

# バイオマス含有灰分の熱挙動・熔融特性

(長崎総合科学大学バイオマス研究室の研究内容②)

## 1 はじめに

バイオマスの熱化学的利用、例えば燃焼やガス化に当って、含有灰分に十分な配慮を必要とすることはいうまでもない。原料バイオマス中の灰分には、アルカリ金属、アルカリ土類金属を含むことが多い。これらは炉内で低融点化合物を生成しやすいため、反応器や伝熱面、配管の汚損、即ちスラギング、ファウリングや材料腐食を生じやすく、ガス化・燃焼操作時の灰の化学成分、熱的挙動はその予測・抑止の観点から必要不可欠な検討項目である。スラギング・ファウリング対策としては、リーチング（温水、酸などによる K などアルカリ灰成分の事前除去）、添加剤使用（カオリン、ドロマイト）、複数バイオマスの混合燃焼などがある。しかしながらその挙動の調査、ひいては対策技術の評価には諸課題がある。分析・評価法（特に、原料中の灰分量、熔融性）が確立していないこと、バイオマスの種類、また部位による差が大きいこと、いろいろのパラメーター（温度、時間）により、灰の状況が大きく変化することなどである。

バイオマスの燃料としての分析法は、JIS 化されておらず、石炭の方法に準じて計測されることが多い。ただし、石炭中の灰分は、地殻の高温・高圧下で長時間処理されたもので、例えば K はカリ長石（融点 1540 度）などの構成元素として取り込まれており、容易に分解しない。一方バイオマス中の K は、生体中では K イオンの形で存在し、空气中で燃焼すれば低温度では相当分は  $K_2CO_3$  の炭酸塩となる（Ca, Na, Mg など同様である）。そして  $K_2CO_3$  は温度上昇によって容易に揮散\*するから、その挙動は石炭の場合とは大きく異なる。

ここでは電気炉および示差熱分析装置、示差熱分析装置を用いて、バイオマス灰中の化学成分の温度による変化を中心に実験調査した結果を述べる。

\*  $K_2CO_3$  の融点は 891℃。また  $CO_2$  への解離圧は、1000℃で 8.3torr というデータがある<sup>1)</sup>（蒸気圧および解離圧の定量についての文献はあるが、精確ではないようである）。なお  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$  の解離圧は、898℃で 1 気圧。

## 2 試験方法

試験用灰として、4 種のバイオマスについて、電気炉を用い、空気雰囲気、600℃で約 6 時間焼成したものを、各 30～50 g 準備した（原サンプル灰）。

蛍光 X 線分析用サンプルは、この原サンプル灰の約 3 g を、空気雰囲気、各設定温度で 1 時間加熱して作成した。蛍光 X 線での測定は、長崎県窯業技術センタに依頼した。サンプルをメノウ乳鉢で粉碎し、プレス加工ののち、Philips 社製の MagiX PRO を用い、Na～U の範囲で測定される。本分析法は、定量性にはやや欠けるが、簡易に多成分が計測できる利点がある。

示差熱分析については、各バイオマスの原サンプル灰約 10mg を用い、空気雰囲気にて段階的に昇温した。具体的には、上記の蛍光 X 線分析と関連させるため、下記操作とした。

常温 → 昇温, 600℃で 30 分保持 → 昇温, 800℃で 60 分保持 → 昇温, 1000℃で 60

分保持→ 昇温, 1250℃で 60 分保持→ 昇温, 1350℃で 30 分保持→ 降温。なお、各温度までの昇温速度は 20℃/分とした。

### 3 試験結果と考察

#### 3.1 蛍光 X 線分析

##### 3.1.1 化学成分の灰化温度による変化

600℃での灰化灰について、含有元素の多い順に列記すると、下表 1 の通りである。主要成分は、スギでは Ca,K, 葦と稲わらでは Si, K, 麦わらは K,Cl,Si であるが、その他多くの少量、微量成分を含んでいる。

表 1 各バイオマス灰の含有元素

	推定含有量が多い順	灰分	Ca 含有量
①スギ	Ca,K,Fe,Si,Mg,Al,P,S,Mn,Sr,Na,Cl,Ti,Zn,Zr,Rb,Ba,Cr,Cu	0.7%	43.2%
② 葦	Si ,K,Cl,S,Ca,P,Na,Mg,Mn,Fe,Zn,Al,Sr,Br,Zr,Cu,Rb	14.1%	3.28%
③稲わら	Si,K,Ca,Cl,P,Mg,Mn,Al,S,Fe,Na,Ti,Zn,Br,Rb,Sr	23.6%	28.2%
④麦わら	K,Cl,Si,Ca,Mg,Na,P,S,Al,Fe,Br,Mn,Sr,Ti,Zn,Cu	18.1%	4.3%

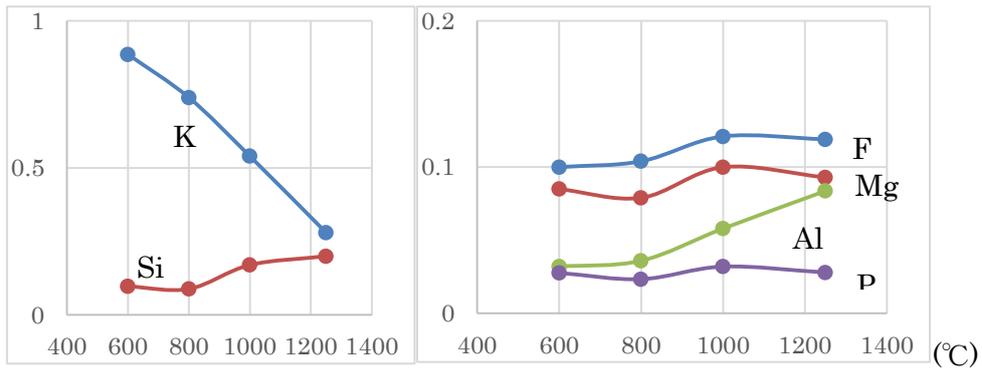
木質バイオマスについての既往文献<sup>2), 3)</sup> にならい、高温度でも変化の少ない Ca を基準に、他の成分の灰化温度による変化を図 1 に示した。各バイオマスの灰分 (dry ベース)、及び欠くサンプル灰の Ca 含有量は、それぞれ表 1 の右欄の通りである (重量%、酸化物換算はしていない)

バイオマス種類によらない共通の傾向として、

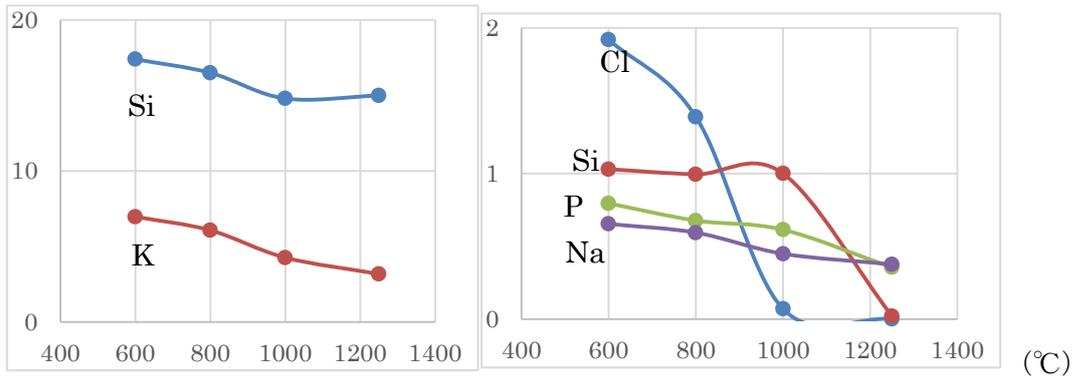
- 1) K および、Cl、S は温度が高くなると、顕著に減少する。
- 2) その他の成分は、上記 3 種に比較すると、増減はあるが、大きくはない。

以上のように 800~1000℃以上の高温度で K および Cl、S は大きな減少がある (ガス側にうつる) ことは、後述するように含有灰分の定量の課題となるのみならず、実用上は、伝熱面の腐食を考える上で重要である。

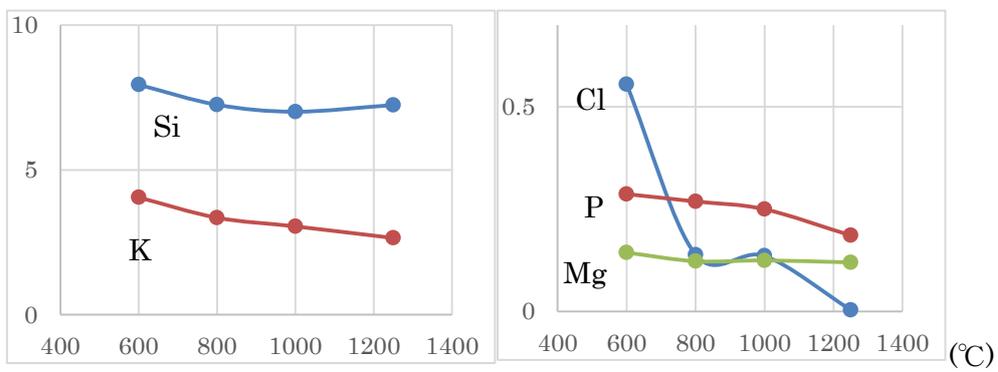
① スギ



② あし



③ 稲わら



④ 麦わら

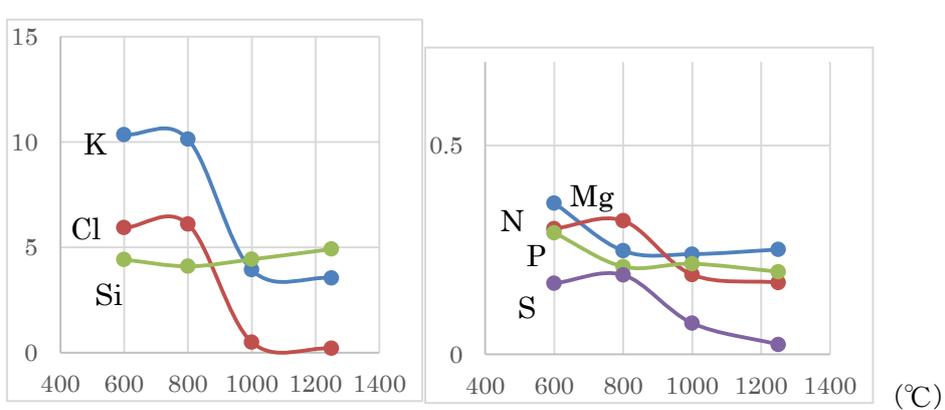


図1 Caを1とした場合の灰中の各元素割合

なお、各バイオマスの外観の変化状況は以下の通りである。

- ①スギ；焼結はするが弱く、1200℃でも溶融しない。
- ②葦；1000℃より焼結が認められるが、1275℃でも溶融はない。
- ③稲わら；800℃で弱い焼結、温度上昇につれその度合いが強くなり、1200℃では半溶融。
- ④麦わら；800℃ですでに半溶融、900℃で全体が固化、1100℃で溶融する。

温度上昇とともにサンプル灰は焼結から軟化・溶融に到るが、その移行は漸次であるから、状況を明確に記述することは難しい。また全体的な外観状況であって、一部に低融点物を生成する可能性もあり、実際使用するバイオマスについては、十分な事前調査が必要である。

実機での灰に起因する問題は、溶融灰による金属腐食を除けば、燃焼の高温度部におけるスラグギング、および後流伝熱面でのファウリングであるが、後者のばあい基本的には、本試験で飛散して減少した K、Cl、S などが主因になる（炭酸塩の分解での CO<sub>2</sub> 減量分は問題ない）。上記の灰の外観の記述は揮散分がなくなった残留物についてであることに留意を要する。

### 3.1.2 灰の化学成分と溶融性について

以下に灰の化学成分溶融性との関係について考察する。

麦わら灰は K と Cl が多く、KCl（融点 770℃）の効果が主因となって、溶融性が高いものと考えられる。P. A. Jensen ら<sup>4)</sup> は、麦わらの熱分解時の K, Cl 分について、その挙動メカニズムを報告してる。実験および平衡計算の検討から得られたモデルは下図 2 のようである。KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のガス側への移行は、700℃以上で生起し、1100℃での主な存在形態は、ガス状の KCl, K, および凝縮体（固体または液体）の K<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub> である。また Cl は 200～400℃（即ち揮発分の離脱時）で、HCl などとしてガス側に移るとしており、今回の結果と矛盾しない。実機に即して言えば、各温度で反応管、伝熱面は図 2 のような環境に曝されるということであり、また 650～800℃では溶融塩腐食に留意すべきということになる。

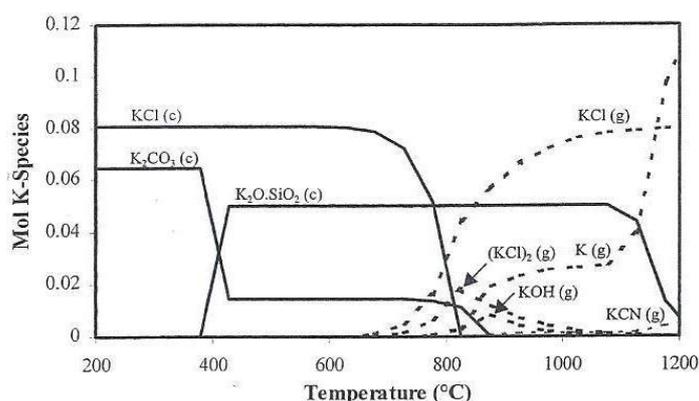


図 2 麦わら中の K, Cl の化学平衡図<sup>4)</sup>

麦わらも含め、今回対象としたバイオマスの主要成分は CaO, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> である。文献<sup>5)</sup>には、木質 56 種、稲わら 7 種、麦わら 12 種、綿わら 6 種の位置が相図と同様な形で示されている（図 3）。これによると、木質は CaO の含有量の幅が広く、かつ K<sub>2</sub>O は他の 2 成

分に比較して少ないこと（すなわち図で左下には存在しない）、それに対して、麦わら、稲わらは Si が多い（すなわち図の右下に集中する）ことが特徴的に示されている。今回の 4 サンプルの 600°C 灰化灰と 1250°C 灰化灰の組成を図中に示した。

また、図中赤の曲線で示されているのは、Morey の相図中<sup>6)</sup>の融点である（この 1930 年の文献には、Ca が 40% 以下の範囲の記述しかないの、木質系には余り応用できない）。今回の 1250°C の灰成分の分析結果からすると、稲わらは 1180°C、麦わらは 900°C（ただしこれは上述のように C1 の影響が大きいように思われる）、葦は 1300°C 以上の融点となるから、他の成分の関与も考えれば、概ね上述した各々の灰の溶融性に対応していると思われる。

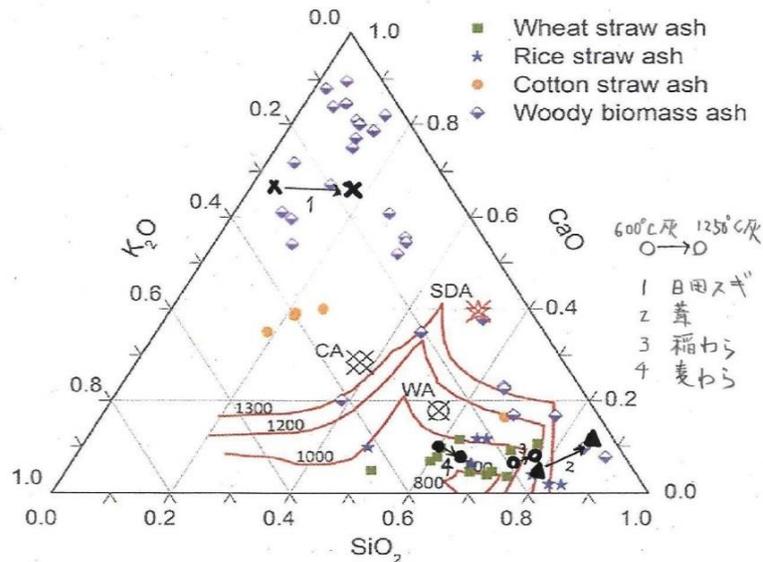


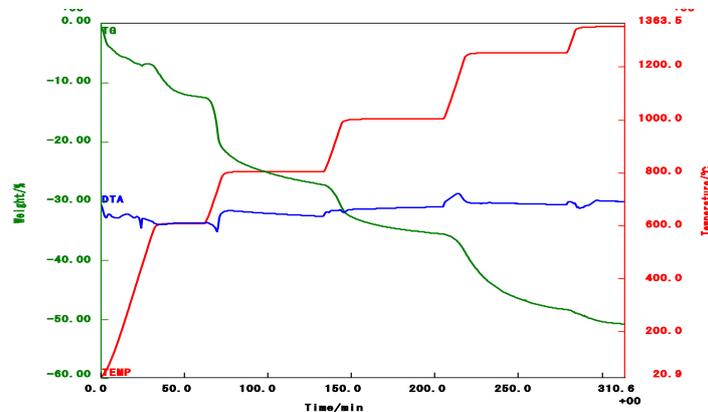
図 3 SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-CaO 系での各バイオマス灰の位置<sup>5)</sup>  
黒記入は今回のサンプルの分析値から

### 3.2 示差熱分析

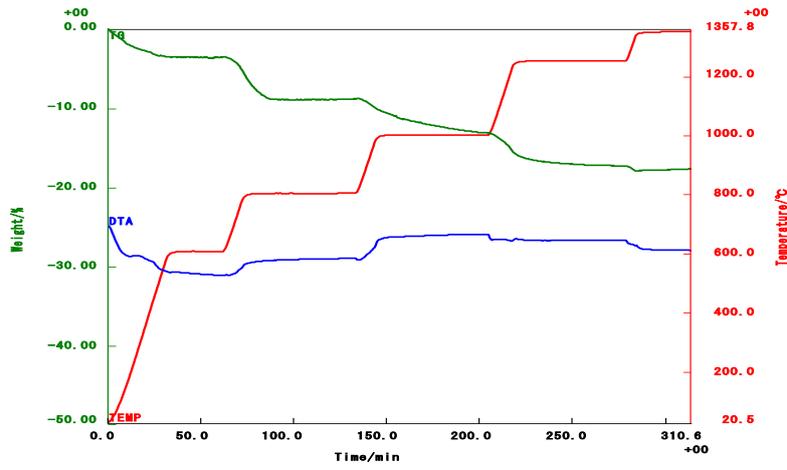
#### 3.2.1 重量減に及ぼす灰化温度の影響

各バイオマス灰について、示差熱分析結果を下図に示す。なお、最終的には 1350°C まで昇温しており、試験後の全てのサンプル灰は溶融していた。

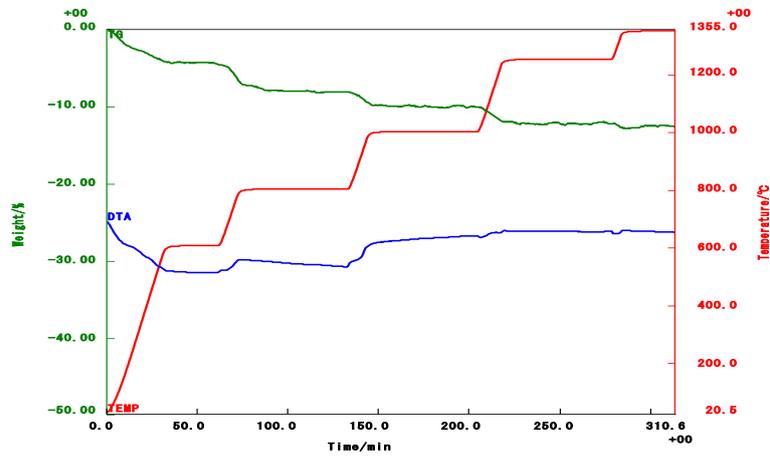
#### ① スギ



②葦



③稲わら



④麦わら

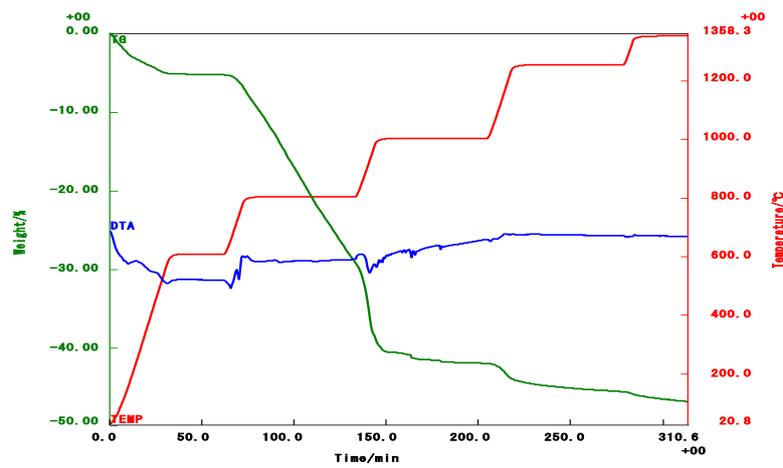


図4 各バイオマス灰の示差熱分析、赤；温度、緑；TG、青；DTA

下表 2 に 600℃を基準に、それからの重量減の割合 (%) を示した。葦、稲わらは比較的安定しており、重量減は少ないが、スギ、麦わらは、いずれも 1250℃では 40%の重量減と極めて大きい。葦、稲わらは、Si が主成分であるに対し、スギは Ca と K、麦わらは K と Cl を主成分とするためであろう。即ち、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$  および Cl 分の揮散、熱分解による重量減が大きいと思われる。

表 2 600℃灰化を基準とした、各灰化温度での重量減少割合\* (%)

	800℃	1000℃	1250℃	1350℃
①スギ	16	25	40	44
②葦	5	9	13	13
③稲わら	3	6	8	8
④麦わら	26	39	42	43

\*図 4 に示されるように設定温度によっては 1 時間保持しても安定化するものばかりではない。

### 3.2.2 灰分量 (工業分析の灰分) について

最初に述べたように、バイオマスについての JIS 規格はなく、現在は各所で試行錯誤の段階である。灰分量については、木質ペレットを対象に、2010 年に欧州で EN 規格が策定されており、将来的には ISO 化されると想定されている。その灰化温度は 550℃であり、JIS の 815℃灰化での測定値より 3~4 割低い値になるとされる<sup>7)</sup>。上記試験でも、木質であるスギは (設定温度は、600℃、800℃とやや異なるが) その傾向にある。

JIS などの規定は、標準化の為、実用上必要不可欠ではあるが (融点などの溶融性も同様である)、実際の灰分の熱的挙動はその数値だけで判断できるものでもない。バイオマス利用者のプロセスに対応する条件での挙動の把握とデータの蓄積が重要である。そのためには、試験方法の具体的な設定、たとえば使用電気炉、磁製皿の仕様、灰化の昇温速度、保持条件 (温度、時間、恒量の判定など) の考慮も必要である。

## 4. 結言

バイオマスの含有灰の化学組成、熱挙動は、ガス化・燃焼プラントの設計・運用に当たって基本的かつ重要な検討事項である。ここでは数種の代表的なバイオマスについて、蛍光 X 線分析装置、示差熱分析装置を用い、その化学成分、熱挙動、溶融性について基礎的な評価を行った。勿論、ここで述べた結果は、まだ断片的な評価にすぎない。バイオマスはその種類によって特性が大きく変わるから、一般性のある知見をえるための労力は多大なものになる。実際には、対象となる個々のバイオマスについて、実際のプラント操作を考慮・反映した詳細な実験・検討が必要不可欠と思われる。

## 5 引用文献

- 1) 小杉、工業化学雑誌、71、1581 (1968)
- 2) Mahendra K. Misra, et al., Biomass and Bioenergy Vol. 4, No. 2, pp. 103-116 (1993)
- 3) 佐野 哲也, 三浦 寛, 古澤 仁美 他木材工業 67、252-257 (2012)
- 4) P. A. Jensen et al., Energy & Fuels, Vol. 14, No. 6, pp. 1280-1285 (2000)

- 5) Yibin Wang, et al., Journal of Cleaner Production, Volume 155, Part 1, 1 July, Pages 164-171 (2017)
- 6) G.W. Morey, F.C. Kracek, N.L. Bowen, J. Soc. Glass Technol., 14, 149 (1930)
- 7) 「木質ペレット品質規格」、一般社団法人 日本木質ペレット協会、平成 23 年 3 月 31 日制定 (改訂平成 29 年 2 月 27 日)

【文責】 長崎総合科学大学 特命教授 村上 信明  
メール [MURAKAMI\\_Nobuaki@Nias.ac.jp](mailto:MURAKAMI_Nobuaki@Nias.ac.jp)

[研究内容へ](#)  
[ホームページトップへ](#)