

参考資料 水銀関連文献

著者等	HAWK G G, AULBAUGH R A, (Scientific Consulting Lab., Inc., TX, USA)
文献名	High vacuum indirectly-heated rotary kiln for the removal and recovery of mercury from air pollution control scrubber waste.(大気汚染抑制スクラバー廃棄物内水銀の除去や回収用の高真空・間接加熱式回転炉)
掲載雑誌等	Waste Manag (Oxf) VOL. 18 NO. 6/8; PAGE. 461-466; (1998)
<p>概要：SeptraDyne 社(米国テキサス州 Denton)では、銅精錬から発生した酸化プラントの脱水ブロウダウン汚泥(dewatered acid plant blowdown sludge)を、最近特許を得た高温・高真空間接加熱回転乾留技術を用いて処理する、パイロット・スケールの試験を行った。</p> <p>本ロータリー・キルンは 850 までの内部温度、50 torr の内部圧力で運転可能で、揮発性物質を乾留装置の外に移出する掃気の使用が不要となる。凝縮しにくい酸素や窒素を比較的低温で除去し、工程を加温プログラムと低温凝縮と組み合わせることで、発生する乾留オフガスの事実上全てを凝縮し回収できる。</p> <p>水銀を 565 ~ 1260 mg/kg 含む廃棄物を、容量 1.5 立方フィートのバッチ・パイロット装置で、427 ~ 649 、圧力 76 torr で、1.5 から 4 時間処理した。処理後の物質中の水銀は、649 で処理した場合の 0.065 mg/kg から、427 で処理した場合の 2.2 mg/kg であった。気化した水銀は、低温凝縮器で元素水銀として回収された。水銀の排出は平均約 6.5 $\mu\text{g}/\text{M}^3$ で、最大達成可能制御技術(MACT)基準の 40 $\mu\text{g}/\text{M}^3$ を大きく下回った。</p> <p>2t バッチの商業炉を設置し、1998 年 6 月には運転を開始する予定である。</p> <p>SeptraDyne システムの概要(図 1)：固形あるいは半固形廃棄物を、ホッパー/フィーダーを通して乾留装置に供給する。バッチ運転の場合、装置に投入後、容器を密閉し、真空を確立して乾留装置を回転させる。工程の開始時に、空気中の酸素を除去し不活性雰囲気を確保するため、不活性ガスを追加することができる。熱は、断熱された容器の中で間接的に供給される。加熱された廃棄物からはまず水分が除去される。水蒸気その他の低沸点のガス状物質はオフ-ガス処理系列で凝縮される。</p> <p>廃棄物の乾燥後、50 torr まで圧力を下げ、通常 400 ~ 750 の目標温度まで加熱し、15 ~ 30 分間目標温度を保持する。このとき揮発する物質はオフ-ガス処理系列で凝縮される。加熱速度は変えられる。化学物質は、凝縮水から分離される。元素水銀は凝縮器の底に沈殿するので、引き抜き精製する。低温オフガス装置を通過した有害蒸気は、吸収セクションで除去される。廃棄物は、モニタリングにより懸念される汚染物質が除去されたと示されるまで、目標温度に保持される。処理後、加熱を停止し、真空を開放する。処理された物質は、スクリーナー・フィーダにより粒子状物質制御装置を備えた受け容器に移送する。</p>	

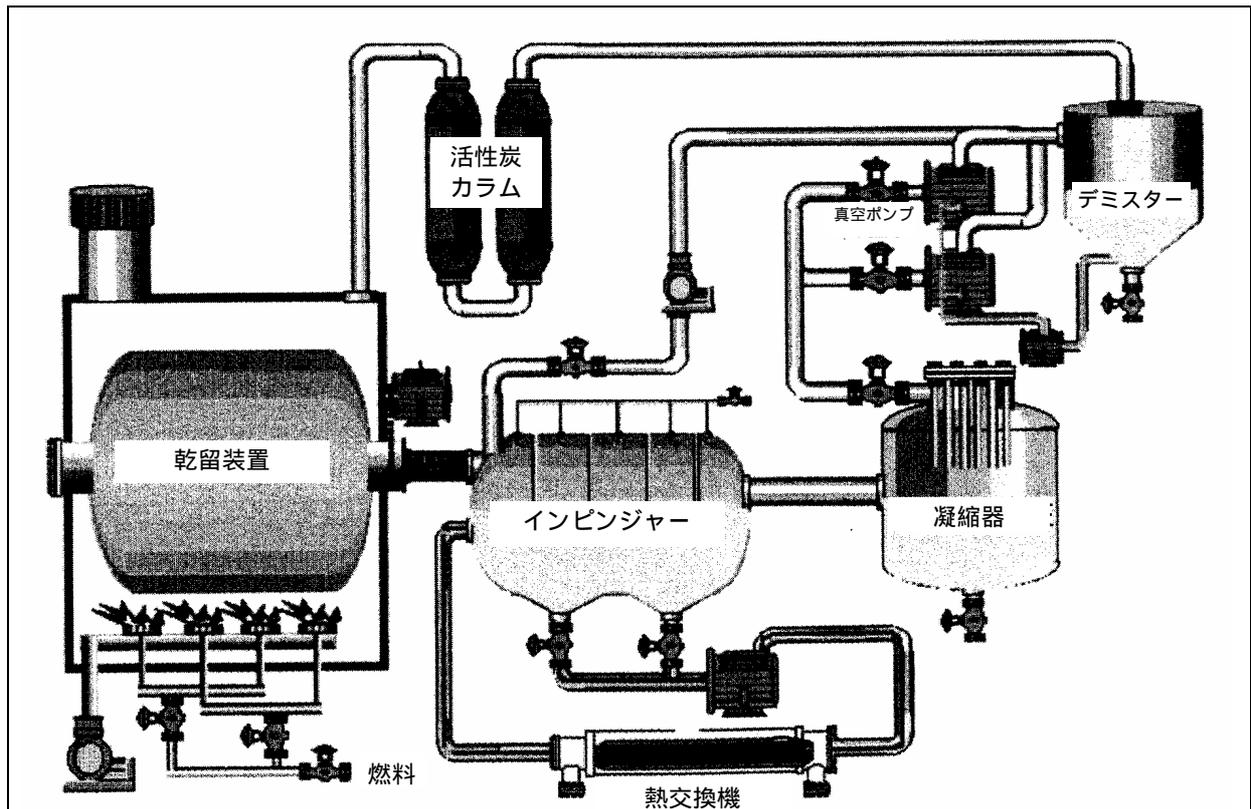


図1 SepraDyne 装置図

パイロット・スケール処理運転(表1): 1997年の夏に、約830ポンドの脱水銅精錬酸化プラント・ブローダウン汚泥(dewatered acid plant blowdown sludge)を容量1.5立方フィートのバッチ・パイロット装置で処理し、乾留装置の間接加熱により発生する全ての燃焼生成物及び凝縮しなかったあるいは吸収されなかった乾留オフガスが大気に放出されるために通過する煙突で排出データを測定した。水銀の排出濃度は5分おきに測定した。(定量下限 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)各運転の間、圧力は76 torrが維持されていた。汚泥から除去された水銀は、凝縮器の底から元素水銀として回収された。析出した固形相が、元素水銀層と水相の間に存在した。

析出した固形相は、粒子状の乾留物と水及び硫化水銀を含んでいた。この相は、水を抜き過ぎた後、再処理した。ろ過液及び凝縮液中の水銀濃度は1 mg/L未満から約10 mg/Lまで変化した。装置から排出された水銀は、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下で、労働安全衛生局(OSHA)の作業場暴露限界の $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ や最大達成可能制御技術(MACT)基準の $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回った。

表 1 試験情報の概要

Run no.	物質重量 (ポンド)	最高温度 ()	処理時間 ^a (h)	投入物質中の水銀 (mg/kg)	処理済み物質中の水銀 (mg/kg)	平均水銀排出量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	40	649	4.0	981	0.065	エラー ^b
2	80	538	3.5	1260	0.120	7
3	66	510	3.0	1120	0.225	10
4	73	454	3.0	613	0.556	7
5	72	427	2.5	611	1.96	5
6	80	427	2.0	797	0.256	7
7	76	427	2.5	890	0.065	10
8	60	427	1.75	1050	0.585	10
9	83	427	1.5	761	5.90	10
10	80	427	1.5	565	4.18	エラー ^c
11	60	454	1.5	840	5.91	5
12	60	454	1.5	760	0.348	1

^a 処理時間には物質の投入及び回収を含む。

^b 試料途中におけるラインの不適切な浄化(purging)に伴う機器のエラー。

^c 機器とコンピュータの間のインターフェイスのエラー。

著者等	COTTEN G B, ROTHERMEL J S, (Parsons Engineering Sci., Inc.), SHERWOOD J, (Lockheed Idaho Technol. Co.), HEATH S A, LO T Y R, (ETAS Corp.)
文献名	Mercury Retorting of Calcine Waste, Contaminated Soils, and Railroad Ballast at the Idaho National Engineering Laboratory.(アイダホ国立工学研究所におけるか焼廃棄物,汚染土壌及び鉄道道床の水銀レトルト乾溜)
掲載雑誌等	US DOE Rep INEL-95-00462; PAGE. 13P; (1996/02/28)
<p>概要：アイダホ国立工学研究所（INEL）は 40 年間にわたり核反応器の研究開発を行ってきた。初期の主要プロジェクトとして原子力飛行機エンジンの開発が行われ、長期間にわたり水銀が遮蔽材として使用された。何年にも渡る過程の間、テスト・エンジンが輸送され保管された鉄道線路に沿って相当量の水銀が漏洩した。さらに、水銀を触媒としたか焼工程による廃棄物の容積低減試験により水銀を含有するか焼廃棄物が発生した。</p> <p>か焼及び北試験区の廃棄物はエネルギー省の行動メモランダムにより乾留し、水銀を各種の汚染媒体から分離することとされた。Lockheed Idaho Technologies Company は ETAS Corporation に水銀乾留の契約を与え、Persons Engineering Science, Inc. に処理現場での活動の管理を任せた。</p> <p>水銀乾留工程は、トレーラに載せた、電気、プロパン、水の供給を必要とする 4 種の車載移動式装置による。</p> <p>水銀乾留装置の概要(図 2)：ETAS 社の装置は、次のサブシステムからなる：投入システム、乾留主システム、蒸気回収システム、物質排出システム。</p> <p>投入システムは、真空装置から成る。真空装置は、ドラム缶及び箱から物質を乾留主システムに移送するために使用される。多段サイクロン及び HEPA フィルターからなる集塵装置を有する。真空装置と乾留装置の間は、スライド・ゲートにより密閉される。処理が進むにつれ、物質の多くが湿っており真空装置で詰まるようになったため、最終的にコンベア・ベルトを取り付けた。廃棄物は容器からホッパーに入れられた後、密閉されたコンベア・ベルトでスライド・ゲートまで運ばれ、ゲートが定期的にかけて乾留装置に送り込まれる。</p> <p>乾留主システムは、次の部品 / 装置から成る：乾留室、バーナー及び機械制御装置、ガス供給管部品、バーナー制御室、動力及びモーター制御室。乾留室は、毎分 4 ~ 25 回転する回転ドラムで、バーナーを納める外管の中に設置されている。1 時間に 0.54 ~ 4.51m³ の物質を移送できる。バーナーは、プロパンを燃焼し、プロセス・チューブを水平に下から加熱する。3 区画に分け、温度で火炎を制御している。</p> <p>蒸気回収システムは、プロワにより作られた真空状態で運転されており、スプレー・スクラバ、篩いスクラバ、蒸気分離装置及びカーボン・キャニスタからなる。蒸気は、まず、スプレー・スクラバで工程水による直接熱交換により凝縮し、次いで、クーリング・タワーに接続する間接熱交換器により冷却される。スプレー・スクラバで凝縮しなかった蒸気は篩いスクラバで直接熱交換により凝縮する。2 つのスクラバで凝縮した蒸気は共通のサージ・タンクにためられ、底のバフフルにより水銀及び工程水に含まれる粒子状物質が捕捉される。蒸気分離装置は、ミストを回収してサージ・タンクに戻すことで、ミストを除去する。</p> <p>乾留システムと物質排出システムの間は、エア・ロックにより密閉される。物質排出システムでは、処理された物質が 3 つのスクリュウ・オーガにより乾留装置から貯蔵容器に移送され、その間に冷却される。このシステムは、蒸気回収システムと共通のクーリング・タワーを有し一緒に冷却される。</p>	

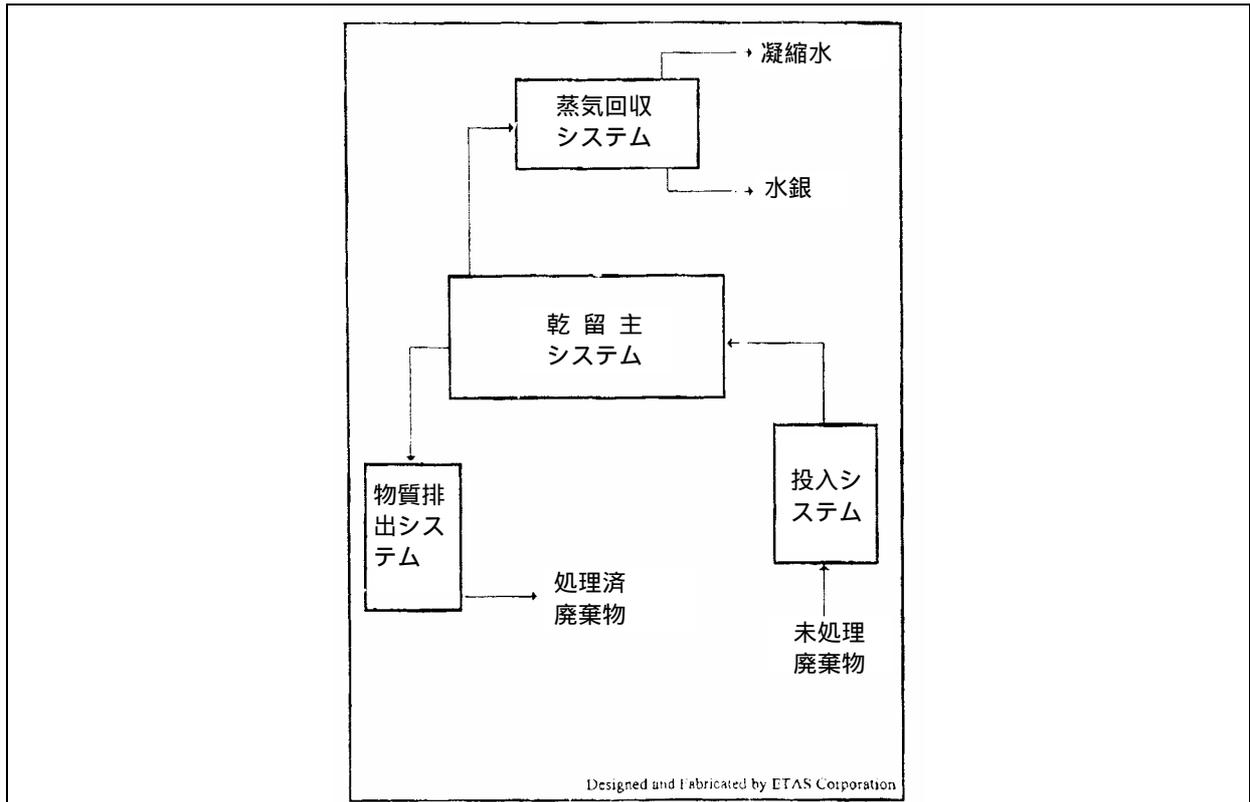


図2 水銀乾留(retort)システム工程フロー図

システム性能(表1)：TAN(北試験区)廃棄物中の水銀濃度は 450 mg/kg を超え、か焼廃棄物中の水銀濃度は 260 mg/kg を超える。なお、処理目標は 0.2 mg/L(TCLP)及び 4 mg/kg(EPA Method 7470/7471(SW846)、総水銀)である。

表 1 処理概要

廃棄物種類	試料番号	総水銀(mg/kg) 第 1 試料 ^a	総水銀(mg/kg) 第 2 試料 ^b	TCLP* (mg/l)
TAN	1	<3.0	na ^c	<0.002
TAN	2	5.9	1.3	<0.002
TAN	3	1.3	na	<0.002
TAN	3 副試料	2.7	na	<0.002
TAN	4	8.9	0.6	<0.002
TAN	5	4.0	na	0.068
TAN	6	6.0	1.0	<0.002 ^d
TAN	7	<3.0	na	<0.002
TAN	8	6.1	1.0	<0.002 ^d
TAN	9	3.0	na	<0.002
TAN	10	7.3	4.0	<0.002 ^d
TAN	洗浄液	na	na	<0.002
か焼廃棄物	1	23.7	na	RP ^e
か焼廃棄物	2	4.6	na	RP
か焼廃棄物	3	41.2	na	RP
か焼廃棄物	4	26.3	na	RP
か焼廃棄物	5	7.8'	na	RP

^a 採取した試料が、細かいほうに偏っていた可能性あり

^b 試料が、粗い粒子分を含む

^c na = 分析せず

^d 第 2 試料の TCLP* 結果

^e RP = 結果保留

* (要約者注) U.S. EPA(米国環境保護庁)の定める、毒性溶出試験 (toxic characteristic leaching test) による検液中の濃度

著者等	KOSHINSKI C J, MCLAUGHLIN J B, WEYAND T E, (Mercury Recovery Serv. Inc., PA)
文献名	Removal and recovery of mercury from mixed wastes. (混合廃棄物からの水銀の除去と回収)
掲載雑誌等	Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996; PAGE. 181-187; (1996)

概要：廃棄物及び土壤に含まれる水銀により引き起こされる環境上の問題が、Oak Ridge や Savannah River, Hanford, Rocky Flats 等の政府施設で認識されており、エネルギー省 (DOE) は、廃棄物を一般的な方法で処理するための、有効で経済的な廃棄物からの水銀除去法を探している。

このような改良された水銀除去技術の必要性に応え、Mercury Recovery Services, Inc. (MRS) では、Pittsburgh Mineral & Environmental Technology, Inc. (PMET) と共同で汚染土壤及び産業廃棄物から水銀を回収するための熱処理工程を開発し商業化した。この MRS/PMET 水銀除去/回収システム (工程フロー図は図 1 のとおり) は、40% (重量) までの水銀を含む、各種の廃棄物からの、99.99% を超える水銀回収率を示した。最近の事例では、天然ガスパイプライン沿いから掘削された 6,000t 以上の水銀により汚染された土壤を、基本的にバックグラウンドレベル (<2mg/kg) に浄化し元の場所に戻すことができた。

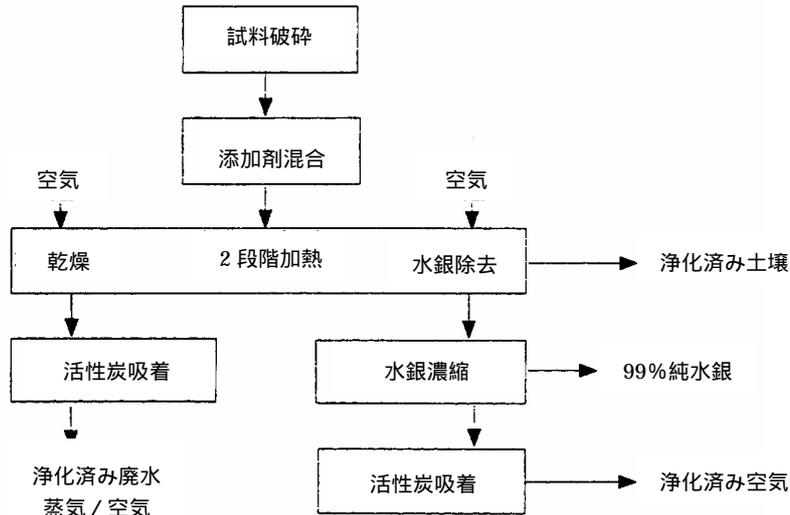


図 1 工程フロー図

MRS/PMET 水銀除去/回収システムでは、精製に適した金属水銀が生成し、排水は出ず、排ガス中の水銀濃度は通常検出下限を下回り、常時 OSHA の許容暴露限界 (PEL) を下回っている。

本技術は、まず汚染物質を破碎して、望ましい塊の大きさと表面積体積比を達成する。汚染土壤は次に添加物と混合され、特定の水銀化合物の分解と処理ガス中のガス態の硫黄及び塩化物の低減が促される。投入物質は低体積、低速空気流の中で 2 段階に加熱される、すなわち、(i)水などの低温揮発物が、相当量の水銀の揮発を伴わずに揮発される低温段階及び(ii)乾燥物から水銀が揮発するのに十分な (1000 °F ~ 1200 °F) 第 2 段階である。第 1 加熱段階で生成した水蒸気は、硫黄を含浸した活性炭を充填された一連のカラムを通過し、水銀及びその他の不純物を除去され、環境中に排出される。第 2 加熱段階で揮発した水銀は、tube-in-shell 熱交換器で濃縮され、精製回収に適した金属水銀として生成する。熱交換器のオフガスは硫黄を含浸した活性炭で浄化された後、環境中に排出される。

本論文で報告する作業の目的は、モデル資料を用いた：

- ・ 金属水銀及び水銀化合物 (HgO、HgS、HgCl₂) を含む、低レベル混合 (放射性) 廃棄物から水銀を回収することの技術的及び経済的な実現可能性の実証、
 - ・ 効果的に水銀を分離して、放射性物質を残さに残すことの実証、(以下では省略)
 - ・ 残さ中の総水銀濃度を 1mg/kg まで常時低減し、その間処理物が毒性溶出法 (TCLP) による試験法で規定される非有害性を担保するために必要な最適な工程条件の決定
- である。

廃棄物のモデル化：MRS は、放射性廃棄物処理の許可施設でないため、試験には、汚染土壌と類似の土壌に自然由来の放射性物質 (NORC) を添加して試験を行った。よく研究されているテネシー州オーク・リッジの Lower East Fork Poplar Creek (LEFPC) 氾濫原の土壌をモデル化することとし、その上流から土壌を採取した。NORC は石油製造装置のチューブ内面から採取した。ラジウム 226 が最も多く含まれていたが、土壌にも含まれていた。模擬土壌の作成は、許可施設で行った。

水銀の回収率等：1,500mg/kg ~ 7,000mg/kg 含有する土壌を処理し、いずれも 2mg/kg 未満に処理できた。(表 参照) 4,082g の投入量に対し、回収量は 4,108.7g (表 参照) 回収率は 100.6%であった。

表

工程試験の結果

土壌 (1678 - 1) / 酸化セリウム / 水銀 / 酸化水銀 / 硫化水銀 / 塩化水銀

試験番号	A	B	C	D
処理時間 (時間)	3.2	2.3	1.0	1.0
処理温度 (F°)	1200 (650)	1100 (600)	1200 (650)	1100 (600)
投入水銀濃度 (mg/kg)	3335.5	6913.1	3531.6	3552.5
生成物中水銀濃度 (mg/kg)	0.44	1.92	1.07	1.45
水銀除去率 (wt%)	99.99	99.98	99.97	99.97

表 VI

試験プログラムの水銀バランス

物質 / 位置	水銀質量 (g)	分布 (%)
金属水銀 (凝縮器 / 配管)	1898.4	46.2
バイパス活性炭	1588.1	38.7
凝縮器活性炭	585.7	14.2
排気	0.1	0.0
生成土壌	0.9	0.0
分析試料	35.5	0.9
合計	4108.7	100.0

著者等	金子博太郎, (荏原製作所 環境修復事業セ)
文献名	化学機械 間接加熱式汚染土壌浄化設備
掲載雑誌等	産業機械 NO. 614; PAGE. 10-13; (2001/11/20)

概要：産業機械、特に各種化学機械技術を組み合わせた、間接加熱式ロータリーキルンを使用した熱処理方式による、汚染土壌の恒久的浄化方法の紹介。

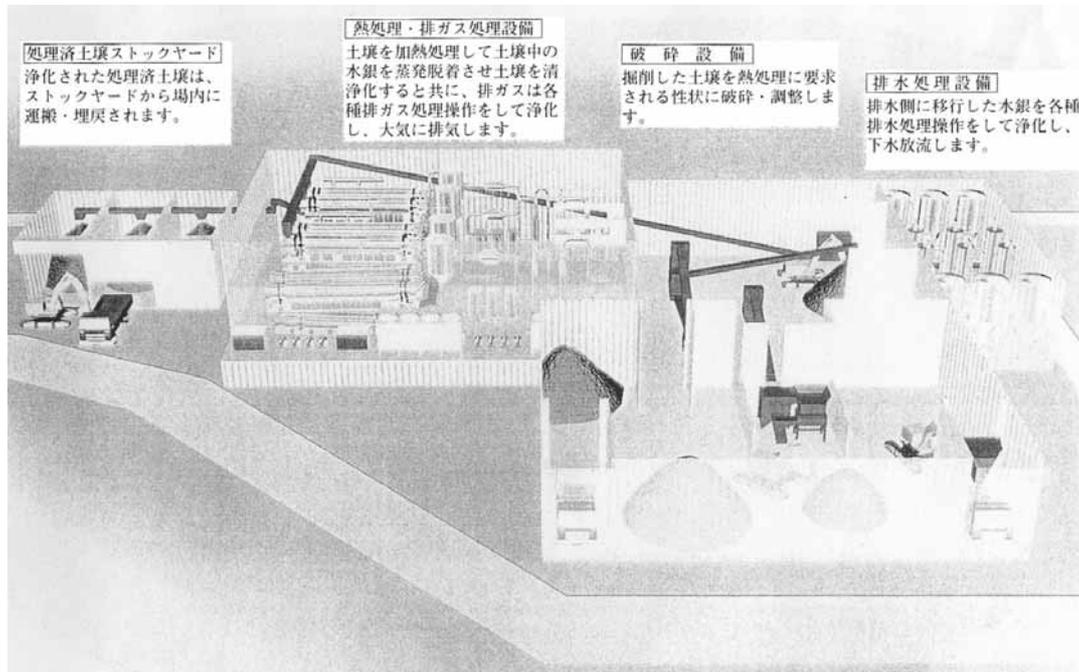


図1 設備の構成

設備の構成：次の4設備から構成される。図2に水銀汚染土壌浄化設備の例を示す。

- (1) 破碎設備：汚染土壌を後段のキルンによる熱処理に要求される性状に破碎・混合・水分調整する。
- (2) 熱処理設備：以下の機器から構成される： 予熱機（水分を除去すると同時に予備加熱を行い、汚染物質の一部気化・分解を行う） 加熱機（土壌を間接的に所定温度まで加熱して、所定の滞留時間を保持して汚染物質の気化・分解を完了させる） 冷却機（処理土壌を冷却水で間接冷却する） ミキサ（処理土壌に水分を加えて埋め戻しに適した性状に調整する） 処理済土壌ストックヤードから構成される。
- (3) 排ガス処理設備：以下の機器から構成される： バグフィルタ（粉塵の捕集除去） 凝縮器（コンデンサ）（排ガスを冷却水や冷水で間接的に冷却し、排ガス中の水分や気化した汚染物質を冷却・液化させて回収し排水処理設備に送る） 洗浄器（スクラバ）（排ガス中の不凝縮性汚染物質を洗浄除去する。酸、アルカリを添加することもある）

る。抽出水は排水処理設備に送る) 活性炭吸着塔(水銀などの特殊な物質の回収や環境への負荷の最小化の観点からの処理)

(4) 排水処理設備: 排ガス処理設備の凝縮器、洗浄器からの排水を処理する。凝集沈殿、フィルタ、活性炭塔、キレート樹脂塔などから構成される。

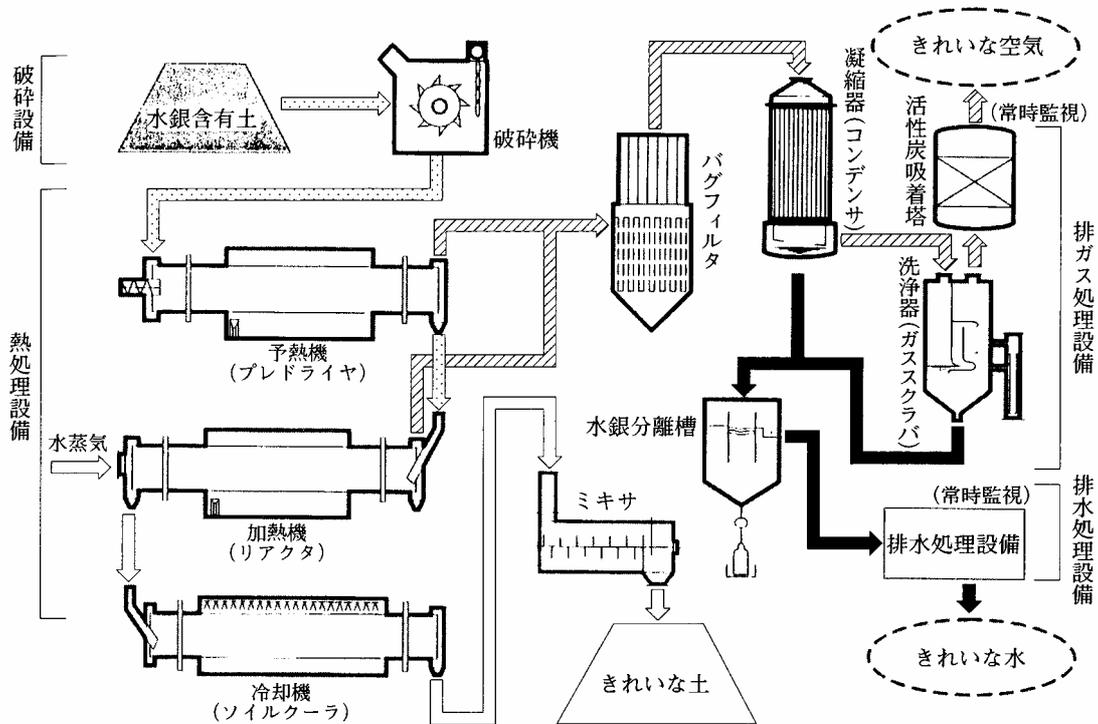


図2 土壌浄化設備フロー

テラスチーム法: 水銀汚染土壌の浄化では、テラスチーム法を用いた(図3参照)。汚染物質のキャリア媒体として水蒸気を使用するもので、反応雰囲気の水蒸気とすることで、水蒸気蒸留の原理により、土壌からの汚染物質の気化の促進を図る。後段の凝縮器でキャリア媒体の水蒸気は液化するため、以降の排ガス処理負荷は大幅に減り環境負荷の低減効果大きい。

BCD法: 塩素系汚染物質(PCB、ダイオキシン、農薬など)を処理する場合は、重曹(NaHCO_3)などのアルカリ剤を添加して加熱する。汚染物質の大部分が熱処理過程で分解し、以降の排ガス処理負荷は大幅に減る。

実用事例: 水銀汚染土壌(約10万t)の処理に実用された。

他の文献*によると、直径約2m、長さ約17mのロータリーキルンを12基設置して、6万

著者等	CHRISTIANSEN O B, (Niro Inc., Maryland), BROWN B, (Joy Environmental Technol. Inc., California)
文献名	Control of Heavy Metals and Dioxins from Hazardous Waste Incinerators by Spray Dryer Absorption Systems and Activated Carbon Injection.(スプレー乾燥塔吸収システムと活性炭注入法による有害廃棄物焼却炉からの重金属及びダイオキシンの抑制)
掲載雑誌等	Proc Annu Meet Air Waste Manag Assoc VOL. 85th NO. Vol 10; PAGE. 92.41.06,1-12; (1992)

概要：スプレー乾燥塔吸収式(Spray Dryer Absorption, SDA)排ガス浄化装置は、Joy 社と Niro 社によって開発され、1977 年以降、石炭燃焼ボイラ、都市固形廃棄物焼却炉、有害廃棄物焼却炉に使用されている。現在、11 施設の有害廃棄物焼却炉に設置され、3 施設で設計あるいは建設中である。装置は、欧州及び北米で採用されているが、基本構成は同一であっても、施設によって仕様の細部は異なっている。特に、欧州の多くの施設では焼却余熱からエネルギーを回収するのに対し、北米ではそのような施設はほとんどない。エネルギー回収の有無によって、排ガス処理施設に入る煙道ガスの温度が異なってくる。

SDA システムの構成(図 1)：SDA システムは、試薬調製システム、スプレー乾燥塔吸収機、集じん機、灰出しシステムから成る。残さを試薬供給システムに戻す施設もあり、石灰の消費量を抑えることができる。

試薬調製システムでは 20%石灰スラリーを調製し、水で溶解して、スプレー乾燥塔吸収機の上から噴霧する。溶解濃度は、煙突で HCl あるいは SO₂ を測定し決定する。

スプレー乾燥塔吸収機では、吹き込まれた石灰が、煙道ガスと混合する。石灰は酸性ガスと反応して乾燥し浮遊粉塵となる。粉塵の一部は吸収機の底部から除去されるが、大半はオフガスと共に集じん機回収される。集じん機ではさらに酸性ガスが吸収される。残さは、通常、塩化物を含む。

スプレー乾燥塔からの排気の温度は、酸性ガスの除去が可能なほど低く、同時に残さが乾燥する温度である必要がある。温度は、廃棄物中の塩化物濃度、スプレー乾燥塔吸収機からの煙道ガス中の水分量、投入スラリーの固形分量、装置がエネルギー回収を行っているか否かによって決定する。

水銀やダイオキシンなどの蒸気態の排出物の制御のために、SDA システムでは活性炭注入システムを追加することもできる。(図 2)活性炭は特許の乾燥投入システムによって、SDA システムの温度条件により、スプレー乾燥塔吸収機の上部あるいは下部から投入する。

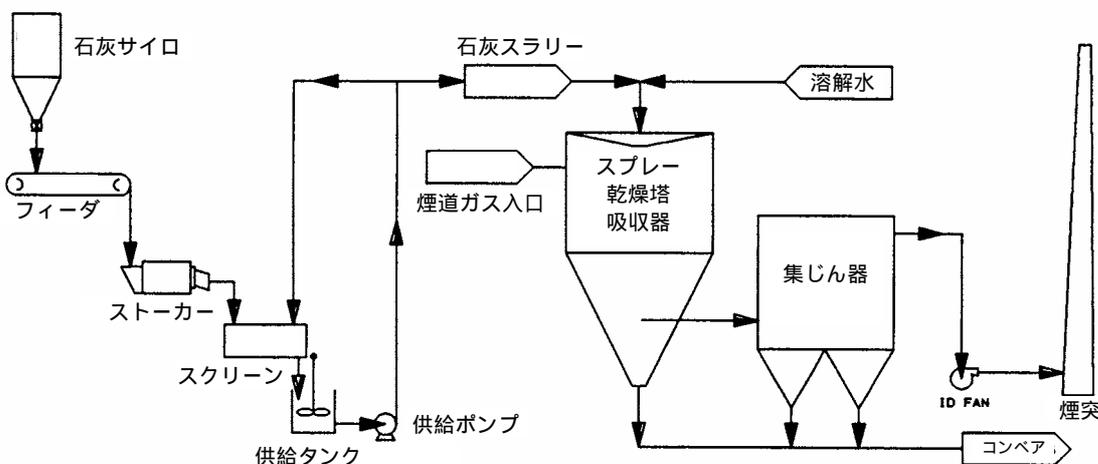


図 1 工程フロー概要図

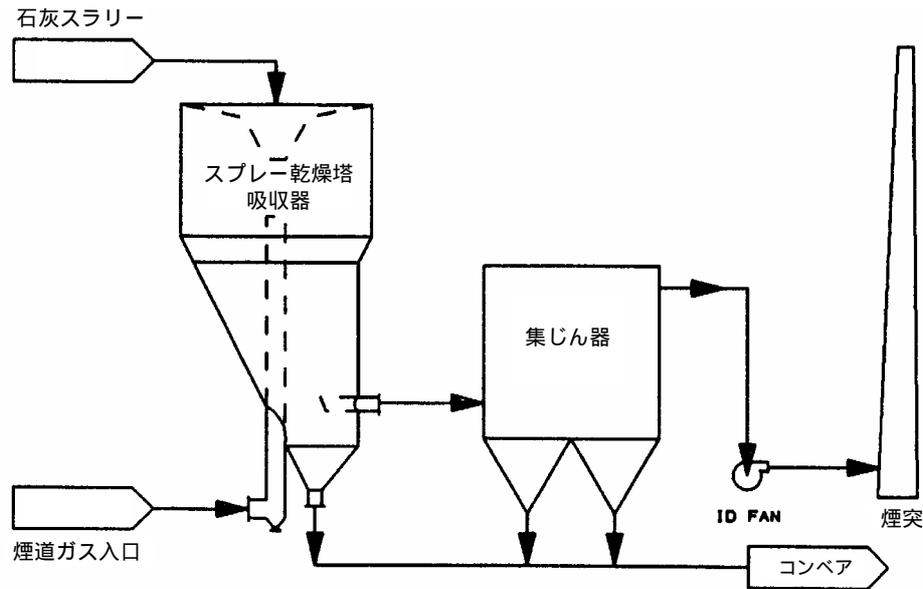


図 2 高温 SDA システム

運転事例：

Kommnekemi (デンマーク)：1982 年に 3 号炉に、SDA の後段に電気集じん機を組み合わせて設置。1989 年の 4 号炉では、SDA の後段にバグ・フィルターを組み合わせて設置。4 号炉での性能試験の結果、水銀濃度は都市固形廃棄物焼却施設で、バグ・フィルターと残さの一部をリサイクルする施設と同程度であった。(表 2、給気中の濃度は測定していない。それぞれ 6 ヶ月隔たった 2 試験の結果。)

Sakab(スウェーデン、Norrtorp)：1983 年に運転開始、SDA の後段に電気集じん機を組み合わせて設置。80 年代後半に、規制当局が、SDA の後段にバグ・フィルターを組み合わせた技術を最良利用可能制御技術(BACT)に指定したため、Sakab でも、バグ・フィルターを設置し、さらに活性炭注入システムを追加した。1990 及び 1991 の性能試験の際の水銀濃度を表 4 に示す。活性炭投入量が多い場合に除去率が低いのは、給気中の水銀濃度が極めて低いためである。

Biebesheim(ドイツ)：湿スクラバー廃液を乾燥させるために、その後段に SDA を、後段に電気集じん機を組み合わせて設置。水銀の排出を押えるために活性炭注入を行うこととし、そのための試験の結果を表 5 に示す。活性炭を注入しない場合は、水銀は湿スクラバーで除去された後、スプレー乾燥塔内で再度蒸発し、10 倍程度濃縮されているが、活性炭を注入すると水銀濃度は低減した。スプレー反応塔吸収機排気の温度を下げるとさらに低減しており、これは他の試験の結果とも整合する。水銀は、活性炭の注入だけでなく、スプレー反応塔からの排気の温度を下げることで除去される。

表 2 重金属(コムネケミ、デンマーク)(それぞれ6ヶ月隔たった2試験の結果)

元素	排ガス中の重金属排出量	
	ガス態	粒子態
As	1.8	ND (<1.7)
Cd	0.9	ND (<2.7)
Cr	3.1	ND (<17)
Pb	ND (<66)	ND (<17)
Hg	81	ND (<0.2)
Ni	6.3	ND (<17)
As	ND (<1.1)	ND (<0.9)
Cd	0.8	ND (<1.2)
Cr	9.1	ND (<12)
Pb	ND (<40)	ND (<29)
Hg	174	ND (<15)
Ni	9.9	ND (<12)

注：

データは全て、3回の試験の平均

データは全て、単位は $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、乾燥状態、10% O_2 補正。

ND = 不検出、括弧内は検出限界

測定法：粒子態は EPA メソッド 5、ガス態は 10%硝酸：原子吸光計により分析(水銀は EPA メソッド 101A)

表 4 水銀 (Sakab, スウェーデン)

活性炭使用量(kg/h)	水銀濃度		除去率(%)
	入口ガス	煙突排ガス	
7.5	523	23.3	96
7.5	369	11.0	97
9	14.2	2.0	86
9	11.8	1.73	85
9	10.1	1.65	84

注：

データは全て、単位は $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、乾燥状態、10% O_2 補正。

表 5 水銀(Biebesheim, ドイツ)

スプレー乾燥塔 排気温度()	活性炭使用量 (kg/h)	水銀濃度		煙突排ガス
		入口ガス	電気集じん機 出口	
180	0	32	482	46
180	5	70	58	17
160	5	65	23.5	<11
160	10	37	<6	<8

注：

データは全て、単位は $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、湿状態。

測定法：5% KMnO_4 を含む1規定硝酸を用いたインピンジャーを2個使用；低温蒸気原子吸光法により分析

著者等	PAUR H-R, BUECHELE H, SCHRADER C, (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, DEU), BOLIN P, (Goetaverken Miljoe AB, Gothenburg, SWE), WINKLER W M, (Seefelder Messtechnik GmbH & Co., Seefeld (Obb), DEU)
文献名	Removal and measurement of mercury in the thermal treatment of wastes.(廃棄物熱処理における水銀除去と測定)
掲載雑誌等	ASME FACT (Am Soc Mech Eng Fuels Combust Technol Div) VOL. 23 NO. Vol.1; PAGE. 443-448; (1999)

概要：水銀は廃棄物焼却炉から、塩化水銀(HgCl_2)及び元素水銀(Hg^0)として排出される。 Hg^0 は溶解度が低いため通常のスクラバーでは捕捉されず、排出基準を超過する。MercOx プロセスでは、過酸化水素(H_2O_2)を用いて煙道ガス中の金属水銀を酸化する。水銀は、他の添加剤を含む酸スクラバー液中に捕捉される。パイロット・スケールでの試験で、水銀の析出に関係する主要な指標を特定した。煙道ガス中の水銀濃度を定量する測定システムを開発した。

MercOx パイロット・プラントの概要(図 1)：160 の未処理ガスは過酸化水素を含むスクラバー液で冷却される。 Hg^0 は酸化して溶解性の HgCl_2 となり、後段のスクラバーで煙道ガスから除去される。過酸化水素の量は、 SO_2 の投入量で決定する。

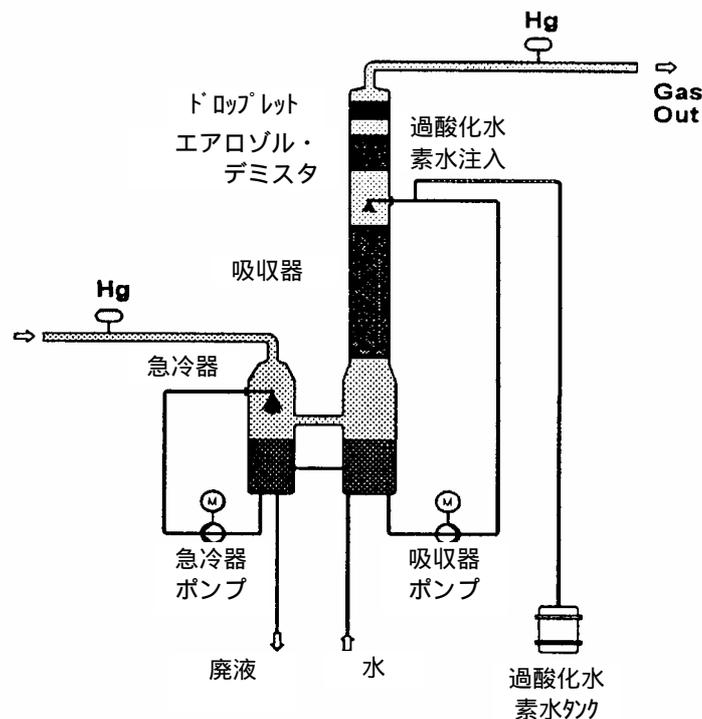


図 1 Merc OX パイロット・プラントのフロー概要図、プラントの上流及び下流における水銀の連続及び手動測定のための採取口を示す。

水銀量の測定：連続測定(Hg Mat-2 、低温蒸気原子吸光法)及び手動測定(図 3)を行った。手動測定は、 Hg^0 及び Hg^{2+} の選択的吸収剤を直列につないだ。 HgCl_2 の吸収には、塩化物イオンを付着させた DOWEX 1x8 交換樹脂を使用した。この樹脂は元素 Hg^0 を結合しないため、第 2 段で、ヨウ素で処理した炭で Hg^0 を収集した。採取管全体を 150 に加熱したため、水蒸気の凝縮が避けられ、湿った表面での HgCl_2 の還元も避けられた。シリカで乾燥後、体積を測定し、各吸収剤は硫酸/塩酸で抽出し、原子吸光計で水銀濃度を測

定した。

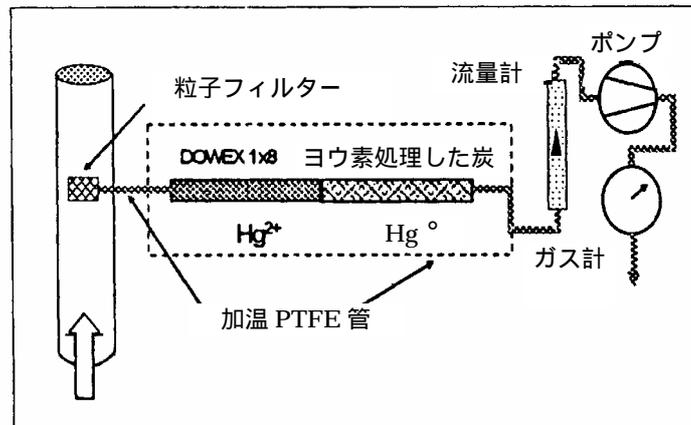


図3 イオン態及び元素態の水銀を特定するための手動測定手続き、それぞれDowex イオン交換樹脂及びヨウ素処理した炭への選択的吸着による。

パラメータ・スタディ：未処理ガス中の SO_2 に対する H_2O_2 当量が 1.5 から 4 の範囲で除去率にある程度の影響がある。パラメータを最適化すると、 H_2O_2 当量を 1.0 ~ 1.1 に低減できる。水銀汚染土壌の処理の際の検討では、パイロットスケールで未処理ガス中 20 mg/m^3 までの濃度の Hg^0 の除去率が 99%、総水銀の平均除去率が 98%と算定された。

廃水処理：連続運転(16 日間)の際、スクラバー廃水は水銀に選択的なイオン交換器に通し、浄化した。

別の連続運転では、液液抽出(MEXA プロセス)で処理した。(図 5)水銀は、抽出段階で、極性の水溶液(廃水)から比較的非極性の有機態へ、錯体化剤(溶剤)との化学反応により変化する。次いで、逆抽出過程で、水銀は逆抽出剤との反応で水溶態に戻り、その後の処理等が可能となる。図 5 の装置を 165 時間運転したところ、スクラバー廃水の中の水銀濃度約 1 mg/L に対し、処理後の廃水の水銀濃度は $7 \sim 23 \mu\text{g/L}$ であった。

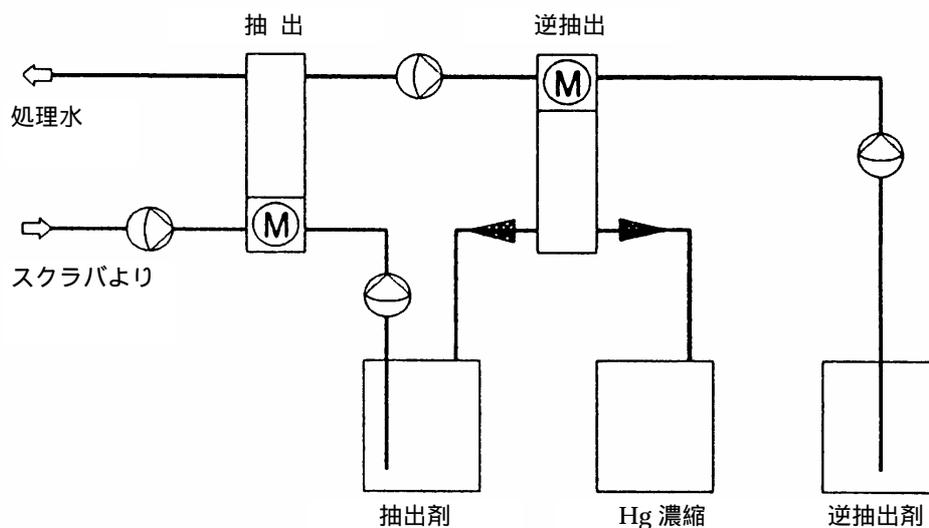


図5 廃水から水銀を回収するための液液抽出工程(MEXA)

下水汚泥焼却炉での適用例：カールスルーエの下水汚泥焼却施設で、バイパスにおいて、MarcOx パイロット装置を、準工業規模(350 m³/h、乾重量)で運転した。

煙道ガスは、静電フィルタの下流から抽出された。この点で、粉じん濃度は 10 mg/m³ で、温度は 140 である。酸化反応器で、煙道ガスはまず 35%の H₂O₂ を噴霧される。冷却部の下流で、煙道ガスは冷却され、酸化状態の予 運転時間 べで、Hg、SO₂、HCl を除去される。5 日間(120 時間)の運転の結果、浄化ガス中の水銀濃度は平均 20 μg/m³ であった。(図 7)総水銀の平均除去率は 83%、Hg⁰ の除去率も 80%を超えた。

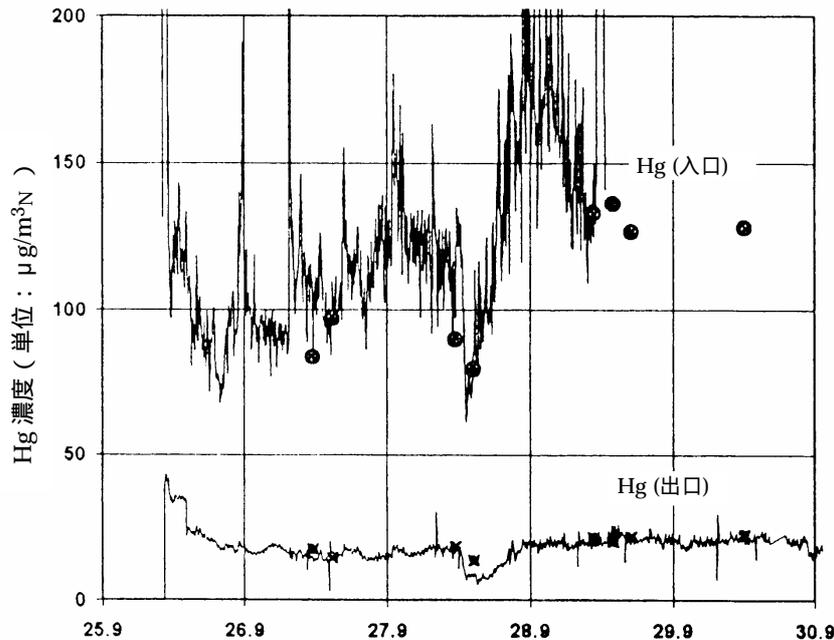


図 7 カールスルーエ下水汚泥焼却施設での MercOX パイロット・プラントの連続運転(パイロット・プラントへのインレット及びアウトレットの自動測定は HGMAT-2 システムによる。合わせて連続水銀監視の質をチェックするため手動測定(%)を行った。)

汚染土壌焼却への適用例：スウェーデンの化学プラントにおける、1920 年代からの塩素化アルカリ化工程で使用された水銀による汚染土壌の焼却でパイロット実験を行った。

汚染土壌は、ロータリーキルンで加熱され、オフガスはハロゲン化合物などを分解するためにアフター・バーナを通過させられる。次いで、ガスは冷却器で 210 まで冷却され、粒子状物質がバグ・フィルタにより除去される。バグ・フィルタの後では、煙道ガスの温度は 25 であり、金属水銀は凝縮され回収してリサイクルすることもできる。

ここで、煙道ガスを MarcOx プロセスに導入する。過酸化水素を酸化剤として使用し、まず、オフガスを脱硫し、次いで、残留する金属水銀(20 mg/m³)は酸化され、添加剤を含む酸スクラバー液で捕捉される。

未処理ガス中には、20,000 μg/m³までの元素水銀が含まれていたが、処理後のガスでは 10 μg/m³に満たない。総水銀も、実験の期間を通じ、50 μg/m³を下回った。

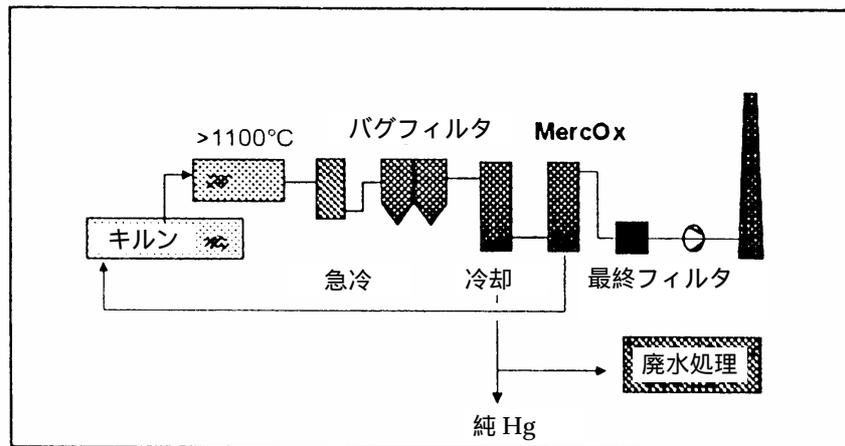


図 8 汚染土壌の焼却施設への MercOX の適用

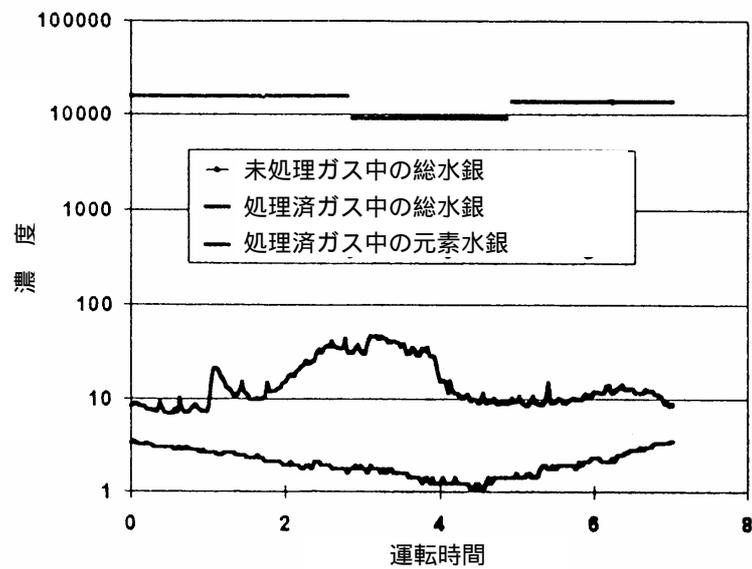


図 9 土壌焼却施設のオフガスからの水銀の除去

著者等	高尾彰一，宇治貞宏，菊池昭二美，岡島重伸，小島健，服部孝一，矢野浩三，(川崎重工業)
文献名	洗煙排水中ダイオキシン類及び洗煙汚泥中の水銀の挙動について
掲載雑誌等	全国都市清掃研究発表会講演論文集 VOL. 22nd; PAGE. 333-335; (2000/12/25)

概要：都市ごみ焼却施設の洗煙排水汚泥中のダイオキシンを分解するために、焼却炉に戻して焼却処理を行う場合、水銀が系内で循環する可能性がある。洗煙排水汚泥中の水銀蒸発特性試験を実施し、予め洗煙排水汚泥を加熱処理して水銀を蒸発させる前処理の可能性を検討した。

水銀蒸発特性試験：キレート処理を行った洗煙排水脱水汚泥を空气中 105 で 25 時間乾燥したものをを用いた。全水銀含有濃度は乾燥汚泥基準で 940mg/kg (重量基準) であった。

試験は図 2 に示す試験装置で行った。20mm のガラス反応管に汚泥サンプル 2g を充填し、N₂ 流通下で所定の温度まで昇温し、出口ガス中の水銀濃度を測定した (JIS K0222 に基づき、湿式吸収 - 還元気化原子吸光分析法とアマルガム捕集 - 加熱気化原子吸光分析法を併用) 洗煙排水汚泥から蒸発した水銀の除去剤として、一般気体用活性炭、イオウ・ヨウ素吸着活性炭及び硫化銅を供試した。

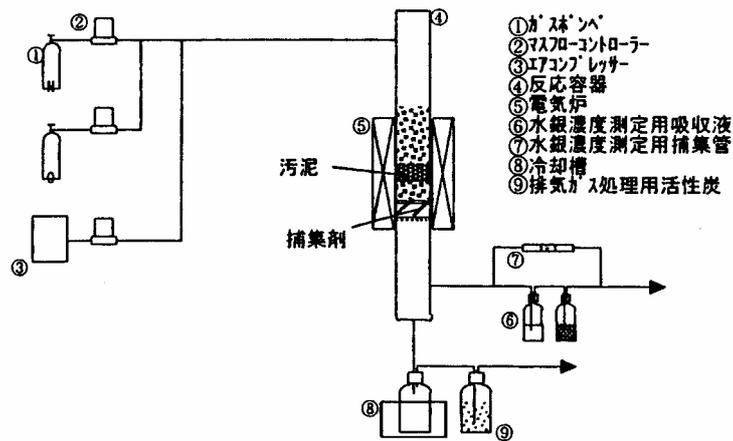


図 2 試験装置概要

30 分間加熱処理した実験からは、200 で汚泥中の水銀の約 90% が蒸発し、ダイオキシン類の還元雰囲気熱分解温度である 350~400 よりも低温域で水銀のほとんどが蒸発した。(表 3 及び図 3) 蒸気圧の比較によっても 200 で汚泥を加熱処理することで水銀を蒸発させてダイオキシン類と分離することが可能であると考えられるとしている。(図 4)

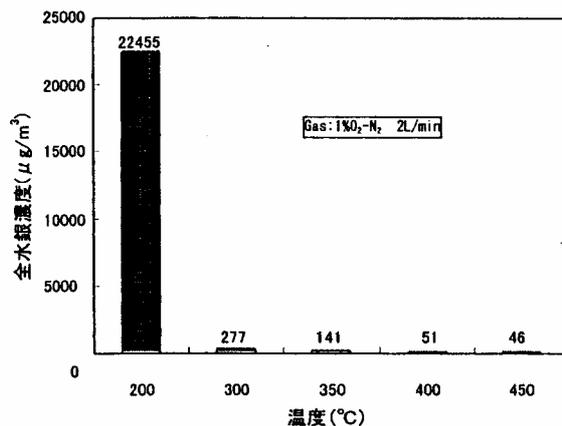


図 3 加圧温度と水銀蒸発量の関係

200 で加熱した際の蒸発水銀の形態は、360 μg/m³(3.9%)が水溶性、8800(96.1%)が非水溶性であり、大部分が金属水銀であったとしている。この金属水銀は、排水処理設備でキレート錯体に固定された水銀が、200 で加熱した際にキレート剤のキレート形成基が切れて、金属水銀となって蒸発すると考えられるとしている。

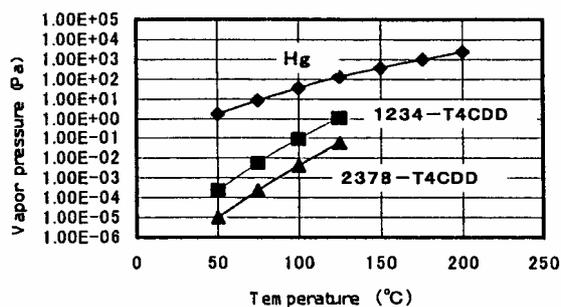


図 4 水銀とダイオキシン類の蒸気圧

表 3 低温域での汚泥からの水銀蒸発特性

処理温度	処理後サンプル中の水銀濃度 (ppm w/w)	汚泥中水銀に対する蒸発した水銀の割合 (%)
常温	約 1000	0
110	約 1000	0
150	約 700	30
200	約 80	92

著者等	KENNEY C W, (Hazen Res., Inc., Colorado) ,HANSEN B J, (H2 Technol. Inc., Colorado)
文献名	Development of a process for treating chlorine industry wastes: treatability tests and process development study.(塩素工業の廃棄物処理工程の開発:処理可能性試験とプロセス開発研究)
掲載雑誌等	Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996 PAGE. 193-200; (1996)
<p>概要：塩素製造業者を代表する流通組織である塩素研究所(The Chlorine Institute)は、1990年代半ばに、水銀セル塩化アルカリ製造から発生する水銀を含む廃棄物を処理する、EPA の要求に適合する工程を特定する研究を、Hazen Research, Inc.ではじめた。</p> <p>評価の対象となった廃棄物は、K106 (塩素製造における水銀セル工程からの廃水処理汚泥) 及び D009 (水銀の含有を理由として毒性と分類される固形廃棄物) 工程は、塩素研究所により設定された、以下の性能基準にも適合する必要がある。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 金属セル塩素工程で使用できる金属水銀を回収し製造すること。 ・ 残灰中の水銀含有量が EPA の毒性基準を下回ること。 ・ 水銀その他の規制物質の濃度を低減し、排ガス、排水基準に適合すること。 ・ D009 及び K106 の多様性に対応できること。 <p>本報では、熱力学的なモデル化と、実験室での処理実験を述べる。パイロット・スケールでの実証の結果については、既に報告した。</p> <p>規制背景、文献調査、工程開発計画 (略)</p> <p>試料の性状：K106、D009 と多様な性状を示すが、K106 は硫化水銀過剰物を含むフィルター・ケーキで、HgS と珪藻土やセルロースなどのろ材を含み、D009 は汚水溜めのスラッジや土壌、変質したグラファイト、活性炭、塩素化されたゴム、プラスチック(PVC、PP,PE)、金属、木や布、紙などのその他の廃材を含む。</p> <p>廃棄物は成分の分析の他、様々な温度及び雰囲気中で差熱分析 (DTA) 及び熱重量分析 (TGA) を行った。(表 1)</p> <p>K106 中の水銀のほとんどは HgS であり、元素水銀及び塩化物はこれより少なかった。D009 はほとんどが元素水銀で、塩化物、酸化物、硫化物はこれより少なかった。</p> <p>熱化学及び熱力学：廃棄物の性状に基づき、以下の系の、蒸気圧安定図を、文献データを用いて作成した：Hg-S-O、Hg-Cl-O、金属 (Pb、Cu、Mn、Ni、Zn、Fe) -S-O、金属 (Cu、Fe) -Cl-O、NaCl の熱加水分解。(図 1、2 に例示。相の境界を実線で表す。破線は等蒸気圧線である。点は目標としたオフガス組成 - 10% O₂ 及び 0.1% SO₂ あるいは 0.1% HCl - を表す。図中の点の位置から、安定な凝縮相と、ガス態の物質の蒸気圧がわかる。)</p> <p>この結果、K106 及び D009 廃棄物は、酸素過剰で温度 650 ~ 800 で残さからほぼ完全に水銀が除去されることがわかった。廃棄物中に塩化ナトリウムが存在し、これを完全に洗い流すことはできないことから、塩の沸点 (801) のすぐ下の 800 に処理温度の上限を設定した。量は多くないと予想されるが、塩化カリウムの存在と共融塩化物の形成によっても融点は低下すると考えられる。</p> <p>シリカとの反応により HCl ガスと珪酸ナトリウムを生成する、塩の熱加水分解も、オフガスとともに反応器から流出する揮発性の塩化水銀を生成する可能性があるので、検討した。様々な反応条件で HCl の分圧を計算した結果：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ SiO₂(珪酸土)が存在しなければ、NaCl の熱加水分解は大規模には起こらないものと考えられる。 ・ 温度 750 ~ 800 で SiO₂ が存在する場合、NaCl は加水分解し、オフガス中に小さ 	

な HCl の分圧が発生する。

室内での処理性能の研究

K106 廃棄物の前処理試験：セルロースと珪藻土のろ過補助材を含む、15.8%（乾基準）の水銀を含む K106 廃棄物を用い、泡沫浮遊法により、HgS を除去する試験を行った。また、分級による選別や、各種の湿冶金法も検討した。

熱処理性能試験：(1) 石英製のチューブ反応器（図 3）を用いて、20g の試料を次の条件で熱した：温度（650～800℃）、時間（40～240分）、ガス流量 0.5～1.0L/分、ガス組成（空気あるいは窒素、乾燥あるいは水蒸気飽和）、投入物組成（K106 及び D009 廃棄物に、異なる量の NaCl、金属水銀、HgS、Cu、Pb、珪藻土、セルロース、Ca(OH)₂、KCl）。上記の範囲内のガス流量、温度、雰囲気、時間で試験した結果のか焼物は、EPA の総水銀含有量 260ppm を大きく下回り、EPA の変更 TCLP 溶液中の総水銀含有量 200 µg/L(ppb)を下回った。廃棄物への NaCl 及び Ca(OH)₂、KCl、Cu、Pb、珪藻土、セルロースの添加は、水銀の除去に影響しなかった。但し、鉛の全量と、銅の 20%は水銀と一緒に、多分塩化物として揮発したと見られる。これは、熱力学的な検討で予想されたことである。土壌や塩素化されたゴム、滞留汚泥を含む D009 廃棄物は湿度 25%の空气中で 800℃、60 分で成功裡に処理されたが、9%の活性炭を含む K106 廃棄物では不十分で、炭素を完全燃焼し水銀濃度を低下させるためには時間を 4 時間とする必要があった。NaCl の熱加水分解による HCl の生成について、塩を 15%含む珪藻土と純粋塩を用い湿度 25%の空气中で 800℃、60 分で検討した結果、加水分解された塩は 3～5%で、HCl の生成は限定されるであろうことを示した。

(2)石英製ロータリー・キルン(径 4 インチ、長さ 10 インチ、容積 132 立方インチ、試料 114g まで)を用いて、チューブ反応器で良好であった試験条件を確認試験を行った。当初 800℃で試験したところ、多分共融塩混合物が形成されたためにキルン壁に付着が生じた。温度を 750℃及び 650℃に下げたところ、水銀の回収率を損なうことなく、この問題を解消できた。良好な水銀除去率を得るには、投入する固形物重量に対する空気流量の比が重要であった。この比はキルン形態によって決まると考えられるが、十分な空気流量と十分な混合の重要性が確立された。か焼物は約 5ppm の総水銀を含み、TCLP 溶液は 2ppb 未満の水銀を含んでいた。

技術の選別と工程の選定：文献調査、熱力学的検討、室内試験の結果に基づき、今後の評価及びパイロット規模試験の対象とする前処理、熱処理、オフガス処理 / 排ガス制御システムを以下のとおり選定した：

- ・ K106 廃棄物の前処理は、苛性硫化物浸出、電解採取あるいはセメント化による水銀回収
- ・ 熱処理：ラム投入機及び後燃焼バーナーを備えた、固定床炉；連続式あるいはバッチ式灰処理(か焼残さの発生量による)
- ・ オフガス処理 / 排ガス制御：前段に急冷を行う湿洗浄による水銀除去、その後、2 段階の洗浄により残留する水銀化合物と、酸性ガス、粒子状物質を除去する；さらに、硫黄あるいはヨード / ヨウ素含浸活性炭で残留する水銀をさらに除去

最終的にパイロット規模試験に使用した工程は、前処理工程を省いて工程の単純化及び初期及び運転経費を削減した(図 5)。

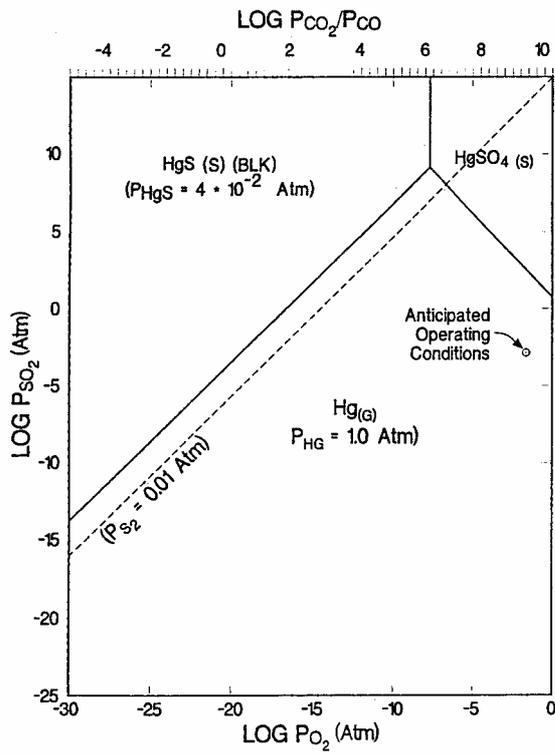


図 1 Hg-S-O 系の 727 での蒸気圧 / 安定性図

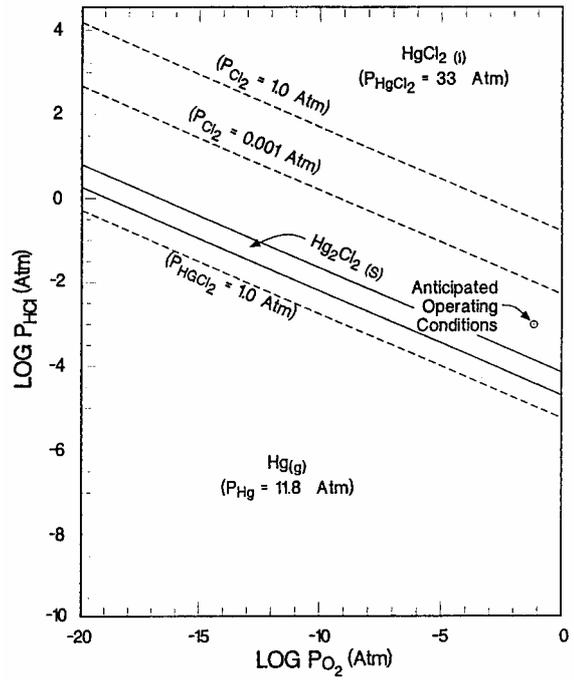


図 2 Hg-Cl-O 系の 527 $P_{H_2O}=0.05\text{Atm}$ での蒸気圧 / 安定性図

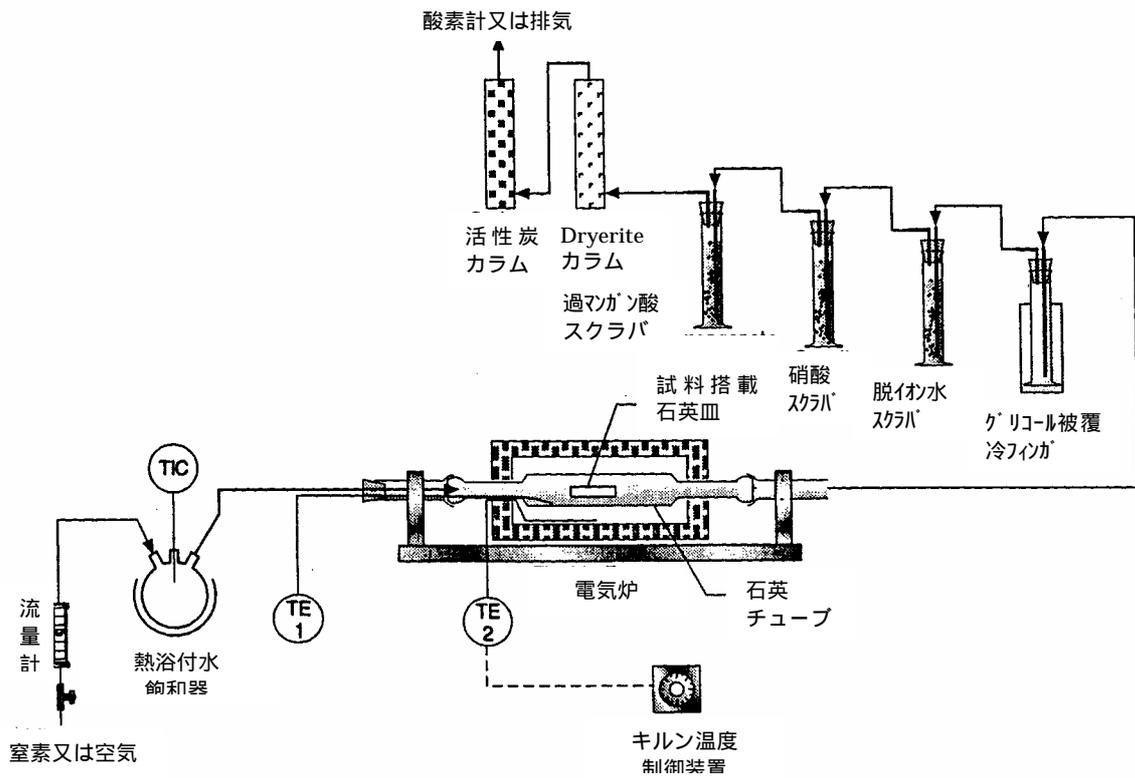


図3 チューブ炉試験装置

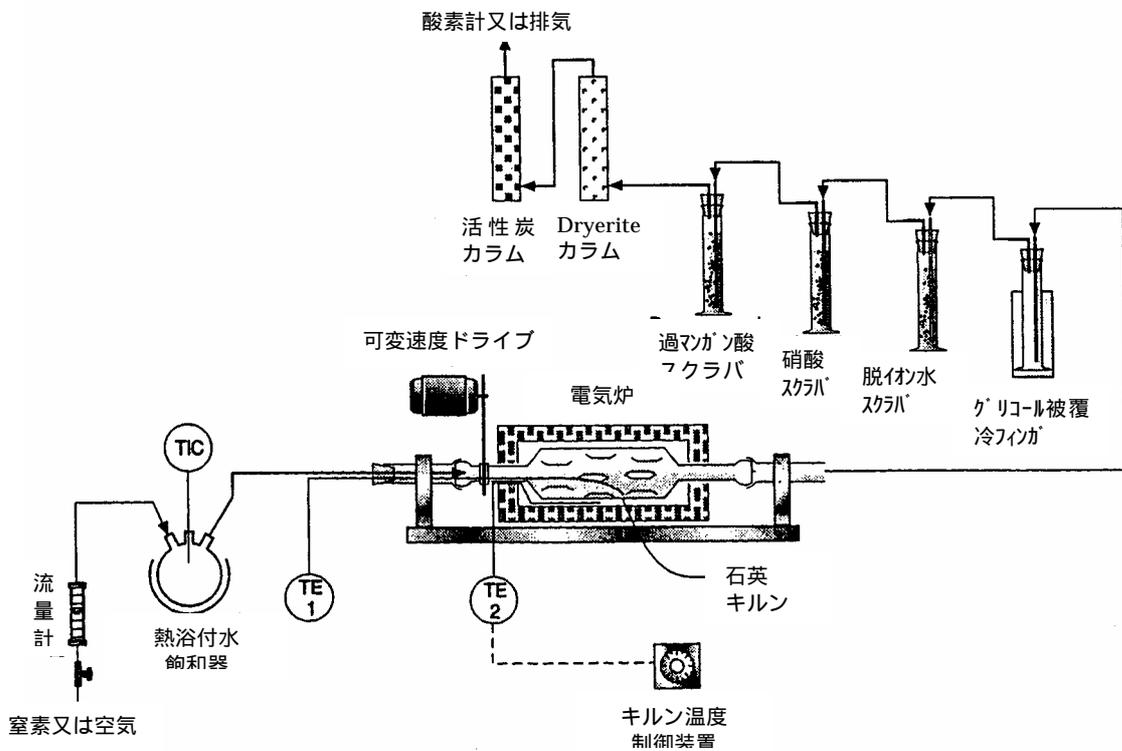


図4 ロータリー・キルン試験装置

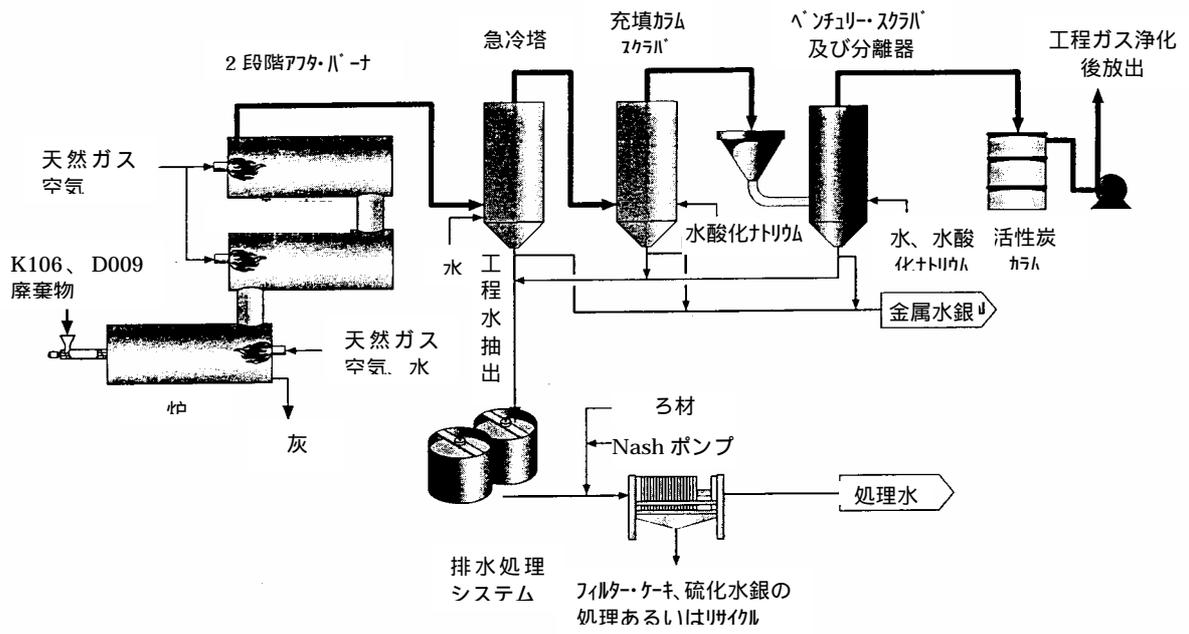


図5 パイロット装置の概略工程フロー図

表 1 Chemical Composition of K106 and D009 Waste Feeds

Constituent ¹	K106		D009	
	Range	Typical	Range	Typical
Moisture, %	46 - 51	50	2 - 57	12
Mercury, ppm	750 - 219,000	158,000	0.5 - 188,000	12,200
Total Sulfur, %	0.8 - 13	10.5	0.1 - 1.1	0.4
Total Chlorine, %	<0.1 - 10	8.2	0.5 - 3.8	6.8
Ash, %	7 - 27	19.1	3-90	33.3
Heating Value, Btu/lb (MJ/kg)	4,000 - 5,800 (10.69 - 13.48)	4,620 (10.74)	< 100 - 15,300 (0.23 - 35.55)	8,020 (18.64)

¹ Dry basis except moisture