

石炭ガス化技術の現状

The Recent Situation For The Coal Gasification Technology

平 戸 瑞 穂*

Mizuho Hirato

1. 緒 言

石油代替の最有力候補として石炭がみなおされ、世界各国で利用技術の開発研究が活発に進められている。わが国においても通産省工業技術院サンシャイン計画の一環として、石炭のガス化、液化技術の開発がとりあげられ、積極的に開発研究が行われているのは心強いかがりである。

石炭は18世紀の産業革命以来、ボイラー、工業用炉の燃料としてエネルギー源の王座を占め、民生、産業用に広く使用されてきた。その石炭が1950年以降石油にとって代られ、わが国では製鉄用のコークス製造を除きほとんど顧みられなくなったが、この理由は単位熱量当りの価格が高くなったことのほか、固体なるが故の取扱いにくさ、環境対策等、燃料としての本質的問題の解決ができなかったためである。

人間のエネルギー源となった燃料の歴史をたどると、西暦1000年前後の薪、木材の時代から、1800年代の石炭、1900年代の石油、天然ガスの時代へと、燃料はその形態を固体から液体、そして気体に変えてきている。これは燃料を流体化することにより処理費のコストダウンを計るとともに、取扱い易く、しかも環境対策をたて易くする、という技術進歩の典型的パターンをたどった必然的な結果である。したがって今後石炭の時代が再び到来したとしても、それは過去における石炭ボイラーの復活ではなく、流体化された新しいエネルギー、すなわち液化、ガス化して使われるようになるものと考えられる。

石炭を液化、ガス化して使用する場合、どちらが有利な方法で、将来の技術の主流になるのか、ということとは、技術の進歩、経済性、エネルギー効率等今後開発

すべき問題が多く、現状での予測は困難である。しかし明らかな事は、液化はガス化より技術的にむずかしく、かつ液化のための水素製造等ガス化の技術がなければ実現できず、経済的にもかなり割高になることである。したがって実用化の時期は、まずガス化が先行し、液化の企業化はその先になるものと思う。

石炭のガス化で期待できる一分野に、ガス化発電部門がある。これは石炭をガス化してガスタービンの燃料を製造し、蒸気タービン・ガスタービン複合発電プラントに供給しようとするもので、従来の石炭焚ボイラーに代り石炭をすべてクリーンなガス燃料に変え、高温領域はガスタービン、低温領域は蒸気タービンを用いて動力を回収し、発電プラントの総合熱効率の向上を計っている。実用化の可否は高温ガスタービンの開発にかかっているが、将来1300℃以上のガスタービンが開発されれば、石炭火力はガス化発電方式に移行するであろう。

このほか産業用ボイラーおよび工業炉等の燃料、あるいは化学工業用の合成ガス等、将来の石炭利用技術はガス化を中心に発展することが予想される。そこで本稿では石炭ガス化の基本的問題、石炭ガス化プラント開発の現状をガス化炉を中心にのべ、ガス化にともなう問題点について解説した。

2. 石炭の利用体系と石炭ガス化の意義

石炭の利用技術を分類すると図-1のようになる。直接燃焼は現在広く用いられている微粉炭燃焼、開発中の流動層燃焼、およびCOM燃焼等に分けられるが、いずれの方法も石炭を炉内で完全燃焼させ、その熱エネルギーを利用する方法である。

液化技術は微粉碎した石炭を溶剤にまぜてスラリー化し、400～500℃、100～300atの反応条件下で水添分解して、石炭の一部を油に変える方法である。生

* (株)日立製作所 日立研究所主管研究員

成油は固液分離、蒸留、水添処理して、重油から灯油留分に分け、石油と同一の燃料油の製造を指向し開発が進められている。

ガス化技術は石炭を乾留分解してガスとチャーに分け、チャーはさらに部分酸化、水性ガス化等の反応によりガス化し、最終的には石炭のすべてを燃料ガスに転換する方法である。したがって製造されたガスは従来の燃料ガスと同様、ボイラー、工業用炉の燃料、あるいは合成ガスとして化学工業原料に用いることができる。

石炭をエネルギー源として利用する場合、直接燃焼とガス化燃焼との間には本質的な違いはない。これらの関係を図-2に示す。直接燃焼の場合、石炭は燃焼に先だち炉内で高温に加熱されて熱分解反応をおこし、乾留ガスとチャーに転換される。次に生成したガスとチャーは同一炉内で一緒に燃焼し始めるが、ガスとチャーとでは燃焼時間が大幅に違うため、燃焼はチャーに合わせて細長い燃焼室を採用し、チャーの燃焼時間を維持している。

これに対しガス化燃焼の場合には、ガス化と燃焼の過程を完全に切離し、別々の装置で処理している。すなわち石炭をガス化炉内で熱分解させ、ガスとチャーに転換することは前者と同じであるが、生成した乾留ガスはガス化炉よりそのまま抜出して精製系に送る一方、炉内のチャー酸素、水蒸気と再度反応させ、すべてガス成分に転換してしまう。このガスは乾留ガスと一緒にして精製したのち燃焼装置に導き、ここでガス燃料のみで燃焼させる。

これら二つの方式を比較すると、もしガス化炉出口のガス温度を全く低下させることなく燃焼装置に導くことができれば、両方式の熱収支は理論的に等しくなるはずである。実際のガス化プラントでは、ガス精製のための温度低下、水性ガス化反応のための過剰水蒸気添加等により熱効率は多少低下するが、しかし直接燃焼の場合には大量の排ガス処理を必要とするので両者の優劣はつけ難く、将来ガス化技術の確立された場合を考えると、ガス化燃焼の方がよくなる可能性も皆無ではない。

ガス化プラントからのクリーンなガスは、パイプラインにより自由に消費地まで導いて使用することができるので、ガス化炉と燃焼炉は1対1の対応を考える必要はない。したがって大規模なガス化プラントで石炭を集中処理することができるため、将来の石炭コンビナート等には最適の利用形態になると考えられる。

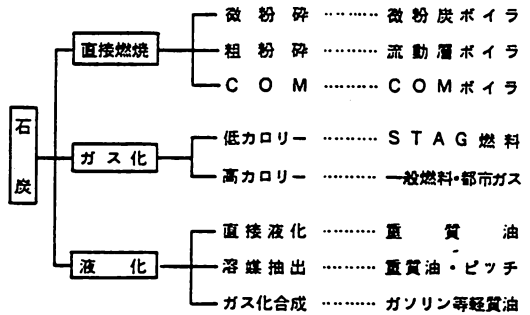


図-1 石炭の利用形態

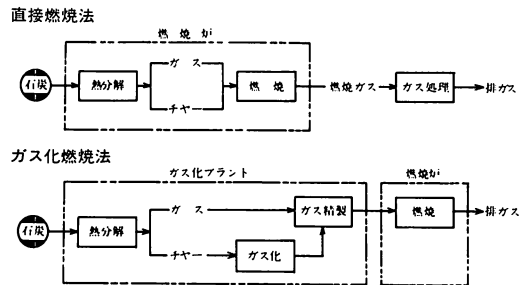


図-2 石炭の直接燃焼とガス化燃焼の比較

3. 石炭のガス化反応とガス化プロセス

石炭のガス化は図-3に示す諸反応が高温下のガス化炉内で逐次、あるいは併発的に行われる。

石炭の乾留分解はごく短時間で起こり、水素、メタン等の分解ガス、油およびタール、チャー等に転化されるが、生成ガスを燃料として利用する場合には、ガス中のメタン、エタン等の濃度が高いほど有利になるので、反応温度は750～900℃の範囲で行われている。一方生成したチャーは、酸素との燃焼により石炭の分解反応熱を供給するほか、水蒸気、炭酸ガス等と水性ガス化、発生炉ガス反応等をおこしガス化されるが、これらの反応速度はかなりおそく、チャーのガス化に時間がかかるため、反応温度はできるだけ高温である

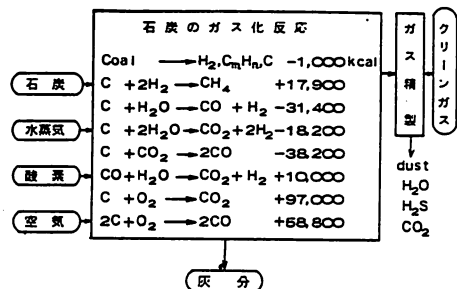


図-3 石炭ガス化反応

ことがのぞましい。しかしチャーを高温にすると灰分が融着し、クリンカーを生成してガス化炉の操作が不可能になるので、最高温度は石炭中の灰分の物性、およびガス化炉の型式によりおのずと決ってくる。各ガス化炉型式により、とりうる最高温度については後述する。

次に生成するガスの発熱量は、ガス化に使用する酸化剤が酸素なのか空気なのかにより、またガス精製で炭酸ガス等を除去しているか否か、さらにメタン化によるカロリーアップ処理の有無、等で大幅に変わってくる。生成ガスの発熱量を中心にしてガス製造プロセスを分類すると、図-4のように高カロリーガス（8000～9000kcal/m³）、中カロリーガス（2500～4500 kcal/m³）、および低カロリーガス（1300kcal/m³）製造プロセスの3つに分けて考えることができる⁶⁾。高カロリーガスはガス中の水素と一酸化炭素とをメタン化し、生成ガスをすべてメタン（合成天然ガス）にしており、酸化剤としては酸素を使用する。中カロリーガスは酸化剤として酸素を使用しているが、カロリーアップのメタン化工程を省略しており、工業用ボイラー、炉等の燃料を目的に、ガスのコストダウンを計ったプロセスである。低カロリーガスは酸化剤として空気を使用しており、生成ガスは窒素で希釈されているため、ガスの発熱量は可燃限界近くまで下っている。従ってこのガスをパイプライン等により遠方で輸送するのは賢明でなく、ガスタービン燃料等ガス化装置と燃焼装置が直結して、生成ガスの輸送が問題にならない場合に適している。

以上のガスの分類は必ずしも厳密に定義されているものではない。また高カロリー、中カロリーガスは、ガス化炉出口では全く同じガスである。そこで酸化剤

に酸素を使っている場合のガスを高カロリーガス、空気を使った場合のガスを低カロリーガス、とする便宜的な分け方をする場合もある。

4. 石炭ガス化プラントの要素技術

石炭ガス化プラントの構成を示すブロックダイアグラムを図-5に示す。原料石炭は破碎、乾燥、整粒等の前処理をうけた後、ガス化炉でガス化される。生成ガスは熱回収、タール、ダスト除去等の工程後、精製工程でガス中の硫化水素、アンモニア分を除去し、さらに必要に応じ炭酸ガスを除去して、クリーンな燃料ガスにする。合成天然ガスを目的とする場合には、規定の硫黄分までさらに精製し、シフトコンバーターで水素、一酸化炭素比を調整した後メタネーターに送り、メタン化して合成天然ガスを製造する。

これら一連の要素技術のうち、石炭ガス化プラントにとって特に重要な石炭ガス化炉、およびガス精製装置について、以下にその要点をのべる。

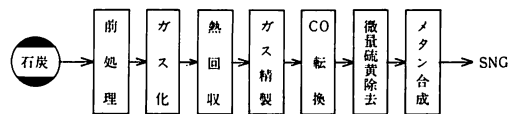


図-5 石炭よりSNG製造のブロックダイアグラム

4.1. 石炭ガス化炉およびガス化炉の問題点¹⁻²⁾

現在企業化されているガス化炉、開発中のガス化炉を分類すると。

- 1, 固定層ガス化炉(Fixed Bed Gasifier)
- 2, 流動層ガス化炉(Fluidized Bed Gasifier)
- 3, 噴流層ガス化炉(Entrained Bed Gasifier)

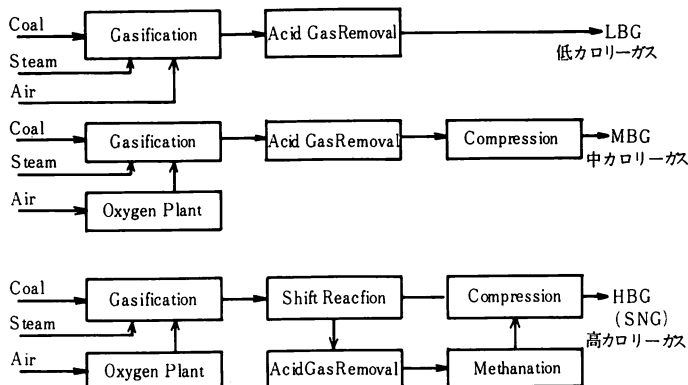


図-4 ガス発熱量によるガス化プロセスの分類

表1 各種ガス化炉の比較

| | 固定層 | 流動層 | 噴流層 | 溶融層 |
|--------|--|---|--|--|
| 長所 | 工業化実績 操作容易 高熱効率(温度分布) O ₂ 吹抜小(Coal Inv.) | O ₂ 吹抜なし Char 満留時間大 粒子・ガス熱伝達大 処理量大 Scale up 容易 | 微粉炭使用可 炭種制限なし タール・油分生成なし 高温ガス化可能 処理量大 | 高温ガス化可能 ガス化効率大 炭種制限なし 常圧操業 |
| 短所 | Scale up 困難 塊状炭供給 Plugging し易い (クリンカー生成) 炭種使用制限 | 操作温度制限 (灰分融点以下) 炭種使用制限 (ケーキング炭要前処理) Char粉, 灰分飛散 | O ₂ 吹抜対策要す カーボン転化率小 廃熱回収要す 飛散チャー・灰分の 回収処理要す | 材料の対蝕性 スラグ取扱技術 スラグの泡立ち スラグ中への粒子 分散 |
| 開発フェーズ | 工業化段階 | パイロット実験中 | 工業化段階 | 基礎実験段階 |

4. 溶融層ガス化炉(Molten Bath Gasifier) の4つに大別することができる。流動層、噴流層ガス化炉には、複数のガス化炉の場合、粒子を循環使用する場合等があるが、ここでは省略する。

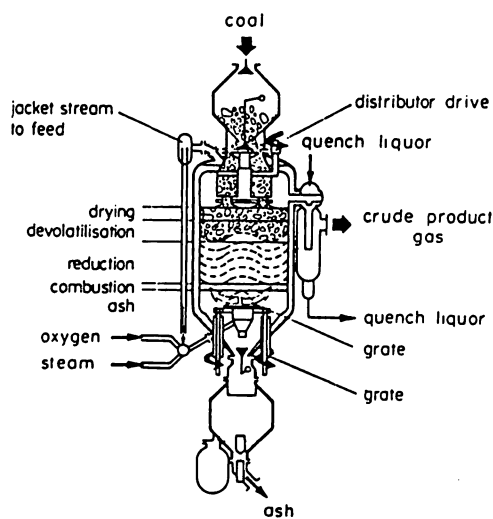
表1はこれらのガス化炉の特長を比較したものである。現在すでに企業化されている第一世代のガス化炉には、Lurgiの固定層ガス化炉、Winklerの流動層ガス化炉、およびKoppers・Totzekの噴流ガス化炉等がある。開発中の第二世代のガス化炉には、Hygas, Synthaneの流動層ガス化炉、Texacoの噴流層ガス化炉、Bigasの噴流層・流動層組合せガス化炉、および流動層の高温Winklerガス化炉等がある。さらに現在基礎研究段階にある第三世代のガス化炉には、Slugging Lurgi 炉(固定層溶融層組合せガス化炉)。

Exxonの接触流動層ガス化炉、溶融鉄、溶融灰、溶融塩ガス化炉等がある。

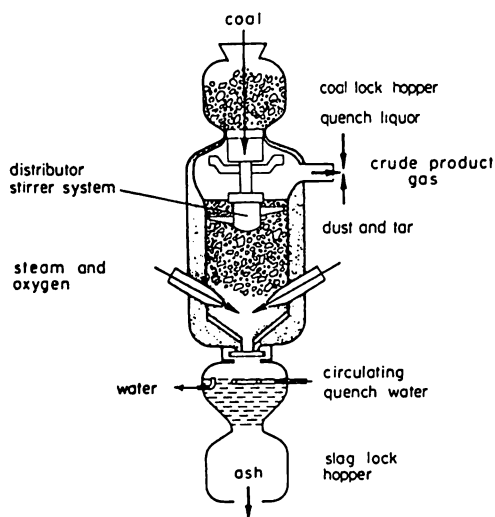
わが国においても通産省工業技術院のサンシャイン計画で、燃料ガス用の高カロリーガス化、および発電用の低カロリーガス化プラントを開発中であるが、これらのガス化炉はいずれも流動層方式である。開発のフェーズは前者が石炭換算20t/d、後者が40t/dのパイロットプラントを建設中であり、第二世代のガス化炉に位置づけることができる。

第一世代のガス化炉から第二世代、第三世代のガス化炉に移るにつれて、顕著にあらわれた大きな動向を要約すると、高温化と高圧化の二つである。

前述したとおり石炭の乾留分解速度は比較的速いので、石炭のガス化ではチャーのガス化が律速になる。



Lurgiガス化炉



Slugging Lurgiガス化炉

図-6 固定層ガス化炉の変遷

したがってチャーのガス化温度を上げて反応速度を加速し、併せて未反応チャーを減してガス化効率を向上させようとする試みが、各型式のガス化炉にみられる。一方反応圧力に関しても、一基当りの石炭処理量を増加させるため、高圧化する傾向がみられる。以下これらの傾向を各型式の典型的ガス化炉について検討する。

図-6は固定層方式のLurgiのガス化炉と、開発が進められている固定層・溶融層組合せ方式のSlugging Lurgiガス化炉を示したものである⁴⁾。Lurgiのガス化炉は図に示すごとく水冷の円筒形炉内に塊状炭(5~50mm)を高圧ロックホッパーを通して炉内に均一に分散させ、回転火格子下部からの酸素と水蒸気とで完全にガス化する方式である。このガス化炉の欠点は最高温度に達する火格子上で石炭中の灰分が融着し、クリンカーを生成して灰分の抽出しができなくなるため、従来は950℃前後のガス化が限度とされていた。これに対し新しいSlugging Lurgi炉では回転火格子を除去し、炉底のノズルから酸素と水蒸気を噴出させ、灰分が溶融流動するまで加熱し高温ガス化している。炉底温度は1400~1600℃に常時保たれているため、灰分は溶融して炉底より下部の水槽中に流下し、水砕されてスラッグロックホッパーより抽出される。Lurgiのガス化炉は最初5at程度の低圧であったが、石炭およびスラッグのロックホッパーを改良し、現在30at程度で操業されており、100atの高圧ガス化試験も行われている。この結果開発の初期には1基当り300t/d程度であった処理量は、現在900t/dと3倍の石炭を処理できるようになっている。

次に流動層ガス化炉について検討する。図-7は開発初期のHygasのガス化炉、改良したノズル分散板型Hygasガス化炉、およびUgasの凝集流動層ガス化炉を比較のため同一図上に示したものである。初期のガス化炉分散板は円堆形多孔板型で、分散板の下から酸素および水蒸気を流してチャーを流動化させガス化していたが、Lurgiのガス化炉と同様、灰分の融着なしにガス化温度を上昇させる必要に迫られた。そこで従来の円堆形多孔板の分散板に代り、新しく2段のノズル分散板を採用した。すなわち下段のリング分散板からは水蒸気を噴出させてガス化炉全体を軽い流動状態とし、次に上段のノズルより酸素と水蒸気を噴出させ激しく流動化させる。流動層を形成している層の中にノズルを通してガスを吹込むため、ノズル付近の粒子は激しく攪拌されるので、チャーと酸素の反応で大量の反応熱が生成してもその熱は瞬時に拡散されて局部過

熱を防止することができるほか、激しい攪拌により灰分の融着も防止できるので、ガス化炉の温度は1000℃前後まで上られ、反応は著しく加速される。分散板上の温度をさらに上れば、灰分は当然融けはじめるが、流動層には造粒作用があるので、分散板上で溶融灰の粗粒をつくらせ、これを炉底より抜出すように考慮したのが、Ugasの凝集流動層であり、ガス化温度は1100℃に達しても安定して運転できるといわれている。また高温Winklerガス化炉でも改良Hygas分散板と同様、2段のノズル方式分散板を採用したほか、石炭中に少量の石灰石を添加して灰分の融点を上げ、1100℃のガス化温度を達成している。

流動層ガス化炉の操作圧力は、Hygasのガス化炉は開発の初期より70atの高圧を指向している。Winklerのガス化炉は1.5at程度の低圧炉であったが、高温Winkler炉では10at以上の高圧を指向し開発を進めている。

次に噴流層ガス化炉について検討する。噴流層ガス化炉は本来合成ガスの製造を目的に開発された合成ガス専用のガス化炉であったが、技術の進歩により各方面から注目を集め、燃料ガス用、水素製造用等を目的にしたデモンストレーションプラントの実証試験が計画されている。噴流層ガス化炉の一例として、図-8にTexacoのガス化炉を示す³⁾。スラリー状態の石炭1は2,3からの酸素、水蒸気とともに、ガス化室5に噴出し、ガス化される。ガス化室は1400℃以上の高温に維持されているため、スラリー状の石炭は速かにガス化して水素、一酸化炭素を主成分とする合成ガスに転換される。一方石炭中の灰分は溶融して炉底の水槽中に流下し、水砕されスラッグとして炉外に抽出される。Texacoのガス化炉は最初低圧用として開発されたが、最近では各種の用途に適応させるため、20~85atの高圧下で操業できる高圧ガス化炉に発展している。

同じ噴流層方式のKoppers・Totzekガス化炉も、最初低圧ガス化炉として企業化されたが、高圧化するためShellの重質油ガス化炉の技術を導入し、Shell・Koppersガス化炉として20atの高圧ガス化炉が開発されている⁵⁾。

高圧噴流層の技術的問題点は、すでに開発されている溶融灰処理を別にすれば、原料石炭の供給と、灰分の抽出である。このうち灰分の抽出は、いずれも炉底水槽で溶融スラッグを水砕し、スラリーにしてとりだしている。一方石炭の供給は、高圧ガス化炉に従来の方法で直接粉体を供給すると、大量の水蒸気、窒

素等のキャリアガスを必要とし経済的に問題である。そこでShell-Koppers法では生成ガスを加圧したうえで、キャリアガスとしてリサイクルさせており、Texaco法では石炭をスラリーとし、高圧スラリーポンプで直接高圧ガス化炉に圧入している。

噴流層ガス化炉は1400°C以上の高温ガス化であるため、生成ガスは水素、一酸化炭素を主とした合成ガスであり、燃料ガス用には必ずしも適していない。また生成ガスは高温で炉外に流出するため、熱効率の点からも問題である。そこで燃料ガスの製造に適したガス

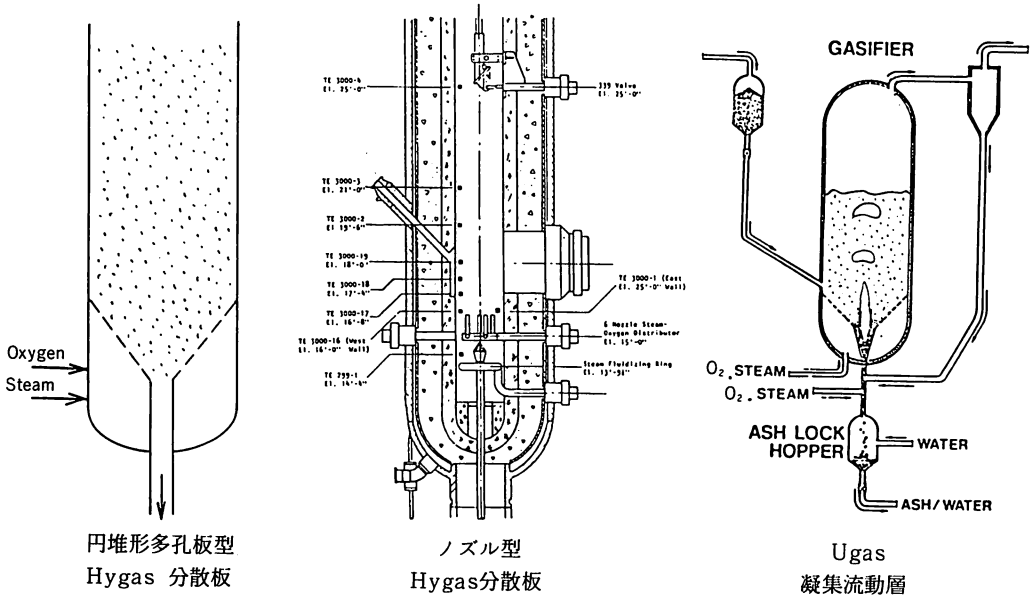


図-7 流動層ガス化炉の変遷

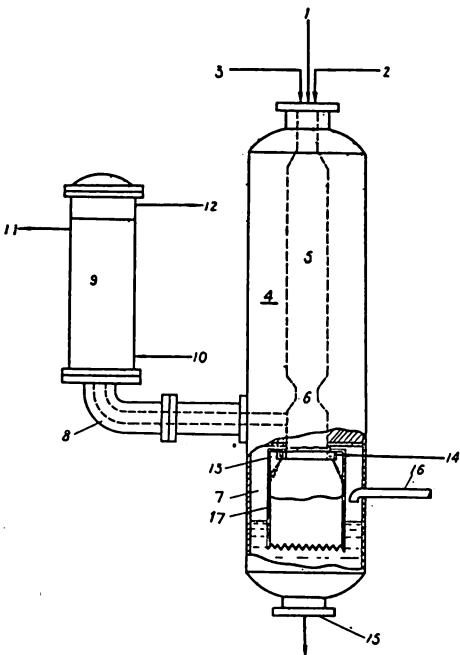


図-8 Texacoのガス化炉

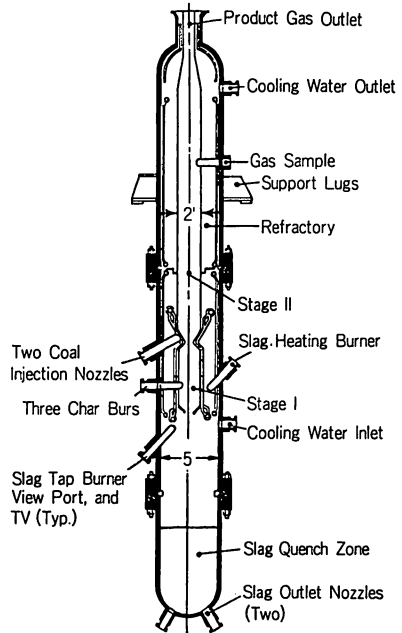


図-9 Bigasのガス化炉

化炉として、チャーの反応速度が速いという噴流層の長所と、メタン等の炭化水素ガスが生成するという流動層の長所とを組合せたガス化炉が開発されている。これが図-9に示すBigasのガス化炉で、炉内Stage Iは噴流層、Stage IIは流動層である。石炭はスラリー化されてStage IIに供給されて熱分解をうけ、メタン、水素を含む乾留ガスとチャーになり、ガス化炉より固気相を形成して流出する。このガスよりサイクロンを用いてチャーのみを分離してStage Iの噴流層に戻し、酸素、水蒸気を用いてガス化している。

燃料ガス用のガス化炉としてBigas法のような噴流層・流動層組合せガス化炉がよいのか、あるいは流動層のみの高温Winkler法のようなガス化炉がよいのか、両者の比較は今後の技術開発にまたねばならないが、いずれにしろ種々の難問を解決しなければならないことは確かである。

4.2 ガス精製について

石炭をガス化すれば石炭中の硫黄、窒素は硫化水素、アンモニアに変えられ、ガス精製で容易に除去される。

これらのガス精製法を大別すると、湿式法と乾式法に分けられる。湿式法は生成ガスを常温近辺まで一度冷却し、洗浄塔で硫化水素を吸収剤に吸収させる方法で、ガス化炉よりのガスを常温近くまで冷却するため熱回収が問題になるが、反面ガス中の同伴ダストを含めほぼ完全に精製される。吸収プロセスとしては、単なる物理吸収を行わせるRectisol法(低温メタノール)、化学吸収を行わせるBenfield法(90~120℃の炭酸カリ)、酸化剤を用いるStretford法(常温の炭酸ソーダ)、等多数の方法が開発されているが、大部分は石油精製で開発された技術であり、石炭ガス化プラントでの実績は、南アSASOL液化プラントの合成ガス精製に用いられているRectisol法等ごく僅かである。

乾式法はガス化炉よりの生成ガスを冷却せず、高温で精製できる点が注目され、最近米国を中心に開発が進められている方法である。空気を用いた低カロリーガス化の場合には、生成ガス量が多いため特に有利であり、ガス化発電用として期待されているが、しかし脱硫率、共存するアンモニア処理、およびダスト除去等精製上の問題に加え、処理温度が350℃程度でかなりの冷却を必要とすること、固体の取扱がめんどろなこと等問題も多く、現在ベンチテストの域をでていない。脱硫剤としては酸化鉄、石灰石が用いられている。

石炭ガス化プラントのガス精製で問題なのは、ガス中に含まれているタール、ダスト除去である。タール

分は吸収液を汚染し性能劣化の原因になるほか、管路を閉塞させるので、完全に除去することが必要である。またダストは石炭中の灰分に起因しており、アルカリ金属等を含んでいるため材料を腐蝕させるので、ガスタービン燃料ガスとして用いる場合、その除去には特に注意しなければならない。

5. 結 言

以上、最近の石炭ガス化法にみられる新しい傾向について解説した。新しいガス化炉としては、固定層、流動層、噴流層の各方式とも、おのおのの特長を生したすぐれたアイデアで開発が進められており、実用化炉のプロトタイプに育ちつつある状態になっている。

これらの各ガス化炉に共通していることは、ガス化炉の高温化、高圧化を進め、ガス化効率の向上と石炭処理量の増大化を計っていることであり、ガス化炉内の最高温度は1100℃以上、圧力は30~40atが指向されている。

石炭のガス化は、将来コールセンターを中心とした複合形態で総合的な利用を計り、経済性をもたせなければならない。したがって燃料ガスはもちろん、水素、合成ガスの製造も対象とし、ガス化技術の開発を進めなければならないものと考えられる。

これらの技術が一日も早く確立され、企業化されることを切望している次第である。

参 考 文 献

- 1) 平戸、宮寺、燃料協会誌、59、364、(1980.6)
- 2) 平戸、宮寺、ケミカルエンジニアリング、昭54.3月、P.29、
- 3) 日本特許、特開昭52-43804(昭52.4)
- 4) J.A. Gray, CEP, 76, March 1980, P. 73、
- 5) E. V. Vogt, CEP, 76, March 1980, P. 65、
- 6) T. A. Sensing, CEP, 76, January 1980, P. 64、

