E1-9

第29回廃棄物資源循環学会研究発表会　2018年9月12日～14日

廃金属水銀等の処理物質に対する大気中への安定性評価試験方法の検討

京都大学　○宮原睦、日下部武敏、藤森崇、大下和徹、高岡昌輝

INTRODUCTION

2017年8月『水銀に関する水俣条約』発効

条約発効に伴い、水銀の使用や輸出入が制限

国内で発生する**余剰水銀の長期的管理・処分が必要**

廃金属水銀等について

水銀廃棄物の一つで、**廃金属水銀及び廃水銀化合物**を指す

水俣条約を受けて、特別管理産業廃棄物に指定され、

「精製・硫化・固型化」という処理方法が義務付けられる[1)]

硫化・固型化処理物質の評価が必要

本研究の目的

硫化及び固型化した廃金属水銀等について未だ公定法として確立されていない

大気への汚染ポテンシャルを評価する'ヘッドスペース試験'という実験手法の開発・評価

EXPERIMENTAL

実験の流れ

試料作成 → **ヘッドスペース試験** → **FactSage**

試料量(10, 30, 50 g)
湿度(0, 60, 90%)
温度(25, 40, 70°C)
三つのパラメータを変化させ実験

Equilibモードを用いて
空気（$N_2$80%+$O_2$20%）120 mL
硫化水銀（Metacinnabar）で
各条件下の平衡時水銀濃度を計算

試料作成

乾式硫化処理で作成された硫化水銀試料のうち

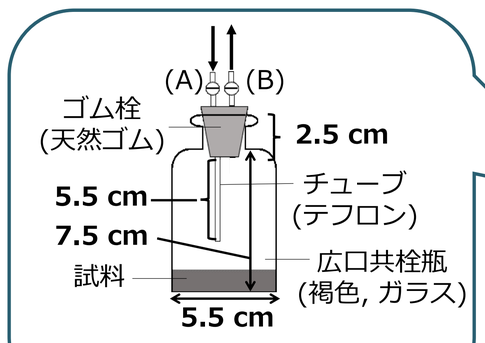
90%　ヘッドスペース測定値　0.1-0.2 μg/m^3
10%　ヘッドスペース測定値　>999.9 μg/m^3
合わせて約1.5 kgを

4 mm径ボールとともに磁製ボールミルに投入

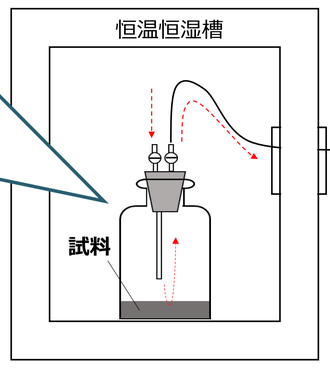
⇒ 転動ミルでポットミルの速度約85 rpmで3時間

ヘッドスペース試験

ヘッドスペース試験とは？－容器の上部における水銀濃度を測定し大気への安定性について評価する試験



<サンプルガス発生容器>



気相水銀前処理装置(WLE-8)
+
連続測定装置(EMP-2)

：サンプルガスの流れ

<ヘッドスペース試験模式図>

【実験操作】

①120 mLの広口共栓瓶に試料を必要量、底面に一様に分布するようにならして入れる

②ガス流通のための接続管（コック付）を取り付けたゴム栓で蓋をし、所定条件で設定した恒温恒湿器に入れ、コックを閉じた状態で1時間静置(この間バックグラウンド1時間測定)

③サンプルガス出口側のコックと水銀連続分析計をチューブでつなぎ両コックを開け**流量1 L/min**でガスを吸引し**3時間連続測定**(結果はdryに換算した値を表示)

RESULTS & DISCUSSION

基本条件(10 g, 60%, 25°C)について

基本条件(10 g, 60%, 25°C)でのヘッドスペース試験結果

ヘッドスペース測定値[μg/m^3]							FactSage
n1	n2	n3	n4	n5	平均値	標準偏差	計算値
2.8	2.9	2.2	4.8	2.2	3.0	1.1	8.2

測定値

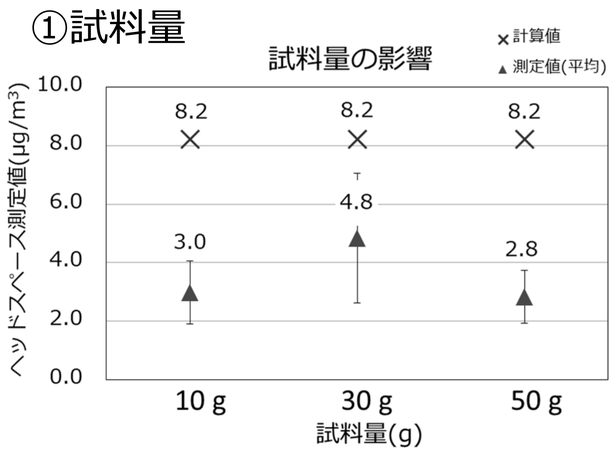
✓ 実験の結果は概ね近い値を示したが、1サンプルのみ4.8 μg/m^{3}となり、**ばらつきがやや大きい結果となった**

測定値と計算値比較

✓ 平均値と計算値は異なり、この条件では平衡濃度には達してないことを確認

各パラメータの影響について

①試料量



測定値・計算値

✓ 試料量と気相中の水銀濃度の**相関は見られず**

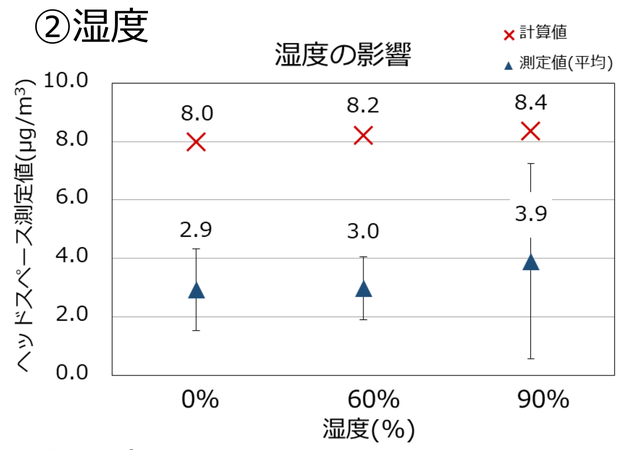
⬇

計算値は系内に硫化水銀のみが存在している場合を想定

⇒試料中に残留した金属水銀や硫化水銀の中間体がヘッドスペースに揮発して測定されている場合が考えられる

⇒ジオメトリー的観点から表面積の影響も今後確認・検討

②湿度



測定値

✓ 湿度90%が標準偏差最大
湿度 高→ばらつき 大の傾向

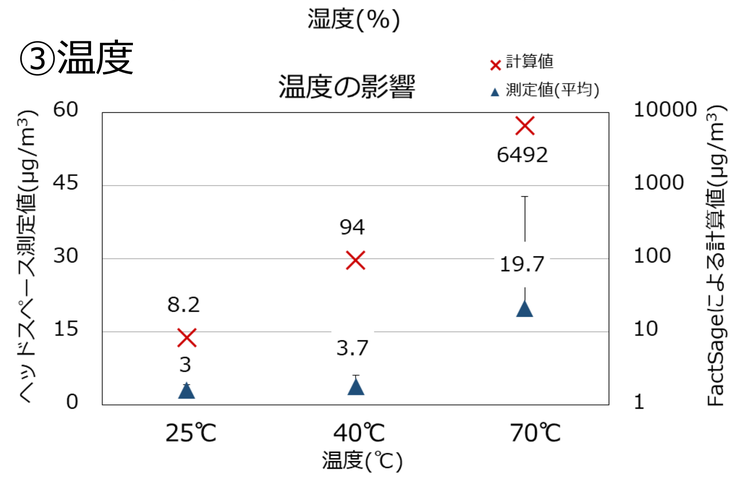
✓ 測定値自体の大きな変化なし

計算値

✓ 湿度が高くなると水銀濃度がわずかに高くなる傾向

測定値と計算値ともに定性的傾向は一致することを確認

③温度



測定値

✓ 温度上昇に伴いやや高くなる

計算値

✓ 温度上昇に伴い平衡時の水銀濃度は指数関数的に増加

計算値と測定値を比較すると結果の値が大きく異なる

⇒試料に残留している金属水銀や硫化水銀の中間体から揮発したものが測定された可能性有り

CONCLUSION

基本条件(10 g, 60%, 25°C)

現在の**基本条件の妥当性が確認された**

各パラメータの影響

試料量：相関なし

湿　度：湿度上昇に伴い**測定値のばらつき大**、測定値はわずかに増加

温　度：上昇に伴い測定値は**増加する傾向**

➡ FactSageによる計算値と測定値は、**定性的な傾向は一致**

今後の課題

✓ 用いる試料の作成方法を見直し、残留金属水銀や硫化水銀の中間体を考慮してばらつきを抑え再度実験を行う必要性有

✓ 改めて各パラメータの影響を確認した上で、実際にヘッドスペース試験を行う上で条件および基準をどう設定するべきかの検討

ACKNOWLEDGEMNTS&REFERENCES

謝辞：本研究は環境省3-1701「廃水銀処理物の長期適正管理のための地上保管対策に関する研究」の一部として実施されました。

参考文献：1)環境省HP：水銀廃棄物ガイドライン(案) https://www.env.go.jp/recycle/waste/mercury-disposal/h2906_guide1.pdf

2) Naomichi Fukuda, Masaki Takaoka, Kazuyuki Oshita, Tadao Mizuno, Stabilizing conditions of metal mercury in mercury sulfurization using a planetary ball mill, *Journal of Hazardous Materials* **2014**, vol.276, 433-441