

バイオマス中アルカリ成分が流動層ボイラに及ぼす影響

田内 希^{*1} 宮下 和大^{*1} 茂田 潤一^{*2}
Tauchi Nozomi Miyashita Kazuhiro Shigeta Jun-ichi

流動層燃焼ボイラでは、バイオマス燃料を燃焼させた際、燃料中のアルカリ成分（カリウム、ナトリウム）と流動媒体となる珪砂との反応により固着物が生成し、流動を阻害する恐れがある。このことからバイオマス中のアルカリ成分が珪砂に及ぼす影響について、アルカリの種類、濃度および流動時の温度をパラメータにラボ試験を通して調査し、得られたいくつかの知見をここで紹介する。

キーワード：バイオマス、膠着度、流動層ボイラ、アルカリ化合物、アグロメレーション、流動媒体

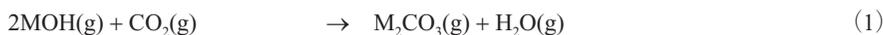
1. はじめに

バイオマスの燃焼には、多様な燃料（木質系、草本系、作物系など）への適用性が高い流動層ボイラが広く用いられている。一方で、バイオマス中に含まれるアルカリ成分（カリウム（K）、ナトリウム（Na）等）は、流動媒体となる珪砂との反応により塊状の固着物（アグロメレーション）が生じ、流動不良を起こすことが知られている。この反応機構と

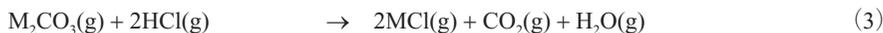
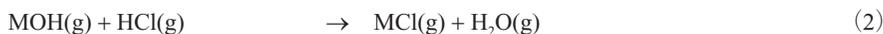
して、アルカリ成分が珪砂中に含まれる塩素（Cl）や硫黄（S）と反応し、炭酸塩のみならず塩化物や硫酸塩を生成する式（1）～（5）⁽¹⁾。これらが珪砂（SiO₂）と反応することで、アグロメレーションを生成させることがわかっている式（6）～（8）⁽²⁾。そのため、この問題を燃料性状から事前に予測し、回避する対策が強く望まれている。

以下式（1）～（8）においてMは、KとNaを示す。また（g）は気体状態、（s）は固体状態であることを示す。

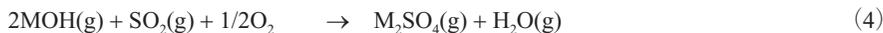
< 燃焼雰囲気中の CO₂ との反応 >



< 塩素（Cl）との反応 >



< SO₂ との反応 >



*1：研究開発センター 研究開発グループ

*2：元フェロー 博士（学術） 環境計量士（濃度関係）

< 燃焼生成物と珪砂との反応 > (n は整数)



そこで、各種アルカリ化合物が珪砂に及ぼす影響について焼結試験を実施し、アルカリ化合物の形態による焼結性を確認した。式(4)(5)で述べたように、硫黄もアグロメレーションを引き起こす要因の一種であるが、バイオマスの硫黄含有率が低いことから、本研究では塩化物または炭酸塩と珪砂の反応について述べる。

2. 焼結試験方法⁽³⁾⁽⁴⁾

焼結物の作製には、空気雰囲気下で内径42mm、長さ1,000mmのアルミナ管を挿入した横型電気炉(図1)を使用した。焼結とは、粉末状の固体をその融点よりも低温度で加熱した場合に粒子が結合し、高い硬度をもつ物体が形成される現象である。流動層ボイラ内では、この現象が発生しアグロメレーションを生成していると考えられる。

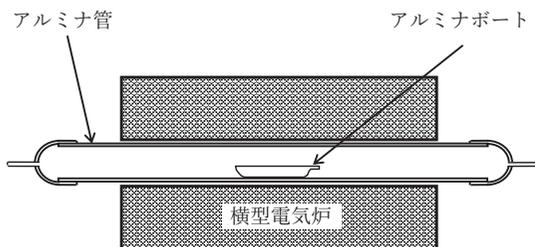


図1 灰の焼結試験装置

2.1 試験手順

- ①珪砂とKCl、K₂CO₃、NaCl、Na₂CO₃をそれぞれ2.2節③の混合比で配合する。
- ②温度、時間をパラメータとして、電気炉(図1)内で加熱処理する。
- ③設定時間後、電気炉より取り出し、焼結物の固さを測定する。

2.2 焼結試験条件

アルカリ化合物が流動媒体である砂に及ぼす影響を下記条件で測定した。

- ①使用砂：平均粒径1mmの珪砂
- ②アルカリ化合物：塩化カリウム(KCl)、炭酸カリウム(K₂CO₃)、塩化ナトリウム(NaCl)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)
- ③混合比：3%K、9%K、15%K
(K濃度：K/(KCl or K₂CO₃ + 珪砂))
3%Na、9%Na、15%Na
(Na濃度：Na/(NaCl or Na₂CO₃ + 珪砂))
- ④サンプル容器：長さ100×幅15×深さ10mm
(アルミナ磁製ポート)
- ⑤加熱温度：600℃、850℃、950℃
- ⑥加熱時間：3時間、8時間、24時間

2.3 焼結物の固さ

焼結物の固さはミネルバ機器社製ラトラ試験機(図2)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(材料の成形性)を測定するための装置である。以下に装置概要を示す。

装置仕様：・SUS製円筒形金網(内径100mm、長さ115mm)

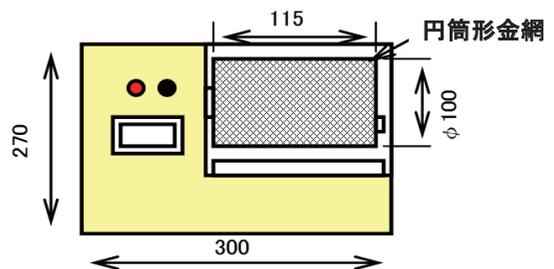


図2 ラトラ試験機

・目開き 1mm 角(砂の粒径と同等径)

測定条件：・回転速度 80rpm

・総回転数 250 回

この円筒形金網に一定量に整形した焼結物を入れ、金網を回転させると塊状灰は金網内壁に落下衝突し、表面から徐々に崩れる。

焼結灰の固さを膠着度と定義し、次式(9)により求めた。膠着度は焼結物の崩れやすさの目安であり、1.0に近いほど焼結性が高く、0.0に近いほど焼結性が低いことを示す。

膠着度(-) = 試験後の重量 / 試験前の重量 (9)

3. 結果

3.1 カリウム

3.1.1 試験後の外観状況

バイオマス燃料中のアルカリ成分の主体はカリウム(K)であるため、ここではカリウム化合物と珪砂の焼結後の硬さを一例として示す。加熱温度 600℃、850℃、950℃ 試験終了後のカリウム化合物添加試料の硬さを表1に、3%K、9%Kでの外観写真を図3～図5に示した。

表1から、KClに比べてK₂CO₃の方が、焼結しやすい傾向が確認された。たとえば、図5の950℃



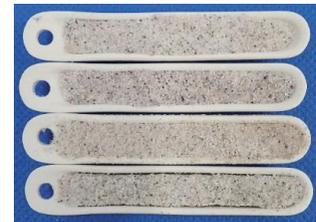
← KCl : 3 %K
← KCl : 9 %K
← K₂CO₃ : 3 %K
← K₂CO₃ : 9 %K

図3 600℃加熱処理(3時間)後の試料外観状況



← KCl : 3 %K
← KCl : 9 %K
← K₂CO₃ : 3 %K
← K₂CO₃ : 9 %K

図4 850℃加熱処理(3時間)後の試料外観状況



← KCl : 3 %K
← KCl : 9 %K
← K₂CO₃ : 3 %K
← K₂CO₃ : 9 %K

図5 950℃加熱処理(3時間)後の試料外観状況

表1 カリウム化合物と珪砂の焼結後の硬さ

条件		KCl		K ₂ CO ₃	
		焼結具合	硬さ	焼結具合	硬さ
3%K	600℃	わずかに焼結	もろい	わずかに焼結	もろい
	850℃	焼結せず	-	わずかに焼結	もろい
	950℃	焼結せず	-	焼結	中はもろい
9%K	600℃	わずかに焼結	もろい	焼結	硬い
	850℃	焼結せず	-	焼結	硬い
	950℃	焼結せず	-	焼結	とても硬い
15%K	600℃	わずかに焼結	もろい	焼結	硬い
	850℃	焼結せず	-	焼結	硬い
	950℃	焼結せず	-	焼結	とても硬い

加熱処理後の9%Kでは、 K_2CO_3 の方がKClに比べ試料が収縮しており、焼結が進んでいることがわかる。以降の項では、カリウムまたはナトリウムの塩化物や炭酸塩について、膠着度測定した詳細な結果を示す。

3.1.2 カリウム化合物と膠着度との関係

(1) 塩化カリウム (KCl)

図6に加熱温度600℃、加熱時間3時間後のKCl試料の膠着度を示す。加熱温度850℃、950℃での試料は表1に示すとおり、焼結が見られなかった。そのため、膠着度の計測は行っていない。600℃ではカリウム濃度(K濃度)が高くなるにしたがって膠着度はわずかに増加するが、K濃度15%の試料でも膠着度は0.4以下であり、実機プラントでの流動障害への影響は小さいと考えられる。

KClの融点は776℃である。加熱温度850℃、950℃では完全に熔融するが、熔融と共にKClの

蒸発が生じた結果、加熱温度が850℃以上でも焼結しなかったと推測される。表2は、加熱後の試料中K濃度を測定したものである。加熱温度が高いほど、KClが蒸発することがわかる。

(2) 炭酸カリウム (K_2CO_3)

図7に、 K_2CO_3 を600℃、850℃、950℃の3条件で3時間加熱した後の膠着度を示す。K濃度3%でも600℃で0.8に近い値を示し、850℃、950℃と同程度の焼結性があることがわかった。 K_2CO_3 で存在するKは3%程度の濃度であっても流動層内温度が600℃であれば、焼結し、流動障害を起こすことが懸念される。

K_2CO_3 の融点は891℃であるが、加熱温度600℃でも高い膠着度を示したのは、珪砂(SiO_2)と K_2CO_3 が反応して低融点の珪酸カリウム(たとえば、 $K_2O \cdot 4SiO_4$:融点745℃)の共晶体を形成したためと考える。表3は加熱処理3時間後の試料中のK濃度を示したものである。加熱温度950℃でも加熱温

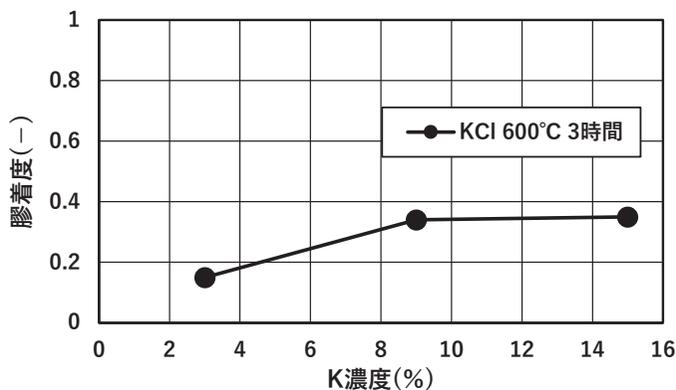


図6 KCl試料のK濃度と膠着度の関係

表2 加熱後のKCl混合試料中の残留K濃度

温度	K濃度(重量%)		
	3%K	9%K	15%K
600℃	1.6	4.1	10.8
850℃	1.1	3.5	5.5
950℃	0.1	0.1	0.9

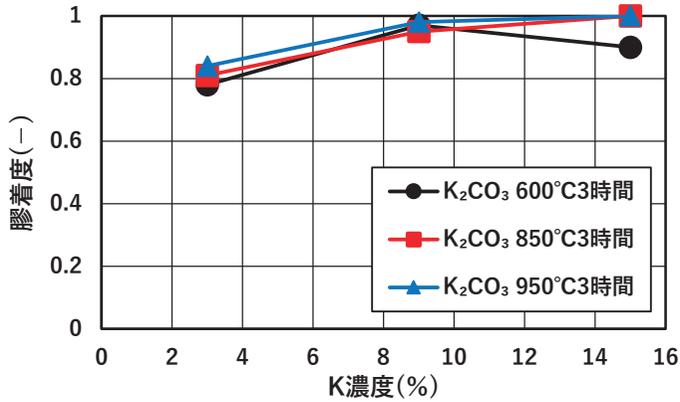


図7 K₂CO₃ 試料の K 濃度と膠着度の関係

表3 加熱後の K₂CO₃ 混合試料中の残留 K 濃度

温度	K 濃度 (重量%)		
	3%K	9%K	15%K
600°C	2.0	7.1	13.0
850°C	2.2	7.2	12.2
950°C	1.8	7.6	12.8

度 600°C とほぼ同じ K 濃度であることから、600°C でも溶融反応が促進されたものと推定される。

(3) 加熱温度と膠着度との関係

図8に K 濃度 15% を例にとり、K₂CO₃ 試料における加熱時間と焼結性の関係を示した。膠着度は加熱時間に関係なく、ほぼ1に近い値を示した。これは K₂CO₃ が短時間で溶融したためと考えられる。

3.2 ナトリウム

(1) 塩化ナトリウム (NaCl)

図9に3%、9%、15%各濃度の NaCl 試料における3時間加熱後の膠着度を示す。ナトリウム濃度 (Na 濃度) 3%での膠着度は温度 600°C を除き加熱温度には影響されず、NaCl 濃度が高くなるにしたがって増加する傾向がみられた。NaCl 濃度が

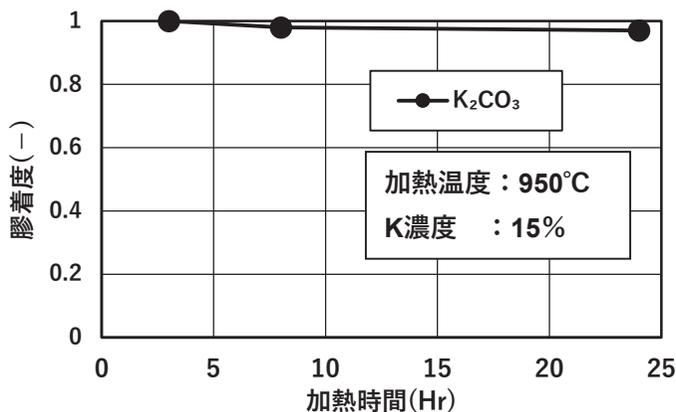


図8 K₂CO₃ での加熱温度と膠着度の関係

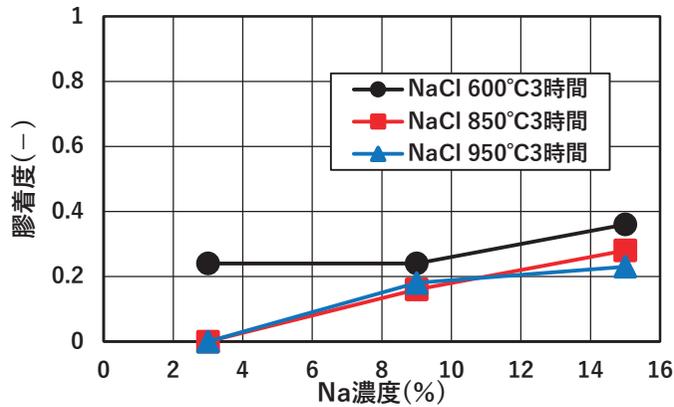


図9 NaCl 試料の Na 濃度と膠着度の関係

15%という高濃度においても膠着度が0.4以下であることから、実機プラントでの流動障害への影響は小さいと考えられる。

NaClの融点は815℃であることから、溶融と共にNaClの蒸発が起こるため、加熱温度が850℃以上になるとNaClの蒸発が促進され、焼結が抑制

されたと考えられる。表4は、加熱3時間後の試料中のNa濃度を計測したものである。加熱温度が高くなるほど、Na濃度の減少がみられることから、NaClが蒸発することがわかる。

(2) 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)

図10に3%、9%、15%各濃度のNa₂CO₃試料に

表4 加熱後のNaCl混合試料の残留Na濃度

温度	Na濃度(重量%)		
	3%Na	9%Na	15%Na
600℃	1.4	6.4	12.9
850℃	0.4	1.8	7.7
950℃	<0.1	0.2	3.3

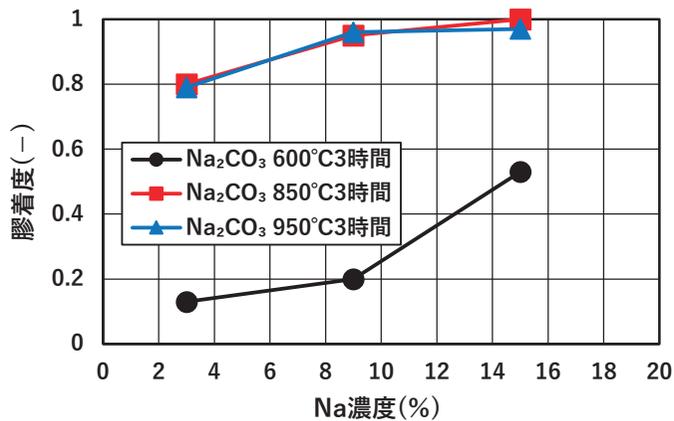


図10 Na₂CO₃ 試料の Na 濃度と膠着度の関係

における3時間加熱後の膠着度を示す。Na濃度3%での膠着度は600℃では0.1と低い値を示すのに対し、850℃、950℃では0.8と高い値を示した。また、Na₂CO₃では温度依存性が高く、低濃度であっても温度が高いと膠着度が大きくなることがわかった。以上の結果から、NaClに比べてNa₂CO₃は850℃、950℃では低濃度であっても流動障害を起こす懸念があることが示唆された。

Na₂CO₃の融点は851℃であることから、加熱温度850℃で熔融し、膠着度が増加したと考えられる。表5に加熱処理後の試料中のNa濃度を示す。Na₂CO₃はNaClに比べNa濃度の減少率は小さく、Na₂CO₃は珪砂と反応しやすかったものと推測される。

加熱温度950℃、Na濃度15%のNa₂CO₃加熱試料についてX線回折を行った結果、珪砂成分であるSiO₂以外の化合物は同定されなかった。SiO₂、Naとの反応生成物として考えられる珪酸ナトリウム(Na₂SiO₃、Na₂Si₂O₅、Na₆Si₂O₇等)は同定されず、ほぼ熔融して非結晶質(ガラス質)になったものと推定される。

4. 考察

各種アルカリ化合物と珪砂との焼結性をまとめると以下となる。

(1) アルカリ塩化物 (KCl, NaCl)

600℃、850℃、950℃のいずれの温度においても、膠着度が0.4以下であることから、流動障害への影響は小さいと考えられる。

(2) アルカリ炭酸塩 (K₂CO₃, Na₂CO₃)

Na₂CO₃の600℃での膠着度(～0.6)を除き、アルカリ炭酸塩は600、850、950℃のいずれの温度においても、膠着度が0.8を超えており、流動障害を起こす懸念があることがわかる。

ここでアルカリ塩化物とアルカリ炭酸塩で膠着度が大きく異なる原因を考察する。

表2～表5から、アルカリ塩化物とアルカリ炭酸塩の加熱後のKまたはNa残留濃度を比較すると、アルカリ炭酸塩の方が残留濃度が大きいことがわかる。これよりアルカリ炭酸塩は揮発しにくいことがわかる。一方、表6に熱力学平衡計算から算出したKCl(s)→KCl(g)、K₂CO₃(s)→K₂CO₃(g)飽和蒸気圧を示す。これからもアルカリ塩化物であるKClは飽和蒸気圧が大きいことから揮発しやすく、アルカリ炭酸塩であるK₂CO₃は飽和蒸気圧が小さいことから揮発しにくいことがわかる。

したがって、アルカリ炭酸塩の方は揮発しにくいために試料中に多く残留し、珪砂(SiO₂)との熔融反応が促進され、結果として膠着度が大きくなったと考えられる。

表5 加熱後のNa₂CO₃混合試料のNa濃度

温度	Na濃度(重量%)		
	3%Na	9%Na	15%Na
600℃	1.8	6.1	11.5
850℃	2.1	7.7	13.5
950℃	2.6	6.1	11.5

表6 カリウム化合物の飽和蒸気圧 (atm)

化合物名	900K(627℃)	1100K(827℃)	1200K(927℃)
KCl	1.83 × 10 ⁻⁶	3.61 × 10 ⁻⁴	2.00 × 10 ⁻³
K ₂ CO ₃	3.19 × 10 ⁻¹¹	5.94 × 10 ⁻⁸	8.51 × 10 ⁻⁷

5. まとめ

流動層燃焼ボイラでは、バイオマス燃料と流動媒体である珪砂との反応により固着物が生成し、流動阻害が生じることが知られている。そこで、バイオマス中に含まれるアルカリ炭酸塩やアルカリ塩化物と珪砂との焼結性を調べたところ以下の知見が得られた。

アルカリ炭酸塩はアルカリ塩化物に比べ膠着度が大きく、アグロメレーションをより生成しやすく流動障害を起こす懸念が示唆された。これは、アルカリ炭酸塩の方が蒸発しにくく、試料中により多くアルカリ分が残留しており、アルカリ分と珪砂との熔融反応が促進されたことが原因であると考えられる。以上の結果を踏まえて、アグロメレーションを回避するためには、アルカリ化合物の形態を考慮し、流動媒体である珪砂との焼結性を把握する必要があると考えられる。

参考文献

- (1) Liang Wang, Johan E. Hustad, Oyvind Skreiberg, Geir Skjevraak, Morten Gronli : A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications, Energy Procedia, Vol.20, 2012, pp.20-29
- (2) Yanqing Niu, Houzhang Tan, Shien Hui : Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging, agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures, Progress in Energy and Combustion Science, Vol.52, 2016, pp.1-61
- (3) 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
- (4) 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



研究開発センター
研究開発グループ

田内 希

TEL. 045-791-3522

FAX. 045-791-3547



研究開発センター
研究開発グループ

宮下 和大

TEL. 045-791-3522

FAX. 045-791-3547



元フェロー
博士(学術)
環境計量士(濃度関係)

茂田 潤一

TEL. 045-791-3516

FAX. 045-791-3542