

第 4 章

4

ガス精製技術の開発

第4章 ガス精製技術の開発 目次

横須賀研究所	エネルギー化学部長	牧野 尚夫
横須賀研究所	機能材料部	伊藤 茂男
横須賀研究所	エネルギー化学部	白井 裕三
横須賀研究所	エネルギー化学部	布川 信

4 - 1	研究の背景	61
4 - 2	セラミックフィルタ集じん技術の開発	62
4 - 3	固定床脱硫・脱ハロゲン技術の開発	66
4 - 4	今後の展開	70
コラム：湿式ガス精製技術について		72



牧野 尚夫（昭和54年入所）

入所以来、集塵技術の高性能化、高温化ならびに関連する粉体物性の計測などに関わりと共に、微粉炭の低NO_x燃焼技術、低負荷時の安定燃焼技術などの開発を行ってきた。現在は、微粉炭火力の燃料供給源の強化に向けて、亜瀝青炭、褐炭など低品位炭の高度燃焼技術の開発に取り組むと共に、未利用な石炭種を導入する際の、精度のよい適性判定法の確立を図っている。今後は、低品位炭を一層使いやすくするための高品位化技術に力を入れたいと思っている。



伊藤 茂男（1983年入所）

火力発電所におけるばいじん計測を始まりとして、石炭ガス化乾式ガス精製のセラミックフィルタ等、ガス-粒子分離の研究を行ってきた。その後、火力発電所からのCO₂回収、微量物質研究や超微粒子材料などの研究に従事している。



白井 裕三（1983入所）

石炭ガス化ガス中の硫黄硫黄化合物を高温で除去する乾式脱硫技術の開発研究を実施して来ました。現在は、開発した脱硫剤の信頼性評価を実施すると共に、ガス化や燃焼などで使用する前に石炭中の灰分や水分を除去する脱灰・脱水技術の研究も進めています。今後は、従来の微粉炭火力に関する研究分野にも手を広げ、石炭の微粉炭火力への適性を評価する研究を進めていきたい。



布川 信（1993年入所）

これまで石炭ガス化ガスのクリーンアップ技術に関する研究に携わり、乾式脱硫剤、ハロゲン化物吸収剤の開発を行ってきました。現在は、石炭に含まれる微量物質の挙動解明と排出抑制技術についても検討しています。今後は、乾式ガス精製システムの実用化に向けた研究を進めると共に、石炭を効率よくクリーンに利用するための技術開発を行います。

4 - 1 研究の背景

ガス化炉で発生した石炭ガスは未反応のチャーや灰分、硫黄等の不純物を含んでおり、ガスタービンで燃焼する前にタービン保護、ならびに環境保全対策のため、集じん、脱硫からなるガス精製を行う必要がある。その要求性能は、ガスタービン保護と環境保全の両面から決定され、運転圧力はガス化圧力に、温度は配管材料や脱硫方式などに基づいて定められる。ガス精製のうち、ガス温度を下げて吸収液等を用いる方法を湿式ガス精製、高温のままで行う方法を乾式ガス精製という。湿式法は石油精製等で実用化が進んだ方法であり、一方の乾式法は開発途中のものであるが、プロセスの熱効率の向上、システムの簡素化等が期待できる方法である。我が国の火力発電所は、環境対策においては既に世界をリードする立場にあり、新たに開発するプロセスは効率向上を達成することが至上命題であるため、当研究所は乾式ガス精製の開発に取り組んだ。

乾式ガス精製はガスタービン保護のための高性能集じん技術、ならびに環境対策のための脱硫技術からなり、微粉炭火力発電を上回る環境性能を有するものが必要とされる。要求性能としては、集じん、脱硫ともに400程度、2MPaの条件において、それぞれ入口ダスト濃度 $10\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ に対し出口 $10\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 以下、入口硫化水素濃度2000ppmに対し出口100ppm以下と、過酷な条件下で高い性能が求められた。そのため、当研究所は昭和56年より要素試験を開始し、昭和59年を準備期間として、昭和60年から平成元年までの5年間、三菱重工業(株)と共同研究を行い、乾式ガス精製方式の確立を図った。この間、両者で実験室下の要素試験を分担し合うとともに、2トン/日ガス化炉に併設して同規模の乾式集じん脱硫基礎実験装置(図4-1-1)を設置し、実際の石炭ガスを用いた高温高圧下のガス精製プロセスの開発を行った⁽¹⁾⁽²⁾。集じん技術にセラミックフィルタを採用し、酸化鉄ハニカム脱硫剤を用いた固定床ガス精製方式がそれである。共同研究、ならびに所内の自主研究で初期の目標を達成し、平成5年からは福島県勿来共同火力において進められていた200トン/日パイロットプラントに20トン/日規模の固定床乾式ガス精製パイロットプラントを併設し、より大規模の試験が行われた。本プロジェクトは、200



図4-1-1 2トン/日乾式集じん脱硫基礎実験装置

トン/日ガス化炉から石炭ガスの供給を受けるため、石炭ガス化複合発電技術研究組合と三菱重工業(株)の共同開発プロジェクトに資源エネルギー庁が協力する形で実施された。固定床方式は20トン/日規模においても良好な成績を収めており、以後、セラミックフィルタはガス化炉チャー回収装置として位置付けられ、固定床脱硫方式は乾式ガス精製の最有力候補となっている。

IGCCに続いて石炭ガスを燃料電池に使用するための研究が始まり、ここでも乾式ガス精製技術の適用が図られている。集じん技術としてセラミックフィルタはIGCCのみならず燃料電池用に要求される性能も満たしており、新たな開発課題は生じていない。一方、脱硫についてはIGCCの出口濃度100ppm以下を1ppm以下までに低減するよう高性能化が要求された。そこで、新たに脱硫剤を探索し、IGCC用の脱硫剤開発で得た知見を適用して、燃料電池用の脱硫剤の開発を進め、要求仕様を満たす脱硫剤の開発に成功している。また、この技術によってIGCC用の乾式脱硫の高性能化が可能となり、環境規制の強化が進んだ場合にも対応できるようになっている。なお、燃料電池用の石炭ガス精製に関して、脱硫に加えて、新たにハロゲン化物についても1ppm以下まで除去することが要求された。そのため、脱硫剤開発の知見を適用してハロゲン化物吸収剤を試作し、出口濃度1ppm以下という要求性能を達成している。

将来、火力発電への環境保全性の要求はさらに強化されると予想されるため、最近ではこれまで乾式ガス精製

では問題視されていなかったアンモニア、ハロゲン、微量重金属についての対応が求められている。石炭ガス中には石炭中の窒素化合物が転換したアンモニアが含まれ、ガスタービンで燃焼中にNO_xに転換する。またハロゲン化物、微量重金属は現在の排ガス規制には含まれていないが、将来の規制強化に備えて、対応を考慮しておく必要のあるものである。湿式ガス精製では、これらの物質は脱硫装置ならびにその前段に置かれる水洗塔でほぼ除去される（図4-1-2）。乾式ガス精製では、ハロゲンについては燃料電池用に開発した吸収剤の適用が可能であり（図4-1-2）、アンモニアに起因するNO_xについては既存の脱硝技術での対応、またはアンモニア分解技術の開発が必要である。ハロゲン、アンモニアに比べ対策が困難

であるのが微量金属で、今後の乾式ガス精製の重要な課題となると考えられる。

このような状況のもとで提案されてきたのが湿式法と乾式法の中間的な位置付けとなる半乾式法(ハイブリッドガス精製)である。このプロセスは脱硫については乾式法を採用し、その後、高温の吸収液を用いてハロゲン、微量金属をダストとともに除去するものである。熱効率の低下をできるだけ抑えており、不純物の除去性能は湿式ガス精製に劣らないとされるが、その性能は実験的に十分に明らかにされたものではない。また排水処理を伴うため、乾式ほどのプロセスの簡素さを達成することは困難と考えられる。

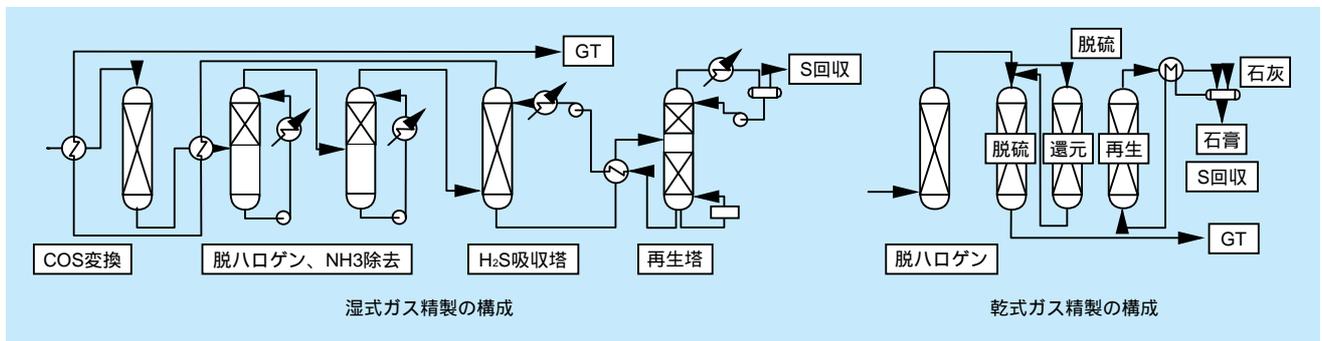


図4-1-2 ガス精製のプロセス構成

4 - 2 セラミックフィルタ集じん技術の開発

IGCCのガスタービン保護には、集じん装置出口のダスト濃度が10mg/m³_N以下と比較的高い集じん性能を要求されるため、各種方式を検討した結果、当研究所はセラミックフィルタを採用した。セラミックフィルタは、多孔質のセラミックスを用いて、ダストを含んだガスを濾過する方式で、フィルタ表面にダストを捕捉し、極めてクリーンなガスを得ることができる。ただし、フィルタ上に捕捉したダスト層は、適宜流れを逆流させて払い落とす必要がある。セラミックフィルタは、各種方式の中でも捕集性能は最も優れ、出口ダスト濃度は入口条件によらず1 mg/m³_N以下を容易に達成する。その一方、

長期使用の際の目詰まりや、セラミックス材料の長期信頼性、集じん、払い落としの際の圧力変動などが問題点となる。

セラミックフィルタはIGCC、PFBC用に開発が競われており、PFBCの1Mpa、850℃でテストされたフィルタは、集じん性能や圧力損失については大きな問題が生じなかったが、試験中の破損が頻繁に生じたため、破損原因の究明に重点が置かれた。熱的、化学的な劣化、機械的な障害等の調査が行われ⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾、当研究所も熱衝撃解析やフィルタ素材の劣化について検討を行っている。一方、IGCCでは温度が400℃クラスと比較的低いため、

化学的な劣化は余り問題とならず、熱衝撃対策、圧力損失、払い落とし等、集じん装置の最適設計を中心に開発を進めた。

(1) セラミックフィルタの課題

セラミックフィルタは高温高圧集じんでは中心的な位置付けにあり、多くの機関で開発が進められている。その課題には、フィルタの素材、装置構造、逆洗システム、寿命評価などが挙げられるが、各機関が独自の考えに従って取り上げているのが実情で、バグフィルタの延長上の設計を行ったため、高温高圧条件に適さない設計によるトラブルが散見された。当研究所は設計者ならびに運転するユーザ側の観点を併せて、セラミックフィルタの課題として、フィルタ素材、集じん性能、圧力損失と逆洗効果、耐久性を取り上げ、実験室規模での基礎試験ならびに2トン/日炉で発生させた実ガスを用いた高温高圧下の集じん試験によって、課題を克服した⁽⁶⁾。

(2) フィルタの素材と構造

セラミックフィルタは多孔体を濾過材として、その表面にダストを捕集し、表面に堆積したダストを適宜ガスを逆流させて払い落とす逆洗操作を行う。その際、逆洗ガスには比較的低い温度のガスを使用しているため、フィルタ素材に急激な温度変化が生じ、熱衝撃によって破損するおそれがある。実際に当初使用したアルミナ系のフィルタは熱衝撃によって破損する傾向が見られたため、耐熱衝撃性材料の炭化珪素フィルタを採用し、熱衝撃による破損を回避した。

またセラミックフィルタの捕集性能は、フィルタ単体

の性能よりもフィルタ上に堆積したダスト層に依存する。実際の集じん操作ではダスト層が高性能フィルタの役目を果たすため、フィルタは表面でのダスト層の形成と内部へのダスト粒子の侵入を防止できればよい。そのため、当初採用したフィルタは平均細孔径25 μm の単層構造のものであった。試験開始当初は問題が見られなかったが、ある炭種のガス化では集じん装置に流入するチャーの平均粒径がサブミクロン域となり、フィルタ内部へのチャーの侵入が急速に進んだ。その結果、逆洗による圧力損失の回復が低下するため、図4-2-1に示す表層のみを緻密にし内部の細孔を粗くした複層構造を採用した。実験室における0.5 μm ～25 μm までの細孔のフィルタ試験、ならびに実ガス試験における数 μm 細孔のフィルタの試験結果から、表面を数 μm 程度の細孔にすれば、チャーのフィルタ内部への侵入は防げることが分かった。

(3) 集じん性能

石炭ガスを用いた高温高圧集じん試験、実験室での集じん試験のいずれにおいても、入口ダスト濃度に関わらずフィルタ出口のダストは検出されなかった。フィルタ出口でダストが計測される場合、配管内の汚れあるいはフィルタ取り付け部からのダストリークであることが多く、取り付け方式によってはある程度のリークは発生する。当研究所はフィルタと取り付け金具の間をグランドパッキンによりシールし、ダストリークをほぼ完全に防止できることを確認している。

(4) 集じん装置の構造

セラミックの多孔質焼結チューブの一端を塞ぎ、もう

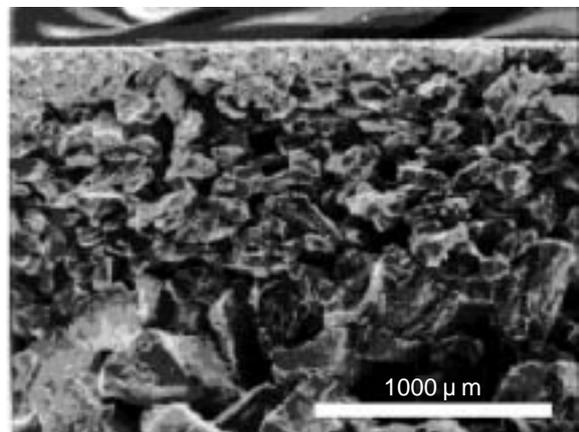


図4-2-1 セラミックフィルタの外観と断面

一端にフランジ部を作ってつり下げの形のをキャンドルフィルタと呼んでいる。またチューブ状のフィルタエレメントをキャンドルと呼ぶこともある。図4-2-2はフィルタを圧力容器に収容する際の写真であるが、フィルタチューブの下端を塞ぎ、チューブ内側を通した金属ロッドで吊り下げている。このようなフィルタもキャンドルと呼ばれる場合がある。当研究所の取り付け形式は400クラスの集じんに特化したものであり、ロッドに取り付けたバネで熱膨張を吸収している。またフィルタと金具の隙間をグランドパッキンでシールできるためダストリークにも強い。集じん装置としての大きな課題はスケールアップであり、多数のフィルタを圧力容器内に収容する装置構造の工夫が必要となる。独Schumacher社のクラスター構造⁽⁷⁾、EPRI (Electric Power Research Institute) およびWestinghouse社のTier構造⁽⁸⁾、LLB社 (Lurgi Lentjes Babcock Energietechnik GmbH) の倒立構造⁽⁹⁾などは独特の構成をとっており、コンパクト化またはダストシール性の向上を狙っているが、いずれの方式も一長一短がある。

(5) ダスト性状と圧力損失

フィルタは集じん中のダスト堆積による圧力損失の増加と、堆積したダストを払い落とす回復操作を交互に繰り返すため、圧力損失の増加減少の変動が起こる。また、目詰まりによって圧力損失は長期間にわたって徐々に上昇していくことが多い。ダスト層の圧力損失の上昇が速ければ逆洗を頻繁に行う必要が生じ、逆洗所要動力の増加をもたらす。また逆洗前の差圧が大きすぎると、逆洗効果の低下の原因となりうる。そこで、当研究所ではダスト層の圧力損失をダスト濃度、集じん流速、ダスト粒



図4-2-2 セラミックフィルタの圧力容器への収容

径分布などの関数として表すとともに、集じん、逆洗の操作のシミュレーションによって、集じん装置の適切な設計、ならびに安定した運転ができる条件を見出すことを可能とした⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

(6) 逆洗

フィルタ上に堆積したダストを払い落とす逆洗は、クリーンガスを連続して逆流させる逆流逆圧方式、またはフィルタのクリーンサイドに高圧の圧縮ガスを瞬間的に噴射し、短時間の逆圧または逆流によって捕集ダストを払い落とすパルスジェット方式(図4-2-3)が採用され、最近パルスジェット方式が増えている。いずれも経験的な設計であり、逆洗のメカニズムが十分解明されていない。この逆洗システムの適切な設計を可能とするため、逆洗システム設計の鍵となる因子を解析し、その影響を把握した⁽¹²⁾。フィルタ内にジェットを噴射してから、フィルタを逆洗流が透過するまでの時間は0.1秒以下であり、通常のパルスジェット逆洗では流れは定常に達している。また逆洗流れはフィルタ内で一様ではなく先端部で大きくなっている。このような特性を解明するため、ジェットの質量流量、運動量、エネルギーと周辺ガスの温度、圧力、集じん差圧、フィルタの抵抗、ノズル径、ベンチュリ - 口径、フィルタ径等を入力とする、逆洗時の流動解析モデルを作成し、各種因子の効果を定量的に評価することを可能とした。その結果、ベン

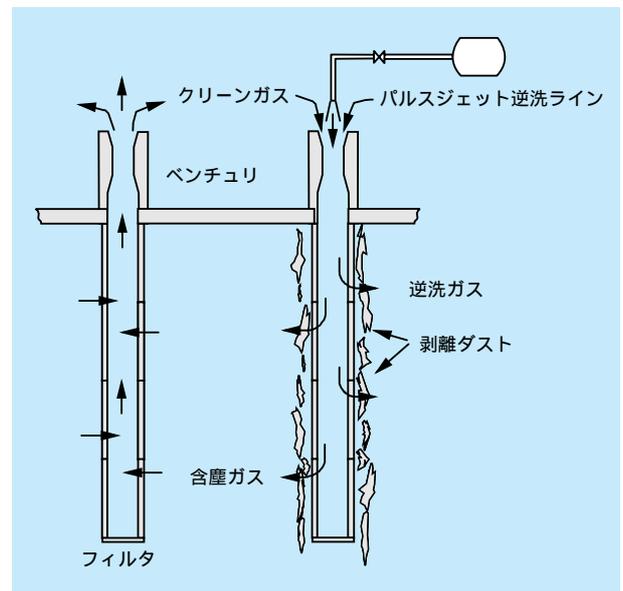


図4-2-3 パルスジェット逆洗の概念

チュリには、ジェットが同伴するガス量を増やす効果があり、その口径には適切なサイズがあること、逆洗ガス源の圧力は2.5MPaの石炭ガスに対しては5MPa程度必要であること、これらの数値がフィルタの抵抗やサイズ、パルスジェット配管に依存し、また集じん装置の運転条件に深く関わることを明らかにした。

パルスジェット逆洗の主な特徴をまとめると、以下のよう述べるができる。

- ① 抵抗が大きいフィルタでは、フィルタ内部の圧力分布は比較的平坦となるが、抵抗が小さく、内径と長さのバランスが悪いフィルタでは先端部のみが大きく、逆洗ガス入口近くの効果が低下する。
- ② 逆洗ガスの流出によって、フィルタ先端では軸方向流速が低下し、それに伴う動圧から静圧への変化として先端の圧力が上昇する。圧力波の反射と捕らえる研究も見られるが、反射波とは異なる。
- ③ フィルタ全体にわたって逆洗差圧を得るには、ベンチュリなどの助走区間の設置が必要である。
- ④ 適当なスロート径のベンチュリを用いれば、ジェットは周辺ガスを同伴し、流入ガス温度ならびに逆洗差圧を高めることができる。
- ⑤ 逆洗前の集じん差圧が大きいと逆洗差圧が低下し、同伴流は得られず、ジェットの吹き戻りが生じるようになる。

逆洗システムの設計の際には、これらの影響を予測し、適正な運転範囲を見出す必要がある。

(7) フィルタの耐久性

セラミックフィルタを長期間使用すると、目詰りあるいは素材の劣化によって、いずれはエレメントを再生または交換する必要が生じる。その耐用期間が短ければ、経済的に成立たず、また経済性に見合うものであっても、プラントの運転計画やエレメント交換などのためにあらかじめ時期を設定しておく必要がある。このことから、フィルタの耐久性の評価は、セラミックフィルタの実用化にあたっての重要な課題の一つである。

フィルタの目詰まりが進むと、払い落とし直後の圧力損失が増加するため、逆洗間隔が確保できず集じん操作が困難になる。またこの圧力損失の増加はフィルタの逆洗効果を低下させ、目詰まりがより速く進む悪循環をもたらす可能性がある。このため圧力損失の長期的な変化

を調べることが多くなされたが¹³⁾、ある程度の時間が経過すると安定するのか、それとも上昇を続けるのか未だ明らかではない。ベースライン圧損の上昇の原因はフィルタ内部へのダストの侵入、払い落としの際に残留するダストの増加などが要因として考えられるが、現在ではフィルタ表層の細孔径をある程度小さくしておけばフィルタ内部へのダスト侵入はほとんど無視でき、逆洗システムの適切な設計とあわせて圧力損失の増加をかなりの程度抑制できると考えられる。さらに、複層構造フィルタでは、目詰りが進んだフィルタの表面に残留するダストを除去すると、圧力損失が回復することを確認した¹⁴⁾。残留ダストの除去には燃焼、洗浄、いずれも効果があり、フィルタを年1回程度クリーニングすることで大幅な寿命向上が図れると考えられる。

(8) 固定床パイロットプラント

横須賀研究所で実施された2トン/日乾式クリーンアップ試験の後、セラミックフィルタは勿来IGCCで20トン/日固定床パイロットプラントとして試験された(図4-2-4)。フィルタエレメントは外形11cm、長さ4.5mと大型化が図られ、パルスジェット逆洗が採用された。集じん装置の設計に関してフィルタ内の流れ、逆洗システム、圧力損失についてシミュレーションを行い、設計の妥当性を検証した。勿来パイロットプラントでは集じん性能、払い落とし性能とも良好で、300時間の連続試験

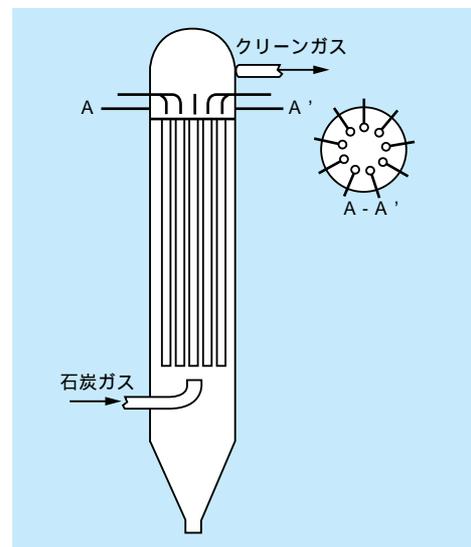


図4-2-4 20トン/日固定床乾式集じん試験におけるセラミックフィルタ

を問題なく終了している。

(9) ま と め

IGCC、PFBCなどの高効率発電技術の開発が進められる中で、高温集じんは発電プロセス実現のためのキーテクノロジーである。なかでもセラミックフィルタは最も実用に近いと考えられ、本節ではその基本的な課題と評価に関して、捕集性能、圧力損失、払い落とし、耐久性について述べた。フィルタは現状で十分な捕集性能を有

しており、現在ではガス化炉チャー回収装置として位置付けられている。当研究所は平成4年度でIGCC用セラミックフィルタの所内研究を終了し、その後は勿来固定床ガス精製プロジェクトへの協力、あるいは超重質油ガス化の集じん装置としての研究開発を行い、小型装置での性能検証はすでに終了している。メーカーでは、大型プラントでの長期運転による実証段階での改良が今も進められている。一日も早い実用化を期待してやまない。

4 - 3 固定床脱硫・脱ハロゲン技術の開発

4-3-1 脱硫技術

(1) 固定床脱硫技術の概要

固定床脱硫は400～500の温度条件下で、金属酸化物を用いた脱硫剤に石炭ガス中の硫黄化合物（ H_2S 、 COS ）を吸収させ、石炭ガスから硫黄分を除去する技術である。図4-3-1に示すように使用後の脱硫剤を再生して使用することを前提としている。この脱硫剤を開発するに当たっては、以下の事項を考慮して検討を進める必要がある。

炭素析出による脱硫剤の崩壊が生じない。

- ② 目標濃度まで除去できる。
- ③ 再生でき、長期間使用できる。

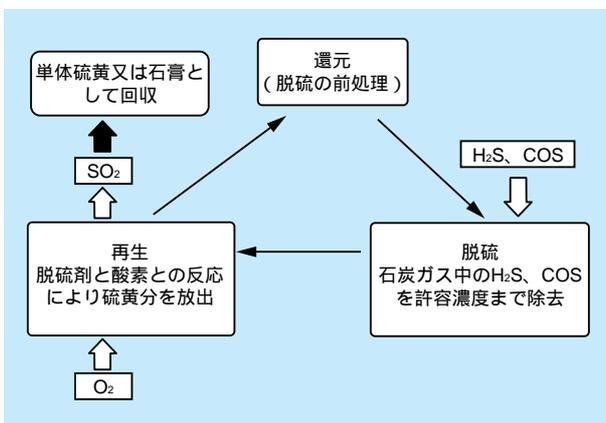


図4-3-1 脱硫・再生反応サイクル

図4-3-2に固定床脱硫システムを示す。このシステムは3塔を有し、還元、脱硫および再生の3工程を順次切り換えることにより連続的に脱硫を行う。また、硫黄分を吸収した脱硫剤を酸素と反応させ、二酸化硫黄（ SO_2 ）を放出させて再生する。この再生反応は発熱反応であるため、脱硫剤温度が耐熱温度（800）を超えないように、硫黄回収後の再生ガスをリサイクルして、酸素濃度が1.5%程度となるように空気を希釈して再生に用いる⁽¹⁵⁾。20トン/日固定床ガス精製パイロットプラントでは、硫黄化合物を100ppm以下に除去する酸化鉄系ハニカム脱硫剤⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾（図4-3-3）を用い、その性能を検証した⁽¹⁸⁾。現在では、石炭ガスを熔融炭酸塩型燃料電池にも利用できるように、硫黄化合物を1ppm以下まで低減できる高性能な亜鉛フェライト脱硫剤の開発を進めている。

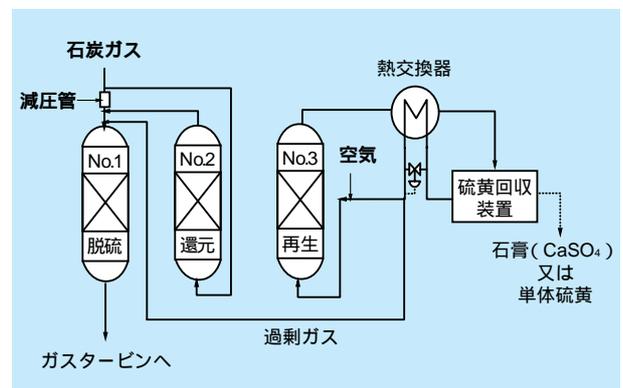


図4-3-2 固定床脱硫システム

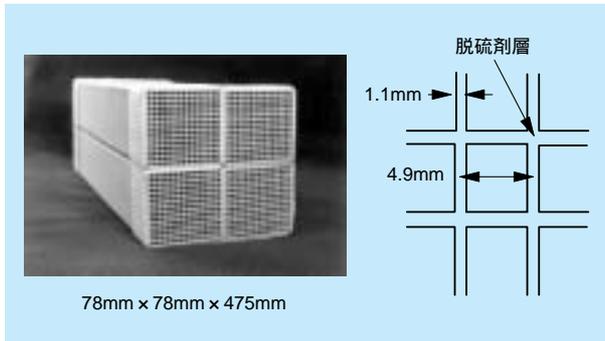


図4-3-3 酸化鉄系ハニカム脱硫剤

(2) 亜鉛フェライト脱硫剤の選定

石炭ガス中の硫黄化合物を 1 ppm 以下に除去するには、鉄成分主体の脱硫剤では達成が困難であり、亜鉛成分の添加が不可欠である⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。一方、再生の容易さからは鉄成分を含んでいた方が好ましく、そこで 1 ppm 以下まで除去できる亜鉛成分と再生が容易な鉄成分とを組み合わせた亜鉛フェライトを主に、種々の亜鉛系酸化物脱硫剤を調製し、比較評価を行った⁽²¹⁾。表 4-3-1 に当研究所で調製した主な脱硫剤の性状、図 4-3-4 に脱硫時の破過特性を示す。本脱硫剤は、沈殿法で得られた亜鉛系酸化物粒子の粉末と酸化チタン (TiO₂) 粒子とを混ぜて焼成したものである。

これらの中では、シリカ (SiO₂) を添加した亜鉛フェライト脱硫剤 (No.1、No.2) が、出口濃度 1 ppm 以下を長く維持できた。SiO₂ の添加は亜鉛フェライト粒子の微細化と、炭素析出の抑制に効果があると考えられる。

この結果から、SiO₂ を添加した亜鉛フェライト脱硫剤 (No.1、No.2) を高性能脱硫剤として選定した⁽²²⁾⁽²³⁾。図 4-3-4 に示す初期性能では、No.1 の方が No.2 よりも 1 ppm

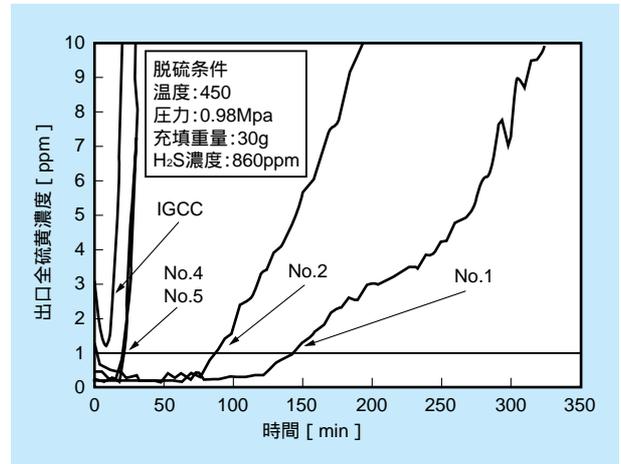


図4-3-4 各種脱硫剤の破過特性

以下を維持する時間が長い、脱硫/再生を繰り返すと 1 ppm 以下を維持する時間 (1 ppm 破過時間) は両者ともほぼ同じとなる。このため、当研究所では、現在のところ No.1 と No.2 を同等に評価しており、以後、No.2 脱硫剤の試験結果を用いて研究成果を示す。

(3) 再生条件の選定

亜鉛フェライト脱硫剤は、脱硫時に硫黄化合物を吸収して硫化亜鉛 (ZnS) と硫化鉄 (FeS) となる。反応後の脱硫剤は、酸素濃度 1.5% 程度のガスと反応させ、亜鉛フェライト (ZnFe₂O₄) に戻すが、再生ガス温度が大きな影響をもつ。図 4-3-5 に示すように 350 °C では、再生時に残留する硫黄分が多く、600 °C では、脱硫剤に含有する亜鉛フェライト粒子の表面積が減少するため、450 °C で再生した場合に比べ、再生後の脱硫性能が低下する。この結果から最適温度は 450 °C であることが判明

表4-3-1 調製脱硫剤の性状

名称	使用金属酸化物粒子の概要		成分含有率 (wt%)		比表面積 (m ² /g)	硫黄分吸収容量 (mmol/g)	
	粒子形態	製法	Fe	Zn		計算値	実測値
No.1	ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂	アンモニア共沈法	9.8	4.5	31	2.44	2.58
No.2	ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂	尿素共沈法	8.9	5.3	34	2.40	2.57
No.3	ZnFe ₂ O ₄	尿素共沈法	9.8	5.3	8	2.57	
No.4	ZnSiO ₄ -SiO ₂	アンモニア共沈法	0	15.7	10	2.40	0.30
No.5	ZnO	アンモニア共沈法	0	17.2	4	2.63	1.05
IGCC用	Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	アンモニア共沈法	14.2	0	35	2.54	2.5~2.7

* 炭素析出が生じ、脱硫剤が粉化したため脱硫できなかった

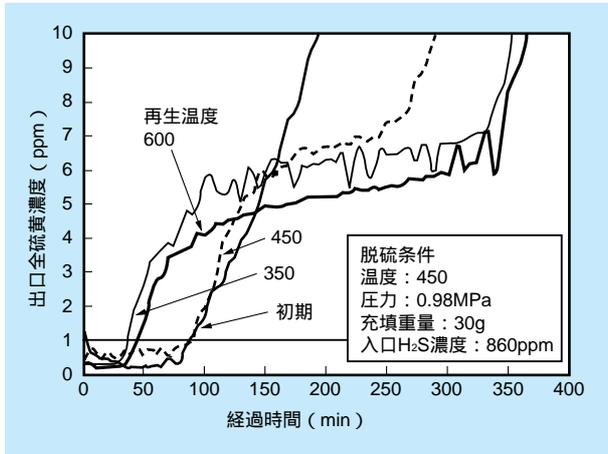


図4-3-5 脱硫性能に及ぼす再生温度の影響

した²⁴⁾。

(4) 初期脱硫/再生繰り返し特性

図4-3-2に示すように、再生ガスは硫黄回収装置を通して循環使用するため、一部のSO₂が再生ガス中に残留する。そのためガス温度を450 とし、再生繰り返しにおける残留SO₂の影響を検討した²⁵⁾。

図4-3-6に再生ガス中のSO₂濃度を0、0.1、0.2%とし、10～20回の脱硫/再生繰り返しを行った際の硫黄分吸収容量の変化を示す。再生ガス中のSO₂の有無に関わらず硫黄分吸収容量は低下を続けている。比較用に示した酸化鉄系ハニカム脱硫剤では、硫黄分吸収容量は早期にほぼ一定となり、安定化するが、亜鉛フェライト脱硫剤は安定化するのに時間がかかることが示された。また、SO₂濃度が高いほど硫黄分吸収容量の低下が大きくなっ

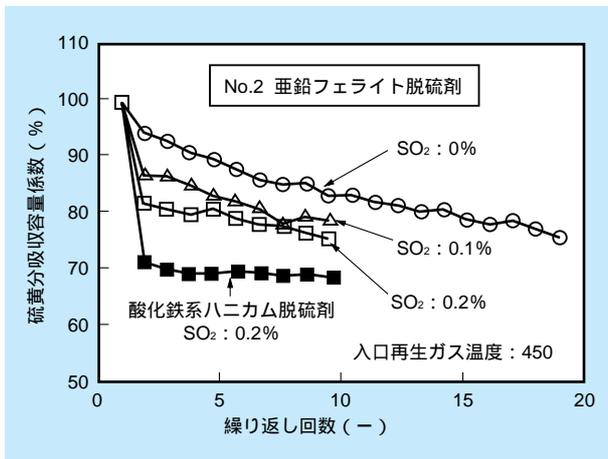


図4-3-6 脱硫/再生繰り返し時の硫黄分吸収容量の変化

ている。

図4-3-7に脱硫/再生を10～20回繰り返した後の破過特性を示す。再生ガス中にSO₂が存在しても10～20回の再生を繰り返した脱硫剤は、出口濃度1 ppm以下を維持できることが確認できた。また、SO₂濃度が高いほど1 ppmを維持する時間は短くなるが、SO₂を含まないガス(SO₂: 0%)による再生では、1 ppm破過時間は初期からほとんど変化していない。このことから再生後の脱硫性能の低下を防ぐためには、再生ガス中のSO₂を極力減らすことが重要であり、固定床脱硫システムでは回収効率の高い石灰石-石膏法等の高性能な硫黄回収装置を設置することが望ましいと考えられる。

以上、固定床脱硫システムにおいて石炭ガス中の硫黄化合物を1 ppm程度まで除去可能で、かつ、再生の繰り返しが可能な亜鉛フェライト脱硫剤を見出した。

今後は、脱硫剤の長期信頼性を確立すること、およびパイロットプラントにおいて亜鉛フェライト脱硫剤を用いた固定床脱硫システムを検証することが重要な課題である。

4-3-2 乾式ハロゲン化物除去技術

石炭ガスに含まれるハロゲン化物には塩化水素(HCl)、フッ化水素(HF)等がある。その濃度は炭種やガス化方式によって異なるが、それぞれ50～500ppm、5～50ppm程度と考えられる。これらのハロゲン化物は酸性の腐食性物質であるため、発電システムの構成機器の保護、ならびに排ガス中の酸性ガス成分低減の観点から、

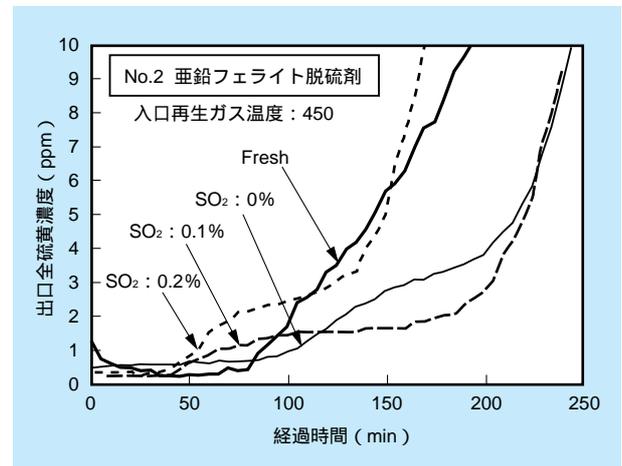


図4-3-7 脱硫/再生繰り返し後の破過特性

石炭ガスから除去することが望ましい。ハロゲン化物は水溶性物質であるため、湿式ガス精製ではある程度までの除去が期待される。しかし、湿式法はガス温度を常温程度まで低下させなくてはならず、また排水処理などの設備も必要となる。そのため、当研究所では、より簡素なシステムで効率よく不純物を除去する乾式ガス精製技術の開発を進め、ハロゲン化物を除去対象とした乾式吸収剤の研究を実施している。

(1) 吸収剤の選定

乾式のハロゲン化物除去ではハロゲン化物と吸収剤との化学反応を利用するため、その吸収剤に適用する物質の選定が重要となる。表4-3-2に示すように、熱力学計

表4-3-2 熱力学計算によるハロゲン化物除去性能の推定

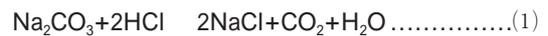
反応物質	600K(327)		700K(427)		800K(527)	
	HCL	HF	HCL	HF	HCL	HF
ナトリウム系*						
バリウム系*						×
カリウム系*				×		×
リチウム系*			×		×	
ストロンチウム系*			×		×	
カルシウム系*	×		×		×	
鉄系***	×	×	×	×	×	×
ニッケル系**	×	×	×	×	×	×
銅系***	×	×	×	×	×	×
亜鉛系**	×	×	×	×	×	×

：1ppm以下まで除去可能
 ：10ppm以下まで除去可能
 ×：10ppm除去不可能

石炭ガス雰囲気における安定形態
 *：炭酸塩 **：酸化物 ***：金属
 評価条件 圧力：10atm
 CO：20% CO₂：5% H₂：8%
 H₂O：5% H₂S：1% N₂：Balance

算から種々の物質について石炭ガス中の塩化水素、フッ化水素の除去性能を推定した結果、ナトリウム系の化合物が最も有望であることが判明した⁽²⁶⁾。

空気吹きガス化炉を想定した模擬石炭ガスを用いた試験から、ナトリウム化合物の一種である炭酸ナトリウムが石炭ガス中の塩化水素と



の反応が進行することが確認された。図4-3-8に示すように、炭酸ナトリウムは石炭ガスに含まれる200ppmの塩化水素を1ppm以下に除去できる。しかし、1ppm以下を維持する時間は短く、1ppm破過時までには反応したナトリウムは装填した量の8%程度にとどまった。そのため、ハロゲン化物を効率よく除去するよう、ナトリウム成分の反応性を高める必要があることが判明した⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

(2) ナトリウム系吸収剤の合成

ナトリウム成分の反応性を高めるため、炭酸ナトリウムとアルミナを組み合わせたナトリウム系吸収剤を合成した。吸収剤の例を図4-3-9に示す。吸収剤のX線構造解析から、吸収剤の主成分はアルミン酸ナトリウム(NaAlO₂)であり、石炭ガス中の塩化水素と

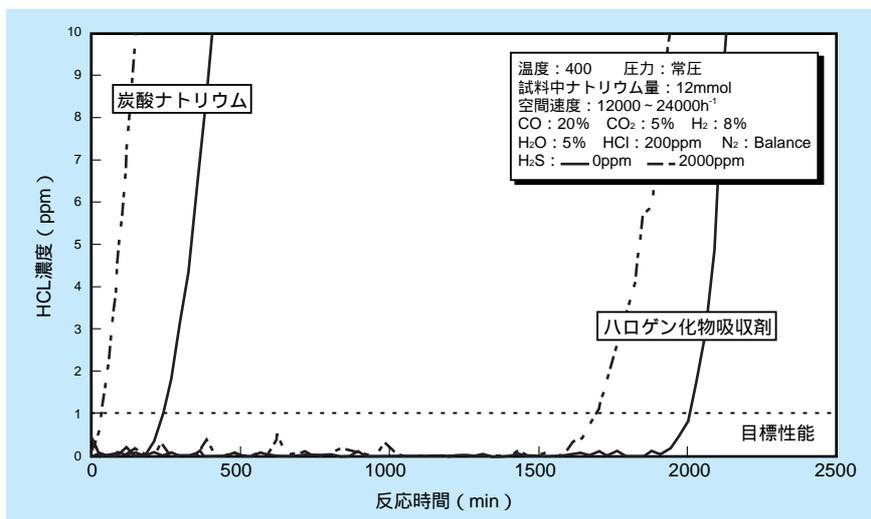
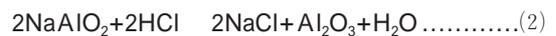


図4-3-8 塩化水素の除去性能



図4-3-9 試作したナトリウム系吸収剤

の反応が進行することが確認された。このナトリウム系吸収剤は図4-3-8に示すように石炭ガスに含まれる200ppmの塩化水素を長時間にわたって1ppm以下に除去できる。装填した吸収剤に含まれるナトリウム量は炭酸ナトリウムと同量であるため、1ppm破過時間の増加は反応性の向上を意味する。本試験では、1ppm破過時まで反応したナトリウムは装填した量の68%程度と、炭酸ナトリウムの場合の8倍以上となった²⁷⁾²⁸⁾。

(3) 硫黄化合物の影響

石炭ガスには不純物として硫黄化合物が含まれる。そこで、石炭ガスに含まれる硫黄化合物の一つである硫化水素を模擬ガスに添加したところ、図4-3-8に示すように、炭酸ナトリウムでは1ppm以下までの除去ができなかったことが判明した。炭酸ナトリウムと塩化水素の反応が硫化水素によって、阻害されたためと考えられる。一方、アルミン酸ナトリウムを反応成分とするハロゲン化物吸収剤では硫化水素の影響は小さく、硫化水素が

2000ppm含まれる石炭ガスからも塩化水素を1ppm以下まで除去できることが確認された。この結果は硫黄化合物を除去する前段階でハロゲン化物の除去が可能であることを示しており、ハロゲン化物による乾式脱硫剤の劣化も防ぐことができることが判明した²⁷⁾²⁸⁾。

(4) 使用済み吸収剤の再利用

使用済みの吸収剤は、低コスト化、および省資源の観点から、使い捨てとするのではなく、再利用して繰り返して使用できることが重要である。そのため、使用済みの吸収剤に湿式処理を施してアルミニウム成分を回収し、それを原料に再度アルミン酸ナトリウムを含む吸収剤を調製する手法を明らかにした。再調製した吸収剤は新品の吸収剤と同様に、石炭ガスに含まれる塩化水素を1ppm以下まで除去できる。これにより、ハロゲン化物吸収剤の構成成分であるアルミニウムについてリサイクルが可能となった²⁹⁾。

以上のように、アルミン酸ナトリウムを反応成分とするハロゲン化物吸収剤によって、石炭ガスに含まれるハロゲン化物を乾式で極めて低濃度まで除去する技術に見通しが得られた。石炭ガス化複合発電用の乾式ガス精製システムの実現に向け、吸収剤がより高い除去性能を発揮するための最適な合成条件ならびに使用条件等の把握、吸収剤の低コスト化を目指した使用後吸収剤の活用方法についての検討を進めるとともに、セラミックフィルタ集塵技術、固定床脱硫技術と組み合わせることを念頭においたハロゲン化物除去システム化の開発研究が必要と考えられる。

4 - 4 今後の展開

石炭ガスの精製技術はガスタービンの保護、環境保全の観点から不可欠な技術であり、特に高温で処理する乾式ガス精製技術は、IGCCの高効率化のために極めて重要な技術である。既に集じん、乾式脱硫については実証機に移れる段階に達しており、脱ハロゲンは開発の見通しが立ったと言える状況にあるが、実用化にあたっては、いくつかの解決すべき課題が残されている。

集じん技術として最も有望と考えられるセラミックフ

ィルタは、極めて集じん性能が高く、システムも簡易であり、また連続運転のために不可欠なフィルタの逆洗方式も、ほぼ確立されており、残された課題の中では長期寿命が最も重要なものと考えられる。セラミックフィルタの寿命に影響を与える因子としては、微粒子によるフィルタの目詰まり、ならびにガス中あるいは粒子中の腐食性物質によるフィルタの劣化が挙げられる。これらについては、最終的には実ガスを用いた長期間の検討によ

り解明が可能となるものであり、早急な試験検討が望まれる。

乾式脱硫技術においては、当研究所が開発した亜鉛フェライト脱硫剤は、脱硫性能が極めて高く、IGCCだけでなく、燃料電池に石炭ガスを利用する場合にも十分適用できる方式であり、その実用化における課題としては、脱硫・再生の繰り返し使用による脱硫性能の低下が挙げられる。既に、短期的には繰り返し連続使用可能との見通しを得ているが、繰り返し使用に伴う若干の性能低下傾向も見られており、今後はこの劣化を如何に抑制し、長期的に性能を維持していくかが重要となる。

乾式脱ハロゲン技術については、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) を基にした吸収剤の開発により、既に塩化水素 (HCl) の除去は十分可能になったものの、本吸収剤のフッ化水素 (HF) の除去性能についてはまだ明らかになっておらず、早急にフッ化水素の除去特性を明確にする必要がある。さらには、本吸収剤の再生または再利用法を確立し、吸収剤の繰り返し使用あるいはアルミニウム成分を回収して再利用するなどの部分繰り返し使用を可能にすることがコスト低減のためには不可欠であり、同時に、一層性能の良い吸収剤の製造方法の確立も重要になると思われる。

一方、アンモニア (NH_3) の除去については、まだ要素技術としても確立されたものがないのが現状であり、

高性能な方式の開発が望まれている。しかし、アンモニアについては、燃焼器で NO_x に転換した後に、 NO_x を除去することでの対応も可能であり、新たなアンモニア除去方式の検討にあたっては、常に脱硝装置による NO_x 分解との比較を行いつつ、有利となる方式を採用していく必要がある。

高効率な IGCC の早期実現においては、これらの個々の技術を組み合わせた最適な乾式ガス精製システムを早急に確立することが重要であるが、近年の環境保全に対する気運の高まりから、新たに考慮すべき課題として微量物質の抑制が必要となる可能性もある。石炭利用時に排出される微量物質については、その環境影響なども未だ明確ではなく、既存微粉炭火力における実態等も完全には把握されていないのが実状である。今後、その挙動や影響解明等を慎重に行いつつ対処していくべき問題と考えられる。しかも、微量物質の排出は、乾式ガス精製だけの問題とは言えず、湿式ガス精製を採用した場合にも、考慮する必要が生じる可能性がある。今後は、微量物質に対する規制の動向ならびに、石炭ガス化複合発電システムにおけるそれらの物質の詳細挙動解明等を行いつつ、新たな対策を必要とする物質については、タイムリーかつ着実に、排出抑制対策技術の開発を行っていくことが望まれる。

コラム：湿式ガス精製技術について

(1) 湿式技術の概要

ガス精製システムの構成は、図に示すようにベンチュリースクラバーや水スクラバーによる、ダスト、アンモニアおよびハロゲン化物（HCl HF）の除去、COS変換器によるCOSのH₂Sへの転換、湿式脱硫装置によるH₂Sの除去から成る。水スクラバーでは、200 程度の温度で石炭ガスからダスト、アンモニアおよびハロゲン化物が除去される。その後、石炭ガスを蒸気で250 程度まで加熱し、脱硫装置において除去し難いCOSをCOS変換器でH₂Sに変換する。このガスを40 程度まで冷却し、湿式脱硫装置にてH₂Sを除去する。H₂Sを吸収した後の液は再生塔に送られ、減圧・加熱することにより、H₂Sを放出し、再生される。H₂Sは硫酸、硫黄、石膏などとして回収される。脱硫後のガスは、蒸気等により再加熱されてガスタービン送られる。また、ダスト除去に乾式のセラミックフィルターを用いた場合には、脱硫後のガスを、ダスト除去後の200～250 のガスと熱交換し、加熱してガスタービンに送るシステムとなっている。

(1) 水スクラバー

水スクラバーにおいては、ガス中のダストを除去することを主な目的とするベンチュリースクラバーおよび微量なダストおよびアンモニアや塩化水素などの水溶性のガス成分を除去するスプレー塔、棚段塔などの方式がある。ガス温度は、200 程度であり、ガスの冷却も兼ねている。また、COS変換器の前流に加え、脱硫装置の前流にも水スクラバーを設置しているプロセスもあり、この場合には40 程度までガスを冷却して運転される。

現在では、高圧水を噴霧するベンチュリースク

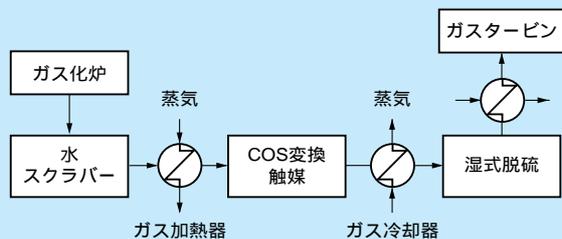
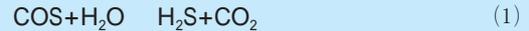


図 湿式ガス精製プロセス

ラバーはあまり使われず、乾式の金属フィルターやセラミックフィルターが使われるようになっていく。

(2) COS変換器

触媒を使って反応(1)を促進させ、COSを脱硫装置で吸収しやすいH₂Sに転換させる装置である。



操作温度は200～300 程度であり、触媒により異なる。COS変換器は、MDEA（メチルジエタノールアミン）法などのCOS吸収性能が低い脱硫法を用いた場合に設置される。また、塩化水素等による触媒の劣化から、水スクラバーがCOS変換器の前流に設置されているが、塩化水素による劣化については、明確ではなく、塩化水素に耐えうる触媒もある。

(3) 湿式脱硫装置

硫黄化合物（H₂S、COS）を除去する方法として、硫黄化合物を液に溶解させて吸収する物理吸収法、硫黄化合物と吸収液とを化学反応させて吸収する化学吸収法が主に使われている。

代表的な物理吸収法には、メタノールを用いたRectisol法、ポリエチレングリコール・ジメチルエーテルを用いたSelexol法などがある。Rectisol法では-60～-40、Selexol法では、-40～-5 の低温条件で運転される。一方、代表的な化学吸収法には、前述したMDEA法の他にもスルフォランとDIPA（ジイソプロパノールアミン）を用いたSulfinol法などがある。運転温度は40 程度である。

吸収法の特徴を述べると、物理吸収法は、COSも同時に除去できるが、CO₂を多く吸収するため、吸収液の再生に多くのエネルギーを消費する。化学吸収法は、CO₂の吸収量が少ない反面、COSの除去性能が低く、COS変換器が必要となっている。現在稼働しているIGCCプラントでは、CO₂の吸収が少なく、消費エネルギーが少ない、MDEAなどの化学吸収法が用いられている。