

第5回 石炭利用技術会議講演集

平成7年9月

主催 (財)石炭利用総合センター
後援 資源エネルギー庁石炭部

8. 石炭利用技術開発に関する化学工学会の研究動向

キーワード：熱分解、微粉炭燃焼、流動層燃焼、加圧流動層燃焼、ガス化、窒素酸化物、脱硫、灰付着、灰溶融、トレースメタル

東京農工大学大学院BASE研究科 堀尾 正靱
中部大学工学部工業化学科 二宮 善彦
出光興産（株）新燃料部・石炭研究所 神原 信志◎

1. まえがき

化学工学会では、平成5年にエネルギー開発特別研究会を発足した。この研究会は、石炭利用技術開発に関する研究を行っている産学の会員（名誉会員5名、法人会員27社、個人会員74名）からなり、現在3つの分科会および3つのワーキンググループで構成されている。

環境問題を契機として石炭利用プロセスの高度化対応技術開発の必要性はますます高まっているが、その開発のための技術的ブレークスルーを得るべく、本研究会では種々の活動を行なっている。本報告では、本会活動の状況とその成果を紹介する。すなわち、国内の大学および企業で行われている種々の石炭研究の最新動向を整理して紹介する。また、高度な石炭利用技術の開発には、従来の実用化研究に加え、今後は石炭を本質的に捉える研究手法が重要な役割を果たすであろうことを述べる。

2. 活動内容の紹介

2-1. 化学工学会エネルギー開発特別研究会の体制

本会の前身は平成2年度に名古屋工業大学の森先生（現名古屋大学教授）を代表として、燃焼、プロセス物性、資源・環境の3つの分科会を中心に活動を開始した研究会である。平成5年度に新たに体制を整え、東京農工大学堀尾教授を代表として、幹事会、3つの分科会、企画ワーキンググループで構成された図1に示す体制で活動している。また、役員構成は表1のとおりである。

表1 役員構成

研究会代表	堀尾正靱（東京農工大学）
会計幹事	守富 寛（資環研）
運営幹事	藤原尚樹（出光興産）
第1分科会代表 正	岡崎 健（東京工業大学）

	副	森 滋勝 (名古屋大学)
分科会幹事		清水忠明 (新潟大学)
		成瀬一郎 (豊橋技術科学大学)
第2分科会代表	正	千葉忠俊 (北海道大学)
	副	平間利昌 (北工研)
分科会幹事		三浦孝一 (京都大学)
		堤 敦司 (東京大学)
第3分科会代表	正	定方正毅 (東京大学)
	副	菅原拓男 (秋田大学)
分科会幹事		宝田恭之 (群馬大学)
		松方正彦 (大阪大学)

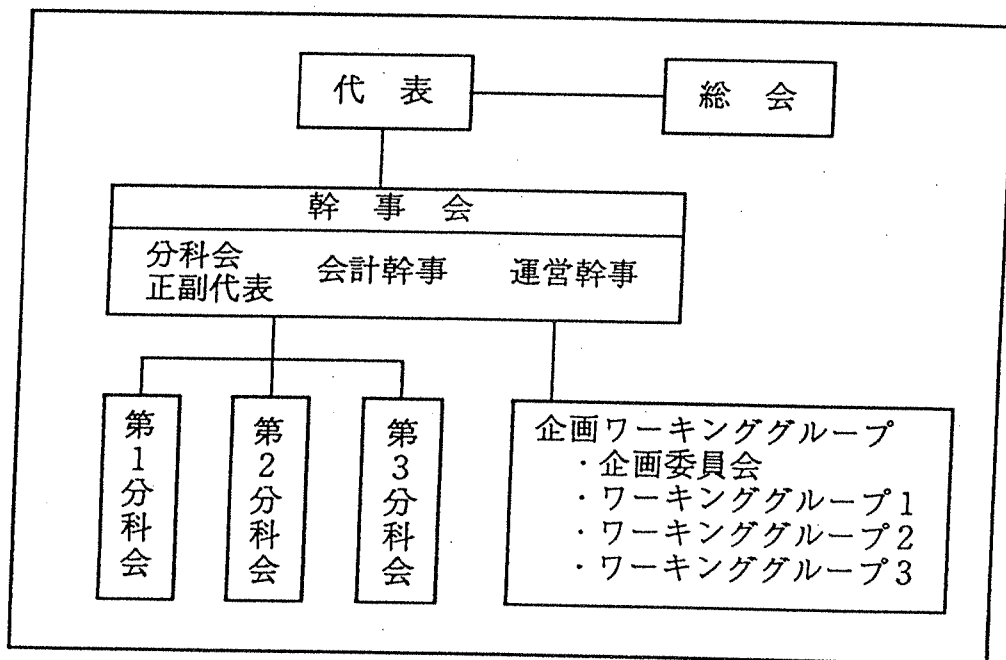


図1 化学工学会エネルギー開発特別研究会の体制

2-2. 分科会活動内容

表2に、平成5年度～7年度における各分科会の活動状況を示す。各分科会の主な目的は次のとおりである。

1) 第1分科会

現在の石炭燃焼と環境問題などの背景を考慮し、環境保全型の新しい燃焼技術を開発するために必要となる石炭燃焼基礎諸特性の整理と新たな研究テーマの発掘を研究情報交換を通じて実施する。具体的には、

- (1) 加圧流動層、ガス化燃焼、酸素付加燃焼などの新しい技術と既存の微粉炭、流動層技術などを含めて、各プロセス毎の横断的な燃焼機構の整理・検討に関するシンポジウムを開催する。
- (2) 環境保全型の新燃焼技術に関するシンポジウムを開催する。

2) 第2分科会

種々の石炭利用プロセスの設計ならびに操作物性を収集し、プロセスに共通な物性と固有な物性を整理して、石炭に関連する既存のJISの見直しを含め、統一的な評価法を確立することを目標とし、これに関連する基礎及び応用分野の研究を実施する。日常的な研究情報交換に努めると同時に、年1～2回の研究講演討論会を開催する。今年度は、次の活動を実施した。

平成7年5月24日 アジアの環境問題を解決するための総合工学的アプローチ

平成7年7月19日 第3回石炭のプロセス物性に関するシンポジウム

宇部興産(株)石炭関連施設見学会

3) 第3分科会

発展途上国の経済成長と環境浄化に役立つ、石炭利用技術開発のための基礎研究テーマを発掘する。そのための具体的な活動として、

- (1) 化学工学会秋季大会において途上国のための適正技術をテーマとしたシンポジウムの開催。
- (2) 化学工学会中国環境保全対策懇談会との共催でのシンポジウムの開催。
- (3) 途上国の発展に有効な石炭利用技術開発テーマの発掘。

4) ワーキンググループ

ワーキンググループは現在3つからなり、その内容は次のとおりである。

- (1) WG1: 日本の石炭エネルギー政策勉強会

石炭利用とエネルギー・環境問題について、マスメディアを含めた討論の実施について検討中である。

- (2) WG2: 高度石炭利用技術における灰生成および付着現状の調査と検討

IGCC、HYCOL等、現在開発中の次世代石炭利用技術において発生する灰付着現象や加圧流動層等の高度石炭利用技術において懸念される高温集塵・塩素による腐食、アルカリアタック等の諸問題について化学工学的に解決する糸口を貴意出すための調査・検討を実施する。WG2は、平成6年度、本会より分離独立した。

- (3) WG3: シンポジウムシリーズ刊行

現在次世代向き石炭利用技術に関する種々のプロジェクトが進行しているが、最近の多岐にわたる研究動向を集約した成書はなく研究の進展が非常

表2 エネルギー開発特別研究会活動スケジュール

平成7年3月現在

日 程	平成5年度	平成6年度	平成7年度
総会開催	化学工学会秋季大会 (9月、京都) 化学工学会年会 (3月、仙台)	化学工学会秋季大会 (9月27~29日、中部大学) 化学工学会年会 (3月28~30日、大阪大学)	化学工学会秋季大会 (9月27~29日、北海道大学) 化学工学会年会
幹事会	随時開催	随時開催	随時開催
シンポジウム講演会	化工秋季大会シンポジウム (9月、京都) 「石炭利用技術-環境、高効率化、多様化」 オーガナイザー 小島先生 池田氏	化工秋季大会シンポジウム (9月、中部大学) 「石炭利用技術の諸問題-基礎と応用」 オーガナイザー 二宮先生 神原氏	化工秋季大会シンポジウム (9月、北海道大学) オーガナイザー 菅原先生 桑原氏 総合シンポジウム (未定)
見学会			
共催行事	流動層技術コース (8月、北開試) 循環流動層シンポジウム (12月、東京)	中日流動層会議 (5月、名古屋) P.F.B.Cシンポジウム (7月、北九州) 流動層技術コース (8月、北工研) 循環流動層シンポジウム (12月、東京)	流動層技術コース (8月、北工研) 循環流動層シンポジウム (12月、東京)
第1分科会	「石炭燃焼と灰の問題に関するシンポジウム」 (12月15日、東京)	シンポジウム開催 「化石燃料の高度有効利用の熱力学的側面」 (12月、東京)	シンポジウム開催 「高温集塵に関するシンポジウム」 (未定)
第2分科会	「石炭のプロセス物性に関するシンポジウム」 (2月3日、札幌)	シンポジウム・見学会開催 「石炭液化関係研究の基礎に関する討論・見学会」 (9月、新田篠君製鉄所) 北海道石炭研究会、共催 (2月、北工研)	シンポジウム開催 「第3回プロセス物性に関するシンポジウム」 (未定)
第3分科会	化工秋季大会シンポジウム (9月30日、京都) 「発展途上国の環境保全技術」	化工秋季大会シンポジウム開催 「発展途上国の環境保全技術と国際協力」 清水先生、養田氏 (9月、中部大学)	シンポジウム開催 「アジアの環境問題を解決するための 総合工学的アプローチ」 (5月24日、東京大学、山上会館)
企画委員会	第1回委員会 (6月、東京)		
WG1	第1回研究会 (9月、東京)	会合3月予定を延期	4月会合予定 石炭利用とエネルギー・環境問題につき、 マスメディアを含めた討論を実施する
WG2	随時実施	独立	
WG3		会合実施	化学工学シンポジウムシリーズの刊行 「次世代向き環境調和型石炭利用技術の研究動向と 方法論」

にわかりづらい状況に陥っている。そこで、政策的動向も含めて最近の研究レビューや研究成果を整理し、今後の研究開発を合理的に進めるために化学工学シンポジウムシリーズを刊行する。

5) その他

研究成果公开发表（文部省科学研究費補助金研究成果公開促進費）を利用して、石炭利用とエネルギー・環境問題についての研究動向を一般社会にわかりやすく普及啓蒙するために青少年や一般社会人を対象にセミナーを開催した。具体的な内容を以下に示す。

テーマ：「限りある資源、あなたの時代のエネルギーはどうか」

日時：平成7年8月10日

場所：中部大学 三浦幸平メモリアルホール

プログラム：

- [基調講演] 1. 21世紀のエネルギー、地球環境はどうか？
2. エネルギーは、こうしてあなたと関わっている
3. エネルギー・環境化学工学を研究しよう

[第1分科会] 将来の進路を考えよう

[第2分科会] 将来のエネルギーを生み出す源、石炭をどう使うか

[第3分科会] エネルギーと地球環境問題を考えよう

[第4分科会] 廃棄物の有効利用とリサイクル

[第5分科会] 実験：石炭を実際に燃やして地球汚染物質の低減を試みてみよう

本セミナーでは、講演の他、石炭やCWMの展示、火力発電所等のパンフレット配布、ビデオ放映、石炭についての説明パネル展示を行い、多くの方にエネルギーと石炭について興味をもってもらえるよう趣向を凝らした。尚、説明パネルや展示物について石炭利用総合センターのご助力をお借りした。

今後も、中学生から高校生を対象に、研究一日体験入学等の企画を検討しており、石炭・エネルギーについて、広く関心を持ってもらえるよう活動していく予定である。今後、このような企画の実施に際し石炭利用総合センターとの連携も必要となってくるであろうと考えている。

3. 研究成果紹介

3-1. 研究開発の現況

ここで平成6年化学工学会秋季大会にて開催したシンポジウム「石炭利用技術の諸問題－基礎と応用－」で報告のあった研究を取り上げ、これを基に最新の研究動向を紹介する。

このシンポジウムでの報告を研究分野別に分類すると、1) 熱分解、2) ガス化および燃焼、3) 排出物抑制・低減 (NO_x、N₂O、SO_x)、4) 灰挙動、5) アルカリ挙動、6) 石炭構造に分けられる。また、研究目的別に分類すると、1) メカニズム解明に関するテーマ、2) 国家プロジェクトに関連したテーマ、3) 実用化技術開発、4) トラブルシューティングに分類できる。図1および図2にテーマ別、目的別に分類した研究動向の現況を示す。

図1からわかるように、ガス化・燃焼反応や排出物に関する研究が最も多く、高効率利用技術について未解明の部分がかかなり多いことを反映している。また、HYCOLやトッピングサイクルに関連して、アルカリ挙動や灰挙動に関する研究が新たに始められている。

従来の石炭利用技術研究は長期的な視野に立った基礎研究が大部分を占め大学を中心に行われていたが、現在は国家プロジェクト(次世代技術)に連動した研究テーマや革新的な新技術の研究開発も増加し、産官学の石炭利用技術への問題意識の共有化が進んできたと思われる。

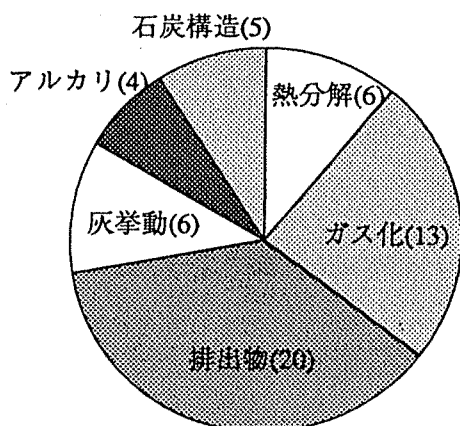


図1 研究分野別分類。
()内は発表件数

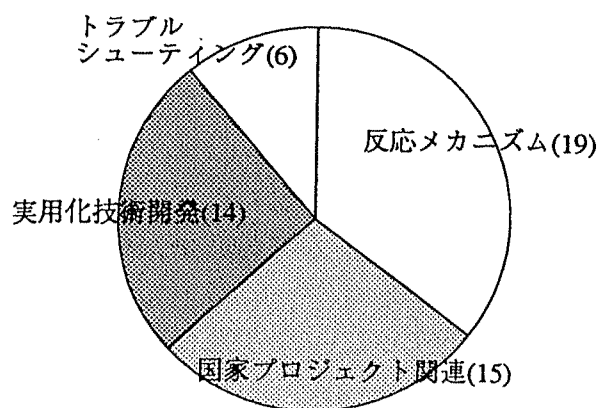


図2 研究目的別分類。
()内は発表件数

3-2. 研究紹介

ここで、前項の研究目的別分類に沿って、最新の研究成果の紹介をする。

(1) メカニズム解明に関するテーマ

革新的な石炭利用プロセスを開発するために技術的ブレークスルーとなるのは、反応メカニズムの本質的解明である。最近、このようなアプローチを行っている研究が比較的多くなってきた。すなわち、石炭の物理要因や化学構造に起因する特性から反応メカニズムを解明したり、計算化学を用いてメカニズムを説明しようという試みである。

三浦ら¹⁾は、石炭を直接ガス化した時と一旦チャーにしてからそのチャーをガス化した時に、両者のガス化速度は全く異なることを示した。図3は、RL炭 (C%=73.9, daf) の例である。チャーのガス化速度は原炭に比較して著しく異なることがわかる。彼らは、この反応メカニズムを表面酸素官能基の変化から説明した(図4)。すなわち、原炭を直接ガス化すると熱分解とガス化が同時に進行するため、熱分解によって生成したラジカルは架橋を形成する前に酸素と反応し、カルボキシル基やアルコール性水酸基を多量に形成するため、原炭のガス化速度はチャーのそれに比較して速くなると推定した。この知見はガス化炉の設計のみならず高効率ガス化方法の開発につながるものと考えられる。

神原ら²⁾は、加圧下における石炭中窒素形態の変化について調べ、微粉炭燃焼におけるNO_x生成の知見を基に加圧流動層燃焼におけるNO_x、N₂Oの生成を予測する基礎検討を行っている。すなわち、加圧下では石炭中窒素はNH₃へ転換する割合が増加しHCNへの転換は減少するため(図5)、加圧流動層燃焼ではN₂Oが低下するであろうことを推定している。

二宮ら³⁾はN₂Oが生成する過程を理論的に明

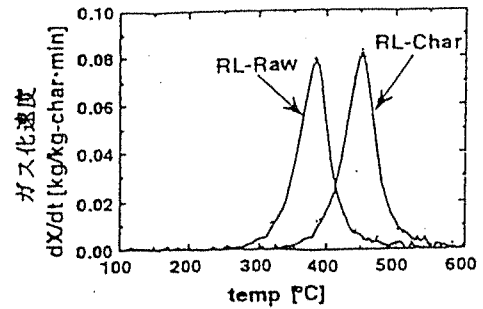


図3 RL炭のガス化速度

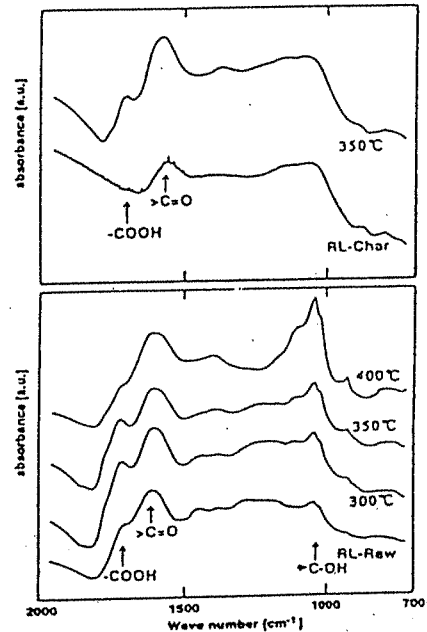


図4 チャー及び石炭のガス化に伴う表面酸素官能基の変化

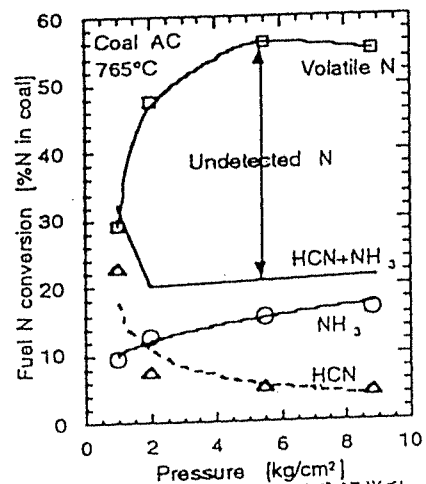


図5 窒素化合物の熱分解挙動

らかにするため、窒素モデルフラグメント中N原子とNOおよびO₂との気固反応について、分子軌道法による計算化学手法により検討を行っている。この結果より、ピリジン型窒素の場合、酸素は炭素と反応しやすく、ピロール型窒素の場合、酸素は窒素と反応しやすい事が推定され、N₂Oの生成メカニズム解明の進歩につながっている。

(2) 国家プロジェクトに関連したテーマ

この分野はトッピングサイクルにおけるアルカリターゲットや脱硫機構をテーマとした研究とHYCOLに関連する研究が多く報告された。

三浦⁹⁾は燃焼中に生成するガス中のアルカリ金属成分を連続的に定量する装置を開発した上で(図6)、特に褐炭に多く含まれるイ

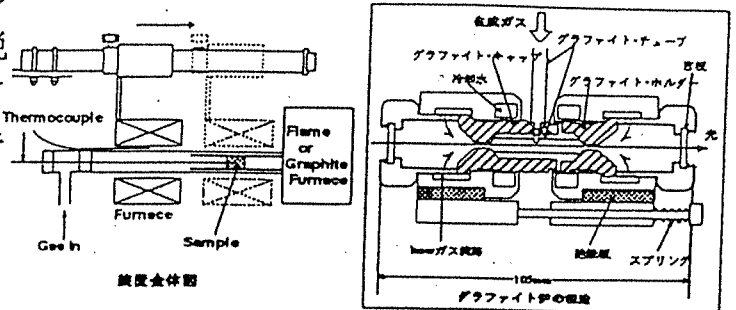


図6 試作した気相中の金属濃度測定用装置

オン交換性のアルカリ金属成分が主として気相に放出し、600℃以上でNaCl, KCl, NaOH, KOH, Na等が蒸発することを明らかにした。また高野⁹⁾はナトリウムモデル物質と石炭灰を用いてNa蒸発特性について雰囲気ガスや灰分の影響についての基礎検討を開始している。例えば、NaClは、その質量減少変化に雰囲気ガスや灰分共存の影響はほとんどないことを確認している。(図7)

上宮⁹⁾はガス化炉内でのアルカリ蒸気の挙動を知るために、ジェットイング流動層ガス化炉内での層内ナトリウム濃度分布を測定した。図8に示すように、流動層下部でのナトリウムの発生量はほぼ均一であることと、層下部で発生したナトリウムは層の中心部を通過していくことを確認している。

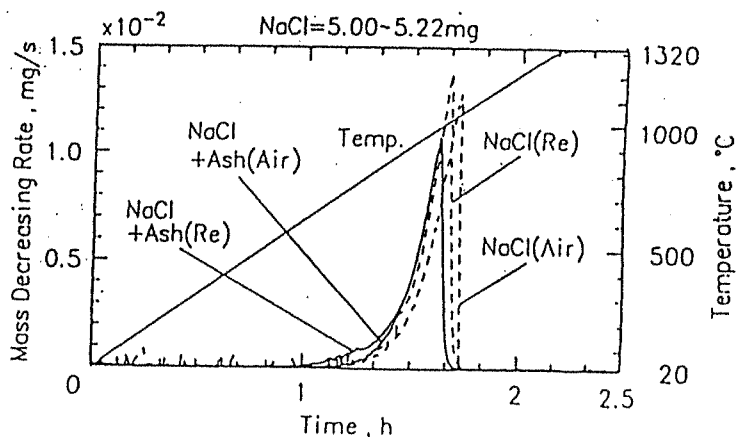


図7 NaClの温度変化に対する質量減少速度

Fraction of Na Released : 0.98%

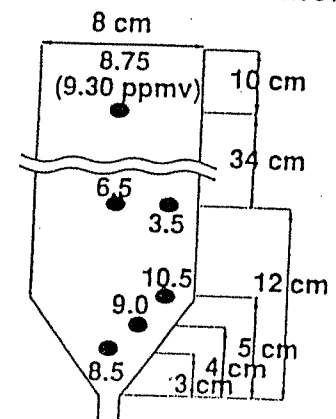


Fig.8 Na Conc. [μg/dm³-298K]

嶋田ら⁷⁾は灰化灰を試料として塩素ガス雰囲気下で灰中の鉄とアルカリ金属の塩化・揮発特性を調べ、鉄はほぼ完全に塩化揮発すること、カルシウムは塩化されても灰中に残存するという知見を得た。

脱硫機構に関して、会田ら⁸⁾は加圧条件下で石灰石の熱分解挙動と石灰石とH₂Sの反応を通して加圧流動層内の脱硫反応機構を解明しようとしている。石灰石は1139Kの時平衡分圧0.6MPa以上では熱分解しないことを確認している。また、石灰石とH₂Sの反応系では、硫化反応速度はCaCO₃よりもCaOの方が大きく、加圧下では硫化率は低下することを報告している。(図9)

林ら⁹⁾は、脱硫反応を石灰石の物理構造に着目し、か焼条件による石灰石の内部構造を追跡した上で脱硫機構を解明しようとしている。

(3) 実用化技術開発

実用化技術開発については脱硝と脱硫の2つに大別される。

廣野ら¹⁰⁾は無触媒脱硝プロセスの開発に向けて、燃焼排ガス中にアンモニアまたは尿素を注入し、かつ反応促進剤として過酸化水素を添加した実験を行い、安価で制御しやすい脱硝プロセスの開発を行っている。

平間ら¹¹⁾はバブリング型流動層燃焼装置からのNO_x、N₂Oの同時低減を目的に、熱的・化学的作用を見込んでプロパンガスを炉頂とフリーボード中間部に吹き込む方法を試みている。また、鈴木ら¹²⁾もH₂OHラジカルによるN₂OからN₂への還元作用を期待して、循環流動層燃焼におけるライザー部各部へのプロパンの吹き込み効果を調べている。図10にはその結果を示す。プロパンの吹き込み位置によってN₂Oの低減効果は異なり、最適吹き込み位置が存在するようであるがプロ

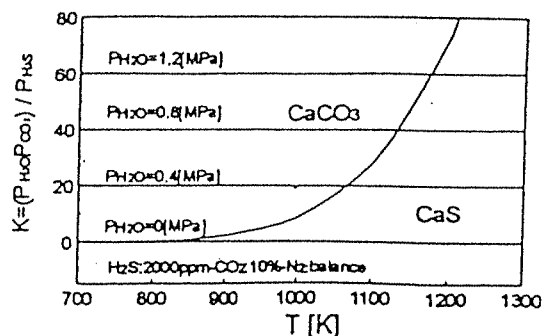


Fig. 3 CaCO₃+H₂S ⇌ CaS+CO₂+H₂O equilibrium diagram

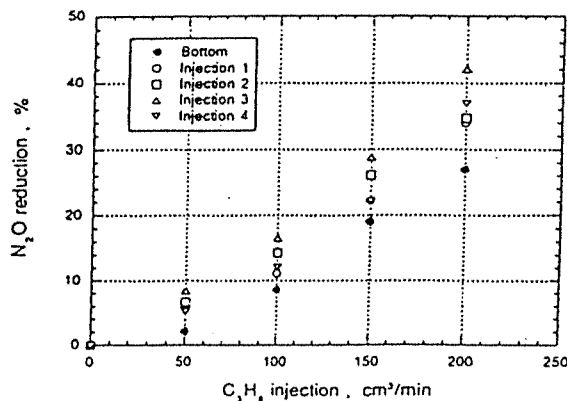


Fig. 2 C₃H₈吹き込みによるN₂Oの低減効果

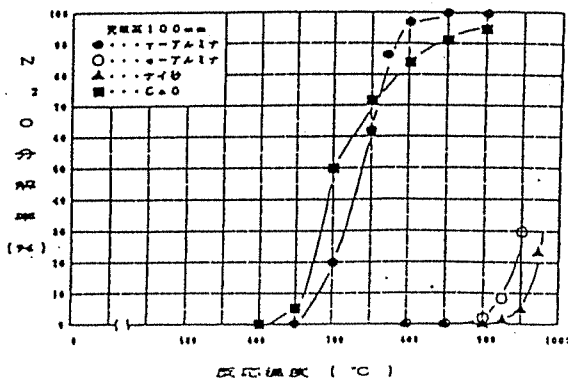


図1. 反応温度とN₂O分解率の関係

パンの吹き込み量が増すほど N_2O 低減率が增加する結果を得ている。

一方、藤原¹³⁾は流動層に流動触媒を用いることで N_2O の低減を試みている。すなわち、 γ -アルミナおよび α -アルミナを流動媒体として用い、層温度に対する N_2O 低減割合を調べた。その結果、図11に示すように、流動層の燃焼温度域である $800\sim 870^\circ C$ でいずれのアルミナも高い低減効果を示し、特に γ -アルミナはほぼ100%に近い N_2O 低減率を示した。

脱硫の実用化技術開発については、河村ら¹⁴⁾による湿式排煙脱硫装置の高性能化に関する研究、すなわちFGDの多炭種対応化技術開発や高ら¹⁵⁾による粉粒流動層による乾式脱硫脱硝装置の開発が報告されている。粉粒流動層は、その特徴ある粒子挙動により反応効率が高く、今後の発展が期待される。

(4) トラブルシューティング

トラブルシューティングを目的にした研究では、主として灰付着、成長、熔融トラブルについて報告がなされている。灰の挙動については灰そのものの物性からは理解できない現象が多く、反応、伝熱、流れを同時に考える必要性が認識されている。このことから、近年灰挙動に関するトラブルシューティングにはシミュレーション技術が用いられ、今後これらの技術が機器設計に反映されることが期待される。

小山ら¹⁶⁾¹⁷⁾、工藤ら¹⁸⁾、植田ら¹⁹⁾は、気流層石炭ガス化プラント(HYCOL)のガス化部から飛散した熔融灰による熱回収部への付着や固化による閉塞という問題を解決するため、ガス化反応モデルの構築、コールドモデルによるスラグ飛散挙動観察、飛散灰の物性測定を通してガス化炉の反応、伝熱、流れ解析を行なった。これらの成果はプラントの安定運転に寄与した。

佐藤²⁰⁾は微粉炭ボイラにおけるスラッキング問題にシミュレーションを適用し、その現象解明に向けて詳細な検討を行っている。図12は対向燃焼型微粉炭ボイラを3次元解析した結果である。このボイラでは高揮発分で燃焼速度の速い石炭を用いた時、石炭灰の巨大な焼結物が生成

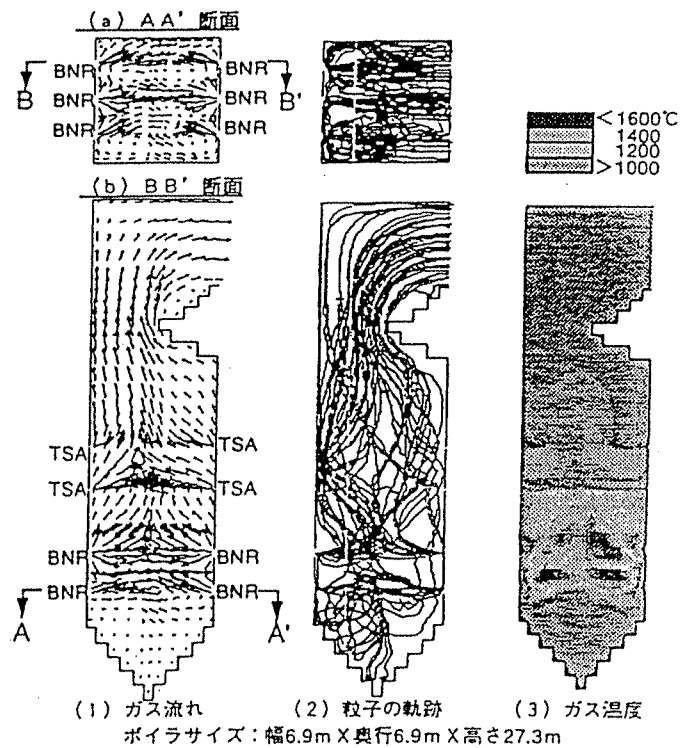


図1 対向燃焼型ボイラの解析結果

した。図12(1)のガス流れ解析結果と(2)粒子軌跡の解析結果からわかるように、炉底部循環流に石炭粒子が同伴され、バーナー付近で粒子が再び巻き込まれている様子がわかる。そしてバーナー部において非常に高温になっていることから(図12(3))、この付近から灰付着が開始すると推定された。さらに、この状態を改善し灰付着を防止するために、いくつかのケーススタディから最適なバーナー回転強度を設定した。

石炭利用技術分野におけるシミュレーション技術は、上記の研究例でわかるように確実に進歩している。しかしながら、シミュレーション技術の高度化のためには本質的な反応モデルを構築することが不可欠である。

4. まとめ

第27回化学工学会秋季大会シンポジウムにて群馬大学宝田教授が展望講演したように²⁾、石炭は輸送、貯蔵、灰、硫黄、窒素の処理等々多くの問題点を抱えていることは間違いなく、石油や天然ガスといった使いやすいエネルギーに比較すればできれば使いたくないエネルギー源ではあるけれども、今後使わざるを得ない資源である。そして、これからの石炭利用には高効率・クリーン利用という技術開発が必ず求められる。これらの技術開発のための技術的ブレークスルーには、石炭をより深く、本質的に理解することが重要であろう。

参考文献

- 1)三浦、前、牧、高角：石炭及び石炭チャーのガス進行に伴う含酸素官能基の形態と量の変化、第27回化学工学会秋季大会前刷第一分冊H103, 137 (1994)
- 2)神原：加圧下における石炭中窒素の熱分解挙動、第27回化学工学会秋季大会前刷第二分冊H208, 114 (1994)
- 3)二宮、加藤、中西、瀬瀬：石炭チャー燃焼におけるN₂O生成原因に関する分子軌道法的研究(II)、第27回化学工学会秋季大会前刷第二分冊H209, 115 (1994)
- 4)三浦、前、木曾：石炭の熱分解・燃焼に伴うアルカリ蒸気の飛散挙動、第27回化学工学会秋季大会前刷第一分冊H112, 150 (1994)
- 5)高野、野田、成瀬、大竹：アルカリ金属化合物の蒸発挙動に及ぼす雰囲気ガスおよび灰分共存の影響、第27回化学工学会秋季大会前刷第一分冊H113, 151 (1994)
- 6)宮田、上宮、小島：石炭流動層ガス化におけるアルカリ蒸気の炉内温度分布の測定、第27回化学工学会秋季大会前刷第一分冊H111, 149 (1994)
- 7)嶋田、熊谷、千葉、鶴江、中田、奥谷、武田：石炭灰中の鉍物質塩化・揮発特性、第27回化学工学会秋季大会前刷第一分冊H114, 152 (1994)

