

木質バイオマス燃焼灰を用いた珪酸カルシウム生成物の合成

食品・化学部 ○小幡 透
シラス研究開発室 樋口貴久, 袖山研一

1. はじめに

再生可能エネルギーの固定価格買い取り制度（F I T）の施行により、太陽光をはじめとする再生可能エネルギーを活用した発電施設が全国各地で建設された。木質バイオマス発電もその一つであるが、木質バイオマス発電の特長は発電の効率が天候に左右されない点である。鹿児島県内でも数か所操業しているが、副産物として大量の燃焼灰が発生している。燃焼灰は産業廃棄物として処分しているが、当初の予想以上に燃焼灰が発生しており、多額の産廃処分料が発生しているのが現状であることから、各発電所は燃焼灰の有効利用について模索している。

一方、燃焼灰中には微量の重金属等有害物質が含まれており、これらが環境中に排出されないことが実証できなければ有価物として利用できない。そこで本研究では、これらの燃焼灰を有価物として利用するために、燃焼灰のうち飛灰（フライアッシュ：F A）にカルシウムを添加して、水熱反応により有害物質を固定化した珪酸カルシウム生成物の合成について検討した。

2. 実験方法

県内で木質バイオマス発電所を操業している3事業所からF Aを採取し、各実験に供した。

2. 1 F Aの成分分析

F A中の各成分は蛍光X線分析により求めた。また、土壤汚染対策法により有害物質と定められている鉛、カドミウム、クロム（土壤汚染対策法では六価クロム）は、硝酸を加えて加熱・放冷後に濾過し、濾液をフレイム原子吸光法により測定した。

2. 2 F Aの水熱反応

加圧分解用のテフロンビーカーにF Aと水酸化カルシウムを量り取り、これに少量の水を添加して混合したものを加圧分解容器にセットし、定温乾燥機で加熱して水熱反応を行った。なお、F A中には多量のカルシウムが含まれているが、これは炭酸カルシウムとして存在しており水熱反応に関与しないことから、カルシウム分として水酸化カルシウムを添加した。このとき、原料中のケイ素とカルシウムの比(Ca/Si)を変化させながら水熱反応を行った。得られた水熱反応生成物を乳鉢で粉碎し、この粉碎物に酸化亜鉛を一定の割合添加してX線回折測定を行った。珪酸カルシウムの生成量は、珪酸カルシウム的一种であるトバモライトと酸化亜鉛のピーク高さの比により算出した。

2. 3 水熱反応生成物からの金属成分溶出試験

環境省告示13号に基づき、F Aおよび水熱反応生成物からの金属成分溶出試験を行い、フレイム原子吸光法により溶出量を求めた。

表1 F Aの成分分析結果(酸化物換算)

(単位: %)

	A	B	C
SiO ₂	28.7	52.5	56.1
Al ₂ O ₃	10.4	3.3	9.6
Fe ₂ O ₃	3.7	2.4	2.4
Na ₂ O	0.9	0.7	1.7
K ₂ O	6.0	4.6	7.1
MgO	2.9	4.6	2.1
CaO	27.4	21.3	14.1

表2 有害物質の含有量

(単位: mg/L)

	A	B	C	含有量基準*
Pb	80	26	N.D.	150
Cd	N.D.	4	N.D.	150
Cr	110	67	80	250 **

* 土壤汚染対策法における含有量基準

** 六価クロム(Cr⁶⁺)含有量基準

3. 結果

3. 1 F Aの成分分析

各F A（A～C）の蛍光X線分析結果を表1に示す。ケイ素、カルシウムが主成分であったが、流動層式燃焼炉から排出されるB、Cは流動層内の砂の影響により、特にケイ素分が多く見られた。次に有害物質の含有量を表2に示す。いずれも有害物質の含有は見られたが、土壤汚染対策法における含有量基準値以下であった。

3. 2 F Aの水熱反応

A～Cについて、それぞれ200℃で24時間水熱反応を行って得られた水熱反応生成物のX線回折測定結果より求めたトバモライト生成量を図1に示す。トバモライトの分子式($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)よりCa/Si比の理論値は0.83と計算されることから、この数値前後になる条件で水熱反応を行った結果、AではCa/Si=0.9で最もトバモライト生成量が多くなった。しかし、B、CではCa/Si比が小さくなるほどトバモライト生成量が多くなる傾向が見られたため、Ca/Si比をさらに細かく調整して水熱反応を行った結果、BではCa/Si=0.4、CではCa/Si=0.2でトバモライト生成量が極大となった。添加するカルシウムが少量で済むことは、珪酸カルシウム製品を製造する際のコストダウンが見込める。

3. 3 水熱反応生成物の金属成分溶出試験

F AおよびCa/Si=0.9、200℃、24時間の条件で行った水熱反応より得られた水熱反応生成物からの金属成分溶出試験を行った。そのうち、表2においてすべての事業所で検出されたクロムについての溶出試験結果を図2に示す。いずれの場合も水熱反応生成物のほうが溶出量は少なく、水熱反応により珪酸カルシウム生成物中にクロム等の金属成分が固定化されていると推察された。

4. おわりに

県内の木質バイオマス発電所各社から排出された燃焼灰（F A）にカルシウムを添加して水熱反応を行うことにより、トバモライトの生成することが確認できた。また、理論値よりも少量のカルシウム量でもトバモライトの生成することが確認できた。珪酸カルシウム生成物の製造コストを抑えるために、より低い温度での水熱反応を検討するとともに、珪酸カルシウム生成物の吸着材としての利用も検討しているところである。

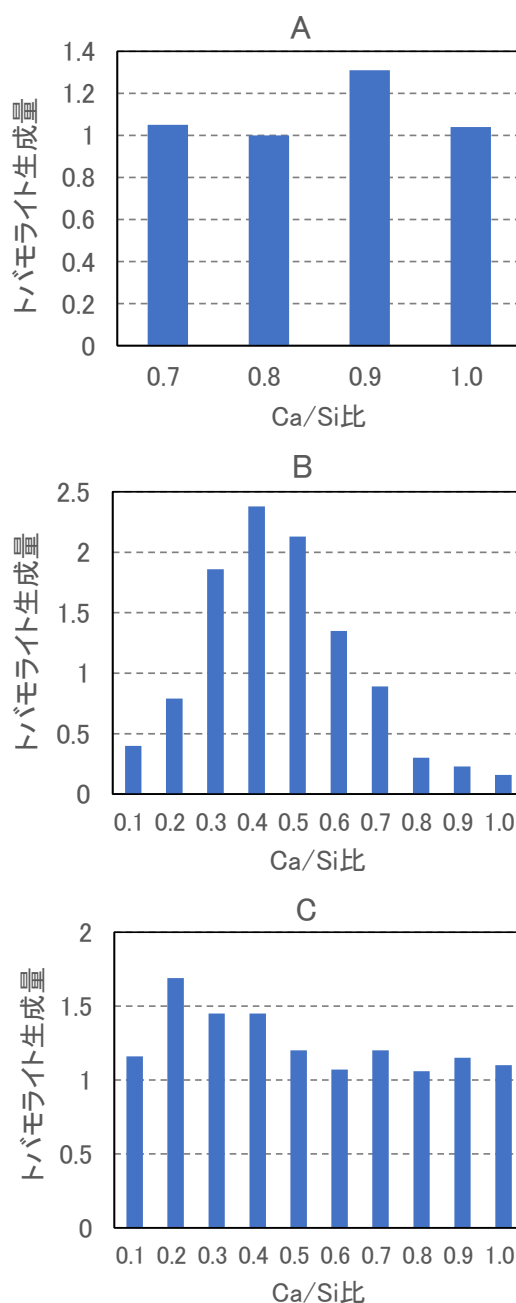


図1 F Aの水熱反応によるトバモライト生成量

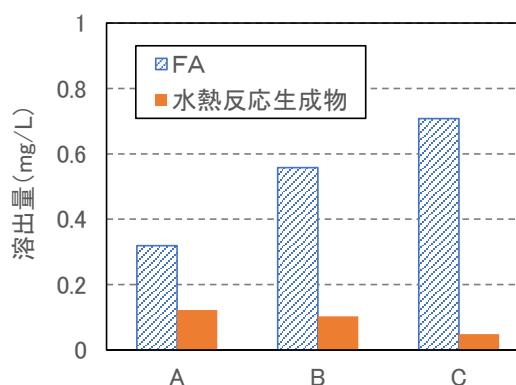


図2 クロムの溶出試験結果