

1. 木質燃焼灰からの六価クロム溶出の原因

1.1 木質燃料と燃焼灰のクロム濃度

木材は炭素（約 50%）、酸素（約 40 数%）、水素（約 6%）のほかに少量の窒素と微量の無機元素から構成されている。無機元素は微量であるもの燃焼・灰化によって凝縮される。とくにヒ素、カドミニウム、クロム、水銀、鉛などの重金属は環境や健康リスクへの影響が大きく、燃焼灰では環境基準に照らして有害なレベルに達することもある。

因みに木材のクロム含有量は 1.0 (0.2-10.0) mg/kg と微量である (1, 2)。

1.2 木質燃焼灰と六価クロム

2005 年に岩手県において、わが国で初めて木質ペレットストーブの燃焼灰から産業廃棄物の基準値 (1.5mg/L) を超える六価クロムの溶出が確認された。問題の大きさからその原因について、①原料樹木由来、②燃料製造工程由来（製造機械と木質との接触）および③燃焼器由来の 3 点から検討された。その結果、①、②とも関連性があるものの、③の寄与が大きく、その発生機構として「ボイラの耐熱性を高める目的で、クロムを多く含むステンレスを耐熱部品として使用した場合、高熱と燃焼灰の強アルカリ性が関係して鋼表層で高温腐食が発生、表層のクロム濃度は高まり、一部は酸化により六価クロム化合物となって燃焼灰に混入・付加される」ことが明らかにされた (3)。

ボイラ耐熱部品へのステンレスの使用が燃焼灰への六価クロム濃度を高めることは、その後も多くの事例等で確認されるようになり、耐熱性を犠牲にしてステンレスに換わってクロム含有量の少ないスチールや鋳物を用いて六価クロムの発生を抑制する例も見られる。結局、燃焼灰へのクロムの混入については、現在以下のように理解されている。

- 1) 木質バイオマスボイラの耐熱部材へのステンレスの利用は、燃焼灰の六価クロム溶出量の増大に大きく寄与する。
- 2) ステンレスを用いないボイラにおいても、六価クロム溶出量が基準値を超える場合が時たま見られるため、それ以外の原因、例えば原料由来あるいは製造工程におけるステンレスとの接触も考えられている。

2. 導入したチップボイラの機構と材質

中之条町では、町内 3 施設に表 1 と図 2 に示す 2 種のオーストリア製の木質チップボイラ (Powerfire ボイラボイラと Multifire ボイラ) を導入した。

表 1 導入木質チップボイラの概要

設置場所	導入年	稼働開始日	導入ボイラ			使用木質
			機 種	出力	燃料チップ	
中之条町役場	2019	12月9日	KWB社製	Powerfire	300 kW	M45
四万清流の湯	2019	12月9日	KWB社製	Multifire	120 kW	M40
六合支所	2020	11月26日	KWB社製	Powerfire	300 kW	M45

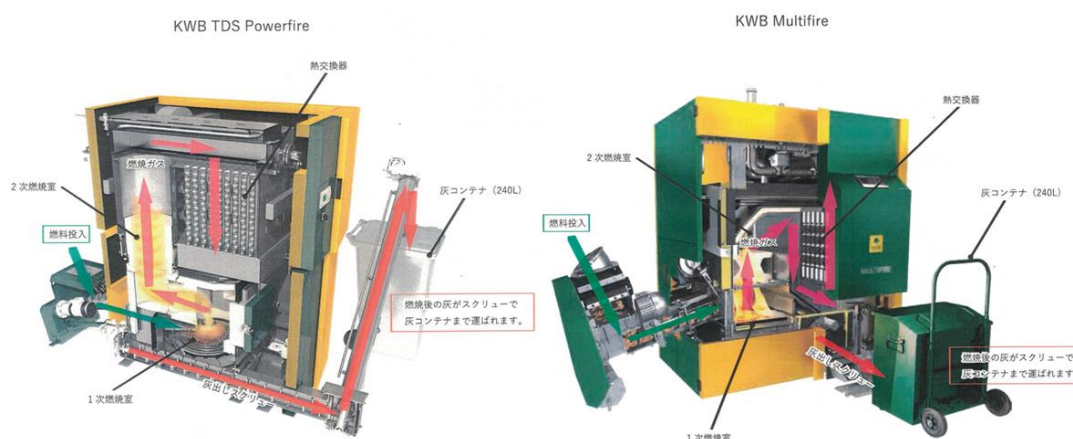


図 1 導入したチップボイラのカットモデル

いずれのボイラも図1のカットモデルから分かるように、燃料投入装置、一次燃焼室（燃焼炉）、二次燃焼室、熱交換器および燃焼灰排出装置等から構成されており、ボイラに投入された燃料は一次燃焼室で燃焼され、燃焼ガスは二次燃焼室で完全燃焼されて一層高温となり熱交換器に送られる。熱交換器ではガスエネルギーの大部分は温水に熱変換されて冷やされて排ガスとして煙突から排出される。

一方、一次燃焼室で発生した燃焼灰（主灰）はスクリューフィーダーで灰コンテナに運ばれる。また一次燃焼室から燃焼ガスに乗って飛び出した微粉状の飛灰は、熱交換器で自動捕集され、これも飛灰用の灰コンテナに運ばれる。

ここで重要なことは、図2および表2に示したように、Powerfire ボイラと Multifire ボイラとで一次燃焼室の火格子の様式と材質が異なる点である。Powerfire ボイラはステンレス製で円盤が回転して外周側に燃焼灰を送り出す方式、Multifire ボイラはクローラタイプでスチール製のベルトコンベアによって燃焼灰を送り出す方式となっている。ただし飛灰の捕集に関係する熱交換器の煙管はいずれもステンレス製である。

したがって当該ボイラでは、火格子と煙管部分のステンレス使用が六価クロムの生成と密接な関係を持つことが示唆される。

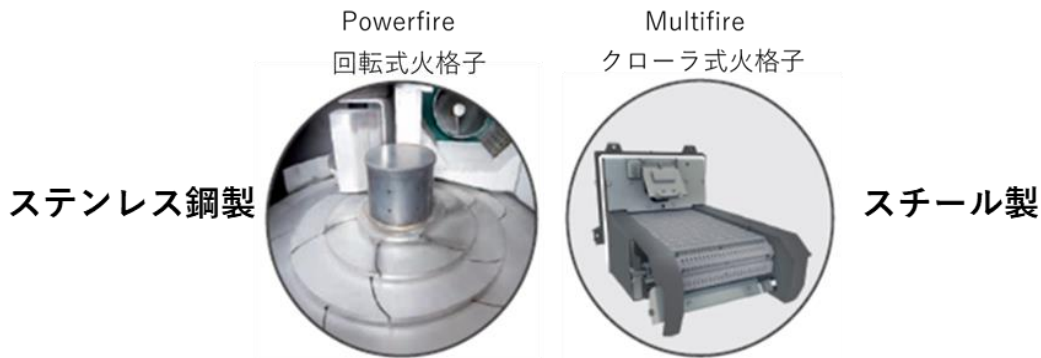


図 2 機種により異なる火格子の形式と材質

表 2. 導入ボイラの火格子と熱交換器の様式と材質

設置場所	ボイラ機種	火格子		熱交換器*	
		様式	材質	様式	煙管材質
中之条町役場	Powerfire	回転式	ステンレス鋼	縦型煙管	ステンレス鋼
四万清流の湯	Multifire	クローラ式	スチール	縦型煙管	ステンレス鋼
六合支所	Powerfire	回転式	ステンレス鋼	縦型煙管	ステンレス鋼

*：飛灰の自動クリーニング装置付き

3. 燃焼灰からの六価クロム溶出結果

3.1 2022年4月27日燃焼灰サンプル摂取分

六価クロム溶出結果を表3に示す。この測定はWB エナジーが独自に行ったもので、7月15日にWB エナジーから報告されたものである。この報告によって中之条町として初めて、バイオマスボイラからの燃焼灰に基準値の10倍を超える六価クロムが検出されたことを認識した。

表3 六価クロム溶出試験結果（2022/4/27摂取分）

ボイラ/機種		六価クロム溶出量 (mg/L)	
		主灰	飛灰
中之条町役場	Powerfire	16	3.9
四万清流の湯	Multifire	0.21	17

注：**ボールド**数需は基準値1.5mg/Lを超過

Multifire ボイラのスチール製の火格子からの主灰は六価クロム濃度が基準値以下であるのに対して、Powerfire ボイラのスチール製火格子からの主灰では基準値を大きく超過しており、両者で異なった結果を示している。またいずれもステンレス製の煙管で構成された熱交換器で捕集された飛灰の六価クロム濃度は、ともに基準値を超過している。

これらの結果は、燃焼灰の高濃度六価クロムの発生が、燃焼灰が接触する部材の種類によって異なることを示唆し、ステンレス由来説を肯定する結果となっている。

3.2 2022年9月28日燃焼灰摂取日分

2022年9月8日に、六合支所分も含めた3カ所のボイラから、主灰と飛灰を混合した燃焼灰を収集し、それらの六価クロム溶出試験を行った。

結果を表4に示す。町役場と六合支所の Powefire ボイラ はいずれも基準値を超えたが、Multifire ボイラは基準値以下であった。

Multifire ボイラで六価クロム濃度が低いのは、クロム濃度の高い飛灰とクロム濃度の低い主灰との混合による希釈効果と考えられる。

表4 六価クロム溶出試験結果 (2022/9/28摂取分)

ボイラ/機種		六価クロム溶出量 (mg/L) 主灰と飛灰を混合
中之条町役場	Powefire	2.6
四万清流の湯	Multifire	1.1
六合支所	Powefire	2.2

注：**ボールド**数需は基準値1.5mg/Lを超過

3.3 KWB社製ボイラにおける高濃度六価クロム燃焼灰の発生状況

この度導入した木質ボイラは、いずれもオーストリアのKWB社の製品である。KWB社は、出力300kW以下で断続運転タイプの木質ボイラを生産販売しており、その特徴は燃焼室を耐熱性の高いステンレス仕様とし、既成仕様に限った多量生産方式で、コストパフォーマンスに比較的優れている点を挙げることができる。多くのボイラメーカーが、燃焼室の耐火壁を耐火レンガで作製し、受注仕様による生産方式も採用している点と一線を画している。

わが国における当該ボイラの専売ディーラーであるWBエナジー社は、歴史は浅いがすでに多くのKWB社製ボイラの販売実績を持つっている。当社はKWB社製ボイラから高濃度の六価クロム燃焼灰が発生することをすでに認識しており、わが国で稼働しているKWB社製ボイラすべてについて高濃度六価クロム燃焼灰の発生状況を独自に調査していた。提出された調査結果をまとめたのが表5である。

それによると未検査の4ボイラを除いた27基のうち、基準値以下のボイラは3基で残り24基が基準値を超えており、その割合は検査済ボイラの9割近くにも達している。しかもMultifireボイラでは飛灰のみに基準値超えが見られる点なども、ステンレス利用と密接な関係があることを示している。

表5. KWB社製ボイラでの六価クロム溶出検査結果

検査結果	Powerfire	Multifire等
基準値超	12基	6基
一部基準値超	0	6基（飛灰のみ）
基準値以下	2基	1基
未検査	3基	1基
計	17基	14基

出典：WBエナジー社の2022年9月6日付報告より作成

ここまではKWB社製ボイラのみを対象に検討してきたが、公正を期するためには他社ボイラでの高濃度六価クロム燃焼灰の発生状況も対比する必要がある。しかし系統だった調査報告は見当たらない。そこで国産ボイラメーカーと欧州産ボイラの代理店など数社からこれに関する情報を聴衆した。その結果は以下の通りである。

- ステンレスを使用すると六価クロム溶出量が多くなるため、煙管および燃焼室内の金属部分は耐熱性をあきらめて、スチールあるいはクロムを入れない鋳物を使用し抑制している。
- 国産のボイラメーカーはステンレス鋼を使用しない。
- 欧州製の耐火レンガ仕様のボイラで、通常は過度の六価クロムの排出は認めないが、ときどき規制値を超えることがある。燃焼条件を変えることで対応している（おそらく一次燃焼温度の低下？）。
- 時たま出ることがある。産廃法に則って処理するよう指示している。

以上の各社の報告からすると、高濃度六価クロム燃焼灰の頻度高い発生は、KWB社ボイラに特異なもので、ボイラの耐熱部材にステンレスを使用したことと密生な関係が伺える。

4 六価クロム抑制対策

4.1 ステンレス表面へのアルミナ蒸着による抑制効果

(2022年11月4日燃焼灰摂取日分)

以上見てきたように、燃焼灰への六価クロムの混入はステンレスの高温腐食によるクロムの付加が大きな原因と考えられる。この現象を抑える目的で、ステンレス表面をアルミナ蒸着でコーティングする処置が有効であるとする報告がすでになされている(2, 3)。

表6 六価クロム溶出試験結果 (2022/11/4摂取分)

(Powerfireのボイラーリングにアルミナ蒸着後)

ボイラ/機種		六価クロム溶出量 (mg/L)	
		主灰	飛灰
中之条町役場	Powefire	0.91	10.43
四万清流の湯	Multifire	0.64	21.00
六合支所	Powefire	2.00	19.05

ボールド数需は基準値1.5mg/Lを超過

そこで役場および六合支所の Powerfire ボイラの火格子 (図2の円盤部品: ボイラーリング) 表面にアルミナ蒸着処理を行い、その効果について検討した。

結果は表6に示すように、町役場の主灰は基準値以下で、六合支所の主灰も濃度が低いことから低減効果が認められる。しかし六合の値は基準値を上回っており、まだ万全な処置法とは言い難い。

写真3は、アルミナ蒸着したボイラーリングの一週間燃焼後の状態である。この写真からは確認が難しいが、観察者はアルミナ蒸着層の一部がすでに剥がれていることを確認しており、蒸着層の耐久性も重要な課題となる。

今回は煙管ステンレスには何も手を加えないで使用した。結果は見ての通りで、煙管に対する対策も不可欠であることを示している。



写真3. アルミナ蒸着処理後一週間燃焼したボイラーリングの状態

4.2 その他の六価クロム抑制策

1) 一次燃焼温度を下げる方法

ステンレスの高温腐食による六価クロム溶出は、温度が低いほど少なくなることが知られている (2)。そのため燃焼炉の燃焼温度を低くして溶出量を少なくする試みがある。すでに WB エナジーがサポートする遠野市で実施されている。

Powerfire ボイラに備え付けられた排ガス循環装置を用いて、酸素濃度の低い排ガスを一次燃焼室に導き燃焼温度を低める試みである。遠野市の担当者からの報告によると、六価クロムの濃度は高いままであまり効果は見られない。さらに主灰は黒色が目立ち不完全燃焼が生じているようで、本末転倒の結果となっている。

2) 耐熱性を犠牲にしてクロムを含まない金属を使用する

既に述べた方法で、これらボイラの抜本的対策はこの手段によるしか方法はないと考え

られる。燃焼室については技術的に難しい点があるが、交換機の煙管等に関しては前向きに対応できるのではなかろうか。

3) 六価クロム燃焼灰の土壌による還元

六価クロムは有機物によって還元されやすいため、有機物を多く含む黒ぼく土壌と燃焼灰とを混合して、六価クロムを安全な三価クロム還元する方法で、この作業方法についてもすでに広報されている(4)。

ヨーロッパでは六価クロムは土と混ぜれば無害の三価になるとしてあまり大げさに考えていないようである。もしこのような方法で無害化できるのならば、系統的な実証試験を通じて実用的な技術に育成するのも意味のある対応と思われる。

4) 六価クロム無害化処理剤の使用

六価クロムを三価に還元する処理剤が市販されている。灰に散布、混合する。

5. この調査から得られた評価

- 1) 貴町導入の木質バイオマスボイラは、燃焼室および熱交換器の耐熱部材にステンレス鋼が使用されている点に特徴がある。当該ボイラからの燃焼灰が高濃度の六価クロムで汚染されるのは、ステンレス部材に含まれるクロムが高温腐食により濃化し燃焼灰に混入したことが主因であると判断できる。
- 2) 燃焼灰への六価クロム混入を抑制する方策について、ボイラの改善策と六価クロムの無害化策について例示した。

6. 引用文献

- 1) ISO 17225-1:2014 Annex B Typical values of solid biomass fuels, p 39.
- 2) 高橋徹ほか(2008)第19回廃棄物学会研究発表会
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jswmepac/19/0/19_0_208/_pdf/-char/ja
- 3) 園田哲也他(2006)岩手県工業技術センター研究報告、No13,
- 4) 梅田久雄ほか(2012)宮城県林業技術総合センター成果報告書、第21号、40-44