

第 3 章

3

石炭ガス化炉の特性と
炉内現象評価技術の開発

第3章 石炭ガス化炉の特性と炉内現象評価技術の開発 目次

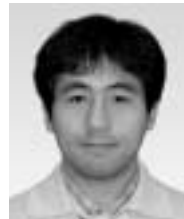
横須賀研究所	エネルギー機械部	犬丸 淳	横須賀研究所	エネルギー機械部	原 三郎
横須賀研究所	エネルギー機械部	芦沢 正美	横須賀研究所	エネルギー機械部	大高 円
横須賀研究所	エネルギー機械部	渡辺 裕章	横須賀研究所	エネルギー機械部	梶谷 史朗
横須賀研究所	エネルギー機械部	市川 和芳	横須賀研究所	エネルギー機械部	沖 裕壮

3 - 1	研究の背景	39
3 - 2	石炭ガス化炉の特性と炉内現象	40
3 - 3	石炭ガス化炉数値シミュレーション技術	42
3 - 4	石炭ガス化反応特性の解明	46
3 - 5	石炭ガス化炉における灰生成・付着挙動の解明	51
3 - 6	今後の展開	57
コラム	石炭中の鉱物について	58

犬丸 淳 (10ページに掲載)

原 三郎 (10ページに掲載)

芦沢 正美 (28ページに掲載)



大高 円 (1994年入所)
 これまで、石炭ガス化に関する研究に携わり、数値シミュレーション技術による石炭ガス化炉内現象の解明に取り組んできました。今後は、石炭ガス化複合発電の実用化に向け、石炭ガス化炉の設計および運転支援を目的とした炉内現象評価ツールの開発を進めて行く予定です。



渡辺 裕章 (1998年入所)
 石炭ガス化炉内の伝熱流動状態の把握、ガス化炉性能評価等のための数値シミュレーション技術の開発を行ってきた。現在、開発した数値シミュレーション技術を使った石炭ガス化炉設計・運転支援ツールの開発、超重質油ガス化炉の数値シミュレーション技術の開発等に従事している。



梶谷 史朗 (1993年入所)
 これまで、石炭ガス化の研究に携わり、高温高圧におけるガス化反応性を解明するとともに炭種による反応性の違いを明らかにしてきました。今後は、石炭ガス化複合発電プラントの実用化と燃料拡大技術に貢献するために、ガス化反応性の予測技術の確立に取り組んでゆきたいと思いをします。



市川 和芳 (1991年入所)
 入所後、2トン/日炉を用いた適合炭種拡大技術や灰付着性評価に関する研究に携わってきました。また、1995年より2年間、石炭ガス化複合発電技術研究組合に出向し、200トン/日パイロットプラントによる運転試験研究において、ガス化炉およびプラント全体性能の評価を行いました。現在は、ガス化炉内および熱交換器管への灰付着現象の解明およびその予測手法の開発を目指した研究に取り組んでいます。今後は、さらに、スラグ有効利用方策の拡大を目的にスラグ排出プロセスの高度化を図って行きたいと考えています。



沖 裕壮 (1989年入所)
 これまで、微粉炭火力や石炭ガス化に関する研究に携わり、低負荷対応型微粉炭バーナの開発や、ボイラおよびガス化炉で生成する石炭灰の特性評価を行ってきました。今後は、ガス化炉生成灰の特性を予測する技術の開発研究を通じ、石炭ガス化複合発電技術の実用化に貢献したいと思いをします。

3 - 1 研究の背景

石炭ガス化炉は、石炭ガス化複合発電（IGCC）プラントの中核をなす技術であり、石炭ガス化炉の性能および信頼性を確保することが、プロジェクトを成功に導く必要条件となる。

当研究所では、これまでの2トン/日炉、200トン/日炉ならびに海外プラントでの運転経験から、石炭ガス化炉の実用化に向けた研究課題を整理し、当研究所が取り組む課題を設定した（第2章2節参照）。

実証機成功の鍵を握るガス化炉の信頼性をより一層向上させるためには、スケールアップ技術、炭種による影響評価技術、灰に起因する諸障害の対策技術等を確立する必要があり、当研究所ではこれらの課題を解決するため、図3-1-1に示すような、①ガス化炉数値解析技術の開発、②実験による炉内現象の解明とモデル化、③石炭・灰基礎物性の解明、を3本柱とする支援研究を実施している。

まず、種々の実験設備を活用してガス化炉内の諸現象を解明し、現象のモデル化を行う。それらを、数値シミュレーションに導入することによって、実験結果に基づいた、確度の高いガス化炉内現象予測・評価技術の開発を目標としている。また、石炭・石炭灰の性状、微細構造、形態等の基礎物性の解明およびデータベース化は、現象の理解や炭種による影響を解明する上で極めて重要である。図3-1-1中の石炭ガス化研究炉は、平成15年度に当研究所横須賀研究所に設置予定の研究設備である（3-6節参照）。

これにより、「IGCC設計・運転評価ツール」の確立を図り、大型ガス化炉設計に必須のスケールアップ効果の予測、炭種や運転条件が変化した場合の炉特性変化の予測・評価、トラブル発生時の現象解明と対策検討、コンパクト化等によるコストダウンの検討などに貢献していきたいと考える。

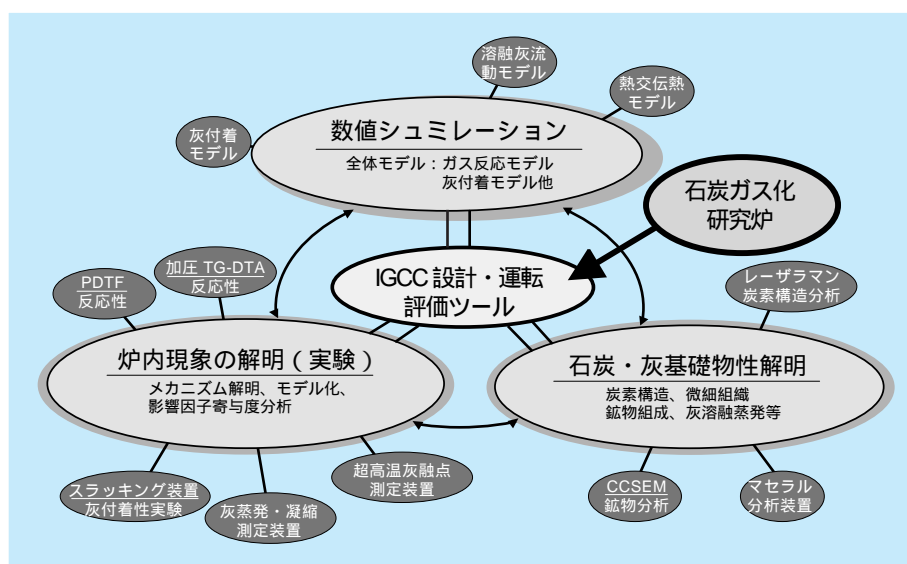


図3-1-1 当研究所における石炭ガス化研究の取り組み

3-2 石炭ガス化炉の特性と炉内現象

石炭ガス化炉には第1章で述べたような様々な方式があるが、いずれの方式についても求められる機能は、極論すれば、石炭を効率良くガス化し、所定の性状のガスを得るとともに、石炭中の灰分を安定して系外に排出することである。この機能を満足し、より高効率で信頼性の高いガス化炉とするためには、炉内で生じている様々な現象を解明することが重要である。

本節では、当研究所がこれまでに実施してきた石炭ガス化研究で得られた知見、200トン/日炉での経験や国内外で開発されているガス化炉に関する情報などに基づき、特に重要と考えられる、石炭のガス化反応特性とガス化炉内での灰の挙動について、その概要を述べる。なお、次項以降では、(酸素富化)空気吹き二段噴流床方式ガス化炉を念頭に置いて記すが、他方式のガス化炉についても基本的には共通するものと考えられる。

3-2-1 石炭のガス化反応特性(図3-2-1)

ガス化炉内に投入された石炭は、熱分解により揮発分

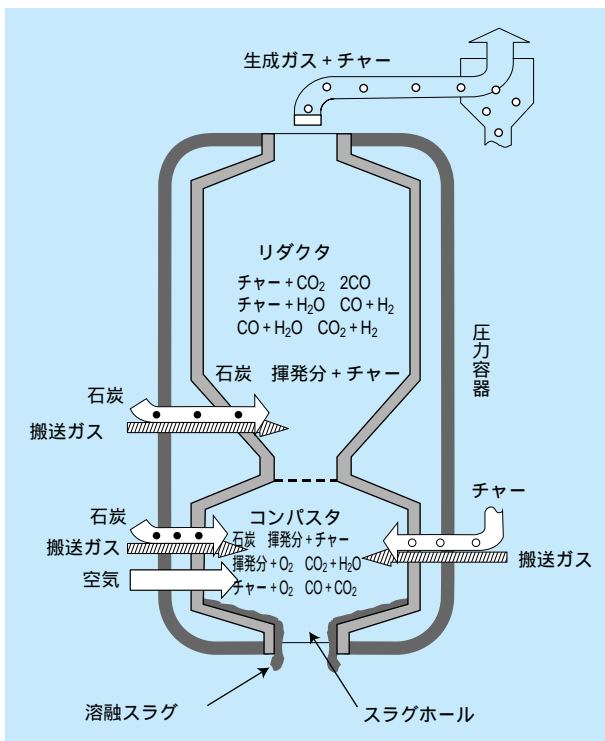


図3-2-1 炉内でのガス化反応

とチャー(未燃炭素と灰分から成る微小粒子)になる。チャー中の未燃炭素は、さらに CO_2 や H_2O によりガス化されるが、完全にはガス化されずに生成ガスとともにガス化炉より排出される。この生成ガス中のチャーは、ガス化炉の効率向上のため、回収・リサイクルされるが、その量は炭種や運転条件により大きく変化する。従って、ガス化炉の性能予測、ガス化炉反応部の容積やチャーの回収・リサイクル設備の容量の適正化等を行うためには、ガス化炉から排出されるチャーの量を精度良く見積もる必要があり、それを可能にするには、実機に相当する高温・高圧下でのガス化反応特性を解明することが重要となる。

3-2-2 ガス化炉内での灰の挙動(図3-2-2)

ガス化炉内での灰の流れは基本的には以下の通りである。コンバスタ部に投入された石炭・リサイクルチャー中灰分は溶融スラグとして壁面に捕捉され系外に排出されるものと捕捉されずにリダクタ部へ運ばれるもの(キャリアオーバー灰)とに分けられる。このキャリアオーバー灰とリダクタ部に投入された石炭中の灰は、チャー粒子としてガス化炉から排出され、コンバスタ部にリサイクルされる。

このような灰の流れの中で、2トン/日炉や200トン/

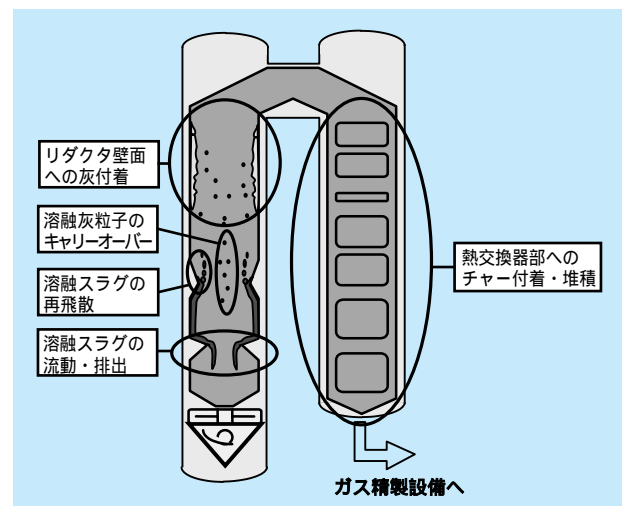


図3-2-2 灰に関する重要な炉内現象

日炉で経験したトラブル、あるいは、国内外のガス化プラントの情報から、解明すべき灰に関する重要な現象としては、①コンバスタ部での熔融スラグの流動・排出、②リダクタ壁面への灰付着、③ガス化炉後流の熱交換器でのチャー付着・堆積、が考えられる。

(1) 熔融スラグの流動・排出特性

コンバスタ部では熔融スラグは、壁面に捕捉されコンバスタ底部のスラグホールから排出される。ガス化炉を運転する上で、このスラグホールからの熔融スラグの安定排出は必要不可欠なものである。スラグホールからの熔融スラグの排出性を評価するためには、灰の熔融特性の検討が必要であり、コンバスタ部を模擬した還元雰囲気下での各種石炭灰の軟化・熔融特性を明らかにすることが重要となる。また、スラグホール形状の影響に関する検討も必要となる。

このようなスラグホール周りの現象に加え、200トン/日炉では、一旦壁面に捕捉された熔融スラグの一部が、コンバスタ出口部（スロート部）の強い旋回上昇流により飛散し、リダクタ部壁面に付着・成長するという現象（スラギング現象）が生じ、大きな運転障害となった。200トン/日炉では、炉形状に変更を加え、スロート部の流速を低減することにより、この現象は解決された。しかしながら、熔融スラグ飛散現象に関する定量的検討は十分ではなく、熔融スラグの物性（粘性、表面張力等）を考慮した模擬流体によるコールド試験などから、各種因子が飛散現象に及ぼす影響を定量的に評価し、発生条件を明らかにする必要がある。

(2) リダクタ壁面への灰付着特性

前述の熔融スラグの飛散現象が無くとも、リダクタ内に存在する、コンバスタ部からのキャリーオーバー灰あるいはリダクタ投入石炭中の灰が壁面に付着し、長時間運転の妨げになる可能性がある。灰融点以上の高温雰囲気であるコンバスタ部を通過したキャリーオーバー灰とリダクタ投入石炭中の灰とでは粒子の温度履歴が大きく異なるため、その性状（粒径・形状・含有鉱物質等）に

差異が生じていると考えられる。さらに、リダクタ内を通過する間に性状が変化すると考えられる。従って、これらリダクタ内に存在する灰粒子の壁面への付着性を評価するためには、リダクタ内での灰粒子の性状とその変化をCCSEMなどの高度分析機器を活用して明らかにするとともに、壁面への付着性との定量的な関連付けを行う必要がある。

(3) 熱交換器部へのチャー付着・堆積特性

ガス化炉設備としては、ガス化炉本体の後流側に熱交換器が設置され、熱回収を行う。200トン/日炉では、伝熱管へのチャーの付着・堆積により、時間とともに伝熱性能が低下するため、除煤装置による伝熱管の清掃を定期的に行っていた。この伝熱性能の低下傾向は、炭種により大きく異なっており、チャー量の多い炭種よりもチャー量の少ない炭種の方が、低下傾向が激しくなるケースも確認された。このことから、伝熱性能への影響を評価するためには、チャー量の違いだけでなく、チャーの性状（組成、粒径、安息角などの粉体特性等）が付着・堆積特性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

前項までに述べたよう、石炭ガス化炉の特性を評価するためには、各種現象を解明することが極めて重要である。さらに、実際のガス化炉内では、個々の現象は単独に起こるものではなく、互いに影響を及ぼし合っており、一つの条件が変われば全てに影響を及ぼすため、現象解明研究で得られた結果を、実機の設計や運転に具体的に反映していく手法として、数値シミュレーション技術の活用も必要になる。

石炭ガス化炉内の各種現象の実験的解明とモデル化を行い、その結果を反映した確度の高い数値シミュレーション技術を開発することにより、スケールアップの影響も含めたガス化炉の最適設計、安定運転条件の検討やトラブルシューティング等の運転支援が可能となる。当研究所が進めている現象解明研究と数値シミュレーション技術の開発について、次節以降に述べる。

3 - 3 石炭ガス化炉数値シミュレーション技術

3-3-1 数値シミュレーション技術の必要性和位置付け

石炭ガス化炉を設計するためには、炉内現象の予測・評価技術が不可欠である。例えば、ガス化炉の形状・寸法を決定するためには、炉内に投入される微粉炭の滞留時間および反応速度を予測し、その反応性を評価する必要がある。また、石炭ガス化炉の運転においても、炉内現象の予測技術は重要であり、炉内現象を把握することにより、炭種に応じた適切な運転条件を設定することが可能となる。

炉内現象予測・評価技術のひとつとして、計算機による数値シミュレーションが挙げられる。数値シミュレーションの長所は、実験に比べ条件変更が容易な点にある。例えば、実際の炉において炉形状やバーナ配置等を変更するためには、長い工事期間と多額の費用が必要となるが、数値シミュレーションでは、解析格子や入力条件を変更するだけである。石炭供給量や炭種等の条件変更も、運転条件や石炭分析値に基づいて入力条件を変更することにより、容易に行うことができる。

石炭ガス化炉を対象とした数値シミュレーションでは、ガス流動、粒子輸送、伝熱、化学反応等の様々な炉内現象を考慮するため、多くの解析モデルが導入される。解析モデルの導入には、目的とする炉内現象の実験に基づくモデルパラメータの設定が必要となる。また、数値シミュレーション結果の妥当性を確認するには、比較のための試験データが不可欠である。さらに、数値シミュレーション結果から炉内現象を評価するためには、石炭ガス化炉に対する多くの知見が必要とされる。

当研究所は、2トン/日試験炉および200トン/日パイロット炉の運転を通じ、多くの知見を取得し、膨大な試験データを保有している。また、高温高圧下における微粉炭の反応性⁽¹⁾、石炭中灰分の壁面付着性⁽²⁾といった個々の炉内現象解明を目的とする実験装置を開発し、研究を行っている。これらの石炭ガス化炉に対する知見や試験データをベースに、実験に基づく解析モデルを数値シミュレーションに取り込むことにより、さらに確度の高い数値シミュレーション技術を開発することが可能となる。

当研究所では、この技術を応用することにより、炉スケールアップ効果を含む炉設計評価および炭種・運転条件変更、トラブルシューティング等の運転支援に向けたツール(図3-3-1)構築を目指し、研究を進めている。

3-3-2 石炭ガス化炉数値シミュレーションの概要

ガス化炉内現象は、流動、伝熱、反応の3つに大別される。それぞれの現象に対し、本数値シミュレーションで採用した主な解析手法と解析モデルを以下に示す。

まず流動であるが、気相は弱圧縮性乱流とし、乱流モデルには標準的なk-モデル⁽³⁾を採用した。粒子輸送は、粒子群の移動を代表粒子によって模擬するLagrangianモデル⁽⁴⁾によって解いた。気相と粒子の相互作用は粒子に作用する流体力の反作用を気相流動において考慮し、粒子間の衝突は無視した。壁面に衝突した粒子は、粒子の温度履歴と液相率から壁面への付着を判定する灰付着モデルにより取り扱った。

伝熱については、乱流熱拡散を含む対流伝熱、粒子散乱を伴う輻射伝熱および化学反応に伴う反応熱を考慮した。輻射伝熱はDiscrete Transfer法⁽⁵⁾によって解かれ、気相および粒子相の輻射物性は、ガス組成分布や粒子濃度分布によらず一定とした。粒子温度は、気相と粒子間の対流伝熱および後述のチャーガス化反応に伴う反応熱のバランスから求められる。

気相反応は、シフト反応を含む5つの総括反応を考慮した。反応速度は渦消散モデル⁽⁶⁾による乱流混合速度と化学反応速度⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾から求めている。粒子反応は、熱分解反応とチャーガス化反応を考慮した。後者のモデル化に不可欠な高温高圧下のチャーガス化反応速度には、当研究所のPDTFとTGによる実験データを用いた梶谷らの提案する実験式⁽¹⁾を採用した。

以上を取りまとめ、図3-3-2に示す。なお、解析手法および解析モデルの詳細については文献⁽¹⁰⁾を参照して頂きたい。

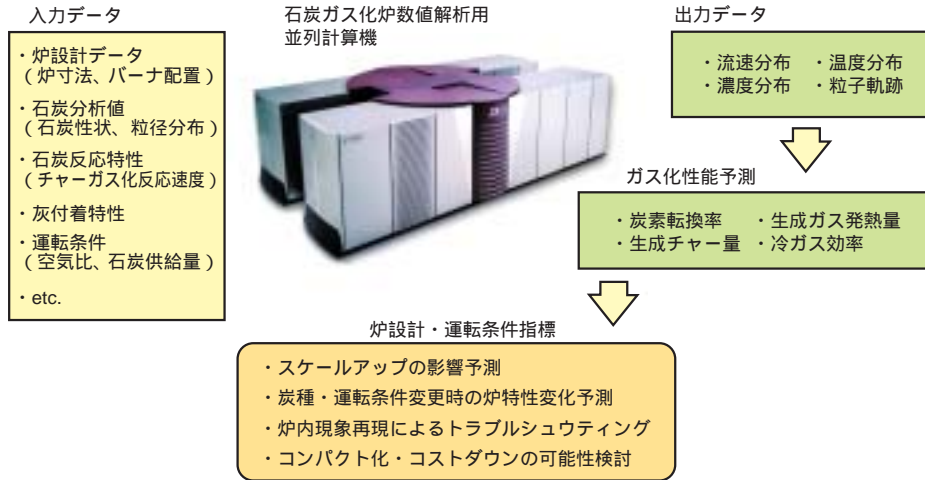
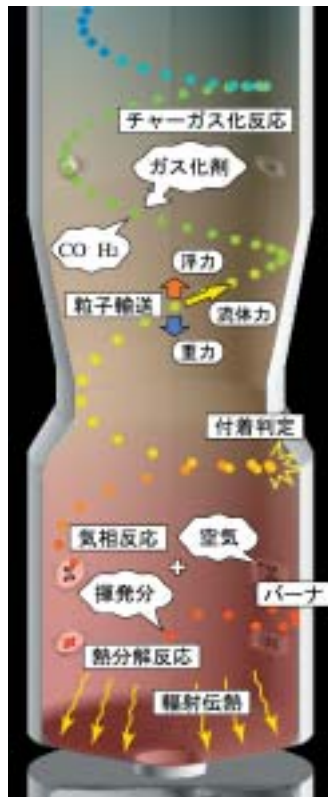


図3-3-1 炉設計・運転支援ツールの概念図



ガス化炉内現象数値解析技術の概要

- 流れ場：三次元弱圧縮性乱流
 解析手法：Finite Volume Method
 Hybrid Upwind Differencing Method
 SIMPLEC Algorithm
 乱流モデル： $k-\epsilon$ 2 方程式モデル
 固気二相流：Eulerian-Lagrangian Method
 輻射伝熱：Discrete Transfer Method
 熱分解反応： $C_mH_nO_l$ (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O)
 気相反応： $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$
 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
 $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
 チャーガス化反応： $C + (1 - \alpha) O_2 \rightarrow CO + (\alpha - \beta) CO_2$
 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
 解析格子：Multi Block、Body Fitted Coordinates

図3-3-2 炉内現象モデル

3-3-3 数値シミュレーション結果の例

数値シミュレーションによって明らかとなった炉内現象の例を以下に紹介する。

最初に示すのは、2トン/日炉に対する数値シミュレーション結果¹⁰⁾である。参考のため、図3-3-3に2トン/日炉の解析格子を示す。図3-3-4は、炉中心軸上のガス温度分布である。数値シミュレーション結果は実験値に比べ多少低めの温度分布となっているが、両者はほぼ同

様な傾向を示しており、良い一致を示している。図3-3-5に炉中心軸を含む縦断面におけるガス温度分布およびH₂、CO、CO₂、H₂Oの質量濃度分布を示す。リダクタバーナの後流でガス温度が低下し、CO₂とH₂Oが消費されH₂とCOの濃度が上昇しているのが分かる。これは熱分解反応を終えた微粉炭粒子(チャー粒子)のガス化反応(吸熱反応)によるものと考えられる。図3-3-6と図3-3-7は、炉内空気比^(注1)をパラメータとした場合の炉

(注1)：ガス化炉投入空気量/石炭およびチャーの理論燃焼空気量

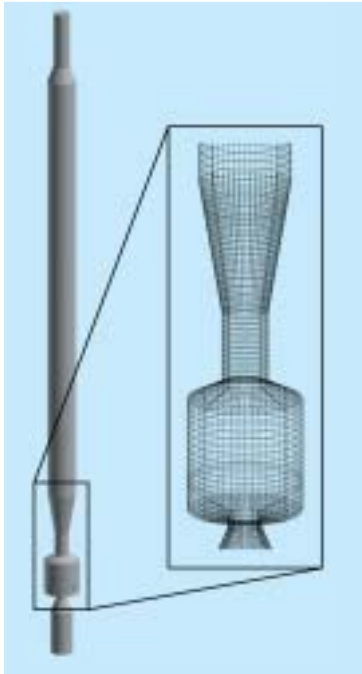


図3-3-3 解析格子

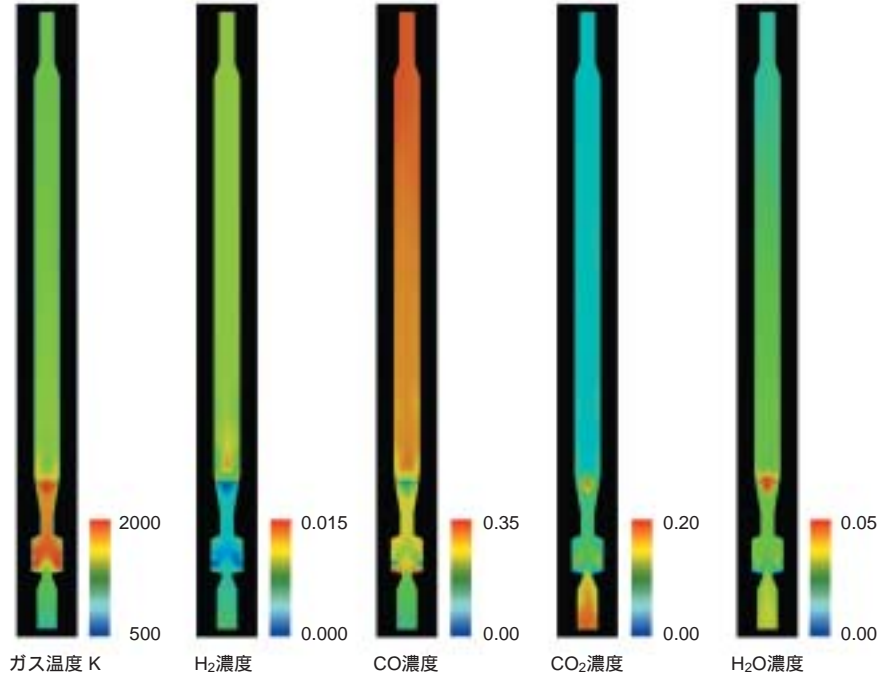


図3-3-5 ガス化炉内ガス組成分布（質量分率）

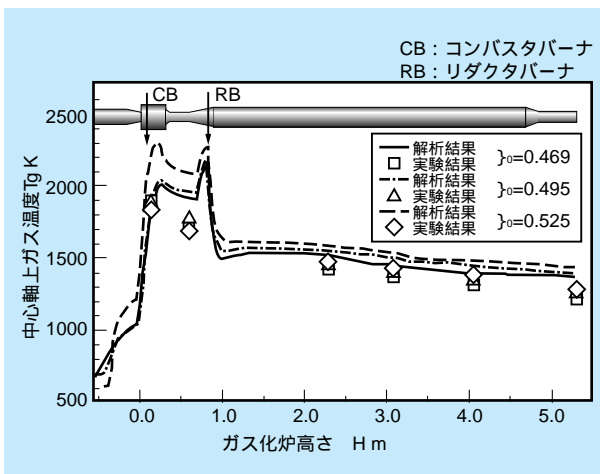


図3-3-4 ガス化炉中心軸上ガス温度分布

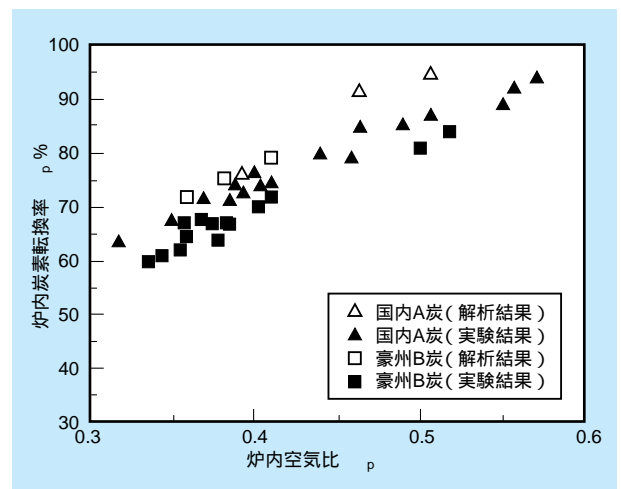


図3-3-6 炉内炭素転換率

内炭素転換率^(注2)と生成チャー量を示したものである。炉内炭素転換率は、炉内空気比の増加に伴い高くなることから、実験から明らかにされている。数値シミュレーションは、その定性的な傾向を良く再現していることが分かる。また、数値シミュレーションは、国内A炭に比べ豪州B炭の方が低い炉内炭素転換率を示す実験結果の傾向も再現している。同様に、生成チャー量についても、炉内空気比に対する傾向および炭種による傾向の違いが、数値シミュレーションにより良く捉えられている。

(注2)：生成ガス中炭素量/石炭およびチャー中炭素量

次に、200トン/日クラスの石炭ガス化炉において、炉形状およびバーナ配置変更を行った場合の数値シミュレーション結果⁽¹⁾を示す。図3-3-8は、炉中心軸を含む縦断面の流速分布を比較したものである。炉形状およびバーナ配置の変更により、スロート部の中心に弱い下降流が発生している。図3-3-9は、炉壁面の剪断応力（垂直成分）を比較したものである。剪断応力は壁面を流下する溶融スラグを飛散させる原因のひとつと考えられる。炉形状およびバーナ配置の変更により、溶融スラグの飛散が懸念されるスロート部壁面での剪断応力は、約1/4に低減されているのがわかる。

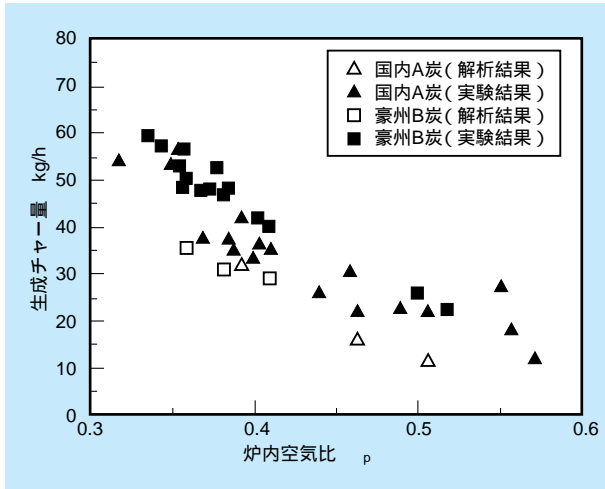


図3-3-7 生成チャー量

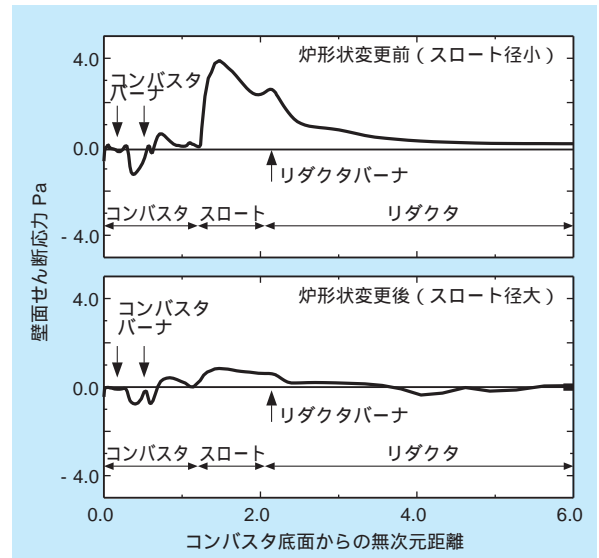


図3-3-9 壁面せん断応力分布

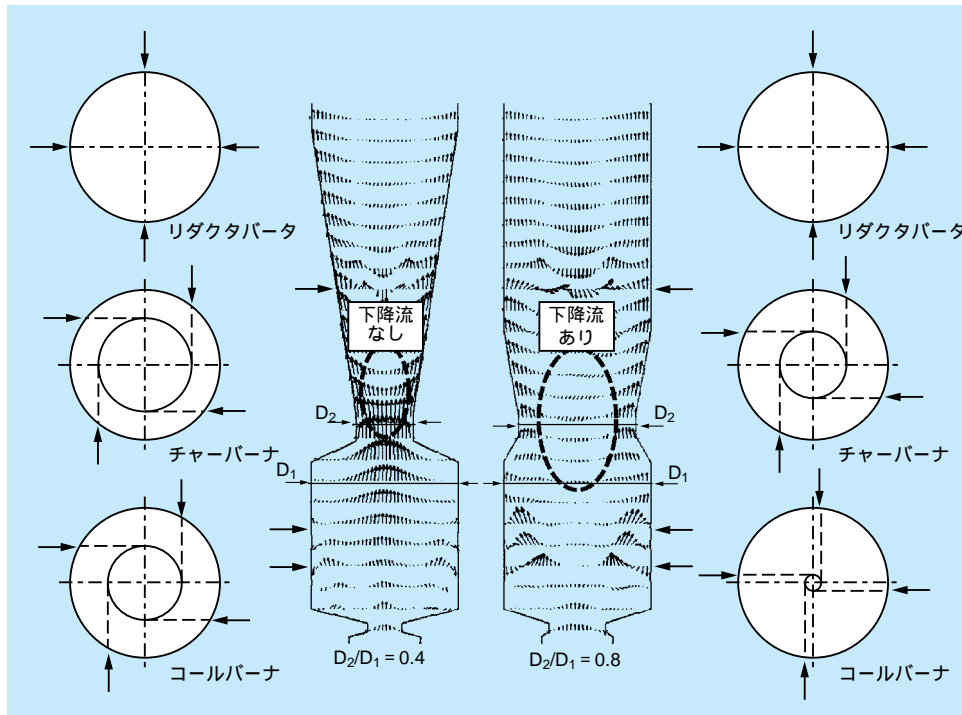


図3-3-8 流速ベクトル分布

3-3-4 まとめ

本数値シミュレーション技術を活用することにより、様々な条件での炉内現象を定性的に比較することが可能となる。現状において、炉内現象の定量的な予測は難しいと思われるが、定性的な傾向を把握することにより、石炭ガス化炉の設計支援、運転条件の最適化、トラブル発生時の原因説明が期待される。また、解析モデルの改

良等により、数値シミュレーションの予測精度が向上すれば、定量的な炉内現象の予測も可能と思われる。

今後は、平成15年度に設置予定の石炭ガス化研究炉を活用し、数値シミュレーションの予測精度向上に向けた解析モデルの改良を行う。さらに、石炭ガス化炉の長期連続運転において、非常に重要な課題である溶融スラグの炉外への安定排出に関し、数値シミュレーションにより、相変化を伴う溶融スラグの流動伝熱現象を予測し、溶融スラグ排出性やスラグホール形状の検討を行う。

3 - 4 石炭ガス化反応特性の解明

3-4-1 石炭ガス化炉内における反応の概要

石炭の反応性は炭種により大きく異なるため、ガス化炉の設計や運転条件の決定、性能予測や性能評価には石炭の反応性に関する知見が必要不可欠である。例えば、空気吹き二段噴流床ガス化炉では、多くの未燃炭素（チャー）が炉出口から排出されるのでそのチャーをリサイクルする。そこで、チャー生成量を正確に予測することがチャー系容量の最適設計につながり、また、負荷や空気比などの運転条件や炭種を変更したときの生成チャー量の変化を予測することがガス化炉の安定運転のために必要である。

噴流床ガス化炉内での主要な反応を表3-4-1にまとめる。高温の炉内に投入された石炭は急速熱分解され、揮

発分や一部のチャーは燃焼し、その燃焼熱を使ってチャーのガス化反応が起こる。チャーとは石炭が熱分解されて残った固定炭素分と灰分から成る固体である。チャーは酸素や二酸化炭素、水蒸気によってガス化され、これらのガスをガス化剤と呼ぶ。なお、空気吹き二段噴流床ガス化炉内の各部での反応は図3-2-1で示した通りである。チャーのガス化は燃焼よりも著しく反応速度が遅く、また、炭種などによって反応性が大きく異なるため、ガス化炉の設計にはチャーのガス化反応速度が必要である。しかし、噴流床ガス化炉の場合では、流動層ガス化炉などとは異なり炉内が高温度になるため、ガス化反応は迅速に進むがガス化剤の拡散の影響が大きくなり、これまでに豊富に行われている低温で大気圧下でのガス化反応性の研究結果をそのまま使うことができない。噴流床ガス化炉はガスタービンと組み合わせるために炉内圧力が

表3-4-1 石炭ガス化炉内で起こる主な反応

石炭熱分解反応 石炭 揮発成分 + チャー	石炭を加熱するとガスやタール分が放出される。高温炉内での急速熱分解は数百ミリ秒で完了する迅速な反応である。
燃焼反応 $\text{揮発成分} + a\text{O}_2 \rightarrow b\text{CO}_2 + c\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ (O ₂ ガス化) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	ガス化炉では理論量よりも少ない空気や酸素が投入される。燃焼反応で生じた熱と二酸化炭素や水蒸気がチャーのガス化反応に使われる。
チャーガス化反応 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ (O ₂ ガス化) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ (水性ガス化) $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ (水素化反応)	チャーガス化反応は吸熱反応なので、ガス化の進行とともに炉内温度は低下する。空気吹き2段噴流床炉ではコンバスタ出口の高温の燃焼ガスにリダクタ石炭が投入されるため、リダクタでの急速熱分解とCO ₂ ガス化が支配的となる。また、スラリーフィード炉などでは水性ガス化の効果が大きくなる。
気相反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (シフト反応) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (メタン改質)	高温炉内では迅速にシフト平衡へ達する。高温ほど一酸化炭素は増加し、メタンは減少する。

2.5 ~ 3MPa程度で運転され、炉内温度は1800 程度まで達することがある。そこで、当研究所では1800 、2.5MPa (25気圧)までの実験が可能で世界的にもトップクラスの仕様をもつ超高温・加圧型燃料反応実験設備 (PDTF)を開発し、これまでにデータがほとんどない高温高圧下での石炭ガス化反応性の研究を行っている。

3-4-2 石炭の反応実験

石炭の反応解析には熱天秤 (TG) が一般によく用いられている。TGは天秤の試料皿の部分に電気炉を備え、試料を加熱しながら重量変化を測る装置である。容易でかつ高精度な測定が可能だが、高温ガス化のような速度の速い反応実験には適さない。一方、DTF (Drop Tube Furnace) は縦型の管状電気炉で、炉頂から固体試料を落とし、炉内で反応した生成ガスや固体を分析して反応解析を行う装置である。石炭やチャーがガス中に分散される気流層反応炉なので、実炉と同等な反応場での高温実験が可能である。図3-4-1に示す当研究所のPDTFは加圧型のDTFで、実機の高圧化炉に相当する

高温高圧下での実験が可能である。また、炉底から挿入したサンプリングプローブを上下にトラバースすることによって滞留時間を制御し、炉内の流動はプラグフローと仮定して解析を容易にした。実験にあたっては、まず、常圧型DTF (ADTF) を用いて窒素ガス中で微粉炭を熱分解してチャーを調整し、次に、PDTFを用いて窒素希釈したガス化剤中に再びチャーを投入してガス化実験を行い、サンプリングプローブによって反応凍結して捕集したガスやチャーの組成分析や性状分析から反応解析を行った。

3-4-3 ガス化反応速度解析

チャーのガス化は気固反応なので、反応の進行とともにチャー粒子の反応界面が変化して反応速度が変わるため、粒子の反応をモデル化する必要がある。基本的なモデルとして、図3-4-2(a)の容積モデル、グレインモデル、細孔モデルなどが広く用いられている。容積モデルは、粒子内で均一に反応が起こるとしたもので、グレインモデルは一つの粒子はさらに小さい球形微粒子(グレイン)

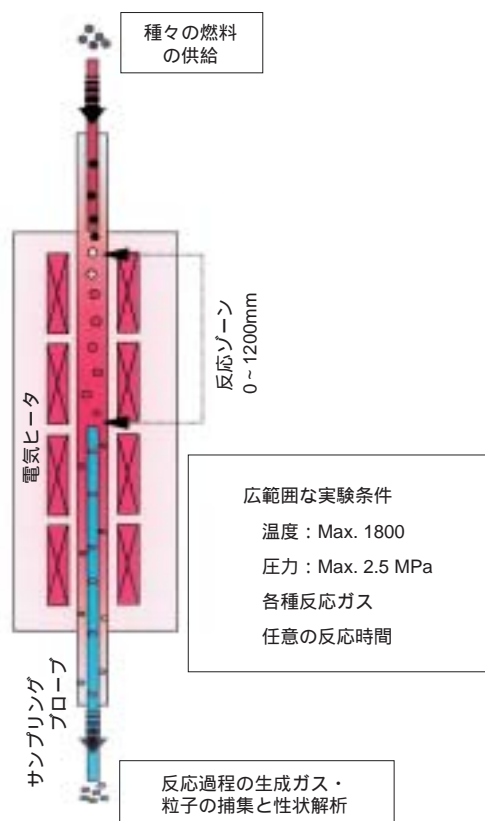


図3-4-1 超高温・加圧型燃料反応実験設備 (PDTF) の概要

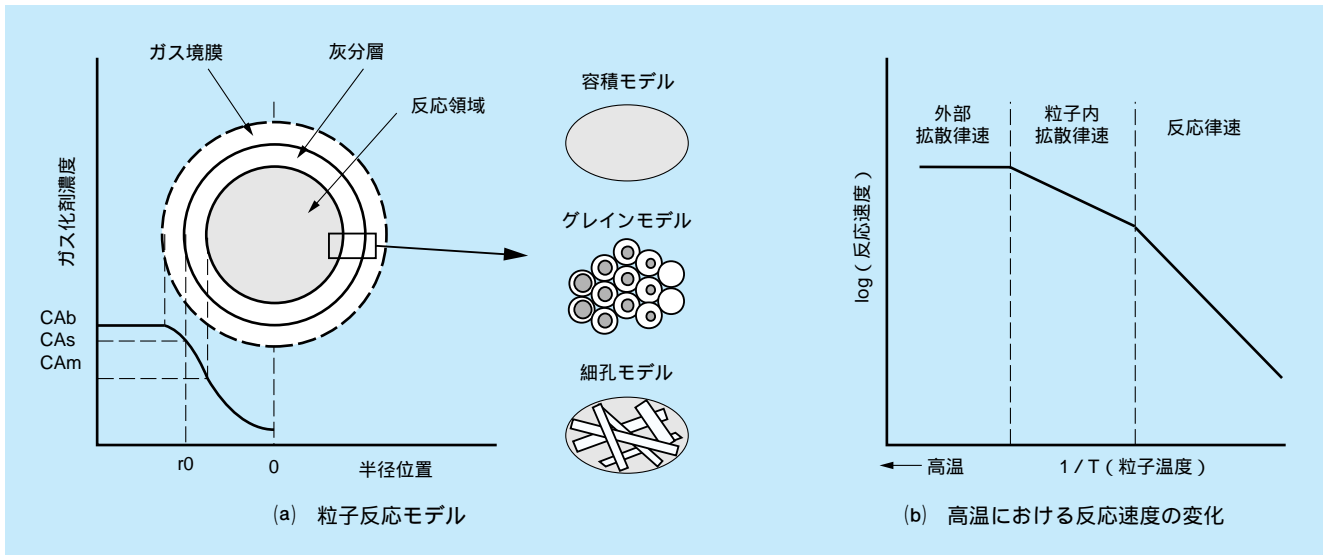


図3-4-2 石炭（チャー）の反応の概念図

の集合体と考え、それぞれのグレインの表面で反応が起こるとする。細孔モデルでは粒子内部には多くの細孔が存在し、細孔の内表面で反応が起こるとする¹²⁾。これらを検討したところ、チャーのガス化反応には細孔モデルが適しており、細孔モデルに使われる細孔構造係数によって様々な炭種の構造の違いを表現することが可能である⁽¹⁾⁽¹³⁾。しかし、反応速度の変化と比表面積の変化が必ずしも一致せず、また、細孔構造係数を物理的な分析から求めることができないため、細孔モデルにも改良の余地があると考えられる。

高温炉内での反応は、上記モデルによる活性点での化学反応だけでなく、ガス化剤の拡散速度が影響を与えるようになる。図3-4-2(b)のように、高温になると化学反応速度は加速するが、チャー粒子の中をガス化剤が拡散する速度が化学反応速度と同程度かむしろ遅くなるため、化学反応速度が粒子の反応速度を決める領域から粒子内拡散速度が律速となる領域に遷り、反応速度の温度依存性が小さくなる。さらなる高温では、粒子の周囲（バルク）から粒子外表面へのガス化剤の供給が最も遅い外部拡散律速と呼ばれる領域になり、反応速度の温度依存性がほとんどなくなる。

PDTFとTGによるチャーのガス化実験結果を解析し、低温から高温までの反応速度を求めた。図3-4-3(a)には各ガス化剤に対するガス化反応速度を、図3-4-3(b)には二酸化炭素ガス化反応速度の炭種による違いを、表3-4-2には細孔モデルに基づく反応速度式と速度パラメー

タを示す⁽¹⁾⁽¹³⁾。ガス化反応は全圧よりもガス化剤分圧の影響が強いことが分かり、その圧力影響（反応次数 n ）や温度の影響（活性化エネルギー E ）などを明らかにした。なお、図3-4-3(a)のように酸素による燃焼・ガス化は迅速な反応であるので、反応速度の遅い二酸化炭素と水蒸気によるガス化が律速となり、ガス化炉設計には酸素よりも二酸化炭素や水蒸気によるガス化反応速度が重要である。以上の速度解析の結果、二酸化炭素と水蒸気について同じ温度、ガス化剤分圧において比較すると、水蒸気によるガス化反応速度は二酸化炭素よりも5倍以上早いことが分かった。また、炭種による反応性を比較すると、炭種によりチャーのガス化反応速度が10倍近く違うこと、高温において拡散律速領域へ遷りやすいものと遷りにくいもののあることが分かった。反応律速領域で E や n の値に対して、粒子内拡散律速領域では見かけの活性化エネルギーが約 $E/2$ 、見かけの反応次数が $(1+n)/2$ となることが解析的に示されており、本結果はほぼこれに従っている。前節で述べたように、炉内数値解析において本反応速度データをそのまま導入することで精度のよい計算結果を得ることができた。

3-4-4 ガス化反応性に及ぼす影響因子

上述のようにチャーの反応速度は炭種により大きく異なる。このようにチャーの反応性に影響を与える主な因子として、炭素構造、細孔構造、ミネラル成分の触媒効

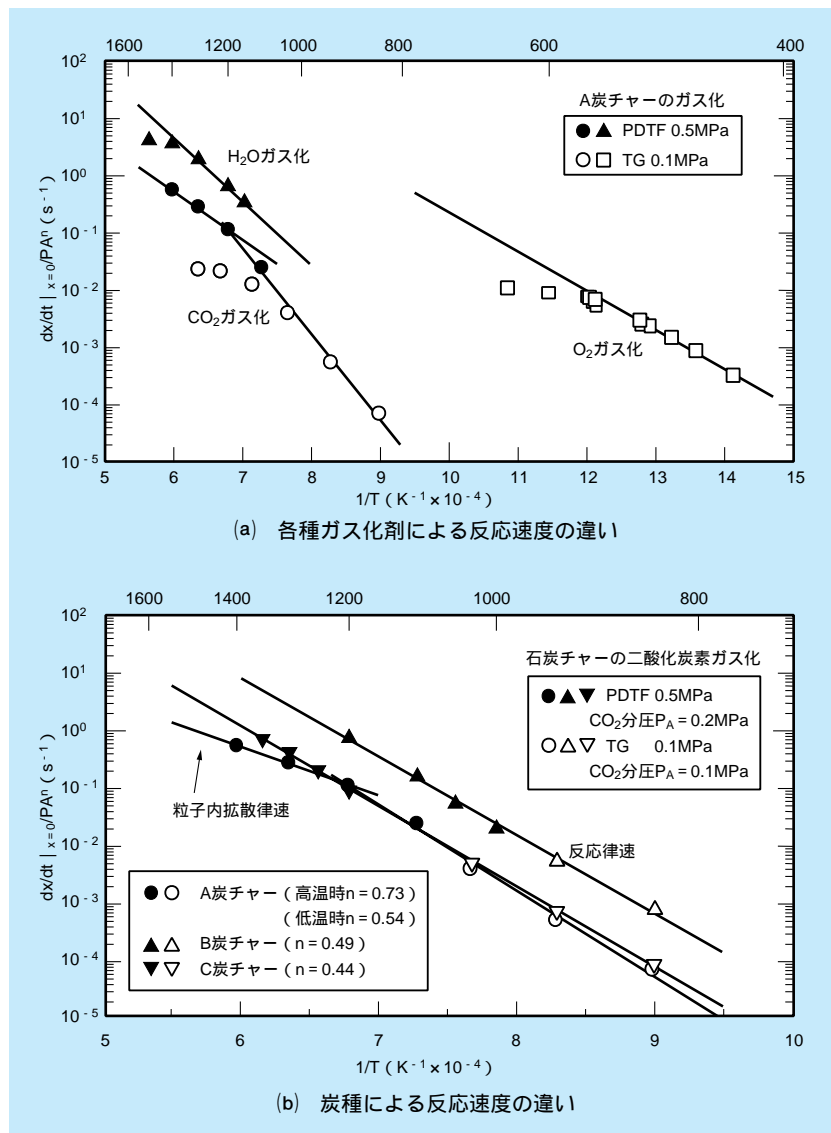


図3-4-3 チャーの初期ガス化反応速度のアレニウスプロット

表3-4-2 チャーのガス化反応速度式

細孔モデルに基づく反応速度式		x : 反応率 [·] t : 時間 [s] P_A : ガス化剤分圧 [MPa] T : 温度 [K] 気体定数 $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol K}$				
$\frac{dx}{dt} = A_0 \cdot P_A^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-x) \cdot \frac{1}{1 - \ln(1-x)}$						
炭種	A 炭チャー				B 炭チャー	C 炭チャー
ガス化剤	CO ₂		H ₂ O	O ₂	CO ₂	CO ₂
適用範囲	高温 (1200 以上) 粒子内拡散律速領域	低温 (1200 以下) 反応律速領域	高温	低温 反応律速領域	高温～低温 反応律速領域	高温～低温 反応律速領域
細孔構造係数	3	3	3	14	0.1	3
反応次数 n	0.73	0.54	0.86	0.68	0.49	0.44
活性化エネルギー E	163 kJ/mol	283 kJ/mol	214 kJ/mol	130 kJ/mol	261 kJ/mol	266 kJ/mol
頻度因子 A_0	6.78×10^4	1.09×10^9	2.45×10^7	1.36×10^6	1.23×10^9	2.64×10^8

供試チャーは常圧DTFにより窒素気流中1400 で微粉炭で急速熱分解して調整した。
平均粒径はA炭チャーが43 μm、B炭チャーが44 μm、C炭チャーが20 μmであった。

果などが考えられる。まず、炭素構造に関してはチャーの熱履歴との関係が深い¹⁰⁾。図3-4-4(a)のように、微粉炭を異なる温度で熱分解して生成したチャーに対して、二酸化炭素によるガス化反応速度を同一条件で測定したところ、高温で熱分解されたチャーほど反応性が悪く、また、PDFTにより急速加熱されたチャーよりも低速加熱で調整したチャーほど反応性が悪かった。この原因は、図3-4-4(b)に示すように炭素の結晶構造の成長度合（黒鉛化度）に起因することがわかった。つまり、黒鉛化の進んだチャーほどガス化しにくい。

また、チャー粒子表面には、顕微鏡では見ることのできないマイクロ孔（孔径2 nm以下）と呼ばれる微小な細孔構造がよく発達している。この細孔構造の発達の程

度は高温での粒子内拡散律速領域の現れ方に影響すると思われる。図3-4-3(b)のA炭チャーはC炭チャーよりも複雑な細孔構造をもつことが分かっている。また、粒子内拡散は粒径の影響も受けると考えられる。

さらに、触媒効果をもつミネラル成分としてはイオン交換性のカルシウムとナトリウムがよく知られている。図3-4-3(b)のB炭にはカルシウムの含有量が多く、その触媒効果が現れていると考えられる。

以上のような因子がガス化反応へ影響をおよぼすことが分かったが、未だその定量的な把握がなされていない。そこで、われわれはそれぞれの因子ごとに定量的に検討し、高温高压下での反応速度を予測する手法を確立してゆきたい。

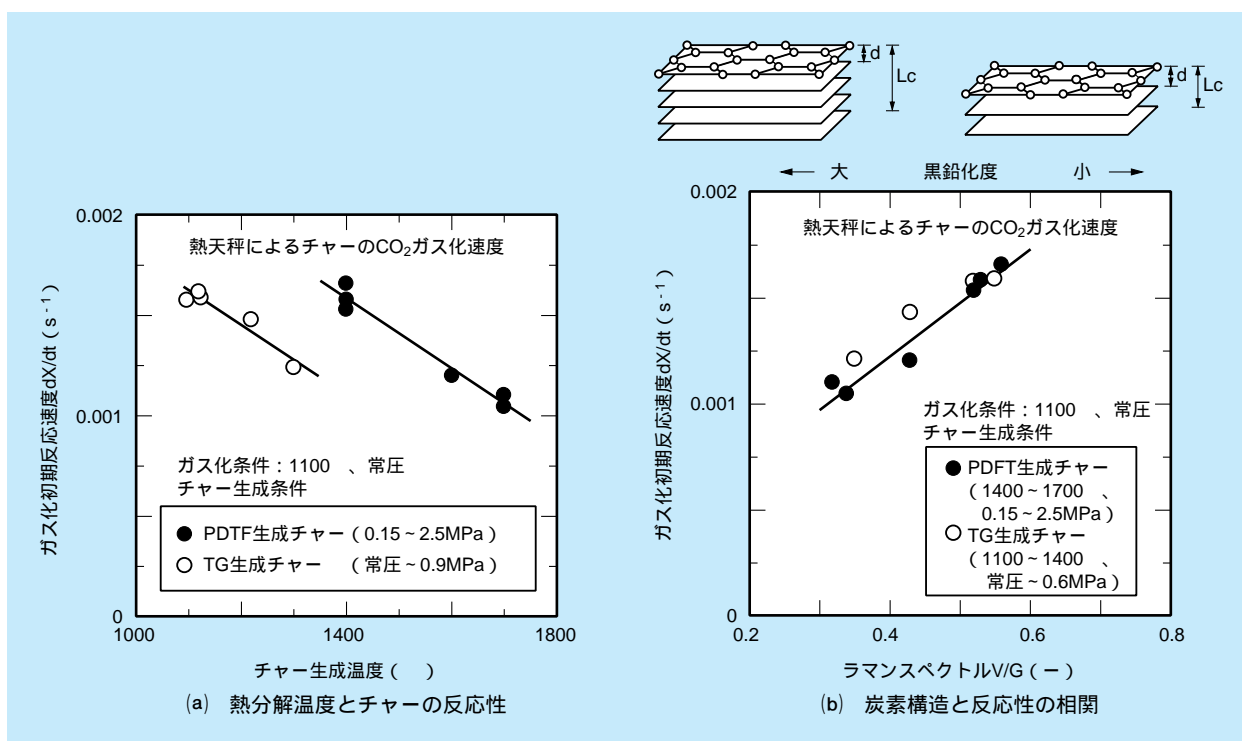


図3-4-4 石炭の熱分解温度および炭素構造がチャーのガス化反応性へ及ぼす影響

3 - 5 石炭ガス化炉における灰生成・付着挙動の解明

3-5-1 ガス化炉内灰付着・成長現象

ガス化炉を運転する上で特に問題となるのは、チャーおよび灰粒子がガス化炉内壁や熱交換器に付着・堆積することによる諸障害である。これらは、伝熱阻害を引き起こすばかりでなく、運転継続をも困難に至らしめることがある⁽¹⁵⁾。微粉炭ボイラ内の灰挙動については国内外で多くの研究例があるが、ガス化炉内については未解明な点が多く、灰付着性評価手法が十分確立されているとは言い難い。ガス化炉内の灰付着・成長現象は、図3-5-1に示すような3つの現象に分類できる。炉内に投入された石炭中鉱物質（石炭から独立に存在する鉱物質も含む）は、まず、熱分解および燃焼・ガス化反応の進行過程で、石炭から放出され、溶融・未溶融鉱物粒子、未反応炭素が生成される（灰生成現象）。次にこれら粒子は、ガス流れによる慣性力あるいは熱泳動力によりリダクタ壁面へ衝突し、付着あるいは反発する（灰付着現象）。さらに付着粒子同士が時間の経過とともに焼結し、構造が緻密化する（灰焼結現象）。当研究所では、各基礎特性の

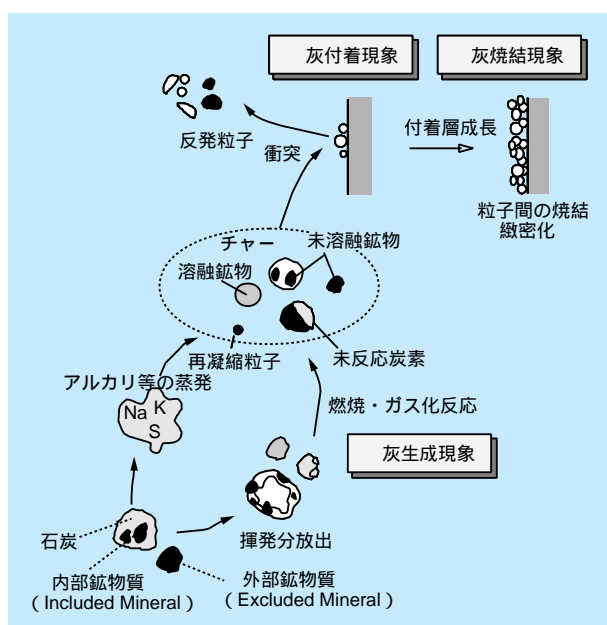


図3-5-1 石炭ガス化炉内灰挙動

解明およびモデル化を行い、それらとガス化炉内数値解析コードを組み合わせた灰付着性予測ツールの開発を進めている。図3-5-2にガス化炉内灰付着性予測ツールのフローを示す。本ツールでは、まず、CCSEM (Computer Controlled SEM) により微粉炭中鉱物の分析を行い、この結果からチャー生成モデルを用いて、チャー中鉱物の粒径、組成および含有形態（可燃成分に内包された Included mineral か反応に伴い可燃成分の外部に放出された Excluded mineral かの区別、図3-5-1）を予測する。次にこれら生成粒子性状を初期条件として数値解析を実施し、粒子の壁面衝突時に灰付着モデルにて付着/反発を判別し、炉内位置毎の付着量を求める。さらに、焼結モデルにて付着層の構造、有効熱伝導率を予測する

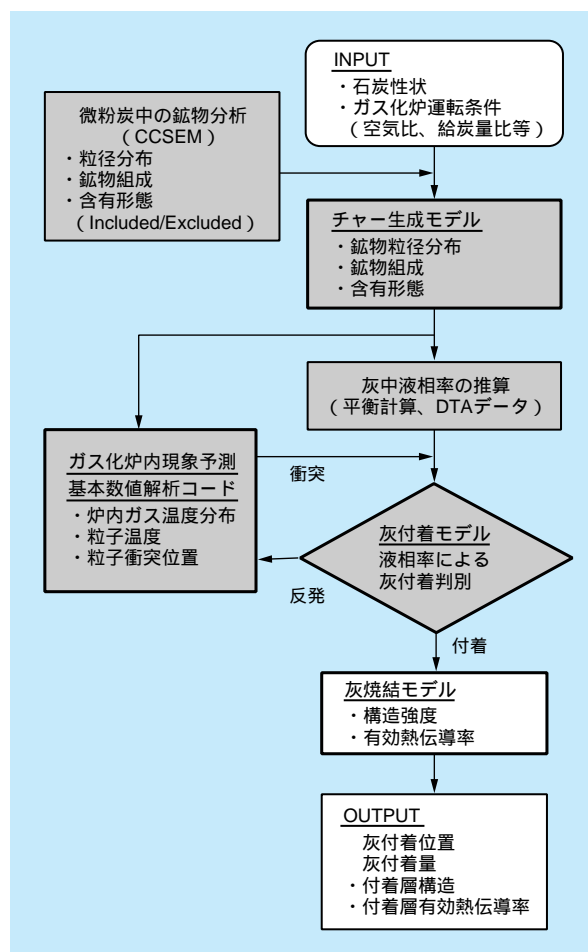


図3-5-2 灰付着性予測ツールのフロー図

ものである。本節では、これらの内、CCSEMを用いた灰生成現象解明に向けた研究と灰付着モデルならびにそれをガス化炉内数値解析コードに導入した灰付着解析結果について紹介する。

3-5-2 ガス化生成灰特性の予測⁽⁶⁾

(1) リダクタ部で生成する灰の特性把握

前述したように石炭ガス化炉では、リダクタ壁面への灰の付着やガス化炉後流へのチャー（灰を含む）の堆積が問題となる。コンバスタ生成灰の大半は壁面で捕集されスラグとして排出されるため、リダクタから後流における灰の付着、堆積特性を評価するには、リダクタ生成灰の諸特性（特に溶融状況）に対する炭種や運転条件の寄与度を把握する必要がある。しかし、リダクタ生成灰の特性を検討した例はなく、ガス化炉捕集サンプルの詳細な分析が求められている。

(2) 石炭灰の特性を正確に予測するために

石炭灰の炉内への付着特性は、従来も微粉炭ボイラの伝熱性能確保等のために検討されており、種々の付着特性指標が提案されてきた。しかし、実炉における灰の付着性と必ずしも一致した傾向になく、高い信頼性を持った指標でないことが指摘されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。これは従来の指標が灰分の平均組成から算出されるためと考えられる。もともと石炭は、植物が長時間かけて炭化した、いわば植物の化石であり、灰分は付近の土砂の混入などに起因する鉱物粒子である。従って、産炭地の土質の影響を強く受け、生成灰の特性も炭種によって大きく異なる。様々な鉱物粒子の混合体の特性を、平均組成だけから評価しようとしても限界があり、鉱物的観点からの解析が有効である。付着特性を例にとると、平均的な融点の高低よりも、リダクタ部の温度域で溶融する低融点鉱物の粒子量の方が指標として適するものと考えられる。

CCSEMは、走査電子顕微鏡をベースとした自動分析装置で、数千点の灰粒子を1つ1つ分析し、その粒径、形状(溶融状況)、鉱物組成(融点)、含有形態(図3-5-1、Included MineralかExcluded Mineralか)等のデータを収集し、統計的解析によりサンプル中の灰の特徴を評価することができる。図3-5-3は灰の溶融性などの検討に用いられる三相図であるが、CCSEMを用いれば、平均

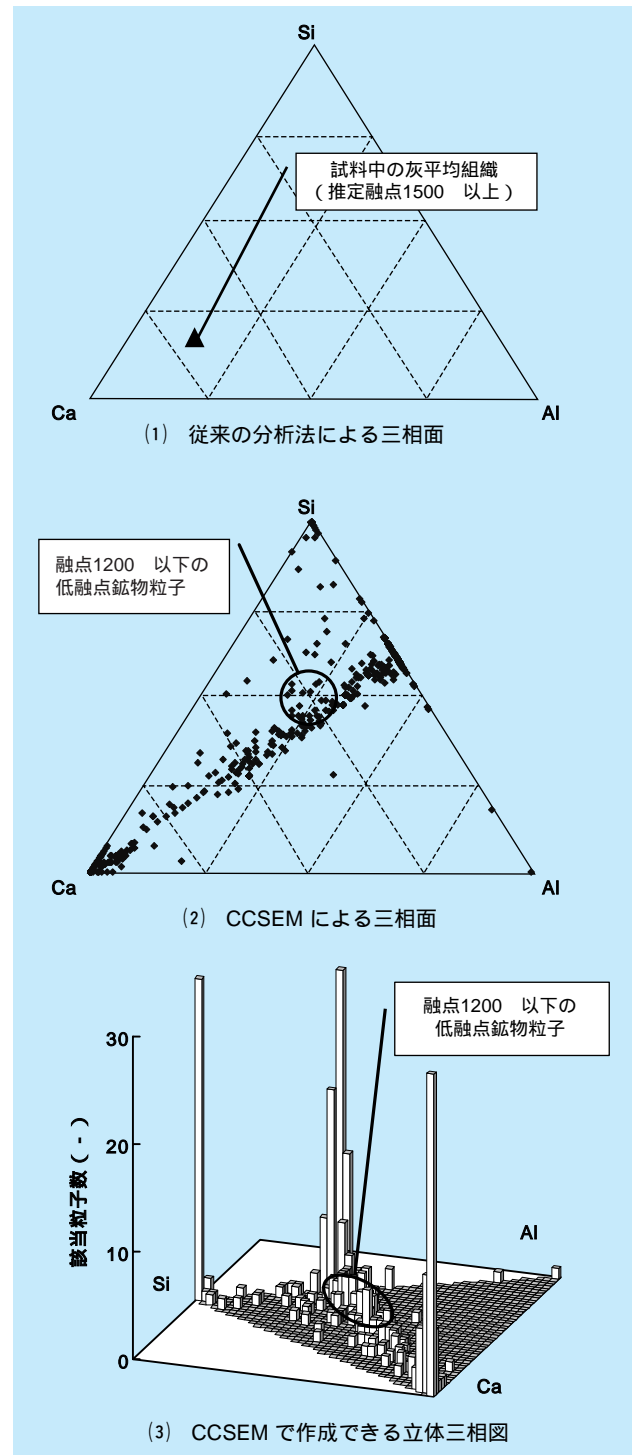


図3-5-3 CCSEM 分析と従来法の比較

組成 1 点のデータしかえられなかった従来の分析 (図 3-5-3(1)) と比べ、低融点の鉱物粒子がどの程度含まれているかを詳細に把握できることがわかる (図 3-5-3(2)、(3))。

(3) CCSEM による解析事例

図3-5-4は、粒子の軌跡などに影響する生成灰粒径の

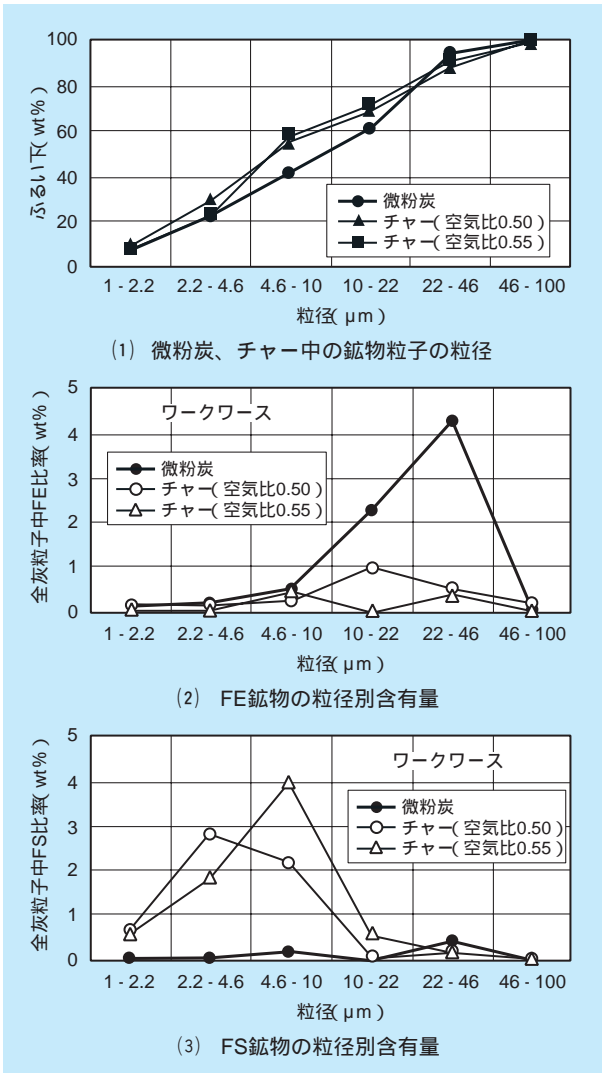


図3-5-4 微粉炭、チャー中の鉱物粒径分布

変化を考察した例である。図3-5-4(1)はガス化炉出口捕集チャーとリダクタ投入微粉炭中の灰粒子の粒径分布を比較したもので、ガス化反応により灰粒子の粒径が微細化すること、空気比の影響はあまり大きくないことがわかる。

次に灰粒径が微細化した原因について、鉱物的観点から考察した。CCSEM分析では、一般に石炭中の鉱物質を三十数種の鉱物に分類するが、このうちPyrite (黄鉄鉱 FeS_2) などともと石炭に含まれる鉄系鉱物 (FE) と、これら鉄系鉱物が高温雰囲気下で反応して生成すると考えられる鉄シリケート系鉱物 (FS) に注目し、その粒径分布を整理した (図3-5-4(2),(3))。

その結果、微粉炭中のFEは10 ~ 46 μm 程度の比較的大きな粒子であったが、チャー中にはほとんどみられなかった。一方、反応前の微粉炭にはほとんどみられ

なかったFSは、チャー中には2.2 ~ 10 μm 程度の比較的小さな粒子として検出された。このことから、チャー中灰粒子微細化の一因は、石炭中の鉱物粒子が他の鉱物と接触、反応して溶融することによる微細なシリケート粒子の形成であると考えられる。

当研究所PDTFチャーのXRD解析結果などから、Excluded Mineralは高温ガスに直接さらされるが、可燃成分 (炭素分) に内包されたIncluded Mineralは、吸熱反応が支配的なガス化反応場では高温ガスの熱的影響が比較的小さくなると考えられる。従って低融点鉱物でもIncluded Mineralの形態であれば高温下でも溶融しない可能性があり、灰の含有形態を把握することは、灰付着特性を評価する上で重要といえる。当研究所はCCSEMにより、空気比が高いほどガス化炉出口における全灰粒子中のExcluded率 (wt%) が增大することを明らかとした (図3-5-5)。

また、CCSEMでは粒子の形状認識も可能である。前述したチャーサンプル中に含まれるExcluded粒子の一部は球状となっており、これはコンパスタで高温に曝され溶融し、リダクタへキャリーオーバーしたものと推察される。CCSEM分析結果とチャー生成量・性状から求めた、ガス化炉出口における球状Excluded粒子量は、炉内温度が高くキャリーオーバー灰量が増える高空気比条件ほど増大することがわかった (図3-5-6)。このような溶融粒子は高い付着性を持つと考えられ、上記の情報はガス化炉内の灰付着モデルを検討する上で極めて有効である。

今後は、炭種や運転条件を様々に変化させたデータを蓄積し、ガス化によって生成する灰粒子の特性を予測す

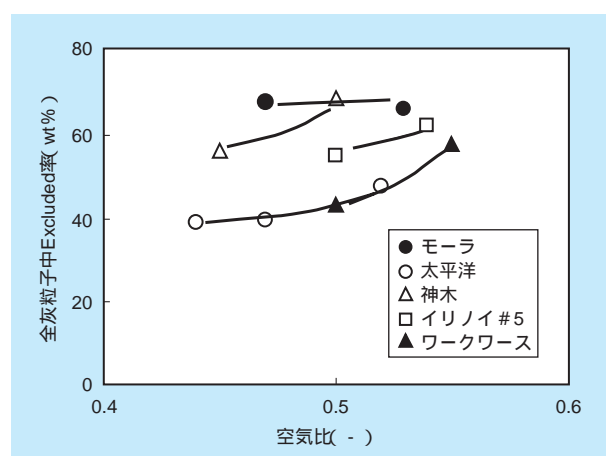


図3-5-5 空気比と全灰粒子中Excluded率の関係

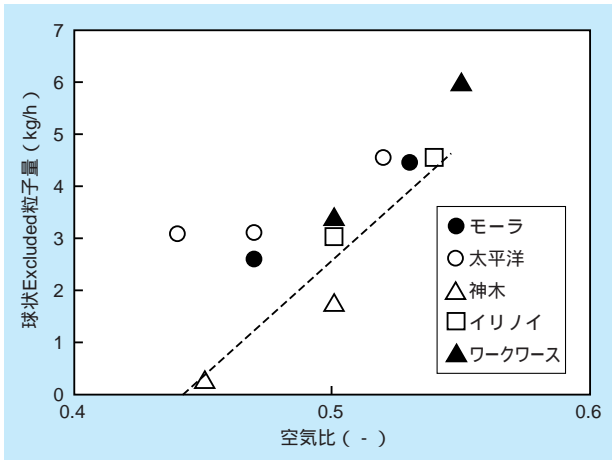


図3-5-6 空気比と球状Excluded粒子量の関係

るモデルの構築を目指す。

3-5-3 灰附着判別モデル

(1) 研究のアプローチ

2トン/日炉および200トン/日炉での経験から、炉内の灰附着状況は、運転条件や炭種により様々に変化することがわかっている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。すなわち、灰附着現象には、灰の溶融特性と炉内の温度場および流れ場が強く影響を及ぼすと言える。図3-5-7にガス化炉内の温度分布を示す。炉内ガス温度は、コンバスタ部では灰を溶融排出するため

1500 (1773K)以上の高温であるが、リダクタ部に投入された石炭の熱分解・ガス化反応により、急速に低下し、ガス化炉出口では約1000 (1273K)程度となる。このため、ガス化炉内には、明確に温度履歴が異なる、多様な溶融状態の灰粒子が存在する。従来、灰附着性評価には、灰融点や塩基度などから推測する手法がとられているが、これらの断片的な情報では、急激に変化し、かつ連続した温度分布を持つガス化炉内全域への灰附着性評価は困難である。また、粘性による推算も提案されているが^{(21)~(23)}、ガス化炉のリダクタ領域は灰粘性の測定が困難な灰軟化点以下であるため適用できない。本研究では、温度変化に伴う灰溶融性変化に着目し、灰軟化点以下の領域を対象に灰附着性と灰溶融性の相関について調べ、炭種間で生じる附着性の相違について検討を行った。

(2) 灰溶融性指標

灰の溶融開始から流動までの連続した溶融状態変化を定量的に示す指標として、灰中に生成した溶融相の割合、すなわち灰中液相率を算出した。算出手法としては、平衡計算、示差走査熱量分析(DSC)、画像解析などによる試みもあるが、当研究所では、比較的簡便であることから、超高温示差熱分析(DTA)⁽²⁴⁾より算出する手法を採用した。図3-5-8に示差熱分析結果の一例を示す。この手法は、DTA曲線で囲まれた全吸熱量と各温度毎の

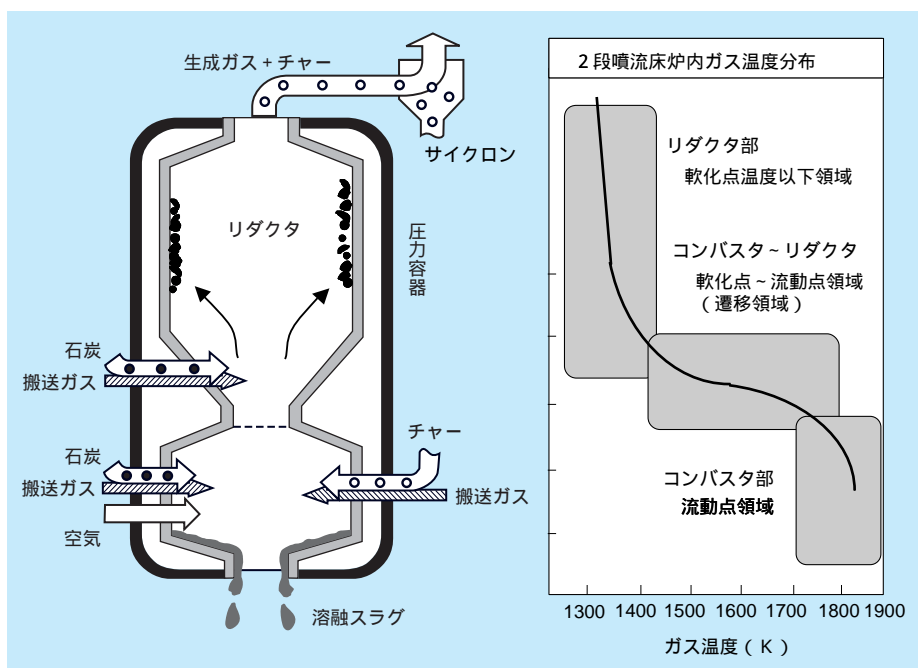


図3-5-7 二段噴流床ガス化炉内温度分布例

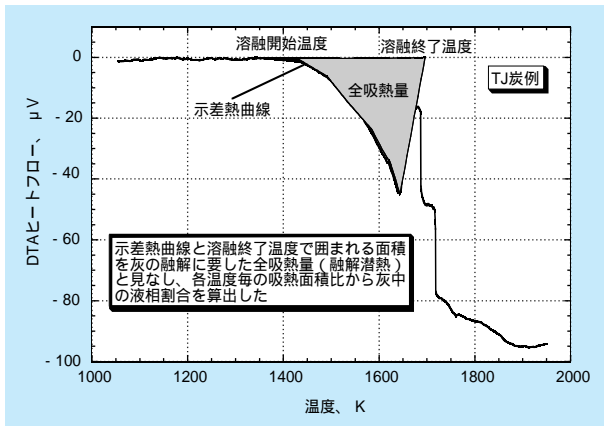


図3-5-8 示差熱分析結果の一例 (TJ炭)

吸熱量の比から算出するものである。灰溶解性の異なる国内TJ炭、豪州MC炭など5炭種の灰中液相率を図3-5-9に示す。図からも明らかなように、灰中液相率は、軟化点温度以下から急激に増加し、その傾きは炭種により大きく異なる。

(3) 灰付着実験

灰付着実験には、図3-5-10に示す粉体落下型電気炉を使用した。電気炉内には直径50mm、長さ1mのアルミナ管を設置し、管上部より約650mmの位置にガス化炉内壁を模擬した灰付着テストプローブを挿入した。本プローブは、SUS304製円盤の上に、2トン/日炉リダクタ壁と同材質の耐火材を施工し、付着面を水平面に対して約60度の角度（安息角）に傾けて設置した。アルミナ管内のガス温度を1473K～1873K間で100K毎に変えて灰の熔融状態を変化させ、表面温度を873Kのテストプローブに衝突させて4炭種の灰の付着性を調べた。

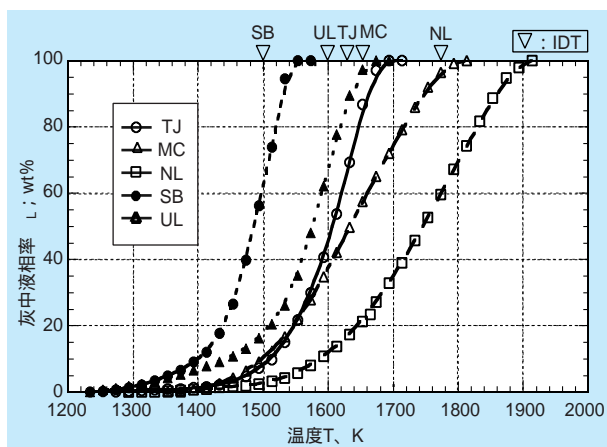


図3-5-9 灰中液相率の比較

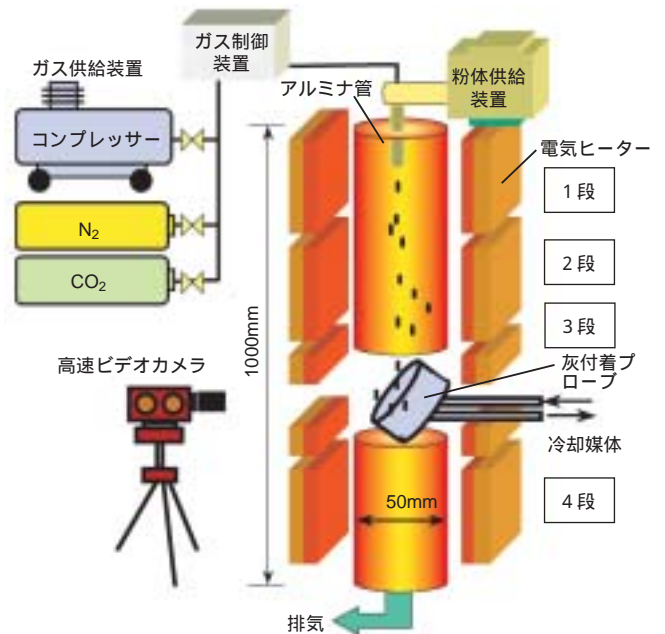


図3-5-10 灰付着特性基礎試験装置

各温度条件において、テストプローブ上に付着した灰量と衝突した灰量の比から付着率を算出し、前述のDTAより算出した灰中液相率との相関をとると、図3-5-11の通り、良い相関が見られ、炭種によらず灰中液相率から灰付着性を推定可能であることがわかった²⁵⁾。

(4) 灰付着判別モデルの構築

以上の結果から、灰中液相率を基に灰付着率を判断する基本概念（図3-5-12）をたて、灰付着判別モデルを構築した。図3-5-13に石炭ガス化シミュレーションに組み込むための付着判別アルゴリズムを示す。コンパス

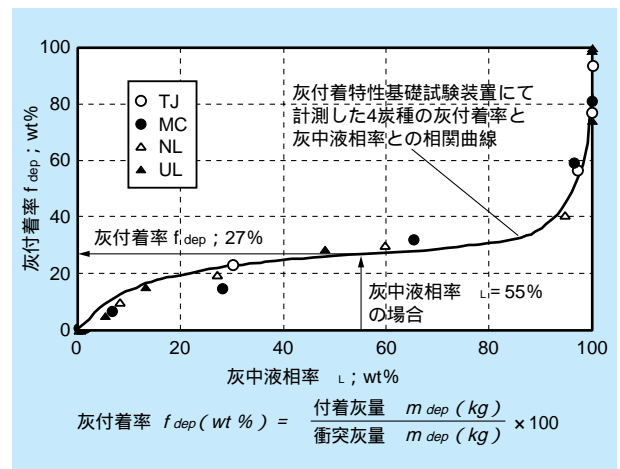


図3-5-11 灰付着率と灰中液相率の関係

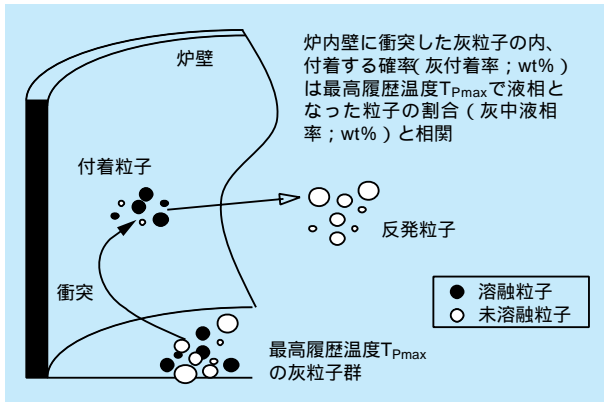


図3-5-12 灰付着判別の基本概念

タ壁は、溶融スラグが流下しているため、衝突した灰粒子は100%付着するとした。リダクタ壁に衝突した灰粒子は、最大履歴温度に基づく灰中液相率に従い灰付着率が算出され、付着判別される。

3-5-4 灰付着数値解析

構築した灰付着判別アルゴリズムを当研究所で開発した石炭ガス化炉数値解析コード⁽¹⁰⁾に導入し、2トン/日ガス化炉を対象にTJ炭の空気比 $\alpha = 0.46$ および $\alpha = 0.59$

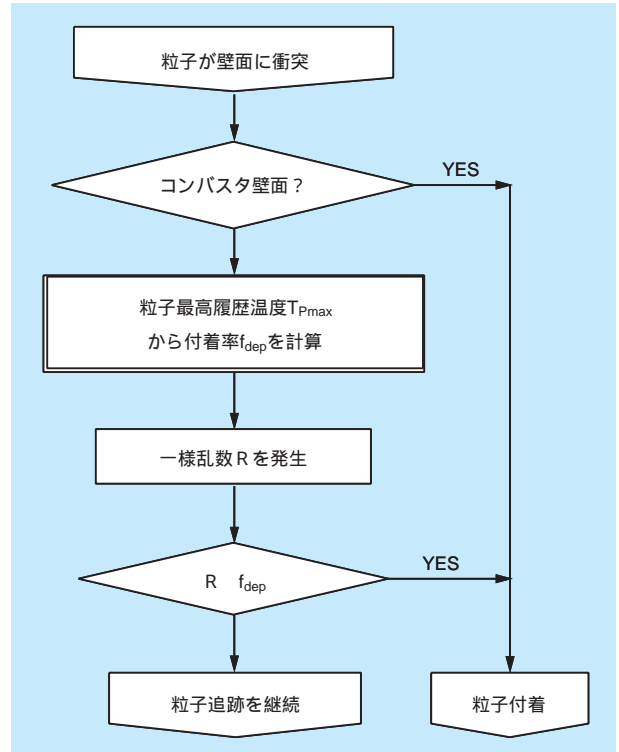


図3-5-13 灰付着判別アルゴリズム

の2条件について解析を行い、運転条件が灰付着性に及ぼす影響をみた。解析結果として、図3-5-14に示すガス化炉壁面への単位面積当たりの灰付着量分布が得られ

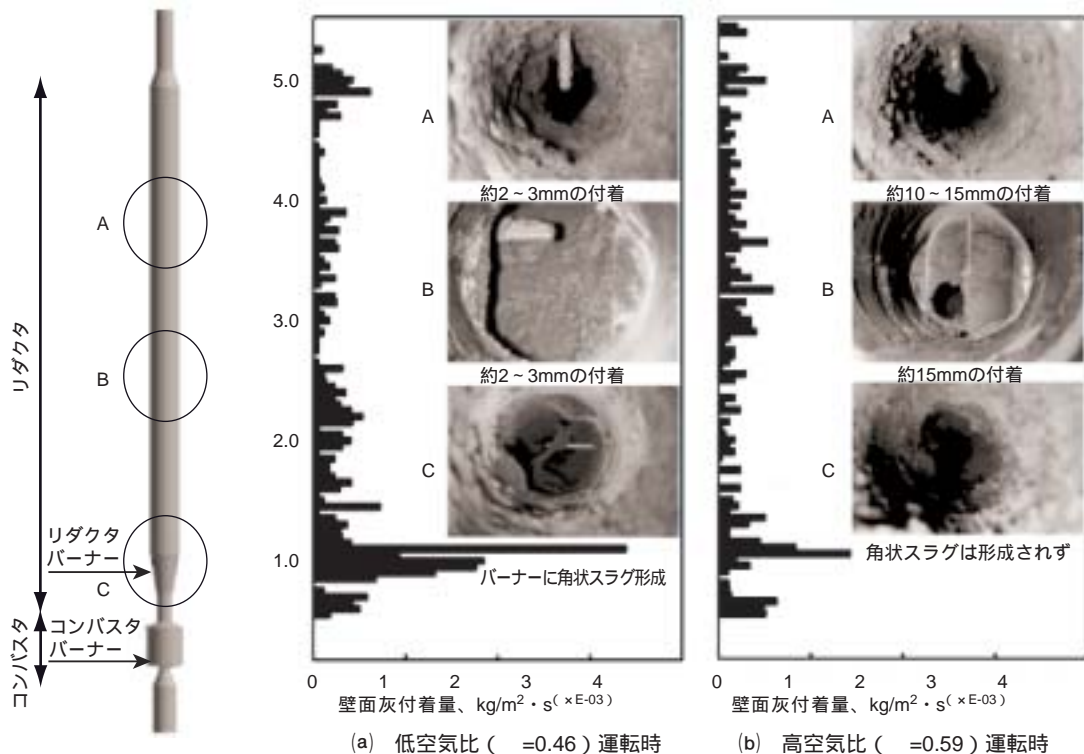


図3-5-14 2トン/日炉を対象とした灰付着解析結果

た。低空気比の $\phi = 0.46$ の場合、リダクタバーナ近傍への著しい付着が見られ、バーナ先端部に角状スラグの形成が予想される。リダクタ壁面においても、コンバスタを通過した灰およびリダクタ供給石炭中の灰による付着が予測される。一方、高空気比の $\phi = 0.59$ の場合、 0.46 の場合に比べて、リダクタバーナ周辺への灰付着量は少なく、むしろリダクタ中段から上段にかけての付着量が増加した。これらの解析結果は、ガス化試験後の炉内灰付着結果とも定性的に良く一致した²⁹⁾。

引き続き、実証機および商用機的设计・運転支援に向けた評価技術の確立をめざす。数値解析手法の改良・高度化はもとより、基礎実験装置や高度分析装置を駆使してガス化反応特性の解明、灰・チャーの生成・付着機構の解明・モデル化を進め、シミュレーションへの導入を図る。また、炭種の違いによりガス化炉特性が大きく変化することが予想されるため、炭種評価技術の開発に重点を置き検討を進める予定である。

IGCC さらに、将来は海外機を含む様々な方式の

以上、灰粒子の温度変化に伴う連続的溶融過程を灰中液相率で与え、付着/反発挙動をこれに基づき確率的に判別するモデルを構築した。

当所で開発した石炭ガス化炉数値解析コードに同モデルを導入することにより、従来困難であった灰軟化点以下の領域を含むリダクタ部全域にわたり、灰付着性予測が可能となった。

今後はさらに、付着物の焼結性を考慮し、伝熱阻害量を評価するモデルの構築へと研究をすすめる予定である。

3 - 6 今後の展開

IGCCの導入が予想されるため、これらの炉内現象を解析・評価できるツールの開発が望まれる。当研究所では、これらの課題に対応するため、様々なガス化炉方式に対応でき、炉内現象の詳細な計測・解析が可能な2～3トン/日規模の研究用ガス化炉を平成15年度に設置し、実験技術と計算技術を両輪とするガス化炉の総合評価技術を開発することによって、IGCCの実用化・本格導入に貢献していきたいと考えている。

コラム：石炭中の鉱物について

石炭中の鉱物は、(1)石炭の元となった植物に含まれていた無機成分、(2)混入した周囲の土砂、(3)石炭層形成後に、地下水や熱水から移行した無機成分から形成されているが、量的には、(2)が大部分を占めるといわれており⁽¹⁾、石炭中に含まれる主な鉱物としては、石英 (SiO_2) や粘土鉱物 (Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、Illite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) など)、Calcite (CaCO_3) や Dolomite ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) などの炭酸塩鉱物、Pyrite (FeS_2)、Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) などがあげられる⁽²⁾。

高温の炉内で生成する石炭灰の溶融特性 (付着特性) などを精度よく予測するためには、化合物組成ではなく、鉱物組成に基づいて検討することが重要と考えられており、石炭中に含まれる鉱物が高温にさらされたときに発生する形態変化 (結

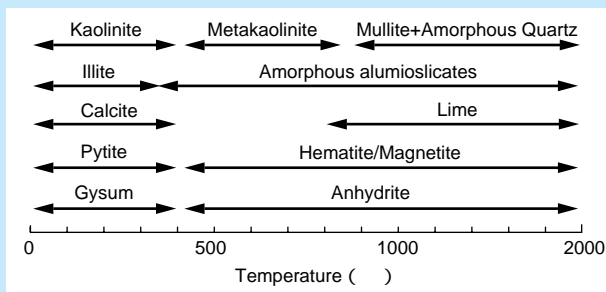


図1 石炭含有鉱物の高温での反応⁽²⁾

晶構造が変化し別の鉱物となる。図1⁽²⁾)や高温での平衡組成 (図2⁽²⁾) について研究が進められている。

参考文献

- (1) 二宮、「火炉内の石炭灰の溶融・付着現象の解明」、日本エネルギー学会誌、Vol.77、No.3、(1998) pp. 177-186
- (2) Godon Couch、「Understanding slagging and fouling during pf combustion」、IEA Coal research、(1994)

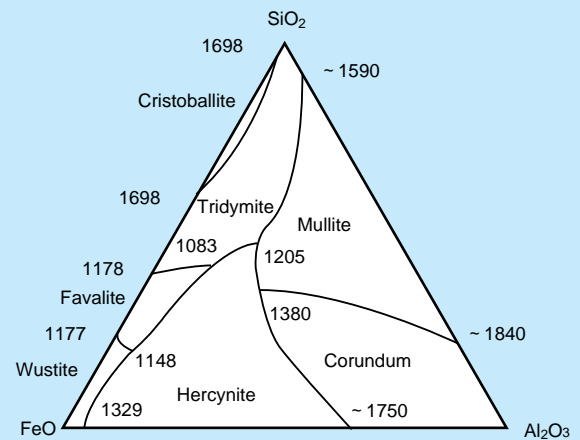


図2 FeO-Al₂O₃-SiO₂系の高温平衡組成