

## 2. 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

桑尾房子・十川絃一・山村貞雄

### A Study about Formation of Hard Ash and Clinker in Woody Pellet Boiler

Fusako Kuwao・Kouichi Sogawa・Sadao Yamamura

**【要旨】** 森林保全のための間伐材や製材で生じる端材等を利用する木質ペレットは石油燃料に代わる再生可能なエネルギー源として利用が拡大されているが、クリンカーが発生し、燃焼の立ち消えなど連続運転に支障を来す事例がある。そこでクリンカーやクリンカーに準ずる灰塊がどのような条件下で生成されるか検討を行い次のような結果を得た。

1. 燃焼灰の成分としてCaO（約75%）やK<sub>2</sub>O（約10%）が主体となるホワイトペレットはクリンカーや灰塊が形成されにくい。
2. 燃焼灰の成分としてCaO（約57%）、K<sub>2</sub>O（約26%）、SiO<sub>2</sub>（約2.4%）、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（約3.6%）とホワイトペレットに比べK<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く含まれ、さらに成分元素の種類が多いブラウンペレット（全木ペレット）ではクリンカーや灰塊を形成する可能性がある。
3. K<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加加熱試験によりクリンカーや灰塊の生成には塊粒子を作りさらにそれらの集合体を形成する一連の過程があり、その促進には熔融温度が低く融着作用をもたらすガラス様成分として燃焼灰中のSiO<sub>2</sub>とK<sub>2</sub>Oが主要な因子になると考えられた。さらにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在がクリンカーの生成や強度に影響を与える可能性が考えられた。

Key words：クリンカー，木質ペレット，代替エネルギー

### 1. はじめに

高知県は県土の84%が森林であり、林業活性、環境保全、災害防止等の様々な公益性の観点から森林環境税等を活用して間伐が進められている。こうした間伐材は切り捨てるのではなくバイオマスとしてチップやペレットの形で利用拡大が図られている。木質ペレットは石油燃料に代わる再生可能な代替エネルギーとして利用拡大が求められるが、一部でボイラー燃焼部においてクリンカーが発生し、燃焼の立ち消えなど連続運転に支障を来す事例があり技術相談が寄せられた。

クリンカーの生成を防ぎバイオマスとしての利用安定性を向上するために、ペレット燃焼灰の特性を明らかにし、クリンカー発生を考察したので報告する。

### 2. 方法

#### 2.1 調査対象

平成21年5月から平成22年12月にかけて、16施設の17のボイラーからペレット燃焼灰36検体を採取した。その内訳を表1に示す。

表1 調査に用いた木質ペレット灰

ボイラーメーカー	ペレットメーカー	ペレットの種類*	灰の種類	灰の件数	備考
BA社	PA社	ホワイト	飛灰	2	
BB社	PA社	ホワイト	飛灰	1	
			主灰、飛灰	1x2=2	
BC社	PA社	ホワイト	飛灰	1	
			主灰、飛灰	2x2=4	
	PD社	ホワイト+ブラウン	飛灰	2	
	PA社+PC社	ホワイト+ブラウン**	主灰	1	クリンカー形成
BD社	PB社	ブラウン	主灰、飛灰	1x2=2	主灰でクリンカー形成
			主灰	2	
BE社	PB社	ブラウン	飛灰	3	
			主灰、飛灰	2x2=4	
			主灰	1	
			飛灰	1	
			主灰、飛灰	5x2=10	

\* ペレットメーカーPD社製のホワイトペレットのみ広葉樹、他は針葉樹

\*\* ホワイトペレットとブラウンペレットの混合物がブラウンペレットのみか明確でない。含有成分からはブラウンペレット

ペレットメーカーはホワイトペレットを生産するPA社（10灰検体）、ブラウンペレット（全木ペレット）を生産するPB社（21灰検体）とPC社（3灰検体）、ホワイトとブラウンの混在するPD社（2灰検体）の4社である。

ボイラーメーカーはBA社（2灰検体）、BB社（3灰検体）、BC社（10灰検体）、BD社（9灰検体）、BE社（12灰検体）の5社である。

採取した灰は主灰のみ3件、飛灰のみ11件、主灰と飛灰の両方採取は11施設22件である。またこの他にクリンカー発生の相談案件として持ち込まれた試料1検体である。なお、主灰とは炉下・炉床の灰、飛灰とは風圧で飛ばされたりサイクロン等で捕捉された灰である。

## 2. 2 調査方法

### 2. 2. 1 灰とクリンカーの成分分析法

灰とクリンカーの成分分析は蛍光X線分析装置JEOL製JSX3220を用い、電圧30kV、電流0.3mA、ライプタイム600sec、真空状態下、コリメータ2mmの条件においてバルクFP法を用い、エネルギー校正基準試料でエネルギー校正後に定量した。

MYLAR X-RAY FILM (CHEMPLEX INDUSTRIES, INC.)を用いて灰とクリンカー試料を支持し、無作為に3ヶ所を測定して、3ヶ所ともに検出できた成分のみ含有されるとした。またその含有組成比率(weight%)は3ヶ所の平均値とした。さらに一部の灰についてはX線回折を行った。

### 2. 2. 2 クリンカー生成確認試験（燃焼灰の加熱試験及び試薬添加による加熱試験）

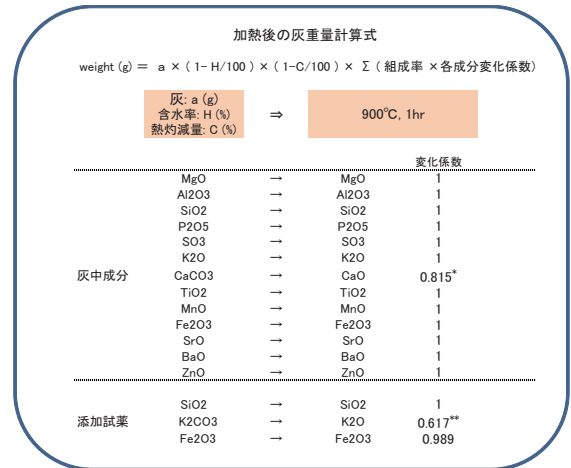
#### 2. 2. 2. 1 加熱試験

灰塊やクリンカーの生成状況を確認するための加熱条件を900℃、1時間に設定し、熱処理には34φ×37mm 15mlのアルミナるつぼを用い、灰は約1gを使用した。電気マuffle炉はADVANTEC製KM-420（最高制御温度1150℃、内容積17.5リットル。空気の供給なし）を用い、900℃まで1時間で昇温、1時間保持させた後自然放冷した。

#### 2. 2. 2. 2 試薬添加による加熱試験

##### (1) 添加試薬

クリンカー生成試験には二酸化ケイ素（ナカライ特級）と無水炭酸カリウム（和光特級）及び酸化第二鉄（石津）を用いた。



\*: 放置した灰はCaOがCaCO<sub>3</sub>に変化しているが、900°C, 1hrで一部がCaOに変化すると考えられ、実験値として0.815を用いた。但し、クリンカーではCaOの形で存在  
 \*\*: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の含水率9.2%とK<sub>2</sub>Oへの変換係数0.681(K<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)から求めた

図1 添加試験における900℃、1時間加熱後の灰重量の計算方法

### (2) 加熱前後の灰成分の変化係数

添加加熱試験後の灰の各成分構成比率を推測するために用いた変化係数を図1に示す。

ペレット燃焼灰は900℃、1時間の加熱により灰の水分と残存する有機物（熱灼減量分600℃、3時間）が除去され、また各成分の重量の変化係数はCa化合物以外では変化がなく“1”とした。試料とした灰の一部はCaCO<sub>3</sub>になっており、熱処理によるCaOへの重量変化は実験値として0.815を用いた。

添加するK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は試薬の含水率9.2%を考慮し、また900℃、1時間で全てK<sub>2</sub>Oに変化すると計算し0.617とした。添加Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は水分除去等により0.989倍に減量されるとし、SiO<sub>2</sub>は減量なしとして計算した。

重量は0.1mgまで測定した。一方、図1に示した係数と式を用いて900℃、1時間の熱処理後の灰重量を計算した。この計算値と実測値の比は平均0.98（max: 1.10, min: 0.87, n=38）である。

### 2. 2. 3 クリンカー及び灰塊の定義

クリンカーの定義は堅固な塊が安定して持続することとした。灰を900℃、1時間の加熱処理直後には堅く固まり数日間室温放置すると変質し容易に壊せる場合があるが、この様な場合はクリンカーとしなかった。

また高温の火格子上で灰が固まり流動性が悪く

なると灰の堆積を招いて立ち消えの原因になると思われるため、加熱処理後に灰分が塊状を呈するものを灰塊と定義した。なお灰塊には指の力で壊れる程度のもからハンマー打撃が必要なもので様々な堅さが見られた。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 灰及びクリンカーの成分組成と形状

36灰検体のペレット、主灰、飛灰の種類別とクリンカーにおける成分含有組成比率 (weight%) を図2に示す。なお本文での成分の含有組成比率はweight%である。またクリンカーの形状を写真1に示す。

ホワイトペレットの燃焼灰ではクリンカーの形成は見られていなかった。その成分組成比率は主灰、飛灰で差は少なく (図2左から1, 2列目)、全体としてCaOが平均75% (min: 66%~max: 80%), SiO<sub>2</sub>は0.32% (0.2%~0.8%), K<sub>2</sub>Oが10% (7%~16%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.7% (0%~3.3%), MnOが7% (5%~11%)であった。

同様にクリンカー形成の見られていないブラウ

ンペレットの主灰と飛灰 (4, 5列目) では、飛灰のみに2% (0.4%~3.4%) で検出されたSO<sub>3</sub>以外は差がなく、全体としてCaOが57% (38%~68%), K<sub>2</sub>Oが26% (16%~37%), SiO<sub>2</sub>は2.4% (1.4%~3.3%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3.6% (1.6%~5.1%), MgO 2.3% (1.6%~2.9%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は1.9% (1.7%~2.3%), MnOが0.6% (0.4%~0.9%), であった。含有成分の種類はホワイトペレット灰に比べ多かった。

またホワイトとブラウンの混合ペレット灰 (3列目) ではMnOがホワイトペレット灰より少なく、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>がホワイトペレット灰より多いなどホワイトペレット灰とブラウンペレット灰の混合された含有組成比率を示した。

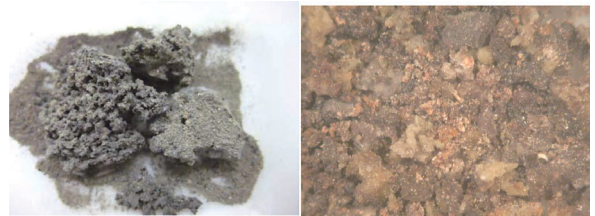


写真1 クリンカー (右×20)

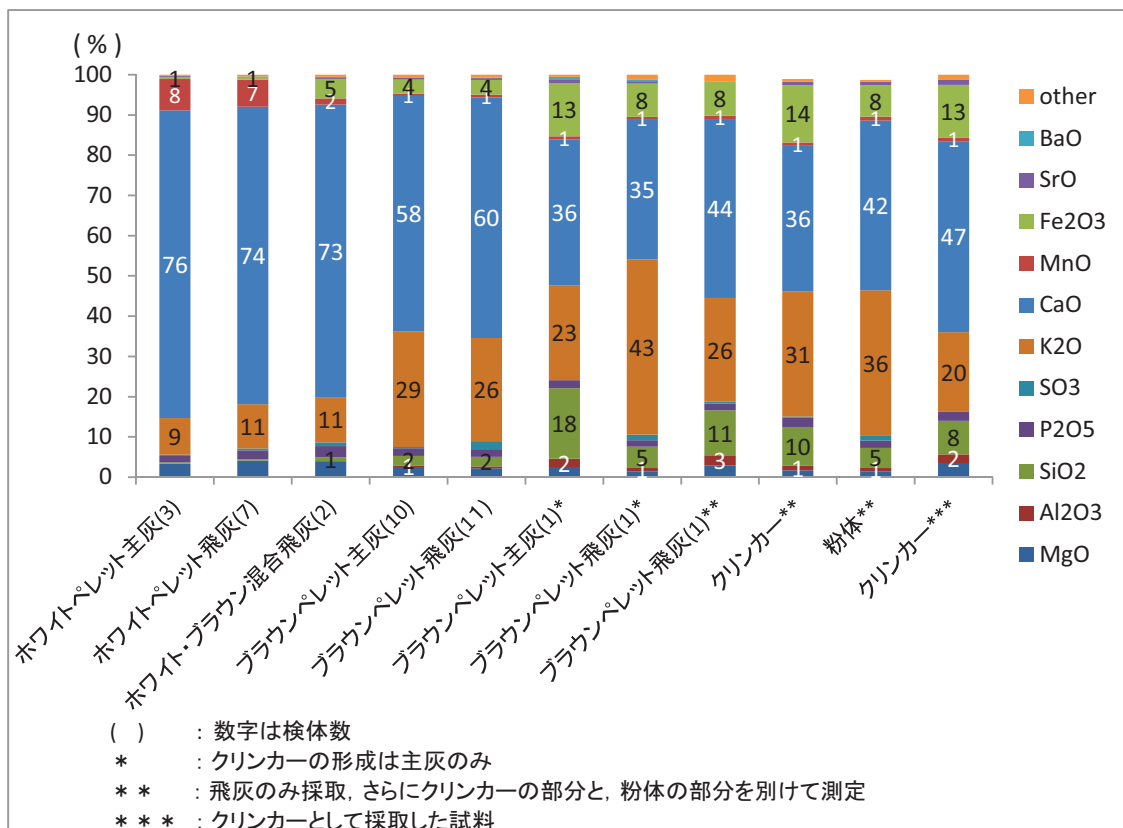


図2 ペレット灰およびクリンカーの成分含有比率 (weight%)

この様に含有組成比率はペレットの種類により明確に異なっていた。なお使用ボイラーによる違いは見られなかった。

一方、クリンカーが形成されていたのは2例であった。

1例目はブラウンペレットの主灰中（6列目）に見られ、クリンカーの生成の見られないブラウンペレット灰に比べCaOやK<sub>2</sub>Oが減少し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が13%、SiO<sub>2</sub>が18%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2%に増加していた。またクリンカー以外の粉末部分も小さな固まりが有りざらついていた。飛灰（7列目）も同様にざらついた粉体でクリンカー程ではないがFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8%、SiO<sub>2</sub>が5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1%に増加していた。

2例目は飛灰（8列目）しか採取できなかったが、クリンカー部分（9列目、写真1）ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が14%、SiO<sub>2</sub>が10%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1%で、ざらついた粉体部分（10列目）ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8%、SiO<sub>2</sub>が5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1%であった。この2例はペレットとボイラーが同じメーカーであった。

さらに相談案件として持ち込まれたクリンカー本体（11列目）ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が13%、SiO<sub>2</sub>が8%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2%であった。これら3件のクリンカー成分の共通の特徴からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等は強固なクリンカーの形成に關与する成分でないかと考えられた。

### 3. 2 クリンカー表面の成分組成の偏り

クリンカー形成のないホワイトペレット灰、ブラウンペレット灰では検出された多くの成分で、1検体3カ所の測定値による変動係数は10%以下であった。しかしクリンカーでは図3に示す様にCaO以外の成分で変動係数が大きく、これらの成分はクリンカーの固まりを形成する過程で偏在していくためと思われる。

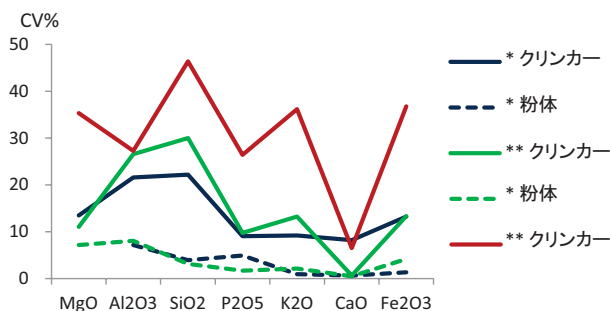


図3 クリンカーとクリンカー形成灰における測定値の変動係数 (CV%)

### 3. 3 クリンカー及び灰塊の生成確認試験

電気炉及び試薬添加によるクリンカー生成試験結果を次に示す。試薬添加試験では灰よりもクリンカーに多い成分として確認されたSiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と灰の主要成分であるK<sub>2</sub>Oについて検討した。

#### 3. 3. 1 クリンカーの形成されていない灰の900℃、1時間加熱による変化

ペレットボイラーは通常800℃以上の火力で燃焼させている<sup>1)</sup>。そこでクリンカーの形成されていない灰を900℃、1時間電気炉で加熱し、クリンカー様の堅い固まりが生成されるのか検討した。

ホワイトペレット灰ではいずれもサラサラ状で固形化しなかった (写真2, 図4-white ash)。



写真2 900℃、1時間加熱後のホワイトペレット灰



写真3 900℃、1時間加熱処理後のブラウンペレット灰 (右×20)



写真4 900℃、1時間加熱処理後のブラウンペレット灰 (右×63)

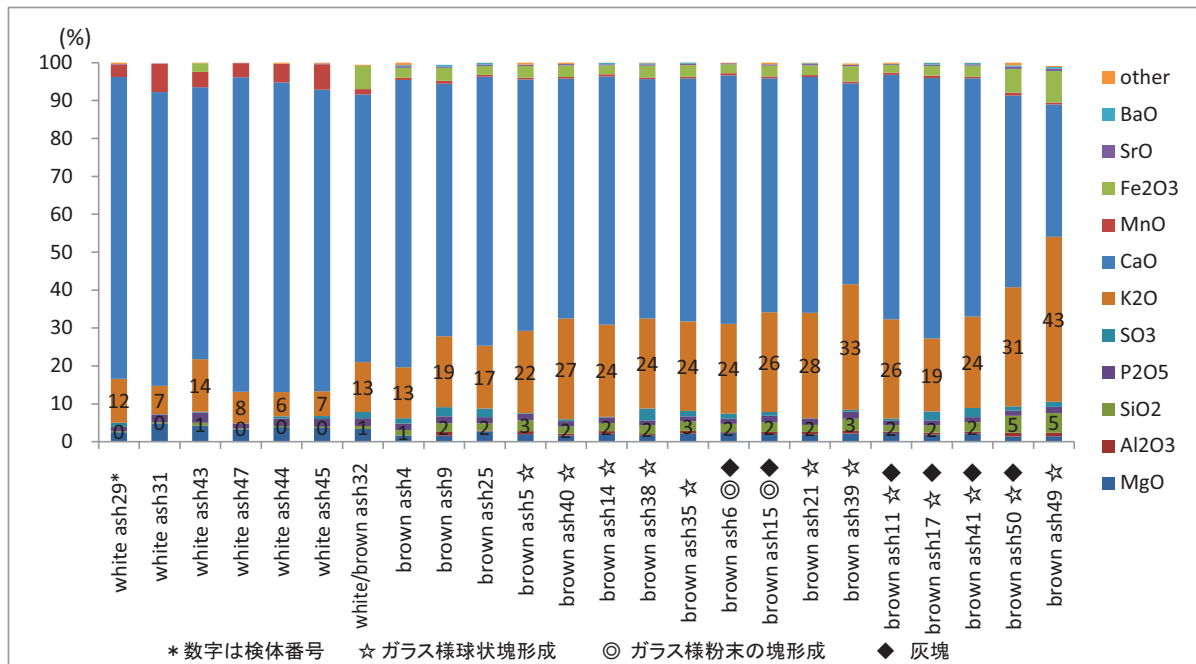


図4 900℃, 1時間加熱による灰の形状変化

一方、ブラウンペレット灰では一部の灰で固形化したが、指で壊することができる灰塊であった(図4 -brown ash, ◆). またSiO<sub>2</sub>の比率が1.7%以上、K<sub>2</sub>Oが19%以上含有する灰ではクリンカーで観察される溶融したガラス様塊に似た小型球形粒子や粉末状のガラス様物質が互いに接着し形成されたと思われる小さな塊が顕微鏡下で散見された(図4, ☆, ◎). 写真3にガラス様物質が粉末様に覆われた灰塊例, 写真4にガラス様球状塊の出現した灰塊例を示す. 灰塊を形成した例では全てこの様なガラス様粒子が出現していた. こうしたことから灰塊やクリンカー形成にはガラスの素材になるSiO<sub>2</sub>とK<sub>2</sub>Oの関与が考えられた.

### 3. 3. 2 ホワイトペレット灰へのSiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試験

クリンカーの形成促進条件を明らかにするため、クリンカーの形成されないホワイトペレット灰に、関与が推察されるK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (融点891℃), SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して900℃, 1時間加熱処理しクリンカーの生成を調べた. 用いた灰の成分はSiO<sub>2</sub> 0.28%, K<sub>2</sub>O 6.6%, CaO 79.6%, MnO 6.7%, MgO 3.7%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.1%, SO<sub>3</sub> 0.8%である(図5, 左から1列目).

なお, 900℃, 1時間加熱でK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>はK<sub>2</sub>Oに変化するため, 添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>量はK<sub>2</sub>O量に換算して以下K<sub>2</sub>O

と表示した. また図5の横軸の試験結果の性状の項で\*が付いたものは灰の成分比率と添加試薬の添加量から図1で示した方法で計算して求めた比率の計算値, 付いてないのは900℃, 1時間加熱後の実測値を示す.

図5左から2、4-7列に示した様に、約20%のSiO<sub>2</sub>添加に加え、K<sub>2</sub>O濃度を16%から34%に増加させると灰塊が形成され、K<sub>2</sub>O濃度が高くなるに従い灰はより強く固まった.

また9-12列に示した様に、約40%のK<sub>2</sub>O添加に加え、SiO<sub>2</sub>濃度を7%から17%に増加した場合、SiO<sub>2</sub>濃度が高いほど灰は強く収縮し、壊れ難い濃青緑色のクリンカー様固まりが形成された(写真5). このことからSiO<sub>2</sub>が多くてもK<sub>2</sub>Oが一定の濃度以上存在しないとクリンカーは形成されない. 即ちK<sub>2</sub>Oが40%近く存在するとSiO<sub>2</sub>が7%程度でもクリンカー形成に充分であった.

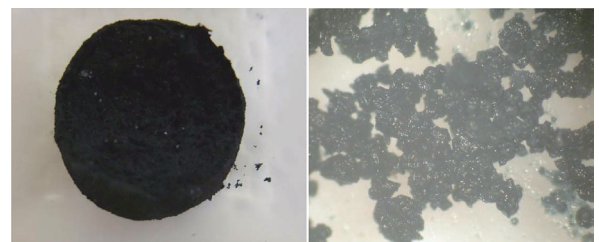


写真5 ホワイトペレット灰添加試験での生成クリンカー(右×63)

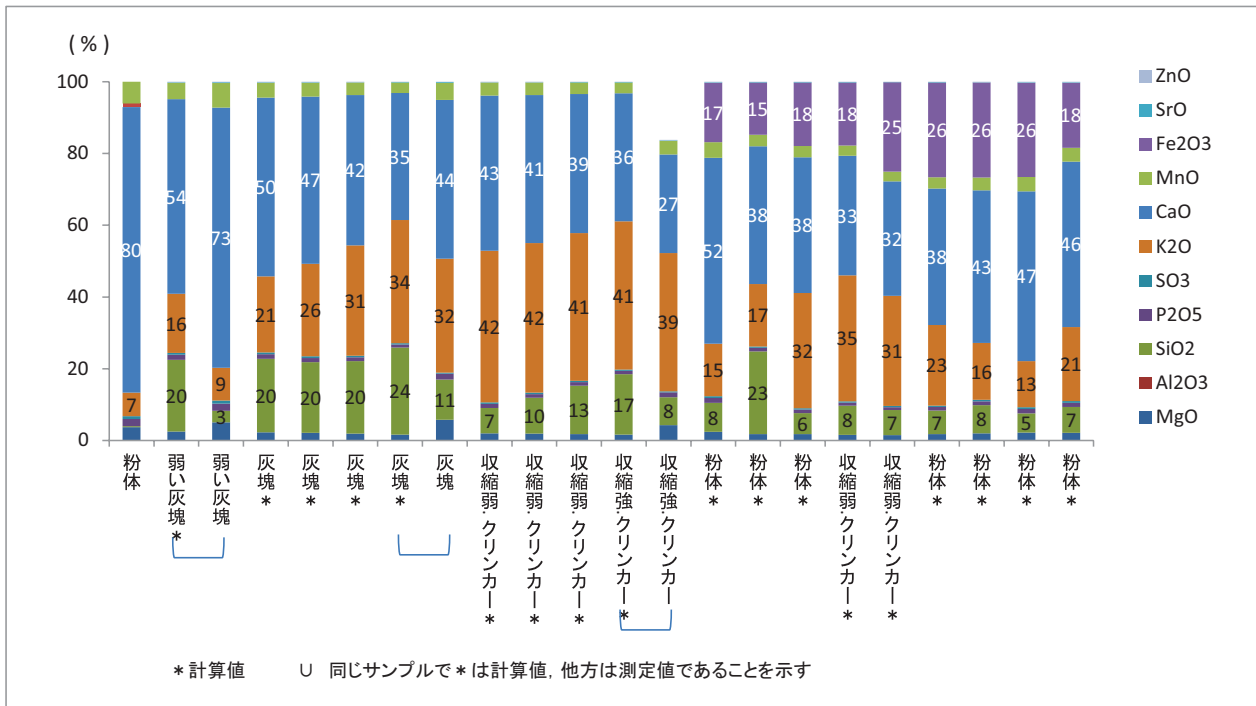


図5 ホワイトペレット灰の炭酸カリウム, 二酸化ケイ素, 酸化第二鉄添加によるクリンカー形成試験

また3列目は2列目の, 8列目は7列目の計算値に対する実測値である. この様に加熱により一部に塊形成が起るとSiO<sub>2</sub>とK<sub>2</sub>Oの比率は減少し, MnO, MgOの少量成分やCaOの比率が相対的に増加した. これは塊形成による成分の偏在化や蛍光X線分析での測定深度による表面と内部の成分差を示唆すると考えられた.

さらにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると(14-22列目), 黄褐色のクリンカーがSiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれぞれの比率が8%, 35%, 18%と7%, 31%, 25%の時形成された. SiO<sub>2</sub>が7%程度あればFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在によりK<sub>2</sub>Oの必要量が低下した.

### 3. 3. 3 ブラウンペレット灰へのSiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加試験

用いた灰の成分はSiO<sub>2</sub> 2.6%, K<sub>2</sub>O 25%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.6%, CaO 65%, MgO 1.8%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.5%, SO<sub>3</sub> 0.3%, MnO 0.3%である(図6の左から1列目無添加非加熱). この灰を900℃, 1時間加熱すると顕微鏡下ではガラス様球状の小型粒子が散見されたが(2列目), 非加熱灰とのあいだで元素成分に大きな変化はなかった.

SiO<sub>2</sub>のみ添加して濃度を15%から24%に増加させるとK<sub>2</sub>O 22%~24%の状態です弱い灰塊が形成された(3-5列目). またSiO<sub>2</sub>濃度が24%の場合

の実測値では計算値に対してSiO<sub>2</sub>の減とMgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加が見られた(5, 6列目). こうした成分の増減はクリンカー形成時に見られる特徴であり, また顕微鏡下では無添加灰に比べガラス様球状粒子の大型化と増加が見られた.

一方K<sub>2</sub>Oのみ添加して濃度を40%にした時SiO<sub>2</sub>濃度2%でもクリンカーが生成した(7, 8列, 写真6). この時MgOやFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は増加してないが, クリンカー形成による金属成分の偏在が起るためか変動係数は大きかった. 添加したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の融点が高いことから灰のガラス様球状粒子の固化促進に作用したと思われる.

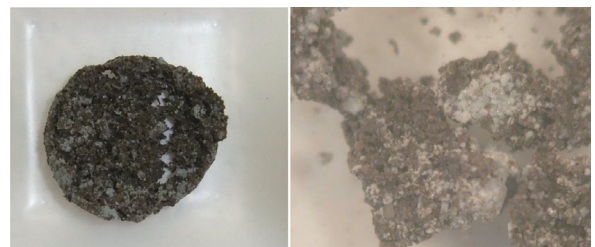


写真6 ブラウンペレット灰添加試験での生成クリンカー(右×10)

さらにK<sub>2</sub>Oを50%に増やした場合(9, 10列目)では加熱後塊になって坩堝に強固に付着して剥がすことができなく強靱なクリンカーであると思え

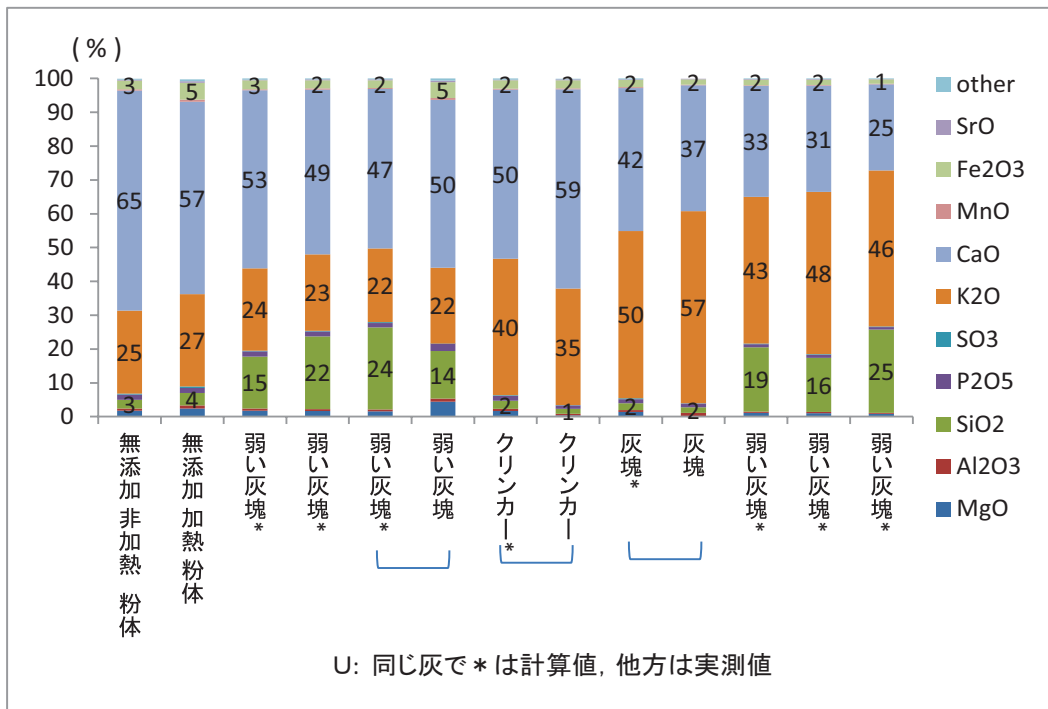


図6 ブラウンペレット灰の炭酸カリウム，二酸化ケイ素添加によるクリンカー形成試験

たが、1日室温放置して置くと膨潤して壊れた。これは他の成分と化合物を作らなかった余分のK<sub>2</sub>Oが再度CO<sub>2</sub>を吸収したためと推察された。

SiO<sub>2</sub>を19~25%，K<sub>2</sub>Oを43~48%にした場合(11-13列)は弱い灰塊が形成されたがクリンカーは形成されなかった。

#### 4. まとめ

1. ホワイトペレットの燃焼灰の加熱試験では灰塊やクリンカーの形成が見られなかった。その成分組成比率は主灰，飛灰で差は少なく，全体としてCaOが平均75% (min: 66%~max: 80%)を占め，K<sub>2</sub>Oが10% (7%~16%)，SiO<sub>2</sub>は0.32% (0.2%~0.8%)であった。ホワイトペレットとして特徴的にMnOが7% (5%~11%)と多く含まれていた。

2. ブラウンペレット灰の加熱試験では一部で灰塊や微小なガラス様球形粒子が形成された。その組成はCaOが57% (min: 38%~max: 68%)，K<sub>2</sub>Oは26% (16%~37%)，SiO<sub>2</sub>は2.4% (1.4%~3.3%)，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3.6% (1.6%~5.1%)とホワイトペレットに比べK<sub>2</sub>O，SiO<sub>2</sub>，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く含まれていた。

3. ペレットの燃焼灰に対する添加試験ではK<sub>2</sub>O，SiO<sub>2</sub>，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加加熱により，灰塊やクリンカーが形成されやすくなることが確認された。灰塊やクリンカーの生成には，塊粒子を作りさらにそれらの集合体を形成する一連の過程があり，その促進には熔融温度が低く融着作用をもたらすガラス様成分として燃焼灰中のSiO<sub>2</sub>とK<sub>2</sub>Oが主要な因子になると考えられた。さらにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在がクリンカーの生成や強度に影響を与える可能性が考えられた。

4. 灰塊やクリンカーの出現は灰の流動性を低下させ，火格子上での灰の蓄積を招き燃焼の立ち消えの一因になると考えられ，ブラウンペレットはホワイトペレットに比べ灰の蓄積を防止するソフト(灰の定期的なかき出し等)あるいはハード(火格子の傾斜化，エアブロー措置等)の対策に留意する必要があると考えられた。

#### 文献

- 1) 鈴木保志ら：ビニールハウスにおける木質チップボイラーの燃焼実験と加温作物への効果。高知大学成果報告書