連載講義

水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（保管）

第３回　廃金属水銀等の適正処理・処分・管理

京都大学大学院地球環境学堂教授
高岡　昌輝
TAKAOKA Masaki



プロフィール

大阪府堺市生まれ、平成5年京都大学工学部助手、平成14年同大学院工学研究科助教授、平成23年同教授、平成25年より地球環境学堂教授、現在に至る。専門は環境工学、廃棄物処理・処分・管理など。廃棄物処理・処分過程での水銀、ダイオキシン類、放射性物質、PM2.5等の制御や廃棄物からの資源・エネルギー回収システム、放射光を用いた環境分析等の研究を精力的に行っている。廃棄物学会論文賞、大気環境学会論文賞、土木学会論文奨励賞、分析化学論文賞等受賞。中央環境審議会臨時委員など各種委員を歴任。趣味は美味しいものを食べること、飲むこと（見てのとおり）？

《連載にあたって》

水銀に関する水俣条約は、地球規模の水銀および水銀化合物による汚染や、それによって引き起こされる健康、および環境被害を防ぐために、2013年10月10日に熊本市において開催された外交会議において採択され、我が国でも水銀廃棄物の処理・処分（保管）等の対策が急務となっております。

本年度の連載講義は、「水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（保管）」と題し、京都大学大学院地球環境学堂の高岡教授にご解説いただきます。

第３回は「廃金属水銀等の適正処理・処分・管理」についてご解説いただきました。

１．はじめに

水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（保管）と題した解説の第３回は新たな水銀廃棄物である「廃金属水銀等」の適正処理・処分・管理について説明させていただきます。なお、第189回国会において、「水銀による環境の汚染の防止に関する法律案」と「大気汚染防止法の一部を改正する法律案」が可決され、６月19日に公布されました。

２．廃金属水銀等の動向

国内における水銀のマテリアルフローでは明らかに余剰の金属水銀の発生は避けられず、44トンが「廃金属水銀等」に該当する。その主な起源は、非鉄金属製錬プロセスから排出される汚泥に含まれる水銀であり、さらに遡ると亜鉛や銅などの鉱石に含まれる不純物としての水銀である。世界の亜鉛や銅の需要動向、鉱石の不純物成分の変化及びリサイクルの進展など様々な要素がこの水銀量に関わってくるが、不純物由来であることを考えると将来的にこの値が大きく減少することはないと考えられる。毎年30～50トン程度が余剰の金属水銀として回収されると、2020年までには150～250トン程度、今後40年間で1,200～2,000トン程度になると見積もられる。これは、我が国の場合であり、EUやアメリカでは事情が異なる。EUでは、クロロアルカリ産業界が最大の水銀ユーザーであり、水俣条約により2020年までに水銀使用プラントを閉鎖するか他のプロセスに転換することが決まっており、2020年までの閉鎖で約12,000トンの余剰水銀が排出されると見積もられている[1)]。アメリカでは今後40年間で発生する余剰水銀は、金採掘の副産物として3,700～4,900トンが、廃棄物の回収などから約2,300トンが、クロロアルカリプラントの閉鎖に伴う排出が1,000トン程度、合計約10,000トンが見積もられている[2)]。なお、水俣条約ではクロロアルカリプラントから回収された水銀は、次の需要に使用できない。これは、回収される水銀が容易に人力小規模金採掘へ流れるのを阻止するための措置であると考えられる。つまり、回収すれば即それは廃棄物として扱わねばならない。クロロアルカリプラント以外から



図1　アメリカにおける金属水銀の地上保管[4)]

回収された金属水銀は、現時点では条約に定められた用途であれば使用可能であるが、その需要は縮小すると見込まれ、やはり最終的には廃棄物として扱うものとなる可能性は高い。日本においては現時点では処理基準はなく、その有害性に鑑み、廃金属水銀等を特別管理産業廃棄物に指定する予定である。これまで商品として流通してきた金属水銀を廃棄物として扱い、安定的に処分・長期保管することに対しては、世界的にも新たな試みであり、知見の蓄積が必要である。

3.　廃金属水銀の長期保管

数少ない知見として、アメリカでは国防総省が戦略備蓄物質として4,436トンの水銀を約50年間保管してきた実績がある[2)]。今後は、余剰金属水銀の保管・管理はエネルギー省が行う計画となっており、国防総省のこれまでの実績にならい、金属水銀の状態で地上保管する予定である。現時点では7つの保管候補地に対する環境影響評価を行い、テキサスの候補地が一番望ましい保管地であるとされている。ただし、国防総省の4,436トンの備蓄は国防兵站局によってネバダのホーソン陸軍倉庫に保管される予定である。主要な水銀保管容器は２種類あり、76ポンドフラスコ（3L容器で34キロ相当）と１トンコンテナである[3)]。フラスコは鋳鉄かステンレススチールで作られる。国防総省の水銀保管では、水銀を注入した６本の76ポンドフラスコを吸収パッドを敷いたドラム缶の中に入れ、これらのドラム缶を積み上げない形で倉庫に厳重保管している[4)]（図1）。倉庫の床は水銀の重量に耐えられるよう鉄筋コンクリート製とし、表面はエポキシ封止剤加工により強度を増すとともに、漏洩水銀を封じ込めるようにしている。その他、照明、換気装置、消火システム、監視システムの導入が必要である。これらは新しい建設が必要な場合の建設計画であり、既存の施設に保管する場合は、水銀保管に適した改装が必要となる。このように、アメリカは最終処分ではなく、長期保管を現時点では選択している。

4．廃金属水銀の安定化

金属水銀のまま保管することはスペースの節約にはなるが、金属水銀の物性を考えると、事故等が生じた場合の環境への影響は極めて大きいと想定される。また、最終処分を考えると、金属水銀は常温で液体のため適さない。したがって、保管するにしても処分するにしてもより安定な化合物とすることが望まれる。そのため、小口らは水銀の保管環境における安定性、容器との非反応性および環境中への低移行性といった条件を満たす化合物、合金の形成可能性について、物性面からスクリーニングを行った[5)]。その結果、25℃，1atmにおいて，45の元素がHgと固体の化合物，合金を作り、相手方元素の供給量，価格，危険性なども考慮すると，12元素（Cd，Cl，Cu，Mn，Ni，Pb，S，Se，Sn，Ti，Zn，Zr）との化合物・合金が，水銀の長期保管・処分形態の候補となり得ることを示している。特にセレン化水銀や硫化水銀は水銀の気相分配率が相対的に小さく，水銀の大気排出ポテンシャルの観点からは有利であることを示した。また、自然界において産出される水銀は辰砂といい、硫化水銀の形態が多い。したがって、金属水銀を硫化水銀に変換し、人工鉱石の状態で十分に隔離されれば、水銀そのものは自然に埋設されている状況に類似すると思われる。

連載講義

水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（保管）

第３回　廃金属水銀等の適正処理・処分・管理

表1　各種余剰金属水銀の硫化技術

	転動型ボールミル	遊星ボールミル	気相合成
溶出試験（46号法）	○	○	○
揮発試験（ヘッドスペース）	△	○	○
安定化に必要な時間	36時間以上	0.5-1時間	1時間
消費電力	中	低	高
加熱の必要性	無	無	有
作成時の水銀漏えい	無	無	注意
装置導入コスト	安	高	中

そこで、世界的に金属水銀の硫化技術に関する検討がなされている。主な技術としては、(1) 硫黄に少量の有機物を混合して固化させた硫黄ポリマーセメントを用い、金属水銀を硫化すると同時に固化体を形成して安定化する手法（SPSS:Sulfur Polymer Stabilization/Solidification）[6]、(2) 400℃を超える温度をかけて水銀と硫黄を気化させて反応させる気相合成法[7]、(3) 意図的に熱を加えずに、液体水銀と固体硫黄を物理的接触によって混合反応させるせん断・ミリング法[8] が挙げられる。

著者らはこのうちせん断・ミリング法として、遊星ボールミルや導入コストが安い転動型ボールミルによる硫化水銀の作成に加え、ヨーロッパおよびアメリカで稼働実績のある気相合成法について、実験的に検討している[9,10]。

現時点での３つの方法を比較評価した結果を表１に示す。いずれの方法についても日本の環境基準を満足する硫化水銀を生成することが可能であったが、気相への水銀の移行においては転動型ボールミル法ではEUの暫定基準値を満足できなかった。遊星ボールミル法は導入コストはやや高いと想定されるが、環境安全性、生成物の結晶性、反応時間、消費電力の観点からこれらの方法の中では最も優れていることから、遊星ボールミルによる金属水銀の硫化技術がこの３つの中では最も適していると考えられた。しかし、硫化水銀の製造技術、評価についてはまだまだ知見の蓄積が必要であり、様々な技術開発等の余地があると考えられる。

さらに、著者らが検討した方法では粉末の硫化水銀が生成されることから、ハンドリング面、多重防護の観点から固型化が必要となる。現在の所、硫黄ポリマーによる固型化やセメントによる固型化が検討されている。水銀を純度99.9%以上に精製した上で、黒色硫化水銀化により水銀を安定化し、さらに硫黄ポリマーにより固型化したものは溶出試験の結果が0.005mg/Lを下回ることが確認されている[11]。

5．廃金属水銀の最終処分

上記のような安定化技術により生成された硫化水銀を最終処分する方法としては、廃岩塩鉱の利用及び極めて厳重に管理された最終処分場の利用が考えられる。

EUでは地下の有害廃棄物処分場として利用されている廃岩塩坑はドイツとイギリスに計５ヶ所あり、ドイツでは水銀含有廃棄物を過去数十年間処分・保管してきた実績がある。この経験を基に硫化水銀の保管・処分が検討されている[12]。岩塩坑の特徴として、ガスや気体の不浸透性、高い安定性、生物圏との隔離など、廃棄物の保管・処分に適した条件を有しており、硫化水銀の保管にも適していると考えられている。著者はドイツのHerfa-Neurodeの地下処分場を数年前に訪れたが、そこでは年間20万トンの有害廃棄物を受け入れており、その中ではドラム缶に封入した水銀含有廃棄物が保管・処分されていた。当時はまだ硫化水銀の受け入れは始まっているわけではなかったが、水銀体温計などの受け入れがなされていた。ドイツでは、収集・運搬を含めて廃棄物の種類に関わらず全て同じ価格で260Euro/トンで受け入れていた。

我が国にはEUのように適した岩塩鉱はないことから、人工構造物中での処分を検討しなければならない。本年３月に答申された「水銀に関する水俣条約を踏まえた今後の水銀廃棄物対策について」では、廃金属水銀等の埋立処分においては、硫化処理のみの水銀処理物（精製＋硫化＋容器封入）又は中間処理（精製＋硫化＋固型化）後も判定基準を満たさない水銀処理物については、遮断型最終処分場にて処分することが適当であり、中間

処理（精製＋硫化＋固型化）により判定基準に適合する水銀処理物については、要件に見合った管理型最終処分場にて処分することができると述べている[11)]。なお、管理型最終処分場への処分については、水銀溶出リスクを低減するため、入念的に、他の廃棄物との混合埋立の禁止、埋立終了時の不透水層の敷設による雨水浸透防止措置等を上乗せして規定することが適当とし、極めて厳重な要件を課すことを想定している。さらに処分場の廃止後の水銀処理物の安定性を保持するためには、上部遮水工の機能の保持が必要であり、処分場跡地の形質変更を制限することが必要であるため、水銀廃棄物の埋立場所の記録保持の検討を行うとともに、形質変更の制限の考え方を整理することが適当としている。また、長期のモニタリングが必須となる。

具体的にどのような措置が必要かを調べるため、著者らは、埋立処分場を模擬した廃棄物実験槽に、硫化水銀粉末、セメントで固型化した硫化水銀固化体などをそれぞれ埋設し、そこから放出される水銀の挙動について調査を開始している。硫化水銀およびその固化体の処分時の挙動については様々な条件下での知見の集積が必要なため、国立環境研究所においても長期な挙動の追跡が実施される予定である。

6．おわりに

今回の解説では新たな廃棄物である「廃金属水銀」の動向、安定化技術、処分について示した。新たな廃棄物ゆえ、まだまだ技術としての知見の蓄積が必要である。まずは、EUと同様に水銀の硫化は必須であり、生成した硫化物における様々な不安要因を取り除いておく必要がある。硫化水銀の処分については長期の挙動を想定して、多重に防護する要件が必要で、たとえ水銀が漏えいしたとしてもリスクがすぐに検知できるような構造及び運用、体制が必要である。

次回は、水俣条約の法的担保措置として、産業廃棄物焼却施設からの排ガスにも排出限度値が設定されることが決定している。ゆえに、廃棄物焼却施設からの水銀排出防止技術について言及する。

参考文献

1) European Commission：Mercury flows and safe storage of surplus mercury. (2006)
2) U.S.DOE：Draft Long-Term Management and Storage of Elemental Mercury Environmental Impact Statement. (2009)
3) Adam J.Carroll (Oak Ridge National Laboratory)：Design of Mercury Storage Containers. (2009)
4) 田中勝：水銀廃棄物管理に関するUNEP水銀パートナーシップ 水銀条約に関する国際セミナー、(2010)
5) 高岡昌輝、貴田晶子、小口正弘、高橋史武、水谷聡、浅利美鈴、三浦博：循環型社会形成推進科学研究費補助金総合研究報告書、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 (K2006，K2147，K22062) (2011)
6) Fuhrmann M. Melamed D., Kalb P.D., Adams J.W., Milian L.W.: Sulfur Polymer Solidification/Stabilization of elemental mercury waste, Waste Management 22, 327-333, (2002)
7) Boyle J. M., Lawrence B. J., Schreffler S. A.: METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING MERCURY (Ⅱ) SULFIDE FROM ELEMENTAL MERCURY. U.S.Patent 7,691,361 (2010)
8) BiPRO: Requirements for facilities and acceptance criteria for the disposal of metallic mercury 07.0307/2009/530302, Final report, 16 April, 2010, (2010)
9) López F.A., López-Delgado A., Padilla I., Tayibi H., Alguacil F.J.: Formation of metacinnabar by milling of liquid mercury and elemental sulfur for long term mercury storage, Science of the Total Environment 408, 4341–4345 (2010)
10) Fukuda N., Takaoka M., Oshita K., Mizuno T.: Stabilizing conditions of metal mercury in mercury sulfurization using a planetary ball mill, J. Hazard. Mater., 276, 433-441 (2014)
11) 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：水銀に関する水俣条約を踏まえた今後の水銀廃棄物対策について（答申）、(2015)
12) 高岡昌輝、貴田晶子、守冨寛、高橋史武、浅利美鈴、小口正弘：平成25年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書、水銀など有害金属の循環利用における適正管理に関する研究 (3K113001) (2014)