

1. 木質ペレット燃焼灰を適正かつ安全に有効利用するための調査研究

十川 紘一・山村 貞雄

Surveillance study to recycle wood pellet combustion ash properly and safely

Kouichi Sogawa・Sadao Yamamura

【要旨】 近年、カーボンニュートラルな木質バイオマス燃料として注目されている木質ペレットの利用を促進する上で、発生する燃焼灰の有効利用が重要な課題となっているが、灰中の Cr^{6+} 等の有害成分が有効利用の障害となっている。

本研究では、木質ペレット燃焼灰を有効利用するために、同一のペレットを燃料とする県内5施設から発生した燃焼灰について、化学組成や有害成分の溶出試験を行った。

2施設において、 Cr^{6+} の溶出液中濃度が 1.5mg/l 以上の高濃度が検出された。両施設共に炉内に破損が見られ、破損部分のステンレスに直接接触していない灰は Cr^{6+} の濃度が低く、修繕の終わった施設では濃度が低下していることが確認された。このことから、高濃度の Cr^{6+} の原因は、燃焼炉内のステンレス等由来であることが考えられた。木質ペレット燃焼炉内部は高温と灰による強いアルカリにさらされるため、破損や劣化の可能性があるため、炉の定期的な点検が必要である。

ステンレスの直接接触がない正常な炉であれば、木質ペレット燃焼灰中の Cr^{6+} 等の有害成分濃度は、肥料資源として用いるうえで、問題のない範囲であることが確認された。

Key words：木質バイオマス，木質ペレット，燃焼灰， Cr^{6+}

1. はじめに

近年、木質バイオマスは原油価格の上昇や温暖化対策等に向けたエネルギー資源として利用拡大が求められ、特に木質ペレット燃料は現段階でも実用性の高い利用手段として普及段階にある。木質ペレット燃料はカーボンニュートラルな再生可能なエネルギーであるばかりでなく、主原料である間伐材の利用促進が森林の生産性や水源かん養機能を高め、過疎化がすすむ中山間地域へ経済効果をもたらすなど多くの利点を持っている。木質ペレットの利用拡大には、間伐材の搬出経費まで含む全体コストを化石燃料と競合可能にすることが重要であり、多方面でのコスト対策が要請される。特に環境部門としては、ペレット利用後の燃焼灰を廃棄物扱いとしてコスト増加及び環境への負荷要因とせず、安全な有価資源として有効活

用する方向でのコスト削減の取り組みが求められる。

一方、木質ペレットの利用拡大に伴い、燃焼灰の増加も見込まれる。これは第一義的には事業活動等による廃棄物と解釈されるが、植物中の必須ミネラル分が濃縮した肥料資源としても有望である¹⁾。しかし、灰中に Cr^{6+} 等の有害成分を高濃度に含む事例が確認されており、資源化の障害となっている。

このため、本研究では、肥料資源としての成分価値をもちながら Cr^{6+} 等の問題によって有効利用が進んでいない当該燃焼灰について、安全かつ適正な循環資源として有効利用するために、県内の事業所から発生した燃焼灰について、化学組成や有害物質の溶出試験を検討し、本県を含む多くの自治体での木質ペレット燃料利用を支援する知見獲得を目的に実施した。

2. 法的側面

木質ペレット燃焼灰を肥料資源として、有効利用する方法として、①灰そのものを肥料とする②灰をその他肥料に混ぜ込んで肥料とする方法の2通りが考えられる。

どちらの方法を使用するにしても、事業活動等による廃棄物とみなされ、ペレット燃焼灰を安全に有効利用するためには以下の法律において、基準をクリアする必要がある。

第一に、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」では、ペレット燃焼灰は、燃え殻・ばいじんにあたり、該当施設ではないため、特別管理産業廃棄物にはならない。しかし、廃棄物のままでは、不法投棄となるので、一定の加工を行い、有価物となることが前提となる。

次に、「肥料取締法」では、ペレット燃焼灰は、特殊肥料（草木灰）、または、普通肥料として分類され、①灰自体をそのまま肥料とする場合は、特殊肥料（草木灰）となり、有害成分の基準はない。しかし、②成分調整等のために、堆肥等に混ぜて使用した場合は、原料も「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」を満たす必要がある。

本研究では、木質ペレット燃焼灰はP、K等のミネラル成分を含むことから、成分調整として堆肥等に混ぜ込んで使用することを前提に、原料となる木質燃焼灰が法的に問題なく有効利用できるか、産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準及び肥料取締法の下水汚泥肥料の原料基準（以下、基準と示す）により判定を行った。

3. 実験方法

3.1 試料

高知県梶原町地区で生産された木質ペレット（全木ペレット）を燃料として利用しているボイラー等から発生する燃焼灰を試料とした。施設は県内の5施設を対象に行った。

燃焼灰は、炉下及び炉床の灰を主灰、風で飛ばされたものやサイクロン等により集められたものを飛灰とした。

Cr⁶⁺濃度が高い施設について、燃焼部分の材質をペレットボイラー製造メーカー及び事業所からの聞き取りにより調査・再サンプリングを行った。

3.2 実験方法

3.2.1 木質ペレット燃焼灰の成分分析

水分は底質調査法、熱灼減量は平成2年環第22号環境整備課長通知に準拠して測定した。

水分は試料を105±5℃で2時間乾燥させた時の減量分。

熱灼減量は試料を600±25℃で3時間加熱した時の減量分。

灰の主な成分の分析は蛍光X線（JEOL製JXS-3220）により行った。

3.2.2 溶出試験

2項で述べた法的側面により、燃焼灰を安全に利用するために「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」を定める総理府令の別表第一の基準に適合するかの判定を行った。

溶出方法と分析方法は環境庁告示第13号及びJIS K 0102（2008）：工場排水試験方法に準拠した。

Cr⁶⁺の分析は、ジフェニルカルバジド吸光度法で行った。

その他の微量重金属の分析は、ICP-MS装置（Agilent製ICP-MS 7500ce）により行った。

4. 結果及び考察

4.1 木質ペレット燃焼灰の性状

木質ペレット燃焼灰の水分及び熱灼減量を表1に示す。

表-1 施設ごとの水分及び熱灼減量

採取日	施設番号		水分(%)	熱灼減量(%)
2009年5月	1	飛灰	2.2	5.5
2009年8月	1	飛灰	0.1	-
2009年8月	1	主灰	0.4	5.0
2009年8月	1	飛灰	0.6	7.9
2009年10月	1	主灰	1.0	-
2009年10月	1	飛灰	1.9	-
2010年3月	1	主灰	0.1	5.3
2009年8月	2	飛灰	0.1	-
2009年8月	2	主灰	0.2	4.1
2009年8月	2	飛灰	3.1	30.5
2009年10月	2	主灰	1.0	7.4
2009年10月	2	飛灰	1.6	13.0
2009年5月	3	飛灰	0.6	4.1
2009年8月	3	飛灰	0.1	-
2010年3月	3	主灰	0.0	5.0
2009年5月	4	灰箱	0.4	0.0
2009年8月	4	灰箱	0.7	-
2009年10月	4	灰箱	0.9	-
2009年10月	4	スワルス部分未接触	0.3	-
2010年3月	4	炉床	0.0	0.0
2010年3月	4	スワルス部分未接触	0.0	-
2010年3月	5	主灰	0.4	34.7
2010年3月	5	飛灰	1.5	7.8

*表中の「-」は未測定

一般的に、廃棄物の焼却における完全燃焼されているかどうかの基準は熱灼減量において10%以下であるとされており、ほとんどの施設で燃焼が十分されていることが確認された。

熱灼減量について、施設2の飛灰、施設5の主灰で高く、30%以上の試料もあった。主灰については、未燃分が多く残っている場合があり、排出量が少ないため、サンプリングによる誤差も大きくなることが考えられる。飛灰については、灰粒子が黒色で非常に細かく、低酸素雰囲気での未燃炭素が含まれていたと考えられた。

4.2 木質ペレット燃焼灰の主成分の分析

木質ペレット燃焼灰の化学組成の分析結果を表2に示す。

蛍光X線による各成分の濃度計算は、バルクFP法で行った。

全てのサンプルにおいて、K、Caが主たる成分であり、灰のアルカリの要因になっていると考えられる。次いでFe、Mg、Siが数%ずつ検出された。

肥料資源としての評価としては、肥料の栄養分として重要なK、Ca、P、Mn、Mg、Siの各成分が数%ずつ含まれ、栄養成分に関しては肥料として利用可能と考えられた。

施設4について、2009年10月に採取した試料でCrと共にNiも検出され、ステンレス由来の可能性が示唆された。

また、蛍光X線において、Crが検出された試料については、溶出試験の結果でも高い値を示していたことから、溶出試験を行う前の有害成分の一次スクリーニングとしても有効であると考えられた。

4.3 木質ペレット燃焼灰の溶出試験結果

4.3.1 溶出液の性状

木質ペレット燃焼灰の溶出試験結果を表3に示す。

木質ペレット燃焼灰溶出液は全てpH12以上の強アルカリであり、様々な着色が見られた。

4.3.2 溶出液中の重金属類

基準値が設定されている金属類は表3に示しているCr⁶⁺、As、Se、Cd、Pbの5物質であるが、基準値を超過したものはCr⁶⁺だけであった。

その他の金属類では、対象となる5施設中で、施設4でB、Alが特に低い傾向が見られた。また、施設4においてMn、Cuの検出頻度が少なかった。また、溶出液では、様々な着色が見られたが、特に、施設2の飛灰で溶出液に強い着色が多く見られた。

着色があった場合、ジフェニルカルバジド吸光度法でのCr⁶⁺測定に妨害となる。そのため、T-Crから推測できるかをCr⁶⁺とT-Crの相関を確認した。(図1及び表4)結果、T-CrとCr⁶⁺の間に非常に高い相関があった。

表-2 木質ペレット燃焼灰の化学組成

採取日	施設番号		Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Sr	Ba	total (%)
2010年3月	1	主 灰	1.5		1.3	1.0	0.1	29.2	60.1	0.2		0.9	4.3		0.6	0.9	100
2010年3月	3	主 灰	1.4	0.4	1.1	1.0	0.1	38.3	52.5	0.1		0.6	3.4		0.5	0.6	100
2009年10月	4	灰 箱	3.9	0.8	2.6	3.0		3.9	74.7	0.2	0.4	1.2	7.3	0.3	0.9	0.9	100
2009年10月	4	ステンレス部分未接触	3.7	0.7	2.8	3.0		3.4	77.1	0.4		1.2	6.7		1.0		100
2010年9月	4	ステンレス部分除去後	2.2	0.2	3.3	3.2		15.9	63.2	0.7		1.1	9.0		1.1		100

表-3 木質ペレット燃焼灰溶出試験結果 (重金属濃度の単位は全てmg/l)

採取日	施設番号	pH	B	Al	T-Cr	Cr6+	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
2009年5月	1	13.3	20.18	481.7	5.78	3.64	0.01	<0.4	<0.003	0.03	0.63	<0.009	0.04	<0.001	0.06
2009年8月	1	13.2	4.67	609.5	2.44	1.80	0.01	<0.4	<0.003	1.14	1.90	<0.009	0.02	<0.001	0.17
2009年8月	1	12.9	14.30	409.8	5.82	4.65	0.05	<0.4	0.005	0.02	<0.05	<0.009	0.01	<0.001	<0.002
2009年8月	1	12.9	4.78	666.3	2.73	2.21	0.01	<0.4	<0.003	1.24	2.03	<0.009	0.02	<0.001	0.20
2009年10月	1	13.1	13.62	799.0	0.11	0.09	0.03	<0.4	<0.003	<0.009	0.52	0.03	<0.01	<0.001	0.04
2009年10月	1	12.8	15.68	431.6	0.07	0.12	0.85	<0.4	<0.003	0.06	1.43	0.02	0.01	<0.001	0.12
2010年3月	1	13.1	10.26	325.6	0.71	0.50	0.04	<0.4	<0.003	<0.009	0.62	0.04	0.06	<0.001	<0.002
2009年8月	2	13.3	13.22	1275.0	0.19	0.14	0.04	<0.4	<0.003	0.02	<0.05	0.01	<0.01	<0.001	0.00
2009年8月	2	13.0	7.90	1485.0	0.21	0.07	0.06	<0.4	0.003	0.04	<0.05	0.02	<0.01	<0.001	0.01
2009年8月	2	12.4	12.72	1.0	<0.02	着色のため測定不可	1.62	<0.4	0.005	0.23	<0.05	<0.009	0.01	<0.001	0.03
2009年10月	2	13.1	14.74	510.8	0.17	0.06	0.06	0.54	<0.003	0.02	2.20	0.04	0.04	<0.001	<0.002
2009年10月	2	13.1	9.85	125.2	0.59	0.34	0.03	<0.4	<0.003	0.07	1.49	0.01	0.05	<0.001	0.07
2009年5月	3	13.3	18.90	661.8	0.05	0.05	0.10	<0.4	<0.003	0.01	0.19	<0.009	0.01	<0.001	0.01
2009年8月	3	13.0	15.26	439.8	0.19	着色のため測定不可	0.34	<0.4	<0.003	0.18	<0.05	0.01	0.01	<0.001	0.01
2010年3月	3	13.2	13.61	315.1	0.33	0.20	0.06	0.54	<0.003	<0.009	<0.05	0.05	0.07	0.01	0.00
2009年5月	4	13.2	0.39	0.5	5.54	4.69	<0.008	<0.4	0.003	<0.009	<0.05	<0.009	<0.01	<0.001	0.00
2009年8月	4	13.1	2.68	4.4	14.47	1.10	<0.008	<0.4	0.007	<0.009	0.67	<0.009	0.02	<0.001	<0.002
2009年10月	4	13.0	1.07	442.2	6.29	6.38	0.04	<0.4	<0.003	<0.009	0.24	<0.009	<0.01	<0.001	<0.002
2009年10月	4	13.0	0.16	0.3	0.37	0.40	<0.008	<0.4	0.012	0.01	1.98	<0.009	<0.01	<0.001	0.00
2010年3月	4	12.8	0.28	0.6	0.56	0.57	<0.008	<0.4	<0.003	<0.009	<0.05	<0.009	0.04	<0.001	<0.002
2010年3月	4	12.7	0.19	0.3	0.11	0.19	<0.008	<0.4	<0.003	<0.009	<0.05	<0.009	0.05	<0.001	<0.002
2010年9月	4	12.2	1.99	121.0	0.79	0.56	<0.008	<0.4	<0.003	<0.009	<0.05	<0.009	0.01	<0.001	<0.002
2010年3月	5	13.1	14.13	170.0	0.61	0.48	0.05	<0.4	<0.003	<0.009	<0.05	0.04	0.07	<0.001	<0.002
2010年3月	5	13.3	1.56	1.6	0.43	0.58	0.01	<0.4	<0.003	0.01	1.14	<0.009	0.09	<0.001	0.02

表-4 各成分との相関係数 (平成21年度分)

施設番号	水分	熱灼減量	pH	B	Al	T-Cr	Cr6+	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
-0.228	1															
0.196	0.460	1														
-0.330	-0.387	0.268	1													
-0.531	0.207	0.263	0.143	1												
-0.508	-0.212	-0.263	0.282	-0.273	1											
0.109	0.026	-0.313	0.101	-0.273	-0.192	1										
0.161	0.091	-0.254	-0.017	-0.314	-0.238	0.990	1									
-0.201	0.675	0.594	-0.676	0.260	-0.142	-0.219	-0.181	1								
-0.264	-0.023	0.092	0.114	0.515	0.116	-0.366	-0.412	0.092	1							
0.163	0.033	0.188	-0.243	-0.363	-0.214	0.290	0.323	0.135	-0.344	1						
-0.394	-0.064	0.065	-0.051	-0.166	0.187	0.007	0.010	0.021	-0.172	0.128	1					
-0.282	0.168	-0.083	0.103	-0.182	-0.099	-0.053	-0.124	0.273	-0.347	0.273	0.500	1				
-0.161	-0.155	0.164	0.180	0.422	0.111	-0.355	-0.414	-0.061	0.909	-0.347	-0.253	-0.002	1			
0.260	-0.002	0.167	0.205	-0.085	-0.391	-0.212	-0.287	-0.217	0.339	-0.392	-0.087	0.076	0.421	1		
-0.050	-0.302	-0.184	0.212	0.049	0.256	-0.066	-0.085	-0.133	0.336	-0.133	0.235	-0.063	0.351	0.186	1	
-0.552	0.213	0.019	-0.042	-0.003	0.203	-0.038	-0.080	0.109	-0.070	0.009	0.858	0.611	-0.174	-0.060	0.131	1

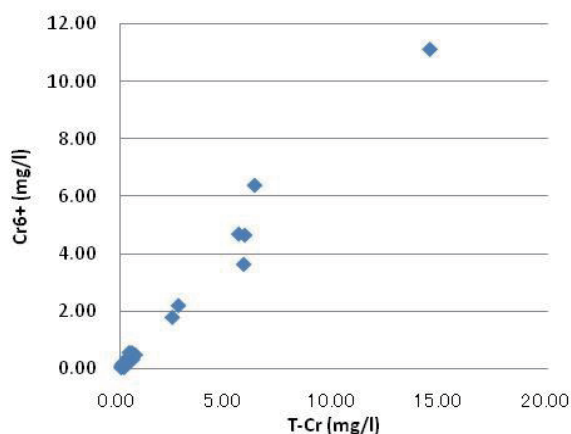


図-1 T-CrとCr⁶⁺の相関

また、Cr⁶⁺が非常に水に溶けやすいため、平均してT-Crの8割程度がCr⁶⁺として溶出していることが確認された。

これらのことから、溶出液の着色によりジフェニルカルバジド法での測定が困難な場合でもT-Crから推測することが可能であると考えられた。

4. 2において、蛍光X線により検出されたステンレス由来と思われるCrとNiについて、溶出液におけるT-CrとNiでの相関をとったが、高い相関は得られなかった。(図2及び表4)

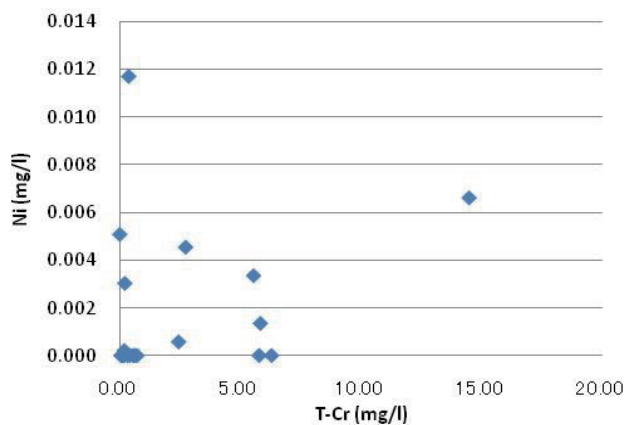


図-2 T-CrとNiの相関

その他の金属についても、相関係数を解析したところ、PbとCu、PbとZn、FeとAsにおいて高い相関があった。Pb、Zn、Cuについては、真ちゅう等で使用されていることから金属部からの混入の可能性が考えられた。しかし、PbとCuについては、図3に示すとおり、高濃度の外れ値の影響を受けており、これを除くと、相関係数は元の数値の3割程度になった。

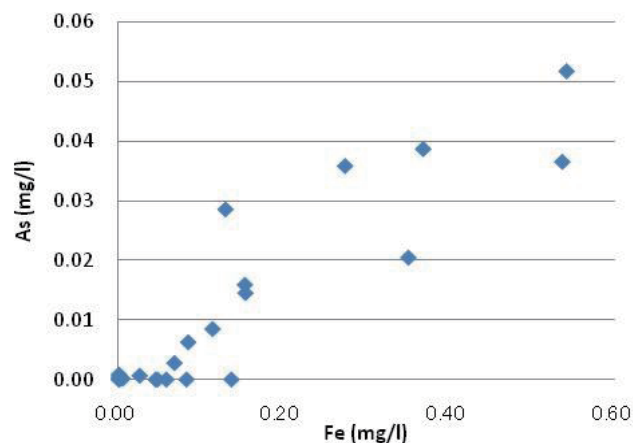
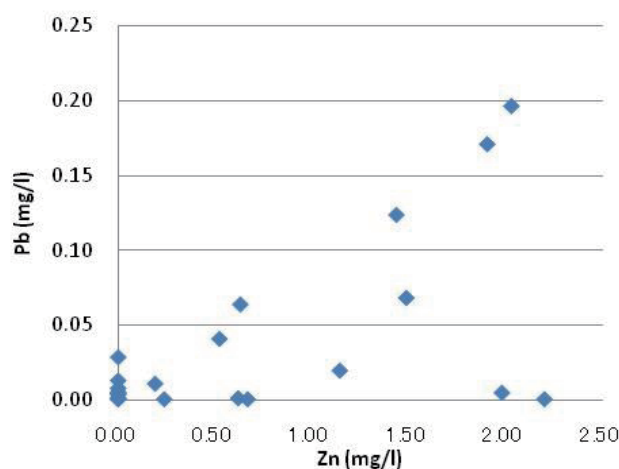
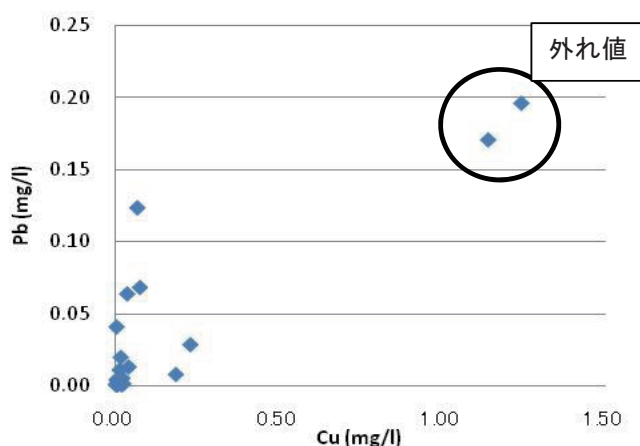


図-3 各成分相関
(上から) PbとCu、PbとZn、FeとAs

4. 3. 3 Cr⁶⁺について

溶出液中の重金属類において、設定した基準値以上の濃度を示したものはCr⁶⁺だけであったため、その原因を考察した。

図4に施設ごとのCr⁶⁺の濃度分布を示す。

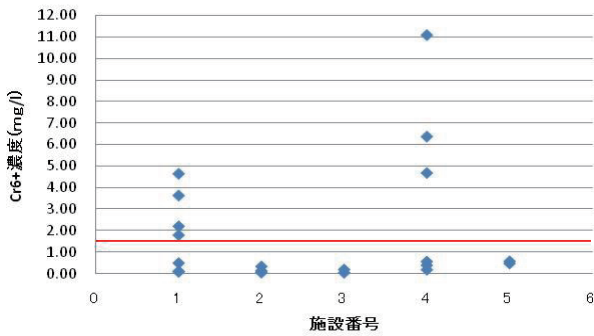


図-4 施設ごとのCr⁶⁺濃度分布

基準値1.5mg/lより高い濃度でCr⁶⁺が検出された2施設では、両施設共に炉内に破損が見られた。破損状況は以下に示す。

施設1では、燃焼炉内の側面をコーティングしていた耐火材の割れと剥離が起り、ステンレス部分が露出していた。また、灰の一部を掻き落とす部分での部材摩耗により、真ちゅう製部品の成分が混入していた可能性が示唆され、Cu, Pb, Znで高い値を示していた。対応として、メーカー側で燃焼筒の交換を行うとともに、非ステンレス材料への材質変更や構造改善等の劣化防止対策が取られることになった。

施設4では、炉内の灰を掻き出す部分にパイプ状のステンレス材を使用しており、ヒビや破損が見られ、炉内壁の耐火材の一部が剥離していた。対応として、ステンレスの掻き出し部を全て除去した。

両施設のCr⁶⁺濃度の変遷を下図5, 6に示す。

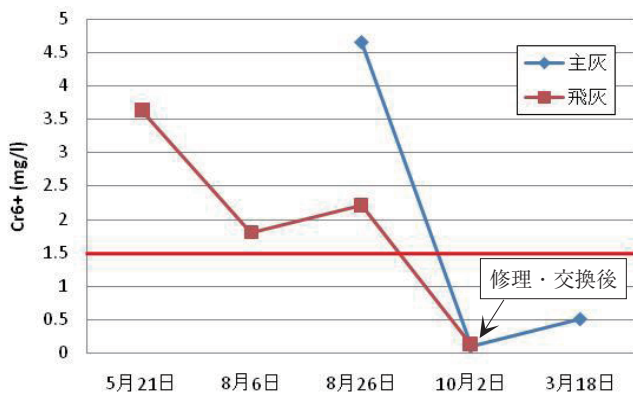


図-5 施設1のCr⁶⁺濃度変遷

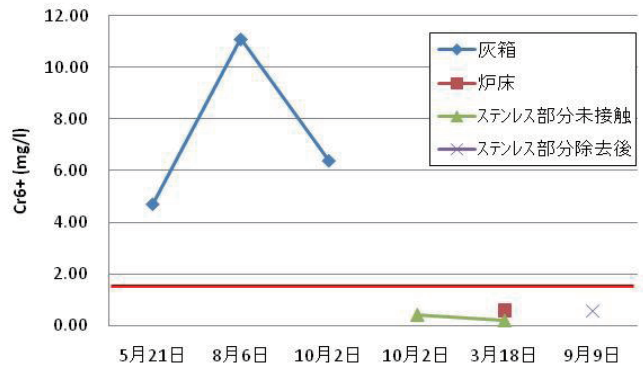


図-6 施設4のCr⁶⁺濃度変遷

これらの結果から破損部分に直接接触过していない灰はCr⁶⁺の濃度が低濃度で、修繕の終わった施設では濃度が低下していることが確認された。

先行文献^{1),2)}から、木質ペレット燃焼灰中のCr⁶⁺の発生要因として、①樹木由来のCrの酸化②製造工程由来のCrの酸化③燃焼炉内のステンレス等由来であることが示されている。

本研究の試料は、全て同一地域の樹木を利用したペレット製造会社の全木ペレットを使用していること、正常な施設では、Cr⁶⁺の濃度は概ね1mg/l以下であり、破損などによりステンレスがさらされると、基準値以上の高濃度になること、T-CrもCr⁶⁺と同様の傾向を示すことから③が原因であることが考えられた。

ステンレスの直接接触がない正常な炉であれば、木質ペレット燃焼灰はCr⁶⁺等の有害成分の基準を超えないことがわかった。また、Cr⁶⁺は酸性雰囲気下で非常に不安定で、土壌中の菌や有機物により容易に還元され三価のCrになることもわかっており³⁾、肥料資源として用いるうえで、安全に使用できると考えられる。

本報告では、一部地域のみ調査結果であり、県内の他施設については、平成22年度から調査を行っている。ペレットの種類による差や燃焼機の種類等による差、Cr⁶⁺の簡易検査による燃焼機の破損チェックについても検討を行う予定である。

5. まとめ

木質ペレット燃焼灰を有効利用するために、ボイラー等5施設から発生した燃焼灰について、化学組成や有害成分の溶出試験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 木質ペレット燃焼灰の水分・熱灼減量については、ほとんどの施設で燃焼が十分されていた。熱灼減量では、2施設において30%以上の試料があった。サンプリングによる誤差や未燃物の影響が考えられた。
- (2) 化学組成の蛍光X線測定では、K, Caが灰の主たる成分であった。その他の成分として、P, Mn, Mg, Siが数%ずつ含まれ、栄養成分に関しては肥料として利用可能と考えられた。また、施設4のみCrとNiが検出され、ステンレス由来の可能性が示唆された。
- (3) 溶出試験の結果、溶出液は全てpH12以上の強アルカリであった。施設2の飛灰で溶出液に強い着色が多く見られた。

T-CrとCr⁶⁺の間に非常に高い相関があり、平均してT-Crの8割程度がCr⁶⁺として溶出していることが確認された。これらのことから、溶出液の着色によりジフェニルカルバジド法での測定が困難な場合でもT-Crから推測することが可能であると考えられた。

また、PbとCu, PbとZn, FeとAsにおいて高い相関があった。Pb, Zn, Cuについては、真ちゅう等で使用されていることから金属部からの混入の可能性が考えられた。

Cr⁶⁺について、2施設において、基準値1.5mg/l以上の高濃度が検出された。両施設共に炉内に破損が見られ、破損部分に直接接触していない灰はCr⁶⁺の濃度が低濃度で、修繕の終わった施設では濃度が低下していることが確認された。

- (4) 高濃度のCr⁶⁺発生要因として、全て同じ会社の全木ペレットを使用していること、正常な施設では、Cr⁶⁺の濃度は概ね1mg/l以下であり、破損などによりステンレスがさらされると、基準値以上の高濃度になること、T-CrもCr⁶⁺と同様の傾向を示すことから、燃焼炉内のステンレス等が主たる由来であることが考えられた。
- (5) 研究の対象とした5施設は、比較的管理状態の良い施設であるが、その内2施設に不具合が発見された。

一般的に、木質ペレット燃焼炉は高温と灰の強いアルカリにさらされるため、破損や劣化の可能性があり、炉の定期的な点検が必要である。

6. 参考文献

- 1) 北海道立工業試験場報告 No.307「木質バイオマス燃焼灰の安全性評価および有効利用」
- 2) 岩手県農林水産部報告書「木質ペレットの燃焼灰について」(2005)
- 3) 大嶺聖・安福規之・小林泰三・田村和也「微生物の代謝による六価クロム汚染土の浄化効果」(2009)