

# 新処理プロセス

## 有機廃液処理における水銀除去プロセス

岡山大学環境管理センター

加瀬野 悟・高橋照男

### 1. 緒言

廃棄物焼却炉における水銀が新しい公害事象としてクローズアップされている。一方多くの大学では教育・研究・医療活動によって生じた廃溶媒、廃油などの有機廃液を焼却処理しているが、この排ガス中に含まれる水銀が多くの大学で問題となっている。岡山大学の有機廃液処理装置は昭和52年に設置されたサンレー冷熱機<sup>1)</sup>のHWR-25T型（廃溶媒20ℓ/時、難燃性廃液40ℓ/時）の噴霧燃焼式焼却処理装置である。現在全国の大学に設置されている有機廃液処理装置の80%（昭和60年9月調査<sup>1)</sup>）が同社の同様の方式であり、そのうち焼却能力30ℓ/時（廃溶媒）未満のものが約80%であることから考えて本学の装置は大学に設置されている有機廃液処理装置の典型的な例と言えよう。

大学の有機廃液焼却処理装置は一般の廃棄物焼却炉に比べ焼却能力が小規模で、排気筒も5～6m程度の非常に低いものが多い。この有機廃液処理設備の排ガスやその洗煙廃水の中に水銀がしばしば検出される<sup>2)3)</sup>。この理由としては実験中に有機廃液へマノメータなどの水銀機器から水銀あるいは水銀蒸気が混入したり、生体系のホルマリン廃液や染色廃液中の固体試料から水銀が溶出するなどが考えられるが、これらの水銀は発生源で分別不可能なものである。したがって有機廃液への微量水銀の混入は避けられず、このような有機廃液を焼却処理する際の水銀除去対策は不可欠である。排水中の水銀は水質汚濁防止法により0.005 mg/ℓと極めて厳しい法的規制を受けるが、排ガス中の水銀の規制はない。しかし、このような施設から排出される排ガス中の水銀に対しては一般の廃棄物焼却炉以上の注意が必要である。

岡山大学の有機廃液処理施設の改修は昭和58年に燃焼炉内の耐火材の張り替えを行い、60年11月には排ガス処理装置の更新を行った。この更新にあたっては旧排ガス処理装置の性能評価<sup>4)</sup>を行い問題点を明らかにした上で新しい排ガス処理プロセスを設計・施工した。しかしながら水銀対策については更新された新排ガス処理装置でも予算上なされていなかった。そこで環境管理センターでは61年4月から6月にかけて有機廃液中の水銀が燃焼排ガス処理装置においてどのような挙動をとるのか実験的に検討すると同時に鉛-水銀置換法による気相水銀除去法を有機廃液焼却処理に応用できるかどうか予備的に実験した。この結果を基に62年3月に実際の排ガス処理装置に新たに気相および液相用の水銀処理塔を設置し、水銀対策を考慮した排ガス処理プロセスが完成した。

本稿ではまず有機廃液燃焼処理における水銀の挙動と鉛-水銀置換法の基礎的検討結果を述べる。次にそれらの知見に基づき完成した新しい排ガス処理プロセスでの処理結果を述べる。

## 2. 水銀の挙動と気相水銀除去法の検討

### 2.1 気相水銀除去法

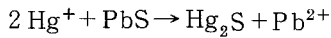
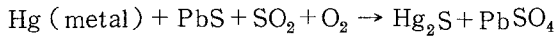
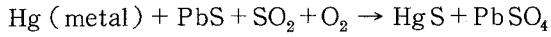
廃棄物焼却炉における排ガス中の水銀除去方法としてはキレート樹脂やこれらを添着させた活性炭による吸着法<sup>5)</sup>、液体キレートと銅塩またはマンガン塩の組合せによる洗浄液によってトラップする方法<sup>6)</sup>などがある。大学の有機廃液焼却炉は液体燃焼炉であることに加え、炉内温度が800℃前後と低く、排ガス処理設備においても集塵機などは設置されていない。また排ガス中の水銀濃度は最大でも数mg/Nm<sup>3</sup>程度と小さく、排ガス中の塩素濃度も低いので排ガスのアルカリ洗浄では水銀蒸気は完全にトラップできないと言われている<sup>6)</sup>。このため排ガス中の水銀蒸気（気相水銀）の除去プロセスとしてキレート樹脂添着活性炭の吸着塔がいくつかの大学で設置されている<sup>3)</sup>。これらの吸着塔では吸着材の粒径が4～8 mesh (4.76～2.38mm)と比較的小さいので塔通過時の排ガスの温度低下により水分が凝縮し目詰まりを起こしやすい。その防止策として排ガスに熱風ガスを混入するなどの工夫がされているが必然的に吸着塔の塔径が大きくなる。また圧力損失も大きく誘引排風機の能力を増大しなければならないという欠点もある。

そこで、硫酸製造プラントに利用されていた鉛-水銀置換法による水銀除去法<sup>7)</sup>に注目した。この方法は表1に示す各種重金属の硫化物の溶解度積の差を利用して、各種重金属を含む排ガスと

表1 各種硫化物の溶解度積

硫化物	溶解度積	硫化物	溶解度積
H <sub>g</sub> S	10 <sup>-52</sup>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	10 <sup>-29</sup>
Hg <sub>2</sub> S	10 <sup>-47</sup>	Fe <sub>2</sub> S	10 <sup>-18</sup>
PbS	10 <sup>-23</sup>	NiS	10 <sup>-19</sup>
CdS	10 <sup>-33</sup>	ZnS	10 <sup>-22</sup>
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	10 <sup>-29</sup>		

PbSを接触させることにより重金属と鉛の置換を行う方法である。この排ガス中の水銀の捕集の機構は次のように説明されており、どの様な形態の水銀（水銀原子、水銀イオン）でも捕集が可能と言われている。



この方法を用いた実際のプロセスではPbSを多孔質の軽石に担持させたものを気相水銀処理剤として使用し、この軽石

を充填した塔に排ガスを通過させ、塔内でこの置換反応を行わせて水銀処理を行う。この捕集剤の製造方法の概略を図1に示す<sup>7)</sup>。洗浄・乾燥させた担体である軽石をPb

(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>水溶液に浸し軽石の細孔内にも充分浸透させる。次に軽石を網の上に取り出し硫化水素ガスを通し硫化物にする。その後、軽石を水洗し乾燥したものが本研究に用いた捕集剤となる。

この担体である軽石としては、本研究では図2に示す体面積平均径12.7mmと非常に大きいものを用いた。したがって圧力損失は非常に小さく、前述のキレート樹脂などと

は異なり凝縮水による目詰まりがないので加熱空気の混入の必要もなく加飽和状態の排ガスのままで処理が可能である。たとえば捕集剤高さ1.4m(空隙率ε=0.42)の水銀処理塔に排ガス(密度ρ<sub>g</sub>=1.2kg/m<sup>3</sup>, 粘度μ<sub>g</sub>=1.8×10<sup>-6</sup>Pa·s)をガス線速度0.2m/sで処理した場合の圧力損失は図3のような結果になる。図中の実線は固定層の圧力損失を示す次式のErgun<sup>8)</sup>の式である。

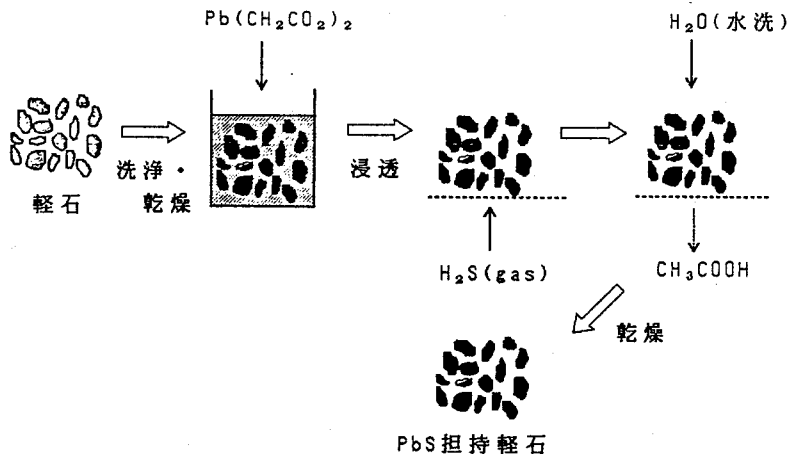


図1 PbS担持軽石の製造方法

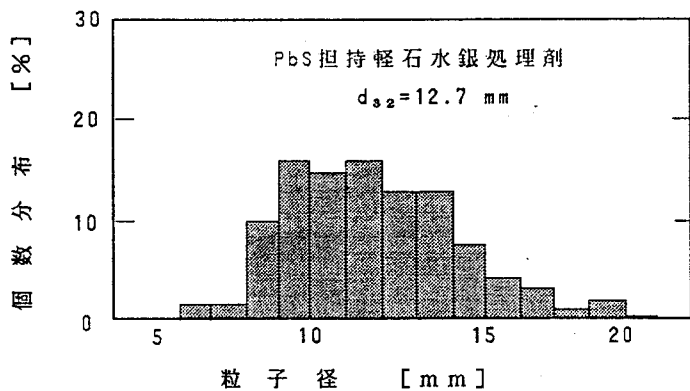


図2 気相水銀処理剤の粒子径分布

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{\mu_g u (1-\epsilon)^2}{d_p \epsilon^3} + 1.75 \frac{\rho_g u^2 (1-\epsilon)}{d_p \epsilon^3}$$

この図から明らかのようにこの方法での圧力損失は従来の方法に比べ1オーダー小さな値を示す。

## 2.2 実験装置および方法

実験に用いた岡山大学の有機廃液焼却炉および排ガス処理プロセスの概略図を図4に示す。排ガス処理プロセスは 1) ベンチュリスクラバーの急冷塔および2段の充填塔(1 inch ラシヒリング充填)の洗浄塔における排ガスの冷却およびアルカリ液による洗浄, 2) 熱交換器(冷却コイル)での排ガスの冷却, 3) 排ガスに同伴された飛沫水滴捕集のための折板式のデミスターから構成されている。

内径3.8 cmの塩化ビニール製の円筒中に前述のPbS担持軽石の捕集材1.2 kgを充填した処理塔に排ガスの一部を等速吸引で

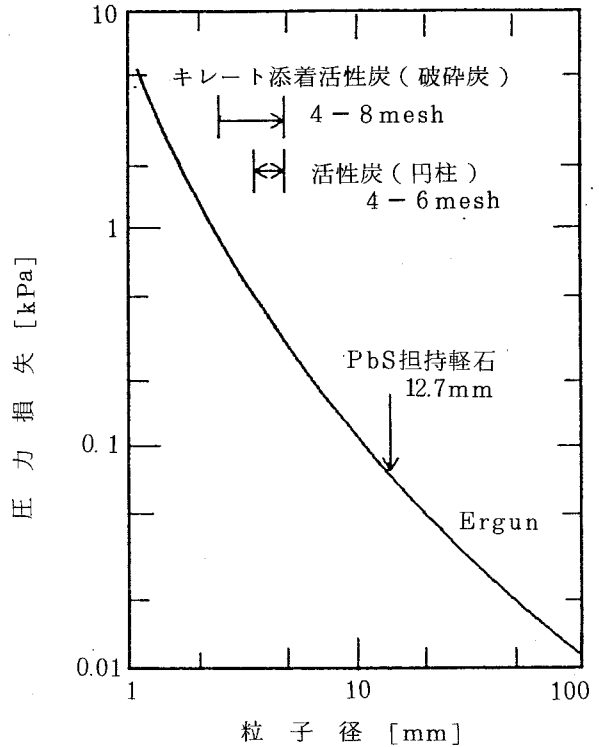
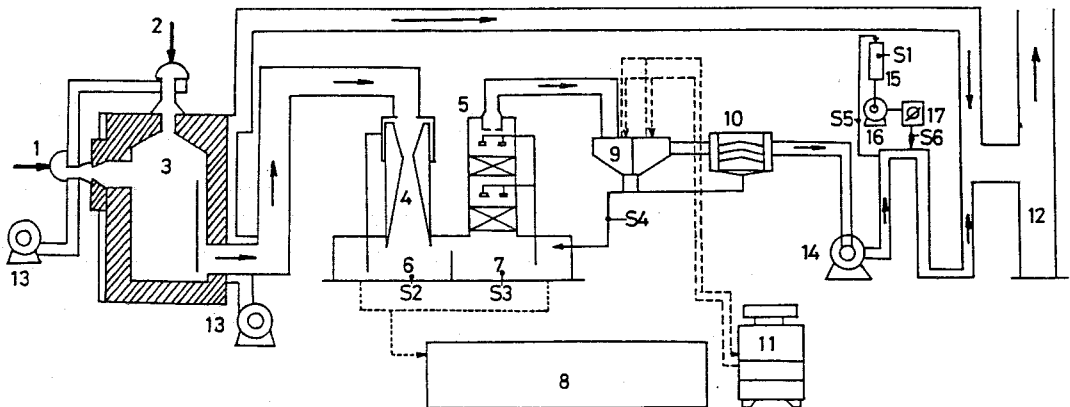


図3 気相水銀処理塔の圧力損失



- ①可燃性廃液噴霧口 ②難燃性廃液噴霧口 ③焼却炉 ④急冷塔 ⑤洗浄塔 ⑥急冷塔洗煙受水槽 ⑦洗浄塔洗煙受水槽 ⑧洗煙排水槽 ⑨冷却コイル ⑩デミスター(飛沫捕集器) ⑪クーリングタワー ⑫煙突 ⑬送風機 ⑭排風機 ⑮気相水銀処理塔 ⑯液相(凝縮水)水銀処理設備

図4 有機廃液焼却処理装置

きるようにサクシオンポンプおよび流量計を連結させた気相水銀捕集装置（捕集剤は前述の PbS 担持軽石）を排ガス処理プロセスの誘引排風機前に設置した。

実験はまず実際に大学の研究室で発生した酢酸エチルおよびヘキサンが主成分である有機廃液60ℓに硝酸フェニル第2水銀（ $C_6H_5 Hg NO_2 \cdot C_6H_5 Hg OH$ ）63mg（水銀換算40mg）をメタノール600mgに溶かしたものを加え、廃液中の水銀濃度が0.667mg/ℓである模擬有機廃液を調整した。

この模擬有機廃液を通常の焼却処理をしている途中に炉内平均温度830℃、毎時23ℓ/時で焼却処理し、排ガスの一部を気相水銀捕集装置の処理塔に空塔速度0.2m/sになるように13.6ℓ/分で等速吸引した。

模擬有機廃液の燃焼処理を始めて1.5時間後に処理塔入口（図4中のS5）および出口（S6）の排ガス中の水銀濃度をJIS-K022の方法により測定した。同時に熱交換器で凝縮した排ガスの凝縮水中の水銀濃度（S4）を測定した。また模擬有機廃液の焼却処理実験が終了した後に水銀捕集材中の水銀濃度（S1）および急冷塔および洗浄塔受水槽中の洗煙水の水銀濃度（S2およびS3）を測定し、各装置での水銀捕集量を算出した。

### 2.3 気相水銀処理結果

気相水銀捕集装置の処理塔入口および出口の排ガス（27℃）中の水銀濃度は各々0.0322mg/Nm<sup>3</sup>、0.00312mg/Nm<sup>3</sup>であり、処理塔での水銀の除去率は90.2%であった。水銀誘引排風機前での排ガス量は実測により390Nm<sup>3</sup>（乾き）/時、410Nm<sup>3</sup>（湿り）/時であるので、排ガスの全量を模擬有機廃液の焼却処理が行われた2.6時間の間、この処理塔を通過させたとすると29.5mgの水銀が処理塔に捕集されることになる。すなわち模擬有機廃液中の水銀の73.8%が捕集材に捕集され、8.0%（3.2mg）が大気に放出されることになり、実験を行った範囲ではアルカリ洗煙によって水銀のトラップは殆どされていないことが明らかになった。なお排ガス成分としてはO<sub>2</sub> 9.7%、NO<sub>x</sub>118ppm、SO<sub>x</sub>6.3ppm、CO7.0ppm、HC3.3ppmであった。

また同じ水銀処理剤、水銀処理塔を用いて35℃の水銀標準ガスの処理実験を行った結果<sup>8)</sup>によると、2mg/Nm<sup>3</sup>程度の水銀ガスでは98%程度の除去率となっている（図8の△キー参照）。

### 2.4 水銀の物質収支

模擬有機廃液焼却処理実験後に測定した排ガス処理プロセスの各装置での水銀捕集量から水銀の物質収支を考えた。まず気相水銀捕集装置の処理塔の処理材中の水銀濃度は実験前後で各々0.105mg/kg、0.161mg/kgであった。したがってこの塔中に0.0672mgの水銀が捕集されたことになり、全排ガスを通過させた場合の捕集量は35.3mgとなる。また急冷塔および洗浄塔受水槽中の洗煙水の水銀濃度は各々 $1.40 \times 10^{-3}$ mg/ℓ、 $1.18 \times 10^{-3}$ mg/ℓとなった。各々の槽の体積は1.152m<sup>3</sup>であり、塔内の液ホールドアップ量を各々0.1m<sup>3</sup>と考えると、急冷塔での水銀トラップ量は1.75mg、洗浄塔では1.48mgとなる。

これらの結果から有機廃液中に含まれていた水銀の物質収支を考えると図5になる。排ガス処理プロセスのアルカリ洗煙では水銀はトラップされず、水銀処理塔で殆どの水銀が捕集されたことになる。図中に破線で示した値は前述の実験中の排ガス測定から得られた結果で両者の結果に大きな差異はない。

実験中における各装置での排ガス温度を表2に示す。熱交換器での凝縮水量は表2の熱交換器前後の排ガスの温度差と排ガス量から78ℓ/時と推算される。また実験中に測定した熱交換器での凝縮水中の水銀濃度は $6.91 \times 10^{-8} \text{ mg}/\ell$ であったので、実験中に排ガスの温度低下により熱交換器でトラップされた水銀量は1.40mgとなり洗煙水で検出された水銀量の43%に相当する。この凝縮水は洗煙水として循環使用されるので、急冷塔および洗浄塔のアルカリ洗煙で実際にトラップされた水

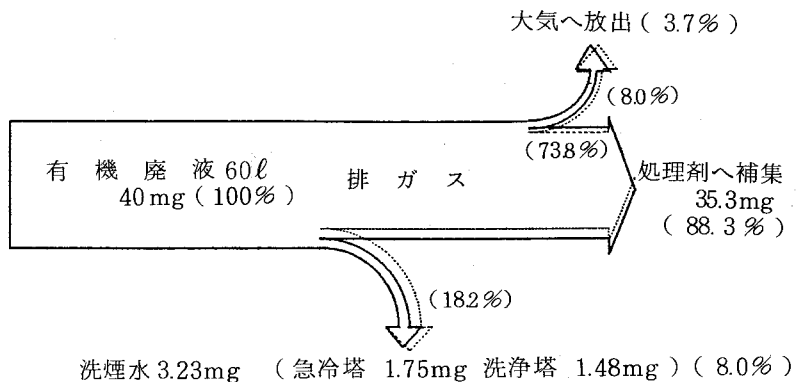


図5 水銀補集量測定結果の物質収支

表2 有機廃液処理装置の排ガス温度

測定場所	温度〔℃〕
燃 焼 炉	830
急冷塔後	77
洗浄塔後	74
冷却コイル後	27

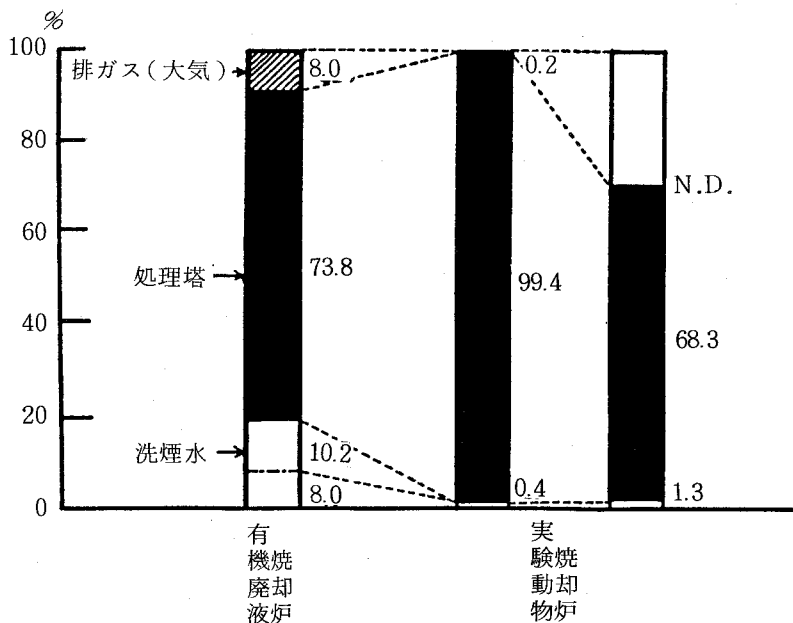


図6 焼却処理における水銀の挙動

銀は洗煙水で検出された水銀量よりもさらに少ないと考えられる。

このような結果は同様の方法で排ガス処理を行っている実験動物焼却炉のデータ<sup>10)</sup>とも一致している(図6)。

### 3. 気相水銀除去プロセス

#### 3.1 水銀処理塔

以上の有機廃液処理装置における水銀の挙動ならびに鉛-水銀置換水銀処理剤の性能評価の実験において、有機廃液焼却装置の排ガス処理プロセスには気相水銀処理が不可欠であり、このプロセスに鉛-水銀置換法が有効であることが明らかになった。そこで実際の有機廃液焼却装置に図7に示す本法による気相水銀処理塔を誘引排風機後に設置した。塔径は塔通過ガス線速度が $0.2 \text{ m/s}$ 程度になるように90cmとし、処理材は前述の実験と同様の平均径12.7mmのPbS担持軽石を使用し充填高さは1.4mである。

#### 3.2 処理結果

前述の実験と同様に実際の有機廃液に水銀を混入し焼却処理を行い、水銀処理塔入口及び出口での排ガス中の水銀濃度を測定した。その結果を図8に示す。図中には前述の直径3.8cmの塔の結果も示した。水銀濃度 $0.03 \sim 5 \text{ mg/Nm}^3$ の排ガスに対して本法は90%以上の処理効率となった。通常の有機廃液焼却処理における排ガス中の水銀濃度の最大値が

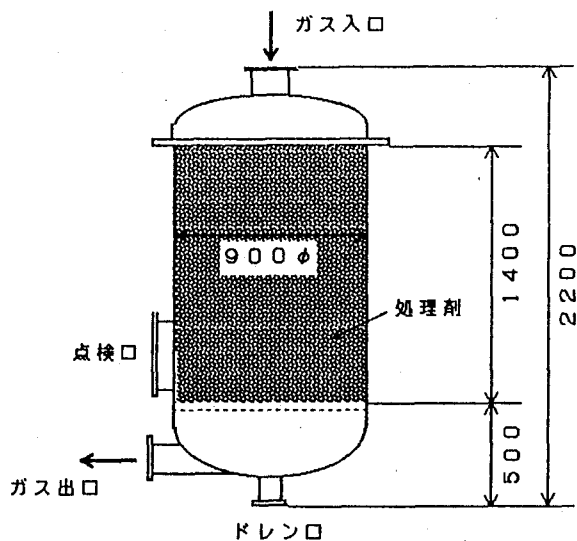


図7 気相水銀処理塔

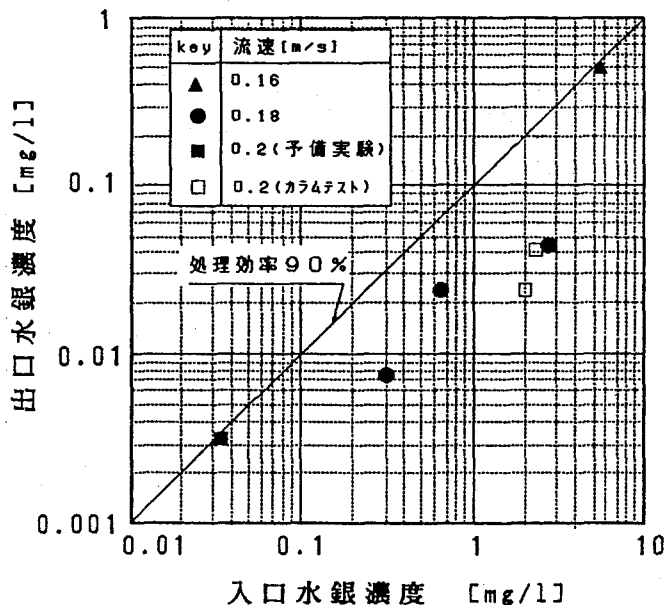


図8 気相水銀処理塔の処理効率

1～2 mg/Nm<sup>3</sup>であることから、この処理プロセスで作業環境許容基準の0.05 mg/Nm<sup>3</sup>もほぼ満足できると考えられる。

また本装置の圧力損失は0.1 KPa程度であり4～8 meshの市販粒状活性炭を使用した場合の約1/10である。

この気相水銀除去プロセスを組み込んだ有機廃液焼却装置において72日間、13470ℓの有機廃液の処理を行ったが、目詰まりもなく良好な運転が可能であった。

#### 4. 液相水銀処理

排ガス中の殆どの水銀は洗煙水にトラップされていないが、トラップされた水銀の大半が冷却コイルでの排ガスの熱交換による水蒸気の凝縮に伴って行われていることが凝縮水の水銀濃度測定から明らかになった。このことは都市ゴミ焼却炉における温度降下による水銀トラップの傾向<sup>1)</sup>と類似している。そこで冷却コイル、エリミネーターの凝縮水を処理する液相水銀処理装置を設置した。

その概略図を図9に示す。装置は凝縮水の冷却のための貯留槽（630 mm-φ、1000 mm-H）、懸濁物質除去のためのカートリッジ式のフィルター2本（目開き5μm、63mm-φ、250 mm-H）、活性炭およびキレート樹脂を充填した水銀吸着塔2塔（150 mm-φ、1000 mm-H）、流量調整用流量計から構成されている。処理水は洗浄塔受水槽へ戻され洗煙水として循環使用される。

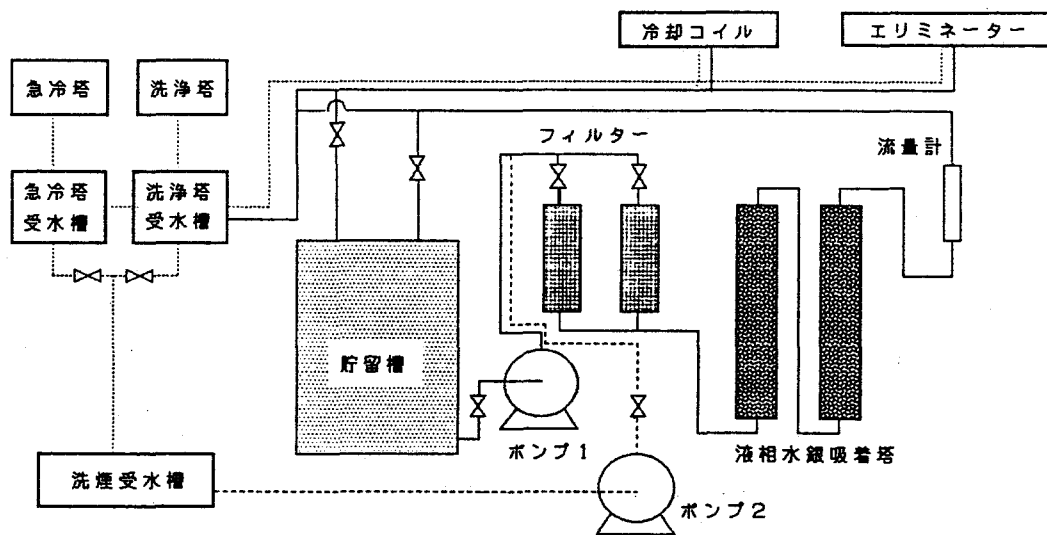


図9 液相水銀処理装置概略図

本装置を用いて処理を行ったところ、凝縮水中の懸濁物質によってフィルターがしばしば目詰まりを起こしたり、吸着塔での目詰まりも起こりやすいことが明らかになった。岡山大学有機廃液処理装置の排ガス処理プロセスでは急冷塔・洗浄塔のアルカリ洗浄ではすすなどの集塵が充分行われず、冷却コイルの凝縮水にも多くのすすなどの懸濁物質が含まれる。このすすなどが目詰まりの原



因と考えられる。

これらを解決するためには排ガス処理装置における集塵を強化することと懸濁物質を含有する排水の吸着処理の開発が必要である。特に後者については一般の固定層吸着法に代えて流動層吸着法<sup>12)</sup>を用いれば処理が可能であると推測できるので、その開発が望まれている。

## 5. 結 言

有機廃液焼却装置における水銀の挙動を実装置と有機廃液に所定量の水銀を加えた模擬廃液を使って実験的に調べた結果、排ガス中の水銀は排ガス処理プロセスの急冷塔および洗浄塔のアルカリ液による洗煙では殆どトラップされないことが明らかになった。同時に鉛-水銀置換法による気相水銀処理を検討し良好な結果を得た。

これらの知見に基づいて PbS 担持軽石を捕集剤として用いる気相水銀処理プロセスを実際の有機廃液焼却装置に組み込み稼働させたところ、排ガス中の水銀の捕集効率は90%以上であり、目詰まりもなく良好な処理結果が得ることができた。このプロセスは他の廃棄物焼却炉等へも応用が可能であると思われる。

また凝縮水の液相水銀処理については目詰まりを起こしにくい処理法の必要性が示唆された。

## 参 考 文 献

- 1) 大学等廃棄物処理施設協議会：大学等における廃棄物処理に関するアンケート調査報告書，pp. 37 (1988)
- 2) 立本英機，中川良三，鈴木将夫，鈴木伸：大気汚染学会誌，21，197～203 (1986)
- 3) 東京大学環境安全委員会編：環境安全指針，昭和60年度版，pp. 83 (1985)
- 4) 加瀬野悟，藤元教導，高橋照男：大学等廃棄物処理施設協議会会報，(4)，46～51 (1987)
- 5) 喜多村正次，近藤雅臣，滝澤行雄，藤井正美，藤木素士：水銀，講談社，pp. 387～390 (1976)
- 6) 井出明，古角雅行，茂中勉：都市と廃棄物，15 (4)，13～24，15 (5)，67～86 (1985)
- 7) 同和鉱業：公開特許公報，昭和 54-8475，昭 56-37033
- 8) Erugan, S.: Chem. Eng. Prog., 48, 89 (1952)
- 9) 同和鉱業：私信 (1987)
- 10) サンレー冷熱：私信 (1987)
- 11) 坂本紀夫：第25回大気汚染学会講演要旨集 (字部)，pp. 141～144 (1984)
- 12) 加瀬野悟，高橋照男，伊永隆史：岡山大学環境管理センター報，(9)，21～28 (1987)

## 使 用 記 号

$D_p$	: 粒子径	[ m ]
$L$	: 層高	[ m ]
$u$	: ガス流速	[ m / s ]
$\Delta P$	: 圧力損失	[ Pa ]
$\varepsilon$	: 空隙率	[ - ]
$\mu_g$	: ガス粘度	[ kg / m <sup>2</sup> ]
$\rho_g$	: ガス密度	[ Pa · s ]

## カラム

### 水銀マンノメーターからの水銀の蒸発

金属水銀をガラス管に注入し圧力や真空度を測定する水銀マンノメーターは多くの実験室で使用されている。この金属水銀は揮発性が強く、20℃でも0.00128 mm Hgの蒸気圧を示す。この値から20℃、760 mm Hgの空气中に金属水銀を放置した場合の空气中の飽和水銀濃度を計算すると1.84 mg / Nm<sup>3</sup>になる。ちなみに30℃にすると4.10 mg / Nm<sup>3</sup>、40℃では8.5 mg / Nm<sup>3</sup>にも達する。このような水銀濃度のガスが水銀マンノメーターのガラス管中には存在するわけであり、水銀マンノメーターが直結された精留塔中の有機溶媒に水銀が混入することは当然といえる。環境管理センターの有機廃液処理においてもしばしば水銀が検出される原因もこのようなところにあると推定され、昭和62年3月には有機廃液処理装置に水銀除去プロセスが組み込まれた。このように廃液や排水中に水銀が混入する原因は、案外我々が通常見落としているところにあるのかもしれない。

( S. K )