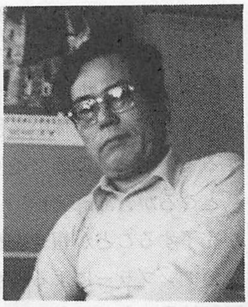
Vol. 6 No. 4 (1985)

■解　説■

粉粒オイル・シェール乾留システム

Retorting System on Oil Shale Particles



大　西　利　夫*
Tossio R. Onissi

はじめに

燃料資源の極端に乏しい日本で，エネルギー源とその周辺技術を確保することは国家的課題の1つである．サンシャイン，ムーンライトの諸プロジェクトの成立事由でもある．また，石油・石炭に続くエネルギー源としてグローバルには，オイル・シェール，オイル・サンドが着目されているのも周知の事実である．

オイル・シェールに関しては，石油公団の関連機関として，日本国内の関係企業が糾合して昭和56年に日本オイル・シェール・エンジニアリング㈱(略称 JOSECO)および日豪オイル・シェール㈱(略称JOASCO)が設立された．後者はオーストラリアに賦存するオイル・シェールの開発を，前者はそれを燃料に転換する技術の確立を目指している．

JOSECOでは昭和57年及58年度にベンチスケール研究，昭和59年度より3年間パイロット・プラント研究が行われており，現在北九州の新日鉄構内にオイル・シェール原鉱の貯蔵とパイロット・プラントの建設が進んでいる．技術立国日本に相応しいものが確立された暁には，オーストラリアは言うまでもなく，中国やモロッコなどにも展開有効化されることも期待できる．

パイロット・プラントは新日鉄，その前段乾燥機は三菱重工，粉シェール及び廃シェールの燃焼には日本鋼管が，それぞれ管掌する．

ベンチスケール段階では，乾留主機の付帯設備として，粉シェール及び廃シェールに関する造粒実験（神戸製鋼）およびタンブラー実験（小野田セメント）が行われた．

以下の考察は，この最後のタンブラーによる乾留実験の経験に基いてなされたものである．

1. オイル・シェール乾留

* 小野田セメント（株）生産部近代化プロジェクト・マネージャー
〒135 東京都江東区豊洲 1-1-7

オイル・シェールは可燃成分が少く熱価は著しく低いので，石炭のようなガス化は不可能である．従って比較的に低温での乾留を効果的に行う必要がある．しかし固体燃料から可燃分抽出という点では軌を一にしている．

1.1 粉体シェールの加熱・乾留特性

一般にオイル・シェールは，石英・長石・炭酸塩などの無機鉱物質と，ケロゲンおよびビチュミンとよばれる有機物質，それに付着水や層間水などの化合水からなる．

加熱するとまず付着水および層間水の蒸発が起こり，ついでケロゲンの分解でシェール・ガスやシェール・オイルが発生する．さらに加熱すると炭酸塩の分解が起こる．

500℃以下では，ケロゲンがビチュミンに，あるいはガス状炭化水素・オイル・その他ガス(H_2, CO_2, CO etc.)そして残留炭素を生じる．

500℃以上では，熱分解で主としてガス（H_2, CH_4 H_2S, NH_3 etc.）を生じ，1部は残留炭素が残る．

図-1で明らかなように，200℃付近で化合水の蒸発が起り，380〜520℃で吸熱を伴うケロゲンの分解，そ

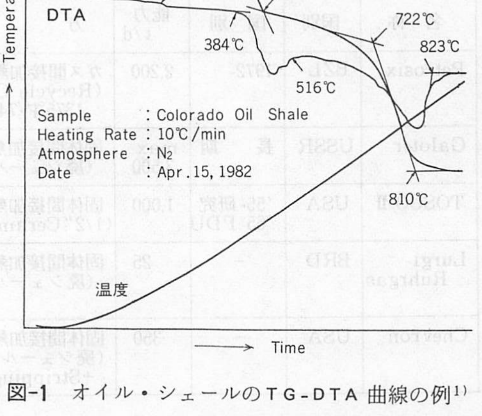


図-1　オイル・シェールのTG-DTA曲線の例[1)]

れに伴う油分・ガス分の減量がみられる．600～800℃は炭酸塩の分解である．つまり，油分留分を多くするためには狭い範囲の温度一定の条件が必要で，装置内の温度分布や塊粒体の半径方向の温度勾配などを考慮すると，かなり苛酷な条件であることが分る．

ところが，3㎜以下の小粒子では3 min以内に乾留が完了することが報ぜられており(図-2)，事実われわれのタンブラーによる粉粒オイル・シェールでもほぼ同じ結果であることが確認されている．

なお，被粉砕性はハードグローブ粉砕指数（HGI）で表わすと60前後で，平均的な石炭や石灰石と同じ程度と目される．

1.2　オイル・シェール乾留の諸様式

次の4種に分けるのが通例である；

Ⅰ　実験室　　Fischer Assay

Ⅱ　発生ガス燃焼直接加熱　Paraho Direct, Superior, Union A

Ⅲ　ガス間接加熱　Paraho Indirect, Union B, Petrosix

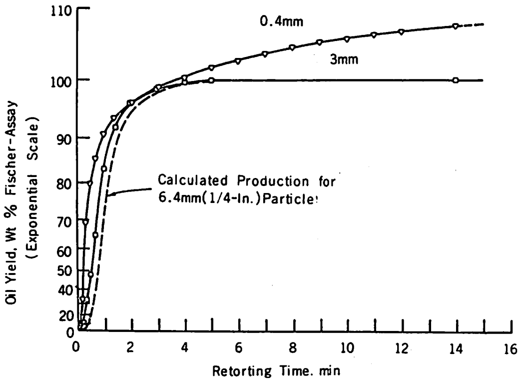


図-2　Oil Production Kinetics for Fine Shale Particles at 500℃[2)]

Ⅳ　固体間接加熱　TOSCO II, Lurgi, Chevron

Ⅱ&Ⅲはシャフト炉が支配的で，固体・気体の偏流を伴いやすく（20′ φが限度），高さ方向の温度分布も安定性を欠くおそれがある．Uniform Rubblication が前提になり，細粒は除外される．

Ⅳは比較的新しい方法でheat carrierを自立か他力の選択がある。気流床は部分的適用を除き，まだ本格的に出現していない．

いま開発中のものも含めて現存する代表的な Surface Retortingの特徴を挙げると表1のようである．

現在最も注目され将来有望視されているのは,TOSCOⅡ と Lurgi−Ruhrgas のほか最近 Chevron の声が高くなってきた．いずれもそのシステムの中に流動床や気流床をとりいれ （Retorting そのものの流動・気流床適用は，outgas の効果的利用がない限り，稀釈されるという弱点をもつ)，装置の近代化を計ると共に有用な廃棄物を副産せず全体の効率化を目指しているのが特色である．

因みに，オイル・シェール乾留に関する特許はアメリカが圧倒的に多く，優に100件を超えており，その大部分がこの流動床や気流床を利用したものになっている．技術の必然的流れといえよう．

2.　化学工業における原料サイズの変遷

通常，天然に存する鉱物を利用する時は塊状で取り出し，後工程の粉砕・加工・加熱・反応・精製さらに製品所要サイズなどから原料サイズが決定される．

鉄鋼の高炉のように反応・精製に長時間を要し従って充塡層を前提とするものでは，塊状あるいは大きな粒状とせざるをえないものもあれば，オイル・サンド，オイル・シェールなどのいわば貧鉱は処理が高くつく

表1　Surface Retorting の代表的プロセスとその特性

名称	国別	国別	能力 t/d	方式	Retort	生シェールサイズ	残留カーボン%	効率%	問題点
Petrosix	BZL	1972-	2,200	ガス間接加熱 (Recycle Gas-1375°F/746℃)	縦型 18′D〔充塡床〕	6～150㎜	6	低	固体・ガス流れの均一分布 炉内棚かさ
Galoter	USSR	長期	max 3,500	固体間接加熱 (廃シェール利用)	Drum〔回転床〕	+1″	少	−	
TOSCO Ⅱ	USA	′55-研究 ′65 PDU	1,000	固体間接加熱 (1/2″Ceramic Ball)	Drum〔回転床〕	−1/2″	±2	79	廃シェール・カーボン未利用 ballと生シェールの熱交換
Lurgi-Ruhrgas	BRD	−	25	固体間接加熱 (廃シェール利用)	Screw Mixer〔回転床〕 4′D×20′L	[5)] −1/4″	0	85	Screw Mixer の scale-up
Chevron	USA	−	350	固体間接加熱 (廃シェール利用 +Stripping Gas)	STD〔半流動床〕	[5)] −1/4″	0	92	流動床としての問題点

ためサイトに埋蔵する状態のままでガス化や液化の開発研究がなされているというものまである（石炭の1部では既に実現している）.

このような例外はあるにしても，鉱工業加工における技術の大きな流れとしては原材料のサイズを細かくする方向に進んできた．それは，粉砕技術が進歩してきたこと，比表面積増加による単位操作が簡単・均一・安価にできることによるし，結果としては，設備の簡約縮少，自動制御が容易で省エネ・省力型の近代的な装備を招来した．

粒径が細くなるほど上記利点は急速に高まるが，同時にある種の技術的問題を伴うことも避けがたい．微小表面に生ずる熱・電気その他物理化学的特異現象が阻害要因となり，通常の工程では付着・凝集・堆積などに対応して分散技術が要するし，環境・衛生に対する防護も欠かせない．

従って現状は以上のメリット・デメリットが経済的に逢着するところにあり，さらにデメリットを克服する技術が進むにしたがい未見の応用分野が拡がることも期待されよう（Fine Chemicals はその好例である）．

われわれセメント製造工程に携ってきたものとしては，例えば石灰窯，乾燥機，セメント焼成窯，クリンカ・クーラーなど，そのいずれをとっても充塡床・移動床・回転床・流動床・気流床へという技術の流れを読みとることができる．

今世紀初頭に出現したセメント・ロータリー・キルンは燃焼・加熱・反応・移送などの点できわめて秀れた機械であるのと，セメント・クリンカ反応の特殊な条件のため未だにこれを凌駕する代替機械が現われないが，それでもそれを扱う原料は（反応条件のため微粉を基底にしてはいるが）スラリー，ケーキからペレット（またはフレーク），そして最後に1950年代終り画期的なドイツの発明ＳＰ（Suspension Preheaterの略．もとはSchwebegas-Wärmeaustauscher）が世に出て漸く微粉に到達した．

筆者らが従事してきた研究開発の経験と，本題に関連する固型燃料・燃焼・加熱・反応などに係る例を以下に掲げる．

(1) 石炭ガス化

時代の脚光を浴びる石炭ガス化装置について，図-3に図式的説明を，表2にそれぞれの特徴を示す．

なお，石炭燃焼については上記移動層に対応するものとして石炭ストーカーが存在する．

世界中で数10のプロセスが競合しているが，固定床は時代遅れ，溶融浴は開発が始まって間がなく，今や無公害装置としての流動床と，さらに一段と性能の高い噴流・気流床が猖獗をきわめている（最も注目され

表２ 石炭ガス化装置の種類と性能

	炭種の選択性	粒　度	滞留時間
固定床 （fixed bed）	低VM・高FCがよい 粘結炭や熱で粉化するものはダメ	小　塊 （1～数cm）	1～2 hr
流動床 （fluidized bed）	高VMほどよい 粘結炭も予備酸化処理でOK 粉化炭は炭塵損失大	細　粒 （数mm）	数 min
気流床の噴流床 （entrained or spouted bed）	微粉砕しやすく，灰溶融点高すぎず，slagになりやすいものがよい	微　粉 （＃200以下）	数 sec
溶融浴（molten basin）	炭種制限なし	粒度条件なし	－

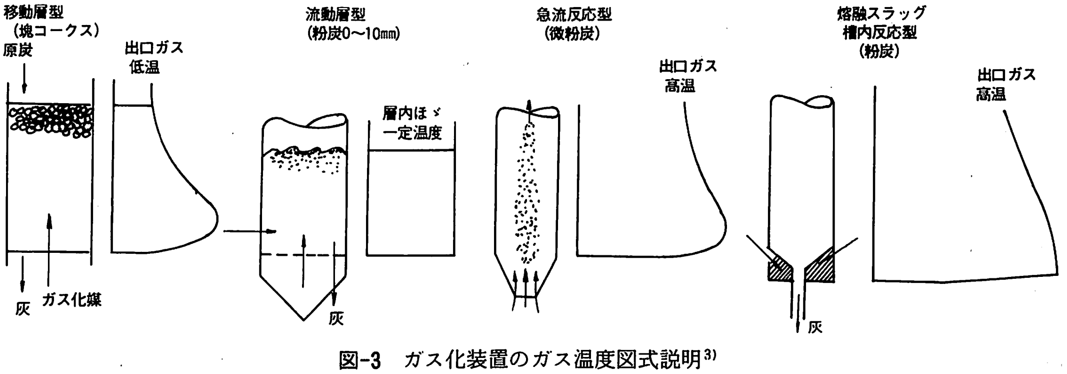


図-3 ガス化装置のガス温度図式説明[3)]

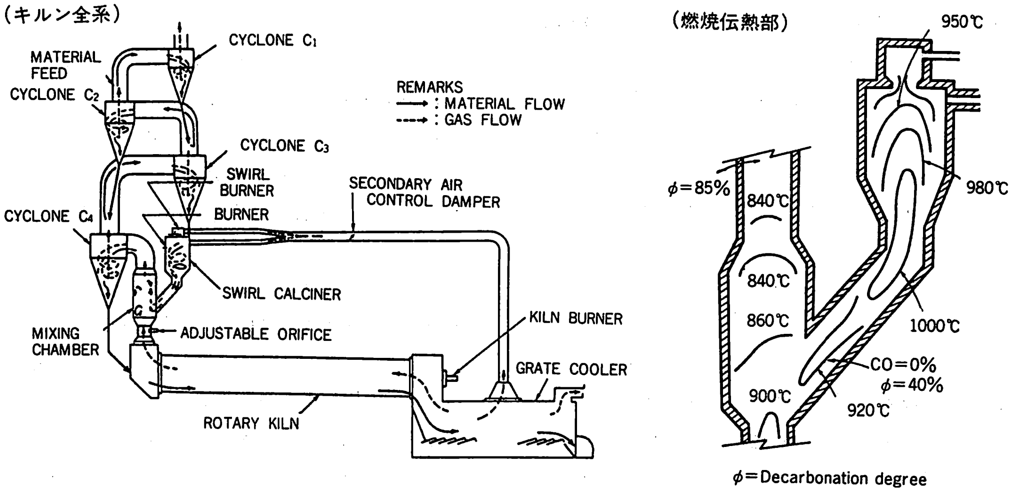


図-4 RSP説明図[4)]

他より一歩先んじている Koppers−Totzek とTexaco はどちらも噴流床または気流床である).

なお，筆者らも気流噴流床の固型燃料ガス化装置を開発したが，主として経済的条件などで未だ大型実機は実現していない.

(2) 石こう煆焼

FC(Flash Calciner) とDFC(Double Stage-FC) はそれぞれ化学石こう改質用ならびに石灰煆焼のための装置で実機も存在するが，次のRSPの前身でもあるので詳述をさける.

(3) RSP

前述SPに後れること15年の1974年に，その革新的改良であるNSP(New SP)が日本でほとんど同時に3種も開発された．即ち，出現順にSF(IHI & 秩父セメント)，RSP(小野田セメント) そしてMFC(三菱) がそれである (その後の10年間に日本はじめ各国で類似のものが簇生している).

RSP(Reinforced SP)は国内外にすでに45基を超える実績を有し，国際的にも高く評価されている．図-4の左はロータリー・キルン全系図，右はRSPの中枢部分である.

(4) CC

Babcock の Cyclone Furnace の系統で固型燃料燃焼機CC(Cyclone Combustor) を開発した．Babcock のものは燃焼温度高く大きなNOx発生源となるため，現在世界中で忌避されているが，本CCは無公害機であることが特色，すでにR&Dが完了し実用化されている.

以上，気流床における，伝熱を通しての乾燥・煆焼および固型燃料燃焼などを経験している．乾留は煆焼に類似し，また廃シェール残留カーボン燃焼などにこの経験は生かされるものである.

3. 仮想の気流式乾留システム

前述USAの100以上の特許も，よく吟味すると経済性が成り立つであろうプロセスは数少いと推測される．これは，オイル・シェールの熱価がきわめて低い上に，切落し処理などの問題がからみ経済的困難が予想されるからである.

われわれは，ベンチスケール実験より思考される(Gedankenexperimenz) プロセス6種の特許申請をしたが，そのうちの気流式のものの骨格を略述する[5)].

① 乾燥・粉砕で数mmの粉末とする.

② ガス流れはAirからFlue Gasまで，全工程を貫流するので一体の装置となる.

③ 混合・乾流は両工程をかねた粉体処理装置とする.

図-5で，

①乾燥部	1	気流搬送乾燥パイプ
	2	サイクロン
	3	吸引ファン
②予熱部	4	気流搬送予熱パイプ
	5	サイクロン
	6	燃焼排ガスを含む乾留ガスパイプ
③混合・乾留部	7	乾留器

	8	燃焼排ガス・パイプ
	9	稀釈用空気導入口
	11	乾留ガス1次除塵サイクロン
④燃焼部	12	廃シェール搬送予熱上昇気流パイプ
	13	気流旋回式燃焼器
⑤冷却部	14	多段サイクロン及び気流搬送管
	15	押込ファン
廃熱ボイラ	10	乾留器熱交換後の熱気パイプ
	16	廃熱ボイラ

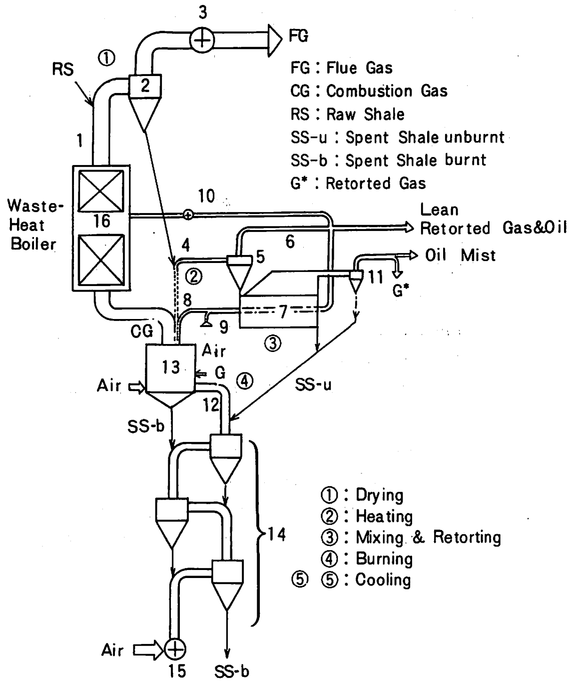


図-5 気流式オイル・シェール乾留装置[5)]

詳細説明は省くが，押込・吸引の両ファンで気流は上昇，逆に固体は下降し一貫したプロセスになっている．但し熱回収の廃熱ボイラを必然とする．

1）中間廃シェールは未燃分を燃焼され，同粒度のheat carrier としての役を担う．

2）廃シェールは粉末で，低温で，未燃分は残らない．

3）気流床のゆえ，固体の扱いは容易で，伝熱・反応は速く，装置は小型化，効率は高い．

等の特徴をもち，プロセスはきわめて単純，設備効率よくスケール・アップもほとんど制限はない．自動制御は容易，操作は簡単，安定性は格段によい．

図-6は，本プロセスの固体・気体流の模式的表現で，縦軸は大略温度，横軸は時間に無関係で工程別区分け，実線がシェール，帯状が気体，矢印は流れ方向，∞印は熱交換が行われることを示す．〔 〕は原料シェールを1としたときの，（ ）はこれに対応する空気/ガス量のそれぞれの単位量を示す．数値は1例にすぎないが，世界で産する原鉱オイル・シェールのおよそ平均値とみなされる．

念のため，図-7に熱バランスを示した．

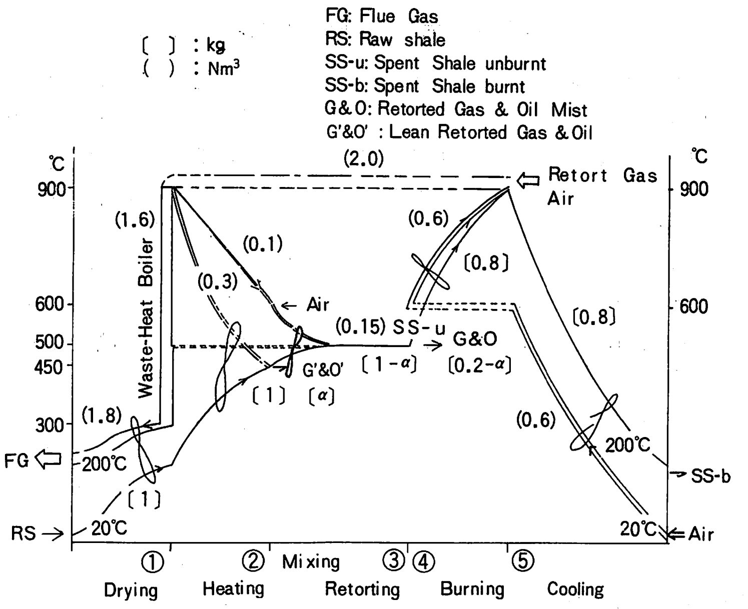


図-6 固体・気体流の模式図[5)]

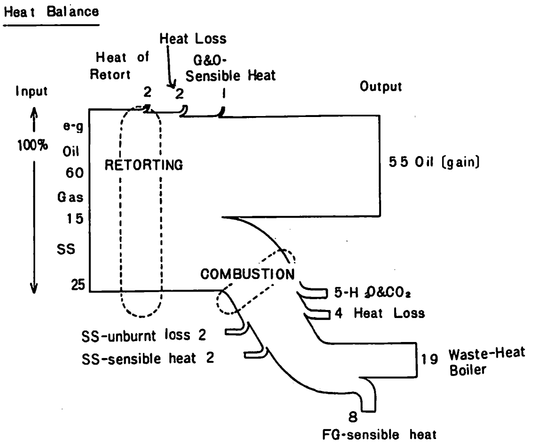


図-7 熱バランス[5)]

おわりに

2度に亘る石油危機で世界の省エネが意外に促進され，一方石油と石炭が相互に牽制しながら経済的なバランスに向い，今や燃料事情にある種の小康状態をえているので，次代のオイル・シェールおよびオイル・サンドのプロジェクトは停滞気味である．

いずれにしろ早晩本格的に世界市場に登場するわけで，その時には技術的淘汰をへた経済性の高いものが生き残る．

日本を代表する技術として，将来を見越した新しいもののＲ＆Ｄを，国家的見地からも心掛けるべきであろうというのが筆者たちの強い希望である．

最後ながら，以上の小論考は前述回転床ベンチスケール実験とそれにまつわる検討・考察につき，担当の新田・世利両君をはじめとする実験チームのスタッフおよび永野氏らのたゆまぬ努力の賜物であったことを付言したい．

文　献

1）石油公団; S56年度オイル・シェール開発技術研究調査報告書　第3編第3部第5章（S57年8月)...小野田セメント実施分
2）Wallman, P.H. et al; Oil Shale Retorting Kinetics, ACS 2nd Chemical Congress, Aug. 1980
3）国井; 乾留・ガス化の装置的考察，熱管理 64 Oct. & Nov. pp 57－68('56)
4）Takemoto, K. et al; Zement-Kalk-Gips Nr. 1(1978) S 22－26, VDZ Kongress '77
5）炭化水素含有固体の気流式乾留法;（出願）通産省，（発明)小野田セメント; 大西，永野，新田，世利（S57.1.1）

新刊洋書紹介

ウラニウムと原子力エネルギー ： 1984年 ウラニウム学会第9回シンポジウム講演集

<原　題>　Uranium and Nuclear Energy : 1984 Proceedings of the Ninth Annual Symposium of The Uranium Institute, London, Septmeber 1984
<発行所>　ウラニウム学会(Uranium Institute)
<体　裁>　A 4版，416ページ，クロス装
<発行年>　1985年
<ISBN>　0－946777－047
<ISSN>　0265－430X
<価　格>　£45.00

本書には，副題が示すように，1984年9月にロンドンで開催されたウラニウム学会第9回シンポジウムで発表された，29件の特別講演の記録がまとめられている．これら特別講演の内容は，エネルギー政策，ウラニウムの需要と供給，プルトニウムの利用法，原子力の受入態勢など多岐にわたっている．参考までに，目次と各部別収録論文の件数をつぎに紹介する．

第1部　エネルギー政策（6件）
第2部　政府の政策とその受入れとの相互関係（5件）
第3部　長期間にわたる放射能の保護（4件）
第4部　ウラニウムの市場（3件）
第5部　バック・エンド　オプションの影響（3件）
第6部　その他（3件）