

飛灰を投入した海水のpH変動特性

Variation of pH values of seawater mixed with fly ash

山崎 智弘*・ヘム ラムラヴ*・角田 紘子*

Tomohiro YAMASAKI, Ramrav HEM and Hiroko SUMIDA

要旨：管理型海面処分場を埋立後に閉鎖するためには、浸出水が環境基準を満足する必要がある。しかし埋立地盤の間隙水は埋立材に起因してpHの高い状態であり、安定化までに長期間を要している。本稿では、埋立時に飛灰が保有水である海水中に投入された際のpH変動特性を把握するための室内実験を行った。その結果、灰の投入時や、堆積した灰の巻き上げ時に直上水のpHが上昇し、本実験に用いた飛灰(粒径250~425 μm)では、投入質量の約40倍の海水をpH9.0以上に変化させた。一方で静置された堆積灰の直上海水のpHは9.0以下であった。また一定量の海水に飛灰を連続投入すると、海水のpHは途中で11程度まで急激に大きくなった。さらに同質量であれば灰の粒径が小さいほどpHは大きくなり、その程度は灰種によって異なることが確認できた。

キーワード：管理型海面処分場、浸出水、pH、飛灰、海水

1. はじめに

焼却灰を管理型海面廃棄物最終処分場に埋め立てると、灰に含有されるカルシウム等が処分場内の保有水中で化学反応し、水酸化物イオン OH^- が生成する。これは処分場内の保有水や埋立完了後の浸出水のpHを上昇させる要因となっている。そのため、埋立完了後から実施される維持管理業務ではその他の管理項目(CODや塩化物イオン濃度など)とあわせ、浸出水のpHが環境基準である5.0以上9.0以下を安定的に満たすまで排水処理を継続する必要がある。安定化までの期間が長期化すると跡地利用もできず、管理する事業者の財政的な負担となっている。環境省においては、海面最終処分場閉鎖・廃止基準適用マニュアルを

策定に向けて検討を実施している。また国土交通省においても、管理型海面処分場の早期安定化及び利用高度化技術に関する検討を実施している。

管理型最終処分場の浸出水のpHを早期に環境基準値内に安定化させるためには、地盤間隙水から浸出水への OH^- の浸透拡散量を減少させる必要がある。ここでは間隙水および浸出水をアルカリ化させる埋立材料として、焼却場において消石灰による処理をされ、運用中の海面処分場に搬入された「飛灰(図1および図2)」を対象とし、3種の室内実験によりpHの変動特性を考察した。

第一の試験では、飛灰を処分場への投入前に保有水や外海水で洗浄し、灰に含有される水酸化物イオン OH^- の生成物質を低減させた状態で埋め

* 賛助会員 東洋建設



図1 飛灰の概観

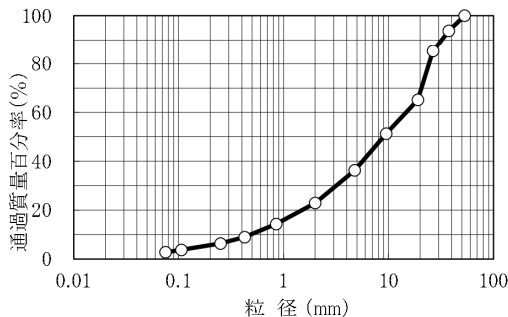


図2 使用した飛灰の粒度

立て、堆積後の間隙水中の pH を下げ、浸出水への浸透拡散量を軽減する「事前海水洗浄工法（図3）」を新たに想定し、その効果・実現性について検証した。

第二の試験では、飛灰を直接処分場に投入した場合の埋立量に伴う保有水の水質変化の特性を把握した。

第三の試験では、保有水中に投入した場合の海水と淡水での中和効果の差異を、また灰種による差異を把握した。

2. 海水への溶出実験

2.1 目的

飛灰を処分場への投入前に保有水や外海水で洗浄する「事前海水洗浄工法」の効果・実現性について検証した。

2.2 方法

飛灰はふるいにより分級し、粒径 250~425 μm の粒子（土粒子密度 2.85g/cm³）を使用した。海

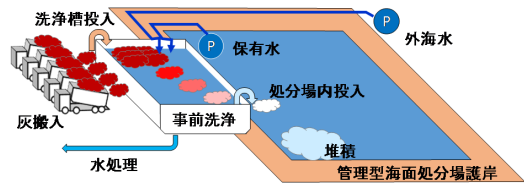


図3 事前海水洗浄工法の概念図

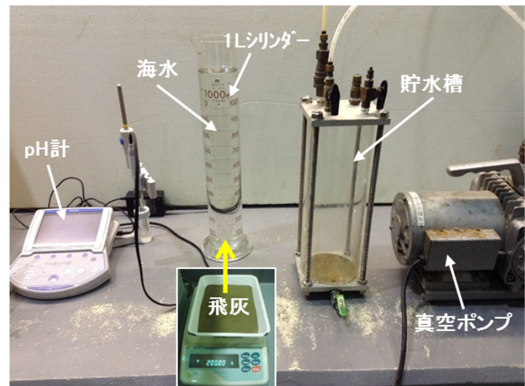


図4 実験状況

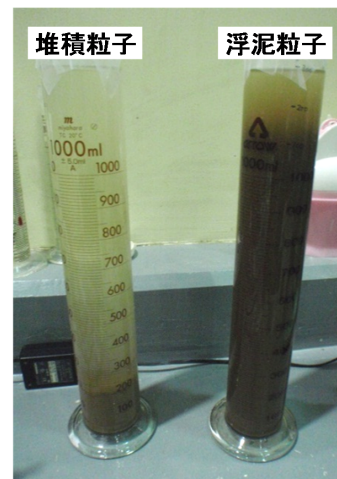


図5 堆積粒子と移し分け巻き上がった状態の浮泥粒子

水は実海域（兵庫県西宮市鳴尾浜）から採取した。実験は 23℃環境下において、以下の手順で実施した。使用した機器を図4に示す。

- ①1L シリンダーに海水を 700mL 注入した。
- ②飛灰（湿潤重量 200g、含水比約 15%）を一度にシリンダー内に投入した。沈降後の飛灰の体積は約 200mL であった。堆積後の気泡発生や直上水の水色の変化は確認できなかった。

- ③ シリンダー上端（水面高 1300mL）まで新たな海水を注入し、上部をパラフィルムで遮蔽した。
 - ④ 24 時間後に直上水を真空ポンプにより上端から 1000mL（11～23 回目は 900mL）を堆積した灰を巻き上げて吸い込まないように、また曝気しないように排水し、直ちに pH を測定した。
 - ⑤ 以降 24 時間を最小単位とし③④を繰り返した。
- ③の手順においては、堆積した灰粒子と巻き上げられた灰粒子のそれぞれを再現し、直上水に対する影響を確認した。すなわち海水交換 1～6 回目は堆積灰の表面を乱さないように海水を注入し、7～23 回目は堆積灰の表面を乱すように勢い良く注入した。堆積灰の表面を乱すように海水を注入すると表層粒子が浮泥化したため、浮泥化粒子のみからの直上水への影響を確認するために、23 回目の海水交換後に堆積粒子とは別に、浮泥粒子のみを別の 1L シリンダーに移し分け（図 5）、堆積粒子は計 27 回、浮泥粒子は計 34 回まで同様の作業を繰り返した。注水 25 回目以降は海水中有機分の影響を確認するために新たに実海域から汲

みなおした海水を用いた。

投入した飛灰と実験後に回収した堆積粒子と浮泥粒子の含有成分を蛍光 X 線分析により定量した。また、飛灰投入前に注入した 1 回目の海水と飛灰投入後の海水交換 1 回目に採取した直上水、および 24 回目として注入した海水と 23 回目に採取した直上水の 4 つの水試料について、ろ過後の溶解成分と炭酸成分 (HCO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-)、塩分、クロロフィル a を分析した。さらに実験終了後の堆積粒子および浮泥粒子中の間隙水については、カルシウムとマグネシウム量を分析した。

2.3 結果

注入した海水および採取した直上水の pH 測定結果を図 6 に示す。主な結果を以下に記載する。

- ・注入海水の pH は 7.88～8.31 であった。
- ・1 回目（図中○）は海水中に飛灰を投入したため、沈降時に海水中に OH^- 生成物質が溶出し pH が大きくなった。
- ・2～6 回目（図中○）と分離後の堆積粒子 24～

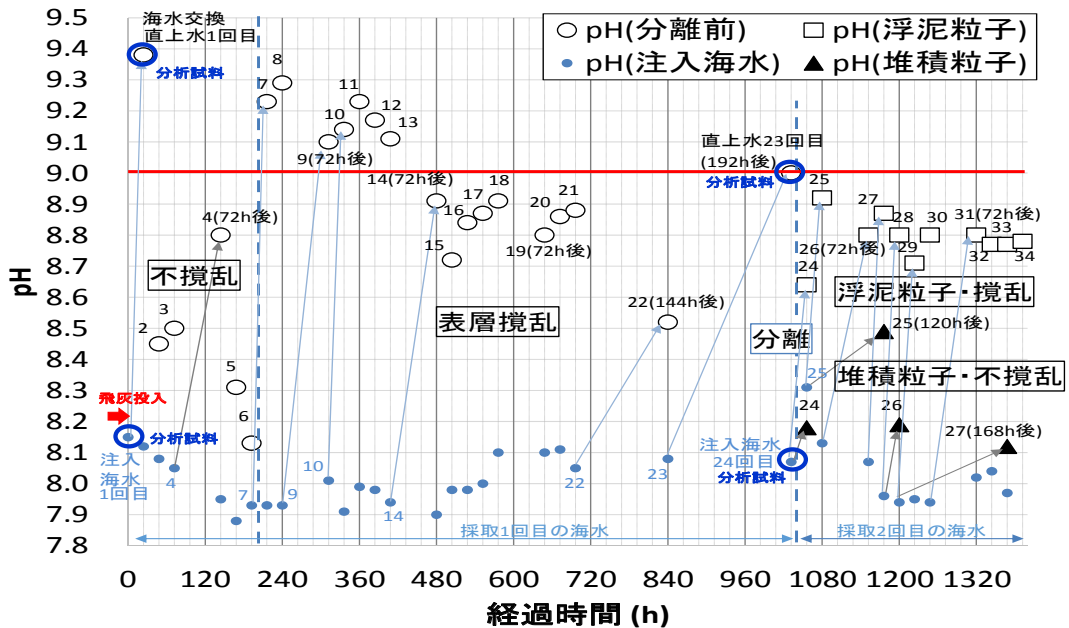


図6 pHの測定結果（図中の矢印は代表的な直上水のpHの注入した海水からの上昇量を示す）

27 回目 (図中▲) の試料は飛灰が堆積した状態であり, 直上水への OH⁻ 生成物質の供給は堆積物表面からのみとなる. そのため直上水の pH 上昇量は小さかった. ただし 72 時間以上静置させた 4 回目や 25 回目は, 24 時間静置させた場合と比較して pH は大きかった. しかし 168 時間静置させた 27 回目の pH は注入海水の pH と同程度であった.

- 7 回目以降の堆積物表層を巻き上げた場合 (図中○) では, 13 回目までは 1 回目と同様に直上水の pH は 9.0 以上と大きくなった. 7~13 回目までに要した海水交換量は 6.7L であり, 1 回目の水量と合計すると 7.7L の直上水を pH9.0 以上とした. これは飛灰投入質量の 200g (≒ 200mL) に対して約 40 倍の水量に相当する.
- 14 回目以降は pH9.0 以下となったが, 堆積粒子と浮泥粒子を分離した後 (24~34 回目, 図中□) も, 浮泥粒子を攪拌した後の直上水は 8.6~8.9 の範囲となり, 今回の実験回数では, それ以下には下がらなかった.

蛍光 X 線による飛灰分析結果を重量比率にて表 1 に, 海水の分析結果は表 2 に示す. 主な結果を以下に記載する.

- 飛灰の主成分は, カルシウム, 塩素, 硫黄, 亜鉛, カリウムであった.
- 初期投入粒子と比較して, 堆積粒子および浮泥粒子中のカルシウムや塩素やカリウムは減少し, マグネシウムやアルミニウムや亜鉛は増加した. カルシウムとマグネシウムについては, その傾向は浮泥粒子の方が顕著であった.
- 注入海水 1 回目と 24 回目の成分を比較すると, クロロフィル a を除いて同等であった.
- 注入海水と比較して, 直上水のカルシウムは増加し, HCO₃⁻ とマグネシウムは減少した.
- 直上水と比較して, 浮泥粒子中の間隙水, 堆積物中の間隙水の順で, カルシウムは大きくなり,

表1 飛灰粒子の分析結果(重量%)

No.	成分	初期投入粒子	堆積粒子	浮泥粒子
1	CaO	27.6	26.00	22.80
2	Cl	14.0	5.35	6.38
3	SO ₃	12.4	14.50	12.80
4	ZnO	8.69	13.70	13.50
5	K ₂ O	8.15	0.36	0.35
6	Na ₂ O	7.25	5.38	6.95
7	C	5.61	5.43	5.23
8	SiO ₂	5.17	7.27	7.29
9	Al ₂ O ₃	4.67	7.16	7.24
10	PbO	1.27	1.98	1.99
11	MgO	1.02	7.71	10.30
12	P ₂ O ₅	0.929	1.19	1.19
13	Fe ₂ O ₃	0.925	1.40	1.39
14	TiO ₂	0.717	1.02	1.01
15	CuO	0.393	0.60	0.61
16	SnO ₂	0.258	0.12	0.11
17	Br	0.214	0.02	0.02
18	MnO	0.154	0.24	0.23
19	Sb ₂ O ₃	0.129	0.34	0.35
20	BaO	0.131	0.17	0.16
21	Ag ₂ O	0.0592	0.07	0.07
22	Cr ₂ O ₃	0.0408	0.06	0.05
23	SrO	0.0264	0.03	0.03

表2 海水試料の分析結果

項目	単位	注入海水 (1回目)	直上水 (1回目)	注入海水 (24回目)	直上水 (24回目)	浮泥粒子 間隙水	堆積粒子 間隙水	飛灰10% 溶出液
カルシウム	mg/l	374	722	388	841	7982	3200	3400
マグネシウム	mg/l	1,150	842	1,190	760	685	0.15	0.51
鉄	mg/l	0.05	0.04	0.03	0.10	N.D.	N.D.	0.08
アルミニウム	mg/l	0.33	0.59	0.33	0.20	N.D.	N.D.	2.2
HCO ₃ ⁻	mg/l	124	65.7	123	47.8	N.D.	N.D.	N.D.
塩化物イオン	mg/l	16,400	16,700	16,500	16,800	N.D.	N.D.	17,200
塩分	-	29.63	30.19	29.81	30.35	N.D.	N.D.	N.D.
クロロフィルa	μg/l	2.7	1.1	1.5	0.7	N.D.	N.D.	N.D.

※カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムはろ液(孔径1.0 μmメンブランフィルターを通)を分析

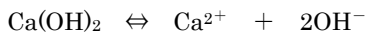
マグネシウムは小さくなった.

- 海水中の鉄, アルミニウムに有意な差は認められなかった.
- 表 2 には同じ飛灰 20g を 200g の純水に入れ, 振とうさせた 10%溶出液の分析 (昭和 48 年環境省告示第 13 号) の結果も併せて示す. 10%溶出液と比較して, 堆積粒子の間隙水中のカルシウムはほぼ同等であった.

2.4 考察

以上の結果より、以下の考察ができる。

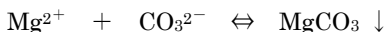
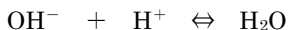
飛灰を海水中の投入する際に pH が上昇する要因のひとつは、焼却場において燃焼時に発生する排ガス中の硫酸化合物を除去するために、水酸化カルシウム（消石灰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を添加しているためである。灰に含有されるカルシウム化合物は水中に溶出して Ca^{2+} と OH^- が生成する。そのため粒子中のカルシウムが減少し、海水中は増加した。生成された OH^- は、 HCO_3^- から生成した H^+ と結合して H_2O となり中和される。そのため海水中の HCO_3^- は減少した。 CO_3^{2-} はマグネシウムなどのイオンと結合し沈殿する。そのため海水中のマグネシウムが減少し、粒子中は増加した。化学式で記載すると以下ようになる¹⁾。



↑ 灰からの供給 ↑ 海水に増加



↑ 海水から減少



↑ 海水から減少 ↑ 白濁沈殿

本実験は、海水を 24 時間以上滞留させつつ灰を洗浄することを模擬している。飛灰を事前に大量の海水と反応させることで、 OH^- の生成を環境基準に満足する程度まで低減しようと試みた。しかし必要となる海水量は飛灰の投入量の約 40 倍に相当した。これは例えば埋立容量約 100 万 m^3 の埋立材がすべて飛灰と仮定し、10 年間（稼動 250 日/年として 2500 日）で埋め立てる場合、400 m^3 /日 (=100 万 m^3 / 2,500 日、ダンプ 80~100 台/日程度) を受け入れることとなる。この飛灰量をその 40 倍の海水で洗浄しながら埋め立てるとすると、使用する海水量は 16,000 m^3 /日となる。8h 作業で海水供給を行うとすると、10 インチの水中ポンプ(8 m^3 /min/台)が 4~5 台必要となる。た

だし、実際には埋立材のすべてが飛灰ではなく、pH への影響度が低い廃棄物（次々項に検証実験を記載）も含まれるため、上記は設備最大規模の試算となる。

海水注水時に攪拌され、巻き上がった浮泥粒子の 7~34 回目の結果より、直上水中の pH は 9.0 以下の 8.8 前後となり、それ以下には低下しなかった。この間の海水交換量は合計 26.7L であった。これは本実験で用いた飛灰の 100 倍以上の海水量である。これは海水のかけ流しにより飛灰粒子からカルシウム分が溶出する影響を皆無にすることは現実的でないことを示唆している。

堆積粒子の間隙水中のカルシウム濃度は、10% 溶出液と同等であり、水中に溶解できる限界に近くまでカルシウムが粒子から溶出していると考えられる。しかし堆積した灰を不攪乱な状態で静置しておく場合、直上水を交換しても直上水の pH はいずれも基準値の 9.0 以下であり、間隙水から直上水への拡散量は、直上水の pH を 9.0 以上とするまでは至らなかった。

3. 海水の緩衝能実験

3.1 目的

埋立量の増加に伴い、保有水である海水が有する pH の緩衝能の変化を検証した。

3.2 方法

前項と同じ飛灰（粒径：250~425 μm ）を用いた。海水は実海域から採取した。実験は 23℃ 環境下において、以下の手順で実施した。

- ① 1L シリンダーに海水を 1200mL 注入した。
- ② ダンプ投入を模擬し、飛灰 10g を 10 分間隔で 10 回投入した。堆積後の気泡発生や直上水の色の変化は確認できなかった。

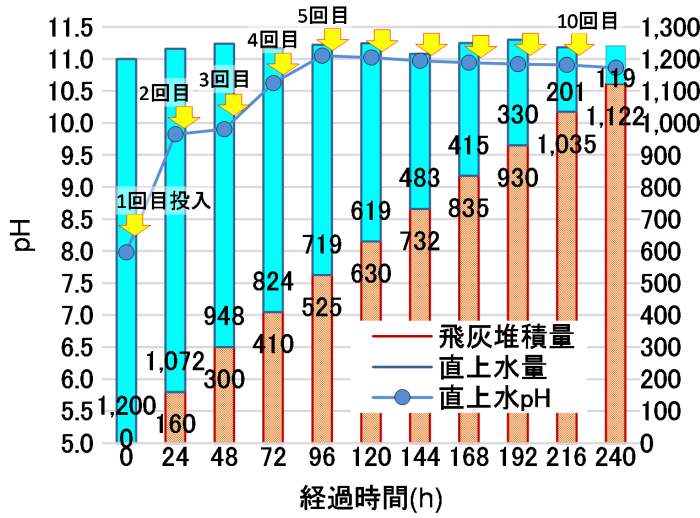


図7 実験結果

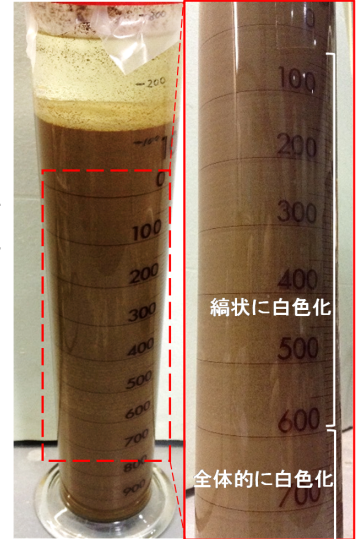


図8 実験終了時

③24 時間後に直上水を真空ポンプにより堆積灰表面まで抜き、直ちに pH を測定した。抜きした海水を再びシリンダー内に堆積灰を巻き上げないように注入し、上部をパラフィルムで遮蔽した。ここに再注入量は水表面が 1200mL となるようにした。

④以降②③を 10 回繰り返した。

3.3 結果

抜き前のシリンダー内の飛灰と直上水量およびその直上水の pH の測定結果を図 7 に示す。主な結果を以下に記載する。

- ・1, 2 回目の投入では直上水の pH は 10 弱でいったん一定となったが, 3, 4 回目の投入により pH は 11 程度まで急激に上昇し, 5 回目以降投入しても pH は 11 以上には上昇しなかった。
- ・1~3 回目の投入灰は全体的に白色化しており, 以降は 10g ごとの縞状に白色化していた(図 8)。

3.4 考察

以上の結果より, 以下の考察ができる。
本実験は, シリンダー内で処分場における鉛直

表3 実験ケース

Case	1	2	3	4	5
直上水	人工海水	純水	純水	純水	純水
粒径 (μm)	425~850	106~250	425~850	2000~4750	<200
灰種	飛灰	飛灰	飛灰	飛灰	石炭灰

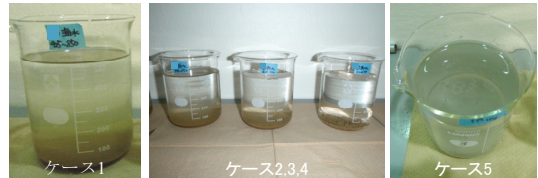


図9 実験状況

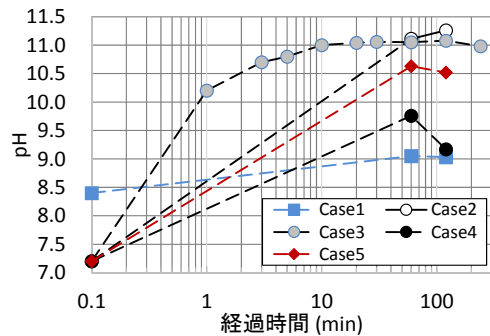


図10 実験結果

1 次元の埋立過程を模擬している。

pH がいったん一定となった後に急上昇する挙

動は、南本牧廃棄物処分場でも観測されている²⁾。

埋立初期の保有水は灰投入後に生成する OH^- を中和するための重炭酸イオン HCO_3^- を豊富に含んだ海水である。しかし埋立中盤以降では HCO_3^- が消費され、また降雨の貯留も加わり、保有水は淡水に似た水質になることが想定される。淡水化された保有水では pH 上昇に対する緩衝効果が低下する(次項に検証実験を記載)。したがって、生成する OH^- が中和されながら埋め立てられることとなる地盤低層と比較して、保有水面近傍地盤の間隙水の pH は大きくなる可能性がある。

4. 粒径と灰種の影響度実験

4.1 目的

海水もしくは純水を用いて埋立灰の粒径および種類が直上水の pH に与える影響を検証した。

4.2 方法

前々項および前項と同じ飛灰(ただし粒径は 106~250, 425~850, 2000~4750 μm の粒子)と石炭灰(粒径 200 μm 未満の粒子)を準備した。直上水は人工海水(八洲薬品(株)製 アクアマリン, pH8.4)または純水(pH7.2)を使用した。実験は以下の手順で実施した。実験ケースを表3に示す。

- ①500mL ビーカーに水を 500mL 注入した。
- ②灰 10g をビーカー内に投入した。
- ③静置したビーカー内の堆積した灰を巻き上げることなく、直上水を乱さないように水面下 3cm の pH を時間経過とともに測定した。

4.3 結果

pH の測定結果を図 10 に示す。主な結果を以下に記載する。

- ・海水は純水より pH が上昇しにくい。(Case1, 3)
- ・粒径の小さな方が pH は上昇した。(Case2, 3, 4)

- ・石炭灰は飛灰より pH は上昇しない。(Case2, 5)
- ・10分程度で pH は一定となった。(Case3)
- ・120分後の pH は60分後と比較して低下しているケースがあった。(Case3, 4, 5)

4.4 考察

以上の結果より、以下の考察ができる。

粒径が小さく単位質量あたりの表面積が大きい粒子ほど pH を大きくする効果がある³⁾。灰粒子は、工場での処理過程で団粒化しているため、比較的大きな粒径の粒子塊が含まれている(図1)。保有水中の pH を大きくしないためには、埋立投入時や、堆積後においても可能な限り粒子を粉砕しないように作業することが望ましい。

灰種により pH 変動特性は異なるため、種々の廃棄物を受け入れる海面処分場では、保有水の pH 過程や保有水中に残存する HCO_3^- の推定は難しいと思われる。一方、石炭灰のみを埋め立てる場合は安定化期間の試算は比較的容易となる可能性がある。

本項の実験では、ビーカーの上側を遮蔽していなかった。そのため水面から二酸化炭素 CO_2 が水中に溶解し、pH を小さくした可能性が考えられる⁴⁾。これは、アルカリ水となった保有水を曝気等で中和できることを示唆している。

5. まとめ

管理型海面処分場の埋立完了後における浸出水の pH を低減する技術に資する室内要素実験を実施した。埋立段階から対策を講じることを想定し、その方法として投入する灰を事前に海水で洗浄する効果を検証した。飛灰を対象とした本実験の範囲では、飛灰の質量の約 40 倍の海水と混合し中和させることで、海水中の pH を基準値の 9.0 以下とすることができた。この洗浄水量の供給のためのコストについては別途検証し、評価が必要で

ある。

一方で、団粒化した飛灰は洗浄時の攪拌により浮泥化する可能性があり、細粒化した粒子は海水の pH を大きくする効果があることも確認できた。そのため、事前に洗浄や水搬分級を行うことは、保有水および地盤中の間隙水の pH を高くし、逆効果となる可能性が示唆できた。

しかし、海水中の HCO_3^- により灰から生成する OH^- を中和させ、pH を低減させる一定の効果は確認できた。また堆積灰から溶出した OH^- の浸透拡散量は少なく、直上水の pH は基準値以下であった。これらより埋立初期には対策を講じずにそのまま埋め立てて乱さないことも有効な方法と考えられる。ただし埋め立てが進み、保有水中の HCO_3^- が消費された状態となつては、特に保有水面近傍地盤の間隙水の pH が急激に高くなることが懸念される。保有水面近傍地盤の間隙水は浸透拡散して浸出水となりやすい。そのため埋立時に間隙水中の pH を低減しておく重要性は高い。その対策として、保有水中の HCO_3^- を追加するために外海水を保有水と入れ替えるなどの方法が有効となる可能性がある。

今後の課題は、他の埋立柱材（例えば主灰や石炭灰）からの OH^- 溶出特性についても確認することや、現地調査や浸透解析⁵⁾を行い、埋立段階の中盤もしくは終盤から保有水を外海水と入れ替える効果を検証することである。

謝辞

本研究は、日本沿岸域学会内に設置された「災害廃棄物等の海域処分に関する研究会」での検討項目「海面処分場の維持管理方法の検討」の一環として実施した。同研究会の鈴木武部長（国土技術政策総合研究所沿岸海洋・防災研究部）、鶴飼亮行グループ長、江口信也担当部長、古賀大三郎担当部長（五洋建設株式会社土木本部環境事業部）、西川正

夫部長、田谷全康次長（東亜建設工業株式会社エンジニアリング事業部）、木俣陽一次長（若築建設株式会社技術設計部）には本研究の実施にあたり御理解と御支援をいただきました。ここに謝意を表します。

引用・参考文献

- 1) 肴倉宏史・仲川直子・前田直也・角田康輔・水谷聡・遠藤和人・宮脇健太郎：水酸化物イオンに対する海水による pH 緩衝メカニズムの考察，廃棄物資源循環学会研究発表会，No. 25，pp. 399-400，2014。
- 2) 財団法人日本環境衛生センター：海面最終処分場閉鎖・廃止基準適用検討調査報告書文獻調査編，p. 18，H17. 9。
- 3) 高橋克則・金山進・肴倉宏史・水谷聡・津田宗男・木曾英滋：製鋼スラグの実海域施工時のアルカリ溶出挙動とモデル解析，土木学会論文集 B3（海洋開発），vol. 71，印刷中，2015。
- 4) 石田剛朗・河合研至・佐藤彰紀・市場大伍：細孔溶液中への二酸化炭素ガスの溶解速度に関する研究，コンクリート工学年次論文集，vol. 29，No. 1，pp. 945-950，2007。
- 5) 藤原隆一・馬場慎太郎・小竹康夫・守谷壮之・中谷行男：埋立柱材として用いる水砕スラグの環境影響予測，海岸工学論文集，vol. 52，pp. 1061-1065，2005。

著者紹介

山崎 智弘（賛助会員）

東洋建設株式会社鳴尾研究所主任研究員（兵庫県西宮市鳴尾浜 1-25-1），平成 9 年九州大学大学院工学研究科修了，同年東洋建設株式会社に入社，博士（環境学），土木学会会員。
E-mail: yamasaki-tomohiro@toyo-const. co. jp
<http://www. toyo-const. co. jp/>

HEM Ramrav（賛助会員）

東洋建設株式会社鳴尾研究所研究員（同上），平成 25 年北海道大学大学院工学研究院修了，同年国土交通省国土技術政策総

合研究所沿岸防災研究室研究員，平成 27 年より東洋建設株式会社，博士(工学)，土木学会会員.

E-mail: hem-ramrav@toyo-const.co.jp

角田 紘子 (賛助会員)

東洋建設(株)鳴尾研究所研究員 (同上)，平成 14 年神戸女学院大学卒，同年東洋建設株式会社に入社，地盤工学会会員.

E-mail:sumida-hiroko@toyo-const.co.jp

Variation of pH values of seawater mixed with fly ash

Tomohiro YAMASAKI, Ramrav HEM and Hiroko SUMIDA

ABSTRACT : In order to close the controlled disposal site at sea, the leachate quality must satisfy the Environmental Standards. However, it takes long time for stabilization process. In this paper, laboratory tests were carried out to investigate the variation of pH values of seawater mixed with fly ash, which has significant effect on the increasing of pH in seawater. As a result, pH values of seawater increased to more than 9.0 when hoisting only upper part of deposited fly ash with seawater with the volume ratio of 1:40. On the other hand, from the elution of the bottom part of the deposited fly ash, pH values of seawater slightly increased to below 9.0. Moreover, it was confirmed that fly ash with smaller grain size has more effect on the increasing of pH in seawater.

KEYWORDS : *controlled disposal site at sea, leachate, pH, fly ash, seawater*