

飛灰処理剤による二硫化炭素発生状況の検証実験

田嶋広¹・臼井暁子²・久保倉宏一³・山崎誠²

Laboratory Test Result on Carbon Disulphide Generation in Process of Fly Ash Chemical Treatment

Hiroshi TAJIMA , Akiko USUI , Makoto YAMASAKI , Koichi KUBOKURA

要 旨

集じん灰の無害化の一つの手段である薬剤処理に用いられる液体キレート剤には、イオウ原子を含むイミン系やカルバミン酸系化合物を主成分とするものが多く流通している。このイオウ系液体キレート剤の使用にあたっては、作業環境基準の有害物質である二硫化炭素が発生するケースが報告されている。

そこで、今回福岡市において入手可能な液体キレート剤8種類を用いて、キレート剤単独の場合、飛灰の薬剤処理の場合、の発生状況を実験室レベルでガスクロマトグラフを用いて調査した。

その結果、すべてのサンプル・ケースから二硫化炭素が検出された。同時に、硫化水素も低濃度ながら検出された。このことから、実際の作業環境中での発生ガスの測定が必要であることが判明した。

Key Words : 飛灰 Fly Ash, 二硫化炭素 Carbon Disulphide, 硫化水素 Hydrogen Sulphide, 液体キレート剤 Liquid Chelate Reagent, カルバミン酸化合物 Carbamic Acid Compound, 炎光光度検出器付ガスクロマトグラフィー GC-FPD Gas Chromatography (Flame Photometric Detector), 作業環境 Working Environment

は じ め に

清掃工場で発生する飛灰は多量の重金属類を含有しており、埋立処分には法定の安定化処理方式により処理した後、重金属類溶出試験に合格しなければならない。福岡市では、東部、臨海、南部、西部工場で液体キレート剤を用いて飛灰の安定化処理を行っている。

平成 14 年 2 月 18 日、厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質調査課長名で、「廃棄物焼却施設における飛灰処理薬剤による二硫化炭素の発生について(基安化発第 0218001 号の 2)」関係者に通知された¹⁾。その主な内容は、作業場の二硫化炭素による関係労働者のばく露の低減化を図る。飛灰処理剤については、二硫化炭素が発生しにくいものに代替するという 2 点である。また、多くの液体キレート剤や処理飛灰から二硫化炭素が発生する事実も同時に報告された。

- 1 福岡市保健環境研究所 廃棄物試験研究センター (現所属 : 環境局指導部環境保全課)
- 2 福岡市保健環境研究所 環境科学課
- 3 福岡市保健環境研究所 廃棄物試験研究センター

そこで、福岡市において入手可能な 8 種類の液体キレート剤の二硫化炭素及び硫化水素の発生濃度について GC - FPD を用いて測定し、発生状況をラボテストにより調査した。

実 験 方 法

1. 試料

飛灰は、福岡市N清掃工場における飛灰を用いた。液体キレート剤は、市内各メーカーより提供された 8 銘柄を用いた。その性状等の一覧を表 1 に示す。

表1 実験対象キレート剤の性状等一覧

使用した薬剤	主成分	pH	比重
A	ジチオカルバミン酸系	12.2~13.8	1.18~1.22
B	ジチオカルバミン酸系	9.5~11.5	1.0~1.1
C	窒素・硫黄含有有機系	13~	1.2~1.3
D	ジチオカルバミン酸系	11~14	1.2~1.3
E	高分子系	10.5~12.5	1.16~1.26
F	ジチオカルバミン酸系	13~14	1.2~1.3
G	ジチオカルバミン酸系	12~14	1.15~1.30
H	ジチオカルバミン酸系	12~14	1.15~1.30

2. 装置及び測定条件

(1) 標準ガス発生機

ガステック社製, PERMEATER PD - 1B

(2) ガスクロマトグラム

島津社製, GC - 17A

GLサイエンス社製, 悪臭コントローラーTDI - 1

試料濃縮管

脱着温度: 70 / 6min

温度

注入口: 120

オープン: 40 - 5min 20 / min 80 - 3min

カラム

SUPELCO SPB - 1(0.53mm I.D. × 30m)

ガス

キャリアーガス: 窒素, 燃焼・助燃: 水素・空気

キャリアーガス流量:

75kpa - 5min 10kpa / min 100kPa - 2.5min

検出器

炎光光度検出器(FPD)

試料注入量

標準ガス: 1 ~ 5ml, 試料ガス: 1 ~ 10ml

3. 試験試料の調整方法

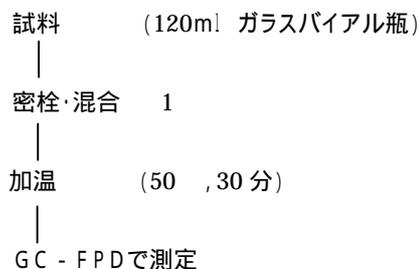
(1) キレート剤(原液)単独の場合

キレート剤9gを120mlバイアル瓶に密封したのち50に30分間加温し、バイアル瓶中でのキレート剤から発生する二硫化炭素及び硫化水素の濃度を測定した。

(2) 飛灰にキレート剤水溶液を添加した場合

飛灰10gに7.5%キレート剤水溶液2mlを添加したのち50に30分間加温し、バイアル瓶中での二硫化炭素及び硫化水素の濃度を測定した。キレート剤水溶液の濃度及び添加量は、実際の工場での運転条件と合わせた。

以上の試験操作の概要を図1に示す。



1 密栓・混合

混合は飛灰に液体キレート剤を添加した場合のみ

図1 液体キレート剤、飛灰 + 液体キレート剤添加試料の前処理法

結果および考察

二硫化炭素及び硫化水素標準ガスのGC - FPD分析例は図2のとおりである。この条件にて、8銘柄の液体キレート剤の分析を行った結果を図3~5及び表3に示す。

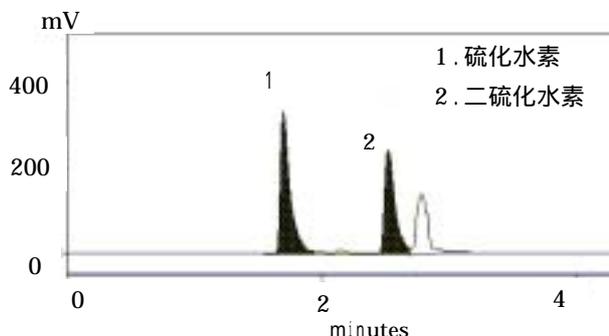


図2 二硫化炭素, 硫化水素標準ガスのクロマトグラム

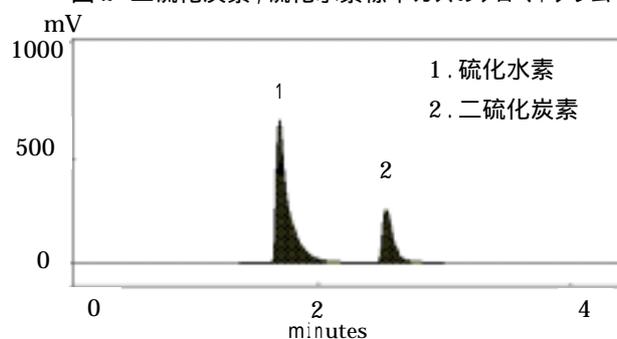


図3 飛灰 + キレート剤(F)水溶液のクロマトグラム

表3 二硫化炭素, 硫化水素の濃度測定結果

	二硫化炭素 (ppm)		硫化水素 (ppm)	
	キレート剤のみ	キレート剤 + 飛灰	キレート剤のみ	キレート剤 + 飛灰
A	100	3.9	0.6	3.3
B	200	0.3	1.9	1.7
C	77	8.5	0.2	4.3
D	42	5.8	0.4	4.1
E	45	2.7	0.2	2.7
F	75	11	0.1未満	4.5
G	23	1.8	0.2	3.3
H	32	2.3	0.2	2.9
精製水	***	0.1未満	***	0.1未満

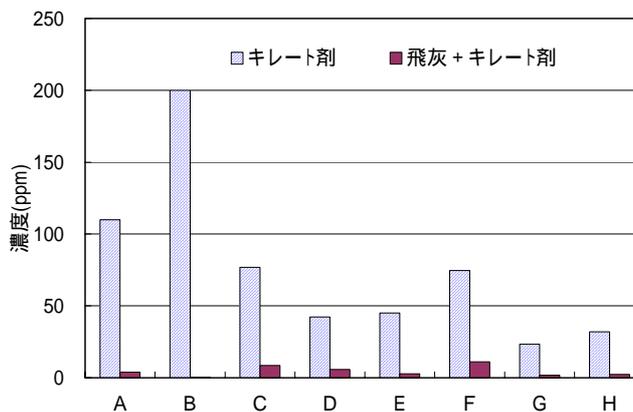


図4 二硫化炭素の発生状況

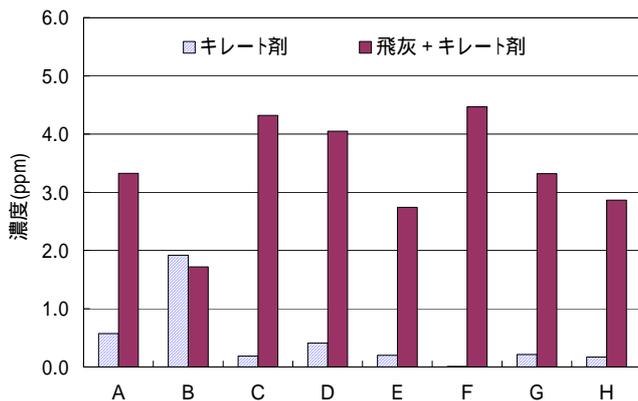


図5 硫化水素の発生状況

1. 二硫化炭素の発生状況について

- 飛灰に精製水を添加して加温しても、発生する二硫化炭素濃度は、0.1ppm 未満であった。
- キレート剤のみを加温した場合、8 銘柄共に発生が確認された。その濃度は 23～195ppm であった。
- 飛灰にキレート剤水溶液を添加し加温した場合、その濃度は、0.3～11ppm であった。

2. 硫化水素の発生状況について

- 飛灰に精製水を添加して加温しても、発生する硫化水素濃度は、0.1ppm 未満であった。
- キレート剤のみを加温した場合、7 銘柄で僅かに発生が確認された。その濃度は 0.1 未満～1.9ppm であった。
- 飛灰にキレート剤水溶液を添加し加温した場合、その濃度は、1.7～4.5ppm であった。

キレート剤の一般的な合成反応と二硫化炭素の発生機構について以下のとおりであると言われて²⁾。

液体キレート剤の主成分であるジチオカルバミン酸系化合物は、一般的に二硫化炭素とアミン系化合物から合成されており、合成反応式は次のとおりである。

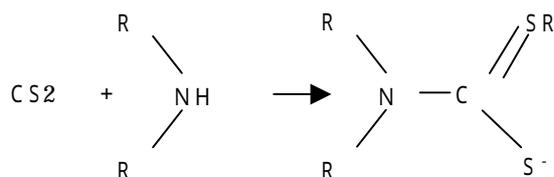


図6 一般的な合成反応

飛灰とキレート剤を混練した際に有害な二硫化炭素が発生する機構は、キレート剤のジチオカル

バミン酸基 (- NCS₂⁻) の N - C 間の結合の強弱に左右されている。結合が弱い場合は灰との混練による反応熱などの影響により結合が切れ原料の二硫化炭素が発生する可能性があることが知られている。

また、二硫化炭素の水に対する溶解度は 0.174ml/100ml (22) で、未反応の二硫化炭素が加熱により揮散することも考えられる。

ま と め

1. 今回の全銘柄のキレート剤から二硫化炭素の発生が確認され、その最高濃度は約 200ppm であった。しかし、パイアル中の密閉された状態であるため実際の作業環境では相当低くなると考えられる。
2. キレート剤単独で発生する二硫化炭素、硫化水素の濃度と飛灰にキレート剤を添加したときに発生する濃度の比率は銘柄によって異なっていた。
3. 産医学総合研究所の報告ではふれられていなかった硫化水素が僅かであるが発生しているのが確認できた。発生する硫化水素の濃度は、飛灰にキレート剤水溶液を添加したときの方が高くなっていた。

今回の実験により二硫化炭素及び硫化水素の測定方法は確立できた。今後の課題は、飛灰調湿室で実際の作業環境中での発生ガスの濃度を測定し、現状の把握を行うことが必要であることが判明した。

文 献

- 1) 厚生労働省労働基準局安全衛生部化学調査課：廃棄物焼却施設における飛灰処理薬剤による二硫化炭素の発生について：平成14年2月18日 基安化発第0218001号の2
- 2) ミヨシ油脂(株)油化事業本部：キレート薬剤による飛灰中の重金属処理