

# 木質バイオマスボイラーの燃料灰から検出された六価クロムの発生経緯と対応について

## ■はじめに

### 六価クロムとは

クロムは主に金属クロム、三価クロム及び六価クロムの形態で存在しています。

このうち酸化数が+6のものを総称して「六価クロム」と呼んでいます。

クロムはほとんどが三価クロムで存在し、六価クロムは主に人為起源と考えられます。

大変強力な酸化力があり、金属の洗浄やメッキや塗料など表面処理の材料として使用されているほか、窯業原料、皮なめし、酸化剤などとして産業分野で多用されています。

また、六価クロムは強い毒性を持ち、溶液に触れたり、非常に細かい粒子を吸い込むことによって、皮膚や粘膜に炎症が生じ、体内に蓄積されると呼吸器・消化器などのガンの原因にもなり得えます。

### 法的規制

六価クロムは土壌、水質、廃棄物で規制基準が設けられています。

飲料水に係る法律である水道法の水質基準は0.02mg/Lです。

土壌の環境基準では溶出量の基準が0.05mg/L、土壌汚染対策法では溶出量の基準が0.05mg/L、含有量の基準が250mg/kgです。

工場や事業場から排出される水の基準は0.5mg/Lです。

産業廃棄物では汚泥などの溶出量の基準が1.5mg/L、廃酸や廃アルカリなどの廃液の基準が5mg/Lです。

基準以上の産業廃棄物は特別管理産業廃棄物として運搬・処理業者による処理が可能です。

大気汚染での基準は設けられていませんが、有害大気汚染物質の優先取組物質に指定され、モニタリング調査が行われています。

六価クロムを製造したり、取扱う作業場などでは、作業環境測定の基準値は0.05mg/m<sup>3</sup>です。

## ■木質バイオマスボイラー導入経緯

平成27年度に林地残材等を活用した木質バイオマス熱供給事業を推進することで得られる収益や波及効果による新たな中山間型の地域活性化モデルの構築を検討し、平成29年度に中之条町有施設における木質バイオマス熱利用事業基本計画を策定しました。

平成30年度に中之条町共有施設木質ボイラー導入事業を開始し、3箇所5施設（①中之条町役場・中之条町保健センター、②四万清流の湯・四万へき地診療所、③中之条町六合支所）への導入を決定しました。

平成31年度（令和元年度）に①中之条町役場・中之条町保健センターと②四万清流の湯・四万へき地診療所に木質バイオマスボイラーを設置し、12月9日から稼働を開始しました。

翌令和2年度に③中之条町六合支所への設置が完了し、11月26日からの稼働をもって計画した3箇所5施設すべての設置と稼働が完了しました。

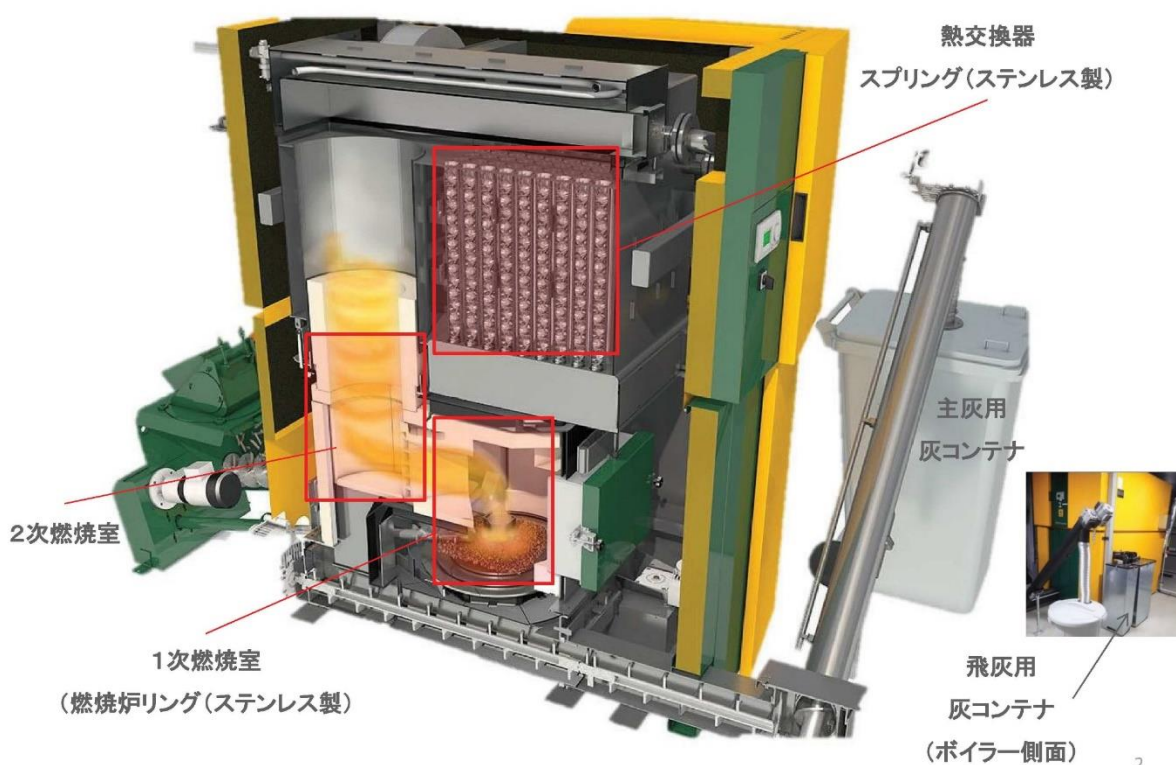
## ■ 燃焼灰から六価クロム検出

令和4年7月15日に木質バイオマスボイラーの販売元である(株)WBエナジーより、サンプル採取した燃焼灰から六価クロムが産業廃棄物の溶出量基準 1.5mg/L を大きく上回る六価クロムが検出された報告を受け、3箇所すべてのボイラーの稼働を停止しました。

木質バイオマスボイラーの燃焼灰はボイラーの燃焼室でチップが燃焼され、1次燃焼室内から排出される燃焼灰(主灰)と2次燃焼室から排出される燃焼灰(飛灰)に分けられます。

主灰と飛灰の発生量の比率は、(主灰) 8~9 : (飛灰) 1~2 です。

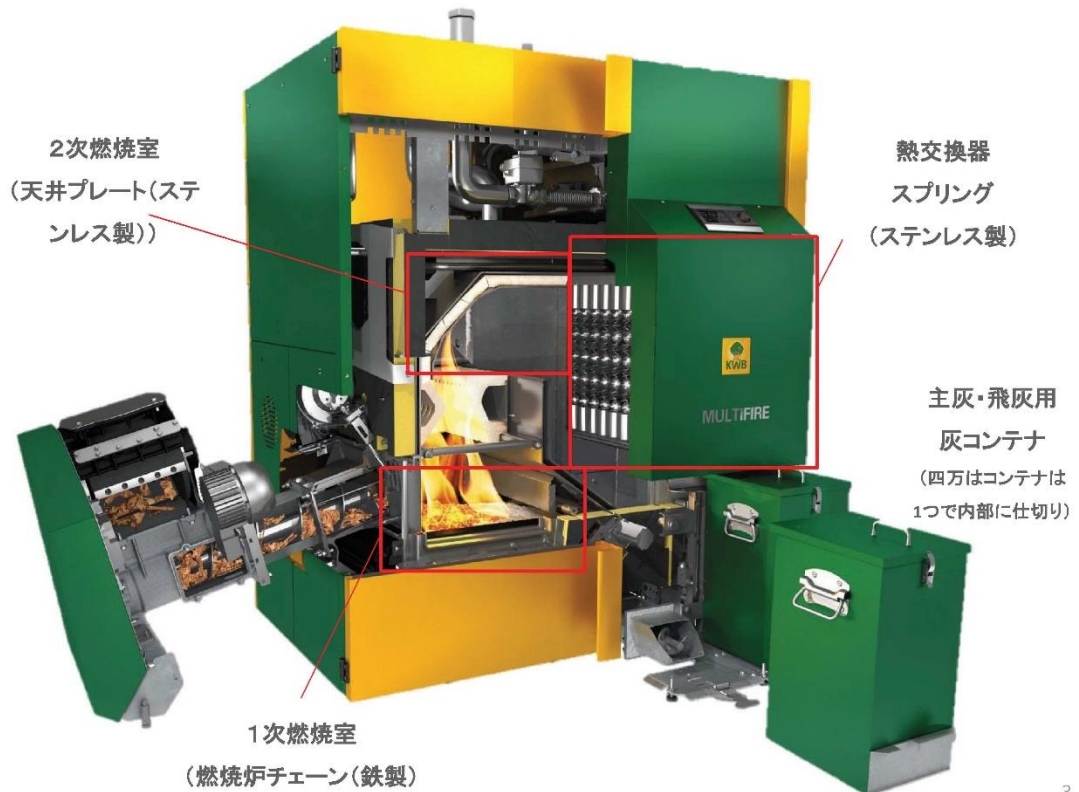
## Powerfire 300kW 内部構造



※上図は中之条町役場・中之条町保健センターに設置されているものと同型のもの

※本ボイラーはオーストリア製

## Multifire 120kW 内部構造



※上図は四万清流の湯・四万へき地診療所に設置されているものと同型のもの

※本ボイラーはオーストリア製

### 六価クロム溶出試験結果

基準値：1.5mg/L

ボイラー	主灰	飛灰
中之条町役場・中之条町保健センター	16mg/L	3.9mg/L
四万清流の湯・四万へき地診療所	0.21mg/L(基準値以下)	17mg/L

(株) WB エナジーから発生原因はボイラー炉内部品 (クロムを含むステンレス製) が、一定の燃焼温度の下で加熱されると高い濃度の六価クロムが発生しやすくなると説明があり、同社に六価クロム低減措置を講じることと燃焼灰の処理対応について要請しました。

### ■各調査の実施と六価クロム発生低減対応

9月以降、ボイラーの燃焼室と煙道の残灰の除去、ボイラ倉庫内の作業中に舞い上がる燃焼灰が人体に及ぼす(ばく露)数値を測定する、ばく露量調査、煙(排ガス)に含まれる六価クロムを調査するためのばい煙測定、周辺の大気環境に含まれる六価クロムを調査するための有害大気汚染物質調査、燃焼室内の部品(1次燃焼するリング)のコーティングを実施しました。

**ばく露量調査結果（作業環境測定）**

基準値：0.05mg/m<sup>3</sup>

ボイラー	濃度
中之条町役場・中之条町保健センター	0.002mg/m <sup>3</sup> 未満
四万清流の湯・四万へき地診療所	0.002mg/m <sup>3</sup> 未満

**ばい煙測定（煙（排ガス）の含有量測定）**

参考数値（0.005mg/m<sup>3</sup>N未満は測定不能）

ボイラー	濃度
中之条町役場・中之条町保健センター	0.005mg/m <sup>3</sup> N未満
四万清流の湯・四万へき地診療所	0.005mg/m <sup>3</sup> N未満
中之条町六合支所	0.005mg/m <sup>3</sup> N未満

**有害大気汚染物質調査（周辺の大気中の含有量調査）**

参考数値（0.0006μg/m<sup>3</sup>未満は測定不能）

単位：μg/m<sup>3</sup>

ボイラー	状況	測定地1	測定地2	測定地3	測定地4	測定地5
中之条町役場・中之条町保健センター	試験稼働時	0.0007	0.0012	0.0010	0.0007	0.0010
	停止時	<0.0006	<0.0006	0.0013	<0.0006	0.0006
四万清流の湯・四万へき地診療所	試験稼働時	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006
中之条町六合支所	試験稼働時	0.0026	0.0011	0.0020	0.0007	0.0007

※「μg」は「mg」の1/1,000、「g」の1/1,000,000

比較参考：「群馬県環境白書」より抜粋 単位：μg/m<sup>3</sup>

年度	伊勢崎市立 茂呂小学校	沼田市立 沼田小学校	渋川市低区 配水池	安中市 野殿地区	太田地区 中央小学校	前橋市六供 天神公園	高崎市 中居公民館	高崎市 群馬支所
平成30年度	0.0120	0.0030	0.0036	0.0030	0.0065	0.0025	0.0021	0.0028
令和元年度	0.0057	0.0023	0.0034	0.0023	0.0074	0.0034	0.0035	0.0033
令和2年度	0.0042	0.0019	0.0023	0.0021	0.0047	0.0041	0.0033	0.0034
令和3年度	-	-	0.0042	0.0063	0.0048	0.0045	0.0038	0.0043

**リングコーティング後燃焼灰六価クロム含有量調査**

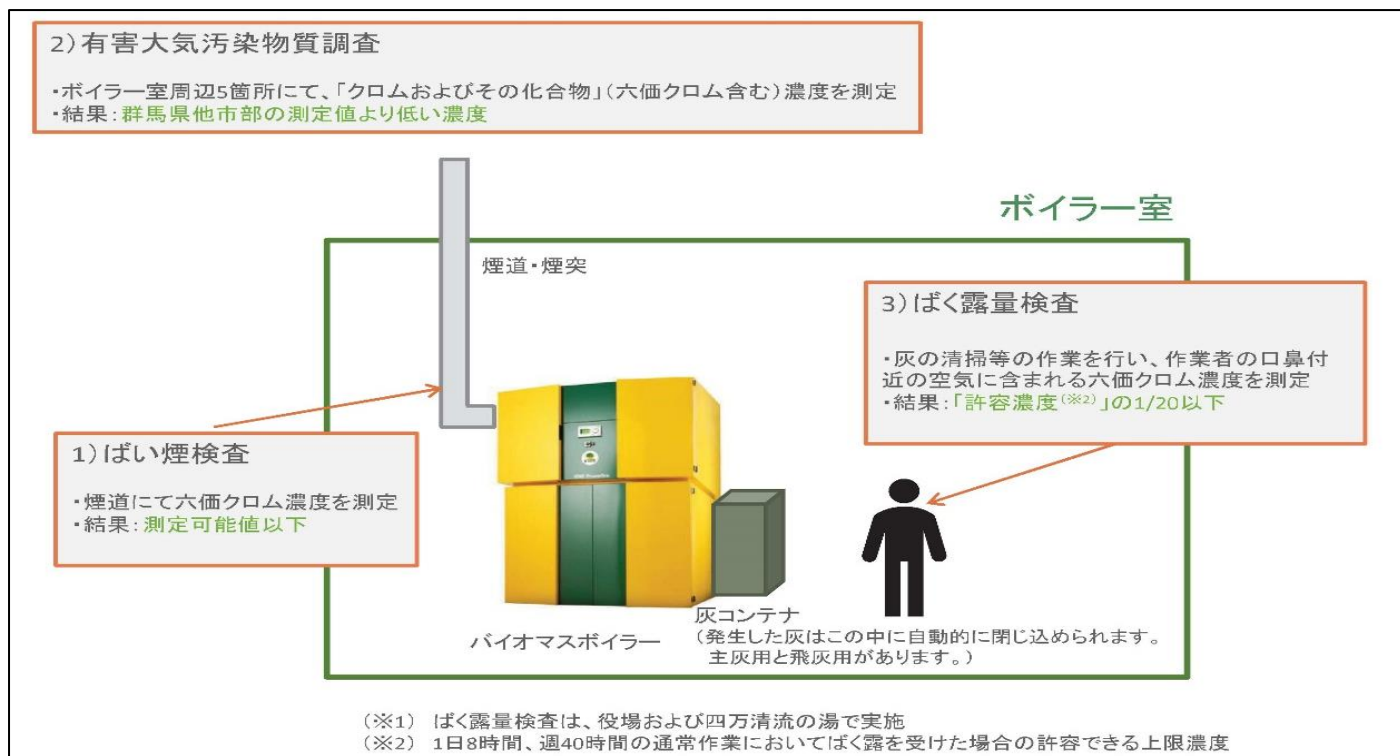
基準値：1.5mg/L

ボイラー	主灰	飛灰
中之条町役場・中之条町保健センター	0.91mg/L	10mg/L
四万清流の湯・四万へき地診療所	0.64mg/L	21mg/L
中之条町六合支所	2.00mg/L	19mg/L

※四万清流の湯・四万へき地診療所のボイラーは他2箇所のボイラーと規格が異なるため、リングに相当するものがないため、参考調査を実施

※コーティングによる効果が一部見られるが、コーティングの劣化が見られ確実性がないと判断

## 調査結果概要



## 各調査の実施日等

No.	1	2	3
施設名	中之条町役場・保健センター	四万診療所・四万清流の湯	中之条町六合支所
個人ばく露濃度測定	9月5日	9月5日	-
個人ばく露濃度分析回答	9月16日	9月16日	-
燃焼灰サンプル収集	9月28日	9月28日	9月28日
焼却灰溶出検査結果回答	10月13日	10月13日	10月13日
煙突掃除・灰回収	10月12日	10月12日	10月12日
ばい煙測定	10月17日	10月19日	10月21日
ばい煙測定回答	11月4日	11月4日	11月4日
有害大気汚染物質調査	10月17日～18日	10月19日～20日	10月21日～22日
有害大気汚染物質調査回答	11月4日	11月4日	11月4日
ボイラー定期メンテナンス	10月4日	実施済み	10月5日
ボイラーリング交換	10月25日	なし	10月25日
ボイラーリング交換後燃焼灰サンプル収集	11月4日	11月4日	11月4日
ボイラーリング交換後燃焼灰溶出検査結果回答速報	11月11日	11月11日	11月11日
有害大気汚染物質調査(停止時)	令和5年1月5日～6日	-	-
有害大気汚染物質調査(停止時)回答	1月23日	-	-
飛灰無害化調査1	2月16日	-	-
飛灰無害化調査1回答	3月9日	-	-
ボイラーリングスチール化1	4月10日	-	4月10日
飛灰無害化調査2	6月9日	-	-
飛灰無害化調査2回答	6月13日	-	-
ボイラーリングスチール化2	7月11日	-	7月11日
燃焼灰溶出検査	7月18日	-	7月18日
燃焼灰溶出検査回答	7月26日	-	7月26日

## ■調査結果による第三者評価

実施してきた調査・測定等を基に、六価クロムによる大気汚染や地域住民への健康リスクについてバイオマスボイラー研究の第一人者である岩手大学名誉教授、農学博士の沢辺攻教授に評価を依頼しました。評価概要は、

- ① 木質バイオマスボイラーの燃焼室と熱交換器の耐熱部材にステンレス鋼が使われており、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て燃焼灰に混入したことが主因であること
- ② 煙（排ガス）中に六価クロムが測定下限未満とは言え含まれているが、周辺地域のクロム及びその化合物による大気汚染リスクはかなり低いこと。
- ③ 作業者の健康リスクの危険性は少ないが、防護マスクや防護衣類の着用による作業が必要であること。
- ④ 六価クロム対策としてクロムを含まない金属部材を使用し、発生を抑制、あるいは還元剤に混ぜて無害化する方法があること。

です。

## ■評価後の対策

排ガスによる健康リスクが低いですが、燃焼灰中の六価クロムを低減すべく、確実性のないコーティングではなく、発生主因の部材交換を（株）WBエネルギーに要請しました。

六価クロムの発生源と考えられるステンレス製のリングからスチール製のリングに変更するため、（株）WBエネルギーがリングを作製後、中之条町役場・中之条町保健センター、六合支所のボイラーのリングを交換し、六価クロムの低減状況を確認するため、燃焼試験を実施し、また、飛灰の六価クロム濃度を基準値未満に抑制するため、還元剤の選定試験を実施しました。

## ■還元剤試験

令和5年2月に(株)森のエネルギー研究所に依頼し、燃焼灰に含まれる六価クロム低減法について、前年10月に実施したばい煙測定、有害大気汚染物質調査で排出された飛灰(六価クロム数値:7.6mg)をサンプルとして2種類の還元剤を使用して試験を実施しました。

第1回調査

基準値:1.5mg/L

サンプル		役場飛灰
未処理品		7.6mg/L
重量比率(灰:薬品) \ 混合方式		直接混合
① 果糖	100:5 (5%)	<0.15mg/L
② 硫酸第一鉄	100:5 (5%)	0.93mg/L

果糖は所謂砂糖であり、硫酸第一鉄は食品添加物に使用されているものです。

上記の結果はサンプルの燃焼灰 200g に、①同量の精製水に 10g の果糖を溶解させた水溶液を混ぜ合わせた試料、②同量の精製水に 10g の硫酸第一鉄を溶解させた水溶液を混ぜ合わせた試料で得られたものです。いずれも基準値 1.5mg/L を下回る結果となりましたが、果糖を使用したものは基準値の 1/10 未満の数値であり、より効果的と考えられます。

## ■燃焼室リング交換

4月上旬及び7月上旬に(株)WB エナジーによる燃焼室のステンレス製リングをスチール製リング交換を実施し、燃焼試験により発生した燃焼灰(主灰)の六価クロム含有量調査を実施しました。

リングは中之条町役場・保健センターと六合支所のボイラに使用されているため、当該2基のリングを交換しました。

ボイラー	主灰	飛灰	産業廃棄物基準
中之条町役場・中之条町保健センター	0.11mg/L	2.30mg/L	1.5mg/L
中之条町六合支所	0.12mg/L	0.59mg/L	

産業廃棄物処理の基準値である 1.5mg/L を下回る測定結果となっております。

主灰の数値は更に低下し、その影響か飛灰の数値も低下しております。

## ■飛灰の無害化実験

6月に中之条町の燃焼灰（混合飛灰）の無害化実験を量を増やして（株）森のエネルギー研究所に依頼し、果糖を還元剤として使用した結果、六価クロムの含有量は0.10mg/L未満となり、1回目の試験と同様に産業廃棄物処理の基準値である1.5mg/Lを大きく下回りました。

実験概要は燃焼灰（飛灰）2000gに対し、灰と同量の精製水2000gに果糖100g（燃焼灰の5%）を溶解したものを混合し、得た結果です。

産業廃棄物基準 1.5mg/L

燃焼灰測定値 （実験前）	燃焼灰	還元剤	還元剤添加量	水道水	測定結果 （実験後）
7.4mg/L	2000g	果糖	100g（5%）	2000g	<0.10mg/L

4月の燃料室リング交換後の燃焼試験で発生した燃焼灰（飛灰）2kgに対し、上記と同様の実験を実施し、六価クロム含有量を測定し、0.10mg/L未満の結果を得ました。

飛灰の無害化には果糖を混ぜた水溶液が有効であると確認することができました。

## ■令和5年度スケジュール

令和5年度

対応	4月			5月			6月			7月			8月			9月			10月			11月			12月			1月			2月			3月		
	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下	上	中	下			
ボイラ燃焼室リング交換 （ステンレス製→スチール製）	■									■																										
ボイラ燃焼試験 （燃焼室リング交換後）		■									■																									
燃焼灰無害化薬品選定試験												■																								
燃焼灰六価クロム溶出測定 （灰中六価クロム含有量測定）													■																							
説明会（議会・行政区）																																				
ボイラ再稼働 六合支所：11月下旬～ 中之条町役場：12月中旬～																																				
モニタリング調査（令和6年度以降も定期測定）																																				

ばい煙測定、大気汚染物質調査、燃焼灰測定は定期的に調査を実施します。

2次燃焼灰（飛灰）を還元する機械装置は作成中です。作成までは業者に燃焼灰処理を業務委託します。

四万診療所・清流の湯ボイラは構造が異なるため、引き続き機械内部構造改善を実施いたします。