

# 木質バイオマス燃焼灰の改質時のカリウム及び重金属の化学状態変化 Chemical State Change of Potassium and Heavy Metals in Alkali-activated Woody Biomass Ash

塩田憲司, 裴 芸蘭, 高岡昌輝

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

Kenji SHIOTA\*, Yilan PEI, Masaki TAKAOKA

Department of Environ Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

4, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

## 1 はじめに

全球的な気候変動を抑制するため、人為的な温室効果ガスの排出削減が世界各国にて求められている。2050年カーボンニュートラル達成を見据え、日本のエネルギー分野における温室効果ガス排出削減施策においては、国内の電力供給に占める化石エネルギーの比率を減らすとともに、再生可能エネルギー（以下、再エネ）の比率が2030年時点で施策強化実現時に36~38%程度を目指す計画である[1]。

バイオマス発電は再エネのひとつであり、固定価格買取制度など再エネ普及のための施策、および発電に用いられる木質バイオマスがカーボンニュートラルとみなされることもあり、近年発電所数および発電量は増加を続けており、今後も増加が見込まれている[1]。

木質バイオマス燃焼灰(WBA)は、木質バイオマスを燃料とする発電時の燃焼残渣である飛灰および主灰であり、2023年には生成量が約83万tに達すると推計されている[2]。その生成量は施設数とともに今後も増加すると考えられることから、石炭灰の代替物をはじめとする様々な有効利用が考えられる。しかし、灰の性状は燃焼される木質バイオマスや燃焼型式により様々であり、含有する有価物だけでなく、重金属の挙動にも注意を払う必要がある。一部の灰では、基準値の数十倍のセレン(Se)が溶出したと報告されている[3]。

WBAの有効利用には、目的に応じて重金属溶出を基準値未満に抑制するための改質処理が必要となると考えられる。本課題では、石炭灰をはじめ近年様々な廃棄物熱処理残渣への適用が研究されているジオポリマー法[4]を用いて、改質前後のWBA中重金属の溶出性および化学状態について調査を行った。本報告では、Seの結果の一部について記す。

## 2 実験

WBAは、木材チップを燃料とする流動床燃焼方式を採用している国内の木質バイオマス発電所から採取した飛灰(3 mg-Se/kg)を用いた。

改質WBA(MWBA)は、WBA 7.5 g、メタカオリンとアルミン酸ナトリウム計 7.5 g、8 mol/L NaOH

水溶液と水ガラス計 15 g、合計 30 g の材料を混合し、105°Cで48時間養生し作成した。この時、MWBA中のSiのAlに対するモル比(Si/Al)が1.0、1.5、2.0になるよう、メタカオリン、アルミン酸ナトリウム、8 mol/L NaOH水溶液、および水ガラスの量を調整した3条件でMWBAを作成した。

溶出試験は、環境庁告示13号産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に準じ、WBAおよび改質WBAそれぞれについて行った。溶出率は、試験に供した試料中の全Se量に対する検液中に溶出したSe量の割合(%)で定義し、Seの溶出性の指標とした。

Se-K端XAFS測定はPhoton FactoryのBL-12Cにおいて、ペレット化した標準試料を透過法で、WBAおよび改質WBAを7素子SDDによる蛍光法にて実施した。測定データの解析は、Athena(ver. Demeter 0.9.26)にて行った。

## 3 結果および考察

溶出試験の結果は、WBAの溶出量は0.293 mg-Se/L、溶出率は79.2%であり、基準値(0.3 mg-Se/L)に近い溶出が見られ、溶出性の高いSeを多く含むことがわかった。MWBAではSi/Al=1.0、1.5、2.0の条件において、それぞれ0.017、0.026、0.101 mg-Se/L、溶出率は16.1、24.6、94.6%であった。Si/Alが1.0および1.5のMWBAはWBAよりも溶出率が約1/5~1/3低下していたが、Si/Alが2.0のMWBAはWBAよりも溶出率が高かった。Si/Alが低いほど改質によるSeの溶出抑制効果が高い可能性が示唆され、本実験の範囲においては、Si/Alが1.0の条件においてSeの溶出を最も抑制できた。先行研究[5]においても同様の傾向であったが、報告より低いSi/AlにおいてもSe溶出抑制効果を確認することができた。

WBAおよびMWBA中のSeの溶出性と化学状態の関係を調べるため、Se-K端XANESスペクトルを測定した。図1に、WBA、MWBA、および4価・6価のSe標準物質のスペクトルの一例を示す。WBAのスペクトルのホワイトラインのピークトップは12660 eV付近にあり、ホワイトラインより高エネルギー側の12675 eV付近にもブロードなピークが存在

した。フィッティングから、4 価の Se が 24%、6 価の Se が 76%と見積もられ、Se は主に 6 価の状態が存在していると考えられた。Si/Al が 1.0 および 1.5 の MWBA のスペクトルは互いにほぼ同じ形状で、ホワイトラインのピークトップが 12660 eV 付近にあり、12673 eV 付近にブロードなピークが存在した。フィッティングの結果、4 価および 6 価が Si/Al 1.0 ではそれぞれ 17% および 83%、Si/Al 1.5 では 27% および 73% と見積もられた。WBA と同様、Se は主に 6 価の状態が存在しているが、ホワイトラインより高エネルギー側のブロードなピークの位置および形状が WBA と異なることから、改質により Se の化学状態に変化が生じ、その溶出性低下に寄与していると考えられた。Si/Al が 2.0 の MWBA のスペクトルはホワイトラインのピークトップが 12658.5 eV 付近にあり、フィッティングから 4 価が 46%、6 価が 54% と見積もられた。この改質条件においては WBA よりも Se の溶出性が高く、溶出性が低かった MWBA 中 Se と異なり 4 価が約半数を占める化学状態であることから、Se はより溶出性の高い化学状態に変化したと考えられた。

#### 4 まとめ

WBA の改質により、Se の化学状態変化が確認できた。その変化は改質条件により異なっており、改質後の Se の溶出性を低下させるだけでなく、高めることもあった。今後は、Se の溶出性をより低下させる安定な改質条件を見つけ、その時の Se の化学状態、および溶出性低下のメカニズムを明らかにしていく。

#### 謝辞

木質バイオマス燃焼灰をご提供くださいました関係各位に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 経済産業省, エネルギー基本計画 (令和 3 年 10 月), [https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic\\_plan/pdf/20211022\\_01.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf) (2024.6.1 閲覧)
- [2] M. Ike *et al.*, Proc. 7th ICLCA, 1 (2021)
- [3] 土屋ら, 電力中央研究所報告, V07016 (2008)
- [4] B. Ren *et al.*, Chemosphere, 267, 128900 (2021)
- [5] Q. Tian *et al.*, Environ. Pollut., 274, 116509 (2021)

\* shiota.kenji.4x@kyoto-u.ac.jp

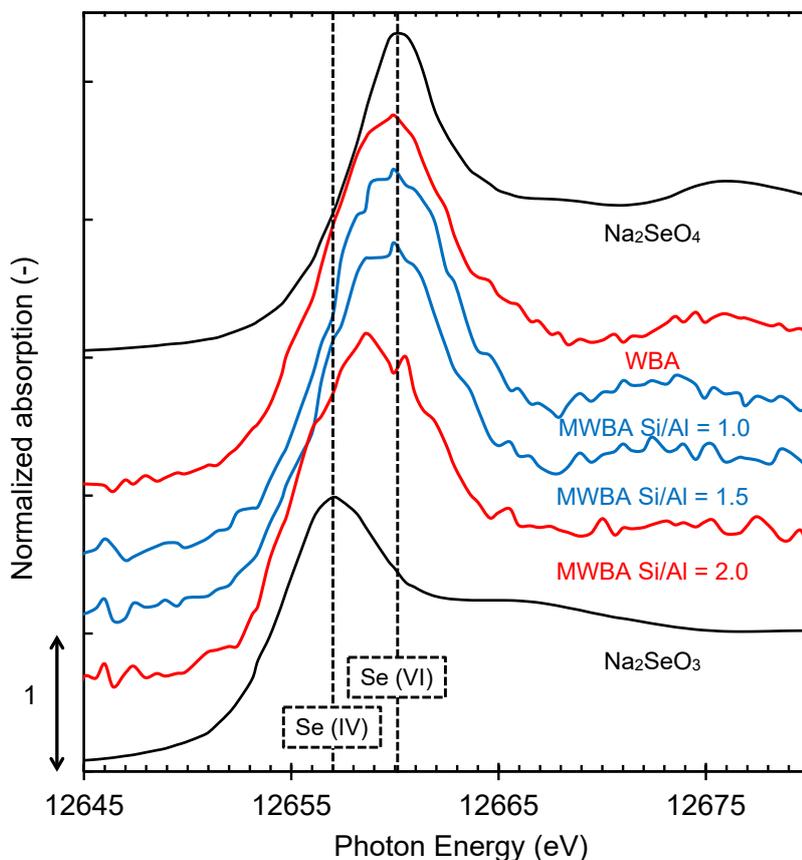


図 1 : 改質前後の木質バイオマス燃焼灰中 Se-K 端 XANES スペクトル例