

石炭-水混合物の熱的前処理による 石炭ガス化プロセスの効率化

薄井 洋基*・佐野 雄二*

Improvement of the Efficiency in a Coal Gasification Process by Thermal Preconditioning of a Coal-Water Mixture

Hiromoto USUI and Yuji SANO

Abstract

Innovation of the feeding process was considered for the improvement of efficiency in a coal gasification process. Thermal preconditioning process of a coal-water mixture was developed. The estimation of the operating characteristics for a coal gasifier with the thermally preconditioned feed was carried out. The feeding condition of a coal-steam mixture was determined experimentally. The calculated results has revealed that the application of a thermal preconditioning process has various merits such as the increase in cold gas efficiency and the decrease in oxygen demand per unit production of CO and H₂.

1. 緒 言

エネルギーの安定供給、高効率利用の面から石炭ガス化技術の開発が多方面で行われて来ている。特に石炭ガス化複合サイクル発電は従来の石炭火力発電に比べて高い熱効率と少ない環境への影響が期待されており、その早期開発が検討されている。このようなシステムでのガス化炉は高温・高圧の噴流層ガス化炉が主流を占めるものと考えられ、本研究では噴流層ガス化炉への原料供給技術の開発を通してガス化効率の向上の検討を行った。

通常石炭ガス化炉への原料供給は乾式または湿式のどちらかで行われるが、乾式法では供給系における固体石炭の昇圧・定量供給にかなりの困難を伴うとされている。現在、ロックホッパー方式による乾式原料供給技術が多用されているが、操作性、経済性の面からも、もっと原料供給系の改良が行われるべきであろう。湿式法としては高濃度石炭-水スラリーを原料として供給する例が挙げられる。スラリーを供給する場合昇

圧・流量調節が容易であるという利点があるが、一般に水スラリー中の水分の蒸発潜熱ロスがあるためエネルギー効率の面からは不利であるとされている。しかしながら、Fig. 1 に示すような石炭-水スラリー (coal-water mixture 以下略してCWMと呼ぶ) の海外山元製造、スラリーパイプライン輸送、スラリータンカー輸送、タンク貯蔵等によるCWMのトータル利用システムが将来的に確立されれば、石炭のハンドリングコストの低減により湿式法の不利な点は補って余りあるものになる可能性があると思われる。更に積極的にCWMを原料とした場合のガス化効率の向上を目指すことも重要な技術課題である。CWM利用技術の改良点として二つの方法が考えられる。一つはCWM中の石炭の高濃度化の方法である。これは蒸発潜熱ロスの減少、燃焼性の向上、輸送コストの低減の観点から重要であり、高濃度でしかも流動性が良く、石炭粒子の沈降が無い状態のCWMを製造する為の粉碎方法の検討、添加剤の開発などが続けられて来ている。¹⁾粒子沈降防止の為の凝集構造の生成と、流動性向上の為の分散性増大とは相反する特性をCWMに付与することであり、このような特性 (レオロジーの分野で言うところのチキソトロピー性²⁾) と添加剤の分子構造との関連を検討

* 化学工学科

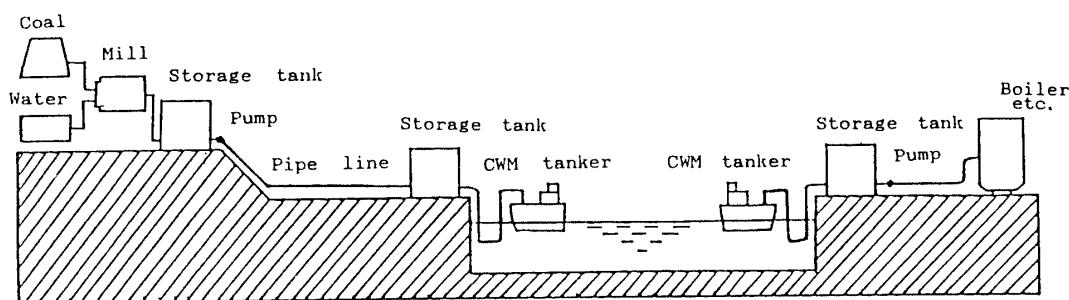


Fig. 1 Total coal chain utilized by CWM.

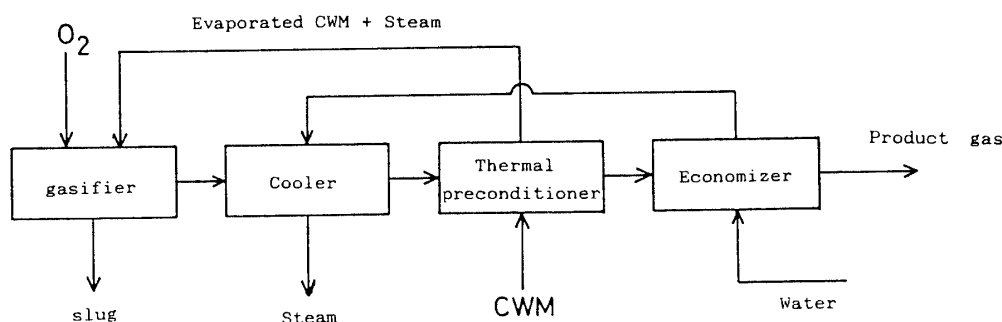


Fig. 2 A coal gasification process with the thermal preconditioning unit of CWM.

することが今後の重要な研究課題であると思われる。

第2の技術改良点としてCWMを加圧スラリー蒸発器により過熱蒸気を作りスチーム搬送としてガス化炉に供給する方法が考えられている。このプロセスのフローチャートを図2に示す。この方式だとスラリー蒸発器で熱交換した分だけ酸素原単位を節約することができ、ロックホッパーなどの乾式供給系よりも装置の簡略化ができ、更に吹き込み口ではCWM吹き込みの場合のようなアトマイザーが不要になる等の利点があると考えられる。そこでガス化炉への原料供給をスチーム搬送で行うことは石炭ガス化プロセスの改良として有効であろうと予想される。

宮谷³⁾は噴流層ガス化炉における熱回収技術の一方法として水スラリーを蒸発させスチーム搬送としてガス化炉に供給することにより熱効率が高められると指摘した。ただし実際に高濃度CWMの熱交換器中での蒸発が技術的に可能かどうかは確かめられていない。二宮⁴⁾は高濃度CWMの管内沸騰伝熱実験を行い、石炭濃度54～56 wt%で沸騰させ固気二相流を得たと報告した。しかしながら彼らの実験結果では微粒化した石炭とスチームとの混合物が得られておらず、伝熱管として直円管を用いた場合は壁からの熱流束をかなり

大きくとつても沸騰時の微粒化は困難であろうと判断される。Roffeら⁵⁾は図3に示すように伝熱管壁とCWMのジェットとの間にスチームを吹き込み、安定した固気混相流を得たと報告している。彼らの用いたCWMは石炭濃度59～61wt%、平均粒径 $10\sim 27\mu\text{m}$ 、トップサイズ $44\sim 127\mu\text{m}$ であり通常石炭ガス化炉原料として用いられているCWMよりも細かい粒径分布を持っており、ガスタービン用直接燃焼用の原料として想定されている。彼らは得られた混相流中の石炭粒子が良く分散されており、原料供給法として実用可能であろうと結論づけている。最近Novackら⁶⁾は図4に示すような流れ方向に管径を変化させた伝熱管中でCWMを沸騰・蒸発させ固気混相流を得たと報告している。最も管径の細い部分で急激な蒸発が行われることが微粒化した混相流を得るのノウハウらしいが詳細は報告されていない。彼らは同時に燃焼試験を行い、得られた石炭とスチームとの混合物が良好な燃焼性を有すると報告している。用いられたCWMは石炭濃度54～60wt%で平均粒径は $10\sim 20\mu\text{m}$ である。またTsaiら⁷⁾はガスタービン用燃焼機に熱的前処理をしたCWMを供給した場合の燃焼特性への影響を解析している。

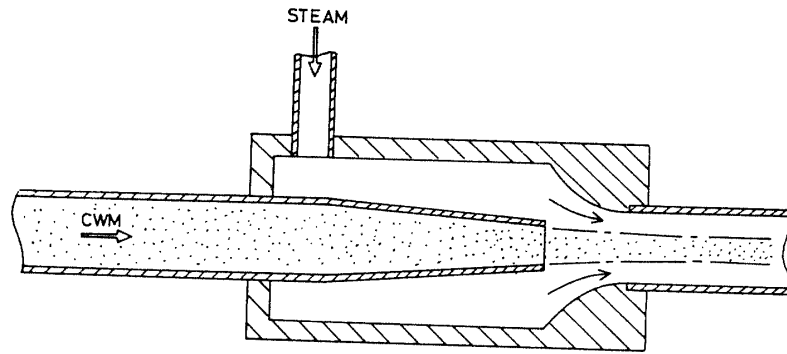


Fig. 3 Detail of the CWM injection section reported by Roffe et al.

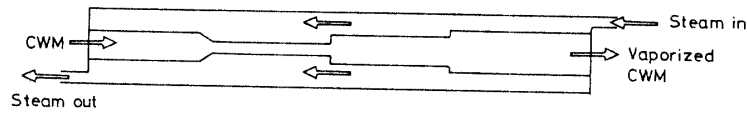


Fig. 4 CWM preheating and vaporization process reported by Novack et al.

以上述べた従来の研究結果を基礎として薄井ら⁸⁾は石炭スラリーの熱的前処理装置を作成し、スラリー中の水分を蒸発させスチーム搬送による固体石炭のガス化炉への供給が可能であることを実証した。この実験により得られた原料供給条件を用いて石炭ガス化炉の諸操作パラメータを計算し、ガス化プロセスの効率などに及ぼす熱的前処理の影響を明らかにすることを本研究の目的とする。

2. ガス化炉入口・出口の物質収支とエンタルピー収支

物質収支の計算基準として1,000kg/hの乾燥石炭供給(=F_{coal})をとる。原料炭はセレホン炭でその工業分析・元素分析結果をTable 1・2に示した。セレホン炭の総発熱量(GHV, gross heating value)は7,390 kcal/kg dry base (還元雰囲気)とした。石炭-水スラリーの固体濃度, C_wはスラリーフィードの場合は60, 65, 70wt%と変化させ、スチーム搬送型フィードの場合は実験結果より得られた実質固体濃度として55wt%を用いた。原料炭, 水, 酸素の供給量を以下のように定める。

(原料)

石炭 ; C : x₁ atm/h = 6.58 × 10⁴

(元素分析結果より)

H : x₂ atm/h = 5.51 × 10⁴

N : x₃ atm/h = 1.32 × 10³

S : x₄ atm/h = 1.18 × 10²

O : x₅ atm/h = 8.35 × 10³

水 ; H₂O : x₆ mol/h = F_{coal} ($\frac{100}{C_w} - 1$)

酸素 ; O₂ : x₇ mol/h

ここで酸素供給量は初期値20,000mol/hで仮定し、後でエンタルピー収支が合うように収束計算を行う。次に出口ガス成分の流量を以下のように表す。

H₂ : y₁ mol/h

CO : y₂ mol/h

CO₂ : y₃ mol/h

H₂S : y₄ mol/h

N₂ : y₅ mol/h

CH₄ : y₆ mol/h

H₂O : y₇ mol/h

またガス化炉条件として以下の値を設定する。

炉内圧力 40Kg/cm²G

炉内温度 1,400 °C

ガス化反応の平均定数⁹⁾よりガス化炉内温度1,400°CではCH₄の生成量は極く微量であると推定されるので、ここでは計算の簡略化のためにy₆=0と仮定する。この時下記の物質収支式が得られる。

C : x₁ = y₂ + y₃ (1)

H : x₂ + 2 x₆ = 2 y₁ + 2 y₄ + 2 y₇ (2)

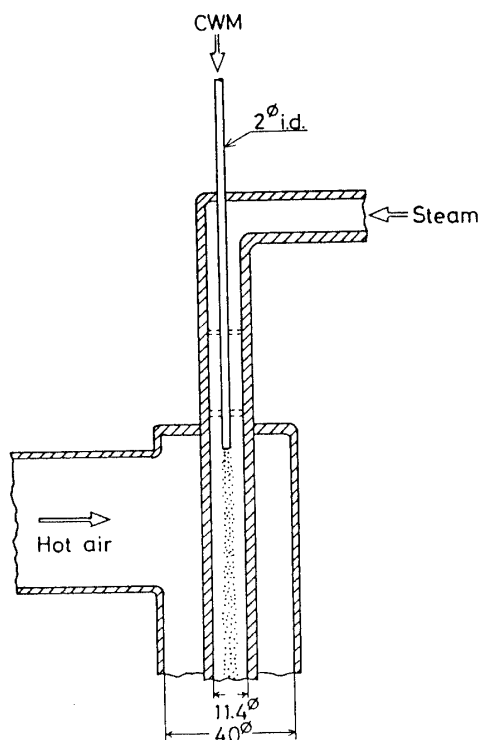


Fig. 5 Thermal preconditioning process developed by Usui et al.

Table 1 Proximate analysis of coal

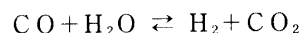
	Wet basis, wt%			
	Fixed Carbon	Volatile	Ash	Moisture
Before thermal pretreatment	55.5	40.4	1.1	3.0
After thermal pretreatment	56.2	39.8	1.0	3.0

Table 2 Ultimate analysis of coal

	dry basis, wt%			
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulphur
Before thermal pretreatment	78.3	5.44	1.83	0.41
After thermal pretreatment	78.9	5.51	1.85	0.38

$$O : x_5 + x_6 + 2x_7 = y_2 + 2y_3 + y_7 \quad (3)$$

次に文献⁹⁾の結果より



の平衡関係として次式を得る.

$$K = \frac{y_1 y_3}{y_2 y_7} = 0.295 \quad \text{at } 1400^\circ\text{C} \quad (4)$$

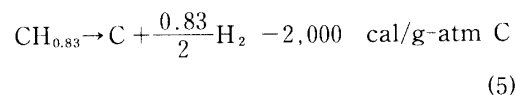
S, Nのバランスより

$$y_4 = x_4, \quad y_5 = \frac{1}{2}x_3$$

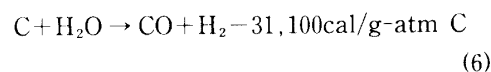
故に(1)~(4)において未知数は y_1, y_2, y_3, y_7 の4ヶなのでこの連立方程式を代数的に解くことが出来る.

次にガス化炉内での反応は簡略化して以下のように考える.

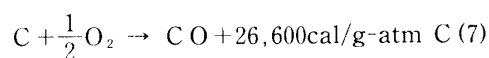
<Pyrolysis>



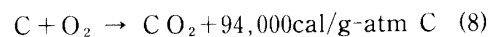
<Steam reforming>



<Partial oxidation>



<Combustion>



(5)~(8)式のそれぞれの反応量は物質収支の結果より

$$(5) \text{式} \rightarrow x_1 \quad \text{g-atm}$$

$$(6) \text{式} \rightarrow x_6 - y_7 \quad \text{mol}$$

$$(7) \text{式} \rightarrow y_2 \quad \text{mol}$$

$$(8) \text{式} \rightarrow y_3 \quad \text{mol}$$

故に反応エンタルピーの総和を H_1 (cal/h)とすると

$$H_1 = -2,000x_1 - 31,100(x_6 - y_7) + 26,600y_2 + 94,000y_3 \quad (9)$$

原料入口でのエンタルピー: H_2 (cal/h)

$$H_2 = \{C_{p,coal} \times F_{coal} + C_{p,water} \times x_6 \times 18\} (T_{in} - 25) + 10,510x_6 \quad (10)$$

但し, 原料がCWMではいる場合は蒸発潜熱の項: $10,510x_6$ は零とおく. なお, O_2 は簡単のため 25°C で吹き込むものとした.

ガス化炉出口のエンタルピー: H_3 (cal/h)

$$H_3 = \{C_{p,H_2} \times y_1 + C_{p,CO} \times y_2 + C_{p,CO_2} \times y_3 + C_{p,H_2S} \times y_4 + C_{p,N_2} \times y_5 + C_{p,H_2O} \times y_7\} \times (T_{out} - 25) \quad (11)$$

(9) (10) (11)のバランスより

$$H_1 = H_3 - H_2 \quad (12)$$

これより、 T_{out} を計算する。

ただし (9)~(11)式中の C_p は $25^\circ\text{C} \sim T_{out}$ or $25^\circ\text{C} \sim T_{in}$ の間の平均比熱を用いるものとする。

T_{out} が $1,400^\circ\text{C}$ と異なる場合は通常の挟み打ち法により収束計算を続行する。

3. 結果と考察

計算結果を Table 3 に示した。また、クールウォータにおける石炭ガス化複合発電実証試験(CWCGP)の結果¹⁰⁾を比較の為、Table 4 に示す。CWCGPにおいて湿式原料(石炭-水スラリー)供給の場合、スラリー濃度59wt%なので、本計算結果のRUN No.1と比較す

ると冷ガス効率は設計値よりも少し高く酸素消費量はかなり低い結果が得られた。これは(1)、本計算においてはガス化炉からの熱損失が考慮されていない事、(2)、炉内温度がCWCGPでは 1400°C 一定とはいえない事、この為平衡状態が少し本計算結果よりずれている可能性がある事、(3)、スラッグの持ち出し顕熱を本計算では考慮にいれていない事などが、差が出てきたことの原因と考えられる。しかしながら全体として本計算結果は実際の石炭ガス化炉の結果とほぼ満足できる一致を示しており、これより原料供給条件を変化させた場合の結果も信頼できるものと考えられる。

Table 3のRUN No.1~3を比較するとスラリー濃度を高くした場合、冷ガス効率の上昇、酸素消費量の低減が予想され、従来から言われているように石炭-

Table 3 Calculated results of operating parameters for a coal gasifier with and without thermal preconditioning of CWM (at $P=4\text{MPa}$ and $T_{out}=1673\text{K}$)

RUN No.	1	2	3	4	5
slurry temp, T_{in} ($^\circ\text{C}$)	40 (CWM)	40 (CWM)	40 (CWM)	250 (steam+coal)	400
slurry conc., c_w (wt%)	60	65	70	55	55
coal feed rate, F (dry kg/h)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
steam feed rate, S_F (kg/h)	667	538	429	818	818
feed rate of oxygen, O_F (Nm^3/h)	537	510	489	400	369
gas flow rate, G (Nm^3/h)	2,146	2,130	2,110	2,361	2,402
generation rate of steam, S_o (kg/h)	318	202	110	296	264
gas composition (volume % dry bases)					
H_2	30.55	30.03	29.32	36.88	37.95
CO	58.27	61.96	65.58	55.45	55.44
CO_2	10.37	7.20	4.28	6.93	5.89
H_2S	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11
N_2	0.69	0.69	0.70	0.63	0.61
Total	100	100	100	100	100
cold gas efficiency, η (%)	74.0	76.3	78.1	83.9	86.3
flow rate of ($\text{H}_2 + \text{CO}$) (Nm^3/h)	1,906	1,966	2,002	2,180	2,243
O_2 Nm^3 per 1000Nm^3 of $\text{CO} + \text{H}_2$	281	259	244	183	165

definition of cold gas efficiency,

$$\eta = \frac{(\text{GHV of generated gas}) \times (\text{gas flow rate})}{(\text{GHV of coal}) \times (\text{Feed rate})} \times 100(\%)$$

Table 4 Cool water coal gasification plant (CWCGP) performance summary¹⁰⁾

(Gasification plants)	design	performance
Carbone conversion (%)	95	98
Coal concentration (%)	60	59
Cold gas efficiency (%)	71.2	73.7
Oxygen demand (m ³ O ₂ /1000m ³ product gas(H ₂ +CO))	421	390
(Electric power generating parts)		
Gas turbine power (MW)	64.5	69.5
Steam turbine power (MW)	52.8	42.7
Total power (MW)	117.3	112.2
CWCGP auxiliary power required (MW)	6.1	6.9
O ₂ plant power demand (MW)	18.4	17.8
Net power output (MW)	92.8	92.1
Heat rate (kcal/kwh)	2863	2812

水スラリーの高濃度化は、ガス化効率の面からも有効であることが明らかである。RUN No.4 は熱前処理により得られた250°C、55wt%の石炭-スチーム混合物を原料として供給する場合の結果であり、RUN No.5 は更に加熱し、400°Cの石炭-スチーム混合物を原料として供給する場合の結果である。熱処理の場合の結果をスラリー供給の場合と比較すると以下の諸点が指摘できる。

1. 熱前処理を行った場合、冷ガス効率が大幅に上昇する。
2. (H₂+CO) に対する酸素消費量は熱前処理で大幅に減少する。
3. スチーム生成量は熱前処理でも余り増加しない。

以上の点から、熱前処理段階での熱回収をうまく行えば、ガス化プロセスの高効率化に提案したプロセスの組み込みが有効であると判断される。特に石炭ガス化複合発電の実証(クールウォータープログラム)に関する荒木¹⁰⁾の報告によるとO₂プラント用動力は発電端出力の16%を占めており、酸素消費量の減少は石炭-水スラリーの熱的熱前処理プロセスの適用が有効であることを示唆している。

4. 結 言

石炭-水スラリーを熱的に前処理し水蒸気搬送による固気二相流として石炭ガス化炉に供給することが、石炭ガス化プロセスの高効率化に有効であることを示した。石炭ガス化プロセスに本研究で提案した原料供給技術を適用する為にはもう少しスケールアップした実験装置で長時間運転の安全性などを確かめる必要があるが、現段階において水蒸気搬送による原料供給が

可能であることが確かめられたことは意義があると思われる。本報告ではこのプロセスを適用した場合のガス化炉運転条件の改善を定量的に示した。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費重点領域研究 No.62603014, No.63603014 No.01603012 の援助を受けて行ったので記して深謝致します。また計算結果と実プロセスの対応についての有益なコメントをいただいた宇部興産(株)片桐光太郎様に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 薄井 洋基: 化学工学, **50**, 242(1986)
- 2) Usui, H. and Sano, Y.: J. Chem. Eng. Japan, **18**, 519(1985)
- 3) 宮谷 和夫: 燃料協会誌, **62**, 874, (1983)
- 4) 二宮 善彦, 森 俊之, 平戸 端穂: 化学工学協会第50年会講演要旨集 I.113 (1985)
- 5) Roffe, G and Miller, G.: ASME paper 85-GT-198(1985)
- 6) Novack, M, Roffe, G, and Miller, G.: ASME Paper 87-GT-268 (1987)
- 7) Tsai, C, Noback, M and Scaroni, A. W.: Proc. of Fourth Annual Pittsburgh Coal Conference, p.428 (1987)
- 8) 薄井 洋基, 佐野 雄二: 化学工学論文集 投稿中 (1989)
- 9) 馬場 有政 他: 石炭化学工業, p.163, 産業図書(1960)
- 10) 荒木 成光: 燃料協会誌, **64**, 973 (1985)

(平成元年3月29日受理)