

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 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：24402
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560548
 研究課題名（和文） 廃棄物処理・リサイクル工程での有害ガス発生事故を防止するための簡易試験法の開発
 研究課題名（英文） Development of simplified test methods for estimation of hazardous gas generation during waste treatment and recycling process
 研究代表者
 水谷 聡（MIZUTANI SATOSHI）
 大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：80283654

研究成果の概要（和文）：廃棄物の処理・リサイクル過程での有害ガスの発生現象と簡易な評価方法について、焼却飛灰の薬剤処理時の二硫化炭素と、非鉄製錬ダストからの金属回収時のアルシンを題材に調査した。二硫化炭素の発生量は薬剤の種類によって異なり、pHが低く、温度が高く、キレート薬剤の添加量が高い時に多かった。製錬ダストからのアルシンは、塩酸を用いた時に多く発生し、その発生濃度は、日本産業衛生学会の許容濃度を短時間で越える可能性があった。二硫化炭素の予測には、三角フラスコと検知管を用いた試験が、アルシンの予測には三角フラスコとガス捕集管を用いた試験が有効であると考えられた。

研究成果の概要（英文）：Carbon disulfide generation during stabilization process of municipal solid waste incineration fly ash by chelating agent and arsine generation during useful metal recovery process from smelter dust using strong acid were studied for prevention of hazardous gas accident under waste treatment and recycling. Carbon disulfide were generated when the pH of the slurry is low, the temperature is high and added quantity of the chelating agent is high. High concentration of arsine was generated when hydrochloric acid was added onto the smelter dust. The simplified test methods for estimation of hazardous gas using flask and detective tube or gas collecting bottle were proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：廃棄物

1. 研究開始当初の背景

廃棄物の処理・リサイクルの過程において有害ガスが発生し、作業者を死傷させる事例

がいくつも報告されている。例えば、

- ・ごみ燃料の貯蔵施設において、有機物から発生したメタンガスに引火して爆発事故

が発生し、作業員・消防士が死傷した。

- ・都市ごみ焼却灰が水と接触することにより発生した水素ガスに引火して爆発事故が発生し、作業員が死傷した。
- ・焼却灰中の重金属を安定化するための薬剤の混練時に硫化水素が発生し、作業員が死亡した。
- ・焼却灰中の重金属安定化薬剤から高濃度の二硫化炭素が発生し、混練作業時に危険があることが注意喚起されている。

などが指摘できる。また労働災害動向調査によれば、廃棄物処理業者の労働災害発生度数率は、全産業の平均値と比べて数倍から10倍ほど高い。これを受ける形で近年、廃棄物情報の提供に関するガイドライン（WDS（廃棄物情報データシート）ガイドライン）が環境省によって制定されるなど、社会的な対策が取られつつあるが、処理することによって有害なガスが発生するかどうかについてはWDSの情報のみでは分からないため、処理業者自身で確認する必要がある。そのために、簡易に発生ガスを予測する手法が求められているが、廃棄物や発生ガスの多様性や廃棄物性状の不均一性、試験法として気体を取り扱うことの難しさなどから、廃棄物からのガス発生の問題は学術的にはほとんど取り扱われていない。

2. 研究の目的

有害ガスの発生による廃棄物作業員の死傷事故が起こるたびに、調査委員会などが設置されてガス発生に関して断片的な見解を調査し、結果が公表されてきたが、その知見は体系立てて集められていない。また廃棄物処理に伴って発生する有害ガスについては、定性的な議論はあるものの、定量的な議論はほとんどなされていない。そこで本研究では、まず初めに廃棄物の種類とそこから発生する有害ガスについて、幅広く把握する。また有害/非有害に拘わらず、ガス成分の発せ状況を把握するような既存の試験法について、廃棄物分野に限らず調査し、整理する。

つづいて実際の廃棄物を対象に有害ガスを発生させる実験を行い、ガスの発生メカニズムを明らかにするとともに、有害ガスが発生する化学的条件を明確にする。さらに実際の処理現場や条件下において、最大量のガスが発生する条件、すなわち最も危険性が高くなる条件を明らかにする。過去の事故例からは、有害ガスが発生するのは廃棄物が水などの溶媒と接触することで化学反応を起こした時が多いとされている。そこで本研究では、蒸留水の他、酸性溶媒やアルカリ性溶媒を用いて化学反応を促進させた実験を行い、廃棄物と溶媒との接触割合や溶媒の特性、反応環境などの条件が、ガスの発生量や発生速度に与える影響について解明する。特に本研究で

は、処理条件によって廃棄物から発生しうるガスの最大量（ガス発生ポテンシャル、と呼ぶこととする）を明らかにする。

さらに、把握したガスの発生条件に基づき、モニタリングに用いることが出来るような簡便な化学指標を提示するとともに、ガス発生ポテンシャルを把握できる簡便な試験法を開発・提案する。

3. 研究の方法

廃棄物の処理・リサイクルによってどのような種類の気体がどの程度発生するのか、については系統だった研究例はほとんどないため、まず廃棄物と発生有害ガスに関する情報、およびガスを対象とした試験法についての情報を整理する。処理・リサイクル現場におけるガス発生問題については、現場での作業員が最もよく把握しているはずであるが、一般には明らかにされていないことも多い。本研究では、ガス発生事例について具体的に状況を把握するために、実際に廃棄物処理、リサイクルに従事している作業員や事業所などへのヒアリング調査を行うことにより、効率的な情報収集を行う。また研究代表者の水谷は、大学から発生する実験廃液の処理に従事していた経験があり、大学等の廃棄物処理担当部局のネットワークである「大学等環境安全協議会」の会員でもあることから、この協議会とも連携して、廃棄物や有害ガス発生状況についての効率的な情報収集を行う。

発生ガスの情報収集作業と並行して、実際の廃棄物を用いて有害ガスの発生現象を再現するとともに、ガスの発生条件について検討する。廃棄物試料としては、都市ごみ焼却灰、焼却灰をセメントや化学薬剤で安定化した処理物、下水汚泥、都市ごみ焼却灰の熔融スラグや鉄鋼スラグ、非鉄系のスラグや製錬ダストなどを対象とする。水谷は焼却飛灰からの水素ガス発生について研究を行った経験がある。焼却飛灰と水が接触すると、飛灰中の Al が水によって酸化され、その結果として水素が発生することが示されたが、水の代わりに塩酸などの酸性溶媒や NaOH などのアルカリ性溶媒を用いて反応を促進させることで、水素ガスの発生ポテンシャルを短時間でしかも安全側で予測できるという知見を得ている。本研究でも、この知見を活かし、有害ガスの発生条件を把握することにより、廃棄物からの有害ガス発生ポテンシャルを把握する予定である。廃棄物の pH や酸化還元電位 (ORP) などの化学指標とガス発生量の関係について明らかにする。具体的には蒸留水、酸性溶媒、アルカリ性溶媒を加えて、発生するガスを捕集し、定性・定量分析を行う。この段階では、発生したガスを速やかにかつ簡便に把握する方法としてガス検知管を用いて定性分析・判定量分析を行った後、

ガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計などを用いてより正確な定量分析を行う。

また実験によって予測した各種廃棄物からの発生ガスのデータに基づき、適切な化学的指標と有害ガス発生ポテンシャルを把握するための試験法を開発する。試験法の提案に当たっては、廃棄物処理の現場でも使用することを前提として、出来る限り簡易な操作で結果が得られること、コンパクトな分析装置となること、短時間で結果が得られる方法であることを念頭に置いた検討を行う。ただし簡便性を重視するあまり危険側の判断に繋がるような方法は避けなければならない。例えば、試験に供する試料量は少ないことが望ましいが、廃棄物はその発生工程から性状が均一でなく、ばらついていることが多いため、試料の代表性を確保できるサンプリング方法を考えることが不可欠となる。水谷は、溶出試験を行うに際しての試料調整の重要性をこれまでも指摘しており、統計的手法を取り入れたサンプリング法についても併せて本研究で提示する。

4. 研究成果

廃棄物の処理や保管中に死傷事故に繋がるような有害ガスとしては、水素、メタン、二硫化炭素、硫化水素、アルシン（水素化ヒ素）などがあつた。またガス（気体）の発生状況を把握するような試験法としては、建材からの揮発性有機化合物の発生挙動を把握する JIS 試験法、飛灰からの水素ガス発生を予測する試験法、消防法において水との接触による有害ガス発生を把握する判定方法などがあることが確認できた。

廃棄物処理・リサイクル過程で有害ガスが発生する事象として、都市ごみの焼却飛灰、熔融飛灰のキレート薬剤処理時の二硫化炭素の発生現象、非鉄製錬ダストからのレアメタルなどの金属回収時のアルシンの発生現象について検討した。

前者では、わが国で採取された数種の飛灰と、国内で市販されている複数のキレート薬剤を検討試料とした。三角フラスコの中で飛灰とキレート薬剤を混合し、飛灰の混練時および混練後に静置している期間における二硫化炭素の発生現象を調査した。検知管を用いて、二硫化炭素の発生を確認するとともに、ヘッドスペースのガスをシリンジで採取し、ガスクロマトグラフを用いて、発生特性を明らかにした。二硫化炭素の発生量は薬剤の種類によって異なつた。また二硫化炭素の発生には pH が影響している可能性が高く、とりわけ湿式の排ガス処理を採用している一部の焼却飛灰、熔融飛灰では、飛灰自身の pH が低いことから飛灰処理時に pH が低くなり、二硫化炭素が発生することが確認された。ま

た通常温度では二硫化炭素の発生は顕著ではなかつたが、周辺温度が 60 度以上になると、二硫化炭素の発生が顕著となることが分かり、夏場の埋立地など、最終処分後の挙動にも注意を払う必要があることが確認された。また、熔融飛灰と焼却飛灰の比較から、含有されている金属量が二硫化炭素の発生量を左右している可能性が示唆された。特に飛灰に対して過剰にキレート剤を添加した場合に多くの二硫化炭素が発生したことから、適量のキレート薬剤を用いて安定化処理することの重要性が示された。また、三角フラスコを 72 時間加温したところ、時間経過とともに二硫化炭素濃度が増加する飛灰もあれば、一旦発生したガスの濃度が低下する飛灰もあり、経時的な発生挙動について、飛灰の化学性状とも関連させて丁寧に検討する必要があることが確認された。また簡易試験法としては、三角フラスコと検知管を組み合わせた試験が現場でも使用できるものと考えられた。

非鉄製錬ダストからのアルシンの発生特性については、最初に三角フラスコ内でダストと酸を混合し、検知管を用いてアルシンが発生することを確認した。さらに三角フラスコと吸収液（過マンガン酸カリウム溶液）を充填したガス洗浄瓶とを組み合わせることでアルシンを補足し、ICP 発光分光分析によって定量する試験方法を提案した。ダストを硫酸、塩酸、王水、硝酸と反応させて比較すると、塩酸を添加した時の発生量が最も高かつた。塩酸の濃度とアルシンの発生量の関係を見ると、1~9 mol/L までは僅かに増加するもほぼ一定であつたが、濃塩酸の場合はその 5~10 倍量のアルシンが発生した。酸とダストの体積比（液固比）を見ると、10 では反応が不十分であつたが 20 以上ではほぼ同程度の発生を示した。またアルシンの発生量から考えて、通常の湿式酸分解による顔憂慮分析では、ヒ素の含有量を過小評価してしまう可能性が示唆された。

また、この現象を作業環境として 500m³ の作業空間を想定して、ダスト試料 1 g に対して濃塩酸 40 mL を加えた時のアルシンの濃度を評価した。実験開始から約 60 分間はおよそ一定の速さで発生し、その後 2 時間を過ぎる辺りまで発生は続き、それ以降は発生が収束した。6 時間後の大気中の濃度は約 0.035 ppm となつた。また、開始後約 30 分過ぎで日本産業衛生学会が定めている許容濃度である 0.01 ppm を超える可能性があり、注意が必要であると考えられた。

簡易試験法としては、検知管の評価は難しく、ガス捕集管に補修したアルシンとしてのヒ素を簡易・迅速に分析する手法の開発が必要であると考えられた。

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)

[学会発表] (計 7件)

- ① Mizutani S., Kanjo Y., Hasegawa H. :
Generation characteristics of arsine during metal recovery by acid from lead smelter dust, 3rd international conference on industrial and hazardous waste management, Conference Proceedings, pp.1-7, Sep.12-14, Minoa Palace Resort & Spa, Chania, Crete, Greece, 2012年9月13日
- ② Mizutani S., Kanjo Y., Hasegawa H. :
Generation characteristics of arsine during metal recovery by acid from lead smelter dust, 3rd international conference on industrial and hazardous waste management, executive summaries, pp.43-44, Sep.12-14, Minoa Palace Resort & Spa, Chania, Crete, Greece, 2012年9月13日
- ③ Mizutani S., Sakai K., Kanjo Y., Hasegawa H. :
Extraction of valuable metals from municipal solid waste melting fly ash by acid/chelating agent, SETAC Asia/Pacific 2012, September 24-27, 2012, ANA Hotel Kumamoto New Sky, Kumamoto, Japan, 2012年9月24日
- ④ 村岸弘基、水谷聡、貫上佳則、長谷川浩 :
製錬ダストからの金属回収時におけるアルシンの発生特性, 廃棄物資源循環学会研究発表会 (CD-ROM), Vol. 23rd, Page. ROMBUNNO. B4-3, 2012年10月23日
- ⑤ 村岸弘基、水谷聡、貫上佳則、長谷川浩 :
製錬ダストからの金属回収時におけるアルシンの分析手法, 環境技術学会 第12回年次大会 予稿集 pp.122-123, 2012年9月3日
- ⑥ 太田雅文, 高橋宗大, 貫上佳則, 水谷聡 :
下水汚泥と厨芥の混合メタン発酵におけるリンの形態解析, 環境技術学会 第12回年次大会 予稿集 pp.20-21, 2012年9月3日
- ⑦ 辻貴行, 水谷聡, 貫上佳則 : 都市ごみの焼却飛灰・熔融飛灰の薬剤処理に伴う二硫化炭素の発生特性, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会, pp.529-530, 2011年11月5日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水谷 聡 (MIZUTANI SATOSHI)
大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 8 0 2 8 3 6 5 4

(2) 研究分担者

貫上 佳則 (KANJO YOSHINORI)
大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 9 0 1 7 7 7 5 9

(3) 連携研究者

なし