

2.1 はじめに

金属水銀は常温で液体であり、高い蒸気圧を有することから、非常に移動性の高い物質であるといえる。そのため、余剰水銀を長期にわたって安全に管理するには、より安定な化学形態で保管することが望ましい。水銀には種々の化学形態が知られているが、自然環境中に存在する水銀の形態の大部分は硫化水銀であり、安定な物質である。そのため、硫化水銀は保管形態として有力であり、安全な長期保管・最終処分を目的とした水銀の硫化・安定化技術の検討が海外で行われつつあり、既存の硫化技術としては、硫黄ポリマーセメントを用いて固化する SPSS 法²⁾、水銀と硫黄を気相で反応させる気相合成法が代表的である³⁾⁵⁾。SPSS 法は、生成物質が高い強度を有する固化体として得られるため、ハンドリング性がよく、硫化水銀の粉塵が発生する危険性が低いという利点を有する。また、気相合成法は SPSS 法に比べると反応時間が短く、単位時間当たりの処理能力に優れている。しかし、SPSS 法は約 130℃、気相合成法は 400～500℃まで加熱する必要があるため、処理中に水銀が漏洩する危険性がある。特に気相合成法は大量の水銀を全て揮発させるため、リスクの高い方法であるといえる。

一方、Lopez ら⁶⁾⁷⁾による最新の研究では、金属水銀と粉末硫黄をラボスケールの遊星型ボールミルで摩擦砕することで反応させる手法が検討され、安定な硫化水銀を生成できることが確認されている。操作は金属水銀と粉末硫黄をミル容器に投入して攪拌するだけの非常にシンプルなものである。この手法では、硫化水銀の生成熱による温度上昇があるものの、加熱操作が不要であり、ほぼ常温で合成することが可能である。遊星型ボールミルはこれまで実験室規模の小型のものがほとんどであったが、粉体工学の分野では近年、シミュレーションによるエネルギー評価に基づいた遊星ミルのスケールアップが図られ⁸⁾¹¹⁾、大型機の導入が可能となった¹²⁾。そのため、余剰水銀の安定化手法として将来実用化の可能性がある。スケールアップのためには、種々の条件の検討が必要であるが、Lopez らによる先行研究では詳細な検討は行われていない。

本章では、国内で蒸留回収された金属水銀を、安定な化学形態として長期保管するための技術として、遊星ミルによる金属水銀の常温乾式安定化における種々の条件の検討を行った。検討した条件は混合モル比、反応時間、公転速度、ボール径、バッチ処理量、エネルギーである。これらの条件が生成物質に与える影響を評価し、スケールアップに向けた最適条件を求めることを主な目的とした。対象物質には硫化水銀に加え、同等の安定性を有するセレン化水銀も考慮した。また、生成物質は粉じんであることから、飛散の可能性が考えられるため、セメントを用いた硫化水銀の固化も検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 遊星型ボールミルによる常温乾式安定化

遊星型ボールミルは、容器に自転運動と公転運動を同時に与えることで強いエネルギーを生み出し、短時間に試料を粉砕する装置である。そのエネルギー密度の高さから、物質間の化学反応を促進する効果も見出されており、メカノケミカル効果と呼ばれている¹³⁾。本研究では、金属水銀 特級 99.5% (購入先：和光純薬工業) と粉末硫黄 98% (購入先：ナカライテスク)、粉末セレン 特級 99% (購入先：和光純薬工業) を遊星型ボールミルで混合攪拌することでメカノケミカル効果による硫化水銀、セレン化水銀の生成を試みた。用いた装置は purverisette-6 (FRITSCH 社製) であり、反応に用いた容器は全条件においてステンレススチール製の 250ml 容器である。容器のふたの内部には温度・圧力センサー (model GTM-

II ; FRITSCH 社製) が内蔵されており、攪拌中の容器内部の温度と圧力のデータをパソコンに送信することで連続的に温度と圧力の変化を測定することができる。各条件で2回サンプルを作成し、金属水銀の硫化、セレン化に及ぼす影響を調べ、最適条件の探索を行った。サンプルの物性評価手法として 2.2.4 に示す溶出試験、ヘッドスペース分析を中心に、XRD、XAFS 測定による物質の同定、SEM-EDS、デジタルマイクロスコープによる表面観察、粒度分布測定を行った。

2.2.2 エネルギー測定

本研究ではミル容器内部で発生するエネルギーを測定し、安定化に必要なエネルギーの推算を試みた。遊星ミルに消費電力計 (ワットチェッカーPlus TAP-TST7 ; SANWA SUPPLY 製) をつなぎ Watt 数を測定することで、次式によりミル内のボールのエネルギーを求めた。

$$E_{\text{ball}}=P_B \cdot P_0 \quad (\text{式 2-1})$$

E_{ball} : ボールの消費エネルギー (Watt)

P_B : ボール充填時の消費電力 (負荷動力) (Watt)

P_0 : ボールなしの状態 (空容器のみ) での消費電力 (無負荷動力) (Watt)

消費電力の測定は、装置運転開始後 5 分間は消費電力が安定するのを待ち、その後の 5 分間、20 秒おきにデータを記録し、それらの平均値を算出した。この手順を 2 回繰り返し、2 回の平均値をデータとして用いた。この手法は鈴田ら¹⁴⁾の手法に習っており、DEM のシミュレーションの結果とよく一致することが確認されている。また、容器内にボールと共に粉碎試料を充填した場合と充填しない場合とでボールの消費動力にほとんど差がないことも確認されており、本研究でも金属水銀と粉末硫黄を入れた場合とボールのみの場合で消費電力にほぼ差がないことを確認した。

2.2.3 固化体作成¹⁵⁾⁻¹⁷⁾

遊星型ボールミルによる安定化物質は粉体であるため、ハンドリング性が悪く、飛散による拡散の可能性も高い。そこで、早強ポルトランドセメント (住友大阪セメント株式会社製) を用い、遊星ミルで安定化した生成物質の固化体の作成を試みた。本実験で検討を行ったのは、セメント、水、硫化物のみを配合したセメント固化物と、これらに粗骨材 (砂利) および細骨材 (砂) を配合したコンクリート固化物の 2 種類である。

硫化物とセメントの混練はモルタルミキサー (株式会社マルイ製) を用いて行った。まず、混練容器にセメント 250g と水 125g を投入し、低速で 30 秒間混練する。30 秒経過したら硫化物 (コンクリート固化体の場合は砂も) を投入し、さらに低速で 30 秒間混練する。その後、高速に切り替えて 30 秒間混練し、90 秒間放置する。最後に再度高速で 1 分間混練し、セメント混練物を得る。セメント固化物の場合は、この混練物を直径 5cm×高さ 10cm のモールド缶 (株式会社マルイ製) にまず 8 割程度入れる。これをテーブルバイブレーター (model CF-1033 ; 株式会社丸東製作所製) の上で振動を与えることで内部の気泡を除去したのち、モールド缶の上面まで混合物を充填した。コンクリート固化物の場合は、得られたセメント混練物に 750g の砂利を加え、スコップで約 3 分間よく混合したのち、セメント固化物と同様の手順でモールド缶に充填した。これらの充填物を室温 20℃、湿度 80% に調整した環境下で 1 日養生したのちモールド缶から取り出し、固化物を得た。最後に、この固化物を水をはった容器内に入れ 6 日間水中養生し、試験体を得た。養生期間の合計は 1 週間である。

2.2.4 生成物質の物性評価

2.2.4.1 溶出試験

生成物質の安定性を評価するための溶出試験について以下に説明する。試験方法は3種類行い、環境庁告示46号、13号、米国のTCLP法である。基本的には46号試験により評価を行い、最終的に求めた最適条件に関しては13号試験およびTCLP試験も行って評価した。

a) 環境庁告示第46号試験¹⁸⁾¹⁹⁾

この溶出試験は、土壤の汚染に係る環境基準を定めるものであり、総水銀の基準は0.0005mg/Lに定められている。本来は土壤に対する試験操作であるため、採取試料は非金属製の2mmの目のふるいを通過させ、十分に混合したものとされているが、本実験での試料はミリングによって反応させた生成物質であり、明らかに2mmをこえる粒子は存在しなかったため、この操作は省略した（確認のため実際の生成物質を2mm目のふるいにかけてところ全て通過した）。また、検液の測定方法は水質汚濁に係る環境基準に定められている総水銀の測定方法に準拠した。本実験での46号溶出試験操作手順は次の通りである。

まず試料5gに対し、純水に塩酸を加えpH=6.0に調整した溶媒50mlを100mlのポリびんに入れ、振とう器(model Shaker 300; ヤマト科学株式会社製)にセットし、常温、常圧のもと200回/分で6時間平行振とうした。基準では混合液が500ml以上となるように決められているが、この場合試料が50g以上必要になり、実験廃棄物が大量に発生してしまうことから、本試験では試料量を5gに設定した。その後、試料液を10~30分静置し、毎分3,000回転で20分遠心分離した後、上澄み液を0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、検液とした。検液は、その10mlを還元フラスコに入れ、すばやく0.3w/v%過マンガン酸カリウム溶液(3%硫酸)を1ml添加し、ゼロ価の水銀を2価で固定した。過剰の過マンガン酸カリウムの色を20w/v%塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液1mlで消し、5%硫酸8mlを足して全量20mlとした。これに10w/v%塩化スズ溶液(3%硫酸)1mlを添加し、直後に還元気化水銀測定装置(model マーキュリーRA-2; 日本インスツルメンツ社製)にかけて測定を行った。

b) 環境庁告示第13号試験²⁰⁾

46号試験が土壤の汚染に係る環境基準を定めるものであったのに対し、13号試験は産業廃棄物の最終処分に係る基準を定めるものである。総水銀の基準は0.005mg/Lとなっており、土壤環境基準の10倍の濃度である。試験操作は46号と類似しているため、以下では46号試験との相違点についてのみ説明する。

13号試験では試料の前処理は以下のように定められている。

- イ. 燃え殻、汚泥又はばいじんにあつては、有姿のまま採取し、小石等の異物を除去したものとす
る。
- ロ. 燃え殻、汚泥及びばいじん以外の産業廃棄物のうち、粒径5ミリメートル以下のものにあつて
は有姿のまま採取したものとす、それ以外のものにあつては有姿のまま採取し、粉碎した後、
日本工業規格Z8801(1994)に定める網ふるい(目開きが0.5mmのもの及び4.75mmのもの)
を用いて粒径が0.5mm以上5mm以下となるようにしたものとす。

本試験では、安定化した硫化水銀が上記のロに該当するとし、かつ生成物質の粒径が5mm以下であることを確認したため、有姿のまま13号溶出試験に供することとした。また、13号試験では溶出後の溶出液を採取する際、遠心分離操作が必ずしも必要ではないため、本試験では溶出後10~30分静置し固形分

の沈殿が顕著な場合、遠心分離操作は行わないこととした。さらに、抽出液のろ過の際 13 号試験では孔径 $1\mu\text{m}$ のグラスファイバーフィルター (GFP ろ紙) を用いてろ過することが定められているため、これに準拠した。

以上の相違点以外は 46 号試験と全く同一である。また、検液の分析も 46 号と同じく還元気化水銀分析装置 RA-2 を用いて行った。

c) TCLP 法 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) ²⁾

TCLP 法とは米国の環境保護庁 (US.EPA) が定める溶出試験方法である。日本の溶出試験との大きな違いは、試料の酸緩衝能力をあらかじめ測定し、その結果に応じ表 2-1 に示した 2 種類の抽出液 (酢酸緩衝液と酢酸溶液) を選択することである。また、日本の溶出試験は平行振とう抽出であるのに対し、TCLP は回転抽出である。TCLP 法の手順を以下に説明する。

表 2-1 TCLP 法における 2 種類の抽出液

抽出液	作成方法
#1 酢酸緩衝液	・500mlの超純水に5.7mlの酢酸および64.3mlの1N水酸化ナトリウム溶液を加え、1Lに希釈する (pH=4.93±0.05)
#2 酢酸溶液	・5.7mlの酢酸を1Lに希釈する (pH=2.88±0.05)

まず、2 種類の抽出液のどちらを用いるか決定するための酸緩衝能力の測定を行った。この操作手順のフローチャートを図 2-1 に示す。試料

5g を 96.5ml の超純水とともに 500ml ビーカーに入れ、時計皿で蓋をし、マグネチックスターラーで 5 分間強く攪拌した。5 分後、pH メーター (pH meter D-22 ; HORIBA 製) を用い pH を測定し、pH<5 であれば抽出液に酢酸緩衝液を用いる。pH>5 の場合は、3.5ml の 1NHCl を添加して時計皿で蓋をし、リボンヒーターで 50°C に加温して 10 分間保持する。10 分後、もう一度 pH を測定し、pH<5 であれば抽出液に酢酸緩衝液を、pH>5 であれば酢酸溶液を用いる。抽出液は酢酸緩衝液 (pH4.93) と酢酸溶液 (pH2.88) の 2 種類であり、酢酸緩衝液は 500ml の超純水に 99.9%酢酸 5.7ml および 1NNaOH64.3ml を加えたものを 1L にメスアップし作成した。酢酸溶液は 5.7ml の 99.9%酢酸を 1L に希釈し作成した。

上記で決定した抽出液と試料を液固比(ml/g)20 の割合で混合し、試料液とした。本実験では試料 2.5g、抽出液 50ml とした。この試料液を転倒回転型攪拌機 (model RKVSD ; Appropriate Technical Resource, Inc. 製) を用い、回転速度 30rpm において、23±2°C に保った恒温槽 (model KCL-2000 ; 東京理科器械株式会社製) の中で 18 時間抽出した。抽出後、試料液を孔径 0.7 μm のグラスファイバーフィルターを用いてろ過し、検液とした。この検液を還元気化水銀測定専用装置 (model RA-2 ; 日本インスツルメンツ社製) を用いて分析した。

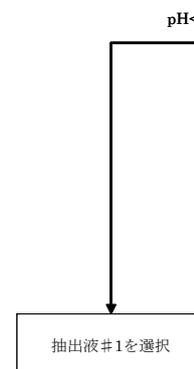


図2-1 TCLP法における抽出液選択のフローチャート

2.2.4.2 ヘッドスペース分析

生成物質からの水銀溶出性の評価は水系汚染ポテンシャルの評価であるといえる。これに対し、一定条件下における生成物質上部のヘッドスペースにおける水銀濃度を測定することで大気系汚染ポテンシャルの評価を行った。ヘッドスペース分析実験の装置の図を図 2-2 a),b)に示す。

まず、120ml の広口共栓瓶に試料 10 g を入れ、瓶の底面に一様に分布するようにならした後、ガス流通のための接続管（コック 1,2 付き）を取り付けたゴム栓で蓋をし、図 2-2 a) に示す水銀ガス発生容器をつくる。これをあらかじめ温度・湿度を定値で安定させておいた恒温恒湿槽（KCL-2000；東京理科器械株式会社製）に入れ、槽内に導入したコック 3 付き（図 2-2 b)）テフロンチューブとサンプル容器をつな

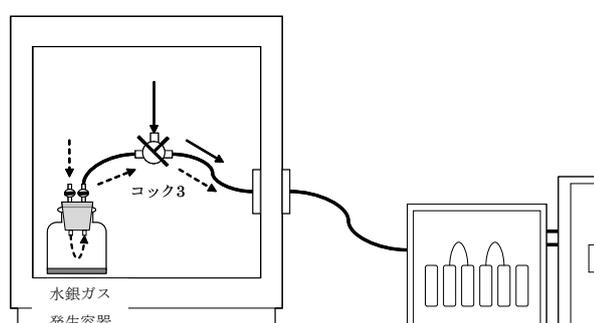


図2-2 a) 水銀ガス
発生容器

図2-2 b) ヘッドスペース分析の概観図
——▶ バックグラウンドガスの流れ
- - ▶ サンプルガス (ヘッドスペースガス) の流れ

いで約 1 時間待つ。このチューブは恒温恒湿槽外に設置した形態別水銀連続分析計（model MS-1A/DM-6B；日本インスツルメンツ社製）に繋がっている。チューブに取り付けたコック 3 は気体の経路を操作できるようにしており、まず恒温恒湿槽内の空気を直接吸引する経路にしてバックグラウンドを約 1 時間連続測定し、バックグラウンドが安定したのを確認してからサンプルのヘッドスペースを経由するようコック 3 を操作する。この時同時にサンプル容器のコック 1,2 を開放することでヘッドスペースを経由してガスが吸引される。この状態で約 3 時間連続分析を行い、ヘッドスペース中の水銀濃度を測定した。水銀の濃度が完全に一定になるには時間がかかるが、ある程度の変動は許容することとした。データは 1 分間ごとの平均値として連続採取し、これらのデータの分析は、水銀濃度が比較的安定している区間 1 時間あたりの平均値を結果とした。連続分析計はガス状水銀 (Hg^0) と二価の水銀 (Hg^{2+}) を別々に連続分析できるようになっており、どちらの形態も分析することとした（測定原理は 3.2.1.4 を参照のこと）。恒温恒湿槽は湿度 60% に維持し、温度は 10、20、30、40°C の 4 条件で分析することとした。

2.2.4.3 固化体の物性評価

固化体に対しては一軸圧縮試験、環告 13 号溶出試験およびヘッドスペース分析による物性評価を行った。溶出試験およびヘッドスペース分析の手法は上記に示す通りである。一軸圧縮試験は島津製作所製の圧縮試験機（UH-1000kNI）を用いて行った。サンプルは供試する前に、上面の凹凸を、平面研削砥石を用いて研磨して平らにし、試料台の中心に設置した。衝撃を与えないよう、加重を加える速度は $1.2 \pm 0.8 \text{ kN/sec}$ で载荷し、供試体が急激な変形を始めた後は速度の調整を行いながら加重を加え続け、供試体が破断するまでの最大荷重を記録し一軸圧縮強度とした。破断した供試体はハンマーで砕き、13 号溶

出試験およびヘッドスペース分析の試料とした。供試する際は、破碎した試料の大きさが 0.5mm 以上 5mm 以下となるようふるいで調整したものをサンプルとした。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 直行配列実験による主要因子の影響評価

反応時間、公転速度、モル比について、表 2-2 に示す 3×3 条件 ($3^3=27$ 条件) で硫化水銀およびセレン化水銀を合成し、遊星ミルで安定化する際の主要因子の影響評価を行った。図 2-3 に直交配列実験による硫化物の 46 号溶出量と公転速度、反応時間、モル比の関係を示した。1-a) は公転速度およびモル比、1-b) は反応時間およびモル比との関係である。モル比 1.0 に比べ、1.25 および 1.5 において溶出量が高くなる傾向があり、余剰硫黄の存在により溶出量が増加することがわかる。このことから、硫黄と水銀の配合比は化学量論比どおりが望ましい。モル比 1.0 において環境基準である $0.5 \mu\text{g/L}$ を初めて下回るのは 1-a) から公転速度 400rpm、1-b) から反応時間 20 分であることがわかる。この条件におけるミル容器内の温度上昇は約 15°C であり、ほぼ常温で合成できることが確認された。

表 2-2 セレン化水銀合成条件

	水準1	水準2	水準3
反応時間 (min)	10	20	30
モル比 (Se/Hg)	1.0	1.25	1.5
公転速度 (rpm)	300	400	500

同様に、図 2-4 にセレン化物の 46 号溶出量と公転速度、反応時間、モル比の関係を示した。セレン化物は硫化物とは逆にモル比が大きくなるほど溶出量が減少する傾向がみられた。また、セレン化物の溶出量は全体で $0.00611 \sim 6890 \mu\text{g/L}$ となり、硫化物 ($0.0277 \sim 16.9 \mu\text{g/L}$) と比べると、未反応の場合セレン

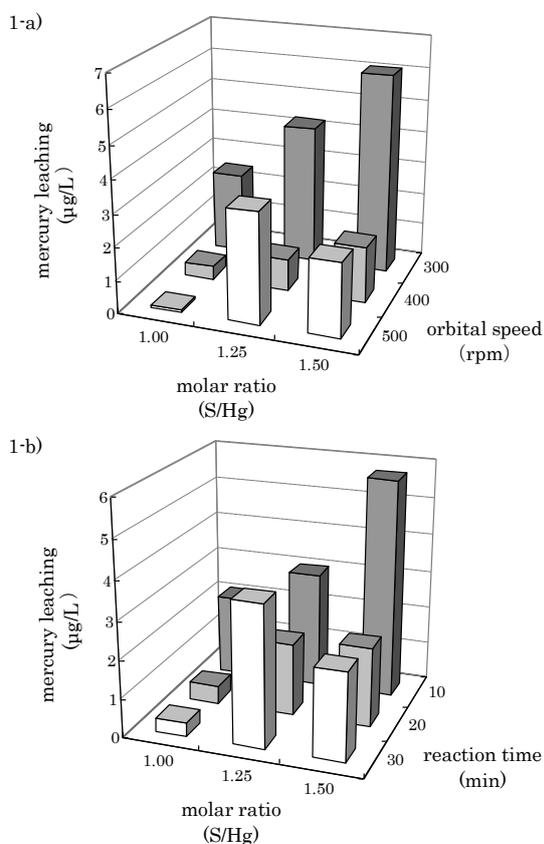


図 2-3 硫化物の溶出量と各因子の関係

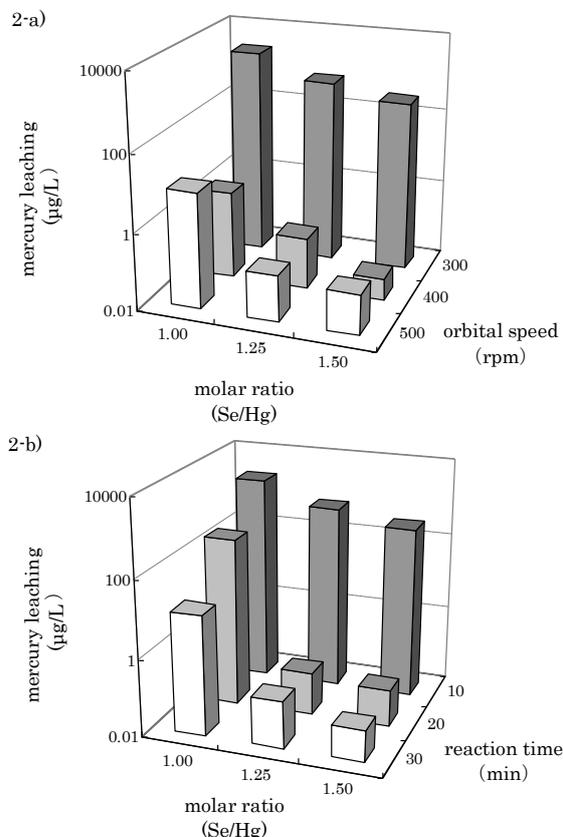


図 2-4 硫化物の溶出量と各因子の関係

化物の方が溶出量が極めて高いが、溶出量が十分に低下した後はセレン化物の方が溶出量が低い傾向にあった。2-a),b)から、環境基準を初めて達成できるのはモル比 1.25 および 1.5 において、公転速度 400rpm、反応時間 20 分である。この条件における温度上昇は約 16°C となり、硫化物と同様に、セレン化物についてもほぼ常温で合成できることが確認された。

以上の結果から、硫化物およびセレン化物ともに、ほぼ常温において環境基準を満たすまでに溶出量を低減できることがわかった。特に、既存技術では常温で合成することができなかったセレン化水銀を合成できたことは新たな知見である。また、硫化物は化学量論比どおりで十分に反応させることができるのに対し、セレン化物は余剰セレンを添加するほうが望ましいことがわかった。硫化物とセレン化物を比較した場合、セレンは単体で有害物質であることや、セレン化物が未反応の場合の溶出量が硫化物に比べ極めて高かったことを考慮すると、硫化物の方に利点が多いと考えられた。このことから、以下の最適値の探索では対象を硫化物に絞ることとした。

2.3.2 遊星ボールミルによる金属水銀の硫化に対するボール径の影響

2.3.2.1 概要

安定化の最適条件を求めるには反応時間、公転速度、モル比以外のパラメータについても検討を行う必要がある。ここでは、安定化物質を硫化水銀に絞り、エネルギーの評価に基づいてボール径が金属水銀の硫化に及ぼす影響を調べた。検討した条件を表 2-3 に示す。ボール径は 4.76、9.52、19.04mm の 3 種類である。ボール径の違いが安定化に及ぼす影響をみるためには、容器内部で発生するエネルギーを一定にし、条件を揃える必要がある。そのため、まずボールの充填率とエネルギーの関係を調べ、発生するエネルギーがどのボール径でも一定となるようにボール充填率を決定した。この際多数のボールが必要であったが、これまでの実験で用いたタングステンカーバイドボールは非常に高価であったため、本実験で用いるボールの材質はステンレススチールとした。また、モル比に関しては、直行配列実験の結果を踏まえ化学量論比どおり 1.0 に設定した。

表2-3 ボール径の影響評価実験 実験条件

2.3.2.2 ボール充填率とエネルギーの関係

図 2-5 にボール径 4.76mm、9.52mm、19.04mm それぞれのボールの充填量と、ボールのエネルギーの関係を示す。ここで横軸は、次式で表す。

$$N = \frac{n}{n_{\max}} \times 100 \quad (\text{式 2-2})$$

N : ボール充填率 (%)

n : ボール数 (個)

n_{\max} : 容器に入る最大ボール数 (個)

n_{\max} は容器内部でボールが動かない状態まで充填した場合のボール数であり、径 4.76mm では 2870 個、9.52mm では 341 個、19.04mm では 36 個であった。どのボール径においても充填率とエネルギーが 2 次関数で近似できる曲線となり、充填率 N が 50% 付近でボールのエネルギーが極大値をとることがわかる。これは、ボールの個数を増やしていくことでボールの衝突エネルギーと摩擦エネルギーが増加していくが、ボール数が多すぎると逆にボールの運動が妨げられてこれらのエネルギーが減少していくためである。測定結果を 2 次関数で近似し、最もボールのエネルギーが高くなる充填率 N を近似式から求めると、4.76mm で 47.4%、9.52mm で 50.6%、19.04mm で 55.7% となった (表 2-4)。このときのボール数はそれぞれ 1359 個、173 個、20 個、エネルギーは 79watt、73watt、62watt であった。ボール径が小さいほど内部で発生する最大エネルギーが小さい

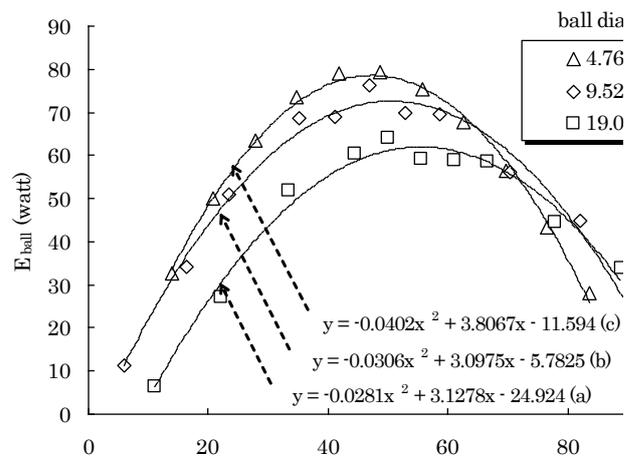


図2-5 ボール充填率とボールのエネルギーの関係

表2-4 最適充填率、充填数および発生エネルギー

ことがわかる。このときのボールのエネルギーをボール個数で除すことでボール 1 個あたりのエネルギーを求めると、4.76mm では 0.0581watt、9.52mm では 0.422watt、19.04mm では 3.10watt となり、ボール 1 個あたりのエネルギーはボール径が大きいほど高い。4.2.4.4 において、ボール径 10mm、48 個のタングステンカーバイドボールでは、400rpm において発生するボールのエネルギーは 31watt であったことから、ボール 1 個あたりのエネルギーは 0.646watt と計算される。9.52mm のステンレスボールに比べ、ボール 1 個あたりのエネルギーはタングステンカーバイドボールの方がやや高く、これは材質の違いでボール 1 個当たりの質量が違うためであると考えられる。ボール 1 個当たりの重量はタングステンカーバイドボールが 7.26g、ステンレススチールボールでは径 4.76mm で 0.448g、9.52mm で 3.58g、19.04mm で 28.6 g であった。また、容器が空の状態での装置の消費電力 (P_0) は 113watt であった。

2.3.2.3 反応による硫化物の変化の様子

上記の結果から、径の一番大きい 19.04mm のボールを充填した際発生するエネルギーが一番低いことがわかったため、19.04mm のボールを基準に条件を設定することとした。すなわち、19.04mm のボールの充填量は一番大きいエネルギーが発生する 20 個とし、このときのボールのエネルギー 62watt に条件をそろえることとした。4.76mm と 9.52mm のボール充填量は 62watt のエネルギーを発生する量を図 2-5 中の近似式(b),(c)から計算し、4.76mm は 779 個、9.52mm では 109 個とした。

この充填量を用い、表 2-3 に示した条件において、反応時間 5-90 分の各段階で生成物質の様子を観察したところ、硫化水銀の形成する過程が観察された。図 2-6 にボール径 9.52mm における反応時間 5 分、15

分、25分でのミル容器内部の様子を示した。反応時間5分では、容器底部の外周に沿ってペースト状の物質が固着しており、このペースト体の表面が黒色の粉体で覆われている様子が観察された。また、この黒色粉体の中に未反応の金属水銀が目視で観察できた。反応時間15分になると、黒色の粉体が観察されなくなり、大部分が銀白色のペースト体へと変化している様子が観察された。このペースト体は薬さじで削り取ることができる程度の柔らかい状態であり、銀スズアマルガムと似た性質であった。反応時間25分では再び容器内部が黒色の粉体で覆われており、5分、15分で観察されたペースト体は薬さじでは回収できないほど固化していたが、その一部が欠けている様子がみられた。この固化体にハンマーとのみを用いて強い衝撃を与えたところ亀裂が生じ、固化体の状態で容器内部から回収することができた。

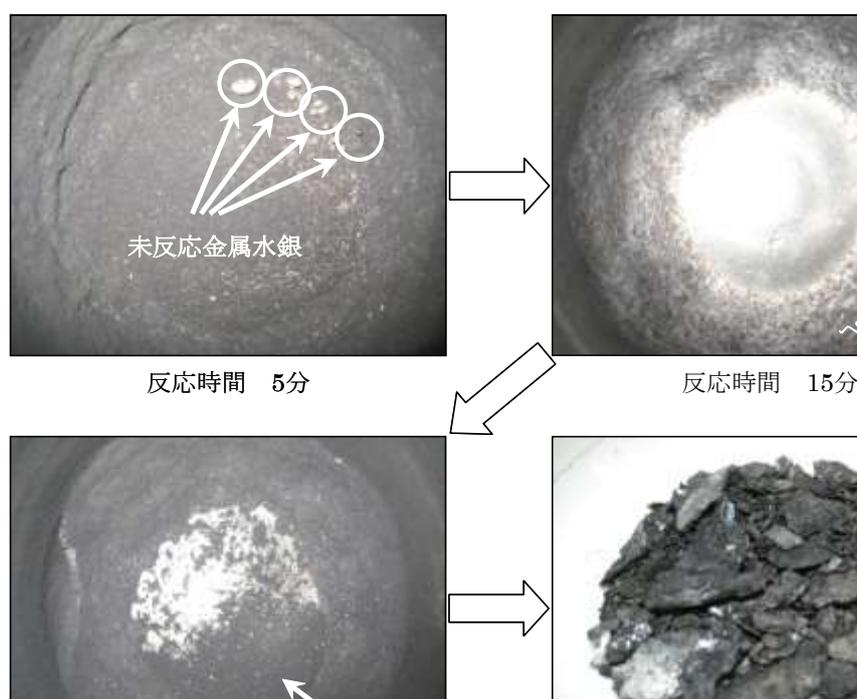


図2-6 ボール径9.52mmにおける生成物質の経時変化

2.3.2.4 回収率の時間変化

ペースト体および固化体の塊の生成量を定量化するため、次式に定義する回収率の時間変化を測定した。

$$\text{回収率}R(\%) = \frac{\text{容器攪拌後にミルから回収できた粉体の量}(g)}{\text{投入したHgの量}(g) + \text{投入したSの量}(g)} \times 100 \quad (\text{式 2-3})$$

図2-7に生成物質のミルからの回収率の時間変化をボール径ごとに示した。どのボール径でも攪拌時間の増加とともに粉体の回収率が上昇し、塊の量は減少していった。このことから、反応の初期段階では水銀と硫黄が混ざり合って固溶体のような塊を生成し、この塊がボールのエネルギーによって徐々に破壊され、硫化水銀の粉末を生成していると考えられる。すなわち、この塊は硫化水銀を乾式生成する際の中間体物質であるといえる（以下、中間体と称する）。

径 9.52mm では 60 分後、19.04mm では 20 分後にほぼ全量が粉体として回収できたが、ボール径 4.76mm では反応開始後 90 分でも粉体として回収できた量はごくわずかであり、90 分後に残存していた中間体は、ハンマーとのみを用いても回収が困難なほどに硬化していた。容器内部で発生するエネルギーをそろえたにも関わらずこのような違いが現れた要因として、ボール径の違いによって衝突エネルギーが異なることが考えられる。齋藤²²⁾によると、ボール径により衝突エネルギーの分布が異なり、ボール径が小さくなるとその運動エネルギー分布は低エネルギー側に以降する。また、粉砕速度定数 K_P と衝突エネルギー E_N の間には次式のような比例関係があり、衝突エネルギーが高いほど粉砕速度が大きくなる²³⁾。

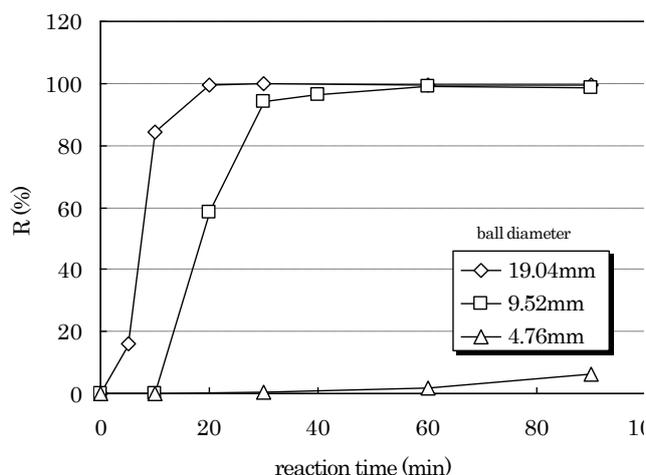


図2-7 生成粉体回収率の時間変化

$$K_P = kE_N \quad (\text{式 2-4})$$

ここで k は被粉砕物の物性または初期粒子径に依存する定数である。これらのことから、ボールの材質が同じならばボール径が大きいほど粉砕が早く進むことがわかる。本実験では反応の初期段階でペースト状の中間体が生成し、徐々に硬化する傾向がみられた。ボール径が大きいほど、この硬化した中間体を粉砕するためのエネルギーが大きいため、回収率の時間変化に差が現れたと考えられる。このことから、ミリングにより金属水銀の硫化を行う場合にはボール径は大きい方が望ましいといえる。

2.3.2.5 表面観察

4.76mm のボールで 90 分間反応後、容器底部に固着した中間体を破壊して回収したサンプルを SEM で観察した画像を図 2-8a)に、EDS を用いて表面の元素分布をデジタルマッピングした画像を図 2-8 b),c)に示した。この図から、中間体の表面は水銀と硫黄が一樣に分布していることがわかる。図 2-9 a)はボール径 19.04mm で 50 分間反応させたサンプルをデジタルマイクロスコップで観察したものである。ここでも同じく硫化物の粉体の中に中間体が粉砕された欠片が観察された。これは金属光沢があるため目視でも確認できる。図 2-9 b)は径 19.04mm のボールで 20 分間反応させた後、径 9.52mm のボ

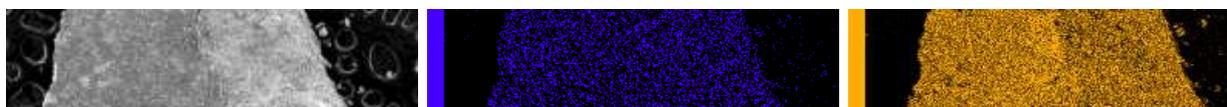


図2-8 硫化物反応中間体のSEM画像とEDS分析によるデジタルマッピング



図2-9 ボール径の違いによる硫化物の均一性の違い (デジタルマイクロスコープ画像)

ールに換えて 30 分粉碎したものであり、図 2-9 c)は 19.04mm で 20 分間反応後、径 4.76mm に換えて 30 分粉碎したものである。

a),b),c)ともに与えられたエネルギーは等しいが、ボール径が小さいほど生成物質が均一になっている様子がわかる。ボール径が小さいほど微粉碎が可能になることが知られており²⁴⁾、本実験でも同様の傾向がみられた。ボール径が大きいと、衝突エネルギーの増加により中間体の粉碎が早くなるが、その分ボールの表面積が小さく、反応で生成した硫化物との接触面積が小さくなるため、生成物質の均一性に欠けることがわかる。

2.3.2.6 46 号溶出量の時間変化

図 2-10 に生成した硫化物の 46 号溶出量の時間変化をボール径ごとに示した。中間体が残っている時点では、薬さじもしくはハンマーとのみで中間体を破壊して回収したのち、有姿のまま溶出試験に供し、粉体部分と中間体部分で溶出量の高い方をデータとして図中に示している。ミルの底部に固着していた中間体は溶出量が高く、図 2-7 と比較すると、中間体の粉碎が進むにつれて溶出量が低くなる傾向があることがわかる。径 4.76mm では 90 分まで溶出量が高いままであり、特に 90 分では非常に溶出量の高いサンプルがあった。径 19.04mm と 9.52mm においても、回収率の時間変化と対応がみられ、それぞれ全量が粉体として回収できる 20・30 分および 40・60 分にかけて溶出量が環境基準以下まで低下している。以上の結果から、硫化水銀の安定化は中間体が粉碎されることで完了し、ボール径は大きい方が安定化が早く進行することがわかる。径 19.04mm のボールを用いた場合、環境基準である 0.5 $\mu\text{g/L}$ を初めて達成できるのは反応時間 30 分である。

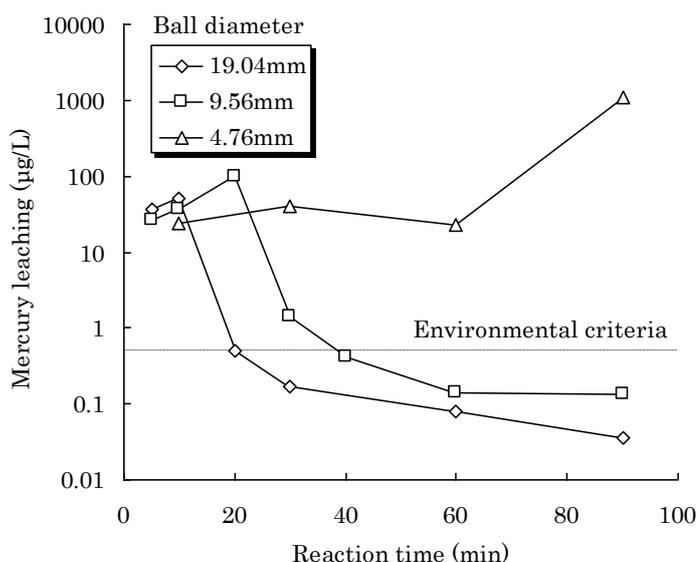


図2-10 ボール径の違いによる溶出量の時間変化

2.3.2.7 温度変化

図 2-11 にボール径の違いによるミル容器内の温度変化を示す。反応の初期段階では硫化水銀の生成熱により温度が急激に上昇するが、反応が終了することで

徐々に温度上昇がゆるやかになる様子がみられる。径 9.52mm では 2 段階の温度変化があり、中間体の粉砕が終わる 30 分付近から温度上昇に変化が見られる。また、径 4.76mm では生成物質の大部分が中間体のままであり、硫化水銀が生成していないために他のボール径に比べて温度上昇が小さいことがわかる。

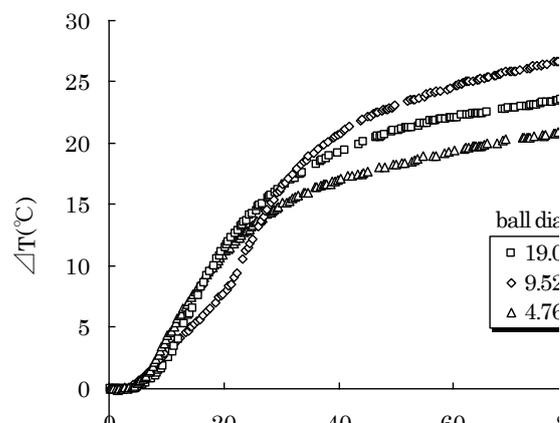


図2-11 反応時間に伴う容器内の温度変化

2.3.2.8 XRD 回折パターンの変化

本実験では、ボール数の最適化を行い直交配列実験よりも高いエネルギーで検討をおこなった。そのため、反応時間に伴う硫化物の赤色化（メタシナバーからシナバーへの変化）が目視により顕著にみられたため、ボール径 19.04mm における生成物の XRD 分析を行った。時間変化に伴う XRD 回折パターンの変

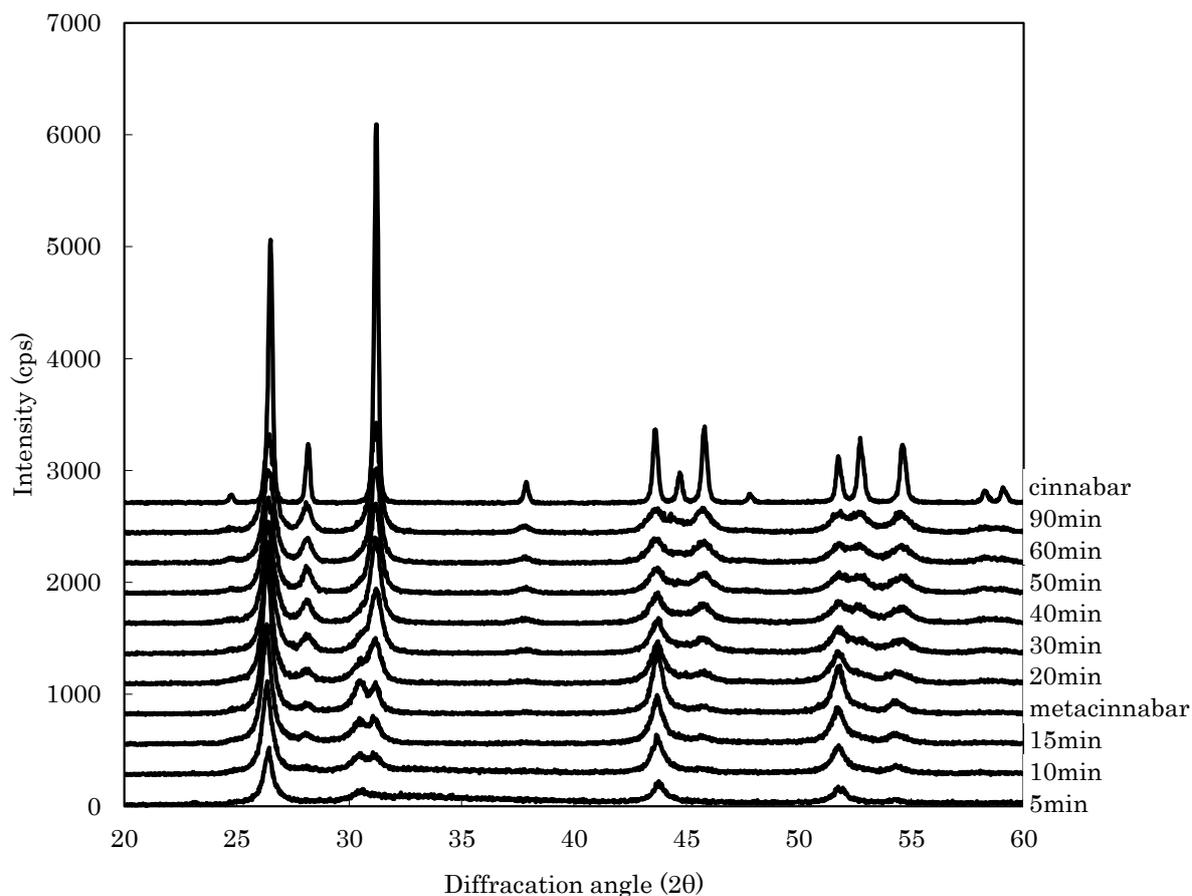


図2-12 反応時間に伴う硫化物のXRD回折パターンの変化

化を図 2-12 に示す。図中には黒色硫化水銀と赤色硫化水銀の回折パターンをともに示している。反応の初期段階（反応時間 5 分）で生成するペースト状の中間体はピーク強度が弱く、回折角 $2\theta=32-35^\circ$ におけるブロードなピークが観察され、非晶質な相が形成されていることが確認できる。反応時間に伴って回折パターンが連続的に変化していく様子がみられ、特に、回折角 $30-32^\circ$ 付近に現れるピークを観察するとその様子がはっきりと読み取れる。試薬の黒色硫化水銀と比べると、ピーク強度に違いはあるものの、反応時間 15 分から 20 分にかけて同様の回折パターンになることがわかる。ボール径 19.04mm では、図 2-7 において反応時間 20 分で回収率がほぼ 100%に達することや、図 2-10 において 20 分で溶出量が急激に低下することと照らし合わせると、反応時間 20 分程度でメタシナバーが形成されているといえる。その後、反応時間とともに、シナバーに特有な $2\theta=31.22$ におけるピーク強度が強くなりメタシナバーからシナバーへ変化していく様子がわかる。

2.3.2.9 XAFS スペクトルの変化

XRD 分析に用いたものと同じく、19.04mm 径のボールで反応させて得られたサンプルを XAFS 測定した。変化がわかりやすいよう、得られたサンプルの X 線吸収スペクトルを微分して比較したものが図 2-13 である。中間体の残存する反応の初期段階（5-15min）では試料の微分 XANES の形状は金属水銀のスペクトル形状に類似しているが、中間体が全て粉体状になり、溶出量も環境基準レベルまで低下する 20min から、エネルギー 12300eV 付近に変極点が表れ黒色硫化水銀の微分スペクトルに近づくことがわかる。また、温度変化と溶出量の実験結果から反応終点と予想された 30 分から 12288eV あたりにもう一つの山が現れだし、徐々にシナバーのスペクトルに近づいていく変化が観察できる。これは図 2-12 の XRD 回折パターンの変化から読み取れる傾向と類似している。また、図 2-14 にシナバーおよびメタシナバーの標準スペクトル（試薬のスペクトル）の重ね合わせ（パターンフィッティング）を行うことで、それぞれの含有割合（mol%）を調べた結果を示す。中間体の存在する 5~15 分は R 値が大きく、フィッティングのスペクトルも一致していなかったため、図中には示しておらず、中間体は標準スペクトルの重ね合わせでは表現できないと考えられた。20 分以降は反応時間とともにシナバーの割合が増加していることが確認でき、反応時間 90 分では約 80mol%がシナバーであった。

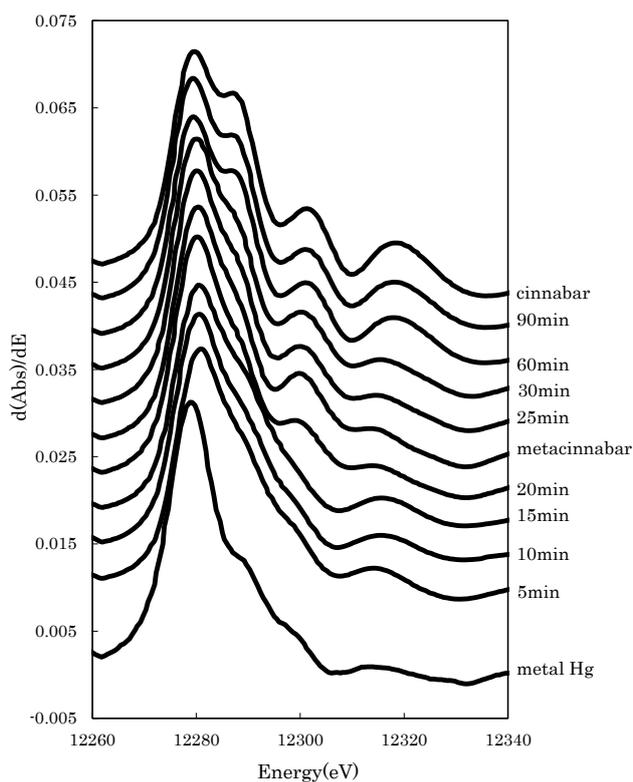


図2-13 硫化物の微分XANESスペクトルの時間変化

2.3.2.10 粒度分布

ボール径 19.04mm で反応させた硫化物に対し、粒度分布測定を行うことで、その時間変化をみた。測定サンプルの反応時間は 10,30,60,90 分の 4 サンプルである。また、比較のために試薬のシナバーおよびメタシナバーの測定も行った。

図 2-15 に試薬のシナバーおよびメタシナバーの相対粒子量の分布を示した。シナバーのメディアン径は 4.90 μm (平均粒子径: 4.82 μm)、メタシナバーは 1.47 μm (平均粒子径: 1.45 μm) となった。Oji²⁵⁾の測定結果ではシナバーのメディアン径は 4.95 μm 、メタシナバーは 3.85 μm となっており、シナバーの粒径はほぼ同等の結果となった。

図 2-16 に硫化物の相対粒子量分布の時間変化を示す。反応時間が進むにつれて粒度が細くなっていく様子がわかる。1 バッチ 60g-Hg では約 30 分で生成物質からの水銀溶出量が環境基準を満たすまで低下していることを確認しており (図 2-10)、粒度分布の結果においても、30 分で試薬のメタシナバーと同等の粒度分布になっていることが確認できる。また、反応時間 30 分以上になると試薬より粒子が細くなり、粒度分布も非常に分散が大きいデータとなった。特に、試薬のメタシナバーおよび遊星ミルによる反応時間 30 分以上の生成物質は、粒径 1 μm 以下の粒子が存在していることが確認された。環告 13 号溶出試験 (埋立基準) のフィルターの目の大きさは 1 μm であり、容易にフィルターを通過することがわかる。遊星ミルではより微細な粒子が生成してしまうため、生成物質をそのままの状態では埋立処分することは困難であり、何らかの手法で固化する必要があると考えられる。

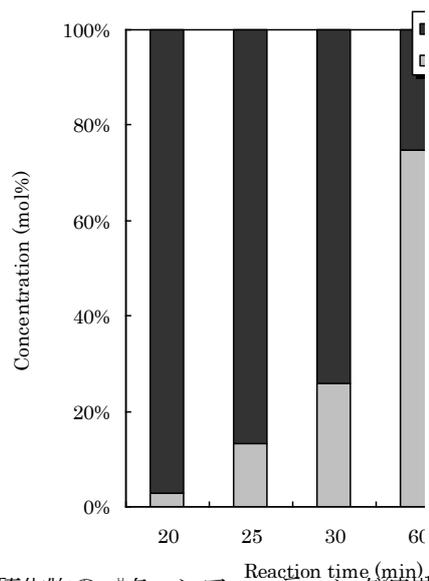


図2-14 硫化物のパターンフィッティング結果

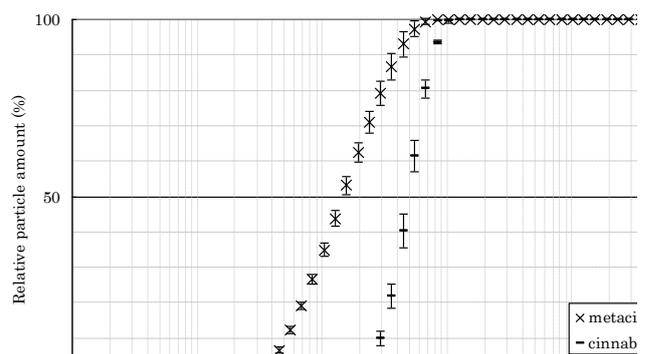


図2-15 硫化水銀試薬の相対粒子量分布

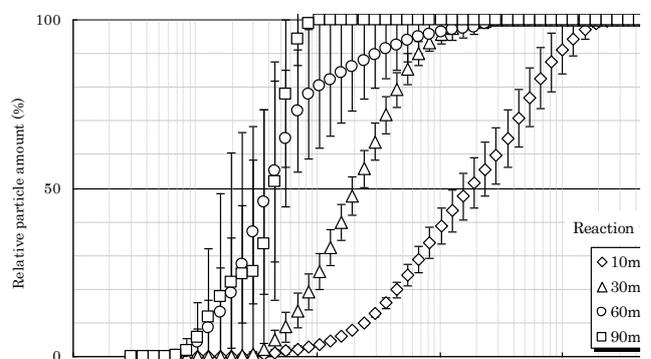


図2-16 反応時間の経過に伴う硫化物の相対粒子量分布の変化

2.3.3 遊星ボールミルによる金属水銀の安定化におけるバッチ処理量の検討

2.3.3.1 反応時間の設定

ボール径の影響評価により求められた最適ボール径、ボール数において、1 バッチ処理量をどの程度まで増やすことが可能なのか検討を行った。検討条件を表2-5に示した。検討を行った1バッチ処理量は60、90、120、150、180、240、300g-Hgである。ボール径の影響評価実験から、1バッチ60gの水銀を処理するために必要な反応時間は20-30分と求められた。安全をとって所要時間を30分とすると、水銀1gを処理するために必要な時間は0.5分となる。この値に1バッチ処理量を掛け合わせることで反応時間を求め、各1バッチ処理量に対し、反応時間を30、45、60、75、90、120、150分とした。

表2-5 1バッチ処理量検討実験 実験条件

2.3.3.2 回収率

図2-17に1バッチ処理水銀量と、式2-3に定義した生成物質の回収率Rの関係を示す。水銀量が60-120gではほぼ全量が粉体の生成物質として回収されたが、150g、180g、240gでは図2-18のようにミル容器のふたと壁面の溝に中間体が生成していたため、回収率が減少している。1バッチ300gでは蓋上部への固着とともに、容器底部周辺にも中間体が生成し固着していた。このことから、1バッチの処理水銀量が多すぎると中間体のまま蓄積してしまうことが確認された。

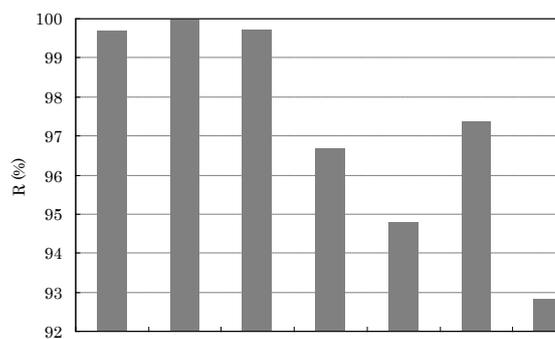


図2-17 1バッチ処理量と回収率

2.3.3.3 46号溶出試験

生成物質の46号溶出試験の結果を図2-19に示す。反応終了後も中間体が残存している場合は、粉体と中間体両方の結果を示している。中間体が残存し出す1バッチ150gから急激に溶出量が増大しており、粉体として回収されている部分も安定化が不十分であることがわかり、回収率、温度上昇の結果との対応がみられた。以上の結果から、250ml容器を用いた場合の1バッチ処理量の限界を120gと決定した。



図2-18 容器上部周辺に固着した中間体 (1バッチ180g)

2.3.4 ヘッドスペース分析

46号溶出試験による安定性の評価を中心に安定化の最適条件の探索をこれまでに行った結果、ボール径19.04mm、ボール数20個、公転速度400rpm、モル比1.0が暫定的な最適値と求められた。この条件で、反応時間40、60、90分で安定化したサンプルに対し、ヘッドスペース分析を行った結果を図2-20

に示した。図中には試薬のシナバーおよびメ
タシナバーのヘッドスペース分析結果も併せ
て示している。反応時間を60分に増やすと、
40分に比べ気相中水銀濃度は低くなってお
り、40分では反応が不十分であると考えられ
た。また、1バッチ処理量の検討実験では反
応時間60分のサンプルの溶出量は0.13 $\mu\text{g/L}$
と低かったにもかかわらず、反応時間60、90
分でも試薬に比べると気相中水銀濃度が高か
った。

小口ら²⁶⁾は熱力学平衡計算プログラム
Factsageを用い、硫化水銀のヘッドスペース
中水銀濃度をシミュレーションし、純粋な硫
化水銀のみの場合と、余剰硫黄が存在する場

合とで気相中水銀濃度が5桁異なる結果を示している。このことから、余剰硫黄の存在は硫化水銀からの水銀放出を大きく抑制すると考えられた。そのため、ボール径19.04mm、ボール数20個、公転速度400rpm、反応時間60分において、余剰硫黄をわずかに多くしたモル比1.05、1.1の2条件について再度ヘッドスペース分析を行った。図2-21に結果を示す。余剰硫黄をわずかに増やすことでヘッドスペース中の水銀濃度が試薬レベルまで低下しており、40 $^{\circ}\text{C}$ においてゼロ価の水銀濃度はモル比1.0の100分の1まで低減されていることがわかる。また、その効果はモル比1.05で十分に達成されている。この結果から、生成物からの水銀揮発性の観点ではわずかな余剰硫黄の存在が望ましいといえる。金属水銀と硫黄の気相合成による安定化技術では、同様に硫黄の投入量を化学量論比よりもいくらか多くするとされており²⁷⁾、Bethlehem Apparatusの特許技術²⁸⁾では水銀に対する硫黄の重量比を0.168-0.176にするとしている。この値はモル比(S/Hg)に換算すると1.05-1.10となる。この理由は本実験の結果から、生成物からの水銀の放出を抑制するための措置であると推定される。以上のことから、硫黄配合量は化学量論比より少し多いモル比1.05を最適値とした。

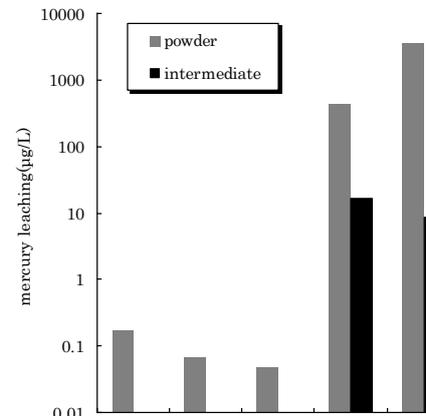


図2-19 1バッチ処理量と生成物の46号溶出量

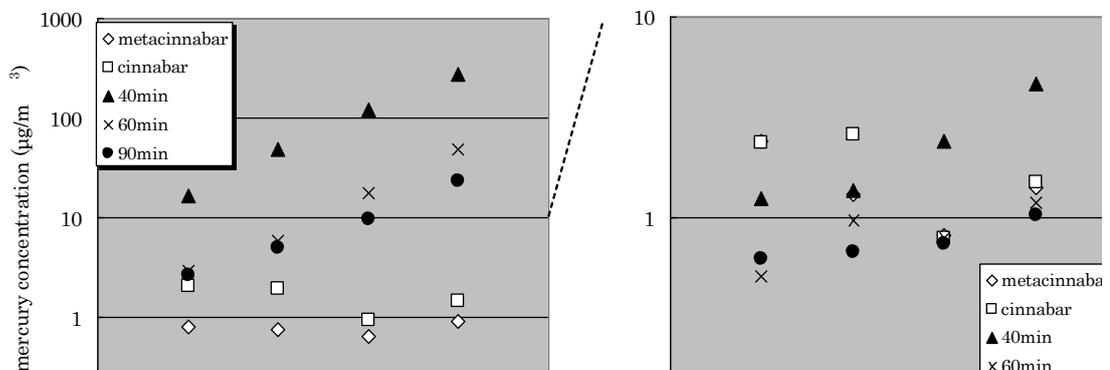


図2-20 ヘッドスペース分析結果(反応時間の違い)

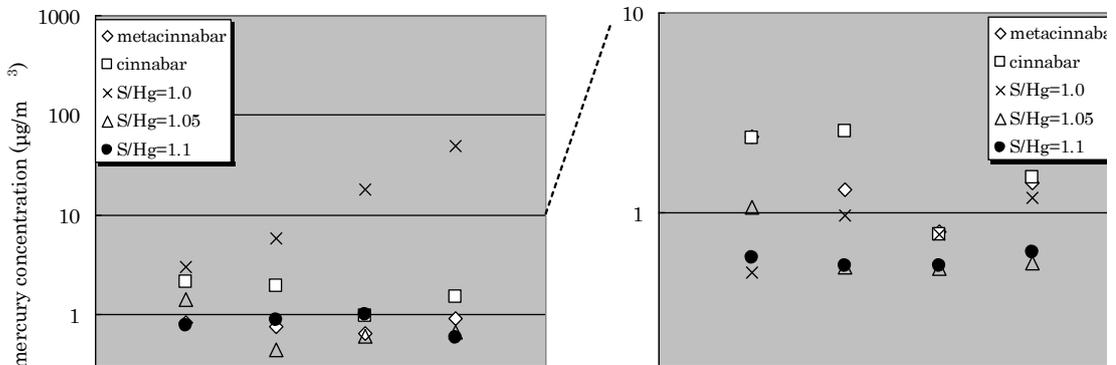


図2-21 ヘッドスペース分析結果(モル比の違い)

2.3.5 遊星ボールミルによる金属水銀の安定化における最適値と物性

これまでの実験結果から、遊星ミルによる金属水銀の硫化に関する各条件の最適値が表 2-6 のように求められた。この条件における生成硫化物を 3 サンプル作成し、46 号溶出試験、13 号溶出試験、TCLP 溶出試験を行った結果も表中に示している。46 号溶出量は $0.0586\mu\text{g/L}$ 、13 号溶出量は $158\mu\text{g/L}$ 、TCLP 溶出量は酢酸緩衝液を用い $0.263\mu\text{g/L}$ となった。揮発水銀抑制のために硫黄をわずかに余剰にし、モル比の最適値を 1.05 としたが、46 号は環境基準 $0.5\mu\text{g/L}$ を十分満たしていた。余剰硫黄は溶出量を高める可能性が示唆されたが、モル比 1.05 程度のわずかな量であれば溶出量に影響がなく、かつ揮発水銀を抑制することもできることがわかった。一方、13 号は基準値 $5.0\mu\text{g/L}$ を大きく上回る結果となった。本実験では 46 号および 13 号試験の違いは抽出液の遠心分離の有無およびろ過に用いるフィルター径の違いであり、46 号と 13 号試験で大きな差があった原因は、抽出液のろ過の際に微細な粒子がフィルターを通過して検液中に混入したためであると考えられる。粒度分布の測定結果から、13 号試験で用いられるフィルター径よりも小さな粒子が生成していることが確認されており、生成物の溶出性自体は安定であると考えられる。また、他の安定化手法として気相合成法では生成物の TCLP 溶出量は $14.3\mu\text{g/L}$ 、SPSS 法では $>1\mu\text{g/L}$ と報告されており²⁷⁾、遊星ミルによる安定化はこれらの技術と同等かそれ以上の安定性を有していると考えられた。また、Lopez ら⁶⁷⁾による遊星ミルの安定化の検討では、1 バッチ 25g の水銀を処理するために必要な反応時間を約 60 分としているが、本研究で各種条件の検討、最適化を行うことで 1 バッチ 120g の水銀を反応時間 60 分で処理することができ、その TCLP 溶出量も Lopez らの報告値 $2\mu\text{g/L}$ より下回る結果となった。

表 2-6 実験によって求められた最適条件、固定条件および生成物の物性

最適条件	ボール径	19.04mm
	ボール数	20個
	1バッチ処理水銀量(M_{Hg})	120g
	モル比 (S/Hg)	1.05
固定条件	反応時間(T)	60min
	雰囲気	空気
	容器容量	250ml
	容器材質	ステンレススチール
	ボール材質	ステンレススチール
	自転/公転比	1.8
	ボールのエネルギー(E_{ball})	62watt
	装置の稼働エネルギー(E_0)	113watt
生成物の物性	46号溶出量	$0.0586\mu\text{g/L}$
	TCLP溶出量	$0.263\mu\text{g/L}$
	ヘッドスペース中水銀濃度 (at 20°C)	$0.970\mu\text{g/m}^3$

2.3.6 コンクリート固化およびセメント固化

遊星ミルによる乾式生成で得られる硫化物は粉体であり、粉じんの発生のおそれもあることから、取扱いが困難であると考えられる。特に、粒度分布測定の結果では生成物は数マイクロンレベルの微粒子となっていることが確認されている。このことから、本実験では安定化により得られた硫化物を水硬性セメントを用いて固化することを検討し、この固化物の安定性を評価した。

2.3.6.1 予備的検討

セメントは水と混合することで強いアルカリ性を示す。一方、硫化水銀はアルカリ性で溶出性が高まる傾向がある。そのため、セメントと硫化物の配合量を変えることで溶出量がどのように変わるのかを調べるため、予備的な実験を試みた。ポリ瓶にセメント、硫化物、水を表 2-7 に示す配合で入れ、約 1 分間混練りした。セメント/水比は一般的に用いられる 2.0 で一定とした²⁹⁾。混練後 1 時間放置し、ポリ瓶内部で固化した混合物をそのままの状態です出試験に供した。硫化水銀の配合割合は 20、40、60、80wt% の 4 条件とし、溶出後の水銀濃度を測定するとともに溶出液の pH を測定した。

図 2-22 に混練後の混合物の様子を示した。硫化水銀配合率が多いほど混合物の流動性が無くなり、80% ではほぼ粉体のままであった。これらの溶出試験結果を図 2-23 に示す。図中にはセメントを配合しない状態での硫化物を配合率 100% としてその溶出量と溶出液 pH を示している。46 号溶出量は硫化物の配合が多くなるほど小さくなり、セメントの量が多くなるほど溶出量が増加する傾向がみられる。一方 13 号溶出量は硫化物 100% の場合に比べ 10 分の 1 程度の値となった。これは、硫化物が固化されることで、溶出液中の微細粒子がフィルターを通過して検液中に混入するのを抑制したためであると考えられた。また、セメントが混合されると溶出液の pH は上昇し、配合率によらず pH=14 となった。硫化物とセメントの混合具合、13 号溶出量の結果から、硫化水銀の配合量は 40% とすることとした。

表2-7 予備実験における各物質の配合量

	硫化物配合率(%)			
	20	40	60	80
硫化物量(g)	1.00	2.00	3.00	4.00
セメント量(g)	2.67	2.00	1.33	0.670
水の量(g)	1.33	1.00	0.670	0.330

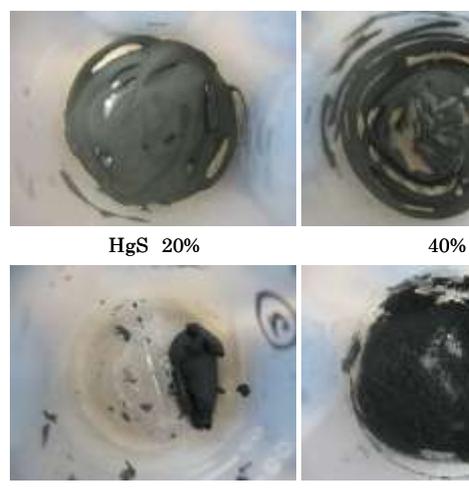


図2-22 硫化物とセメントの混練物の様子

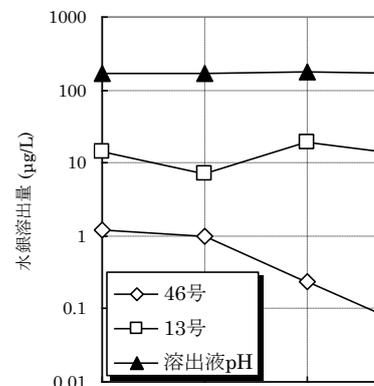


図2-23 セメントに対する硫化物配合率の違いによる溶出量の変化

2.3.6.2 セメント固化およびコンクリート固化

予備的検討の結果から、セメント固化体の硫化物配合量は40%とした。また、コンクリート固化体の硫化物配合量は1%、5%、10%の3条件に設定した。混和する際のセメントの量はコンクリート固化体およびセメント固化体どちらも250gとした。これら配合量の条件を表2-8にまとめた。セメント固化体およびコンクリート固化体それぞれ同一条件で3本作成した。1週間の水中養生後の生成物の様子を図2-24に示す。

表2-8 固化体作成の配合量



図2-24 セメント固化体とコンクリート固化体

表2-9 固化体の物性評価結果

2.3.6.3 物性評価

1 週間の養生後、得られた固化体の寸法計測、重量測定、一軸圧縮強度試験、溶出試験を行い、その結果を表 2-9 にまとめた。

1) 圧縮強度

表 2-10 に一軸圧縮強度データの平均値および標準偏差を示した。コンクリート固化体はセメント固化体に比べて強度が 2 倍以上あることがわかる。中でも硫化水銀配合比が 5% のものが一番強度が高かった。金属等を含有する産業廃棄物のコンクリート固型化に関する基準を定めた環境庁告示第 5 号では、コンクリート固化体の一軸圧縮強度を 0.98MPa 以上に定めており³⁰⁾、この値に比べると本実験での固化体の強度は十分満たしており、セメント固化体でも基準の 10 倍程度の強度を有していた。コンクリート固化はセメント固化に比べ廃棄物量が增量することから、セメント固化体でも強度を満たしているならばセメント固化の方が望ましい。

表2-10 一軸圧縮強度試験の結果

固化体の種類	硫化物含有率 (wt%)	圧縮強度 (MPa)
--------	--------------	------------

表2-11 46号溶出試験の結果

2) 溶出試験

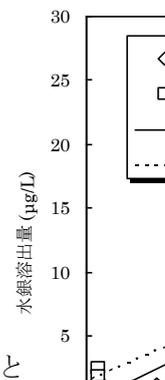
表 2-11 に 46 号溶出試験、表 2-12 に 13 号溶出試験のデータを示した。また、全てのサンプルにおいて、溶出後の最終 pH は 14 を越えていた。46 号、13 号どちらもセメント固化物に比べるとコンクリート固化物は溶出量が高いことがわかる。図 2-25 にセメント/硫化物比に対する 46 号と 13 号溶出量の関係を示した。予備実験の結果と合わせると、配合する硫化物に対するセメント量が多いほど 46 号溶出量が高い傾向にあることがわかる。また、セメント固化体の溶出量は環境基準 0.5µg/L をわずかに超える程度であり、13 号溶出量は基準 5µg/L を満たしていた。

表2-12 13号溶出試験の結果

3) ヘッドスペース分析

セメント固化体のヘッドスペース分析を行った結果を図 2-26 に示す。図中には配合した硫化物のみでのヘッドスペース分析結果と比較している。セメント固化体に配合した硫化物はモル比

図2-25 セメント/HgS混合比と溶出量の相関



1.05 であり、もともとヘッドスペース中水銀がほぼ検出されなかったサンプルであるが、セメントと配合することによりその濃度が最大で約 50 倍 (40°C) にまで上昇していた。

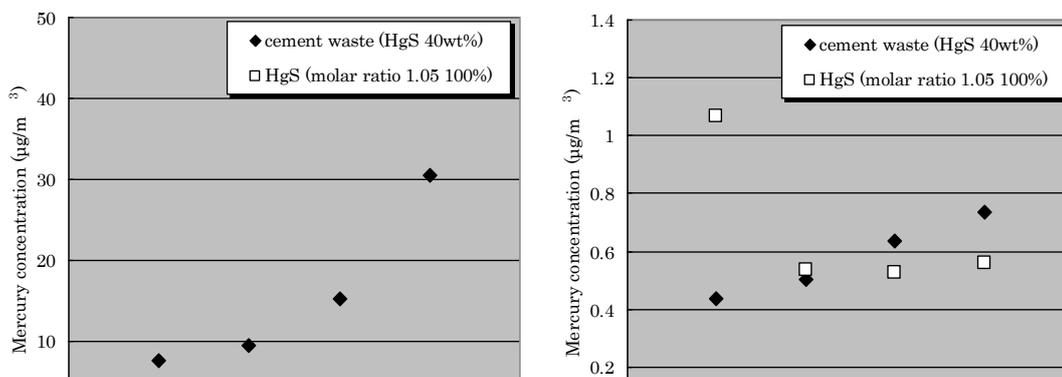


図2-26 セメント固化体のヘッドスペース分析結果

2.3.6.4 セメント固化およびコンクリート固化のまとめ

以上の実験結果から、一軸圧縮強度についてはセメント固化体でも基準を満たしており、十分な強度を有していることがわかった。溶出量の結果から、硫化物に対するセメント量が多いほど溶出量が高い傾向がみられ、硫化物配合率 40%のサンプルは 13 号溶出基準を満たしていた。これらの結果から、コンクリート固化体よりもセメント固化体が望ましいと考えられたが、ヘッドスペース分析の結果、セメントと混合することにより気相中水銀濃度が上昇する結果となった。

2.4 スケールアップを想定した処理能力とランニングコストの試算

遊星ミルを用いた金属水銀の硫化における各種条件の最適値と固定条件を表 2-13 にまとめた。この実験結果を踏まえ、スケールアップによる実用化を想定した各種条件の試算を試みた。まず金属水銀 1g を安定化するために必要なエネルギー E_{st} は次式のように求められる。

表2-13 金属水銀の硫化における最適条件および固定条件

$$E_{st} = \frac{\{E_{ball} (kJ / hour) \times T (min) / 60\}}{M_{hg} (g - Hg)} \quad (式 2-5)$$

$$\cong 1.86 (kJ / g - Hg)$$

ここで、栗本鉄工所により販売されている遊星ミルのスケールアップ機を用いて硫化水銀の安定化を行う場合を想定する。このスケールアップ機の仕様を表 2-14¹²⁾に示す。BX764s のポット容量は、自身がこれまで用いてきた容器容量 250ml の 100 倍にあたり、さらにポット数は 4 倍に

なることから1バッチ処理量は

表2-14 大型遊星ミルの仕様¹²⁾

$$M_{\text{hg}} (\text{g-Hg}) \times 100 \times 4 = 48,000(\text{g-hg}) \quad (\text{式 2-6})$$

と計算される。この量の水銀を硫化するために必要なエネルギーは、

$$1.86 (\text{kJ/g-Hg}) \times 48000 = 89,200(\text{kJ}) \quad (\text{式 2-7})$$

となる。一方、BX764s機のエネルギー密度 (E_{ball}/V) (V : 容器容量) は0.98kW/Lと報告されており¹²⁾、容器容量 $V=25 \times 4$ Lであることから、BX764sの E_{ball} は352,800kJ/hourと計算される。以上より、次式によってスケールアップした場合の安定化に必要な反応時間が計算される。

$$89,200(\text{kJ})/352,800(\text{kJ/hour}) \times 60 = 15.2(\text{min}) \quad (\text{式 2-8})$$

すなわち、1バッチ48kgの金属水銀を約15分で処理できる計算になる。金属水銀および硫黄の秤量、余剰硫黄の添加・攪拌、生成物質およびボールの回収などを含め、1バッチに係る所要時間を1時間とすると、1日の装置の稼働時間を8時間とした場合、水銀処理能力は約384kg/dayとなる。年間稼働日数を200日とした場合、年間の金属水銀処理能力は1台あたり76.8トンと計算される。BX764s1台を導入した場合、年間の余剰水銀発生量を70トンと見積もると十分に処理可能である。

一方、本研究で用いたラボスケールの遊星ミル装置は、ミル容器の設置数が1個であり、この容器が公転するために反対側に重りがついてバランスをとるようになっている。この重りの代わりに容器を設置した場合、1バッチの処理量を2倍(240g)にすることができる。このときのトータルの消費エネルギーは次式のように計算できる。

$$\{(E_0 + E_{\text{ball}} \times 2) \times T/60\} / 1,000 = 0.237(\text{kWh}) \quad (\text{式 2-9})$$

ここで、1kWhあたりの電力料金として12.29円/kWhの値³¹⁾を用い、1gの水銀を安定化するために必要なエネルギーコストは次式のように計算される。

$$0.237(\text{kWh}) \times 12.29 (\text{円/kWh}) / 240(\text{g-Hg}) = 0.0121 (\text{円/g-Hg}) \quad (\text{式 2-10})$$

この値から、水銀1トン进行处理するあたり12,136円の電力量が必要であることになる。さらに、モル比を1.05とした場合、水銀1トン安定化するのに必要な硫黄の量は約168kgとなる。硫黄の市場価格として、ここ10年間の硫黄の輸出価格の平均値³²⁾、6,600円/t-Sを用いると、168kgの硫黄の価格は1,108円となる。電力料金と硫黄価格をあわせ、金属水銀1トン安定化するために係るランニングコストは約13,250円/t-Hgと計算される。

2.5 まとめ

本研究により得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 遊星型ボールミルにより、土壤環境基準を満たす硫化物、セレン化物を常温合成することができた。特に、セレン化水銀は既存の技術では常温で合成できないとされていたが、遊星ミルにより常温でも合成できることが明らかとなった。
- (2) 硫化物は余剰硫黄が存在することで溶出量が増加する傾向がみられた。セレン化物は硫化物とは対称的に、余剰セレンによって溶出量が減少する傾向がみられた。また未反応物の溶出量は硫化物に比べると非常に高いが、安定化後は硫化物よりも溶出量が低い傾向があった。
- (3) 遊星ミルを用いた硫化により、硫黄と水銀の反応中間体が観察された。この中間体は、溶出量が高く、反応初期においてペースト状であったが、反応時間と共に硬化する傾向がみられた。特に、ボール径が大きいほど中間体の粉碎が速く、反応がより早く進むことが明らかとなった。
- (4) ヘッドスペース分析の結果、化学量論比で反応させた硫化物は水銀の揮発性が高いことが示され、少量の余剰硫黄を添加することで揮発水銀が抑制されることが明らかとなった。溶出性の観点からは余剰硫黄の存在は望ましくないが、揮発性の観点からは余剰硫黄を少量添加することが望ましい。
- (5) 本研究で求められた最適値における硫化物の 46 号溶出量は 0.0586 $\mu\text{g/L}$ 、13 号溶出量は 158 $\mu\text{g/L}$ 、TCLP 溶出量は 0.263 $\mu\text{g/L}$ となった。46 号は環境基準 0.5 $\mu\text{g/L}$ を満たしているが、13 号は基準値 5.0 $\mu\text{g/L}$ を大きく上回る結果となった。46 号と 13 号試験で大きな差があった原因は、粒度分布測定の結果から微細な粒子がフィルターを通過して検液中に混入したためであると考えられた。また、TCLP 溶出量を海外の他の技術と比較した場合、同等またはそれ以上の安定性を有していると考えられた。
- (6) 遊星ミルによる硫化物のセメント固化体およびコンクリート固化体は十分な圧縮強度を有していることがわかった。また、セメント固化体はコンクリート固化体に比べ溶出量が低く、13 号試験の基準を満たす結果となった。配合する硫化物に対するセメント量が多いほど溶出量が高い傾向がみられ、セメントとの混合により硫化物からの水銀の揮発性が高まる可能性が示された。
- (7) 遊星ミルのスケールアップを想定したランニングコストの試算の結果、大型遊星ミル 1 台で年間約 80 トンの水銀を安定化できる結果となり、国内の余剰水銀は十分に処理できる可能性が示された。金属水銀 1 トンを安定化するために要する費用は、電力料金と硫黄価格をあわせ、13,250 円/t-Hg と計算され、SPSS 法に比べると 1/4~1/3 の費用で安定化できる結果となった。

第 2 章参考文献

-
- 1) Sven Hagemann (Gesellschaft für Anlagenund Reaktorsicherheit (GRS) mbH) : Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes, Final Report (2009)
 - 2) M.Fuhrmann,D.Melamed,P.D.Kalb,J.W.Adams,L.W.Milian : Sulfur Polymer

-
- Solidification/Stabilization of elemental mercury waste, Waste Management 22, pp.327-333, (2002)
- 3) John M.Boyle, Bruce J.Lawrence, Scott A.Schreffler : METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING MERCURY (II) SULFIDE FROM ELEMENTAL MERCURY. U.S.Patent 7,691,361 (2010)
- 4) Bethlehem Apparatus HP : Mercury Retirement/stabilization
<http://www.bethlehemapparatus.com/mercury-retirement.html>
- 5) DELA gmbh : Mercury Stabilization –Stabilization of mercury for final disposal by formation of mercury sulfide-
- 6) F.A. López, F.J. Alguacil, C.P. Roman, H. Tayibi AND A. López-delgado : Disposal of Elemental Mercury via Sulfur Reaction by Milling, 1 st International Conference on “Hazardous Waste Management”. 1 - 3 Octubre, Chaina, Grete, Greece (2008)
- 7) F.A. López, A. López-Delgado, I. Padilla, H. Tayibi, F.J. Alguacil : Formation of metacinnabar by milling of liquid mercury and elemental sulfur for long term mercury storage, Science of the Total Environment 408, pp.4341–4345 (2010)
- 8) M.Abdellaoui,E.Gaffet : The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill : mathematical treatment, Acta Metallurgica et Materialia, Vol 43, Issue 3, pp.1087-1098(1995)
- 9) Akira Sato, Junya Kano, Fumio Saito : Analysis of abrasion mechanism of grinding media in a planetary mill with DEM simulation, Advanced Powder Technology, Vol.21, pp.212-216 (2010)
- 10) (社)日本粉体工業技術協会 : 粉砕技術とエコ・リサイクル、pp.516-528 (2010)
- 11) Hiroshi Mio, Junya Kano, Fumio Saito : Scale-up method of planetary ball mill, Chemical Engineering Science, Vol.59, pp.5909-5916 (2004)
- 12) クリモト技報 : メカノケミカル分野における高速遊星ミルのスケールアップ手法について、No.51(2004)
- 13) 久保輝一郎 : 現代化学シリーズ 52 メカノケミストリー概論 (第2版) (1978)
- 14) 鈴田裕一朗、加納純也、斎藤文良 : DEM シミュレーションによる遊星ミリングにおける消費電力の推算と粉砕速度定数との相関、粉体工学誌、No.44,pp.180-185(2007)
- 15) 日鉄鉱業株式会社 : 平成 21 年度 水銀の処理方策検討業務 報告書 (2010)
- 16) 日本工業標準調査会 : コンクリート強度試験用供試体の作り方、Method of making and curing concrete specimens, JIS A1132 (2006)
- 17) 日本工業標準調査会 : コンクリートの圧縮強度試験方法、Method of test for compressive strength of concrete, JIS A1108 (2008)
- 18) 環境省 HP : 環境庁告示第 46 号 土壌の汚染に係る環境基準について (1991)
<http://www.env.go.jp/kijun/dojou.html>
- 19) 環境省 HP : 環境庁告示第 59 号 水質汚濁に係る環境基準について (1971)
<http://www.env.go.jp/kijun/mizu.html>
- 20) 環境省 HP : 環境庁告示第 13 号 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (2000)
<http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=11000178>
- 21) USEPA : EPA Test Method 1311 – TCLP, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (1992)
- 22) 斎藤文良 : メカノケミカル法の可能性 ～ナノ粒子設計と資源の高付加価値化～、粉砕 No.51 pp.24-29 (2008)

-
- 23) 齋藤文良、伊ヶ崎文和、伊藤均、金子貫太郎、加納純也、張其武：粉碎技術とエコリサイクル、エヌジーティー(2010)
 - 24) 神田良照：微粉碎に要する仕事量の予測、山形大学紀要（工学）、第 29 卷、第 1 号、pp.7-15 (2006)
 - 25) Lawrence N.Oji : Mercury Disposal via Sulfur Reactions, Journal of environmental engineering, pp945-952(1998)
 - 26) 高岡昌輝、小口正弘、水谷聡、浅利美鈴、高橋史武、三浦博：平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究成果報告書 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 (K2147) (2010)
 - 27) BiPRO : Requirements for facilities and acceptance criteria for the disposal of metallic mercury 07.0307/2009/530302, Final report (2010)
 - 28) John M.Boyle, Bruce J.Lawrence, Scott A.Schreffler : METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING MERCURY (II) SULFIDE FROM ELEMENTAL MERCURY. U.S.Patent 7,691,361 (2010)
 - 29) 社団法人セメント協会：よくある質問（コンクリートについて）
 - 30) 環境省 HP：環境庁告示第 5 号 金属等を含む廃棄物の固型化に関する基準 (1998)
<http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=11000088>
 - 31) 北海道電力 HP：電力契約標準約款（高圧）、業務用電力電力量料金、一般料金(2010)
<http://www.hepco.co.jp/userate/price/unitprice/unitprice04.html>
 - 32) 財務省貿易統計：硫黄の輸出入

