

木質バイオマス発電燃焼灰の肥料化・循環利用のための カリウム濃縮プロセスの開発

研究代表者 広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 福井 国博
 共同研究者 広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 准教授 石神 徹
 共同研究者 広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 助教 深澤 智典

1. 緒論

木質バイオマス発電で排出される CO₂ はカーボンニュートラルであるため、「森林・林業基本計画」(林野庁)では、380 万 kW 以上の電力を木質バイオマスで発電する目標(2020 年度)を立てている。木質バイオマス発電は、未使用林業資源の活用も同時に果たせることから、さらに普及促進していく必要がある。しかし、木質バイオマス発電施設から排出される燃焼灰は産業廃棄物であり、有効利用が図られておらず、その処分費用は事業者が負担している。この費用が木質バイオマス発電の損益分岐点を悪化させており、特に小規模発電施設でその影響は深刻となっている。

一方、木質バイオマス発電燃焼灰の主成分はカルシウムであり、比較的多量のカリウムも含まれているので、肥料原料として再資源化できる可能性を秘めている。しかし、そのカリウム濃度は肥料原料として使用するには十分ではない。再資源化された肥料で木質バイオマス燃料の再生産、森林資源の涵養を行うことで、カリウム資源の循環利用を実現することを第一の目的とする。

そこで本研究では、木質バイオマス発電プラントにおいて、カリウム分が濃縮された燃焼灰と除去された燃焼灰を排出するプロセスを開発することを第一の目標とした。

具体的には、(1)カリウム濃縮燃焼灰とカリウム除去燃焼灰を排出できる成分分離プロセスの構築、(2)燃焼灰のカリウム成分の制御を高精度で可能にする分級装置の開発、(3)カリウム濃縮燃焼灰から製造した肥料の有効性と安全性の評価、(4)燃焼灰中の重金属成分の粒子系依存性評価、を実施した。

2. カリウム濃度の粒子径依存性の検討

ストーカー式燃焼炉を有する木質バイオマス発電プラントで杉をバイオマス燃料として燃焼させた時に排出される燃焼灰(サイクロン灰、バグフィルター灰)を実験に使用した。Table 1 にバイオマス燃料の性状を示す。燃焼灰を Fig.1 に示すサイクロンなどにより実験室規模で分級し、そこに含まれるカリウム濃度を

Table 1 バイオマス燃料の性状

Biomass fuel type	Japanese cedar			
	Wood chip	Bark	Dry sawdust	Total
Mixing ratio [mass%]	17.6	62.9	19.5	100
Moisture content [mass%]	14.2	47.3	10.1	34.2
Ash component [mass% - dry]	0.48	2.31	0.37	1.37
Potassium component [kg/ton-fuel-dry]	0.54	1.50	1.50	1.34

測定した。なお、測定は FAMIC が定める肥料等試験法に準拠した。また、粒子径はエタノールを分散媒としてレーザー散乱式粒度分布測定機で測定した。

Fig.2 に燃焼灰の外観と性状を示す。粒子径が小さいバグフィルター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。このように、燃焼灰中のカリウム成分は粒子径に対して著しく偏在していると言える。

サイクロン灰、バグフィルター灰を分級して得られた燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係を Fig.3 に示す。サイクロン灰、バグフィルター灰いずれの場合も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。特にバグフィルター灰において、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。

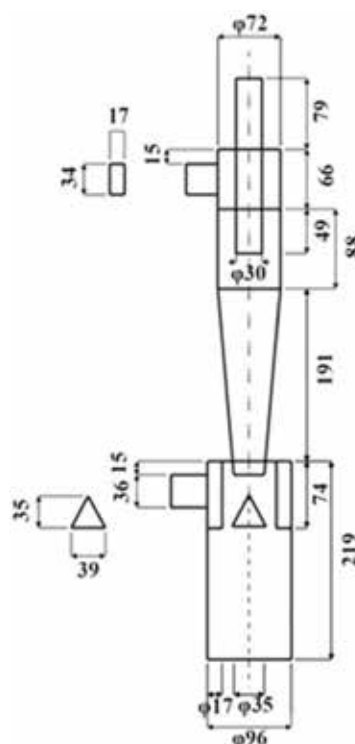


Fig.1 燃焼灰分級用サイクロン



Fig.2 サイクロン灰、バグフィルター灰の外観と性状

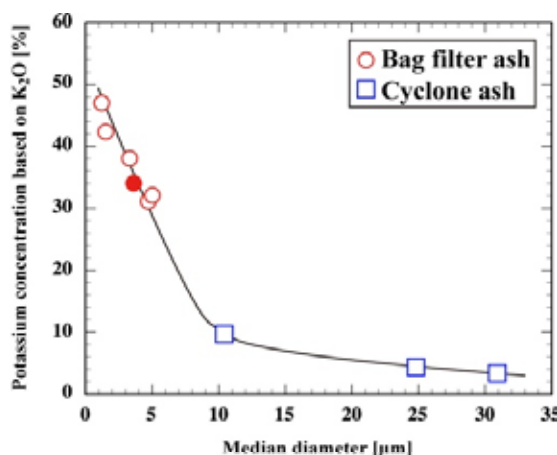


Fig.3 燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係

さらに、Fig.4 に示すように、分級されて微細な燃焼灰ほど白みをより帯びており、Fig.2 で見られた傾向と一致している。このことから、実験室規模での分級操作によって燃焼灰の粒子径を制御することで、カリウム成分の濃度を制御できることが明らかとなった。



Fig.4 分級した燃焼灰の外観

次に、Plant A～D の焼却炉形式、燃料および燃焼灰のカリウム濃度 (K_2O 基準) を Table 2 に示す。なお、カリウム濃度は ICP で測定した。これら燃焼灰を粒子径毎に分級し、カリウム濃度を測定することで粒子径とカリウム濃度の関係を測定した。また、粒子形状と存在形態を SEM-EDS で測定した。

各 Plant の燃焼灰を水に懸濁・濾過させた前後で結晶構造を測定した結果、その前後でカリウム成分のピークが消失したことから、バイオマス燃焼灰が含有するカリウム成分は水溶性であることがわかった。

Table 2 焼却炉形式と燃料・燃焼灰の性状

	Plant A	Plant B	Plant C	Plant D
Furnace type	Fluidized bed combustion furnace	Stoker furnace	Stoker furnace	Stoker furnace
Biomass fuel type	Oregon pine	Japanese cedar	General wood + PKS	General wood + PKS
K_2O content of incineration ash [mg/g]	97.2	116.6	16.9	107.3

よって、エタノールを分散媒として測定した粒度分布は全粒子の粒度分布、水を分散媒として測定した粒度分布はカリウム成分を含まない粒子（カルシウム成分）の粒度分布であると考えられる。これらの粒度分布情報と溶解による質量減少から算出したカリウム粒子の積算分布の一例を Fig.5 に示す。Plant A のカリウム成分は約 $1\sim 30\mu m$ 、Plant C のカリウム成分は約 $0.2\sim 20\mu m$ の粒子として存在しており、Plant C のカリウム成分粒子は Plant A よりも微細であることが確認できる。

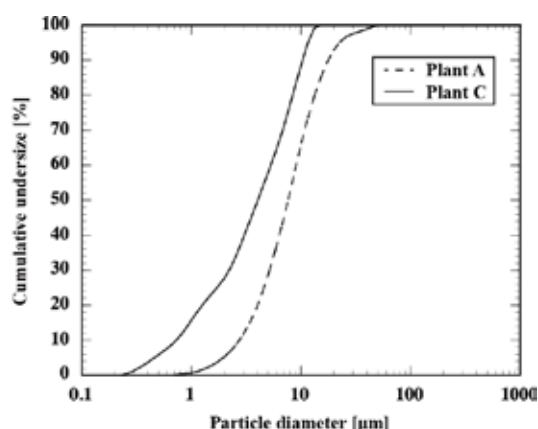


Fig.5 推算されたカリウム粒子群の粒子径分布

カリウム粒子の存在形態を SEM-EDS を利用して測定した結果の一例を Fig.6 に示す。(a)の Plant A では、下の球形粒子は炭酸カルシウムが主成分であるのに対して、その上に付着している粒子は塩化カリウムの粒子であることがわかった。このことから Plant A の

燃焼灰には炭酸カルシウム粒子と同程度の約 3 μm の塩化カリウム粒子が存在していることが確認できた。さらにこの燃焼灰を分級した微粉も同様に測定した結果、約 1 μm の塩化カリウム粒子も単体で存在していることがわかった。したがって、Plant A の燃焼灰中のカリウム成分は約 1~3 μm の塩化カリウム粒子として存在することが確認できた。

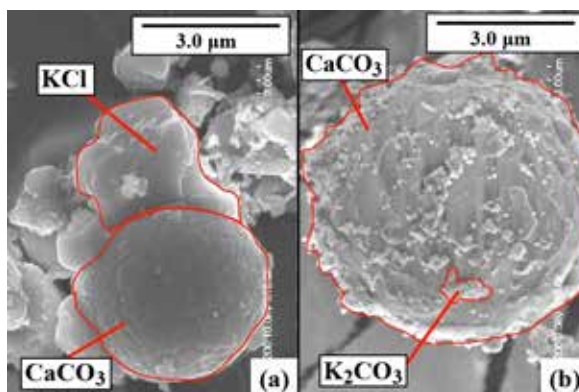


Fig.6 燃焼灰の SEM-EDS 分析結果例

(b)の Plant C では、約 6.1 μm の球形粒子上に約 0.8 μm 以下の微小なカリウム粒子が多数付着していることが確認できる。多数の微小なカリウム粒子が Plant C の燃焼灰に存在するのは、燃焼灰中のカリウム濃度が低く、カリウム粒子が十分に成長できなかったためであると考えられる。

Fig.7 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。なお、カリウム成分の濃縮率は次式で定義した。

$$\text{Enrichment factor} = \frac{\text{K}_2\text{O content of classified incineration ash}}{\text{K}_2\text{O content of original ash}}$$

いずれの Plant も粒子径が減少するとともに、濃縮率が増加することがわかる。分級操作によって、選択的に微粉を捕集することでバイオマス燃焼灰のカリウム成分を濃縮できることが明らかとなった。また、燃焼灰中のカリウム濃度が最も低く、カリウム成分粒子の粒径が最も小さい Plant C が最も高い濃縮率を有している。一方、燃焼灰中のカリウム濃度が高く、カリウム成分粒子の粒径が最も大きかった Plant A が最も低い濃縮率を有していることが確認できた。

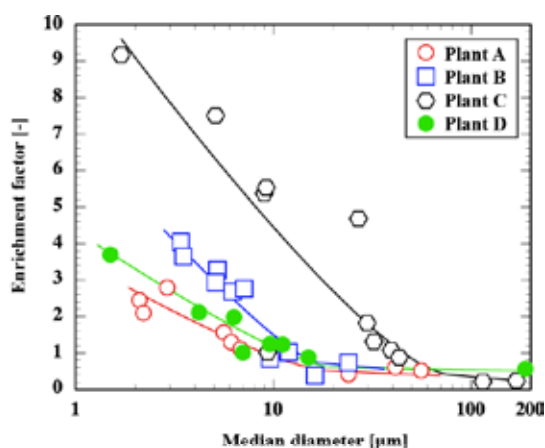


Fig.7 燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係

そこで、カリウム粒子の粒径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検討した。ある粒子径で完全分級すると仮定し、分級した灰の K_2O 濃度を次式で算出した。算出した K_2O 濃度を上式に代入することで、カリウム成分の濃縮率を算出した。

Fig.8に $F_{im} = 0.1$ となるカット径におけるカリウム粒子のふるい下積算値と燃焼灰の K_2O 濃度に対するカリウム成分の濃縮率の関係を示す。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の濃縮率が増加していることが確認できる。この結果は Plant A と C の実験結果と同様の傾向を示しており、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径に依存することがわかった。

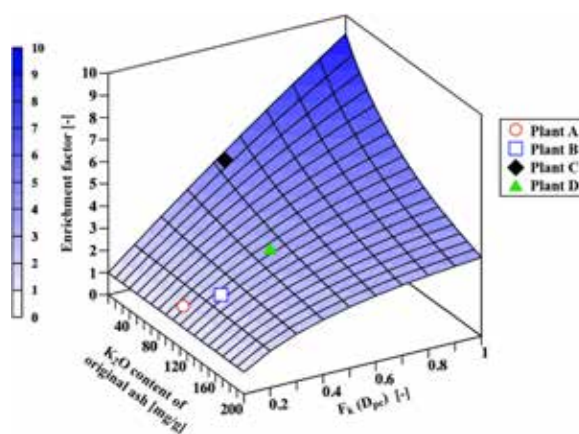


Fig.8 燃焼灰のカリウム濃度,粒子径分布と濃縮率の関係

$$\text{K}_2\text{O content of classified incineration ash} = \frac{C_K F_K(D_{pc})}{C_K F_K(D_{pc}) + (1 - C_K) F_{im}(D_{pc})}$$

$F_K(D_{pc})$: Cumulative undersize of potassium component particles in D_{pc}
 $F_{im}(D_{pc})$: Cumulative undersize of insoluble matter in D_{pc}
 C_K : K_2O content of original ash [-]
 D_{pc} : Cut size

3. カリウム濃度濃縮手法の実証試験

2章で示したように、カリウム成分が濃縮された燃焼灰が分級により得られることが明らかとなったので、Fig.9 に示す実証設備を燃焼プラントに設置し、プラント規模でカリウム成分の濃縮が可能であることを検討した。燃焼炉出口からの排ガス（飛灰を含む）の一部をサンプリングプローブで吸引分岐し（最大 1,000m³N/h）、これを高性能サイクロン（Fig.10 参照）に導入し分級を行った。サイクロンにて粗粉を、バグフィルタにて微粉をそれぞれ回収できる構造とした。吸引する排ガスの流量、入口幅、捕集箱に設置した円錐位置をそれぞれ変化させることで、サイクロンの分級径を制御し、バグフィルターにおける粒子捕集率を変化させた。

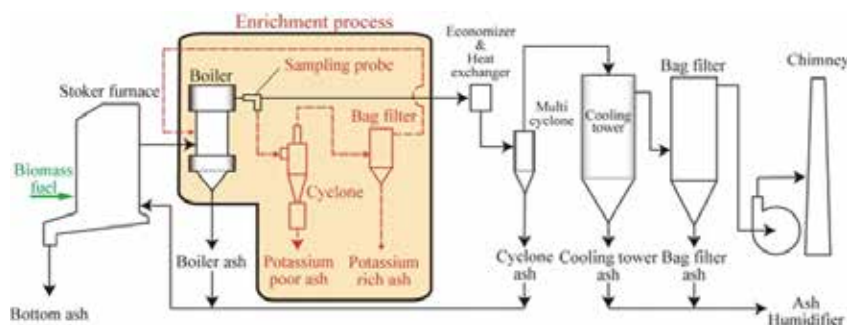


Fig.9 高濃度カリウム燃焼灰捕集実証設備フロー図

Fig.11 にバグフィルターでの捕集率とカリウム濃縮率の関係を示す。ここで、カリウム濃縮率は、サイクロンに供給された燃焼灰のカリウム濃度に対するバグフィルターで捕集された燃焼灰のカリウム濃度で定義した。バグフィルター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%でバグフィルター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で高濃度カリウム含有燃焼灰がプラント規模でも得られることを実証した。



Fig.10 サイクロン実証試験設備全景

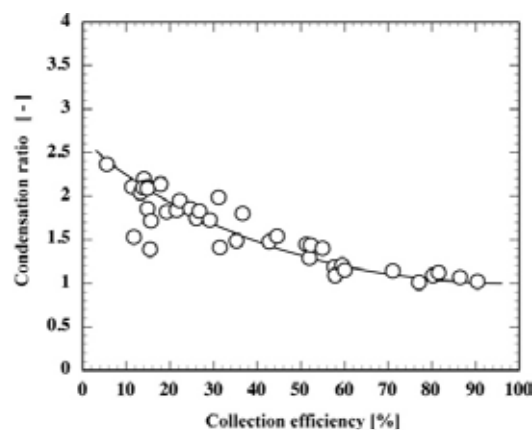


Fig.11 バグフィルター捕集率とカリウム濃縮率の関係

4. 燃焼灰から作製した肥料の肥効試験

高濃度カリウム含有燃焼灰から作製した肥料の有効性を確認するため肥効試験を行った。本燃焼灰は強いアルカリ性を示すため、酸性溶液 (リン酸, 亜リン酸, 硫酸) 処理で pH 調整を行い肥料を作製した。この 3 種類の肥料の肥効試験をコマツナとホウレンソウで実施した。なお、塩化カリ肥料を比較対照肥料として使用した。Fig.12 にホウレンソウの育成状態の写真を示す。肥料の施用量は 75, 150, 225 mg-K₂O/kg であり、2 か月栽培した。収量は塩化カリ肥料と同等であり、別途測定した植物へのカリウム吸収量も同等の結果であった。さらに、肥料に含まれる重金属成分はすべて肥料公定規格 (肥料取締法) に適合していることを確認した。



Fig.12 燃焼灰由来肥料の肥効試験

5. 肥料への再資源化法の普遍性の検討

性状の異なる燃焼灰も 2～3 章で示したカリウム成分の粒子径依存性を有するが、高濃度の重金属成分を含む建築廃材などを燃焼させた燃焼灰についても 2～3 章で示した肥料原料への再資源化法が適用可能であるかを検討した。Table 3 に比較検討した 2 種類のバイオマス燃焼灰の主成分と重金属成分を示す。建築廃材を燃焼させた Plant A から排出された燃焼灰の方が、Plant B からの燃焼灰よりもカリウム濃度は低く、Pb などの重金属成分の濃度は全体的に高くなっている。

分級して得られた燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係を Fig.13 に示す。Fig.7 の場合と同様に、いずれの燃焼灰も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おり、カリウム濃度の粒子径依存性は燃焼灰の種類によらず存在することが確認される。しかし、その依存性の程度は燃焼灰の種類によって異なっており、カリウム濃度が高い燃焼灰の方が顕著な粒子径依存性を有すると考えられる。

分級して得られた燃焼灰の中位径と鉛およびヒ素濃度の関係を Fig.14 に示す。いずれの燃焼灰も中位径が減少するにしたがって、鉛およびヒ素濃度は増加している。すなわ

ち、粒子径が小さい燃焼灰に重金属も偏析していることがわかる。特に、建築廃材を燃焼させた Plant A の粒子径が小さい領域における有害な重金属成分の濃度が高くなっている。

Table 3 バイオマス燃焼灰の性状

Boiler plant type		Plant A	Plant B
Main Component [%]	SiO ₂	45	7.4
	CaO	14	23
	K ₂ O	2.6	14
	MgO	2.2	2.5
	Others	4.4	21.9
Heavy Metal Component [mg/kg]	Cd	4	2
	Pb	110	33
	As	26	38
Biomass Fuel		General wood Building waste	General wood PKS Unused wood

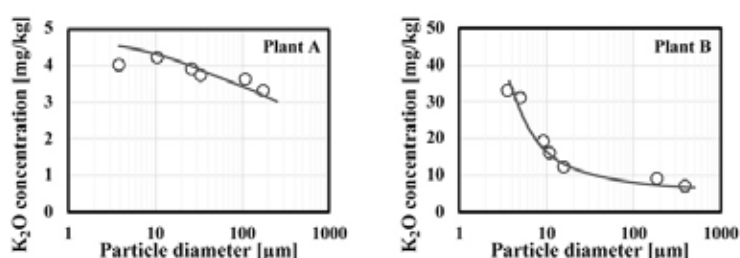


Fig.13 燃焼灰の中位径とカリウム濃度の関係

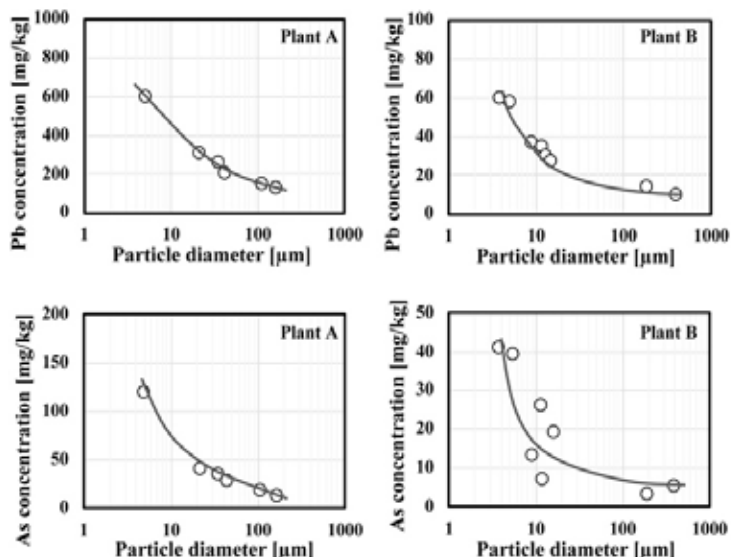


Fig.14 燃焼灰の中位径と重金属成分濃度の関係

分級して得られた粒子径の異なる燃焼灰が肥料原料として利用可能か、すなわち、肥料取締法の公定規格を満足しているかどうかを確認した。

Fig.15 に燃焼灰中のカリウム濃度に対する重金属成分濃度の関係を示す。肥料取締法では、カリウム濃度に対する重金属濃度の割合で重金属濃度を規制している。図中の対角線が公定規格を表しており、この直線より下側であれば、公定規格を満足していることになる。建築廃材を含まず一般木材や未利用材のみを燃料とする Plant B の燃焼灰は、すべての重金属で公定規格を満足している。一方、建築廃材も燃料としている Plant A では公定規格を満足しない燃焼灰も存在している。Plant A の燃焼灰では、重金属成分濃度の粒子径依存性の方がカリウム濃度の粒子径依存性よりも顕著であるので、カリウムよりも有害な重金属が粒子径の小さい領域に特に濃縮されている。

このために、カリウム濃度が高い燃焼灰は公定規格から著しく逸脱する傾向にある。よって、建築廃材などを燃焼させた燃焼灰を、分級を利用して肥料原料として再資源化することは適切でないと考えられる。

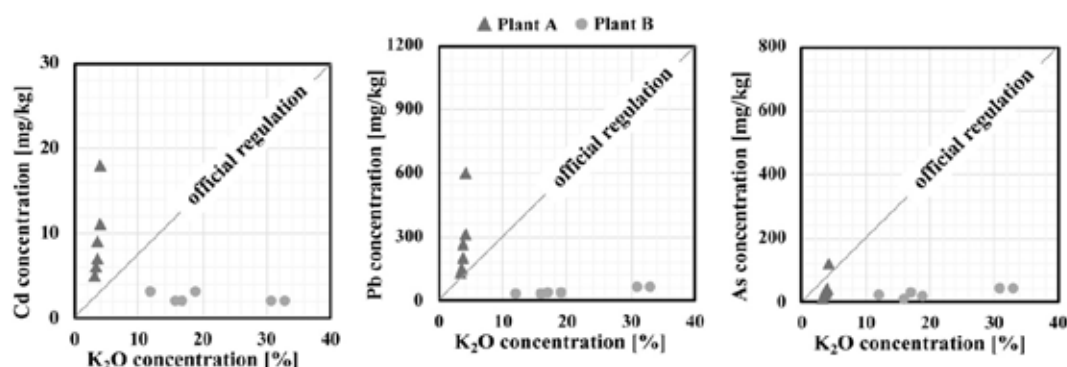


Fig.15 肥料取締法による公定規格

6. 結言

1. 杉を燃料とする木質バイオマス発電燃焼灰を実験室規模で分級する実験を行った結果、燃焼灰の粒子径が減少するにつれて、含有カリウム濃度は単調に増加し、特に、10 μ m以下の粒子径範囲で顕著な粒子径依存性が見られる。
2. 飛灰を含んだ燃焼炉排ガスを吸引分岐し、高精度に分級できるサイクロンとバグフィルターを持つ高濃度カリウム含有燃焼灰捕集実証設備を構築し、濃縮率 1.75 (カリウム濃度 35%に相当) の燃焼灰を収率約 28%でバグフィルターにて回収できることを示した。
3. 高濃度カリウム含有燃焼灰から作製した肥料の肥効試験を行った結果、塩化カリ肥料と同等の収量が得られ、肥料に含まれる重金属成分はすべて肥料公定規格に適合していることを確認した。
4. カリウムだけでなく重金属成分の濃度も、燃焼灰の粒子径が減少するにつれて増加す

る。

5. 建築廃材などを燃焼させた燃焼灰を、分級を利用して肥料原料として再資源化することは適切でない。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成によって行われた。記して謝意を示す。

参考文献

1. N. Maeda, T. Fukasawa, T. Katakura, M. Ito, T. Ishigami, A. N. Huang, K. Fukui, Existence Form of Potassium Components in Woody Biomass Combustion Ashes and Estimation Method of Its Enrichment Degree, *Energy & Fuels*, 32, 517-524 (2018).
2. N. Maeda, T. Katakura, T. Fukasawa, A. N. Huang, T. Kawano, K. Fukui, Morphology of woody biomass combustion ash and enrichment of potassium components by particle size classification, *Fuel Processing Technology*, 156, 1-8 (2017).