

乾電池からの水銀回収問題とその処理

Problems of Mercury Recovery from Used Dry Batteries and It's Treatment.

兼 丸 敬*
Takashi Kanemaru

1. はじめに

近年、わが国は著しい経済の発展に伴ない、旺盛な生産活動と豊かな国民生産を享受しているが、その結果発生する廃棄物は増加の一途を辿り、又、多種多様化しているので、最終処分場の確保、環境への影響といった点について早急に解決を図るべき重要な課題となっている。

一方、狭い国土のうえ資源に乏しいわが国において、資源・エネルギーの確保は、益々重要性を帯びてきており、廃棄物の再資源化、再利用することは、省資源のみならず、最終廃棄物の減量化に加え環境保全の見地からも、有効且つ適切な方策である。

折から、使用済乾電池に含まれる水銀によって、新しく環境汚染に対する懸念が提起され、大方の地方自治体が乾電池分別収集を実施する事態となった。この

点について検討中であった厚生省は、生活環境審議会廃棄物処理部会・適正処理専門委員会の報告を受けて対策を発表し、現時点での使用済乾電池による環境への影響を否定すると共に、茲後の対応は地方自治体の裁量に委ねたのである。又、今までストックしていたり、今後分別収集を継続する地方自治体の使用済乾電池については、社団法人・全国都市清掃会議の中に廃棄物処理技術センターを設立し、使用済乾電池の広域回収や処理を実施することになっている。

又、他方財団法人クリーン・ジャパン・センターは、10年来、通商産業省補助事業として、再資源化に関する技術とその経済性確認のための実証プラントを建設し、実証実験事業を推進しているが、このほど使用済乾電池を主とした「水銀含有廃棄物の再資源化実証プラント」が北海道に建設され、実証試験が行われる運びとなった。本事業は先に述べたように、今日、社会

表1 乾電池の種類及び構成⁴⁾

種類	構成			主たる要素
	正極活物質	電解質	負極活物質	
マンガン乾電池	二酸化マンガン MnO ₂ (炭素 C)	塩化アンモン NH ₄ Cl 塩化亜鉛 ZnCl ₂	亜鉛 Zn	ラジオ、ラジカセ、電動玩具、 懐中電灯、電動ひげそり
	二酸化マンガン MnO ₂ (炭素 C)	塩化亜鉛 ZnCl ₂	亜鉛 Zn	
アルカリ・ マンガン乾電池	二酸化マンガン MnO ₂ (炭素 C)	苛性カリ KOH 酸化亜鉛 ZnO	亜鉛 Zn	ラジカセ、ストロボ、テレコ等、 (ボタン型もある)
水銀電池	酸化水銀 HgO	苛性カリ KOH または 苛性ソーダ NaOH 酸化亜鉛 ZnO	亜鉛 Zn	時計、カメラ、電卓、補聴器、 ラジオ
銀電池	塩化銀 Ag ₂ O (炭素 C)	苛性カリ KOH または 苛性ソーダ NaOH 酸化亜鉛 ZnO	亜鉛 Zn	ボタン型が主流
リチウム電池	フッ化炭素 (CF _x) _n	過塩素酸リチウム LiClO ₄ γ-ブチラクトン ポリプロピレンカーボネート		時計、電卓、測定機器電源、 コンピュータバックアップ電源
	二酸化マンガン MnO ₂	アセトニトリル テトラヒドロフラン		
ニッケル・ カドミウム乾電池	オキシ水酸化 ニッケル NiOOH	苛性カリ KOH	カドミウム Cd (Fe粉末)(Ni粉末)	充電式ひげそり、ビデオカメラ電源 リモコン電源、バックアップ電源

* 野村興産常務取締役
〒100 東京都千代田区大手町1-7-2

表2 生産に対する輸出の割合³⁾

単位：億個

		'74	'75	'76	'77	'78	'79	'80	'81	'82	'83	'84
マンガン電池	生産数量	14.2	13.9	16.8	17.6	17.6	18.3	20.0	18.3	20.2	21.6	22.3
	輸出数量	4.6	4.5	5.2	5.7	5.1	4.7	5.8	5.1	5.9	6.6	6.5
	%	32	32	31	32	29	26	29	28	29	31	29
他一次電池	生産数量	0.5	0.6	0.8	1.2	2.0	3.1	4.4	5.0	6.1	6.9	7.8
	輸出数量	0.1	0.1	0.2	0.3	0.7	1.0	1.8	2.1	2.3	2.6	3.2
	%	20	17	25	25	35	32	41	42	38	38	41
合計	生産数量	14.7	14.5	17.4	18.8	19.6	21.4	24.4	23.3	26.3	28.5	30.1
	輸出数量	4.7	4.6	5.6	6.0	5.8	5.7	7.6	7.2	8.2	9.2	9.7
	%	32	32	31	32	30	27	31	31	31	32	32

の問題になっている使用済乾電池を処理して、水銀、亜鉛、鉄などの有価物を回収し再資源化すると共に、従来廃棄されていた使用済乾電池中の水銀を除去回収することによって、水銀による環境汚染の防止に寄与するものである。

試験は緒についたばかりで詳しい報告はまだできないが、以下にその大要を述べることにする。

2. 乾電池からの再生資源

2.1 乾電池の種類および量

現在、国内で各方面に利用されている乾電池は、用途によって多様な品種型式が生産され、年を追って増加しているが、昨年度のわが国の一次電池生産量は、

30億1千万箇に達している。内9億7千万箇が輸出され、国内にて消費されているのが20億4千万箇で、前年に比較し、国内流通量は5.7%伸びたことになる。

最近の型式別の生産量をみると、単三型およびボタン型乾電池の伸びが大きく、重量的にはそれ程増加していないと思われるが、全量廃棄された場合を考えると大約7～8万トン程度と推定される。

2.2 乾電池の構成物質

乾電池の再資源化を考えるうえで、各種型式乾電池の構成物質の成分および量は重要なポイントであり、有価物の回収方法も異なる。通常廃棄されて再資源化対象となる乾電池は、一次電池としてマンガン電池、アルカリマンガン電池、水銀電池、酸化銀電池、リチウム電池の5種類、二次電池として鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池の2種類がある。これら乾電池の中で、リチウム電池と二次電池を除き、大なり小なり水銀を使用しており、又水銀からの代替が仲々困難な状況である。鉛蓄電池は、従来から回収業者によって集められ、鉛、アンチモンの再生が行われており、問題の対象からはずして良い。

各種乾電池の種類別構成成分量を表3から表6に示す。

2.3 再資源化の研究開発動向

国内における乾電池の再資源化技術に関しては、昭和58年度通商産業省補助事業として、(財)クリーン・ジャパン・センターより発表された「再資源化技術の開発状況調査報告書」(電池)に詳しい。

本報告書によると、使用済乾電池に含まれる多種類の構成金属を同時に回収する技術はまだ実用化されたものはない。乾電池中の単一の金属については、既に鋳業界の保有技術で充分対処できるが、使用済乾電池の再資源化にあたって、これに水銀を含むがために、既存の工程に組み込むことが甚だ困難である。

使用済乾電池の総合的な再資源化技術として、日本

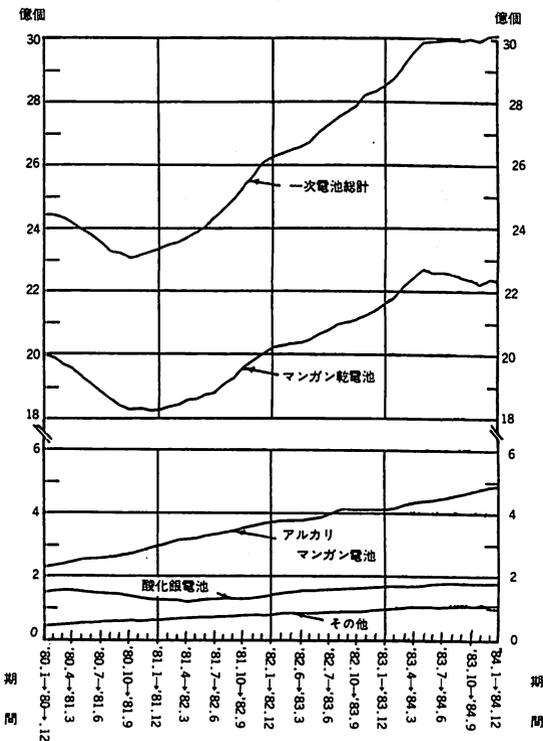


図-1 一次電池の生産量の推移²⁾

表3 マンガン乾電池の構成材料¹⁾

構成材		品 種	SUM-1	SUM-2	SUM-3
正 極	炭 素 棒	オイルパラフィンなどで処理	5 g	3 g	1.5 g
	二酸化マンガン	純度90%以上の電解製品	20 "	10 "	3 "
	アセチレンブラック	} 電導材として混合	4 "	2 "	0.6 "
	黒 鉛				
	塩化アンモニウム				
	塩 化 亜 鉛		0.3 "	0.1 "	0.03 "
酸 化 亜 鉛		8 "	4 "	1.3 "	
極 剤	水		0.3 "	0.1 "	0.03 "
			10 "	8 "	2.7 "
セパレーター		紙または澱粉糊層			
負 極	垂 鉛	純度99.9%以上の電気亜鉛に鉛、カドミウムを微量添加。なお、塩化第二水銀を用いてアマルガム化する。	24 g	11 g	4.5 g
			Pb (0.03g)	Pb (0.014g)	Pb (0.005g)
			Cd (0.01g)	Cd (0.005g)	Cd (0.002g)
			Hg (0.0035g)	Hg (0.0018g)	Hg (0.0036g)
封 口 ・ 外 装	封 口 板	鉄またはプラスチック	4 g	3 g	1.5 g
	封 口 材	プラスチック・アスファルトなど			
	ジャケッ	鉄またはプラスチック	13 "	8 "	2.5 "
	絶 縁 筒	紙、プラスチックなど	2 "	1.5 "	1 "
	底 板	鉄	1.5 "	1 "	0.5 "

表4 アルカリマンガン電池(円筒形)の構成材料¹⁾

品種名の () 内は旧名称

構成材		品 種	LR20 (AM1)	LR14 (AM2)	LR6 (AM3)
正 極	二酸化マンガン (電解製品)		48 g	22 g	6.5 g
	黒 鉛		8 "	3 "	1 "
セパレーター			1 "	0.5 "	0.2 "
負 極	垂 鉛 (粉末)		18 "	8.5 "	2.8 "
	水 銀 (を加えてアマルガム)		1.3 "	0.6 "	0.2 "
	集電棒 (黄銅)		2 "	1.5 "	1 "
電 解 液	カ 性 カ リ		9 "	5 "	1.5 "
	酸 化 亜 鉛		1.3 "	0.7 "	0.2 "
	水		12.5 "	6 "	2 "
封 口 ・ 外 装	封 口 板・ジャケッ (鉄・ニッケル類)		32 "	18 "	8.5 "
	プラスチック類		6 "	3 "	0.8 "

表5 ボタン型乾電池の構造および構成材料⁴⁾

水 銀 電 池			酸 化 銀 電 池			アルカリマンガン電池		
構成材	品 種	MR44 (H-C)	構成材	品 種	SR44 (G13)	構成材	品 種	LR 1130
正 極	酸 化 水 銀	0.6 g	酸 化 水 銀	1 g	1 g	二酸化マンガン	0.2 g	0.2 g
	黒 鉛	0.1 "	黒 鉛	0.05 "	0.05 "	黒 鉛	0.02 "	0.02 "
セパレーター		0.01 "	セパレーター		0.01 "	セパレーター		0.01 "
負 極	垂 鉛 (粉末)	0.2 "	垂 鉛 (粉末)	0.2 "	0.2 "	垂 鉛 (粉末)	0.05 "	0.05 "
	(水 銀 (を加えてアマルガム))	0.02 "	水 銀 (を加えてアマルガム)	0.02 "	0.02 "	水 銀 (を加えてアマルガム)	0.005 "	0.005 "
電 解 液	カ 性 カ リ	0.05 "	カ 性 カ リ	0.08 "	0.08 "	カ 性 カ リ	0.04 "	0.04 "
	酸 化 亜 鉛	0.02 "	酸 化 亜 鉛	0.01 "	0.01 "	酸 化 亜 鉛	0.005 "	0.005 "
	水	0.07 "	水	0.1 "	0.1 "	水	0.05 "	0.05 "
封 口 ・ 外 装	封 口 板, 容 器 (鉄製, ニッケル鍍)	1.2 "	封 口 板, 容 器 (鉄製, ニッケル鍍)	0.9 "	0.9 "	封 口 板 (負) 容 器 (正) (Ni-Sus-Cu(Fe-Ni))	正 0.4 "	正 0.4 "
	ガ ス ケ ッ ト 類	0.07 "	ガ ス ケ ッ ト 類	0.05 "	0.05 "	(ナイロン) ガ ス ケ ッ ト 類	負 0.2 "	負 0.2 "

表6 ニッケル-カドミウム蓄電池の構成物質¹⁾

形式	全重量	ニッケル	カドミウム	鉄	その他 (プラスチックなど)
KR-D	160	43	21	57	39
KR-C	70	21	10	28	11
KR-AA	23	5.5	2.7	8	6.8

重化学工業の「使用済マンガン乾電池の処理法」¹⁾ 循環資源研究所による「還元焙焼法」¹⁾，同「酸化焙焼法」¹⁾，同じく「塩化蒸留法」⁵⁾ が提案されている。

2.4 再資源化の現状

今まで使用済乾電池からの再資源化は、一部の例外を除いて殆んど実施された事はない。有価物の回収が実施されている例として、ボタン型銀電池とニッケル-カドミウム電池があり、前者は時計やカメラ・電卓の需要の増加に伴い、これに含まれる銀の回収が行われるようになった。これはむしろ廃棄物の資源化というより、貴金属地金の再生業であり、銀の市場価格によっては十分魅力のあるケースである。ニッケル-カドミウム電池は、昭和40年頃発生したカドミウム公害により、関係業界で積極的に回収が図られており、金属カドミウム、フェロニッケルとして再資源化されている。この電池は水銀が含まれていないので、うまく収集できさえすれば、十分経済性があり有利なケースである。

ヨーロッパにおいては⁶⁾、デンマーク・スイス・ドイツ・フランスの諸国でボタン型電池を収集し、水銀電池、酸化銀電池、ニッケル-カドミウム電池から、水銀・銀・ニッケル・カドミウムを回収しているようである。

米国その他外国において、筒型のマンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池の再資源化についての実施例は未だ聞いていない。

わが国においては今回、(財)クリーン・ジャパン・センター主導のもとに、使用済乾電池から水銀、鉄、亜鉛等を再資源化するシステムの実証試験が開始されている。

3. 再資源プラントの紹介

3.1 プラント建設の経緯

(財)クリーン・ジャパン・センターは、廃棄物の処理・再資源化促進のための推進母体として実証実験事業を行なっているが、今回、昭和59年度国庫補助事業として「水銀含有廃棄物の再資源化実証プラント」が北海道イトムカに建設され、此の程実証実験が開始されたところである。本プラントの建設は、三井金属エンジニアリング株式会社および野村興産株式会社の

協力のもとに行われ、後者が使用済乾電池等水銀含有廃棄物から、水銀・亜鉛・鉄等を回収する再資源化事業を通じて実証実験を行うものである。

3.2 プラントの再資源化システム

一般家庭や工場、事業所などから収集された使用済乾電池は、まず回収用途別、種類毎に選別することになる。高価な銀を含み経済性の高い酸化銀電池はボタン型に多く存在し、ニッケル-カドミウム電池は有害なカドミウムを含んでいるため分けておきたいし、又、乾電池の外皮を解体する場合は、前処理として、分別しておく必要がある。

種類毎に選別された乾電池は、重量の可成りの部分を占める外皮を解体し、水銀に汚染されることなく、鉄くずとして回収する。選別された内容物は、焙焼法により水銀を除去回収し、残滓は更に磁力選別して鉄くずを回収した後、亜鉛等の回収原料として利用するもので、特に、排ガス・排水等の環境汚染対策にも十分配慮を加えたシステムとなっている。

プラント全体の敷地面積は約8,000m²で、水銀含有廃棄物として1日当たり20トン、年間6千トンの処理能力を予定している。

3.3 使用済乾電池再資源化工程の説明

(1) 選別工程

使用済乾電池を各々の形状と大きさの差で、単一型、単二型、単三型およびボタン型と角型の5種類に選別し、次いで重量差を利用して、マンガン乾電池とアルカリマンガン乾電池の2種類に自動的に選別する工程である。前者は振動モーションを利用した電磁式形状選別機、後者は単体を計量して二分別するロードセル式重量選別機を使用している。

市中から分別収集された使用済乾電池の中には、乾電池以外の異物がかかり混入しており、自動選別工程のトラブルの原因となるので、ある程度の手選は必要である。中でもマンガン電池が圧倒的に多く、全体の約74%を占め、次いでアルカリマンガン電池で、合わせて90%になる。

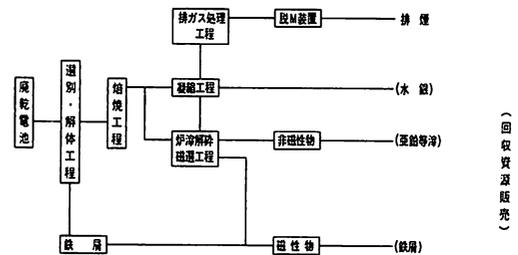


図-2 再資源化システムフロー

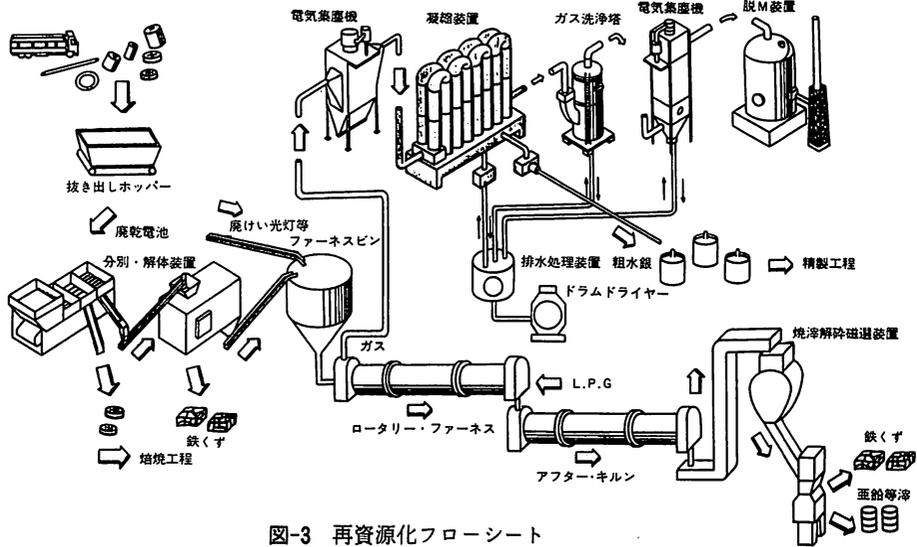


図-3 再資源化フローシート

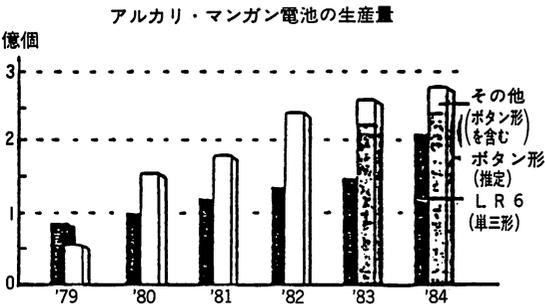
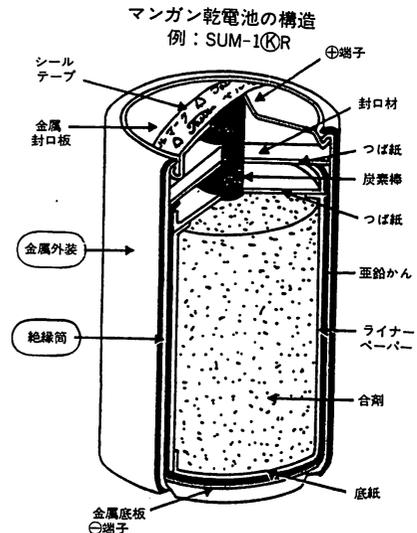
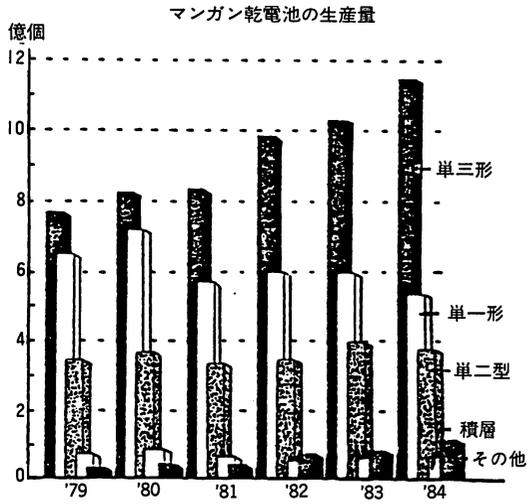


図-4 乾電池の形状別生産量²⁾

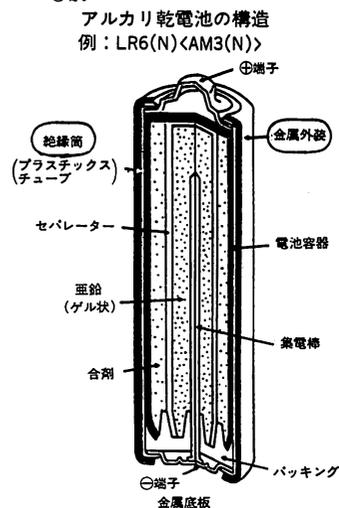


図-5 乾電池の構造

(2) 解体工程

選別された乾電池の一部を解体し、その金属外装を鉄くずとして回収する工程である。主要な設備として解体機を用いるが、本機は乾電池単体の一定量を一

表 8 蒸気圧および空気中の水銀飽和量

温度(°C)	蒸気圧(mmHg)	空気中の水銀飽和量 (mg/m ³)
- 5	0.000107	1.29
0	0.000185	2.18
5	0.000304	3.62
10	0.00049	5.57
15	0.00077	8.60
20	0.00120	13.2
25	0.00184	19.6
30	0.00278	29.6
35	0.00414	43.3
40	0.00608	62.3
50	0.01267	125
60	0.02524	247 (mg/m ³)
80	0.08880	808 (")
100	0.2729	2.36 (mg/l)
150	2.807	21.4 (")
200	17.287	117 (")
250	74.375	457 (g/l)
300	246.80	1.4 (")
355.7	1 (atm)	3.9 (")

(5) 凝縮工程

焙焼工程より発生する水銀含有排ガスを予め集塵した後、水銀ガスを露点以下に冷却し、金属水銀として回収する工程である。集塵には、サイクロンダストコレクター、乾式電気集塵機を用い、冷却凝縮設備として空冷式ヘアピン型コンデンサーを使用している。

焙焼炉ガス出口を300~400°Cで出た排ガスは、水銀ガス濃度にもよるが、150°C~100°C以下で水銀の凝縮が始まり、コンデンサー末端温度に見合った水銀蒸気

圧との差がコンデンサー内に凝縮する。(表 8 参照)

内壁に凝縮した金属水銀の粒は、定期的な水洗して回収し、精製した後純度99.99%の製品として販売する。

(6) 排ガス処理工程

凝縮工程を経た排ガスの中には、まだ微量の水銀ガス、塩化物等有害ガス成分が残っているため、これらを薬液洗浄、湿式電気集塵、水銀ガス吸着により完全に除去し無害化する工程である。処理設備として、スクラバー型ガス洗浄塔、ミストコットレル、吸着樹脂充填型脱M塔が用いられ、洗浄液は循環使用している。

使用薬液は主としてアルカリ系薬剤で、水銀ガス吸着にはキレート系薬剤を添着した活性炭を用いている。

(7) 排水処理工程

本工程を含め凝縮工程、排ガス処理工程は全てクローズサーキットを採用しており、これらの工程より発生する余剰水および床排水は完全に集められ、水銀分を固定除去した後、排水を蒸発させて塩類を晶析させるものである。

集められた排水は、水銀固定剤添加後攪拌槽で反応させ、pH調整した後フィルター通過し、汚液はドラムドライヤーで蒸発乾固して、汚渣等は全て炉に繰り返している。

4. 現状における課題

水銀含有廃棄物を再資源化する場合は、技術・経済両面に限らず、社会面についても格別の配慮が必要である。

技術面においては、水銀の問題さえなければ鉱業界

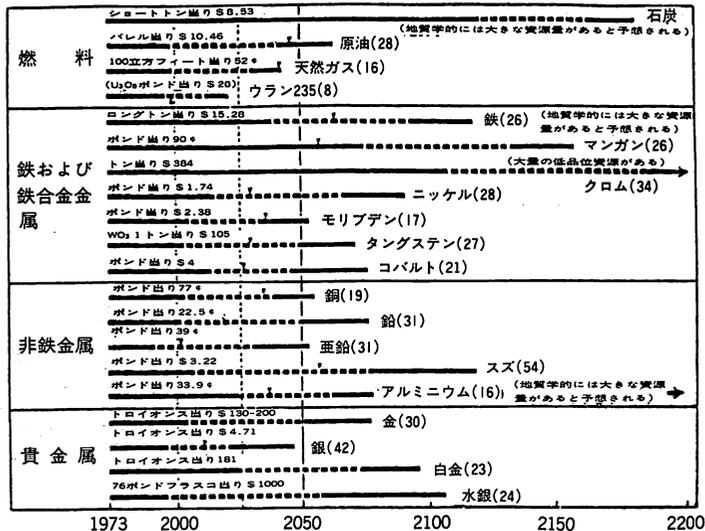


図-6 鉱物資源の寿命⁷⁾

