

# アルミニウム溶解時の水銀残存量分析調査

## 報告書

平成18年1月5日

社団法人日本アルミニウム協会

## 1. 調査目的

この調査は、使用済み自動車・家電のリサイクルに際して、ランプ等に使用されている水銀が、アルミニウムスクラップに混入し、溶解したアルミニウム鑄塊に混入する可能性があるかどうかを確認することを目的として実施した。このため、溶解した純アルミニウムに水銀、塩化水銀を添加し、凝固後に鑄塊中の水銀含有量の分析を行う試験、及び炉中の純アルミニウムと水銀を常温から加熱・溶解させ、冷却凝固後に鑄塊中の水銀含有量の分析を行う試験を実施した。

## 2. 溶解アルミニウムへの水銀・塩化水銀の添加試験

### 2-1. 試験方法

溶解した純アルミニウム1.42kg、1.68kgに、水銀(14.0g、0.99%)、塩化水銀( $\text{HgCl}_2$  10.0g、0.60%)をそれぞれ添加し、凝固後に鑄塊中の水銀含有量の分析を行った(表1)。

表1 水銀添加量

NO.	純アルミ量 (kg)	添加量 (g)	水銀純分添加量 (g)	水銀量 (%)
1	1.42	Hg 14.0	14.0	0.99
2	1.68	$\text{HgCl}_2$ 10.0	7.4	0.44

試験は純アルミニウムを溶解し、750℃に達してから、水銀または塩化水銀を添加した。水銀は、添加時に沸騰する為、5回に分けて少量ずつ溶湯表面に添加した。水銀添加時に加熱油中に水を入れた時のような音がした。一方、塩化水銀は1回で全量を添加した。塩化水銀添加時には白煙が発生した。添加直後に黒鉛棒で溶湯を攪拌し、水銀、塩化水銀の溶け込みを促進した。水銀と塩化水銀の物性を表2に示す。

表2 水銀と塩化水銀の物性

	融点(℃)	沸点(℃)	密度
水銀	-38.8	356.7	13.55
塩化水銀	277~280	302	5.42

(出典：理化学辞典)

写真1、写真2に溶解、添加試験を行った溶解炉と水銀添加後の坩堝内の状況を示す。

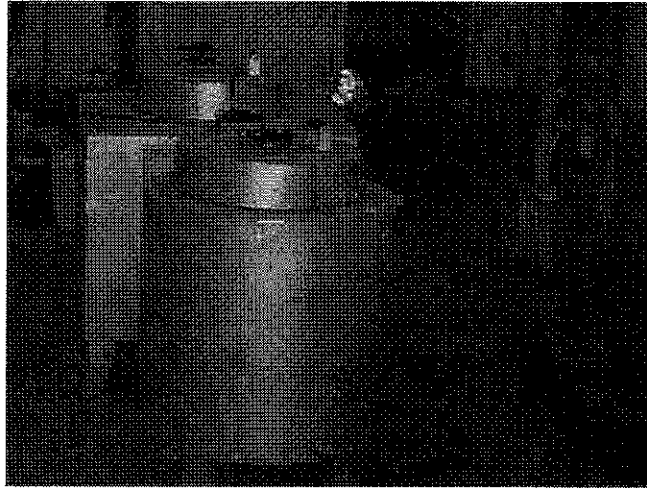


写真1 溶解炉

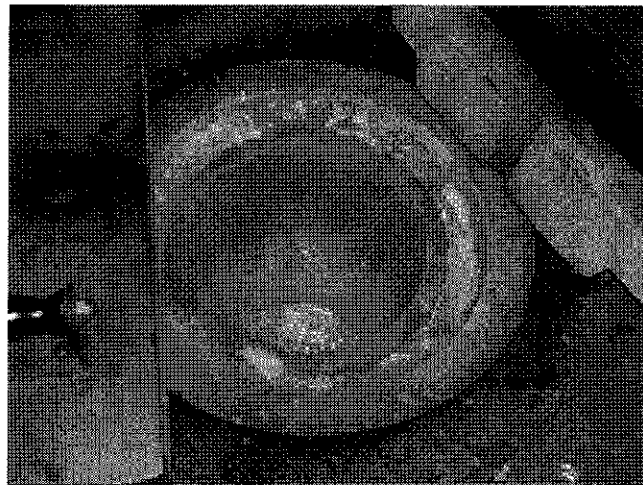


写真2 水銀添加後の溶湯表面の状況

水銀・塩化水銀添加後、炉の電流をオフにして坩堝内で冷却凝固させた。凝固後の鑄塊をのこぎりで縦断し、中心部からドリルで水銀分析サンプルを採取した。写真3に水銀を添加した鑄塊の縦断面を、写真4に塩化水銀を添加した鑄塊の縦断面を示す。

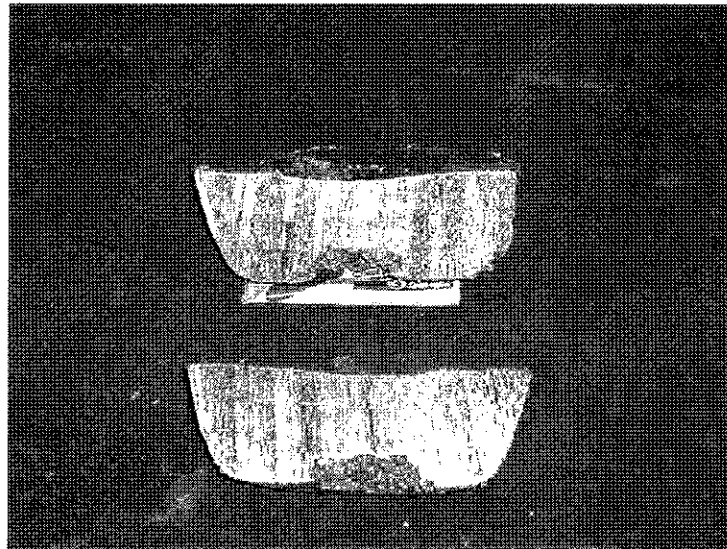


写真3 水銀添加後の鑄塊の縦断面

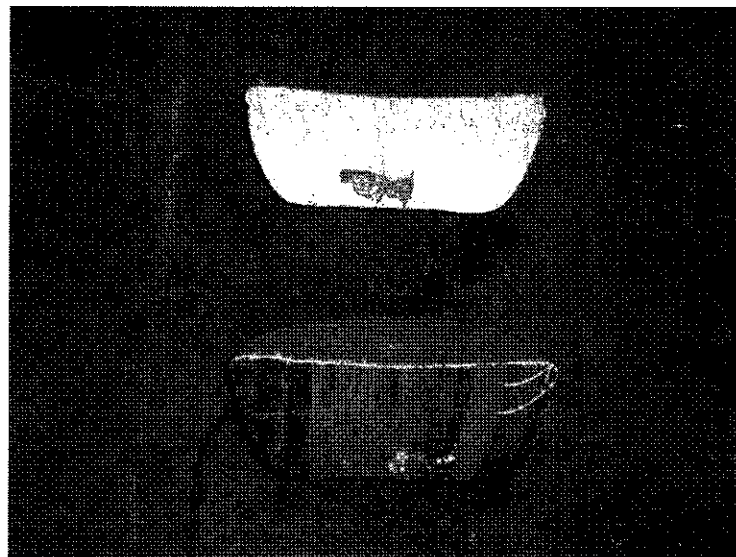


写真4 水銀添加後の鑄塊の縦断面

## 2-2. 試験結果

還元気化原子吸光光度法を用いて、採取したサンプル中の水銀の分析を行った。純アルミニウムも同じ方法で水銀の分析を行い $<0.0001\%$ であることを確認した。分析結果を表3に示す。いずれの鑄塊も $0.03\%$ (300ppm)程度の水銀が残存している。塩化水銀の歩留は $7.8\%$ で水銀の $3.2\%$ に比べて高く、残存しやすい事を示している。さらに、試験片断面をEPMAで分析したが、水銀の偏析は認められず、均一に分散していることがわかった。今回の試験は、添加後に炉の電源を切り坩堝内で凝固させたものであるため、保持時間・温度等により水銀残存量が変化する可能性はある。

表3 水銀分析結果

	水銀含有量(%)	添加水銀量(%)	歩留(%)
水銀添加試験	0.0322	0.99	3.2
塩化水銀添加試験	0.0338	0.44	7.8

### 3. 溶融アルミニウムへの水銀・塩化水銀添加試験

#### 3-1. 試験方法

純アルミニウム約 57.9g と水銀約 0.06g を、図 1 に示す試験装置内のアルミナ坩堝に入れ、アルゴン雰囲気中で加熱しアルミニウムを溶解した。昇温速度を 15°C/min とし、750°C で 30min 間保持後、炉の通電を停止し炉冷した。排ガスは洗浄ビンで水中を通し、大気に放散した。

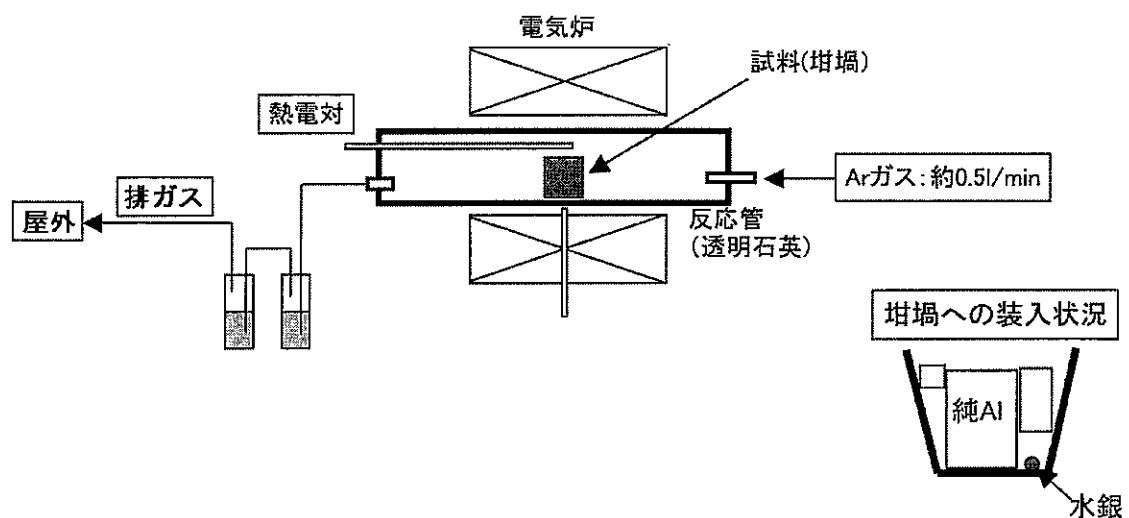


図 1 アルミニウム溶解試験装置概略図

### 3-2. 試験結果

溶解試験前後の試料(アルミニウム、水銀)、及び坩堝の重量測定結果を表 4 に示す。水銀の添加量は 0.105%であった。

表 4 試験前後の試料の重量測定結果(g)

	試験前	試験後
純 Al	57.877	—
水銀	0.061	—
坩堝	40.129	—
合計	98.067	98.067

試料が溶解しているかどうか確認できないため、確実に溶解するよう、炉内温度を 750℃で 30min 保持した。冷却後の試料を写真 5 に示す。表面に酸化皮膜があり、分割して装入した試料同士は一体化していなかったため、半熔融の状態であったと推察される。水銀が蒸発し排気されれば、試験後の合計重量が減少するはずであるが、重量減少はなかった。

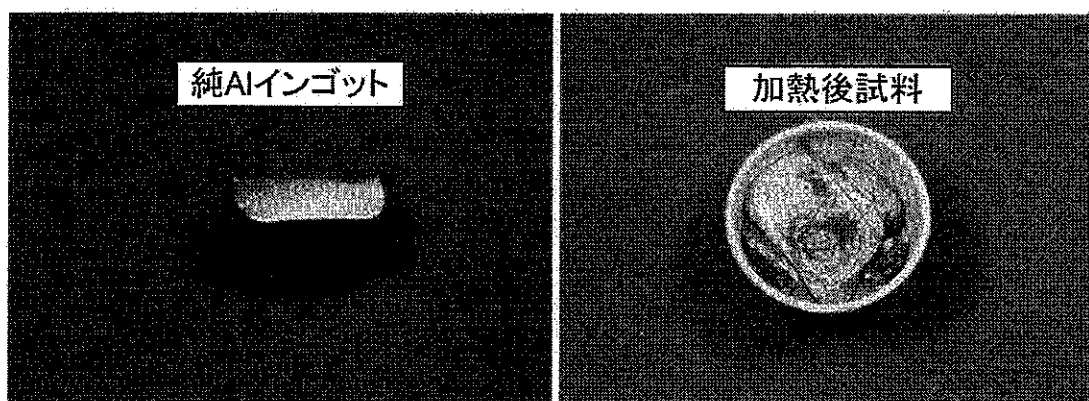


写真 5 試験前後の試料の外観

純アルミニウム 1箇所、及び加熱後の試料上下 2箇所から分析サンプルを採取し、還元気化原子吸光光度法により水銀分析を行った。表 5 に分析結果を示す。

表 5 水銀分析結果

試料	水銀濃度 (ppm)
純アルミニウム	<0.01
試験片上部	<0.01
試験片下部	<0.01

いずれも水銀含有量は分析限界以下であり、水銀残存はないという結果が得られた。加熱前後の試料等の合計重量に変化がなかったことから、蒸発した水銀は坩堝表面、または試料表面に付着している可能性がある。アルミニウムは半熔融状態であったと見られるが、もし完全に熔融した場合、坩堝または試料表面に付着していた水銀が、溶湯中に溶け込み残存したかどうかは不明である。しかし、2-2の実験結果から、水銀が溶湯と混合された場合、溶湯中に溶け込み、300ppm程度が残存する可能性があると考えられる。

#### 4. まとめ

自動車・家電のランプ等に使用されている水銀が、アルミニウムスクラップに混入し、アルミニウム鑄塊に混入する可能性があるかどうかを確認するため、2件の試験を実施した。

純アルミニウム 1.42kg と 1.68kg に水銀 (14.0g、0.99%)、HgCl<sub>2</sub> (10.0g、0.60%) をそれぞれ添加し、冷却凝固後に鑄塊サンプル中の水銀含有量の分析を行った。溶湯に添加時に大部分が蒸発するものの、水銀は 0.032% (320ppm) 程度、塩化水銀は 0.034% (340ppm) 程度残存することがわかった。今回のテストは添加溶解後に炉の電源を切り、坩堝内で凝固させたものであるため、保持時間、温度によって変化する可能性もある。

また、水銀 0.06g と純アルミニウム 57.9g を坩堝内にセットし、常温から加熱し 750℃で 30分保持した後、試料中の水銀の残存量を調査した。鑄塊中の水銀の残存は認められなかった。水銀は蒸発し坩堝、試料表面に付着したとみられるが、攪拌等により試料中に溶けこませた場合、300ppm程度残存する可能性がある。

## 5. 考察

今回の試験は、調査目的から少量のアルミニウムに、比較的大量の水銀を添加したものである。

平衡状態図(Mondolfo 版)では、アルミニウムへの水銀の溶解度は 100ppm 未満となっており、本テストで得た 300ppm 程度の溶解量は冷却速度が速いため非定常状態すなわち過飽和に水銀が溶解した状態といえる。溶湯の保持と冷却に十分な時間をかければ、300ppm はもっと小さな数字になったであろうことが予想される。

実際のリサイクル工程においては、少なくとも数トンのスクラップを溶解するものであり、ランプ等に含まれる水銀が少量スクラップに混入した場合でも、300ppm を越える水銀が混入することは現実的には考えられない。また、溶解から鋳造までの作業では相当な時間が経過するため、固まったアルミニウムに 300ppm も残存する可能性はさらに低くなる。従って、実際の再生鋳塊中の水銀が、ELV 指令の非意図的添加の上限値(1,000ppm)を超える可能性は無いと考えられる。

## 6. 結論

本テストでは実際に起こり得ないほどの大量の水銀を溶解工程で故意に添加したにも拘らず、溶解量は 300ppm 程度であった。ELV 指令の非意図的添加の上限値(1,000ppm)を超える可能性は無いと考える。