谷 範昭\*<sup>1</sup>  
Noriaki MIZUTANI



岸本 隆司\*<sup>1</sup>  
Takashi KISHIMOTO



前田 基秀\*<sup>1</sup>  
Norihide MAEDA

The MIDREX<sup>®</sup> process runs without coke, emits less CO<sub>2</sub> and thus is gathering attention as an alternative process for blast furnace iron-making. To expand business opportunities, attempts involving a study to utilize coke oven gas have been made to diversify the MIDREX process. The study has resolved most of the technical issues for commercialization, as reported in this paper.

ま え が き = 当社の100%米国子会社であるMidrex Technologies, Inc. (以下、Midrex社という)は、天然ガスを還元ガス源として鉄鉱石を還元するMIDREX<sup>®</sup> (注) プロセスを保有している。MIDREXプロセスはコークスを必要とせず、且つCO<sub>2</sub>排出量が少ないため、高炉製鉄法に代わるプロセスとして考えられている。

また、昨今のシェールガス革命により、天然ガスから還元鉄を製造するプロセスとして注目を浴びている中、当社では、さらなるビジネスチャンス拡大を目指してMIDREXプロセスの還元ガスの多様化を検討してきた。このたび、還元ガスとしてコークス炉ガス(以下、COGという)を適用したMIDREXプロセスにおいて商業化に向けた技術的課題の解決に目処が立った。本稿ではその概要を報告する。

### 1. MIDREXプロセス

MIDREXプロセスのフローシートを図1に示す。天然ガスはリフォーマで改質され、COやH<sub>2</sub>を含む還元ガ

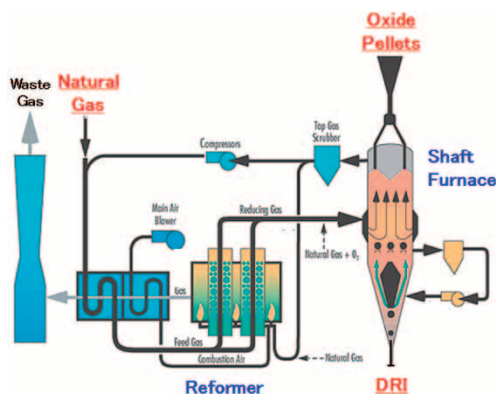
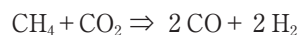
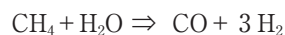


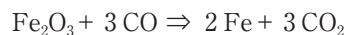
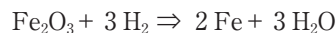
図1 MIDREXプロセスのフローシート  
Fig. 1 Flow sheet for MIDREX process

脚注) MIDREXは当社の登録商標である。

スとしてシャフト炉に投入される。このリフォーマでの天然ガスの改質反応は、下記の水蒸気改質反応、及びCO<sub>2</sub>改質反応である。



一方、酸化鉄原料である塊鉄石、または焼成ペレットはシャフト炉内でCOやH<sub>2</sub>により還元され、シャフト炉最下部から還元鉄となって排出される。このシャフト炉内の還元反応は下記のとおりである。



### 2. MIDREXプラント

MIDREXプラントは、1967年にパイロットプラントが建設され、その2年後の1969年に米国オレゴン州で初めて商業機第1号が稼動したのを皮切りに、現在、世界中で約70基が稼動中である<sup>1)</sup>。図2にMIDREXプラントの建設実績を示す。直接還元鉄の生産量におけるMIDREXプラントのシェアは現在約60%を占めており、2012年に世界で生産された直接還元鉄7,400万トンのうち、MIDREXプラントで4,500万トンが生産された<sup>2)</sup>。

60%のシェアを占める大きな要因として、高い年間稼働率を維持したまま、1プラント当たりの生産能力が飛躍的に向上したことが挙げられる。当社がMidrex社を買収した1983年頃は、1プラント当たりの最大生産能力は年間60万トンであったが、その後の技術革新により、現在は3倍以上の年間200万トンである。

### 3. MIDREXプロセスにおける還元ガスの多様化

MIDREXプラントによる還元鉄生産シェアは約60%を占めているが、還元ガス源が天然ガスであるため、MIDREXプラントの立地は中東や南米北部等の天然ガ

\*<sup>1</sup> エンジニアリング事業部門 新鉄源本部 技術部

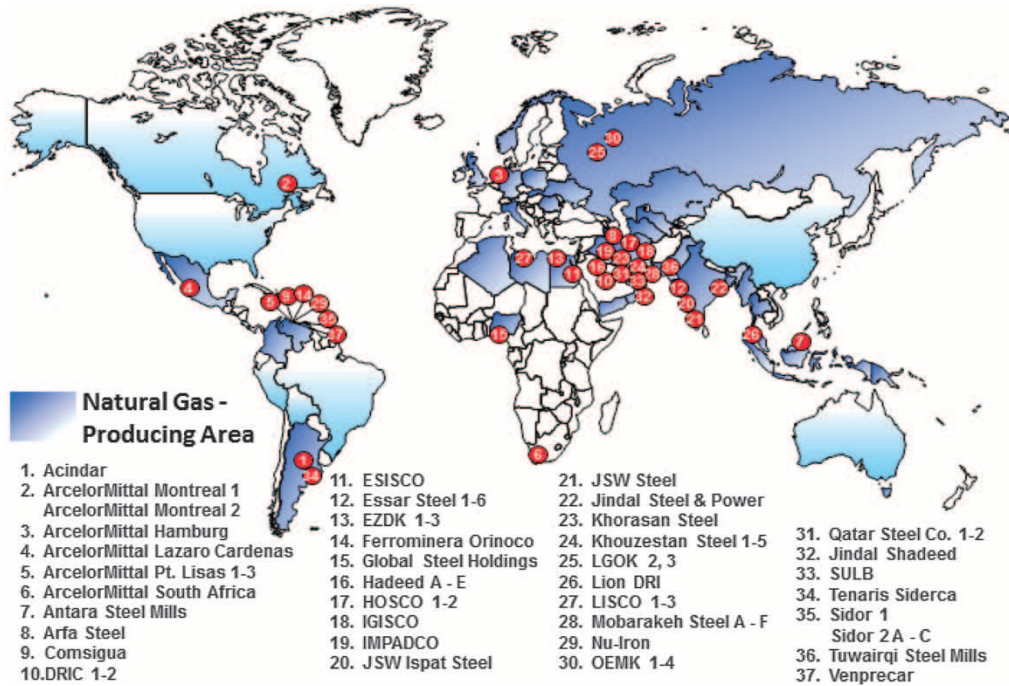


図2 MIDREXプラントの建設実績  
Fig. 2 MIDREX actual plant

ス産出地域に偏っている (図2)。

そこで当社は、MIDREXプラントのビジネスチャンス拡大を目指し、還元ガスの多様化を検討してきた。これまでに商業化した一例として、COREXプロセスのオフガスが挙げられる。図3にCOREXプロセスとMIDREXプロセスとを融合させたプロセスフローを示す。COREXとは、塊鉱やペレットの金属化率が約90%になるまでシャフト炉で還元された後、溶解ガス化炉で残りの還元と溶解が行われるプロセスである。このCOREXプロセスとMIDREXプロセスとの融合プラントが、Arcelor Mittal South Africaにおいて1999年に商業生産を開始した。

一方でMidrex社は、石炭ガス化の還元ガスを用いたプロセス (図4) を開発した。インドのJSPLプロジェクト向け1号機が建設中であり、2014年の商業生産開始を目指している。

また、MIDREXプラントの還元ガス源としてCOGの適用を検討した結果、COGはタールや不飽和重炭化水素を含むため、現行技術を用いた場合は少量のCOGしか使用できないことが判明した。しかし、少量であっても天然ガスの一部代替としてCOGが使用可能である。このため、稼動中のMIDREXプラントを改造してCOGを利用できるようにするプロジェクトが、インド・JSW Steel向けで遂行中であり、2014年末の商業生産開始を予定している。

還元ガスの指標である $H_2/CO$ 比は、還元ガス源の種類、すなわち天然ガスベース、COREXのオフガス、及び石炭ガス化ガスによって大きく異なる (表1)。 $H_2/CO$ 比が低いCOREXオフガスはCOを多く含むため、シャフト炉でのCO還元反応量が増加する。吸熱反応である $H_2$ 還元と異なり、発熱反応であるCO還元量が増加すると高温となってシャフト炉内でペレットの一部が溶融

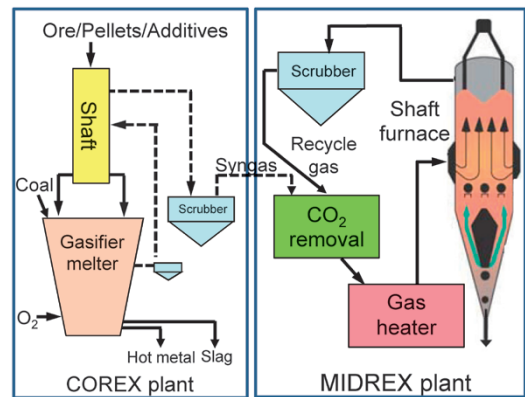


図3 COREXプラントとMIDREXプロセスの組合せ  
Fig. 3 Combination of COREX plant and MIDREX plant

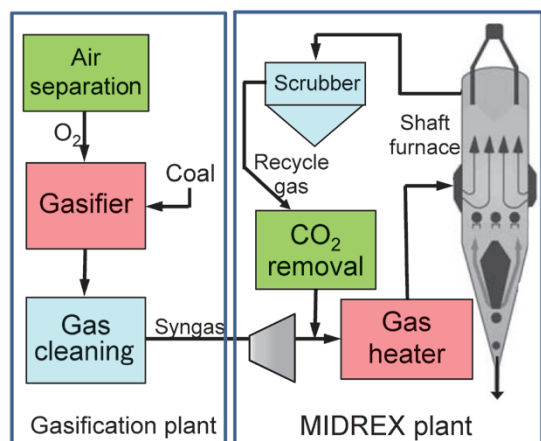


図4 石炭ガス化プラントとMIDREXプロセスの組合せ  
Fig. 4 Combination of coal gasification plant and MIDREX plant

表1 還元ガス源の違いによる $H_2/CO$ 比 (例)  
Table 1  $H_2/CO$  ratio due to reformed gas source differences (example)

	Natural gas base	COREX offgas	Coal gasification gas
$H_2/CO$	1.5~1.7	0.3~0.4	2.0

してクラスタリングが発生しやすくなる。そのため、COREXオフガスを使用しているArcelor Mittal South Africaプラントにおいては、シャフト炉入口ガス温度は通常の天然ガススペースより100~150℃低く設定する必要がある。

#### 4. COGのMIDREXプロセスへの適用に向けて

COGを還元ガス源として有効利用するために、多くの国々でCOGの改質技術の開発が長年行われてきた。一例を挙げると、触媒メーカーによる改質触媒の開発や水蒸気添加による無触媒部分酸化法である<sup>3)~7)</sup>。しかし、数百ppmの硫黄含有量による触媒の活性低下や不飽和重炭化水素による炭素析出問題が起こるため、触媒の商業化にはほとんど至っていない。また、無触媒部分酸化法は商業機での反応器のサイズが大きいため水蒸気とCOGガスの混合が不均一になりやすいため<sup>8)</sup>、この方法も商業機レベルで採用されることはほとんど無い。

一方、上述したとおり、インドのJSW Steel向けで少量のCOGをMIDREXプロセスに適用することを実現してきた。次のステップとして、還元ガス源としてCOGをより多く利用する検討をMidrex社と共同で開始した。対象となる地域は、天然ガスの入手が困難であるが、COGが余剰になっているインドや中国の一部である。

表2にインド案件で検討したCOGのガス組成を示す。この表に示すとおり、COGには還元剤であるH<sub>2</sub>やCOが60%以上含まれている一方、CH<sub>4</sub>が25%、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>が5%含まれているため、一般的な改質ガス(残存CH<sub>4</sub>: 1~4%、残存C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>: ほぼ0%)の代替としては使用できない。

また、1%含まれているタール分は主にベンゼン、トルエンの単環芳香族やナフタレンの多環芳香族化合物であるが、微量分も含めると数十種類の化合物が含まれているといわれている。したがって、タール分の分解、すなわち酸化反応が極めて複雑であるため、タール分をほぼ全量分解することは容易ではない。

そうした中、様々な開発技術を探索した結果、開発途中であるPraxair社の酸素バーナを用いた方法が最も可能性のある技術であると判断し、Praxair社も含めた共同開発を始めた。

表2 検討したCOGガス組成  
Table 2 Gas combination of COG

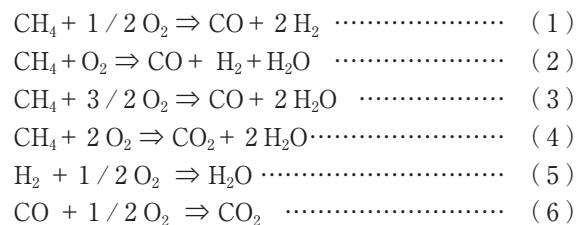
	Vol%
H <sub>2</sub>	55
CO	7
CO <sub>2</sub>	3
H <sub>2</sub> O	4
CH <sub>4</sub>	25
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	5
Tar	1
H <sub>2</sub> S	300ppm

#### 5. 酸素バーナを用いたCOGの改質

Praxair社の酸素バーナ概念図を図5に示す。このバーナは、バーナ出口での燃焼ガス線速が900m/秒と高速になるように設計されているため、バーナ出口横から投入されるCOGは燃焼ガスの強い推進力によって巻き込まれ、燃焼ガスとCOGがより混合しやすくなる<sup>9)</sup>。また、バーナ出口の燃焼ガス温度は2,000℃を超える上に水蒸気濃度が高い条件となるため、COGに含まれるタール分が効率良く分解される。また、燃焼ガス中に含まれる残存酸素は、COGに含まれるCH<sub>4</sub>やH<sub>2</sub>と高温状態で部分酸化反応(下記の式(1))を起こすため、改質ガスであるCOやH<sub>2</sub>をより多く生成することができる。

一方、燃焼ガスとCOGの混合が不十分で酸素濃度に分布が生じる場合、酸素濃度が高い領域では燃焼反応(式(2)~(6))が促進され、水や二酸化炭素が多く発生することになる。

すなわち、バーナサイズが大きい商業機では、燃焼ガスとCOGの混合を促進することが最重要課題となる。



そこでまず、Praxair社の酸素バーナを用いたラボレベルの試験を行い、タールが分解されると共にCOG中のCH<sub>4</sub>が改質され、改質ガスとして使用できることを確認した。

次に、COG処理量が数Nm<sup>3</sup>/hのラボレベルの試験から、サイズを上げることで同様の改質効果を得ることができるかを確認するため、COG処理量数十Nm<sup>3</sup>/hのパイロット試験をPraxair社において行った。様々な燃焼ガス温度条件の下、COGに含まれるタール分(試験ではベンゼンで代用)が分解する条件を確認した。具体的には、様々な酸素/燃料比の下、改質ガスの状態を確認すると共に、後工程で堆積問題等を引き起こす<sup>すす</sup>の発生量を確認した。

ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)が分解する際、ガス温度が不十分な場合や水蒸気濃度が低い場合にはC<sub>2</sub>あるいはC<sub>3</sub>までしか分解が進まない。このC<sub>2</sub>やC<sub>3</sub>が電気的に引き合っ<sup>て</sup>凝縮することによってごく微細な粒子を生成し、さらにこれらの微細な粒子同士が衝突と合体を繰り返して<sup>すす</sup>になると考えられている。

つまり、高温、且つ水蒸気濃度が高い条件がそろえば

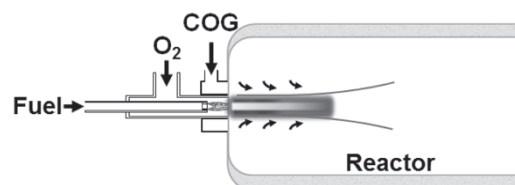


図5 Praxair社の酸素バーナー概念図  
Fig. 5 Conceptual diagram of Praxair's oxygen burner



すすの発生を抑制することは可能である。しかしながら一方で、高温のガスを得ようとする、改質ガス量が減少すると共に酸素消費量が多くなるため経済性が悪化する。したがって、本来の目的であるCOGの改質ガス源としての役割を果たすには、過剰な高温化を抑えつつすすが発生しない条件の見極めが鍵となる。

当社は、パイロット試験を通して様々な方策を検討した結果、ラボ試験とほぼ同等の条件ですすが発生しないことを確認した。すなわち、パイロットレベルにおいてラボレベルとほぼ同等の混合状態を達成することができた。

## 6. 酸素バーナの実証試験

Praxair社の酸素バーナを商業機に適用した場合、酸素バーナの最大能力から、COG処理量は酸素バーナ1基当たり数万Nm<sup>3</sup>/hと考えられる。一方で、パイロット試験装置のサイズは商業機の約1/500~1/200倍であり、パイロット試験結果から直接、サイズが数百倍の商業機を目指すことはリスクが大きいと判断される。そこで、商業機の1/20倍程度の実証試験装置をMidrex社のテクノロジーセンターに導入した(図6)。

この実証試験においては、パイロット試験で抑制できたすすが大量に発生する問題が続いた。その原因を探った結果、実証試験装置はパイロット試験に比べ数十倍大きいこと、燃焼ガスとCOGの混合が不十分だったためであることが分かった。そこで、出口ガス温度を上げずに混合を促進する方策を検討した結果、以下の項目を実施することによって混合状態が改善し、パイロット試験とほぼ同等の条件でもすすが発生しないことが確認できた。

- ①COGの供給場所や供給場所のサイズの最適化
- ②燃焼ガス線速の最適化

実証試験ではタール分としてトルエンを用いた。その理由は、数トン単位で入手が可能以上に、タール分に含まれる化学物質の中でもトルエンの酸化分解反応が最も遅く、安全性の点からも使いやすいためである。

酸化分解反応速度が遅いトルエンがほぼ分解すれば、他のタール分も分解されると判断した。なお、表2に示したとおり、実案件でCOGに含まれるタール分は約1%であるが、実証試験ではトルエンが最大1.9%含まれた条件まですすが発生しないことを見極めることができた。



図6 実証試験装置全体(左)、反応器全体(右)  
Fig. 6 Demonstration plant (left) and reactor (right)

## 7. 商業機でのフロー

実証試験で得られた改質ガスの組成を基に、商業機向け概略フローを図7に示す。同図に示すとおり、COGの改質ガスを用いたMIDREXプロセスは確立され、インドや中国等で営業活動を推進中である。なお、図中のTHERMAL REACTOR SYSTEM<sup>®</sup>とは、反応器を含むCOG改質システム一式の名称であり、当社が商標として米国等で登録している。

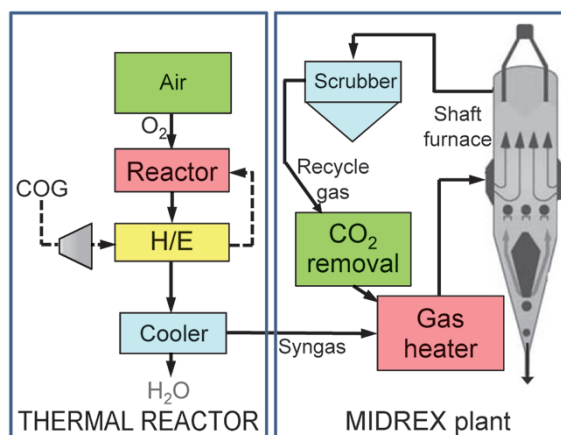


図7 商業機で想定される概略フロー  
Fig. 7 Supposed general flow for commercial plant

むすび = Midrex社やPraxair社との共同によるラボ試験、パイロット試験、及び実証試験を通して技術的課題を解決し、COGの改質ガスを用いたMIDREXプロセスを確立することができた。

近年、先進国においてもスクラップ代替の清浄鉄源として還元鉄の需要が高まっており、世界的に電炉による鉄鋼の生産量が拡大を続けている<sup>10)</sup>。今後も継続して還元ガスの多様化に取り組むことにより、世界の鉄鋼生産に貢献して行きたい。

### 参考文献

- 1) 厚 雅章ほか, R&D神戸製鋼技報, 2010, Vol.60, No.1, p. 5-11.
- 2) Midrex. 2012 World Direct Reduction Statistics.
- 3) 宝田恭之ほか, NEDO事後評価報告書(2010年). 無触媒石炭乾留ガス改質技術開発.
- 4) 藤本健一郎ほか, 新日鉄技報, 2011, 第391号, p.201-205.
- 5) 公開特許. 平成6年-279769.
- 6) 公開特許. 2001-220584.
- 7) 公開特許. 2011-11959.
- 8) 則永行庸ほか, 公益財団法人JFE21世紀財団 技術研究報告書(2007年度)ホームページ www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/hokoku\_pdf\_2007/06.pdf, (参照2013-11-25).
- 9) S. Halder. PRAXAIR社Reports, Papers, Case Studies & Presentationsホームページ. Paper 2011 AI STech Hot Oxygen for Coal Combustion Halder.pdf. http://www.praxair.com/resource-library/reports-papers-case-studies-and-presentations, (参照2013-11-25).
- 10) 山田幸夫, 日本鋼管テクノサービス 新鉄源調査レポート(1996).