

(34) 焼却灰中の塩素挙動に有機物の及ぼす影響

竹本 智典¹・島岡 隆行^{2*}・江藤 次郎³・成岡 朋弘³

¹九州大学大学院工学府都市環境システム工学専攻 (〒812-8581福岡県福岡市東区箱崎6-10-1)

²九州大学大学院工学研究院環境都市部門 (〒812-8581福岡県福岡市東区箱崎6-10-1)

³九州大学大学院工学研究院附属環境システム科学研究センター (〒812-8581福岡県福岡市東区箱崎6-10-1)

* E-mail: shimaoka@ies.kyushu-u.ac.jp

都市ごみ焼却灰には0.5～3%の塩素が含まれており、不溶性塩素であるFriedel's salt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が含まれている。Friedel's saltはpHの低下に伴い分解されるため、焼却灰に有機物を混合させることで、pHの低下を促進させ、有機物が塩素の挙動に及ぼす影響をカラム実験により検討した。

焼却灰に有機物を混合させた場合、焼却灰のみの場合よりpHは低下し、塩素含有量は低下した。浅部ほど塩素含有量は低下しており、深さ0cmでは塩素含有量が0.1%以下まで低下するなど、有機物の混合により塩素の溶出が促進されていた。また、X線回折分析を行った結果、不溶性塩素の減少に伴いFriedel's saltのメインピークは小さくなっていった。

Key Words: solid waste, bottom ash, chroline, organic matter, Friedel's salt

1. はじめに

近年、大量に発生している都市ごみ焼却灰は、循環型社会の形成や埋立地における埋立処分量の削減およびそれによる埋立地の延命化を目的として、土木資材等への有効利用が検討されている。その一つに焼却灰のセメント原料化が挙げられる。しかし、焼却灰は従来の普通セメントの原料に比べて塩素を多く含んでいるため、脱塩が必要である。焼却灰の脱塩方法には水洗で洗い出す方法があるが、常温の水に溶けない塩素(以下、不溶性塩素と呼ぶ)が除去されないことや、高い処理コストなど解決すべき課題が多い。焼却灰のセメント原料化を促進させるために、これらの課題を解決し、より効率的な脱塩システムを構築することが望まれている。

不溶性塩素に関しては、様々な研究が行われており、焼却灰中には不溶性塩素であるFriedel's salt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が多く含まれていることや不溶性塩素はpHの影響を強く受け、pHの低下に伴い分解すること¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、pH1以下ではFriedel's saltのほとんどが分解すること⁵⁾が報告されている。

また、埋立地では焼却灰中に含まれる未燃分などの有機物が分解されることによって有機酸などの酸が発生し、pHを低下させる。

本研究は、埋立地における効率的な脱塩システムの構築を目的とし、既存の埋立地に焼却灰と有機物を混合し、有機物量を増加させることによってpHの低下を促進させ、雨水を利用して脱塩処理を行うことを想定した。脱塩処理が完了した焼却灰と有機物は、掘削してセメント原料として有効利用する。これにより、埋立地の延命化および脱塩処理の低コスト化を図る。そこで、埋立地の環境を再現したカラム実験を行い、有機物が塩素の挙動に及ぼす影響を検討した。有機物を多く含む物質として腐葉土、下水汚泥コンポスト、生ごみコンポストの3種類を用いて、各種有機物の脱塩効果を検討した。また、不溶性塩素の主たる化学形態として挙げられるFriedel's saltの消長をX線回折分析(XRD)によって調べることで、充填試料中の塩素化合物の挙動を検討した。

2. 実験概要

(1) 実験装置

実験に用いたカラムを図-1に示す。カラムは、直径10cm、高さ100cmであり、試料の充填高さは95cmになるように設定した。カラム底部の浸出水採取管

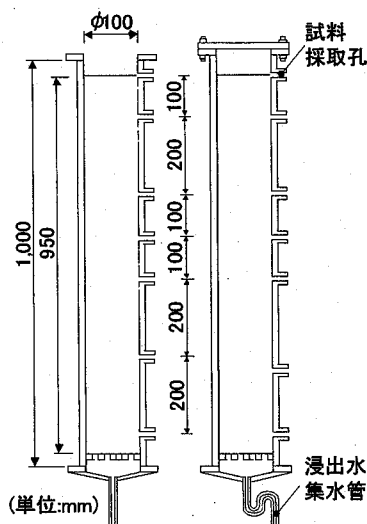
より浸出水を採取した。嫌気性埋立構造では、充填試料を採取するときのみ一時的に上部を開放し、それ以外では常に蓋をしていた。

(2) 試料

試料は、清掃工場ストーカ炉より発生した焼却灰と有機物の種類による脱塩効果の違いを比較、検討するため、腐葉土、下水汚泥コンポスト、生ごみコンポストの3種類を用いた。以下、この3種類を有機物と称する。焼却灰のみを充填したカラムをカラムA、焼却灰と腐葉土を混合し、充填したカラムをカラムB、以下同様に下水汚泥コンポストを混合したカラムをカラムC、生ごみコンポストを混合したカラムをカラムDとした。

(3) 実験方法

カラムB、C、Dには、充填試料を焼却灰：有機物＝8：2の湿潤重量比で充填した。各カラムとも湿潤



標準好気性埋立構造 嫌気性埋立構造

図-1 カラム実験装置

表-1 混合前の試料の性状

混合前の試料	JLT46								
	pH (-)	ORP (mV)	EC (mS/cm)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	T-N (mg/L)	TOC (mg/L)
焼却灰	12.8	160	5.5	250	1.0	<0.01	0.01	0.9	19
腐葉土	8.8	330	0.9	82	40	0.03	0.01	26.9	330
下水汚泥コンポスト	8.3	360	5.2	330	100	0.10	51	450	110
生ごみコンポスト	7.5	230	7.7	840	750	0.15	5.0	860	5200

混合前の試料	熱灼減量 (%)	含水率 (%)	JIS A 1154			JLT46 Cl ⁻ (mg/L)
			全塩素 (%)	可溶性塩素 (%)	不溶性塩素 (%)	
焼却灰	3.7	21	0.75	0.53	0.22	250
腐葉土	76	61	0.44	0.22	0.22	82
下水汚泥コンポスト	38	27	0.66	0.49	0.17	330
生ごみコンポスト	72	14	1.10	1.00	0.10	840

表-2 充填試料の性状

カラム 記号	充填試料	JLT46								
		pH (-)	ORP (mV)	EC (mS/cm)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	T-N (mg/L)	TOC (mg/L)
A	焼却灰	12.8	160	5.5	250	1.0	<0.01	0.01	0.9	19
B	焼却灰+腐葉土	12.4	160	3.0	230	22	0.01	<0.01	2.0	45
C	焼却灰+下水汚泥コンポスト	12.3	160	3.5	300	56	0.03	17	27	25
D	焼却灰+生ごみコンポスト	12.3	150	4.2	380	310	0.04	1.0	32	290

カラム 記号	充填試料	熱灼減量 (%)	含水率 (%)	JIS A 1154			JLT46 Cl ⁻ (mg/L)
				全塩素 (%)	可溶性塩素 (%)	不溶性塩素 (%)	
A	焼却灰	3.7	21	0.75	0.53	0.22	250
B	焼却灰+腐葉土	12	29	0.54	0.35	0.19	230
C	焼却灰+下水汚泥コンポスト	8.6	23	0.71	0.49	0.22	300
D	焼却灰+生ごみコンポスト	15	21	0.80	0.60	0.20	380

重量約8.23kg、密度1.1g/cm³となるように充填した。混合前の試料の性状を表-1に、充填試料の性状を表-2に示す。

埋立地の構造は、準好気性埋立と嫌気性埋立の2つに大別されることから、充填試料ごとに準好気性埋立と嫌気性埋立のカラムを用い、埋立構造による溶出挙動の違いを検討した。準好気性埋立のカラムは上部の散水管及び底部の集水管を開放し、準好気性条件とした。嫌気性埋立のカラムは上部を散水時以外は蓋で密閉し、底部の集水管を水封し、空気侵入のない嫌気性条件とした。

カラムを室内に設置し、純水1,046mlを週に一度散水し、翌日採水した。本実験では、散水および採水を54週目にわたって行った。

浸出水の分析に関しては、採取した浸出水を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過した後、水質の分析を行った。

充填試料中の塩素の分析に関しては、硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法(JIS A 1154, 2003)に準拠し、試料中の全塩素および可溶性塩素を求めた。不溶性塩素は、実験により求めた全塩素から可溶性塩素を差し引いて求めた。

また、充填試料中の構成鉱物を同定し、変化を調べるため、X線回折分析を行った。

3. 有機物の混合が浸出水の水質に及ぼす影響

(1) 浸出水の水量の挙動

10週目の準好気性埋立に関する累積浸出水量の経時変化を図-2に示す。経過時間は、散水開始からの経過時間を表す。

散水後の初期流出に注目すると、カラムAとDの流出が早く、カラムBとCは流出が遅かったことがわかる。累積浸出水量が700ml以下の場合、同じ累積水量に至るにはカラムA、Dに対しカラムB、Cは20から30分ほど遅かった。同じ累積水量に達するのに必要な時間の差は、累積水量が大きくなるにつれて小さくなっていった。このことから、散水された水をカラム内充填試料中に吸収する、または間隙水として保水する特性(以下、保水性と呼ぶ)が試料によって異なっていたと考えられた。

焼却灰のみのカラムAの保水性と比べて、腐葉土や下水汚泥コンポストを混合させたカラムBやCの保水性は高く、生ごみコンポストを混合させたカラムDの保水性はカラムAと同程度もしくは低い傾向が得られた。また、嫌気性埋立に関しても同様な傾

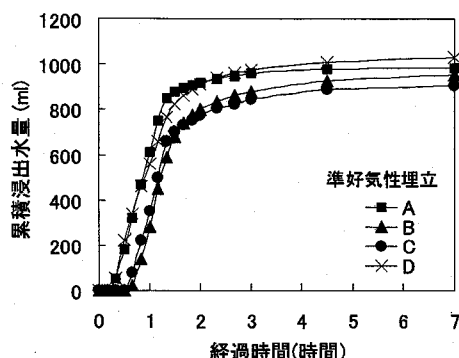


図-2 累積浸出水量の経時変化

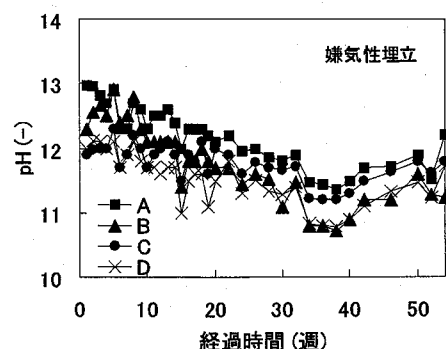
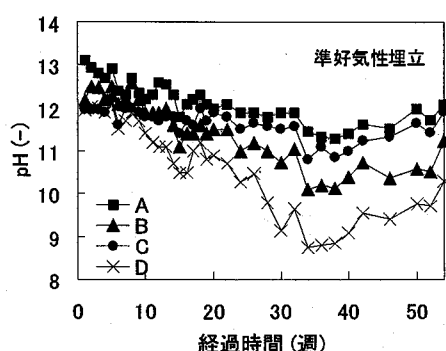


図-3 浸出水のpHの経時変化

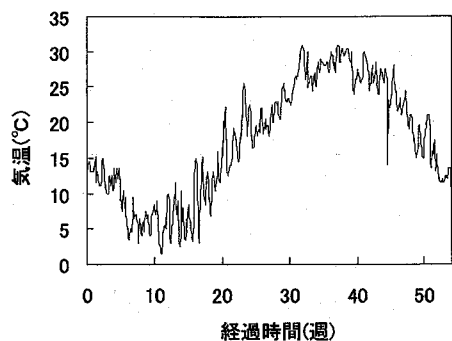


図-4 福岡市の平均気温の経時変化

向が見られた。

(2) 浸出水のpHの挙動

浸出水のpHの経時変化を図-3に示す。また、平均気温の経時変化を図-4に示す。どのカラムにおいても時間の経過に伴い、浸出水のpHは低下していた。焼却灰のみのカラムAが最もpHが高く、有機物を混合すると焼却灰のみ場合よりpHが低下していたことが認められた。

また、準好気性埋立のカラムは、嫌気性埋立のカラムよりpHが低かった。準好気性埋立に関しては、特に生ごみコンポストを混合させたカラムDのpHが20週間を過ぎた付近から急激に低下し始め、pH9程度まで低下していた。他の有機物を混合させたカラムも同様にこの時期からカラムAよりpHが低下していた。一方、40週目からは、全てのカラムにおいてpHが高くなっていった。

pHが低下する原因としては、有機物の分解による有機酸の生成や硫酸、硝酸、亜硝酸などの酸の生成、散水に伴うアルカリ性物質の洗い出し、大気中もしくはカラム内で発生したCO₂の間隙水への溶解などが考えられる。また、気温の上昇に伴う有機物の分解速度の上昇や焼却灰に比べpHの低い有機物を混合したことによるpHの低下も一因に挙げられる。有機酸や硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの増加は、水素イオン源の増加に寄与すると考えられ、有機物の分解に伴う酸の生成がpHの低下に影響したと考えられる⁷⁾。

40週目までpHが低下したのは、特に酸の生成や、アルカリ性物質の洗い出し、CO₂の溶解、気温の変動が大きく寄与したと考えられる。

生ごみコンポストを混合させたカラムDに関しては、20～30週目において急激にpHが低下していたことがわかる。これは、カラムDのSO₄²⁻が他のカラムに比べ高い濃度を示していたことが影響したと考えられる。浸出水のSO₄²⁻については、次節の(3)で示す。また、この時期から気温が上昇していたため、有機物の分解速度が速くなり、有機酸の生成が多くなったと考えられる。

次に、40週目からpHが高くなったのは、この時期より平均気温が下がったことが一因と考えられる。気温が低下すると微生物の活動が低下し、有機物の分解速度が遅くなり、有機酸などの酸の生成が少なくなったと考えられる。焼却灰から間隙水に溶出するアルカリ性物質は高いpHを示すため、酸の生成が少なくなった場合はアルカリ性物質の影響からpHが高くなることが推測される。pHが低下していた20週目以降も気温が上昇していた時期であったことも、

気温の変動が有機物の分解に影響を及ぼす可能性を支持している。

準好気性埋立は、CO₂の溶解、大気中からO₂が常に供給されることによる好気性微生物活動の活発化などにより嫌気性埋立よりpHが低下したと考えられる。

(3) 浸出水中のCl⁻、SO₄²⁻、NO₂⁻-N、NO₃⁻-Nの濃度の挙動

a) 浸出水中のCl⁻濃度の挙動

浸出水中のCl⁻濃度の経時変化を図-5に示す。浸出水中のCl⁻濃度は、時間の経過に伴い低下し、準好気性埋立では有機物を混合させると、焼却灰のみの場合より高いCl⁻濃度を示した。また、浸出水中のCl⁻濃度は、嫌気性埋立では実験開始から7週目および20週目以降において焼却灰のみの場合より高かった。ただし、嫌気性埋立では、10週目前後においてカラムAはカラムDと同じ約1g/Lまで一時的に高くなり、カラムBおよびCより高くなった。生ごみコンポストを混合したカラムD以外は20週目までに急激に低下していたが、カラムDは、40週目まで他のカラムより高いCl⁻濃度を示した。

Cl⁻濃度がカラムによって差が生じていたのは、試料によって可溶性塩素と不溶性塩素の含有量が異なることや間隙水のpH、埋立層内の保水性の相違など

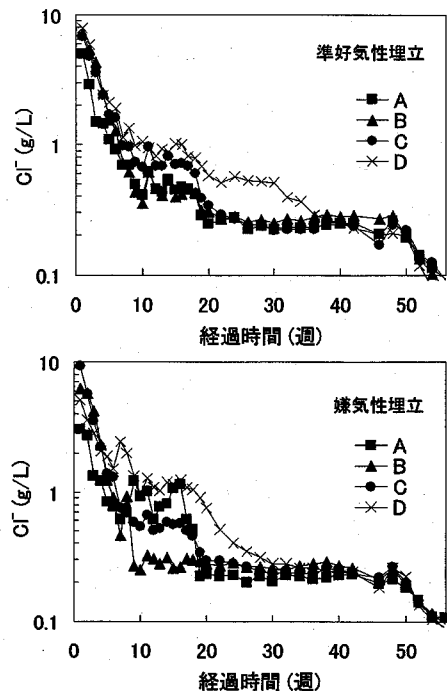


図-5 浸出水中のCl⁻濃度の経時変化

が関与していたと推測された。

可溶性塩素は、水分の浸透により試料中から洗い出されやすいため、実験初期でのCl濃度の溶出に大きく関わると考えられる。Cl濃度が20~40週目まで低下傾向が小さくなっていたことを考慮すると、20週目までに溶出した塩素の多くは、可溶性塩素であると考えられる。20~40週目はpHが低下していたことから、可溶性塩素の溶出に加え不溶性塩素も溶出していたと考えられるが、Cl濃度は上昇していなかった。これは、20週目までに可溶性塩素の多くが溶出したことやカラムDの準好気性埋立以外はあまりpHが低下していなかったため不溶性塩素の分解があまり進まなかったことが原因と考えられる。また、40週目以降にpHが上昇し、Cl濃度が低下していたのは、pHが上昇したために、不溶性塩素の分解があまり進まなかったことが原因と考えられる。

充填試料で比較すると、カラムBやカラムCの試料は、カラムAより小さいもしくは同じ塩素含有量を示していたが、カラムAより高いCl濃度を示していた。この原因は、可溶性塩素や不溶性塩素の含有量だけではなく、他の要因も影響していたと考えられ、その一つとして充填試料の保水性の違いに注目した。

充填試料の保水性の違いを挙げた理由として、散水後、カラムによって浸出水の流出速度が異なっていたため、有機物を混合させることにより保水性が向上したと推測した。保水性が高い場合、単位体積

当たりの水分の滞留時間が長くなるため、塩素の溶出が促進されると考えられる。充填試料の保水性に関する検討は、前節(1)に示す通りである。

ただし、累積水量の結果からカラムDは他のカラムに比べて保水性が低いと考えられるが、カラムDの浸出水中のCl濃度は他のカラムに比べて高く、塩素の溶出の進行の原因を保水性に求めることができない。カラムDは、保水性の影響以上に浸出水のpHが最も低下していることや他のカラムに比べて可溶性塩素の含有量が多いことに影響を受けたため、最も塩素の溶出が進んでいたと推測される。

b) 浸出水中の SO_4^{2-} 濃度の挙動

浸出水中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化を図-6に示す。浸出水中の SO_4^{2-} 濃度は、焼却灰のみのカラムAに比べ、有機物を混合させたカラムは高い濃度であった。生ごみコンポストを混合させたカラムDでは、特に高い濃度を示していた。

埋立構造で比較すると、準好気性のカラムが嫌気性のカラムより高い SO_4^{2-} 濃度を示した。有機物や焼却灰から硫酸が発生するメカニズムとしては、微生物により有機態硫黄が加水分解されて含硫アミノ酸となり、さらに分解されて硫酸と亜硫酸になることが知られている。準好気性条件下では、硫酸まで分解されたため、嫌気性のカラムより高い SO_4^{2-} 濃度を示したと考えられる。

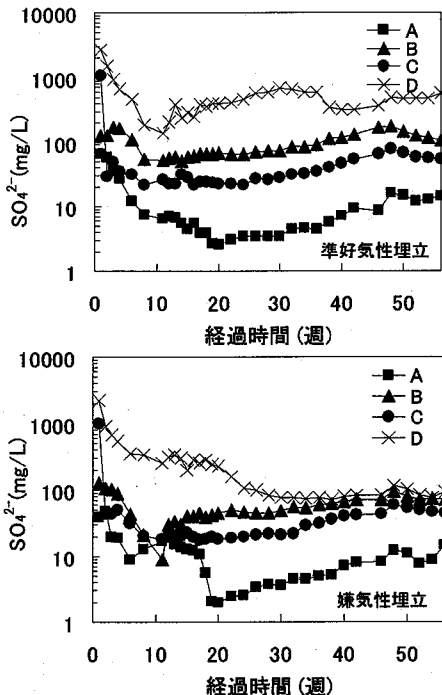


図-6 浸出水中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化

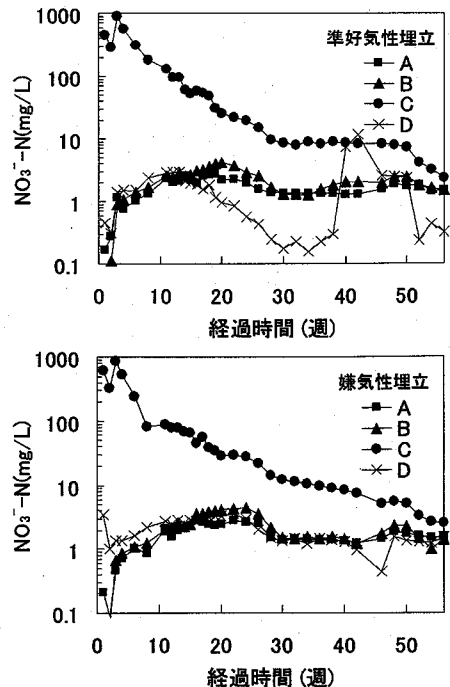


図-7 浸出水中の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度の経時変化

また、時間の経過に伴い浸出水中の SO_4^{2-} 濃度は低下したが、 NO_2^- -N濃度と NO_3^- -N濃度に比べ高い濃度を示していたため、水素イオン源としてpHの低下により大きく寄与していると考えられる。特に、他のカラム比べ低いpH、高い SO_4^{2-} 濃度を示したカラムDに関しては、 SO_4^{2-} 濃度が強く影響したと考えられる。

c) 浸出水中の NO_2^- -N濃度および NO_3^- -N濃度の挙動

浸出水中の NO_3^- -N濃度の経時変化を図-7に示す。ほとんどのカラムの浸出水中の NO_2^- -N濃度と NO_3^- -N濃度はほぼ同じ濃度で、10mg/L以下を示していた。下水汚泥コンポスト混ぜたカラムCでは、他のカラムとは異なり、高い NO_3^- -N濃度を示し、10週目まで100mg/L以上であった。これは、表-1、表-2からも推測されるように、下水汚泥コンポストの NO_3^- -N含有量が高いためと推測される。しかし、時間の経過と共に、カラムCの浸出水中の NO_3^- -N濃度は低下し、54週目は他のカラムと同程度の濃度まで低下した。

4. 有機物の混合が充填試料中の塩素の挙動に及ぼす影響

充填試料は、実験開始時、11、28、54週目に深さ0、20、60、80cmの4点よりサンプリングを行い、硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオン（JIS A 1154）に準拠し、全塩素および可溶性塩素を求めた。不溶性塩素は、分析により求めた全塩素から可溶性塩素を差し引くことで求めた。実験開始時、11、28、54週目にサンプリングし、塩素を分析した、深さ方向の分布を求めた結果を図-8に示す。

表-2に示すように、焼却灰のみの試料に対して、有機物を混合させた試料は、有機物自身が持つ塩素により塩素含有量の初期値が変化していた。塩素含有量の初期値を比較すると、腐葉土を混合した試料は、不溶性塩素、可溶性塩素ともに最も少なかった。下水汚泥コンポストを混合した試料は、不溶性塩素が最も多く、焼却灰とほぼ同じ塩素含有量であった。生ごみコンポストを混合した試料は、可溶性塩素が多く、不溶性塩素は最も少なかった。

(1) 全塩素の挙動

全てのカラムにおいて、時間の経過に伴い全塩素は減少していた。また、有機物を混合させた場合、焼却灰のみの場合より塩素の溶出が進み、54週目では全塩素が0.2%以下まで減少しており、カラムの浅部では0.1%以下まで減少した試料も見られた。

可溶性塩素の含有量、11週目までに急激に減少し、28週間ではさらに減少していた。しかし、その後28～54週目までの間ほとんど減少していなかった。

一方、不溶性塩素の含有量は、全体として時間の経過に伴い減少していたが、増加していた深さも見られた。減少の傾向は、可溶性塩素ほど小さくなく、全塩素に占める不溶性塩素の割合は増大していた。

以上より、全塩素の挙動は、実験開始から可溶性塩素の含有量の減少傾向が小さくなる28週目までは可溶性塩素の溶出に主に支配され、可溶性塩素がほとんど溶出した28週目以降では、主に不溶性塩素の溶出に支配されたと推測される。

(2) 可溶性塩素の挙動

可溶性塩素に関しては、水に溶けやすいため、28

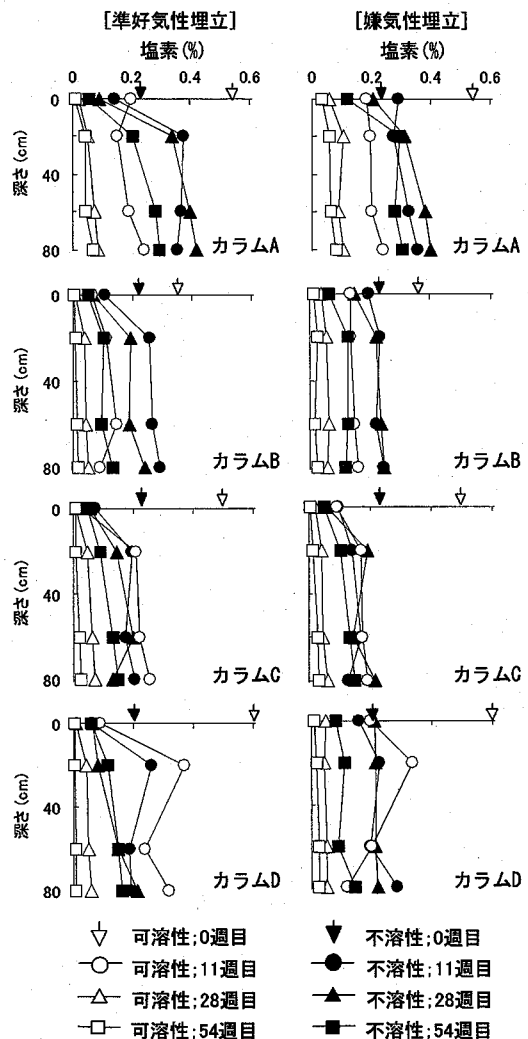


図-8 充填試料中の塩素含有量の分布

週目までに可溶性塩素の含有量が急激に減少し、28週目から54週目にかけてはほとんど変化しなくなっていた。また、全体的に浅部において溶出が顕著な傾向が見られ、不溶性塩素に比べると深部でも溶出は進んでいた。

有機物を混合させると、11週目では深さにより焼却灰のみのカラムAより可溶性塩素が多い試料もあったが、28週目以降ではカラムAより可溶性塩素は減少していた。初期の可溶性塩素の含有量は、有機物を混合することにより一時的に増加したが、28週目にはカラムAよりも減少したことがわかる。特に、カラムDは、実験開始時の可溶性塩素の含有量は0.6%と最も高かったが、28週目では0.06%以下、54週目では0.03%以下と最も低下していた。

可溶性塩素の溶出は、pHや気温などの条件より、水の滞留時間の影響を強く受けると考えられ、埋立構造の違いに関しては、あまり差は認められなかった。深さ0cmにおいては、準好気性埋立の方が可溶性塩素はやや多く溶出する傾向が見られた。

(3) 不溶性塩素の挙動

不溶性塩素は、可溶性塩素と比較して、有機物の混合の有無で含有量に大きな違いが生じた。

a) 試料による溶出挙動の違い

有機物を混合すると、焼却灰のみの場合に比べ、不溶性塩素の溶出が進んでいた。これは、有機物の混合により焼却灰のみの場合よりpHが低下したこと、前述したように埋立層の保水性が高くなり、不溶性塩素が溶出しやすい環境になったためであると考えられた。

特に、生ごみコンポストを混合した場合、最も塩素含有量が低下していた。カラムDの浸出水のpHが最も低かった(図-3)ことから、pHの低下が塩素の溶出を促したと考えられる。

津留⁴⁾は、pHの低下が不溶性塩素の可溶化を促すことを示している。有機物を混合したカラムでは焼却灰のみの場合より浸出水のpHが低下していた(図-3)。pHが低いことで、有機物を混合したカラムでは焼却灰のみの場合より、不溶性塩素の分解が進んだと考えられる。焼却灰に有機物を混合すると有機酸、硫酸、硝酸などの酸が生成し、pHが低下する⁷⁾が、本研究でも同様の現象によりpH低下し、不溶性塩素の分解が進んだと考えられる。

また、有機物を混合させたことで、保水性が高くなることに関しては、3章1節に既述した通りである。保水性が高くなることで、間隙水の滞留時間が長く

なり、充填試料と間隙水の接触時間が長くなる。pHの低下した間隙水の滞留時間が長いと、充填試料は低いpHの間隙水と接触する時間が長くなるため、可溶性塩素のみならず不溶性塩素の溶出にも保水性が影響したと推測される。

b) 深さによる溶出挙動の違い

不溶性塩素は、カラムAでは深さ0cmにおいて実験開始時より減少していたが、他の深さにおいては実験開始時よりかなり増加していた。X線回折分析により、代表的な不溶性塩素であるFriedel's saltのピークの増加が認められたことから、浅部で間隙水に溶解した可溶性塩素が流下に伴い焼却灰と水和反応することによりFriedel's saltが生成され、不溶性塩素が増加したと考えられる。しかし、有機物を混合したカラムでは、不溶性塩素の増加は、あまり認められなかった。Friedel's saltの生成および分解に関しては次章にて議論する。

有機物を混合したカラムB、C、Dでは、一時的に実験開始時よりも不溶性塩素が増加した深さがあったが、54週目ではほぼ全ての深さにおいて実験開始時より不溶性塩素は減少していた。特に、深さ0cmにおいて最も不溶性塩素が減少していたが、カラムAと異なり他の深さにおいても不溶性塩素は減少しており、全体的に不溶性塩素の減少が進んでいた。

浅部では大気中のCO₂により炭酸化が進行し、pHが低下するため、不溶性塩素は、分解しやすいまたは生成しにくい環境であったと考えられ、不溶性塩素の減少が進んだと考えられる。特に、深さ0cmの試料は大気と直接接しているため、最も不溶性塩素の溶出が進んだと考えられる。

c) 埋立構造による溶出挙動の違い

不溶性塩素は埋立構造に関して比較した場合、準好気性埋立では嫌気性埋立よりも多く溶出する傾向であった。特に、準好気性埋立の深さ0cmにおいて不溶性塩素の減少が顕著に見られた。

焼却灰のみのカラムAでは、全体的に準好気性埋立の方が不溶性塩素の溶出が進んでいたが、どちらの埋立構造においても深さ0cmの試料以外では時間の経過に伴い実験開始時の含有量である0.2%より増加するという結果になった。

有機物を混合させた場合、焼却灰のみの場合とは異なり、どちらの埋立構造も埋立層全体で不溶性塩素が減少し、54週目では全ての深さで0.2%以下となっていた。

嫌気性埋立は密封されていたため、CO₂は実験開

始時に残存していた量とカラム内で発生する量しか存在しないと考えられるが、準好気性埋立構造のカラムは大気に開放されていたため、常に CO_2 が供給され、不溶性塩素が分解しやすいまたは生成しにくい環境であったと考えられる。結果として、準好気性埋立では嫌気性埋立より塩素の溶出が進んでいたと考えられる。

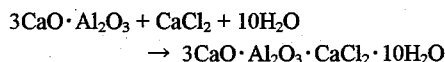
5. 充填試料中の塩素化合物の挙動

本実験に用いた試料に含まれる塩素化合物には、Halite (NaCl)、Sylvite (KCl) や Friedel's salt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が検出された。また、同じ試料に関して大型放射光施設 SPring-8 にて XRD 分析を行った結果、Melanothalite (Cu_2OCl_2) と思われるピークが検出された。Melanothalite に関しては、試料中の Cu の含有量が少ないため通常の XRD では同定することが困難であると考えられる上に既存の研究で検出された例がないため可能性に留めることとする。充填試料に含まれる塩素化合物としては、フリーデル氏塩の生成および分解反応に関係している⁹⁾と考えられる CaCl_2 も検討したが、 CaCl_2 は検出されなかった。

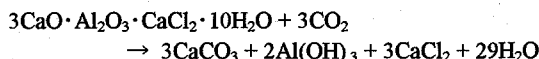
Halite, Sylvite などは可溶性塩素であるため、時間の経過に伴い減少し、検出されなくなった。また、Melanothalite は、他の塩素化合物に比べピーク強度が小さく、時間の経過に対しピーク強度は変化がなかった。Friedel's salt は、他の塩素化合物に比べピーク強度が大きく、変化も大きかったことから、特に Friedel's salt の挙動について検討した。

(1) Friedel's salt の生成および分解メカニズム

代表的な不溶性塩素として挙げられる Friedel's salt は、コンクリート中では $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$ が水和反応を起こし、塩素を取り込み生成される⁹⁾。



また、Friedel's salt は CO_2 と反応すると以下のように分解することが知られている。Friedel's salt をはじめ焼却灰中のカルシウム化合物の多くは CO_2 と反応すると、 CaCO_3 を生成する⁹⁾。



今回の測定では、 C_3A は同定されなかったが、焼却灰の化学組成はセメントと近似していることから焼却灰中においても同様の反応が起きているものと推測される。このことは現在実験により確認中である。

Friedel's salt などの不溶性塩素が分解して生じた塩素は、再び Friedel's salt として固定されることも考えられる。これに関しては、様々な研究がなされている。表面近くにある Friedel's salt は、炭酸化 (CO_2 との反応) が進行すると分解し、その際に生じる塩素は炭酸化されていない深部において再び Friedel's salt として固定される。その炭酸化されていない深部が炭酸化されると Friedel's salt は分解する。このサイクルが、炭酸化されていない部分が消失するまで繰り返され⁹⁾、Friedel's salt は深部まで分解していくと考えられる。

(2) XRD による Friedel's salt の分析

カラム A および D の準好気性埋立の XRD 結果を図-9 に、深さ 0cm および 80cm の充填試料の XRD 結果を表-3 に示す。Friedel's salt のピークは、時間の経過に伴い小さくなっており、不溶性塩素と同様に浅部で小さくなる傾向が認められた。浅部では、アルカリ性物質の洗い出しや有機酸や硫酸などの酸の

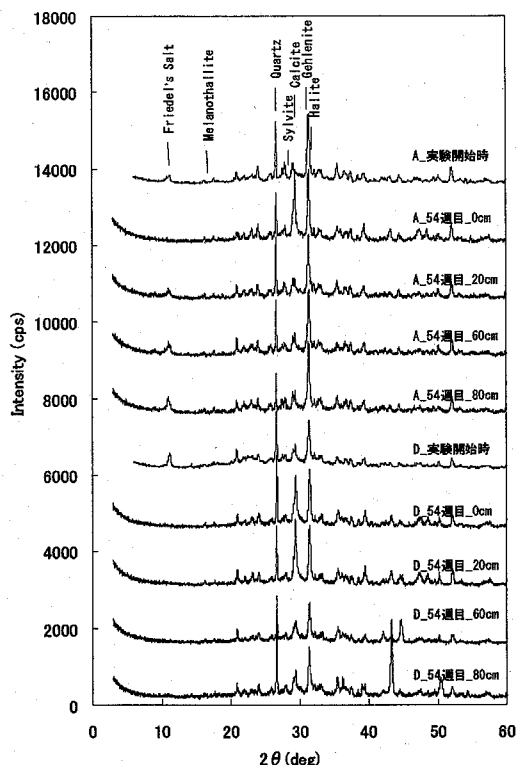


図-9 カラムAおよびDの準好気性埋立のXRD結果

表-3 深さ0cmおよび80cmの充填試料のXRD結果

カラム名 経過時間(週)	A								B							
	28				54				28				54			
	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80
埋立構造																
深さ(cm)																
Friedel's Salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	++	-	++	+	++	-	+++	+	++	++	-	++	+	++	-	++
Calcite CaCO_3	+++	++++	+++	+++	+++	++++	+++	+++	+++	+++	++++	+++	+++	++++	+++	+++
CaCl_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

カラム名 経過時間(週)	C								D							
	28				54				28				54			
	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80
埋立構造																
深さ(cm)																
Friedel's Salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	++	-	++	-	++	-	++	-	++	+++	-	++	+	+++	-	+
Calcite CaCO_3	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	+++	++++	+++	+++	++++	+++	+++
CaCl_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

++++: 1000cps以上、+++ : 1000~500cps、++ : 500~200cps、+ : 200cps以下、- : 非検出

生成、大気中の CO_2 の溶解により pH が低下したため、Friedel's salt の分解が進むと同時に生成が抑制されたと考えられる。また、有機物を混合させた場合、焼却灰のみの場合に比べて Friedel's salt のピークが小さく、カラム D は特にピークが小さかった。

Friedel's salt の分解に伴い生成したと考えられる Calcite (CaCO_3) の増加は浅部において著しかった。Calcite は、Friedel's salt が CO_2 と反応し、分解した結果増加したと示唆される。XRD 結果からは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や CaCl_2 はほとんど検出されず、これらが非晶質を含むことや高い溶解性を持つため XRD により検出されなかったと考えられる。

深さ方向の変化では、Friedel's salt は炭酸化が進行すると分解し、その際に生じる塩素は炭酸化されていない深さにおいて Friedel's salt として固定される⁶⁾と報告されていることを考慮すると、浅部から大気中の CO_2 により炭酸化が進行し、Friedel's salt が分解し、深部で再び Friedel's salt として固定されると推測される。また、4章で議論したように浅部で間隙水に溶解した可溶性塩素が流下に伴い焼却灰と水和反応することにより Friedel's salt が生成されることも考えられる。XRD の結果(図-9および表-3)からも、浅部に比べて深部では Friedel's salt が多く生成していることが認められ、それに伴い不溶性塩素が増加したと考えられる。

以上のことから、深部では大気中の CO_2 と接触しにくい環境にあることや浅部に比べ pH が高いこと、分解した不溶性塩素から生じた塩素が再び Friedel's salt として固定されたことにより、Friedel's salt および不溶性塩素の減少が浅部に比べて遅れたと考えられる。

6. おわりに

焼却灰に有機物(各種コンポスト)を混合させた試料を充填したカラム実験を行い、塩素の挙動を検討した結果を以下に示す。

- (1) 焼却灰に有機物を混合させると、焼却灰のみのカラムより pH が低下し、不溶性塩素が多く溶出し、54 週目には全ての深さにおいて全塩素が 0.2% 以下まで減少していた。特に、浅部において塩素は減少していた。また、有機物の中でも生ごみコンポストを混合したカラムが最も塩素が減少していた。
- (2) pH が低下する原因としては、有機物の混合によって有機酸、硫酸、硝酸、亜硝酸などの酸が多く生成し、水素イオン源が増加したこと、アルカリ性物質が洗い出されたこと、大気中に存在するもしくはカラム内で発生した CO_2 が間隙水に溶解したことなどが挙げられる。
- (3) 浅部では、深部と比べて大気中の CO_2 が多く溶解し、散水によりアルカリ性物質が直接洗い出されるため pH が低下し、深部より塩素の溶出が進んでいたと考えられる。特に、準好気性埋立において塩素が多く溶出していた。また、浅部で溶出した塩素が深部で Friedel's salt として固定されたことにより深部では不溶性塩素の減少が遅れたと考えられる。
- (4) XRD 分析の結果より、代表的な不溶性塩素である Friedel's salt のピークは、時間の経過に伴い小さくなり、不溶性塩素と同様に有機物を混合した場合および浅部において小さくなっていた。Friedel's salt のピークが小さくなったのに伴い、Calcite のピークが大きくなっていたことから、Friedel's salt は CO_2 と反応し、分解したと考えられる。

参考文献

- 1) 平尾宙, 横山滋, 原澤修一, 阿部道彦: 都市ゴミ焼却灰を主原料としたセメントの硬化体における塩化物イオンの挙動, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.13-18, 2000.
- 2) AK.Suryavanshi, J.D.Scantlebury, S.B.Lyon: Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cements Rich in Tri-calucium Aluminate, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.5, pp. 717-727, 1996.
- 3) AK.Suryavanshi, R.Narayan Swamy: Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.5, pp.729-741, 1996.
- 4) 津留真哉, 島岡隆行, 趙萍: 埋立地における焼却残渣中の不溶性塩分の挙動について, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.1104-1106, 2004.
- 5) 津留真哉, 島岡隆行, 江藤次郎: 焼却残渣中のフリーデル氏塩の生成と分解に関する研究, 平成 16 度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.885-886, 2005.
- 6) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, Vol.15, pp.1-14, 1991.
- 7) T.Naruoka, T.Shimaoka: Study on Effect of Mixture of Organism on Choline Removal of Municipal Solid Waste Incineration Residue, Proceedings of The 10th Korea-Japan Joint International Session 2006 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, pp.119-122, 2006.

(2006.5.26 受付)

Influence of Organic Matters on the Elution of Choline in Municipal Solid Waste Bottom Ash

Tomonori TAKEMOTO¹, Takayuki SHIMAOKA², Jiro ETOH³
and Tomohiro NARUOKA³

¹ Dept. of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

² Dept. of Urban and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

³ Institute of Environmental Systems, Kyushu University

An experimental study was conducted to investigate the ability of municipal solid waste bottom ash as a material of Portland cement. Bottom ash contains large amount of chlorine and insoluble chlorine such as Friedel's salt in bottom ash has remained as a problem. If bottom ash is mixed with compost, it is expected that Friedel's salt will be decomposed in a low pH environment, which is caused with acids such as organic acids, the sulfuric acid ion, the nitric acid ion, and the nitrous acid ion which are generated by organic matters decomposed, because Friedel's salt has a high solubility in a low pH less than 11.

In this study, the mixture samples of bottom ash and compost (leaf mould compost, sewage sludge compost, and garbage compost) were tested to clarify influence of organic matters on the elution of chlorine in bottom ash. The pH and the content of chlorine in the mixture samples of bottom ash and compost decreased more than in the samples of bottom ash. The content of chlorine in the mixture samples decreased under 0.2 wt.% after 54 weeks. As a result of XRD, main peak of Friedel's salt decreased according to decrease of insoluble chlorine.