

Fri. Oct 27, 2023

Room-E

Mercury removal

[2E01-2E02] Mercury removal (1)

Chair:Hiroyuki Yamaura(Ehime Univ.)

9:00 AM - 9:45 AM Room-E (7F-room-702)

[2E01] Mercury in the Environment- perspective from
the field work

○Koyomi Nakazawa¹ (1. Toyama Prefectural
University)

9:00 AM - 9:30 AM

[2E02] Issue on import procedure of mercury waste
under the Basel Convention

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

9:30 AM - 9:45 AM

Mercury removal

[2E03-2E06] Mercury removal (2)

Chair:Hidenori Kaneta

9:45 AM - 10:45 AM Room-E (7F-room-702)

[2E03] Adsorption behaviors of mercury in aqueous
solution using activated carbon

○Kosuke Takahashi¹, Hiroyuki Yamaura¹, Syuhei
Yamaguchi¹, Hidenori Yahiro¹ (1. Ehime University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2E04] Synthetic fuel production from mercury
containing biogas

○Kenji Ikushima¹, Masataka Ikushima¹, Hidenori
Yahiro², Syuhei Yamaguchi², Hiroyuki Yamaura²,
Hironori Hagio³ (1. IH Technology CO.,LTD, 2. Ehime
University, 3. HAGIO HIGH PRESSURE CONTAINERS
CO.,LTD)

10:00 AM - 10:15 AM

[2E05] Development of Lithium Recovery Process Using
Special Adsorbent from Brine Resources.

○Shinji Kan¹, Ryosuke Yamagata¹, Kazuharu
Yoshizuka² (1. Rare Metal Research and Development
Inc., 2. The University of Kitakyushu)

10:15 AM - 10:30 AM

[2E06] Adsorption of mercury in petroleum using
activated carbon

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

10:30 AM - 10:45 AM

Mercury removal

[2E01-2E02] Mercury removal (1)

Chair: Hiroyuki Yamaura (Ehime Univ.)

Fri. Oct 27, 2023 9:00 AM - 9:45 AM Room-E (7F-room-702)

[2E01] Mercury in the Environment- perspective from the field work

○ Koyomi Nakazawa¹ (1. Toyama Prefectural University)

9:00 AM - 9:30 AM

[2E02] Issue on import procedure of mercury waste under the Basel Convention

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

9:30 AM - 9:45 AM

水銀の環境中での動態- フィールドワークから見えてくること

(富山県立大学*) ○中澤 磨*

1. 緒言

我が国の一次エネルギー供給は石油 (36.3%) が最も多く、次いで石炭(25.4 %) (2021年) である¹⁾。脱炭素の観点から日本国内におけるエネルギー源のバランスについては様々な議論がなされてきた。しかし、太陽光、原子力といった大型の設備投資や相応の安全対策が必要なエネルギー源は遠隔地等でのエネルギー供給の主役になるには難しさがある。

演者は、2021年11月より、第63次南極地域観測隊(夏隊) 隊員として、昭和基地およびその周辺露岩域で観測・調査を行う機会を得た。昭和基地でのエネルギー供給源の主役はやはり石油であった。昭和基地への物資の輸送は年に1回、南極観測船「しらせ」によって運ばれる。昭和基地では約600kL/yearの石油(軽油)が消費されている²⁾。

以上のように石炭・石油などの化石燃料は我々の生活の様々な場面で使われ、生活を豊かにしてきた。一方、化石燃料の燃焼により硫黄酸化物や窒素酸化物に代表される環境汚染物質が大気中に放出される。そのひとつに水銀がある。

水銀はごく微量でも生物やヒトへの影響が現れる。我が国で1956年に公式に確認された水俣病は、アセトアルデヒド酢酸設備内で生成されたメチル水銀化合物が工場排水に含まれて排出され、水俣湾内の魚介類を汚染し、その体内で濃縮されたメチル水銀化合物を保有する魚介類を地域住民が摂食することによって生じたものと認めらる(政府見解)。とされる環境破壊であり、甚大なヒト健康影響をもたらした。今日においても水銀は世界中で使用されており、その管理は依然重要な課題である。ヒト健康に関する観点から、そのリスクに関する議論がなされてきており、サプライチェーンを通じた水銀の管理と環境中での動態の解明は喫緊の課題となっている。世界的な水銀規制への関心とともに、2017年8月には水銀に

関する水俣条約が発効された。

水銀の環境への主な排出要因として、石油を含む化石燃料の燃焼、小規模金採掘活動による水銀の利用、森林火災などのバイオマス燃焼、火山の噴火、気候変動により永久凍土等にシंकされたものの再放出等がある。これら人為由来・自然由来発生源より環境中に放出される。演者らの研究グループでは環境中水銀の動態解明を主要な研究テーマとしてきた。演者はこれまでに、水銀発生源近傍^{3)・5)}と発生源から遠く離れた遠隔地^{6)・7)}で環境試料を採取して研究を進めてきた。

本講演では周囲に水銀排出源のない昭和基地内で、演者がフィールドワークを行って大気中水銀を観測した結果について述べる。

2. 調査地および方法

調査は南極大陸・昭和基地 (69°00' 14.4" S, 39°34' 46.7" E) (Fig.1) 内で行った。昭和基地周辺には大気中水銀の発生源は存在しない。一方、昭和基地内の水銀の点源発生源として、発電施設とごみ焼却施設が存在する。発電施設は2か所存在する。昭和基地全体の電源供給のために、発電機A (300 kVAディーゼル発電装置、第3号軽油 (JP-5を一定割合で混合することもある) 使用)が稼働している (Fig.2 (A))。また、大型大気レーダー (PANSY) 観測用として発電機B (150kVAディーゼル発電装置、第3号軽油使用) による電源の確保が行われている (Fig.2 (B))。ゴミ焼却施設は昭和基地内に1か所存在する (負圧燃焼方式、一般廃棄物焼却ブロック



Fig.1 Photo of Syowa station

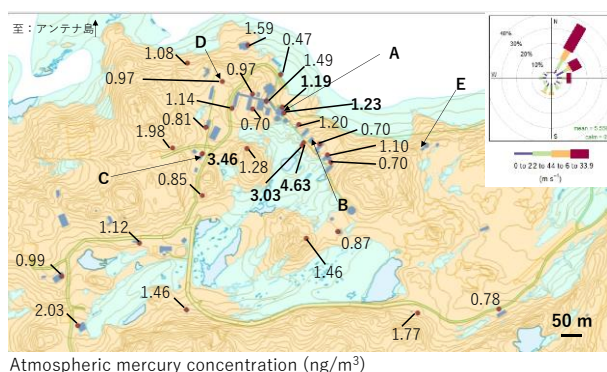


Fig.2 Vertical distribution of atmospheric Hg concentration and the wind rose observed at Syowa station. (A) Power plant A building, (B) Power plant B for PANSY radar observation building, (C) Incinerator building, (D) Principle observation building, (E) atmosphere observation building,

式)²⁾ (Fig.2 (C))。

大気中水銀の観測は、設置型水銀モニター(AM-5 日本インスツルメンツ社製)、パッシブサンプラー¹⁾²⁾³⁾、携帯型水銀モニター(EMP-3 gold+、日本インスツルメンツ社製)の3通りの方法を用いて大気中水銀を観測した。これらの方法は商用電源供給等の関係から使い分けた。

設置型水銀モニターは昭和基地内基本観測棟 (Fig.2 (D)) に設置した⁷⁾。昭和基地には、基地から放出される汚染物質の影響を受けない大気観測小屋 (Fig.2 (E)) が昭和期基地の南側に存在する。しかし、本研究で用いた水銀モニターにはアルゴンガスボンベが必要であり、ロジスティックの関係から基本観測棟に設置した。すなわち、装置を梱包した十数キロの大型の箱複数梱と、7m³のアルゴンガスボンベを抱えてガレ場を数百メートル歩いて運搬するのは限られたリソースでは困難だったためである (もとよりかなり前段階での許可も必要だったかもしれない)。一方、基本観測棟内での設置が難なく済んだかといえば、そうでもなかった。現在、昭和基地の建物の多くは雪の吹き溜まり (スノードリフト) よって建物が埋もれてしまうのを防ぐため、高床式の建築様式が採用されている⁸⁾。設置型水銀モニターを設置した基本観測棟も高床式であり、当然ながら機器の設置場所も2階であった。基本観測棟の前に到達した瞬間、外階段と7m³のアルゴンガスボンベを交互に見て呆然とした。結局、7m³のアルゴンガスボンベは男性隊員4人がかりで2階へと運ばれることとなった。この失敗を糧に、次年夏に北極観測船「みらい」に設置型水銀モニターを搭載した際⁹⁾には、小型のガスボンベ二本を使用することを迷わず選択した。

調査期間内の卓越風向は北北東であった¹⁰⁾。昭和基地にはさまざまな施設があるが、設置型水銀モニターを設置した基本観測棟に対して、これらの施設は東から南側にある。風向の頻度は東から南南西にかけて10 % 以下であり、基地の影響は直接受けていないと考えられる。設置型水銀モニターには自動校正器 (MGA-1 日本インスツルメンツ社製) を附属させ、24時間毎に自動校正を行った。AM-5はアルゴンをキャリアガスとしたAtomic Fluorescence



Fig.3 Observation of atmospheric mercury concentration by passive sampling method. We installed 30 passive samplers around Syowa station on foot.



Fig.4 One of ice free area, Skallen. The authors went there by the helicopter (operated by Japan Maritime Self-Defense Force) and stay several days for fieldwork.

Spectroscopy (AFS) 金アマルガム-原子蛍光光度法である。検出限界は0.1 ngである。観測期間は2021年12月30日から2022年1月30日までの約1か月間である。

パッシブサンプラーは大気中水銀の平面分布を把握するため昭和基地内の野外30箇所を設置した (Fig.3)。パッシブサンプラーは水銀が金とアマルガムを作りやすい性質を利用して演者らが開発を行ってきた³⁾⁵⁾。すなわち、φ15 mm 石英繊維ろ紙に30 nm 厚の金を蒸着させた石英繊維ろ紙 (水銀パッシブろ紙) をテフロン製の容器に格納し、環境大気中に一定期間曝露させる仕組みである。商用電源を必要とせず、環境大気中水銀濃度の平面分布の把握に有用である。暴露期間は12月30日～1月26日までの約1か月とした。

隊員は通常、昭和基地内で生活する。しかし演者は露岩域 (氷床に覆われていない地域) への宿泊付き出張調査へ出ることがあった (Fig.4)。観測隊が長年調査を実施している露岩域の地点のいくつかには、小さな観測小屋が設置されていた。エネルギー供給の主役はやはり石油であった。すなわち、小屋のいくつかには発電機が設置されていた。皆で手分けして軽油を発電機に給油して必要な時のみ発電機を回して利用した。小屋はあっても人数が多い場合は小屋のまわりにテントを立てて過ごした。宿泊場所にはアデリーペンギンが訪ねてくる場合もあり、隊員達は、よく作業そっちのけで写真を撮ったり見とれたりした。以上のような状況であったためパッシブサンプラーの設置と回収日は演者が昭和基地に滞在したタイミングで行った。

大気に曝露させた水銀パッシブろ紙は、プラスチックケースに収納して密封したうえでハイバリア袋 (AP-1826) で二重に密封した。外気によるコンタミネーションを避けて日本に持ち帰った。持ち帰った水銀パッシブろ紙は速やかに分析に供した。水銀パッシブろ紙に吸着した水銀量は、Cold vapor Atomic absorption spectrometer (CVAAS) 加熱気化冷原子吸光光度法 (MA-2000 日本インスツルメンツ社製)

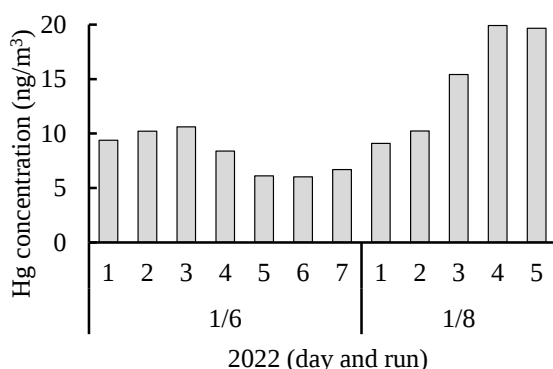


Fig.5 Hg concentration observed at the inside of power plant building, Syowa station.

で定量した。認証標準試料 (Lichen CRM 482) を用いて分析精度の確認を行った。

パッシブサンプラーで得られた水銀の吸着量から大気中水銀濃度への換算は一次回帰式を用いた。すなわち基本観測棟で連続観測している設置型水銀モニターと同地点にパッシブサンプラーを設置し、パッシブサンプラーの暴露期間と同じ期間の平均大気中水銀濃度を水銀モニターから得られるデータセットとし、原点を通る一次回帰式を作成した。

携帯型水銀モニターは、金アマルガム濃縮原子吸光光度法を用いて測定する装置である。EMP-3にGold+ユニットを取り付けることで一般環境大気が測定可能である。検出限界は 0.002 ng である。携帯型であり内臓電源を用いて観測が可能である。本研究では発電棟内での大気の観測に使用した。

3. 結果および考察

＜バックグラウンド地点での大気中水銀濃度＞

観測期間内の大気中水銀濃度の平均は 1.01 (標準偏差 0.21, 0.36-1.83 (最小-最大)) ng/m³であった¹¹⁾。過去に日本隊が大気中水銀を観測した例はないため、南極大陸の他の地域で観測された平均値ではあるが、それらの結果と同レベルであった (0.6 ~ 1.06 ng/m³)¹²⁾。

＜昭和基地内大気中水銀濃度の平面分布＞

昭和基地内の大気中水銀濃度平面分布観測から得られた平均値は1.05±0.47 (0.29-2.10) ng/m³であった。大気中水銀濃度が比較的高濃度であったのは、焼却炉と発電棟B付近であった。調査期間の卓越風向は北北東であり (Fig.2 右上) これらの調査地点は焼却炉と発電棟Bの風下であった。一方で基地全体の発電を担う発電棟Aからの影響は明らかにできなかった。これは発電棟Aの風下側にパッシブサンプラーを設置しなかったことがその要因の一つと考えられる。

＜発電棟A内での水銀濃度＞

発電棟A内でパッシブサンプラーを設置すると 2.71 ng/m³ であった。また、携帯型水銀モニターでは11.0±4.8 (6.0-19.9) ng/m³ (n=12) (Fig 5))であり、南半球のバックグラウンド濃度 (1.3 ng/m³)¹²⁾の8.4倍高濃度となった。発電棟A付近での大気中水銀濃度は設置地点が発電棟A煙道より風上側であったこと



Fig.6 Inside of power plant A building

から高濃度の大気中水銀が観測されなかった。しかし、発電棟A内の観測結果から発電棟Aの煙道から大気へ水銀が放出されていると考えられた。

ではヒト健康の面からはどうであろうか？環境省は、水銀蒸気の長期暴露に係る指針値として、40 ng/m³を提案している¹³⁾。今回、発電棟A内での長期観測は実施できなかった。そのため発電棟A内での大気中水銀の変動について不確実性を含む結果であるが、本研究で得られた最大値は 19.9 ng/m³であった。

昭和基地の発電棟A (Fig.6) の2階部分には洗面、風呂、便所の他、葉物野菜等の水耕栽培を行う部屋 (生野菜は観測隊にとって貴重であり、農協の愛称で管理されている) 等が存在する。(気密性のそれほど良くない) 扉を1枚はさんだ洗面所に置いた私物の白いコップの外側は、約1か月经つとうっすらと灰色になっており、粒子状物質の沈着も懸念される (残念ながら観測は行っていない)。通常、発電棟Aの2階に隊員が常駐することはまれであると考えられるが、発電棟Aと他の棟は渡り廊下で接続されている。

今回の結果からはヒトの健康に直接影響を受ける濃度レベルの濃度は観測されなかった。しかし、昭和基地での越冬期間は外気が-34℃ (2022年、最低気温)¹⁰⁾まで低下するため、基地内の建物は外気を遮断する気密性に優れている。そのため、換気が十分になされていないとすれば発電棟A内の大気中水銀濃度が今回観測した最大値よりも増加することも十分に考えられ、隊員の健康リスクを考慮すると通年の観測は重要であろう。

4. まとめ

昭和基地のような周囲に大気中水銀の発生源の存在しない地点では、ごく小さな点源発生源であっても環境大気中への水銀の放出を評価することができると分かった。また、発電棟内での大気中水銀濃度は、最大で 19.9 ng/m³ となり、今後棟内の換気などの対策を行うことが望ましいと考えられた。今後は、大気中水銀濃度を観測した場所と同地点で採取した土壌中水銀濃度との比較を行い、基地から放出された水銀の沈着状況との関係も明らかにする予定である。

フィールドでの観測は、実際に赴くまで現場の様子を想像できないことが多い。今回、演者は初めて南極地域観測隊に参加した。今回の例であれば、水銀モニターの設置場所が2階だったこと、発電棟の内部の様子等は赴くまで情報がない状態であった。現地には当然ながら基地にはコンビニエンスストア、通信販売はないため、資材の追加の調達は不可能である。そのため、想像力を働かせた入念な準備とその場での臨機応変さが重要になる。

演者はこれまでもフィールドワーク調査を行ってきたが、限られた人的・物的資源で調査・観測を行うことの重要性について改めて考える機会となった。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり環境研究総合推進費(JPMEERF20205R03)、科研費 挑戦的研究(萌芽)(19K22937)、科研費 基盤C(18K04413)の支援を受けた。また現地での調査にあたっては第63次南極地域観測隊隊員の石川 嵩(気象庁)、萱島拓郎(環境省)、観測および解析にあたっては、永淵 修(福岡工業大学)、三ツ井亮洸(日本インスツルメンツ株式会社)、渡辺朋亮(日本インスツルメンツ株式会社)の諸氏に多大なる支援をいただいた。記して謝意を表します。

- 1) 経済産業省 エネルギー庁 日本のエネルギー2021 年度版
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2021/001/>
 2023年9月18日参照。
- 2) 南極観測センター編集、基地要覧 2021年(第33版)
- 3) 永淵 修、中澤 暦、井上隆信、Rosana Elvince、川上智規、尾坂兼一、金藤浩司、インドネシアスマトラ島ブンクル州における極小規模金採掘・精錬地区の環境媒体中水銀濃度とそのヒト健康リスク評価、環境科学会誌 31 (2) 43-58 2018.
- 4) Nakazawa, K., Nagafuchi, O., Kawakami, T., Inoue T., Yokota, K., Serikawa, Y., Basir, C., Elvince R., Human health risk assessment of mercury vapor around artisanal small-scale gold mining area, Palu city, central Sulawesi, Indonesia, Ecotoxicology and Environmental Safety. 124 155-162 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.042>
- 5) Nakazawa, K., Osamu Nagafuchi, Tomonori Kawakami, Takanobu Inoue, Rosana Elvince, Koji Kanefuji, Isrun Nur, Mery Napitupulu, Muhammad Basir-Cyio, Hazumu Kinoshita, and Ken'ichi Shinozuka, Human health risk assessment of atmospheric mercury inhalation around three artisanal small-scale gold mining areas in Indonesia, Environmental sciences; Atmospheres, 1, 423-433, 2021.
- 6) 中澤 暦、永淵 修、篠塚賢一、木下 弾、西田友規、菱田尚子、三宅隆之、2012年と2017年の秋季の自由対流圏に属する乗鞍観測所で観測した大気中水銀の動態 環境科学会誌 32 (6) :189-

192, 2019.

- 7) 木下 弾、永淵 修、中澤 暦、横田久里子、自由対流圏における大気中水銀の起源と輸送経路の関係-富士山体における観測-, 環境科学会誌, 29 (6) 285-292, 2016.
- 8) 石沢賢二、シリーズ「南極観測隊の生活を指させる技術」第5回 雪の吹き溜まりから建物を守る、公益財団法人日本極地研究振興会 <<https://kyokuchi.or.jp/>> 2023年 9月15日参照
- 9) 永淵 修、中澤 暦、大浦 一貴、篠塚 賢一、末吉 哲雄、山本正伸、渡辺 朋亮、三ツ井 亮洸., Time-series variation for Gaseous elemental Mercury (GEM) from northern Pacific to the Arctic Ocean in the Summer to early autumn of 2022. 地球惑星科学連合年次大会、2023.
- 10) 気 象 庁 過 去 の 天 気
https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=99&b_lock_no=89532&year=&month=&day=&view=, 2023年 9月15日参照
- 11) 中澤 暦、永淵 修、伊村 智、渡辺智亮、三ツ井亮洸、2022年1月に昭和基地で観測された大気中水銀濃度の変動、地球惑星科学連合年次大会、2023.
- 12) Angot H., Magand, O., Helmig, D., Ricaud, P/, Quennehen, B., Gallee, H., Guasta, D., M., Sprovieri, F., Pirrone, N., savarino, J., Dommergue, A. New insights into the atmospheric mercury cycling in central Antarctica and implications on a continental scale, Atmospheric Chemistry and physics, 16, 8249-8264, 2016.
- 13) 環境省 水銀にかかる健康リスク評価について、
https://www.env.go.jp/council/toshin/t07-h1503/mat_02-3.pdf,
 2023年 9月15日参照。

バーゼル条約に基づく水銀廃棄物の輸入手続きに関する課題

(野村興産(株)) 岩瀬 博樹 いわせ ひろき

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日に発効された。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、水銀廃棄物の適正処理を行っており、水俣条約の採択、発効を契機とし、海外で発生した水銀廃棄物処理に取り組んできた。その多くは東南アジア諸国で発生した石油天然ガス産業から排出された水銀廃棄物である。海外で発生した水銀廃棄物を輸入、処理をする場合に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（以下、「バーゼル条約」という。）に則った手続きが必要である。本稿ではバーゼル条約の手続きの概要及び課題について述べる。

2. バーゼル条約の手続き及び課題

バーゼル条約では、輸出に先立つ事前通告・同意取得の義務が課せられている。輸出国政府から輸入国政府へ事前通告が送付され、輸入国政府は事前通告の内容を確認するために、輸入者から必要な情報を収集する。輸入国政府は事前通告の内容を確認した後に、輸出国政府へ同意回答を送付する。この時点で輸出者は有害廃棄物の輸出が可能となる。また、通過国がある場合には、同様に輸出国は同意回答を得る必要がある。これらの手続きを進めるうえで、これまで経験した課題について述べる。

事前通告書は、輸出国側で作成することになる

が、日本のバーゼル条約の手続きに則した内容であることが求められる。記載内容について日本と解釈が異なるケースもあり、このような場合には事前に双方の関係省庁に確認し、準備を進めることになる。これらの確認に時間を要し、許可取得が遅れ実際の輸出入が遅れることもある。このような手続きの課題の他に実際の処理に関する課題もある。

野村興産では水銀廃棄物を焙焼し水銀を回収する処理を行っている。水銀廃棄物には水銀以外の有害重金属を含有しているケースも多く、組成分析及び焙焼試験を行い、処理条件を決定している。日本国内で同様の案件がある場合には、サンプルを受領し、自社で分析、処理試験を実施した後に受入することが多い。しかし、海外で発生した水銀廃棄物を日本国内に輸入する場合には、分析試験目的の輸入手続きに従って輸入する必要がある。通常の廃棄物の輸入手続きと比較すると提出書類は簡素化されてはいるが、基本的には輸入の手続きが必要であることには変わらない。そのため、サンプルは輸入せず、水銀廃棄物の排出状況、輸出国での分析表、現物の写真等から、これまでの水銀廃棄物処理の経験を踏まえ、処理条件を検討している。受入後に組成分析及び処理試験を行うことになるが、事前に入手した分析値と異なる場合には、処理条件が変更となることから、事前に検討した処理費を見直す必要がある。

これらの課題については、関係省庁の判断を仰ぎながら、輸出者との調整を進め、地道に対応していく他はないと考えている。

Mercury removal

[2E03-2E06] Mercury removal (2)

Chair:Hidenori Kaneta

Fri. Oct 27, 2023 9:45 AM - 10:45 AM Room-E (7F-room-702)

[2E03] Adsorption behaviors of mercury in aqueous solution using activated carbon

○Kosuke Takahashi¹, Hiroyuki Yamaura¹, Syuhei Yamaguchi¹, Hidenori Yahiro¹ (1. Ehime University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2E04] Synthetic fuel production from mercury containing biogas

○kenji ikushima¹, Masataka ikushima¹, Hidenori Yahiro², Syuhei Yamaguchi², Hiroyuki Yamaura², Hironori Hagio³ (1. IH Technology CO.,LTD, 2. Ehime University, 3. HAGIO HIGH PRESSURE CONTAINERS CO.,LTD)

10:00 AM - 10:15 AM

[2E05] Development of Lithium Recovery Process Using Special Adsorbent from Brine Resources.

○Shinji Kan¹, Ryosuke Yamagata¹, Kazuharu Yoshizuka² (1. Rare Metal Research and Development Inc., 2. The University of Kitakyushu)

10:15 AM - 10:30 AM

[2E06] Adsorption of mercury in petroleum using activated carbon

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

10:30 AM - 10:45 AM

水溶液中における活性炭の水銀吸着特性の検討

(愛媛大) ^{たかはしこうすけ} 〇高橋昂佑・^{やまうらひろゆき} 山浦弘之・^{やまぐちしゅうへい} 山口修平・^{やひろひでのり} 八尋秀典

1. 緒言

我々は、これまでに水中における 0 価および 2 価の水銀に対する活性炭の吸着挙動について検討し、0 価水銀 (Hg^0) 吸着量が高い活性炭が必ずしも 2 価水銀 (Hg^{2+}) に有効な吸着剤とはならないことを報告した。¹⁾ 本研究では、活性炭および酸性官能基を導入したシリカの Hg^{2+} 吸着量に与える pH の影響について検討した。

2. 実験

2.1 活性炭吸着剤

市販活性炭 AC1 (BET 比表面積=1560 m^2/g), AC2 (1320), シリカ (110) を用いた。

2.2 有機修飾シリカの調製

カルボキシ基修飾シリカ $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ は既報²⁾ に従って調製した。シリカ (触媒学会参照触媒 JRC-SIO-6) と末端がニトリル基のシランカップリング剤 CPES (3-シアノプロピルトリエトキシシラン) を用いてトルエン中で 100 $^\circ\text{C}$, 24 h 還流することでシランカップリングを行い、ニトリル基を持つシリカ ($\text{SiO}_2\text{-CN}$) を調製した。得られた $\text{SiO}_2\text{-CN}$ を 48% 硫酸で還流し、洗浄・乾燥させてニトリル基を加水分解した $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ を得た。

2.3 バッチ式吸着試験

バッチ式吸着試験により水中の水銀吸着量測定を行った。0.5 mg/L の Hg^{2+} 水溶液は市販の水銀標準液を希釈し、0.05 M NH_3 水溶液あるいは 0.05 M HCl を用いて pH を調節した。この水銀含有水溶液 50 mL (Hg^{2+} 量 = 約 25 μg) と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え、25 $^\circ\text{C}$, 3 h で吸着実験を行った。反応前後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置 (PE-1000, NIC) で測定し、吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q ($\mu\text{g}/\text{g}$) を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 2 種類の市販活性炭 (AC1, AC2) の Hg^{2+} 吸着量の pH 依存性を示す。pH が 3 においてはどちらも約 1200 $\mu\text{g}/\text{g}$ 程度の Hg^{2+} 吸着量を示し、pH が 5 から 7 にかけて増加し、8 以降は約 2200 $\mu\text{g}/\text{g}$ で Hg^{2+} 吸着量は飽和した。このように両者が同様な吸着量の pH 依存性を示したことは吸着剤の表面積や細孔分布の各物性で一義的に吸着量が決まるものではないと推定できる。 Hg^{2+} は pH によって $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgClOH , HgCl_2 の 3 種類の化学種が支配的となることが報告されており³⁾、例えば、吸着剤と水銀化学種との相互作用について検討する必要があるのかもしれない。

次に有機修飾前後のシリカの Hg^{2+} 吸着性能評

価を Fig. 2 に示す。シリカを用いた場合、pH が 3 における吸着量は AC1, AC2 活性炭 (約 1200 $\mu\text{g}/\text{g}$ 程度) よりも大幅に低く、約 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。未修飾シリカは pH が 3 から 9 にかけて吸着量が緩やかに増加し、約 1800 $\mu\text{g}/\text{g}$ に達した。この変化は Fig. 1 の活性炭の吸着挙動と類似しており、前述した水銀化学種との関係で説明できるかもしれない。一方、有機修飾シリカでは pH が 3 から 5 にかけて吸着量が大きく増加し、7 以降で約 2000 $\mu\text{g}/\text{g}$ の吸着量で飽和し、活性炭の同 pH 領域の吸着量に近づくことがわかった。このようにカルボキシ基の導入は、特に pH が 5 から 7 の領域で Hg^{2+} 吸着量を特異的に増加させる効果があることがわかった。

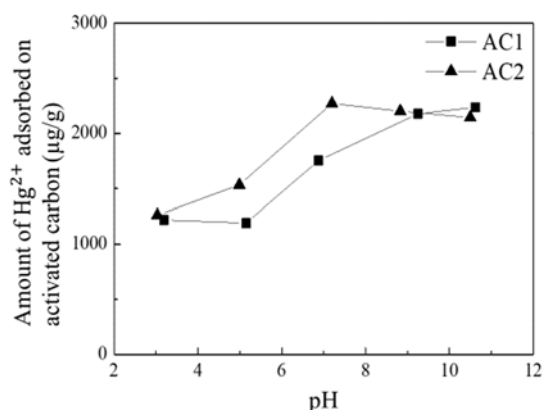


Fig. 1 pH dependence of Hg^{2+} adsorption on AC1 and AC2

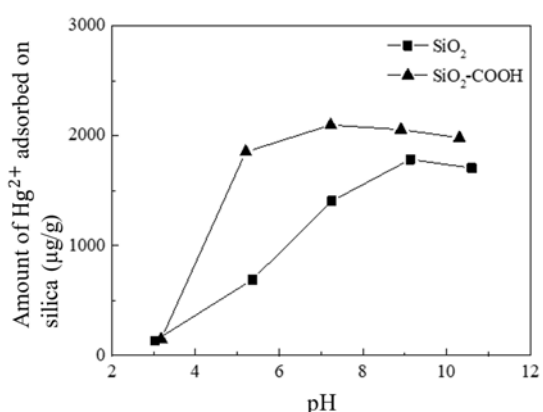


Fig. 2 pH dependence of Hg^{2+} adsorption on silica

- 1) 高橋昂佑, 山浦弘之, 山口修平, 八尋秀典, 第 52 回石油・石油化学討論会, 1F05 (2022)
- 2) S. Fiorilli et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 16725
- 3) K. Fu et al., *Environ. Sci. Technol.*, **54** (2020) 16212

バイオマスガスを原料とした合成燃料の生成工程への

硫化水素除去技術及び水銀除去技術の適応性

(IH テクノロジー(株)*・萩尾高压(株)**・愛媛大学***・^{いくしまけんじ}○幾島賢治*、^{いくしまさたか}幾島将貴*、^{はぎひろのり}萩尾広典**^{やまうらひろゆき}, 山浦弘之***、^{やまぐちしゅうへい}山口修平***、^{やひろひでのり}八尋秀典***)

1. 背景

生ごみ、糞尿等の発酵で生成されたバイオマスガスでの発電は既にくるるん（佐賀県）等が注目されている¹⁾。また、バイオマスガスを原料として図-1の合成燃料（e-fuel）はカーボンニュートラル燃料として注視されている。

なお、バイオマスガスに含まれる硫化水素と水銀が合成ガス製造触媒及び FT 合成触媒の劣化を誘引するため、硫化水素除去及び水銀除去が必須となる。

著者らは、硫化水素除去材の開発で技術進歩賞受賞後²⁾、2カ所の製油所で、また、水銀除去材の開発で技術進歩賞受賞後³⁾、9カ所の製油所で稼働させている。これらの実績から合成燃料の生成工程へのこれら除去装置の適応性の可能性を検証した。



図-1 合成燃料の製造工程

2. 小規模実験方法

2.1 試料調製

活性炭に遷移金属を添着した硫化水素除去材を調製した。更に、温度、圧力等の賦活条件を調整しながら、比表面積、細孔容積、酸性官能基量等の異なる水銀除去材を調製した。

2.2 実機での評価実験

①硫化水素除去

実装置は直径 3m、高さ 15m で、入口と出口の硫化水素量を検知管（GASTEC 製 4LK）で測定した。

②水銀除去

実装置は直径 2m、高さ 8m で、入口と出口の水銀量を日本インスツルメンツ製（PE-1000）で測定した。

3. 実機での評価実験結果及び考察

3.1 硫化水素除去材の性能

図-2の実機の稼働条件は圧力 0.8Mpa、温度 200℃、流速 40KL/h である。出口の硫化水素濃度は稼働 30 日で 0.05ppm 以下、90 日で 0.05ppm 以下、120 日で 0.05ppm 以下、180 日で 0.05ppm 以下であった。現在

まで、適宜、除去材を交換しながら、順調に稼働している。



図-2 硫化水素除去装置の全景

3.2 水銀除去材の性能

図-3の実機の稼働条件は圧力 0.2Mpa、温度 50℃、流速 40KL/h である。出口の水銀濃度は稼働 300 日で 1ppb 以下、400 日で 1ppb 以下、500 日で 1ppb 以下、600 日で 1ppb 以下であった。現在まで、適宜、除去材を交換しながら、順調に稼働している。



図-3 水銀除去装置の全景

4. まとめ

バイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料が注視されており、触媒の劣化等の防止のため、硫化水素除去及び水銀除去が急務である。

船舶・陸上輸送の悪臭防止に貢献した硫化水素除去装置及び原油の多角化（廉価）に貢献した水銀除去装置の稼働実績の結果から、バイオマスガスを原料とした合成燃料の生成工程に使用できると思われる。合成燃料は、原油由来の石油製品と分子構造が同等のため既存インフラが使用可能で、カーボンニュートラル燃料の基軸になると思われる。

（引用文献）

- 1) くるるんのパンフレット
- 2) 幾島賢治、八尋秀典、鳥取大会石油・石油化学討論会講演要旨, 2017
- 3) 幾島賢治、八尋秀典、熊本大会石油・石油化学討論会講演要旨, 2020

かん水などからのリチウム回収のための 吸着剤および吸着システムの開発

（レアメタル技研㈱*・北九州市立大学** かんしん じ ○菅伸治*、やまがたりょうすけ 山縣 亮介*、よしづかかずはる 吉塚和治**）

1. 背景

環境負荷低減のため、EV 需要が増加し、リチウムイオン電池 (LIB) の生産増が大きなトレンドとなっている。これに伴い鉱石以外のリチウム源からのリチウム回収にも注目が集まっている。当社は、リチウム回収用吸着剤¹⁾の工業化およびリチウム回収プラントによる社会貢献を意図して、2021 年 10 月に起業した。この 2 年間の活動状況とかん水などからのリチウム回収に対する今後の展開について報告を行う。

表-1 LIB の世界市場²⁾

	2021年見込	2020年比	2025年予測	2020年比
x EV用	8兆1,780億円	184.2%	9兆3,890億円	2.1倍
小型民生用	1兆7,319億円	96.6%	1兆8,455億円	102.9%
ESS/UPS/ BTS用	6,027億円	129.5%	1兆 970億円	2.4倍
合 計	10兆5,126億円	157.0%	12兆3,315億円	184.1%

2. 実験方法

吸着剤の評価装置の一例を図-1に示した。Li 含有サンプル液などを定量ポンプで吸着カラムに通液して、通液後のサンプル液を分割採取して、それぞれの Li 濃度を原子吸光光度計（島津製作所 AA-7000）にて各イオン濃度を分析した。また、Li 吸着後に水洗後、溶離剤を通液して、同様に溶離液を分割採取・定量分析して、溶離曲線を求めた。

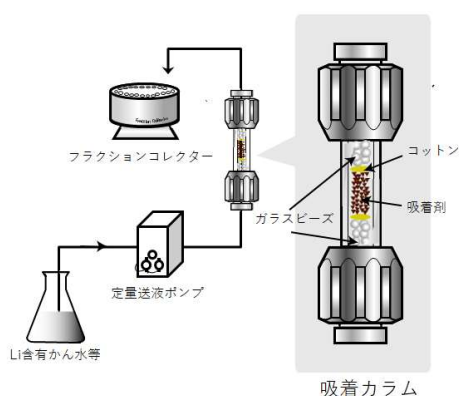


図-1 吸着剤評価装置の吸着例。

3. 実験結果及び考察

3.1 陽イオンの溶出曲線

図-2にLiを含む陽イオンを吸着剤カラムに通液後に溶離した際の溶離曲線を示した。Liのみを選択的に吸着可能であることを確認した。

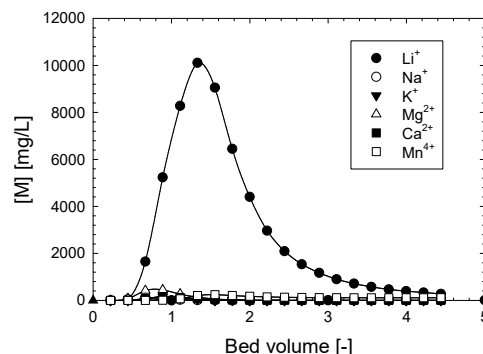


図-2 各イオンの溶出曲線

3.2 共存イオンの Li 吸着への影響

図-3に各陽イオンが Li イオン濃度の数倍～数百倍共存する際の Li 吸着容量を確認した。各陽イオンが Li イオンの 500 倍以上共存しても、Li 吸着容量にはほとんど影響が無いことを確認した。

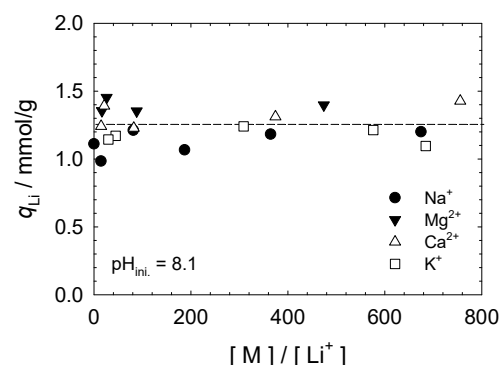


図-3 Li 吸着に与える共存イオンの影響

4. まとめ

Li を含むかん水などから、共存イオン存在下においても Li を選択的に吸着できる吸着剤の工業化を当社は目指している。実際のかん水や地熱水などからの Li 吸着例³⁾については当日報告する。

本研究は、北九州市環境未来技術開発助成金により費用の一部を助成していただいた。

（引用文献）

- 1) 吉塚和治，特許第 5700338 号（2015）
- 2) “2022 電池関連市場実態総調査 上巻”，富士経済（2022）
- 3) 吉塚和治、長野大会石油・石油化学討論会講演要旨（2022）

無添着炭を用いた石油類中の金属水銀除去

(愛媛大*・IH テクノ**) やまうらひろゆき ○山浦弘之*・やまぐちしゅうへい 山口修平*・やひろひでのり 八尋秀典*・いくしまよしひろ 幾島嘉浩**

1. 緒言

石油精製過程において、微量水銀の除去には硫黄やハロゲンなどの化合物を添加して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があるため無添着炭の利用が望まれる。我々は、ヘキサン中での水銀吸着では活性炭の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⁾、原料や製法が異なる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った。そこで、本研究では、熱処理によって酸性官能基量を変化させた活性炭を用いてヘキサン中での水銀吸着性能を評価した。また、水銀吸着性能に共存物質の官能基が及ぼす影響について検討した。

2. 実験

表面酸性官能基量を制御するために、市販活性炭を N_2 流通下において 400、700、900 °C で 5 h 熱処理した。酸性官能基量の評価を Boehm 滴定により行った。

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

熱処理前の市販活性炭の BET 比表面積は 1320 m^2/g であり、 N_2 流通下 400-900 °C の熱処理後も 1337-1352 m^2/g であることから、本熱処理は BET 比表面積にほとんど影響を与えないことがわかった。一方、熱処理温度の増加とともに酸性官能基量が減少した。これらの熱処理した試料を用いて測定した水銀吸着量 (比表面積あたりに規格化) と酸性官能基量との関係を 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単調に増加したことから、酸性官能基が水銀吸着量を決める因子の一つであることがわかった。

次に、酸性官能基への水銀の吸着能を推定するために、活性炭の簡略モデルとしてピレンを用い、ピレンの持つ酸性官能基の酸素原子に水銀が近づくと仮定して、B3LYP/LANL2DZ を用いて DFT 計算を行った。吸着エネルギー (E_{Ads}) は生成系のエネルギーから原系の全エネルギーを差し引くことで求めた。アルコキシ基、エーテル基、カルボニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基の 5 種類の酸性官能基で吸着エネルギーを検討した結果、

E_{Ads} の値はカルボキシ基で負の絶対値が大きい値となり、5 種類の官能基の中で水銀と吸着した状態が最も安定であることが示唆された。

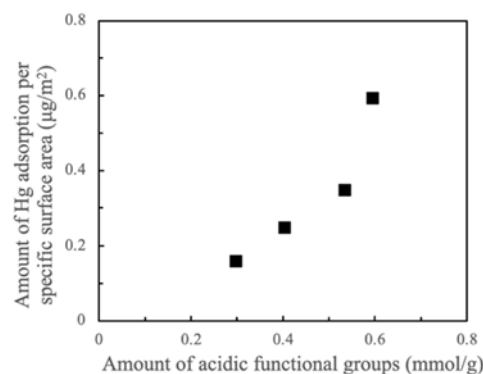


Fig. 1 比表面積あたりの水銀吸着量と表面酸性官能基量との関係

市販の無添着炭を吸着剤として、ヘキサンに 1-ヘキサノールあるいはヘキサン酸を混合させたときの水銀吸着量を調べた。混合量を 0~50 % まで変化させたときの水銀吸着量 (q) を Fig. 2 に示す。1-ヘキサノールおよびヘキサン酸の混合割合を増加していくと、添加率 20-30 % までは q はほぼ一定で、それ以上になると徐々に低下した。混合割合が 30 % 程度までは、溶媒分子のヒドロキシ基やカルボキシ基の水銀吸着に及ぼす影響が大きいことがわかった。

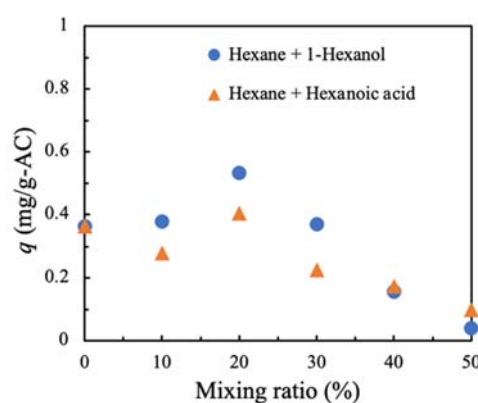


Fig. 2 水銀吸着量に及ぼす溶媒の影響

- 1) 山浦弘之, 櫻井隼斗, 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)