

廃蛍光管の水銀回収

富山国際大学 地域研究交流センター 郷 龍夫

要旨

照明器具として蛍光管は家庭や工場において広く使用されている。しかし、この蛍光管には微量の水銀が封入されており、廃蛍光管は長い間、処理困難物としてほとんど適正処理、処分がなされなかった。従って、この廃蛍光管から水銀を回収し無害化処理する安価な方法が必要とされている。

この廃蛍光管の無害化処理法として、大量処理を前提とした充填層型水銀回収装置を検討し、600℃、133Pa(1Torr)以下の真空下で水銀溶出量の環境基準 0.0005mg/l 以下が達成できることが分かった。この装置の特徴は、水銀除去が完全に行われること、充填層型のため装置が著しく小型であること、作業性が良いこと、処理後のガラスカレット等を有効利用できることなどがある。

Mercury Recovery from Waste Fluorescent Lamps

Toyama University of International Studies, Regional Science Research Exchange Center,
Tatsuo Go

Abstract

Fluorescent lamps are used as lighting widely. But very small quantity of mercury is enclosed in these lamps. Then most waste fluorescent lamps have not been disposed properly for long time. So the inexpensive process to remove the mercury from waste fluorescent lamps has been needed.

The packed bed equipment for the mercury removal has been developed so that a mass of waste fluorescent lamps is made harmless. By this process at 600℃ below 133Pa(1Torr) the environmental standard of mercury below 0.0005mg/l in Japan has been attained.

The features of this equipment are the complete removal of mercury, the remarkably small equipment size, the good workability and the effective use of glass cullet and others after processing.

はじめに

水銀汚染は水俣湾および阿賀野川流域がよく知られており、また、無機水銀であっても有機水銀に変わり得ることも知られている。

家庭や工場において広く使用されている蛍光管も、微量の水銀が封入されており、廃蛍光管は長い間、処理困難物としてほとんど適正処理、処分がなされなかった。従って、この廃蛍光管から水銀を回収し処理する安価な方法が必要とされている。では、富山県において、どの位、廃蛍光管が発生しているのだろうか。

蛍光管の日本における生産量は、年間約4億本であるから、これを人口1億3千万人で割ると、一般家庭や事業場全部含めて1人当たり年間約3本使用していることになる。富山県の人口は約百万人であるから、年間3百万本の廃蛍光管が発生していると考えられる。蛍光管の1本の重量は、平均的な40W直管で250gであるから、その重量は年間750tとなる。

従って、富山県で発生する廃蛍光管の全量を無害化処理するには、設備容量2.5t/日の装置でよいことになる。

ここでは、その設備容量を念頭に、廃蛍光管から安価に簡単に確実に水銀回収処理する装置を検討した。

1. 処理技術の背景

従来から廃蛍光管の処理技術がないわけではない。以下にその方法を示す。(Daiso Engineering Co., Ltd., 2003; JMR Co., Ltd., 2003; MRT System AB Co., Ltd., 2003; NK Kankyo Co., Ltd., 2003; Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., 2003; Tanaka, 2002; SafetySupport Service Co., Ltd. *et al.*, 2003)

1) 直管用エンドカットマシン(両端切断、口金除去)→分別(蛍光粉、ガラス)→破碎→(蛍光粉)水銀回収蒸留設備

(ガラス)付着水銀除去設備

(湿式法: ガラス洗浄装置→ガラス乾燥設備

洗浄液処理設備)

(乾式法: 回転型高温真空加熱装置)

2) 密閉型破碎機→低温間接加熱水銀回収装置→分別用磁選機

(口金、ガラス、蛍光粉)

前者は、ガラス、口金、蛍光粉を分別し、蛍光粉から水銀回収を行い、ガラスからも付着水銀除去を行うので、ほぼ完全に水銀の除去ができる方法である。

しかし、直管、丸管、破損管別のカットマシンや破碎機、口金部分用の破碎機と磁選機、粉塵排気処理設備等が必要で、水銀回収除去を蛍光粉とガラスの両方について行うことから工程が多く、特に

ガラスの付着水銀除去における湿式法は、洗浄、乾燥、廃液処理等、さらに多くの工程が必要となる。設備費も数億円の規模となる。

水銀の多くが蛍光粉側にあることと、ガラスレットの方が遙かにその量が多いことから、蛍光粉からの水銀回収装置だけの方法も用いられているが、ガラスレットに付着水銀が残り不完全な処理であり、将来的に採用される方法ではない。

後者は、分別しないでローリーキル型水銀回収装置で処理するので、全ての部分について水銀除去ができる。

しかし、装置内圧力が常圧で、かつ、処理温度が 300℃と低温で、水銀の沸点以下の温度であるため、効率よく除去を完全に行うことができない可能性がある。

2. 水銀処理工程

ここでは、廃蛍光管を最も簡単な装置で、その全量を完全に処理し、水銀溶出の環境基準 0.0005mg/l を達成することを目標にして、以下の廃蛍光管の処理工程を検討することとした。

密閉型破砕機→充填層型水銀回収装置→分別用磁選機(口金、ガラス、蛍光粉)

まず、廃蛍光管は直管、丸管、破損管を問わず、そのまま密閉型破砕機で破砕し、コンテナに充填する。このコンテナを水銀回収装置に装入し、水銀を除去する。ここまで付着水銀の破砕物の大気暴露がないので、作業環境用の排気処理設備が不要になる。また、可動部のない充填層型の水銀回収装置であるから、装置として最も単純かつ小型のものとなる。摺動部がないので高真空も得られる。なお、密閉型破砕機と磁選機は既存の装置が使用できる。

3. 実験方法

この方法では、廃蛍光管を各部分別なく全量破砕し、その破砕物を充填層に充填し、これを真空中で加熱し水銀を蒸発分離する。実験装置の全体を Figure 1 と Figure 2 に示し、真空加熱蒸発器を Figure 3 に示す。

金属製真空容器中にガラスレットを入れた内部容器(コンテナ)を装入し、これを電気炉で外部加熱する。真空容器のフランジ部は水冷でパイロン製 O リングでシールされているので、容易に 0.133Pa(0.001Torr)程度の高真空にすることができる。蒸発した水銀蒸気を水冷凝縮器で回収し、排気ガスは真空ポンプから活性炭吸着層を経て排出される。

温度は 1000℃まで上げることができ、高温ほど水銀除去し易いが、混合破砕物のため制限がある。口金のアルミニウムの融点は 660℃のため、これ以上に昇温すると溶解し、後工程で分別が困難になる。そこで、温度は 660℃以下とした。なお、水銀の沸点は 357℃である。また、アルミニウムは少しでも酸化すると、溶解時H₂が発生し再利用することが困難になるので、昇温は真空中または還元雰囲気中で行うこととした。

真空容器中には水素ガスを注入できるようにした。この目的は伝熱媒体であるが、還元雰囲気にすることで酸化防止のみならず、水銀酸化物の還元もできる。酸化物は金属に比べ蒸気圧が低く除去しにくい。

4. 実験結果

本実験装置の内部容器に、廃蛍光管のカット 250g から 1500g を装入し 133Pa(1Torr)以下の真空にした後、昇温した。

温度とカットの水銀溶出量の関係を Figure 4 に示す。水素雰囲気下で昇温する場合は、真空にした後、水素を送気し常圧以下を保ちながら温度を上げ、昇温後真空を保持した。

温度の上昇と共に水銀溶出量が低減し、600°C以上では 0.0005mg/l 以下となり、水銀が完全に除去された。

常圧空気雰囲気ですぐ昇温後、真空にしても水銀溶出量は 0.0005mg/l 以下となった。水銀は常温では安定で酸化せず金属のままであるが、加熱すると空気中の酸素と結び付き酸化水銀に変化する。しかし、500°Cで熱分解するので、真空下 600°C以上では分解し、再び水銀に戻り除去されるものと考えられる。従って、このような条件下では、酸化水銀の還元のため水素ガス雰囲気にしても余り効果はないと考えられる。

次に、600°Cにおける圧力と水銀溶出量の関係を Figure 5 に示す。

600°Cであっても大気圧(0.101MPa)では水銀の除去が不完全で、圧力が低下するほど水銀溶出量が下がる。

以上のことから、昇温時の酸化雰囲気か還元雰囲気かにかかわらず、真空下 600°C以上で完全に水銀を除去できることが分かった。

なお、廃蛍光管の全量破碎カットであるため、僅かのプラスチック部分が混入するが、その炭化あるいは乾留の悪影響は特に観察されなかった。

5. 解析

本実験結果により設備容量 2.5t/日の装置を検討するには無理がある。何故なら、この充填層型加熱装置において、最大の欠点は伝熱律速にあるからである。ガラス自身の熱伝導度が低い上、カットであるため空隙により伝熱が阻害され、さらに真空断熱が加わることから、充填層内部の温度上昇が遅い可能性がある。そこで、パイロットプラントを想定し、その伝熱速度を解析した上で、実際に運転し確かめる必要がある。

廃蛍光管の発生量の内、その 7 割が家庭系(自治体)で、3 割が事業系(民間)である。事業系は産業廃棄物として収集が比較的容易であるから、パイロットの設備容量は、この事業系の年間発生量 220t に合わせ、750kg/日として検討する。これがうまく稼働すれば、家庭系については収集体制の向上に従って増設すればよい。収集体制の充実にはかなりの時間が掛かると考えられるので、当面はパイロットで充分対応できると思われる。このパイロットで実際の操業条件と同じ技術的問題、採算性を確認することができる。

パイロットプラント設備容量

密閉型破碎機 (1500 本/h) (0.25kg/本)=375kg/h 設備費 4 百万円

充填層型水銀回収装置 250kg/バッチ(1 直体制時 500kg/日) 設備費 25 百万円
(自動運転時 750kg/日)

ここで、分別用磁選機(設備費 10 百万円)が抜けているが、分別による各部の有効利用は、この水銀回収装置がうまく作動することを確認してからで充分である。水銀回収装置はこの後設備容量 2.5t/日に向けてスケールアップあるいは増設を検討することとなる。なお、破碎機の容量は充分あるので特に容量アップは必要としない。

この充填層型水銀回収装置のパイロット案を Figure 6 に示す。基本的に先の実験装置と全く同じである。

この寸法について伝熱速度を解析する。計算式を Appendix 1 に示す。

計算結果を Figure 7 および Figure 8 に示す。ここで、Figure 7 はカセット充填層内の温度分布の経時変化であり、Figure 8 は昇温曲線である。

装置運転時には 3 バッチ/日行う必要があることから、昇温後 8h 以内に充填層中心で 600°C 以上にしないと、先の実験における水銀除去条件が満たされない。この計算結果では少し昇温速度が不足している。

そこで次に伝熱媒体ガスを注入することを検討した。

水素とヘリウムは、Figure 9 に示すように、窒素やアルゴンなど他の一般的なガスに比べ桁違いに熱伝導度が高い特異なガスである。従って、水素とヘリウムのどちらでも熱媒体として適当である。水素は爆発範囲(空気中 4~75vol%)が広く危険性はあるが、安価で入手し易く、先に検討したように本装置の条件では酸化水銀の還元には余り効果がないとは考えられるものの還元ガスであることから、ここではこれを使用することで検討した。

Figure 9 から分かるようにガスの一般的性質として、高温ほど熱伝導度が高くなり有利となるが、一方、圧力依存性はほとんどない。これを水素ガスについて Figure 10 に示す。従って、添加する水素は 0.01atm 程度(数 Torr)の僅かであっても伝熱効果は著しい。

計算結果を Figure 8 に示す。水素添加加熱の昇温曲線を破線で示す。

真空加熱に比べ、水素添加加熱は、昇温時間が短縮され、8h で 600°C に達することから、3 バッチ/日が可能になる。

このパイロットプラントの投資効果計算を Appendix 2 に示す。

この装置の処理原価は、処理量 500kg/日で 100円/kg 程度である。産業廃棄物としてこれ以上の処理費を回収できるか否かが、水銀除去条件と共に、このパイロットの確認事項となる。

結論

富山県で発生する廃蛍光管の全量を無害化処理するには、設備容量 2.5t/日の装置が必要である。

これを前提に充填層型水銀回収装置の実験を行い、600°C、133Pa(1Torr)以下の真空下で水銀溶出量の環境基準0.0005mg/l以下が達成できることが分かった。

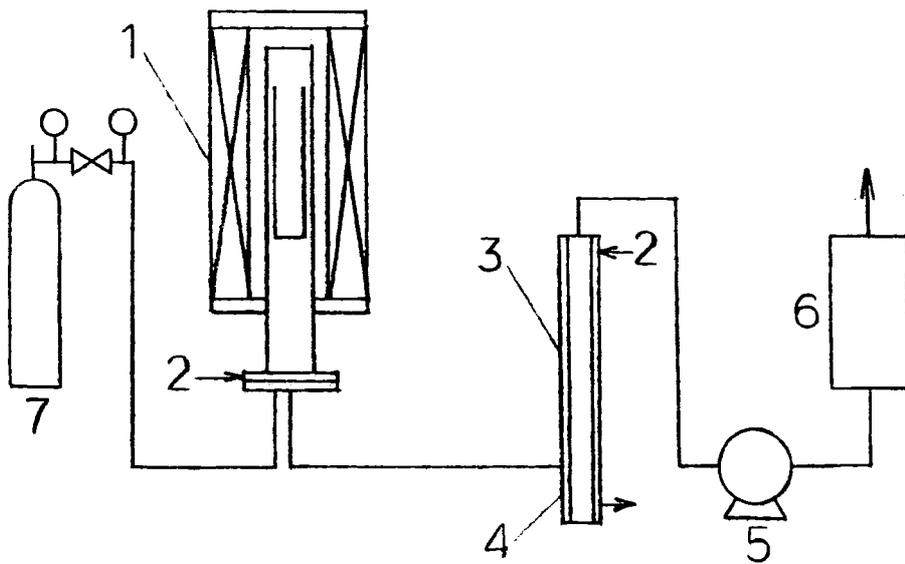
このパレットプラントとして、事業系の廃蛍光管を処理できる容量(上記容量の3割)750kg/日の装置を検討した。伝熱媒体ガスとして少量の水素を用いることが有効であることが分かった。

このパレットの設備費は29百万円で、500kg/日の運転時の処理費は100円/kg程度と見積もられた。

この装置の特徴は以下の通り。

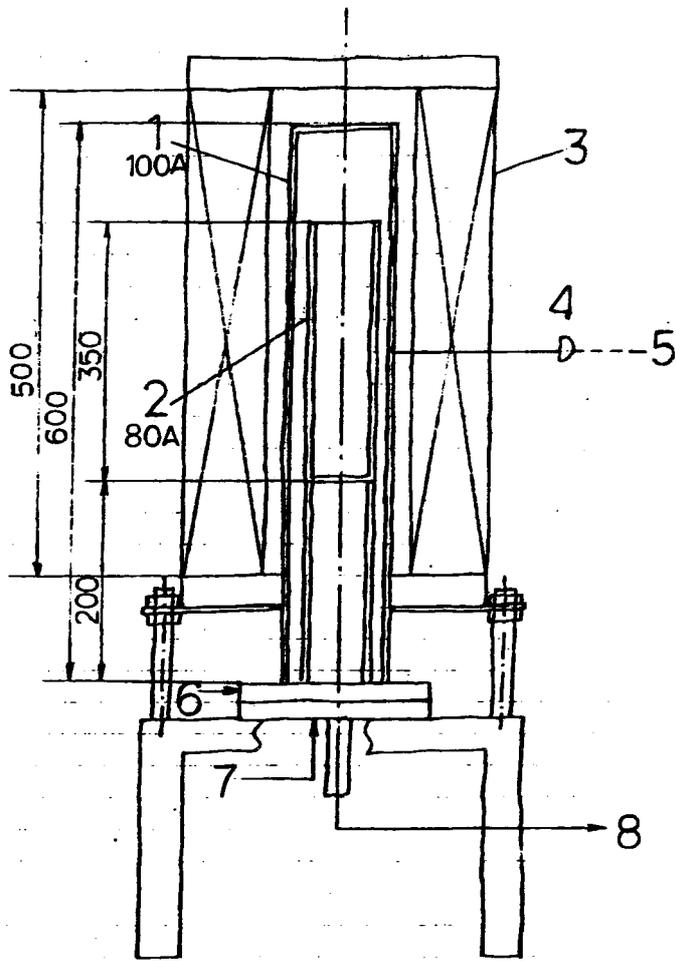
- 1) 酸化水銀の分解温度以上の高温、かつ真空中で水銀除去を行うので除去が完全に行われる。摺動可動部がないので、高真空が得られる。
- 2) 処理温度がアルミニウムの融点以下なので、処理後分別ができる。
- 3) 充填層内伝熱律速にも関わらず、少量の水素ガス添加により昇温時間が短縮され、生産性が高い。
- 4) 充填層型のため装置が著しく小型。
- 5) 小型かつ断熱構造が容易のため、エネルギー消費が小さい。
- 6) 水銀の大気暴露が全くない。水銀付着カレットはコテナごとの移し 替えて、大気中での空け替えはない。このため、環境集塵、排気処理等の設備が必要ない。
- 7) 工程が極めて簡単で設備費も安い。乾式のため、廃液処理等の必要もない。
- 8) 分別が水銀除去後のため、大気開放中で磁選分別を行うことができる。蛍光粉回収率は低い
- 9) 水銀を回収するので、再利用ができる。磁選分別すれば、ガラスカレットは無害化されているので、発泡ガラスやガラスの原料として再利用できる。還元雰囲気での加熱のため、アルミニウムは酸化されておらず再利用できる。蛍光粉からは希土類元素を回収し再利用できる。





- 1: 真空加熱蒸発器
- 2: 冷却水
- 3: 凝縮器
- 4: 水銀溜め
- 5: 真空ポンプ
- 6: 活性炭吸着槽
- 7: 水素ボンベ

Fig. 2 実験装置



- 1: 真空容器
- 2: 内部容器
- 3: 電気炉
コントロールモジュールヒータ 350φ * 200φ
- 4: 熱電対
- 5: 温調器
- 6: 冷却水
- 7: 水素ポンプ
- 8: 真空ポンプ

Fig. 3 真空加熱蒸発器

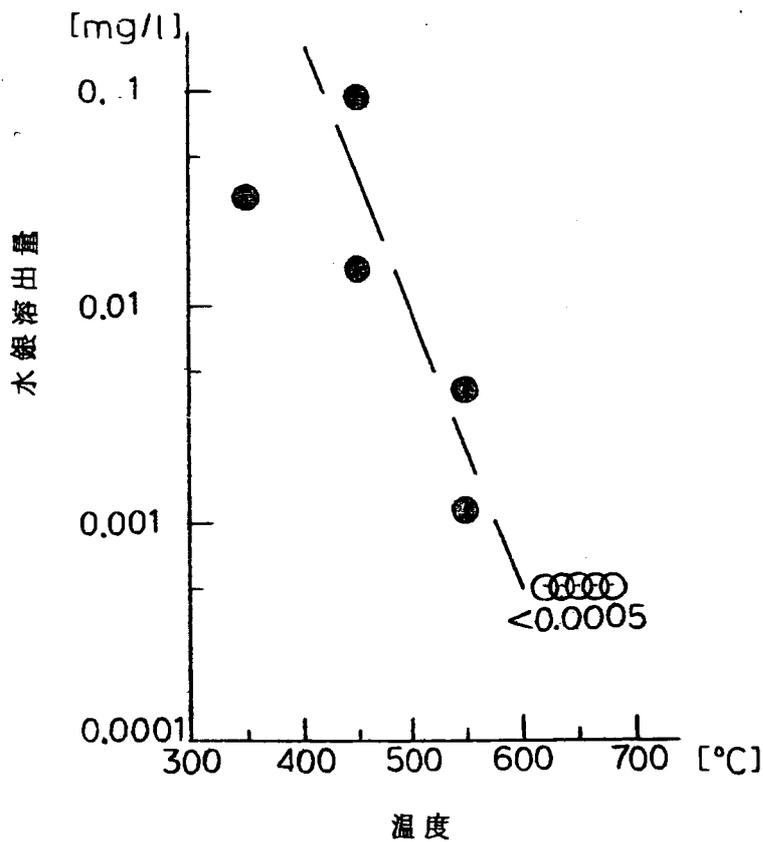


Fig. 4 水銀溶出量と温度の関係

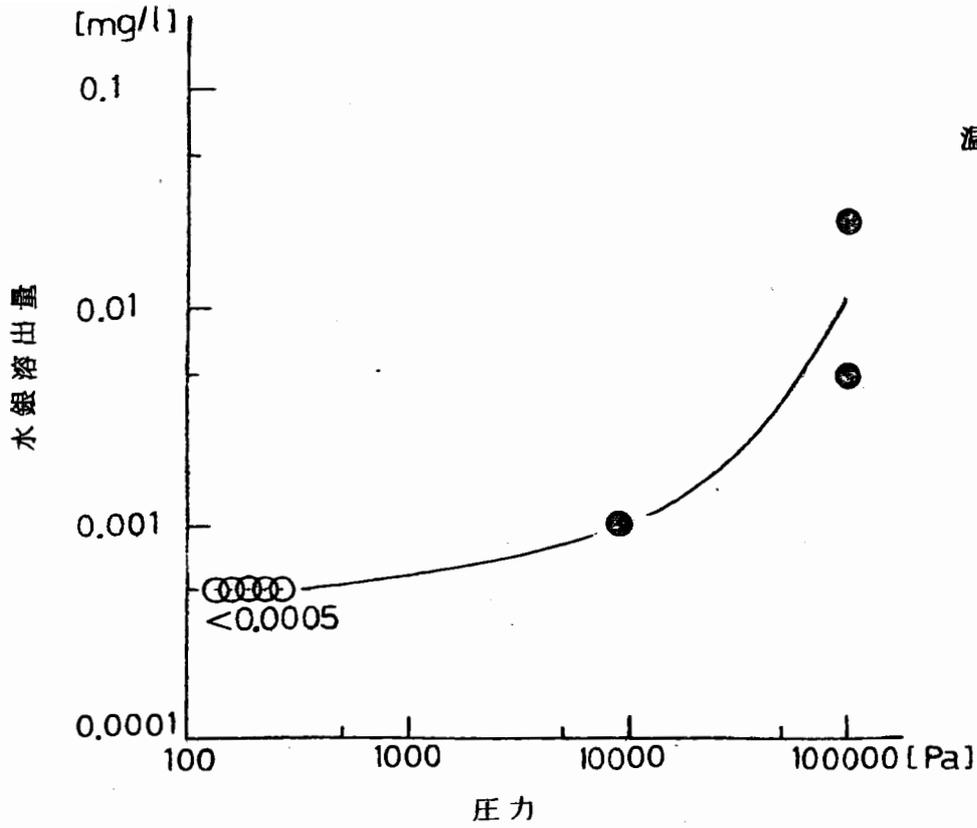


Fig. 5 水銀溶出量と圧力の関係

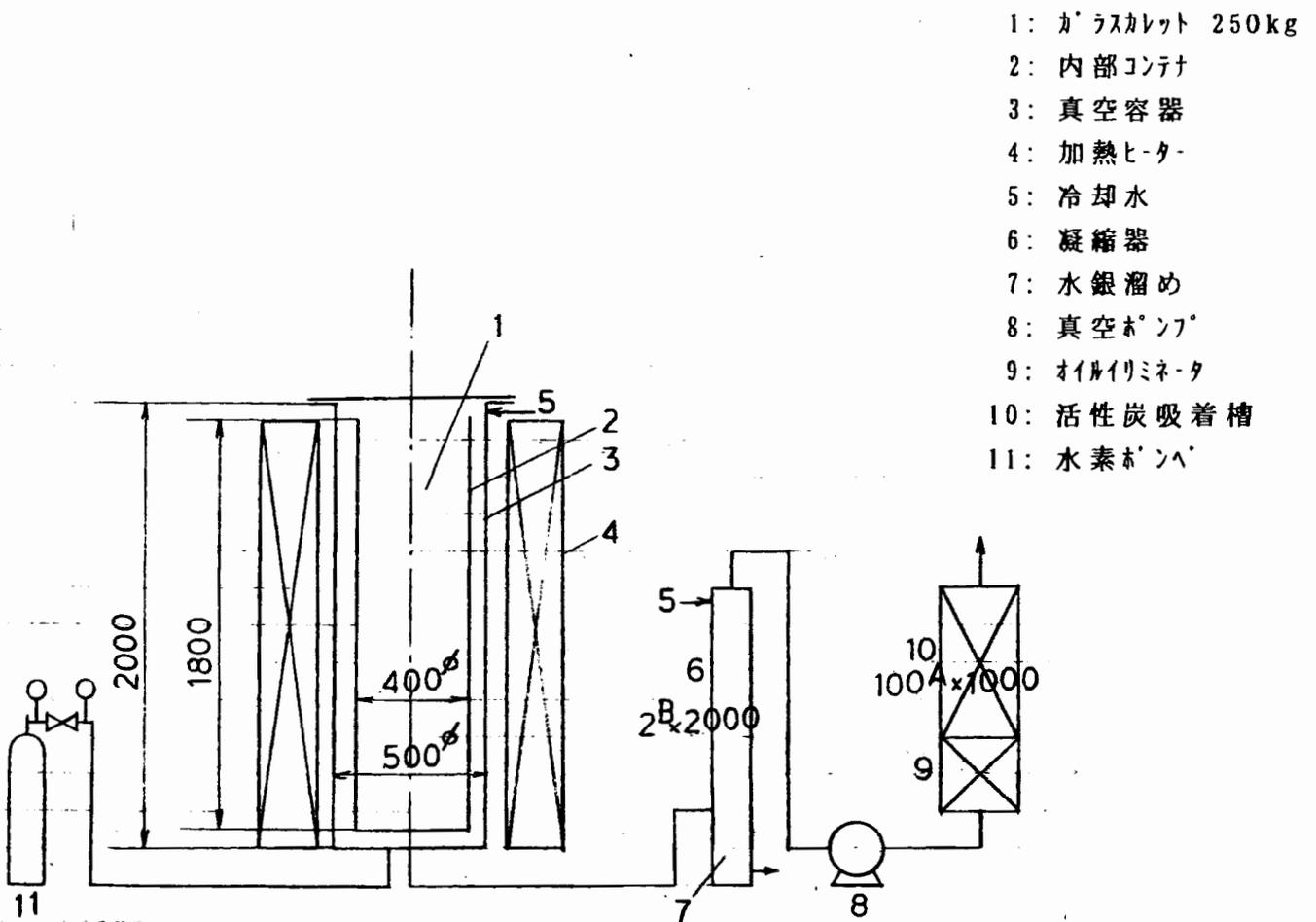


Fig. 6 廃蛍光管水銀回収装置の構成

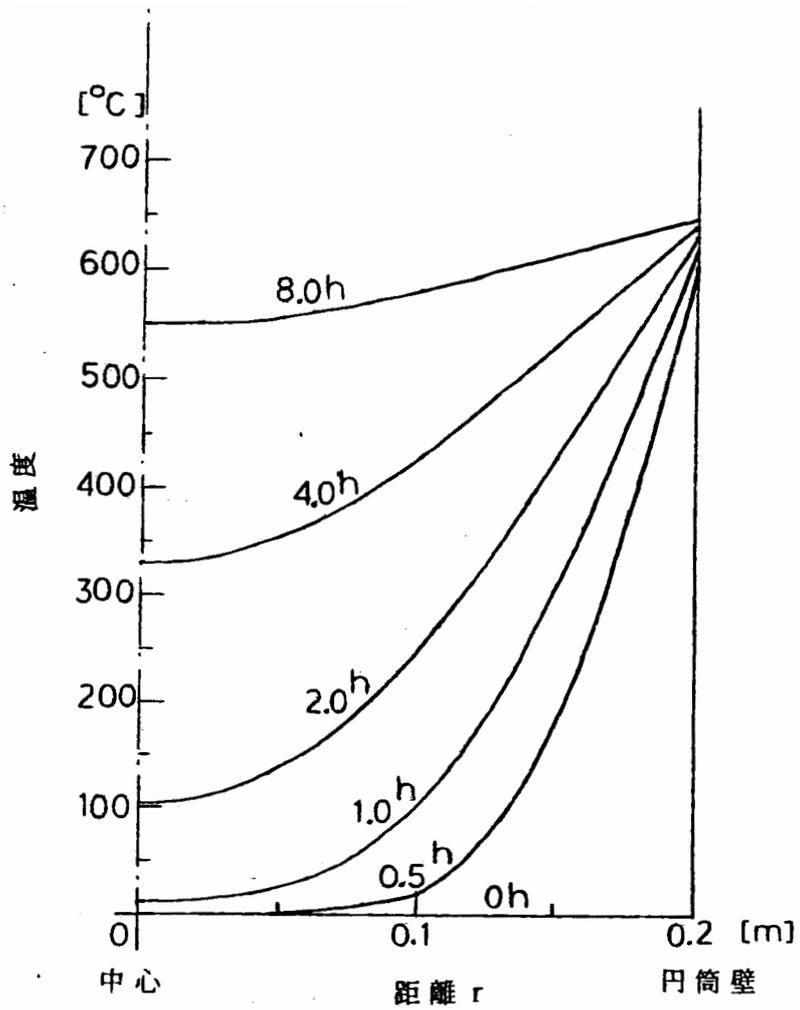


Fig. 7 カレット充填層内温度分布

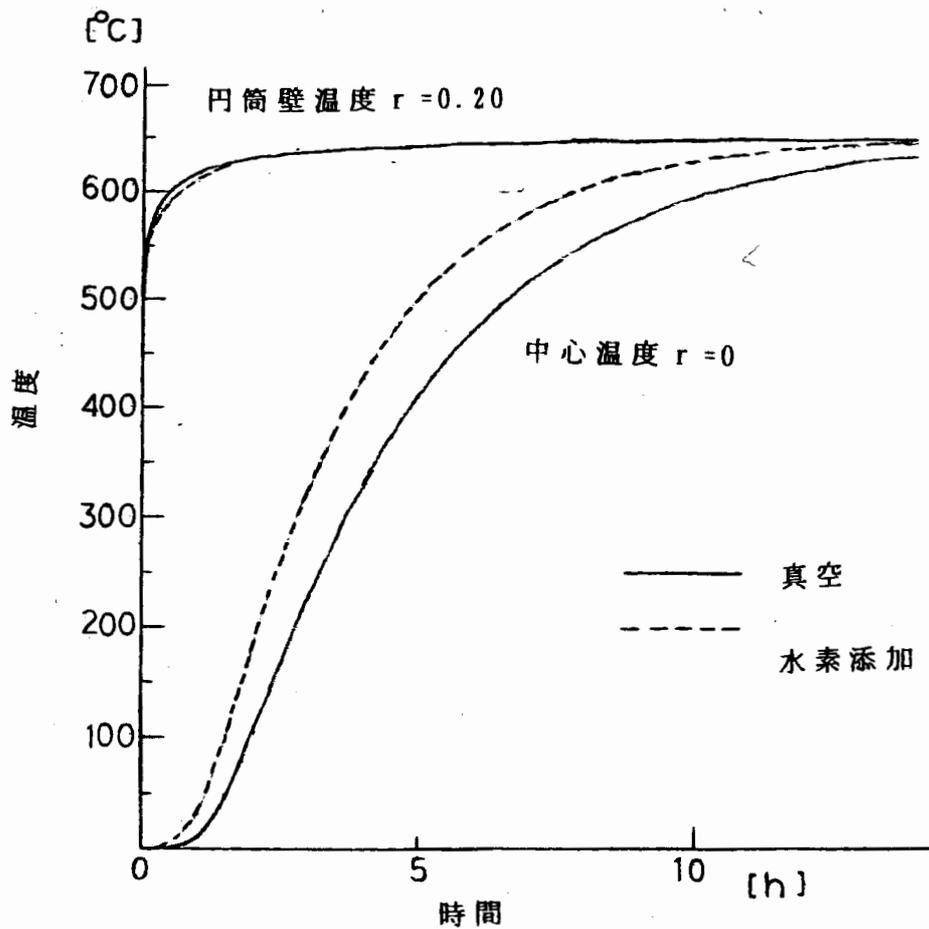


Fig. 8 昇温曲線

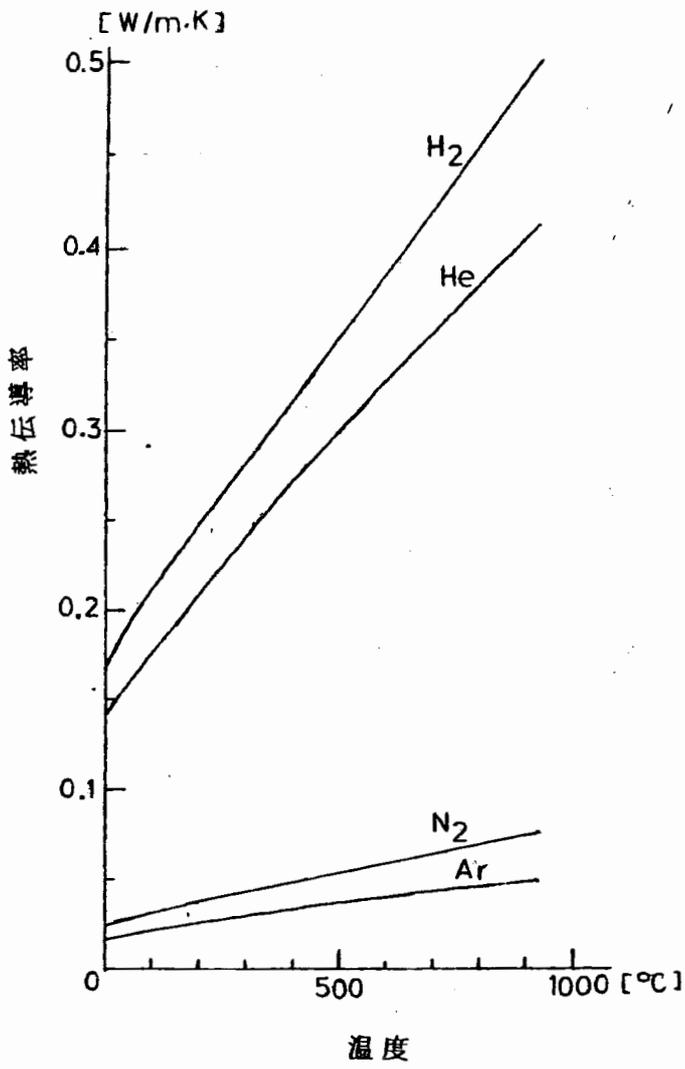


Fig. 9 ガスの熱伝導率

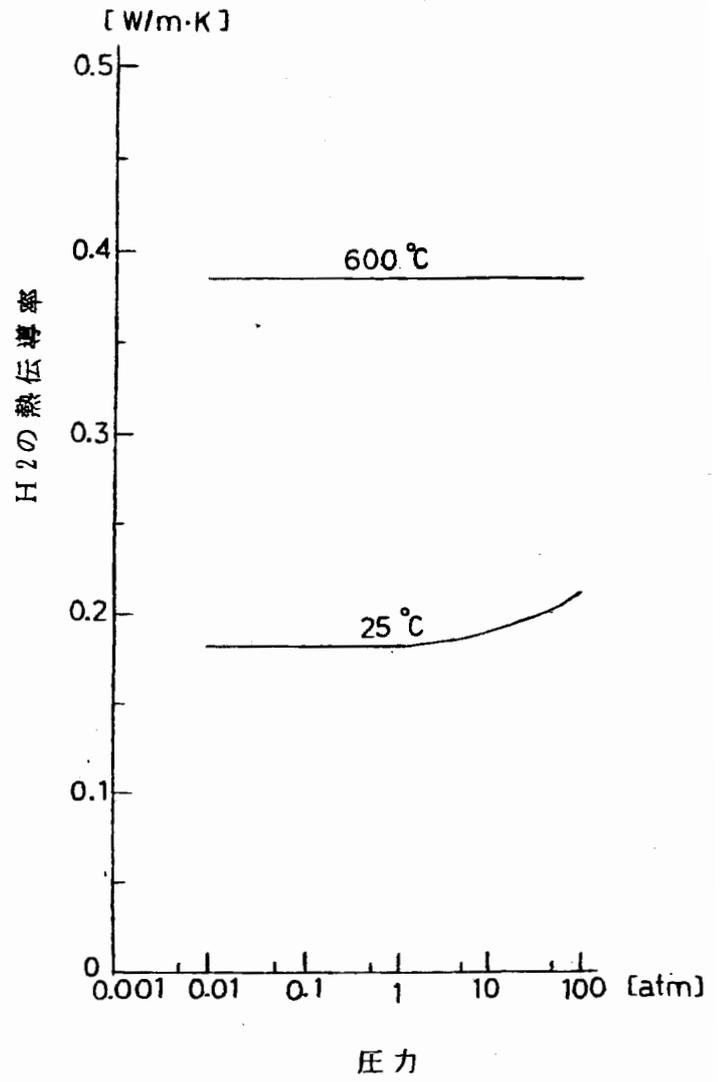


Fig. 10 水素ガスの熱伝導率の圧力依存性

Appedix 1

伝熱計算は以下の式より数値計算で行った。

$$\rho_b C_p \frac{\partial t}{\partial \theta} = \lambda_e \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial t}{\partial r} \right)$$

ここで、

$\rho_b = \rho (1 - \phi_v)$: ガラス嵩密度 [kg/m³]

$\rho = 2.47 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$: ガラス真密度

$\phi_v = 0.50$: 空隙率

$C_p = 0.770 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$: ガラス比熱容量

t : 温度 [°C]

θ : 時間 [h]

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_s} = (1 - \phi_v^{2/3}) + \frac{\phi_v^{2/3}}{(1 - \phi_v^{1/3}) + \frac{\phi_v^{1/3}}{\frac{\lambda_F}{\lambda_s} + \left(\frac{2}{3}\right) \frac{h_r d_p}{\lambda_s}}}$$

$$h_r = 0.195 \frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \left(\frac{t + 273}{100} \right)^3$$

λ_e : 有効熱伝導率 [W/m·K]

$\lambda_s = 1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$: ガラス熱伝導率

$\lambda_F = 0.29 \text{ W/m} \cdot \text{K}$: 水素熱伝導率 at 325°C、真空時0

h_r : 放射熱伝達係数 [W/m²·K]

$d_p = 0.0098 \text{ m}$: 破碎物の相当径

$\varepsilon = 0.90$: ガラス熱放射率

r : 半径方向距離 [m]

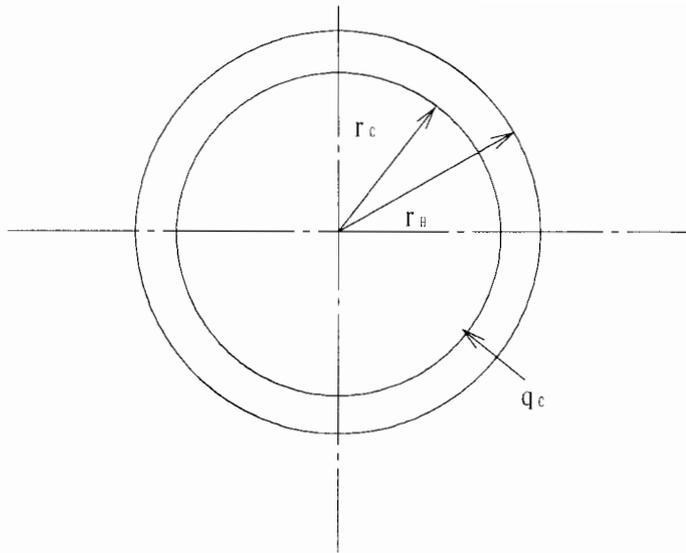
境界条件

$$q_c = \left(\frac{A_H}{A_c} \right) \phi_{HC} \times 4.88 \left\{ \left(\frac{t_H + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_c + 273}{100} \right)^4 \right\}$$

$$q = -\lambda_e \frac{\partial t}{\partial r}$$

$$= -q_c \quad \text{at } r = r_c$$

$$q = 0 \quad \text{at } r = 0$$



ここで、

$$\frac{A_H}{A_C} = \frac{2\pi r_H}{2\pi r_C}$$

$$\phi_{HC} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_H} + \frac{1}{\epsilon_C} - 1}$$

A_H	: 発熱面々積 [m ²]
A_C	: 受熱面々積 [m ²]
$r_H=0.25\text{m}$: 発熱面半径
$r_C=0.20\text{m}$: 受熱面半径
$\epsilon_H=0.70$: 発熱面熱放射率
$\epsilon_C=0.70$: 受熱面熱放射率
q_c	: 受熱表面熱流束 [W/m ²]
q	: 熱流束 [W/m ²]
$t_H=650^\circ\text{C}$: 発熱面温度 [°C]
t_C	: 受熱面温度

初期条件

$$t=0^\circ\text{C} \quad \text{at} \quad \theta=0\text{h}$$

Appedix 2

廃蛍光管処理ハ^ロットプラント投資効果計算

処理

ハ^ロット処理量 250kg/batch

ハ^ロット時間 8h/batch

作業時間 8h/日(夜間は自動運転、全自動では3batch/日可能。)

処理量 (250kg/batch) (2batch/日)=500kg/日

(500kg/日) (300日/年)=150t/年

労務

配員 1人

労務単価 5,000千¥/人・年

設備

密閉型破砕機 4,000千¥

充填層型水銀回収装置 25,000

計 29,000千¥

変動費

電力 (12kW) (16h/日) (300日/年) (15¥/kWh) = 864千¥/年

水素 (0.0025m³/batch) (2batch/日) (300日/年) (190¥/m³)=0.3

廃ガラス処分費 (10¥/kg) (150000kg/年) =1,500

消耗品等 200

計 2,560千¥/年

(17.1¥/kg)

固定費

労務費 5,000千¥/年

償却費 3,730 定額7年

保・税 580 設備費*2%/年

修繕費 870 設備費*3%/年

金利(設備) 870 設備費*3%/年

(運転) 90 売上相当(処理原価)*20%*3%/年

補助部門費 1,240 加工費(固定費)*10%

計 12,380千¥/年(82.5¥/kg)

処理原価 14,940千¥/年(99.6¥/kg)

Literature Cited

- Daiso Engineering Co.,Ltd.; "Fluorescent Lamp Recycling Plant Product Guide," Daiso Engineering Co.,Ltd. Catalog (2003)
- JMR Co.,Ltd.; "Waste Fluorescent Lamp Tube Processing Business," JMR Co.,Ltd. Catalog (2003)
- Kobelco Eco-Solutions Co.,Ltd.; "Waste Fluorescent Lamp Tube Recycling Processing System," Kobelco Eco-Solutions Co.,Ltd. Catalog (2003)
- MRT System AB Co.,Ltd. Catalog (Agency: Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.), Sweden (2003)
- NK Kankyo Co.,Ltd.; "Fluorescent Lamp Recycling Facilities," NK Kankyo Co.,Ltd. Catalog (2003)
- Safety Support Service Co.,Ltd. and Taisei Co.,Ltd.; "Low-Temperature Indirect Heating Equipment for Mercury Recovery: March 21," Safety Support Service Co.,Ltd. Catalog, Taisei Co.,Ltd. Catalog (2003)
- Tanaka, H.; "The Recycling Facility of Used Fluorescent Lamp," *Shinko Pantec Giho*, **45**, 65-69 (2002)