

# 環境研究総合推進費

## 3K143002

# 水銀廃棄物の安定処分技術 及び評価に関する研究

2017年3月10日（金） 於：砂防会館第3会場「穂高」

代表研究者：京都大学大学院地球環境学堂 教授 高岡昌輝

研究実施期間：平成26年5月30日～平成29年3月31日

累積研究予算額：87,332千円

研究分担者：

福岡大学環境保全センター 教授 柳瀬龍二

東京工業大学大学院総合理工学研究科 准教授 高橋史武

国立水俣病総合研究センター水銀分析技術研究室長 松山明人

東京工業大学大学院理工学研究科 准教授 竹村次朗

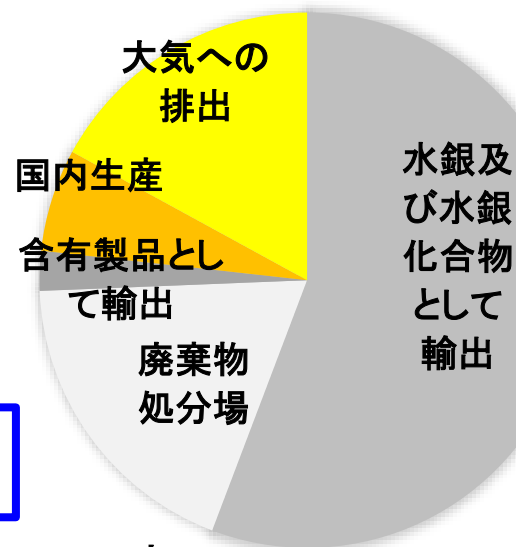
# 研究背景

水俣条約の採択



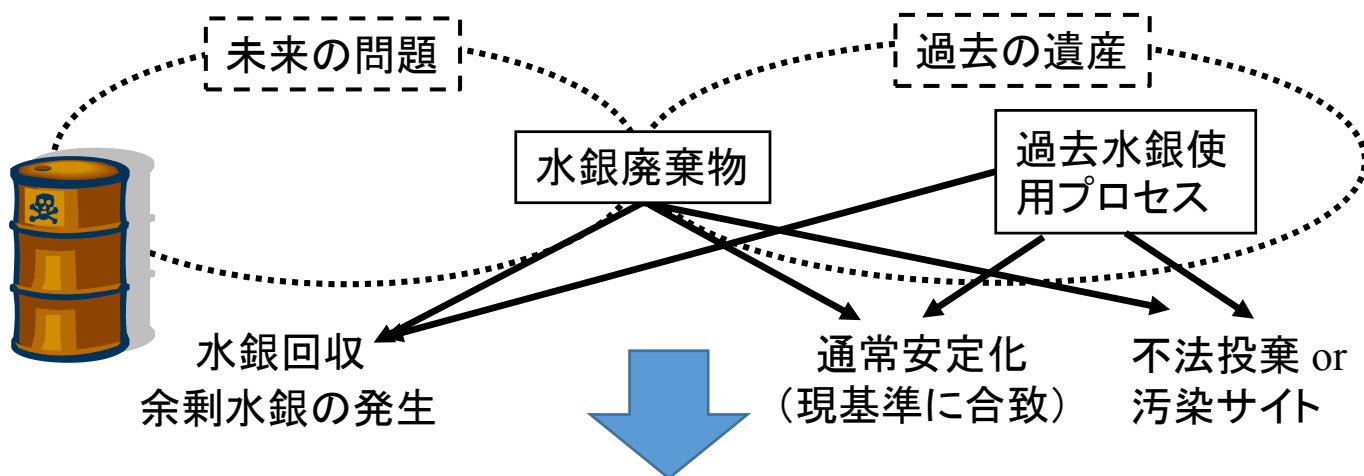
水銀廃棄物の適正管理

## 水銀の行先



余剰水銀: 72トン

埋立処分: 11-24トン

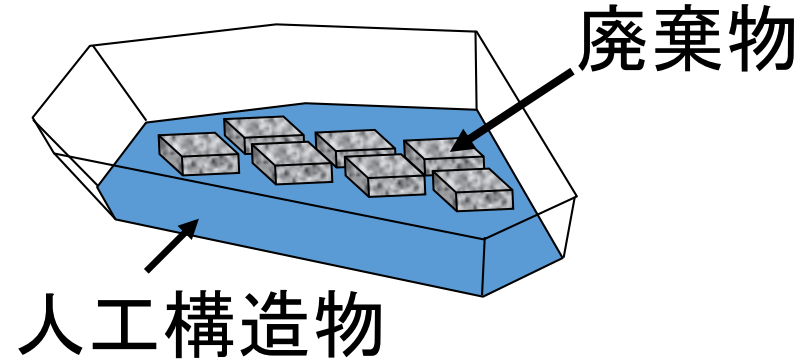


世代間を超えて問題となる廃棄物については、原則、廃棄物を発生させている現世代が可能な限り、技術を開発し、廃棄物を管理していくべきである

# 研究目的及び研究アプローチ

水銀を人工構造物の中で長期に安定的に処分する方法を提案

- 廃棄物の要件
- 人工構造物の要件
- 処分環境の要件, 想定した評価
- 環境動態を予測



高岡(京大)

- ① 余剰水銀の安定化・評価技術の開発
- 余剰水銀安定化技術の改善
  - 水銀安定化固化体の促進評価試験の開発

柳瀬(福大)

- ② 実環境を模擬した処分場セルにて水銀廃棄物の長期評価実験
- 各種水銀廃棄物の評価
  - 硫化水銀固化体の評価

高岡(京大)+松山(水俣研)

- ③ 実処分場における水銀挙動の調査
- 鉛直方向における水銀濃度分布および化学種分析
  - 共存元素、微生物層、構造物の調査

高橋(東工大)+竹村(東工大)

- ④ 水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価
- 重要パラメータに関する検証実験
  - 環境動態モデルの改善およびリスクの評価
  - 水銀廃棄物処分における安定処分の必要要件の抽出

# 余剰水銀安定化技術の改善

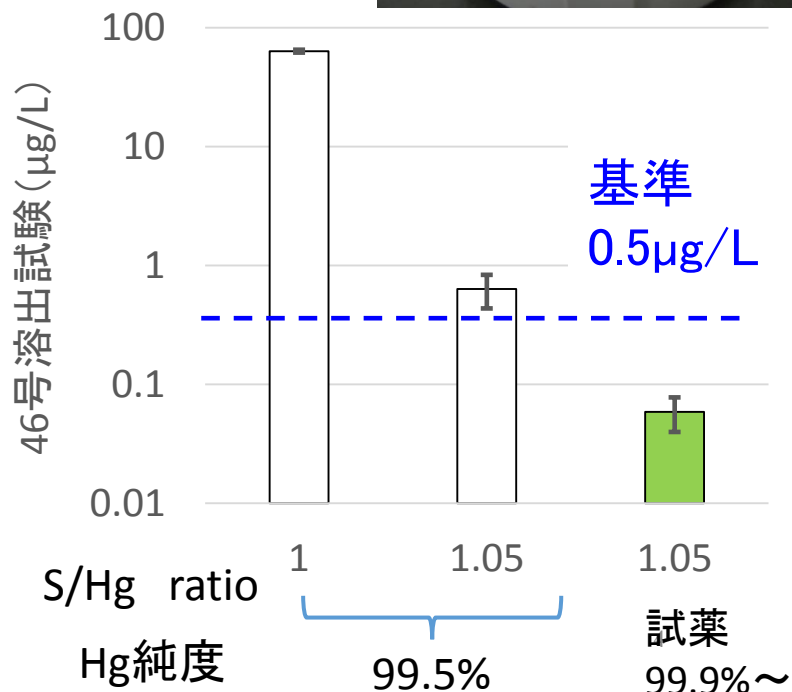
## ● 不純物を含んだ水銀の硫化処理

- 余剰水銀安定化条件として、純度に関して**99.9%**と**97%**の間で情報なし。
- ラボ遊星ミルにおいて最適条件で**99.5%**の純度で硫化処理を行い、生成物を環告46号溶出試験で評価。**超過**。
- 不純物を調査(亜鉛、鉄等)をアマルガム生成能



## ● スケールアップ試験

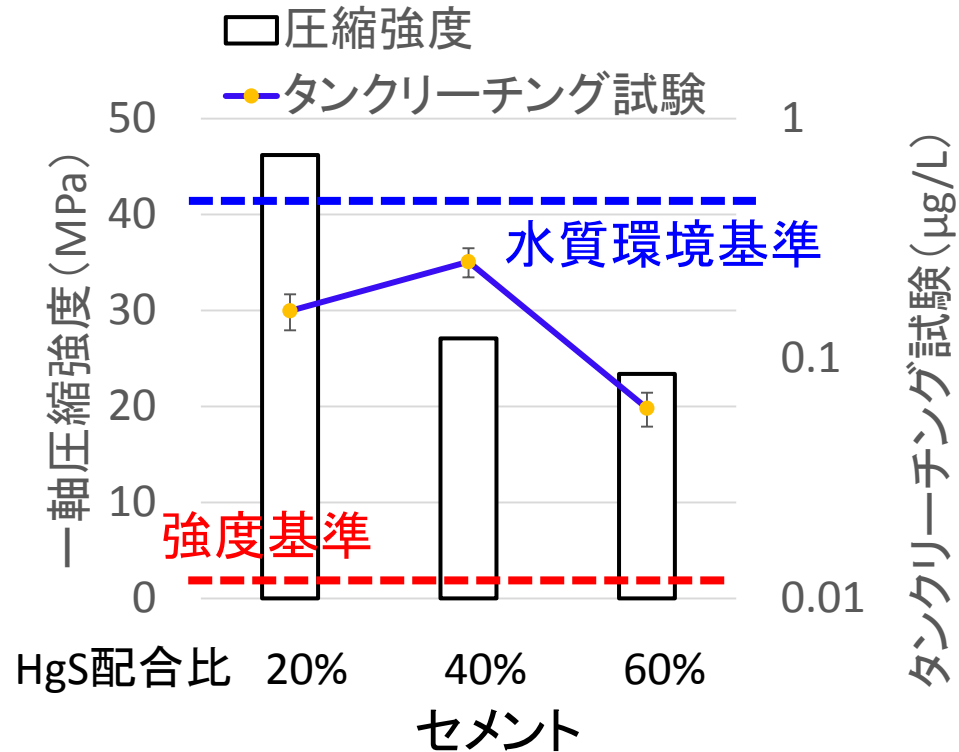
- ラボスケールの約**10倍**
- 環告46号・ヘッドスペースにて評価
- ボール径の大きさ、時間などの因子について確認。
- 現時点での最適条件を抽出 →再現性確認



# 硫化水銀含有固化体・試験法開発

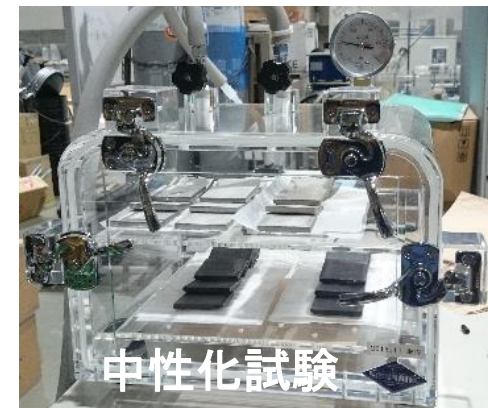
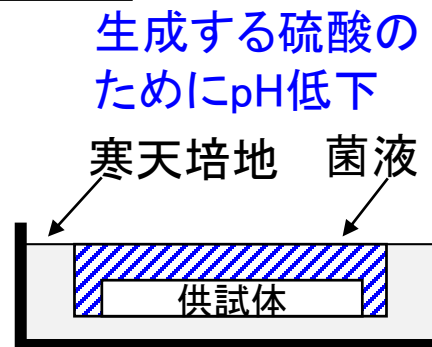
## ● 無機系固化体の利用

- セメント、モルタル、コンクリート、ジオポリマー
- 圧縮強度は埋立処分の基準値である0.98MPaはすべてOK。
- タンクリーチング試験は。モルタル固化体で0.5 $\mu\text{g/L}$ を上回る。環告46号試験でも同様の傾向。13号試験はすべてクリア。
- セメントでは60%までHgSの混合可能
- ヘッドスペースはやや高い。



## ● 微生物環境を想定した試験法

- 硫黄酸化プロセス ( $\text{HgS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ) を重要な管理点として考え、水銀安定化固化体の硫黄酸化細菌に対する抗菌性 (静菌作用を含む) を評価する試験法の開発
- 抗菌性試験方法 (JIS Z 2801) との比較



# 実処分場における水銀挙動

- 今後の長期処分を想定すると、過去処分されたものの安定性、処分環境を評価する必要。
- 水銀含有廃棄物の処分の観点からも必要。



- 3処分場で実施
- 水銀濃度分布
- 水銀種
- 微生物層
- 共存構成物質

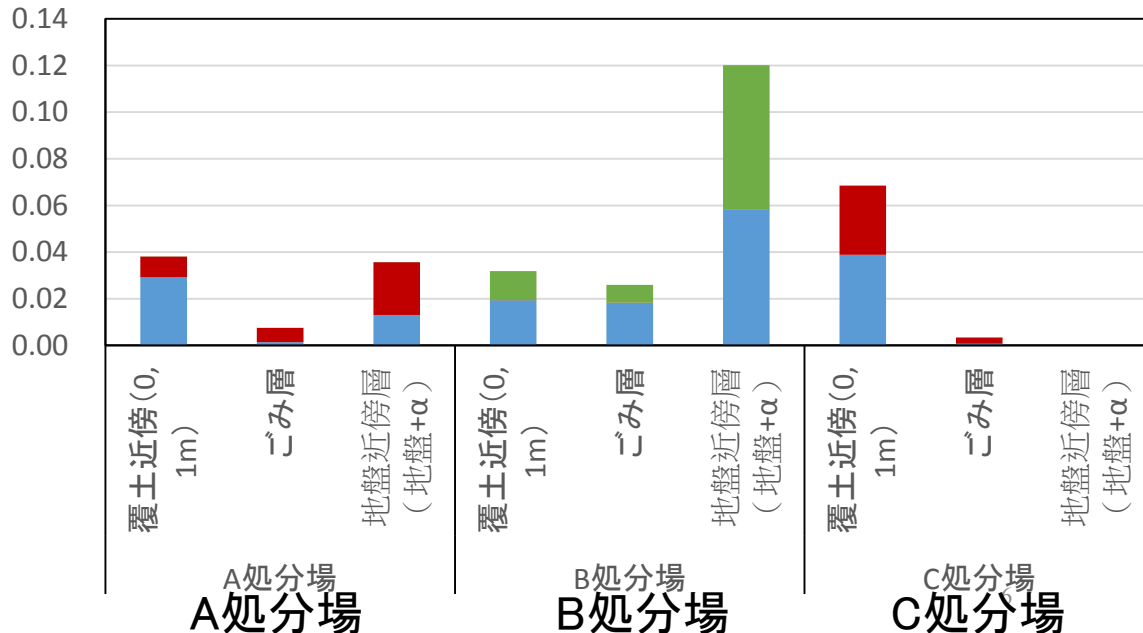
- ◆ いずれでもhgcA(メチル化)が検出。A処分場ではmerB(脱メチル化)が検出されず、B処分場では検出され、merA(水銀還元)が検出されない。
- ◆ C処分場は、焼却灰・飛灰埋立中心。全体的に抽出DNA量が低い。
- ◆ 全体的に中間のごみ層における水銀関連微生物は少なく、表層、地盤近傍に多い。

ボーリング

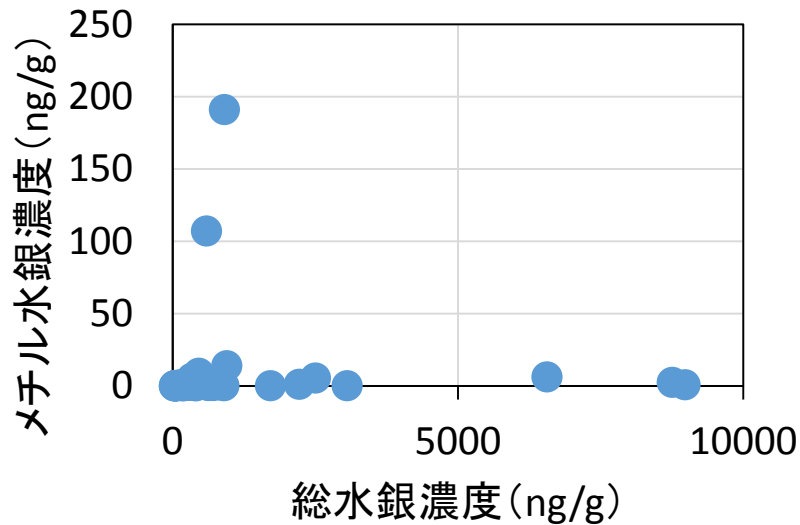
コアサンプル

真正細菌 16S rRNA遺伝子に対する  
目的遺伝子のコピー数の割合 [-]

■ hgcA/真正細菌 ■ merA/真正細菌 ■ merB/真正細菌



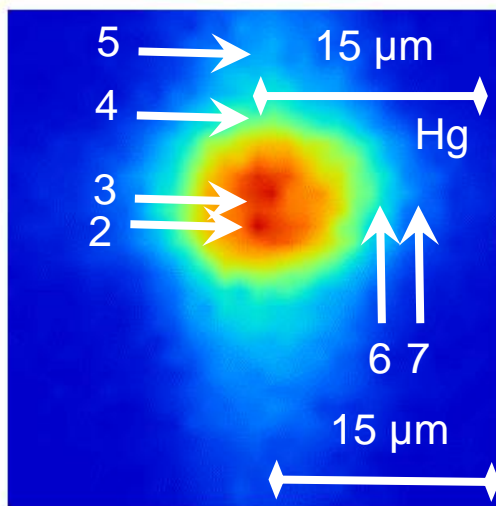
# 実処分場における水銀挙動



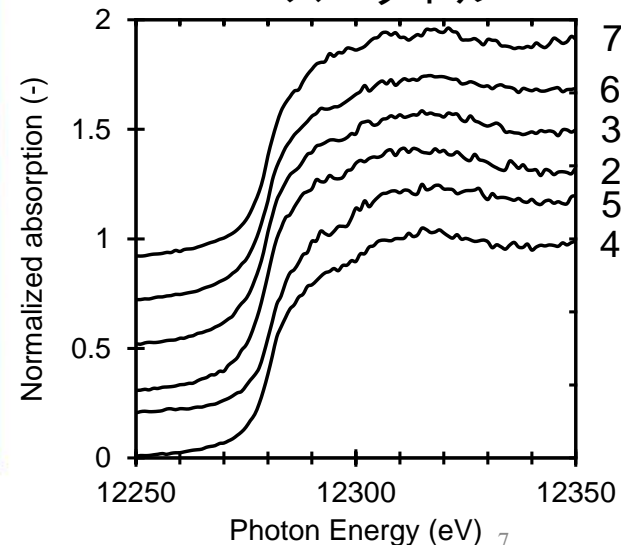
- ◆ 総水銀の濃度は10,000 ng/g以下、メチル水銀濃度も低く、総水銀の1%以下がほとんどだが、**20%程度がメチル水銀**として存在している地点も存在
- ◆ 共存元素、イオンについては分析。しかし現時点では**明確な相関は得られない**。
- ◆ 地下水(浸出水)中水銀は不検出。
- ◆ 埋立ガス中水銀は検出。0.1~18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベル

- ◆ コアサンプル中のHgの形態を分析
- ◆ SPring-8 BL37XUにてマイクロビーム蛍光X線分析及びX線吸収微細構造分析にて、ホットスポットを発見し、分析
- ◆ XANESスペクトルより、Hg-metal、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgS}$ が主成分と推定。物性上**HgS**が最も可能性が高い

Hg由来のX線の強度



Hg LIIIのXANESスペクトル



7  
6  
3  
2  
5  
4

# 実環境を模擬した処分場セルにて水銀 廃棄物の長期評価実験

- 実環境で評価しておく必要性。
- 水銀廃棄物の処分方法の違いと埋立手法の検討  
(黒色硫化水銀又はそのセメント固化物を産業廃棄物と埋立処分した場合の水銀の挙動を把握)
- 埋立廃棄物の違いによる水銀の流出抑制の効果

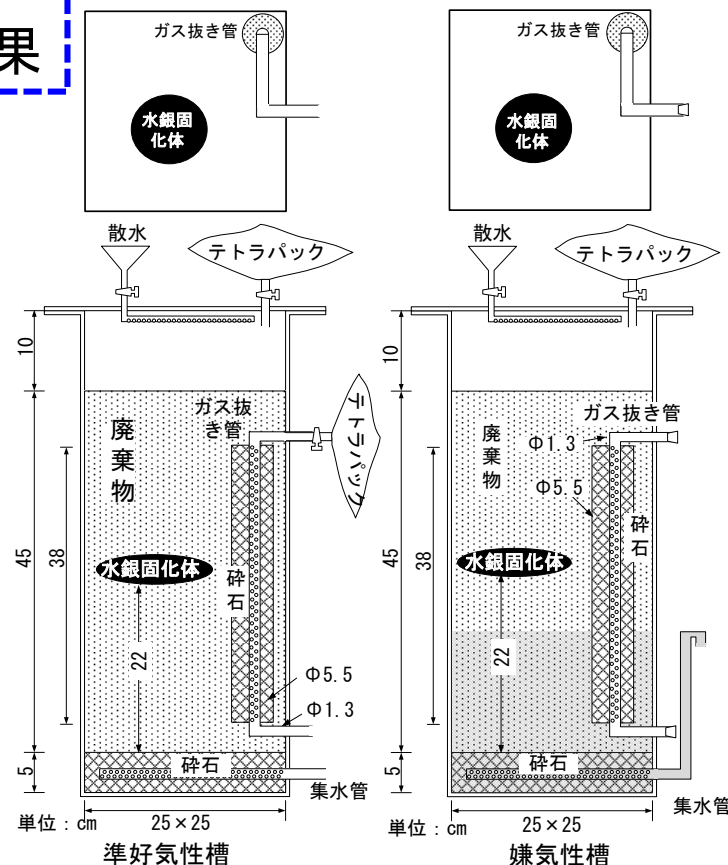
(埋立条件)

- ①埋立処分方法(完全混合、層状、固化体)
  - 混合廃棄物(燃え殻:下水汚泥堆肥=8:2)
  - 燃え殻単独
- ②廃棄物に対する水銀量を過負荷(約100倍)
- ③埋立構造の違い(準好気性、嫌気性)



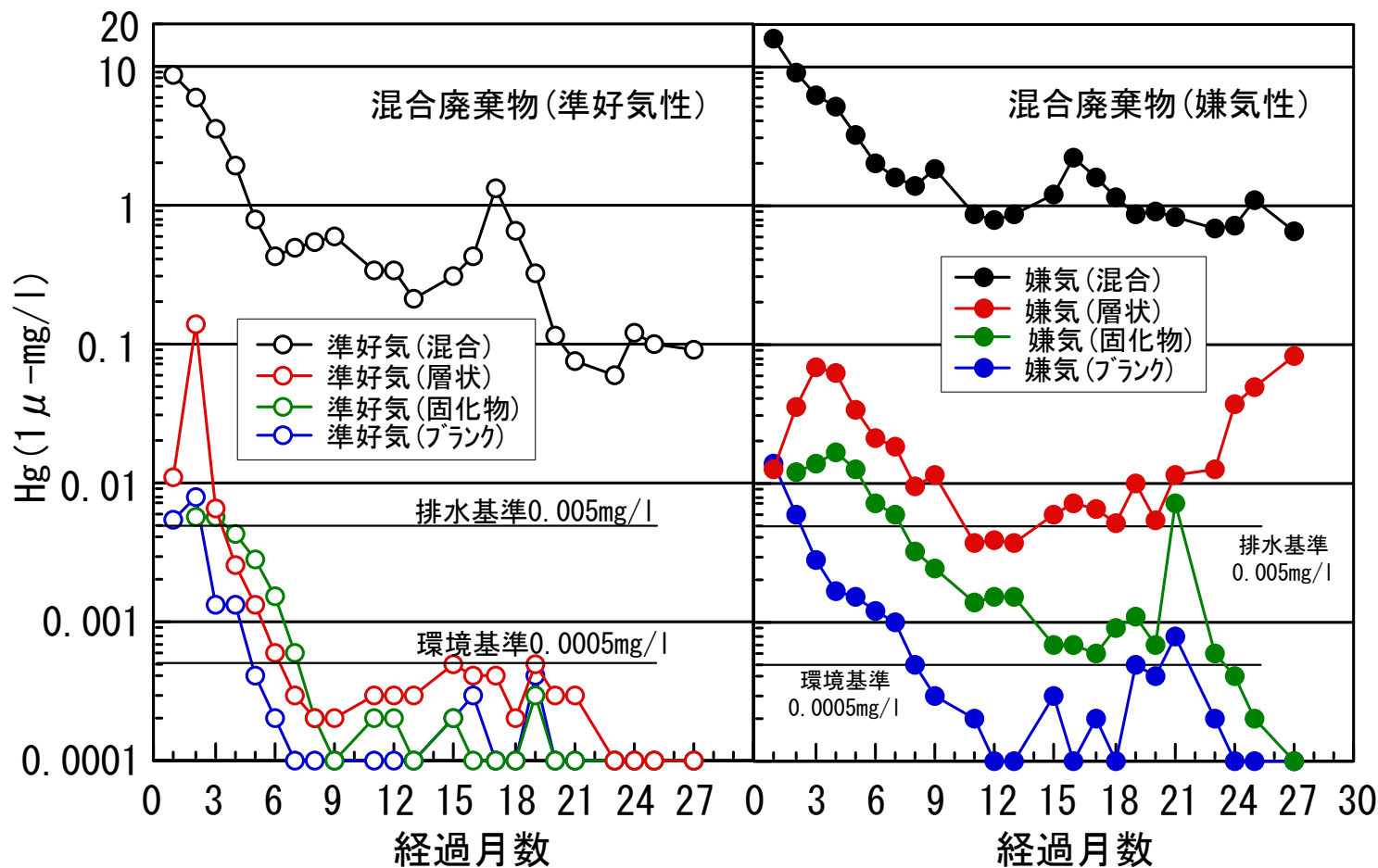
## 水銀廃棄物の管理型処分場への埋立手法の提案

- 水銀廃棄物の中間処理物の埋立条件の設定
- 埋立構造の提案
- 水銀廃棄物の埋立位置と埋立方法
- 埋立廃棄物の提案



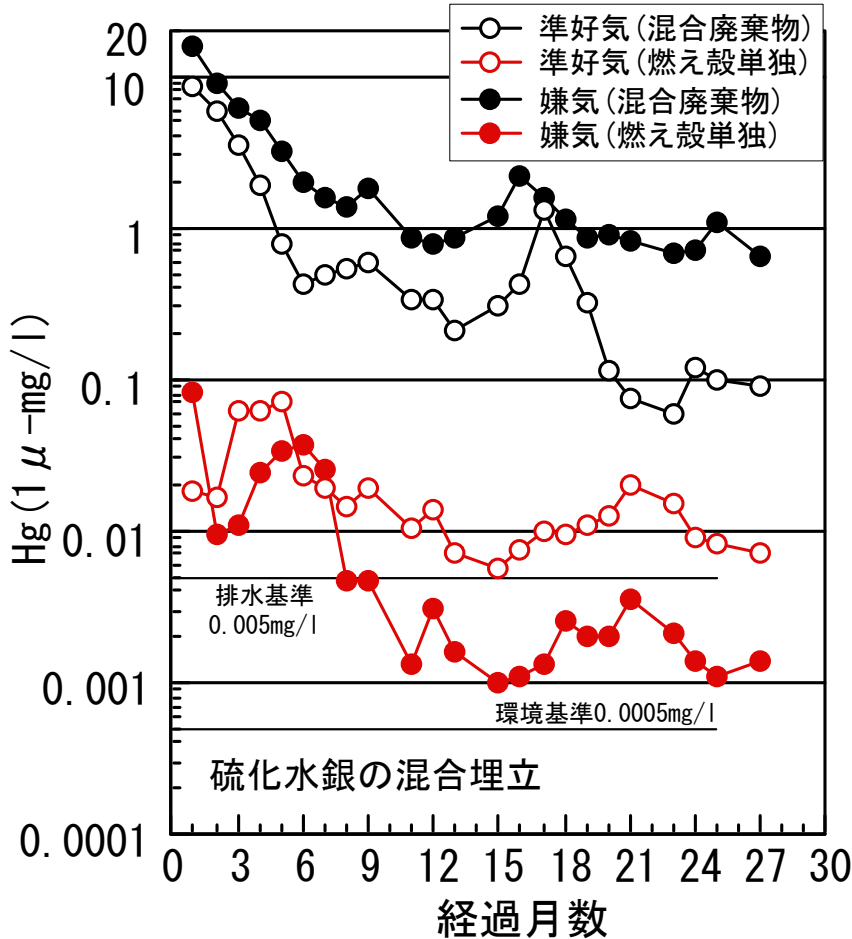


# 水銀廃棄物の処分方法と埋立手法



- Hg濃度は初期に排水基準を超える高濃度で検出、  
2年後は準好気性:層状,固化物が環境基準以下、嫌気性槽:固化物が排水基準以下
- 埋立方法違いによるHg流出:固化物埋立<層状埋立<混合埋立  
埋立処分可能(排水基準以下に管理) :準好気性・固化物<準好気性・層状  
埋立処分不可能 :嫌気性・固化物<嫌気性・層状<準好気性・混合<嫌気性・混合

# 埋立廃棄物の違いによる水銀の流出抑制の効果



- ① 浸出水へのHg流出：燃え殻単独・嫌気性 < 燃え殻単独・準好気性 < 混合廃棄物・準好気性 < 混合廃棄物・嫌気性
- ② 浸出水への水銀濃度は燃え殻が混合廃棄物の1/100程度の濃度 → **燃え殻の方が抑制**
- ③ **混合廃棄物**と混合埋立 → Hgの排水基準又は環境基準を超えた濃度で流出 → **埋立処分方法として不適**
- ④ **燃え殻**と混合埋立 → 埋立初期は排水基準超え → 埋立不適、埋立1年後排水基準前後又は以下 → **条件付きで埋立可** (浸出水処理施設での水銀除去等 . . . .)

## 気体への移行

- 気化水銀は100~1000ng/m<sup>3</sup>の範囲で発生
- 温度と相関
- 気体としての流出は**極微量**

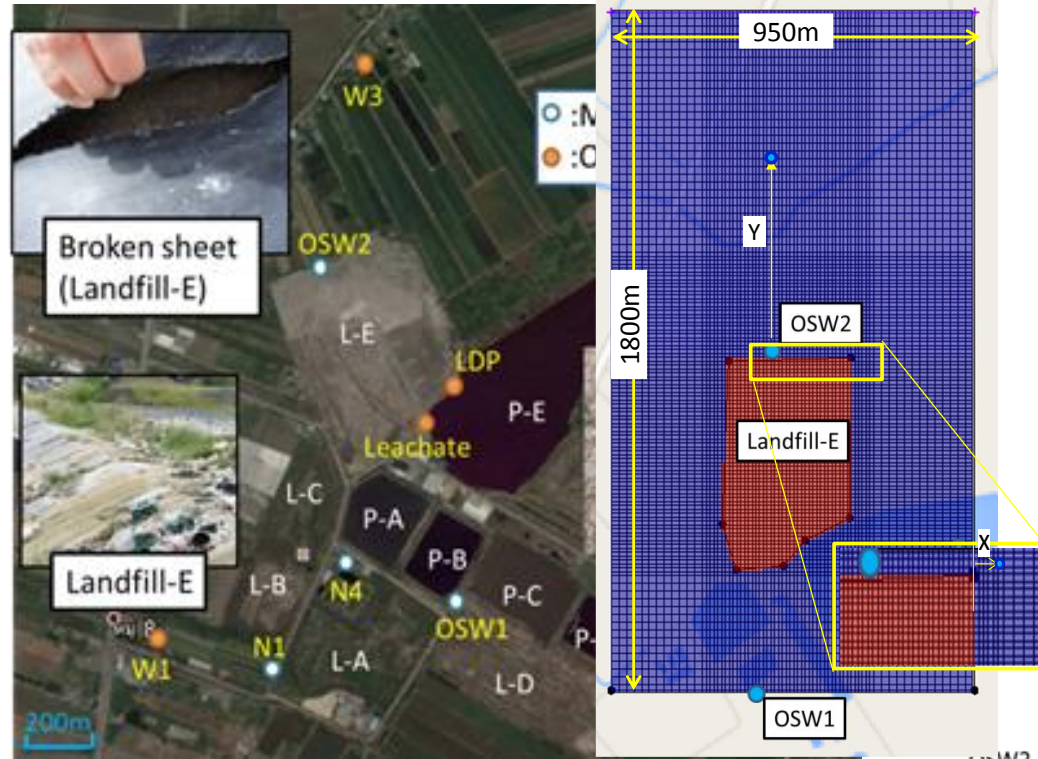
## メチル水銀挙動

浸出水中のメチル水銀濃度は0.001~10 μg/Lと**極微量**の検出。

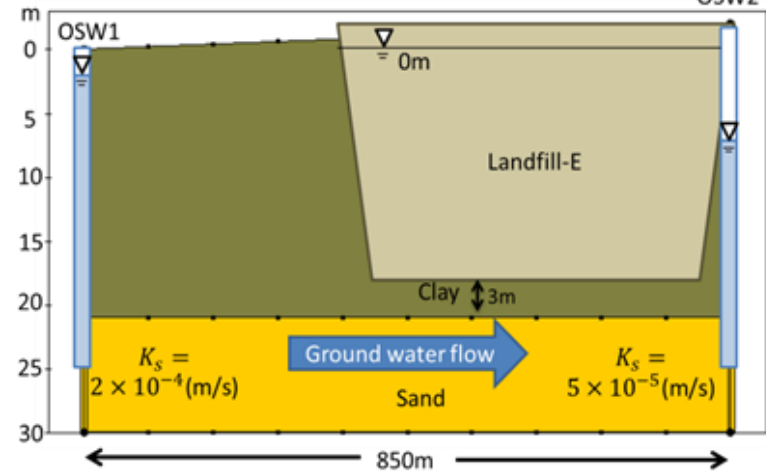
# 廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理

- ◆ 高濃度の水銀廃棄物を埋立処分する際の長期間にわたる管理のための重要項目を抽出し、管理手法を検討するため、

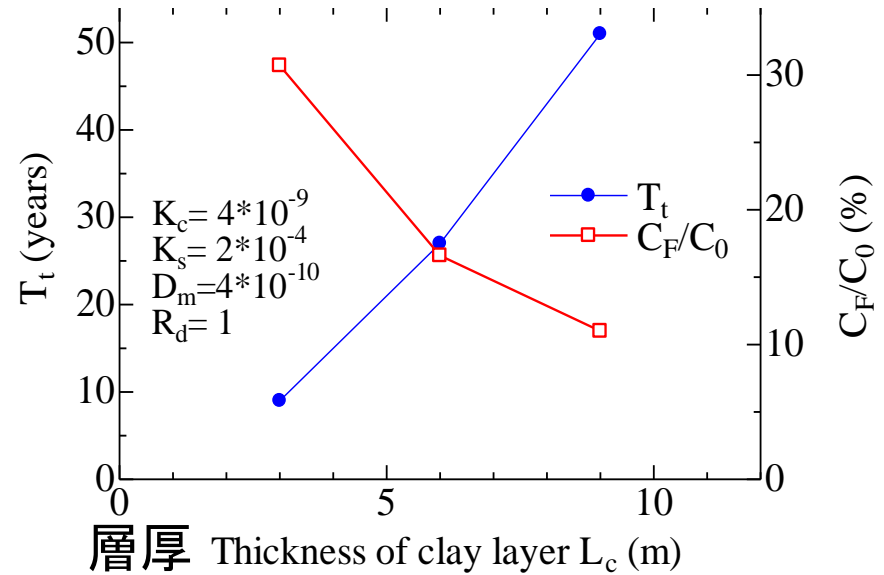
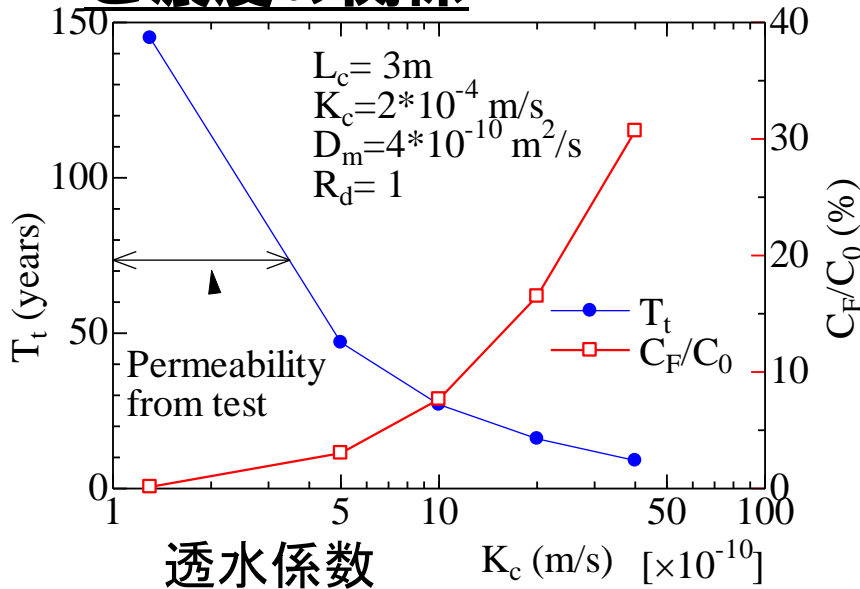
- ◆ 水理学的条件の劣悪な途上国の廃棄物処分場を対象に地下水、浸出水調査を実施
- ◆ 粘土層の透水試験を行い、本処分場を含めた周辺地盤の地下水汚染モデルの作成を行って処分場からの水銀の流失の可能性と影響要因をシミュレーション



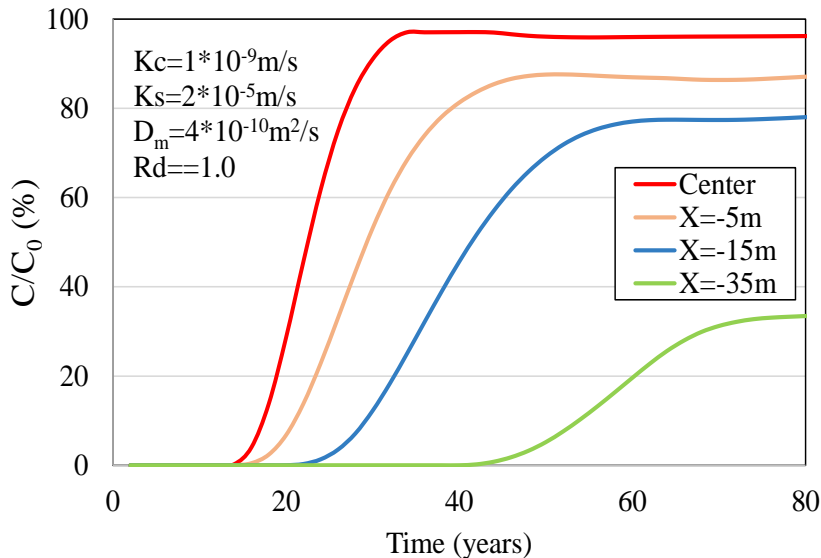
- ◆ 埋立地L-Eのみを対象とした地下水汚染モデルを作成。
- ◆ 解析には地下水解析ソフトGMS、地下水輸送モデルのMODFLOW、地下水汚染モデルのMT3Dを使用。
- ◆ 計算では処分場の汚染物質濃度( $C_0$ )は一定として、主としては粘土層の厚さ $L_c$ と粘土層の透水係数 $K_c$ の影響について検討。



# 粘土遮水層の透水係数と層厚に対する汚染物質到達時間と濃度の関係



## 処分場からの観測井の距離と濃度の関係



- ◆ 汚染物質到達時間の目安をピーク濃度の半分になる時間 ( $T_t$ ) は透水係数と反比例。層厚の2乗に比例。
- ◆ 想定される局所的な流出をとらえるためには、それなりの間隔で観測井を配置する必要。
- ◆ 今回の計算では分配係数をゼロと仮定したが、水銀は粘土に対して大きな分配係数あり。⇒ 遮水層からの流出には、最も危険な場合でも1000年以上を要する。

# 水銀廃棄物の埋立処分時におけるリスク評価

## リスク評価のための水銀環境動態モデル

：水銀が環境中(各モジュール)で受ける物理的、化学的、生物学的反応を考慮し、その環境動態をモデル化

### 【研究①】

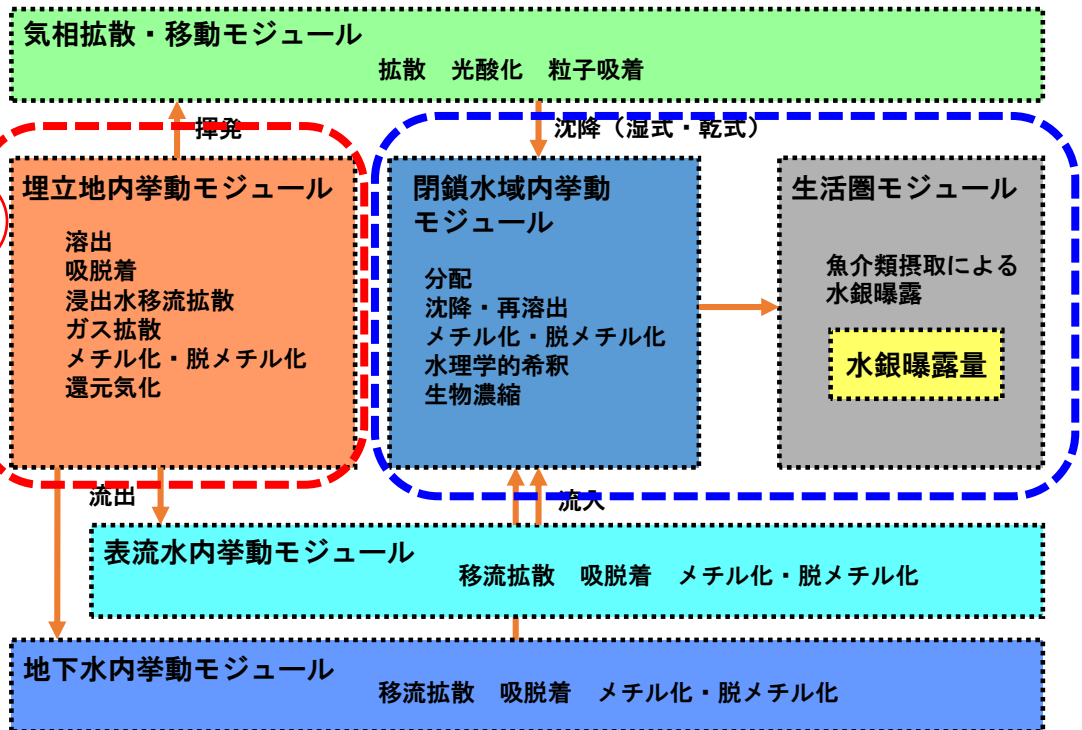
環境動態モデルによるシミュレーションの適切性を評価する。

実験



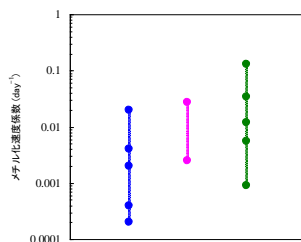
計算

環境動態モデルの計算結果とカラム実験の結果を比較



### 【研究②】

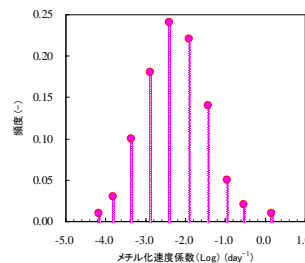
モデルシミュレーションの不確実性を克服し、リスク評価をより直感的に理解可能なものにする。



例)メチル化速度係数

パラメータ値が環境条件によって1000倍以上に違ってくる。

どの値を使えば良い？



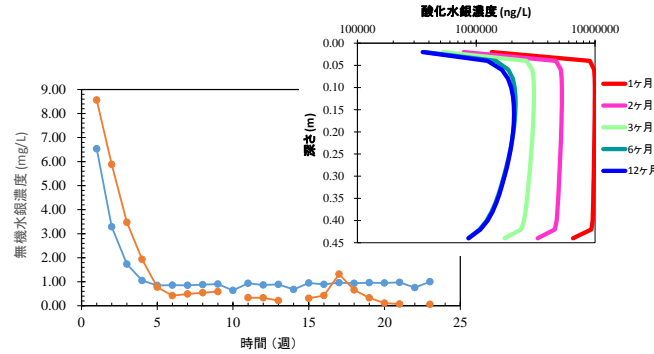
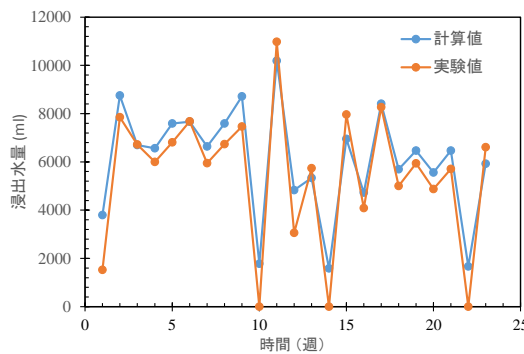
確率分布化し、不確実性を計算結果に反映できるようにする。

リスクが無視できない(水銀曝露量が許容量以上)となるケースを確率で評価する。

# 水銀廃棄物の埋立処分時におけるリスク評価

## 【研究①】

環境動態モデルによるシミュレーションの適切性を評価する。



不飽和浸透流れをモデル化することで、散水条件に応じて浸出水量を良く再現できた。

特に無機水銀の挙動は、カラム実験と良い一致を得ている。

(ただし、整合性が良くないケースもあり)  
→ 現在も原因を分析中

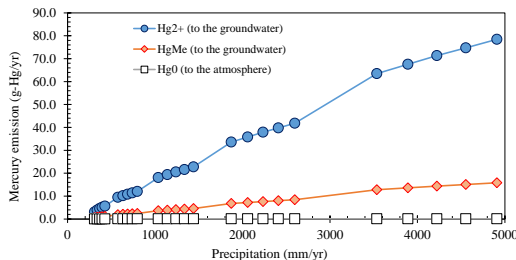
物理的・化学的・生物学的メカニズムに応じて、環境動態モデルは30以上のパラメータを用いているが、水銀の挙動(埋立地からの排出)に特に影響を与えるパラメータは限られることを見出した。

降水量、水銀の見かけの溶解度、土壌への最大吸着量、メチル化速度係数、脱メチル化速度係数  
⇒ 長期シミュレーションにおいて、モデルの簡素化による計算負荷低減化が可能に。

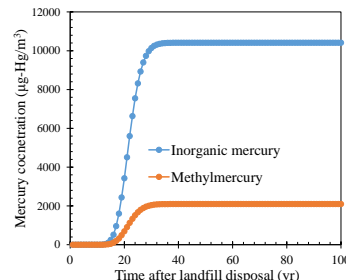
## 【研究②】

モデルシミュレーションの不確実性を克服し、リスク評価をより直感的に理解可能なものにする。

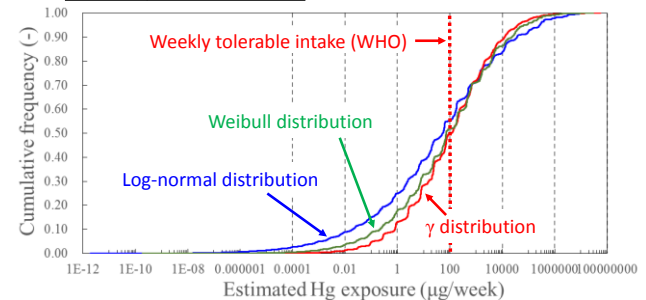
降水条件の変動の影響



浸出水中の水銀濃度の経時変化



水銀曝露量の推定幅



複雑なモデルでも、水銀排出量は降水量の変動にほぼ比例する。

埋立処分終了後、数十年経過してから、水銀濃度は増加する。

リスクが無視できない(水銀曝露量 > 許容量) ケースとなる確率は、44-53%と推定 (1g/yr流入ケース)

# まとめと主な環境政策への提言

- 廃棄物から回収した金属水銀の硫化安定化処理において、水銀純度は**99.9%**以上にすることが望まれる。
- 硫化安定化物のセメント固化においては硫化水銀の配合比率は**60%**までは可能。セメント固化体、コンクリート固化体では、埋立判定基準および水質環境基準、強度基準を満足。
- 水銀安定化物は有機物との混合埋立は禁止。埋立地内が安定期に入った埋立**中期から後期**に亘って埋立処分する(滞水しないように)のが適当。埋立処分方法として、埋立廃棄物の**層状間にまとめて処分**する手法が浸出水への流出リスクを小さくする。
- 埋立廃棄物層中水銀濃度が土壤環境基準より低くても、比較的高い濃度でメチル水銀が検出されるスポットがある。遺伝子の調査から、埋立処分場内ではメチル化は生じるが、**脱メチル化は生じにくい**微生物環境である。
- 廃棄物埋立処分場においては、**透水係数**及び粘土層厚が重要であること、観測井は**ある間隔**で、比較的**近傍**に配置すべきである。
- パラメータを確率分布化及び再離散化させることで、人体への水銀摂取量を分布化させ、水銀摂取リスクを**単純に確率として評価**しうる方法を開発した。

# 研究成果を用いた、日本国民との科学・科学技術対話の活動(研究開始～プレゼン前日まで)

## ①小・中・高等学校の理科授業での特別授業

| 実施日      | 学校名等    | 所在地           | 説明した「研究成果」、「実生活との関連」等                                                              |
|----------|---------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| H28.6.28 | 関西近郊高校生 | 大阪府(インテックス大阪) | ・「水銀？人類が使わないことを決めた元素」という題名で、実生活との関連で、水銀問題を説明するとともに、最後に水銀廃棄物の処分・保管について一部研究成果について説明。 |

## ④一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場での研究成果の講演・説明

| 実施日      | 主催者名            | シンポ名                                            | 開催地 | 参加者数   | 講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等                                                                                                                                              |
|----------|-----------------|-------------------------------------------------|-----|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H27.8.25 | NPO法人コンシューマーズ京都 | 水銀条約シンポジウムin高槻                                  | 大阪府 | 100名程度 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・水銀廃棄物の管理に関して、推進費の成果も利用して講演。</li> <li>・参加者から今後の水銀廃棄物につき質問があった。</li> </ul>                                                      |
| H28.9.20 | 京都大学(主催)        | Challenges in Mercury Waste Treatment /Disposal | 京都府 | 76名程度  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・水銀廃棄物に関する国際ワークショップを、ICIPEC国際会議のプレワークショップとして開催した。</li> <li>・本ワークショップへの参加費は無しであり、一般の参加も可能であった。今後の水銀廃棄物の取組について質問があった。</li> </ul> |
| H29.2.19 | 京都大学地球環境学堂      | 第27回京都大学地球環境フォーラム                               | 京都府 | 110名程度 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・廃棄物を通してみる環境という副題のシンポジウムにおいて、「廃棄物の有害性と資源性」に関する講演を行い、推進費での研究成果を織り交ぜ、発表した。</li> <li>・廃棄物の定義等について質問があった。</li> </ul>               |



## 本課題の成果に係る「査読付」論文(国際誌・国内誌)の発表

| 執筆者名  | 発行年 | 論文タイトル                        | ジャーナル名等      |
|-------|-----|-------------------------------|--------------|
| 高岡昌輝他 | 審査中 | 水俣条約後の水銀需給に基づく世界と日本の余剰水銀の将来予測 | 土木学会誌        |
| 高岡昌輝他 | 審査中 | 水俣条約による日本の水銀マテリアルフローへの影響と将来推計 | 廃棄物資源循環学会論文誌 |

他3本。以上は全て、脚注又は謝辞に「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を記載。

## 本課題の成果に係る「査読付論文に準ずる成果発表」論文の発表 又は 本の出版

| 執筆者名 | 発行年  | タイトル                                          | ジャーナル・出版社名等 |
|------|------|-----------------------------------------------|-------------|
| 高岡昌輝 | 2014 | 水銀に関する水俣条約と最新対策・技術「第22章環境上適正な水銀廃棄物の管理について」    | シーエムシー出版    |
| 高橋史武 | 2014 | 水銀に関する水俣条約と最新対策・技術「第25章 水銀の回収・保管・処分におけるリスク評価」 | シーエムシー出版    |

他14本・冊。

## マスコミ発表(プレスリリース、新聞掲載、TV出演、報道機関への情報提供等)

| 種類 | 年月 | 概要 | その他特記事項(あれば) |
|----|----|----|--------------|
|    |    | なし |              |
|    |    |    |              |

## 国内外における口頭発表(学会等)

| 学会等名称          | 年月     | 発表タイトル                                                      | その他特記事項(あれば) |
|----------------|--------|-------------------------------------------------------------|--------------|
| 全国都市清掃研究・事例発表会 | 2015.1 | 水銀廃棄物固化体の埋立処分に伴う水銀の挙動に関する研究                                 |              |
| 廃棄物資源循環学会研究発表会 | 2015.9 | Depth characteristic of mercury in a landfill site of Japan |              |

他38件。 以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を明示。

## 知的財産権

| 知的財産権の種類 | 概要(簡潔に) | その他特記事項(あれば) |
|----------|---------|--------------|
| 特許権      | なし      |              |
| 実用新案登録権  | なし      |              |

## 行政ニーズに即した 環境政策への貢献事例

| 概要(簡潔に)                                                                  | その他特記事項(あれば) |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 中央環境審議会循環型社会部会水銀廃棄物適正処理検討専門委員会において説明<br>行政推薦課題であるため、これまでの経過及び成果を環境省幹部に説明 |              |

## 行政ニーズに即した 今後の環境政策への貢献「見込み」

| 概要(簡潔に)                                   | その他特記事項(あれば) |
|-------------------------------------------|--------------|
| 環境省で作成中の「水銀廃棄物ガイドライン」に貢献できる可能性がある。        |              |
| UNEPの「バーゼル条約におけるテクニカルガイドライン」に貢献できる可能性がある。 |              |

## その他特記事項（最大5項目程度）

### 概要（箇条書きで簡潔に）

- ・優秀ポスター賞 (Excellent Poster Award) の受賞: Fong C. L., Sakanakura H., Takahashi F.(2015) Mercury immobilization for municipal waste incineration (MSWI) fly ash by chelate treatment, *2015 Korea-China- Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, Wonju, 16-17th Oct.
- ・優秀ポスター賞: 高橋史武 (2016) 回収水銀の埋立処分における環境リスク評価(その2): 降水条件の変化による埋立地からの水銀排出量の検討, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.27, 491-492. 和歌山大学, 9月27-29日