

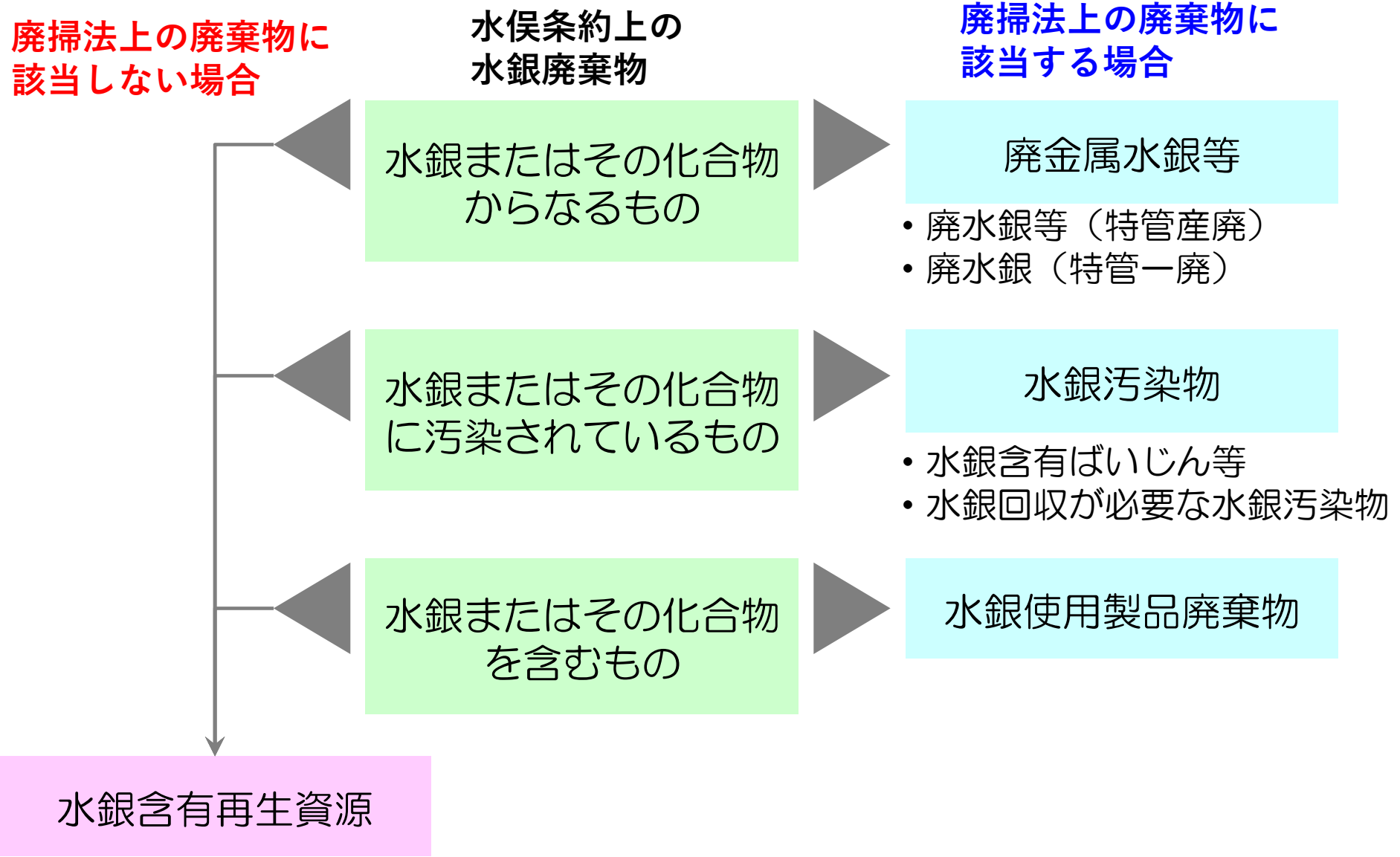


3K153004 水銀廃棄物の環境上適正な 長期的管理のための 埋立処分基準の提案

研究実施期間：平成27-29年度
累積予算額：75,194,000円

研究代表者
国立環境研究所
石垣智基

水俣条約：水銀/水銀化合物の人為的排出からの人の健康及び環境の保護
採掘から流通、使用、廃棄に至る水銀のライフサイクルにわたる適
正な管理と排出の削減



長期的かつ環境上適正な処分方法の必要性

廃金属水銀



特別管理産業廃棄物
としての指定

処理処分のための
水銀回収



金属水銀としての
用途の制限

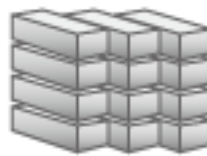
抽出・精製

安定化・中間処理

硫化（硫化水銀）



固型化

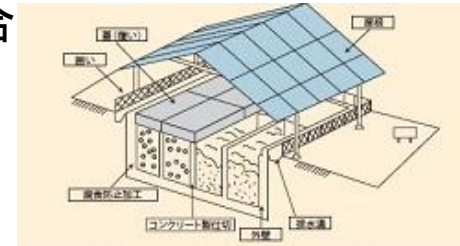


環境庁告示5号「金属等を含む
廃棄物の固型化に関する基準」

判定基準（溶出試験）

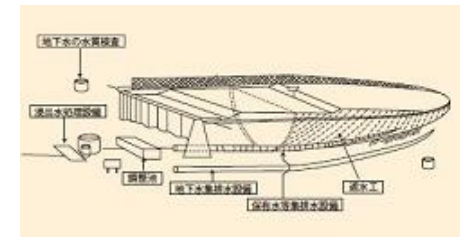
▶ 遮断型処分場

不適合



▶ 管理型処分場

適合



水銀を含む・水銀に
汚染された廃棄物
（汚泥・ばいじん・鉍滓等）

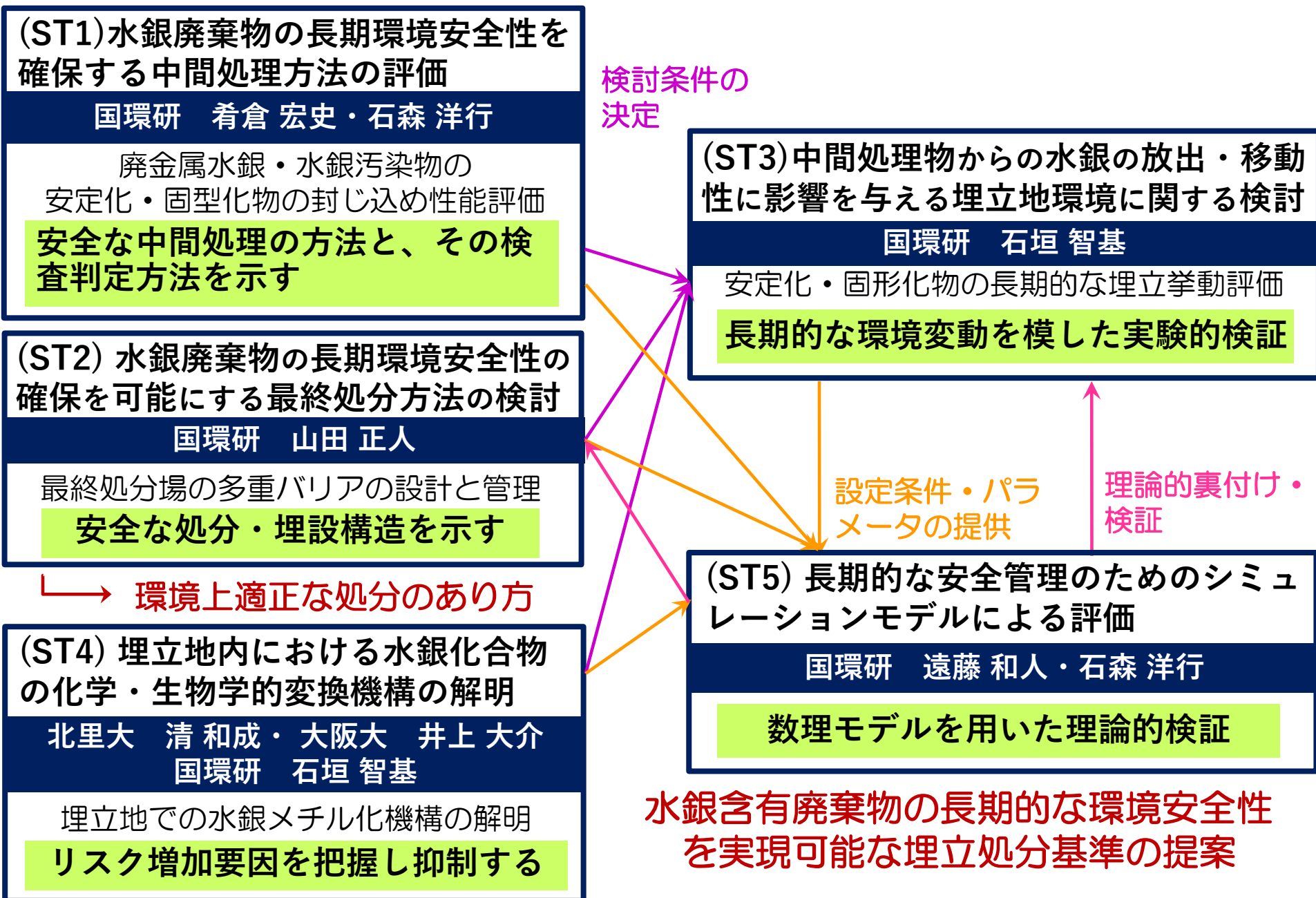


安定化・中間処理
（判定基準に
適合するよう処理）

本課題の研究開発目標

- 遮断型処分場容量が逼迫する現状下で、持続可能で環境安全な水銀廃棄物の処分方法確立する
- 水銀を含有する廃棄物の埋立処分基準として提案する

研究体制図

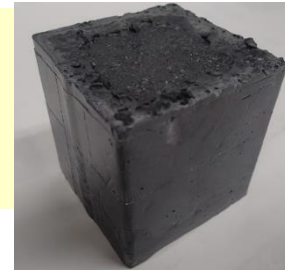


硫化・固型化物の水銀封じ込め性能の検討

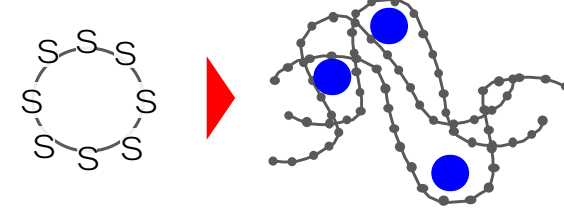
ST1

ST5

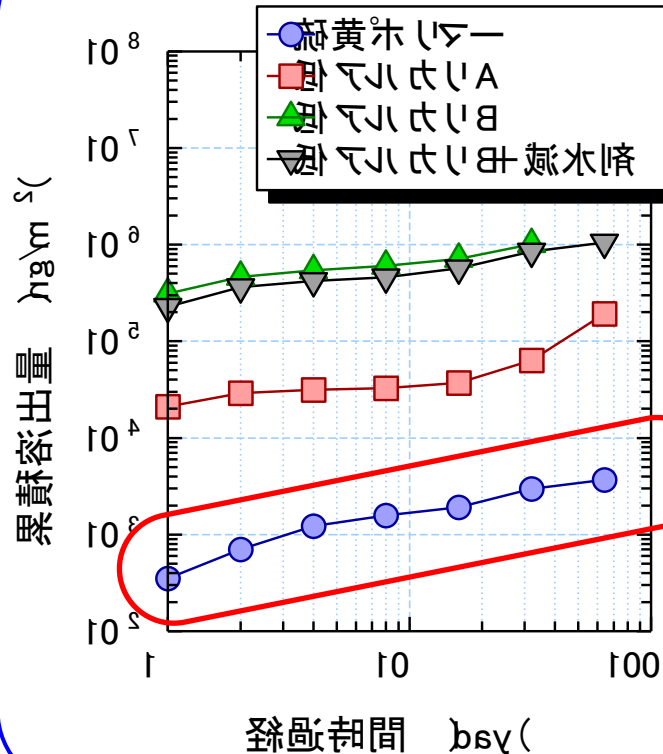
- 13号溶出試験を満たす
- 長期的な溶出・揮散挙動を評価



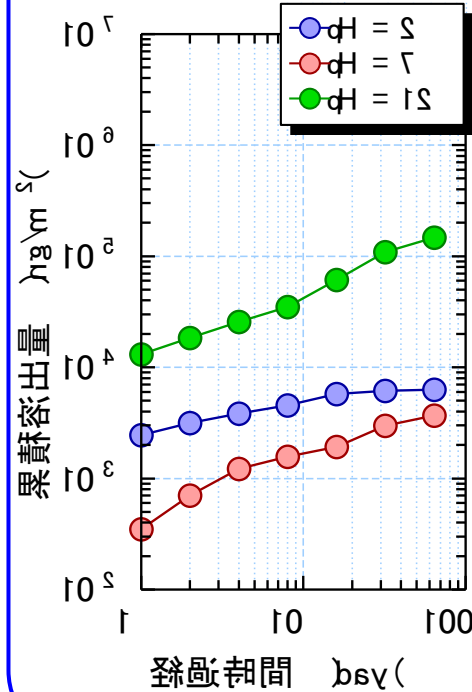
鎖状硫黄による硫化水銀の
マイクロカプセル化



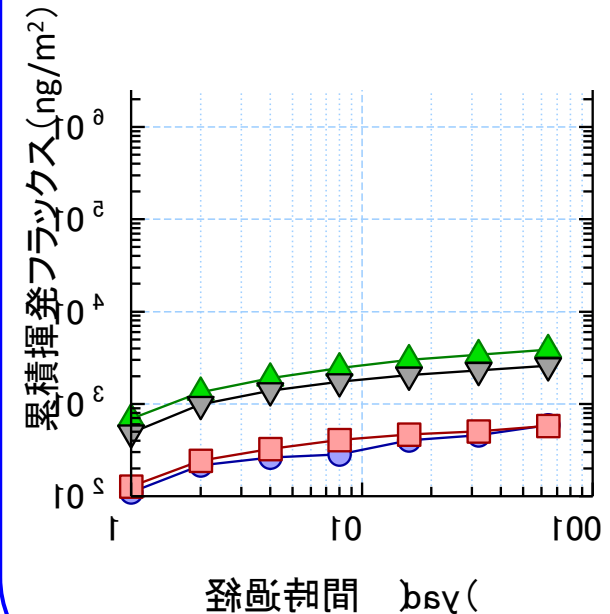
水銀溶出挙動 (25°C・pH7)



水銀溶出とpHの関係



水銀揮散挙動
(25°C)



$$j = Kt^{-a}$$

j = 溶出(揮発)速度 (ng/m²/day)

K = 初期溶出(揮発)速度

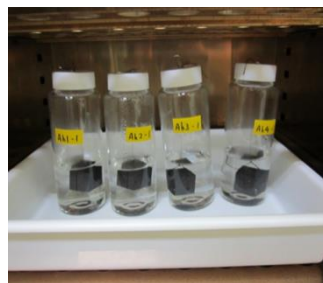
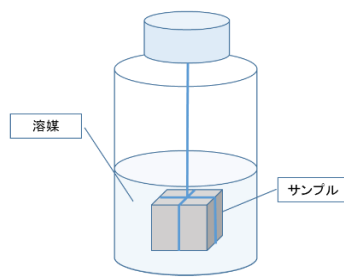
a = 溶出(揮発)効率が時間経過を反映する指数

- 溶出・揮発パラメーター一覧の取得
- 溶解と内部拡散による溶出・揮発
- pHが高くなると溶解依存

	溶出						揮発		
	10°C	25°C	40°C	pH=2	pH=7	pH=12	10°C	25°C	40°C
K	319	570	253	918	570	6,540	16.7	53.7	37.1
a	0.51	0.80	0.64	1.11	0.80	0.38	0.57	0.74	0.68

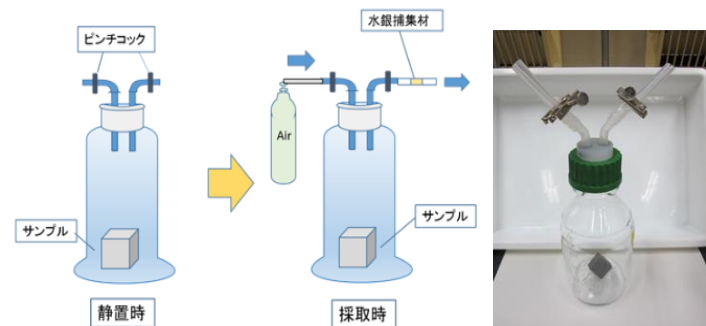
シリアルバッチ溶出試験

JIS K0058ベースの有姿攪拌溶出試験
温度/pHの制御

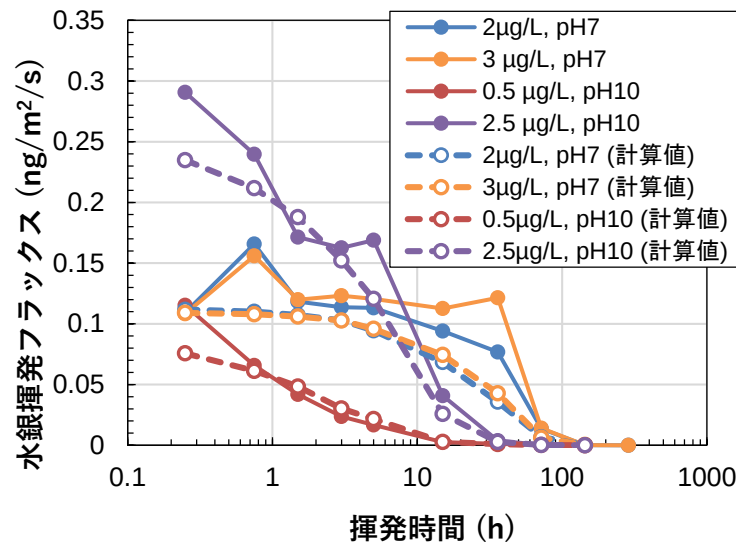


ガス発生試験

気相交換型のヘッドスペース試験



溶存水銀の水面揮発（不飽和界面挙動）



	初期濃度	物質移動係数(m/s)
pH=7	2mg/L	0.021
	3mg/L	0.016
pH=10	0.5mg/L	0.26
	2.5mg/L	0.12

水銀の土粒子吸着挙動

平衡モデル式

$$\frac{C_0V - C_eV - K_p C_e}{m} = K_d C_e$$

土壌吸着分配係数 (ml/g)

含水比0%	含水比10%	含水比20%	含水比30%
5700	2900	1400	540

$$\frac{C_g(t)}{C_{g,0}}$$

非平衡モデル式

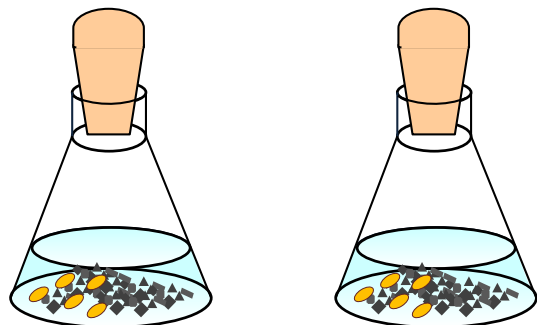
$$= \frac{V_g}{K_d + K_p + V_g} + C_1 \exp \left\{ -\frac{\alpha(K_p + V_g) + \beta(K_d + V_g) - \gamma}{2V_g} t \right\} + C_2 \exp \left\{ -\frac{\alpha(K_p + V_g) + \beta(K_d + V_g) + \gamma}{2V_g} t \right\}$$

土壌吸着速度定数 (1/day)

ベントナイト	真砂土	ゼオライト	カオリナイト	珪砂
≫	0.05	0.1	0.5	0.5

- 水分の存在による見かけ吸着力の低下
- 溶存・吸着により固定化した水銀の再移動の可能性
- 水分浸透の防止と充填材選定の重要性を示唆

硫黄酸化細菌による硫黄ポリマーの劣化に関する検討



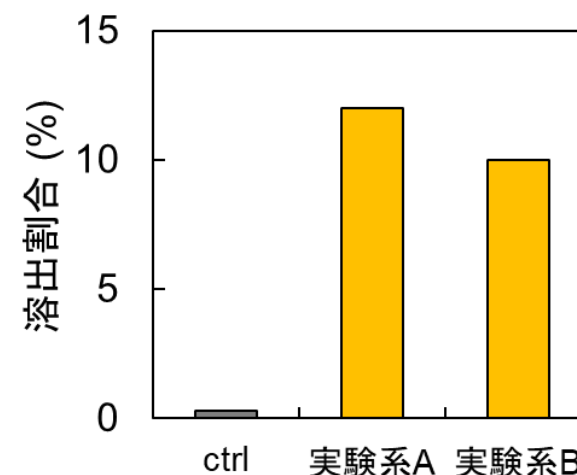
Thiobacillus thiooxidans
NBRC 13701株 NBRC 13724株

● 仮説

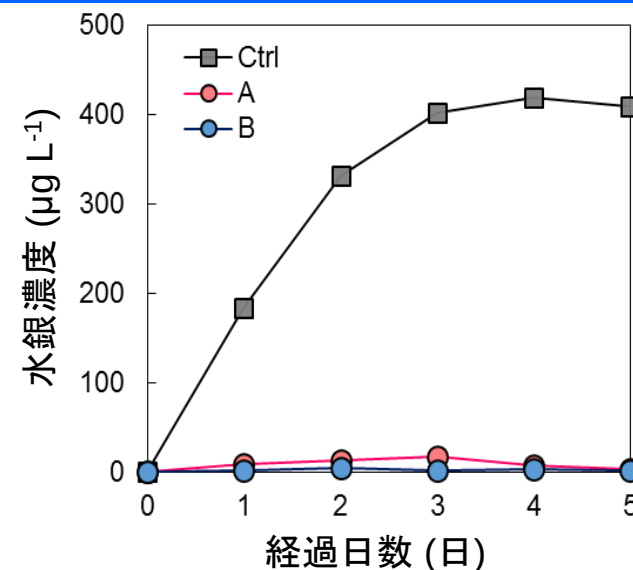
- 低pHでの硫化水銀の移動性低下
- 硫黄酸化細菌による水銀の共益的還元に伴うガス化

● 固型化物態の保護・水分浸透防止の徹底が必要

ポリマー劣化による硫黄の溶解



溶存態水銀濃度は逆に減少

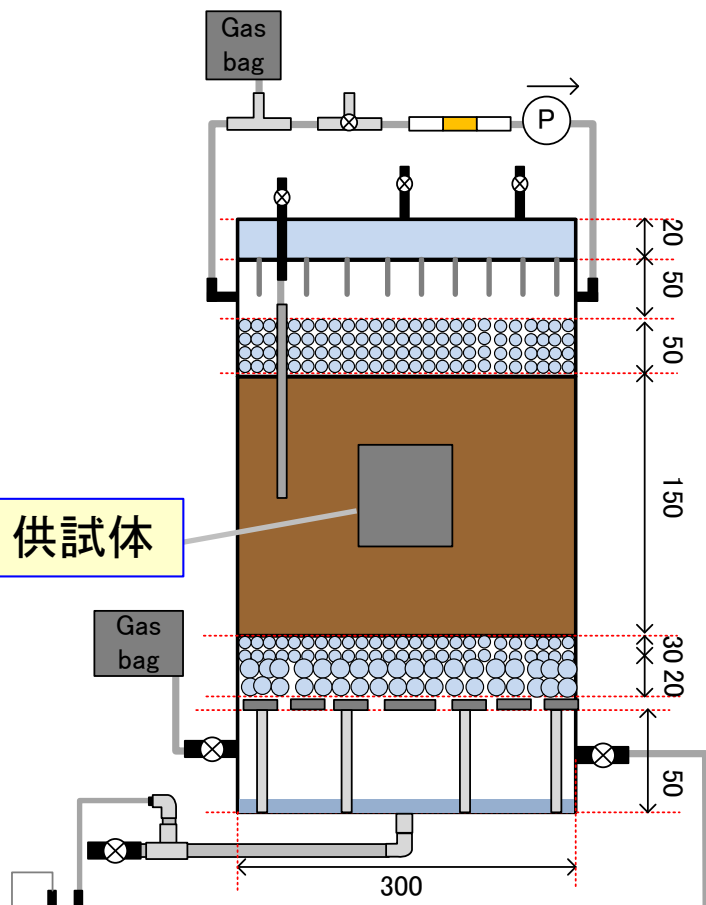


埋立カラム実験における水銀の長期的挙動

ST2

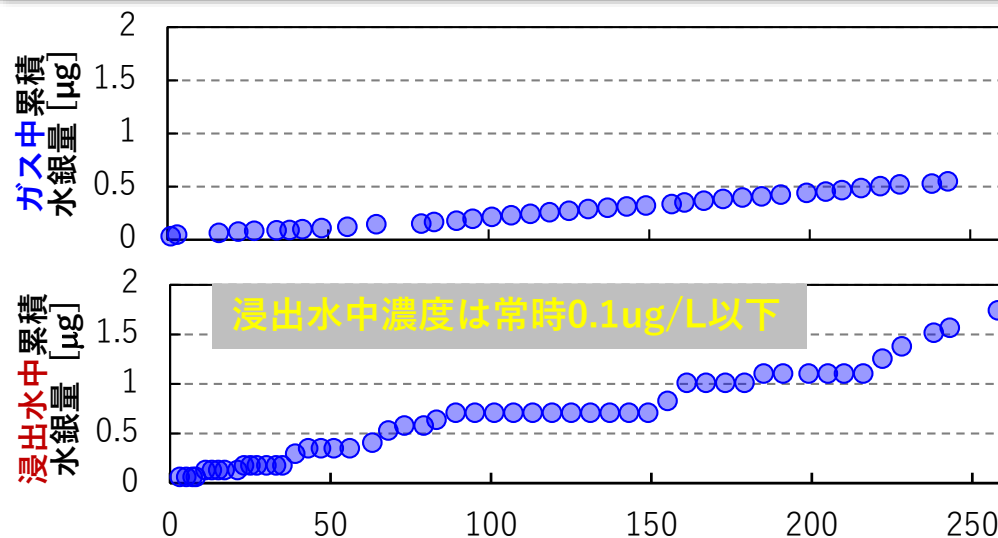
ST3

ST5

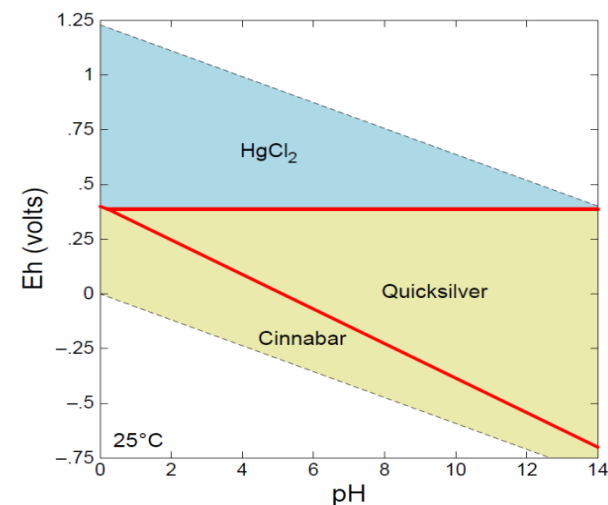


真砂土充填による単独埋立

➤ 透水係数 1×10^{-4} cm/s, 粒径 < 2mm
浸透条件: 難透水覆土 (30mm/y) ・ 50年相当
気相条件: 埋立地ガス暴露 [CO_2 : 40%, H_2S : 20ppmv]



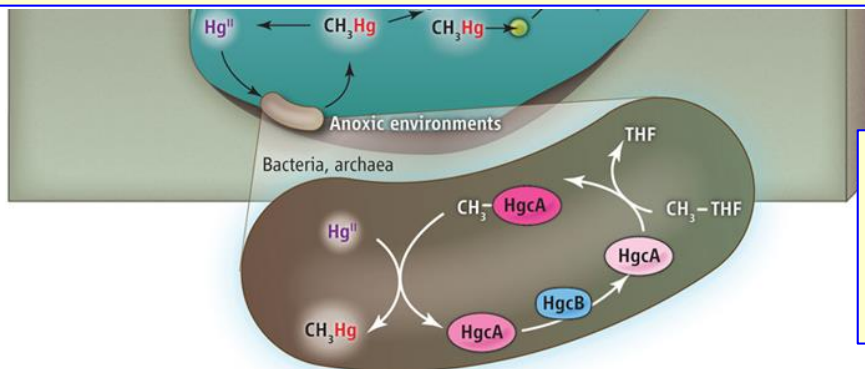
- 移動している水銀の存在形態の大部分は**塩化物**態 ($[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 等として)
 - 塩化水銀の溶解度は硫化水銀の50万倍
- 放出された水銀が移動性の高い形態に変換されている可能性





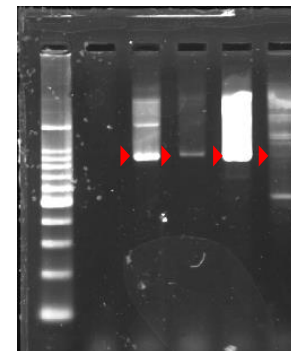
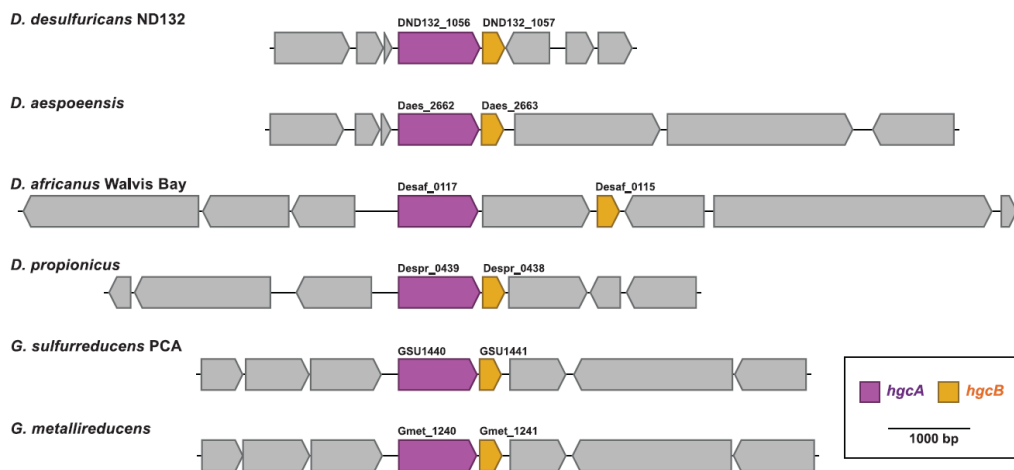
無機水銀の微生物的メチル化のメカニズム

嫌気的な環境下におけるHgcA（コリノイド蛋白質-Coメチル基転移酵素）による水銀メチル化と、HgcB(2Fe-2Sフェレドキシン)によるHgcA還元のサイクリックな連続的反応

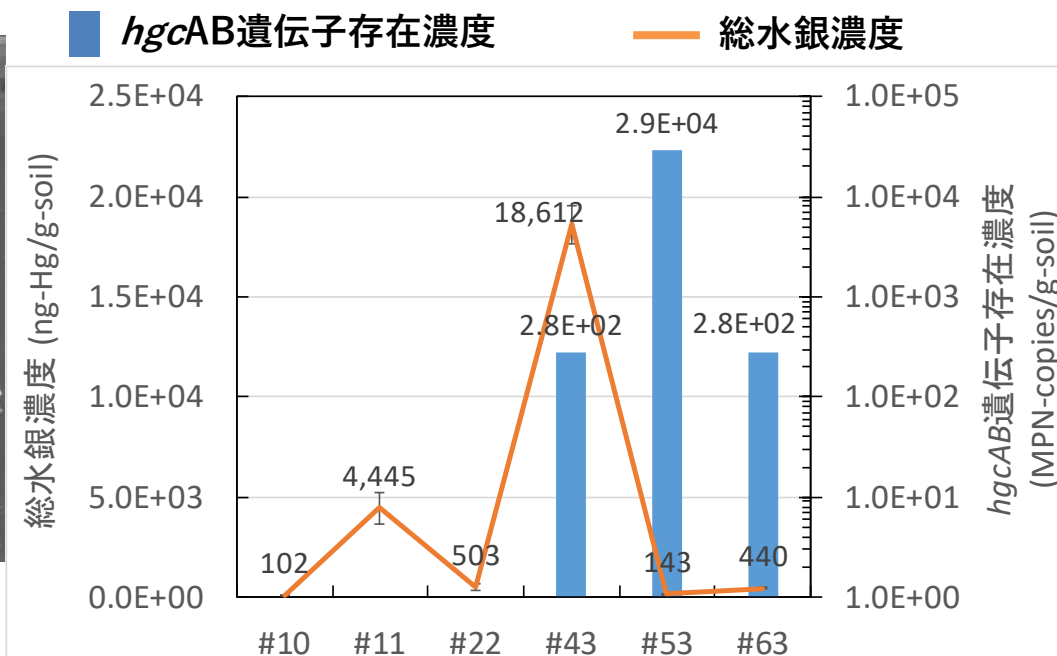
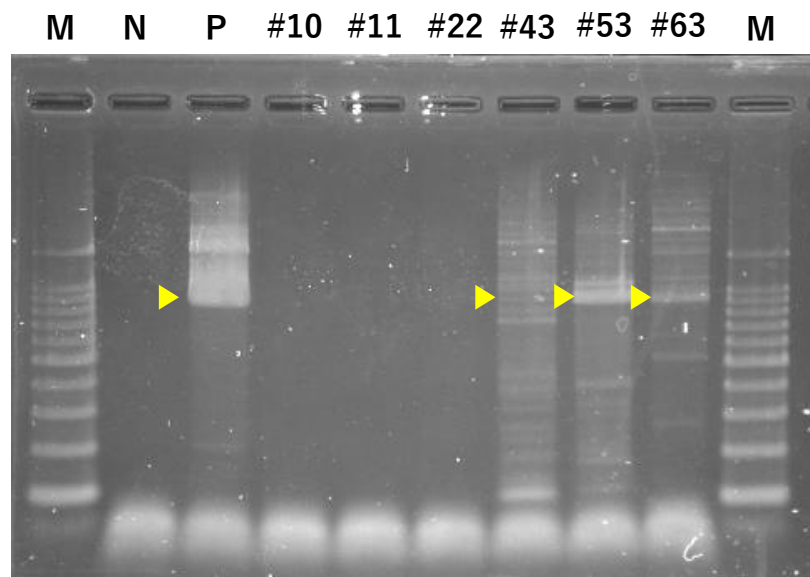


硫化物イオンの共存で水銀イオンの取り込み速度が変わる
(Mason and Gilmour, EPA report (2004))

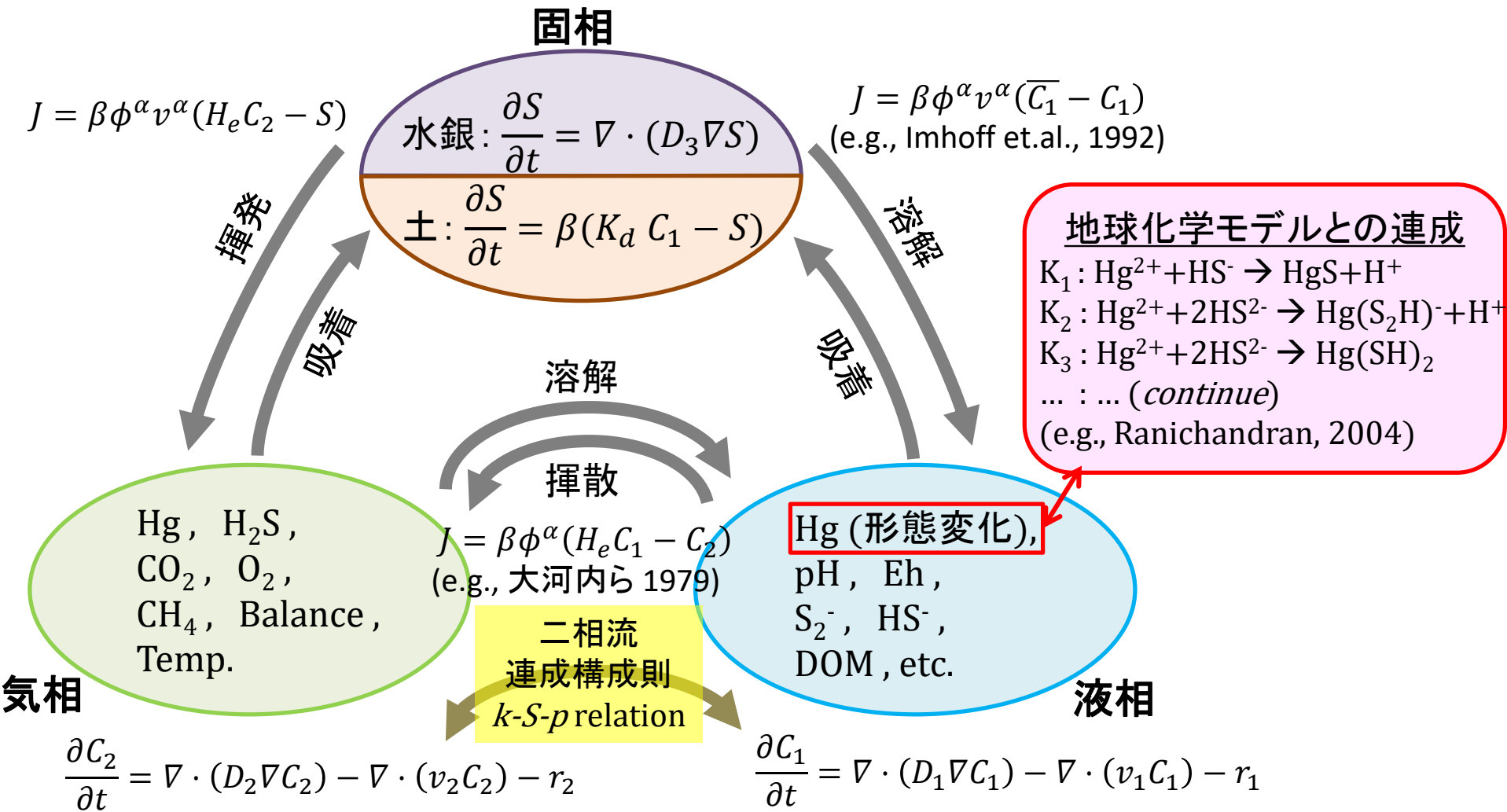
hgcAB遺伝子をターゲットとした増幅系の設計



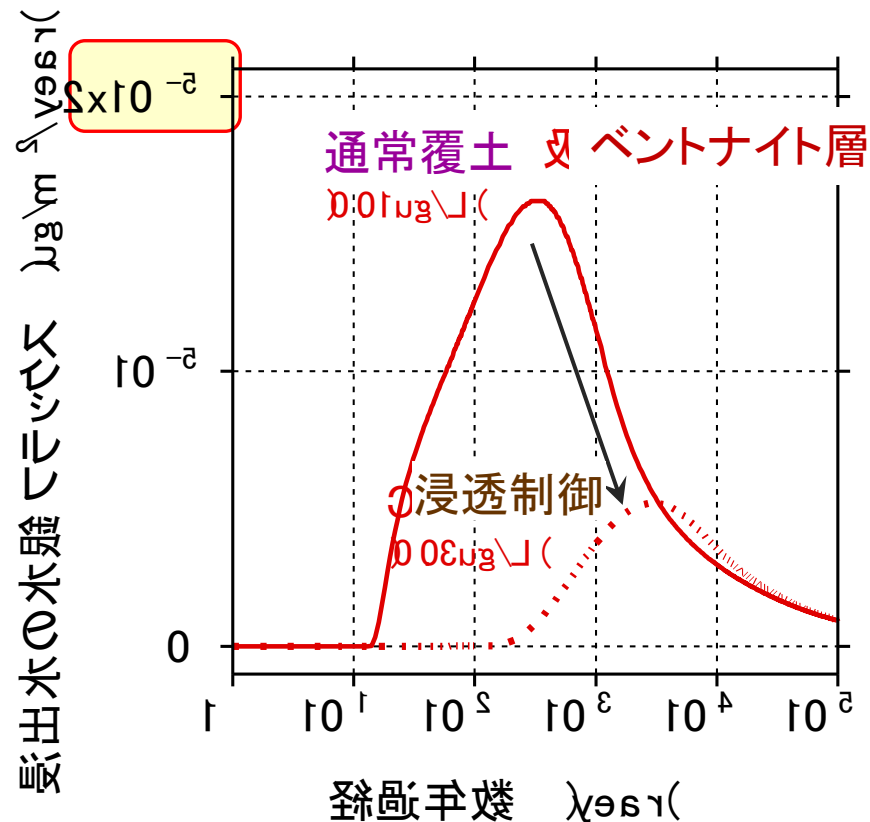
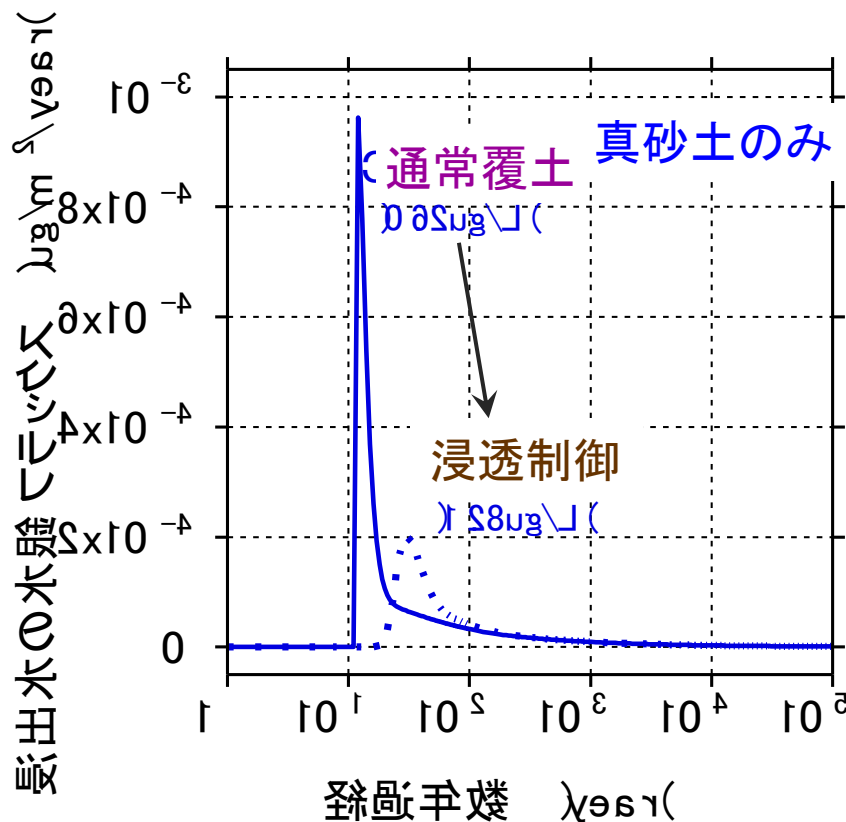
水銀メチル化細菌由来遺伝子の増幅を確認



- 実埋立地・カラム実験等92試料のうち、*hgcAB*遺伝子が検出されたのは水銀含有物の処分実績がある5試料
 - 廃棄物埋立地における水銀メチル化ポテンシャルは必ずしも普遍的なものではない
- *hgcAB*遺伝子量と試料中水銀濃度との間には相関は認められない
- 過度に還元的な環境や、有機物の共存を避けることで、水銀メチル化菌の涵養を防止できる可能性



硫化・固型化物の単独埋立（埋立期間10年間は屋根設置）
 充填材：真砂土またはベントナイト
 水分浸透あり（通常覆土）または難透水層の設置（浸透制御）



※ 図中の括弧内の数字はピーク濃度を表わす

- 水分の浸透制御により水銀放出ピークは減少・遅延
- ベントナイト充填によりピーク削減・遅延に効果的

水銀の長期的・環境安全な処分のあり方

ST2

[参考]低レベル放射性廃棄物陸上処分の例

管理期間内（平常時・事故時）

管理期間終了以降

- 基本シナリオ: 発生の可能性が高い地下水、ガス移行ならびに土地利用
- 変動シナリオ: 基本シナリオに基づき発生の可能性は低い重要な変動要因を考慮
- 希頻度事象シナリオ: 火山活動や地震等
- 人為事象シナリオ: 掘削等

廃棄物最終処分場で想定される固有のシナリオ

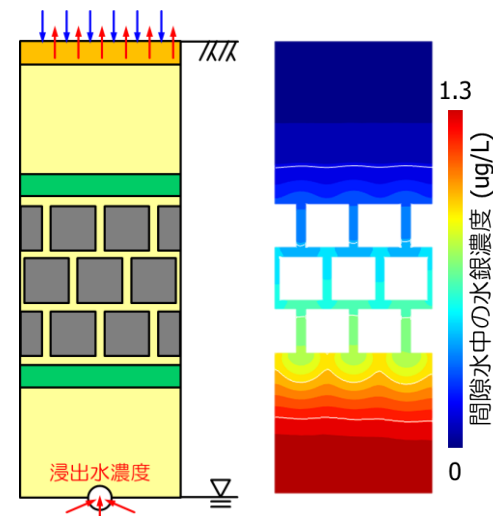
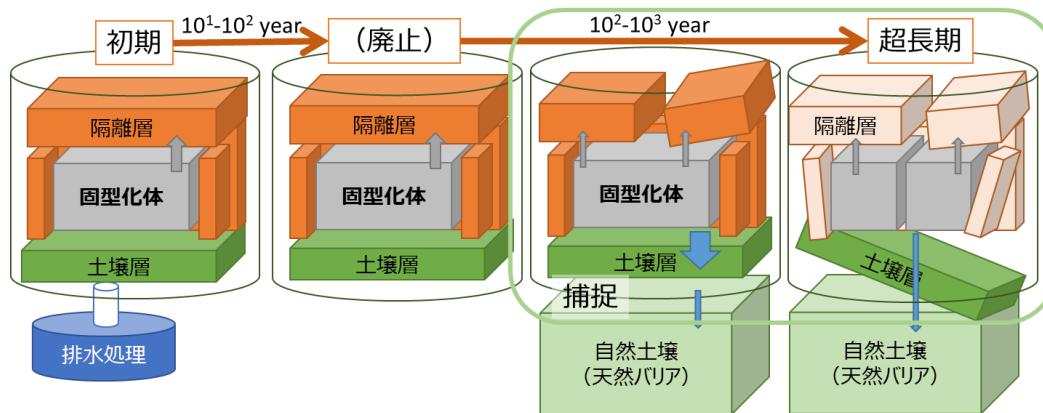
- ガス移行シナリオ（有機物を含む廃棄物由来ならびに水銀の揮散）
- 浸透した雨水の集排水設備を経由した河川等表面水への移行シナリオ
- 豪雨・排水不全時等の湛水シナリオ
- 跡地利用用途の多様性を考慮した土地利用シナリオ
- 跡地利用時のガスによる火災・爆発による飛散シナリオ

	低レベル放射性廃棄物処分	（水銀）廃棄物処分
管理期間の終了と廃止	● 減衰（予測可能）	● 洗い出し・不動化（浸出水濃度から類推）
隔離機能	● 人工バリアの構造劣化を想定し、天然バリアの補完機能を考慮	● 人工バリアによる隔離 ● 人工バリアと天然バリアの評価が二分化 ● 遮水工が機能しなくなった以降の環境安全性が未考慮
安全管理の考え方	● 封じ込めは一定期間、その後は移行抑制を前提。 ● 地震等の自然現象への設計上の考慮 ● 電源喪失による施設の機能喪失対策	● 構造基準はあるが安全対策について未規定 ● 平常時の安全性は監視されているが、事故時の、事故発見から復旧過程までの時系列における評価体系が未整備

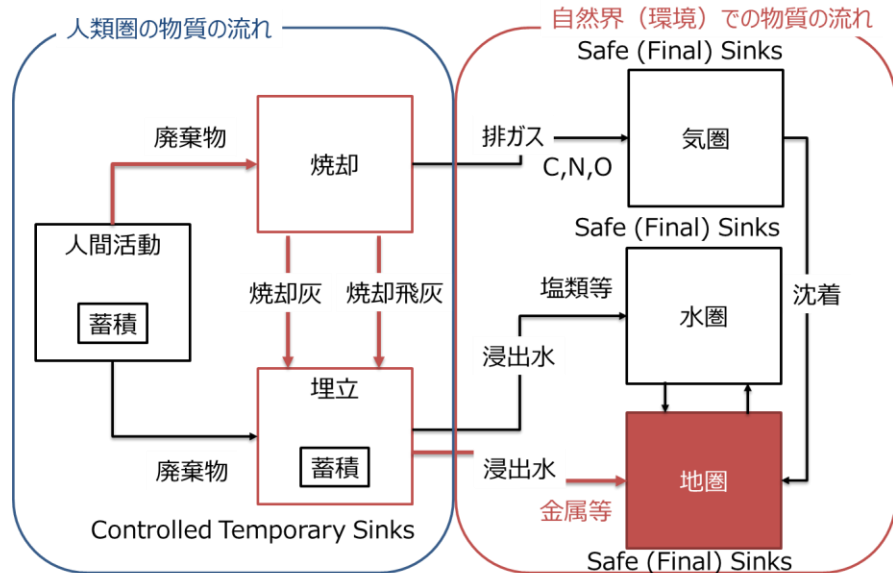
水銀の最終処分の長期的な安全評価では、操業中および廃止後の**水銀の放出挙動・封じ込めの状況**と、系外放出までの**移動抑制の機能**を評価した上で、廃止後に想定される**構造の劣化**を考慮しながら、自然過程ならびに人為事象のシナリオを設定する必要がある

人為的構造物の長期的な安定性を考慮した水銀挙動

漸進的な劣化・稀頻度事象による破壊を組み込んだ解析



東條, 石井 (北大), 高岡 (京大), 吉田 (室蘭工大), 重松 (環境省), 事務局：国環研



Final Sink (FS: 自然界で物質が安定する場) の概念と最終処分の関係について議論

- FSに戻す最終処分
 - 緩慢・許容可能なレベルでの物質の環境放出
 - 鉱山抗跡の利用
- FSに戻さない最終処分
 - 厳格な隔離機能と超長期管理
 - 水銀を含む有害物の管理

成果のまとめと提言

- 固型化物の封じ込め性能・単独埋立と充填材の性能・水分浸透防止等の最終処分方法の有効性を提示
- 実質的な安全性と社会受容性の観点からの妥協点の模索
- 中間処理（硫化・固型化）および処分のための技術開発に加え、超長期管理のための制度設計が必要
(責任区分、管理主体、監視・事故対応)

関連プロジェクトとの連携・政策支援

- 3K143002・3-1701（京大高岡代表）との共同打合せ・会議参加・セミナー(2015/6/23, 2015/9/10, 2017/11/7)
- 環境省担当課との打合せ(2015/6/19, 2016/7/12)
- 中央環境審議会/水銀廃棄物適正処理検討専門委員会
- 環境省水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する検討会（2015年度3回、2016年度3回、2017年度3回）

国民との科学技術の対話

- 第36回 廃棄物処理施設技術管理者中央研究集会(2015)
 - －処理事業者・実務者・技術者向け
- 国際ワークショップの開催 (2016)
 - － Workshop on Challenges in Mercury Waste Treatment/Disposal
 - － 政策担当者・海外
- 廃棄物資源循環学会セミナー (2017)
 - － 実務者・政策担当者・学生向け
- 有害廃棄物処理技術展シンポジウム(2017)
 - － 処理事業者・技術者向け
- 国立環境研究所夏の大公開(2017), 公開シンポジウム(2018)
 - － 一般国民向け

廃棄物処理法政省令の改正：廃水銀等の処分基準

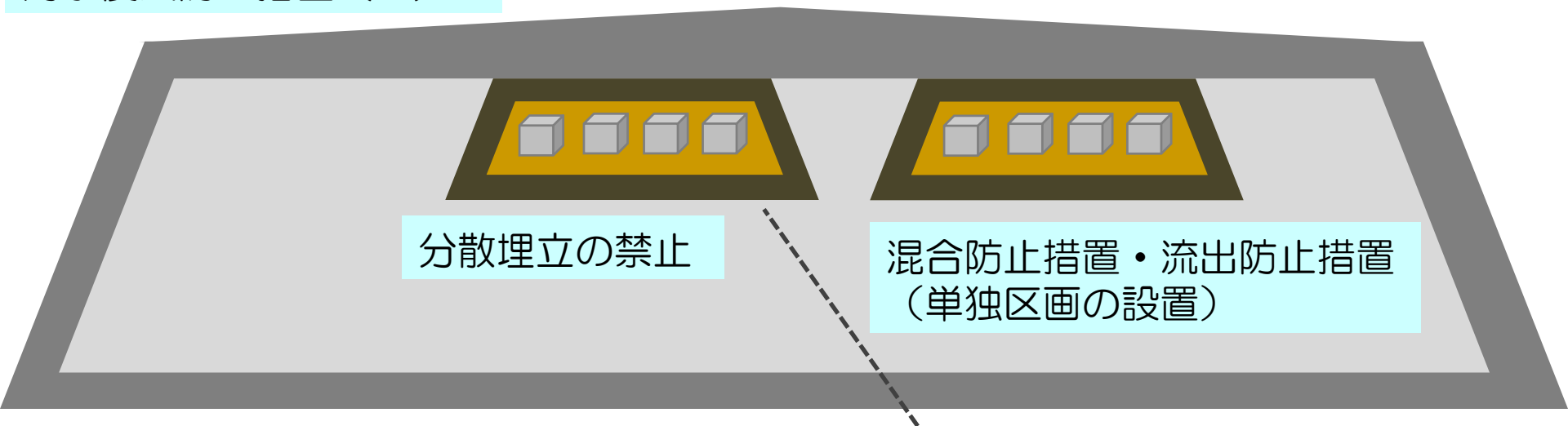
- **水面埋立処分**の禁止
- 埋立処分の際はあらかじめ**硫化・固型化**を行う
- 硫化・固型化物の13号溶出試験に基づく判定基準
 - アルキル水銀化合物：検出されないこと
 - 水銀又はその化合物：0.005 mg/L
- 適合しない場合には、遮断型処分場で処分
- 適合する場合には、環境省令で定める**追加的措置**を講じた管理型処分場で処分
- 廃水銀等処理物を遮断型最終処分場に埋立処分する場合は、令に定める処分基準及び最終処分基準省令に定められる基準を満たすこと。

廃棄物処理法政省令の改正：追加的措置

- **分散埋立の禁止**
 - －（一定の場所において、かつ、埋め立てる処理物が分散しないよう）
- **混合防止措置**
 - －（その他の廃棄物と混合するおそれのないように他の廃棄物と区分）
- **流出防止措置**
 - －（埋め立てる処理物が流出しないよう）
- **雨水浸入防止措置**
 - －（埋め立てる処理物に雨水が浸入しないよう）

水銀廃棄物ガイドライン：追加的措置の具体例

雨水浸入防止措置（１）

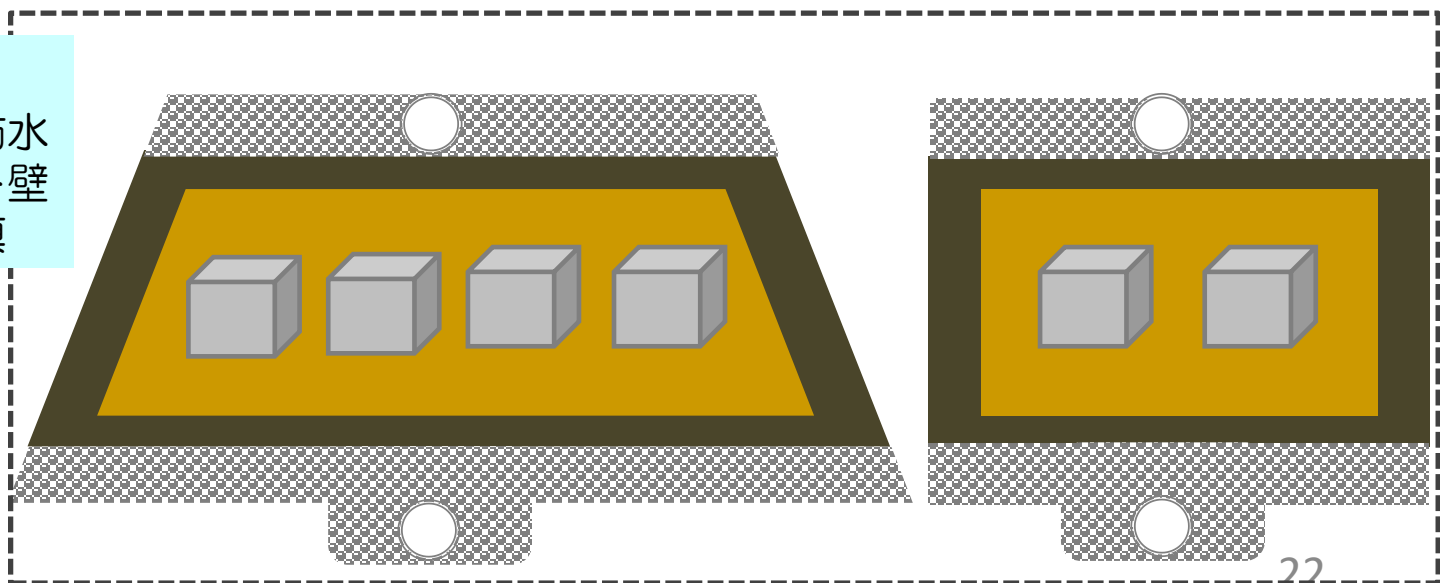


雨水浸入防止措置(2)

- ・ 十分な強度を有し、防水加工をしたコンクリート壁
- ・ 粒状ベントナイト充填

モニタリング設備 の設置が望ましい

- ・ 浸透水
- ・ ガスについても



学術成果発表

誌上発表（3件）

- 水銀廃棄物の最終処分に関する国内外の動向, いんだすと, 30,17-21(2015)
- 水銀廃棄物の環境上適正な最終処分について, 廃棄物資源循環学会誌, 27(6):404-411 (2016)
- 水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分のための方策について, 都市清掃, 71(341) 2-6 (2018)

学会発表（国内9件、国際10件）

- **2015:** 廃金属水銀の安定化・固型化による水銀放出抑制の評価, 2015年度廃棄物資源循環学会研究発表会
- **2016:** Experimental studies on long-term behavior of Mercury containing-waste under monofill condition, 3rd 3RINCs
- Detection of the Hg methylation-related gene *hgcAB* in the core samples from waste landfill sites in Japan
- Evaluating containment performance for stabilized and solidified waste metal Mercury
- Emission control landfilling for Mercury containing-waste under monofill condition (以上9th i-Cipec 2016)
- Experimental study of long-term behavior of stabilized and solidified mercury under monofill condition
- Barrier Performance of Geomembrane Liners for Inorganic and Organic Chemical Substances included in Landfill. (以上2件, The 9th Intercontinental Landfill Research Symposium)
- Long-term behavior of solidified spent metal Mercury under monofill condition
- 金属水銀安定化・固形化物からの水銀の挙動に関する研究
- 管理型最終処分場ボーリングコア中の塩類に関する考察 (以上3件, 2016年度廃棄物資源循環学会研究発表会)
- Evaluation of containment of mercury waste in landfills, Industrial and Hazardous Waste Management Conferences
- Leaching and volatilizing behaviors in stabilized and solidified waste metal mercury, Asia-Pacific Landfill Symposium
- Experimental Study of long-term behavior of stabilized and solidified mercury under monofill condition, 5th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management
- **2017:** 廃金属水銀の長期的環境安全な処分方法に関する検討
- 最終処分場の長期安全性を評価するためのシナリオについて, (以上2件, 全国都市清掃研究・事例発表会)
- 廃棄物埋立地等における水銀動態－揮発速度及び吸着係数に関する室内試験, 廃棄物資源循環学会関東支部研究発表会
- 硫酸化細菌が廃水銀等の安定化・固型化物の安定性に及ぼす影響の評価
- ガス状水銀の気相・土壌分配係数の導出と含水比との関係 (以上、廃棄物資源循環学会研究発表会)
- Appropriate management of waste consisting of Mercury with stabilization and solidification in landfills, 6th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management