

木質バイオマスボイラ燃焼灰の有効利用法の開発

(Development of Utilization Methodology
for Woody Biomass Boiler Ash)

広島大学 大学院 工学研究科

博士課程後期 化学工学専攻

前田 典生

2018 年 3 月

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	2
1.2	研究の背景	2
1.2.1	再生可能エネルギーについて	2
1.2.2	木質バイオマスのエネルギー利用	3
1.2.3	木質バイオマス燃焼灰の位置付け	3
1.2.4	木質バイオマス燃焼灰の肥料原料としての有効利用	4
1.2.5	木質バイオマス燃焼灰中の肥料成分について	6
1.2.6	分級方式について	6
1.2.7	木質バイオマス燃焼灰の肥料以外の有効利用方法の検討	7
1.3	研究の目的	9
1.4	研究の概要	10
1.5	引用文献	11
第2章	木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化に向けての実験室規模の基礎研究	14
2.1	緒言	15
2.2	木質バイオマスボイラ燃焼灰の性状評価	17
2.2.1	目的	17
2.2.2	評価方法	17
2.2.3	測定結果および考察	20
2.3	実験室規模の分級による燃焼灰のカリウム成分濃縮基礎実験	22
2.3.1	目的	22
2.3.2	実験方法	22
2.3.3	実験結果および考察	24
2.3.3.1	燃焼灰分級試験	24
2.3.3.2	カリウム濃度の燃焼灰粒径依存性	31
2.4	燃焼方式および木質バイオマス燃料の違いが燃焼灰の性状に与える影響	33
2.4.1	目的	33
2.4.2	実験方法	33
2.4.3	実験結果および考察	37
2.4.3.1	Hプラント 流動層式燃焼炉の実験結果	37
2.4.3.2	Iプラント ストーカ式燃焼炉の実験結果	41
2.5	肥料化プロセスの開発	46

2.5.1	目的	46
2.5.2	実験方法	46
2.5.3	実験結果および考察	49
2.6	結論	55
2.7	引用文献	56
第3章	実証規模での木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化のための基礎的検討	58
3.1	緒言	59
3.2	実プラントでの燃焼灰分級によるカリウム濃縮実証実験	60
3.2.1	目的	60
3.2.2	実験方法	60
3.2.3	実験結果および考察	64
3.3	サイクロンの分級性能の向上に関する検討	67
3.3.1	目的	67
3.3.2	検討方法	67
3.3.3	検討結果および考察	69
3.4	結論	74
3.5	引用文献	75
第4章	木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化の実用に向けた検討	76
4.1	緒言	77
4.2	プラント種およびバイオマス燃料種が燃焼灰性状に与える影響	79
4.2.1	目的	79
4.2.2	実験方法	79
4.2.3	実験結果および考察	84
4.2.3.1	燃料の性状分析結果	84
4.2.3.2	燃焼灰の性状分析結果	86
4.2.3.3	燃焼灰の各含有成分（主成分）の粒子径依存性	88
4.2.3.4	燃焼灰の各含有成分（重金属類）の粒子径依存性	92
4.2.3.5	肥料原料としての木質バイオマス燃焼灰の評価	98
4.3	プラント規模での木質バイオマスボイラ燃焼灰成分分離システムの実証	103
4.3.1	目的	103
4.3.2	実験方法	103
4.3.3	実験結果および考察	108
4.3.3.1	燃焼灰（原灰）の分析結果	108
4.3.3.2	分級装置の性能測定結果	111

4.4	燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響	117
4.4.1	目的	117
4.4.2	実験方法	117
4.4.3	実験結果および考察	118
4.5	結論	131
4.6	引用文献	132
第5章	木質バイオマスボイラ燃焼灰の有効利用方法の検討	133
5.1	緒言	134
5.2	木質バイオマス燃焼灰を利用した K 型ゼオライト合成	136
5.2.1	目的	136
5.2.2	実験方法	136
5.2.3	実験結果および考察	138
5.2.3.1	KOH のみをアルカリ源, K 源として用いた K 型ゼオライトの水熱合成	138
5.2.3.2	木質バイオマス燃焼灰をアルカリ源, K 源として用いた K 型ゼオライトの水熱合成	140
5.2.3.3	合成した K 型ゼオライトの Cs ⁺ 吸着能	144
5.3	その他の有効利用方法の検討	147
5.3.1	セメント原料への再資源化に関する検討	147
5.3.2	合板接着剤の充填剤としての再資源化に関する検討	149
5.4	結論	153
5.5	引用文献	154
第6章	総括	156
研究業績		160
謝辞		161

第 1 章

序論

1.1 はじめに

本論文では、木質バイオマスボイラ発電プラントから発生する燃焼灰の有効利用方法について検討を行った。

木質バイオマスを用いたボイラ発電プラントは、再生可能エネルギーの一つとして二酸化炭素の排出抑制に寄与するのみならず、わが国の山林の保全、林業の活性化にもつながり、近年導入促進に向けた動きが活発化している。しかしながら、わが国ではこれまで木質バイオマス燃焼時に発生する燃焼灰が有効利用されることはなく、ほとんどが産業廃棄物として埋立処分されており、その費用がボイラ発電施設の維持管理費に占める割合は少なくない¹⁾。また、複数の木質バイオマス発電の事業者に対するヒアリングからも、上記の状況が裏付けられ、維持管理費の低減に繋がるような有効利用方法の研究開発を望む声が多く聞かれる。

本研究は、木質バイオマス燃焼灰中に多く含まれるカリウム成分に着目し、特に肥料原料としての利用可能性について検討を行い、燃焼灰の処分費用が不要となる経済効果と廃棄物の循環利用による環境負荷低減を同時に実現することを目的とした。

本章では、研究の背景、目的ならびに研究の概要・方針について示した。

1.2 研究の背景

1.2.1 再生可能エネルギーについて

温室効果ガスによる地球温暖化問題が深刻化するにつれて、省エネルギーや再生可能エネルギー導入の促進がますます重要になってきている^{2),3)}。再生可能エネルギーとは、比較的短期間に再生が可能であり、資源が枯渇しないエネルギーのことである⁴⁾。具体的には、水力、地熱、太陽光、風力、バイオマスなどが挙げられ、これらは有望な純国産エネルギー源と考えられている⁵⁾。

図 1-1 は日本国内の再生可能エネルギー等(大規模水力除く)の設備容量の推移を示したものである⁶⁾。

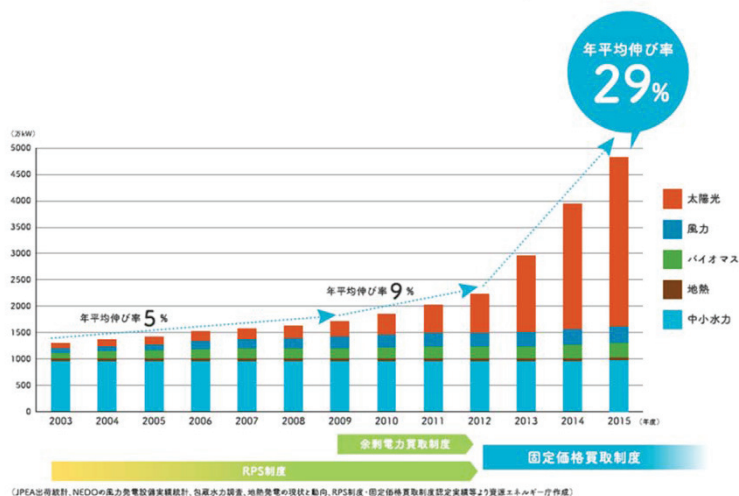


図 1-1 再生可能エネルギー等（大規模水力除く）の設備容量の推移

再生可能エネルギーによる発電量は、1990年代はほぼ横ばいであったが、2002年6月、電気事業者に新エネルギー等から発電される電気を一定量以上利用することを義務付ける「電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法」(RPS法)の成立⁷⁾、続いて2011年8月、電気事業者に対して再生可能エネルギー源を用いて発電された電気を一定の期間・価格で買い取ることを義務付ける「電気事業者による再生可能エネルギー電気の調達に関する特別措置法」(FIT制度)の成立^{8),9)}に伴って、急激な伸びを示している。

1.2.2 木質バイオマスのエネルギー利用

再生可能エネルギーのうち木質バイオマスは、発電燃料として利用することにより化石燃料に由来する二酸化炭素の排出抑制に寄与できるため、近年注目されている。また、木質バイオマスを国産燃料として持続的に利用するためには森林の適切な管理が必要となり、それがわが国の山林の保全、林業の活性化につながると考えられる¹⁰⁻¹³⁾。

2011年7月に策定された「森林・林業基本計画」では、2020年における燃料用等のパルプ・チップ用材の利用目標を600万m³と見込んでおり、木質バイオマスのエネルギー利用に向けて「カスケード利用」を前提としつつ、石炭火力発電所や木質バイオマス発電所における未利用間伐材等の利用、地域における熱電併給システムの構築、効率的な発電・熱供給システムの開発等を推進していくこととしている¹⁴⁾。

また、2011年3月の東日本大震災後、復興に向け政府が策定した「東日本大震災からの復興の基本方針」で、バイオマスを含む再生可能エネルギーの導入促進を図ることが謳われている¹⁵⁾。これを受け2011年8月には、前述のとおりFIT制度が成立している。さらに、2015年度より未利用木材を燃料とした2,000kW未満の小規模な木質バイオマス発電の買取価格を優遇する^{16),17)}など、国の定める制度によって木質バイオマスのエネルギー利用が急速に拡大しつつある。FIT制度がスタートした2012年度の木質バイオマス発電のFIT認定数はわずか8件であったが、2015年度には176件までに増加し、実際に稼働中のものから建設準備中のものまで含めると2017年3月現在で100施設程度に及んでいる¹⁸⁾。

1.2.3 木質バイオマス燃焼灰の位置付け

前項のとおり、木質バイオマス発電に対する期待は大きく、今後さらに普及が進むと考えられる。しかし、木質バイオマスには灰分があるため、バイオマス発電プラントの普及とともに発生する燃焼灰量の増加が予想される。バイオマス燃焼灰は、“不要物”(事業活動に伴って生じた廃棄物)であれば、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」(廃掃法)の定める産業廃棄物に該当する^{19),20)}。このうち、重金属類等の濃度が一定値を超えるものについては、特定有害産業廃棄物に分類され、遮断型最終処分場にて埋立て処分する必要がある。また、重金属類等の濃度が許容値以内であるもの、もしくは超過するものであっても適切な中間処理が施されたものについては、管理型最終処分場にて埋立て処分される。いずれの場合においても、木質バイオマス発電施設の燃焼灰を産業廃棄物として処分する場

合、その処分費は発電事業者が負担することとなる。その費用は発電の売り上げに対し5～10%となっており^{21),22)}、木質バイオマス発電プラントの普及を阻害する要因のひとつと考えられている。

こうした状況を鑑み、環境省より各都道府県・政令市に対し平成25年6月28日付けで“規制改革実施計画（平成25年6月14日閣議決定）において平成25年6月中に講ずることとされた措置（バイオマス資源の焼却灰関係）について（通知）”²³⁾が通知され、バイオマス資源の焼却灰に関わる解釈が、以下の通り明確化された。

（通知より抜粋）

- 1 木質ペレット又は木質チップを専焼ボイラーで燃焼させて生じた焼却灰について
専焼ボイラーの燃料として活用されている間伐材などを原料として製造された木質ペレット又は木質チップについて、それらを燃焼させて生じた焼却灰の中には、物の性状、排出の状況、通常のご扱い形態、取引価値の有無、占有者の意思等を総合的に勘案した結果、不要物とは判断されず畑の融雪剤や土地改良材等として有効利用されている例もある。このような、木質ペレット又は木質チップを専焼ボイラーで燃焼させて生じた焼却灰（塗料や薬剤を含む若しくはそのおそれのある廃木材又は当該廃木材を原料として製造したペレット又はチップと混焼して生じた焼却灰を除く。）のうち、有効活用が確実で、かつ不要物とは判断されない焼却灰は、産業廃棄物に該当しないものである。

すなわち建築廃材を含まない木質燃料を使用しているボイラ発電施設から排出された焼却灰で有効活用されるものは、産業廃棄物とはみなされないこととなった。これにより、木質バイオマス燃焼灰のご扱いに関する規制が緩和され、法的な面において再資源化等の、有効利用を促進する環境が整いつつある。

1.2.4 木質バイオマス燃焼灰の肥料原料としての有効利用

木質バイオマスの燃焼により生成された燃焼灰が、吸収剤²⁴⁾、土壌改良剤²⁵⁾、アルカリ源²⁶⁾など^{27),28)}に再利用できることは海外で報告されているが、工業規模では実現されていない。

一方、国内においても、草や木を燃焼させた灰（草木灰）はカリウム、カルシウム分を含むことから、鎌倉時代から肥料として使用されてきている。木質バイオマス発電の原料にも同様に肥料成分が含まれており、肥料原料としての利用が期待される²⁹⁾。実際、木質バイオマス発電プラントの燃焼灰が、特殊肥料(草木灰肥料)として肥料登録された報告事例もある¹⁾。

わが国の肥料使用量（2014 年）は窒素 40.0 万 ton（N）、リン酸 33.7 万 ton（ P_2O_5 ）、カリウム 27.8 万 ton（ K_2O ）である³⁰⁾。なお、カリウムには鶏糞、家畜糞尿など有機物由来のカリウムと鉱物由来のカリウムがある。この鉱物由来のカリウム（塩化カリウム、硫酸カリウム）の国内消費量（2014 年）は K_2O 換算で 39.2 万 ton であり³⁰⁾、ほぼ 100%を輸入に依存している。仮に、木質バイオマス燃料中のカリウム濃度を 3,000 mg/kg とすると、燃料 600 万 m^3 には 2.9 万 ton(K_2O ベース)のカリウム成分が含まれていることになる。このカリウム成分がすべて木質バイオマス燃焼灰に含まれるとし、肥料への再資源化が実現されると仮定すれば、わが国のカリウム使用量の約 7%を補うことが可能となる。世界のカリウム鉱石埋蔵量は 230 年分あるとの試算がされ当面枯渇の懸念はないが、約 8 割がカナダ、ロシア、ベラルーシに偏在していること、輸入価格は原油価格、為替相場および海上運賃により流動的であることから、カリウム鉱石の代替資源として木質バイオマス燃焼灰の肥料化を促進することはわが国の農業基盤の安定化を図る上で重要である。

木質バイオマス燃焼灰を加工せず肥料原料として利用する場合、肥料取締法においては草木灰として「特殊肥料」に指定されることとなる。木質バイオマス燃焼灰を肥料として利用するには都道府県知事への届出・登録が必要となるが、事前に FAMIC((独)農林水産消費安全技術センター)に申請書類の内容確認を依頼することで手続きを円滑に進めることができる。「特殊肥料」は本来成分保証が伴わないものであるが、肥料としての使用用途がなければ製品として販売することは難しい。したがって、燃焼灰を肥料として有効利用し拡販するためには、成分保証³¹⁾のある「普通肥料」の原料として用いることを前提とする必要がある。木質バイオマス燃焼灰は、肥料の有効成分のうち窒素、リンは少なく、カリウムのみ多く含む傾向があるため、肥料製造過程でリンを添加し、「普通肥料」の一つである「化成肥料」の原料として用いることが適している。「化成肥料」の成分保証値としては、窒素、リン、カリウムのいずれか 2 成分以上について 10%以上の濃度が必要であるとの規定がある³¹⁾。肥料製造メーカーによると、肥料製造過程でリンを添加することでカリウム成分が希釈されることも考慮し、燃焼灰中のカリウム濃度が K_2O 換算で 20%以上あれば、化成肥料の原料として利用可能である。その他、有害成分については、以下に示すとおり、窒素、リン、カリウムのうち含有量の最も大きい成分(木質バイオマス燃焼灰であればカリウム)の含有量 1 %あたりの許容値が規定されている。

・化成肥料の公定規格について³¹⁾

窒素、りん酸又は加里のそれぞれの最も大きい主成分の量の合計量の含有率 1.0%につき含有を許される有害成分の最大量 (%) が規定されている。表 1-1 に含有を許される有害成分の最大量を示す。

表 1-1 含有を許される有害成分の最大量（化成肥料の公定規格）

有害成分	硫青酸化 物	ひ素	亜硝酸	ビウレッ ト性窒素	スルファ ミン酸	カドミウ ム
許容値 [%]	0.005	0.002	0.02	0.01	0.005	7.5×10^{-5}
有害成分	ニッケル	クロム	チタン	水銀	鉛	-
許容値 [%]	0.005	0.05	0.02	5×10^{-5}	0.003	-

1.2.5 木質バイオマス燃焼灰中の肥料成分について

近年木質バイオマスを燃料とした発電施設が多く建設されているが、実際の木質バイオマスボイラ発電プラントは、施設規模（発電出力：2,000 kW 未満～20,000 kW）も違えば、燃焼方式（流動床式燃焼炉、ストーカ式燃焼炉）や木質バイオマス燃料種（未利用材、製材端材、建築廃材、PKS など）も様々である³²⁾。国内でも地域によって土壤中の重金属類等の含有濃度は異なるため³³⁾、同じ燃料種でも木材の産地によって性状が異なることもある。また、単一の木質バイオマス燃料を専焼している施設は少なく、ほとんどのプラントは様々な燃料種を混焼している。したがって、発生する木質バイオマス燃焼灰はプラントごとに性状が異なり、肥料の有効成分であるカリウムの濃度も様々であることが予想される。燃焼灰の性状については、欧州で比較的多くの報告例があるものの^{22),34)}、国内ではほとんどない。燃料種や燃焼方式が異なる複数の木質バイオマスボイラプラントから排出される燃焼灰の性状を調査し、カリウム成分などに加え、有害成分などの化学組成を調査することにより、燃焼灰の肥料原料への適用性を見極める必要がある。

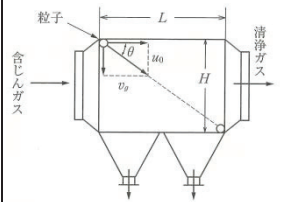
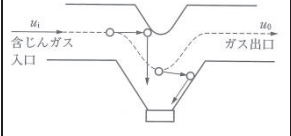
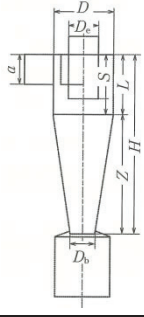
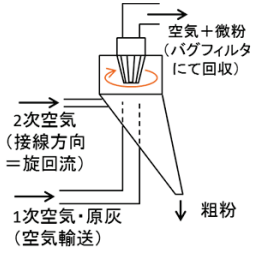
また、カリウム成分が高濃度の燃焼灰ほど、肥料製造メーカーにより高価での買取りが期待できる。したがって、燃焼灰の肥料化の促進、あるいは肥料原料としての付加価値を向上させるためには、燃焼灰中のカリウム成分を濃縮する必要がある。欧州では、燃焼灰中の化学組成の粒子径依存性について調査した報告があり³⁵⁻³⁷⁾、粒子径が小さい燃焼灰にカリウム成分が濃縮されていることがわかっているが、燃焼灰中のカリウム成分の濃縮による肥料化に関する報告例はほとんどない。木質バイオマス燃焼灰を分級しカリウム成分の濃縮を図った燃焼灰(微粉側)の肥料原料への適用性について検討を行うことで、木質バイオマス燃焼灰のさらなる肥料化の促進が期待できる。

1.2.6 分級方式について

燃焼灰の微粉側にカリウム成分が濃縮されていることから、このカリウム成分を分離回収するため、燃焼灰の分級に適した分級方式の検討が必要となる。分級は、乾式分級と湿式分級に分類され、乾式分級の一般的な装置としては、重力分級機、慣性分級機、遠心分級機に大別される。このうち、遠心分級機にはサイクロンに代表される自由渦型と、回転部分を持つ強制渦型の2種類がある。サイクロンは、他の装置と比較して構造が簡単で、

製作費、維持管理費が安価であり、様々な産業分野で使用されている³⁸⁾。また、サイクロンの歴史は古く、現在でも改良により集じん効率の向上、分級径の制御および差圧低減に関する報告がなされており³⁹⁻⁴³⁾、その性能は現在も向上しつつある。サイクロンによる集じんの高性能化を図ることができれば、安価な設備投資で木質バイオマス燃焼灰中のカリウム成分を高濃度に濃縮するための手段として使用することが可能となると考えられる。

表 1-2 分級方式 (各方式の図は一例)⁴⁴⁾

重力分級機	慣性分級機	遠心分級機	
		サイクロン	機械遠心分離型分級機
			

1.2.7 木質バイオマス燃焼灰の肥料以外の有効利用方法の検討

燃料に建築廃材を使用していない木質バイオマスボイラ発電プラントから発生する木質バイオマス燃焼灰中の重金属類は比較的低濃度であると考えられ^{35),45)}、肥料以外の様々な用途に利用できる可能性がある。その候補として a) K 型ゼオライトへの再資源化、b) セメント原料化、c) 合板の接着剤の充填剤などが挙げられる。

a) K 型ゼオライトへの再資源化

ゼオライトは、比表面積が大きく吸着性能が高いことから、機能性材料として多くの産業分野にて利用されている。しかし、一般に製造されている合成ゼオライトは高価であるため、廃棄物である石炭灰を用いてゼオライトを安価に合成する方法について研究が進められている。これまでに、石炭灰を原料とし、水酸化ナトリウムをアルカリ源とするゼオライト(Na 型ゼオライト)の作製方法が検討されてきた⁴⁶⁾。

Na 型ゼオライトの適用先として、東日本大震災で発生した原子力発電所の事故による放射性 Cs の除染用吸着剤を検討したが、Cs を吸着する際土壤に有害な交換性 Na を放出することが知られている。

一方、K 型ゼオライトは、カリウムを保持したゼオライトであり、Cs を吸着する際に保持しているカリウムを放出する特徴がある。カリウムは植物の肥料成分であるため、K 型

ゼオライトは土壌改良材として有効利用できる可能性がある。また、木質バイオマス燃焼灰はカリウム成分を多く含むため、燃焼灰から K 型ゼオライトが合成できれば、木質バイオマス燃焼灰によるカリウム資源の循環利用が可能になると考えられる。

b) セメント原料化

セメントは、コンクリートを作るための材料の一つであるが、近年廃棄物、副産物がセメント原料の一部として積極的に利用されている。現状使用されている廃棄物、副産物は、鉄鋼スラグ、石炭灰、ごみ焼却灰(主灰、飛灰)である⁴⁷⁾。木質バイオマス燃焼灰がこれらと比較して重金属類含有量に関して優位性を見出すことができれば、セメント原料の一部として有効利用できる可能性が広がる。特に、肥料原料として有効利用した後の残った燃焼灰をセメント原料として利用できれば燃焼灰全量が有効利用できることになる。

c) 合板の接着剤の充填剤

合板に使用される接着剤の主剤はフェノール樹脂、充填剤として炭酸カルシウムが用いられるのが一般的である。充填剤は接着に関与しない（自身が接着性を有しない）もので、組成についてはほとんど制約がない。また、日本には合板製造メーカーが出資している木質バイオマスボイラ発電プラントがあり、その場合、合板製造工場にボイラ発電プラントを併設しているケースが多い。したがって、木質バイオマスボイラ発電プラントで発生した燃焼灰をそのまま合板製造工場では接着剤の充填剤として利用できれば、燃焼灰の輸送費が不要となり、かつ現状充填剤として使用している炭酸カルシウムの原料購入費が不要となるため、燃焼灰の再資源化が容易となり、木質バイオマス発電プラントの普及を促進できると期待される。

1.3 研究の目的

木質バイオマス発電プラントから発生する燃焼灰は、①カリウムが多く含まれていること、②規制緩和により有効活用が可能となったことに着目し、木質バイオマス燃焼灰の肥料利用により再資源化を図ることを研究の目的とした。これにより、燃焼灰の処分費用が不要となる経済効果と、廃棄物の循環利用による環境負荷低減を同時に実現することを目指す。そうすることで、木質バイオマスの利用拡大、木質バイオマス発電プラント導入を活性化できる見込みである。

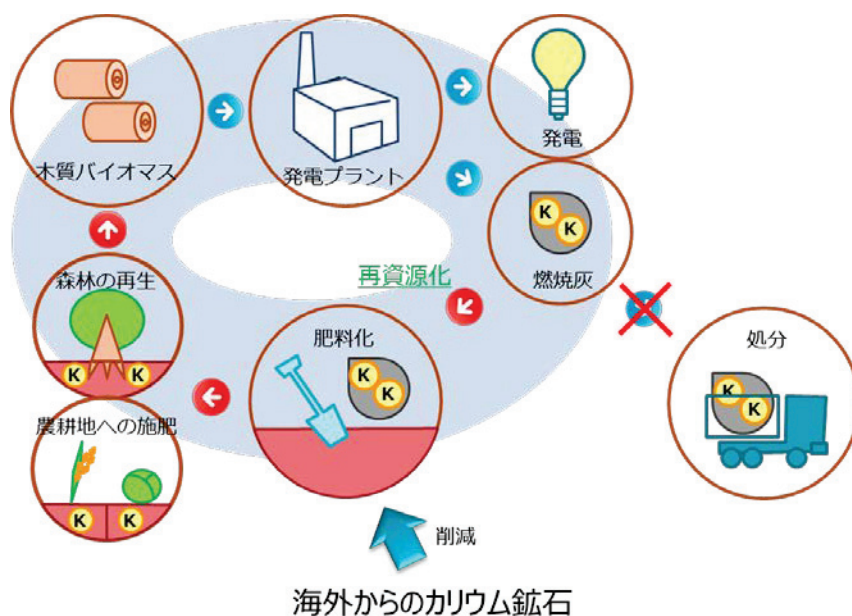


図 1-2 研究の目的

また、木質バイオマス発電プラントから発生する燃焼灰の肥料原料以外の用途への適用性について基礎調査およびヒアリングを行い、様々な形で燃焼灰の再資源化を図ることを目的とした。これにより、燃焼灰の性状に合わせた有効利用方法が適用でき、肥料化同様に経済効果および環境負荷低減が期待できる。

1.4 研究の概要

研究の概要を図 1-3 に示す。本論文は、6 章から成り、第 2 章では実木質バイオマス発電プラントから入手した燃焼灰サンプルを用いた実験室規模での基礎実験および肥料化プロセスの開発、第 3 章では実木質バイオマス発電プラントに設置した実証規模での基礎実験および分級装置であるサイクロンの分級性能の向上に関する検討、第 4 章では実用に向けてプラント種、燃料種が燃焼灰性状に与える影響の検討およびプラント規模での燃焼灰成分分離システムの実証実験についての結果をそれぞれ示した。引き続き第 5 章では、燃焼灰の肥料化以外の有効利用方法について検討した結果について示した。また、最後の第 6 章で本論文の各章で得られた結果を総括した。

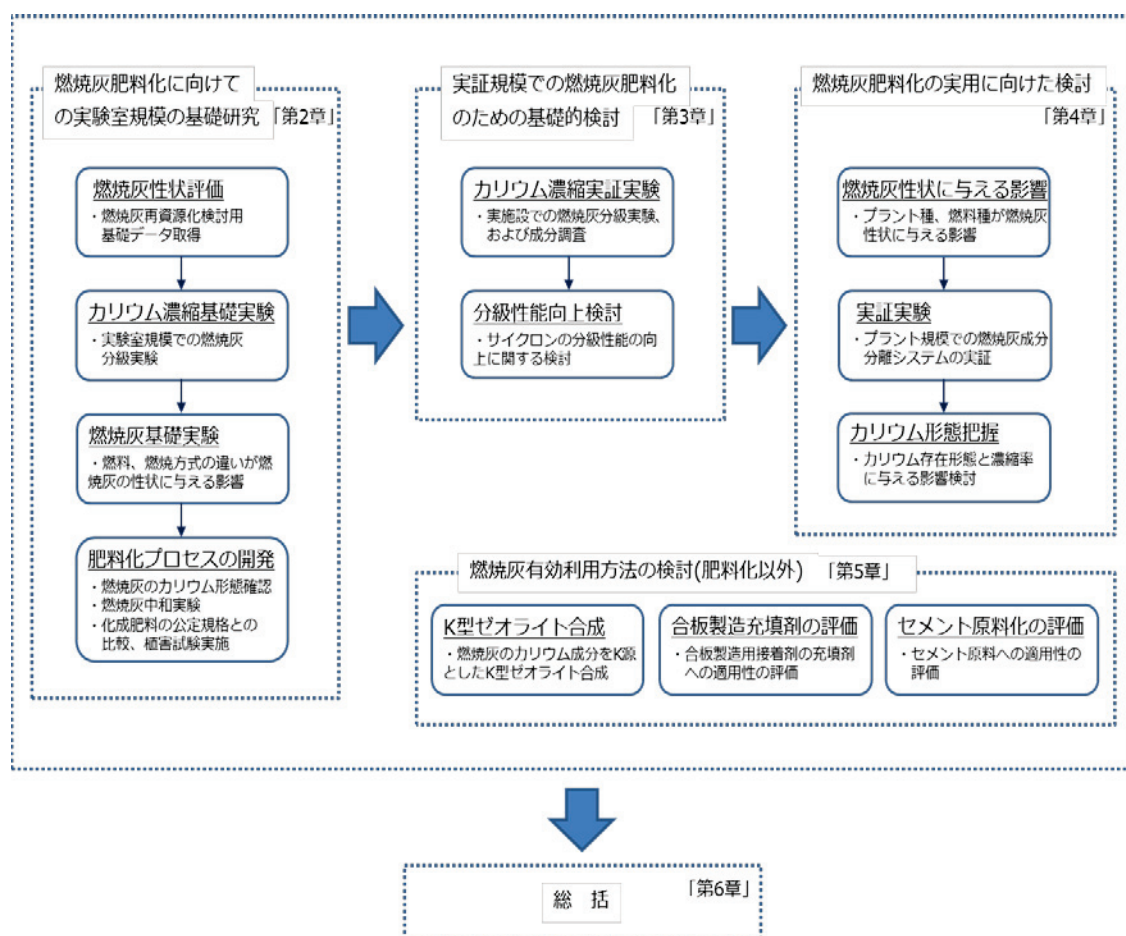


図 1-3 研究の概要

1.5 引用文献

- 1) 中町 千景、福田 雄治、國沢 大輔、足達 唯：木質バイオマス発電所の燃焼灰の肥料利用による資源循環型社会システム構築に向けた研究開発,日本木材学会大会,66(2016).
- 2) D.J. Arent, A. Wise, R. Gelman, The status and prospects of renewable energy for combating global warming, *Energy Econ.* 33 (2011) 584–593.
- 3) R.S. Dhillon, G. von Wuehlisch, Mitigation of global warming through renewable biomass, *Biomass Bioenergy* 48 (2013) 75-89.
- 4) 経済産業省 資源エネルギー庁 ホームページ (URL : http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/renewable/outline/)
- 5) 電気事業連合会：電気事業における環境行動計画 (2014 年度版)
- 6) 経済産業省 資源エネルギー庁：再生可能エネルギー 固定価格買取制度ガイドブック (2017 年度版)
- 7) 経済産業省 資源エネルギー庁 ホームページ (URL : http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2004html/outro2_5.html)
- 8) 経済産業省 電気事業者による再生可能エネルギー電気の調達に関する特別措置法 平成 23 年 8 月
- 9) P. Sun, P. Nie, A comparative study of feed-in tariff and renewable portfolio standard policy in renewable energy industry, *Renew. Energy* 74 (2015)255-262.
- 10) 地域再生の切り札、バイオマス 6) 甲斐市、経済活性化と災害に強い町へ、環境エネルギー産業情報 No.332 (2016) 2-4.
- 11) 京丹後市役所：京丹後市バイオマス産業都市構想の概要、クリーンエネルギー Vol.25 No.6 (2016) 57-60.
- 12) 小川 拓哉：臼杵市バイオマス産業都市構想、クリーンエネルギー Vol.25 No.6 (2016) 61-66.
- 13) 片山 正人：南丹市バイオマス産業都市構想について、季刊 JARUS No.116 (2016) 19-21.
- 14) 林野庁 森林・林業基本計画 平成 23 年 7 月
- 15) 復興庁 東日本大震災からの復興の基本方針 平成 23 年 7 月
- 16) 経済産業省 資源エネルギー庁 ホームページ (URL : http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/kakaku.html)
- 17) K. Sasauchi, Selection of technical systems suitable for small scale biomass power generation under the FIT scheme, *J. Jpn. Inst. Energy* 94 (2015)1188-1193.
- 18) 川越 裕之：木質バイオマス利用を考える木質バイオマス発電の現状と課題、生活と環境 Vol.61 No.9 (2016) 14-19
- 19) N. Tanigaki, Y. Ishida, M. Osada, A case-study of landfill minimization and material

- recovery via waste co-gasification in a new waste management scheme, *Waste Management* 37 (2015) 137-146.
- 20) 城子 克夫：木質バイオマスの利用技術の動向、季報エネルギー総合工学 Vol.27 No.3 (2004) 30-39.
- 21) 高橋 徹、富田 恵一、若杉 郷臣：木質バイオマス燃焼灰の安全性評価および有効利用、北海道立工業試験場報告、307(2008)59-67
- 22) R. Poykio, H. Ronkkomaki, H. Nurmesniemi, P. Peramaki, K. Popov, I. Valimaki, T. Tuomi, Chemical and physical properties of cyclone fly ash from the grate-fired boiler incinerating forest residues at a small municipal district heating plant (6 MW), *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1059-1064.
- 23) 環境省通知：環廃産発第 1306282 号
- 24) Q. Feng, Q. Lin, F. Gond, S. Sugita, M. Shoya, Adsorption of lead and mercury by rice husk ash, *J. Colloid Interface Sci.* 278 (2004) 1-8.
- 25) B.B. Park, R.D. Yanai, J.M. Sehm, D.K. Lee, L.P. Abrahamson, Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 355-365.
- 26) A. Peys, H. Rahier, Y. Pontikes, Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 401-409.
- 27) C. Leiva, A. Gomez-Barea, L.F. Vilches, P. Ollero, J. Vale, C. Fernandez-Pereira, Use of biomass gasification fly ash in lightweight plasterboard, *EnergyFuel* 21 (2007) 361-367.
- 28) V.K. Gupta, C.K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V.K. Saini, Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *Water Res.* 37 (2003) 4038-4044.
- 29) A. Demeyer, J.C.V. Nkana, M.G. Verloo, Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview, *Bioresource Technology* 77 (2001) 287-295.
- 30) 国連食糧農業機関 (FAO) 統計資料
- 31) 農林水産省 告示第 1146 号“肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件”
- 32) 芝川 重博：固定価格買取制度と木質バイオマス焚き発電用ボイラー、ボイラ研究 No. 391 (2015) 17-23.
- 33) 海と陸の地球科学図：産業技術総合研究所 地質調査総合センター
- 34) R. Rajamma, R.J. Ball, L.A.C. Tarelho, G.C. Allen, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1049-1060
- 35) R. Budhathoki, A. Vaisanen, Particle size based recovery of phosphorus from combined peat and wood fly ash for forest fertilization, *Fuel Process. Technol.* 146

(2016) 85-89.

- 36) C. Lanzerstorfer, Model based prediction of required cut size diameter for fractionation of fly ash from a grate-fired wood chip incineration plant, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1095-1100.
- 37) C. Lanzerstorfer, Cyclone fly ash from a grate-fired biomass combustion plant: dependence of the concentration of various components on the particle size, *Fuel Process. Technol.* 131 (2015) 382-388.
- 38) C. Cortes and A Gil, Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators, *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (2007) 409-452.
- 39) H. Yoshida, T. Saeki, K. Hashimoto and T. Fuyuki: Size classification of submicron powder by air cyclone and three-dimensional analysis, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24 (1991) 640-647.
- 40) P. k. Swamee, N. Aggarwal and K. Bhojhiya: Optimum Design of Cyclone Separator, *AIChE Journal* 55 (2009) 2279-2283.
- 41) K. Iinoya, T. Fuyuki, Y. Yamada, H. Hisakuni and E. Sue: Dry sub-micron classification by a small blow-down cyclone, *KONA, Powder and Particle* 11 (1993) 223-227.
- 42) F. Liu, J. Chen, A. Zhang, X. Wang, and T. Dong: Performance and flow behavior of four identical parallel cyclones, *Sep. Purif. Technol.* 134 (2014) 147-157.
- 43) F. J. De Souza, R. D. V. Salvo and D. D. M. Martins: Effects of the gas outlet duct length and shape on the performance of cyclone separators, *Sep. Purif. Technol.* 142 (2015) 90-100.
- 44) 金岡 千嘉男、牧野 尚夫：はじめての集じん技術 基礎から応用まで：日刊工業新聞社 (2013)
- 45) A. Demeyer, J.C.V. Nkana, M.G. Verloo, Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 287-295.
- 46) 福井国博, 衣川元貴, 西本孝司, 吉田英人：シリカ含有率が低いフライアッシュからの水熱法によるフィリップサイトの選択合成, *化学工学論文集*, 29(2), 299-304 (2003).
- 47) 一般社団法人セメント協会 ホームページ
(URL : <http://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/jc6.html>)

第 2 章

木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化に向けての実験室規模の基礎研究

2.1 緒言

草や木を燃焼させた灰は、カリウム、カルシウム分を含むため、古来、肥料として使用されてきた。その効果は認められているものの、木質バイオマス燃焼灰を「化成肥料」の原料として有効利用するためには、第1章 1.2.4 節に記載のように燃焼灰中のカリウム濃度が K_2O 換算で 20%以上必要となる。

近年、木質バイオマスを燃料とした発電プラントが多く建設されているが、実際の木質バイオマスボイラ発電プラントは、施設規模も違えば、燃焼方式や木質バイオマス燃料種も様々である。様々な木質バイオマス燃料を燃焼方式の異なる燃焼炉で燃焼させ得られた燃焼灰の性状に関する報告例は、欧州では比較的多く見られ^{1),2)}、その粒子依存性も報告されているが³⁻⁶⁾、国内においては、その報告事例がほとんど存在しない⁷⁻¹⁰⁾。

本章では、燃焼方式および木質バイオマス燃料種の異なる二つの木質バイオマスボイラ発電プラント（「流動層式燃焼炉」を有し米松を主燃料としている施設および「ストーカ式燃焼炉」を有し杉を主燃料としている施設）から排出される燃焼灰を採取し、燃焼灰中のカリウム濃度などの性状調査を実施し、燃焼灰が肥料の原料として利用可能か否かの判断を行うための基礎研究を行った。

また、この採取した燃焼灰を実験室規模で分級し、「化成肥料」の原料として利用可能なカリウム濃度まで濃縮できるかの研究を行った。

さらに、上述の燃焼方式および木質バイオマス燃料種の異なる二つのプラントにおいて木質バイオマス燃料および各燃焼灰の採取を行い、燃料中に含まれる灰分から算出した「燃料中の灰総量」と実際に木質バイオマスボイラ発電プラントから排出された「燃焼灰総量」との物質収支量を確認し、燃焼方式や燃料種が燃焼灰中のカリウム濃度に与える影響を検討した。また、同時に燃料中に含まれるカリウム成分から算出した「燃料中のカリウム総量」と燃焼灰中に含まれるカリウム成分から算出した「燃焼灰中のカリウム総量」との収支量確認を実施することにより両プラントの燃焼灰中のカリウム濃度の差異の原因を明らかにした。

一方、木質バイオマス燃焼灰を肥料原料として使用する場合、肥料としての安全性を確保する必要がある。燃焼灰が肥料として利用可能となる木質バイオマス燃料は、間伐材、未利用材などの由来の明らかなクリーン木材に限定されており、国内においても燃焼灰の肥料利用について肥料の公定規格を目安として安全性を調査した結果が報告されている⁸⁻¹⁰⁾。しかし、燃焼灰中に含まれる重金属類成分も粒子径が小さい燃焼灰に濃縮されることも報告⁵⁾されており、燃焼灰を分級することにより微粉側のカリウム成分が「化成肥料」の原料として利用可能な濃度である 20%以上まで濃縮できたとしても同時に有害な重金属類濃度も上昇し、肥料としての安全性が確保できなくなる可能性がある。そこで、燃焼灰中の肥料として有用なカリウム成分の分析に加え、有害な重金属類の分析も同時に実施し、「化成肥料の公定規格」を満足し肥料原料としての安全性が確保できるかを検討した。また、燃焼灰を肥料原料として使用する場合、pH が高くアルカリ性を示すため、多量に施用

した場合に植物の生育障害が起こり、窒素質肥料と配合した場合、アンモニア揮散が起こり、肥料成分として有効な窒素成分濃度が低下する可能性がある。この問題を解決するため、木質バイオマス燃焼灰の中和処理試験を実施するとともに、その中和処理灰を用いたコマツナ、ハウレンソウの肥効試験を行い、肥料としての有効性、安全性について検討した。

2.2 木質バイオマスボイラ燃焼灰の性状評価

2.2.1 目的

木質バイオマスボイラ燃焼灰の再資源化を実現するための基礎データを取得した。すなわち、木質バイオマスボイラ発電プラントの燃料、燃焼方式が燃焼灰のカリウム濃度等の性状に与える影響を検討した。

2.2.2 評価方法

一般的な木質バイオマス発電ボイラプラントは、木質バイオマス燃料を燃焼する「燃焼炉」、燃焼排ガスの熱を蒸気としてエネルギー回収する「ボイラおよびエコノマイザ（節炭器）」、燃焼用空気を加熱する「空気予熱器」、排ガス中に含まれる燃焼灰の一次除去を行う「サイクロン」、サイクロン出口の排ガス中に含まれる燃焼灰の全量除去を行う「バグフィルタ」、燃焼排ガスを煙突へ導く「誘引通風機」などで構成されている。

燃焼方式は大別して「流動層式燃焼炉」と「ストーカ式燃焼炉」の二つの方式が有る。流動層式燃焼炉を有した木質バイオマス発電プラントのフローを図 2-1 に、ストーカ式燃焼炉を有したフローを図 2-2 に示す。

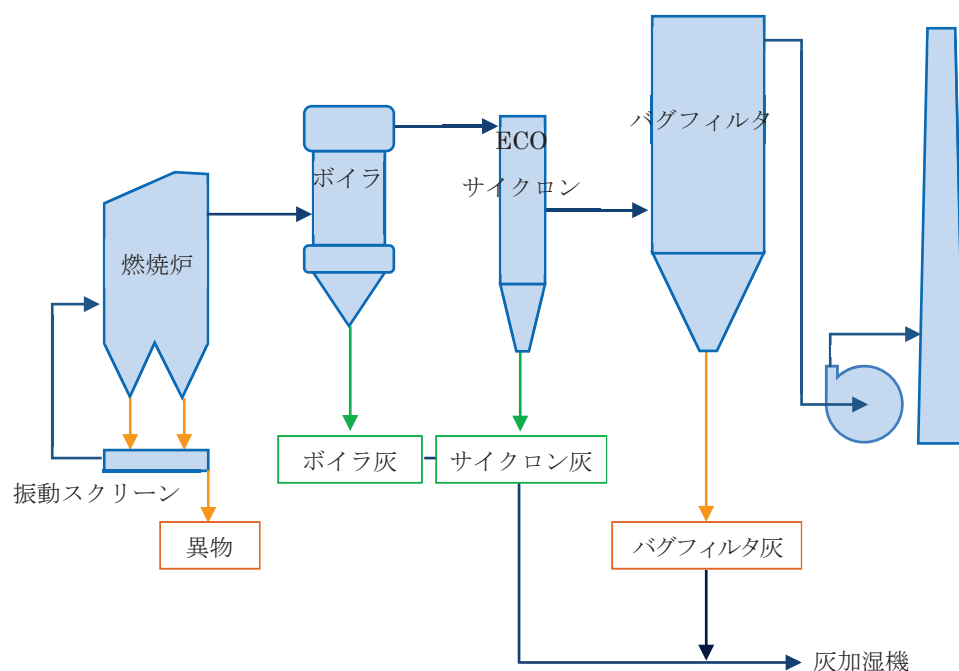


図 2-1 流動層式燃焼炉を有した木質バイオマス発電プラントのフロー

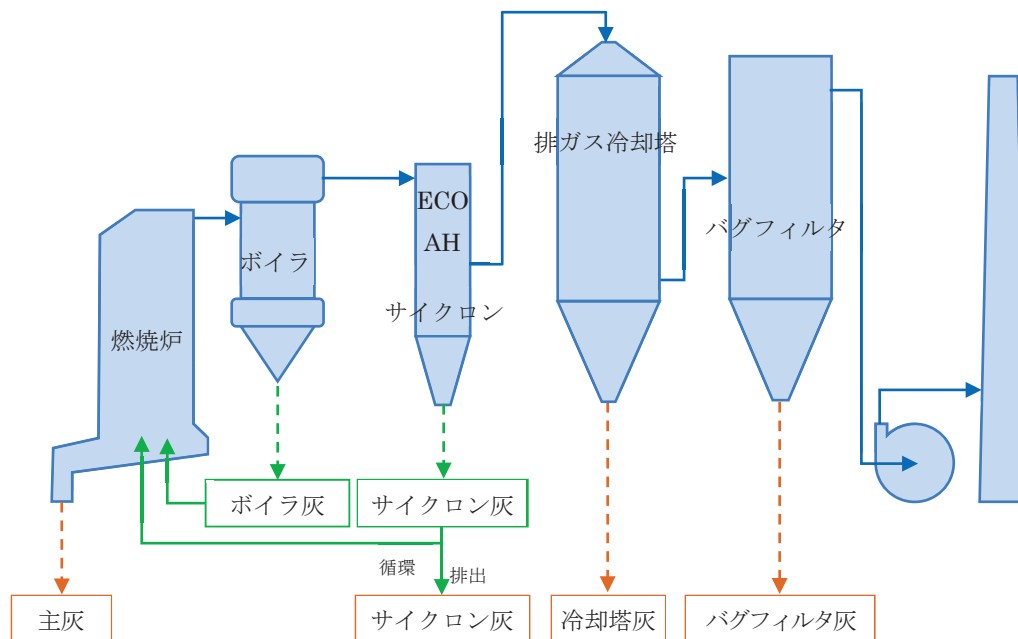


図 2-2 流動層式燃焼炉を有した木質バイオマス発電プラントのフロー

「流動層式燃焼炉」は、炉下部から流動砂が投入された炉の内部へ空気を供給し、砂が流動状態になったところに燃料を投入して燃焼させる燃焼炉であり、燃焼温度は 800℃程度である。一方、「ストーカ式燃焼炉」は、炉の下部から燃焼用空気を供給し、火格子であるストーカ上で燃料を移動させながら燃焼させる燃焼炉であり、燃焼温度は流動式に比べ高く 1000℃以上である。また、「流動層式燃焼炉」の燃焼灰は、すべて飛灰(Fly ash)として下流の集じん装置などで回収されるのに対し、「ストーカ式燃焼炉」の燃焼灰は、主灰 (Bottom ash) と飛灰に分離され回収される。主灰は、燃料がストーカ上で燃焼した後の燃え殻が燃焼炉の底部から直接排出される燃焼灰であり、飛灰は、燃焼排ガス中に含まれる燃焼灰 (ばいじん) であり、集じん装置などで集められた燃焼灰やボイラなどに付着して払い落された燃焼灰などの総称である。一般的な「ストーカ式燃焼炉」を有した木質バイオマスボイラ発電プラントから排出される燃焼灰の主灰の割合は少なく、80%以上が飛灰として排出される。

本研究では、「流動層式燃焼炉」を有した H プラントと「ストーカ式燃焼炉」を有した I プラントにおいて、サイクロンで捕集されたサイクロン灰とバグフィルタで捕集されたバグフィルタ灰を回収し、各燃焼灰の中位径およびカリウム濃度を測定した。燃焼灰の粒子径分布については、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置(株式会社堀場製作所製、

LA-920)を用いエタノールを分散媒として測定した。また、燃焼灰のカリウム濃度の測定は、(独)農林水産消費安全技術センター(FAMIC)によって定められた「肥料等試験法」に準拠して測定した¹¹⁾。カリウムの抽出は分析試料(燃焼灰)5 gを電気炉にて550℃±5℃で4時間以上強熱して炭化させ、冷却後塩酸約10 mlと水を加えた20 mlの溶液を約5分間沸騰させた。冷却後、濾過した試料液を原子吸光光度計(日立製作所,170-50A)にて波長766.5 nmの輝線の強度を測定し、分析試料中の全カリウム量を求めた。

調査した二つのプラントの比較を表2-1に示す。なお、Hプラントは米松を、Iプラントは杉をそれぞれ主燃料として燃焼している。

表 2-1 木質バイオマスボイラプラントの比較

	H プラント	I プラント
燃焼方式	流動層式燃焼炉	ストーカ式燃焼炉
樹種	米松	杉
燃料	木材樹皮、生オガ、乾燥オガ	木材樹皮、木端、乾燥オガ
ボイラ	3.14 MPa,305℃	2.35 MPa,350℃
蒸気発生量	39,000 kg/h	20,000 kg/h
発電タービン	5,000 kW	—
燃焼排ガス量	湿 61,300 m ³ N /h 乾 45,300 m ³ N /h	湿 31,248 m ³ N/h 乾 27,092 m ³ N /h

各プラントの燃焼灰サンプリング時の運転条件を表2-2および表2-3に示す。また、参考として一般的な燃料の一例の写真を図2-3に示す。なお、Iプラントは、サイクロン灰を燃焼炉に戻し、燃焼灰中の未燃分を再燃焼させる循環ラインが備えられている。

表 2-2 H プラントの運転条件

	燃料樹種の質量比			ボイラ 負荷
	木材樹皮	生オガ	乾燥オガ	
RUN 2-1	75%	25%	-	100%
RUN 2-2	65%	35%	-	100%
RUN 2-3	63.5%	30%	6.5%	100%

表 2-3 I プラントの運転条件

	燃料樹種の質量比			ボイラ 負荷	サイクロン灰の 循環の有無
	木材樹皮	木端	乾燥オガ		
RUN 2-4	13%	5%	82%	100%	無
RUN 2-5				100%	有
RUN 2-6				80%	無



木材樹皮



生オガ



乾燥オガ

図 2-3 木質バイオマス燃料（一例）

2.2.3 測定結果および考察

H プラントで捕集したサイクロン灰と、バグフィルタ灰の中位径とカリウム濃度を表 2-4 に、I プラントの結果を表 2-5 に示す。

表 2-4 H プラントの燃焼灰の性質

RUN No	RUN 2-1		RUN 2-2		RUN 2-3	
	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰
中位径 (D_{50})	18.1 μm	4.0 μm	20.8 μm	4.1 μm	18.2 μm	3.9 μm
K^+ 濃度	30.0 mg/g	121.2 mg/g	26.4 mg/g	136.9 mg/g	25.2 mg/g	149.3 mg/g
K_2O 濃度	3.6%	14.6%	3.2%	16.5%	3.0%	17.9%

表 2-5 I プラントの燃焼灰の性質

RUN No	RUN 2-4		RUN 2-5		RUN 2-6	
	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰
中位径 (D_{50})	24.8 μm	3.6 μm	-	3.0 μm	14.4 μm	2.3 μm
K^+ 濃度	35.3 mg/g	282.7 mg/g	-	281.7 mg/g	42.2 mg/g	219.9 mg/g
K_2O 濃度	4.2%	34.0%		33.9%	5.1%	26.4%

H、I いずれのプラントとも燃焼灰の中位径 (D_{50}) は、サイクロン灰で 15~25 μm 程度、バグフィルタ灰で 2~4 μm 程度とほぼ同等であった。一方、中位径の小さいバグフィルタ灰のカリウム濃度は、サイクロン灰に比べ H プラントで 4~6 倍、I プラントで 5~8 倍程度高い結果であった。このことより、燃焼灰中のカリウム成分は、粒子径が小さいほど高くなることが示唆された。

一方、「米松」を主燃料として燃焼している「流動層式燃焼炉」を有した H プラントに比べ、「杉」を主燃料として燃焼している「ストーカ式燃焼炉」を有した I プラントの方が、バグフィルタ灰中のカリウム濃度が 1.5~2 倍程度高くなっている。この現象が、「燃焼方式」あるいは「燃料中のカリウム成分」の違いのいずれに起因しているかは、「2.4 節 燃焼方式および木質バイオマス燃料の違いが燃焼灰の性状に与える影響」において、燃料中のカリウム量、燃焼灰中のカリウム量などの収支計算に基づいて、検討することとする。

I プラントは、サイクロン灰を燃焼炉に戻し、燃焼灰中の未燃分を再燃焼させる循環ラインが備えられている。サイクロン灰を循環し燃焼灰中に含まれる未燃分を再燃焼することにより、バグフィルタ灰のカリウム成分が高まることを期待したが、顕著な濃度上昇は見られなかった。このことは、サイクロン灰中のカリウム成分が少なく、未燃分も数%程度しか残存していないことが原因で再燃焼しても顕著なカリウム成分の上昇が見られなかったと考えられる。

2.3 実験室規模の分級による燃焼灰のカリウム成分濃縮基礎実験

2.3.1 目的

木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰を分級装置によって分級可能であるか否か、また、分級した燃焼灰のカリウム成分が粒子径依存性を有することを確認するために、H、I 両プラントで採取したサイクロン灰およびバグフィルタ灰を実験室規模の分級装置で分級することを試みた。

2.3.2 実験方法

2.2 節で記載の木質バイオマスボイラプラント（H プラント、I プラント）から採取した燃焼灰（RUN2-1～RUN2-6）を分級処理し、燃焼灰の粒子径とカリウム濃度を評価した。なお、燃焼灰の粒子径とカリウム濃度は、2.2 節記載の分析方法で測定した。

図 2-4 に示すルーバー分級装置と実験装置構成を、図 2-5 にサイクロン分級装置と実験装置構成をそれぞれ示す。サイクロン灰の分級はルーバー分級装置によって、バグフィルタ灰の分級はサイクロン分級装置によって、それぞれ行った。各々の分級条件を表 2-6 および表 2-7 に示す。

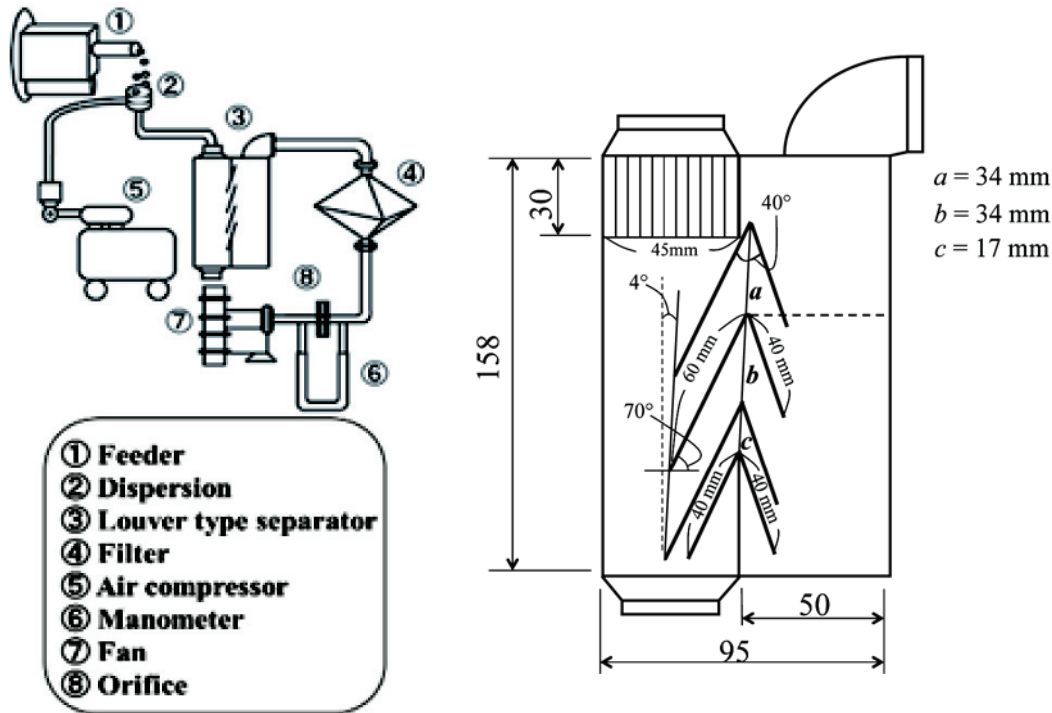


図 2-4 ルーバー分級装置

表 2-6 ルーバー分級装置による実験条件

Flow rate	0.22 m ³ /min
Flow velocity	1.25 m/s

ルーバー分級装置は、慣性力集じん装置の内の反転式慣性力集じん装置に分類¹²⁾され、気流を急激に方向転換させて粒子を分離する装置である。図 2-4 に示すように供給機（Feeder）から供給される燃焼灰は、分散機（Dispersion）により気流中に分散された状態でルーバー分級装置（Louver type separator）に供給される。ルーバー分級装置に供給された燃焼灰は反転分離され、粗粉は装置底部から、微粉は反転後の装置上部から排出される。

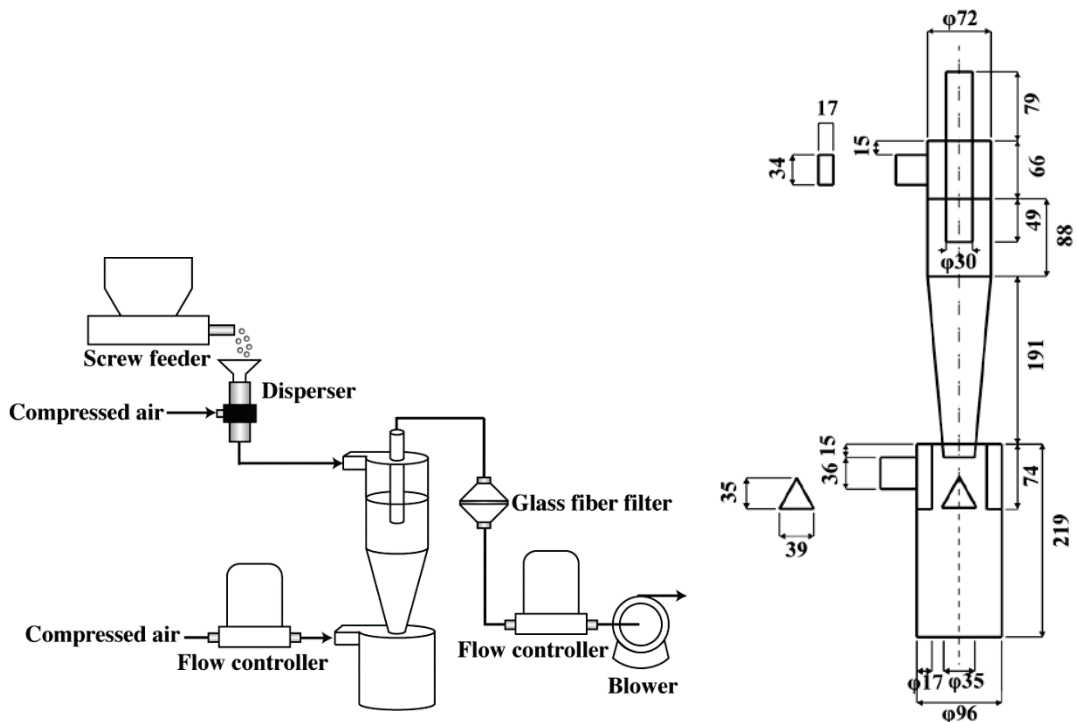


図 2-5 サイクロン分級装置

表 2-7 サイクロン分級装置による実験条件

Main flow rate	0.5 m ³ /min
Blow up flow rate	0.05～0.15 m ³ /min
Height of cone	20～50 mm

サイクロン分級装置は、慣性力集じん装置では分離できない数 μm 程度までの粒子分離に使用できる遠心力集じん装置である。図 2-5 に示すように供給機（Screw feeder）から供給される燃焼灰は、分散機（Dispersion）により気流中に分散された状態でサイクロン分級装置（Cyclone type separator）に供給される。サイクロン分級装置に供給された燃焼灰は遠心分離され、粗粉は装置底部から、微粉は装置上部から排出される。

2.3.3 実験結果および考察

2.3.3.1 燃焼灰分級実験

(1) H プラント

H プラント RUN2-1 の燃焼灰を分級した灰の積算分布を図 2-6 に、中位径とカリウム濃度の関係を図 2-7 に示す。

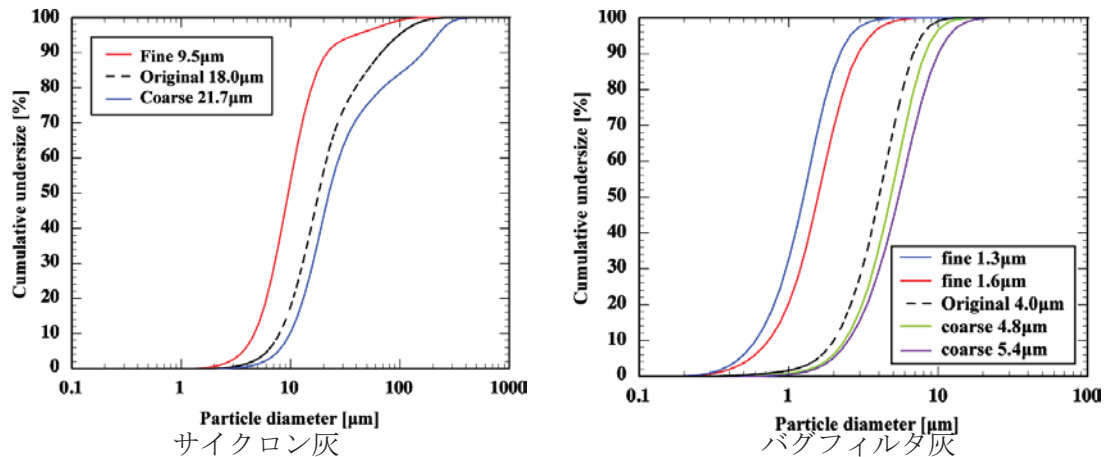


図 2-6 RUN2-1 燃焼灰の積算分布

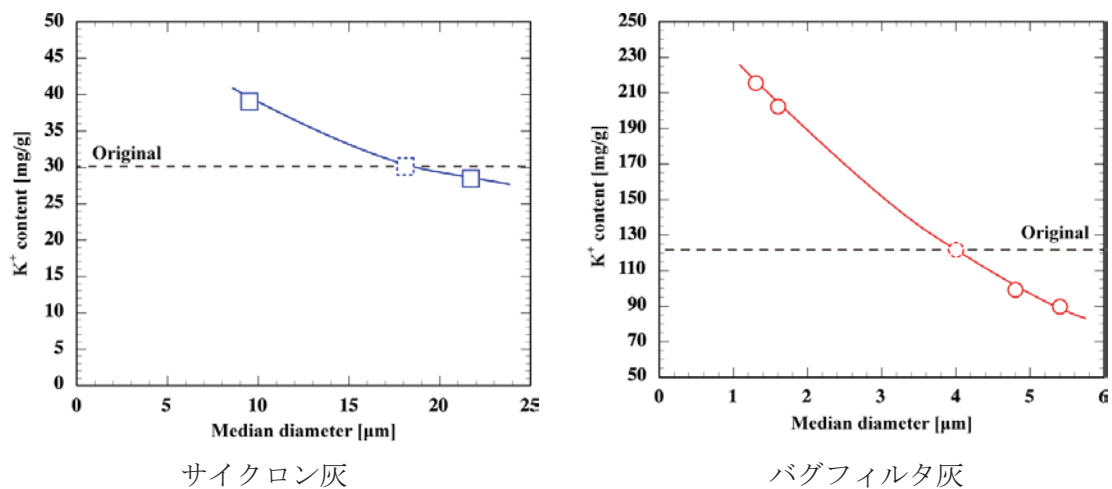


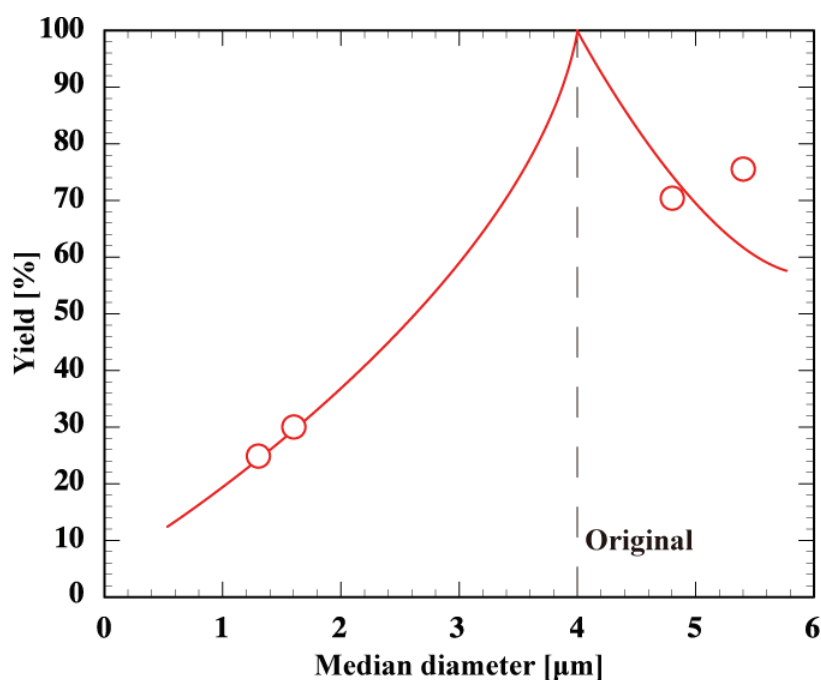
図 2-7 RUN2-1 燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係

図 2-6 より、中位径 $18.0\ \mu\text{m}$ のサイクロン灰はルーバー分級装置を用いて中位径 $9.5\ \mu\text{m}$ の微粉と中位径 $21.7\ \mu\text{m}$ の粗粉に分級できたことがわかる。また、中位径 $4.0\ \mu\text{m}$ のバグフィルタ灰はサイクロン分級装置を用いて中位径 $1.3, 1.6\ \mu\text{m}$ の微粉と中位径 $4.8, 5.4\ \mu\text{m}$ の粗粉に分級できたことがわかる。これにより H プラントの Run2-1 の燃焼灰はルーバー分級装置やサイクロン分級装置によって分級可能であり、分級条件を変えることで粒子径の

制御が可能であることが確認できた。

図 2-7 より、サイクロン灰とバグフィルタ灰のいずれも中位径が減少するに従い、カリウム濃度が増加していることが確認できる。これより RUN2-1 の燃焼灰のカリウム濃度は粒子径に依存していると考えられる。また、バグフィルタ灰では分級した灰の中位径が $1.3\ \mu\text{m}$ の時、カリウム濃度は、分級前の $121.2\ \text{mg/g}$ から $220\ \text{mg/g}$ まで 1.82 倍濃縮できた。

次にバグフィルタ灰の分級による収率を図 2-8 に示す。



バグフィルタ灰

図 2-8 RUN2-1 燃焼灰の中位径と収率の関係

試料よりも粒子径が減少するに従い収率は減少している。同様に、試料より粒子径が増加するに従い収率が減少していることが確認できる。また、バグフィルタ灰を分級した灰の中位径が $1.3\ \mu\text{m}$ の時、収率は 25%であることが確認できる。これよりカリウム濃度が 1.82 倍濃縮した灰を 25%確保可能であることがわかった。

RUN2-1 と同様、RUN2-2 および RUN2-3 の燃焼灰もサイクロン灰はルーバー分級装置を用いて微粉と粗粉に分級でき、バグフィルタ灰はサイクロン分級装置を用いて微粉と中粗粉に分級できることが確認できた。表 2-8 に各 RUN の分級実験結果を示す。

表 2-8 H プラントの燃焼灰分級実験結果

RUN No	サイクロン灰 中位径 [μm]			バグフィルタ灰 中位径 [μm]		
	原灰	微粉	粗粉	原灰	微粉	粗粉
RUN 2-1	18.0	9.5	21.7	4.0	1.3,1.6	4.8,5.4
RUN 2-2	20.8	11.4	24.9	4.1	1.0,1.2,2.5	4.6,4.8
RUN 2-3	18.2	8.7	24.3	3.9	0.7,1.6,2.4	4.4,4.6

これらの実験結果より、H プラントの燃焼灰はルーバー分級装置やサイクロン分級装置によって分級可能であり、分級条件を変えることで粒子径の制御が可能であることが確認できた。

同様にすべての RUN でサイクロン灰とバグフィルタ灰のいずれも中位径が減少するに従い、カリウム濃度が増加する実験結果を得た。また、バグフィルタ灰を分級した燃焼灰のカリウム濃度は、分級前の燃焼灰と比べ増加していることが確認できた。表 2-9 に各 RUN のバグフィルタ灰の分級前後の中位径とカリウム濃度およびバグフィルタ灰の微粉収率を示す。

表 2-9 H プラントのバグフィルタ灰の中位径とカリウム濃度および微粉収率

RUN No	バグフィルタ灰 原灰		バグフィルタ灰 微粉		K ⁺ 濃度の濃縮率 [-]	バグフィルタ灰中の微粉収率 [%]
	中位径 [μm]	K ⁺ 濃 [mg/g]	中位径 [μm]	K ⁺ 濃 [mg/g]		
RUN 2-1	4.0	121.2	1.3	220	1.82	25
RUN 2-2	4.1	136.9	1.0	250	1.83	10
RUN 2-3	3.9	149.3	0.7	280	1.88	5

以上より、H プラントの燃焼灰中のカリウム濃度は粒子径に依存しており、バグフィルタ灰を分級した燃焼灰（微粉）のカリウム濃度は、分級前の燃焼灰と比べ上昇していることが確認できた。

(2) I プラント

I プラント RUN2-4 の燃焼灰を分級した灰の積算分布を図 2-9 に、中位径とカリウム濃度の関係を図 2-10 に示す。

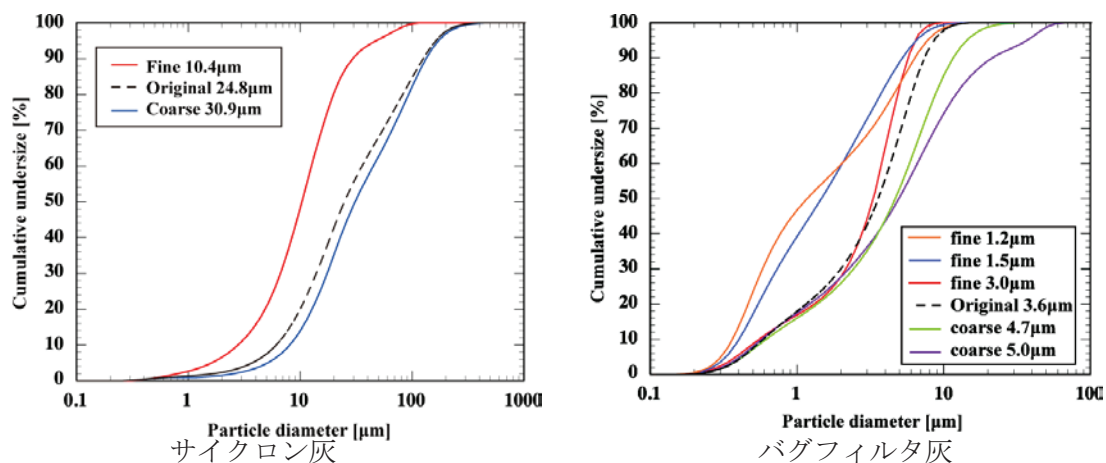


図 2-9 RUN2-4 燃焼灰の積算分布

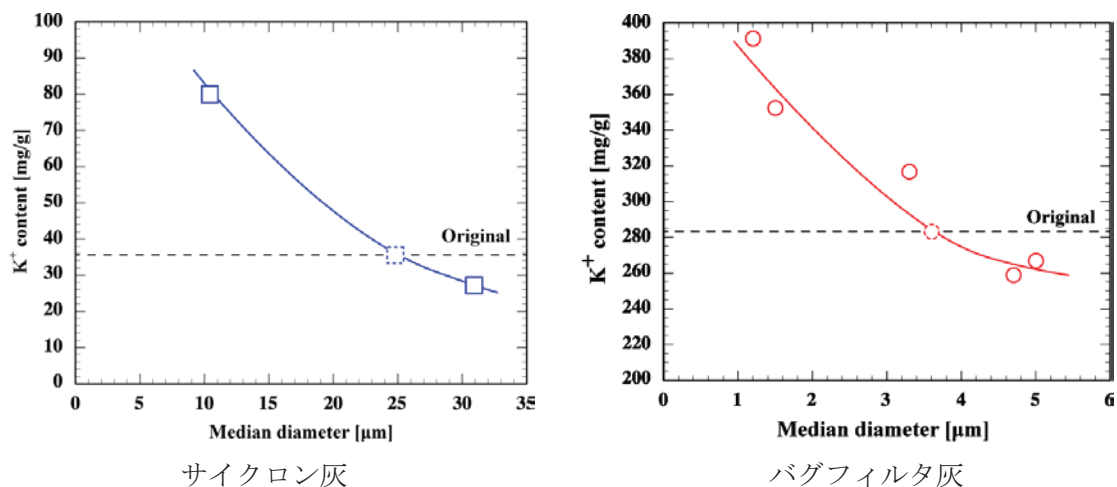
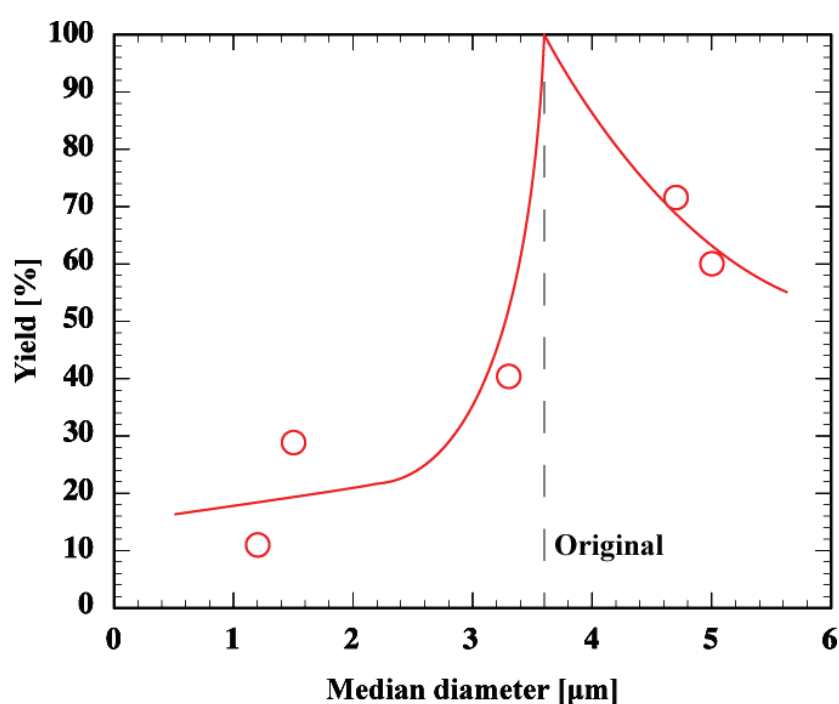


図 2-10 RUN2-4 燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係

図 2-9 より、中位径 $24.8\ \mu\text{m}$ のサイクロン灰はルーバー分級装置を用いて中位径 $10.4\ \mu\text{m}$ の微粉と中位径 $30.9\ \mu\text{m}$ の粗粉に分級できたことがわかる。また、中位径 $3.6\ \mu\text{m}$ のバグフィルタ灰はサイクロン分級装置を用いて中位径 $1.3, 1.5, 3.0\ \mu\text{m}$ の微粉と中位径 $4.0, 5.0\ \mu\text{m}$ の粗粉に分級できたことがわかる。これにより I プラントの RUN 2-4 の燃焼灰もルーバー分級装置やサイクロン分級装置によって分級可能であり、分級条件を変えることで粒子径の制御が可能であることが確認できた。

図 2-10 より、サイクロン灰とバグフィルタ灰のいずれも中位径が減少するに従い、カリウム濃度が増加していることが確認できる。これより I プラント RUN 2-4 の燃焼灰のカリウム濃度も粒子径に依存していると考えられる。また、バグフィルタ灰では分級した灰の中位径が 1.3 μm の時、カリウム濃度は、分級前の 282.7 mg/g から 380 mg/g まで 1.35 倍濃縮できた。

次にバグフィルタ灰の分級による収率を図 2-11 に示す。



バグフィルタ灰

図 2-11 RUN2-4 燃焼灰の中位径と収率の関係

試料よりも粒子径が減少するに従い収率は減少している。同様に、試料より粒子径が増加するに従い収率が減少していることが確認できる。また、バグフィルタ灰を分級した灰の中位径が 1.3 μm の時、収率は 20%であることが確認できる。これよりカリウム濃度が 1.35 倍濃縮した灰を 20%確保可能であることがわかった。

RUN2-4 と同様、RUN2-5 および RUN2-6 の燃焼灰もサイクロン灰はルーバー分級装置を用いて微粉と粗粉に分級でき、バグフィルタ灰はサイクロン分級装置を用いて微粉と中粗粉に分級できることが確認できた。表 2-10 に各 RUN の分級実験結果を示す。

表 2-10 I プラントの燃焼灰分級実験結果

RUN No	サイクロン灰 中位径 [μm]			バグフィルタ灰 中位径 [μm]		
	原灰	微粉	粗粉	原灰	微粉	粗粉
RUN 2-4	24.8	10.4	30.9	3.6	1.3,1.5,3.0	4.0,5.0
RUN 2-5	-	-	-	3.0	0.5,0.6,2.3	3.6,4.0
RUN 2-6	14.4	8.2	16.9	2.3	0.7,0.8,1.2	3.1,3.4

これらの実験結果より、I プラントの燃焼灰はルーバー分級装置やサイクロン分級装置によって分級可能であり、分級条件を変えることで粒子径の制御が可能であることが確認できた。

同様にすべての RUN でサイクロン灰とバグフィルタ灰のいずれも中位径が減少するに従い、カリウム濃度が増加する実験結果を得た。また、バグフィルタ灰を分級した燃焼灰のカリウム濃度は、分級前の燃焼灰と比べ増加していることが確認できた。表 2-11 に各 RUN のバグフィルタ灰の分級前後の中位径とカリウム濃度およびバグフィルタ灰の微粉収率を示す。

表 2-11 I プラントのバグフィルタ灰の中位径とカリウム濃度および微粉収率

RUN No	バグフィルタ灰 原灰		バグフィルタ灰 微粉		K ⁺ 濃度の濃縮率 [-]	バグフィルタ灰中の微粉収率 [%]
	中位径 [μm]	K ⁺ 濃 [mg/g]	中位径 [μm]	K ⁺ 濃 [mg/g]		
RUN 2-4	3.6	282.7	1.3	380	1.35	20
RUN 2-5	3.0	281.7	0.6	360	1.28	20
RUN 2-6	2.3	219.9	0.8	260	1.18	15

以上より、I プラントの燃焼灰中のカリウム濃度は粒子径に依存しており、バグフィルタ灰を分級した燃焼灰（微粉）のカリウム濃度は、分級前の燃焼灰と比べ上昇していることが確認できた。

(1)、(2)に示したように、H および I プラントのすべての燃焼灰は、ルーバー分級装置およびサイクロン分級装置で分級可能であり、中位径が減少するとともに、カリウム濃度が増加していることが確認できた。

図 2-12 に本実験で用いた I プラントの燃焼灰のサンプル外観の一例を示す。

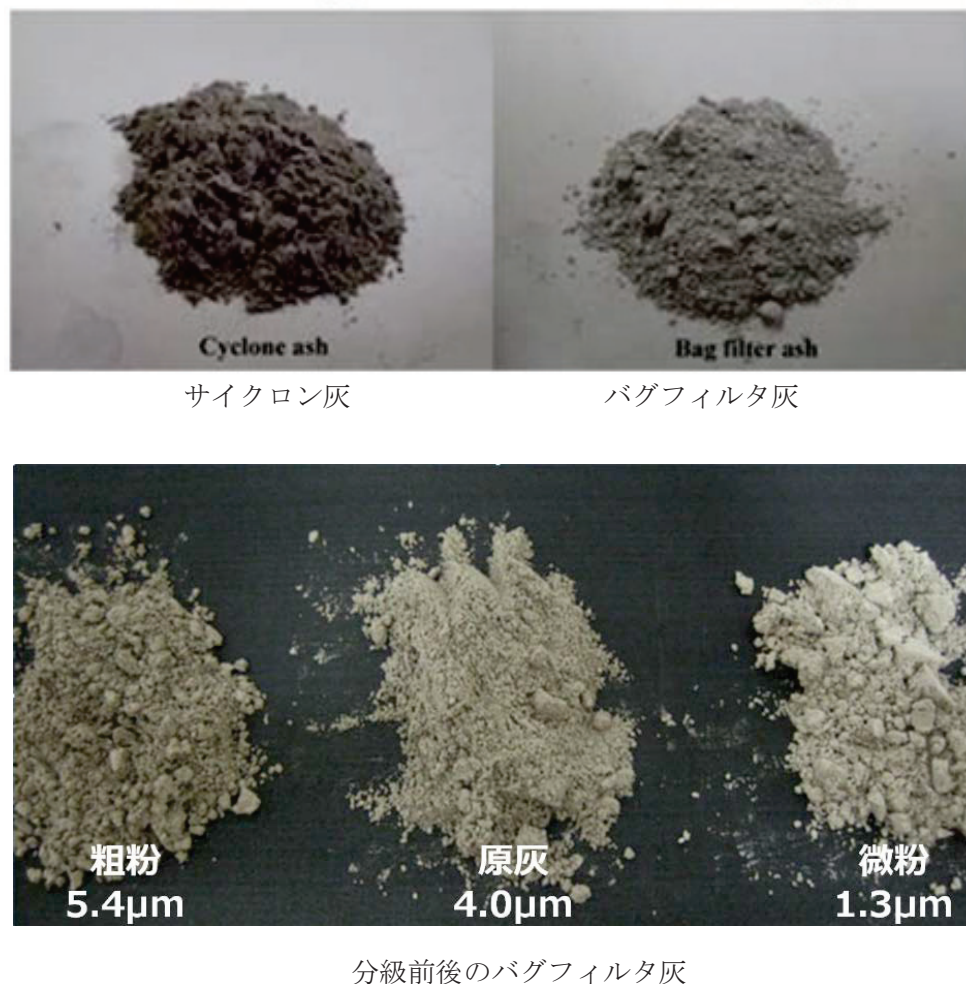
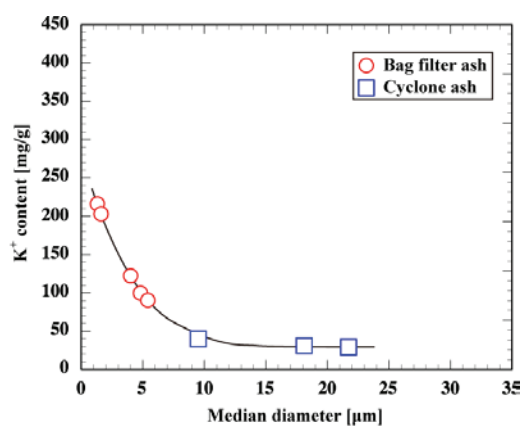


図 2-12 I プラントの燃焼灰の外観（一例）

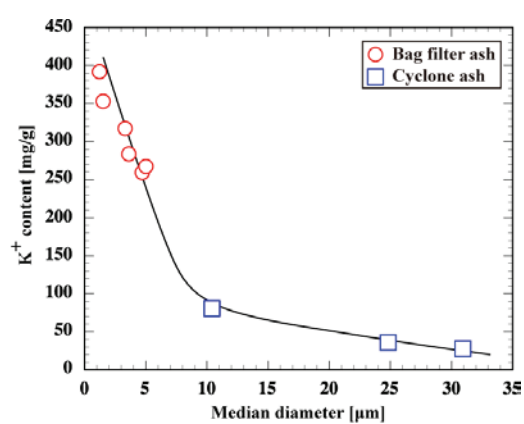
サイクロン灰とバグフィルタ灰の外観を比較すると、粒子径が小さいバグフィルタ灰はカリウム濃度が高く、白みを帯びた灰色である。一方、粒子径が大きいサイクロン灰はカリウム濃度が著しく低く、より黒褐色を呈していることがわかる。これはサイクロン灰には未燃カーボン分が多く含まれていることにも起因すると考えられる。カリウム濃度の最も高い分級後（微粉）のバグフィルタ灰は、さらに白みを帯びている。このように、燃焼灰の外観からも燃焼灰中の成分に差異が生じていることがわかる。

2.3.3.2 カリウム濃度の燃焼灰粒径依存性

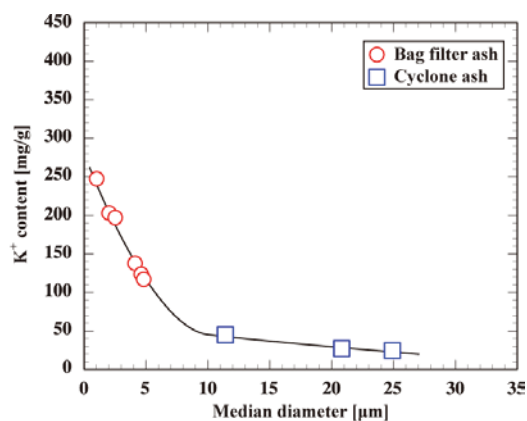
H プラントにおける燃焼灰全体（サイクロン灰およびバグフィルタ灰）の中位径とカリウム濃度の関係を図 2-13 に、I プラントにおける関係を図 2-14 に示す。



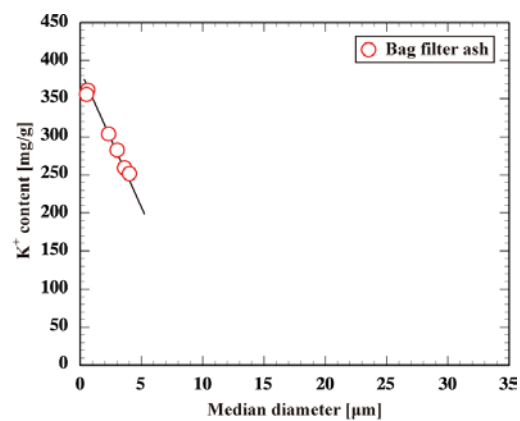
RUN2-1



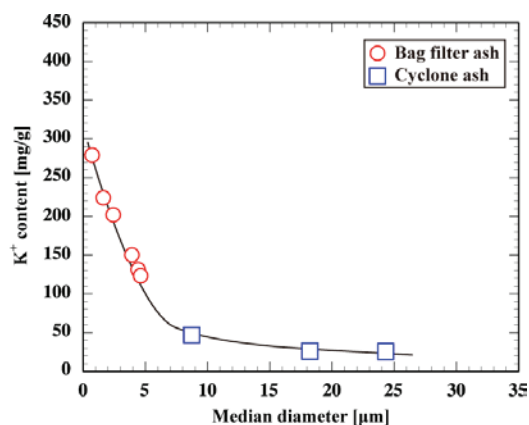
RUN2-4



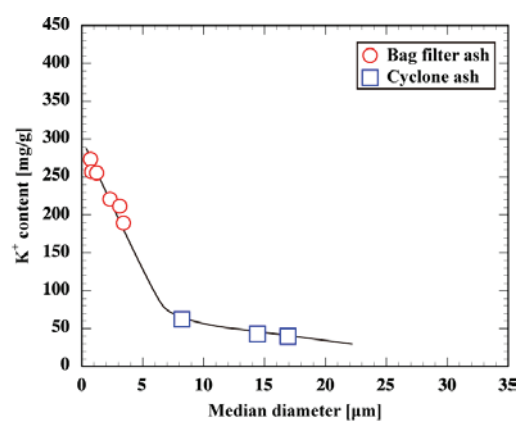
RUN2-2



RUN2-5



RUN2-3



RUN2-6

図 2-13 中位径とカリウム濃度の関係
H プラント

図 2-14 中位径とカリウム濃度の関係
I プラント

H および I プラントとも、いずれの条件の燃焼灰であってもサイクロン灰とバグフィルタ灰を通して 1 本の相関線で表せる。燃焼灰の中位径が減少するにしたがって、カリウム濃度は増加している。特に 10 μm 以下の粒子径範囲では強い粒子径依存性を有することがわかる。すなわち、分級によって粒子径の小さな燃焼灰を選択的に捕集することで、カリウム濃度の高い燃焼灰が得られることが確認できた。

実際の本質バイオマス発電プラントでは、サイクロン灰、バグフィルタ灰などの燃焼灰が混合されて排出されることが多い。このような混合灰であっても、分級処理することにより、肥料化に必要なカリウム濃度 166 mg/g (K_2O 換算で 20%) 以上まで濃縮可能であることが実験室規模の実験で確認された。

H プラントと I プラントを比較すると、2.2 節でも記載したように、バグフィルタ灰のカリウム濃度が I プラントの方が高く、分級処理した微粉のカリウム濃度も高い結果となった。一方、バグフィルタの原灰に対する微粉のカリウム濃度の濃縮率は H プラントの方が大きい結果（表 2-9 および表 2-11 参照）となった。この濃縮率の異なる要因については、「第 4 章 4.4 節 燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響について」において検討することとする。

2.4 燃焼方式および木質バイオマス燃料の違いが燃焼灰の性状に与える影響の検討

2.4.1 目的

2.2 節で述べたように、ストーカ式燃焼炉の I プラントで発生するバグフィルタ灰のカリウム濃度は、流動層式燃焼炉の H プラントの 1.5～2 倍程度となっていた。この相違が、燃焼方式の違いによるものか、燃料の違いによるものかを明らかにすることを目的とし、H、I 両プラントにおいて木質バイオマス燃料および各燃焼灰の採取を行い、燃料中の灰分、カリウム成分から算出した「燃料中の灰総量」、「燃料中のカリウム総量」と、実際に排出された燃焼灰の質量、カリウム成分から算出した「燃焼灰総量」、「燃焼灰中のカリウム総量」とのマスバランスを基に検討を行った。

2.4.2 実験方法

燃料として使用する木質バイオマス燃料樹種の質量比が一定の条件で燃焼させた時の各種のバイオマス燃料および燃焼灰を採取し分析を行った。なお、実験は、各プラントとも 2 条件で行った。

木質バイオマス燃料は、燃焼前の燃料ストックヤードに保管されている燃料を樹種別に採取し、各種成分分析を行った。図 2-15 に採取した木質バイオマス燃料の写真（一例）を示す。



図 2-15 樹種別の木質バイオマス燃料

H プラントで燃焼させた木質バイオマス燃料樹種の質量比を表 2-12 に、I プラントで燃焼させた質量比を表 2-13 に示す。

表 2-12 H プラントの燃料樹種の質量比

	燃料樹種の質量比			ボイラ 負荷
	木材樹皮	生オガ	乾燥オガ	
RUN2-7	45.5%	54.5%	-	100%
RUN2-8	74%	22%	4%	100%

表 2-13 I プラントの燃料樹種の質量比

	燃料樹種の質量比			ボイラ 負荷
	木材樹皮	木端	乾燥オガ	
RUN2-9	13%	5%	82%	100%
RUN2-10	15.5%	4.5%	80%	100%

燃焼灰については、各 RUN の燃焼炉への投入燃料樹種の質量比設定変更後、バグフィルタの捕集灰置換時間を考慮して 2 時間後から約 7 時間、燃焼灰全量を採取した。また、ボイラ水管に付着した燃焼灰は、定期的に付着燃焼灰除去用のスートブロー装置により払い落とされる。このスートブロー装置稼働時の燃焼灰も採取することにより、総発生燃焼灰量を評価することにした。

流動層式燃焼炉の H プラントでは、2.2 節 「図 2-1 H プラントのフロー」に示す燃焼炉下部から排出される異物、ボイラ灰、サイクロン灰、バグフィルタ灰の全量を採取した。異物については、異物回収用振動スクリーンにて、ボイラ灰、サイクロン灰、バグフィルタ灰については、仮設シュートを設置し各燃焼灰を採取した。図 2-16 に H プラントのサンプリング状況の写真を示す。また図 2-17 に採取した燃焼灰の写真を示す。

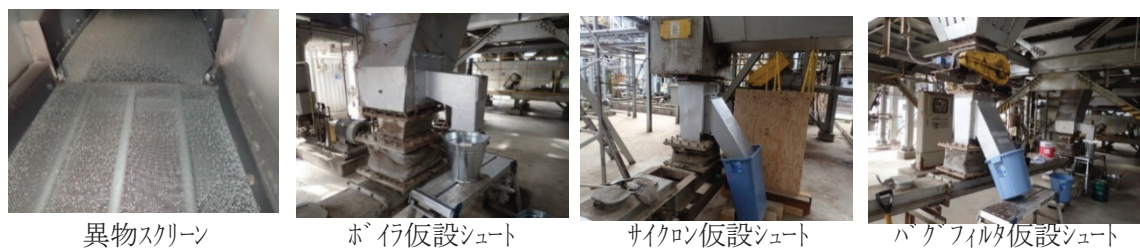


図 2-16 H プラント 燃焼灰サンプリング状況

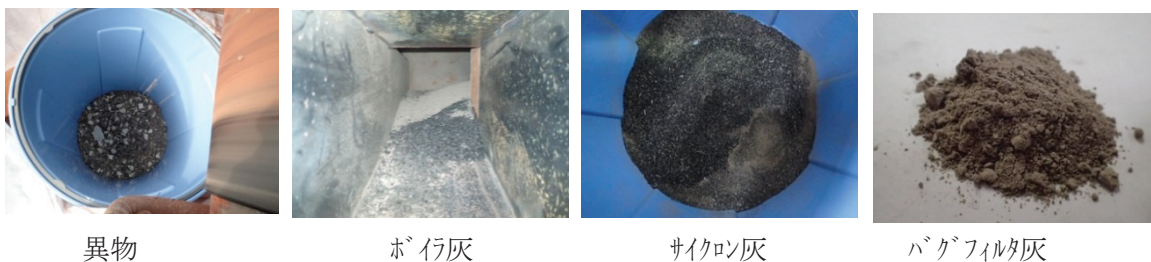


図 2-17 H プラント 燃焼灰

ストーカ式燃焼炉のⅠプラントでは、2.2節「図2-2 Ⅰプラントのフロー」に示す燃焼炉下部から排出される主灰、ボイラ灰、サイクロン灰、冷却塔灰、バグフィルタ灰の全量を採取した。主灰、冷却塔灰、バグフィルタ灰については、各コンベヤ出口にて、ボイラ灰、サイクロン灰については、仮設シュートを設置し各燃焼灰を採取した。図2-18にⅠプラントのサンプリング状況の写真を示す。また図2-19に採取した燃焼灰の写真を示す。なお、冷却塔下部からの燃焼灰の排出は無かった。



図 2-18 Ⅰプラント 燃焼灰サンプリング状況

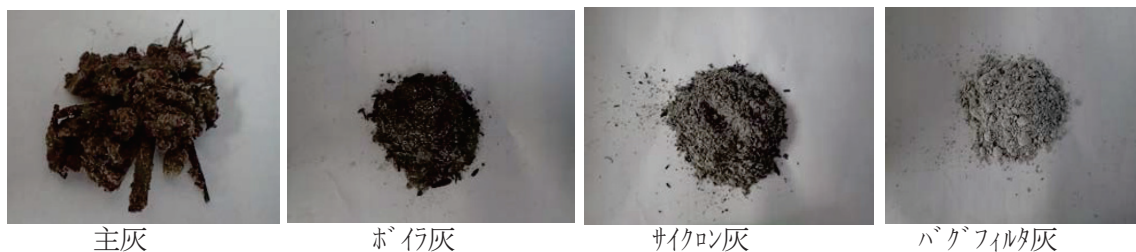


図 2-19 Ⅰプラント 燃焼灰

採取した各種バイオマス燃料の分析方法を表 2-14 に、燃焼灰の分析方法を表 2-15 に示す。

表 2-14 木質バイオマス燃料の分析方法

項目	分析方法
水分	JIS Z7302-3(廃棄物固形化燃料一第 3 部：水分試験方法)に準拠。試料を乾燥機に入れ、恒量になるまで 105℃で乾燥し、その減量割合から求めた。
灰分	JIS Z7302-4(廃棄物固形化燃料一第 4 部：灰分試験方法)に準拠。乾燥後の試料を、破砕機で 2 mm以下になるまで粉砕した後、一部を分取したものを分析試料とした。試料を電気炉にいれ 815℃で強熱し、その減量割合とした。
発熱量	JIS Z7302-2(廃棄物固形化燃料一第 2 部：発熱量試験方法)に準拠。酸素を圧入した一定容量のボンベ中で試料を燃焼させ、燃焼前後の温度差から発熱量を求め、その値に対してあらかじめ求めておいた熱当量の補正を行って総発熱量を算出した(島津製作所 CA-4AJ)。
炭素分 水素分 窒素分	JIS Z7302-8(廃棄物固形化燃料一第 8 部：元素分析試験方法)に準拠。元素分析計(ジェイ・サイエンス・ラボ CHN コーダー MT-700HCN)を用い、酸素を含むキャリアーガス中で試料を燃焼させ、生成する気体を触媒および還元剤を用いて、炭素、水素、窒素として測定した。
酸素分	計算にて求めた。(100 - 炭素分、水素分、窒素分、硫黄分、塩素分、灰分)
硫黄分 塩素分	JIS Z7302-6(廃棄物固形化燃料一第 6 部：全塩素分試験方法)に準拠。試料をあらかじめ 800℃～900℃に加熱した石英製燃焼管中で空気を導入して燃焼させる燃焼管式空気法によって生じたガスを吸収液に捕集させて、イオンクロマトグラフ法によって硫黄分、塩素分を求めた(三菱ケミカルアナリテック 自動試料燃焼装置 AQF-100 型)。
リン酸	肥料等試験方法 ¹¹⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC)に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した(サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View)。
カリウム	肥料等試験方法 ¹¹⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC)に準拠。試料を灰化後、硝酸＋過塩素酸で前処理し、そのろ液をフレイム光度法(波長=766.5 nm 日立製作所 原子吸光光度計 170-50A)で測定した。

表 2-15 燃焼灰の分析方法

項目	分析方法
水分	環整第 95 号 ¹³⁾ (昭和 52 年 厚生省)に準拠。試料を乾燥機に入れ、恒量になるまで 105℃で乾燥し、その減量割合から求めた。
熱灼減量	環整第 95 号 ¹³⁾ (昭和 52 年 厚生省)に準拠。乾燥後の試料を電気炉に入れ 600℃ 3 時間で強熱し、その減量割合から求めた。
真比重	JIS Z8807(固体の密度及び比重の測定方法)に準拠。比重びんに試料を入れた場合と入れない場合の体積差を、溶媒を用いて求め、その体積と重量から求めた。
カリウム	肥料等試験方法 ¹¹⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC)に準拠。(分析方法は、2.2 節に記載)
中位径	レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置にて粒度分布を測定し、その中央値とした。(分析方法は、2.2 節に記載)

2.4.3 実験結果および考察

2.4.3.1 H プラント 流動層式燃焼炉の実験結果

(1) H プラント 木質バイオマス燃料の分析結果

H プラント RUN2-7 および RUN2-8 実験時の木質バイオマス燃料の分析結果を表 2-16 に示す。

表 2-16 H プラントの木質バイオマス燃料組成 (RUN2-7 および RUN2-8 試験時)

項目	生オガ	木材樹皮	乾燥オガ
水分 [%]	49.1	51.3	10.7
灰分 [%-dry]	0.12	2.07	0.10
高位発熱量 [kJ/kg-dry]	19,970	20,300	19,960
低位発熱量 [kJ/kg-wet]	8,240	7,970	16,340
C [%-dry]	49.20	51.21	49.86
H [%-dry]	6.01	5.70	6.01
N [%-dry]	0.05	0.21	0.05
O [%-dry]	44.52	40.70	43.88
S [%-dry]	<0.05	0.05	<0.05
Cl [%-dry]	<0.05	0.07	<0.05
リン酸濃度 [mg/kg-dry]	120	800	140
カリウム濃度 [mg/kg-dry]	230	1,100	100

木材樹皮は、生オガ、乾燥オガの約 20 倍程度の灰分 (2.07%-dry) を持つことがわかる。また、リン酸成分およびカリウム成分も同様に木材樹皮に多く含まれており、特にカリウム成分の濃度 (1,100 mg/kg-dry) は、生オガ、乾燥オガの 5~10 倍程度となっている。

(2) H プラント 燃焼灰分析結果

RUN2-7 実験時のサンプリングした各種燃焼灰の分析結果を表 2-17 に、RUN2-8 を表 2-18 に示す。

表 2-17 RUN2-7 サンプリング燃焼灰分析結果

項目	ボイラ灰	サイクロン灰	サイクロン灰 (ストブロー時)	バグフィルタ灰
水分 [%]	0.1	1.1	<0.1	0.3
熱灼減量(600℃3hr) [%]	0.7	33.2	3.8	1.4
真比重 [-]	2.74	2.28	2.70	2.59
カリウム [mg/kg-dry]	19,000	20,000	35,000	110,000
中位径(d50) [μm]	358	367	66.1	4.08

表 2-18 RUN2-8 サンプリング燃焼灰分析結果

項目	ボイラ灰	サイクロン灰	サイクロン灰 (ストブロー時)	バグフィルタ灰
水分 [%]	0.1	0.6	0.1	0.2
熱灼減量(600℃3hr) [%]	0.4	40.4	4.9	1.3
真比重 [-]	2.74	2.22	2.68	2.51
カリウム [mg/kg-dry]	21,000	19,000	41,000	110,000
中位径(d50) [μm]	341	603	37.0	4.18

各 RUN ともカリウム成分は、燃焼灰の粒径が小さいほど濃縮されており、2.3 節で記載したように中位径が 10 μm 以下であるバグフィルタ灰のカリウム濃度は強い粒子依存性を有しているためサイクロン灰の 5 倍以上となっている。

(3) H 施設 物質収支結果

RUN2-7の燃焼灰およびそれに含まれるカリウム量の物質収支結果を表2-19に、RUN2-8を表2-20に示す。

表 2-19 RUN2-7 燃焼灰量とカリウム量の収支

	バイオマス 燃料	異物	ボイラ 灰	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰	燃焼灰 合計
燃焼灰量 [kg/ton-fuel-dry]	9.88	0.45	1.32	4.84	4.50	11.11
カリウム量 [kg/ton-fuel-dry]	0.62	0	0.03	0.17	0.50	0.70

「表 2-16 H プラントの木質バイオマス燃料組成」に示したバイオマス燃料中に含まれる灰分から算出した燃焼灰質量（9.88 kg/ton）は、実際に排出された燃焼灰総量（11.11 kg/ton）と 11%の誤差があるものの、おおむね一致している。同様にバイオマス燃料中のカリウム成分から算出したカリウム量（0.62 kg/ton）は、実際に排出された燃焼灰質量と、各燃焼灰に含まれるカリウム成分から算出されたカリウム総量（0.70 kg/ton）と 11%の誤差があるものの、おおむね一致している。

表 2-20 RUN2-8 燃焼灰量とカリウム量の収支

	バイオマス 燃料	異物	ボイラ 灰	サイクロン 灰	バグフィルタ 灰	燃焼灰 合計
燃焼灰量 [kg/ton-fuel-dry]	14.93	0.32	1.34	6.18	4.95	12.79
カリウム量 [kg/ton-fuel-dry]	0.83	0	0.03	0.25	0.55	0.83

RUN2-8においても、バイオマス燃料中に含まれる灰分から算出した燃焼灰質量（14.93 kg/ton）は、実際に排出された燃焼灰総量（12.79 kg/ton）と 17%の誤差があるものの、おおむね一致している。同様にバイオマス燃料中のカリウム成分から算出したカリウム量（0.83 kg/ton）は、実際に排出された燃焼灰質量と、各燃焼灰に含まれるカリウム成分から算出されたカリウム総量（0.83 kg/ton）と一致している。

以上より、流動層式燃焼炉の H プラントのカリウム成分は、燃焼ガスと共に煙突から大気中に放出されず、ほとんどが燃焼灰中に存在することが明らかになった。これは、カリウム成分を含む化合物は、融点がバグフィルタの集じん温度（180～200℃）より高く、粒

子として捕集されたためであると考えられる。

「表 2-19 RUN2-7 燃焼灰量とカリウム量の収支」の結果から算出した各燃焼灰割合（各燃焼灰量 / 燃焼灰総量）とそのカリウム割合（各燃焼灰に含まれるカリウム量 / 燃焼灰中に含まれるカリウム総量）を図 2-20 に示す。また、「表 2-20 RUN2-8 燃焼灰量とカリウム量の収支」の結果から算出した各燃焼灰割合とそのカリウム割合を図 2-21 に示す。

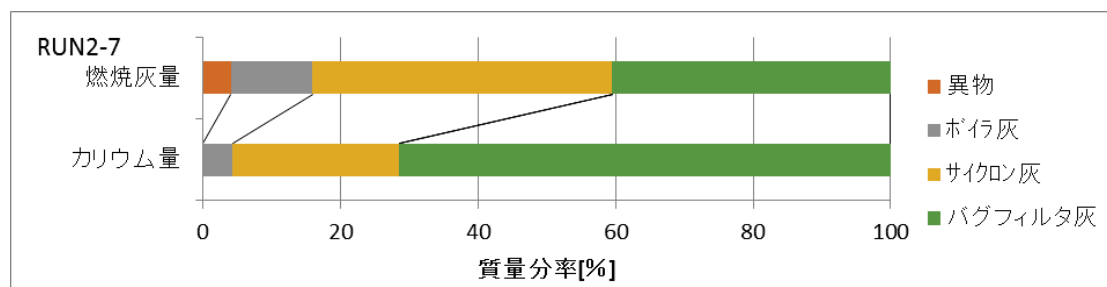


図 2-20 RUN2-7 各燃焼灰割合とそのカリウム割合

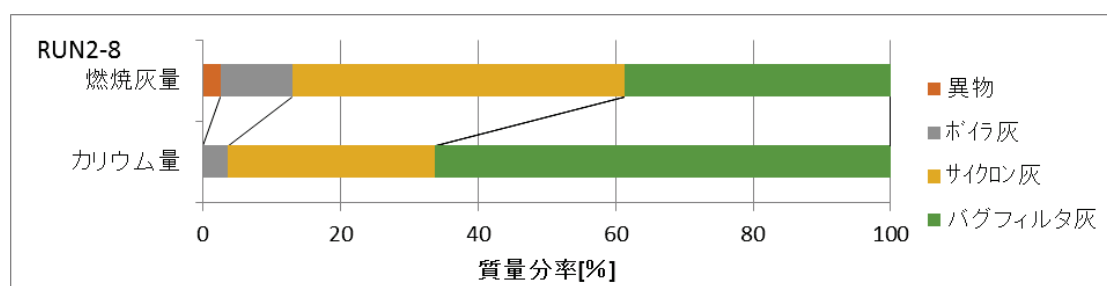


図 2-21 RUN2-8 各燃焼灰割合とそのカリウム割合

H プラントの各 RUN とも全燃焼灰の 44～48%がサイクロン灰として、約 40%がバグフィルタ灰として回収されているのに対し、カリウム成分は、その 24～30%がサイクロン灰で、その約 66～71%がバグフィルタ灰で回収されていることが確認できる。すなわち、全カリウム成分の 66～71%が少量のバグフィルタ灰で回収されることになり、バグフィルタ灰中のカリウム濃度が非常に高くなったと考えられる。

2.4.3.2 Iプラント ストーカ式燃焼炉の実験結果

(1) Iプラント 木質バイオマス燃料の分析結果

Iプラント RUN2-9およびRUN2-10 実験時の木質バイオマス燃料の分析結果を表 2-21 に示す。

表 2-21 Iプラントの木質バイオマス燃料組成 (RUN2-9 および RUN2-10 試験時)

項目	木端	木材樹皮	乾燥オガ
水分 [%]	14.2	47.3	10.1
灰分 [%-dry]	0.48	2.31	0.37
高位発熱量 [kJ/kg-dry]	19,580	20,230	20,290
低位発熱量 [kJ/kg-wet]	15,290	8,830	16,770
C [%-dry]	49.12	51.90	51.14
H [%-dry]	5.95	5.39	5.98
N [%-dry]	0.07	0.45	0.06
O [%-dry]	44.28	39.85	42.35
S [%-dry]	<0.05	<0.05	<0.05
Cl [%-dry]	<0.05	0.06	<0.05
リン酸濃度 [mg/kg-dry]	41	980	93
カリウム濃度 [mg/kg-dry]	540	1,500	1,500

木材樹皮は、木端、乾燥オガの約 5 倍程度の灰分 (2.31%-dry) を持つことがわかる。また、リン酸成分は同様に木材樹皮に、カリウム成分は木材樹皮、乾燥オガともに多く含まれており、特にカリウム成分の濃度 (1,500 mg/kg-dry) は、木端の 3 倍程度となっている。

燃料中のカリウム成分について、杉を主燃料としている I プラントと米松を主燃料としている H プラントを比較すると木材樹皮で 1.4 倍、乾燥オガで 15 倍と I プラントの方が高い結果となった。また、樹種別の灰分は、両施設とも木材樹皮が多く、乾燥オガなどが少なく同様の傾向を示した。

(2) Iプラント 燃焼灰分析結果

RUN2-9 実験時のサンプリングした各種燃焼灰の分析結果を表 2-22 に、RUN2-10 を表 2-23 に示す。

表 2-22 RUN2-9 サンプリング燃焼灰分析結果

項目	主灰	ボイラ灰	サイクロン灰	サイクロン灰 (ストロー時)	バグフィルタ 灰
水分 [%]	44.0	0.2	0.6	<0.1	0.7
熱灼減量(600℃3hr) [%]	6.3	3.1	6.1	2.9	2.4
真比重 [-]	2.57	2.44	2.37	2.45	2.63
カリウム [mg/kg-dry]	53,000	46,000	47,000	52,000	330,000
中位径(d50) [μm]	-	71.086	206.741	48.223	5.485

表 2-23 RUN2-10 サンプリング燃焼灰分析結果

項目	主灰	ボイラ灰	サイクロン灰	サイクロン灰 (ストロー時)	バグフィルタ 灰
水分 [%]	50.0	0.5	0.9	0.2	0.8
熱灼減量(600℃3hr) [%]	10.9	1.1	6.3	0.3	1.2
真比重 [-]	2.49	2.69	2.55	2.72	2.43
カリウム [mg/kg-dry]	58,000	46,000	50,000	56,000	280,000
中位径(d50) [μm]	-	129.172	147.340	88.239	5.375

H プラントと同様に各 RUN ともカリウム成分は、燃焼灰の粒径が小さいほど濃縮されており、中位径が 10 μm 以下であるバグフィルタ灰のカリウム濃度は強い粒子依存性を有しているためサイクロン灰に比べ RUN2-9 で 7 倍、RUN2-10 で 5 倍以上となっている。

(3) Iプラント 物質収支結果

RUN2-9 の燃焼灰およびそれに含まれるカリウム量の物質収支結果を表 2-24 に、RUN2-10 を表 2-25 に示す。

表 2-24 RUN2-9 燃焼灰量とカリウム量の収支

	バイオマス 燃料	主灰	ボイラ 灰	サイクロン 灰	冷却塔 灰	バグフィル 灰	燃焼灰 合計
燃焼灰量 [kg/ton-fuel-dry]	13.32	1.27	1.22	5.83	0	1.98	10.30
カリウム量 [kg/ton-fuel-dry]	1.31	0.07	0.06	0.30	0	0.67	1.10

「表 2-21 Iプラントの木質バイオマス燃料組成」に示したバイオマス燃料中に含まれる灰分から算出した燃焼灰質量(13.32 kg/ton)は、実際に排出された燃焼灰総量(10.30 kg/ton)と 29%の誤差があるものの、おおむね一致している。同様にバイオマス燃料中のカリウム成分から算出したカリウム量(1.31 kg/ton)は、実際に排出された燃焼灰質量と、各燃焼灰に含まれるカリウム成分から算出されたカリウム総量(1.10 kg/ton)と 19%の誤差があるものの、おおむね一致している。

表 2-25 RUN2-10 燃焼灰量とカリウム量の収支

	バイオマス 燃料	主灰	ボイラ 灰	サイクロン 灰	冷却塔 灰	バグフィル 灰	燃焼灰 合計
燃焼灰量 [kg/ton-fuel-dry]	13.69	2.04	1.08	7.84	0	2.37	13.33
カリウム量 [kg/ton-fuel-dry]	1.34	0.13	0.05	0.43	0	0.67	1.28

RUN2-10 においても、バイオマス燃料中に含まれる灰分から算出した燃焼灰質量(13.69 kg/ton)は、実際に排出された燃焼灰総量(13.33 kg/ton)と 3%の誤差があるものの、ほぼ一致している。同様にバイオマス燃料中のカリウム成分から算出したカリウム量(1.34 kg/ton)は、実際に排出された燃焼灰質量と、各燃焼灰に含まれるカリウム成分から算出されたカリウム総量(1.28 kg/ton)と 5%の誤差があるものの、ほぼ一致している。

以上より、ストーカ式燃焼炉の I プラントも流動層式燃焼炉の H プラントと同様カリウム成分は、燃焼ガスと共に煙突から大気中に放出されず、ほとんどが燃焼灰中に存在することが明らかになった。これは、燃焼温度の高いストーカ式燃焼炉であっても、カリウム

成分を含む化合物は、融点がバグフィルタの集じん温度（180～200℃）より高く、粒子として捕集されたためであると考えられる。

「表 2-24 RUN2-9 燃焼灰量とカリウム量の収支」の結果から算出した各燃焼灰割合とそのカリウム割合を図 2-22 に示す。また、「表 2-25 RUN2-10 燃焼灰量とカリウム量の収支」の結果から算出した各燃焼灰割合とそのカリウム割合を図 2-23 に示す。

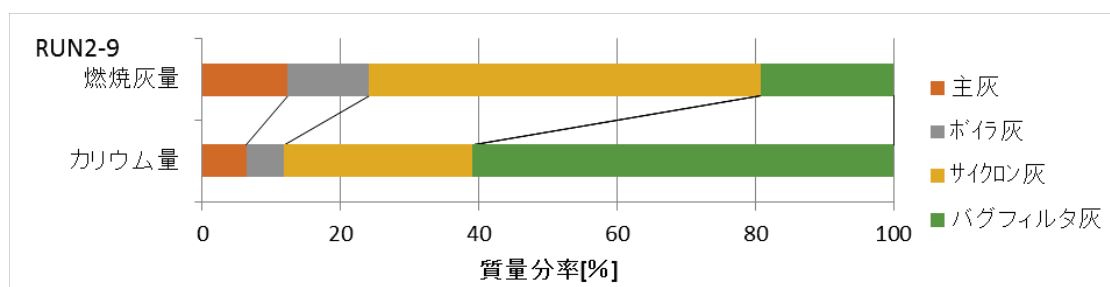


図 2-22 RUN2-9 各燃焼灰割合とそのカリウム割合

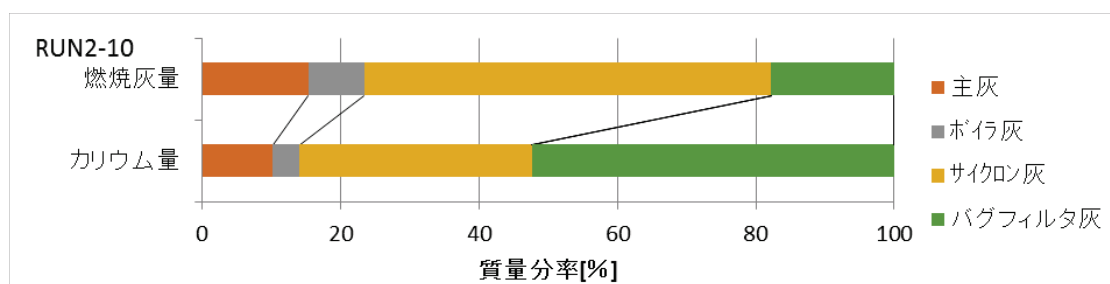


図 2-23 RUN2-10 各燃焼灰割合とそのカリウム割合

I プラントの各 RUN とも全燃焼灰の 56～59%がサイクロン灰として、18～19%がバグフィルタ灰として回収されているのに対し、カリウム成分は、その 27～33%がサイクロン灰で、その 52～61%がバグフィルタ灰で回収されていることが確認できる。すなわち、全カリウム成分の 52～61%が少量のバグフィルタ灰で回収されることになり、バグフィルタ灰中のカリウム濃度が非常に高くなったと考えられる。このことは、H プラントと同様の結果となっている。

本実験の結果より、各プラントとも燃料中に含まれるカリウム成分は、燃焼ガスと共に煙突から大気中に放出されず、ほとんどが燃焼灰中に含まれること、また、プラントによりサイクロンの燃焼灰分離効率に差があるものの、各プラントとも集じん灰（サイクロンおよびバグフィルタで捕集された燃焼灰）中のカリウム成分が総カリウム量の 90%程度含

有しているがわかった。以上より、ストーカ式燃焼炉の I プラントで発生するバグフィルタ灰のカリウム濃度が、流動層式燃焼炉の H プラントの 1.5～2 倍程度となったのは、燃焼方式の違いによるものではなく、燃料中に含まれるカリウム量の違いによるものであることが明らかになった。

2.5 肥料化プロセスの開発

2.5.1 目的

木質バイオマス燃焼灰が「化成肥料」の原料として利用できることの確認を目的とし、(1)「燃焼灰中のカリウム成分が水溶性であること」、(2)「燃焼灰の酸による中和処理により肥料原料として使いやすい性状、pH に改善できること」、(3)「燃焼灰自体が「化成肥料」の公定規格を満足していること」の検証を実験室規模で行った。また、燃焼灰の中和処理物を肥料として施用し、(4) 植物に対する効果の確認を行うため、コマツナ、ホウレンソウを用いた肥効実験を実施した。

2.5.2 実験方法

(1) 燃焼灰中のカリウム成分の形態確認実験

燃焼灰 0.16 g をイオン交換水に 3 分間懸濁させ 100℃で乾燥させた後、懸濁前後での燃焼灰の結晶構造を X 線回折 (XRD : Rigaku、MiniFlex600) で同定し、燃焼灰中のカリウム成分が水溶性かどうかを検討した。なお、試験サンプルには、2.3 節に記載の I プラントの燃焼灰から分級により得られた微粉 (中位径 1 μm 程度) のカリウム濃縮燃焼灰を用いた。

(2) 燃焼灰の中和処理実験

図 2-24 のフローに示すように、I プラントの燃焼灰から分級により得られた微粉のカリウム濃縮燃焼灰に 3 種類の酸性溶液 (リン酸「濃度 75%」、亜リン酸「濃度 70%」、希硫酸「濃度 70%」) を表 2-26 の割合で混合攪拌、反応させ中和処理を行った。

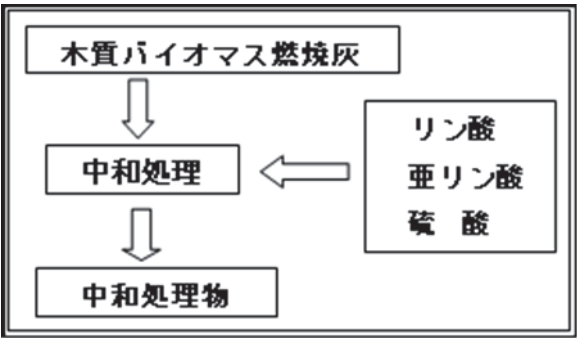


図 2-24 燃焼灰中和実験フロー

表 2-26 燃焼灰中和実験条件

RUN No		1	2	3	4	5	6	7	8	9
割 付 %	燃焼灰	60	70	50	60	70	50	60	55	70
	りん酸	40	30	50	-	-	-	-	-	-
	亜りん酸	-	-	-	40	30	50	-	-	-
	希硫酸	-	-	-	-	-	-	40	45	30

中和処理は、燃焼灰に対し重量比で約 6 : 4 の割合をベースに中和処理物の pH を測定しながら各々の酸性溶液で混合比を変えた 3 条件の試験を実施し、中和反応状況の目視確認を行った。また、各酸性溶液による中和で中和処理物が中性 (pH 7) 前後になった中和処理物については、含有カリウム成分、リン成分の濃度測定を実施した。図 2-25 に中和処理実験の一例を示す。



図 2-25 中和処理実験の一例

カリウム成分およびリン成分の分析は、肥料等試験方法¹¹⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター: FAMIC) に準拠して測定した。(カリウム成分の分析法方法は、2.2 節参照。) リン成分は、ケルダール分解法で試料を分解したあと、分解液をバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 (株日立製作所 吸光光度計 U-2900) にて測定した。また、く溶性加里は、試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、フレイム光度法 (波長=766.5 nm、日立製作所 原子吸光光度計 170-50A) で測定した。

(3) 燃焼灰の肥料としての安全性評価実験

燃焼灰を肥料原料として使用する場合の安全性を確認するため、燃焼灰中の重金属類の成分分析を行った。測定した燃焼灰中の重金属類濃度が「化成肥料」の公定規格を満足するかどうかの確認を行った。なお、測定したサンプルは、Iプラントの燃焼灰から分級により得られた微粉のカリウム濃縮燃焼灰を用いた。

重金属類の分析方法については、低質調査法¹⁴⁾(環境省)に準拠して測定した。チタン、クロムは試料をアルカリ溶融で加熱分解し、鉛、ニッケル、カドミウムは、試料に硝酸+過塩素酸を加えて加熱分解し、ろ過した試料をICP-AES法で測定(サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View)した。ヒ素は試料に硫酸+硝酸+過塩素酸を加えて加熱分解し、水素化物発生+ICP-AES法で測定(サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View)し、水銀は試料に硝酸+硫酸+過マンガン酸カリウムを加えて還流分解。分解液中の水銀を水銀測定装置で測定(日本インスツルメンツ RA-4500)した。

(4) 肥効実験

燃焼灰の中和処理物の肥料としての有効性を確認するため、肥効実験を実施した。3種類の酸性溶液(リン酸、亜リン酸、硫酸)で中和処理した燃焼灰の中和処理物((2)のRUN No. 1, 4 および 7)を供試肥料として作製した。なお、塩化カリ肥料を比較対照肥料として使用した。灰色低地土を供試土壌とし、それぞれの肥料を K_2O として、75、150、225 mg/kg 施用した。窒素成分およびリン成分については、すべての処理区で同じ濃度になるよう(窒素成分: 150 mg/kg、リン成分: 318 mg/kg)施用し、コマツナとホウレンソウの肥効実験を実施した。

コマツナおよびホウレンソウに含まれる無機成分の分析方法は、衛生試験法¹⁵⁾(日本薬学会)の飲食物試験法に準拠して測定した。カリウム、カルシウム、マグネシウム、リン酸、亜鉛、銅、カドミウムは、試料に硝酸+過塩素酸を加えて加熱分解し、ろ紙でろ過した試料を用いる。カリウムはフレイム光度法(波長=766.5 nm、日立製作所 原子吸光光度計 170-50A)で測定。それ以外はICP-AES法で測定(サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View)した。

本ポット栽培実験は、島根大学生物資源科学部附属本庄総合農場内の無加温ビニールハウスで行った。

2.5.3 試験結果および考察

(1) 燃焼灰中のカリウム成分の形態確認実験結果

燃焼灰のイオン交換水懸濁前後での燃焼灰の結晶構造を X 線回折 (XRD) で同定した。その XRD ピークチャートを図 2-26 に示す。

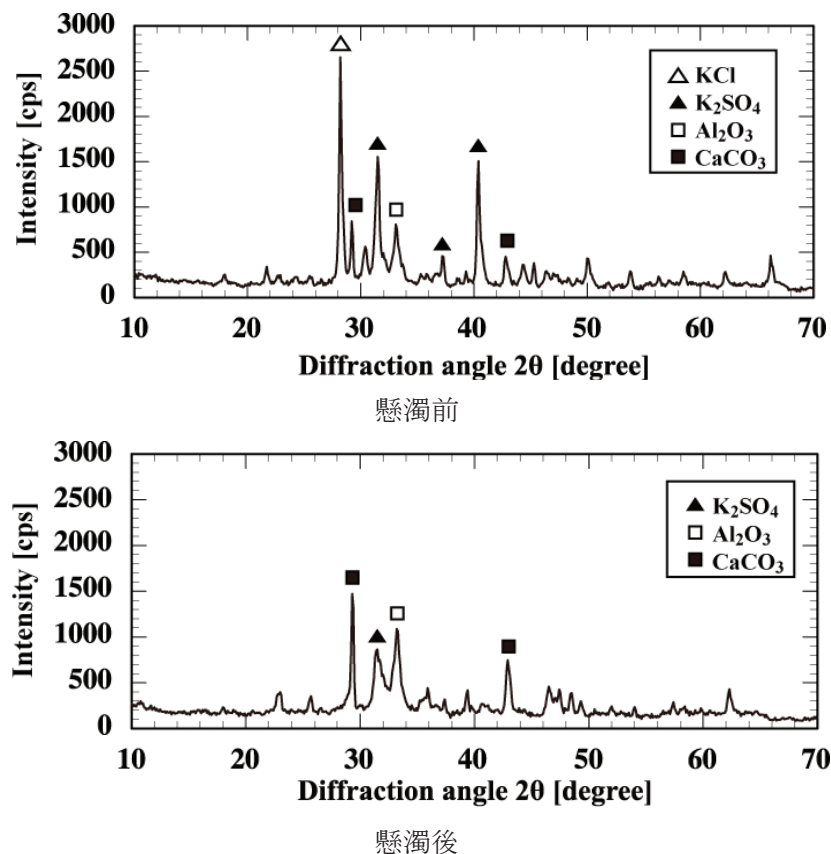


図 2-26 燃焼灰における XRD ピークチャート

図 2-26 より、懸濁前の燃焼灰を構成する粒子は、塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウムの結晶相を含有することが確認できる。しかし、イオン交換水に懸濁しおとした後の燃焼灰では、塩化カリウムのピークが消失し、炭酸カルシウム、酸化アルミニウムと、ピーク強度の低い硫酸カリウムしか確認できなかった。したがって、水に懸濁前後で燃焼灰中のカリウム成分のピークがほぼ消失していることから、I プラントの燃焼灰中のカリウム成分は、ほぼ水溶性であると確認できた。また、I プラントのバグフィルタ灰をイオン交換水に入れてよく攪拌、そのろ液をフレイム光度法(波長=766.5 nm、日立製作所 原子吸光光度計 170-50A)で測定した結果でもカリウム成分 (280,000 mg/kg-dry) がすべて水溶性であることが確認できている。

(2) 燃焼灰の中和処理実験結果

燃焼灰に 3 種類の酸性溶液（リン酸、亜リン酸、硫酸）を添加した中和処理結果を表 2-27 に示す。

表 2-27 燃焼灰中和試験結果

RUN No		1	2	3	4	5	6	7	8	9
割 付 %	燃焼灰	60	70	50	60	70	50	60	55	70
	りん酸	40	30	50	-	-	-	-	-	-
	亜りん酸	-	-	-	40	30	50	-	-	-
	希硫酸	-	-	-	-	-	-	40	45	30
反応状況		激しく 発泡	激しく 発泡	激しく 発泡	発泡	激しく 発泡	激しく 発泡	激しく 発泡	激しく 発泡	激しく 発泡
蒸気の発生		無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り
サンプル形状		細粒状	細粒状	細粒状	細粒状	細粒状	団塊状	細粒状	細粒状	細粒状
分 析 結 果	pH	6.81	8.59	5.67	6.71	8.65	5.09	7.74	4.47	9.59
	水分(%)	12.93	8.3	13.46	11.84	6.37	21.67	9.87	9.99	5.6
	TP(%)	26.97	-	-	32.38	-	-	1.1	-	-
	CK(%)	22.59	-	-	22.94	-	-	21.43	-	-
	WK(%)	20.56	-	-	22.03	-	-	21.02	-	-
酸の種類		りん酸「濃度 75%」			亜りん酸「濃度 70%」			希硫酸「濃度 70%」		

中和処理試験においては、3 種類の酸性溶液とも燃焼灰に対し重量比で約 6 : 4 の割合で混合した場合、中和処理物が中性（pH 7）前後となり、中和処理物の性状は、燃焼灰が微粉末であるのに対し、ハンドリング性の良い細粒状（2 mm 以下）に改善された。また、いずれの酸性溶液も混合すると中和反応により激しく発泡、発熱を伴い速やかに反応が進行した。なお、硫酸については反応が激しく、水蒸気の発生や設備機器の腐食、取扱い上の安全性および中和処理物の肥料成分が原料の燃焼灰より低くなる等の経済性の問題などにより実機ベースでの使用は困難であると考えられる。

りん酸、亜りん酸で中和した中和処理物は、リンおよびカリウムが 20% 以上含有しており、「化成肥料」の成分保証値である「窒素、リン、カリウムのいずれか二項目以上について 10% 以上必要」との規定を満足していることが確認できた。

(3) 燃焼灰の肥料としての安全性評価実験結果

「化成肥料」の公定規格値と燃焼灰中の重金属類濃度測定値を表 2-28 に示す。

表 2-28 公定規格値と燃焼灰の重金属類濃度測定値

		重金属分析 (p p m)						
		チタン Tr	鉛 Pb	クロム Cr	ニッケル Ni	カドミウム Cd	ヒ素 As	水銀 Hg
中和処理 物 リン酸 タイプ	※公定規格	9600 以下	1440 以下	24000 以下	2400 以下	36 以下	960 以下	24 以下
	分析値	340	158	72	11	4	9	0.5

※公定規格：化成肥料の公定規格を適用

(化成肥料の公定規格については、第 1 章 1.2.4 節に記載)

なお、重金属類の分析に用いたサンプルは、I プラントの分級により得られた微粉側のカリウム濃縮燃焼灰であり、最も大きい主成分である加里が 48% 含有している燃焼灰を用いた。

表 2-28 に示すように、燃焼灰中の重金属類濃度は、「化成肥料」の公定規格で許容されている含有量を 1/10 程度以上下回っており、肥料原料として安全面からも有望なものであると評価された。

(4) 肥効実験結果

コマツナおよびハウレンソウの育成状況を図 2-27 および図 2-28 に示す。

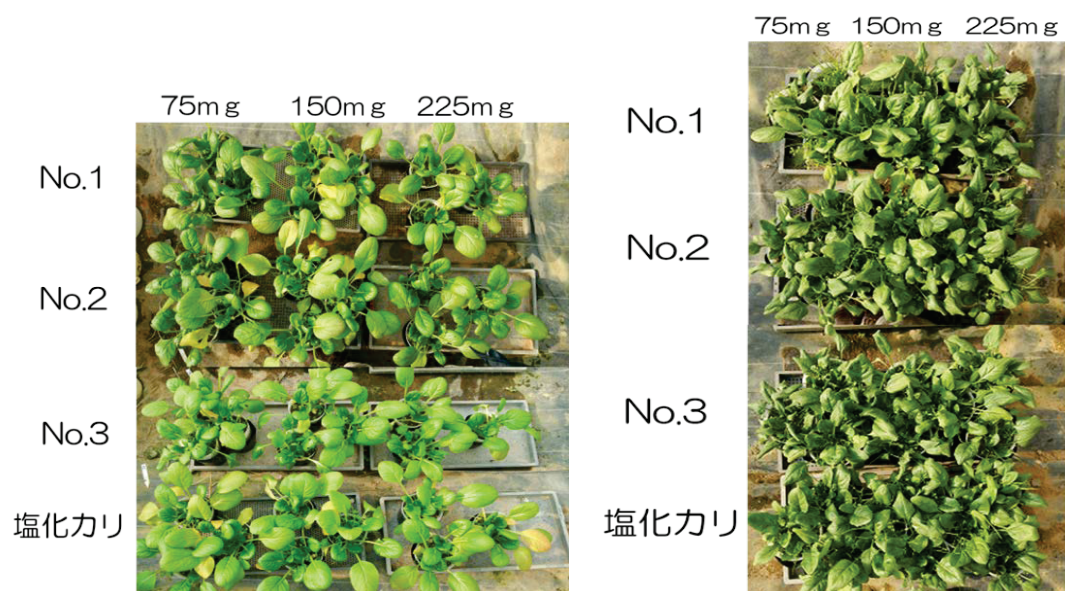


図 2-27 コマツナの生育状況 (収穫時) 図 2-28 ハウレンソウの育成状況 (収穫時)

燃焼灰も中和処理物を施用した場合の生育障害は認められず、対照肥料である塩化カリと遜色ない生育を示した。収穫時のコマツナの缶物重は対照肥料の塩化カリの 4.32 [g/ポット] に対しリン酸処理品で 4.44、亜リン酸処理品で 4.66、硫酸処理品で 4.43[g/ポット] であり、ハウレンソウの乾物重は塩化カリの 2.69 [g/ポット] に対しリン酸処理品で 2.48、亜リン酸処理品で 2.91、硫酸処理品で 2.94[g/ポット] と処理間に有意差は認められず、燃焼灰由来肥料の肥効は塩化カリと同等であることが明らかとなった (表 2-29 燃焼灰の中和処理物のカリ肥料としての肥効)。これは、木質バイオマス燃焼灰に含まれるカリウムのほとんどが水溶性であることから、コマツナおよびハウレンソウによるカリの吸収は塩化カリ同様に容易であり、生育の制限要因にはならないことを示していると考えられる。一方、コマツナのカリ吸収量は燃焼灰を亜リン酸処理した No.2 で塩化カリよりも有意に高くなった。亜リン酸は土壌への吸着がリン酸よりも小さいため、その肥効が高く、生育が促進されたため、カリの吸収量の増加につながったものと考えられる。

表 2-29 燃焼灰の中和処理物のカリ肥料としての肥効

肥料	コマツナ		ハウレンソウ	
	乾物重	カリ吸収量	乾物重	カリ吸収量
	(g/ポット)	(mg/ポット)	(g/ポット)	(mg/ポット)
リン酸処理品 (No. 1)	4.44	167	2.48	133
亜リン酸処理品 (No. 2)	4.66	195	2.91	147
硫酸処理品 (No. 3)	4.43	180	2.94	149
塩化カリ	4.32	162	2.69	133

コマツナの無機成分濃度を表 2-30 に示す。施用肥料の違いはカリウム濃度において有意であったが、処理間の有意差は認められなかった。また、施用肥料の違いはリン酸濃度にも有意であり、処理間に有意差が認められた。これは上述したように No.2 は木質バイオマス燃焼灰をリン酸に比べて土壌中での吸着が少ない亜リン酸で処理したものであり、コマツナによるリン酸の吸収が多かったためと考えられる。コマツナ中の亜鉛、銅およびカドミウム濃度には処理間に有意な差は認められなかった。このため、木質バイオマス燃焼灰をカリ肥料として使用した場合の安全性には問題がなく、慣行化学肥料である塩化カリと同様であることが明らかになった。

表 2-30 コマツナの無機成分濃度に及ぼす燃焼灰の中和処理物施用の影響

肥料	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	P205 (%)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)
リン酸処理品 (No. 1)	3.76	0.90	0.22	1.04	29.4	6.51	0.32
亜リン酸処理品 (No. 2)	4.20	0.92	0.23	1.23	41.0	6.33	0.30
硫酸処理品 (No. 3)	4.07	0.99	0.23	1.09	32.2	5.75	0.31
塩化カリ	3.76	0.97	0.22	1.15	47.8	6.09	0.26

ハウレンソウの無機成分濃度に対する施用肥料の違いはカルシウムでは有意であったが、カリ・マグネシウム・リン酸においては有意ではなかった（表 2-31 ハウレンソウの無機成分濃度 に及ぼす燃焼灰の中和処理物施用の影響）。また、銅およびカドミウムにおいては塩化カリに比べてやや高くなる傾向が認められたが、有意差は認められなかった。ハウレンソウはカドミウムを吸収しやすい代表的な野菜の一つであるが、この場合も有意差が認められなかったことは、木質バイオマス燃焼灰の安全性に問題がないことを示していると考えられる。

表 2-31 ホウレンソウの無機成分濃度に及ぼす燃焼灰の中和処理物施用の影響

肥料	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	P2O5 (%)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)
リン酸処理品 (No. 1)	5.58	0.26	0.65	1.75	100.1	9.75	0.75
亜リン酸処理品 (No. 2)	5.08	0.27	0.55	1.61	90.8	9.08	0.62
硫酸処理品 (No. 3)	5.21	0.21	0.52	1.80	113.6	8.37	0.78
塩化カリ	5.01	0.22	0.55	1.57	94.6	7.60	0.55

以上の結果より、木質バイオマス燃焼灰の中和処理物のカリの肥効は慣行化学肥料である塩化カリと同等以上であることおよびその安全性に問題がないことが確認された。

2.6 結論

本研究（木質バイオマスボイラ燃焼灰の性状評価、実験室規模の分級による燃焼灰のカリウム成分濃縮基礎実験、燃焼方式および木質バイオマス燃料の違いが燃焼灰の性状に与える影響の検討、肥料化プロセスの開発）にて、以下の結論を得た。

- (1) 燃焼灰の中位径の小さいバグフィルタ灰のカリウム濃度は、サイクロン灰に比べ4～8倍程度高い結果となった。このことより、燃焼灰中のカリウム成分は、粒子径が小さいほど高くなることが示唆された。
- (2) サイクロン灰はルーバー分級機で、バグフィルタ灰はサイクロン分級機で微粉と粗粉に分級でき、分級条件を変えることで粒子径制御が可能であることが確認できた。また、サイクロン灰とバグフィルタ灰のいずれも燃焼灰の中位径が減少するに従い、カリウム濃度が増加していることが確認できた。
- (3) 燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係は、サイクロン灰とバグフィルタ灰を通して1本の相関線で表せた。燃焼灰の中位径が減少するにしたがって、カリウム濃度は増加し、特に10 μm 以下の粒子径範囲では強い粒子径依存性を有することがわかった。実際の木質バイオマスボイラ発電プラントから排出されるサイクロン灰、バグフィルタ灰などの混合灰であっても、分級処理することにより、肥料化に必要なカリウム濃度（ K_2O 換算で20%）以上まで濃縮可能であることが実験室規模の実験で確認された。
- (4) 「流動層式燃焼炉」および「ストーカ式燃焼炉」ともバイオマス燃料中に含まれる灰分から算出した燃焼灰質量と、実際に排出された燃焼灰総量は、おおむね一致している。同様にバイオマス燃料中のカリウム成分から算出したカリウム量と実際に排出された燃焼灰質量と、各燃焼灰に含まれるカリウム成分から算出されたカリウム総量とも、おおむね一致している。このことから、燃焼方式の違いによる燃焼灰のカリウム成分の差異はなく、木質バイオマス燃料中のカリウム成分のほとんどが燃焼灰中に残留することがわかった。
- (5) 水に懸濁前後で燃焼灰中のカリウム成分のピークがほぼ消失していることから、燃焼灰中のカリウム成分は、ほぼ水溶性であると確認できた。また、分級によりカリウム成分を濃縮した微粉側の燃焼灰中の重金属類濃度は、「化成肥料」の公定規格で許容されている含有量を1/10程度以上下回っており、肥料原料として安全面からも有望なものであると評価された。
- (6) 燃焼灰を中和処理することにより、ハンドリング性の良い細粒状（2 mm以下）に改善され、その中和処理物によるカリの肥効は、慣行化学肥料である塩化カリと同等以上であることおよびその安全性に問題がないことが確認された。

2.7 参考文献

- 1) R. Poykio, H. Ronkkomaki, H. Nurmesniemi, P. Peramaki, K. Popov, I. Valimaki, T. Tuomi, Chemical and physical properties of cyclone fly ash from the grate-fired boiler incinerating forest residues at a small municipal district heating plant (6 MW), J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1059-1064.
- 2) R. Rajamma, R.J. Ball, L.A.C. Tarelho, G.C. Allen, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1049-1060.
- 3) R. Budhathoki, A. Vaisanen, Particle size based recovery of phosphorus from combined peat and wood fly ash for forest fertilization, Fuel Process. Technol. 146 (2016) 85-89.
- 4) C. Lanzerstorfer, Model based prediction of required cut size diameter for fractionation of fly ash from a grate-fired wood chip incineration plant, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 1095-1100.
- 5) C. Lanzerstorfer, Cyclone fly ash from a grate-fired biomass combustion plant: dependence of the concentration of various components on the particle size, Fuel Process. Technol. 131 (2015) 382-388.
- 6) O.Dahl, H. Nurmesniemi, R. Poykio, G. Watkins, Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler, Fuel Process Technol. 90 (2009) 871-878
- 7) T. Sano, S. Miura, H. Furusawa, S. Kaneko, T. Yoshida, T. Nomura, S. Ohara, Composition of inorganic elements and the leaching behavior of biomass combustion ashes discharged from wood pellet boilers in Japan, J. Wood Sci. 59 (2013) 307-320.
- 8) 中町 千景、福田 雄治、國沢 大輔、足達 唯：木質バイオマス発電所の燃焼灰の肥料利用による資源循環型社会システム構築に向けた研究開発, 日本木材学会大会, 66(2016)
- 9) 折橋 健、山田 敦、高橋 徹、田代 直明、古賀 信也：木質バイオマス燃焼灰の林地還元に向けた基礎知見-カラムツペレット燃焼灰を用いた検討-, 九州大学農学部演習林報告, 92(2011)13-18
- 10) 高橋 徹、富田 恵一、若杉 郷臣：木質バイオマス燃焼灰の安全性評価および有効利用, 北海道立工業試験場報告, 307(2008)59-67.
- 11) FAMIC (Food and Agricultural Materials Inspection Center), in: http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/bunsekihou4.html, 2016.
- 12) 金岡 千嘉男、牧野 尚夫：はじめての集じん技術 基礎から応用まで：日刊工業新聞社 (2013) 86-89.
- 13) 環境省 法令・告示・通達, in:

<http://www.env.go.jp/hourei/11/000013.html>

14) 環境省 低質調査方法,in

<http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/>

15) 衛生試験法・注釈 2005 : 金原出版株式会社

第 3 章

実証規模での木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化のための基礎的検討

3.1 緒言

第2章で示したように、木質バイオマス燃焼灰を実験室規模で分級することにより、肥料原料として有効利用するためのカリウム濃度 (K_2O 換算で 20%以上) まで濃縮可能であることが明らかとなり、濃縮した燃焼灰の肥料としての安全性、有効性も確認できた。また、木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼方式の違いは燃焼灰に含まれるカリウム成分にほとんど影響をおよぼさず、木質バイオマス燃料中のカリウム成分のほとんどが燃焼灰中に残留することがわかった。本章 3.2 節では、実験室規模ではなく、実プラント規模において燃焼灰の分級が可能であり、分級した燃焼灰のカリウム成分が粒子径依存性を有することを確認するため、実際の木質バイオマスボイラ発電プラント内に実証設備を設置し、プラント規模でのカリウム成分の濃縮性能実験を行った。

実際の木質バイオマスボイラ発電プラントから燃焼飛灰を含んだ実燃焼ガスの一部を実証設備に導き、実証設備側に備え付けた「分級装置」で粗粉と微粉に分級し高濃度カリウム燃焼灰の回収が可能であるかを検討した。実験室規模の実験結果より、燃焼灰の中位径が $10\ \mu m$ 以下の粒子径範囲でカリウム濃度の強い粒子径依存性を有することからサブミクロンまで分級でき、また、分離径を変更する必要があることから、「分級装置」にはサイクロン式を選定した。サイクロンによる分離径の変更は、サイクロン燃焼灰捕集箱上部に設置した円錐体（三角コーン）位置を変化させることにより行った¹⁻³⁾。

サイクロンは、他の分級装置に比べ、構造が簡単で、製作・維持管理コストが低く、高い信頼性があり、高温・高圧・高粉じん濃度条件でも使用できる利点がある^{4),5)}。一方、サイクロンを相似形状でスケールアップする場合、圧力損失はほとんど変化しないのに対し、分離径が増大し、集じん効率が低下してしまうためスケールアップに関する様々な研究がなされている^{6),7)}。実際の木質バイオマスボイラ発電プラントで燃焼灰分級用にモノ・サイクロンを使用する場合、サイクロン本体径が大きくなり集じん効率が低下（燃焼灰の分離径が増大）するため、多数の小型サイクロンを並列に並べたマルチ・サイクロンを使用することになる。モノ・サイクロンの性能が向上すれば、マルチ・サイクロンを採用した場合でもコンパクト化が可能となる。そこで、本章 3.3 節では、モノ・サイクロンの高性能化（分離・集じん性能の向上）の検討を行った。サイクロンの分離・集じん性能は、サイクロン入口部における流れや粒子の濃度分布に依存し、水平流分離モデル⁸⁾によると、サイクロン入口部の流れが層流で、サイクロン壁側（外側）の粒子濃度分布が高い方がサイクロンの分離・集じん性能が高くなると考えられる。そこで、直管からなる整流部をサイクロン入口部に設置し、その流れを整流に、粒子の濃度分布を変化させることにより、サイクロンの分離・集じん性能を向上することが可能であるかを検討した。

3.2 実プラントでの燃烧灰分級によるカリウム濃縮実証実験

3.2.1 目的

木質バイオマス燃烧灰を実験室規模で分級することにより、「化成肥料」原料として有効利用するためのカリウム濃度（ K_2O 換算で 20%以上）まで濃縮可能であることが明らかとなり、濃縮した燃烧灰の肥料としての安全性、有効性も確認できた。ここで、実験室規模ではなく、実施設規模において燃烧灰の分級が可能であり、分級した燃烧灰のカリウム成分が粒子径依存性を有することを確認するために、実際の木質バイオマスボイラ発電プラント内に実証設備を設置し、プラント規模でのカリウム成分の濃縮性能実験を行った。なお、第2章2.4節で述べた通り、燃烧方式は燃烧灰に含まれるカリウム成分に影響を与えず、木質バイオマス燃料中のカリウム成分のほとんどが燃烧灰中に残留することが明らかになっているので、ストーカ式燃烧炉を有したIプラントのみを対象として検討を行った。

3.2.2 実験方法

実験に用いた実証規模プラントのフローを図3-1に、各装置の仕様を表3-1に示す。また、その外観写真を図3-2～図3-5に示す。ストーカ式燃烧炉を有するIプラントの木質バイオマスボイラ燃烧排ガスの一部を空気予熱器出口から分岐させ、分級装置（燃烧灰分離用サイクロン、濃縮カリウム回収用バグフィルタ）へ導入することで、燃烧灰を分級した。燃烧灰分離用サイクロン入口流速、燃烧灰分離用サイクロン下部シュート部三角コーン（図3-5）の位置などを変化させることで、異なるサイクロン燃烧灰集じん率で分級を行い、そこで得られた燃烧灰のカリウム濃度を測定した。燃烧灰の粒子径とカリウム濃度は、第2章2.2節記載の分析方法で測定した。なお、燃烧炉からのガスの引き抜きにはガス引抜配管（図3-3）を上向きに取り付け、メインのガス流れと同じ流速でガスを等速吸引した。

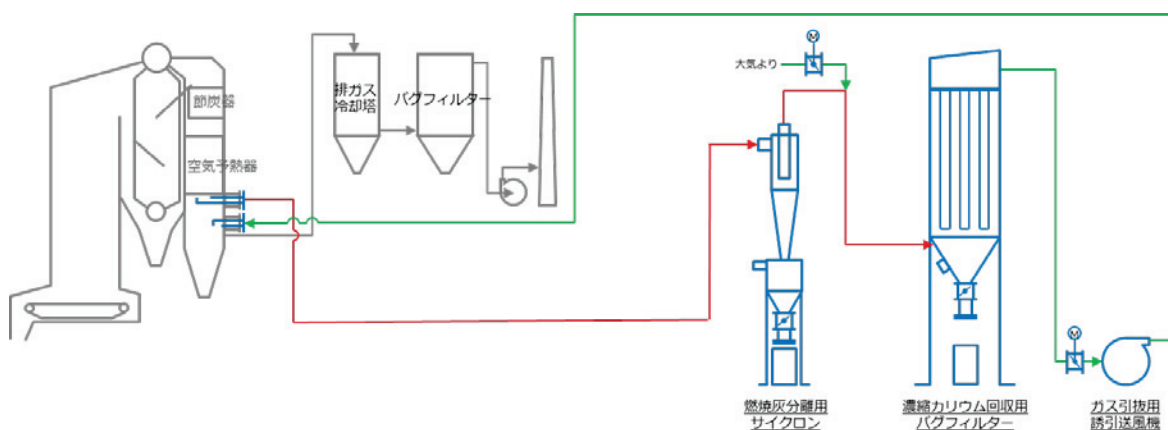


図 3-1 実証実験フロー

表 3-1 実証実験装置の仕様

装置名称	装置仕様
燃焼灰分離用 サイクロン	形式 サイクロン 主要寸法 $\Phi 294 \text{ mm} \times 1370 \text{ mmH}$ (直胴部+円錐部) その他 燃焼灰分離用サイクロン下部シュート部三角コーンによる集じん率制御
濃縮カリウム回収用 バグフィルタ	形式 パルスジェット式ろ過式集じん機 外形寸法 $0.94 \text{ m} \times 1.1 \text{ m} \times 4.0 \text{ mH}$ 処理量 $11.6 \text{ m}^3/\text{min}$ (at200°C) ろ過面積 11.6 m^2 (ろ布本数 16 本)
ガス引抜き用誘引通風機	形式 単段片吸込ターボ型ファン 仕様 $13.3 \text{ m}^3/\text{min} \times 3.9 \text{ kPa}$ 電動機 3.7 kW

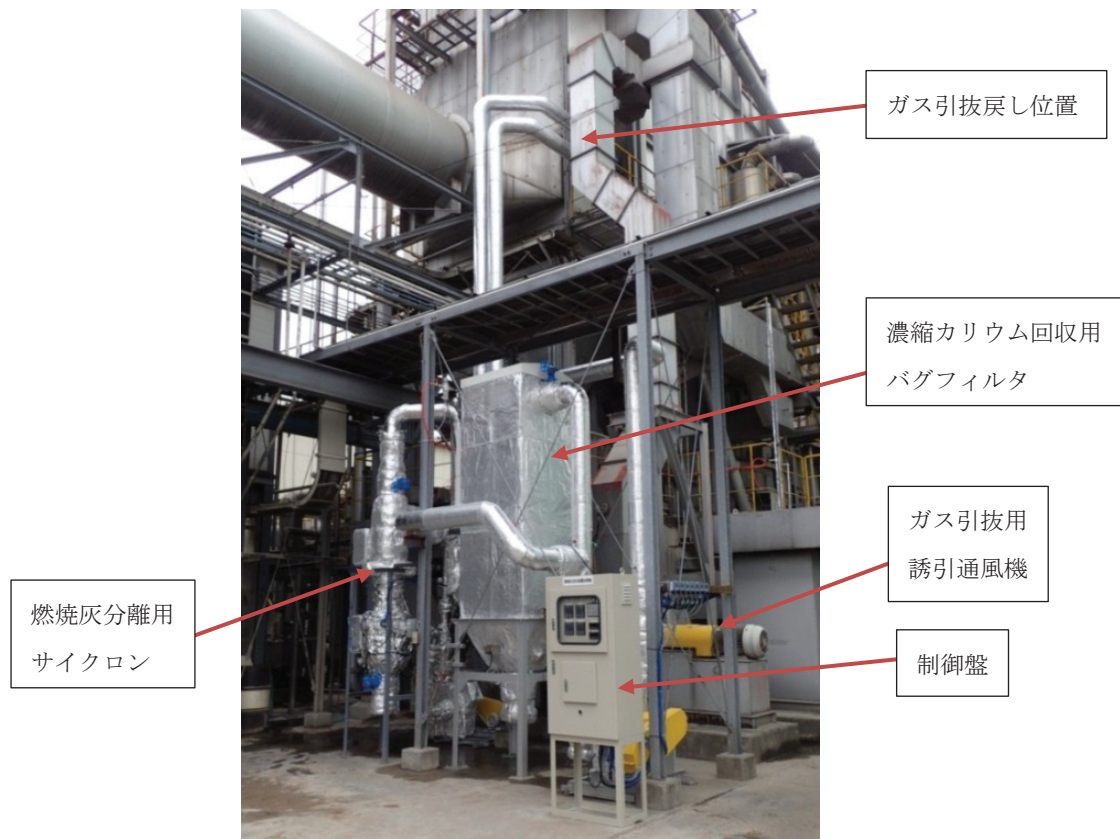


図 3-2 実証設備全景



図 3-3 ガス引抜配管（左：引抜（上側）,戻り（下側）、右：サンプリングプローブ）



図 3-4 燃焼灰分離用サイクロン

図 3-5 燃焼灰分離用サイクロン下部シュート部三角コーン

参考として燃焼灰分離用サイクロンの組立図を図 3-6 に示す。

3.2.3 実験結果および考察

燃焼灰分離用サイクロン下部シュート部の三角コーン位置を変化させて分級実験を行った。三角コーン位置（燃焼灰分離用サイクロン下部シュート下端から三角コーントップまでのクリアランス）とサイクロンの燃焼灰集じん率の関係を図 3-7 に示す。なお、排ガス中に含まれる燃焼灰質量に対するサイクロンで回収された燃焼灰質量の割合をサイクロン集じん率と定義し、次式で与えられる。

$$\text{サイクロン集じん率} = m_C / (m_C + m_B) \times 100 [\%]$$

m_C : サイクロン回収燃焼灰量 [kg]

m_B : バグフィルタ回収燃焼灰量 [kg]

燃焼灰分離用サイクロン下部シュート下端と三角コーントップのクリアランスを増加させるにつれて、サイクロンの集じん率は向上し、一定値へと漸近している。

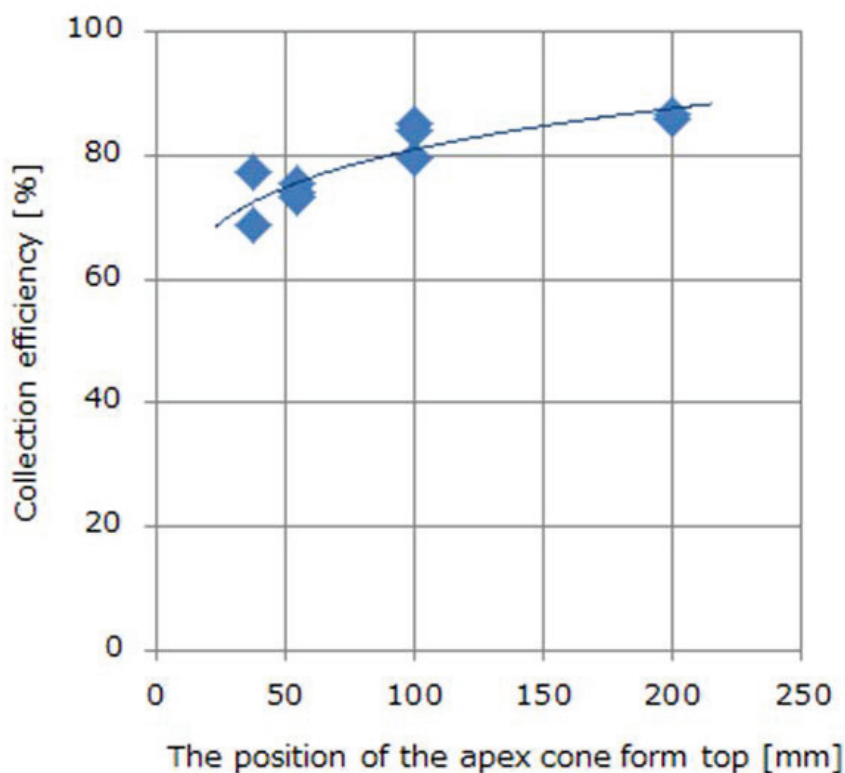


図 3-7 シュート内三角コーン位置とサイクロンの燃焼灰集じん率の関係

燃焼灰分離用サイクロンの集じん率を変化させ分級を行い、サイクロンと濃縮カリウム回収用バグフィルタでそれぞれ捕集された燃焼灰を採取し、燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係を求めた。その結果を図 3-8 に示す。

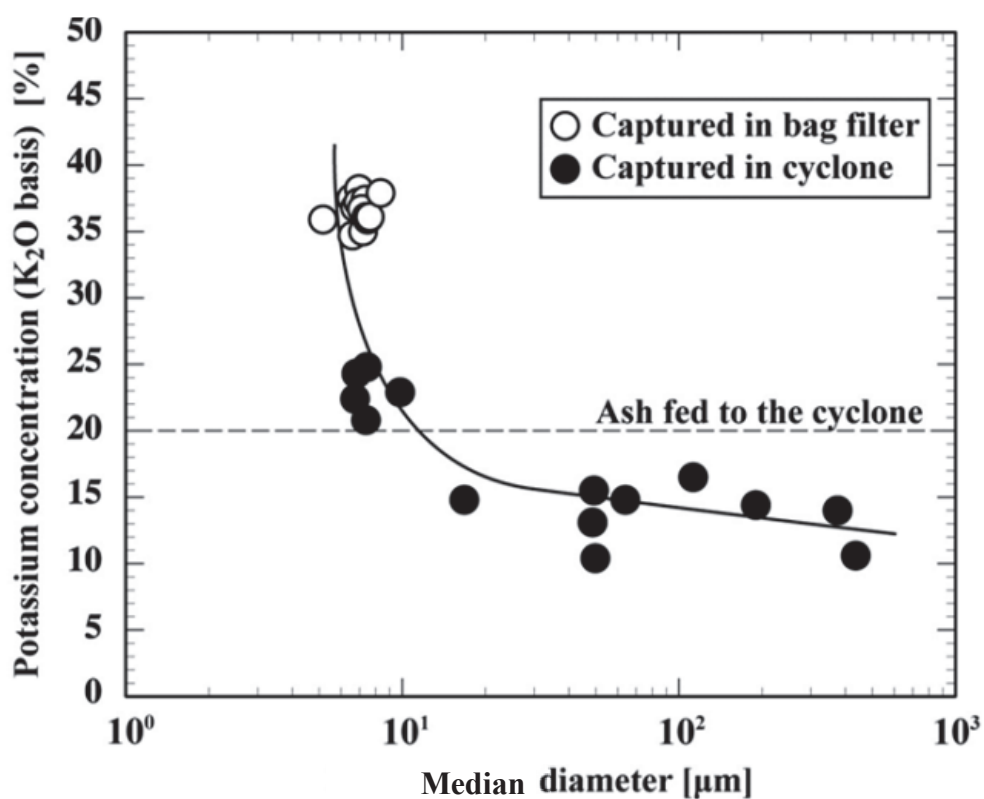


図 3-8 燃焼灰中位径とカリウム濃度の関係

第 2 章 2.3 節の「実験室規模の分級による燃焼灰のカリウム成分濃縮基礎実験」で得られた結果と同様、実証規模の実験においても、中位径が減少するにしたがって、燃焼灰中のカリウム濃度は増加し、特に 10 μm 以下の粒子径範囲では急速に濃度が増加していることから、この領域で強い粒子径依存性を有することがわかった。一方、20 μm 以上の粒子径域では、燃焼灰の中位径が増加するにつれて、カリウム濃度は徐々に減少し続け一定値へと漸近する傾向が見られた。また、35%以上の非常に高いカリウム濃度を含有する燃焼灰を分離回収できることが明らかとなり、「化成肥料」の原料として必要な濃度（K₂O 換算で 20%）以上まで濃縮可能であることが実プラント規模でも確認された。

次に、図 3-9 に濃縮カリウム回収用バグフィルタでの捕集率とカリウム濃縮率の関係を示す。ここでは、燃焼灰分離用サイクロンに供給された燃焼灰（発生燃焼飛灰）のカリウム濃度に対するバグフィルタで捕集された燃焼灰のカリウム濃度の比をカリウム濃縮率と定義し、次式で与えられる。

$$\text{カリウム濃縮率} = C_{K,B} / C_{K,I} \times 100 [\%]$$

$C_{K,I}$: サイクロンに供給された燃焼灰のカリウム濃度 [%]

$C_{K,B}$: バグフィルタで捕集された燃焼灰のカリウム濃度 [%]

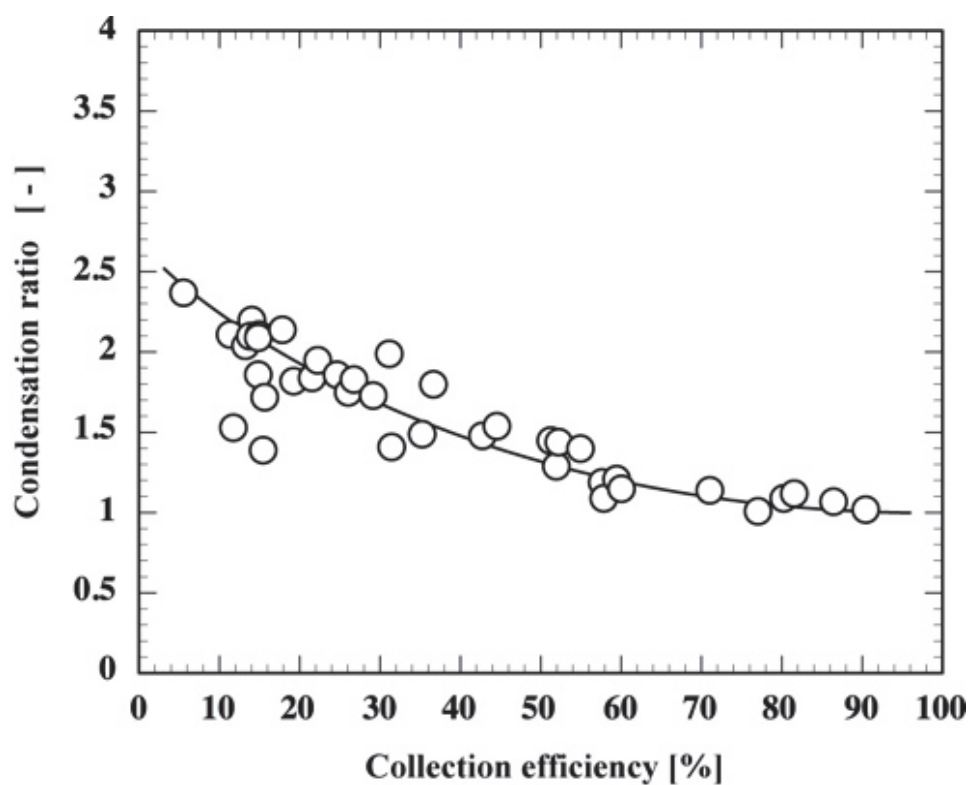


図 3-9 バグフィルタの捕集率とカリウム濃縮率の関係

バグフィルタでの捕集率が減少するにつれて、カリウム濃縮率は単調に増加している。例えば、本実証設備において、濃縮率 1.75（カリウム濃度 35%に相当）の燃焼灰は収率約 28%でバグフィルタにて回収できることがわかる。

以上により、サイクロンを用いた分級技術により高濃度カリウム含有燃焼灰の回収をプラント規模で実現可能であることが実証された。

3.3 サイクロンの分離・集じん性能向上に関する検討

3.3.1 目的

サイクロン入口部の流れが層流であり、サイクロン壁側（外側）の粒子濃度分布が高いほど、サイクロンの分離・集じん性能は高くなると考えられる。そこで、サイクロンの分離・集じん性能を向上させるために、サイクロン入口部の流れを整流し、粒子の濃度分布を変化させることによるサイクロンの分離・集じん性能の相違を検討した。

3.3.2 検討方法

サイクロン入口部に直管からなる整流部を設置し、静圧、粒子の濃度分布、サイクロンの分離・集じん性能に与える影響を検討した。

図 3-10 に実験に使用したサイクロンと整流部の概略を示す。また、サイクロンの寸法を表 3-2 に示す。整流部は直径 6 mm、長さ 20 mm の直管を 3×5 本束ねたものであり、その管壁厚みは薄く無視できる。

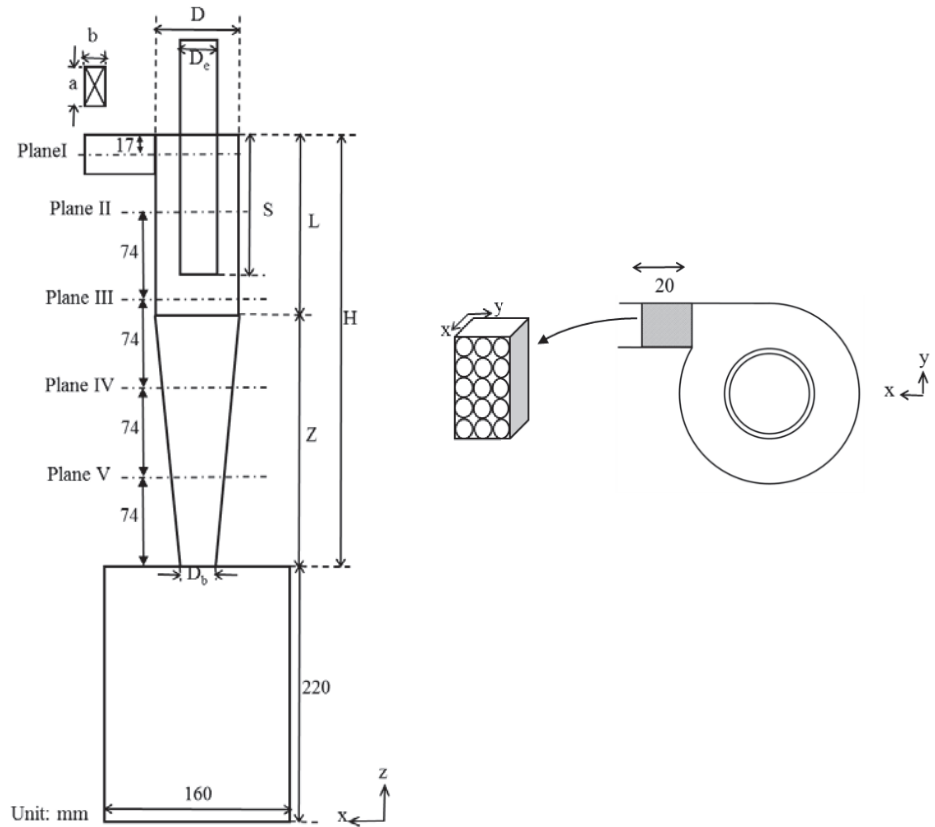


図 3-10 実験に使用したサイクロンと整流部

表 3-2 サイクロン寸法

	a	b	D	D _e	D _b	H	L	S	Z
寸法 [mm]	34	17	72	32	32	370	155	120	215

サイクロン内の粒子の気流および粒子軌跡については、粒子飛跡の追跡する手法でよく用いられる Eulerian-Lagrangian 法を用いて数値シミュレーションを行った (ANSYS17.0) ⁹⁻¹¹⁾。なお、流体は粒子に影響を与えるが、粒子は流体に影響を与えない One way coupling 法を採用した。ガス相の運動方程式は、Navier-Stokes 方程式が使われる。RSM モデルは、Navier-Stokes 方程式におけるレイノルズ応力項をモデル化したものであり、Launder ら ¹²⁾によって修正されたレイノルズ応力の輸送方程式が次式である。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \overline{u_i' u_j'}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k \overline{u_i' u_j'}) = & -\frac{\partial}{\partial x_k} \left[\overline{\rho u_i' u_j' u_k'} + \overline{p'(\delta_{ij} u_k' + \delta_{ik} u_j')} \right] + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\mu \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{u_i' u_j'}) \right] \\ & - \rho \left(\overline{u_i' u_k'} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \overline{u_j' u_k'} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right) + \overline{p' \left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right)} - 2\mu \overline{\frac{\partial u_i'}{\partial x_k} \frac{\partial u_j'}{\partial x_k}} \end{aligned}$$

左式 2 項は、レイノルズ応力の変化比と対流によるレイノルズ応力輸送であり、右式 5 項は、乱流拡散によるレイノルズ応力輸送、分子拡散によるレイノルズ応力輸送、レイノルズ応力生成比、圧力 - ひずみ相互作用によるレイノルズ応力輸送、レイノルズ応力の放散比を示している。

個々の粒子奇跡は、不連続相モデル (DPM) が使われる。粒子軌跡は、ガスと粒子の抗力と引力を考慮したニュートンの第 2 法則を用い次式で予測される。

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{u - u_p}{\tau_p} + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p}$$

u_p は粒子速度、 u は空気速度、 g は重力加速度、 ρ_p は粒子密度、 ρ は空気密度、 τ_p は粒子時定数である。

整流部がサイクロンの部分分離効率に与える影響を図 3-11 に示す実験装置で検討した。中位径 2.1 μm 、密度 2,900 kg/m^3 の関東ローム (No.11, JIS Z8901) を試料粉体に使用し、スクリーフフィーダにて一定量 (0.5 g/min) で 30 分間供給した。サイクロン入口ガス流速を 11, 15, 18 および 21 m/s でサイクロンの部分分離効率を算出した。なお、試料粉体の供給質量に対するサイクロンで回収された試料粉体の質量の割合をサイクロンの部分分離効率と定義し、次式で与えられる。

$$\text{サイクロンの部分分離効率} = \frac{mcfc(D_p)\Delta D_p}{mcfc(D_p)\Delta D_p + msfs(D_p)\Delta D_p} \times 100 \text{ [%]}$$

D_p : particle diameter [μm]

$fc(D_p)$: frequency of the particle size distribution in each size range [-]

mc : particles collected in the dust box [kg]

m_s : particles collected in the filter [kg]

回収された試料粉体の粒子径分布の測定は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製、LA-920）を用いヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液（0.2%）を分散媒として測定した。

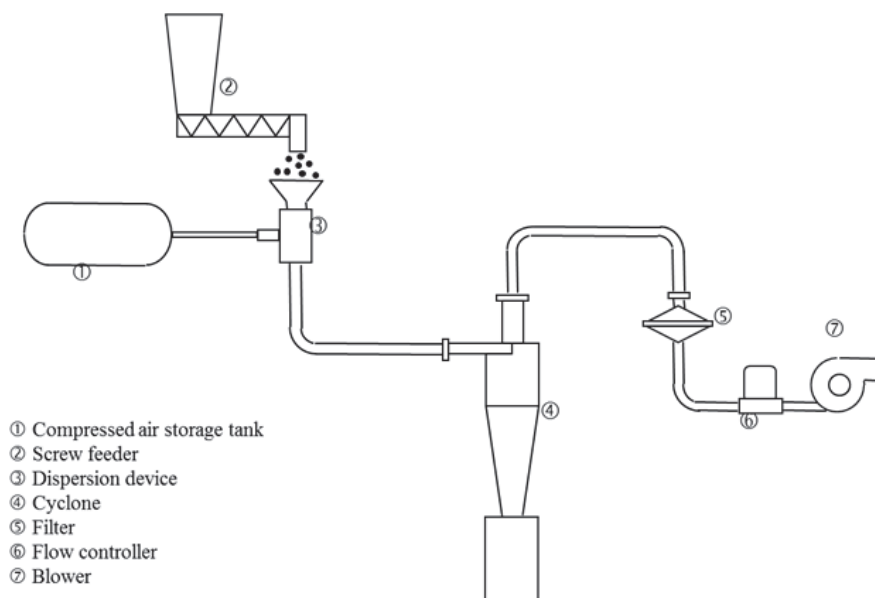


図 3-11 実験装置フロー図

3.3.3 検討結果および考察

図 3-10 中の Plane I における静圧分布のシミュレーション結果を図 3-12 に示す。

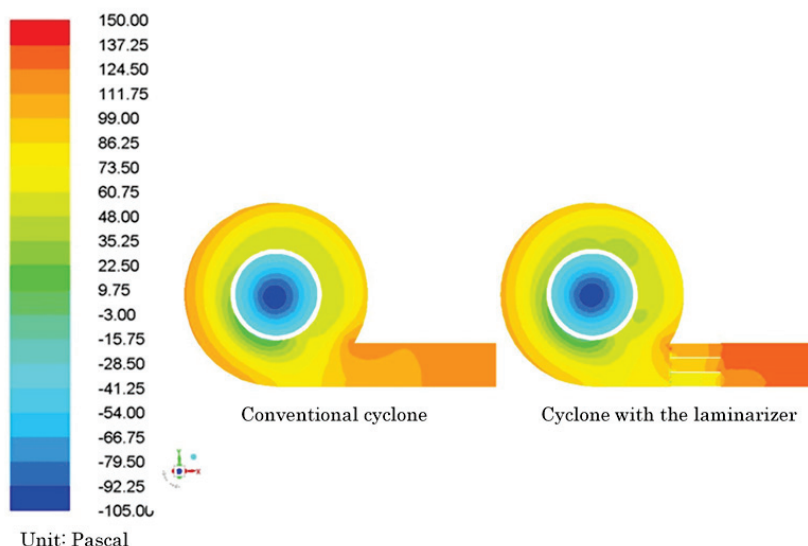


図 3-12 x-y 平面 (Plane I) における静圧分布シミュレーション結果

整流部を設置することで、サイクロン入口における静圧は、増加することが分かる。特に、整流部外側の静圧の方が中心側より低くなっており、整流部外側の流量が増加すると

予想される。この効果により、粒子の濃度分布も不均一になると予想される。

図 3-10 中の Plane II、III における旋回速度分布のシミュレーション結果を図 3-13 に示す。なお、サイクロン入口流速は 11 m/s とした。

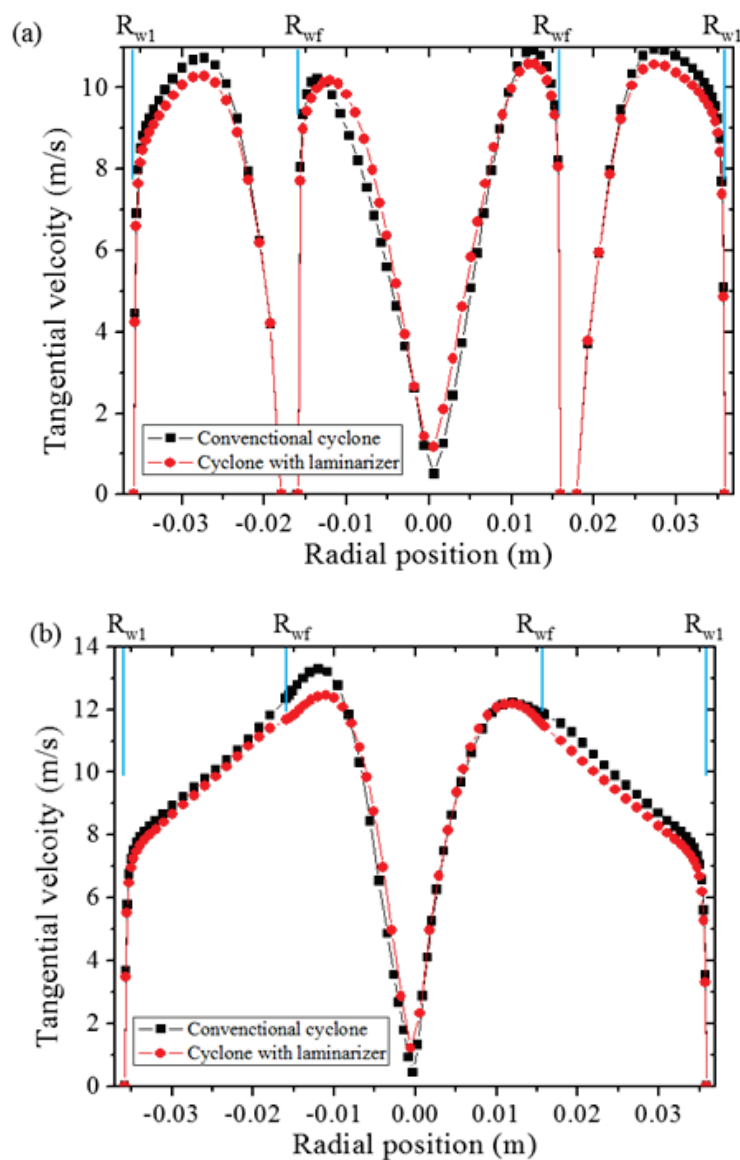


図 3-13 Plane II: (a), III: (b)における旋回速度分布シミュレーション結果

R_{w1}, R_{wf} はそれぞれサイクロン外円筒壁、内円筒壁を示している。いずれの算出した速度分布も一般的なサイクロン内の気流の円周方向速度 u_θ と圧力分布を模式的に示した図 3-14 と一致している。すなわち、中心付近は強制渦、外周部は半自由渦となっており、旋回流の最大値が内円筒半径の 0.7～1 倍で得られている¹³⁾。また、整流部設置の有無による速度分布の形状に大きな差は見られない。整流部を設置することで、圧力損失が若干増大

するため、 Rw_1, Rw_f 付近の旋回速度が低下しているが、その差異は大きくない。

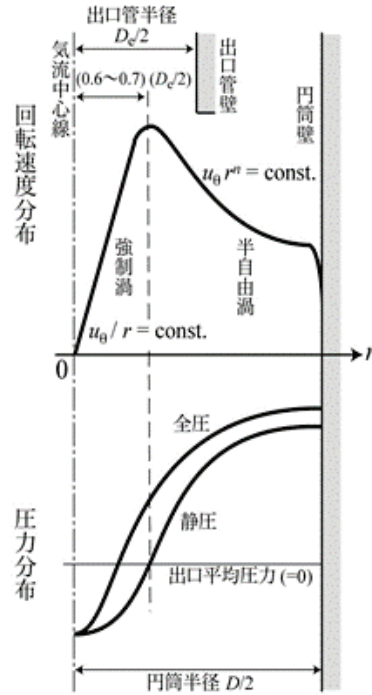


図 3-14 サイクロン内筒部における回転速度と圧力の分布 ¹³⁾

内円筒出口付近における旋回速度の最大値は、サイクロンの分離性能に大きな影響を与えと考えられる。そこで、図 3-10 中の Plane III における旋回速度の最大値と入口速度の関係を検討した。その結果を図 3-15 に示す。

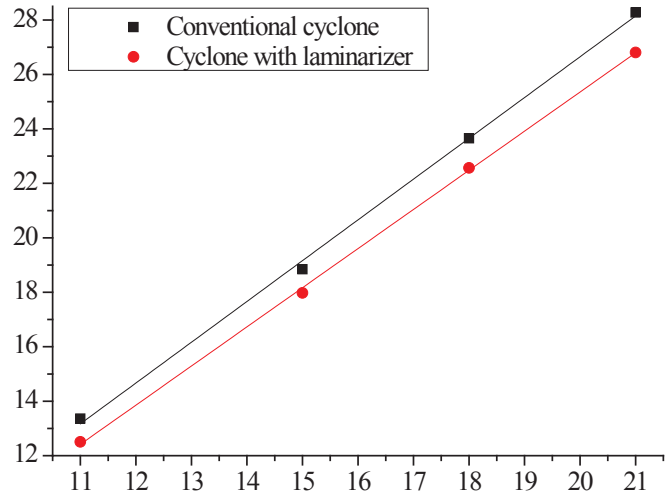


図 3-15 入口流速と Plane III における旋回速度の最大値の関係 (シミュレーション)

整流部の設置の有無に関わらず、旋回速度の最大値は入口流速に比例しているが、整流

部を設置した方が 2.7%小さくなっている。

図 3-10 中の Plane I における速度分布のシミュレーション結果を図 3-16 に示す。

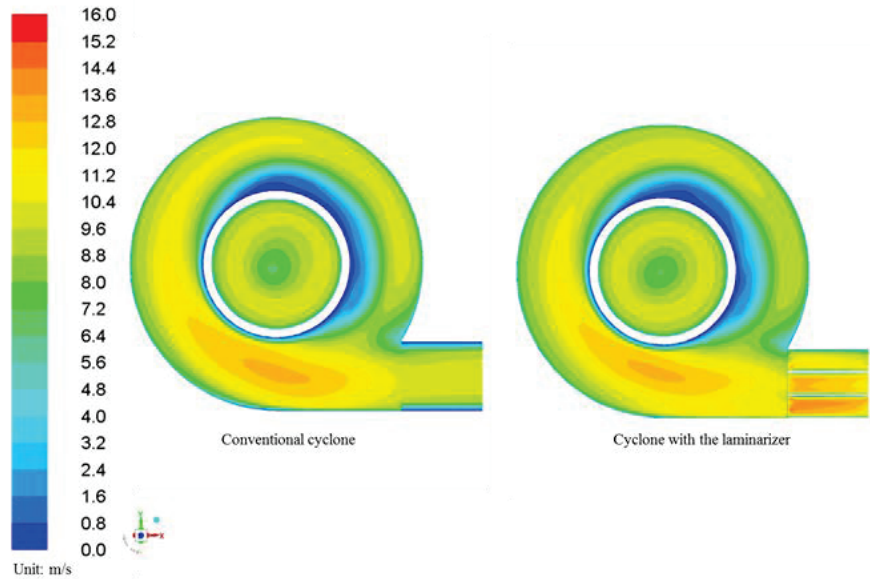


図 3-16 x-y 平面 (Plane I) における速度分布シミュレーション結果

図 3-12 に示した静圧分布で予測したように、整流部を設置することで整流部外側の流量が増加している。しかしながら、サイクロン本体内部の流れ場の変化はほとんど見られないことから、整流部設置の有無による分離性能に大きな差は見られないと考えられる。

次に、整流部の設置が粒度分布に与える影響をシミュレーションによって確認した。整流部入口から十分上流 (110.6 mm 上流) から均一濃度で $1.5 \mu\text{m}$ の粒子 1200 個を 11 m/s の流速でサイクロンへ供給した。図 3-18 に各箇所の通過粒子個数の算出結果を示す。なお、本図中の x 軸は図 3-17 で定義した名称である。

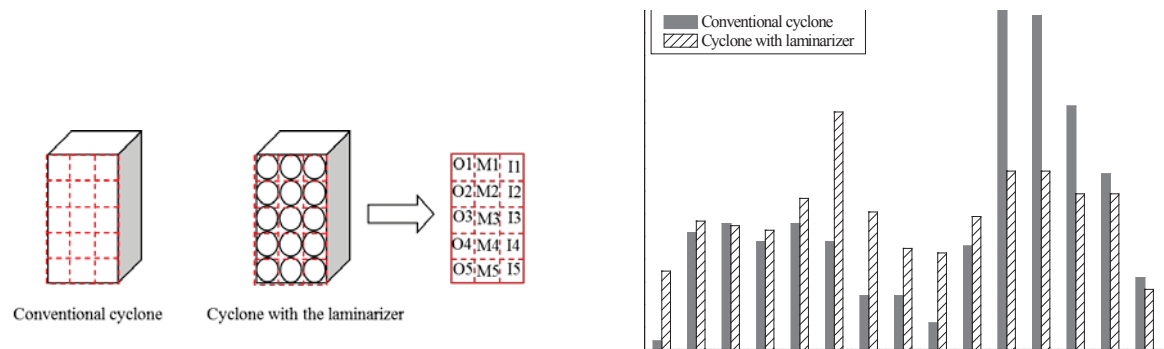


図 3-17 サイクロン入口断面位置の定義

図 3-18 通過粒子個数分布

整流部を設置しないサイクロンの粒子濃度分布は不均一であり、サイクロン内壁側を通過する粒子が多い。一方、整流部を設置すると、粒子濃度分布の一様性が増大し、整流部を設置しないサイクロンに比べ、サイクロン外壁側を通過する粒子が増加している。このような傾向は、図に示した $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子以外（1,2 および $5\text{ }\mu\text{m}$ ）でも確認された。この効果がサイクロンの分離性能を向上させると予想される。

最後に、整流部がサイクロンの部分分離効率に与える影響を実験により確認した結果を図 3-19 に示す。

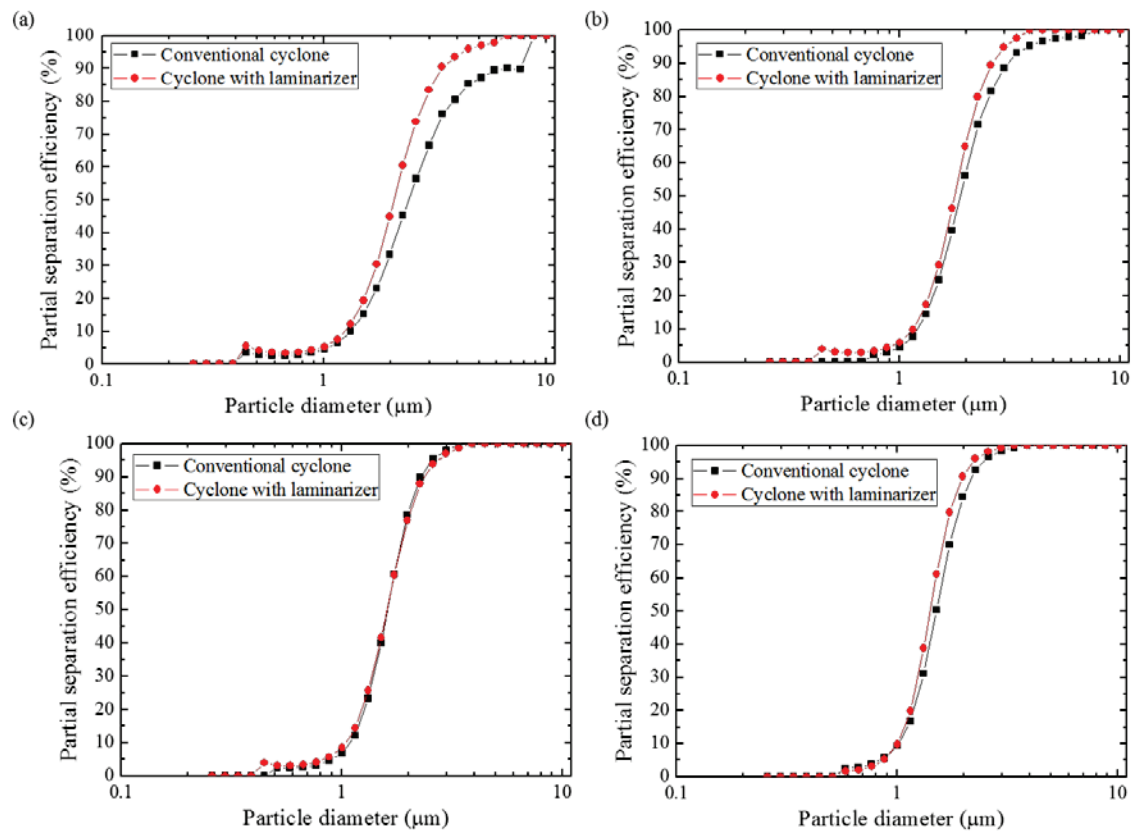


図 3-19 入口流速 11m/s (a),15m/s (b),18m/s (c),21m/s (d)における部分分離効率

整流部を設置することで分離性能が向上し、50%分離径は微細化することが確認できる。また、その差異は入口流速が小さい方が顕著に見られる。このように整流部を設置することで分離効率が向上したのは、数値シミュレーションで予想された機構によって、サイクロンの分離効率が向上したと考えられる。

3.4 結論

本研究（実プラントでの燃焼灰分級によるカリウム濃縮実証実験、サイクロンの分級性能の向上に関する検討）にて、以下の結論を得た。

- (1) 「実験室規模の分級による燃焼灰のカリウム成分濃縮基礎試験」で得られた結果と同様、本実証実験においても燃焼灰中のカリウム濃度は、中位径が減少するにしたがって、カリウム濃度は増加し、特に 10 μm 以下の粒子径範囲では強い粒子径依存性を有した。
- (2) 35%以上の非常に高いカリウム濃度を含有する燃焼灰を分離回収できることが明らかとなり、「化成肥料」の原料として必要な濃度（ K_2O 換算で 20%）以上まで濃縮可能であることが実プラント規模の実験で確認された。
- (3) サイクロン入口部に直管からなる整流部を設置することによるサイクロンの分離性能の向上を数値シミュレーションで評価した結果、整流部を設置しない場合に比べ旋回速度の最大値が 2.7%小さい結果となった。また、整流部を設置することで整流部外側の流量が増加しているが、サイクロン本体内部の流れ場の変化はほとんど見られないことから、整流部設置の有無による分離性能に大きな差は見られないと予想された。
- (4) 整流部を設置することにより、粒子濃度分布の一様性が増大し、整流部を設置しないサイクロンに比べ、サイクロン外壁側を通過する粒子が増加している。この効果がサイクロンの分離性能を向上させると数値シミュレーションで予想された。
- (5) 整流部がサイクロンの部分分離効率に与える影響を実験により確認した結果、分離性能が向上し、50%分離径は微細化することが確認できた。また、その差異は入口流速が小さい方が顕著に見られた。このように整流部を設置することで分離効率が向上したのは、数値シミュレーションで予想された機構によって、サイクロンの分離効率が向上したと考えられる。

3.5 参考文献

- 1) H. Yoshida, Y. Nishimura, K. Fukui, T. Yamamoto, Effect of apex cone shape on fine particle classification of gas-cyclone, Powder Technol. 204 (2010) 54-62.
- 2) H. Yoshida, Y. Kwan-Sik, K. Fukui, S. Akiyama, S. Taniguchi, Effect of apex cone height on particle classification performance of a cyclone separator, Adv. Powder Technol. 14 (2003) 263-278.
- 3) H. Yoshida, Effect of apex cone shape and local fluid flow control method on fine particle classification of gas-cyclone, Chem. Eng. Sci. 85 (2013) 55-61.
- 4) K. Fukui, H. Yoshida, K. Jikihara, T. Yamamoto, Effects of clean-air injection on particle-separation performance of novel cyclone with sintered metal cone, Sep. Purif. Technol. 80 (2011) 356-363.
- 5) H. Yoshida, K. Fukui, K. Yoshida, E. Shinoda, Particle separation by Iinoya's type gas cyclone, Powder Technol. 118 (2001) 16-23.
- 6) 冬木 正、山田 幸良、吉田 英人、井伊谷 鋼一：乾式分級サイクロンのスケールアップ性能 - 異なる粒度測定器による性能評価 -, 粉体工学会誌、32(1995)526-532.
- 7) 能祖 茂幸：集塵装置の選定とスケールアップ, 粉体と工業、26(1994)45-58.
- 8) H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida, Powder Technology Handbook. third ed., CRC Press, New York 2006.
- 9) L.S. Brar, R.P. Sharma, K. Elsayed, The effect of the cyclone length on the performance of Stairmand high-efficiency cyclone, Powder Technol. 286 (2015) 668-677.
- 10) T.G. Chuah, J. Gimbut, T.S.Y. Choong, A CFD study of the effect of cone dimensions on sampling aerocyclones performance and hydrodynamics, Powder Technol. 162 (2006) 126-132.
- 11) H. Safikhani, M.A. Akhavan-Behabadi, M. Shams, M.H. Rahimyan, Numerical simulation of flow field in three types of standard cyclone separators, Adv. Powder Technol. 21 (2010) 435-442.
- 12) B.E. Launder, G.J. Reece, W. Rodi, Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure, J. of Fluid Mech. 68 (1975) 537-566.
- 13) 金岡 千嘉男、牧野 尚夫：はじめての集じん技術 基礎から応用まで：日刊工業新聞社 (2013) 53-55

第4章

木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化の実用に向けた検討

4.1 緒言

第2章、第3章に記載したように、木質バイオマスボイラ燃焼灰肥料化に向けての「実験室規模の基礎研究」および「実証規模の基礎的検討」において、木質バイオマス燃焼灰の分級による高濃度カリウム燃焼灰の回収が可能であることが確認された。すなわち、従来、廃棄物として処分されていた木質バイオマスボイラ燃焼灰を肥料原料として有効活用することができ、「廃棄物の循環活用」が可能となる見込みとなった。また、第2章2.5節では、燃焼灰中の重金属類濃度が「化成肥料」の公定規格で許容されている含有量以下であることを確認している。国内において、各種肥料の公定規格を目安として安全性を調査した結果が報告されているが、木質バイオマス燃料種や燃焼装置の材質によっては、6価クロムや鉛が溶出する場合があるとの報告^{1),2)}もされている。本章4.2節では、木質バイオマスボイラ燃焼灰の有効利用（肥料化）の実用化および利用拡大に向けて、燃料種や燃焼方式が異なる複数の木質バイオマスボイラ発電プラントから排出される燃焼灰の性状検討を実施した。本調査においては、肥料成分として有用なカリウム成分などに加え、有害成分などの化学組成を調査することにより、燃焼灰の肥料原料への適用性の確認を検討した。

また、第3章では、実際の木質バイオマスボイラ発電プラントから燃焼飛灰を含んだ実燃焼ガスの一部を実証設備に導き、実証設備側に備え付けたサイクロン分級装置を用い、粗粉と微粉に分級し高濃度カリウム燃焼灰の回収実証実験を実施した。新規設計の木質バイオマスボイラ発電プラントに燃焼飛灰の分離径の可変機能付きサイクロンを設置し、後流に設置されたバグフィルタ捕集灰で捕集される粒子径が小さいカリウム濃縮燃焼灰を肥料原料として有効利用する計画・設計は可能であるが、100施設³⁾近くある既設プラントへの対応は排ガスラインへの大型サイクロンの増設、圧損上昇による誘引通風機の入替えなどの大規模な改造を伴うため現実的ではない。一般的な木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼飛灰は、ボイラ、サイクロン、バグフィルタなどで捕集され、それぞれの下部燃焼灰排出装置から排出される。排出された各燃焼灰は、集合コンベヤを乗り継ぎ「混合灰」として排出され、燃焼灰ヤードに貯留後施設外に排出される。その「混合灰」を外付け設置の分級装置で処理することが出来れば、既設プラントにおいても大規模な施設改造を伴わずに燃焼灰を肥料原料として回収することができ、実用化が現実的なものとなる。本章4.3節では、木質バイオマスボイラ発電プラント燃焼灰の肥料原料としての実用化に向けた「木質バイオマスボイラ燃焼灰成分分離システム」の開発と、そのシステムを用いた実際の木質バイオマスボイラ発電プラントでの実証実験を行い、燃焼灰全量からの肥料成分分離・濃縮試験を実施し、燃焼灰肥料化の評価を行った。実証試験規模は、実用化を視野に入れ、発電出力18,000kWを有する大型木質バイオマスボイラ発電プラントから排出される「混合灰（燃焼灰）」全量を処理できる能力を有する規模とした。

また、本章までに記載しているように、木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰に含まれるカリウム成分は、燃焼灰の粒子径に依存することは明らかになったが、なぜ粒子径に依存しているかはわかっていない。そこで、本章4.4節では、複数の木質バイオマスボ

イラ発電プラントから排出される燃焼灰中のカリウムの存在形態について検討した。また、そのカリウム形態が燃焼灰のカリウム成分の濃縮率に与える影響を検討した。

4.2 プラント種およびバイオマス燃料種が燃焼灰性状に与える影響

4.2.1 目的

これまでに確認された燃焼灰中の化学成分の粒子径依存性の普遍性を確認するために、様々な木質バイオマスボイラ発電プラントのバイオマス燃料と燃焼灰性状の関係を検討した。さらに研究室規模で燃焼灰の分級実験を行い、粒子径ごとの有効成分や有害成分などの化学組成を測定した。これら知見に基づいて、「化成肥料」の原料として利用可能な燃料種やプラント種を明らかにした。

4.2.2 実験方法

燃焼方式、燃料種、施設規模の異なる 5 プラントを検討対象とした。検討したプラントの概要を表 4-1 に示す。

表 4-1 プラントの概要

施設	燃焼方式	燃料		ボイラ仕様・発電出力		備考
		種類	混焼比率	蒸気条件	発電出力	
A	ストーカ	未利用材 (枝葉多い)	15%	圧力：6.0 MPa 温度：425℃ 蒸発量：28.6 t/h	5,800 kW	運営：製材会社 燃料：近隣から収集する建築廃材や未利用材を燃料として発電
		未利用材 (チップ状)	15%			
		建築廃材	70%			
B	ストーカ	未利用材 (枝葉多い)	40%	圧力：6.0 MPa 温度：425℃ 蒸発量：48.2 t/h	10,000 kW	運営：製材会社が発電会社を設立 燃料：近隣から収集する未利用材や PKS を燃料として発電
		未利用材 (チップ状)	40%			
		PKS	20%			
C	流動層	建築廃材	65%	圧力：2.8 MPa 温度：360℃ 蒸発量：22.6 t/h	3,500 kW	運営：パレット製造会社、発電会社を設立 燃料：建築廃材や廃パレットをチップ化する事業を行い、自社でも発電
		一般木材 (枝葉多い)	35%			
D	流動層	未利用材 (切削チップ)	50%	圧力：6.0 MPa 温度：450℃ 蒸発量：28.0 t/h	5,800 kW	運営：数社が共同組合設立し、その発電部門が運営 燃料：近隣の未利用材を燃料として発電
		未利用材 (ハンマ破碎)	50%			
E	ストーカ	未利用材	60%	圧力：6.0 MPa 温度：480℃ 蒸発量：75.0 t/h	18,000 kW	運営：製材会社 燃料：製材端材や未利用材を燃料として発電
		木粉	20%			
		PKS	20%			

なお、今回の検討対象とした 5 プラント以外に比較対象として、建築廃材を主燃料としている F プラント（燃焼方式：ストーカ式、発電出力：1,990 kW）の燃焼灰についても分析を実施した。

表中の燃料比率は調査した際に事業者ヒヤリングで得られた比率であり、常にこの比率で混焼しているわけではなく、時勢（季節や発生時期、燃料価格等）に応じて変更している。B、D および E プラントは、建築廃材を含まない木質を燃料としている専焼ボイラ施設であり、排出される燃焼灰の有効利用が可能な施設である。一方、A、C および F プラントは、建築廃材を含んだ木質を燃料としているため、排出される燃焼灰は産業廃棄物と見なされ燃焼灰の有効利用ができない施設である（第 1 章 1.2 節 平成 25 年 6 月環境省よりの通達「規制改革実施計画」参照）。また、今回調査したすべてのプラントは FIT（再生可能エネルギー固定買取価格制度）対応の発電プラントである。

対象とした木質バイオマスボイラプラントおよび燃料ヤードの一例を図 4-1 に示す。



プラント全景

燃料ヤード（屋内）

B プラント（ストーカ式燃焼炉）



プラント全景

燃料保管状況（屋外野積み）

C プラント（流動層式燃焼炉）

図 4-1 木質バイオマスボイラプラントおよび燃料ヤード

木質バイオマスボイラ発電プラントの代表的なプロセスフローを図 4-2 に示す。燃焼灰は、ボイラ下部から排出されるボイラ灰、サイクロンで捕集され排出されるサイクロン灰、バグフィルタで捕集され排出されるバグフィルタ灰がそれぞれコンベヤにて集合され混合灰として排出される。

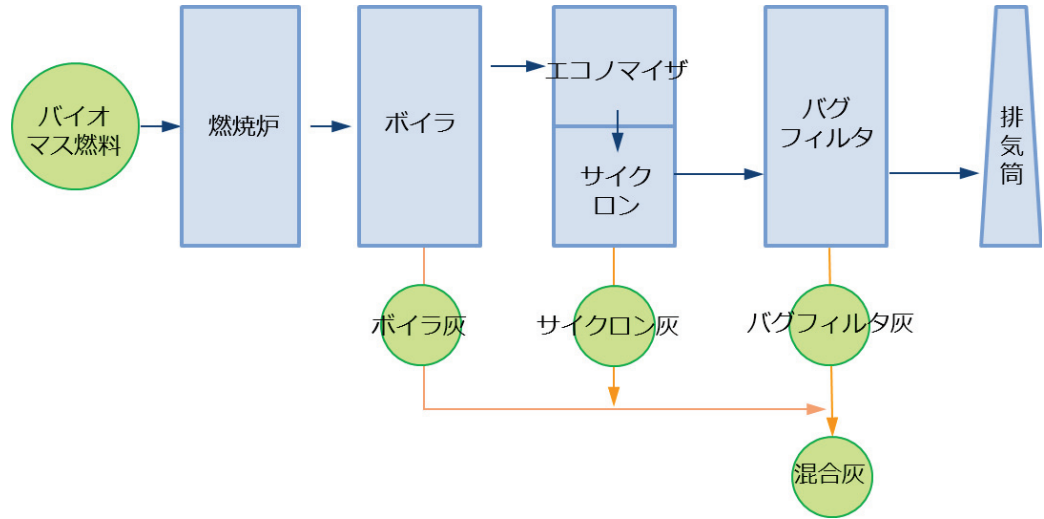


図 4-2 木質バイオマスボイラ発電プラントの代表的なプロセスフロー

各プラントの木質バイオマス燃料は、燃料ヤードから燃料種ごとにサンプリングを行い、組成分析を実施した。なお、木質バイオマス燃料(主成分)の分析方法を表 4-2 に示す(Na_2O 、 CaO 、 MgO 成分以外の分析方法は、第 2 章 2.4 節に記載)。また、木質バイオマス燃料(重金属類)の分析方法を表 4-3 に示す。

表 4-2 木質バイオマス燃料(主成分)の分析方法

項目	分析方法
ナトリウム(Na_2O)	肥料等試験方法 ⁴⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC)に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液をフレイム光度法で測定した。(波長=589.0 nm、日立製作所 原子吸光光度計 170-50A)
カルシウム(CaO)	肥料等試験方法 ⁴⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC)に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。(サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View)。
マグネシウム(MgO)	肥料等試験方法 ⁴⁾ (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC)に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。(サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View)。

表 4-3 木質バイオマス燃料（重金属類）の分析方法

項目	分析方法
Cd	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。
Pb	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。
T-Cr	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料をアルカリ熔融で加熱分解し、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。
Cr(VI)	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料に純水を加えて 4 時間振とう。そのろ液をジフェニルカルバジド吸光光度法にて測定した。（日立製作所 吸光光度計 U-2900）。
Zn	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。
As	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料に硫酸＋硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、水素化物発生＋ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）
Se	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料に硫酸＋硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、水素化物発生＋ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）
T-Hg	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。水銀は試料に硝酸＋硫酸＋過マンガン酸カリウムを加えて還流分解。分解液中の水銀を水銀測定装置で測定した。（日本インスツルメンツ RA-4500）

燃焼灰は、上記混合灰のサンプリングを行い、組成分析を実施した。また、燃焼灰を実験室規模で分級し、粒径ごとに組成分析を実施した。なお、実験室規模の分級は、第 2 章 2.3 節記載のルーバー分級装置およびサイクロン分級装置を使用し、分級の条件も同様とした。

本章における燃焼灰は、特記なき場合は、この混合灰を示す。

なお、燃焼灰（主成分）の分析方法を表 4-4 に示す（ K_2O 成分および P_2O_5 成分の分析方法は、第 2 章 2.2 節および 2.4 節に記載）。また、燃焼灰（重金属類）の分析方法を表 4-5 に示す（Cr(VI)、Zn、Se 成分以外の分析方法は、第 2 章 2.5 節に記載）。

表 4-4 燃焼灰（主成分）の分析方法

項目	分析方法
全硫黄 (S)	JIS M8815（石灰 及びコークス灰の分析方法：三酸化硫黄の定量方法）を参考に実施。試料に塩酸を加えて加熱分解し、ろ過した試料を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。
全塩素 (Cl)	JIS A1154（硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法）に準拠。試料を希硝酸で煮沸抽出し、ろ過した試料を硝酸銀滴定法によって測定した。
T-C	炭素分は JIS Z7302-8(廃棄物固形化燃料—第 8 部：元素分析試験方法)に準拠。元素分析計（株ジェイ・サイエンス・ラボ CHN コーダー MT-700HCN）を用い、酸素を含むキャリアーガス中で試料を燃焼させ、生成する気体を触媒および還元剤を用いて、炭素として測定した。
SiO ₂	試料をアルカリ熔融で加熱分解し、ろ過した試料を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View） ※JIS M8815 の二酸化けい素の測定を参考に ICP 法で実施
Na ₂ O	肥料等試験方法 ⁴⁾ （独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC）に準拠。試料に硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、そのろ液をフレイム光度法で測定した。（波長=589.0 nm、日立製作所 原子吸光光度計 170-50A）
K ₂ O	肥料等試験方法 ⁴⁾ （独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC）に準拠。試料に硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、そのろ液をフレイム光度法で測定した。（波長=766.5 nm、株日立製作所 原子吸光光度計 170-50A）
CaO	肥料等試験方法 ⁴⁾ （独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC）に準拠。試料に硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、ろ過した試料を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック株 ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）
MgO	肥料等試験方法 ⁴⁾ （独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：FAMIC）に準拠。試料に硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、ろ過した試料を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック株 ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）

表 4-5 燃焼灰（重金属類）の分析方法

項目	分析方法
Cr(VI)	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料に純水を加えて 4 時間振とう。そのろ液をジフェニルカルバジド吸光光度法にて測定した。（日立製作所 吸光光度計 U-2900）。
Zn	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料を硝酸＋過塩素酸で加熱分解した後、そのろ液を ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。
Se	底質調査法 ⁵⁾ （環境省）に準拠。試料に硫酸＋硝酸＋過塩素酸を加えて加熱分解し、水素化物発生＋ICP-AES 法で測定した。（サーモフィッシャーサイエンティフィック ICP 発光分析装置 iCAP 7400 Duo View）。

4.2.3 実験結果および考察

4.2.3.1 燃料の性状分析結果

各プラントでサンプリングした燃料の分析結果（主成分）を表 4-6 に示す。

表 4-6 各プラントの燃料性状（主成分）

項目		Aプラント			Bプラント			Cプラント		Dプラント		Eプラント		
		ストーカ式			ストーカ式			流動層式		流動層式		ストーカ式		
燃料		未利用 枝葉多	未利用 チップ状	建築 廃材	未利用 枝葉多	未利用 チップ状	PKS	建築 廃材	一般材 枝葉多	未利用 切削 チップ	未利用 ハンマ 破砕	未利用	オガ	PKS
燃焼比率		15%	15%	70%	40%	40%	20%	65%	35%	50%	50%	60%	20%	20%
水分	wt%	39.1	46.2	16.1	37.8	39	14.4	23.3	42.7	37.1	49.4	38	43.3	30.2
灰分	wt%-dry	9.6	0.7	1.2	3.6	0.6	1.6	5.3	12.1	0.47	4.7	0.55	0.45	1.98
全硫黄 (S)	wt%-dry	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
全塩素(Cl)	wt%-dry	<0.05	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
全リン(P)	wt%-dry	0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.06	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.02
Na ₂ O	mg/kg-dry	100	<100	2,000	<100	<100	100	900	600	<100	<100	<100	<100	200
K ₂ O	mg/kg-dry	2,600	1,400	1,200	1,800	800	1,300	1,600	4,900	1,000	2,600	1200	1400	900
CaO	mg/kg-dry	7,100	2,600	3,400	4,600	2,600	3,900	4,900	12,000	900	4,900	3100	1800	3800
MgO	mg/kg-dry	1,800	400	500	800	300	500	1,000	1,800	200	700	300	300	400
P ₂ O ₅	mg/kg-dry	700	100	200	400	200	600	300	1,300	<100	800	200	<100	500

肥料成分である K₂O は、800～4,900 mg/kg と種類による顕著な傾向は見られないが、枝葉の多く含んだ燃料中の K₂O 成分（A プラントの枝葉を多く含んだ未利用材：2,600 mg/kg、B プラントの枝葉を多く含んだ未利用材：1,800 mg/kg、C 施設の枝葉を多く含んだ一般木材：4,900 mg/kg）は、比較的濃度が高く全体の平均値（1,746 mg/kg）を超えている。K₂O と同様に肥料成分である P₂O₅は、100 以下～1,300 mg/kg と種類による傾向は見られず、K₂O と比べても低濃度であった。

灰分については、K₂O 成分と同様に枝葉を多く含んだ燃料中の灰分（A プラントの枝葉を多く含んだ未利用材：9.6%、B プラントの枝葉を多く含んだ未利用材：3.6%、C プラントの枝葉を多く含んだ一般木材：12.1%）が高い傾向を示した。

水分については、建築廃材は 25%以下、未利用材は 35%以上で最大約 50%程度であるが、燃料の保管場所（屋外または屋内）などに左右されられると考えられる。

各プラントでサンプリングした燃料の分析結果（重金属類）を表 4-7 に示す。

表 4-7 各プラントの燃料性状（重金属類）

項目		Aプラント			Bプラント			Cプラント		Dプラント		Eプラント		
		ストーカ式			ストーカ式			流動層式		流動層式		ストーカ式		
燃料		未利用 枝葉多	未利用 チップ状	建築 廃材	未利用 枝葉多	未利用 チップ状	PKS	建築 廃材	一般材 枝葉多	未利用 切削 チップ	未利用 ハンマ 破碎	未利用	オガ	PKS
燃焼比率		15%	15%	70%	40%	40%	20%	65%	35%	50%	50%	60%	20%	20%
Cd	mg/kg-dry	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	mg/kg-dry	3	<1	5	2	<1	2	6	6	<1	<1	<1	<1	<1
T-Cr	mg/kg-dry	3	<1	1	1	<1	1	3	2	<1	<1	<1	<1	2
Cr(VI)	mg/kg-dry	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
Zn	mg/kg-dry	24	8	21	14	8	7	64	67	3	12	5	6	9
As	mg/kg-dry	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	3	<1	<1	<1	<1	2
Se	mg/kg-dry	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
T-Hg	mg/kg-dry	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	<0.01	0.05	0.05	0.01	0.03	0.01	0.01	<0.01

燃料中に含まれる Cd、T-Cr、Cr(VI)、As、Se、T-Hg については、燃料種の違いによる傾向が見られなかった。一方、Pb、Zn については、枝葉を多く含んだ燃料や建築廃材中に多く含まれており、特に Zn は重金属類の中で最も高濃度で含有していた。

4.2.3.2 燃焼灰の性状分析結果

各プラントでサンプリングした燃焼灰の分析結果（主成分）を表 4-8 に示す。

B プラントのみサンプリングの都合により混合灰ではなくバグフィルタ灰である。

表 4-8 各プラントの燃焼灰性状（主成分）

項目		Aプラント	Bプラント	Cプラント	Dプラント	Eプラント	Fプラント
		ストーカ式	ストーカ式	流動層式	流動層式	ストーカ式	ストーカ式
燃料		建築廃材 一般木材	未利用材 PKS	建築廃材 一般木材	未利用材	未利用材 一般木材 PKS	建築廃材 一般木材
全硫黄 (S)	wt%-dry	1.6	4.5	0.9	2.1	5.9	3.3
全塩素(Cl)	wt%-dry	2.0	4.4	0.5	0.7	4.3	6.1
T-C	wt%-dry	12.6	8.8	1.0	4.8	9.3	14.0
SiO ₂	wt%-dry	31	12	45	14	7.4	17
Na ₂ O	%-dry	2.2	0.8	1.0	0.8	0.5	4.1
K ₂ O	%-dry	4.7	15	2.6	22	14	8.4
CaO	%-dry	13	26	14	18	23	22
MgO	%-dry	2.3	3.5	2.2	4.2	2.5	3.4
P ₂ O ₅	%-dry	1.1	2.7	1.0	1.5	1.9	1.9

燃料中の未利用材燃焼比率が高い B、D、E プラントでは、K₂O が 15、22、14%と比較的高濃度で含有しており、D プラントについては、化成肥料の原料として利用可能な燃焼灰中の濃度の 20%以上を満足していた。一方、燃料中の建築廃材燃焼比率が高い A、C、F プラントでは、K₂O が 4.7、2.6、8.4%と未利用材を燃料としているプラントと比べ、低濃度であった。その他の成分については、燃料種による特長的な傾向が見られなかった。

また、ストーカ式と流動層式の燃焼方式の違いについても、特徴的な差異は見られなかった。このことは第 2 章 2.4 節に記載したように、燃料成分の依存度が高いためと推測される。

各プラントでサンプリングした燃焼灰の分析結果（重金属類）を表 4-9 に示す。

表 4-9 各プラントの燃焼灰性状（重金属類）

項目		Aプラント	Bプラント	Cプラント	Dプラント	Eプラント	Fプラント
		ストーカ式	ストーカ式	流動層式	流動層式	ストーカ式	ストーカ式
燃料		建築廃材 一般木材	未利用材 PKS	建築廃材 一般木材	未利用材	未利用材 一般木材 PKS	建築廃材 一般木材
Cd	mg/kg-dry	3	5	4	4	2	36
Pb	mg/kg-dry	80	44	110	32	33	770
T-Cr	mg/kg-dry	110	40	15	38	30	1500
Cr(VI)	mg/kg-dry	22	17	4	16	10	100
Zn	mg/kg-dry	550	500	700	340	400	8900
As	mg/kg-dry	86	35	26	6	38	360
Se	mg/kg-dry	2	6	2	2	2	6
T-Hg	mg/kg-dry	2.2	1.9	4.9	0.02	0.08	38

建築廃材を主に燃料としている F プラントの重金属類濃度が最も高く、建築廃材を含まない B、D、E プラントと比較すると、Cd、Pb、T-Cr、Cr(VI)、Zn、As がそれぞれ 7～18 倍、17～24 倍、38～50 倍、6～10 倍、18～26 倍、9～60 倍の高い濃度であった。特に T-Hg については、20～1,900 倍の高い濃度であった。また、燃料中の建築廃材燃焼比率が高い A プラントでは Pb、T-Cr、Cr(VI)、Zn、As、T-Hg がそれぞれ 80、110、22、550、86、2.2 mg/kg、C プラントでも Pb、Zn、T-Hg がそれぞれ 110、700、4.9 mg/kg と建築廃材を含まない B、D、E プラントと比べると高い値であった。

全体的にみて、建築廃材を燃料としているプラントの重金属類が高い傾向を示したが、建築廃材を燃料としていない B プラントの T-Hg など一部で高い数値も見られた。B プラントは、集合灰ではなくバグフィルタ灰であるため、集合灰より粒子径が小さい。カリウム成分と同様、燃焼灰の粒子径が小さくなるほど T-Hg 濃度が高くなっていることが影響していると考えられる。各成分の粒子径依存性については、次節以降で確認している。

4.2.3.3 燃焼灰の各含有成分（主成分）の粒子径依存性

各プラントでサンプリングした燃焼灰を実験室規模で分級し、粒子径ごとに組成分析（主成分）を実施し、燃焼灰の中位径と各成分の濃度との関係をグラフ化した。なお、図の横軸に示す粒子径は分級したサンプルの中位径であり、範囲の広いデータのため対数目盛とした。また、粒子径と各成分の関係の傾向を示すラインを追記している。（図中‘+’のプロットは、分級前の燃焼灰中位径とその濃度を示す。）

各プラント（A～F）の燃焼灰中位径とカリウム(K_2O)濃度の関係を図 4-3 に示す。

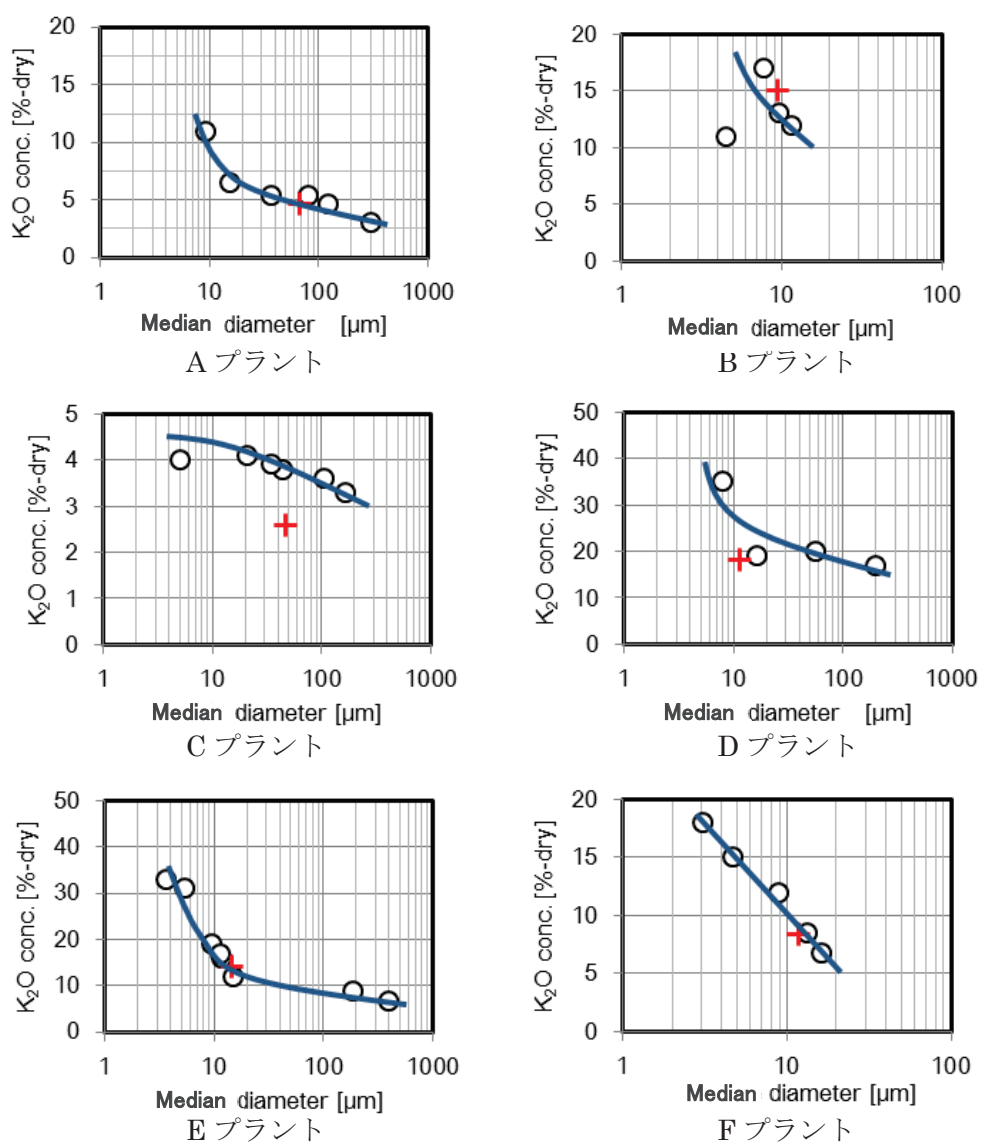


図 4-3 各プラントの燃焼灰中位径とカリウム濃度の関係

A～Fのすべてのプラントにおいて、粒子径が小さくなるにつれてカリウム濃度が高くなる傾向が見られた。また、分級前の焼却灰中のカリウム濃度が低いプラント（特に C プラント）は、粒子径が小さくなるにつれてカリウム濃度が高くなるものの、小粒子径側の濃度も低い（C プラントでは 4～5%-dry と他のプラントと比較すると低い）結果となった。この原因については、本章 4.4 節「燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響について」で報告する。

次に、各プラント（A～F）の燃焼灰中位径とリン(P_2O_5)濃度の関係を図 4-4 に示す。

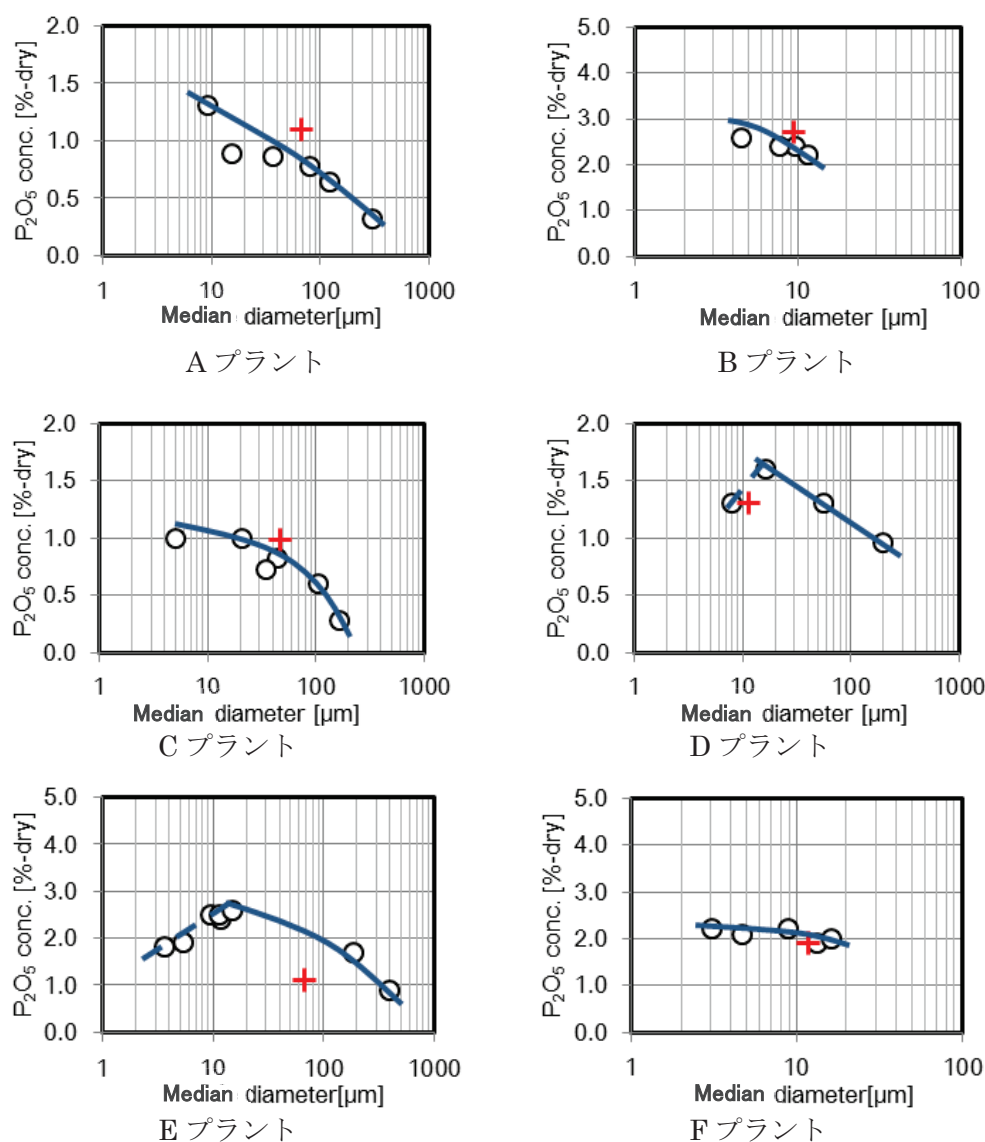


図 4-4 各プラントの燃焼灰中位径とリン濃度の関係

A、C～E プラントで 500 μm 程度から 10 μm 程度までにおいて、粒子径が小さくなるにつれてリン濃度が高くなる傾向が見られた。B プラントはバグフィルタ灰で粒子径範囲が狭いが 5～10 μm で同様の傾向が見られた。また、D、E プラントは 10 μm 以下の粒径において、粒子径が小さくなるにつれて濃度が低くなる傾向が見られた。

リンは、カリウムと同様に肥料成分であるが、燃焼灰中の含有量は最大でも 3%程度（B プラント）までとカリウム濃度に比べると低濃度であり、化成肥料の原料として利用可能な濃度の 1/10 程度であった。

次に、各プラント（A～F）の燃焼灰中位径と塩素濃度(Cl)の関係を図 4-5 に示す。

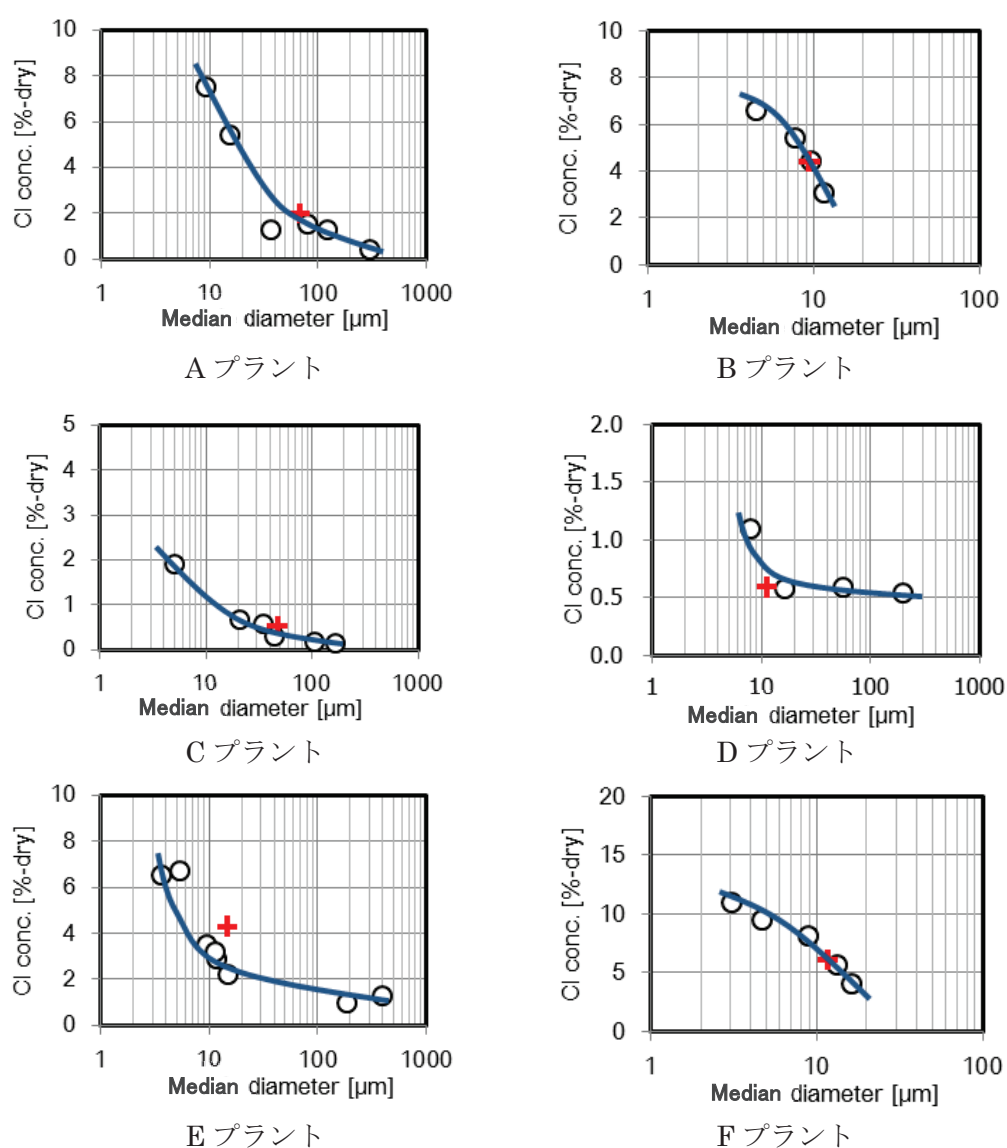


図 4-5 各プラントの燃焼灰中位径と塩素濃度の関係

A～F のすべてのプラントで、粒子径が小さくなるにつれて塩素濃度が高くなる傾向が見られた。すなわち小粒子径側に塩化物形態の物質が多く存在していることが示唆された。

次に、各プラント（A～F）の燃焼灰中位径とナトリウム(Na_2O)濃度の関係を図 4-6 に示す。

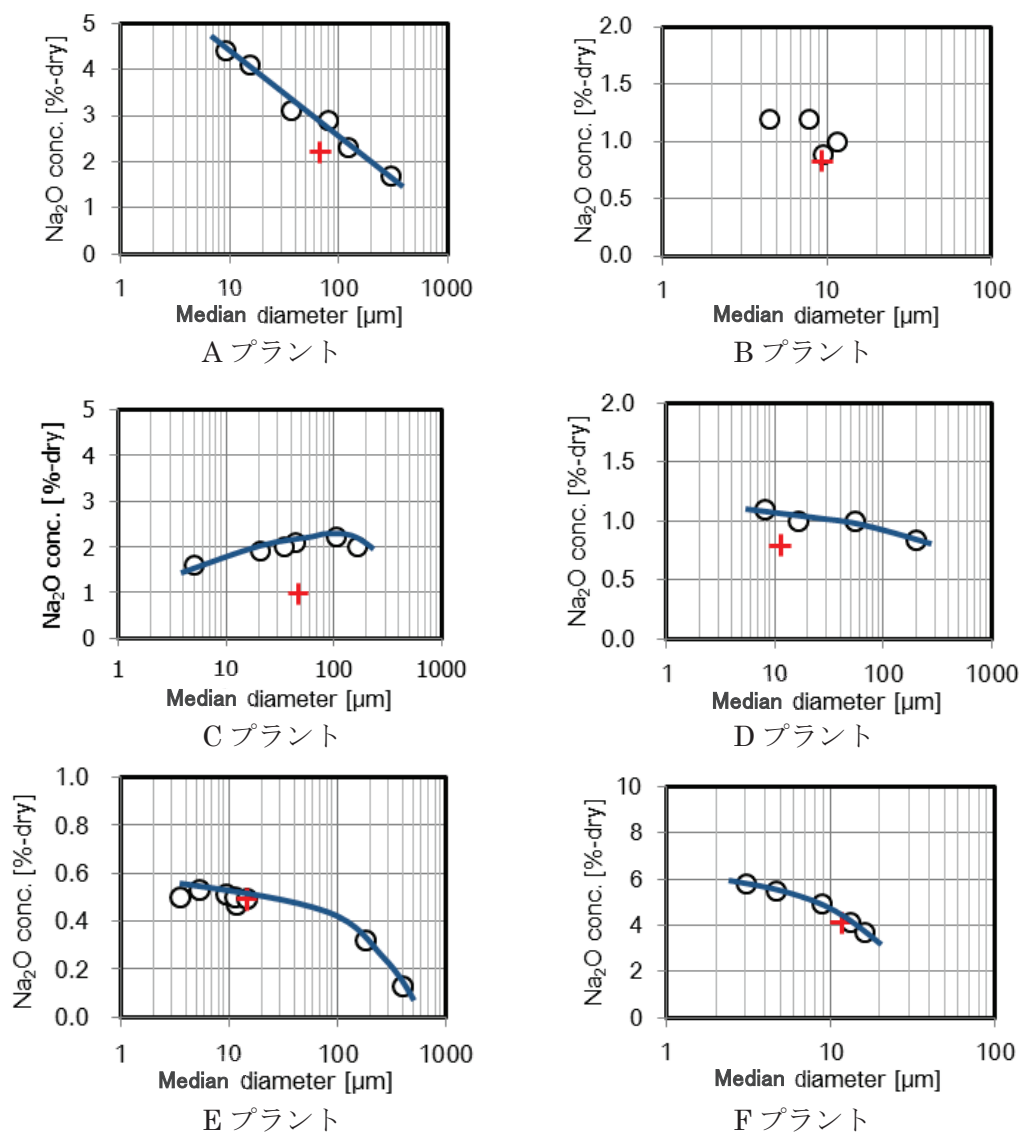


図 4-6 各プラントの燃焼灰中位径とナトリウム濃度の関係

A、D、E、F プラントで、粒子径が小さくなるにつれてナトリウム濃度が高くなる傾向が見られた。B、C プラントでは粒子径依存性が見られなかった。(B プラントのみバグフィルター灰であり、原灰自体の粒子径が小さいため、粒子径依存性の傾向が見られなかった。)

以上より、燃焼灰中のカリウム、リンおよび塩素濃度は、粒子径依存性があり、粒子径が小さくなるほど増加（リン濃度は 10 μm 程度まで）することがわかった。一方、ナトリウム濃度の粒子径依存性は一様性がなく、プラントによりばらつきが見られた。

4.2.3.4 燃焼灰の各含有成分（重金属類）の粒子径依存性

各プラントでサンプリングした燃焼灰を実験室規模で分級し、粒子径ごとに組成分析（重金属類）を実施し、前節と同様にグラフ化した。

各プラント（A～F）の燃焼灰中位径とカドミウム(Cd)濃度の関係を図 4-7 に示す。

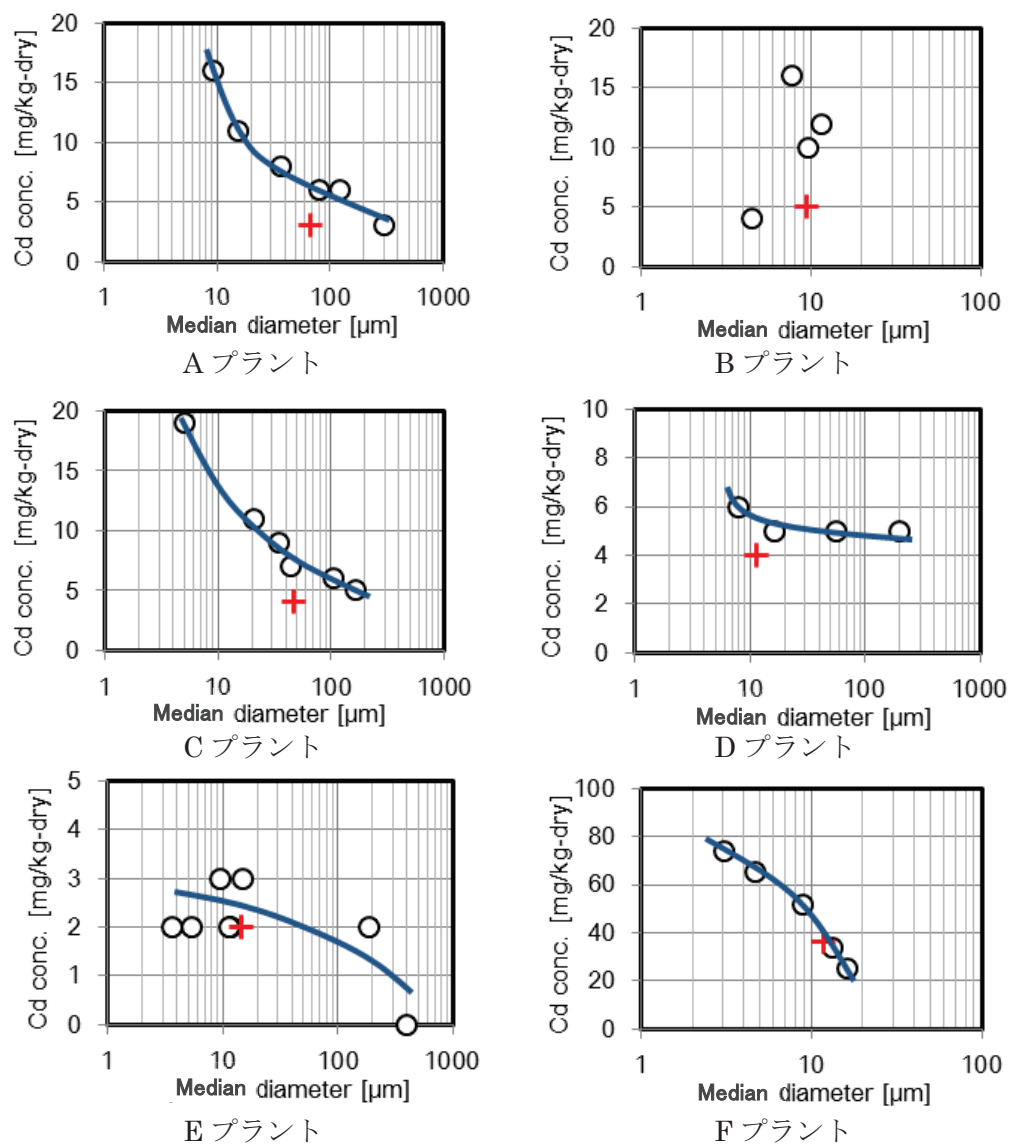


図 4-7 各プラントの燃焼灰中位径とカドミウム濃度の関係

B プラントを除くすべての施設で、粒子径が小さくなるにつれてカドミウム濃度が高くなる傾向が見られた。(B プラントのみバグフィルタ灰であり、原灰自体の粒子径が小さいため、粒子径依存性の傾向が見られなかった。) また、建築廃材を主燃料としている F プラントのカドミウム濃度が他施設に比べ高濃度であった。

次に、各プラント (A～F) の燃焼灰中位径と鉛(Pb)濃度の関係を図 4-8 に示す。

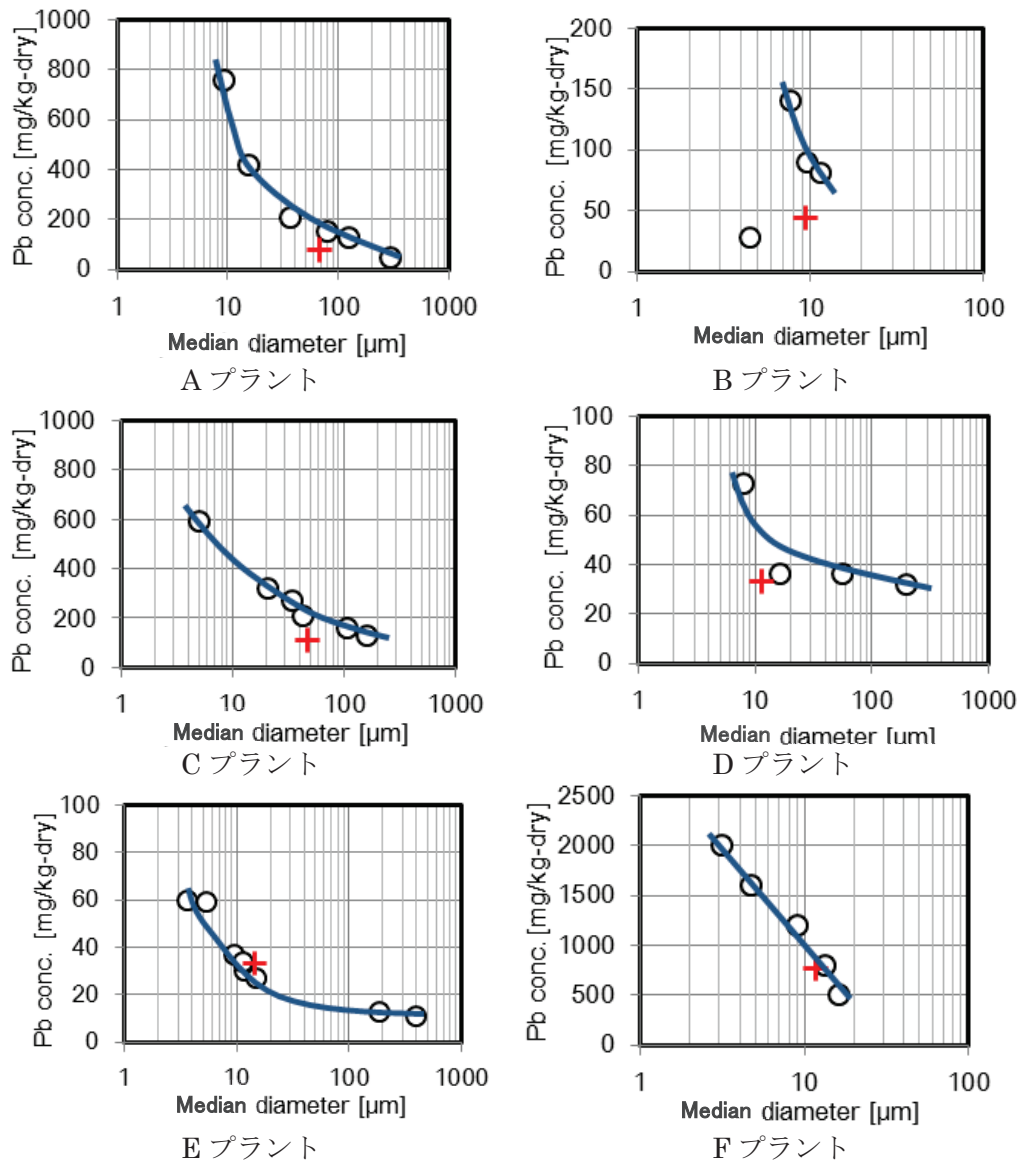


図 4-8 各プラントの燃焼灰中位径と鉛濃度の関係

A～F のすべてのプラントで、粒子径が小さくなるにつれて鉛濃度が高くなる傾向が見られた。また、建築廃材を燃料としている A、C、F プラントの鉛濃度が数百～数千 mg/kg-dry と高濃度であった。

次に、各プラント（A～F）の燃焼灰中位径とクロム(T-Cr)濃度の関係を図 4-9 に示す。

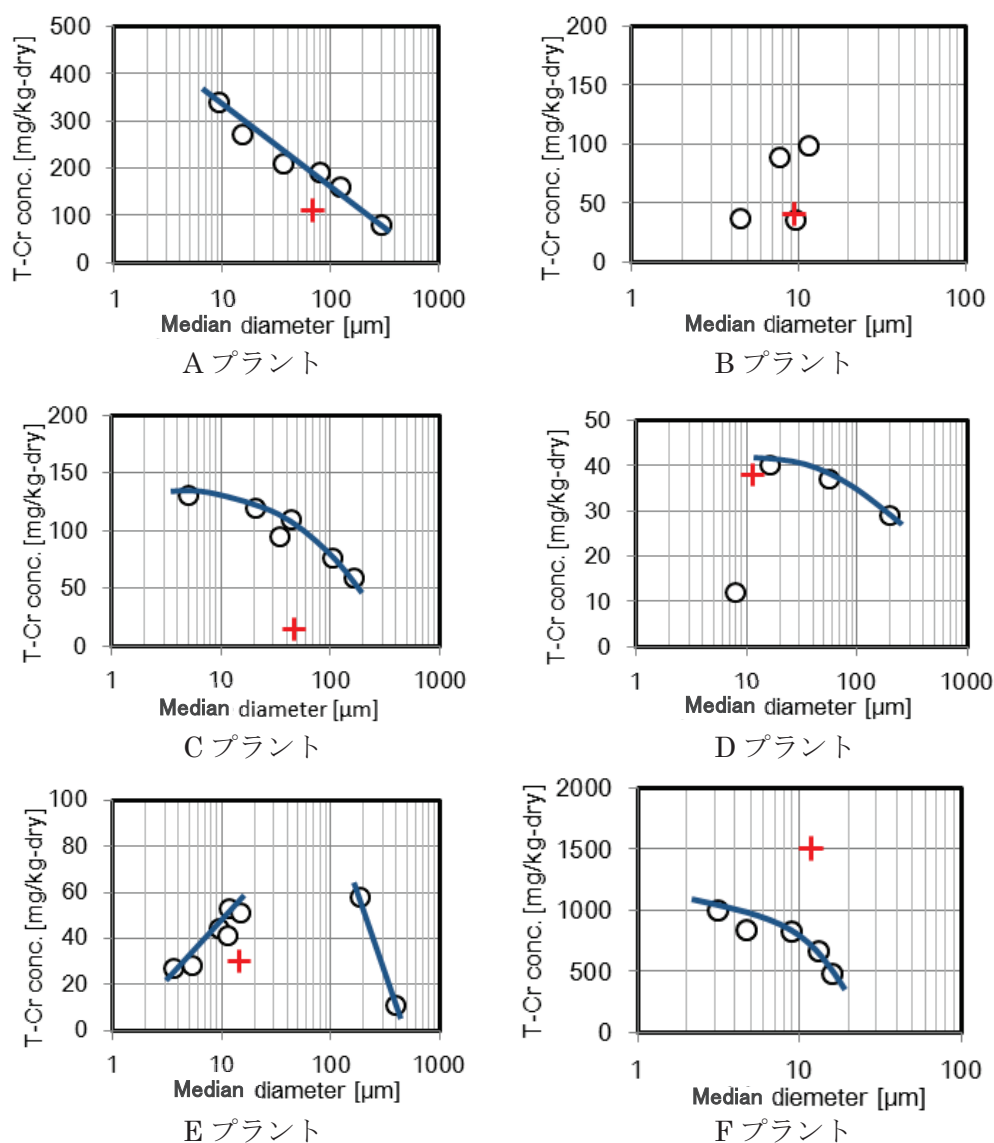


図 4-9 各プラントの燃焼灰中位径とクロム濃度の関係

B、E プラントを除くすべてのプラントで、粒子径が小さくなるにつれてクロム濃度が高くなる傾向が見られた。(B プラントのみバグフィルタ灰であり、原灰自体の粒子径が小さいため、粒子径依存性の傾向が見られなかった。) また、建築廃材を燃料としている A、C、F プラントのクロム濃度が高く特に建築廃材を主燃料としている F プラントが 1,000 mg/kg-dry 程度の高濃度であった。

次に、各プラント（A～F）の燃焼灰中位径と亜鉛（Zn）濃度の関係を図 4-10 に示す。

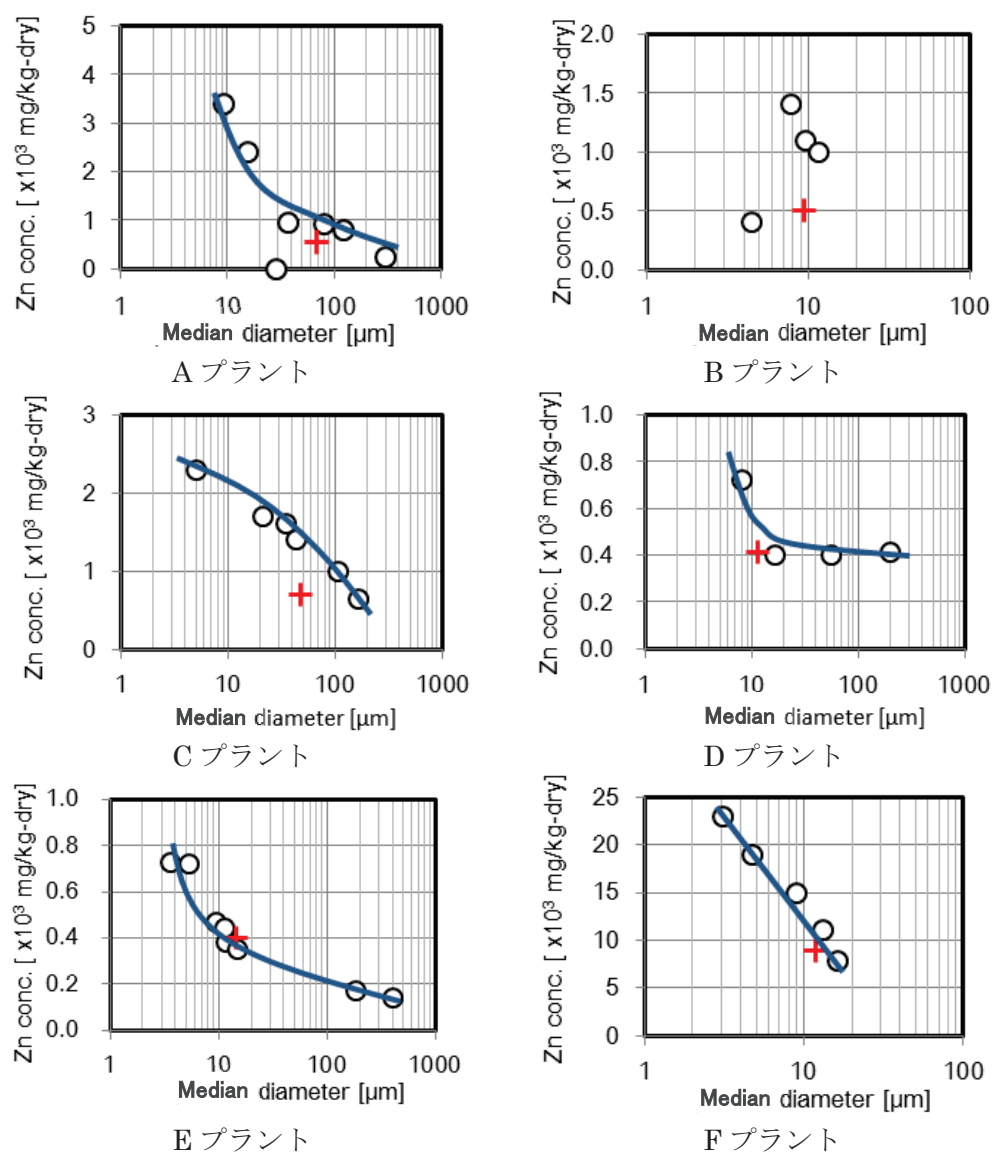


図 4-10 各プラントの燃焼灰中位径と亜鉛濃度の関係

B プラントを除くすべてのプラントで、粒径が小さくなるにつれて亜鉛濃度が高く傾向が見られた。（B プラントのみバグフィルタ灰であり、原灰自体の粒子径が小さいため、粒子径依存性の傾向が見られなかった。）また、建築廃材を燃料としている A、C、F プラントの亜鉛濃度が高く特に建築廃材を主燃料としている F プラントが数万 mg/kg-dry 程度の高濃度であった。

各プラント（A～F）の燃焼灰中位径とひ素(As)濃度の関係を図 4-11 に示す。

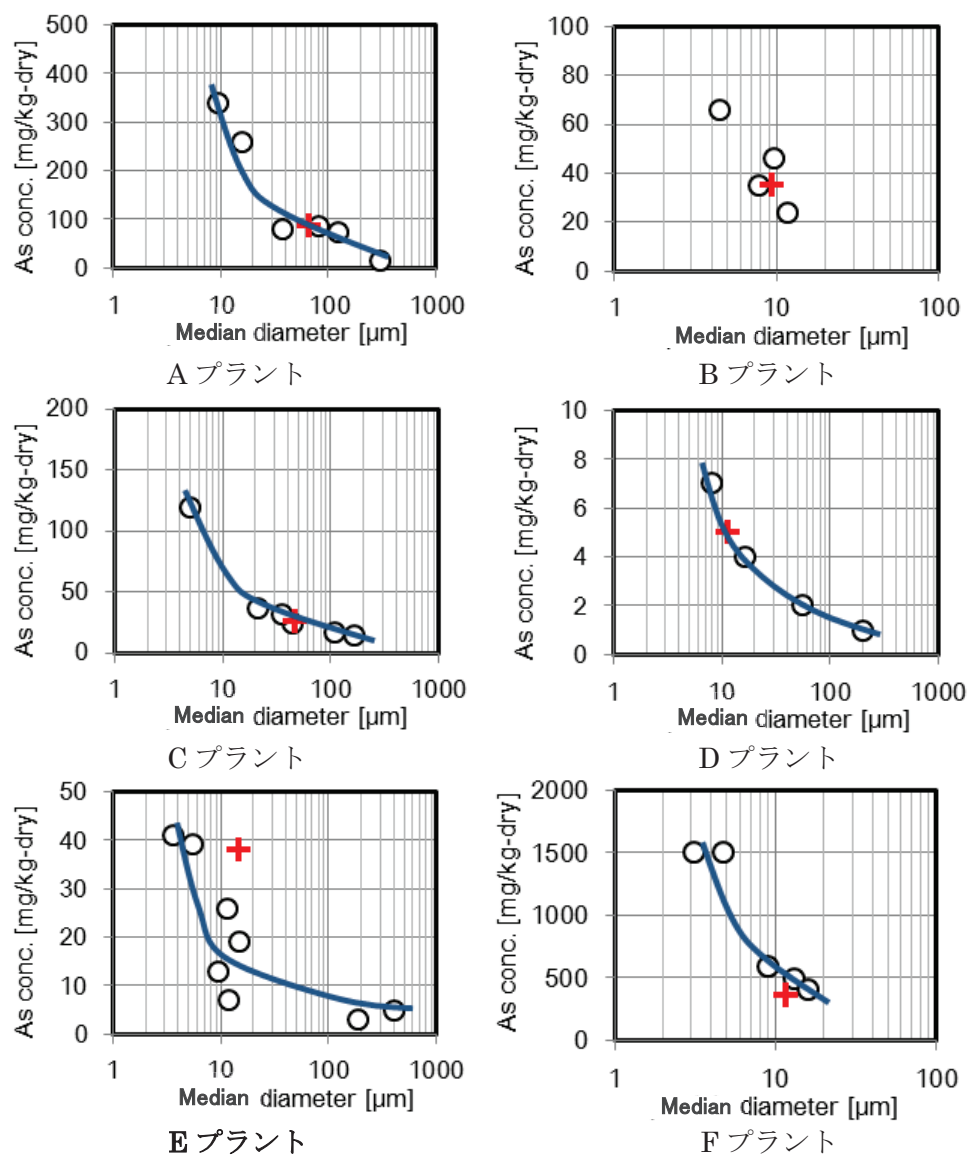


図 4-11 各プラントの燃焼灰中位径とひ素濃度の関係

A～F のすべてのプラントで、粒径が小さくなるにつれてひ素濃度が高くなる傾向が見られた。また、建築廃材を燃料としている A、C、F プラントのひ素濃度が高く特に建築廃材を主燃料としている F プラントが千数百 mg/kg-dry 程度の高濃度であった。

次に、各プラント（A～F）の燃焼灰中位径と水銀(Hg)濃度の関係を図 4-12 に示す。

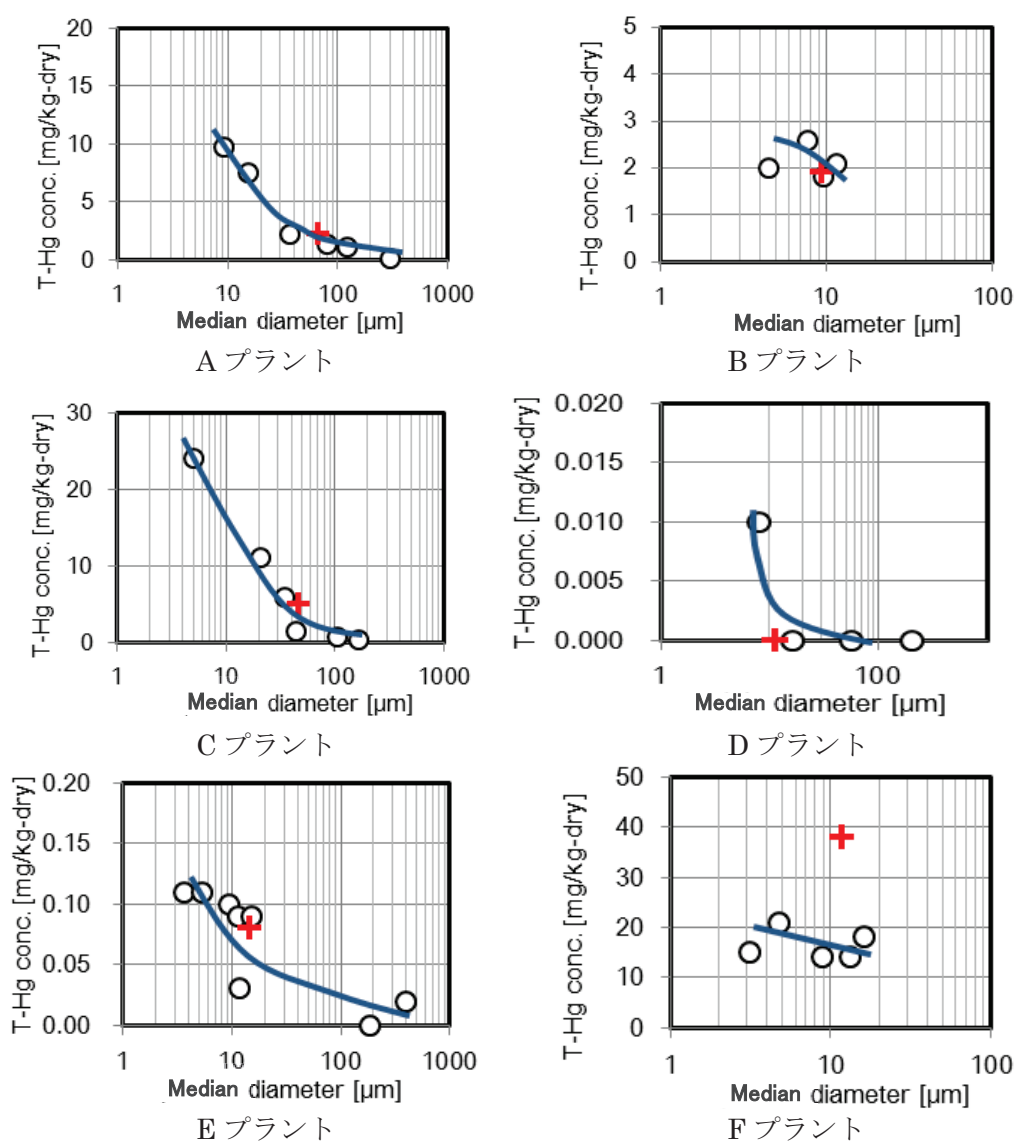


図 4-12 各プラントの燃焼灰中位径と水銀濃度の関係

A～Fのすべてのプラントで、粒径が小さくなるにつれて水銀濃度が高くなる傾向が見られた。また、建築廃材を燃料としている A、C、F プラントの水銀濃度が数十 mg/kg-dry と高濃度であった。

以上より、燃焼灰中のカドミウム、鉛、亜鉛、ひ素、水銀濃度は、粒子径依存性があり、粒径が小さくなるほど増加することがわかった。一方、クロム濃度の粒子径依存性に一様性がなく、プラントによりばらつきが見られた。肥料の有効成分であるカリウムと同様に有害成分である重金属類も粒子径の小さな燃焼灰に多く含まれる傾向があることがわかった。

た。

4.2.3.5 肥料原料としての木質バイオマス燃焼灰の評価

肥料の有効成分であるカリウムは、粒子径の小さな燃焼灰に多く含まれるが、有害成分である重金属類も同様の粒子径依存性を示す傾向があることが分かった。木質バイオマス燃焼灰が「化成肥料」の原料に利用可能かどうかを確認するため、「化成肥料」の公定規格値との比較を行った。

第1章にも記載しているが、「化成肥料」の公定規格に定められている「含有を許される有害成分の最大量(%)」は窒素、りん酸又は加里のそれぞれ最も大きい主成分量の合計量の含有量 1.0%につき、含有を許される有害成分の最大量(%)が規定されている。

(化成肥料の公定規格値については、第1章 1.2.4 節を参照。)

木質バイオマス燃焼灰中に化成肥料成分として公定規格に定められているリン成分、カリウム成分が含有しているが、前節に記載の如くリン成分含有量はカリウム成分と比較し少ない。したがって、上表の含有を許される有害成分の最大量は、木質バイオマス燃焼灰中の最も大きい主成分中の加里 (K_2O) 含有量 1.0%につき規定されることになる。

前節で得られた木質バイオマス燃焼灰の分級処理灰中のカリウム濃度と各重金属類濃度の関係をグラフ化し、化成肥料の公定規格で定められている「含有を許される有害成分の最大量」との関係を検討した。

図 4-13～4-17 にカリウム濃度と各重金属類濃度（ひ素、カドミウム、クロム、水銀、鉛）の関係を示す。図中に示す公定規格値のラインは、木質バイオマス燃焼灰中に含まれるカリウム (K_2O) 含有量 1.0%につき許容される各重金属類成分の最大量を示し、各重金属類濃度のプロットが公定規格値のラインより下であれば化成肥料の公定規格値を満足していることになる。

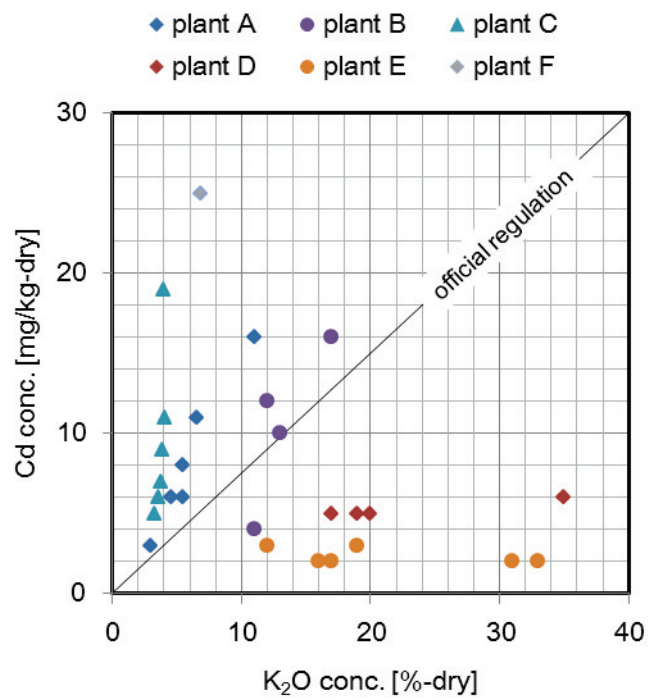


図 4-13 カリウム濃度とカドミウム濃度の関係（化成肥料の公定規格値との比較）

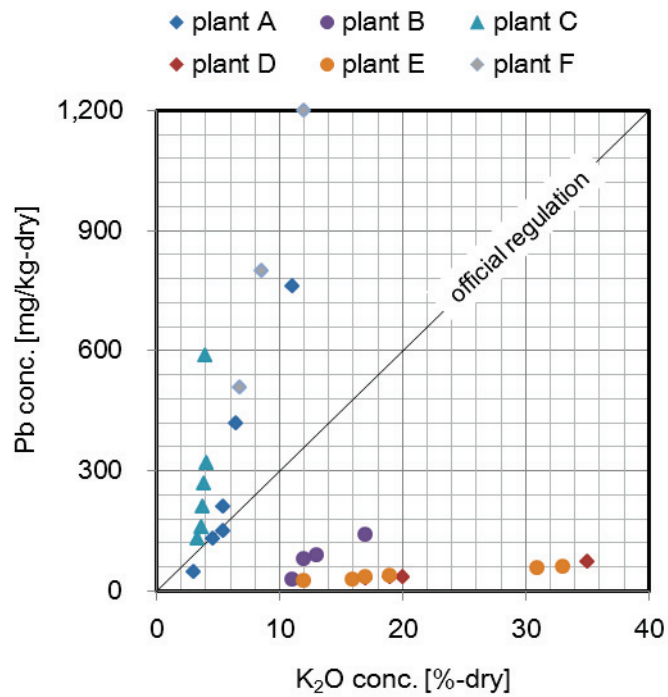


図 4-14 カリウム濃度と鉛濃度の関係（化成肥料の公定規格値との比較）

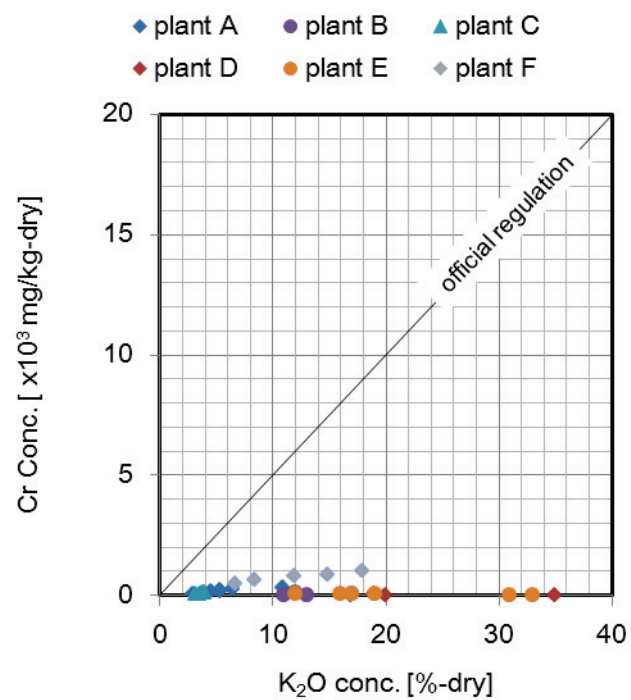


図 4-15 カリウム濃度とクロム濃度の関係（化成肥料の公定規格値との比較）

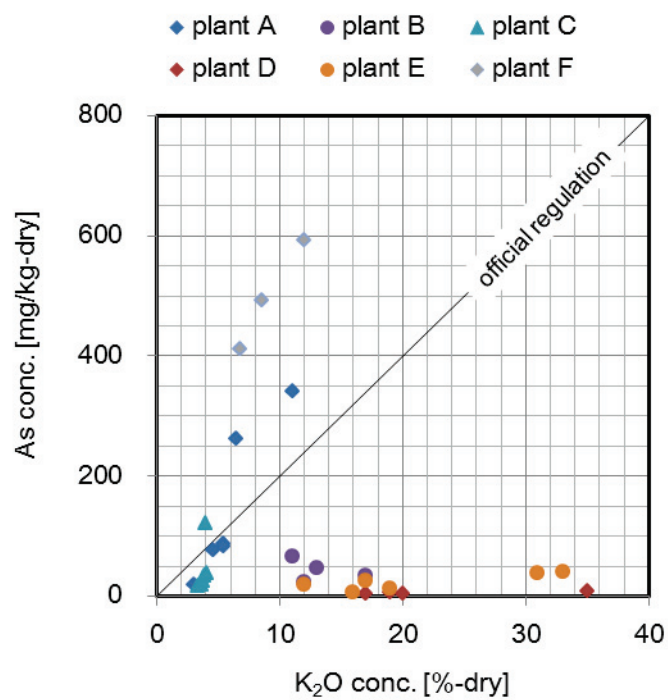


図 4-16 カリウム濃度とひ素濃度の関係（化成肥料の公定規格値との比較）

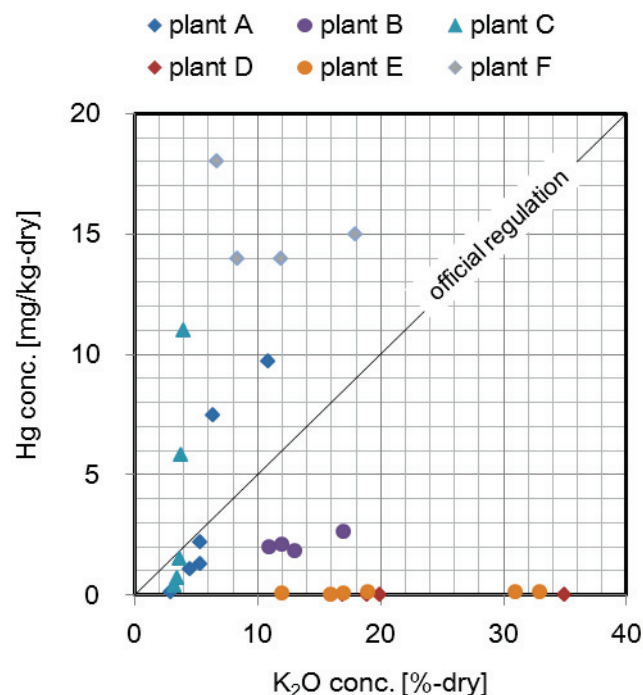


図 4-17 カリウム濃度と水銀濃度の関係（化成肥料の公定規格値との比較）

未利用材や製材端材を燃料としている D、E プラントは、すべてのサンプルで公定規格を満足した。一方、建築廃材を燃料としている A、C、F プラントは、ひ素、カドミウム、水銀、鉛で公定規格値を超過しているサンプルがあった。B プラントは建築廃材の燃料を含まない未利用材と PKS の混焼にもかかわらず、カドミウムが公定規格を超過しているサンプルがあった。このことは、前節の図 4-3「各プラントの燃焼灰中位径とカリウム濃度の関係」および図 4-7「各プラントの燃焼灰中位径とカドミウム濃度の関係」から分かるように、B プラントのみバグフィルタ灰であり、原灰自体の粒子径が小さいため、カドミウム濃度の粒子径依存性の傾向が見られず、カリウム(K₂O)濃度の比較的低い 12～17%前後の 10 μm 付近でカドミウム濃度のばらつきが大きく 10～16 mg/kg-dry を示したため僅かに公定規格値を超過したと考えられる。カリウム濃度は、10 μm 以下の粒子径範囲では強い粒子径依存性を有することがわかっているため、化成肥料の原料として利用可能なカリウム(K₂O)濃度 20%の燃焼灰粒子径付近では公定規格を満足する可能性が高いと考えられる。

未利用材や一般木材を燃料としているプラントは、カリウム成分を多く含有している微粉側を分離することでカリウムを高濃度で分離濃縮が可能であり、重金属類についても「化成肥料」の公定規格を満足する燃焼灰が得られ、化成肥料の原料として使用可能であることがわかった。一方、建築廃材を燃料としているプラントの燃焼灰は、カリウムを多く含

む微粉側を分離すると重金属類も高濃度で分離され、肥料の公定規格を超過する場合があった。

燃焼方式、燃料種、施設規模の異なる様々なプラントを検討した結果、木質バイオマス燃焼灰の含有成分およびその濃度の粒子径依存性については、第 2 章 2.4 節で検討した結果と同様に燃焼方式による差は見られなかった。また、施設規模による差も見られず、木質バイオマス燃焼灰の含有成分の濃度は、燃料種の違いによるものであると判明した。

4.3 プラント規模での木質バイオマスボイラ燃焼灰成分分離システムの実証

4.3.1 目的

4.2 節で記載のように様々な木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰は、小粒子径の燃焼灰を選択的に回収することでカリウムを高濃度で分離濃縮できることが確認できた。また、重金属類についても「化成肥料」の公定規格を満足する燃焼灰が得られ、化成肥料の原料として使用可能であることがわかった。本節では、実用規模での木質バイオマスボイラ発電プラント燃焼灰のカリウム成分分離が、実験室規模で得られた分級実験結果と同等の成分分離性能を有するかを確認することを目的とし、燃焼灰の成分分離システムの開発・実証を行った。

4.3.2 実験方法

実際に稼働中の木質バイオマスボイラ発電プラントに実証用成分分離設備を増設することで、燃焼灰の成分分離システムを構築した。

実証用成分分離設備を設置した木質バイオマスボイラ発電プラントの概要を表 4-10 に、設置場所、外観をそれぞれ図 4-18、図 4-19 に示す。

表 4-10 木質バイオマスボイラ発電プラントの概要

	実証対象プラント
実証場所	宮崎県日向市
実証プラント概要	木質バイオマスボイラ発電プラント（E プラント） 燃焼方式：ストーカ式燃焼炉 燃料：未利用材、一般木材、オガ粉、PKS など
発電出力	18,000 kW

実証用成分分離設備を設置したプラントは、ストーカ式燃焼炉を有した大型の木質バイオマスボイラ発電プラントである。建築廃材を含まない木質を燃料としている専焼ボイラ施設であり、排出される燃焼灰の有効利用が可能な施設である。なお、本プラントは、4.2 節で検討した E プラントである。



図 4-18 実証場所



図 4-19 木質バイオマスボイラ発電プラント

木質バイオマスボイラ発電プラントのフローを図 4-20 に示す。ストーカ燃焼炉を有した本プラントの燃焼灰は、主灰と飛灰に分離され排出される。主灰は、第 2 章 2.4 節の調査結果に示すように全燃焼灰の 10 数%程度であり、ほとんどが飛灰として回収される。本検討では、燃焼飛灰を対象とした。燃焼飛灰は、ボイラ下部から排出されるボイラ灰、サイクロンで捕集され排出されるサイクロン灰、バグフィルタで捕集され排出されるバグフィルタ灰がそれぞれコンベヤにて集合され混合灰として排出されている。

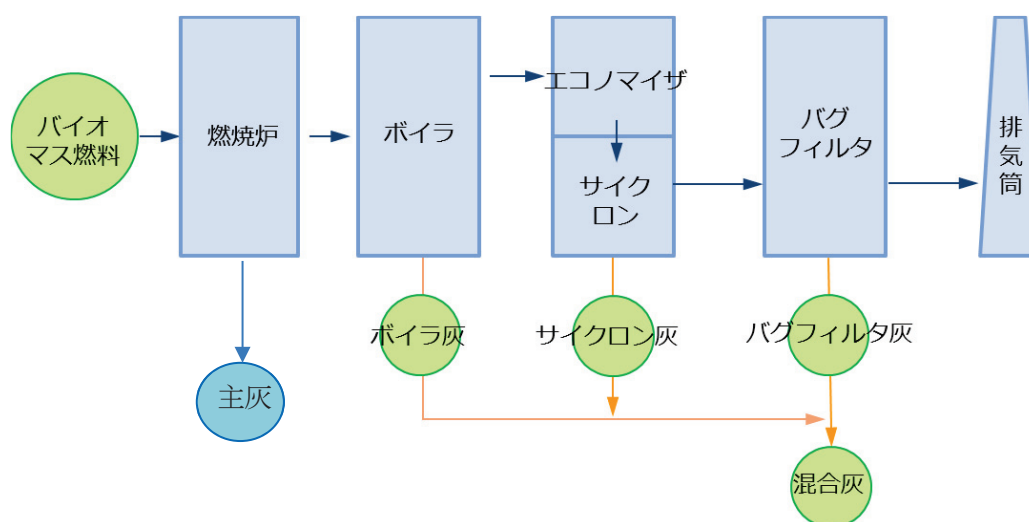


図 4-20 木質バイオマスボイラ発電プラント（E プラント）のフロー

実証実験は、この混合灰を実証用成分分離設備で分級し、各成分の粒子径依存性などの検討を行った。なお、燃焼灰の粒子径とカリウム濃度は、第2章2.2節、Pb、Cr、Hgについては第2章2.5節、Cl、Znについては本章4.2節記載の分析方法で測定した。

実証試験時の木質バイオマス燃料の混焼比率を表4-11に示す。

表4-11 実証試験時の木質バイオマス燃料の混焼比率

	チップ ^{※1} A	チップ ^{※2} B	PKS	乾燥材 [※]	製材材 [※]	杉バーク	米松バーク
混焼比[%]	50	10	20	10	3.3	3.3	3.3

※1：未利用材と一般木材の混合燃料、※2：未利用材と一般木材の混合燃料（wet 状態）

次に実証用成分分離設備のフローを図4-21に示す。

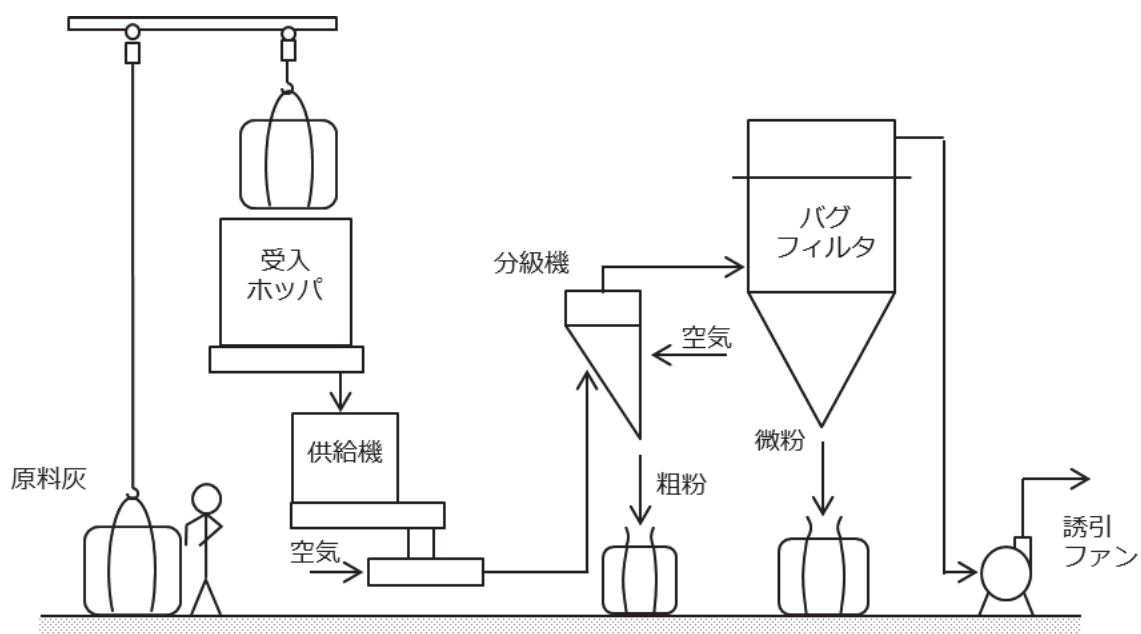


図4-21 実証用成分分離設備のフロー

図4-21に示すように、木質バイオマスボイラ発電プラントから排出される燃焼灰（混合灰）を受入ホッパに間欠投入し、貯留された燃焼灰は、供給機にて定量供給し、空気の気流に乗って分級機「機械式遠心分離分級機」に導かれ、微粉と粗粉に分級される。ここで、分級機構造を図4-22に示す。

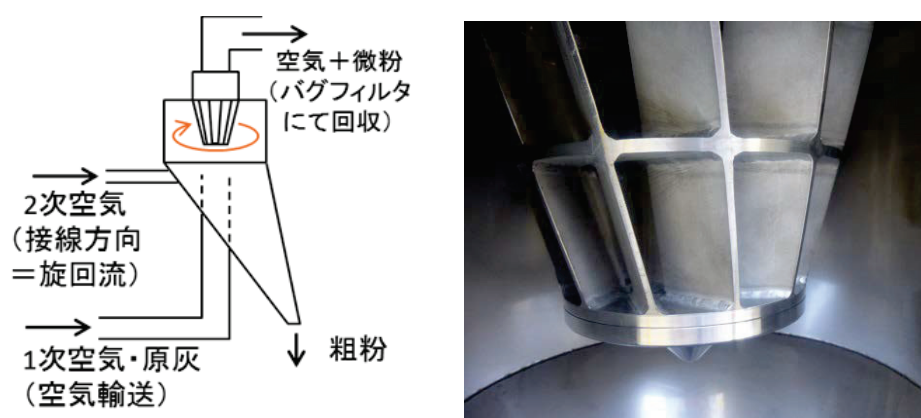


図 4-22 分級機構造（左：概念図、右：分級ロータ写真）

空気（1 次空気）の気流に乗った燃焼灰は、分級機下部から吸引され、分級ロータへ搬送される。粒子の空気抵抗力が、粒子の持つ遠心力より高い微粉は、分級ロータを通過し、分級機上部を経由してバグフィルタで回収される。一方、大きな遠心力を持つ粗粉は分級機ケーシングに沿って下降し、下部粗粉排出口から排出される。2 次空気は、下降してくる凝集粒子を分散させ、繰り返し分級を促進して分級性能を向上させる目的で使用される。

表 4-12 に実証用成分分離設備の主要機器仕様を示す。なお、本実証用成分分離設備は燃焼灰を 50 kg/h 以上分級できる能力を持ち、木質バイオマスボイラ発電プラントから排出される燃焼灰全量(計画値)を処理できる能力を有している。

表 4-12 実証用成分分離設備の主要機器仕様

装置名称	装置仕様	
受入ホッパ	形式	鋼板製円筒縦型
	有効容量	1 m ³
	切出装置	サークルフィーダ (1.5 kW)、ロータリーバルブ (0.4 kW)
供給機	形式	スクリーフィーダ
	供給量	最大 100 kg/h (インバータ制御: 0.4 kW)
	付属品	ホッパ: 0.25 m ³ 、ロータリーバルブ (0.4 kW)
分級機	形式	機械式遠心分離分級機
	材質	SUS304 (分級ロータ)
	分級能力	50 kg/h (at 0.3 kg/l) 以上
	分級仕様	D ₅₀ =5 μm 以下 (目標値)
	ロータ回転速度	最大 5,000 rpm (インバータ制御: 3.7 kW)
	付属品	ロータリーバルブ (0.4 kW)
バグフィルタ	形式	パルスジェット式ろ過式集じん機
	外形寸法	1.3 m×1.3 m×4.8 mH
	処理量	15 m ³ /min (at 20℃)
	ろ過面積	14.4 m ² (ろ布本数 16 本)
	付属品	ロータリーバルブ (0.4 kW)
誘引ファン	形式	単段片吸込ターボ型ファン
	仕様	15 m ³ /min×10 kPa (7.5 kW)

分級機の分級能力は、燃焼灰 50 kg/h 処理時で分級性能 $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ 以下を目標として設計した。分級機のロータ回転速度は、インバータにより変更可能であり、回転数を上げるほど微粉側の燃焼灰粒子径が小さくなり、微粉収率も低下する。なお、バグフィルタは、一般的なパルスジェット式ろ過式集じん機を採用し、ろ布で捕集した燃焼灰を圧縮空気により払い落としを行い微粉側燃焼灰を回収した。

図 4-23 に実証設備の設置状況写真を、図 4-24 に実証設備の外観写真を示す。

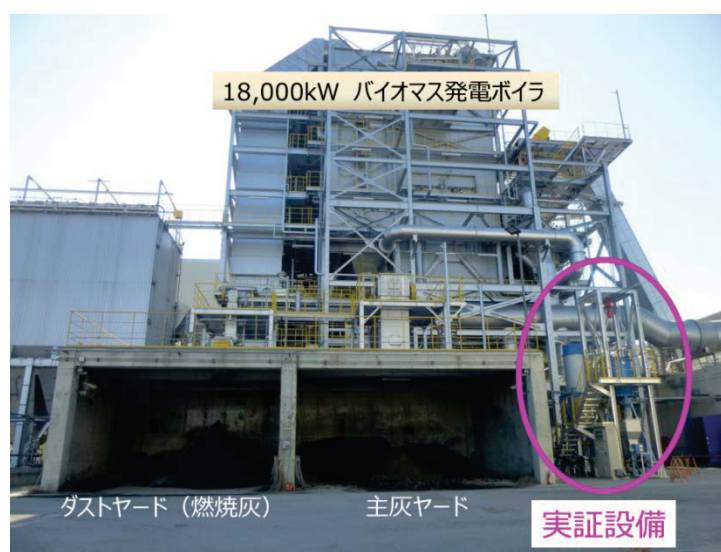


図 4-23 実証設備の設置状況



図 4-24 実証設備 外観

4.3.3 実験結果および考察

4.3.3.1 燃焼灰（原灰）の分析結果

表 4-13 に 2015 年 10 月中旬（計 7 日間）で採取した燃焼灰（分級前の混合灰）の分析結果を示す。

表 4-13 燃焼灰（分級前の混合灰）の分析結果

項目		サンプリング日						
		10/10	10/15	10/17	10/18	10/19	10/20	10/21
K ₂ O	%-dry	6.4	4.8	5.4	5.4	10	9.8	7
T-Cl	%-dry	1.6	1.4	1.6	0.88	2.8	3.0	1.7
Pb	mg/kg-dry	20	19	15	10	23	26	12
T-Cr	mg/kg-dry	16	20	23	20	22	23	25
Zn	mg/kg-dry	290	280	270	190	420	470	290
Hg	mg/kg-dry	0.29	0.22	0.24	0.13	0.42	0.61	0.37
見かけ比重	ゆるめ	-	0.47	-	-	-	-	0.39
見かけ比重	かため	-	0.75	-	-	-	-	0.58

カリウム (K₂O) は 4.8～10 %、塩素 (T-Cl) は 0.88～3.0%、鉛 (Pb) は 10～26mg/kg-dry、亜鉛 (Zn) は 190～470 mg/kg-dry、水銀 (Hg) は 0.13～0.61 mg/kg-dry と変動しており、クロム (T-Cr) の 16～25 mg/kg-dry を除き、各成分の最小値に対する最大値は 2 倍以上のばらつきが見られた。

図 4-25 に燃焼灰（分級前の混合灰）の粒度分布（積算分布とヒストグラム）と中位径を示す。

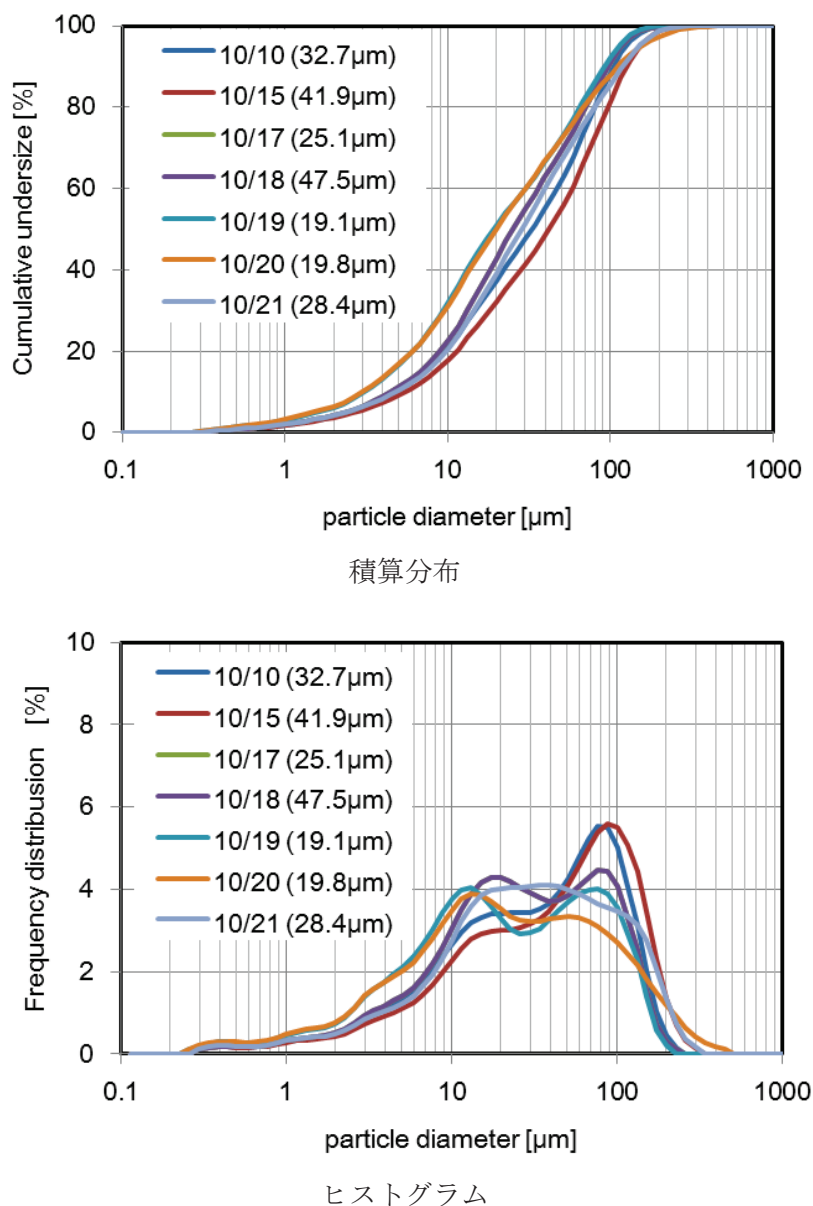


図 4-25 燃焼灰（分級前の混合灰）の粒度分布

中位径は 19.1～41.9 μm であり、ヒストグラムより燃焼灰は 10～20 μm と 80～100 μm の 2 つの粒子径にピークが見られるような粒度分布であった。中位径に幅が見られるのは、連続的に燃焼灰を捕集し排出しているボイラ灰やサイクロン灰（粗粉側）などに、間欠払い落とし（10～20 分毎に間欠排出）されているバグフィルタ灰（微粉側）がそれぞれコンベヤにて集合され混合灰として排出されているため、分析用に燃焼灰のサンプリングしたタイミングが影響していると考えられる。

以上の結果より、燃焼灰（分級前の混合灰）の中位径と各成分の関係を図 4-26 に示す。

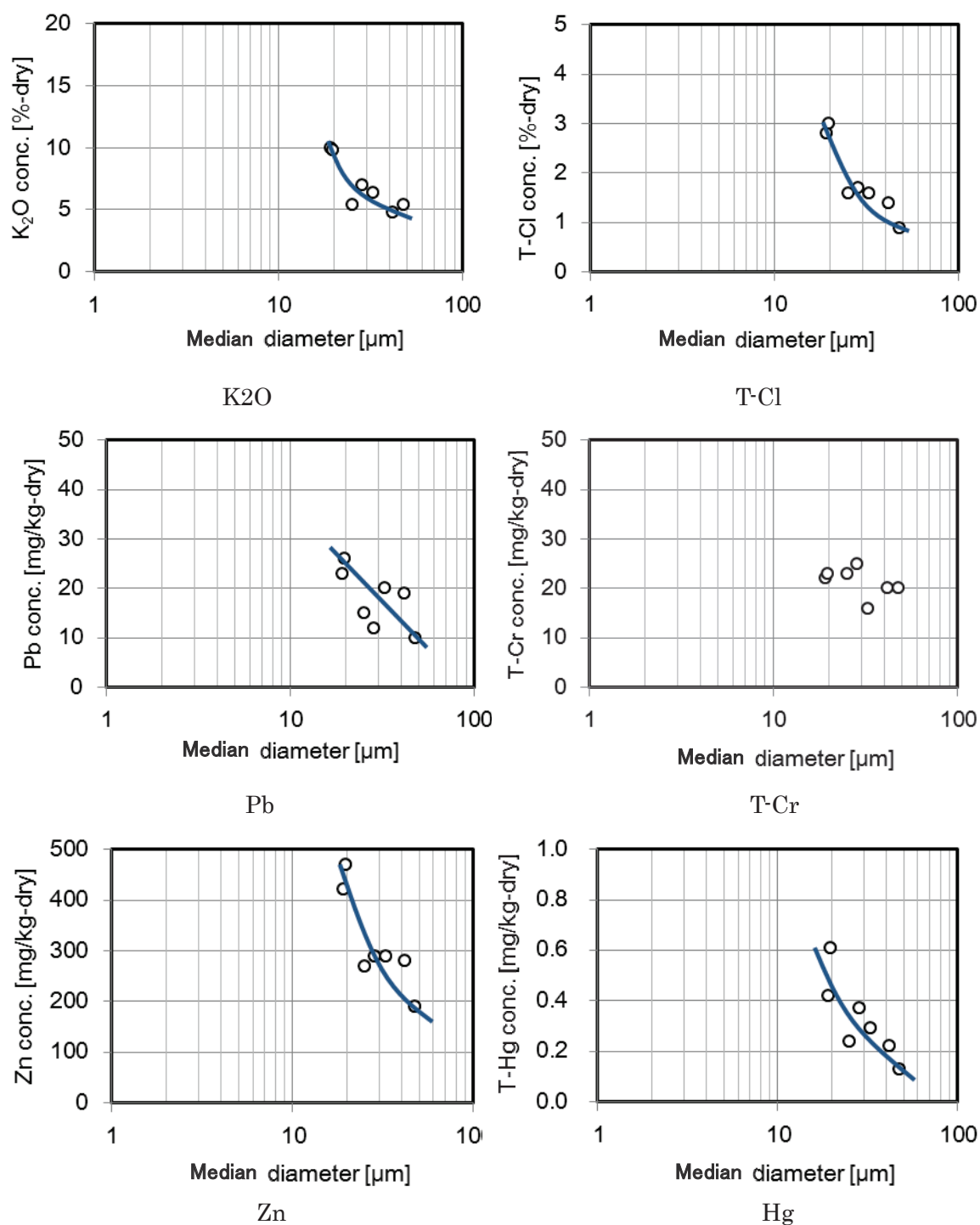


図 4-26 燃焼灰（分級前の混合灰）の平均粒子径と各成分の関係

カリウム (K₂O)、塩素 (T-Cl) 、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn) 、水銀 (Hg) いずれも中位径が減少するにつれて、その濃度が増加する傾向が見られたのに対し、クロム (T-Cr) では明らかな粒子径依存性が見られなかった。この結果は、4.2 節で述べたように、1 種類の燃焼灰を実験室規模で分級処理した分析結果と同様である。本実験期間中は、木質バイオマス燃料種を同一の混焼比率で燃焼しており、採取日が異なる燃焼灰であっても、燃料種中の各成分の含有量がほぼ一定であったため燃焼灰中のカリウム成分などが 1 本の相関線で粒子径依存性を示したと考えられる。

4.3.3.2 分級装置の性能測定結果

(1) 分級機の性能把握

定格燃焼灰処理量(50 kg/h)にて分級ロータ回転数を 1000～5000 rpm まで変化させて分級試験を実施した。図 4-27 に分級ロータ回転数と微粉収率の関係を示す。微粉収率とは以下で定義した。

$$\text{微粉収率} = \frac{\text{微粉回収量 [kg]}}{\text{粗粉回収量[kg] + 微粉回収量 [kg]}}$$

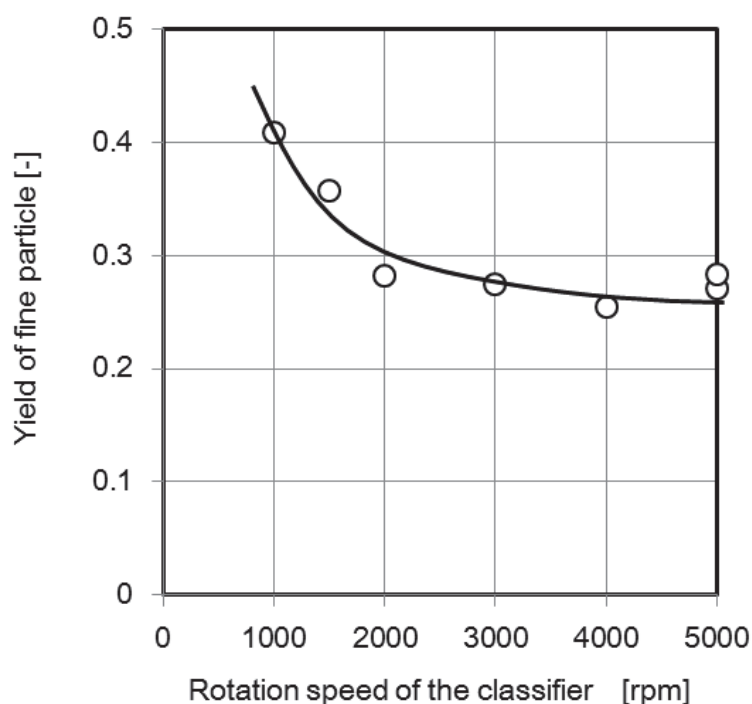


図 4-27 分級ロータ回転数と微粉収率の関係

分級ロータ回転数が 2000～5000 rpm のとき、微粉収率は 25～30%程度であり、2000 rpm から回転数を下げると 1000 rpm では 40%程度となった。分級ロータ回転数の増加に伴い、微粉収率が減少するが 2000～3000 rpm 以上でその低下は緩やかになり一定値に漸近する傾向が見られた。

また本実験範囲で得られた微粉および粗粉の中位径と分級ローター回転数の関係を図 4-28 に示す。

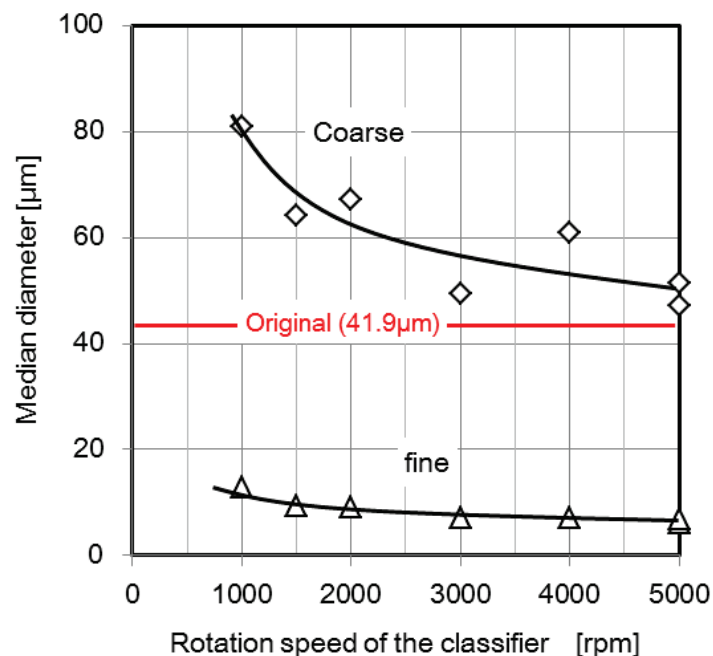


図 4-28 微粉および粗粉の中位径と分級ローター回転数の関係

分級ロータ回転数が低下するにつれて、微粉の中位径が緩やかに増加する傾向が確認されるものの、おおよそ 7～15 μm の範囲でほぼ一定であった。一方、分級ロータ回転数 5000 rpm のとき、粗粉の中位径は 45 μm 程度であったが、分級ロータ回転数を低下するにつれて粗粉の中位径が増加し、1000 rpm では 80 μm 程度であった。

次に図 4-29 に分級して得られた微粉および粗粉の粒度分布を示す。

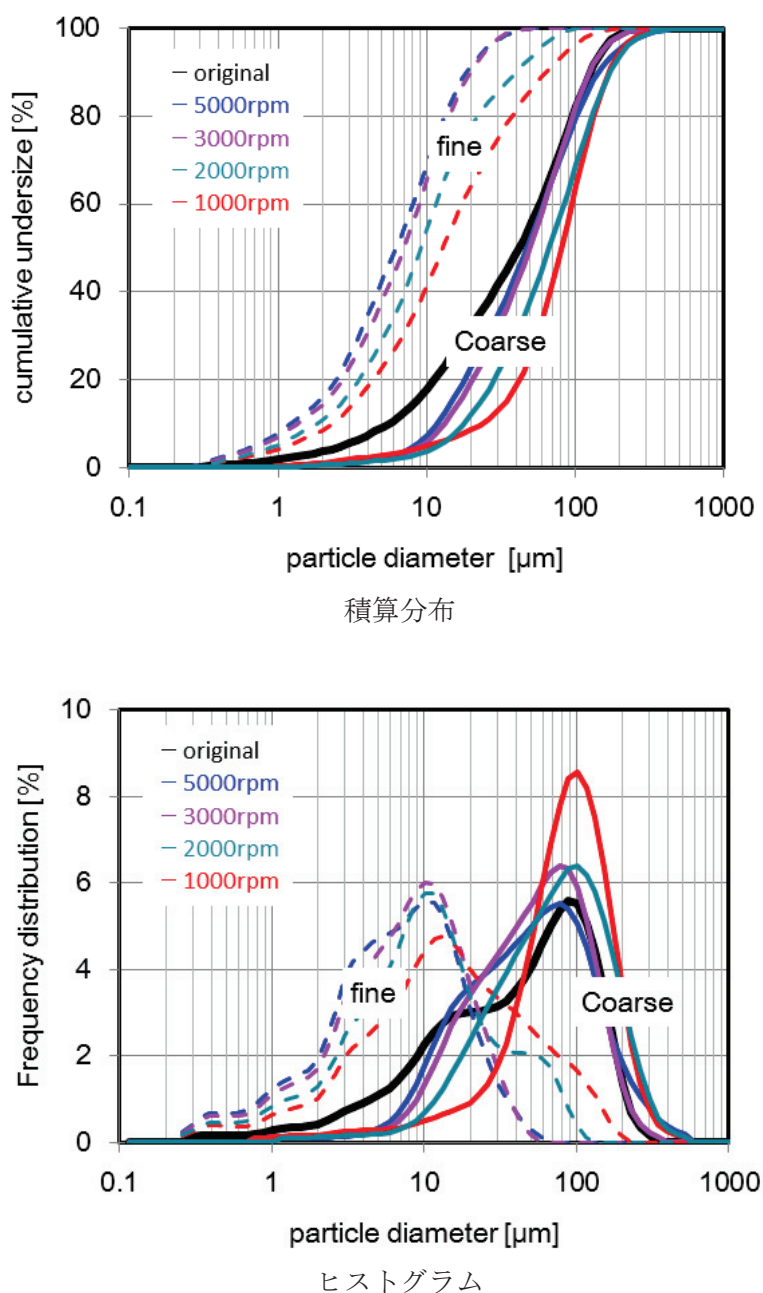


図 4-29 分級して得られた微粉および粗粉の粒度分布

図 4-29 のヒストグラムから、分級機のロータ回転数が低いほど、得られた微粉側の粒子に粒径の大きな粒子の混入が多くなり、逆に、粗粉側の粒子に粒径の小さな粒子の混入が少なくなっていることがわかった。

以上の結果より本実証実験に用いた分級機は、肥料原料として使用する微粉側燃焼灰を中位径 7~15 μm 、微粉収率 26~40%で回収する性能を有していることが確認できた。

(2) 分級による燃焼灰性状の粒子径依存性評価

図 4-30 に分級した燃焼灰の微粉および粗粉のカリウム(K_2O)、塩素(T-Cl)、鉛 (Pb) クロム (T-Cr)、亜鉛 (Zn) および水銀 (Hg) 濃度と中位径の関係を示す。

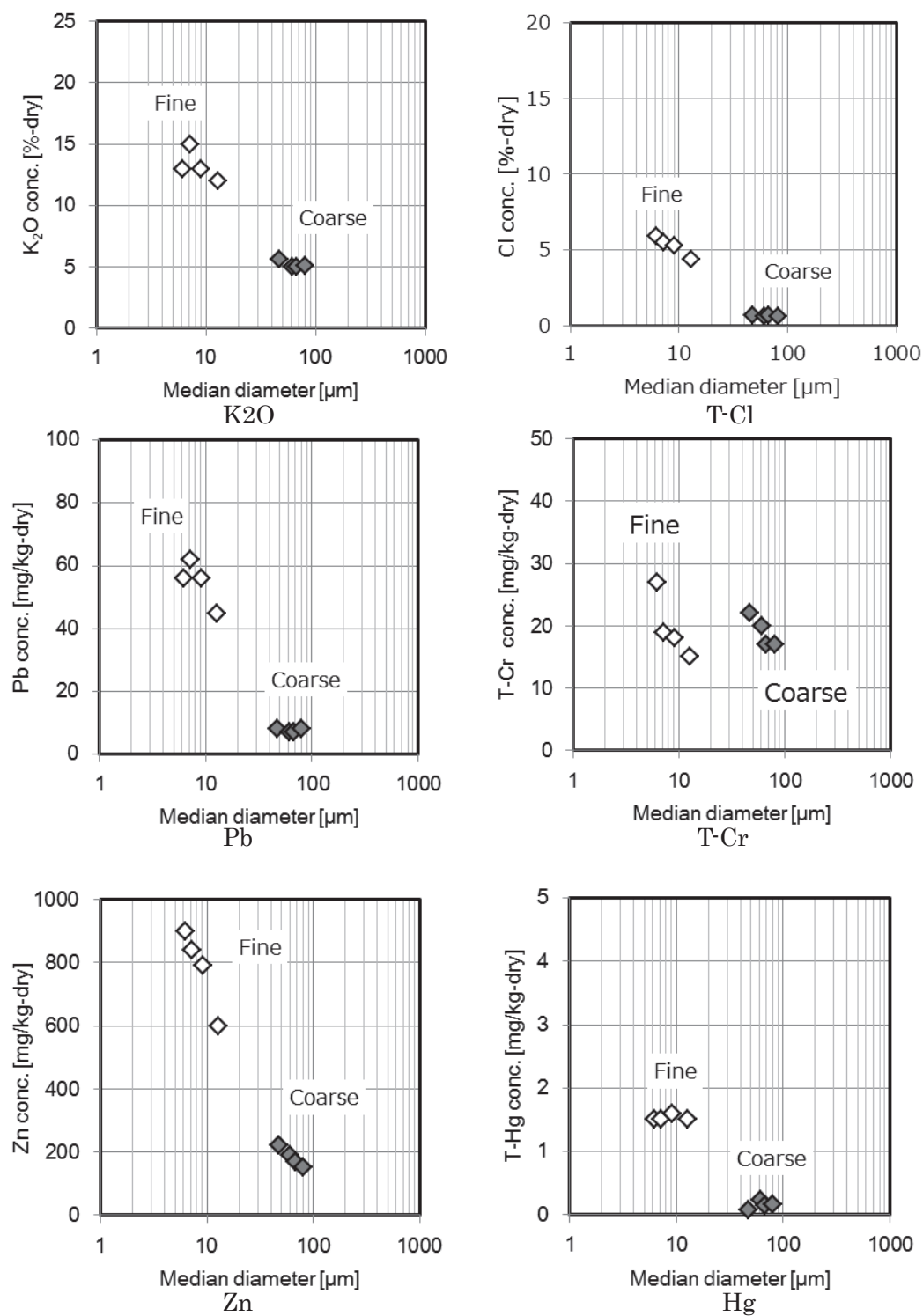


図 4-30 分級した燃焼灰の平均粒子径と各成分の関係

各成分は分級することにより濃縮可能であり、粗粉中の濃度に対する微粉中の濃度でカリウムが約 3 倍、塩素は約 5 倍、鉛は約 6 倍、亜鉛は約 4 倍、水銀は約 7 倍に濃縮できることが分かった。また、クロム濃度は、粗粉中の濃度と微粉中の濃度に差異がなく粒子径依存性が見られなかった。この結果は、4.2 節記載の実験室規模の分級試験結果（E プラント）とよく一致しており、本実証試験で採用した「燃焼灰の成分分離システム」は、実用規模で燃焼灰の成分分離が可能なシステムであることが確認できた。

なお、微粉側のカリウムと塩素のモル比はおおよそ 2:1 であり、カリウム成分の半数程度が塩化物形態で存在している可能性が示唆された。（次節の E プラントの燃焼灰の結晶構造を X 線回折した結果でも、塩化カリウムの結晶構造が確認できている。）

次に図 4-31 にカリウム濃度と重金属類濃度（化成肥料の公定規格値との比較）の関係を示す。

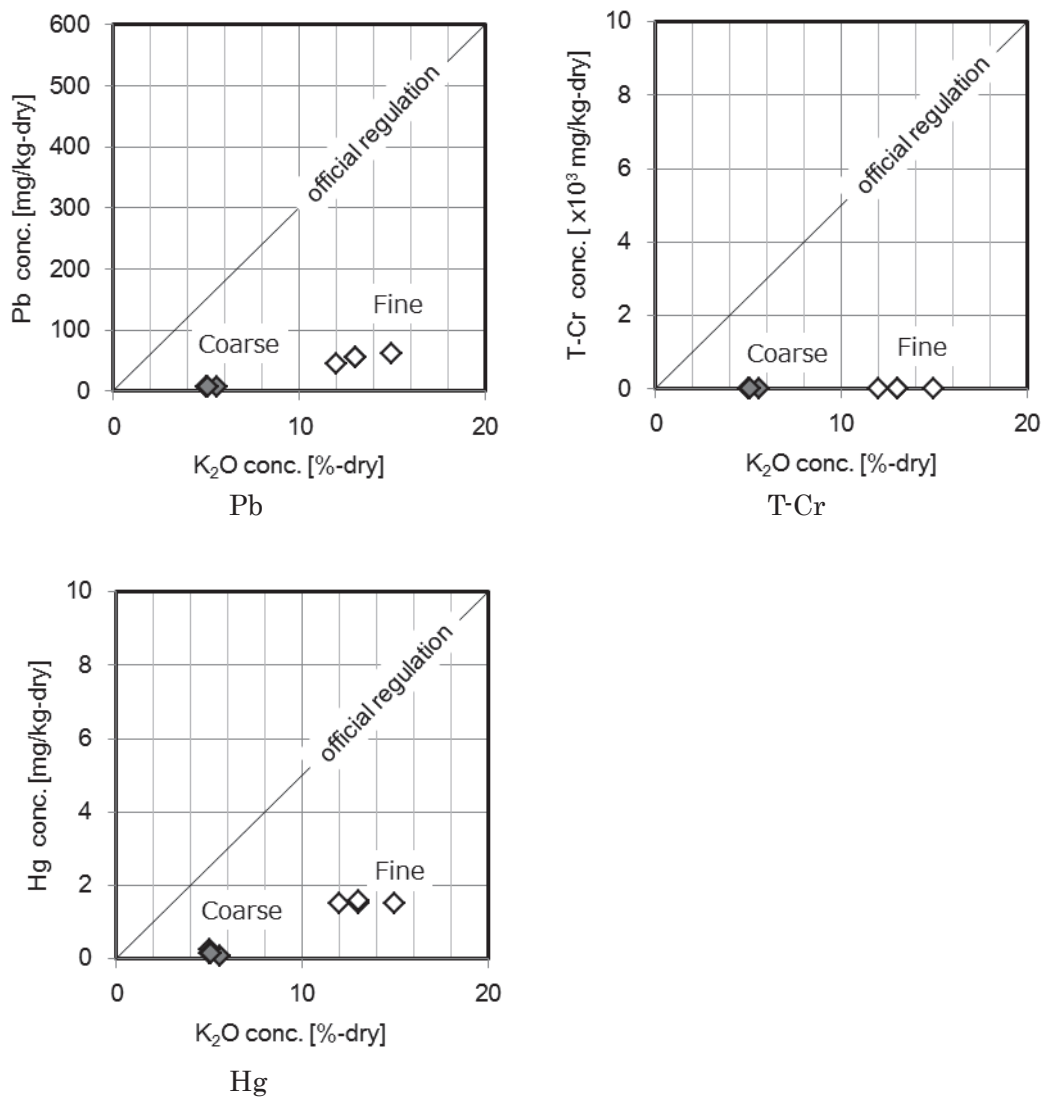


図 4-31 カリウム濃度と重金属類濃度（化成肥料の公定規格値との比較）

図 4-30 より重金属類の鉛（Pb）および水銀（Hg）は分級することにより濃縮され、粗粉中の濃度に対する微粉中の濃度は 6 ～7 倍程度に濃縮されるが、図 4-31 により化成肥料の公定規格に対しては十分低く、またクロム（T・Cr）濃度も公定規格に対して十分低い値を示しており、肥料原料として有効利用可能であることがわかった。この結果も、4.2 節記載の実験室規模の分級試験結果と同一の傾向であった。

以上より、本実証実験で採用した「燃焼灰の成分分離システム」は、実験室規模で分級実験結果と同等の結果を得ることができ、実用規模で燃焼灰の成分分離が可能なシステムであることが確認できた。しかしながら、本実証実験では、化成肥料の原料として必要なカリウム濃度（K₂O 換算で 20%）以上まで濃縮できなかった。原灰のカリウム濃度にもよるが、実験室規模の分級試験結果より、燃焼灰を 5 μm 程度まで分級できる分級機を選定することにより必要なカリウム濃度まで濃縮可能であると考えられる。

4.4 燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響

4.4.1 目的

本章 4.2 節で調査したすべての木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰中のカリウム成分 には、粒子径依存性が見られ、粒子径が減少するにつれてカリウム濃度が増加することがわかった。しかしながら、「4.2 節 図 4-3 各プラントの燃焼灰中位径とカリウム濃度の関係」からわかるように各プラントの濃縮率に差異が見られ。本節では、複数の木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰中のカリウム存在形態を明らかにすることを目的とし、(1)「燃焼灰中に含まれるカリウム濃度と粒子径依存性の関係」、(2)「燃焼灰中のカリウム成分の存在形態」を解析し、(3)「燃焼灰中のカリウム存在形態がカリウム濃縮率に与える影響」について検討を行った。

4.4.2 実験方法

第 2 章 2.2 節に記載した「流動層式燃焼炉」を有した H プラントおよび「ストーカ式燃焼炉」を有した I プラント、本章 4.2 節記載の「ストーカ式燃焼炉」を有した B プラントおよび E プラントの計 4 プラントの燃焼灰を実験に用いた。なお、本検討に用いた燃焼灰は、すべて各プラントから排出された混合灰である。

まず、各プラントから採取した燃焼灰のカリウム成分の分析を行った。また、燃焼灰を実験室規模で分級し、粒子径ごとにカリウム成分分析を実施し、今回調査対象とした燃焼灰のカリウム濃度と粒子径依存性の確認を行った。なお、燃焼灰の粒子径とカリウム濃度は、第 2 章 2.2 節記載の分析方法で測定した。

燃焼灰中のカリウム成分の存在形態を解析するため、燃焼灰の X 線回折 (XRD) を行った。燃焼灰 5 g をイオン交換水 250 ml に懸濁させ 100℃で乾燥させた後、懸濁前後での燃焼灰の結晶構造を X 線回折 (XRD : Rigaku、MiniFlex600) で同定した。

また、水およびエタノールを分散溶媒として燃焼灰の粒子径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置(堀場製作所製、LA-920)で測定した。

さらに、燃焼灰および分級処理した燃焼灰の粒子形状と存在形態を SEM・EDS を用いて解析した。粒子形状は、走査型電子顕微鏡 (SEM : 日立ハイテクノロジーズ S-5200) を用い観察し、存在形態は、SEM にて画像観察する際、発生する特定 X 線を観察するエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS : Genesis XM2) を用いた。

4.4.3 実験結果および考察

図 4-32 に各プラントで採取した燃焼灰を分級した燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係を示す。

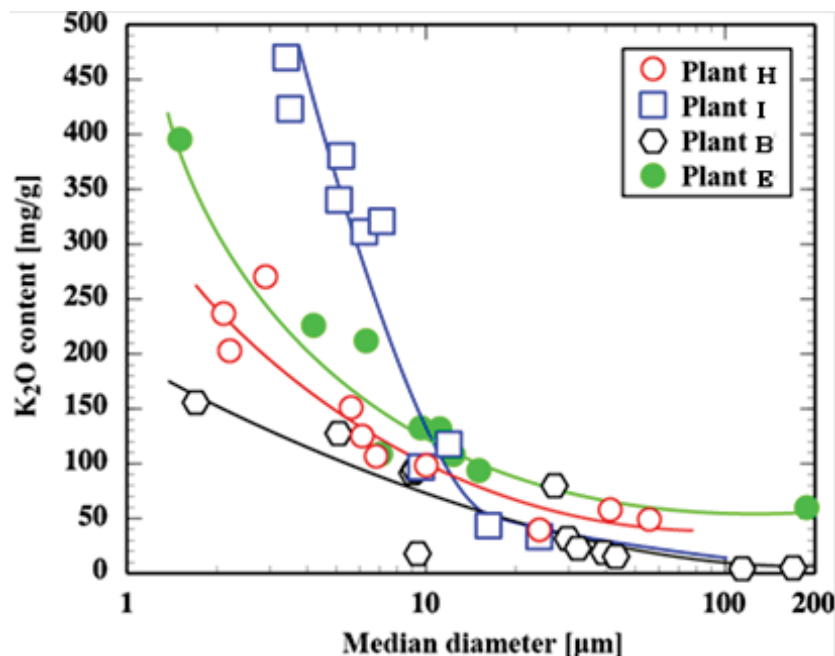


図 4-32 分級処理した燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係

これまでに示した実験結果と同様に、いずれのプラントから排出された燃焼灰も、そのカリウム濃度は粒子径依存性を有しており、粒子径が小さいほどカリウム濃度は高く、成分濃縮が行われていることが確認できる。また各プラントで燃焼灰のカリウム成分の粒子径依存性を比較すると、グラフの傾きより I プラントが最も依存性が高く、B プラントが最も低いことが確認できる。H,I および E プラントの燃焼灰は、4~9 μm に分級することにより、肥料原料として必要なカリウム濃度 166 mg/g (K₂O : 20%)まで濃縮できるが、B プラントでは、2 μm 以下まで分級する必要があることがわかった。

表 4-14 に各プラントの木質バイオマス燃焼灰のカリウム濃度を示す。

表 4-14 各プラントから採取した燃焼灰のカリウム成分の分析結果

	H プラント	I プラント	B プラント	E プラント
K ₂ O 濃度[mg/g]	97.2	116.6	16.9	107.3

図 4-32 と表 4-14 の結果より分級前の燃焼灰におけるカリウム濃度が最も高い I プラントで粒子径依存性が最も大きく、分級前の燃焼灰におけるカリウム濃度が最も低い B プラントで依存性が最も小さいことが確認できた。

次に、各プラントの燃焼灰をイオン交換水に懸濁させ、懸濁前後での燃焼灰の結晶構造を X 線回折（XRD）で同定した。その結果を図 4-33 に示す。

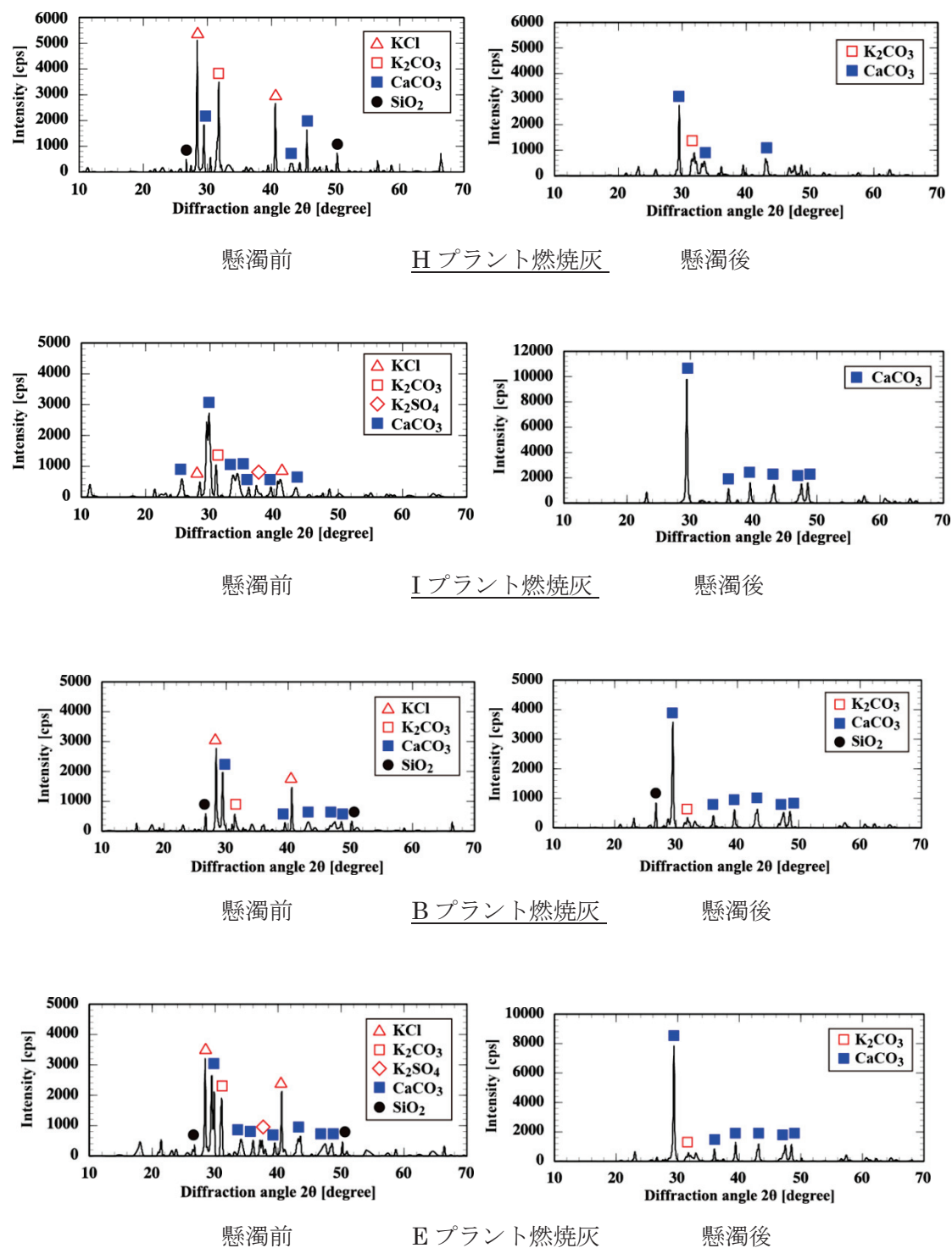


図 4-33 懸濁前後での燃焼灰の結晶構造の X 線回折（XRD）結果

図 4-33 より懸濁前の H プラントの燃焼灰では塩化カリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、シリカの結晶相が確認できる。同様に、I プラントは塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、B プラントは塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、シリカ、E プラントは、塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、シリカが確認できる。これらの燃焼灰成分の内、炭酸カルシウムは、非水溶性物質である。また、シリカの結晶相が見られたのは、H プラントの流動砂や各プラントの燃焼室で使用されている耐火煉瓦の成分が燃焼灰に混入している可能性があると考えられる。

一方、水に懸濁・濾過した後の H プラントの燃焼灰では炭酸カルシウムと、ピーク強度の低い炭酸カリウムしか確認できないことがわかる。したがって、水に懸濁・濾過した前後でカリウム成分のピークがほぼ消失していることから、H プラントの燃焼灰のカリウム成分は水溶性であると言える。同様に I プラントでは、炭酸カルシウム、B プラントでは、炭酸カルシウム、シリカとピーク強度の低い炭酸カリウム、E プラントでは、炭酸カルシウム、シリカとピーク強度の低い炭酸カリウムしか確認できず、4 プラントの結果から木質バイオマス燃焼灰に含まれるカリウム成分はいずれも水溶性であると言える。

ここで、水を分散媒とした燃焼灰中の非水溶性成分の粒子径と、燃焼灰の成分がエタノールに溶解しないことから、エタノールを分散媒とした燃焼灰全粒子径を測定し、次式より水溶性成分（主にカリウム成分）の積算分布 $F_K(D_p)$ を算出した。

$$F_K(D_p) = \frac{F_{EtOH}(D_p) - (1 - C_K)F_{water}(D_p)}{C_K}$$

C_K : Concentration of potassium component particles [-]

$F_K(D_p)$: Cumulative undersize of potassium component particles

$F_{EtOH}(D_p)$: Cumulative undersize of incineration ash by ethanol

$F_{water}(D_p)$: Cumulative undersize of incineration ash by water

図 4-34 に各プラントの燃焼灰を水とエタノールを分散媒として測定した結果と算出したカリウム粒子の積算分布を示す。

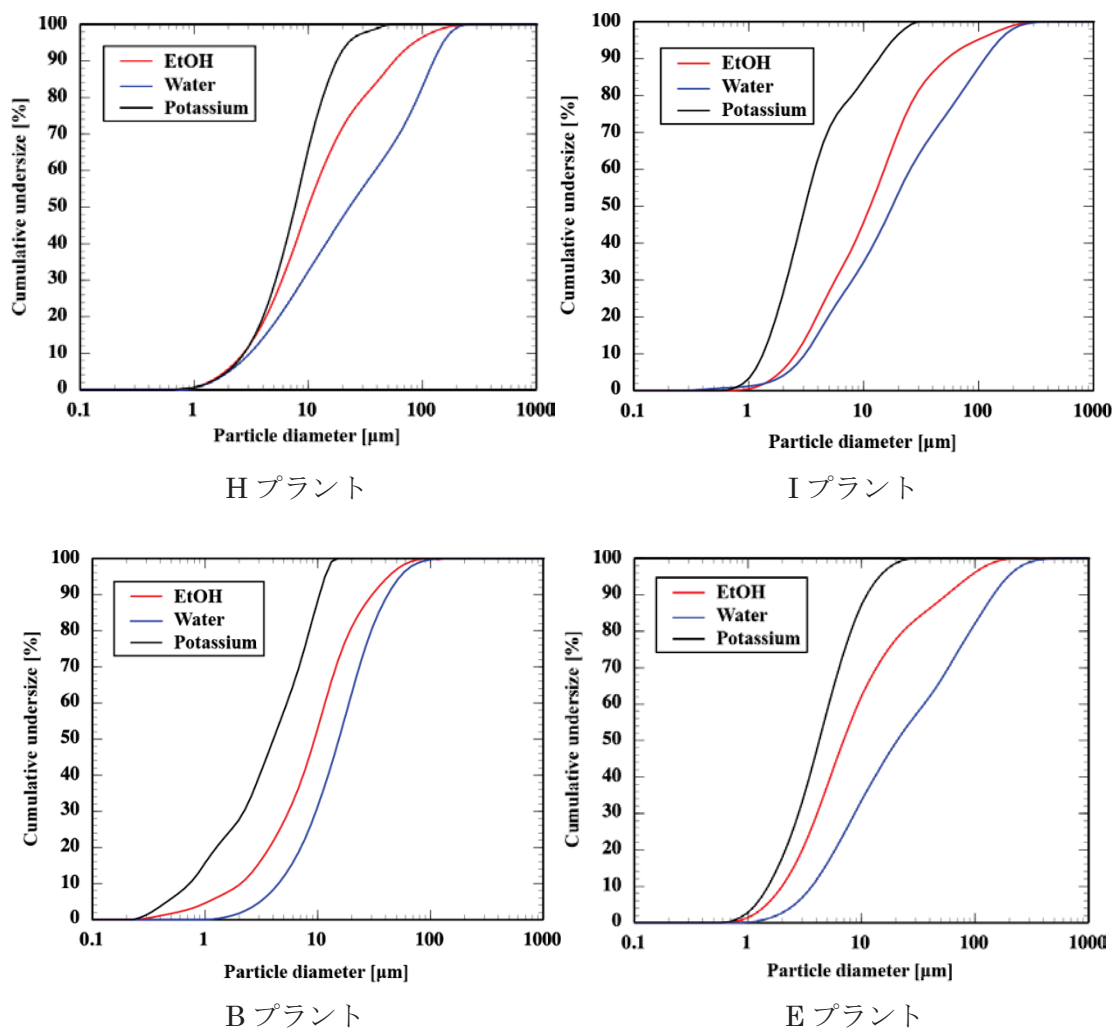


図 4-34 燃焼灰を水とエタノールを分散媒として測定した結果と算出したカリウム粒子の積算分布

図 4-34 より、各プラントともカリウム成分粒子はその他の成分粒子より小さいことが確認できた。

次に各プラントの燃焼灰の非水溶性粒子とその他の成分粒子を比較した。図 4-35 に各プラントのその他の成分粒子の積算分布、図 4-36 に各プラントのカリウム成分粒子の積算分布を示す。

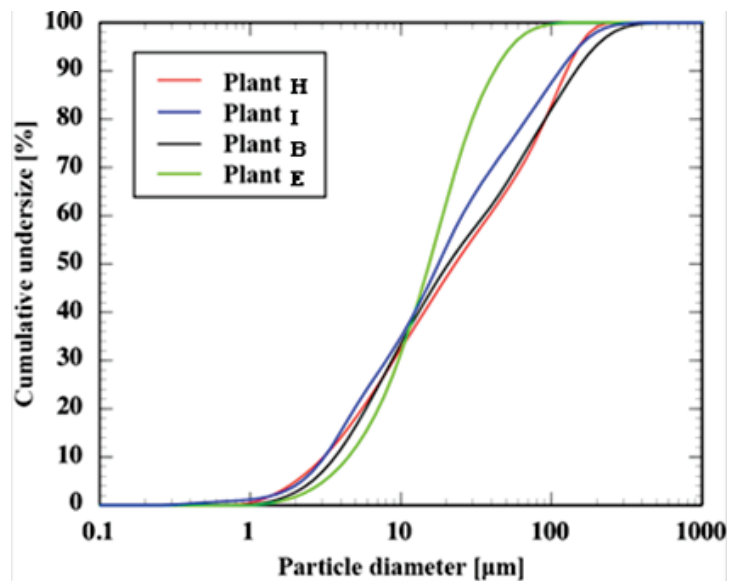


図 4-35 各プラント非水溶性の成分粒子の積算分布

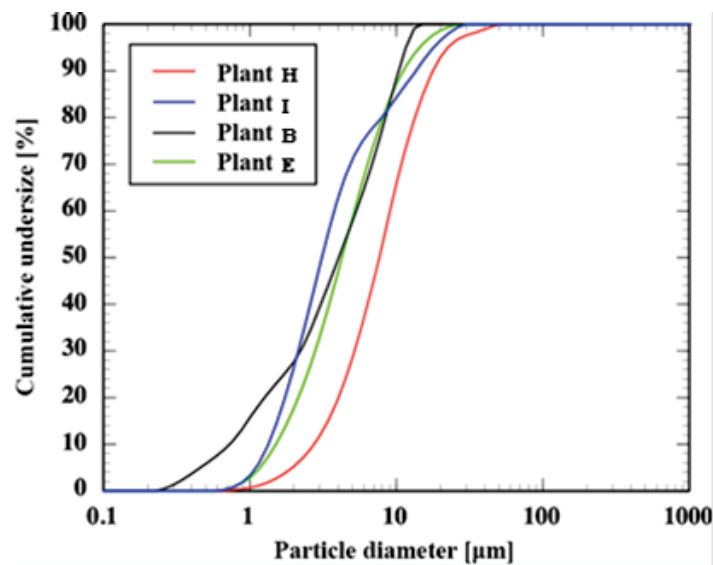


図 4-36 各プラントのカリウム成分粒子の積算分布

図 4-35 より、カリウム濃度が急激に増加するカリウム成分の粒子径依存性の高い 10 μm 以下の粒径では、いずれのプラントとも変化が見られない。このことから、バイオマス燃焼灰のカリウム成分の濃縮にはカリウム以外の成分粒子が影響しないことがわかった。

図 4-36 より、燃焼灰に含まれるカリウム成分粒子の大きさはプラントによって異なっており、 $H > B = E > I$ プラントの順に中位径が約 9 から 2 μm まで小さくなっていることがわかる。また、B プラントでは 1 μm 以下のカリウム成分粒子も多く存在していることが確認できる。

表 4-15 に各プラントの燃焼灰中カリウム粒子の大きさの幅を示す。

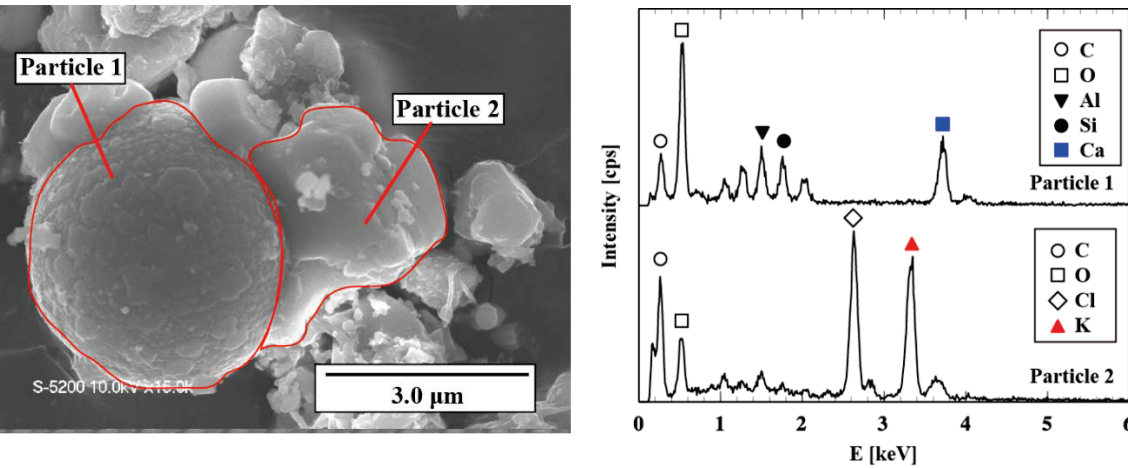
表 4-15 各プラントのカリウム粒子の大きさの幅

	H プラント	I プラント	B プラント	E プラント
粒子サイズ [μm]	1～30	0.7～25	0.2～15	0.7～20

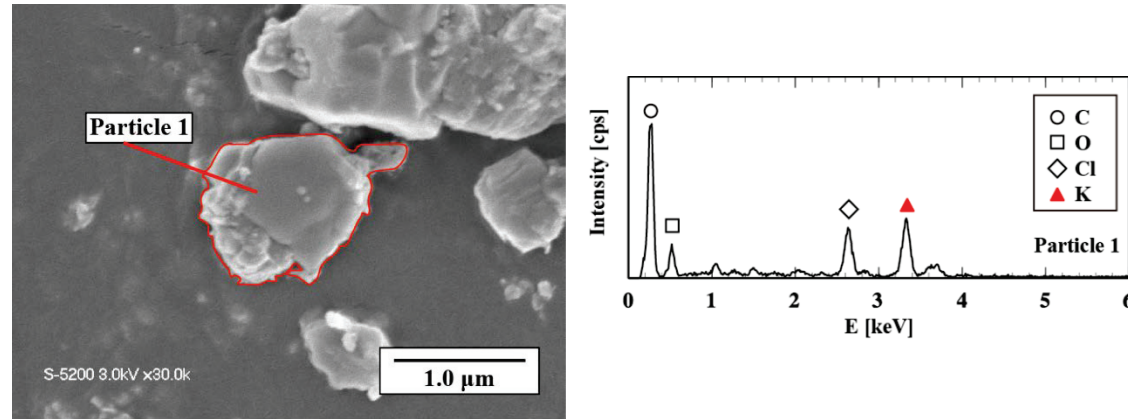
表 4-15 より、B プラントのカリウム成分粒子が各プラントの中で最も微細であり、H プラントのカリウム成分粒子が最も大きいことが確認でき、 $H > I > E > B$ の大小関係を示した。

以上より、燃焼灰に含まれるカリウム成分粒子の大きさはプラントによって異なっていることがわかった。そこで、その原因を明らかにするため、燃焼灰および分級処理した燃焼灰の粒子形状と存在形態を SEM-EDS を用いて解析した。

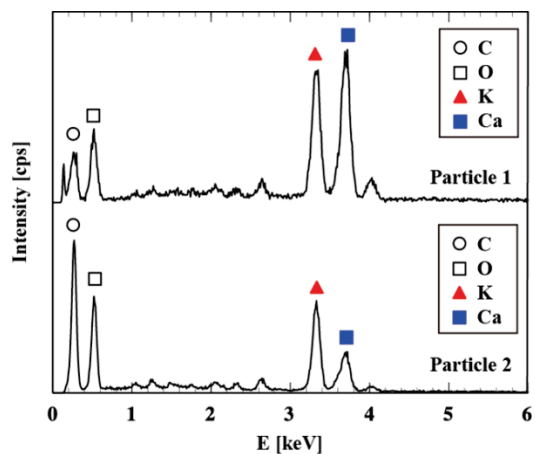
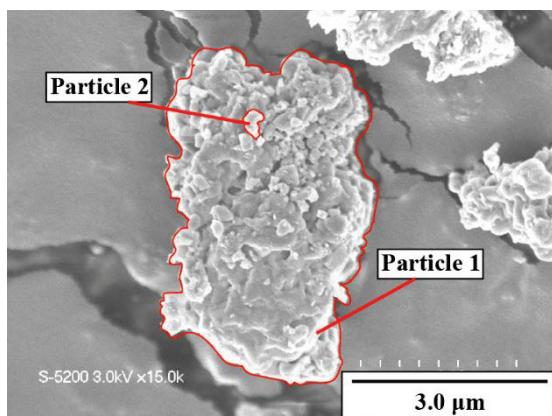
各プラントの燃焼灰および分級処理した燃焼灰の SEM-EDS 測定結果を図 4-37 に示す。



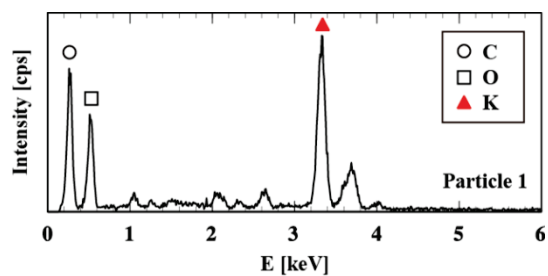
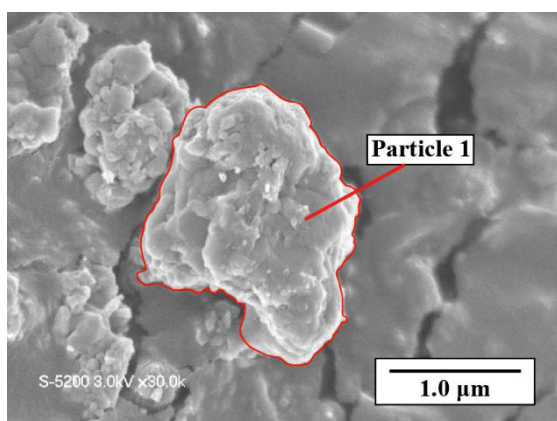
H プラント 燃焼灰



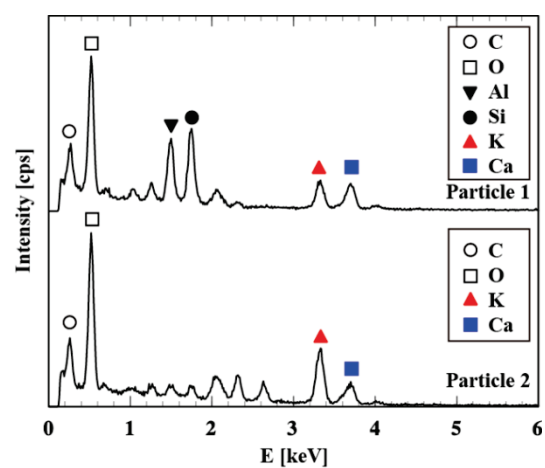
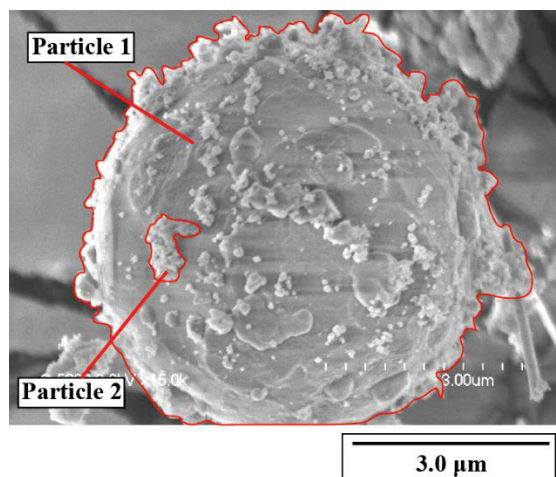
H プラント 微粉側燃焼灰



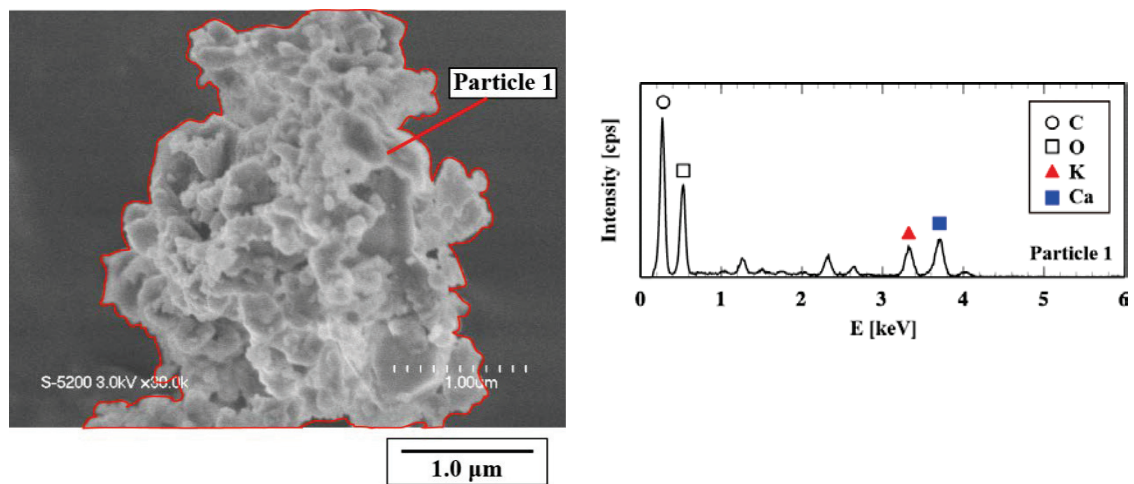
I プラント 燃焼灰



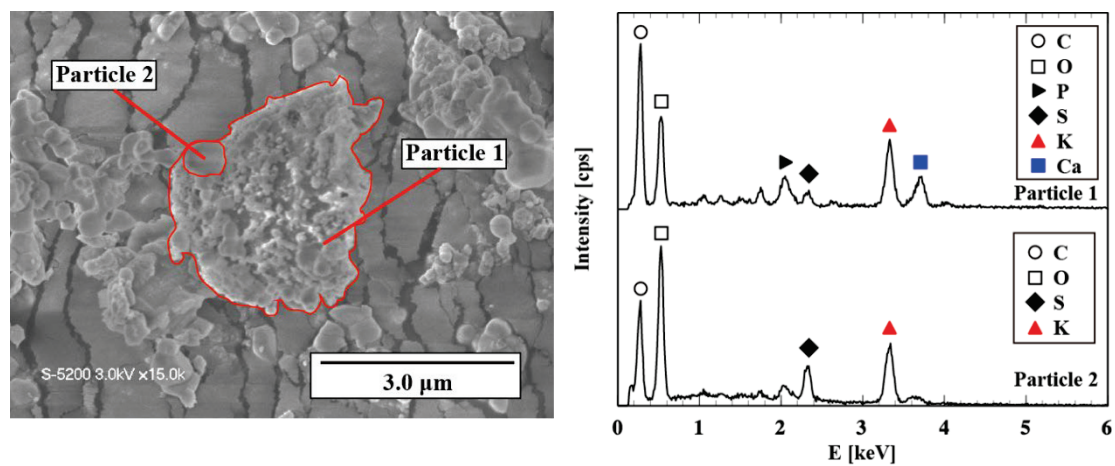
I プラント 微粉側燃焼灰



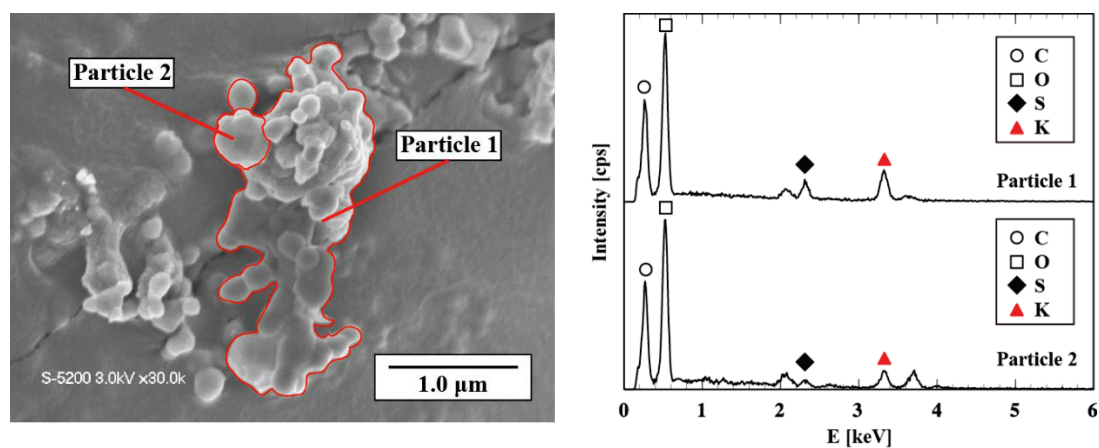
B プラント燃焼灰



B プラント 微粉側燃焼灰



E プラント燃焼灰



E プラント 微粉側燃焼灰

図 4-37 各プラントの燃焼灰および分級処理した微粉側の燃焼灰の SEM-EDS 測定結果

SEM-EDS 測定結果より、カリウム成分粒子の主成分が各プラントによって異なることが確認できた。これは燃料に使用している木質バイオマス燃料種の違いによるものと考えられる。各プラントの燃焼灰および分級処理した微粉側の燃焼灰の SEM-EDS 測定結果より判明した事項を表 4-16 に示す。

表 4-16 各プラントの燃焼灰 SEM-EDS 測定結果

プラント	燃焼灰	微粉側燃焼灰
H	Particle1 (約 4 μ m の球状粒子、主成分：炭酸カルシウム) に Particle2 (約 3 μ m、主成分：塩化カリウム) が付着	約 1 μ m の塩化カリウム粒子が単体で存在
I	Particle1 (約 5.4 μ m の集合粒子、主成分：炭酸カルシウム、炭酸カリウム) に Particle2 (約 0.8 μ m、主成分：塩化カリウム) が付着	約 2 μ m の炭酸カリウム粒子が単体で存在
B	Particle1 (約 6 μ m の球状粒子、主成分：アルミ、シリカ、カルシウム) に Particle2 (約 0.8 μ m、主成分：炭酸カリウム) が付着	約 0.8 μ m 以下の炭酸カリウム粒子が集合して存在
E	Particle1 (約 3 μ m の集合粒子、主成分：炭酸カルシウム、炭酸カリウム) に Particle2 (約 0.8 μ m、主成分：炭酸カリウム、硫酸カリウム) が付着	約 0.8 μ m の炭酸カリウム粒子と硫酸カリウム粒子が単体で存在

表 4-16 より、各プラントの燃焼灰に含まれるカリウム成分粒子の主成分と粒子径で整理したものを表 4-17 に示す。

表 4-17 各プラントの燃焼灰に含まれるカリウム成分粒子の主成分と粒子径

	H プラント	I プラント	B プラント	E プラント
カリウム成分粒子の主成分	KCl	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ K ₂ SO ₄
粒子径[μ m]	1～3	0.8～2	～0.8	0.8

SEM で確認できたカリウム成分粒子の粒径は B プラントが最も小さく、H プラントが最も大きいことが確認できた。また、SEM でのカリウム成分粒子の粒子径は、算出した積算分布の粒子径（表 4-15 「各プラントのカリウム粒子の大きさの幅」）よりも小さいが、プラント間における粒子径の大小関係は同じ結果（ $H > I > E > B$ プラント）を示した。プラント B のカリウム成分粒子の粒径が小さくなった要因として、燃焼灰自体のカリウム濃度が他のプラントに比べ低いため、カリウム粒子が十分に成長できなかったためと考えられる。

また、各燃焼灰の XRD で確認したカリウム成分の結晶相のいくつかは SEM - EDS でも検出できた。

SEM 画像でカリウム成分粒子が単成分粒子として存在しているが、これは図 4-38 に示すように気体として存在するカリウム成分は冷却速度が早いほど単成分粒子として核生成を生じることがわかっている。この実験で燃焼灰を使用しているすべてのプラントは、燃焼炉出口に設置されたボイラで排ガス温度 350°C 以下まで蒸気として熱回収している。その熱交換による排ガスの減温速度が早いために、カリウム成分の単成分粒子が生成していると考えられる。

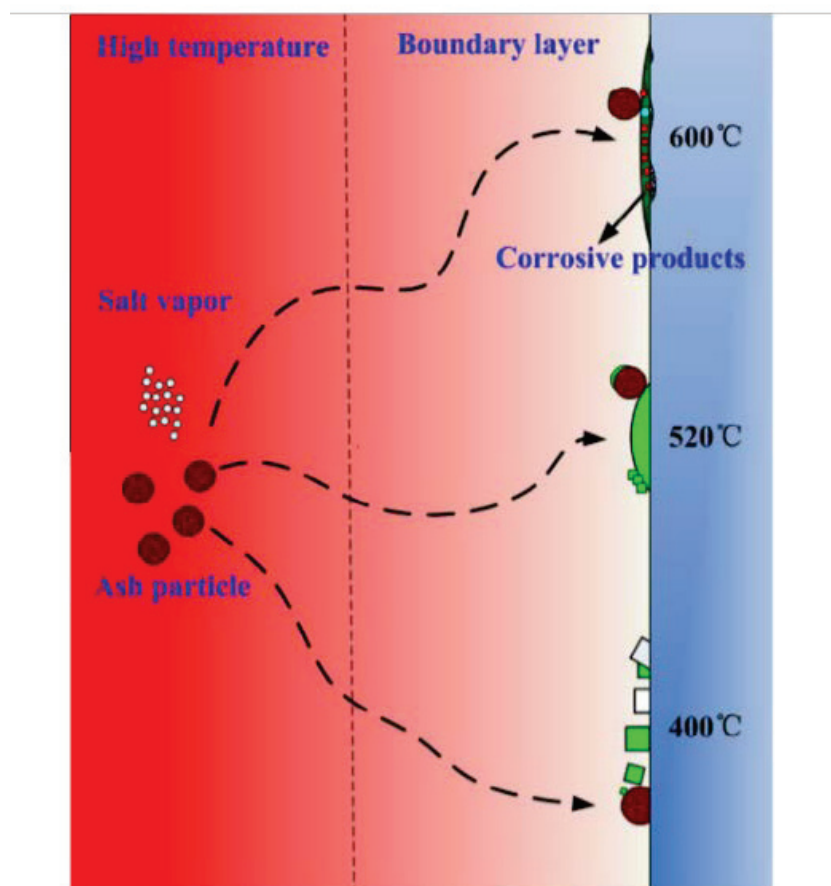


図 4-38 冷却温度の違いによる核生成⁶⁾

次に、燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響の検討を検討した。

図 4-39 に燃焼灰の中位径に対するカリウム成分の濃縮率の関係を示す。また、第 3 章 3.2 節と同定義であり、濃縮のしやすさを表す指標である「カリウム濃縮率」は式(1)により算出した。

$$\text{カリウム濃縮率} = \text{分級した燃焼灰の K}_2\text{O 濃度} / \text{燃焼灰の K}_2\text{O 濃度} \quad (1)$$

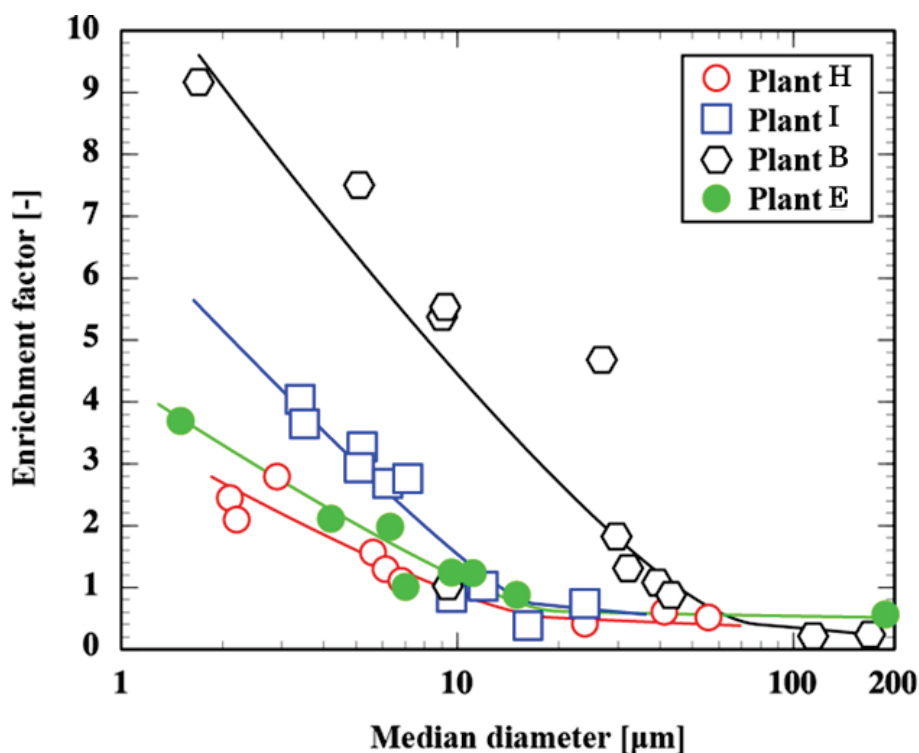


図 4-39 燃焼灰の中位径に対するカリウム成分の濃縮率の関係

いずれのプラントも粒子径が減少するに従い濃縮率が増加していることがわかる。また各プラントで燃焼灰のカリウム成分の濃縮率を比較すると、表 4-15、表 4-17 のカリウム成分の粒子径結果および表 4-14 に示した各プラントから採取した燃焼灰のカリウム成分の分析結果より、カリウム成分粒子が最も小さく、燃焼灰のカリウム濃度が最も低い B プラントが最も濃縮率が高いことが確認できる。同様にカリウム成分粒子が最も大きく、燃焼灰のカリウム濃度が高い H プラントが最も濃縮率が低いことが確認できる。したがって、燃焼灰のカリウム成分の濃縮率はカリウム成分粒子の大きさと燃焼灰のカリウム濃度に依存すると考えられる。

そこで、カリウム成分粒子の粒度分布と燃焼灰のカリウム濃度がカリウム成分の濃縮率に及ぼす影響をモデルにて検討した。ある粒子径で完全分級すると仮定し、分級された微粉側の燃焼灰の K_2O 濃度を式(2)より算出した。算出した K_2O 濃度を式(1)に代入することで、カリウム成分濃縮率を算出した。 $F_{Water}(D_p)=0.1$ について、カット径 D_{pc} におけるカリウム粒子のふるい下積算値 $F_k(D_{pc})$ および燃焼灰の K_2O 濃度に対するカリウム成分濃縮率の関係を図 4-40 に示す。

$$\text{分級した灰の} K_2O \text{濃度} = \frac{C_K F_K(D_{pc})}{C_K F_K(D_{pc}) + (1-C_K) F_{im}(D_{pc})} \quad (2)$$

$F_K(D_{pc})$: カット径(D_{pc})におけるカリウム成分粒子のふるい下積算値

$F_{im}(D_{pc})$: カット径(D_{pc})における非カリウム成分粒子のふるい下積算値

C_K : K_2O content of original ash [-]

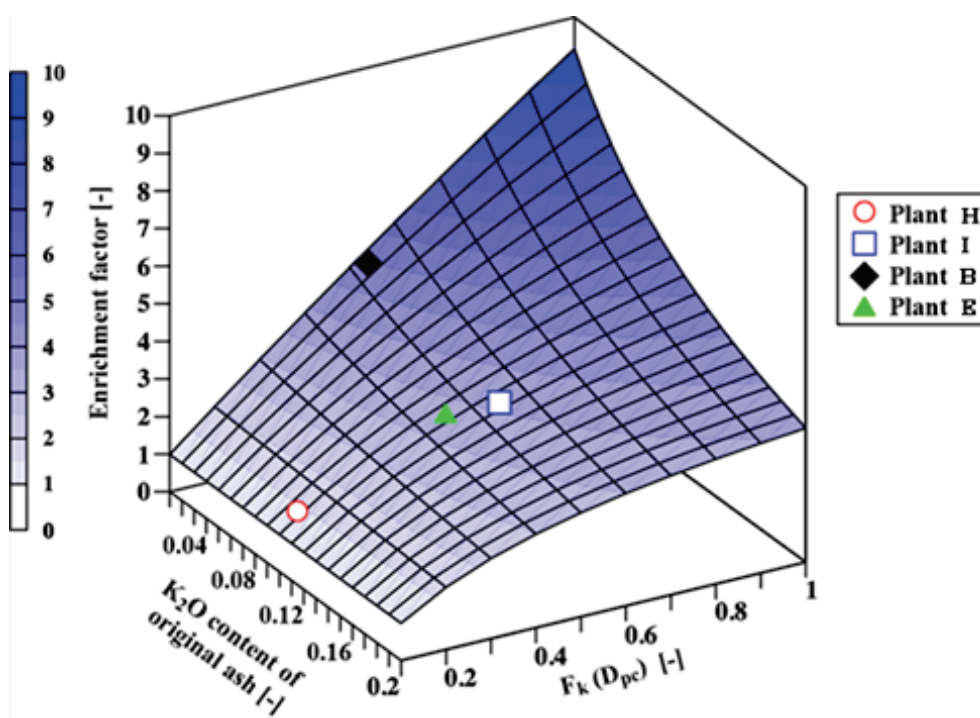


図 4-40 $F_k(D_{pc})$ および燃焼灰の K_2O 濃度に対するカリウム成分濃縮率の関係

上記モデルを用いた同じ中位径での濃縮率の計算値と実測値との比較を行った結果を表 4-18 に示す。

表 4-18 カリウム濃縮率の計算値と実測値

	H プラント	I プラント	B プラント	E プラント
計算濃縮率	1.4	3.6	5.0	3.3
燃焼灰中位径[μm]	2.3	2.3	2.5	2.4
実測濃縮率	2.4	5.0	8.4	3.0

図 4-40 より、木質バイオマス燃焼灰のカリウム成分の濃縮率は燃焼灰のカリウム濃度とカリウム粒子の粒子径に依存することがわかった。また、燃焼灰のカリウム濃度が低く、微細なカリウム粒子が多いほどカリウム成分の濃縮率が増加することが確認できた。また表 4-18 より、実験結果とモデルを用いた計算結果の濃縮率のグラフを図 4-41 に示す。

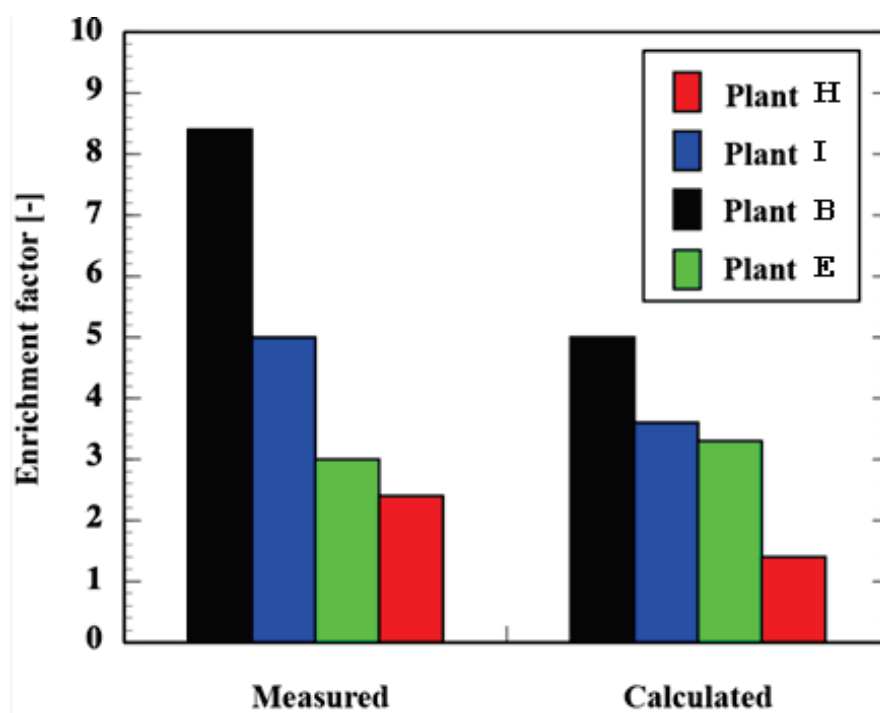


図 4-41 実験結果とモデルを用いた計算結果の濃縮率

濃縮率は実験値とモデルを用いた計算値で違いは生じているが、実験結果と同様な傾向を示していることが確認できた。したがって、水とエタノールを分散媒とした燃焼灰の積算分布と燃焼灰を水に溶解させた前後の質量減少と燃焼灰のカリウム濃度さえわかれば、燃焼灰のカリウム成分の濃縮のしやすさは算出することができることがわかった。

4.5 結論

本研究（プラント種およびバイオマス燃料種が燃焼灰性状に与える影響、プラント規模での木質バイオマスボイラ燃焼灰成分分離システムの実証、燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響）にて、以下の結論を得た。

- (1) 複数のプラントの燃焼灰を実験室規模の分級により実験した結果、カリウム、リン、塩素濃度は、粒子径依存性があり、粒径が小さくなるほど増加（リン濃度は10 μ m程度まで）したが、ナトリウム濃度の粒子径依存性は見られなかった。また、重金属類については、カドミウム、鉛、亜鉛、ひ素、水銀濃度は、粒子径依存性があり、粒径が小さくなるほど増加したが、クロム濃度の粒子径依存性に一様性がなく、プラントによりばらつきが見られた。
- (2) 未利用材や一般木材を燃料としているプラントは、カリウムを多く含有している微粉側を分離することでカリウム成分を高濃度で分離濃縮が可能であり、重金属類についても「化成肥料」の公定規格を満足する燃焼灰が得られ、化成肥料の原料として使用可能であることがわかった。一方、建築廃材を燃料としているプラントの燃焼灰は、カリウム成分を多く含む微粉側を分離すると重金属類も高濃度で分離され、肥料の公定規格を超過する場合があった。
- (3) 燃焼方式、燃料種、施設規模の異なる様々なプラントを検討した結果、木質バイオマス燃焼灰の含有成分およびその濃度の粒子径依存性については、燃焼方式や施設規模による差も見られず、木質バイオマス燃焼灰の含有成分の濃度は、燃料種の違いによるものであると判明した。
- (4) 実証実験で採用した「燃焼灰の成分分離システム」は、実験室規模で分級試験結果と同等の結果を得ることができ、実用規模で燃焼灰の成分分離が可能なシステムであることが確認できた。
- (5) 燃焼灰中に含まれるカリウム成分は、塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カリウムであり、各プラントの燃焼灰中のカリウム成分がすべて水溶性であることが確認できた。
- (6) 各プラントの燃焼灰を水とエタノールを分散媒として測定した結果から算出したカリウム成分粒子径は、SEMで確認できたカリウム成分粒子の粒径より大きいがプラント間における粒子径の大小関係は同じ結果を示した。
- (7) 濃縮率は実験値とモデルを用いた計算値で違いは生じているが、実験結果と同様な傾向を示していることが確認できた。したがって、水とエタノールを分散媒とした燃焼灰の積算分布と燃焼灰を水に溶解させた前後の質量減少と燃焼灰のカリウム濃度さえわかれば、燃焼灰のカリウム成分の濃縮のしやすさは算出することができることがわかった。

4.6 参考文献

- 1) 山村 貞雄、十川 紘一：木質ペレットを適正かつ安全に有効利用するための調査研究（追加調査報告）、高知県環境研究センター所報、27(2010)57-60.
- 2) 高橋 徹、富田 恵一、若杉 郷臣：木質バイオマス燃焼灰の安全性評価および有効利用、北海道立工業試験場報告、307(2008)59-67.
- 3) SANPAI NEXT 食品リサイクル本気のビジネス、(2016 秋号) 49-51.
- 4) FAMIC (Food and Agricultural Materials Inspection Center), in: http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/bunsekihou4.html, 2016.
- 5) 環境省 低質調査方法,in <http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/>
- 6) ‘ ‘ A Plug Flow Model for Chemical Reactions and Aerosol Nucleation and Growth in an Alkali-Containing Flue Gas” Aerosol Science and Technology, 33 (2000) 470-489

第 5 章

木質バイオマスボイラ燃焼灰の有効利用方法の検討

5.1 緒言

本章までは、木質バイオマス燃焼灰の有効利用として、燃焼灰の分級による肥料成分の分離濃縮の研究を行った。実験室規模から実用規模までの研究のうち、実用規模での実証検討では、「木質バイオマス発電燃焼灰のカリウム成分分離システム」の開発を行い、肥料原料として有効利用できることが確認できた。一方、すべての木質バイオマス燃焼灰が肥料原料として有効利用できるとは限らないことも同時に示した。木質バイオマスボイラ発電プラントは全国各地に建設されており、肥料メーカー工場までの輸送コストを考慮すると、プラントの立地条件によっては木質バイオマス燃焼灰を分離濃縮した肥料原料の経済的な利点が減少するケースが生じることがある。第4章の検討結果で示したように、燃料に建築廃材を使用していない木質バイオマスボイラ発電プラントから発生する木質バイオマス燃焼灰中の重金属類は比較的低濃度であったため、肥料以外の様々な用途に利用できる可能性がある。そこで、本章では肥料原料以外の、木質バイオマスボイラ発電プラント燃焼灰の有効利用について検討した。

既往の研究では、アルカリ源として水酸化ナトリウムを使用することで石炭灰から Na 型ゼオライトを合成できることが明らかにされている。しかし、合成した Na 型ゼオライトが Cs⁺を吸着する際土壤に有害な交換性 Na を放出することが分かっている。また、K⁺は植物における必須元素であり、土壤中の多量の K⁺は植物の Cs⁺の吸収を抑制することが知られている²⁾。そのため、K 型ゼオライトが Cs⁺吸着剤^{3),4)}、土壤改質剤として有効⁵⁾であると考えられる。しかしながら、水熱合成法による K 型ゼオライト合成⁶⁻¹²⁾には、高濃度のアルカリ剤が多量に必要となる。そこで、木質バイオマス燃焼灰から取り出したカリウム成分をアルカリ源やカリウム源として使用できれば、K 型ゼオライト合成に必要なアルカリ剤使用量の削減に繋がると考えられる。これを実現することで図 5-1 のような木質バイオマス燃焼灰によるカリウム資源の循環利用が可能になると考えられる。また、東日本大震災以降に増加している石炭火力発電所から排出される石炭灰も同時に再資源化できる利点もある。

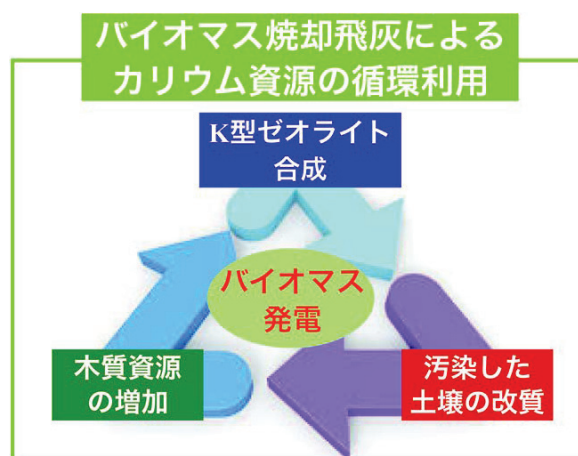


図 5-1 木質バイオマス燃焼灰によるカリウム資源の循環利用

そこで、本章 5.2 節では、Si 源、Al 源として石炭灰を、K 源として木質バイオマス燃焼灰を利用した K 型ゼオライトを合成し、その性状を評価した。

本章 5.3 節では、木質バイオマス燃焼灰の「セメント原料としての利用」と「合板の接着剤の充填剤としての利用」について検討した結果を示す。

すなわち、木質燃焼灰をセメント原料として使用する場合の優位性の有無について検討した。セメントは、コンクリートを作るための材料の一つであり、CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃の4成分で主に構成されている。近年、セメント製造会社においては、廃棄物、副産物がセメント原料の一部として積極的に利用されており、その割合はセメント 1ton あたり約 450kg と多い。セメントは日本国内で年間約 6,000 万 ton 生産¹³⁾されており、セメント原料化が実現すれば十分な需要が見込める。しかしながら、セメント原料として現在使用されている廃棄物、副産物（鉄鋼スラグ、石炭灰、都市ごみ焼却灰）のみでセメント原料としての需要量が十分確保できていることが知られている。木質バイオマス燃焼灰がこれらと比較して重金属類含有量に関して優位性を見出すことができれば、セメント原料の一部として有効利用できる可能性が広がる。特に、肥料原料として有効利用した後に残った燃焼灰（粗粉側）をセメント原料として利用できれば燃焼灰全量が有効利用できることになる。そこで、セメント製造会社へのヒアリングに基づき、セメント原料としての受入れ基準と木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰の成分分析結果を比較し、セメント原料への適用性を評価した。

一方、日本の合板製造メーカーで最も多く生産されているのは構造用合板である（構造用合板は年間 240 万 m³生産）。合板に使用される接着剤の主剤はフェノール樹脂、充填剤として炭酸カルシウムが用いられるのが一般的である。接着剤の配合比率としては、フェノール樹脂 100 に対して炭酸カルシウム 20～25 程度¹⁴⁾である。充填剤は接着に関与しない（自身が接着性を有しない）もので、コスト低減、空壁充填性の向上を目的として添加しており、組成についてはほとんど制約がない。ただし、粒径が大きいと接着不良が発生するため、接着を安定させるためには粒径に留意する必要があることが知られている。¹⁵⁾日本には合板製造メーカーが出資している木質バイオマスボイラ発電プラントがあり、その場合、合板製造工場にボイラ発電プラントを併設しているケースが多い。したがって、木質バイオマスボイラ発電プラントで発生した燃焼灰をそのまま合板製造工場では接着剤の充填剤として利用できれば、燃焼灰の輸送費が不要となり、かつ現状充填剤として使用している炭酸カルシウムの維持管理費が不要となるため、燃焼灰の再資源化が容易となり、木質バイオマス発電プラントの普及を促進できる。そこで、木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼灰を用いて合板用接着剤を作製し、ラボ試験により充填剤への適用性について評価を行った。

5.2 木質バイオマス燃焼灰を利用した K 型ゼオライト合成

5.2.1 目的

水熱合成法による K 型ゼオライト合成には、高濃度のアルカリ剤が多量に必要となる。そこで、木質バイオマス燃焼灰の有効利用方法の一つとして、木質バイオマス燃焼灰から抽出したカリウム成分を K 源およびアルカリ源とした K 型ゼオライトの合成を検討した。あわせて、合成した K 型ゼオライトの Cs⁺吸着材としての有効性も検証した。

5.2.2 実験方法

表 5-1 に Si 源、Al 源として使用した石炭灰（JIS Z8910, No.10）および木質バイオマス燃焼灰の成分および中位径を示す。木質バイオマス燃焼灰は、流動床式燃焼炉を有した H プラントの燃焼灰を用いた。木質バイオマス燃焼灰の主成分である K の含有率は全体の 19.4mass%、Ca 含有率は 20.1mass%であった。また、図 5-2 に木質バイオマス燃焼灰の X 線回折（XRD）結果を示す。主に K は硫酸カリウムとして、Ca は炭酸カルシウムとして存在していた。石炭灰および木質バイオマス燃焼灰は、あらかじめ 100℃で 24 時間乾燥させた後、実験に用いた。

表 5-1 石炭灰および木質バイオマス燃焼灰の成分および中位径

	Coal fly ash		Biomass incineration ash	
Component [mass%]	Si	52.1	Si	3.0
	Al	22.3	Al	2.3
	Ca	2.3	Ca	20.1
	K	<1	K	19.4
	Fe	5.2	Fe	<1
	Others	18.1	Others	55.2
Median diameter [μm]	3.36		2.71	

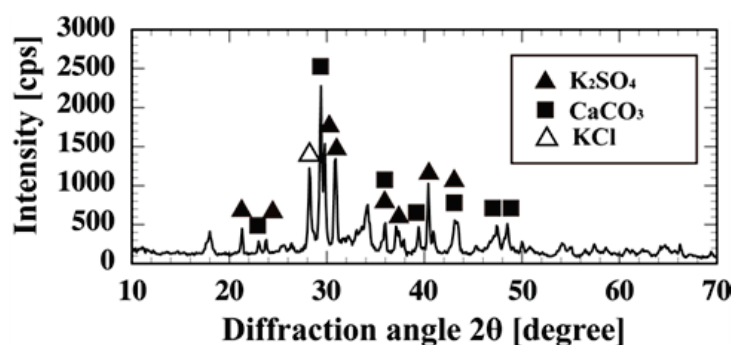


図 5-2 燃焼灰の X 線回折（XRD）結果

木質バイオマス燃焼灰のアルカリ源および K 源としての有効性を検討するため、以下の 2 種類の試料調製方法により K 型ゼオライト合成を行った(図 5-3)。

(a) KOH のみをアルカリ源, K 源として用いた K 型ゼオライトの水熱合成 :

イオン交換水(SWG203, SANSYO, Japan)に KOH (Kanto Chemical Co., Inc., Japan)を溶解し、0.05–2.0 mol/L-KOH 水溶液を調製した。この KOH 水溶液 50 mL に石炭灰 10.0 g を懸濁させ水熱処理を行った。

(b) 木質バイオマス燃焼灰の抽出液をアルカリ源, K 源として用いた K 型ゼオライトの水熱合成 :

イオン交換水 50 mL に木質バイオマス燃焼灰(2.0–15.0 g)を懸濁させ、10 min 攪拌後にろ過し、抽出液を得た。この抽出液に KOH (0.141–1.122 g、添加濃度 0.05–0.4 mol/L)を添加し pH を調整した。最後に石炭灰 10.0 g を懸濁させ水熱処理を行った。

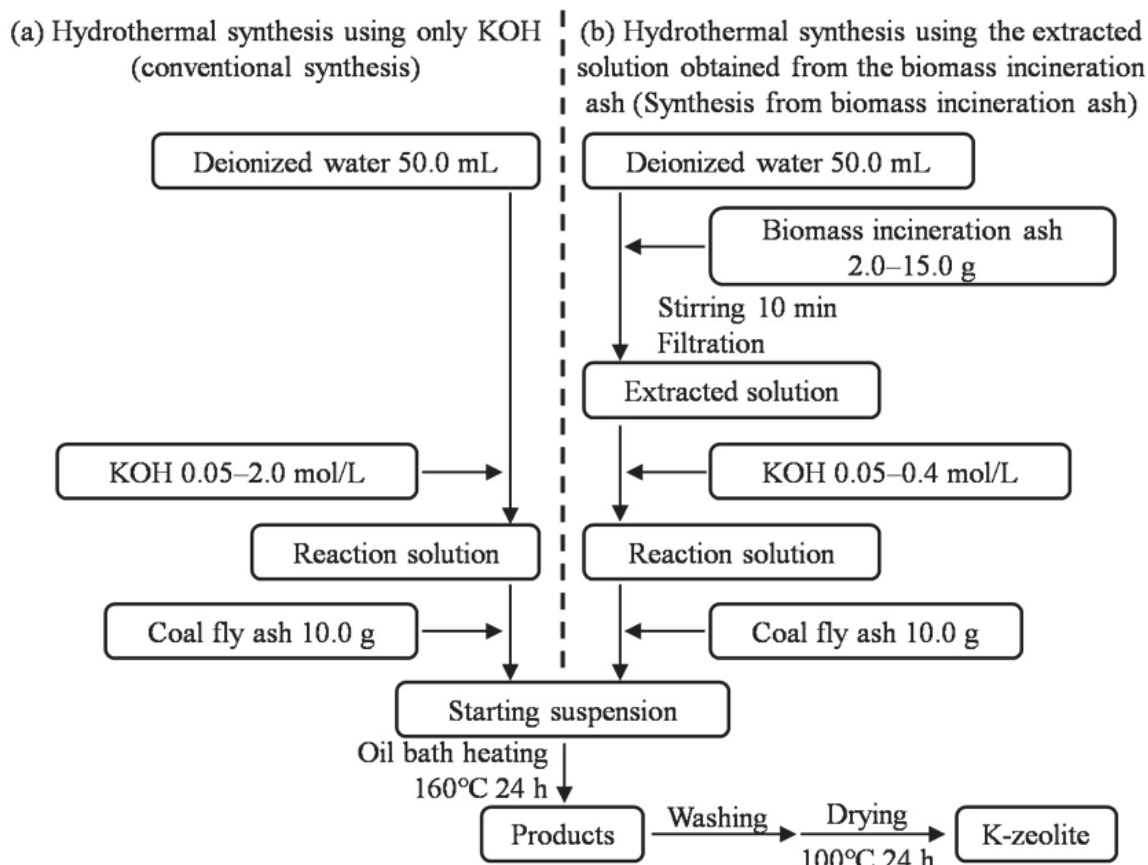


図 5-3 K 型ゼオライトの合成手順 : (a) KOH のみを用いた K 型ゼオライト合成、(b) バイオマス燃焼灰の抽出液を用いた K 型ゼオライト合成

図 5-4 に水熱合成に用いた装置の概略を示す。

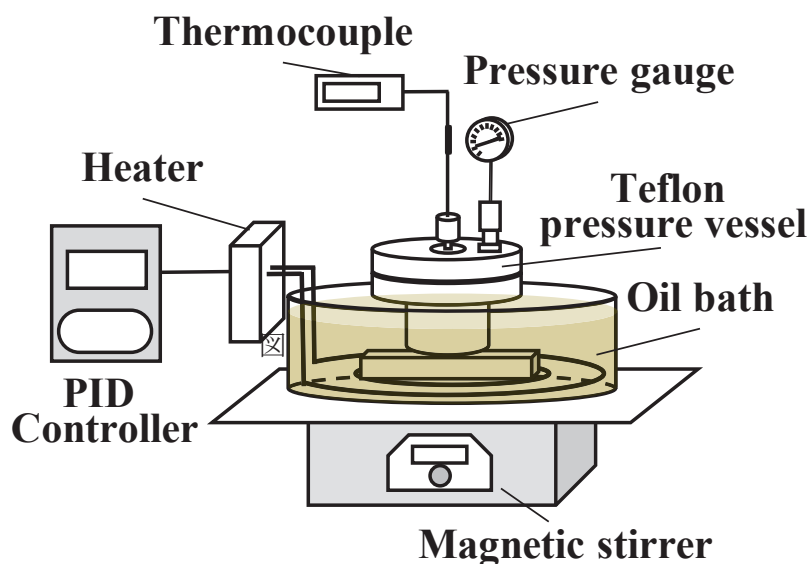


図 5-4 オイルバス過熱装置

圧力容器には、容量 50 ml の PTFE ルツボにステンレスジャケットを用いた。ここで PTFE は強アルカリ溶液による腐食防止として使用した。オイルバス(OHB-1000,EYELA,Japan)を使用し、マグネティックスターラー(RCX-1000D ,EYELA,Japan)により攪拌(450 rpm)しながら過熱した。

各合成手順とも 160℃で 24 時間水熱合成を行い、反応終了後、圧力容器をオイルバスの外に取り出し、常温になるまで十分に放冷した。得られた懸濁液を約 1.2 L のイオン交換水を用いてろ過及び水洗した後、100℃で 24 時間乾燥させ生成粉体を得た。

5.2.3 実験結果および考察

5.2.3.1 KOH のみをアルカリ源, K 源として用いた K 型ゼオライトの水熱合成

図 5-5 に KOH のみを用いて水熱処理により得られた粉体の X 線回折 (XRD) 結果を示す。KOH 濃度 0.5 および 2.0 mol/L において、原料の石炭灰に起因する SiO_2 のピークとともにフィリップサイトおよびチャバザイトのピークが見られ、ゼオライトの結晶生成が確認された。一方、KOH 濃度 0.4 mol/L においては、石炭灰に起因する SiO_2 のピークのみが見られ、ゼオライトの結晶生成は確認されなかった。これらの結果より、KOH のみをアルカリ源および K 源として用いる場合、K 型ゼオライトの合成には KOH 濃度 0.5 mol/L 以上が必要となることがわかった。

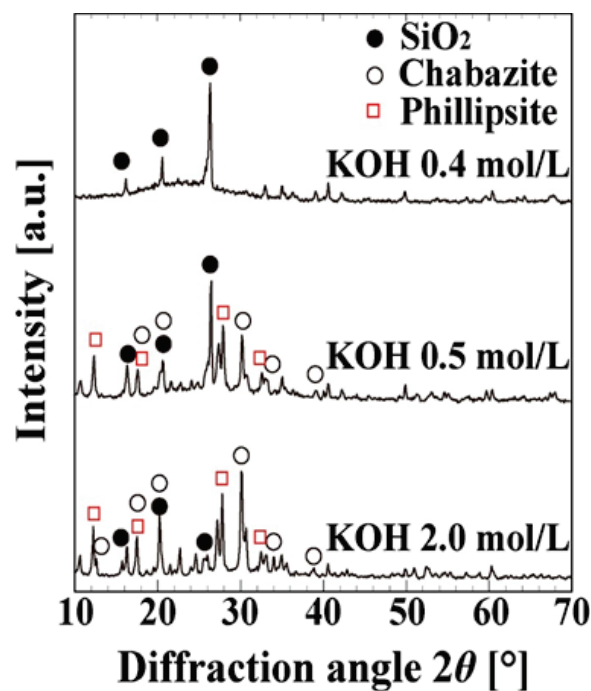


図 5-5 KOH のみを用いて水熱処理により得られた粉体の X 線回折 (XRD) 結果

次に、得られた粉体のカチオン吸着能の評価として NH_4^+ 吸着実験を行った。図 5-6 に水熱処理時の KOH 濃度と生成粉体の NH_4^+ 吸着容量の関係を示す。ここで、 NH_4^+ 吸着容量は粉体中のゼオライト量に対応する。 NH_4^+ 吸着容量は、KOH 濃度 0.4 mol/L までは 4 mg/g と低い値を示し、0.4 mol/L 以上で急激に増加した。この結果は、X 線回折 (XRD) において KOH 濃度 0.4 mol/L ではゼオライト結晶が生成されていなかった結果と一致しており、KOH 濃度 0.4 mol/L までの NH_4^+ 吸着能は石炭灰本来の吸着能に起因していると考えられる。最終的に KOH 濃度 2 mol/L において NH_4^+ 吸着容量は 48 mg/g に達した。

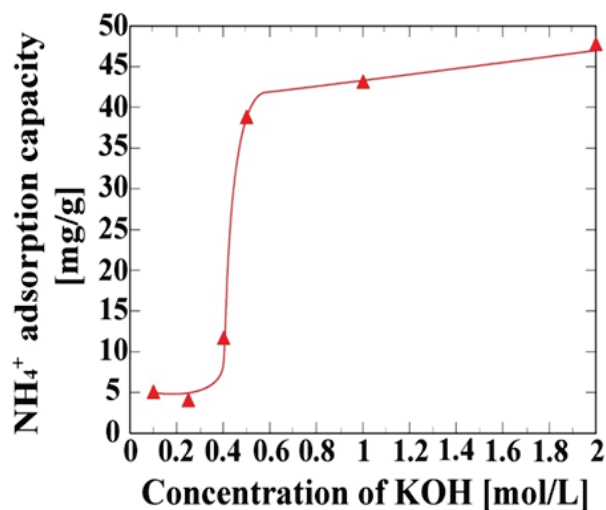


図 5-6 水熱処理時の KOH 濃度と生成粉体の NH_4^+ 吸着容量の関係

5.2.3.2 木質バイオマス燃焼灰をアルカリ源, K 源として用いた K 型ゼオライトの水熱合成

図 5-7 に木質バイオマス燃焼灰をアルカリ源, K 源として用いて水熱処理により得られた粉体の X 線回折 (XRD) 結果を示す。

KOH のみを用いて得られた生成粉体では、KOH 濃度 0.4 mol/L 以下においてゼオライトの結晶生成が見られなかったが (図 5-5 参照)、木質バイオマス燃焼灰を用いた水熱合成では、フィリップサイトとチャバザイトのピークが見られ、ゼオライト結晶の生成が確認された。すなわち、KOH のみを用いた場合ではゼオライト結晶が生成されない低い KOH 濃度においても、木質バイオマスの抽出液を合わせて用いることでゼオライト結晶の生成が可能となった。KOH 濃度 0.4 mol/L では木質バイオマス燃焼灰の抽出液作製に木質バイオマス燃焼灰を 2.0 g 以上を用いることでゼオライトの結晶生成が確認された。同様に、KOH 濃度 0.25 mol/L では木質バイオマス燃焼灰を 5.0 g 以上、KOH 濃度 0.1 mol/L では 8.0 g 以上の使用によりゼオライトの結晶生成が確認された。すなわち、KOH 濃度の低下にともない、ゼオライト結晶の生成に必要な木質バイオマス燃焼灰の量が増加した。これらの結果から、木質バイオマス燃焼灰は K 型ゼオライトの水熱合成において KOH の代替として使用可能であることが示された。

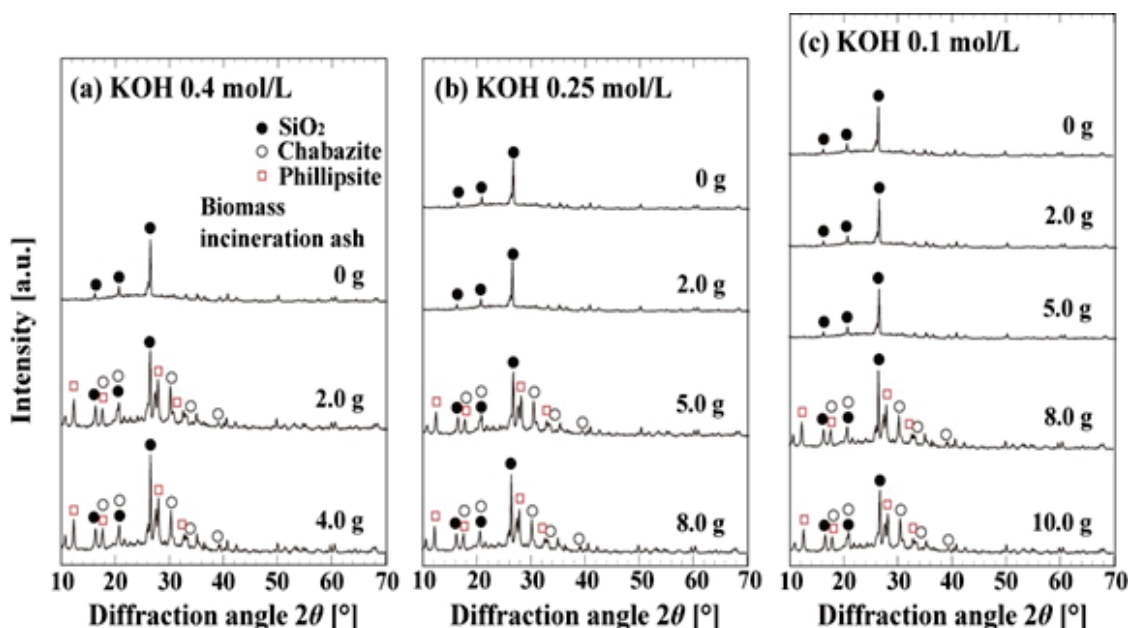


図 5-7 木質バイオマス燃焼灰の抽出液を用いて水熱処理により得られた粉体の X 線回折 (XRD) 結果

次にこれら生成粉体の NH_4^+ 吸着能を評価した。図 5-8 に木質バイオマス燃焼灰の使用量と生成粉体の NH_4^+ 吸着容量の関係を示す。

NH_4^+ 吸着容量は、KOH 濃度 0.4, 0.25 および 0.1 mol/L において、木質バイオマス燃焼灰の使用量がそれぞれ 2.0, 5.0 および 8.0 g 以上で吸着容量が急激に増加した。これらの臨界値は、生成粉体の X 線回折 (XRD) の結果に見られたゼオライト結晶の生成に必要となる木質バイオマス燃焼灰の使用量と一致している。これらの臨界値以降、いずれの KOH 濃度においても NH_4^+ 吸着容量は 40 mg/g まで増加した。一方、KOH 濃度 0.05 mol/L では、燃焼灰の使用量を増やしても NH_4^+ 吸着容量の増加は見られなかった。つまり、低い KOH 濃度では、木質バイオマス燃焼灰の抽出液を使用してもゼオライト結晶は生成されないことが示唆された。

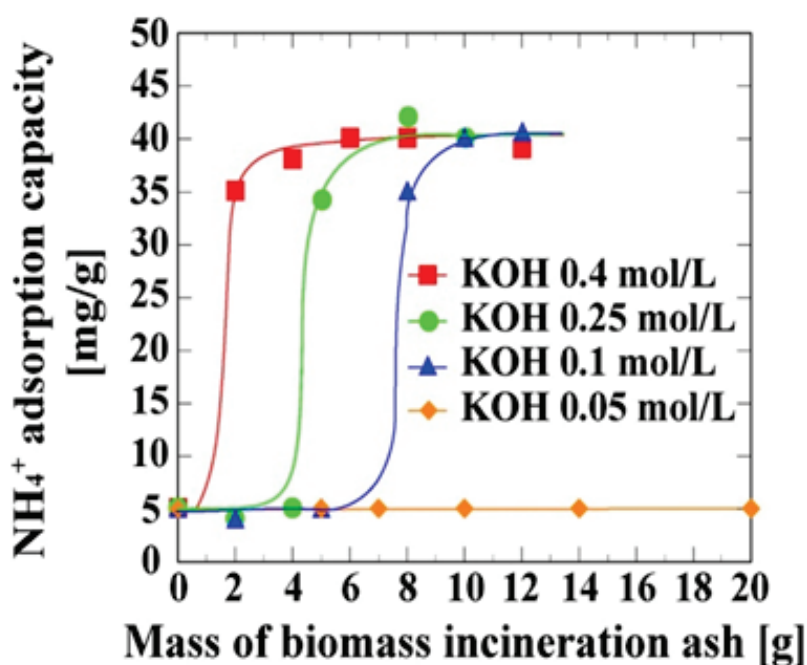


図 5-8 木質バイオマス燃焼灰使用量と生成粉体の NH_4^+ 吸着能力の関係

図 5-9 に KOH のみを用いて水熱処理した生成粉体と木質バイオマス燃焼灰の抽出液を用いて水熱処理した生成粉体の SEM 画像を示す。ここで、木質バイオマス燃焼灰の抽出液を用いた水熱合成については、溶液条件が異なっても得られる生成粉体の NH_4^+ 吸着容量がほぼ等しくなる (35 mg/g) 条件を選択した。

KOH (2.0 mol/L) のみを用いて水熱処理した生成粉体 (図 5-9(a)) は、石炭灰の表面に大きなゼオライトの結晶が確認された。それと比較し、木質バイオマス燃焼灰を使用して水熱処理した生成粉体のゼオライト結晶は小さく、また、KOH 濃度が低くなるほど結晶は小さくなった。KOH 濃度が低い条件では、石炭灰からの Si や Al イオンの溶解が不十分であるため、ゼオライトの結晶も小さくなったと考えられる¹⁶⁾¹⁷⁾。5.2.3.1 節に示した図 5-5 と

本節に示した図 5-7 の XRD 結果から、木質バイオマス燃焼灰の抽出液を用いて水熱処理した生成粉体の SiO_2 のピーク強度は KOH (2.0 mol/L) のみを用いて水熱処理した生成粉体よりも高く、KOH 濃度が低い条件では石炭灰からの Si イオンの溶解が不十分であったと考えられる。

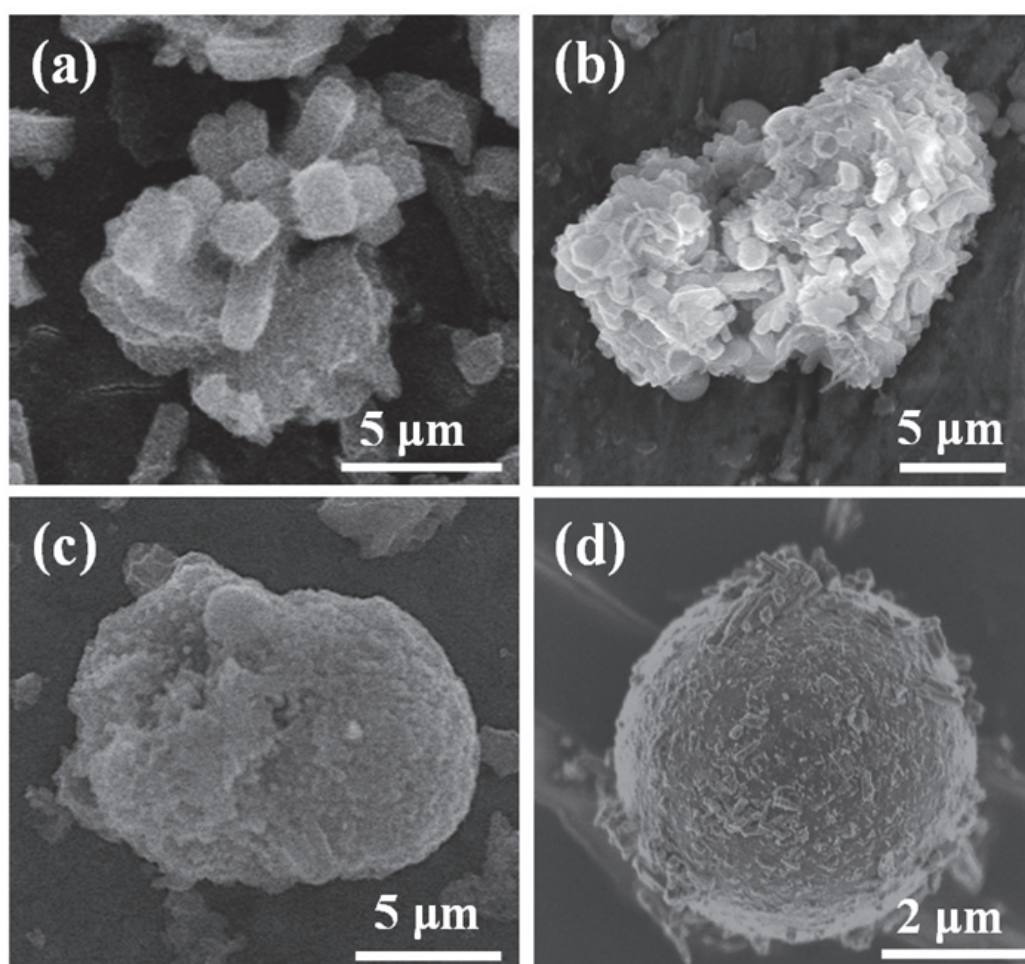
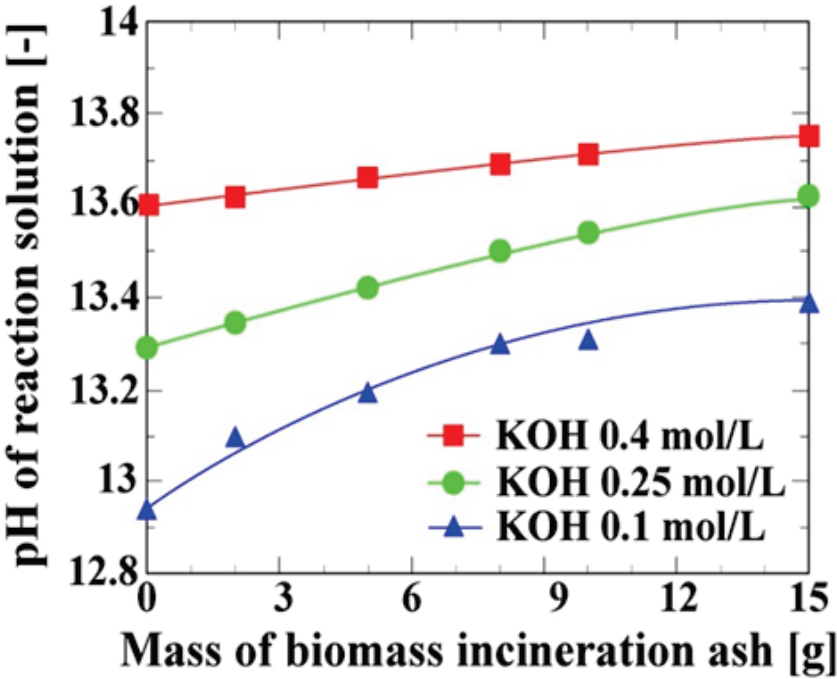


図 5-9 種々の溶液条件下で水熱処理した生成物の SEM 画像: (a) 2.0 mol/L KOH 水溶液, (b) 2.0 g バイオマス燃焼灰の抽出液 (+KOH 0.4 mol/L), (c) 5.0 g バイオマス燃焼灰の抽出液 (+KOH 0.25 mol/L), および(d) 8.0 g バイオマス燃焼灰の抽出液 (+KOH 0.1 mol/L)

石炭灰からの Si や Al イオンの溶解は反応溶液の pH に影響するため¹²⁾、木質バイオマス燃焼灰の使用量が、その抽出液と KOH を混合して作製した反応溶液の pH に及ぼす影響を検討した。図 5-10 に木質バイオマス燃焼灰の使用量と反応溶液の pH の関係を示す。

木質バイオマス燃焼灰の抽出液を使用したすべての反応溶液の pH は、KOH 水溶液(2.0 mol/L, pH $\approx$ 14)よりも低くなることが確認された。したがって、木質バイオマス燃焼灰の抽出液を用いることで、石炭灰からの Si や Al イオンの溶解が不十分となり、ゼオライトの生

成が抑制されると考えられる。しかしながら、図 5-8 に示したように、反応溶液の pH が異なる KOH 濃度条件であっても、 NH_4^+ 吸着容量の最大値に違いは見られなかった。このことは、Skoftefeldt らによって報告された反応溶液中の K^+ 濃度の増加が K 型ゼオライト合成を促進する¹⁸⁾ことに関係している可能性がある。そこで、表 5-2 に各 KOH 濃度についてゼオライト生成が顕著となる木質バイオマス燃焼灰使用量の条件下における反応溶液の pH と K^+ 濃度を示す。KOH 濃度の減少で反応溶液中の pH は低下したが、木質バイオマス燃焼灰の使用量の増加により K^+ 濃度は増加していた。すなわち、pH が低くても高い K^+ 濃度が K 型ゼオライトの生成を促進し、表 5-2 のすべての条件で NH_4^+ 吸着容量が 35 mg/g になったと考えられる。



図〇〇 木質バイオマス燃焼灰の使用量と反応溶液の pH の関係

表 5-2 各 KOH 濃度についてゼオライト生成が顕著となる木質バイオマス燃焼灰使用量の条件下における溶液の pH と K^+ 濃度

	KOH 0.4 mol/L + biomass incineration ash 2.0 g	KOH 0.25 mol/L + biomass incineration ash 5.0 g	KOH 0.1 mol/L + biomass incineration ash 8.0 g
pH [-]	13.62	13.42	13.26
Potassium ion concentration [mol/L]	0.59	0.68	0.78

5.2.3.3 合成した K 型ゼオライトの Cs⁺吸着能

合成した K 型ゼオライトの Cs⁺吸着能を評価した。なお、比較として K 型ゼオライトと同等の NH₄⁺吸着能を有する Na 型ゼオライト¹⁾の Cs⁺吸着能も評価した。

図 5-11 に透過液中の Cs⁺濃度と Cs⁺吸着容量の関係を示す。

Cs⁺吸着容量は、透過液中の Cs⁺濃度が高くなるほど増加し、Na 型ゼオライトと比較し K 型ゼオライトの方が高い吸着容量を示した。

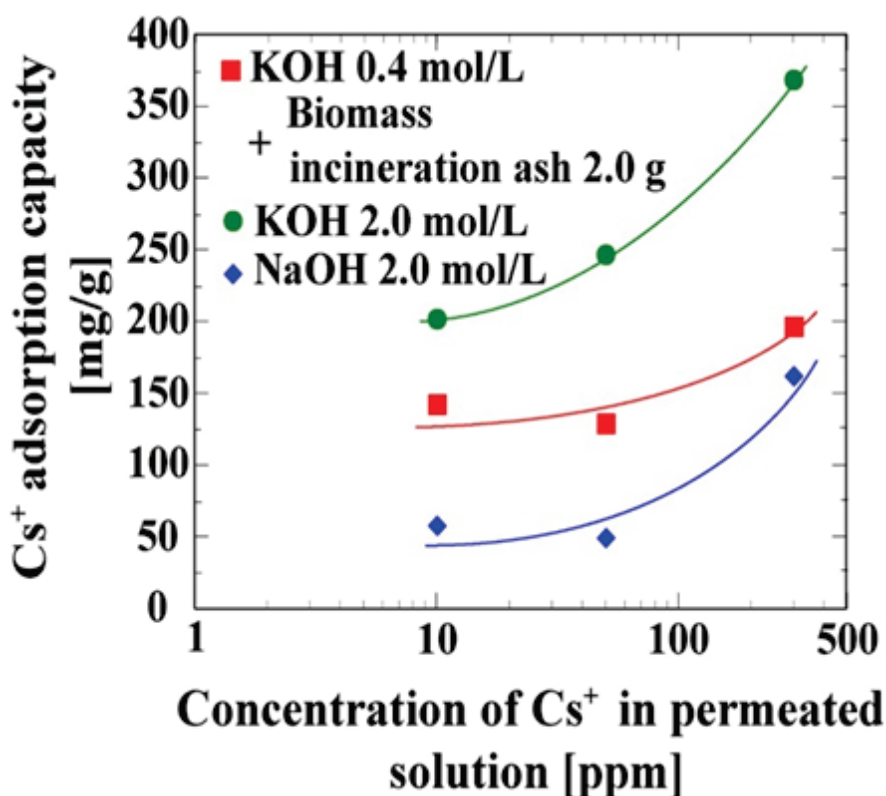


図 5-11 透過液中の Cs⁺濃度と Cs⁺吸着容量の関係

Cs⁺以外の陽イオンの存在下における Cs⁺吸着容量を測定し、Cs⁺吸着の選択性を評価した。なお、Cs⁺で汚染された海水や土壌などには Na⁺が多量に含まれているため、本研究では Cs⁺吸着能に与える Na⁺濃度の影響を検討した。なお、透過液中の Cs⁺濃度はすべて 10ppm とした。図 5-2(a)に透過液中の NaCl 濃度と Cs⁺吸着容量の関係を示す。NaCl 濃度の増加にともないすべてのゼオライトの Cs⁺吸着容量が減少した。また、NaCl 濃度 0.5% 以上では、Cs⁺吸着容量はほぼ一定となっており、Na 型ゼオライトと比較すると K 型ゼオライトの方が高い吸着容量を維持していた。次に、Na⁺濃度の影響による Cs⁺吸着容量の変化を評価するため、次式により規格化した Cs⁺吸着容量と透過液中の NaCl 濃度の関係を図 5-12(b)に示す。

$$\text{規格化されたCs}^+\text{吸着容量} = \frac{\text{各NaCl濃度におけるCs}^+\text{吸着容量}}{\text{NaCl濃度0wt\%におけるCs}^+\text{吸着容量}}$$

図 5-12(b)より 2.0 mol/L KOH 水溶液および木質バイオマス燃焼灰と 0.4 mol/L KOH 水溶液で合成した K 型ゼオライトの規格化した Cs⁺吸着容量は、NaCl 濃度 1.0wt% の条件下において共に 0.4 程度であった。すなわち、木質バイオマス燃焼灰を利用して合成した K 型ゼオライトの Cs⁺吸着容量は KOH のみを利用して合成した場合と比較し、容量は小さいものの Na⁺濃度により受ける影響に違いは見られなかった。これらの結果より、木質バイオマス燃焼灰を利用しても、Cs⁺以外の陽イオンの存在下における Cs⁺吸着の選択性に影響はないことが示唆された。一方、Na 型ゼオライトでは規格化した Cs⁺吸着容量は低く、0.2 程度であり、K 型ゼオライトの方が Na 型ゼオライトよりも Na⁺濃度の影響を受けにくいことが示された。

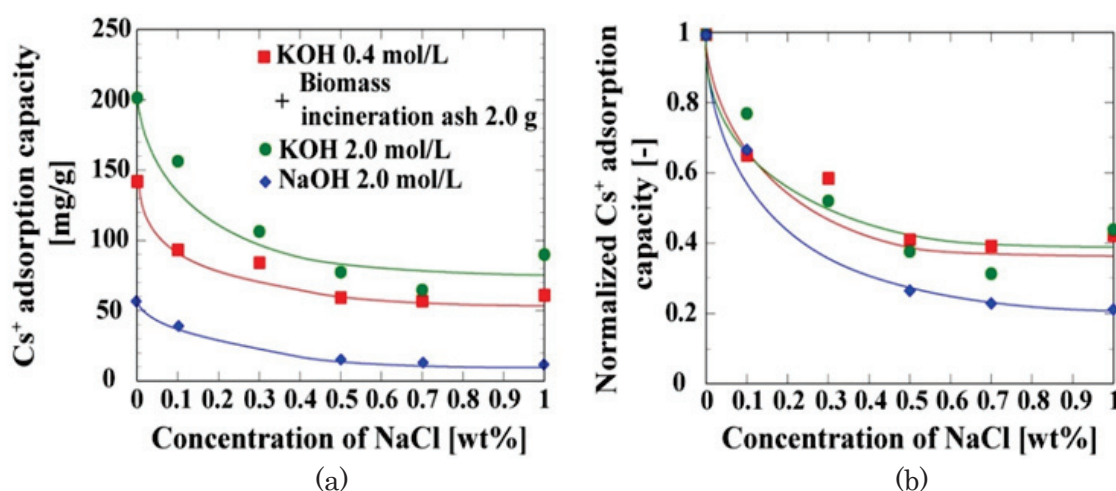


図 5-12 Na⁺イオン存在下における各ゼオライトの Cs⁺吸着容量: (a) Cs⁺吸着容量 と NaCl 濃度の関係, (b) 規格化した Cs⁺吸着容量 と NaCl 濃度の関係

図 5-13 に今回使用した Na 型ゼオライトの X 線回折 (XRD) 結果を示す。

前節で記載したように、K 型ゼオライトはフィリップサイトとチャバザイトで構成 (図 5-5 および図 5-7 参照) されているが、Na 型ゼオライトはフィリップサイトのみであることがわかる。フィリップサイトとチャバザイトの選択的な Cs⁺吸着の違いについては、チャバザイトの方が高い吸着性能を有していることを Borai らが報告³⁾している。このように、K 型ゼオライトはチャバザイトを有しているため、Cs⁺を選択的に吸着し、高い Cs⁺選択性を有したと考えられる。

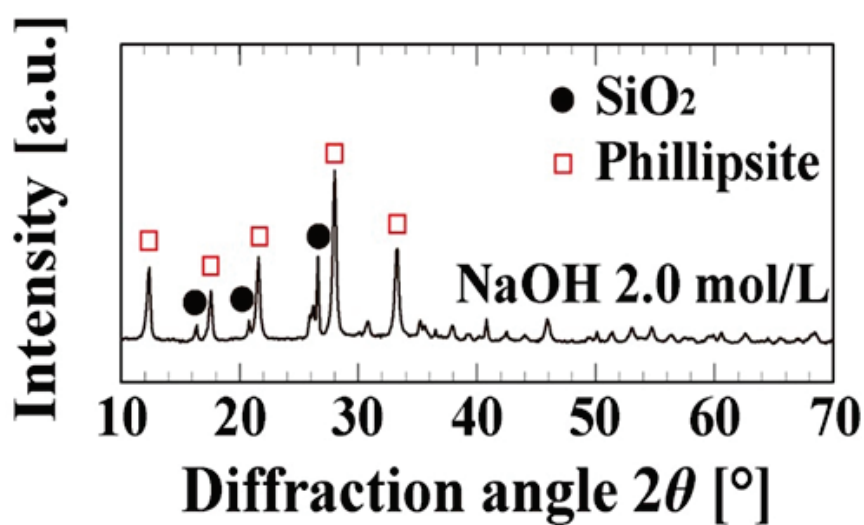


図 5-13 Na 型ゼオライトの X 線回折 (XRD) 結果

本研究により、木質バイオマス燃焼灰に含まれるカリウム資源を利用した K 型ゼオライトの合成が可能であり、石炭火力発電所から排出される石炭灰も同時に再資源化できることが示された。また、木質バイオマス燃焼灰を添加して水熱合成した K 型ゼオライトは、KOH のみを K 源とした K 型ゼオライトと同等の Cs⁺吸着容量を有していることがわかった。

5.3 その他の有効利用方法の検討

5.3.1 セメント原料への再資源化に関する検討

木質バイオマス燃焼灰のセメント原料への再資源化の可能性について評価するため、セメント製造会社複数社に受入基準等についてヒアリングを実施した。表〇〇にセメントメーカーの原料としての受入れ基準例を示す。

表 5-3 セメントメーカーの原料としての受入れ基準

項目	許容値	理由
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\times 0.658$	<4%	アルカリ成分(Na_2O , K_2O)は、骨材中の非晶質シリカ等との反応、アルカリ骨材反応によって、コンクリートのひび割れを引き起こす原因となる。
Cl	<1%	鉄筋等の腐食の原因となる。
T-Cr	<700mg/kg	セメント製造会社の独自基準 (JIS 等の規制値無し)
T-Hg	<0.1mg/kg	同上
Pb	<3,000 mg/kg	同上
未燃炭素	<10%	セメント原料製造工程における製品回収効率に影響
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3~4	目安値であり、所定の範囲から外れていても後工程で成分の調整は可能である。

複数の木質バイオマス発電プラントより燃焼灰サンプルを入手し、原灰と分級処理後の重金属類濃度の低い粗粉側について成分分析を行い、前項に記載の受入れ基準との比較を行った。その結果を表 5-4 に示す。なお、燃焼灰は、前章までに記載のストーカ式燃焼炉の B、流動層式燃焼炉の D プラントおよび新たに流動層式燃焼炉の T プラントから採取した。いずれのプラントも、建築廃材を含まない木質バイオマスを燃料としている。

また、燃焼灰中のカリウム成分、粒子径については、第 2 章 2.2 節記載、重金属類については、第 2 章 2.5 節記載、その他の成分については、第 4 章 4.4 節記載の方法で分析した。

表 5-4 より、分級することで原灰に比べ粒径が大きい粗粒灰の方が、セメントの主成分となる 4 成分 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3) の濃度の合計が増加する傾向がみられた。しかしながら、粗粉側のカリウム濃度が低下する傾向はみられたものの、入手したサンプルすべてにおいて、アルカリ成分の受入れ基準 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\times 0.658<4\%$) を超過していること、また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ についても、D プラントの原灰を除き目安値である 3~4 を超過していることがわかった。一方、Cl および重金属類については、B プラントの燃焼灰で一部基準値を超過するものがみられたものの、概ね問題ないレベルであった。未燃炭素についても、B プラントの燃焼灰が基準値を超過したものの、D および T プラントの燃焼灰は

十分低い値であることが確認できた。

また、燃焼灰サンプルのすべてがアルカリ成分の受入れ基準を超過したため、Dプラントの粗粉の収率を38%まで下げたサンプルで再度確認したが、アルカリ成分 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} \times 0.658$) の値はほとんど変わらず、受入れ基準を満足することができなかった。

表 5-4 木質バイオマス燃焼灰 成分分析結果まとめ

プラント名	Bプラント		Dプラント		Tプラント		受入れ基準
採取日／分級試験日	2017/1/25	2017/2/9	2016/7/7	2017/4/28	2017/1/11	2017/1/13	
原灰／分級灰(微粉)	混合灰(2017/1/25採取)		混合灰(16/7/7採取)		混合灰(16/1/11採取)		
	原灰	粗粒灰	原灰	粗粒灰	原灰	粗粒灰	
収率　[%]	100%	63%	100%	51%	100%	85%	
平均粒子径　[μm]	36.6	95	35.8	-	14.5	17.9	
SiO2　[%]	34	46	51	69	12	13	セメント主成分
Al2O3　[%]	5.5	7.0	13	9.1	1.9	2.2	セメント主成分
CaO　[%]	17	11	12	5.1	23	24	セメント主成分
Fe2O3　[%]	2.7	3.4	3.5	2.8	1.3	1.5	セメント主成分
SiO2+Al2O3+CaO+Fe2O3　[%]	61.7	68.6	82.3	86.0	41.0	43.4	セメント主成分合計
SiO2／Al2O3	6.2	6.6	3.9	7.6	6.3	5.9	3~4
Na2O　[%]	1.3	1.5	1.3	2.4	0.51	0.57	
K2O　[%]	7.3	4.8	7.4	5.4	25	22	
Na2O + K2O×0.658　[%]	6.1	4.7	6.2	6.0	17.0	15.0	< 4%
Cl　[%]	1.0	0.3	0.48	0.12	0.74	0.78	< 1.0%
T-Cr　[mg/kg]	88	110	41	41	53	30	< 700mg/kg
Cr（VI）　[mg/kg]	3.0	<1	2	<1	16	13	
T-Hg　[mg/kg]	0.6	0.11	0.05	0.02	0.01	0.02	< 0.1mg/kg
Pb　[mg/kg]	54	21	20	89	25	23	< 3,000mg/kg
未燃炭素　[%]	13.63	10.98	-	0.96	0.98	1.06	< 10%

以上より、木質バイオマス燃焼灰は、粗粉側燃焼灰であってもカリウム濃度が高く、原料としての受入れ基準 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} \times 0.658 < 4\%$) 大きく超過する結果となったため、セメント原料として現在使用されている廃棄物（都市ごみ焼却灰等）、副産物(鉄鋼スラグ等)の代替えとしての優位性は見いだせない結果となった。

5.3.2 合板接着剤の充填剤としての再資源化に関する検討

木質バイオマス燃焼灰の合板接着剤の充填剤への再資源化の可否について検討を行った。合板の接着剤メーカーと共同で、実際に木質バイオマス燃焼灰を用いて合板を実験室規模で試作した。

合板製造過程と各過程における評価項目・手法を表 5-5 に示す。樹脂・充填剤等の混合(グルー配合)から試験片作製・接着力試験までの 8 つの工程の中で、各種評価を行った。

表 5-5 評価手順および評価項目

評価手順	評価項目
グルー配合 樹脂・充填剤等を混合 配合比は別表参照	混合性、グルー粘度、グルー粘度変化
貼り上げ 単板にグルーを塗布 塗布量：400g/m ²	グルー塗工性
1次堆積 冷圧工程前の堆積 条件：室温×10分	
冷圧 熱圧前の仮圧縮 条件：1.0MPa×30分	グルー転写性
2次堆積 熱圧工程前の堆積 条件：室温×30分	仮接着性(仮圧縮後の保持状態)
熱圧 熱圧による本成型 条件：1.0MPa×130℃×330s+接触圧×130℃×30s	接着不良の有無
熱圧後養生 接着層の安定化 条件：90℃乾燥機内で1時間養生+室温で1日養生	
試験片作製・接着力試験 JAS試験に基づいて試験片作製 条件：1.0MPa×130℃×330s+接触圧×130℃×30s	JAS特類接着力試験 (スチーミング繰り返し試験、減圧加圧試験)

表 5-5 に示したように、まず接着剤の主剤(フェノール樹脂)と充填剤との混合性を確認した(グルー配合工程)。グルーの配合物および配合比率を表 5-6 に示す。充填剤としては、通常用いられる炭酸カルシウムを比較対象物とし、B プラントの燃焼灰(原灰)と、異なる条件にて分級処理を行った分級灰①および分級灰②の計 3 種類について行った。その他、増量剤(小麦粉)、硬化促進剤(重曹)、および水を所定の比率となるよう添加し、混合した。

表 5-6 グルー配合表

配合No.	C	1	2	3
充填剤種類	炭酸カルシウム	原灰	分級灰①	分級灰②
収率	—	100%	20.4%	37.3%
平均粒径 (d_{50})	7.2 μ m	36.6 μ m	9.0 μ m	10.1 μ m
樹脂 (フェノール樹脂)	100	100	100	100
充填剤	20	20	20	20
増量剤(小麦粉：合板用汎用タイプ)	10	10	10	10
硬化促進剤(重曹：工業用)	3	3	3	3
水	8	8	8	8
合計	141	141	141	141

混合直後および 1 時間静置後のグルー粘度を測定し、粘度の安定性について調べた後、単板にグルーを塗工し、濡れ性等を確認した(貼り上げ工程)。

その後、上記グルーを用いて試作合板を作成した。試作合板の構成を図 5-14 に示す。カラマツ(厚さ：1.7 mm)およびスギ(厚さ：3.5 mm)を用いた 12 mm 厚さの標準的な複合合板で試作した。グルーの塗布は、糊芯単板と呼ばれる部分の両面に塗布した。

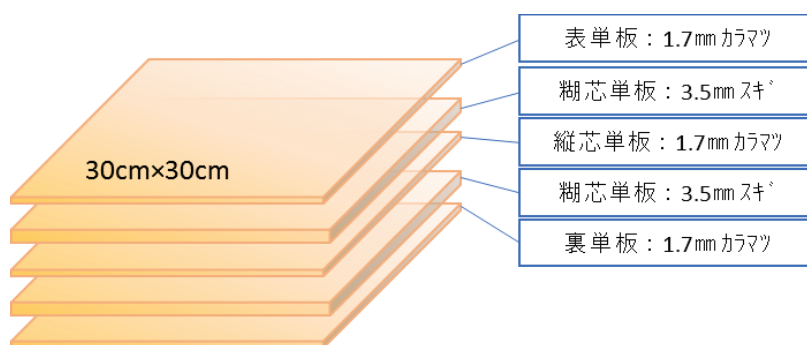


図 5-14 試作合板の構成

グルー塗工した複数の単板を室温で1次堆積した後、冷間にて仮圧縮し転写状態を確認(グルー転写性)した。引き続き室温で2次堆積し、仮接着性(剥離の有無)を確認した後、熱圧による本成型を行った上で、再度接着性の確認を行った。熱圧後養生し、試作合板の試験片を作製した。なお、1次堆積から試験片を作製するまでの手順は、通常の合板の製造工程に即した方法にて実施している。

最後に、作製した試験片を用い、スチーミング繰り返し試験、および減圧加圧試験(合板の日本農林規格に準拠)により、合板の接着力についての評価を行った。表5-7に評価試験方法を示す。

表 5-7 評価試験方法

項目	評価試験方法
スチーミング 繰り返し試験	合板の日本農林規格 ^{※※)} に準拠 試験片を室温の水中に2時間以上浸せきした後、130±3℃で2時間スチーミングを行い、室温の流水中に1時間浸せきし、更に130±3℃で2時間スチーミングを行い、室温の水中にさめるまで浸せきし、ぬれたままの状態で接着力試験を行い、最大荷重及び木部破断率を測定し、せん断強さ及び平均木部破断率を算出。
減圧加圧試験	合板の日本農林規格 ^{※※)} に準拠 試験片を室温の水中に浸せきし、0.085MPa以上の減圧を30分間行い、更0.45～0.48MPaの加圧を30分間行い、ぬれたままの状態で接着力試験を行い、最大荷重及び木部破断率を測定し、せん断強さ及び平均木部破断率を算出。

試験結果まとめを表5-8に示す。原灰については、グルー塗工時の濡れ性の低下、転写状態不良、仮接着性の低下(剥離あり)が見られ、合板への利用は不適と判断された。一方、配合直後のグルー粘度が高めであり、かつ配合直後の粘度が安定しない傾向がみられたが、分級灰については炭酸カルシウムを用いた場合と比較して全項目でほぼ同等の結果となった。

合板物性(接着強度)に関しては、スチーミング繰り返し試験においては、いずれの燃焼灰でもJAS基準に適合していた。減圧加圧試験においては原灰では不適合であったが、分級灰についてはJAS基準上の「再検査」にあたる結果であったものの、木部破断状況は良好であり、配合の調整等でJASに適合する可能性はあると推測される。

また、分級灰②よりも分級灰①のほうが接着性能は良化の傾向であり、粒度が細かい方が接着性能は安定する傾向になると推測される。

表 5-8 試験結果まとめ

配合No.	C	1	2	3
充填剤種類	炭酸カルシウム	原灰	分級灰①	分級灰②
グルー粘度	比較	比較より高い ※配合直後の粘度安定せず	比較より高い ※配合直後の粘度安定せず	比較より高い ※配合直後の粘度安定せず
粘度変化	比較	NG ※沈殿あり	同等	同等
グルー塗工性	比較	NG ※濡れ性低下	同等	同等
グルー転写性	比較	NG	同等	やや低下
仮接着性	比較	低下	同等	同等
スチーミング繰り返し試験	比較 (JAS適合)	同等 (JAS適合)	同等 (JAS適合)	同等 (JAS適合)
減圧加圧試験	比較 (JAS適合)	低下 (JAS不適合)	やや低下 (JAS再検査)	やや低下 (JAS再検査)
総合判定	—	不適	代替の可能性あり	代替の可能性あり

以上より、粒子径の小さな燃焼灰であれば、合板接着剤の充填剤として利用できる可能性が示唆された。

今後実用化に向けて、重金属類（カドミウム、六価クロム等）などの合板メーカーの受入れ基準等の確認、グルー配合時の作業環境への対応（通常、グルーはオープン状態のミキサーで混合するため、仕込み・混合の際に燃焼灰が飛散する可能性がある。）などの詳細検討が必要である。

5.4 結論

本研究(木質バイオマス燃焼灰を K 源とした K 型ゼオライトの NH_4^+ および Cs^+ 吸着能評価、セメント原料への再資源化に関する検討、合板接着剤の充填剤としての再資源化に関する検討)にて、以下の結論を得た。

- (1) KOH のみを K 源として水熱処理にて K 型ゼオライト合成する場合、KOH 濃度 0.5mol/L 以上必要であることがわかった。また、 NH_4^+ 吸着容量は、KOH 濃度 0.4mol/L 以上で急激に増加し、 2mol/L では 48 mg/g まで増加した。このことは、石炭灰の結晶構造の X 線回折 (XRD) から示した KOH 濃度 0.4mol/L では、ゼオライト合成できていない結果と合致している。
- (2) 木質バイオマス燃焼灰を K 源とした水熱合成では、フィリップサイトとチャバザイトのゼオライト結晶の生成が確認できた。KOH 濃度 0.4mol/L では木質バイオマス燃焼灰を 2.0g 以上用いることでゼオライト結晶の生成が確認できたが、KOH 濃度の低い 0.25mol/L では、木質バイオマス燃焼灰を 5.0g 以上、KOH 濃度 0.1mol/L では 8.0g 以上を使用する必要であった。 NH_4^+ 吸着容量は、KOH 濃度 $0.4, 0.25$ および 0.1mol/L において、木質バイオマス燃焼灰の使用量がそれぞれ $2.0, 5.0$ および 8.0g で吸着容量が 40 mg/g まで急激に増加した。一方、KOH 濃度 0.05mol/L では、燃焼灰の使用量を増やしても NH_4^+ 吸着容量の増加は見られなかった。つまり、低い KOH 濃度では、燃焼灰の抽出液を使用してもゼオライト結晶は生成されないことが示唆された。
- (3) KOH 濃度の減少で反応溶液中の pH が低下しても高い K^+ 濃度が K 型ゼオライトの生成を促進し、高い NH_4^+ 吸着容量が得られることが確認できた。
- (4) N 型ゼオライトと比較すると K 型ゼオライトの方が高い Cs^+ 吸着容量を有した。また、K 型ゼオライトの方が Na 型ゼオライトより Na^+ 濃度の影響を受けにくいことが示された。
- (5) 木質バイオマス燃焼灰を添加して水熱合成した K 型ゼオライトは、KOH のみを K 源とした K 型ゼオライトと同等の Cs^+ 吸着容量を有していることがわかった。木質バイオマス燃焼灰に含まれるカリウム資源を利用した K 型ゼオライトが利用可能であり、石炭火力発電所から排出される石炭灰も同時に再資源化できることが確認できた。
- (6) セメント原料としての利用を検討したが、木質バイオマスの粗粉側燃焼灰であってもカリウム濃度が高く、原料としての受入れ基準 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \times 0.658 < 4\%$) 大きく超過する結果となったため、セメント原料として現在使用されている廃棄物、副産物の代替えとしての優位性は見いだせなかった。
- (7) 合板接着剤の充填剤としての利用は、粒度の細かい燃焼灰であれば、合板接着剤の充填剤として利用できる可能性が示唆された。

5.5 参考文献

- 1) K. Fukui, M. Katoh, T. Yamamoto, H. Yoshida, Utilization of NaCl for phillipsite synthesis from fly ash by hydrothermal treatment with microwave heating, *Adv. Powder Technol.* 20 (2009) 35–40.
- 2) 中尾 淳：セシウムの土壌吸着と固定、 学術の動向、2-7 (2012)
- 3) E.H. Borai, R. Harjula, L. malinen, A. Paaajanen, Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 416-422.
- 4) T. Fujita, L.P. Wang, K. Yabui, G. Doddiba, K. Okaya, S. Matsuo, K. Nomura, Adsorption of Cesium Ion on Various Clay Minerals and Remediation of Cesium Contaminated Soil in Japan, *Resources Processing* .60 (2013) 13-17.
- 5) J. Li, X. Zhuang, O. Font, N. Moreno, V.R. Vallejo, X. Querol, A. Tobias, Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer, *J. Hazard. Mater.* 265 (2014) 242-252.
- 6) M. Ansari, A. Aroujalian, A. Raisi, B. Dabir, M. Fathizadeh, Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 722–727.
- 7) C. Belviso, F. Cavalcante, S. Fiore, Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash: differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water, *Waste Manage.* 30 (2010) 839–847.
- 8) V.K. Jha, M. Nagae, M. Matsuda, M. Miyake, Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained zeolite X in multi-metal systems, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2507–2514.
- 9) H. Tanaka, A. Fujii, S. Fujimoto, Y. Tanaka, Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash, *Adv. Powder Technol.* 19 (2008) 83–94.
- 10) M. Inada, H. Tsujimoto, Y. Eguchi, N. Enomoto, J. Hojo, Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process, *Fuel* 84 (2005) 1482–1486.
- 11) G.G. Hollman, G. Steenbruggen, M. Janssen-Jurkovic'ová, A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel* 78 (1999) 1225–1230.
- 12) X. Querol, A. Alastuey, A. López-Soler, F. Plana, J.M. Andrés, R. Juan, P. Ferrer, C. R. Ruiz, A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2527–2533.
- 13) 一般社団法人 セメント協会：環境にやさしい セメント産業,(2016)6.
- 14) 新保 正樹：木材接着剤,材料試験,第 7 巻 60(1958)474-480
- 15) 窪田 実、斉藤 勝：のこ屑の木質接着剤用充填剤としての利用,林産試験場,月報 7

月号(1974)

- 16) N. Murayama, K. Ogawa, Y. Nishikawa, H. Yamamoto, J. Shibata, Reaction Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash, *Shigen-to-Sozai* 116 (2000) 509-514.
- 17) K. Fukui, K. Kanayama, T. Yamamoto, H. Yoshida, Effects of microwave irradiation on the crystalline phase of zeolite synthesized from fly ash by hydrothermal treatment, *Adv. Powder Technol.* 18 (2007) 381-393.
- 18) B.M. Skofteland, O.H. Ellestad, K.P. Lillerud, Potassium merlinoite: crystallization, structural and thermal properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 61-71.
- 19) 合板の日本農林規格 農林水産省告示第 303 号.(2014)
http://www.maff.go.jp/j/jas/jas_kikaku/pdf/kikaku_53.pdf

第 6 章

総括

これまでは、木質バイオマスボイラ発電プラントから発生する燃焼灰が有効利用されることはなく、ほとんどが産業廃棄物として埋立処分されてきたが、平成 25 年 6 月の環境省の通達により、建築廃材を含まない木質燃料を使用しているボイラ発電施設から排出された燃焼灰で有効活用されるものは、産業廃棄物とはみなされないこととなった。これにより、木質バイオマス燃焼灰の取扱いに関する規制が緩和され、法的な面において再資源化等の有効利用が可能となった。

本論文は、埋め立て処分されている木質バイオマスボイラ発電プラントから発生する燃焼灰の有効利用についての研究をまとめた。

第 2 章では、木質バイオマスボイラ燃焼灰の再資源化を実現するための基礎データを取得した。実際の木質バイオマス発電プラントから排出される燃焼灰を採取し分析した。燃焼灰の中位径の小さいバグフィルタ灰のカリウム濃度は、サイクロン灰に比べ 4~8 倍程度高い結果となった。このことより、燃焼灰中のカリウム成分は、粒子径が小さいほど高くなることが示唆された。また、採取したサイクロン灰はルーバー分級機で、バグフィルタ灰はサイクロン分級機で微粉と粗粉に分級でき、分級条件を変えることで粒子径制御が可能であることが確認できた。いずれも燃焼灰の中位径が減少するに従い、カリウム濃度が増加し、特に 10 μm 以下の粒子径範囲では強い粒子径依存性を有することがわかった。実験室規模の実験で分級処理することにより、肥料化（化成肥料の原料）に必要なカリウム濃度（ K_2O 換算で 20%）以上まで濃縮可能であることが確認できた。

また、本章の中で「木質バイオマスボイラ発電プラントの燃焼方式の違いによるカリウム成分に差異がないこと」、「燃焼灰中のカリウム成分は、ほぼ水溶性であること」、「分級によりカリウム成分を濃縮した微粉側の燃焼灰中の重金属類濃度は、「化成肥料」の公定規格で許容されている含有量を 1/10 程度以上下回っていること」、「燃焼灰を中和処理することにより、ハンドリング性の良い細粒状に改善され、その中和処理物によるカリの肥効は、慣行化学肥料である塩化カリと同等以上であること」が確認でき、木質バイオマス燃焼灰が肥料原料として有効利用可能なことが示唆された。

第 3 章では、実証規模での燃焼灰肥料化のための基礎的検討として、実際の木質バイオマスボイラ発電プラント内に実証設備を設置し、プラント規模でのカリウム成分の濃縮性能実験を行った。第 2 章の実験室規模の分級による燃焼灰のカリウム成分濃縮基礎実験と同様、本実証実験においても燃焼灰中のカリウム濃度は、中位径が減少するにしたがって、カリウム濃度は増加し、35%以上の非常に高いカリウム濃度を含有する燃焼灰を分離回収できることが明らかとなり、「化成肥料」の原料として必要な濃度（ K_2O 換算で 20%）以上まで濃縮可能であることが実プラント規模の実験で確認された。

また、本章の中で燃焼灰の分級に用いるサイクロンの高性能化の検討を数値シミュレーションにより行った。サイクロン入口部に整流部を設置することにより、粒子濃度分布の

一様性が増大し、整流部を設置しないサイクロンに比べ、サイクロン外壁側を通過する粒子が増加する結果となり、この効果がサイクロンの分離性能を向上させると数値シミュレーションで予想された。この効果を実験により確認した結果、分離性能が向上し、50%分離径は微細化することが確認できた。このように整流部を設置することで分離効率が向上したのは、数値シミュレーションで予想された機構によって、サイクロンの分離効率が向上したと考えられる。

第4章では、燃焼灰肥料化の実用化に向けて、プラント種およびバイオマス燃料種が燃焼灰性状に与える影響を検討するため、燃料種や燃焼方式が異なる複数の木質バイオマスボイラ発電プラントから排出される燃焼灰を採取し実験および検討を行った。複数のプラントの燃焼灰を実験室規模の分級により検討した結果、カリウム、リン、塩素濃度は、粒子径依存性があり、粒径が小さくなるほど増加（リン濃度は10 μm 程度まで）したが、ナトリウム濃度の粒子径依存性は見られなかった。また、重金属類については、カドミウム、鉛、亜鉛、ひ素、水銀濃度は、粒子径依存性があり、粒径が小さくなるほど増加したが、クロム濃度の粒子径依存性に一様性がなく、プラントによりばらつきが見られた。未利用材や一般木材を燃料としているプラントは、カリウムを多く含有している微粉側を分離することでカリウム成分を高濃度で分離濃縮が可能であり、重金属類についても「化成肥料」の公定規格を満足する燃焼灰が得られ、化成肥料の原料として使用可能であることがわかった。一方、建築廃材を燃料としているプラントの燃焼灰は、カリウム成分を多く含む微粉側を分離すると重金属類も高濃度で分離され、肥料の公定規格を超過する場合があった。

また、本章の中で「木質バイオマスボイラ燃焼灰成分分離システム」の開発と、そのシステムを用いた実際の木質バイオマスボイラ発電プラントでの実証実験を行い、燃焼灰全量からの肥料成分分離・濃縮実験を実施し、燃焼灰肥料化の評価を行った。本実証実験においても実験室規模で分級実験結果と同等の結果を得ることができ、実用規模で燃焼灰の成分分離が可能なシステムを開発することができた。

また、燃焼灰中のカリウム存在形態とカリウム濃縮率に与える影響を検討した結果、水とエタノールを分散媒とした燃焼灰の積算分布と燃焼灰を水に溶解させた前後の質量減少と燃焼灰のカリウム濃度さえわかれば、燃焼灰のカリウム成分の濃縮のしやすさは算出することができることがわかった。

第5章では、燃焼灰の肥料原料以外の有効利用として、石炭灰をSi源、Al源として、木質バイオマス燃焼灰から抽出したカリウム成分をK源としてK型ゼオライトを合成し、その性状を評価した。木質バイオマス燃焼灰を添加して水熱合成したK型ゼオライトは、KOHのみをK源としたK型ゼオライトと同等のCs⁺吸着能を有していることがわかった。木質バイオマス燃焼灰に含まれるカリウム資源を利用したK型ゼオライトが利用可能であり、石炭火力発電所から排出される石炭灰も同時に再資源化できることが確認できた。

その他の有効利用として「セメント原料への再資源化」と「合板の接着剤の充填剤としての再資源化」について検討した。セメント原料としての利用については、現在使用されている廃棄物、副産物の代替えとしての優位性が見いだせなかった。一方、合板接着剤の充填剤としての利用は、粒度の細かい燃焼灰であれば、合板接着剤の充填剤として利用できる可能性が示唆された。

本研究により、木質バイオマス燃焼灰の肥料原料としての有効利用が実用規模での実証実験でも確認でき、実用化が可能になったと考える。

研究業績

学会誌等における誌上発表

原著論文

- 1) Norio Maeda, Takaaki Katakura, Tomonori Fukasawa, An-Ni Huang, Takashi Kawano, Kunihiro Fukui, Morphology of woody biomass combustion ash and enrichment of potassium components by particle size classification, Fuel Processing Technology 156(2017)1-8. (第2章および第3章に関連)
- 2) An-Ni Huang, Norio Maeda, Daiki Shibata, Tomonori Fukasawa, Hideto Yoshida, Hsiu-Po Kuo, Kunihiro Fukui, Influence of a laminarizer at the inlet on the classification performance of a cyclone separator, Separation and Purification Technology 174(2017)408-416. (第3章に関連)
- 3) Norio Maeda, Tomonori Fukasawa, Takaaki Katakura, Munechika Ito, Toru Ishigami, An-Ni Huang, Kunihiro Fukui, Existence Form of Potassium Components in Woody Biomass Combustion Ashes and Estimation Method of Its Enrichment Degree, Energy & Fuels 「Accepted (December 21,2017)」. (第4章に関連)
- 4) Tomonori Fukasawa, Akira Horigome, Takayuki Tsu, Achmad Dwitama Karisma, Norio Maeda, An-Ni Huang, Kunihiro Fukui, Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment, Fuel Processing Technology 167(2017)92-98. (第5章に関連)

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご多忙中にも関わらず丁寧に、親切に、多大なるご指導をいただきました福井国博教授に心から感謝し、厚くお礼申し上げます。また、本研究の実証サイト、当社の実験センターに何度もお越しいただき、迅速なアドバイスを提供していただいたことも非常に感謝しております。

本論文の副査として本論文内容に関してご意見を下さりました吉田英人特任教授、滝脇繁樹教授、西田恵哉教授、荻崇准教授に心より感謝申し上げます。

本研究に貴重なご助言、ご指導をいただきました深澤智典助教、An-Ni Huang 助教に心より感謝申し上げます。研究、分析などでサポートしていただきました広島大学大学院工学研究科の学生の方々に感謝しております。常々、学生の方々は、礼儀正しく、熱心に研究に取り組んでおられると感じております。

木質バイオマス燃料や燃焼灰を提供していただいた木質バイオマス発電施設の方々、実証サイトを提供していただいた中国木材株式会社様に感謝しております。また、肥料メーカーの片倉コープアグリ株式会社様には、木質バイオマス燃焼灰の肥料化に向けての技術的なアドバイスをいただき感謝しております。

最後に本研究を進めるにあたり、深い理解をもって支援していただいた株式会社タクマに感謝の念を表して謝辞とさせていただきます。