

高効率石炭熱分解ガス化技術 (ECOPRO[®])の開発

～高灰分低品位炭有効利用技術の開発～

Development of ECOPRO[®] High Efficiency Coal Pyrolysis Gasification
～The Development of Technology for
Effectively Utilizing High Ash Low Rank Coal～

武田 卓 Suguru TAKEDA
技術開発研究所 石炭技術室長

糸永真須美 Masumi ITONAGA
事業創出センター クリーンコール事業推進部
マネジャー

有吉 大輔 Daisuke ARIYOSHI
製鉄プラント事業部
製鉄プラントエンジニアリング第三部

小池 純 Jun KOIKE
環境ソリューション事業部 技術部
マネジャー

川成 将人 Masato KAWANARI
事業創出センター バイオマス事業推進部

小菅 克志 Katsushi KOSUGE
技術総括部 知財情報管理室長

加藤 健次 Kenji KATO
技術開発研究所
ゼネラルマネジャー 博士(環境科学)

抄 録

石炭ガス化技術は石炭を原料として化学合成や発電等への展開が容易な合成ガスを製造する技術であり、その開発が世界的に進められている。当社は、高効率な噴流層式二室二段ガス化プロセス(ECOPRO[®])を開発し、石炭処理量20t/d規模のパイロットプラント試験を実施した。その結果、ECOPRO[®]プロセスは高水分および高灰分低品位炭(褐炭)に対して適用性が高く、安定的な操業が可能であることがわかった。

本論文では、高灰分低品位炭を対象とした安定操業技術の検討および試験操業結果について述べる。

Abstract

Coal gasification is a key technology for converting coal into the common feedstock for synthesis of chemicals and electricity generation. Now, developments of coal gasification technologies are conducted for commercialization all over the world. Nippon Steel & Sumikin Engineering Co., Ltd. developed the innovative coal gasification technology using the high efficient two-stage entrained flow gasification process (ECOPRO[®]), and testing has been completed at the pilot plant with a coal feed of 20 t/d, verifying applicability of the process to low-rank coals including high ash and high moisture brown coal and its operating stability.

This paper reports on operating results of the ECOPRO[®] pilot plant using high ash low-rank coal as feedstock.

1 緒言

石炭は埋蔵量(経済的可採埋蔵量)が約8915億 t¹⁾、可採年数113年と多量で、かつ地域的な偏在が少なく賦存しており、貴重なエネルギー源である。しかし、その石炭資源のうち約1/3は低品位な石炭であり、従来の技術では効率的に使用することができないこと、自然発熱性を有し輸送が難しいことから利用が進んでいない。

低品位炭の中でも高水分で低カロリー(12MJ/kg以下)な褐炭は、水分を取り除けば揮発分が多く容易に熱分解できる。また、褐炭は熱分解後の骨格構造であるチャー(炭素主成分)が多孔質で酸化されやすく、石炭ガス化の原料として適している。

低品位炭を有効利用する手段の一つである石炭ガス化技術は、石炭から化学合成や発電等への展開が容易な一酸化炭素(CO)や水素(H₂)を主成分とする合成ガスを製造する技術である。従来の石油や天然ガスを主体とするエネルギー、化学原料供給チェーンを代替、補完できる石炭チェーンを構築するための重要な技術と考えられており、現在、低品位炭を高効率に利用する石炭ガス化技術の開発が盛んに行われている。

当社においても、石炭熱分解ガス化技術(ECOPRO[®])を中心に、これまで低品位炭を高効率に利用する技術開発に取り組んできた。前報²⁾³⁾では、高水分低品位炭である豪州産褐炭およびインドネシア産亜瀝青炭を対象としてECOPRO[®]の研究開発を進め、20t/日規模パイロットプラント試験により高効率、操業安定性、高水分低品位炭適用性を検証したことを報告した。

これまでは高水分低品位炭(低灰分)のECOPRO[®]適用性について検証してきたが、世の中の低品位炭をみると幅広い灰分の低品位炭が賦存している(図1参照)。ECOPRO[®]技術を更に進歩させる為には、高灰分まで炭種の適用拡大が必要との考えから、今回高灰分炭をガス化する検討を行った。

2 ECOPRO[®]概要と灰挙動

2-1 ECOPRO[®]概要²⁾³⁾

ECOPRO[®]は上下二室二段の噴流層ガス化プロセ

スである(図2)。この上下二室二段炉に乾燥、微粉碎した石炭を気流搬送により各々供給する。まず、下段炉では酸素、水蒸気をガス化剤として、部分酸化反応により微粉炭およびリサイクルチャーからCO、H₂を主成分とする高温の部分酸化ガスを製造する。次に上段炉では、下段炉から上がってくる高温の部分酸化ガス中に石炭を吹き込むことによって、部分酸化ガスの顕熱を回収しつつ、石炭が熱分解反応を起こす。この熱分解によって、石炭はCOやH₂の他にCH₄を含む熱分解ガス(気体)とカーボンを主体とするチャー(固体)に分解され、部分酸化ガスとともに、ガス化炉炉頂部から系外に排出される。石炭の揮発分が多い程、上段炉で発生する熱分解ガス量が増加することから、褐炭等の揮発分が多い石炭はより冷ガス効率を向上することができる。ECOPRO[®]は以上の2段の反応によって、石炭から

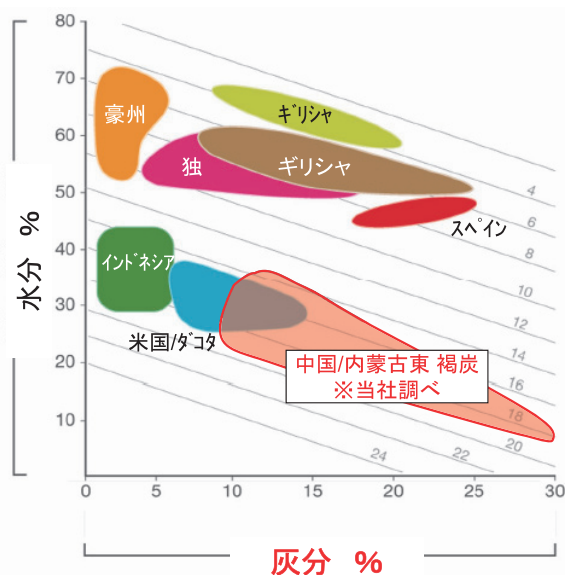


図1 低品位炭の性状(水分と灰分)⁴⁾
Fig. 1 Properties of Low Rank Coal (Moisture and Ash Contents)

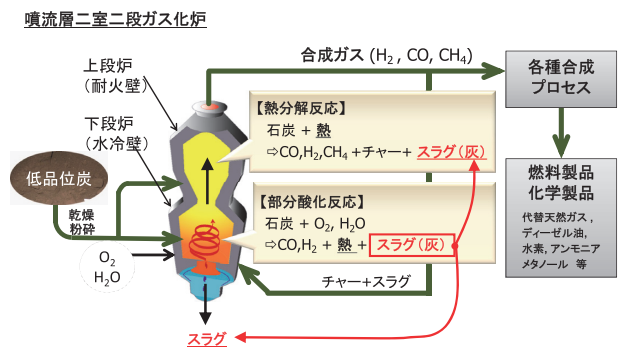


図2 ECOPRO[®]プロセスフロー
Fig. 2 Process Flow of ECOPRO[®] Technology

CO, H₂, CH₄等を含む合成ガスを製造することができる。

2-2 ガス化炉内灰挙動

ここでガス化炉内における石炭灰の挙動を示す。下段炉内では炉内温度が石炭灰融点より高く、灰は熔融スラグ化し、約7割は炉底より滴下、水砕し、粒状スラグとして排出される。残り約3割のスラグは部分酸化ガスに随伴して上段炉へ飛散する。

石炭灰を安定に系外に排出することが、石炭ガス化の操業安定性を確保する上で最も重要な技術の一つである。これまでECOPRO®では石炭に融点調整材を添加し、運転温度に対して石炭灰(スラグ)融点を適切に調整することで、炉底からのスラグ安定排出を実現した。上段炉内では、微粉炭を供給し炉内温度を石炭灰融点以下にすることで(図3)、下段からの飛散スラグは冷却・固化し、かつ熱分解で生成するチャーに捕集されて製造ガスと共に炉頂より安定に排出させることができた²⁾³⁾。図4はパイロットプラント試験におけるチャーのSEM画像に示しており、飛散スラグが上段炉で吹き込んだ石炭由来のチャーに捕集されていることがわかる。

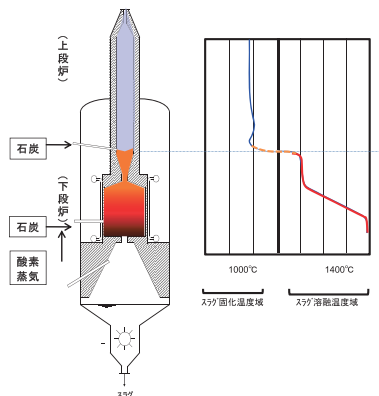


図3 ECOPRO®ガス化炉内温度分布(計算値)
Fig. 3 Temperature Profile in the ECOPRO® Gasifier

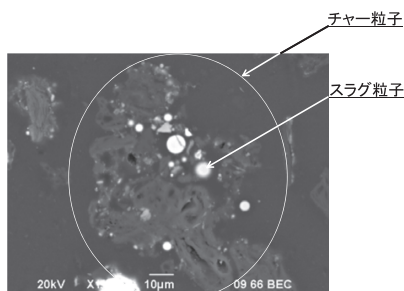


図4 チャーに捕集されたスラグ粒子(SEM画像)
Fig. 4 Slag Particle Collected in Char Particle(SEM Image)

3 高灰分炭のガス化における技術課題

高灰分炭をガス化する為には4つの解決すべき技術課題がある。高灰分炭ガス化時の課題および問題点を以下に示す。

(1) 炉内輻射伝熱領域での熔融スラグの付着障害(スラッキング)

先に述べたように低灰分炭(10%以下)では、飛散したスラグは上段炉で冷却・固化・チャー捕集されることで炉内に付着成長することなく試験操業することができた。高灰分炭を適用した場合、灰分増加に合わせて、上段石炭量を上段でのチャー捕集に必要な量に増やす必要があるが、増やすことは上段炉温をよりさげることとなり、カーボン析出といった別の問題が発生する。そのため、上段炉温を一定の温度以下に下げることができず、下段炉から飛散する熔融スラグ量の増加及び炉壁を流下する熔融スラグの再飛散により上段炉内にスラッキング発生が危惧される。

(2) ガス化炉からの熔融スラグ安定排出

高灰分炭の場合、ガス化炉内から排出される熔融スラグ量が増加する。従来手法である融点調整材による灰融点調整並びに炉内パーナー配置による炉底温度維持により安定排出できることの検証が必要である。

(3) ガス化炉内対流伝熱領域での灰付着、堆積障害(ファウリング)

上段炉以降の1100℃以下の温度域においては、灰及びチャーが焼結し炉壁等への付着成長することが危惧される。従来手法では上段炉出口にて約700℃以下まで急冷し、灰及びチャー焼結防止を図る。高灰分炭を適用した場合、上段炉以降の温度域において灰(スラグ)の焼結防止が可能なことを検証する必要がある。

(4) スラグ顕熱増加による熱効率低下

高灰分炭により熔融スラグ排出量が増加した場合、スラグ顕熱による熱損失が増えることで全体熱効率低下が懸念され、その影響評価が必要である。

本検討においては上記(1)についてラボ試験、(1)～(4)についてパイロット試験により対策検討および検証を実施した。この中で、安定操業の為にもっとも重要な(1)スラッキング対策検討を中心に以下述べる。

4 スラッキング対策技術の検討

低灰分炭においては、下段炉からの飛散スラグに対して、上段炉吹込み石炭により一定量のカーボン を供与することで飛散スラグの付着性が減少し、パイロットプラント900h 連続運転後もスラグの壁面付着はみられなかった。一方、高灰分炭においては、飛散スラグの絶対量が増える為、スラグ捕集の為に上段炉に吹き込む石炭量を増やす必要があるが、上段石炭量を増やすと上段炉温度が低下することでタールが析出し、炭素質付着による炉閉塞を引き起こしてしまう。その為、新たに飛散スラグの付着防止の対策としては、飛散スラグが付着しにくい壁面条件(材質, 温度)を検討することとした⁵⁾。また、犬丸らは⁶⁾⁷⁾、炉壁を流下する熔融スラグがガス流れにより再飛散しスラッキングの要因となることを見出している。これは、下段炉からの飛散スラグが数 μm サイズに対し、再飛散するスラグは数mm サイズと想定され、上段炉で熔融スラグの冷却・固化が難しいことから、スラッキングの主たる要因と考えられる。従って、スラグの再飛散防止策についても併せて検討を行った。

飛散スラグ付着防止対策、スラグ再飛散防止策の検討は、まずラボ試験(スラグ溶射試験, 模擬スラグ流動試験)によりメカニズム特定と対策効果を一次評価し、次にパイロットプラント試験にて対策効果を検証した。

4-1 飛散スラグ付着防止対策の検討(ラボ試験)

スラグが付着するメカニズムとしては、物理的、化学的及び機械的付着があるが、特に付着力が大きいとされる化学的付着と機械的付着を抑制することが付着成長防止に向けて重要である。化学的付着による付着を避けるためには、スラグ類似成分(SiO_2 , Al_2O_3 など)を含まない壁面材質にすることが必要である。また、機械的付着(アンカー効果)を避けるためには、熔融した状態で壁面にスラグが衝突し凹凸部に入り込まないように壁面温度を低下させスラグを急冷させることが必要であると考えた。その効果検証の為、表面温度を調整したSUS製水冷パネルにスラグ溶射機にて 1300°C でスラグ($D_{50} = 6\mu\text{m}$)を溶射し(図5)、付着成長性を確認した。スラグ

は、中国褐炭を用いパイロットプラントガス化炉から排出されたスラグを使用した。スラグ組成と融点を表1に示す。

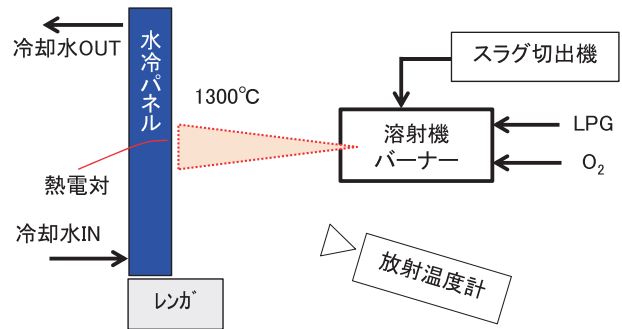


図5 スラグ溶射試験概要
Fig. 5 Outline of Slag Spraying Test Device

表1 中国褐炭灰組成と融点

Table 1 Components and Melting Point of Ash of China Lignite

融点 °C	Fe ₂ O ₃ mass%	CaO mass%	SiO ₂ mass%	Al ₂ O ₃ mass%	MgO mass%	TiO ₂ mass%	P ₂ O ₅ mass%	SO ₃ mass%	MnO mass%	K ₂ O mass%	Na ₂ O mass%
1180	5.85	26.7	39.6	17.3	5.82	1.15	1.53	0.11	0.23	0.59	1.12

水冷パネル表面温度を 200°C から 600°C までの範囲で変化させるスラグ溶射試験を行った結果、表面がより低温になるとスラグが付着成長せず、一旦スラグが付着してもスラグがある厚み(5mm程度)以上になると剥離していくことが確認できた(図6)。ここで、表面温度“低”の条件で剥離したスラグ塊と表面温度“高”の条件で付着成長したスラグ塊の壁面接触側の状態をSEMにて観察した(図7)。剥離したスラグ塊表面は、各粒子が球状の状態が付着しており付着力が低かったと推測される。一方、表面温度高にて付着成長したスラグ塊の壁面接触状態は、各粒子は潰れており壁面凹凸部に噛み込んでいたと推測される。したがって、水冷パネルに接触する前もしくは接触直後に融点以下になるような水冷パネル表面温度にすることが重要であることがわかった。

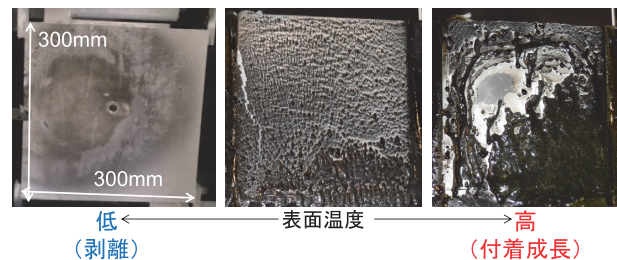
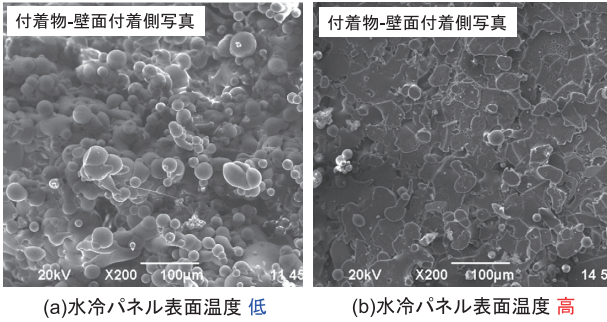


図6 スラグ溶射後の水冷パネル表面(写真)
Fig. 6 Surface State of Water Cooled Panel after Slag Sprayed(Photo)



(a)水冷パネル表面温度 低 (b)水冷パネル表面温度 高
 図7 スラグ溶射試験におけるスラグ状態(水冷パネル側, SEM画像)
 Fig. 7 Surface State of Slag after Spraying Test (Water Cooled Panel Side, SEM Image)

4-2 スラグ再飛散防止対策の検討(ラボ試験)

ガス化炉壁面を流下するスラグがガス上昇流により再飛散しスラッキングの要因となることが分かっており、再飛散の閾値として液膜状態を表す無次元数 We(ウェーバー)数=1.73が得られている⁶⁾。

$$We = (\rho \cdot h / \sigma)^{1/2} \cdot u$$

- u : スロート流速 m/sec
- h : 波高 m
- ρ : ガス密度 kg/m³
- σ : 液表面張力 N/m

本検討では、ECOPRO®のガス化炉形状において下段炉旋回流の影響をみる為、模擬スラグを用いた流動試験を行い、スラグ再飛散閾値確認を行った。模擬スラグは表面張力、粘度が熔融スラグに近いグリセリンを用い(0.06N/m, 0.01-0.6PaS), アクリル製試験装置(図8)内で窒素ガスとグリセリンの流動試験を行った。実際の流動条件に合わせる為、

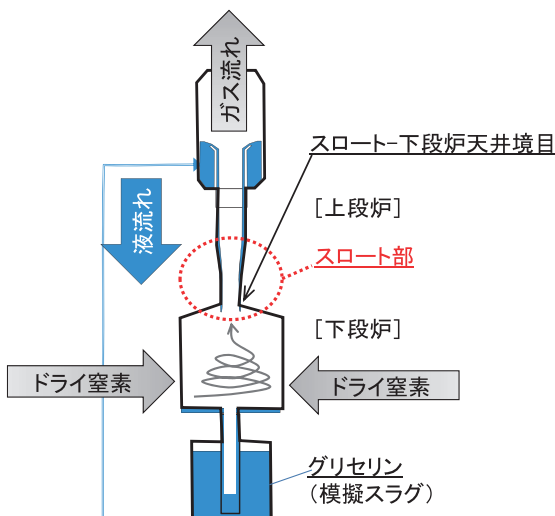
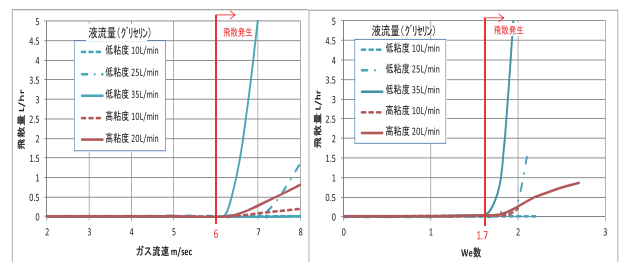


図8 模擬スラグ流動試験概要
 Fig. 8 Outline of Fluidity Test of Dummy Slag

アクリル試験装置は上段炉と下段炉と連結するスロート部からなるパイロットプラントと同じ形状・寸法とした。上段炉からはグリセリンを壁面に流下させ、下段炉では側壁4か所から窒素を供給することで旋回流を作り、旋回流の影響を評価した。We(ウェーバー)数算出に必要なグリセリンの波高hについては、実測した平均液膜厚み y_0 より平均波高 h_0 を推算式⁶⁾より算出した。

$$(h_0/y_0 = 9.0 \times 10^{-12} \times Re^{2.24}, Re : \text{ガスレイノズル数})$$

流動試験の結果、下段炉の旋回流が無い条件(上昇流のみ)においては、スロート部流速4 m/sec程度で壁面流下液の再飛散現象が観察された。これはスロート壁面からの再飛散現象ではなく、スロート-下段炉天井境目(図8)において滴下する模擬スラグが、下段炉からの上昇流により巻き上げられることにより発生したものである。下段炉旋回流を加味した条件では、旋回流の遠心力によりスロート-下段炉天井境目における飛散は抑えられ、スロート部流速6 m/sec以上で壁面流下液体の再飛散現象を確認することができた(図9)。再飛散現象には流速の影響が最も大きく、グリセリン波高hに影響するグリセリンの粘度(0.01-0.6PaS)と液流量(10-35L/min)を変えても同じ結果となった。この結果より、スラグ再飛散閾値をWe数に換算するとWe=1.7以上となり、スラグ再飛散を起こさないスロート部流速決定が可能となった。



(a)スロートガス流速と模擬スラグ再飛散の関係 (b)We数と模擬スラグ再飛散の関係

図9 模擬スラグ流動試験結果
 Fig. 9 Result of Fluidity Test of Dummy Slag

5 ECOPRO®における高灰分炭を用いたガス化試験

高灰分炭適用における各対策の検証を目的とし、20t/日規模ECOPRO®パイロットプラント(図

10)によりガス化試験を実施した。ガス化試験の原料は中国内モンゴル東地区の高灰分褐炭(表2)を用い、スラッキング対策前(Run-1)とスラッキング対策後(Run-2)の2水準にて、100h目標で試験を行った。スラッキング対策として、飛散スラグ防止対策の検討(ラボ試験)及びスラグ再飛散防止対策の検討(ラボ試験)を反映しパイロットプラントを改造した。改造は、飛散スラグ付着防止を目的とした上段炉内の一部水冷パネル化とスラグ再飛散防止策としてスロート部拡張(スロート部流速低減)を実施した。

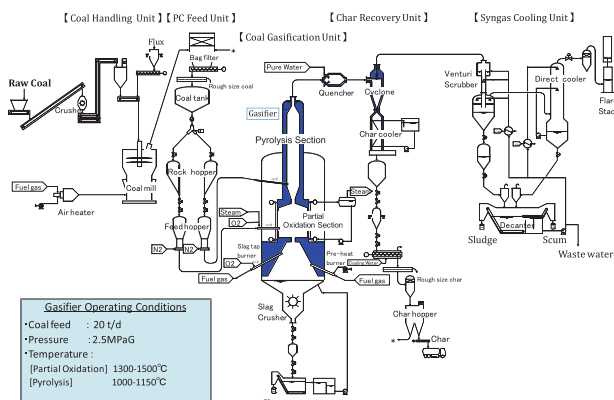


図10 ECOPRO®パイロットプラントフロー図
Fig. 10 Process Flow Diagram of ECOPRO® pilot plant

表2 中国高灰分褐炭成分
Table 2 Properties of China High Ash Lignite

全水分	VM	Ash	FC	C	H	N	O	T-S
mass%	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry	mass%-dry
38.8	41.4	17.4	41.2	55.6	3.67	0.82	22.5	0.3

パイロットプラントガス化試験結果を表3、図11に示す。スラッキング対策前のRun-1では、上段炉内にスラグ付着成長が発生し、操業73hで停止に至った。スラッキング対策後Run-2では、安定に140hスラグ付着成長することなく操業することができた。

表3 ECOPRO®パイロットプラント試験結果
Table 3 Result of ECOPRO® Pilot Plant Test

試験 No.	Run-1	Run-2
水冷パネル設置	なし	あり
運転中の灰分変動	15%–19%	15%–20%
運転時間	73h 停止(計画100h未達)	140h(計画通り達成)
冷ガス効率	安定運転不可	75%(計画通り達成) 商業規模84%相当
上段炉内状況(点検)	上段炉内スラッキング発生	上段炉内スラグ付着無し
上段炉下流系内状況(点検)	系内付着無	系内付着無
下段炉スラグ排出	安定排出	安定排出
備考	—	操業データ: 図11参照

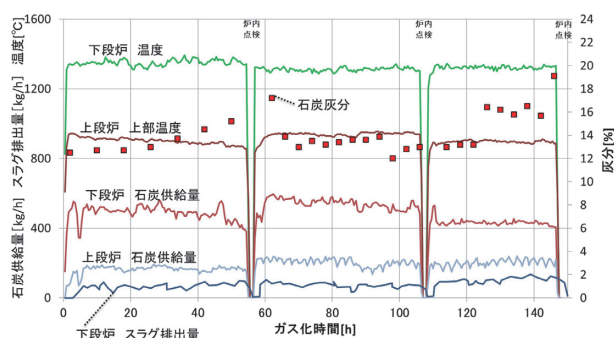


図11 ECOPRO®パイロットプラント試験データ(Run-2)
Fig. 11 Operation Data of ECOPRO® Pilot Plant Test (Run-2)

(1) 炉内輻射伝熱領域での熔融スラグの付着障害(スラッキング)

高灰分炭のガス化における技術課題としてスラッキング対策を中心に検討を行った。ラボ試験による検討を反映し、パイロットプラント改造、高灰分炭ガス化試験を行った。スラッキング対策前のガス化試験Run-1では、下段炉から飛散する熔融スラグ量の増加及び炉壁を流下する熔融スラグの再飛散を推定要因とするスラッキングが発生した(表3)。スラッキング対策後(上段炉炉壁の一部水冷パネル化とスロート部拡張)のガス化試験では、高灰分(15–20%)の範囲において安定にガス化することを確認し(表3、図11)、対策効果を検証することができた。

併せて、スラッキング対策以外の技術課題(3項(2)–(4))についても、パイロットプラントガス化試験等により高灰分炭を適用できることを確認した。確認結果を以下に示す。

(2) ガス化炉からの熔融スラグ安定排出

熔融スラグを安定に排出する為に、従来手法を適用し融点調整材添加による灰融点調整並びに炉内バーナー配置による炉底温度維持を図った。その結果、高灰分炭ガス化においても熔融スラグを安定排出できることを検証した。

(3) ガス化炉内対流伝熱領域での灰付着、堆積障害(ファウリング)

上段炉以降の対流伝熱領域におけるファウリングを防止する為に、従来手法として上段炉出口にて水クエンチしガスを急冷した。その結果、高灰分炭ガス化においても灰及びチャー焼結を防止できることがわかった。

(4) スラグ顕熱増加による熱効率低下

石炭灰分(15-20%)の範囲におけるスラグ顕熱による熱損失を試算した結果、低灰分炭に比べ、灰分増加・スラグ顕熱増加による熱効率の低下がわずか0.1%程度であることがわかった。また、スラッキング対策(水冷パネル化)の熱効率への影響をパイロットプラント試験で確認すると、1%程度の低下に抑えられる(冷ガス効率75%、商業規模84%相当)ことがわかった。従って、灰分20%までの高灰分炭では熱効率に与える影響は小さく、高い熱効率でガス化が可能である。

7) 犬丸淳, 渡邊裕章, 大高円, 芹澤正美, 市川和芳, “噴流床石炭ガス化炉内における溶融スラグ飛散現象の発生条件”, 日本機械学会論文集, 75巻756号(2009-8), P 1576-1582

6 結言

高灰分低品位炭をECOPRO®に適用した場合の技術課題に取り組み、スラッキング対策等の効果をパイロットプラントガス化試験により検証した。既報²⁾³⁾及び本成果により、ECOPRO®は幅広い範囲(水分70%以下、灰分20%以下)の低品位炭へ適用できることが分かった。今後引き続き低品位炭利用技術の発展に貢献していきたい。

謝 辞

本成果は平成27年度国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託業務の結果得られたものを含む。NEDOのご支援に謝意を表す。

参考文献

- 1) World Energy Council, “World Energy Resources, Coal, 2016” (2016), P61-66
- 2) 小菅克志, 武田卓, 水野正孝, 加藤健次, 日エネ誌, “石炭ガス化技術(ECOPRO®)による褐炭利用技術の開発”, 日エネ誌, 93(2014), P1106-1114
- 3) 武田卓, 小菅克志, 糸永真須美, 加藤健次, “石炭ガス化(ECOPRO®)の開発”, 新日鉄住金エンジニアリング技報, vol. 6(2015), p. 55-64
- 4) Victoria Government, “Victoria, Australia, A principal brown coal province” (2008), P 3
- 5) 有吉大輔, 糸永真須美, 小池純, 川成将人, 武田卓, 小菅克志, 第26回石炭科学会議講演要旨集, No1-4, (2016)
- 6) 犬丸淳, 大高円, 渡邊裕章, “高粘性流下液膜からの液滴発生に関する研究”, 日本機械学会論文集, 74巻747号(2008-11), P2279-2286