

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4348552号
(P4348552)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int.Cl.

F I

B 0 9 B 3/00 (2006.01)

B 0 9 B 3/00 3 0 3 Z

B 0 9 B 3/00 Z A B

請求項の数 7 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2005-356920 (P2005-356920)	(73) 特許権者	505371955
(22) 出願日	平成17年11月10日(2005.11.10)	郷 龍夫	
(65) 公開番号	特開2007-130622 (P2007-130622A)	富山県富山市栗島町2丁目6番12号	
(43) 公開日	平成19年5月31日(2007.5.31)	(72) 発明者	郷 龍夫
審査請求日	平成20年10月22日(2008.10.22)	富山県富山市栗島町2丁目6番12号	
特許権者において、権利譲渡・実施許諾の用意がある。		審査官	三崎 仁
早期審査対象出願		(56) 参考文献	特開2005-066534 (JP, A)
			)
			特開2003-010829 (JP, A)
			)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	
			B 0 9 B 1/00-5/00

(54) 【発明の名称】 廃蛍光管の水銀除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

廃蛍光管のガラス破砕物から真空高温加熱により水銀を蒸発除去する方法において、この廃蛍光管の水銀除去の操作工程を、1) このガラス破砕物を静置した充填層とする充填装入工程、2) 水素又はヘリウムに置換する置換工程、3) 加熱昇温工程、4) 真空水銀除去工程、5) 大気圧復圧放冷工程の5工程とすることで、水素ガス又はヘリウムガスを伝熱媒体ガスとして加熱昇温の促進のためだけに、この充填層内を水素又はヘリウム雰囲気にすることを特徴とする廃蛍光管の水銀除去方法。

【請求項 2】

水素又はヘリウムを装入する前に、圧力を133 Pa (1 Torr) 以下の真空にする
ことを特徴とする請求項1の廃蛍光管の水銀除去方法。

10

【請求項 3】

真空容器内を真空にすることで充填層内を真空にした後、水素又はヘリウムを装入し、昇温後、再び真空にすることを特徴とする請求項1の廃蛍光管の水銀除去方法。

【請求項 4】

廃蛍光管の全量を分別なく破砕して得られた破砕物を充填層とすることを特徴とする請求項1の廃蛍光管の水銀除去方法。

【請求項 5】

充填層内温度をアルミニウムの融点(660) 以下の温度で加熱することを特徴とする請求項4の廃蛍光管の水銀除去方法。

20

【請求項 6】

水素又はヘリウムを装入した時の圧力が 2 9 3 0 0 P a (2 2 0 T o r r) 以下であることを特徴とする請求項 3 の廃蛍光管の水銀除去方法。

【請求項 7】

廃蛍光管の破砕物を内部容器に充填し、それを真空容器内に装入することを特徴とする請求項 4 の廃蛍光管の水銀除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は廃蛍光管の水銀除去装置に関するものである。詳しくは、廃蛍光管のガラス破砕物から真空高温加熱により水銀を蒸発除去する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

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水俣病の原因物質である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。

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。

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)→破砕→(蛍光粉)水銀回収蒸留設備

20

(ガラス)付着水銀除去設備(湿式法:ガラス洗浄装置→乾燥、洗浄液処理設備)

(乾式法:回転型高温真空加熱装置)

2) 密閉型破砕機→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砕機、口金部分用の破砕機と磁選機、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。設備費も非常に多額となる。

30

水銀の多くが蛍光粉側にあることと、ガラスカ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、ガラスカ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、分別しないでロータリーキルン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 3 0 0 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。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

このように廃蛍光管の水銀の除去には大掛かりな設備と工程が必要とされていることが、これを処理困難物としている原因となっている。このため、廃蛍光管を非常に簡単な装置で、その全量を完全に処理し、水銀溶出の環境基準 0 . 0 0 0 5 m g / l を達成できる廃蛍光管の処理方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

最も簡単な処理工程として次の方法とした。

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

50

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安価な市販装置が使用できる。

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。装置の全体を図1に示す。

金属製真空容器中にガラスカ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バイトン製Ｏリングでシールされているので、容易に 0.133 Pa （ 0.001 Torr ）程度の高真空にすることができ、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槽を経て排出される。

10

水銀の沸点は 357°C であるが、高温ほど水銀は除去し易い。この装置では容易に 1000°C まで上げることができるが、混合破砕物のためこの温度にも制限がある。口金のアルミニウムの融点は 660°C 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、温度はこの温度以下とする。

しかしながら、充填層は極めて装置が小さくできる反面、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。すなわち、ガラス自身の熱伝導度が低い上、カレ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という欠点がある。そこで、伝熱媒体ガスとして水素又はヘリウムを注入する。

20

水素とヘリウムは、図2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 $4\sim 75\text{ vol}\%$ ）が広く危険性はあるが、安価で入手し易く都合がよい。

また、アルミニウムは少しでも酸化すると、溶解時ノロが発生し再利用することが困難になるので、昇温は水素による還元雰囲気中で行うことはこの意味でも都合がよい。

水銀に関しては、常温では安定で酸化せず金属のままであり、破損蛍光管において酸化水銀が存在したとしても、 500°C で熱分解するので、これ以上では分解し、再び水銀に戻り除去される。従って、このような条件下では、水素ガスによる還元雰囲気は意味がない。実験においても、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 で完全に水銀を除去できる。

30

水素では、このような副次的な効果もあるが、主目的は伝熱媒体である。図2から分かるようにガスの一般的な性質として、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図3に示す。従って、添加する水素は、高压である必要は全くなく、低压で僅かであっても伝熱効果は著しい。

その結果、真空加熱に比べ、水素添加加熱は、昇温時間が短縮される。

充填層加熱におけるカレットの水銀溶出量は、温度の上昇と共に低減するが、大気圧下では、水銀蒸気のガス中の拡散が律速となり不完全である。しかし、真空充填層加熱では、 133 Pa （ 1 Torr ）以下でカレット温度が 600°C に達すれば、水銀溶出量は廃棄物処理基準の 0.005 mg/l のみならず、環境基準の 0.0005 mg/l 以下となり、水銀が完全に除去される。

40

【発明の効果】

【0005】

廃蛍光管のカレットからの水銀除去装置において、真空充填層型加熱装置が最も小型で確実に水銀を完全に除去できる方法である。しかしながら、この真空充填層を実用的にスケールアップする上で最大の欠点は伝熱律速であり、層内の中心部まで昇温するのに時間が掛かることである。

しかし、加熱時にこの充填層内に高熱伝導度である水素又はヘリウムを僅かに注入することで、昇温時間を短縮し、充分実用規模の装置にすることができることを見出した。

従って、この装置は次の特徴が付与される。

50

- 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ン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) 直管、丸管、破損管等の分別や蛍光管各部の分別を必要とせず、全量破砕して処理できる。

10

また、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、発泡ガラスやバ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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

20

以下、本発明の実施の形態について、図1で説明する。

この廃蛍光管の水銀除去装置の操作工程は、1) 充填装入工程、2) 水素置換工程、3) 加熱昇温工程、4) 真空水銀除去工程、5) 大気圧復圧放冷工程の5工程からなる。

1) 充填装入工程

廃蛍光管を直管、丸管、破損管等の分別やガラス、蛍光粉、口金等蛍光管各部の分別をせず、全量を密閉型破砕機で破砕する。この破砕物は下部の円筒型コンテナに落下し、充填層を形成する。

このコンテナを内部容器2とし、金属製真空容器3中に装入する。

2) 水素置換工程

真空ポンプ8を運転し、真空容器内3を133Pa(1Torr)以下の真空とした後、排気を停止し、水素を装入し10kPa(76Torr)とする。これらの操作により充填層内の空気を伝熱媒体ガスである水素ガスに置換する。

30

3) 加熱昇温工程

この後、電気炉(加熱ヒーター4)で加熱昇温する。

真空容器表面温度が650℃に達したら、この温度を維持する。直径400mmの内部容器4では、7.5h後にこの中心温度が600℃に達する。水素ガスは伝熱媒体ガスとして、この加熱昇温の促進のためにのみ使用する。

4) 真空水銀除去工程

ここで再び真空排気し、容器内圧力が133Pa(1Torr)以下の真空とする。加熱昇温後の充填層内の水銀は全てガスとなっているので、この真空排気により層内の水銀はガスとして除去される。

40

5) 大気圧復圧放冷工程

133Pa(1Torr)以下の真空に到達したら、真空引きを停止し、大気により真空容器の圧力を常圧まで復圧する。真空容器3内が常圧になったら、コンテナ2を取り出し、大気中で放冷する。連続的に処理する場合は、直ちに次のコンテナを装入し、同様の操作を行う。

この条件では、冷却したコンテナ内のカレットはどの部分をサンプリングしても、水銀溶出量は環境基準0.0005mg/l以下となり、水銀が完全に除去される。

比較のため、水素を装入せず真空のまま昇温した場合、中心が同じ温度の600℃に達するのに10.5hと長時間掛かる。

50

真空容器 3 の排気管には水冷凝縮器 6 を設け、蒸発した水銀蒸気の凝縮回収を行う。

なお、廃蛍光管の全量破砕カレットであるため、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。

ここで、円筒型コンテナが直径 400 mm、長さ 1800 mm では、そのカレットのバッチ量は 250 kg である。この装置では、3 バッチ / 日が可能であるから、この処理容量は 750 kg / 日となる。

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。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。事業系は年間百万本であり、産業廃棄物として収集が比較的容易である。1 本の重量は、平均的な 40 W 直管で 250 g であるから、その重量は年間 250 t となる。これは日量約 700 kg であるから、ここで示した装置の容量で、この全量をほぼ処理できることになる。従って、この装置容量でも充分実用性のある規模といえる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】本発明の全体図である。

【図 2】ガスの熱伝導度を示す。

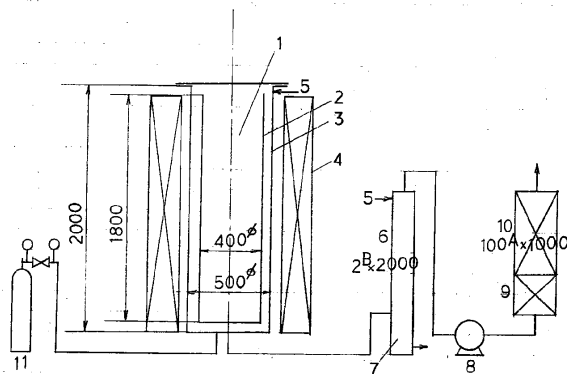
【図 3】水素ガスの熱伝導度の圧力依存性を示す。

【符号の説明】

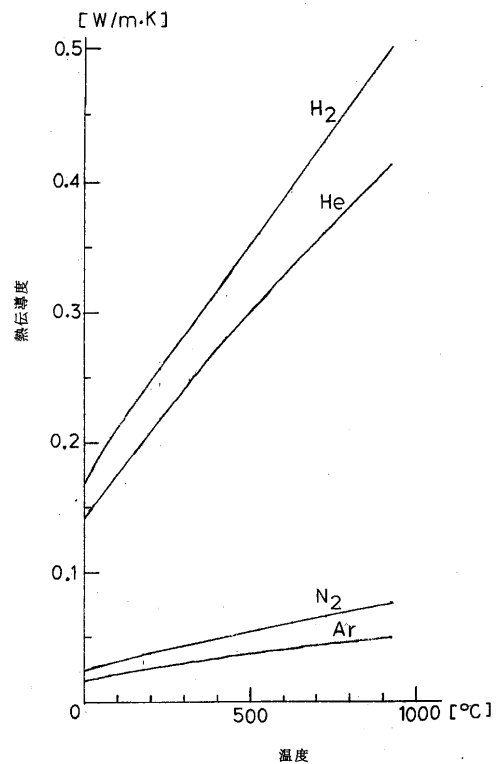
【0008】

- | | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|
| 1 廃蛍光管破砕物 | 2 内部容器 | 3 真空容器 | 4 加熱ヒーター |
| 5 冷却水 | 6 凝縮器 | 7 水銀溜め | 8 真空ポンプ |
| 9 オイルイリミネータ | 10 活性炭吸着槽 | 11 水素ボンベ | |

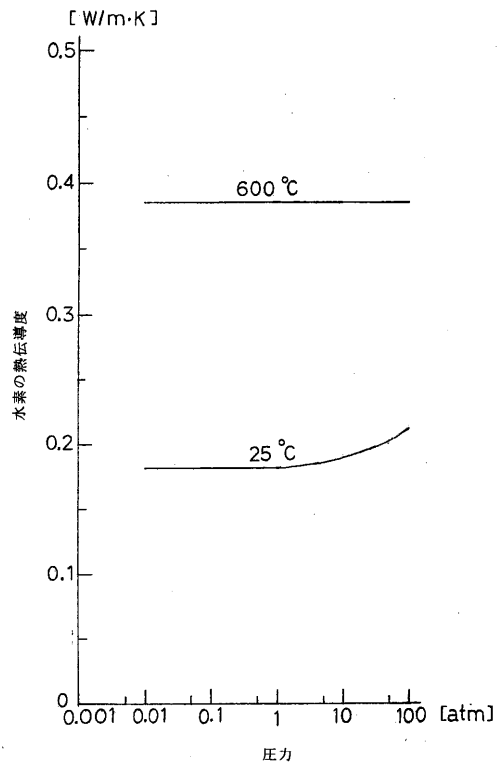
【図 1】



【図 2】



【図 3】



水素ガスの熱伝導度の圧力依存性