

# バイオマス専焼時の灰障害予測評価

茂田 潤一<sup>\*1</sup> 知恵賢二郎<sup>\*2</sup> 高野 卓<sup>\*3</sup>  
*Shigeta Jun-ichi Chie Kenjiro Takano Takashi*

バイオマス流動層ボイラでは、燃料となるバイオマス中にカリウムなどのアルカリ金属を高濃度で含有する場合があります。流動不良や灰付着などのトラブルが予想される。バイオマス中アルカリ金属濃度とこれらトラブルとの関係について、定量的な相関性ととも添加剤の効果に関するいくつかの知見が得られた。

キーワード：バイオマス、膠着度、灰組成、流動層ボイラ、アグロメレーション、ファウリング

## 1. はじめに

バイオマス燃焼では、各種燃料への適応性が高い流動層燃焼炉が広く利用されるが、バイオマス中に含まれるカリウムなどのアルカリ成分による流動不良（アグロメレーション（※1））やクリンカや閉塞物等による灰障害（ファウリング（※2））などを起こすことが懸念される。そのため、これら問題を燃料性状から事前に予測し、回避できる対策が望まれている。

いくつかのバイオマスの性状調査や実機サンプル調査の結果をつうじて、アグロメレーションやファウリングのメカニズムの解明を試みた結果、アルカリ金属との定量的な相関性、および添加剤による対策案に関するいくつかの知見が得られたので、ここに紹介する。

※1：流動層内にて珪砂などの流動媒体（以下ベッド材）と燃焼灰とが塊状の固着物を形成すること。流動不良の原因となる。

※2：後部伝熱面などに灰が付着すること。取熱障害、管路閉塞などの原因となる。

## 2. バイオマス燃焼灰の灰障害（アグロメレーション/ファウリング）評価

### 2.1 試験内容

本試験は、バイオマス燃料とする流動層燃焼炉にて発生するアグロメレーションとファウリングに及ぼす灰中のアルカリ成分の影響を明らかにするために実施した。

#### (1) 実灰と合成灰の焼結性の比較

アルカリ化合物の種類および添加量が焼結性に及ぼす影響を解明するには、試薬（炭酸塩や酸化物など）を用いて混合・調整した合成灰が有効であることを確認する必要がある。そこで、実灰と同じ組成になるように各種薬品を用いて調製した合成灰の焼結性を調べた。

#### (2) 灰の焼結性に及ぼすアルカリ化合物の影響

合成灰にアルカリ成分を任意量添加し、アグロメレーションやファウリングに及ぼす影響を調べた。

### 2.2 供試材

#### 2.2.1 バイオマス実灰

近年新たなバイオマス燃料としてパームヤシ<sup>(1)</sup>

\*1：元フェロー 博士(学術) 環境計量士(濃度関係)

\*2：計測事業部 企画管理部 ソリューションエンジニアリンググループ 次長 博士(理学) 環境計量士 一般計量士 第一種作業環境測定士

\*3：計測事業部 化学・環境部 福浦グループ

が着目されている。パームヤシは EFB（パーム空果房：Empty Fruit Bunch）、シェルおよびファイバーに分類されるが、本試験ではこの中でも特にアルカリ成分の多い EFB を用いた。EFB 灰の特徴は表 1 に示すように、融点の低いカリウム化合物を多量 ( $K_2O$  換算で約 50%) に含むことが挙げられる。

## 2.2.2 合成灰

試験目的に応じて各種の合成灰を調製した。

- (1) 合成 EFB 灰：表 1 と同じ組成になるように薬品を混合した合成灰
- (2) EFB ベース灰：表 1 の中から検討対象となるアルカリ成分 ( $Na_2O$ 、 $K_2O$ ) と Cl を除いた成分からなる合成灰
- (3) アルカリ添加合成灰：灰中のアルカリ含有量の焼結性に及ぼす影響を調べるため、上記 EFB ベース灰に炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ )、炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) および塩化カリウム (KCl) のアルカリ分を任意量添加した合成灰。添加量は、ただし書きが無い場合はこれら化合物を酸化物 ( $Na_2O$ 、 $K_2O$ ) 換算値とした。  
なお、ベッド材は珪砂（シリカ：直径 0.3 ~ 0.5mm）と石灰石およびドロマイト（直径 0.3 ~ 0.5mm）を使用した。

## 2.3 試験方法<sup>(2)(3)</sup>

### 2.3.1 焼結試験

焼結灰の作製には、内径 50mm、長さ 1,000mm のアルミナ管を挿入した横型電気炉を使用した。サンプルは幅 12mm、長さ 90mm のアルミナポー

トに装填し、任意の温度で 1h 加熱した。

加熱後の灰の固さは下記のラトラ試験機 (図 1) により測定した。

### 2.3.2 塊状灰の固さ

塊状灰の固さは、図 1 に示したミネルバ機器社製ラトラ試験機により測定した。ラトラ試験機は金属圧粉体の耐摩耗性および先端安定性を測定するための装置で、直径 100mm、長さ 120mm の円筒形金網(目開き 1mm #)を 80rpm で回転させる。この円筒形金網に塊状灰を入れ、金網を回転させると塊状灰は金網内壁に落下衝突し、表面から徐々に崩される。

焼結灰の固さを「膠着度」と定義し次式により求めた。なお、サンプルは約 0.2g に整形したものを使用し、ラトラ試験機の回転数は 500 回とした。

$$\text{膠着度 (-)} = \frac{\text{試験後の重量}}{\text{試験前の重量}}$$

## 2.4 結果および考察

### 2.4.1 実灰と合成灰の焼結性

図 2 に EFB 実灰と EFB 合成灰の膠着度を示す。図より、両者の曲線形状が近似することが確認でき、合成灰による試験が有効であることがわかつ

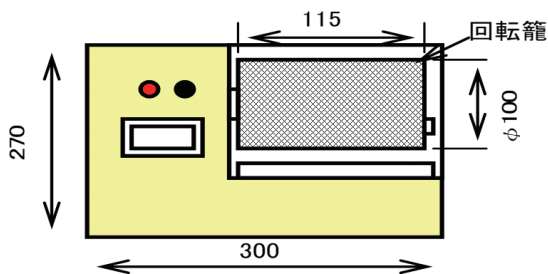


図 1 ラトラ試験機

表 1 バイオマス灰の化学組成 (コーヒー<sup>かす</sup>滓との比較)

成分	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>	Cl
EFB (%)	25.3	1.34	0.05	0.54	3.13	4.62	1.04	47.4	3.17	1.44	15.2
コーヒー滓 (%)	9.12	8.87	0.84	5.49	24.8	6.30	2.43	7.40	7.80	7.80	—

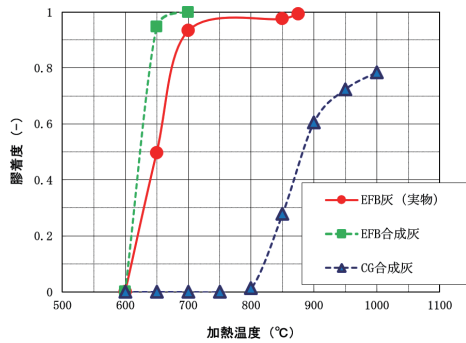


図2 バイオマス実灰と合成灰の膠着度比較

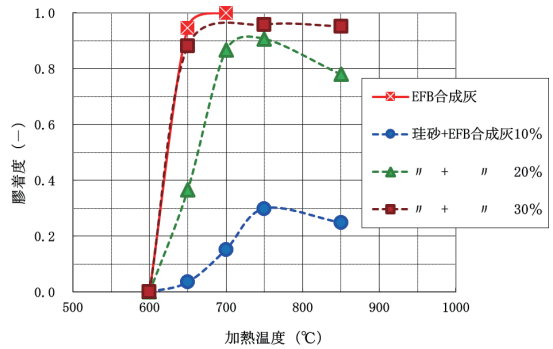


図3 珪砂+EFB合成灰の膠着度(加熱温度の影響)

た。植物由来の金属成分は、石炭由来の金属成分(鉍物質が主体で、複雑な化合物形態を取る)<sup>(4)</sup>とは異なり、イオンまたは酸として植物に取り込まれるため、燃焼後の灰中におけるこれら金属成分はほぼ酸化物、塩化物、炭酸塩で存在するものと推測される。そのため、実灰と試薬を使用した合成灰とではほぼ同じ挙動を示したものとする。

なお、図2にはコーヒー滓(CG: Coffee Grounds)灰の合成灰についてもプロットした。図2からEFB灰の場合は、コーヒー滓灰より約250°C低い650~700°Cの低温でも灰が固化することがわかった。EFBではこのような低温でも灰が焼結するため、特にアグロメレーションが起こりやすいと言える。

#### 2.4.2 アグロメレーションへの評価

アグロメレーション生成挙動を解明するために0.3~0.5mmのベッド材と各種合成灰を混合したサンプルでの焼結試験を行った。一般的なベッド材は珪砂なので、主に珪砂と合成灰の焼結性を求めた。

##### (1) 珪砂と EFB 合成灰

図3に EFB 合成灰の添加量と膠着度との関係を示す。添加量が増えるほど膠着度は上昇し、添加量30%では EFB 合成灰そのものの膠着度と同等になる。添加量10%では850°Cの高温においても膠着度が0.3以下となることがわかった。

##### (2) 珪砂とアルカリ化合物添加 EFB 合成灰

バイオマス中のアルカリ化合物として最も重要(含有率が高い)と考えられる $K_2CO_3$ を選び、合成灰中の $K_2CO_3$ 濃度と EFB 合成灰の珪砂への添加量との関係を調べ、図4の結果を得た。

膠着度はサンプルの加熱温度が高いほど、また添加量が多いほど上がることが確認された。すなわち、アグロメレーションは温度依存性が最も強いが、燃料中の灰量と灰中アルカリ濃度にも依存することがわかった。

##### (3) 珪砂と $K_2CO_3$ -KCl 系添加合成灰

EFB 灰に含まれるアルカリは $K_2CO_3$ と KCl と考えられるため、この2成分が共存する場合の焼結試験を行い、図5の結果を得た。なお、 $K_2CO_3$ -KCl 系添加合成灰の珪砂への添加率は30%一定とした。

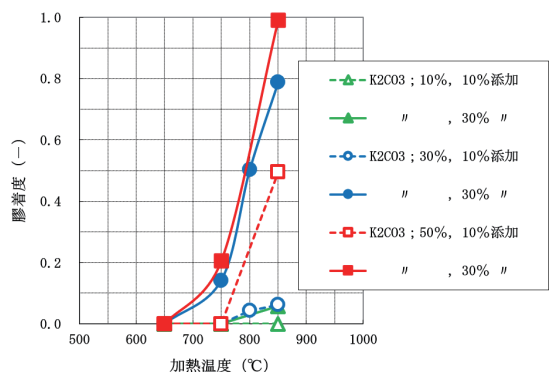


図4 珪砂+ $K_2CO_3$ 添加 EFB 合成灰の膠着度

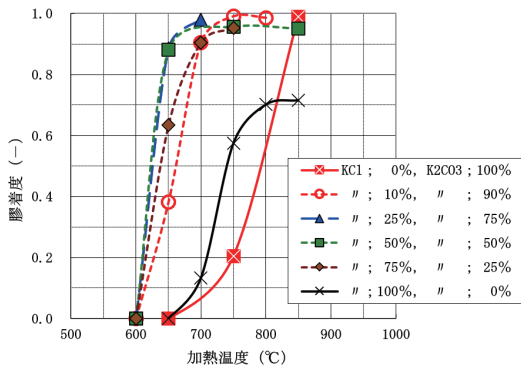


図5 珪砂+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCl 添加 EFB 合成灰の粘着度 (合成灰：30%混合)

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KCl のいずれの混合比においても、温度依存性が強かった。しかし、粘着度は両者が共存する方が、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KCl それぞれの純物質 (100%) の場合より高くなった。

なお、100% KCl が 800°C から粘着度 (0.7) が安定したのは、KCl の蒸発による KCl 量の低下によるものと推定される。

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KCl の 2 成分系状態図<sup>(5)</sup>では K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融点は約 900°C、KCl の融点は約 770°C であり、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : KCl = 6 : 4 時に融点が約 640°C まで低下することが示されている。粘着度 0.8 における K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度、KCl 濃度と温度の関係、および状態図に示された融点をプロットしたのが図 6 である。その

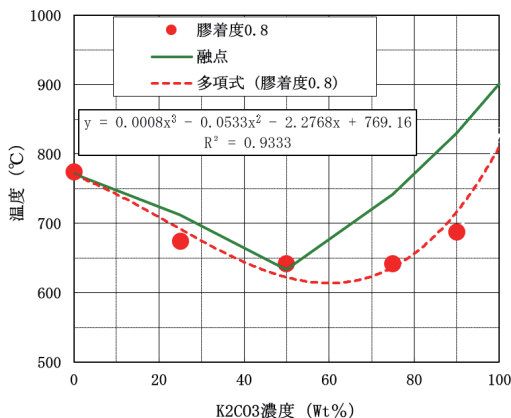


図6 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度および KCl 濃度と粘着度 0.8 における温度の関係

結果、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KCl の各混合比における粘着度と状態図の融点に相関性が認められた。粘着度と状態図の融点に相関が得られたことは、この 2 成分系におけるアルカリ濃度から粘着度を予測できる可能性を示唆するものとする。

#### (4) ベッド材の種類と EFB 合成灰

ベッド材として通常珪砂が使用されるが、アルカリ成分と反応してアグロメーションを形成しやすいため、珪砂に代えて石灰石、ドロマイト (Dolomite: 苦灰石、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) と EFB 合成灰との反応性を調べ、図 7 の結果を得た。ドロマイトはアグロメーション抑制対策として有望と考えられる。石灰石は珪砂より粘着度が低く、ある程度効果が認められるものの珪砂との差はわずかであった。

#### 2.4.3 ファウリングへの評価

##### (1) 灰の加熱温度およびアルカリ分添加量の影響

EFB ベース灰 (アルカリ分を含まず) に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl を添加した合成灰加熱後の粘着度は、予測どおり加熱温度の上昇に伴い高くなることが確認された (図 8、図 9)。アルカリ分を含まない EFB ベース灰は、900°C までの低温域において、焼結しないことがわかった。このことから、アルカリ分が灰

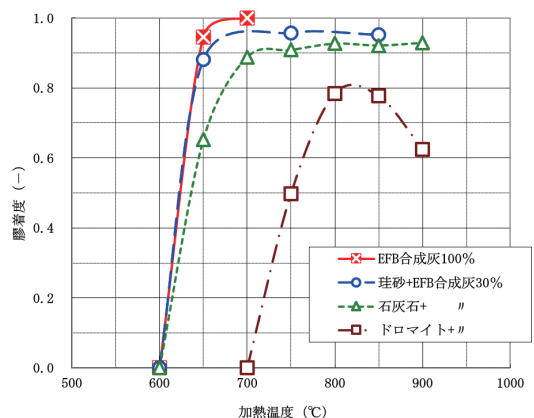


図7 ベッド材の種類が EFB 合成灰の粘着度にあらず影響

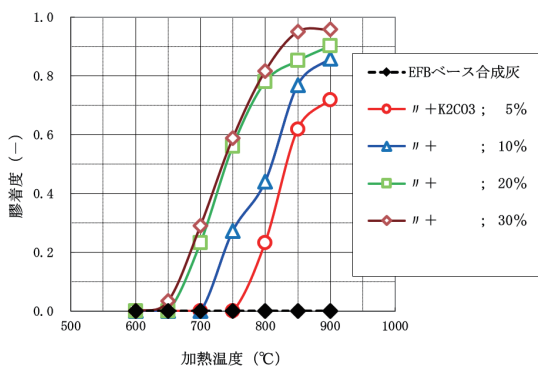


図8 EFB ベース灰+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の膠着度 (加熱温度の影響)

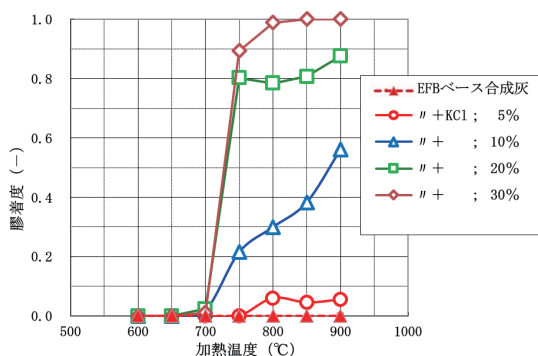


図9 EFB ベース灰+KClの膠着度 (加熱温度の影響)

の焼結に大きく寄与しており、かつ添加量が増えるほど膠着度が上がることが確認できた。

## (2) アルカリ3成分の比較

EFB ベース灰に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl それぞれ 10% 添加した条件での膠着度を図 10 に示す。

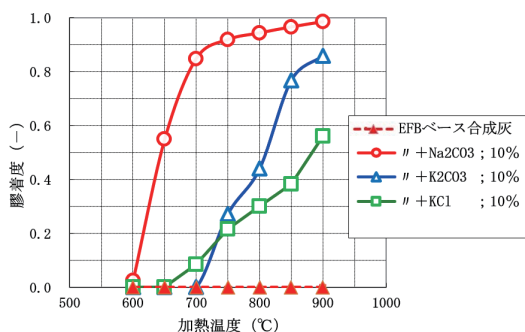


図10 EFB ベース灰への添加物質の影響

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の場合が最も高く、次いで K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl の順に下がった。

一般にバイオマスでは Na 成分の含有量が少ないため、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> より K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KCl の挙動に着目することが重要と考える。

## 3. まとめ

バイオマス燃料のアグロメレーションおよびファウリングに及ぼすアルカリ金属の影響を解明するために実施した焼結試験により、以下の知見を得ることができた。

### 3.1 アグロメレーション評価

- (1) 各種薬品を混合した合成灰の焼結性は実物の EFB 灰の焼結性を再現できることが明らかになり、アグロメレーション等の評価試験は合成灰で代替できることを確認した。バイオマスは灰分が極端に少なく、灰を調製するのが困難であることから模擬合成灰は各種試験の有効な手段となりえる。
- (2) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KCl は共晶化合物を形成することで融点が低下し、それぞれの純物質の場合より灰は固まりやすくなり膠着度が高くなる。
- (3) ベッド材と合成灰の焼結性
  - ① 珪砂+EFB 合成灰の膠着度はサンプルの加熱温度が高いほど、また添加量が多いほど上がることが確認された。
  - ② 珪砂+アルカリ化合物添加 EFB 合成灰の膠着度は温度依存性が最も強いが、これら混合物中のアルカリ総量との相関性も高いことが判明した。
  - ③ 添加剤としてドロマイトの利用が、アグロメレーション対策として有望と考えられる。石灰石も効果が認められるものの珪砂との差は小さいことが示された。

### 3.2 ファウリング評価

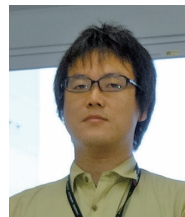
- (1) ファウリングは灰の焼結に及ぼすアルカリ分の影響は高温になるほど、またアルカリ濃度は高いほど強くなることが示された。
- (2) ファウリングはアルカリ3物質の比較では $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の膠着度が最も高く、次いで $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KCl}$ の順に下がる傾向が示された。

#### 参考文献

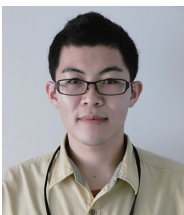
- (1) 小熊、本村、山下、河西、中山：パーム産業における未利用バイオマスの有効利用と最適なプロセス開発、IHI 技報、Vol.59、No.4、2019、pp.77-89
- (2) 知恵賢二郎、茂田潤一：灰汚れ評価「灰の膠着度」の亜瀝青炭への適用について、IIC REVIEW、No.61、2019/04、pp.8-12
- (3) 茂田潤一、知恵賢二郎、高野卓、長島陽一：「灰の膠着度」による石炭・バイオマス混焼時の灰汚れ予測評価、IIC REVIEW、No.63、2020/04、pp.31-37
- (4) C. Karr, Jr. (ed) : Analytical Methods for Coal and Coal Products, Academic Press, 1978, p.267
- (5) Lawrence P. Cook, Howard F. McMurdie : PHASE DIAGRAM FOR CERAMISTS VOLUME VII, American Ceramic Society, 1989, Fig. 7058



元フェロー  
博士(学術)  
環境計量士(濃度関係)  
茂田 潤一  
TEL. 045-791-3518  
FAX. 045-791-3541



計測事業部 企画管理部  
ソリューションエンジニアリング  
グループ 次長 博士(理学)  
環境計量士 一般計量士  
第一種作業環境測定士  
知恵賢二郎  
TEL. 045-791-3518  
FAX. 045-791-3541



計測事業部  
化学・環境部  
福浦グループ  
高野 卓  
TEL. 045-791-3516  
FAX. 045-791-3542