

# 木質系バイオマス燃焼灰の安全性評価および有効利用

高橋 徹, 富田 恵一, 若杉 郷臣

## Effective Utilization and Evaluation of Toxic Substance for Woody Biomass Combustion Ash

Touru TAKAHASHI, Keiich TOMITA, Motoomi WAKASUGI

### 抄 録

木質系バイオマス燃焼灰の化学組成および有害物質の溶出試験について検討した結果、木質バイオマス燃焼灰には肥料主成分が多く含まれており、肥料として十分に利用できることが分かった。また一部の木質バイオマス燃焼灰の溶出液には基準値以上の六価クロム溶出が確認されており、ストーブ材質からの腐食、防腐剤を原料とした燃料からの汚染および木質ペレット燃料中に含有していると推測される。ペレット原料中のクロムは自然由来ではなく、破碎工程、おが粉製造工程およびペレット製造工程で混入したクロムが燃焼し、濃縮・酸化され、六価クロムの溶出が発生したと考えられる。さらに、木質バイオマス燃焼灰を有効利用するために、堆肥と燃焼灰を混合したペレットを製造し、肥料としての安全性を検討した結果、有害成分は基準値以下であり、有害金属溶出試験についても全ての項目で基準値以下であった。混合ペレットは肥料として安全に使用できることが分かった。

**キーワード：**木質系バイオマス, 燃焼灰, 六価クロム, 肥料, ペレット

### Abstract

It was examined about the chemical composition of woody biomass combustion ashes and the elusion examination of the toxic substance. The woody biomass combustion ashes contained many amounts of the fertilizer components and it was found out that it could be used substantially as a fertilizer. The concentrations of hexavalent chromium from some woody biomass combustion ashes elutes were beyond the national effluent standards. Those causes were CCA antiseptic agent and the corrosion of the stainless steel heater. And, the causes were contamination from the chrome contained in the woody pellet fuel, too. Chrome was not contained in natural tree, and it was considered that chrome was contaminated from the breaking process and the pellet manufacture process.

For the Purpose of effective utilization of woody biomass combustion ashes, the mixing pellet was manufactured by use of compost and woody biomass combustion ashes. Harmful component in the pellet fertilizer which mixed was less than criterion value, and it was the criterion value following by all the items as for the harmful metal elusion examination as well. It was found out that the mixing pellet could be used for the safety as a fertilizer.

The content of the toxic component in the mixing pellet fertilizer didn't exceed "The maximum amount to which content is permitted". The elution concentrations of toxic component in mixing pellet fertilizer didn't exceed the national effluent standards.

**KEY-WORDS :** Woody Biomass, Combustion Ash, Hexavalent Chromium, Fertilizer, Pellet

## 1. はじめに

近年、石油代替、温暖化防止対策の面から木質系バイオマス燃料への関心が高まっている。特に2007年以降は、原油価格の急激な上昇、環境問題を主題とする北海道洞爺湖サミットの開催決定等を背景に、木質系バイオマス燃料の利用量は一段と増加していくことが予想される。それに伴い木質系バイオマスの燃焼灰も増加しているが、燃焼灰のほとんどが埋立てまたは最終処分されており<sup>1)</sup>、有効利用されていないのが現状である。また、各事業所における燃焼灰の年間処理費用は百万円以上であり、経営を圧迫していることから、その有効利用に関する取り組みが求められている。焼却灰は肥料としての活用が期待されるが、その効果や成分について不明な点が多く、一部で六価クロム汚染も懸念されている<sup>2)</sup>。以上のことから本研究では、木質系バイオマス燃焼灰を有効利用するために、道内の事業所および一般家庭から発生した燃焼灰について、化学組成、有害物質の溶出試験を検討すると共に肥料としての効果・安全性および有害物質溶出抑制技術についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

木質系バイオマスを燃料として利用している事業所および一般家庭から発生する燃焼灰を試料とした。燃料はペレット、チップおよび廃材等で、燃焼装置はペレットストーブ、ペレットボイラー、薪ストーブ、木屑焚きボイラーおよびブリケットボイラーである。燃焼機の材質は燃焼機製造メーカーおよび事業所からの聞き取りにより調査した。

六価クロム溶出の原因を調べるため、カラマツ（材部、樹皮）、トドマツ材部およびこれらの樹木を原料としたおが粉とペレット中のクロム含有量を分析した。分析試料について、樹木（材部、樹皮）は、伐倒木から採取した円板（直径160～318mm、厚さ70～130mm）を用いた。均一な試料採取を行うために、円板をムライト（珪酸アルミナ）製の炭化炉内で炭化（室温から550℃まで昇温：昇温時間210分、保持時間180分、その後室温まで冷却：冷却時間40時間）し、トドマツは材部のみを粉碎、カラマツは材部と樹皮とに分離した上で粉碎して試料とした。また、おが粉はペレット製造前に試料採取し、ペレット試料は市販品を用いた。

焼却灰の有効利用として、木質ペレット燃焼灰に堆肥（牛糞とカラマツチップから製造）を混合して肥料（以後混合ペレットとする）を作製した。焼却灰に対して7倍量の堆肥を使用して成型した混合ペレット、肥料の原料とした堆肥および木質ペレット焼却灰について、有害物質の溶出試験および含有量の分析を行い、肥料についての安全性の評価を行った。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 木質バイオマス燃焼灰の成分分析

水分および灰分は、JIS M 8812：2004石炭・コークス類の工業分析法に準拠して測定した。水分は試料1gを107±2℃で1時間乾燥した時の減量分、灰分は試料1gを815±10℃で加熱した時の減量分とした。木質系バイオマス燃焼灰の組成分析は、蛍光X線分析装置RIX3000（理学電機工業、大阪）を用いて行い、灰分を100%として、酸化物に換算して算出した。

#### 2.2.2 木質バイオマス燃焼灰の溶出試験

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基本的に環境庁告示第13号に準拠した。ICP-AES装置は、ICPS-8100（島津製作所、京都）を使用した。さらに、六価クロムの溶出原因を特定するため、規定されている有害金属の他、T-Cr、NiおよびCuについても分析を行った。Niはステンレス腐食およびCuはCCA防腐剤の可能性を判断できると考えられる。

#### 2.2.3 ペレット原料中のクロム含有量試験および六価クロム溶出試験

ペレット製造工程における各工程産物中のクロム含有量を測定した。各試料ともに、直接の分析を試みたが、含有濃度が低く、ICP-AES法の定量下限値以下であったため、各工程産物をアルミナ製の電気炉（発熱体：シリコニット）を用いて550℃で灰化し、重金属を濃縮した試料を用いて分析することとした。樹木中のクロム含有量は微量であるため、電気炉材質、発熱体および灰化容器等からのクロム汚染に十分に配慮した。

また、ペレット原料の六価クロム溶出試験については、おが粉とペレットの燃焼灰について溶出試験を行った。燃焼は磁製皿を用いて行い、550℃で24時間以上保持した。溶出試験は環境省告示第13号に準拠して行ったが、燃焼灰を大量に採取できなかったため、試料量約2gとして溶出試験を行った。また、燃焼装置のステンレス部材に起因する燃焼灰からの重金属溶出を確認するため、ペレット試料を18-8ステンレス容器（クロム：18%、ニッケル：8%、鉄：残部）を用いて、450℃および850℃で24時間燃焼させて得た灰化試料についても、同様に溶出試験を行った。

#### 2.2.4 肥料の分析

木質系バイオマス焼却灰と堆肥（牛糞とカラマツチップ）を混合した肥料の安全性については、廃棄物を原料としているため、汚泥肥料の公定規格として定められている重金属の規制値を安全基準とした。汚泥肥料は公定規格（肥料取締法

に基づき、普通肥料の種類ごとに農林水産大臣が定める規格)として、「含有を許される有害成分の最大量(%)」が定められ、また「その他の制限事項」として「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原料を使用することと定められている。

有害成分の最大量は肥料分析法<sup>3)</sup>に準拠して分析を行い、「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法は先に記述した環境庁告示第13号に準拠した。

## 2.2.5 六価クロム溶出抑制試験

試料溶液(六価クロム濃度:16.8mg/L)100mLに足寄町の堆肥を2, 5, 10および20g添加し、各試料溶液について、3~144時間経過した時の六価クロム濃度を測定し、溶出抑制効果を比較した。また、堆肥の他に還元剤として食品に利用されているアスコルビン酸と土壌の還元利用される硫酸鉄(II)を試料液(六価クロム濃度:16.8mg/L)100mLに添加し、その効果についても検討した<sup>4)</sup>。

燃焼灰(六価クロム溶出量:22.8mg/L)を九州大学北海道演習林愛冠苗畑で採取した土壌で10倍(燃焼灰/土壌:1/9), 5倍(燃焼灰/土壌:2/8)および2.5倍(燃焼灰/土壌:4/6)希釈して、溶出試験を行った。48時間経過した時の六価クロム濃度を測定し、溶出抑制効果を検討した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 木質バイオマス燃焼灰の成分組成

木質系バイオマス燃焼灰の化学組成の分析結果をバイオマス燃料によりペレット類, チップ類および廃材類に分けて表1~3に示した。

表1のペレット類燃焼灰の組成から、肥料主成分である酸化マグネシウムが3~8(%), 二酸化けい素が19~49(%), リン酸が1~6(%), 酸化カリウムが11~23(%), 酸化カルシウムが14~30(%), 酸化マンガンが1~5(%)含まれており、栄養成分に関しては肥料として十分に利用できると考えられる。また、化学成分が安定していることから、原料品質の変動を抑えることになり、安定な品質で供給できることを示唆している。

重金属類については、ペレット燃焼灰1, 3, 4および5の酸化クロムが0.1%以上であり、その他にも多くの燃焼灰に酸化クロムが含まれていることが分かる。酸化ニッケル含有量が高いペレット3はステンレスの高温腐食と推定され、酸化ひ素の存在が確認されるペレット燃焼灰1および9はCCA防腐剤の可能性も考えられる。

表2のチップ類燃焼灰の組成から、肥料主成分である酸化マグネシウムが2~5(%), 二酸化けい素が12~42(%), リン酸が1~5(%), 酸化カリウムが2~12(%), 酸化カ

ルシウムが20~64(%), 酸化マンガンが1~2(%)含まれており、栄養成分に関しては肥料として十分に利用できると考えられる。先のペレット燃焼灰と比べると、酸化カリウム含有量が少なく、酸化カルシウム含有量が多い傾向にある。また、有害金属含有量については特に問題は無いと考えられる。

表3の廃材類燃焼灰の組成から、酸化マグネシウムが5~8(%), 二酸化けい素が5~29(%), リン酸が1~6(%), 酸化カリウムが3~35(%), 酸化カルシウムが19~44(%), 酸化マンガンが0~2(%)含まれており、栄養成分に関してはペレット類燃焼灰やチップ類燃焼灰の組成と同様であることが分かる。重金属類については、酸化クロム, 酸化銅, 酸化ひ素および酸化鉛含有量がペレット類やチップ類といった製材残材あるいは林地残材を原料とする燃料の燃焼灰と比べると高いことが分かる。廃材燃焼灰6および7の重金属含有量は酸化クロムが0.1~0.6(%), 酸化銅が0.1~0.4(%), 酸化ひ素が0.02~0.42(%)と高く、明らかにCCA処理した廃材を燃焼していると考えられる。また、廃材燃焼灰1, 2および5は酸化銅が高く、CCA防腐剤の代替として使用されているCu化合物を使用している防腐剤等が原因と考えられる<sup>5)</sup>。

以上のことから木質系バイオマス燃焼灰の主要成分はカルシウム, けい素, カリウム, 少量成分はマグネシウム, アルミニウム, 鉄, リン, マンガン, 硫黄, ナトリウム, 微量成分はチタン, ストロロンチウム, バリウム, 重金属類であることが分かった。

### 3.2 木質バイオマス燃焼灰の溶出試験結果

ペレット類, チップ類および廃材の燃焼灰の溶出試験結果を表4~6に示す。

表4から、ペレット燃焼灰の溶出液のpHは11~13程度であり、全て強アルカリ性になっていることが分かる。燃焼灰中に多量に含まれているカリウムおよびカルシウム等が溶出し、アルカリ性になっていると考えられる。総水銀, カドミウム, 鉛およびセレンの溶出量はすべて定量下限値以下であり、基準値以下であった。ニッケルについては、ペレット燃焼灰3で検出されたが、0.01mg/Lと低値を示した。ステンレス鋼の耐酸化性は、その表面に形成される酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)層の保護特性に大きく依存しており、高温初期の表面組成はクロム含有量が多くなり<sup>6),7)</sup>、表面のニッケル濃度は低くなると考えられる。また、溶出液が強アルカリ性のために、溶出したニッケルイオンが水酸化物の沈殿として固定化されることも予想される。以上のことから、明らかなステンレスの高温腐食が原因と考えられる燃焼灰においても、六価クロムの溶出量は高くなるが、ニッケルは溶出しない現象が起きていると推定される。六価クロム溶出量については、すべての燃焼灰で検出されており、そのうち5試料が基準値

表1 ベレット類燃焼灰の成分組成

(wt%)

No.	ベレット1	ベレット2	ベレット3	ベレット4	ベレット5	ベレット6	ベレット7	ベレット8	ベレット9
ベレット種類	カラマツ全木	カラマツ全木	カラマツ全木	針葉樹ホワイト	カラマツ全木	針葉樹ホワイト	カラマツ全木	カラマツ全木	全木ベレット
燃焼装置	ボイラー	ボイラー	ボイラー	ストーブ	ストーブ	ストーブ	ストーブ	ストーブ	ストーブ
燃焼部位の材質	鑄鉄	鑄鉄	ステンレス	ステンレス	ステンレス	アルミナ溶射	ステンレス	ステンレス	アルミナ溶射
強熱減量	29.60	13.67	5.59	9.54	9.55	14.68	48.97	26.05	12.28
灰分	70.40	86.33	94.41	90.46	90.45	85.32	51.03	73.95	87.72
灰中の元素濃度(%)	F	0.00	0.23	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
	Na <sub>2</sub> O	1.20	0.97	1.45	1.33	0.89	0.94	1.07	1.16
	MgO	6.67	7.28	3.49	6.79	5.88	6.02	8.30	8.19
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.18	4.72	8.57	5.22	5.29	6.31	4.34	4.79
	SiO <sub>2</sub>	27.34	18.69	48.91	26.70	21.81	30.57	18.71	22.06
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.65	6.39	1.50	2.21	4.93	2.42	5.85	5.56
	SO <sub>3</sub>	1.00	2.08	0.74	1.25	1.26	1.57	1.58	1.99
	Cl	0.08	0.31	0.14	0.16	0.12	0.21	0.20	0.25
	K <sub>2</sub> O	18.34	21.14	11.55	20.68	18.82	18.20	20.30	18.83
	CaO	25.15	29.81	14.14	27.49	27.31	26.10	29.63	28.45
	TiO <sub>2</sub>	0.45	0.30	0.47	0.34	0.40	0.39	0.33	0.31
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.03	0.72	0.10	0.25	0.04	0.03	0.04
	MnO <sub>2</sub>	2.50	2.46	1.22	2.36	5.43	1.95	2.89	2.89
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.40	4.26	6.36	4.21	6.04	4.10	5.28	4.35
	NiO	0.01		0.13	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
	CuO	0.07	0.04	0.02	0.03	0.06	0.03	0.07	0.06
	ZnO	0.04	0.08	0.02	0.05	0.05	0.07	0.13	0.09
	Rb <sub>2</sub> O	0.07	0.07	0.02	0.03	0.07	0.04	0.08	0.07
	SrO	0.27	0.39	0.13	0.24	0.34	0.22	0.40	0.29
	ZrO <sub>2</sub>			0.04		0.03			
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									
BaO	0.52	0.73	0.37	0.78	0.68	0.77	0.79	0.59	
PbO									
Br			0.00			0.00	0.00	0.00	
MoO <sub>3</sub>		0.00	0.02	0.02		0.01			
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00						0.01	

表2 チップ類燃焼灰の成分組成

(wt%)

No.	チップ1	チップ2	チップ3	チップ4	チップ5	
燃料	雑木の薪	パーク、木屑、PB研磨屑	チップ(ホワイト、パーク混合)		パーク、木屑	
燃焼装置	薪ストーブ	木屑炊きボイラー				
燃焼装置の材質						
強熱減量	26.86	29.10	7.97	16.88	33.11	
灰分	73.14	70.90	92.03	83.12	66.89	
灰中の元素濃度(%)	F			0.29	0.39	
	Na <sub>2</sub> O	0.62	2.52	1.03	1.29	0.53
	MgO	5.40	2.77	4.58	2.44	3.61
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.74	8.27	8.47	10.32	3.21
	SiO <sub>2</sub>	11.96	40.78	30.10	42.41	14.64
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.54	1.01	4.05	1.91	2.02
	SO <sub>3</sub>	2.60	1.11	4.47	3.62	1.59
	Cl	0.20	2.11	0.65	1.01	0.32
	K <sub>2</sub> O	11.54	2.09	8.38	4.97	3.41
	CaO	54.79	28.01	31.27	19.65	64.39
	TiO <sub>2</sub>	0.29	1.79	0.56	0.63	0.55
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.09	0.03	0.03	0.02
	MnO <sub>2</sub>	1.90	0.56	2.15	1.08	1.04
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.10	8.19	3.98	9.60	3.49
	NiO	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
	CuO	0.04	0.05	0.00	0.03	0.02
	ZnO	0.41	0.22	0.10	0.20	0.05
	Rb <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03
	SrO	0.36	0.13	0.19	0.12	0.35
	ZrO <sub>2</sub>		0.04		0.01	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.00				
BaO	0.42	0.14	0.70	0.35	0.31	
PbO		0.05		0.01		
Br		0.01		0.01	0.01	
MoO <sub>3</sub>						
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.00			

表3 廃材類燃焼灰の成分組成

(wt%)

No.	廃材1	廃材2	廃材3	廃材4	廃材5	廃材6	廃材7
燃料	建築廃材ブリケット	集成材端材(紙くず含、接着剤、PL分別)	家具端材	端材、紙くず、PL少量	木製パレット	建築廃材、風倒木	建築廃材
燃焼装置	ブリケットボイラー	木屑炊きボイラー		薪ストーブ	木屑炊きボイラー	薪ストーブ	木屑炊きボイラー
燃焼装置の材質							
強熱減量	14.70	14.15	18.20	14.04	8.60	26.40	8.91
灰分	85.30	85.85	81.80	85.96	91.40	74.60	91.08
灰中の元素濃度(%)	F						
	Na <sub>2</sub> O	2.21	0.88	0.55	1.35	2.39	2.62
	MgO	8.21	5.58	7.26	8.17	4.84	4.74
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.87	10.04	1.57	8.88	6.81	8.53
	SiO <sub>2</sub>	14.70	21.24	5.12	18.93	28.39	26.02
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.50	1.44	1.30	2.08	1.15	2.10
	SO <sub>3</sub>	2.42	0.46	2.43	1.33	1.32	2.01
	Cl	0.87	0.07	0.34	0.71	0.73	1.37
	K <sub>2</sub> O	8.43	10.04	34.97	15.37	6.00	4.95
	CaO	44.31	44.24	42.52	29.59	20.07	36.43
	TiO <sub>2</sub>	0.75	0.58	0.12	1.17	1.08	2.25
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.04	0.01	0.04	0.10	0.63
	MnO <sub>2</sub>	2.19	0.37	1.32	1.72	1.45	1.18
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.90	4.18	1.22	9.66	24.32	4.90
	NiO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
	CuO	0.20	0.20	0.04	0.04	0.63	0.37
	ZnO	0.09	0.07	0.05	0.16	0.25	0.75
	Rb <sub>2</sub> O	0.03	0.01	0.08	0.03	0.02	0.01
	SrO	0.48	0.25	0.38	0.19	0.12	0.20
	ZrO <sub>2</sub>		0.01			0.05	0.02
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.00	0.00	
BaO	0.76	0.27	0.70	0.54	0.18	0.32	
PbO	0.01			0.01	0.02	0.18	
Br			0.01	0.00		0.00	
MoO <sub>3</sub>					0.02	0.00	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.42	0.02	

表4 ペレット類燃焼灰の溶出試験結果

(mg/L)

No.	ペレット1	ペレット2	ペレット3	ペレット4	ペレット5	ペレット6	ペレット7	ペレット8	ペレット9	基準値
ペレット種類	カラマツ全木	カラマツ全木	カラマツ全木	針葉樹ホワイト	カラマツ全木	針葉樹ホワイト	カラマツ全木	カラマツ全木	全木ペレット	
燃焼装置	ボイラー	ボイラー	ボイラー	ストーブ	ストーブ	ストーブ	ストーブ	ストーブ	ストーブ	
燃焼部位の材質	鋳鉄	鋳鉄	ステンレス	ステンレス	ステンレス	アルミナ溶射	ステンレス	ステンレス	アルミナ溶射	
pH	12.5	12.3	12.2	12.3	12.1	12.2	11.2	12.0	12.6	
T-Hg	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.005
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3
Pb	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.3
Cr <sup>6+</sup>	2.68	0.59	4.12	6.29	10.36	0.81	0.44	1.47	4.41	1.5
T-Cr	2.88	0.74	4.56	6.58	10.36	1.04	0.44	1.77	4.41	
As	0.91	0.10	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	1.55	0.3
Se	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.3
Ni	<0.005	<0.005	0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
Cu	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.43	<0.01	<0.01	0.31	

基準値 産業廃棄物に含まれる有害物質判定基準値（汚泥等の埋め立て処分）  
燃え殻・ばい塵・鉍滓については Hg, Cd, Pb, Cr<sup>6+</sup>, As, Se のみを対象

表5 チップ類燃焼灰の溶出試験結果

(mg/L)

No.	チップ1	チップ2	チップ3	チップ4	チップ5	基準値
燃料	雑木の薪	バーク、その他（木屑、PB研磨屑）	チップ（ホワイト、バーク混合）		バーク、木屑	
燃焼装置	薪ストーブ	木屑炊きボイラー				
燃焼部位の材質						
pH	13.1	12.5	12.3	12.6	12.6	
T-Hg	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.005
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3
Pb	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.3
Cr <sup>6+</sup>	0.02	0.20	0.52	0.06	<0.04	1.5
T-Cr	0.31	0.20	0.52	0.08	<0.04	
As	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.3
Ni	<0.003	0.01	<0.003	<0.003	<0.003	
Cu	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	
Se	<0.030	0.04	0.05	<0.030	<0.030	0.3

基準値 産業廃棄物に含まれる有害物質判定基準値（汚泥等の埋め立て処分）  
燃え殻・ばい塵・鉍滓については Hg, Cd, Pb, Cr<sup>6+</sup>, As, Se のみを対象

表6 廃材類燃焼灰の溶出試験結果

(mg/L)

No.	チップ1	チップ2	チップ3	チップ4	チップ5	基準値
燃料	雑木の薪	バーク、その他（木屑、PB研磨屑）	チップ（ホワイト、バーク混合）		バーク、木屑	
燃焼装置	薪ストーブ	木屑炊きボイラー				
燃焼部位の材質						
pH	13.1	12.5	12.3	12.6	12.6	
T-Hg	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.005
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3
Pb	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.3
Cr <sup>6+</sup>	0.02	0.20	0.52	0.06	<0.04	1.5
T-Cr	0.31	0.20	0.52	0.08	<0.04	
As	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.3
Ni	<0.003	0.01	<0.003	<0.003	<0.003	
Cu	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	
Se	<0.030	0.04	0.05	<0.030	<0.030	0.3

基準値 産業廃棄物に含まれる有害物質判定基準値（汚泥等の埋め立て処分）  
燃え殻・ばい塵・鉍滓については Hg, Cd, Pb, Cr<sup>6+</sup>, As, Se のみを対象

を超えている。3.1項で記述した燃焼部位の材質がステンレスと明確なペレット燃焼灰3、4および5はステンレスの高温腐食により、基準値以上の六価クロムが溶出されていると推定される。また、ペレット燃焼灰9は六価クロム、ひ素および銅が溶出されていることから、CCA処理廃材を含んだ燃料が混入している可能性がある。他の六価クロム溶出原因については、明確に特定できないが、ペレット燃料の原料に含まれているもの、またはペレット製造工程における装置材質（ステンレス）による汚染などが考えられる。ペレット燃料にクロムが含有する原因については次節で説明する。

次に、燃焼条件による六価クロム溶出挙動への影響について考察する。ペレット燃焼灰7および8は同じ燃料と同じ燃焼装置（ストーブ）で燃焼した灰であり、燃焼条件のみが異なっている。燃料供給量が少なく、燃焼が小さいペレット燃焼灰7よりも、燃料供給量が多く、燃焼が大きいペレット燃焼灰8の方が六価クロムの溶出量は高い。ペレット燃焼灰7は灰分が低く、未燃分が多いため、燃焼が還元雰囲気になり、ペレット中に含まれるクロムが六価クロムに酸化されなかったか、あるいは、一度溶出した六価クロムが還元効果のある有機分により三価に還元され、水酸化クロム(Cr(OH)<sub>3</sub>)として固定化されたことのいずれかの理由によるものと推定される。

また、ペレット燃焼灰4および6は同じ燃料と同じ燃焼装置からの灰であるが、ペレット燃焼灰4の燃焼装置の燃焼部位はステンレスを使用し、ペレット燃焼灰6の燃焼装置の燃焼部位はステンレスに酸化アルミニウム粉末を溶射によりコーティングした材質を用いている。ペレット燃焼灰4の六価クロム溶出量は6.3mg/Lと高いが、酸化アルミニウムを溶射コーティングしたペレット燃焼灰6は0.8mg/Lと六価クロム溶出量が減少しており、溶射コーティングにより溶出が抑制されていることが分かる<sup>8)</sup>。ペレット燃焼灰1および2は、同じ燃料、同じ燃焼装置であるが、六価クロム溶出量に差がある。燃焼部位はダグタイル鑄鉄でクロムの含有量はほとんど無いことから、ペレット燃料中のクロム含有量の違いや燃焼条件によるものと推定され、定期的に経時変化を調査する必要がある。

表5から、チップ類燃焼灰の全ての溶出液は強アルカリ性になっており、総水銀、カドミウム、鉛、セレンおよびひ素の溶出量はすべて基準値以下であった。また、六価クロム溶出量についても全て基準値以下であり、問題ないことが分かった。

表6から、廃材類燃焼灰の全ての溶出液のpHは12~13程度であり、総水銀、カドミウム、セレンおよび鉛の溶出量はすべて基準値以下であった。六価クロム溶出量については、建築廃材ブリケットを燃料としている廃材燃焼灰1は基準値に近く、集成材端材を燃料としている廃材燃焼灰2は基準値を超えている。産業廃棄物に係る判定基準を超える可能性が

あることから、十分な管理が必要である。また、自社製品の端材を燃料としている廃材燃焼灰3および4、木製パレットを燃料としている廃材燃焼灰5は基準値以下で問題はないが、若干の溶出はあるため、定期的な管理が必要である。3.1項で記述したとおり、CCA処理廃材を含んだ燃料を使用している廃材燃焼灰6および7の六価クロム溶出量は基準値レベルもしくは基準値の10倍の六価クロムを溶出している。ひ素溶出量についても、基準値レベルもしくは基準値の2倍量を溶出していることが分かった。これらの焼却灰については、明らかに有害金属含有廃棄物であるため、十分な管理および安全性の確認が必要である。

### 3.3 ペレット製造工程産物の六価クロム含有量

ペレットの製造工程は、樹木の伐採、おが粉の製造およびペレット製造の3工程に大きく分けられる。六価クロム溶出の原因がどの工程にあるかを調べるために、カラマツ（材部、樹皮）、トドマツ、それら樹木を原料としたおが粉およびペレット中のクロム含有量を分析した。各試料の灰中のクロム含有量を表7に示した。材部（カラマツおよびトドマツ）の灰中には1mg/kg以上のクロムは含まれていないことが分かった。樹皮（カラマツ）の灰中には8mg/kgのクロムが含まれており、クロムは樹皮に濃縮されていることが分かった。樹皮は樹木の栄養成分および必須成分以外の排出物が濃縮され、さらに外敵から身をまもる機能を有していることから、有害金属であるクロムが含まれていると推測される。一方、おが粉（カラマツ全木およびトドマツ材部）灰中には20~22mg/kgのクロムが含まれており、破碎に用いられるハンマー等のクロム含有金属の摩耗による混入、粉碎装置のステンレス製刃からの汚染が原因と考えられる。ペレット（カラマツ全木およびトドマツ材部）の灰中のクロム含有量は更に高い37~53mg/kgであり、ペレット製造装置に使用されているステンレス製ローラーおよびダイスによる摩耗、貯留・加熱タンクからの汚染等が考えられる。

試料中のクロム含有量は、灰中のクロム含有量を灰分で補正して算出した。今回サンプリングしたカラマツ材部と樹皮の重量比は10%であるため、カラマツ全木のクロム含有量は0.01mg/kg以下と計算され、トドマツ材部も0.01mg/kg以下であることから、今回採取した樹木中にはクロムはほとんど

表7 カラマツ、トドマツ、おが粉およびペレット中のクロム含有量

	灰中のCr含有量 (mg/kg)	灰分 (%)	Cr含有量 (mg/kg)
カラマツ(材部)	<1	0.18	<0.01
カラマツ(樹皮)	8	1.18	0.10
カラマツ(全木)	0.8	0.28	<0.01
トドマツ(材部)	<1	0.37	<0.01
おが粉(カラマツ全木)	20	1.30	0.26
おが粉(トドマツ材部)	22	0.45	0.10
カラマツ全木ペレット	37	0.47	0.20
トドマツホワイトペレット	53	0.39	0.20

ど存在していないことが分かった。クロムは土壌における存在量に比較して植物による吸収量が少ない元素で、植物の必須元素ではないと報告されている<sup>9)</sup>。ただし、植物中に含まれる金属類は土壌中の金属濃度に依存するため、クロム含有濃度も地域、環境により異なっている可能性もある。

これらの結果よりペレット燃焼灰からの六価クロム溶出の原因は、樹木中に含まれているクロムではなく、破碎工程、おが粉製造工程およびペレット製造工程で混入したクロム化合物が燃焼によって、濃縮・酸化され、六価クロムが溶出すると考えられる。さらに、おが粉製造工程とペレット製造工程の無いチップの燃焼灰からの六価クロム溶出はほとんど無く、すべて溶出基準以下であったことはこの結果と良く一致している。

### 3.4 ペレット原料の六価クロム溶出量

おが粉およびペレットの燃焼灰溶出試験の結果を表8に示した。おが粉およびペレットの六価クロム溶出量は0.4~1.6mg/Lであった。3.3項の結果からおが粉およびペレット中には20~50mg/kgのクロムが含まれていることから、全てのクロムが溶出し易い形態とした場合、固液比10倍の溶出試験では2~5 mg/Lの六価クロム溶出が予想される。しかし、おが粉およびペレットにおいて、クロム含有量と六価クロム溶出量に相関が無いことは、灰中の全クロムが全て六価クロムに酸化されるとは限らないことを示している。また、ペレット試料をステンレス容器で焼却した場合、低温(450℃, 24時間)ではステンレスの腐食はなく、六価クロム溶出量は3 mg/Lに留まっているが、850℃, 24時間では六価クロム溶出量は3600mg/Lと高濃度になった。高温、長時間ではステンレス製燃焼機器の腐食は激しくなり、六価クロムも高濃度溶出することが分かった。以上のことから、ステンレス製燃焼機器を使用しない場合でもペレット燃焼灰からは基準値を超える六価クロムが溶出する可能性があり、ステンレス製燃焼機器を使用した場合は、基準値を超える可能性は更に高くなることが分かった<sup>10)</sup>。

表8 ペレット原料の各種条件による溶出試験結果

	溶出量 (mg/L)
おが粉(カラマツ全木)	1.26
おが粉(トドマツ材部)	0.41
カラマツ全木ペレット	1.60
トドマツホワイトペレット	1.19
カラマツ全木ペレット (ステンレス板450℃燃焼)	3.08
カラマツ全木ペレット (ステンレス板850℃燃焼)	3600

### 3.5 六価クロム溶出抑制

重金属(六価クロム)の溶出を簡易に抑制する処理技術の検討を行った。六価クロム溶出液に堆肥または還元剤を添加した場合および六価クロムが溶出する燃焼灰を土壌と混和した場合の六価クロム溶出抑制効果について検討した。

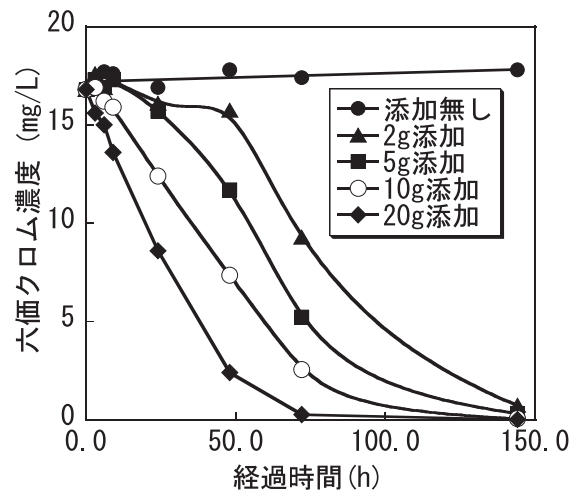


図1 堆肥添加量と六価クロム減少量の関係  
六価クロム溶出液(16.8mg/L)100mlに堆肥(2, 5, 10, 20g)を添加した時の六価クロム減少量

図1に示した堆肥の添加量と六価クロム濃度の関係から堆肥を添加することにより六価クロム濃度が減少し、溶出抑制効果があること、また添加量を増やすことにより、その効果(減少率)は大きくなっていることが分かる。六価クロムを16.8mg/L含む溶出液100mLを基準値(1.5mg/L)以下まで下げるためには、2g添加で150時間、5g添加で110時間、10g添加で80時間、20g添加で60時間の反応時間が必要である。この結果から、1mgの六価クロムを基準値以下まで還元するために最低必要な堆肥量は約1.2g(2g/1.68mg = 1.2g/mg)となり、表4のペレット5焼却灰(六価クロム溶出量:10mg/L)の場合、焼却灰100gに12gの堆肥が必要となり、焼却灰の10%量で還元できることとなる。また、六価クロムの減少率(還元反応)は溶出液中の還元物質である有機物の量に強く影響され、還元反応の時間短縮には還元剤の増大等が必要であることも分かった。

表9に示した土壌による希釈率と六価クロム溶出量の関係から、6時間の溶出試験では、六価クロム濃度は希釈率による計算値と同じであり、ほとんど還元効果が無かったが、48時間後では検出下限値まで低下し、大きな溶出抑制効果があることが分かった。また、2.5倍希釈の場合でも、検出下限値まで低下し、六価クロム1mgに対して土壌6.6g(60g/9.1mg=6.6g/mg)の添加量で十分な溶出抑制効果があることが分かった。ペレット5焼却灰の場合、焼却灰100gに

表9 焼却灰に対する土壌の還元効果 (mg/L)

焼却灰*/土壌	Cr <sup>6+</sup> 溶出量**	溶出試験後 Cr <sup>6+</sup> 溶出量	48時間後 Cr <sup>6+</sup> 溶出量
1/9	2.3	2.2	<0.04
2/8	4.6	4.0	<0.04
4/6	9.1	8.0	<0.04

\*焼却灰 Cr<sup>6+</sup>溶出量22.8 mg/L  
\*\*Cr<sup>6+</sup>溶出量 焼却灰の希釈率より計算した溶出量

表10 還元剤による六価クロム還元処理

添加量g(100mLに対して)	1	0.5	0.1	0.05	0.03
アスコルビン酸	○	○	△	●	●
硫酸鉄(Ⅱ)	○	○	○	△	●
有色(Cr <sup>6+</sup> の赤色)	●				
0.04mg/L程度(定量下限値)	△				
無色(Cr <sup>3+</sup> の無色)	○				

66gの土壌が必要となり、焼却灰と同等量で還元できることとなる。以上のことから焼却灰を畑に還元する場合、または山に還元する場合でも有機化合物(還元効果ある物質)を含む土壌および堆肥等は大量に存在するため、六価クロムについては十分に安全であることが分かった。

還元剤による六価クロム溶出抑制効果を検討するため、アスコルビン酸と硫酸鉄の添加量と六価クロム抑制効果の関係を表10に示す。表から試料液(六価クロム濃度:16.8mg/L)100mLを還元するためには、アスコルビン酸が0.1g(0.6mmol)、硫酸鉄(Ⅱ)が0.05g(0.9mmol)必要であることが分かった。瞬時に六価クロムの呈色反応が退色することから、還元反応は速いことが分かる。試料液には約0.04mmolのクロムが含有しているため、還元剤の量は約15~20倍の量が必要であることが分かった。強制的かつ早期に六価クロム溶出量を抑える必要がある場合は、還元剤が有効であることが分かった。

### 3.6 木質バイオマス燃焼灰を利用した肥料の安全性評価

燃焼灰を堆肥と混和し、さらに成型して製造する混合ペレットについて、重金属の含有量や溶出量の面から安全性を評価した。

表11に今回試作した混合ペレットとその原料である堆肥お

よび燃焼灰の重金属含有量を示した。堆肥はすべて基準値以下であり、安全であることが分かった。燃焼灰はヒ素とカドミウムを規制値程度に含有しており、そのまま廃棄した場合の環境への影響が懸念される。クロムについては200~300mg/kg含まれているが、規制値以内であり、他の重金属についても規制値以内であり、問題ないと判断される。燃焼灰と堆肥を絶乾重量で1:7混合したペレットについてはいずれも、すべての項目で規制値以内であり、有害成分含有量については問題ないことが分かった。

表12に今回試作した混合ペレットとその原料である堆肥および燃焼灰の有害金属溶出量を示した。堆肥はすべて基準値以下であり、安全であるが、燃焼灰は六価クロムのみが基準値以上に溶出している。燃焼灰と堆肥を混合したペレットについては、いずれもすべての項目で基準値以内であり、有害金属溶出試験については安全であることが分かった。また、燃焼灰で溶出していた六価クロムは堆肥と混合することにより、溶出抑制されていることが確認された。

## 4. まとめ

木質系バイオマス燃焼灰を有効利用するために、道内の事業所および一般家庭から発生した燃焼灰についての化学組成および有害物質の溶出試験、また肥料としての安全性および有害物質溶出抑制技術について検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) ペレット類、チップ類および廃材類燃焼灰には肥料主成

表11 堆肥、焼却灰およびペレット中に含まれる有害物含有量(mg/L)

試料	堆肥	燃焼灰	混合ペレット	規制値
As	<3	<3	<3	50
Pb	<3	8	<3	100
Cd	2	5	2	5
Cr	29	260	41	500
Zn	180	510	180	900
Cu	83	250	48	300
Ni	4	31	6	300
Mo	1	8	2	
Hg	0.04	<0.01	0.03	2

ペレット: 焼却灰と堆肥を絶乾重量比1:7で混合したペレット

表12 堆肥、焼却灰およびペレットの溶出試験結果(mg/L)

試料	堆肥	燃焼灰	混合ペレット	基準値
As	<0.03	<0.03	<0.03	0.3
Se	<0.03	<0.03	<0.03	0.3
Pb	<0.02	<0.02	<0.02	0.3
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	0.3
Cr <sup>6+</sup>	<0.04	0.58	<0.04	1.5
T-Cr	<0.02	0.58	<0.02	
Hg	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.005

ペレット: 焼却灰と堆肥を絶乾重量比1:7で混合したペレット



分である酸化マグネシウム、二酸化けい素、りん酸、酸化カリウム、酸化カルシウムおよび酸化マンガンが含まれており、栄養成分に関しては肥料として十分に利用できることが分かった。

- (2) ペレット類、チップ類および廃材類燃焼灰の溶出液は強アルカリ性であり、総水銀、カドミウム、鉛およびセレンの溶出量はすべて基準値以下であった。六価クロム溶出量については、燃焼部位の材質がステンレスである燃焼灰は高温腐食により六価クロムが溶出され、六価クロムのほかにひ素および銅が溶出されている燃焼灰はCCA処理廃材を含んだ燃料が混入している可能性があると推定された。
- (3) ステンレス製燃焼機器を使用しない場合でもペレット燃焼灰燃料からは基準値を超える六価クロム溶出の可能性があり、ステンレス製燃焼機器を使用した場合は、基準値を超える可能性は高くなることが分かった。
- (4) ペレット（カラマツ全木およびトドマツ材部）の燃焼灰からの六価クロム溶出の原因は自然由来ではなく、破碎工程、おが粉製造工程およびペレット製造工程で混入したクロムが燃焼し、濃縮・酸化され、六価クロムの溶出が発生したと考えられる。
- (5) 堆肥、土壌および還元剤を添加することにより六価クロム溶出が抑制されることが確認され、畑に還元する場合、または山に還元する場合でも十分に安全であることが分かった。
- (6) 堆肥と燃焼灰を混合したペレットは、肥料としての有害成分は基準値以下であり、有害金属溶出試験についても全ての項目で基準値以下であった。混合ペレットは肥料として安全に使用できることが分かった。

## 謝辞

本研究で使用した蛍光X線分析装置およびICP発光分光分析は競輪補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 北海道水産林務部林業木材課資料（2005-2007年）
- 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) 越野正義；第二改訂詳解肥料分析法（第2版）養賢堂（2001）
- 4) 小野富三、高野明富；「クロム鉱さいより溶出する6価クロムの還元処理」北海道立工業試験場報告,p1-26（1976）
- 5) JIS K1570：2004木材保存剤
- 6) 園田哲也・堀田昌宏・米倉勇雄・三浦利通・斉藤博之；「木質ペレット燃焼灰に起因する金属腐食抑制技術」岩手県工業技術センター研究報告13,p112-115（2006）

- 7) ステンレス協会；ステンレス鋼便覧第3版，日刊工業新聞社（1997）
- 8) 「ステンレス鋼の酸化皮膜の分析例」リガクアプリケーションレポート
- 9) 越野正義，「微量元素の自然界における循環と肥料」季刊肥料90，p16-41,肥料協会新聞部（2001）
- 10) 黒川一哉；「高温複合ガス環境下でのクロミア皮膜の生成とその劣化」第1回環境・エネルギー材料連続セミナー（NIME-MEE連続セミナー）講演要旨（2008）