代表研究者 京都大学 高岡昌輝 協力研究者 京都大学 福田尚倫 協力研究者 京都大学 吉元直子

7.1 はじめに

国連環境計画(UNEP)では、環境中への水銀放出の削減措置として、余剰水銀については環境上適正 な保管の規定に従って保管を行うこと、廃棄物となった水銀添加製品、石炭火力発電所からの飛灰など保 管場所の問題等から長期保管が現実的でない水銀含有物質については適正に処分するという取り扱いを提 案している¹⁾。しかし、現段階ではこの環境上適正な方法での保管および処分について、どちらの扱いに するかを切り分ける境界となる水銀含有率は決められておらず、政府間交渉委員会(INC)はこの水銀含有 率の設定を目指している。この水銀含有率を設定することは、保管されるべき水銀量を決めることにつな がり、極めて重要な意味をもっている。現在のところ、スウェーデンでは 1000ppm 以上の水銀含有率に ついては保管することと決めている³。また、アメリカにおいては 260ppm 以上であればなんらかの処理 をしないと処分することはできない³。したがって、本研究では一般に行われている既存の焼却飛灰中水 銀の安定化などに使用される液体キレート剤を用いた不溶化により、どの程度の濃度まで現時点の埋立判 定基準を満足しうるのかについて検討し、水銀含有率決定のための科学的基礎データを得ることを目的と した。

また我が国における水銀のマテリアルフロー4によると、年間約90トン程度の水銀が回収・再生されて いる。このうち約75トン以上が製造部門からの回収であり、中でも非鉄金属製錬における回収量が66.8 トンと圧倒的に大部分を占めている。上記の水銀含有率の設定によって保管量は左右されるが、もっとも 影響が大きいのが非鉄金属精錬からの水銀(廃棄物)である。今後、長年にわたり保管していくことを考 えた場合、適切な保管容量の算出が必要となる。そこで回収水銀量の推計を行うにあたって最も重要な非 鉄金属製錬からの回収量の将来予測を行うことを目的とした。

保管されるべき水銀廃棄物を定めるためには、これまでの水銀利用および排出についても検証する必要 がある。現在我が国における大気への水銀排出インベントリーがまとめられつつある⁵⁰が、多くの発生源 においては実測のデータが少なく、排出量の推定には海外のデータを参考にする場合も多いため、日本に おける実態を必ずしも反映していない場合がある。本研究では鉄鉱石および石炭を大量に扱い、その規模 の大きさから水銀排出量が多いと予想される鉄鋼業に注目し、水銀排出挙動調査を行った。

7.2 保管水銀含有率に関する基礎的検討

7.2.1 実験方法

本実験では水銀化合物を添加した飛灰をキレート剤(高分子重金属捕集剤)によって処理し、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に従って溶出試験を行った。キレート剤によってど れだけの濃度の水銀を不溶化することができるか検討するため、3 種類の水銀化合物に対してキレート添 加量を変えて実験を行った。また、1条件につき2サンプル作成し、各サンプル2回ずつ測定して得た4 つの値の平均値を結果とした。

1) 試料

実験に用いる水銀含有飛灰として、A工場で採取された一般廃棄物の焼却飛灰に水銀化合物を添加した。 なお、水銀化合物添加前の飛灰の水銀濃度を加熱気化全自動水銀測定装置、マーキュリーMA-2000(日本 インスツルメンツ社製)を用いて測定したところ、17.1ppm であった。 マーキュリーMA-2000の測定原理は次の通りである。この装置は試料前処理部と水銀検出部から構成 されており、捕集法として金アマルガム法、検出法として原子吸光法を用いている。試料前処理部で試料 を加熱分解し、生成気体中の水銀蒸気を水銀捕集管の金にアマルガムとして捕集する。この際その他のガ スはフィルターを通して排出される。次にこのアマルガムを加熱して原子状水銀を遊離し検出部に送って、 検出器の吸光セルにおいて波長 253.7nm における冷原子吸光法によって検出する。測定は次のように行 った。2 種類の添加剤とともに試料をのせたボートを装置にセットした。添加剤は B と M の 2 種類であ り、B は活性アルミナ、M は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを体積比 1:1 で混合したものである。添 加剤とボートは測定前に 750℃の熱処理炉で 3 時間以上加熱し、水銀を飛ばした。ここでは添加剤の炭酸 ナトリウム(融点約 850℃)が融けないように、かつブランク値を下げるために 750℃に設定した。また、 サンプルの濃度に応じて標準液によって検量線を作成した。試料は 2 回測定し、平均値を結果とした。

水銀含有飛灰作成の際、使用した水銀化合物の種類は HgCl、HgO、HgCl2 であり、想定した水銀含有 率は 0.1%、1%、3%、5%である。これらは水銀含有廃棄物中に多く存在すると考えられる形態である。 またこの含有率を想定した理由は、スウェーデンが独自に定めている保管および処分の切り分けラインが 0.1%であることを考慮して我が国でも 0.1%~1%を有力なラインと考えたため、およびキレート剤の安定 化能力を調査するためである。添加方法は、もとの飛灰に対して設定した水銀含有率になるように試薬を 加え、乳鉢ですりつぶしながら十分に混合するというものである。飛灰に添加した試薬および不溶化処理

に用いたキレート剤を表7.2.1に示す。 なお、このキレート剤は水とジチオカ ルバミン酸系化合物の混合物であり、 ジチオカルバミン酸系化合物の含有量 は50%である。ジチオカルバミン酸系 化合物の一般式を図7.2.1に示す。



図 7.2.1 ジチオカルバミン酸塩の一般

2) キレート剤による処理および溶出試験

ポリビンに 5g の飛灰を秤量し、マイクロピペッ トで水とキレート剤を順次添加した。これをガラス 棒で混練するため、操作がしやすいようにポリビン は100ml 容量のものを用いた。キレート剤は高添加 比にするほど試料が軟らかくなるので、水量を減ら

表 7.2.1 使用した試薬

試薬	購入先
塩化水銀(Ⅱ)	和光
酸化水銀(Ⅱ)赤色	和光
塩化水銀(I)	和光
アッシュエースL-5000M	日立造船(株)

表 7.2.2 キレート剤および水の添加量

キレート添加比	キレート量(ml)	水量(ml)
5%	0.2	1.5
7.5%	0.3	1.4
10%	0.4	1.2
12.5%	0.5	1.1
15%	0.6	1.0
20%	0.8	0.7
25%	1.0	0.5

した。キレート剤の比重は 1.25 であり、添加量は表 7.2.2 の通りである。直径 10mm のガラス棒で飛灰 が一様になるまで混練りし、30 分間養生後、溶出試験を実施した。30 分間養生するのは、実機において 混練後処理物として採取されるまでの時間が 30 分程度であるためである。溶出試験は環境庁告示第 13 号 (環告 13 号) ⁶、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に示されている方法に準拠した。使用した試薬 を表 7.2.3 に示す。試験操作は次の通りである。

試薬	購入先
過マンガン酸カリウム(有害金属測定用)	和光
塩化ヒドロキシルアンモニウム	ナカライテスク
98%硫酸(有害金属測定用)	和光
塩化すず(Ⅱ)二水和物(精密分析用)	和光
塩酸(電子工学用)	関東化学(株)
硝酸69%(電子工学用)	ナカライテスク
水銀標準液(1000ppm)	和光

表 7.2.3 使用した試薬

試料 5g に対し、純水に塩酸を加えて pH=6.0 に調整した溶媒 50ml をポリビンに入れ、常温常圧のもと 200 回/分で 6 時間振とうした。得られた試料液を孔径 1µm のグラスファイバーフィルターペーパーを用 いてろ過し、検液とした。ろ過直後の検液 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 を加え、直後に還元気化水銀測定装置、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。

測定原理は還元気化原子吸光法である。還元気化原子吸光法とは、試料中の水銀を硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液等の酸化剤で酸化して2価のイオン状態にし、これに還元剤として塩化第一スズ溶液を加え、通気バブリングして水銀蒸気を発生させる。この水銀蒸気を吸収セルに導き原子吸光を波長253.7nmで測定し、水銀を定量するというものである。

また、上と同様の操作を段階的に作成した濃度の水銀標準液に対して行い、あらかじめ検量線を作成した。

7.2.2 実験結果および考察

最初に水銀を添加していないもともとの A 工場の飛灰の溶出量を測定すると 0.001mg/L より小さく、 検出されなかった。測定結果が 0.001mg/L より小さかった場合、表中においては 0.000mg/L と表記して いる。

1) キレート添加比5%一定で処理した場合

飛灰に HgCl、HgO をそれぞれ 0.1%、1%、3%、5%の水銀含有量になるように添加し、これに対して キレート剤を重量比 5%で用いて処理した。処理前後の溶出量を表 7.2.4、表 7.2.5 に示す。

山。会士昌	処理前		処理後	
Hg召有重	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)
	0.479		0.000	
0.1%	0.228	0.400	0.000	0.000
0.1%	0.590	0.402	0.000	0.000
	0.312		0.000	
	10.5	11.9	0.000	
1%	9.22		0.000	0.000500
	14.7		0.00200	0.000300
	13.3		0.000	
	10.4	10.0	6.46	
20/	12.2		5.21	2 10
570	14.3	12.0	0.571	5.19
	13.6		0.517	
	21.4		0.999	
E0/	21.7	21.4	0.410	10.0
5/0	21.1	21.4	21.9	10.9
	21.2		20.2	

表 7.2.4 HgCl 添加飛灰の溶出量

表 7.2.5 HgO 添加飛灰の溶出量

山。会士昌	処理	里前	処理	里後
Hg召有重	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)
0.1%	2.70		0.000	
	2.26	0 1 1	0.000	0.000
0.1/0	1.81	2.11	0.000	0.000
	1.68		0.000	
	22.3	22.8	0.243	
1%	19.0		0.294	0 1 2 7
	23.0		0.00500	0.137
	26.7		0.00500	
	29.0		2.42	
20/	32.4	22.2	2.49	1 5 1
570	32.3	33.5	0.738	1.51
	39.7		0.377	
5%	45.2		3.78	
	47.0	78.0	3.57	2 87
	100	70.0	2.14	2.07
	120		1.98	l

図 7.2.2 は処理前の溶出量平均値を示している。このグラフより、HgClよりも HgO の方が溶解度が大きいことがわかる。一方、図 7.2.3 に示す処理後の溶出量平均値をみると、HgO 添加飛灰よりも HgCl 添加飛灰の方が溶出量が大きい。しかし、HgCl 添加、3%および 5%の場合の処理後の溶出量は、2 サンプルの間でばらつきが大きくなっている。これは処理の過程における混練りのプロセスが違いを生んでいると考えられ、十分に処理できればばらついた値の小さい方の結果程度まで溶出を抑えられる可能性がある。

すなわち HgCl 添加、3%の場合は約0.5mg/L 程度、5%の場合は約0.5~1.0mg/L 程度まで溶出量を抑えら れる可能性があるということである。このように考えて HgCl 添加飛灰と HgO 添加飛灰の処理後の溶出 量を比較すると、溶解度が小さい水銀形態の方が、キレート剤によって処理を行った後も溶出量が小さく なるという結果が得られたが、キレート剤の反応機構についてはさらに詳しく調査する必要がある。

また、環告 13 号における産業廃棄物の埋立処分にかかる判定基準は、水銀またはその化合物の場合、 0.005mg/L 以下である。キレート剤による処理後の溶出量がこの基準を満たしているのは、水銀含有量 0.1%および 1%の HgCl 添加飛灰、水銀含有量 0.1%の HgO 添加飛灰である。



図 7.2.3 キレート剤による処理後の溶出量

2) キレート添加比の検討

飛灰に HgCl を 3 段階の含有率(1%、3%、5%)で添加し、キレート剤の量を変えて処理を行った。 表 7.2.6 に水銀含有率 1%、3%で行った場合の結果を示す。キレート添加比は 5%、7.5%、10%の 3 段 階である。表 7.2.7 に水銀含有率 5%、キレート添加比 5~25%の 7 段階で行った結果を示す。

水銀含有率	キレート添加比(重量%)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	
		0.000		
	5.0%	0.000	0.000524	
	5.0%	0.00232	0.000324	
		0.000		
		0.00112		
1%	7 5%	0.000818	0.000	
170	7.5%	0.000	0.000	
		0.000		
	10%	0.000717		
		0.000	0.000	
		0.000	0.000	
		0.000		
		6.46		
	5.0%	5.21	3.19	
		0.571		
		0.517		
		0.000		
.3%	7 5%	0.000	0.00155	
0.70	7.0%	0.00202	0.00100	
		0.00363		
		0.000		
	1.0%	0.000	0.000	
	10/0	0.000		
		0.000		

表 7.2.6 キレート添加比の検討(水銀 1%および 3%飛灰)

表 7.2.7 キレート添加比の検討(水銀 5%飛灰)

水銀含有率	キレート添加比(重量%)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	
		0.999		
	5.0%	0.410	10.0	
	5.0%	21.9	10.5	
		20.2		
		0.000		
	7.5%	0.000	0.000	
		0.00100	0.000	
		0.000		
		0.000		
	10.0%	0.000	0.000	
		0.000	0.000	
		0.000		
	12.5%	0.000		
5%		0.000	0.000	
070		0.000	0.000	
		0.000		
		0.000		
	15.0%	0.000	0.000	
	13.07	0.000	0.000	
		0.000		
		0.000		
	20.0%	0.000	0.000	
	20.0%	0.000	0.000	
		0.000		
		0.000		
	25.0%	0.000	0 000	
	20.0%	0.000	0.000	
		0.000		

キレート添加比 5%の場合の結果は、1)で得た値を用いている。キレート添加比 5%の処理においては 水銀含有量 1%の場合しか環境庁告示第 13 号の判定基準を満たしていないが、水銀含有量 3%および 5% の場合もキレート添加比 7.5%以上では基準を満たしている。また、水銀含有量 5%の飛灰についてはキレ ート添加比 25%までの高添加比での処理を行ったが、キレート添加比 7.5%以上の条件では全て十分に基 準を満たしていた。

これらの結果より、キレート剤の添加量を多くすることでより大きい水銀含有量の飛灰を安定化することができるといえる。

そこで、HgClを水銀含有量 10%になるように添加した飛灰に対して、キレート添加比を 10%、12.5% として処理を行った結果を表 7.2.8 に示す。

加珊菇		キレート添加比			
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一		処理前 10%		12.	5%
溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)
24.2		0.00429		0.000964	
24.6	22.0	0.000	0.00629	0.00207	0.00124
22.2	22.0	0.0120	0.00038	0.000964	0.00124
20.3		0.00872		0.000964	

表 7.2.8 HgCl10%飛灰の溶出量

キレート添加比 10%では基準(0.005mg/L 以下)を満たしていないが、12.5%で処理した場合は満たしている。HgCl を添加した飛灰については水銀含有率が 10%でも、キレート剤の添加量を増やすことによって環告 13 号の基準を満たすまで安定化できることわかった。

次に、HgO 添加の場合について水銀含有量 1%および 3%をキレート添加比 10%で処理した結果を表 7.2.9 に示す。

水 徂会方昌	処理前		キレート剤10%で処理後	
小或己有里	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)
	22.3		0.000	
1%	19.0	<u> </u>	0.000	0.000
	23.0	22.0	0.000	0.000
	26.7		0.000	
	29.0		1.03	
3%	32.4	22.2	1.00	0 559
	32.3	33.3	0.103	0.008
	39.7		0.094	

表 7.2.9 HgO 添加飛灰の処理

処理後の溶出量について、含有率 3%では環告 13 号の基準を超えているが、1%では満たしている。前述のキレート添加比 5%一定での処理では、HgO 添加、水銀含有率 1%では基準を超えていたが、キレート量 10%にすると基準を満たすことがわかった。

3) HgCl2添加飛灰を処理した場合

図 7.2.4 はいずれも水銀含有量 5%になるように HgCl、HgO、HgCl₂ をそれぞれ添加した飛灰の処理前の溶出量である。これらの水銀種の中では HgCl₂ がもっとも溶解しやすい形態であることがわかる。



図 7.2.4 水銀種による溶出量の違い

そこで HgCl₂を 5%添加した飛灰についてキレート添加比 10%、12.5%で処理した。結果を表 7.2.10 に 示す。キレート添加比 10%、12.5%のいずれの場合も基準値を大きく超えている。また、キレート添加比 10%で処理した場合よりも 12.5%の場合の方が溶出量が大きくなっており、HgCl₂が安定化されにくいこ とがうかがえる。ただし混練りのプロセスで十分に処理できていなかったという可能性も考えられる。

表 7.2.10	$HgCl_2$	5%飛灰の)溶出量
----------	----------	-------	------

加田哉		キレート添加比				
		处理剂 1		0% 12.5%		.5%
	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)
	118		1.81		7.13	
	122	116	1.43	1.00	4.47	2 70
	107	110	0.928	1.09	2.15	3.70
	116		0.189		1.04	

表7.2.11はHgCl₂添加飛灰について水銀含有量1%および3%のものをキレート添加比5%、10%、12.5%、15%で、水銀含有量0.1%のものをキレート添加比10%、12.5%で処理した結果である。

キレート活加い	水銀1%		水銀3%		
イレート添加比	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	溶出量(mg/L)	平均(mg/L)	
	83.8		133		
加田前	82.1	ר כד	132	120	
观理前	64.2	/3./	141	130	
	64.7		149		
	1.16		2.78		
5%	1.39	1 1 2	3.31	2.20	
570	1.28	1.15	1.33	2.29	
	0.708		1.75		
	0.0622		1.08	0.792	
1.0%	0.0254	0.0334	0.989		
10/0	0.0254	0.0334	0.563		
	0.0207		0.530		
	0.0175		1.70		
10 5%	0.0166	0.0104	1.68	1 5 2	
12.5/0	0.0221	0.0194	1.29	1.52	
	0.0212		1.40		
	0.0754		0.155		
15%	0.0492	0.0274	0.143	0.267	
15/0	0.0189	0.0374	0.402	0.267	
	0.00604		0.369		

表 7.2.11 HgCl2 添加飛灰の処理

水銀含有量 1%および 3%ではいずれの条件でも環告 13 号の基準は満たしていない。キレート添加比を 大きくするほど溶出を抑えられるという傾向が見られるが、水銀含有量 1%、キレート添加比 12.5%、15% のところでは逆転しており、水銀含有量が 1%でも基準値まで溶出を抑えることは難しいとみられる。水 銀含有量 0.1%、キレート添加比 10%および 12.5%については基準を満たしている。

7.2.3 キレート剤を用いた安定化のまとめ

図 3-10 に各化学形態の化合物を 1%~5%の水銀含有率になるように添加した飛灰の処理を行わない場合の溶出量を示す。HgCl₂の含有率 3%と 5%が逆転しているのは測定誤差によるものと考えられるが、 化学形態としては HgCl₂、HgO、HgCl の順に溶出しやすいことがわかる。図 3-10 に示す条件の中で、キ レート添加比 10%で基準値を満たすまで安定化できるのは HgCl の 1%~5%と HgO の 1%のみであった。 処理前の溶出量が大きいほど、キレート剤を用いても溶出を抑えにくいという結果になったが、反応機構 については検討を重ねる必要がある。また、あるキレート量で不溶化できない場合でも、キレート量を多 くした方が溶出量を小さくできる傾向がある。しかし HgCl₂を添加した飛灰は水銀含有率 1%ではキレー ト添加比を 15%でも基準を満たさず、水銀含有量 0.1%でようやく基準を満たした。HgCl₂添加、含有率 1%の飛灰を処理しない時の溶出量は、HgCl 添加、含有率 5%の場合の約 3.5 倍であり、HgCl₂の溶解度 が大きいことがキレート剤による安定化を困難にしていると考えられる。

以上の結果より、都市ごみ焼却飛灰については水銀含有率0.1%以上は処分を行うのは適当ではないと考 えられる。この0.1%という数字はスウェーデンが独自に定めている水銀廃棄物の保管基準と同じである が、廃棄物の種類や性状により異なることも想定されることから、さらなる科学的知見の蓄積が必要であ ると考えられる。

7.3 非鉄金属製錬からの回収水銀量に関する基礎的検討

7.3.1 概要

環境省の我が国における水銀のマテリアルフロー7によると、年間約90トン程度の水銀が回収・再生されている。このうち約75トン以上が製造部門からの回収であり、中でも非鉄金属製錬における回収量が66.8トンと圧倒的に大部分を占めている。また、製品からのリサイクルは15トンとなっているが、水銀フリーのLEDライトの普及や水銀体温計・血圧計の電子式への切り替えによって減少傾向であるとみられる。ここでは回収水銀量の推計を行うにあたって重要な非鉄金属製錬からの回収量の将来予測を行うことを目的とした。

非鉄金属製錬からの水銀排出の主要要因は鉱石に微量に含まれる水銀であり⁸、UNEP の toolkit2005⁹ において排出係数が設定されている。ただし、これまで日本において原料鉱石の水銀濃度は報告されてお らず、toolkit2005 の排出係数に当てはまっているかどうかは不明である。そこで主要な非鉄金属である銅、 鉛、亜鉛、ニッケルについて鉱石サンプルの水銀含有量の測定を行い、金属の予測消費量から回収量を推 計した。

7.3.2 推計方法

7.3.2.1 鉱石サンプル

日本は非鉄製錬における原料鉱石のほぼ 100%を海外からの輸入に頼っている。そこで測定するサンプ ルを選ぶため、JOGMEC の鉱物資源マテリアルフロー¹⁰と資源開発環境報告書¹¹⁾をもとに、日本が輸入 している鉱石の種類を調べた。

表 7.3.1 は日本の主な銅の輸入国である。輸入量がもっとも多いチリはポーフィリーカッパー鉱床という鉱床の割合が大きく、このタイプの鉱床では斑銅鉱、黄銅鉱、黄鉄鉱、磁鉄鉱、輝水鉛鉱、四面銅鉱、硫ヒ銅鉱、輝銅鉱、輝安鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱などが産出する。また、石英や絹雲母などを伴う。日本がインドネシアにおいて開発し、操業中のバツヒジャウ鉱山では黄銅鉱、斑銅鉱が石英脈中に産し、鉱床周辺には黄鉄鉱が多い。ペルーで操業中のアンタミナ鉱山は黄銅鉱が多く、他に黄鉄鉱、磁鉄鉱、閃亜鉛鉱、モリブデン、斑銅鉱、ビスマスなどが産出する。米国のモレンシー鉱山は輝銅鉱、黄銅鉱などの硫化鉱や酸化鉱が多い。

表 7.3.2 は鉛の輸入国である。ペルーで操業中のワンサラ鉱山では閃亜鉛鉱、鉄閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄 銅鉱、ヒ四面銅鉱、濃紅銀鉱、黄鉄鉱などが産出する。オーストラリアの鉱山エンデバーは堆積岩を母岩 とする塊状硫化物の鉱床である。同じくオーストラリアの McAutour River 鉱山では主に黄鉄鉱、閃亜鉛 鉱、方鉛鉱が産出し、黄銅鉱、硫ヒ鉄鉱、白鉄鉱、輝銅鉱、コベリンなどを伴う。

表 7.3.3 は亜鉛の輸入国である。輸入量が多いオーストラリアとペルーは上記の鉱山エンデバーおよび ワンサラ鉱山のものである。また、メキシコで操業中のティサパ鉱山は塊状硫化物の鉱床で、黄鉄鉱、閃 亜鉛鉱、方鉛鉱、黄銅鉱、斑銅鉱、四面銅鉱、銀鉱物などが産する。

表 7.3.4 はニッケルの輸入国である。他にオーストラリア、EU などからも輸入されている。ニッケル に関する情報は少ないが、アセアンでは主にラテライト型の鉱床で得られている。

表 7.3.1 銅の輸入国

単位:純分千t

アセアン6カ国	214
米国	24
チリ	658
ペルー	167
カナダ	119
豪州	113

表 7.3.3 亜鉛の輸入国

	単位:純分千t
米国	67
オーストラリア	140
ペルー	208
メキシコ	21
カナダ	13

表 7.3.2 鉛の輸入国

単位:純分千t

米国	36.3
チリ	7.8
ペルー	5.7
オーストラリア	40.6

表 7.3.4 ニッケルの輸入

単位:純分千t

アセアン6カ国	55
ニューカレドニア	21

JOGMEC および日本の鉱山会社に協力を依頼したが得られなかったため、以上の情報をもとに入手可能なサンプルの中から表 7.3.5 の 19 サンプルを選択し、株式会社ニチカより購入して測定を行った。

鉱石の種類	化学式	産地	特徴
黄銅鉱		米国	Cu-石英脈.
黄銅鉱	CuEoS	米国	タクタイト型鉱床, 黄銅鉱リッチ.
黄銅鉱		メキシコ	黄銅鉱リッチ塊状鉱石
黄銅鉱		米国	黄銅鉱主体,斑銅鉱・黄銅鉱を伴う.
銅藍	CuS	米国	濃藍色葉片状集合, 黄銅鉱と共存.
安四面銅鉱	(Cu Fe Ag Zn), Sh Su	ペルー	四面体型結晶群、細かい水晶を伴う
安四面銅鉱	(Ou,1 e,Ag,Z11/12OD4O13	米国	細粒状鉱, 数mm~15mm細片.
硫ヒ銅鉱	Cu₃AsS₄	米国	鉄黒色の劈開集合鉱.
輝銅鉱	Cu₂S	米国	鉛灰色塊状, ギラギラした金属光沢, ほぼ 純塊.
方鉛鉱	DhS	米国	ほぼ純塊.
方鉛鉱	F DO	米国	ほぼ純塊.
方鉛鉱/閃亜鉛鉱	PbS /ZnS	オーストラリア	中粒, 鉛灰色の方鉛鉱と淡褐半透明の閃亜 鉛鉱
硫酸鉛鉱/白鉛鉱	PbSO ₄ /PbCO ₃	オーストラリア	双方ともに灰白色ガラス光沢.
閃亜鉛鉱		ペルー	黒褐色結晶プレート.
閃亜鉛鉱	ZnS	米国	細粒緻密鉱, ミネラライト(短波)で橙色の蛍 光.
閃亜鉛鉱		米国	細粒状集合をなすべっ甲亜鉛, ミネラライト 下で橙~赤色の蛍光.
閃亜鉛鉱/黄鉄鉱	ZnS∙FeS₂	米国	
含銀閃亜鉛鉱− 黄鉄鉱−黄銅鉱	Ag•ZnS•FeS₂•CuFeS2	オーストラリア	鉱物粒はこまかい.
珪ニッケル鉱	Siを含む混合物	ニューカレドニア	

表 7.3.5 購入した鉱石サンプル

7.3.2.2 測定方法

購入した鉱石サンプルの一部を砕きメノウ鉢ですりつぶしたものを、上記 7.1.2.1 の加熱気化全自動水 銀測定装置、マーキュリーMA-2000(日本インスツルメンツ社製)にかけて測定を行った。測定は1サンプ ルにつき少なくとも2回は行い、その平均値を結果とした。値がばらつくときは3~5回測定して結果を 判断した。

7.3.2.3 測定結果

19 サンプルの水銀濃度の測定結果を表 7.3.6 に示す。輸入される鉱石の種類(黄銅鉱、閃亜鉛鉱など)の割合は不明であるため単純平均として求め、ニッケルに関しては情報がないので1 サンプルの測定結果 をそのまま示した(表 7.3.7)。これを鉱石の水銀濃度(a)とする。方鉛鉱/閃亜鉛鉱など 2 種以上の鉱物が含まれている場合は、それぞれの金属の鉱石として重複して用いている。

また、UNEP toolkit2005¹²⁾では、銅精鉱が 1-15ppm、鉛精鉱が 2-200ppm、亜鉛精鉱が 10-200ppm と されていることから、この範囲内にある測定結果のみを用いて金属の種類別に平均値を求め、鉱石の水銀 濃度(b)として表 7.3.8 に示す。

鉱石の種類	水銀濃度(ppm)
黄銅鉱	1.63
黄銅鉱	2.02
黄銅鉱	29.4
黄銅鉱	107
銅藍	14.1
安四面銅鉱	6.14
安四面銅鉱	370
硫砒銅鉱	21.5
輝銅鉱	5.70
方鉛鉱	5.35
方鉛鉱	4.47
方鉛鉱/閃亜鉛鉱	0.817
硫酸鉛鉱/白鉛鉱	0.797
閃亜鉛鉱	15.6
閃亜鉛鉱	7.51
閃亜鉛鉱	72.2
閃亜鉛鉱/黄鉄鉱	10.9
含銀閃亜鉛鉱- 黄鉄鉱-黄銅鉱	41.6
珪ニッケル鉱	22.0

表 7.3.6 鉱石の水銀濃度

表 7.3.7 鉱石の水銀濃度(a)

-	(ppm)
銅	5.92
鉛	4.91
亜鉛	35.1
ニッケル	22.0

表 7.3.8	鉱石の水銀	農度(b)
	(``

	(ppm)
銅	59.9
鉛	2.86
亜鉛	24.8
ニッケル	22.0

7.3.2.4 金属の予測消費量

回収量の推計に用いる金属の将来消費量として、次の2通りの予測結果を用いた。

(金属の将来消費量I)

原田ら¹³⁾による手法に習い、主要な非鉄金属である銅、鉛、亜鉛、ニッケルの将来需要を GDP の将来 推計から予測した。元となる GDP のデータを表 7.3.9 に示す。この推計値は goldman sachs の Jim O'neill ら¹⁴⁾による 2050 年までの予測値である。

[1			
year	GDP	GDP Per Capita	Population	year	GDP	GDP Per Capita	Population
2000	4176	32960	126699029	2026	5641	47287	119292829
2001	4032	31775	126892211	2027	5696	48037	118575265
2002	4358	34297	127066507	2028	5740	48709	117842698
2003	4366	34322	127207039	2029	5778	49350	117082067
2004	4366	34290	127325751	2030	5810	49944	116330290
2005	4427	34744	127417684	2031	5835	50483	115583464
2006	4498	35292	127450980	2032	5851	50966	114802025
2007	4536	35587	127462276	2033	5861	51400	114027237
2008	4556	35751	127436995	2034	5869	51826	113244318
2009	4573	35917	127321324	2035	5882	52313	112438591
2010	4601	36172	127197833	2036	5902	52868	111636529
2011	4638	36516	127012816	2037	5930	53499	110843193
2012	4683	36942	126766282	2038	5961	54180	110022148
2013	4736	37442	126488970	2039	5998	54924	109205448
2014	4795	38016	126131103	2040	6039	55721	108379247
2015	4858	38626	125770207	2041	6086	56591	107543602
2016	4925	39292	125343581	2042	6136	57507	106700054
2017	4999	40032	124875100	2043	6187	58448	105854777
2018	5074	40795	124377987	2044	6239	59419	105000084
2019	5146	41561	123818002	2045	6297	60454	104161842
2020	5221	42359	123255979	2046	6362	61583	103307731
2021	5297	43186	122655490	2047	6431	62774	102446873
2022	5372	44023	122027122	2048	6506	64035	101600687
2023	5443	44845	121373620	2049	6586	65376	100740333
2024	5509	45648	120684367	2050	6673	66805	99887733
2025	5567	46391	120001724				

表 7.3.9 GDP データ

一方、原田らはGDPと金属消費の間に次式に示すような2段階の線形関係があるとしている。

LineA : y=a1*x (x<c)(1) LineB : y=a2*x+b2 (c<x)(2) x : per capita GDP (US\$/capita)<math display="block">y : consumption of metal (Kg/capita)

経済の成長期では GDP の増加とともに金属消費量は急激に増加し、両者の関係は原点を通る直線 (LineA)で表すことができる。しかし、社会基盤がある程度整備されると初期の増加傾向は当てはまらなく なり、直線の傾きの低下もしくは負の傾きへの転化が起きる(LineB)。LineA および LineB はそれぞれ近 似式(1)、(2)で表され、銅、鉛、亜鉛、ニッケルについて、原田らが国内の過去のデータから求めた直線を 図 7.3.1 に示す。またこれらの近似式の傾き、切片を表 7.3.10 に示す。表中の c の値は直線の変化が起こ る一人当たり GDP(US\$)の値を示している。これらの近似式を用い、表 7.3.9 の GDP の将来推計から各 非鉄金属の一人あたりの消費量を求め、人口の推計値と掛け合わせることで将来の国内における金属消費 量を求めた(図 7.3.2)。



図 7.3.1 各金属消費量と GDP の関係

- 3、1.J.10 「T 亚/丙ッノ/小郊

	a1	a2	b2	с
Cu	0.00084	0	11	13095.238
Pb	0.00062	0	2.8	4516.129
Zn	0.0009	-0.000031	6.7	7196.563
Ni	0.00012	0.00002	0.69	6900.000



(金属の将来消費量Ⅱ)

(社)日本メタル経済研究所が世界のベースメタルの中期需要予測を行っている。表 7.3.11 に示す 2020 年までの日本の予測結果¹⁵⁾を将来の金属消費量として用いた。

				単位:モトン
	銅	亜鉛	鉛	ニッケル
2010	1249	588	267	195
2011	1248	587	261	195
2012	1247	587	255	195
2013	1246	586	249	195
2014	1245	586	244	195
2015	1244	586	238	194
2016	1243	585	233	194
2017	1242	585	228	194
2018	1241	584	223	194
2019	1240	584	218	194
2020	1239	584	213	193

表 7.3.11 金属の予測消費量

7.3.2.5 推計方法

金属の予測消費量を将来の生産量と考え、鉱石の消費量を求める。2004~2008 年の非鉄統計データから、純分重量として鉱石由来の金属の割合を求めると、銅70.2%、亜鉛78.5%、鉛37.8%となった。ただし、ニッケルについては非鉄統計データがなかったため、JOGMECの鉱物資源マテリアルフロー16をもとに、ニッケル原料の輸入量から輸出量を引いたものを消費した原料の全体量と考え、それに占める鉱石の割合を求めて40.2%とした(表 4-11)。また、JOGMECの鉱物資源マテリアルフロー¹⁰の中で用いら

れている鉱石中の金属含有率(銅27.9%、亜鉛50.6%、鉛57.8%)を用い、生産量の将来推計値に鉱石由 来の金属の割合を掛け、鉱石中の金属含有率で除すことで鉱石の消費量を求めた。ただし、ニッケルの金 属含有率は鉱石サンプルの XRF 分析を行って得た値(8.4%)を用いた。さらに鉱石消費量に鉱石の水銀濃 度を掛けることで、プロセスへのインプット量が求められる。また、日本鉱業協会の報告値によると、イ ンプットの95.3%が製造過程中に回収されるとしている¹⁷ため、この値を推計値に掛け合わせることで非 鉄製錬プロセスから回収される水銀量の将来推計とした。

7.3.3 回収量予測結果および考察

鉱石の水銀濃度(a)、金属の将来消費量 I を用いる推計を case1、鉱石の水銀濃度(a)、金属の将来消費量 I を用いる推計を case2、鉱石の水銀濃度(b)、金属の将来消費量 I を用いる推計を case3、鉱石の水銀濃 度(b)、金属の将来消費量 II を用いる推計を case4 として回収量推計結果を図 7.3.3 に示す。





我が国の水銀マテリアルフロー中の非鉄製錬からの回収量が 66.8 トンであることを考えると、鉱石の水 銀濃度(a)を用いた case1、 case2 は 3 倍以上大きい結果である。鉱石の水銀濃度(a)を求める際、極端に大 きい値を含めて単純平均を出したためと考えられる。一方、鉱石の水銀濃度(b)を用いた case3、 case4 は 2010年の回収量が約70トン程度とマテリアルフローの数値に近い結果となった。マテリアルフロー中の数値が銅、鉛、亜鉛からの回収量であることを考慮すると、case3、case4 はニッケルからの回収量が20トン程度あることから、銅、鉛、亜鉛についてやや少ない結果であるといえる。

金属の消費量 I と II による回収量合計の差は水銀濃度(a)を用いた場合で約 50 トン程度、水銀濃度(b)を 用いた場合で約 10 トン程度であり、異なる金属消費量の予測を用いたことによる差はあまりなかったと 言える。

また、製品からは現在、年間約 15 トン程度の水銀が回収されており減少傾向とみられるが、2050 年ま で毎年 15 トンが回収され続けるとすると、2010~2050 年の回収量の合計は 615 トンとなる。またこの期 間の非鉄製錬からの回収量の将来予測値を足し合わせると、case1 では 9198 トン、case2 では 2846 トン となる。すなわち 2010~2050 年に製品と非鉄製錬から回収される水銀の総量は case1 では 9813 トン、 case2 では 3461 トンになる。マテリアルフローの値に近い結果が得られた case2 が現状に近い可能性が 高い。したがって長期保管施設として今後 40 年間に発生する回収水銀を十分保管するには、約 3500 トン 程度の保管キャパシティが必要であると推定される。

7.4 鉄鋼業からの水銀排出挙動

今回対象とする鉄鋼業(製鉄炉)に関しては、国内だけでなく国際的にも報告例はほとんどない。鉄鋼 業では年間 1.06 億トン (2008 年度) という莫大な量の鉄鋼(鉄)が作られており、そのために莫大な量の 鉄鉱石(1.29 億トン/年)や石炭(約 6200 万トン/年)が用いられている¹⁸。このことから潜在的な水銀排出量 は大きいと予想される。中川らは、1987 年に粗い試算として 20.3 トンと見積もっている¹⁹。最近では、 貴田らが、環境省廃棄物処理等科研費の平成 18 年度報告書の中で鉄鋼業における水銀排出ポテンシャル を 4.18 トン/年間と推定し、日本全体の水銀排出量の 15-18%を占め、国内の大きな水銀排出源であると指 摘している²。しかしながら鉄鉱石中の水銀濃度が実測値でないことや推定に用いられた石炭中の水銀濃 度が発電プラント用のものであることから正しく排出ポテンシャルを推定できているかには疑問が残る。 また現在鉄鋼業界では環境問題への取り組みが進んでおり、NO_xや酸性ガスなどに対する排ガス処理技術 の高度化、排水処理技術の高度化などが図られている。そのため水銀排出に対する排出削減効果が期待で きるため、排出ポテンシャルよりも実際の大気への排出量が小さくなる可能性も考えられる。

本項では、鉄鋼業における水銀の排出挙動を調査し、実測に基づいた総排出量を推定することを目的 とした。原料とともに製鉄プロセスへ流入する水銀が、各製鉄工程を経てどのように分配するのかを調査 するため、製鉄所内での各工程における製品、副生品、残渣、排水などを測定し水銀挙動を調査するとと もに、排ガス中水銀を測定することで鉄鋼業からの大気への水銀排出量を推定した。さらに排ガス処理装 置周りの水銀のマスバランスを検討し、今後の排出抑制対策を提案することを目的とした。

7.4.1 測定サンプル

本調査では国内の鉄鋼メーカー5 社における、各製鉄工程それぞれの原料、製品、排水、副生物、排ガ スのあらゆるサンプルについて分析を行った。調査対象とした製鉄プロセスは転炉を用いた製法によるプ ロセスである。この転炉プロセスは、鉄源として鉄鉱石を用いるものであるが、この他に鉄スクラップを 原料とする電気炉を用いたプロセスがある。日本国内における転炉プロセスと電気炉プロセスからの粗鋼 生産量の割合はおよそ 7:3 である ²。今回の調査において電気炉プロセスは対象としなかった。



図 7.4.1 製鉄プロセス概略図

転炉プロセスはコークス工程、焼結工程、 高炉工程の3工程に分類できる。図7.4.1 に 各工程の概略図を示す。コークス工程では、 石炭を環元雰囲気で蒸し焼きにすることで鉄 鉱石を還元するためのコークスを製造する。 コークス炉で発生するガス(Cガス)は燃料 として再利用、外販される。また、焼結工程 では鉄原となる鉄鉱石を石灰石とともに一定 の大きさに焼き固め、焼結鉱を得る。焼結に より発生する排ガスは電気集じん機や活性コ ークス塔、脱硫工程で処理することで不純物 が除去された後、大気中へ排出される。コー クス工程と焼結工程で製造されたコークスと 焼結鉱は高炉へ投入され、1500℃の高温下で 銑鉄が作られる。高炉で発生するガス (B ガ ス) はダストキャッチャー、濃縮沈降装置 (シ ックナー)、電気集じん機によって処理された のち再利用、外販される。

表 7.4.1 水銀濃度測定サンプル

工程	系列数	サンブル名	サンプル数	合計	
コークス工程		石炭	3		
		コークス	4		
	3	脱水ケーキ	2	15	
		活性汚泥排水	3		
		Cガス	3		
	6	燒結原料	6		
		燒結鉱	6		
		EPダスト	6		
焼結工程		活性コークス	2	28	
		回収物	1		
		脱硫廃液	1		
		主排排ガス	6		
	3	焼結鉱	3		
		コークス	2		
		塊鉱石	3		
		副原料 (石灰石)	2		
		微粉炭	3		
* 6 * 10		ペレット	2		
咼 炉 丄 桯		溶鉄	2	32	
		スラグ	3		
		DCダスト	3		
		シックナースラッジ	3		
		シックナー排水	3		
		Bガス	3		
			-		
合計				75	

本調査で分析を行ったサンプルを表 7.4.1 に示す。コークス工程は3系列で15 サンプル、焼結工程は6 系列で28 サンプル、高炉工程は3系列で32 サンプル、計75 サンプルの分析を行った。このうち56 サ ンプルは固体、7 サンプルは液体、12 サンプルは気体である。これらの分析で得られた測定濃度と、入手 した各物質の発生量データから各物質に含有される1日当たりの水銀量を算出した。さらに、この値を各 工程における製品の1日あたりの生産量で除すことで、製品が1トン生産される当たりに各物質に含有さ 7.4.2 測定方法

7.4.2.1 固体・液体サンプルの測定

固体・液体サンプル中の水銀濃度測定には加熱気化水銀測定専用装置(マーキュリー/MA・2000、SP・3D、 日本インスツルメンツ社製)を用いて測定を行った。この装置では捕集法として金アマルガム法、検出法と して冷原子吸光法を用いて測定を行っている。測定操作は、2 種類の添加剤とともに試料をのせたボート を、あらかじめ850℃に昇温し不純物を飛ばしておいた測定装置に挿入し、第一段階昇温を350℃で4分、 第二段階昇温を700℃で6分加熱することで測定を行った。添加剤はBとMの2種類であり、Bは活性 アルミナ、Mは炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムを体積比1:1で混合したものである。添加剤とボート は測定前に750℃の熱処理炉で水銀を飛ばしておく。ここでは添加剤の炭酸ナトリウム(融点約850℃)が 融けないように、かつブランク値を下げるために750℃に設定した。また、サンプルの濃度に応じて標準 液によって検量線を作成し、その際のr値が必ず0.9995以上となるようにした。測定は1サンプルにつ き少なくとも2回行い、その平均値を結果とした。値がばらつく場合は3-5回まで測定を行い、結果を判 断した。

7.4.2.2 排ガスの測定

排ガスのサンプリングおよび分析は各鉄鋼メーカーに委託し、データを入手した。測定方法は日本工業 規格 JIS K0222(排ガス中の水銀分析法) 20にある湿式吸収法および金アマルガム捕集法に従った。日本鉄 鋼連盟の予備調査によると、焼結炉排ガスと高炉ガスに関しては過マンガン酸カリウム溶液による湿式吸 収法が適用できるが、コークス炉ガスに関しては、ガス中の還元成分により吸収液の ORP 値が低下し水 銀の吸収が出来なくなるため、金アマルガム捕集法を用いた。

7.4.3 結果と考察

7.4.3.1 水銀濃度

全サンプルの水銀濃度測定結果を表 7.4.2 に示す。原料中の水銀濃度は石炭で 30.8-56.8ppb、微粉炭で

		サンプル名			濃度				
サンプルの形態	分類	コークス工程	焼結工程	高炉工程	サンプル数	average	min	max	濃度単位
		石炭			3	43.6	30.8	56.8	
			焼結原料		6	53.4	21.7	74.2	
	原料			塊鉱石	3	32.9	16.7	53.2	
				副原料 (石灰石)	2	19.9	8.90	30.9	
				微粉炭	3	38.3	11.0	84.2	
		コークス			5	3.99	0.10	11.1	_
	借 灯 口		焼結鉱		9	2.96	0.00	20.8	
固体	波叩		ペレット		2	0.35	0.30	0.40	ppb
				溶鉄	2	0.00	0.00	0.00	_
		脱水ケーキ			2	595	258	933	_
			EPダスト		6	12,523	2,050	28,500	
	300.0		回収物		1	8,340	8,340	8,340	
副生品	副生品		活性コークス		2	65,900	18,800	113,000	
				DCダスト	3	267	63.6	412	
				シックナースラッジ	3	655	545	716	
気体 副生ガ 排ガン	Cガス			3	1.77	0.26	4.50		
	副 生 ガ ス	副生ガス	主排排ガス		6	22.0	1.00	42.4	µg/Nm3
	DF/V			Bガス	3	3.34	0.20	8.85	
液体		活性汚泥排水			3	ND	-	-	
	副生品		脱硫廃液		1	1.80	1.80	1.80	µg/L
				シックナー排水	3	ND	_	-	

表 7.4.2 水銀濃度測定結果

11.0-84.2ppb、焼結原料(主に鉄鉱石)で21.7-74.2ppb、塊鉱石で16.7-53.2ppbとなり、高岡ら¹⁾の測定 結果(石炭:51.8±39.0ppb、微粉炭:68.0±68.1ppb、鉄鉱石:30.8±26.5ppb)と比較しても予想される 範囲の値であった。また、副原料である石灰石は8.90-30.9ppbとなった。

各工程の製品(コークス、焼結鉱、溶鉄)中の水銀濃度は原料に比べると低い。焼結鉱の濃度は9サン プル中8サンプルで0.00-2.42ppbとなり、高岡ら¹⁰の測定した日本鉄鋼標準物質の平均値1.1ppbに比べ て妥当な値といえるが、1サンプルのみ20.8ppbと高い値を示した。これは製鉄プロセス内で循環利用さ れる物質に含まれる水銀が混入したものと考えられる。製品中の水銀濃度が比較的低いのは、コークス工 程や焼結工程において熱処理を施すために水銀の多くが揮発して固形分から除去されているためと考えら れる。ペレットは今回調査対象としていないペレタイジング工程を経た製品であるが、ここでも同様に熱 処理が施されている。これらの製品は高炉工程の原料でもあり、ここでもう一度 1,500℃という高温条件 下にさらされるため、溶鉄中の水銀濃度はゼロとなった。

原料中の水銀が熱処理で揮発していることは排ガス処理工程からの回収物(副生品)の水銀濃度の高さからも確認できた。中でも焼結工程における副生品の濃度が高く、EP ダストで 2,050-28,500ppb、活性コークスで 18,800-113,000ppb、脱硫工程からの回収物で 8,340ppb となった。活性コークス塔や脱硫工程は電気集じん機の後段に設置されているため、活性コークス塔や脱硫工程からの回収物に高濃度で水銀が捕集されていることは、電気集じん機のみでは排ガス中の水銀除去が不十分であることを示唆している。またこれらの副生廃棄物は、現時点の調査では高くとも 113ppm 以下であり、アメリカの貯蔵と処分の切り分け基準である 260ppm と比べても低く、保管対象とはならない可能性が高い。

副生ガスと排ガスに関しては各工程ともばらつきが大きかった。特に焼結工程では系列ごとに排ガス処 理装置に違いがあるためにばらつきが大きくなっている。排ガス処理設備の違いによる排ガス中水銀濃度 は、電気集じん機のみで15.2・42.4µg/Nm³、電気集じん機+脱硫工程で7.80・28.4µg/Nm³、電気集じん機 +活性コークス塔で1.0・27.0µg/Nm³となった。脱硫工程や活性コークス塔を併設することで排ガス中の 水銀濃度が低くなっていることがわかる。これらのガス中水銀濃度は排ガス処理装置の除去効果(低減効 率)に大きく左右される。排ガス処理装置における水銀除去機構に関しては未だに不明な点が多く、例え同 ーの処理装置であっても低減効率は多くの要因に影響を受ける。排ガス処理装置内での温度(ガス温度、装 置温度)、湿度、滞留時間といった物理的な要因とともに、SO2 や HCl、O2 といった共存物質の存在、水 銀の形態(ゼロ価もしくは二価)も大きな要因となる²¹⁾。そのため、排ガス中の水銀濃度もさまざまに変化 し、今回の測定でも濃度結果にばらつきが出たものと考えられる。また、近年 K.S.Park ら²²によって韓 国の製鉄工程の焼結炉と電気炉での排ガス濃度の報告がなされている。電気炉では排ガス処理装置として バグフィルタ(FF)が備え付けられており、焼結炉では電気集じん機(EP)が備え付けられている。煙突と排 ガス処理装置入口の2 ヶ所で測定を行った結果、電気炉 FF 入口 0.57・7.03µg/Nm³、FF 出口 0.61・11.23µg/Nm³、焼結炉 EP 入口 10.88・11.52µg/Nm³、EP 出口 8.35・15.67µg/Nm³であった。これら と比較しても排ガス中水銀濃度は同じレベルもしくはやや高かった。

排水、廃液中の水銀濃度は焼結工程における脱硫廃液で 1.80µg/L であり、コークス工程での活性汚泥 排水と高炉工程のシックナー排水では検出されなかった。環境省により水銀の一律排水基準²³が 5µg/L に 設定されているため、排水や廃液中の水銀濃度は非常に低いといえる。

7.4.3.2 製鉄プロセス内の水銀分布

測定で得た各物質の水銀濃度から、製鉄プロセス内の水銀分布を算出し、図 7.4.2 に示した。コークス 工程および高炉工程では、副生品のうち今回測定していないサンプルがあるため、インプットに対するア ウトプットの不足分は副生品に含めている。焼結工程では排ガス処理装置の違いにより水銀分布が異なるため、電気集じん機のみ(EPのみ)、電気集じん機+脱硫装置(EP+DeSO_x)、電気集じん機+活性コークス塔(EP+AC)の3つに分類して示している。

各工程における製品生産1トンあたりの水銀インプット量の原単位は、コークス工程ではコークス1トン生産あたり57.9mg-Hg、焼結工程では焼結鉱1トン生産あたり76.3mg-Hg、高炉工程では銑鉄1トン生産あたり15.5mg-Hgとなった。高炉工程にインプットされる焼結鉱およびコークスは、すでに熱処理を経た物質であるため、高炉工程における原単位は他の工程よりも低くなっている。

コークス工程では、インプットの93%が副生品の固体と液体へ、6%が製品のコークスへ、1%がCガス へ分布する。副生品に分布する93%の内、2%は脱水ケーキ、91%は未測定物質へ分布し、排水に移行す



図 7.4.2 製鉄プロセスにおける水銀分布

る量は 0%となった。このことから、コークス工程~インプットされる水銀の大部分はタールやタールス ラッジ、ガス精製の副生物などに含まれていると考えられる。

焼結工程では、インプットの 6%が焼結鉱、21%が EP ダストに含まれる。残りは排ガス処理装置の違いによって分布が異なり、大気へ放出される割合は、電気集じん機のみの場合 73%、電気集じん機に脱硫装置が併設された場合 56%、電気集じん機に活性コークス塔が併設された場合 34%となった。このことから、排ガス処理装置の違いによる水銀除去効率は、電気集じん機のみの場合 21%、電気集じん機+脱硫装置で 38%、電気集じん機+活性コークス塔で 60%となる。焼結工程では、大気へ排出される水銀の割合が他の工程よりも高いといえる。

高炉工程では、91%が副生品の固体と液体に分布し、残りの 9%が B ガスに含まれる。製品である銑鉄には水銀は分布しない。副生品に含まれる 91%の内、11%は DC ダスト、27%はシックナースラッジ、53%は未測定物質に分布する。

7.4.3.3 国内における鉄鋼業からの年間水銀排出量

各工程で発生するガスに含まれる水銀量の原単位に、コークス、焼結鉱、銑鉄それぞれの日本全体の生産量を掛け合わせることで、日本において鉄鋼業から排出される水銀量を求めた。それぞれの工程における製品の2005年年間生産量はコークスが2621.7万トン²、焼結鉱が10900万トン²⁴、銑鉄が8293.7万

トン²である。また、国内の焼結炉に関して、排ガス処理装置が電気集じん機のみの施設が3割、電気集 じん機と脱硫工程を併設をしている施設が3割、電気集じん機と活性コークス塔を併設している施設が4 割である⁸ことから、焼結鉱の年間生産量を分配した値を用いた。鉄鋼業における転炉プロセスからの 2005年における年間水銀排出量は、副生ガス(Cガス、Bガス)が全て排出されると仮定する場合、平均 4.08トン、副生ガスが全て循環利用される場合、平均3.93トンとなった。これは2005年における日本国 内の水銀排出量21-28t-Hg/年⁵⁰のおよそ14.0-19.4%を占めており大きな排出源である。中川ら³が試算し た20.3トンよりは低く、貴田ら¹⁰の推定値、年間4.18トンと同程度の値となった。

製鉄原料となる石炭、鉄鉱石の水銀濃度の実測値から計算される全体のインプット量は 8.45 トン/年 5 であることから、インプットの約 50%が大気へ排出されていることになる。これは、UNEP によるデフォルト値 95%25 よりも大幅に低く、国内の製鉄業における水銀除去効率が高いことを示している。

工程	排ガス処理装置	排出係数 (粗鋼生産1トンあたり)	単位
コークス工程	-	0.280	
	EP	82.8	
焼結工程	EP+DeSOx	47.5	mg-Hg
	EP+AC	19.6	_
高炉工程	-	1.59	_
ロオム体の批山反粉		0.0488^{*1}	m-U m
口平主件切併面係数		0.0469^{22}	g-ng

表 7.4.3 鉄鋼業における水銀排出係数

※1 排ガス処理装置の設置割合 EP:EP+DeSOx:EP+AC=3:3:4 から計算

※2 コークス炉と高炉から発生するガス(再利用される)を含んでいない

7.4.3.4 排出係数の算出

上記の水銀排出量を年間の粗鋼生産量で除すことで、粗鋼生産1トンあたりに排出される水銀量、すなわち排出係数を求めた。2005年における転炉による粗鋼生産量は8364.5万トン²⁾であるため、鉄鉱石を原料とした製鉄プロセスにおける排出係数は、Cガス、Bガスを含めると平均0.0488g-Hg/t、排ガスだけの場合は平均0.0469g-Hg/tとなった。排ガスだけの場合、焼結工程における総括排出係数に等しい。製鉄からの水銀排出に関する報告例は少ないが、イギリスにおける2005年の水銀排出量は0.5トン、粗鋼生産量は1,330万トンと報告されており、これから排出係数が0.0377g-Hg/tと計算される。これと比べるとほぼ同等もしくはやや大きい結果となった。

表 7.4.3 に排出係数のデータをまとめた。焼結工程からの排出は全体の 90%以上を占めており、他の工 程からの排出は極めて小さい。このことから、鉄鋼業から排出される水銀量の大部分は鉄鉱石由来の水銀 であることがわかる。焼結工程では、活性コークス塔を併設した場合に高い水銀除去効率を示した。この ことから、日本全体の焼結鉱製造プロセスに活性コークス塔を設置したと仮定する場合、焼結工程からの 水銀排出量は 1.7 トン/年と計算され、約2 トンの排出削減が期待できる。

7.4.4 結論

以下に本研究で得られた知見をまとめる。

1) 焼結工程では、電気集じん機の後段に設置された脱硫装置や活性コークス塔によって水銀が除去されていることがわかった。特に、活性コークス塔による除去効率が高い。

2) 鉄鋼業からの大気への水銀排出量は、2005 年のデータで C ガス、B ガスを含め 4.08 トンとなった。 インプット量 8.45 トンに比べると、約 50%が大気へ排出されている。

3) 粗鋼生産あたりの排出係数は、C ガス、B ガスを含めると 0.0488g-Hg/トン、含めないと 0.0469g-Hg/ トンとなった

4) コークス工程、焼結工程、高炉工程を比べると、焼結工程からの排出がもっとも大きく、9 割以上を 占める。仮に、日本全体の焼結鉱製造プロセスに活性コークス塔を導入したとすると、焼結工程からの年 間水銀排出量は1.7 トンとなり、現状から約2トンの排出削減が期待できる。

高炉を用いた製鉄工程では流入する水銀はいずれも不純物として入り込んだ水銀由来であるため、流入の制限をかけることは難しい。したがって、対策をとるならば排ガス処理装置での水銀除去を指向するであろう。本研究成果では、焼結工程からの水銀排出寄与が大きいことから、焼結炉の排ガスを主な対象とするべきである。活性コークス塔など他の高度な排ガス処理装置を使用した場合に水銀除去率が高い傾向があったことから、コベネフィットな排出抑制対策となりうると思われる。また、産出される副生廃棄物は、現時点の調査では高くとも113ppm以下であり、アメリカの貯蔵と処分の切り分け基準である260ppmと比べても低く、保管対象とはならない可能性が高いが、ポテンシャルと大気への放出量の差を考慮すると、4.4 トン程度が廃棄物として持ち出されることを意味しており、今後さらなる調査が期待される。

7.5 おわりに

保管水銀含有率に関する基礎的検討では、実験を行った3種類の水銀化合物では、都市ごみ焼却飛灰に添加した場合、HgCl₂、HgO、HgCl の順に溶解しやすいことがわかった。これは3種類の化合物の理論的溶解度を比較した場合と同様の傾向である。またキレート剤について、ある添加量での処理で十分に安定化できない場合でも、添加量を増やすことにより基準値以下まで溶出量を抑えられる場合があることがわかった。複数の条件で実験を行い、安全に処理できるという結果が得られた水銀含有率の上限は、HgCl添加飛灰—10%以上、HgO添加飛灰—1%、HgCl₂添加飛灰—0.1%であった。以上より、都市ごみ焼却飛灰については水銀含有率0.1%以上は処分を行うのは適当ではないと考えられる。この0.1%という数字はスウェーデンが独自に定めている水銀廃棄物の保管基準と同じであるが、廃棄物の種類や性状により異なることも想定されることから、さらなる科学的知見の蓄積が必要であると考えられる。

非鉄金属製錬からの回収水銀量に関する基礎的検討では、日本が原料鉱石として輸入しているものに近 いと考えられる 19 種類の鉱石サンプルの濃度を実際に測定したところ、各鉱石の平均水銀濃度は銅鉱石 59.9ppm、鉛鉱石 2.86ppm、亜鉛鉱石 24.8ppm、ニッケル鉱石 22.0ppm となった。回収水銀量の将来推 計を行うにあたっては 2 通りの金属消費量の将来予測データを用い、どちらのデータを用いた場合も近い 結果となった。鉱石の水銀濃度としては測定結果の単純平均濃度、および UNEP toolkit の鉱石の水銀濃 度を考慮した濃度を用いたが、2010 年の回収量が前者の場合は約 250 トン、後者の場合は約 70 トンとな り、後者の方がマテリアルフローの数値に近い結果となった。後者の濃度を用いた結果が現状に近いと考 えられ、2010~2050 年の回収水銀の総量は約 3500 トン程度である。

鉄鋼業からの水銀排出挙動調査では、インプット量の約50%が大気へ排出され、その9割以上が焼結工 程からの排出であることがわかった。仮に、日本全体の焼結鉱製造プロセスに活性コークス塔を導入した とすると、焼結工程からの年間水銀排出量は1.7トンとなり、現状から約2トンの排出削減が期待できる。 製鉄工程において不純物として流入する水銀を制限することは難しいため、水銀排出への寄与が大きい焼 結炉の排ガスを主な対象として水銀を除去することが望ましい。

今後は各種廃棄物からの水銀の実測による地道なデータの蓄積とともに、不溶化技術の評価およびこれ までの水銀利用・廃棄データから推定される最終処分場での蓄積量やそこからの環境への流出量などを調 査して、環境リスクの観点からも水銀含有率を検証し、最終的に保管されるべき廃棄物を定め、その保管 量を定めていく必要があろう。

最後に、サンプル提供においてご協力いただいた自治体、鉄鋼各社および水銀分析においてご協力いた だいた日本インスツルメンツ株式会社に感謝の意を表します。

参考文献

1) UNEP(DTIE)/Hg/INC.2/3 Draft elements of a comprehensive and suitable approach to a global legally binding

instrument on mercury (2011)

2) the Swedish Environmental Protection Agency, A Safe Mercury Repository A translation of the

Official Report SOU 2001:58

3) U.S.EPA : Preliminary Analysis of Alternative for the Long Term Management of Excess Mercury(2002)

4) 平成 21 年度第 2 回有害金属対策基礎調查検討会、参考資料 1、p.15(2009)

5) 貴田晶子、平井康宏、酒井伸一、守富寛、高岡昌輝、安田憲二:H18 年度廃棄物処理等科学研究費研 究報告書 循環廃棄過程を含めた水銀の排出インベントリーと排出削減に関する研究(K1852)(2007)

6) 環境省:産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法

7) 平成 21 年度第 2 回有害金属対策基礎調查検討会、参考資料 1、p.15

8) 環境省 HP:平成 19 年度第1回有害金属対策基礎調査検討会、資料 3.2 水銀の排出インベントリに関

する文献調査結果(中間報告)、http://www.env.go.jp/chemi/tmms/1901/mat03_2.pdf (2007)

9) UNEP: Toolkit for identification and quantification of mercury releases-Pilot draft、pp106-118(2005) 10) JOGMEC: 鉱物資源マテリアルフロー(平成 20 年度)、

http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material_flow_frame.html (2008)

11) JOGMEC:資源開発環境報告書、http://www.jogmec.go.jp/mric_web/development/index.html (2005)

12) UNEP : Toolkit for identification and quantification of mercury releases-Pilot draft pp106-117(2005)

13) Kohmei Harada, Masanonri Shimada, Kiyoshi Ijima : Decoupling Status of Metal Consumption from Economic Growth, Material Transactions, Vol. 49, No3, pp411-418 (2008)

14) Dominic Willson, Anna Stupnytska, Jim O'neil, Sandra Lawson, Tucher Poddar, Ashok Bhundia, Pablo Morra, Salman Ahmed : The N-11 : More than Acronym, Goldman Sachs Global Economins Paper No:153(2007)

15) (社)日本メタル経済研究所:世界のベースメタルの中長期需要予測―銅・ニッケル・亜鉛・鉛の 2020 年―、pp49-52 (2009)

16) JOGMEC: 鉱物資源マテリアルフロー、

http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material_flow_frame.html (2009)

17)環境省 HP:平成 21 年度第 2 回有害金属対策基礎調査検討会、資料 1 マテリアルフローの把握及び排 出インベントリーの作成に関する基礎調査結果、http://www.env.go.jp/chemi/tmms/2102/ref01.pdf (2009)

18) 社団法人 日本鉄鋼連盟:鉄鋼統計要覧(2009)

19) 中川良三:環境大気中の水銀発生源、安全工学、第26巻、第2号、pp.70-78(1987)

20) 日本工業標準調査会:日本工業規格 JIS K 0222、排ガス中の水銀分析方法(1997)

21) 貴田晶子、安田憲二、酒井伸一、平井康宏、守富寛、高岡昌輝、高橋史武:平成 19 年総合研究報告

書 循環廃棄過程を含めた水銀の排出インベントリーと排出削減に関する研究(K1714,K1852,K1940)、pp16(2008)

22) K.S.Park., Y.-C. Seo., S.J. Lee. and J.H.Lee., 2008. Emission and speciation of mercury from various combustion sources, *Powder Technol.* **180**(1-2), 151-156.

23) 環境省 HP: 一律排水基準 http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html

24) 日本鉄鋼連盟(ヒアリング)

 25) UNEP: Toolkit for Identification and Quantification of Mercury Releases, Reference Report and Revised Inventory Level 2 Report Including Description of Mercury Source Characteristics Version 1.0.
(2010)