

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5736121号  
(P5736121)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(51) Int. Cl.

F I

**F O 2 C** 7/22 (2006. 01)  
**B O 1 D** 53/04 (2006. 01)  
**C 1 O K** 1/02 (2006. 01)  
**C 1 O K** 1/32 (2006. 01)

F O 2 C 7/22 D  
 B O 1 D 53/04 B  
 C 1 O K 1/02  
 C 1 O K 1/32

請求項の数 8 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-101559 (P2010-101559)  
 (22) 出願日 平成22年4月27日 (2010. 4. 27)  
 (65) 公開番号 特開2010-261033 (P2010-261033A)  
 (43) 公開日 平成22年11月18日 (2010. 11. 18)  
 審査請求日 平成25年4月23日 (2013. 4. 23)  
 (31) 優先権主張番号 12/436, 849  
 (32) 優先日 平成21年5月7日 (2009. 5. 7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 123  
 45、スケネクタデイ、リバーロード、1  
 番  
 (74) 代理人 100137545  
 弁理士 荒川 聡志  
 (74) 代理人 100105588  
 弁理士 小倉 博  
 (74) 代理人 100129779  
 弁理士 黒川 俊久  
 (74) 代理人 100113974  
 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高炉ガスからN<sub>2</sub>を分離するための酸素濃縮器の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空気及び未燃焼の炭化水素を含有する、高炉（10）からの高炉排気流（17）から窒素を除去してガスタービンエンジン（31）への補助供給原料を形成するための方法であって、

前記高炉（10）に直接接続され、1.5バール以上の圧力と150以上の温度を有する前記高炉排気流（17）の速度を低下させる垂直の圧力容器と前記圧力容器を通過した微粒子を除去するガス洗浄機とを含む集塵器（18）が、前記高炉排気流（17）中に混入した固体微粒子を実質的に全て除去して実質的に微粒子を含まないガス流（19）を形成する工程と、

前記集塵器（18）に直接接続され、前記実質的に微粒子を含まないガス流（19）を、並列に作動する複数の分離器床（22）であって、前記微粒子を含まないガス流（19）中の空気から窒素を吸着することができる吸着材にして、ゼオライト、活性炭、シリカゲル又はアルミナのビーズを含有する分子篩を形成する吸着材を各々含んでいる複数の分離器床（22）の最初の分離器床に通過させる工程と、

前記複数の分離器床（22）の最初の分離器床の入口バルブ及び出口バルブの双方を開き、前記微粒子を含まないガス流（19）中の窒素の実質的に全てを、間質性の窒素として、前記複数の分離器床（22）の最初の分離器床内の固体上に吸着させる工程と、

前記複数の分離器床（22）の最初の分離器床の入口バルブ及び出口バルブの双方が開いているときに、前記複数の分離器床（22）の最初の分離器床によって窒素を吸着した後

10

20

で、前記実質的に微粒子を含まないガス流（１９）中の吸着しなかった炭化水素燃料及び酸素成分を前記ガスタービンエンジン（３１）に供給する工程と、同時に、前記複数の分離器床（２２）の第２の分離器床の入口バルブ及び出口バルブの双方を閉じ、前記複数の分離器床（２２）の第２の分離器床から吸着した窒素を排出する工程を含む、方法。

【請求項２】

混入した固体微粒子を除去する工程が、微粒子を  $8.1 \text{ g} / \text{Nm}^3$  から  $5 \text{ mg} / \text{Nm}^3$  のレベルに低減する、請求項１記載の方法。

【請求項３】

前記高炉排気流（１７）から窒素を除去する工程を連続的プロセスとして行う、請求項１又は請求項２記載の方法。

10

【請求項４】

前記高炉排気流（１７）中に存在する窒素の量が  $45 \sim 50$  体積％である、請求項３記載の方法。

【請求項５】

さらに、前記ガス流を前記ガスタービンエンジン（３１）に供給する前に、前記微粒子を含まないガス流（１９）をアミン又は膜分離ユニットに通す工程を含む、請求項１乃至請求項４のいずれか１項記載の方法。

【請求項６】

混入した微粒子を除去する工程が、最初に前記高炉排気をサイクロン分離器に通すことを含む、請求項１乃至請求項５のいずれか１項記載の方法。

20

【請求項７】

前記分離器床（２２、２３）の少なくとも１つが窒素を吸着するように作動し、残りの分離器床（２２、２３）の少なくとも１つが吸着した窒素を床から排出するように作動する、請求項１乃至請求項６のいずれか１項記載の方法。

【請求項８】

前記残りの分離器床（２２、２３）の１つを、前記床の作動圧力を低下させて窒素を放出させることにより周期的に再生する、請求項７記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【０００１】

本発明は、鑄造高炉ガス内の利用可能な過剰の熱及び機械エネルギーを使用する方法に関し、より詳細には、残余量の未燃焼の炭化水素燃料を含有する高温の高炉排気ガスを処理して、ガスタービンエンジン用のクリーンな補助燃焼ガス及び作動流体を形成する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

鉄鉱石を工業グレードの鉄及び鋼に還元する高炉の運転は熱的にかなり効率が悪いことが知られている。典型的な高炉では、粗鉄を製造するために冶金プラントに供給される総熱エネルギーの約  $66\%$  のみが使用され、供給されたコークスを燃焼するのに大量の空気が必要とされる。また、高炉排気流は鉄鉱石の還元プロセス中に放出され、処理され、又は未使用のまま残された未燃焼の炭化水素を有用な量で含有することが多いことも知られている。

40

【０００３】

高炉の運転中及びその後発生した熱エネルギーを保存するための過去の試みは、主として、初期の鑄造操作を実行するのに必要な燃料の量を低減する、例えばコークスガス、天然ガス、又は鉄鉱石を加熱するのに使用される加熱用の油の量を低減することに集中している。燃料ガス供給原料の投入温度を上昇させることによりあらゆる冶金プロセスの経済を改良することができるという理論に基づいて、高炉排気ガスからの熱を再利用して鉄鉱

50

石の初期抽出を支持するために他の方法が試みられている。

【 0 0 0 4 】

また、近年、電気を発生させる装置の回転部材を駆動するガス流を始めとして、下流の操作において高炉排気の熱及び可能な作動をより良好に利用することによって鑄造作業の熱効率を改良するために、限られた数の技術も提案されている。しかしながら、これらの公知のプロセスは、熱効率のかんりの悪さ、及び排気ガス中の固体微粒子の存在に起因する運転上の問題がある。加えて、より小さい大きさの鑄造炉の場合、付随するガスタービンエンジンの電気を発生する能力は正当化されない可能性がある。

【 0 0 0 5 】

必要とされる発電設備を購入し設置するための初期投資はひどく高く、そのため下流のプロセスで投資を回収するための時間が容認できないほどに長くなる可能性がある。また、多くのいわゆる「複合」プラントでは、主として鑄造作業の始めに外気の形態で高炉内に導入される大量の窒素を収容する必要があるため、排気高炉ガスから発電するのに必要な比較的複雑で高価な装置を収容するのに十分なスペースもない。従来の高炉からの公称の排気ガス流は約 45 ~ 50 体積%の窒素を含有する。

【 0 0 0 6 】

このように、今日まで、高炉排気ガスを処理する殆どの従来のプラントでは、排気ガスが高炉を出る際にその燃料価すなわち潜在的な仕事量を完全に取り戻すことができない。通例、このガスは、1.5 ~ 2.0 バールゲージの圧力で炉から出て来、比較的高い顕熱容量を伴う（ガスの温度は通例 150 ~ 200 の範囲である）。排気ガスはまた、窒素及びガス形態の残留量の未燃焼炭化水素燃料も含有する。現存の高炉ガスからの残余燃料成分を回収するため、及び/又は利用可能な仕事力を使用するための試みがなされている。しかしながら、後の特にガスタービンエンジンでの使用のための燃料価を下げる傾向がある窒素、二酸化炭素及び一酸化炭素が排気中に存在するため、かかるプロセスでは相変わらず限られた成功しか収められていない。

【 0 0 0 7 】

従って、タービンエンジンに供給される窒素の量を大幅に低減することができれば、ガスタービンエンジンに対する複合燃料供給原料の全体の熱効率を増大する可能性が存続する。過去においては、市販の「酸素濃縮器」を用いて周囲の空気から  $N_2$  を分離するために分子篩が小規模に使用されていた。「圧力スイング吸着」（「PSA」）といわれる 1 つの従来法が、化学種の分子特性及び吸着材に対する親和性に基づいて圧力下でガス混合物から特定のガス種を分離するために使用され成功を収めている。PSA は周囲温度付近で作動し、従ってガス分離を起こす低温蒸留技術とは異なる。特別な吸着材が分子篩として機能し、高圧で標的ガス種を優先的に吸着する。その後このプロセスを低圧に切り替えて吸着材を脱着させる。

【 0 0 0 8 】

様々な理由から、PSA 技術を使用する従来の酸素濃縮器は、高炉排気ガスを処理するため、又はガスタービンエンジンに対する追加の供給原料を作り出すためにより大規模で有効に使用することはできない。例えば、単に従来の酸素濃縮器では、高炉排気流中に存在する一酸化炭素、二酸化炭素又はアルゴンのような高炉燃焼の他の副生成物を除去するのに有効ではない。

【 0 0 0 9 】

鑄造高炉からの排気ガスは、その生のガスを下流のガスタービンエンジン内で使用するのに容認できなくする別の重要な問題を引き起こす。ガスは、元の高炉運転中に発生し、排気ガス中に混入した固体の微粒子が存在するため、発電用ガスタービンエンジンの燃焼器又はいずれかの段階に直接供給することはできない。ガスタービンエンジンの製造業者は通常約  $5 \text{ mg} / \text{Nm}^3$  の最大吸気微粒子負荷を要求する。従って、高炉ガスがガスタービンエンジンで使用するのにふさわしいものとなるには、そのガスをその初期の「汚れた」状態（通例  $8.10 \text{ g} / \text{Nm}^3$ ）からガスタービンの吸気に必要とされる規格に変換するために清浄化しなければならない。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】米国特許第5997611号明細書

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明による、高炉排気流から窒素を分離するための方法は、(1)高炉排気流(通常約45~50%の窒素、酸素、残留炭化水素燃料化合物及び炭素微粒子を含有する)中に混入(飛沫同伴)した固体微粒子を除去して、実質的に微粒子を含まないガス流を形成し、(2)その微粒子を含まない流れを、ガス流中の空気から窒素を吸着することができる吸着材を含有する少なくとも1つの分離器床に通し、(3)ガス流中に存在する窒素の実質的に全てを間質性の窒素として、少なくとも1つの分離器床中に存在する固体上に吸着させ、(4)分離器を出る吸着しなかった炭化水素燃料及び酸素成分を補助燃料としてガスタービンエンジン中に供給し、(5)吸着した窒素を分離器床から追い出すという基本的な工程を含んでいる。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】図1は、本発明の1つの代表的な実施形態の工程流れ図であり、高炉ガス流をガスタービンエンジン中に導入する前にこの流れの中に存在する遊離の窒素の実質的に全てを除去するための装置の主要な構成要素及び重要な工程の流れを示している。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

上で述べたように、高炉排気ガスの主な構成成分ガスには、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素、少量の不活性化合物(例えばアルゴン)及び残留する未燃焼炭化水素燃料要素がある。本発明の分離器/濃縮器系は遊離窒素の実質的な部分を除去することにより、達成できる酸素及びガス状の炭化水素の量を増大する。本発明の代表的な実施形態において、混入した固体微粒子を除去する工程は微粒子濃度を約8.1g/Nm<sup>3</sup>から約5mg/Nm<sup>3</sup>のレベルに低減する。好ましくは、本方法を実施するのに有用な吸着材として、ゼオライト、活性炭、シリカゲル又はアルミナのビーズを含有する分子篩がある。本発明の方法では、また、並行して作動する、すなわち、少なくとも1つの分離器床が窒素を吸着する一方で残りの床が既に吸着した窒素を追い出すように作動する複数の分離器床を使用することも考えられる。

30

## 【0014】

重要なことに、本発明では、下流のガスタービンエンジンの全体の効率を改良するように、高炉排気ガスを最初に加工処理した後利用する。殆どの高炉ガスのN<sub>2</sub>含有率は通例乾燥基準で45~50体積%の範囲である。排気ガスは使用可能な量の酸素と炭化水素燃料を含有するが、高炉ガス中に存在する窒素の量はそのガスの発熱量を大幅に低下させる。また、ガス流中の窒素と燃焼副生成物の量のため、従来のガス精製法を使用して残りの炭化水素燃料を単離することは困難で高価となる。

40

## 【0015】

従って、1つの代表的な実施形態において、本発明は、従来の酸素「濃縮器」と比較してずっと大規模に分子篩の床を使用して、窒素及び可能性があるCO及びCO<sub>2</sub>のような他のガスを選択的に除去することにより、酸素の割合を大幅に上昇させる一方で、排気ガスの本来の発熱量と潜在的な仕事力を増大する。従来の酸素濃縮器はこれまで高純度の酸素(通例、濃縮器への投入量に応じて50~95%の範囲)を生成させるために使用されているが、高炉ガス流の典型的な流れ条件下ではなかった。この度、高炉ガス流に対する分子篩の特性を操作し、以下に記載する工程流れ条件下で窒素を除去することで、下流のガスタービンの全体の熱効率が大幅に改良されることが判明した。窒素のようなガスが除去されたら、アミン又は膜分離ユニットのようなガス捕捉技術を使用してガス発熱量をさ

50

らに増大することができる。加えて、高炉ガスの熱及び仕事エネルギーを回収することにより、鑄造はエネルギー効率がずっと良くなり、また環境の観点からもより「優しく」なる。

#### 【0016】

分離器床（本明細書では「窒素除去床」ともいう）は「圧力スイング吸着」すなわち「P S A」として公知の酸素濃縮器と同じ一般原理に基づいて作動する。ここで、P S A法は、床に供給されるガス混合物中の1つの特定の構成成分（窒素）の量を減少させるために並行して作動する異なる吸着性の分離器床を横切る圧力変化に依拠している。殆どの圧力スイング吸着法で、圧力下のガスは高圧の下で固体表面に引き寄せられる（「吸着する」）傾向がある。圧力が低下すると、ガスは放出され、すなわち「脱着し」、系から除去され得る。

10

#### 【0017】

窒素は他の構成成分、特に酸素と異なる程度で床物質の固体表面に引き寄せられる傾向があるので、改変されたP S A法が高炉排気中の窒素を分離するのに有用であることが見出された。本発明の代表的な実施形態では並行して作動する少なくとも2つの床を使用する。1つの床がその窒素を吸着する能力の限界に到達したとき、その床は圧力を低下させて吸着した窒素を放出させることによって再生することができる。そこで、この床は、窒素が枯渇しているが酸素及び残留炭化水素燃料成分がより多い出口ガスを生成させる別のサイクルを開始する準備ができたことになる。P S A法では酸素よりも窒素を優先的に吸着するので、吸着材と接触する加圧された空気は著しく高い体積割合の酸素を含有する。酸素が富化されたガス流は吸着ゾーンから（例えば、ガスタービン燃焼器への補助供給原料として）連続的に通気することができ、一方吸着した窒素は低下した圧力条件でパーズされる。

20

#### 【0018】

ゼオライト又は酸化メチルピーズを含めていろいろな種類のP S A床材料が、一酸化炭素及び不活性化化合物のような他の構成成分が存在するにも関わらず排気流から窒素を除去するのに有効であることが判明した。ここでも、本明細書に記載したように並行して作動する複数の圧力スイング吸着床を用いることにより、床を通る窒素を直列式に有効に除去することができ、排気ガス中に残っている残留酸素及び未燃焼炭化水素成分の量を実質的に増大することができる。

30

#### 【0019】

図1に描いたプロセスは並行して作動する2つの分離器（濃縮器）の各々を示しており、各分離器は処理を受ける高炉排気のための主な入口及び出口ガス制御バルブ、並びに窒素吸収性媒体（通例ピーズ形態）を含有する分子篩床を含んでいる。第1の分子篩床の装填サイクル中、第1の入口及び出口バルブを開き、第2の入口及び出口バルブを閉じて、排気ガス供給原料内の窒素が第1の分離器内に吸着されるようにする。吸着工程が進行するにつれて、遊離窒素、すなわち吸着されることができないで第1の分離器を出て来る窒素の量が閾値濃度レベルに達するまでその量が経時的に次第に増大する。閾値の時点で第1の分離器への供給を並行して作動する分離器へ切り替えなければならない。

#### 【0020】

40

第2の分子篩床の装填サイクル中は、第1の入力及び出力バルブを閉じ、第2の入力及び出力バルブを開いて、分離器を通してガスタービン内へ流れられるようにする。それぞれの分子篩床の装填サイクルの完了後、特定の分離器の出口バルブを開いて、吸着ピーズ上の間質性の窒素が分離器から除去され得るようにすることができ、一方第2の分離器はまだ装填する。

#### 【0021】

図1に示した本発明を実施する際に有用なP S A系の吸着材としては、通例、その大きい表面積故に選択される多孔質の物質がある。典型的な吸着材には活性炭、シリカゲル、アルミナ及びゼオライトピーズがある。表面上に吸着したガスは通例単一のガス層からなるが、これらのピーズはその重量のかなりの割合の窒素を吸着することができる。例えば

50

、ゼオライト及び活性炭（「炭素分子篩」）は大きさに基づいてガス分子を排除し、かつより大きい分子が吸着することを制限することができる篩特性を有する。この場合、床は優先的に遊離窒素を吸着すると共に、酸素及び残留炭化水素は分離器から連続的に通気されるようにすることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

具体的に図 1 を参照すると、従来の高炉構成は、鉄鉱石を還元して鉄溶融物 1 6 を生成する主要な燃焼反応体として鉄鉱石供給原料 1 3、コークス 1 1、石灰石 1 2 及び外気 1 4 を受容するような大きさの炉自身 1 0 を含んでいる。得られる廃棄スラグ 1 5 は、炉が定常状態条件で作動しているときに高炉から連続的に除去される。高炉を出て行くガス流は、高炉の運転中に生成する窒素、未使用の酸素、アルゴン及び残留量の未燃焼炭化水素の実質的な部分を含んでおり、これらは全て 1 7 で炉を出て行く排気流中に混ぜ合わせられる。ガス流が下流のタービン運転で使用できるようになる前に系から除去しなければならない硬い微粒子成分は、一般に「ガスの清浄化」と呼ばれる工程 1 8 において示されているように除去される。このような清浄化工程は、例えば静電集塵器を含むことができる。

10

#### 【 0 0 2 3 】

得られたクリーンな、すなわち、微粒子を含まない高炉排気流 1 9 を、図に示されているように並行して作動する窒素分離器（「濃縮器」）2 2 及び 2 3 に通して、高炉排気をガスタービンエンジン 3 1 の供給原料として連続的に使用できるようにする。1 つの操作手順において、分離器 2 6 及び 2 7 は各々が、主な入口及び出口ライン 2 0、2 1、2 6、及び 2 7 と共に、順に作動する並列の分離器を用いて処理を受ける高炉排気ガスを制御するためのそれぞれ対応するガス制御バルブ 2 4、2 5、2 6 及び 2 7 を含んでいる。各分離器は窒素吸収性媒体（通例ビーズ形態）を含有する分子篩床を含んでいる。第 1 の分子分離器床の装填サイクルの間、第 1 の入口及び出口バルブ 2 4 及び 2 8 を開き、第 2 の入口及び出口バルブ 2 5 及び 2 9 を閉じて、排気ガス供給原料中の窒素が第 1 の分離器に吸着され得るようにする。

20

#### 【 0 0 2 4 】

第 1 の分離器で閾値吸着レベルが達成されたら、制御バルブ 2 4 及び 2 6 を閉じ、分離器 2 3 のバルブ 2 5 及び 2 9 を開いて連続的な窒素除去工程を可能にする。その後、上記のように各完全に装填された分離器内の圧力を低下することにより、各分離器内に吸着された窒素を系から追い出す（脱気する）ことができる。図 1 はまた、分離器 2 2 及び 2 3 から得られた本質的に窒素を含まず微粒子を含まない生成物流を、どのようにして、従来の投入及び排気流 3 3 及び 3 2 を伴って描かれたガスタービンエンジン 3 1 の燃焼箱 3 0 中に直接に供給することができるかも示している。

30

#### 【 0 0 2 5 】

前述の通り、改変された P S A 法を用いることにより、本発明は、異なる窒素吸収材床において交互の圧力手順の反復サイクルを利用する。その最終結果は、経時的に行われる連続的でより効率的な濃縮器の運転、及び小さい従来の酸素濃縮器よりずっと大規模に高炉排気ガスを処理する能力である。すなわち、図 1 に示したもののような複数の床系は濃縮器の効率を増大すると共に下流のガスタービンエンジンに対する全体のガス処理能力を上げるように機能する。

40

#### 【 0 0 2 6 】

図 1 はまた、ガスが並列の濃縮器を通過する前に高炉ガス排気を処理するのに必要な粉塵抽出構成要素（例えば、静電集塵器を含むことができる「ガス清浄化」段階 1 8 として全体を示す）の使用も示している。本発明に有用な粒子抽出系は、予備的清浄化段階及び洗練された粉塵粒子清浄化段階の両方を含むことができる。例えば、予備的清浄化段階は高炉喉部に直接接続された垂直の圧力容器を含むことができ、これにより炉ガスは主な排気ガス管から垂直に圧力容器に入る。圧力容器に入る際の断面を大きくすることによりガス速度が低下する。最も粗い粒子は、ガス流が圧力容器の頂部で集塵器から出る前にその流れから垂直に落下する。その後、分離された粒子を粉塵ホッパーに収集し、圧力容器の

50

底部で除去する。予備的に清浄化された高炉ガスを集塵器から洗練された清浄化段階に通す。この段階は通常、残りの最も小さい混入した微粒子を除去する少なくとも1つのガス洗浄機又は静電集塵器（例えば、図1の清浄化段階18）を含んでいる。

【0027】

また高炉ガスは、集塵器を出た後、洗練された清浄化段階に通される前に、サイクロン分離器（図示していない）に通すこともできる。サイクロン分離器は通常、並列に接続された1以上の分離器を含む。高炉ガスは高速で接線方向に供給され、その結果粒子は遠心力によりサイクロン分離器の外壁に向かって投げ出され、この外壁に沿って粉塵ホッパー内に滑り落ちる。

【0028】

現在のところ最も現実的で好ましい実施形態と考えられる実施形態に関連して本発明を説明して来たが、本発明は開示された実施形態に限定されることはなく、逆に特許請求の範囲の思想及び範囲内に入る様々な修正及び等価な処理を包含するものと理解されたい。

10

【図1】

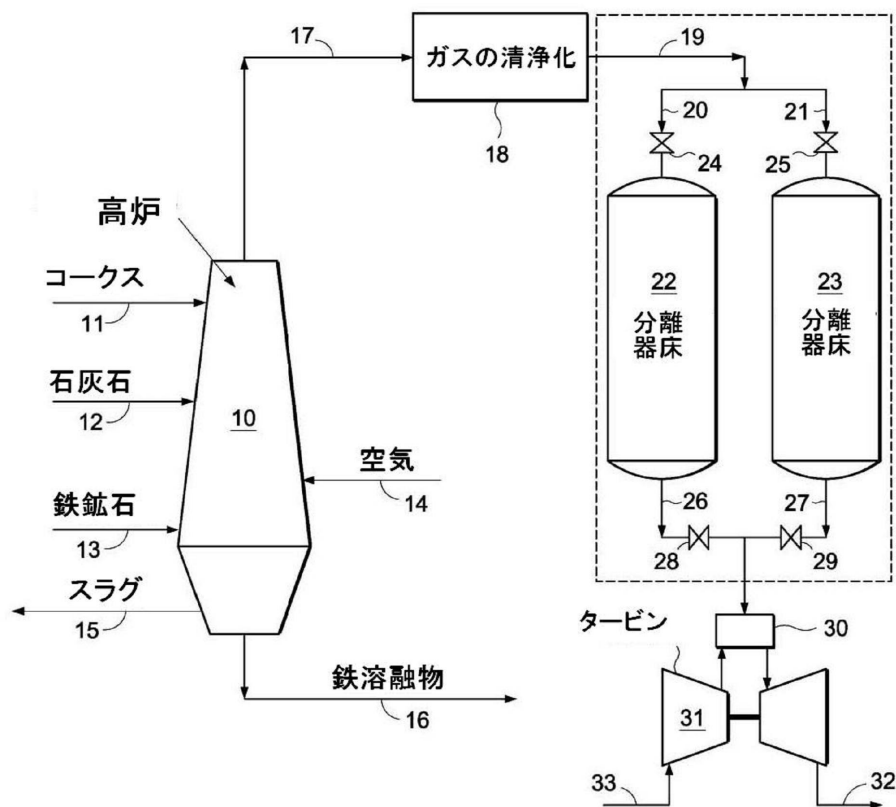


Figure 1

---

フロントページの続き

- (72)発明者 サム・デヴィッド・ドレイパー  
アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、グリーンヴィル、ガーリントン・ロード、400番
- (72)発明者 シャーリヤー・ラビエイ  
アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、グリーンヴィル、ガーリントン・ロード、300番

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開昭62-193622(JP,A)  
特開平11-159346(JP,A)  
特開2004-107473(JP,A)  
特開2008-157226(JP,A)  
実開昭58-078955(JP,U)  
特開昭60-005012(JP,A)  
特開平07-292405(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| F02C | 7/22  |
| B01D | 53/04 |