

バイオマス燃焼ボイラにおける熱交換器等表面への  
灰付着挙動の計測と解析

Measurement and analysis of ash adhesion behavior on  
heat exchanger surface in biomass combusting boiler

2022.3.

東京農工大学大学院  
生物システム応用科学府  
生物システム応用科学専攻  
青木 七海

## 第1章

### 緒言

1-1	国内外の石炭火力発電設備に対する対応	4
1-2	国内の再生可能エネルギー導入拡大の取組	5
1-3	CFB(Circulating Fluidized Bed、循環流動層)ボイラ	6
1-4	バイオマス燃料の賦存量	8
1-5	熱交換器における灰付着	8
1-5-1	灰付着の発生	9
1-5-2	灰付着における主要成分の働き	11
1-5-3	灰付着物の焼結	12
1-5-4	灰付着物の熔融	13
1-5-5	灰付着物の機械的性質	13
1-6	灰付着の剥離	14
1-6-1	剥離の発生	14
1-6-2	機械的応力による剥離	14
1-6-2-1	脆性灰付着物	15
1-6-2-2	延性灰付着物	18
1-6-3	バイオマス燃焼灰と熱交換器等との付着力の定量化	20
1-7	既往研究の総括	20
1-8	本論文の目的	21
1-9	本論文の構成	21
1-10	引用・参考文献	22

## 第2章

バイオマス燃焼灰層の高温引張強度の実験的及び離散要素法による解析

2-1	第2章緒言	23
2-2	バイオマス燃焼灰の高温引張強度の測定と評価	23
2-2-1	実験方法	23
2-2-2	実験結果	24
2-3	粉体層のDEMシミュレーション	29
2-3-1	DEMモデル	29
2-3-2	CFM(Capitally Force Model)	30
2-3-3	BPM(Bonded Particle Model)	30
2-3-4	シミュレーション条件	31
2-3-5	シミュレーション結果	33
2-4	第2章結言	36

2-5  引用・参考文献	38
--------------	----

### 第3章

高温せん断強度測定装置の開発による灰と熱交換器等の間の付着力の定量化

3-1  第3章緒言	39
3-2  実験	39
3-2-1  灰試料特性	39
3-2-2  引張強度測定	39
3-2-3  せん断強度測定	40
3-3  結果と考察	42
3-2-1  灰試料特性	42
3-2-2  引張強度測定	47
3-2-3  せん断強度測定	49
3-4  第3章結言	52
3-5  引用・参考文献	53

### 第4章

模擬灰の適用による高温せん断強度増加機構に及ぼす Na, K 影響の解析

4-1  第4章緒言	54
4-2  実験	54
4-3  結果と考察	55
4-4  第4章結言	61
4-5  引用・参考文献	62

### 第5章

結言

## 第1章 緒言

本章では、世界的な温室効果ガス濃度の増加、脱炭素の取り組みによる再生可能エネルギーであるバイオマス燃料使用の増加、バイオマス燃料燃焼ボイラにおける灰の付着から生じる問題、灰の付着及び剥離の原理の概略を述べる。また既往の研究例として黒液回収ボイラ灰等を対象とした機械的強度の定量化の取組について報告する。以上の背景と既往の研究例から、本博士論文の背景と課題、研究の目的を整理し、本論文の構成を述べる。

### 1-1 国内外の石炭火力発電設備に対する対応

世界の温室効果ガス年間排出量は、2000年から2010年の10年間で約90億トン・CO<sub>2</sub>増加した(図1-1)<sup>1)</sup>。IPCC第6次評価報告書によると、1750年頃以降に観測された温室効果ガスの濃度増加は人間活動によって引き起こされたことに疑う余地がなく、世界的な気温上昇、降水パターンの変化、氷河の後退、海面水位の上昇等に影響を与えている可能性がある<sup>2)</sup>。

世界の温室効果ガス排出量を削減するために、2015年12月に開催されたCOP21(気候変動枠組条約第21回締約国会議)において、京都議定書以来18年ぶりの新たな法的拘束力のある国際的な合意文書となるパリ協定が採択された。パリ協定は、国際条約として初めて「世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて2°Cより十分低く保つとともに、1.5°Cに抑える努力を追求すること」を掲げた<sup>3)</sup>。

その後気温上昇による影響が明らかになるに従い目標を2°Cから1.5°Cへ見直し、目標達成のためには2050年までに世界の二酸化炭素排出量をネット・ゼロとすること、そのためには2030年までに2010年比で約45%削減することが必要だという認識が広がった<sup>4)</sup>。こうした経緯を踏まえ、2021年に開催されたCOP26において、「世界の平均気温の上昇を1.5°Cに抑える努力を追求することを決意する」と記載した成果文書が採択された。また190の国・企業により、「既存の石炭火力発電の段階的な廃止、新規の石炭火力発電への投資の終了、クリーンエネルギーへの移行の支援」を内容とした共同声明(Global Coal to Clean Power Transition Statement)が発表された<sup>5)</sup>。

日本の温室効果ガス排出量は、東日本大震災以降、原発代替のための火力発電の焼き増しにより増加傾向にあり、2013年度にエネルギー起源CO<sub>2</sub>排出量は12.35億トン・CO<sub>2</sub>と過去最高になった<sup>6)</sup>。この状況を踏まえ、COP21に向けて提出した「日本の約束草案」の中では、日本の温室効果ガス排出量の中期削減目標について、国内の排出削減・吸収量の確保により、2030年度に2013年度比マイナス26.0%(2005年度比マイナス25.4%)の水準とすることとした<sup>7)</sup>。

この目標積み上げの施策の一つとして、産業部門における「高性能ボイラの導入」があり、「省エネ法(エネルギーの使用の合理化に関する法律)」に準拠して火力発電設備が満たすべき効率基準が2016年より施行された<sup>7,8)</sup>。石炭火力発電における発電効率目標は

USC（Ultra Super Critical、超々臨界圧）の最低基準である 41%とされた<sup>6)</sup>。

2018 年 7 月には第 5 次エネルギー基本計画において「非効率石炭火力のフェードアウト」を進めることが明記され、これを受けて省エネ法による石炭火力の発電効率目標は既設の USC の最高水準である 43%に引き上げられた。これは低効率設備の新規建設を制限し、既設の低効率設備の高効率設備への置換を促すものである<sup>9)</sup>。

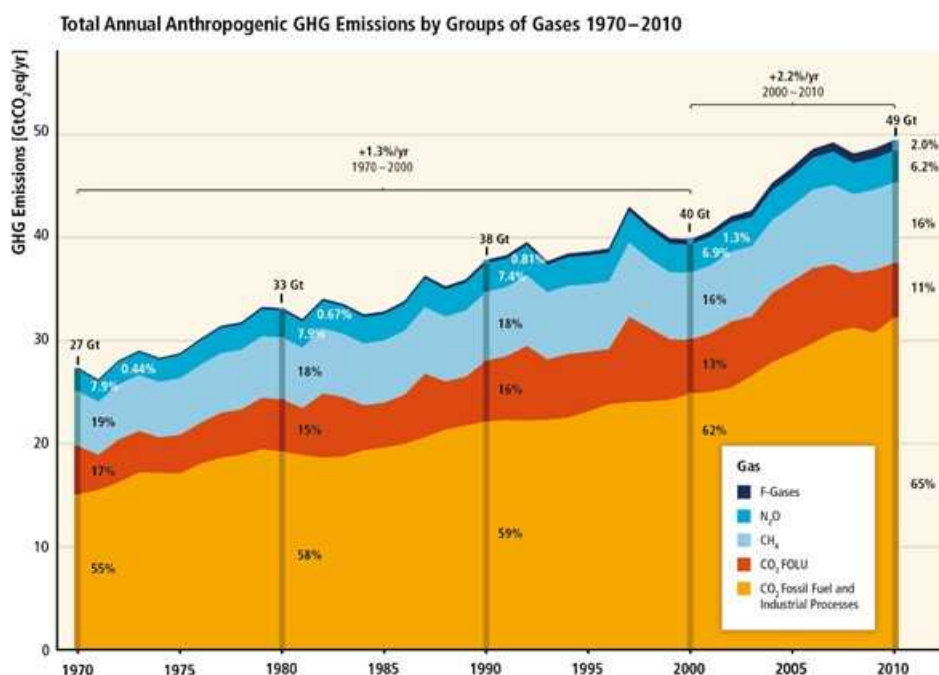


図 1-1 世界の温室効果ガス排出量<sup>1)</sup>

※F-Gases: 代替フロン等 3 ガス (HFC, PFC, SF<sub>6</sub>)

※FOLU: Forestry and Other Land Use、林業・その他土地利用による CO<sub>2</sub>

## 1-2 国内の再生可能エネルギー導入拡大の取組

CO<sub>2</sub> 排出量削減に寄与するクリーンなエネルギー源として再生可能エネルギーがある。その中でもバイオマスは、利用と同時にバイオマスの育成等により固定及び排出する CO<sub>2</sub> のバランスを考慮すれば、追加的な CO<sub>2</sub> は発生しない「カーボンニュートラル」なエネルギーである。よって、化石燃料の代わりにバイオマスを使えば、事実上 CO<sub>2</sub> 排出量の削減を図ることができる。またエネルギー源の多様化にも繋がる<sup>10)</sup>。低炭素社会の創出だけでなく、一次エネルギー国内供給に占める化石エネルギーの依存度が 91.0%（2018 年度）であり、そのほとんどを輸入に依存している日本にとってエネルギー安全保障の強化も大きな課題である<sup>11)</sup>。2015 年 7 月に策定された「長期エネルギー需給見通し（エネルギーミックス）」では、「2030 年度において再生可能エネルギーが電源構成の 22~24%を占める」との見通しを示している<sup>6)</sup>。

この達成に向け、電気事業者に毎年度、一定量以上の再生可能エネルギーの発電や調達を義務付ける「RPS (Renewables Portfolio Standard) 制度」(2003年～)、「太陽光発電の余剰電力買取制度」(2009年～2012年)等の補助制度によって再生可能エネルギーの普及拡大が図られてきた。2012年7月には「FIT法(電気事業者による再生可能エネルギー電気の調達に関する特別措置法)」に基づいて「固定価格買取制度」が創設された。

固定価格買取制度は、「再生可能エネルギーの発電事業者に対して固定価格での長期買取を保証することによって事業収益の予見可能性を高め、参入リスクを低減させることで新たな再生可能エネルギー市場を創出すること」、さらに、「市場拡大に伴うコスト低減(スケールメリット、習熟効果)を図り、再生可能エネルギーの中期的な自立を促すこと」を目的とした制度である<sup>6)</sup>。

### 1-3 発電方式によるCO<sub>2</sub>排出量の比較

バイオマスを燃料として適用できる代表的なボイラとしてCFB(Circulating Fluidized Bed)ボイラがある。CFBボイラの火炉内には伝熱媒体となる循環材(珪砂や燃料灰)が循環及び流動しており、循環材が保有する熱量によってボイラ給水を蒸発させている。循環により滞留時間を十分に得られるため、火炉内部の燃焼温度が870℃程度の低温燃焼でありながら広範囲の燃料受入性及び高い燃焼効率が得られるという特長を有している<sup>12)</sup>。

ここで、石炭火力発電方式によるCO<sub>2</sub>排出量を見ると、SC(Super Critical、超臨界圧)の場合で800kg-CO<sub>2</sub>/MWh以上、高効率技術であるUSCやIGCC(Integrated coal Gasification Combined Cycle、石炭ガス化複合発電)の場合で700kg-CO<sub>2</sub>/MWh(図1-2)<sup>13)</sup>に対し、CFBボイラを使用した火力発電の場合、発電効率40%とし低位発熱量比で石炭に対してバイオマスを20%混焼した場合で700kg-CO<sub>2</sub>/MWh以下<sup>14)</sup>を実現している。

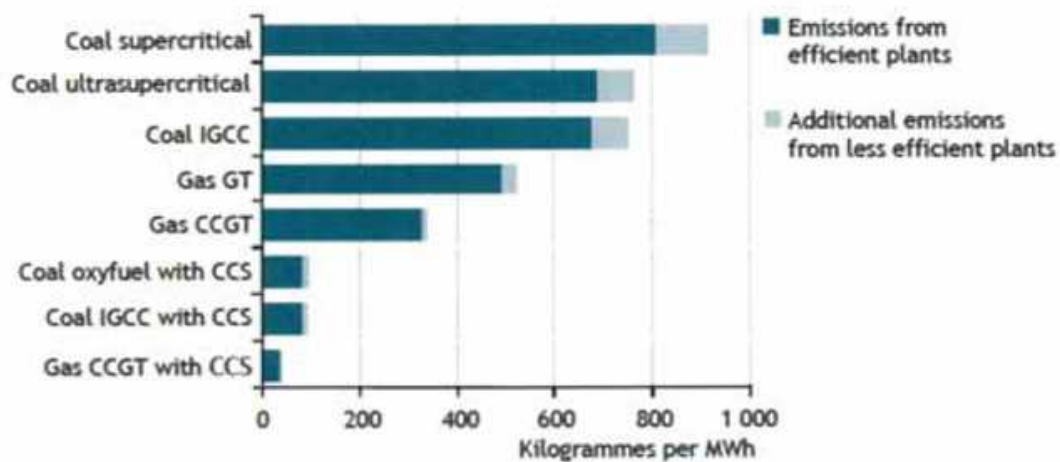


図 1-2 発電方式による CO<sub>2</sub> 排出量<sup>13)</sup>

※GT: Gas Turbine、ガスタービン発電

※CCGT: Combined Cycle Gas Turbine、コンバインド発電

※CCS: Carbon dioxide Capture and Storage、二酸化炭素回収貯留

#### 1-4 バイオマス燃料の賦存量

バイオマス焚きボイラは需要拡大が予想されるが、バイオマス燃料は今後不足が懸念されている。現状化石燃料の代替として使用されているのは高品位の木質バイオマス等であるが、今後は不足が考えられ、低品質だが多量に存在する農業バイオマスや早生樹等への適応拡大が予測される。しかし、低品質ということは燃料中のアルカリ金属分や塩素分が多く、燃料として使用した際にトラブルの原因となることが後述のように危惧される。またバイオマス燃料の特徴として樹種、季節、産地、搬送環境等により性状に振れが生じることが挙げられ、ボイラ燃料として使用する場合は定期的な燃料分析により燃料性状の振れ幅を確認し、そのときの燃料性状に対応して運転条件を調整する技術が必要となる。

#### 1-5 熱交換器における灰付着

燃料中のアルカリ金属分や塩素分が影響を及ぼすボイラのトラブル例として、熱交換器における灰付着がある（図 1-3）。



図 1-3 ボイラ過熱器における灰付着例

### 1-5-1 灰付着の発生

灰は燃料が完全燃焼した後に残る不燃性の無機物質である。

燃焼過程で燃料中の無機物質（特に K, Na, S, Cl, Zn, Pb, また難揮発性元素である Ca, Mg, Si の一部）が揮発しガス中に放出される。揮発する割合は燃料の化学組成、ガスの性状、周辺温度、燃焼技術の影響を受ける。揮発した無機物質はその後、凝縮や均一核生成、又はガス中のサブミクロン粒子上に不均一核生成し、粒子径  $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  のフライアッシュとなる。これらは主に K, Na, S, Cl を含む<sup>15)</sup>。

一方燃料中の難揮発性無機物質は溶融、合体によって様々な組成、形状、粒子径の灰粒子を生成する。これらは主に Ca, Mg, Si、また揮発性物質である K, Na, Al の一部を含む。こうした灰粒子の多くは炉底に残りボトムアッシュとなるが、一部は排ガス流れに乗り粒子径数  $\mu\text{m}$  ～数  $100\mu\text{m}$  のフライアッシュとなる<sup>15)</sup>。

フライアッシュは排ガスに乗って後部煙道へ運ばれ、一部が炉壁や過熱器管等の熱交換器表面に付着する。主な過熱器管への輸送・付着機構は、慣性衝突、拡散・熱泳動、凝縮、化学反応である（図 1-4）<sup>16,17,18)</sup>。粒子径  $4\mu\text{m}$  以下の粒子は過熱器管周囲の熱勾配による熱泳動、粒子径  $4\sim 10\mu\text{m}$  の粒子は拡散によって管表面に付着する。付着は管外周に均一に生成する<sup>18)</sup>。

粒子径  $10\mu\text{m}$  以上のフライアッシュは主に慣性衝突によって熱交換器等の管表面に付着する。質量の大きいフライアッシュは有する慣性も大きいため、さらに後部煙道へ流れる排ガスに乗らず管表面に衝突する。よって管の上流側のみに付着し、灰付着物は楕円形又は山型の形状になる<sup>16)</sup>。慣性衝突による灰付着物の成長を図 1-5<sup>19)</sup> に示す。まず、表面がきれいな状態の伝熱面には粘着性のある灰粒子のみが付着する。管表面は低温であるため、付着した灰粒子は冷却され固まる。付着し固まった灰粒子に、さらに輸送されてきた灰粒子が付着して固まると、付着層が厚くなる。すると表面温度が上昇し、付着した粘着性のある粒子が付着後も粘着性を保つようになる。すると、粘着性のある粒子に加え、粘着性のない粒子も付着層に付着するようになる。そうして付着層の生成速度が加速される。衝突する粒子の衝撃や振動で一部の付着層は剥がれながらも、新たな付着粒子により成長する<sup>19)</sup>。



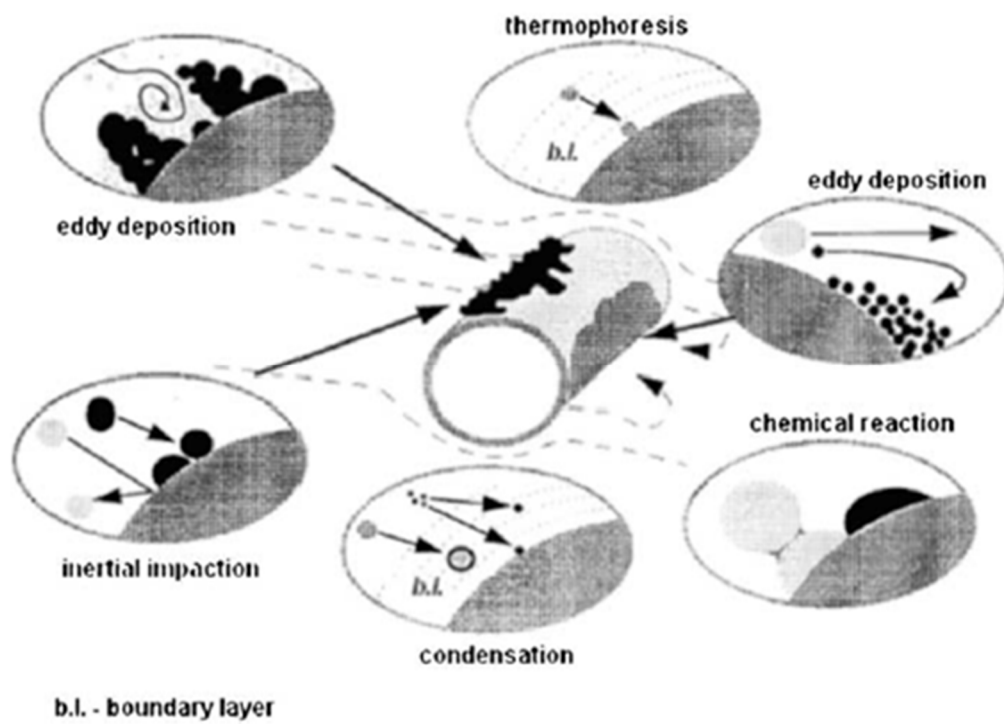


図 1-4 灰の伝熱管への輸送・付着機構<sup>18)</sup>

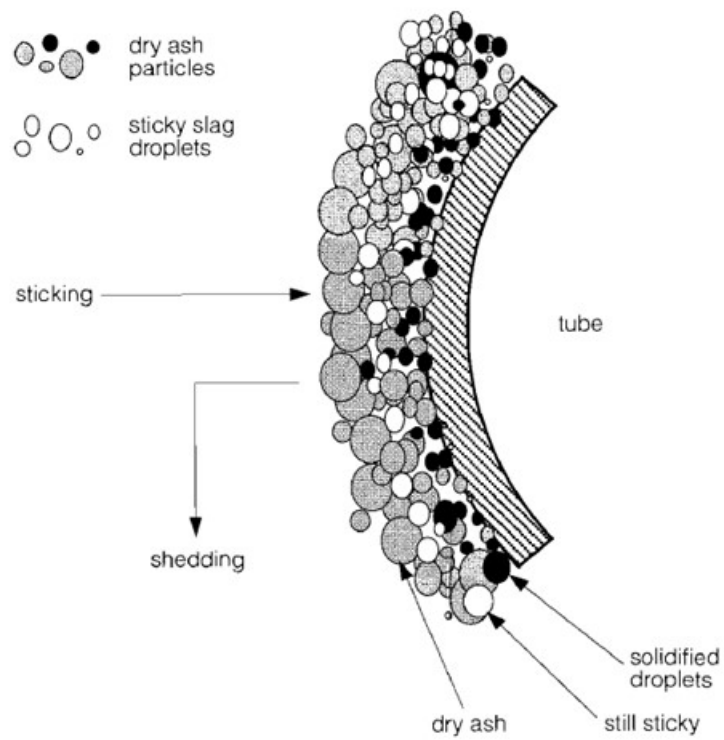


図 1-5 灰付着物の成長<sup>19)</sup>

上記の通り、燃料組成により燃焼時に発生するガスや粒子の組成や灰粒子径が変わり、灰付着機構及び付着物形状が変わることが知られているが、石炭とバイオマス燃焼は燃料組成が異なるため支配的な付着機構が異なると言われている。

### 1-5-2 灰付着における主要成分の働き

灰付着は、灰付着物の性状（組成、粒子径、空隙率）、付着場所の環境（ガス温度、ガス流れ方向、速度）、付着した熱交換器性状（材質、表面温度）を含む多くの化学的、物理的要素に影響を受ける。組成のうちバイオマス燃焼灰中に多く含まれ、灰付着に特に大きな影響力を持つ塩素、ナトリウム、カリウムについて灰付着に与える影響を述べる。

塩素は燃焼によって揮発するとアルカリ塩化物又は塩化水素を生成する<sup>15, 21)</sup>。塩素はアルカリの揮発を促進する働きがあり、アルカリ濃度よりも塩素濃度がアルカリの揮発量を決定する<sup>20, 21)</sup>。揮発したアルカリ塩化物は、塩素と化合していないアルカリと比べて凝縮しやすい傾向がある。<sup>20)</sup> 塩化物は炉内での灰の焼結を起こしやすくするため、塩素の揮発量が多いと灰付着物の形成とその強度や粘性が増加する傾向がある<sup>15, 17, 21)</sup>。またガス中や灰付着物中の塩化物は高温下で鉄や鋼の酸化を促進するため、過熱器表面の不動態を破壊し腐食の原因となる<sup>22)</sup>。

燃料中のナトリウムやカリウムは燃焼によって揮発・分解し、局所組成や滞留時間によって酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物を形成する。ナトリウムやカリウムは灰融点を下げため、これらはいずれも低融点で液相を生じる<sup>15, 17, 21)</sup>。揮発したナトリウムやカリウムの化合物は過熱器管表面に均一に凝縮し熔融スケールを形成するか、フライアッシュ上に不均一生成してフライアッシュ粒子表面を粘性にし、過熱器管に付着する<sup>21)</sup>。

ナトリウムやカリウムの酸化物、水酸化物、有機金属化合物はケイ酸塩と低融点共晶物質を生成する。シリカの融点は約 1,700°Cだが、 $K_2O$  と  $SiO_2$  の相図によると  $K_2O$  が 32%、 $SiO_2$  が 68% のとき融点は 769°C となる。バイオマス燃焼灰には  $K_2O+Na_2O$  が 25～35% 含まれることが多い<sup>20, 23)</sup>。

組成が灰付着に与える影響は大きいですが、表 1-1 の通りバイオマス燃料は燃料種により主成分が様々であり組成が複雑であること、1-4 の通り同じ燃料種あっても燃料性状に振れが生じ灰性状にも振れが生じること、バイオマス灰の研究は石炭に比べるとまだ少ないことから、バイオマス燃焼灰の付着石炭で使用されてきた **Fouling Index** のような灰性状を使用したバイオマス灰向けの指標は確立されていない<sup>24)</sup>。

表 1-1 各種バイオマスの燃料性状及び灰組成 24)

		Coal*	Pine chips <sup>b</sup>	Corn straw	Rape straw	Biomass mix	PGW	B-wood	Palm kernels	Olive res.	Pepper plant	Chicken litter	MBM
MJ/kg (db)	HHV	28.55	19.79	17.68	18.34	18.40	22.20 <sup>e</sup>	20.05 <sup>e</sup>	20.71 <sup>f</sup>	21.74 <sup>f</sup>	15.39 <sup>g</sup>	14.90	18.59
MJ/kg (db)	LHV	27.49	18.55	16.4 <sup>c</sup>	17 <sup>c</sup>	13.11 <sup>e</sup>	20.53 <sup>e</sup>	18.54 <sup>e</sup>	19.36 <sup>f</sup>	20.57 <sup>f</sup>	14.46 <sup>e</sup>	13.99 <sup>h</sup>	17.27
Moisture%		9.15	7.6	7.44 <sup>d</sup>	8.68 <sup>d</sup>	8.82 <sup>d</sup>	2.5 <sup>e</sup>	9.08 <sup>e</sup>	11.01 <sup>f</sup>	10.63 <sup>f</sup>	6.5 <sup>c</sup>	9.29 <sup>d</sup>	2.5 <sup>d</sup>
Proximate analysis, % dry	Ash	12.50	5.95 <sup>c</sup>	7.65 <sup>d</sup>	4.65 <sup>d</sup>	12.49 <sup>d</sup>	31.79 <sup>e</sup>	1.85 <sup>e</sup>	5.14 <sup>f</sup>	7.17 <sup>f</sup>	14.44 <sup>e</sup>	37.79 <sup>d</sup>	23.95 <sup>d</sup>
Ultimate analysis, % dry	Volatiles	35.41	72.40	73.15 <sup>d</sup>	76.54 <sup>d</sup>	69.36 <sup>d</sup>	62.56 <sup>e</sup>	76.53 <sup>e</sup>	77.28 <sup>f</sup>	67.35 <sup>f</sup>	64.71 <sup>e</sup>	47.82 <sup>d</sup>	63.31 <sup>d</sup>
	Fixed C	52.09	21.65	19.19 <sup>d</sup>	17.81 <sup>d</sup>	18.14 <sup>d</sup>	5.64 <sup>e</sup>	21.62 <sup>e</sup>	17.59 <sup>f</sup>	25.48 <sup>f</sup>	20.86 <sup>e</sup>	14.40 <sup>d</sup>	12.71 <sup>d</sup>
	C	71.00	49.66	44.73 <sup>c</sup>	46.17 <sup>c</sup>	49.59 <sup>e</sup>	48.30 <sup>e</sup>	50.26 <sup>e</sup>	48.34 <sup>f</sup>	54.18 <sup>f</sup>	36.11 <sup>e</sup>	37.38 <sup>h</sup>	43.07 <sup>g</sup>
	H	4.85	5.67	5.87 <sup>c</sup>	6.12 <sup>c</sup>	5.79 <sup>e</sup>	7.63 <sup>e</sup>	6.91 <sup>e</sup>	6.2 <sup>f</sup>	5.37 <sup>f</sup>	4.26 <sup>e</sup>	4.19 <sup>h</sup>	6.04 <sup>g</sup>
	N	1.53	0.51	0.60 <sup>c</sup>	0.46 <sup>c</sup>	2.43 <sup>e</sup>	1.03 <sup>e</sup>	1.03 <sup>e</sup>	2.62 <sup>f</sup>	1.28 <sup>f</sup>	2.72 <sup>e</sup>	3.76 <sup>h</sup>	9.16 <sup>g</sup>
	S	0.60	0.076	0.07 <sup>c</sup>	0.10 <sup>c</sup>	0.74 <sup>h</sup>	-	-	0.26 <sup>f</sup>	0.21 <sup>f</sup>	0.49 <sup>e</sup>	0.74 <sup>h</sup>	1.27 <sup>h</sup>
	O	10.66 <sup>air</sup>	38.07 <sup>air</sup>	40.44 <sup>air</sup>	42.47 <sup>air</sup>	28.87 <sup>air</sup>	11.19 <sup>air</sup>	39.66 <sup>air</sup>	37.44 <sup>air</sup>	31.7 <sup>air</sup>	41.86 <sup>air</sup>	15.64 <sup>air</sup>	15.64 <sup>air</sup>
Ash oxides analysis, % dry	Cl <sup>-</sup>	0.01	0.06	0.64 <sup>e</sup>	0.03 <sup>e</sup>	0.09 <sup>h</sup>	0.05 <sup>e</sup>	0.07 <sup>e</sup>	0.21 <sup>f</sup>	0.20 <sup>f</sup>	0.13 <sup>e</sup>	0.50 <sup>h</sup>	0.87 <sup>h</sup>
	F (ppm)					45 <sup>h</sup>		20 <sup>e</sup>	10 <sup>f</sup>	25 <sup>f</sup>		33 <sup>h</sup>	35 <sup>h</sup>
	SiO <sub>2</sub>	53.49	67.84	43.4	36.7	34.6	28.4	22.8	18	17.9	12.6	4.5	<0.02
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.92	7	4.4	4.9	11.3	3.9	3.7	6.1	3.3	4.9	0.79	2.4
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.53	5.42	2.2	1.8	10.4	18.4	3.6	9.1	1.6	2	0.35	0.25
	CaO	2.65	7.85	12.8	27.6	13.1	25.8	24.2	9.2	10.4	32.2	44.3	41.8
	MgO	0.42	2.42	3.9	1.8	2.3	5.7	5.1	6.5	4.7	7.4	3.2	1.4
	Na <sub>2</sub> O	0.51	1.19	0.14	0.4	1.24	0.8	2.7	0.14	0.1	0.9	0.47	6.5
	K <sub>2</sub> O	0.46	4.49	16.1	12.1	3.1	9.7	10.4	16.3	34.4	24.6	9.5	3.2
	TiO <sub>2</sub>	1.93	0.55	0.25	0.26	0.95	0.81	1.6	0.12	0.12	0.5	0.02	0.01
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	n.a.	0.27	0.08	0.04	0.2	0.3	0.24	0.59	0.04	0.17	0.11	0.01
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.65	1.55	2.1	2	18	3.84	10.2	30.6	4.9	5.2	12	41.5
	SO <sub>3</sub>	n.a.	1.18	1.6	2.4	4.6	n.a.	5.3	2.5	3	n.a.	2.8	4.3
	SrO	n.a.	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	n.a.	<0.01	<0.01	<0.01	n.a.	<0.01	<0.01
	BaO	n.a.	0.05	0.03	0.03	0.11	n.a.	0.32	<0.01	<0.01	n.a.	<0.01	<0.01
	ZnO	n.a.	0.12	0.03	0.02	0.16	n.a.	0.23	0.06	0.02	n.a.	0.08	0.05
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.a.	n.a.	<0.01	<0.01	0.01	n.a.	0.01	<0.01	<0.01	n.a.	<0.01	<0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.a.	n.a.	<0.01	<0.01	<0.01	n.a.	<0.01	<0.01	<0.01	n.a.	<0.01	<0.01	
LOI			14.7	10.9			8.2		21.8		25.1	n.a.	

\* Analysis provided by E.On, Maasvlakte, 2004. HHV ar 25.74 MJ/kg, LHV ar 24.77 MJ/kg.

<sup>b</sup> Analysis provided by Univ. of Newcastle, Australia, 2004.

<sup>c</sup> Analysis provided by HIAL Project.

<sup>d</sup> Analysis by TU Delft, Leco TGA501.

<sup>e</sup> Analysis by IVD 2003.

<sup>f</sup> Analysis provided by Essent.

<sup>g</sup> Analysis by Analytische Laboratorien, Lindlar, Germany, 2004.

<sup>h</sup> Analysis provided by E.On 2003.

### 1-5-3 灰付着物の焼結

灰付着物中に様々な物質が含まれるため、灰付着物は付着後に焼結や相変化が起きその物理的、化学的特性が変化する。

炉内の灰付着物は一般的に焼結によって強度が増加する。焼結とは、充填した粉末を絶対温度で表示した融点の約半分程度より高い温度で加熱すると、表面自由エネルギーを減少させる力が働き、原子、分子の拡散等の物質移動や生成した液相によって粒子間に結合が形成される現象である<sup>25)</sup>。焼結によって表面積の減少、それに伴う成形体の強度増加が起こる<sup>25)</sup>。

焼結による高密度化について、高粘性液相（アルミノケイ酸塩等）の生成による粘性流動焼結を例に挙げる。4種の石炭灰の温度に対する見かけ密度を測定した研究があり、結果は、低温では液相生成量が少なく高密度化は局所的なため圧縮強度は低い、高温において焼結させた場合は空隙の収縮と大量の液相生成による空隙の充填が起き、密度と圧縮強度の急激な増加が起きた<sup>26)</sup>。

他にも、表面曲率や蒸気圧の差で起こる揮発・凝縮焼結、固体微粒子間に液相が存在するとき固相の一部が液相に溶解することで緻密化が起こる焼結、粒子間や粒子-気相間で化学反応が起こり第三の化合物を生成する化学反応焼結や、粒子表面と粒子間の化学ポテンシャルや自由エネルギーの差から生じる固相焼結等がある<sup>17)</sup>。

#### 1-5-4 灰付着物の溶融

高温下における灰付着物の溶融挙動は灰付着物の成長速度や粘性に影響する。一般的に灰付着物は複数の元素を含み複雑な化合物を作っているため、純物質のような一つの特定の融点を持たず、融点には幅がある<sup>17)</sup>。ASTM (American standard Testing Method) 1857 や JIS M8801 では灰の溶融状態の測定点として、円錐状に成型した灰の温度による形態変化から溶融温度を定義している。ASTM の溶融特性温度の定義を図 1-6<sup>19)</sup> に示す。しかし、試料錐が変形するには一定割合の溶融が必要であり、例えば CFB ボイラのガス温度は 900°C 未満であるにもかかわらず燃料灰の軟化点、融点、溶流点は 1,000°C 以上であることが多く、ボイラの灰付着傾向を直接測定するものではない。

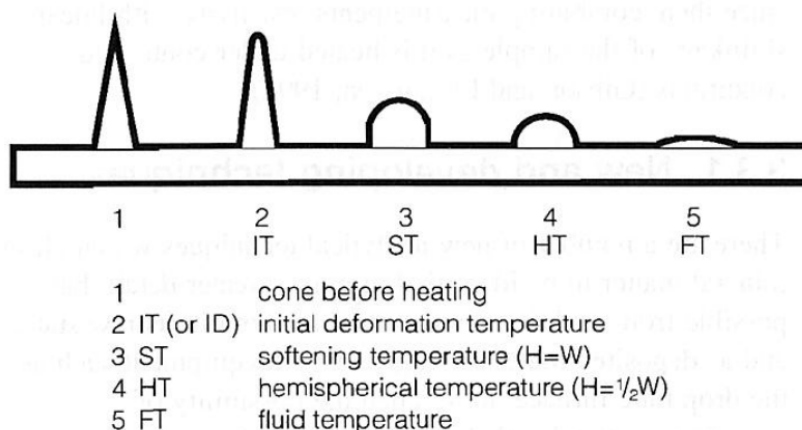


図 1-6 溶融特性温度の定義 (ASTM 1857)<sup>19)</sup>

#### 1-5-5 灰付着物の機械的性質

灰付着物の機械的性質は温度や組成の影響を受けて変化するが、大きく 2 つに分類できる。一つは延性付着物、もう一つは脆性付着物である。一例として、黒液回収ボイラ灰について、高温下で曲げ応力を加えた際の破壊特性を調査した研究<sup>27)</sup>があり、結果は昇温過程で脆性から延性に変化したが、その変化温度が塩素の有無で異なった。塩素が含まれる場合は 500~550°C であったが、塩素が含まれない場合は 700°C 付近であった。塩素が含まれる場合は、変化温度付近で生成した液相が灰粒子間で潤滑油の役割を果たし、破壊が延性になったと考えられている。このことから、灰付着物は排ガス下流の低温領域においては脆性であり、過熱器付近の排ガス高温領域においては灰付着物の外側は延性（又は溶融）、過熱器管表面付近は脆性であると考えられている<sup>27)</sup>。

## 1-6 灰付着物の剥離

### 1-6-1 剥離の発生

灰付着物は高圧で蒸気や空気を吹き付けるスートブローのような人工的な方法によって除去することができるが、外部の影響を受けず自然に落ちる場合もある。剥離は主に侵食、重力、熱応力、機械的応力が起因となる<sup>17)</sup>。また剥離は灰付着物と過熱器管の界面、灰付着物内部、灰付着物表面で生じ得る。剥離機構と剥離箇所の対応を表 1-2 に、剥離機構と灰付着物形状の対応を表 1-3 に示す。

表 1-2 剥離機構と剥離箇所の対応<sup>17)</sup>

Removal mechanism	Position of deposit removal		
	Tube-deposit interface	Within the deposit	Deposit surface
A Erosion			+
B Gravity shedding	+	+	
C Melting (i.e. flow of liquid slag)			+
D Thermally induced tensions:	+	+	
(a) by combustion fluctuations			
(b) by load changes			
(c) by soot blowing			
E Mechanically induced tensions	+	+	
(a) by mechanical fluctuations			
(b) by soot blowing			

表 1-3 剥離機構と灰付着物形状の対応<sup>17)</sup>

Mechanism	Deposit type			
	Powdery	Lightly sintered	Heavily sintered	Liquid slag
Erosion	++	+	-	-
Gravity shedding	++	+	-	-
Melting (i.e. flow of liquid slag)	-	-	-	++
Thermal shock	-	+	++	-
Mechanical shock	++	++	+	-

### 1-6-2 機械的応力による剥離

スートブロー等による熱交換器からの灰付着物の剥離の指標として重要な機械的強度には引張強度、曲げ強度、灰付着物と熱交換器との間の付着強度がある<sup>27)</sup>。

実機ボイラ内の状況を完全に模擬することは難しいため、灰付着物の付着力の測定には所定の方法は無い<sup>19)</sup>。黒液回収ボイラ灰に関する研究<sup>27, 28, 29)</sup>は系統的に行われているため、付着力の定量化の取組の一例として灰付着物の機械的性質に沿って示す。

### 1-6-2-1 脆性灰付着物

節炭器周辺等の低温領域に生成した灰付着物は固相焼結により生成し脆性である場合が多く、内部強度が弱い。スートブローが脆性灰付着物に当たった場合、灰付着物表面のひびに入った噴流が割れ目を広げ、灰付着物は内部から崩壊する（図 1-7）<sup>27, 28)</sup>。

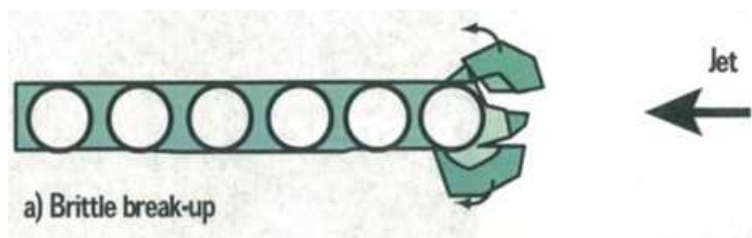


図 1-7 スートブローによる灰付着物除去の機構（脆性崩壊）<sup>25)</sup>

石膏で作成した脆性模擬付着物に対して高圧の空気を吹きつけ、付着物が崩壊する圧力を測定した研究があり（図 1-8）、高圧空気が図 1-9 のように当たる場合、内部崩壊が生じる圧力 PIP（Peak Impact Pressure）は、引張強度を用いた次式で表すことができた（図 1-10）<sup>28)</sup>。

$$PIP \geq 2s_t$$

$s_t$  [MPa]は灰付着物の引張強度である。

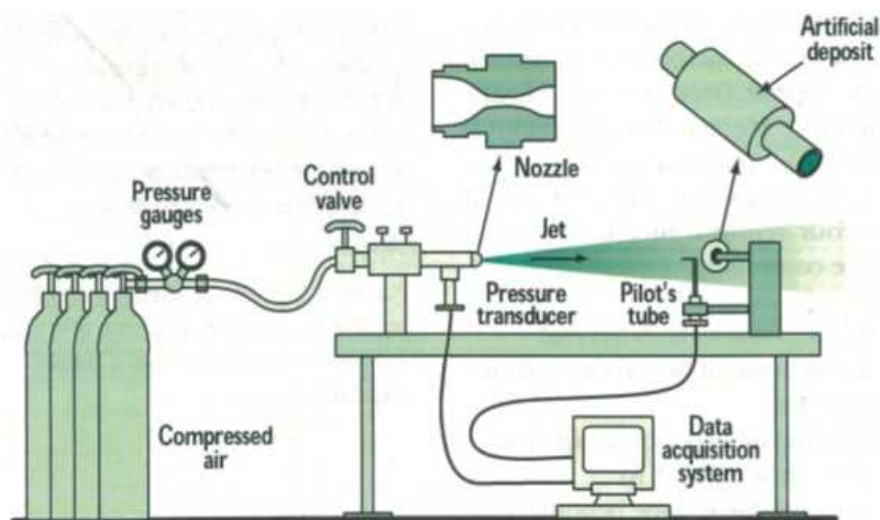


図 1-8 模擬付着物が崩壊する圧力の測定方法<sup>28)</sup>

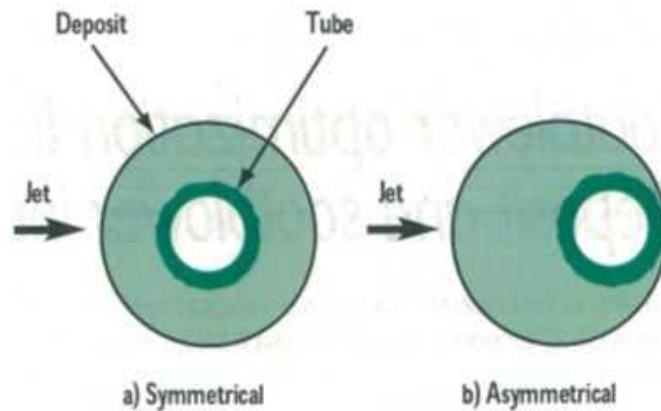


図 1-9 模擬付着物形状と高圧空気衝突方向<sup>28)</sup>

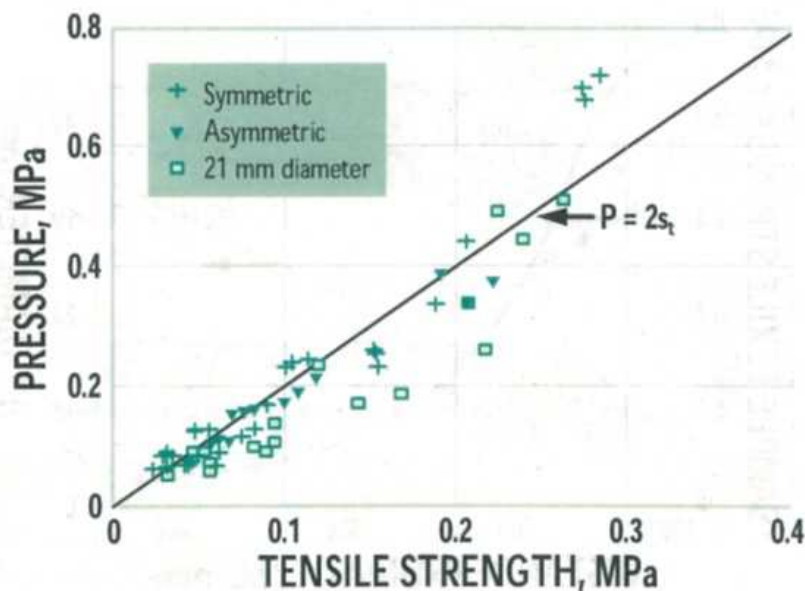


図 1-10 引張応力に対する模擬付着物崩壊に必要な最小 PIP<sup>28)</sup>

また、脆性材料である 4 種の黒液回収ボイラ集塵機ダスト焼結試料について、高温下での曲げ強度を測定した研究（図 1-11）<sup>27)</sup> があり、結果は各試料の液相生成開始温度付近で最も高い強度をとり、以降は低下した（図 1-12）。最大強度までは空隙率が低下し続け試料は脆性であったが、その後は液相の生成や格子構造内での物質の移動度の増加によって試料は延性になった。液相生成開始温度と最大強度をとる温度との相関は試料組成や粒子径の影響を受けたが、空隙率に対する強度の相関を取ると試料組成に依らず空隙率にのみ依存し、次式で表すことができた（図 1-13）。

$$\sigma = \sigma_0 e^{-6.2P}$$

$\sigma$  [MPa]は曲げ強度、 $\sigma_0$  [MPa]は空隙率 0 のときの曲げ強度、 $P$  [-]は空隙率である。

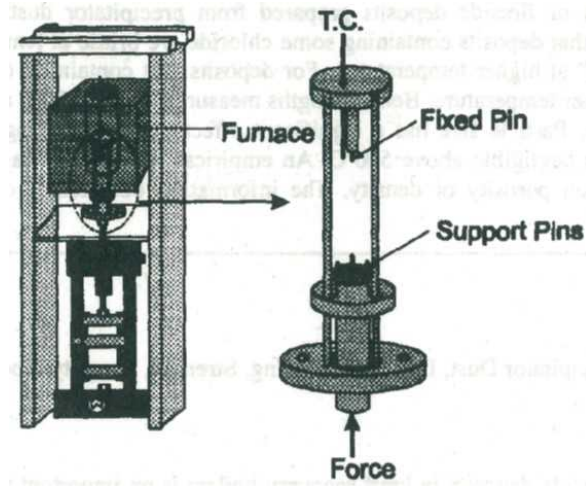


図 1-11 高温下での曲げ強度測定装置<sup>27)</sup>

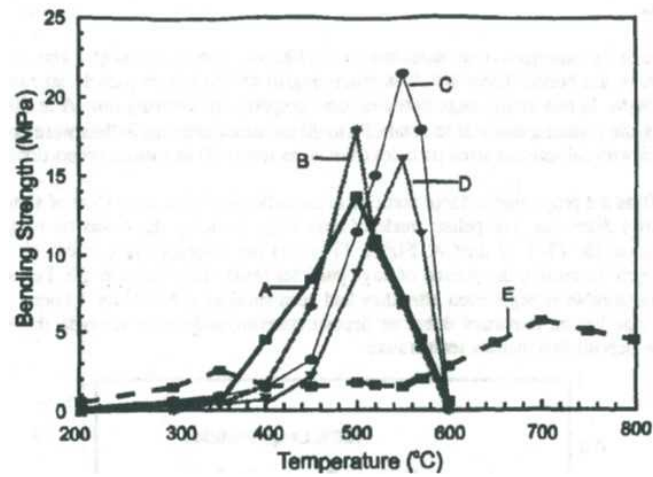


図 1-12 4種黒液回収ボイラ焼結ダストの曲げ強度<sup>27)</sup>

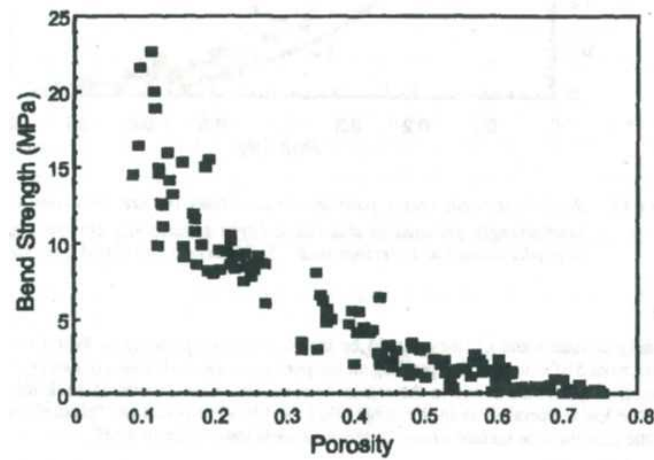


図 1-13 黒液回収ボイラ焼結ダストの空隙率と曲げ強度の相関<sup>27)</sup>



### 1-6-2-2 延性灰付着物

過熱器周辺等の高温領域の灰付着物は液相による焼結により生成した場合が多く、内部は高密度で延性であり強度が高い。一方で過熱器管表面付近は低温であるため脆性であり、灰付着物は過熱器管との界面で剥離する（図 1-14）<sup>27, 28)</sup>。一般的に 350℃以上では灰付着物内部強度よりも灰付着物と過熱器管との間の付着力の方が小さい場合が多い<sup>29)</sup>。

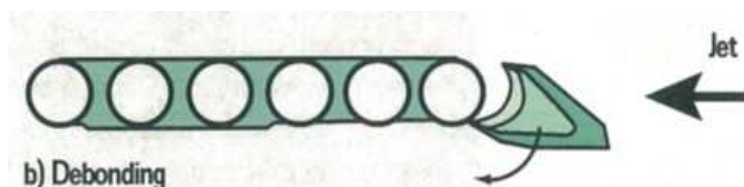


図 1-14 スートブロワーによる灰付着物除去の機構（剥離）<sup>25)</sup>

二つの物体が分離する際に界面に働く力はせん断強度によって表すことができる。黒液回収ボイラの電気集塵機ダストについて、熔融して加熱した鋼製基盤上のリング内に滴下し、引張試験機にてリングを引っ張ることで、基盤とダストとの間の付着強度を測定した研究（図 1-15）<sup>29)</sup>がある。結果は、300℃付近では強度はほとんど発生しないが、415℃では増加して最大値をとり、415℃より高温では低下した（図 1-16）<sup>29)</sup>。高温での強度の低下は液相生成によると考えられている。焼結させた同試料の引張強度と比較すると、熔融ダストと基盤との間の付着強度の最大値は引張強度よりも低くなった。このことから、液相焼結が生じる実機ボイラ内領域では過熱器管表面での灰付着物の剥離が支配的な剥離機構であると考えられる。

この結果と実際に過熱器管に付着した灰付着物の形状等の情報とを併せ、灰付着物の剥離に必要な PIP を次式で表すことができるとしている。

$$PIP > \frac{1}{\varphi_{max}} \sigma_{adh} \frac{d}{H}$$

$d$  [m]は管径、 $H$  [m]は灰付着物厚さ、 $\sigma_{adh}$  [MPa]は引張試験機で測定したダストと基盤との間の付着強度である。 $\varphi_{max}$  [-]は灰付着物と管との間の最大引張応力を表す無次元数であり、管径、管断面から見て灰付着物が被覆する角度、灰付着物のモーメント、スートブロウ圧力の関数であり、報告では 0.7~1 である<sup>29)</sup>。

付着物の内部崩壊に必要な圧力は付着物形状に依らないが、剥離の場合は付着物厚さが増加するほど必要な PIP が小さくなることが分かる。 $\sigma_t \gg \sigma_{adh}$  (約 5 倍)<sup>29)</sup> という結果から、剥離による付着物除去は脆性付着物の内部崩壊よりも小さい力で達成できると言える。

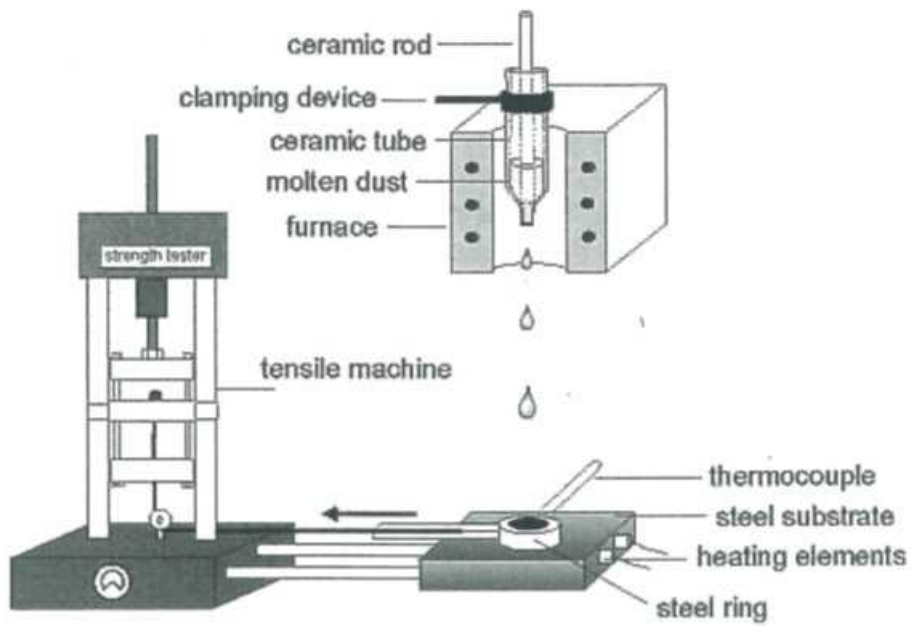


図 1-15 溶融ダストの付着力測定方法<sup>29)</sup>

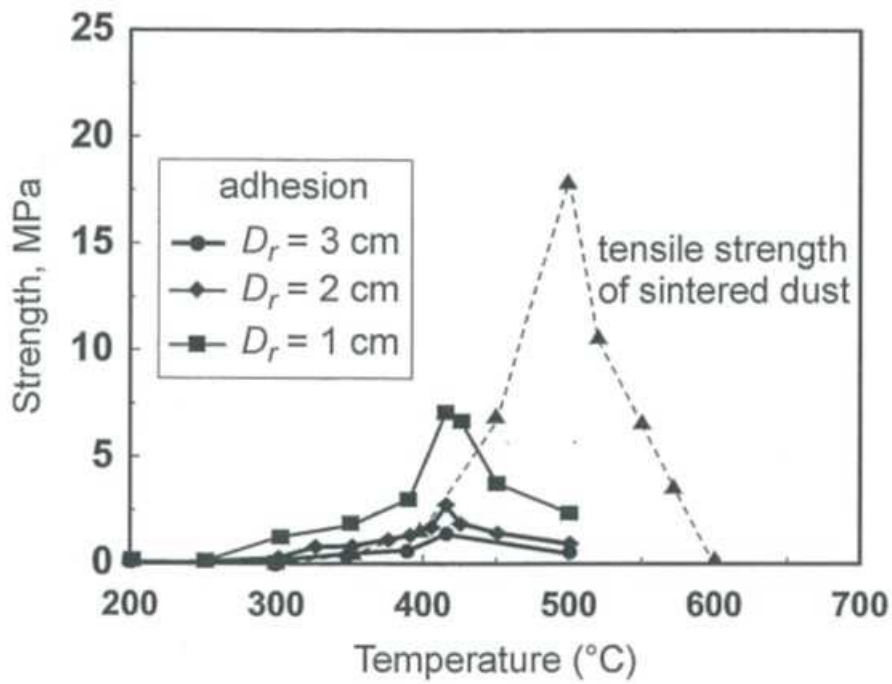


図 1-16 溶融ダストせん断強度と焼結ダスト引張強度との比較<sup>29)</sup>

### 1-6-3 バイオマス燃焼灰と熱交換器等との付着力の定量化

黒液回収ダストとバイオマス燃焼灰は化学的・物理的性質やその変化が起こる温度帯が異なり、上記の結果をそのままバイオマス灰に適用することはできない。また実機ボイラでは高温雰囲気下において低温の熱交換器等に灰が付着しているが、実験室で再現することは難しく、灰が熱交換器等に付着している力を定量化する手法は報告が少ない。

今後バイオマスの燃料利用の拡大や利用するバイオマスの低品位化が進むと考えられ、燃料が変わると灰付着がどの程度増加するか、また低品位化により腐食環境が厳しくなる中で適切なスートブロウ圧力をどのように決めるか、が重要になる。

### 1-7 既往研究の総括

灰付着は、燃焼過程で燃料中の無機物質が揮発又はフライアッシュとして排ガスに乗って後部煙道に運ばれ、慣性衝突、拡散・熱泳動、凝縮、化学反応によって熱交換器表面に凝縮又は付着、成長することで発生する。灰付着は灰付着物の性状（組成、粒子径、空隙率）、付着場所のガス条件（温度、流れ方向、速度）、付着した熱交換器性状（材質、表面温度）を含む多くの化学的、物理的要素に影響を受ける。組成のうち、塩素の揮発量が多いと灰付着物の形成とその強度や粘性を増加させ、ナトリウムやカリウムが多いと灰融点を下げ液相を生成する傾向がある。灰付着物は付着後に焼結や相変化が起きその物理的、化学的特性が変化する。付着灰は低温領域では脆性、高温領域では液相生成により延性の特性を持つ。

灰付着物は人工的な方法によってか、自然に落ちることで剥離する。剥離は主に侵食、重力、熱応力、機械的応力が起因となる。機械的応力について、脆性付着物はスートブロウによって内部応力が生じ崩壊するが、高温領域の灰付着物は灰付着物と熱交換器等表面との界面で剥離する。黒液回収ボイラ灰に関する研究で、脆性付着物の崩壊に必要な高圧空気圧力は引張強度のみに依存するという研究結果や、脆性付着物の曲げ強度は空隙率のみに依存するという研究結果がある。また黒液回収ボイラ集塵機溶融ダストと鋼製基盤との間のせん断強度は焼結ダストの引張強度より低く、過熱器領域の灰付着物は過熱器管表面で剥離することを示すという研究結果もある。

世界的な温室効果ガス削減及び脱炭素の流れにより火力発電設備におけるバイオマスの燃料利用は近年拡大傾向だが、バイオマス燃焼の経験は石炭と比べまだ少ないこと、バイオマスの燃料性状及び灰性状は様々であることから石炭燃焼時と付着機構が異なることから、バイオマス燃焼における灰付着機構は完全に解明されていない。バイオマス燃料は燃料中に塩素分やアルカリ金属分が多く含まれることからボイラで燃焼した際に灰付着が悪化する傾向があるが、実機ボイラ内の付着状況の完全な模擬は難しく付着力の測定には所定の方法は無い。

## 1-8 本論文の目的

以上から本論文は、温室効果ガス排出量削減策として発電設備におけるバイオマス燃料利用拡大に寄与するため、危惧されるトラブルであるボイラ熱交換器等の灰付着について、付着機構の解明に取り組み定量的な付着力評価手法を開発することを目的とする。

## 1-9 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

### 第1章 緒論

国内外の低炭素社会創出の気運から、再生可能エネルギーであるバイオマス火力発電設備の燃料として適用することの重要性と、バイオマス燃料として利用する際の課題として灰付着機構が未解明であること、灰付着力の定量化手法が確立されていないことについて述べた。

### 第2章 バイオマス燃焼灰層の高温引張強度の実験的及び離散要素法による解析

バイオマス燃焼灰に既存の粉体層の高温引張試験を適用した。得られた結果について離散要素法を適用し、温度によって引張強度や破断変位が変化する要因として、粒子間の液相生成効果、固体架橋生成効果を解析した。離散要素法にはバイオマス燃焼灰の温度による付着性の変化を反映したモデルを組み込み、実験結果を説明することができた。

### 第3章 高温せん断強度測定装置の開発による灰と熱交換器等の間の付着力の定量化

より実機の付着状況を模擬した付着力の定量化手法を検討し、高温環境内で、温度制御した金属平板や耐火物から灰粉体層を剥離する際にかかるせん断応力を測定する装置を新たに開発した。開発した装置によって、灰と熱交換器等の表面の間の付着力を定量化することが可能となった。結果は灰の試料分析から説明ができ、また実機の付着状況を模擬していることを流体解析から確認した。

### 第4章 模擬灰の適用による高温せん断強度増加機構に及ぼす Na, K 影響の解析

組成が複雑で特定元素の影響の把握が難しい実灰ではなく、シリカ粒子にナトリウムまたはカリウムを被覆した模擬灰を使用し、せん断強度を測定した。結果はナトリウムとカリウムで異なる強度を示し、特定の元素の影響を相対的に確認する方法を確立した。試験後の分析、引張強度の測定結果との比較、アルミナナノ粒子を添加した場合との比較によって、灰試料の引張強度と、灰試料と金属板の間のせん断強度の機構が異なることを示した。

### 第5章 結論

本論文の結論と今後の展望を示した。

1-10 引用・参考文献

- 1) IPCC, *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*, 2014
- 2) 文部科学省及び気象庁、IPCC 第6次評価報告書 第1作業部会報告書気候変動2021：自然科学的根拠政策決定者向け要約（SPM）暫定訳（2021年9月1日版）、2021
- 3) 環境省、平成28年版 環境・循環型社会・生物多様性白書、2016
- 4) 国立研究開発法人国立環境研究所、研究コラム「COP26 閉幕：「決定的な10年間」の最初のCOPで何が決まったのか?」、2021
- 5) 日本貿易振興機構（JETRO）、ビジネス短信「COP26で190の国・企業が石炭火力からの脱却に関する共同声明発表」、2021
- 6) 資源エネルギー庁、エネルギー白書2016、2016
- 7) 地球温暖化対策推進本部、日本の約束草案、2015
- 8) 資源エネルギー庁、火力発電の高効率化に向けた発電効率の基準等について、2015
- 9) 経済産業省、石炭火力検討ワーキンググループ中間とりまとめ、2021
- 10) 資源エネルギー庁、企業のためのバイオマス導入AtoZ、2007
- 11) 資源エネルギー庁、エネルギー白書2020、2020
- 12) 渡邊建聖、CFBボイラにおける低品位炭利用技術、住友重機械技報、2015, 188, 1-4.
- 13) IEA, *World Energy Outlook 2011 – Special Report* (2011)
- 14) Hotta, A. CFB Technology Solutions to Minimise the climate and environment footprint of coal, *International Coal and Climate Summit*, Poland, 2013
- 15) Obernberger, I; Brunner, T.; Barnthaler, G. Chemical properties of solid biofuels- significance and impact, *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30, 973-982.
- 16) Baxter, L.L. Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach, *Biomass and Bioenergy*, 1993, 4, 85-102.
- 17) Zbogar, A.; Frandsen, F.; Jensen, P.A.; Glarborg, P. Shedding of ash deposit, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35, 31-56.
- 18) Laursen, K.; Frandsen, F.; Larsen, O.H. Ash deposition trials at three power stations in Denmark, *Energy and Fuels*, 1998, 12, 429-442
- 19) Couch, G.; *Understanding slagging and fouling during pf combustion*, IEA Coal Research, 1994
- 20) Khan, A.A.; W.de Jong; Jansens, P.J.; Splithoff, H.; *Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies*, *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 21-50.
- 21) Miles, T.R.; Miles, Jr, T.R.; Baxter, L.L.; Bryers, R.W.; Jenkins, B.M.; Oden, L.L. Boiler depositis from firing biomass fuels, *Biomass and Bioenergy*, 1996, 10, 125-138.
- 22) Grabke, H.J.; Reese, E., Spiegel, M. The effect of chlorides, hydrogen chloride and

sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion Science*, 1995, 7, 1023-1043.

- 23) Wei, X.; Schnell, U.; Hein, K.R.G. Behavior of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization, *Fuel*, 2005, 841-848.
- 24) Tortosa Masia A.A.; Buhre, B.J.P.; Gupta, R.P.; Wall, T.F. Characterising ash of biomass and waste, *Fuel Processing Technology*, 2007, 88, 1071-1081.
- 25) German, R.M.、訳：守吉佑介、笹本忠、植松敬三、伊熊泰郎、丸山俊夫、液相焼結、内田老鶴圃、1992
- 26) Nowok, J.W. Densification, shrinkage and strength development in selected coal ashes, *Journal of Institute of Energy*, 1996, 69, 9-11.
- 27) Piroozmand, F.; Tran, H.; Kaliazine, A.; Cormack, D.E. Strength of recovery boiler fireside deposits at high temperatures, *Tappi Proceedings*, 1998, 1, 169-179.
- 28) Kaliazine, A.L.; Piroozmand, F.; Cormack, D.E.; Tran, H.N. Sootblower optimization II : Deposit and sootblower interaction, *Tappi Journal*, 1997, 80
- 29) Kaliazine, A.; Cormack, D.E.; Ebrahimi-Sabet, A.; Tran, H. The Mechanics of deposit removal in kraft recovery boilers, *Journal of Pulp and Paper Science*, 1999, 25, 418-424.

## 第2章 バイオマス燃焼灰層の高温引張強度の実験的及び離散要素法による解析

### 2-1 第2章緒言

第1章で述べたように、バイオマス燃焼灰の熱交換器等へ付着はボイラの安定運転を阻害する。しかし、バイオマス燃焼灰の高温での付着力増加機構はほとんど解明されていない。

既往の「灰付着力の定量化」の方法として、吊下げ式二分割セル型高温粉体層引張り強度測定装置（コヒテスタ）が開発され、種々の燃焼灰等を対象とした高温下における粉体層の引張強度の測定結果から、粉体層強度増加現象の解析が行われてきた<sup>1-11)</sup>。引張強度の測定結果は粉体試料の化学分析、熱特性、粒子形態変化、結晶構造変化、熱力学平衡計算等から説明されてきた。しかし、環境温度の変化に伴う個々の粒子間力の変化に対して実験的手法を用いた解析は十分に行われていない。

粒子個々の微視的挙動の解析法として、離散要素法（Discrete element method, DEM）は主に粒子径が数100 $\mu\text{m}$ 以上の付着性の低い粒子の流動層等の挙動解析に用いられてきた。付着性のある微粒子状材料として医薬品の挙動の解明にDEMを使用した例はあるが、温度による付着性の変化を取り込んでDEMによる解析を適用した研究は事例がない<sup>12-18)</sup>。

そこで、本章では、バイオマスであるパーム残渣の燃焼灰を対象に、前半の実験的アプローチでは温度による引張強度の変化を測定し、粒子形態変化、熱特性等から評価を試みた。後半のDEM解析では、粒子間力のモデルとしてvan der Waals力に加え、液架橋力と焼結による固体架橋力をモデル化したCFM(Capillary Force Model)及びBPM(Bonded Particle Model)を用いたDEM（離散要素法）シミュレーションによって粒子間力に関するパラメータを求め、実験結果に対する評価を試みた。

### 2-2 バイオマス燃焼灰の高温引張強度の測定と評価

#### 2-2-1 実験方法

パーム残渣を820 $^{\circ}\text{C}$ で燃焼した灰の引張強度をコヒテスタ<sup>2)</sup>で測定した。コヒテスタの概要を図2-1(a)に、セル部の詳細を図2-1(b)に示す。粉体試料を充填するセルは可動部と固定部からなっており、熱膨張による粉体層の変形や破壊を防ぐため、低熱膨張性の石英ガラス（熱膨張係数 $5.6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）製となっている。また、1,000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温可能な電気炉がセルの外側に設置しており、高温下における粉体層強度が測定可能になっている。引張り強度はロードセル、変位は作動トランスで読み取りデジタル信号に変換する。

手順はまず、可動セルをストッパーで固定後、灰粒子を石英ガラス製の50 $\phi$ mm $\times$ 10mmの円形セル部分に8.00g充填し、粉体層に2.66kPaの垂直圧を10min加え空間率を調整した。大気雰囲気下で所定温度まで10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させ、目標温度に達したら5min保持した。ストッパーを外してセル可動部を約5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ .で水平方向に引張り、粉体層にかかる応力とセル可動部の変位を測定した。最大応力を引張強度と定義した。炉内温度は25, 300, 400, 500, 600, 700, 800 $^{\circ}\text{C}$ で測定し、各測定温度に対し3回以上測定を行って再現性を確認した。

## 2-2-2 実験結果

測定結果として、各炉内温度における引張応力とセル可動部の変位の関係を図 2-2(a)に示す。また各温度における引張強度及び破断変位を図 2-2(b)に示す。引張強度は 25°C から 500°C にかけて増加し、500°C 以上では低下した。破断変位は 25°C から 700°C にかけて増加し、800°C で低下した。

引張強度の他に、蛍光 X 線分析法 (XRF) で化学組成、レーザー回折散乱法で粒度分布、示差熱・重量測定装置 (TG-DTA) 及び熱機械特性測定装置 (TMA) で熱特性、高温 X 線回折装置 (XRD) で結晶構造、加熱ユニット付き FE-SEM<sup>4)</sup> で粒子形態変化を測定した。

室温における化学組成を表 2-1、FE-SEM 画像を図 2-3、粒度分布を図 2-4 に示す。組成の約半分が CaO であり、脱硫を目的にドロマイト ( $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ) を添加しているため高い値を示した。他に MgO, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O が約 10 wt% 含まれた。FE-SEM 画像では一次粒子径が数 nm から数  $\mu\text{m}$  の粒子が集合し、10~20  $\mu\text{m}$  の凝集体を形成していた。粒子形状は、球状のものや結晶状のものがわずかに見られたが、大半は不規則な形状であった。粒度分布は二峰性であり D50 は 8.91  $\mu\text{m}$  であった。

熱特性は、試料をアルミナパンに充填し、大気雰囲気下で、昇温速度を 10°C/min とし、室温から 1000°C の範囲で測定した。測定結果を図 2-5 に示す。試料重量は 400°C から 500°C にかけてと 600°C から 1000°C にかけて減少した。700°C 以上で TG-DTA にて揮発が見られた。

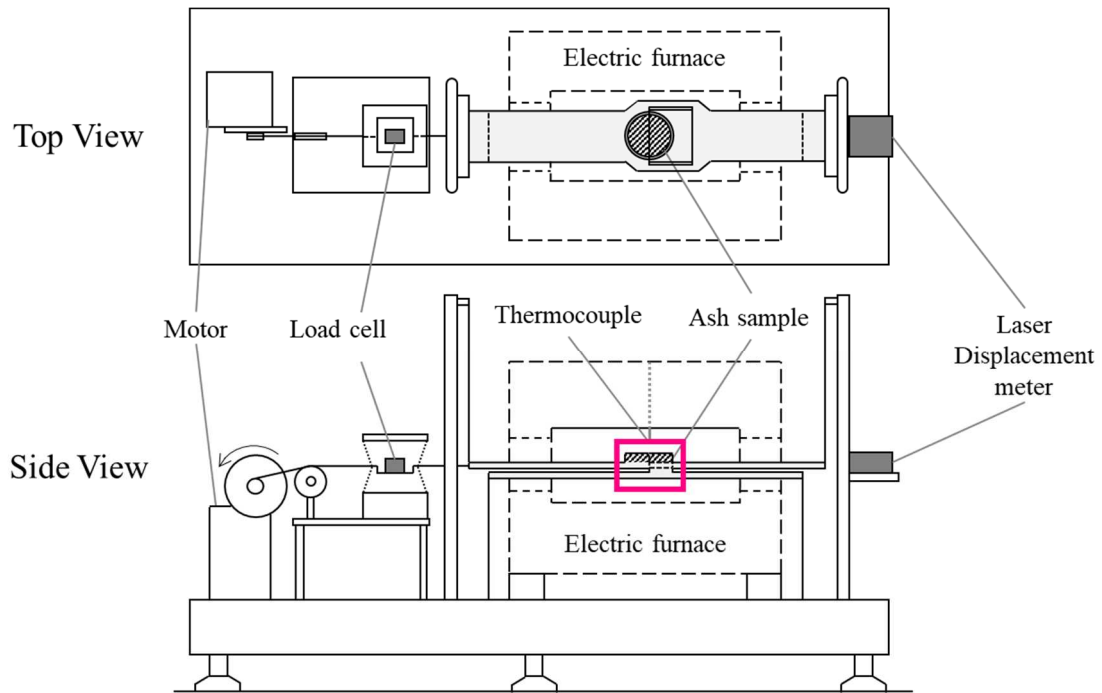
結晶構造は、室温で観察後、100°C から 800°C に昇温しながら 100°C 刻みで結晶構造を解析した。結果を図 2-6 に示す。室温では SiO<sub>2</sub>, MgO, KCl, CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> の回折ピークが観察された。400°C から 500°C にかけて Ca(OH)<sub>2</sub> のピークが消失、600°C から 700°C にかけて CaCO<sub>3</sub> のピーク消失、CaO のピーク強化と SiO<sub>2</sub> のピーク消失、700°C から 800°C にかけて KCl のピーク消失が観察された。よって 400~500°C で Ca(OH)<sub>2</sub> の脱水、600~700°C では CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸が起きたと考えられる。SiO<sub>2</sub> は融点が 1,723°C であるから、昇温過程でアルカリ金属等と 600~700°C に融点を持つ低融点物質を形成し、600~700°C で融点に達しピークが消失したことが考えられる。700~800°C では KCl の溶融が起きたと考えられる。

粒子形態変化では当時加熱ユニットで設定できる最高温度が 500°C であったため、300, 400, 500°C で粒子形態の変化を観察した。各温度における FE-SEM 画像を図 2-7 に示す。室温から 400°C までは変化が見られなかったが、500°C では一部の粒子が溶融していることが観察された。

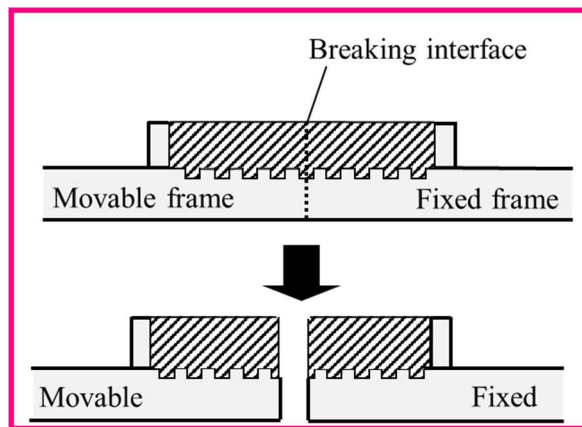
以上から、炉内温度の増加に伴い灰粉体層の相変化は 3 つの段階があると考えられる。700°C 以上の収縮を伴わない重量減少について、液架橋が揮発しても粒子中心間距離が変わらない場合がある<sup>3)</sup> ことから、炭酸塩の脱炭酸に加え液架橋の揮発が起きていることが考えられる。

- (1) 25~500°C、揮発
- (2) 500~700°C、融点を超過したことによる液架橋の生成と収縮
- (3) 700~800°C、液架橋の揮発、炭酸塩の脱炭酸による重量減少 (物性変化)





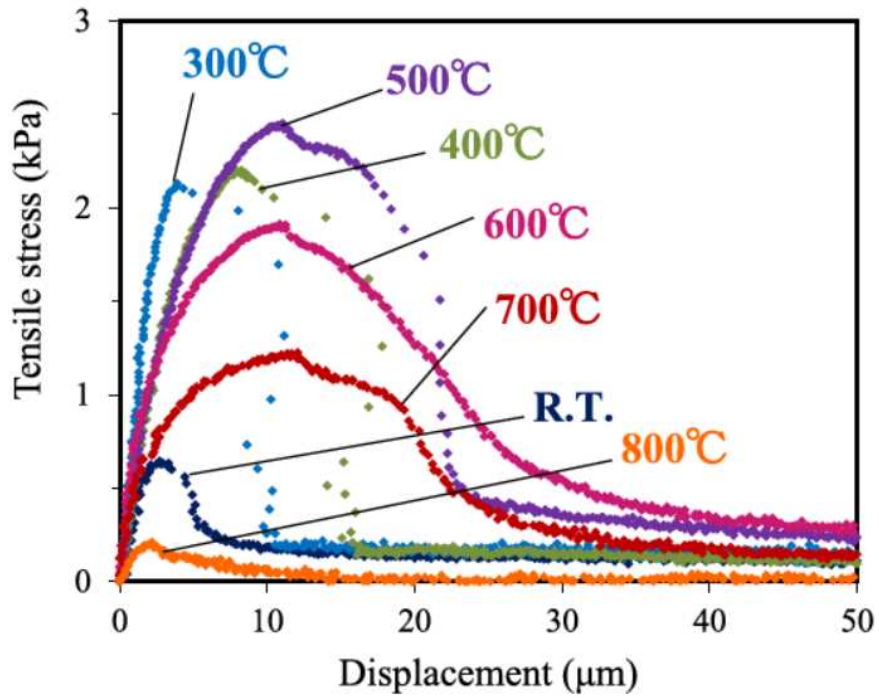
(a)



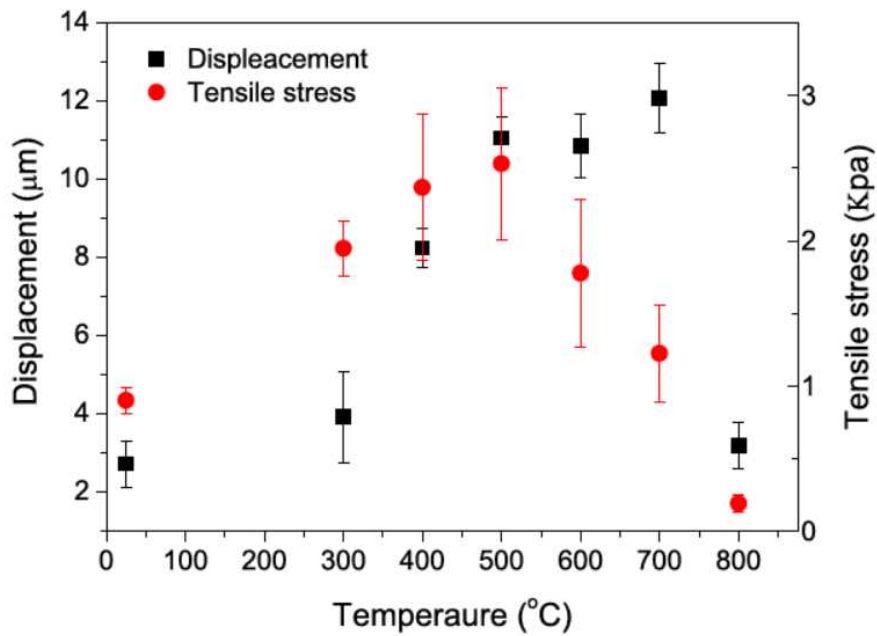
(b)

図 2-1 コヒテスタ

(a) 装置概要、(b) セル部詳細



(a)



(b)

図 2-2 パーム残渣燃焼灰の引張強度測定結果

(a) 可動セル変位対引張応力、(b) 炉内温度対引張強度及び破断変位

表 2-1 パーム残渣燃焼灰の化学組成

成分	含有量 (wt%)
MgO	11.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.61
SiO <sub>2</sub>	10.31
SO <sub>3</sub>	2.60
Cl	3.67
K <sub>2</sub> O	13.51
CaO	56.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.59

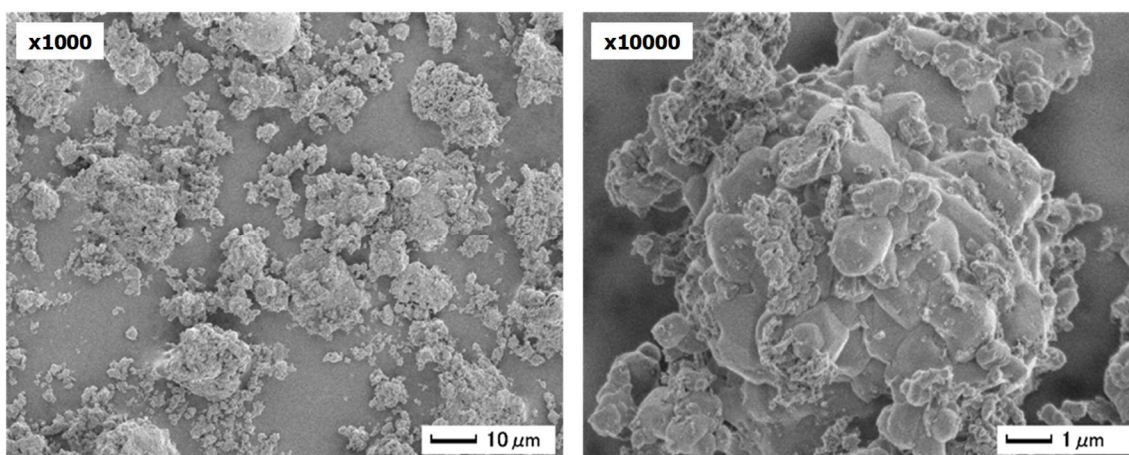


図 2-3 パーム残渣燃焼灰の FE-SEM 画像

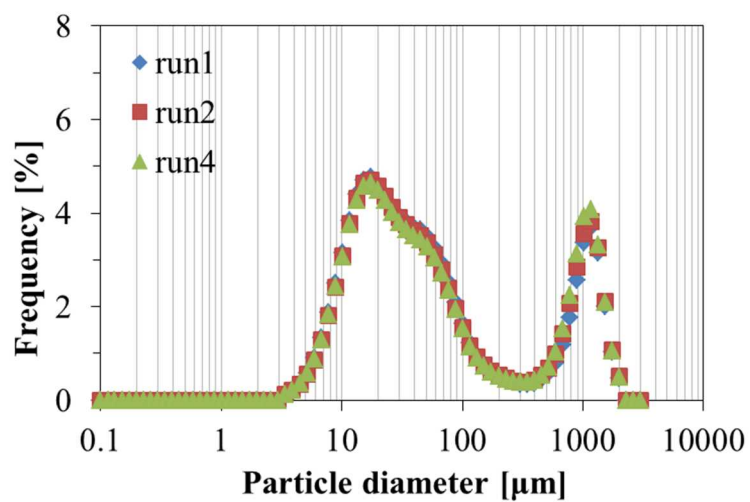


図 2-4 パーム残渣燃焼灰の粒度分布

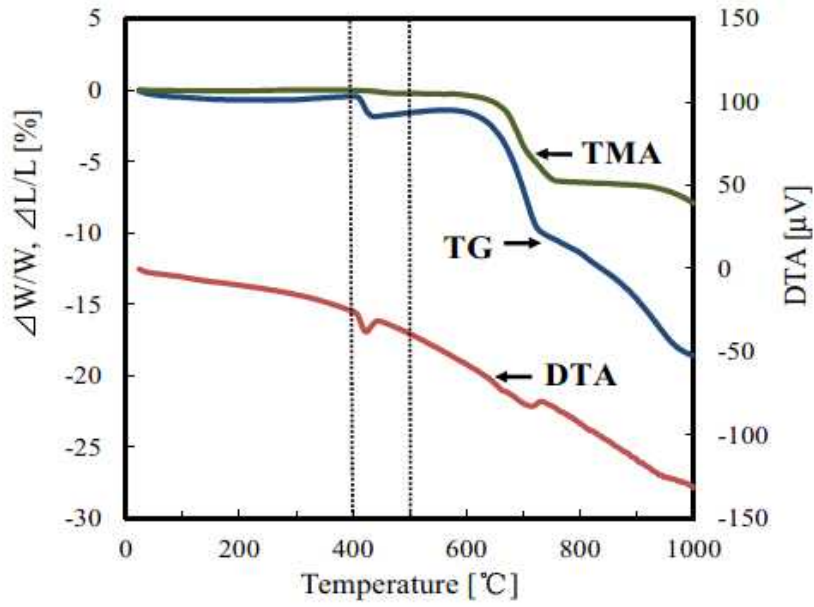


図 2-5 パーム残渣燃焼灰の熱特性

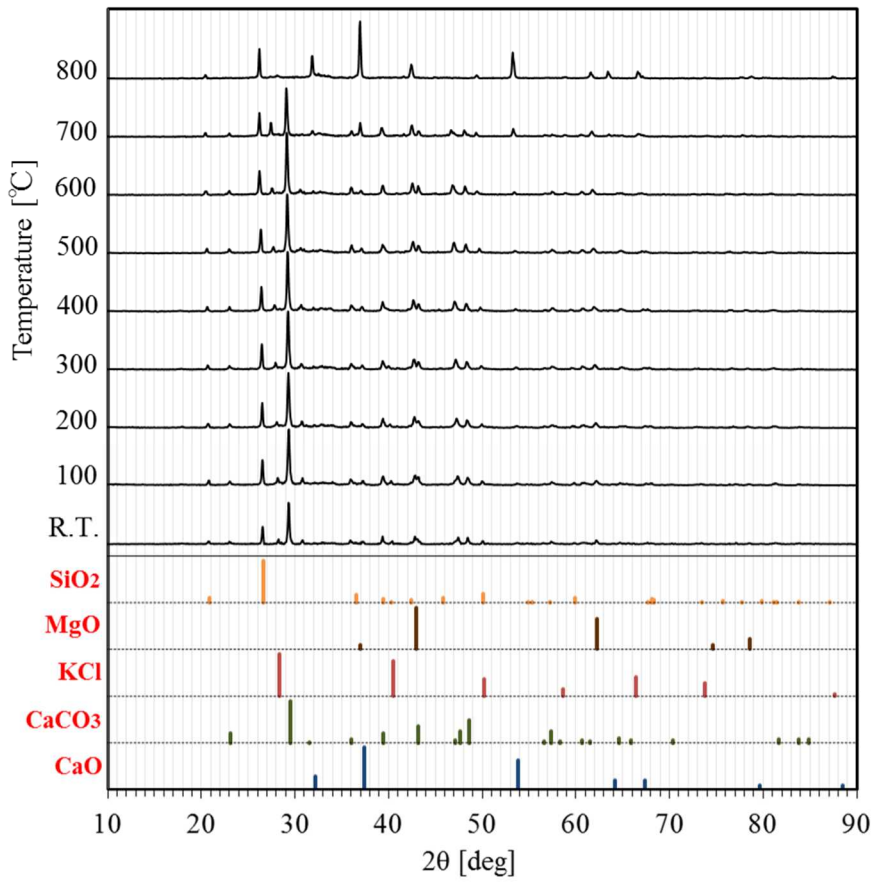


図 2-6 パーム残渣燃焼灰の結晶構造

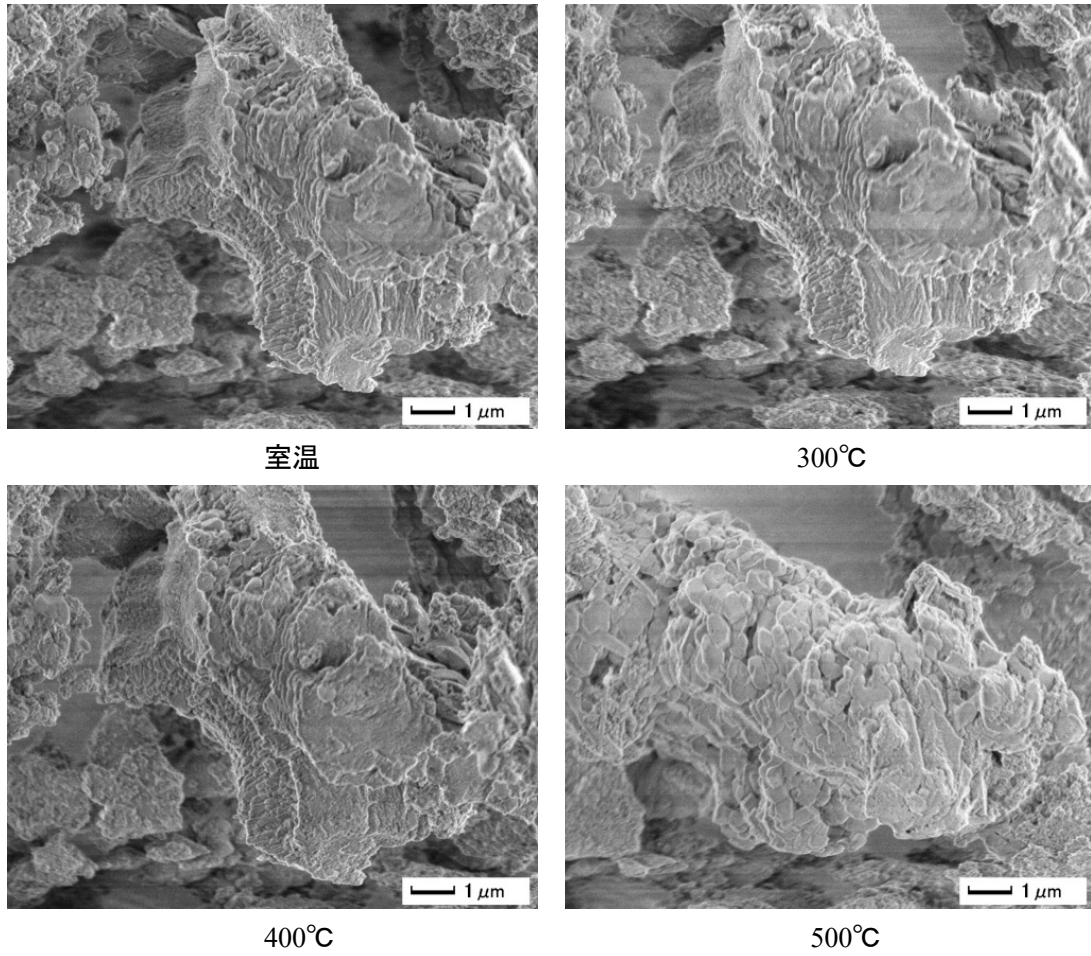


図 2-7 パーム残渣燃焼灰の粒子形態変化

## 2-3 粉体層の DEM シミュレーション

### 2-3-1 DEM モデル

DEM モデルは A. B. Yu らのモデル<sup>19, 20)</sup> を適用した。このモデルでは粒状の材料を次式のニュートンの運動法則に従う離散した粒子の集合体として扱う。

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = \sum_j (F_{ij}^n + F_{ij}^s + F_{ij}^v + F_{ij}^{cap} + F_{ij}^{b,n} + F_{ij}^{b,s}) + m_i g \quad (2.1)$$

$$I_i \frac{d\omega_i}{dt} = \sum_j (R_i \times F_{ij}^s - \mu_r R_i |F_{ij}^n| \hat{\omega}_i + M_{ij}^b + M_i^{mg}) \quad (2.2)$$

ここで、 $v_i$ 、 $\omega_i$ 、 $m_i$  及び  $I_i$  はそれぞれ、粒子  $i$  の速度、角速度、質量、慣性モーメントである。 $R_i$  は粒子中心から接触点の方向に大きさが粒子半径  $R_i$  と等しいベクトルである。 $M_{ij}^b$ 、 $M_i^{mg}$  はそれぞれ固体架橋 (solid bridge bond)、慣性力 (body force) から発生するモーメントである。 $F_{ij}^n$ 、 $F_{ij}^s$ 、 $F_{ij}^v$ 、 $F_{ij}^{cap}$ 、 $F_{ij}^{b,n}$ 、 $F_{ij}^{b,s}$  は、粒子  $i, j$  間に働く垂直接触力、せん断接触力、van der Waals 力、液架橋力、垂直固体架橋力、せん断固体架橋力である<sup>20, 21)</sup>。

### 2-3-2 CFM (Capillary Force Model)

毛細管力には Rabinovich ら<sup>22)</sup> 及び Lambert ら<sup>23)</sup> による次式を適用した。

$$F^{cap} = \begin{cases} \frac{\pi d \gamma \cos \theta_c}{1 + 1/\left[\sqrt{1 + 4V/(\pi d S^2)} - 1\right]} & \text{particle - particle} \\ \frac{2\pi d \gamma \cos \theta_c}{1 + 1/\left[\sqrt{1 + 2V/(\pi d S^2)} - 1\right]} & \text{particle - wall} \end{cases} \quad (2.3)$$

$\gamma$  は表面張力、 $\theta_c$  は接触角、 $d$  は粒子径、 $V$  は液相体積、 $S$  は粒子間距離である。液架橋の破断距離は  $S_{rup} = (1 + 0.5\theta_c)V^{1/3}$  で与えられる<sup>24)</sup>。モデルの概要図を図 2-8<sup>25)</sup> に示す。

### 2-3-3 BPM (Bonded Particle Model)

BPM は二つの粒子間の焼結による固体架橋の挙動を記述するもので、Potyondy と Cundall<sup>26,27)</sup> によって開発された。結合は垂直接触力とせん断力、粒子間のモーメント (図 2-9) を含む。粒子に働く垂直抗力とせん断力は次式<sup>28)</sup> で表わされる。

垂直接触力 (Normal contact force)

$$\mathbf{F}_{ij}^{b,n} = (K_{b,n} A_{ij} S_{ij,n}) \vec{n}_{ij} \quad (2.4)$$

せん断力 (Shear force)

$$\mathbf{F}_{ij}^{b,s} = (K_{b,s} A_{ij} S_{ij,s}) \vec{t}_{ij} \quad (2.5)$$

ここで  $K_{b,n}$  は固体架橋の剛性、 $A_{ij}$  は結合の断面積、 $S_{ij,n}$  は垂直方向の二粒子の重複距離である。 $K_{b,s}$  と  $S_{ij,s}$  はせん断方向の剛性と二粒子の重複距離である。

断面におけるモーメントは次式で表わされる。

$$M_{ij}^b = K_{b,n} I_{ij}^b \Delta \varphi_{ij} \quad (2.6)$$

ここで  $I_{ij}^b$  は対象軸周りの円形結合断面の慣性モーメントである。微小時間間隔、 $\Delta t$  間での二粒子間の回転角の増分  $\varphi_{ij}$  は次式で表わされる。

$$\Delta \varphi_{ij} = (\omega_i - \omega_j) \Delta t \quad (2.7)$$

接触点における二粒子の相対的な運動は、上式で計算される力とモーメントを生み、結果として固体架橋の剛性を与える。2 つの結合した粒子 ( $i$  及び  $j$ ) に働く力及びモーメントは固体架橋モデルの断面積に働く垂直応力 ( $\sigma_{ij}$ ) とせん断応力 ( $\tau_{ij}$ ) として表せる。これらの応力が式 (2.8) に示すように、架橋強度 ( $\sigma_{b,max}$  及び  $\tau_{b,max}$ ) に達すると、固体架橋は、破壊する。 $R^b$  は結合断面の半径で、このモデルにより、固体架橋の破壊シミュレーションが可能となる。

$$\sigma_{ij} = \frac{F_{ij}^{b,n}}{A_{ij}} + \frac{|M_{ij}^b|}{I_{ij}^b} R^b = \sigma_{b,max} \quad \text{OR} \quad \tau_{ij} = \frac{|F_{ij}^{b,s}|}{A_{ij}} = \tau_{b,max} \quad (2.8)$$

### 2-3-4 シミュレーション条件

シミュレーションはコヒテスタによる引張強度測定と同様の条件で行った。試料粒子は円形のセルに入れ(図 2-10(a))セルの上部から 2.66kPa の圧力をかけて充填した(図 2-10(b))。シミュレーションの状態を実験と合わせるため、空隙率が実験と同様になるまで圧密を行った。セル可動部を水平方向に動かし(図 2-10(c))粉体層が破断する状態まで計算を行った(図 2-10(d))。シミュレーションに使用したパラメータを表 2 に示す。

シミュレーションにおける粒子数を決定するにあたり、まず充填シミュレーションにおいて粒子数を増やし、粒子数が 8,000 を超えると密度が一定となることを確認した。次に粉体層の直径と高さの比を実験と合わせ、計算時間が適切となる条件を考慮し、粒子数は 10,000 に決定した。決定した粒子数に合わせ、セルの直径は 0.5mm とした。

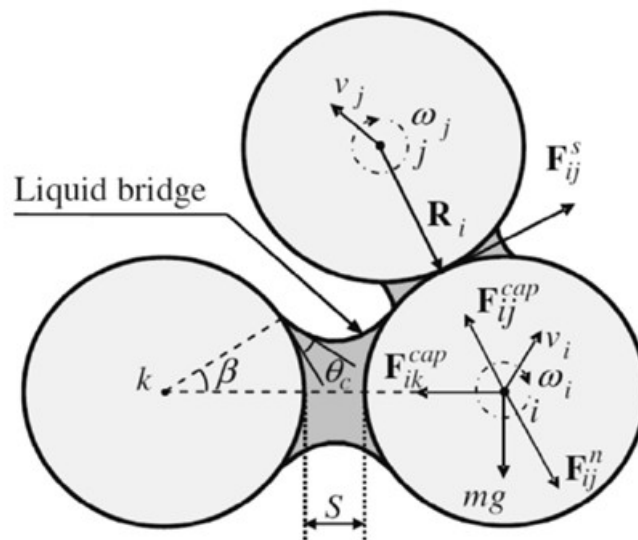


図 2-8 粒子 j の接触及び粒子 k との粒子間液架橋力により粒子 i に働く力の概要図

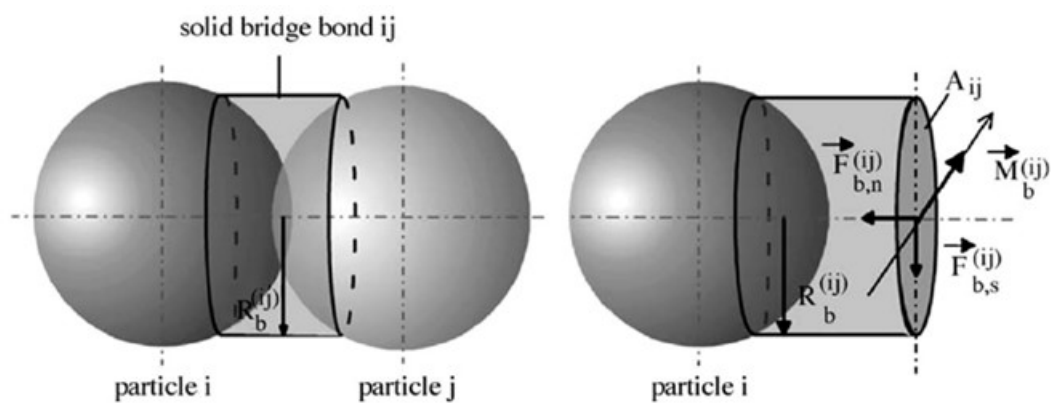


図 2-9 固体架橋モデルの概要<sup>28)</sup>

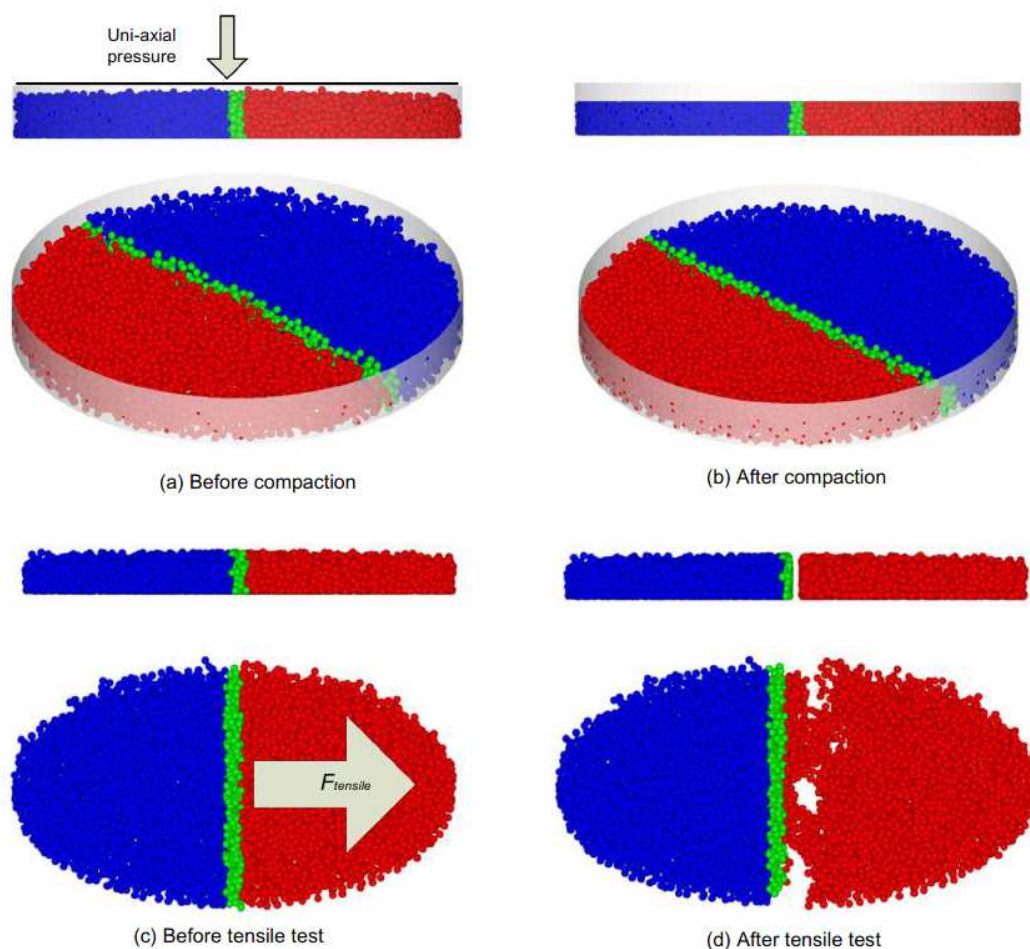


図 2-10 シミュレーション過程、充填及び引張試験

表 2-2 シミュレーションで使した主要パラメータ

Particle number	10,000
Particle diameter, $d$ ( $\mu\text{m}$ )	8.908327
Particle density, $\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$2.727 \times 10^3$
Young's modulus, $E$ (Pa)	$1.0 \times 10^3$
Sliding friction coefficient, $\mu_s$ , pp	0.3
Young's modulus, $Y$ ( $\text{Nm}^{-2}$ )	$1 \times 10^8$
Poisson's ratio, $\sigma$	0.29
Friction coefficient, $s$	0.3
Rolling friction coefficient, $r$	0.002
Normal damping coefficient, $n$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$2 \times 10^{-6}$
Cell diameter, $D$ (mm)	0.5
Cell height, $h$ (mm)	0.1
Surface tension, $\gamma$ (N/m)	0.095
Liquid contact angle, $\theta_c$ ( $^\circ$ )	0
Bond radius, ( $R^b$ )	0.7 d



### 2-3-5 シミュレーション結果

粒子径 $d$ の均一球形粒子群が、ランダムに充填され、配位数 $z$ 、空隙率 $\phi$ の粉体層の引張応力 $\sigma$ と、粒子間付着力 $F^c$ の関係は、Rumpfの式<sup>29)</sup>より次式で表される。

$$F^c = \frac{\pi d^2}{\phi z} \sigma \quad (2.9)$$

2-3-4 で述べたようにシミュレーションでの空隙率 $\phi$ は実験と同じ数値とした。配位数 $z$ はシミュレーションと測定した引張強度から導出した。導出した各温度における粒子間力 $F^c$ の計算結果を表 2-3 に示す。

表 2-3 粒子間力

$T$ (°C)	$\phi$	$z$	$\sigma$ (kPa)	$F^c$ ( $\mu$ N)
25	0.290	2.28	0.9019726878	0.3404739
300	0.248	2.4	1.947178768	0.8158865
400	0.252	2.59	2.368320897	0.9037353
500	0.254	2.62	2.530894257	0.94931
600	0.274	2.4	1.77715202	0.6737012
700	0.285	2.33	1.22429811	0.4599429
800	0.277	2.17	0.1902897556	0.0789067

粒子間力は液架橋力、固体架橋力の一方または両方によって生じる。液架橋力は固体架橋力に比べ作用距離が長いため、破断変位は主に粒子間の液架橋の作用によって決まる。破断変位と液相体積に相関があるとして液相体積を求めるため、粒子間に液架橋のみが存在する場合を想定した。つまり粒子間力 $F^c$  (表 3) から van der Waals 力を引いた値が毛細管力 $F^{cap}$ となると仮定し CFM によって液相の体積を導出した。結果を表 2-4 に示す。

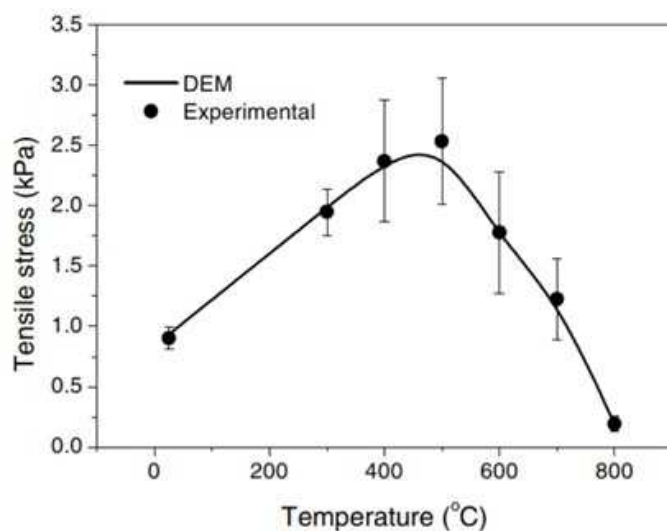
表 2-4 CFM によって導出した液相体積

$T$ (°C)	$F^{cap}$ ( $\mu$ N)	Liquid volume, $V$ ( $\text{cm}^3$ )
25	0.324474	8.62
300	0.799887	29.44
400	0.887735	41.38
500	0.93331	50.55
600	0.657701	21.23
700	0.443943	12.14
800	0.062907	0.25

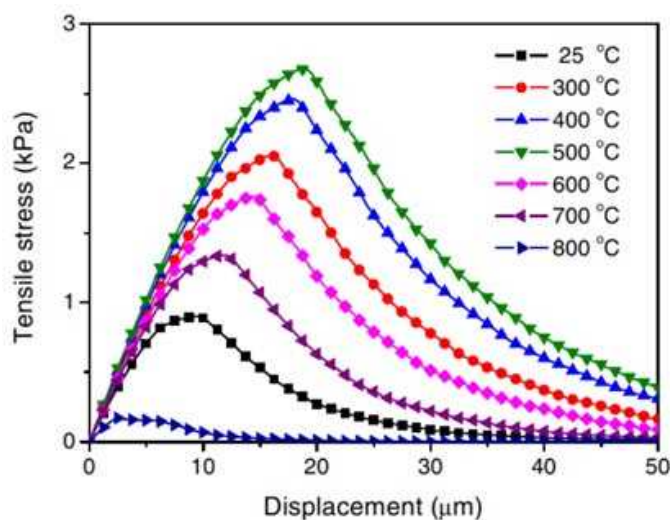
図 2-11(a)に、DEM シミュレーション及び実験による引張強度の温度依存性を示す。液相体積は実験結果で得られた破断変位に対して相関を持つとして適切な液相量を求め直し次式が得られた。破断変位に対する液相体積を図 2-12 に示す。

$$y = 0.007 * x^3 \quad (2.10)$$

引張強度は実験とシミュレーションが良好に一致した。図 2-11(b)にシミュレーションによる引張応力と可動部変位を示す。引張強度と異なり実験とシミュレーションが必ずしも一致せず、特に 300°C で変位が実験結果より大きくなった。この実験結果より、炉内温度によっては固体粒子間架橋力が作用することが考えられる。



(a)



(b)

図 2-11 (a) 実験及び DEM シミュレーションの引張強度  
(b) CFM に基づく引張応力対破断変位

以上の検討から、各温度での最終的な液架橋力、固体架橋力を表 2-5 に示す。液架橋体積  $\gamma$  と、固体架橋係数  $k_b$  について、温度の関数として次式が得られた。

$$\gamma(T) = -0.00975 + 0.00852T + 1.52552e^{-4}T^2 + 5.97816e^{-7}T^3 + 5.24036E^{-10}T^4 \quad (2.11)$$

$$k_b(T) = 0.06184 + 0.00992T + 2.02773E^{-5}T^2 + 9.38567E^{-9}T^3 \quad (2.12)$$

この関数による CFM-BPM に基づく DEM シミュレーションの結果として得られた引張応力対可動部変位を図 2-13 に示す。シミュレーション結果は実験結果と良く一致した。炉内温度の増加に伴い粉体層の相変化は 3 つの段階があると考えられる。

- (4) 25~300°C、水分の揮発による固体架橋の生成
- (5) 300~700°C、融点を超過したことによる液架橋の生成
- (6) 700~800°C、揮発による液架橋の減少

この結果、液架橋体積が最も多い 500°C で最大強度が観察され、それ以上の温度では液相の揮発により強度が低下すること、固体架橋が最も生成する 300°C では変位量が小さくなる現象が説明できた。また 2-2-2 で灰試料特性より考察した相変化と同様の変化となった。温度の差は各分析装置の測定条件（測定温度における保持時間や試料量）の違いにより生じた可能性が考えられる。

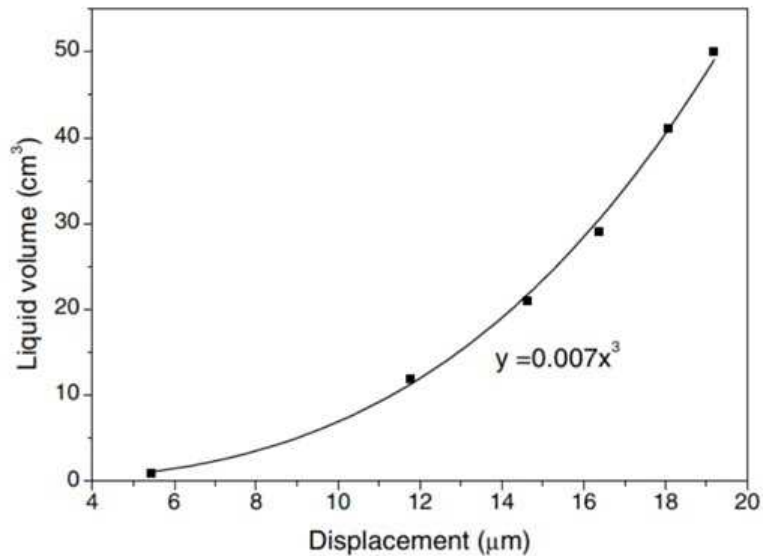


図 2-12 破断変位に対する液相体積

表 2-5 シミュレーションに使用した液相量及び固相架橋剛性

$T$ (°C)	Solid bridge stiffness, $k_b$ ( $10^{12}$ N/m <sup>3</sup> )	Liquid volume, $V$ (cm <sup>3</sup> )
25	0.3392	0.14
300	1.1608	0.42
400	1.498	3.93
500	1.6428	9.48
600	0.4904	8.97
700	0.0052	12.01
800	0.0004	0.24

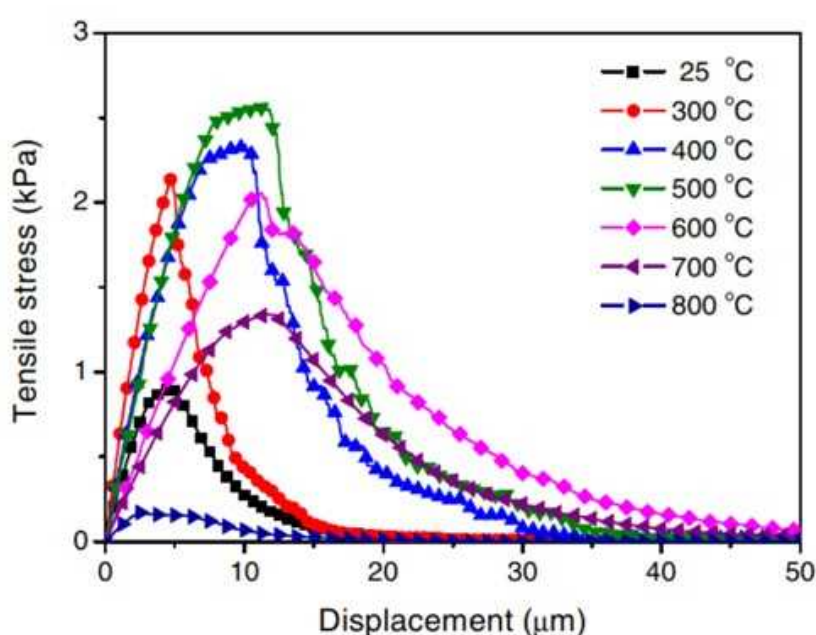


図 2-13 CFM-BPM に基づく引張応力対破断変位

#### 2-4 第 2 章結言

バイオマス燃焼灰の引張強度に温度が及ぼす影響を確認するため、CFM-BPM に基づく DEM シミュレーションを行った。実験結果を踏まえパラメータを決定した CFM-BPM を使用し灰粒子間の付着力をモデル化した。その結果、300°Cまでは固体架橋により、500°Cまでは生成液架橋による強度増加が、それ以上の温度では、生成液架橋の揮発により強度と変位量が減少することを定量的に解析できた。この結果は、熱重量分析結果等とも一致した。DEM シミュレーションによって得られたミクロ的情報から、パーム残渣を 820°Cで燃焼した灰の炉内温度による引張強度の変化について、3 段階の相変化によるものとして説明ができた。

以上より環境温度の変化に伴う粉体層の個々の粒子間力の変化を DEM により説明できることを示した。

## 2-5 引用・参考文献

- 1) Kamiya, H.; Kimura, A.; Tsukada, M.; Naito, M. Analysis of the high-temperature cohesion behavior of ash particles using pure silica powders coated with alkali metals, *Energy Fuels*, 2002, 16, 457-461.
- 2) Kamiya, H.; Kimura, A.; Yokoyama, T.; Naito, M.; Jimbo, G. Development of a split-type tensile-strength tester and analysis of mechanism of increase of adhesion behavior of inorganic fine powder bed at high-temperature conditions, *Powder Technol.*, 2002, 127, 239-245.
- 3) Mikami, T.; Kamiya, H.; Horio, M. Numerical simulation of cohesive powder behavior in a fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.*, 1998, 53, 1927-1940.
- 4) Tsukada, M.; Yamada, H.; Kamiya, H. Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures, *Adv. Powder Technol.*, 2003, 14, 707-717.
- 5) Tsukada, M.; Kawashima, K.; Yamada, H.; Yao, Y.; Kamiya, H. Analysis of adhesion behavior of waste combustion ash at high temperatures and its control by the addition of coarse particles, *Powder Technol.*, 2008, 180, 259-264.
- 6) Horiguchi, G.; Fujii, R.; Yamauchi, Y.; Okabe, H.; Tsukada, M.; Okada, Y.; Kamiya, H. Toward Stable Operation of Coal Combustion Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Prevent Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels*, 2018, 32, 13015-13020.
- 7) Gao, J.; Matsushita, M.; Horiguchi, G.; Fujii, R.; Tsukada, M.; Okada, Y.; Kamiya, H. Toward Stable Operation of Sewage Sludge Incineration Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Suppress Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels*, 2019, 33, 9363-9366.
- 8) Ito, M.; Horiguchi, G.; Hariu, T.; Ito, A.; Kamiya, H.; Okada, Y. Controlling fly ash adhesion at high temperatures via porosity effect. *Powder Technol.* 2020, 374, 492-495.
- 9) G. Horiguchi, R. Fujii, Y. Beppu, H. Kamiya, Y. Okada, Understanding the Mechanism of Particle Adhesion in High-Temperature Combustion Induced by Sodium and Potassium: Use of a Synthetic Ash Strategy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59, 16185-16190.
- 10) Horiguchi, G.; Kamiya, H.; García-Triñanes, P. Evaluation and control of the adhesiveness of cohesive calcium carbonate particles at high temperature, *Adv. Powder Technol.*, 2021, 32, 283-289.
- 11) Horiguchi, G.; Beppu, Y.; Yoshinaga, K.; Kamiya, H.; Okada, Y. Mechanistic Determination of the Role of Aluminum in Particle Adhesiveness at High Temperatures Induced by Sodium and Potassium Using a Synthetic Ash Strategy, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9, 3727-3734.
- 12) Abe, S.; H. van Gent, Urai, J.L. DEM simulation of normal faults in cohesive materials, *Tectonophysics*, 2012, 512, 12-21.
- 13) Antonyuk, S.; Khanal, M.; Tomas, J.; Heinrich, S.; Mörl, L. Impact breakage of spherical granules: experimental study and DEM simulation, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, 2006, 45, 838-856.

- 14) Galindo-Torres, S.A.; Pedroso, D.M.; Williams, D.J.; Li, L. Breaking processes in three-dimensional bonded granular materials with general shapes, *Compt. Phys. Commun.*, 2012, 183, 266-277.
- 15) Delenne, J.-Y.; Soulié, F.; El Youssoufi, M.S.; Radjai, F. From liquid to solid bonding in cohesive granular media, *Mech. Mater.*, 2011, 43, 529-537.
- 16) Gröger, T.; Tüzün, U.; Heyes, D.M. Modelling and measuring of cohesion in wet granular materials, *Powder Technol.*, 2003, 133, 203-215.
- 17) Alobaid, F. An offset-method for Euler-Lagrange approach, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, 138, 173-193.
- 18) Gera, D.; Gautam, M.; Tsuji, Y.; Kawaguchi, T.; Tanaka, T. Computer simulation of bubbles in large-particle fluidized beds, *Powder Technol.*, 1998, 98, 38-47.
- 19) Yang, R.Y.; Zou, R.P.; Yu, A.B. Computer simulation of the packing of fine particles, *Phys. Rev. E*, 2000, 62, 3900-3908.
- 20) Yang, R.Y.; Yu, A.B.; Choi, S.K.; Coates, M.S.; Chan, H.K. Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction, *Powder Technol.*, 2008, 184, 122-129.
- 21) Tong, Z.B.; Yang, R.Y.; Yu, A.B.; Adi, S.; Chan, H.K. Numerical modelling of the breakage of loose agglomerates of fine particles, *Powder Technol.*, 2009, 196, 213-221.
- 22) Rabinovich, Y.I.; Esayanur, M.S.; Moudgil, B.M. Capillary force between two spheres with a fixed volume liquid bridge: theory and experiment, *Langmuir*, 2005, 21, 10992-10997.
- 23) Lambert, P.; Chau, A.; Delchambre, A.; Regnier, S. Comparison between two capillary forces models, *Langmuir*, 2008, 24, 3157-3163.
- 24) Lian, G.P.; Thornton, C.; Adams, M.J. A theoretical study of the liquid bridge forces between 2 rigid spherical bodies, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, 161, 138-147.
- 25) Liu, P.Y.; Yang, R.Y.; Yu, A.B. DEM study of the transverse mixing of wet particles in rotating drums, *Chem. Eng. Sci.*, 2013, 86, 99-107.
- 26) Potyondy, D.O.; Cundall, P.A. A bonded-particle model for rock, *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.*, 2004, 41, 1329-1364.
- 27) Cundall, P.A.; Strack, O.D.L. A discrete numerical model for rock, *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.*, 2004, 41, 1329-1364.
- 28) Antonyuk, S.; Khanal, M.; Tomas, J.; Heinrich, S.; Morl, L. Impact breakage of spherical granules: experimental study and DEM simulation, *Chem. Eng. Process.*, 2006, 45, 838-856.
- 29) Rumpf, H. *The strength of Granules and Agglomerates*, Interscience, New York, 1962.

## 第3章 高温せん断強度測定装置の開発による灰と熱交換器等の間の付着力の定量化

### 3-1 第3章緒言

第2章で述べた通り灰の粒子間の付着に対する評価方法は発展している<sup>1)</sup>。しかし実際のボイラの灰付着に対するアプローチを考えると、第1章で述べた通り熱交換器等に対する付着力と付着灰内部の付着力は異なる<sup>2)</sup>ことから、高温環境で熱交換器や壁面等の異なる材料の平板等に対する灰粒子の付着力を定量化する手法が必要である。また、熱交換器等表面から灰粒子層、燃焼ガス層の温度分布を模擬した試験方法の確立も重要である。

そこで、新しい灰付着力の定量化手法として、コヒテスタを元に、高温環境下で温度制御した平板と粉体層との間に働くせん断強度を測定できる装置（シアテスタ）を開発した。

### 3-2 実験

#### 3-2-1 灰試料特性

灰試料にはバイオマス燃焼プラントで採取したフライアッシュを使用した。

試料の特性を把握するため、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-ES, Shimadzu, ICPS-8100）で化学組成、レーザー回折散乱法（Horiba, LA-950）で粒度分布、示差熱・重量測定装置（TG-DTA, Rigaku, Thermo plus EVO TG8120）及び熱機械特性測定装置（TMA, Rigaku, TMA8310）で熱特性、高温 X 線回折装置（XRD, Rigaku, SmartLab and RINT-2000）で結晶構造、加熱ユニット付き FE-SEM<sup>3)</sup>で粒子形態変化を測定した。また熱力学平衡計算（Factsage ver.6.2）で組成や相の変化を予測した。

熱特性は、試料をアルミナパンに充填し、大気雰囲気下で、昇温速度を 10°C/min とし、室温から 1000°C の範囲で測定した。

結晶構造は、室温で観察後、100°C から 800°C に昇温しながら 100°C 刻みで結晶構造を解析した。

粒子形態変化では室温、600, 700°C で粒子形態の変化を観察した。

#### 3-2-2 引張強度測定

灰試料の引張強度をコヒテスタ<sup>4)</sup>で測定した。炉内温度は 300, 400, 500, 600, 800°C で測定を行った。粉体層に 2.1kPa の垂直圧を 10 min 加え空間率を調整した。大気雰囲気下で所定温度まで 10°C/min で昇温させ、目標温度に達した後 60min 保持し、セル可動部を水平方向に引張り粉体層にかかる応力を測定した。最大応力を引張強度と定義した。

炉内温度が 500°C のとき粉体層が破断せず、引張強度を測定できなかった。したがって保持時間を 10min に変更し各炉内温度で引張強度を測定した。

### 3-2-3 せん断強度測定

シアテストは既往の粉体層せん断応力測定の研究<sup>5,6)</sup>を参考にコヒテストの円形のセル部分を長方形のセルに変更した。長方形セルは幅及び奥行きが15.8mm、高さが16mmで、全体が可動部となっている。長方形セルの下部に金属や耐火物のテストピース（幅22mm、奥行き19mm、高さ3mm）を固定できるようになっており、金属のテストピースは空冷により炉内温度とは独立して温度制御が可能である。セル内に入れた試料はテストピース上に充填されるが、セルの外枠はテストピースと接触しない構造となっている。装置の概要模式図を図3-1(a)に、セル部の詳細模式図を図3-1(b)に、装置の外観を図3-2(a)に、セル部の外観を図3-2(b)に示す。また引張強度測定時のセルと比較したイメージを図3-3に示す。

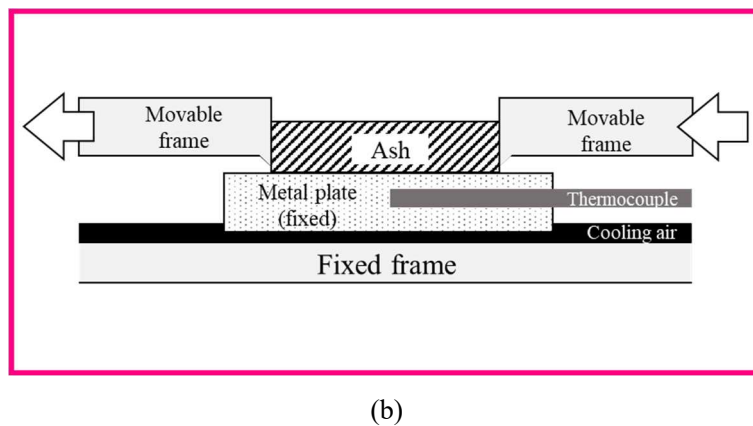
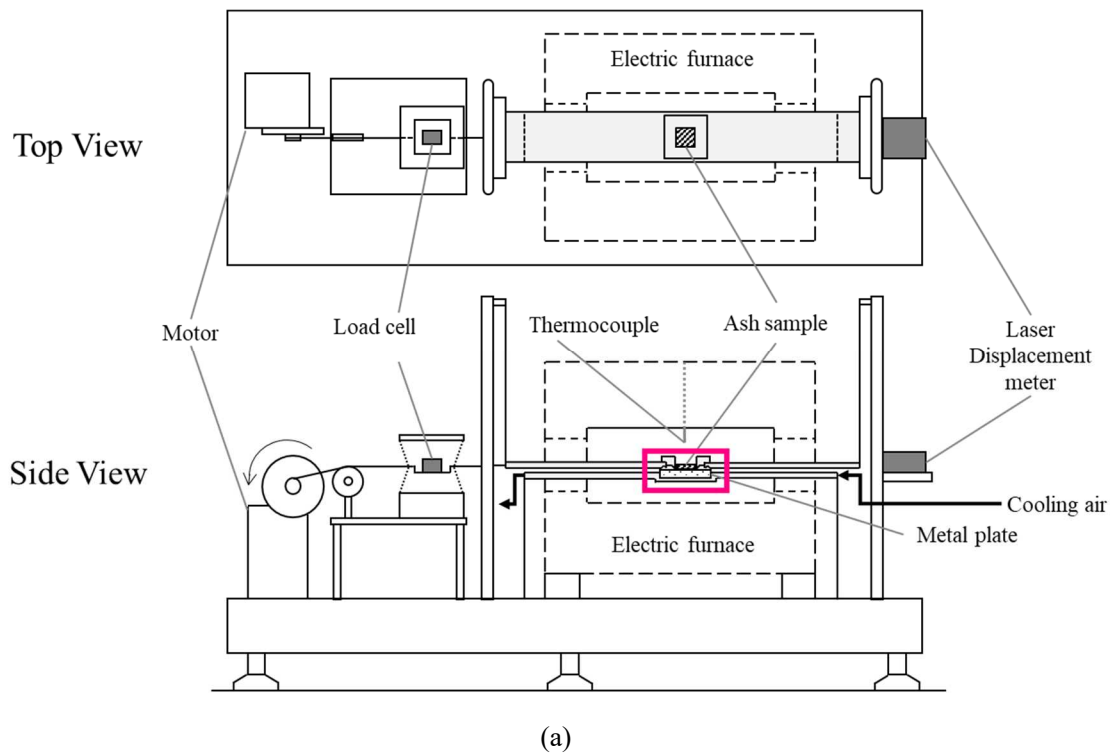
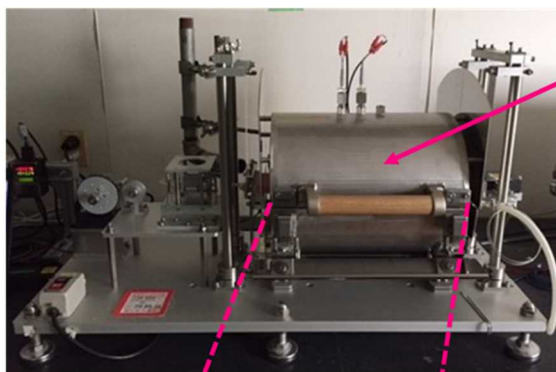


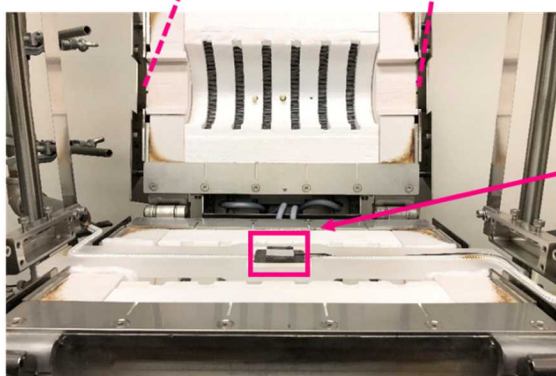
図 3-1 シアテスト (a) 装置概要、(b) セル詳細



Overview  
(Side View)



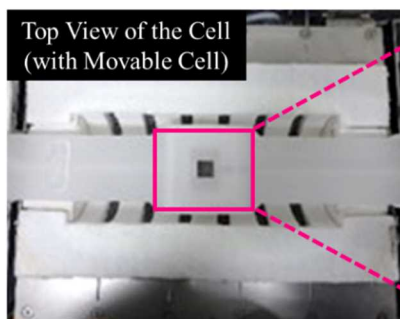
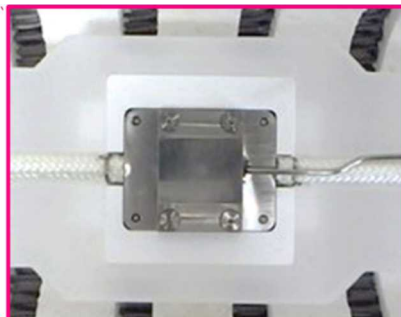
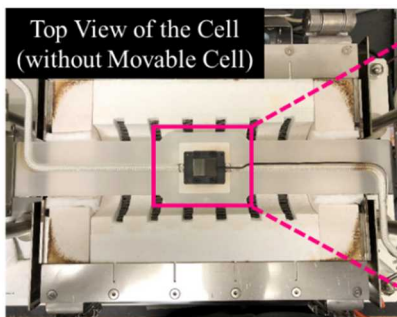
Electric Furnace (Closed)



Electric Furnace (Open)

Cell

(a)



(b)

図 3-2 シアテスタ

(a) 装置外観、(b) セル部外観

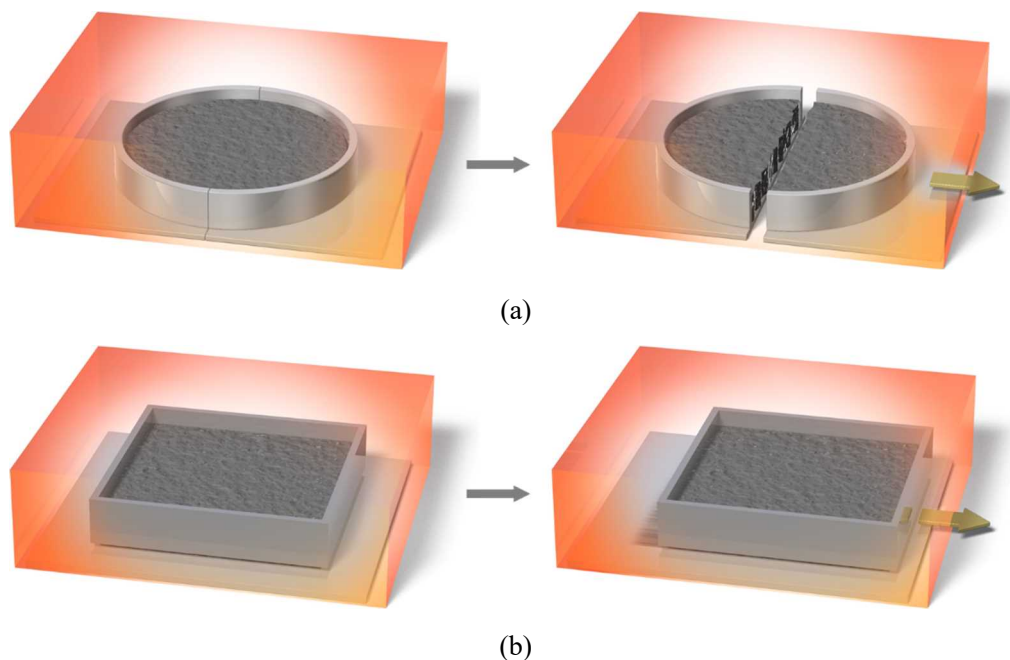


図 3-3 引張強度測定とせん断強度測定のセルの比較  
(a) 引張強度測定、(b) せん断強度測定

テストピースは実機ボイラの過熱器と同じ材質である SA213-T11 を使用して製作した。手順として、可動部を固定してからセルに灰試料を入れ、試料粉体層に 2.1kPa の垂直圧を 10 min 加え空間率を調整した。大気雰囲気下で所定温度まで 10°C/min で昇温させ、目標温度に達した後 10min 保持した。可動部の固定を解除した後セルを水平方向に引張り、金属板から粉体層が剥離する際にかかる応力を測定した。最大応力をせん断強度と定義した。炉内温度は 400, 500, 600, 800°C、金属板温度は 300, 400, 500°C で測定を行った。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 灰試料特性

室温における化学組成を表 3-1、FE-SEM 画像を図 3-4、粒度分布を図 3-4 に示す。組成としてリン、硫黄、塩素、カリウムが多く含まれた。FE-SEM 画像及び粒度分布より、一次粒径は 4~11  $\mu\text{m}$  であり、凝集体の粒径は約 100  $\mu\text{m}$  であった。

熱特性の測定結果を図 3-6 に示す。試料重量は 600°C から 700°C にかけて重量減少及び収縮が起こり、吸熱ピークも見られた。また 800°C 以上は重量減少を伴わない収縮が起きた。収縮は約 17% に達し、石炭の灰の実施例<sup>7)</sup> と比べて大きかった。

結晶構造の結果を図 3-7 に示す。室温から 600°C までの主なピークは KCl, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) であった。600°C~700°C にて KCl, CaCO<sub>3</sub> のピーク強度が低下し、CaO の強度が増加した。

各温度における FE-SEM 画像を図 3-8 に示す。600°Cでは一部の粒子の溶融や多孔質化が観察された。

熱力学平衡計算では図 3-9 の通り塩素の化合物が 571°Cで溶融する結果となった。

以上から、バイオマス燃焼灰試料は約 600~700°Cにおいて K や Cl を含む化合物の溶融や揮発、及び  $\text{CaCO}_3$  の脱炭酸により体積や重量が減少する特性を持つと考えられる。

表 3-1 バイオマス燃焼灰の化学組成

成分	含有量 (wt%)
MgO	3.23
SiO <sub>2</sub>	2.26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.86
SO <sub>3</sub>	13.95
Cl	5.61
K <sub>2</sub> O	22.71
CaO	33.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08

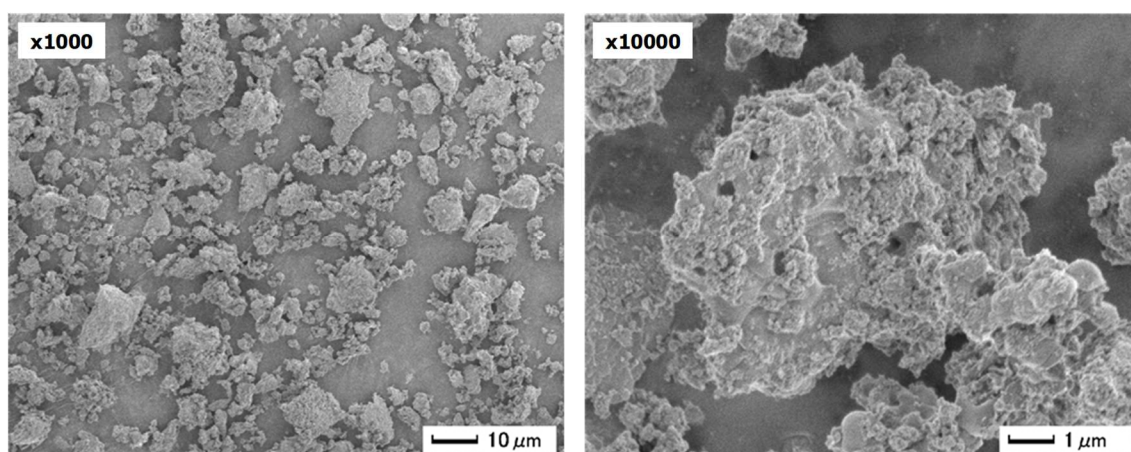


図 3-4 バイオマス燃焼灰の FE-SEM 画像

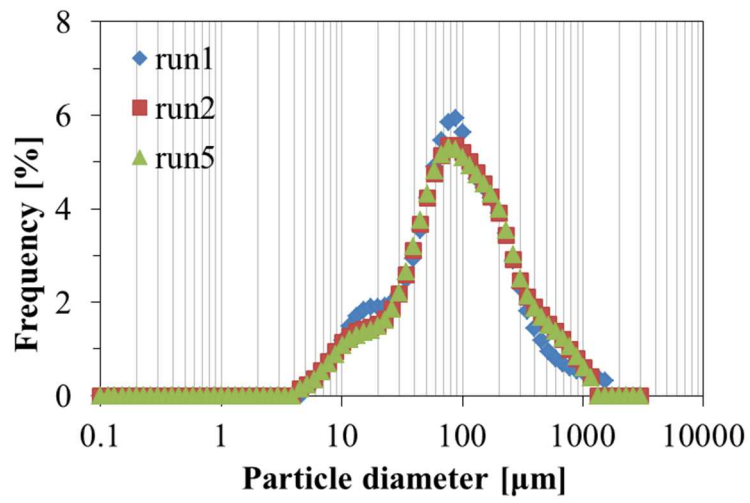


図 3-5 バイオマス燃焼灰の粒度分布

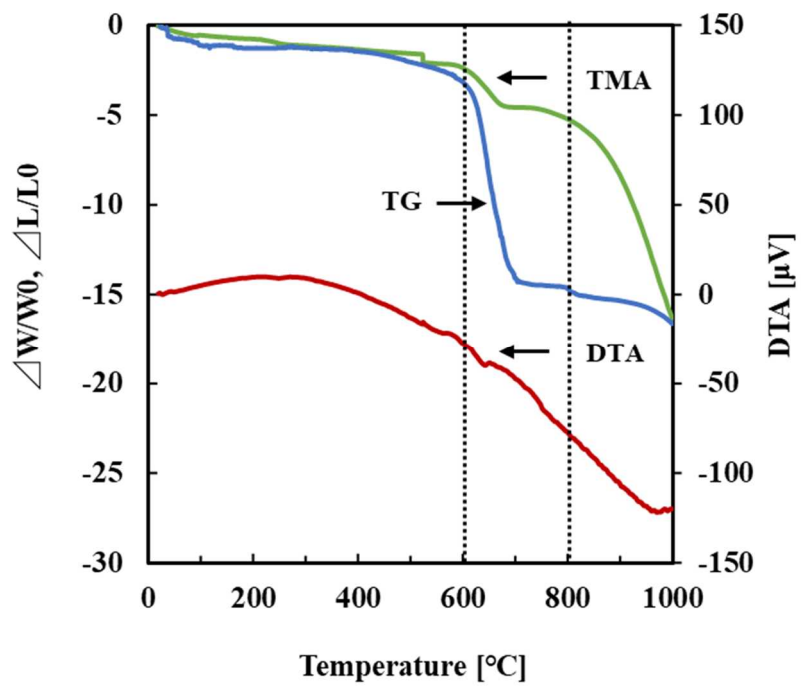


図 3-6 バイオマス燃焼灰の熱特性

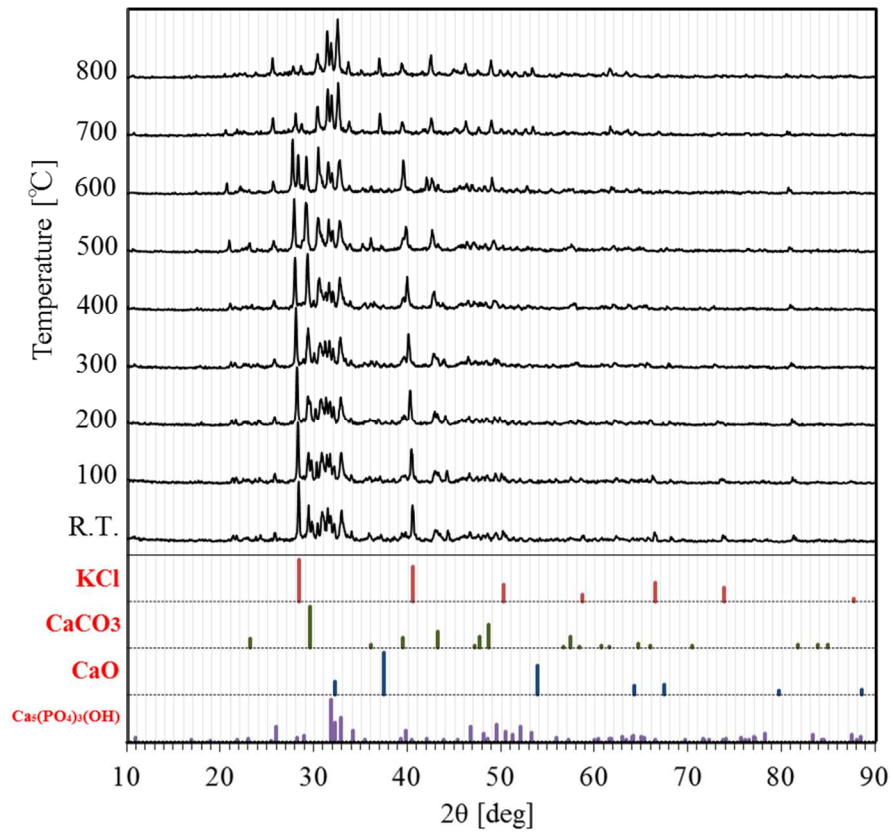
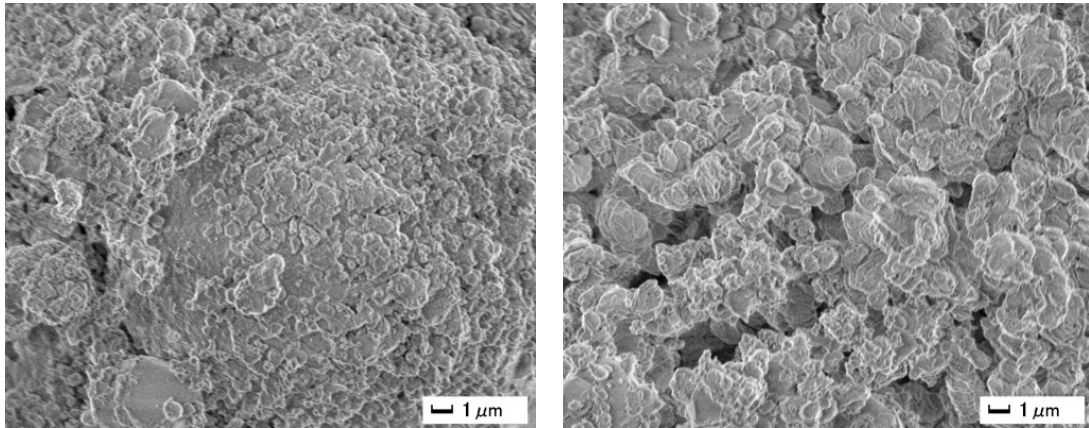
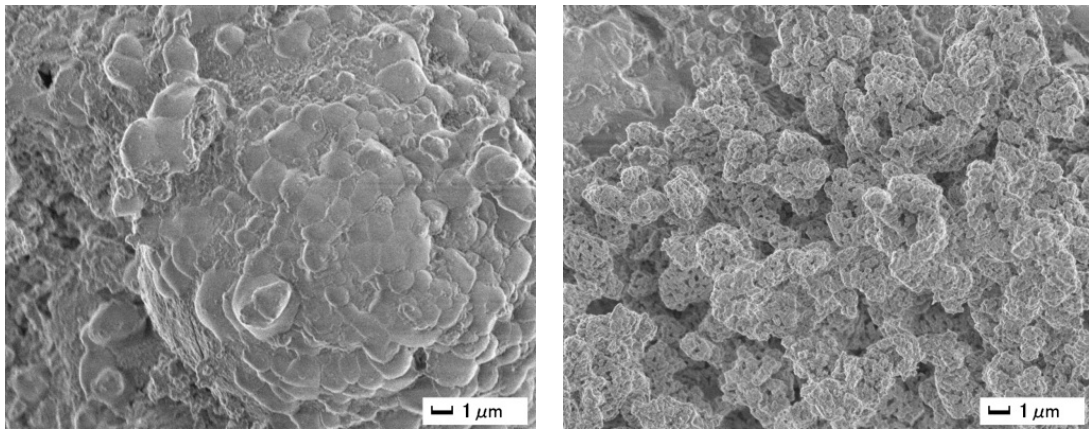


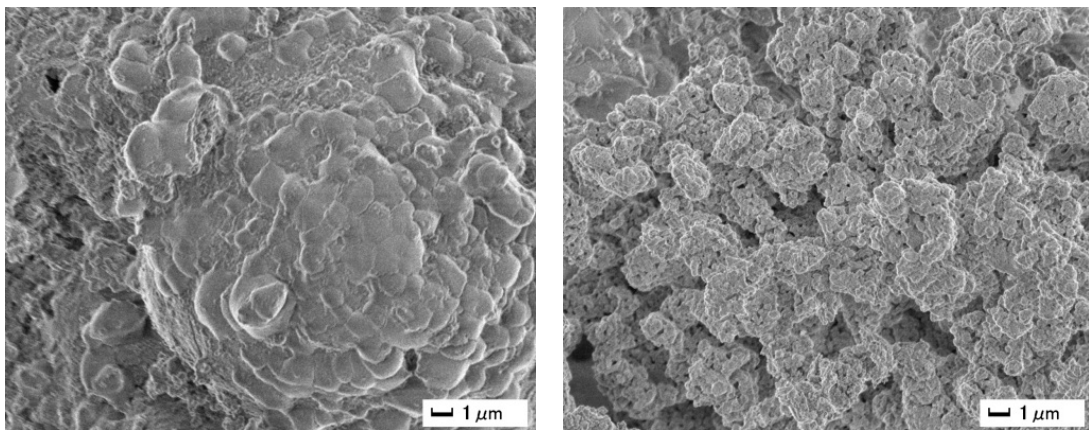
図 3-7 バイオマス燃焼灰の結晶構造



室温



600°C



700°C

図 3-8 バイオマス燃焼灰の粒子形態変化

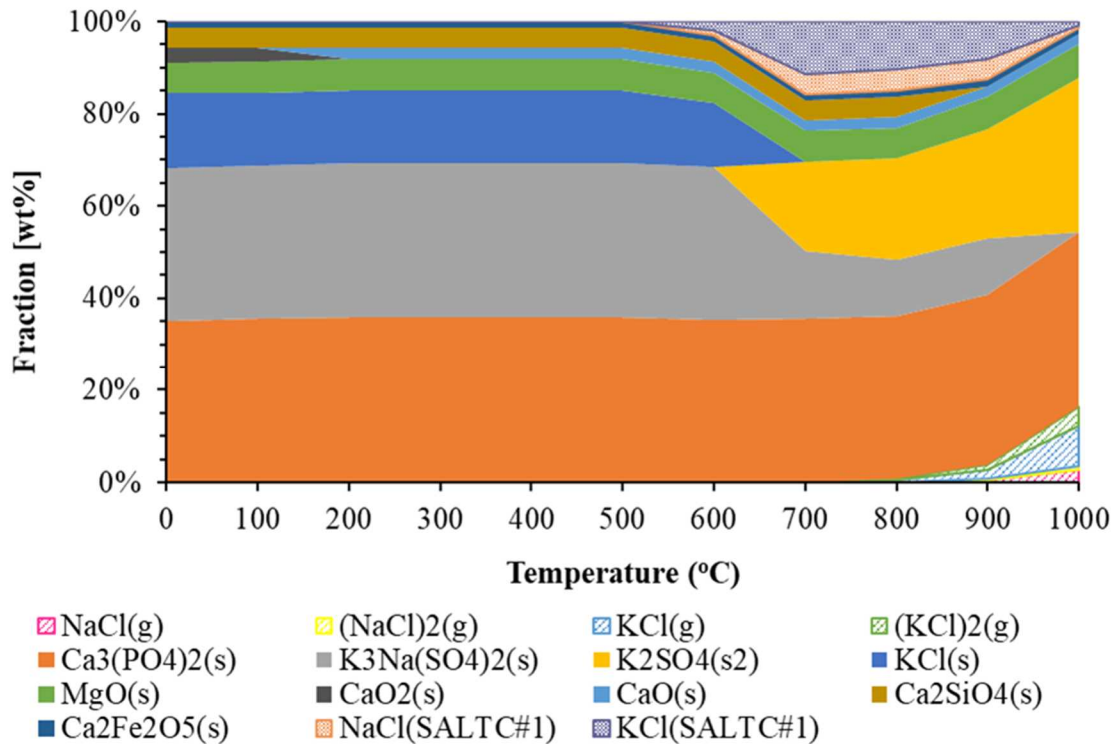


図 3-9 バイオマス燃焼灰の熱力学平衡計算結果

### 3-3-2 引張強度測定

炉内温度対引張強度を図 3-10 に、試験後にセルから取り出した灰試料の外観を図 3-11 に示す。図 3-10 より保持時間に関わらず炉内温度 600, 800°Cでは炉内温度 400°Cと比べ引張強度が低い値を示した。3-3-1 に示した灰試料の分析から 600°C付近で液相生成が推測され、図 3-8 より炉内温度の上昇に伴い試料が収縮し試料が固化している様子が見られたが、引張強度の増加として表れなかった。これは、炉内温度 600, 800°Cの試験時において試料が完全に破断するために必要な応力よりもセル可動部から試料が剥がれる応力の方が小さく、測定した引張強度は試料の引張強度ではなく剥離する際の応力を測定していたことが考えられる。

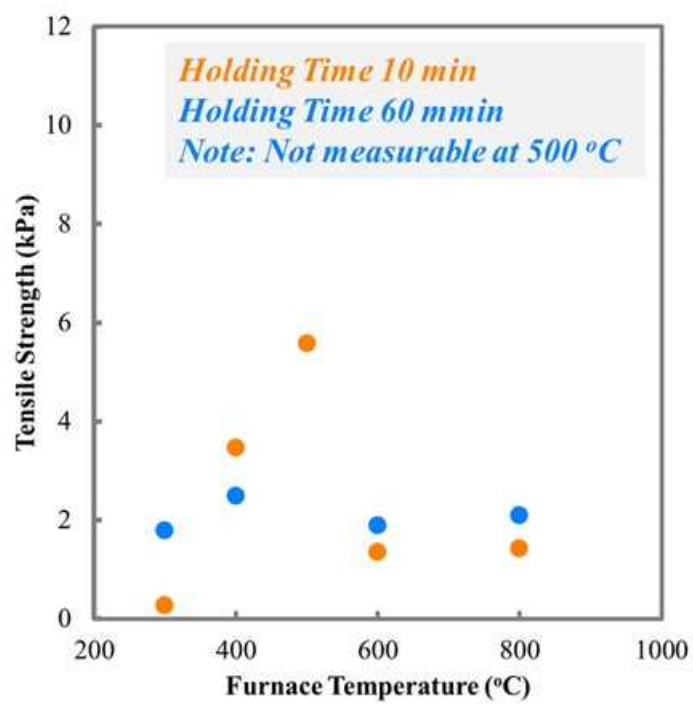


図 3-10 バイオマス燃焼灰の引張強度

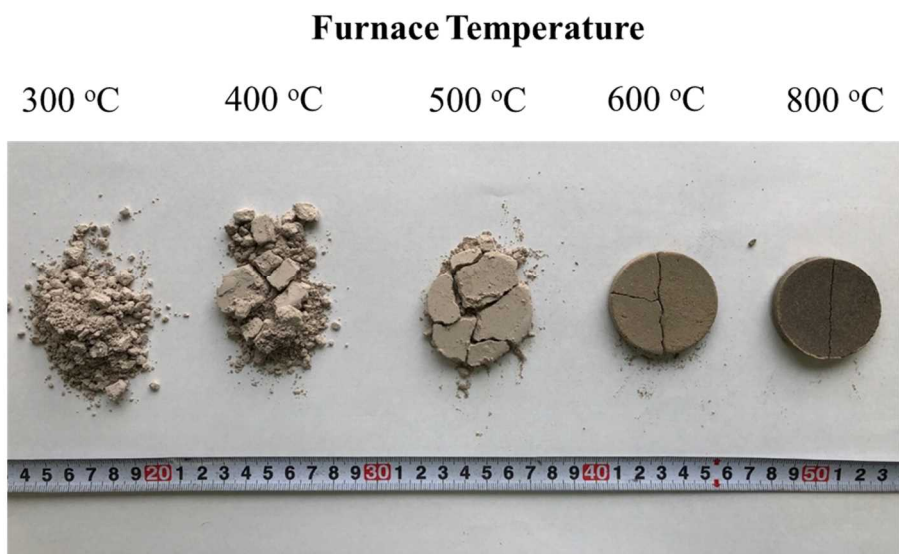


図 3-11 引張強度測定後に取り出した試料の外観



### 3-3-3 せん断強度測定

炉内温度対せん断強度を図 3-12 に示す。引張強度は炉内温度 600, 800°C のとき 400°C 比べて増加しなかったが、せん断強度は炉内温度の上昇に伴い増加した。また金属板温度が高いほどせん断強度が高い値を示した。3-2-1 に示した灰試料の分析から、温度の上昇に伴い液相が生成し、灰試料と金属板との間に液架橋が生じることでせん断強度が増加した可能性が考えられる。Laximinarayan ら<sup>8,9)</sup> も灰付着環境を模擬した付着力の定量化に取り組んでおり、結果から付着物の外表面に生成した熔融層が付着物の空孔を通して管側に到達し、液相焼結を生じて引張強度が増加したと考察している。金属板温度が低いほどせん断強度が低い結果となったことから、ボイラ運用上の灰付着対策としてはガス温度より熱交換器表面温度が重要なパラメータとなることが考えられる。

試験後に取り出した灰試料の外観を図 3-13 に示す。図 3-13 より灰試料は引張強度測定の時と同様に温度の上昇に伴い収縮している様子が見られた。シアテストのセル形状は試料の収縮によらずせん断応力が測定できる機構となっており、このことからコヒテスタの 600, 800°C の測定結果は試料が収縮した場合に引張強度が測定できない可能性を示している。コヒテスタ及びシアテストの炉内のイメージ図を図 3-15 に示す。

図 3-14 に示す通り金属板テストピース表面に残った灰試料は軽微であり、灰試料内部ではなく灰試料と金属板の間に生じたせん断強度を測定できたことを示している。

測定したせん断強度が実機ボイラにおいて付着灰を除去する際に必要な圧力の指標となり得るかを検討するため、シアテストの炉内温度及び金属板温度をボイラの運転温度と合わせてせん断強度測定を行った。また灰試料を採取した実機ボイラの過熱器管周辺の構造を再現し、灰付着物を除去するためにスートブロワを噴射した際に過熱器管表面が受ける圧力を流体解析ソフト ANSYS Fluent を用いて解析した。結果は、過熱器管表面が受けるスートブロワ圧力がせん断強度と比べて同等または高くなった。これは灰付着量が多いがスートブロワの運用によって運転を継続している実機ボイラの運用実態と見合っており、実機ボイラにおける適切なスートブロワ噴射圧力を検討する上でせん断強度測定が有効であることを示していると考えられる。

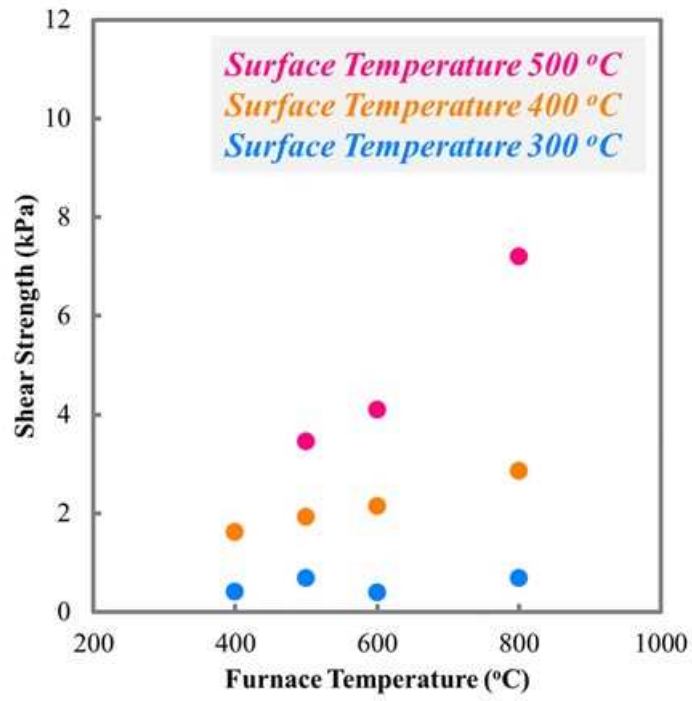


図 3-12 せん断強度

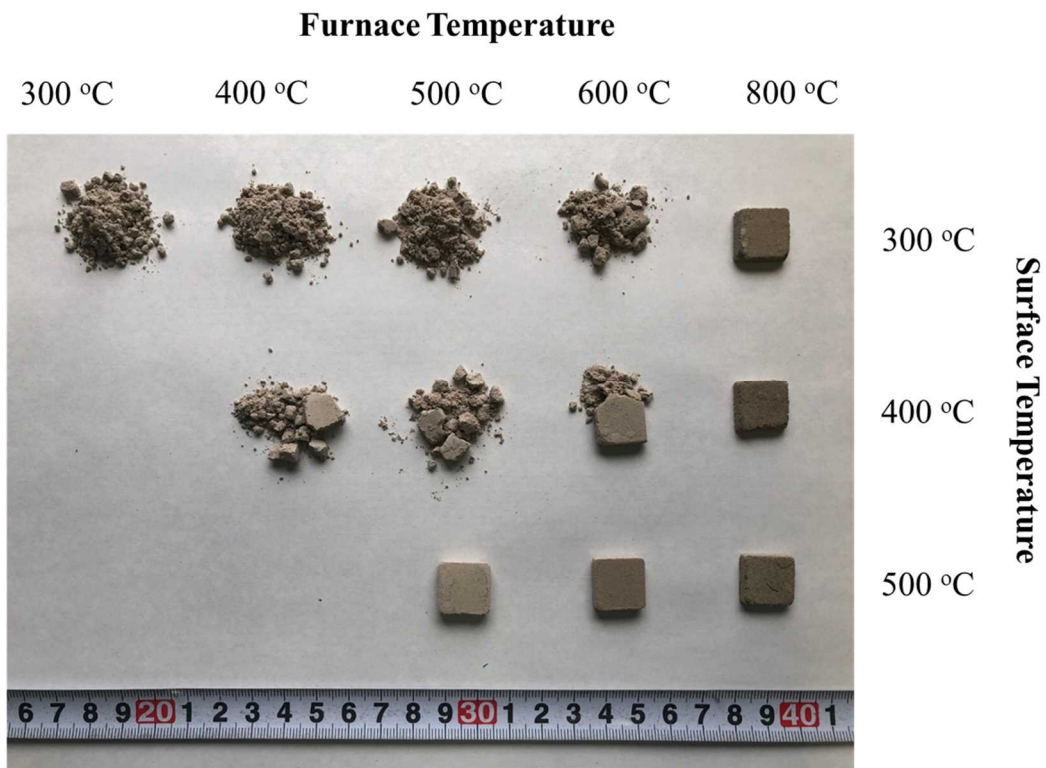


図 3-13 せん断強度測定後に取り出した灰試料の外観

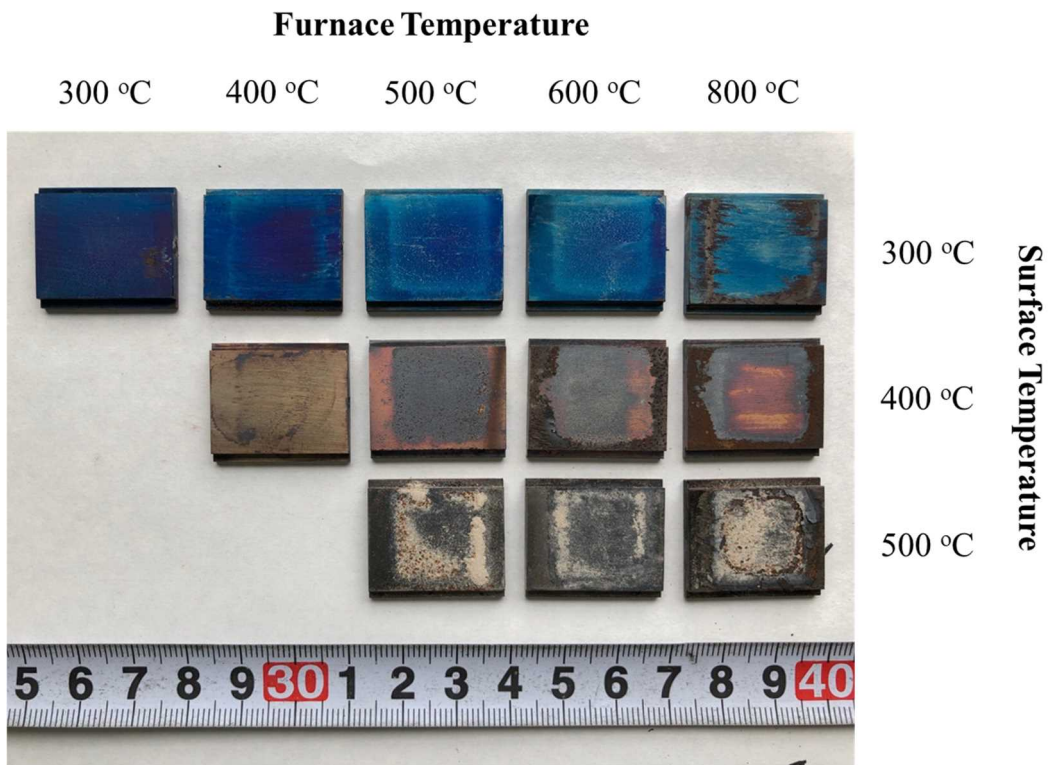


図 3-14 せん断強度測定後に取り出したテストピースの外観

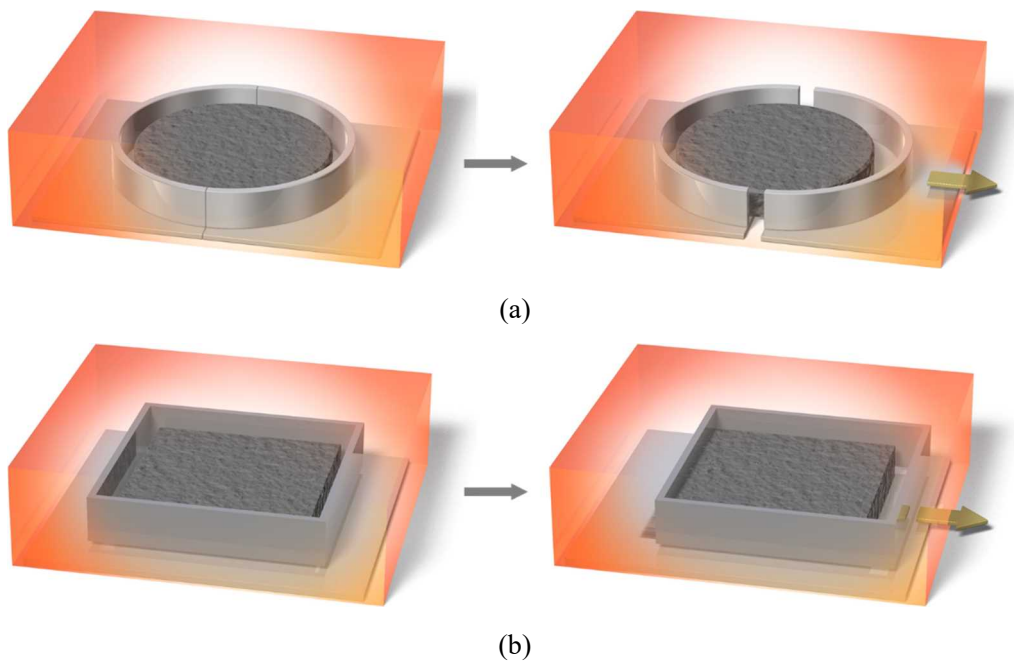


図 3-15 試料収縮時の引張強度測定とせん断強度測定のセルの比較  
(a) 引張強度測定、(b) せん断強度測定

#### 3-4 第3章結言

実機の灰付着環境を模擬した温度条件で灰と平板の間のせん断強度を測定する装置（シアテスト）を開発した。シアテストで測定した炉内温度及び金属板温度に対するせん断強度の変化は灰試料の温度特性と整合性が取れ、また実際のボイラの運用状態とも整合性が取れた。シアテストによる熱交換器に対する灰付着力の定量化は実機ボイラにおける適切なストブロウ噴射圧力を検討する上で有効であると考えられる。またコヒテストにおいて測定困難であった高温収縮性の高い灰試料の場合もシアテストではせん断強度を測定できることを示した。

### 3-5 引用・参考文献

- 1) Shao, Y.; Aoki, N.; Tong, Z., Zhong, W.; Yu, Aibing.; Kamiya, H. Numerical and experimental study of tensile stresses of biomass combustion ash with temperature variation. *Adv. Powder Technol.* 2016, 27, 215-222.
- 2) Zbogar, A.; Frandsen, F.; Jensen, P. A.; Glarborg, P. Shedding of ash deposits. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009, 35, 31–56.
- 3) M. Tsukada, H. Yamada, H. Kamiya, Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures, *Adv. Powder Technol.*, 2003, 14, 707-717.
- 4) Kamiya, H.; Kimura, A.; Yokoyama, T.; Naito, M.; Jimbo, G. Development of a split-type tensile-strength tester and analysis of mechanism of increase of adhesion behavior of inorganic fine powder bed at high-temperature conditions. *Powder Technol.* 2002, 127, 239–245.
- 5) Oshima, T.; Hirota, M. Experimental Examination in the Shear Process of Powder Bed. *KONA Powder Part. J.* 1985, 3, 63–68.
- 6) Kanaoka, C.; Hata, M.; Makino, H. Measurement of adhesive force of coal flyash particles at high temperatures and different gas compositions. *Powder Technol.* 2001, 118, 107–112.
- 7) Horiguchi, G.; Fujii, R.; Yamauchi, Y.; Okabe, H.; Tsukada, M.; Okada, Y.; Kamiya, H. Toward Stable Operation of Coal Combustion Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Prevent Adhesion of Fly Ash. *Energy Fuels* 2018, 32, 13015–13020.
- 8) Laxminarayan, Y.; Nair, A. B.; Jensen, P. A.; Wu, H.; Frandsen, F. J.; Sander, B.; Glarborg, P. Tensile Adhesion Strength of Biomass Ash Deposits: Effect of the Temperature Gradient and Ash Chemistry. *Energy Fuels* 2018, 32, 4432–4441.
- 9) Laxminarayan, Y.; Jensen, P. A.; Wu, H.; Frandsen, F. J.; Sander, B.; Glarborg, P. Deposit Shedding in Biomass-Fired Boilers: Shear Adhesion Strength Measurements. *Energy Fuels* 2017, 31, 8733–8741.

## 第4章 模擬灰の適用による高温せん断強度増加機構に及ぼす Na, K 影響の解析

### 4-1 第4章緒言

第3章でボイラにおける灰付着に対するアプローチとして熱交換器等と灰の間の付着力を定量化する装置を開発した<sup>1)</sup>。これにより熱交換器等と灰、また付着灰内部の付着力を定量化できるようになった。ここで、第1章で述べた通りバイオマス燃料は石炭等の化石燃料と比べて燃料性状の振れが大きいという特徴がある。燃料性状の振れは灰性状の振れに影響を及ぼす。燃料分析により燃料中のナトリウムやカリウムといった灰融点に影響を与える組成の含有量の変化を把握した場合に、灰付着がどの程度悪化するか検討する手段があれば、燃料管理の指標の一つとなり得て燃料の低品位化に対応する可能性が広がる。しかし実灰には多くの元素が含まれることから、どの元素がどの程度の影響を与えているか切り分けることが難しい。そこで、シリカ粒子にナトリウムまたはカリウムを被覆した模擬灰粒子を使用して、ナトリウム及びカリウムが灰付着力に与える影響を調べた。

### 4-2 実験

模擬灰はシリカ表面にナトリウムまたはカリウムを被覆した粒子で、既報の方法<sup>2-4)</sup>で調整した。イオン交換水中に約5 $\mu\text{m}$ のシリカ粒子とシュウ酸塩を混合し、120 $^{\circ}\text{C}$ で12時間加熱した後に900 $^{\circ}\text{C}$ で1時間乾燥させた(図4-1)。室温まで自然冷却し、ボールミルで凝集塊を粉碎し、100 $\mu\text{m}$ でふるい分けした。高融点の粒子を混合した場合の影響を見るため、アルミナナノ粒子(Nippon Aerosol Co., Ltd., AEROXIDE Alu 310)を乾燥状態で混合した。

模擬灰の物性について、化学組成及び粒子径をSEM-EDX(JEOL, JSM-6335F/JED-2200F)、真密度をピクノメータで確認した。模擬灰のナトリウムまたはカリウム濃度、粒子径、真密度、室温における空隙率を表4-1に示す。粒子形態を図4-2に示す。

引張強度は既報<sup>2)</sup>にて測定し、新たにせん断強度を測定した。引張強度は室温から900 $^{\circ}\text{C}$ で測定した。せん断強度は室温及び炉内温度900 $^{\circ}\text{C}$ 、金属板温度は室温及び400, 500, 600 $^{\circ}\text{C}$ で測定した。空隙率の調整はどちらも2.1kPaの荷重で10minで行い、昇温後の保持時間はどちらも10minで行った。せん断強度測定のための金属板は実機過熱器に用いられる材料の一つであるSA213-TP347H(18Cr系オーステナイトステンレス)を使用した。炉内温度900 $^{\circ}\text{C}$ 、金属板温度600 $^{\circ}\text{C}$ の条件のせん断強度測定後の金属板テストピースについて、金属板表面の化学組成をEPMA(SHIMADZU, EPMA-8050G)で分析した(図4-3)。熱力学平衡計算はFactsage ver.6.2で行った。

#### 4-3 結果と考察

Si に対する Na または K 濃度対引張強度の測定結果を図 4-4 に示す<sup>2)</sup>。まず Na または K の被覆のない模擬灰の引張強度は各炉内温度で最も低い値を示したことから、引張強度は Na または K によって生じていると言える。炉内温度の上昇に従い Na 被覆模擬灰も K 被覆模擬灰も引張強度が増加し、炉内温度 900°C では Na 被覆模擬灰は約 4.5kPa、K 被覆模擬灰は約 5.5kPa を示した。

Si に対する Na または K 濃度対せん断強度の測定結果を図 4-5 に示す。炉内温度及び金属板温度が室温のときと比べると、炉内温度 900°C、金属板温度 400, 500°C のとき模擬灰の Na または K 濃度が増加してもせん断強度は大きな増加を示さなかった。この結果から引張強度とせん断強度は異なる機構によって生じていることが考えられる。炉内温度 900°C、金属板温度が 600°C のとき、せん断強度は高い値を示し、また模擬灰の Na または K 濃度が増加するに従いせん断強度も増加した。Na と K の違いも見られ、金属板温度が 600°C のとき、Na 被覆模擬灰の方が K 被覆模擬灰より高いせん断強度を示した。例えば Na が 3wt% のときせん断強度は 15kPa であったが、K は 7wt% のときであっても 10kPa であった。炉内温度 900°C における Na 被覆模擬灰と K 被覆模擬灰の強度の違いは引張強度測定結果よりも大きかった。このことから引張強度とせん断強度は異なる機構によって生じていることが考えられる。

SiO<sub>2</sub> 及び熱力学平衡計算よりせん断強度測定で生成しうる化合物の融点を表 4-2 に示す。熱力学平衡計算よりシリカの融点は 1,723°C であるから、実験条件（炉内温度 900°C）では溶融せず、凝縮や液架橋力は生じないことが分かる。シリカがナトリウムまたはカリウムと化合し Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> または K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> を生成すると融点はシリカと比べて低下し、実験条件において溶融が起り得る<sup>5,6)</sup>。ここで熱力学平衡計算の入力に金属板の組成を含めると、金属板中のクロムが模擬灰中のナトリウムまたはカリウムと化合し、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> または K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を生成する結果となり、融点はそれぞれ 792°C、980°C であった<sup>7-10)</sup>。この Na または K と Cr の化合物は実験条件（炉内温度 900°C）において Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> は溶融するが、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> は溶融しないことを示している。せん断強度試験後のテストピースの EPMA 分析からも熱力学平衡計算結果を支持する結果が得られ、図 4-6 の通り Na 被覆模擬灰のせん断強度測定に使用した金属板のマッピングにおいてナトリウム、クロム、酸素が同じ箇所から検出された。この結果から、Na 被覆模擬灰のせん断強度測定においては、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 等の低融点の酸化物が生成し、模擬灰粒子と金属板の間に液架橋を生成することでせん断強度の増加に繋がったことが考えられる。一方で K 被覆模擬灰のせん断強度測定に使用したテストピースからはカリウムやクロムの明確な分布の偏りは見られなかった。

熱力学平衡計算結果と EMPA 分析結果から、せん断強度測定条件において、模擬灰中のカリウムは模擬灰中のシリカと主に反応し、模擬灰中のナトリウムは模擬灰中のシリカだけでなく金属板表面のクロムと反応することが考えられる。

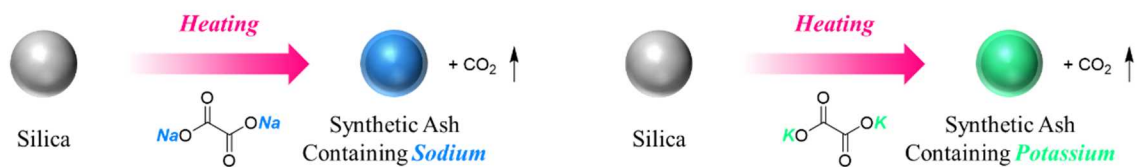


図 4-1 模擬灰調整模式図

表 4-1 模擬灰の物性

Alkali metal	Alkali concentration (wt%) <sup>a</sup>	Particle size (μm) <sup>b</sup>	Particle density (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	Porosity of powder bed <sup>d</sup>
Sodium	0.65	4.7	2414	0.669
	1.3	5.6	2258	0.657
	2.9	4.6	2270	0.708
Potassium	0.52	3.5	2245	0.671
	1.0	3.7	2410	0.610
	2.7	5.6	2290	0.712
	6.6	5.0	2339	0.739
None (Silica)	0	4.8	2305	0.633

a Measured by EDS. b Measured by SEM. c Measured by Pycnometer.

d Measured at room temperature.

表 4-2 せん断強度測定で生成し得る各化合物の融点

Alkali metal	Condition	Melting point (°C) <sup>a</sup>
None (Silica)	-	1,723 <sup>b</sup>
Sodium	without Cr	875 (Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
	With Cr	792 (Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )
Potassium	without Cr	771 (K <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> )
	With Cr	980 (K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )

a Reported value. b Calculated value.



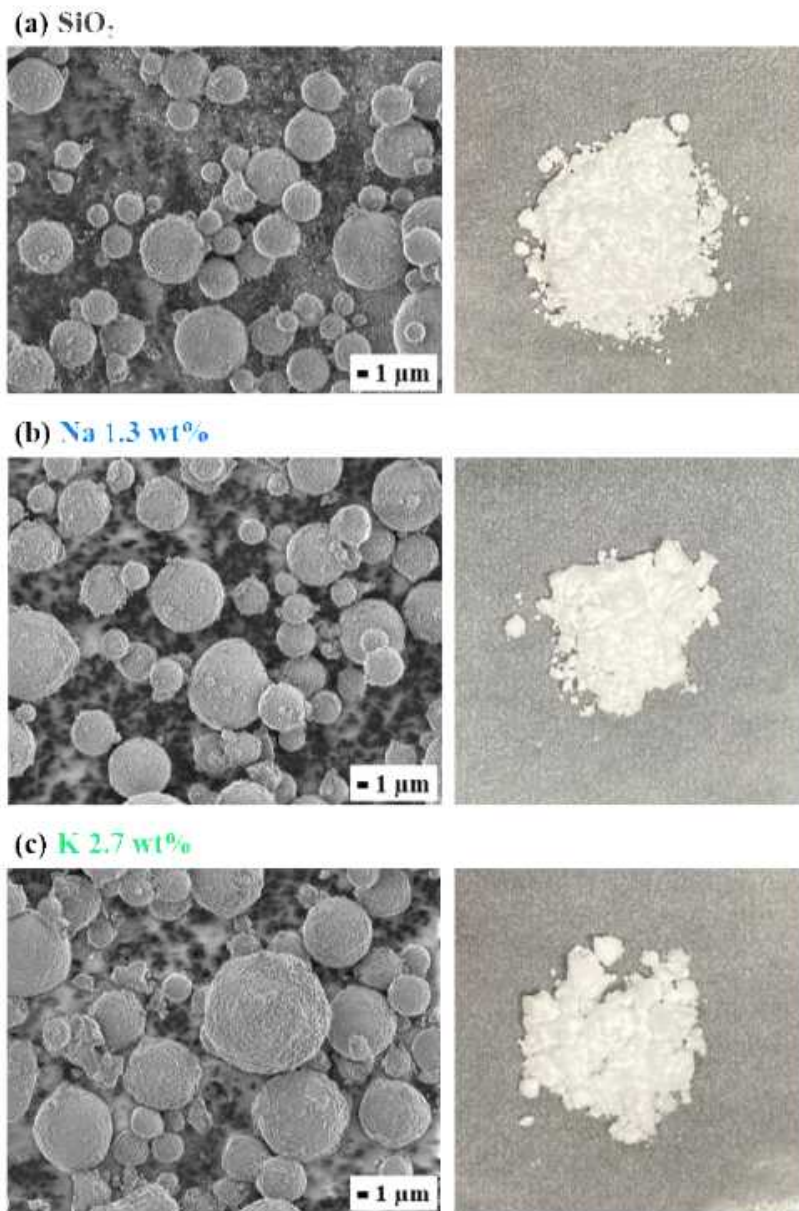


図 4-2 模擬灰の FE-SEM 画像

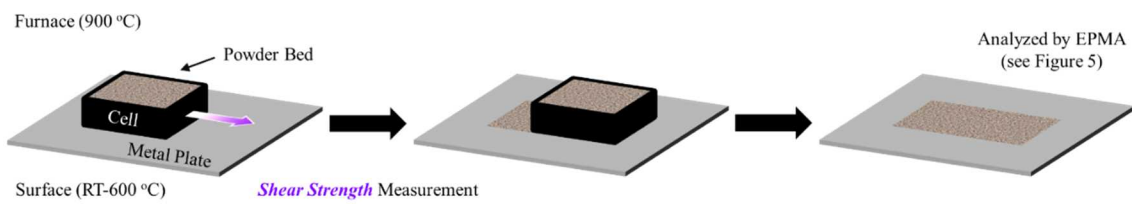


図 4-3 実験概要

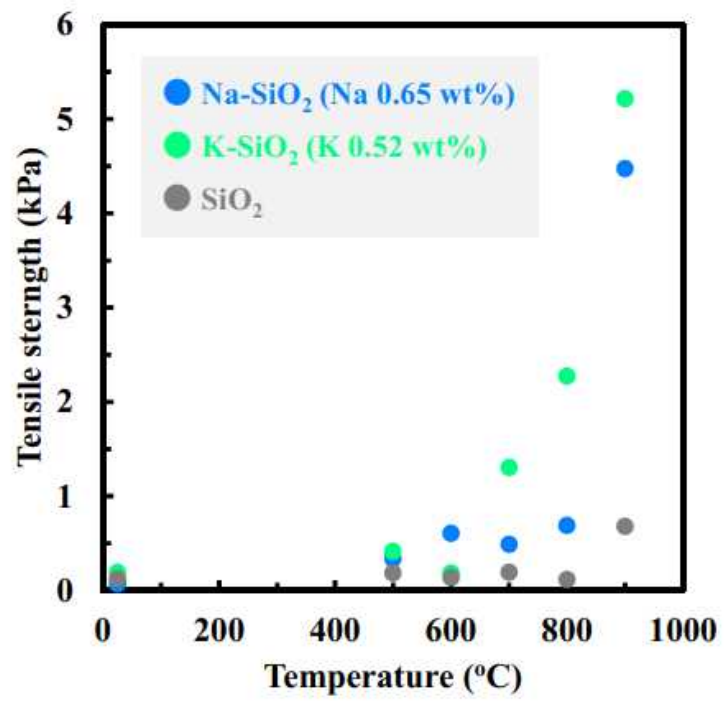
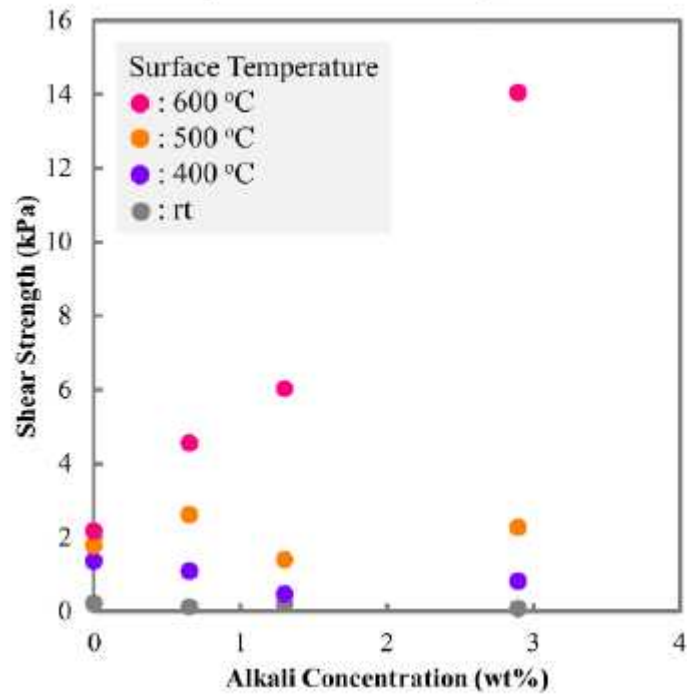


図 4-4 模擬灰の引張強度測定結果

Synthetic Ash Containing *Sodium*



Synthetic Ash Containing *Potassium*

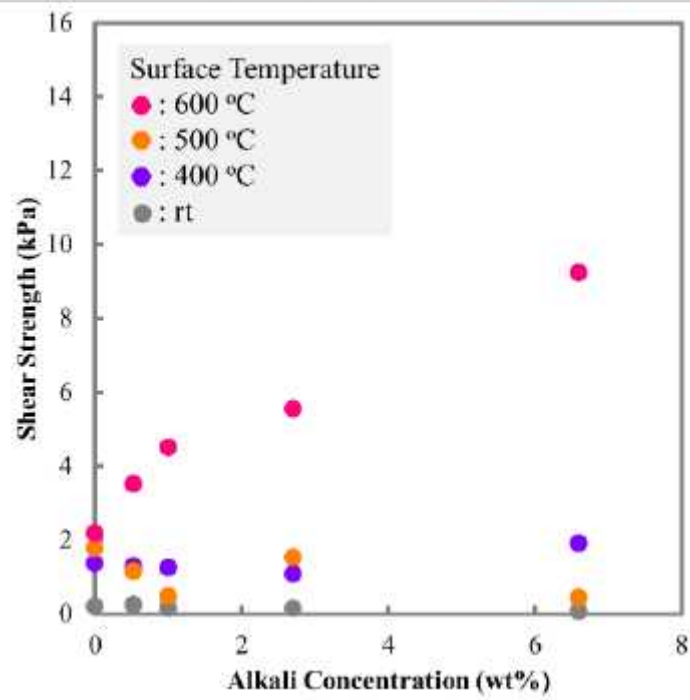


図 4-5 模擬灰のせん断強度測定結果

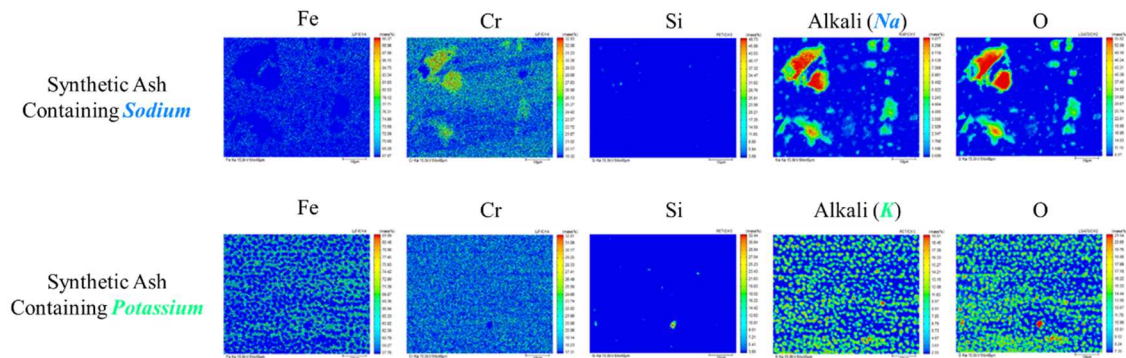


図 4-6 せん断強度測定（炉内温度 900℃、金属板温度 600℃）後  
テストピースの EPMA マッピング

高融点の粒子を混合した場合の影響から付着機構を考察するため、Na 被覆模擬灰及び K 被覆模擬灰にアルミナナノ粒子を混合し、せん断強度を測定した。炉内温度は 900℃、金属板温度は 600℃で測定を行った。金属板は SA21-TP347H を使用した。

アルミナナノ粒子を混合した実灰または模擬灰の引張強度を測定した際は、融点上昇効果と空隙率の上昇効果により引張強度は低下した<sup>2)</sup>。しかしせん断強度測定の場合は、アルミナナノ粒子の混合により、K 被覆模擬灰は 5.6kPa から 4.8kPa に低下する傾向を示したが、Na 被覆模擬灰は 6.0kPa から 14.3kPa に増加した（図 4-7）。アルミナナノ粒子の添加によってせん断強度が低下しなかった結果について、熱力学平衡計算の入力に Al を追加しても Na 被覆模擬灰系では  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  を生成する結果となったことから、アルミナナノ粒子を添加しても液相の生成が起こり得るためである可能性が考えられる。アルミナナノ粒子の添加試験からもせん断強度と引張強度を決める機構は異なることが示された。

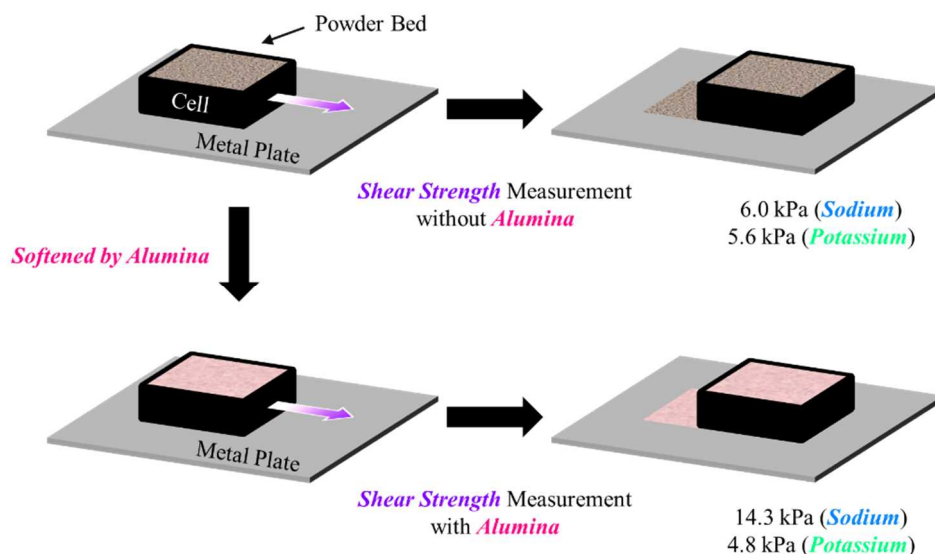


図 4-7 アルミナナノ粒子を添加した模擬灰のせん断強度

#### 4-4 第4章結言

模擬灰を用いてナトリウム及びカリウムが灰付着力に与える影響を調べた結果、同じ炉内温度 900°C のとき金属板温度を抑えることで引張強度に比べせん断強度が低い値を示したこと、また引張強度ではナトリウム覆模擬灰よりカリウム被覆模擬灰の方が高い強度を示したことに對しせん断強度ではナトリウム被覆模擬灰の方が高い強度を示したことから、引張強度とせん断強度は異なる機構で生じていることが分かった。化学分析や熱力学平衡計算から、模擬灰中のナトリウムと金属板中のクロムの化合物や、模擬灰中のカリウムと模擬灰中シリカの化合物が生成する可能性が示唆され、ナトリウム被覆模擬灰とカリウム被覆模擬灰で液相生成機構が異なるため、引張強度とせん断強度で温度特性が異なることが考えられた。

以上から、模擬灰を用いた引張強度測定及びせん断強度測定によって、特定の元素の影響を相対的に確認する方法を確立した。

#### 4-5 引用・参考文献

- 1) N. Aoki, Y. Okada, H. Kamiya, Direct Measurement of the Shear Strength of Fly Ash Powder Beds, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, 8, 18864-18868.
- 2) Horiguchi, G.; Fujii, R.; Beppu, Y.; Kamiya, H.; Okada, Y. Understanding the Mechanism of Particle Adhesion in High-Temperature Combustion Induced by Sodium and Potassium: Use of a Synthetic Ash Strategy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 16185-16190.
- 3) Horiguchi, G.; Beppu, Y.; Yoshinaga, K.; Kamiya, H.; Okada, Y. Mechanistic Determination of the Role of Aluminum in Particle Adhesiveness at High Temperatures Induced by Sodium and Potassium Using a Synthetic Ash Strategy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021, 9, 3727-3734.
- 4) Horiguchi, G.; Ito, M.; Ito, A.; Kamiya, H.; Okada, Y. Role of Phosphorus and Iron in Particle Adhesiveness at High Temperatures Using Synthetic Ashes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021, accepted, DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c05676.
- 5) Wu, P.; Eriksson, G.; Pelton, A. D. Optimization of the thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> Systems. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 2059–2064.
- 6) Ghaly, A. E.; Ergüdenler, A.; Laufer, E. Study of agglomeration characteristics of silica sand-straw ash mixtures using scanning electronic microscopy and energy dispersion X-ray techniques. *Bioresour. Technol.* 1994, 48, 127-134.
- 7) Niu, Y.; Tan, H.; Hui, S. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2016, 52, 1-6.
- 8) Li, Y. S.; Spiegel, M.; Shimada, S. Corrosion behavior of various model alloys with NaCl-KCl coating. *Mater. Chem. Phys.* 2005, 93, 217-223.
- 9) Li, Y. S.; Niu, Y.; Spiegel, M. High temperature interaction of Al/Si-modified Fe-Cr alloys with KCl. *Corros. Sci.* 2007, 49, 1799-1815.
- 10) Nielsen, H. P.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K.; Baxter, L. L., The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2000, 26, 283-298.

## 第 5 章 結言

国際的な温室効果ガス排出量の削減や脱炭素の機運が高まる中で、カーボンニュートラルであるバイオマスは石炭火力発電所の代替燃料として使用が拡大している。現在代替燃料として使用されているのは主に木質バイオマスだが、今後は賦存量が多く塩素分やアルカリ金属分の多い低品位化バイオマスの使用拡大が予測される。燃料中に塩素分やアルカリ金属分が多いと灰融点が低下し、ボイラ内部の熱交換器等に灰が付着する量が増加する。熱交換器へ灰が付着することで熱交換効率が低下し、燃料消費量を増加させて CO<sub>2</sub> 排出量の増加につながったり、排ガス煙道を閉塞させてボイラの運転停止につながる可能性がある。バイオマス燃料は塩素分やアルカリ金属分が石炭と比較して多く含まれ、燃料として使用した場合には灰付着量が増加することが考えられる。

ボイラ運用においては付着した灰は高圧蒸気を吹き付けるスートブロウ等で除去している。スートブロウの噴射圧力は過少だと灰付着が除去できず、課題だと熱交換器管を減肉させてしまうが、経験的に決められていることが多く、燃料性状が大きく変化し灰付着量が大きく変化する場合には、灰付着の程度を把握し噴射圧力を調整する必要が生じる。

灰付着は燃焼ガスまたは灰粒子が熱交換器等に付着することで発生し、付着した灰にさらに灰付着が重なることで成長する。灰の剥離は熱交換器等との界面で発生する場合と、付着灰の内部で発生する場合がある。付着灰内部より熱交換器界面の方が温度が低いこともあり、既往の研究では付着灰内部より熱交換器界面の付着力の方が弱いことが報告されている。だが実際の付着状況を実験室で模擬することが難しく、灰付着力の定量化に決まった手法はない。

灰付着力の定量化の手法として、粒子間の引張強度を測定する装置（コヒテスタ）を用いる手法が発展している。測定した引張強度の評価は実験的手法により説明されてきたが、粒子間力を構成する力が炉内温度によってどのように変わるかを説明することは難しかった。そこで第 2 章では、バイオマス燃焼灰に既存の粉体層の高温引張試験を適用した。得られた結果について離散要素法を適用し、温度によって引張強度や破断変位が変化する要因として、粒子間の液相生成効果、固体架橋生成効果を解析した。離散要素法にはバイオマス燃焼灰の温度による付着性の変化を反映したモデルを組み込み、実験結果を説明することができた。

より実機の付着状況を模擬した付着力の定量化手法を検討し、第 3 章では高温環境内で温度制御した金属平板や耐火物から灰粉体層を剥離する際にかかるせん断応力を測定する装置を新たに開発した。開発した装置によって、灰と熱交換器等の表面の間の付着力を定量化することが可能となった。結果は灰の試料分析から説明ができ、また実機の付着状況を模擬していることを流体解析から確認した。

バイオマス燃料灰が組成が複雑で特定元素の影響の把握が難しいことに対し、第 4 章ではシリカ粒子にナトリウムまたはカリウムを被覆した模擬灰を使用し、せん断強度を測定

した。結果はナトリウムとカリウムで異なる強度を示し、特定の元素の影響を相対的に確認する方法を確立した。試験後の分析、引張強度の測定結果との比較、アルミナナノ粒子を添加した場合との比較によって、灰試料粉体層間の引張強度と、灰試料と金属板の間のせん断強度の機構が異なることを示した。

以上より本研究を通して、燃料中塩素やアルカリ金属分の高いバイオマス燃料を使用する上で必要となる灰付着程度の把握の手段を得た。カーボンニュートラルであるバイオマス燃料の使用が拡大することで CO<sub>2</sub> 排出量の増加を抑制するアプローチとなる。今後は第 2 章で用いた DEM シミュレーションのせん断強度測定への適用や、第 4 章で確認した引張強度とせん断強度の機構の差の詳細を検討し、「灰付着力の定量化」の発展に寄与したい。