

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 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
研究番号 = K2006, K2147, K22062

国庫補助金精算所要額(円) = 74,000,000

研究期間(西暦) = 2008-2010

代表研究者名=高岡昌輝(京都大学)

共同研究者名=貴田晶子(国立環境研究所)、小口正弘(国立環境研究所)、高橋史武(九州大学)、水谷聡(大阪市立大学)、浅利美鈴(京都大学)、三浦博(野村興産)

研究目的 =

世界的な水銀使用低減の潮流にある中、日本では年間数十トン規模で回収水銀が発生している。水銀は回収後に利用されない限り有害廃棄物となる。回収した水銀は安定形態へと処理し、長期に安全に管理されねばならない。本研究では、どのような形態で保管すべきかについて、水系・大気系への環境排出が少ない化合物の選定及び合成方法を検討し、より安全な技術を確立する。次に安定化処理・長期保管プロセスにおける水銀漏えい時による環境リスクはどの程度かを評価し、安定化処理プロセス・長期保管に必要な条件を求める。さらに、水銀含有廃棄物および合成物が環境中に漏えいした場合の環境中挙動についても知見を得てバックアップ方策とする。家庭および産業からの回収水銀量の推計を行い、将来保管量を見積もる。以上から、回収水銀の長期管理の技術的な方策を提案することを目的とする。

研究方法 =

(1) 水銀の長期保管に適用可能な化学形態の探索と物性評価

選択すべき化合形態の可能性を広く検討するため、硫化水銀だけではなく、合金も含めた様々な形態について、熱力学的なデータの収集、整備と考察を行った。具体的に長期保管に適した化合物として、硫化水銀およびセレン化水銀を選び、遊星型ボールミルを用いた常温合成手法の確立を行った。これらの合成物の評価として、水系汚染評価、大気系汚染評価を行った。

(2) 回収水銀の安定化処理・地下長期保管における環境リスク評価

回収水銀の安定化処理施設内の金属水銀漏えい時の施設内曝露および施設外曝露、地下長期保管に伴う水銀曝露による環境リスクを、拡散、化学形態変化、吸脱着、生物濃縮等を考慮したモデルを構築して定量的に評価した。

(3) 水銀含有廃棄物の環境中挙動調査

廃棄物として保管・最終処分された水銀が環境中に溶出した場合の水銀と土壌との相互作用を把握するため、無機水銀化合物および廃棄物からの水銀溶出傾向、溶出促進因子の同定、土壌への水銀の吸着性に関する調査を行った。

(4) 回収水銀量の将来推計に関する調査

保管すべき回収水銀の量を推定するために、十分なデータがない産業を中心に排ガス中濃度や副産物、鉱石中の水銀等を測定し、推計した。また、保管と安定化処分を切り分けるための水銀含有濃度を求めるために、水銀化合物添加安定化試験を行った。

(5) 水銀含有製品の回収システム調査および水銀保管に関する海外調査

代表的な水銀使用製品として蛍光灯については統計データや回収率を、また他の水銀含有製品も含めて家庭での保有・退蔵状況を調査した。海外での水銀・水銀廃棄物の長期保管の動向

を探るべく、北米および EU での調査を行った。

結果と考察＝

水銀化合物等の物性データ、平衡状態図データを約 60 元素について整備し、保管中の Hg 気相分配率の熱力学平衡計算による推定を行った(図 1)。遊星ミルを用いた硫化水銀合成手法が確立された(図 2、表 1)。安定化処理施設内金属水銀漏えい時の環境リスク評価では施設外曝露はリスクが低いと見積もられた。地下長期保管の場合の保管容器保護材の条件が求められた(図 3-6)。水銀種、含有量、焼却飛灰の種類やキレート処理の有無による溶出挙動および土壌等への水銀吸着特性が求められた(図 7-12)。

蛍光灯の回収システムの調査、家庭における製品退蔵に関する調査が行われ、家庭での保有量が見積もられた(表 2-4)。産業排出源においては、鉄鋼業からの大気への水銀排出量、非鉄金属からの水銀回収量が推計された(図 13、14)。さらに水銀保管に関する海外調査(北米、EU)を実施された(図 15、16)。

結論＝

保管材料および保管形態の選定の観点から熱力学的検討を行い、保管可能な形態を抽出した。具体的な実験により、硫化水銀およびセレン化水銀を合成し、その手法を確立することができた。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と考えられた。環境リスク評価においては安定化処理施設での金属水銀漏えいおよび地下長期保管の環境リスクを評価した。10000 年以上の安全な長期保管を目指す場合、適切な保管容器保護材を選択する必要がある。また漏えい時広範な汚染を防ぐために土壌の収着性を利用することもあり得る。回収水銀量の推計においては過去に流通した製品由来の水銀量も相当程度存在すること、非鉄精錬からの排出は高いレベルで維持されることが推定された。以上より、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と考えられる。

添付図表

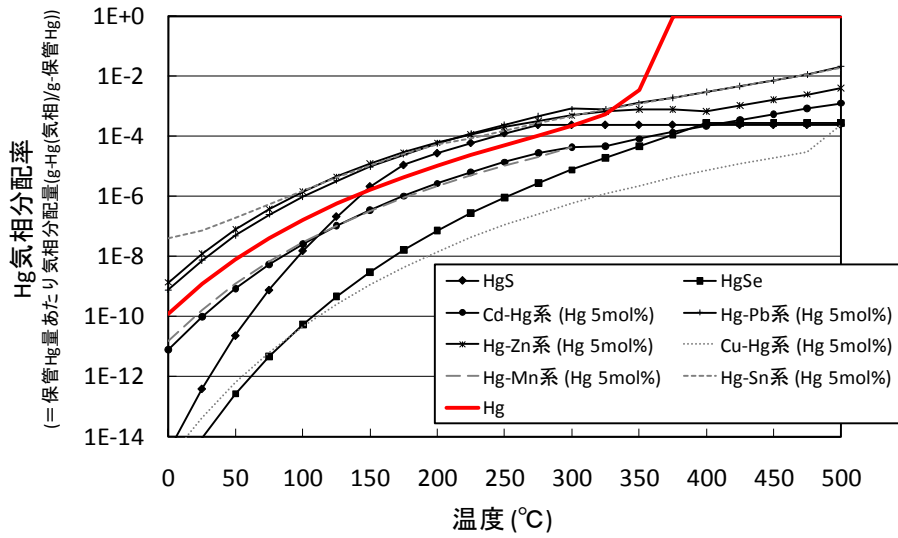


図1 各種水銀化合物、合金の保管におけるHg気相分配率の平衡計算結果(保管体積:容器容積の50%、容器内ヘッドスペース:空気(相対湿度50%))

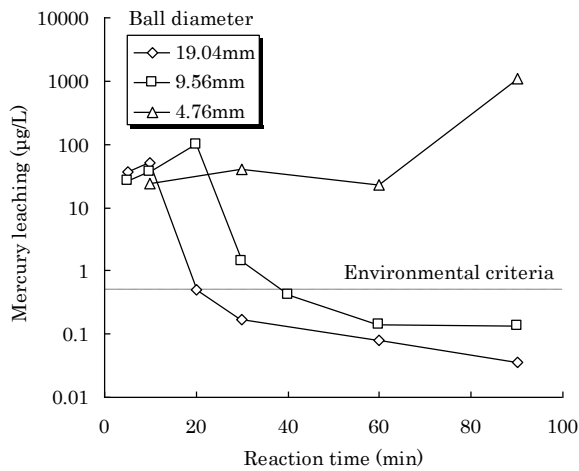


図2 各ボール径における溶出量の時間変化

ボール径が大きいほど、水銀と硫黄の反応物からの水銀溶出量が早く低減し、ボール径19.04mmでは反応時間約30分で環境基準を下回る

表1 遊星ミルを用いた金属水銀の硫化における最適条件および生成物の物性値

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	120g
	モル比	1.05
生成物の物性	反応時間	60min
	46号溶出量	0.0586µg/L
	TCLP溶出量	0.263µg/L
	ヘッドスペース中水銀濃度 (at 20°C)	0.970µg/m ³

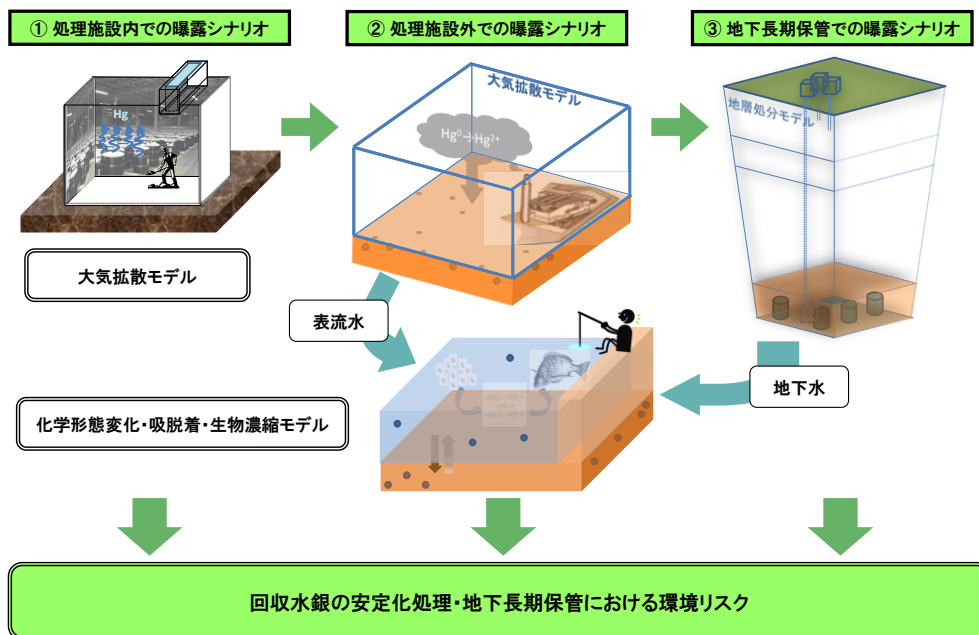


図 3 回収水銀の安定化処理・地下長期保管の環境リスク評価スキーム

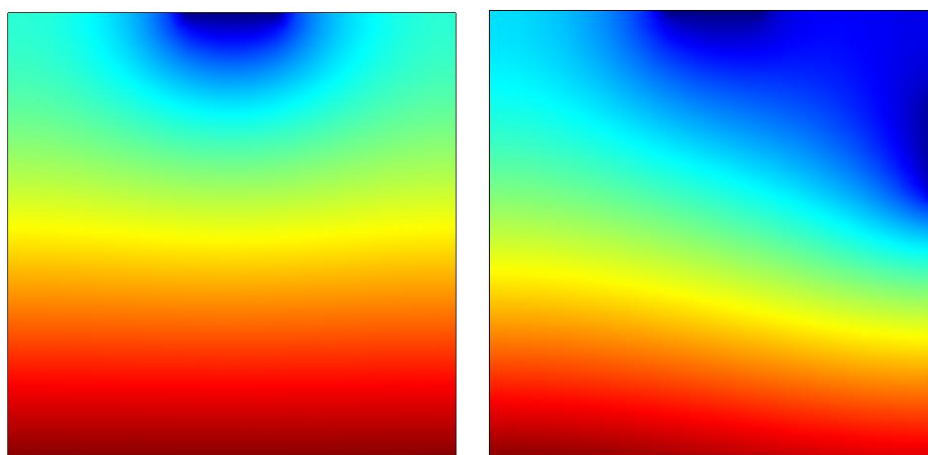


図 4 施設内における水銀拡散挙動(換気口が 1 つ(左)および 2 つ(右)のケース)

施設内における水銀の大気拡散シミュレーション結果であり、赤色ほど高濃度になっている水銀は空気より重い気体のため、地上付近に留まりやすいことを示している。

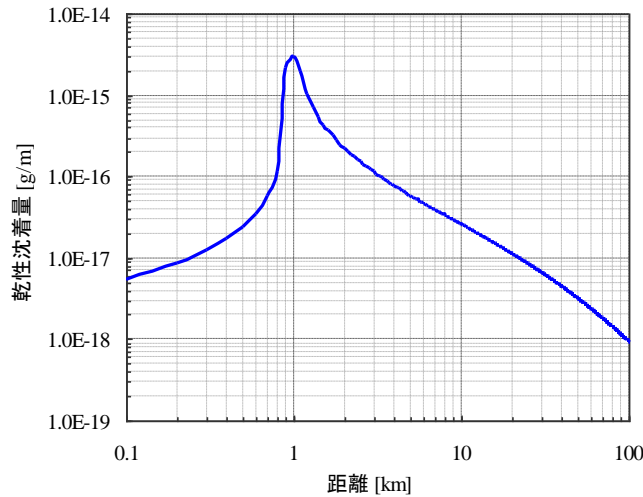


図5 施設外へ排出された水銀の乾性沈降量

施設外へ排出された水銀 (Hg^0 を想定) がオゾン酸化によって Hg^{2+} となり、乾性沈着する量を施設からの距離別に求めたものである。降雨による沈着 (湿式沈着) は、降雨シナリオの想定が難しかったため、考慮していない。地表へ沈着→表流水による移動 (湖沼へ)→メチル化 (脱メチル化)・吸脱着・生物濃縮による水銀摂取を計算した結果、最も沈着量が大きくなる地点を想定しても、40000 年以上経過しないと曝露量は許容摂取量を超えない。

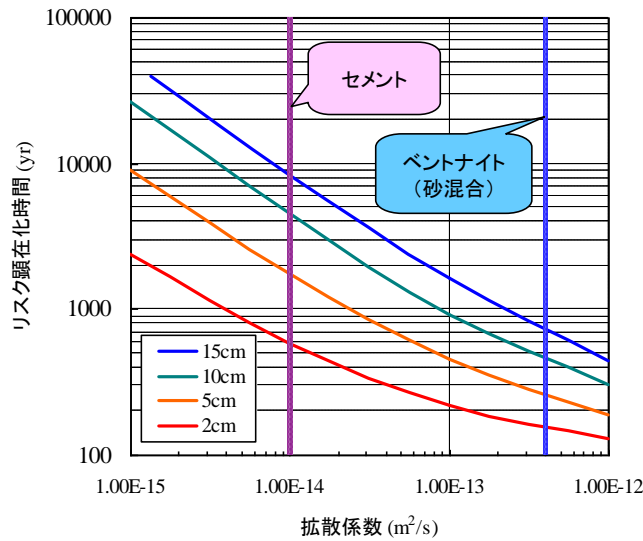
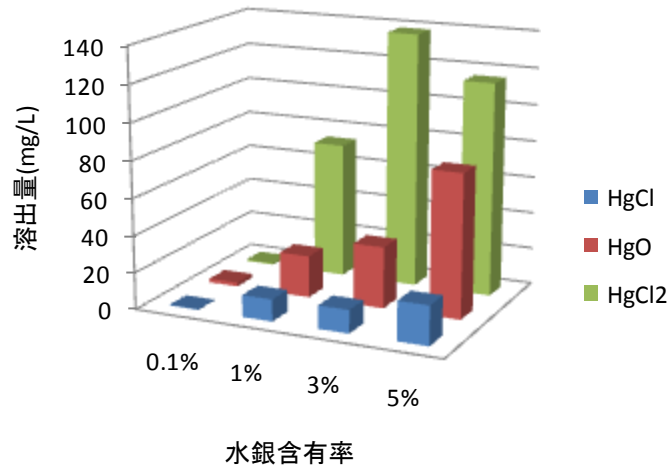


図6 保管容器保護材の拡散係数とリスク頭在化時間

保管容器からの地下水への溶出、化学形態変化 (メチル化・脱メチル化)、吸脱着、生物濃縮を経て水銀曝露へ至る場合、曝露量が許容摂取量を超える時間 (リスク頭在化時間) と保管容器保護材の拡散係数の関係を示した図である。10000 年以上の安全な保管 (曝露量 < 許容摂取量) を求める場合、拡散係数で $7.7 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下、保護層厚さで 15 cm 以上が必要である。セメントやベントナイト混合砂を保管容器保護材として用いる場合、不適切となる可能性がある。スウェーデンの例に倣って 1000 年保管を狙う場合、セメントは適切な保管容器保護材となりえる (厚さを 5cm 以上とする)。ただし、1000 年以上もセメントは化学的に安定できるかは別問題であり、今後の課題と言える。

処理前の水銀含有率と溶出量



処理後の水銀含有率と溶出量

添加水銀種 \ 水銀含有率	0.1%	1%	3%	5%
HgCl	0.000	0.000	0.000	0.000
HgO	0.000	0.000	0.558	2.868
HgCl ₂	0.000	0.019	1.520	3.698

注) キレート剤添加量はHgCl、HgOについては10%、HgCl₂は12.5%である。
ただし、HgOの0.1%および5%はキレート剤5%で処理を行った場合の結果である。

図7 水銀添加安定化試験結果

各水銀種を添加した飛灰について、キレート剤による処理で環告13号の基準(0.005mg/L以下)をクリアする水銀含有率はHgCl—5%以上、HgO—1%、HgCl₂—0.1%となり、水銀種による違いがあった。

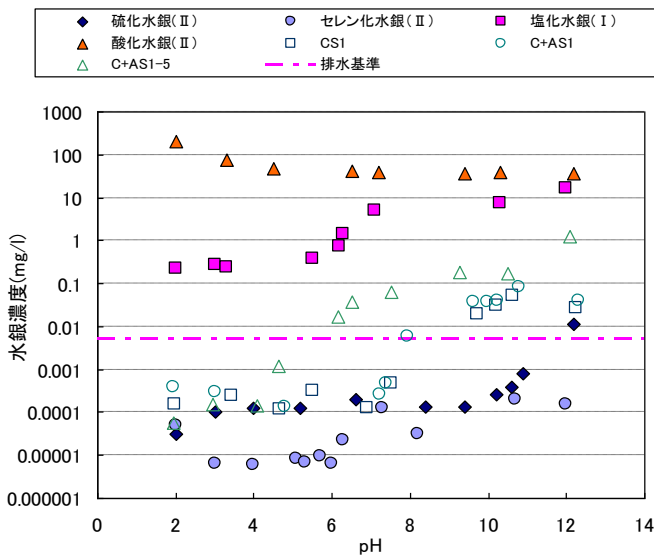


図8 水銀化合物のpH依存性曲線

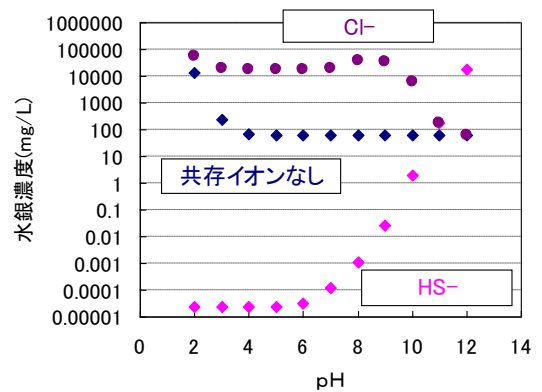


図9 各種イオン共存下での水銀溶出挙動

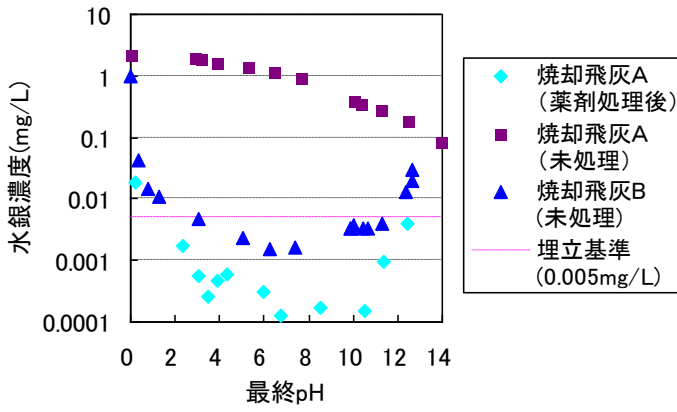
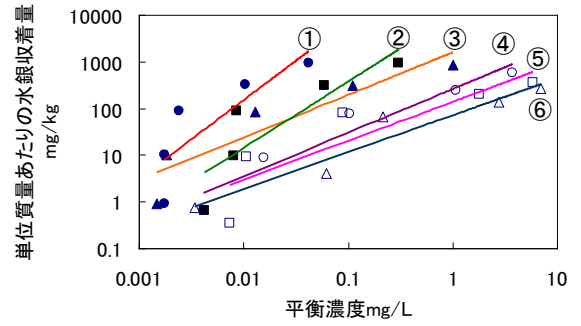
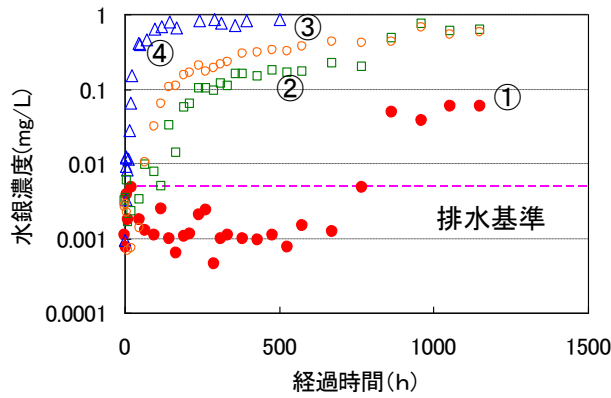


図 10 焼却飛灰の pH 依存性溶出挙動



①黒土：●、②荒木田土：■、③赤土：▲、
④鹿沼土：○、⑤富士砂：□、⑥真砂土：△

図 11 土壌ごとの収着等温線



①黒土：○、②荒木田土：■、③赤土：●、④真砂土：▲

図 12 カラム収着実験による水銀濃度の経時変化

1mg/L の Hg 溶液を通水した結果、黒土の収着能力が高かった。これはバッチ試験の結果と同じ傾向であった。赤土と荒木田土の収着能力が次に高く、真砂土は、ほとんど収着能力は期待できなかった。

表 2 日本国内の蛍光管流通量及び回収量 (ton-蛍光管/年) ・回収率

年度	生産量	輸出入差	国内流通量	回収量	回収率
2005	69,467	1,080	70,548	15,616	22%
2006	66,310	1,682	67,993	17,294	25%
2007	59,452	3,501	62,954	18,645	30%

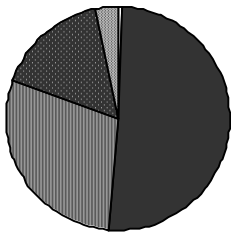
表3 いくつかの自治体における蛍光管の回収方式及び回収量

都道府県名	自治体名	平成20年度 回収量(kg)	世帯数 (世帯)	回収率 (1世帯あたりの 質量(kg))	回収方式	人口密度
北海道	札幌市	75,700	833,796	0.09	拠点	1678
宮城県	仙台市	12,440	434,539	0.03	分別	1308
埼玉県	さいたま市	52,170	456,749	0.11	分別	5421
千葉県	千葉市	20,800	369,571	0.06	分別	3398
東京都	中央区	1,520	55,592	0.03	拠点	9840
	江東区	5,194	188,979	0.03	分別	10791
	品川区	28,825	177,280	0.16	分別	15059
神奈川県	横浜市	321,000	1,443,350	0.22	分別	8191
	川崎市	820	592,578	0.00	分別	9280
新潟県	新潟市	98,244	296,554	0.33	分別	1121
長野県	阿智村	1,780	2,072	0.86	分別	40
岐阜県	瑞浪市	4,250	13,597	0.31	分別	240
	郡上市	16,410	14,759	1.11	分別	46
静岡県	浜松市	29,476	286,055	0.10	分別	532
愛知県	碧南市	10,830	24,060	0.45	分別	1984
	江南市	12,000	34,093	0.35	分別	3302
	新城市	4,570	16,070	0.28	分別	105
	日進市	6,000	30,145	0.20	分別	2245
	大口町	3,660	7,144	0.51	分別	1543
	扶桑町	5,050	11,107	0.45	分別	2958
京都府	京都市	31,500	641,455	0.05	拠点	1781
大阪府	大阪市	15,600	1,203,312	0.01	拠点	11841
岡山県	赤磐市	1,430	14,714	0.10	分別	210
広島県	広島市	111,124	477,664	0.23	分別	1276
徳島県	上勝町	1,000	789	1.27	拠点	18
福岡県	福岡市	442	632,653	0.00	拠点	4109
	北九州市	99,000	413,510	0.24	拠点	2052
	うきは市	4,000	9,880	0.40	分別	279
鹿児島県	垂水市	4,510	7,659	0.59	分別	117

表4 家庭訪問調査で把握した水銀含有3製品の保有・退蔵実態(15世帯)

		使用中	買い置き	退蔵	その他	合計
蛍光管 (点/世帯)	最大	28	13	3	2	34
	最小	4	0	0	0	4
	平均	15.5	1.9	0.5	0.1	18
蛍光管 (mg-Hg/世帯)	最大	201.6	93.6	21.6	14.4	245
	最小	28.8	0.0	0.0	0.0	29
	平均	111.4	13.4	3.4	1.0	129
体温計 (点/世帯)	最大	1	0	6	0	6
	最小	0	0	0	0	0
	平均	0.1	0	0.4	0	1
体温計 (mg-Hg/世帯)	最大	750	0	4,500	0	4,500
	最小	0	0	0	0	0
	平均	100	0	300	0	400
温度計 (点/世帯)	最大	3	0	0	0	3
	最小	0	0	0	0	0
	平均	0.2	0	0	0	0
温度計 (mg-Hg/世帯)	最大	6,000	0	0	0	6,000
	最小	0	0	0	0	0
	平均	400	0	0	0	400
上記3製品 (mg-Hg/世帯)	最大	6,115	94	4,500	14	10,630
	最小	29	0	0	0	29
	平均	611	13	303	1	929

※各製品中の水銀濃度については、蛍光管:7.2mg/本(日本電球工業会)、水銀体温計:750mg/本(日本医療機器産業連合会)、温度計:2,000mg(日本硝子計量器工業協同組合)



- コークス工程 Cガス
- 焼結工程 排ガス EP
- ▨ 焼結工程 排ガス EP+DeSO_x
- 焼結工程 排ガス EP+AC
- 高炉工程 Bガス

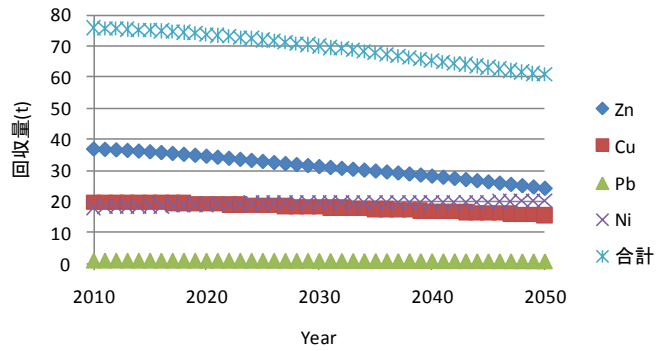


図 13 鉄鋼業からの大気への水銀排出の内訳 (3.9-4.1 トン/年)

図 14 非鉄金属精錬からの水銀回収量推計

亜鉛、銅、鉛、ニッケル製錬からの 2010 年の回収量推計値は約 76 トンであり、将来的には減少傾向であると推測される。



図 15 北米の水銀含有廃棄物リサイクル会社でのヒアリング



図 16 ドイツにおける K+S 社の有害廃棄物保管場の視察

英文概要

研究課題名 = Study on Long-term Storage and Safe Management of Mercury Recovered in Japan

代表研究者名 = Masaki Takaoka (Kyoto University)

共同研究者名 = Akiko Kida(National Institute for Environmental Studies), Masahiro Oguchi (National Institute for Environmental Studies), Satoshi Mizutani (Osaka City University), Fumitake Takahashi (Kyushu University), Misuzu Asari (Kyoto University), Hiroshi Miura (Nomura Kohsan Co.Ltd.)

要旨 =

Some international programmes are going to control the emission of mercury and manage mercury products and wastes globally. In Japan the annual demand of mercury is around 10-20 tons/year and recovered mercury reaches 80 tons/year. If the recovered mercury is not used or exported, it is regarded as “hazardous wastes”. In this study, we investigated some measures for long-term storage and management of mercury. From the viewpoint of thermodynamics, possible chemical forms suitable for long term storage were investigated. Elemental mercury and sulfur were mixed using planetary ball milling with various experimental conditions. As a result, the synthesized mercury sulfide was so stable that this method was environmentally-sound for long term safe management of mercury. The leaching behaviors of mercury from waste or some chemical reagent of mercury were checked to evaluate water environment pollution in an accident. In environmental risk evaluation for a leak accident in stabilization facility, the risk for workers inside of facility was not calculated to be negligible. As for a vessel for storage, the required level was cleared. In the estimation of recovered mercury, the flow of collection and recovery of mercury-containing waste from home and the mercury amount in ferrous/non-ferrous metal industries were investigated.

キーワード = Mercury, Recovery, Storage, Mercury Sulfide, Environmental risk