燃焼・ガス化における灰の挙動

— 1995. 8.18 受理 —

成蹊大学 小島 紀徳, 畢 継誠

1. はじめに

石炭のガス化・燃焼装置において、灰の溶融あるいは焼結は装置性能を決める重要な影響因子と考えられる。例えば灰溶融式のガス化プロセスでは、灰を炉内で行えるかぎり溶融・排出させ、高い炭素転化率を得ることが望ましい。一方、灰の溶融はガス化・燃焼しつつある単一粒子内および粒子同士の、温度に非常に敏感な化学、物理的变化過程である。溶融温度は炭種、操作条件、反応雰囲気、粒子の滞留時間等によって大きく異なることが知られている。燃焼・ガス化の進行と共に一部の灰粒子はフライアッシュとして飛散し、熱交換器、ガス出口管等の壁に付着して、ガス流れを阻害し、熱交換率を低下させ、金属管を腐食する。一部の灰粒子は炉底部の分散板、炉壁に付着して分散板の穴を閉塞させ、送入したガスの経路、分配を変えてしまう。場合によっては、炉の操作が不可能となった、更には事故に至る可能性もある。本稿ではこれらの、ガス化・燃焼炉内の灰の挙動についてまとめた。

2. 灰の形態

石炭中の灰分の成因は次の三つに分類することができる：

- (a) 最初から植物中に含まれていた無機成分
- (b) 植物群の集積過程で混入した周囲の土砂
- (c) 石炭層形成後、地下水、熱水中に溶解して移行した無機成分。

この灰分は無機系物の集合体であり、これらの化合物は単なる混合物として存在している訳ではなく、種々の化合物が合体して特定の鉱物質組成即ち共晶体をつくっている。この共晶体は燃焼・ガス化の温度、圧力および雰囲気ガスによって熱力学的により安定な組成に変わって行く。この変化過程では灰分がいろ

いろな状態、形態として存在している。表1に石炭中に含まれる鉱物質を示す¹⁾。

1.1 灰の相状態²⁾³⁾

燃焼・ガス化装置内では灰は三つの状態で存在する。

(a) 固体灰：灰は高温域で局所的に溶融し、球形、鈍角形或いは不規則な鋭角形粒子になる。反応器の塔上部低温域ではフライアッシュとして存在する。装置の摩耗は主に飛散する固体灰粒子のためである。

(b) 液体灰：灰は完全に溶融して、炉壁に付着、焼結する。ボイラー負荷やガス化炉内の廃熱交換器負荷を低下させる主な原因である。一方、高温ガス化においては溶融した灰は炉壁を覆い、炉壁の損傷を防ぐ役割もする。

(c) 気体灰：相対的な高温区域で蒸発して、低温の壁に冷却、付着する。瞬間的に存在する。

1.2 付着灰の形態³⁾

壁に付着する灰の形態から、三つの種類となる。

(a) 溶融灰：燃焼により蒸発し、燃焼ガスに同伴され、冷却により壁に粘着する灰および高温区域で溶融して直ちに壁に付着する灰である。

(b) 高温粘着灰：対流伝熱面で粘着した灰である。炭種によって組成が違う。内層（壁側）では Na_2O 、 K_2O と SO_3 の含有量が高く、伝熱面（壁）に対する腐食作用がある。内層の灰は主に液体に近い状態であり、外層（炉内側）と壁の間で粘着剤として働いている。外層は組成的にはフライアッシュに近い。

(c) 低温灰：低温区域で、酸露点より低いために凝集した酸、水蒸気とフライアッシュ中の Fe, Na, Ca 等が反応してできた生成物およびフライアッシュ中の揮発成分である。場合によっては壁の金属が酸に腐食されたものもある。腐食は温度、金属の種類と関係す

表1 石炭中の鉱物質¹⁾

主要 鉱 物 質		
珪酸塩(粘土鉱物質)		
	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
	Illite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Chlorite	$(\text{MgFeAl})_5(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Mixed layer	Illite + Kaolinite
	Quartz	SiO_2
炭酸塩	Calcite	CaCO_3
	Dolomite	$\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$
	Ankerite	$\text{Ca}(\text{FeMg})\text{CO}_3$
	Siderite	FeCO_3
	Pyrite	$\text{FeS}_2(\text{cubic})$
二硫化物	Marcasite	$\text{FeS}_2(\text{orthorhombic})$
少 量 鉱 物 質		
硫酸塩	Coquimbite	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	Szomolnokite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
	Anhydrite	CaSO_4
	Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	Plagioclase	$(\text{NaCa})\text{Al}(\text{AlSi})\text{SiO}_8$
長石類	Orthoclase	KAlSi_3O_8
	Sphalerite	ZnS
硫化物	Galena	PbS
	Pyrrhotite	FeS
	Rutile	TiO_2
そ の ほ か		
Bitherite (BaCO_3), Sylvite (KCl), Halite (NaCl), Garnet ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Augite ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), Hornblende ($\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot 4\text{SiO}_2$), Topaz ($(\text{AlF})_2\text{SiO}_4$), Apatite ($9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$), Diaspore ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Zircon (ZrSiO_4), Tourmaline ($\text{H}_9\text{Al}_3(\text{BOH})_2\text{Si}_4\text{O}_{19}$), Epidote ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Lepidocrocite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Biotite ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Prochlorite ($2\text{FeO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Staurolite ($2\text{FeO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Hamatite (Fe_2O_3), Magnetite (Fe_3O_4), Kyanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Penninite ($5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		

る。主に後流装置の配管や熱交換器に見られる。排ガス配管で酸露点以上の高い温度を保持するのは一つの対策である。

3. 燃焼・ガス化における灰の溶融凝集・焼結機構

3.1 一般的性質、機構

灰の溶融凝集・焼結は鉱物質の含有量、組成、粒径分布、雰囲気、操作条件（温度、ガス速度等）と装置

の幾何形状に依存する。灰の壁への付着と焼結は壁の物理的な性状・温度、灰粒子の溶融挙動および付着物と壁表面の熱的、化学的同一性、初期付着物の表面張力²⁾に依存する。一旦灰が付着すると、壁表面の温度の増加と共に、粒子は壁にさらに付着しやすくなる。溶融凝集・焼結は粒子間の粘着部の増大とともに始まり、ついで互いの付着により大きな多孔網状粒子を形成する。時間が経ち、多孔網状粒子は緻密になる。孔の閉塞、粘着部の増大に伴い、元の単一粒子が消失し、結局、連続かつ緻密的なものになる。灰の溶融凝集・焼結の機構は用いる炭種、装置および操作条件に強く依存するが、一般的に以下のように言えよう^{1)~7)}。

1) 部分溶融：灰粒子の表面で液相が出現することにより焼結する。液相の粘度は灰の組成と温度の関数となり、ある温度以上で凝集が発生する。Na, S, Clを多く含む灰粒子には部分溶融が発生しやすい。褐炭あるいはNa含有量が大きい石炭はこの機構に属する。

2) 粘性液相による部分溶融あるいは粘性流焼結：主に珪酸塩系に対する溶融機構である。高粘度の液体相は固化温度以上で形成される。粘度が高いため、温度が固化温度以下に下っても、その液体相はガラス相として保持される（過冷却）。ガラス相の粘度と時間が粘結部の形成に影響を与える。瀝青炭あるいは温度が800-900℃の流動層燃焼の場合はこの種の焼結機構に従うことが多い。

3) 気固反応：気相にある物質と灰の中にある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。例として、石炭中に含まれているCaOは気相中のSO₂、CO₂と反応して、硬くかつ緻密的な固体（凝集物）を形成する。石灰石を用いて脱硫する時にこの機構に従う場合が多い。

4) 無機成分の変形：高温で燃焼・ガス化に伴い蒸発した無機成分（アルカリなど）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、粒子同士を焼結させる。粒子表面での粘性粒子の割合（あるいは厚さ）が大きくなると粒子の溶融・焼結速度は速くなる。粘性粒子の割合は灰の粒径、相状態、温度、ガス流速等の関数となる。植物に元来含まれていた鉱物質の変化は、チャーの燃焼状況にも依存する。

高温(>1200 K)での付着物の強度の増加は粘性流焼結が主な原因であるのに対し、低温(<1200 K)では蒸発した物質の析出と気固反応が主な原因である。高温では珪酸塩液体が焼結物の粘結剤となるが、低温では硫酸塩相がその役割を果たす。

灰の形成においては、数分の1秒の内に、温度上昇

と共に、脱水、脱水酸、格子崩壊と相遷移の過程を経るが、灰のガラス化と軟化はこの過程が完了する前に生じることもある。

3.2 微粉炭燃焼，流動層燃焼

表 2 に微粉炭燃焼ボイラーの過熱器壁に付着した灰の組成の例を示す³⁾。外側と内側とでは灰組成のうち Na_2O , K_2O と SO_3 の含有量がかなり異なることが分かる。

微粉炭を燃焼させる場合、フライアッシュの粒径分布には常に二つのピークがある²⁾。一つは燃焼と共に縮小、破碎した粒子で相対的に大きく、一つは蒸発・凝縮からなる粒子で、Ca, Fe 濃度が高い場合が多い⁸⁾。蒸発により生成した粒子は粒子同士間、他の粒子表面と装置壁表面に粘着する¹⁾。大部分の非蒸発分の鉱物質はチャー粒子中に残っており、揮発分となるものはわずかである²⁾。

Basu ら⁹⁾ は石炭粒子の溶融は小さい粒子から始まると観察した。これは小さい粒子が相対的に大きい表面積を有するためと説明した。石炭流動層燃焼においては流動化開始速度より高いガス流速でも流動化しないことがあり、層温に影響される。クリンカー生成により突然局所的な温度上昇が生じる。

3.3 流動層ガス化

流動層ガス化炉での灰溶融機構について、Squires ら⁹⁾ は高温の石炭粒子の表面で、灰の蓄積により石炭中の鉱物質の表面張力が高くなり、毛細管作用により灰粒子が溶融すると推測した。後に Saxena⁹⁾ は燃焼している石炭粒子の内部で高温となることにより石炭内の鉱物質が熔けるとの説を提出した。

Williamson ら¹⁰⁾ は流動層ガス化炉内の灰溶融機構

を以下のように述べた。石英を除く石炭中に含まれる鉱物質の大部分は高温で迅速に分解する。表面が溶けた二つ以上の粒子は衝突、粘結し、そして粒子間に結合部を形成し、灰が溶融する。溶融した灰中では化学反応の進行とともに共融体液相を生成する。液相あるいは粘性流の拡散により粒子間の接触面積が拡大し、灰の溶融を促進する。温度の上昇とともにこのような過程は激しくなり、層全体が溶融、焼結する。スパウトあるいはジェットング流動層ガス化炉ではジェットの存在により、粒子の循環が速くなるため、弱く粘着している粒子は解離する。

前述のように突然の局所的な温度上昇はクリンカー生成の指標となる。筆者らの研究室でもガス化炉内での局所温度の測定により同様な現象を観察した。中国科学院山西石炭化学研究所でのパイロットプラントジェットング灰溶融流動層ガス化炉の操作経験によると、クリンカー生成の初期には流速の増大により流動層の再操作ができるが、層全体でクリンカーを生じると、操作が不可能になる。

笠岡ら¹¹⁾ の 4 種類の石炭の CO_2 ガス化の活性化エネルギーの考察によると、活性化エネルギーは 800～1000℃ の間で大きく、1000℃ から灰分溶融する直前の 1300℃ までの間は低く、灰分溶融する高温域 (1300-1400℃) で再び大きくなる。平戸ら¹²⁾ によれば温度上昇とともに灰は固相 (不粘着) → スラリー状 (粘着) → 液相 (不粘着) の過程をたどる。両者の観察より、粘着した灰は炭素質と反応ガスとを遮断し、チャー表面の反応活性が失われて、活性化エネルギーおよび反応速度が急激に低下するものと考えられる。

小山ら¹³⁾ は気流層石炭ガス化炉中の飛散灰の付着挙動および付着灰の剥離に関し、壁温度を調べた。壁の温度によって灰の形態が三つの種類に特徴づけられた (表 3)。壁面温度が低いほど付着灰を剥離しやすい。しかし、同じ研究グループの植田ら¹⁴⁾ は灰の圧縮強度の変化を考察した結果により、灰の中にチャー粒子が存在すると、灰は焼結し難くなると観察した。小山らの実験では試料として粉末スラグを用いたが、実際の石炭中の灰の生成履歴と同じかどうかは検証す

表 2 ボイラー過熱器壁に付着した灰の組成例³⁾

組 成 (wt%)	フ ラ イ ア ッ シュ	外側付着灰	内側付着灰
SiO_2	37.4	36.2	15.8
Al_2O_3	15.3	12.9	9.0
Fe_2O_3	20.8	19.9	11.8
TiO_2	1.0	1.1	0.5
CaO	5.2	9.1	3.9
MgO	0.9	1.0	0.3
Na_2O	3.8	4.3	5.9
K_2O	2.7	2.4	9.0
SO_3	9.6	13.1	43.0
その他	3.3	0.0	0.0

表 3 気流層ガス化炉壁に付着した灰の形態¹⁵⁾

付着形態	壁 温 (冷却方式)K	剥離度合い	表面状態 (SEMより)
固化スラグ	～1670 (なし)	難	非球状、鋭角
塊状灰	～1000 (空冷)	易	球状と非球状
粉状灰	～ 550 (油、水冷)	極易	主に球状

べきであろう。飛散スラグを冷却することは飛散スラグによる閉塞防止の基本である¹⁵⁾が、炉材、コストと熱利用率等の面から考えると、簡単な問題ではない。

表3にあるように固化スラグは剥離しにくく、強制的に剥離させると、壁に浸透した痕跡が観察された¹³⁾。この現象は付着した灰と壁の反応を示唆する。

前述のように²⁾、付着した灰と伝熱面の熱膨張係数と近い、あるいは化学的な同一性により付着灰と伝熱面の間に化学的反応が起こると、剥離し難くなる。例えば、ガラス中の鉄の含有量は多くなるとこのような反応が生じ易い。壁面の素材の影響は文献に詳しい³⁾。

4. 灰の溶融に対する化合物の影響

灰の溶融、凝集、蓄集と腐食に大きな影響を与える元素として、Na, Ca, Fe, S, Si, Al 等が挙げられる。各元素の影響をそれぞれ述べる。

4.1 アルカリ金属化合物の影響

石炭中に含まれているアルカリ金属元素等（主にNa, K, Ca）は通常、有機物中で酸素と結合している。一部は水溶の無機塩としても存在する。アルカリ金属元素および化合物は低品位炭中に比較的多く含まれ、有機物中に多く含まれるのに対し、高品位炭中では無機元素は主に鉱物質中に含まれている¹⁾。

アルカリ性鉱物質を多く含む灰は溶融しやすく、融点、沸点が低いため、壁に付着する。アルカリ金属化合物は高温で、酸化物、水酸化物、塩化物と硫酸化物の蒸気になる。特にNaは珪酸塩粒子の表面で、珪酸塩と反応してガラス状の低温共融体になりやすい²⁾³⁾。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℃)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、含有量が5-10%の間では壁への灰の粘着量は指数的に増加する³⁾。褐炭のSEM/EDX分析によると、Naは主にS, Clと結合するのに対し、Kは主に珪素と結合する⁵⁾。

石灰石の添加は溶融点を変える効果がある。劉¹⁵⁾はイリ石（Kを主に含む）を添加することにより、灰の融点が低下することを実験で明らかにした。林ら⁷⁾は気流層ガス化炉の中に石灰石を石炭と同時に送入し、CaOの含有率が0.37の場合で260℃の融点低下を観察した。さらに、石灰石を添加することによる融点の低下を平戸ら¹⁹⁾が提出した共晶体溶融機構で説明した。Skrifvarsら⁴⁾の研究ではCaOの添加により、焼結温

度は無添加と比べて300℃の差が見られた。

しかし石灰の添加による灰融点の低下には限界がある³⁾¹²⁾。この限界はCaOの含有率で0.3~0.4の間にあり、これを越えると融点は急激に上昇する³⁾。アルカリ化合物の総含有量(Fe₂O₃ + CaO + MgO + Na₂O + K₂O)が36%以上になると灰の融点が逆に上昇する。塩素の灰に対する影響はK, Naの影響と似ている。原因として通常、塩素はK, Naの化合物とともに存在することが考えられる³⁾。

4.2 鉄の形態の影響

鉄は灰溶融に対し最も影響を与える元素の一つである。鉄の化合物は石炭中に主にFeS₂, FeSとFeCO₃の形態で存在する。瀝青炭中で鉄は主にFeS₂として存在する。瀝青炭を用いる場合では鉄は灰の溶融にとって主要な役割を演じる¹⁾。

鉄の化合物は雰囲気によって異なる。酸化雰囲気中では

還元雰囲気中では

の反応が生じる。FeSの酸化反応は遅いため、FeSとFeOの形態として存在することが多い。FeSは融点が低く、FeOと結合すると更に融点の低い共融体(～940℃)を形成する。アルカリ金属と結合すると、表4³⁾に示すように低融点のNa₂S-FeSの共晶体を形成するため、特に注意を払うべきである。FeOもSiO₂とともに低温共融体FeSiO₃(1140℃)を生成する。FeOとFeSは輻射伝熱部での焼結物の生成に重要な

表4 鉄を含む化合物と融点³⁾

化 合 物	融 点 ℃
CaO・Fe ₂ O ₃	1205
CaO・FeO	1133
Ca・SiO ₂	1436
Na ₂ S・FeS	640
FeS・FeO	940
Al ₂ O ₃ ・SiO ₂ +2FeO・SiO ₂ +SiO ₂	1000-1100
2FeO・SiO ₂ +FeO	1175
2FeO・SiO ₂ +SiO ₂	1180
CaO・FeO+CaO・Al ₂ O ₃	1200
CaO・FeO・SiO ₂ +CaSiO ₃	1093
CaO・FeO・SiO ₂ ・MgO	1047
SiO ₂ ・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃	1073

役割を果たすと報告されている²⁾。FeO-SiO₂-Al₂O₃の三元状態図から、低融点の共晶体は純FeO近傍で生成する¹⁾。劉¹⁵⁾は灰溶融に対して、FeOはCaOよりもむしろ主に液相を生成する原因物質であり、FeO-Al₂O₃-SiO₂共融体の融点はFeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂共融体の融点より低いと報告した。二価の鉄はガラスを軟化させるが、三価鉄は強化させる役割を有する²⁾。

IGT¹⁸⁾での流動層ガス化の研究により、灰中のFeS, Fe, Fe₂O₃, Fe₃O₄の含有率は炭素転化率の増加とともに増加することが報告された。鉄含有率の高い炭は還元雰囲気中で溶融しやすいことが知られている。硫黄の含有率が高い石炭は通常、鉄の含有率も高い。石炭中のFeS₂はチャーに包まれているため、FeS₂の反応は炭素転化率に制御されると考えられが、酸化雰囲気でも還元雰囲気でも400℃付近の低温で二価となり、灰の粘度を低下させる¹⁰⁾。

粒子表面の焼結状態の分析をICP, SEM, EDXにより行ったところ、Fe-S-Oを含む化合物とFe(AISiO₄)は粒子同士間の粘結に重要な役割を果たしていることが示された¹⁰⁾。洗炭により、石英と粘土の量を減らすことできるが、鉄の量は多くなる¹⁰⁾こともあるようである。

4.3 硫黄含有量の影響

石炭中の揮発性硫黄は通常Naと結合して低融点の化合物を生成する。灰中のNaの含有量によって異なるものの、10-40%の硫黄は、フライアッシュ中で低融点化合物として存在する³⁾。その低融点化合物は揮発し、飛び出し、チューブの壁に付着することが多い。一方、FeS₂から放出したSO₂, SO₃はアルカリ金属と反応し、低融点のNa₂SO₄(820℃)とK₂SO₄(1075℃)を形成する。局所的にSO₃濃度が高ければ、さらに低融点化合物であるK₂S₂O₇(400℃)とNa₂S₂O₇(300℃)を生成する¹⁾。しかし、1400K以上になるとSO₃は熱力学的に不安定になるため、寄与は少なくなる²⁾。

表5には硫黄化合物の融点を示す³⁾。この表から、硫黄のK, Na, Ca, Fe, Alとの化合物は皆低融点のものであることがわかる。特にNaCl-Na₂SO₄共晶体は620℃付近で液相となる。前述したように灰溶融の機構および石灰の添加による灰融点の低下を考えると、脱硫に対する影響を以下のように考えることができる。即ち、アルカリ化合物、硫黄化合物とフラックスの添加により、先に生成した低融点の灰はチャー、石灰の表面で付着、溶融・焼結し、チャーと石灰の孔を閉塞

表5 硫黄化合物と融点³⁾

化 合 物	融点 ℃
K ₃ Fe(SO ₄) ₃	618
K ₃ Al(SO ₄) ₃	654
KFe(SO ₄) ₂	693
Na ₃ Fe(SO ₄) ₃	623
Na ₃ Al(SO ₄) ₃	646
NaFe(SO ₄) ₂	690
Na ₂ SO ₄ ·NaCl	625
Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄	918
Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ ·K ₂ SO ₄	845-933
CaS·CaSO ₄	850

して脱硫率を低下させる。従って、炉内脱硫プロセスを設計する時にこのような灰生成機構の可能性を考慮すべきと思われる。IGTの実験研究結果でも、脱硫によるこのような問題が報告されている¹⁹⁾。硫黄化合物と灰とは830K付近で最も反応しやすく、灰中のアルカリ酸化物の量に依存する²⁾。

4.4 珪酸塩とアルミニウム化合物の影響

顕微鏡観察によると、珪酸塩化合物はアルカリ化合物と異なり、極めて細かい粒子で壁に付着する。石英の融点(1700℃)は相当高いが、珪酸塩化合物の共融体の融点は低いものも多い。表6³⁾には珪酸塩および珪酸塩共融体の融点を示す。

筆者ら²⁰⁾はX線回折により石英の含有量が石炭粒子内の最高温度の上昇とともに直線的に減少し、ある温度に至ると石英が見られなくなり、灰層のガラス化

表6 珪酸塩および珪酸塩の共融体の融点³⁾

化 合 物	融点 ℃
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·CaO	1165-1260
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	1073
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·K ₂ O	750
SiO ₂ ·CaO·Na ₂ O	720
SiO ₂ ·CaO·K ₂ O	710
CaO·FeO·SiO ₂	1093
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1850
CaO·Al ₂ O ₃	1500
CaO·SiO ₂	1540
FeO·SiO ₂	1065
CaO·FeO·SiO ₂	1100
Na ₄ SiO ₄	1018
SiS	940
FeSiO ₃	1550
CaSiO ₂	1540

を意味すると観測した。1000℃以上になると石英はアルミノシリケート熔融物に溶解する¹⁾。灰の形成過程で外部から流入した鉱物中の石英はアルカリ蒸気が存在する雰囲気中で反応性が激しくなる。

Al-Si 系の添加物は温度によって灰溶解を阻害することも促進することもある⁴⁾。IGT によれば、炭種によって大きい差があるが、Fe と Ca を含む化合物が珪酸化合物と反応して生成した灰は流動性が悪く、操作性に大きな影響を与える²¹⁾。SiO₂/Al₂O₃ 比が小さいほど、結晶体の量が増加し、非ニュートン流体になり、また灰の融点が増加する²¹⁾。Al₂O₃ の含有率が 15% 以上になると融点が増加する。36% 以上になるとほかの物質の含有量にかかわらず融点が 1500℃ 以上になる³⁾。

5. 灰の熔融凝集・焼結の研究に関する留意点

以上述べたように、灰の熔融・焼結に及ぼす温度、組成の影響は色々見られるが、最終的には特に粘度への影響としてまとめられよう。粘度は温度に対しほぼ指数関数的関係を示す³⁾²¹⁾。流動層においては灰の熔融開始粘度と完全に溶解した粘度に対応する温度がわかれば、流速の影響を考慮して操作温度範囲を定めることができよう。流動層燃焼の場合、炭種によって粘度は 10⁶–10⁸ Pa・s の間の値をとり、粒子同士凝集が生じる臨界粘度範囲に対応すると考えられる⁴⁾。粘度が 10⁵–10⁹ Pa・s のときに粒子同士の凝集が生じるとの報告もある³⁾。前述のようにアルカリ性酸化物 (Fe₂O₃ + CaO + MgO + Na₂O + K₂O) の酸性酸化物 (SiO₂ + Al₂O₃ + TiO₂) に対する比が高くなると灰の粘度が低くなる³⁾。灰の付着を研究する時、スラグを冷却しながら付着の状態を観察する実験も報告されている¹³⁾が、灰の粘度は昇温中と降温中でそれぞれ異なる可能性もある³⁾。

灰の熱伝導係数は一般的に低く (1.0 W/m・K)、従って、灰中の温度勾配は 100℃/mm に達することがある。1000℃ 以下では温度の上昇とともに 1.0 W/m・K まで増加するのに対して 1000℃ から 1500℃ の間では 2.0 W/m・K までほぼ直線的に増加する³⁾。

流動層を用いる実際の燃焼・ガス化過程で生成する灰の組成はマッフル炉で分析した灰 (灰化灰あるいは実験室灰) の組成と異なる。従って、灰の変形、軟化と流動温度も違う。特にナトリウムの含有量多い灰においてこの差がかなり大きい。原因として³⁾、(a) 温度変化の違い、(b) 雰囲気の違い、(c) クリンカー粒子の偏析から、組成が均一ではない (例えば、FeS₂

は密度 5 前後)、(d) 加熱される時間の違い、(e) 液体スラグの場合、耐火材料との反応、などが挙げられる。

例えば、灰化灰をつくるとき、灰化灰の生成速度は遅く、石炭中から放出した SO₃ と O₂ を徐々に吸収する。流速が高い微粉炭ボイラー中の灰では、このようなことは殆ど生じない¹⁾。ボイラー中では、灰化灰の融点より 400℃ も低い時でも、半分の灰が熔けることさえある。

林ら¹⁶⁾によれば、前述のガス化における活性化エネルギーを大きく変化させる温度 (特異温度) も、JIS 法による測定した灰分の軟化点より 200℃ 程度低い。Skrifvars ら⁴⁾は、褐炭を用いた FBC の研究により、熔融し始める温度は灰化灰の温度に比べて 600℃ 低いと報告した。植田ら¹⁴⁾の報告によると、スラグ粉の焼結開始温度は灰化灰の軟化点より約 500℃ 低い。

これらの実験結果から、実際の反応装置中の灰の溶解は低温から見られることがわかる。ボイラー、ガス化炉内の、伝熱面積、操作条件も影響を与えるものと考えられる。

灰粒子の組成は粒径によって大きく異なる。従って、灰化灰による平均組成は単一粒子の組成のばらつきを反映できない¹⁾²⁾ ことにも留意する必要がある。含有鉱物質の由来の違いによる粒径、形態の違い、および燃焼・ガス化に伴う鉱物質間の反応にも考慮する必要がある¹⁾。微粉炭燃焼では、Ca, Na, S と、Si, Al とでは含有率の粒径依存性は異なる³⁾。一方、流動層ガス化炉の実験結果によると、粒径の減少とともに SiO₂, Al₂O₃ の含有率は少なくなるのに対し、Fe₂O₃ の含有率は多くなるとの報告¹⁰⁾もある。石炭中の水分、揮発分含有率は燃焼性状や火炎の温度にも影響され、従って、灰溶解の挙動にも影響を与える。

ボイラー中での温度、組成の測定、燃焼の詳細を把握することは困難であり、灰挙動を精確に予想することは難しい。特に灰の形成過程における様々な中間物間の物理・化学的な相互作用は不明点が多い。ガスの放出により、単一粒子内外での局所的雰囲気は炉内の平均雰囲気と異なるので、灰の変化が複雑になる。

6. まとめ

炭種によって灰溶解凝集・焼結機構は大きく異なる。灰中の元素、化合物の種類、形態、量、熱履歴および雰囲気は灰の溶解挙動に影響を与える。アルカリ、鉄の化合物を多く含む灰は融点が高い。石灰石の添加による脱硫の場合には粒子表面での灰と石灰石の反応、溶解・焼結による孔の閉塞に注意すべきである。灰化

灰の融点は、実際の燃焼・ガス化装置中での灰融点と大きい差がある。装置を設計する時に炭素転化率、脱硫率と灰の挙動を同時に考慮すべきである。などが結論として言えよう。灰中の化合物の気・液・固反応速度の測定例も少なく、特に加圧下での灰の溶融凝集・焼結の研究はほとんどなされていないと言える。

何が単一灰粒子の粒径と組成を決定するのか、何が灰の壁への付着を制御するのか、操作条件と炉の形がいかに関与し灰の生成と付着過程に影響を与えるのか、等々、燃焼・ガス化装置の最適設計・操作のために、今後さらに詳細に検討する必要がある。

文 献

- 1) IEA Coal research, Understanding slagging and fouling during pf combustion, Chapter 3, August (1994)
- 2) Smoot, L.D., Fundamentals of coal combustion, Chapter 4, Elsevier (1993)
- 3) 岑 可法, 樊 建人, 池 作和, 沈 珞嬋, ボイラーと熱交換器における灰の蓄積, 焼結, 摩耗と腐食の防止の原理と計算, 科学出版社(1994)
- 4) Skrifvars, B.J., Hupa, M., Hiltunen, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1026 (1992)
- 5) Skrifvars, B.J., Hupa, M., Backman, R., Hiltunen, M., *Fuel*, 73 (2), 171 (1994)
- 6) Arastoopour, H., C.S. Huang and S.A. Weil, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (11), 3063 (1988)
- 7) 林 石英, 松田仁樹, 架谷昌信, 平戸瑞穂, 日本エネルギー学会誌, 74 (6), 394 (1995)
- 8) 岡崎 健, 高橋義孝, 第30回燃焼シンポジウム, 名古屋, 565 (1992)
- 9) Basu, P. and Sarka, A., *Fuel*, 62 (8), 924 (1983)
- 10) Williamson, J., S.S. West and M.K. Laughlin, *Fuel*, 73 (7), 1039 (1994)
- 11) 笠岡成光, 阪田祐作, 童 楚良, 燃協誌, 62, 335 (1983)
- 12) 平戸瑞穂, 石炭の高温ガス化とガス化発電技術, 第二章, アイピーシー (1994)
- 13) 小山俊太郎, 田中真二, 植田昭雄, 吉田信夫, 日本エネルギー学会誌, 74 (4), 221 (1995)
- 14) 植田昭雄, 木田栄次, 小山俊太郎, 橋本涼一, 日本エネルギー学会誌, 74 (6), 387 (1995)
- 15) 劉 新兵, 煤化工, 1, 31 (1993)
- 16) 林 石英, 二宮善彦, 平戸瑞穂, 日本エネルギー学会誌, 71, 272 (1992)
- 17) 平戸瑞穂, 二宮善彦, 佐藤 玲, 燃協誌, 65 (8), 670 (1986)
- 18) Babu, S. P., DOE Rep. for 1984-1986, DE-AC21-84 MC21313, 1986
- 19) Liu, X.M., Patel, J.G., 煤炭訳集, 4, 1 (1985)
- 20) 小島紀徳, 清水忠明, 國井大蔵, 古沢健彦, 燃協誌, 65 (3), 194 (1986)
- 21) Carty, R.H., DOE Rep. for 1987-1989, DE-AC-21-87 MC23283, 1989

Behaviors of Coal Ash in Combustion and Gasification Processes

Toshinori KOJIMA and Jicheng Bi

(Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Engineering, Seikei University)

SYNOPSIS : — Ash formation mechanisms are summarized for combustion and gasification processes in this review. The effects of elements such as Na, S, Fe, Si, Al and the corresponding compounds contained in ash on the ash melting, sintering or agglomeration and slagging are discussed. Some attentions are emphasized in investigating the ash behaviors in combustion and gasification processes.

Key Words

Coal combustion, Coal gasification, Ash transformation mechanism, Ash composition