

博士論文

下水汚泥焼却飛灰の高温付着性増加機構とその制御

2022年6月

東京農工大学大学院

生物システム応用科学府

生物機能システム科学専攻

伊東 賢洋

指導教員

神谷 秀博 教授

副指導教員

長津 雄一郎 教授

審査委員

主査 神谷 秀博 教授

副査 長津 雄一郎 教授

副査 錢 衛華 教授

副査 赤井 伸行 准教授

副査 岡田 洋平 准教授

目次

第1章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.1.1	下水道の現況	1
1.1.2	下水汚泥の焼却処理の現況	2
1.1.3	下水汚泥焼却炉の課題	4
1.1.4	研究課題の抽出	7
1.2	灰の付着現象に関する既往の研究	7
1.2.1	灰の生成機構	7
1.2.2	灰の高温挙動と付着機構	10
1.2.3	灰の高温付着性におよぼす無機成分の影響	16
1.2.4	灰の付着性発現機構と評価法	18
1.2.5	灰の高温付着性の制御	26
1.3	本研究の課題と目的	30
1.4	論文の構成	31
1.5	参考文献	32
第2章	空隙効果による高温場での灰付着性の制御	43
2.1	緒論	43
2.2	実験	45
2.2.1	試料	45
2.2.2	分析	45
2.3	結果と考察	50
2.3.1	下水汚泥焼却灰の物理化学特性	50
2.3.2	空隙効果による灰粉体層の付着性制御	53
2.4	結論	63
2.5	参考文献	63
第3章	高温場での粒子付着性におよぼすリンと鉄の影響	66
3.1	緒論	66
3.2	実験	68
3.2.1	合成灰の調製方法	68
3.2.2	解析・評価方法	72
3.3	結果と考察	73
3.3.1	P-SiO ₂ 合成灰の物理特性	73

3.3.2	リンの付着促進効果.....	76
3.3.3	鉄の付着抑制効果.....	81
3.4	結論	88
3.5	参考文献	88
第4章	金属酸化物ナノ粒子による高温場での合成灰および下水汚泥灰の付着性制御	92
4.1	緒論	92
4.2	実験	94
4.2.1	試料	94
4.2.2	合成灰の調製.....	100
4.2.3	ナノ粒子の添加.....	100
4.2.4	分析	101
4.3	結果と考察	102
4.3.1	3種類の合成灰の物理化学特性.....	102
4.3.2	金属酸化物ナノ粒子の付着性制御効果.....	104
4.3.3	下水汚泥焼却灰に対するナノ粒子効果.....	116
4.4	結論	123
4.5	参考文献	124
第5章	総括	129
5.1	本研究の総括.....	129
5.2	課題と展望	132
5.3	参考文献	135
ABSTRACT	136
博士論文を構成する査読論文	138
謝辞	139

第1章 序論

第1章の概要

我が国の下水道普及率は2019年度末時点で79.7%、年間484百万 m^3 の汚泥が発生し、脱水汚泥500万トンが焼却処理されている。下水処理により水環境は大幅に改善されたものの、窒素・リンの水質環境基準は未達成である。下水中の窒素・リンを除去する高度処理により、下水汚泥中のリン含有率が増加している。近年、汚泥焼却炉のおよそ90%を占める国内の流動焼却炉において、このリン含有率の増加によると考えられるダクト壁面や熱交換器への焼却灰の付着と、それによるダクトの閉塞や伝熱効率の低下および流動砂の塊化による流動不良などの発生事例が増加している。さらに熱交換器での伝熱効率の低下は、温室効果ガスの発生抑制を妨げることになる。本研究は、下水汚泥焼却炉における焼却灰の付着に起因した事象の発生機構を特にリンに着目して明らかにし、さらに付着性の制御方法を提案することを目的とした。本章では、本研究の背景および灰の付着性の発生機構ならびに抑制・制御法に関する既往の研究をまとめ、本研究の課題と目的を整理した。

1.1 本研究の背景

1.1.1 下水道の現況

全国の下水道処理人口普及率は2019年度末時点で79.7%に達し、下水処理場の数は2143となっている [1]。下水の処理に伴い日本国内では年間484百万 m^3 の汚泥が発生し、このうち脱水された汚泥500万トンは減容化、安定化といった観点から汚泥焼却炉によって焼却処理されている [2]。下水処理に使用される電力量は75億kWhであり、これは国内の全消費電力量の約0.8%に相当する [2]。下水処理分野においても省エネルギー・創エネルギー技術の導入が推進されており、2050年のカーボンニュートラルに向けてその動きは今後加速していくことが予想される。

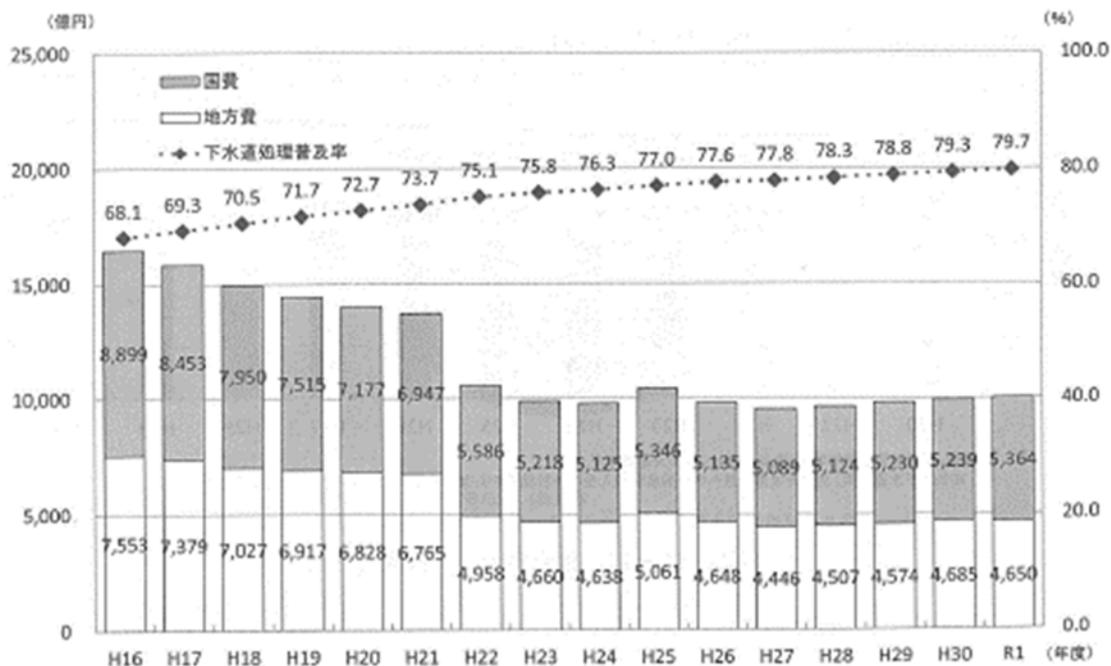


図 1-1. 下水道処理人口普及率と下水道事業予算の推移 [1].

下水道の普及により水環境は大幅に改善された一方で、三大湾等の多くの水域において、窒素・リンの水質環境基準が未達成である。その結果、富栄養化による赤潮等の発生や水道水の異臭味等の取水障害の発生は依然として続いている。国はその対策として、下水中の窒素・リン除去を目的とした高度処理の導入を推進しており、高度処理人口普及率は 2009 年度末の 18.1% から 2019 年度末の 33.2% と着実に増加している [2].

リンの除去方法は、生物学的リン除去法と物理化学的除去法 (凝集沈殿法) がそれぞれ実用化されている [3]. 生物学的リン除去法としては、嫌気-好気法、嫌気-無酸素-好気法などが採用されている。一方、アルミニウム塩あるいは鉄塩系の金属塩またはカルシウムを凝集剤として用いる凝集沈殿法は、難溶性のリン化合物を形成してこれを沈殿させるものである [3,4]. 凝集剤費用、汚泥発生量の増加に伴う汚泥処理費用の増大など運転経費はかさむものの、確実なリン除去法として採用されるケースが多い。下水中のリンは、いずれの処理法でも水相から汚泥など固相への移行という形で下水より除去される。したがってリン除去を対象とする高度処理が進むと、リン含有率の高い汚泥が発生することになる。

1.1.2 下水汚泥の焼却処理の現況

汚泥焼却炉にはその構造から流動焼却炉、多段焼却炉、階段式ストーカ炉、回転乾燥焼却炉などがある。汚泥焼却炉は現在、国内に 240 基存在し、そのなかで流動焼却炉は 216 基と全体のおよそ 9 割を占めている [2]. 流動焼却炉の例を図 1-2 [4] に示す。流動媒体として一般的に粒子径 500 μm 程度の珪砂を用いる。炉内の媒体は、炉の下部から吹き込まれた空

気によって水の沸騰状態のような挙動をしながら炉内を流動し、補助燃料によって熱せられる。炉内部に供給された脱水汚泥は、流動媒体と接触し、水分の蒸発と燃焼分解が起こる。燃焼温度は 850 °C 程度である。燃焼後の焼却灰は、フリーボード部へと舞い上がり、そこを通過する 4-6 秒の間に燃え残りの可燃物と流動層において揮発したガスとが完全に燃焼する。炉から排出する焼却灰は 10-300 μm の粒子となり、燃焼ガスとともに炉上部の排ガス出口からダクトを通り、集塵機にて回収され、集塵機のフィルタを通過した清澄な空気が煙突より大気に放出される。近年は、温室効果ガス排出量削減効果のある焼却炉の開発が進んでいる。そのひとつである過給式流動焼却炉 [5] は、汚泥を 150 kPa・G の正圧条件下で燃焼させ、発生した排ガスで過給機 (ターボチャージャー) を駆動して得られた圧縮空気を燃焼空気に用いる方式である (図 1-3)。燃焼効率が高く、大幅な省エネルギーを実現できるとともに、炉内の高温領域が長く確保されることにより、温室効果の高い N₂O 排出量が低減されるという特徴がある。この過給式流動焼却炉では、システムの効率的な運用のため 600 °C 程度の除塵した高温排ガスを過給機に送る必要があることから、耐熱性に優れるセラミックフィルタを集塵機に用いている。

汚泥焼却工程の廃熱エネルギーを効率的に回収して発電に利用するほか、汚泥を固形燃料化して火力発電所における石炭代替燃料とする試みも行われている [6]。

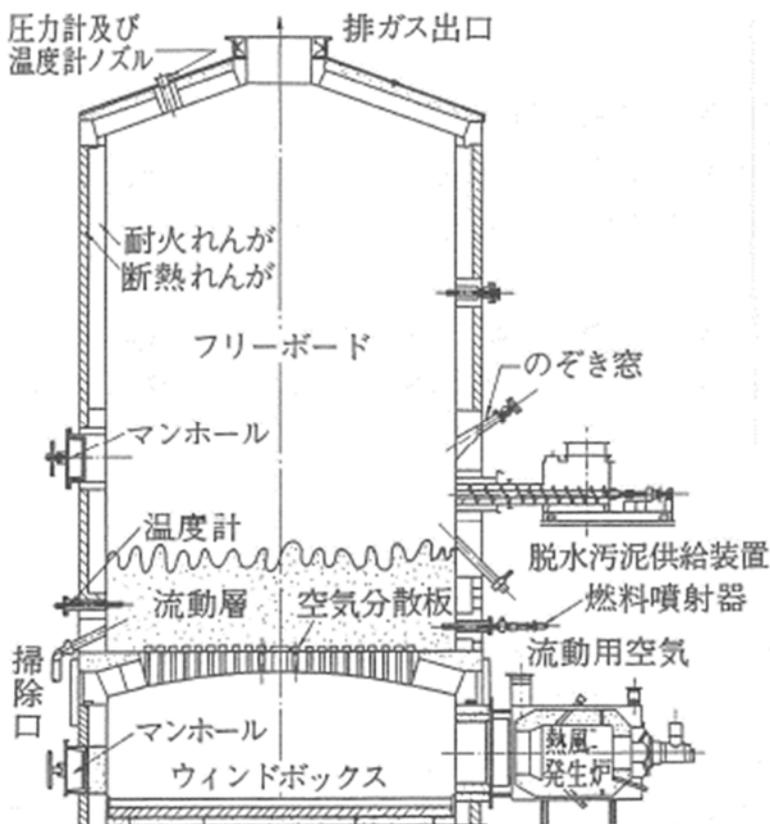


図 1-2. 流動焼却炉の概略図 [4].

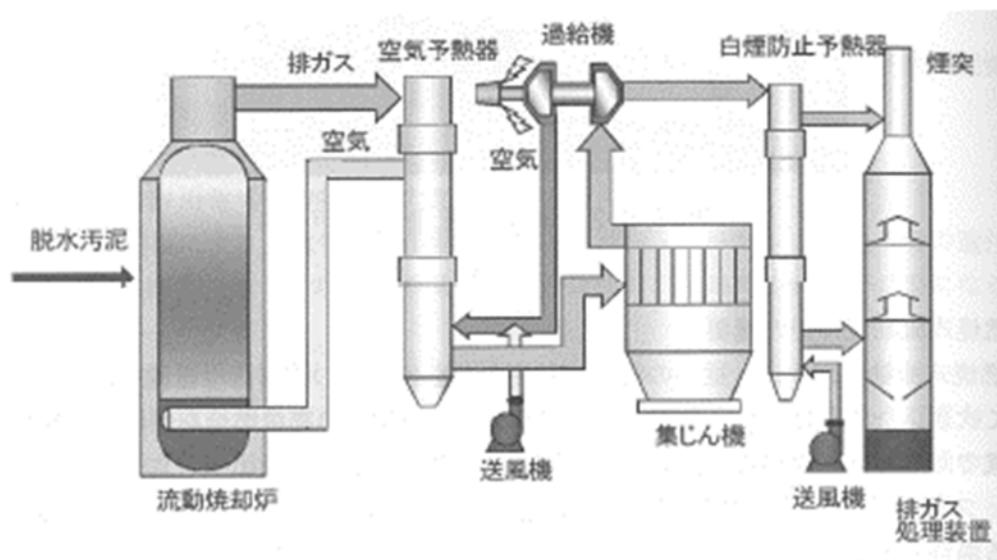


図 1-3. 過給式流動焼却炉の概略図 [4].

1.1.3 下水汚泥焼却炉の課題

近年、流動焼却炉を備える国内の汚泥焼却施設において、ダクト壁面に焼却灰が付着することによる閉塞および流動砂の塊化による流動不良などが発生し問題となっている (図 1-4) [7-27]. 図 1-5 (a), (b), (c) は流動焼却炉の流動砂が塊化したものである. 通常は粒子径 500 μm 程度のばらばらになっている珪砂粒子が互いに付着して、写真のように大きな塊になることがある. また同図の (d) は、(c) を形成している 1 粒子の拡大写真であり、その断面写真 (e) と FE-SEM 画像 (f), ならびに EDS 元素マッピング画像 ((g), (h), (i), (j)) である. 珪砂を核としてリンを多く含む物質が付着していることが分かる. このような事象が発生すると、焼却炉の運転を停止してダクトの閉塞の解消や流動砂の交換などが必要となる. さらに焼却炉の運転停止中にも下水処理に伴い汚泥は発生するため、その汚泥は産業廃棄物として外部の専門業者に処分を委託しなければならず、そのための費用も発生する.

このような現象の発生要因のひとつとして、下水の高度処理の推進に伴う汚泥中のリン濃度の増加が影響していると指摘されているものの [28-31] (図 1-6), その発生機構は明らかになっていない. またその対策として汚泥中に鉄系薬剤 (硫酸鉄) およびアルミ系薬剤 (硫酸アルミニウム), カルシウム系薬剤 (石灰) などを添加している焼却炉があるが、その抑制機構は不明確であり、薬剤の添加方法などは確立されていない. さらに最近の報告では、これら薬剤を添加しても不具合の発生は抑制されないこともあり、かえって悪化させる可能性も指摘されている [32]. 以上のことから、汚泥焼却炉の不具合の発生原因の解明と、有効な対策方法が求められている.

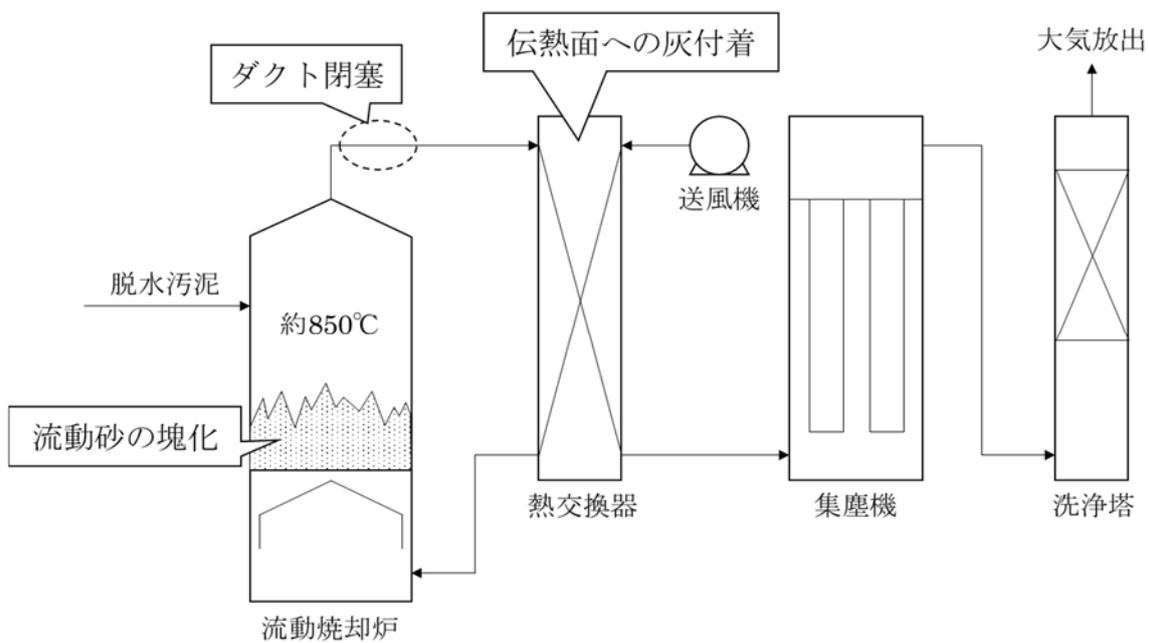


図 1-4. 下水汚泥焼却施設の概略フローとトラブル発生例.

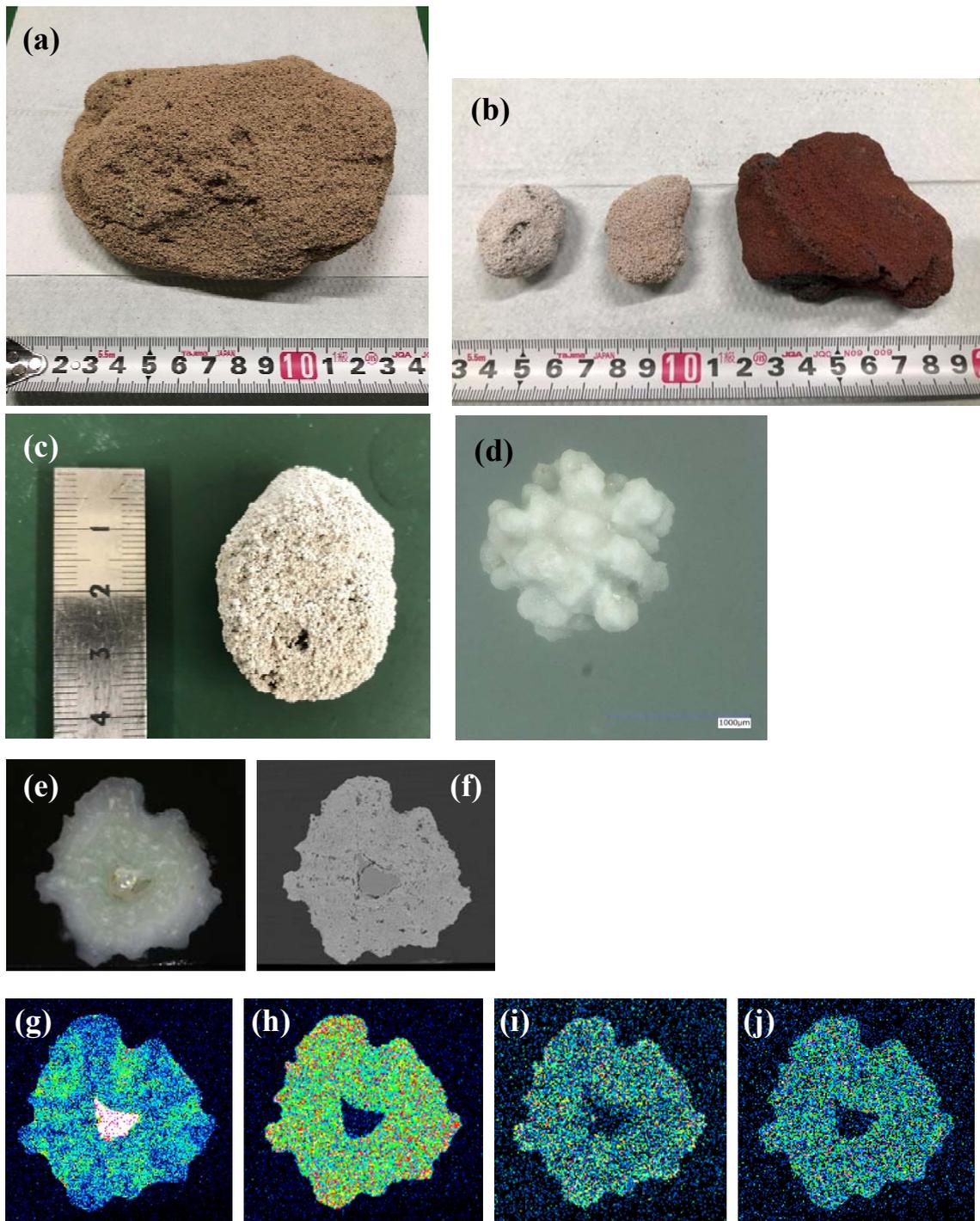


図 1-5. 流動焼却炉の流動砂の塊化例 (筆者撮影). 異なる流動焼却炉の塊化砂 (a), (b). 塊化砂 (c) と 1 粒の拡大写真 (d) およびその切断面の写真 (e) と SEM 画像 (f) ならびに EDS 元素マッピング例 (シリカ (g), リン (h), カリウム (i), カルシウム (j)).

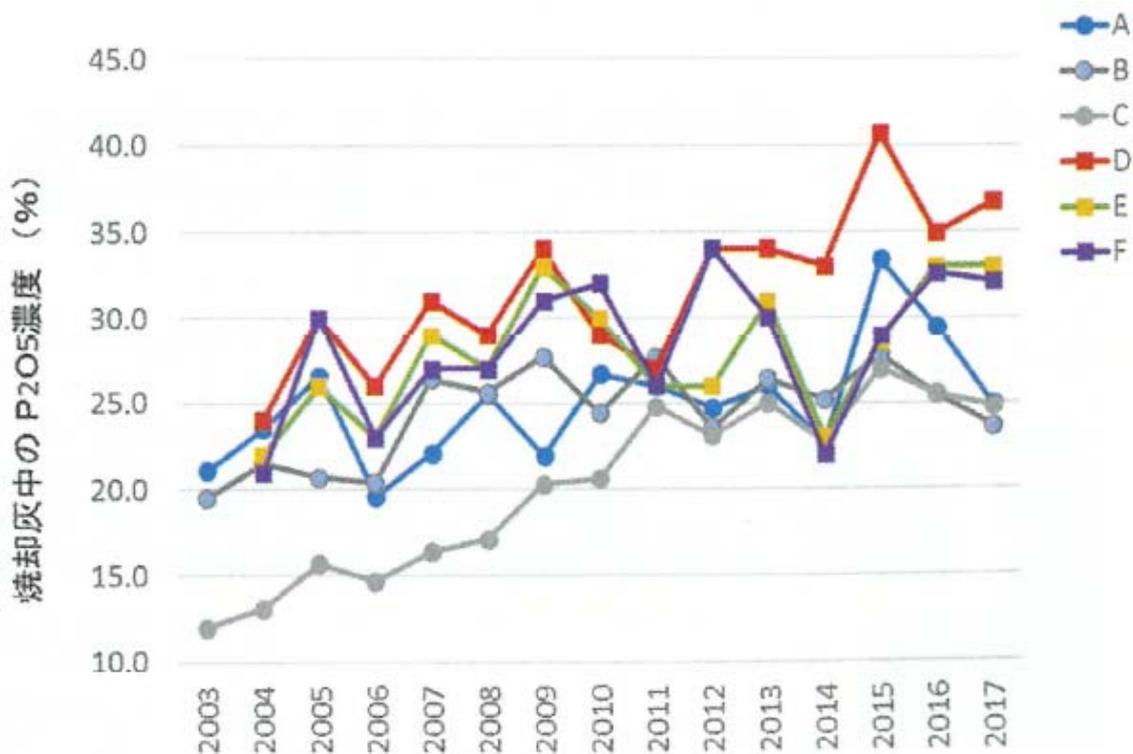


図 1-6. 下水汚泥焼却灰中のリン濃度の経年変化 [31]. 凡例は処理場を意味する (A: A 処理場).

1.1.4 研究課題の抽出

上述のように下水汚泥焼却炉では灰の付着トラブルが発生しているものの、その発生機構は明らかになっておらず、また対策方法は確立されていない。そこで次節以降では、灰の生成機構、付着性とその付着機構、付着性評価方法等の既往の研究を整理して研究課題を抽出し、本研究の目的を明確にする。

1.2 灰の付着現象に関する既往の研究

1.2.1 灰の生成機構

1) 灰の生成機構

18 世紀の産業革命から現在に至るまで、石炭は主要なエネルギー源として利用されてきた。しかし 2015 年に採択されたパリ協定をはじめとする近年の温室効果ガス削減に向けた世界的な流れの中で、草木類や下水汚泥などのバイオマスや廃棄物 (都市ごみ) を新たなエネルギー源ととらえ、燃焼して発生する熱エネルギーを効率的に回収・利用する動きが活発になっている。これらを炉で燃焼すると一部はガスになり、一部は不燃物すなわち灰になる [33-36]。灰のうち相対的に細かいものは飛灰としてガスとともに炉の後段に送られ、集塵装

置で回収される。飛灰の粒子径は原料によらず 10–100 μm 程度である。図 1-7 は燃焼によるバイオマスからの灰の生成および変遷過程モデルである [29]。バイオマスの燃焼およびチャーの生成過程において、有機金属化合物 (クロム (Cr) やバナジウム (V) などを含む) が液化後に最初に放出される。それから一部のアルカリ金属 (Na, K) とアルカリ土類金属 (Ca), および揮発性の微量元素 (水銀 (Hg), ヒ素 (As), セレン (Se)) がチャー外部に拡散される。ガス温度が低下すると揮発成分が核となって凝結し、サブミクロンサイズの粒子を形成する。またいくつかの揮発性物質は残った飛灰表面に凝結する。核生成、凝結および反応過程において、高濃度のカリウム (K) やナトリウム (Na) (特に K) はアルカリ金属が誘発するスラッキング、シリカ溶融が誘発するスラッキングおよび塊化といった灰に絡む種々の問題を引き起こす (スラッキングについては 1.2.5 を参照)。

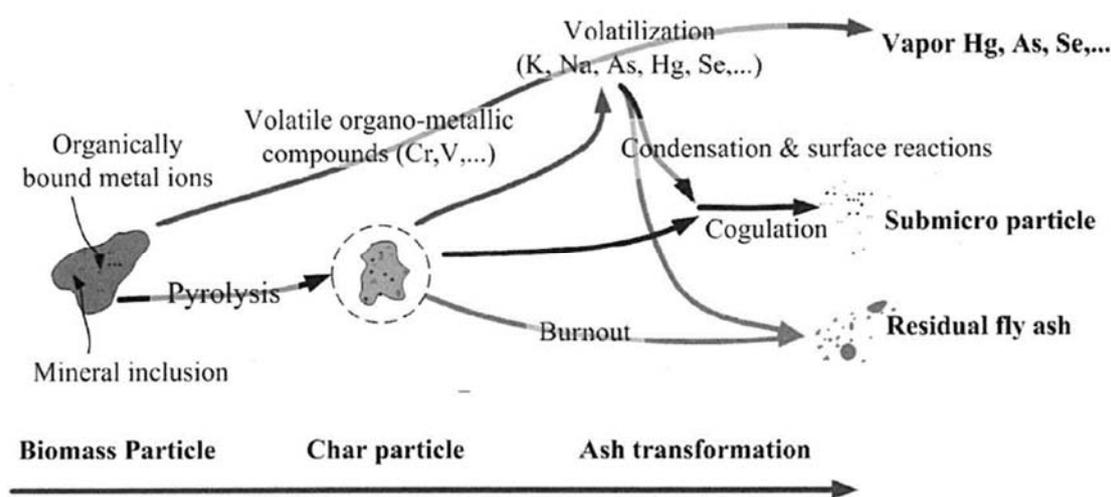


図 1-7. バイオマスの燃焼過程における灰の生成機構 [29].

2) 灰の組成

灰の組成は原料により異なる。図 1-8 (a) は石炭燃焼灰と下水汚泥焼却灰, (b) は草木系バイオマス燃焼灰の組成例をそれぞれ示している。石炭燃焼灰はアルミニウム (Al), ケイ素 (Si) の割合が高く, 麦わら燃焼灰は Si, K の割合が高い。下水汚泥焼却灰と言っても組成は処理場によって異なる。これは下水処理区域の環境の違いが影響しており, 外観も白いものから灰色, 赤褐色など様々である (図 1-9)。しかしながら, 概してリン (P), 鉄 (Fe) およびカルシウム (Ca) の割合が高い。またこれらの灰には様々な結晶成分や非晶質相が含まれており, 下水汚泥焼却灰中にはクォーツ (Quartz: SiO_2), Hematite (へマタイト: Fe_2O_3), ギプス (石こう: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 長石 ((Na, K, Ca, Ba)(Si, Al) $_4\text{O}_8$), さらに微量の雲母やマグネタイト (Fe_3O_4) およびルチル (TiO_2) なども含まれている [37, 38]。リンを含む結晶成分としては AlPO_4 , ウイトロッカイト (Whitlockite, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$), KFeP_2O_7 など

が含まれている。

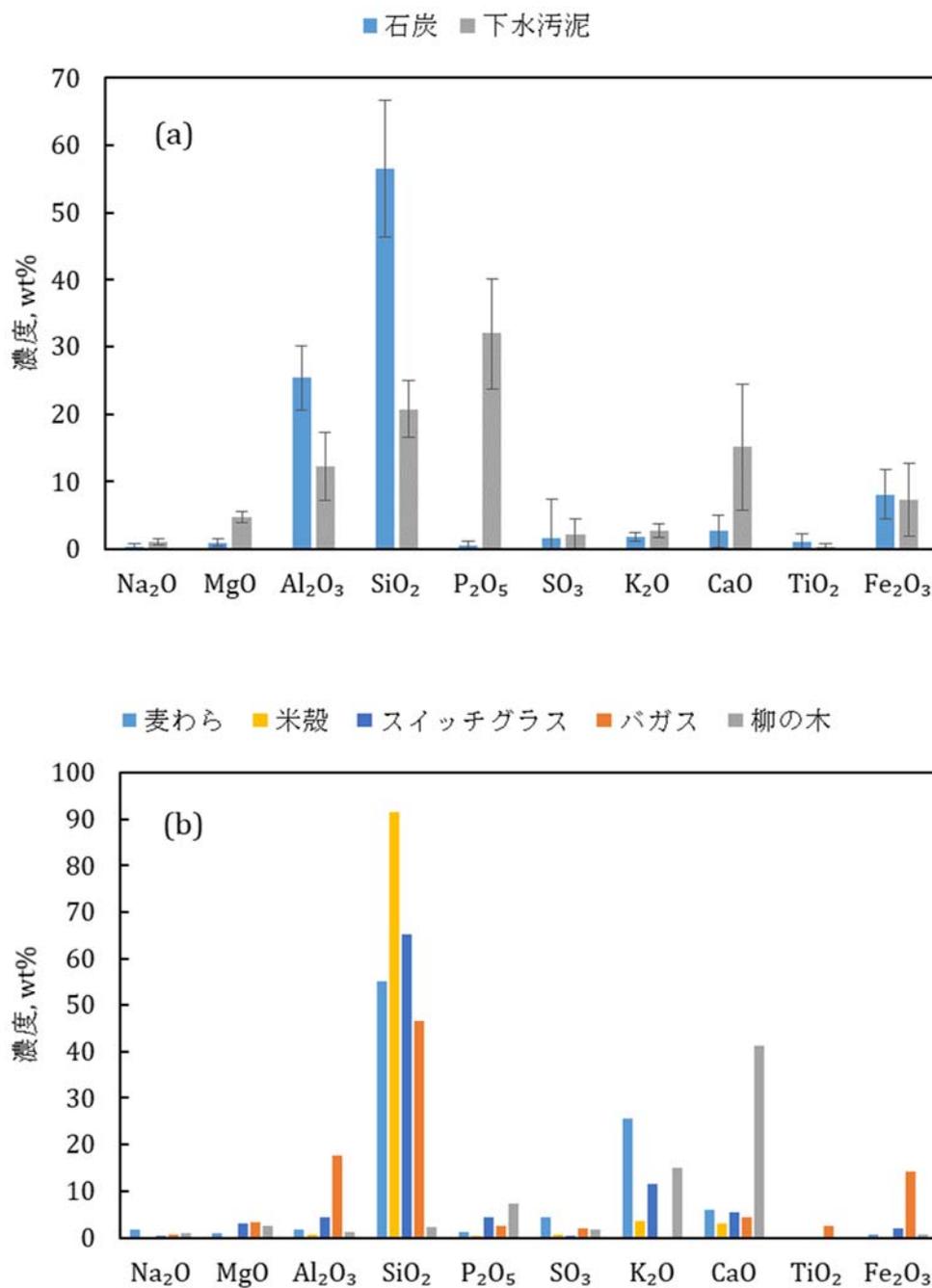


図 1-8. (a) 各種燃焼灰の組成.石炭灰と下水汚泥灰の無機成分. 石炭灰は既往研究 [39–42]を参考に 10 個の無機成分の値の平均値であり, エラーバーは標準偏差. 下水汚泥も既往の研究 [14, 43, 44] を参考に 9 個の無機成分の値の平均値であり, エラーバーは標準偏差. (b) 草木系バイオマス 5 種の無機成分 [45].



図 1-9. 異なる流動焼却炉から採取した下水汚泥焼却灰の外観例 (筆者撮影).

1.2.2 灰の高温挙動と付着機構

1) 灰の高温挙動

各種の燃焼施設において、灰の付着や熔融および焼結といった高温挙動は、装置構造や性能、運転条件を決定する重要な影響因子となっている。石炭や下水汚泥等に含まれる鉱物質は反応によって有機質から分離して灰粒子になる。高温条件下では灰粒子の一部が熔融して粘着性を持った粒子や熔融粒子に変化し、さらに低沸点成分が揮発して蒸気になる。これらの粒子や蒸気は装置内の下流部に移動し、その一部がダクト壁面や集塵フィルタに付着して集塵効率を低下させるほか、熱交換器に付着した場合には伝熱効率の低下の原因となる [46,47]。灰粒子はいったん付着すると壁面温度が上昇し、加速度的に灰が堆積しやすくなる。このような状態がさらに進行するとダクトの閉塞や熱交換器の腐食原因となり [28, 48-50] (図 1-10)，結果的に運転停止に追い込まれることもある。また流動燃焼炉の場合、粘着性を持った灰が流動砂表面に付着することで流動砂が塊化し、流動不良を引き起こす原因ともなる。草木系バイオマスのうち麦や稲などは K や Si を多く含み、これらの灰は、組成によっては 800 °C 程度で完全に熔融することもあり、燃焼施設での灰の付着現象が発生しやすい [51]。

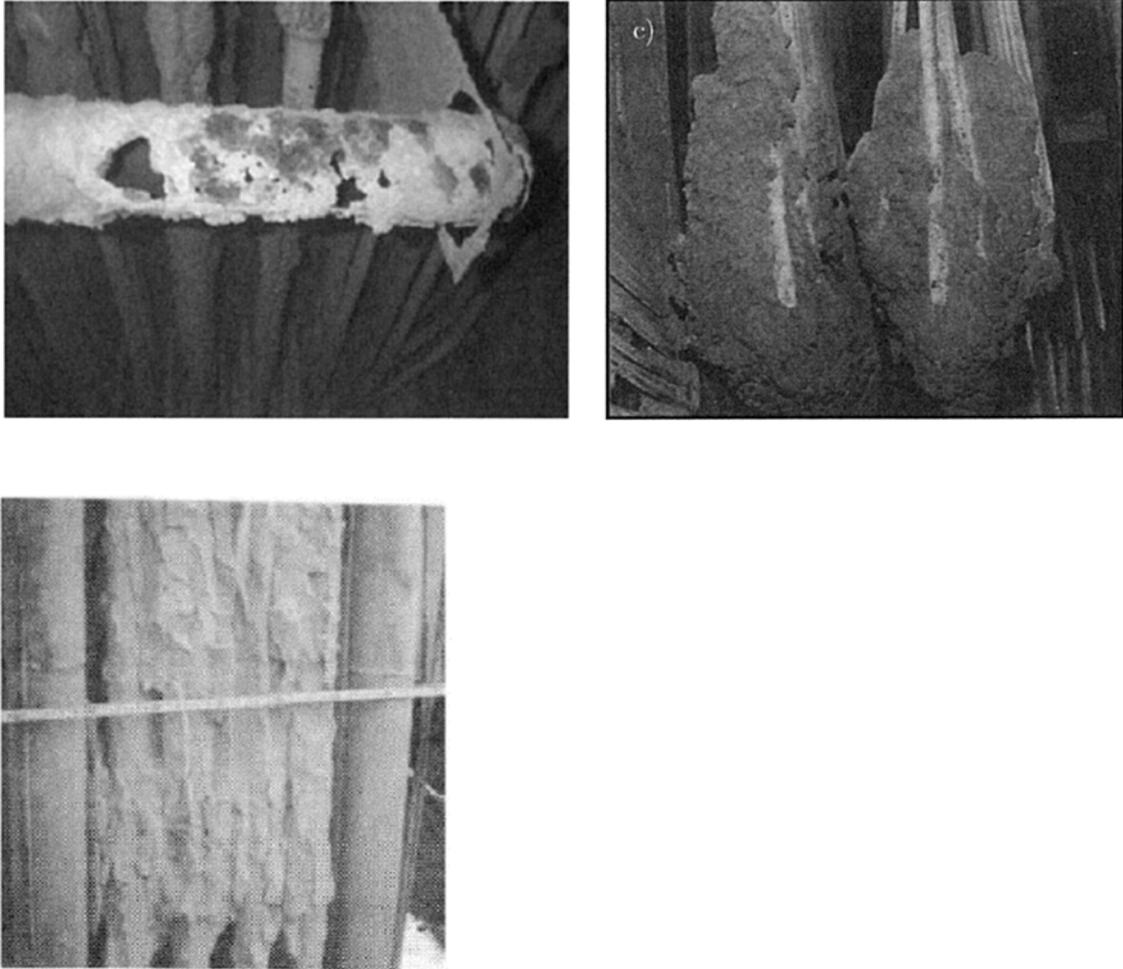


図 1- 10. (左上) 灰の腐食および付着事例.伝熱管の腐食 [29]. (右上) 過熱器表面の灰付着 [35]. (左下) セラミックフィルタ表面に付着した石炭燃焼灰 [52].

2) 燃焼施設における灰付着関連事象の発生機構

燃焼施設における灰付着発生機構に関する研究や総説は多数報告されている [29, 35, 36, 53, 54]. 図 1- 11 はバイオマス燃焼におけるアルカリ金属誘発スラッジング, ケイ酸塩誘発スラッジング, 流動床の塊化および飛灰の発生機構である [29]. KCl は燃焼プロセス全体で最も安定なガス相でアルカリ金属を含んでおり, バイオマスのスラッジングに大きく影響すると考えられている. 燃焼プロセス中, アルカリ金属は複雑に反応し, KOH, KCl, K_2SO_4 , NaCl, Na_2SO_4 などのエアロゾルや他の化合物を発生させる. 燃焼ガスの温度が下がるといくつかのアルカリ金属エアロゾルは成長し, サブミクロンオーダーの灰粒子を形成する. これらは加熱面に凝結し, 粘着性の初期スラッジング層を形成する. この粘着層は飛灰を加熱面に付着させる原因となる. いくつかのアルカリ金属エアロゾルは, 飛灰表面に凝結し, 飛灰に含まれる SiO_2 または Fe_2O_3 と反応して粘着層または低融点物質を形成する [55]. さらにある種のアルカリ金属エアロゾルは低融点共晶物を生成する. 例えば $Na_2SO_4 + NiSO_4$ は

671–884 °C で熔融し, $KCl+K_2SO_4$ は 550 °C で溶ける. 粗大飛灰は, 慣性衝突によって粘着性初期スラッシング層の表面に付着する [56]. 初期スラッシング層の粘着性が落ちて粗大飛灰が付着しなくなると, アルカリ金属を多く含むサブミクロン灰粒子の新しい粘着層が再形成される. サブミクロンのアルカリ金属灰粒子の蓄積と粗大灰粒子の補足によって, 交互重複層構造が形成される (図 1- 12). 図 1- 13 に伝熱面への灰粒子の移動機構モデルを示す [36]. 交互重複層構造の形成時, アルカリ金属が SiO_2 と結合すると流動砂の塊化を引き起こす. アルカリ金属誘発スラッシングに伴い, 局所的にアルカリ金属が飛灰中または流動床材料中の SiO_2 と反応し, 熔融ケイ酸塩を生成する. 木質バイオマスの場合, 低温ケイ酸塩カリウム熔融物は, ガス状, エアロゾル状または液状のカリウム化合物と反応して流動床表面に形成される. 高濃度の K と有機的に結合する Si を含む農業系バイオマスの場合, 流動床の塊化は, ケイ酸塩カリウム粒子/液滴由来の灰の部分熔融による流動床の直接付着が原因である. 表 1-1 に示すとおり, アルカリ金属の塩化物, 硫酸塩化合物, 重金属化合物は, 比較的融点が高いものが多く, 灰の付着を発生させる原因となる.

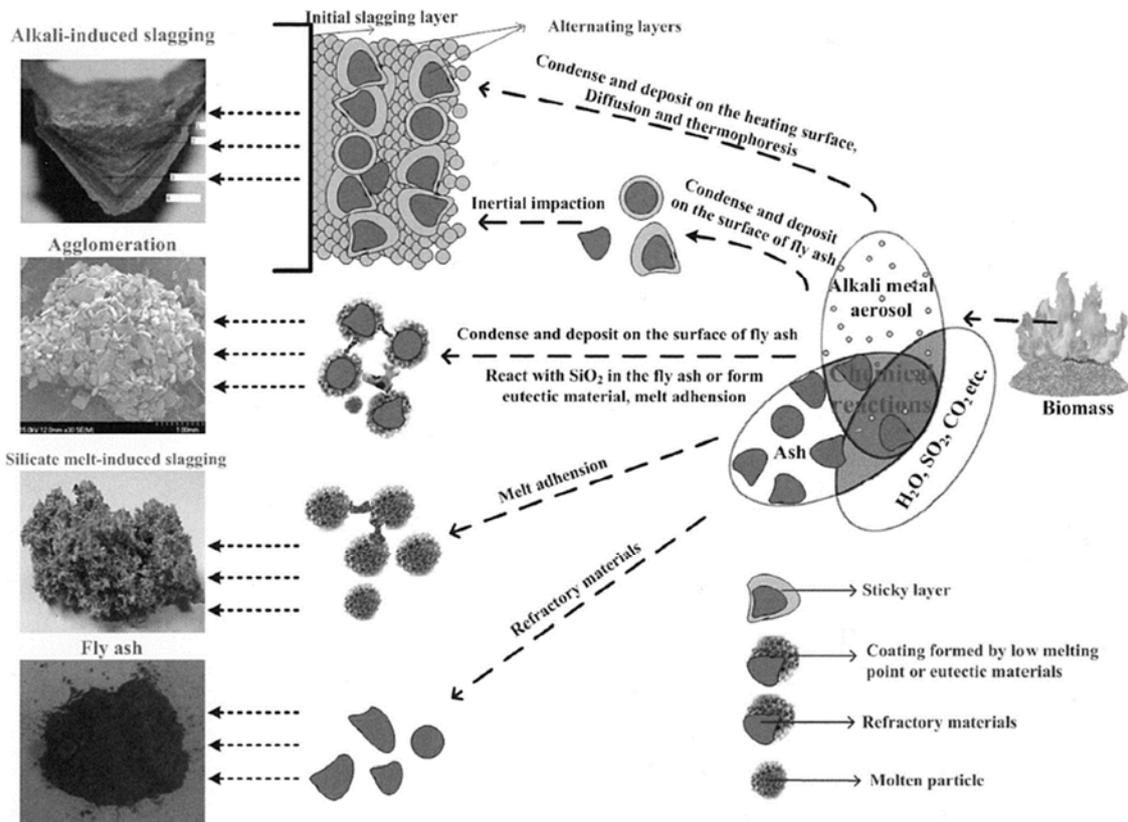


図 1- 11. バイオマス燃焼における灰付着に起因したトラブル発生機構 [29].



図 1- 12.下水汚泥焼却炉の内部壁面付着物の例 (筆者撮影). (左) 全体の外観写真と (右) 拡大写真.

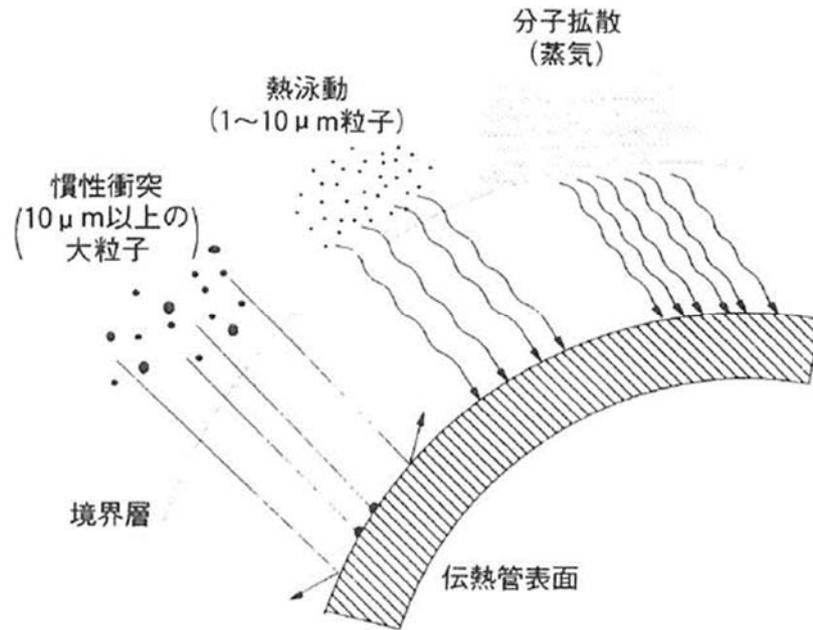


図 1- 13. 伝熱面への灰粒子の移動機構 [35].

表 1- 1. 灰中の化合物と融点の例. ([48] の表を筆者編集)

物質	融点, °C
KCl	770
K ₂ SO ₄	850
K ₂ SiO ₉	771
Na ₂ Si ₂ O ₅	875
NaCl-KCl	660
NaCl-Na ₂ SO ₄	623
NaCl-K ₂ SO ₄	756
NaCl-PbCl ₂	415
NaCl-ZnCl ₂	262
NaCl-ZnSO ₄	305
KCl-Na ₂ SO ₄	720
KCl-K ₂ SO ₄	636
KCl-PbCl ₂	429
KCl-PbSO ₄	403
KCl-ZnCl ₂	232
Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -ZnSO ₄	384
NaCl-KCl-Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄	518

3) 流動床の塊化発生機構

流動床燃焼方式では、流動床として一般的に珪砂 (流動砂) を用いる。流動砂の焼結と塊化は適切な燃焼を妨げることから、流動床の塊化現象は大きな課題である。流動床の塊化発生機構については Scala [57] や Bartels ら [58], Khana ら [59] の総説や, Öhman ら [60] をはじめとした多くの研究が行われている [61, 62]。バイオマス燃料由来のガス状アルカリ成分 (KCl, KOH, K₂SO₄, K) が流動砂主成分である SiO₂ と反応して粘性物質を形成し、それが流動砂表面を覆うことが原因と考えられている (図 1- 14) [63–65]。流動床の塊化現象も、燃焼物中の低融点物質の溶融・液相生成に起因しており、発生機構は灰の伝熱管表面等への付着現象とほぼ同じと考えて良い。流動砂の粒子径分布の影響 [66], 流動砂成分の影響 [67], バイオマス燃焼における P の影響 [68], 草木系と下水汚泥の混焼の影響 [69], 流動速度, 温度, 燃料投入速度の影響 [70], 塊化した流動砂の組成分析の研究 [71] および塊化現象の早期発見方法の検証 [72] などの研究が報告されている。Olofsson ら [73] によると, Al と Fe 化合物が存在すると流動砂の塊状化を抑制する。

表 1-2. 灰の溶融凝集・焼結機構 [74].

部分溶融	灰粒子の表面で液相が生成することにより焼結する. Na, S, Cl を多く含む灰粒子は部分溶融が発生しやすい.
粘性液相による部分溶融 または粘性流動焼結	主にケイ酸塩系の溶融機構. 瀝青炭または 800–900 °C の流動層燃焼の場合, この焼結機構に属することが多い [74].
気固反応	気相にある物質と灰中の物質との化学反応により生成する化合物が粒子間の粘結部を形成し, 凝集物となる. 石炭中に含まれている CaO は気相中の SO ₂ , CO ₂ と反応して, 硬く緻密な凝集物を形成する [29].
無機成分の変形	高温で蒸発したアルカリ金属などの無機成分は, 低温の粒子表面, 伝熱面の壁に凝集・付着して粘性層になり, 灰粒子同士を焼結させる.

1.2.3 灰の高温付着性におよぼす無機成分の影響

1) アルカリ金属

Na, K などのアルカリ金属を多く含む灰は溶融しやすく [28, 29, 76–79], 融点・沸点が低いため壁面に付着する. Na はケイ酸塩粒子の表面でケイ酸塩と反応してガラス状の低融点共晶物になりやすい. Na 化合物は高温で水酸化物であり, 温度の低下とともに硫酸塩, 塩化物に変わり, Fe, Al の硫酸塩と反応して低融点化合物 (500–600 °C) を生成する. Na, K の酸化物含有量が 0.4% 以下になると焼結しにくくなり, 5–10% では壁面への灰の付着量は指数的に増加する. Kamiya ら [80] は, SiO₂ マイクロ粒子を Na または K で被覆したモデル灰を加熱したところ低融点化合物が生成し, 灰粉体層強度が増加したことを報告している. Na は主に硫黄 (S), 塩素 (Cl) と結合するのに対し, K は主に Si と結合するとの研究例がある. 草木系バイオマスは [81–83], 石炭や下水汚泥と比較して一般的に K を多く含んでおり (図 1-8), 高温条件下で Cl, Si, P, S などの金属と低融点共晶物を生成する. 過熱器などへの灰の付着・堆積は, これら低融点共晶物が原因と考えられている.

2) カルシウム

カルシウム (Ca) は灰の融点に影響する成分として知られているが, 通常は灰の融点を上げるように作用する [84]. Ca は移動性や蒸気圧が小さく, そのため灰の付着原因にはなりにくい. また, Ca は高融点のリン酸塩やケイ酸塩のカリウムカルシウムの生成にも寄与するため, ケイ酸塩溶融によるスラッシングや流動床塊化の発生を抑制する. Laxminarayan ら [85, 86] は, 自身で開発したせん断付着力測定装置を用いてバイオマス灰の付着性に対する CaO の添加効果を評価した. CaO は KCl-K₂SO₄ と低融点の共晶物を形成しないため, バイオマス灰の付着力は低下したと述べている.

一方で Ca は融点を低下させる効果もあり, Skrifvars ら [62], 林ら [87], Lachman ら [88], Li ら [89] の研究がある. しかし Ca による灰融点の低下には限界があり, CaO 含有率が 0.3–0.4 を超えると融点は急激に上昇に転じる [90–93]. Scala [57] は総説で, 燃料中に Na, K を含む低融点化合物量が多く, Ca や Mg を含む高融点化合物量が少ないときは, 流動床の塊化が発生しやすいと述べている. バイオマス灰に CaSO_4 を添加すると付着性は増加するとの研究例があり, これは CaSO_4 と $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$ との共晶温度は $644\text{ }^\circ\text{C}$ と低いためである [86].

3) リン

リン (P) は K_3PO_4 のような溶解性リン酸塩や, P を含む有機分子としてバイオマス燃料中に存在している. 灰の融点におよぼす P の影響に関する研究は多くの研究者によって行われているが, 各種無機成分との相互作用によりその機構は複雑である [94–96]. バイオマスの燃焼中, P はアルカリ金属および Ca とリン酸塩を形成する. アルカリ金属とのリン酸塩は低融点化合物であり, 流動床の焼結や塊化の原因となる. K 含有量の多いリン酸塩の融点は $700\text{ }^\circ\text{C}$ である. そのため P が存在する場合, バイオマス燃料中の Ca/K 比または燃料混合することで, 灰付着の発生を制御できる可能性がある. Ca(Mg)/K 比が小さいと融点は低くなるが, その条件でのリン酸塩とケイ酸カリウムは激しい焼結と塊化の原因となる [53, 97]. Zhang ら [98] は, P は Ca 含有量が多い場合には融点を上げる一方, Al 含有量が多い場合には融点を下げると報告している. Wang ら [99, 100] は, バイオマス練炭に P 系化合物を添加したところ, 練炭中の K と反応して $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ などの高融点化合物を生成し, 融点を $55\text{--}277\text{ }^\circ\text{C}$ 高める効果があったことを報告している. Gao ら [101] は下水汚泥焼却灰を模したモデル灰を調製し, P, Al, Ca および Mg の高温付着に及ぼす影響を検証した. その結果, P は付着促進成分であり, Al は P が誘発する付着性増加を抑制するが, Ca と Mg も加えた方が抑制効果は高かったことを報告している. P が誘発する付着増加を抑制する P は Si よりも塩基性陽イオン ($\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) と反応しやすいため, K-Mg-Ca ケイ酸塩よりも先に K-Mg-Ca リン酸塩が形成される. P は下水中に多く含まれており, 下水分野では下水中からリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) やリン酸カルシウム (ハイドロキシアパタイト: HAP) として回収する技術がある [4, 102–105]. また HAP は医療分野において人工骨などへも応用されており, $600\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結する [106]. そのため燃焼物中に P と Ca が共存している場合, 焼結して灰固着の原因となる可能性もある.

4) 硫黄

硫黄 (S) は, 無機の SO_4^{2-} または有機の S の形でバイオマス中に含まれているほか, CaSO_4 の形で種々の燃料中に存在している. 石炭中の S は通常 Na と結合して低融点化合物を生成する. 灰中の Na 含有量によって異なるが, 10–40 %の S は飛灰中で低融点化合物として存在する. その低融点化合物は揮発し, 伝熱管壁面に付着することが多い. S と Na, Al, K, Ca および Fe との化合物は融点が $600\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ と低く, 燃焼施設での灰付着に影響をおよぼすと考えられている.

5) ケイ素

ケイ素 (Si) は通常 SiO_2 または様々なケイ酸塩金属の形で存在している。ほとんどのケイ酸塩は結晶構造を維持しており、融点が高いためスラッシングや溶解および腐食の原因とはならない。ところが高濃度の K と Si が共存している場合、高温にさらされる箇所に強粘性物質が生成する。 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ の共晶物の融点は 550°C である。 SiO_2 またはケイ酸塩化合物は、二次反応を通じて特に K, Na, Ca といった他の灰生成成分の反応に影響する。最も重要な二次反応は、KOH, KCl, K_2SO_4 といったアルカリ蒸気からアルカリケイ酸塩への変換である。

6) 鉄

鉄 (Fe) は豊富に存在する金属であり、石炭や下水汚泥にも一般的に含まれている。酸化および不活性雰囲気下で主に鉄イオンとして存在し、還元雰囲気では第一鉄または金属の鉄として存在する。鉄の原子価状態は灰の溶融挙動に大きく影響する。 FeS は融点が低く、 FeO と結合するとさらに融点の低い共晶物 (940°C) を形成する。灰の融点に対しては、Fe は通常融点を下げる方向に作用するとの研究例が多い [34, 90, 107]。

7) アルミニウム

アルミニウム (Al) は、バイオマス燃料や廃棄物中に様々な形で存在している。燃焼過程において、Al は固体の非反応性化合物である Al_2O_3 として存在し、流動焼却システムの灰生成反応にはあまり関与しない。Al の含有量が多い灰は、灰の溶融試験での軟化点が高いと言われている [107]。灰の付着性への影響に関しては、単純な無機組成のモデル灰を用いた Horiguchi ら [108] の研究例があり、Si-K 系のモデル灰にアルミナナノ粒子を添加するとスラグ相生成温度は上昇し、一方 Si-Na 系のモデル灰に同じくアルミナナノ粒子を添加すると逆にスラグ相生成温度は低下した。

1.2.4 灰の付着性発現機構と評価法

1) 粒子間相互作用

灰のような微粒子は、粒子間あるいは粒子-壁面間の相互作用力により凝集や壁への付着が起きる。気相中で見られる代表的な相互作用力は、液架橋力、ファンデルワールス力、静電気力の他、焼結等による固体架橋などであり、粒子径を小さくすると重力よりも粒子間相互作用力の方が支配的になるため、付着性や凝集性が強くなり、粒子の取り扱いが難しくなる。全体的な傾向として灰付着トラブルに関与する機構としては、液架橋力が最も大きく [109]、次いでファンデルワールス力や固体架橋力であり、静電気力が問題になるケースは比較的少ないと考えられている (図 1-15)。

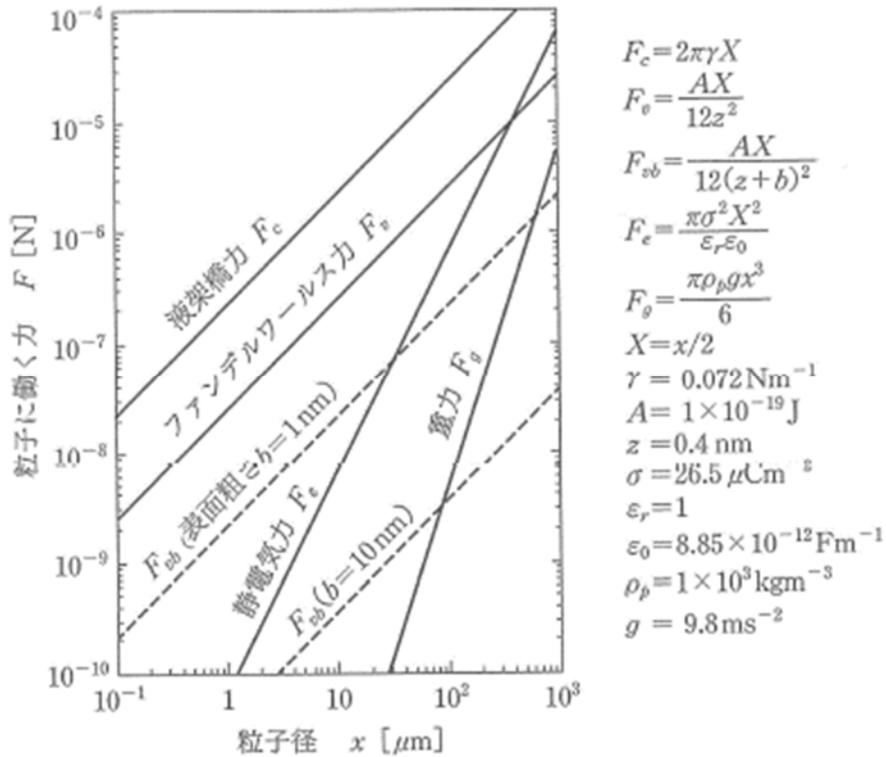


図 1-15. 等径 2 球間の相互作用力 [110].

2) 液架橋力

粒子間接触点に微量な液体が保持されると大気圧との間に式 (1.1) で表される差圧が発生する。

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (1.1)$$

ここで γ は液の表面張力, r_1 と r_2 は, 液架橋の気液界面を直交する 2 平面で切った曲率半径である (図 1-16). 液側の曲率が凸のときは正圧, 凹のときは負圧になる. 毛管負圧による引力 F_c は, 下式 (1.2) のように液の接触部の投影断面積と差圧の積で表される。

$$F_c = \pi r_2^2 \Delta p \quad (1.2)$$

また球と液との接触部の外周の表面張力も粒子間に引力を与え, この引力と毛管負圧 F_c との和が液架橋力 F_l であり, 2 つの粒子が等径の場合下式 (1.3) で表される. これをラプラス-ヤングの式という. 右辺第二項が表面張力を表しているが, 表面張力は毛管負圧に比べて小さいため無視することが多い。

$$F_l = F_c + 2\pi r_2 \gamma \quad (1.3)$$

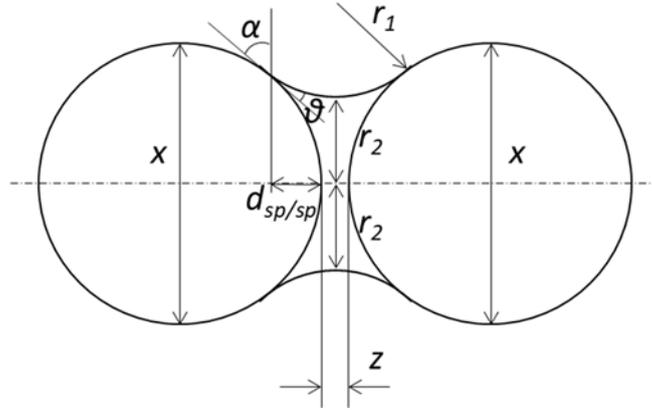


図 1-16. 等径 2 粒子間の液架橋.

Rabinovich ら [111] は, 球体間に働く毛管負圧引力 $F_{c,sp/sp}$ は下式 (1.4) で表されることを理論的に予測し, その予測値が妥当であることを実験的に明らかにした.

$$F_{c,sp/sp} = -\frac{\pi x \gamma \cos \theta}{1 + \left[\frac{z}{2} d_{sp/sp} \right]} - \pi x z \sin \alpha \sin(\theta + \alpha) \quad (1.4)$$

ここで x は球体粒子の直径, z は粒子間距離であり, 球体間で架橋している液量 V のときの $d_{sp/sp}$ は下式 (1.5) で表される.

$$d_{sp/sp} = \frac{H}{2} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4V}{\pi x z^2}} \right] \quad (1.5)$$

図 1-17 [112] は石炭灰の 900 °C の加熱前後の SEM 画像である. 加熱前に比べて加熱後は粒子表面が滑らかになっており, これは粒子表面が熔融したためである. また中央の大きな粒子と左下の小さな粒子間が液架橋を形成している様子が見られる. Horiguchi ら [112] は, Rabinovich らが提案した毛管負圧引力の理論式 (1.4) をもとに生成液量を算定したところ, ppb オーダーのごく微量であることを報告している. 加圧流動焼却炉の集塵フィルタ間の架橋現象の原因について調査した結果, 微量の液相生成により灰の高温付着力が 2 倍になり, 300 N/m² 以上になるとフィルタ間で架橋するという Hurley ら [113] の報告もある.

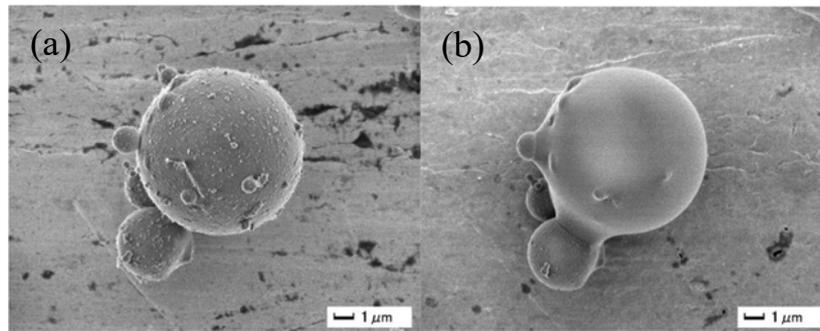


図 1-17. 石炭灰の液架橋の様子 [112]. (a) 900 °C 加熱前. (b) 加熱後.

3) ファンデルワールス力

ファンデルワールス力は、原子、イオン、分子の間に働く力 (分子間力) の一種である。ハマーカー定数 A 、換算粒径 X 、灰粒子表面間距離 z のとき、灰の表面粗さを考慮しないファンデルワールス力 F_v は次式 (1.6) で表される。

$$F_v = \frac{AX}{12z^2} \quad (1.6)$$

換算粒径 $X = x_1 x_2 / (x_1 + x_2)$ (x_1 と x_2 はそれぞれ 2 つの粒子の直径) であり、2 つの粒子が等径 x の場合、 $X = x/2$ となる。ファンデルワールス力は粒子表面間距離を近づけると大きくなるが、表面の原子または分子の電子雲が重なるところまで近づけると斥力が働く。これを **Born** の斥力といい、気相では引力と斥力との釣り合いによる安定な表面間距離として $z = 0.4 \text{ nm}$ が用いられている。粒子表面間距離が大きくなると、原子または分子の電氣的なゆらぎの相互作用に遅れが生じ、上式で計算される値よりも実際に働く引力は小さくなる。これを遅延効果という。神谷ら [114] は、微粉炭燃焼灰の付着性増加におよぼす影響因子を検証し、1000 K (約 727 °C) 以下の比較的低温域では灰粒子表面の構造変化によるファンデルワールス力の増加が原因であると述べている。なお、1100 K (約 827 °C) より高温域では、灰粉体層引張強度の短時間での増加が観察され、これは灰粒子間に生じた微量の液相による毛細管力が粘性流動焼結を促進したことが原因と結論づけている。

4) 粉体層の力学特性

燃焼施設における灰の付着性を考える上で、粒子間の相互作用力 (付着力) を評価することは重要である。粒子間の付着力を測定する方法として、振り子法、スプリング・バランス法、遠心法、振動法、衝撃法、気流法などがある。一方、多数の粒子の集合体である粉体の特性は、1 個粒子の特性、粒子集合体を形成する粒子間相互作用力と粒子群の堆積 (集合) 構造により決まる。すなわち、各種燃焼・焼却施設で発生する灰付着の作用機構を明らかにするには、灰を粉体 (層) として評価することが非常に重要である。粉体層の力学特性に影響する主要要素として、空隙率、充填率、配位数 (粒子接触数)、粒子間付着力、粒子径が挙げられる。球形粒子群の空隙率、充填性、接触数および凝集性の関係については荒川ら [115-

119] や椿ら [120] による詳細な研究が報告されている。Rumpf [121] は粉体層の力学特性の 1 つである引張強度 σ を理論的に誘導し、粒子集合体の力学特性と粒子特性、粒子間相互作用ならびに集合構造の間の定量関係を明らかにした。粉体層の空隙率を ε 、配位数を k 、粒子間付着力を F 、粒子径を x とすると、引張強度は次の Rumpf 式 (1.7) で表される。

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon}{\pi} k \frac{F}{x^2} \quad (1.7)$$

式 (1.7) について、配位数を π/ε で近似できると仮定すると、次の近似式 (1.8) を得る。

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{F}{x^2} \quad (1.8)$$

また式 (1.8) を粒子間付着力 F イコールで表すと下式 (1.9) のようになり、引張強度から粒子間付着力を推定することも可能である。

$$F = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} x^2 \sigma \quad (1.9)$$

Shinohara ら [122] は、液架橋が支配的な場合の粒子間付着力 F_l は次式 (1.10) で与えられることを示した。

$$F_l = \varphi x \gamma W^m \quad (1.10)$$

ここで φ 、 m は定数、 γ は液体の表面張力、 W は粉体層中の液相含有率である。

5) 粉体層の付着性測定方法

灰のような粉体 (層) の付着特性は引張強さで表される。引張強さは主に引張破断法 [122, 123]、せん断法、圧裂破断法によって測定される。表 1-3 に粉体層の引張強度測定法を整理する。また図 1-18 と図 1-19 に吊下げ型引張破断装置とせん断試験装置例をそれぞれ示す。

表 1-3. 粉体層の引張強度測定法.

引張破断法	水平引張破断法	傾斜箱法 水平引張二分割セル 吊り下げ型引張破断装置
	垂直引張破断法	垂直引張破断装置
せん断法	一面直接せん断試験法	ジェニケのせん断試験 リング型せん断試験機 平行平板型せん断試験機
	三軸圧縮試験法	三軸圧縮試験機
	圧裂破断法	圧壊強度試験 (JIS Z 8841) 圧壊力測定装置

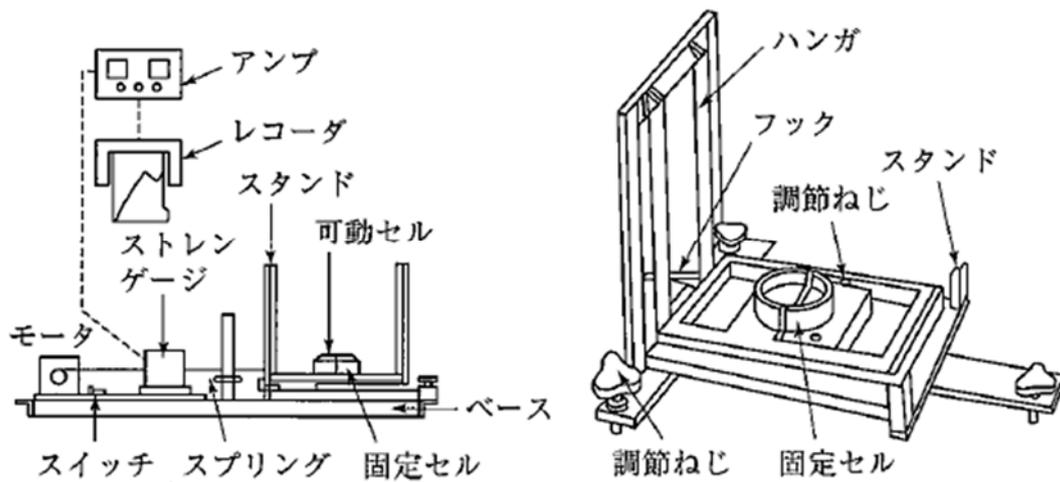


図 1-18. 吊り下げ型引張破断装置 [124].

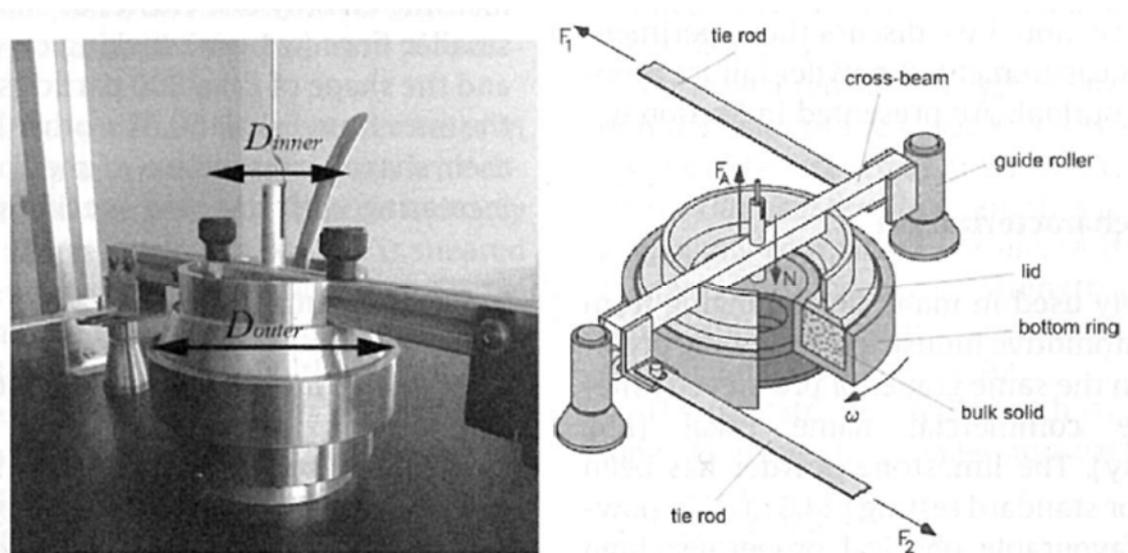


図 1-19. せん断法による試験装置例 [125].

6) 灰の付着性評価研究例

4)で述べた通り，粒子間の付着力を測定することは灰の付着を考える上で重要である．しかしながら灰のような微粒子の付着力を高温場で計測することは容易ではない．例えば，スプリング・バランス法のひとつである原子間力顕微鏡の探針先端に粒子を接着したコロイドプローブ法 [126] により，粒子間付着力の直接測定は可能である．しかし本法に用いる装置の材質，構造から 150–300 °C 程度が温度の上限である．ところが燃焼施設での灰の発生温度は少なくとも 600 °C 程度以上と考えられ，この温度での灰粒子の付着挙動を正確に評価するには課題がある．同様に，5)で述べた付着性評価方法は基本的に室温環境での評価

となるため、灰の高温付着性を評価するのは難しい側面がある。

灰の付着性はアルカリ金属や Cl だけに影響されるわけではなく、灰の溶融特性も大きく関わる。灰溶融試験は、灰の溶融特性を定量的に測定するのに便利であることから一般的に利用されており [127, 128]、日本工業規格では JIS M 8801 で規格化されている。灰溶融試験は軟化点、融点および溶流点で試料の溶融特性を評価する (図 1-20)。なお軟化点は試験すいこの頂部が溶けて丸くなり始めた温度であり、融点は試験すいが溶融してその高さが底部の見掛け上の幅のほぼ 1/2 に等しくなったときの温度、溶流点は溶融物が支持台に流れ、融点のときの高さのほぼ 1/3 の高さになったときの温度である。燃焼灰の溶融特性は組成に影響を受けるが、上記の温度は 1100–1600 °C 程度である [37, 43, 94, 98–100]。なお灰溶融試験では、まず試料を灰化する必要があるが、その理想的な灰化温度はまだ確定されていない。JIS 規格 (JIS M8812) および中国規格 (GB/T212-2001) では 815 °C、米国規格 (ASTM/E870-82) では 600 °C、欧州規格 (SS-ISO540) では 550 °C と規格によって様々である。一方、灰の高温付着はごくわずかの液相に大きく影響を受けるが、その液相生成温度は通常上記で示した溶融温度よりも低い。また下水汚泥などバイオマスの燃焼炉内温度は通常 800–900 °C 程度である。そのため灰溶融試験では、実際の燃焼炉内で発生している灰の高温付着現象を正確に評価するのは難しいと考えられる。

灰溶融試験のほか、熱分析 (TG/DTA) [129]、熱力学計算、ラボスケールの焼結試験なども灰の高温特性の評価方法として一般的に用いられている。

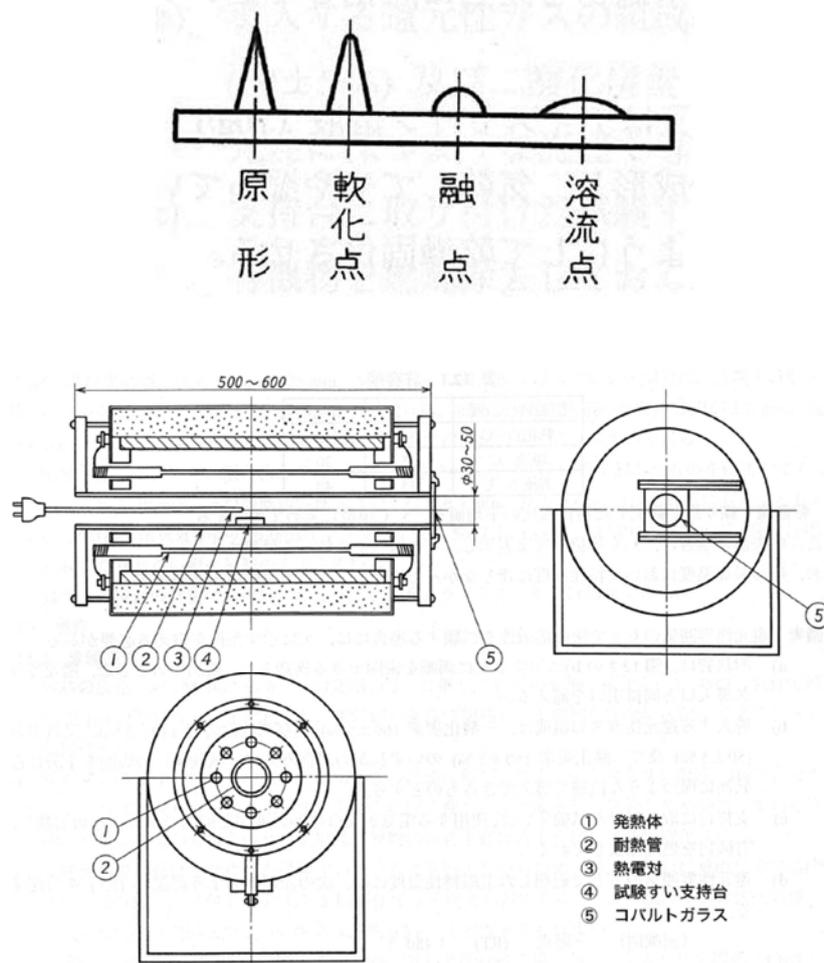


図 1-20. 試験すいの変形状況 (上段) と灰溶融試験装置 (中段, 下段) [130].

7) 熱力学計算の利用

CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法は、合金の状態図や相平衡を計算でもとめるものである。熱力学モデルを立てて各相のギブズエネルギーを記述し、既知の種々の実験データを熱力学的に解析し、コンピューターを用いて各相のギブズエネルギーの記述に必要な熱力学モデルのパラメータを決定することで状態図を計算する一連の手法である。1970年代の中ごろから行われるようになった。現在では FactSage [131] をはじめとして多くの熱力学計算ソフトウェアが開発され定期的にバージョンアップが行われており、また各種データベースも更新されている [132–137]。灰の高温付着特性の評価手法のひとつとして熱力学計算が用いられており、灰の付着因子となるスラグ相生成の解析に用いる研究例が多く見受けられる [42, 92–94, 138]。2, 3 成分程度の単純系では、熱力学計算結果は実測値の理論的裏付けとして有効な手段と考えられる。一方、現状は 3 成分以上のデータベースが不十分なため、複雑な組成での計算精度には課題もある。

1.2.5 灰の高温付着性の制御

1) 付着性予測指標

各種燃焼施設を管理するうえで、灰の付着や流動床の塊化などの発生可能性を評価できることは重要である。微粉炭火力発電において、スラッキング (Slagging) やファウリング (Fouling) の発生評価方法の研究が行われ、いくつかの方法が提案され施設管理に利用されている。なおスラッキングとは、燃焼炉内 (熱輻射領域) において熔融した灰粒子が炉壁に衝突し、灰付着層を形成することを言う。一方ファウリングは、過熱器管、再熱器管のある熱対流領域にて、熔融した低融点無機物が伝熱管に付着し灰付着層を形成する現象のことを指す (図 1-21)。評価の概要は、種々の方法で指標値を求めスラッキングやファウリングの起こりやすさを判定するというものである。その指標値は、石炭灰中の灰組成から導出するもの、石炭灰の熔融性から導出するもの、石炭灰の焼結性から導出するものがある。表 1-4 は石炭灰のファウリング性の評価指標を整理したものである [42, 139, 140]。この評価指標を用いて石炭と下水汚泥などのバイオマスと混焼した際のスラッキングの発生予測の研究なども報告されている [141]。ただしこの指標を他の燃焼灰へ適用するには注意が必要との研究例もあり、Maraver ら [142] は、石炭燃焼灰のスラッキング・ファウリング指標はバイオマス灰の付着性予測指標にはならないと述べている。表 1-5 は国内の下水汚泥焼却炉において、灰付着トラブル発生指標として提案されているものである。これらの指標値が安全な範囲に入るよう薬剤を添加して組成割合を調整し、トラブルの発生抑制を図っている焼却炉がある。

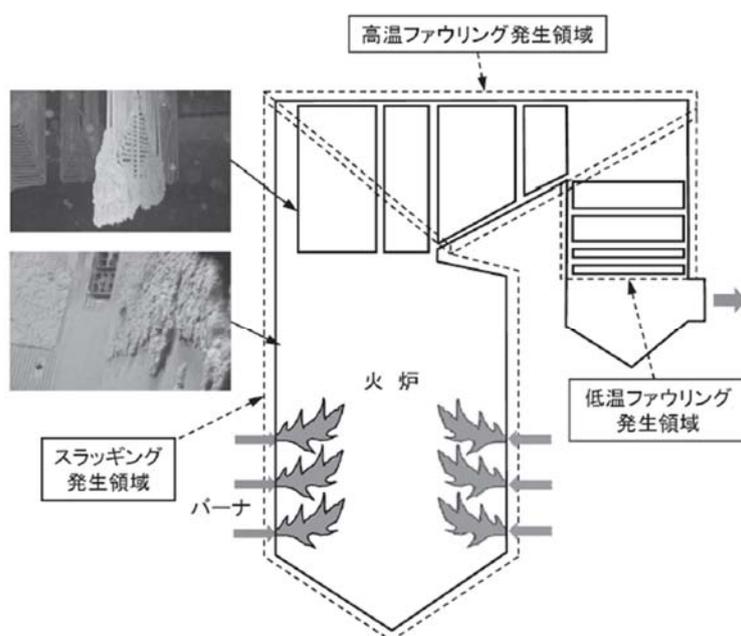


図 1-21. スラッキングとファウリングの発生領域 [139].

表 1-4. ファウリング性評価指標. ([139] の表を筆者編集)

指標	定義	単位	適用炭種・条件	評価基準			
				小	中	大	シビア
石炭灰組織から導出するもの							
Base/Acid 比	$\frac{Base}{Acid} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	-	-	Low ← → High			
シリカ比	$\frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$	-	-	Low ← → High			
ファウリングファクタ 1	$(Base/Acid) \times Na_2O[\%]$	%	瀝青炭, $CaO + MgO < Fe_2O_3$	< 0.2	0.2-0.5	0.5-1.0	>1.0
ファウリングファクタ 2	$(Base/Acid) \times Na_2O(水溶性[\%])$	%	瀝青炭, 低温灰	< 0.1	0.1-0.25	0.25-0.7	>0.7
ファウリングファクタ 3	$(Base/Acid) \times (Na_2O[\%]) + K_2O[\%]$	%	-	< 0.7	→ High		
灰中 Na 含有率	Na_2O	%	瀝青炭, $CaO + MgO < Fe_2O_3$	< 0.5	0.5-1.0	1.0-2.5	>2.5
		%	褐炭, $CaO + MgO > Fe_2O_3$	< 2.0	2.0-6.0	6.0-8.0	>8.0
灰中全アルカリ金属含有率 (Na_2O 相当)	$Na_2O + 0.6589K_2O$	%	瀝青炭, $CaO + MgO < Fe_2O_3$	< 0.5	0.5-1.0	1.0-2.5	>2.5
		%	褐炭, $CaO + MgO > Fe_2O_3$	< 2.0	2.0-6.0	6.0-8.0	>8.0
石炭中全アルカリ金属含有率 (Na_2O 相当)	$(Na_2O[\%] + 0.6589K_2O[\%]) \times (ash[\%]/100)$	%	瀝青炭	< 0.3	0.3-0.5	0.5-0.6	>0.6
石炭中 Cl 含有率	$Cl[dry\ coal]$	%	全石炭	< 0.3	0.3-0.5		>0.5
石炭灰の溶解性から導出するもの							
石炭灰粘性	石炭灰の粘度が 250 poise 時の温度	°C	-	> 1302	1399-1149	1246-1121	< 1204
石炭灰の焼結性から導出するもの							
石炭灰の焼結強度 1	ボイラ回収灰の 925°C, 15 時間焼結時強度	MPa	-	< 7	7-35	35-100	>110
石炭灰の焼結強度 2	同上	psi	全石炭	< 1000	1000-5000	5000-16000	>16000

表 1- 5. 下水汚泥焼却灰の不具合発生指標.

定義	評価基準	参考文献
$\frac{\frac{Fe_2O_3}{M_{(Fe_2O_3)}} \cdot 2 + \frac{Al_2O_3}{M_{(Al_2O_3)}} \cdot 2 + \frac{CaO}{M_{(CaO)}} \cdot \frac{2}{3} + \frac{MgO}{M_{(MgO)}} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{P_2O_5}{M_{(P_2O_5)}} \cdot 2}$ <p><i>Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅</i>: 焼却灰中の濃度 (wt%) <i>M(i)</i>: 化合物 <i>i</i> の分子量 (g/mol)</p>	1.0 ≤ 安全	[143, 144]
$\frac{Fe_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \times P_2O_5 / 100 \text{ (wt\%)}$	≤ 0.3 安全	[145]
$\frac{Fe_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \times P_2O_5 / 100 \times SO_3 \times 0.4 \text{ (wt\%)}$	≤ 0.4 安全	[145]
$\frac{Na(\text{mol}) + K(\text{mol}) + Ca(\text{mol} \times 2) + Mg(\text{mol} \times 2) + Al(\text{mol} \times 3) + Fe(\text{mol} \times 3)}{P(\text{mol} \times 3)}$	1.0 ≤ 安全	[146]
$\frac{Base + Al(\text{mol} \times 3) + Cu(\text{mol} \times 2) + Zn(\text{mol} \times 2) + Ba(\text{mol} \times 2)}{P(\text{mol} \times 3)}$ <p>Base = <i>Na(mol) + K(mol) + Ca(mol × 2) + Mg(mol × 2) + Fe(mol × 3)</i></p>	1.0 ≤ 安全	[146]

2) 灰の高温付着性の制御

伝熱管やダクト壁面等への灰の付着と、それに伴うエネルギー利用効率の低下や腐食等を防止するには、灰の高温付着性を制御することが必要であり、様々な方法が試みられている。

(1) 薬剤の添加

この狙いの1つは、Si や Al, Ca などの溶融しにくい成分を添加することで灰組成を変化させるほか、希釈することで融点を上げることである。2つ目の狙いは薬剤と反応させ、トラブルを起こしやすい低融点物質から高融点物質に変化させることである。3つ目は、物理的な吸着作用により燃焼システム内でトラブル原因となる KCl のような物質の濃度を下げる狙いがある。薬剤の種類としては Al 系 [46], Fe 系 [46], Mg 系, Ca 系 (CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃) [51, 147], カオリン (Al₂SiO₅(OH)₄) [51, 147], ゼオライト, Ca-Mg 系 (ドロマイト) [83], P 系, S 系, ホウ砂などがある。

(2) 物理効果

式 (1.7) の Rumpf 式で示されるように、空隙率ならびに粒子径は灰の付着性に影響をおよぼす因子である。Shinohara ら [122, 123] は、粉体層の引張強度が空隙率の上昇にともない低下することを実験的に明らかにした。しかしながら、灰の付着性の制御という観点で空隙率に注目した研究例は非常に少ない。石炭燃焼灰、下水汚泥焼却灰等に金属酸化物ナノ粒子を添加し、液相生成の抑制という化学的作用と空隙率の増大という物理的作用により灰の付着性を制御した研究 [44, 112] が行われている。ただしこれらの研究では、灰の付着性の制御に化学的な作用も含まれており、空隙率の作用のみを検証した研究は行われていない。都市ごみ焼却飛灰に粗い無機粒子を、または石炭燃焼飛灰に粗い灰を添加し、灰粉体層の粒子径を増大させて付着性を低下させた Tsukada ら [148], Sasatsu ら [149–153] の研究もある。本論文では直接の研究対象とはしていないが、粒子径も粉体層の付着性に影響する大きな要素である。

(3) 浸出処理

草木バイオマスを燃焼前に浸出処理してアルカリ金属, S, Cl を取り除き、灰付着トラブルの抑制を図る試みも行われている。

(4) 伝熱管表面改質

伝熱管などの表面を改質し、灰を付着しにくくする研究も行われている [154, 155]。すなわち、伝熱管表面を改質して濡れ性を小さくすることで、液架橋力を低下させ灰を付着しにくくさせることができる。

(5) 国内下水汚泥焼却炉の事例

国内で増えている下水汚泥焼却炉での灰付着現象は、P に由来すると考えられているが、その根拠とされている考えは以下の通りである。リン酸は、十分な塩基物質 (Fe, Al, Mg, Ca) が存在すると比較的融点の高いリン酸塩を生成する。すなわち、下水汚泥中に含有する P に対して十分な塩基類を存在させれば、メタリン酸塩類の生成を阻害し、焼結温度を上昇でき

る可能性がある。黒住ら [143] は、複数の下水処理場の汚泥組成とダクトの閉塞の発生状況を調査した結果、汚泥中の金属と P の比率が一定値を下回るとダクトの閉塞が発生する可能性を示した。また金属含有薬剤を焼却前の汚泥に添加したところ運転が良好であったことから、その結果をもとにダクト閉塞の発生を判定する式を提案した (表 1-5 の 1 行目)。これは灰の組成から Fe, Al, Mg, Ca, P のモル数をもとめ、判定式より得られた指標値が 1 以上であれば閉塞の可能性は低いというものである。類似の考えをもとに灰の焼結、ダクト閉塞を予測するその他の判定式がいくつか提案されている (表 1-5)。これらの式を用いて Fe 系, Al 系, Ca 系の薬剤を添加し、焼却炉のトラブル発生を抑制する対策が採られている焼却炉もある。汚泥焼却灰の色から適切な薬剤添加量を決める方法 [156, 157] ならびに焼却炉内温度を低くして灰の溶融を抑制する方法 [158] なども試みられている。ただし炉内温度を下げると、温室効果ガスのひとつである N_2O の発生量が増加するという別の課題もある。

1.3 本研究の課題と目的

近年、下水汚泥焼却施設においてダクトの閉塞、熱交換器への灰付着および流動不良など、灰の付着に起因すると思われるトラブルが多発している。このようなトラブルが発生すると、施設の安定運転を妨げるとともに、維持管理費を増大させることになる。また熱回収効率を低下させるため、施設の運転動力を増加させ、温室効果ガスの排出量を増やす原因にもつながる。そのため、下水汚泥焼却施設の灰付着抑制方法を構築することは非常に重要である。灰の付着性は高温場で増加する傾向があり、またアルカリ金属が多く含まれる場合、より低温での付着性増加が認められている。また P もアルカリ金属などと同様、灰の付着を誘発する可能性が指摘されている。下水汚泥中には P が高濃度に含まれていることから、下水汚泥焼却施設におけるトラブルは、P を含む低融点の共晶成分による液相生成と液架橋による粒子同士の付着が原因と推察されている。またトラブルの抑制方法も検討され、実装例があるものの、有効な方法は見出せていない。これは、灰に含まれる無機成分の種類や割合、燃焼条件等により高温付着性が大きく変化するためである。トラブルの抑制方法を構築するには、灰の組成や物性特性と付着機構との関係の十分な解明が必要である。

そこで本研究では、下水汚泥焼却灰の高温付着性増加をもたらす機構を明らかにし、付着性制御方法を見出すことを目的とした。実際の下水汚泥焼却灰と、成分を 3 種類ほどに絞ったモデル灰の両面からアプローチし、灰の高温挙動の評価と解析を試みた。なお、本研究を実施するうえで、下水汚泥焼却炉の温度領域である $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近での灰の高温付着性を正しく評価することが重要であった。そこで、筆者の所属する研究室で独自開発した吊下げ式高温粉体層強度測定装置を用いた [114] (図 1-22)。従来あった装置 (図 1-18) に対し、本装置は二分割セル部分を熱膨張率の小さい石英ガラス製にしたことが大きな特徴であり、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下という実際の燃焼炉内温度雰囲気での粉体層の引張強度をより簡便で正確に評

価可能にしたものである。本研究での灰の付着性評価に際しては、全てこの装置を用いて実施した。

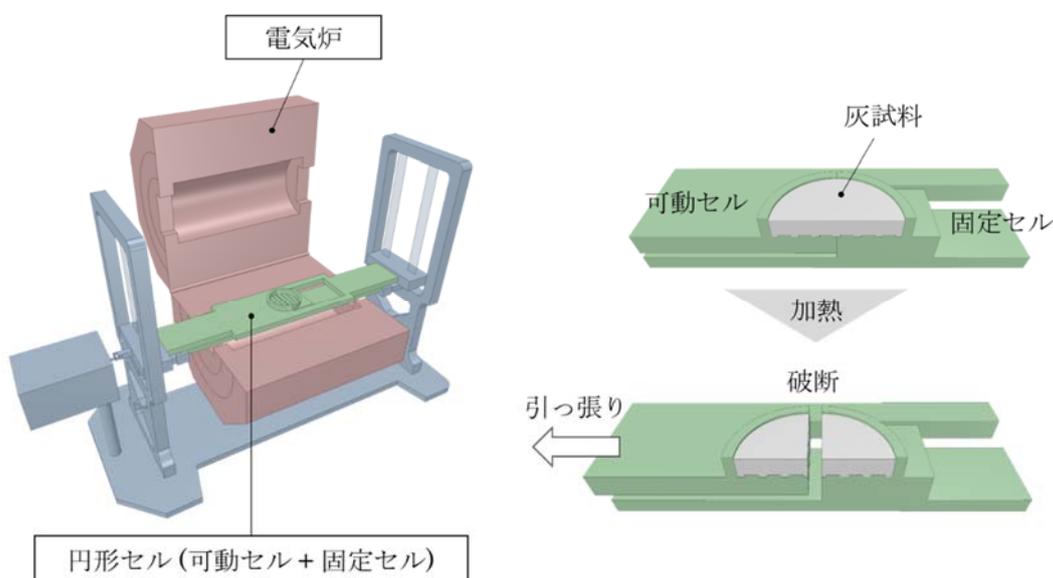


図 1-22. 吊下げ式高温粉体層強度測定装置。

1.4 論文の構成

本論文は全 5 章で構成され、各章で論じる内容は以下のとおりである。

第 1 章では、本研究の背景と灰の高温付着現象に関する既往の研究を調査し、研究課題を整理した。そして研究方針を決定するとともに目的を定めた。

第 2 章では、実際の下水汚泥焼却炉より採取した焼却飛灰について、高温付着性等の物理特性および化学特性を評価した。さらにこの実焼却飛灰に対して Al_2O_3 および SiO_2 の微細粒子を添加し、空隙率という物理的作用による付着制御の検証を試みた。

第 3 章では、P の付着、焼結に関わる機構を解明し、さらに Fe による付着制御機構を明らかにすることを目的とした。Si と P の 2 成分の純物質からなるモデル灰を調製し、P による付着増加現象を明らかにすることを試みた。この 2 成分のモデル灰に対して Fe_2O_3 ナノ粒子を添加し、P が誘発する付着性増加に対する Fe の抑制効果について検証を試みた。

第 4 章では、灰の高温場での付着性増加成分として知られている Na, K および本研究で対象としている P に対する付着抑制成分とその抑制機構を明らかにすることを試みた。Si を母材とし、そこに Na, K, P をそれぞれ加えた 2 成分の純物質からなるモデル灰を調製した。各モデル灰に 3 種類の金属酸化ナノ粒子、すなわち Fe_2O_3 ナノ粒子、 Al_2O_3 ナノ粒子および SiO_2 ナノ粒子をそれぞれ加えた 3 成分のモデル灰を調製して高温付着性を評価し、各付着性増加成分に対する抑制成分の効果を網羅的に検証した。

第5章では、本研究で明らかになったことについて整理するとともに、課題と今後の展望について述べた。

1.5 参考文献

- [1] 社団法人日本下水道協会, 令和2年度下水道白書 日本の下水道 (2020).
- [2] 社団法人日本下水道協会, 平成30年度版下水道統計 (2020).
- [3] L. Egle, H. Rechberger, J. Krampe, M. Zessner, Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 522–542.
- [4] 社団法人日本下水道協会, 下水道施設計画・設計指針と解説 後編 –2019年版– (2019).
- [5] T. Murakami, Y. Suzuki, H. Nagasawa, T. Yamamoto, T. Koseki, H. Hirose, S. Okamoto, Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 778–783.
- [6] 東京都下水道局. 地球温暖化防止計画「アースプラン 2017」
<https://www.gesui.metro.tokyo.lg.jp/business/pdf/earth2017all.pdf> (参照 2021.10.31).
- [7] 上野 勇, 秦野 正人, 小林 俊樹, 流動焼却設備における灰の焼結事例と焼結防止対策に関する報告, 第51回下水道研究発表会講演集 (2014) 994–996.
- [8] 佐藤 浩一, 原田 隆之, 冠城 敏之, 高度処理の推進と地球温暖化対策の両立に向けた課題と対応, 第51回下水道研究発表会講演集 (2014) 997–999.
- [9] 吉井 鎮英, 古閑 邦彦, 杉原 全信, 水再生センターの特性に応じたターボ型焼却炉におけるさらなる安全性向上のための改良, 第51回下水道研究発表会講演集 (2014) 1000–1002.
- [10] 上野 勇, 秦野 正人, 小林 俊樹, 流動焼却設備における灰の焼結事例と焼結防止対策に関する報告 (続報), 第52回下水道研究発表会講演集 (2015) 962–964.
- [11] 中田 友三, 冠城 敏之, 塚原 純哉, 村田 道拓, 下水汚泥の焼却炉の閉塞危険性評価方法及び閉塞防止方法, 第53回下水道研究発表会講演集 (2016) 1088–1090.
- [12] 大西 雅章, 上野 勇, 小林 俊樹, 流動焼却設備における灰の焼結抑制に関する報告, 第53回下水道研究発表会講演集 (2016) 1091–1093.
- [13] 岩崎 晃之, 小林 俊樹, 流動焼却設備における灰の焼結事例と焼結防止対策に関する報告 (第4報), 第54回下水道研究発表会講演集 (2017) 1036–1038.
- [14] 太田 淳一, 加野 善久, 田村 英輔, 伊東 賢洋, 針生 崇史, 神谷 秀博, 焼却設備異常 (流動不良・煙道閉塞) 事例と流動砂性状解析による検証, 第55回下水道研究発表会講演集 (2018) 1142–1144.
- [15] 大熊 健治, リンおよび関連元素の挙動と焼結リスク簡易診断法について, 第55回下水

道研究発表会講演集 (2018) 1145–1147.

- [16] 巖 克弘, 後藤 麻希, 清水 豪, 中村 武史, 八島 卓寛, 空気予熱器における閉塞物に関する調査事例, 第 55 回下水道研究発表会講演集 (2018) 1148–1150.
- [17] 後藤 麻希, クリンカと流動砂の成分について, 第 55 回下水道研究発表会講演集 (2018) 1151–1153.
- [18] 塩谷 聡, 焼却に伴う煙道閉塞の危険性を簡易スクリーニングする手法の検討, 第 55 回下水道研究発表会講演集 (2018) 1154–1156.
- [19] 後藤 麻希, クリンカと流動砂の含有化合物について, 第 56 回下水道研究発表会講演集 (2019) 1178–1180.
- [20] 篠原 充, 川崎 俊幸, 林 丈憲, 高濃度りんによる焼結抑制に固形物演算を活用した事例報告, 第 56 回下水道研究発表会講演集 (2019) 1190–1192.
- [21] 松崎 雄生, 笹川 武暉, 貫上 佳則, 檜物 良一, 下岸 徹也, 下水汚泥の融点の季節変化特性と元素組成との関係, 第 56 回下水道研究発表会講演集 (2019) 46–48.
- [22] 幸田 直也, 松崎 雄夫, 貫上 佳則, 檜物 良一, 下岸 徹也, 下水汚泥焼却時における熔融物生成に及ぼす下水汚泥中の無機成分の影響, 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 64–66.
- [23] 竹内 明彦, 生物学的りん除去の抑制による循環式流動焼却炉の閉塞対策, 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 1033–1035.
- [24] 小泉 僚平, 曾根 啓一, 後藤 麻希, 八島 卓寛, 示差熱分析及び成分分析から見た焼却炉施設の閉塞についての一考察, 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 1036–1038.
- [25] 田中 康隆, 川端 友寛, 循環流動焼却設備における焼結防止対策に関する事例報告, 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 1039–1041.
- [26] 川崎 俊幸, 篠野 充, 林 丈憲, 高濃度りんによる焼結抑制に固形物演算を活用した事例報告 (第 2 報), 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 1048–1050.
- [27] 河野 祥平, 首藤 和弘, 木全 陽平, 清瀬水再生センターにおける「分離処理システム」の導入, 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 1054–1056.
- [28] M. Hupa, Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. *Energy Fuels* 26 (2012) 4–14.
- [29] Y. Niu, H. Tan, S. Hui, 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.* 52 (2016) 1–61.
- [30] E. A. Sondreal, S. A. Benson, J. P. Hurley, M. D. Mann, J. H. Pavlish, M. L. Swanson, G. F. Weber, C. J. Zygarlicke, Review of advances in combustion technology and biomass cofiring, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 7–38.
- [31] 曾根 啓一, 岩佐 行利, 武藤 真, 藤江 正樹, 加藤 裕之. 下水汚泥の分離処理システムによるリン回収の取組み, *下水道協会誌* 58 (2021) 77–85.

- [32] 八島 卓寛, 煙道閉塞対策としてのポリ鉄添加の効果と課題について, 第 56 回下水道研究発表会講演集 (2019) 1181–1183.
- [33] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel* 105 (2013) 40–76.
- [34] S. V. Vassilev, D. Baxter, C. G. Vassileva, An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II . Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel* 117 (2014) 152–183.
- [35] U. Kleinhans, C. Wieland, F. J. Frandsen, H. Spliethoff, Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior, *Prog. Energy Combust. Sci.* 68 (2018) 65–168.
- [36] 二宮 善彦, 講座「石炭科学基礎論」 (VIII) 石炭灰分の性質と高温化における挙動, 日本エネルギー学会誌 75 (1996) 433–440.
- [37] A. Magdziarz, A. K. Dalai, J. A. Kozinski, Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes, *Fuel* 176 (2016) 135–145.
- [38] P. Y. Mathieux, J. E. Aubert, M. Cyr, M. Coutand, B. Husson, Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – Contribution of the Rietveld method, *Waste Management* 30 (2010) 378–388.
- [39] 菅原 弘次, 近藤 昌夫, 秋山 勝哉, 朴 海洋, 石炭火力発電所におけるボイラ内灰付着およびクリンカの発生抑制技術, 神戸製鋼技報 60 (2010) 50–54.
- [40] I. Naruse, D. Kamihashira, Khairil, Y. Miyauchi, Y. Kato, T. Yamashita, H. Tominaga, Fundamental ash deposition characteristics in pulverized coal reaction under high temperature conditions. *Fuel* 84 (2005) 405–410.
- [41] L. Zhang, Y. Ninomiya, T. Yamashita, Occurrence of inorganic elements in condensed volatile matter emitted from coal pyrolysis and their contributions to the formation of ultrafine particulates during coal combustion, *Energy Fuels* 20 (2006) 1482–1489.
- [42] R. W. Bryers, FIRESIDE SLAGGING, FOULING, AND HIGH-TEMPERATURE CORROSION OF HEAT-TRANSFER SURFACE DUE TO IMPURITIES IN STEAM-RAISING FUELS, *Prog. Energy Combust. Sci.* 22 (1996) 29–120.
- [43] A. Magdziarz, M. Wilk, M. Gajek, D. Nowak-Wozny, A. Kopia, I. Kelemba-Rec, J. A. Kozinski, Properties of ash generated during sewage sludge combustion: A multifaced analysis, *Energy* 113 (2016) 85–94.
- [44] J. Gao, M. Matsushita, G. Horiguchi, R. Fujii, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward Stable Operation of Sewage Sludge Incineration Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Suppress Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels* 33 (2019) 9363–9366.
- [45] B. M. Jenkins, L. L. Baxter, T. R. Miles Jr., T. R. Miles, Combustion properties of biomass, *Fuel*

- Process. Technol. 54 (1998) 17–46.
- [46] M. Aho, P. Vainikka, R. Taipale, P. Yrjas, Effective new chemical to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters, *Fuel* 87 (2007) 647–654.
- [47] M. A. Souto, J. C. Rodriguez, R. Conde-Pumpido, F. Guitián, J. F. Gonzalez, J. Perez, Formation of solid deposits in the gas circuit of a pressurized fluidized bed combustion plant, *Fuel* 75 (1996) 675–680.
- [48] 竹田 航哉, 菅田 雅裕, 前川 勇, 下村 育生, 廃棄物発電ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性, 廃棄物資源循環学会誌論文誌 27 (2016) 92–105.
- [49] 竹田 航哉, 松藤 敏彦, ストーカ式廃棄物焼却炉ボイラにおける小粒径ばいじんの腐食性に関する研究, 廃棄物資源循環学会誌論文誌 28 (2017) 140–151.
- [50] A. J. B. Kutler, T. Flatley, K. A. Hay, Fire-side corrosion in power station boilers, *The metallurgist and materials technologist* 13 (1981) 69–72, 81.
- [51] B. M. Steenari, A. Lundberg, H. Pettersson, M. Wilewska-Bien, D. Andersson, Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives, *Energy Fuels* 23 (2009) 5655–5662.
- [52] 二宮 善彦, 張 立案, 佐藤 厚, パイロット試験で採取されたセラミックフィルター集塵灰の物性評価, 日本エネルギー学会誌 84 (2005) 359–365.
- [53] 神谷 秀博, 塚田 まゆみ, 固体燃料高度利用システムにおける生成灰微粒子の挙動・物性の解明, エアロゾル研究 20 (2005) 19–25.
- [54] 二宮 善彦, 火炉内の石炭灰の溶融・付着現象の解明, 日本エネルギー学会誌 77 (1998) 177–186.
- [55] L. Mu, L. Zhao, L. Liu, H. Yin, Elemental Distribution and Mineralogical Composition of Ash Deposits in a Large-Scale Wastewater Incineration Plant: A Case Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8684–8694.
- [56] L. Y. Huang, J. S. Norman, M. Pourkashanian, A. Williams, Prediction of ash deposition on superheater tubes from pulverized coal combustion, *Fuel* 75 (1996) 271–279.
- [57] F. Scala, Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures, *Fuel Process. Technol.* 171 (2018) 31–38.
- [58] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijin, R. V. Ommen, Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 633–666.
- [59] A. A. Khana, W. de Jonga, P.J. Jansensb, H. Spliethoff, Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 21–50.
- [60] M. Öhman, A. Nordin, Bed Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of biomass Fuels, *Energy Fuels* 14 (2000) 169–178.
- [61] F. Scala, R. Chirone, An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed

- combustion of three biomass fuels, *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 252–266.
- [62] B. J. Skrifvars, M. Hupa, Sintering of Ash during Fluidized Bed Combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1026–1030.
- [63] L. H. Nuutinen, M. S. Tiainen, M. E. Virtanen, S. H. Enestam, R. S. Laitinen, Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers, *Energy Fuels* 18 (2004) 127–139.
- [64] E. Brus, M. Öhman, A. Nordin, Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy Fuels* 19 (2005) 825–832.
- [65] M. Zevenhoven-Onderwater, M. Öhman, B. J. Skrifvars, R. Backman, A. Nordin, M. Hupa, Bed Agglomeration Characteristics of Wood-Derived Fuels in FBC, *Energy Fuels* 20 (2006) 818–824.
- [66] C. L. Lin, T. H. Peng, W. J. Wang, Effect of particle size distribution on agglomeration/defluidization during fluidized bed combustion, *Powder Technol.* 207 (2011) 290–295.
- [67] S. D. Geyter, M. Öhman, D. Boström, M. Eriksson, A. Nordin, Effects of Non-Quartz Minerals in Natural Bed Sand on Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy Fuels* 21 (2007) 2663–2668.
- [68] A. Grimm, N. Skoglund, D. Boström, C. Boman, M. Öhman, Influence Phosphorus on Alkali Distribution during Combustion of Logging Residues and Wheat Straw in a Bench-Scale Fluidized Bed, *Energy Fuels* 26 (2012) 3012–3023.
- [69] N. Skoglund, A. Grimm, M. Öhman, D. Boström, Effects on Ash Chemistry when Co-firing Municipal Sewage Sludge and Wheat Straw in a Fluidized Bed: Influence on the Ash Chemistry by Fuel Mixing, *Energy Fuels* 27 (2013) 5725–5732.
- [70] H. Liu, Y. Feng, S. Wu, D. Liu, The role of ash particles in the bed agglomeration during the fluidized bed combustion of rice straw, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6505–6513.
- [71] A.-L. Elled, L.-E. Åmand, B.-M. Steenari, Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model, *Fuel* 111 (2013) 696–708.
- [72] F. Scala, R. Chirone, Characterization and Early Detection of Bed Agglomeration during the Fluidized Bed Combustion of Olive Husk, *Energy Fuels* 20 (2006) 120–132.
- [73] G. Olofsson, Z. Ye, I. Bjerle, A. Andersson, Sintering mechanisms of FBC ashes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2888–2894.
- [74] 小島 紀徳, 畢 継誠, 燃焼・ガス化における灰の挙動. *日本エネルギー学会誌* 75 (1996) 28–34.
- [75] B.-J. Skrifvars, M. Hupa, R. Beckman, M. Hiltunen, Sintering mechanisms of FBC ashes, *Fuel* 73 (1994) 171–176.
- [76] J. H. Park, D.-H. Lee, K.-H. Han, J.-S. Shin, D.-H. Bae, T.-E. Shim, J. H. Lee, D. Shun, Effect of chemical additives on hard deposit formation and ash composition in a commercial circulating

- fluidized bed boiler firing Korean solid recycled fuel, *Fuel* 236 (2019) 792–802.
- [77] L. Wang, J. E. Hustad, Ø. Skreiberg, G. Skjevrak, M. Grønli, A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications, *Energy Procedia* 20 (2012) 20–29.
- [78] Y. Niu, Y. Zhu, H. Tan, X. Wang, S. Hui, W. Du, Experimental study on the coexistent dual slagging in biomass-fired furnaces: Alkali- and silicate melt-induced slagging, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015) 2405–2413.
- [79] C. Luan, C. You, D. Zhang, Composition and sintering characteristics of ashes from co-firing of coal and biomass in a laboratory-scale drop tube furnace, *Energy* 69 (2014) 562–570.
- [80] H. Kamiya, A. Kimura, M. Tsukada, M. Naito, Analysis of the High-Temperature Cohesion Behavior of Ash Particles Using Pure Silica Powders Coated with Alkali Metals, *Energy Fuels* 16 (2002) 457–461.
- [81] M. Tsukada, H. Yamada, H. Kamiya, Analysis of Biomass Combustion Ash Behavior at Elevated Temperatures, *Adv. Powder Technol.* 14 (2003) 707–717.
- [82] 桑尾 房子, 十河 紘一, 山村 貞雄, 木質ペレットボイラーにおける灰塊及びクリンカー生成の要因調査結果, *高知県環境研究センター所報* 27 (2010) 61–67.
- [83] B.-M. Steenari, O. Lindqvist, High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite, *Biomass Bioenergy* 14 (1998) 67–76.
- [84] I. Obernberger, T. Brunner, G. Barntaler, Chemical properties of solid biofuels—significance and impact, *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 973–982.
- [85] Y. Laxminarayan, P. A. Jensen, H. Wu, F. J. Frandsen, B. Sander, P. Glarborg, Deposit Shedding in Biomass-Fired Boilers: Shear Adhesion Strength Measurements, *Energy Fuels* 31 (2017) 8733–8741.
- [86] Y. Laxminarayan, A. B. Nair, P. A. Jensen, H. Wu, F. J. Frandsen, B. Sander, P. Glarborg, Tensile Adhesion Strength of Biomass Ash Deposits: Effect of the Temperature Gradient and Ash Chemistry, *Energy Fuels* 32 (2018) 4432–4441.
- [87] 林 石英, 松田 仁樹, 架谷 昌信, 平戸 瑞穂, 灰分熔融制御を目的とした石炭気流層ガス化実験に関する研究(II) -フラックス添加による灰分融点の降下効果-, *日本エネルギー学会誌* 74 (1995) 394–401.
- [88] J. Lachman, M. Baláš, M. Lisý, H. Lisá, P. Milčák, P. Elbl, An overview of slagging and fouling indicators and their applicability to biomass fuels, *Fuel Process. Technol.* 217 (2021) 106804.
- [89] F. Li, Y. Fang, Ash Fusion Characteristics of a High Aluminum Coal and Its Modification, *Energy Fuels* 30 (2016) 2925–2931.
- [90] B. Liu, Q. He, Z. Jiang, R. Xu, B. Hu, Relationship between coal ash and ash fusion temperatures, *Fuel* 105 (2013) 293–300.
- [91] Y. Wang, Effect of sodium and calcium on the ash fusion temperatures of Zhundong coal, J.

- Thermal Analysis and Calorimetry 143 (2021) 3285–3291.
- [92] W. Liang, G.-w. Wang, X.-j. Ning, J.-l. Zhang, Y.-j. Li, Effect of CaO mineral change on coal ash melting characteristics, *J. Energy Institute* 93 (2020) 642–648.
- [93] X. Dai, J. Bai, Q. Huang, Z. Liu, X. Bai, C.-T. Lin, W. Li, W. Guo, X. Wen, S. Du, Coal ash fusion properties from molecular dynamics simulation: the role of calcium oxide, *Fuel* 216 (2018) 760–767.
- [94] F. Li, H. Fan, X. Wang, T. Wang, Y. Fang, Influences of phosphorus on ash fusion characteristics of coal and its regulation mechanism, *Fuel* 239 (2019) 1338–1350.
- [95] E. Lindström, M. Sandström, D. Boström, M. Öhman, Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus, *Energy Fuels* 21 (2007) 710–717.
- [96] Z. He, W. L. Saw, P. J. van Eyk, G. J. Nathan, P. J. Ashman, Effect of Calcium and Phosphorus on Interactions between Quartz Sand and K-Salt-Doped Wood under Both Steam Gasification and Combustion Atmospheres, *Energy Fuels* 34 (2020) 3210–3222.
- [97] D. Boström, N. Skoglund, A. Grimm, C. Boman, M. Öhman, M. Broström, R. Backman, Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass, *Energy Fuels* 26 (2012) 85–93.
- [98] Q. Zhang, H. Liu, Y. Qian, M. Xu, W. Li, J. Xu, The influence of phosphorus on ash fusion temperature of sludge and coal, *Fuel Process. Technol.* 110 (2013) 218–226.
- [99] Q. Wang, K. Han, J. Wang, J. Gao, C. Lu, Influence of phosphorous based additives on ash melting characteristics during combustion of biomass briquette fuel, *Renewable Energy* 113 (2017) 428–437.
- [100] Q. Wang, K. Han, J. Gao, J. Wang, C. Lu, Investigation of Maize Straw Char Briquette Ash Fusion Characteristics and the Influence of Phosphorus Additives, *Energy Fuels* 31 (2017) 2822–2830.
- [101] J. Gao, H. Kamiya, Modification of phosphorus-rich sewage sludge combustion ash using pure source materials for analysis of ash adhesion behavior at high temperature, *Energy Fuels* 34 (2020) 3797–3804.
- [102] 萩野 隆生, 平島 剛, 下水汚泥からのリン回収プロセスの開発, *環境資源工学* 52 (2005) 172–182.
- [103] 加藤 文隆, 大下 和徹, 高岡 昌輝, 武田 信生, 松本 忠生, 檜物 良一, 下水処理システムからの各種リン回収技術の仮想的摘要および評価, *土木学会論文集 G* 62 (2006) 27–40.
- [104] 加藤 文隆, 高岡 昌輝, 大下 和徹, 武田 信生, 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望, *土木学会論文集 G* 63 (2007) 413–424.
- [105] 吉野 弘晃, Vo Huu Cong, 榊原 豊, 多重電極を用いた高効率リン除去・HAP 回収法に関する基礎的研究, *土木学会論文集 G (環境)* (2013) III_137–III_143.
- [106] E. Champion, Sintering of calcium phosphate bioceramics, *Acta Biomaterialia* 9 (2013)

5855–5875.

- [107] L. Wang, G. Skjevraak, J. E. Hustad, M. G. Gronli, Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures. *Fuel Process. Technol.* 96 (2012) 88–97.
- [108] G. Horiguchi, R. Fujii, Y. Beppu, Y. Okada, H. Kamiya, Understanding the Mechanism of Particle Adhesion in High Temperature Combustion Induced by Sodium and Potassium: Use of Synthetic Ash Strategy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59 (2020) 16185–16190.
- [109] 長沼 宏, 池田 伸矢, 伊藤 正, 佐藤 文夫, 浦島 一晃, 多久和 毅志, 義家 亮, 成瀬 一郎, 界面反応を伴う石炭灰付着機構の解明, *日本エネルギー学会誌* 88 (2009) 816–822.
- [110] 日高 重助, 神谷 秀博, 基礎粉体工学 (2014).
- [111] Y. I. Rabinovich, M. S. Esayanur, B. M. Moudgil, Capillary Forces between Two Spheres with a Fixed Volume Liquid Bridge: Theory and Experiment, *Langmuir* 21 (2005) 10992–10997.
- [112] G. Horiguchi, R. Fujii, Y. Yamauchi, H. Okabe, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward stable operation of coal combustion plants: the use of alumina nanoparticles to prevent adhesion of fly ash, *Energy Fuels* 32 (2018) 13015–13020.
- [113] J. P. Hurley, B. A. Dockter, Factors affecting the tensile strength of hot-gas filter dust cakes, *Adv. Powder Technol.* 14 (2003) 695–705.
- [114] H. Kamiya, A. Kimura, T. Yokoyama, M. Naito, G. Jimbo, 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 Technology* 127 (2002) 239–245.
- [115] 荒川 正文, 粒子の付着, 凝集と粉体の充てん, *材料* 16 (1967) 37–39.
- [116] 荒川 正文, 水渡 英二, 粒子径の異なる微粉体の混合における空隙率の変化, *材料* 17 (1968) 48–51.
- [117] 荒川 正文, 粉体の密度と充填性, 粉体および粉末冶金 15 (1968) 7–13.
- [118] 荒川 正文, 粒子の付着・凝集性と粉体の性質, *粉体工学研究会誌* 7 (1970) 45–55.
- [119] 荒川 正文, 西野 操, 粒度分布をもつ球形粒子群のランダム充てんにおける空隙率と粒子接触数, *材料* 22 (1973) 52–56.
- [120] 椿 淳一郎, 加藤 啓一, 神保 元二, 微粉粉体層の付着力に及ぼす凝集性の影響, *粉体工学会誌* 18 (1981) 873–879.
- [121] H. Rumpf, On the theory of tensile strength of agglomerates during force transmission at contact points, *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 538–540.
- [122] K. Shinohara, T. Tanaka, Ultimate tensile strength of cohesive powders based on non-uniform packing model, *J. Chem. Eng. Jpn* 8 (1975) 50–56.
- [123] K. Shinohara, T. Tanaka, A device for evaluating cohesiveness of powders by tensile test, *J. Chem. Eng. Jpn* 8 (1975) 46–50.
- [124] 粉体工学会, 粉体工学ハンドブック (2014).

- [125] P. García-Triñanes, S. Luding, H. Shi, Tensile strength of cohesive powders, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 2868–2880.
- [126] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley, Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir* 8 (1992) 1831–1836.
- [127] Q. Wang, K. Han, J. Qi, J. Zhang, H. Li, C. Lu, Investigation of potassium transformation characteristics and the influence of additives during biochar briquette combustion, *Fuel* 222 (2018) 407–415.
- [128] M. V. Nel, C. A. Strydom, H. H. Schobert, J. P. Beukes, J. R. Bunt, Reducing atmosphere ash fusion temperatures of a mixture of coal-associated minerals – The effect of inorganic additives and ashing temperature, *Fuel Process. Technol.* 124 (2014) 78–86.
- [129] 幸田 直也, 貫上 佳則, 有吉 欽吾, 下岸 徹也, 田仲 弘幸, 下水汚泥焼却時における溶融物生成に及ぼす下水汚泥中の無機成分の影響, *土木学会論文集 G (環境)* 77 (2021) III_393–III_401.
- [130] 日本規格協会, 石炭類一試験方法 JIS M 8801 (2004).
- [131] GTT-Technologies 社 HP. <https://gtt-technologies.de/software/factsage/> (参照 2021.10.26)
- [132] C. W. Bale, P. Chartand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, FactSage Thermochemical Software and Databases, *Calphad* 26 (2002) 189–228.
- [133] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases – recent developments, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009) 295–311.
- [134] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Ghribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A. Van Ende, FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 54 (2016) 35–53.
- [135] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand, M. Hupa, Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion – Current situation and future developments, *Fuel Process. Technol.* 105 (2013) 129–141.
- [136] 松宮 徹, 清瀬 明人, 統合型熱力学データベースの現状, *鉄と鋼* 88 (2002) 51–58.
- [137] 渡辺 信久, 高温域での化学平衡 – 化学ポテンシャルに基づく蒸気圧と化合物間平衡の計算 –, *廃棄物資源循環学会誌* 24 (2013) 466–471.
- [138] K. Akiyama, K. Pak, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, Effect of MgO addition to upgraded brown coal on ash-deposition behavior during combustion, *Fuel* 90 (2011) 3230–3226.
- [139] 辻 博文, 日恵井 佳子, 若林 信行, 白井 祐三, 微粉炭燃焼時のスラッシングとファウリングの発生機構, 評価法と研究展望, *日本エネルギー学会誌* 89 (2010) 893–902.

- [140] 毛利 慎也, 茂田 潤一, 鈴木 孝平, 福島 仁, 微粉炭焚きボイラにおけるスラッシング予測指標の構築, 石川島播磨技報 45 (2005) 36–41.
- [141] M. Pronobis, Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, Biomass Bioenergy 28 (2005) 375–383.
- [142] A. Garcia-Maraver, J. Mata-Sanchez, M. Carpio, J. A. Perez-Jimenez, Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency, J. Energy Institute 90 (2017) 214–228.
- [143] 黒住 光浩, 冠城 敏之, 中田 友三, 塚原 純哉, 下水汚泥焼却炉の閉塞危険性評価方法及び閉塞防止方法, 下水道協会誌 53 (2016) 88–97.
- [144] 株式会社日水コン, 東京都, 焼却炉閉塞危険性評価方法及び焼却炉閉塞防止方法, 特許第 5881260 号 (2016).
- [145] 石井豊, 下水汚泥焼却処理装置に対する灰付着性予測方法及び該方法を用いた下水汚泥焼却方法, 特許第 4871329 号 (2011).
- [146] 月島テクノメンテサービス, 月島機械株式会社, 下水汚泥の焼却処理方法, 特許第 6580764 号 (2019).
- [147] L. Tobiasen, R. Skytte, L. S. Pedersen, S. T. Pedersen, M. A. Lindberg, Deposit characteristic after injection of additives to a Danish straw-fired suspension boiler, Fuel Process. Technol. 88 (2007) 1108–1117.
- [148] M. Tsukada, K. Kawashima, H. Yamada, Y. Yao, H. Kamiya, Analysis of adhesion behavior of waste combustion ash at high temperatures and its control by the addition of coarse particles, Powder Technol. 180 (2008) 259–264.
- [149] 笹津 浩司, セラミックチューブフィルタ (CTF) の PFBC システムへの適用研究, エアロゾル研究 20 (2005) 32–36.
- [150] 笹津 浩司, 阿部 力也, 原田 達朗, 三沢 信博, 持田 勲, 高温精密脱塵用セラミックチューブフィルタ (CTF) の圧損低減・安定化対策, 日本エネルギー学会誌 78 (1999) 988–999.
- [151] 笹津 浩司, 三沢 信博, 清水 正明, 阿部 力也, 高温脱塵装置 (CTF) の圧損予測, 日本エネルギー学会誌 79 (2000) 840–849.
- [152] 笹津 浩司, 三沢 信博, 作野 慎一, 村田 勝哉, CTF 圧損解析用シミュレータの開発, 日本エネルギー学会誌 80 (2001) 264–273.
- [153] H. Sasatsu, N. Misawa, M. Shimizu, R. Abe, Predicting the pressure drop across hot gas filter (CTF) installed in a commercial size PFBC system, Powder Technol. 118 (2001) 58–67.
- [154] 長沼 宏, 固体燃焼ボイラにおける灰付着低減技術, 火力原子力発電 60 (2009) 558–564.
- [155] 長沼 宏, 成瀬 一郎, 宮内 良樹, 河合 隆之, 伊藤 良治, 相澤 威一郎, 狩野 勝広, 石炭灰の付着挙動に及ぼす液相成分の影響, 日本エネルギー学会誌 86 (2007) 102–108.

- [156] 岸本 長, 並木 圭治, 曾根 啓一, 松井 駿佑, 塚原 純哉, 村田 道拓, 画像解析を用いた下水汚泥焼却灰の閉塞抑制システムの開発, 第 56 回下水道研究発表会講演集 (2019) 1184-1186.
- [157] 岸本 長, 藤江 正樹, 曾根 啓一, 小泉 僚平, 村田 道拓, 濱谷 義晃, 塚原 純哉, ディープラーニングの活用による下水汚泥焼却炉閉塞抑制システムの高精度化, 第 57 回下水道研究発表会 (2020) 1042-1044.
- [158] 吉田 和久, 齋藤 朋之, 中村 優介, 中原 崇利, 水処理の高度処理化による汚泥処理への影響, 第 54 回下水道研究発表会講演集 (2017) 1042-1044.

第2章 空隙効果による高温場での灰付着性の制御

第2章の概要

飛灰の付着現象は種々の燃焼施設で発生し、熱交換効率の低下や排ガスダクトの閉塞といった施設の長期安定運転を妨げる重大な問題の原因となる。そのため世界中の燃焼施設で飛灰の付着制御が試みられている。本章では、空隙効果という物理的作用による高温場での下水汚泥焼却灰の付着制御方法について検証した。実際の下水汚泥焼却飛灰に、粒径の異なるアルミナ (Al_2O_3) またはシリカ (SiO_2) 粒子を添加することで空隙率など充填構造を制御し、付着性の指標となる粉体層の高温強度を評価した。 Al_2O_3 または SiO_2 のナノ粒子を添加した系は、粉体層強度が大きく低下した。一方、実飛灰の粒径に近いマイクロ粒子添加系は、 Al_2O_3 または SiO_2 に限らず強度低下はほとんど見られなかった。強度低下したナノ粒子を添加した系では空隙率の増加が認められた一方、マイクロ粒子添加系では空隙率増加現象は見られなかった。 Al_2O_3 および SiO_2 の添加は、熱力学計算により付着性を増加させるスラグ相の生成温度を変化させなかった。以上の結果から、低融点共晶物の生成を抑制する飛灰組成を変えるという化学的な効果だけでなく、空隙効果も高温場での飛灰付着を制御する大きな因子になることを示した。特に飛灰粉体層に微細粒子を添加するのは空隙率増加に効果的な手段であることを確かめた。

2.1 緒論

炉内で燃焼すると、石炭、バイオマス、廃棄物、下水汚泥などの可燃物は、排ガスおよび灰と呼ばれる不燃物に変化する。排ガスから熱交換器で熱を回収すると、電気エネルギーを得ることができ、持続可能な社会に貢献できる技術として注目されている。炉内に残った不燃物であるボトムアッシュ (主灰) は容易に回収することができる。一方、排ガスによって運ばれる比較的小さな灰の粒子はフライアッシュ (飛灰) として知られている。飛灰は空気中に放出されないように、電気集塵機やフィルタを用いて回収する必要がある。飛灰は高温場で付着性があり、熱交換器の表面に付着することがある。飛灰の蓄積により粉体層が形成され、燃焼プラントにおいて伝熱効率の低下やガス流れの阻害などの深刻な問題を引き起こす [1-8]。これらの問題は、施設の安定的かつ長期的な運用を妨げるため、飛灰の付着を抑制することは、燃焼プラントの性能を維持するために不可欠である。

粉体技術の分野では、飛灰の付着は主に灰粒子同士を架橋する液相の生成に起因すると認識されている。このことから、比較的低い融点を持つ共晶物が、高温場での飛灰付着の主な原因と考えられている。そのため、化学物質を添加することで飛灰の組成を変化させ、低

融点共晶物の形成を防ぐことは、飛灰付着を抑制するための有望な手段である [9–13]。この方法においては、熱力学的な化学反応が関与していることが予想される。しかし灰中には多くの成分が含まれていることから、化学反応だけでは飛灰の付着を説明するには不十分な場合が多い。同じ燃焼プラントから採取された灰であっても、化学組成には大きな違いがある。しかし、化学的手段は研究が進んでおり、すでに実用化されているものもあるため、粉体技術の分野では今後も研究・開発が進むことが予想される。

筆者の所属する研究室では、常温から 1000 °C までの様々な温度で粉体層の引張強度を直接測定可能な炉を備えた吊下げ式高温粉体層強度測定装置 (以下、強度測定装置) を開発した (図 2-1) [14]。飛灰粉体層の引張強度は、高温場での付着力と密接な関係があると考えられている。また、石炭や下水汚泥の燃焼施設から採取した飛灰にアルミナ (Al_2O_3) のナノ粒子を添加したところ、化学的効果により飛灰粉体層の引張強度が抑制されることも明らかにした [15, 16]。さらに石炭燃焼プラント由来の飛灰を用いた研究では、この化学的効果に加えて粉体層の空隙率という物理的効果も引張強度を制御する因子であることを明らかにした [15]。この空隙効果は Rumpf によって理論的に提案されており [17]、実験的にも実証されてきた [18–20]。しかしほとんどの実験は常温で行われている。これは高温条件下での付着力測定が困難なためである。しかしながら我々の研究室で開発した強度測定装置を用い、粒子径や材質の異なる微細粒子を添加剤として使用することで、高温場での空隙効果をより詳細に検証できる可能性がある。

下水汚泥焼却施設で発生するトラブルの発生を抑制するには、下水汚泥焼却飛灰の高温付着の制御機構を明らかにする必要がある。そこで本章では、下水汚泥飛灰粉体層の付着性を制御する方法として、空隙効果の可能性を検証した。

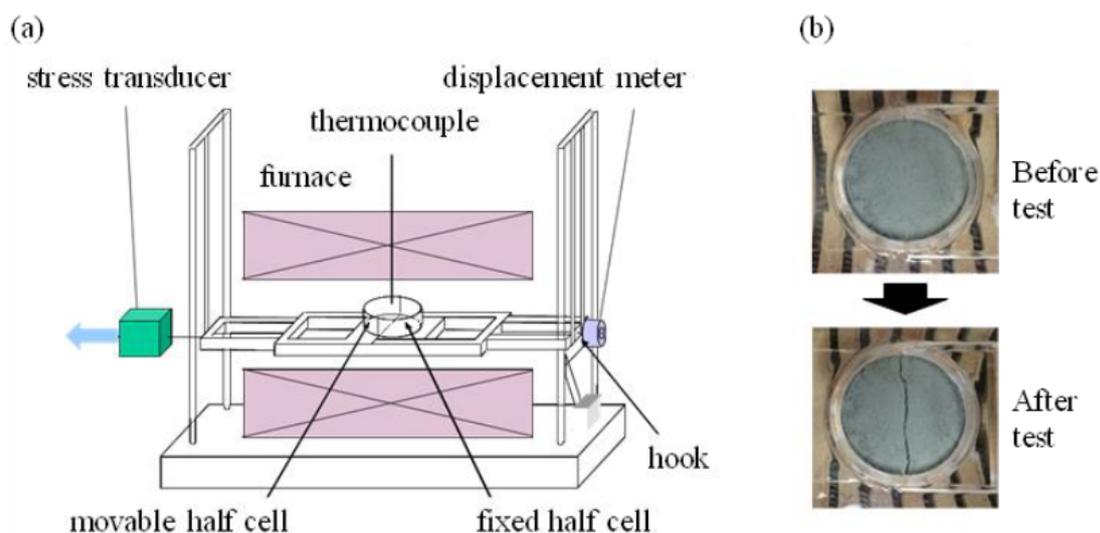


図 2-1. (a) 吊下げ式高温粉体層強度測定装置の概略図と (b) 試験前後の粉体層の様子。

2.2 実験

2.2.1 試料

実際の下水汚泥焼却施設より採取した下水汚泥焼却飛灰 FA1, FA2, FA3 を研究に用いた。FA1 と FA3 は同じ焼却施設の集塵設備で採取したものであるが採取した時期が異なり, FA2 は他の 2 つの試料とは異なる焼却施設の同じく集塵設備で採取したものである。アルミナ (Al_2O_3) マイクロ粒子とシリカ (SiO_2) マイクロ粒子は, 住友化学株式会社と株式会社デンカよりそれぞれ購入した。 Al_2O_3 と SiO_2 のナノ粒子は, 日本アエロジル株式会社より購入した。

2.2.2 分析

1) 粒子径分布

灰粒子等の粉体の粒子径計測方法は, 主にふるい分け, 幾何学的, 動力学的, 光学的, 超音波などに分類される。本研究ではこのうち光学的方法のひとつである, レーザー回折・散乱法を用いた。装置構成の概要図を図 2- 2 に示す。粒子にレーザー光を照射したときに回折・散乱光が発せられる。この光の強度は, 粒子径 x と光の波長 λ との関係で異なり, 下式 (2.1) でもとめられる α はこの関係を与える重要なパラメータである。

$$\alpha = \frac{\pi x}{\lambda} \quad (2.1)$$

図 2- 3 は α の大きさによって散乱光の強度分布の違いを示している。本法は, この特性を利用し, 粒子群にレーザー光を当てたときに発する光の強度分布パターンから計算によって粒子径分布をもとめるものである。本研究では図 2- 4 (Horiba, LA-950ND) に示す装置を用いて粒子径分布を分析した。なお, 分析対象粒子をヘキサメタリン酸ナトリウムなどの溶媒に分散させて測定する方法 (湿式) と, 気中に分散させる方法 (乾式) とがあるが, 本研究では乾式で行った。

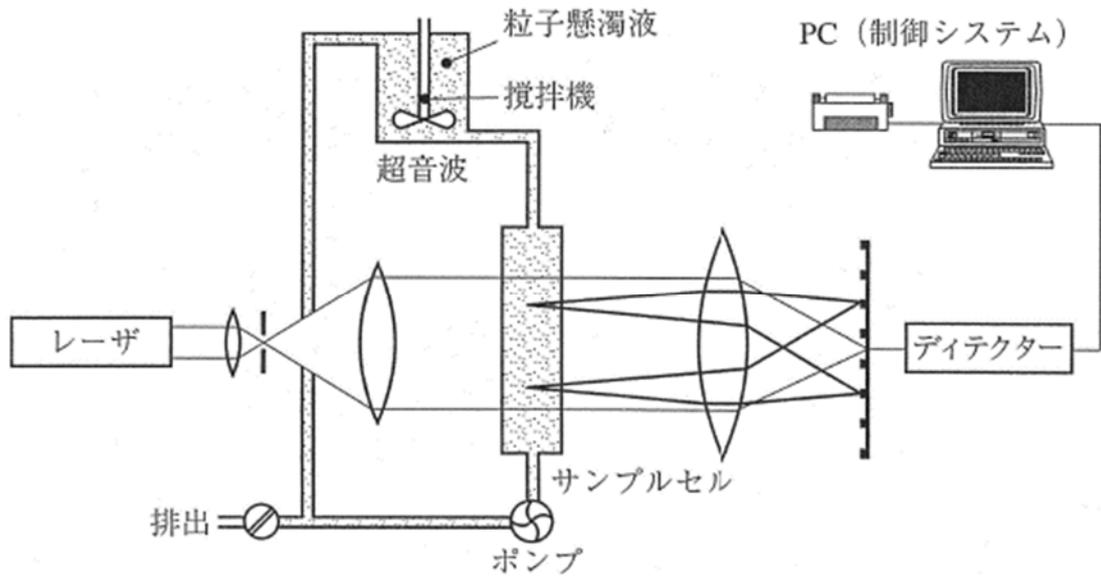


図 2-2. レーザー回折散乱法の装置構成 [21].

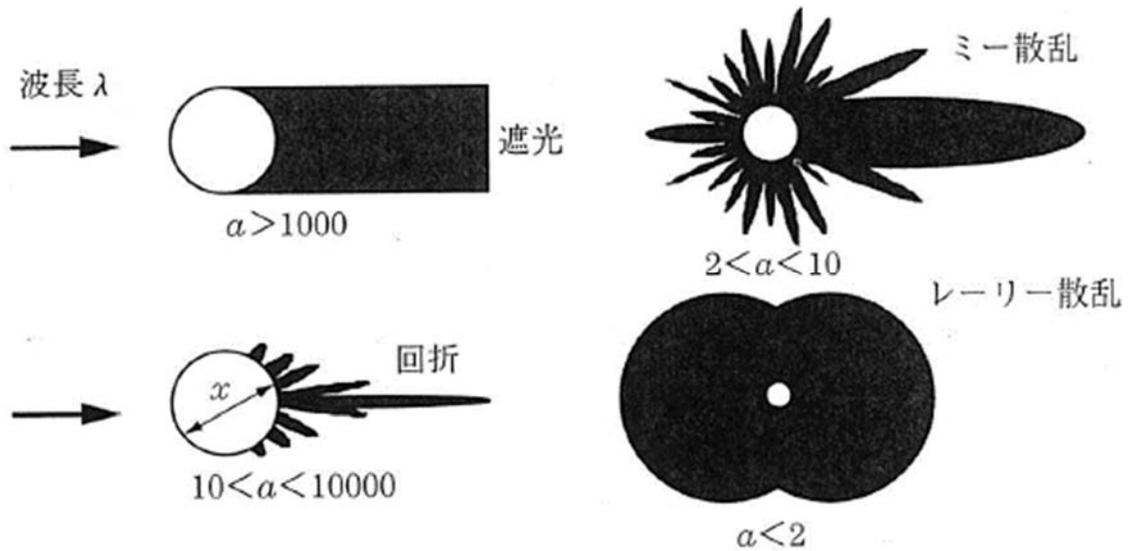


図 2-3. 粒子径と散乱光強度分布 [21].



図 2-4. 粒子径分布測定装置 (Horiba, LA-950ND).

2) 粒子密度

一般的に粒子 (灰) には裂け目, 割れ目, 閉空孔, 洞穴, くぼみなどが存在する (図 2-5). 真密度 (true density, ρ_t) は, 粒子内部に閉空孔が存在しない粒子の体積から求めた密度である. 本研究では, 粒子密度は気体置換法 (Micromeritics, AccuPyc II 1340, 図 2-6) で測定した. なお閉空孔は置換気体で置き換わるものとし, 得られる粒子密度は真密度として扱うこととした. 気体置換法は図 2-7 のような試料室と膨張室からなる装置において, 試料室内に導入された気体を膨張室まで温度一定の条件のもとで膨張させた前後の圧力変化から試料体積をもとめ, 真密度を得る方法である. 体積 V_p , 質量 m_p の灰試料を体積 V_1 の試料室に入れて排気後, 置換用気体を封入したときの圧力を p_1 とする. なお本研究では置換用気体として, 不活性でボイルの法則にしたがうヘリウムを使用した. 真空状態の膨張室へ一定温度で気体を膨張させたときの圧力を p_2 とすると, ボイルの法則より次の関係式 (2.2) が得られる.

$$(V_1 - V_p)p_1 = \{(V_1 - V_p) + V_2\}p_2 \quad (2.2)$$

灰粒子の体積 V_p は, 下式 (2.3) で表される.

$$V_p = V_1 - \frac{V_2}{\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right)} \quad (2.3)$$

V_1 と V_2 が既知の場合, 灰試料の密度は下式 (2.4) でもとめることができる.

$$\rho_t = \frac{m_p}{V_p} \quad (2.4)$$

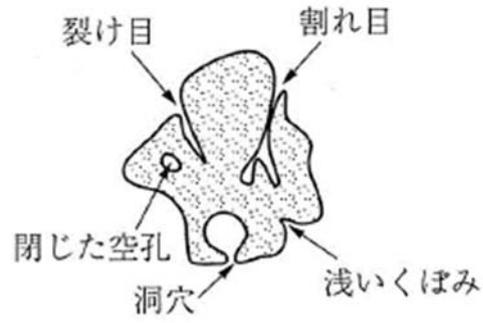


図 2-5. 粒子密度の考え方 [21].



図 2-6. 真密度計 (Micromeritics, AccuPyc II 1340).

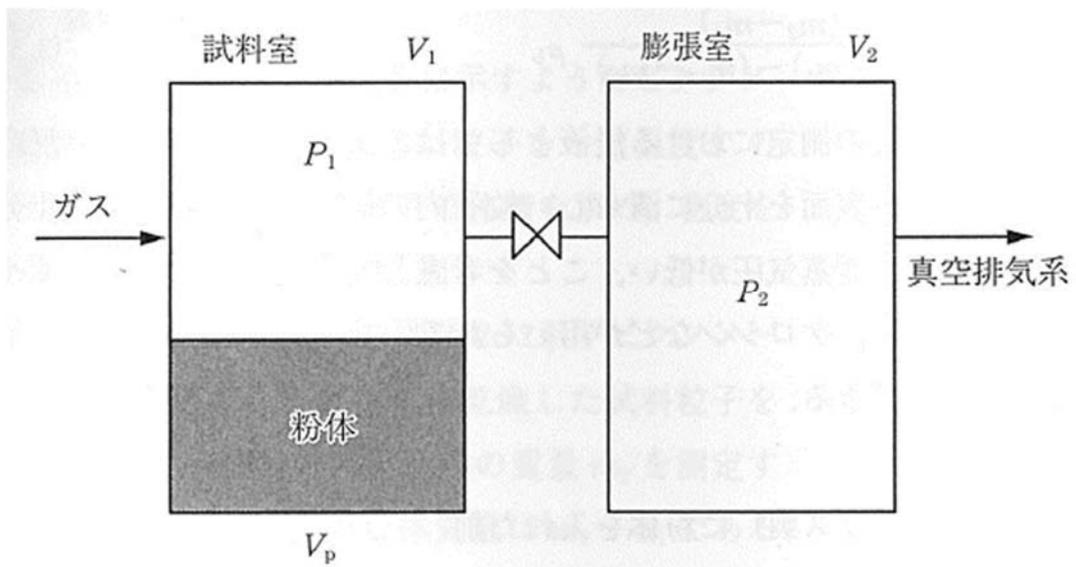


図 2-7. 気体置換法 [21].

3) 空隙率

図 2-8 のような状態を考えたとき、バルク試料の密度 ρ_b 、すなわち質量 m の灰試料を直径 d の容器 (本論文ではアルミナセルを使用) に充填したとき試料高さが l であったときの灰試料密度は以下の式 (2.5) で表される。

$$\rho_b = \frac{4m}{\pi d^2 l} \quad (2.5)$$

灰試料の粒子密度 (真密度) が ρ_t のとき、空隙率 ε は下式 (2.6) で表される。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \quad (2.6)$$

灰試料の質量と体積は、熱重量/示差熱分析 (TG-DTA, Rigaku, Thermo plus EVO TG8120) と熱機械分析 (TMA, Rigaku, TMA8310) により算出した。なお熱重量/示差熱分析と熱機械分析は、空気環境下で昇温速度は $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で実施した。

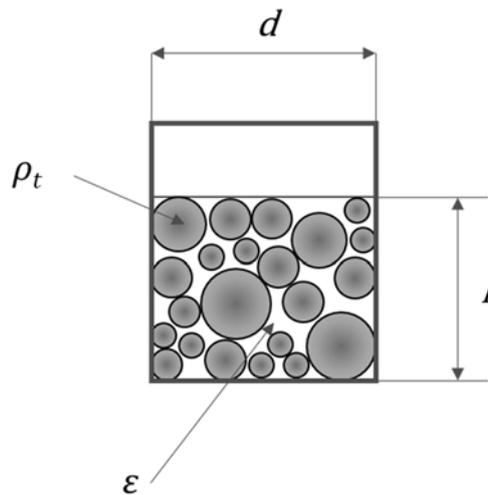


図 2-8. 空隙率の概念図.

4) 化学特性および形態観察

試料の化学特性は蛍光 X 線分析 (XRF, Rigaku, ZSX Primus II) を行い、形態は電界放出形走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析 (2 kV, FE-SEM/EDS, JEOL, JSM-6335F/JED-2200F) および透過電子顕微鏡 (120 kV, TEM, JEOL, JEM-1400) を用いて観察した。

5) 比表面積

比表面積の測定には、粒子の表面に吸着断面積の既知の分子を吸着させ、その量から粒子表面積を求める吸着法が一般的である。本研究においても、添加剤に使用した微細粒子の比表面積は、窒素吸着等温線を用いた Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理論 (BEL Japan,

BELSORP-max) に基づく吸着法からもとめた。なお比表面積は具体的には以下に示す BET の式 (2.7) を適用してもとめるが、これは一定温度で吸着平衡状態であるとき、吸着平衡圧 p と、その圧力での吸着量 V の関係を表している。この関係式は p/p_0 が 0.05–0.35 の範囲でよく成立する。

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (2.7)$$

ただし、

p_0 : 飽和蒸気圧

V_m : 単分子層吸着量、気体分子が固定表面で単分子層を形成したときの吸着量

C : 吸着熱などに関するパラメータ、 > 0

6) 引張強度

灰粉体層の引張強度は、我々の研究室で独自開発した強度測定装置 (図 2- 1) を用いて 800 °C の大気環境下で測定した。飛灰試料 (約 8.0 g) は円形セル (直径 50 mm × 高さ 10 mm) に充填し、2.1 kPa で 10 分間予圧密した。円形セルは可動部と固定部に 2 分割できるようになっている。引張強度測定前、円形セルは飛灰粉体層ごと 10 °C/min で目標温度まで加熱後、50 分間保持した。炉内にて円形セルの可動部を 50 μm/s で引っ張ることで、飛灰粉体層を破断した。添加剤用の微細粒子は乾式混合し、FE-SEM/EDS により分散状態を観察した。

7) 熱力学計算

市販のソフトウェアである FactSage 7.3. (データベース GTX) を用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 下水汚泥焼却灰の物理化学特性

まず初めに 3 種類の灰試料 FA1, FA2, FA3 の特性調査を行った。表 2- 1 は、3 種類の灰試料の物理化学特性の結果をまとめたものである。図 2- 9 は、3 種類の灰試料の粒子径測定結果であり、左図は粒子径分布、右図は累積分布をそれぞれ示す。いずれの試料もおおよそ対数正規分布にしたがった。また FA1 と FA3 は、FA2 よりもピークの範囲が狭く、粒子径のばらつきが狭い傾向が見られた。図 2- 10 は灰試料の FE-SEM 画像であるが、球形のものは少なく、いびつな形状のものがほとんどであった。

下水汚泥焼却灰は、他の燃焼灰に比べると一般的にリンの含有量が多いという特徴があり (第 1 章 1.2.1 参照)、本章で用いた 3 種の下水汚泥焼却灰もリン濃度は高い値を示した。しかしながら元素成分の割合については、FA1 と FA3 は似通っていたものの、FA2 は他の 2 試料とは異なっていた。一方、元素成分の違いは見られたものの、すべての灰粉体層の引張強度は似通った温度依存性が観察された (図 2- 11)。熱力学計算によると、FA1, FA2, FA3 の

スラグ相生成温度はそれぞれ 698 °C, 744 °C, 490 °C と推定され、これらの結果と引張強度とに明確な一致は見られなかった。このことから、化学成分だけでは灰の付着性を十分に説明することができないことが確かめられた。一方、FA3 の空隙率は FA1 や FA2 の空隙率よりも明らかに高かった。FA3 は 490 °C 以上でスラグ相が生成するものの、空隙率が大きいために引張強度は FA1 や FA2 と同程度に抑えられている可能性があった。すなわち、空隙率が飛灰の付着性を制御するための有望な手段である可能性が示唆された。そこで、空隙効果による灰粉体層の引張強度制御の可能性を検討した。なお空隙効果の検証には、空隙率が近く、化学組成が異なる FA1 と FA2 を用いることにした。

表 2- 1. 下水汚泥焼却灰試料の物理化学特性.

Sample	Size (μm) ^a	Particle Density (kg/m^3) ^b	Porosity ^c	Components (wt%) ^d									
				Si	Ca	P	Fe	S	Mg	Al	K	Na	Others
FA1	10.1	2879	0.798	16.2	20.0	14.1	19.2	11.5	5.6	4.7	3.7	0.7	4.2
FA2	7.4	2688	0.771	33.9	21.0	12.5	6.4	4.1	5.2	8.3	3.0	0.9	4.7
FA3	11.8	2925	0.843	16.1	20.2	14.0	16.0	15.2	5.6	4.4	3.9	0.6	4.0

^a Measured by Laser Diffraction Scattering Analysis.

^b Measured by Pycnometer.

^c Measured by TG-DTA and TMA Analysis at room temperature.

^d Measured by XRF Analysis.

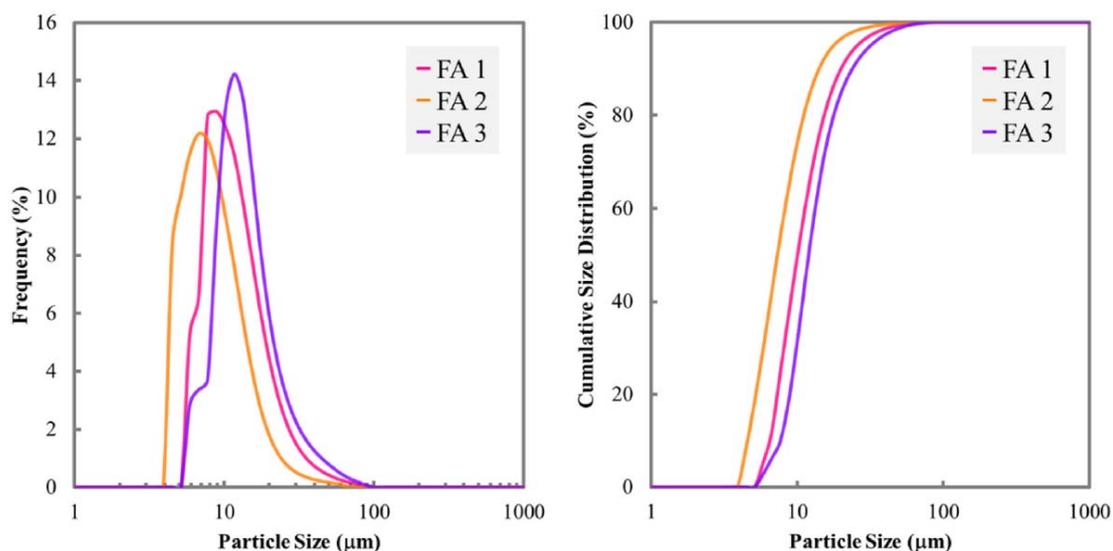


図 2- 9. 下水汚泥焼却灰試料の粒子径分布.

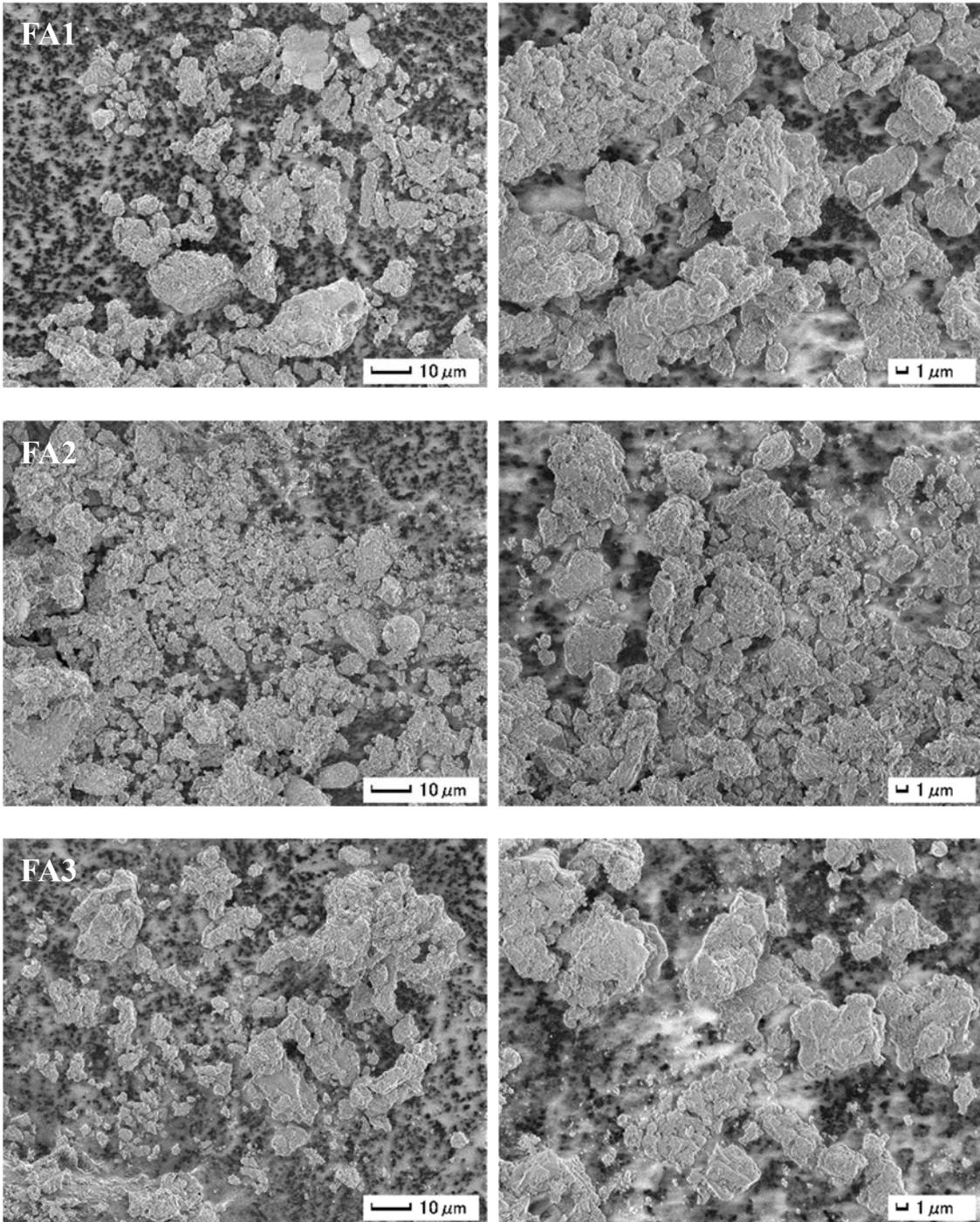


図 2- 10. 下水汚泥焼却灰試料の FE-SEM 画像.

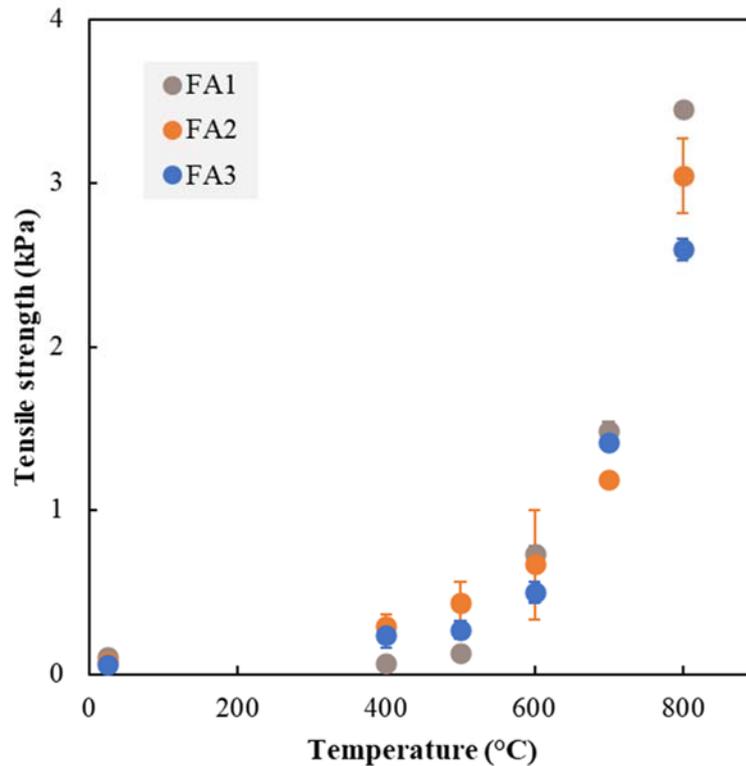


図 2- 11. 下水汚泥焼却灰試料の粉体層強度の温度依存性. エラーバーは標準偏差.

2.3.2 空隙効果による灰粉体層の付着性制御

筆者の所属する研究室では、先の研究において、商業利用されている石炭燃焼プラントから採取した飛灰にアルミナ (Al_2O_3) ナノ粒子を添加したところ、粉体層の空隙率が増加し、引張強度が抑制されることを確認した。しかしその引張強度の抑制は、アルミナナノ粒子による空隙効果だけでなく、スラグ相の生成抑制という化学的な効果も含まれていた [15,16]。そこで、高温場での灰粉体層の引張強度に対する空隙率の影響を検証するため、アルミナとシリカ (SiO_2) の微細粒子を添加剤として選択することにした。表 2-2 は微細粒子の粒子径や充填密度、比表面積および空隙率を整理したものである。アルミナのマイクロ粒子の空隙率は、3 種類の灰試料とほぼ同じであった。一方、シリカのマイクロ粒子の空隙率は、灰試料よりも低い値を示した。アルミナとシリカのナノ粒子径はそれぞれ 9 nm と 11 nm であった。両ナノ粒子ともに充填密度がマイクロ粒子の 10 分の 1 以下と小さく、また空隙率もアルミナナノ粒子で 0.981、シリカナノ粒子で 0.973 と非常に大きい特徴が見られた。重力は粒子径の 3 乗に比例する。そのためナノ粒子の重力は、ナノ粒子表面に作用するファンデルワールス力および静電気力といった相互作用力に比べて非常に小さい。その結果ナノ粒子の充填率は低く、空隙率は高くなったと考えられた。図 2-12 は 4 種類の微細粒子の FE-SEM 画像および TEM 画像である。図 2-13 と図 2-14 には、アルミナとシリカのマイクロ粒子お

よびナノ粒子の BRT プロット図と粒子径分布をそれぞれ示す。アルミナのマイクロ粒子は、シリカのマイクロ粒子に比べると粒子径が揃っていた。またシリカのマイクロ粒子は表面に細かな凹凸が見られた。

表 2- 2. 添加剤として用いた微細粒子の物理特性.

Fine particles	Size ^a (μm)	Packing density ^b (kg/m ³)	BET specific surface area (m ² /g)	Porosity ^b
Al ₂ O ₃ Microparticles	3.0	823	0.59	0.793
SiO ₂ Microparticles	5.7	810	5.12	0.658
Al ₂ O ₃ Nanoparticles	9.0 × 10 ⁻³	74.5	87.0	0.981
SiO ₂ Nanoparticles	11.0 × 10 ⁻³	59.5	199	0.973

^a Measured by FE-SEM or TEM Observations.

^b Measured by TG-DTA and TMA Analysis at room temperature.

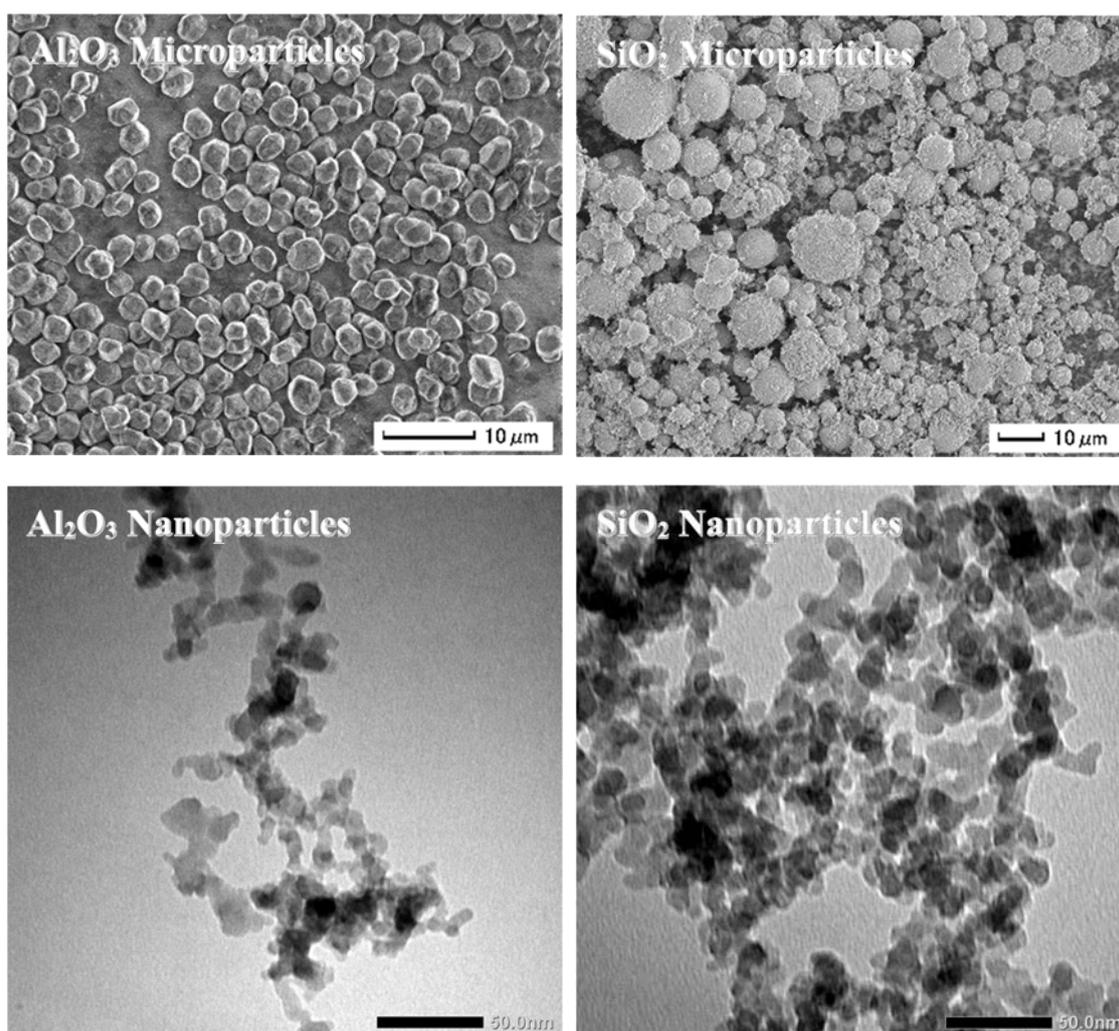
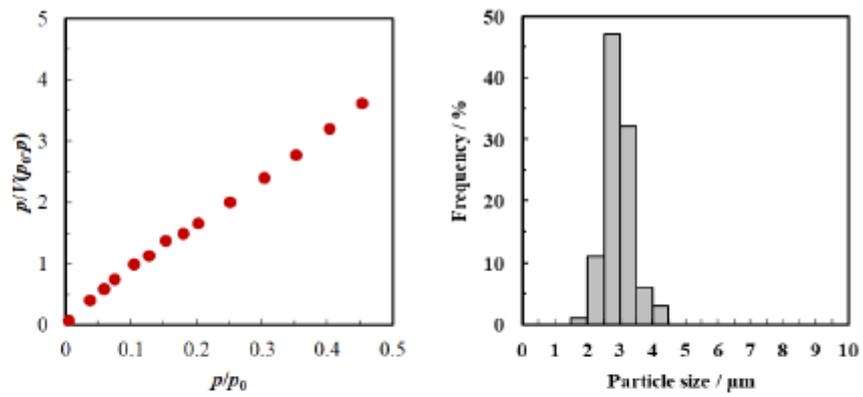


図 2- 12. 添加剤として用いた微細粒子の FE-SEM および TEM 画像.

(a) Al_2O_3 Microparticles



(b) SiO_2 Microparticles

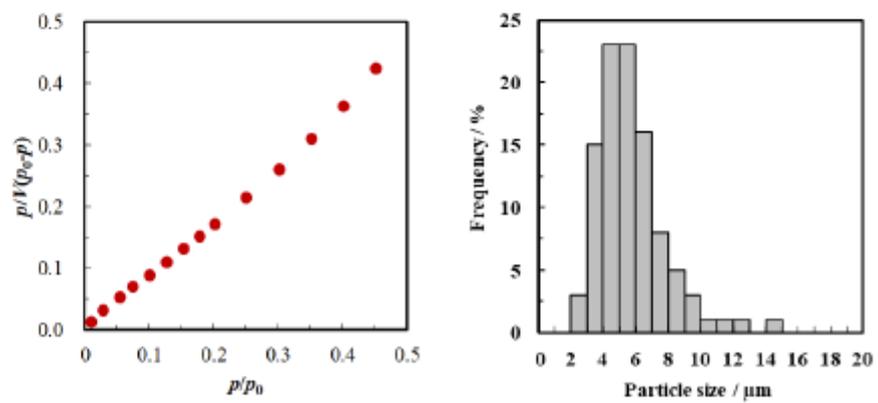
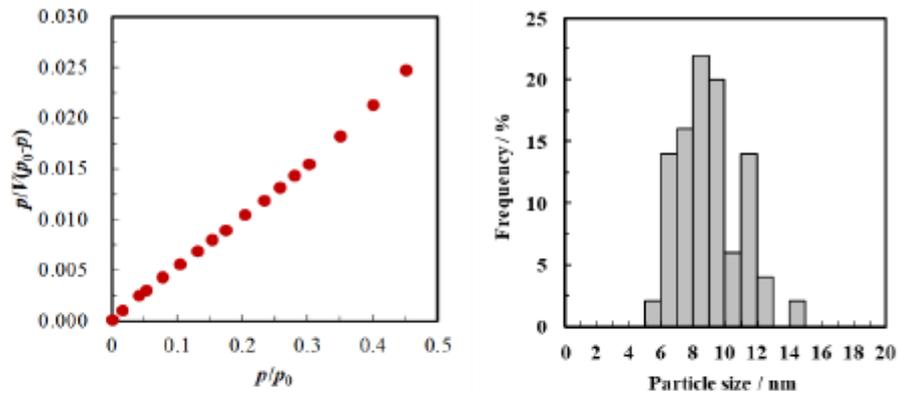


図 2-13. マイクロ粒子の吸着等温線 (左) と粒子径分布 (右).

(a) Al₂O₃ Nanoparticles



(b) SiO₂ Nanoparticles

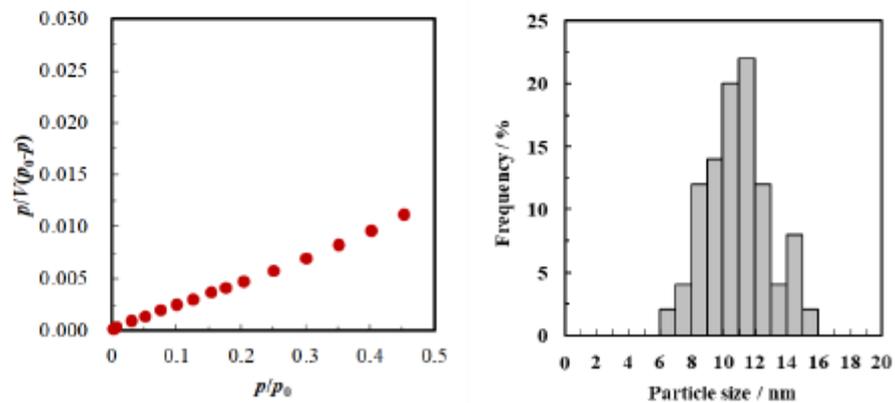


図 2-14. ナノ粒子の吸着等温線 (左) と粒子径分布 (右).

筆者の所属する研究室で行った既往の研究 [15,16] において、アルミナナノ粒子を 1 wt% 添加すると明確な引張強度の低下が確認された。そこで本研究では、多少余裕を見てこれら微細粒子を FA1 または FA2 に 3 wt% 添加することにした。その結果、常温での引張強度の変化はごく僅かであった (図 2-15, 図 2-16)。一方、800 °C での引張強度については、アルミナのマイクロ粒子を FA2 に添加した場合を除き、ほぼ全ての場合で微細粒子の添加が大きな影響を与え、引張強度は 26–82% 低下した。さらに添加した微細粒子の成分に関わらず、ナノ粒子を添加した方がマイクロ粒子を添加した時よりも引張強度は大きく低下した。このときの空隙率は、ナノ粒子を添加すると上昇し、マイクロ粒子を添加しても上昇しなかった。この空隙率の上昇機構については、62 ページで考察する。

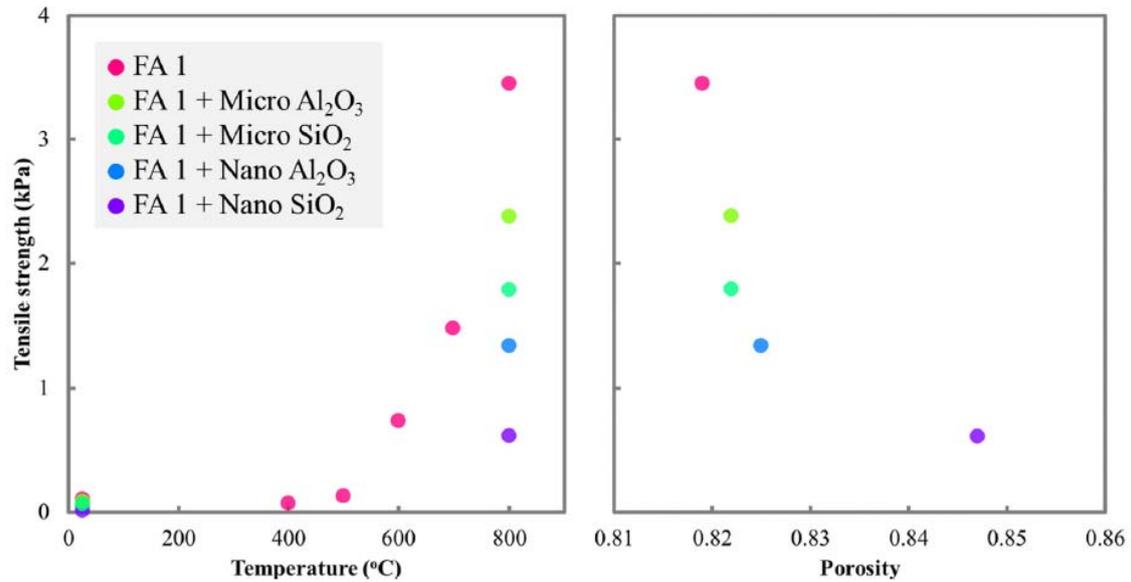


図 2- 15. 微細粒子を添加した飛灰粉体層 (FA1) の温度と引張強度 (左) および空隙率と引張強度 (右). 空隙率は 800 °C での測定値.

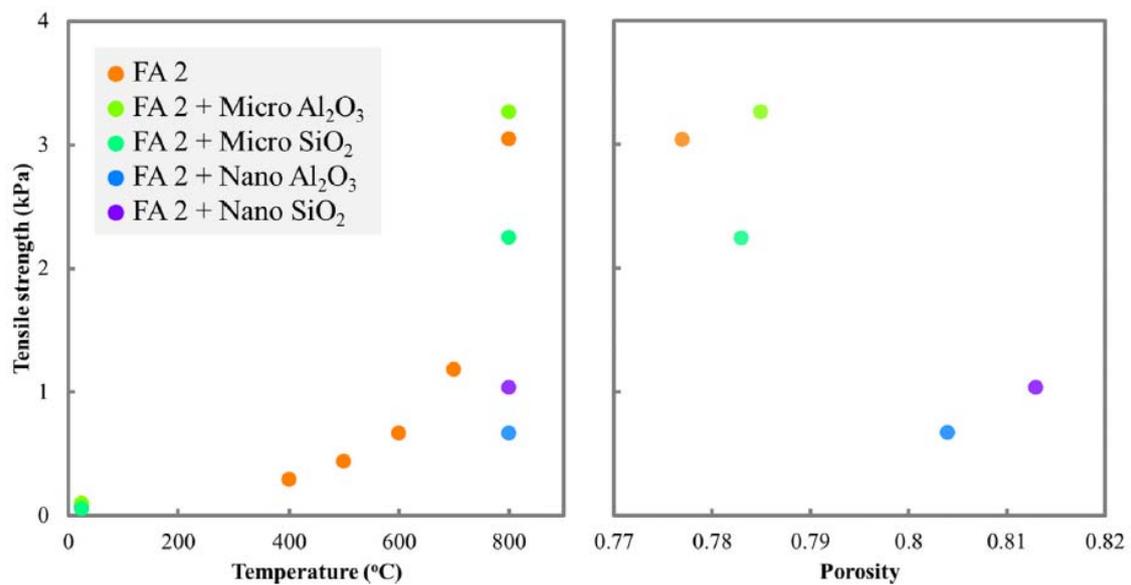


図 2- 16. 微細粒子を添加した飛灰粉体層 (FA2) の温度と引張強度 (左) および空隙率と引張強度 (右). 空隙率は 800 °C での測定値.

微細粒子を添加した FA1 について、外観および成分の分布状況を観察した。図 2- 17 はアルミナのマイクロ粒子を FA1 に添加した試料の FE-SEM 画像と SI, P, Al のマッピング画像である。Si や P は試料全体に均等に分布していたが、Al は偏在していると思われるものも

見受けられた。図 2-18 はシリカマイクロ粒子を FA1 に添加した場合であるが、Si は偏在していると思われる箇所も観察された。P と Al は試料全体に均等に分布していた。図 2-19 はアルミナナノ粒子を FA1 に添加したものである。マイクロ粒子のとき (図 2-17) と比べると、Al は試料全体に均等分布していた。シリカナノ粒子を添加した場合も同様で、Si の偏在は見られなかった (図 2-20)。マイクロ粒子に比べ、ナノ粒子の方がより試料全体に均等に分布している傾向が見られた。図 2-15, 図 2-16 で示した通り、微細粒子を添加した FA1 と FA2 の粉体層の引張強度と空隙率には明らかな相関が認められた。また、熱力学計算を行ったところ、アルミナやシリカを 20 wt% 添加しても FA1 と FA2 のスラグ相生成温度は変わらず、化学的な変化は起きていないことが示唆された (図 2-21)。

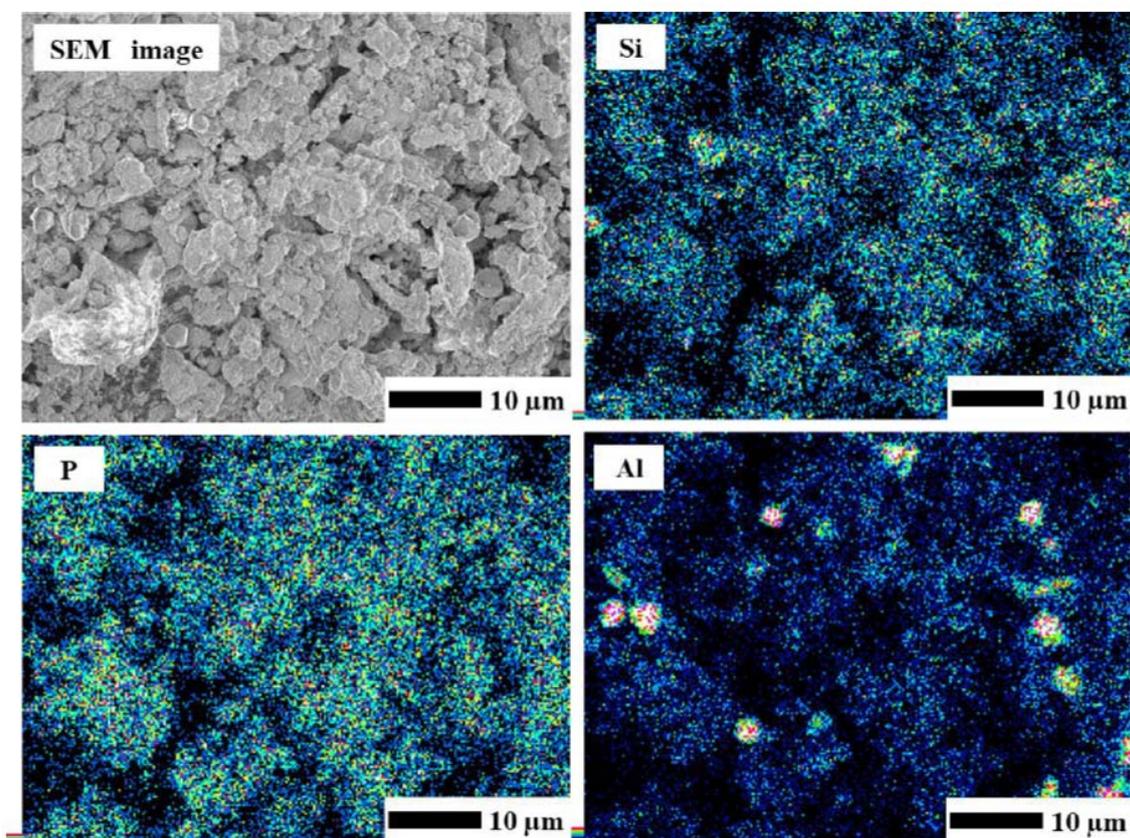


図 2-17. FA1 中の Al_2O_3 マイクロ粒子の分布.

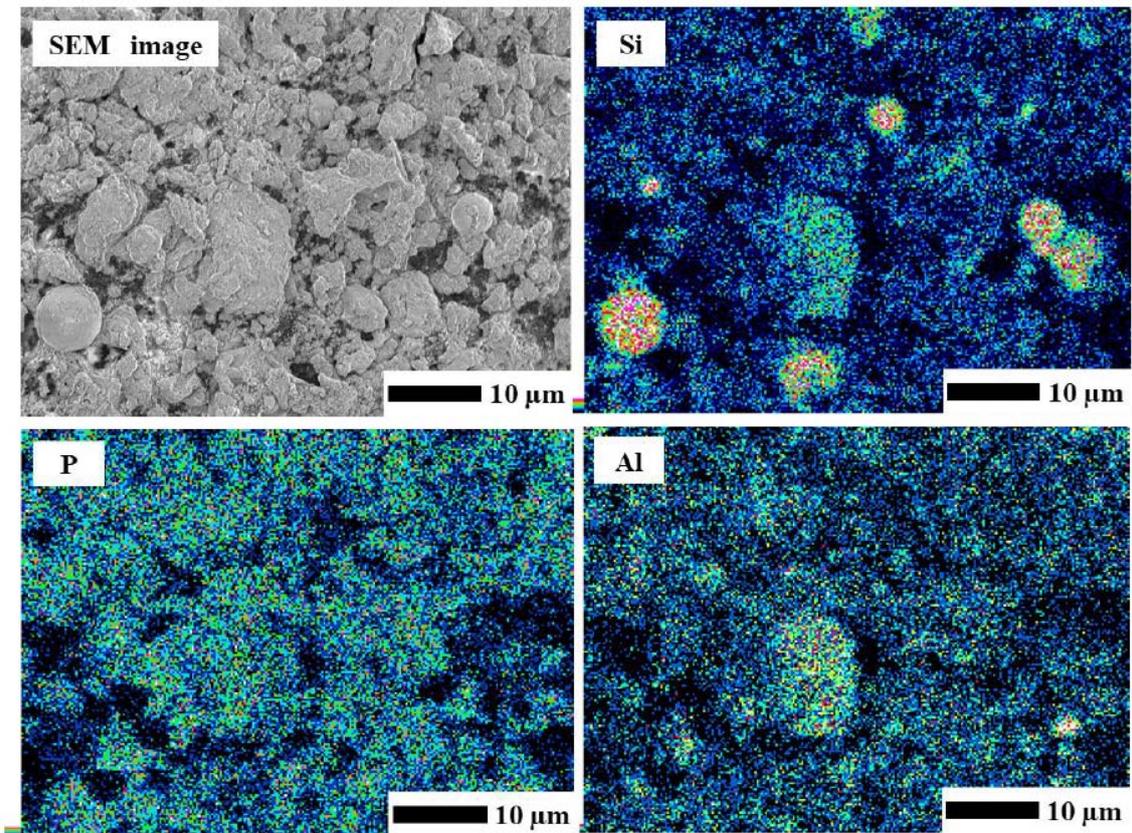


図 2-18. FA1 中の SiO₂ マイクロ粒子の分布.

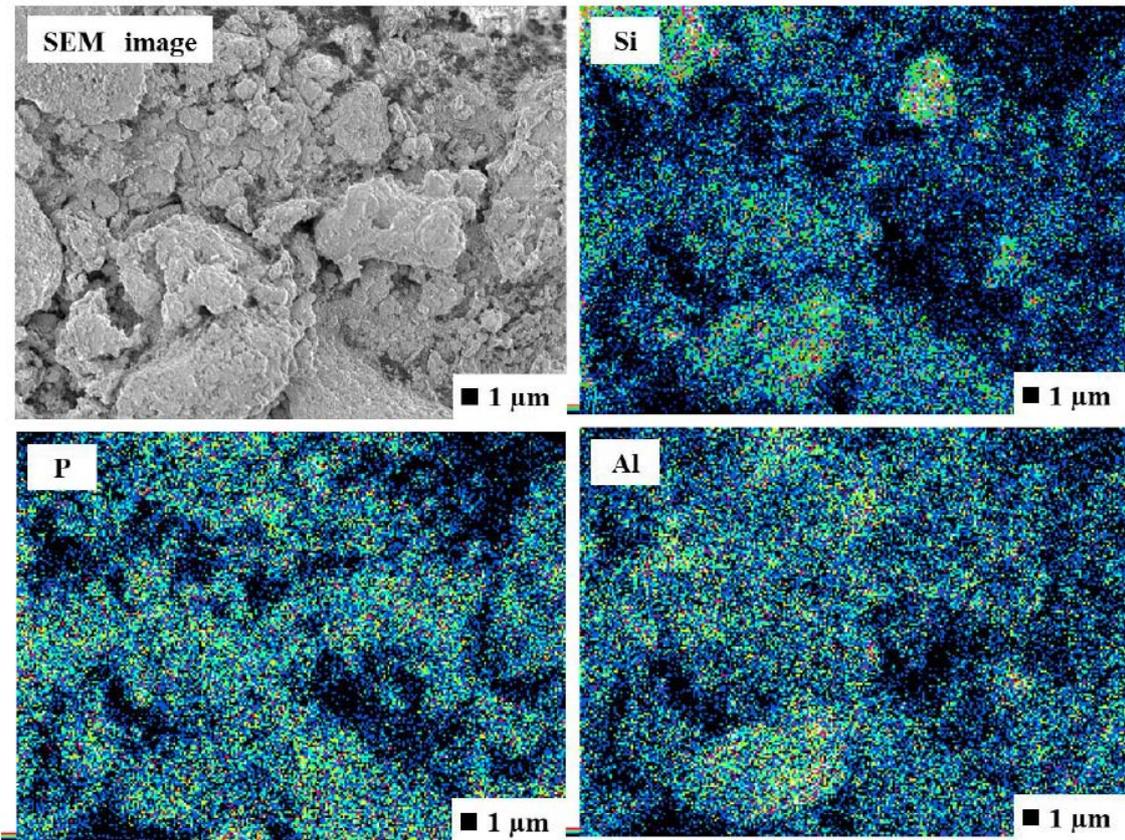


図 2- 19. FA1 中の Al₂O₃ ナノ粒子の分布.

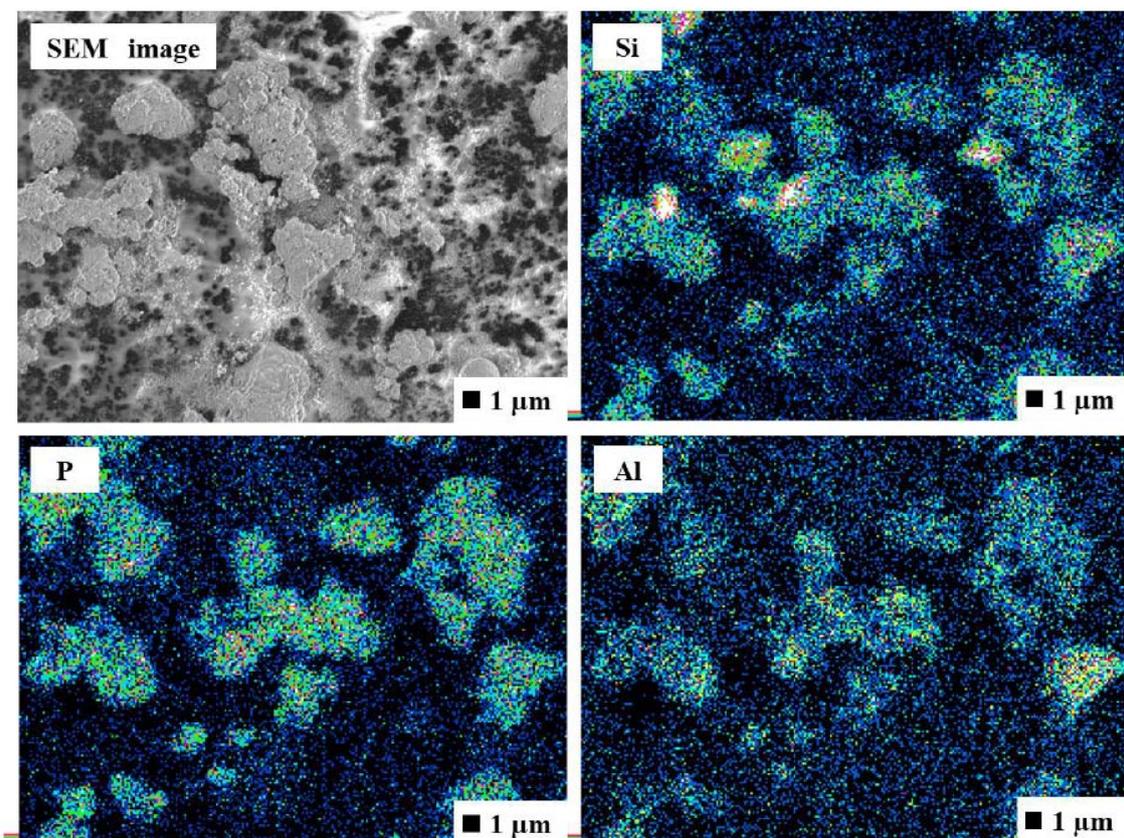


図 2- 20. FA1 中の SiO₂ ナノ粒子の分布.

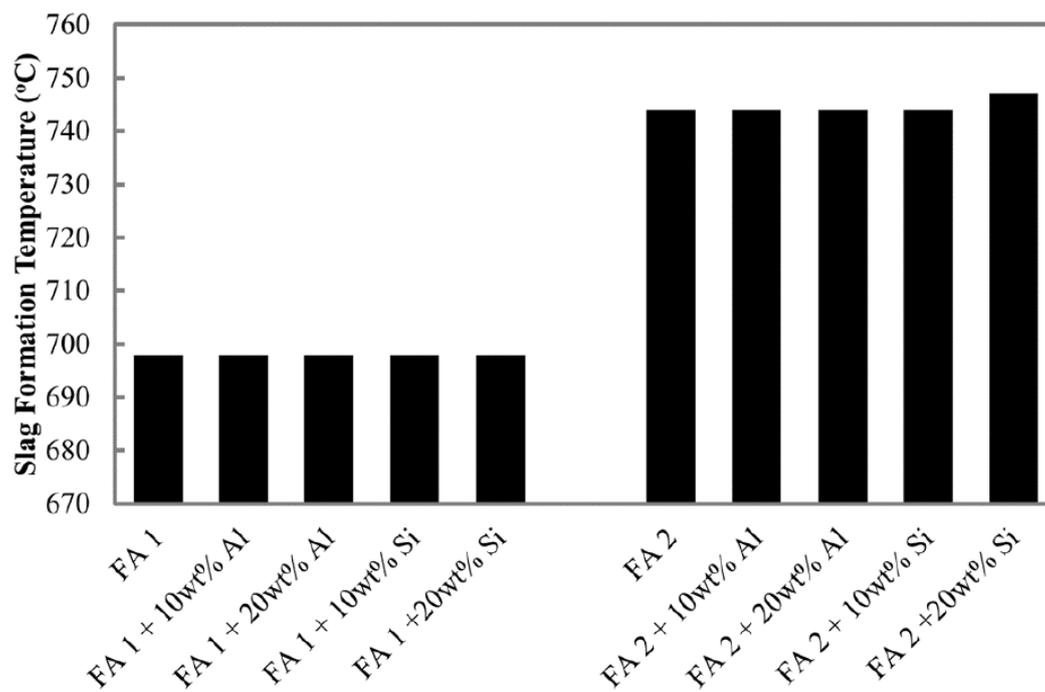


図 2- 21. Al または Si 存在下での FA1 と FA2 のスラグ相生成温度.

ここでナノ粒子を添加したことによる灰粒子粉体層の空隙率の増加と引張強度の低下機構について考察する。粒子間の凝集力 (粒子間付着力) を全く考慮しない場合の粒子径の異なる粒子の混合については, Horsfield [22] ならびに Hudson [23] の充填モデルが知られている。このモデルでは, 大きな粒子と小さな粒子が混合している場合, 大きな粒子の空隙を小さな粒子が埋めるために空隙率は減少する。しかしながら, 本研究で取り扱う 100 μm 以下の粒子径範囲では, 重力の影響は非常に小さく, ファンデルワールス力や液架橋力の影響が支配的になることから, 粒子間凝集力は無視できない。粒子間凝集力を考慮した大小粒子混合状態における空隙率の変化については, 荒川ら [24-26] が詳細な研究を行っている。これら既往の研究から, 本研究におけるナノ粒子添加による灰粉体層の引張強度の低下機構は次のように推測された。灰粒子の接触点における凝集力は灰粒子の重さよりわずかに小さいと仮定する。そのため灰粒子は他の粒子に支持されず, 図 2-22 (a) のような密な状態となる。ここにナノ粒子を添加すると, 凝集力の強いナノ粒子は灰粒子表面に付着する。すると接触点数が増して灰粒子が凝集し, 灰試料粉体層は図 2-22 (b) のような空隙率の大きい構造となると考えられる。またアルミナまたはシリカナノ粒子を添加しても発生する液相量は変化しないため, 液架橋力は増加せず凝集力も変化しないと考えられる。Rumpf の式 (2.1) から, 空隙率は増加し, 一方凝集力は変化しないため, 灰粒子粉体層の引張強度は低下したと推察された。

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon F}{\varepsilon x^2} \quad (2.1)$$

以上の結果から, アルミナとシリカの微細粒子を添加することで, 主に物理的な効果, すなわち空隙率の上昇によって飛灰粉体層の引張強度は抑制されることが確かめられた。

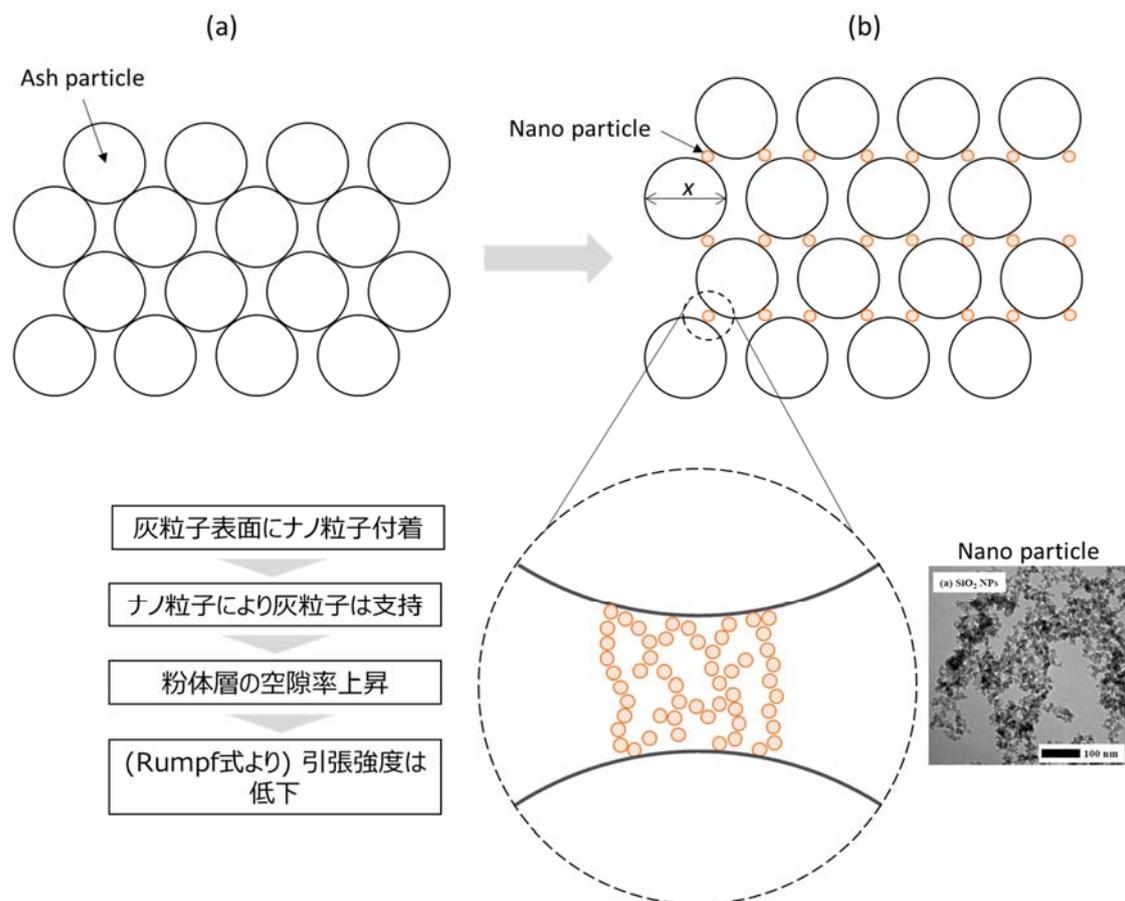


図 2-22. ナノ粒子添加による灰試料粉体層の引張強度低下機構の予想モデル。

2.4 結論

添加剤として異なる粒子径および材質の微細粒子を用いたところ、飛灰粉体層の空隙率は引張強度と密接に関係していることが明らかになった。熱力学計算によって微細粒子による化学的な効果は見られなかったことから、付着力の低下は空隙効果によるものと考えられた。本章で得られた結果から、石炭燃焼飛灰に限らず、下水汚泥焼却飛灰に対しても空隙効果という物理的作用によって灰付着制御は可能なことが明らかになった。

2.5 参考文献

- [1] M. A. Souto, J.C. Rodriguez, R. Conde-Pumpido, F. Guitián, J.F. Gonzalez, J. Perez, Formation of solid deposits in the gas circuit of a pressurized fluidized bed combustion plant, *Fuel* 75 (1996) 675–680.
- [2] J. P. Hurley, B.A. Dockter, Factors affecting the tensile strength of hot-gas filter dust cakes, *Adv.*

- Powder Technol. 14 (2003) 695–705.
- [3] M. Pronobis, Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 375–383.
 - [4] S. Yang, G. Song, Y. Na, Z. Yang, Alkali metal transformation and ash deposition performance of high alkali content Zhundong coal and its gasification fly ash under circulating fluidized bed combustion, *Appl. Therm. Eng.* 141 (2018) 29–41.
 - [5] H. Kamiya, K. Deguchi, J. Gotou, M. Horio, Increasing phenomena of pressure drop during dust removal using a rigid ceramic filter at high temperatures, *Powder Technol.* 118 (2001) 160–165.
 - [6] H. Kamiya, A. Kimura, M. Tsukada, M. Naito, Analysis of the high-temperature cohesion behavior of ash particles using pure silica powders coated with alkali metals, *Energy Fuels* 16 (2002) 457–461.
 - [7] M. Tsukada, H. Yamada, H. Kamiya, Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures, *Adv. Powder Technol.* 14 (2003) 707–717.
 - [8] J. H. Park, D.-H. Lee, K.-H. Han, J.-S. Shin, D.-H. Bae, T.-E. Shim, J.H. Lee, D. Shun, Effect of chemical additives on hard deposit formation and ash composition in a commercial circulating fluidized bed boiler firing Korean solid recycled fuel, *Fuel* 236 (2019) 792–802.
 - [9] M. Tsukada, K. Kawashima, H. Yamada, Y. Yao, H. Kamiya, Analysis of adhesion behavior of waste combustion ash at high temperatures and its control by the addition of coarse particles, *Powder Technol.* 180 (2008) 259–264.
 - [10] L. Tobiasen, R. Skytte, L.S. Pedersen, S.T. Pedersen, M.A. Lindberg, Deposit characteristic after injection of additives to a Danish straw-fired suspension boiler, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 1108–1117.
 - [11] B.-M. Steenari, O. Lindqvist, High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite, *Biomass Bioenergy* 14 (1998) 67–76.
 - [12] Q. Wang, K. Han, J. Qi, J. Zhang, H. Li, C. Lu, Investigation of potassium transformation characteristics and the influence of additives during biochar briquette combustion, *Fuel* 222 (2018) 407–415.
 - [13] M. V. Nel, C. A. Strydom, H. H. Schobert, J. P. Beukes, J. R. Bunt, Reducing atmosphere ash fusion temperatures of a mixture of coal-associated minerals-the effect of inorganic additives and ashing temperature, *Fuel Process. Technol.* 124 (2014) 78–86.
 - [14] H. Kamiya, A. Kimura, T. Yokoyama, M. Naito, G. Jimbo, 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.* 127 (2002) 239–245.
 - [15] G. Horiguchi, R. Fujii, Y. Yamauchi, H. Okabe, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward stable operation of coal combustion plants: the use of alumina nanoparticles to prevent adhesion of fly ash, *Energy Fuels* 32 (2018) 13015–13020.

- [16] J. Gao, M. Matsushita, G. Horiguchi, R. Fujii, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward stable operation of sewage sludge incineration plants: the use of alumina nanoparticles to suppress adhesion of fly ash, *Energy Fuels* 33 (2019) 9363–9366.
- [17] H. Rumpf, On the theory of tensile strength of agglomerates during force transmission at contact points, *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 538–540.
- [18] K. Shinohara, T. Tanaka, Ultimate tensile strength of cohesive powders based on non-uniform packing model, *J. Chem. Eng. Jpn* (1) (1975) 50–56.
- [19] J. Tsubaki, G. Jimbo, Theoretical analysis of the tensile strength of a powder bed, *Powder Technol.* 37 (1984) 219–227.
- [20] P. García-Triñanes, S. Luding, H. Shi, Tensile strength of cohesive powders, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 2868–2880.
- [21] 粉体工学会, 粉体工学叢書 第1巻 粉体の基礎物性, 日刊工業新聞社 (2005).
- [22] H. T. Horsfield, The strength of asphalt mixtures, *J. Soc. Chem. Ind.* 53 (1934) 107T.
- [23] D. R. Hudson, Density and Packing in an Aggregate of Mixed Spheres, *J. App. Phys.* 20 (1949) 154.
- [24] 荒川 正文, 水渡 英二, 粒子径の異なる微粉体の混合における空隙率の変化, *材料* 17 (1968) 48–51.
- [25] 荒川 正文, 粉体の密度と充填性, *粉体および粉末冶金* 15 (1968) 7–13.
- [26] 荒川 正文, 西野 操, 粒度分布をもつ球形粒子群のランダム充てんにおける空隙率と粒子接触数, *材料* 22 (1973) 52–56.

第3章 高温場での粒子付着性におよぼすリンと鉄の影響

第3章の概要

下水処理において、下水汚泥にはリン (P) が濃縮されており、汚泥を焼却すると P が濃縮された灰が発生する。この P 含有灰粒子は高温場で高い付着性を持ち、汚泥焼却炉で問題となる。P は灰粒子の付着性を誘発する重要な元素と考えられているが、その機構の詳細は明らかになっていない。ところで実汚泥焼却灰の付着には、多数の無機成分の複雑な相互作用が影響している。そこで本章では P と Si の 2 成分のみという単純系で構成された合成灰 (P-SiO₂ 合成灰) を用いて、粒子の高温付着に及ぼす P の影響を明らかにすることを試みた。P-SiO₂ 合成灰粉体層の引張強度は 600 °C 以上で増加し、P は高温付着性の促進成分であることを確かめた。また鉄 (Fe) は凝集剤として水処理に使用されており、P とともに汚泥焼却灰中に濃縮されている。そこで Fe と P の相互作用を調べるため、P-SiO₂ 合成灰に酸化鉄 (Fe₃O₄) ナノ粒子を添加しその付着性を評価した。Fe₃O₄ ナノ粒子を少量添加することで、P-SiO₂ 合成灰の高温付着性は劇的に低下した。灰中の P によって促進される高温付着性増加の抑制法として Fe₃O₄ ナノ粒子添加の有効性を確認し、下水汚泥焼却炉の運転改善法を提案した。

3.1 緒論

リン (P) は DNA や RNA, 骨などの組織を構成するなど、生命維持に不可欠な元素である。リン酸塩を含む鉱物の埋蔵量は限られているため、将来のニーズに応えるためにはリン酸塩の供給源が必要となる [1-3]。また、人間活動によって環境中へ放出されたリンは、地表水の富栄養化の原因となり、生態系に悪影響をおよぼす可能性がある。そのため下水中に含まれるリンの回収技術は、水源を保護するとともに、回収したリンを他の用途に用いることができるため非常に重要である [4-7]。化学的・生物学的技術を用いるいくつかの回収方法が開発され、下水処理に適用されている。下水処理では高濃度のリンを含む下水汚泥が排出される [5, 8-11]。この下水汚泥は、通常減容化および安定化のために焼却処理される。下水汚泥は主に有機物に由来する可燃物と、無機物由来の不燃物を含んでいる [12, 13]。不燃物は燃焼中に灰粒子を形成する。形成される灰のうち飛灰は、燃焼炉の後段にあるフィルタで捕集される。下水汚泥中のリンは灰に濃縮して回収可能である。このリンを含む灰は、リン資源として利用可能であり、下水からのリンの再循環方法として有望である [9]。しかしながら燃焼過程において、灰は燃焼プラントの運転に重大な問題を引き起こす可能性がある。灰粒子は燃焼機器の内部に付着して大きな塊化物を形成し、熱回収率の低下やダクトの閉塞、流動床の流動不良の原因となる [14-21]。これらは安定的かつ効率的なプラントの運

転を阻害することから、灰の付着性の評価と制御は重要である。リンは灰の付着を誘発する可能性が指摘されている [22–28]。高効率で安定的にリンを回収するには、高温場での灰付着におけるリンの効果を理解することが重要である。

灰粒子同士は燃焼・焼却プラントの高温場で付着し、問題を生じさせることがある。付着性の増加要因のひとつは、高温場での液相（スラグ相）の生成である [16–21]。この液相は、付着性を促進させる液架橋力を誘発する。溶融相は液架橋力の形成を誘発するため、高温場での灰粒子の部分溶融は、灰付着の原因のひとつと考えられている。多くの場合、灰にはシリカ (SiO_2) やアルミナ (Al_2O_3) といった安定した酸化物が含まれており、これらの化合物は燃焼・焼却プラントの通常の運転温度域では溶融しない。一方、灰中に共存しているナトリウム (Na) やカリウム (K) は低融点の共晶化合物の形成を誘発し、生成された液相は液架橋力を生み出す [16–21]。そのため Na や K は、付着性増大因子として広く認識されている。P は付着性に対して Na や K と似たような役割を果たし、低融点化合物の形成を誘発すると考えられている [23, 27, 29, 30]。P を多く含む灰の付着性を理解するためには、この現象についての力学的な研究が必要である。しかしながら、灰は多くの成分を含んでおり、P の影響のみを区別することは実質不可能なため、この研究は非常に困難である。ところで下水処理過程において、下水汚泥の凝集剤として鉄系薬剤が一般的に用いられている [12, 31–37]。その結果、Fe は P と共に下水汚泥焼却灰中に取り込まれる (図 3- 1a) [12, 18]。したがって、下水汚泥焼却灰の付着性のメカニズムを理解するためには、高温場での P を高濃度に含む灰と Fe の相互作用を明らかにする必要がある。

筆者の所属する研究室では、高温場で粒子の付着性を評価可能な装置を開発し、燃焼・焼却灰を含む多くの種類の粒子状物質の付着性を定量評価できるようにした [38–45]。様々な灰を分析した結果、灰に含まれる P, Na, K が高温での接着性を高めることを明らかにした [39–41]。P を高濃度に含む下水汚泥焼却灰では、石炭灰よりも低い 600 °C 付近から付着性が上昇することが確かめられた [40, 41]。これは、P を含む灰は焼却装置内部に付着しやすいことを示唆している。これらの研究結果から、P を含む灰の高温場での付着性を定量的に評価可能になった。

先述のとおり、灰の化学組成は複雑であるため、付着性における各成分の詳細な影響は不明確である。そこで、合成灰を用いることで、灰に含まれる各成分の付着性に与える影響を明らかにすることにした [42, 45]。合成灰は、安定している母材粒子と、高温場で付着性を誘発するターゲット成分とで構成される。化学組成が単純な合成灰では、ターゲット成分の付着への役割を明らかにすることが可能である。我々の研究室の先の研究で、ターゲット成分として Na と K に注目し、これらの成分によって誘発される付着機構の詳細を検証した。また Al が共存した場合の Na と K の役割についても検証し、付着抑制方法を見出した [45]。この合成灰戦略は、高温場で様々な成分によって誘発される付着性増加と共存成分の役割を理解するうえで有効な手段である。

第 3 章では、合成灰戦略を用い、付着性に対する P と、共存する Fe の役割を明らかにす

ることを目的とした。P と SiO_2 をそれぞれターゲット成分と母材とし、高温場での付着性における P の役割を詳細に解析した。さらに P に対する Fe の効果についても検証を試みた (図 3-1b)。なお Fe 原料として酸化鉄 (Fe_3O_4) のナノ粒子を用いた。これは空隙率の増加という物理的な効果による灰の付着制御を狙ったことがひとつの理由である。もうひとつの理由は、化学的な作用を期待するうえで、ナノ粒子は反応性が高いと考えたためである。

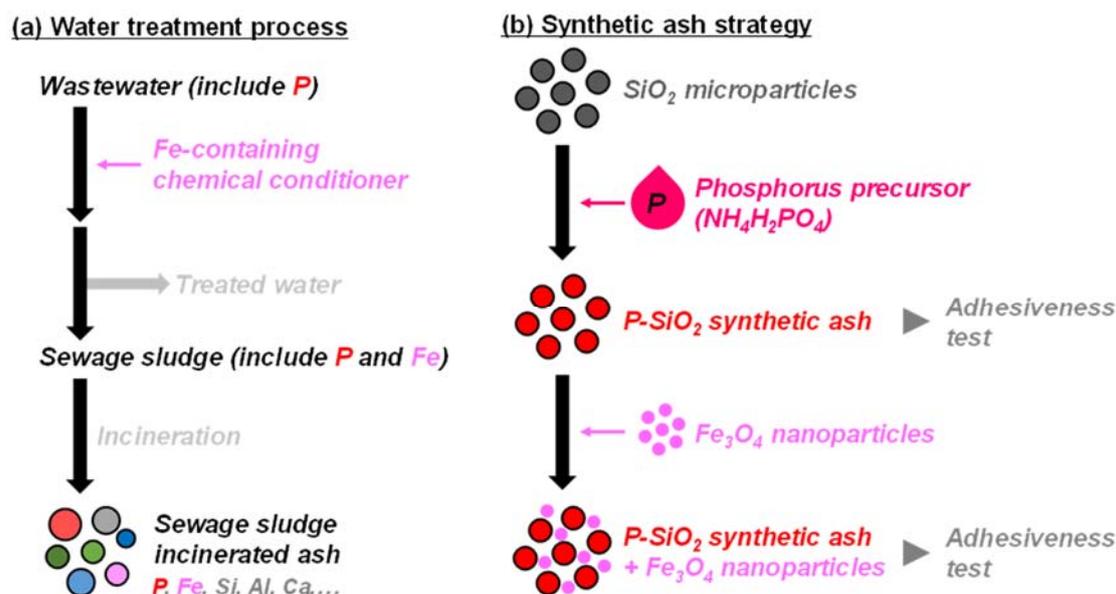


図 3- 1.下水処理工程での P・Fe 含有焼却灰の生成 (a) と、高温場での付着性に対する P と Fe の影響について検証するための合成灰戦略スキーム (b)。

3.2 実験

3.2.1 合成灰の調製方法

市販のシリカ (SiO_2) マイクロ粒子 (Denka Co. Ltd., FB6S) を母材に用いた。母材の特性を図 3-2 と表 3-1 に示す。シリカマイクロ粒子は全体的に球形で、粒子表面をよく見ると、さらに細かい粒子が付着しているように見受けられた。粒子径分布は対数正規分布に近く、またばらつきも小さかった。母材とリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Fujifilm Wako Pure Chemical Co. Ltd.) を 100 mL のイオン交換水中で混合した。混合物の全固形物量は 100 g であった。混合物は自転・公転ミキサーで振とうしてスラリーにした。スラリーはアルミナるつぼに移し、120℃で12時間加熱後、900℃で1時間それぞれ大気中で加熱した。室温まで自然冷却させたのち、試料をボールミルで粉砕・ふるい分けして <100 μm の合成灰粉末 (白色, P-SiO₂) を得た (図 3-3)。

Fe と P-SiO₂ 合成灰の相互作用を調査するため、市販の酸化鉄ナノ粒子 (Alfa Aesar) を用

いた。酸化鉄ナノ粒子の特性を図 3-4 と表 3-2 に示す。図 3-4 (a) は酸化鉄ナノ粒子の TEM 画像であるが、きれいな球形をしており、また粒子径は 100 nm より小さい範囲で大小さまざまな粒子が存在することが観察された。図 3-4 (b) には、酸化鉄ナノ粒子の吸着等温線図を参考に示した。図 3-4 (c) には酸化鉄ナノ粒子の 900 °C 加熱前後の XRD 分析の結果を示しており、加熱前は Fe_3O_4 であるが、加熱後は Fe_2O_3 に変化したと考えられた。酸化鉄ナノ粒子は合成灰に添加し、気中にて乾式混合した。添加率は合成灰に対する Fe 量と定義した。

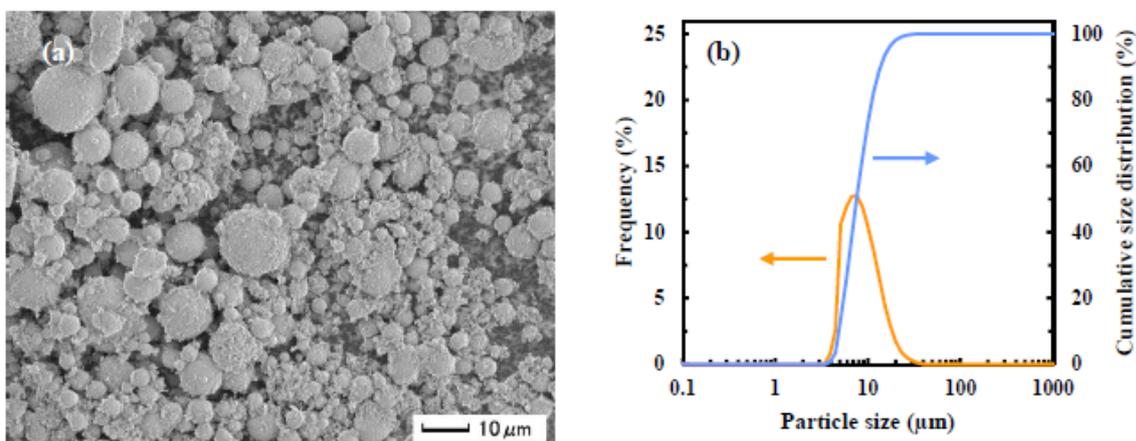


図 3-2. 合成灰の母材に用いた SiO_2 マイクロ粒子の (a) FE-SEM 画像と (b) レーザー回折散乱法 (乾式) による粒子径分布。

表 3-1. 合成灰の母材に用いた SiO_2 マイクロ粒子の物理特性。

Particle size ^a (μm)	Particle density ^b (kg m^{-3})	Powder bed porosity ^c	Tensile strength of powder bed at ambient temperature ^d (kPa)
7.6	2368	0.668 ± 0.016	0.124 ± 0.058

^a Particle median size from laser diffraction measurements when dry. ^b Measured with a pycnometer.

^c 8 g of sample was packed into a cylindrical cell (50 mm) and consolidated by uniaxial pressing (2.1 kPa) for 10 min at room temperature, and height of powder bed was measured. Standard deviation is shown. ^d Standard deviation is shown.

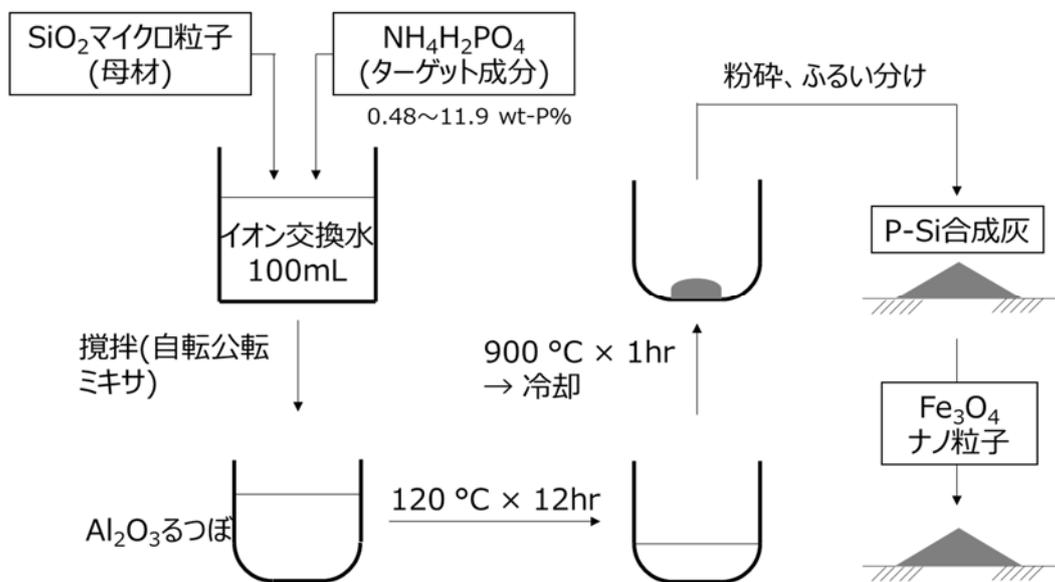


図 3-3. 合成灰の調製方法.

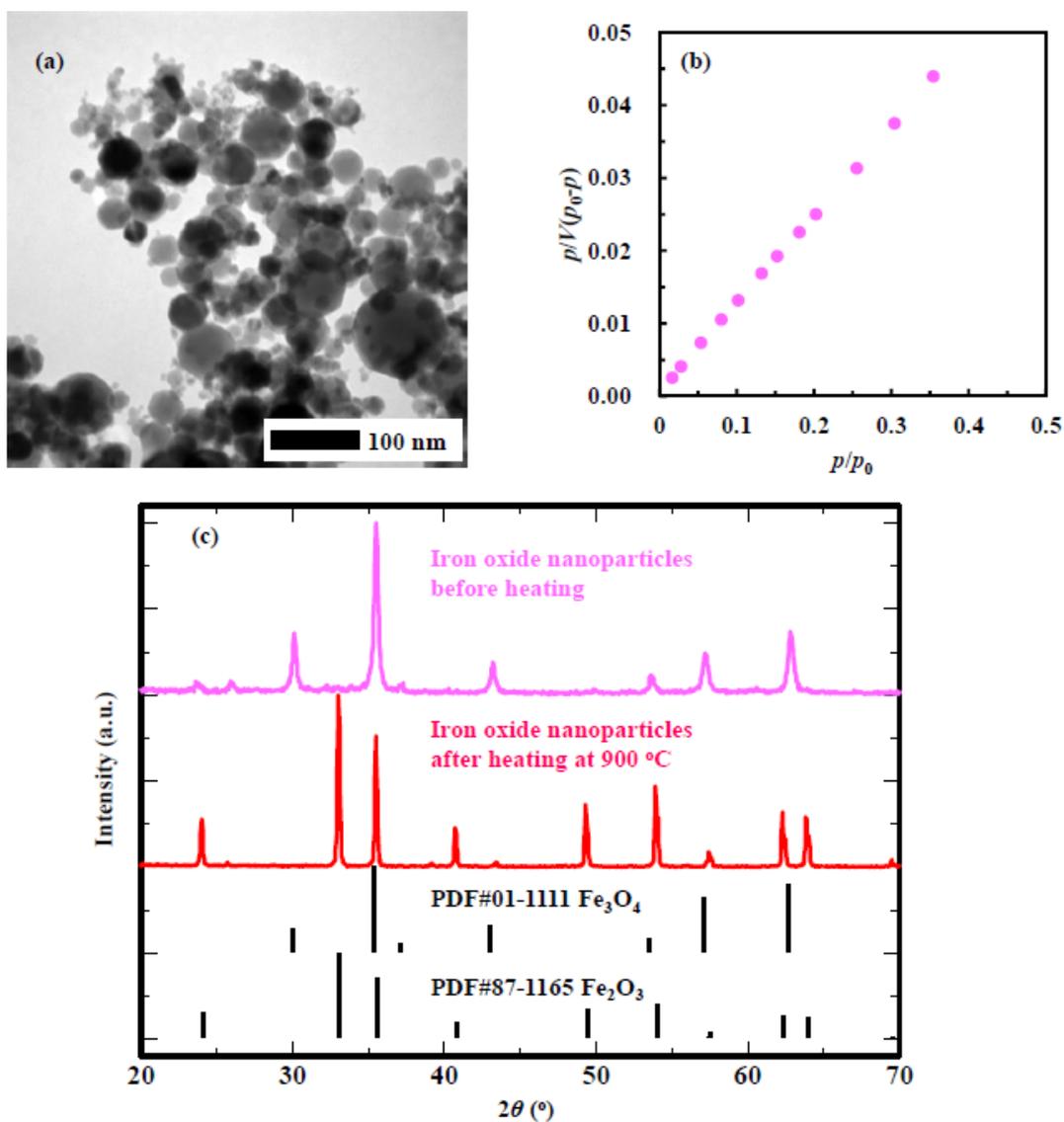


図 3- 4. 酸化鉄ナノ粒子の特性. (a) TEM 画像, (b) BET プロット, (c) 900 °C 加熱前後の XRD パターンおよび国際回折データセンター (ICDD: International Centre for Diffraction Data) カードから入手したパターン.

表 3- 2. 本研究に用いた酸化鉄ナノ粒子の物理特性.

Particle size ^a (nm)	Packing density ^b (kg m ⁻³)	Powder bed porosity ^b	BET specific surface area (m ² g ⁻¹)
32	253	0.952	36.1

^a Particle size estimated by BET specific surface area. ^b Calculated from TG and TMA results at room temperature.

3.2.2 解析・評価方法

1) 粉体層の引張強度と空隙率

合成灰粉体層の引張強度は、筆者の所属する研究室で開発した吊り下げ式高温粉体層強度測定装置 (図 3- 5) を用いて気中にて室温から 900 °C の温度範囲で測定した [38]. 測定の準備として、6 – 8 g の合成灰を円形セル (50 mm 径 × 10 mm 深さ) に充填し、2.1 kPa, 10 分間で垂直方向に圧密した. 圧密後、粉体層の高さを測定して空隙率を算出した. 粉体を充填した石英セルごと目標温度まで 10 °C/min で昇温させ、引張強度測定前にその温度で 30 分間保持した.

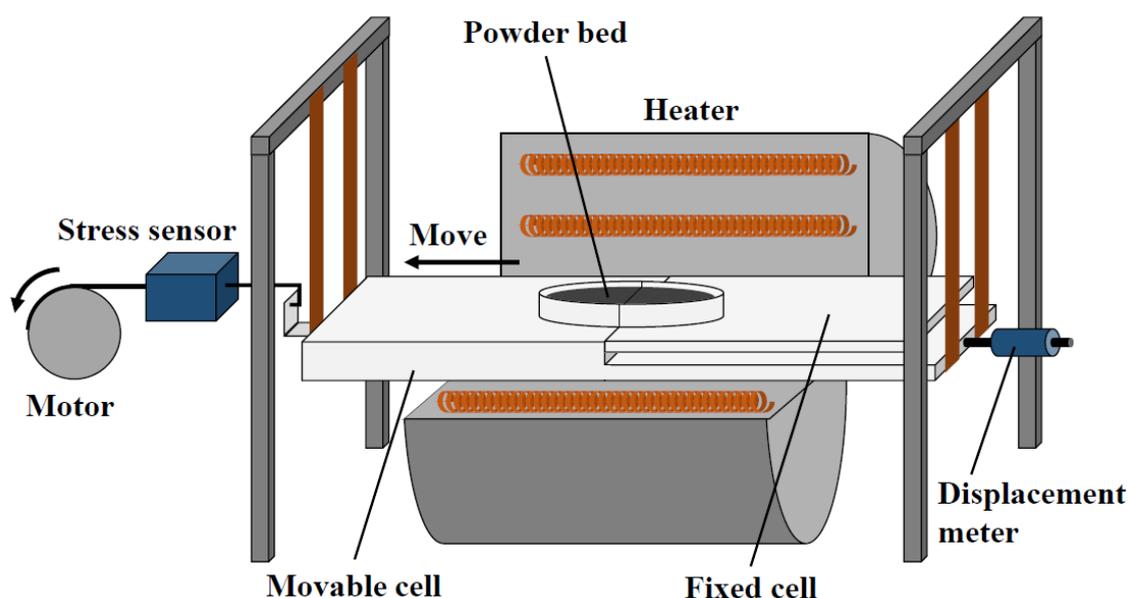


図 3- 5. 吊り下げ式高温粉体層強度測定装置の概略図.

2) 化学組成

合成灰中のリン濃度測定は、蛍光 X 線分析 (XRF; Jeol, JSX-3100R II) で行った.

3) 形態観察

形態観察と各成分の分散状態の評価は、電界放出形走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析 (FE-SEM/EDS; Jeol, JSM-6335F/JED-2200F) を用いて行った. 合成灰粒子の形態変化は、我々の研究室で開発した加熱装置を備えた FE-SEM を用いて観察した [46].

4) 結晶構造

試料の結晶構造は、X 線回折 (XRD; Rigaku, RINT 2100 VPC/N) を用いて室温にて分析した.

5) 粒子径分布

粒子径分布は、粒子径分布分析装置 (Horiba, LA-950ND) を備えたレーザー回折法により

乾式で測定した (測定方法の詳細は第 2 章 2.2.2 を参照).

6) 粒子密度

合成灰の粒子密度は, ピクノメータ (Micromeritics, AccuPyc II 1340) で測定した (測定方法の詳細は第 2 章 2.2.2 を参照).

7) 合成灰粒子断面分析

集束イオンビーム一走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM; FEI, Scios) と EDS (Oxford Instruments, X-MaxN) システムを用いて合成灰粒子の断面分析を行った.

8) 熱力学計算

熱力学計算は FactSage 7.3 を用い, 全ての計算に GTOX データベースを使用した. 計算条件の詳細を表 3-3 に示す [47].

表 3-3. FactSage 7.3 を用いた熱力学計算条件.

Database	GTOX
Input elements	1) P 2) Si 3) Fe 4) O ₂ (Partial pressure was fixed at 0.21 atm)
Pressure	1 atm

3.3 結果と考察

3.3.1 P-SiO₂ 合成灰の物理特性

数種類の P-SiO₂ 合成灰を調製して特性を分析した. 表 3-4 は P-SiO₂ 合成灰のリン濃度, 粒子径, 真密度, 室温での粉体層の空隙率および引張強度を整理したものである. リン濃度が 7.29 wt% のときの引張強度は他と比較するとやや高くなった. これは測定誤差と考えられたが, 一方で空隙率は他よりも若干低かったことから, 物理的な効果も影響した可能性が考えられた. 図 3-6 はリン濃度を変えた P-SiO₂ 合成灰の FE-SEM 画像である. 表 3-4, 図 3-8, 図 3-9 (左図) に示したとおり, 合成灰の粒子径はリン濃度の上昇に伴い若干増大した. 図 3-7 は合成灰粒子断面の EDS マッピングであるが, 添加したリンは SiO₂ 粒子の表面に付着していた. このことから, 合成灰粒子径の増大は, 薄い P-Si 層が合成灰粒子表面に形成されたためと考えられた. 一方, 合成灰粉体層の空隙率の明確な差異は認められなかった (図 3-9 (右図)). 我々の研究室では以前, 粉体層の空隙率が高温場での引張強度に影響をおよぼすことを明らかにしたが, 化学的な影響の有無を明らかにすることは出来なかった [39, 41]. 次節では, 合成灰を用いた付着性増加に対する化学的な影響 (リン) について検証した結果を報告する.

表 3- 4. P-SiO₂ 合成灰の物理化学特性.

Concentration of P (wt%) ^a	P/Si (mol/mol)	Particle size (μm) ^b	Particle density (kg/m ³) ^c	Porosity of powder bed ^d	Tensile strength of powder bed at ambient temperature ^e (kPa)
0.480	0.00438	6.98	2314	0.627 ± 0.003	0.109 ± 0.030
0.807	0.00738	6.78	2435	0.652 ± 0.016	0.060 ± 0.012
2.77	0.0259	6.26	2257	0.619 ± 0.001	0.124 ± 0.026
4.19	0.0397	6.97	2329	0.632 ± 0.015	0.158 ± 0.042
7.29	0.0713	7.76	2301	0.623 ± 0.001	0.292 ± 0.080
7.42	0.0727	8.96	2330	0.646 ± 0.005	0.134 ± 0.030
7.67	0.0753	8.04	2722	0.692 ± 0.004	0.115 ± 0.027
10.9	0.111	8.80	2292	0.636 ± 0.007	0.141 ± 0.044
11.9	0.122	9.76	2319	0.633 ± 0.010	0.205 ± 0.078

^a Measured using XRF. ^b Particle median size from laser diffraction measurements when dry. ^c Measured with a pycnometer. ^d 6–8 g of synthetic ash sample was packed into a cylindrical cell (50 mm) and consolidated by uniaxial pressing (2.1 kPa) for 10 min at room temperature, and height of powder bed was measured. Standard deviations are shown. ^e Standard deviations are shown.

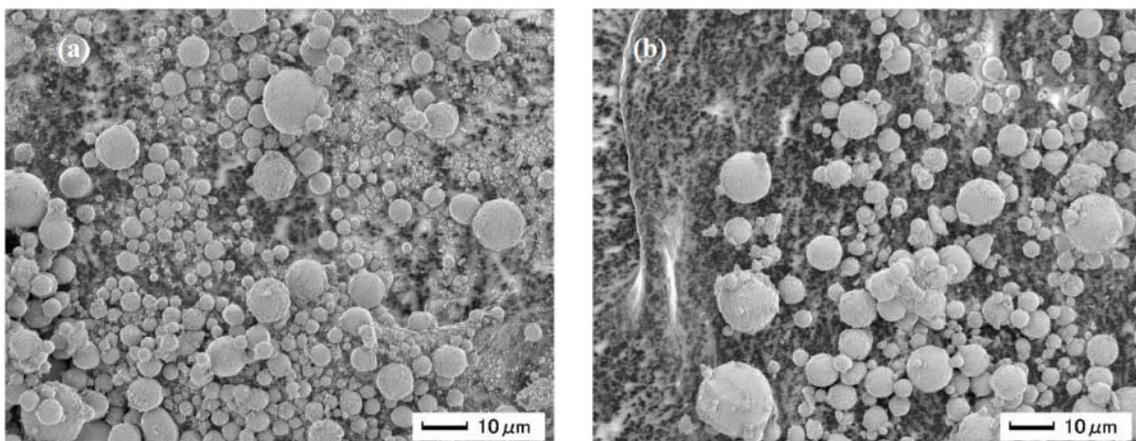


図 3- 6. P-SiO₂ 合成灰の FE-SEM 画像. (a) P/Si = 0.00738 (mol/mol) および (b) P/Si = 0.0713 (mol/mol).

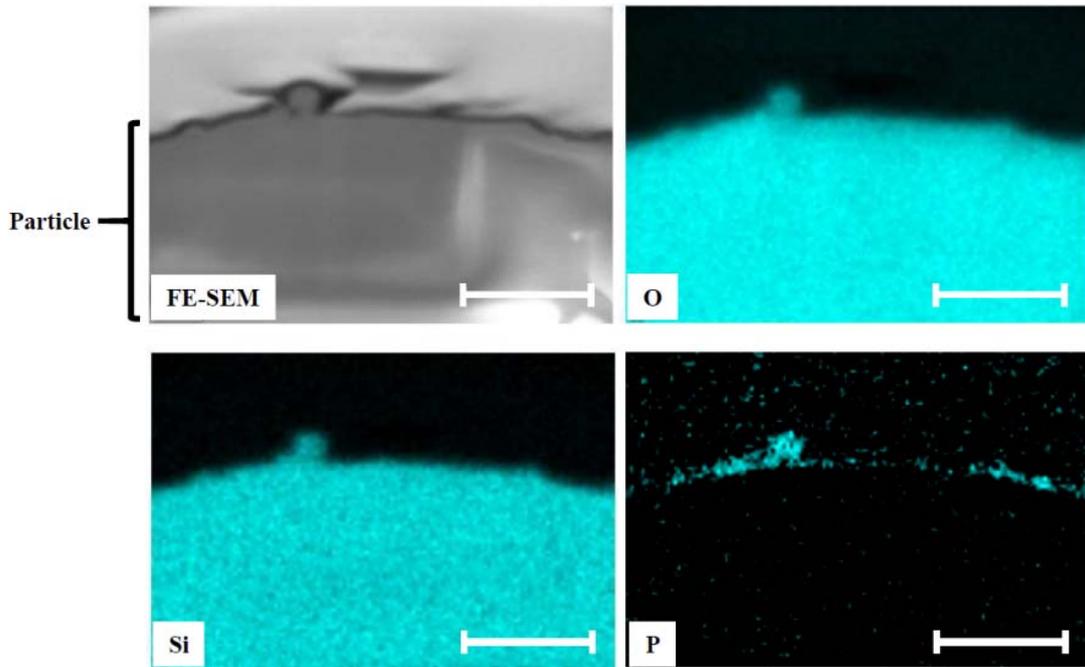


図 3-7. P-SiO₂ 合成灰粒子の断面の EDS マッピング. スケールバーは 1 μm.

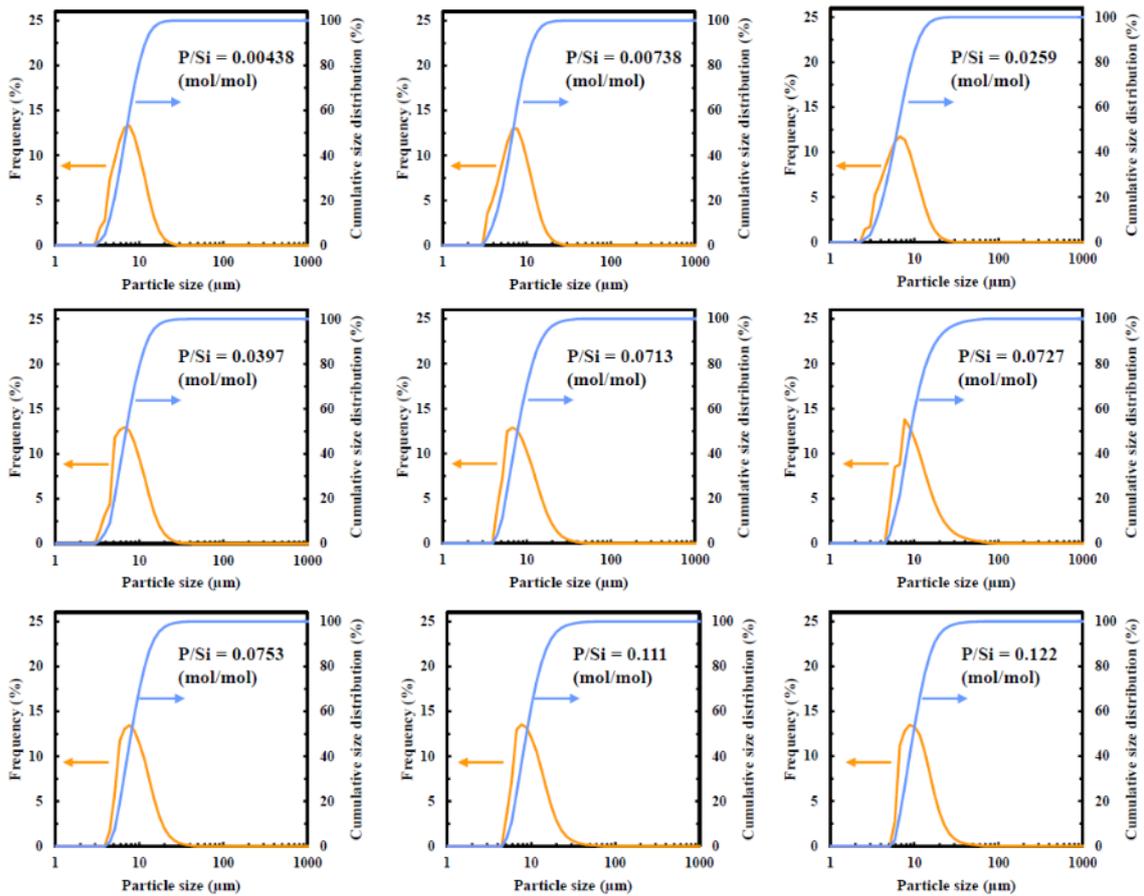


図 3-8. 種々の P 濃度の P-SiO₂ 合成灰の粒子径分布.

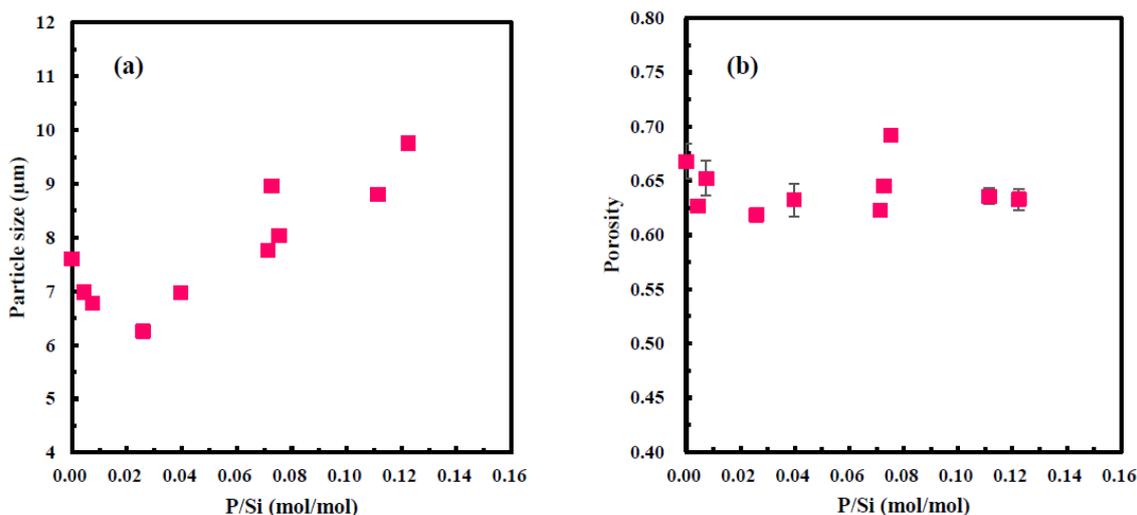


図 3- 9. (a) P-SiO₂ 合成灰の粒子径と (b) P-SiO₂ 合成灰粉体層の空隙率におよぼす室温条件での P 濃度の影響. エラーバーは標準偏差.

3.3.2 リンの付着促進効果

900 °C での合成灰のリン濃度と引張強度には比例関係が見られた (図 3- 10). 一方, 室温条件では引張強度のリン濃度依存性は観察されなかった (表 3- 4, 図 3- 11). この結果から灰中のリン濃度が高いと, 灰の付着性増加によって燃焼炉の運転に重大な問題が引き起こされる可能性が示された.

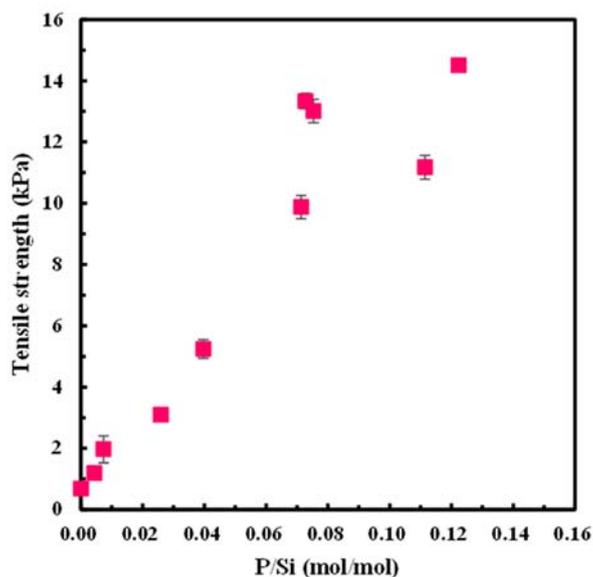


図 3- 10. 900 °C での P-SiO₂ 合成灰粉体層の引張強度におよぼす P 濃度の影響. エラーバーは標準偏差.

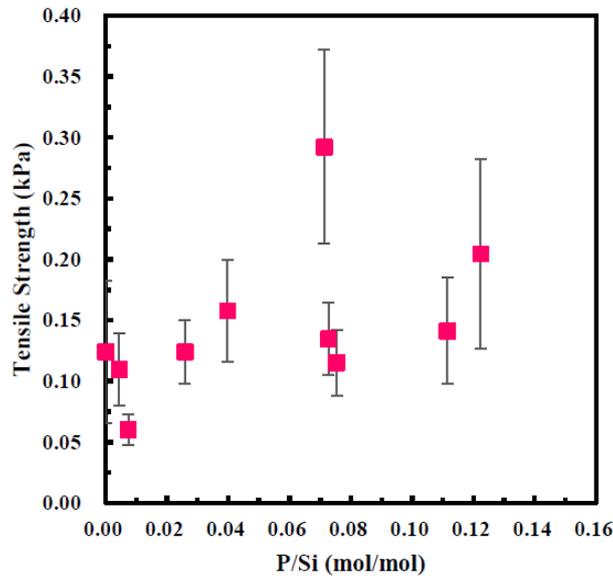


図 3- 11. 室温での P-SiO₂ 合成灰粉体層の引張強度におよぼす P 濃度の影響. エラーバーは標準偏差.

続いていくつかの温度条件で合成灰の引張強度を測定した (図 3- 12). リン濃度が 7.42 wt% の P-SiO₂ 合成灰の引張強度は, 室温と 500 °C でそれぞれ 0.13, 0.46 kPa であった. ところが 600 °C での引張強度は 1.8 kPa に増大し, 600 °C 以上ではさらに大きくなった. 一方, 母材として用いた SiO₂ マイクロ粒子単体の引張強度は変化しないか, もしくは P-SiO₂ 合成灰の引張強度よりもずっと低く, 800 °C 以下では 0.1–0.2 kPa, 900 °C では 0.7 kPa であった. すなわち, リンは 600 °C 以上で灰粉体層の引張強度の増加を誘発した. このことは, リンにより誘発される灰の付着問題が 600 °C 以上の高温条件で発生することを示唆した. 本論文の第 2 章において, リンを含んだ下水汚泥焼却飛灰の引張強度の増加が 600 °C から始まることを確かめた. 今回リンとシリカのみで構成された合成灰の引張強度も同じく 600 °C で増加が始まったことから, 下水汚泥焼却灰の付着性増加は P が原因と考えられた.

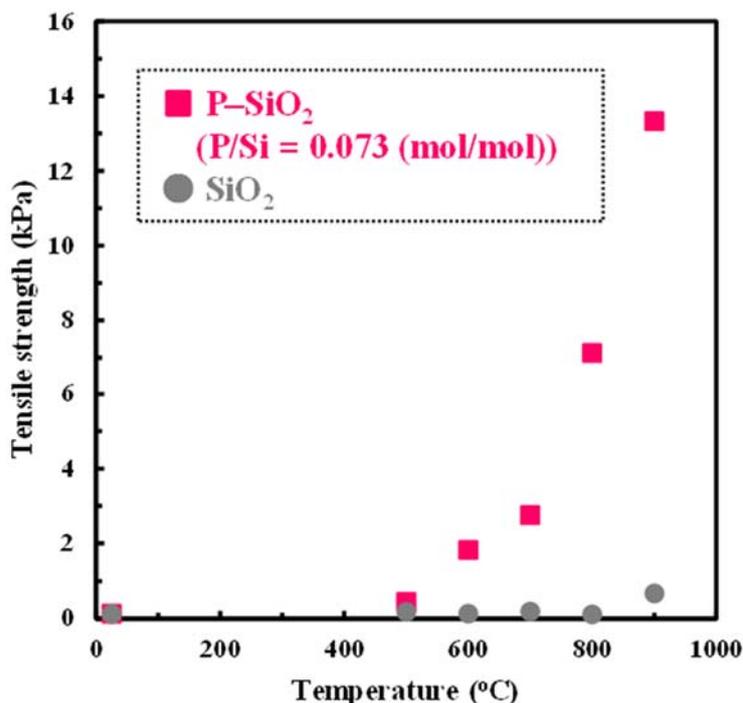


図 3- 12. P-SiO₂ 合成灰 (■) と SiO₂ マイクロ粒子 (合成灰の母材, ●) の引張強度の温度依存性.

続いて FE-SEM 観察による合成灰の付着性増加要因の検証を試みた。図 3- 13 と図 3- 14 はそれぞれ、P/Si が 0.111 mol/mol の合成灰粒子の 900 °C 加熱前後と加熱後の FE-SEM 画像である。900 °C 加熱前後で合成灰粒子の形態変化が観察され、加熱後は粒子表面が滑らかになっていた。これは粒子表面が溶融したためであり、液相が生成したことを意味した。そこで、熱力学計算を行って温度上昇に伴う合成灰の安定相の推定を試みた。なお、合成灰の EDS 成分マッピング (図 3- 7) から、P は合成灰粒子表面に局所的に濃縮していたと推測された。そのような濃縮箇所では P/Si は他よりも高いと考え、実際の合成灰の P/Si よりも高い比で計算を行った。熱力学計算によってスラグ生成開始温度とスラグ量を推定した (図 3- 15)。Si のみの場合、スラグ生成温度は 1500 °C より高かったが、リンを含むと 1120 °C より低くなった。P/Si 比が 2 より大きいとき、スラグ生成温度は 567 °C に低下した。この計算結果は、付着性が 600 °C で上昇を開始したという実験結果とよく一致した。これらの結果から、合成灰粒子表面の P/Si が 2 より大きい箇所で生成されたスラグによって液架橋力が生じ、粒子間付着力が増したことで合成灰粉体層の引張強度が増加したと考えられた。また図 3- 16 の青線で示したとおり、リン濃度が高い範囲 (P/Si > 2) では、P/Si の増大にともなってスラグ生成量は増加した。以上のことから、実験で得られた P-SiO₂ 合成灰の引張強度の温度と濃度の依存性は、熱力学計算によるスラグ生成によって説明することができた。

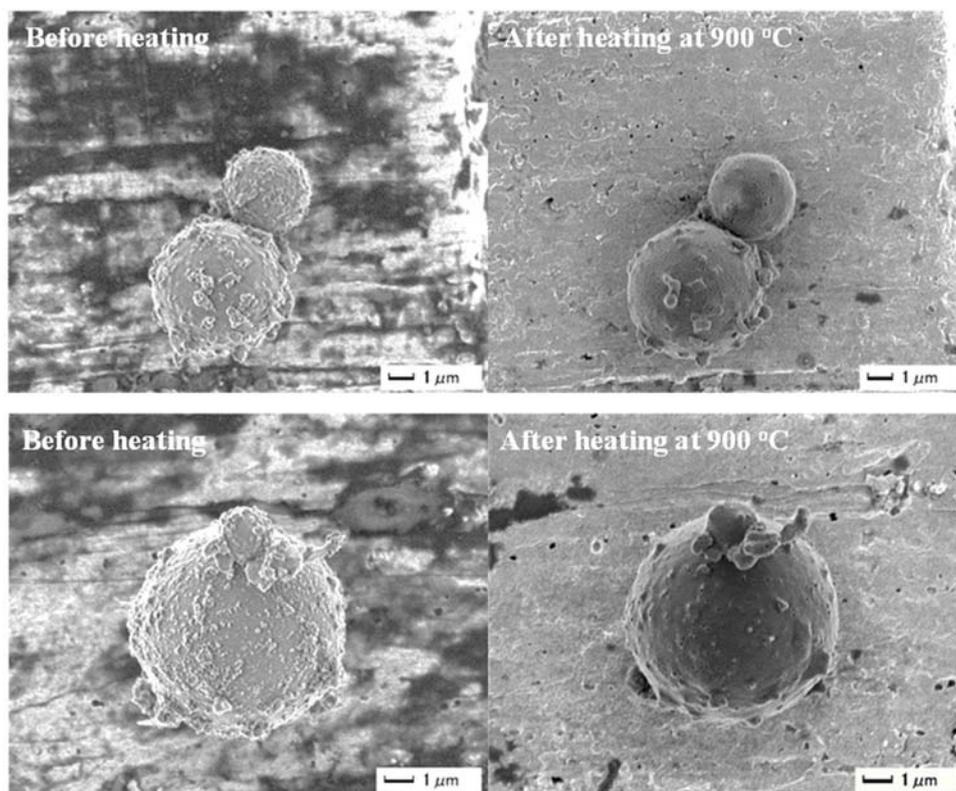


図 3- 13. 900 °C 加熱前後の合成灰 (P/Si = 0.111 (mol/mol)) の形態変化.

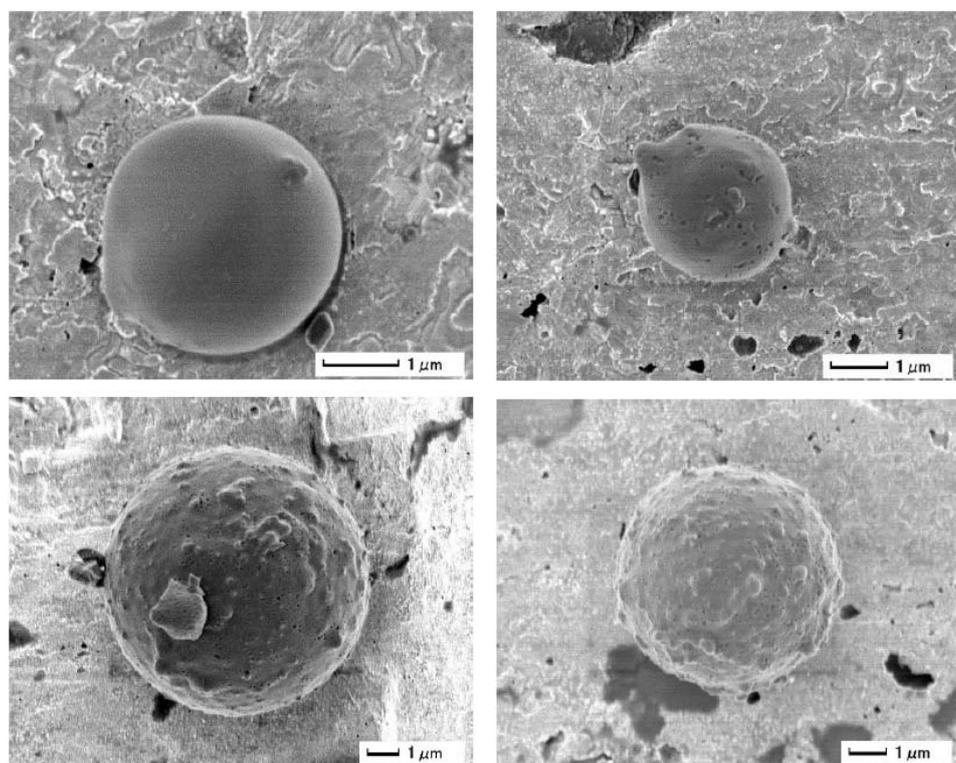


図 3- 14. 900 °C 加熱後の合成灰 (P/Si = 0.111 (mol/mol)) の FE-SEM 画像.

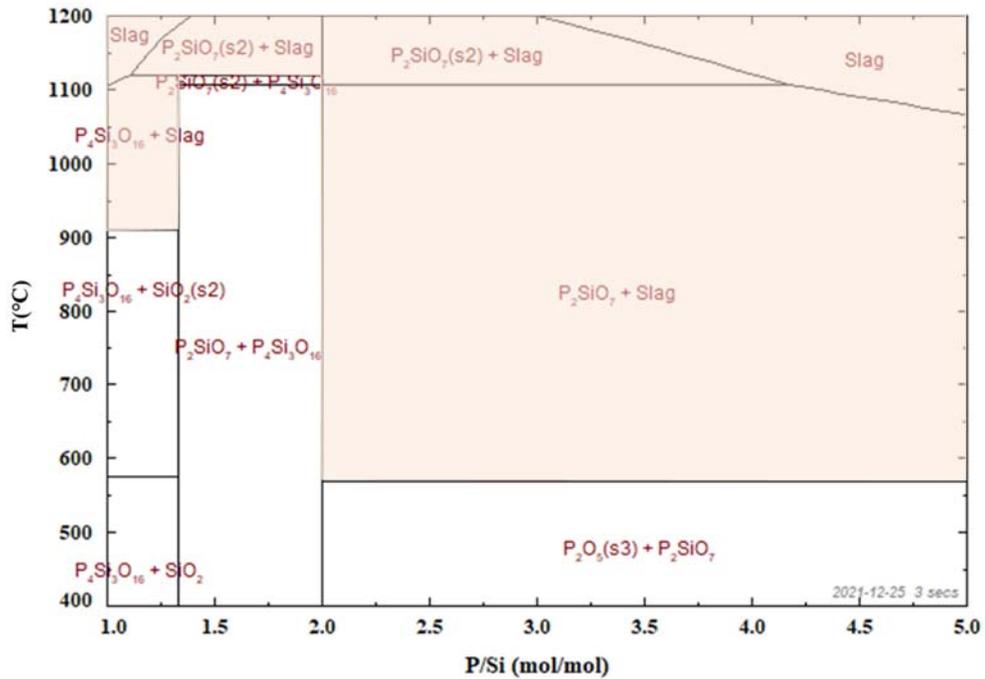


図 3- 15. P-Si 系の相図. FactSage 7.3, GTOX データベースを用いて計算. 薄い橙色の箇所はスラグ相の存在を示す.

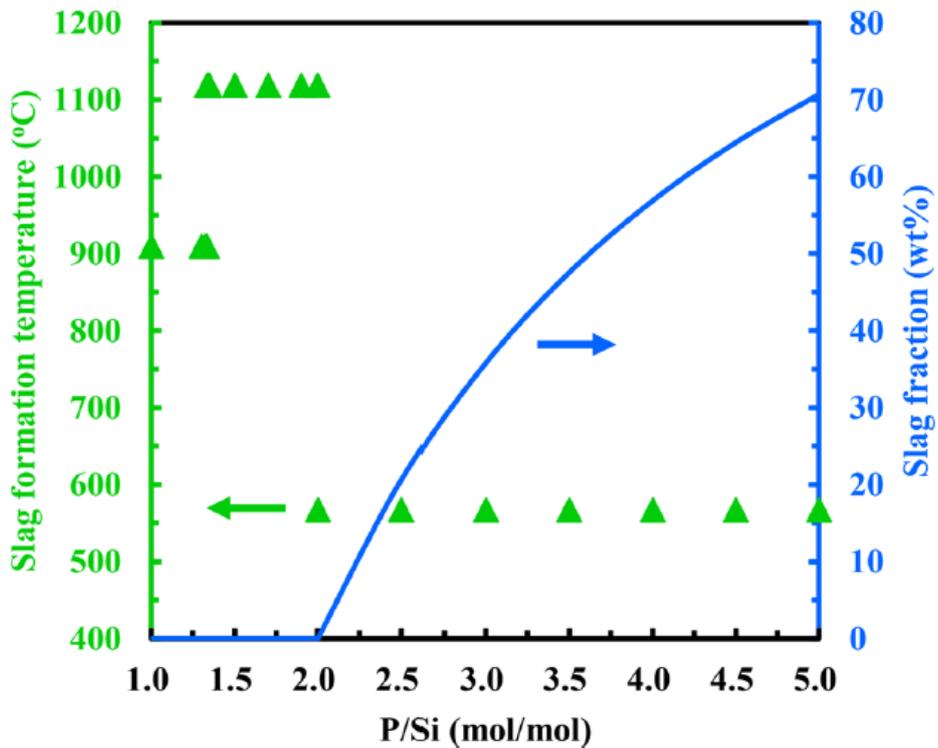


図 3- 16. P-Si 系のスラグ生成温度 (▲) と 900 °C でのスラグ生成量(青線) の P 濃度依存性. FactSage 7.3, GTOX データベースを用いて計算. 図 3-15 のスラグ相生成温度と ▲とは対応.

3.3.3 鉄の付着抑制効果

次にリンを多く含む灰中に共存する鉄の効果を検証した。高温場での酸化鉄と高濃度リン含有灰の相互作用と付着性の変化に注目した。鉄源として酸化鉄ナノ粒子を用いた。図 3-4 に示した X 線回折の結果から、添加した酸化鉄ナノ粒子の結晶構造は Fe_3O_4 であった。また BET 分析の結果、粒子表面積は $36.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒子径は 32 nm であった (表 3- 2)。 Fe_3O_4 ナノ粒子を P-SiO₂ 合成灰 (P/Si = 0.11 mol/mol) に添加し、 Fe_3O_4 ナノ粒子と P-SiO₂ 合成灰の割合を変化させた。図 3- 17 は P-SiO₂ 合成灰に Fe_3O_4 ナノ粒子を鉄として 7 wt% 添加したときの EDS 成分マッピング画像であるが、 Fe_3O_4 ナノ粒子は合成灰表面に均等に付着していた。 Fe_3O_4 ナノ粒子を添加した P-SiO₂ 合成灰の 900 °C での粉体層強度を測定した結果、 Fe_3O_4 ナノ粒子は P-SiO₂ 合成灰の引張強度を劇的に低下させることが分かった (図 3- 18)。Fe を 0.5 wt% 添加しただけで引張強度は 73 % 低下し、同じく 3 wt% 添加することで 96 % 低下した。これらの結果から、Fe を添加することで P が促進する高温付着性は抑制されることが示唆された。また Fe 添加合成灰の粉体層の空隙率は、Fe 添加率にともなわずかに上昇した。 Fe_3O_4 ナノ粒子のみの粉体層の空隙率は 0.952 であり、これは合成灰の空隙率 0.62–0.69 より明らかに大きかった。よって合成灰粉体層の空隙率は、充填性の悪い Fe_3O_4 ナノ粒子が存在したことで上昇したと考えられた。

本論文の第 2 章で述べたとおり、筆者ならびに筆者の所属する研究室では、先の研究において粉体層の付着性におよぼす空隙率の影響を検証している [39, 41, 42, 44]。それらによると、高温場で付着性のある粉体層は、ナノ粒子の添加によって空隙率が上昇すると強度は低下した [39, 41, 44]。この現象は、以下の Rumpf の理論式 (3.1) [48] で説明することができる。

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon F}{\varepsilon x^2} \quad (3.1)$$

ここで、 σ は引張強度、 ε は空隙率、 x は粒子径、 F は粒子間付着力 (主に液架橋力) である。Fe を添加した P-SiO₂ 合成灰の空隙率の上昇による引張強度の低下の程度は、この Rumpf 理論で推定することができる。すなわち、粉体層の引張強度と空隙率は、ナノ粒子添加によって σ_1 、 ε_1 から σ_2 、 ε_2 へ変化し、粒子径と粒子間付着力は変化しないと仮定した。すると下式 (3.2, 3.3, 3.4) のように表すことができる。

$$\sigma_1 = \frac{1 - \varepsilon_1 F}{\varepsilon_1 x^2} \quad (3.2)$$

$$\sigma_2 = \frac{1 - \varepsilon_2 F}{\varepsilon_2 x^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\frac{1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}}{\frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}} \quad (3.4)$$

式 (3.4) の σ_2/σ_1 は空隙効果を意味し、これは空隙率の変化による引張強度の変化の程度を示している。もし σ_2/σ_1 が引張強度変化の実際の値と異なっていた場合、空隙効果以外の影響によるものと推定できる。鉄を 3 wt% 添加した場合、引張強度は最も低下し (96%)、全低下効果のうち空隙率の寄与は 23% と推定された。Fe を 15 wt% 添加した場合、粉体層の空隙率は最大となり、87% の引張強度低下のうち空隙効果は 47% と推定された。このことから、鉄添加による付着性の低下は、空隙率の上昇以外の影響も存在することを示唆しており、それは化学的な効果と考えられた。

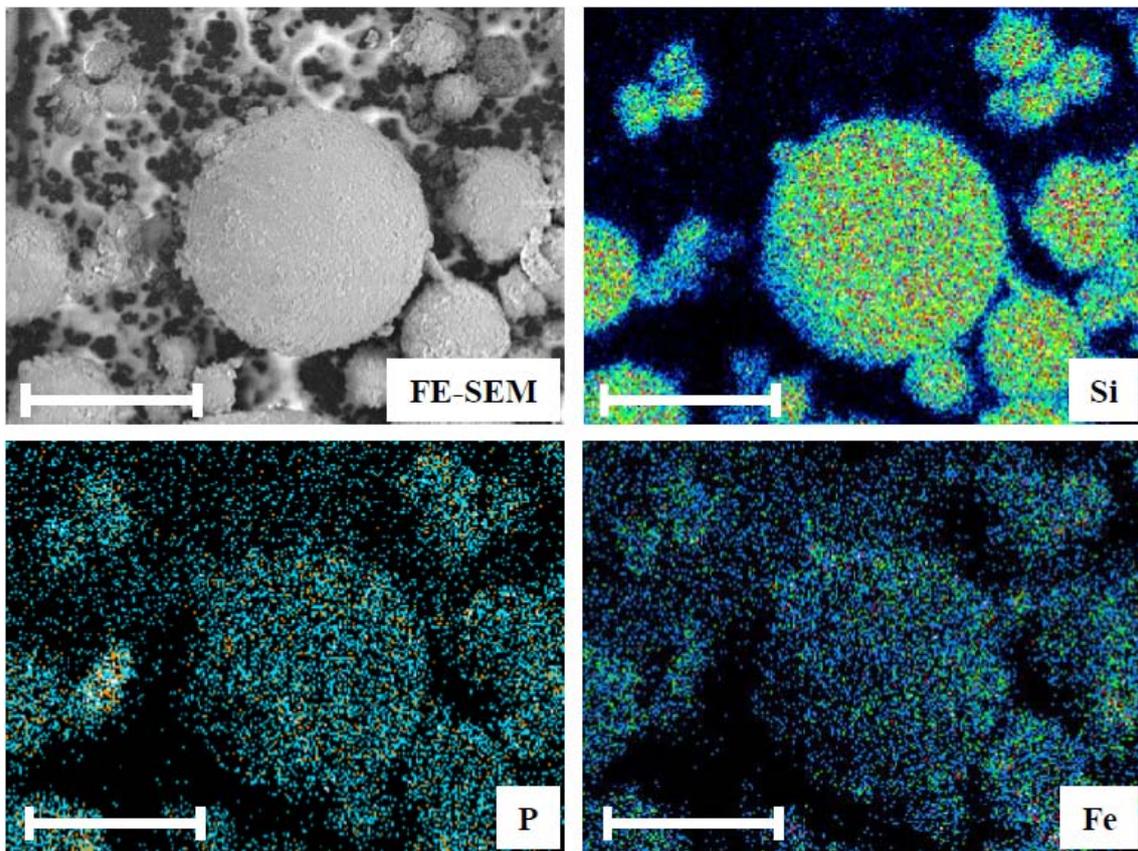


図 3- 17. Fe (Fe_3O_4 ナノ粒子) 濃度 7wt% のときの P-SiO₂ 合成灰 (P/Si = 0.111 (mol/mol)) の EDS 成分マッピング

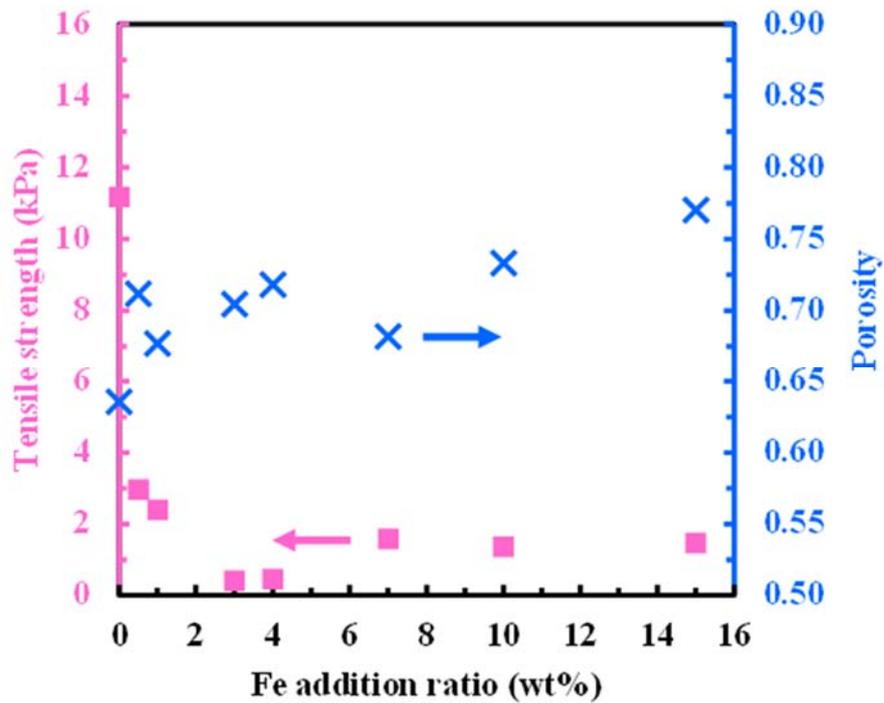


図 3- 18. 900 °C での粉体層強度と空隙率の Fe_3O_4 ナノ粒子添加率依存性.

続いて鉄とリンの相互作用を検証した. Fe_3O_4 から Fe_2O_3 への変化を試料の外観と XRD 分析から巨視的に検証したが, この変化とリンの存在との相関は見られなかった (図 3- 19, 図 3- 20). リンは合成灰粒子の表面に存在していたことから, リンと鉄の相互作用は微視的に起こっていたと考えられた.

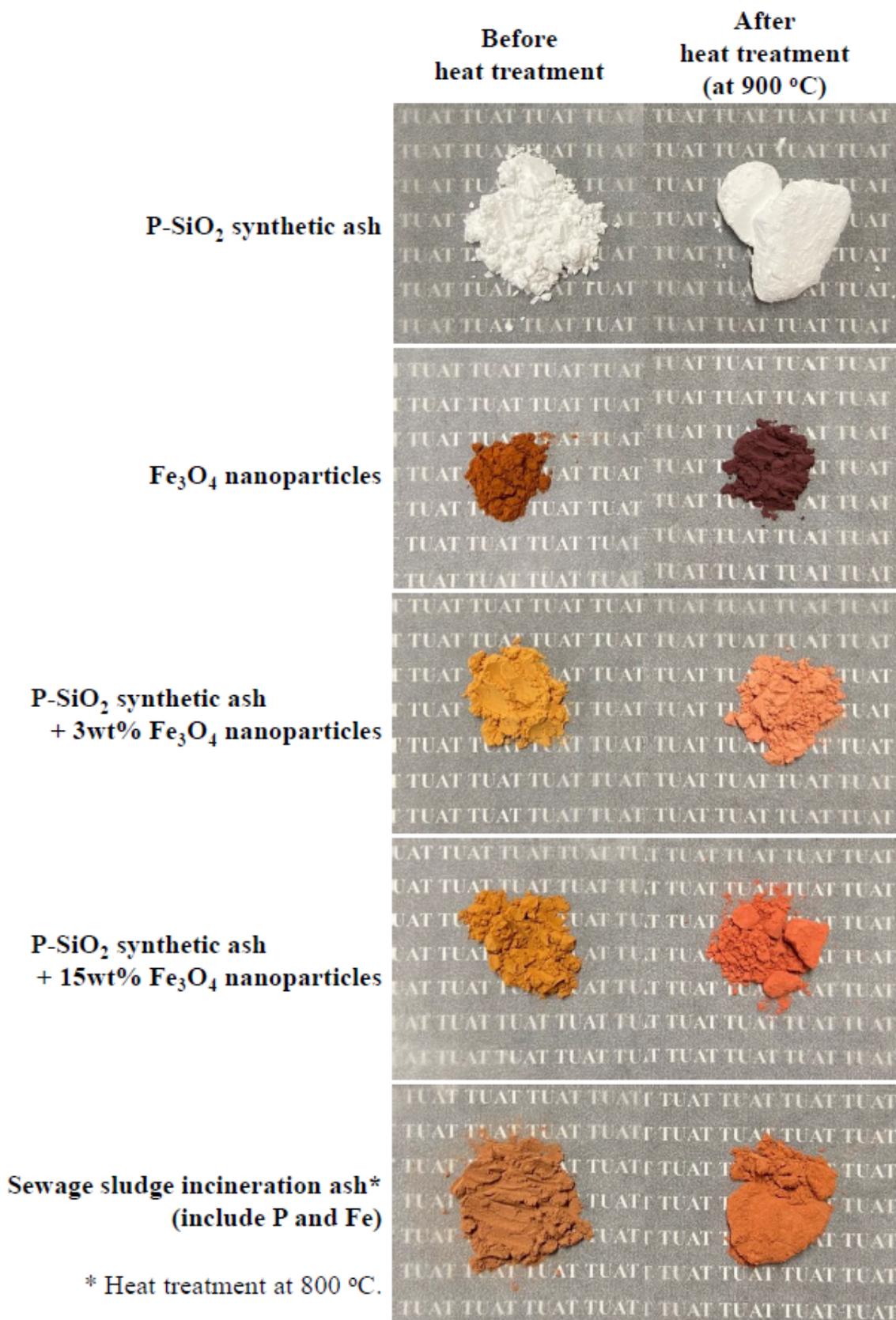


図 3- 19. 加熱前 (左) 後 (右) の試料写真.

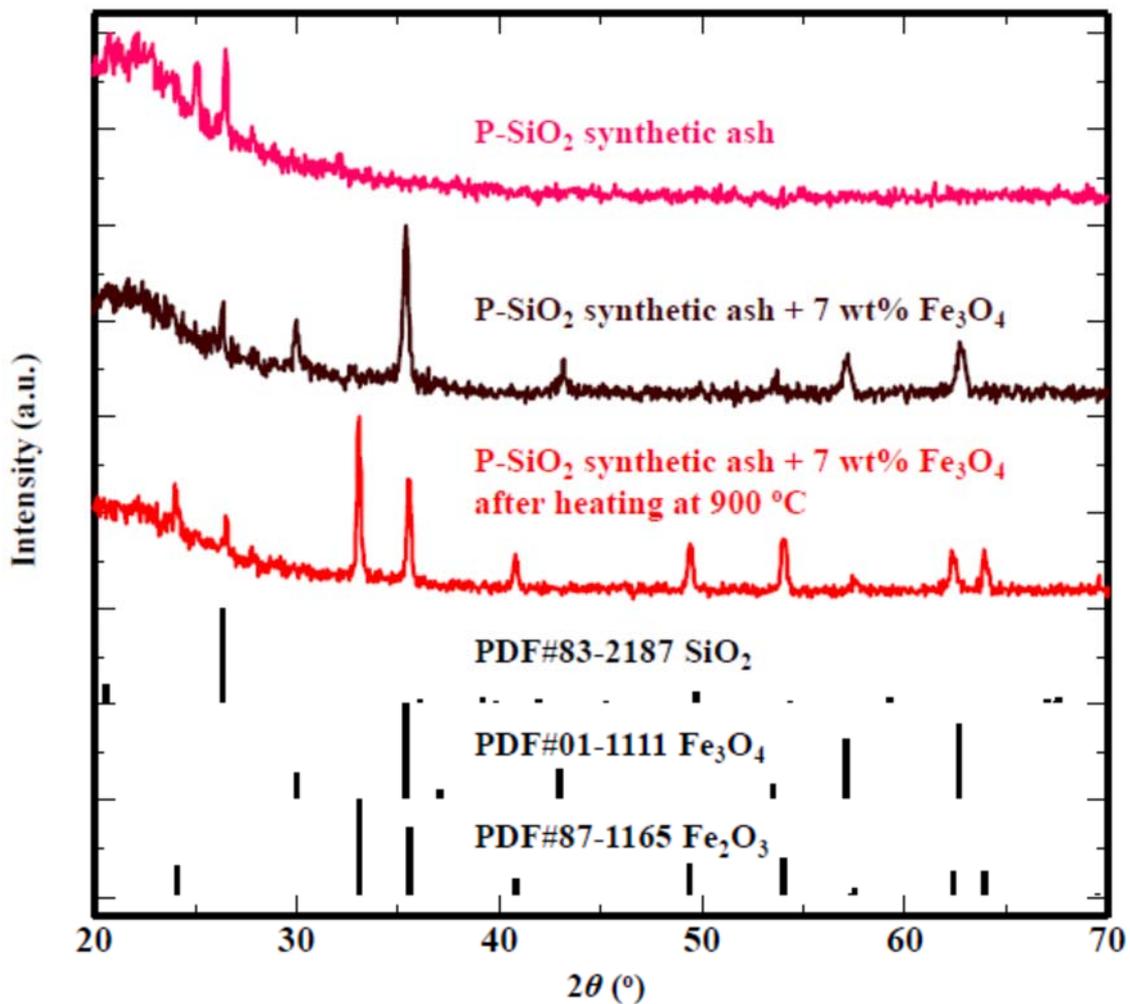


図 3- 20. Fe₃O₄ ナノ粒子の添加有無の P-SiO₂ 合成灰の XRD パターンと ICDD (International Centre for Diffraction Data) カードをもとにしたパターン。

微視的な相互作用を調べるため、P-Si-Fe 系の熱力学計算を行った。図 3-16 でスラグ相を多く生成した P-Si 系 (P/Si = 5 mol/mol, スラグ生成温度 567 °C) を初期条件とし、そこに鉄を添加していった場合のスラグ生成温度と生成量の計算結果を図 3-21 に示す。Fe/P が 0.2 mol/mol のとき、スラグ生成温度は 1034 °C に上昇した (図 3-21 (a), 図 3-22)。この計算結果から、引張強度を測定した 900 °C では液相は生成していないことが示唆された。図 3-23 の (a) は P-Si 系, (b) は P-Fe 系の熱力学計算で得られた相図である。P-Si 系における液相生成は P₂O₅-SiO₂ 系共晶物の可能性が考えられたが、鉄の添加によって相対的に高融点の P₂O₅-Fe₂O₃ (Fe₃O₄) 系共晶物の生成が誘発されたと考えられた。よって鉄添加量が少ない場合、非常に小さい液架橋力が生じるのみであり、その結果、引張強度は低下したと考えられた。一方、鉄添加率を上げる (Fe/P が 0.245 mol/mol より大きい) とスラグ生成温度は 793 °C に低下し、このことは 900 °C で液架橋力が生じた可能性を示唆した。さらに鉄を多

く添加すると (Fe/P=0.30 mol/mol), 鉄を添加しないときと比較して 900 °C でのスラグ生成量は減少した (図 3- 21 (b)). これは, 鉄添加量が少ないときよりは液架橋力が上昇したものの, 鉄無添加の液架橋力よりは弱かったことを示唆した. つまり空隙率の増大により引張強度は低下したと考えられた. すなわち, Fe₃O₄ ナノ粒子の添加によって液架橋力の低下と空隙率の増大が起き, その結果, 引張強度は低下したと考えられた.

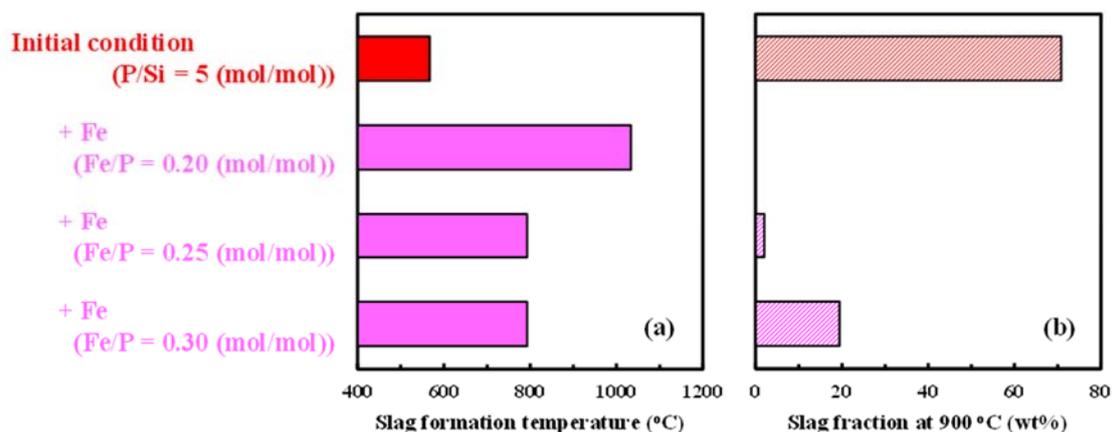


図 3- 21. FactSage 7.3 を用いた熱力学計算で得られた Fe 添加による 900 °C での (a) スラグ生成温度と (b) スラグ量の変化. (初期条件: P-Si の 2 成分系, P/Si = 5 (mol/mol))

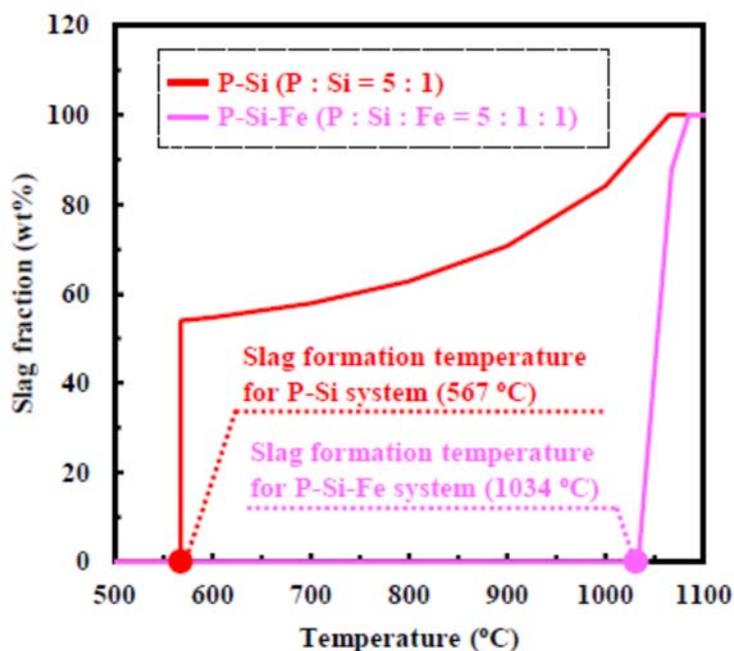


図 3- 22. 熱力学計算による P-Si 系と P-Si-Fe 系のスラグ量におよぼす温度の影響.

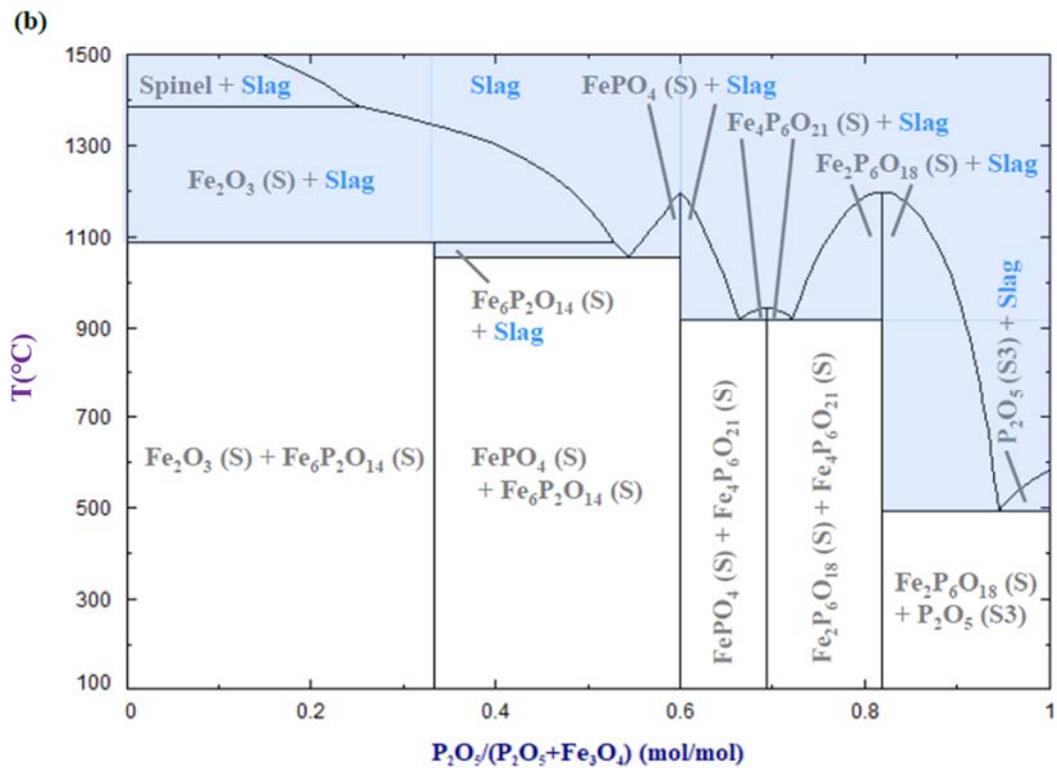
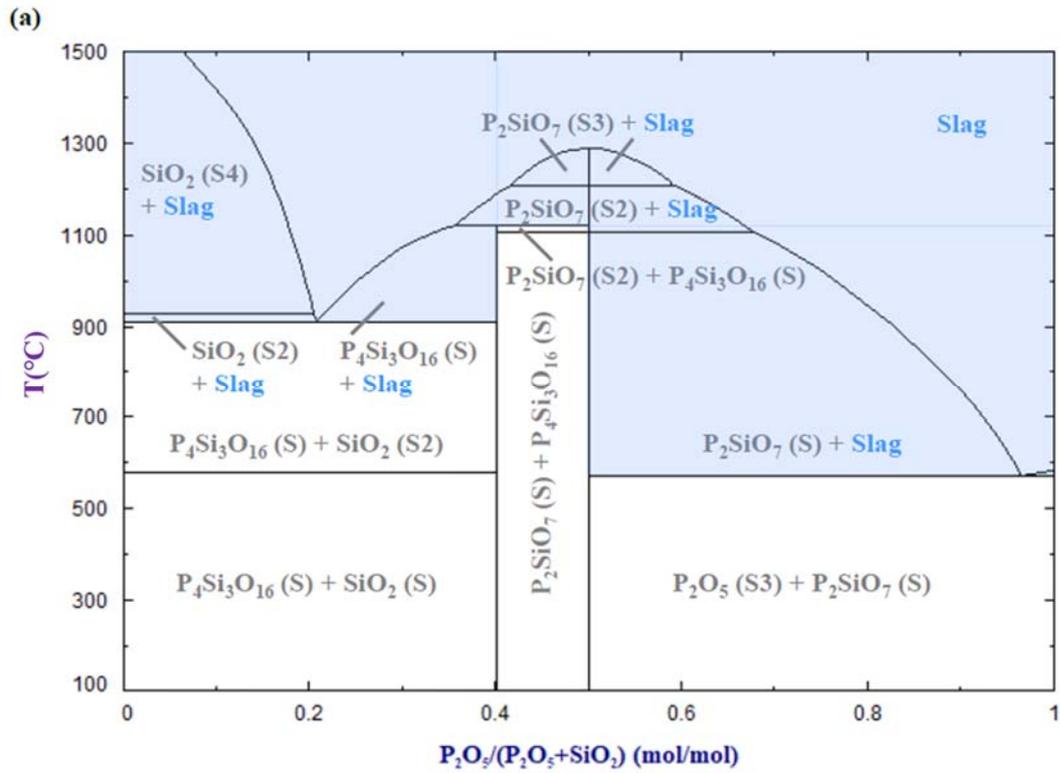


図 3-23. 熱力学計算による (a) $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系と (b) $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 系の相図. 酸素分圧 0.21 atm.

3.4 結論

本章では、P-SiO₂ 合成灰を用いて高温場での灰粒子の付着性増大に対するリンと鉄の役割を明らかにするとともに、付着性の指標となる粉体層の高温場での引張強度を定量化した。リンは 600 °C 以上の温度で合成灰の付着性を高めることが明らかになった。また下水汚泥焼却灰も 600 °C から付着性が増加することが第 2 章で確かめられており、下水汚泥焼却灰の付着性増加は、リンが誘発していることを明らかにした。Fe₃O₄ ナノ粒子を少量添加すると、900 °C での P-SiO₂ 合成灰の付着性が大きく低下した。またリンと少量の鉄との相互作用により、高温での付着性が抑制された。本章で得られた結果は、灰中のリンに誘発される高温付着性の抑制方法を示し、下水汚泥焼却炉の運転を改善する方法を提案するものと言える。

3.5 参考文献

- [1] N. Gilbert, Environment: The disappearing nutrient, *Nature* 461 (2009) 716–718.
- [2] S. R. Carpenter, E. M. Bennett, Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus, *Environ. Res. Lett.* 6 (2011) 014009–12.
- [3] C. Alewell, B. Ringeval, C. Ballabio, D. A. Robinson, P. Panagos, P. Borrelli, Global phosphorus shortage will be aggravated by soil erosion, *Nat. Commun.* 11 (2020) 4546.
- [4] M. Van Loosdrecht, D. Brdjanovic, Anticipating the next century of wastewater treatment, *Science* 344 (2014) 1452–1453.
- [5] W. Verstraete, P. Van de Caveye, V. Diamantis, Maximum use of resources present in domestic “used water”, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 5537–5545.
- [6] J. S. Guest, S. J. Skerlos, J. L. Barnard, M. B. Beck, G. T. Daigger, H. Hilger, S. J. Jackson, K. Karvazy, L. Kelly, L. Macpherson, J. R. Mihelcic, A. Pramanik, L. Raskin, M. Van Loosdrecht, D. Yeh, N. G. Love, A New Planning and Design Paradigm to Achieve Sustainable Resource Recovery from Wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6126–6130.
- [7] P. Kehrein, M. Van Loosdrecht, P. Osseweijer, M. Garfi, J. Dewulf, J. Posada, A critical review of resource recovery from municipal wastewater treatment plants-market supply potentials, technologies and bottlenecks, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 877–910.
- [8] G. K. Morse, S. W. Brett, J. A. Guy, J. N. Lester, Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Sci. Total Environ.* 212 (1998) 69–81.
- [9] L. Egle, H. Rechberger, J. Krampe, M. Zessner, Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 522–542.
- [10] B. M. Cieřlik, J. Namieřnik, P. Konieczka, Review of sewage sludge management: standards,

- regulations and analytical methods, *J. Clean. Prod.* 90 (2015) 1–15.
- [11] G. Häggström, T. K. Hannl, A. Hedayati, M. Kuba, N. Skoglund, M. Öhman, Single Pellet Combustion of Sewage Sludge and Agricultural Residues with a Focus on Phosphorus, *Energy Fuels* 35 (2021) 10009–10022.
- [12] N. Gao, K. Kamran, C. Quan, P. T. Williams, Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 79 (2020) 100843.
- [13] J. C. Park, H. Namkung, S. P. Yoon, H. S. Seo, L. H. Xu, H. T. Kim, Influence of phosphorus on ash fouling deposition of hydrothermal carbonization sewage sludge fuel via drop tube furnace combustion experiments, *J. Energy Inst.* 93 (2020) 2399–2408.
- [14] A. Zbogor, F. J. Frandsen, A. P. Jensen, P. Glarborg, Heat transfer in ash deposits: A modelling tool-box, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 371–421.
- [15] M. Pronobis, Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 375–383.
- [16] M. Pronobis, Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 375–383.
- [17] A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 171–192.
- [18] M. Hupa, Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights, *Energy Fuels* 26 (2012) 4–14.
- [19] Y. Niu, H. Tan, S. Hui, 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.* 52 (2016) 1–61.
- [20] U. Kleinhans, C. Wieland, F. J. Frandsen, H. Spliethoff, Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior, *Prog. Energy Combust. Sci.* 68 (2018) 65–168.
- [21] H. Namkung, Y. J. Lee, J. H. Park, G. S. Song, J. W. Choi, J. G. Kim, S. J. Park, J. C. Park, H. T. Kim, Y. C. Choi, Influence of herbaceous biomass ash pre-treated by alkali metal leaching on the agglomeration/sintering and corrosion behaviors, *Energy* 187 (2019) 115950.
- [22] E. Lindström, M. Sandström, D. Boström, M. Öhman, Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus, *Energy Fuels* 21 (2007) 710–717.
- [23] J. Shao, D. H. Lee, R. Yan, M. Liu, X. Wang, D. T. Liang, T. J. White, H. Chen, Agglomeration Characteristics of Sludge Combustion in a Bench-Scale Fluidized Bed Combustor, *Energy Fuels* 21 (2007) 2608–2614.
- [24] Q. Zhang, H. Liu, Y. Qian, M. Xu, W. Li, J. Xu, The influence of phosphorus on ash fusion temperature of sludge and coal, *Fuel Process. Technol.* 110 (2013) 218–226.

- [25] L. Wang, G. Skjevrak, Ø. Skreiberg, H. Wu, H. K. Nielsen, J. E. Hustad, Investigation on Ash Slagging Characteristics During Combustion of Biomass Pellets and Effect of Additives, *Energy Fuels* 32 (2018) 4442–4452.
- [26] F. Li, H. Fan, X. Wang, T. Wang, Y. Fang, Influences of phosphorus on ash fusion characteristics of coal and its regulation mechanism, *Fuel* 239 (2019) 1338–1350.
- [27] G. Haggström, K. Fürsatz, M. Kuba, N. Skoglund, M. Öhman, Fate of Phosphorus in Fluidized Bed Cocombustion of Chicken Litter with Wheat Straw and Bark Residues, *Energy Fuels* 34 (2020) 1822–1829.
- [28] T. K. Hannl, H. Sefidari, M. Kuba, N. Skoglund, M. Öhman, Thermochemical equilibrium study of ash transformation during combustion and gasification of sewage sludge mixtures with agricultural residues with focus on the phosphorus speciation, *Biomass Convers. Biorefin.* 11 (2021) 57–68.
- [29] T. Y. Tien, F. A. Hummel, The System $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 422–424.
- [30] G. Baret, R. Madar, C. Bernard, Silica–Based Oxide Systems: I. Experimental and Calculated Phase Equilibria in Silicon, Boron, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Oxide Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2830–2835.
- [31] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 189–197.
- [32] G. C. Budd, A. F. Hess, H. Shorney-Darby, J. J. Neemann, C. M. Spencer, J. D. Bellamy, P. H. Hargrette, Coagulation applications for new treatment goals, *J. Am. Water Works Assn.* 92 (2004) 102–113.
- [33] A. I. Zouboulis, P. A. Moussas, F. Vasilakou, Polyferric sulphate: Preparation, characterization and application in coagulation experiments, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 459–468.
- [34] G. Lei, J. Ma, X. Guan, A. Song, Y. Cui, Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water, *Desalination* 247 (2009) 518–529.
- [35] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33–50.
- [36] W. Yu, J. Yang, Y. Shi, J. Song, Y. Shi, J. Xiao, C. Li, X. Xu, S. He, S. Liang, X. Wu, J. Hu, Roles of iron species and pH optimization on sewage sludge conditioning with Fenton's reagent and lime, *Water Res.* 95 (2016) 124–133.
- [37] M. C. Lu, C. J. Lin, C. H. Liao, R. Y. Huang, W. P. Ting, Dewatering of activated sludge by Fenton’s reagent, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 667–670.
- [38] H. Kamiya, A. Kimura, T. Yokoyama, M. Naito, G. Jimbo, 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.* 127 (2002) 239–245.
- [39] G. Horiguchi, R. Fujii, Y. Yamauchi, H. Okabe, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward Stable

Operation of Coal Combustion Plants: The Use of Alumina Nanoparticles To Prevent Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels* 32 (2018) 13015–13020.

- [40] J. Gao, M. Matsushita, G. Horiguchi, R. Fujii, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward Stable Operation of Sewage Sludge Incineration Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Suppress Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels* 33 (2019) 9363–9366.
- [41] M. Ito, G. Horiguchi, T. Hariu, A. Ito, H. Kamiya, Y. Okada, Controlling Fly Ash Adhesion at High Temperatures via Porosity Effect. *Powder Technol.* 374 (2020) 492–495.
- [42] 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.* 59 (2020) 16185–16190.
- [43] N. Aoki, Y. Okada, H. Kamiya, Direct Measurement of the Shear Strength of Fly Ash Powder Beds, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 18864–18868.
- [44] G. Horiguchi, H. Kamiya, P. García-Triñanes, Evaluation and control of the adhesiveness of cohesive calcium carbonate particles at high temperatures, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 283–289.
- [45] G. Horiguchi, Y. Beppu, K. Yoshinaga, H. Kamiya, Y. Okada, Mechanistic Determination of the Role of Aluminum in Particle Adhesiveness at High Temperature Induced by Sodium and Potassium with a Synthetic Ash Strategy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 3727–3734.
- [46] M. Tsukada, H. Yamada, H. Kamiya, Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures, *Adv. Powder Technol.* 14 (2003) 707–717.
- [47] S. Arnout, E. Nagels, Modelling thermal phosphorus recovery from sewage sludge ash, *CALPHAD* 55 (2016) 26–31.
- [48] H. Rumpf, On the theory of tensile strength of agglomerates during force transmission at contact points, *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 538–540.

第4章 金属酸化物ナノ粒子による高温場での合成灰および下水汚

泥灰の付着性制御

第4章の概要

燃焼プロセスにおいて回収される (熱) エネルギーは、発電などに利用することができる。ところで燃焼過程では未燃分である灰が生成される。灰は高温場で部分熔融し、液架橋力が生じることで燃焼炉内部の壁面に付着する。付着した灰はエネルギー回収効率を低下させ、燃焼施設の安定運転を妨げる。燃焼プロセスでの高いエネルギー効率を実現するためには、灰の付着性の制御が必要である。燃焼・焼却灰は化学構造が複雑であり、高温場で熔融して付着性を増加させる多くの成分を含んでいる。そのため、各々の運転条件にあった付着性の制御方法が必要である。そこで本章では、合成灰と実下水汚泥焼却灰を用いて、高温付着性の制御方法としての各種金属酸化物ナノ粒子の添加効果を網羅的に検証した。母材として SiO_2 のマイクロ粒子を用い、そこに付着促進成分としてナトリウム (Na)、カリウム (K) およびリン (P) を加えた合成灰を用いた。それら合成灰に Al_2O_3 、 SiO_2 および Fe_3O_4 といった金属酸化物ナノ粒子を添加し、高温付着性を評価した。 Al_2O_3 ナノ粒子は Na、K および P が誘発する付着性を抑制した。一方 Fe_3O_4 ナノ粒子は、P が誘発する付着性を特異的に抑制した。同様に、実下水汚泥焼却灰に上記 3 種類のナノ粒子を添加したところ、いずれの場合でも粉体層の空隙率が増加し、灰の高温付着性は抑制された。これらの結果から、種々の燃焼・焼却灰の付着性の抑制には、ナノ粒子添加による粉体層空隙率の増加が有望であることが示された。灰は化学的に複雑な組成であり付着性増加原因は様々であるが、空隙率の増加による強度低下効果は、灰の化学成分に依存せず有効であった。以上の結果は、様々な灰の付着性を制御する添加剤を設計する上で、化学的・物理的の両方の効果が重要であることを明らかにした。

4.1 緒論

商業規模の燃焼システムは多くのエネルギーを生み出し、熱エネルギーの発電への利用は一般的に行われている [1-7]。石炭や天然ガスなどの化石燃料は、発電の主要燃料として利用されている。これら化石燃料には限りがあるため、エネルギーはできるだけ無駄なく利用することが重要である。ここ数年、持続可能な社会の実現に向けて、燃料としてのバイオマスや廃棄物が利用されている [3, 4, 6, 7]。このような背景のもと、持続可能な社会のためには 2 つの目標の達成が燃焼システムには求められている。すなわち多様な燃料の利用と

効率的なエネルギー回収である。これら目標達成のため、燃料の特性理解が重要である[8–12]。燃料を特徴づける多くのパラメータとして、灰はその典型的なものの一つと言える。灰は燃料の未燃分であり、粒子状の灰は燃焼過程の典型的な副生成物である。灰粒子は、燃焼条件のような高温場で高い付着性を有することから、燃焼プラント内部壁面に付着して塊化物を形成する [13–19]。灰の付着性は、伝熱管表面への灰付着によるエネルギー回収率の低下や、灰の塊化物形成による排ガスダクトの閉塞など、燃焼プラントの運転に重大な問題を引き起こす [13, 15, 16, 20, 21]。発電プラントの安定的かつ効率的な運転のためには、高温場での灰粒子の付着性を制御しなければならない。

高温場での灰付着は液架橋力が影響している。液架橋力は粒子間相互作用力の 1 つであり、液相の存在が原因である [14–19]。灰粒子の化学組成は複雑であり、比較的融点の成分を含んでいる [14, 19, 22, 23]。これら融点成分は燃焼プラントのような高温条件で溶解し、粒子間または粒子とプラント壁面間で作用する液架橋力を発生させる。そのため、融点成分（無機成分および相）を特定することが必要である。また、無機成分および相の融点を制御するための灰粒子の化学成分を制御することは、灰粒子の付着上昇を抑制する理想的な手段である。ところが、灰から特定の原因成分を抽出するのは困難であり、その方法には多大な労力を伴う。一方、ある成分を外部から添加することは、灰の化学成分と付着性を制御するうえで単純な方法であり、この方法は実燃焼プラントへも比較的容易に適用可能である [24–28]。

シリカ (SiO_2) 系の共晶物は、典型的な融点成分である [14–19, 29–32]。多くの灰は SiO_2 を含んでおり、灰中の共存成分と共晶物を形成する。ナトリウム (Na) やカリウム (K) などのアルカリ金属は、 SiO_2 と共晶物を形成する主要な成分である [14–19, 29–32]。石炭やバイオマス、廃棄物のような種々の燃料由来の灰に含まれるアルカリ金属は、灰粒子の付着性を上昇させる原因成分として一般的に認知されている [33–37]。また、リン (P) は SiO_2 と共晶物を形成し、燃焼プラントで灰の付着性増加の原因になることが知られている [38–42]。リンは生命活動に不可欠な元素であり、バイオマスや下水汚泥などの生物由来燃料は、リンを含んでいる [9–12, 43–46]。 P_2O_5 - SiO_2 系共晶物の融点はナトリウムやカリウムの融点よりも低く、バイオマス系燃料の燃焼プロセスにおいて重大な問題を引き起こすことが知られている [42, 47]。上述のとおり、多くの成分が灰付着に関与している。燃焼灰は多くの成分を含む複雑な化学組成であるため、付着特性は様々な方法で定量されている。

筆者の所属する研究室では、高温場での粒子材料の付着性評価装置を開発した [48, 49]。本装置は付着性の定量評価が可能であり、実施設より得られた各種燃焼・焼却灰の付着性評価に使用している [35, 40, 41]。筆者の所属する研究室では先の研究において、合成灰を調製し、ナトリウム、カリウムおよびリンに誘発される付着増加機構を明らかにした [36, 37, 42]。合成灰は通常 2 成分で構成されており、一方は母材である SiO_2 であり、他方はナトリウム、カリウム、リンのような高温場で付着性を増大させるもので、ターゲット成分と呼んでいる。合成灰を使用する利点は、合成灰の成分が実際の灰試料よりも単純であるため、関

与する化学成分の付着性との関連を比較的容易にできることである。合成灰の組成は単純で、実施設より採取した灰の付着挙動を模擬できることが分かった。さらに、3種類の金属酸化物ナノ粒子 (NPs; SiO_2 NPs, Al_2O_3 NPs, Fe_3O_4 NPs) は実灰と合成灰両方の高温付着性を抑制することを確認した [35–37, 40–42]。このナノ粒子の興味深い効果は、ナノ粒子の高い反応性と灰粉体層の空隙率の増加という 2 つの機構と関連していることが示唆された [35–37, 40–42, 50]。しかしながら、これらのナノ粒子の評価は 2, 3 の系でしか行われていない。実施設においてナノ粒子を添加剤として使用することの有用性を広く検証することで、添加剤の設計や最適化について重要な新しい知見が得られることが期待される。

本章では、合成灰と実下水汚泥焼却灰の両方を用いて、高温付着性を制御する添加剤としてのナノ粒子の効果を網羅的に検証することにした (図 4-1)。実燃焼施設で様々な燃焼・焼却灰の付着性を制御するためには、要因に応じて適切な添加剤を選択して使用する必要がある。この検証のため 3 種類の SiO_2 系合成灰 (Na-SiO_2 , K-SiO_2 , P-SiO_2) を用いた。これら合成灰の付着性を制御する添加剤として、3 種類のナノ粒子 (SiO_2 NPs, Al_2O_3 NPs, Fe_3O_4 NPs) を用いた。これによりナノ粒子添加剤の汎用性を検証し、各要因によって誘発される付着性を制御する適切な方法を特定することにした。また添加剤の実用性を検証するため、ナトリウム、カリウムおよびリンをすべて含む下水汚泥焼却施設から採取した灰を用いた。

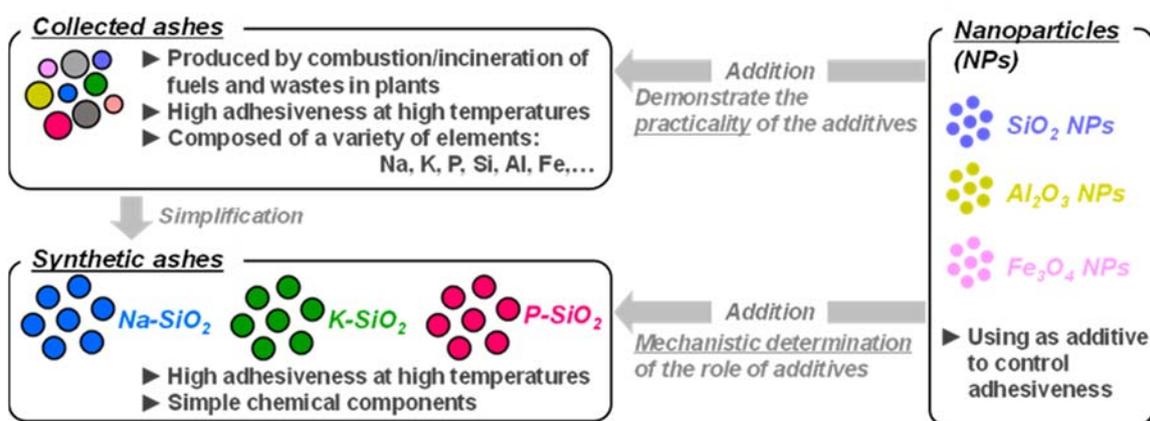


図 4-1. ナノ粒子添加による灰の高温付着性制御の検証スキーム。

4.2 実験

4.2.1 試料

1) 合成灰の母材

合成灰の母材として、市販のシリカ (SiO_2) マイクロ粒子 (Denka Co. Ltd., FB6S) を用いた。 SiO_2 マイクロ粒子の物理特性を表 4-1 に示す。また図 4-2 の (a) (b) はそれぞれ SiO_2 マイクロ粒子の外観および FE-SEM 画像であり、(c) は粒子径分布を示している。

表 4-1. 合成灰の母材に用いた SiO₂ マイクロ粒子の物理特性.

Particle size ^a (μm)	Particle density ^b (kg m^{-3})	Powder bed porosity ^c	Tensile strength of powder bed at ambient temperature ^d (kPa)
7.6	2368	0.668 ± 0.016	0.124 ± 0.058

^a Particle median size from laser diffraction measurements when dry. ^b Measured with a pycnometer.

^c 8 g of sample was packed into a cylindrical cell (50 mm) and consolidated by uniaxial pressing (2.1 kPa) for 10 min at room temperature, and height of powder bed was measured. Standard deviation is shown. ^d Standard deviation is shown.

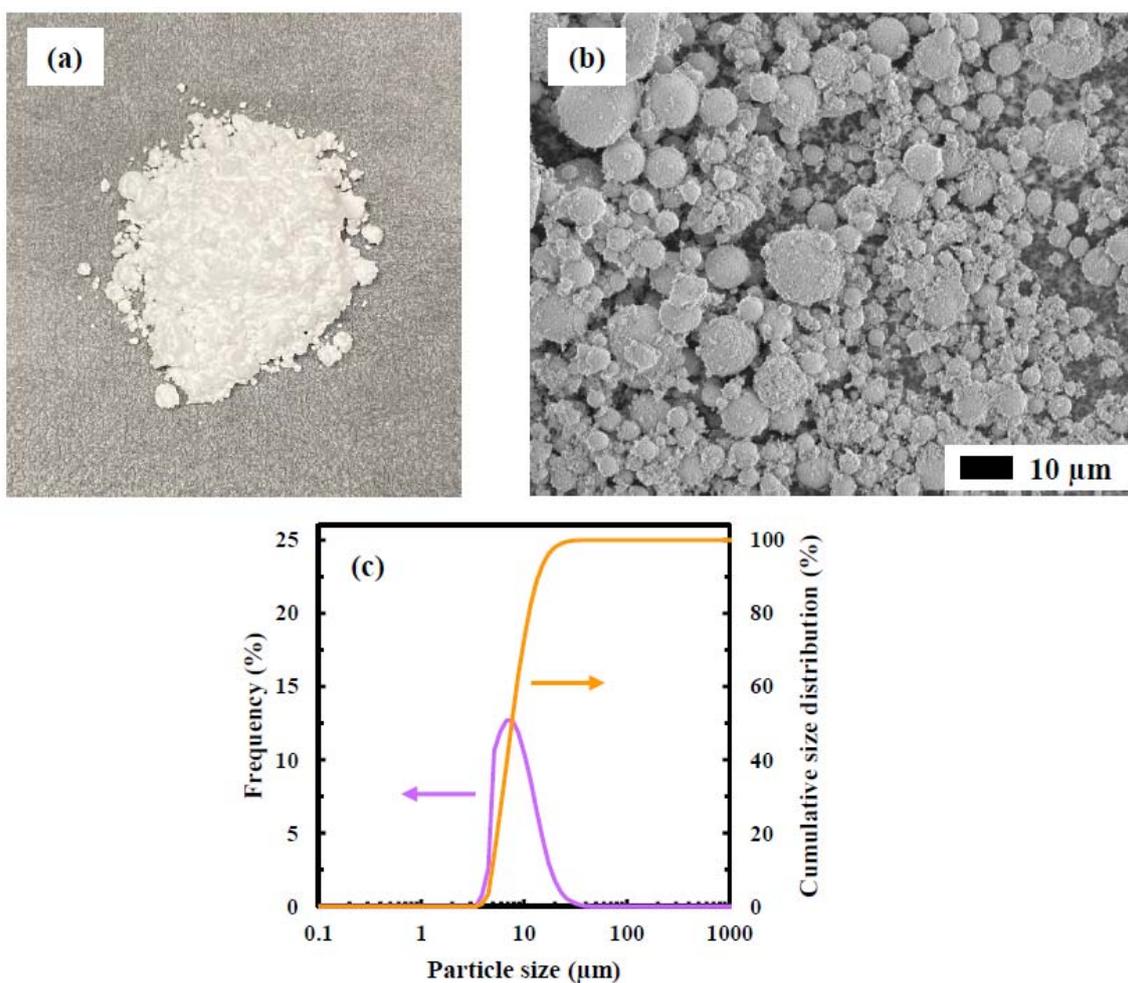


図 4-2. 合成灰の母材に用いた SiO₂ マイクロ粒子の特性. (a) 写真, (b) FE-SEM 画像, (c) レーザー回折式で測定した粒子径分布.

2) ターゲット成分

付着性を誘発する成分 (ターゲット成分) としてナトリウム, カリウムおよびリンを選定

し、それらの原料として、シュウ酸ナトリウム ((COONa)₂, Fujifilm Wako Pure Chemical Co. Ltd.), シュウ酸カリウム一水和物 ((COOK)₂ · H₂O, Fujifilm Wako Pure Chemical Co. Ltd.) およびリン酸二水素アンモニウム (NH₄H₂PO₄, Fujifilm Wako Pure Chemical Co. Ltd.) をそれぞれ用いた。

3) 下水汚泥焼却飛灰

実際に商業利用されている 3 ヶ所の下水汚泥焼却炉より採取した 3 種類の下水汚泥焼却飛灰 (FA1-FA3) を用いた。

4) ナノ粒子

シリカのナノ粒子 (SiO₂ NPs, Nippon Aerosil Co., Ltd., AEROSIL 200), アルミナのナノ粒子 (Al₂O₃ NPs, Nippon Aerosil Co., Ltd., AEROXIDE Alu 130) および酸化鉄のナノ粒子 (Fe₃O₄ NPs, Alfa Aesar) を灰の付着性を制御する添加剤に用いた。表 4-2 はこれらナノ粒子の物理特性を整理したものである。また図 4-3 と図 4-4 はそれぞれ各ナノ粒子の外観写真と TEM 画像である。SiO₂ ナノ粒子と Al₂O₃ ナノ粒子は球形で粒子径はほぼ同じであった。図 4-5 は各ナノ粒子の BET 理論に基づいた比表面積の測定に用いた吸着脱着等温線図と BET プロットの結果である。SiO₂ ナノ粒子は他の 2 種類のナノ粒子と比較して比表面積が 2-5 倍大きいという特徴が見られた。また Fe₃O₄ ナノ粒子は、他と比較して粒子径は 2 倍ほど、充填密度は 4 倍ほど大きく、粉体層の空隙率は小さいという特徴が見られた。図 4-6 は各ナノ粒子の結晶相構造分析の結果である。

表 4-2. 各種ナノ粒子の物理特性.

	Particle size ^a (nm)	Packing density ^b (kg m ⁻³)	Powder bed porosity ^b	BET specific surface area (m ² g ⁻¹)
SiO ₂ NPs	14	59.5	0.973	199
Al ₂ O ₃ NPs	17	74.5	0.981	87.0
Fe ₃ O ₄ NPs	32	253	0.952	36.1

^a Particle size estimated by BET specific surface area. ^b Calculated from TG and TMA results at room temperature.

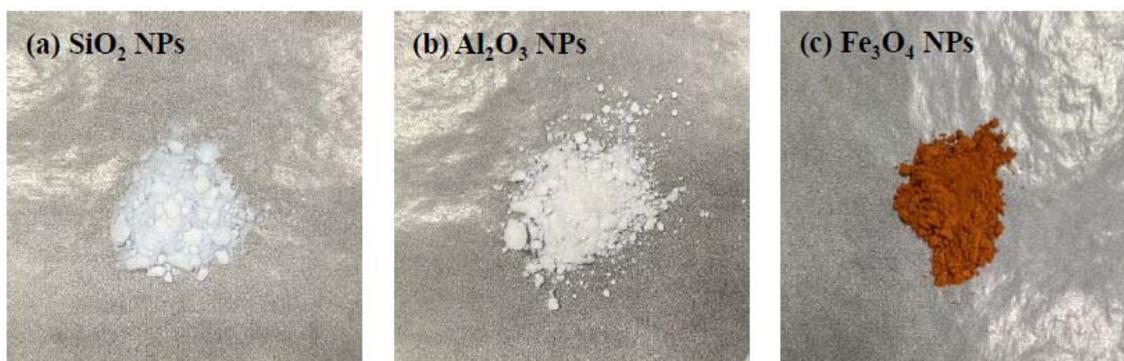


図 4-3. (a) SiO₂, (b) Al₂O₃, (c) Fe₃O₄ ナノ粒子の写真.

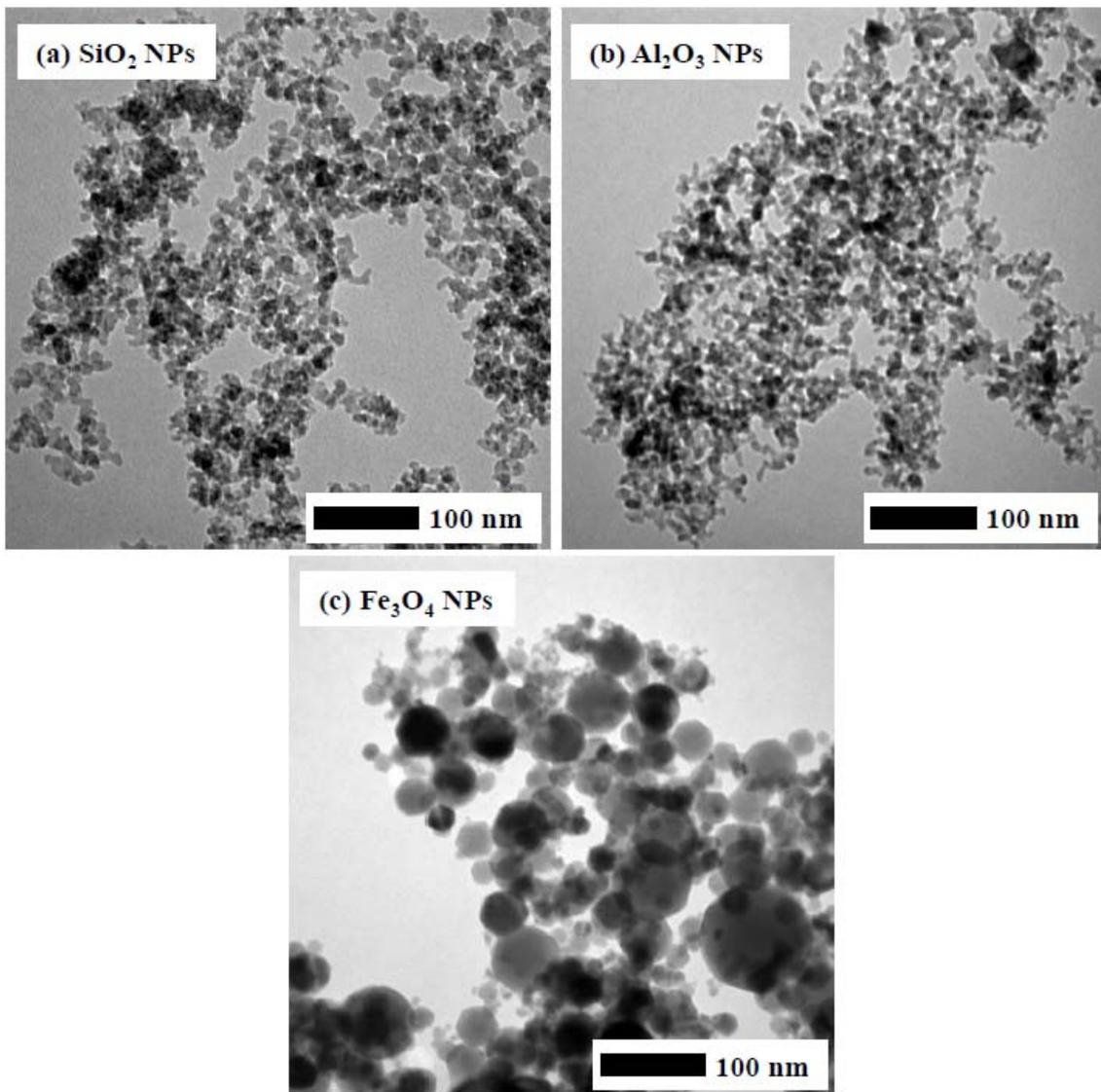


図 4-4. (a) SiO_2 , (b) Al_2O_3 , (c) Fe_3O_4 ナノ粒子の TEM 画像.

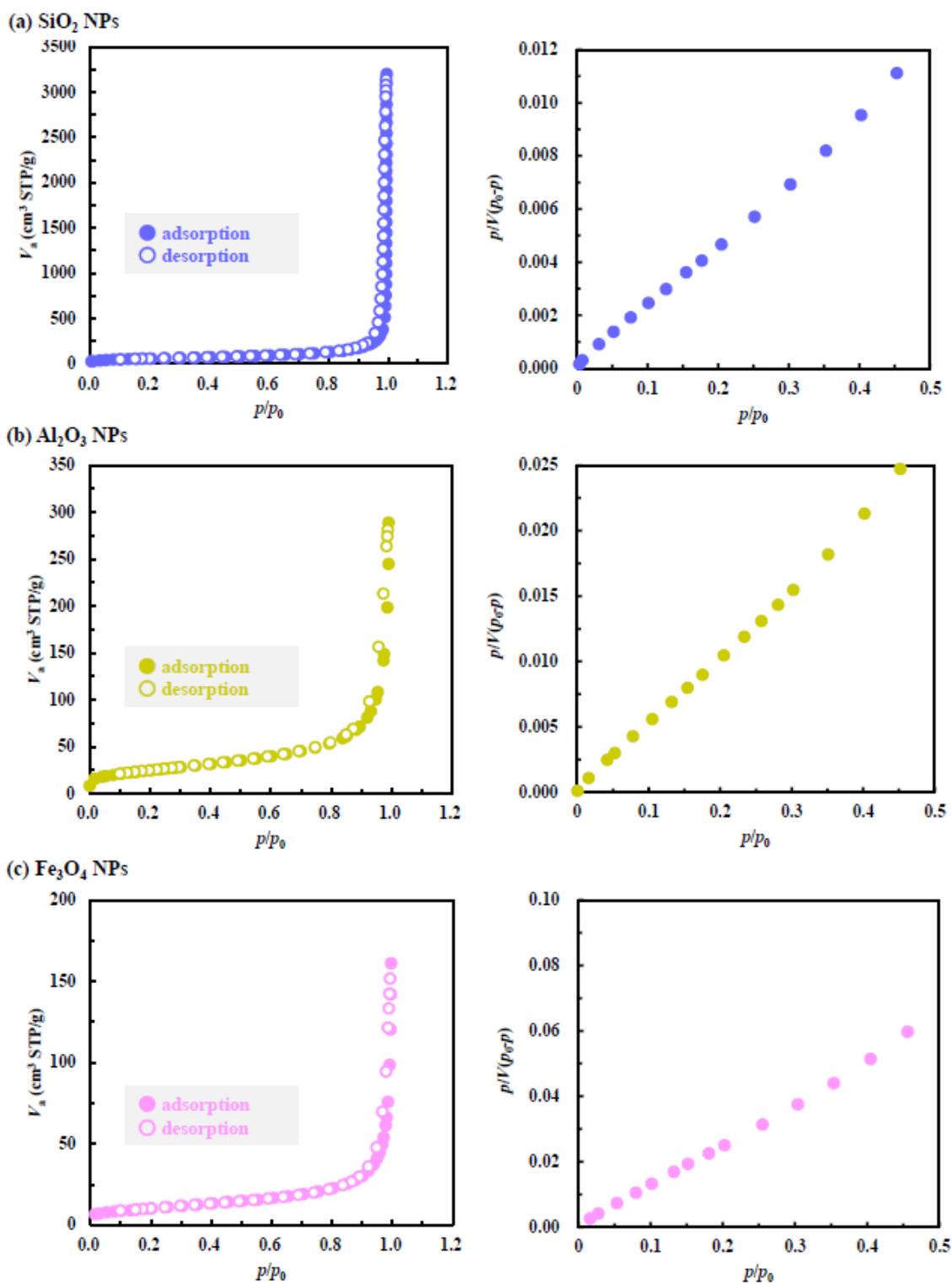


図 4- 5. (a) SiO₂ NPs, (b) Al₂O₃ NPs, (c) Fe₃O₄ NPs の BET 分析結果: (左) N₂ 吸着等温線と (右) BET プロット.

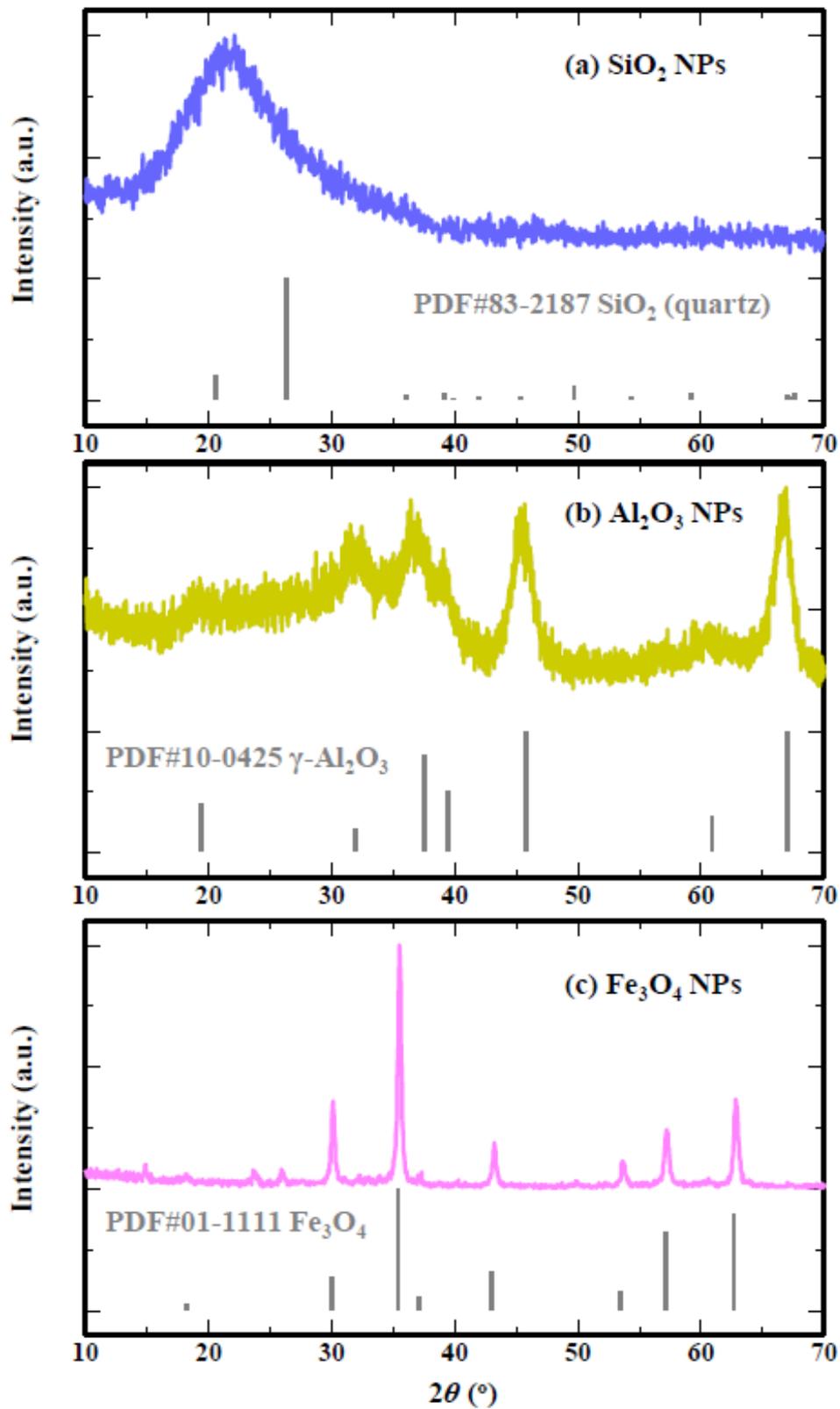
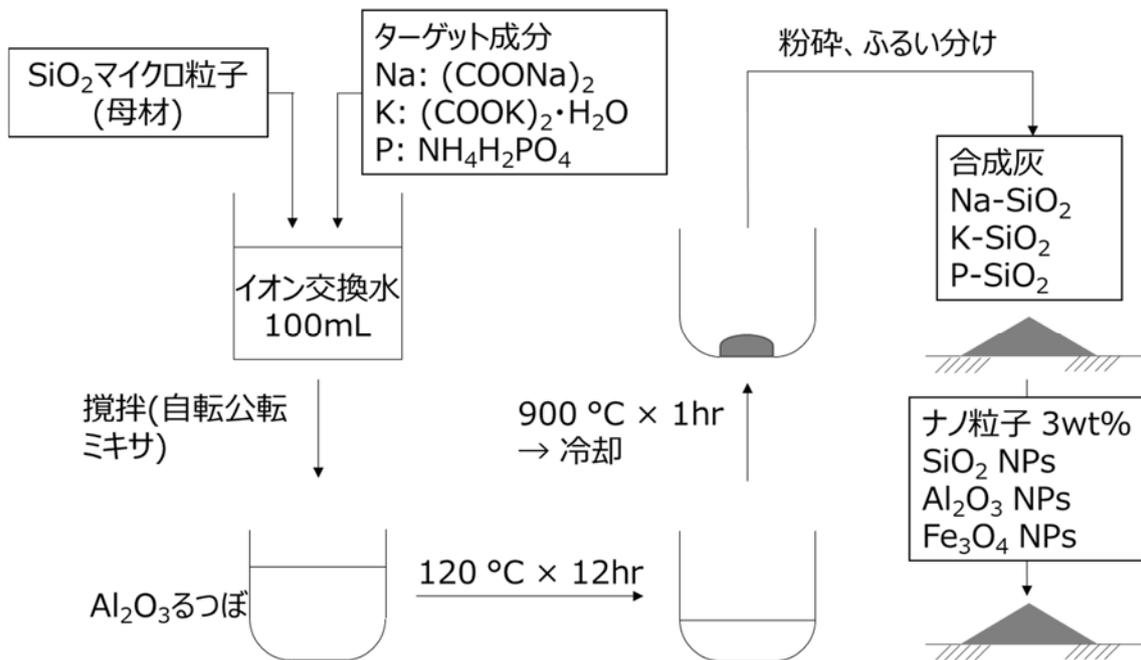


図 4- 6. (a) SiO_2 NPs, (b) Al_2O_3 NPs, (c) Fe_3O_4 NPs の XRD パターンおよび国際回折データセンター (ICDD: International Centre for Diffraction Data) カードから入手したパターン.

4.2.2 合成灰の調製

合成灰の調製は、図 4-7 に示す第 3 章と同様の方法で行った [36, 42]. 母材とナトリウム、カリウム、リンの原料となる物質それぞれをイオン交換水に投入し、自転公転ミキサで混合してスラリーを形成させた. スラリーをアルミナるつぼに移し、120 °C で 12 時間保持したのち、900 °C で 1 時間加熱した. 室温まで自然冷却し、塊状になった生成物をボールミルで粉砕し、すりつぶしたものを 100 μm ふるいにかけて、それを合成灰 (Na-SiO₂, K-SiO₂, P-SiO₂) とした.



4.2.3 ナノ粒子の添加

ナノ粒子を合成灰または実汚泥焼却飛灰に添加し、気中にて乾式混合した (図 4-7). 添加率は各金属元素 (Si, Al, Fe) で 3 wt% とした. なお図 4-8 は本研究で用いた各種試料を 0.2 g ずつビンに入れてタッピングしたものである. SiO₂ ナノ粒子 (a) と Al₂O₃ ナノ粒子 (b) はかさが大きく、充填性は悪かった. Fe₃O₄ ナノ粒子 (c) は他の 2 種類のナノ粒子と比較すると、かさは小さく、同じナノサイズ粒子でも充填性は大きく異なった.

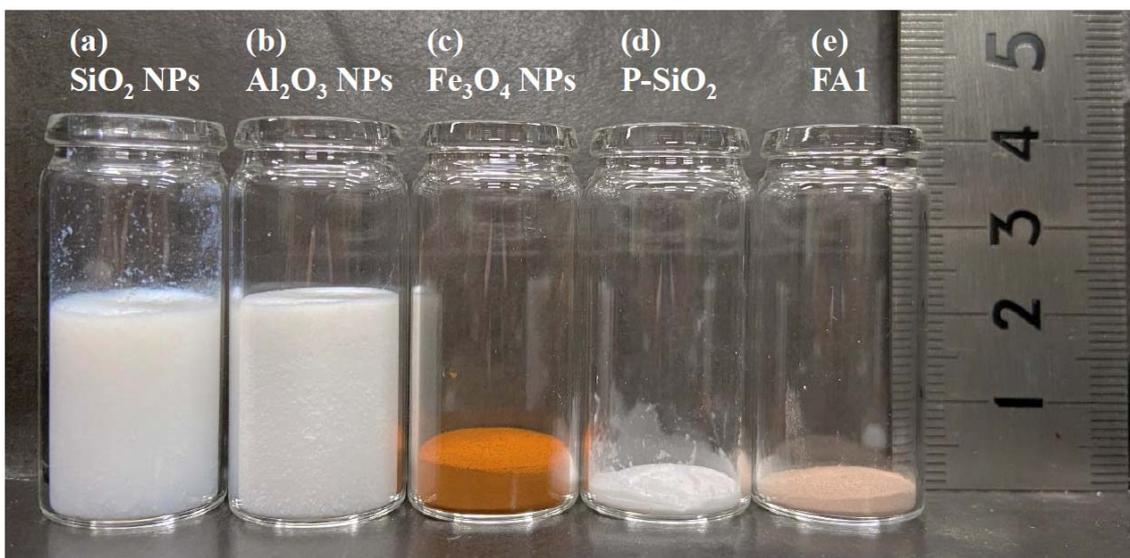


図 4- 8. 本検証で用いた試料の充填状態を示す写真. 各試料 0.2 g をビンに入れてタッピングした後の状態.

4.2.4 分析

1) 引張強度および空隙率

粉体層の引張強度は、我々の研究室で開発した吊下げ式高温粉体層強度測定装置を用いて気中にて測定した (図 4- 9) [48]. 5–8 g (8–12 cm³) の灰試料を円形セル (直径 50 mm × 高さ 10 mm) に充填し、2.1 kPa で 10 分間圧密した. 圧密後、粉体層の高さを計測し、粉体層の空隙率を算出した. 灰粉体層をセルごと 10 °C/min で加熱し、合成灰の場合は 900 °C まで、実汚泥焼却飛灰の場合は 800 °C まで上昇させたのちその温度で 30 分間保持し、その後引張強度を測定した.

2) 形態観察および無機成分

電界放出形走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析 (FE-SEM/EDS; Jeol, JSM-6335F/JED-2200F) を用いて行った. ナノ粒子の形態観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM; Jeol, JEM-1400) を用いた. 合成灰中の無機組成濃度は、蛍光 X 線分析 (XRF; Jeol, JSX-3100R II または Rigaku, ZSX Primus II) または EDS で測定した.

3) 結晶構造

X 線回折 (XRD; Rigaku, RINT 2100 VPC/N) を用いて室温にて分析した.

4) 粒子径分布

粒子径分布分析装置 (Horiba, LA-950ND) を備えたレーザー回折法により乾式で測定した.

5) 真密度

試料の密度はピクノメータ (Micromeritics, AccuPyc II 1340) で測定した.

6) 比表面積

灰試料の比表面積は、窒素吸着等温線を用いた Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理論 (BEL Japan, BELSORP-max) から求めた。

7) 熱力学計算

熱力学計算は FactSage 8.1 を使い、種々の温度条件で行った。ナトリウムとカリウムを含む系の計算では Fact PS と FT Oxide の両データベースを用い、リンを含む場合はデータベースとして GTOX を用いた [51]。また酸素分圧は 0.21 atm とした。

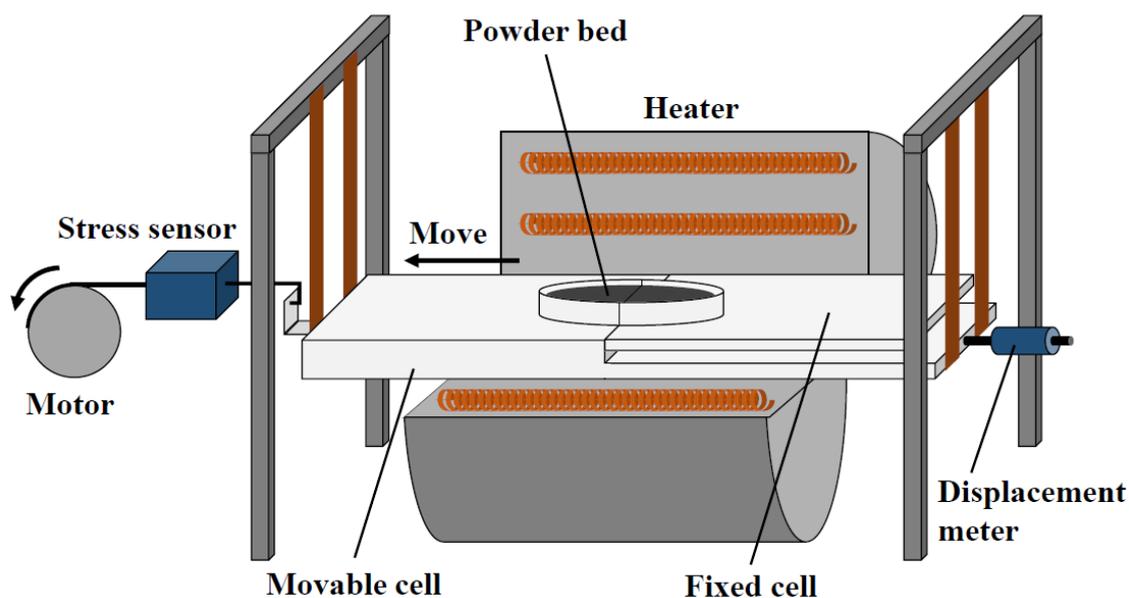


図 4-9. 吊下げ式高温粉体層強度測定装置.

4.3 結果と考察

4.3.1 3種類の合成灰の物理化学特性

まず 3 種類の合成灰を準備した。表 4-3 は合成灰の物理化学特性の結果を整理したものである。また図 4-10, 図 4-11 および図 4-12 は、3 種類の合成灰の外観写真, FE-SEM 画像および粒子径分布をそれぞれ示している。外観などからは 3 種類の合成灰に明らかな相違は認められなかった。粒子径はほぼ対数正規分布にしたがい、ばらつきも小さかった。900 °C での引張強度を測定した結果、いずれの合成灰も明らかな引張強度の上昇が観察された。ところが同じ引張強度を得るのに必要なナトリウムまたはカリウム濃度は、リンよりも低かった (表 4-3)。Na-SiO₂ と K-SiO₂ 合成灰中に含まれたナトリウム濃度とカリウム濃度はそれぞれ 1.22 wt% と 1.73 wt% で、そのときの高温引張強度は 11.61 kPa と 15.47 kPa であった。一方、P-SiO₂ 合成灰中のリン濃度は 11.8 wt% であり、引張強度は 10.99 kPa であった。すな

わち高温場において、ナトリウムまたはカリウムは、リンよりも少ない量で粒子の付着性を増大させることが確かめられた。

表 4-3. 合成灰の物理化学特性.

	Concentration of target element (wt%)	Particle size (μm) ^c	Particle density (kg/m^3)	Porosity of powder bed ^d	Tensile strength of powder bed (kPa) ^e	
					Ambient temperature	900 °C
					Na-SiO ₂	1.22 ^a (Na)
K-SiO ₂	1.73 ^a (K)	8.61	2267.5	0.671 ± 0.010	0.10 ± 0.01	15.47 ± 1.27
P-SiO ₂	11.8 ^b (P)	10.1	2295.2	0.684 ± 0.009	0.12 ± 0.03	10.99 ± 3.27

^a Measured using EDS. ^b Measured using XRF (Jeol, JSX-3100R II). ^c Particle median size from laser diffraction measurements in dry system. ^d 6–8 g (8–12 cm³) of synthetic ash sample was packed into a cylindrical cell (50 mm) and consolidated by uniaxial pressing (2.1 kPa) for 10 min at room temperature, and volume of powder bed was determined. Standard deviations are shown. ^e Standard deviations are shown.

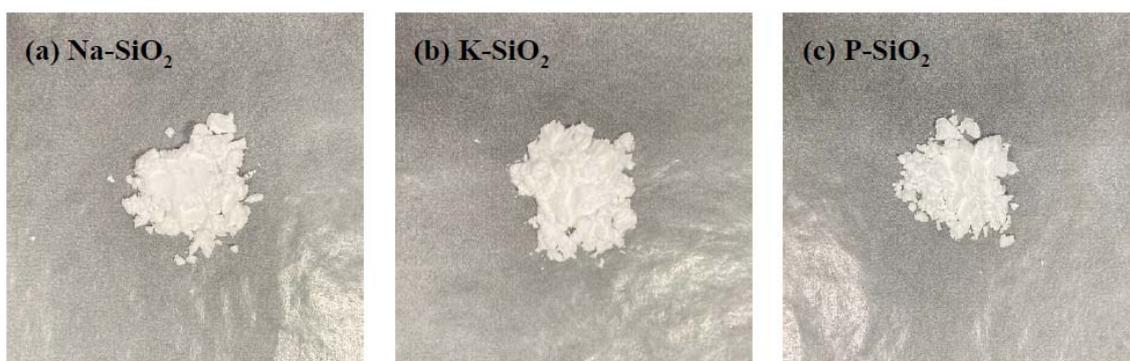


図 4-10. 合成灰 (a) Na-SiO₂, (b) K-SiO₂, (c) P-SiO₂ の外観写真.

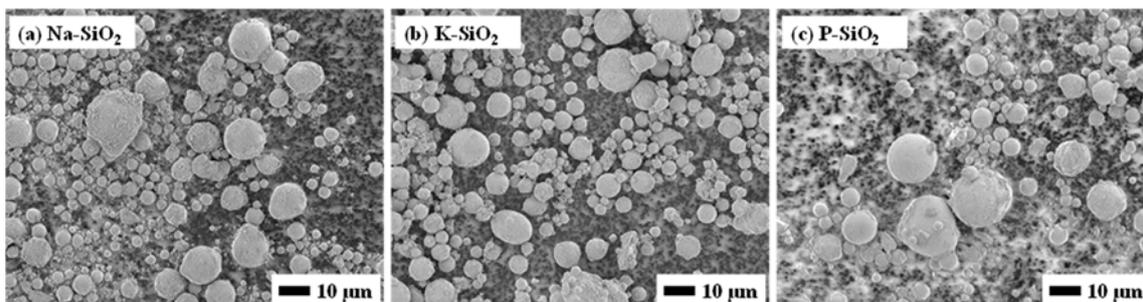


図 4-11. 合成灰 (a) Na-SiO₂, (b) K-SiO₂, (c) P-SiO₂ の FE-SEM 画像.

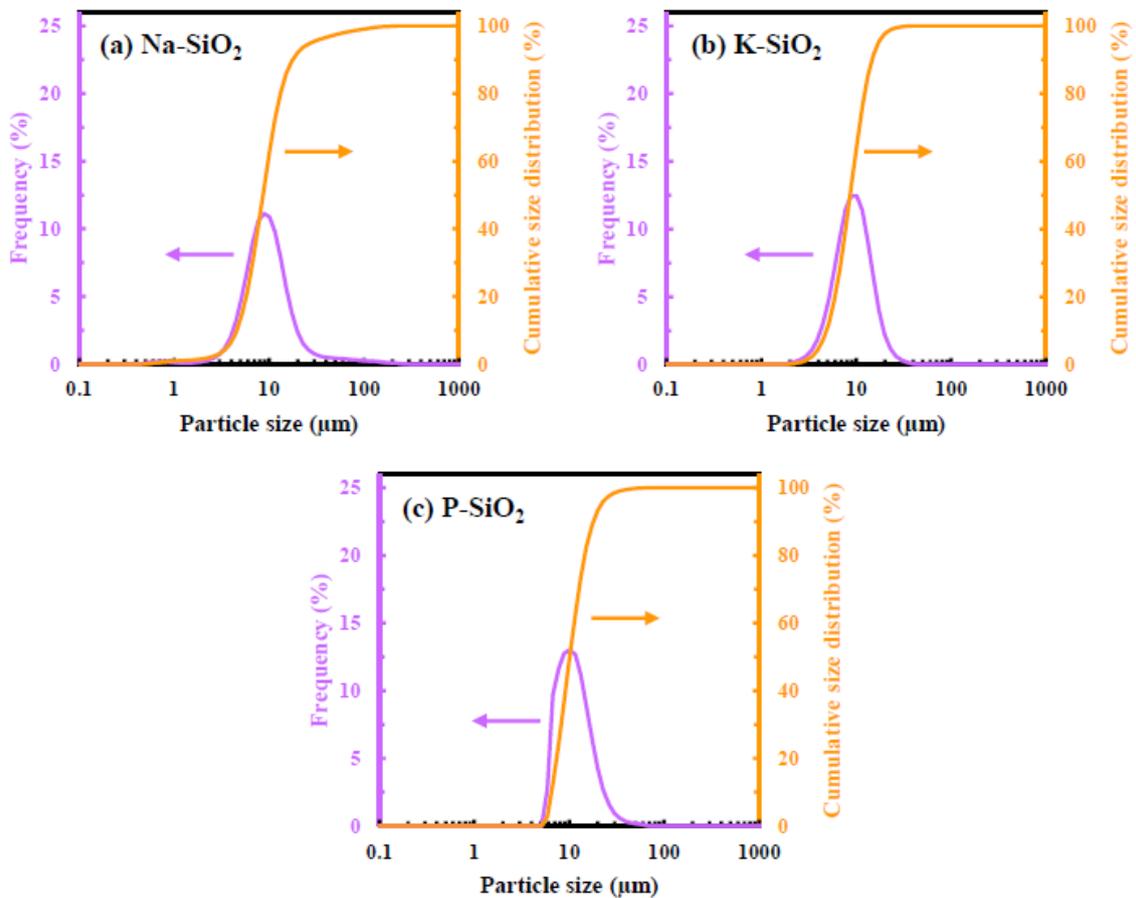


図 4-12. 合成灰 (a) Na-SiO₂, (b) K-SiO₂, (c) P-SiO₂ の粒子径分布. レーザー回折法により乾式で測定.

4.3.2 金属酸化物ナノ粒子の付着性制御効果

次に 3 種類の金属酸化物ナノ粒子の付着性制御効果についての詳細な検証を行った. なお図 4-13 は Na-SiO₂ 合成灰に SiO₂ ナノ粒子を添加した試料の Na と Si の EDS 元素マッピングの結果であり, 図 4-14 と図 4-15 は同じく Na-SiO₂ 合成灰に Al₂O₃ ナノ粒子または Fe₃O₄ ナノ粒子を添加した試料の EDS 元素マッピングの結果である. 同様に図 4-16–図 4-18 は K-SiO₂ 合成灰に SiO₂ ナノ粒子, Al₂O₃ ナノ粒子および Fe₃O₄ ナノ粒子をそれぞれ添加した系の EDS 元素マッピングの結果であり, 図 4-19–図 4-21 は P-SiO₂ 合成灰に同じく 3 種類のナノ粒子を添加した系の EDS 元素マッピングの結果である. 添加したナノ粒子は, 合成灰表面に局在していることが示唆された.

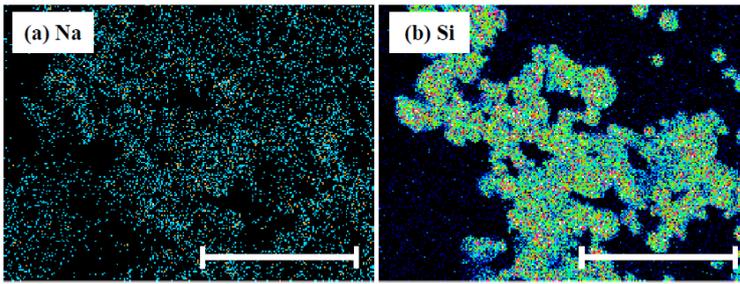


図 4- 13. Na-SiO₂ に SiO₂ NPs を添加した系の (a) Na と (b) Si の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

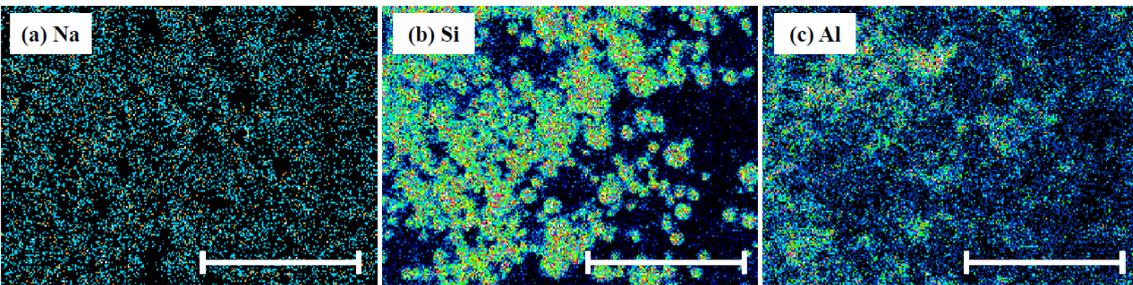


図 4- 14. Na-SiO₂ に Al₂O₃ NPs を添加した系の (a) Na と (b) Si および (c) Al の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

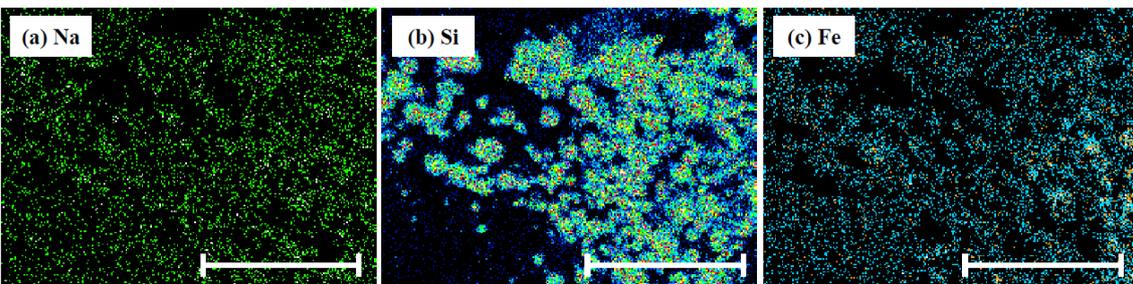


図 4- 15. Na-SiO₂ に Fe₃O₄ NPs を添加した系の (a) Na と (b) Si および (c) Fe の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

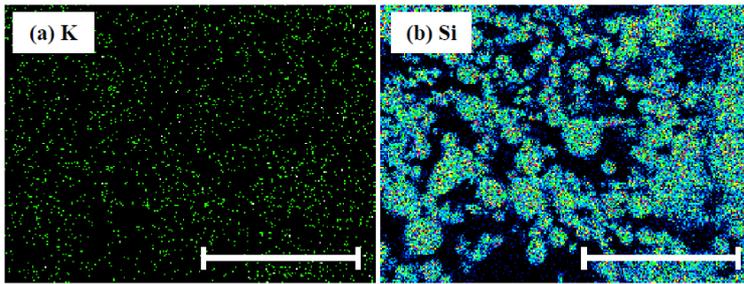


図 4- 16. K-SiO₂ に SiO₂ NPs を添加した系の (a) K と (b) Si の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

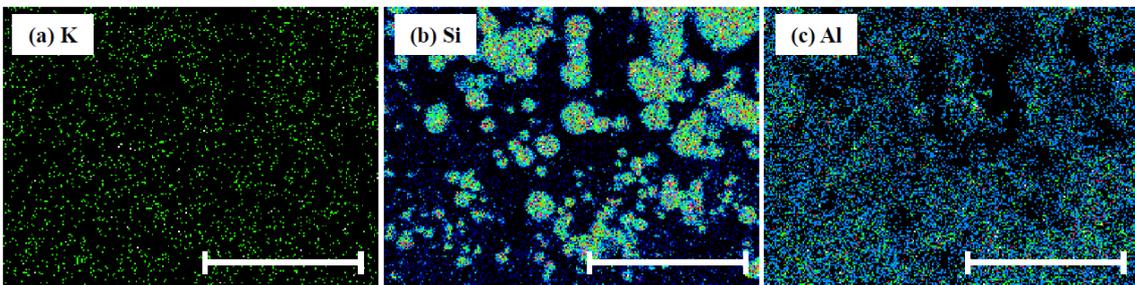


図 4- 17. K-SiO₂ に Al₂O₃ NPs を添加した系の (a) K と (b) Si および (c) Al の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

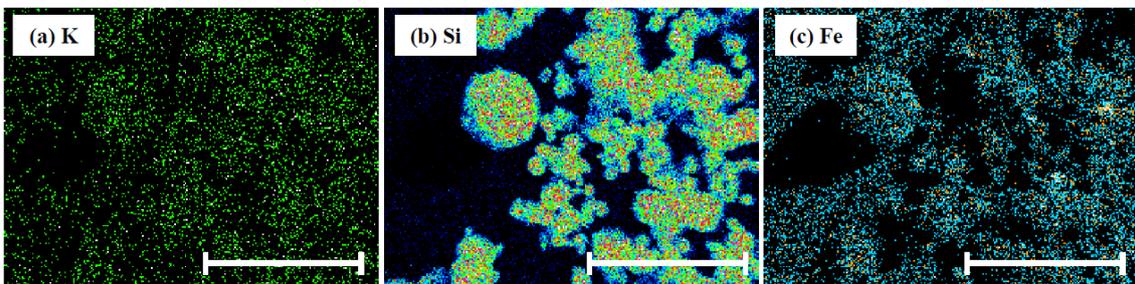


図 4- 18. K-SiO₂ に Fe₃O₄ NPs を添加した系の (a) K と (b) Si および (c) Fe の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

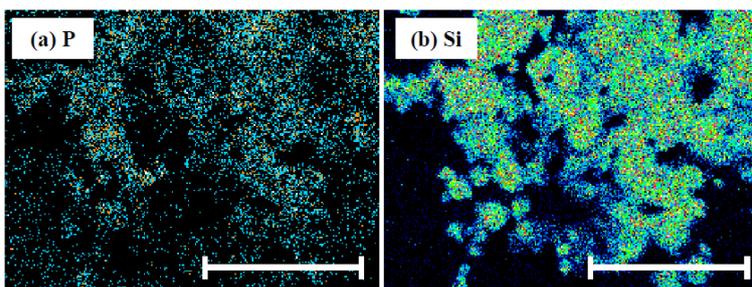


図 4- 19. P-SiO₂ に SiO₂ NPs を添加した系の (a) P と (b) Si の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

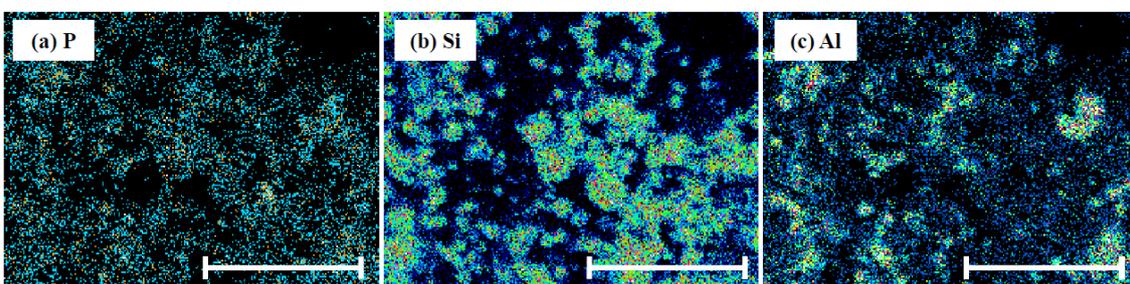


図 4- 20. P-SiO₂ に Al₂O₃ NPs を添加した系の (a) P と (b) Si および (c) Al の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

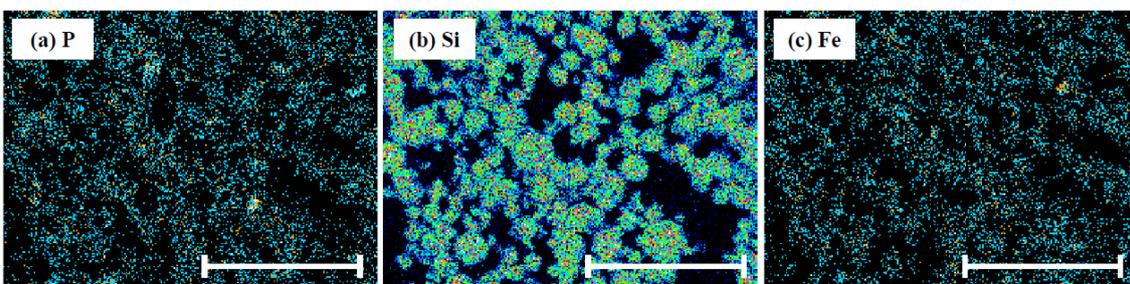


図 4- 21. P-SiO₂ に Fe₃O₄ NPs を添加した系の (a) P と (b) Si および (c) Fe の EDS マッピング. スケールバーは 50 μm.

化学的効果に言及する前に、粉体層の空隙効果に注目した。空隙率 ε は引張強度 σ に影響をおよぼす。この関係は以下の Rumpf 式 (4.1) により表すことができる [52]。

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon F}{\varepsilon x^2} \quad (4.1)$$

ここで x は粒子径、 F は粒子間付着力である。ナノ粒子の特徴は充填性が悪いことであり、合成灰や実汚泥焼却灰よりも粉体層の空隙率が高い (図 4-8)。筆者は先の研究において (第 2 章)、これらの灰にナノ粒子を添加したところ、粉体層の空隙率が増加し、引張強度が化学的効果に関係なく低下することを確認した。今回の検証においても空隙率の増加が観察された。またその増加の程度は、合成灰の種類ではなくナノ粒子の種類に依存した。空隙率の増加による粉体層の引張強度の低下割合を Rumpf 式により推定したところ (第 3 章 3.3.3 参照)、 SiO_2 ナノ粒子または Al_2O_3 ナノ粒子を添加したときは 44–50% 低下すると推定された。一方、 Fe_3O_4 ナノ粒子を添加した際の引張強度の低下割合は 5–23% と推定され、 Fe_3O_4 ナノ粒子の添加による空隙率の増加効果は、 SiO_2 ナノ粒子または Al_2O_3 ナノ粒子のそれよりも小さいことが示唆された。図 4-22 に引張強度と空隙率の実測値の変化の割合を示す。各金属氧化物ナノ粒子のターゲット成分に対する付着制御効果について、以下に詳細を示す。

1) SiO_2 ナノ粒子の効果

Na- SiO_2 または K- SiO_2 系合成灰に SiO_2 ナノ粒子を添加したところ、引張強度はそれぞれ約 12 kPa から約 7.5 kPa または約 16 kPa から約 6 kPa に低下したが、これは空隙率の増大が要因と考えられた。一方 P- SiO_2 に SiO_2 ナノ粒子を添加した場合、引張強度は約 11 kPa から 9 kPa とわずかしこ低下しなかった。これは空隙率の増加効果を相殺するように付着性が増加したためと考えられた。すなわち、母材に SiO_2 が含まれていても SiO_2 ナノ粒子を添加したことで新たな反応が起きたことが推察された。合成灰の母材由来の Si と未反応の P が合成灰表面に存在しており、それが反応性の高い SiO_2 ナノ粒子と反応した結果、新たな低融点共晶物が形成され、大量のスラグ相が生成したと推察された。そこで熱力学計算でこの仮説の裏付けを試みた。図 4-25 (a) は SiO_2 - P_2O_5 系の熱力学計算により得られた相図である。未反応の P のスラグ生成温度 (580 °C) も SiO_2 - P_2O_5 共晶物 (> 567 °C) と同様に低かった。 P_2O_5 に SiO_2 ナノ粒子を添加すると SiO_2 - P_2O_5 共晶物が生成し、添加した SiO_2 はスラグ相に取り込まれた。すなわち SiO_2 ナノ粒子を添加することでスラグ量が増加し、液架橋力が大きくなったと考えられた。

2) Al_2O_3 ナノ粒子の効果

図 4-22 に示したとおり、 Al_2O_3 ナノ粒子はすべての合成灰の付着性を抑制する効果があり、引張強度は有意に低下した。また、その低下効果は、空隙率の増加による引張強度の低下効果よりも大きかった。例えば P- SiO_2 合成灰の場合、 Al_2O_3 ナノ粒子の添加により空隙率は約 0.68 から 0.80 まで上昇していることから、引張強度は約 47% 低下すると予想された

が、実測値は 11 kPa から 1.3 kPa への低下で、低下率はおよそ 89 %であった。このことから、付着性の低下には化学的効果も影響していると考えられた。Al の添加でアルカリ金属系のスラグ生成温度が上昇し、液架橋力の発生が抑制されることは、筆者が所属する研究室で行った先の研究で確認済みである [36, 37]。そこで P と Al の相互作用を検証した。図 4-25 (a), (b) に示す熱力学計算の結果を見ると、 $P_2O_5-Al_2O_3$ 系のスラグ生成温度の方が、 $P_2O_5-SiO_2$ 系よりも高かった。例えば、 $P_2O_5-SiO_2$ 系のスラグ生成温度は 0.5 mol/mol までは 567 °C であり、0.5–0.6 mol/mol 間は 1104 °C、0.6 mol/mol 以上は 904 °C であった。一方、 $P_2O_5-Al_2O_3$ 系のスラグ生成温度は、0.25 mol/mol までは 506 °C、0.25–0.5 mol/mol は 1210 °C、それ以降は 1800 °C 以上であった。すなわち、 $P_2O_5-Al_2O_3$ 系のスラグ生成温度の方が、 $P_2O_5-SiO_2$ 系よりも高くなった。また P-Si 系中の P は Al と反応し、P-Al 系中に安定相を生成する (表 4-4, 表 4-5)。よって Al_2O_3 ナノ粒子を添加した系の方が、 SiO_2 ナノ粒子を添加した系よりも液架橋力の生成が抑制され、その結果、引張強度を低下させたと考えられた。

3) Fe_3O_4 ナノ粒子の効果

SiO_2 ナノ粒子および Al_2O_3 ナノ粒子とは対照的に、 Fe_3O_4 ナノ粒子は P が誘発する付着性を特異的に低下させた (図 4-22)。P- SiO_2 に対する Fe の添加効果は大きく、引張強度は 96% 低下した。この挙動は、本論文の第 3 章で述べた P-Si 系の液相量の減少によって説明することができる [42]。先述のとおり、粒子表面に存在する未反応の P が、P- SiO_2 合成灰の付着性増加の原因である。熱力学計算から、未反応の P と Fe も反応していることが示唆された (表 4-4, 表 4-5)。図 4-25 の (a) は熱力学計算により得られた Si-P 系の相図であるが、未反応の P が存在している条件 (相図上の左端) でのスラグ生成温度は 580 °C であり、ほぼ全ての濃度域でスラグ生成温度は 600–900 °C であった。一方、P- SiO_2 合成灰に Fe_3O_4 ナノ粒子を添加すると、Fe は未反応の P と反応し、 $P_2O_5-Fe_3O_4$ 系の新たな共晶相を形成したと推察された。図 4-25 の (c) は P-Fe 系の相図であるが、P-Fe 系のスラグ生成温度は、 Fe_3O_4 濃度が 0.2 mol/mol 付近以上の濃度域では 900 °C 以上となり、未反応の P および P-Si 系よりも高かった。したがって Fe は P-Si 系スラグと未反応 P 系スラグの両方の生成を抑制し、付着性の低下に大きな効果をおよぼしたと考えられた (図 4-26)。

これらの結果から、 Al_2O_3 ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子は、P 由来の付着性を抑制することが確かめられた。本論文の 3 章で述べたとおり、 Fe_3O_4 ナノ粒子を 1 wt% 添加しただけで P- SiO_2 合成灰の引張強度は 78% 低下した。本章の結果では、 Al_2O_3 ナノ粒子を同じく 1 wt% 添加したところ、P- SiO_2 合成灰の引張強度は 45% 低下した (表 4-6)。すなわち、P- SiO_2 合成灰の付着性を低下するのに、 Fe_3O_4 ナノ粒子の方が Al_2O_3 ナノ粒子よりも少ない量で済むことが分かった。このことから、 Fe_3O_4 ナノ粒子は高温場での P 由来の付着性増加の抑制剤としてより適していることが確かめられた。

一方、Na- SiO_2 と K- SiO_2 の両合成灰に Fe_3O_4 ナノ粒子を添加した場合、わずかな引張強度の低下しか見られず、これは空隙率の増加によるものであると考えられた。そこで Na/Si 比と K/Si 比 0.5 mol/mol、P/Si 比 5 mol/mol に Fe を添加した場合の熱力学計算を行った。なお

実際の合成灰での Na/Si 比と K/Si 比は、それぞれ 0.032 mol/mol と 0.027 mol/mol であり、同じく P/Si 比は 0.260 mol/mol であるが、ターゲット成分である Na, K および P は局所的に高濃度になっている可能性を考慮し、計算では実際の濃度よりもそれぞれ約 10 倍に設定した。図 4- 27 に示したとおり、Na-Si 系と K-Si 系に Fe を添加しても、スラグ生成温度は変化しなかった。一方、P-Si 系に Fe を 1.0 mol 添加したところスラグ生成温度は 1000 °C 以上に上昇した。すなわち Fe の添加は Na-Si 系と K-Si 系には影響を与えず、そのため付着性も変化しなかったと考えられた。

合成灰を用いた以上の検証から、Na および K が誘発する高温付着には Al₂O₃ ナノ粒子、P が誘発する高温付着には Fe₃O₄ ナノ粒子が適することが確かめられた。

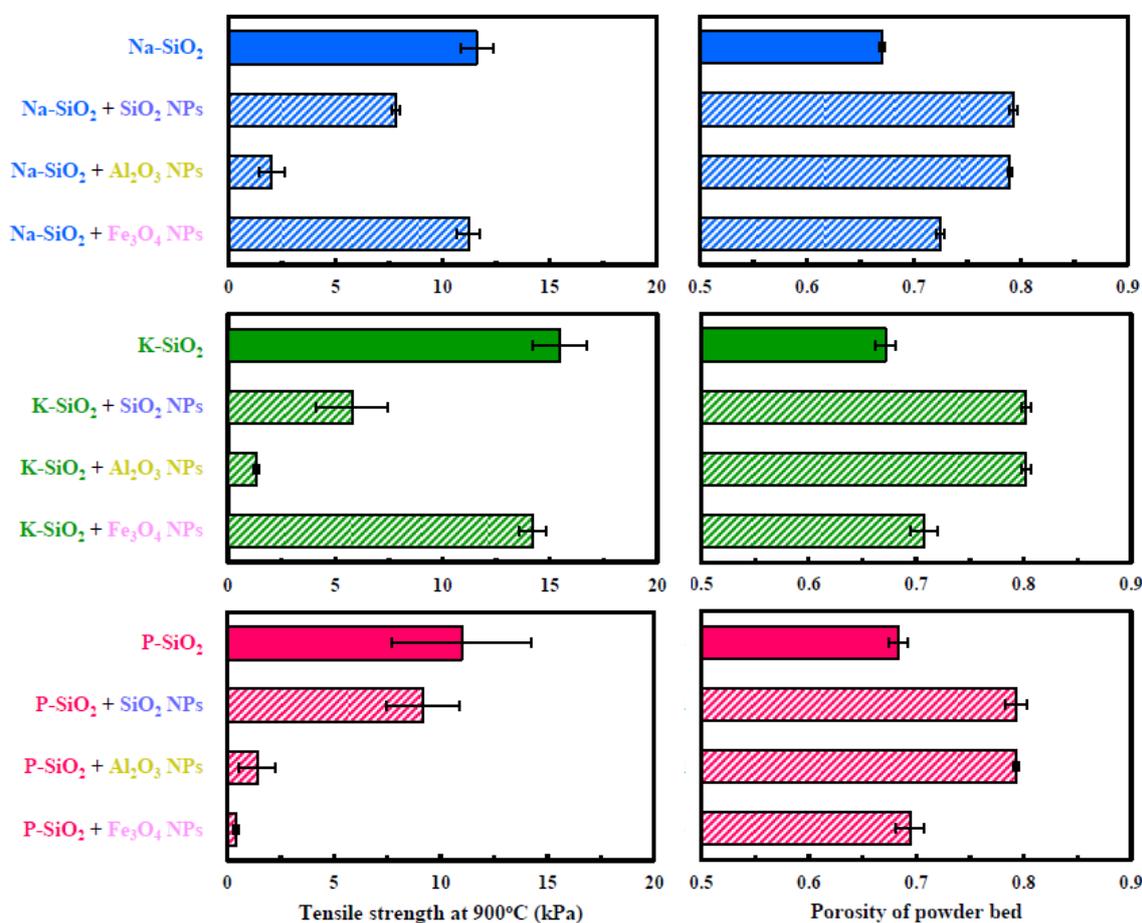
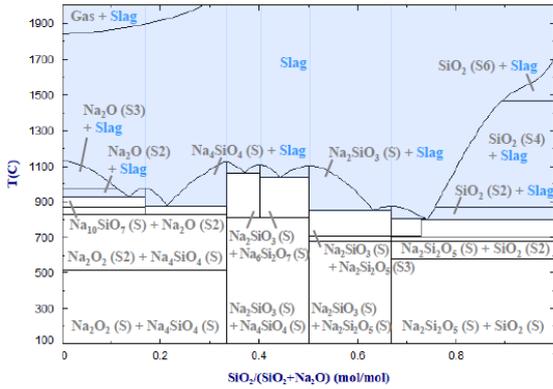
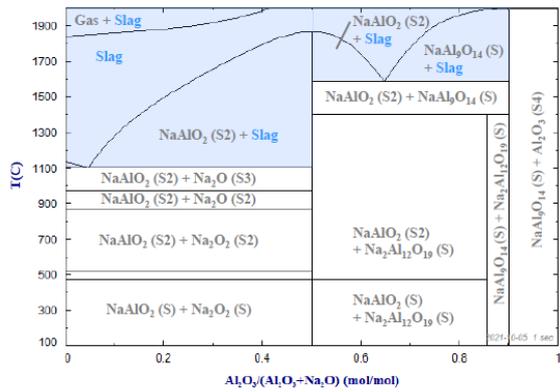


図 4- 22. 3 wt% ナノ粒子 (NPs) を添加した Na-SiO₂ (上段), K-SiO₂ (中段) および P-SiO₂ (下段) 合成灰の 900 °C での引張強度 (左) と空隙率 (右)。

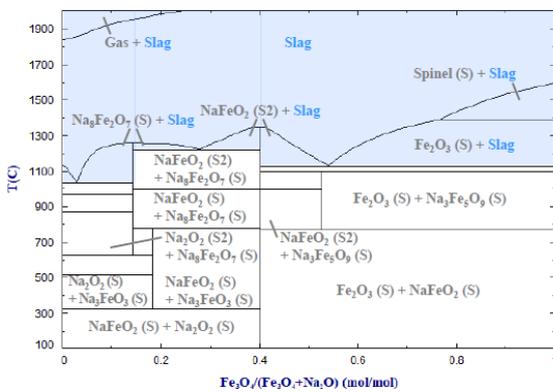
(a) $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$



(b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$



(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{O}$

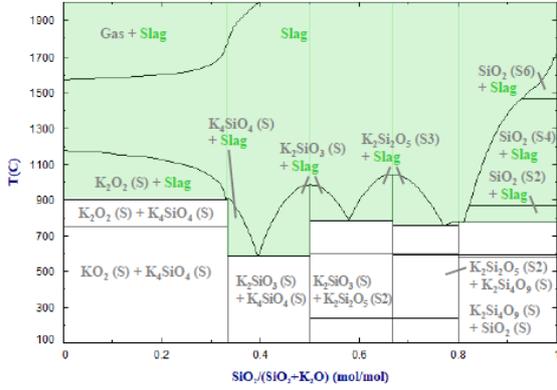


Slag phase is formed
 (slag / mixture of slag and solid /
 mixture of slag and gas)

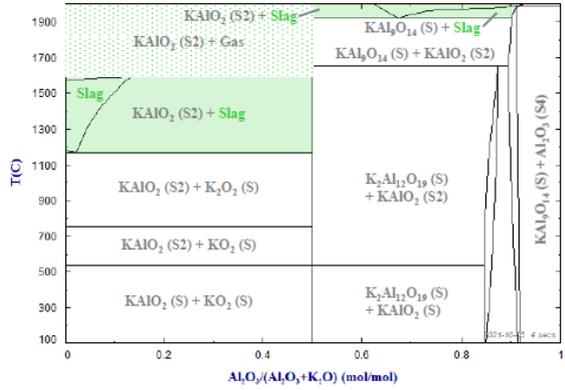
Slag phase is not formed
 (only solid)

図 4-23. (a) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ 系の相図.

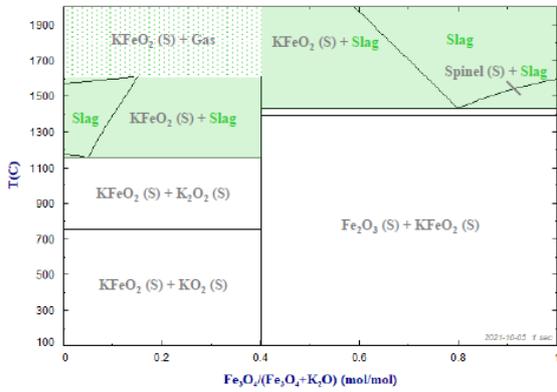
(a) $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$



(b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$



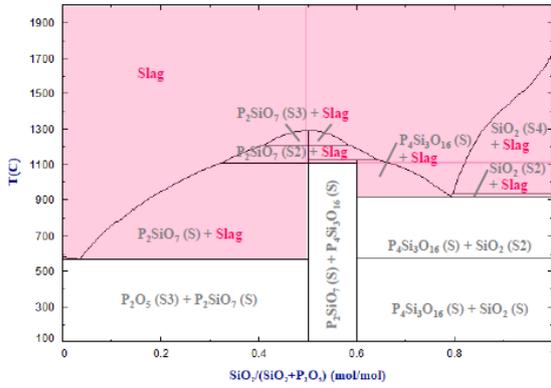
(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{K}_2\text{O}$



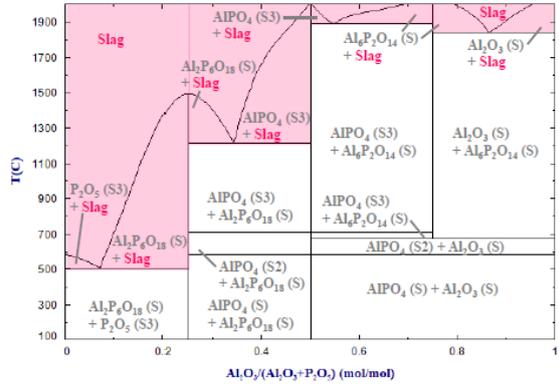
- Slag phase is formed
(slag / mixture of slag and solid / mixture of slag and gas)
- Slag phase is not formed
(only solid)
- Slag phase is not formed
(gas + solid)

図 4-24. (a) $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 系の相図.

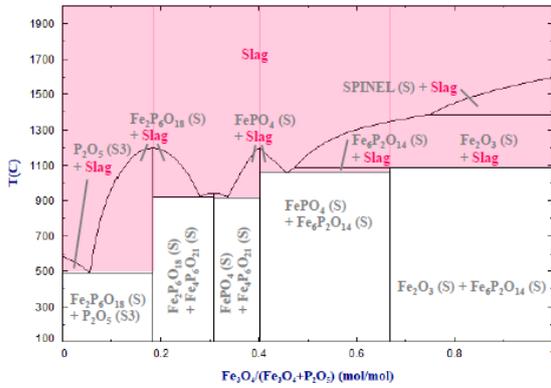
(a) $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$



(b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$



(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$



Slag phase is formed
(slag / mixture of slag and solid)

Slag phase is not formed
(only solid)

図 4-25. (a) $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ 系の相図.

表 4-4. 熱力学計算により予想されるナノ粒子添加の有無と灰中に存在する成分.

System	Without NPs	With NPs	
		Al ₂ O ₃ NPs	Fe ₃ O ₄ NPs
Na-Si	Na ₂ Si ₂ O ₅	NaAlSiO ₄	NaFeSi ₂ O ₆
	Na ₆ Si ₈ O ₁₉	NaAlSi ₃ O ₈	
K-Si	K ₂ Si ₄ O ₉	KAlSi ₂ O ₆	-
P-Si	P ₂ SiO ₇	Al ₂ P ₆ O ₁₈	Fe ₂ P ₆ O ₁₈
		P ₃ Si ₂ AlO ₁₃	

表 4-5. 熱力学計算から予想される灰とナノ粒子の反応. M. P. = 融点.

Reaction	Gibbs free energy at 900 °C (kJ)
Na ₂ Si ₂ O ₅ (M. P. = 875 °C [53, 54]) + Al ₂ O ₃ ↔ 2NaAlSiO ₄ (M. P. = 1525 °C [55])	-110.0531
K ₂ Si ₄ O ₉ (M. P. = 771 °C [53, 54]) + Al ₂ O ₃ ↔ 2KAlSi ₂ O ₆ (M. P. = 1690 °C [55])	-136.9478
3P ₂ SiO ₇ + Al ₂ O ₃ ↔ Al ₂ P ₆ O ₁₈ + 3SiO ₂	-256.2300
3P ₂ O ₅ + Al ₂ O ₃ ↔ Al ₂ P ₆ O ₁₈	-375.6658
9P ₂ SiO ₇ + 2Fe ₃ O ₄ + 0.5O ₂ ↔ 3Fe ₂ P ₆ O ₁₈ + 9SiO ₂	-760.9222
9P ₂ O ₅ + 2Fe ₃ O ₄ + 0.5O ₂ ↔ 3Fe ₂ P ₆ O ₁₈	-1119.2295

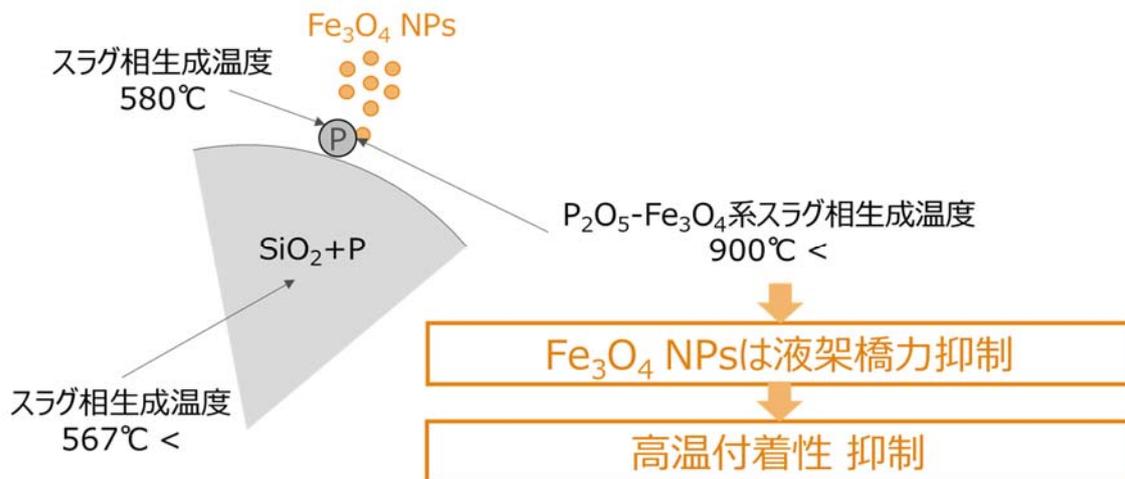


図 4-26. P 誘発付着性増加に対する Fe₃O₄ NPs 抑制機構の推定図.

表 4-6. ナノ粒子添加による引張強度の低下率.

	Estimated degree of the decrease in the tensile strength due to changes in porosity (%) ^a	Real degree of the decrease in the tensile strength (%) ^b
+1 wt% of Al ₂ O ₃ NPs	28	45
+1 wt% of Fe ₃ O ₄ NPs	2.5	78
+3 wt% of Al ₂ O ₃ NPs	44	87
+3 wt% of Fe ₃ O ₄ NPs	4.9	96

^a Calculated by equation S4 using solely porosity of powder bed and.

^b Calculated using measured tensile strengths.

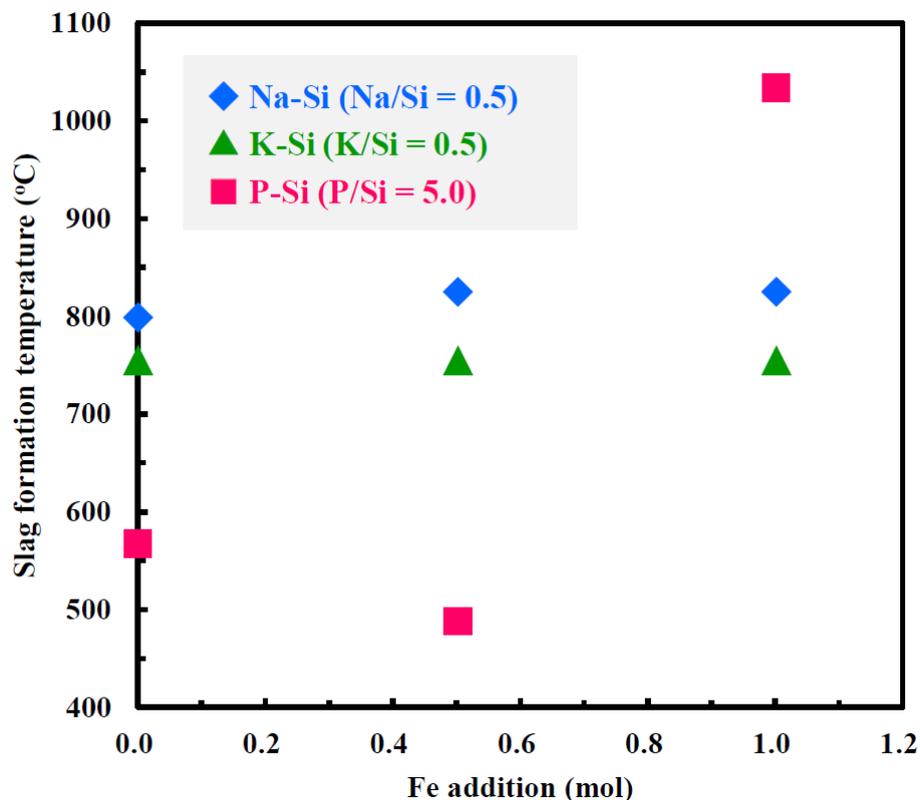


図 4-27. Na-Si (◆), K-Si (▲) および P-Si (■) 系での Fe 添加量の温度依存性.

4.3.3 下水汚泥焼却灰に対するナノ粒子効果

1) 下水汚泥焼却灰の物理化学特性

ナノ粒子添加剤の実用性を検証するため、下水汚泥焼却飛灰 (FA) に対する効果を評価した。用いた FA は、実際に利用されている 3 ヶ所の異なる下水汚泥焼却炉より採取したものであり、それぞれ FA1, FA2, FA3 と表記した。なお 3 種類の下水汚泥焼却飛灰は、本研究でターゲット成分としたナトリウム、カリウム、リンの全ての成分を含んでいた (表 4-7)。図 4-28 は 3 種類の下水汚泥焼却飛灰の FE-SEM 画像であるが、合成灰粒子とは異なり、粒子形状は角があるものや細長いものなど、球形のものはほとんど見られなかった。図 4-29 は粒子径分布の分析結果である。下水汚泥焼却炉の炉内温度に近い 800 °C の条件下で下水汚泥焼却飛灰の粉体層の引張強度を測定したところ、表 4-7 に示す通り引張強度は増加した。これはナトリウム、カリウム、リンを含む化合物が 800 °C で熔融し、付着性が増加したためと考えられた [40, 41]。図 4-30 は 3 種類の下水汚泥焼却飛灰の 800 °C 加熱前後の外観写真である。加熱前に粉末状だったものが加熱後は塊状になっており、下水汚泥焼却飛灰粉体層の引張強度は増加したことが容易に想像できる。

表 4-7. 下水污泥焼却飛灰 (FA) の物理化学特性.

	Elemental contents (wt%) ^a										Particle size (μm) ^b	Particle density (kg/m^3)	Porosity of powder bed ^c	Tensile strength of powder bed (kPa) ^d	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	others				Ambient temperature	800 °C
	FA1	0.99	7.71	8.45	32.36	18.59	2.67	3.65	20.93	4.36	0	8.03	2628.1	0.700 ± 0.029	0.10 ± 0.02
FA2	1.09	8.35	7.75	28.63	20.34	2.88	3.65	22.84	4.47	0	7.96	2585.3	0.701 ± 0.021	0.10 ± 0.01	8.07 ± 0.31
FA3	0.87	8.62	6.87	31.57	19.84	2.50	3.34	18.38	4.36	3.66	7.96	2623.4	0.743 ± 0.004	0.12 ± 0.04	5.94 ± 0.54

^aMeasured using XRF (Rigaku, ZSX Primus II). ^bParticle median size from laser diffraction measurements in dry system. ^c6–8 g (8–12 cm^3) of synthetic ash sample was packed into a cylindrical cell (50 mm) and consolidated by uniaxial pressing (2.1 kPa) for 10 min at room temperature, and volume of powder bed was determined. Standard deviations are shown. ^dStandard deviations are shown.

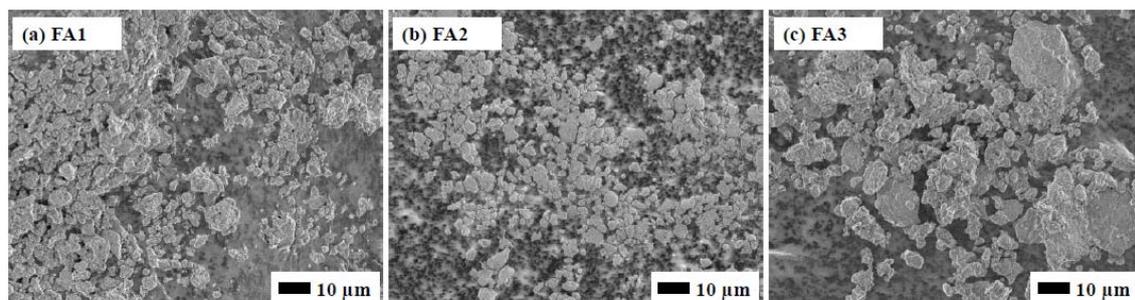


図 4-28. 下水污泥焼却飛灰 (a) FA1, (b) FA2, (c) FA3 の FE-SEM 画像.

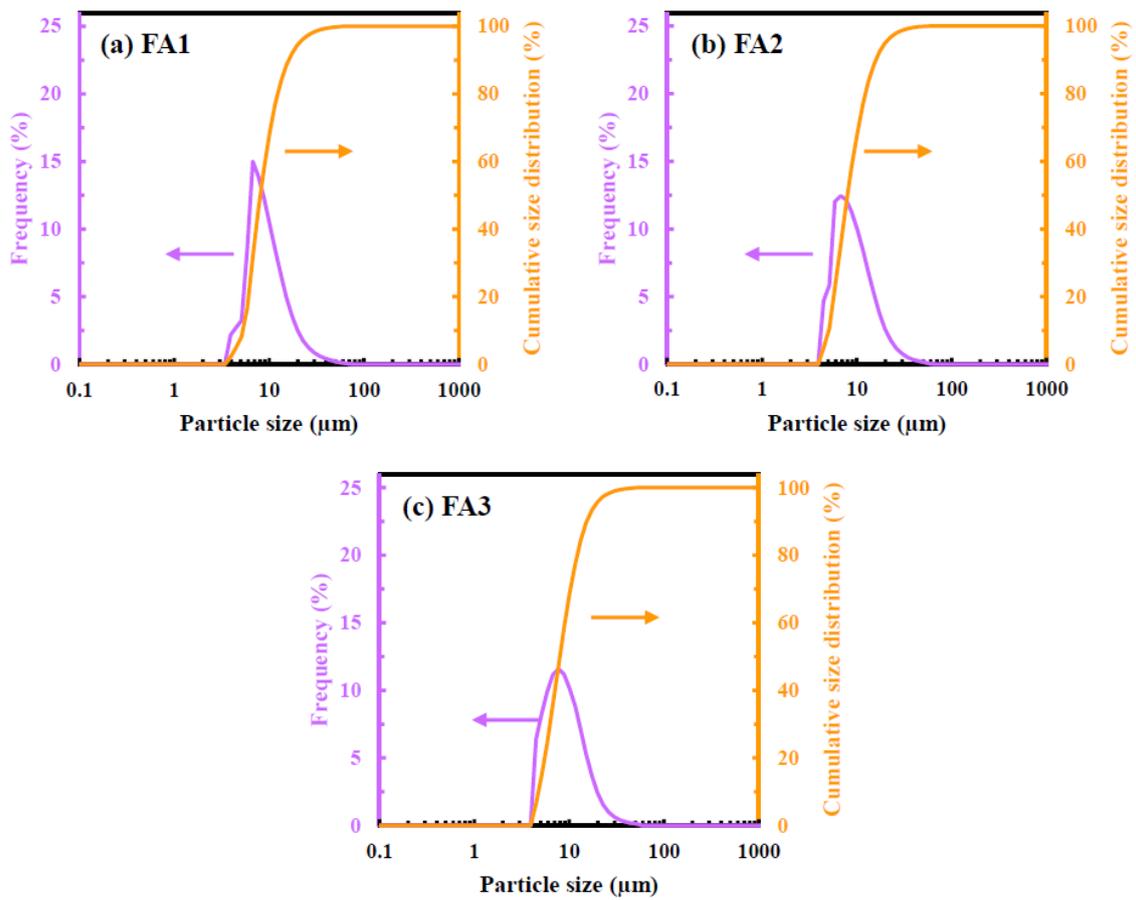


図 4-29. (a) FA1, (b) FA2, (c) FA3 の粒子径分布. レーザー回折法により乾式で測定.



図 4-30. 800 °C 加熱前 (上段) と後 (下段) の下水汚泥焼却飛灰: (a) FA1, (b) FA2, (c) FA3.

2) 下水汚泥焼却飛灰に対するナノ粒子効果

下水汚泥焼却飛灰の付着性に対する SiO_2 , Al_2O_3 および Fe_3O_4 の各ナノ粒子の添加効果を検証したところ、下水汚泥焼却飛灰の引張強度は 63–89% 低下した (図 4-31). 一方, Rumpf 式を用いて空隙効果による引張強度の低下割合を計算したところ, 4–59% と算出された. 実測による引張強度の低下割合は計算値よりも大きかったことから, ナノ粒子添加による引張強度の低下は, 化学的な効果も含まれていると考えられた.

3) Al_2O_3 ナノ粒子の効果

下水汚泥焼却飛灰に対して見られた Al_2O_3 ナノ粒子の効果は, 合成灰で見られた効果と同様にナトリウム, カリウムおよびリンが誘発する付着性を抑制した.

4) Fe_3O_4 ナノ粒子の効果

合成灰で見られた効果と同様に, Fe_3O_4 ナノ粒子はリン由来の付着促進を抑制させることに特化しており, ナトリウムおよびカリウムによる付着性を抑制していないと考えられた. そのため, Fe_3O_4 ナノ粒子による引張強度の低下割合 (63–72%) は, Al_2O_3 ナノ粒子および SiO_2 ナノ粒子による低下割合 (74–89%) よりもわずかに低くなったと推察された. 図 4-32 は Fe_3O_4 ナノ粒子を添加した 3 種類の下水汚泥焼却飛灰の 800 °C 加熱前後の外観写真である. ナノ粒子を添加しないもの (図 4-30) とは異なり, 加熱後も一部は塊状になっているものの, 粉末状のものが多く見受けられた. この外観からも, Fe_3O_4 ナノ粒子の添加によって下水汚泥焼却飛灰の粉体層の引張強度が低下したことが想像できる. なお試料は加熱により赤褐色に変化したが, これは Fe_2O_3 に由来するものと推察された.

5) SiO₂ ナノ粒子の効果

SiO₂ ナノ粒子は下水汚泥焼却飛灰の付着性増加を効果的に抑制しており、合成灰のときとは異なる挙動を示した。合成灰の場合、合成灰の母材由来の Si と反応しなかった「未反応のターゲット成分」と SiO₂ ナノ粒子とが反応してスラグ相を生成したと考えられた。一方、下水汚泥焼却飛灰の場合には、すべてのターゲット成分がすでに反応した状態で下水汚泥焼却飛灰に含まれていたと考えられた。そのため下水汚泥焼却飛灰に SiO₂ ナノ粒子を添加しても、スラグ相は生成されなかったと推察された。

6) ナノ粒子の作用機構

下水汚泥焼却飛灰にはもともと Si, Al, Fe が含まれているにもかかわらず、これらの金属元素をナノ粒子として添加すると付着性は抑制された。このことから、下水汚泥焼却飛灰の粒子内部に含まれる「内部金属」と、添加剤である「外部金属」とは異なる反応をされると考えられた。付着性の増加は高温場でスラグ相を生成し、かつ粒子表面に存在する化合物が誘発したと考えられた。外部金属は、灰粒子表面で付着を誘発する化合物と反応したことが推察された。表 4-4, 表 4-5 のように、熱力学計算の結果から付着性の原因成分と外部金属との反応が示された。特にナノ粒子は反応性が高く、このような反応が進行しやすかったと考えられた。一方、内部金属は灰粒子の内部に存在するか、もしくはすでに安定した化合物となっていたため、粒子表面での反応を誘発しなかった可能性があった。したがって、付着性の増加を抑制するためには、その元素が灰中に存在するか否かにかかわらず、適切な元素を選択して添加する必要があると考えられた。

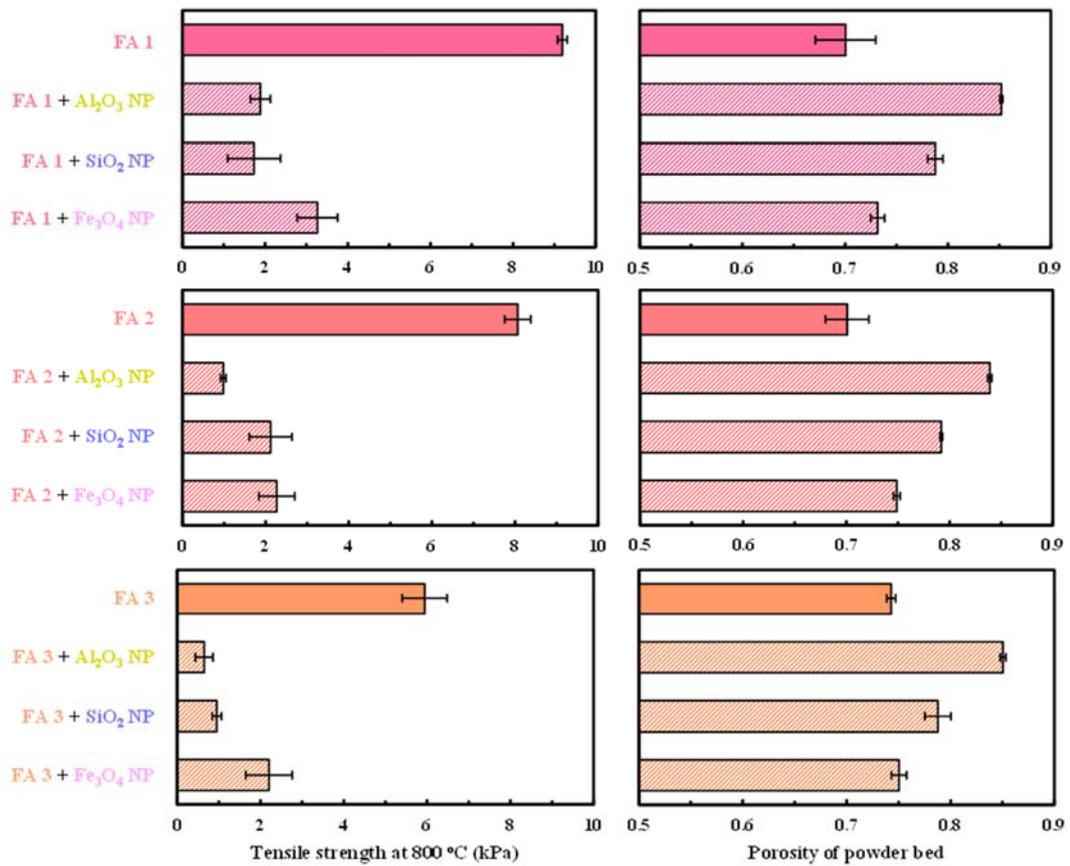


図 4- 31. 3 wt%のナノ粒子を添加した FA1 (上段), FA2 (中段) および FA3 (下段) の 800 °C での引張強度 (左) と空隙率 (右).

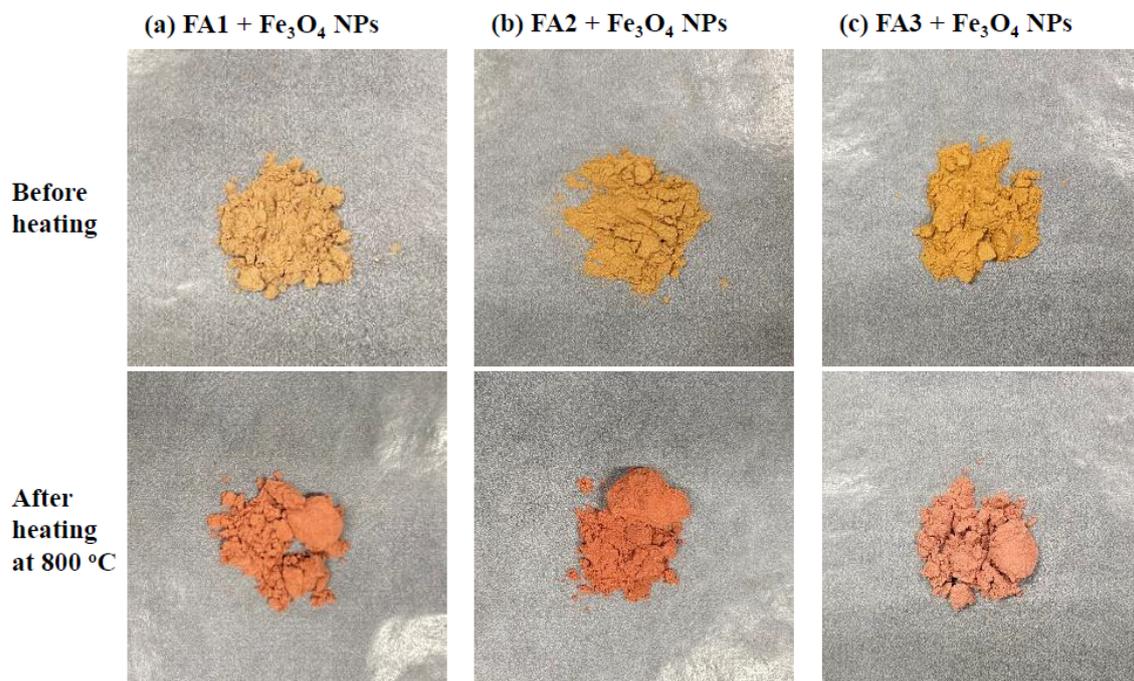


図 4- 32. 800 °C 加熱前 (上段) と後 (下段) の Fe₃O₄ NPs を添加した下水汚泥焼却飛灰: (a) FA1+Fe₃O₄, (b) FA2+Fe₃O₄, (c) FA3+Fe₃O₄.

7) 組成と空隙による付着性の制御

Rumpf の理論に基づいてナノ粒子の添加による空隙率の制御効果も検討した (図 4- 33). Rumpf の式によると, 粉体層の引張強度 σ は粒子間付着力 F と粉体層の空隙率 ε および粒子径 x で決まる. 高温場では, 粒子間付着力のうち液架橋力が支配的になると考えられる. F は化学的な影響 (スラグ生成温度や生成量の変化) を受けるが, ε および x は受けないと仮定した. 実験結果 (図 4- 33 のプロット) から, Rumpf 理論のとおり, 空隙率の増加に伴い引張強度は低下する傾向が見られた. 実験値と Rumpf の理論値 (図 4- 33 の曲線) を比較すると, ナノ粒子の添加によって粒子間付着力は変化することが示唆された. 例えばナノ粒子を添加していない場合, ε は 0.70–0.75, F は 1.6 μN であり, σ は 6–9 kPa であった. 一方 SiO₂ NPs を添加したとき, ε は約 0.85 に上昇した. もし化学的効果が誘発されなければ F は 1.6 μN のままであり, σ は 3 kPa 付近になると考えられるが, 実際には 1–2 kPa にまで低下した. このことは, ナノ粒子の添加によって化学的効果が誘発され, F は 0.2–0.6 μN に低下したことを示唆している. これらの結果から, 引張強度の低下は, 化学組成の制御による粒子間付着力の低下と, 空隙率の増加という 2 つの理由と考えられた.

燃焼・焼却灰には多くの元素が含まれており, 付着性の原因もいくつか考えられる. そのため, 組成の制御だけで付着性の増加を抑えることは容易ではない. 一方, 空隙率の制御は物理的に引張強度を制御する方法であり, 化学組成には依存しない. 複雑な燃焼灰の付着性を制御するには, 「組成の制御」と「空隙率の増加」の 2 つの方法が有効と考えられた.

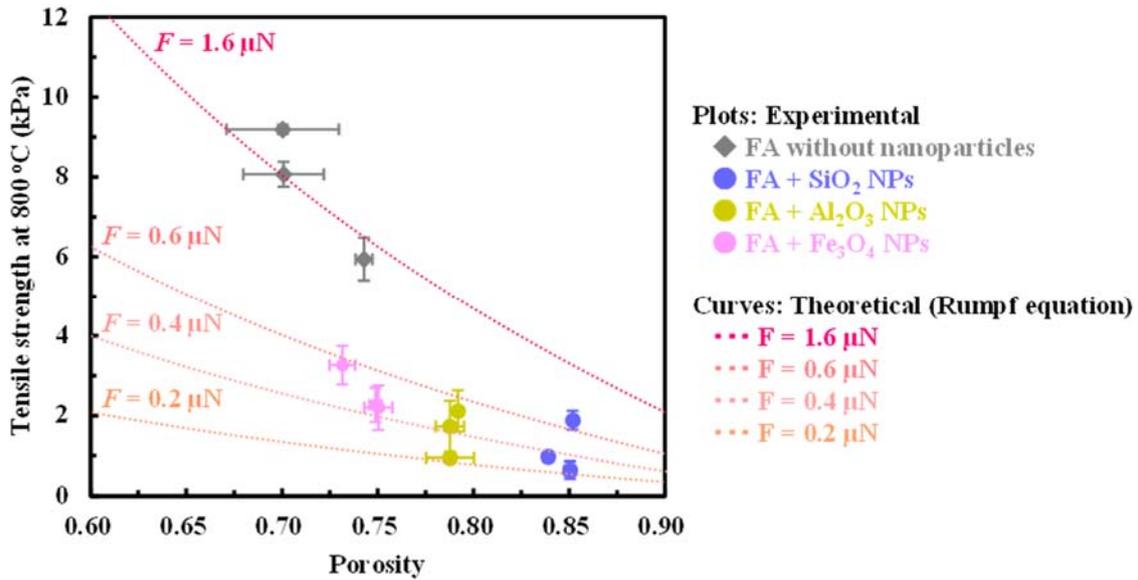


図 4-33. 800 °C での粉体層の引張強度におよぼす空隙効果. プロットと曲線はそれぞれ実験値と Rumpf 式からの算出値である. 粒子径は 8 μm とした.

4.4 結論

3 種類の金属酸化物ナノ粒子 (SiO_2 NPs, Al_2O_3 NPs, Fe_3O_4 NPs) による高温場での灰粒子付着の制御効果について検証した. 灰に対するナノ粒子添加効果の機構を明らかにするために, 高付着性粒子として 3 種類の合成灰 (Na-SiO_2 , K-SiO_2 , P-SiO_2) を使用した. Na, K, P はいずれも高温場で燃焼灰の付着性を高める原因成分であった. Al_2O_3 ナノ粒子はすべての合成灰の付着性を抑制し, 一方 Fe_3O_4 ナノ粒子は, P により誘発される付着性に対し強い抑制効果を持つことが確かめられた. P- SiO_2 合成灰の付着性を低下するのに必要な Fe_3O_4 ナノ粒子の量は, Al_2O_3 ナノ粒子よりも少なかったことから, 高温場での P 由来の付着性を抑制する添加剤として, Fe_3O_4 ナノ粒子が適していることが分かった. また, Na, K, P を含む下水汚泥焼却飛灰の付着抑制に対するこれら 3 種類のナノ粒子の効果も検証した. 使用した下水汚泥焼却飛灰にはもともと Si, Al, Fe が含まれていたが, いずれのナノ粒子も下水汚泥焼却飛灰の付着性を抑制した. これらの結果は, 灰粒子由来の金属 (内部金属) とナノ粒子 (外部金属) の作用が異なることを示唆した. すなわち, 外部金属は粒子表面での反応を促進することや, 新たな共晶系を形成することで付着性を制御すると考えられた. 一方, 様々な焼却・燃焼灰の高温付着性を制御するには, ナノ粒子の添加により粉体層の空隙率を高めることが有望であると考えられた. 実際の各種燃焼施設より排出される灰は化学的に複雑であり, 付着性を高める原因は様々であると予想される. しかし空隙率の増加に灰の化学成分は影響しない. 以上のことから, 様々な灰の高温付着性を制御する添加剤を設計する

上で、化学的効果と物理的効果の両方が重要であることを明らかにした。

4.5 参考文献

- [1] M. A. Gonzalez-Salazar, T. Kirsten, L. Prchlik, Review of the operational flexibility and emissions of gas- and coal-fired power plants in a future with growing renewables, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 82 (2018) 1497–1513.
- [2] H. H. Cho, V. A. Strezov, Comparative Review on the Environmental Impacts of Combustion-Based Electricity Generation Technologies, *Energy Fuels* 34 (2020) 10486–10502.
- [3] H. Liu, Y. Wang, S. Zhao, H. Hu, C. Cao, A. Li, Y. Yu, H. Yao, Review on the Current Status of the Co-combustion Technology of Organic Solid Waste (OSW) and Coal in China, *Energy Fuels* 34 (2020) 15448–15487.
- [4] C. Fushimi, Valorization of Biomass Power Generation System: Noble Use of Combustion and Integration with Energy Storage, *Energy Fuels* 35 (2021) 3715–3730.
- [5] J. Kim, S. Lee, A. Tahmasebi, C. H. Jeon, J. Yu, A Review of the Numerical Modeling of Pulverized Coal Combustion for High-Efficiency, Low-Emissions (HELE) Power Generation, *Energy Fuels* 35 (2021) 7434–7466.
- [6] Z. Wang, K. G. Burra, T. Lei, A. K. Gupta, Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 84 (2021) 100899.
- [7] Y. Liu, Y. Shen, Modelling and optimisation of biomass injection in ironmaking blast furnaces, *Prog. Energy Combust. Sci.* 87 (2021) 100952.
- [8] R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 2262–2289.
- [9] S. V. Vassilev, D. Baxter, C. G. Vassileva, An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter, *Fuel* 112 (2013) 391–449.
- [10] J. P. Mathews, V. Krishnamoorthy, E. Louw, A. H. N. Tchapda, F. Castro-Marcano, V. Karri, D. A. Alexis, G. D. Mitchell, A review of the correlations of coal properties with elemental composition, *Fuel Process. Technol.* 121 (2014) 104–113.
- [11] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, V. S. Vassilev, Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, *Fuel* 158 (2015) 330–350.
- [12] N. Gao, K. Kamran, C. Quan, P. T. Williams, Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 79 (2020) 100843.
- [13] T. F. Wall, S. P. Bhattacharya, L. L. Baxter, G. Richards, J. N. Harb, The character of ash deposits and the thermal performance of furnaces, *Fuel Process. Technol.* 44 (1995) 143–153.

- [14] Y. Niu, H. Tan, S. Hui, 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.* 52 (2016) 1–61.
- [15] J. Shabanian, J. Chaouki, Effects of temperature, pressure, and interparticle forces on the hydrodynamics of a gas-solid fluidized bed, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 580–590.
- [16] U. Kleinhans, C. Wieland, F. J. Frandsen, H. Spliethoff, Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior, *Prog. Energy Combust. Sci.* 68 (2018) 65–168.
- [17] C. Yongtie, T. Kunlin, Z. Zhimin, Y. Wenming, W. Hui, Z. Guang, L. Zhiwang, S. K. Boon, P. Subbaish, Modeling of ash formation and deposition processes in coal and biomass fired boilers: A comprehensive review, *Appl. Energy* 230 (2018) 1447–1544.
- [18] W. Ma, T. Wenga, F. J. Frandsen, B. Yan, G. Chen, The fate of chlorine during MSW incineration: Vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies, *Prog. Energy Combust. Sci.* 76 (2020) 100789.
- [19] J. Lachman, M. Baláš, M. Lisý, H. Lisá, P. Milčák, P. Elbl, An overview of slagging and fouling indicators and their applicability to biomass fuels, *Fuel Process. Technol.* 217 (2021) 106804.
- [20] S. V. Syrodoy, G. V. Kuznetsov, N. Y. Gutareva, V. V. Salomatov, The efficiency of heat transfer through the ash deposits on the heat exchange surfaces by burning coal and coal-water fuels, *J. Energy Inst.* 91 (2018) 1091–1101.
- [21] J. Parra-Álvarez, B. Isaac, M. Zhou, S. Smith, T. Ring, S. Harding, P. Smith, Radiative Properties of Coal Ash Deposits with Sintering Effects, *Energy Fuels* 33 (2019) 5903–5910.
- [22] S. V. Vassilev, D. Baxter, C. G. Vassileva, An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types, *Fuel* 117 (2014) 152–183.
- [23] C. Tang, W. Pan, J. Zhang, W. Wang, X. Sun, A comprehensive review on efficient utilization methods of High-alkali coals combustion in boilers, *Fuel* 316 (2022) 123269.
- [24] L. J. R. Nunes, J. C. O. Matias, J. P. S. Catalão, Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 53 (2016) 235–242.
- [25] Y. Wang, J. Jin, D. Liu, H. Yang, S. Li, Understanding Ash Deposition for the Combustion of Zhundong Coal: Focusing on Different Additives Effects, *Energy Fuels* 32 (2018) 7103–7111.
- [26] A. Fuller, Y. Omidiji, T. Viehhaus, J. Maier, G. Scheffknecht, The impact of an additive on fly ash formation/transformation from wood dust combustion in a lab-scale pulverized fuel reactor, *Renew. Energ.* 136 (2019) 732–745.
- [27] Z. Yu, J. Jin, F. Hou, Y. Zhang, G. Wang, B. Liu, Z. Zhai, Understanding effect of phosphorus-based additive on ash deposition characteristics during high-sodium and high-calcium Zhundong coal combustion in drop-tube furnace, *Fuel* 287 (2021) 119462.

- [28] H. Yang, J. Jin, D. Liu, F. Hou, Y. Hang, The effect on ash deposition by blending high-calcium Zhundong coal with vermiculite: Focusing on minerals transformations, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 16 (2021) 2571.
- [29] E. Lindström, M. Öhman, R. Backman, D. Boström, Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood Derived Fuels, *Energy Fuels* 22 (2008) 2216–2220.
- [30] S. Du, H. Yang, K. Qian, X. Wang, H. Chen, Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash, *Fuel* 117 (2014) 1281–1287.
- [31] J. Shabanian, J. Chaouki, Fluidization characteristics of a bubbling gas–solid fluidized bed at high temperature in the presence of interparticle forces, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 344–358.
- [32] A. Mlonka-Mędrala, A. Magdziarz, M. Gajek, K. Nowińska, W. Nowak, Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour, *Fuel* 261 (2020) 116421.
- [33] Y. Laxminarayan, P. A. Jensen, H. Wu, F. J. Frandsen, B. Sander, P. Glarborg, Deposit Shedding in Biomass-Fired Boilers: Shear Adhesion Strength Measurements, *Energy Fuels* 31 (2017) 8733–8741.
- [34] Y. Laxminarayan, A. B. Nair, P. A. Jensen, H. Wu, F. J. Frandsen, B. Sander, P. Glarborg, Tensile Adhesion Strength of Biomass Ash Deposits: Effect of the Temperature Gradient and Ash Chemistry, *Energy Fuels* 32 (2018) 4432–4441.
- [35] G. Horiguchi, R. Fujii, Y. Yamauchi, H. Okabe, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward Stable Operation of Coal Combustion Plants: The Use of Alumina Nanoparticles To Prevent Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels* 32 (2018) 13015–13020.
- [36] 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.* 59 (2020) 16185–16190.
- [37] G. Horiguchi, Y. Beppu, K. Yoshinaga, H. Kamiya, Y. Okada, Mechanistic Determination of the Role of Aluminum in Particle Adhesiveness at High Temperature Induced by Sodium and Potassium with a Synthetic Ash Strategy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 3727–3734.
- [38] G. Haggström, K. Fürsatz, M. Kuba, N. Skoglund, M. Öhman, Fate of Phosphorus in Fluidized Bed Cocombustion of Chicken Litter with Wheat Straw and Bark Residues, *Energy Fuels* 34 (2020) 1822–1829.
- [39] T. K. Hannl, H. Sefidari, M. Kuba, N. Skoglund, M. Öhman, Thermochemical equilibrium study of ash transformation during combustion and gasification of sewage sludge mixtures with agricultural residues with focus on the phosphorus speciation, *Biomass Convers. Biorefin.* 11 (2021) 57–68.
- [40] J. Gao, M. Matsushita, G. Horiguchi, R. Fujii, M. Tsukada, Y. Okada, H. Kamiya, Toward Stable Operation of Sewage Sludge Incineration Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Suppress Adhesion of Fly Ash, *Energy Fuels* 33 (2019) 9363–9366.

- [41] M. Ito, G. Horiguchi, T. Hariu, A. Ito, H. Kamiya, Y. Okada, Controlling Fly Ash Adhesion at High Temperatures via Porosity Effect, *Powder Technol.* 374 (2020) 492–495.
- [42] G. Horiguchi, M. Ito, A. Ito, H. Kamiya, Y. Okada, Role of Phosphorus and Iron in Particle Adhesiveness at High Temperatures Using Synthetic Ashes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 15315–15321.
- [43] G. K. Morse, S. W. Brett, J. A. Guy, J. N. Lester, Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Sci. Total Environ.* 212 (1998) 69–81.
- [44] L. Egle, H. Rechberger, J. Krampe, M. Zessner, Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 522–542.
- [45] L. Fang, J. S. Li, S. Donatello, C. R. Cheeseman, Q. Wang, C. S. Poon, D. C. W. Tsang, Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 74–83.
- [46] H. Li, G. Hu, I. A. Basar, J. Li, N. Lyczko, A. Nzihou, C. Eskicioglu, Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: A review towards sustainable waste management, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 129300.
- [47] J. C. Park, H. Namkung, S. P. Yoon, H. S. Seo, L. H. Xu, H. T. Kim, Influence of phosphorus on ash fouling deposition of hydrothermal carbonization sewage sludge fuel via drop tube furnace combustion experiments, *J. Energy Inst.* 93 (2020) 2399–2408.
- [48] H. Kamiya, A. Kimura, T. Yokoyama, M. Naito, G. Jimbo, 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.* 127 (2002) 239–245.
- [49] N. Aoki, Y. Okada, H. Kamiya, Direct Measurement of the Shear Strength of Fly Ash Powder Beds, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 18864–18868.
- [50] G. Horiguchi, H. Kamiya, P. García-Triñanes, Evaluation and control of the adhesiveness of cohesive calcium carbonate particles at high temperatures, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 283–289.
- [51] S. Amount, E. Nagels, Modelling thermal phosphorus recovery from sewage sludge ash, *Calphad* 55 (2016) 26–31.
- [52] H. Rumpf, On the theory of tensile strength of agglomerates during force transmission at contact points, *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 538–540.
- [53] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton, Optimization of the thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the Na₂O–SiO₂ and K₂O–SiO₂ Systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2059–2064.
- [54] A. E. Ghaly, A. Ergüdenler, E. Laufer, Study of agglomeration characteristics of silica sand-straw ash mixtures using scanning electronic microscopy and energy dispersion X-ray techniques, *Bioresour. Technol.* 48 (1994) 127–134.

[55] N. Brachhold, C. G. Aneziris, Synthesis of Alkali Aluminosilicates - Materials for Alkali Contaminated Environments at High Temperatures, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 707–715.

第5章 総括

5.1 本研究の総括

近年、下水汚泥焼却施設においてダクトの閉塞や空気予熱器の伝熱管表面への灰付着、流動床の流動不良といった事象の発生事例が増加している。これらの事象は下水汚泥の焼却により発生した灰の付着に起因したものである。下水および下水汚泥中には多くの金属元素が含まれているが、これらのうち比較的融点の低い共晶成分が液相を生成し、灰粒子間で液架橋することで灰の付着性が増し、その結果上述のような事象が発生すると考えられる。ナトリウム (Na) やカリウム (K) などは低融点の共晶成分を形成する代表的なものとして知られている。またリン (P) についてもシリカ (Si) などと低融点共晶成分を形成することが知られているものの、その生成機構は複雑で明らかになっていないことが多い。下水中には P が多く含まれており、さらに近年進められている下水の高度処理 (P 除去処理) により、汚泥中の P 濃度は増加傾向にある。そのため国内の下水道分野では、汚泥焼却施設の灰付着事象の発生は、汚泥中の P 濃度の増加が原因との意見が多い。下水の排除方式として合流式と分流式があるが、家庭などから排出される汚水と、雨水とを分けて集める分流式の下水処理場の焼却炉において灰付着事象の発生事例が多いことも、P が原因と考えられている根拠のひとつである。また、灰の付着は下水汚泥焼却に限らず、石炭や他のバイオマス燃焼施設でも発生することから、その抑制方法についての研究も行われている。それらの中で、原料中や炉内に薬剤を添加するものがあり、これは添加薬剤により灰の化学組成を制御し、灰の付着増加の低減を狙ったものである。国内の下水汚泥焼却炉においても、下水汚泥中または炉内に薬剤、特に Fe 系の薬剤を添加する対策を取っている例が多いが、これは施設管理者の経験に基づいて行われていることがほとんどである。ところが、薬剤添加で効果が見られている例がある一方で、効果が見られず、逆に悪い影響を与える可能性も指摘されている。

灰付着事象が発生すると、焼却炉の運転を停止してダクトや伝熱管の清掃および流動担体 (流動砂) の入れ替え等が必要となる。すなわち、これらの事象は施設の安定運転を妨げるだけでなく、清掃費や焼却炉停止中に伴う汚泥処分費を発生させることになる。それら費用は、最終的には住民に負担を強いることになる。さらに伝熱効率の低下により、施設の稼働に必要なエネルギーも増加するため、温室効果ガスの排出量を増やすことにもつながる。そのため下水汚泥焼却施設の灰付着事象の発生を防止または抑制することは非常に重要である。そこで本研究は、下水汚泥焼却灰の高温付着増加の作用機構を明らかにし、さらに付着制御方法を見出すことを目的とした。なお本研究では、灰の高温場での付着性を正確かつ定量的に評価することが重要と考え、筆者の所属する研究室で独自開発した吊下げ式高温粉体層強度測定装置を用いた。

第2章では、空隙効果という物理的効果による高温場での灰の付着制御方法について検証した。背景として、筆者の所属する研究室で石炭灰を用いて行った過去の研究において、アルミナ (Al_2O_3) のナノ粒子を添加することで空隙率を上昇させると共にスラグ生成量の発生を抑制し、灰粉体層の引張強度が低減可能なことを明らかにした。しかしながら、 Al_2O_3 以外の成分やナノ粒子以外の粒子径での効果は検証していなかった。また原料の種類によって燃焼灰の組成の傾向は大きく異なり、さらに同じ原料であっても成分割合は異なる。そのため、石炭灰以外の灰では異なる結果になることも考えられた。本研究の最終的な目標は、下水汚泥焼却灰の高温付着性を制御する添加剤を設計することであり、そのためには下水汚泥焼却灰に対する Al_2O_3 ナノ粒子およびその他の成分、ならびに粒子径の効果を明らかにすることが必要であった。そこで実際の下水汚泥焼却炉より採取した飛灰に、粒子径の異なる Al_2O_3 またはシリカ (SiO_2) 粒子を添加することで空隙率など充填構造を制御し、付着性の指標となる粉体層の高温引張強度を評価した。

実汚泥飛灰の引張強度は温度依存性があり、600 °C 付近から明らかに増加することが分かった。続いてこの灰に Al_2O_3 または SiO_2 のナノ粒子を添加したところ、引張強度は大きく低下した。一方、灰の粒子径 (約 10 μm) に近いマイクロ粒子を添加した系は、 Al_2O_3 または SiO_2 に限らず強度低下はほとんど見られなかった。強度低下が見られたナノ粒子を添加した系では空隙率の増加が認められた一方、マイクロ粒子の添加系では空隙率の増加は認められなかった。熱力学計算により Al_2O_3 または SiO_2 の添加によるスラグ相の生成温度の変化の有無を検証した。スラグ相は灰の付着性を増加させる要因となり、例えばスラグ相生成温度が低い場合には、付着性は増加することが予想される。しかし計算結果から、両成分ともにスラグ相の生成温度を変化させなかった。以上の結果から、第2章では以下のことを明らかにした。

- (1) 下水汚泥焼却灰や石炭燃焼灰など、組成のことなる様々な燃焼灰に対しても、空隙率の制御は灰の付着性低減に効果がある。
- (2) 添加剤に液相 (スラグ相) 生成の抑制という化学的な効果がなかったとしても、空隙効果によって付着性を低減できる。

第3章では、高温場での灰粒子の付着性増加に対する P と鉄 (Fe) の影響を検討した。灰の付着機構に関しては多くの研究例があるが、その機構は非常に複雑である。その原因のひとつは、実灰中に多数の無機成分が含まれていることが挙げられ、どの成分が灰の付着性に影響しているのかが分かりにくくなってしまったためである。そこで本章では、高純度 SiO_2 マイクロ粒子を母材とし、それに P を添加した P- SiO_2 合成灰を用いることにした。合成灰は Si と P という2成分しか含まれていないため、他成分の影響を排除し、P の影響のみを明確にできると考えた。また P に誘発される付着性増加に対する Fe の効果についての検証を試みた。Fe は国内のいくつかの下水汚泥焼却炉において、ダクト閉塞等のトラブル発生抑制剤として用いられており、ポリ硫酸第二鉄溶液の形で主に汚泥中に添加されている。た

だしその抑制機構については明らかになっていない。まず P-SiO₂ 合成灰の高温付着性を評価した結果、合成灰の付着性は 600 °C 以上の温度で増加し、これは第 2 章で得られた実汚泥飛灰と同様の挙動であった。続いて P-SiO₂ 合成灰に酸化鉄 (Fe₃O₄) ナノ粒子を少量添加したところ、高温付着性は劇的に低下した。以上の結果より、第 3 章では以下の成果を得た。

- (3) P が下水汚泥焼却施設で発生する灰付着を引き起こす原因成分の 1 つであることを明らかにした。このことを言い換えれば、P の含有量が多い汚泥ほど、トラブル発生の可能性が高くなることを明らかにした。
- (4) Fe₃O₄ ナノ粒子は、化学的・物理的両方の効果によって P が誘発する灰の付着性増加を低減することを明らかにした。
- (5) 実際の下水汚泥焼却施設でのトラブル発生抑制剤として用いられている Fe の効果発現機構を明らかにした。

第 4 章では、各種金属酸化物ナノ粒子添加による高温付着性の制御効果を網羅的に検証した。第 3 章でも用いた P-SiO₂ 合成灰に加え、高温付着性を誘発することが知られている Na と K の両アルカリ金属を添加した Na-SiO₂ および K-SiO₂ 合成灰も用いた。それら合成灰に Al₂O₃、SiO₂ および Fe₃O₄ のナノ粒子を添加し、高温付着性を評価した。Na、K の両アルカリ金属による灰粒子の付着性促進効果は、P に比べておよそ 10 倍大きかった。金属酸化物ナノ粒子の効果について、Al₂O₃ ナノ粒子は Na、K、P が誘発する付着性を低減することが確かめられた。一方 Fe₃O₄ ナノ粒子は、P が誘発する付着性増加の低減にのみ効果があり、Na や K が誘発する付着性増加に対する低減効果はほとんど見られなかった。さらに実際の汚泥焼却灰に上記 3 種類の金属酸化物ナノ粒子を添加したところ、いずれの場合でも粉体層の空隙率が増加し、高温付着性は低下した。種々の焼却・燃焼灰の付着増加を抑制するには、ナノ粒子添加によって粉体層の空隙率を増加させることが有望であると考えられた。灰は化学的に複雑な組成であり付着性増加原因は様々であるが、空隙率の増加による付着低下効果は、灰の化学成分に依存せず有効であった。以上のことから、本章で得られた成果は以下のとおりである。

- (6) Al は Na、K、P が誘発する灰粒子の付着性増加の抑制に効果的であることを明らかにした。
- (7) Fe は P が誘発する付着性増加の抑制に特異的に効果があることを明らかにした。
- (8) 様々な灰の付着性を低減する添加剤を設計する上で、灰の組成制御と粉体層の空隙増加という化学的・物理的両面からアプローチすることが重要であることを明らかにした。

5.2 課題と展望

本研究により、下水汚泥焼却施設で発生するダクト閉塞等の事象に、リンが誘発する灰付着増加が影響していることが確かめられた。またこれまで経験的に知られていた Fe による灰付着抑制効果について、リンに対する効果を学術的に明らかにした。さらに組成が複雑で燃焼条件も一定でない高温場での灰の付着性制御には、液相の発生抑制という化学的な効果と、粉体層の空隙率の増加という物理的な効果という両面からアプローチすることの有効性が確かめられた。一方で、本研究で用いた付着性の制御方法は、社会実装するには課題もあり、そのひとつがコストである。表 5-1 は汚泥処理量が 100 t/d の焼却炉に対し、 Al_2O_3 ナノ粒子を実装した場合のコストを試算したものである。なお比較対象として、実際の下水汚泥焼却施設でトラブル対策として多く用いられている Fe 系薬剤（ポリ硫酸第二鉄： $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ ）を挙げた。単純に比較することはできないが、 Al_2O_3 ナノ粒子は、ポリ硫酸第二鉄の 100 倍以上のコストとなり、研究で使用しているナノ粒子をそのまま実装することは現実的でないことが分かる。ナノ粒子のコストをいかに下げることが大きな課題と言える。鉄やアルミニウムといった灰の付着を抑制する成分を多く含む廃液を薬剤原料として利用できる可能性もある。微細粒子の製造方法として気相プロセスや液相プロセスなどがあるが、この廃液にこれらの方法を適用することでナノ粒子を生成し、下水汚泥に添加することも考えられる。

本研究で取り扱うことができなかった鉄やアルミニウム以外の成分についても、灰の付着を抑制する可能性はある。例えばカルシウムの利用は、下水汚泥焼却施設に実装されている例があり、消石灰の形で添加されている。さらに薬剤の添加のタイミングや下水汚泥との反応時間なども、灰の付着に影響する可能性がある。下水処理は、大きく分けて水処理工程と汚泥処理工程の 2 つある（図 5-1）。汚泥処理工程は、汚泥の濃縮、脱水と続き、大都市では焼却となる。現状、下水汚泥焼却施設の灰付着防止のために薬剤を添加するタイミングとしては、濃縮、脱水工程が多い。しかしそれらのタイミングが最適かどうか、また汚泥と薬剤との反応時間や添加量などを詳細に検討する必要があると思われる。下水汚泥中のある種の微生物は、水中に酸素がある状態ではリンを体内に取り込むが、酸素がない状態ではリンを体外に放出する。下水の高度処理（リン除去）は微生物のこの機能を利用しているが、このように環境によって汚泥中に含まれるリン濃度も変化するため、どのような状態の汚泥を焼却するかによって炉内の灰付着状況も変化することが予想される。

またこれまで述べてきたように、灰の付着に影響する主な相互作用力はファンデルワールス力、液架橋力、静電気力である。一方、付着を引きはがそうとする力としては重力、振動や衝撃による加速度、空気の流れ、機械的な力等が挙げられる。ダクト壁面などの灰の付着事象はこれら付着する力と、はがそうとする力の綱引きによって決まり、付着する力がはがそうとする力よりも大きくなれば付着が生じる。粒子径が小さくなれば付着力も小さくなるが、これは第 1 章で述べたファンデルワールス力や液架橋力の式から理解できる。引き

はがそうとする力も粒子径が小さくなるほど小さくなるが、その低下割合は付着力よりも大きい。空気の流れの場合は粒子径の2乗に比例して、はがす力は小さくなる。そのため一般的には粒子径が小さくなるほど付着しやすくなる。したがってダクト壁面などの灰の付着現象において、排ガスの流速は重要な要素となるが、流速には配管ワークも影響する。配管ワークによって排ガス流れの強いところ・弱いところが存在し、弱いところには同じ温度条件であっても灰がたまりやすく、灰塊が成長しやすいと考えられる。なお下水汚泥焼却施設における排ガスの流速は、15–20 m/s 程度であることを参考までに記載しておく。

さらに灰の付着は、焼却炉の構造や運転条件などの影響も受ける可能性がある。炉内の温度は均一ではなく、補助燃料を噴出する箇所の近傍では局所的に高温になっていると考えられる。そのような雰囲気にある灰は当然溶融する可能性も高くなり、結果として流動砂の塊化と流動不良の発生する確率が高くなることは容易に想像できる。そのため、焼却炉のダクト閉塞や流動不良を防止するには、本研究で提案した薬剤添加とともに、流体解析 (CFD) や温度分布シミュレーションなどを活用したプラント設計からのアプローチも有効であると思われる。

表 5-1. 添加剤のコスト概算.

	Al ₂ O ₃ ナノ粒子	鉄系薬剤 (ポリ硫酸第二鉄)
汚泥焼却量 (t/d)	100	100
汚泥含水率 (%)	80	80
灰発生量 ^a (t/d)	3	3
薬剤添加量 ^b (wt%)	3	1.1
薬剤費 ^c (円/d)	7,200,000	65,000

^a 乾燥汚泥の 15 wt%を灰分とした。^b Al₂O₃ ナノ粒子は本研究の第 4 章で実施した添加量とし、Fe 薬剤についてはある下水汚泥焼却炉の実績値とした。^c Al₂O₃ ナノ粒子と Fe 薬剤の購入価格を参考にした。

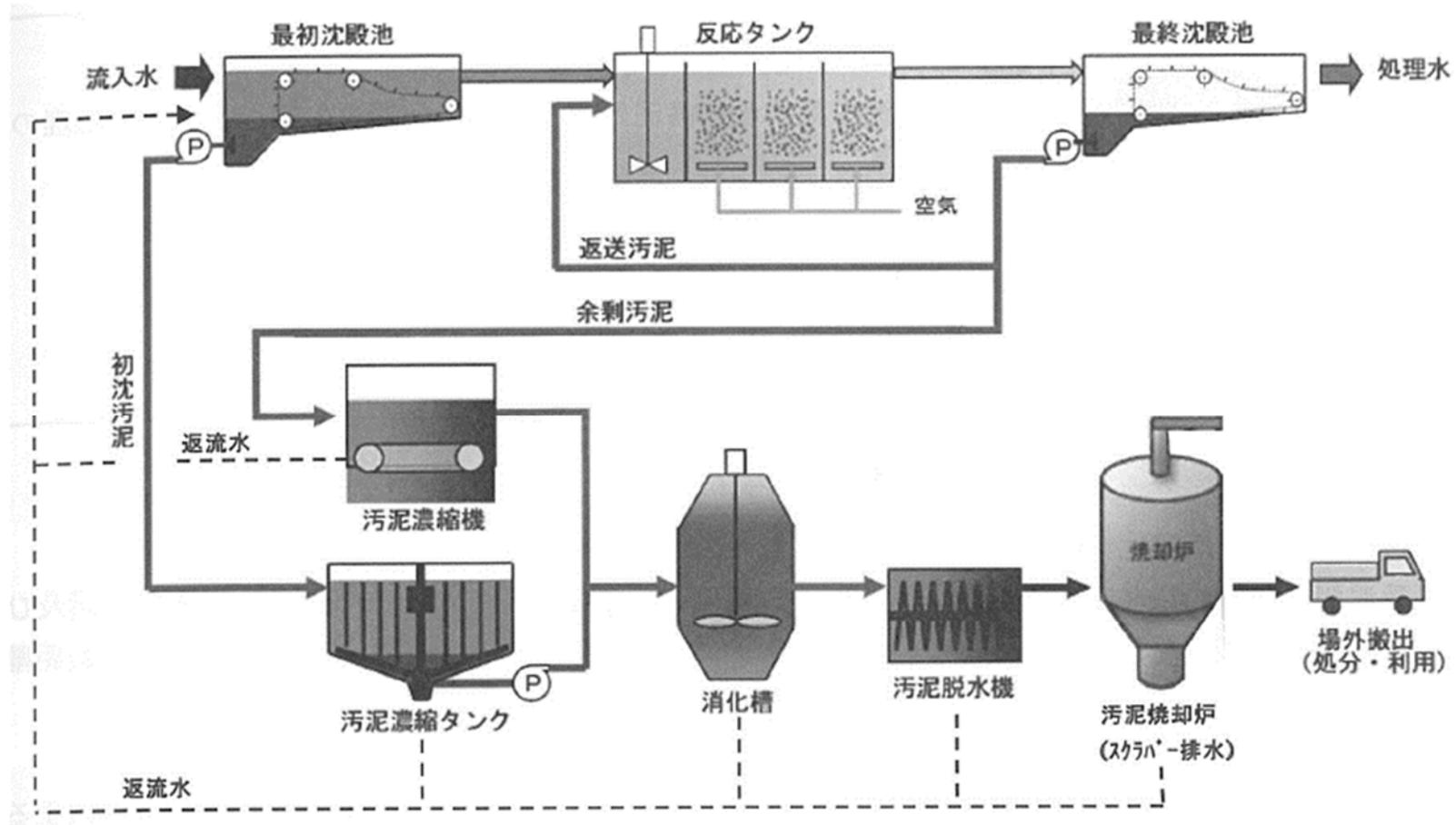


図 5-1. 下水処理のフローの例 [1].

石炭利用の始まりとともに灰の付着トラブルも発生し、その発生原因や対策に関する数多くの研究が行われてきた。それら既往の研究を参考にして本研究を行ったが、本研究で得られた知見は下水汚泥焼却という分野のみならず、灰が発生する各種の燃焼施設に応用可能なものと言える。究極的な灰付着防止策の確立には、上記の課題を解決する必要があり、そのためにはいくつかのブレークスルーが必要と考える。今後も引き続き本テーマに取り組み、社会実装に向けて取り組んでまいりたい。

5.3 参考文献

- [1] 社団法人日本下水道協会, 下水道維持管理指針 実務編 -2014年版- (2014).

ABSTRACT

Mechanism and Control on Adhesiveness Increase of Sewage Sludge Fly Ash at High Temperatures

Masahiro Ito

Characterization and control of ash adhesion properties at high temperature have been represented many considerable challenges for the stable operation of sewage sludge combustion plant. In order to characterize and control adhesion behavior of sewage sludge combustion ash at high temperature, tensile strength of various ash powder bed was determined and discuss the mechanism of adhesion behavior control by the addition of some kinds of nanoparticles in this thesis.

In Chapter 1, the background and purpose of this thesis were introduced.

In Chapter 2, two kinds of controlling factors were discussed. 1st is a chemical effect, i.e., changing the composition of fly ash to prevent the formation of eutectic systems with relatively low melting points, 2nd is physical effect such as a porosity, which can be a key enabler for controlling fly ash adhesion at high temperatures. In particular, the addition of fine particles to fly ash powder beds is an effective method for increasing the porosity, which leads to the suppression of tensile strength.

In Chapter 3, the role of P in particle adhesion at high temperatures using synthetic ashes, which consist of P and Si were clarified. The tensile strength of synthetic ash powder beds was quantified using a specially developed device. Since synthetic ash has few components compared to incineration ashes collected from commercial incineration plants, evaluating the role of P is easier. Iron (Fe)-containing chemical species are used for water treatment as chemical conditioners, and Fe also is concentrated with P in the sludge-incinerated ashes. To determine the interactions between Fe and P, iron oxide nanoparticles were added to P-containing synthetic ashes and their adhesiveness was evaluated. A small addition of iron oxide nanoparticles significantly decreased the adhesiveness of P-containing synthetic ashes at high temperatures, information that can help to control adhesiveness of sewage sludge-incinerated ashes.

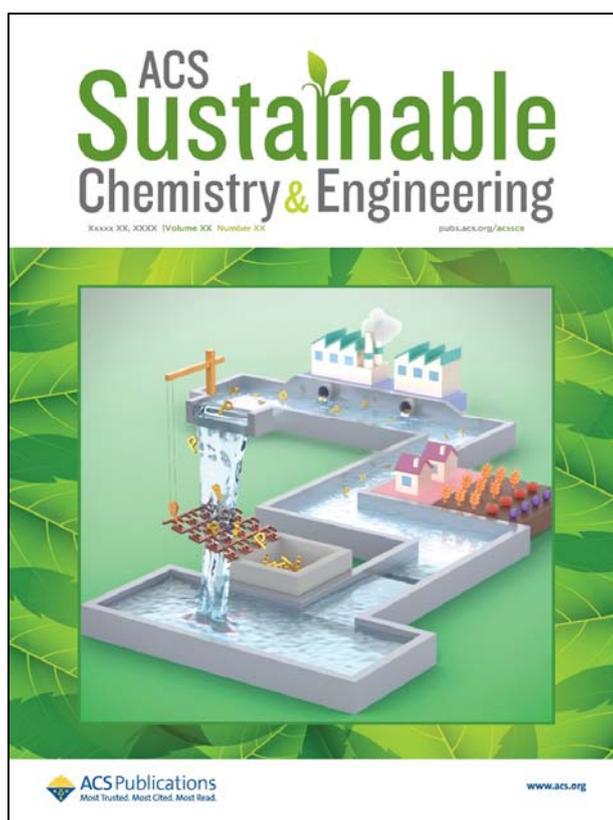
In Chapter 4, the ability of three types of nanoparticles (NPs: SiO₂ NPs, Al₂O₃ NPs, and Fe₃O₄ NPs) as additives to control the adhesiveness at high temperatures was investigated. Synthetic ashes served as model compounds because they exhibited adhesiveness properties while having relatively simple chemical structures. The controllability of each type of NP with respect to the adhesiveness of various synthetic ashes was evaluated to clarify the role played by the different NPs. To demonstrate the practical utility of the NPs as additives, ash samples derived from the incineration of sewage sludge were investigated. Given the chemical complexity of the ash systems, it was discovered that a chemical

effect and an increase in the porosity of the powder bed can effectively decrease the adhesiveness of ash particles produced at high temperatures.

In Chapter 5, the conclusion of the thesis was described.

博士論文を構成する査読論文

- (1) Masahiro Ito, Genki Horiguchi, Takafumi Hariu, Atsuki Ito, Hidehiro Kamiya, Yohei Okada, Controlling fly ash adhesion at high temperatures via porosity effect, Powder Technology 374 (2020) 492-495. (学位論文の第 2 章に関連)
- (2) Genki Horiguchi, Masahiro Ito, Atsuki Ito, Hidehiro Kamiya, Yohei Okada, Role of Phosphorus and Iron in Particle Adhesiveness at High Temperatures Using Synthetic Ashes, ACS Sustainable Chemistry Engineering 9 (2021) 15315-15321. (学位論文の第 3 章に関連)
- (3) Genki Horiguchi, Masahiro Ito, Atsuki Ito, Hidehiro Kamiya, Yohei Okada, Controlling particle adhesion of synthetic and sewage sludge ashes in high temperature combustion using metal oxide nanoparticles, Fuel 321 (2022) 124110. (学位論文の第 4 章に関連)



ACS Sustain. Chem. Eng.の Supplemental Cover に採択されたグラフィック (査読論文 (2)). リンの循環利用をイメージしている。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、多くの方々のご指導ご鞭撻を賜りました。

指導教員である東京農工大学副学長・理事兼同大学院生物システム応用科学府の神谷秀博教授には、博士課程進学のお機会を与えていただき、研究ならびに本論文の執筆に対して多大なるご支援・ご指導を賜りました。学生としては至らない点多々あったと思いますが、温かく見守っていただいたことに心より感謝申し上げます。

本研究全般にわたり常に的確なご助言と多くのご支援をいただくとともに、本論文審査の副査をお引き受けいただきました東京農工大学大学院農学研究院の岡田洋平准教授には深く感謝申し上げます。

現在、産業技術総合研究所の堀口元規博士には、堀口博士が神谷研究室の学生の頃から各種実験装置の使用法の指導から、実験方針や解析方法、結果に対するご意見、投稿論文の作成に至るまで、本研究を全面的にご支援いただきましたことに心より御礼申し上げます。

東京農工大学大学院生物システム応用科学府の長津雄一郎教授、錢衛華教授ならびに赤井伸行准教授には、本論文審査の副査をお引き受けいただき、貴重なご意見と丁寧なご指導を賜りましたことに感謝の意を表します。

神谷研究室の学生だった針生崇史氏、伊藤敦貴氏には、実験やデータ整理をはじめとして本研究に多大なるご協力をいただいたことに心より感謝申し上げます。また神谷研究室の学生の皆様には大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

博士課程進学を許可いただき、その後も叱咤激励いただいた三機工業株式会社の飯嶋和明氏、浜坂順一氏、長野晃弘氏、坂本勝氏に対し、厚く御礼を申し上げます。また三機工業株式会社の先輩、同僚など多くの皆様にご支援いただいたことに深く感謝いたします。

最後に、本論文の完成を陰から支え、応援してくれました妻の美香、亮佑ならびに両親および妻の両親に心より感謝いたします。