

多様な廃棄物の高効率燃焼に向けた灰粒子の付着現象解明

東京農工大学 大学院グローバルイノベーション研究院 助教 堀口 元規
(2022年4月より 産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門
エネルギー触媒技術グループ 研究員)

1. 緒言

ごみや汚泥などの廃棄物は人間の生活や産業活動から排出されるものであり、人間が存在する限り永久的に産生されるであろう。現代では、廃棄物の処分量を減らすために焼却処分されることが多い。廃棄物の焼却技術は現代社会に欠かすことができない重要な技術である。廃棄物は有機物から成る可燃成分と、無機物・鉱物から成る不燃成分から構成される。このうち不燃成分は焼却過程で灰粒子となり、回収される。この灰粒子が焼却プラントの内部に付着し成長して大きな付着層(スケール)を形成し、プラント運転上の様々なトラブルを引き起こすことが知られている¹。例えば焼却により生じた熱エネルギーを回収するための熱回収ユニット(伝熱管)上で形成された付着層は熱エネルギーの回収を妨げ、大きなエネルギーロスを招く。省エネが叫ばれる現代では非常に深刻な問題である。また、廃棄物処理によく用いられる流動層燃焼方式では、流動媒体へ灰粒子が付着して大塊が形成し、流動化停止や配管閉塞に伴う運転停止が発生する。運転がストップすると廃棄物処理が滞り公衆衛生上の問題にまで波及する。灰粒子の付着性を制御してこれらトラブルの発生を防止することで、安定かつ高効率な廃棄物燃焼を実現できる。

灰粒子が高温条件で付着性増加する主たる要因は、粒子表面が熔融するためと考えられている。熔融にともない、図 1(a)に示すように粒子間を液体が架橋し、粒子間に引力が発生する。この現象は廃棄物の燃焼灰だけでなく、石炭やバイオマスの燃焼灰でも起こることがある現象で、特に石炭灰については多くの研究がなされてきた²。図 1(b)は石炭灰粒子の 900°C加熱前後の形態変化を観察した FE-SEM 像であり、加熱により粒子表面が熔融したことが示唆される³。熔融の原因成分は、Na や K であるとされている。これらアルカリ金属は、多くの灰粒子に含まれる Si と化合物(共晶物)を形成する。その融点がプラントの運転温度(500-1000°C)とオーバーラップしているため、灰粒子はプラント内部で熔融し、付着を引き起こす⁴。

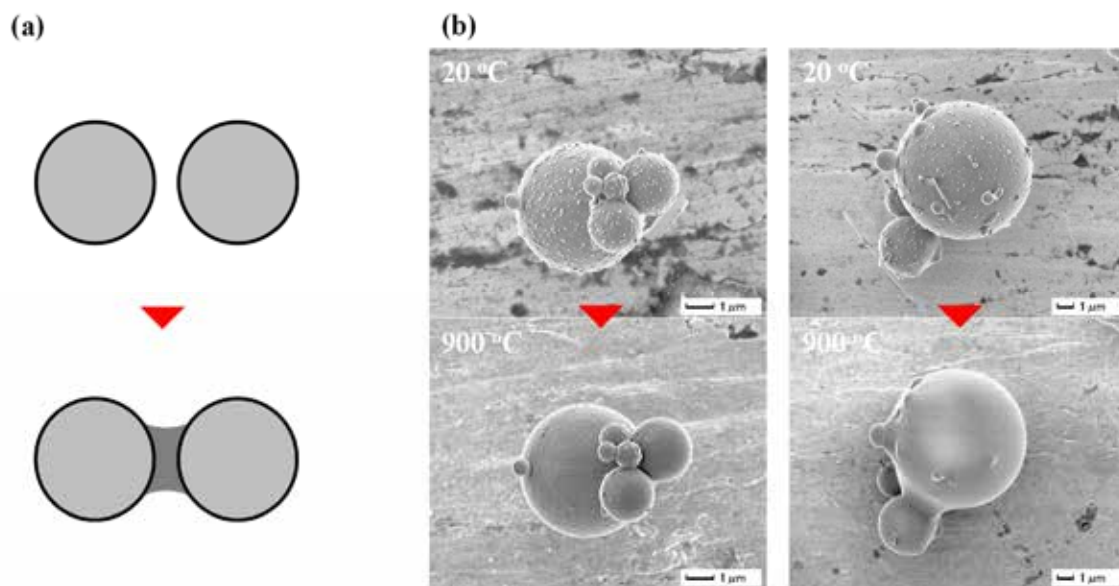


図1 溶融に伴う灰付着現象の概要

(a) 粒子間の液架橋の模式図, (b) 石炭灰粒子の 900°C 熱処理前後の形態変化

灰付着を抑制するための手法の 1 つに、薬剤の添加がある。これは、薬剤成分と灰粒子の反応により、灰粒子中の融点が高い成分を、融点が高い成分に変えることで、溶融を抑制する効果を想定している。実際、多くの効果的な薬剤が開発されている⁵。ただし、灰付着は非常にセンシティブな現象で、燃料の性状が変化すると灰付着性が変化し、それに伴ってこれまで効果を示していた薬剤が効果を発揮しなくなることがある。最悪の場合、薬剤がかえって付着を深刻化させてしまうこともある。そのため、付着抑制のための方法論を構築していくためには、付着要因を緻密に理解したうえで、適切な付着抑制技術を確立していくことが必要であり、産業界からのニーズがある。特に廃棄物燃焼灰の性質は多様で、化学組成など灰の性質と付着性の関係を把握するところから取り組むべきトピックスとなっている。

我々の研究グループでは、そのような観点で灰付着現象に関する研究に取り組んできた。まず、付着要因の緻密な理解のために、灰粒子の付着性を模擬しつつも組成を単純化したモデル化合物(モデル灰)を合成し、組成が付着性に与える影響を評価した⁶。アルカリ金属-SiO₂系で評価した結果、アルカリ金属濃度が 1.5wt%程度までの低濃度域では付着性が濃度依存的に増加するが、それ以上の高濃度領域では付着性がほぼ頭打ちになることを確認した。少量のアルカリ金属が、付着性の増加に寄与していることを確認できた。続いて付着抑制技術の確立であるが、Al 成分を添加することで、アルカリ金属由来の低融点化合物が形成されにくくなることを、熱力学平衡計算により確認した。そこで、高い反応性を有する Al₂O₃ ナノ粒子を灰粒子に添加し、付着性を評価した。その結果、付着性の大幅な低下を確認できた。アルカリ金属由来の付着性増加はアルミナナノ粒子を薬剤として用いる

ことによって効果的に抑制できることを明らかにした^{3,6}。一方で、アルミナナノ粒子は薬剤として大規模プラントで用いるには高価かつハンドリングに難があるため、アルミナナノ粒子と同等の効果を有する安価かつ容易にハンドリングできる薬剤の開発が求められる。

本研究では、廃棄物由来の灰粒子の付着現象を理解し、制御することを大目標とする。そのために、まずは廃棄物燃焼灰の特性を模擬した、化学組成がシンプルな系を設計する。これを用いて、経済的かつ効果的な付着性制御手法を確立する。これにより、廃棄物燃焼プロセスの高効率化に貢献する。

2. 実験

2.1 モデル灰の合成

本研究では、後述の理由により K 系のモデル灰を用いた。K 系モデル灰は、既報⁶を参考に合成した。モデル灰の母材となる SiO₂ 粒子(デンカ, FB304)またはカオリン粒子(関東化学, Si と Al を含む鉱物)と K 前駆体のシュウ酸カリウム一水和物(富士フィルム和光純薬), イオン交換水を混合し, 自転公転ミキサーを用いてスラリー化した。得られたスラリーをろつぽにうつし, 電気炉を用いて 120°C にて 12 時間, 900°C にて 1 時間熱処理した。熱処理後, 粉砕および分級し, モデル灰を得た。SiO₂ 母材のモデル灰を K-Si, カオリン母材のものを K-Al-Si と表記する。

2.2 薬剤の添加

モデル灰に対して所定量の薬剤を添加し乾式混合することで, 薬剤添加モデル灰サンプルとした。

2.3 高温付着性の定量化

モデル灰粒子の高温付着性は, 吊り下げ型粉体層強度測定装置(図 2)⁷を用いて, 粉体層強度として定量評価した。2 分割型の石英セル中央部の円柱状サンプル容器(直径 50 mm)にサンプル(7-10 cm³)を充填し, おもりのせ与圧 2.1 kPa にて圧密した。所定温度まで昇温し, 高温条件下で粉体層の引張試験を行った。破断に要した力を破断面積で割った値を粉体層強度と定義した。なお, 引張速度は 50 μm/s, サンプリング間隔は 50 Hz とした。

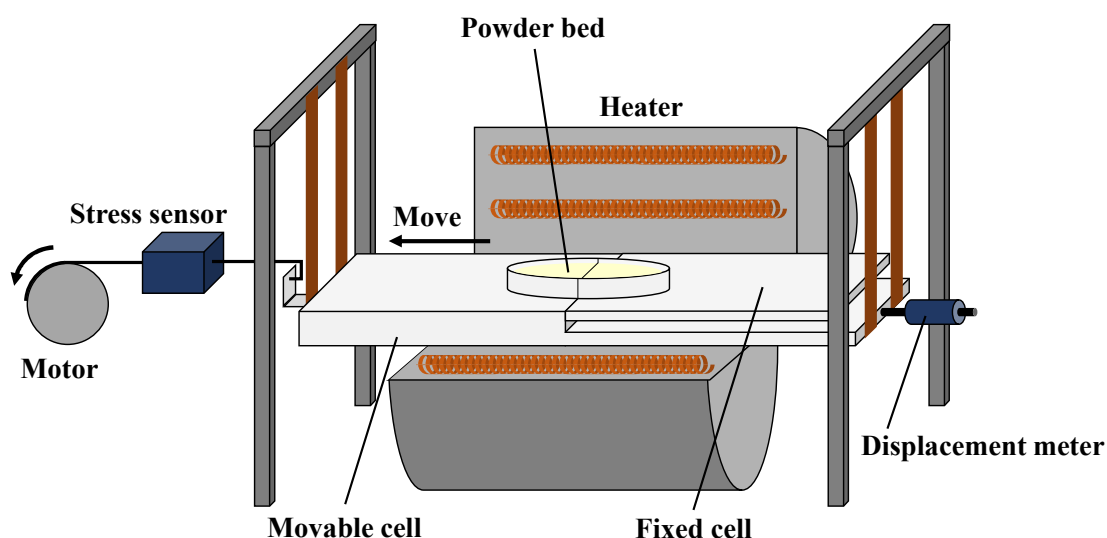


図2 吊り下げ型粉体層強度測定装置⁷の概略図

2.4 キャラクターゼーション

モデル灰の組成分析は XRF (JEOL, JSX-3100RII)により行った。形態観察と組成分析を FE-SEM/EDS (JEOL, JSM-6335F/JED-2200F)により行った。結晶相の分析は XRD (Rigaku, RINT 2100 VPC/N)により行った。粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (Horiba, LA-950ND)により乾式で測定した。粒子密度はピクノメーター (Micromeritics, AccuPyc II 1340)により測定した。熱特性は TG-DTA (Rigaku, Thermo plus EVO TG8120)および TMA (Rigaku, TMA8310)により空気雰囲気下で測定した。昇温速度は 10°C/min とした。

3. 結果と考察

3.1 廃棄物燃焼灰の付着要因とモデル系の検討

まず、既報を参考に廃棄物燃焼灰の化学組成について調査を行った。Townsend らの 2020 年の総説⁸によると、廃棄物燃焼により生じる飛灰中に、熔融の原因になりうる Na, K, そして P がそれぞれ 2.93-8.9wt%, 2.03-8.1wt%, 0.49-2.7wt% (いずれも酸化物ベース)含まれ、これらの値は石炭灰のそれよりも高い傾向にある。我々の過去のモデル灰研究⁶と比較すると、この灰組成ではリンよりもアルカリ金属の方が強く付着に影響していることが想定される。Tsang らの 2021 年の総説⁹でも、廃棄物燃焼灰中のアルカリ金属濃度は上記と同程度と示されている。以上より、廃棄物燃焼灰の付着要因としてアルカリ金属の影響が疑われる。さらに、我々の過去のモデル灰研究では、付着性の温度依存性を評価しており(図 3)、それによれば K は 700°C, Na は 900°Cから付着性の増加が開始する。すなわち、Na よりも K の方が低温から付着を引き起こすため、温度分布のあるプラント内において、K による付着があらゆる箇所で行われる可能性がある。以上を踏まえ、本

研究では K による付着現象にフォーカスして研究を進めることとした。

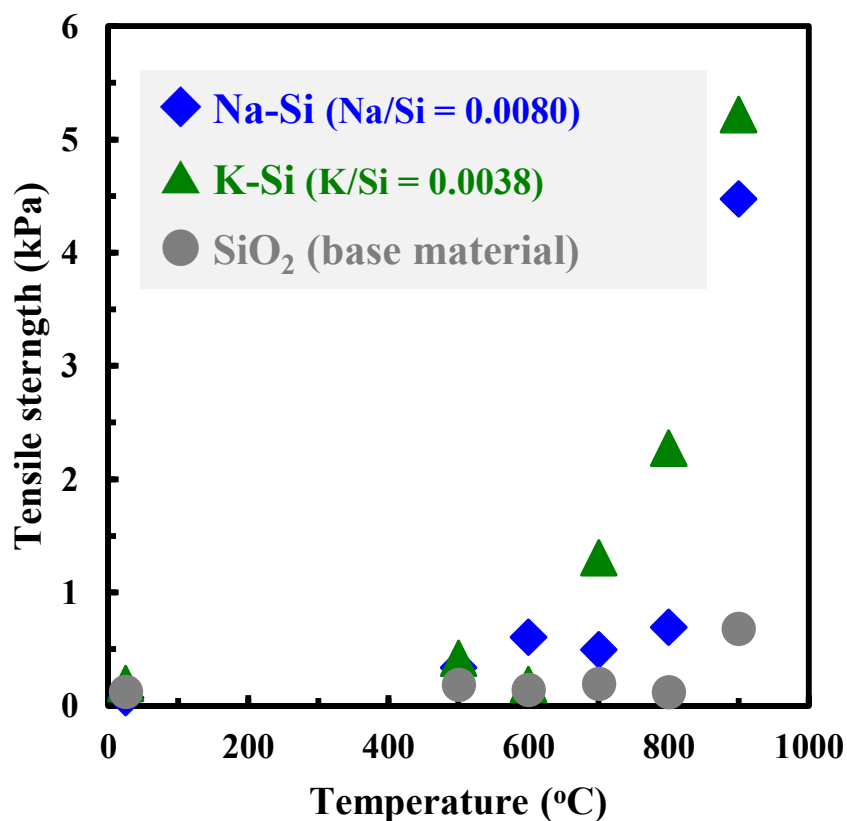


図3 SiO₂ ベースのモデル灰(Na-Si, K-Si)の粉体層強度の温度依存性⁶

3.2 モデル灰の合成と高温付着性評価

合成したモデル灰の基礎物性を、母材の基礎物性と共に表1に示した。アルカリ金属を含有するモデル灰の合成に成功した。これらの粉体層強度を900°Cにて測定した結果を図4に示した。モデル灰は、母材と比べて粉体層強度が13倍増加した。添加したKにより高温付着性が増加したことが示唆された。Kによる付着性増加が起こるモデル灰の合成に成功した。

表 1 母材および合成したモデル灰の物性

	K concentration (wt%)	Particle size (μm)	Particle density (kg/m^3)	Porosity of powder bed
SiO ₂	-	10	2268	0.67
K-Si (from SiO ₂)	0.74	11	2260	0.61
Kaolin	-	5.7	2896	0.82
K-Al-Si (from Kaolin)	12	6.6	2556	0.76

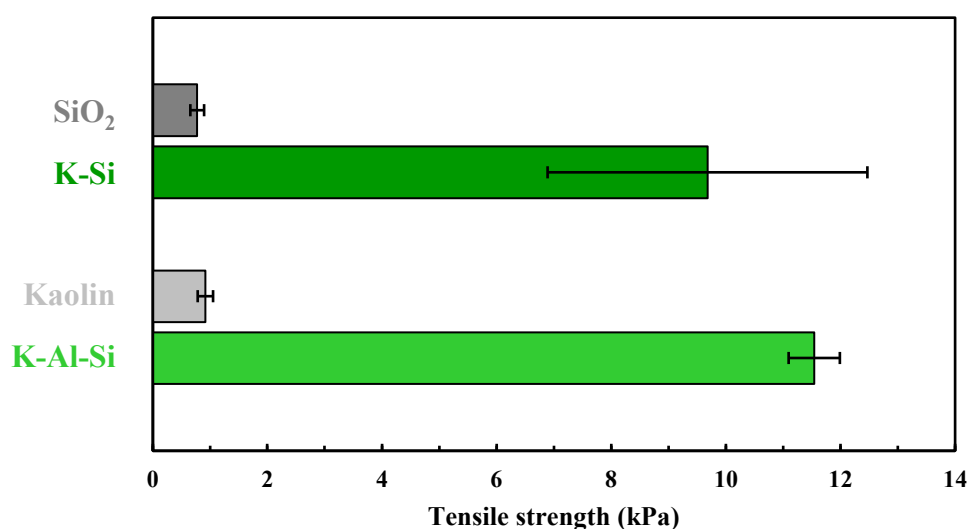


図 4 母材およびモデル灰の 900°Cにおける粉体層強度

3.3 薬剤の検討

既報⁶において、K が誘発する高温付着性を抑制するためには、アルミナナノ粒子の添加が有効であることを示している。アルミナナノ粒子の添加効果は、以下の 2 つの効果で説明される。

- (1) 化学効果: 添加した Al 成分が粒子表面の K-Si 化合物(低融点)と反応し、熔融しにくい(高融点の)成分に変化する。
- (2) 物理効果: 充填性の悪いナノ粒子を添加することで、灰粒子集合体の充填性も悪化する。その結果、灰粉体層中に空隙が多く存在することとなり、粒子同士の接触点数が減少して粉体層強度が低下する。

このような機能を発現する薬剤の条件として、以下の 4 点が求められる。

- (1) Al 成分を含む

- (2) 灰粒子との混合性が良好である
- (3) 薬剤自身が炉内条件(1000°C以下)で溶融しない
- (4) 空隙を形成しやすい

条件(4)について、アルミナナノ粒子を添加した場合、室温条件からすでに空隙を形成する効果が確認されるが、高温付着性を抑制することが目的であれば、高温条件で空隙が形成できればよい。この目的を達成するためには、昇温過程でガス等を放出し空隙が形成するような薬剤であれば良いと考えた。以上を踏まえ、アルミナナノ粒子と比べて安価な水酸化アルミニウムを薬剤候補として選定した。水酸化アルミニウムは、室温で粒子状の固体物質であり、灰との良好な混合が期待される。また、加熱により水分が放出され、アルミナに変化する。この過程で空隙が形成されることが期待される。アルミナは融点が2000°C以上であり、炉内条件では溶融しない。水酸化アルミニウムは上記で述べた条件を満たし、薬剤として良好な効果が期待される。

3.4 薬剤の効果検証

モデル灰に対して2-20wt%の水酸化アルミニウムを添加し、その粉体層強度を900°Cにて評価した。K-Siモデル灰に水酸化アルミニウムを添加したサンプルについて、粉体層強度の水酸化アルミニウム添加率依存性を図5に示した。添加率を増加させると粉体層強度は低下し、20wt%添加により粉体層強度を85%減少させることに成功した。これは既報のアルミナナノ粒子とほぼ同等の効果であった。

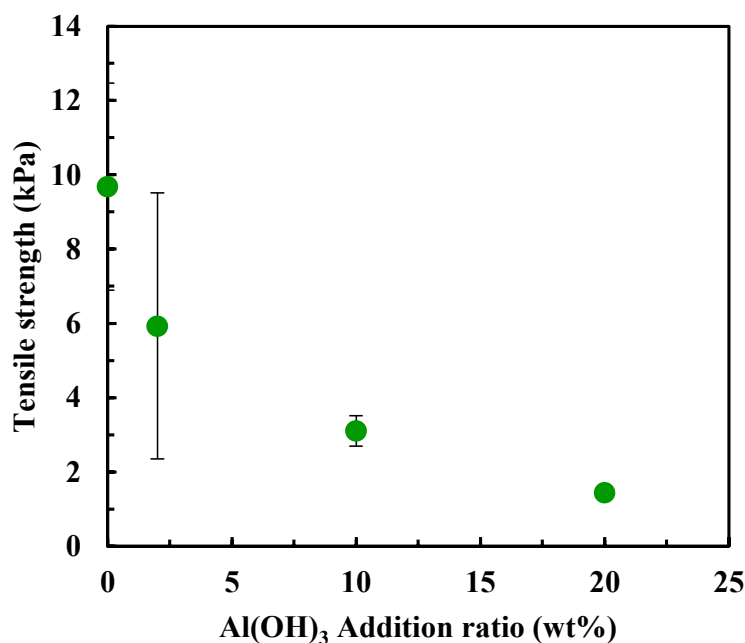


図5 K-Siモデル灰への水酸化アルミニウム添加効果：
粉体層強度の水酸化アルミニウム添加率依存性

水酸化アルミニウムの添加効果を考察するために、水酸化アルミニウムが 900°C にてどのような特性の物質に変化したか調査した。水酸化アルミニウムのみを 900°C で熱処理したところ、粒子状物質が得られた。XRD の結果、 γ 型のアルミナであることが示唆されたことから、以後このサンプルを $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-900}$ と表記する。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-900}$ の物性を評価した結果を表 2 に示した。比表面積から算出される粒子径は、既報で付着抑制効果を示したアルミナナノ粒子(17 nm)と比べてほぼ同等の値であった。

表 2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-900}$ の物性

比表面積 (m ² /g)	粒子径 (nm)	粒子密度 (kg/m ³)
130	14	3259

次に、水酸化アルミニウムが $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化する過程について調査した。TG-DTA の測定結果を図 6 に示した。200-400°C の間で水分の脱離が起り、ガスが放出されたことが示唆された。この過程で空隙が形成され、物理効果による付着抑制が起こったと考えられる。

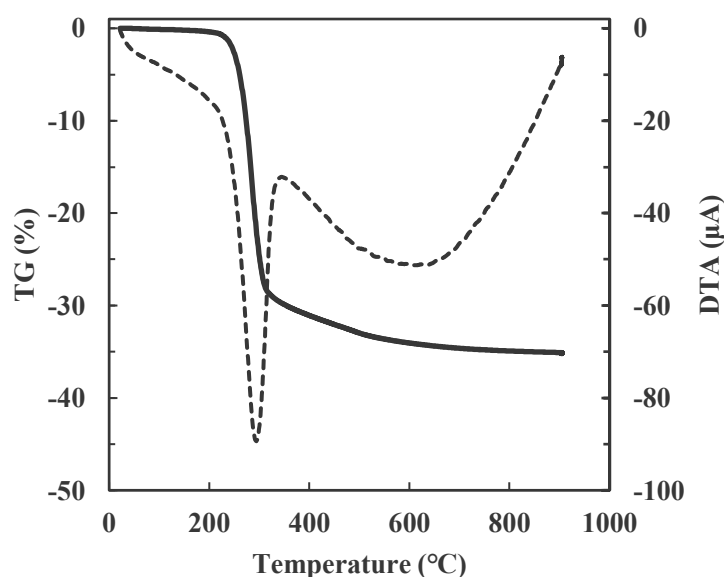


図 6 水酸化アルミニウムの TG-DTA 測定結果 (実線: TG, 点線: DTA)

以上より、水酸化アルミニウムの添加効果は、Al 成分の添加による溶融抑制という化学効果と、昇温過程でのガス放出による空隙形成という物理効果の 2 つであると考えられる。

続いて、カオリンを母材とした K-Al-Si モデル灰に対する水酸化アルミニウムの添加効果を評価した。実際の灰では、もともと Al が一定濃度含まれているにも関わらず、溶融が引き起こされるケースがある。このようなケースにおいて、灰中の Al は、 $\text{K}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

系のスラグ形成に寄与し、熔融を引き起こす可能性がある。カオリンを母材としたモデル灰はこのような系の付着挙動を再現しており、 SiO_2 母材のモデル灰とは異なる挙動を示すことを、既報⁶で確認している。このような系に対しても水酸化アルミニウムにより付着抑制できれば、薬剤としての水酸化アルミニウムの汎用性が広がると考えた。添加効果を図7に示した。K-Siへの添加と同様、添加率依存的に粉体層強度が低下する結果が得られた。水酸化アルミニウムは、もともとAlが含まれるにもかかわらず付着が起こるケースに対しても、有効な薬剤として機能することが確認された。新たに水酸化アルミニウムの形態で添加したAl成分は、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の化合物と反応し、スラグ形成開始温度を高温側に引き上げたと推測される。

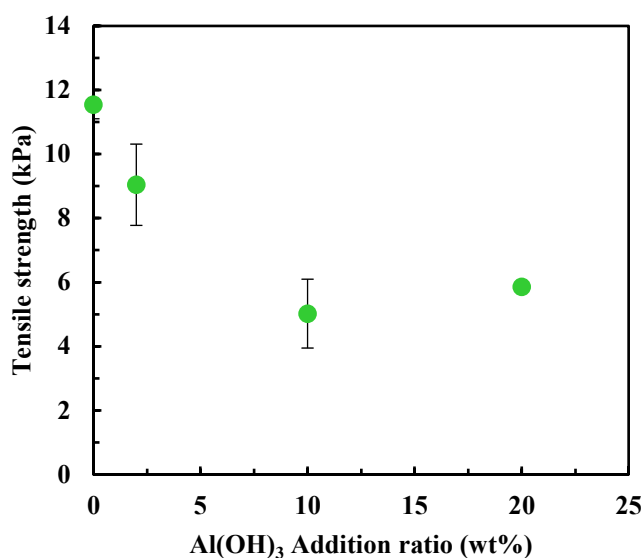


図7 K-Al-Siモデル灰への水酸化アルミニウム添加効果:
粉体層強度の水酸化アルミニウム添加率依存性

最後に、水酸化アルミニウム薬剤の経済性について評価した。既報^{3,6}と比較すると、20wt%の水酸化アルミニウム添加と1wt%のアルミナナノ粒子添加が同等の効果であったことから、必要な水酸化アルミニウム薬剤の量は、アルミナナノ粒子の20倍に増加した。一方で単位重量当たりのコストは、水酸化アルミニウムはアルミナナノ粒子の1/30であった。以上より、水酸化アルミニウムを薬剤として用いることで、アルミナナノ粒子と同等の効果を担保しつつコストを33%低くすることが可能になると試算された。当初の目的であった、経済的な付着制御手法の確立を達成できた。

4. まとめ

本研究では、廃棄物由来の灰粒子の付着現象を理解し、制御することを目標としていた。廃棄物燃焼灰に K が含まれていることに着目し、K 由来の高温付着性を抑制する手法を検討した。その結果、水酸化アルミニウムを 20wt% 添加することで付着を 85% 抑制することに成功した。水酸化アルミニウムを薬剤として用いる新手法は、既存のアルミナナノ粒子を添加する手法と比べて、コストを 33% 抑制できると推定された。経済的な付着抑制手法を構築できた。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE 21 世紀財団より技術研究助成(2021 年度)の支援を受けて行いました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) (a) Shabanian, J.; Chaouki, J. Effects of temperature, pressure, and interparticle forces on the hydrodynamics of a gas-solid fluidized bed. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 580–590; (b) Kleinhans, U.; Wieland, C.; Frandsen, F. J.; Spliethoff, H. 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.* **2018**, *68*, 65–168; (c) Ma, W.; Wenga, T.; Frandsen, F. J.; Yan, B.; Chen, G. The fate of chlorine during MSW incineration: Vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2020**, *76*, 100789; (d) Lachman, J.; Baláš, M.; Lisý, M.; Lisá, H.; Milčák, P.; Elbl, P. An overview of slagging and fouling indicators and their applicability to biomass fuels. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *217*, 106804.
- 2) (a) Yongtie, C.; Kunlin, T.; Zhimin, Z.; Wenming, Y.; Hui, W.; Guang, Z.; Zhiwang, L.; Boon, S. K.; Subbaiaha, P. Modeling of ash formation and deposition processes in coal and biomass fired boilers: A comprehensive review. *Appl. Energy* **2018**, *230*, 1447–1544; (b) Tang, C.; Pan, W.; Zhang, J.; Wang, W.; Sun, X. A comprehensive review on efficient utilization methods of High-alkali coals combustion in boilers. *Fuel* **2022**, *316*, 123269.
- 3) Horiguchi, G.; Fujii, R.; Yamauchi, Y.; Okabe, H.; Tsukada, M.; Okada, Y.; Kamiya, H. Toward Stable Operation of Coal Combustion Plants: The Use of Alumina Nanoparticles To Prevent Adhesion of Fly Ash. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 13015–13020.
- 4) (a) Shabanian, J.; Chaouki, J. Fluidization characteristics of a bubbling gas–solid

- fluidized bed at high temperature in the presence of interparticle forces. *Chem. Eng. J.* **2016**, *288*, 344–358; (b) Mlonka-Mędrala, A.; Magdziarz, A.; Gajek, M.; Nowińska, K.; Nowak, W. Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour. *Fuel* **2020**, *261*, 116421.
- 5) (a) Fuller, A.; Omidiji, Y.; Viefhaus, T.; Maier, J.; Scheffknecht, G. The impact of an additive on fly ash formation/transformation from wood dust combustion in a lab-scale pulverized fuel reactor. *Renew. Energ.* **2019**, *136*, 732–745; (b) Yu, Z.; Jin, J.; Hou, F.; Zhang, Y.; Wang, G.; Liu, B.; Zhai, Z. Understanding effect of phosphorus-based additive on ash deposition characteristics during high-sodium and high-calcium Zhundong coal combustion in drop-tube furnace. *Fuel* **2021**, *287*, 119462.
- 6) (a) Horiguchi, G.; Fujii, R.; Beppu, Y.; Kamiya, H.; Okada, Y. Understanding the Mechanism of Particle Adhesion in High Temperature Combustion Induced by Sodium and Potassium: Use of a Synthetic Ash Strategy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 16185–16190; (b) Horiguchi, G.; Beppu, Y.; Yoshinaga, K.; Kamiya, H.; Okada, Y. 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.* **2021**, *9*, 3727–3734; (c) Horiguchi, G.; Ito, M.; Ito, A.; Kamiya, H.; Okada, Y. Role of Phosphorus and Iron in Particle Adhesiveness at High Temperatures Using Synthetic Ashes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 15315–15321; (d) Horiguchi, G.; Ito, M.; Ito, A.; Kamiya, H.; Okada, Y. Controlling particle adhesion of synthetic and sewage sludge ashes in high temperature combustion using metal oxide nanoparticles. *Fuel* **2022**, *321*, 124110.
- 7) Kamiya, H.; Kimura, A.; Yokoyama, T.; Naito, M.; Jimbo, G. Development of a split-type tensile–strength tester and analysis of mechanism of increase of adhesion behavior of inorganic fine powder bed at high-temperature conditions. *Powder Technol.* **2002**, *127*, 239–245.
- 8) Clavier, K. A.; Paris, J. M.; Ferraro, C. C.; Townsend, T. G. Opportunities and challenges associated with using municipal waste incineration ash as a raw ingredient in cement production – a review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *160*, 104888.
- 9) Zhang, Y.; Wang, L.; Chen, L.; Ma, B.; Zhang, Y.; Ni, W.; Tsang, D. C. W. Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *411*, 125132.