



アグロメレーション リスク低減を目的とした バイオマス燃料混合の効果

Tauchi Nozomi

田内 希^{*1}

Miyashita Kazuhiro

宮下 和太^{*1}

Shigeta Jun-ichi

茂田 潤一^{*2}

バイオマス燃焼技術の一つである循環流動層ボイラは、さまざまなバイオマス燃料の特性に柔軟に対応できることから、バイオマス資源の有効活用技術として注目されている。しかし、高温環境下で流動媒体である珪砂とバイオマス灰が反応し、焼結体（アグロメレーション）を形成することで、炉内の流動状態が悪化するという課題がある。特に、バイオマス灰中のアルカリ金属成分（主にカリウム）はアグロメレーションを促進、アルカリ土類金属成分（主にカルシウム）は抑制方向に影響を及ぼし、珪砂の流動性にも関与することが知られている。今後は、安価で入手しやすい一方でカリウム濃度の高い粗悪バイオマス燃料の適用が増加する懸念があり、これらの燃料を利用する際にアグロメレーションの発生リスクが高まることが予想される。そのため、こうした粗悪燃料の適用拡大に際しては、アグロメレーションの抑制策が一層重要となる。

本研究ではカリウム濃度の高い灰とカルシウム濃度の高い灰およびその混合灰を用いて、灰に含まれるカリウムおよびカルシウム濃度がアグロメレーションの生成や流動床内の流動性に及ぼす影響を評価し、一定の知見を得たためここで紹介する。本研究成果は、バイオマスボイラの安定運転や新規燃料適用時のトラブル予防に資する基礎的知見となる。

キーワード： バイオマス、循環流動層ボイラ、アグロメレーション、混焼、灰組成、燃焼性、小型流動床燃焼試験、珪砂、流動性、熱力学平衡計算

1. はじめに

近年、持続可能なエネルギー供給の観点から、バイオマス燃焼技術の導入が国内外で急速に進められている⁽¹⁾⁽²⁾。なかでも循環流動層(Circulating Fluidized Bed : CFB) ボイラ（以下、CFB ボイラ）は、燃料特性のばらつきや水分・灰分含有量の違いに柔軟に対応できることから、多様なバイ

オマス資源の有効活用技術として注目を集めている⁽³⁾。しかし CFB ボイラの運転においては、燃焼時に発生するバイオマス灰と流動媒体である珪砂が高温下で反応し、焼結体（アグロメレーション（以下、アグロメ））を形成することで、炉内の流動状態が悪化し、最悪の場合、運転停止やトラブルにつながるという懸念がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

*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）

アグロメの発生は、主にバイオマス灰中に含まれるアグロメ促進成分であるアルカリ金属⁽⁶⁾（特にカリウム（以下、K））やアグロメ抑制成分であるアルカリ土類金属⁽⁷⁾（特にカルシウム（以下、Ca））などの無機成分が、流動媒体と化学的に反応しやすいことに起因する（図1）⁽⁸⁾。今後は、調達コスト低減の観点からK濃度が高い粗悪バイオマス燃料の利用が拡大する傾向にあり、これらの燃料を導入する場合、アグロメ発生リスクの増加が懸念される。そのため、バイオマス灰中の無機成分組成、とくにKおよびCa濃度のバランスがアグロメの生成や流動性に与える影響を明らかにし、CFBボイラの安定運転や新規燃料適用時のトラブル予防に役立つ知見を得ることが重要である。

本研究では、K濃度の高いバイオマス灰とCa濃度の高いバイオマス灰ならびにそれらの混合灰を用い、ラボ試験である膠着度試験並びに小型流動床燃焼試験、また理論計算である熱力学平衡

計算を通じて灰組成がアグロメの生成および流動床内の流動性に及ぼす影響を体系的に評価した。本稿では、その試験方法と結果、得られた知見について報告する。

2. 試験方法

2.1 使用燃料

表1に本試験で用いた2種類のバイオマス灰A,Bを示す。また灰Aに対して灰Bを任意の重量比で混合しており、それらの混合比率に対して灰組成を算出した3種類のサンプルの灰組成も同表に示す。本試験では、各サンプル名を次のように命名した。バイオマス灰A単体のものを“灰A”、バイオマス灰B単体のものを“灰B”、灰Aに対して灰Bを25wt.%混合したものを“灰C”、灰Bを50wt.%混合したものを“灰D”、最後に灰Bを75wt.%混合したものを“灰E”とした。

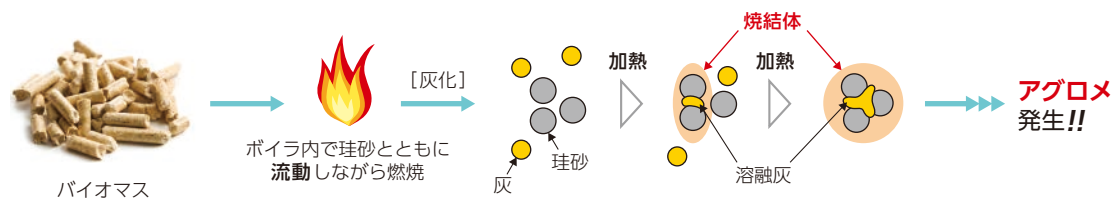


図1 アグロメレーション生成メカニズム概略図

表1 各バイオマス灰と混合灰の灰組成

サンプル名		灰 A	灰 C	灰 D	灰 E	灰 B
重量混合比	灰 A (wt.%)	100	75	50	25	0
	灰 B (wt.%)	0	25	50	75	100
灰組成 (wt.%)	SiO ₂	52.26	52.22	52.19	52.15	52.12
	Al ₂ O ₃	1.76	1.70	1.64	1.57	1.51
	TiO ₂	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10
	Fe ₂ O ₃	5.14	4.22	3.30	2.38	1.46
	CaO	8.52	14.06	19.60	25.14	30.67
	MgO	7.27	6.20	5.13	4.06	2.99
	Na ₂ O	0.30	0.28	0.26	0.24	0.22
	K ₂ O	17.42	14.77	12.11	9.46	6.81
	P ₂ O ₅	3.20	2.98	2.76	2.54	2.32
	MnO	0.12	0.11	0.10	0.10	0.09
	SO ₃	3.81	3.26	2.72	2.17	1.62
	CuO	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
	Cl	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05

アグロメの形成には、先述した通り灰や無機成分由来のアルカリ金属成分やアルカリ土類金属成分の影響が大きいことがわかっている。灰 A は、アグロメ促進成分である灰中 K_2O 濃度が 17.4wt.% と高く、灰 B の約 3 倍含まれている。一方で、アグロメ抑制成分である灰中 CaO 濃度は、灰 B が灰 A の約 4 倍含まれている。そのため、両バイオマス灰の混合比率に応じてこれら成分の存在量に変化しており、灰 A に対して灰 B を等量混合させた灰 D になると、灰中 K_2O 濃度よりも CaO 濃度が上回る状態となっている。

2.2 灰の膠着度

「膠着度」は焼結体の固さの指標である⁽⁹⁾。過去に、灰単体の膠着度において、灰付着やファウリング、スラッシング評価の実績がある⁽¹⁰⁾。アグロメも珪砂と灰の反応により焼結体が形成される現象であるため、珪砂 - 灰混合条件にて膠着度を測定することでアグロメの評価ができることが分かってきた⁽¹¹⁾。本研究では、 K_2O 濃度の高い灰 A と CaO 濃度の高い灰 B を任意の割合で組み合わせることで、焼結性に及ぼす影響を検討した。

2.2.1 膠着度測定手順

- ① バイオマス燃料を $550^{\circ}C$ にて灰化させ、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、混合サンプルを作製した。
 - ③ 混合サンプルを電気炉で加熱処理し（表 2）、焼結体の固さ測定用のサンプルを作製した。
 - ④ 焼結体の固さを測定し、膠着度を算出した。

表 2 加熱処理条件

使用砂	平均粒径 0.2 ~ 0.4mm (6 号珪砂)
灰種	バイオマス灰 2 種
加熱温度	$850^{\circ}C$ 、 $950^{\circ}C$ 、 $1050^{\circ}C$
加熱時間	1 時間

2.2.2 焼結体の固さ

焼結体の固さはラトラ試験機（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。表 3 に装置概要と測定条件を示す。

ラトラ試験機の円筒形金網製容器に一定量に成形した焼結体を入れ、金網を回転させると焼結体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、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。

2.3 熱力学平衡計算

バイオマスの燃焼は多数のパラメータからなる化学反応プロセスであるが、熱力学平衡計算時には一般的に化学平衡状態であると仮定し計算される。熱力学平衡計算ソフトウェア「FactSage 8.1」⁽¹²⁾ は、灰組成、温度、雰囲気、圧力など

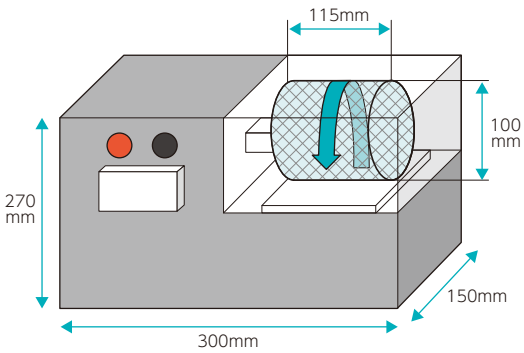


図 2 ラトラ試験機

表 3 ラトラ試験機の装置仕様と測定条件

装置仕様	測定条件
SUS 金網製容器	回転速度 80rpm
目開き 1mm 角	総回転数 250 回

膠着度 (－) = 試験後に崩れず残った焼結体の重量 (g) / 試験前の焼結体重量 (g) … (1)

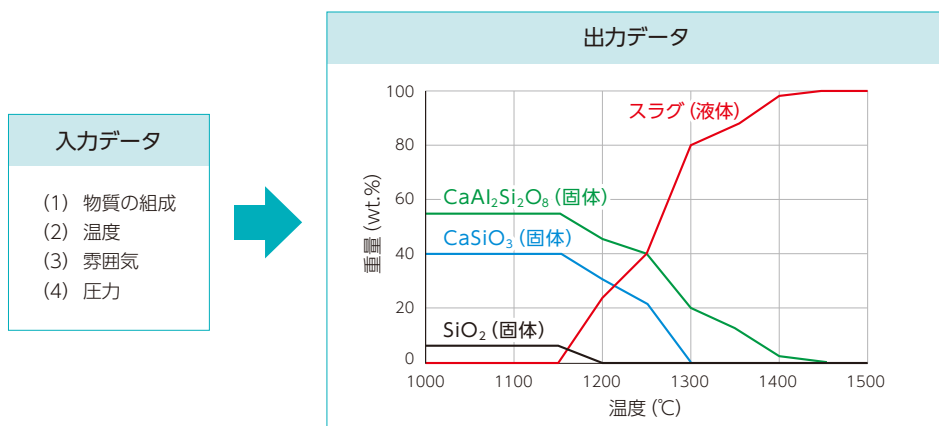


図3 灰溶融シミュレーションの手順

$$\text{液相率} = \text{液相の重量 (g)} / (\text{液相} + \text{固相}) \text{の重量 (g)} \cdots (2)$$

表4 液相率の計算条件

サンプル組成	バイオマス灰+珪砂を重量比「1:1」で混合
温度	500～1100℃ (50℃きざみ)
圧力・雰囲気	大気圧、空気雰囲気
データベース	FactPS、FToxid-SLAGA、Ftsalt-SALTF

の条件から、灰溶融挙動や温度ごとの生成化合物情報を得ることができる(図3)。以前よりバイオマス単味のアグロメ評価において膠着度と一定の相関があることが分かっている。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。灰が溶融して液体になったスラグなどの割合を「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。ここで、液相率は表4の計算条件で求めた。

2.4 小型流動床燃焼試験

アグロメの発生により炉内の流動砂が肥大化し、流動性の低下または流動停止を引き起こす可能性がある。そのため、燃焼灰が流動性に与える影響についても検討する必要がある。図4に示す燃焼炉を用いた小型流動床燃焼試験は高温下にて

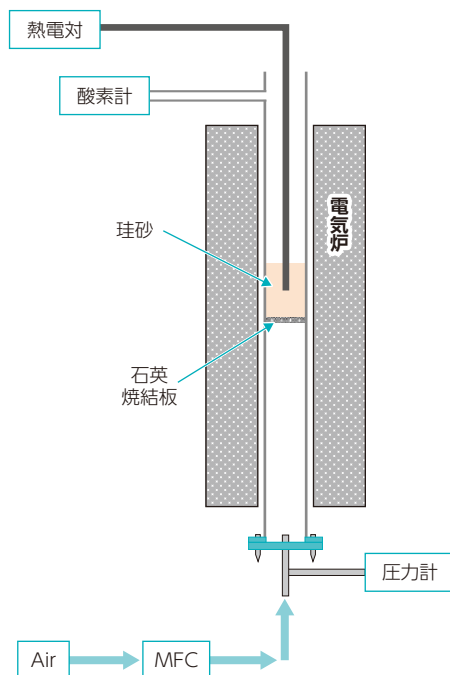


図4 小型流動床燃焼炉概略図

流動させた珪砂に燃料を投入することで、CFBボイラ内の挙動(珪砂の流動性)をラボ試験スケールにて模擬できるものである⁽¹³⁾。表5に試験装置概要を示す。層温度は反応管内の流動珪砂の温度を示している。

表5 試験装置概要と試験条件

試験装置概要	
形式	常圧石英製流動床燃焼炉（図4）
炉形状	石英管（内径45mm、板厚3.6mm、高さ1000mm）
空気分散方式	石英焼結板
試験条件	
層温度	850℃
使用ガス	Air
流動砂	4号珪砂
流動砂量	100g
空塔速度	約0.3m/s
一回燃料投入量	0.5-1.0g/min

表6 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K量、Ca量など	組成分析
アグロメ生成傾向	投入燃料量	小型流動床燃焼試験
	流動時の圧力変動（流動停止すると変動なし）	

2.4.1 評価方法

小型流動床燃焼試験では、燃焼灰が珪砂の流動性に与える影響を評価するが、定量判定が難しいため、既に発電に使用され、運用上問題がないとされる燃料の試験結果を基準とし、それに対して供試材の結果を比較し、判断する。

アグロメの生成に寄与するのは燃焼中の灰である。そのため、灰分（燃料中の灰になる割合）が重要になる。灰分が少なければ、灰の単位時間当たりの蓄積量が少なくアグロメが発生しにくい。また灰中のKやCaの割合が灰の熔融温度に影響する。そこで灰性状をあらかじめ把握しておく必要がある。

燃焼試験では、表5の条件で燃料を投入し、「流

動停止するまでに投入された燃料（灰）量」を評価する。流動停止は、「配管内圧力変動」と「目視」で判断する。珪砂の流動状態が悪くなると圧力変動幅は低下傾向を示し、流動が停止すると圧力変動がなくなる。圧力変動が鈍化してきたら、定期的に反応管内を目視確認し、流動状態を把握する。試験では表6に示す項目を比較することで、総合的に燃料のアグロメ生成傾向を評価する⁽¹⁴⁾。

3. 試験結果

3.1 膠着度試験結果

灰A～Eの膠着度試験結果を図5に示す。850℃においては、すべての灰サンプルで膠着度は0.0を示し、焼結性は認められなかった。950℃では、K₂O濃度の高い灰Aにおいて膠着度が急激に上昇した。一方、灰Bを25wt.%混合した灰Cでは膠着度が0.04にとどまり、その他のサンプルはいずれも膠着度0.0を維持した。この結果より、焼結性の高い灰Aに焼結性の低い灰Bを混合することで、焼結性が顕著に抑制されることが明らかとなった。さらに、1050℃においても灰Bを50wt.%以上混合したサンプルにおいて焼結性の抑制効果が継続して認められた。

これらの結果から、焼結性の高い灰に対して焼結性の低い灰を一定割合以上混合することにより、混合比率に応じて焼結性が効果的に抑制される傾向が示された。特に灰Cでは、灰中のK₂OおよびCaO濃度がほぼ1:1（重量比）であったのに対し、灰DではCaO濃度がK₂O濃度を大きく上回っていた。これらの結果から、灰中のCaO濃度がK₂O濃度を上回る場合、膠着度が低下し、焼結性の抑制に寄与することが示唆される。この現象は、混合によるK₂O濃度の低下およびCaO濃度の上昇が主な要因であると考えられる。

以上を踏まえ、熱力学平衡計算により、灰の熔融性の変化を理論的に検討した。

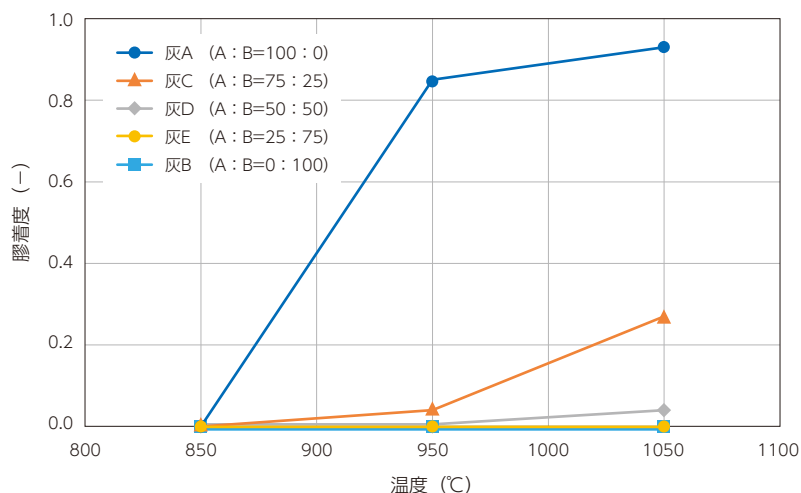


図5 混合灰の熱処理温度と膠着度の関係

3.2 熱力学平衡計算

FactSage8.1を用いて、灰Bを混合していない灰Aおよび灰Bの混合率を増加させた場合の熱力学平衡計算を実施した。特に、膠着度変化の境目となる灰Dに着目し、液相率やK含有化合物、Ca含有化合物の生成挙動について詳細に検討した。これらの計算結果を図6に示す。K含有化合物およびCa含有化合物は、本研究で評価した温度範囲における生成化合物の総量を示している。

図6 (a) は950℃で膠着度が大きく増加した

灰A、(b) は膠着度が低く抑制された灰Dの計算結果である。両サンプルとも、液相率は温度上昇とともに増加し、特に950℃で急激な上昇を示した。ただし、灰Dの液相率は灰Aと比較して一貫して低い傾向を示し、950℃以上ではその増加が緩やかであった。この傾向は、実験で観察された膠着度の変化と一致している。

K含有化合物については、950～1000℃の範囲で存在量が急激に減少し、ほぼ消失していることから、この温度域で固相から熔融相への転換が

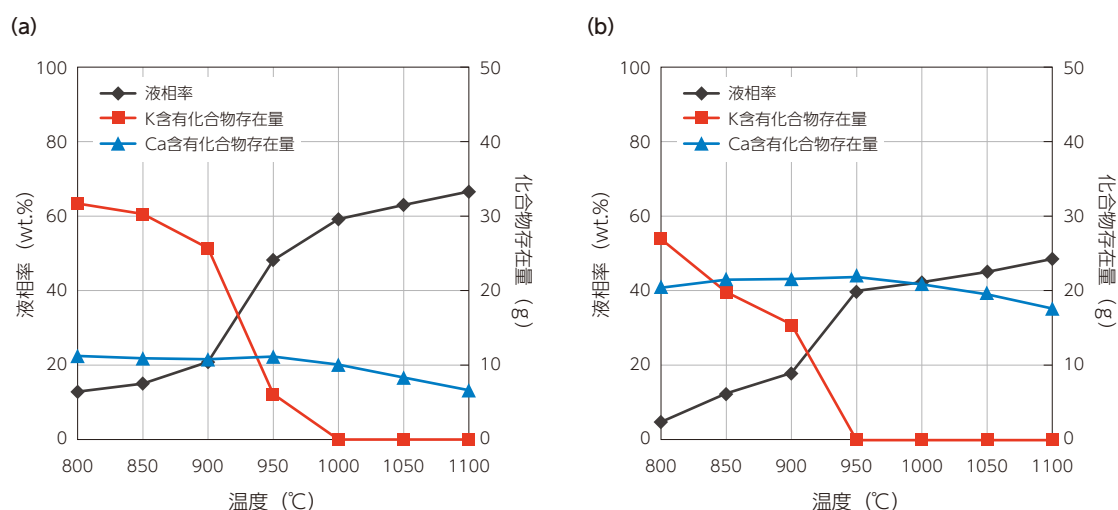


図6 混合灰と液相率および化合物存在量の関係；(a) 灰A、(b) 灰D

生じていると考えられる。液相率の上昇もこの温度域で顕著であり、K 含有化合物の熔融が液相率の増加に大きく寄与していることが示唆される。一方、CaO 濃度の高い灰 D では、Ca 含有化合物の存在量が灰 A に対し 2 倍程度に増加しており、これらの化合物は高温域まで固相として安定に存在する。このため、灰 D では K 含有化合物の熔融開始温度が灰 A よりも約 50℃ 低いにもかかわらず、液相率の急激な上昇は抑制されている。

以上の結果から、液相率の推移には K および Ca 含有化合物の存在量が大きく影響しており、これらの成分の挙動が実験で得られた膠着度の変化にも反映されている可能性が示唆された。

3.3 小型流動床試験結果

アグロメが生成するリスクを評価するには、灰の焼結性のみならず流動に与える影響も考慮する必要がある。そこで混合灰の 850℃ における流動性評価結果を図 7 に示す。本図は、灰中 CaO 濃度が高い灰 B の混合率と、小型流動床試験における流動停止時の投入燃料量との関係を示している。評価に際しては本来、投入燃料量にバイオマス燃料中の灰分を考慮し投入灰量で比較すべきであるが、本試験で用いた各燃料間で灰分含有量に大きな差がないことから、投入燃料量を指標とした。

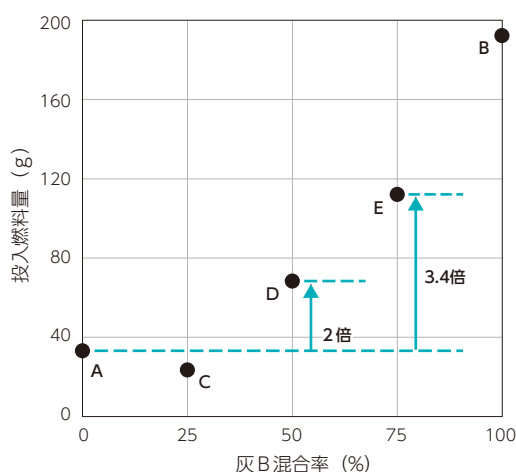


図 7 灰 B 混合率と流動停止までの投入燃料量の関係

試験結果より、灰 B の混合比が 25wt.% である灰 C までは、流動状態に大きな変化は認められなかった。しかし、混合率の増加に伴い、流動床内への投入可能燃料量が増加する傾向が見られた。特に、灰 D では投入燃料量が灰 A の約 2 倍、灰 E では約 3.4 倍にまで増加し、流動性が顕著に改善された。この流動性の改善は、灰中の K_2O 濃度に対し、CaO 濃度が増加することで顕著に現れている。

これらの結果は、膠着度試験で得られた知見と同様に、 K_2O および CaO 濃度のバランスが流動床内の流動性にも大きく影響していることを示唆している。

4. まとめ

本稿では、「灰組成の異なる燃料を混焼した際のアグロメに及ぼす影響」について、ラボ試験および理論計算を通じて評価し、以下の知見を得た。

- (1) アグロメ促進効果のある K_2O 濃度が高い灰 A に、抑制効果のある CaO 濃度が高い灰 B を混合することで、「焼結性」や「流動性」の一定の改善を確認した。
- (2) 膠着度試験では、灰 B を 25wt.% 混合した場合に焼結性の顕著な低下、50wt.% 混合で焼結性の消失を観察した。
- (3) 熱力学平衡計算では、灰の溶融性を示す液相率と膠着度は同様の傾向を示し、これらの挙動には灰中の K および Ca の存在量が影響していることが示唆された。
- (4) 小型流動床試験では、灰 B を 50wt.% 以上混合することで流動性の改善が確認され、 K_2O および CaO 濃度のバランスが流動床内の流動性にも大きく影響することが明らかとなった。

以上より、バイオマス灰中の K_2O および CaO 濃度のバランスがアグロメの生成および流動床内の流動性に大きく影響することが明確となった。

特に、焼結性の高い灰に対して焼結性の低い灰を一定割合以上混合することで、焼結性および液相率が効果的に抑制され、CaO 濃度が K₂O 濃度を上回る場合には膠着度が低下し、流動性が維持されることが確認された。これらの知見は、CFB ボイラ運用時のアグロメ発生抑制や燃焼安定化に向けた燃料選定・灰成分制御の指針となり、今後のバイオマス燃焼技術の高度化に資するものである。

参考文献

- (1) Liu WW, Wang J, Bhattacharyya D, Jiang Y, DeVallance D: Economic and environmental analyses of coal and biomass to liquid fuels, Energy, Vol.141, 2017, pp.76-86
- (2) Asmau M. Yahya, Adekunle A. Adeleke, Petrus Nzerem, Peter P. Ikubanni, Salihu Ayuba, Hauwa A. Rasheed, Abdullahi Gimba, Ikechukwu Okafor, Jude A. Okolie, and Prabhu Paramasivam: Comprehensive characterization of some selected biomass for bioenergy production, ACS Omega, Vol.8, 2023, pp.43771-43791
- (3) Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S: A review on biomass as a fuel for boilers, Renew. Sustain. Energy Rev., Vol.15, 2011, pp.2262-2289
- (4) Namkung H, Lee YJ, Park JH, Song GS, Choi JW, Kim JG, Park SJ, Park JC, Kim HT, Choi YC: Influence of herbaceous biomass ash pre-treated by alkali metal leaching on the agglomeration/sintering and corrosion behaviors, Energy, Vol.187, 2019, pp.115950
- (5) Morris JD, Daood SS, Chilton S, Nimmo W: Mechanisms and mitigation of agglomeration during fluidized bed combustion of biomass: A review, Fuel, Vol.230, 2018, pp.452-473
- (6) 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、No.68、2022/10、pp.19-26
- (7) Liang Wang, Johan E. Hustad, Øyvind Skreiberg, Geir Skjevraak, 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
- (8) Ke X, Zhang Y, Liu X, Wu Y, Huang Z, Zhang M, Lyu J, Zhou T: Development of biomass-fired circulating fluidized bed boiler with high steam parameters based on theoretical analysis and industrial practices, J. Energy Inst., Vol.105, 2022, pp.415-423
- (9) Mori S, Shigeta J Japan Patent Kokai, p. 2003-4244713, 2003.06.09
- (10) 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
- (11) 田内希、宮下和大、茂田潤一：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、IIC REVIEW、No.70、2023/10、pp.40-47
- (12) 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/>
- (13) 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
- (14) 田内希、宮下和大、茂田潤一：バイオマス燃料が珪砂の流動性に及ぼす影響 ～小型流動床燃焼炉を用いた検討～、IIC REVIEW、No.72、2024/10、pp.34-39



研究開発センター 研究開発グループ
田内 希

TEL 045-791-3522



研究開発センター 研究開発グループ
宮下 和大

TEL 045-791-3522



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