

# 高温加熱顕微鏡による石炭灰の溶融温度測定技術

茂田 潤一<sup>\*1</sup> 知恵賢二郎<sup>\*2</sup>  
Shigeta Jun-ichi Chie Kenjiro

火力発電用石炭焚ボイラ等において、亜瀝青炭や褐炭等の低品位炭の利用拡大に伴い、それらの燃焼灰による設備への障害を予測して設計や運転・保守に反映させることが求められている。そのためには石炭性状を的確に把握し、石炭の燃焼性、灰の溶融・付着性を見極める必要がある。中でも灰の炉内伝熱管等への付着性は、灰の溶融温度に影響されるので溶融温度を知ることが重要となる。

そこで IIC で実施している石炭灰の溶融温度測定法を紹介するとともに、①灰の溶融温度に影響を及ぼす灰の化学組成とその挙動、②雰囲気（酸化性、還元性）が灰の溶融温度に及ぼす影響、③混合石炭灰（2種）での溶融温度の変化等について、今までの測定データより得られた知見の一端を報告する。

キーワード：石炭灰、溶融温度、灰組成、高温加熱顕微鏡、石炭焚火力発電プラント、スラッシング

## はじめに

石炭焚ボイラに使用される燃料は、近年の石炭価格の上昇やエネルギー資源の有効活用の観点から、亜瀝青炭、高 Ca 炭、高灰分炭、褐炭等の低品位炭の利用拡大が図られている。

これら炭種を燃料として使用する際、過去に経験していない燃焼灰による外部障害（伝熱管面での汚れ、腐食）の発生が十分懸念される。

灰の付着性が高いと、炉壁管の伝熱阻害を引き起こすだけでなく、付着した灰が成長し、大きいものでは2メートル以上のクリンカ（焼塊）となり、これが落下すると炉底の管の損傷や炉底の閉塞といった障害が生ずる。

そのため、石炭性状および石炭灰の化学組成や溶融温度を調査、検討し、外部障害の発生の有無

を事前に予測・把握することが重要となる。特に、石炭灰の溶融温度が炉内の灰汚れ（スラッシング）発生の有無に重要な役割を果たしている。本稿では灰の溶融温度に関して、測定方法、測定結果、および評価の一端を紹介する。

## 1. 石炭の性状調査

石炭焚ボイラでは、燃料として使用される石炭は、事前にその性状が調査される。表1に主な分析・測定項目を示す。燃焼性を把握・評価するための項目と、燃焼時に発生する灰の挙動を把握・評価する項目とに大きく二つに分けられる。

\*1：計測事業部 技師長 博士（学術） 環境計量士（濃度関係）

\*2：計測事業部 化学・環境部 博士（理学） 環境計量士（濃度関係、騒音・振動関係） 一般計量士

表 1 一般的石炭性状調査

	工業分析 (%)	元素分析 (%)	発熱量 (kJ/kg)	灰の化学組成 (%)	灰の溶融温度 (°C)	その他 (-)
分析項目	固有水分 揮発分 固定炭素 灰分	炭素 窒素 酸素 固定炭素 灰分	高位発熱量 低位発熱量	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO TiO <sub>2</sub> MgO Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O SO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 等	軟化温度 半球温度 溶流温度	ハードグローブ(粉 砕性指数：HGI)

## 1.1 燃焼性

### (1) 工業分析

工業分析では、水分、揮発分、灰分を定量し、併せて固定炭素を算出する。水分が多いと発熱量が低くなるとともに着火性も低下する。灰分は石炭中に存在する不燃の成分であり、石炭の起源となる植物中のミネラルや石炭化が進行する過程で混在した土壌、鉱物などから構成される。揮発分と固定炭素は燃焼性を評価する指標となる。

固定炭素の揮発分に対する比を燃料比と言い、石炭化が進んでいるものほど、固体炭素割合が増加して燃料比が大きくなる。燃料比が小さいほど燃えやすい。

### (2) 元素分析

元素分析では石炭を構成している主要元素である炭素、水素、酸素、硫黄（全硫黄、燃焼性硫黄）、窒素等を定量する。石炭では炭素が主元素であるが、石炭化が進んでいない石炭では、酸素、水素の割合も多くなる。炭素と水素との比、炭素と酸素との比は、石炭化を評価する目安となる。硫黄のうち、燃焼性硫黄は燃焼時に硫酸化物を形成し、ボイラプラントの腐食や大気環境保全に係わってくる。なお、窒素においても燃焼時に窒素酸化物となり、環境保全を考えるうえで、重要な元素である。

## 1.2 溶融・付着性

### (1) 灰の化学組成

灰の化学組成は、主に SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SO<sub>3</sub> を分析する。これら成分の含有率割合により灰の溶融温度が左右される。

### (2) 灰の溶融温度

灰の溶融温度は、ボイラ内での灰の溶融・付着性を知る一つの目安となり、灰の化学組成により変化する。

## 1.3 石炭灰の融点とは

石炭焚ボイラでは、石炭中に含まれる無機物質（主に鉱物）は、**図 1** に示すような挙動を経て、灰として炉内伝熱管表面に付着、堆積する。炉内火炎温度（1300～1500°C）にて、鉱物は熱の影響により分解、溶融する。灰の汚れは付着・堆積する場所によって、その名称が付けられている。一般的に挙げられる灰汚れの名称は、**図 2** に示すものである。

事前に石炭灰の融点（溶融温度）を測定することにより、特にスラッキングと呼ばれる付着、堆積による灰汚れを予測することができる。スラッキングの一例を**写真 1** に示し、火炉でのスラッキングメカニズム（**図 3**）を以下に記す。

- ①粘性的ある灰粒子が慣性衝突（ $10\mu\text{m}$  以上の大粒子）や熱泳動（小粒子）により水冷壁表面に付着する。
- ②付着層が成長し、表面温度が上昇する。
- ③鉱物が軟らかいまま残るほど高温となり、層

を形成していく。

なお、アルカリ金属元素である Na、K の化合物は、この温度領域（火炉）では蒸発し、付着には関与しない。

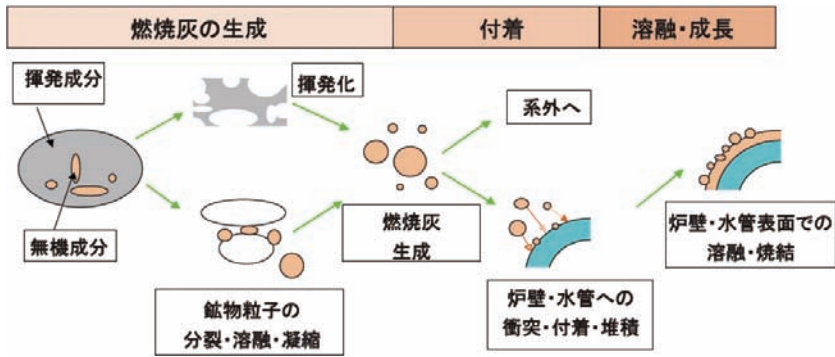


図1 石炭灰の付着挙動

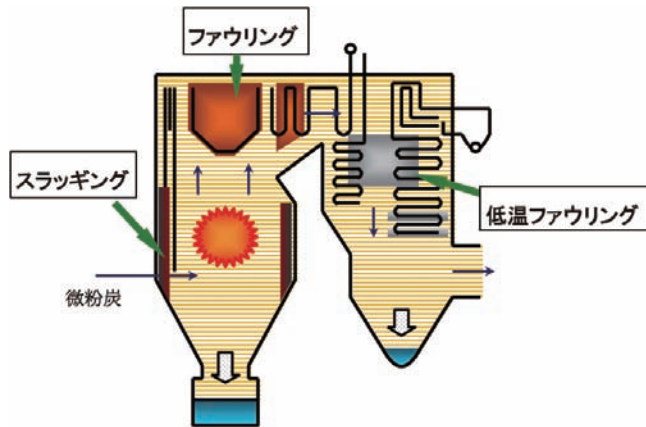


図2 微粉炭焼きボイラでの灰汚れ

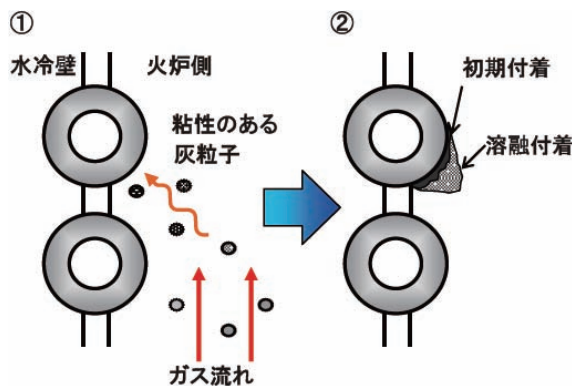
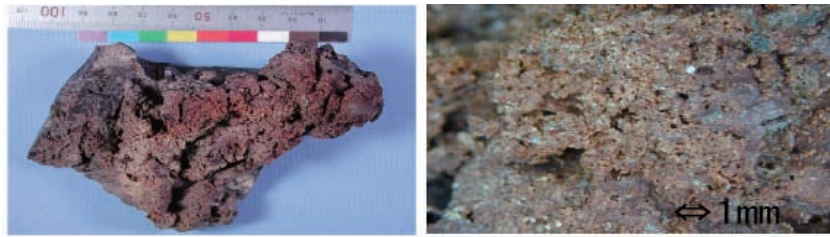


図3 スラッキングのメカニズム

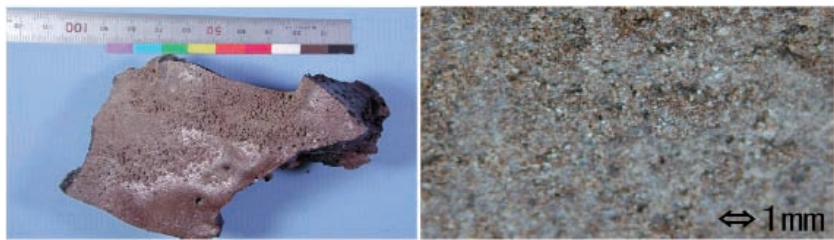


↑ 茶色部分クリンカ



クリンカ断面方向写真

↓ 灰色部分クリンカ



試料：ボイラより採取したクリンカ

写真1 スラッジングの一例

また、ファウリングメカニズム（図4）についても下記に記す。

- ① 火炉で蒸気となったNa、Kの硫酸化合物（主に $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ：融点 $884^\circ\text{C}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ ：融点 $1062^\circ\text{C}$ ）が熱対流領域で選択的に伝熱管表面に凝縮し

附着する。

- ② 溶融物の上に灰が付着・堆積する。

- ③ 外層部の灰の剥離・付着・堆積を繰り返しながら成長する。

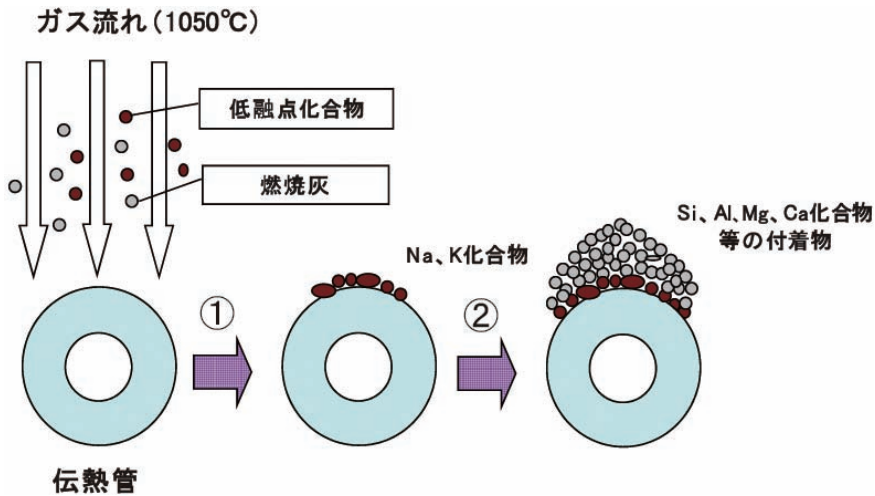


図4 ファウリングのメカニズム

## 2. 石炭灰の溶融温度測定方法

一般に石炭灰の溶融温度測定法として、表2に示す2つの方法がある。当社では、DIN51730 高温加熱顕微鏡の高温加熱顕微鏡法を採用している。

DIN法では、形状の変化を温度変化とともに追うことができ、CCDカメラに記録することで計測

者による誤差（再確認とクロスチェック）を最小限に抑えることができる。

また、熱的形狀変化として、上記溶融温度のほか、収縮、膨張等の変化も記録することができるので、詳細な熱的变化に係わる試料の情報を収集することが可能となる。

表2 溶融温度測定に関する規格

規格	DIN	JIS
	DIN 51730(高温加熱顕微鏡)	JIS M 8801(電気炉と覗き窓)
試験片形状	正円筒型 高さ3~9mm、直径3~9mm 高さと同直径は等しくする。 またはピラミッド型、その底部は等辺三角形で、高さは底辺の2~3倍の間にあり、19mmをこえないこと。	三角すい型 高さ8mm、底辺は2辺が2.7mm他方が3mm、両面の一つが3mmの底辺において底面に直立する三角錐。
観測方法	顕微鏡を用いて連続観察	始めは10°C毎に、軟化点が近づいたならば5°C毎に観測する。
溶融性の解釈	初期変形	—
	軟化	試験すいの頂部が溶けて丸くなり始めた温度。
	半球	試験すいの頂部が溶融して、その高さが底部の見掛け上の幅のほぼ1/2に等しくなった時の温度。
	溶流	溶融物が支持台に流れ、融点の時の高さのほぼ1/3の高さになったときの温度。
	指示図表	
得られるデータ	初期変形、軟化、半球、溶流温度の他、各温度と形状の画像。	初期変形、軟化、半球、溶流の温度データのみ。
高温加熱顕微鏡によるメリット	連続的に観測するため測定精度が高い。常温から初期変形、溶流にかけての流れを画像データで得ることができる。高温加熱顕微鏡は物体の熱物性を測定する目的で作られたもので、溶融性以外にも形状変化等を観測できる。	

## 2.1 測定装置

形式 : ライツ高温顕微鏡 (写真2 および写真3 参照)

雰囲気 : 還元性 (CO 60% + CO<sub>2</sub> 40% 雰囲気) および酸化性 (空気雰囲気)

温度条件: 常温 ~ 1500℃ (ただし溶流温度まで)

昇温速度: 50℃/min (常温 ~ 800℃)、5℃/min (800℃ ~ 1500℃)

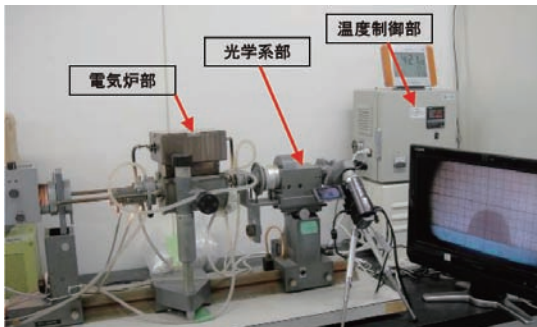


写真2 ライツ高温顕微鏡外観

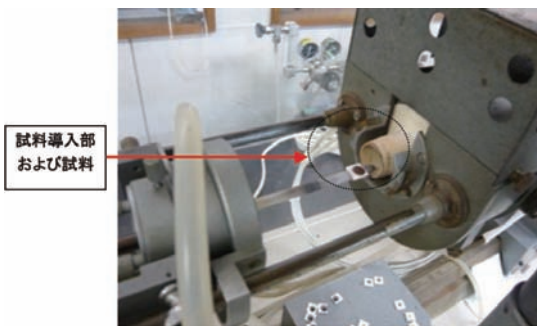


写真3 ライツ高温顕微鏡電気炉部分

## 2.2 測定方法

ライツ高温加熱顕微鏡に石炭灰を一定の力 (1.5N/mm<sup>2</sup>) で成型 (3mm×3mm) した正円柱試料を静置する。ガス雰囲気を還元性 (CO+CO<sub>2</sub> 雰囲気) もしくは酸化性 (空気) とし、電気炉内で1500℃ (または溶流温度) まで昇温させる。ライツ高温加熱顕微鏡では灰の形状を側面から連続的に観察できるため、温度上昇に伴う灰の形状変化が測定できる。

高温加熱顕微鏡法では、表2に示すように溶流温度を定義している。

- ・ 初期変形温度 (変形点);  
成型試料の先端や角の形状に変化が現れたときの温度。  
ただし、収縮やゆがみは無視する。
- ・ 軟化温度 (軟化点);  
成型試料の先端や角が丸くなったときの温度。  
ただし、収縮やゆがみは無視する。
- ・ 半球温度 (融点);  
試料の高さが底辺の半分となり、半球状となったときの温度。
- ・ 溶流温度 (溶流点);  
半球時の高さの1/3の高さとなったときの温度。  
通常融点と呼ばれる温度は、半球温度を指す。

### 3. 測定事例と評価

#### 3.1 溶融温度と灰成分との関係

石炭灰の組成は、塩基性成分 (base:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ) と酸性成分 (acid:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ ) に分類される。灰中の塩基性成分または塩基性成分/酸性成分と溶融温度には、**図5** (酸化性雰囲気にて測定) に示す相関が知られている。灰の化学組成から溶融温度をある程度推測することができる。

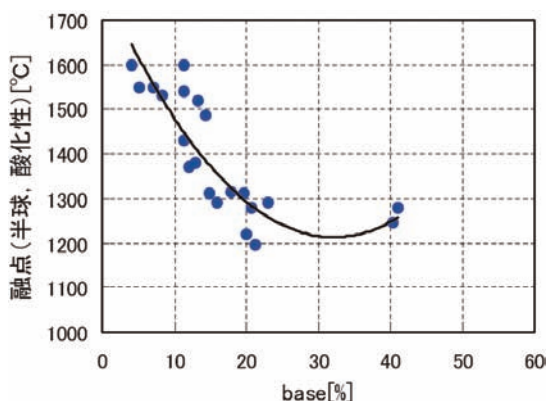


図5 塩基性成分 (base) と融点の関係

##### (1) 溶融温度が低下する理由

塩基性成分 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  %) が40%程度までは溶融温度が低下する。これは灰中の成分が熱反応により低融点の共晶化合物を形成することによる。

金属元素の酸化物は、非常に高い融点 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $2020^\circ\text{C}$ 、 $\text{SiO}_2$ :  $1723^\circ\text{C}$ 、 $\text{CaO}$ :  $2572^\circ\text{C}$ ) を示すが、共晶化合物の生成に伴い溶融温度が低下する。**図6**は、石炭灰中に多く存在する  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の共晶化合物の存在を示す三元系状態図である。

三元系状態図とは、対象成分の混合比率と温度によってどのような相 (対象となる成分の均一状態) が存在するかを示し、相図とも呼ばれる。この図により平衡状態における成分と融点の関係を

知ることができる。

この図に示すようにゲーレンナイト ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ : 融点  $1593^\circ\text{C}$ )、アノーサイト ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ : 融点  $1553^\circ\text{C}$ )、輝沸石 ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ : 融点  $1360^\circ\text{C}$ ) などの低融点化合物の形成により、溶融温度が低下することがわかる。これら低融点化合物間で共晶現象を起こして、さらに低い温度で溶融する。

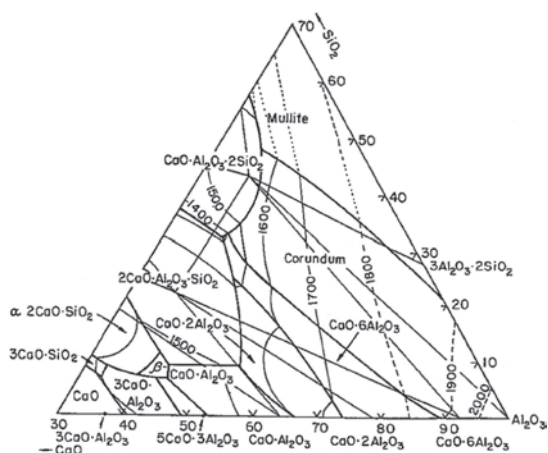


図6  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  の三元系状態図  
参考文献 (3) より引用

##### (2) 溶融温度が上昇する理由

**図5**でわかるように、塩基性成分がおおよそ40%を超えると、溶融温度が上昇する。これは塩基性成分中でも  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  (融点  $2800^\circ\text{C}$ )、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  らが増加することによる。これら成分は融点が高く、単独で存在することで溶融温度が上昇する。

#### 3.2 酸化性雰囲気と還元性雰囲気の違いによる灰の溶融温度

測定雰囲気によっては、灰の溶融温度に差異がみられるものがある。**図7**は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有率の異なる2炭種の灰の酸化性と還元性雰囲気での溶融温度を測定したものである。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有率の低い炭種は、酸化性と還元性で溶融温度に大きな差異はみられなかったが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有率が高い炭

種の灰では、酸化性雰囲気と比べ、還元性雰囲気での溶融温度が低下することがわかる。石炭中に鉱物として存在する鉄が、燃焼により最終的に酸化物である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となるが、炉内では還元性雰囲気になることから  $\text{FeO}$  が形成され、これが  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との低融点化合物を形成することで、溶融温度が低下したものである。

図8は  $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の三元系状態図を示したもので、これら成分の比率に応じて各種の低融点化合物が形成される。例えば、 $\text{Fe}-\text{SiO}_2$  系化合物（例えば  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ；融点  $1140^\circ\text{C}$ 、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ；融点  $1083^\circ\text{C}$ ）や  $\text{Fe}-\text{Si}-\text{Al}$  系化合物（例えば  $3\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ；融点  $1086^\circ\text{C}$ ）等の低融点化合物である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の組み合わせでは、これら低融点化合物は形成されない。

実際の火炉の雰囲気と考慮すると、灰の溶融性

を評価するには、還元性雰囲気の溶融温度で評価することが望ましい。

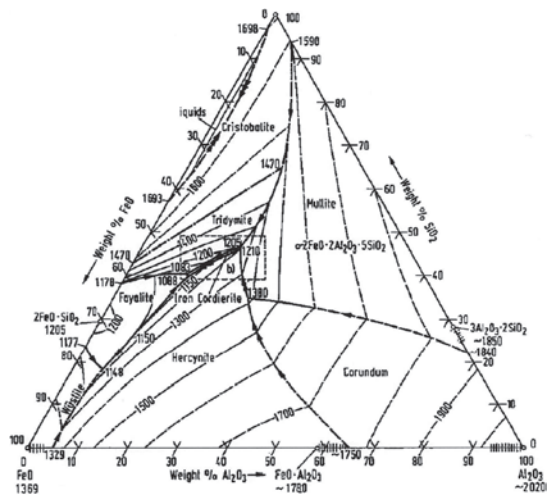


図8  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  の三元系状態図  
参考文献 (3) より引用

試料: 石炭① $\text{Fe}_2\text{O}_3: 7.4\%$	
還元性	酸化性
初期変形点: $1290^\circ\text{C}$	初期変形点: $1340^\circ\text{C}$
軟化点: $1350^\circ\text{C}$	軟化点: $1390^\circ\text{C}$
半球点: $1390^\circ\text{C}$	半球点: $1420^\circ\text{C}$
<b>溶融性測定結果</b>	

試料: 石炭② $\text{Fe}_2\text{O}_3: 22.4\%$	
還元性	酸化性
初期変形点: $1060^\circ\text{C}$	初期変形点: $1230^\circ\text{C}$
軟化点: $1120^\circ\text{C}$	軟化点: $1280^\circ\text{C}$
半球点: $1170^\circ\text{C}$	半球点: $1300^\circ\text{C}$
<b>溶融性測定結果</b>	

図7 雰囲気による溶融温度の変化



### 3.3 混合石炭灰（2種）の溶融温度の変化

近年石炭の需要が海外でも増加しており、今までのような品質の良い石炭（瀝青炭）の入手が難しいことと、使用する石炭コストの低減を図ることから、低品位の石炭（灰分が多い、融点が高い、硫黄分が高いなど）を通常使用している石炭に混ぜて、石炭焚ボイラに使用する動きが高まっている。

石炭灰中の成分（塩基性成分）と溶融温度とは、**図5**に示す関係にあることはすでに述べたが、溶融温度の高い石炭とその低い石炭を混焼した際に発生する灰の溶融温度が、どのような挙動を示すか調査した。炭種の組み合わせによっては、塩基性成分の少ない炭種とそれが多量な炭種を組み合わせた場合、混合比率によっては、塩基性成分が40%前後になり、混合灰の溶融温度が個々の炭種の灰の溶融温度よりもさらに低い温度になる懸念

がある。

**図9**は高融点灰と低融点灰を各比率で混合したときの酸化性・還元性雰囲気での溶融温度変化を示したものである。炭種の組み合わせにより、溶融温度の挙動が異なることがわかる。A炭+B炭の組み合わせでは、高融点灰の比率が増加するに従って溶融温度がほぼ直線的に上がるが、C炭+D炭の組み合わせでは、低融点灰に引っ張られてA炭+B炭の組み合わせよりも溶融温度上昇が小さいことがわかる。

この相違は、石炭灰中の化学組成の成分含有率の違いにより生じたものである。このことから、石炭を混合して燃焼して得られる灰の溶融温度は、混合する石炭の性状と混合比率である程度予測することができるが、実際の混合率での灰を用いて溶融温度を測定することが必要と考える。

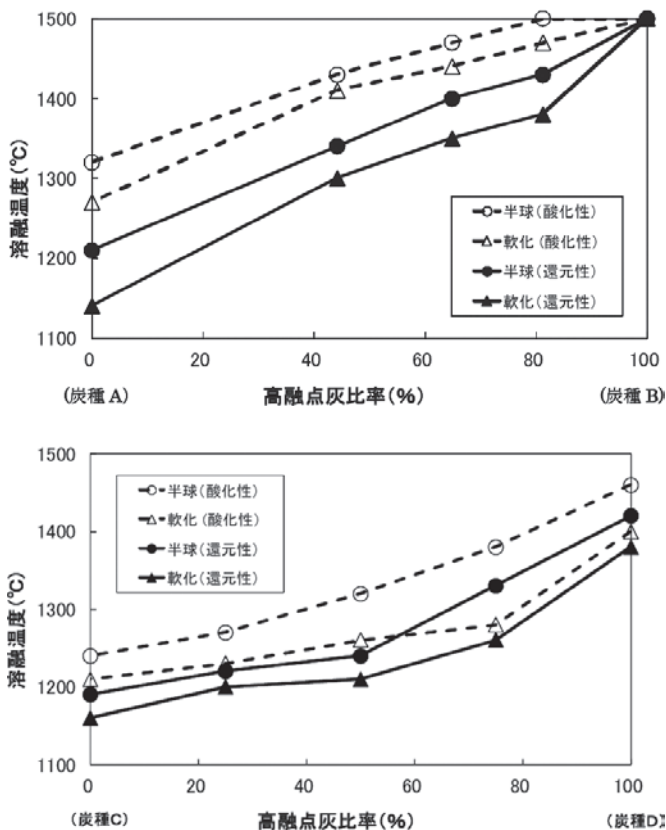


図9 混合灰の溶融温度変化

#### 4. おわりに

石炭灰の溶融温度測定法自体、難しい測定ではないが、得られたデータは灰の溶融・付着性を予測、評価するうえで、重要な役割を持つ。石炭灰の溶融温度は灰の化学組成に影響されるが、その組成を構成する各種成分の含有率によっても挙動が大きく異なる。

石炭灰の溶融温度測定結果とその石炭を使用した実機プラントのスラッシング発生状況を比較検討することがプラントの設計・運転・保守の面に有効になると考える。

また、本稿には触れなかったが、加熱顕微鏡にて石炭灰を昇温して連続観察すると、灰の収縮、膨張などの変化が顕著にみられるものがあり、灰の溶融・付着性を予測するうえでの新たな情報になると考える。今後も加熱顕微鏡装置による石炭灰の溶融温度測定を通して、灰の付着性に関する知見を蓄積していきたい。

#### 参考文献

- (1) 毛利、茂田、鈴木、福島：微粉炭焼きボイラにおけるスラッシング予測指標の構築、火力原子力発電、Vol.56、No.1、pp.26 - 31
- (2) 毛利、茂田、羽嶋、蔵田、山崎：スラッシング予測指標の実用化評価、火力原子力発電、Vol.59、No.7、11 - 17
- (3) Cook, McMurdie：Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, INC, 1989



計測事業部 技師長  
博士(学術)  
環境計量士(濃度関係)  
茂田 潤一  
TEL. 045-791-3516  
FAX. 045-791-3541



計測事業部 化学・環境部  
博士(理学)  
環境計量士(濃度関係、騒音・  
振動関係) 一般計量士  
知恵 賢二郎  
TEL. 045-791-3516  
FAX. 045-791-3541