バイオマス専焼ボイラの付着灰影響の解明と対策

Effects and Countermeasures on Deposit Ash of Biomass Fired Power Plant

佐	藤	直 樹	技術開発本部技術基盤センター物理・化学グループ 博士 (工学)
奥	原	洋 人	技術開発本部技術基盤センター物理・化学グループ
和	\boxplus	知歌子	技術開発本部技術基盤センター物理・化学グループ
松	永	康 夫	技術開発本部技術基盤センター生産プロセスグループ 主査
大	野	恵 美	資源・エネルギー・環境事業領域カーボンソリューション SBU 技術センター開発部 部長

再生可能エネルギーの一つであるバイオマス燃料は、二酸化炭素(CO₂)排出を抑制するため、石炭焚き火力発電 ボイラの燃料として使用され、石炭との混合燃焼が行われている.さらに、2050年のカーボンニュートラルを目指 して、バイオマス専焼に向けた取組みが進められている.バイオマス中の灰分は石炭と比べて少ないにもかかわら ず、塩素(Cl)分の含有に加えて、高アルカリ分である灰組成から、バイオマス専焼の場合は燃焼灰のボイラ伝熱管 への低融点灰の付着による伝熱阻害とCl分の付着に伴う管材の腐食が懸念される.そこで、実機の温度雰囲気を 模擬した横型燃焼炉と縦型電気炉を用いた灰付着試験および電気炉を用いた腐食試験を実施して、各種バイオマス 燃料の灰付着性と腐食性の特性を把握し、その影響を調査するとともにそれらの対策を明らかにした.

Biomass fuel, a renewable energy source, is practically co-fired with coal in coal-fired thermal power plants in order to reduce CO_2 emissions. In Japan, various actions toward biomass single fuel firing are currently promoted for the achievement of the 2050 carbon neutrality target. As for a biomass fired boiler, however, the ash deposition on boiler tubes may accelerate the reduction of thermal efficiency and the corrosion of the tubes because the biomass ash has chlorine and high alkali content despite its low ash content. In order to develop countermeasures against ash deposition and corrosion, we conducted an ash deposition test with a horizontal furnace and a drop tube furnace, and a corrosion test with an electrical furnace and obtained a better understanding about their characteristics.

1. 緒 言

地球温暖化対策として、日本では、「2050年までに温 室効果ガスの排出を全体としてゼロにする」というカー ボン排出ネットゼロの目標が掲げられている.また、非効 率石炭火力のフェードアウトが進められており、高効率石 炭火力においても CO₂ 排出削減は大きな課題となってい る.このようななか、既存設備の有効活用とあいまって、 石炭火力発電の代替燃料として利用でき、かつカーボン ニュートラルな燃料であるバイオマス燃料の導入が図られ ている.

IHI でも、今までバイオマス混焼比率 25%以上のボイ ラ納入に加え、発電用ボイラの木質バイオマス専焼化工事 を受注し、現在取り組んでいるところである⁽¹⁾.

カーボンニュートラル燃料であるバイオマスを有効に活 用することで,カーボン排出ネットゼロに貢献でき,さら に排ガスからの CO₂ の回収・利用・貯留を組み合わせる ことで,カーボンネガティブを実現することも可能となる. 近年では,木質ペレットから農業残渣ペレットへとバイオ マス燃料の利用範囲が拡大されて実用化が進んでいる.

バイオマスボイラについて,今まで高比率混焼への取組 み^{(2),(3)}を紹介してきたが,本稿ではバイオマス専焼化 に向けた課題,特にボイラ伝熱管への付着灰の影響の解明 とその対策について紹介する.

2. バイオマス専焼に向けた課題

石炭火力のうち微粉炭燃焼ボイラで使用される木質バイ オマスについては、その形状や性状の安定性などから、木 質ペレットが主に使用されている.しかし、国内の既存の 微粉炭燃焼ボイラで専焼化への改造を検討する場合、設備 はさまざまな石炭性状を考慮した設計となっているもの の、バイオマス燃料の性状までを考慮した設備となってい ないという課題がある.

第1表に燃料性状を示す.現在日本で主に使用されている瀝青炭と木質ペレット,農業残渣ペレットの性状を比較している.将来的には、木質系だけでなく、草本系、農業残渣系ペレットの利用が想定されることから、本検討においては、木質系と農業残渣系について,瀝青炭と比較し

			··· F ·F · ···			
項	I	単位	瀝青炭	木質ペレット A	木質ペレット B	農業残渣ペレット
発	熱 量	MJ/kg (到着ベース)	23.8	19.1	17.8	17.7
全	水分	%(到着ベース)	18.0	4.3	8.4	9.3
	固有水分	%(恒湿ベース)	6.9	3.7	10.5	7.5
丁 娄 公 拆	灰 分	% (無水ベース)	10.8	0.4	1.6	2.4
上未刀切	揮 発 分	% (無水ベース)	33.0	80.8	81.6	81.2
	固定炭素	% (無水ベース)	56.2	15.1	17.2	16.4
	炭 素(C)	% (無水ベース)	71.1	51.3	49.3	49.3
	水 素(H)	% (無水ベース)	4.6	6.2	5.5	5.6
二主人	窒 素(N)	%(無水ベース)	1.4	0.2	0.9	0.6
儿杀刀竹	酸素(0)	% (無水ベース)	11.7	41.8	42.8	42.1
	硫 黄(S)	% (無水ベース)	0.40	0.02	0.04	0.06
	塩 素(Cl)	mg/kg (無水ベース)	230	< 100	460	230
	軟 化 点	°C	1 435	1 420	1 355	1 030
酸化性灰融点	溶融点	°C	1 500	1 480	> 1 600	1 130
	溶 流 点	°C	1 530	> 1 500	> 1 600	1 180
	軟 化 点	°C	1 325	1 450	> 1 600	950
還元性灰融点	溶融点	°C	1 430	1 490	> 1 600	1 075
	溶 流 点	°C	1 455	1 500	> 1 600	1 140
	二酸化けい素(SiO ₂)	%	55.2	11.1	19.6	56.2
	酸化アルミニウム(Al ₂ O ₃)	%	23.8	1.7	3.8	2.0
	酸 化 チ タ ン(TiO2)	%	1.5	0.1	0.9	0.2
	酸 化 鉄(Fe ₂ O ₃)	%	6.7	1.4	2.8	4.1
主な灰組成	酸化カルシウム(CaO)	%	1.4	29.1	35.4	9.4
(酸化物換算)	酸化マグネシウム(MgO)	%	0.8	7.2	10.5	4.1
	酸化ナトリウム(Na ₂ O)	%	0.5	2.4	5.5	1.0
	酸化カリウム(K2O)	%	1.1	12.4	11.5	14.4
	五酸化二リン(P2O5)	%	0.6	3.8	4.3	3.3
	三酸化硫黄(SO3)	%	0.5	3.7	4.1	0.1
	塩 基 性 成 分(Base)	_	10.4	52.6	65.8	32.9
ロ灰スフッギング指標	塩基性成分/酸性成分比 (Base/Acid)	_	0.13	4.10	2.70	0.57

第1表 燃料性状 Table 1 Fuel properties

ながら検討を進めた.

2.1 燃料性状

第1表の性状から、バイオマス燃料の特徴を以下にま とめる。

(1) 発熱量

ー般的にバイオマスペレットの発熱量は2~3割 程度低くなる.このことから,貯蔵設備などにおけ る容量への考慮が必要となる.

(2) 工業分析

揮発分が 80%程度と高く, 灰分が数%程度以下で あり, 燃焼性は大きく違うものとなる. この燃焼性 の違いから, 空気供給のバランスなどを調整する必 要がある. また, 石炭に比べ灰量が減ることは, ボ イラ管材への灰付着量, 灰回収量が, 相対的に減少 傾向にあるといえる. (注) 農業残渣ペレットは洗浄処理したものを使用

(3) 元素分析

酸素(O)分が多く燃焼に寄与する. また, 窒素 (N)分, 硫黄(S)分が少なく, N分が酸化して生成 される窒素酸化物(Fuel-NO_x)の発生は抑えられ, また, 硫黄酸化物(SO_x)も大幅に減ることとなる.

(4) 灰融点および灰組成

石炭は一般的に二酸化けい素(SiO₂),酸化アルミ ニウム(Al₂O₃)を多く含むが、バイオマスペレット は、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化カリウム(K₂O)、 酸化カルシウム(CaO)を石炭と比べて1桁多く含 んでいることが確認できる. 灰融点は石炭と比べて 低くなる傾向にあるものの、バイオマスの種類に よってその値に幅があることが確認できる.

2.2 スラッギング性について

ボイラにおける灰トラブルを第1図に示す.ボイラに



Fig. 1 Typical ash troubles in boiler

おいて、灰性状によってはスラッギングとファウリングが 発生し、ボイラ運転に影響を与えることが知られてい る^{(4)~(6)}. 灰が伝熱管に付着して成長すると、除去する ことが困難になる.そして、伝熱阻害を引き起こし、ボイ ラ内の熱バランスが大きく変わることにより、所定の性能 を得られなくなることもある.さらに、灰の付着が成長す ると、ボイラ内の排ガス圧力損失が増大し、運転負荷を下 げざるを得なくなる.そこで、ボイラの安定運転には、灰 を付着または成長させないこと、そして付着しても容易に 除去できることが重要となる.このなかで火炉壁などへの スラッギング性を評価することは、大きな課題であり、石 炭火力用ボイラでの長年の運転経験からその知見を蓄積し てきた.**第2表**に、石炭におけるスラッギング予測指標 を示す.石炭については、本指標と認着度を用いた指標を 構築してきており、運用しているところである⁽⁷⁾.

一方, 第1表に合わせて示したバイオマス性状の石炭 スラッギング指標においては,塩基性成分(Base)の合計 値は30%を大きく超え,塩基性成分/酸性成分(Base/ Acid)も大きく逸脱していることから,石炭での指標では 評価できず,予測することが難しいことが分かる.また,

第2表 石炭におけるスラッギング予測指標⁽⁷⁾ Table 2 Slagging indexes of coal⁽⁷⁾

化一种	単 位	スラッギング予測指標		
1日 1示		小	中	大
灰の融点	°C	1 280 以上	1 280 以下	
Base	%	10 以下	$10 \sim 20$	20 以上
Base/Acid	-	0.1 以下	$0.1 \sim 0.3$	0.3 以上

(注) Base が 30%以下の炭種について使用

バイオマス中 Cl 濃度は石炭とほぼ同じ濃度範囲といえる が,高アルカリ成分によって塩化物を形成しやすく,発生 する灰に Cl 分が取り込まれやすくなることが予測され, 灰の付着や腐食に与える影響については未知の領域であ る.そこで,バイオマス燃料灰にかかわるスラッギング性 やファウリング性,腐食特性において,試験装置を用い, その燃料性状と灰付着や腐食にかかわる新たな関係性を見 いだし,評価することとした.

3. 灰付着メカニズムの解明

3.1 目 的

バイオマス燃料は、前述のとおり石炭と比べてカリウム (K)やカルシウム(Ca)の含有量が多く⁽⁸⁾,低灰融点の 付着灰を生成し、バイオマス専焼では伝熱管に付着した灰 の脱落を困難にする可能性がある.また、Kや Ca は Cl との化学反応によって Cl 分の付着挙動に寄与することも 知られており、伝熱管に付着した Cl 分によって腐食の増 加も考えられる^{(8),(9)}.そこで、ボイラの炉内温度および 伝熱管のメタル温度を模擬した灰付着試験により、灰の付 着・脱落の挙動および Cl 分の付着挙動の解明を行った.

3.2 試験設備

試験は横型燃焼炉と縦型電気炉(Drop Tube Furnace: DTF)を用いて、ボイラ内の流れ場の違いによる灰付着の 挙動を評価した. 灰付着試験で使用した試験設備の特徴を 第3表に、各試験設備による流れ場の違いを第2図に示

 Table 3
 Features of test facilities for ash deposition test
 横型燃焼炉 試験設備 単 位 DTF 燃焼量 kg/h $4 \sim 8$ 0.12 流れ方向 水平流れ ダウンフロー 流 谏 $4 \sim 6$ $0.1 \sim 0.2$ m/s (炉内温度換算)

第3表 灰付着試験で使用した試験設備の特徴



第2図 各試験設備における流れ場の違い



す. 横型燃焼炉は燃焼量が多く水平の流れ場であり, 主に 火炉内の条件を対象とした灰付着試験で使用した. それに 対し, DTF は燃焼量が小さく, 上から下のダウンフロー であり, 主に後伝熱部の条件を対象とした灰付着試験で使 用した. なお, 本試験では, **第1表**に示す燃料を用いた.

3.2.1 横型燃焼炉

横型燃焼炉の概略図を第3図に示す.装置は全長約 3000 mm,内径 120 mm で,予燃焼部,燃焼部(全長約 800 mm),灰付着部で構成される.放熱を最小限にする ため,内壁は耐火材を施工している.予燃焼部では,液化 石油ガス(Liquefied Petroleum Gas:LPG)を燃焼させ, 空気や酸素を注入することで,温度 1000℃,酸素濃度 21 vol%の燃焼空気を生成する.その後,燃料供給機によ り燃料供給口から燃料が供給され,燃焼部で燃焼する.灰 付着部は**第3**図に示す P1 ~ P6 の六つのブロックで構成 され, 炉内温度は P1 ~ P6 の間で 800 ~ 1 400℃の温度 分布となる. 試験では, 計測したい温度域のブロックに模 擬伝熱管を挿入して灰を付着させる.

ボイラの灰除去装置の一つであるスートブロワによる灰 脱落性を定量的に評価するため、空気噴射によって灰が脱 落するときの衝撃圧力(Peak Impact Pressure: PIP)を測 定するエアーブロー装置を使用した.エアーブロー装置の 概略図を第4図に示す.装置は圧力調整弁、差圧計、流 量計、電磁弁、セラミックチューブで構成される.セラ ミックチューブは横型燃焼炉のサンプリングポート(第3 図)から挿入し、圧力調整弁にて噴射する空気の圧力を 炉内との差圧により調整する.電磁弁を開にすると模擬伝 熱管の垂直上方に設置したセラミックチューブから乾燥空 気が噴射する.その際に流量計にて噴射したガス流量およ び噴射圧力は逐次ロガーで記録し、灰が脱落したときの圧



第4図 エアーブロー装置の概略図 Fig. 4 Schematic of air blowing system

カ条件を測定した. PIP はノズル出口から離れるにつれて 減少して直接測定することは困難である.本試験ではあら かじめ大気圧下で噴射圧, PIP およびノズル出口からの距 離の関係を測定し,噴射圧と PIP の関係式から炉内での PIP の値を推算した.

3.2.2 D T F

DTF の装置概略図を**第5**図に示す.装置は、フィー ダ、反応管を設置した電気炉、マントルヒータ、プローブ で構成される. 微粉砕した燃料はフィーダで定量排出さ れ、エジェクタで大気と一緒に吸込みながら反応管(全長 2000 mm,温度計測座:A~F)に供給される.反応管 はバーナ部から後伝部までの温度分布となるように電気炉 およびマントルヒータの加熱温度を制御した.プローブは 所定の炉内温度となる位置まで底部から挿入し、表面温度 はプローブ内部に供給する空気の流量によって制御した. 流れ場の影響を評価するため,プローブは先端部が平板と 球状の2種類のものを使用した.本試験では燃焼雰囲気 下でプローブを5時間暴露してプローブ先端に灰を付着 させて回収し,炉内から取り出して冷却したのちにブラシ で回収した.プローブに堆積した灰の厚さは1mm以下 であり,DTFで得られた付着は初期付着灰に相当するも のと考えられる.

3.3 試験結果および考察

3.3.1 灰付着挙動

横型燃焼炉ののぞき窓からビデオカメラで撮影した各炉 内温度におけるそれぞれの燃料の灰の付着挙動および模擬 伝熱管に付着した灰の状態を第6図に示す.木質ペレッ トAはいずれの炉内温度においても暴露時間300分の間



(a) のぞき窓から観察した付着灰挙動

炉内温度/メタル温度	瀝青炭	木質ペレット A	木質ペレット B	農業残渣
	80 min	300 min	300 min	180 min
1 300℃ ∕ 400℃	- P		Castline Castline	
1 100℃ ∕ 500℃	20 min	300 min		
	300 min	300 min	300 min	300 min
800℃ ∕ 600℃				Contraction of the

(b) 炉から取り出したときの模擬伝熱管



(注) 各画像の左上は暴露時間を示す.



に付着灰が脱落することはなく,外観からは付着灰が溶融 している状況も見られなかった.木質ペレットBも暴露 時間 300 分の間に付着灰が脱落することはなかったが, 灰が溶融していることが確認された.農業残渣において は,灰が溶融して模擬伝熱管の周方向に広範囲に付着し た.木質ペレットA,Bおよび農業残渣の灰は瀝青炭と 比べて模擬伝熱管の周方向に幅広く付着した.この要因に ついて,詳細は3.3.4項で述べるが,バイオマスでは石 炭と比べて多く含まれるアルカリ成分が形成する塩化物な どの蒸気の凝縮によって,衝突角度が大きく灰粒子が付着 しにくい範囲にも付着して周方向へ広範囲に灰が付着して いたと考えられる.

排ガス中のフライアッシュ濃度は、炉内にL字に曲 がった石英管を挿入して一定時間に等速吸引にて灰粒子を 採取し、単位時間および投影断面積当たりに通過する灰の 重量である灰のフラックスとして計測した. 横型燃焼炉で の灰のフラックスの測定結果を第7図に示す. バイオマ スは瀝青炭と比べて灰分が少ないため灰フラックスも少な く、特に木質ペレットの灰フラックスは瀝青炭の 1/5 以 下となる. 詳細は 3.3.2項で述べるが、木質ペレット A





においては灰が付着する割合はいずれの温度域でも瀝青炭 と同じ挙動を示すため、灰のフラックスに応じて木質ペ レット A の場合は付着灰の量も瀝青炭と比較して少なく なる.

3.3.2 灰付着率

灰の付着しやすさは次式で定義した灰付着率(D)により算出した⁽¹⁰⁾

$D = 100 \cdot A/C$	
$C = F \cdot T \cdot P$	

- F:灰のフラックス (g/m²·s)
- A:付着灰量(g)
- *T*:プローブの暴露時間(s)
- C:模擬伝熱管に衝突する灰量(g)
- P:模擬伝熱管の投影断面積(m²)

横型燃焼炉の試験で得た灰付着率の結果を第8図に示



第8図 横型燃焼炉の試験で得た灰付着率の結果 Fig. 8 Relationship between ash deposition ratio and furnace temperature in test with horizontal furnace

す. 瀝青炭と木質ペレット A の温度変化における灰付着 率の傾向は同じであった. また, 火炉条件(1300℃雰囲 気)では木質ペレット B と農業残渣は瀝青炭と木質ペ レット A と比べて灰付着率は高く, 灰は付着しやすいこ とが分かった.

3.3.3 灰の脱落挙動

第4図に示したエアーブロー試験による付着灰の脱落 挙動の様子を第9図に示す.また,積算灰供給量と PIP の関係を第10図に示す.今回の試験における噴射圧と灰 供給量とを比較している.図中の PIP は石炭専焼時の PIP との相対比として示した.第10図より,バイオマス は石炭と比べて灰脱落に要する PIP が高くなることが分 かった.木質ペレット A は,いずれの温度域でもエアー ブローによって灰が脱落した.脱落の仕方はいずれの温度 域でも噴射ノズル近傍に限られた.これは,木質ペレット A の付着灰は溶融せずに粉体層で形成されていたことか ら付着した粒子同士の結合が弱く,空気が噴射された部分 だけ脱落したと考えられる.

一方で、木質ペレット B や農業残渣の場合は、炉内温 度 1 300℃の条件では灰を脱落させることができなかっ た. 灰の脱落に必要な要素はエアーブローなどの外力に よって灰に作用する応力を大きくすることであり、付着面 積を小さく、かつ粒子同士の付着力を小さくすることであ る⁽¹¹⁾. しかし、木質ペレット B のような CI 分が付着し やすい燃料性状(3.3.4項で後述)や、農業残渣のよう な低灰融点であるバイオマスは、広範囲に溶融して粒子同 士の付着力も大きくなるため、灰の脱落が困難となる. こ の場合は添加剤やほかの燃料との混焼によって CI 分の付 着を抑制しつつ灰の融点を高くすること、ボイラ伝熱管へ のコーティングによって付着力を低減させること、そして スートブロワの強化など複合的な対策が必要になると考え られる.

3.3.4 Cl 分の付着挙動

・Cl 分の付着メカニズム

横型燃焼炉の試験で回収した木質ペレット B の付 着灰断面の SEM-BSE (Scanning Electron Microscope-Backscattered Electron) 画像および EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)マッピングの結果を 第 11 図に示す. 図より,角張った形状の結晶化した 塩化カリウム (KCl)が付着・堆積していることが確 認された. 熱力学平衡計算による K 分の挙動を第 12 図に示す. KCl は 600 ~ 800℃においてガスから

(a)	炉内温度	1 300°C
-----	------	---------

	瀝青炭	木質ペレット A	木質ペレット B	農業残渣
エアーブロー前	25 min	240 min	300 min	240 min
エアーブロー後) XN	ー部脱落 ノズル) XN	JIN

(b) 炉内温度 800℃

	瀝青炭	木質ペレット A	木質ペレット B	農業残渣
エアーブロー前	60 min	240 min	300 min	120 min
エアーブロー後	 一部脱落 ノズル 	ー部脱落 ノズル	ー部脱落 ノズル	 一部脱落 ノズル

(注) 「エアーブロー前」の各画像の左上は暴露時間を示す.

第9図 エアーブロー試験による付着灰の脱落挙動の様子 **Fig.9** Photos of ash shedding behavior in air blowing test



第10図 積算灰供給量と PIP の関係 Fig. 10 Relationship of PIP with cumulative ash quantity

固体へ変換する. つまり, メタル温度が 650℃以下 であれば, KCl の蒸気が模擬伝熱管表面で凝縮して いたと考えられる.

付着灰中 CI 濃度におけるメタル温度の影響を第 13 図に示す. DTF 試験でメタル温度を変えて回収し た灰中の CI 濃度の測定結果を示している. 図中の付 着灰中 CI 濃度は水溶性成分の測定値である. この結 果より, CI の付着量はメタル温度の上昇によって水 管近傍の塩化物の蒸気圧が上昇して凝縮しにくくな るため, CI 分の付着量が減少することが分かった. これらの結果はこれまでの報告されている研究とも 一致する⁽¹²⁾.

・模擬伝熱管回りの流れ場による影響

横型燃焼炉試験において, 第2図-(b) で示すように, ガスの流れが衝突流となる模擬伝熱管のよど み点と平行流になる上部の2点で灰を採取した. 模 擬伝熱管回りの流れ場による付着灰中 Cl 濃度を第 (a) SEM-BSE



(注) ・炉内温度:1300℃ ・メタル温度:400℃





Fig. 12 Behavior of K content by thermodynamics equilibrium calculation ⁽⁹⁾

14 図に示す.付着灰におけるよどみ点近傍と上部で の Cl 濃度の違いを示している.この結果,平行流と なる上部の Cl の濃度が高い値となった.この要因と しては,模擬伝熱管回りの流れ場が影響していると 考えられる. Cl は塩化物蒸気が凝縮して付着するの に対して,けい素(Si)やアルミニウム(Al)など固 体の灰粒子成分は衝突によって付着することから, 平行流となるプローブ上部では衝突する粒子はス リップして,蒸気の凝縮による付着が支配的になっ ていたと推測される.一方,模擬伝熱管のよどみ点 では蒸気の凝縮と灰粒子の付着が両方発生するため. 凝縮する成分が希釈される.これにより,模擬伝熱 管回りの流れによって Cl の濃度差が発生すると考え られる.これらの結果より,凝縮のメカニズムに よって模擬伝熱管回りの流れ場による Cl の付着現象 を説明することができることが分かった.

・Cl 付着抑制の対策

Cl 分の付着を抑制するには Cl の付着メカニズム に合わせて,塩化物の蒸気の付着を抑制する方法が 考えられる.燃料性状と付着灰中 Cl 濃度の関係を第 15 図に示す.図中の付着灰中 Cl 濃度は水溶性成分 として測定した値を示し,燃料性状は燃料の変更ま







第14図 横型燃焼炉における模擬伝熱管回りの流れ場による付着 灰中 Cl 濃度(木質ペレット B)



たは添加剤の追加によって調整した. 第15図より, 横型燃焼炉および DTF と異なる試験系のデータにお いて同じような傾向は見られたが,DTF による付着 灰中 Cl 濃度は横型燃焼炉の場合と比べて小さくなっ ていた. Cl 分は塩化物の蒸気の凝縮によって付着す るため,付着灰中 Cl 濃度は伝熱管表面に形成する境 膜内の濃度や温度の勾配に影響すると考えられる. つまり,ガス流速が横型炉で4~5 m/s,DTF で 0.1~0.2 m/s と大きく異なるため,DTF では境膜が 厚く形成されて付着灰中 Cl 濃度は横型燃焼炉と比べ て小さくなったと考えられる.

第15図より, Cl 分の付着は, 燃料中の Cl が一定

以上で起こることが分かった.また,全硫黄 (Total-S) と SiO₂ + Al₂O₃ は Cl 分の付着を抑制する因子である ことが分かった.(3) 式と(4) 式より, Total-S と SiO₂ + Al₂O₃ は塩化物と反応し, Cl 分を塩化水素 (HCl)としてガスへ放出する⁽⁹⁾という報告があり,得 られた結果は文献での知見と一致する. Ca においては, (5) 式より, CaO と HCl が反応して逆に Cl の付着を 増加させる因子⁽¹³⁾になっていることも確認された.図 より,木質ペレット B は Cl, Total-S, SiO₂ + Al₂O₃, CaO のすべての成分において Cl 分が付着しやすい燃 料性状であり, Cl 分の付着によって灰の付着面積が 広くなっていたと考えられる.これらの結果より, Cl 分の含有量が少なく,かつ S や SiO₂ + Al₂O₃ が多く なるような燃料の選定,または添加剤の混合やほかの バイオマス燃料との混焼が有効になると考えられる.

2KCl (or NaCl)_(g) + SO_{2(g)} + $1/2O_{2(g)}$ + $H_2O_{(g)}$

 \rightarrow K₂SO₄ (or Na₂SO₄)_(s) + 2HCl_(g) \uparrow

 $2\text{KCl}_{(g)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $\rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)}\uparrow \quad \dots \dots \quad (4)$

 $\operatorname{CaO}_{(s)} + 2\operatorname{HCl}_{(g)} \rightarrow \operatorname{CaCl}_{2(s)} + \operatorname{H}_2O_{(g)} \quad \cdots \quad (5)$

4. 付着灰による管材腐食の影響

4.1 目 的

バイオマス燃焼ボイラの伝熱管の付着灰には、石炭燃焼 ボイラに比べてアルカリ塩化物が多く含まれる⁽¹⁴⁾.塩化 物を含む付着灰による材料の高温腐食に関しては、ごみ焼 却ボイラの事例を中心に報告されている⁽¹⁵⁾.しかし、ご み焼却ボイラよりも伝熱管温度が高いバイオマス専焼ボイ ラでは、腐食挙動も異なると考えられる.また、燃焼ガス 組成や付着灰組成は、バイオマスの種類や伝熱管温度に よっても大きく変化する.このため、バイオマス燃焼環境 下での材料の高温腐食特性を評価するには、まず燃焼条件 と付着灰組成の関係を明確にしておく必要がある.そこ で、横型燃焼炉でバイオマスの種類や石炭との混焼比、添 加剤などの条件を変えて灰付着試験を行い、その灰分析結 果を基に試薬を調合した模擬灰を作製して高温腐食試験に 用いることにした.

4.2 試験設備

材料の腐食特性は、電気炉中で試験片を加熱して腐食させる高温腐食試験で評価した.電気炉腐食試験設備の概略を第16図に示す.組成を調整したガスを供給しながら電



第15図 燃料中の灰成分と付着灰中 Cl 濃度の関係 Fig. 15 Relationship of Cl content in a deposit with ash property of biomass fuel



第16図 電気炉腐食試験設備の概略 Fig. 16 Schematic of electrical furnace for corrosion test

気炉により試験片を加熱する構造とした.

評価する材料試験片の表面に模擬灰を塗布したうえで電 気炉内に設置し,ガスを流しながら電気炉中で加熱した高 温腐食試験を行った.途中,模擬灰の再塗布を行いながら 合計 500 時間の加熱を行い,その後試験片の重量減少測 定および断面の顕微鏡観察から各試料の平均侵食深さを計 測した.また各環境の腐食性については,石炭燃焼を模擬 した条件の試験で得られた腐食量に対する腐食量の比で評 価した.

4.3 試験結果および考察

腐食試験結果の一例として,600℃の酸化性ガス雰囲気 下で,バイオマス混焼率などを変えた付着灰条件での, 9%クロム(Cr)鋼の火 STBA28 およびニッケル(Ni)基 合金である Alloy622 被覆材の腐食量の相対比(石炭専焼 模擬条件での火 STBA28 の腐食量を1とした)と灰中 CI 濃度の関係を第17図に示す⁽¹⁶⁾.火 STBA28 材の腐 食量は,灰中 CI 濃度が高いほど大きくなる傾向を示した. 一方,Ni 基合金である Alloy622 被覆材は高い耐食性を 示し,灰中の CI 濃度が高い条件下でも石炭専焼模擬環境 での火 STBA28 より腐食量が小さくなった.この試験結 果から,付着灰中 CI 濃度が高くなるようなバイオマスを 燃焼する場合は腐食量が増大するものの Ni 基合金被覆な どの対策で腐食を抑制できることが分かる.また本結果で は,バイオマス専焼であっても付着灰中の CI 濃度が低い 場合は石炭専焼条件との腐食量の差が小さいことも示して



第17図 600℃における火 STBA28 および Alloy622 被覆材の 腐食量への灰中 Cl 濃度の影響(石炭専焼条件下での 火 STBS28 の腐食量=1)

Fig. 17 Effect of Cl content in a deposit on relative corrosion depth of Ka-STBA28 and Alloy622 overlay at 600°C (Average corrosion depth of Ka-STBA28 with coal ash = 1) いる.

石炭燃焼ボイラで生じる石炭灰腐食は,燃焼ガス中の高 い SO_x 分圧に起因する伝熱管表面での溶融鉄アルカリ硫 酸塩の生成によって生じる⁽¹⁷⁾.これに対してバイオマス 専焼の場合は燃焼ガス中の SO_x 分圧が低いため鉄アルカ リ硫酸塩は生成せず,付着灰中のアルカリ塩化物と硫酸塩 から成る溶融塩の生成やアルカリ塩化物の分解によって生 じた Cl 分による鉄 (Fe), Cr の酸化皮膜の破壊⁽¹⁸⁾が主 な腐食加速機構となると考えられる.

5. 結 言

本書では、バイオマス専焼ボイラに向けた課題の一つで ある灰の付着および腐食に対する取組みを紹介した. 塩素 化合物の凝縮相を主体とした灰付着メカニズムおよびその 対策を明らかにし、その腐食特性およびそのメカニズムを 明らかにした.

バイオマス専焼ボイラは、カーボンニュートラル燃料の ために今後も継続して使用されていくものであり、IHI で は新たなバイオマス燃料などのデータを蓄積して、バイオ マス専焼ボイラの安定運転に資する.また、将来的には、 化学吸収^{(19),(20)}や酸素燃焼⁽²¹⁾による CO₂ 回収技術と 組み合わせ、バイオマス燃料からの CO₂ 回収・利用・貯 留を実現することで、カーボンネガティブの実現にも対応 していく.

2030 年, そして 2050 年に向け脱 CO₂ への取組みが加 速される社会動向のなかで,バイオマスを利用し電気の安 定供給と CO₂ 排出削減に貢献していく.

— 謝 辞 —

本成果のうち,バイオマス混焼率などを変えた灰付着 試験および腐食試験の結果は,国立研究開発法人新エネ ルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務 (JPNP16002)「次世代火力発電等技術開発/次世代火力 発電技術推進事業/石炭火力発電におけるバイオマス利用 拡大技術の先導研究」の結果得られたものです.ここに 記して謝意を表します.

参考文献

 (1) 株式会社 IHI:発電用ボイラの木質バイオマス専焼 化工事を受注,https://www.ihi.co.jp/ihi/all_news/2019/ resources_energy_environment/2019-12-04/index.html, (参照 2021.3.31)

- (2) 田村雅人,渡辺真次,窪田悠祐,駒場健一郎,小 竹直哉,長谷川政裕:木質バイオマス粉砕特性の実 験的評価,火力原子力発電,Vol. 63, No. 2, 2012 年 2月, pp. 109 - 113
- (3) 河西英一,福島 仁,田村雅人,犬伏和之,中田 俊彦:木質バイオマス高比率混焼システムへの挑戦, IHI 技報, Vol. 57, No. 1,2017年3月, pp. 76 - 93
- (4) 茂田潤一,知恵賢二郎:石炭焚ボイラにおける燃
 焼灰の付着挙動,IIC REVIEW, No. 55, 2016 年
 4月, pp. 21 29
- (5) E. Raask : Mineral Impurities in Coal Combustion, Hemisphere Publishing Corporation, (1985.5)
- (6) G. Couch : Understanding Slagging and Fouling during Pf Combustion, IEA Coal Research, (1994.8)
- (7) 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ギング予測指標の構築, 石川島播磨技報, Vol. 45, No. 1, 2005 年 3 月, pp. 36 - 41
- (8) S. V. Loo, and J. Koppejan : The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing, Routledge, (2010.6)
- (9) R. A. Antunes and M. C. L. Oliveira : Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies, Corrosion Science, Vol. 76, (2013. 11), pp. 6 26
- (10) I. Naruse, D. Kamihashira, Khairil, Y. Miyauchi, Y. Kato, T. Yamashita and H. Tominaga : Fundamental ash deposition characteristic in pulverized coal reaction under high temperature conditions, Fuel, Vol. 84, Iss. 4, (2005.3), pp. 405 410
- (11) N. Sato, S. Ueno, E. Ohno, M. Tamura, Y. Ueki, R. Yoshiie and I. Naruse : Effects of mechanical stresses around single tube on ash shedding in pulverized coal combustor, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 37, Iss. 3, (2019), pp. 2 875 2 882
- (12) X. Jin, J. Ye, L. Deng and D. Che : Condensation Behaviors of Potassium during Biomass Combustion, Energy Fuels, Vol. 31, No. 3, (2017.3), pp. 2 951 - 2 958
- (13) Y. Zheng, P. A. Jensen, A. D. Jensen, B. Sander and

H. Junker : Ash transformation during co-firing coal straw, Fuel, Vol. 86, Iss. 7 - 8, (2007. 5), pp. 1008 - 1020

- (14) P. J. Henderson, P. Ljung, T. H. Eriksson, S. B. Westberg, B. Hildenwall, T. Abyhammar : Corrosion Testing of Superheater Steels for Biomass-Fired Boilers and the Effects of Co-Firing with Coal, Advanced Materials for 21st Century Turbine and Power Plant: Proceedings of the Fifth International Charles Parsons Turbine Conference, (2000. 7), pp. 1 094 1 104
- (15)川原雄三,折田寛彦,高橋和義,中川裕二:高効
 率廃棄物発電ボイラ用新耐食合金管の実証試験,鉄
 と鋼, Vol. 87, No. 8, 2001 年 8 月, pp. 544 551
- (16)国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開 発機構:次世代火力発電等技術開発/次世代火力発 電技術推進事業/石炭火力発電におけるバイオマス 利用拡大技術の先導研究 微粉炭焚きボイラ伝熱管 へ付着する多様なバイオマス灰の挙動解明と対策 2018~2019年度成果報告書,2020年2月
- (17) W. Nelson and C. Cain Jr. : Corrosion of Superheaters and Reheaters of Pulverized-Coal-Fired Boilers, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 82, Iss. 3, (1960.7), pp. 194 - 201
- (18) Y. Kawahara : High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment, Corrosion Science, Vol. 44, Iss. 2, (2002. 2), pp. 223 - 245
- (19) 遠藤 巧,鎌田博之,成相健太郎: CO₂ 回収および有効利用技術,エネルギーと動力,2020 年春季号(No. 294), pp. 49 54
- (20) 富田久士:炭素循環型社会実現にむけた CO₂ 回
 収・有効利用技術の開発,火力原子力発電, Vol. 71, No. 4, 2020 年 4 月, pp. 926 930
- (21) C. Spero and T. Yamada : Callide Oxyfuel Project-Final Results, Global CCS Institute, https://www. globalccsinstitute.com/resources/publications-reportsresearch/callide-oxyfuel-project-final-results/, (参照 2021. 3. 31)