

環境上適正な水銀廃棄物の 管理について

2012年1月27日(金) 於:全日通霞ヶ関ビル 8F 大会議室

水銀条約に関する公開セミナー

～条約制定に向けた国際交渉の状況と関連動向～

京都大学大学院工学研究科
都市環境工学専攻
教授 高岡昌輝



講演内容

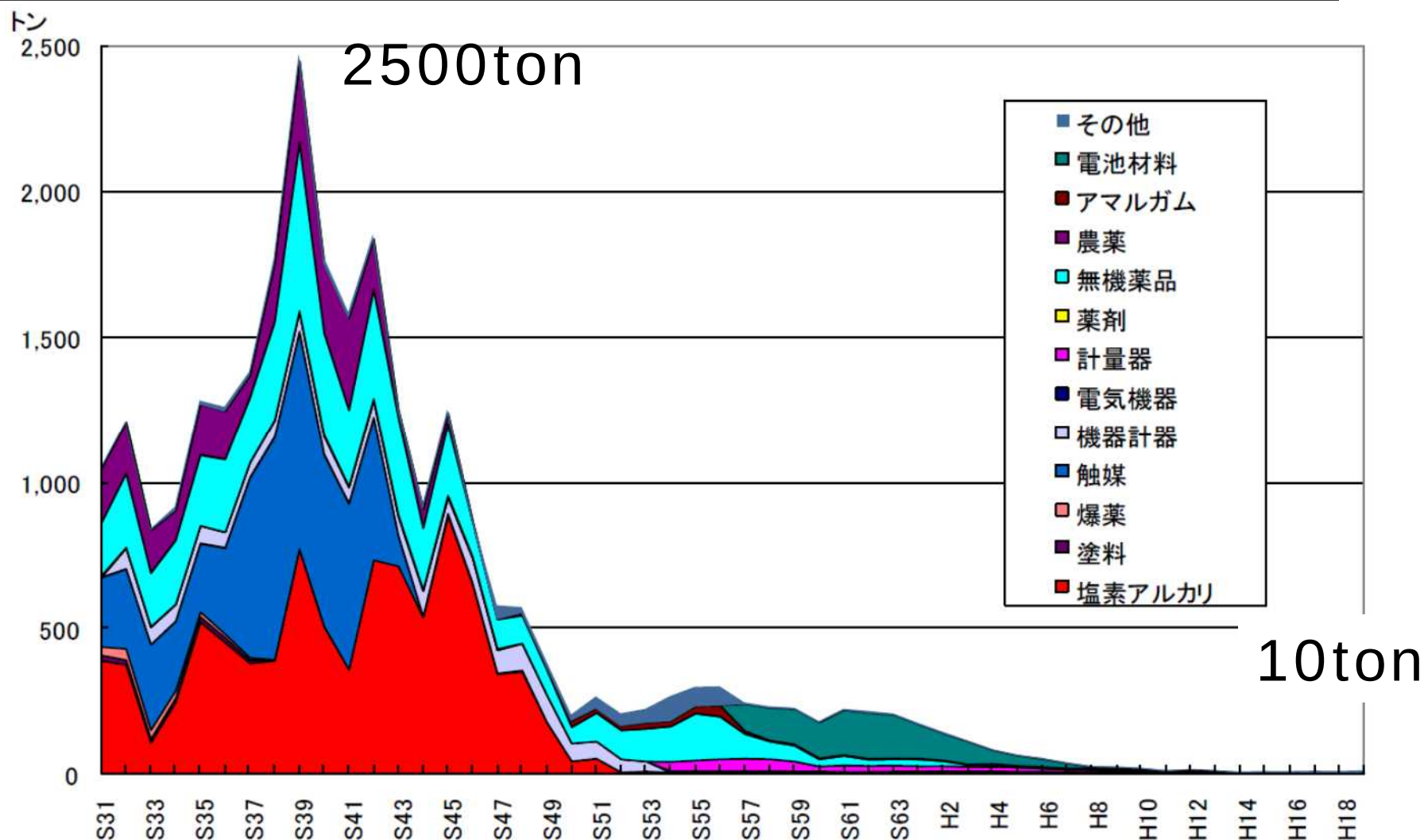
□ 水銀含有廃棄物

- 水銀含有製品
- 水銀使用プロセス
- 不純物としての水銀含有廃棄物

□ 従来型水銀含有廃棄物の処理・処分

□ 余剰水銀の長期安全管理（保管・処分）

日本における水銀需要量推移



水銀含有製品

ランプ類：蛍光灯/水銀灯/メタルハライドランプ/ナトリウムランプ/液晶バックライト

電池（一部の）

銀朱：赤色顔料

pH電極/ORP電極

ジャイロスコープ

水銀リレー

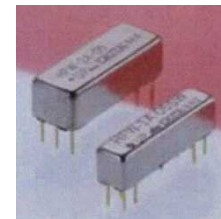
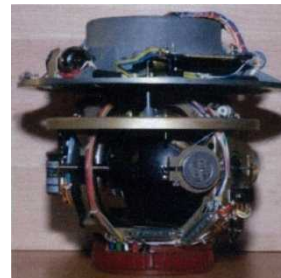
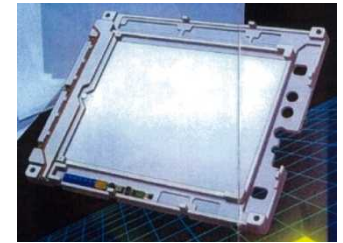
水銀スイッチ

マノメータ

ワクチン防腐剤（チメロサル）

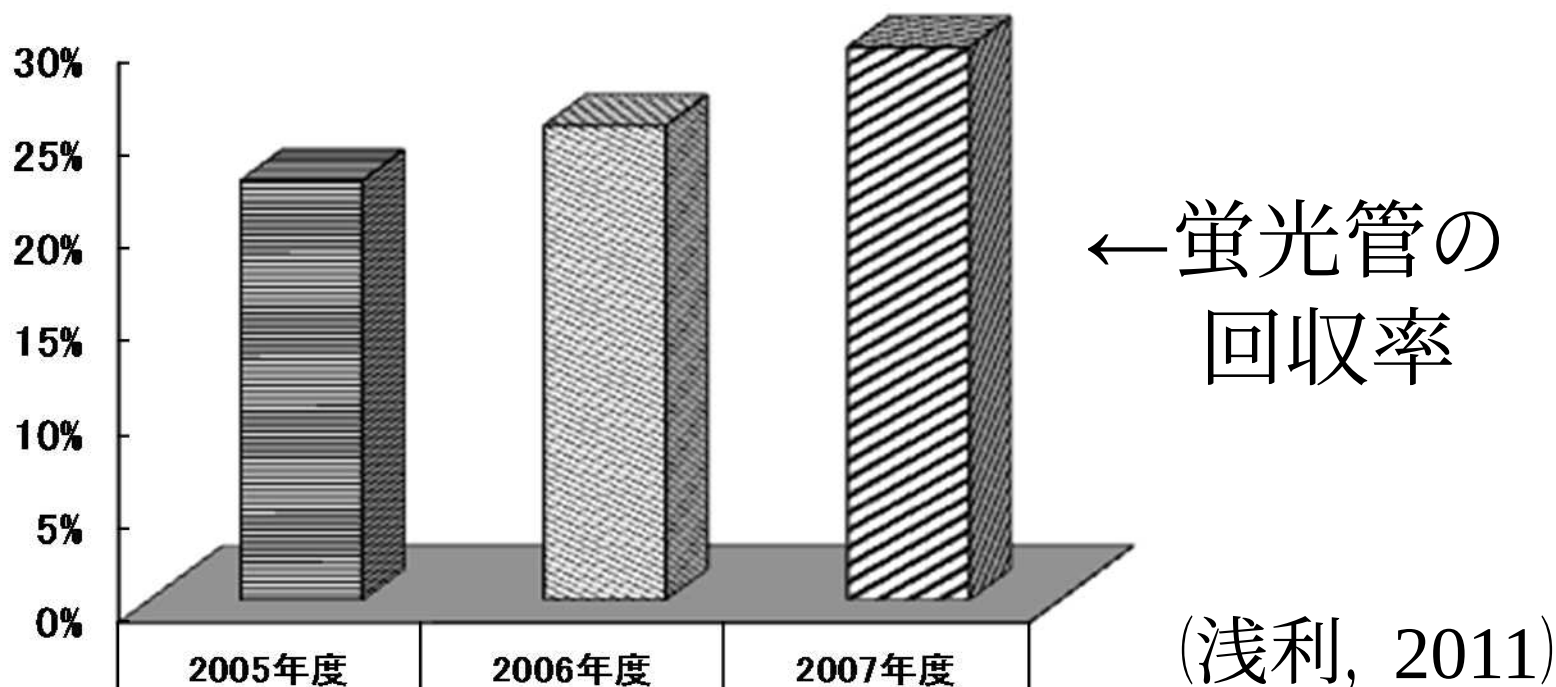
分析試薬

硫化物検知管



使用済み蛍光管の回収実態 (国内)

- 回収システム (有無を含め) は、自治体により様々
- 一人あたり回収量にも幅がある (0.5 kg~0.001 kg)
- 日本における回収率を算出した結果、2007年度は、流通量 62,954トン (蛍光管重量) / 年に対して、**約3割が回収**されている(過去の約2割からは増加)



水銀使用プロセス

□苛性ソーダ:

- 1986年6月までに日本では廃止。
(EU, アメリカは操業中)

□水銀触媒:

- アセトアルデヒド製造において使用。
(水俣病)
- 従来カーバイド・アセチレン法により
塩化ビニルモノマーを製造する際に使用。
(中国は使用中)

□小規模金採掘:

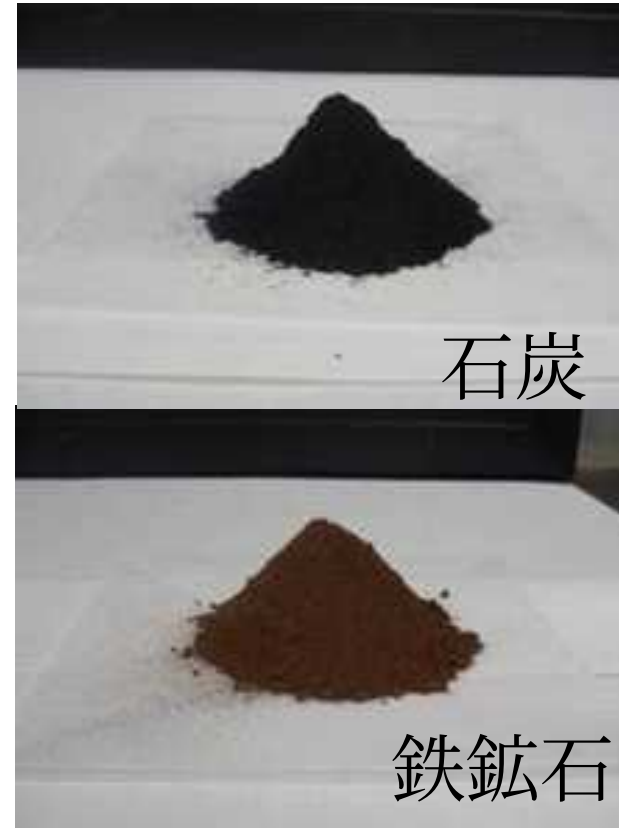
- 金と水銀でアマルガム化 (途上国)。

日本では使用プロセスはない。



不純物としての水銀含有廃棄物

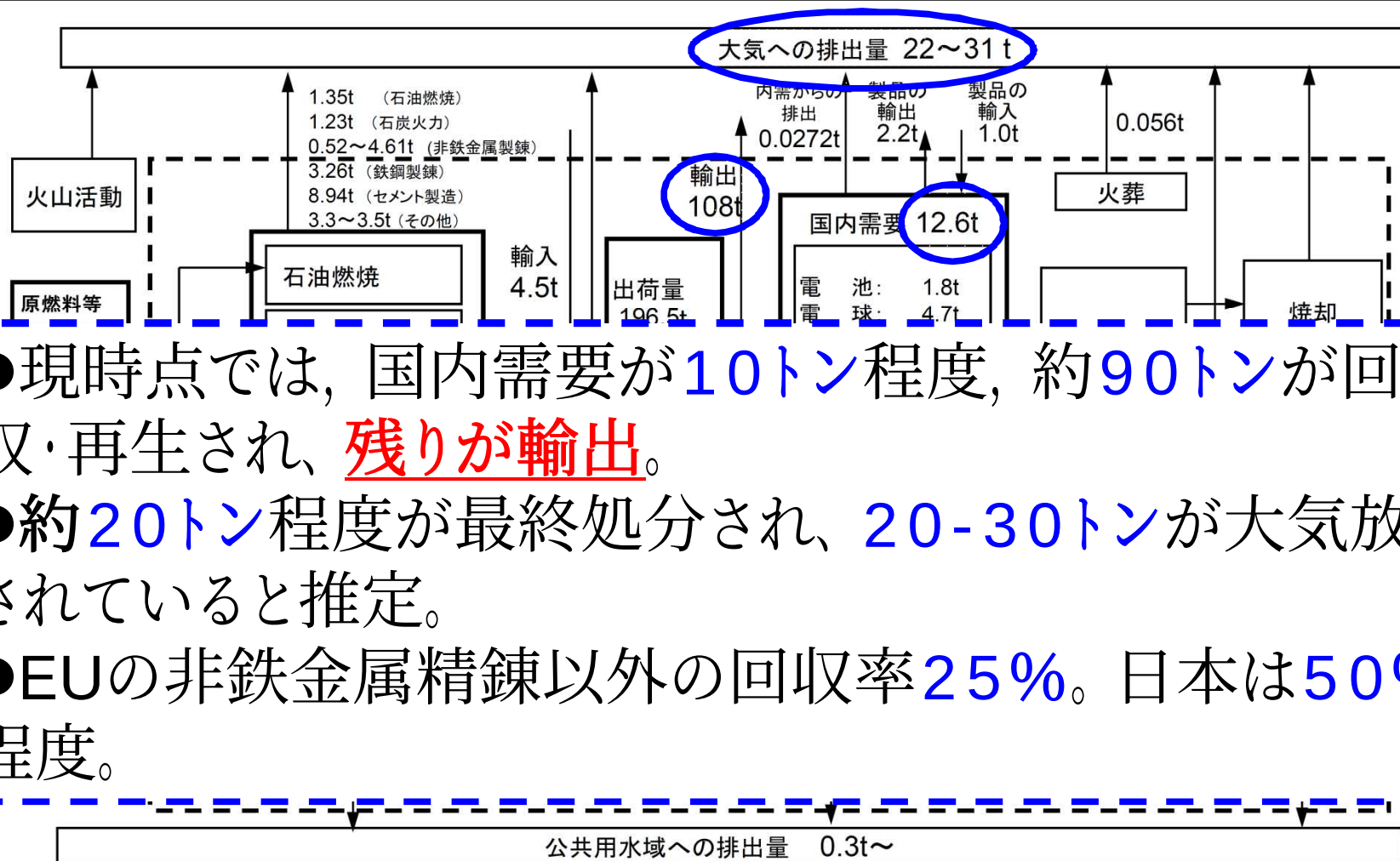
- 微量の水銀が化石燃料、鉱石等に含まれる。
 - 石炭: 0.05ppm程度 (Yokoyama et. al., 2001), 鉄鉱石: 0.03ppm程度 (Fukuda et.al., 2011)
 - 亜鉛精鉱: 10-200ppm (UNEPデータ)
- 非鉄金属精錬: 66.8トン/年
- 燃焼過程で, 気体と固体に分配。固体(飛灰) 中で数-20ppm程。
- 大気排出量から逆算した残渣廃棄物由来の水銀量: 13.9-18.2トン/年 (一部は循環している分を含む)



石炭

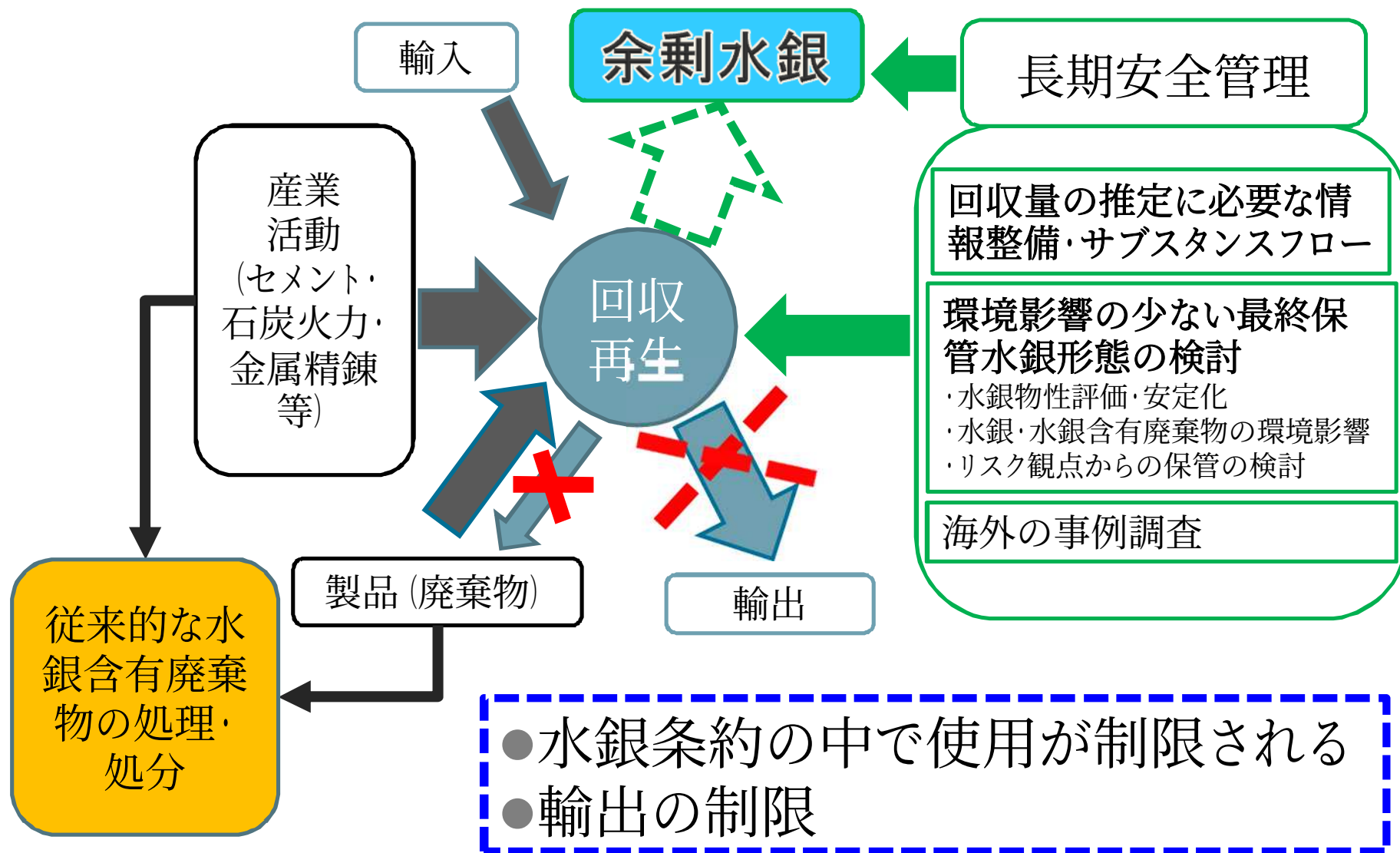
鉄鉱石

水銀のマテリアルフロー



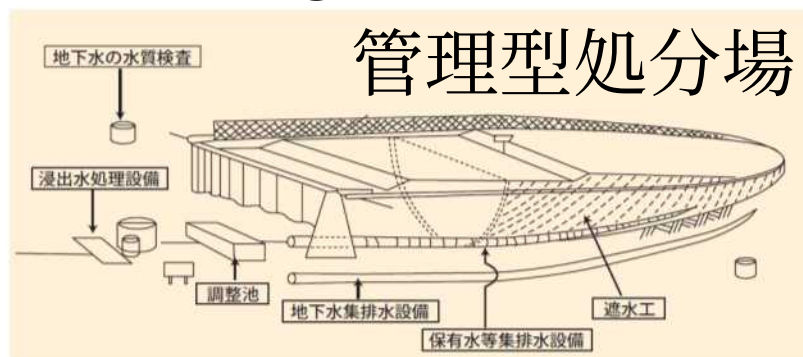
- 現時点では、国内需要が10トン程度、約90トンが回収・再生され、**残りが輸出**。
- 約20トン程度が最終処分され、20-30トンが大気放出されていると推定。
- EUの非鉄金属精錬以外の回収率25%。日本は50%程度。

今後の水銀・水銀含有廃棄物の流れ

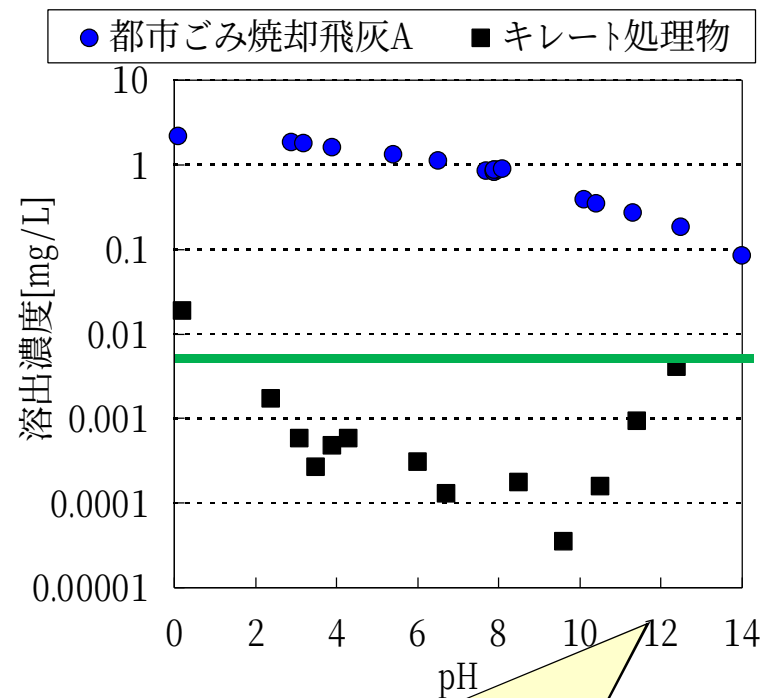
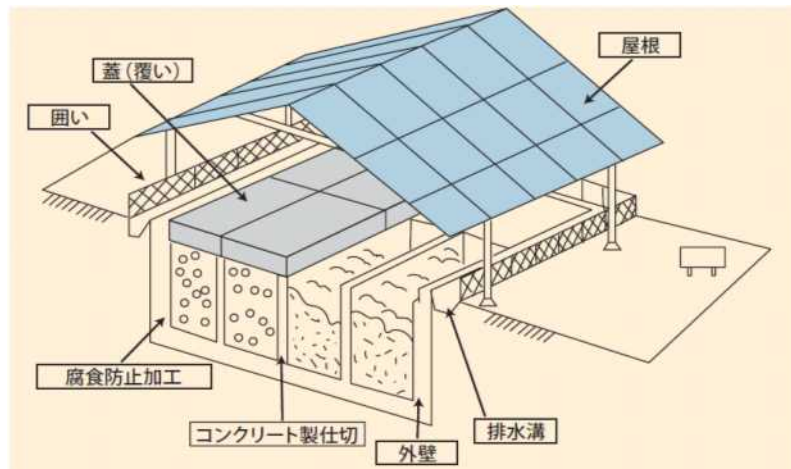


従来の水銀含有廃棄物の処理処分

溶出試験 (環告13号) で
0.005mg/L以下



守れないと 遮断型処分場



都市ごみ焼却飛灰
市販の重金属用キレート剤
薬剤添加率 5%、水添加率20%
室内で7日間養生

(水谷, 2011)

従来処分？ 保管処分？

- 水銀含有廃棄物か否かは溶出試験により決定され、含有率は日本では規定されていない (EUはなし, USA:0.026%, バゼル条約:0.1%, スウェーデン:0.1%)
- 従来の安定化処理では処理しきれなくなる水銀含有率はいくらか？この閾値によって従来処分とするか、(蒸留回収後) 保管処分になるのか？

● 実験方法

- 都市ごみ焼却飛灰に試薬 (HgCl、HgO、HgCl₂ 含有率0.05～5%) を添加
- キレート剤(硫黄系)で処理
- 溶出試験
 - 環境庁告示第13号
 - TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

● 実験結果

- 環告13号試験からは水溶性の水銀であっても0.1%以下の水銀含有率であれば、埋立判定基準を満たす
- TCLPの基準である0.025 mg/Lを水銀含有率0.1%以下では満足。

長期保管の海外事例

- アメリカ
- 金属水銀のまま地上屋内施設で保管



Baart, 2009



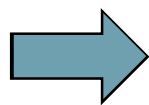
DNSC, 2007

- EU (ドイツ)
- 硫化水銀に加工後、地下の廃岩塩鉱に保管/処分

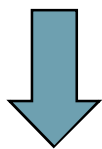
余剰水銀を長期に 安全に管理するには？

- アメリカのような金属水銀のままの保管は自然災害の多さを考慮すると適切ではない。
- ドイツのような岩塩鉱は日本にはない。
- 余剰水銀を安定な形に変え、リスクを検知できる形で管理

熱力学・物性情報に基づき回収水銀の長期保管形態候補の探索



- 水銀化合物 (単体、アマルガム、硫化物、酸化物など) 作成過程の評価
- 保管容器との反応性評価
- 基本的物性 (反応性、安定性) を評価



- 環境リスクベースで水銀の保管容器や施設要件などを合理的に評価

- 想定される環境曝露による水系汚染・大気汚染のポテンシャルを予測 (溶出試験など)
- 環境中での水銀化合物変化を調査

水銀の長期保管 形態候補

(小口, 2011)

元素	固体で存在できる Hg組成範囲 (25°C, 1気圧)	(a) 貴 金属	(b) 希 土 類	(c) 放 射 性	(d) 反 応 性	(e) 供 給 量	(a)-(e)で 絞込んだ 保管形態候補	元素	固体で存在できる Hg組成範囲 (25°C, 1気圧)	(a) 貴 金属	(b) 希 土 類	(c) 放 射 性	(d) 反 応 性	(e) 供 給 量	(a)-(e)で 絞込んだ 保管形態候補
Ag	≤57mol%	×						Pb	≤35mol%						○
Au	≤33mol%	×						Pd	≤80mol%	×					
Ba	≤93mol%				×			Pr	≤80mol%		×				
Ca	≤88-90mol%				×			Pt	≤80mol%	×					
Cd	≤78mol%						○	Pu	≤74mol%			×			
Ce	≤80mol%		×					Rb	≤91mol%				×		
Cl	50-67mol%						○	Rh	≤83mol%	×					
Cs	50-80mol%				×			S	≤50mol%						○
Cu	≤46mol%						○	Se	≤50mol%						○

25°C, 1atmにおいて, 45の元素がHgと固体の化合物, 合金を作る。相手方元素の供給量, 価格, 危険性なども考慮すると, 12元素 (Cd, Cl, Cu, Mn, Ni, Pb, S, Se, Sn, Ti, Zn, Zr) との化合物・合金が, Hg長期保管形態の候補となり得る。

Li	≤75mol%				×			U	≤80mol%			×			
Mg	≤66mol%				×			Y	≤80mol%		×				
Mn	≤72mol%						○	Yb	≤78mol%		×				
Na	25-80mol%				×			Zn	≤28mol%						○
Nd	≤80mol%		×					Zr	≤75mol%						○
Ni	≤80mol%						○								

Al, B, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, Ir, Mo, Nb, Os, Re, Ru, Sb, Ta, Vは, Hgがほとんど溶解しない (保管形態候補とならない)。

(e) 80トンの余剰Hgを化合・合金化するのに最低必要な元素量が国内需要量の20%以上を超えるもの。

長期保管に適用可能な 化学形態の作成および物性評価

➤ SPSS法

・硫黄ポリマーセメントと**135℃**で混合

➤ 気相合成法

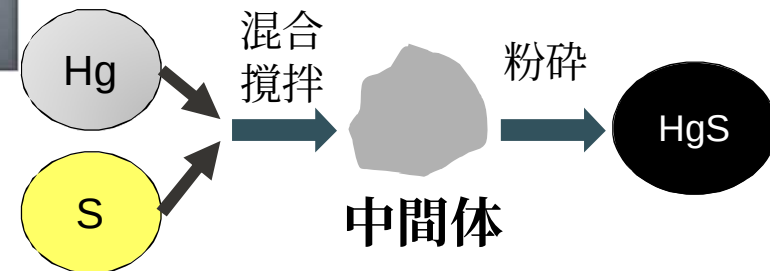
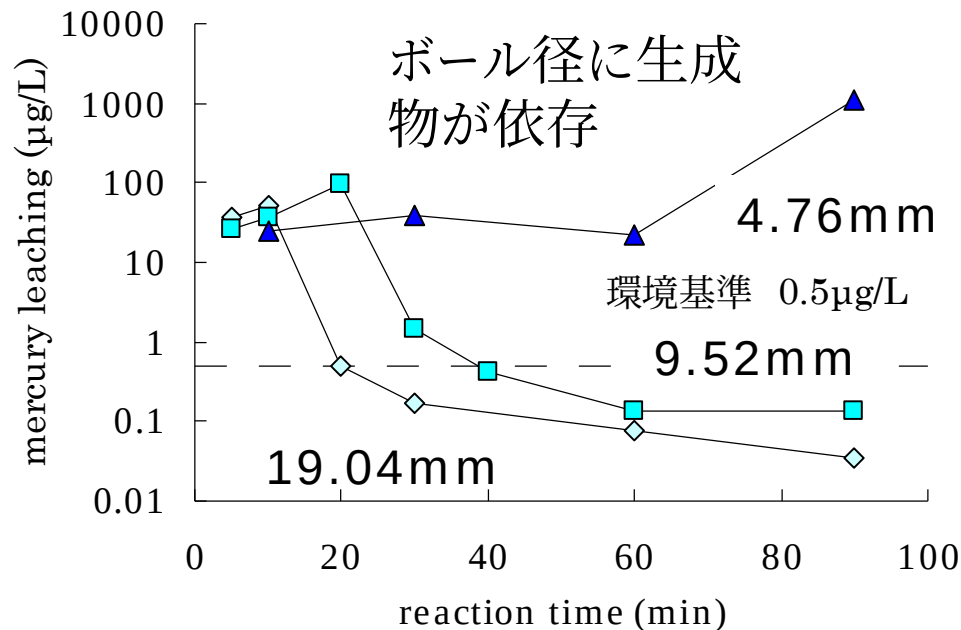
・水銀と硫黄を**400℃**で全量揮発させ気相で合成

➤ 遊星型ボールミルによる常温合成

・高い物理エネルギーによるメカノケミカル反応

➤ $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$

・加熱操作が必要
・水銀漏えいの可能性

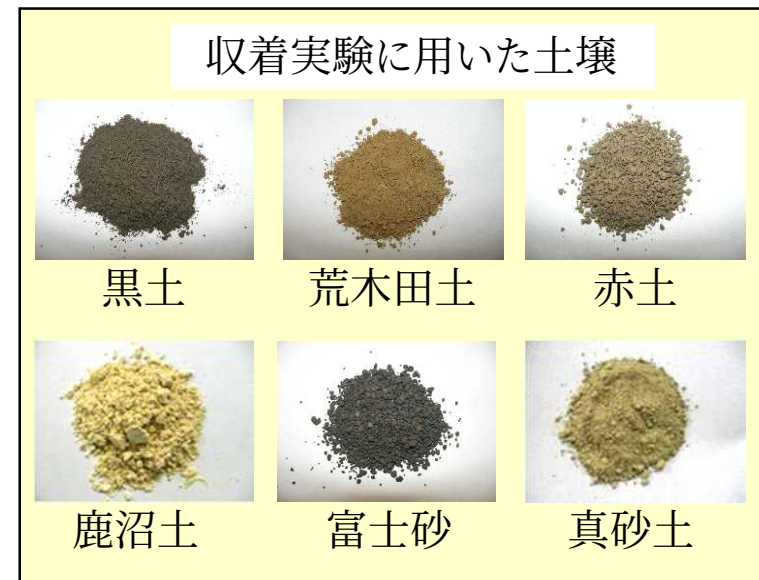
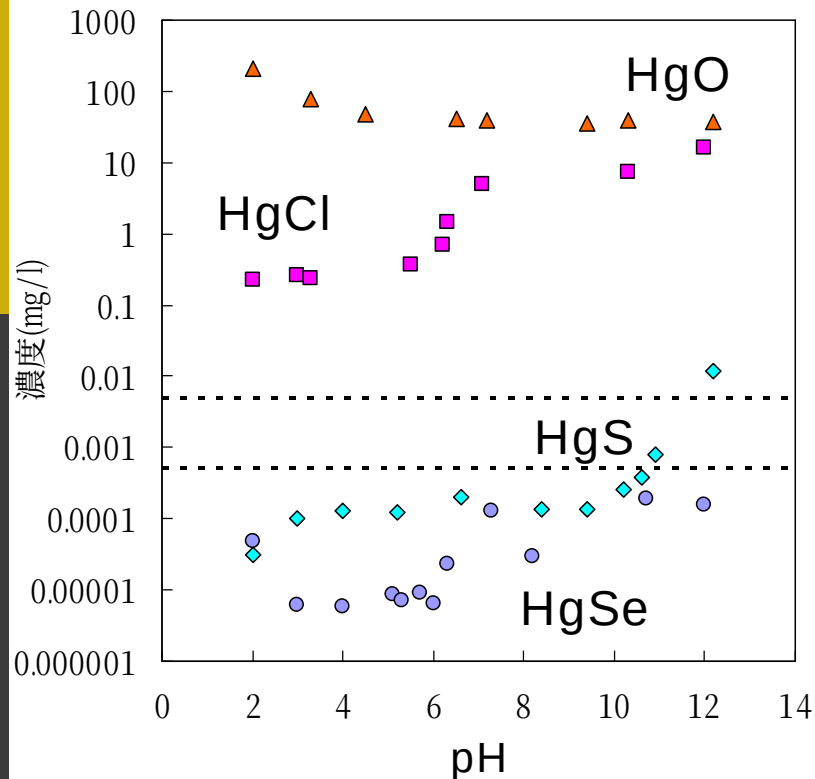


➤ 硫黄をわずかに多くする (モル比 1.05) ことで、水銀の揮発 ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が抑制され、溶出量 ($0.0586 \mu\text{g}/\text{L}$) も低い

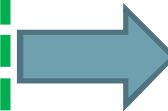
➤ モル比の最適値を1.05でランニングコスト試算。SPSS法よりもコスト低で合成可

環境曝露 (漏えい等) による 水系汚染の予測 (水谷, 2011)

- 保管時の水銀の安定性が崩れた場合、環境汚染をもたらすことになる。その場合に備えて適切な土壌等の配備が必要。
- さまざまな水銀化合物の溶解度のpH依存性
- 土壌の収着特性

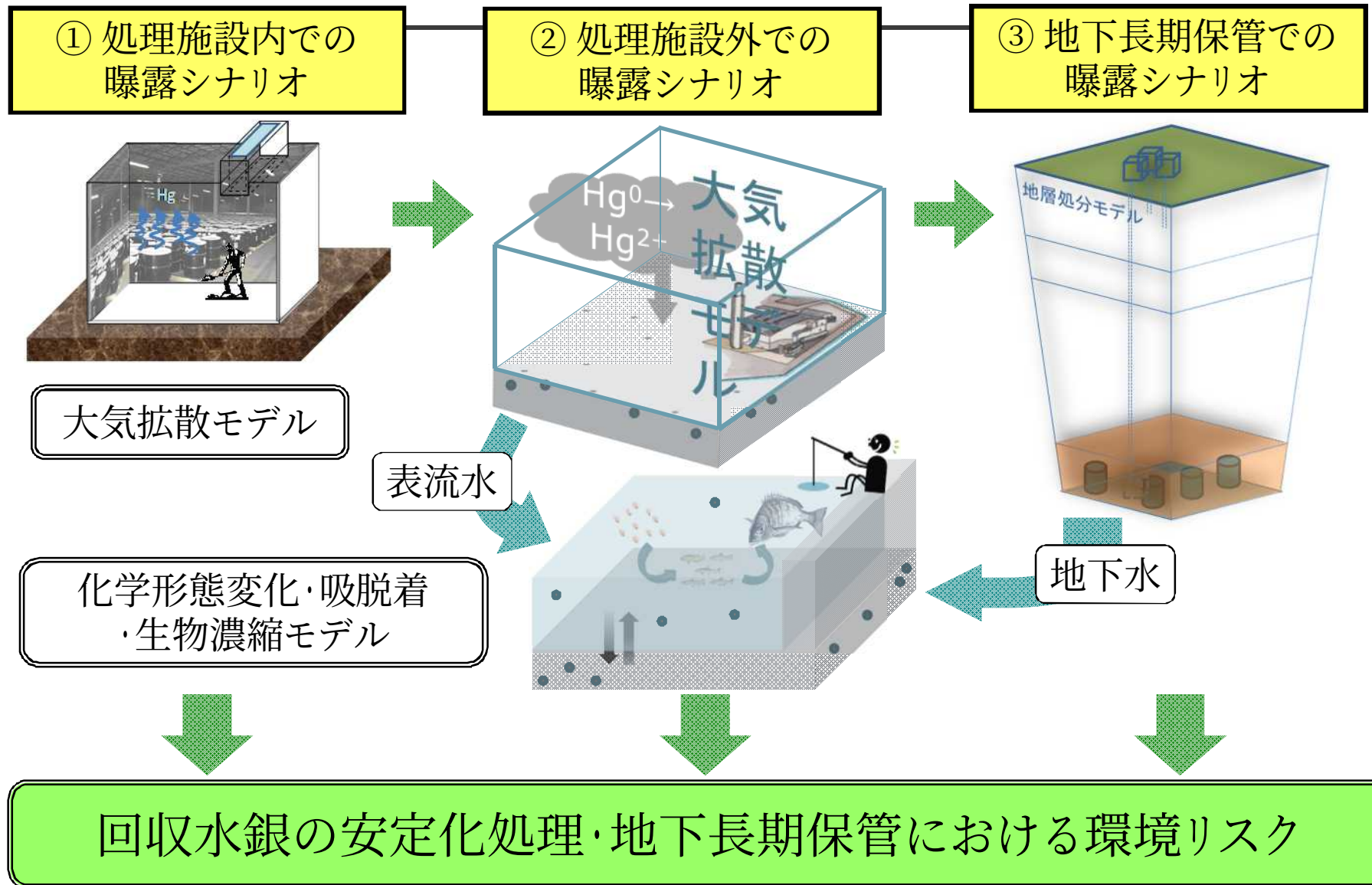


黒土・荒木田
土・赤土に収着
されやすい。



保管場所の周辺
での漏出事故へ
の事前対策

回収水銀の安定化処理プロセスに おける環境リスク評価(高橋, 2011)



リスク評価結果

①処理施設内の曝露 (金属水銀を硫化水銀へ加工, 水銀が漏出, 作業環境基準 ($25 \mu\text{g} / \text{m}^3$) を超える)

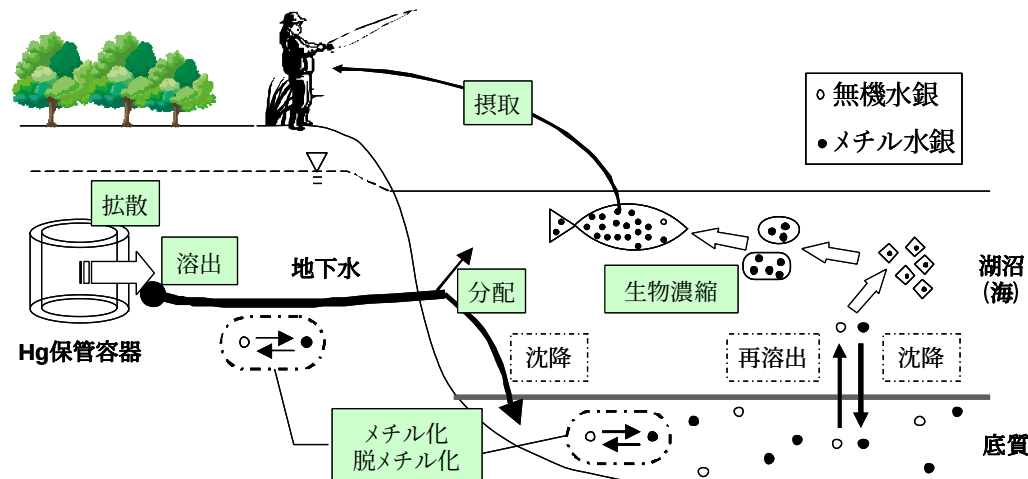
- 125 m^3 の室内容量で 1 kg の水銀が漏出した場合、約36時間で気化水銀濃度が作業環境基準を上回る。 → 換気

②処理施設外の曝露 (安定化処理施設からの水銀大気漏出, 水銀摂取量を耐容摂取量 ($1.6 \mu\text{g-Hg} / \text{kg-weight} / \text{week}$) と比較)

- 40029年間、水銀を大気放出した場合に水銀摂取量がリスクありと判断

③地下長期保管での曝露 (地層保管した水銀保管容器から地下水への水銀漏出, 耐容摂取量と比較)

- ベントナイト保護材を用いた場合、4525年目にリスクあり
- 既存の保護材 (セメント・ベントナイト) では性能が不十分で、環境リスクが懸念されるケースあり



さいごに

- 環境上適正な水銀含有廃棄物を管理するには、回収水銀は**硫化水銀への安定化**を行った上で、**環境リスクを監視**して長期安全管理を行っていくことが望ましい
- 回収量推定・サブスタンスフロー・保管場所整備
 - 排出量の多い分野における精緻化, 今後の予測, 製品系廃棄物の回収システムの見直し
 - 従来フローに流れる廃棄物と回収・保管処分に流れる廃棄物との切り分け、保管場所、回収場所、保管処分場所の選定
- 環境影響の少ない最終保管水銀形態
 - 硫化水銀の合成は可能。水系、大気系汚染評価を行い、合成物は極めて安定で長期保管可能。合成物のハンドリングとコストが今後の課題。
 - 環境リスク評価においては、従来型の処分方法 (管理型、遮断型) における評価。不適正処分時の評価。
- さらなる科学的知見の集積が必要

謝辞

- 環境研究総合推進費：循環型社会形成推進科学研究費補助金
 - 循環型社会における回収水銀の長期安全管理に関する研究
 - 水銀など有害金属の循環利用における適正管理に関する研究
- (財)鉄鋼業環境保全技術開発基金：鉄鋼業における水銀排出挙動
- 貴田晶子（愛媛大学），守富寛（岐阜大学），水谷聡（大阪市立大学），大下和徹（京都大学），浅利美鈴（京都大学），高橋史武（九州大学），小口正弘（国立環境研究所），三浦博（野村興産），関係官庁・自治体，当研究室学生（敬称略）