

2022年10月27日(木)

F会場

水銀除去

[1F01-1F03] 水銀除去（1）

座長:山浦 弘之(愛媛大学)

09:30 ~ 10:30 F会場 (13A会議室)

[1F01] 海水およびかん水からのリチウム回収プロセスの開発

○吉塚 和治¹ (1. 北九州市立大学)

09:30 ~ 10:00

[1F02] 国際石油市場の変化について

○浜林 郁郎¹ (1. 石油連盟)

10:00 ~ 10:15

[1F03] 東南アジア諸国における石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理の事例紹介

○岩瀬 博樹¹ (1. 野村興産株式会社)

10:15 ~ 10:30

水銀除去

[1F04-1F06] 水銀除去（2）

座長:浜林 郁郎(石油連盟)

10:45 ~ 11:30 F会場 (13A会議室)

[1F04] 石油類中の水銀吸着に与える表面官能基の影響

○山浦 弘之¹、中西 祐樹¹、山口 修平¹、八尋 秀典¹、幾島 将真²、幾島 嘉浩² (1. 愛媛大学、2. IHテクノロジー(株))

10:45 ~ 11:00

[1F05] 水中における活性炭表面への水銀吸着に関する研究

○高橋 昂佑¹、山浦 弘之¹、山口 修平¹、八尋 秀典¹ (1. 愛媛大学)

11:00 ~ 11:15

[1F06] 水銀含有バイオマス为原料とした合成燃料生成を行う評価実験装置の開発

○幾島 賢治¹、山浦 弘之²、八尋 秀典²、佐藤 勉³、村下 直樹³、伊藤 巧太³ (1. IHテクノロジー(株)、2. 愛媛大学、3. ジーエルサイエンス(株))

11:15 ~ 11:30

水銀除去

[1F01-1F03] 水銀除去（1）

座長:山浦 弘之(愛媛大学)

2022年10月27日(木) 09:30 ~ 10:30 F会場 (13A会議室)

[1F01] 海水およびかん水からのリチウム回収プロセスの開発

○吉塚 和治¹ (1. 北九州市立大学)

09:30 ~ 10:00

[1F02] 国際石油市場の変化について

○浜林 郁郎¹ (1. 石油連盟)

10:00 ~ 10:15

[1F03] 東南アジア諸国における石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理の事例紹介

○岩瀬 博樹¹ (1. 野村興産株式会社)

10:15 ~ 10:30

海水およびかん水からのリチウム回収プロセスの開発

(北九大・国際環境工) ○吉塚 よしづか 和治 かずはる

1. リチウム資源と今後の需要

リチウムは、携帯電話やパソコンなどで用いられる二次電池やガラス原料、アルミニウム軽合金の材料として用いられている。その中でもリチウムイオン電池 (LIB) は、高エネルギー密度を有することから、電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド車 (PHV) に搭載されるなど、技術開発の進展とともに、リチウムの需要が急速に拡大している。

リチウム資源は主に、1億年～6500万年前の大陸移動と隆起に伴って陸地に形成された塩湖かん水と鉱石の2種類に大別される。Fig. 1 にリチウム資源量を示しているが²⁾、両者を合わせた資源量は、リチウム純分換算で3450万トンと試算され、その比率は2:1である。また、塩湖かん水全体の資源量2100万トンのうち、チリ、ボリビア及びアルゼンチンの3か国で80%を占め、鉱石資源量1100万トンのうち、米国が47%を占めている。

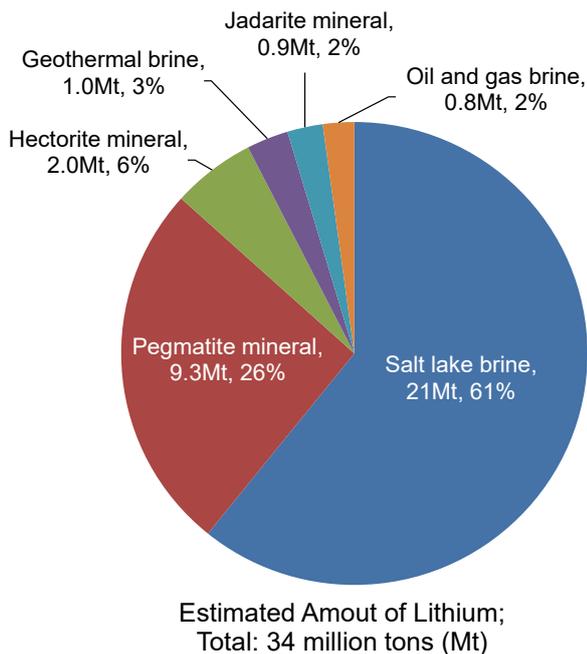


Fig. 1 Lithium resources²⁾

世界のリチウム生産量²⁾としては、2016年のリチウム生産量は前年比111%の35000純分トン {炭酸リチウム換算 (LCE) として172000トン、リチウム純分換算の5.3倍に相当} であった。アルゼンチンは新規プロジェクトの本格稼働により、前年比158%と大きく伸び、チリもSQMやAlbemarleの増産等により、前年比114%の伸びを示した。主要生産国は豪州、チリ、アルゼンチンの3か国であり、

2016年はこれら上位3か国で世界生産の91%を占めている。将来的なハイブリッド車 (以下HEV) や電気自動車 (以下EV) でのLIB向け需要の増加を見込んで行われた主要生産国での設備増強に対して2014年、2015年は実需が伸び悩んだが、2011年～2016年の世界生産量は、31000～35000純分トンで推移している。リチウム化合物は塩湖のかん水からの生産のほか、スポジューメン (リチア輝石)、ペタライト (葉長石) 等の鉱石から生産される。

国内におけるリチウムの主要用途は、その特徴として、LIB向け需要の占める割合が約7割と高いことが挙げられる。炭酸リチウムは、携帯電話・PC等の小型の民生用に使われるニッケル系以外のLIBの正極材材料 (コバルト系、マンガン系、三元系) と電解質材料となる。水酸化リチウムは主にEV、HEV等の自動車向けに使われる大型のニッケル系LIBの正極材材料に使われる。2016年のリチウム国内需要量は4,860純分トン (25700トン-LCE) である。今後の需要予測として、SQMとAlbemarleでは、2020年時点でのPHV・EV用のLIBの需要は、30000～65000トン-LCEと試算しており、その他の需要と合わせて現在開発中のプロジェクトを含めても、リチウム不足や価格の高騰が懸念されている。

2. 海水からのリチウム回収

海洋の総面積は3億6000万km²、海水総量は14億km³以上、地球表面の約70%を占めている。このうち水は96.5%で残りは海水に溶け込んでいる物質で占められており、実に様々な物質が溶け込んでいる。これらの鉱物資源量は大部分において、海水中の方が陸上の推定埋蔵量より大きい。海水中に存在する元素の濃度は希薄であり、経済的にかつ高純度に回収することは極めて困難である。さらに、海洋の特殊性から陸上資源の回収技術をそのまま適用することができない。現在、実用的に回収・利用されている海水成分は、比較的濃度が高い塩化ナトリウム (食塩)、塩化マグネシウム (にがり)、臭素、ヨウ素などに限定されている。

海水中の元素濃度より、Fig. 2 に海水成分の回収の経済性予測を示した³⁾。海水中の元素濃度と市場価格との関係より、経済性の分岐線が存在することがわかる。今後の回収技術開発の進展や市場価格の上昇次第では、リチウム、ストロンチウム、ルビジウム、セシウム、モリブデン、ウランなどのレアメタルの回収の可能性が出てくる。特に、海水中のリ

チウム濃度は平均 0.17 mg/L と比較的濃度が高く、海水中に存在するリチウムの総量は 2300 億トンと推測されることから^{3,5)}、海水からのリチウム回収技術に関する研究は、我が国を中心として多くの研究者によって報告されている^{4,17)}。

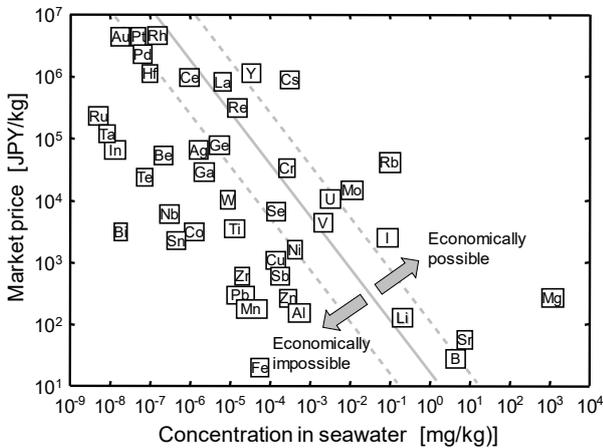


Fig. 2 Economical potential of metal recovery from seawater; Revised figure cited in ref. (3), based on current market prices of metals

吸着法は、海水中のリチウムのような希薄な資源を回収する場合、経済性、操作性、採取効率などの面から最も有望である。我々が開発したリチウム吸着剤は無機系のイオン形状記憶型吸着剤と呼ばれるものであり、酸化マンガンと水酸化リチウムを出発原料として溶融インターカレーション法を用いて、高いリチウム吸着量を有する単一相の吸着剤 (λ - MnO_2) を開発した⁴⁾。吸着剤の合成は、まず母体となる酸化マンガン中に水酸化リチウムを十分に混合し、加熱処理することによってリチウムイオンを挿入し、結晶化させる。その結果、イオンが通過できるトンネルあるいはイオン吸着サイトの層間距離などを制御した（鋳型構造を有した）吸着剤の前駆体を調製する。このようにして調製した前駆体を、酸性溶液中を用いてトンネル内や層間に存在する吸着剤が可能なフリーのリチウムイオンを取り除くことによって、鋳型構造を保持したまま、リチウムイオン径 (0.15 nm) の欠陥を有する多孔結晶型の吸着剤が得られる。

粉末状の吸着剤（合成時の Li/Mn のモル比 = 0.75, 0.5）を用いた場合のリチウム吸着量に対する pH の影響を Fig. 3 に示した。pH の増加とともに吸着量は増大し、海水の pH である 8.1 付近では 2 mmol/g 以上と高い吸着量を示した。また、合成時の Li/Mn のモル比を高くするとリチウム吸着量を増加できることを明らかにした。また、リチウムイオンの吸着に対する海水中に共存イオンとして多く存在する、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシ

ウムイオン、マグネシウムイオンの影響を Fig. 4 に示した。これより、リチウム吸着量は共存カチオン/リチウムイオンのモル比が 800 程度でも低下が起らないことを明らかにした。

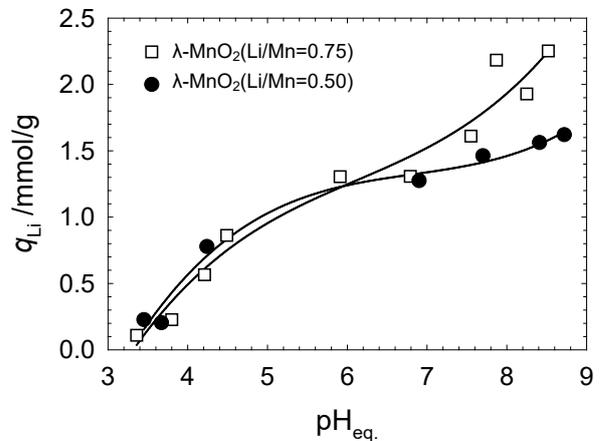


Fig. 3 Effect of pH in aqueous solution on the adsorption amount of $\text{Li}^{+7,8)}$

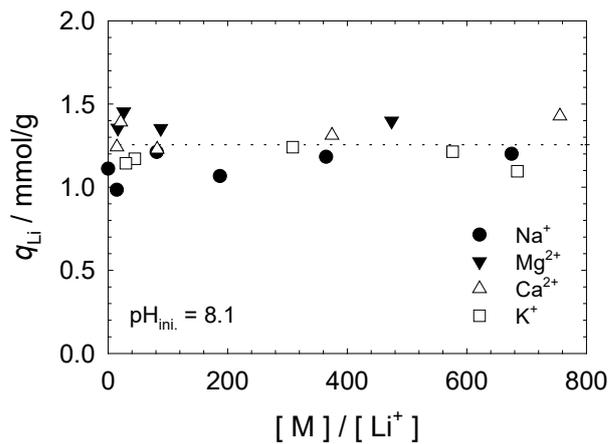
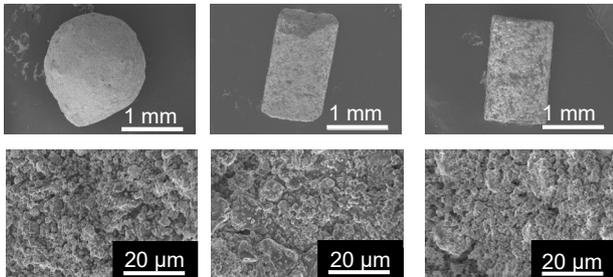


Fig. 4 Effect of co-existing cations (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and K^+) in the aqueous solution on the adsorption of $\text{Li}^{+7,8)}$

一方で、 λ - MnO_2 を粉末状で用いた場合、酸を用いたリチウムの溶出の際にマンガンが同時溶出する重大な欠点がある。マンガンの溶出を抑え吸着剤の耐久性を向上させる目的とカラム吸着操作に適用するため、数 mm 程度に造粒することによって、マンガンの溶出をかなり押さえ込むことができる。吸着剤の造粒には、有機バインダーと無機バインダーを用いる方法があるが、我々はまず、海洋甲殻類に含まれている機能性多糖類のキチンを主成分とする有機バインダーを開発した⁴⁾。加えて、アルミナ系およびシリカ系無機バインダーを用いた造粒法の開発も行った。アルミナバインダーあるいはシリカバインダーで造粒した吸着剤は、アルミナバインダーと調製したリチウム吸着剤と少量のイオン交換水を混合

させ、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にして焼成することにより調製できる。

Fig. 5 にキチンバインダー、アルミナバインダーおよびシリカバインダーにより造粒したマンガン系リチウム吸着剤の電子顕微鏡写真を示す。我々が造粒した吸着剤の粒径は 1~2 mm であり、かつ、吸着剤を硬く高密度に粒状化することができた^{4,9)}。



Chitin binder Alumina binder Silica binder

Fig. 5 SEM Images of the adsorbents granulated by various binders^{7,8)}

吸着法を用いて海水中のリチウムを実用的規模で回収する場合、優れた吸着剤の開発はもとより、以下のような要件が求められる。

- ① 海水と吸着剤との高効率な接触技術
- ② 操作安定性
- ③ 配管内の小さな流動抵抗
- ④ 運転に架かる少ない所要エネルギー
- ⑤ 安価な建設費と運転費
- ⑥ 容易で安価な維持費
- ⑦ 台風・高波などの災害に対する安全性

これらの要件を満足する海水の供給方法や吸着剤と海水の接触方法の組み合わせとして、潮力・波力などの自然海流やポンプを利用した固定床方式、流動床・移動床方式が提案されている¹⁰⁻¹⁷⁾。

我々は、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに海水リチウム回収パイロットプラントを設計・建設した。このパイロットプラントを用いて、伊万里湾の海水からのリチウム回収の実証試験を行った^{4,9)}。

パイロットプラントのフローダイアグラムを Fig. 6 に、パイロットプラントの写真を Fig. 7 に示す。海水を精密ろ過ユニットに通して浮遊物などを取り除いた後、造粒吸着剤を 60 kg 充填したカラムに 150 日間で 816 m³ を通液してリチウム吸着操作を行った。吸着後、工業用淡水をカラムへ 1 m³ 通液して、海水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 1 mol/L 塩酸を 0.4 m³ 通液して行った。溶離液は、蒸発晶析ユニットで晶析を行い、得られた沈殿物を全量回収し、さらに真空乾燥によって 792 g の蒸発乾固物を得た。この実証試験では、約 600 m³ 通液後に供給海水中のリチウム濃度と等しくなり、吸着量が

飽和に達した。

Fig. 8 に蒸発晶析後の濃縮液と蒸発乾固物の写真を示す。この実証試験では、蒸発乾固物中の 24.3% (= 192 g) が塩化リチウムと計算され、海水からのリチウムの回収率は 31%、リチウムの濃縮率は、8100 倍に達した。高純度な塩化リチウムを選択的に回収するためには、後段に更なる高純度化プロセスを組み合わせる必要があることが明らかになった。

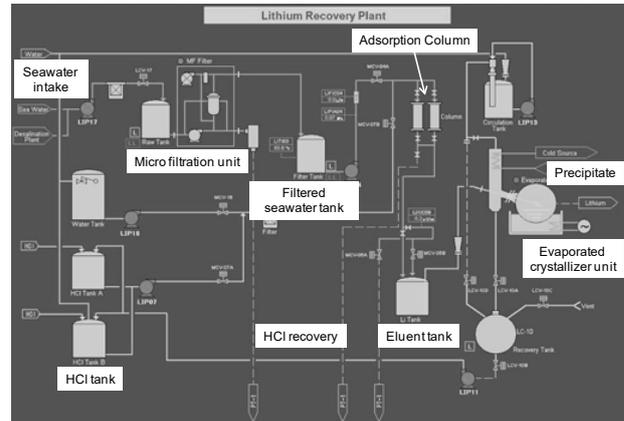


Fig. 6 Flow diagram of pilot plant of lithium recovery from seawater⁵⁻⁹⁾



Fig. 7 Pilot plant of lithium recovery from seawater⁵⁻⁹⁾



Fig. 8 Concentrated liquid and the dried precipitate obtained by the practical lithium recovery from seawater for 150 days run⁵⁻⁹⁾

3. 塩湖かん水からリチウム回収技術

現状の工業的な塩湖からのリチウム回収法は、ほぼ似通った工程を経る。例として Atacama 塩湖で操業中の SQM と Albemarle でのリチウム濃縮プロセスを Fig. 9 に示しているが、塩湖からかん水を汲み上げ、広大な蒸発池（1000 万 m³ 規模）を利用し、8 か月～15 か月間をかけて天日にさらし、かん水の中のリチウムを 0.2%（水色）から 6%（黄色）まで濃縮する⁹⁾。このアタカマ地域は砂漠地帯であり、雨が全く降らないためこのような長期間の蒸発工程が可能である。

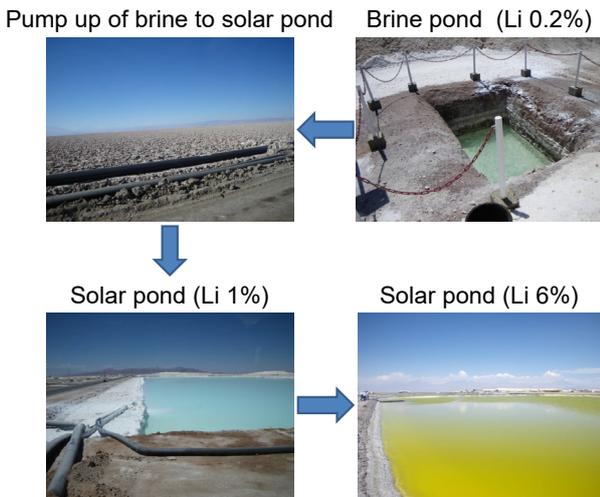


Fig. 9 Concentration process of lithium in brine by solar pond^{18,19)}

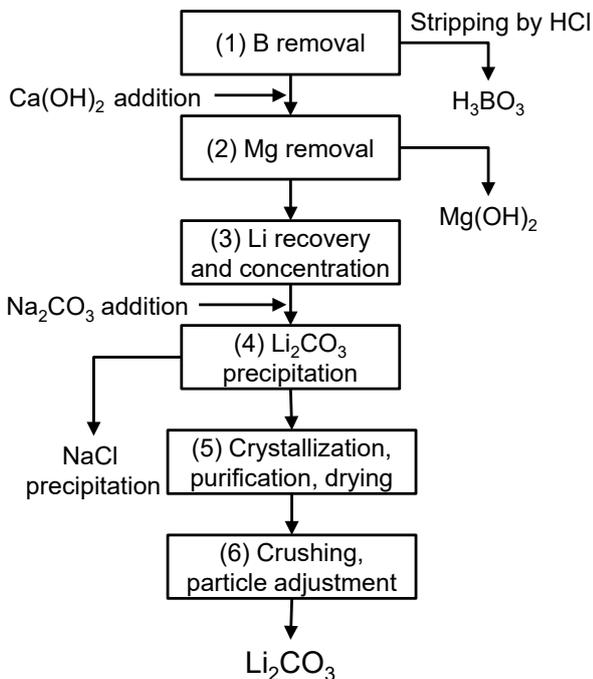


Fig. 10 Production process of lithium carbonate from concentrated brine^{18,19)}

濃縮かん水は、Atacama 塩湖西方 230 km の Antofagasta Carmen にあるリチウム精製プラントまでタンクローリーで運搬され、Fig. 10 で示した6つの工程を経て、純度 99.5%以上の炭酸リチウムが生産されている^{18,19)}。

現状の長期間の天日濃縮法と沈殿法を組み合わせた生産方式の場合、降雨により濃縮かん水の希釈が起こるため、砂漠地域以外での天日濃縮法の適用は難しく、加えて、リチウム生産が数年の期間と広大な蒸発池の設置が必要であることが課題となっている。このような中、短期間で、かつ、コンパクトにリチウムを選択的に濃縮する方法としてイオン交換法によるかん水からのリチウムの選択的濃縮プロセスの開発が期待されている^{18,19)}。

ボリビアの中央西部のアルティプレーノ高原に存在するウユニ塩湖は、標高約 3700 m にある、南北約 100 km、東西約 250 km、面積約 12000 km²（鹿児島県の面積に匹敵）にも及ぶ世界最大の塩湖である。ウユニ塩湖の表面は、多孔質の岩塩の層から成っており、そこから湧き出るかん水の中には、リチウムやカリウムが極めて豊富に含まれており、特にリチウム濃度は、南部のリオグランデ側では、0.28%に達するところもあり、推定埋蔵量は、550 万トンからさらに跳ね上がるのではないかと期待されている。ボリビア政府は、2008 年からウユニ塩湖からのリチウム回収プロジェクトを行っている。我が国は、2010 年に COMIBOL と石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の間で、「ウユニ塩湖のリチウム等の資源の産業化に向けた研究及び開発に関する覚書」を締結し²⁰⁾、2011 年～2014 年にウユニ塩湖かん水からのリチウム回収の現地試験を行い、その試験結果を踏まえて新規リチウム生産プロセスの提案を行った。

ウユニの Llipi サイトに設置されたベンチプラントの写真を Fig. 11 に示す。ベンチプラントの基本設計と性能は、海水リチウム回収パイロットプラントと同様であるが、造粒吸着剤を 2 kg {ベッド容量 (BV) = 2L} 充填したカラムを有するコンパクトなプラントによる試験を行った。リチウム濃度 0.15 g/L のかん水を直接通液したところ、60 分、20 L で吸着飽和に達した。その後、イオン交換水をカラムへ 10 L 通液して、かん水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 1 mol/L 塩酸を 8 L 通液して行った。

Fig. 12 に現地試験でのリチウムの溶離曲線を示す^{18,19)}。溶離試験ではリチウムが 10000 mg/L でピークに達し、かん水中に共存する元素としては、マグネシウム (450 mg/L)、ナトリウム (60 mg/L)、カリウム (160 mg/L)、カルシウム (150 mg/L) が溶離される結果となった。得られた溶離液を更なるリチウムの濃縮、分離精製を行い、バッテリーグレードの純

度 99.5%の炭酸リチウムの回収に成功した。以上のように、海水からのリチウム回収技術は、塩湖かん水からのリチウム回収へ応用することが可能であり、極めて短時間に、効率よくリチウムを分離回収できることを実証することができた。さらに、開発したリチウム回収技術は、地熱水、天然ガスかん水、石油随伴水などの未利用資源からのリチウムを回収する技術として発展することが期待されている^{18,19)}。



Fig. 11 Benchmark plant of lithium recovery from Salt Lake brine^{18,19)}

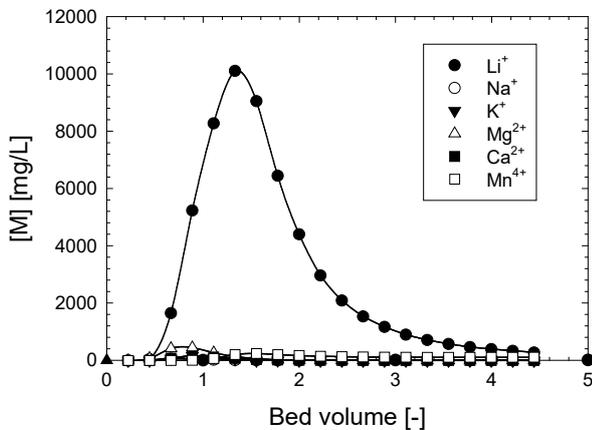


Fig. 12 Elution curves of metals from loaded adsorption column of benchmark plant by 1 mol/L HCl^{18,19)}

References

- (1) Ministry of Economy, Trade and Industry web site: Announcement of the Next-Generation Vehicle Strategy 2010 (<http://www.meti.go.jp/press/20100412002/20100412002.html>).
- (2) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Material flow 2017 8. Lithium (Li) (http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material_flow2017_Li.pdf).
- (3) The Society of Sea Water Science, Japan, The Salt Science Research Foundation, "Sea Water, Its Property and Technology", Tokai University Press (1994).
- (4) A. Kitajou, M. Holba, T. Suzuki, S. Nishihama, K. Yoshizuka, *J. Ion Exchange*, **16**, 49-54 (2005).
- (5) K. Yoshizuka, A. Kitajou, *Eco Industry*, **10**, 25-31 (2005) (in Japanese).
- (6) M. Holba, A. Kitajou, K. Yoshizuka, *CHEMagazin*, **15**, 29-31 (2005).
- (7) A. Kitajou, Y. Suzuka, S. Nishihama, T. Suzuki, K. Yoshizuka, *J. Ion Exchange*, **17**, 7-13 (2006) (in Japanese).
- (8) S. Nishihama, K. Onishi and K. Yoshizuka, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **29**, 421-431 (2011).
- (9) Y. Suzuka, Y. Yoshioka, S. Nishihama, K. Yoshizuka, *J. Ion Exchange*, **18**, 514-515 (2007).
- (10) Y. Miyai, H. Kanoh, R. Chitrakar, K. Ooi, *Bull. Soc. Seawater Sci.*, **54**: 189-195 (2000).
- (11) K. Ooi, Y. Miyai, H. Kanoh, Q. Feng, *J. Ion Exchange*, **8**, 214-226 (1997) (in Japanese).
- (12) X. Yang, W. Tang, Z. Liu, Y. Makita, K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **12**, 489-495 (2002).
- (13) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, *Sep. Sci. Technol.*, **21**(8), 755-766 (1986).
- (14) K. Ooi, *J. Ion Exchange*, **12**, 47-56 (2001) (in Japanese).
- (15) H. Koyanaka, *Chemical Industry*, **50**, 366-371 (1999).
- (16) K. Ooi, K. Sakane, *Bull. Soc. Seawater Sci.*, **57**, 261-264 (2003) (in Japanese).
- (17) A. Umeno, Y. Miyai, N. Takagi, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4281-4287 (2002).
- (18) K. Yoshizuka, *Kagaku*, **65**, 52-55 (2010) (in Japanese).
- (19) K. Yoshizuka, *Chemistry and Chemical Industry*, **64**, 771-773 (2011) (in Japanese).
- (20) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Economic Development Seminar in Bolivia was jointly held by private and public sectors of Japan; for the purpose of strengthening relationships between Bolivia and Japan, including in lithium development in the country (<http://www.jogmec.go.jp/english/news/release/release0041.html>).

国際石油市場の変化について

はまばやし いくお

(石油連盟広報室 浜 林 郁 郎)

1. 緒言

新型コロナウイルスの感染拡大を受けて、2020年4月に初のマイナスを記録した原油価格は、その後上昇に転じた。理由としては①産油国（OPECプラス）の大幅な減産、②経済の回復基調から来る石油需要の増加期待、③ロシアによるウクライナ侵攻、などがあり、2022年3月には130ドルに近い水準まで上昇した。

さらにその背後には、2050年のCO2排出ゼロを目指す「カーボンニュートラル」宣言で化石燃料の使用削減等が求められた結果としての、いわゆる「グリーンフレーション（Greenflation）」によるエネルギー価格全体の嵩上げもあるものと考えられる。

2022年9月現在、OPECプラスの増産、世界的な景気後退懸念、欧米でのインフレ対策による金利引き上げ等から原油価格はやや落ち着きを取り戻し、ほぼロシアによるウクライナ侵攻前の水準まで下落しているが、特にロシア産エネルギーを回避する傾向が強まり、地政学的には国際石油市場に大きな変化が生じていることから、今後、価格の再上昇や、中期的には石油企業の石油調達戦略にも影響が生じるものと考えられる。

2. 石油市場の変化

国際石油市場における最大の変化は、資源開発の遅れと、ウクライナ侵攻に対してロシアに課された経済制裁である。前者は温暖化政策に伴う化石燃料に対する投資抑制方針とそれを受けた企業側の投資意欲の減退によるもので、一方後者は、主要先進国が、ロシア産原油・石油製品の取引禁止を打ち出した結果、NATOに加盟していない旧ソ連構成国やロシア制裁に組み込まない中国などの親ロシア的な諸国

からの石油フローと西側企業が調達する石油フローとの間に分断が生じ、1990年以前のような旧共産圏と資本主義経済圏とに国際石油市場を二分するフローが再現される可能性がある。

3. 石油精製業の課題

石油精製業は、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、上述のように、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、コストを低減させ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、脱炭素政策は継続されるものの、石油需要が完全に消滅することはなく、さらに代替燃料の中でも水素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。

| | 実数(百万kl) | | | | |
|--------|----------------|----------------|-----------------|----------------------|-------|
| | 2019年 (IEA) | 2040年 (IEA) | 2045年 (OPEC) | 2050年 (IEEJ) (BP) | |
| 標準ケース | 4,893 (実績) | 5,225 | 5,773 | 6,064 | 4,442 |
| 最小シナリオ | | 3,251 | 4,109 | 4,816 | 1,085 |
| | 石油のシェア(%) | | | | |
| | 2019年 (IEA) | 2040年 (IEA) | 2045年 (OPEC) | 2050年 (IEEJ) (BP) | |
| 標準ケース | 31 (実績) | 28 | 28 | 30 | 24 |
| 最小シナリオ | | 23 | 26 | 28 | 7 |

出所：各種需要予測

東南アジア諸国における石油天然ガス産業から排出される 水銀廃棄物処理の事例紹介

(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。締約国会議はこれまでに4回開催された。第4回締約国会議（COP4）はインドネシアでの開催となったが、新型コロナウイルス感染症の影響を受け、2021年11月にCOP4.1がオンラインで、2022年3月にCOP4.2が対面とオンラインのハイブリット方式で開催された。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、東南アジア諸国から排出された水銀廃棄物の処理にも取り組んできた。本稿では、石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理について、東南アジア諸国での事例、特に処理実績のあるタイ、インドネシアについて詳述する。

2. 水銀廃棄物処理の事例

石油天然ガス産業からは、触媒や活性炭といった水銀吸着剤や水銀含有汚泥、これらの取り扱い時に着用した保護具等が発生する。水俣条約ではこれら水銀廃棄物処理に関し、条約第11条においてバーゼル条約の下で作成された水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する技術ガイドラインを参照するよう求めている。東南アジアにおいてもこのような水俣条約に則った処理が求められつつある。

野村興産株は2016年にインドネシア、2019年にタイから石油天然ガス産業から排出された水

銀廃棄物を輸入し処理している。野村興産株では、水銀廃棄物は焙焼法により水銀を回収する処理を行っている。東南アジアでは、このような水銀を回収する処理方法を実施している企業は希少である。日本以外では、欧州にこのような水銀廃棄物処理企業があり、東南アジアからも、スイス、ドイツ等の水銀廃棄物処理企業へ輸出し、適正処理を実施している例がある。これらの企業では、加熱処理により水銀を回収し、回収した水銀は安定化処理し硫化水銀とし、硫化水銀はドイツにある地下岩塩鉱山で最終処分するという処理方法がとられている。

タイには、オランダの水銀廃棄物処理企業が進出し、現地で加熱処理による水銀回収処理を行っている例もある。

他方、現地処理企業により水銀回収までは実施されていないが国内法令に則った処理が行われている事例もある。マレーシアでは、国内の有害廃棄物処理企業が、水銀廃棄物を焼却処理し、処理残渣は自社の最終処分場で埋立処理をしている。この方法では水銀の回収処理は行われていないが、マレーシアは水俣条約を批准しておらず、マレーシアの法令には則った処理となっている。

しかしながら、野村興産株ではこれまでにブルネイ、ベトナム、フィリピンの石油天然ガス企業が排出した水銀廃棄物処理の入札にも参加した経験があり、東南アジアでは依然として輸出して適正処理を行うことが主流と考える。

3. 今後の展開

東南アジア地域は水銀のホットスポットであり、今後も継続して水銀廃棄物の排出が見込まれる地域である。日本での処理のみならず、現地での水銀廃棄物の適正処理についても検討を進めている。

水銀除去

[1F04-1F06] 水銀除去（2）

座長: 浜林 郁郎(石油連盟)

2022年10月27日(木) 10:45 ~ 11:30 F会場 (13A会議室)

[1F04] 石油類中の水銀吸着に与える表面官能基の影響

○山浦 弘之¹、中西 祐樹¹、山口 修平¹、八尋 秀典¹、幾島 将貴²、幾島 嘉浩²（1. 愛媛大学、2. IHテクノロジー(株)）

10:45 ~ 11:00

[1F05] 水中における活性炭表面への水銀吸着に関する研究

○高橋 昂佑¹、山浦 弘之¹、山口 修平¹、八尋 秀典¹（1. 愛媛大学）

11:00 ~ 11:15

[1F06] 水銀含有バイオマスを原料とした合成燃料生成を行う評価実験装置の開発

○幾島 賢治¹、山浦 弘之²、八尋 秀典²、佐藤 勉³、村下 直樹³、伊藤 巧太³（1. IHテクノロジー(株)、2. 愛媛大学、3. ジーエルサイエンス(株)）

11:15 ~ 11:30

石油類中の水銀吸着に与える表面官能基の影響

(愛媛大*・IHテクノ**) ○^{やまうらひろゆき}山浦弘之*・^{なかにしゆうき}中西祐樹*・^{やまぐちしゅうへい}山口修平*
 ・^{やひろひでのり}八尋秀典*・^{いくしままさたか}幾島将貴**・^{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、石油類中に残存する水銀や硫黄化合物は環境汚染物質として有害である。しかし、石油類中での水銀の吸着挙動に関する報告は、水溶液中での報告と比較が少ない。我々は、硫黄などの添着物の溶出の恐れがない無添着活性炭を用いて石油類中の水銀除去性能に及ぼす因子について検討している。前回の報告¹⁾では、市販の無添着炭を用いた検討により表面酸性官能基としてカルボキシ基の存在が重要であると推定している。

本研究では、酸性官能基が水銀吸着に及ぼす影響を明確化するために、カルボキシ基を導入した有機修飾シリカの調製を行い、得られた試料を用いてヘキサン中での水銀吸着性能を評価した。

2. 実験

2.1 カルボキシ基修飾シリカの調製

トルエン中でシランカップリング剤（3-シアノプロピルトリエトキシシラン）を用いて、シリカ（触媒学会参照触媒 JRC-SIO-6）に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カルボキシ基修飾シリカ（ $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ ）を得た。試料の評価は XRD、XPS、TG-DTA、BET 比表面積測定により行った。

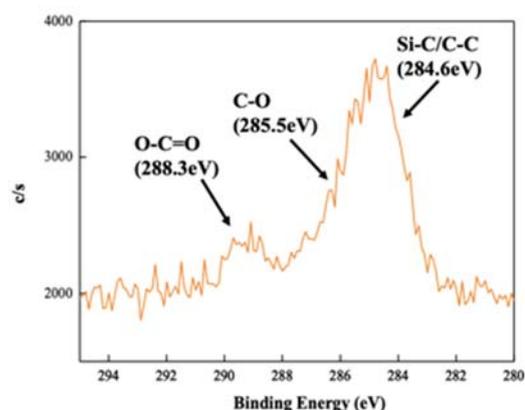
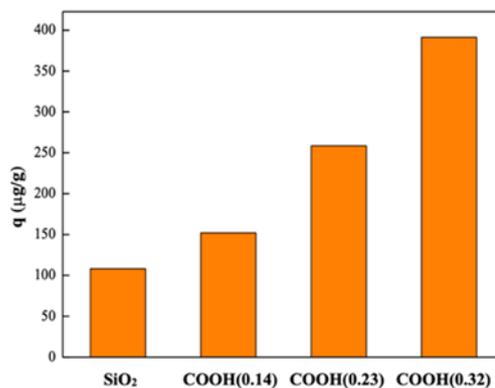
2.2 水銀吸着試験

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 （ $\mu\text{g/g}$ ）を求めた。

3. 結果と考察

シリカ 1 g に対してシランカップリング剤を 8 mmol 用いて $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ を調製した。XPS 測定により $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ の C1s スペクトルにカルボキシ基由来のピーク（288.3 eV）を確認した（図 1）。また、 $\text{SiO}_2\text{-CN}$ に現れた N1s ピークは $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ において消失したことからシリカのニトリル基有機修飾及び加水分解が進行したことを示していると考えられる。図 2 に異なるシランカップリング剤量で調製した $\text{SiO}_2\text{-COOH}(x)$ 及び未処理の

SiO_2 を用いての水銀吸着量を測定した結果を示す。x は TG-DTA 測定を行い有機鎖の酸化反応に伴う重量減少量から見積もられたカルボキシ基量（mmol/g）である。ヘキサン中での水銀吸着量はカルボキシ基量の増加とともに単調に増加した。このことから活性炭だけでなくシリカにおいてもカルボキシ基が水銀吸着に影響していることがわかった。

図 1 $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ の C 1s スペクトル図 2 SiO_2 および $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ による水銀吸着結果

- 1) 中西祐樹, 山浦弘之, 高橋昂佑, 山口修平, 八尋秀典, 幾島将貴, 幾島嘉浩, 第 51 回石油・石油化学討論会, 2D09 (2021)

水中における活性炭表面への水銀吸着に関する研究

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

1. 緒言

我々は、これまでにナツメヤシを原料として調製した活性炭において、水中とヘキサン中で賦活剤の種類により0価の水銀吸着挙動が大きく異なることを報告した¹⁾。この報告ではヘキサン中での水銀吸着量の活性炭間の違いが大きかったのに比べ水中での違いは少なかった。なぜこのような違いが生じたかについて表面酸性官能基量との関係を指摘したが、その詳細は未だわかっていない。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市販活性炭を用いて、熱処理前後での表面酸性官能基の化学特性が0価(Hg^0)あるいは2価(Hg^{2+})の水銀吸着にどのような影響を与えるのかを検討した。

2. 実験

市販活性炭(AC1, AC2, AC3)を N_2 流通雰囲気下において900℃で5h熱処理した活性炭(AC1-900, AC2-900, AC3-900)を用意した。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。

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^0 水溶液は金属水銀を水中で攪拌することで調製した。0.5 mg/Lの Hg^{2+} 水溶液は市販の水銀標準液を希釈して調製した。これらの水銀含有水溶液50 mLと吸着剤0.01 gを三角フラスコに加え、25℃、3h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あたり水銀吸着量 q ($\mu\text{g/g}$)を求めた。

3. 結果と考察

本研究で用いた活性炭の比表面積と表面酸性官能基量の値をTable 1にまとめた。表面積の熱処理による変化は一律ではなかったものの1150~1560 m^2/g の範囲で高表面積を維持していた。一方、熱処理後の表面酸性官能基量は、いずれの活性炭も低下していることがわかった。

Table 1 Characterization of activated carbon

| Sample | Surface area (m^2/g) | Amount of acidic functional groups (mmol/g) |
|---------|--|--|
| AC1 | 1560 | 0.52 |
| AC1-900 | 1270 | 0.48 |
| AC2 | 1320 | 0.60 |
| AC2-900 | 1350 | 0.30 |
| AC3 | 1150 | 0.64 |
| AC3-900 | 1250 | 0.40 |

Hg^0 水銀溶液中で熱処理前後の活性炭による水銀吸着実験を行なった結果をFig. 1に示す。 Hg^0 吸着量は、約2000~2200 $\mu\text{g/g}$ となり、いずれの活性炭においても熱処理前後でほとんど変化しなかった。

一方、Fig. 1と同様の測定を Hg^{2+} で行った。結果をFig. 2に示す。AC1とAC3では Hg^0 の場合と同等の約2000~2200 $\mu\text{g/g}$ の吸着性能を示したが、AC2では吸着量が大きく低下した。熱処理後の活性炭においては3種類とも吸着量の増加が認められた。熱処理で表面酸性官能基量が低下したことを考え合わせると、 Hg^{2+} の吸着には表面酸性官能基が何らかの阻害効果を示していると推定できる。発表では、pHとの関係などについても考察する。

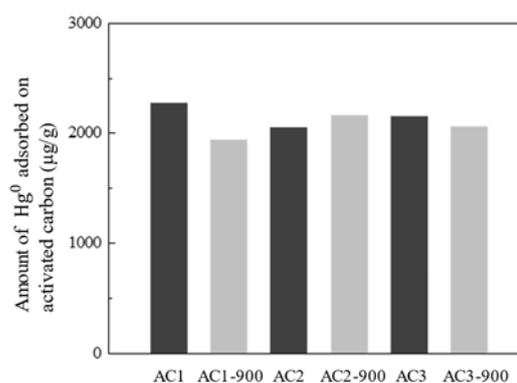


Fig. 1 Amount of Hg^0 adsorbed on activated carbon before and after heat treatment

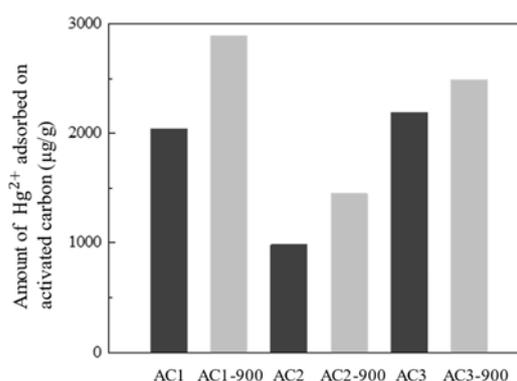


Fig. 2 Amount of Hg^{2+} adsorbed on activated carbon before and after heat treatment

- 1) 道上弘隆, 桑田直輝, 山浦弘之, 八尋秀典, 幾島將貴, 幾島嘉浩, 第47回石油・石油化学討論会, 1D02 (2017)

水銀含有バイオマス为原料とした合成燃料生成を行う評価実験装置の開発

(IH テクノロジ(株)*・愛媛大学**・GL サイエンス(株)***)
いとうこおた
 伊藤巧太***)

いくしけんじ 〇幾島賢治*、やまうらひろゆき やまうらひろゆき**、やひろひでのり やひろひでのり**、さとうつとむ さとうつとむ***、むらしたなおき むらしたなおき***、

1. 背景

近年、環境負荷低減の切り札として、植物、廃油及び廃材等由来のバイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料（原油由来の石油製品と分子構造類似）が注視されている¹⁾。

そのため、合成燃料生成工程の合成ガス生成及び FT 合成の最適生成条件の知見を得るための実験装置の開発が要望されていた。これらバイオガスには水銀が含まれており、水銀除去が必須である²⁾。

今般、合成燃料生成工程の詳細解析が可能で簡易な実験装置を開発したので報告を行う³⁾⁴⁾。

2. 実験

2.1 水銀除去の評価

既報の活性炭系の水銀除去剤を使用した⁵⁾。流量は 100～200mL/min、水銀除去剤充填管は長さ 50mm（内径 4.5mm）、水銀濃度は 20～24 μg/L、使用ガスは窒素、プロパン及びメタンである。

2.2 評価実験装置の仕様

サソール社（南ア）、シェール社（マレーシア）及びカタール石油社（カタール）の視察、文献等を精査し、合成ガス装置は 5 気圧程度・700℃程度の仕様、FT 合成装置は 30 気圧程度・200℃程度の仕様とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 水銀除去の結果

ガス別水銀吸着率は水銀濃度 200 μg で窒素は 0.4、プロパンは 0.7、メタンは 0.8 で、水銀濃度 300 μg で窒素は 0.8、プロパンは 0.8、メタンは 0.8 でほぼ同等であり、水銀吸着率は低水銀濃度ではガスの種類に関与し、高水銀濃度ではガスの種類に関与しないとの知見を得た。また、表-1 の水銀吸着量は、窒素は 705 μg/g、プロパンは 557 μg/g、メタンは 413 μg/g であり、ガス成分が水銀除去に影響することが判った。以上より、バイオマスガス中の水銀除去は可能と思われる。

表-1 水銀吸着量の結果

| 種類 | μg/g |
|------|------|
| 窒素 | 705 |
| プロパン | 557 |
| メタン | 413 |

3.2 評価実験装置の製作

下記に概念設計図を示す。

①合成ガス実験装置（図-1）

原料ガス部はバイオマスガスと CO₂ の流速、流量を調整でき、反応部は温度、圧力の調整が可能であ

る。また、反応器の入口と出口には機器分析を設置、分離部は生成物を分離回収し、成分を定量できる。

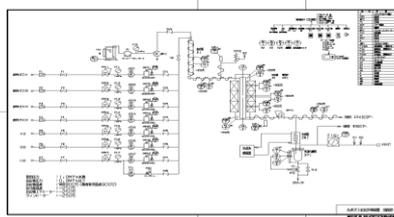


図-1 合成ガス概念設計図

②FT 合成実験装置（図-2）

原料ガス部は CO と H₂ の混合ガスの流速、流量を調整でき、反応部は温度、圧力の調整が可能である。反応器の入口と出口には機器分析を設置、分離部は生成物を分離回収し、成分を定量できる。

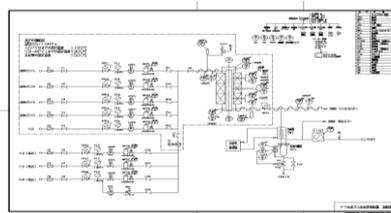


図-2 FT 合成概念設計図

図-3 に実験装置の全景を示す。右に分析計、中央に反応部、左に操作パネルを設置し、操作性が良く、安全性の高い構造となっている。



図-3 評価実験装置の全景

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いる。バイオマスガスの水銀除去は既存の方法で可能との結果を得た。更に、合成ガス生成及び FT 合成の高度解析が可能で簡易な実験装置を開発した。本実験装置が、今後の合成燃料の研究開発に貢献できると期待している。

（引用文献）

- 1) 鎌田博之, IHI 技報, 59, 1, 16～20 (2019)
- 2) 秋保広幸ら, 化学工学会, 第 38 年会, 1315, (2006)
- 3) GL サイエンス(株)製品カタログ
- 4) はじめ科学(株)製品カタログ
- 5) 幾島賢治ら, ペトロテック, 39, 1, 47～51 (2016)