

# バイオマス燃焼灰のペレット化に関する研究

山村貞雄・富田比菜・荒尾真砂\*・松尾ちづ\*\*

## Report about Pelletization of Biomass Ashes

Sadao Yamamura, Hina Tomita, Masa Arao, Chizu Matsuo

【要旨】 近年、高知県では木質バイオマスの利用拡大を推進しており、それに伴い木質バイオマス燃焼灰（以下「灰」という）の発生量が増加している。灰は肥料資源としての成分を有しているが、その有効利用は進んでいない。

今回、有効利用に向けて、灰の飛散性及び肥料成分の急速な溶出を緩和するためペレット化とその効果を検証した。その結果、ペレット化によって、飛散性が改善され、また、成分の急速な溶出が緩和されることが確認された。中でも、 $K^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ において顕著であった。また、pHの上昇も緩和の傾向が見られた。

Key words：木質バイオマス，燃焼灰，ペレット

### 1. はじめに

地球温暖化防止対策は待ったなしの環境問題として世界的に取組が進んでいる。

その温暖化対策の一つとして、カーボンニュートラルで再生可能なエネルギーとして木質バイオマスが注目されており、本県でも豊富な森林資源の活用・山林の管理という側面と相まって、木質ペレットボイラーなどの設置が進んでいる。

一方、これら木質バイオマスの利用拡大にともない、廃棄物である灰の増加が予想されるため、この灰の有効活用について検討してきた。<sup>1)</sup>

しかし、木質バイオマス利用の拡大はさらに進み、発電所の開業など、灰の発生量は年間数千トンに上るものと予想され、畑地での活用はもとより、産業廃棄物として最終処分することもコスト及び施設制約（唯一受入可能な県内の処分場容量：12万 $m^3$ ）により困難であることから、より広い活用方法の検討が求められている。

ここでは、有効利用の妨げとなる以下の要因について、ペレット化による改善を検討したので報告する。

#### 1) 飛散性の緩和

微粉体・高飛散性であり作業の妨げとなるた

め、飛散性の緩和措置の検討

#### 2) 高アルカリ性の緩和

pH13前後の高アルカリ性。利用者保護及び利用目的の観点からpH調整の検討

#### 3) 有効成分の急速な溶出

溶出の早い成分が多く、溶出速度を低下させる方法の検討

### 2. 試料

試料とした灰は市内の温室暖房用ペレットボイラーから排出された燃焼灰（飛灰）で、その成分は表1-1、2のとおり。

灰溶出液は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（環境庁告示13号）に基づき調整しICP-MS（7500ce Agilent社製）を用いて分析した。（表1-1）

また、表1-2は蛍光X線による分析結果を、各成分が酸化物であるとの仮定のもとに%で示した。

### 3. ペレット化

#### 3. 1 作成条件の検討

株式会社垣内に依頼し、ペレット化を検討した。

\*現衛生研究所 \*\*退職

表 1-1 灰溶出液の成分 (13号告示に基づく分析)

pH	EC (mS/cm)	B (mg/L)	Al (mg/L)	T-Cr (mg/L)	Cr <sup>6+</sup> (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	As (mg/L)	Se (mg/L)	Pb (mg/L)
13.44	42.90	12.83	73.4	0.13	0.05	0.09	0.1	0.24	0.061	0.022	0.006

表 1-2 灰組成

水分 (%)	熱灼 減量 (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZnO (%)	SrO (%)	BaO (%)	PbO (%)
0.4	1.0	6.1	0.8	3.1	1.9	3.3	23.5	50.4	2.3	2.4	0.1	0.5	1.5	3.9

予備試験として、ペレット径8mmで、水分添加量12%、及び15%の物を作成した。(図1)

また、高アルカリの緩和を期待して、凍結後粉碎した文旦果皮を33%または50%添加したペレットも作成した。



図 1 試作ペレット

### 3. 2 結果

どの条件でもペレットは作成できた。その性状は表2のとおり。

表 2 ペレットの性状

添加物等	強度等	特 徴
水分12%	やや脆い	乾燥過程で一部粉状のものができた。
水分15%	堅いがやや荒い	時間とともに強度を増したが文旦添加に比べて緻密さで劣る。
文旦33%	堅いが少し脆い	乾燥するとやや脆くなった。柑橘臭が有り溶出液は黄褐色。
文旦50%	強く緻密	十分な強度。柑橘臭が有り溶出液は黄褐色。

### 3. 3 作成条件の決定

予備試験の結果から表3の3種類のペレットを作成し当センターでの実験に使用することと

した。なお、水分15%はやや荒さがあったため、18%とした結果十分な堅さと緻密さを得た。また、文旦の添加量は水分を含む原料調整段階の割合であり、風乾後のペレットでは文旦由来の有機物等の量は6% (灰94%) と12% (灰88%) であった。

表 3 ペレット作成条件

ペレット径	6 mm		
使用燃焼灰	事業所飛灰		
添加物及び量	水分18%	文旦33%	文旦50%

### 4. ジャーテスト実験

灰を農地等に散布した場合、降水等によりどのような成分が溶出するか、また、その場合のペレット化の影響を見るためジャーテスト実験を行った。

#### 4. 1 実験方法

使用機器 : JAR TESTING MACHINE  
(MIYAMOTO RIKEN)

分析機器 :  
pHメーター  
電気伝導度 (以下ECとする) 計  
イオンクロマトグラフ  
(ICS-90 ダイオネクス製)

ICP-MS (7500ce Agilent社製)

実験試料

表 4 実験試料

試料コード	種 別	添加物等
M-飛-0	飛灰	-
M-P-18	ペレット	水分18%
M-P-33	ペレット	文旦33%
M-P-50	ペレット	文旦50%

## 4. 2 実験手順

各試料20gと純水200mLをプラスチック製ビーカーに入れ、試料に接触しない位置でプロペラ攪拌。(図2)

攪拌は5時間継続した。1時間ごとに上層からサンプリングしECとpHを測定。その後サンプルをろ過してイオンクロマトグラフ及びICP-MSで分析した。

なお、攪拌とサンプリングは1つの試料につき2回ずつ実施した。



図2 ジャーテスト実験

### 分析項目

イオンクロマトグラフ:

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$

ICP-MS: B, Al, T-Cr, Mn, Fe, Ni, Cu,

Zn, As, Se, Cd, Pb

## 4. 3 結果及び考察

### 4. 3. 1 攪拌時間と溶出濃度

ジャーテストによる成分溶出の経時変化を図3に示す。

飛灰では、多くの成分で開始後1時間サンプルから高濃度を示し、4、5時間後にはほとんど増加しない状況であった。

これに対し、ペレット化のサンプルでは、時間の経過とともに、多くの成分で徐々に濃度が増加していった。中でも、 $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ において顕著であった。

また、pHの上昇も緩和の傾向が見られた。

イオン成分溶出の目安であるECを見てみると、時間の経過にともない、増加してゆく傾向が見られる。また、ペレットの種類で比較すると水や文旦など、添加物の量が多くなるに従って溶出が緩

やかになる傾向が見られた。

ECにおける各サンプルの回帰曲線をもとに、飛灰の5時間後の値(52mS/cm)に、各サンプルが達する時間を求めた。

その結果、M-P-18:7.9時間、M-P-33:25.5時間、M-P-50:30.1時間となり、ペレット化が急激な溶出を緩和する効果が見られた。

また、多くの成分で添加物の量が多い方が除放性を示したが、これは添加物の量が多いペレットがより緻密に仕上がったこと、及び文旦ペレットに関しては、実質的な灰の量が少なくなっていることが影響していると考えられる。

一方、 $\text{F}^-$ と $\text{Mg}^{2+}$ は文旦添加ペレットが高い値を示しており、これらは文旦由来と考えられるが、後ほど考察を加える。

攪拌時間別の各サンプルイオン構成を図4-1, 2に示した。 $\text{K}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ が大きな割合を占めており、時間とともに大きく増加している。図3におけるpHとECの増加傾向は主にこれらの影響を受けているものと考えられる。

また、M-飛-0とM-P-18を比較した場合、ペレット化によって多くのイオンで溶出が抑制されていることがわかる。(図4-2)

$\text{K}^+$ は攪拌1時間の時点で2~5g/L程度溶出しており、肥料として利用可能な濃度である。

### 4. 3. 2 相関

各成分の相関を表5に示す。

相関係数が0.8を超える強い相関が数多く見られるが、全データを対象としているため、この相関には攪拌時間による溶出濃度の変化の他、ペレット製造法による溶出濃度の変化も反映されている。そのため、対象となる2成分にはあまり相関がなくても製造方法による溶けやすさの変化が似かよっていけば全体としては高い相関を示している。一例を図5に示す。

一方、ペレットの種別ごとの相関では、サンプル数が10となり、誤差が大きく影響するため明確な傾向が見えにくい。

そこで、全体の相関と各ペレットごとの相関がいずれも高い組み合わせを見てみると、すべてで0.7を超える組み合わせは、 $\text{K}^+$ -EC、 $\text{K}^+$ - $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ - $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ -Alとすべて $\text{K}^+$ との組み合わせであった。

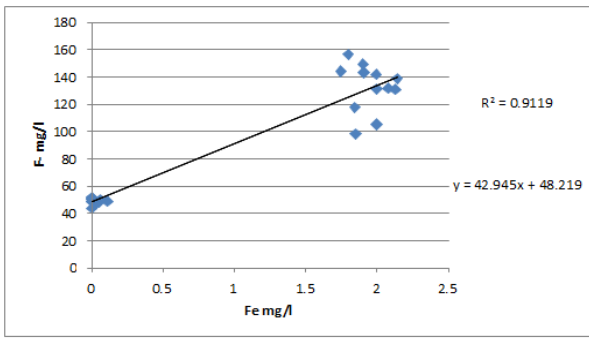
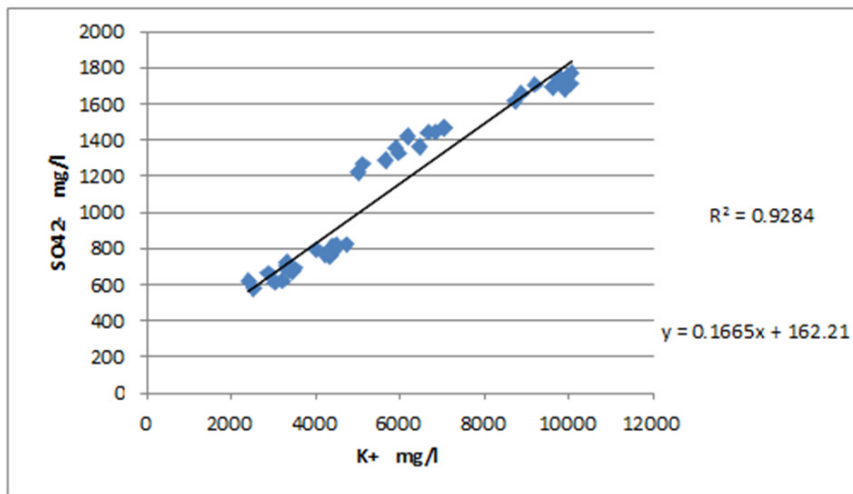
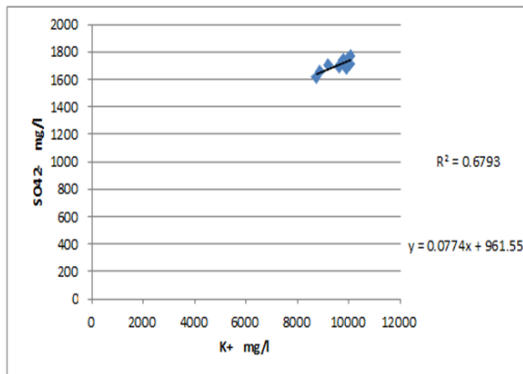


図5 FeとF<sup>-</sup>の相関

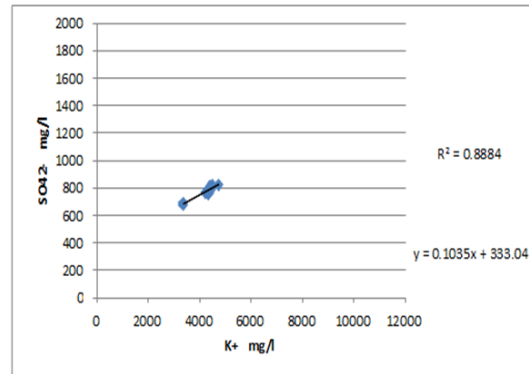
K<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関



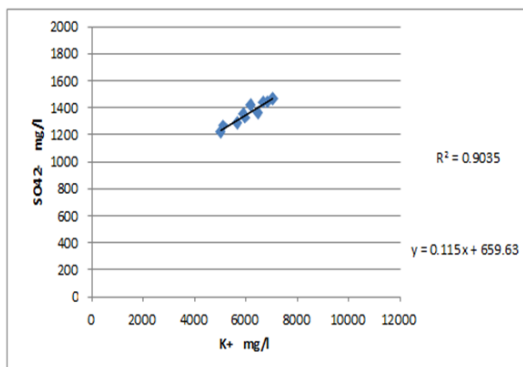
K<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関 M-飛-0



K<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関 M-P-18



K<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関 M-P-33



K<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関 M-P-50

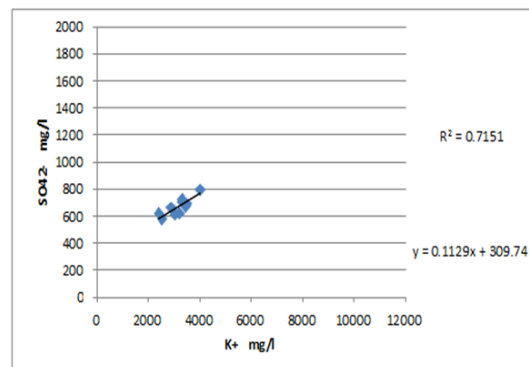
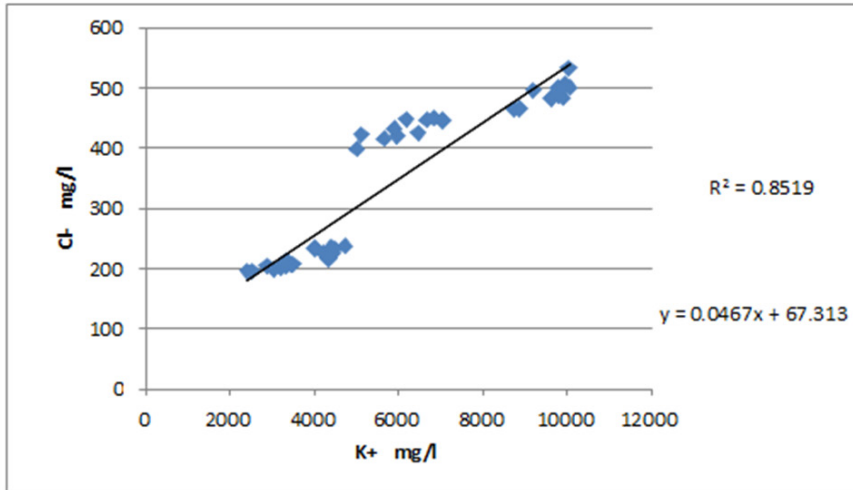


図6-1 K<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分散図

K<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>-Alについて, 散布図を図6-1, 2, 3に示す.

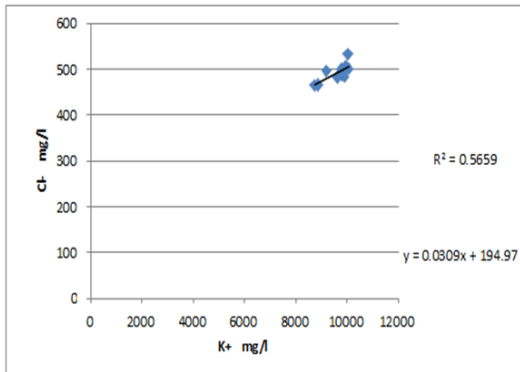
K<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では, いずれの相関係数も0.8を超え, 1%有意となっている. 回帰直線の傾きは, 原料の灰であるM-飛-0では0.077であり, 他のサンプルでは0.11程度となっている. このことから, K<sup>+</sup>はペレット化による溶出抑制をSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>より少し強く受けていることが示唆される.

K<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の相関



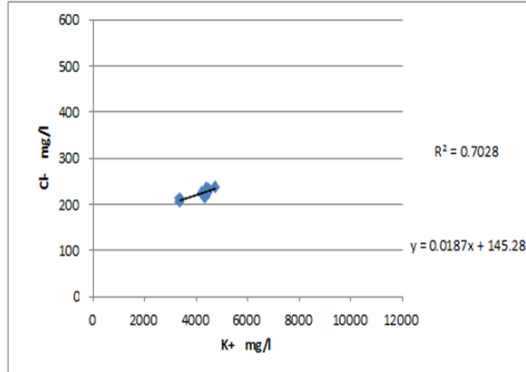
K<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の相関

M-飛-0



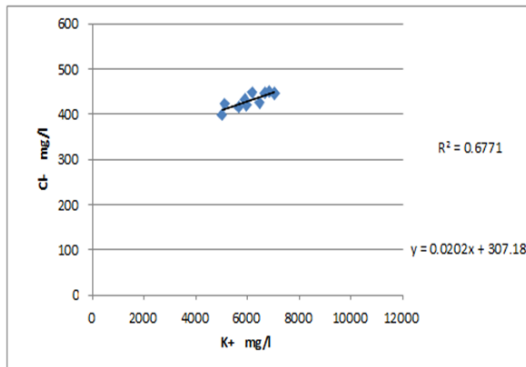
K<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の相関

M-P-18



K<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の相関

M-P-33



K<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の相関

M-P-50

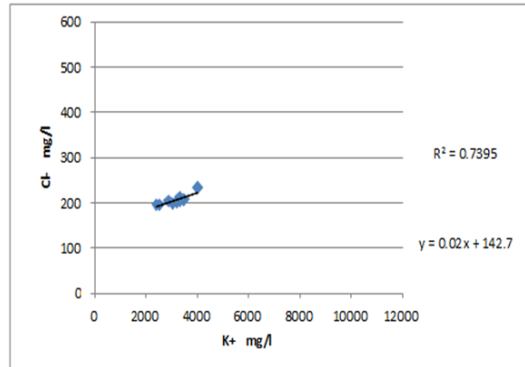
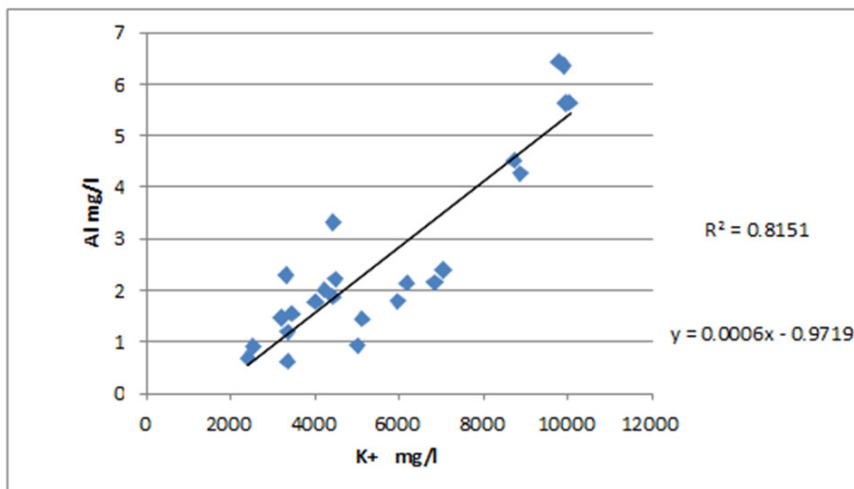


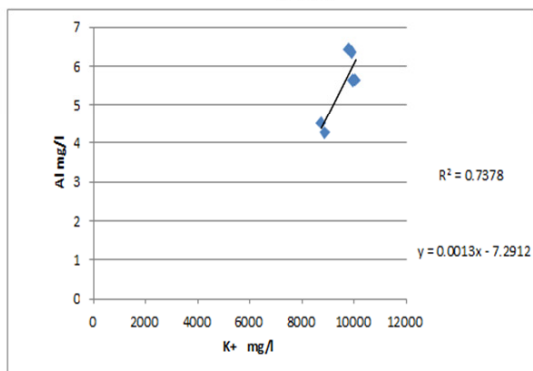
図 6-2 K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>の分散図

K<sup>+</sup>とAlの相関



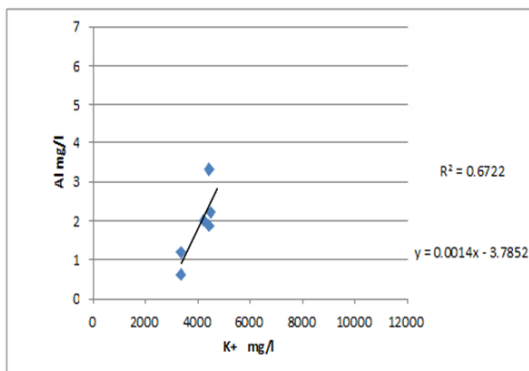
K<sup>+</sup>とAlの相関

M-飛-0



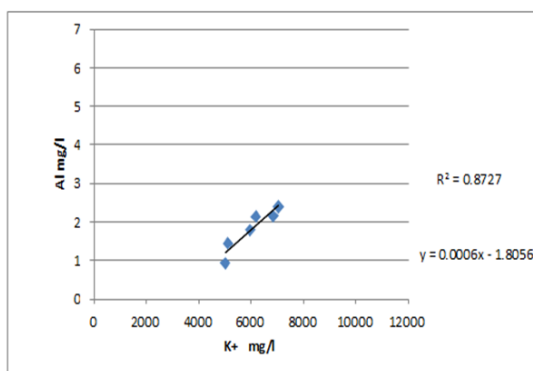
K<sup>+</sup>とAlの相関

M-P-18



K<sup>+</sup>とAlの相関

M-P-33



K<sup>+</sup>とAlの相関

M-P-50

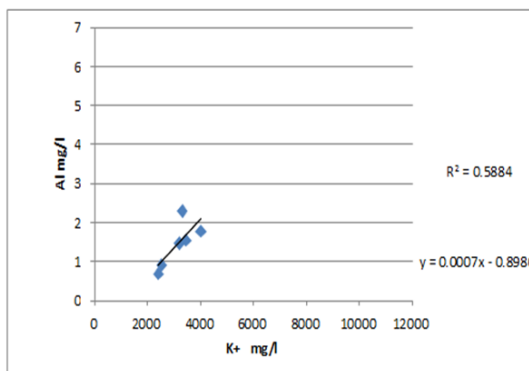


図 6-3 K<sup>+</sup>-Alの分散図

次に、 $K^+$ と $Cl^-$ では、相関係数はやや下回るものの0.7を超え、M-飛-0では5%、その他は1%有意となっている。

一方、回帰直線の傾きではM-飛-0の0.031に対して他のサンプルは0.020程度となっている。

このことから、 $Cl^-$ はペレット化による溶出抑制を $K^+$ より強く受けていると考えられる。

また、 $K^+$ とAlで同様の検討を行った結果、Alがペレット化による溶出抑制を強く受けていることがうかがわれた。

このことから、 $K^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、Alという比較的溶出しやすい成分でも、添加する水分量や添加

剤を替えることにより溶出量や速度を制御する可能性が示唆された。

文旦の添加による影響の可能性のある $F^-$ と $Mg^{2+}$ について $K^+$ との散布図及び、 $Mg^{2+}$ とpHとの散布図を図7-1、2、3に示す。

$F^-$ の場合、文旦の含まれていないM-飛-0、M-P-18では $K^+$ の濃度に関係なく50mg/L前後のほぼ同じ値を示している。

一方、文旦を含むM-P-33とM-P-50では、 $F^-$ 濃度は100~160mg/L程度と高く、また $K^+$ 濃度の増加に伴って増加している。

$Mg^{2+}$ では、 $F^-$ ほど明確ではないが4つのグループに分離し、文旦の添加量に応じて $Mg^{2+}$ が増加している。

$Mg(OH)_2$ はpH10から12にかけて急速に溶解度が低下するが、このことは図7-3によくマッチしているように見える。しかし、実際の $Mg(OH)_2$ の溶解度は遙かに低く、ここでは $MgO$ や $Mg(OH)_2$ 由来ではなく、植物由来の有機マグネシウム化合物が関与している可能性が考えられる。また、図7-3のM-P-33グループと他のグループでは、おなじpH値であるにもかかわらず $Mg^{2+}$ 濃度が明確に異なるサンプルが見られる。

これら及び4.3.1の図3の考察から、 $F^-$ 及び $Mg^{2+}$ は文旦の影響を受けていると考えられる。

## 5. まとめ

バイオマス燃焼灰の有効利用に向けて、障害となる飛散性の低下及び肥料成分の急激な溶出を緩和するためペレット化の方法とその効果を検証した。

その結果、水分15%~18%添加ペレット及び、文旦33~50%添加ペレットで十分な強度を得て飛散性が改善された。

また、ペレット化によって成分の急激な溶出の緩和も確認された。中でも、 $K^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ において顕著であった。また、pHの上昇も緩和の傾向が見られた。

ペレット化による溶出緩和は成分によって効果が異なることが確認され、添加する水分量や添加剤の検討により目的とする成分の溶出量や速度を制御する可能性が示唆された。

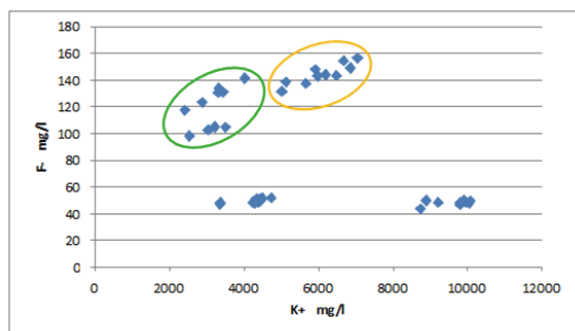


図7-1  $K^+$ と $F^-$ の散布図

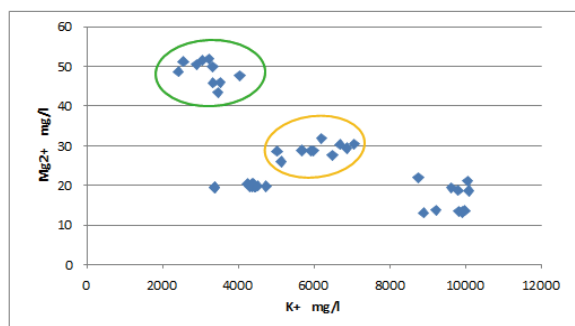


図7-2  $K^+$ と $Mg^{2+}$ の散布図

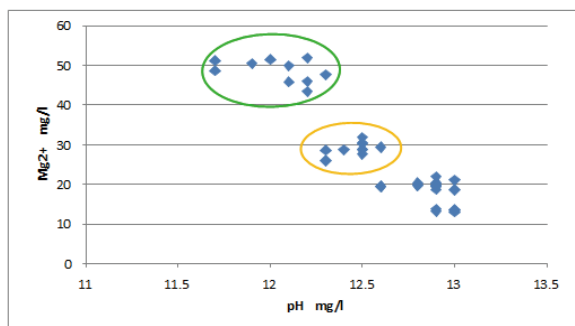


図7-3 pHと $Mg^{2+}$ の散布図

注 ○ : M-P-33    ● : M-P-50

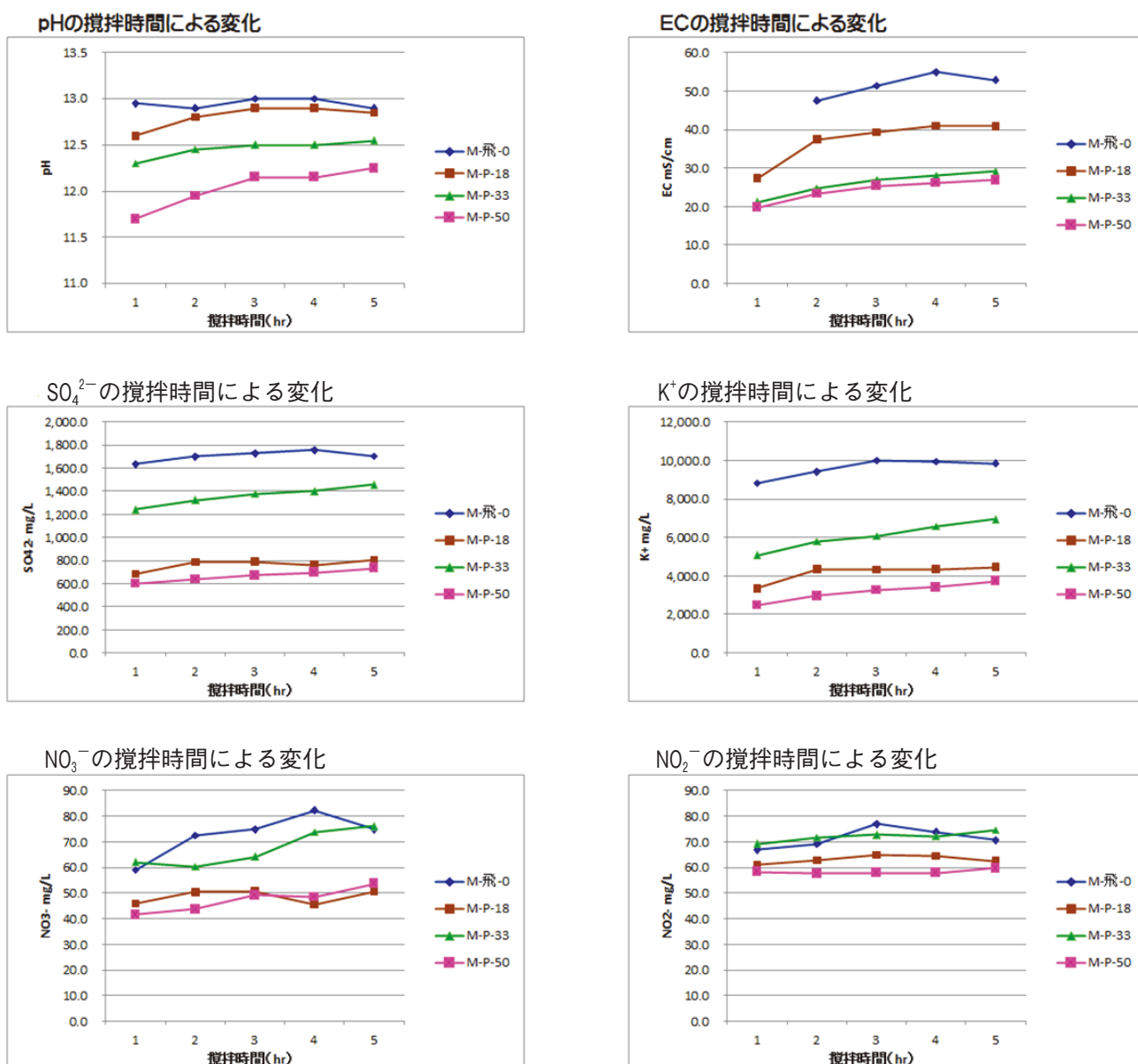
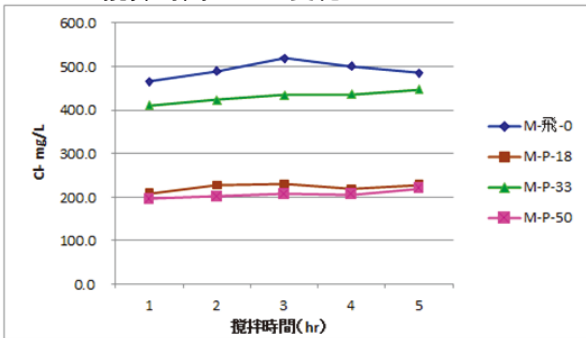


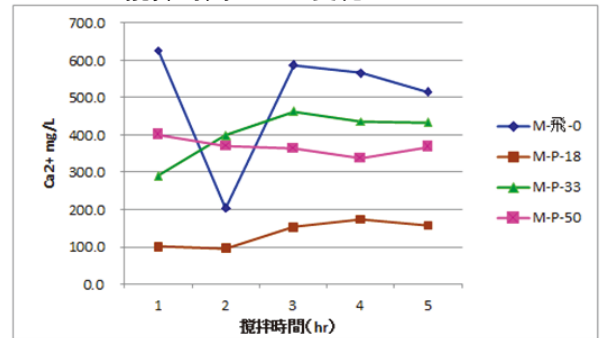
図3 ジャーテスターによる各成分の溶出経過 (pH、EC以外はmg/L)



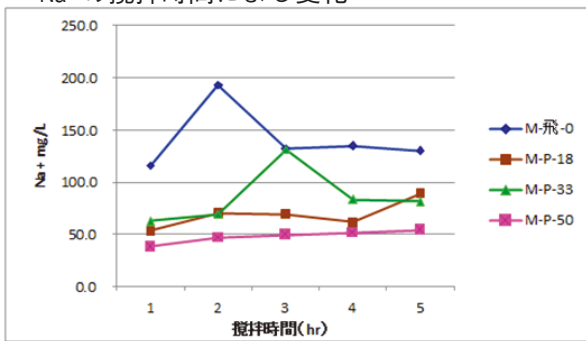
Cl<sup>-</sup>の攪拌時間による変化



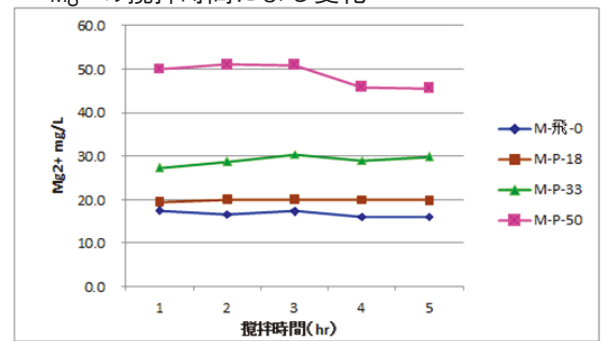
Ca<sup>2+</sup>の攪拌時間による変化



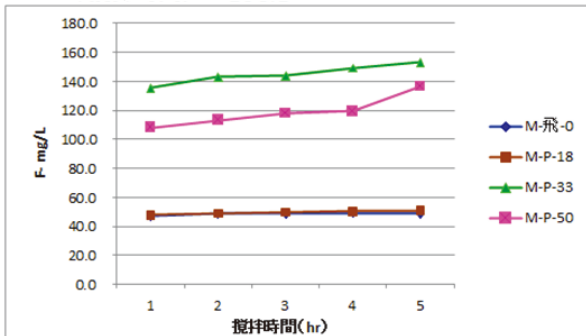
Na<sup>+</sup>の攪拌時間による変化



Mg<sup>2+</sup>の攪拌時間による変化



F<sup>-</sup>の攪拌時間による変化



NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の攪拌時間による変化

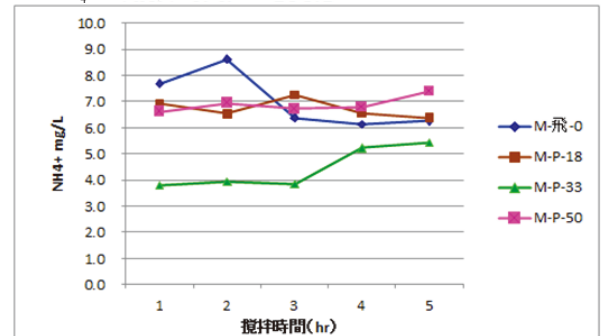


図3 ジャーテスターによる各成分の溶出経過 (pH、EC以外はmg/L)



図 4-1 攪拌時間ごとのサンプル別イオン成分量

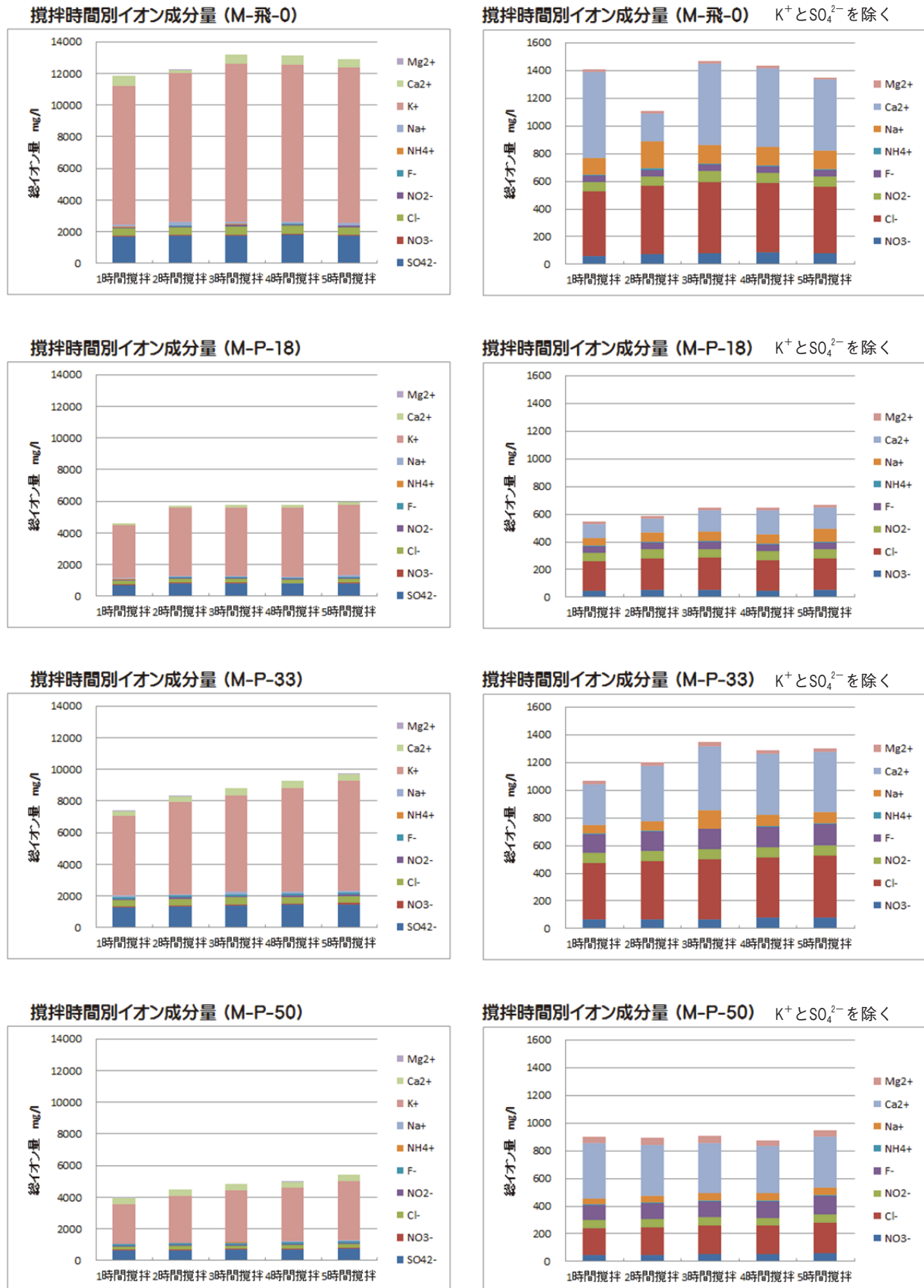


図 4-2 サンプルごとの攪拌時間別イオン成分量

表5 ジャーテスト相関

	pH	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
pH	1.000											
EC	0.868	1.000										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.573	0.574	1.000									
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.492	0.530	0.914	1.000								
Cl <sup>-</sup>	0.499	0.470	0.990	0.910	1.000							
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.527	0.444	0.823	0.823	0.850	1.000						
F <sup>-</sup>	-0.691	-0.791	-0.069	0.072	0.033	0.044	1.000					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.142	0.283	-0.170	-0.240	-0.247	-0.382	-0.493	1.000				
Na <sup>+</sup>	0.600	0.649	0.759	0.643	0.722	0.561	-0.317	0.173	1.000			
K <sup>+</sup>	0.694	0.766	0.964	0.876	0.923	0.762	-0.295	-0.007	0.786	1.000		
Ca <sup>2+</sup>	-0.014	0.120	0.590	0.525	0.598	0.468	0.214	-0.264	0.336	0.540	1.000	
Mg <sup>2+</sup>	-0.922	-0.764	-0.569	-0.471	-0.514	-0.536	0.654	0.019	-0.560	-0.647	0.080	1.000
B	0.478	0.661	0.339	0.368	0.245	0.152	-0.306	0.301	0.375	0.509	0.443	-0.154
Al	0.683	0.904	0.775	0.673	0.698	0.502	-0.517	0.130	0.722	0.903	0.594	-0.558
T-Cr	0.594	0.825	0.450	0.320	0.344	0.172	-0.663	0.269	0.510	0.613	0.307	-0.519
Mn	-0.852	-0.821	-0.356	-0.173	-0.273	-0.267	0.905	-0.246	-0.471	-0.503	0.061	0.901
Fe	-0.817	-0.849	-0.263	-0.081	-0.163	-0.149	0.955	-0.371	-0.424	-0.451	0.050	0.811
Ni	-0.082	0.093	0.133	0.195	0.120	-0.045	0.102	0.186	0.053	0.113	-0.015	0.083
Cu	-0.163	0.022	0.159	0.196	0.150	-0.077	0.175	0.208	0.068	0.128	0.084	0.189
Zn	0.018	0.146	-0.082	-0.047	-0.116	-0.207	-0.084	0.060	-0.040	-0.049	-0.145	0.006
As	0.685	0.792	0.085	0.047	0.002	0.117	-0.756	0.361	0.314	0.301	-0.111	-0.523
Se	0.517	0.485	0.231	0.036	0.165	0.167	-0.582	0.343	0.297	0.320	0.018	-0.509
Cd	-0.432	-0.460	-0.008	0.129	0.039	0.109	0.607	-0.353	-0.309	-0.142	0.164	0.347
Pb	-0.633	-0.727	-0.045	0.086	0.068	0.088	0.842	-0.576	-0.300	-0.278	0.014	0.481

	B	Al	T-Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
B	1.000											
Al	0.694	1.000										
T-Cr	0.604	0.829	1.000									
Mn	-0.236	-0.560	-0.628	1.000								
Fe	-0.340	-0.577	-0.676	0.977	1.000							
Ni	-0.055	0.197	0.363	0.110	0.111	1.000						
Cu	-0.050	0.194	0.312	0.210	0.203	0.969	1.000					
Zn	0.131	0.201	0.286	-0.031	-0.064	0.419	0.339	1.000				
As	0.499	0.502	0.575	-0.693	-0.751	-0.052	-0.169	0.109	1.000			
Se	0.217	0.408	0.564	-0.620	-0.631	0.187	0.107	0.326	0.354	1.000		
Cd	-0.149	-0.266	-0.316	0.516	0.546	0.208	0.181	0.116	-0.519	-0.086	1.000	
Pb	-0.475	-0.481	-0.520	0.743	0.841	0.182	0.196	-0.033	-0.735	-0.425	0.636	1.000

参考文献等

- 1) 十川絃一, 山村貞雄:「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」高知県環境研究センター所報, 27, 17-23, 2009
- 2) 中平龍介:「木質バイオマス焼却灰の施用が土壌pHに及ぼす影響」高知大学農学部農学科食料科学コース植物栄養学研究室 2016年3月卒業論文
- 3) 柳沢和道:「バイオマス焼却灰の再資源化, 海洋性藻類を中心とした地域バイオマスリファイナリーの実現に向けた新技術の創出報告書」(2016年度)
- 4) 野村里美:「木質バイオマス焼却灰の演習林土壌への施用が土壌及び浸透水の理化学性に及ぼす影響」高知大学農学部農学科食料科学コース植物栄養学研究室 2017年3月卒業論文
- 5) 松中照夫:「土壌学の基礎」 社団法人農山漁村文化協会, 2003