

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510076

研究課題名（和文）石膏を含む再生材および選別残渣の硫化水素発生リスク評価スキームの構築

研究課題名（英文）Evaluation of risk on hydrogen sulfide formation from recycled material and fine residue containing gypsum

研究代表者 東條 安匡（TOJO YASUMASA）

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70250470

研究成果の概要（和文）：建設混合廃棄物の選別残渣を中心に、硫酸イオンや石膏を含む材料を対象に一般環境中での利用を想定した硫化水素生成について検討した。選別残渣からの硫酸イオンの溶出傾向は、対象とした他材料と大きく変わらなかったが、有機物の溶出量は多く、長期間継続する傾向にあった。残渣からの溶出する有機炭素は、固体中の有機炭素の約1%であり、固相有機物の多くは難溶出性であった。選別残渣からの硫化水素生成はpHが高く維持されれば阻害され、再生砕石との混合が有効であった。

研究成果の概要（英文）：Possibility of hydrogen sulfide formation was investigated for construction and demolition waste sorting residue, fertilizer, soil conditioner, and recycled material containing sulfate or gypsum, assuming that they are utilized in ordinary environment. Long-term leaching behavior of sulfate from residue was almost the same with other materials. Though leached amount of organic carbon from residue was higher than from others, it was only 1% of its original content. Occurrence of sulfate reduction in residue was prevented by maintaining high pH.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：硫化水素，建設混合廃棄物，選別残渣，溶出，シリアルバッチ，硫酸塩還元，有機炭素

1. 研究開始当初の背景

石膏ボードの生産量は約5億m²で推移している。生産された石膏ボードは主に建築用途に使用され、建築物が更新を迎える時期に廃棄物となって排出される。しかし、解体系廃石膏ボードの資源化率は20%に満たない。分別解体されない廃石膏ボードは、建設混合廃棄物となって破碎選別施設にて処理される

が、石膏の約65%は「選別残渣」と称する残渣に移行する。この選別残渣は「安定型処分場」に埋め立てられてきたが、平成18年の環境省通知によりコストが2倍程高い「管理型処分場」への処分を余儀なくされた。以降、廃石膏ボードの有効利用、資源化、あるいは選別残渣からの石膏や有機物の分離に関する検討が様々なされているが、一般環境中

の利用に関しては、硫化水素の発生を警戒するあまり積極的な利用が進んでいない、あるいは再生材を開発したとしても硫化水素発生リスクを評価する手段が存在しないために、製造者自ら生産を躊躇する傾向にある。硫化水素は、硫酸イオン、有機物、嫌気的条件下の3つが揃えば、環境中に存在する硫酸塩還元菌により容易に生成する。石膏を含む選別残渣や再生材の場合、石膏の溶解度が2g/Lであるから硫酸イオンは放出される可能性が多分にある。したがって、有機物の溶出と嫌気的条件下が満たされるか否かが硫化水素の発生を決定する鍵となる。既往の研究では、石膏ボードの埋立実験において硫化水素が発生することを確認しているが、これは、石膏ボード自体が糖を含有するからである。一方、選別残渣に関しては、極めて熱灼減量の大きいものや、有機栄養を意図的に添加した系以外での硫化水素発生はほとんど確認されていない。これは、選別残渣中に含まれる有機物量がある程度以下であれば、硫化水素発生リスクはそれほど大きくならないことを示している。すなわち、石膏を含む選別残渣は、有機栄養の豊富な埋立地に処分するよりも、有機栄養の少ない一般環境中での使用というシナリオを描く方が硫化水素の発生リスクを低減できる可能性がある。そのためには、選別残渣それ自体が一般環境中にて利用された場合に硫化水素が生成する可能性があるか否かを十分に検証する必要がある。

2. 研究の目的

著者は、選別残渣および石膏を含む再生材を環境中で使用する際の硫化水素発生リスクの評価で重要となるのは、次の3点と考えた。①「その材料自身がSRBに利用可能な有機栄養を供給する可能性があるのか」、②「利用場において有機物が供給されるシナリオはあるのか」、③「硫酸イオンと有機物が同時に存在することになる時間軸上のタイミングはいつか」。

すなわち、材料自体がどのような有機物を含んでいるのか、そして、その有機物はSRBに利用される形態として、いつ、どのような状態で固相から液相へと出てくるのか、そのタイミングは、硫酸イオンの溶出が維持されている時期、あるいはpH等の阻害因子が存在しない時期に一致するのか、を検証することで、硫化水素の発生可能性を評価可能であると考えた。

今日、一般環境で使用されている各種の資材や材料で硫酸イオンを含むものは数多い。これらも硫酸イオンを含有する限り、本研究の対象と同様に、硫化水素発生可能性を有するはずである。そこで、本研究では、建設混合廃棄物の選別残渣を中心に、一般環境中で利用されている硫酸イオンを含有する肥料、土

壤改良材、廃石膏からの再生建設資材を対象に、材料の基礎特性、有機物と硫酸イオンの溶出特性、長期的な溶出特性を検討し、硫化水素生成可能性について議論することとした。

特に、背景で示したとおり建設混合廃棄物の選別残渣については、すでに硫化水素が生成するものとして嫌疑がかけられていることから、特に、溶出液の液相成分の詳細把握、固相有機物の分画による生物分解性の評価、硫酸塩還元と同様に嫌気性発酵であるメタン発酵を利用したメタン生成ポテンシャルの把握、さらにバッチ、カラム試験による硫化水素生成試験を実施して、その硫化水素生成可能性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 選別残渣と石膏を含む資材を対象とした硫酸イオンと有機炭素の長期溶出特性の把握

選別残渣試料として異なる施設(AとB)から採取した3試料(A1, A8, B1)、硫酸イオンを含む2種の肥料(FT1:硫酸肥料, FT2:硫酸カルシウム系肥料)、硫酸イオンを含む土壌改良材2種(SC1, SC2)、廃石膏含有の再生建設資材2種(RM1, RM2)の合計9試料を対象とした。長期溶出特性を把握するためにシリアルバッチ試験(廃棄物学会規格(案)JSWME-0105「再生製品等に含まれる無機物質を対象とするシリアルバッチ試験方法」)を実施した。本試験は、試料を溶媒(水)と連続的に接触させ、試料からの対象成分の長期的な溶出挙動を把握するものであり、浸漬型のカラム試験と同等の意味を有する。本来、試料からの有機物の溶出には微生物による分解が大きく影響すると考えられるが、今回は単純に物理化学的に対象成分が溶出する現象のみに着目し、菌の植種等は行わないこととした(但し完全に滅菌等の操作を実施していないため、菌の介在を完全には否定できない)。方法の詳細は割愛するが、各段階での採取液について、硫酸イオン、全有機炭素(TOC)、グルコース、揮発性有機酸(VFA)[酢酸、プロピオン酸、乳酸]を測定した。

(2) 選別残渣からの溶出性有機物の詳細分析
選別残渣3試料を対象に、固体試料特性として、含水率、熱灼減量、固体TOC、元素(CHNS)分析を実施し、次いで環境省告示13号法に基づいて溶出試験を行った。分析項目は、TOC、グルコース、VFA、E260を測定した。

(3) 選別残渣中の生物分解性有機炭素の分画
上記のA施設で新たに採取した選別残渣(AN1)を対象とした。本選別残渣は2mm以下の画分が約80%を占めたことから、その熱灼減量と固体TOCを測定した。さらに関戸らによる小粒径物の物理組成分析手法により選別残渣を、木・プラスチック・紙・金属・

不燃物・重液溶解分の6項目に分類した。各組成別にTOCを測定し、それぞれの組成が2mm以下画分のTOCに与える寄与率を算出した。また、選別残渣中の有機炭素を易分解性と難分解性に分離するためにセルロース、ヘミセルロース、リグニンを定量した。まず、ホロセルロースを亜塩素酸ナトリウム法により抽出し、それをもとに α セルロースを定量した。ヘミセルロースはホロセルロースと α セルロースの差分で求めた。リグニンは硫酸法により定量した。それぞれの成分毎にTOCを測定し、各画分が試料のTOCに与える寄与を算出した。

(4) 選別残渣のメタン生成ポテンシャル

選別残渣 (AN1) に高温メタン発酵汚泥を植種してバイアル瓶に密閉し、55℃の恒温槽で40日間保持した。1~2日毎に、発生するガス量とガス組成を分析した。なお、選別残渣を直接用いた場合、pHが10以上となり、全くメタン発酵が起こらなかったため、選別残渣をCO₂でバブリングして中和処理してpHを下げてからメタン発酵汚泥を植種した。

(5) バッチ試験による選別残渣からの硫化水素生成

選別残渣 (A1×3 検体, AN1) それぞれ 100g に水 500mL を加えた後、オートクレーブで 121℃, 30 分間抽出して抽出液を作成した。抽出液 50mL を 135mL の広口バイアル瓶にいれ、植種液 1mL を添加し、その後 1 分間窒素を封入しバイアル瓶を窒素で満たした。最後にアルミキャップで密栓し、室温 35℃で 10 日培養し、ヘッドスペースの硫化水素、液中の硫酸イオン、硫化物イオン、TOC、pH を測定した。

(6) カラム試験による選別残渣からの硫化水素生成可能性の評価と制御法の検討

試料は AN1 を中心とし、A1 は対照として 1 検体使用した。円柱状のカラムに試料を充填し、ヘッドスペースの雰囲気、層内の水分状態、炭酸中和、栄養塩等を変化させ、run1~run6 の系列を設定した。室温を 35℃に保ち、上部から 65mL/week の降水を与え、56 日間実験を継続した。測定は 1 週間ごとにヘッドスペースおよび中間地点のガスサンプリング孔の硫化水素、浸出液の硫酸イオン、硫化物イオン、TOC、pH、有機酸を測定した。また pH を高いまま維持することが硫酸塩還元反応の抑制に機能するか否かを確認するために、コンクリートを主成分とする再生砕石を混合した系も用意した。さらに、硫化物生成を確認するために、試験終了後、各カラムの深度別に試料を採取し、X 線回折により鉱物組成を測定した。

4. 研究成果

(1) 選別残渣と石膏を含む資材を対象とした硫酸イオンと有機炭素の長期溶出特性の把握

握

図 1 に、シリアルバッチ試験における TOC の濃度の推移を示した。選別残渣の TOC は、初期に 700~900mg/L の濃度を示し、液固比の増大とともに緩やかに低下した。一方、他の試料では、肥料の FT2 が初期に極端に高い濃度 (12000mg/L) を示し、その後急激に低下したが、それ以外は、選別残渣に比べると低く、多くは初期濃度で 100mg/L 以下であった。特に再生建設資材 (RM1, RM2) からの TOC 溶出は微量であった。シリアルバッチ試験では、溶媒の入れ替えが行われるため、濃度としては次第に低下していくが、TOC の溶出は L/S=15 となった段階でも継続した。硫酸塩還元菌に利用されやすいと考えられるグルコースについても、すべての選別残渣で溶出が継続したが、濃度は TOC の 1/10 程度であり、他の試料と比較しても、同等の濃度であった。L/S=15 の時点でのグルコースの累積溶出量は、0.5mg-C/g 以下であり、固体 TOC の 1% 程度であった。図示しないが、硫酸イオン濃度は、選別残渣では 2000mg/L 以下であり、石膏の溶解度に支配されていた。他の試料に関しては、FT1 は硫酸アンモニウムのために初期より極端に高い濃度となったが、FT2, SC1, SC2 はいずれも選別残渣と同等、再

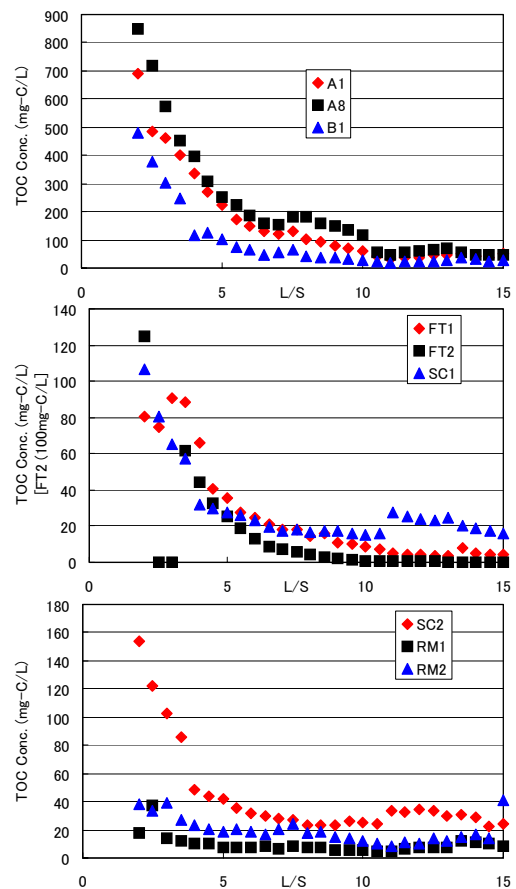


図 1 シリアルバッチ試験における各試料からの TOC の溶出濃度

生建設資材の RM1 と RM2 はやや低い濃度であった。以上の結果から、選別残渣以外の試料からの有機物の溶出は僅かであり、こうした材料が環境中で利用されるのは、やはり外部からの有機物の供給がなければ、単独で硫化水素を発生する可能性が小さいためである。但し、FT2 の肥料に見られるように、選別残渣よりも 1 桁高い濃度で TOC やグルコースが溶出する材料も存在した。選別残渣からは、再生材や土壌改良材以上の TOC、グルコースの溶出が起り、長期にわたって継続することが確認された。しかし、累積の溶出量は TOC で固体 TOC の 5~6% 程度、グルコースで 1% 程度であった。すなわち選別残渣に含まれる全ての有機炭素が硫酸塩還元によって急激に消費されるものではないということも本検討から確認できた。

(2) 選別残渣からの溶出性有機物の詳細分析
選別残渣 3 試料の溶出試験によって得られた溶出液の TOC、グルコース、VFA、E260 を表 1 に示した。グルコース、VFA については、炭素換算値とした。表中には、固体 TOC の値も合わせて示した。選別残渣の固体中に含まれる全有機炭素は約 5% (=50mg/g) である。告示 13 号法は固液比 1:10 で行っていることから、1L の溶媒に対して 100g の試料が対応する。すなわち、固体中に含まれるすべての有機炭素が可溶性であるならば、 $50\text{mg/g} \times 100\text{g/L} = 5000\text{mg/L}$ の溶出となる。しかしながら、表に示すとおり、溶出した TOC はそれぞれ固体 TOC に対して 1.2%、1.1%、1.0% である。すなわち、固液比 1:10 での 6 時間振盪という条件下において固体中に含まれる有機炭素の 99% は溶出しない、換言すれば、選別残渣中に含まれる有機炭素は易溶性ではないということである。この結果は前述のシリアルバッチ試験とも調和的である。

表 1 選別残渣の溶出液中の有機物の構成

試料	固体		溶出液			
	TOC %	TOC (mg/L)	グルコース (mg-C/L)	乳酸 (mg-C/L)	酢酸 (mg-C/L)	E260
A1	5.5	67.2	7.1	1.8	7.2	0.76
A8	6.9	75.8	7.5	2.9	7.3	0.65
B1	4.7	48.4	5	1.1	5.1	0.6

(3) 選別残渣中の生物分解性有機炭素の分画
小粒径物の組成分析手法を用いて分離した重量割合、および CHL 分析によって定量したセルロース/ヘミセルロース/リグニンの重量割合、さらに、各成分の TOC への寄与率を図 2 に示した。2mm 以下画分中の各組成の重量割合は、約 72% が金属・不燃物等の灰分であり、木が約 4%、紙が約 13%、プラスチックが約 1%、重液溶解分が約 10% であった。また、各組成の TOC への寄与率(同図下段)は、非分解性であるプラスチックが約 2% で、木が約 29%、紙が約 68% であり、有機物構成

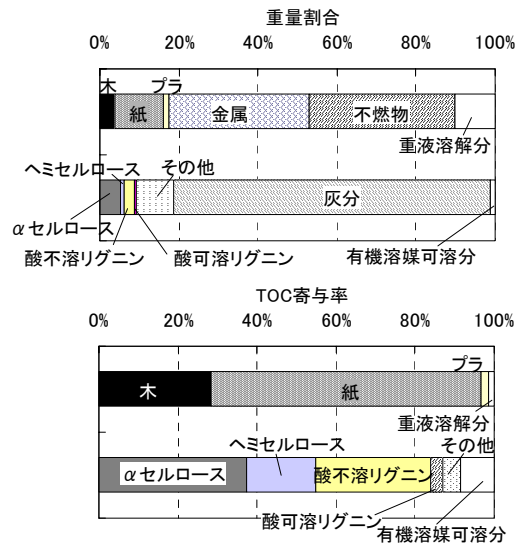


図 2 選別残渣固相中の各組成と TOC 寄与率

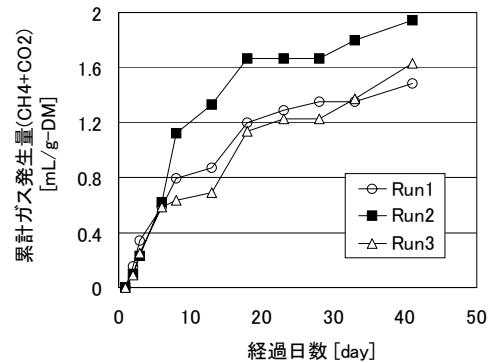


図 3 選別残渣からの 40 日間における累積ガス発生量

からの TOC 寄与率は、易分解性のヘミセルロースが約 17%、易~難分解性のセルロースが約 37%、難~非分解性のリグニンが約 32% となった。また、小粒径物の分離の際に重液に溶出した炭素の割合も前記の(2)での結果とほぼ等しく 1% であった。この結果より、2mm 以下画分中有機炭素の内、急激な硫化水素発生に寄与し得るものは、溶出性有機物とヘミセルロースの計 18% 程度であろうと推察された。

(4) 選別残渣のメタン生成ポテンシャル

図 3 に、残渣 VS/汚泥 VS=0.71 で実施したメタン生成試験の結果を示した。残渣の全有機炭素から推定される乾燥試料重量あたり理論ガス発生量は 107mL/g-DM であるが、実際の累積ガス発生量は開始 1 週間で 0.8~1.2 mL/g-DM であり、理論ガス発生量の約 1% 程度である。これは、(3)で示した残渣中 TOC の溶出性 TOC の割合にほぼ相当する。すなわち、短期間に分解された残渣中 TOC は溶出性 TOC であった可能性が高い。実験開始 10 日以降よりガス発生は緩やかになっており、比較的分解されやすいヘミセルロースが加水分解

を経てガス化したものと考えられた。本試験では、生物分解性を把握するために高アルカリである選別残渣を予め中和処理して用いた。現実には易溶出性の炭素が溶出している段階では、高 pH である可能性が高く、硫酸塩還元菌の至適域とはならない、すなわち、硫酸塩還元は抑制される可能性が本件等から伺われた。

(5) バッチ試験による選別残渣からの硫化水素生成

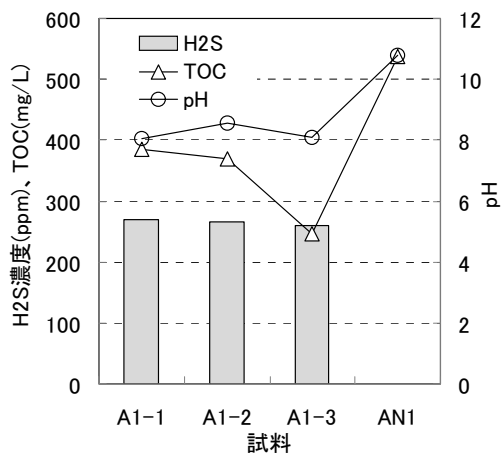


図 4 バッチ試験による選別残渣からの硫化水素生成

これまでの検討から、選別残渣は石膏ボード由来の硫酸イオンを多量に含むものの、溶出する有機物は残渣中 TOC の 1% 程度であること、TOC や硫酸イオンの溶出量が一般的に利用されている土壤改良剤や肥料と同程度であること、組成の大部分をコンクリートが占めるために pH が 12 程度であり、微生物活動が阻害されることを明らかにした。これは、選別残渣を安定型埋立地や一般環境中で利用した場合に硫化水素の発生が抑制される可能性を示すものである。そこで、実際に選別残渣のみで硫化水素が生成するかを本バッチ実験で確認した。結果を図 4 に示す。中性化により pH が 8 以下となった試料では約 250ppm に達する高い濃度の硫化水素が確認されたが、pH の高い試料では硫化水素は確認されなかった。すなわち、僅かに溶出する TOC によっても硫化水素は生成した。しかし、選別残渣の pH がその発生に影響することがわかった。

(6) カラム試験による選別残渣からの硫化水素生成可能性の評価と制御法の検討

本カラム試験では、TOC や硫酸イオンの希釈・洗い出し、CO₂による中和が起こり、より実際の現場に近いと考えられる。まず、図 5 に示すとおり、バッチ実験で pH の高かった AN1 試料でも、本試験条件では 2~3 週間で pH=7~8 まで低下した。pH、硫酸イオン濃度等、すべての系列が SRB の生育条件を満たしたが、図 6 に示すとおりヘッドスペース中に

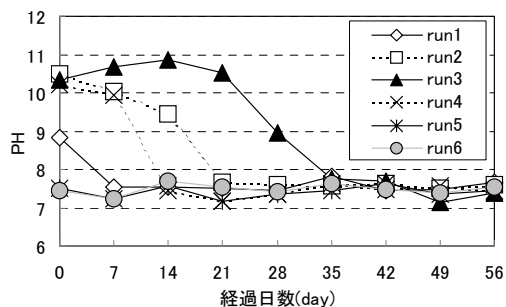


図 5 カラム試験における各系列の pH の推移

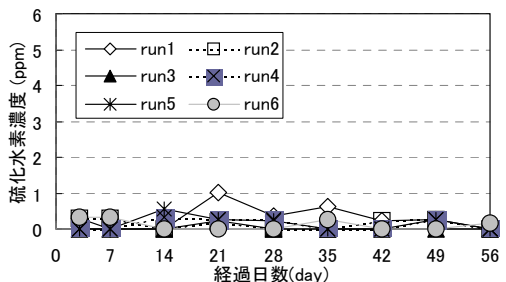


図 6 カラム試験における各系列のヘッドスペースの硫化水素濃度

硫化水素はほとんど検出されなかった。これは、硫酸塩還元が起きても試料内の Fe 等に硫化水素が捕捉されたためと推察された。但し、8 週経過後に行った XRD 分析においても FeS と CaS のピークの確認には至らなかった。以上より、選別残渣が一般環境等で利用されたとしても、他の石膏含有資材と同様に高濃度の硫化水素ガスが外部へ放出される可能性は低いことが判明した。大気中の炭酸ガスにより pH が低下すると内部において硫酸塩還元反応は引き起こされるが、発生された硫化水素は内部で捕捉される。したがって、選別残渣の安全性をより高めるのならば、pH をより長い期間高く保てるようにすること、及びもし内部で硫化水素が発生したとしてもそれを捕捉できる鉄等を内部に保持させておくこと、の 2 点が重要であると言える。

但し、新たな課題として、浸出液中の TOC 濃度が 56 日経過時点でも 200~500mg/L と高いことが明らかになった。この濃度は、一般環境中で路盤材等として利用する場合や安定型埋立地に処分するためには廃水処理を必要とするレベルであり、この溶出が終了する液固比となるまで、一次保管場所まで降雨による洗い出しを進めることが必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① A. Montero, Y. Tojo, T. Matsuo, T. Matsuo, M. Yamada, H. Asakura, Y. Ono,

Gypsum and organic matter distribution in a mixed construction and demolition waste sorting process and their possible removal from outputs, Journal of Hazardous Materials, Vol.175, Issues 1-3, (2010), 747-753, 査読有.

〔学会発表〕(計 10 件)

①東條安匡, 齋藤隆生, 松尾孝之, 黄仁姫, 松藤敏彦, 建設混合廃棄物破碎選別残渣中の生物分解性有機炭素の分画と硫化水素生成能, 第 22 回廃棄物学会研究発表会, 2011. 11. 3-5, 東京.

②東條安匡, 松尾孝之, 黄仁姫, 松藤敏彦, 硫化水素生成に寄与する建設混合廃棄物破碎選別残渣中の生物分解性有機物の定量, 平成 23 年度廃棄物資源循環学会研究討論会, 2011. 5. 31-6. 1, 川崎.

③ A. Montero, Y. Tojo, T. Matsuo, T. Matsuto and M. Yamada, Comparison of leaching characteristics of sulfate and TOC from mixed C&D waste residue, agricultural fertilizers and soil conditioners, Second International Conference on Waste Engineering and Management, 2010. 10. 13-15, Shanghai.

④ A. Montero, Y. Tojo, T. Matsuo, T. Matsuto, M. Yamada, Comparison of Leaching Characteristics of Sulfate and TOC from Mixed C&D Waste Residue, Agricultural Fertilizers and Soil Conditioners, 6th Intercontinental Landfill Research Symposium, 2010. 5, Otaru.

⑤Y. Ando, Y. Tojo, T. Mastuto, T. Matuo, Efficiency of resource recovery in mixed construction and demolition waste sorting process, 14th Korea-Japan Joint International Session in the 2010 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, 2010. 5. 10, Daejun(Korea).

⑥東條安匡, 安藤泰明, モンテロ アロンソ, 松尾孝之, 松藤敏彦, 山田 正人, 建設混合廃棄物破碎選別施設における資源分離能に関する調査, 第 21 回廃棄物学会研究発表会, 2010. 11. 4-6, 金沢.

⑦A. Montero, Y. Tojo, M. Takayuki, M. Toshihiko, M. Yamada, Leaching Characteristics of Organic Compounds from Mixed C&D Waste Residue, 21st Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management, 2010. 11. 4-6, Kanazawa.

⑧ A. Montero, Y. Tojo, T. Matsuo, T. Matsuto, M. Yamada, H. Asakura and Y. Ono, Gypsum distribution in a mixed construction and demolition waste sorting process and its composition in residue,

Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, 2009. 10. 5-9, Italy.

⑨ A. Montero, Y. Tojo, T. Matsuo, T. Matsuto, M. Yamada, Comparison of leaching characteristics of sulfate and TOC from shredded residue of mixed C&D waste and some recycled materials, 20th Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management, 2009. 9. 17-19, Nagoya.

⑩東條安匡, 建設混合廃棄物破碎選別施設の物質フローに果たす役割と残渣品位の向上, 第 17 回衛生工学シンポジウム, 2009. 6. 29, 札幌.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東條 安匡 (YASUMASA TOJO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 70250470