

「北海道工業開発試験所（北海道工業技術研究所）で行われた石炭ガス化研究」

北野 邦尋

旧北海道工業技術研究所/北海道工業開発試験所

要旨

1970 年代半ばに開始され、その後 25 年以上継続したサンシャイン計画の下で、北海道工業開発試験所（北海道工業技術研究所）は、石炭ガス化研究に参加した。主な研究課題は、賦存量は多いものの、石炭の産地（炭種）によって大きく性質の異なる石炭の「ガス化特性（反応性や灰の性質）の研究」であった。

最近では、石炭は環境負荷が高いとされ、その利用にネガティブな意見が強いが、石炭ガス化の目的は、石炭を酸素や水蒸気と高温で反応させて、クリーンな燃料・合成ガス原料（主な成分は、水素や一酸化炭素）を製造する事や石炭の直接燃焼に比べ大きく発電効率が高い（結果として発電所からの二酸化炭素排出量を低減する）石炭ガス化複合発電の燃料を製造する事であった。本稿では、これら研究目的の理論的な背景と、炭種によるガス化特性の差異を考慮した利用法の開発を行ったプロジェクトについて述べる。

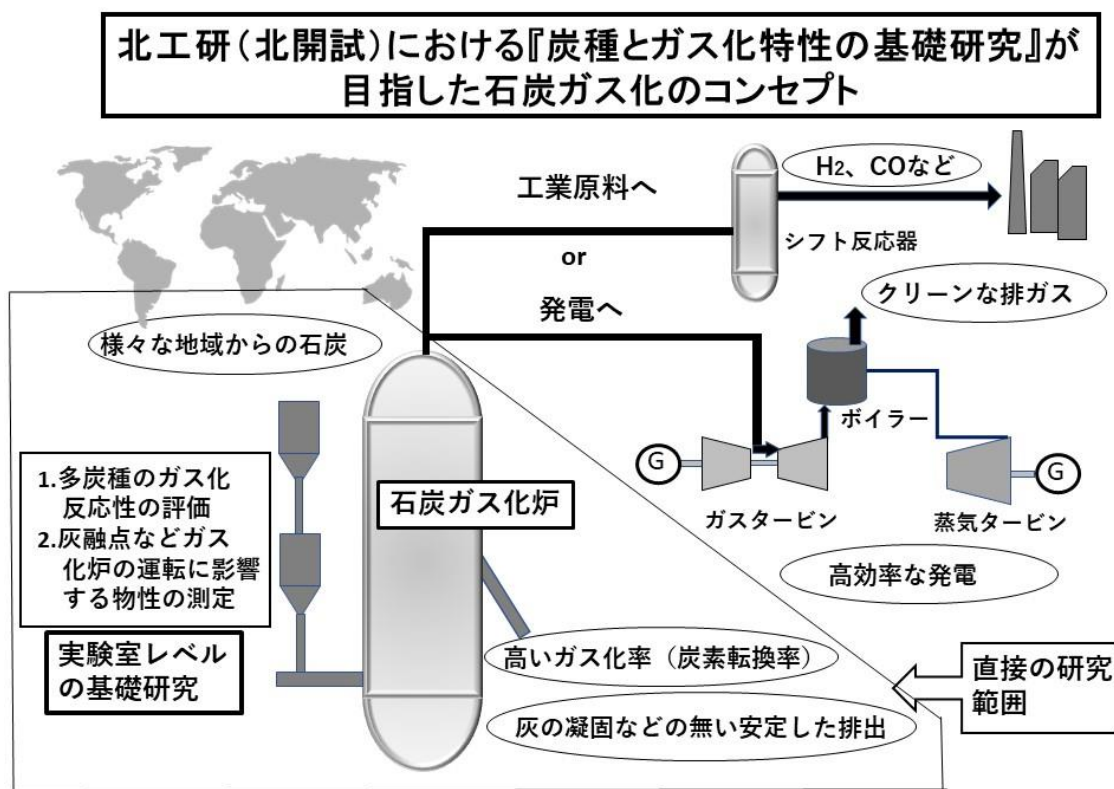


図 1. 北工研（北開試）が行った石炭ガス化研究の位置づけ

1. 始めに

地球環境の変化に人々の関心が向けられるようになって久しいが、最も深刻で解決が難しい問題は地球温暖化の問題である。温暖化の原因の一つは人類の活動に伴って環境へ排出される温暖化ガスであると考えられ、代表的な温暖化ガスである二酸化炭素の排出量削減が人々の大きな関心事項となっている。

二酸化炭素排出量を削減するために、石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の使用量を減らす努力が進められて居り、中でも、得られるエネルギーに対して二酸化炭素の排出量が多いとされる石炭の使用量を減らすことが求められている。

このような状況の下、北海道工業開発試験所（北海道工業技術研究所）（以下「北工研」と記述）で行われた石炭ガス化研究について「AIST 研究秘話」に投稿する様にとのご依頼を頂いた。今の時代にマッチしないテーマであること、当該研究はサンシャイン計画（後にニューサンシャイン計画）の下で私が工業技術院に勤務する以前の 1970 年代から 20 年以上の長きにわたって行われたものではあるものの、プロジェクト終了から 30 年以上時間が経過しており、私自身の問題として、正しく記憶を呼び起こすことが出来る自信を持てず、執筆をお引き受けするか否か大いに逡巡した。しかし、当時の仲間やお世話になった方々の事を思い出し、兎に角何か書いてみようと思い直して、書き始めることとした。

従って『革新的な技術はどのようにして生まれたか—AIST における革新的研究誕生秘話—』と言うタイトルに相応しいのか、特に現在、石炭利用の抑制が社会の一般的なコンセンサスとなっている状況の下で“革新的な技術”と言えるのかと言う大きな疑問はあるものの、一つの歴史として思い出せる範囲で書く事をお許し頂きたい。

2. 石炭ガス化の歴史的経緯とサンシャイン計画

石炭は、数千万年から数億年前（2 億数千万年前から 1 億年前）の植物が地中に埋もれ、圧力や熱によって変質したものであり、燃焼させることにより熱エネルギーを得ることが出来ることは古代ギリシャの時代から知られていた。石炭の使用量が飛躍的に増大したのは、18 世紀後半の産業革命に伴う蒸気機関を利用した動力需要の増大に伴ったものであったと考えられる。

蒸気機関の駆動や暖房のために、そのまま石炭を燃焼させた場合、炭素を燃焼させた時に生成する二酸化炭素の他、所謂“大気汚染物質（二酸化硫黄や SO_x （硫黄酸化物）、 NO_x （窒素酸化物）や煤などのダスト）が発生する事がある。例えば、1950 年代のロンドンで発生したスモッグにより 1 万人以上の死者が出たことはよく知られている。石炭を家庭用燃料として用いた場合には、排ガス処理を行う事は極めて難しいので、発電を含む工業原料として集中的に使い、脱硫・脱硝設備やフィルターによって排ガスを処理してから環境に放出する方法が取られる様になってからは、先進国での、石炭を原因とする有毒なスモッグの発生は抑制される様になったものの、世界的には、未だ石炭の直接燃焼による大気汚染に悩む地域も存在する。

このような問題に対処するために石炭のガス化を行う意味は、固体である石炭をガスとして流体化し、輸送などの取り扱いを容易にすることと、管理された工程で、集中的に石炭からのエネルギーや原料を取り出し、同時に発生する大気汚染物質や廃棄物を最小限にすることにあると考えられた。このような考えの下で行われた石炭ガス化プロセス開発では、低カロリーガスの製造を目的とした流動床ガス化炉、噴流床ガス化炉などの技術開発が、企業、大学、研究機関との連携により進められた。更に水素を中心とする原料ガスを製造するためのガス化炉の開発も進められることとなった。これらのニューサンシャイン計画の時間的経緯を下記に示した。¹⁾

	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
					要素研究			制作・建設				運転研究			解体研究						
石炭利用水素製造																					
低カロリーガス化																					
			運転研究																		
流動床方式																					
							設計		制作・建設				運転研究		解体研究		実施FS及び要素研究				
噴流床方式																					

図2 ニューサンシャイン計画における石炭ガス化研究（プロセス開発中心に）¹⁾

図2に示したサンシャイン計画/ニューサンシャイン計画におけるプロセス開発研究に対して、北工研を含む国立研究所では、これらの開発研究の補完的研究として、石炭の物性やガス化特性の基礎的な研究を担当した。

3. 北工研における石炭ガス化研究の動機とプロジェクトで行った事

3.1 北工研で行った研究の位置づけ

北海道には多くの炭鉱が存在していたこともあり、北工研（当時は北海道工業開発試験所）では、サンシャイン計画以前から、内外の石炭を対象とする様々な研究の歴史を有していた。この中では、実験室規模の基礎的な研究に加えて、工場仕様の建物内に小型の反応器を設置し、実際に高温、高压の装置（粉体を扱う流動層など）を運転して活性炭などの“製品”の製造実験を行う装置工学的な研究が、北工研の特徴の一つであり、サンシャイン計画の下で

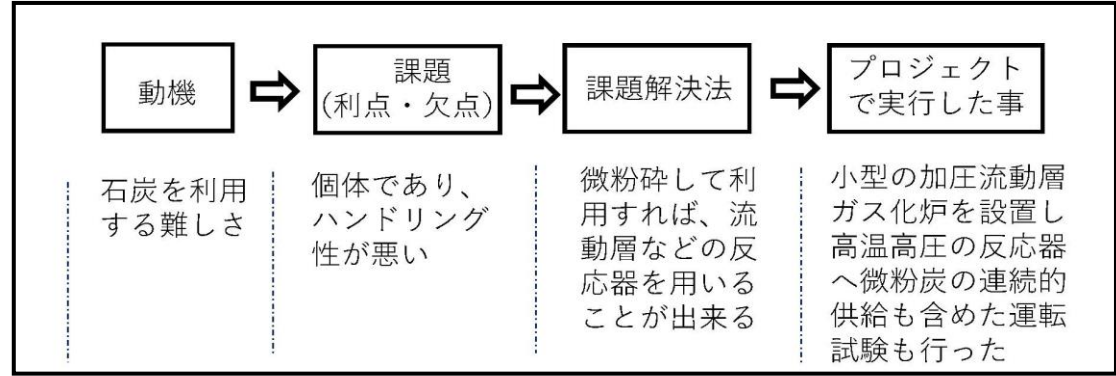


図3 北工研の経験を活かし、小型の加圧ガス化炉を用いた試験も実施

行った石炭ガス化研究においても、小型の加圧流動床型ガス化炉を用いた原料の連続供給、生成灰の連続排出の運転試験をも行う事とした。(図3)

また、サンシャイン計画では、エネルギーセキュリティの観点から、石油や天然ガスを補完する資源としての石炭のクリーンな利用法を開発することも一つの目的としていたが、北工研では、国内炭だけで石炭ガス化原料の需要を満たすことが難しいことも考え、海外からの輸入石炭も含めた、様々な炭種を対象とする研究を行うこととなった。(図4)

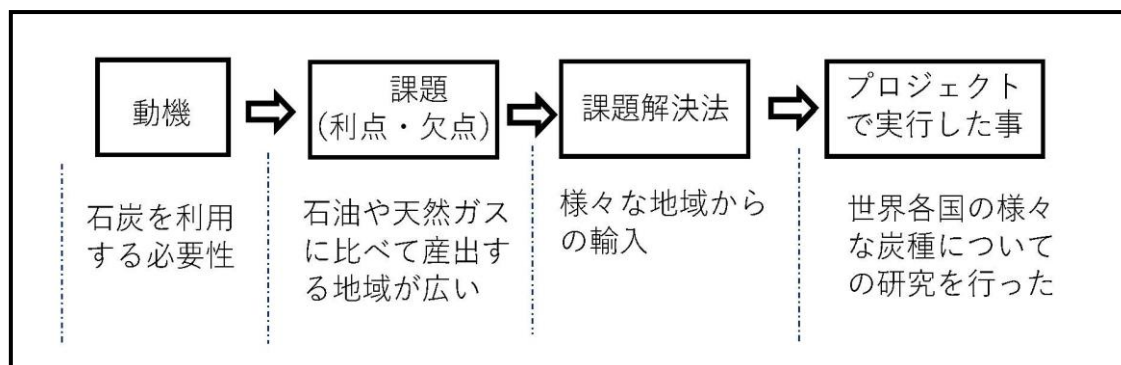


図4 世界各国から輸入される様々な石炭のガス化特性を検討

即ち、北工研の石炭ガス化研究では、それまでの経験を活かして、国内外の様々な石炭について、実験室規模で反応性や灰物性などの“ガス化特性”を測定すると共に、小型の実験炉を運転し、原料としての石炭を利用する場合の問題点を抽出することを目的とした研究が行われた。

ただし、図2に示した石炭利用水素製造や低カロリーガス化噴流床方式の技術開発では、ガス化によって生成した灰を熔融スラグとして排出する方法の開発が行われたため、1500℃以上の高温でガス化炉が運転されることが多く、石炭の炭種による反応性の差は小さくなるため、必ずしも、北工研の実験室規模で得られた炭種毎のガス化反応速度の測定値が直接的にプロセス開発と結びついたとは言いが出来ない。以下に述べる北工研による研究成果(炭種によるガス化反応性の差、炭種による融点等高温物性の差)は、流動床ガス化炉の運転指針の提示や、炭種によるガス化特性の差の科学的理解の増進に繋がったと考えている。

3.2 石炭ガス化でどの様な“ガス”を得ようとしたのか

石炭から得られるガスは、CO, H₂, CO₂, CH₄などが考えられ、主にCH₄の製造を目的とする高カロリーガス化、H₂やCOを主成分とする合成ガスの製造を目的とする中カロリーガス化、発電用燃料の製造を目的とする低カロリーガス化に分類される。

石炭が加熱されると400℃～600℃で、まずは熱分解反応が進行し、CO, H₂, CO₂, H₂OやCH₄を主成分とする炭化水素ガスが生成し、チャーやコークスと呼ばれる分解残さが生

成する。この過程を利用した有機化学物質や製鉄用コークスの生産は、古くから行われており、加熱速度の違いによる生成物の違いなど、基礎研究としても興味深い点があり北工研でも研究が行われたが、今回は、熱分解よりも高い温度で行われる中カロリーから低カロリーガスの製造を目的とする石炭ガス化研究について述べることにする。中・低カロリーガスの製造目的は合成ガスや発電用燃料の製造であり、熱分解の残さであるチャーもガス化し、石炭中の炭素を高効率で利用し、 H_2 や CO を製造することを目的としている。

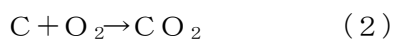
石炭は複雑な高分子化合物であり、実際の石炭ガス化炉内での反応は複雑で、本来単純な反応式で表わすことはできないが、ここで石炭中チャー中の炭素分をCで近似して、素反応式を基に、石炭中の炭素を出来るだけ効率良く利用する方法を考えてみる。

石炭ガス化の素反応は、以下の熱分解反応、気固反応、気体-気体反応が考えられる。

熱分解反応

石炭 $\rightarrow H_2O, CO_2, CO, C_2H_6,$
 $CH_4,$ タール, $H_2,$ チャー (1)

気固反応



(ここでCはチャー中の炭素分
を表すこととする)

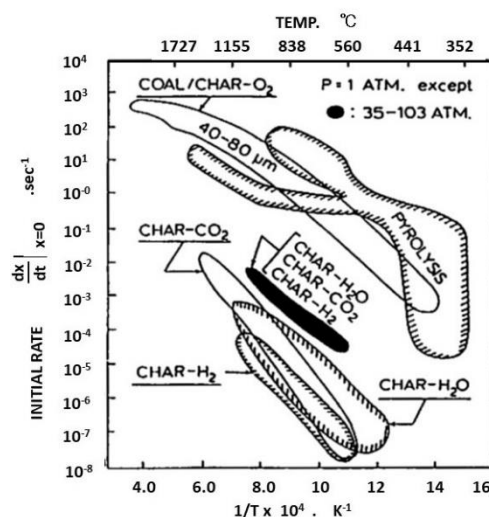


図5 気固ガス化反応の速度比較²⁾

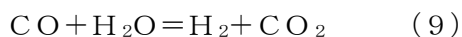
図5に各気固反応の反応速度の比較²⁾を示し

た。一般に熱分解反応と燃焼反応は他の反応に比べて速度が大きく、ガス化炉に投入された石炭は、初めに熱分解を受けてチャーを生成しこのチャーのガス化反応が石炭ガス化の律速段階となっていると考えられる。従って、石炭中の炭素の利用率を上げるためには、このチャーのガス化を進める必要がある。チャーのガス化の主反応である(4)、(5)の反応は、吸熱反応であり、反応を進めるためには、なんらかの熱源が必要であり、

(1)、(2)の“燃焼反応”を利用するのが現実的であり、ガス化原料の石炭の一部を熱源とする部分燃焼法を利用することが一般的である。従って、石炭ガス化を工業的に行う“石炭ガス炉”では、反応器内で燃焼反応と、ガス化反応が併存することとなる。ガス化炉内では、以下の様な気体と気体との反応も起こると考えられ

気体-気体反応





ガス化炉内の反応温度や滞留時間が十分に確保できると(9)で示す平衡反応が、ガス化炉から排出されるガス組成を決めることとなり、生成ガスの組成は、計算により図6の様に求めることが出来る³⁾。ガス化プロセスの目的が一酸化炭素と水素の製造にある場合は、生成ガス中に残留水蒸気や二酸化炭素が含まれないことが望ましい。同図からこれらの成分の濃度が実質的に0になる温度を求めることができる。またこの温度以上に反応温度を上げても実質的ガス組成の変化は無く、むしろ生成ガスによって系外に持ち出される熱量が増大することになる。従ってここで求めた温度が平衡論によるガス化炉の最適運転温度となる。

3.3 発電を目的とした場合、なぜ“燃焼”ではなく“ガス化”なのか

石炭を原料として発電を行う方法は、幾つか考えられる。最も単純で古くから行われていた方法は、石炭を燃焼させ、燃焼熱で蒸気を発生させて、蒸気タービンを駆動して電気を得る方法である。これに対し石炭を一旦ガス化してから電気エネルギーを得る石炭ガス化発電のメリットとは何であろうか。

石炭が持つエネルギーを蒸気を介して仕事に変える熱機関は、ランキンサイクルと呼ばれ、ボイラ、タービン、復水器、ポンプで構成される。ボイラでは、石炭の燃焼によって圧縮加熱蒸気を作ってタービンに送る。タービン内で蒸気が体積膨張して、蒸気タービン発電のための機械的エネルギーを得ることが出来る。

ランキンサイクルの効率を上げるためには、タービン入口の蒸気圧力と温度を高くすることが必要であり、水蒸気温度 374.2℃および圧力 22.1MPa(225kgf/cm²)の臨界温度を超える超臨界圧発電(最近では超超臨界圧)も行われている。しかしながら、タービン材料の耐久性や溶接などの施工技術の困難さから、限界に近づいていた。(当時の蒸気タービンを用いた微粉炭火力の送電端発電効率は35%程度であり、後の超超臨界圧発電でも40%程度と理解している。)

そこで、石炭ガス化ガスを燃料に高温化の可能なガスタービンで燃焼させ、高温の排出ガスから熱を回収して蒸気を発生させて、蒸気タービンを回して発電するコンバインドサイ

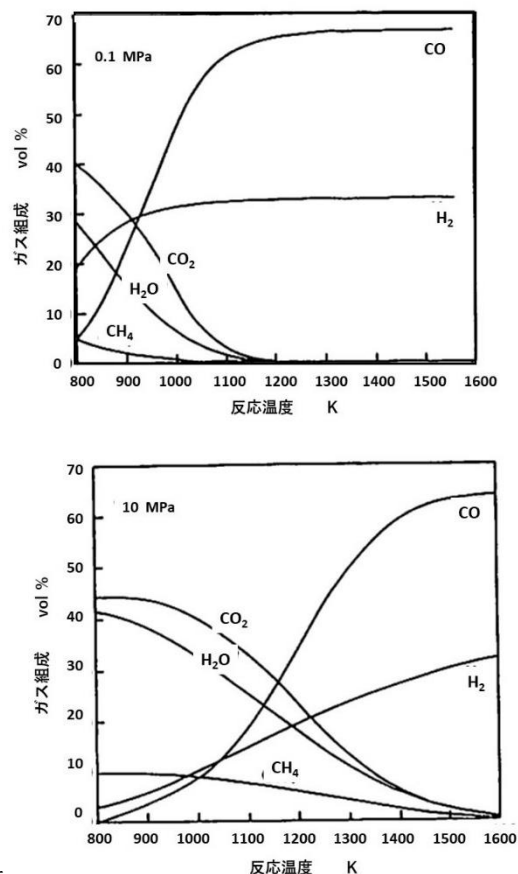


図6 反応温度と平衡ガス組成
(O₂:H₂O = 1:2)³⁾

クル発電の考え方が注目された。(この場合、50%弱の送電端発電効率が期待できる)

石炭の直接燃焼に比べて排出ガスがクリーンであること、高い送電端効率を期待できることが、石炭ガス化を行う事の主な理由であった。

3.4 石炭ガス化炉運転条件に影響する諸因子

前項では、石炭ガス化が石炭直接燃焼に比べ高い効率を達成できる可能性が、石炭ガス化研究を推進する一つの動機となったことを述べた。また資源としての石炭は世界中に広く賦存しており、石油や天然ガスの様な偏在化が無いとのメリットもあり、エネルギーセキュリティの面からもその利用に期待を持つことが出来た。しかし、この様なメリットが、実は石炭利用上の大きなデメリットとなる。それは炭種による性質の違い幅が極めて大きい事である。

実際の石炭ガス化炉で原料・燃料として用いる場合、複雑な有機、無機化合物の混合物としての石炭の物理的、化学的特性に基づく配慮が必要であり、この為に、石炭の物性・反応性に関する実験的検討による情報が必要な場合が多い。以下に石炭ガス化炉の運転条件決定に影響する幾つかの因子について北工研で得られた成果^{4) - 10)}を中心に紹介する。

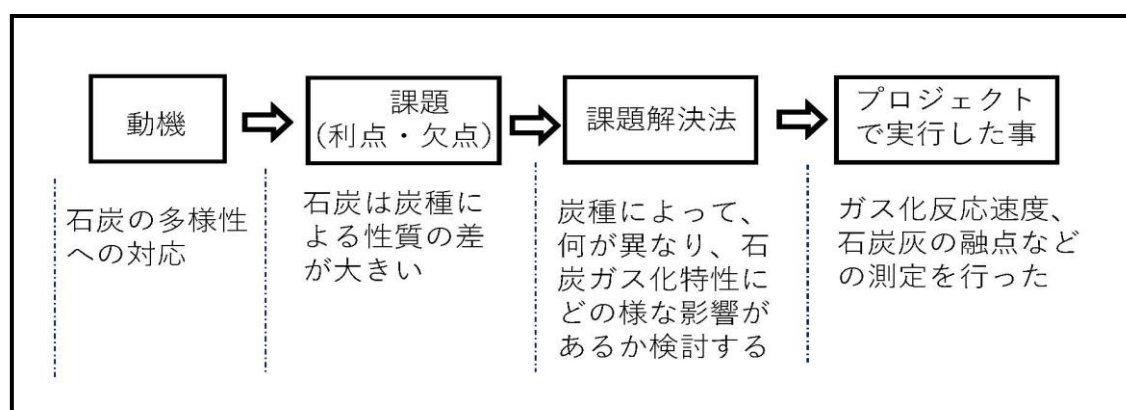


図 7 炭種によるガス化特性の内、反応性と灰融点に注目

3.5 ガス化反応性

石炭はその銘柄（産地鉱区）によって性質の違いが大きい。これは石炭のガス化反応についても、石炭をカーボンCとして表す単純な表式では十分ではないことを示唆しており、実測によっても炭種によるガス化反応性の差が示された。

3.5.1 見かけ反応速度式

前述の様に、高温の石炭ガス化炉に石炭を投入した場合、先ず熱分解反応が進行し、石炭チャーが生成し、石炭チャーのガス化が律速段階となるので、ガス化炉の設計や運転条件設定の目安として石炭チャーの見かけの反応速度を知ることが重要である。森¹¹⁾は、当時提案された見かけガス化速度と反応速度の関係を図8の様にまとめていた。図に示され

ている様に反応率 x が 0.8 以下では 4 式とも大きな差が無くほぼ同等の値を示している。これに対して x が 0.8 以上では古沢ら、橋本ら、笠岡らの式では大きな差が無いが、武田らの式（北工研での測定）では反応速度の低下が見られた。

目標とするガス化反応率が比較的低い場合には、どの反応速度式を使っても大差なく反応速度を計算でき、目標反応率達成に必要な石炭粒子のガス化炉内滞留時間も推算することができる。しかしながら当時開発されつつあったガス化炉は通常 $x > 0.9$ 以上の高いガス化反応率を目標とする場合が多く、この場合には、反応末期のガス化反応速度の差が、ガス化炉の設計に大きく影響することの考慮が必要であることが明らかとなった。

更にここに示された各速度式は、初期反応速度や表面積、各定数等実測によって決定される値を含んでおり、炭種の差、ガス化剤の種類、圧力、温度のガス化反応に及ぼす効果についてより詳細な検討が必要であると考え、二酸化炭素、水素、水蒸気と石炭チャーの反応についての測定を行った。

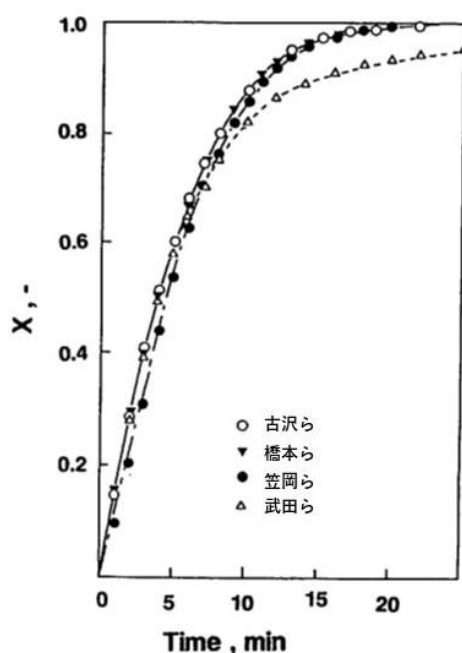


図 8 各種速度式から計算した反応率の時間変化¹⁾

3.5.2 二酸化炭素によるガス化

図 9 に石炭を 1073K で乾留したチャーを、1073K、1.6MPa で二酸化炭素によりガス化した時の未反応率 $(1-X)$ の経時変化を示した。大まかに言ってベルガ (Beluga) 炭の様に石炭化度の低い石炭は反応が速く、ブレアソール (Blair Athol) 炭、大同 (Datong) 炭の様に石炭化度の高い石炭は反応性が低い。 $(1-X)$ は片対数プロットではほぼ直線的に減少しているが、図中破線で示した様にベルガ炭、太平洋 (Taiheiyō) 炭等では反応末期に反応性の低下が観察された。

北工研では様々の炭種のチャーを対象として二酸

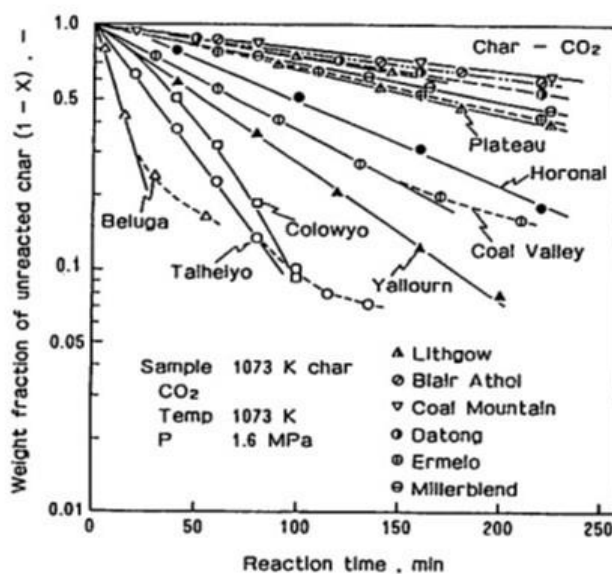


図 9 二酸化炭素・チャー反応における重量減少⁵⁾

化炭素に加えて、水素や水蒸気についても、同様な測定を行ったが、ここでは省略する。

3.5.3 石炭チャーガス化反応の支配因子

図9に示した様に石炭は、炭種によってガス化反応性が大きく異なり、またある炭種では、反応の末期に反応性の低下を示すものがあることが明らかとなった。実際のガス化炉においては、石炭粒子のガス化炉内滞留時間を制御して、目標とする炭素転換率を得ようとするのが一般的であるが、炭種によっては、ガス化炉内滞留時間を長くしても、目標とする炭素転換率が得られない可能性があるとの実験結果であり、反応末期のガス化反応性の変化について科学的な説明を行うための測定を行う事とした。

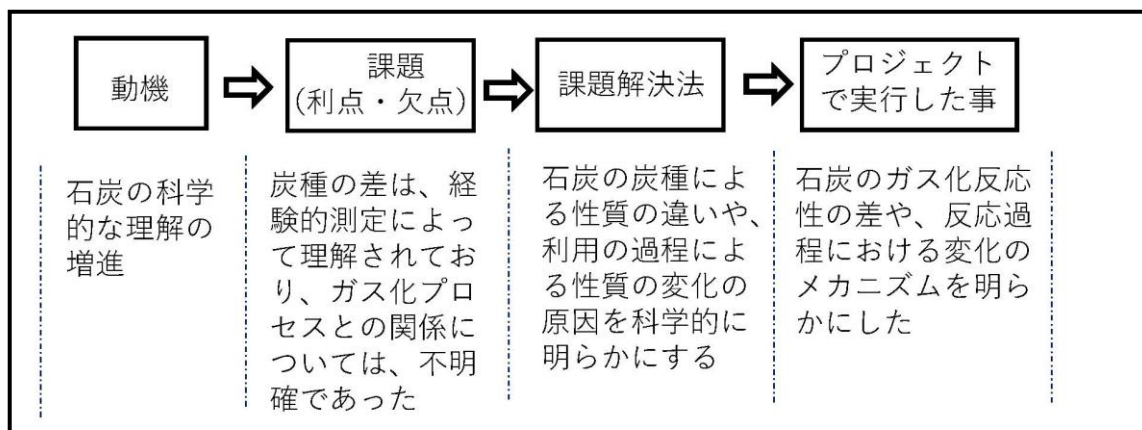


図10 石炭チャーの炭種による違いのメカニズムの検討

当時も、このような炭種の違いによるガス化反応性の相違を説明しようとする試みが多くの研究者によってなされており、石炭のガス化反応性に影響する因子として石炭化度あるいは炭素構造、細孔構造あるいは表面積、含有鉱物質あるいは含有金属等が検討されていた。北工研では、表面積の影響と先に述べた高反応率下での反応速度低下のメカニズムについて注目し研究を進めた。

石炭のガス化反応に対する表面積の重要性について多くの報告があったが、石炭のガス化反応性との相関に関しては、統一的理解が得られてはいなかった。図11に各種石炭チャーの反応途中での表面積 S_x の変化をガス化反応率 x に対して測定した結果を示した。尚、表面積の測定は、触媒化学で一般的に用いられるBET法（ここでは窒素吸着）を用いた。反応の進行に伴う S_x の変化はどの炭種でも類似して

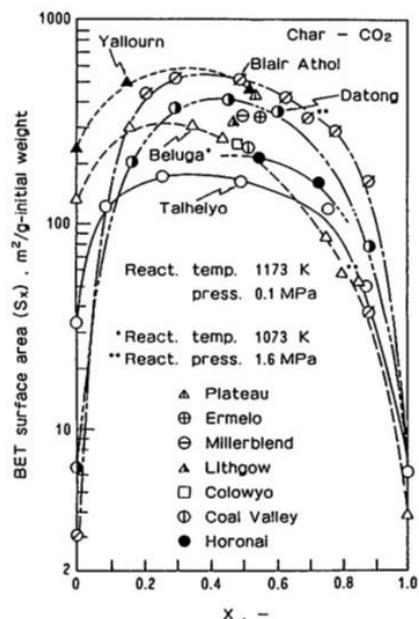


図11 反応過程における表面積の変化⁵⁾

いる。即ち反応の進行に伴い表面積が増加し、最大値を取ったあと再び減少する。しかし表面積 S_x の最大値或は最大値を取る反応率については、石炭化度等との相関が認められなかった。

次に、図9の二酸化炭素によるガス化の減量曲線から各反応率における見かけ反応速度 (dx/dt) を求め、別に測定した圧力依存性も考慮して、チャー単位表面積当りの瞬時反応速度 $[(dx/dt)/S_x \cdot P^{1/4}]$ を求めた結果を図12に示した。図示のように反応は各炭種とも $x < 0.3$ の初期、 $0.3 < x < 0.8$ の中期、 $0.8 < x$ の末期の3段階に分かれている様な結果が得られ、反応速度の比較では、圧力効果、表面積を考慮しても反応速度のオーダーは、炭種によって異なっている。

次に予備脱気した石炭チャーに二酸化炭素を吸着させ、その後加熱して脱着あるいは発生してくる二酸化炭素、一酸化炭素の量を測定したところ、発生してくる一酸化炭素の量が石炭の反応性の序列と関係があることが分かった。

そこで、以下の式で石炭チャー単位質量当りの活性点数 N_{co} を定義し、見かけの瞬時反応速度をこの値で割って反応率の変化と共に図13に示した。

$$N_{co} = M_{co} A_v / W_t \quad (10)$$

(M_{co} は脱離COの総モル数、 A_v はアボガドロ数、 W_t は石炭チャーの質量)

図示のように各炭種とも反応初期と中期の区別がなくなり、反応速度の比較でも図12ではベルガ炭と太平洋炭の反応速度は2.5倍程度の差があったが、図13では炭種間の差がほとんど無くなっている。従って吸着二酸化炭素の一酸化炭素としての脱着量を計る本方法が石炭チャーのガス化反応性の順位を測定する有効な手法になるとの結論が得られた。

しかし本法によっても反応の末期には、図12と同様の反応性の低下が見られ、これは石炭チャーの表面構造以外の質的变化と対応しているものと考えられる。そこでこの反応末期のガス化反応性の低下のメ

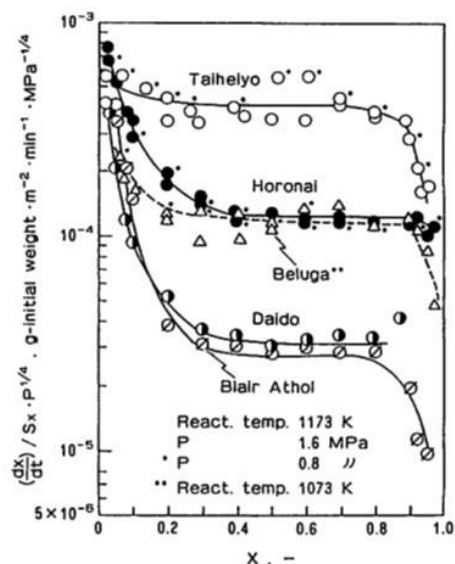


図12 単位 BET 表面積当りの瞬時反応速度の変化⁵⁾

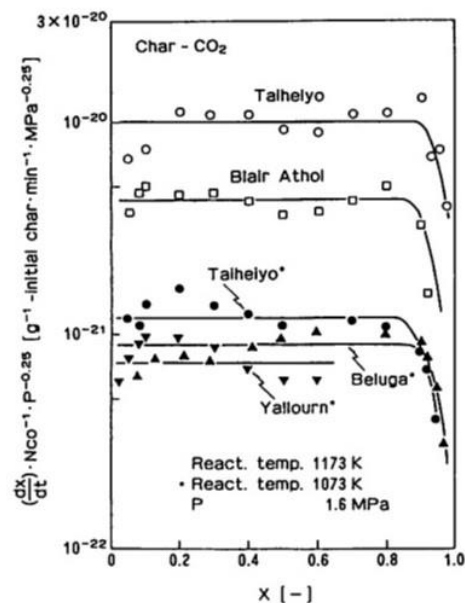


図13 活性点当たりの瞬時反応速度の変化⁹⁾

カニズムを解明するためにX線回折法を導入した。十分に脱灰処理した試料のX線回折結果を図14に示した。図中(a)は反応率 $X=0$ 、(b)は $X=0.5$ 、(c)は $X=0.9$ の石炭チャーを脱灰して得られたものである。(a)では 2θ が $20\sim 30^\circ$ の間にブロードな炭素(002)回折線が認められる。これは炭素の乱層構造に由来するもので、この強度が強くなるほど炭素構造が発達していることを意味する。ここで示した石炭チャーの比較ではガス化反応性の低いブレアソール (Blair Athol) 炭、大同 (Datong) 炭に炭素構造の発達が見られる。 $X=0.9$ では回折結果に変化が現れる。即ちブロードな回折帯に重なって 26.5° に鋭いピークが見られるようになる。このピークは黒鉛構造に由来するものと考えられ、これまで述べてきた反応末期に於ける反応速度の減少は、この黒鉛構造の発達によるものよるものと推論できる。

一般に炭素の黒鉛化は比較的高い温度で進行するとされており、本実験のガス化温度程度

(1173K程度)では、認められないのが普通である。しかし炭素に触媒を添加した場合、より低い温度で黒鉛化が進行するとの報告もあり、炭素に鉄系触媒を添加すると1073Kでも黒鉛構造の発達が見られたとの報告¹²⁾もあった。無触媒の北工研の場合の石炭チャーに於ける黒鉛構造の発達は、石炭に含まれる灰の触媒としての寄与があると考え、ブレアソール (Blair Athol) 炭チャーをあらかじめ脱灰し、同様なガス化試験を行って反応率が0.9となった時X線回折を行った。図15はその結果を脱灰しなかった試料の結果と比較

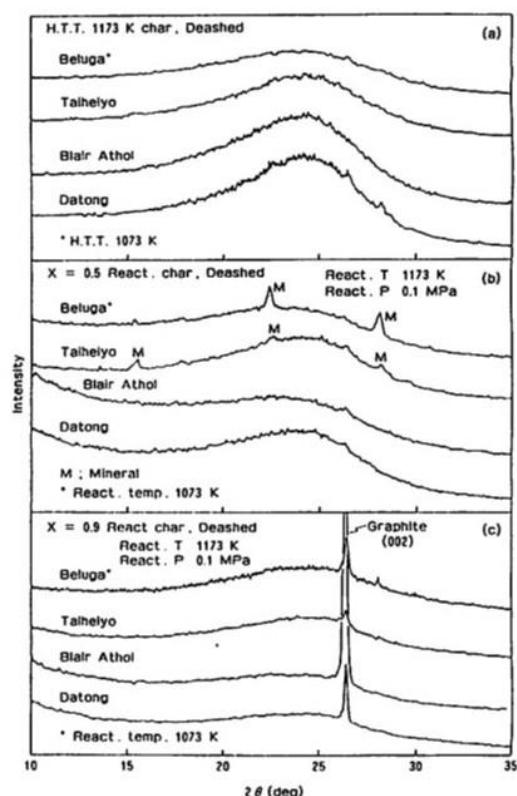


図14 X線回折ダイヤグラムの反応率による変化⁵⁾

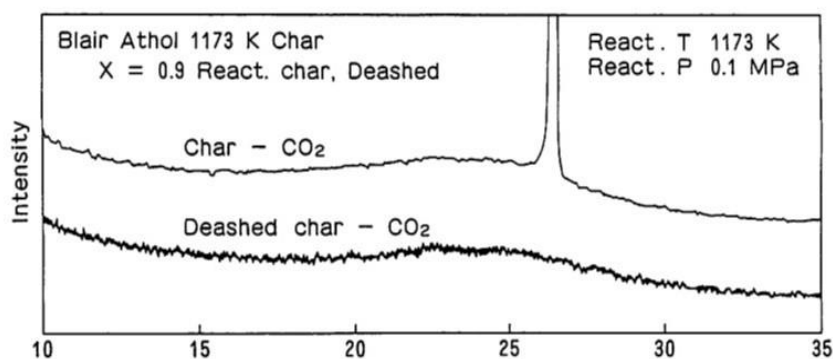


図15 脱灰チャーの高反応率におけるX線回折ダイヤグラム⁵⁾

して示した。図示のように、脱灰したチャーでは反応末期においても黒鉛構造の発達認められなかったが、灰を含むチャーでは、黒鉛構造の発達が観測された。

従って本実験例の様に 1173K という比較的低い温度での黒鉛構造の発達には、灰中に含まれている各種金属が関与しているものと推定することが出来ることが明らかとなった。灰中に含まれる金属あるいは、鉍物質はガス化反応そのものに対しても触媒効果を示すことがあるが、高い反応率を目標とする場合この炭素構造の変化にも配慮が必要である。先にも述べた様に、この結果は、高い反応率を得ようとしてガス化炉内の高温に石炭粒子を長く保っても、炭種によっては黒鉛化が進行して所定の反応率を得ることができないことがあることを示しており、炭種の選定には、このことに対する配慮も必要であることが示された結果であった。

3.6 石炭灰の高温物性

一般的にガス化炉の運転は、ガス化反応を促進する意味でできるだけ高温で行われるが、生成する灰の排出方法によってガス化炉の運転温度が決められることも多い。即ち熔融スラグ排出型の炉では生成灰の融点以上でしかも熔融スラグの十分な流動性が得られる高温が必要であり、灰を粒子状で排出するガス化炉では融点以下での運転が必要である。

従って石炭灰の熔融点や熔融スラグ粘性についてのデータを取得することや、それらを推定する方法を確立することが重要であるとの考えから、北工研においても石炭灰の高温物性についての検討を行った。北工研の鶴沼ら⁸⁾は国内外 24 炭種の石炭を JIS M8812 に準じて灰化し、それを灰試料

(以下 800℃灰) として JIS 法による融点測定および示差熱分析を行った。初めに 24 炭種の灰の中から融点の異なる 6 種を選び、以下の様な二通りのモデル試料を作成した。X線回折による測定結果から灰中の Al_2O_3 分はすべてカオリン族粘土および長石類の形で存在することが分かっているので、6 種の灰それぞれの化学組成と等しくなるように 1) SiO_2 、Kaoline、Anorthite、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 を混合した試料 (以下鉍物モデル) と、比較のために用いた 2) SiO_2 、 Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3

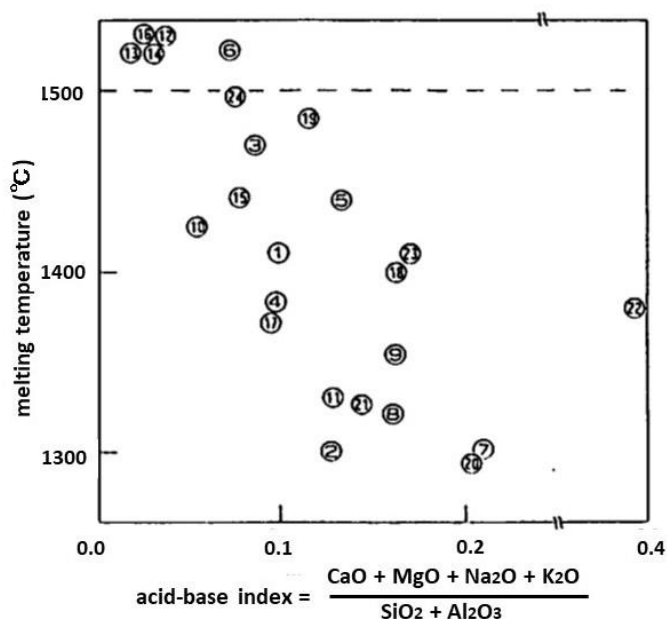


図 16 酸・塩基インデックスに基づく灰融点の整理⁸⁾

の各試薬を混合した試料（以下試薬モデル）である。図 1 6 は、従来から石炭灰の融点推定のインデックスとしてよく用いられてきた塩基度と融点との関係をプロットしたものである。図示のように右下がりの相関性が見られるものの、ばらつきが大きく（相関係数=-0.67）、良い精度で塩基度から融点の予測をすることはできない。

JIS 法によって定義された融点は、試料の外観上の変化から決められるものであって、灰のどのような物理・化学的变化を反映したものであるかが明確では無い。そこで、示差熱曲線と JIS 法による融点を対応させた結果、示差熱曲線に見られる吸熱反応は鉱物がガラス化する反応であり、JIS 法の融点は、ガラス化が完了する前後の温度に対応しているものと解釈できることが分かった。

SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO の化学分析結果から石炭灰中に珪石 (SiO₂)、長石類 (Al₂O₃・2SiO₂+MgO・Al₂O₃・2.5SiO₂)、粘土 (Al₂O₃・2SiO₂) の存在比を計算で求め、それらの鉱物組成に基づいて最小二乗法によって最も融点を有効に推定できるインデックスを探索した結果、図 1 7 に示すような相関が有効であることが分かった。

（相関係数=0.85）このような検討によって、石炭中の SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO の化学分析結果から灰の融点を推定できることが分かり、炭種の選定の一つの基準が明らかになった。

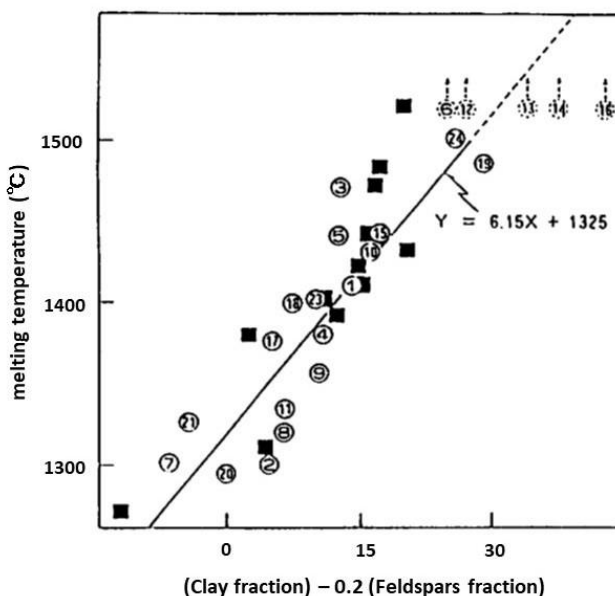


図 1 7 鉱物インデックスに基づく灰融点の整理⁸⁾

4. ガス化炉の運転

炭鉱から掘り出された石炭は、塊状のものか数ミリの粒子に粉砕された状態のものが多い。大量の原料石炭を扱う発電や、原料ガスを目的とするガス化炉プラントでは、ハンドリング性を高める為に石炭を微粉砕してガス化炉に導入することが求められた。

世界各国で様々な形式のガス化炉が開発されたが、このような粉体を扱うガス化炉は、大雑把に数ミリからの石炭粒子を対象とする“流動層”型、数十μmの粒子を対象とする“気流層”型に分類され、サンシャイン計画では、両方の型式のガス化炉の開発が行われたが、北工研においても、実験室レベルでの炭種とガス化特性（反応性）の研究に加えて、小型の加圧流動層ガス化炉を設置し、実際にガス化炉の運転実験を行った。ガス化炉の運転は、反応性などの実験室で測定されたデータの相対的な比較や、発熱反応である燃

焼反応と主に吸熱反応であるガス化反応が併存して起こる場合の反応器の運転方法の指針を得る目的で行ったものであり、一定の知見を得ることが出来たと考えているが、小型であるが故に、外乱に対する応答が敏感で、石炭粒子の供給量の変化や、装置内の粒子の偏在によって、運転の停止を行わざるを得ない状況に追い込まれることも多く、大変苦労した記憶がある（当時、サンシャイン計画に関する会議で同席することが多かった企業の方に、「小型のガス炉は、大量の原料を用いる本格的なガス化炉に比べて運転がし易いでしょう」と言われ、「いいえ、その逆です。」と答えたことを記憶している）。工学的な常識から考えても、小型炉は、体積当たりの表面積が大きいので、熱的なロスも大きく、不安定となることは自明であった。いずれにせよ、加圧流動床型ガス炉へのダブルホッパーシステムとスクリーフィーダーによる数ミリ径の微粉炭の供給と、生成灰粒子の連続排出、反応器内での粒子の混合が良い流動層型反応器であっても、燃焼反応とガス化反応の速度の違いから、分散板直上に高温帯が出現し、反応器の平均温度が、石炭の物性としての融点より低い場合でも、灰粒子の表面の熔融軟化による“クリンカー”の生成を招く可能性があることが明らかとなった。また、粒子の滞留時間を長くにとって（流動層の場合は流動層高を高める方法が一般的）、反応率を高めることが出来るが、前述の残留炭素の黒鉛化によって炭種によっては、高い炭素転換率を得られない可能性が実際の反応器においても確かめられ、実験室レベルでの石炭のガス化特性の測定結果を、ガス化炉においても検証することができた。

5. おわりに

石炭ガス化プロセスの開発では、プロセスがエネルギーあるいは単純な工業原料の製造を目的としている為、数百トン／日以上の大容量のガス化炉あるいはガス精製等のシステムの開発が主体となり、そこでは主に工学的研究や、運転研究が行われていた。一方大学等では数百グラムの試料を使った、石炭の物性や反応メカニズムの研究も精力的に進められていた。石炭のガス化技術の開発の観点からはこの双方が必要であることは論をまたない。従って、運転研究では石炭の基礎的特性を知った上での操作条件の選定が必要であるとともに、基礎研究では研究対象としている石炭のプロセスへの適用方法を想定した検討が重要である。北工研での研究は、この両者の中間的な位置づけにあり、石炭ガス化プロセス開発の中で炭種選定における評価因子を提供できたものと考えている。

本来であれば、本稿において、プロジェクト終了後の今後の展望について述べるべきではあるが、近年では、地球温暖化に対する懸念から化石燃料特に石炭利用に対する抑制の世論が支配的であり、如何に高効率であっても、石炭ガス化がエネルギー技術の中核となる可能性は無いものと考えざるを得ない。バイオマスの様な再生可能エネルギー源から効率的にエネルギーを取り出す方法に、石炭ガス化プロジェクトで得られた成果が少しでも役立つことを期待したい。

6. 謝辞

時代の変遷とともに、地球温暖化に対抗するための再生可能エネルギーの開発が急がれる中、30年以上前に行われた石炭ガス化研究にフォーカスを当て『革新的な技術はどのようにして生まれたか』に執筆の機会を与えて頂いた編集グループにお礼を申し上げます。

7. 参考文献・資料

- 1) 菅原ら 日本エネルギー学会誌 78, (2), 81 (1999)
- 2) Wen, C. Y. and S. Dutta
Coal Conversion Technology Cp.2 (1979) (Addison-Wesley)
- 3) 新版機械工学便覧 C7-16 (1988) (丸善)
- 4) 武田、河端、弓山、田崎、本間、森 燃協誌 59, 64 (1980)
- 5) 武田、北野、窪田、河端、佐藤、石、千葉 燃協誌 64, 409 (1985)
- 6) 北野、河端、武田、田崎、本間、千葉、山口、河合、佐川、佐藤
燃協誌 65, 117 (1986)
- 7) Takeda, S., K. Kitano, J. Kawabata, J. W. Shih, T. Chiba and N. Takezawa
Proc. World Congress III of Chemi. Eng. (1986)
- 8) Unuma, H., S. Takeda, T. Tsurue, S. Ito and S. Sayama Fuel 65, 1505 (1986)
- 9) 武田、本間、田崎、弓山、北野、河端、千葉、竹沢 燃協誌 67, 764 (1988)
- 10) 武田、本間、田崎、弓山、千葉、竹沢
化学工学協会岐阜大会要旨集 D202 (1988)
- 11) 森 石炭化学工学 第4章 (1986) (化学工業社)
- 12) 笠岡、阪田、山下、西野 燃協誌 58, 373 (1979)

8. 著者略歴

北野邦尋 (Kitano Kunihiro)

昭和54年～昭和60年 工業技術院北海道工業開発試験所、研究員、主任研究官

- ・通商産業省サンシャイン計画「石炭ガス化」プロジェクトに参加、石炭のガス化反応の基礎研究、流動層型高圧二段ガス化炉の開発に従事

昭和60年～昭和62年 米国オハイオ州立大学化学工学科研究員

- ・循環流動層、三相流動層の基礎研究に従事

昭和62年～平成10年 工業技術院北海道工業技術研究所、主任研究官、微小重力研究室長、粉粒体工学研究室長

- ・通商産業省サンシャイン計画「石炭ガス化」プロジェクト「石炭チャーのガス化特性の基礎研究」のプロジェクトリーダーとして、炭種とガス化特性、高温下での灰挙動の研究等に従事。
- ・通商産業省プロジェクト「微小重力下における燃焼研究」プロジェクトリーダーを兼務し、微小重力下の燃料液滴列燃焼挙動の研究、石炭粒子の着火

挙動の研究等に従事

平成 10 年～平成 13 年 工業技術院北海道工業技術研究所、研究企画官、首席研究官
平成 13 年～平成 18 年 独立行政法人産業技術総合研究所、国際関係室長、
国際コーディネータ、国際部門次長
平成 18 年～平成 24 年 独立行政法人産業技術総合研究所北海道センター所長
平成 24 年～平成 29 年 公益財団法人 北海道科学技術総合振興センター
地域イノベーション戦略推進室チーフ・コーディネータ
平成29年～平成31年 公益財団法人 北海道科学技術総合振興センター 総務企画部
新事業推進室 事業プロデューサー
平成 26 年 6 月から現在 特定非営利活動法人 北海道バイオ産業振興協会 理事長

受理日：令和4年12月16日