

3.1 はじめに

回収後の Hg を保管するための化合形態として、保管環境における安定性、容器との非反応性、環境中への低移行性といった条件が求められる。選択すべき化合形態の可能性を広く検討するため、欧州で検討中の硫化水銀だけではなく、合金も含めた様々な形態について、熱力学的なデータの収集、整備と考察を行った。基礎的な情報整備として、Hg 化合物や合金の平衡状態図データの収集整理を行い、それらのデータに基づいて熱力学的な観点から回収 Hg の長期保管形態の候補となり得る化合物や合金をスクリーニングした。さらに、保管中の Hg の大気排出の少ない保管形態の探索のため、スクリーニングにおいて絞り込んだ保管形態候補の中からいくつかの Hg 化合物および合金を対象とし、温度、化合物・合金の保管量や組成、保管容器内ヘッドスペース雰囲気などの保管条件を変化させて、熱力学平衡計算による化合物や合金からの Hg 気相分配率を推定し、保管中の Hg 大気排出ポテンシャルについて熱力学的視点からの考察を行った。

3.2 研究方法

3.2.1 Hg を含む二元系平衡状態図に基づく保管形態候補の検討

保管形態の検討対象を限定せず、可能性のある保管形態を広く探索するため、基礎的な情報として、様々な Hg 化合物や合金など Hg を含む二元系の平衡状態図データの収集整理を行った。

さらに、収集整理した平衡状態図に基づき、回収 Hg の長期保管形態として可能性のある化合物、合金（金属間化合物も含む）の考察を行った。長期保管形態としての化合物等は、取扱いがより容易であり、Hg の環境排出もより少ないと予想されることから、通常の保管条件下において固体であることが望ましいと考えられる。そこで、通常の保管条件を 25℃、1 気圧とし、収集整理した平衡状態図からこの条件下で Hg と固体の化合物または固溶体合金を作る元素を調べた。また、常温、常圧下において固体として存在できる組成（Hg モル分率）の範囲を平衡状態図から読み取り、あわせて整理した。

さらに、現実的な保管形態として、相手方元素の供給量が十分であること、相手方元素が安価であること、相手方元素や保管形態の取扱いに危険がないことなどを考慮して、回収 Hg の保管形態として可能性のある化合物および合金を検討した。

3.2.2 熱力学平衡計算による保管中 Hg 気相分配率の推定

多元系熱力学平衡計算ソフトウェア FactSage (GTT Technologies 社製) を使用し、熱力学平衡計算による保管容器内での Hg 化合物や合金からの気相への Hg 分配率の推定を行った。

FactSage による熱力学平衡計算は、多種類の物質から構成される閉鎖系において、ある条件下における系のギブスエネルギーが最小となる組成を探索し、平衡状態における組成を求めるものである。この計算では平衡状態に達した時点での各相における組成を計算していること、容器や保管物の形状、保管物と気相の接触状況は考慮していないことから、最大の排出ポテンシャルを推定していると解釈できる。ただし、長期間の保管中に系は平衡状態に達すると考えられるため、回収 Hg の長期保管を考える上では、その状態を一定程度考慮していると考えられる。また、本研究で行った計算においては、容器と化合物、合金の反応については考慮していない。

Hg 気相分配率は、保管 Hg 量あたりの平衡到達後の気相での Hg 存在量の割合と定義し、熱力学平衡計算により求めた平衡時に気相に存在する単体 Hg および Hg 化合物の合計の Hg 換算量を計算条件として与えた保管 Hg 量で除して求めた。計算対象とした化合物および合金系、計算条件を表 3-1 に示す。

計算は、3.2.1 で長期保管形態の候補としてスクリーニングされた Hg 化合物、合金のうち、FactSage の商用熱力学データベースに熱力学データが用意されている 2 種の化合物 (HgS, HgSe)、3 種の合金 (Cd-Hg 系合金, Hg-Pb 系合金, Hg-Zn 系合金)、学術文献に基づいて熱力学データベースの作成が可能であった 3 種の合金 (Cu-Hg 系合金, Hg-Mn 系合金, Hg-Sn 系合金) の合計 8 つの化合物、合金種を対象として行った。また、比較のため、金属 Hg についても同様に計算を行った。

計算においては、基本的な保管状態として、保管容器中に容器容積の 50～90%の容積の Hg 化合物、合金を保管し、容器内のヘッドスペースは通常大気または窒素（不活性気体）で満たされる状態を想定した。その上で、温度、組成 (Hg モル分率) を変化させて平衡計算を行った。HgS, HgSe の組成については、Hg モル分率 50mol% (Hg と S, Se の化学量論組成、すなわち HgS, HgSe のみを保管した状態に相当) に加え、Hg モル分率 33mol%の条件での計算を行った。これは、HgS, HgSe と等モルの S, Se が共存する状態 (HgS : S, HgSe : Se=50mol% : 50mol%の混合物を保管した状態) に相当しており、化合物の作製において未反応の S, Se が残存する場合を想定したものである。各合金の組成については平衡状態図に基づき整理した 25℃, 1 気圧の条件下で固溶体合金として存在できる組成範囲で設定した。また、平衡到達後の圧力は 1 気圧とした。平衡到達後の圧力を 1 気圧としたことは、保管を容積可変の密閉容器で行う場合を想定して計算を行っていることになる。ただし、系が速やかに平衡に到達すると仮定すれば、逆支弁（ガス抜き弁）を備えた容積一定の密閉容器での保管を行う場合の Hg の大気排出ポテンシャルの計算に相当すると考えることができる。

表 3-1 熱力学平衡計算条件

化合物・合金種	HgS, HgSe	合金 (Cd-Hg, Hg-Pb, Hg-Zn, Cu-Hg, Hg-Mn, Hg-Sn)
組成 (Hg モル分率)	50mol%, 33mol%	25℃, 1 気圧の条件下で固体の合金を作る組成範囲で設定
化合物・合金保管量	保管容器容積の 50%, 70%, 90%	
温度	0～500℃, 25℃刻み	
圧力 (平衡到達後)	1 気圧	
容器内 雰囲気	・ 通常大気 (窒素 79vol%, 酸素 21vol%, 二酸化炭素 0.032vol%) ・ 窒素	

なお、FactSage による平衡計算においては、初期条件として系を構成する各物質の物質質量 (系の組成) を与えて計算を行うため、実際の計算においては化合物、合金の保管量を一定量として、表 3-1 に示した保管容器容積比、組成、容器内ヘッドスペース雰囲気となるように化合物や合金、窒素、酸素、二酸化炭素の物質質量を与えて計算を行っている。保管量を一定量として計算を行っているが、結果は Hg の保管量あたりの平衡状態における気相の存在量 (気相への分配率) として求めているため、保管量および容器容積が異なる場合でも系がスケールアップ (またはスケールダウン) するだけで、気相分配率としては同じ結果が得られる。

熱力学データベースは、HgS, HgSe, Cd-Hg 系合金, Hg-Zn 系合金の計算には合金系熱力学データベース SGTE, Hg-Pb 系合金の計算には鉛合金系熱力学データベース FSlead, 金属 Hg の計算には酸化物

等の熱力学データベース FACT を用いた。Cu-Hg 系合金, Hg-Mn 系合金, Hg-Sn 系合金については, FactSage の商用熱力学データベースに熱力学データが含まれていないため, 学術文献に基づき以下の方法で作成した熱力学データベースを用いた。

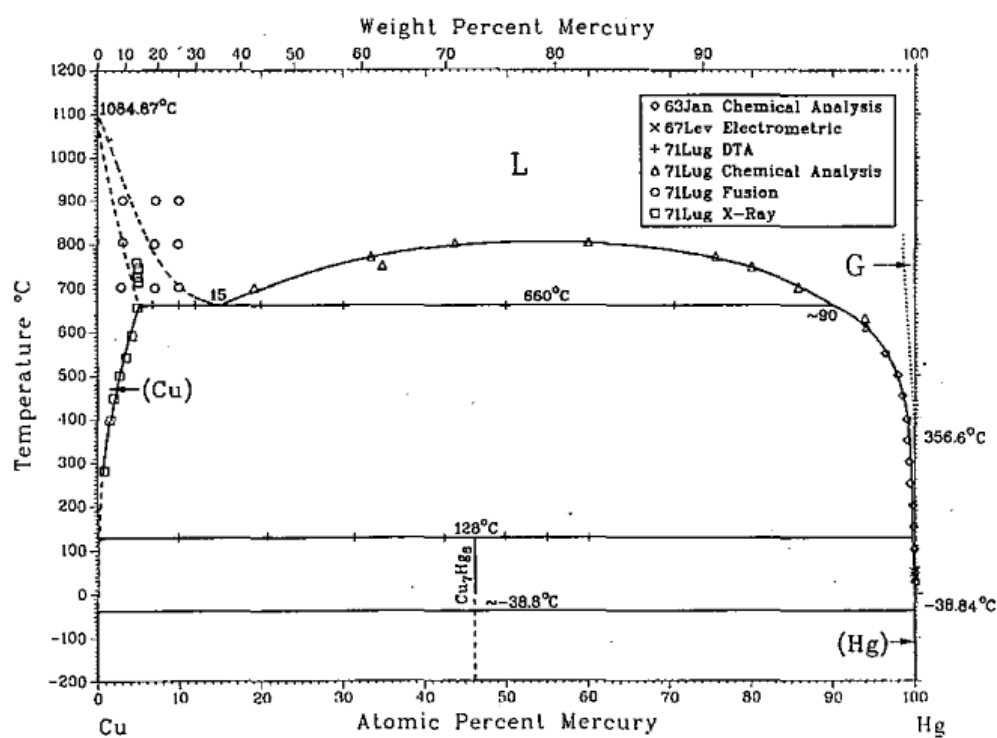
まず, 熱力学データの評価に関する文献が多く掲載されている主要学術誌 (Journal of Phase Equilibria and Diffusion (旧 Journal of Phase Equilibria, Bulletin of Alloy Phase Diagrams) や CALPHAD) を中心に文献調査を行い, Hg 二元系合金の熱力学データの評価に関する下記の学術文献を調査, 入手した。

- D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin: The Cu-Hg (Copper-Mercury) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 6(6), pp.522-527 (1985)
- Z. Moser and C. Guminski: Hg-Mn (Mercury-Manganese) System, Journal of Phase Equilibria, 14(6), pp.726-733 (1993)
- L. A. Zabdyr and C. Guminski: The Hg-Sn (Mercury-Tin) System, Journal of Phase Equilibria, 14(6), pp.743-752 (1993)
- Yen et al.: Thermodynamic Assessment of the Hg-Sn System, Journal of Phase Equilibria, 24(2), pp. 151-167. (2003)

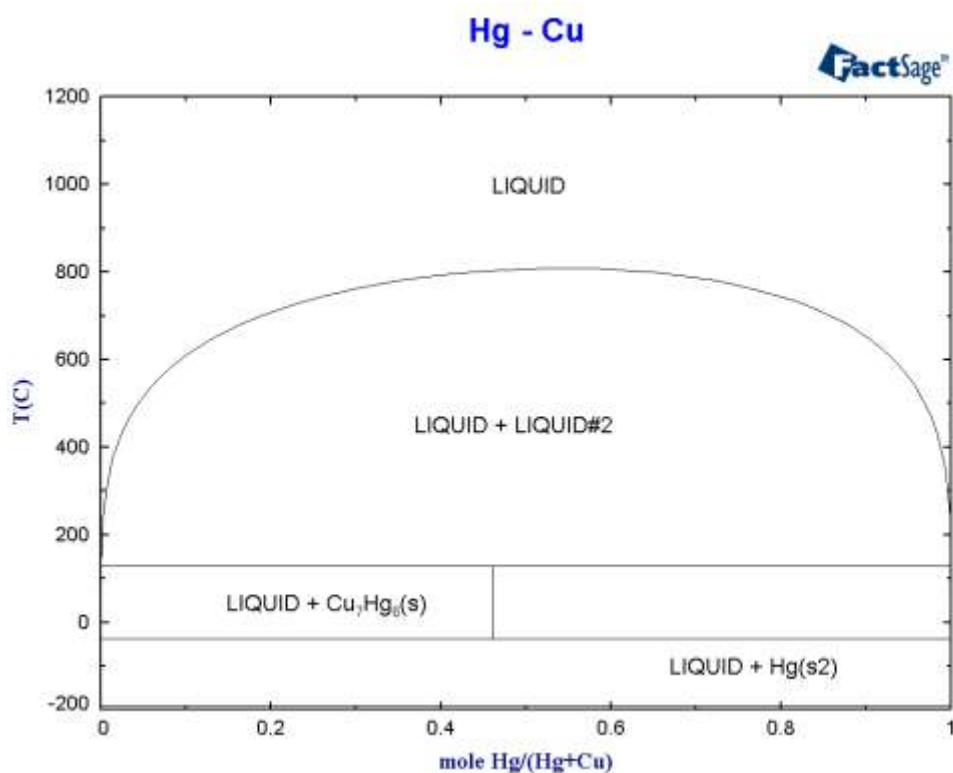
続いて, FactSage が搭載する純物質データおよび溶体・固溶体データの編集・管理機能である Compound モジュールおよび Solution モジュール, FactSage でインポート可能な熱力学データファイル (ChemSage ファイル) の編集・管理ソフトウェア CSFAP を用い, 入手した文献に掲載されている熱力学データを記述したパラメータを設定して熱力学データベースの作成を試みた。Hg-Sn 系については 2 つの文献が見つかったが, より新しい文献である Yen et al. (2003) のパラメータを用いて熱力学データベースを作成した。一部の系については, 文献に掲載されているパラメータで平衡状態図の再現ができなかったため, 文献に掲載されている実験データ, 計算状態図データを用い, 熱力学データの最適化機能である OptiSage モジュールを用いてパラメータの再最適化を行った。元素 (純物質) の熱力学データは SGUN データベース (SGTE unary database (2009)) を使用し, 溶体モデルは多項式モデル¹⁾を用いた。

図 3-1~3-3 に、文献に掲載されている平衡状態図および作成した熱力学データファイルを用いて FactSage 平衡計算で再現した平衡状態図を示す。

Cu-Hg 系については, (Cu)相以外の相については文献に掲載されている平衡状態図を概ね再現することができたが, (Cu)相については文献に掲載されているパラメータで状態図を再現することができなかった。そこで, FactSage の熱力学データ最適化機能である OptiSage モジュールを用いてパラメータの再最適化を試みたが, これも困難であったためデータベースには含めないこととし, 図 3-1 の状態図でも考慮されていない。多項式モデルでの記述が適していない可能性もあり, さらなる検討の必要性が残されている点は注意が必要である。Hg-Mn 系については, 液相, 金属間化合物 $\text{Hg}_5\text{Mn}_2(\text{s})$ および $\text{HgMn}(\text{s})$ を状態図から最適化している。また, 文献では HgMn の融点が明確でないが, 状態図から 187°C と仮定して設定した。これにより, 文献に掲載されている平衡状態図を概ね再現することができた。ただし, 存在するデータに制約があることから, データベースには金属間化合物 (Hg_5Mn_2 および HgMn) の熱力学データ (金属間化合物自体の気化に関するデータ等) が含まれていないため, Hg 気相分配率の推定結果が過小評価となっている可能性があることには注意が必要である。

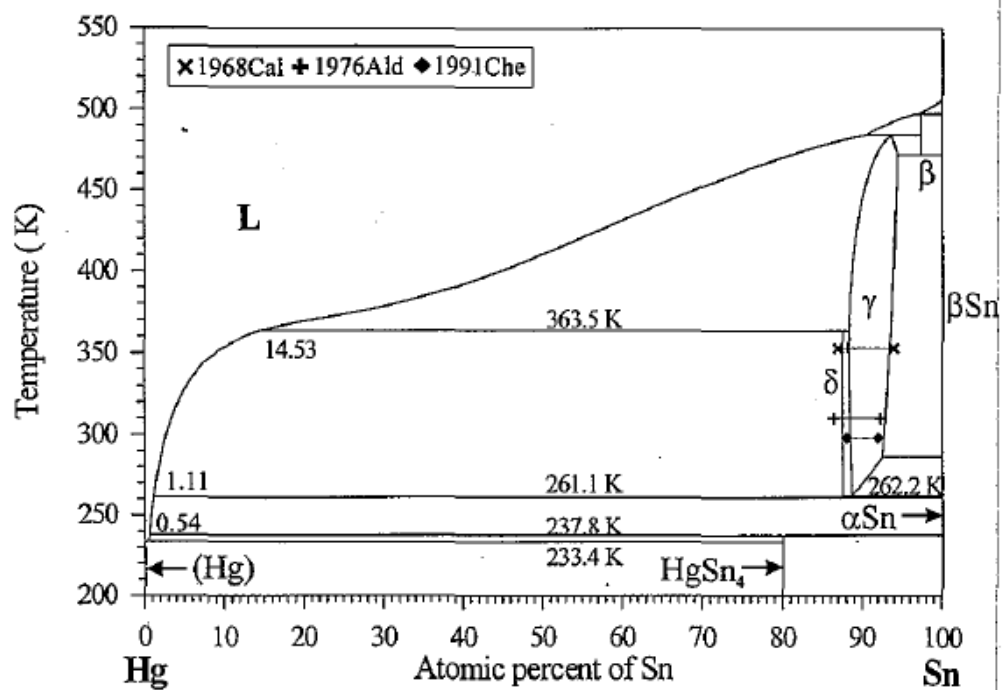


(a) 文献に掲載の状態図

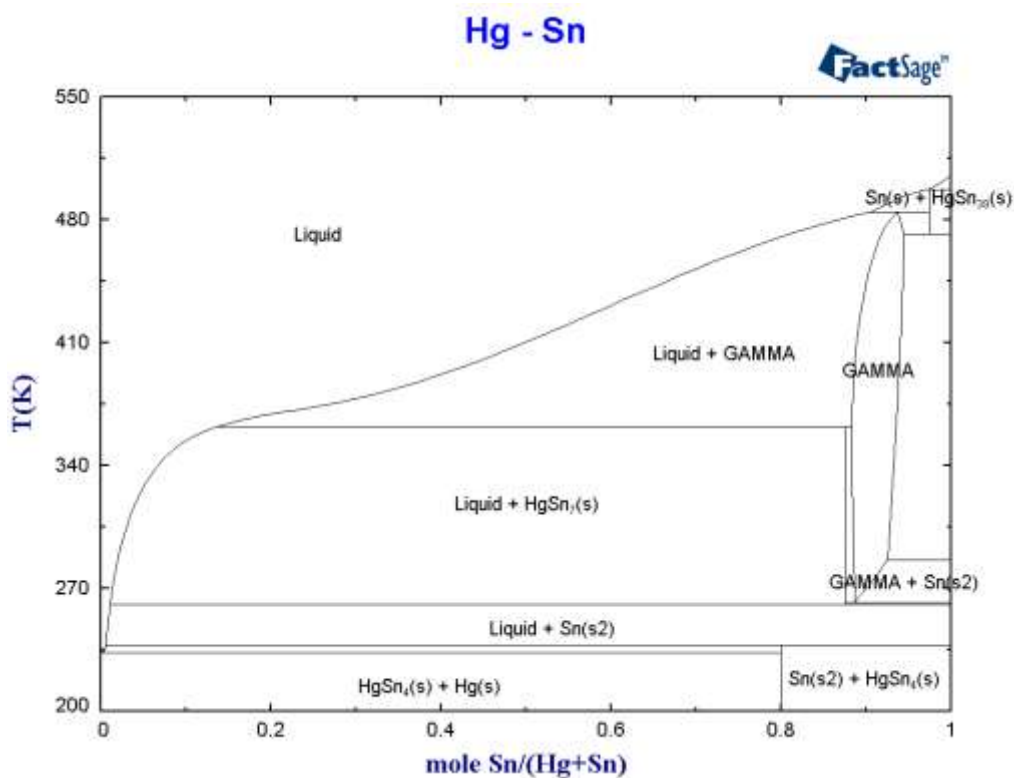


(b) FactSage による計算状態図

図 3-1 作成した熱力学データベースと FactSage 計算による Cu-Hg 系平衡状態図の再現



(a) 文献 4)掲載の状態図



(b) FactSage による計算状態図

図 3-3 作成した熱力学データベースと FactSage 計算による Hg-Sn 系平衡状態図の再現

3.3 結果と考察

3.3.1 Hgを含む二元系平衡状態図に基づく保管形態候補の検討

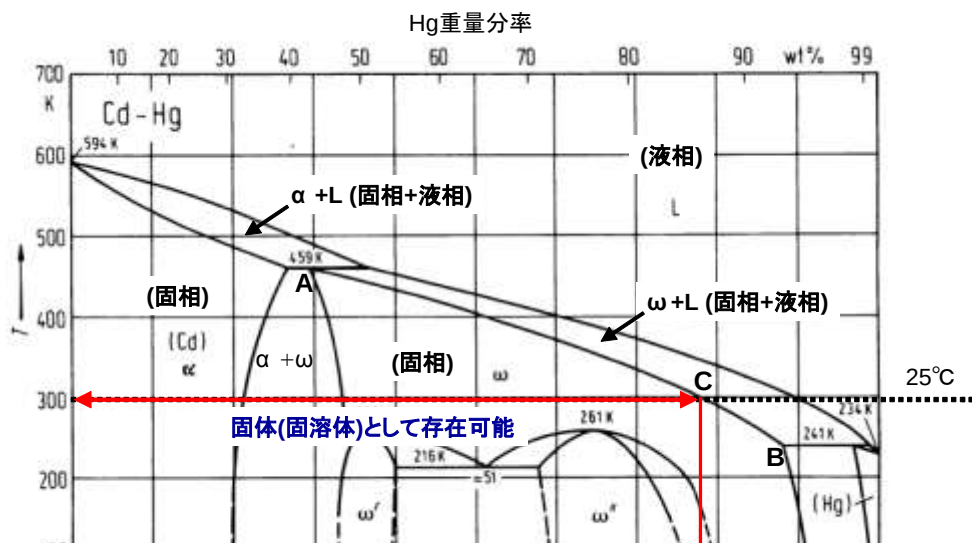
回収 Hg の長期保管形態としての化合物等は、取扱いがより容易であり、Hg の環境排出もより少ないと予想されることから、通常の保管条件下において固体であることが望ましいと考えられる。そこで、通常の保管条件を 25℃、1 気圧とし、収集整理した平衡状態図からこの条件下で Hg と固体の化合物または固溶体合金を作る元素を調べた。

平衡状態図については、複数の文献⁵⁻⁹⁾を検索し、62 種の元素 (Ag, Al, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Pu, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Yb, Zn, Zr) についての Hg との二元系平衡状態図を入手、整理した。これら 62 種の元素と Hg の二元系平衡状態図に基づいて、25℃、1 気圧の条件下で Hg と固体の化合物または固溶体合金を作る元素を調べた。また、25℃、1 気圧の条件下において固体として存在できる組成 (Hg モル分率) の範囲も合わせて整理した。平衡状態図に基づく長期保管形態の検討の例を図 3-4 に示す。図 3-4 には、25℃、1 気圧の条件下で固溶体合金を作るものとして Cd-Hg 系、Hg をごくわずかにしか含まない合金しか作らないものとして Al-Hg 系の例を示した。いずれの平衡状態図も 1 気圧におけるものである。

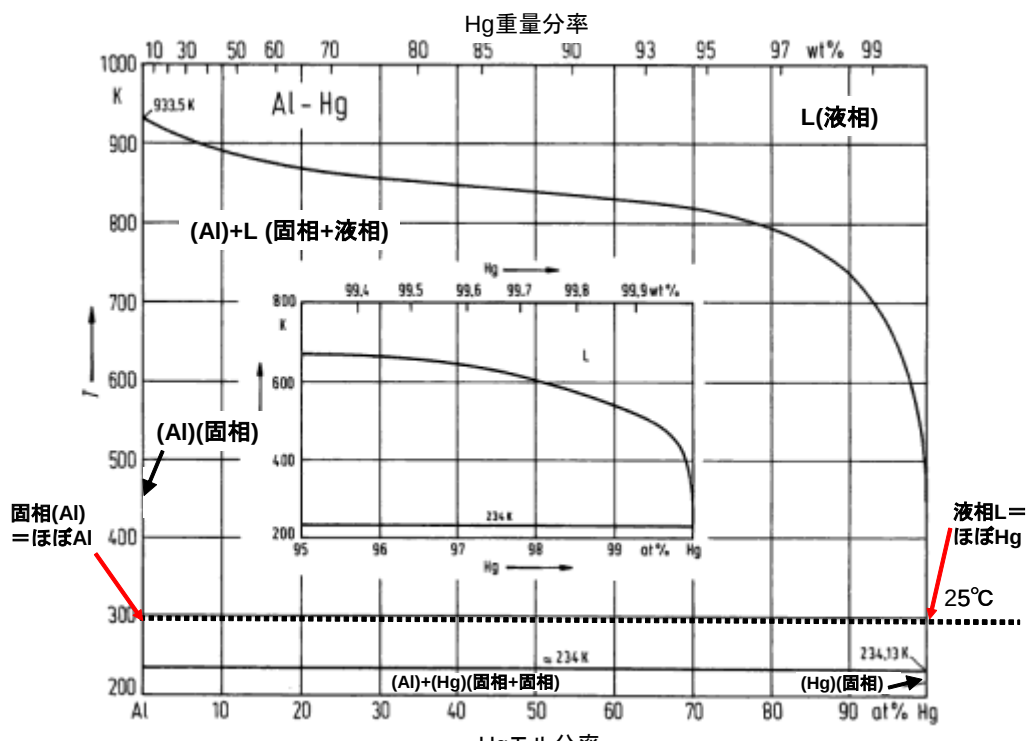
Cd-Hg 系の平衡状態図 (図 3-4 (a)) を見ると、25℃において Cd-Hg 合金は固相 α または ω として存在できることがわかる。また、25℃の温度は、固相 ω の固相線 (線 AB) と Hg モル分率が約 78% (点 C) において交差する。このことは、25℃において、Hg モル分率が 78% よりも高い組成範囲では、Cd と Hg の混合物は固相 ω と液相 L に分かれて存在し、固相 ω は固相線 (線 AB) 上の組成、すなわち Hg モル分率が約 78% (点 C) の組成で存在することを示している。したがって、25℃、1 気圧の条件下では、Cd-Hg 系合金は平衡状態において Hg モル分率が 0~約 78% の範囲で固溶体として存在できるということがわかる。

一方、Al-Hg 系の平衡状態図 (図 3-4 (b)) を見ると、25℃においては、Hg モル分率のほぼ全域にわたって、固相 (Al) と液相 L の 2 相が共存した状態を取ることがわかる。厳密に言えば、固相 (Al) は Al リッチの固溶体、液相 L は Hg リッチの溶体である。しかし、Al への Hg 溶解度、Hg への Al 溶解度は非常に小さい¹⁰⁾ため、固相 (Al) の組成はほぼ Al、液相 L の組成はほぼ Hg である。このため、Al との組み合わせでは、25℃、1 気圧の条件下で Hg をごくわずかにしか含まないほぼ Al の固溶体合金とほぼ Hg の液体合金しか作らないことがわかり、回収 Hg の長期保管形態としては適当でないと考えられる。同様の様子を示す金属としては、他に Bi, Co, Fe, Ta などが挙げられ、これらの元素との組み合わせは回収 Hg の長期保管形態の候補とはなり得ないと考えられる。

以上の例のように、25℃、1 気圧の条件下で、Hg と固体の化合物または合金を作るか否か、またこの条件下で固体として存在できる Hg モル分率の範囲を平衡状態図に基づいて調べた結果を表 3-2 にまとめた。25℃、1 気圧の条件下では、平衡状態図を入手、整理した 62 元素のうち、Ag, Ba, Cd, Cu, Pb, S, Se など 45 元素が固体の化合物または固溶体合金を作ることがわかった。また、これらの元素との化合物、合金について、25℃で固体 (固溶体) として存在できる組成の範囲は、Hg モル分率が低いもので Sn との合金の 12~15mol% 以下、高いもので Ba, K, Rb, Sr との合金の約 90mol% 以下など、元素によって大きく異なることがわかった。



(a) Cd-Hg 系平衡状態図 (固溶体合金を作る二元系の例)



(b) Al-Hg 系平衡状態図 (Hg をごくわずかししか含まない合金しか作らない二元系の例)

図 3-4 平衡状態図に基づく回収 Hg の長期保管形態候補の検討例 (平衡状態図出典：文献 6))

表 3-2 平衡状態図に基づく回収 Hg の長期保管形態候補のスクリーニング結果

元素	固体で存在できる Hg組成範囲 (25℃, 1気圧)	(a) 貴 金 属	(b) 希 土 類	(c) 放 射 性	(d) 反 応 性	(e) 供 給 量	(a)-(e)で 絞込んだ 保管形態候補	元素	固体で存在できる Hg組成範囲 (25℃, 1気圧)	(a) 貴 金 属	(b) 希 土 類	(c) 放 射 性	(d) 反 応 性	(e) 供 給 量	(a)-(e)で 絞込んだ 保管形態候補
Ag	≤57mol%	×						Pb	≤35mol%						○
Au	≤33mol%	×						Pd	≤80mol%	×					
Ba	≤93mol%				×			Pr	≤80mol%		×				
Ca	≤88-90mol%				×			Pt	≤80mol%	×					
Cd	≤78mol%						○	Pu	≤74mol%			×			
Ce	≤80mol%		×					Rb	≤91mol%				×		
Cl	50-67mol%						○	Rh	≤83mol%	×					
Cs	50-80mol%				×			S	≤50mol%						○
Cu	≤46mol%						○	Se	≤50mol%						○
Dy	≤75mol%		×					Sm	≤82mol%		×				
Er	≤75mol%		×					Sn	≤12mol%						○
Gd	≤80mol%		×					Sr	≤92mol%				×		
Hf	≤33mol%					×		Tb	≤80mol%		×				
Ho	≤75mol%		×					Te	≤50mol%					×	
In	≤16mol%					×		Th	≤75mol%			×			
K	≤91mol%				×			Ti	≤75mol%						○
La	≤86mol%		×					Tl	≤18mol%					×	
Li	≤75mol%				×			U	≤80mol%			×			
Mg	≤66mol%				×			Y	≤80mol%		×				
Mn	≤72mol%						○	Yb	≤78mol%		×				
Na	25-80mol%				×			Zn	≤28mol%						○
Nd	≤80mol%		×					Zr	≤75mol%						○
Ni	≤80mol%						○								

※ Al, B, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, Ir, Mo, Nb, Os, Re, Ru, Sb, Ta, Vは、Hgがほとんど溶解しない（保管形態候補となり得ない）。

(e) 供給量は、回収水銀80tを化合物・合金化するのに最低必要な元素量が、国内供給量（需要量）の5%を上回る場合、供給量の面から保管形態候補となり得ないとした。

以上から、平衡状態図に基づけば、45 元素との化合物、合金が候補として挙げられ、熱力学的な観点からは非常に多くの元素との化合物や合金が Hg の長期保管形態の候補となり得る。しかし、現実的な保管形態としては、相手方元素の供給量が十分であること、相手方元素が高価でないこと、相手方元素や保管形態の取扱いに危険がないことなども考慮する必要がある。

そこで、表 3-2 に整理した 45 元素（25℃において、Hg と固体の化合物または固溶体合金を作る元素）について、供給量が豊富ではない、もしくは高価であると考えられる貴金属やレアアース、取扱いに危険が伴う可能性がある放射性元素、単体で反応性の高いアルカリ金属、アルカリ土類金属との化合物や合金を除いた場合、表 3-2 に示すように 29 元素が候補から除かれることになる。さらに、これら以外に、現状の国内需要量から見て供給量が豊富でないと考えられる元素を検討した。ここでは、年間回収 Hg 量を 80 トンとし、その化合物または合金を作成するのに要する相手方元素の量を計算し、2006 年の各元素の国内供給量または需要量¹⁰⁾に対する割合を算出した。合金については、表 3-2 に整理した 25℃, 1 気圧下で固体として存在できる最大の Hg モル分率を用いて各元素の必要量を算出した。すなわち、年間回収 Hg 量 80 トンを化合物または合金化するのに最低必要な相手方元素量を算出した。ここで、一つの基準として、計算した国内供給量（需要量）比が 5%を上回る元素は供給量が豊富ではないとした場合、表 3-2 に示すようにさらに 4 元素が候補から除かれる。

以上より、相手方元素の供給量や価格、取扱いの危険性などを考慮し、貴金属、レアアース、放射性元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、その他供給量が豊富でないと考えられる元素を除いた 12 元素

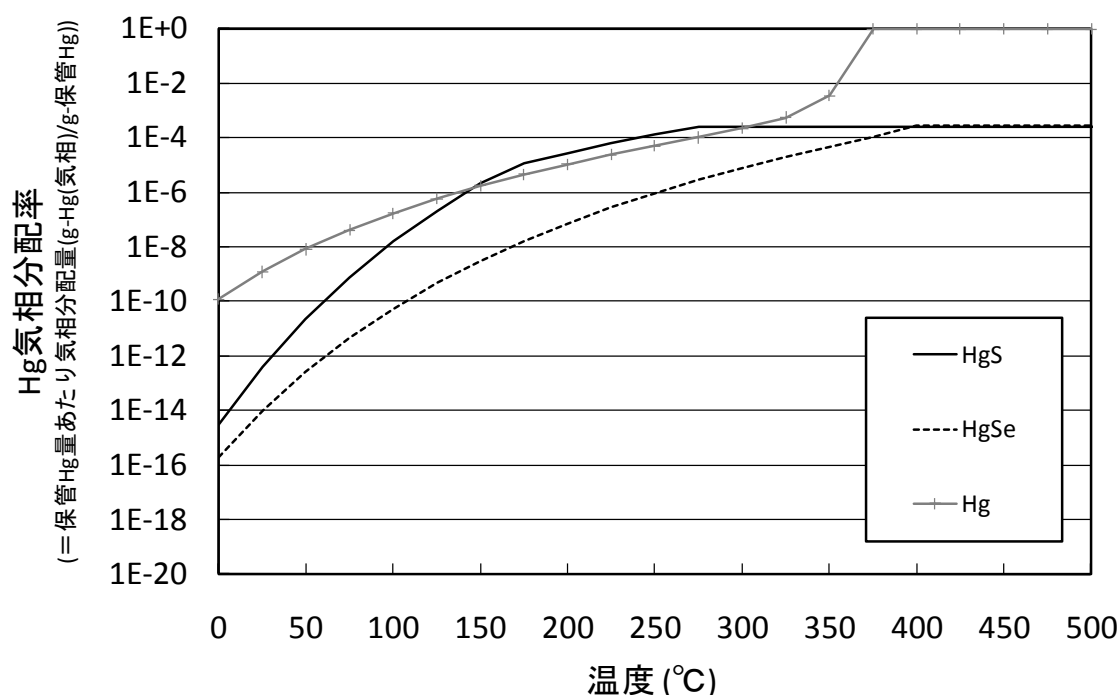
(Cd, Cl, Cu, Mn, Ni, Pb, S, Se, Sn, Ti, Zn, Zr) との化合物または合金が、回収 Hg の長期保管形態の候補となり得ると考えられる。

3.3.1 熱力学平衡計算による Hg 気相分配率の推定

(1) Hg 気相分配率の温度依存性

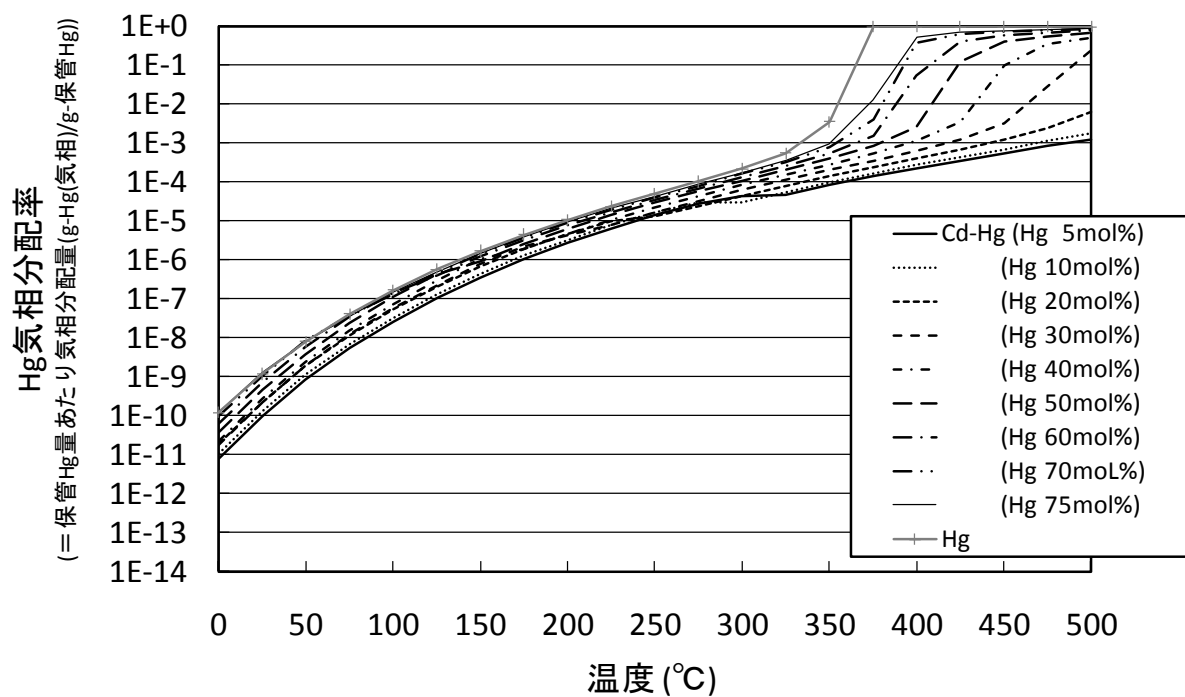
熱力学平衡計算による Hg 気相分配率の化合物、合金ごとの推定結果（化合物・合金保管量が容器容積の 50%，容器内ヘッドスペース雰囲気は通常大気の場合の結果）を図 3-5 に示す。

気相への Hg 分配率は、いずれの化合物、合金についても、当然ながら温度に大きく依存し、温度の上昇にしたがって大きく増加する傾向を示した。なお、HgS の計算結果においては 275℃以上において気相への Hg 分配率が一定となった。これは、平衡計算は完全閉鎖系で行っており、初期条件として与えたヘッドスペース中の O₂ が、HgS の酸化分解反応 ($\text{HgS(s)} + \text{O}_2\text{(g)} = \text{Hg(g)} + \text{SO}_2\text{(g)}$) においてほぼ全て消費されてしまうため、HgS の分解反応がそれ以上進まず、平衡計算においては Hg の生成量が一定になったためである。HgSe の計算結果においても、同様の理由により同じ傾向が見られた。外気との出入りがある完全密閉でない容器での保管においてはこの限りではないため、そのような条件における Hg 気相分配率については、計算方法も含めて追加的な検討が必要ではある。

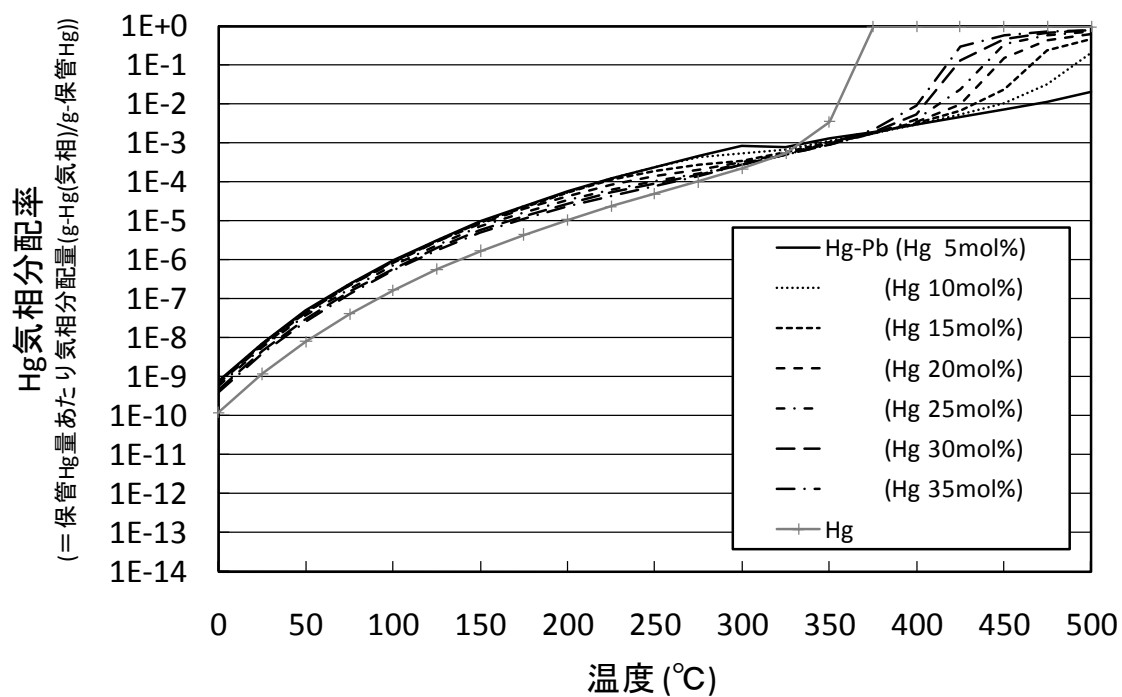


(a) HgS, HgSe

図 3-5 熱力学平衡計算による Hg 気相分配率の推定結果
(保管量：容器容積の 50%，容器内ヘッドスペース雰囲気：通常大気)

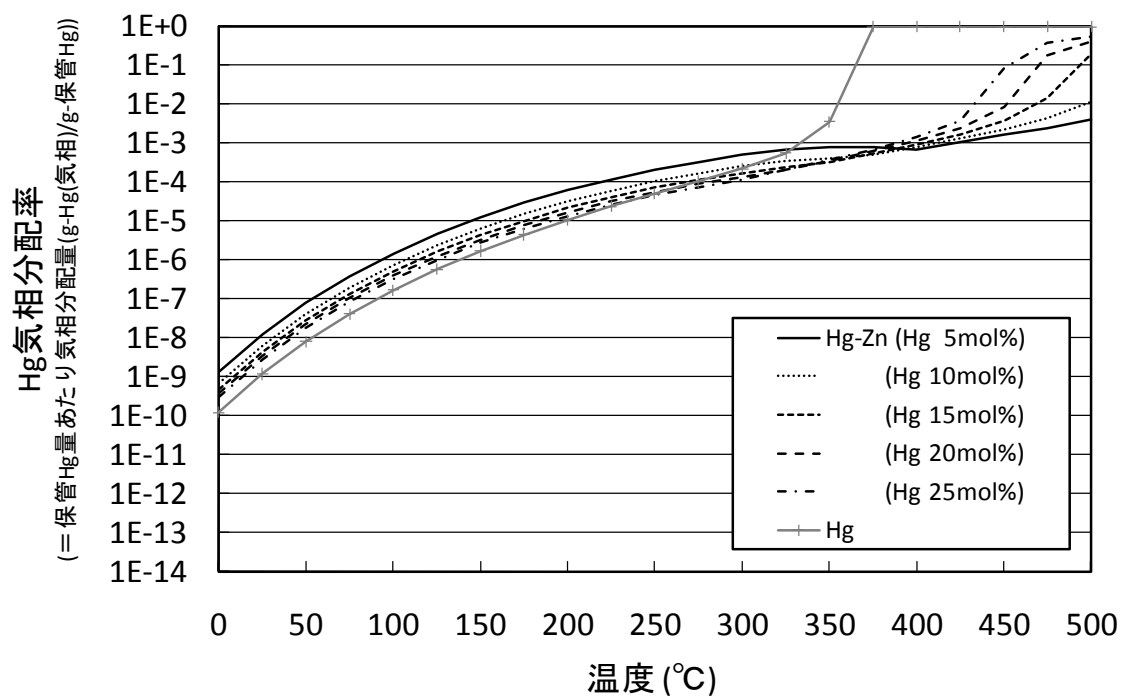


(b) Cd-Hg 系合金

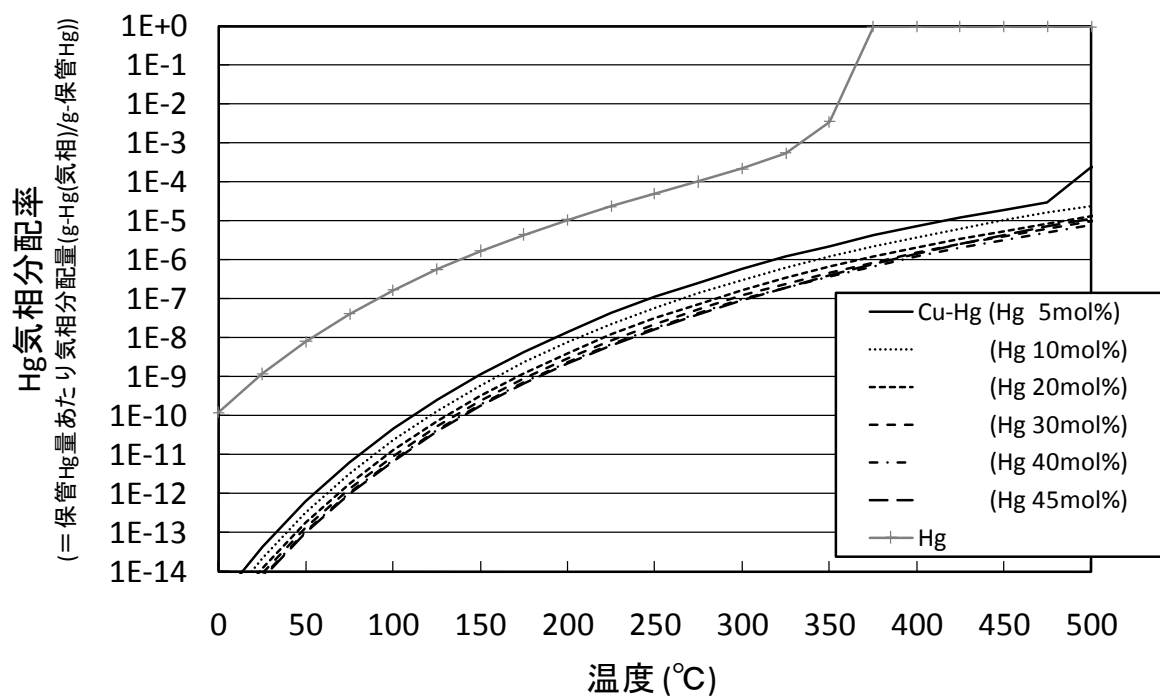


(c) Hg-Pb 系合金

図 3-5 熱力学平衡計算による Hg 気相分配率の推定結果 (つづき)
 (保管量 : 容器容積の 50%, 容器内ヘッドスペース雰囲気 : 通常大気)

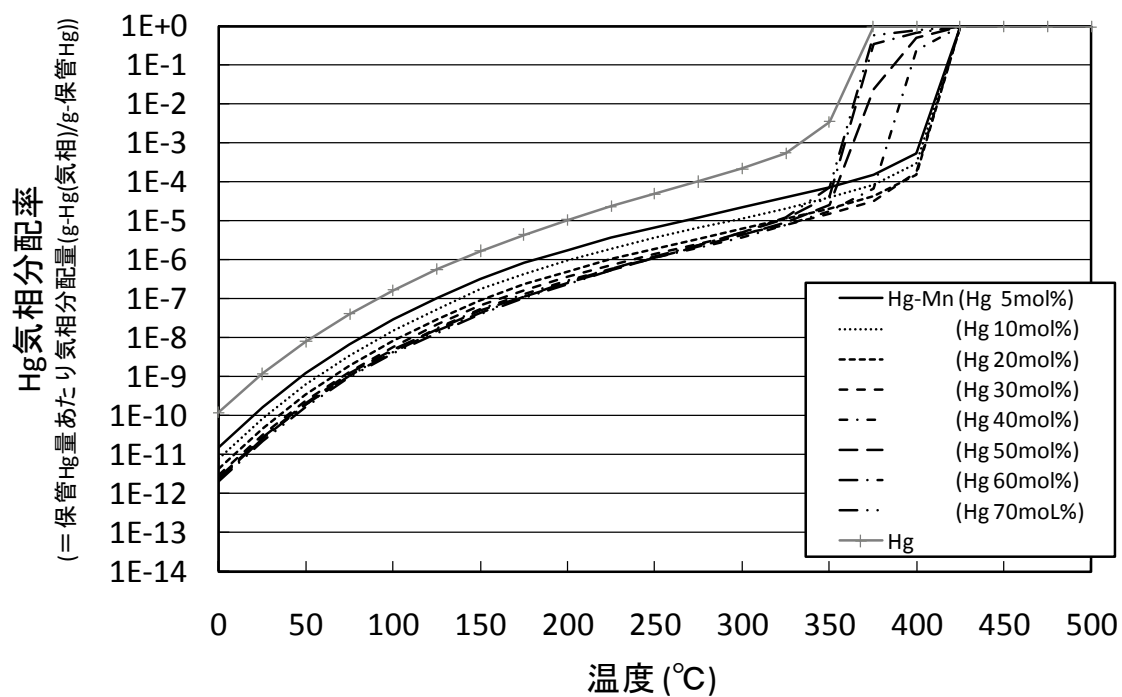


(d) Hg-Zn 系合金

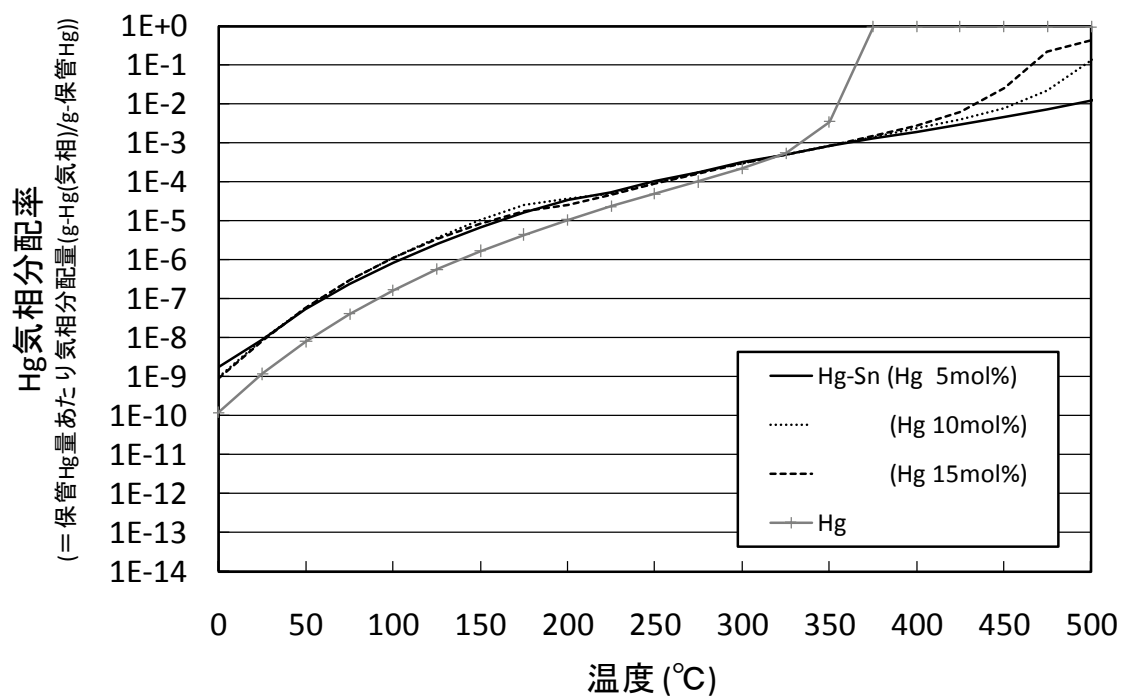


(e) Cu-Hg 系

図 3-5 熱力学平衡計算による Hg 気相分配率の推定結果 (つづき)
 (保管量 : 容器容積の 50%, 容器内ヘッドスペース雰囲気 : 通常大気)



(f) Hg-Mn 系



(g) Hg-Sn 系

図 3-5 熱力学平衡計算による Hg 気相分配率の推定結果 (つづき)
(保管量 : 容器容積の 50%, 容器内ヘッドスペース雰囲気 : 通常大気)

Cd-Hg 系についても、HgS や HgSe と同様に、温度の上昇にともなって気相への Hg 分配率は増加する傾向を示している。ただし、Hg の沸点よりやや高めの 400℃程度を超えると、Hg の気相分配率は急激に大きくなる計算結果となった。これは、温度が沸点を超え、Hg が急激に気化するためと考えられる。なお、他の合金系についても、Hg 気相分配率が上昇しはじめる温度は異なるものの基本的には同様の傾向を示した。また、図 3-5(b)の例では、125～150℃において、Hg の気相分配率の曲線に不連続的な部分が見られる。図 3-4(a)に示した平衡状態図を見ると、この温度付近では Hg モル分率 50mol%の線は液相線や固相線と交わっており、固相から固相+液相、固相+液相から液相への相変化が起こる温度である。この相変化により、気相分配の程度が不連続的に変化するため、Hg の気相分配率の曲線に部分的に不連続的な変化があらわれたと考えられる。

(2) 合金組成 (Hg モル分率) による Hg 気相分配率の違い

図 3-5 に示すように、Cd-Hg 系合金、350℃程度未満の温度範囲においては Hg の気相分配率が最大で 10 倍程度異なり、基本的な傾向として Hg モル分率が高いほど Hg の気相分配率は高いという計算結果となった。平衡計算結果によれば、平衡状態における Hg の分圧 (蒸気圧) が合金組成に大きく依存し、Hg モル分率が高いほど分圧が大きくなっている。このため、Hg モル分率が高いほど Hg の気相分配率が高いという結果になっている。ただし、前述したように、相変化 (固相から固相+液相、固相+液相から液相) が起こる温度において気相分配率の曲線が不連続的に変化しており、その温度は組成によって異なるため、一部の組成および温度範囲においては、Hg モル分率と気相分配率の関係に逆転が見られる部分がある。

Hg-Sn 系合金については、合金の Hg モル分率によって Hg 気相分配率に大きな違いは見られない。Hg-Sn 系合金の計算結果では、組成によって平衡状態における Hg 分圧や気相中の Hg 量 (絶対量) に違いが明確に表れているが、この違いを保管 Hg 量の違いが丁度うち消しており、Hg 気相分配率としては合金組成によって大差ないという結果になっている。また、詳細には温度の違いによって組成による大小の傾向が入れ替わっているが、Hg-Sn 系合金は図 3-3 の平衡状態図からわかる通り、安定な相が設定組成範囲および温度範囲内で様々であり、安定相の変化に伴って気相中の平衡時 Hg 量 (絶対量) も不連続的に変化しているためである。

一方、Hg-Pb 系合金、Hg-Zn 系合金、Cu-Hg 系合金、Hg-Mn 系合金は、350℃未満の温度範囲では Hg モル分率が低いほど Hg の気相分配率が高いという計算結果となった。これは、Hg-Pb 系合金および Hg-Zn 系合金では、Cd-Hg 系合金と異なり、平衡状態における Hg の分圧 (蒸気圧) が合金組成にあまり依存せず、同じ合金保管量でもより保管 Hg 量が少ない Hg モル分率の低い合金の方が、保管 Hg 量あたりの Hg の気相分配率が高いという結果になったためである。ただし、前述の通り Cu-Hg 系合金、Hg-Mn 系合金については、報告されている熱力学データの制約から Cu_7Hg_6 、 Hg_5Mn_2 、 HgMn などの金属間化合物の熱力学データが作成したデータベースにおいて不十分であり、これらの金属間化合物そのものの気化に関するデータが含まれていないことから、推定結果については熱力学データの充実、Hg 蒸気圧の実験的測定などを行い、検証を行うことが必須である。

以上の組成と Hg 気相分配率の関係は、合金中の Hg 活量の傾向により説明することができる。ラウールの法則より、理想溶体における物質 i の分圧 (蒸気圧) $p_{i, \text{ideal}}$ は、式(1)のように純物質 i の蒸気圧 p_i^0 と溶体中の物質 i のモル分率 x_i の積で表すことができる¹²⁾。

$$p_{i, \text{ideal}} = p_i^0 \times x_i \quad (1)$$

一方、非理想溶体における物質 i の分圧 p_i は、(1)式の x_i を溶体中の物質 i の活量 a_i で置き換えて、式(2)のように表すことができる¹³⁾。

$$p_i = p_i^0 \times a_i = p_i^0 \times \gamma_i x_i \quad (2)$$

ここで γ_i は活量係数である。この式から、非理想溶体の合金中 Hg の活量が理想溶体の Hg の活量よりも小さい場合、すなわち活量係数が 1 よりも小さい場合には、合金中の Hg の分圧は理想溶体よりも小さくなることがわかる。

ここで、1mol の金属 Hg と 1mol の Hg 合金を保管する場合を考えてみる。1mol の金属 Hg を保管した場合の Hg 分圧は純物質 Hg の蒸気圧であるから p^0 である。気相が理想気体であると仮定して、気相の Hg モル量を n^0 とすれば、式(3)が成り立つ。

$$p^0 V = n^0 RT \quad (3)$$

ここで、 V は保管容器内ヘッドスペースの体積、 R は気体定数、 T は温度である。1mol の金属 Hg を保管する場合の Hg 気相分配率 (保管 Hg 量あたりの平衡到達後の気相での Hg 存在量の割合) は n^0 ($=n^0 \text{ mol} / 1\text{mol}$) であるので、(3)式を変形して(4)式のように表すことができる。

$$n^0 = p^0 V / RT \quad (4)$$

一方、1mol の Hg 合金を保管した場合の Hg 分圧を p 、気相の Hg モル量を n とし、気相が理想気体であると仮定すると、(5)式が成り立つ。

$$pV = nRT \quad (5)$$

Hg 合金中の Hg モル分率を x とすると、1mol の Hg 合金を保管する場合の Hg 気相分配率は(6)式で表される。

$$n/x = pV/xRT = (p/x) \times (V/RT) \quad (6)$$

(2)式より、 $p/x = p^0 \times \gamma$ であるから、(6)式は(7)式のように書き換えることができる。

$$n/x = (p^0 \times \gamma) \cdot (V/RT) = n^0 \times \gamma \quad (7)$$

この式より、合金中の Hg の活量係数 γ が 1 より小さい場合 (Hg 活量が理想溶体より大きい場合) には、Hg 気相分配率 (n/x) が金属 Hg の Hg 気相分配率 (n^0) よりも小さくなることがわかる。一方、合金中の Hg の活量係数が 1 より大きい場合 (Hg 活量が理想溶体より大きい場合) には、合金の Hg 気相分

配率は金属 Hg よりも大きくなることになる。

そこで、合金中の Hg の活量の傾向を見てみる。図 3-6 に、FactSage を用いて計算した Cd-Hg 合金および Hg-Pb 合金中の Hg の活量（液相基準，25℃の値）を示す。

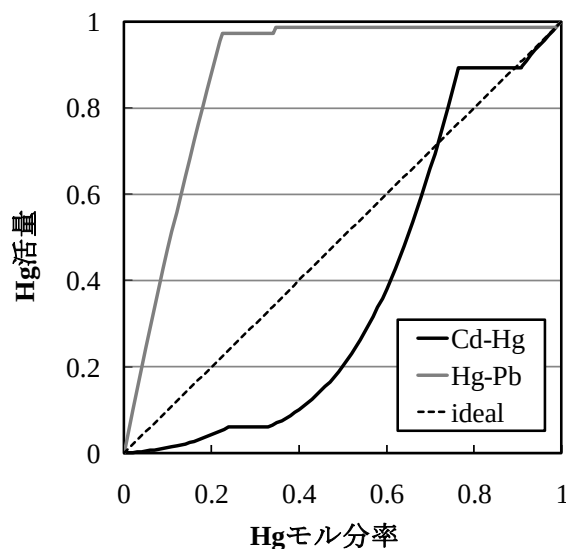


図 3-6 Cd-Hg 系および Hg-Pb 系合金中の Hg 活量 (FactSage による 25℃，液相基準の計算値)

Cd-Hg 合金においては、図 3-6 に示すように Hg 活量が理想溶体に比べて広い組成範囲で小さい値をとる（活量係数が 1 より小さい）ことがわかり、(4)式と(6)式より Hg 気相分配率が金属 Hg に比べて低い結果となったことを説明できる。また、Hg の活量が Hg モル分率に対して下に凸の曲線を描いていることから、Hg モル分率が低いほど Hg 気相分配率が低くなる傾向を示すことになる。このように、Hg の活量が理想溶体よりも小さい値をとる合金系では、Cd-Hg 合金のように Hg 気相分配率が金属 Hg よりも低くなることが予想され、Hg の大気排出抑制の観点からは保管形態としての可能性を有すると考えられる。また、このような合金での保管においては、同量の Hg を保管する場合でも合金組成を変えることで Hg の大気排出ポテンシャルを低くできる可能性も示唆している。

一方、Hg-Pb 合金では、Hg 活量が理想溶体よりも大きい値をとる（活量係数が 1 より大きい）ことがわかり、このために Hg 気相分配率が金属 Hg よりも高い結果となったと説明できる。また、Hg の活量の Hg モル分率に対する傾向が上に凸であることから、Hg モル分率が低いほど Hg 気相分配率が高くなっていることがわかった。Hg-Zn 合金の Hg 気相分配率の傾向についても同様に説明することができる。

(3) HgS, HgSe での保管における単体 S, Se の有無による Hg 気相分配率の違い

HgS, HgSe の組成を変化させた場合（単体 S, Se の共存有無を変えた場合）の Hg 気相分配率の計算結果を図 3-7 に示す。ここに示した結果は容器内ヘッドスペース雰囲気は通常大気の場合のものである。

HgS に加えて単体の S（未反応 S）が等モル存在した場合、S が存在しない場合と比較して Hg 分配率は常温付近で 5 桁程度低い結果となった。この結果は、以下に考察するように、HgS の保管において気相へ分配する Hg の形態に起因するものである。

平衡計算によれば、HgS の保管において気相へ分配する Hg のほとんどは HgS の分解により生成する

Hg(g)であり、HgS の気化（昇華）による HgS(g)としての気相への分配は少ない。HgS に加えて単体の S が共存する場合、HgS のみを保管する場合と比較して、HgS(g)としての気相分配率はほとんど変わらないのに対し、Hg(g)としての気相分配率は極端に低くなっている。これは、単体 S が存在する場合、S の気化や酸化によって気相中の S (S(g), SO₂(g)等) の存在量が増加し、HgS の分解が抑制されるため、Hg(g)としての気相分配率が低くなるためである。このため、単体の S の存在有無によって Hg 気相分配率が大きく異なる結果が得られたと考えられる。同様の理由により HgSe についても単体の Se が等モル存在した場合、Se が存在しない場合と比較して Hg 気相分配率は常温付近で 4 桁程度低くなった。HgS との差は、Se の酸化や気化が S よりも起こりにくいいためと考えられる。

HgS, HgSe の保管においても組成を変化させる (S や Se の共存, すなわち S や Se の割合を高くする) ことにより Hg の気相分配率を低くできる可能性が示された。また、この結果は、HgS や HgSe 製造時に未反応の S や Se の残存が長期保管における Hg の大気排出抑制の観点からは有利となる可能性があることを示している。しかし、一方で未反応 S や Se は保管容器の腐食の原因となり得る。このため、S や Se と容器材質との反応についても検討を行った上で総合的に判断する必要があると考えられる。

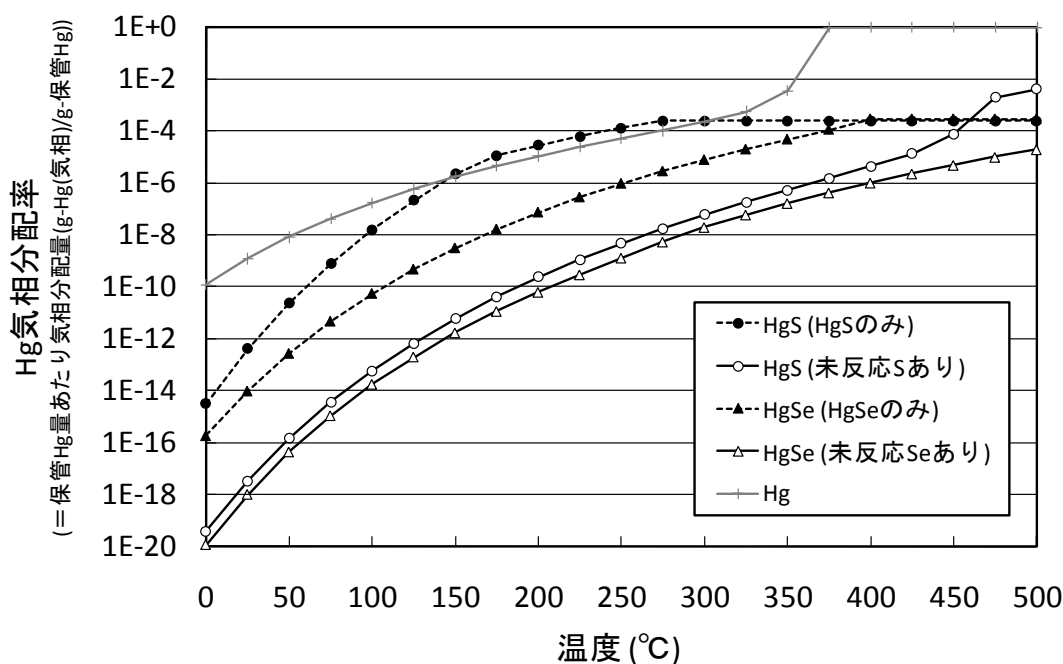
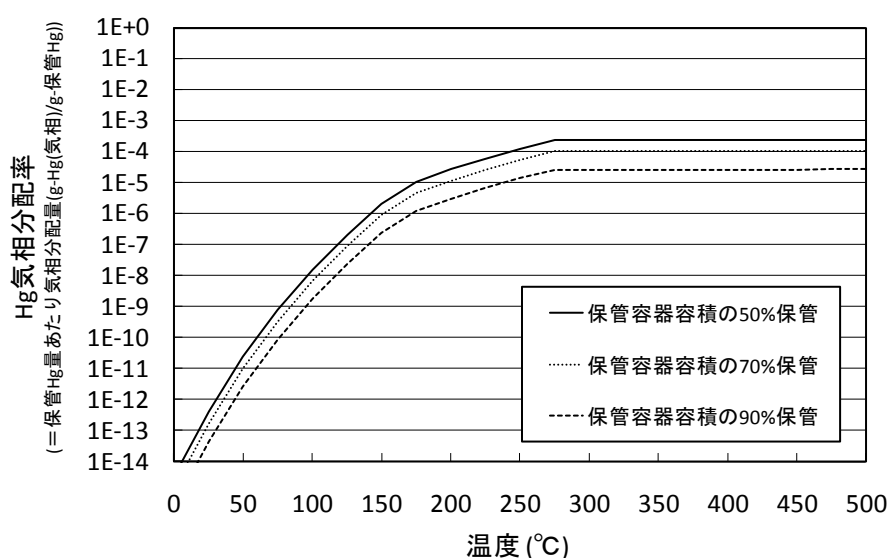


図 3-7 未反応 S, Se の有無による HgS, HgSe からの Hg 気相分配率の違い
(容器内ヘッドスペース雰囲気：通常大気)

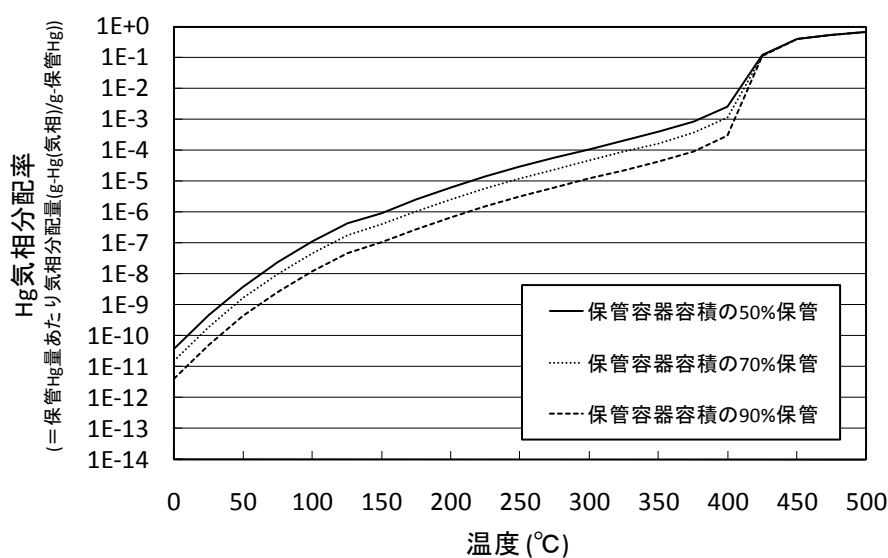
(4) 化合物・合金の保管量による Hg 気相分配率の違い

化合物、合金の保管容量を変化させた場合の Hg 気相分配率 (HgS, Cd-Hg 系合金の例) を図 3-8 に示す。容器容積の 50% から 90% で変化させた場合、Hg の気相分配率は HgS, Cd-Hg 系合金ともに最大で 1 桁程度の違いが見られた。ここでは結果を示していないが、他の化合物、合金についても同様の結果が得られた。保管容量が多ければ容器内のヘッドスペースの容量が小さくなるが、Hg の沸点未満の温度領域

においては Hg の分圧（蒸気圧）は保管容量に依らず一定であるため、気相へ分配する Hg の絶対量は少なくなる。このため、保管容量が多い条件（ヘッドスペースの容量が小さい条件）の方が保管 Hg 量あたりの気相分配率は小さくなる。また、合金系については、Hg の沸点付近以上の温度においては、Hg の気相分配率は保管容量による違いはなかったが、これは前述したように、温度が沸点を超えて Hg が急激に気化するためと考えられる。



(a) HgS



(b) Cd-Hg 系合金 (Hg モル分率 50mol%)

図 3-8 化合物・合金保管量による Hg 気相分配率の違い（容器内ヘッドスペース雰囲気：通常大気）

(5) 容器内ヘッドスペース雰囲気による Hg 気相分配率の違い

容器内ヘッドスペース雰囲気による Hg 気相分配率の計算結果の例を図 3-9 に示す。図には HgS, HgSe, Cd-Hg 系合金の結果を示しており, Hg-Cd 系合金については Hg 気相分配率が最も低い Hg モル分率 5mol% の場合の計算結果を示した。

保管容器内のヘッドスペースが窒素で満たされた場合, HgS および HgSe としての保管における Hg の気相分配率は, ヘッドスペースが通常大気であった場合と比べて広い温度範囲で数桁低い結果となった。この結果は, 以下に考察するように, HgS および HgSe の保管において気相へ分配する Hg の主な形態に起因するものである。

平衡計算結果を見ると, HgS での保管において気相の Hg は主に HgS の分解により生成する Hg(g) として存在し, 気化 (昇華) により生じる HgS(g) としての存在は少ない。容器内ヘッドスペースが通常大気で満たされた場合, すなわち酸素が存在する場合には, Hg(g) は主に HgS の酸化分解によって生じる。一方, ヘッドスペースを不活性ガスである窒素で満たした場合には, HgS の酸化分解は起こらず, Hg(g) は HgS の熱分解によって生じる。酸素が存在しない場合, Hg は HgS としてより安定に存在し, Hg(g) の生成量は酸素が存在する場合と比べて格段に小さくなるため, Hg の気相分配率が桁違いに小さくなったと考えられる。HgSe の計算結果についても同様である。

一方, Cd-Hg 系合金での保管においては, ヘッドスペース雰囲気の影響はほとんど見られなかった。これは, HgS および HgSe の場合と異なり, Cd-Hg 系合金では Hg(g) は合金からの Hg の気化により生じるため, ヘッドスペースの雰囲気はほぼ無関係であるためと考えられた。

以上の結果より, HgS や HgSe などの化合物として保管を行う場合には, 容器内を窒素等の不活性ガスで置換することで Hg の大気排出ポテンシャルを低くできる可能性があることがわかった。一方, Hg を合金として保管する場合には, 容器内ヘッドスペース雰囲気の影響はほとんどないと考えられた。

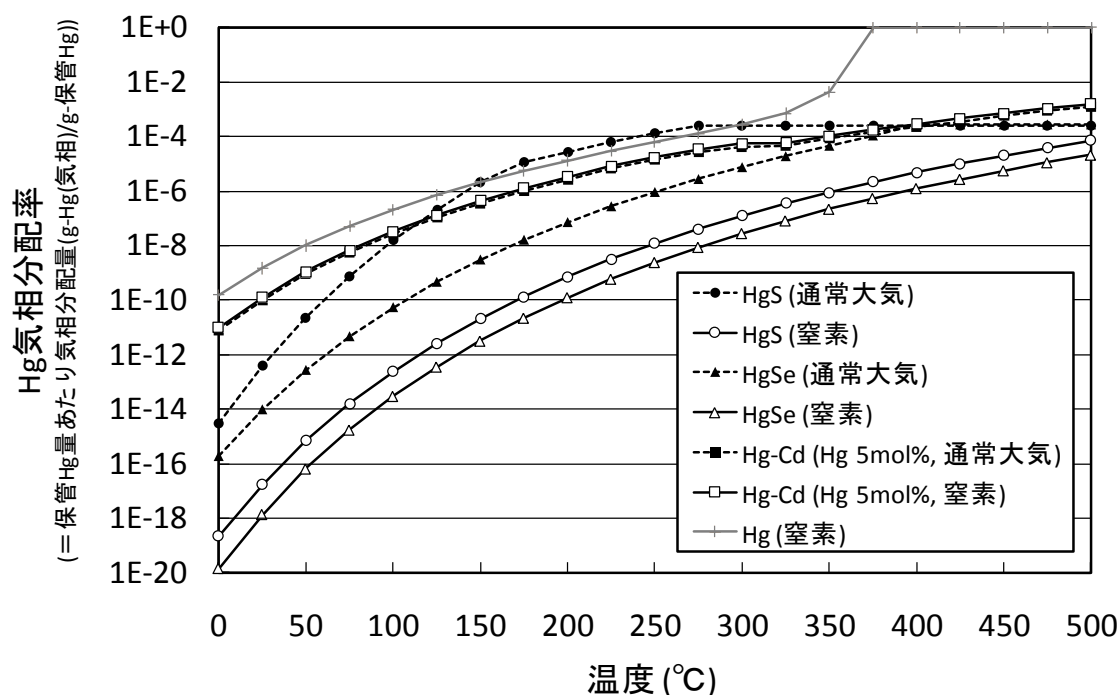


図 3-9 容器内ヘッドスペース雰囲気による Hg 気相分配率の違い

(6) ヘッドスペースの初期相対湿度による違い

容器内のヘッドスペース中空気の状態初期相対湿度を変化させた場合、5種の化合物、合金のいずれについてもHgの気相分配率にはほぼ違いが見られず、ヘッドスペースの相対湿度による影響はないという計算結果が得られた。これは、保管化合物、合金量に対し、ヘッドスペースの気相中H₂O量はごくわずかであるためであると考えられる。

(7) 化合物、合金・金属間化合物の種類による違い

Hg気相分配率の推定結果の8種の化合物および合金間の比較を図3-10に示す。

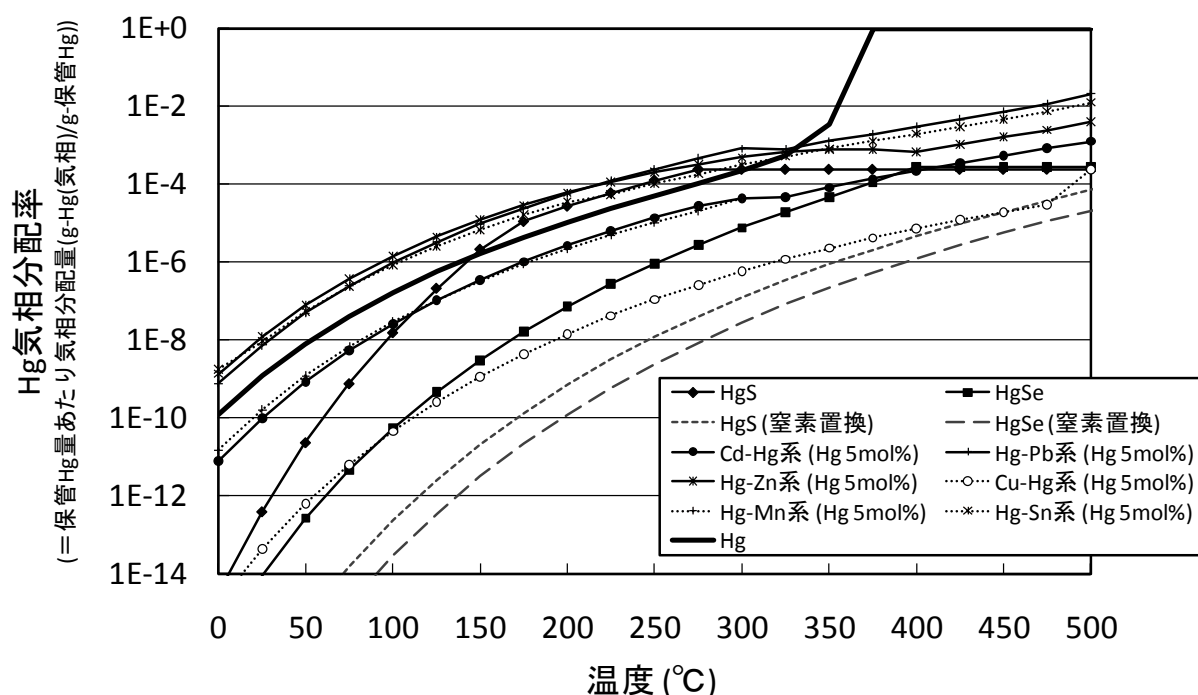


図 3-10 各種 Hg 化合物、合金の保管における Hg 気相分配率の平衡計算結果（化合物・合金保管量：容器容積の 50%，容器内ヘッドスペース雰囲気：特に記載しない限り通常大気）

8種の化合物、合金の中では、HgS、HgSe、Cd-Hg系合金、Cu-Hg系合金、Hg-Mn系合金の5種が金属HgよりもHg気相分配率が低く、Hg大気排出ポテンシャルの観点からはHgの長期保管形態としての可能性を持つものと考えられる。容器内ヘッドスペース雰囲気を通常大気とする場合、室温付近においては、HgS、HgSe、Cu-Hg系合金のHg気相分配率が金属Hgのそれに比べて4～5桁低く、Hg大気排出ポテンシャルの観点からはHgの長期保管形態として有力であると考えられる。HgS、HgSeについては、容器内ヘッドスペース雰囲気を窒素などの不活性気体とする場合には、Hg気相分配率がさらに4～5桁低くなり、非常に有力な長期保管形態となり得ると思われる。Cu-Hg系合金については、前述の通り熱力学データの不足からHg気相分配率の計算結果が過小評価になっている可能性があることに注意が必要であるが、これまでの計算結果からはHgの有力な長期保管形態となり得る可能性を示しており、熱力

学データの充実や合金からの Hg 蒸気圧の実験的測定による検証が望まれる。

Cd-Hg 系合金, Hg-Mn 系合金も, Hg 気相分配率が金属 Hg よりも 1 桁程度小さく, 金属 Hg と比較すれば Hg 大気排出ポテンシャルおよび取扱いの容易さから Hg 長期保管形態として利用できる可能性はあるものの, HgS や HgSe に比べればそれほど有力な候補ではないと考えられる。

一方, Hg-Pb 系合金, Hg-Sn 系合金, Hg-Zn 系合金については, Hg の沸点未満の温度範囲で金属 Hg よりも高い Hg 気相分配率を示しており, Hg 大気排出ポテンシャルの観点からは Hg 長期保管形態として特に不向きであると考えられる。

3.4 結論

得られた主な結論を以下にまとめる。

- Hg を含む二元系平衡状態図に基づき, 回収 Hg の長期保管形態候補として 12 の化合物, 合金 (Hg と Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Ti, Zn, Zr との化合物・合金) をスクリーニングした。
- HgSe, HgS, Cd-Hg 系合金, Cu-Hg 系合金, Hg-Mn 系合金は, 金属 Hg よりも Hg 気相分配率が低く, 回収 Hg の長期保管形態候補となり得ると考えられた。また, 特に HgSe や HgS は Hg 気相分配率が相対的に小さく, Hg の大気排出ポテンシャルの観点からは有利であると考えられた。
- 合金の組成と Hg 気相分配率の関係について活量を用いた考察を行い, 合金中の Hg 活量が理想溶体よりも小さい値をとる合金は, Hg 気相分配率が金属 Hg よりも低くなると予想され, Hg の大気排出抑制の観点からは金属 Hg よりも保管形態として望ましいと考えられた。
- HgS や HgSe 作製時に残存する未反応 S や Se の存在により, Hg 気相分配率は HgS, HgSe のみを保管した場合よりも Hg 気相分配率が数桁低くなる可能性を示した。しかし, 未反応 S や Se は保管容器の材質によってはその腐食の原因となり得るため, あり得る保管方法を想定した上で, S や Se と容器材質との反応についても検討が必要と考えられる。
- HgS や HgSe などの化合物として保管を行う場合には, 容器内を窒素等の不活性ガスで置換することで Hg 気相分配率を低くできる可能性を示した。一方, Hg を合金として保管する場合には, 容器内ヘッドスペース雰囲気の影響はほとんどないと考えられた。

参考文献

- 1) H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman: Computational Thermodynamics The Calphad Method, Cambridge University Press (2007)
- 2) D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin: The Cu-Hg (Copper-Mercury) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 6(6), pp.522-527 (1985)
- 3) Z. Moser and C. Guminski: Hg-Mn (Mercury-Manganese) System, Journal of Phase Equilibria, 14(6), pp.726-733 (1993)
- 4) Y. W. Yen, J. Grobner, S. C. Hansen, and R. Schmid-Fetzer: Thermodynamic Assessment of the Hg-Sn System, Journal of Phase Equilibria, 24(2), pp. 151-167. (2003)
- 5) Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M., Kelley, K.K.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals (1973)
- 6) Predel, B.: Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and

Technology - New Series, Group IV, Volume 5 Physical Chemistry: Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys (1991-1997).

- 7) 長崎誠三・平林眞：二元合金状態図集第2版, アグネ技術センター (2002)
- 8) (社) 日本金属学会編：金属データブック改訂3版, 丸善 (1993)
- 9) Massalski, T.B.(ed.): Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition plus Updates (CD-ROM), ASM International (1996)
- 10) Hansen, M., Anderko, K.: "Constitution of Binary Alloys", New York: McGraw-Hill (1958)
- 11) (独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：鉱物資源マテリアルフロー2007 (2008)
- 12) D. H. Everett (著), 玉虫伶太, 佐藤弦 (訳)：入門化学熱力学 (第2版), p.92, 東京化学同人 (1974)
- 13) 文献3), p.142