

Fri. Nov 12, 2021

Room-D

Mercury removal

[2D01-04] Mercury removal(1)

Chair: Ikuo Hamabayashi (Petroleum Assoc. of Japan)

9:00 AM - 10:15 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D01] [Invited] Mercury and environment and music

○ Yuusaku Mizuki¹ (1. IH Technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[2D02] Management Standards for Dismantling Soda Plant with Mercury Method.

○ Shinji Kan¹ (1. Daiso Engineering Co., Ltd.)

9:30 AM - 9:45 AM

[2D03] Evaluation method of catalyst life for RFCC

process in the mercury-containing processing oil

○ Kenji Ikushima¹, Hiroyuki Yamaura², Hidenori Yahiro²

(1. IH Technology Co., Ltd, 2. Ehime University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2D04] Aggregation of knowledge about mercury in Oil & Gas field.

○ Hidenori Kaneta¹ (1. INPEX Solutions, Ltd.

Technology Promotion Department)

10:00 AM - 10:15 AM

Mercury removal

[2D05-09] Mercury removal(2)

Chair: Hidenori Kaneta (Japan Petroleum Energy Center)

10:30 AM - 11:45 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D05] Impurity removal technology for industrial use - removal of trace mercury

○ Kenichi Shimozawa¹ (1. Johnson Matthey Japan G.K. ENR Unit)

10:30 AM - 10:45 AM

[2D06] Sensor response of transition metal-doped tin oxide for mercury vapor

○ Hiroyuki Yamaura¹, Airi Koda¹, Hidenori Yahiro¹ (1. Ehime University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D07] The future of the refining industry and the significance of mercury removal

○ Ikuo Hamabayashi¹ (1. Petroleum Association of Japan)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D08] Sound management of mercury waste under the Minamata Convention

○ Hiroki Iwase¹ (1. Nomura Kohsan Co., Ltd.)

11:15 AM - 11:30 AM

[2D09] Effect of acidic surface functional groups of activated carbon on adsorption of mercury in petroleum

○ Yuki Nakanishi¹, Hiroyuki Yamaura¹, Kosuke

Takahashi¹, Syuhei Yamaguchi¹, Hidenori Yahiro¹,

Masataka Ikushima², Yoshihiro Ikushima² (1. Ehime

University, 2. IH Technology Co., Ltd.)

11:30 AM - 11:45 AM

Mercury removal

[2D01-04] Mercury removal(1)

Chair: Ikuo Hamabayashi (Petroleum Assoc. of Japan)

Fri. Nov 12, 2021 9:00 AM - 10:15 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Arena)

[2D01] [Invited] Mercury and environment and music

○Yuusaku Mizuki¹ (1. IH Technology)

9:00 AM - 9:30 AM

[2D02] Management Standards for Dismantling Soda Plant with Mercury Method.

○Shinji Kan¹ (1. Daiso Engineering Co., Ltd.)

9:30 AM - 9:45 AM

[2D03] Evaluation method of catalyst life for RFCC process in the mercury-containing processing oil

○Kenji Ikushima¹, Hiroyuki Yamaura², Hidenori Yahiro² (1. IH Technology Co., Ltd, 2. Ehime University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2D04] Aggregation of knowledge about mercury in Oil & Gas field.

○Hidenori Kaneta¹ (1. INPEX Solutions, Ltd. Technology Promotion Department)

10:00 AM - 10:15 AM

水銀と環境と音楽について

（IHテクノロジー-欄 瑞希祐作）

1. 総括

「水銀と環境」は、食物連鎖から来る公害病、「環境と音楽」豊かな心を作り出す為の相互補完的役割というものが考えられるが、「音楽と水銀」という関係に共通点はあまりないと考えられる。

しかし、このような切り口で色々と考えてみると、意外なところに関連性があるようにも思える。今回はこのつながりそうでつながらない関連性について「心のECO」という観点から考えてみた。

2. 内容

2.1 音楽と環境と水銀の関連性

「水銀と環境」「音楽と環境」については、それぞれに関連性が考えられるが、「水銀と音楽」という点から見ると、関連性がなかなか見つからないように思えるが、古来より「薬」としての「水銀」は音楽家の中でも使われていた。

いわゆる特効薬として使われていたが、実際は「毒」であった。なぜ使われたかというと、「依存性」による中毒というのが多く、音楽家も含め一芸に秀でたものほど、うまくいかなくなると依存性の高いものに溺れていく傾向にある。まさに「水銀」がその一つであった。

2.2 水銀とは

周知のごとく水銀とは常温では稀有な液体金属である。その特性から歴史上数々の発見の由来となっている。また食物連鎖による公害病を引き起こした初めての事例としての存在でもある。公害病としての食物連鎖は、最近ではマイクロプラスチック問題も同様に危惧されているところではあるが、これらの事例は、人間がいかに将来的に環境問題をクリーンに解決していけるか、その資質を問われているとも言える。

2.3 環境問題としての水銀除去

公害病としての観点から見た水銀はどうも「負の遺産」として見られがちだが、実際には生活の中ではなくてはならない必需品であるというのも事実である。外に出してはいけないが、必需品であるが故、回収していく再利用していくシステム、つまり水銀の循環リサイクルのシステムが必要であると思われる。

「回収」という点で見れば、最近話題となっているマイクロプラスチックも同じように「回収しなくてはならない」問題である。ただし水銀のような化学反応を起こさない分、人間が的確に処理すれば起こらなくすることは可能かも知れない。そこは水銀とは違う。「環境からの回収」は、もちろん国家や組織レベルの対応が必要なことかもしれない。でも一人一人の環境問題への接し方・対処する為の意識が一番大事なことである。

2.4 音楽と水銀の共通点

音楽と水銀の共通点について、「楽曲を作る」という視点からのアプローチ。中毒性のあるもの、心酔するような魅力を持つ曲ができると作家冥利に尽きるものではある。

私にとって曲を作ることは「夢」であり、「心のECO」を満たすものである。そしてそれが「心のECO」につながり、環境問題を解決するための一助となる。環境をいかに大事にするかという問題を意識し、気遣う心を宿すためには、自らが周りに配慮できるようになる必要がある。そこで初めて環境問題に寄り添っていくだけの知恵と勇気を身につけることができるのだ。

最後にどうすれば良い音楽が書けるかについて言及する。「稀有性」「神話性」「中毒性」があって初めて、人に訴えかけられる音楽ができることとなる。ただし、このような曲を描ける人は世界中にたくさんいるわけで、さらには「知名度」がないとかなかなかうまくやっていけないというのが実際のところである。

以上

水銀法かせいソーダ製造プラントの撤去・廃棄の管理基準について

(ダイソーエンジニアリング(株)〇管 ^{かん} ^{しんじ} 伸治

1. 緒言

当社の親会社である(株)大阪ソーダでは、1916 年より 70 年間水銀法かせいソーダプラントを稼働した。1986 年に撤去した際と同プラント撤去・廃棄の管理基準について調査したので、報告する。

2. プラント撤去および廃棄の基準について

(1)法的要求

通商産業省通達 50 基局第 135 号「水銀法施設、それに使用された塩水および水銀等の処理処分に関する基準」で工事管理基準の指針が示され、通商産業省通達改正 57 基局第 256 号にて改訂版が示された。残念ながら、両通達は、保管期限を超えており、現在保管されていないため、現存する当社資料より以下を確認した。

(2)水銀の除去処理方法の区分

上記通達に準拠して水銀の除去処理方法の区分を表 1 に記載した。

表 1 水銀の除去方法

区分	水銀の除去方法
A	塩酸又は次亜塩素酸ソーダ液による浸漬またはフラッシング洗浄加圧水噴射による洗浄
B	真空掃除機による清掃又は水洗浄
C	コンクリート類をこぶし大に破碎する処理
D	廃資材(木材、プラスチック材料など)を2m以下に切断する処理
E	浸漬および洗浄の水銀廃液を除去処理

(3)処分の方法

上記通達に準拠して処分の方法又は再利用を表 2 に記載した。

表 2 プラント部品の処分・再利用方法

区分	処分の方法(又は再利用)
α	判定基準に適合したもので溶融再利用(売却処分)
β	コンクリート固化の上、場外処分地で処分
γ	判定基準に適合したもので、他に転用
δ	委託業者に処理を依頼する
ε	真空掃除機の清掃および水洗浄の処理で他に転用
ζ	処理処分後の跡地をコンクリート舗装
η	廃液中の水銀を除去処理し、法の排水基準に適合の上排出



図 1



図 2

3. 結果および考察

水銀法かせいソーダプラントを 29 種類に区分して、5 種の水銀除去方法と 7 種の処分・再利用方法を適用することにより、全量を適正に処分した。図 1 および図 2 には作業例を示した。詳細は当日報告する。

水銀含有処理油での RFCC 触媒の寿命評価方法

(IH テクノロジ-㈱*・愛媛大学**) いくしまけんじ ○幾島賢治*、やまうらひろゆき 山浦弘之**、やひろひでのり 八尋秀典**

1. 背景

廉価なカナダ産原油は RFCC 処理油として注目されているが、水銀が含まれるため、製油所では水銀除去装置が導入されている¹⁾。本油は高沸点炭化水素を多く含むため、RFCC 触媒の劣化が早く、触媒交換が頻繁なため、簡易で迅速な寿命評価が以前より強く要望されており²⁾、今般、XRD 及び XPS 等を用いて、RFCC 触媒の寿命評価の可能性を検証した。

2. 実験

2.1 試料調製

RFCC 触媒^{3) 4)}の模擬触媒として下記に示すように調製したプロトン型ゼオライトを用いた。東ソー製ゼオライト (Na-Y、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$) を硝酸ナトリウム水溶液で Na イオン交換して 100%Na 型とした後、硝酸アンモニウム水溶液を用いて、アンモニウム型にしたものを 300 °C 焼成して H 型ゼオライト (H-Y) を調製した。

2.2 コーキング条件

調製した H-Y 0.7 g と活成アルミナ 0.3 g を混合し、20 mm φ に加圧成形したディスクを図-1 の燃焼管中央に配置後、100%プロパン 20 mL/min 流通下、500 °C で 1h 保持後、5 °C/min で 800 °C まで昇温した。

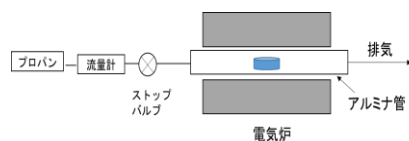


図-1 コーキング機器

2.3 コーキング分析

コーキングした試料の炭素の分析を X 線光電子分光装置 (XPS: Perkin-Elmer, XPS-1600E) を用いて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 模擬触媒の結晶構造分析

XRD 測定より図-2 に示すごとく H-Y 型と Na-Y 型でゼオライトの結晶構造が変化していないことを確認し、市販触媒の知見より、模擬触媒として H-Y 型を用いた実験を行った。

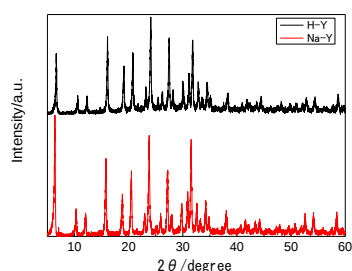


図-2 H-Y 型と Na-Y 型の XRD 測定

3.2 コーキング分析

ディスク表面及び断面の黒化を観測し、H-Y 型は処理前に比較してディスク重量 1.0 g に対し、コーキングした場合の重量変化と比較して水分が約 0.2 g 減少すると同時に炭素が約 0.2 g 増加しているとの結果を得た。

3.3 XPS 分析結果

図-3 に C1s 軌道の XPS スペクトルの測定結果を示す。H-Y 型はプロパン処理後と窒素処理後と比較すると、プロパン処理後は 284.8 eV の位置に強いピークが観察された。この位置は結晶性のグラファイト炭素と考えられ、プロパン処理によって炭化が進んでいると判断される。また、Na-Y 型についても同様な分析を行った結果、H-Y 型と比較して、高エネルギー側でピークが幅広くなっており、H-Y の炭化とは異なった炭素種の形成が示唆された。

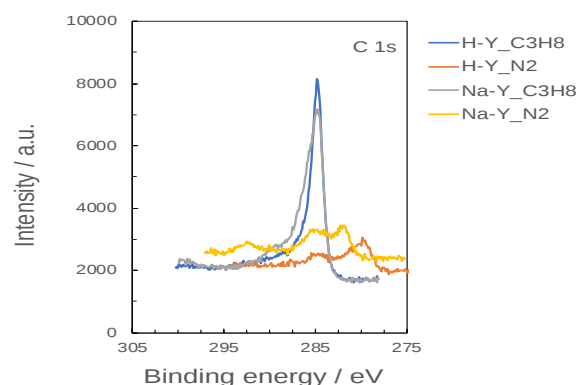


図-3 C1s 軌道の XPS スペクトル

4. まとめ

廉価なカナダ産原油は、高沸点炭化水素を多く含むため、触媒交換を判断するためには簡易で迅速な寿命評価が以前より強く要望されていた。今般、模擬触媒を調製後、炭化実験を行い、XRD 及び XPS で物性評価を行い、寿命評価の可能性を見出した。

(引用文献)

- 1) 山浦弘之ら, ペトロテック, 39, 1, 47~51 (2016)
- 2) 藤川貴志, 触媒, 60, 5, 279~283 (2018)
- 3) アルバマール(株)製品カタログ
- 4) グレース(株)製品カタログ

油・ガス田における水銀関連情報の集約

かねたひでのり

INPEX ソリューションズ 金田 英伯

1. 油・ガス田における水銀の存在

原油・天然ガス中の水銀の存在は、アルン油田やグローニンゲンガス田などで知られていたが、1973年アルジェリア・スキクダで水銀によるアルミニウム部材のアマルガム腐食が原因の爆発事故があつて以降、LNG 製造プロセスの前工程として天然ガス中の水銀を除去することは必須となっている。

日本国内においては、一部の製油所に於いてのみ水銀除去がされていたが、2001 年末に沖縄 LP ガス中の水銀による事故が公表されて以降、石油ガス業界での水銀の存在が大きく顕在化し、業界をあげての対応が大きく進展している。

ほぼ同時期、UNEP(国連環境計画)による水銀/水銀使用製品の輸出入、大気への排出を規制する国際的な動きがあり、水俣条約が 2017 年に発効したことにより、各国での法規制が進められている。図 1 に示す Global Mercury Belts 地域での油ガス田の開発にあたっては、施設面だけでなく、環境面、原油価格への影響等から、水銀対策の検討が重要となっている。

その一方、生産プラント内での水銀挙動については、未だに不明の部分があり、INPEX 技研ではその研究を実施しており、生産プロセスにおける水銀分配予測モデルを構築しつつある。¹⁾

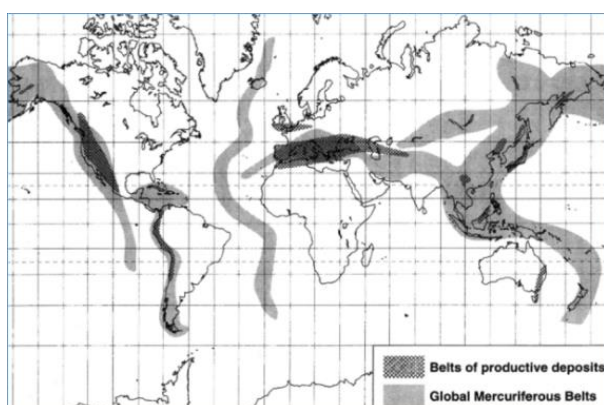


図 1 Global Mercury Belts

出典: Gustin *et al.*, J.Geophys.Res.104 21831- (1999)

2. 水銀関連資料の集約化作業

INPEX 国内操業現場では、1999 年の帝石トッピングプラント・頸城製油所でのナフサ中水銀の除去を皮

切りに、各製品のみならず排水・排ガス中の水銀除去も行ってきた。その中で、筆者は各種の水銀除去に関する技術調査、パイロットテストの計画・実施等に携わってきた。当時の技術資料は、経営統合や組織改編等により、各部署に分散していたが、それらを集約化・整理することを目指した。その資料数の推移を図 2 に示す。近年、資料数が少ないことは、操業現場における問題がほぼ解決していると考ええる。

これらの資料は、技術資料のみならず、水俣条約関連やステークホルダー対応に関する資料類も含んでおり、形態も報告書、契約書、分析結果、メール等と様々であった。将来、同様な問題が起こった際に素早く効果的な対処へと役立ててもらうべく、筆者のコメントを追加するなどの工夫を施した。今回の作業により、長年の水銀問題への対応を通じて培った水銀に関する知識/経験を整理することができたと考ええる。

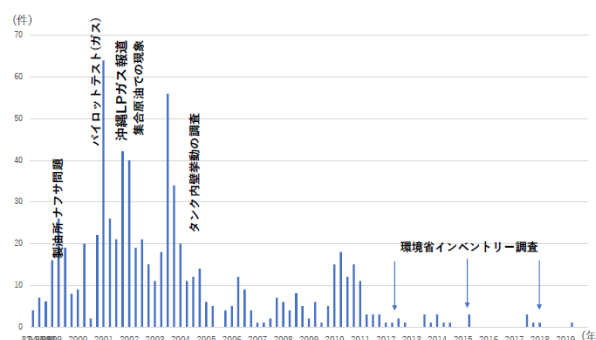


図 2 四半期毎の資料数

3. 油中水銀の形態に関する仮説の提起

今回の集約化作業での成果の一つを示す。油中水銀の形態に関しては、1980 年代から物理・化学的特性に応じて「金属水銀」「イオン状水銀」「有機水銀」と便宜上分類されていたが、後 2 者の化学構造については不明な点が多かった。過去の操業現場で得られた油中水銀の挙動に関する複数の事例を俯瞰することで、化学構造に関する仮説を提起することができた²⁾と考えている。

< 文 献 >

- 1) 第 51 回石油・石油化学討論会 講演要旨集 (2021) 2E18
- 2) 第 49 回石油・石油化学討論会 講演要旨集 (2019)

Mercury removal

[2D05-09] Mercury removal(2)

Chair:Hidenori Kaneta(Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Nov 12, 2021 10:30 AM - 11:45 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D05] Impurity removal technology for industrial use - removal of trace mercury

○Kenichi Shimozawa¹ (1. Johnson Matthey Japan G.K. ENR Unit)

10:30 AM - 10:45 AM

[2D06] Sensor response of transition metal-doped tin oxide for mercury vapor

○Hiroyuki Yamaura¹, Airi Kodera¹, Hidenori Yahiro¹ (1. Ehime University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D07] The future of the refining industry and the significance of mercury removal

○Ikuko Hamabayashi¹ (1. Petroleum Association of Japan)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D08] Sound management of mercury waste under the Minamata Convention

○Hiroki Iwase¹ (1. Nomura Kohsan Co., Ltd.)

11:15 AM - 11:30 AM

[2D09] Effect of acidic surface functional groups of activated carbon on adsorption of mercury in petroleum

○Yuki Nakanishi¹, Hiroyuki Yamaura¹, Kosuke Takahashi¹, Syuhei Yamaguchi¹, Hidenori Yahiro¹, Masataka Ikushima², Yoshihiro Ikushima² (1. Ehime University, 2. IH Technology Co., Ltd.)

11:30 AM - 11:45 AM

工業的に使われる不純物除去技術－微量水銀の除去－

(ジョンソン・マッセイ・ジャパン(同)) ^{しもざわ}下澤 ^{けんいち}健一

1. 緒言

石油化学品製造におけるコストダウンの一つの手段として、安価な原料の使用がある。しかし、安価な原料には水銀を多く含むものがある。水銀は設備を腐食したり、後段の触媒反応を阻害したりするため、プロセスの早い段階で除去が行なわれている。

本報告では、ジョンソン・マッセイが供給している水銀吸着材について、最近の開発動向を紹介する。また、燃焼排ガスからの水銀除去技術についても紹介する。

2. 吸着剤による不純物除去技術

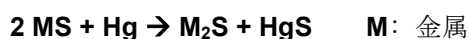
天然資源である天然ガスや原油には、さまざまな不純物が含まれており、これらは精製設備や触媒、環境に望ましくない影響を及ぼすため、除去する必要がある。ジョンソン・マッセイでは、**表 1** のような吸着除去剤を供給している。

表 1. ジョンソン・マッセイの不純物吸着剤

除去対象	流体	
	気相	液相
S	酸化物系吸着剤	酸化物系吸着剤
Cl	Na 系吸着剤	Na 系吸着剤
Hg	金属硫化物系吸着剤	金属硫化物系吸着剤

2.1. 吸着剤による水銀の除去

ジョンソン・マッセイでは、1990 年代初頭から、金属硫化物による水銀吸着技術と吸着剤（PURASPEC）を供給している。想定される吸着反応式を次式に示す。



水銀は不可逆反応によって安定な水銀硫化物に転換され、吸着剤粒子内に捕捉される。運転中は、捕捉された水銀が再び放出されることはない。また、吸着速度が速いため、槽内の吸着境界層の厚さが薄く、吸着槽容積を小さくすることができる。

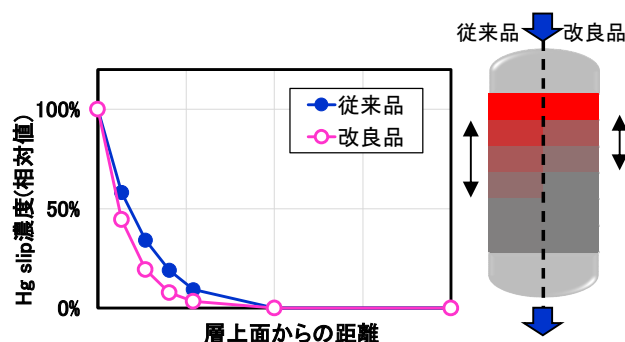


図 1. 吸着速度の改善と吸着境界層厚さ。

2.2. 最近の開発動向

水銀吸着剤使用時の課題の一つとして、使用済み吸着剤の抜き出し時、槽内で吸着剤が凝集・固着して抜き出しに手間がかかるという課題がもたらされた。この原因は流入した水分と考えられているが、このような場合でも、抜き出し時まで凝集しないような吸着剤を開発中である。また、近年の地球温暖化対策への要求に向け、製造時のエネルギー使用量を低減した製品も開発中である。

3. 燃焼排ガスからの水銀の除去

特に石炭を燃料とする火力発電設備や、焼却炉からの排ガスにも微量の水銀が含まれている。この水銀は、触媒上でガス中の酸素により 2 価の水銀に酸化され、後段のアルカリスクラバーで吸収除去されている。ジョンソン・マッセイではプレート触媒を供給している。



図 2. プレート型酸化触媒。

4. まとめ

水銀除去用金属硫化物吸着剤は、開発当初から 30 年以上経った現在でも技術的な改良が続けられており、今後も、ハンドリングの改善や温暖化ガス削減に対応した新製品の発表を予定している。

遷移金属添加酸化スズを用いたガス状水銀のセンサ応答

やまうらひろゆき こでらあいり やひろひでのり
(愛媛大) ○山浦弘之・小寺愛梨・八尋秀典

1. 緒言 水銀蒸気による健康被害を防ぐためには、小型で安価な水銀検知装置が必要となってくる。現在、市販されている水銀濃度モニタリング装置は、原理に原子吸光を用いた機器分析装置または使い捨ての検知管を利用して測定されており、価格が高価であり、連続的にモニタリングすることが不可能である。従来、報告されているセンサ方式としては、Auのアマルガム化による反応を利用したものが多く、モニタリング用センサとしては応答性の面で不十分である。

我々は、家庭用ガス警報機で広く普及している金属酸化物半導体の抵抗変化を利用する方式で検知可能な水銀センサを新しく提案している¹⁾。種々の金属酸化物半導体を検討した結果、酸化スズの応答が最も良いことを見出しているが、感度や共存ガスの影響などの改善が必要とされた。

本研究では、種々の遷移金属を酸化スズに添加して、水銀蒸気に対する応答特性に与える影響について検討した。

2. 実験 Snと遷移金属(Ni, Mn, Co)の塩を出発原料とし、クエン酸錯体を利用するゾルゲル法を用いて、600 °Cで5 h焼成して1 mol%の遷移金属を添加したSnO₂を得た。調製した試料をアルミナ管(外径3 mm)に塗布し、600 °Cで3 h焼結してセンサ素子を作製した。センサ特性は100 cm³/minのベースガスの空気と7 mg/Nm³のHg蒸気を含む被検ガスの空気を切り替えて測定した。センサ感度(S)はベースガス中の抵抗(R_b)を、Hgを含む被検ガス中の抵抗(R_g)で割った値と定義した。

3. 結果および考察 図1に、ゾルゲル法を用いて遷移金属を添加して調製したSnO₂のXRDパターンを示す。遷移金属を1 mol%添加したSnO₂は、遷移金属を添加していないSnO₂と一致するパターンのみを示し、添加金属に由来するピークは認められなかった。

図2にNi, Mn, Coを添加したSnO₂と金属添加なしのSnO₂のHgに対する感度の温度依存性を示す。縦軸の感度Sが1より大きいときに、水銀を含む被検ガス中(R_g)で抵抗が減少する応答を示したことを意味している。水銀ガス中で金属を添加していないSnO₂は、100~400 °Cの範囲でHg応答を示し、150 °Cで最も高い感度(S=2.4)を示した。これに対し、金属を添加したものは、いずれも250 °Cで感度が最大となった。添加なしのSnO₂と比較してCo, Mn添加では感度がわずかに低下したのに対し、Ni添加では200 °C~250 °C付近で感度が3以上の値となり増感作用を示すことがわかった。

1) 山浦弘之, 白石皓士, 山口修平, 八尋秀典, 第47回石油・石油化学討論会, 1D06 (2017).

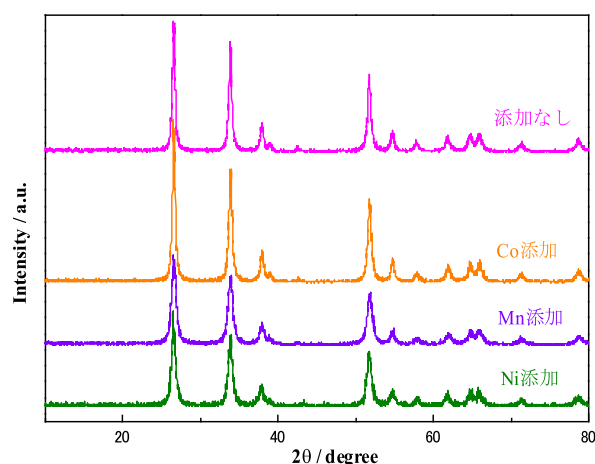


図1 金属ドーピングしたSnO₂のXRDパターン

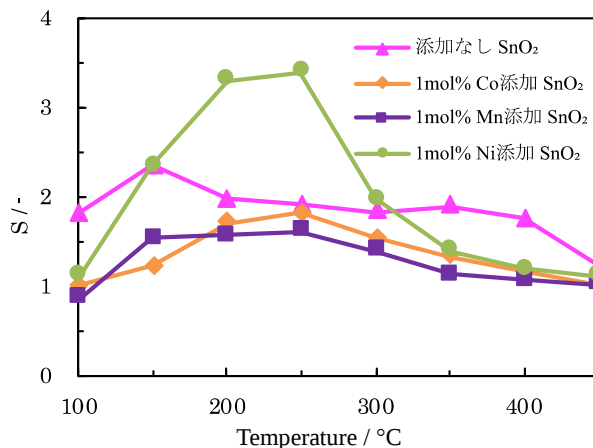


図2 SnO₂素子のセンサ応答の水銀濃度依存性

石油精製業の将来と水銀除去の意義

はまばやし いくお

（石油連盟広報室 浜 林 郁 郎）

1. 緒言

2020 年、世界の主要国は相次いで 2050 年を目途に CO2 排出ゼロを目指す「カーボンニュートラル」を宣言し、可能な限りの省エネルギーの実現に加え、化石燃料の使用低減とその代替としての再生可能エネルギーの開発や水素利用の拡大、自動車の EV 転換、CCUS による CO2 の封じ込め・再利用、CO2 を出さない合成燃料の開発などを促進させることを言明した。

さらに、2050 年時点でのカーボンニュートラルを実現するため、IEA(国際エネルギー機関)は「Net zero by 2050」を 2021 年 5 月に公表し、その中において化石燃料の使用は 2050 年に全体の 20%強となり、中でも石炭の需要は 90%減少、天然ガスは 55%、石油は 75%減少すること、これに対応する石油・天然ガス資源の開発には新規投資は必要がなく、洋上風力や水素、CCUS 等に産業技術を転換するよう提言している。

2. 石油需要と石油産業の現状と将来分析

上記分析に対して、IEA が毎年発行する「世界エネルギー見通し」¹⁾ ならびに（一財）日本エネルギー経済研究所のエネルギー見通し²⁾ によると、今後の石油（液体燃料）需要は、新型コロナウイルスの感染拡大による需要の一時的な停滞を脱し、2022～2023 年には 2019 年水準を回復し、その後も微増基調を続けると予測されている。

カーボンニュートラルを実現するためには、この需要の大半を CO2 フリーの他のエネルギー源に転換する必要があるわけで、その中で石油精製業の果たす役割を明確化することが重要である。

3. 石油精製業の課題と水銀除去

石油精製業は、供給する製品の CO2 削減に資する新技術の開発に加え、旧来からの石油製品も安定的に環境負荷を低減しつつ供給することが引き続き求められる。一方で、新規の原油開発は次第に縮小し、その結果、精製業者の原油の選択肢は徐々に狭められる公算が強い。その中であって、従来製品の供給に関しては、国際競争力を維持しつつ事業を継続するために、水銀除去装置等を含む設備高度化を通じた柔軟な精製対応を確立しておく必要があるものと考えられる。

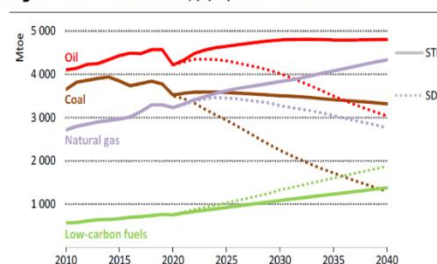
4. まとめ

カーボンニュートラルに向けた石油産業の将来には悲観的な見解も多く見受けられる。しかしながら、脱炭素化が求められる場合であっても、水素供給や合成燃料の供給に関しては、石油精製業に一日の長があり、既存サプライチェーンの維持も合わせると、2050 年に向けても石油産業が果たす役割は依然として大きいものと考えられる。

1) International Energy Agency: World Energy Outlook 2020 (WEO2020)

2) （一財）日本エネルギー経済研究所: IEEJ Outlook 2020

Figure 7.1 Global fuel supply by scenario, 2010-2040



出所：WEO2020

水俣条約と水銀廃棄物の適正処理

（野村興産(株) ^{いわせ}岩瀬 ^{ひろき}博樹

1. はじめに

水銀に関する水俣条約（以下、「水俣条約」という。）は、2013年10月に熊本市・水俣市で開催された外交会議において採択され、2017年8月16日に発効した。この条約は、水銀及び水銀化合物の人為的排出から人の健康及び環境を保護することを目的としており、採掘から流通、使用、廃棄に至る水銀のライフサイクル全体にわたる適正な管理と排出の削減を定めるものである。野村興産(株)は、1973年の創業以来、水銀製錬に関する技術を基盤に、使用済み乾電池・蛍光灯をはじめとした様々な水銀廃棄物の適正処理を行ってきた。本項では、野村興産(株)の水銀廃棄物処理及び水銀の安定化・固型化処理について紹介する。

2. 水銀廃棄物

水俣条約以前の廃棄物処理法では、特定の施設から排出されるもので水銀の溶出量が判定基準（水銀は 0.005 mg/l）を超過する汚泥等が、特別管理産業廃棄物として管理されてきた。水俣条約を踏まえた 2015 年の廃棄物処理法改正により、廃水銀等、水銀含有ばいじん等、水銀使用製品産業廃棄物が新たに定義された。水銀含有ばいじん等の基準値は、水銀を 15mg/kg を超えて含有するものと定義されており、水銀の含有量に着目した定義が行われた。

3. 野村興産(株)の水銀廃棄物処理

野村興産(株)の主要事業所であるイトムカ鉱業所は北海道北見市に位置する。イトムカとはアイヌ語で光り輝く水を意味していると言われ、かつては東洋一の水銀鉱山として栄えた場所である。イトムカ鉱業所では、多段式焙焼炉（ヘレショフ炉）及びロータリーキルンを用いて、水銀廃棄物を焙焼処理している。焙焼により水銀を気化させ、

気化した水銀を排ガス処理工程で冷却し、水銀を回収する。回収した水銀は精製工程を経て製品化される。焙焼処理後の残渣は、溶出試験を実施した後、自社敷地内にある管理型最終処分場に埋立処分する。水銀廃棄物の 2020 年度の受入実績は、33,400 t で、内訳は乾電池が 16,700t、蛍光灯が 9,000t、その他の水銀廃棄物が 7,700t であった。

その他の水銀廃棄物のうち、660t は東南アジア地域の石油・天然ガス産業由来の水銀廃棄物である。これら海外の水銀廃棄物は、有害廃棄物の国境を超える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約に従って、輸入し処理を行っている。

4. 安定化・固型化処理

焙焼処理後に回収した水銀は製品化しているが、水俣条約では水銀の使用を制限しており、回収した水銀が余剰となることが見込まれる。そのため、回収した水銀を環境上安全な方法で処理・処分することが必要となる。廃棄物処理法では水銀を硫化・固型化した後に埋立処分することと規定している¹⁾。固型化したものについて埋立判定基準を満たさない場合は遮断型最終処分場で処分し、埋立判定基準を満たす場合は埋め立てる処理物に雨水が浸入しないような措置などの追加的措置をとった管理型最終処分場で処分することになる。

5. 今後の展開

水俣条約発効から 4 年が経過した。諸外国においても、水銀廃棄物処理に関する制度づくりが進んできている。特に東南アジア諸国を対象とし、海外への取り組みを展開していきたい。

参考文献

- 1) 環境省 水銀廃棄物ガイドライン 第 2 版

石油類中の水銀吸着に及ぼす活性炭上の 表面酸性官能基の影響

(愛媛大*・IH テクノ**) ○中西祐樹*・山浦弘之*・高橋昂佑*・山口修平*
・八尋秀典*・幾島將貴**・幾島嘉浩**

1. 緒言

原油や天然ガス中に存在する水銀はそれぞれの精製過程において配管部材の腐食や触媒の劣化を引き起こすため、活性炭による吸着除去が用いられている。市販活性炭には硫黄やハロゲンなどの化合物を添加することで水銀除去性能を増加させた添着炭が用いられることが多いが、有害物の生成や溶出の恐れから無添着炭の利用が望まれている。

我々は、これまでに種々の市販活性炭を用いたヘキサン中での水銀吸着において比表面積やマイクロ孔容積、酸性官能基量といった因子が吸着量に関与していると推定しているが¹⁾、原料や製法の違う市販活性炭間の比較では明確に因子を決定するのは困難である。そこで、本研究では酸性官能基が水銀吸着に及ぼす影響を具体化するために、酸性官能基量を変化させた吸着剤を調製し、ヘキサン中での水銀吸着性能を評価した。

2. 実験

2.1 活性炭の熱処理

活性炭の表面酸性官能基量を制御するために、石炭由来の市販活性炭を N₂ 流通雰囲気下において 400, 700, 900 °C で 5 h 熱処理した。活性炭の比表面積は BET 法、表面酸性官能基量は Boehm 滴定法を用いて求めた。

2.2 水銀吸着試験

バッチ式吸着試験によりヘキサン中の水銀除去を行った。既知の濃度（約 0.5 mg/L）の金属水銀含有ヘキサン溶液 20 mL と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え、25 °C、3 h 攪拌し、反応後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置（PE-1000, NIC）にて測定し、吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q (μg/g) を求めた。

3. 結果と考察

市販活性炭を N₂ 雰囲気下で熱処理した試料の比表面積及び Boehm 滴定により定量した酸性官能基量を Table 1 にまとめた。比較のために熱処理なし (None) の試料も示している。熱処理温度に対して比表面積はほぼ変化していないのに対し、酸性官能基量は処理温度が高くなるにつれて減少し、900°C 処理では、処理前の約 1/2 となった。従って、今回の N₂ 雰囲気下 400-900°C の熱処理は活性炭の細孔構造にはほぼ影響を与えずに、酸性官能基量のみを制御できたと考えられる。

これらの試料を用いてヘキサン中で水銀吸着実験を行った。得られた水銀吸着量と酸性官能基量の関係を Fig. 1 に示す。ヘキサン中での水銀吸着量は酸性官能基量の増加とともに増加し、酸性官能基が水銀吸着量を決める重要な因子の 1 つであることが確かめられた。

Table 1 Characterization of activated carbon

Treatment temperature (°C)	Surface area (m ² /g)	Amount of Acidic functional groups (mmol/g)
None	1320	0.60
400	1337	0.54
700	1338	0.40
900	1352	0.30

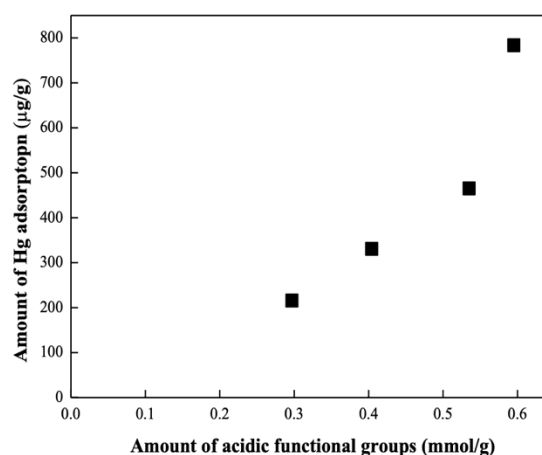


Fig. 1 Relationship between the amount of acidic functional groups and the amount of adsorbed Hg

- 1) 山浦弘之, 櫻井隼人, 山口修平, 八尋秀典, 幾島將貴, 幾島嘉浩, 第 50 回石油・石油化学討論会, 2B03 (2020)