

論文

廃蛍光管ガラスの水銀除去洗浄装置の開発

榎本博司*¹⁾ 永井明良*²⁾ 橋本欣也*³⁾ 小坂幸夫*⁴⁾ 伊瀬洋昭*⁵⁾
加藤光吉*⁶⁾ 木崎 勝*³⁾ 古川公規*⁷⁾

Development of mercury removal cleaning equipment for waste fluorescent lamps

Hiroshi MASUMOTO, Akiyoshi NAGAI, Kinya HASHIMOTO, Yukio KOSAKA, Hiroaki ISE,
Koukichi KATOU, Masaru KIZAKI and Kiminori FURUKAWA

Abstract This report describes mercury removal cleaning equipment for waste fluorescent lamps. So far, as a wet-type mercury removal method, the chemical disposal method using chelate resin is adopted. The proposed mercury removal cleaning equipment removes mercury from waste fluorescent lamps by filtration and multiple step cleaning in which ultrasonic cleaning is used. This equipment can get rid of the remaining mercury in waste fluorescent lamps to 0.02 μ g/g in a short time. The mercury concentration of the second step and the third-step cleaning water is less than the drainage exclusion standard of mercury by the Tokyo Metropolitan Government. Moreover high concentration drainage decreases. Though about 0.05 μ g/g was attained after 10 minutes of cleaning in the last report, at this time, about 0.02 μ g/g is attained. Mercury removal by this method is low-priced and effective so as to promote recycling of fluorescent lamps glass. This method is excellent as a method of getting rid of mercury from waste fluorescent lamps.

Keywords Removal, Mercury, Waste fluorescent lamps, Ultrasonic cleaning

1. はじめに

蛍光管は、既に照明器具として広く利用されている。諸外国と比べても蛍光管は多く使用され、その普及率も高い。蛍光管の国内生産量は年間約4億本とも言われ、その内約6割が一般家庭、4割が企業で使用されている。

この蛍光管には微量ではあるが水銀が封入使用されている。初期の蛍光管は、50～60mgの水銀が使用されていたが、現在は10mg以下のものが多い。

蛍光管の廃棄は、通常の「ガラスくず・金属くず」として安易に破碎・埋立て処分されているために、将来、地下水や土壌の汚染を引き起こす可能性があり、その対策が求められている。そのために、廃蛍光管の無害化、再資源化等の技術開発促進の必要性がある。特に、蛍光管に使用されている高品質ガラスのリサイクルには、ガラス表面に付着している水銀、蛍光粉体等の除去について検討する必要がある。

従来、主な水銀除去法は、キレート樹脂等を用いた湿式の化学的処理方法と熱処理による乾式が行われている。しかし、これらの方法は、専門性が高く高価又は蛍光粉

*¹⁾電気応用技術グループ(現情報システム技術グループ)

*²⁾電気応用技術グループ

*³⁾電気応用技術グループ(現城南地域中小企業振興センター)

*⁴⁾資源環境技術グループ *⁵⁾企画普及課

*⁶⁾計測応用技術グループ *⁷⁾有信株式会社

体を含む不純物が含まれやすいなどの問題点も指摘されている。

本研究では、廃蛍光管ガラスに付着する水銀除去のために超音波を利用した多段洗浄とフィルタろ過装置の組合せた水銀除去方法の開発を行い、ガラス片の残留水銀量および洗浄水の水銀濃度の低減化を検討し、廃蛍光管ガラスの再資源化の可能性を確認する。

2. 開発実験範囲および原理

本研究は、図1に示す廃蛍光管ガラス資源化処理プロセス中のの部分を検討する。については、ガラス片の温度を800～1000にすることにより、ガラス乾燥と同時に水銀除去を行うことができる。

の多段洗浄工程は、廃蛍光管ガラス片表面に付着している水銀、蛍光粉体の洗浄に超音波を利用した洗浄方式を採用した。

1) 超音波洗浄

超音波洗浄の原理は、超音波によるキャビテーション、直進流などが洗浄液および汚れに直接的、間接的に作用し、汚れ層のはく脱を行う。特に、進行平面波と仮定したときの加速度 a は、その音波強度を I 、振動速度を v 、媒質の密度を ρ 、音波の伝搬速度を c 、周波数を f とすると

$$a = 2 f (I / (\rho c))^{1/2} \dots (1)^{1)}$$

また、進行平面波は、被洗浄面付近のミクロ的かくはんが行われ汚れの運搬、水槽内の汚染の均一混合化等にも有効である。そのため作業時間の短縮に効果がある。

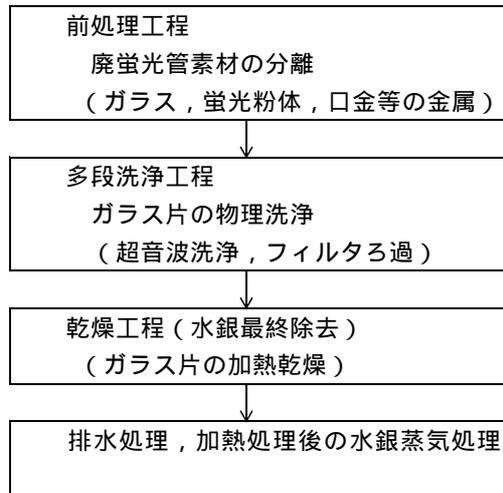


図1 廃蛍光管ガラス資源化処理プロセス

2) 多段洗浄の理論

前回の実験報告^{3,4)}のように、1段洗浄では、ガラス片に水銀、蛍光粉体で汚れた洗浄水が付着してしまい、完全に汚れが取れずに洗浄が不完全となってしまう。多段洗浄にすることにより、不純物を含まないガラス片が得やすく、蛍光粉体などの付着の除去ができる。また、汚染した排水を最小限にすることができるなどの利点もある。

原液濃度をC₀、供給水量をW、くみ出し量をD、k番目の水洗槽濃度をC_kとすると、各水洗槽から排出される排水濃度は、次の式で示される。

$$C_k = C_0 / (1 + W/D)^k \dots (2)^2$$

3) フィルタの選定

蛍光粉体の直径は、大きいもので約20μm、小さいもので5μmである³⁾ことから、フィルタの目の選定を5μmと2μmの2種類を選定し、2段階でろ過することにした。5μmは主として蛍光粉体と水銀、2μmは主として水銀の除去を目的としている。

洗浄水をより効率的にろ過するために必要な強制循環方式が採用でき、比較的安価なポリプロピレンを素材とするデプス式フィルタを選定した。

4) 水銀の下水排除基準と排水の目標値

水銀は、有害物質として排水規制や下水排除基準が定められている。都の下水排除基準も、水質汚濁防止法における基準値も、0.005mg/Lと定められている。

ろ過後の洗浄水の水銀濃度の目標をこの基準0.005mg/L以下とする。

3. 実験方法

1) 実験装置

実験装置の仕様を表1に、概要を図2に示す。装置は、

廃蛍光管ガラス片を入れる回転かご、洗浄効果を高めるための超音波発生装置と洗浄槽内の浮遊物除去のためのデプス式フィルタを用いた強制循環ろ過装置とから構成されている。

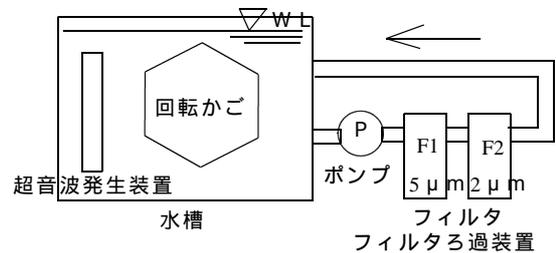


図2 実験装置

表1 実験装置の仕様

洗浄槽の実容量	50L
超音波発生出力	600W 27kHz
回転かご	一辺12cm、幅24cmの六角柱
かごの目	10mm
かごの回転数	最大40回転/分
ポンプ	最大吐出流量11.5L/分
ろ過装置	デプス式フィルタ (孔径5μm及び2μm)

今回の主な改良点は、超音波による洗浄効果を高めるためにガラス片を入れるかごの目の大きさを変更し、ガラス片の大きさを考慮し、4mmから10mmへと大きくした。ろ過装置は、洗浄槽内に浮遊する水銀と蛍光粉体を効率よく除去するために、今回は³⁾紙のフィルタ孔径約5μmを使用した循環方式で行ったが、今回は孔径5μmと2μmのデプス式フィルタ2種類を直列に使用し、ポンプによる強制循環方式とした。

2) 洗浄する廃蛍光管ガラス片

1本当たりガラス片約230g取れる40W直管型廃蛍光管を丁寧に割ってガラス片を作り、口金部分を除いた粒度約3~6cmの大きさのガラス片と蛍光粉体のほとんど全部を洗浄する試料とした。

3) 水銀濃度の測定方法

水銀濃度分析に使用した分析計は、日本インスツルメント社製のMD-1、MA-1Sである。この分析計を用いたガラス片又は洗浄水の測定方法は、ガラス片又は洗浄水を加熱し水銀を気化させ金アマルガム法による金アマルガム化捕集の前処理をした後に、水銀を吸着した金アマルガムを再加熱し、水銀の吸収線253.7nmの波長による原子吸光法で濃度測定をした。

4) 実験手順

1段洗浄のみにおける洗浄実験

ガラス片投入量と洗浄水の水銀濃度との関係を確認する目的で、図3のように、40W直管型蛍光管約1.1本分重量250gの試料を4つ作り、図2の50L洗浄水入りの

超音波発生装置付洗浄槽を1段のみ使用し、試料1～3は、同一の洗浄水中でそれぞれ順番に7分間の1段洗浄のみを行い取り出した。試料3まで行った後に洗浄水をフィルタで30分間強制循環ろ過処理し、更に、ろ過した同一の洗浄水中で試料4の1段洗浄を7分間行った後、再度、フィルタで30分間強制循環ろ過処理した。

試料に対する洗浄条件は、表2のとおりである。

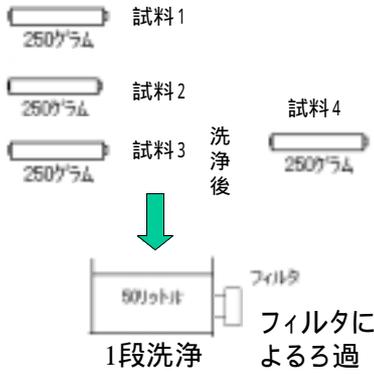


図3 1段洗浄実験

表2 洗浄条件

ガラス片重量	250 g
かごの回転数	40 回転 / 分
洗浄回数	1 段階
ろ過装置	ろ過時のみ運転

多段洗浄における洗浄実験

図4に示すように、多段洗浄の効果確認と強制循環方式によるフィルタろ過の有効性を確認する目的で、40W直管型蛍光管約2.2本分重量500gの廃蛍光管ガラス片の試料を1組作り、図2の容量50Lの超音波発生装置付洗浄槽を3段作り、この1組の試料を各段15分間づつの洗浄処理実験を行った。

試料に対する洗浄条件は、表3のとおりである。

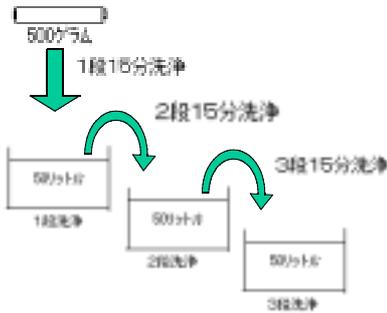


図4 多段洗浄実験

表3 洗浄条件

ガラス片重量	500 g
かごの回転数	40 回転 / 分
洗浄回数	3 段階
ろ過装置	連続運転

3. 結果及び考察

1) 1段洗浄のみにおける洗浄実験

図3の1段洗浄のみでの洗浄実験結果を図5, 6, 7に示す。

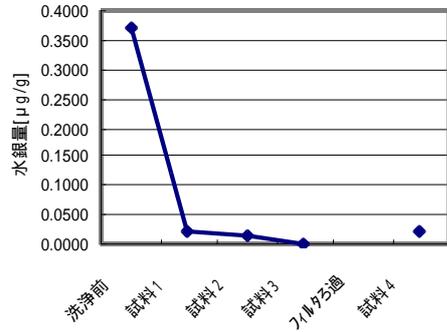


図5 ガラス片の残留水銀量

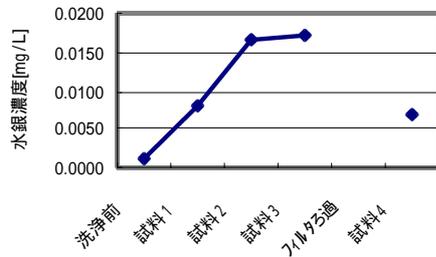


図6 洗浄水中の残留水銀濃度

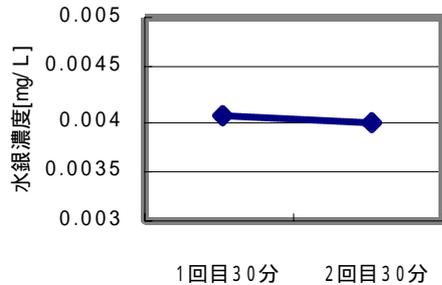


図7 ろ過後の洗浄水中の残留水銀濃度

図5より、7分間の洗浄時間でガラス片の残留水銀量は、1/10以下まで洗浄できる。このときの洗浄水は、図6から試料3の洗浄後に水銀濃度が0.017mg/L程度でほぼ平衡に達している。

図7より、試料3まで洗浄した後の洗浄水を強制循環方式で30分間ろ過した後の洗浄水は、水銀濃度0.005mg/L以下であった。更に、この洗浄水で試料4を洗浄し、その後、30分間ろ過した後の洗浄水の水銀濃度も同様な値を示している。

1段洗浄のみにおける洗浄実験では、今回選定した比較的安価なポリプロピレンを素材とするデプス式フィルタにより、洗浄水を下水排除基準以下に保つことができ

た。排水前に、更にデブス式フィルタろ過をすることにより、実用化できることを示している。

2) 多段洗浄における洗浄実験

図4の多段洗浄の洗浄結果を図8, 9, 10に示す。

図8は、ガラス片の1段目の洗浄過程を示している。

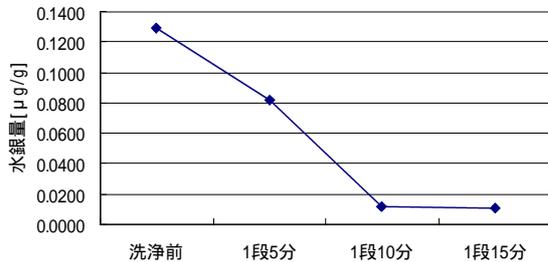


図8 1段目のガラス片の残留水銀量

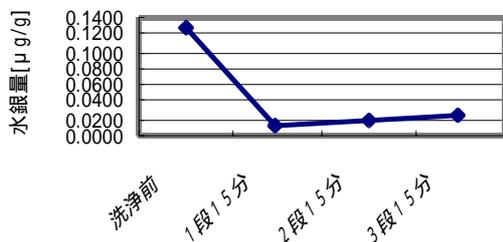


図9 各段のガラス片の残留水銀量

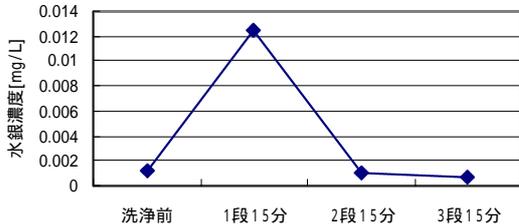


図10 各段の洗浄水中の残留水銀濃度

約10分間程度で、0.012 μg/g程度まで洗浄されていることが分かる。図9は、ガラス片の多段洗浄結果を示しているが、2段目、3段目の結果は1段目より悪いデータとなっている。この現象は、試料のガラス片が廃蛍光管の口金に近いところのものか、管の中央部付近かで、水銀の付着量が異なるため、口金に近い所のガラス片をサンプリングした可能性があるものと考えられる。今回の実験では、0.02 μg/g程度まで洗浄できるものと考えられる。しかし、蛍光粉体除去を比較すると、ガラス片表面が1段目は白いままであるが、3段目は透明度が増している。このことは、蛍光粉体の付着の少ないガラス片が得られたことを示している。2段目、3段目の水銀除去に対する超音波の効果は比較的少ないが、蛍光粉体除去には効果があった。

図10は、各段の洗浄中の残留水銀濃度を示している。式(2)から2段目の水銀濃度は1段目と比較して約1/1000

倍程度に、2段目、3段目の洗浄水は、洗浄前と比較しても同程度であり、デブス式フィルタろ過だけで、十分であることを示している。

今回使用している超音波洗浄装置による加速度は、式(1)から1200 G(Gは重力加速度)程度である。この加速度は、ガラス片の洗浄だけでなく、洗浄槽の攪拌にも有効に作用していた。このことは、洗浄時間の短縮に役立っていることが分かる。

3) 40W 蛍光管水銀収支図

今回の実験から40W直管型蛍光管の水銀収支図を作成すると、図11が得られる。この洗浄装置のガラス片に対する水銀除去率は、概ね約90%程度の低減達成をした。

蛍光管に封入された水銀の多くは、蛍光粉体と一緒に回収できることを示している。しかし、破壊した蛍光管からは常時、水銀蒸気が空中に放出されるため、水銀回収処理を迅速に行う必要がある。

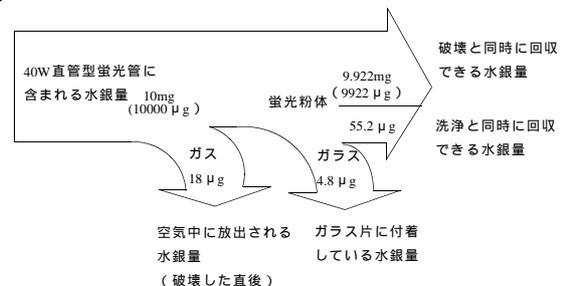


図11 25 における40W直管型蛍光管水銀収支図

5. おわりに

本研究で試作した装置は、前回の実験報告^{3,4)}と比較しても、短時間で十分な洗浄効果を得ることができた。超音波を利用した多段洗浄とポリプロピレンを素材とする比較的安価なデブス式フィルタろ過装置との組合せは、廃蛍光管ガラス再資源化の可能性を明らかにした。

今後の課題としては、プラント化する前に1m³程度の洗浄槽による廃蛍光管500~1000本単位で実験できる中規模の実験を行い、フィルタろ過の寿命を含め最終設計仕様確認をする必要がある。

参考文献

- 1) 表面技術環境ハンドブック 2000年度版, 103-107 (2000).
- 2) (社)日本電子機械工業界:超音波工学, 1-4, コロナ社 (1993).
- 3) 永井明良ほか: 都立産業技術研究所報告, 廃蛍光管ガラスからの水銀の除去, 2, 169-170 (1999).
- 4) 永井明良ほか: 都立産業技術研究所報告, 超音波洗浄装置を用いた廃蛍光管ガラスからの水銀の除去, 3, 139-140 (2000).

(原稿受付 平成13年8月1日)