

石炭焚ボイラにおける燃焼灰の付着挙動

茂田 潤一^{*1} 知恵賢二郎^{*2}
Shigeta Jun-ichi Chie Kenjiro

火力発電用石炭焚ボイラ等では、従来の瀝青炭^{れきせいたん}だけでなく亜瀝青炭や褐炭等の低品位炭の利用拡大が積極的に図られているが、石炭性状を的確に把握し、石炭の燃焼性、灰の溶融・付着性を見極め、燃焼灰による設備への障害を事前に予測して設計や運転・保守に反映させる必要がある。なかでも灰の炉内伝熱管等への付着性は、炭種により異なるので、事前に付着性を把握することが求められる。

そこで灰の付着挙動を知る一助として、実機ボイラ内各場所において炉内より採取した燃焼付着灰の性状調査（主に灰組成、灰溶融温度）を実施した。それら結果に、これまでの調査結果も加味して得られた灰の付着特性に関する知見の一端を報告する。

キーワード：石炭灰、溶融温度、灰組成、石炭焚火力発電プラント、スラッシング、ファウリング、選択付着

1. はじめに

わが国の電力事情から石炭焚ボイラによる電力供給の役割が近年大きくなってきている。石炭の需要の増加に呼応して、石炭コストの低減やエネルギー資源の有効活用の観点から、亜瀝青炭、高Ca炭、高灰分炭、褐炭等の低品位炭種の多様化・利用拡大が積極的に図られている。

これら炭種を燃料として使用する際、過去に経験していない燃焼灰による外部障害（伝熱管面での汚れ、高温腐食）の発生が原因となって、伝熱阻害、発電効率の低下等を引き起こすことが十分懸念される。そこで、灰の付着特性を予測するための一つとして、幾つかの実機石炭焚ボイラにて、炉内各場所から付着灰を採取し、採取場所による灰の付着挙動の調査を実施した。本稿では、付着灰の性状（組成、溶融温度）から石炭灰成分の付着性を検討したので、その結果の一端を紹介する。

2. 微粉炭焚ボイラの付着灰性状調査

石炭焚ボイラでは、燃料として使用される石炭は、事前にその性状が調査される。表1に主な分析・測定項目を示す。燃焼性を把握・評価するための項目（工業分析、元素分析、発熱量、その他）と、燃焼時に発生する灰の挙動を把握・評価する項目（灰の化学組成、灰の溶融温度）の2つに大きく分けられる。“灰の化学組成”は、主に灰中のSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O、P₂O₅、SO₃を分析する。これら成分の濃度割合により灰の溶融温度が左右される。“灰の溶融温度”は、ボイラ内における灰の溶融・付着しやすさを知る一つの目安となる。

そこで石炭焚ボイラより燃焼灰を採取し、灰の付着状況、化学組成、溶融温度等の性状調査を実施した。なお、溶融温度は、DIN法に準じてライツ高温加熱顕微鏡⁽¹⁾を用いて測定した。

*1：技師長 博士（学術） 環境計量士（濃度関係）

*2：計測事業部 化学・環境部 課長 博士（理学） 環境計量士（濃度関係、騒音・振動関係） 一般計量士

表1 一般的石炭性状調査項目

	工業分析 (%)	元素分析 (%)	発熱量 (kJ/kg)	灰の化学組成 (%)	灰の熔融温度 (°C)	その他 (-)
分析項目	固有水分 揮発分 固定炭素 灰分	炭素 窒素 酸素 硫黄 灰分	高位発熱量 低位発熱量	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、 TiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、 CaO、MgO Na ₂ O、K ₂ O、 SO ₃ 、P ₂ O ₅ 等	軟化温度 半球温度 溶流温度 (酸化性/還元性 雰囲気)	ハードグローブ (粉碎性指数： HGI)

2.1 ボイラの概要と使用石炭の性状

調査を実施した石炭焚プラントに使用した石炭の性状を表2に示す。このボイラは、軽微なスラック

表2 石炭の性状

項目	内容	数値
工業分析	工業分析(%)	
	固有水分	1.6
	揮発分	33.3
	固定炭素	33.5
元素分析	元素分析(%)	
	炭素	54.3
	水素	4.0
	窒素	0.8
	酸素	6.1
	全硫黄	3.2
灰の化学組成	灰の化学組成(%)	
	SiO ₂	47.5
	Al ₂ O ₃	23.6
	TiO ₂	1.96
	Fe ₂ O ₃	8.23
	CaO	9.82
	MgO	1.57
	Na ₂ O	2.34
	K ₂ O	1.18
	SO ₃	2.87
灰の熔融温度	灰の熔融温度(°C)	
	初期変形温度	1170
	軟化温度	1200
	半球温度	1240
	溶流温度	1340

ギング（火炉壁管のある熱輻射領域で発生する灰付着・堆積の障害）⁽¹⁾と激しいファウリング（過熱器管、再熱器管のある熱対流領域にて発生する灰付着・堆積の障害、写真1）⁽¹⁾の発生がみられた。

付着灰は火炉、過熱器、再熱器などの数か所の伝熱管より採取した（図1）。



写真1 再熱器管での付着灰（クリンカ）

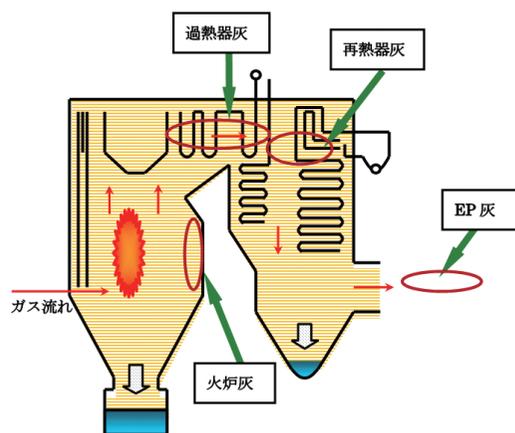


図1 付着灰採取場所

3. 調査結果

3.1 付着灰性状の位置的变化

表3に採取した炉内付着灰の代表的な場所での灰の組成および熔融温度を示す。

熱輻射領域(火炉壁管)と熱対流領域(過熱器管、再熱器管)とでは異なる付着状態を示した。火炉の付着灰は硬い数ミリの灰が均一に付着していたのに対して、過熱器管では針葉状に垂れ流れたようなもろい灰が数センチの厚さで付着していた(写真2)。特に、過熱器管に付着した灰は色、形態の異なる3層を形成している箇所もみられた。付着灰中の Fe_2O_3 は熱輻射領域から熱対流領域へとガス流れに沿って減少し、EP灰(電気集塵器捕集灰:Electrical Precipitator Ash)では石炭灰(JIS M 8812法に準じて815℃にて灰化したもの:表2)とほぼ同じ含有率となった。逆に、 SiO_2 、 Al_2O_3 はガス流れに沿って増加する傾向がみられた。アルカリ成分(Na_2O 、 K_2O)同士、アルカリ土類成分(CaO 、 MgO)同士は、ほぼ同じ付着挙動(含有率変化)を示した。なお、幾つかのボイラで同様の調査をした結果、石炭灰とEP灰の化学組成がほぼ一致する傾向がみられることがわかった。



写真2 過熱器管の付着灰

表3 炉内付着灰の化学性状

	火炉	過熱器	再熱器	EP灰
灰組成 (%)				
SiO ₂	32.9	38.7	37.8	54.8
Al ₂ O ₃	16.8	21.0	19.5	24.4
TiO ₂	1.76	0.59	1.26	.90
Fe ₂ O ₃	36.0	13.1	7.67	9.16
CaO	4.45	10.6	13.4	7.98
MgO	1.05	1.51	1.59	1.35
Na ₂ O	1.70	1.54	1.40	2.21
K ₂ O	1.22	1.31	1.27	1.36
SO ₃	4.57	14.6	20.2	1.13
熔融温度 (°C) (酸化性雰囲気)				
初期変形温度	1065	1095	1125	1200
軟化温度	1070	1200	1180	1215
半球温度	1080	1245	1215	1260
溶流温度	1345	1370	1385	1380

3.2 火炉壁管での灰付着挙動

今回調査したボイラでの火炉付着灰はほぼ同じ色で、付着状況に違いはみられなかった。しかし、他ボイラにおいて写真3に示すようにかなりの厚さの灰が付着堆積したものがあつた。色も付着形態も異なることから、火炉側と伝熱面側に分けて組成分析を行った。その結果、付着状況、色が異なるにもかかわらず、ほぼ同じ組成(表4)を示した。火炉での付着堆積物は層の形状に関係なく、均一の成分が付着し、火炎から受ける輻射熱



写真3 付着形態の異なる火炉付着物 (クリンカ)

表4 火炉壁管付着物のガス側、壁側の灰組成

組成 (%)	石炭灰	溶融固化した付着物		固着した付着物	
		炉壁側	ガス側	炉壁側	ガス側
SiO ₂	39.5	49.9	50.0	49.5	48.9
Al ₂ O ₃	32.7	32.1	31.0	30.6	30.6
Fe ₂ O ₃	4.3	2.62	3.08	3.75	3.63
TiO ₂	1.6	1.77	1.75	1.62	1.62
CaO	11.5	9.09	9.04	9.91	9.72
MgO	2.1	1.74	1.85	1.89	1.84
Na ₂ O	0.4	0.20	0.25	0.20	0.20
K ₂ O	0.6	0.53	0.60	0.52	0.53
SO ₃	5.6	0.03	0.01	0.04	0.05

(収熱)の違いにより、内層と外層の付着状況、色が異なったものと考えられる。このことは石炭灰成分が局在化してこのような形状が違うものが形成されたのではなく、同一場所での収熱の違いでシタリング(焼結)を起こし、異なる形状に変化したものと推測される。

3.3 過熱器管での灰付着挙動

過熱器管の一部に層状に付着、堆積した灰が確認されたことから、これら灰について、層別に分けて化学組成と溶融温度を調査した。採取した付着灰は3層に堆積し、内層部は淡黄色の軟質の灰からなり、その上に溶融固化した灰白色の層(中層)が形成されていた。さらに付着灰の90%を占める茶色のもろい外層部が存在していた(図2)。

その結果を表5に示す。内層部中のNa₂O含有率は、外層部の10倍近くを、K₂O含有率では約4倍を示した。逆にCaO、MgOは中、外層で多く検出された。

これは火炉にて蒸気となったNa、Kの硫酸化合物(主にNa₂SO₄:融点884℃、K₂SO₄:融点1062℃)が熱対流領域である過熱器管面に選択的に凝縮、付着し、さらに溶融物の上に灰が付着・堆積したものと推測される。この灰付着挙動が確認されたのは熱対流領域でも一部分の範囲に集中しており、

ガス状のアルカリ成分が凝縮する条件が整った排ガス温度の箇所に限定されるものと推定する。

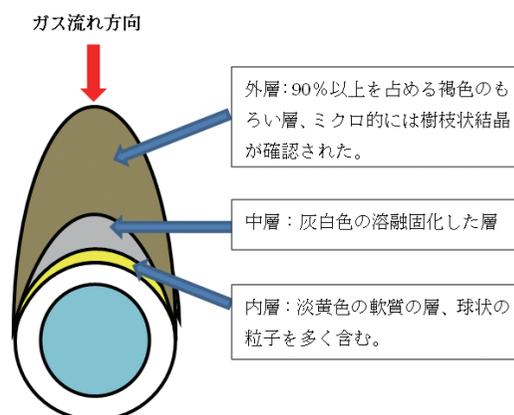


図2 過熱器管付着灰の層別付着状況

表5 付着灰の層別組成

組成 (%)	過熱器		
	内層	中層	外層
SiO ₂	18.7	17.7	19.6
Al ₂ O ₃	8.58	10.9	11.9
TiO ₂	ND	0.53	0.53
Fe ₂ O ₃	51.6	55.7	43.0
CaO	2.35	4.99	10.6
MgO	0.50	0.77	1.08
Na ₂ O	5.83	2.65	0.56
K ₂ O	1.59	0.42	0.40
SO ₃	9.51	5.03	12.0

3.4 付着灰の pH

採取した灰の pH を表 6 に示す。これは 1% (W/V) の付着灰を含む水溶液を 30 分間煮沸し、冷却後の pH を測定したものである。本来石炭灰はアルカリ性を示す。EP 灰を除き、すべての付着灰は石炭灰の pH よりも低い値を示した。特に過熱器の層を形成した付着灰の pH は外層から内層に低下する傾向がみられ、内層部は外層部に比べて、腐食性の環境にあることが示唆された。

表 6 付着灰の pH

		pH
石炭灰		10.0
火炉部		9.4
過熱器①		7.8
過熱器②	内層	2.0
	中層	8.1
	外層	8.1
再熱器		7.7
EP 灰		11.2

4. スラッシングと灰の焼結性

低品位炭の利用拡大に伴い、従来のスラッシング（火炉での灰汚れ）評価手法では予測評価できないケースが多々みられるようになった。そのため、著者らは付着に及ぼす影響や付着の程度を予測するために灰の焼結試験を行い、これに基づいた新しい評価指標⁽²⁾⁻⁽⁴⁾を提案した。

4.1 灰焼結試験の試験方法

微粉炭を JIS 法に準じて 815℃ で調製した燃焼灰を横型電気炉で加熱処理し、得られた塊状灰の硬さ（こうちやくど 膠着度と定義（後述））をラトラ試験機（図 3）で測定し灰の焼結性を評価した。ラトラ試験機は金属圧粉体の耐摩耗性および先端安定性を測定するための装置で、直径 100mm、長さ 115mm の円筒形金網（目開き 1mm #）を 80rpm の速度

で回転させる装置である。この円筒形金網に塊状灰を入れ、金網を回転させると塊状灰は金網内壁に落下衝突し、表面から徐々に崩される。

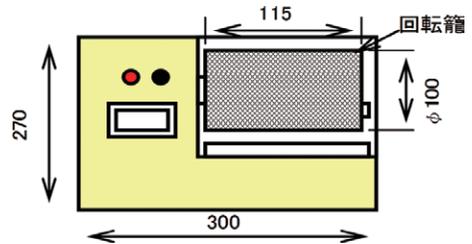


図 3 ラトラ試験機

4.2 試験条件（焼結条件およびラトラ試験）

- ・ 焼結温度：950 ~ 1300℃（50℃ごと）
- ・ 雰囲気：空気
- ・ 時間：1.0 hr
- ・ 灰量：約 0.2g
- ・ 評価方法：下記を膠着度と定義して焼結性を評価した

$$\text{膠着度} = \frac{\text{ラトラ試験後の重量}}{\text{ラトラ試験前の重量}}$$

回転数は 200 回とした。膠着度が高いほど、焼結性が高いことになる。

4.3 試験結果

図 4 に亜瀝青炭の灰での加熱温度と膠着度の関係（一例）を示す。加熱温度が高いほど膠着度が大きくなるが、特に 1000 ~ 1200℃ の間で急激に変化することがわかる。温度 1050℃ では低い膠着度であった炭種も、温度が上がると膠着度が急激に高くなり、硬く付着することがわかる。実機では火炉内のガス温度が非常に重要な因子になり、同じ炭種を焚いてもガス温度が上昇すればスラッシングが起りやすくなると思われる。

膠着度は炭種ごとに異なるため、より膠着度の低い石炭を選択することで、スラッシングの可能性を下げるができる。

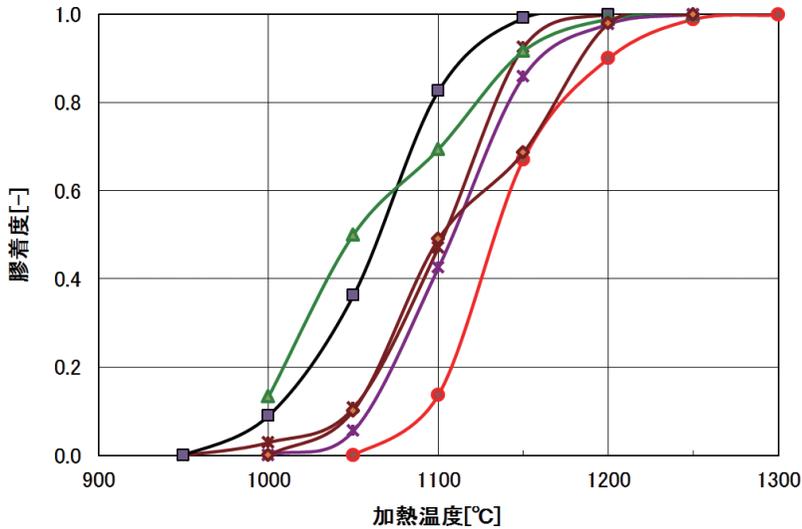


図4 亜瀝青炭（6炭種）での加熱温度と膠着度との関係

灰の性状から膠着度と相関性が高い因子を調査した結果⁽²⁾⁽⁴⁾、図5に示すように灰の融点と膠着度に相関がみられることがわかった。ただ、幾つかの炭種については、融点が低いにもかかわらず、膠着度が小さい炭種（図中の矢印）が確認された。

これら炭種を実機ボイラで運用した際、同融点で膠着度が高い炭種で発生したスラッシングが確認されなかった。このことから、灰の膠着度は実機ボイラでの灰の付着挙動を推測するための有効

な一手法となると考える。灰の融点は、図6に示すような灰の中の塩基性成分（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ）と2次曲線の関係があり、低融点でも膠着度が小さくなる理由を灰の組成の面からさらに調査、検討し、膠着度を用いたスラッシング評価手法の精度を高めていきたい。

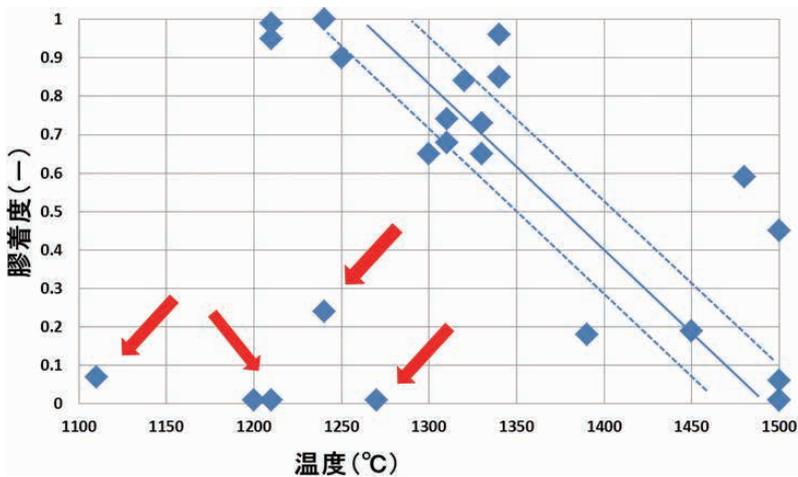


図5 調査炭種（23炭種）での融点と膠着度の関係

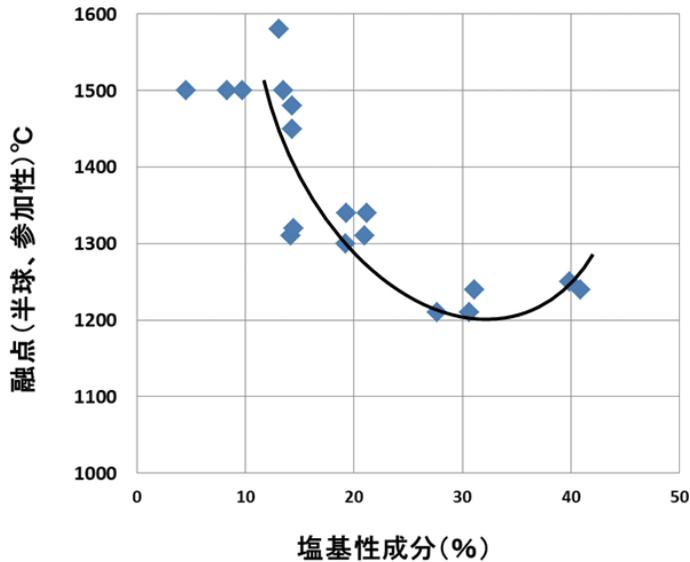
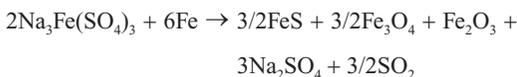
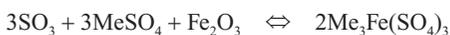
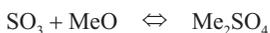


図6 塩基性成分と融点との関係

5. ファウリングとアルカリ酸溶解

過熱器管、再熱器管等の熱対流領域でのファウリングは、石炭中のアルカリ金属が強く関与している。また、この領域では伝熱管表面温度が550～650℃となるため、管表面に付着したデポジット内で腐食性の低溶融塩化合物が形成されて高温腐食が発生しやすい⁽²⁾。

この低溶融塩はアルカリ硫酸鉄((Na or K)₃Fe(SO₄)₃)であり、ファウリングと同様、ナトリウム、カリウムのアルカリ金属が腐食の主因子となる。このアルカリ硫酸鉄は管表面で溶融して、母材と反応して腐食を起こす。腐食反応は下記ようになる。なお、人工的に合成したアルカリ硫酸鉄のpHは2近くを示した。



Me : Na, K

ファウリングおよび高温腐食に関与するアルカリ金属は燃焼ガス温度でガス化したNa₂OやK₂Oで、さらにNa₂SO₄、K₂SO₄となって熱対流領域において溶融状態で付着したものである。ガス化するアルカリ成分は主に有機的に石炭と結合しているもので、長石や粘土質中に熱的に安定しているアルカリ成分(不活性アルカリ)ではないため、酸に溶解しやすい。そのため酸に溶解するアルカリ分を定量することで、ファウリングや高温腐食に関与するアルカリ(活性アルカリ)を把握することができる⁽²⁾と考える。

5.1 酸溶解法

ここでの酸溶解法は石炭灰および付着灰を5%塩酸で1時間煮沸処理する。冷却後、不溶解物をろ過し、ろ液中の溶解成分を定量する。煮沸時間を1時間としたのは16時間煮沸したときの溶解成分と比較して差異が見られなかったことによる。

5.2 灰の酸溶解成分

今回調査したボイラの付着灰について酸溶解を

試みた。各成分の溶解率を表7に示す。石炭灰と付着灰の溶解率を比較してみると、石炭灰と同様CaO、SO₃がほぼ100%溶解する以外は、付着灰の方が明らかに低い値を示した。これは石炭灰が815℃で灰化したものに対して、付着灰は火炎温度1300～1500℃で燃焼したときの灰であるため、一部成分に融解が生じ、さらにガラス状クリンカとなって、酸に溶けにくくなったものと推定される。

また、層状に付着した過熱器管灰について層別に酸溶解量（CaO、MgO、Na₂O、K₂O）を測定し

た結果を図7に示す。酸溶解量は内層と中・外層では明らかに異なり、酸溶解アルカリ土類（CaO、MgO）は中・外層に多く存在した。対して酸溶解アルカリ（Na₂O、K₂O）は内層に中・外層の約2倍以上存在し、酸溶解アルカリが伝熱管表面近傍に凝縮しやすいことがわかる。

溶解アルカリが多い炭種では、ファウリングや高温腐食を起こしやすいので、トータルのアルカリではなく、酸溶解アルカリ量を把握する必要があると考える。

表7 付着灰の酸溶解成分

		石炭灰	火炉	過熱器	再熱器	EP灰
酸溶解物濃度(%)	Al ₂ O ₃	17.5	4.90	5.36	4.35	5.24
	Fe ₂ O ₃	7.58	12.7	7.8	3.46	2.57
	CaO	9.19	4.09	10.6	13.4	6.60
	MgO	1.51	0.53	0.83	0.89	0.53
	Na ₂ O	1.47	1.70	0.42	0.32	0.39
	K ₂ O	0.99	0.33	0.31	0.28	0.17
	SO ₃	2.58	4.09	14.5	19.8	1.12
酸溶解率* (%)	Al ₂ O ₃	74	29	26	12	21
	Fe ₂ O ₃	92	35	60	18	28
	CaO	94	92	100	100	83
	MgO	96	50	55	54	39
	Na ₂ O	63	33	27	23	18
	K ₂ O	84	27	24	22	13
	SO ₃	90	89	100	98	100

*：灰中酸溶解物濃度(%) / 灰中濃度(%) × 100

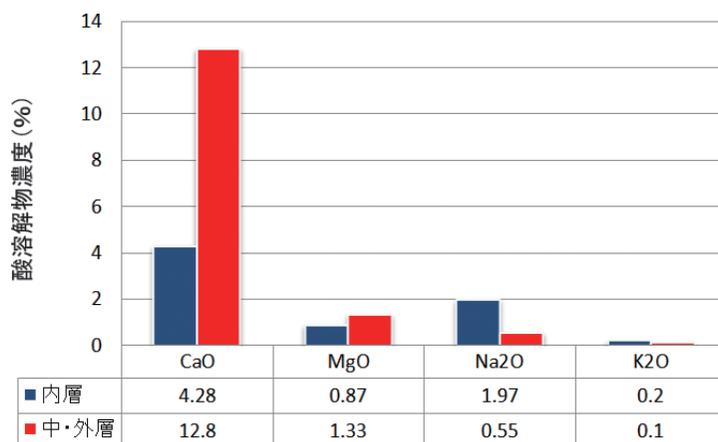


図7 付着灰の層別の酸溶解成分（アルカリ金属、アルカリ土類金属）

6. まとめ

実機石炭焚火力発電所の燃焼付着灰性状調査を通じて、以下のことが確認された。

- ①熱放射領域である火炉付着灰は、付着形態（色、熔融状態等）にかかわらず、ほぼ均一な灰組成を示した。
- ②従来のスラッキング指標とは別の予測評価指標として、膠着度による評価法がスラッキングを予測する上で有効な一手法になると考える。
- ③熱対流領域である過熱器管付着灰で、明らかな層別付着がみられるものは、層別に灰組成が異なり、内層部では高温腐食に関与するアルカリ成分が多く存在するとともに、灰 pH も低くなることがわかった。
- ④石炭灰組成と EP 灰はほぼ同じ組成を示すことがわかった。
- ⑤高温腐食、ファウリングの発生の主因子となるアルカリ成分は、酸溶解する成分で評価することも必要である。

今後、多種の石炭が燃料として使用されることから、事前に石炭の性状、特徴を十分検討、評価して、灰に起因するトラブルを事前に予測し、対策を講じることで、安定的な火力発電所の運用に寄与するものと考ええる。

参考文献

- (1) 茂田潤一、知恵賢二郎：高温加熱顕微鏡による石炭灰の熔融温度測定技術、IIC REVIEW、Vol.49、2013/04、pp.46-55
- (2) 毛利、茂田、鈴木、福島：微粉炭焚きボイラにおけるスラッキング予測指標の構築、火力原子力発電、Vol.56、No.1、2005、pp.26-31
- (3) 毛利、茂田、羽嶋、蔵田、山崎：スラッキング予測指標の実用化評価、火力原子力発電、Vol.59、No.7、2008、pp.11-17
- (4) 毛利、茂田、鈴木、福島：微粉炭焚きボイラにおけるスラッキング予測指標の構築、石川島播磨技報、Vol.45、No.1、2005、pp.36-41



技師長
博士(学術)
環境計量士(濃度関係)
茂田 潤一
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541



計測事業部 化学環境部 課長
博士(理学) 環境計量士(濃度関係、
騒音・振動関係) 一般計量士
知恵賢二郎
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541