

バイオマス専焼におけるアグロメレーション 評価手法の検討

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

近年カーボンニュートラルの観点から化石燃料を用いないバイオマス発電への移行が強く求められている。バイオマス燃料は種類によって形状や性状が大きく異なることから、幅広い燃料に対応でき、かつ低温にて効率良く燃やせる循環流動層ボイラの利用が普及してきている。しかし、その流動媒体である珪砂とバイオマス灰中に含まれるアルカリ成分が高温下で反応し焼結体を形成するトラブルが発生しており、焼結体が増えるほど珪砂は流動が困難になり最終的には流動不良を引き起こし運転が停止する。また焼結体の形成には珪砂とアルカリ成分量の比率が深く関与しており、珪砂の存在割合を増やせば高アルカリ燃料も燃焼可能であるが、ランニングコスト増に直結する。今後新規のバイオマス燃料の適用を考えた際、トラブル発生リスクの事前予測や珪砂の投入量の試算が望まれる。そこで本稿では燃料の事前評価手法についていくつか知見を得たので、ここに紹介する。

キーワード：バイオマス、循環流動層ボイラ、灰障害、アグロメレーション、灰組成、膠着度、燃焼性、液相率、FactSage、小型流動層燃焼試験

1. はじめに

バイオマス燃料は性状や形状が多様であるため燃焼傾向に差があるが、流動媒体(珪砂： SiO_2)を用いる循環流動層ボイラ(以下、CFBボイラ)は直接燃焼ボイラに対して比較的低温でゆっくり均一に燃料を燃焼させることから、現在利用が拡大している。一方でバイオマス灰と火炉内にある珪砂が高温下で反応し、アグロメレーション(以下、アグロメ)と呼ばれる焼結体を形成し、それが成長することで流動不良を引き起こすことが報告されている⁽¹⁾。またアグロメ形成促進因子が

灰中に含まれるアルカリ成分(カリウム：Kやナトリウム：Na)⁽²⁾で、反対にアルカリ土類成分(カルシウム：Caやマグネシウム：Mg)はアグロメ抑制作用があることが知られている⁽³⁾。本研究では、アルカリ成分(K、Na)やアルカリ土類成分(Ca、Mg)の含有量が異なる5種類のバイオマス灰を用いて、灰と珪砂の反応性や焼結性に着目し、アグロメの発生予測方法を検討した。また燃料が燃焼して灰になり珪砂と反応する過程を模擬するために「小型流動層燃焼炉」を導入したので紹介する。

*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)

2. 評価方法

灰と珪砂の反応性については、焼結体の固さを示す「膠着度」⁽⁴⁾と、熱力学平衡計算ソフトウェア「FactSage」⁽⁵⁾を用いて算出される「液相率」の二つの指標で検討した。表 1 に本研究で用いた 5 種類 (A ~ E) のバイオマス燃料の灰組成 (蛍光 X 線分析を使用) を示す。5 種類のバイオマスの特徴として、「A」・「E」はアルカリ成分が同等程度に多くあるが、アルカリ土類成分量が異なる、「B」はアルカリ成分が少なく比較的アルカリ土類成分が多い、「C」・「D」はアルカリ成分が極端に多いが、アルカリ土類成分量が異なるという点が挙げられる。

2.1 灰の膠着度

「膠着度」は焼結体の固さの指標である。アグロメは灰と珪砂の焼結体であるため、灰と珪砂の混合試料を加熱し、この膠着度を測定することでアグロメ生成が予測できると考えた。

2.1.1 膠着度測定手順

- ①バイオマス燃料を 550℃にて熱処理を施し、バイオマス灰を作製した。
- ②バイオマス灰と珪砂を「1：1」の重量比率で混合した。
- ③混合試料を磁性ボートにのせ、電気炉で熱処理した。
- ④熱処理後、電気炉より試料を取り出し、焼結体の固さを測定した。

2.1.2 加熱処理条件

- ①使用砂：平均粒径 0.2 ~ 0.4mm (6号珪砂)
- ②灰種：バイオマス灰 5種
- ③加熱温度：850℃、950℃、1050℃
- ④加熱時間：3時間

2.1.3 焼結体の固さ

焼結体の固さはミネルバ機器社製ラトラ試験機 (図 1) 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

表 1 各バイオマス燃料の灰組成

試料 (wt%)	バイオマス A (木質系)	バイオマス B (種子殻系)	バイオマス C (種子殻系)	バイオマス D (種子殻系)	バイオマス E (木質系)
SiO ₂	31.90	40.86	0.78	0.68	0.67
Al ₂ O ₃	2.34	4.12	0.42	0.06	0.77
TiO ₂	0.12	0.14	-	-	-
Fe ₂ O ₃	4.90	2.80	0.84	0.15	0.25
CaO	10.60	22.00	21.30	9.71	34.10
MgO	15.10	3.90	8.93	14.50	16.40
Na ₂ O	0.40	0.11	0.78	0.06	0.28
K ₂ O	16.90	5.60	33.98	40.40	16.40
P ₂ O ₅	4.75	2.58	3.19	5.23	5.00
MnO	0.13	0.10	0.37	0.03	3.12
SO ₃	5.30	1.95	3.62	6.79	2.60
CuO	0.04	0.04	0.10	0.04	0.03
Cl	0.03	0.02	-	0.41	0.01
CO ₃	7.23	15.60	25.44	21.80	19.64

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 金網製容器
(内径 100mm、長さ 115mm)

・ 目開き 1mm 角

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成形した焼結体を入れ、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。ラトラ試験で崩れなかった焼結体の割合を膠着度と定義し⁽⁶⁾、次式 (1) により求めた。膠着度は焼結体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

$$= \frac{\text{試験後に崩れず残った焼結体の重量}}{\text{試験前の焼結体重量}} \quad (1)$$

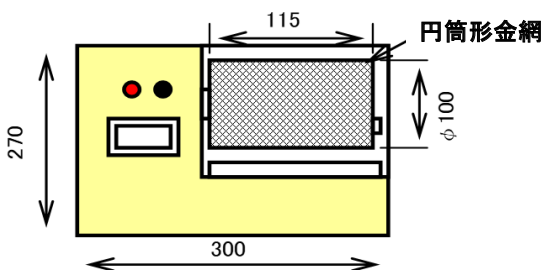


図1 ラトラ試験機

2.2 灰溶融挙動のシミュレーション

熱力学平衡計算ソフトウェア「FactSage」を用いると、灰組成、温度、雰囲気、圧力等の条件を入力することで、灰溶融挙動や温度ごとに生成する化合物情報を得ることができる⁽⁵⁾ (図2)。以前より石炭専焼や石炭-バイオマス混焼条件において灰障害トラブルの危険性評価のスクリーニング手法としての有用性がわかっている⁽⁷⁾。またアグロメは部分的に溶融した灰が珪砂と反応することで発生すると考えられているため、FactSageにて灰と珪砂の溶融挙動を計算することで事前予測に活用できないか検討した。この場合、溶融状態となった灰の割合が高いほどアグロメを生じやすい条件となる。スラグ等の灰が溶融して液体になった割合を「液相率」とし、式(2)のように定義した。すべて溶融すると液相率は1.0となる。

$$\text{液相率} = \frac{\text{液相の重量}}{(\text{液相} + \text{固相})\text{の重量}} \quad (2)$$

ここで、液相率は以下の算出条件で求めた。

- ①灰種：バイオマス灰5種 (SiO₂ 50wt%混合)
- ②灰組成：バイオマス灰+珪砂を重量比「1:1」で混合
- ③温度：500～1100℃ (50℃きざみ)
- ④雰囲気：大気圧、空気雰囲気

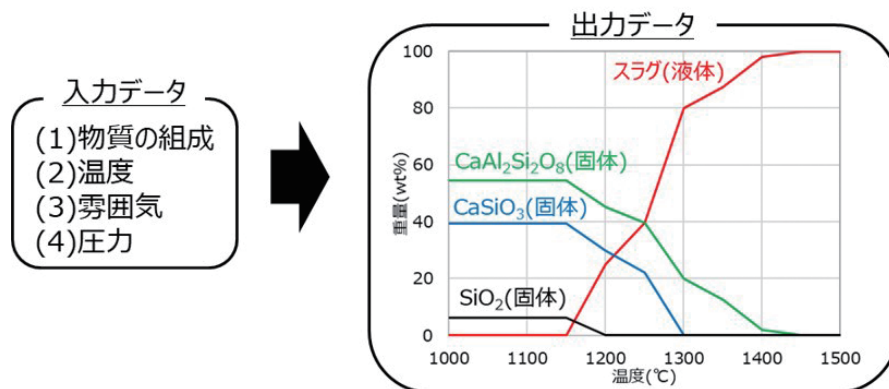


図2 灰溶融シミュレーションの手順

3. 評価結果

3.1 温度変化に伴う外観状況の変化

2.2 節にて示した手順にて熱処理したバイオマス灰-珪砂 (SiO_2) 混合試料の外観写真を図3～図7に示す。Kを多く含有する試料ほど温度上昇に伴い収縮した。しかし収縮が起きて固くなるものとならないものが存在した。固くならないものの傾向として、アルカリ成分が少ないものやアルカリ土類成分を多く含むものに見受けられた。そこでその固さの違いを定量的に判断するため、「膠着度」を用いて評価した。

3.2 バイオマス灰の熱処理温度と膠着度の関係

バイオマス灰を各温度で熱処理した試料の「膠着度」の結果を図8に示す。K濃度が5.60wt%と低いバイオマスBは膠着度がほぼ0.0であり、焼結体の形成が確認されなかった。K濃度が高いバイオマスA・C・Dは循環流動層ボイラ運転温度域 ($\leq 950^\circ\text{C}$) において顕著に膠着度が上昇していることがわかった。バイオマスEはバイオマスAと同等の高いK濃度であるが、膠着度の上昇が抑えられている。これはアグロメ抑制作用のあるCa濃度が高い(25wt%以上)ことによると推測される。以上の結果より、膠着度の値はアグロメ形成に寄与する元素の影響を反映した評価指標であることが示唆された(表2)。

3.3 バイオマス灰の加熱温度と液相率の関係

バイオマス灰と SiO_2 混合試料組成を入力し、FactSageを用いて算出した「液相率」と温度の関係を図9に示す。Ca濃度に対してK濃度が高いバイオマスA・C・Dでは温度上昇に伴い液相率が継続的に上昇していることがわかる。500～600°C付近の液相率の増加は主に CaO や P_2O_5 の溶融が原因である。バイオマスDの液相率の立ち上がり

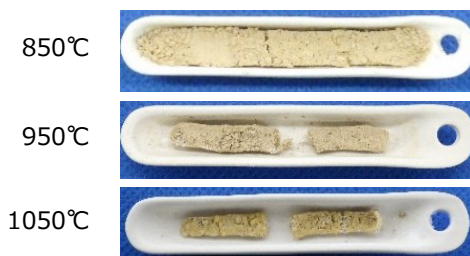


図3 バイオマス A 灰と珪砂混合試料の外観状況

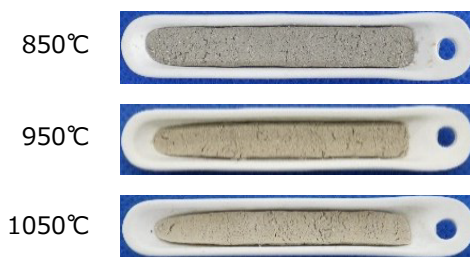


図4 バイオマス B 灰と珪砂混合試料の外観状況

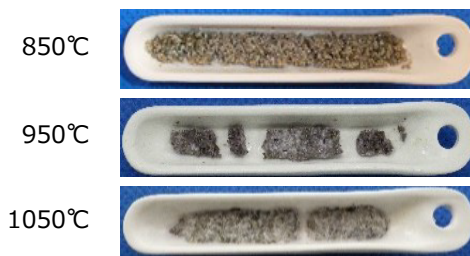


図5 バイオマス C 灰と珪砂混合試料の外観状況



図6 バイオマス D 灰と珪砂混合試料の外観状況



図7 バイオマス E 灰と珪砂混合試料の外観状況

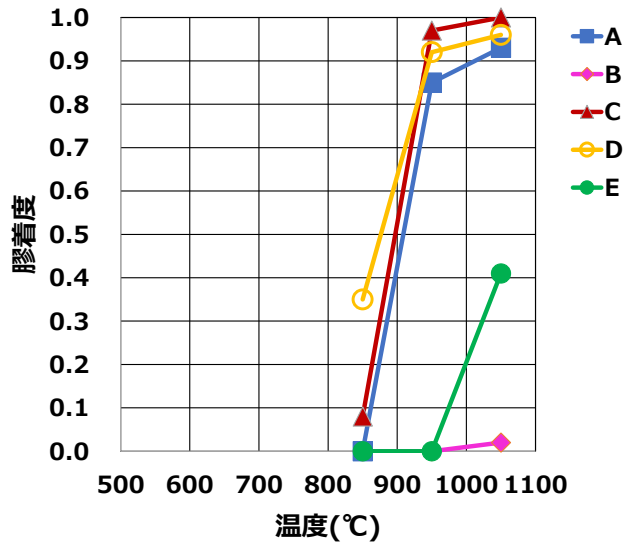


図8 各バイオマス灰熱処理温度と膠着度の関係

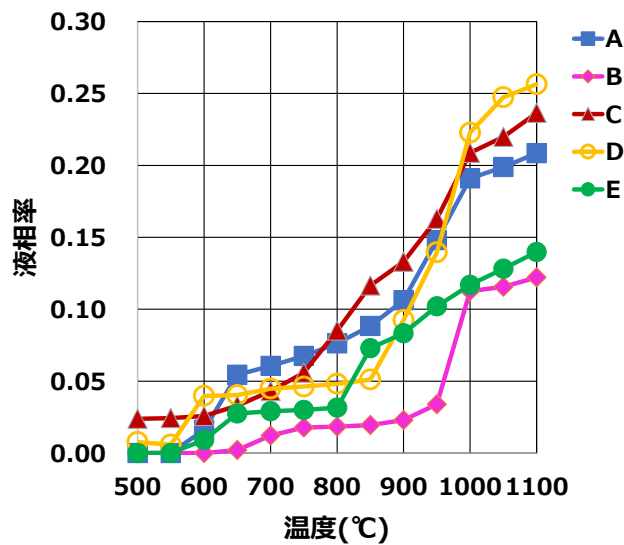


図9 各バイオマス灰の温度と液相率の関係

表2 灰組成と膠着度の関係

(wt%)	バイオマス A	バイオマス B	バイオマス C	バイオマス D	バイオマス E
K 濃度	16.90 ×	5.60 ◎	34.00 ×	33.98 ×	16.40 ×
Ca 濃度	10.60 ×	22.00 ×	21.30 ×	9.71 ×	34.10 ◎
膠着度					
850°C	0.0	0.0	0.1	0.4	0.0
950°C	0.9	0.0	1.0	0.9	0.0
1050°C	0.9	0.0	1.0	1.0	0.4

がほか二つと比較して遅いのは、灰中に含まれる Mg が Si と反応し、 $K_2MgSi_3O_{12}$ や $K_2MgSi_3O_8$ として安定化しているためと考えられる。また K 濃度が低いバイオマス B は 950℃ を境にやや上昇がみられるものの低い液相率でとどまっている。バイオマス E は、850℃ の時点でやや上昇しているが、その後の立ち上がりが抑制されている。これは Ca により生成物 ($CaSiO_3$ など) の融点が上昇し、熔融が抑えられているものと推測される。

膠着度と液相率のどちらにおいても、バイオマス A・C・D の値が高く、反対にバイオマス B・E は値が低いという結果になった。このことから両指標において類似傾向が確認されたため、膠着度測定のほかにも事前スクリーニングとしてシミュレーションの利用も可能であることが示された。

4. 小型流動層燃焼炉

ここまでは、灰と珪砂の反応を確認するため、バイオマス燃料を灰化させ、これを試料として用いて評価した。一方、実際のアグロメ発生プロセスは、バイオマス燃料がボイラ内で燃焼して灰化し、その灰が流動媒体である珪砂と反応するものである。そこで、動的環境での珪砂との反応性を評価するために、「小型流動層燃焼炉」を導入した。この燃焼炉を用いた小型流動層燃焼試験は高温下にて流動させた珪砂に燃料を投入することで、ボイラ内の挙動をラボ試験スケールにて模擬できるものである⁽⁸⁾。以下に装置概要を示す。

4.1 試験装置

- ・ 形式: 常圧ステンレス製流動層燃焼炉 (図 10、図 11)
- ・ 炉形状: ステンレス管 (内径 48mm、板厚 2mm、高さ 1000mm)

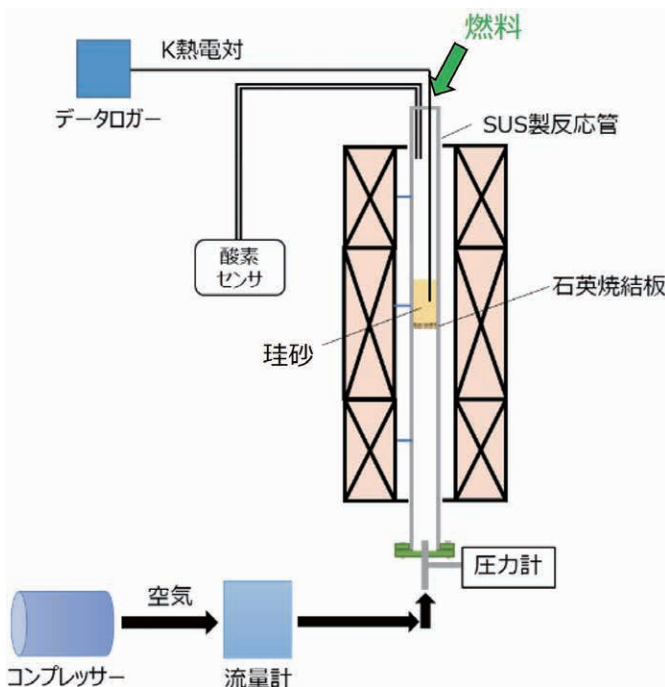


図 10 常圧 SUS 製流動層燃焼炉概略図



図 11 常圧 SUS 製流動層燃焼炉外観

- ・ 空気分散方式：石英焼結板
- ・ 試験条件等：表 3 参照

4.2 評価方法

小型流動層燃焼試験では実機ボイラで問題なく稼働した実績のある燃料の試験結果を基準とし、それに対して優劣の判断をする。試験では表 4 の項目で比較評価する。

燃焼試験では、表 3 の条件で燃料を投入し、

- ①アグロメにより流動が流動停止までに投入された燃料量
- ②アグロメにより流動が停止までに要する時間を計測する。さらに試験中は排ガス中の酸素濃度をモニターしながら燃料の燃焼傾向を把握し、流動時の圧力変動からアグロメの成長度合を定性的に評価する。

また、試験後には反応管から取り出した焼結体のサイズ測定、元素分析などにより、生成される

アグロメの特徴を調査する。

さらに、燃料の灰分(燃料中の灰になる割合)小さければ灰自体が少なくアグロメが発生しにくい。したがって工業分析により燃料自体の性状を調べ、発生する灰の量を把握し、燃焼試験の結果・焼結体分析の結果とともに、総合的にその燃料のアグロメの発生傾向を把握する。

5. まとめ

本研究では「バイオマス燃料の灰と珪砂の反応性」をもとに膠着度試験、化学反応シミュレーションによるアグロメ発生 の事前評価の可能性を見いだした。また小型流動層燃焼炉による、ラボスケール試験で各種燃料と珪砂の反応性の評価をするためのデータ蓄積を図った。

今後新規に適用されるバイオマス燃料種の増加が見込まれ、その性状は多岐にわたることが想定されることから、燃料の燃焼挙動についての評価やアグロメ発生リスクの把握が重要になる。さらに循環流動層ボイラを運用していくうえで、バイオマス 1 種類の専焼から 2 種類以上の混焼へ展開する際の事前評価等にも活用できれば幸いである。

表 3 試験条件

形式	常圧 SUS 製流動層燃焼炉
層温度	850℃
空塔速度	0.57m/s
流動媒体	4 号珪砂(粒径 1.0 ~ 1.4mm)
燃料投入量	燃え切り後投入
投入方法	5mm 角に裁断し投入

表 4 評価項目

評価項目	評価内容	分析項目
燃料性状	燃料中の灰の割合(灰分)	工業分析
灰性状	灰中の K 量	灰組成
アグロメ生成傾向	投入燃料量(投入 K 量)	投入重量
	流動停止までに要する時間	試験時間
	流動時の圧力変動(流動停止すると変動なし)	反応管内圧力
酸素燃え切り時間	燃焼中の酸素濃度変動と開始濃度に戻るまでの時間	酸素濃度
流動砂の粒度	焼結体の有無やその大きさ測定	粒度分布
焼結体の断面観察・元素分析	珪砂や焼結体の元素分析	SEM-EDS

参考文献

- (1) Yanqing Niu, Houzhang Tan, Shi'en Hui : Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures, Progress in Energy and Combustion Science, Vol.52, 2016, pp.1-61
- (2) 田内希、宮下和大、茂田潤一：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、IIC REVIEW、Vol.68、2022/10、pp.19-26
- (3) Liang Wang, Johan E. Hustad, Øyvind Skreiberg, Geir Skjevrak, Morten Grønli : A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications, Energy Procedia, Vol.20, 2012, pp.20-29
- (4) 田内希、宮下和大：新規バイオマス燃料導入に向けた調査・分析メニュー、IIC REVIEW、Vol.69、2023/04、pp.31-39
- (5) 株式会社計算力学研究センターホームページ：<https://www.rccm.co.jp/product/thermodynamics/factsage/>
- (6) 茂田潤一、知恵賢二郎：石炭焚ボイラにおける燃焼灰の付着挙動、IIC REVIEW、Vol.55、2016/04、pp.21-29
- (7) 内村大道、宮下和大：灰障害予測に対するシミュレーションの適用、IIC REVIEW、Vol.68、2022/10、pp.13-18
- (8) Pawin Chaivatamaset, Panchan Sricharoon, Suvit Tia : Bed agglomeration characteristics of palm shell and corncob combustion in fluidized bed, Applied Thermal Engineering, Vol.31, 2011, pp.2916-2927



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