特 集

金属廃棄物の資源としてのサイクル化

鉛の再利用の現状と回収

Recent Advance in Recycled Lead

広 瀬 恪 二*

Kakuji Hirose

1. はしがき

鉛の再生業は"変化の時代"の波をまともに受けて、 長く苦しい操業を余儀なくされてきましたが、苦境の 中から次第に自己革新の芽が出初め次世代に伸びるも のと期待しております。

現状と展望を得るために, 簡単に経緯をふりかえり たいと存じます.

資源再利用から云えば、鉛は古くから — 天平の昔から行われている資源です。江戸時代は小判、金銀のいわゆる "灰吹" にともなった再生が知られている。明治時代になり、新聞の発達とともに活字合金の回収再生が盛んになりこれを業とする "吹屋"が出現した。この他船のバランスウェイト、漁業用の錘、ハンダ等と、この時代に再生品の用途が拡がった。

昭和初年は化学工業の興隆期にあり、硫酸プラントの装置、配管材料として需要は急激に増えました。

その後戦時体制となり、輸入がとだえたため再生は 活発に行われたが、需要の基本的変化はなかった。

昭和25年朝鮮に動乱が起こり経済全般が活気づき, 前後して化繊プラントの設備拡張が相続いて,需要ブームが起こったが,需要構造に変化なく大口需要は次の

- 1. 電線ケーブル被覆用
- 2. 鉛管. 銅板
- 3. ハンダ

であった.

昭和35年頃から本邦にもモータリゼーションがはじまり、バッテリーの需要が増えかけた折柄、アンチモニー価格の急騰が発生した。

この事はそれ迄新鉛しか用いなかったバッテリーメーカーに再生鉛の存在を印象づけることになった。すなわち再生3号を用いれば、アンチモニーが2~3%含まれているため、高価なアンチモニーを購入しなくてもすむからである。

表 1 再生鉛需要実績
久! 骨工如而女犬炒

(u: ton)

	7. 1.2.2.2.2						
	S年	47	49	56	58	59	60*
生	専 業	50,555	48,797	90.046	75 707	01.000	20.556
産	非専業	21,519	<i></i> _{12,432}	80,046	75,727	81,083	39,556
供	給 計	80,710	76,762	119,497	102,838	108,389	59,187
需	要						
鉛	管 板	9,594	6,486	3,651	2,267	1,957	1,131
バッ	テリー	33,699	41,517	85,243	84,680	96,297	50,171
電	線	10,257	9,130	13,729	5,485	3,153	771
	幾薬品	241	216	127	_	_	
ベァ 用	リング アロイ	497	86	35	9	13	11
半	Ħ	9,293	3,771	2,558	2,032	2,539	1,347
硬鱼	沿 鋳 物	3,913	448	268	264	162	137
活	字	4,246	2,036	313	306	402	132
需	要計	81,635	77,870	111,309	99,387	109,787	56,774

^{*1~6}月

^{*(}株)大阪鉛錫精錬所尼崎工場工場長

^{〒661}尼崎市潮江4-2-3

ここに再生鉛は再生でなければ得られないメリット を持ってバッテリーの電極板材料の主原料の座を次第 に占める様になった

2. 再生鉛の需要構成---

表1は昭和47-60年間の再生鉛の需要実績²⁾である。 表にて明らかな如く需給は何れも伸びているが、構造 は一変して、戦後主流を占めていた、鉛管板は激減し、 この13年間で20%になっている。水道管で分る如く塩 ビで代替されたためで、高分子材料の発展による材料 革命の波を被ったと云える。

硬鉛鋳物も同様の筋道をたどり、化学工業用が減り、 3,913 t から137 t と約 1 /30に縮小して、今では模型玩 具、活花用の剣山が目につく用途に止まっている。

電線ケーブルも通信の光ケーブル化により減少し30 %になっているが、今後ともこの傾向は続くものと思われる。活字合金もこれまた1/10になり活字不要の時代を迎えている。

以上は縮少面であるが、バッテリーについては約3 倍に伸びて60年度の需要は100,000tonを超えるものと 推定されると、全需要の90%を超えることになる。

この10余年間の浮沈は材料革命の進展を如実に物語っており、再生鉛は好むと好まざるに拘らず大きくバッテリー側に指向せざるを得なくなりつつあります。

3. バッテリーの要求品質

表2は再生鉛の品種と品位で、戦前から長く利用されている商慣習である。特号は JIS 3種に相当し、3号をバッテリー用に供してきた。

前項で、3号鉛以外の需要が大きく変ったことを述べたが、3号も又変化しつつあります。以下にニーズの変化を記します。

表2 再成鉛の組成例

		Pb%	Sb%	Sn%
故鉛	特 号	>99.9	_	
故鉛	1 号	>99.5		
故鉛	2 号	>98.5		
故鉛	3 号	>97.0	2 ± 0.2	
故鉛	4 号	bal.	6~10	
故鉛	5 号	bal.	11~17	
	活字用地金	94~62	24~3	14~3
	硬鉛地金	94~88	12~6	

技術の進歩に加えて、消費者運動の高まり、消費者 ニーズの多様化、これに着目した販売競争はスーパー ストア、オートショップで扱い始め、これらが交錯し て、'80年代は電極も多様化し始めた。

例えば、GMではMF(メンテナンスフリー)電池と称し補液の不要の電池を塔載した。

これはアンチモニーの代りにカルシウム一鉛合金を 使用している。

米国ではMFが可成り普及し、輸出車には塔載を指定されているケースもあるが、本邦、ヨーロッパでは拡がっていない。

この理由は、補液を苦にしない民族性にもよるが、 消費者のニーズは多様でありこの他に

- 1) 始動時の信頼性(特に低温始動力)
- 2) 長寿命
- 3) 価格
- 4)燃 比(重量当りの出力を大きくする)等の諸特性に価値がおかれていることによる.

ただ、MFの出現は充分な衝撃を業界に与えたため、 従来の標準品も多分に改良され、より少いアンチモニー電極板が出現し、本邦ではこのローアンチモニーが 主流となっている。

ただしこのケースでも陰極にカルシウム合金,陽極 にローアンチモニー或はその逆,何れもカルシウム, 何れもローアンチモニー等多様の商品化が行われて来 ている

参考にロンドン鉛開発協会の資料11)を引用すると,

無補給で走行可距離

標準品 20,000 マイル ローアンチモニー 50,000 ″ カルシウム 200,000 ″

の由である。

極板のアンチモニー含量のある例11)を示すと,

従来の標準品 2.0~3.5 % Sb ローアンチモニー 0.2~0.8 % Sb

であるので、ローアンチモニー用には3号鉛は使用出来なくなり、特性品を用意しなけれだならなくなった。

本邦でもカルシウム電池は自動車以外の屋外用,例 えば,無人中継所等には使用されているので,回収再 生の対象となっている。

この様に,電極組成がどんどん変りつつある変化の 時代に応じて対応出来る素材を提供することがわれわ れの仕事となって来ている.

一口に云って, 今やバッテリーに期待されている.

特性は多様であり、各メーカーは、組成、不純物についても、多様のニーズが出されている.

再生鉛を取り巻く,きびしい環境の下で生き残るには,これらのニーズが難しくてもお応えして行かねばならない。

したがって再生鉛が鉛管等形を整えていた時代と異り、エレクトロニクス時代のその素材屋の一端として 回収のみならず、使える製品に調整することが必要となってきた。

設備 で云えば、鍋とインゴットケースがあれば往時は成り立ったが、これからは充分な迅速分析設備とコンピューターを駆使した成分調整機能が必須となると思われる。

4. スクラップ集荷上の問題

現在国内の再生精錬業者は約25社,生産量は7,000~8,000 t/月とみられているが,昨今の円高,供給過剰による相場の低下で,電気鉛の価格が下がり,これにしたがって再生鉛は更に下がり,90,000円/tのレベルにある.

この値は14年目の水準にあり、各社ともコスト割れ 操業が一般的になってきた⁹⁾

このため原料であるバッテリースクラップの仕入価格は、製造原価から採算点を逆算すると、5-6円/kgとなるが、集荷コストとの兼合いもあり実現は難しい。

品物の特性上,発生ケ処,発生数等は一定せず,集 荷ルートも複雑なためもあって,放棄されて破損し土 壌汚染を起こす等,いわゆる産業廃棄物として社会問 題化する懸念がある。

現状の集荷ルートは図-1¹²¹の如くで、小口発生品を 集荷するルートでは前記の如くコスト上回収が難しい ので、資源、クリーン化の両面からも行政上のルール 作りが期待される。

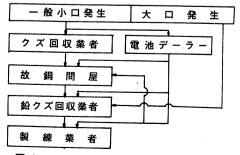


図-1 バッテリースクラップ回収ルート

さもないと回収は大口発生品と円高効果が得られる 発展途上国止りの中間回収品で占められることになろう。

例えば、米国ではバッテリーメーカーが新品納入時 にスクラップを回収する由であるが、この様なことも 対策の一案ではなかろうか。

5. バッテリースクラップからの再生

鉛管板ケーブルより回収にはヤ金技術で略間に合ったが、バッテリーは硫酸、硫化鉛、硫酸鉛、ブラスチック等を含むので前処理、後処理を含めて、総合技術と大気汚染、水質汚濁を防ぐ充分な公害対策設備と操業管理技術が必要である。バッテリーを分解してグリット、ペースト、ケース等に分離出来れば既知の処理法をそれぞれに適用すればよいが工業的には一部の相互混入はやむを得ないので、バッテリー処理の固有技術が生れている。例えば、グリッド等鉛材に伴って一部ケースの破片が炉に投入されるので、高分子材料の熱分解による悪臭、或は有毒ガスが発生するので、鉛の還元炉の外に発生ガスの酸化炉が必要となる。

鉛の他に再利用したいものは、プラスチック、硫酸、 炉滓がある。プラスチック材は細砕して、等級外用と して利用が進みつつある。硫酸はヨーロッパ等の大製 錬所では石灰で中和して石こうとしているが、中小の スケールでは石こうの処置に困るので、少々高くても 可溶性硫酸塩をつくるアルカリ又はアルカリ土類を中 和剤として放流せざるを得ない現状である。

ブラックボックスと云われた,エボナイト容器時代と比べると次第に小型化しているが、自動車保有台数は伸びているので、確かな再生鉛のソースとなる。例えば、寿命3年、保有台数40百万台、平均重量15kg、鉛分/ケは2/5とすると補充用のみでも80,000tonが見込まれる。

バッテリースクラップより鉛の回収方法は、大略次の5工程を踏むものと推定される。

(1) 容器の破壊 (2) 廃硫酸の処理 (3) 素材の選 別 (4) 公害対策 (5) 鉛精錬

バッテリースクラップより鉛の回収処理の詳細は緒方⁶¹の契島精錬所での開発報告,R.Fisher^{4,71}は,西独アーヘンにおけるSTOLBERGER社の処理法,特に前処理,分離法について詳細に報告している.

H. Dlaska¹³⁾ はオースリーの B. B. U. 社で開発した回転炉について報告している。

後の2者は元々鉛の精錬所で澎大な鉱滓捨場を持っ

ているので、特にバッテリー処理に伴う問題は少いと考えられるが、当社等は都会地の小工場であるので、前記の3社らには察せられないような、きびしい条件 ―― 騒音、臭気、粉じん対策を実施している

各工程についての, コメントを以下に記します.

(1) 容器の破壊

硫酸の飛沫を伴うので、手割り、機械破砕何れにしても好ましい工程ではない。機械としてはインパクトブレカーが標準であるが、液面透視の出来る、ポリプロプレンに代って来た。これは強度が強いので切断が必要になってきた。

(2) 廃硫酸の処理

破砕時の安全性、機械の腐食防止のために、石灰乳、アルカリ、又はアルカリ土類等でpHコントロールが必須である

(3) 素材の選別

バッテリーの構成材料は、ターミナル、グリッドは 鉛又は鉛ーアンチモニー、セパレーターは木紙プラスチック又はガラスウール、ペーストは PbO、 PbO_2 、 $PbSO_4$ 、容器はプラスチックとみなされる。ここに鉛の比重 11.34、アンチモニーの比重 6.6 を考えると比重により比較的容易に分けられるはずである。

人力による選別を行った後,単体分離する迄砕けば 湿式で分級可能である。浮上側にプラスチック,沈降 側に鉛,アンチモニーと分れる。

ガラス質は精錬時に硅酸鉛となってスラグ化するので,フェロシリコン,鉛精鉱等分級媒体を工夫して分離をはかる

表3に分級産物の構成を示した。

表 3 分級産物

比重分離産物	分級比	Pb%	Sb%	rm.
プラスチック	20~21	< 0.5	-	浮上物
セパレータ	1	< 0.5	_	"
ミドリング	35~36	75	1.5	
グリッド	25~26	93	6.8	沈降物
スラリー	16~19	<65	0.7	
$\overline{\Sigma}$	100	_	-	

(4) 精 錬

表3より鉛を含む分級物は、グリッド、ミドリング、 スラリーの3種で大略次の処理を行う

グリッドは直接鋼鉄製の鍋で溶解する。 ミドリング, スラリーは溶鉱炉に投入する

図-2は当社の操業工程の一部である。

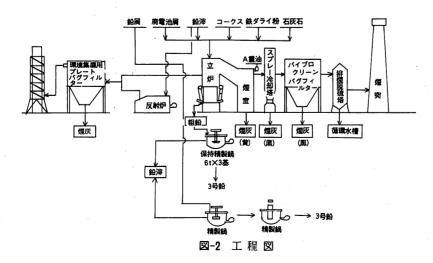
立炉は、コークスで還元し鉄で脱酸、脱硫をはかる。 ターミナル部についていた銅線、亜鉛の大部分は還元されて粗鉛に入る。粗鉛は $Cu~0.04\sim0.08\%$: $Sb~1.4\sim2.5\%$: $As~0.05\sim0.08\%$ を含むので、次工程で脱銅、脱亜鉛、脱アンチモニー工程を経て、3 号鉛あるいは軟鉛とする。

脱銅工程は、おがくずの添加で含銅ドロスとして大 半を除去した後、硫黄、パイライトを加えて硫化銅ド ロスとして除去する。

脱アンチモニーは、常法によりエアー吹込み浮上除 去をし、さらに軟鉛を得るにはハリス法が使われる.

6. 環境・公害・衛生

本事業の継続には欠かせない項目であるので1項を 設けました。周知の如く、鉛は労災法により有害物質



の指定を受けており、環境衛生、労働衛生には万全の 対策が必要である。

加えて硫酸の処理,操炉に伴う粉じん,硫黄酸化物, 臭気等バッテリー処理固有の問題解決が必要である.

事業の性質上,前記の如く中小企業が主体で,特に 当社は住宅地に接しているので,深刻な問題でありま す

当社例で申上げますと、たとえ嶮しくとも避けられない道と観て、いち早く公害設備の充実をはかり、乾式バッグフィルター、湿式フィルター、脱硫塔、排水処理設備等々公害設備のみで敷地の10%以上を用いて整備しました。又現在その運転動力費は電力費の過半に達しております。

衛生については、古代から中毒、あるいは鉛毒と怖れられている。この対策として労災法は作業環境についても詳しく規定している。作業環境の整備は勿論であるが、大学の公衆衛生教室の指導を受けて調査、改善を行いつつあります。

7. 製 品

鉛管等の素材の需要は激減,採算性も悪い. 残るは バッテリー関連のみと云うことであれば,これまたニ ーズが多様で,仕様が厳しい等とは云っておられない ことになります.

むしろ進んでバッテリーメーカーのニーズを把んで 更には研究開発段階からのフォローを行って、沈み行 く非鉄素材屋からの逃げではなく、これからの可能性 を秘めたエレクトロニクスの新素材を担う意気込みで 多様な製品化に挑んでおります。

一例を申上げると、精錬工物とは別に専門の合金工場を設けて、関連する素材の母合金の準備を行っております。したがって少量、多品種の素材も提供可能になる次第です。

これら製品がニーズに合うためには,成分およびガスの迅速分析設備がサポートすることが必要であり, これらの整備を終えております.

8. まとめ

今迄,鉛は世界的に過剰,円高による相場の下落,素材イノベーションによる需要の縮小,需給はバッテリーのみに偏ってきていること,バッテリーを処理するには,公害費が嵩むこと,加えて鉛固有の毒性等を記しました.

採算も悪く、イメージも良くない仕事は要らんので

はないかとさえ云いたくなるが、鉛でなければならないバッテリーの電極である。

代替材料も研究されているがいまだに発見されていない. 加えてクリーン化,空気汚染不可の処では,電気自動車しか運転出来ない.

他面固有元素として鉛の持つ特性が活きる日もある に違いない。この様な使命感と長年培った技術力を活 すべく、次の指向を行うべきと考えております。

鉛ーバッテリーは自動車用に止まらず、コンピューターのバックアップ電源、ソーラシステムに組込まれる等、先端技術の運行に必須素材で、ますます発展が期待されているパーツである.

ここに金属素材屋としてではなく、エレクトロニクスの発展を担う極材屋として研鑽を積めばユーザ側ににはVEをもたらし、当方には高付加価値製品が出現すると考えられる次第であります。

したがいまして、今後の再生工場は危険、ダーティ作業のロボット化が進み、オペレーターは分析装置と連結したコンピューターに指示を与えるクリーン工場に変らざるを得ないと存じる次第であります。

終りに,本文執筆に当り許可御指導賜りました,専 務取締役竹田康一氏,取締役西村宏氏らに深謝申上げ ます.

引用文献

- 1) 桝田吉太郎; "再生鉛の反省"
- 資源統計年報;通商産業大臣官房調査統計部編,鉛と亜 鉛11号(1985)69
- 3) Dr.P.Costa; Recycling scrap batteries in Italy, 鉛と 亜鉛1号 (1972) 43~50
- 4) R. Fischer; German Patent 3, 869, 253
- 5) Adrian C; US patent 3, 869, 253
- 6) 緒方盛二; バッテリースクラップの再資源化について, 日本鉱業会誌(1977), 338~340
- R. Fisher; Lead and Ziuc, ed. (1970) Cotterill, C. H.
 R. Fischer; TREATMENT OF LEAD BATTERY SCR
 AP, STOLBERGER ZINK A. G'.s issue.
- 8) G. Fuchs; (1971) ERZMETALL (1971) 519
- 9) 日刊金属 昭和61年2月10日号
- 10) MARKETING MAINTENANCE-FREE BATTERIES
 IN THE UNITED STATES (1982)
- 11) 蓄電池MF化進み,日経産業新聞 昭和54年2月3日号
- 12) 廃電池回収処理 日本鉛亜鉛需要研究会資料,昭和48年 2月
- 13) H. Dalska; ROTARY HEARTH PROCESS FOR SMEL
 TING LEAD LEAD ORES AND BATTERY SCRAP
 OF BLEIBERGER BERGWERKS UNION, A. G., BBO's
 issue