バイオマス燃料分析方法の検討

知惠賢二郎^{*1} 茂田 潤一^{*2} Chie Kenjiro Shigeta Jun-ichi

火力発電用石炭焚ボイラ等において、二酸化炭素排出量削減の一手段としてバイオマス燃料の利用・拡 大が進められている。そこで、バイオマス燃料による設備への各種問題(燃焼性、灰付着)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、バイオマス燃料の性状を的確に把握 する必要があるが、石炭の場合と異なり分析方法が規格・手順化されておらず、石炭と同様の分析方法を 用いた場合に正確な値が得られないことがある。例えば、バイオマス燃料はカリウムを代表とする低融点 成分が多く、これらの揮散を抑制するためには低温かつ長時間の灰化前処理が必要である。そこで、本稿 ではバイオマス燃料の灰化前処理を含めた分析・評価方法の検討に加え、溶融性、燃焼性について石炭と の違いを調査したのでその一端を報告する。

キーワード:バイオマス、燃焼性、溶融性、低融点化合物、灰化前処理

1. はじめに

20世紀以降から地球温暖化が進行し、その影響 が懸念されている。地球温暖化の主な原因の一つ として人類が産業活動で生産・排出する二酸化炭 素の大気中濃度上昇が挙げられる。二酸化炭素の 濃度上昇抑制が必須となる中、カーボンニュート ラル(※1)という考えが着目されるようになり、 石炭火力発電所はこれまでの石炭専焼から、バイ オマス(※2)混焼により二酸化炭素の排出量削 減を試みている。

※1:植物を燃やして二酸化炭素を発生させて も、空気中に排出される二酸化炭素の中 の炭素原子はもともと空気中に存在した 炭素原子を植物が取り込んだものである ため、大気中の二酸化炭素総量の増減に は影響を与えないという概念。

※2: 産業資源の分野では「現生生物由来の資 源」をバイオマスと呼び、火力発電の分 野では「燃焼させる植物系燃料」を意味 する用語として用いられている。以下、 本稿でも同様に用いる。

表1 バイオマス燃料と石炭における性状の違い

項目	バイオマスの特徴 石炭(瀝青炭)と比較した場合
水分	多い
灰分量	少ない
揮発分	多い
発熱量	低い
灰の化学組成	Si、AIが少なく、Na、K、Ca、Mg が多い
灰の溶融温度	低い

*1:計測事業部 化学・環境部 博士(理学) 環境計量士 一般計量士

バイオマスは発熱量を持った燃料となり得る が、石炭とは性状が大きく異なっている。

表1からバイオマスは、石炭と性状の違いが多いことがわかる。そのため、石炭焚ボイラにバイオマス燃料を用いる場合、水分、灰分量、揮発分、発熱量、燃焼性状、元素性状およびバイオマス灰の化学組成や溶融温度を調査、検討し、外部障害の有無を事前に予測・把握することが重要となる。なかでも灰の化学組成の情報はアルカリ金属、アルカリ土類金属が多いため、炉内の灰汚れ(スラッギング、ファウリング)を把握するために重要である。

石炭の分析方法は日本工業規格⁽¹⁾で規格・手順 化されているが、バイオマスは規格化されておら ず、前処理・分析方法の確立が急がれている。本 稿ではバイオマス燃料に関して、特に灰の化学組 成分析に関連した前処理方法、分析・評価方法の 一端を紹介する。

2. バイオマスの灰の分析方法

バイオマスの灰はアルカリ金属、アルカリ土類 金属の濃度が高いことが知られている。アルカリ 金属は炉内で低融点化合物を形成しファウリング の要因となるため、バイオマスの灰の化学組成の 情報(以下:灰組成)を得ることはファウリング の予測・回避の観点からも非常に重要である。本 稿ではバイオマス3種(A、BおよびC)につい て灰組成を分析するための灰化処理方法および分 析項目を検討した。バイオマスの概要および外観 を**表2**および図1、図2、図3に示す。



図1 バイオマスA 外観



図2 バイオマスB 外観



図3 バイオマスC 外観

	バイオマス A	バイオマス B	バイオマス C
産地	国内	カナダ	国内
形状	ペレット	ペレット	加工無し(粉砕のみ)
原材料	針葉樹	樹木系	スギ木材

表2 バイオマス3種の概要

2.1 灰化温度、灰化時間と灰分量の関係

石炭の灰組成を分析する際は、石炭を815℃に て恒量になるまで加熱した後の残渣を分析するこ ととされている。しかし、バイオマスは低融点化 合物が多いため、815℃より低温で長時間加熱し て灰化することが一般的に推奨されている。本稿 では3種類のバイオマスについて、灰化温度 (500℃、600℃、700℃)と灰化時間(3時間、6 時間、12時間、24時間)が灰分量に及ぼす影響 について調査した。

バイオマスの灰化方法は公的な規格方法が無い ため、「JIS M 8812 石炭の工業分析方法」中の「灰 分定量方法」に準拠し、マッフル炉を用いて加熱、 灰化した。バイオマス A の灰化温度、時間、灰分 量の関係を図4に示す。



図4からバイオマスAは温度を高く、また時間 を長くすれば灰分量が低くなることがわかる。12 時間から24時間と時間を長くした場合に灰分量 が若干増加する場合があるが、これは酸化物の形 成等が一因と考えられる。

バイオマスBの灰化温度、時間、灰分量の関係 を図5に示す。



図5からバイオマスBは、時間および温度の影響がバイオマスAと比較して少ないことがわかる。12時間から24時間と時間を長くした場合に 灰分量が若干増加する点はバイオマスAと同様である。

バイオマス C の灰化温度、時間、灰分量の関係 を図6に示す。



図6からバイオマスCは、500℃では24時間ま で灰分量が低下し続けることがわかる。

バイオマスA、バイオマスB、バイオマスCは 温度、時間と灰分量減少の関係に異なった傾向を 示した。温度、時間と灰分量の関係を**表3**に示す。

表3 バイオマス3種と温度、時間と灰分量の関係

温度	灰分量の関係
500°C	バイオマスCにおいて24時間でも恒量にならない。
600°C	3種のバイオマスにおいて12時間でほぼ恒量となる。
700°C	バイオマスAにおいて24時間でも恒量にならない。

以上の結果から、3種類のバイオマスを加熱・ 灰化させた灰分を恒量とするには、灰化温度 600℃、灰化時間は12時間が最適と考えられる。

2.2 灰化温度と灰組成の関係

石炭の灰組成分析は、石炭を 815℃にて灰化した 灰を分析する。しかし、バイオマスは低融点化合物 が多いため、同温度ではこれらが揮散する可能性 が指摘されている。本稿では 3 種類のバイオマスを 3 温度条件(600℃、700℃、815℃)で 12 時間加熱、 灰化し、組成がどのように変化するかを調査した。

(1) アルカリ金属成分(ナトリウム、カリウム)

アルカリ金属は他の金属成分より低温度で揮散 すると言われている。そのため、灰化温度を 600℃、700℃、815℃の3条件で実施し、アルカ リ金属成分の濃度変化を調査した。

図7に3種類のバイオマスを600℃、700℃、 815℃で灰化した際のバイオマス灰中 Na₂O 濃度を 示す。



図7から3種のバイオマスは灰化温度を高くしても濃度は減少せず、逆に若干の濃縮傾向が見られた。これは他の成分が揮散・減少したことにより、相対的に Na₂O が濃縮されたためと考えられる。

図8に3種類のバイオマスを600℃、700℃、 815℃で灰化した際の灰中K₂O濃度を示す。



図8からバイオマスBは温度による濃度変化が ほとんど無いが、バイオマスAおよびバイオマス Cは灰化温度が高くなるにつれて濃度が低くなる ことがわかる。この濃度低下はカリウムの揮散が 原因と考えられる。故にバイオマスの灰化は 600℃以下の低温度で実施する必要がある。

(2) アルカリ土類金属成分(マグネシウム、カ ルシウム)

図9、図10に3種類のバイオマスを600℃、 700℃、815℃で灰化した際の灰中 MgO および CaO 濃度を示す。

- 29 —



図9から、バイオマスAおよびバイオマスC は灰化温度が高くなるにつれてMgO濃度が高く なることがわかる。これは他の成分が揮散・減少 (例えば前項で述べたカリウムの揮散・減少など) により、相対的にMgOが濃縮され、濃度が高く なったためと考えられる。バイオマスBはバイオ マスAおよびCと異なり、前項のカリウムで温 度変化による濃度変化がほとんど無いため、MgO も温度変化による濃度変化がほとんど現れなかっ たものと考えられる。



図 10 から、バイオマス A および C は灰化温度 が高くなるにつれて CaO 濃度が高くなることがわ かる。これは MgO と同様、他の成分が揮散・減 少したため相対的に CaO が高くなったためと考え られる。バイオマス B は MgO の場合と同様、温 度の影響がほとんど見られなかった。

(3) その他金属成分(ケイ素、アルミニウム、 マンガン、鉄、チタン、リン)

表4に3種類のバイオマスを600℃、700℃、 815℃で灰化した際の、灰中SiO₂、Al₂O₃、MnO、 Fe₂O₃、TiO₂、P₂O₅の濃度を示す。

単位:wt%

	SiO ₂		Al_2O_3		Fe_2O_3				
	Α	В	С	Α	В	С	А	В	С
600°C	3.6 1	59.4	6.23	0.95	11.97	1.62	2.82	4.87	21.56
700°C	4.53	55.5	7.91	1.18	11.84	2.09	3 .11	5.23	21.94
815°C	6.50	55.7	12.80	1. 64	12.83	2.44	4.46	5.68	23.97
濃縮/ 減少	濃縮	維持	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮
		MnO			P ₂ O ₅			TiO ₂	
	A	MnO B	С	A	P ₂ O ₅ B	С	A	TiO ₂ B	С
600°C	A 0.16	MnO B 0.43	C 2.71	A 1.43	P ₂ O ₅ B 0.63	C 3.04	A 0.09	TiO ₂ B 0.42	C 0.13
600°C 700°C	A 0.16 0.23	MnO B 0.43 0.48	C 2.71 3.13	A 1.43 1.74	P ₂ O ₅ B 0.63 0.70	C 3.04 3.29	A 0.09 0.11	TiO ₂ B 0.42 0.45	C 0.13 0.13
600°C 700°C 815°C	A 0.16 0.23 0.31	MnO B 0.43 0.48 0.55	C 2.71 3.13 3.05	A 1.43 1.74 2.37	P ₂ O ₅ B 0.63 0.70 0.71	C 3.04 3.29 3.29	A 0.09 0.11 0.16	TiO ₂ B 0.42 0.45 0.49	C 0.13 0.13 0.14

表4 灰化温度と金属成分濃度

815℃と 600℃を比較して相対比 10%以上の濃度変化がある場合→濃縮 or 減少

表4からバイオマスBにおけるSiO₂およびバ イオマスCのTiO₂以外の成分において、灰化温 度が高くなるに伴い、灰中濃度が高くなっている ことがわかる。

また、バイオマス A およびバイオマス C は SiO₂、Al₂O₃ が少ない(SiO₂:15%以下、Al₂O₃:5% 以下)が、バイオマス B は SiO₂ が 50%以上、Al₂O₃ が 10%以上と石炭灰に近い組成を持つことがわか る。このことからバイオマス B はピート燃料に近 いものと考えられる。

(4) 灰中硫黄濃度

図11に3種類のバイオマスを600℃、700℃、 815℃で灰化した際の、灰中 SO₃濃度を示す。



図 11 から温度の上昇に伴い、灰中 SO₃ 濃度は バイオマス 3 種において若干の増加傾向を示すこ とがわかる。

(5) 灰化温度とバイオマス灰組成について

バイオマス3種の灰化温度と灰組成の関係はア ルカリ金属(特に濃度の高いカリウム)において、 高温で濃度の低下がみられた。他の成分は高温に なるにつれて濃度の上昇がみられ、これはカリウ ム濃度減少に伴い相対的に濃度が高くなることが 一因と考えられる。バイオマスは生物(天然の木 など)由来のため、カリウムが多く含まれる種類 が多いが、カリウムは高温で揮散し、濃度が低下 してしまう(例えばバイオマスAでは600℃加熱・ 灰化した場合のK₂O濃度は38%であるが、815℃ では18%まで低下する)。ボイラ内におけるファ ウリングを予測・回避するには、バイオマス灰中 のアルカリ金属濃度を確実に把握する必要があ り、揮散による濃度の低下がおこらないよう 600℃以下での加熱・灰化が必要である。

2.3 バイオマスの分析項目・方法検討

2.2 項(1)~(4) にて分析したアルカリ金属、 アルカリ土類金属、その他金属成分および灰中硫 黄濃度の合計(11成分)を**表5**に示す。

	11 成分合計			
	バイオマス A	バイオマス B	バイオマス С	
600°C	71.3	96.7	88.2	
700°C	77.0	96.5	91.0	
815°C	86.8	100.4	96.2	

表5 各温度における 11 成分の合計

単位:wt%

一般的な石炭灰組成では 11 成分の合計で 95% 以上になる。しかしバイオマスAでは 815℃で 86.8%、700℃で 77.0%、600℃では 71.3%。また バイオマスCも 700℃で 91.0%、600℃で 88.2% であり、95%より大幅に低い。故にこれまでに調 査した 11 成分以外の成分が含まれていると考え られる。

11 成分:Na₂O、K₂O、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、 Fe₂O₃、MnO、P₂O₅、TiO₂、SO₃

(1)炭酸の存在

バイオマスAおよびバイオマスCを石炭と比 較した場合、表6に示すようにカリウムおよびカ ルシウムの含有量が多いことが特徴として挙げら れる(一般的な石炭灰はK₂Oで3%以下、CaOで 10%以下)。また、灰組成分析における酸添加時 に気泡が激しく発生したことから、炭酸の存在が

— 31 —

考えられる。そこで、各バイオマス灰の炭酸量を 調査した。**表6**および図12に各灰化温度と炭酸 濃度を示す。

表6 各灰化温度と炭酸(CO₂)濃度

		CO2	
	А	В	С
	CaO:19.6%	CaO:8.16%	CaO:31.4%
600°C	K ₂ O:37.7%	K ₂ O:5.86%	K ₂ O:14.7%
	24.9%	3.1%	10.5%
	CaO:26.2%	CaO:8.04%	CaO:34.7%
700°C	K ₂ O:32.2%	K2O:6.62%	K ₂ O:7.37%
,000	21.3%	0.4%	6.1%
	CaO:41.4%	CaO:9.55%	CaO:34.5%
815°C	K2O:18.0%	K2O:6.64%	K2O:4.15%
010 0	10.6%	0.2%	2.4%



表6および図12から、バイオマスAおよびバ イオマスCの灰には炭酸が非常に多く含まれてい ることがわかる。また、含有量はバイオマスAで は600℃で25%、700℃で21%、バイオマスCで は600℃で11%であった。灰化時の温度がより低 い場合に濃度が濃く、またカリウム、カルシウム 含有量がより多い場合も濃度が高くなることがわ かる。

図13にCO₂とK₂OおよびCaOのモル量関係を示す。



図 13 から CO₂ - CaO は相関が薄いが、CO₂ - K_2O は比例関係にあることがわかる。このことは K_2O と CO₂ が灰中で K_2CO_3 の形態で存在している ことを意味している。 K_2CO_3 の融点は 891℃と他 の金属化合物より低温であり、加熱温度によって 炭酸カリウムの分解・揮発に伴い濃度低下が考え られるため、バイオマスを灰化する際には低温で 灰化し濃度低下を抑制する等の注意が必要であ る。

(2) 炭酸を考慮した灰組成

(1) 項の調査により、カリウムの多いバイオマ ス灰には炭酸が多く含まれるため、バイオマス灰 組成の合計が95%以上にならなかったと考えられ る。図14に各バイオマス灰における11成分の合 計および炭酸量、炭酸との合計値を示す。



図 14 から 11 成分合計に炭酸を加えると、バイ オマス灰組成の合計値が 95%以上になることがわ かる。このことから、バイオマス灰を分析する際 には炭酸を分析する必要があると言える。

しかし、炭酸は SiO₂ や Al₂O₃ などの灰組成成分 と異なり、石炭に含有されるミネラル(無機成分) ではなく、燃焼時に発生する CO₂ がカリウムと反 応し、K₂CO₃(K₂O+CO₂ → K₂CO₃)として固定化 されたものであり、他の灰組成成分とは区別して 考えるべき項目である。

3. その他バイオマスの特徴

3.1 溶融性

バイオマス灰はカリウム濃度やカルシウム濃 度、炭酸濃度の観点からも、石炭灰と組成が大き く異なる。この違いが溶融特性にどのような影響 を与えるか調査した。測定方法は DIN51730 高温 加熱顕微鏡法⁽²⁾とし、測定雰囲気は還元性(CO: 60% +CO,: 40%)とした。

用いたバイオマス灰および比較用石炭(瀝青炭) の組成を図15に示す。

600℃で灰化したバイオマス灰の溶融温度近傍

の外観変化を図 16 に、石炭の溶融温度近傍の外 観変化を図 17 に示す。

バイオマス灰は1380℃で溶け始め、1400℃で融 点となる。石炭灰は溶融の過程で軟化(※3)、半 球(※4)等の形状変化が確認できるが、バイオ マスではこれらの形状変化を確認できなかった。

- ※3: テストピースの先端または縁が丸くなり 角が無くなる温度。
- ※4: テストピースがほぼ半球になった温度 で、その高さが目視観察にて底部の直径 の半分に等しくなる温度。

今回用いたバイオマスは SiO₂ や Al₂O₃ が少なく、 CaO や K₂O が多く含まれている。石炭灰は SiO₂







や Al₂O₃ などの酸性成分が多いのに対し、バイオ マスは CaO や K₂O などの塩基性成分が多いこと が溶融挙動の違いとして現れた一因と考えられ る。塩基性成分の多いバイオマス灰は軟化の形状 や半球の形状が見られないこと、また溶け始めか ら溶融までの時間が短いことが特徴である。

3.2 燃焼性

バイオマスは石炭に比べて揮発分が多く、固定 炭素が少ないため燃焼速度が速いと言われてい る。この「燃焼速度」を調べるために石英製流動 層燃焼試験装置にて燃焼試験を行い、酸素濃度変 化を測定し、石炭(瀝青炭)2種と比較した。

(1) 試験装置

- ・形式:常圧石英製流動層燃焼炉(図18、図 19および図20参照)
- ・ 炉 形 状:透明石 英管(内径 52mm、高さ 750mm)
- · 空気分散方式:石英燒結板
- 流動層予熱方式:プロパンガス燃焼による加 熱空気
- · 試験条件等:表7参照



図 18 常圧石英製流動層燃焼炉外観



図 19 常圧石英製流動層燃焼炉外観(上から)



表 7	試驗条件	

1	
形式	常圧石英製流動層試験炉
層温度	850°C
ベッド材	珪砂0.3mm~1.0mm
流動ガス中酸素濃度 (石炭投入前酸素濃度)	約10.5%(プロパンによる加熱空気)
燃料投入量	石炭 0.5g
投入方法	ガンピ紙に封入して投入

(2) 評価方法

バイオマスの燃焼を酸素濃度の変化で捉え、そ の変化度合いから燃焼速度を石炭と比較した。燃 焼は最初に揮発分が燃焼し、その後、チャーの燃 焼へと変化する。揮発分燃焼は瞬間的に起こり、 燃料投入直後に急激な酸素濃度低下が見られる。 石英製流動層燃焼試験装置を用いて得られる酸素 消費率と燃焼時間の関係を図21に示す。





石炭およびバイオマスの燃焼は揮発分の燃焼と チャーの燃焼に区分できる。揮発分の燃焼は燃料 投入直後に火炎が発生することで確認できる。

チャーの燃焼は揮発分燃焼の後に始まる。 チャーの燃焼性を評価するためには、チャーの燃 焼開始を見極める必要があるが、それには「肉眼 による炎の消滅の確認」など、あいまいな判断が 入る。チャーの燃焼時間は燃焼時間の大半を占め るため、本研究ではチャーと揮発分の双方を含め た石炭の燃焼性を燃え切り時間(※5)から評価 した。

※5: 燃え切り時間:酸素濃度が投入前の95%
(酸素濃度9.5%)まで回復する時間

試験に用いたバイオマス、石炭Aおよび石炭B の工業分析結果(水分、揮発分および固定炭素) を**表8、図22**に示す。

表 8 試験に用いたバイオマス、石炭 A、石炭 B の工業分析結果

			単位:wt%
	水分	揮発分	固定炭素
バイオマス	7.5	76.1	16.0
石炭A	2.7	28.7	54.6
石炭B	2.6	24.7	58.0



表8および図22からバイオマスは揮発分が多 く、固定炭素が少ないことがわかる。

(3) 試験結果

図23に常圧石英製流動層燃焼炉を用いて、バ イオマス、石炭Aおよび石炭Bを燃焼させた結 果を示す。なお、燃え切り時間は酸素濃度が9.5% に回復する時間から燃焼開始時間(50sec)を差し 引いた時間とした。



図 23 常圧石英製流動層燃焼炉による試験結果

— 35 —

図23からバイオマスは石炭A、石炭Bより燃 え切り時間が短く、燃焼速度が速いことがわかる。 また、揮発分燃焼後の回復が早いことから、揮発 分の燃焼が主であることもわかる。

4. まとめ

今回、バイオマスに関連した灰の前処理方法、 灰の分析・評価方法、溶融性、燃焼性について紹 介した。バイオマスは石炭と同様にボイラ燃料と して用いられているが、バイオマスの性状を的確 に把握するには、アルカリ金属濃度の低下を抑制 するため灰化温度を低くする、灰組成分析時には 炭酸を考慮する等、石炭とは違った対応が必要で ある。また、溶融性や燃焼性も石炭とは異なる傾 向を示すため、石炭と同様ではなくバイオマスに 適した前処理・分析・評価が必要であることがわ かった。

「バイオマス」と一括りに言われるが、石炭と 同様に種類は非常に多い。今後、火力発電へのバ イオマス運用が増えるにつれて、分析を行うバイ オマスの種類、分析項目等も増えることが予想さ れる中、最適な分析を実施するための一助として 役立てば幸いである。

参考文献

- 日本規格協会、2004、JIS M8812 石炭類及び コークス類-工業分析試験方法
- (2) 茂田潤一、知恵賢二郎:高温加熱顕微鏡による石炭灰の溶融温度測定技術、IIC REVIEW、 Vol.49、2013/04、pp.46-55



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



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