

平成 25 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

使用済み一次乾電池のマテリアルリサイクル

(3K122013)

平成 26 年 3 月

福岡大学 重松 幹二

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 25 年度）

所管 環境省

国庫補助金 12,124,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 使用済み一次乾電池のマテリアルリサイクル

研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名 重松幹二（福岡大学）

研究分担者 正本博士（福岡大学）
コウハクル ワサナ（福岡大学）
柳瀬龍二（福岡大学）
鶴田直之（福岡大学）
森 浩幸（（株）森商事）
河村知紀（（株）森商事）

目 次

総合研究報告書概要	1
本文	
1. 研究背景と目的	9
1.1 研究背景	9
1.2 研究目的	11
2. 研究方法	13
2.1 廃乾電池の資源量調査	13
2.1.1 乾電池の国内生産量と廃棄量調査	13
2.1.2 亜鉛、マンガン鉱石、鉄スクラップの建値変動調査	13
2.1.3 九州地区から排出される廃乾電池の排出量調査	13
2.1.4 回収された廃乾電池のサイズおよび種類の調査	14
2.2 分別と解体によるリサイクルコストの削減	15
2.2.1 電池サイズによる自動選別	15
2.2.2 マンガン電池とアルカリ電池の大量選別	15
2.2.3 乾電池の解体	16
(1) アルカリ電池の解体	16
(2) マンガン電池の解体	16
2.3 乾電池解体装置の試作	17
2.4 元素分析によるリサイクルプロセスの検討	19
2.4.1 分析用消耗電池の作成	19
2.4.2 元素組成分析	19
(1) 金属類の分析	19
(2) CHN 分析	19
2.4.3 電池の消耗に伴う内部変化	20
(1) スポット蛍光 X 線	20
(2) X 線 CT	20
2.4.4 酸洗浄による夾雑物除去	20
2.5 廃乾電池からのマテリアルリサイクルシステムの経済性	20
2.6 ボタン型電池のリサイクル	21
2.6.1 ボタン型電池の選別	21
2.6.2 廃棄時の危険性評価	21
(1) 放電試料の作成	21
(2) 解体による回収量	21
(3) TG-DTA 分析	21
3. 結果と考察	22
3.1 廃乾電池の資源量調査	22
3.1.1 乾電池の国内生産量と廃棄量	22
3.1.2 廃乾電池含有成分の潜在価値	24
3.1.3 廃乾電池の回収量	25
3.1.4 回収された廃乾電池のサイズおよび種類の調査	27
3.1.5 廃乾電池の損傷状況	30
3.1.6 廃乾電池の放電状況	31
3.1.7 混在廃乾電池から回収されるマンガンの品質	32

3.1.8	破砕時の発熱危険性	33
3.2	分別と解体によるリサイクルコストの削減	34
3.2.1	筒型電池のサイズによる自動分別	35
3.2.2	マンガン電池とアルカリ電池の大量分別	36
3.2.3	乾電池分別機によるマンガン電池とアルカリ電池の自動分別	37
3.2.4	分別に対する表面劣化の影響	40
3.2.5	充電式電池の混入	42
3.3	手作業による乾電池の解体	45
3.3.1	アルカリ電池のリサイクルプロセス	47
(1)	アルカリ電池回収成分の化学組成	47
(2)	アルカリ電池マンガン成分のカリウム洗浄除去	49
3.3.2	マンガン電池のリサイクルプロセス	51
(1)	マンガン電池の消耗による内部変化	51
(2)	マンガン電池回収成分の化学組成	53
3.4	乾電池の機械解体	55
3.4.1	機械解体装置の試作	55
3.4.2	乾電池解体装置の作動状況	57
3.4.3	解体回収量に対する電池の消耗度合いの影響	58
3.4.4	解体回収成分の元素組成	62
3.4.5	酸洗浄によるマンガン成分からのカリウムと亜鉛の除去	64
(1)	洗浄液量の試算	64
(2)	アルカリ電池からの正極合剤に対する洗浄効果	65
(3)	マンガン電池からの正極合剤に対する洗浄効果	65
3.5	リサイクルシステムの経済性	67
(1)	試算のための条件設定	67
(2)	プロセスの設定	69
(3)	損益計算	72
3.6	ボタン型電池のリサイクル	74
3.6.1	サイズによるボタン型電池の選別	75
3.6.2	ボタン型電池のマテリアルリサイクル	78
3.6.3	ボタン型電池の解体時および廃棄時の安全性	81
(1)	二酸化マンガンリチウム電池成分の熱分解挙動	81
(2)	ボタン型アルカリ電池成分の熱分解挙動	81
(3)	有機物との混合危険性	84
4.	結論	89
5.	参考文献	91
6.	研究発表	91
7.	知的財産権の取得状況	91
8.	研究概要図	92
9.	英文概要	93

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：使用済み一次乾電池のマテリアルリサイクル

研究番号：3K122013

国庫補助金清算所要額：12,124,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成 24 年 6 月 8 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名：重松幹二（福岡大学）

研究分担者：正本博士（福岡大学）、コウハクル ワサナ（福岡大学）、柳瀬龍二（福岡大学）、鶴田直之（福岡大学）、森 浩幸（(株)森商事）、河村知紀（(株)森商事）

研究目的

乾電池は、使い捨ての一次電池と充電式の二次電池に大きく分けられ、このうち一次電池はさらに形状の違いから筒型電池とボタン型電池に分けられる。筒型一次電池は国内で年間数億本が使用されているが、使い捨てであるため使用後は廃棄されている。この筒型電池はさらにアルカリ電池とマンガン電池に分けられる。これらは電気化学反応の原理は同じであるが内部構造が異なる。

使用済みの廃乾電池は、古くは乾電池に含有する水銀の漏出問題のために回収処理されていたが、現在では水銀ゼロの乾電池が普及しているため、積極的なリサイクルはなされず事実上埋め立て処理されている。しかしながら、比較的安価ではあるが貴重な金属資源であるマンガンや亜鉛を多く含んでおり、安定した原料供給を期待してリサイクル技術の確立が望まれている。

乾電池に使用する二酸化マンガンの基本的な製造工程は、①マンガン鉱石に含まれる二酸化マンガ (MnO_2) を酸化マンガ (MnO) に一旦還元したのち、②硫酸により硫酸マンガ (MnSO_4) として水に可溶とする。続いて③硫酸マンガを精製し、最終的に④電解によって再度二酸化マンガとする。良質な二酸化マンガ製造には、障害となるカリウムの除去が重要となる。カリウムはマンガ電池には使用されていないが、現在主流となっているアルカリ電池には多量に含まれている。また、有機物の存在も製造上問題となる。

一方、亜鉛に関しては、マンガ電池では金属缶として内周部に局在しているため比較的容易に分離回収できそうであるが、電池の消耗により腐食あるいは可溶化しているため、消耗が進んだ場合は単体として分離するのが困難となる。また、アルカリ電池では微粒子のペーストとして内包されているが、単純に破碎するとマンガ粉末と混合してしまい、分離工程が複雑となる。しかし、元々セパレータを介して内包されているため、解体作業によって回収を単純化させやすい。

使い捨ての一次乾電池のリサイクルがコスト高となる原因の一つは、アルカリ電池に含まれる水酸化カリウムが二酸化マンガに混入することにより直接リサイクル原料として使用できず、その

分離が困難なことである。また、亜鉛は比較的純粋な状態であるため溶融処理で精製可能ではあるが、他の物質が多量に混入して純度が下がると価格が低下する。本研究は、このコスト高となる原因を究明し、低コストのリサイクルプロセスを提案し、使用済み乾電池のマテリアルリサイクルを実現しようとするものである。

その方法として、回収された乾電池をまずマンガン電池とアルカリ電池に分別することで含有成分を単純にすること、機械的解体によって内容物を区別して取り出すことを提案する。このように化学的分離精製に頼らずできるだけ機械的に分離することで、続く化学的分離操作が単純になりコスト低下を実現することが可能と考える。これらを解決するには、外観サイズは同一の乾電池を、まずマンガン電池とアルカリ電池に分別し、さらにそれらの内部構造に応じた方法で機械的に解体することで成分の混合をできるだけ避け、別々のプロセスに供することが得策といえる。

以上の考えを元に、廃棄された一次乾電池に含まれる亜鉛およびマンガンを、それらを原料とする製造プラントラインに供給できる品質状態にまで分離精製するプロセスの確立を本研究の目的とする。

研究方法

（１）廃乾電池の資源量調査

廃乾電池の潜在価値を知るため、電池内に含まれる有価物の市場価値、九州圏内の全市町村における乾電池の回収方法、回収量、最終処分方法の調査を行なった。また、実際に回収されている乾電池のサイズや種類を調査し、確保できる資源量と必要な処理工場の規模を推算した。

（２）廃乾電池の分別と解体

同一サイズのアルカリ電池とマンガン電池を大量に選別する方法として、滑走式の自動分別機を試作した。また、選別した乾電池を解体する手順として、乾電池を切断分解して内容物を取り出す方法を試行した。さらに、手作業による解体手順を元に、機械化のための解体機を試作した。

（３）元素分析による含有量調査とリサイクルプロセスの検討

分別および解体によって得られた乾電池内容物に対して、元素分析等によって有価物および夾雑物の含有量を求めた。また、夾雑物を取り除くため、酸洗浄の効果を検討した。

（４）廃乾電池からのマテリアルリサイクルシステムの経済性

月 100t 処理できる廃乾電池のリサイクルシステムを設営したと想定し、実験データを元に工場単位での経済性を試算した。

（５）ボタン電池の廃棄時の安全性

リチウム系ボタン電池と亜鉛系ボタン電池を選別する方法として、市販の電池サイズを調査し、直径によって選別が可能か検討した。また、ボタン電池を解体して内容物を取り出し、有価物の資源量を見積もった。さらに、不燃ごみとして廃棄された時の安全性を確かめるため、解体した成分およびプラスチック類と混合した場合の示差走査熱分析から発熱反応の挙動を調べた。

結果と考察

(1) 廃乾電池の資源量調査

乾電池の国内生産量と輸出入量からの試算より、国内で年間約6万トンの使用済み筒型一次電池が排出されていると推定された。これは国民一人当たり約0.5kg/年の排出量に相当する。全国の約1/10の人口と経済規模である九州圏をモデルとして廃乾電池の回収状況を調査したところ、実際に乾電池として分別回収されている量は900t/年程度であった。これは人口規模から見て、使用量の1割強しか分別回収されていないことになる。この低い回収率の主な要因は、分別回収を実施していない市町村が多く存在することであり、そこでは主に不燃ごみとして処理され、最終的には埋め立て処理されている。もし全ての市町村で現況レベルの分別回収が進められれば、九州圏内で約2,700t/年の乾電池が回収される試算となる。さらに回収率が100%に達すれば約6,600t/年となる。

分別回収を行なっている市町村が支払っている乾電池の中間処理費は約80円/kgであった。これより、九州圏内で乾電池の100%回収が実施されれば、約5億円/年の中間処理費によって最終処分されることになる。この費用は現在の状況では不燃ごみの処理費として支払われることになり、最終的には埋め立て処理されていることから、処理費用を払いながら環境負荷を増していることになる。よってこの費用を、環境負荷を軽減する目的使用に振り替えることは意義あるものとする。

乾電池に含まれる有価物を試算したところ、国際事情により年次変動は大きい、約50円/kgと推定された。リサイクル工場では、この金属成分の売却益に中間処理費を加えた120～130円/kg程の収益が最大で期待されることになる。これは、月100tほど処理する工場を設置した場合は1200万円/月に相当する。

集荷できる廃乾電池の資源量からみると、現況では月100tほど処理する工場が九州圏内に1工場しか立地できないこととなった。この場合、多大な輸送コストがかかることになる。しかし、九州全域に現況レベルの分別回収が拡張されれば九州圏内で2工場、さらに回収率が100%になれば5工場ほど必要となり、現実味が出てくる。

中間処理業者に集荷された廃乾電池に対して、アルカリ電池とマンガン電池の比率、乾電池のサイズ別比率、錆びなどの損傷状況を調査し、現況の回収状態を把握した。実際に回収された廃乾電池はアルカリ電池とマンガン電池が質量基準で約2:1であった。これを選別することなく破碎してマンガン进行回収すると、アルカリ電池由来のカリウムが含有量として約4%混入してしまい、マンガン鉱石の代替としては直接使用できないことが確認された。このことから、アルカリ電池とマンガン電池を選別する必要があるとの結論に達した。アルカリ電池とマンガン電池の選別には錆びなどの損傷が影響するが、損傷を受けている乾電池は1/3～1/2に達しており、運搬や保管時での雨濡れ対策などを推奨することが提案される。

なお、亜鉛部とマンガン部が破碎中に混合した場合の発熱現象による危険性を評価したところ、両者の混合により急激な発熱現象が観察された。このことから、両者を解体によって個別に回収するもうひとつの意義が確認された。

(2) アルカリ電池とマンガン電池の自動分別

筒型電池を単一、単二、単三などのサイズ別に分別する方法として、その直径の違いによってスリットを通す方法を試行したところ、単純ではあるが容易にサイズごとに分別することができた。

続いて、アルカリ電池とマンガン電池は外観サイズは同一であるが内部構造が異なるため、リサイクルのためには両者を選別する必要がある。両者は同一サイズでも重量が異なるため、重量差によって選別する方法もあるが、ここでは大量選別のために滑走式の自動分別機を試作した。これにより両者を飛距離によって選別することができ、条件を整えれば 90%以上の確率で選別することに成功した。しかし、電池表面が錆びていたりラベルが劣化している場合は滑走時の摩擦に影響が出るため、その選別率は低下した。本方法により大雑把に選別し、不確かなものは個体ごとの重量測定により検品する方法や、比重選別による方法を加えることも検討する必要がある。また、一次電池と同一サイズの充電式二次電池が間違っただけで混入した場合の選別は困難であったため、それを避ける方法も検討を続ける必要がある。

（３）解体による電池内容物の回収

マンガン電池とアルカリ電池が選別できると仮定して、次の工程である乾電池を機械的に解体して内容成分を分離するプロセスを試行した。手作業による解体では、乾電池の両端子部分を切断し、マンガン部位、亜鉛部位を取り出すことで、うまく分離することができた。続いて、手作業での試行手順を元に、大量処理を想定した乾電池の分解装置を設計、試作した。動作確認と乾電池各部位の回収量を測定したところ、手作業と同等の回収量を得ることができた。また、一部の機械部品を取り替えることで、アルカリ電池とマンガン電池の両者に、あるいは様々なサイズの乾電池に対応できることを確認した。

一方で、マンガン電池では電池の消耗によって亜鉛缶が腐蝕して低強度になるとともに、一部は化学反応により電解液に溶出するため、亜鉛部の分離が困難であった。また、マンガン部は本来粉末状であるが、電池の消耗により固着現象が起き、解体が困難になることがわかった。総じて言えば、電子機器が動作しなくなって廃棄対象となる 1.2V 程度の放電状態が最も作業性が良好であった。このことから、運搬や保管時に雨濡れなどで放電が進まない対策が求められる。なお、製造メーカーによる作業上の差異は特に見られなかった。

（４）回収物中の有価物および夾雑物含量と精製工程

解体によって得られた乾電池内容物の純度測定を元素分析で行なったところ、アルカリ電池からの亜鉛部はそのまま精錬工場の原料としてリサイクル使用可能な高含有量であることが確認された。一方、アルカリ電池からのマンガン部のマンガ含有量は十分であったが、夾雑物であるカリウムが多く含まれており、取り出したままではリサイクル原料として使用することができないことがわかった。マンガン電池からのマンガン部のマンガ含有量は十分であり、アルカリ電池と選別しているためカリウムは少なかったが、電池の消耗に伴って許容できないほど亜鉛が混入することがわかった。なお、回収マンガン中には添加されている炭素粉末も含有するが、リサイクル時に酸化マンガに変換する工程で消費されるものと考えられ、特に問題はないと考えた。

精製工程としてアルカリ電池からのマンガン部に混入したカリウムや亜鉛を取り除くため、温水洗浄や希塩酸洗浄を試みたところ、温水洗浄では除去はできなかったが、希塩酸洗浄で十分な除去に成功した。しかし、洗浄を繰り返しても大きな除去効果はなかった。なお、酸へのマンガンの可溶化による損失は認められなかった。

マンガン電池からのマンガン部に含まれる亜鉛の除去については、大きく消耗した電池からのものは酸洗浄では取り除くことが困難であったため、さらに効果的な方法を検討する必要がある。また、洗浄に関しては製造メーカーの影響もあり、最適条件の探索が必要であることが示唆された。

(5) プラント化における経済性試算

月 100t 規模の乾電池リサイクル工場を想定したところ、マンガンは約 40 万円／月、亜鉛は約 110 ～130 万円／月、鉄スクラップは約 25 万円／月ほどの売却益が得られる計算となった。また、中間処理費が将来削減されることを見越して 60 円/kg とした場合、約 600 万円／月の中間処理費が収入として見込めるが、この中間処理費による収入がなくなればリサイクルプロセスは経済的に成り立たない試算結果となった。

考えられるいくつかのプロセスを比較したところ、解体によって亜鉛やマンガンを分離する工程を取り入れた方が、破碎・磁選を経て精製するより収益が良く、解体による成分単純化の効果が表れた。一方で、マンガン精製のための酸洗浄を行なうとそれだけ費用がかかり、洗浄工程を省いてマンガン売却をあきらめた方が収益は良かった。しかし、この場合はマンガンのリサイクルという当初の目的を達成できないばかりか、環境負荷の低減効果も小さくなる。総じて、中間処理費の収入が見込めるならば本プロセスは経済的に成り立ち、分別・解体によるリサイクルシステムを進める意義が確認された。

(6) ボタン電池の廃棄時の安全性

水銀を含まないリチウム系ボタン電池には有価物が含まれているものの含有量が少ないため、リサイクルされずに不燃ごみとして廃棄されている。そこでリサイクルの観点ではなく、ボタン電池の選別方法と廃棄時の安全性について検討した。

市販されているボタン型電池のサイズを調査したところ、水銀を含む亜鉛系のボタン型電池は全て直径 11.6mm 以下の小型であり、回収ボックスに入れることにより、水銀による環境破壊を防止しつつ適正処理を行うことができる。そして、水銀を含まないリチウム系のボタン型電池は直径 10.0mm のものを除いて全て 12.5mm 以上であるため、サイズの違いを根拠にして亜鉛系とリチウム系を選別することは可能とした。

水銀を含まないリチウム系ボタン電池は不燃ごみとして処理されるため、破損や他物質と混在するときの危険性を伴う。解体により得られた成分を熱分析に供したところ、未使用の電池からのリチウムは発熱反応を示したが、使用済みのボタン電池の内容物では顕著な発熱は観察されなかった。ただし、セパレータは完全放電したボタン電池からのものでも高温にさらすことによって発熱反応を生じ、予期せぬ事故を引き起こしかねないことがわかった。

また、乾電池内の化学成分が偶発的にプラスチックなどの可燃物と接触した場合、何らかの原因で加熱されると自然発熱が開始し、熱暴走が発生する危険性がある。マンガン・リチウム・セルロースの三成分混合系では、セルロースの分解温度が低温側にシフトし、危険性が増すことがわかった。また、完全放電した電池からの内容物でも危険性を増長させる力を保持していた。ポリエチレンとの混合では 500℃付近で鋭い発熱ピークが観察され、電気反応が終了しても残存するマンガン成分により酸化反応が促進させたものと考えた。

以上を総括すると、ボタン電池単独の廃棄状態であれば危険性は低い、有機物と接触すること
で思わぬ事故を引き起こす可能性があることが示された。水銀を含まないボタン電池は不燃物とし
て処理されているが、埋め立て処分するならば有機物と接触しない措置が必要であること、リサイ
クルする場合は有機物が混入しないように作業する必要があることが示唆された。

なお、電池の回収には保管時の放電スパークを防止するために、端子にテープを貼って廃棄する
ことが勧められている。しかし、これらテープの素材は本実験で用いたプラスチック類であること
が多く、発火事故を防ぐためには一層の工夫が必要であるといえる。

環境政策への貢献

使用済み一次電池の廃棄量は膨大であり、埋め立て最終処分による環境負荷を低減するためにも、リサイクルによる再資源化が望まれる。また、レアメタル指定のマンガンを確認するためにも、将来実用化できるリサイクル技術を確認しておく必要がある。

これを実行に移すには、以下のような問題点と解決策が挙げられる。

- (1) リサイクル工場の設置に対して、リサイクル品の売却だけでは損益が成り立たず、現況の中間処理費の提供でカバーする必要がある。もちろん工場設備への補助金支給も望ましい。これらは国土の環境負荷低減との引き換えと考えることもできよう。
- (2) 現在の廃乾電池の回収率ではリサイクル工場を運営するだけの資源量が足りず、必要量を確保するには遠方からの輸送が必要となりコストがかさむ。近隣からの集荷でまかなえるよう、回収率を上げる施策が必要である。
- (3) アルカリ電池とマンガン電池はリサイクル工程が異なるため、よりコストを下げるために排出者による回収時点での選別が望ましい。ただし、サイズごとに分別する必要はない。
- (4) 筒型一次電池と同サイズの充電式二次電池の混入を避ける工夫が必要である。例えば一般市民でも容易に識別可能なラベルや色による統一した表記が考えられる。
- (5) 選別や解体のハンドリング向上のため、錆びなどの外表面の劣化が起きないように、雨濡れ等を防いだ回収・保管方法が望まれる。
- (6) 解体や精製のハンドリング向上のためには 1.2V 程度での廃棄状態が望ましく、0V まで完全放電しないよう雨濡れ等を防いだ回収・保管方法が望まれる。
- (7) ボタン電池のリサイクルは、含有資源量の少なさから現実的ではない。ただし、不燃ごみとの混合によってプラスチック等との接触による発火の危険性が発生するため、やはり分別回収が望ましい。現在、放電スパークを避けるためにテープを貼るよう勧められているが、一層の工夫が必要である。

研究成果の実現可能性

月 100t 規模の乾電池リサイクル工場を想定すると、マンガンは約 40 万円／月、亜鉛は約 110～130 万円／月、鉄スクラップは約 25 万円／月ほどの売却益が得られる。また、収入のほとんどは約 600 万円／月の中間処理費に依存しているが、これが維持できれば経済的に成り立つプロセスが可能である。プロセスとしては、解体によって亜鉛やマンガンを分離する工程を取り入れることにより収益が良くなり、解体による成分単純化の効果が表れる。一方で、経費がかかるマンガン精製のための洗浄工程を省いてマンガン売却をあきらめた方が収益は良くなってしまいが、この場合はマンガンのリサイクルという当初の目的を達成できないばかりか、環境負荷の低減効果も小さくなるため望ましくない。総じて、中間処理費の収入が見込めるならば分別・解体・精製の本プロセスは経済的に成り立つため、自動解体機の試作や洗浄に関する実証試験が望まれる。

なお、リサイクルで得られたマンガンは、乾電池材料メーカーとの打ち合わせにより、引き受け可能な純度、価格、供給量であることが確認されている。また、亜鉛は非鉄金属業で引受可能な純度と価格であることが確認されている。

結論

使用済み筒型一次電池は国内で年間約6万トン排出されていると推定されるが、分別回収されているものは1割強にすぎず、現況では広範囲の市町村から集荷するための多大な輸送コストがかかり、回収率を上げる施策が重要である。

実際に回収された廃乾電池はアルカリ電池とマンガン電池が混在しており、アルカリ電池由来のカリウムが混入するためマンガン鉱石の代替としては直接使用できない。カリウムの混入を避けるためにアルカリ電池とマンガン電池の自動分別機を試作したところ、90%以上の確率で選別できるとに成功したが、電池表面が損傷している場合は選別率が低下した。また、一次電池と同一サイズの充電式二次電池が間違っただけで混入した場合の選別は困難であった。

化学的精製コストを下げるため、乾電池の両端子部分を切断し、マンガン部位、亜鉛部位を取り出す解体装置を設計、試作したところ、アルカリ電池では内容物の回収は容易であったが、消耗が進んだマンガン電池では亜鉛部の分離回収は困難であった。

アルカリ電池からの亜鉛部はそのまま精錬工場の原料としてリサイクル使用可能な高含有量であった。アルカリ電池からのマンガン部のマンガ含有量は十分であったが、夾雑物であるカリウム含量が高く直接リサイクル原料として使用することができないことがわかった。しかし、マンガン部に混入したカリウムや亜鉛は、希塩酸洗浄で十分な除去に成功した。

マンガン電池からのマンガン部のマンガ含有量は十分であり、アルカリ電池と選別しているためカリウムは少なかったが、電池の消耗に伴って亜鉛の混入量が増していった。消耗が進んだマンガン電池は亜鉛含量が高く酸洗浄が困難となるため、回収や貯蔵時に放電を避ける工夫が望まれる。

プラント化における経済性試算においては、月100t規模の乾電池リサイクル工場で見込める中間処理費の収入が見込めるならば、本プロセスは経済的に成り立つことが確認された。考えられるいくつかのプロセスを比較したところ、解体によって亜鉛やマンガンを分離する工程を取り入れた方が、破碎・磁選を経て精製するより収益が良く、解体による成分単純化の効果が表れた。一方で、マンガンの精製のための酸洗浄を行なうとそれだけ費用がかかるため、洗浄工程を省いてマンガンを売却を諦めた方が収益は良かった。しかし、この場合はマンガンのリサイクルという当初の目的を達成できないばかりか、環境負荷の低減効果も小さくなる。

ボタン型電池は、サイズの違いを根拠に水銀を含む亜鉛系ボタン電池と水銀を含まないリチウム系ボタン電池に選別することが可能であったが、含有する有価物の資源量が少ないためリサイクルは現実的ではなかった。ボタン電池が不燃ごみとして処理されることを想定すると、ボタン電池単独の廃棄状態であれば危険性は低いですが、有機物と接触することで火災等の思わぬ事故を引き起こす可能性があることが示唆された。

1. 研究背景と目的

1.1 研究背景

乾電池は、使い捨ての一次電池と充電式の二次電池に大きく分けられ、このうち一次電池はさらに形状の違いから筒型電池とボタン型電池に分けられる（図 1）。筒型電池は「単一、単二・・・」と国内では一般に呼ばれているもので、年間数億本が使用されているが、使い捨てであるため使用後は廃棄されている。この筒型電池はさらにアルカリ電池とマンガン電池に分けられる。これらは電気化学反応の原理は同じであるが、電気容量と電圧安定性の向上技術の発展により異なる内部構造をもつ（図 2）。

使用済みの廃乾電池は、古くは乾電池に含有する水銀の漏出問題のために回収処理されていたが、現在では技術革新により水銀ゼロの乾電池が普及しているため、積極的なリサイクルはなされず事実上埋め立て処理されている。また、充電可能な二次電池はレアメタルであるリチウム、ニッケル、カドミウムなどが使用されているためリサイクルの技術開発が進められているが、通常の一次乾電池は主要金属がマンガンと亜鉛であるため経済的効果が小さく、合理的なリサイクル方法は確立されていない。しかしながら、比較的安価ではあるが貴重な金属資源であるマンガンは輸入に頼っているためレアメタルに指定されており、政治・経済情勢による価格変動が大きい。更に国際状況の急変などによる安全保障の一環として国内消費量の 60 日分を国家備蓄とすることが定められている。それを踏まえて、乾電池製造業では安定した原料価格を期待して、リサイクル技術の確立が望まれている。

乾電池に使用する二酸化マンガンの基本的な製造工程は、①マンガン鉱石に含まれる二酸化マンガ (MnO_2) を酸化マンガ (MnO) に一旦還元したのち、②硫酸により硫酸マンガ (MnSO_4) として水に可溶とする。続いて③硫酸マンガを精製し、最終的に④電解によって再度二酸化マンガとする。良質な二酸化マンガを製造するには、電解工程における妨害物質を除くことが重要である。

廃乾電池に含まれるマンガを再び乾電池の原料としてリサイクルする場合、硫酸マンガとして高度に精製し③→④の二酸化マンガ製造工程に供給する方法が考えられる。あるいは不純物を除ききれない場合は、マンガ鉱石の代替として初段階である①の酸化マンガ製造工程に供給する方法が考えられる。いずれにしても、良質な二酸化マンガ製造には、障害となるカリウムの除去が重要となる。カリウムはマンガ電池には使用されていないが、現在主流となっているアルカリ電池には多量に含まれている。また、有機物の存在も製造上問題となる。

一方、亜鉛に関しては、マンガ電池では金属缶として内周部に局在しているため比較的容易に分離回収できそうであるが、電池の消耗により腐食あるいは可溶化しているため、単体として機械的に分離するのは困難となる。また、アルカリ電池では微粒子のペーストとして内包されているが、単純に破碎するとマンガ粉末と混合してしまい、分離工程が複雑となる。しかし、元々セパレータを介して内包されているため、解体作業によって回収を単純化させやすい。亜鉛はレアメタルに指定されてはいないが比較的高価に取引されており [1]、続く精製工程も確立されているため、単純な回収方法でもリサイクルが可能と考えられる。

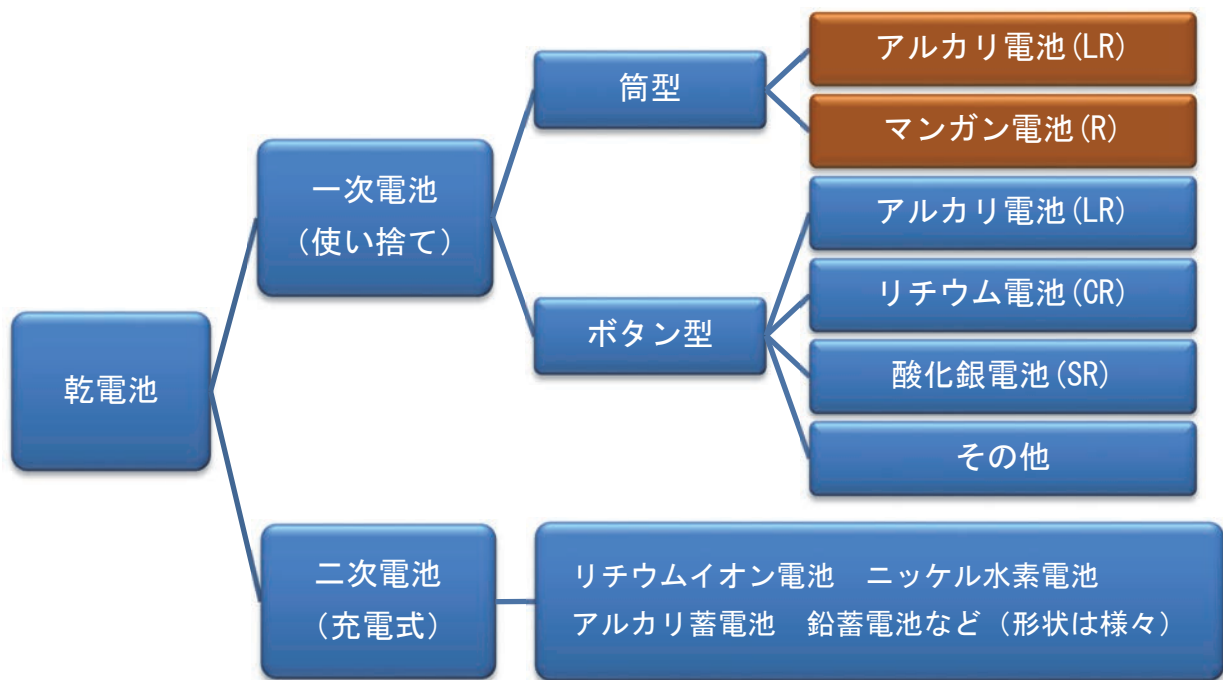


図1 乾電池の分類

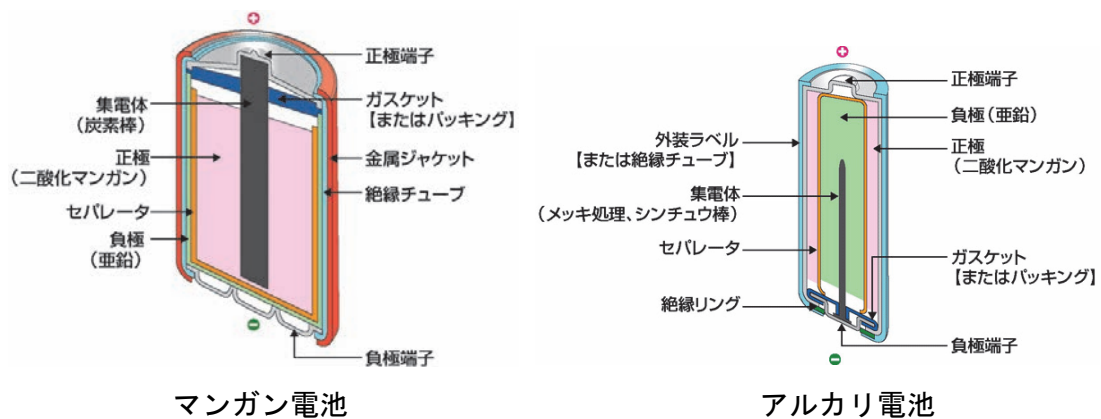


図2 筒型一次電池の内部構造 (電池工業会ホームページ[2]より引用)

1.2 研究目的

乾電池のリサイクルがコスト高となる原因の一つは、アルカリ電池に含まれる水酸化カリウムが二酸化マンガンを混入することにより、その分離コストが上がるためである。また、亜鉛は比較的純粋な金属状態であるため溶融処理で精製可能ではあるが、他の物質が多量に混入して純度が下がると価格が低下する。本研究は、このコスト高となる原因を究明し、低コストのリサイクルプロセスを提案し、使用済み乾電池のマテリアルリサイクルを実現しようとするものである。

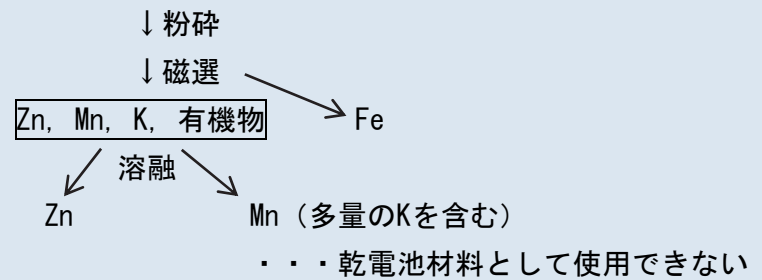
その方法として、まずマンガン電池とアルカリ電池を分別することで含有成分を単純にすること、機械的分解によって内容物を区別して取り出すことを提案する（図 3）。化学的分離精製に頼らずできるだけ機械的に分離することで、続く化学的分離操作が単純になりコスト低下を実現することが可能と考える。これらを解決するには、外観サイズは同じ乾電池を、まずマンガン電池とアルカリ電池に分別し、さらに機械的に解体することで成分の混合をできるだけ避け、別々のプロセスに供することが得策といえる。

以上の考えを元に、廃棄された一次乾電池に含まれる亜鉛およびマンガンを、それらを原料とする製造プラントラインに供給できる品質状態にまで分離精製するプロセスの確立を本研究の目的とする。そのため、次の項目について本研究で検討した。

- （1）廃乾電池の資源量調査
- （2）アルカリ電池とマンガン電池の自動分別
- （3）解体による電池内容物の回収
- （4）回収物中の有価物および夾雑物含量と精製工程
- （5）プラント化における経済性試算
- （6）ボタン電池の廃棄時の安全性

従来の方法

廃乾電池（マンガン電池・アルカリ電池混載）



本申請で提案する方法

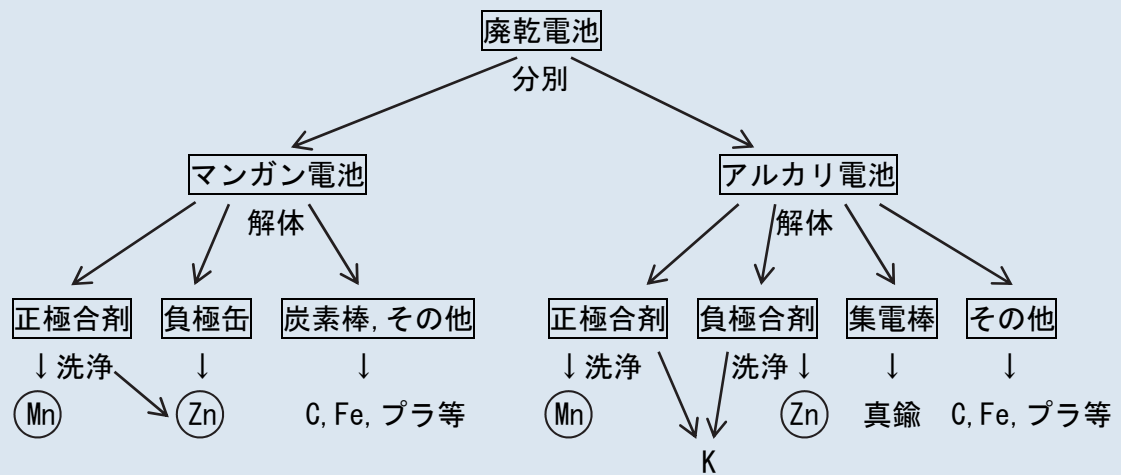


図3 提案する廃乾電池マテリアルリサイクルのフロー図

2. 研究方法

2.1 廃乾電池の資源量調査

廃乾電池の潜在価値を知るため、電池内に含まれる有価物の市場価値、九州圏内の全市町村に対する乾電池の回収方法、回収量、最終処分方法の調査を以下の方法により行った。また、回収された乾電池のサイズや種類を調査し、資源量と必要な処理工場の規模を推算した。

2.1.1 乾電池の国内生産量と廃棄量調査

乾電池の国内生産量は、経済産業省機械統計 2012[3]のデータを元に算出した。また、乾電池の輸出量および輸入量を財務省貿易統計 2012[4]より算出した。これらのデータを元に、年間の国内消費量を

$$(\text{国内消費量}) = (\text{国内生産量}) + (\text{輸入量}) - (\text{輸出量})$$

として算出した。よって、この値は家庭や事業所での保管量や販売店での在庫量の変動は考慮されていない。なお、国内生産量と輸出入量は電池の種類別の個数で記載されているが、サイズに関するデータはなかったため、リサイクル可能な資源量としての重量換算時には、後述の回収実測データのサイズ別比率と標準的 1 本あたりの重量を用いて推定した。また、ボタン型電池である酸化銀電池とリチウム電池では、代表的な SR41（約 0.7g）および CR2032（約 2.9g）の 1 個あたりの重量を用いて推定した。

国内廃棄量は、在庫量の変動はないものとみなし、国内消費量と等しいとみなした。

2.1.2 亜鉛、マンガン鉱石、鉄スクラップの建値変動調査

亜鉛、マンガ、鉄スクラップの建値は、公開されている統計データ[1, 5-7]を用いた。調査内容としては、マンガン鉱石はウクライナ、中国、南アフリカ等から輸入しているため、鉱石の輸入価格を採用した。また、亜鉛、鉄スクラップについては、国内でのリサイクルが活発であるため、国内市場の価格を採用した。

2.1.3 九州地区から排出される廃乾電池の排出量調査

廃乾電池処理のコスト試算を行うため、九州地区から排出されている廃乾電池の排出量および中間処理価格の聞き取り調査を行った。排出量調査は九州地区の各市町村を対象とし、人口および廃乾電池の排出量、廃乾電池処分のための処理費用を調査した。調査項目は以下のとおりである。

- ① 各市町村の廃乾電池年間総排出量
- ② 廃乾電池処分にかかる中間処理費用
- ③ 各県の一人当たりの乾電池排出量

調査対象人口とは居住人口ではなく、乾電池の分別回収を行っていて排出量が確認された自治体に居住する人口である。したがって、調査できなかった自治体の量は除外している。ただし、分別回収していない自治体でもその居住人口がわかっているため、同等の分別回収が実施された場合の回収予想量は推定することができる。なお、ここでの排出量は家庭からのものであり、産業廃棄物量は含まれていない。

2.1.4 回収された廃乾電池のサイズおよび種類の調査

産業廃棄物として排出されている廃乾電池は各市町村や企業から集荷され、産業廃棄物処理会社へ搬入され処理されている。ここでは、2012 年夏に、実際に産業廃棄物として搬入された約 100 kg の廃乾電池に対して、形状、種類、重量の測定を手選別により調べた。また、2013 年夏の調査時は約 70kg の廃乾電池について、集荷時の損傷状態や残電圧、製造メーカーや生産国についても調査項目に加えた。

2.2 分別と解体によるリサイクルコストの削減

乾電池のサイズは国際的に標準値が定められているため、スリットを介すことでサイズごとに選別できることは極めて容易に想像できる。しかし、アルカリ電池とマンガン電池は電気化学反応は同じであるが内部構造が異なるため、同一サイズでも両者を選別しなければならない。そこで、両者を選別する装置を考案し試行した。続いて、選別した乾電池を解体する手順を考案し試行した。

2.2.1 電池サイズによる自動選別

ベルトコンベヤー側面に各乾電池のサイズの直径よりやや小さいアクリル樹脂製の仕切り板を取り付け、それより小さな電池は通過するようにして選別した。

2.2.2 マンガン電池とアルカリ電池の大量選別

サイズが同じでもアルカリ電池はマンガン電池よりも2～3割重いため、重量の違いによって両者を選別することがまず考えられる。しかし、大量選別に対応することを考え、より簡易な装置として傾斜した塩ビ管中を上方より滑落させ電池毎の飛距離差によって分別する方法が適用可能か検討した。

試作した装置図を図4に示す。長さ4mの塩ビ管先に90°エルボを取り付け、直管部分の角度を30°あるいは45°に設定した。50cm間隔に空けた投入口よりアルカリ乾電池やマンガン乾電池を滑落させ、各乾電池の飛距離を50回測定し、その飛距離分布を求めた。そして、飛距離によって両者が分別できる投入距離や塩ビ管の傾斜角度を探索した。

この分別の原理は、乾電池と塩ビ管の摩擦の違いにより吐出速度が異なるためである。そこで、回収された廃乾電池の中から損傷を受けた電池を選び、飛距離に対する影響も調べた。また、通常の筒型一次電池に同サイズの充電式二次電池が紛れ込んだことを想定し、その分別も可能かどうか検討した。

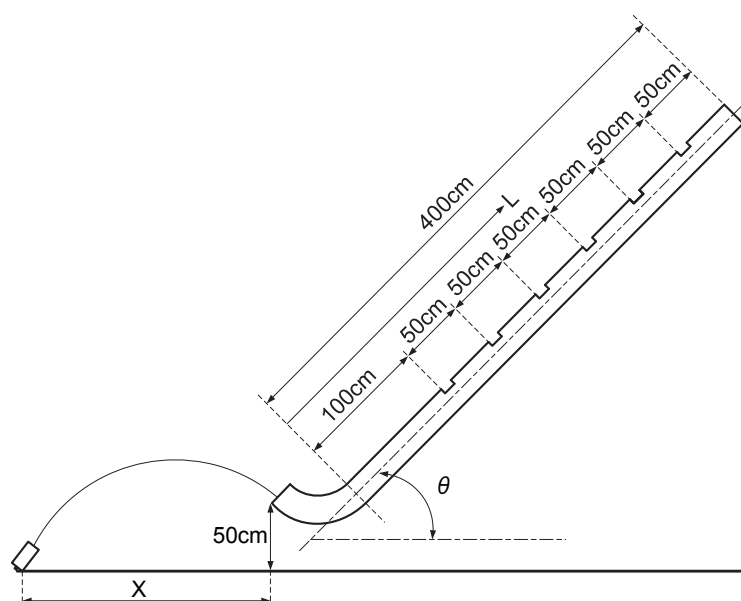


図4 考案した乾電池分別機の原理図

2.2.3 乾電池の解体

マンガン電池とアルカリ電池の選別に続く工程として、乾電池を切断分解して内容物を取り出すことを検討した。この機械的分離段階で可能な限り他成分の混入を避けることにより、化学的分離のコストを下げる事が可能となる。基本的な解体方法を図5に示す。以下、手作業による解体手順を述べる。

(1) アルカリ電池の解体

- ① 乾電池の正極から約2 mm、負極から約3 mmの位置で、金属容器部分をダイヤモンドカッターで切り開く。
- ② 乾電池の両端を取り除く。このとき中心の真鍮製集電棒は負極端子やガスケットに固く固定されているため同時に引き抜くことができる。逆に言えば、集電棒だけを分離して回収することは困難である。
- ③ 乾電池の中央部にある亜鉛ペーストをセパレータごと押し出す。包んでいるセパレータごと押し出すことで正極合剤と負極合剤を混合させずに分離を行うことができ、混合による発熱を防ぐこともできる。
- ④ 内周部にあるマンガン部は、金属容器ごと押しつぶすことによって碎片となるため、容易に分離することができる。

(2) マンガン電池の解体

- ① 乾電池の正極から約2 mm、負極から約2 mmの位置で、金属容器部分をダイヤモンドカッターで切り開く。
- ② 消耗したマンガン電池は炭素棒と正極合剤が固着している場合が多く引き抜くことが困難な場合がある。その場合でもマンガン部分は金属容器ごと押しつぶすことによって碎片となるので、容易に回収できる。
- ③ 亜鉛缶については、新品に近いものほど丈夫なため引き抜くことが可能であるが、消耗したものは亜鉛缶が脆くなっており、十分に回収できなくなることがある。

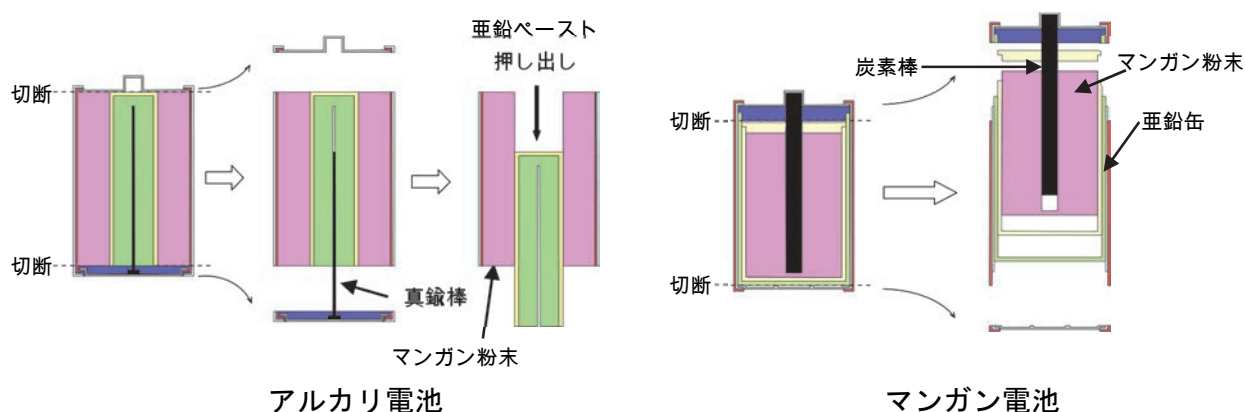


図5 乾電池の解体方法

2.3 乾電池解体装置の試作

手作業による解体手順を参考にして、解体装置を設計、試作した。試作した装置図は 3.4 項の図 33 に示されている。なお、ここで「手動式」と銘打っているのは、乾電池のセットやドリルビットの送りは自動化されておらず、手動で行なっているからである。

図 6 と図 7 に、乾電池解体装置の左側面と正面の写真を示す。以下にアルカリ乾電池の解体方法を例として操作方法を述べる。なお、図中にセットされている廃乾電池はパナソニック製の単一アルカリ電池である LR20 である。

- ① 廃乾電池を正極が外側になるように電池取り付けチャックにセットする。チャック固定ピンを拔出ておきチャックが回転できるようにする。
- ② ダイヤモンドカッター刃が電池本体の上端から 3mm の位置になるようカッター全体の位置を調整する。
- ③ カッター電源コントローラーの電源を入れ 2000rpm の回転数でダイヤモンドカッターを回転させる。カッターハンドルを操作し、カッター刃が電池に数ミリ切り込む状態まで押し下げ、電池取り付けチャックを徐々に回転し。電池の陽極側の外缶を切断する。
- ④ 切断した陽極側外缶を除去し、電池取り付けチャックから電池を取り出し逆向きに電池取り付けチャックに取り付ける。
- ⑤ ③と同様に負極端から 3mm 程度の位置で負極側外缶を切断し、負極側外缶を除去する。
- ⑥ チャック固定ピンを戻し電池取り付けチャックを固定し、負極押し出しハンドルを時計方向に回すことで内部の負極押し出し棒によりセパレーターごと負極合剤を押し出し回収する。
- ⑦ ドリル電源コントローラーの電源を入れ、20rpm の回転数でドリルビットを回転さる。ドリル送りハンドルを回しドリルビットによって正極合剤を削り取り回収する。
- ⑧ 電池取り付けチャックから鉄外缶を取り外し回収する。

以上でアルカリ乾電池の解体と有価物の回収は終了する。マンガン乾電池では⑥の負極合剤回収部分を除いて同じであるが、炭素棒の拔出は廃乾電池では困難であるため、正極合剤切削時に同時に回収することもある。正極合剤回収後には鉄外缶と負極の亜鉛缶が残ることとなるが、亜鉛缶は固着していないためセパレーターごと引き抜いた。

解体する廃乾電池のサイズごとに使用したドリルビットと押し出し棒のサイズを表 1 に示す。

表 1 使用した押し出し棒とドリルビットサイズ(mm)

	アルカリ電池		マンガン電池
	亜鉛部用押し出し棒 (中心部)	マンガン部用ドリルビット (内周部)	マンガン部用ドリルビット (中心部)
単一	19.0	31.5	30.0
単二	12.8	22.0	22.0
単三	5.0	12.8	12.8



図 6 乾電池解体装置左側面（切断作業関連パーツ）

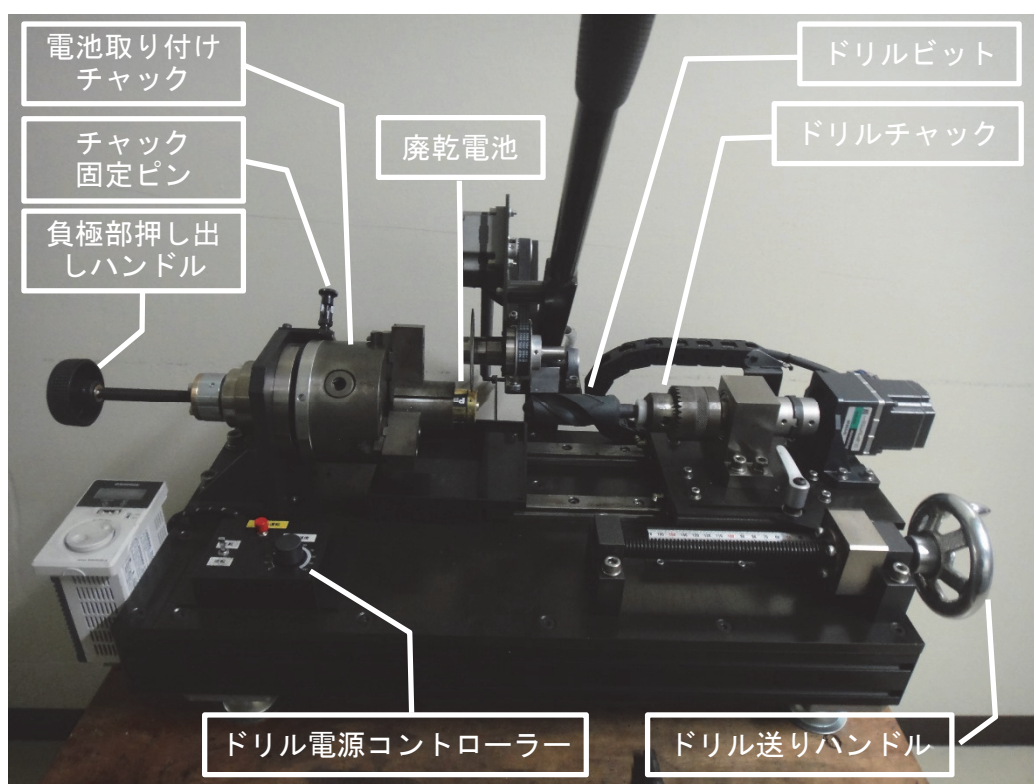


図 7 乾電池解体装置正面（内容物回収関連パーツ）

2.4 元素分析によるリサイクルプロセスの検討

2.4.1 分析用消耗電池の作成

実際に回収された廃乾電池は製造メーカーも製造国も様々であるとともに、消耗度合いを確認することができない。そこで、化学分析用の試料として、新品のパナソニック製あるいはマクセル製の乾電池を購入し、電圧を測定しながら $10\ \Omega$ の抵抗によって放電させたものを用いた。通常、乾電池は機器が動作しなくなる約 1.2V での廃棄、あるいは保管時の放電により 0V 付近まで低下していることが想定される。また、産業用機器では保守のため残電圧が十分あっても定期的に取り替えられる。そのため、1.5V の新品の他に、残電圧 1.2V および 0V を加えた計 3 段階の乾電池を分析用の標準試料として使用した。

2.4.2 元素組成分析

(1) 金属類の分析

試料を均一化するため遊星型ボールミル (Fritsch 製 P-6 型) あるいは超硬乳鉢中で水と混練してスラリー状にした後、105℃で 5 日間乾燥させた。この固体試料約 0.1 g に王水（濃硝酸 1 部＋濃塩酸 3 部）20mL を加え、沸騰状態で加熱した。二酸化窒素の発煙が止まったら王水 10mL の追加を数回行い、金属成分を十分溶解させた。このとき、乾電池試料は王水でも溶解しない炭素粉末を含んでいるため完全溶解の判断が難しい。そのため、試薬の二酸化マンガンを同条件で同時処理し、これが完全溶解したことを確認することで王水溶解終了の参考とした。王水溶解液は ADVANTEC 製濾紙 NO.6 で濾過し、濾液全体を一定容積に希釈して原子吸光装置（島津製 AA7000 型）あるいは ICP-MS（Agilent Technologies 製 7700X 型）によって溶液中の Mn、Zn、K 濃度を測定し、固体試料中の含有量を求めた。

(2) CHN 分析

試料中の炭素粉末含量を求めるため CHN 分析を行なったが、多量の亜鉛を含む試料であるため、0.3 mol/L 塩酸洗浄で亜鉛を取り除いたのちに JIS M8819 に準拠して CHN 分析装置（Perkin Elmer 製 2400 II 型）により測定した。

2.4.3 電池の消耗に伴う内部変化

限定的ではあるが、電池消耗による亜鉛缶腐蝕およびマンガン部固着現象を把握するため、乾電池の内部構造の差異をスポット蛍光 X 線および X 線 CT により分析した。

(1) スポット蛍光 X 線

マンガン乾電池の正極合剤中の亜鉛の浸透を見るために、スポット蛍光 X 線解析装置（Ametek 製 ORBIS PC 型）を用いた。完全放電させた電池を輪切りにし、直行する半径方向に 7 点ずつ計 14 点の位置で、Zn および Cl の分析を行なった。マンガン電池は電解液に ZnCl_2 を用いていることから Cl は均一に分布していると仮定し、Cl 量を基準として Zn の過剰存在量を求めた。

(2) X 線 CT

X 線 CT（テスコ製 HMX225-Actis+3 型）を用い、乾電池の内部状況を非破壊で観察した。印加電圧は 200kV とし、乾電池中央付近を輪切り方向のスライスを観察した。

2.4.4 酸洗浄による夾雑物除去

まず予備実験として、手作業によって解体したアルカリ電池の正極合剤（マンガン部）を、60℃の温水、室温 0.1 mol/L 塩酸、室温 0.5 mol/L 塩酸を用いて 20 分間攪拌洗浄して水洗後、乾燥物のカリウム含量を原子吸光法で測定した。液比は、正極合剤 20 g に対して 200mL の洗浄液を用いた。

乾電池解体装置によってアルカリ乾電池から取り出した正極合剤（マンガン部）に対しては、超硬乳鉢中で水と混練して均一化し、水を除くことなく 105℃で恒量となるまで乾燥させたものを未洗浄試料とした。さらに、以下の 4 パターンの酸洗浄を実施した。

- ① 0.3 mol/L 塩酸 1 回＋水 1 回
- ② 0.3 mol/L 塩酸 2 回＋水 1 回
- ③ 0.3 mol/L 塩酸 2 回＋水 2 回
- ④ 0.3 mol/L 塩酸 2 回＋水 3 回

未洗浄試料を 15mL ファルコンチューブに約 1g 精秤し、0.3 mol/L 塩酸 10mL を加えて 20 分間水平振とうした。その後 1750G (3000rpm) で遠心し、上澄を捨てた。続いて、同量の水あるいは 0.3 mol/L 塩酸を加え、同様に振とう洗浄を行った。この洗浄パターンを上記の 4 パターンについて行い、最終的に得られた沈殿物を 105℃で乾燥し、ICP-MS による元素組成分析に供した。

2.5 廃乾電池からのマテリアルリサイクルシステムの経済性

月 100t 処理できる廃乾電池のリサイクルシステムを設営したと想定し、工場単位での経済性を試算した。計算方法の詳細は、結果と考察の項で述べる。

2.6 ボタン型電池のリサイクル

2.6.1 ボタン型電池の選別

パナソニック製乾電池カタログからサイズや重量データを得、電池種類ごとの選別のための解析に用いた。

2.6.2 廃棄時の危険性評価

(1) 放電試料の作成

筒型電池と同様、各種放電状態のボタン型電池を準備した。ただし、ボタン型リチウム電池(CR)は初期電圧が3Vであるため廃棄時電圧を2Vと想定し、0Vまで完全放電させたものと合わせて3段階の放電状態の試料を準備した。

(2) 解体による回収量

各種サイズのボタン型電池を手作業で解体し、正極端子、負極端子、セパレータ、正極活物質、負極活物質、ガasketに分けて質量割合を測定した。

(3) TG-DTA 分析

ボタン型電池のリサイクル時の危険性を評価するため、解体した各要素をTG-DTA（セイコーナノテクノロジー製6200）を用いて熱分析に供した。測定条件は、約1.0mgのサンプルを用い、アルミナセルにて空気気流下のオープンセル状態とし、開始温度30℃、終了温度700℃、昇温速度10℃/minとした。また、各要素を混合したサンプルも同様に測定した。

さらに、不燃ゴミとして処理される過程でハウジングが破壊して電池内容物が他の有機ゴミと接触することを想定し、ポリエチレン(PE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)などのプラスチック類、および紙原料であるセルロースと混合した試料についても同様に熱分析に供した。

3. 結果と考察

3.1 廃乾電池の資源量調査

3.1.1 乾電池の国内生産量と廃棄量

現在使用されている乾電池を大きく分類すると、使い捨ての一次電池と充電式の二次電池に分けられる。近年、資源の有効利用の観点から通常の筒型乾電池と同サイズの充電式電池の利用が広がっているが、高価なものと電圧が若干低いため電子機器に使えないことが多く、従来型である使い捨てのアルカリ電池やマンガン電池も広く用いられている。

表2は、電池工業会がまとめた2012年における乾電池の国内生産量である[2]。数量基準では一次電池の方が生産量が多いが、単価が安いいため生産額基準では二次電池の1/10程度を占めるにすぎない。マンガン電池に至っては既に国内生産量は極めて少なく、国内ブランドであっても海外生産による輸入によって市場が満たされている。

表2 乾電池の国内生産量

		国内総生産量		平均単価
電池の種類		(億個)	(億円)	(円／個)
一次電池	アルカリ電池	8.7	363	42
	マンガン電池	—	—	—
	酸化銀電池（主にボタン電池）	8.1	124	15
	リチウム電池（主にボタン電池）	6.7	224	33
	一次電池合計	23.5	712	
二次電池	リチウムイオン電池	8.9	2,816	316
	ニッケル水素電池	3.8	1,926	507
	アルカリ蓄電池	1.7	211	124
	鉛蓄電池	0.3	1,618	5393
	二次電池合計	14.7	6,571	

※経済産業省機械統計2012を元に電池工業会が発表したものを改変した。

※マンガン電池の国内生産量は極めて少なくなったため、2011年以降統計上は酸化銀電池の中に集計されている。

一次電池の国内年間消費量を 2012 年の経済産業省機械統計[3]および財務省貿易統計[4]から推定した結果を表 3 に示す。この推定では、家庭や事業所での保管量や販売店での在庫は考慮していないが、推定された国内消費量は廃棄量にほぼ等しいとみなすことができる。

通常の筒型電池では、アルカリ電池は国内生産量に匹敵する量が輸入されており、マンガン電池に至ってはほぼ全量が輸入品となっている。重量換算基準でみたところ、筒型一次電池は年間約 6 万トンが消費されていると試算された。これら筒型一次電池は使い捨てであるため国内で廃棄処分されることとなり、このうち年間 1,000 トンあまりが水銀処理施設で廃棄処理されているが[8]、それ以外は国内の埋め立て最終処分場に蓄積されていることになる。

一方、ボタン型電池である酸化銀電池やリチウム電池は国内生産量の約半数が輸出されており、国内経済に大きく貢献しているといえる。しかし、ボタン型電池は小型で軽量なため、重量換算基準でみれば、それほど多くの量が廃棄されているわけではない。

2012 年の日本の人口は 1.27 億人であることから、筒型一次電池の年間消費量は約 16 個/人あるいは約 0.5kg/人と推定される。ただし、この量は事業所からの消費量も含まれている。また、筒型一次電池の年間消費量を元に試算すると、廃乾電池の回収率が 100%に達した場合は、月 100t ほど処理できる規模の処理工場が全国に 50 工場ほど必要となる。

表 3 一次乾電池の国内年間消費量 2012

	国内生産量 (億個)	輸出量 (億個)	輸入量 (億個)	国内消費量 (推定)	
				(億個)	(万 t)
アルカリ電池	8.7	0.6	9.0	17.1	5.0
マンガン電池	－	0.1	2.0	1.9	1.1
酸化銀電池	8.1	4.5	0.1	3.7	0.04
リチウム電池	6.7	4.1	1.2	3.8	0.11
その他	－	0	0.5	0.5	

※2012 年経済産業省機械統計および財務省貿易統計より国内消費量（即ち廃棄量）を推定した。

※元となる統計データは電池の個数で発表されているため、重量換算時にはアルカリ電池やマンガン電池のサイズ別比率である後述の回収実測データと標準的な 1 本あたりの重量を勘案して推定した。また、酸化銀電池とリチウム電池では、代表的な SR41 および CR2032 の 1 個あたりの重量から推定した。

3.1.2 廃乾電池含有成分の潜在価値

廃乾電池をマテリアルリサイクルできると仮定して、有価物である亜鉛、マンガン鉱石、鉄スクラップの市場価格を調査した[1, 5-7]。

図8に、各有価物の建値と、金属含有率から見積もった廃乾電池の潜在価値を示す。いずれも2008年の北京オリンピック前に価格が高騰したが、オリンピック終了およびリーマンショック等を理由に下降した。特にマンガン鉱石は中国からの輸入量が多いため、レアメタルとして政治的影響も受けている。

廃乾電池に含まれる有価物の潜在価値は、最高値は2007年の75.2円/kg、最安値は2005年の37.6円/kgと試算され、2009年以降は40～50円/kgで推移している。このように、世界経済情勢によって原料価格が2倍以上変動するため、国内資源のリサイクル利用により供給量および原料価格変動を吸収することが望まれる。なお、単一サイズの乾電池は1個95～133g、単三サイズは17～23gであるため、廃乾電池1kgとは単一乾電池で約10個、単三乾電池で約50個に相当する量である。

月100tほど処理できる廃乾電池処理工場を想定すると、処理できる有価物の潜在価値は年間6000万円に達する。

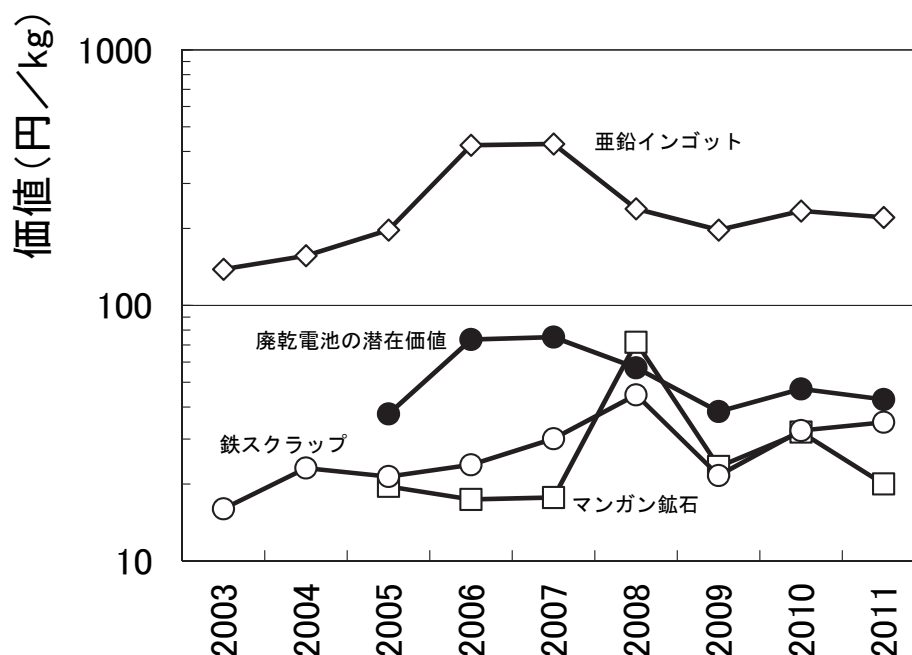


図8 乾電池構成成分の建値と廃乾電池1kg当りの潜在価値

3.1.3 廃乾電池の回収量

リサイクル可能な資源量が集荷可能かどうか確かめるため、九州地区の各市町村での廃乾電池回収量および中間処理価格の聞き取り調査を行った。表 4 に結果をまとめる。ここで、調査対象人口とは、乾電池の分別回収を行っていて排出量が確認された自治体に居住する人口である。例えば福岡市は乾電池の分別回収をせず不燃ごみとして取り扱っているため、調査対象に含まれていない。なお、ここでの排出量は家庭からのものであり、事業所からのものは含まれていない。

この調査から、市町村は分別回収した乾電池に対して、約 80 円/kg の中間処理コストをかけて処分していることがわかった。長崎県は埋立地が少ないためか、若干コストが高いようである。これらのコストは中間処理業者の収益となっているが、リサイクルする場合は廃乾電池の潜在価値に上乗せされることとなる。従って、乾電池のマテリアルリサイクルにおいては、金属成分の売却益に中間処理費を加えた 120～130 円/kg 程の収益が最大で期待できることになる。

地区により一人当たりの排出量にはバラツキがある。これは、一人当たりの乾電池使用量が同じであるとすれば、リサイクルに対する意識の違いや回収システムの違いが現れているといえよう。また、3.1.1 項で示した生産量と輸出入量からの試算は事業所からの排出量も含まれていることになるが年間約 0.5 kg/人の一次乾電池が使用されていることになり、分別回収が推進されている地区でも約半量が不燃ごみとして廃棄されていると予想される。また、分別回収が行われていない地区は、当然ながら全てが不燃ごみとして廃棄されていることとなる。

月 100t ほど処理できる廃乾電池処理工場を想定すると、自治体からの中間処理費を現況通りに受け取った場合、金属売却益と合わせた収益は約 1200 万円/月となるため、人件費や設備コストをかけても利益をあげる可能性はあると考えられる。ただし、現在回収できている乾電池量は 900t/年程度であるため、現況の回収システムで月 100t の資源量を確保するには、九州圏内に 1 工場程度しか立地できないことになる。この場合、多大な輸送コストがかかるため、分別回収率を上げたり産業廃棄物からの原料供給策が必要となる。

調査対象人口と実際の総人口を比較することにより、現在の回収システムが全市町村で実施されたとしたときの、廃乾電池の排出量とその中間処理に必要な費用を推定した結果を表 5 に示す。この場合、九州圏内から年間約 2.7 千 t の乾電池が回収でき、その中間処理費として年間 2 億円強が必要となる。この処理費の大半は、現在は不燃ごみの処理費として市町村が負担していると考えられ、これをリサイクル費用に振り替えることは政策的にも可能であろう。また、回収率 100%が達成した場合はさらに回収量が増え、生産量から推定した一人当たり約 0.5kg/年の値から見積もると年間約 5 億円の中間処理費をリサイクル費用に振り替えることができると試算される。

表 4 九州圏内における分別回収された廃乾電池の排出量調査結果(2011)

県	地区	調査対象 市町村人口 (人)	中間処理費 (円/kg)	排出量 (t/年)	一人当りの 排出量 (kg/人)
福岡県	筑後地区	397,689	82	129.88	0.33
	筑豊地区	58,814		1.01	0.17
	福岡地区	581,813		84.43	0.15
	北九州地区			不明	不明
熊本県	熊本地区	1,035,473	87	141.03	0.14
	阿蘇地区			不明	不明
	芦北地区	26,423		12.00	0.45
佐賀県	県全域	354,410	75	61.446	0.17
長崎県	北部地区	58,096	98	13.97	0.24
	南部地区	487,910		140.14	0.29
	壱岐地区	28,364		9.13	0.32
	対馬地区	33,087		4.11	0.12
宮崎県	北部地区	94,660	76	42.26	0.45
	南部地区	402,343		90.25	0.22
鹿児島県	大隅地区	104,496	82	8.89	0.09
	薩摩地区	78,676		22.17	0.28
大分県	北部地区	112,442	76	14.56	0.13
	中部地区	476,544		109.54	0.23
	南部地区	115,902		23.06	0.19
九州圏内合計		4,447,142		908	

表 5 現状の分別回収が全市町村で実施された時に推定される廃乾電池の排出量と中間処理費

県	総人口 (人)	調査対象人口 (人)	調査対象率 (%)	推定排出量 (t/年)	推定中間処理費 (万円/年)
福岡県	5,080,308	1,038,316	20.4	1,054	8,639
熊本県	1,812,502	1,061,896	58.6	261	2,272
佐賀県	846,922	354,410	41.8	147	1,101
長崎県	1,417,282	607,457	42.9	390	3,826
宮崎県	1,131,042	497,003	43.9	302	2,292
鹿児島県	1,698,704	183,172	10.8	288	2,362
大分県	1,191,488	704,888	59.2	249	1,890
九州圏内合計	13,178,248	4,447,142		2,690	22,383

3.1.4 回収された廃乾電池のサイズおよび種類の調査

福岡県内で回収された廃乾電池をサンプルとして約 70～100kg を手選別し、サイズおよび種類毎の重量と個数の調査を行った結果を図 8 に示す。重量基準で見ると、廃乾電池の約 2/3 がアルカリ電池、約 1/3 がマンガン電池であった。この比率は、試算した国内消費量と比較するとマンガン電池の比率がやや多い。サイズ別に見た場合、マンガン電池では機械的分解が容易な単一サイズが大半を占める。一方アルカリ電池では半量以上が単三サイズであり、小型で解体に手間がかかるためコストを下げる方法を準備する必要がある。

2013 年調査では、その他に分類される電池がやや多く 64 個混入しており、個数基準で 2.9%、重量基準で 2.4%を占めていた。これらは単三や単四サイズの筒型乾電池と同じ形状であるが、一次電池であるオキシライド(ZR)系、二次電池であるニッケルカドミウム(KR)系やニッケル水素(HR)系の電池であった。これらの混入率は現時点では少ないが、将来は増えてくる可能性がある。これらを識別するのは困難なため、政策等を工夫して別回収するシステムの構築が望まれる。

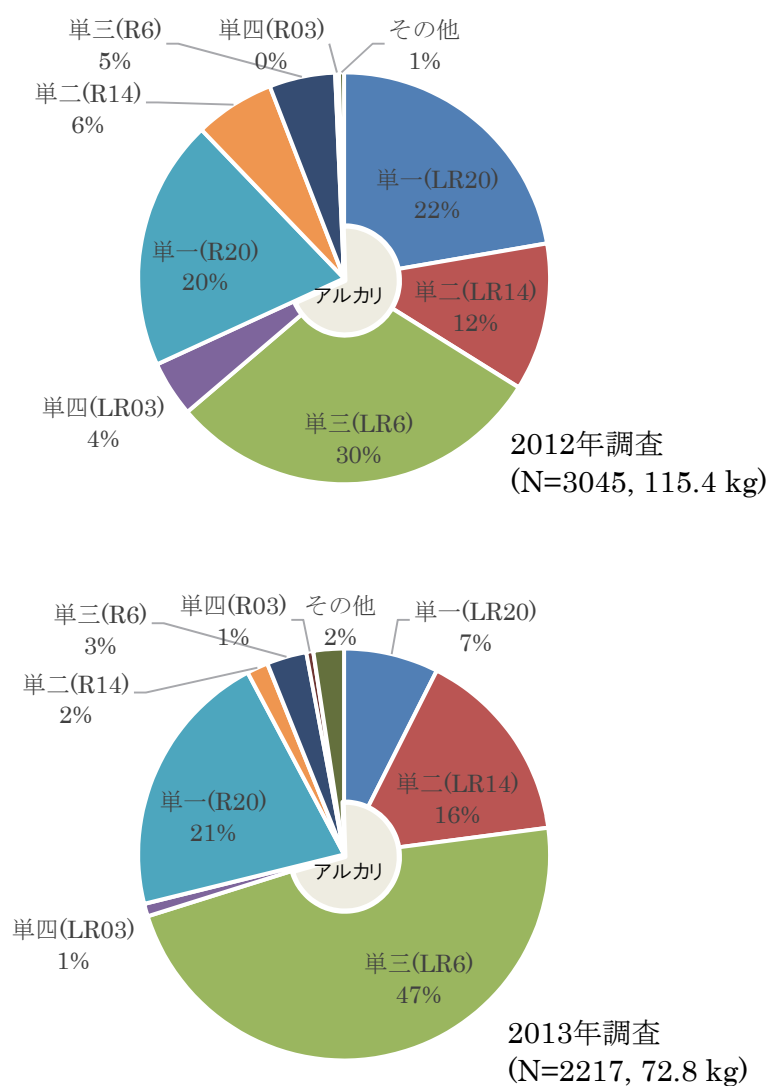


図 8 廃乾電池の分類調査結果（重量基準）

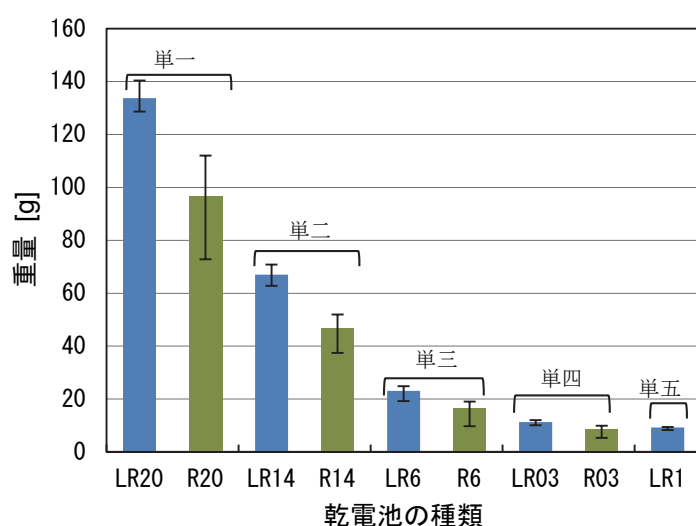
本研究で対象としているアルカリ電池とマンガン電池に限れば、表 6 に示すように同じサイズでありながら重量が異なる。電池を個数で表現する場合と質量で表現する場合で注意が必要であるとともに、この重量差を利用して乾電池の種類で選別できる可能性がある。

図 9 に、実際に中間処理業者に集荷された各種メーカーが混在する廃乾電池の 1 個あたりの重量を示す。単一および単二サイズの乾電池ではアルカリ電池とマンガン電池の重量差が大きく、最大値と最小値を示すエラーバーが重なることがなかった。よって、メーカーが混在していても重量選別でアルカリ電池とマンガン電池を区別することができるといえる。一方、単三や単四でもエラーバーは重なることはなかったが、その差は 1g 程度と僅かであり、選別に失敗する恐れが一部ある。

なお、アルカリ電池では平均値からのバラツキが小さいが、マンガン電池では大きい。これは、アルカリ電池は高い製造技術が必要とするため日本製が多く、メーカーが限られるとともに品質が安定しているが、廉価なマンガン電池は国内ブランド以外の輸入品が混在するためと思われる。また、マンガン電池は製造時の技術差が大きく、高い技術を用いた日本製の大容量電池では重く、古い技術による小容量の輸入電池は軽いためと考えられる。なお、参考として図 10 に生産国別の集計結果を提示する。

表 6 新品乾電池の重量（パナソニック製の例）

サイズ	アルカリ電池	マンガン電池
	(g)	(g)
単一	133.9	97.8
単二	64.4	49.3
単三	23.2	17.6



種類	個数	重量 [g]			
		最小	平均	最大	標準偏差
LR20	40	128.7	133.8	140.4	3.1
R20	157	72.8	96.7	112.0	7.4
LR14	167	62.8	67.0	70.8	1.6
R14	26	37.4	46.6	51.9	3.3
LR6	1474	19.2	23.1	24.8	0.5
R6	136	9.7	16.6	19.0	2.0
LR03	64	10.1	11.3	12.0	0.4
R03	45	5.3	8.7	9.9	0.8
LR1	27	8.3	9.2	9.4	0.3

図 9 廃乾電池の種類毎の 1 個あたり重量

■ アルカリ電池、■ マンガン電池

エラーバーは最大値と最小値を示す。

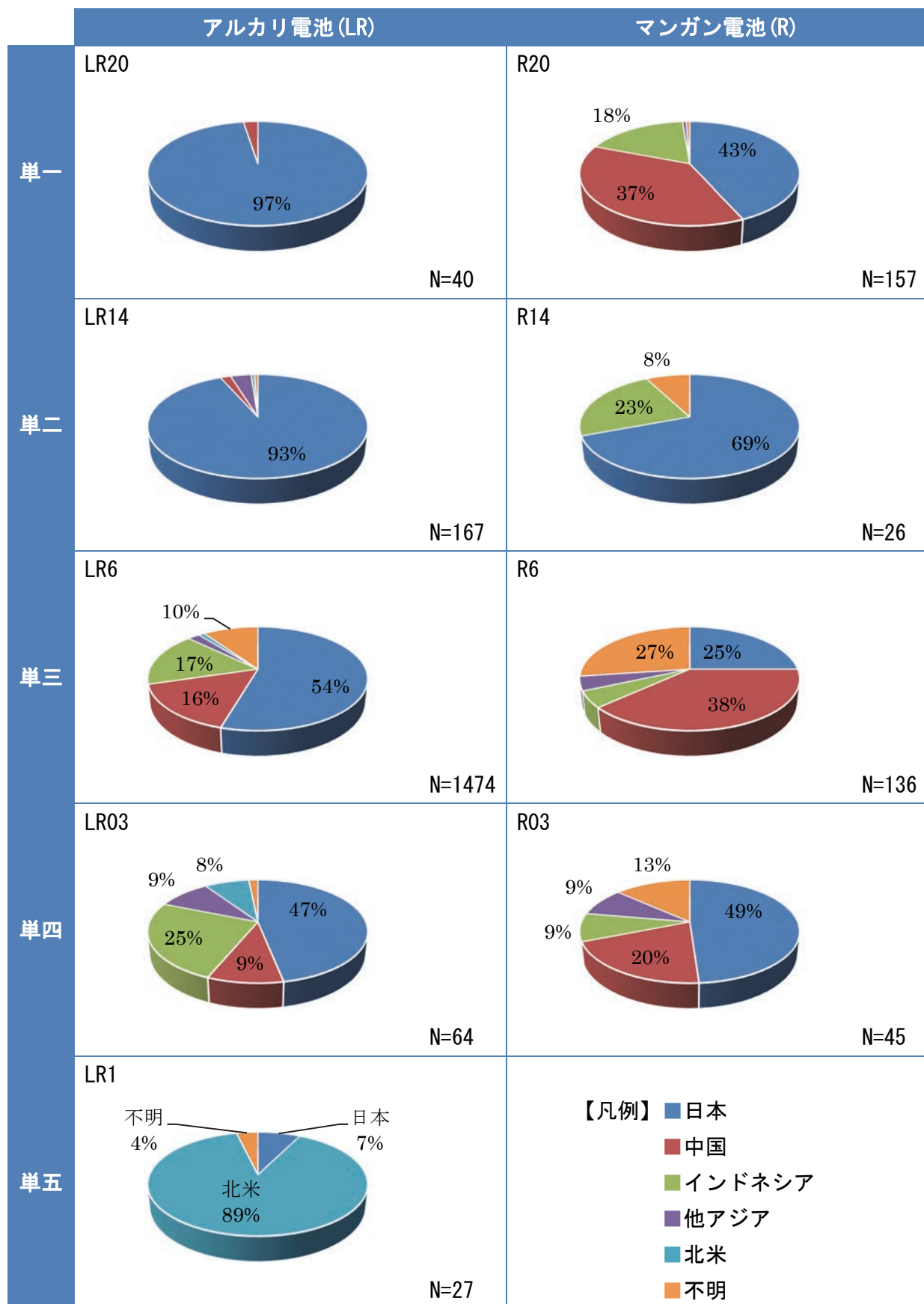


図 10 回収された廃乾電池の製造国別比率

3.1.5 廃乾電池の損傷状況

廃乾電池の損傷状況を調査した結果を図 11 に示す。これは、実際に廃棄回収された廃乾電池の外観を調べ、錆び、ラベル損傷、変形などの割合を調査したものである。

アルカリ電池では約 2/3 は無損傷であったが、マンガン電池はおよそ半分が何らかの損傷を受けていた。主な損傷は、錆びによる表面劣化である。アルカリ電池は液漏れ防止フィルムで覆われているため比較的錆びにくいが、マンガン電池はスチール製の外缶がむき出しのため錆びやすい。

これらの損傷では大きな重量変化はないため重量差による分別には影響を与えないが、以後に示す滑落式分別法では滑走時の運動抵抗に影響を与えるため好ましくない。なお、このような錆びの防止は、運搬や保管時に雨濡れなどを防ぐことにより容易に解決できると考えている。

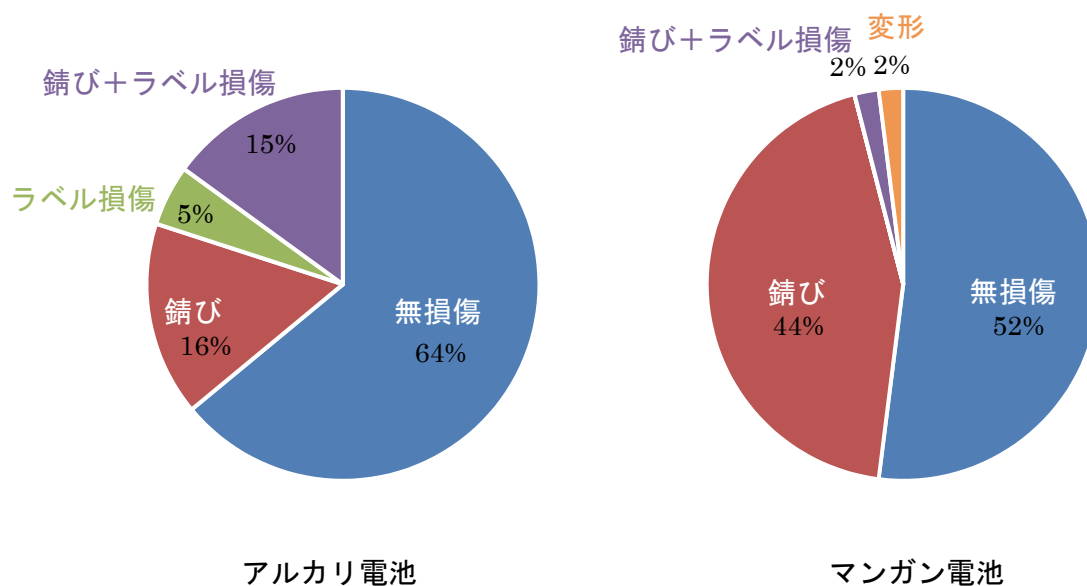


図 11 回収された廃乾電池の損傷状況

3.1.6 廃乾電池の放電状況

通常、乾電池を廃棄する目安は、電子機器では約 1.2V、モーターや電球では 0V 付近まで低下してから廃棄される。また、産業用機器では保守のため残電圧が十分あっても定期的に取り替えられる。後述（3.4.3 項）するように、廃乾電池の内容物は放電による化学反応によって変化し、解体時の作業性に影響を与える。そこで、実際に回収された廃乾電池の残電圧を調査し、結果を図 12 に示す。

アルカリ電池の場合、半数以上は 1.2V 以上の残電圧を示し、特に単一サイズの LR20 では残電圧が高いまま廃棄されているものが多かった。一方、マンガン電池はモーターや電球に使用されることが多いためか、0V 付近まで完全に使い切ってから廃棄されているものが多かった。

これらの残電圧は回収や保管時に放電した結果も含まれるが、後述するようにマテリアルリサイクルに対しては新品に近いほど作業性が良好なため、錆び防止と同様に、回収や保管時に雨濡れを防ぐような配慮が望ましい。

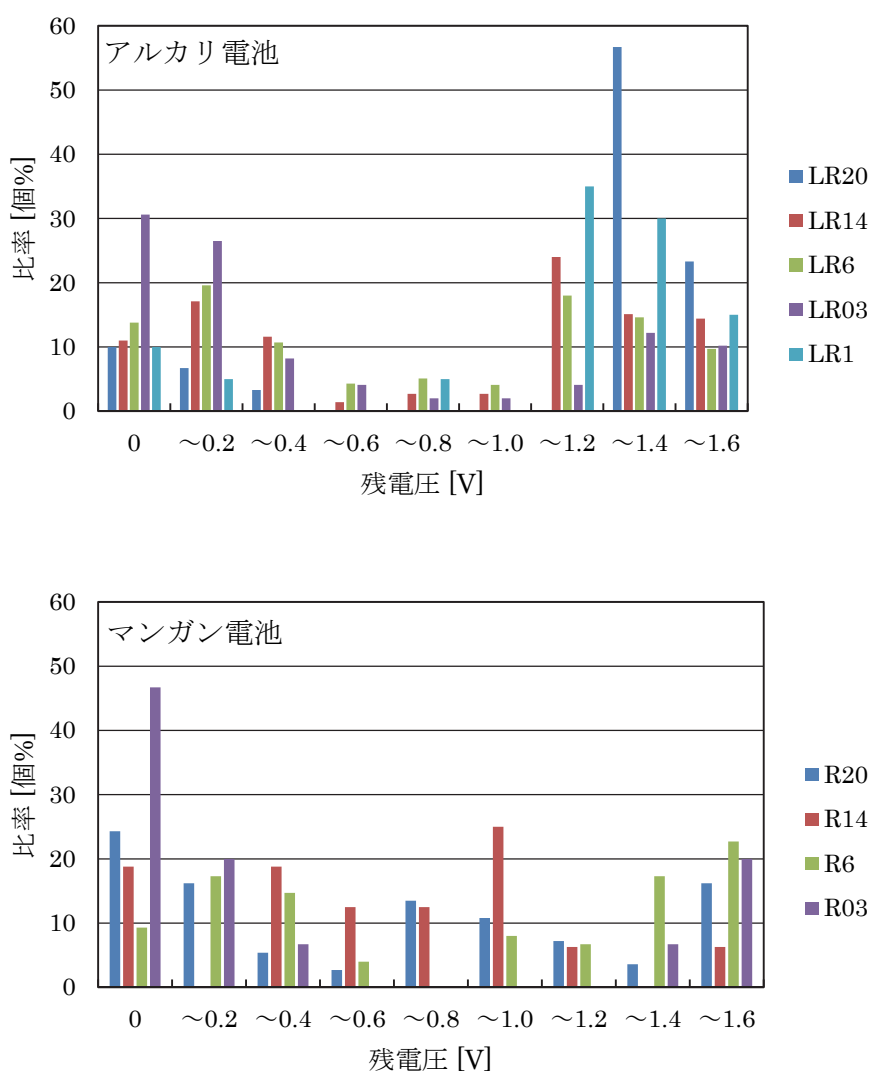


図 12 乾電池廃棄時の残電圧の分布

3.1.7 混在廃乾電池から回収されるマンガンの品質

平成 20～21 年度福岡県産炭地域活性化センター「廃乾電池と廃硫酸、廃塩酸を利用したマンガン製品の技術開発」として本研究に先駆けて実施した、アルカリ電池とマンガン電池を選別することなく破碎した金属含量分析結果を示す。ここでは、回収電池 200kg をマンガン電池とアルカリ電池を選別することなくハンマー式粉碎機で粉碎し、目開き 1.32mm のふるいで鉄・プラスチック類とマンガン画分を分離した。

得られた破碎物を図 13 に示す。マンガンをリサイクル使用するには、マンガン鉱石程度までカリウム含量を下げるのがひとつの目標値となる。亜鉛は若干の不純物を含んでいても精錬原料として使用可能であるため純度 50%以上がひとつの目標値となる。

マンガン画分の元素組成を原子吸光法で測定した結果を表 7 に示す。アルカリ乾電池由来の亜鉛やカリウム、乾電池外缶の鉄やニッケルがマンガン画分へ混入していた。その他の元素とは、金属酸化物中の酸素、炭素棒や内部抵抗低下のためのアセチレンブラック由来の炭素とみなされる。特に、アルカリ電池に由来するカリウムを 4.2%含んでおり、このままでは二酸化マンガンの精製工程に投入するのはもとより、マンガン鉱石の代替としても使用に耐えられない高含有量であった。さらには、この方法では比較的高価に取引できる亜鉛を効率良く分離することができない。これらのことから、破碎して篩い選別するだけではリサイクルは不可能であり、アルカリ乾電池とマンガン乾電池を何らかの方法でまず選別し、それぞれ個別に処理することが必要といえる。



図 13 選別することなく破碎した廃乾電池

表 7 廃乾電池破碎物（マンガン画分）の元素分析結果 (wt%)

Fe	Mn	Ni	Zn	K	その他	計
2.9	36.0	1.5	20.4	4.2	35.0	100

3.1.8 破碎時の発熱危険性

廃乾電池をそのまま破碎した場合、発熱危険性の問題もある。アルカリ電池をそのまま粉碎すると、本来はセパレータで分かれていた正極合剤（マンガン粉末）と負極合剤（亜鉛ペースト）が混合し、急激な化学反応による発熱が起こることがハンマーミルによる全量破碎実験時で観察された。この現象を確かめるため、新品のアルカリ乾電池中の正極合剤と負極合剤を慎重に分離後、1：1の割合で混合して発熱挙動を測定した。図14に示すように、解放系の放熱状態での実験にも関わらず、1gずつの混合によって瞬間的に最高温度98℃に達した。蓄熱が生じるような多量の混合ではさらに高温に達する危険性がある。また、約1時間に渡って40℃程度の弱い発熱が続き、その後は化学反応の終了により室温に戻った。

相互混入－再分離の手間によるコスト面の問題とともに、安全面の点からも、正極合剤と負極合剤をセパレータ部分で機械的に分離し、別プロセスで回収する方法が得策であるといえる。

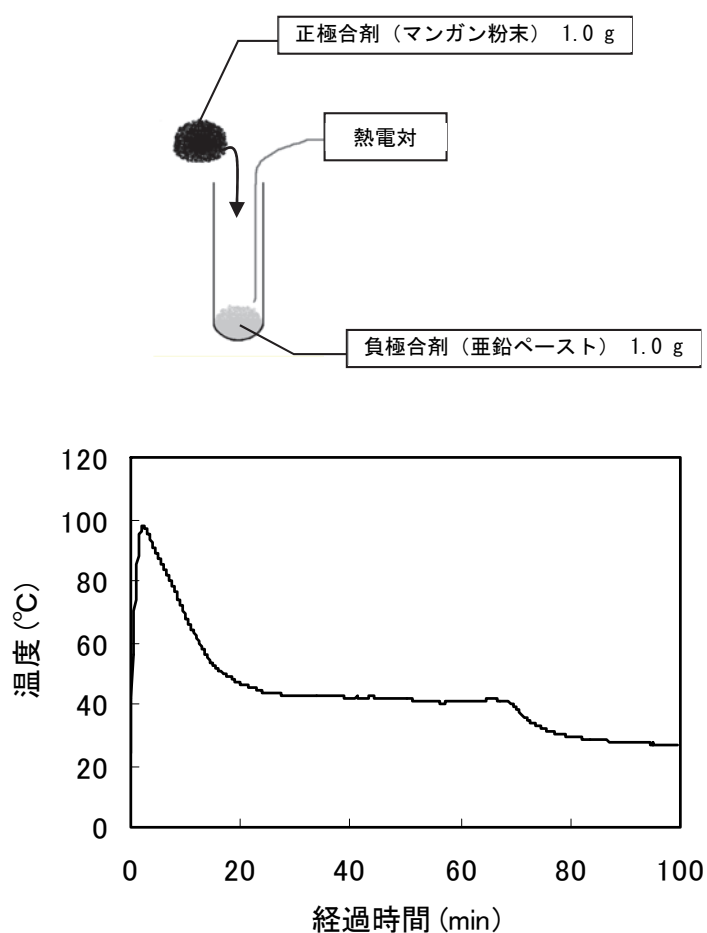


図14 アルカリ電池の正極合剤と負極合剤の混合による発熱現象

3.2 分別と解体によるリサイクルコストの削減

リサイクルのためにマンガン電池とアルカリ電池を分別することなく破碎した場合、マンガン成分へアルカリ電池由来のカリウムの混入が避けられない。そこで、マンガン電池とアルカリ電池をあらかじめ分別し、さらには機械的に解体して化学成分の混入をできるだけ防止することにより、これに続く化学的分離操作を単純化させてコストを削減することを考えた。

本研究で提案する主なフローチャートを図 15 に示す。まず、筒型電池を単一、単二、単三などのサイズ別に分別する。本研究では主に手選別によって行なったが、この作業は機械的工夫で容易に行なうことができる。続いて、アルカリ電池とマンガン電池を選別するための自動分別機を考案し、その試作機の作動状況を調べた。次に、サイズおよび電池の種類によって分別された乾電池について、両端を切り落として内容物を回収する効率を検討した。このとき、初めは試行として手作業により内容物を取り出して化学分析に供したが、後半は本研究で考案した解体機による機械化も検討した。これらの実験では、電池の消耗度合いの影響を調べるため、新品である 1.5V の状態、機器が動作しなくなって廃棄が想定される 1.2V まで放電させた状態、保管中の自然放電を想定した 0V まで放電させた状態の差異も検討した。最後に、マテリアルリサイクルとして再利用可能な純度と夾雑物量を元素分析によって測定し、続いて夾雑物質であるカリウムを除去するための洗浄工程の検討を行なった。

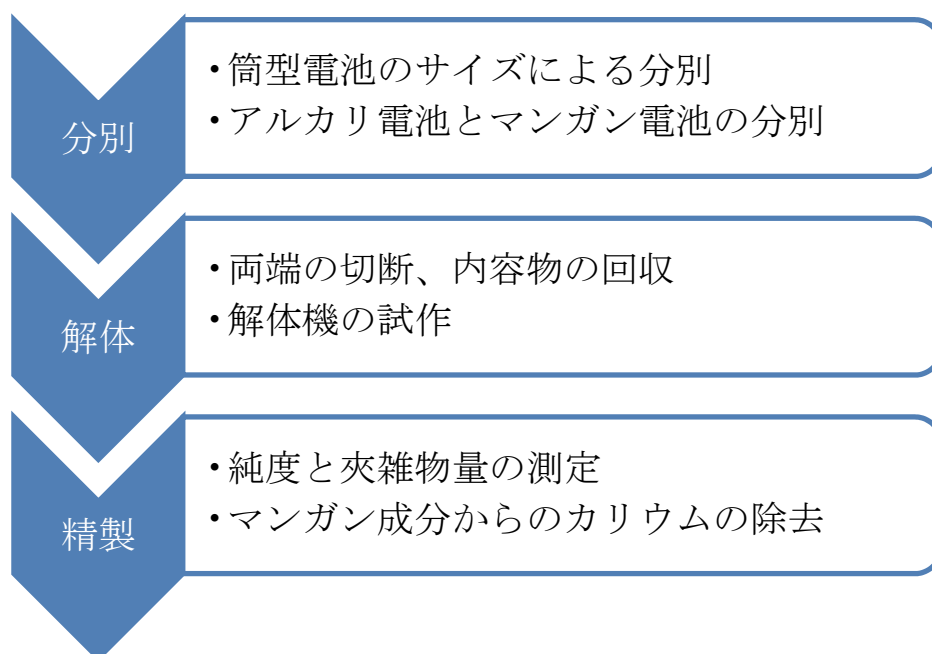


図 15 本研究の主なフローチャート

3.2.1 筒型電池のサイズによる自動分別

まず容易に発想される工程であるが、筒型電池を単一、単二、単三などのサイズ別に分別する方法を検討した。乾電池のサイズは国際的に標準値が定められているため、その直径の違いによってスリットを通す方法を試行した。単純ではあるが、図 16～17 に示すように、ベルトコンベヤー側面にそれぞれの直径よりやや小さいサイズの亚克力樹脂製の仕切り板を取り付け、それより小さな電池は通過するようにした。この方法により、サイズごとに分別することは極めて容易な作業であった。

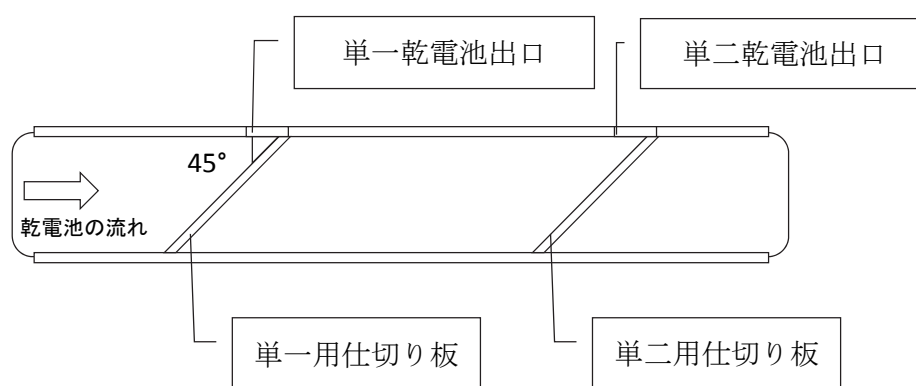


図 16 乾電池サイズ分別機の上上面図



ベルトコンベアの流れ



単一サイズ用仕切り板の状況

図 17 乾電池サイズ分別機の作動状況

3.2.2 マンガン電池とアルカリ電池の大量分別

アルカリ電池とマンガン電池は、電気化学反応は同じであるが、内部の構造と電解液が異なる。乾電池内部のマンガンを再利用するとき、カリウムの混入が二酸化マンガンの電解製造時に妨げとなる。しかし、アルカリ電池には電解液として水酸化カリウムが多量に使用されているため、両者が混在したままでは除去工程が必要となる。まず考えられる方法は、アルカリ電池とマンガン電池を分別することである。これにより、マンガン電池にカリウムが混入しないため、プロセスを単純化できる。

マンガン鉱石の代替として提供が可能なカリウム含量からはある程度の混入は許容範囲であるが、二酸化マンガン製造用の硫酸マンガンとして供給するには高度な選別によりカリウムの混入を防がなければならない。

上記の目的のため、今回は傾斜した塩ビ管中を上方より滑落させ電池毎の飛距離差によって分別する方法を検討した。試作した分別機を図 18 に示す。以下、この分別機の試行結果を述べる。



図 18 試作した乾電池分別機

3.2.3 乾電池分別機によるマンガン電池とアルカリ電池の自動選別

例として図 19 に、考案した乾電池選別機で単一電池を 50 回ずつ滑落させた場合の飛距離分布を示す。例えば $L=2\text{m}$, $\theta=30^\circ$ の場合は両電池の飛距離分布がオーバーラップしており、分別ができない。 $\theta=45^\circ$ にした場合、初速度が上がるため飛距離が伸びるとともに、両電池の分布が重なり合うことがなかった。例えば $L=2\text{m}$, $\theta=45^\circ$ として飛距離 165cm 付近で区切れれば、アルカリ電池とマンガン電池を 100% 分別することが可能となる。簡易な装置であるとともに、時間あたり多量の処理が可能のため、有効な方法であると言える。

表 8 は、各サイズの電池毎に、滑落距離と角度を変えた時の分別率を示す。単一および単三電池では 98% 以上の分別率を示す条件が見出された。単二電池では 88% の分別率が最高であった。小型の乾電池では、アルカリ電池とマンガン電池の重量差は僅かである。よって、重量差による選別とこの方法を併用することで、より精度の高い分別が可能となる。単三乾電池の分別状況を図 20 に示す。

力学の法則によれば、同じ高さから滑落させた場合、質量に差があっても同じ飛距離になるはずである。しかし、今回の分別機では相対的に軽いマンガン電池の方が遠方まで飛んでいる。そのため、本選別装置の原理は、塩ビ管と電池の間の摩擦の違いによって生じているのではないかと考えている。アルカリ電池の外表面はフィルムで覆われているが、マンガン電池は塗装されているもののスチール缶がむき出しとなっている。アルカリ電池の外表面フィルムは塩ビ管との摩擦が大きく、マンガン電池のスチール缶は摩擦が小さいといえる。例えば出口における初速度を求めたところ、マンガン電池の方がアルカリ電池よりも 1.1~1.2 倍ほど大きく、これによって両者の分別が成功したものと思われる。

以上の結果より、研究申請段階で想定していた画像認識のような高度な技術に頼ることなく、アルカリ電池とマンガン電池を選別できることに成功した。

表 8 各条件における乾電池選別機の分別率 (%)

		L=		1.0		1.5		2.0		2.5		3.0		3.5		4.0	
		$\theta =$		30	45	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
単一	アルカリ電池			89	96	84	100	77	100	76	98	81	98	68	100	73	81
	マンガン電池			80	89	84	96	92	100	86	98	77	94	74	98	71	87
単二	アルカリ電池			74	67	76	67	77	69	60	88	59	84	50	78	50	74
	マンガン電池			83	64	76	61	74	80	58	88	61	82	50	78	50	77
単三	アルカリ電池			91	72	85	78	93	68	89	58	98	61	96	61	100	65
	マンガン電池			87	72	81	66	87	60	94	56	100	64	89	61	98	63

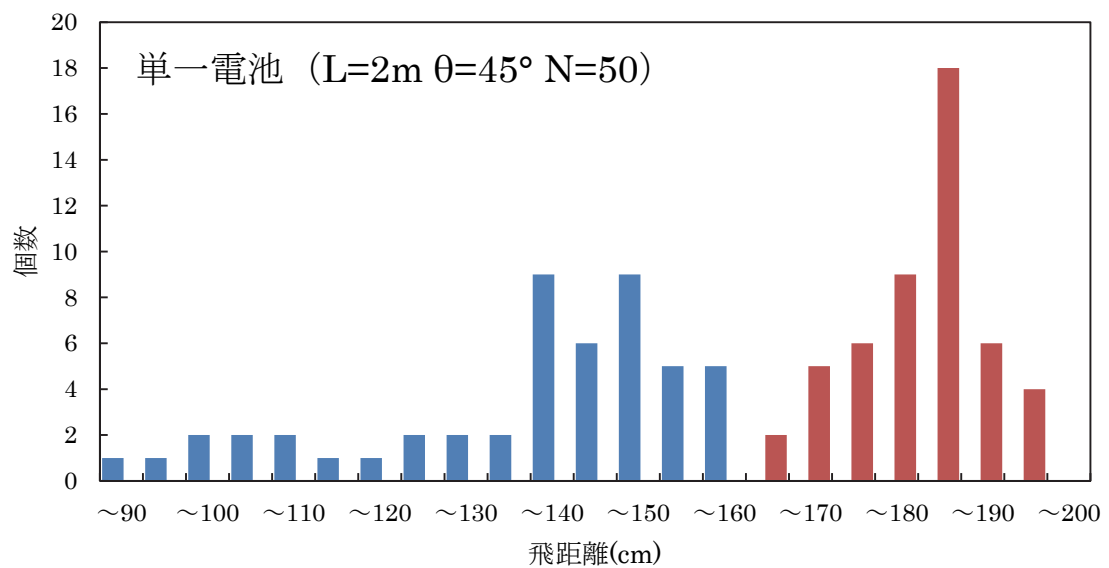
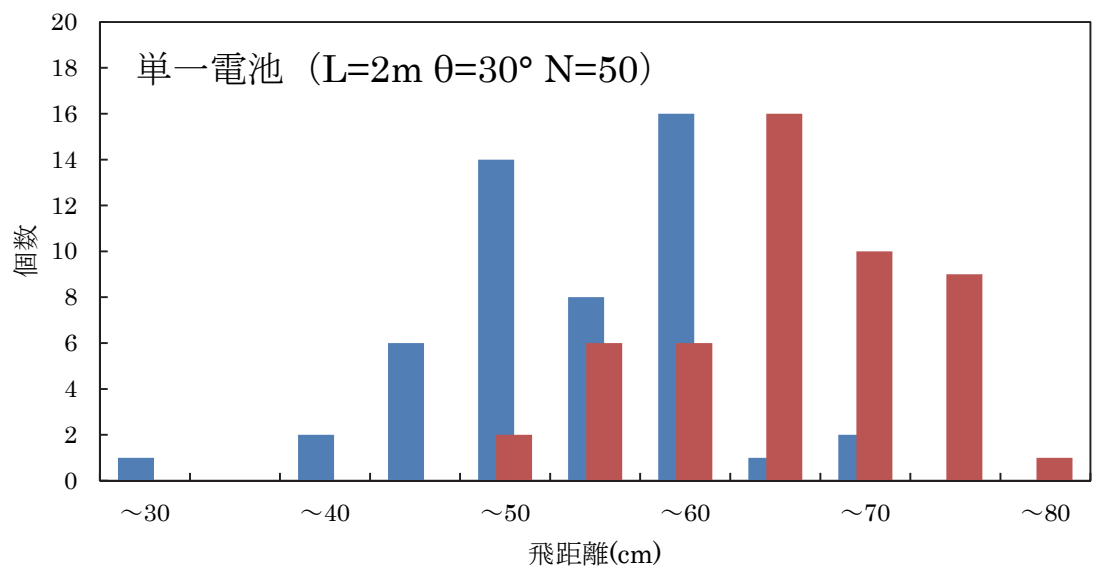


図 19 乾電池分別機による単一電池の飛距離分布

■ アルカリ電池、■ マンガン電池

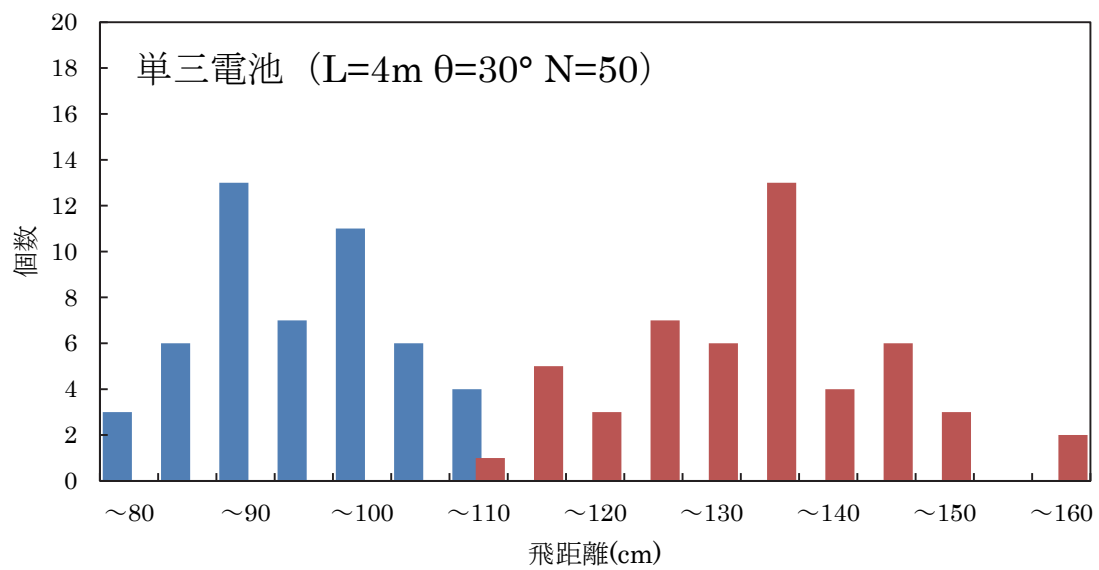
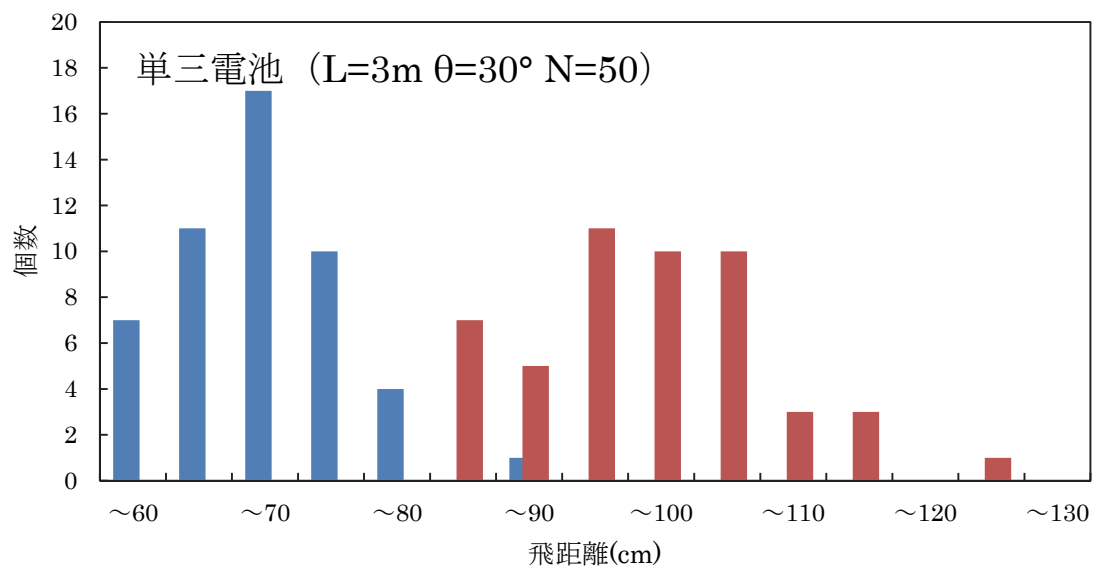


図 20 乾電池分別機による単三電池の飛距離分布

■ アルカリ電池、■ マンガン電池

3.2.4 分別に対する表面劣化の影響

乾電池表面がサビたりラベルが劣化している場合、飛距離が変化する恐れがある。これを確かめるために、図 21 に示すような実際の廃乾電池を用いて分別実験を行った。また、損傷を受けている乾電池の例を図 22 に示す。

表 9 に、損傷している乾電池の分別機による飛距離を示す。太字で示す損傷した乾電池は、通常のものより飛距離が小さい傾向にあった。これにより、本来は飛距離が大きいマンガン電池がアルカリ電池と判定され、アルカリ乾電池は約 80%、マンガン乾電池では約 73%まで分別率が低下した。通常の電池で見出された分別境界距離に設定すればマンガン電池にアルカリ電池が混入することはないため、マンガン電池にカリウムが混入する恐れはないが、さらに確実に動作する方法を検討する必要がある。

ただし、マンガン電池に 20%のアルカリ電池が混入してもカリウムの混入は 0.5wt%程度に抑えられるため、この分別率は許容範囲であるともいえる。なお、この場合でも亜鉛の混入量はさほど変化しない。本方法により大雑把に選別し、不確かなものは個体ごとの重量測定により検品する方法や、比重選別による方法を加えることも有効であるといえる。



未分別廃乾電池（約 400 t）

未分別廃乾電池（約 350kg）

図 21 回収された実際の廃乾電池



表面サビ（マンガン電池） ラベル劣化（アルカリ電池） 変形（マンガン電池）

図 22 回収された廃乾電池の損傷状況

表 9 乾電池分別機での飛距離に対する表面劣化の影響（ $L=2m$, $\theta=45^\circ$ ）

		飛距離 (cm)										平均 (cm)
単一	アルカリ電池	130	128	127	125	125	122	120	120	115	105	121.7
											L	
	マンガン電池	170	167	165	160	160	160	160	140	140	125	154.7
									L	R	D	
単二	アルカリ電池	135	130	130	128	125	120	118	100	100	75	116.1
										R	R	
	マンガン電池	180	170	165	160	155	150	148	145	140	120	153.3
											R	
単三	アルカリ電池	135	135	130	130	125	125	110	105	100	90	118.5
								L	L		L	
	マンガン電池	160	155	155	150	150	150	123	120	115	115	139.3
								R	D	R	R	

R: 錆び、L: ラベル劣化、D: 変形

3.2.5 充電式電池の混入

充電式電池は資源の有効利用として近年その普及が目覚しい。現在では通常の一次乾電池と同サイズの充電式電池はニッケル水素(Ni-H)型が主流を占め、ニッケルカドミウム(Ni-Cd)型は今やほとんど販売されていない。これに加え、アルカリ電池やマンガン電池以外にも、一次電池として二硫化鉄リチウム電池(FR)が一部ではあるが販売されている。これらの電池は通常の一次電池と同サイズであるため、一般にはアルカリ電池やマンガン電池と区別することなく、一緒に廃棄されるであろう。なお、販売されているサイズは単三と単四がほとんどであり、一部Ni-H電池で単一と単二が販売されているが、高価なためかその販売量は少ない。

表10は、市販されている一次電池と二次電池の重量を比較したものである。充電式の二次電池であるNi-H電池は技術革新中であるためか幾つかの容量のものも販売されており、異なる重量のものが存在する。なお、FR電池、Ni-H電池いずれも、表面はフィルムで被覆されている。

表10 一次電池および二次電池の重量比較(g)

一次電池							
	アルカリ電池			マンガン電池		二硫化鉄リチウム電池	
単一	LR20	133	137	R20	105		
単二	LR14	64	67	R14	52		
単三	LR6	23	24	R6	18	FR6	14.5
単四	LR03	11		R03	9	FR03	7.6
単五	LR1	9					
ニッケル水素(Ni-H) 二次電池							
	高容量		中容量		低容量		
単一			5700mAh	100			
単二			3000mAh	60			
単三	2450	2500mAh	30	1900	1950mAh	27	29
単四	900	930mAh	13	750	780mAh	13	
単五					950	1000mAh	19
					550	650mAh	11
							12

出典：パナソニックカタログ(2013)

たとえ販売量が少量であるとはいえ、単一や単二の Ni-H 電池が廃乾電池に紛れ込んだことを想定して、自動選別可能かどうか確かめた。前述のように、単一サイズでは $\theta=45^\circ$ $L=2\text{m}$ に、単二サイズでは $\theta=45^\circ$ $L=2.5\text{m}$ に設定すれば、アルカリ電池とマンガン電池をそれぞれ 100%、88%の確率で選別することができた。そこで、同サイズのニッケル水素型充電電池である HR20 あるいは HR14 を同様の条件で自動分別機にかけた。その結果、**図 23** に示すように、単一サイズではアルカリ電池とマンガン電池のおよそ中間あたりに、単二サイズではほぼマンガン電池と同様の飛距離を示した。このことから、この分別機はアルカリ電池とマンガン電池には有効であるが、ニッケル水素型電池には適用できないことが明らかとなり、重量差を併用した分別方法など、今後の検討課題としてさらなる改良が必要である。

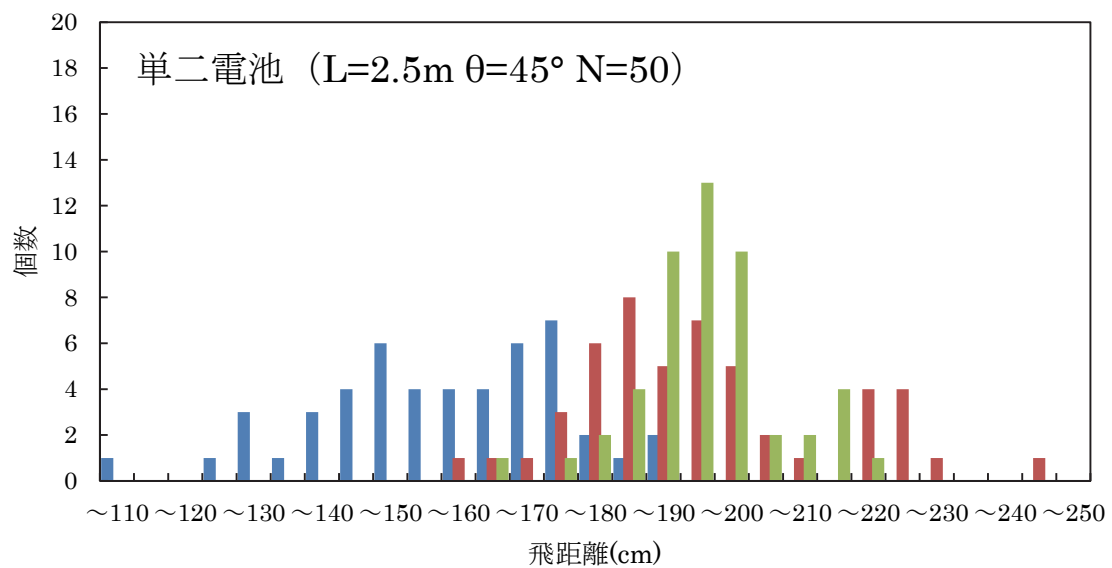
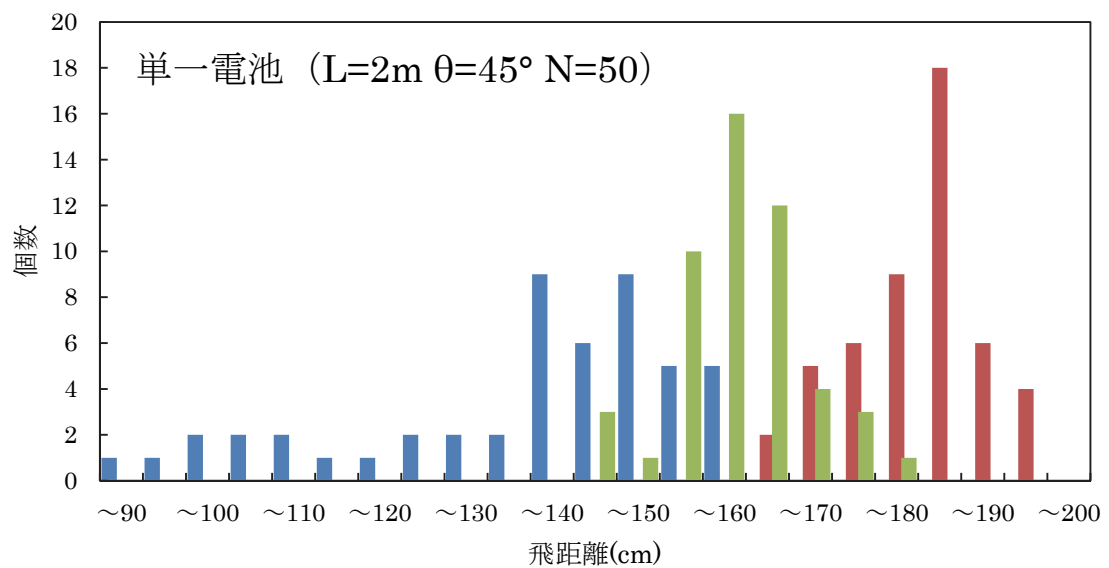


図 23 充電式電池が混入した場合の乾電池分別機による飛距離分布

■ アルカリ電池、■ マンガン電池、■ 充電式ニッケル水素電池

3.3 手作業による乾電池の解体

マンガン電池とアルカリ電池の選別に続く工程として、図 6 に示すように乾電池を切断分解して内容物を取り出すことを検討した。この解体工程により可能な限り他成分の混入を避けることで、化学的分離のコストを下げることにと安全性を確保することができる。

まず、乾電池解体機を試作するための予備実験として手作業による解体を行ない、作業手順を確立することとした。図 24 (a) はアルカリ電池の両端を切断する工程、(b) は両端子を取り外す工程、(c) は亜鉛ペースト部分を搾り出す工程を示す。

手作業により新品の単一電池を分解した各部位とその構成比を図 25 および表 11 に示す。考案した解体方法によって、各部位ごとに解体、分離することが可能であった。本項の化学分析は、この手作業で解体したサンプルに対して実施した結果を示す。

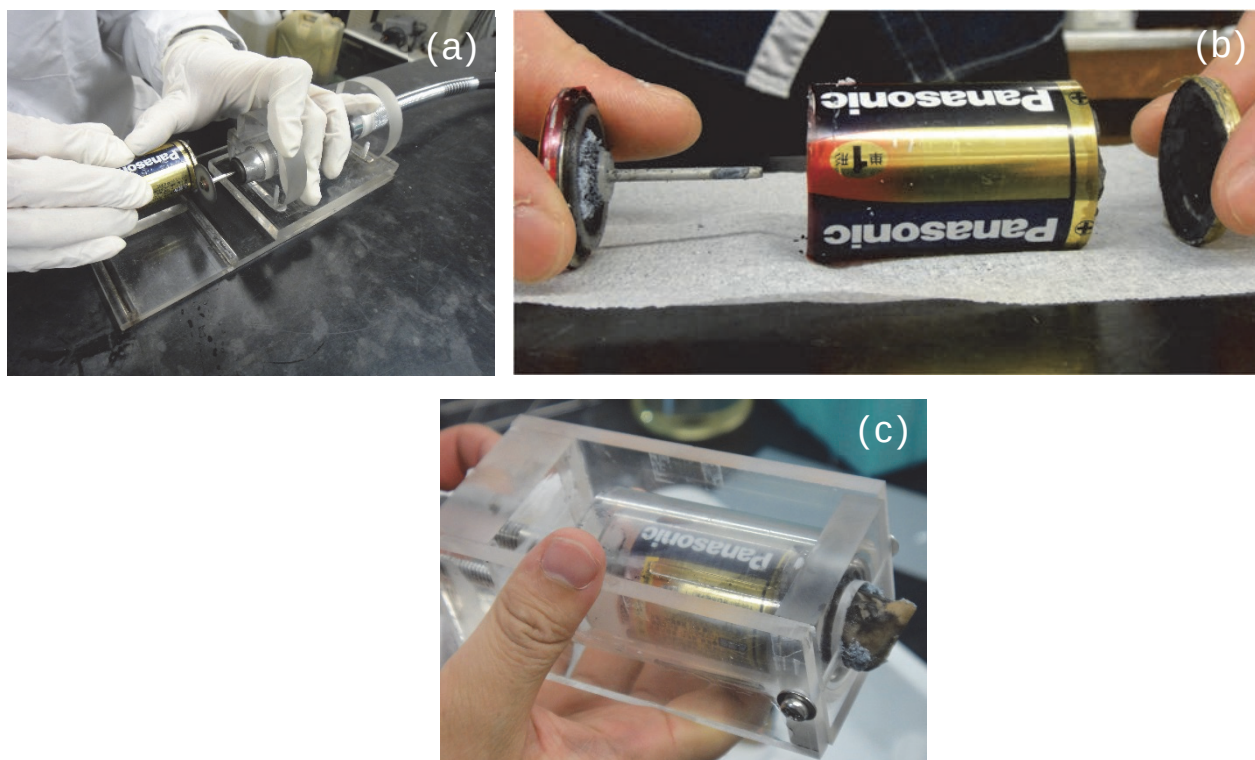


図 24 手作業によるアルカリ乾電池の解体工程



単一マンガン電池



単一アルカリ電池

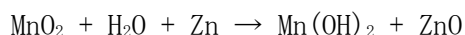
図 25 手作業による乾電池の解体状況

表 11 手作業解体によって得られた新品の単一乾電池の各部位の構成比

	構成比 (wt%)	
	マンガン電池	アルカリ電池
正極合剤（マンガン成分）	58	57
亜鉛缶	17	－
亜鉛ペースト	－	17
炭素棒	5	－
真鍮棒	－	1
その他（外缶など）	20	25

3.3.1 アルカリ電池のリサイクルプロセス

アルカリ電池の化学反応は次式で進行する。



有価成分は、亜鉛、マンガン、真鍮である。亜鉛は内層に微粒子のペーストとして水酸化カリウム水溶液とともに封入されている。特に重視する点は、リサイクル使用可能なまでマンガン中のカリウム含量を低下させることである。そこで、アルカリ電池のみを選別し、解体して内層（亜鉛部）と中層（マンガン部）に分離後、水あるいは酸洗浄でカリウムを取り除くことを検討した。

(1) アルカリ電池回収成分の化学組成

マンガンをリサイクルするためにはマンガン部からカリウムを除去することが必要であり、亜鉛のリサイクルでは亜鉛部を可能な限り高い含有率にすることが望ましい。そこでまず、原子吸光法によって各分離物の元素組成を測定した。アルカリ乾電池中の正極合剤（マンガン部）および負極合剤（亜鉛部）中の成分分析結果を表 12 に示す。ここでは、放電状態の違いによる含有率変化を知るため、新品の乾電池を各段階まで放電させて実験に供した。

その結果、正極合剤であるマンガン部のカリウム混入は多く、このままでは乾電池材料として再利用することはできない量であった。そのため、後述する洗浄処理を検討した。

一方、負極合剤は亜鉛の含有量が非常に高く、再利用の条件を満たしているため、このまま比較的高価に引取りが可能な状態であった。しかも、ここに至るまでの工程は選別と分解のみであり、化学処理は一切行っていない。したがって、コスト的にも有利な方法といえる。なお、乾電池の消耗により亜鉛含有率が低下するのは酸化亜鉛の生成のためであるが、精錬原料として使用するには特に問題はない程度であった。得られた亜鉛成分の状況を図 26 に示す。

表 12 手作業解体で得られたアルカリ電池の正極合剤および負極合剤の元素組成

残電圧 (V)	正極合剤 (wt%)				負極合剤 (wt%)			
	Mn	Zn	K	その他	Mn	Zn	K	その他
1.5	55.3	0.7	9.1	34.9	0.2	89.2	2.6	8.0
1.2	54.6	1.0	8.8	35.6	0.1	81.4	2.5	16.0
0	53.0	1.0	9.0	37.0	0.3	72.4	2.1	25.2

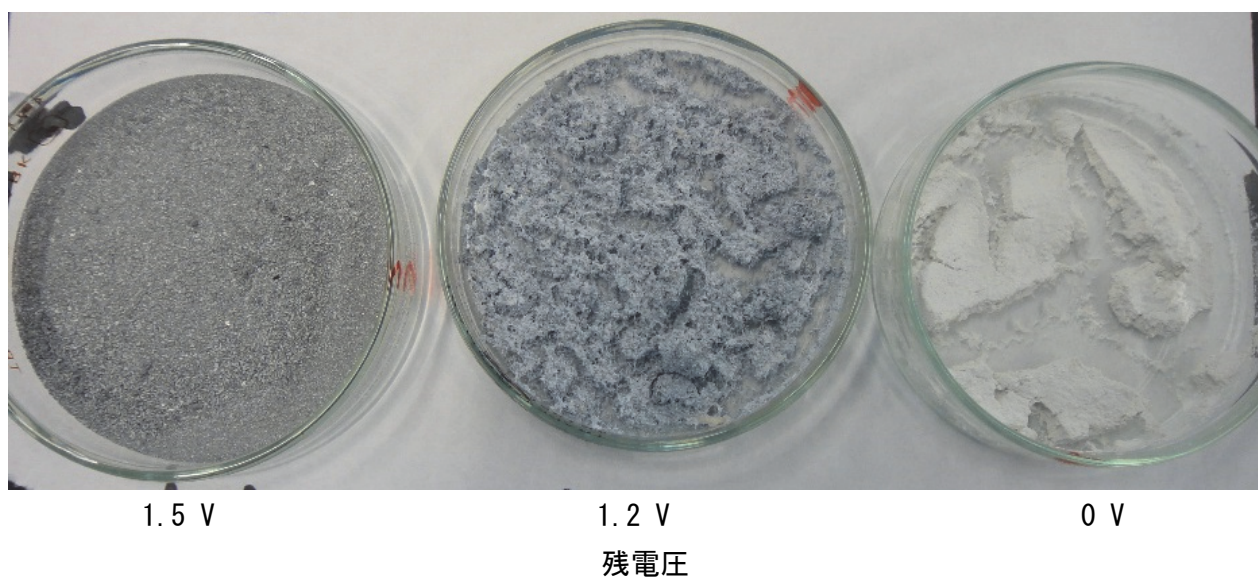
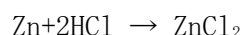
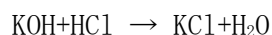


図 26 アルカリ電池の亜鉛ペースト部分の性状

(2) アルカリ電池マンガン成分のカリウム洗浄除去

前項で示したように、アルカリ電池の正極合剤であるマンガン成分には、二酸化マンガン製造に支障をきたす程の多くのカリウムが含有している。この除去工程を確立するため、予備実験として手作業によって回収されたマンガン成分を用いて、温水あるいは酸による洗浄除去工程を検討した。

洗浄液として 60℃の温水、室温 0.1 mol/L 塩酸、室温 0.5 mol/L 塩酸を用いて正極合剤を 20 分間洗浄して水洗後、乾燥物のカリウム含量を原子吸光法で測定した。ここで、アルカリ電池の正極合剤にはカリウムが約 9 wt%、亜鉛が約 1 wt%含まれている。これらはそれぞれ 1kg 当たり 2.3 mol、0.15 mol に相当する。これらを塩酸により除去するには、



の量論式から、正極合剤 1kg に対して 2.6 mol の HCl が必要となる。ここでは正極合剤 20 g に対して 200mL の洗浄液を用いたため、0.1 mol/L 塩酸では必要量の半分、0.5 mol/L 塩酸では 2 倍量の過剰塩酸で洗浄していることになる。

表 13 に示すように、酸を含まない温水だけによる洗浄ではカリウム含量は半分以下に低下したが、放電が進んだものはカリウム除去効率が悪かった。カリウムは温水に容易に溶解するはずであるが、固着したマンガン粉末中にカリウムがトラップされているためと思われる。

塩酸による洗浄ではカリウムを除去することができ、同時に酸可溶の亜鉛も除去された。また、塩酸濃度が低くてもカリウムや亜鉛の除去は可能であった。なお、二酸化マンガンは酸には不溶であるが水酸化マンガンは可溶であるためマンガンの収率低下が危ぶまれたが、酸によるマンガンの損失は大きくなかった。

以上の結果より、アルカリ電池から回収されたマンガン成分のカリウム除去は、温水洗浄では不十分であるが、若干の酸を含む溶液を使用することにより達成可能であることがわかった。

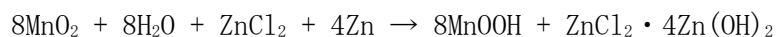
なお、このカリウム除去工程は、アルカリ電池の選別と、亜鉛部分の解体分離を前提としている。選別あるいは解体を行わずに乾電池を破碎した場合は、さらに多くの亜鉛が混入することになり、多量の亜鉛のために酸が消費されるとともに廃液中に溶解することになる。この点でも、選別と解体が重要と言える。

表 13 アルカリ電池から手作業解体で得られた正極合剤（マンガン成分）に対するカリウム洗浄除去効果

洗浄液	残電圧 (V)	元素組成 (wt%)			
		Mn	Zn	K	その他
洗浄前	1.5	55.3	0.7	9.1	34.9
	1.2	54.6	1.0	8.8	35.6
	0	53.0	1.0	9.0	37.0
60℃温水	1.5	53.7	0.2	1.8	44.3
	1.2	53.3	0.2	2.4	44.1
	0	53.0	1.1	3.7	42.2
0.1 mol/L 塩酸	1.5	55.4	0.0	0.0	44.6
	1.2	53.7	0.0	0.1	46.2
	0	53.1	0.0	0.3	46.6
0.5 mol/L 塩酸	1.5	53.4	0.0	0.0	46.6
	1.2	52.0	0.0	0.0	48.0
	0	51.1	0.0	0.2	48.7

3.3.2 マンガン電池のリサイクルプロセス

マンガン電池の有価物は亜鉛とマンガンであり、化学反応式は以下のように表される。



負極である亜鉛は内缶であるため解体により高純度の亜鉛金属片として得ることが可能と考えられる。ただし、電気反応に伴って腐食が進行するため、その影響を調べた。

(1) マンガン電池の消耗による内部変化

図27は、意図的に放電させたマンガン電池を手作業で分解し、亜鉛成分を取り出したものである。放電により亜鉛缶は腐蝕して低強度になるとともに、一部は化学反応により電解液に溶出するため、分離が困難となっていく。

続いて、電池の消耗による亜鉛のマンガン粉末側への溶出状況をスポット型蛍光X線で測定した。電解液は ZnCl_2 であるから、塩素を基準とすると $\text{Zn}/\text{Cl}=0.5$ を標準値とみなした。0V まで放電させたものでは、図28のように電池中心付近では亜鉛含量は標準値に近い値をとるが、外側（セパレータ近接部）では亜鉛含量が標準値より高く、放電によって亜鉛がマンガン部に溶出することが確認された。

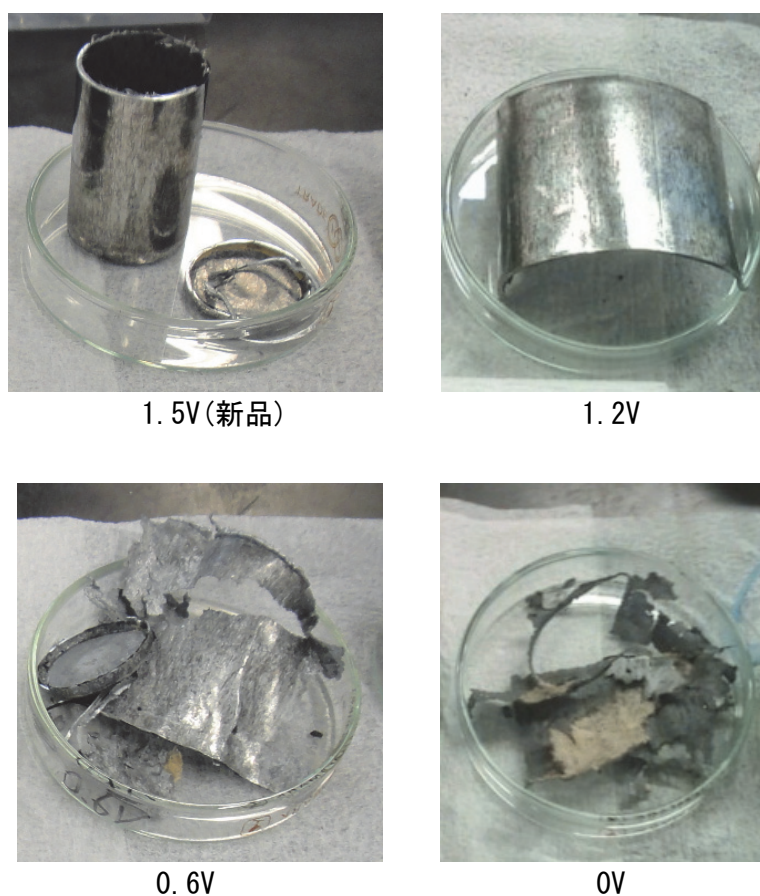


図 27 マンガン電池の消耗による亜鉛缶の腐蝕状況

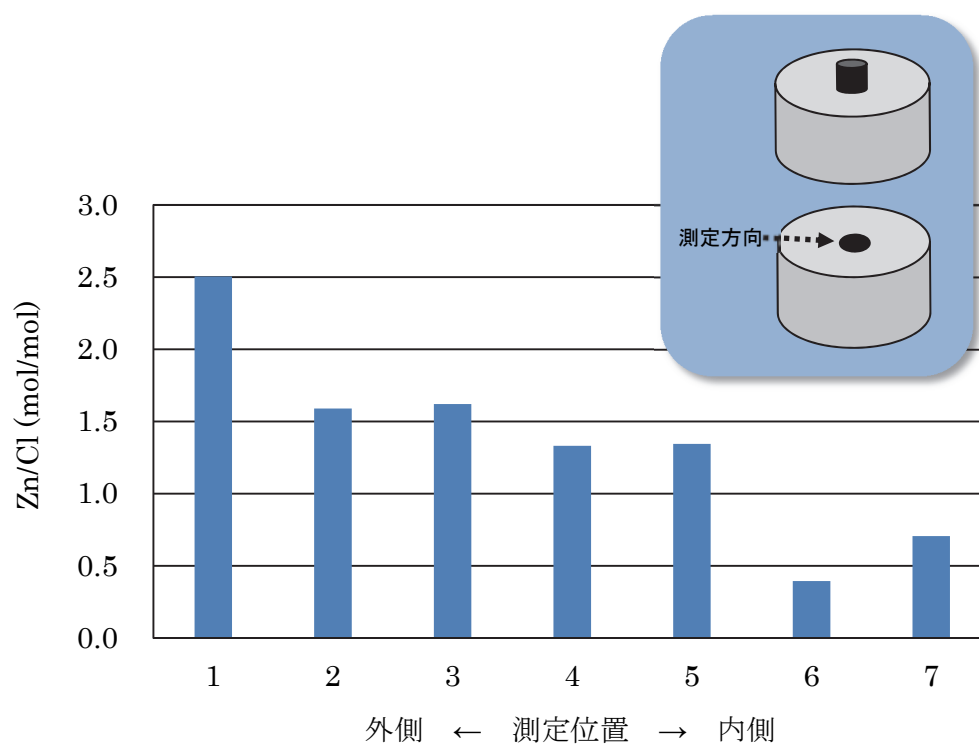
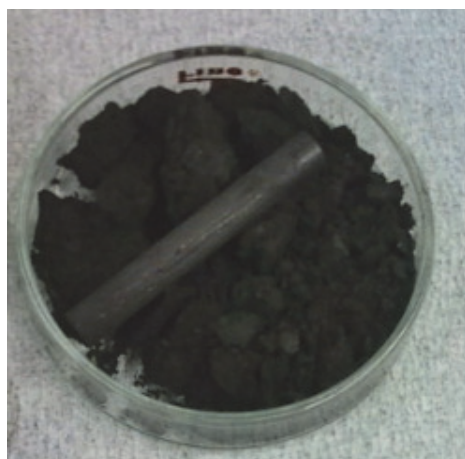


図 28 0V まで完全放電させたマンガン電池内部における亜鉛含量分布

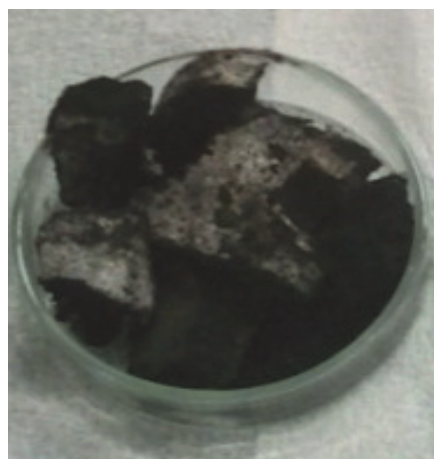
(2) マンガン電池回収成分の化学組成

続いて、マンガンの主成分とする正極合剤を分離し、原子吸光法により元素分析を行った。図 29 は、マンガン電池の正極合剤の様子を示す。新品は二酸化マンガンが粉末状にあり、手作業による分離も容易であった。一方、0V まで完全放電させた場合は二酸化マンガン粉末が固着しており、分離に多少力が必要であった。また、図 30 に示す CT スキャン画像からも、放電により二酸化マンガン粉末が凝集状態にあることがわかる。このことは、放電が進んでいる廃乾電池を自動解体する装置には、余分の動力を必要とすることを示している。さらに、正極合剤部分の回収量と元素分析結果を図 31 に示す。放電が進むにつれ僅かではあるがマンガン部への亜鉛の混入が確認された。このように電池の消耗によって粉末の凝集状態および成分組成が変化する。

総じて、新品に近いほうが動力的にも化学的にも操作が容易であるため、長期間野ざらしにして過度に放電することがないような回収・貯蔵システムが望まれる。また、選別によりアルカリ電池を取り除くことができるならばカリウムの混入量は少なくなるため、亜鉛の回収をあきらめてそのまま鉱石代替として使用することも考えられる。



新品 (1.5V)



完全放電 (0V)

図 29 回収したマンガン電池の正極合剤

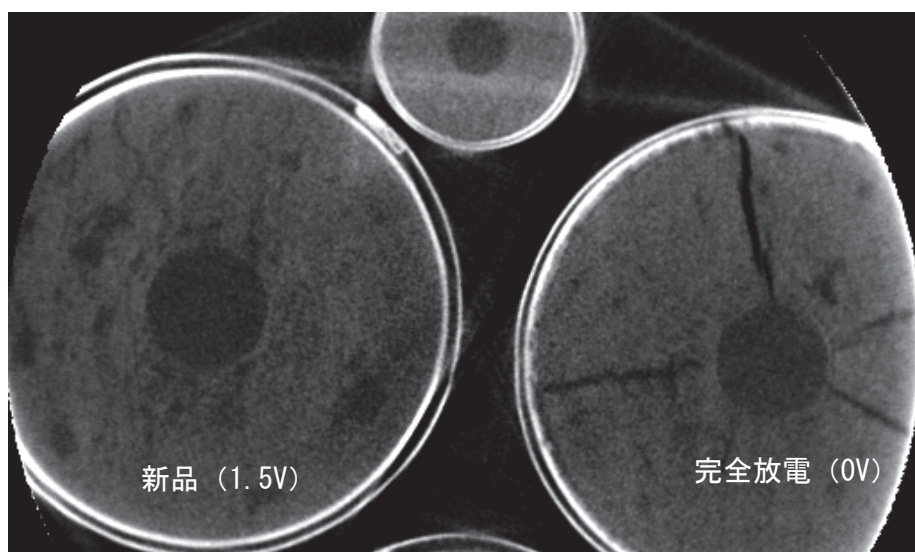


図 30 マンガン電池の X 線 CT による内部構造観察

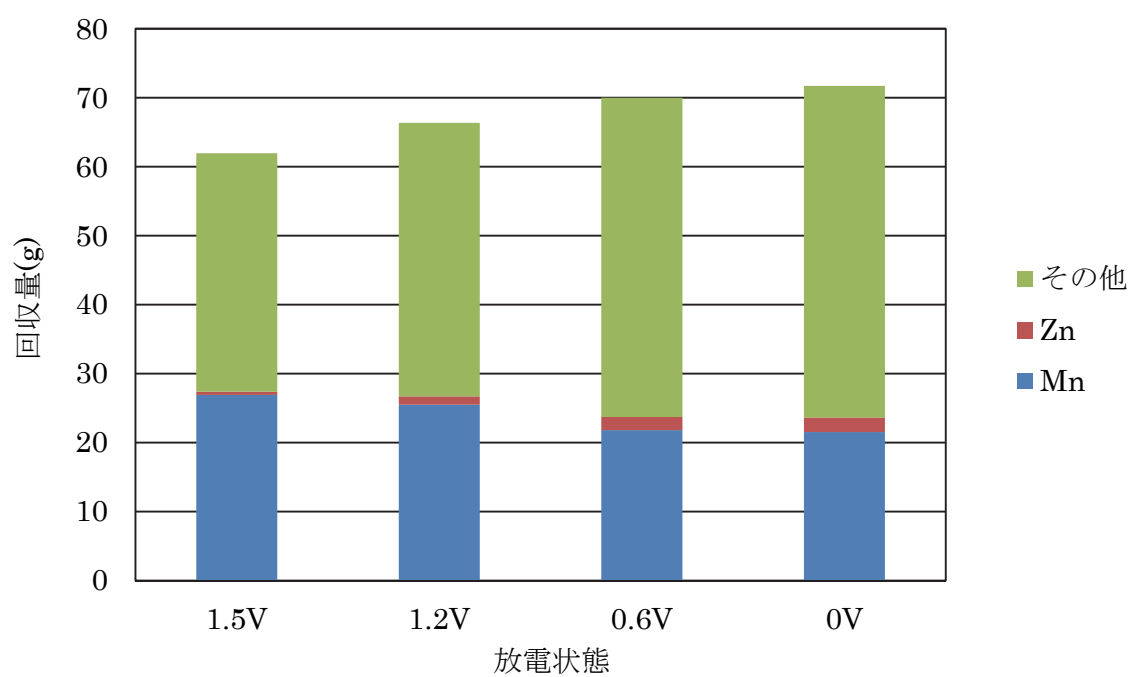


図 31 単一マンガン電池 1 本 (105g) からの正極合剤の回収量と組成

3.4 乾電池の機械解体

3.4.1 機械解体装置の試作

前述の解体は手作業で試行していたが、大量処理の場合は機械化が必要となる。また、ハンドリングの影響が入るため、実験上も普遍性に欠ける面がある。そこで、図 32 および図 33 に示すような乾電池解体のための基本装置を考案、試作した。作業手順は手作業と同じ工程であるが、ダイヤモンドカッターで両端を切断後、低速で回転するドリルビットで内容物を取り出すように工夫している。また、アルカリ電池の場合は中心部の負極剤（亜鉛部）はペースト状であるため、切断面からセパレータごと押し出すことで取り出した。なお、ドリルビットのサイズを変えることで、アルカリ電池とマンガン電池の両方に対応できるようにした。

ここで、「手動式」の名称は、乾電池のセットやドリルビットの送りは自動化されておらず、手動で行なっているからである。大量処理が可能な実用機とするには、これらの作業を自動化する必要がある。その際は、電池のサイズや種類ごとに準備するか、ドリルビットの切り替え機が必要となる。

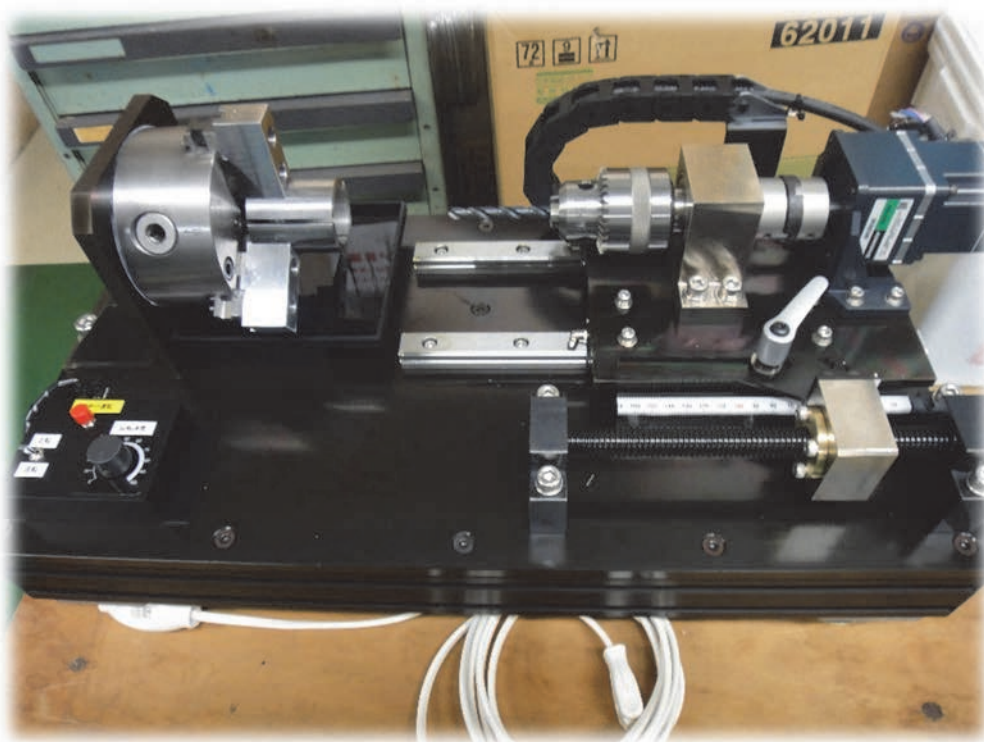


図 32 試作した手動式乾電池解体装置

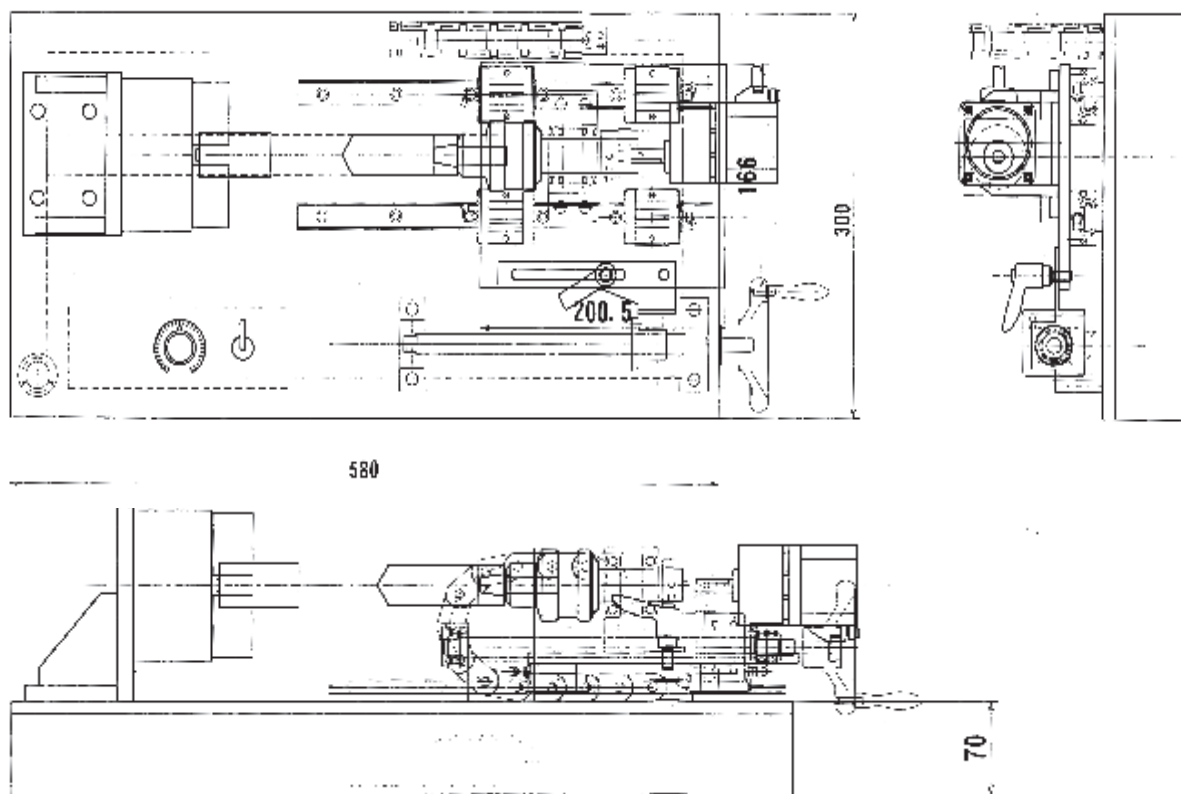
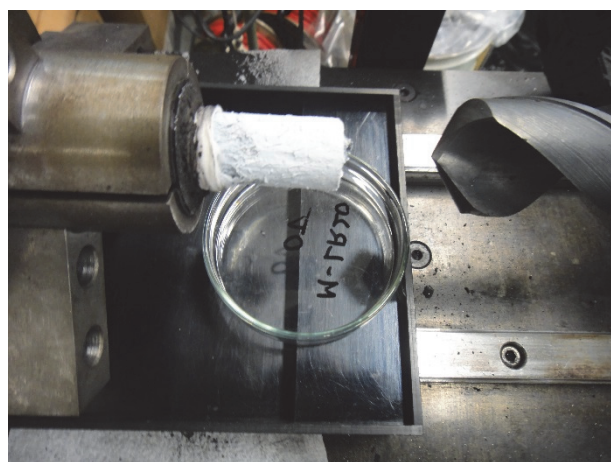


図 33 手動式乾電池解体装置の設計図

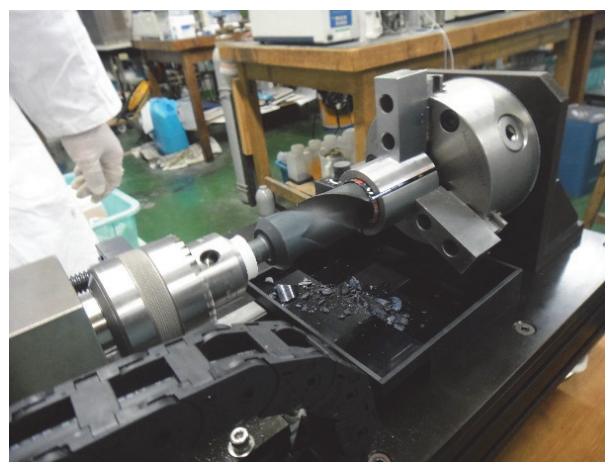
3.4.2 乾電池解体装置の作動状況

解体装置による乾電池内容物の取り出し作業の状況を図 34 に示す。アルカリ電池の場合は、初めに作業 1 として中心部である亜鉛部を押し出し、作業 2 としてドリルビットによりマンガン部を削り取る。また、マンガン電池の場合は作業 2 からの工程となる。

新品の電池に対して試行した回収量の結果を表 14 に示すが、おおむね手作業と同量の回収物を得ることができ、正常に動作することを確認した。



作業 1（亜鉛部の押し出し工程）



作業 2（マンガン部の削り取り工程）

図 34 乾電池解体装置を用いた単一アルカリ電池の作業状況

表 14 乾電池解体装置による各構成成分の湿潤回収量 (g)

	アルカリ電池			マンガン電池		
	単一	単二	単三	単一	単二	単三
全重量	132.4	64.1	23.1	103.0	47.9	18.4
正極合剤（マンガン部）	80.7	34.4	13.3	58.0	29.6	6.4
負極合剤（亜鉛部）	25.1	12.1	1.1	21.3	2.2	3.0
セパレーター	5.4	3.6	2.5	2.4	3.2	0.7
外缶部	20.0	13.4	5.5	20.4	12.1	6.6
ロス	1.2	0.6	0.7	0.9	0.8	1.7

※新品のパナソニック社製電池を使用した場合の回収量

3.4.3 解体回収量に対する電池の消耗度合いの影響

解体装置の動作確認のため、残電圧が 1.5V、1.2V、0V になるまで放電させたパナソニック社製およびマクセル社製のアルカリ電池（LR20、LR14、LR6）から、解体装置を用いて正極合剤と負極合剤を得た。また、マンガン電池（R20、R14、R6）に対しては、亜鉛部の腐食のため機械的に取り出すことは困難であったため断念し、正極合剤のみを回収した。例として、単一乾電池から得られた各成分の様子を図 35 に示す。

アルカリ電池の亜鉛部は、新品の場合は柔らかいペースト状で飛び散りやすいが、電池の消耗に伴ってやや固くなる。これは押し出し作業としては好都合であり、セパレータとの分離も容易であった。アルカリ電池のマンガン部は電池の消耗によって若干硬くなるが、強い動力を必要とするほどではなく、ドリルビットでの切削は容易であった。

マンガン電池の場合は、消耗に伴ってマンガン部が固くなるため、炭素棒が固着して抜き取りにくくなる。また、紙製セパレータもマンガン部に固着しやすくなり分離が困難となる。マンガン部への炭素やセパレータの混入はマンガン鉱石の代用として使用する場合は大きな問題とはならないため、マンガン部と一緒にドリルビットで削り出すことで解決できると考えている。なお、マンガン電池の亜鉛部は図 27 で示したように、腐食が進むと抜き取ることは困難であったが、適切なサイズのドリルビットを選択することで削り出すことは可能であった。

総じて言えば、アルカリ電池とマンガン電池いずれの場合でも 1.2V 程度の放電状態が最も作業性が良好であった。なお、製造メーカーによる作業上の差異は特に見られなかった。

解体装置を用いて得られた各成分の回収量を図 36 に示す。(a)はアルカリ電池、(b)はマンガン電池の結果である。アルカリ乾電池の場合、製造メーカーおよび残電圧の違いによる回収量の差異は小さく、どのサイズの乾電池からも安定した回収率を得ることができた。

一方、マンガン乾電池の場合は、放電が進むにつれて正極合剤であるマンガン部の回収量が多くなり、負極部である亜鉛部の回収量は少なくなった。これは、放電が進むにつれ、亜鉛部の一部が電解液に溶出しているためである。

以上より、アルカリ電池では放電によって解体作業のハンドリングはさほど影響を受けないが、マンガン電池では放電によって作業性が低下していく。これを避けるには、回収や保管時にできるだけ放電を起こさないように配慮することが提案される。また、放電が避けられないのであれば、マンガン電池はマンガン部の回収までに留め、亜鉛は鉄外缶とともに金属リサイクルするのも得策であるといえる。この場合、アルカリ電池とマンガン電池の選別がしっかり行なわれているのであればマンガン電池からのマンガン部にはカリウムが混入しないため、後述する酸洗浄工程も省くことができる。

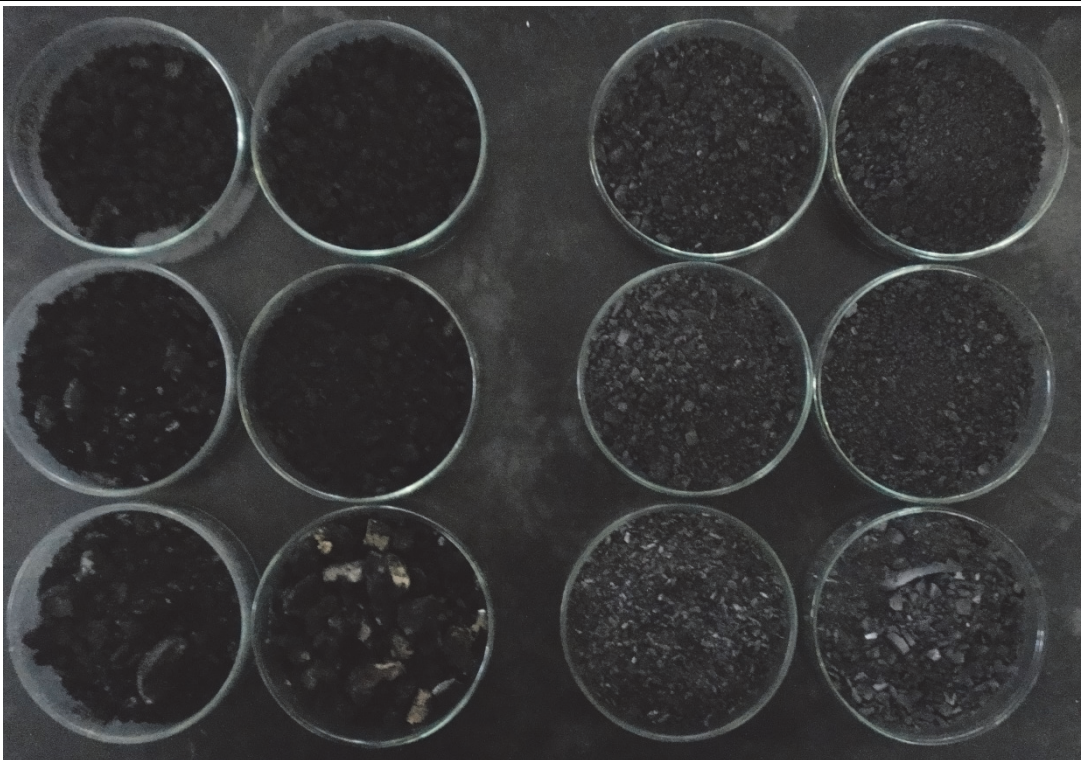
		マンガン電池 (R20)		アルカリ電池 (LR20)	
		マクセル製	パナソニック製	マクセル製	パナソニック製
負極合剤 (亜鉛部)	1.5V				
	1.2V				
	0V				
正極合剤 (マンガン部)	1.5V				
	1.2V				
	0V				

図 35 解体装置で単一電池から得られた負極合剤と正極合剤 (乾燥後)

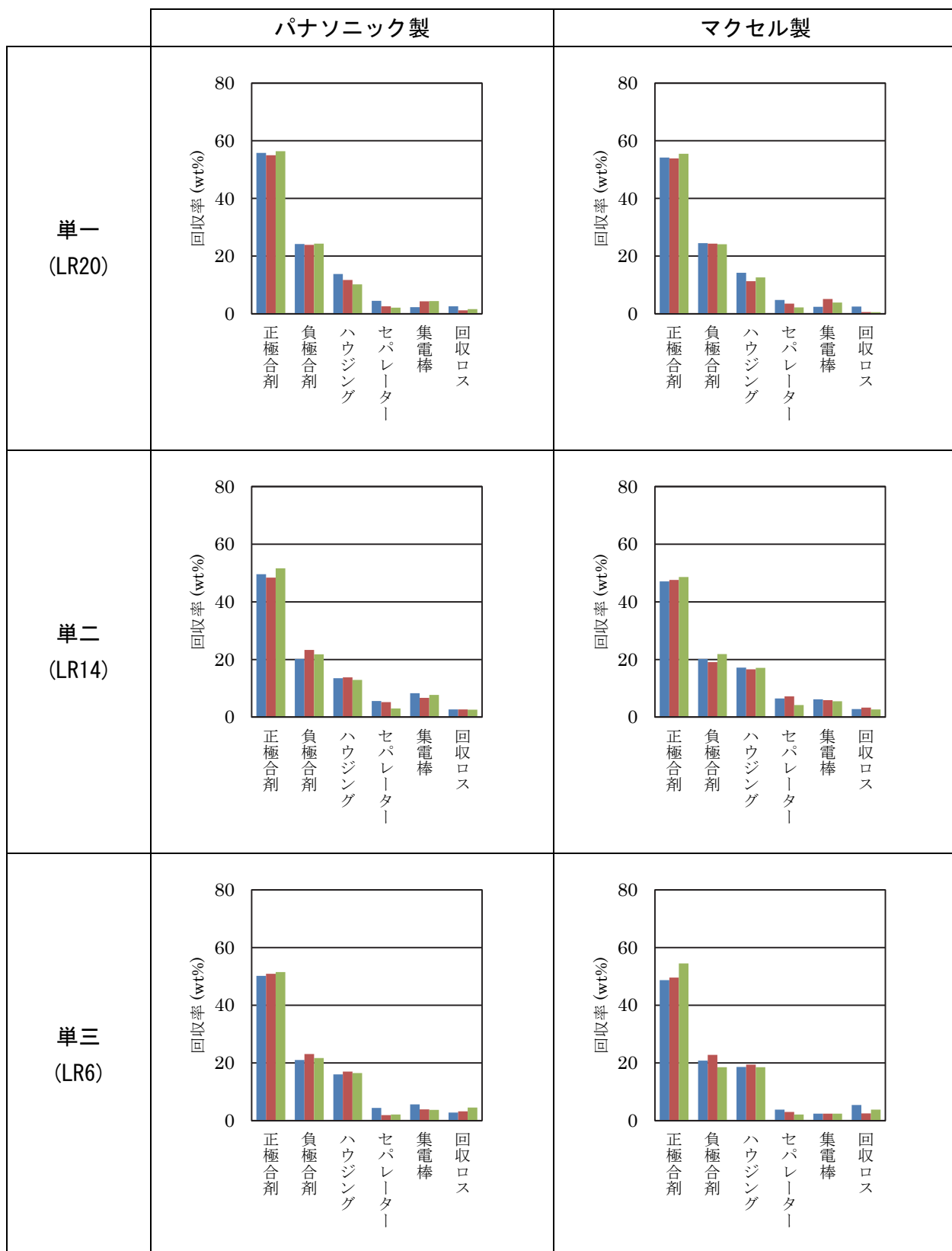


図 36(a) 解体装置を用いて得られた回収率（アルカリ電池）

■1.5V、■1.2V、■0V

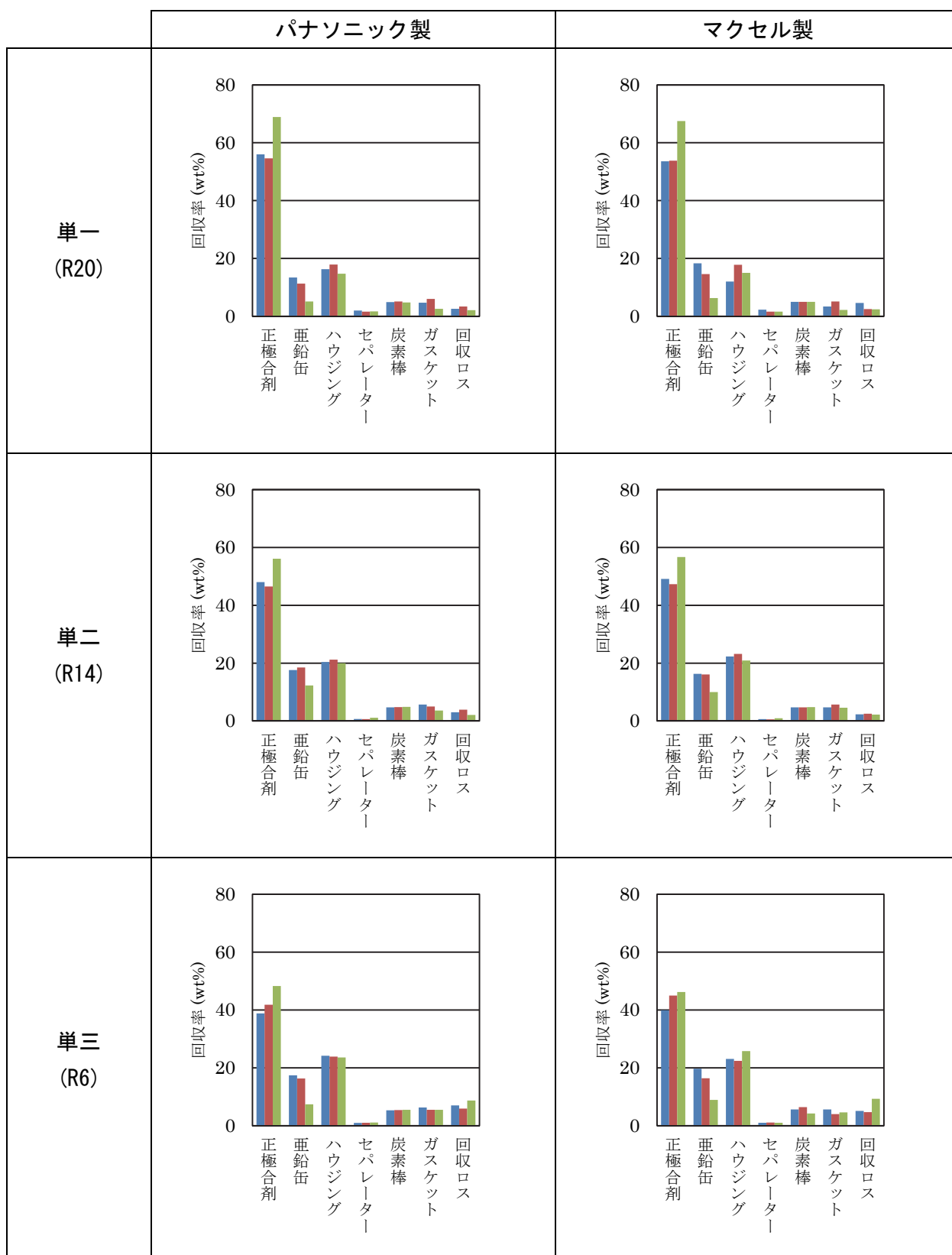


図 36(b) 解体装置を用いて得られた回収率 (マンガン電池)

■1.5V、■1.2V、■0V

3.4.4 解体回収成分の元素組成

例として、1.5V、1.2V、0V まで放電させた単一乾電池から解体装置により回収した正極合剤（マンガン部）に対して、元素組成を測定した結果を表 15 に示す。また、その値から換算して、1 本の単一乾電池の正極合剤から回収できるグラム量を表 16 に示す。解体装置で得られた正極合剤の構成成分はマンガンを主体とするが、これに電気伝導性を持たせるための炭素粉末が加えられている。なお、負極はアルカリ電池ではセパレーターを介して亜鉛ペーストが、マンガン電池では亜鉛缶が正極合剤外周を取り囲んでいる。また、アルカリ電池ではさらに水酸化カリウムが含有している。

予備実験である手作業解体で得られた成分の分析では炭素の定量は行なわなかったが、本項の実験では炭素の定量も行なった。また、本項の実験ではサンプルの均一化を慎重に行なったため、アルカリ電池の手作業解体による予備実験の結果(表 12)とは若干異なる分析データとなっている。表 15 に示すように、マンガンは電池の消耗に関わらずアルカリ電池で 50%弱、マンガン電池で 30% 程度含有していた。一方、電池の消耗に伴っていずれの電池でも亜鉛の含有率が増えていった。これは、放電に伴って正極部位に溶解混入するためである。特に、マンガン電池の場合は混入量が多かった。

二酸化マンガンの再利用を考えた場合、カリウムの混入を避けることが重要となる。アルカリ電池からの回収物はカリウム含有率が 2%を超えており、このまま二酸化マンガンの原料として使用することは困難な量であった。一方、マンガン電池からの正極合剤はカリウム含有率が 0.5%以下であり、リサイクル使用が可能なレベルであった。しかし、マンガン電池の場合は電池の消耗により亜鉛の混入率が高くなるため、亜鉛の除去あるいは回収を考える必要がある。

正極合剤中に含有する炭素は内部抵抗を減少させるためのアセチレンブラックなどに由来し、化学反応を伴わないため消耗に関わらずほぼ一定量含有していた。ただし、製造技術の違いからアルカリ電池においてはメーカーによる差異が大きかった。マンガン鉱石から二酸化マンガンを製造する際に還元により酸化マンガンにする工程があるが、還元キルンで酸化マンガンに変換する過程で炭素は還元剤として消費されると考えられるため、特に炭素を除去する必要はないものと考えている。

結論として、マンガン電池から回収される正極合剤はカリウムの混入が抑えられているため、そのまま二酸化マンガンの製造工程に供することが可能といえる。ただし、亜鉛の混入が影響をするならば、酸化マンガンへの変換前に除去回収する工程を加えることも必要となる。

表 15 単一乾電池から解体装置で得られた正極合剤（マンガン部乾燥物）の元素組成

電池の種類	メーカー	残電圧 [V]	構成元素 [wt%]				
			Mn	Zn	K	C	その他
アルカリ電池 (LR20)	パナソニック	1.5	48.3	0.4	2.0	7.3	42.0
		1.2	47.3	1.7	2.5	6.9	41.6
		0	48.1	3.5	2.5	6.8	39.0
	マクセル	1.5	46.4	0.5	2.3	11.9	38.9
		1.2	44.7	1.1	2.1	12.3	39.8
		0	43.2	9.1	2.7	11.1	33.9
マンガン電池 (R20)	パナソニック	1.5	35.3	0.3	0.4	16.0	48.0
		1.2	32.9	12.6	0.3	16.3	37.9
		0	28.2	24.9	0.3	8.8	37.8
	マクセル	1.5	36.9	7.0	0.4	10.7	45.0
		1.2	35.3	7.6	0.3	17.7	39.1
		0	26.7	24.4	0.4	6.9	41.6

表 16 単一乾電池 1 本の正極合剤（マンガン部）から回収できる元素量

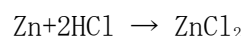
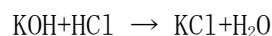
電池の 種類	メーカー	残電圧 [V]	解体前 重量 [g/本]	正極合剤 回収量 [g-wet]	回収元素量 [g]				
					Mn	Zn	K	C	その他
アルカリ 電池 (LR20)	パナソニック	1.5	129.8	72.6	35.1	0.3	1.5	5.3	30.4
		1.2	133.2	73.3	34.7	1.2	1.8	5.1	30.5
		0	133.0	75.1	36.1	2.6	1.9	5.2	29.3
	マクセル	1.5	131.9	71.4	33.1	0.4	1.6	8.5	27.8
		1.2	134.3	72.4	32.4	0.8	1.5	8.9	28.8
		0	134.2	77.1	33.3	7.0	2.1	8.6	26.0
マンガン 電池 (R20)	パナソニック	1.5	103.4	57.9	20.4	0.2	0.2	9.3	27.8
		1.2	103.3	57.4	18.9	7.2	0.2	9.4	21.7
		0	104.3	72.9	20.6	18.1	0.2	6.4	27.6
	マクセル	1.5	102.2	54.7	20.2	3.8	0.2	5.9	24.6
		1.2	101.7	55.3	19.5	4.2	0.2	9.8	21.6
		0	103.0	70.6	18.8	17.2	0.3	4.9	29.3

3.4.5 酸洗浄によるマンガン成分からのカリウムと亜鉛の除去

回収した二酸化マンガンを電池原料として再利用するには、電気分解工程で妨害物質となるカリウムを除去する必要がある。そこで、3.3.1(2)項の予備実験の結果を参考にして、機械解体によって得られた正極合剤に対する塩酸洗浄の効果を検討した。まず、洗浄に必要な酸量を試算した。このとき、含有するカリウムのみならず、電気反応によって溶解した亜鉛も酸を消費するとして計算に考慮した。

(1) 洗浄液量の試算

表 15 で示した洗浄前の元素組成より、カリウムと亜鉛を洗浄するために必要な塩酸量を見積もった。例えば、消耗したアルカリ電池から機械解体で得られた正極合剤には、カリウムが約 2.5 wt%、亜鉛が約 6.5 wt%含まれており、これらはそれぞれ 1kg 当たり約 0.7 mol、約 1 mol に相当する。これらを塩酸により溶解洗浄するには、



の量論式から、乾燥した正極合剤 1kg に対して 2.7 mol の HCl が必要となる。これは 0.3 mol/L 塩酸であれば約 10 L に相当する。アルカリ電池およびマンガン電池の含有量から見積もった塩酸量を表 17 に示す。

表 17 正極合剤（乾燥重量 1kg 当たり）のカリウムと亜鉛を酸洗浄するために必要な塩酸量

	残電圧 [V]	K [mol/kg]	Zn [mol/kg]	最小必要塩酸量	
				HCl [mol/kg]	0.3 mol/L 溶液換算 [L/kg]
アルカリ電池 (LR20)	1.5	0.55	0.06	0.67	2.2
	1.2	0.66	0.22	1.10	3.7
	0	0.67	0.96	2.59	8.6
マンガン電池 (R20)	1.5	0.10	1.20	2.50	8.3
	1.2	0.09	1.58	3.25	10.8
	0	0.09	3.94	7.97	26.6

(2) アルカリ電池からの正極合剤に対する洗浄効果

試算に基づき、正極合剤 1 g に対して 10 mL の 0.3 mol/L 塩酸で洗浄した。このとき、

- ① 0.3 mol/L 塩酸 1 回＋水 1 回
- ② 0.3 mol/L 塩酸 2 回＋水 1 回
- ③ 0.3 mol/L 塩酸 2 回＋水 2 回
- ④ 0.3 mol/L 塩酸 2 回＋水 3 回

の 4 パターンの酸洗浄方法で実験を行なった。洗浄後の Mn、Zn、K の含有量を表 18 に示す。

最も重要であるカリウム除去効果について、未洗浄試料に含まれている 2～2.7 wt% のカリウムは、洗浄パターン①による塩酸 1 回＋水 1 回洗浄によって 0.5 wt% 以下にまで低下した。この値は、二酸化マンガン原料としての許容できる量といえる。一方、洗浄パターン②～④と洗浄回数を増やしても、それ以上の大きな洗浄効果は見られなかった。なお、メーカーの違いにおいて、マクセル製の方がパナソニック製よりも除去効果がいくぶん良好であった。

亜鉛の残存量もカリウムと同様に、洗浄パターン①によって未洗浄含量の半量以下に大きく低下したが、洗浄パターン②～④と洗浄回数を増やしても、もはや洗浄効果は小さかった。また、亜鉛の除去は電池の消耗度合いの影響が大きく、0V まで完全放電したものでは洗浄を繰り返しても数%の残存率を示した。さらに、メーカーの影響も大きく、マクセル製はパナソニック製に比べて 3 倍程度の残存量を示し、洗浄が困難であった。

マンガン自体の溶出については、3.3.1(2)項で示した予備実験における 0.5 mol/L 塩酸での洗浄と同様に大きな損失は認められず、良好であった。

(3) マンガン電池からの正極合剤に対する洗浄効果

マンガン電池には本来カリウムは使用されていないことになっているが、表 19 に示すように分析では 0.3 wt% 程度の含有量が検出された。これは本実験におけるコンタミネーションとは考えづらく、何らかの事情でメーカーが使用していると考えられる。ただし、この量はアルカリ電池からの正極合剤を洗浄したものと同程度であり、マンガン電池からの正極合剤は洗浄せずに使用しても二酸化マンガンのリサイクルに影響を与えるほどの含有量ではないといえる。

ただし亜鉛の混入については、マンガン電池では前述のように電池の消耗によって含有量が著しく高くなる。塩酸 2 回洗浄であるパターン②～④でも亜鉛の除去は困難であり、0V まで放電させたものでは 13～20% の亜鉛が残存していた。酸洗浄の液量も多くなることから、マンガン電池の酸洗浄は効果的ではないと言える。

総じて、酸洗浄はカリウムの除去に効果的であるが、亜鉛に対しては簡単な洗浄では除去しきれないことがわかった。また、繰り返し洗浄もそれほど効果的でないため、酸濃度や攪拌条件、洗浄温度などについてさらに検討を進める必要がある。

表 18 酸洗浄後の元素分析結果（単一アルカリ電池 LR20）

元素	洗浄方法	パナソニック			マクセル		
		1.5V	1.2V	0V	1.5V	1.2V	0V
Mn	未洗浄	48.28	47.25	48.08	46.35	44.68	43.21
	①	46.16	44.38	48.46	42.23	38.54	42.81
	②	53.92	55.54	48.23	51.12	48.78	48.45
	③	51.25	49.75	49.06	47.31	47.25	47.24
	④	49.02	49.36	48.51	46.37	45.28	46.43
Zn	未洗浄	0.35	1.73	3.46	0.47	1.1	9.14
	①	0.18	0.67	2.28	0.20	0.30	6.91
	②	0.18	1.72	0.47	0.22	0.33	5.01
	③	0.18	0.57	1.19	0.21	0.37	3.62
	④	0.17	0.55	1.42	0.22	0.32	4.12
K	未洗浄	2.01	2.50	2.50	2.31	2.06	2.73
	①	0.30	0.45	0.46	0.29	0.30	0.32
	②	0.28	0.42	0.39	0.28	0.32	0.25
	③	0.29	0.40	0.36	0.29	0.35	0.25
	④	0.29	0.39	0.37	0.27	0.32	0.25

単位：wt%

表 19 酸洗浄後の元素分析結果（単一マンガン電池 R20）

元素	洗浄方法	パナソニック			マクセル		
		1.5V	1.2V	0V	1.5V	1.2V	0V
Mn	未洗浄	35.34	32.89	28.16	36.88	35.22	26.67
	①	35.65	33.31	28.30	42.32	38.65	26.51
	②	46.81	48.77	32.04	49.49	43.91	35.31
	③	42.21	41.48	34.87	44.12	45.11	31.44
	④	41.28	39.79	32.05	41.94	45.80	33.93
Zn	未洗浄	0.34	12.58	24.85	6.99	7.59	24.38
	①	0.18	1.12	17.83	0.72	7.87	19.83
	②	0.17	1.10	15.69	0.63	7.48	18.91
	③	0.17	0.94	14.51	0.60	7.10	16.13
	④	0.16	0.93	13.28	0.57	7.22	15.97
K	未洗浄	0.35	0.33	0.34	0.37	0.33	0.35
	①	0.28	0.16	0.15	0.21	0.20	0.16
	②	0.26	0.21	0.18	0.18	0.15	0.18
	③	0.28	0.16	0.16	0.20	0.23	0.16
	④	0.27	0.16	0.14	0.19	0.20	0.18

単位：wt%

3.5 リサイクルシステムの経済性

これまで述べた調査結果および技術的知見より、当初の目的である廃乾電池からのマテリアルリサイクルに対する経済性を試算した。

(1) 試算のための条件設定

まず以下のように前提条件を設定した。

①想定するプラント規模

廃乾電池の年間使用量と現在の集荷状況調査から、1ヶ月当たり100tの処理能力を有するプラントについて試算を行なうこととした。

②有価物の回収率

廃乾電池のアルカリ電池とマンガン電池の比率、各サイズの比率、解体による各部位の回収率より、得られる各有価物量を以下のように想定した。

	集荷量 (t/月)	正極合剤 (t-dry/月)	負極合剤 (t-dry/月)	鉄スクラップ (t-dry/月)
アルカリ電池	75	37	15	12
マンガン電池	25	12	2	5
合計	100	49	17	17

③有価物の含有量

廃乾電池の残電圧は1.2Vと0Vが半々とし、解体によって得られた各部位の元素分析結果より、有価物の含有率（純度）を以下のように想定した。

	正極合剤			負極合剤
	マンガン (wt%)	亜鉛 (wt%)	カリウム (wt%)	亜鉛 (wt%)
アルカリ電池	45	10	2.5	75
マンガン電池	35	20	0.3	90

④売却価格

有価物の建値として、マンガンは4万円/t、亜鉛は20万円/t、鉄スクラップは3万円/tと設定し、これに純度をかけ、リサイクル原料であるため最終的な売却価格はさらにその1/2として設定した。（売却価格＝建値×純度×1/2）

⑤中間処理費

中間処理費は将来削減されることを見越し、調査結果からやや低い6.0万円/tとした。

⑥設備費

研究者のこれまでの経験および設備会社からの聞き取り調査を元に、各工程の初期設備費として設備 1 機当たり

分別設備 1,000 万円

解体設備 2,000 万円

酸洗浄設備 3,000 万円

を想定した。また、マンガン電池を解体処理ではなく破碎・磁選処理に供する場合は、

破碎・磁選設備 2,000 万円

を計上した。いずれも加熱エネルギーは必要としない設備であり、電力が必要な場合は設備費の中に内包しているとみなした。

また、土地代 2,000 万円、建物代 2,000 万円とし、プラント設備の減価償却は 5 年とした。

⑦酸洗浄液

夾雑物除去に用いる酸洗浄液量は、含有するカリウムと亜鉛量から求めた。また、酸溶液の費用は研究時点での実勢価格を元に、塩酸 (35%) を 30 円/kg として算出した。

⑧廃棄物処理費

リサイクル工程から最終的に排出されるプラスチック類や酸廃液の処理費用は、研究時点の実勢価格を元に、1.5 万円/t とした。ただし、中和後の酸廃液はスラッジ状の固形分量として計算した。

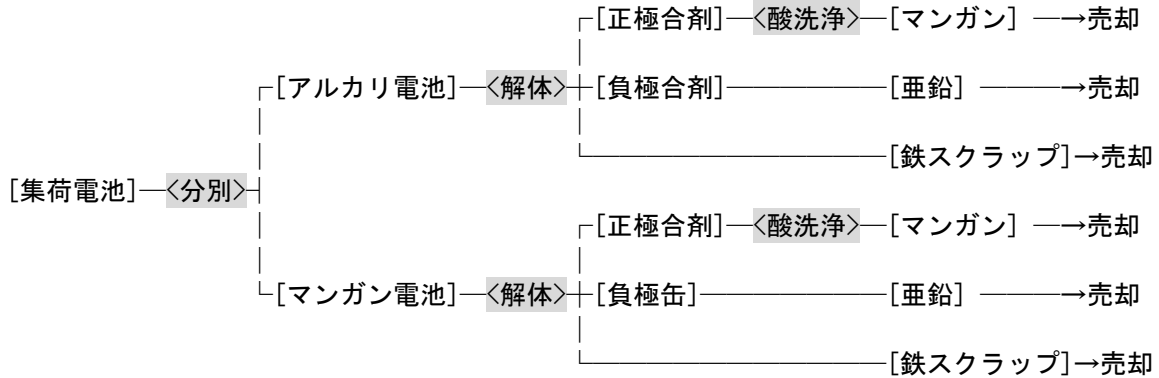
⑨プラント要員と稼動日数

最大 6 名の要員が 1 ヶ月 20 日勤務とした。ただし、一部の工程を省くケースでは、それに応じて要員を減じた。

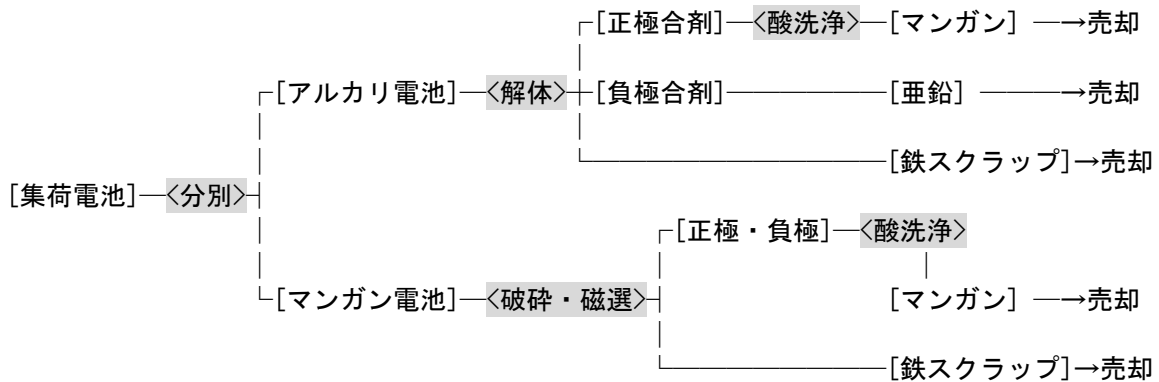
(2) プロセスの設定

以下の8ケースのプロセスを設定し、損益計算を行なった。

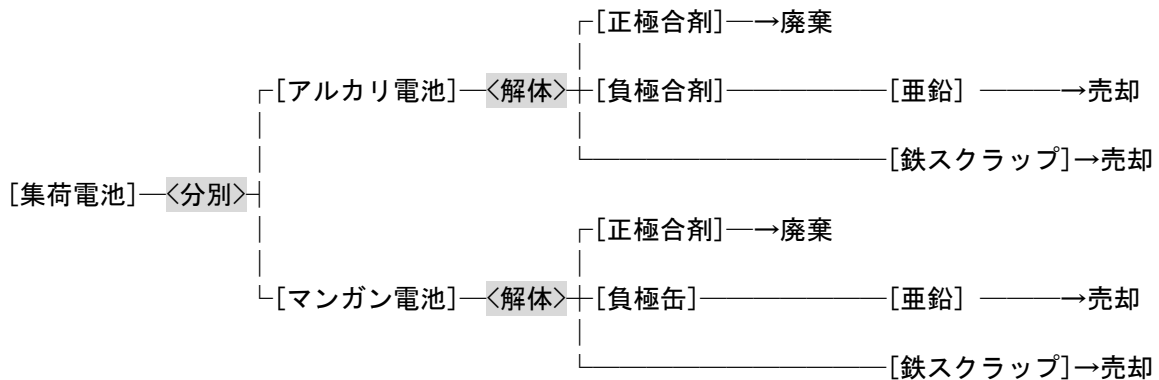
【ケース1】全ての工程を実施した場合



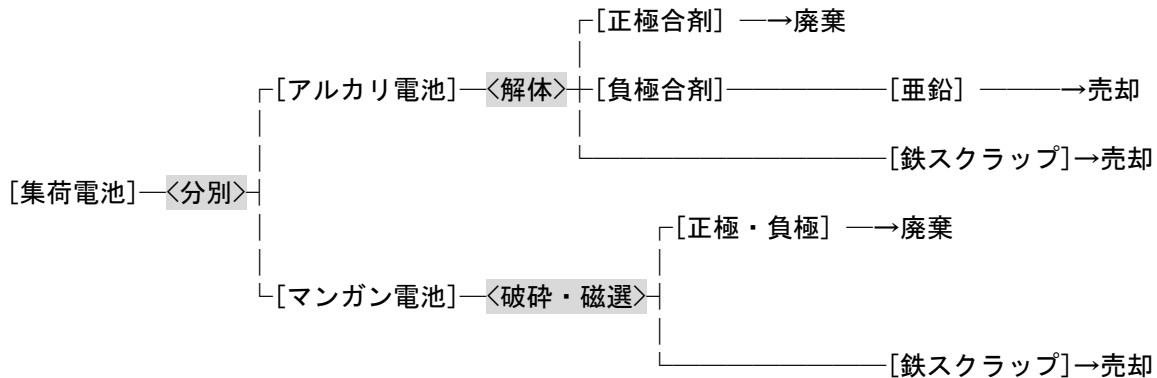
【ケース2】マンガン電池の解体分離を破碎・磁選に変更し、亜鉛回収をあきらめた場合



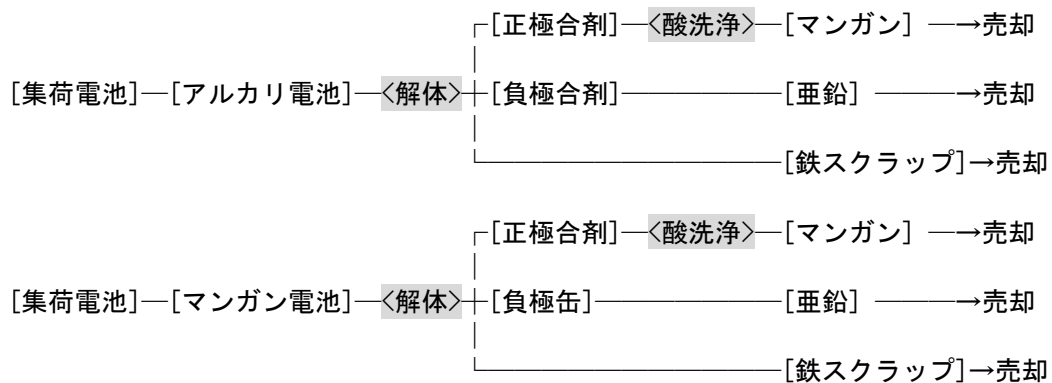
【ケース3】酸洗浄工程を必要とするマンガンの売却をあきらめ、亜鉛と鉄スクラップだけを売却対象とした場合



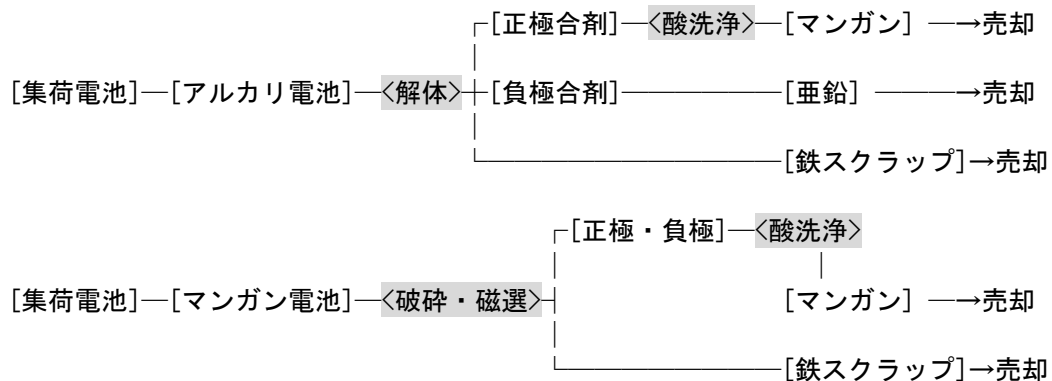
【ケース 4】回収が容易な鉄スクラップとアルカリ電池からの亜鉛だけを売却対象とした場合



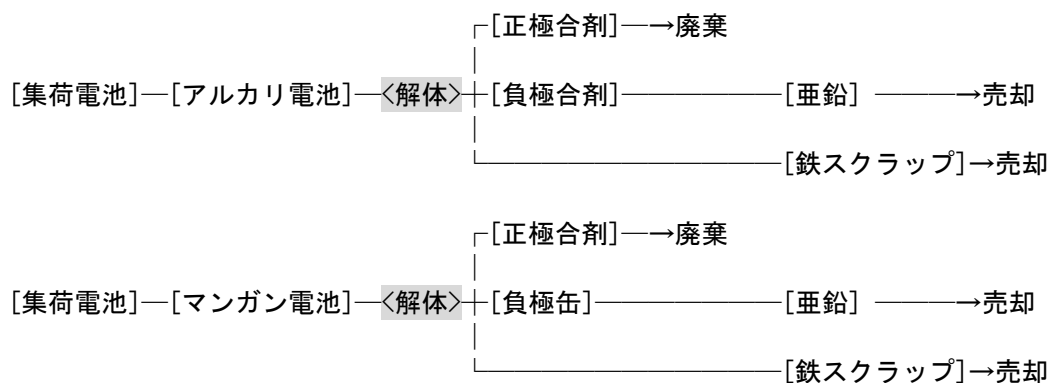
【ケース 5】ケース 1 と同じく全ての工程を実施するが、排出者の協力により分別された状態で集荷された場合



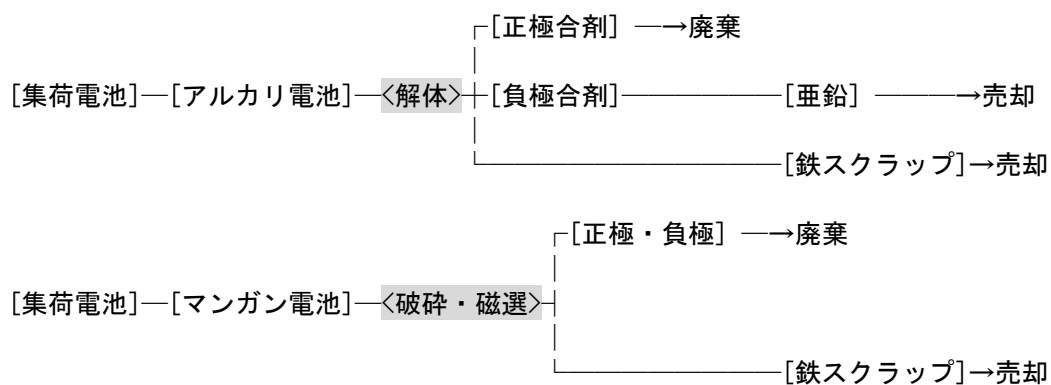
【ケース 6】ケース 2 と同じくマンガン電池の亜鉛回収をあきらめるが、電池が分別された状態で集荷された場合



【ケース 7】 ケース 3 と同じく酸洗浄工程が必要なマンガンの売却はあきらめ、亜鉛と鉄スクラップだけを売却対象とするが、電池が分別された状態で集荷された場合



【ケース 8】 ケース 4 と同じく、回収が容易な鉄スクラップとアルカリ電池からの亜鉛だけを売却対象とするが、電池が分別された状態で集荷された場合



(3) 損益計算

8つのケースごとに、想定される処理量と必要施設を表 20 に、それに基づいて計算した損益を表 21 に示す。100t の乾電池から、マンガンは 21t、亜鉛は 11～13t のリサイクル品が製造できると試算された（いずれも酸化物ではなく元素量として示している）。また、鉄スクラップはどのケースでも 17t 製造できると試算された。これら製造量から、マンガンは約 40 万円／月、亜鉛は約 110～130 万円／月、鉄スクラップは約 25 万円／月の売却益が得られることになる。しかし、これら製品の売却益より中間処理費の収入の方がはるかに大きく、収入のほとんどは中間処理費に依存している。これらの試算より、現状の中間処理費を維持することができるのであれば、いずれのプロセスも赤字になることはなかった。

次に、アルカリ電池とマンガン電池が混在した状態で集荷されるケース 1～4 で各プロセスを比較する。マンガンの売却を行なうケース 1～2 とマンガンの売却をあきらめたケース 3～4 を比較すると、ケース 3～4 の方が残念ながら収益が良い結果となった。これは、マンガン精製のための洗浄設備と洗浄液の費用を削減できるためであるが、リサイクル時に発生した廃棄物量が増えて処理費がかさむため、費用削減効果の約半分は相殺されてしまった。また、ケース 3～4 のプロセスはマンガンのリサイクルという当初の目的を達成できないばかりか、環境負荷の低減効果も小さくなるため適切ではない。一方、ケース 1～2 は収益こそ低くなるが、100t の廃乾電池をリサイクルすることで廃棄物を約 25t にまで減量することができると試算され、環境負荷の低減に貢献できるプロセスであった。

次に、ケース 1 と 2 を比較すると、全工程を実施するケース 1 の方が収益が良く、解体による成分単純化の効果が表れているといえる。また、ケース 1 は発生する廃棄物量が全てのケースの中でも最も少なく、環境負荷の低減に最も貢献するものであった。

ケース 5～8 は排出者の協力により分別された状態で集荷されることを仮定したものである。もちろん経費節減に貢献するものの、その貢献度はさほど大きくはなかった。

総じて、中間処理費の収入が見込めるならば本プロセスは経済的に成り立ち、分別・解体によるリサイクルシステムを進める意義が確認された。

表 20 100t/月の廃乾電池処理施設における処理量と必要施設

		ケース								単位
		1	2	3	4	5	6	7	8	
収入部	廃乾電池引受量	100	100	100	100	100	100	100	100	t/月
	マンガン売却量	21	21	0	0	21	21	0	0	t-Mn/月
	亜鉛売却量	13	11	13	11	13	11	13	11	t-Zn/月
	鉄スクラップ売却量	17	17	17	17	17	17	17	17	t/月
費用部	分別設備	1	1	1	1	0	0	0	0	機
	解体設備	2	1	2	1	2	1	2	1	機
	酸洗浄設備	2	2	0	0	2	2	0	0	機
	破碎・磁選設備	0	1	0	1	0	1	0	1	機
	酸洗浄液量	24	30	0	0	24	30	0	0	t-HCl/月
	廃棄物量	23	26	64	66	23	26	64	66	t/月
	人件費	6	6	5	5	5	5	4	4	人/月
	土地・建物	1	1	1	1	1	1	1	1	

表 21 100t/月の廃乾電池処理施設の損益計算

		ケース							
		1	2	3	4	5	6	7	8
収入	中間処理費	600	600	600	600	600	600	600	600
	マンガン売却	42	42	0	0	42	42	0	0
	亜鉛売却	131	113	131	113	131	113	131	113
	鉄スクラップ売却	26	26	26	26	26	26	26	26
収入合計		798	780	757	739	798	780	757	739
費用	分別設備	17	17	17	17	0	0	0	0
	解体設備	68	34	68	34	68	34	68	34
	酸洗浄設備	100	100	0	0	100	100	0	0
	破碎・磁選設備	0	34	0	34	0	34	0	34
	酸洗浄液	71	90	0	0	71	90	0	0
	廃棄物処理費	34	40	96	99	34	40	96	99
	人件費	150	150	125	125	125	125	100	100
	土地・建物	34	34	34	34	34	34	34	34
費用合計		474	499	340	343	432	457	298	-301
収支		+324	+281	+417	+396	+366	+323	+459	+438

単位：万円／月

3.6 ボタン型電池のリサイクル

電子機器の発達により、小型のボタン型電池の使用量が増えている。市販されているボタン型電池には、水銀を含むものと含まないものがある。これは、亜鉛系のボタン電池では電気反応によりガスを発生して液漏れや破裂などの危険を引き起こすため、それを抑制するために水銀が含まれているからである。水銀を含む電池は電気店などで回収し適正処理されていることになっている。一方で、リチウム系のボタン型電池には水銀が含まれていない。水銀を含まない電池は回収されておらず、ほとんどが不燃ゴミとして廃棄され、最終的に埋立て処理されている。

表 22 に、市販されているボタン型電池の種類を示す。このうち、日本では二酸化マンガンリチウム電池(C)とアルカリ電池(L)の販売量が多く、続いて酸化銀電池(S)が多く用いられている。ボタン電池の主成分である正極合剤、負極合剤に注目するとマンガンや金属リチウム、亜鉛など有用な金属が含まれており、筒型一次電池と同じくリサイクルする価値がありそうに見える。ただし、ボタン電池は小型で内容物含量が少ないため、通常の筒型乾電池に比べるとリサイクルの確立は遠いといわざるを得ない。

表 22 市販されているボタン型電池の種類

記号	電池系	正極	負極	水銀含有	電圧
B	フッ化黒鉛リチウム電池	CF ₄	Li	なし	3.0
C	二酸化マンガンリチウム電池	MnO ₂	Li		3.0
L	アルカリ電池	MnO ₂	Zn	あり	1.5
P	空気亜鉛電池	O ₂	Zn		1.4
S	酸化銀電池	Ag ₂ O	Zn		1.55

※一部、水銀を含まないアルカリ電池も市販されている。

3.6.1 サイズによるボタン型電池の選別

図 37 に、ボタン型電池の表記を示す。1 文字目は電池系を、2 文字目は円形（通常 R）の電池であることを示し、3～4 文字目は直径を、5～6 文字目は高さを表している。したがって、例えばボタン型電池をサイズで選別するのであれば、3～6 文字目の数値が根拠となる。ボタン電池の標準的な内部構造を図 38 に示す。



図 37 ボタン型電池の表記



図38 ボタン型電池の内部構造

通常の筒型乾電池はサイズの種類はそれほど多くなく、アルカリ電池はマンガン電池より重い
ため、サイズと重量により選別が可能であった。しかし、ボタン型電池はサイズが様々で、異なる電池
系や大きさでも同じ重量であるものが多く、多種多様であるため選別が困難である。そこで、直径
や高さの情報から電池系の選別が可能かどうか検討した。

表 23 は、国内で市販されているボタン型電池を、その直径で分類したものである。水銀を含む亜
鉛系の電池は小型のものが多く、水銀を含まないリチウム系電池は直径が大きなものが多い。ここ
で例えば 12.5mm で区切ると、リチウム系 (BR, CR) と亜鉛系 (LR, PR, SR) の電池を選別することがで
きる。よって、水銀を含む小型のボタン型電池は回収ボックスに入れることにより、水銀による環
境破壊を防止しつつ適正処理を行うことができる。ただし、CR1025 はリチウム系でありながら亜鉛
系ボタン型電池に混入することとなる。間違いなく分類するには、10.0mm の CR1025 だけを再選別す
ることが必要となる。一方、例えば LR41, PR41, SR41 のように全く同一サイズのものもあり、これ
らの選別は不可能である。現在のところ水銀の適正処理に主眼があるためこれらを選別する要請は
ないが、今後必要ならば対応を検討しなければならない。

水銀を含まないリチウム系ボタン型電池の場合は、筒型電池と同様に不燃物として処理され、結
局は埋め立て処理されることとなる。リチウムイオン型の充電式電池のリサイクルが先行して検討
されているが、ボタン型一次電池の場合は 1 個当たりの含有量が少ないため、現在のところはコス
トに見合うリサイクルの意義は低いといえる

表 23 ボタン型電池の直径による分類

直径	リチウム系（水銀なし）		亜鉛系（水銀あり）		
	BR	CR	LR	PR	SR
～9.5 mm			LR41	PR41 PR48 PR536	SR41 SR512 SR416 SR516 SR616 SR716 SR916 SR920 SR721 SR421 SR521 SR621 SR626 SR726 SR527 SR927 SR936
10.0 mm		CR1025			
11.6 mm			LR43 LR44 LR1120 LR1130	PR44	SR43 SR44 SR1120 SR1130
12.5 mm～	BR1225 BR2325 BR3032	CR1216 CR1220 CR2330 CR1632 CR2032 CR2012 CR1616 CR2016 CR1620 CR2025 CR2450 CR2354 CR2477 CR3032 CR2450 CR2354 CR2477			

3.6.2 ボタン型電池のマテリアルリサイクル

図 39 に、二酸化マンガンリチウム電池である CR2032 を解体した状況を示す。正極合剤である二酸化マンガンは、新品でも 0V 放電電池でも、外観上は同様の黒色粉末であった。リチウムは、新品では負電極に密着しているものの、掻き取ることで回収可能であった。しかし、0V 放電電池ではリチウムは既に電解液に溶解して二酸化マンガン部もしくはセパレーターに浸透していて、単独回収は不可能であった。

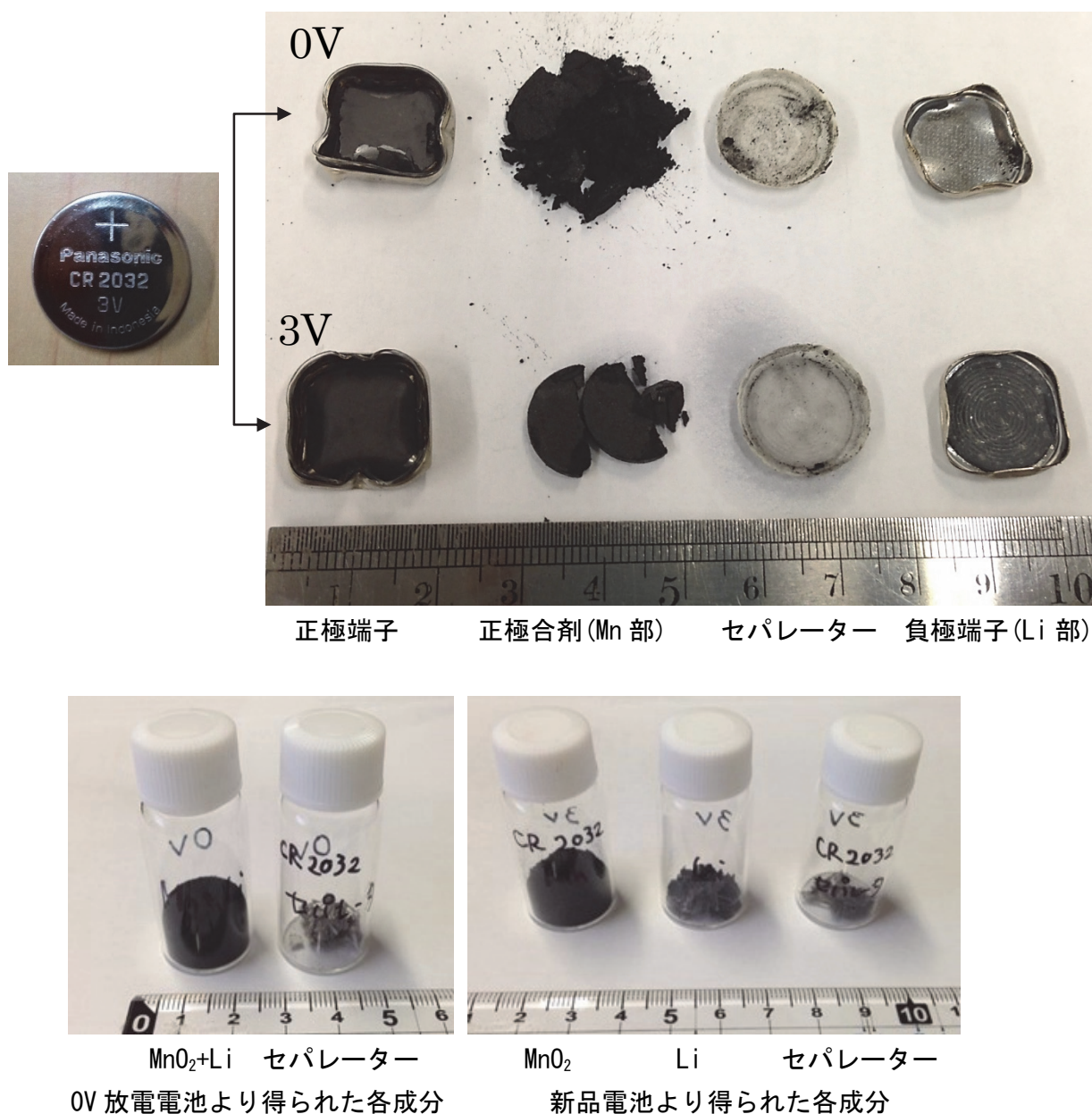


図 39 ボタン型電池 (CR2032) の解体状況

各ボタン型電池を解体したときに得られた各成分の回収量の例を図 40 に示す。

二酸化マンガンリチウム電池である CR2032 では、全体の約 1/3 は二酸化マンガン成分であり、残りの大部分は負極端子および正極端子から成る。なお、カタログ調査によれば、両端子はニッケルや銅で皮膜されている鉄やステンレスを主とするクラッド材で構成されているようである。リチウム部は新品でも 0.1g 以下と僅かであり、電池の消耗によってさらに回収量は低下することから、積極的に回収するのは非効率といえる。なお、製造メーカーによって端子やガスケット部の重量に若干差異があるものの、これらを区別して回収するほどの意義はないものと判断される。

フッ化黒鉛リチウム電池である BR2325 では、化学反応成分であるフッ化黒鉛やリチウムの含量は CR 電池よりもさらに少なく、負極および正極端子が全体の約 75% を占めるようになる。したがって、BR 電池では、CR 電池よりもさらにリサイクルする意義は低いと判断される。

これらの分析結果は、Hg が含有していないことが確認できるのであれば、解体によってマンガンやリチウムを回収するのではなく、そのままマンガン含有の鉄スクラップとして使用するのが得策であることを示唆している。

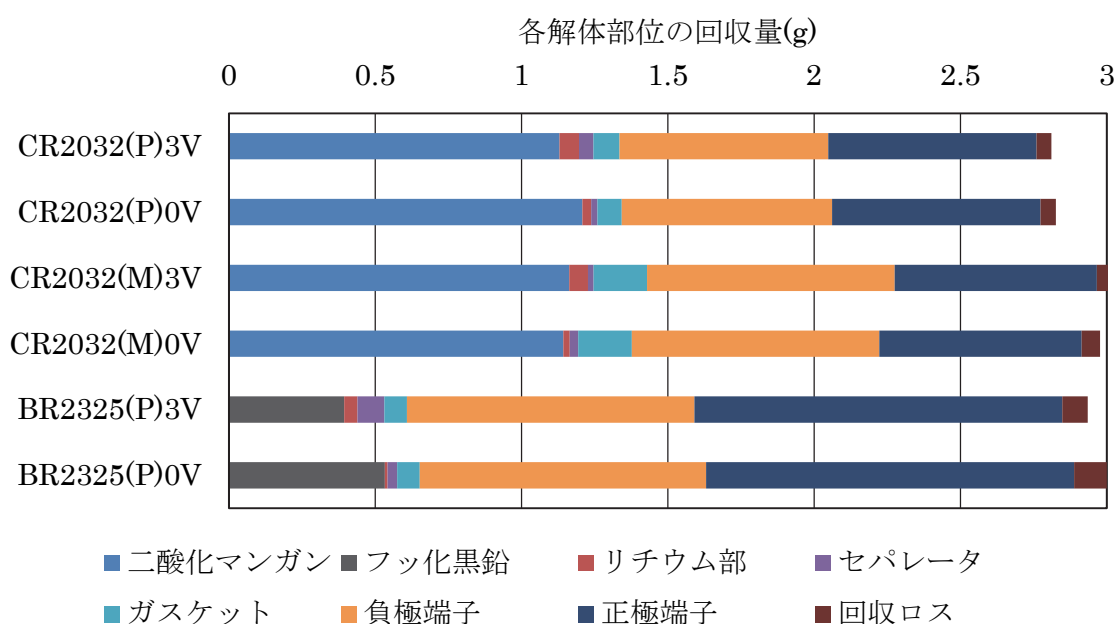


図 40 二酸化マンガンリチウム電池 (CR2032) およびフッ化黒鉛リチウム電池 (BR2325) からの各解体部位の回収量

電池名のカッコ内の表示は、P:パナソニック製、M:マクセル製を示す。

3V は新品の電池を、0V は完全放電させた電池を示す。

図 41 に、サイズが異なるボタン型電池からの各解体部位の回収量と構成比を示す。小型のボタン型電池になるほど、両端子であるハウジング部の構成比が高くなり、リチウムやマンガンを回収する価値が低下する。一方、CR2477 のような比較的大型のボタン電池であれば、二酸化マンガン部位の割合が単一～単二乾電池に匹敵する 45%程度となる。また、0V 放電でありながらリチウムも約 0.2g が回収可能となる。現況ではこれらを回収する意義は低いと言わざるを得ないが、将来は大型のボタン型電池を中心としたリサイクルを検討する価値はあるかもしれない。

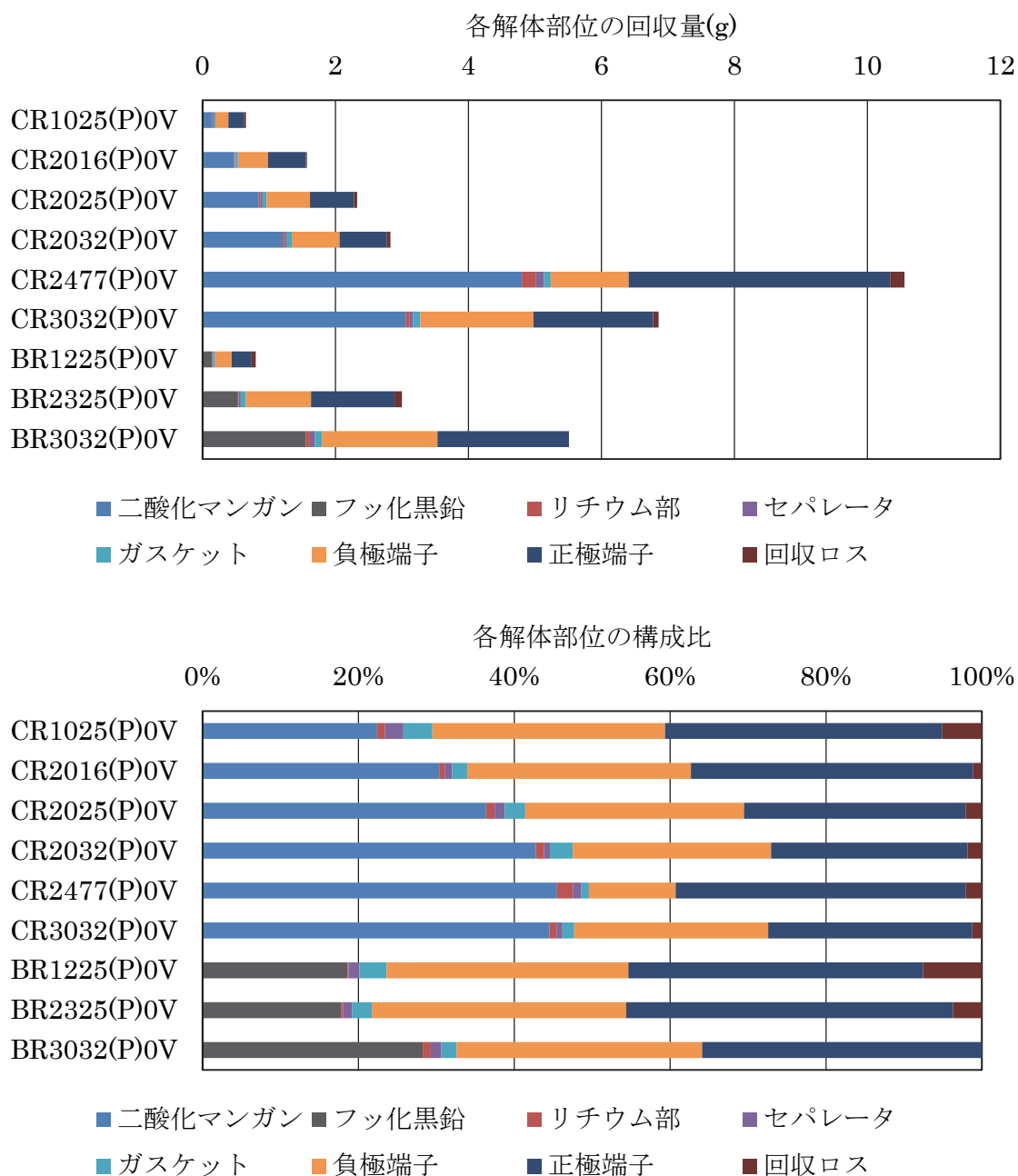


図 41 様々なサイズの完全放電させたボタン型電池からの各解体部位の回収量と構成比

CR: 二酸化マンガンリチウム電池、BR: フッ化黒鉛リチウム電池

3.6.3 ボタン型電池の解体時および廃棄時の安全性

現在のところボタン型電池のリサイクルの意義は低いが、将来リサイクルシステムが実行に移されたときには解体時の安全性が問題となる。また、ボタン型電池が個別回収されずに不燃ごみとして廃棄された場合は、他物質との共存による発熱安全性が問題となる。そこで、解体した成分あるいはプラスチック類と混合した場合の示差走査熱分析から発熱反応の挙動を調べた。

(1) 二酸化マンガンリチウム電池成分の熱分解挙動

図 42 に、CR2032 から解体回収された各構成要素の DTA カーブを示す。化学反応性に富む新品の電池では、マンガン成分単独では顕著な発熱は見られなかった。また、リチウム成分は約 200℃で最初の発熱が始まり、約 350℃に大きな発熱ピークを示した。セパレーターはそれ自身が有機プラスチックであるため、約 200℃から熱分解が開始した。一方、残電圧 0V まで完全放電した CR2032 はマンガン部とリチウム部の分離回収が困難なため混合状態で分析を行なったが、電池としては既に消耗して化学反応が期待されないため、顕著な発熱は観察されなかった。しかし、セパレーターについては、新品電池から分離したものよりも鋭い約 350℃の発熱ピークを示した。これらの結果は、ボタン型電池は電池としての役目は終わって化学的に不活性に見えても、高温にさらすことによって発熱反応を生じ、予期せぬ事故を引き起こしかねないことを示している。

(2) ボタン型アルカリ電池成分の熱分解挙動

図 43 に、水銀を含まないパナソニック製のアルカリ電池である LR1130 から解体回収された各構成要素の DTA カーブを示す。新品あるいは完全放電を問わず、マンガン、亜鉛とも CR2032 と同様に特に顕著な発熱ピークは見られなかった。また、セパレーターは CR2032 の場合より若干高く、約 250℃から分解が開始したが、電池の消耗による大きな変化は見られなかった。

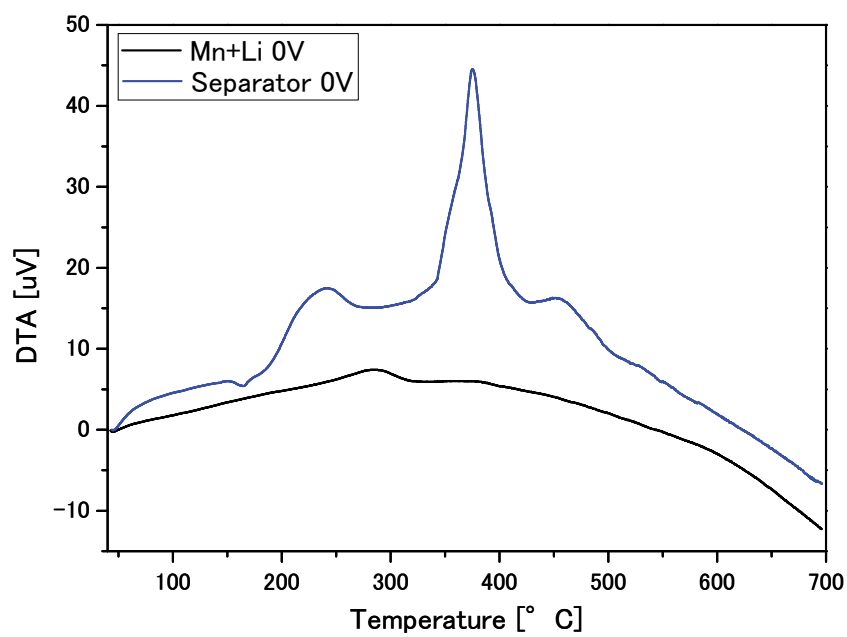
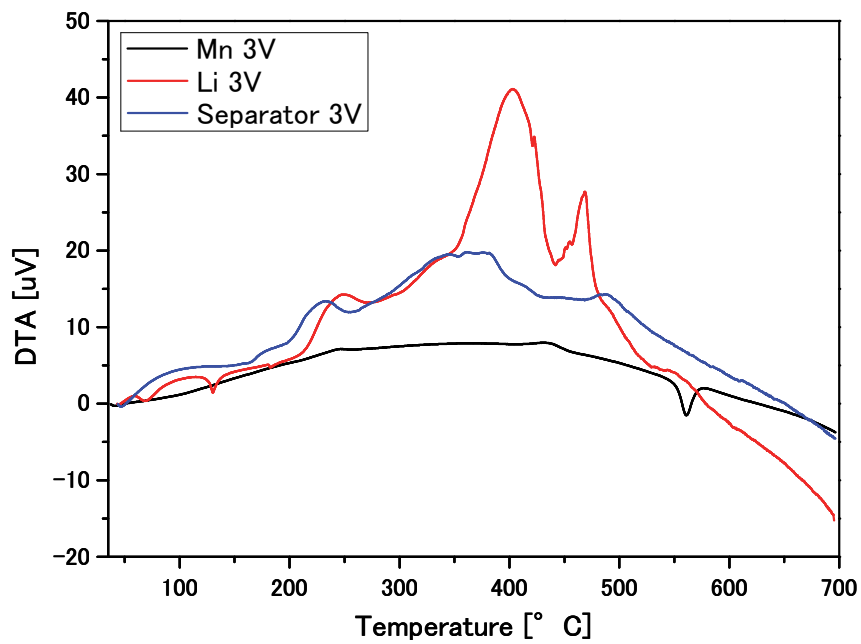


図 42 ボタン型二酸化マンガンリチウム電池 (CR2032) から解体回収された各要素の DTA カーブ
 上：新品の CR2032 (P) 3V からの回収要素
 下：完全放電させた CR2032 (P) 0V からの回収要素

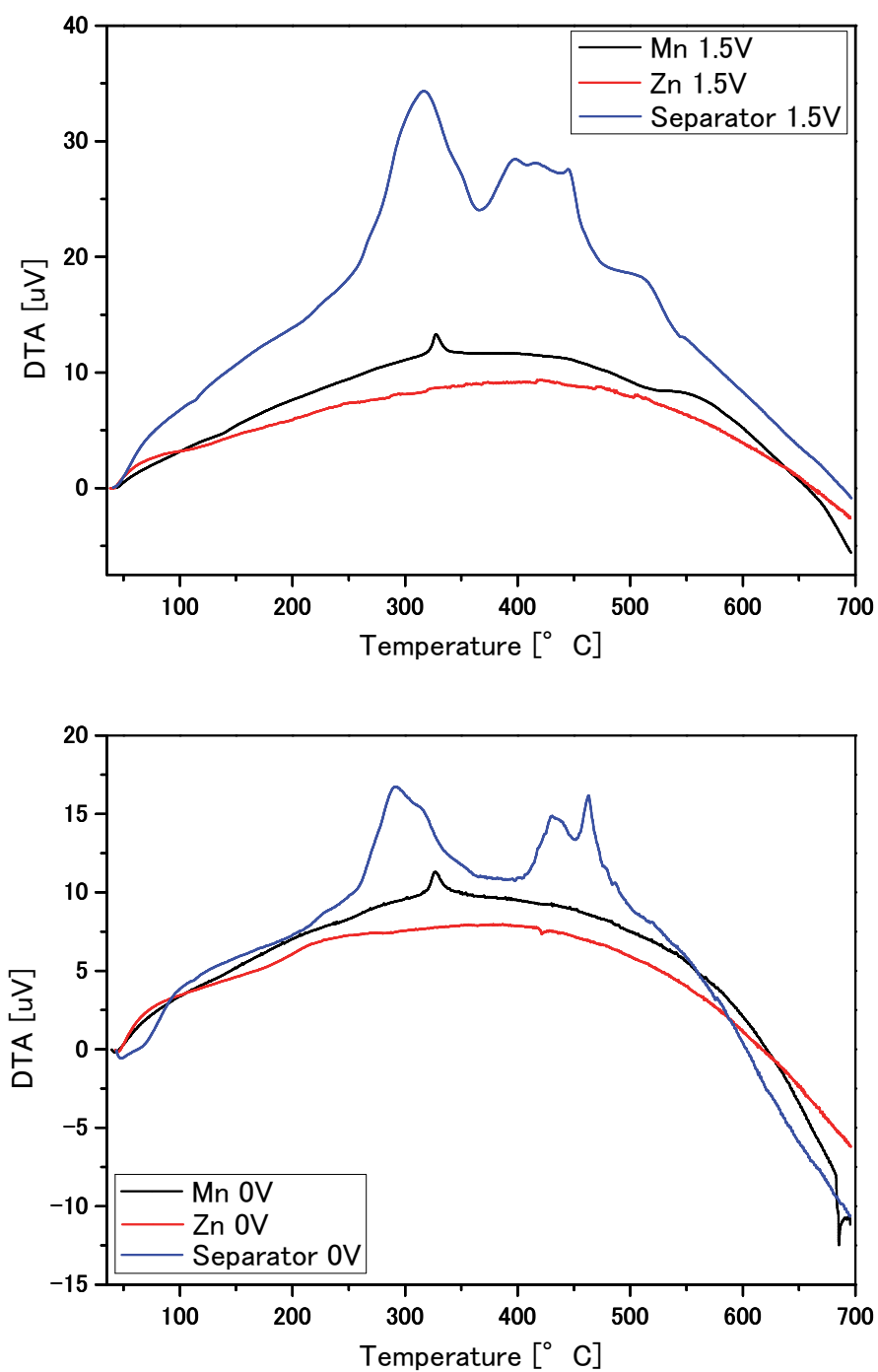


図 43 ボタン型アルカリ電池 (LR1130) から解体回収された各要素の DTA カーブ
 上 : 新品の LR1130 (P) 1.5V からの回収要素
 下 : 完全放電させた LR1130 (P) 0V からの回収要素

(3) 有機物との混合危険性

次に、埋め立て処分場において乾電池成分が有機物と共存状態で発熱した場合を想定し、有機物モデルである各種プラスチックおよびセルロースを混合して TG-DTA 分析を行った。この場合、ボタン電池成分を混合して十分冷却後、有機物を等量加えて昇温加熱分析した。図 44 は、今回用いたプラスチック類単独の DTA カーブである。PP および PE は 220℃付近に熱分解と解釈される発熱ピークを示す。PET および PVC は明確な発熱ピークは示さないが、250～300℃の高温領域で発熱が開始する。

表 24 は、プラスチック類に乾電池成分を加えて測定した結果をまとめたものである。乾電池成分を加えることにより、およそ乾電池成分に由来するとみなせる温度で発熱反応が生じた。しかし、例えばポリエチレン(PE)のように、それぞれ単独の状態よりも低温で発熱反応が生じる組み合わせも見られた。また、その影響は新品の電池よりも、むしろ完全放電した電池からの成分で生じやすい傾向が見られた。

このような分解開始温度が変化する原因は、乾電池の金属成分が有機物の酸化反応を促進しているためと思われる。このことより、乾電池内の化学成分が偶発的にプラスチック類と混合した状態で、何らかの原因で 200℃程度に加熱されると発熱反応が生じ、熱暴走に至る危険がある。また、紙などの断熱性の廃棄物中であれば蓄熱するためさらに温度が上がり、火災に至る危険性がある。なお、このストーリーにより 500℃程度まで温度が上昇したときには、後述する次の発熱反応を引き起こす危険性もある。

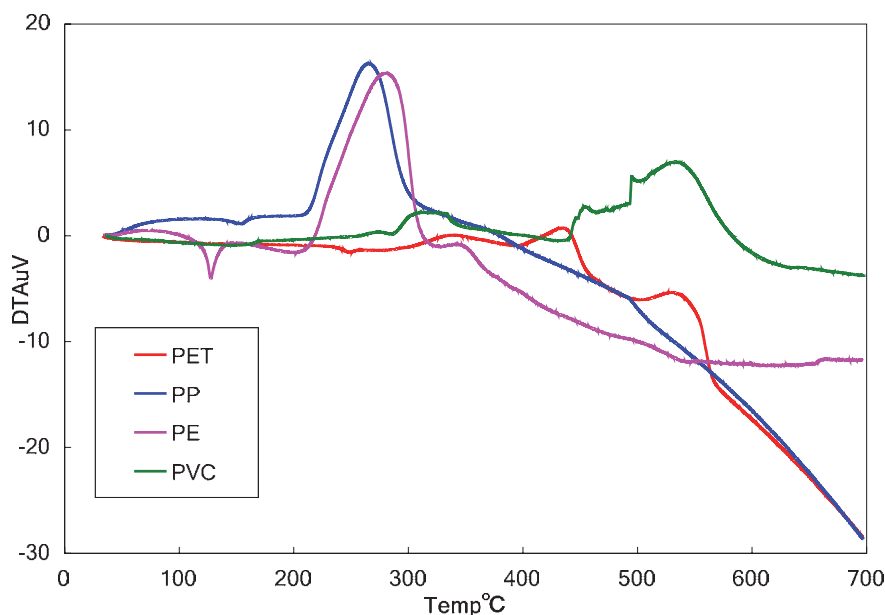


図 44 各種プラスチックの DTA カーブ
PET ポリエチレンテレフタレート、PP ポリプロピレン
PE ポリエチレン、PVC ポリ塩化ビニル

表 24 電池内容物とプラスチックとの混合物の発熱開始温度

		CR2032 電池内容物		
	プラスチックのみ	未使用 (3V)	廃棄電圧 (2V)	完全放電 (0V)
電池成分のみ			213	207
PET	300	–	212	202
PP	221	–	215	202
PE	218	211	211	201
PVC	257	265	205	205
セルロース	295	293	–	–

		LR1130 電池内容物	
	プラスチックのみ	未使用 (1.5V)	完全放電 (0V)
PE	218	230	219
セルロース	295	300	300

蓄熱によってさらに温度が上昇したときの危険性を、DTA カーブから想像してみる。図 45 および図 46 は、CR2032 の成分とセルロースあるいはポリエチレンを混合したときの結果である。

前述の図 42 で示したように、マンガン成分は単独では顕著な発熱現象を示さない。しかし、図 45 のように、セルロースとの混合の場合、マンガン成分単独あるいはリチウム成分単独では見られなかった鋭い発熱ピークが観察された。マンガン成分とセルロースとの混合で見られる発熱ピークはセルロースの熱分解温度領域に対応するが、大きく鋭いピークに変化している。また、リチウム成分とセルロースとの混合では、300℃付近の発熱はセルロース単独のときとさほど変わらないが、420℃付近にリチウム単独あるいはセルロース単独では見られない新たなピークが発現している。これらの発熱反応の原因は不明であるが、発熱と蓄熱によって温度が上昇したときには極めて危険な状況に至る可能性がある。また、マンガン・リチウム・セルロースの三成分混合系では、セルロースの分解温度が低温側にシフトしており、危険性が増している。そして注目すべきは、完全放電した CR2032 の内容物でも、危険性を増長させる力を保持していることである。

図 46 に示すポリエチレンとの混合では、ポリエチレン単独の分解温度よりも若干低温側に分解開始温度がシフトした。特に顕著なのは、完全放電した CR2032 内容物でも混合により 500℃付近に鋭い発熱ピークが観察されたことである。この原因は明確ではないが、電気反応が終了しても残存するマンガン成分が酸化反応を促進させたものと考えている。

以上を総括すると、乾電池単独であれば損傷などにより内容物が漏出しても危険性は低い、有機物と接触することで思わぬ事故を引き起こす可能性があるということである。水銀を含まないボタン電池は不燃物として処理されているが、埋め立て処分するならば、有機物と接触しない措置が必要であること、リサイクルする場合は有機物が混入しないように作業する必要があることを示唆している。結局、本研究で提案している選別・解体分離の工程を適用してリサイクルを進めることで、このような危険な状況を避けることにつながる可能性がある。

なお、電池の回収には保管時の放電スパークを防止するために、端子にテープを貼って廃棄することが勧められている。しかし、これらテープの素材は本実験で用いたプラスチック類であるため、発火を防ぐためにはさらなる工夫が必要であるといえる。

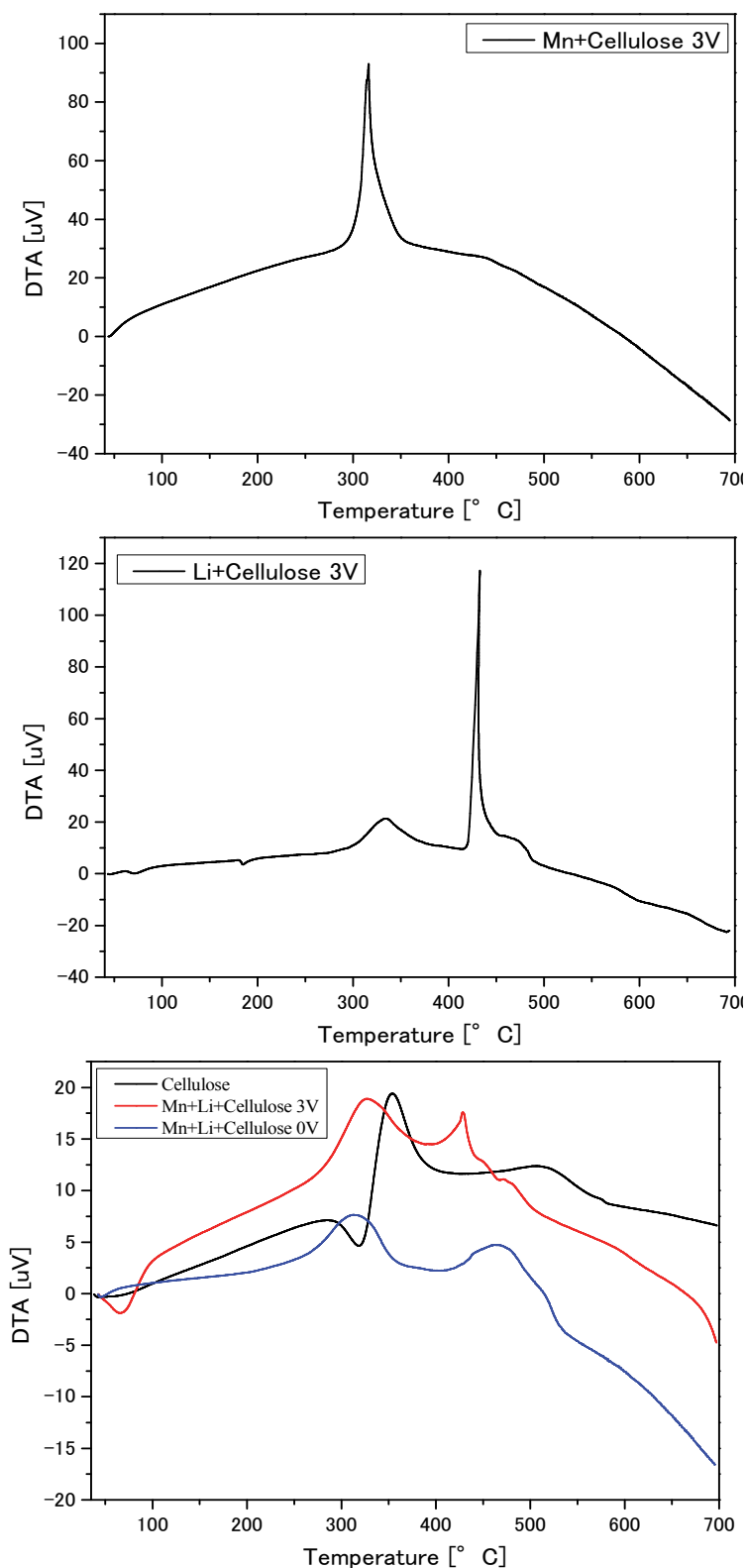


図 45 セルロースと CR2032 解体成分との混合 DTA カーブ
 上：マンガン成分との二成分混合
 中：リチウム成分との二成分混合
 下：三成分混合系

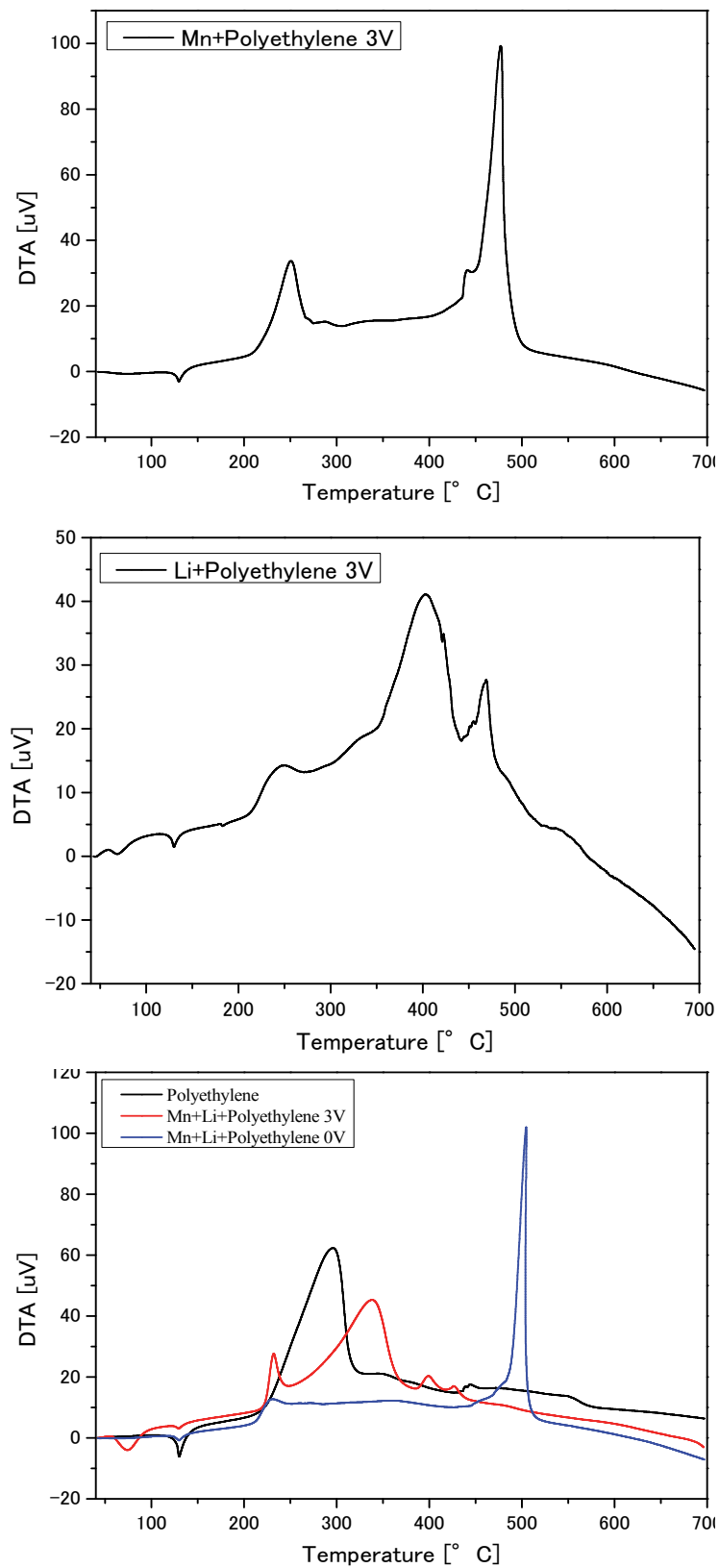


図 46 ポリエチレンと CR2032 解体成分との混合 DTA カーブ
 上：マンガン成分との二成分混合
 中：リチウム成分との二成分混合
 下：三成分混合系

4. 結論

本研究では、廃棄された一次乾電池に含まれる亜鉛およびマンガンを、それらを原料とする製造プラントラインに供給できる品質状態にまで分離精製するプロセスの確立を検討した。そのため、まず廃乾電池の資源量調査と廃棄時の状況調査を行なった。次に、化学的分離精製に頼らずできるだけ機械的に分離することでコスト低下ができると考え、アルカリ電池とマンガン電池の分別方法、解体による電池内容物の回収方法を検討した。また、回収した乾電池成分の有価物含量を調べ、さらに夾雑物を取り除く工程の検討を行なった。そして、これらの調査および実験結果を元に、プラント化したときの経済性を試算した。ボタン電池に関しては資源量の少なさから、資源リサイクルの観点ではなく、ボタン電池の選別方法と廃棄時の安全性について検討した。

(1) 廃乾電池の資源量調査

乾電池の国内生産量と輸出入量からの試算より、国内で年間約6万トンの使用済み筒型一次電池が排出されていると推定された。しかし、実際に乾電池として分別回収されているものは使用量の1割強にすぎなかった。現況の廃乾電池の回収率では広範囲の市町村から集荷するための多大な輸送コストがかかり、回収率を上げる施策が重要であることがわかった。

実際に回収された廃乾電池は、アルカリ電池とマンガン電池が質量基準で約2:1であった。両者を選別することなく破碎してマンガンを回収した場合、アルカリ電池由来のカリウムが混入するため、マンガン鉱石の代替としては直接使用できないことが確認された。また、錆びなどの損傷を受けている乾電池は1/3~1/2に達しており、運搬や保管時での雨濡れ対策などを提案した。

(2) アルカリ電池とマンガン電池の自動分別

アルカリ電池とマンガン電池の大量選別のため、滑走式の自動分別機を試作した。これにより両者を飛距離によって選別することができ、条件を整えれば90%以上の確率で選別することに成功した。しかし、電池表面が錆びたりラベルが劣化している場合は、選別率は低下した。また、一次電池と同一サイズの充電式二次電池が間違っって混入した場合の選別は困難であった。

(3) 機械解体による電池内容物の回収

乾電池の両端子部分を切断し、マンガン部位、亜鉛部位を取り出す分解装置を設計、試作した。アルカリ電池では解体による内容物の回収は容易であった。しかし、マンガン電池では電池の消耗による亜鉛缶の腐蝕のため、亜鉛部の分離回収は困難であり、マンガン部では電池の消耗により固着現象が起き、解体が困難であった。総じて、電子機器が動作しなくなって廃棄対象となる1.2V程度の放電状態が最も作業性が良好であった。なお、製造メーカーによる作業上の差異は特に見られなかった。

（４）回収物中の有価物および夾雑物含量と精製工程

機械解体によって得られた乾電池内容物の分析から、アルカリ電池からの亜鉛部はそのまま精錬工場の原料としてリサイクル使用可能な高含有量であることが確認された。一方、アルカリ電池からのマンガン部のマンガン含有量は十分であったが、夾雑物であるカリウムが多く含まれており、直接リサイクル原料として使用することができないことがわかった。マンガン電池からのマンガン部のマンガン含有量は十分であり、アルカリ電池と選別しているためカリウムは少なかったが、電池の消耗に伴って亜鉛の混入が多くなることがわかった。

アルカリ電池において、マンガン部に混入したカリウムや亜鉛は、希塩酸洗浄で十分な除去に成功した。しかし、洗浄を繰り返しても大きな除去効果はなかった。マンガン電池からのマンガン部では、大きく消耗した電池は亜鉛含量が多く、酸洗浄では取り除くことができなかった。なお、酸へのマンガンの可溶化による損失は認められなかった。

（５）プラント化における経済性試算

月 100t 規模の乾電池リサイクル工場を想定したところ、マンガンは約 40 万円／月、亜鉛は約 110～130 万円／月、鉄スクラップは約 25 万円／月ほどの売却益が得られると試算された。しかし、多くの収入は約 600 万円／月の中間処理費に依存しており、この収入がなくなればリサイクルプロセスは経済的に成り立たない試算結果となった。

考えられるいくつかのプロセスを比較したところ、解体によって亜鉛やマンガンを分離する工程を取り入れた方が、破碎・磁選を経て精製するより収益が良く、解体による成分単純化の効果が表れた。一方で、マンガン精製のための酸洗浄を行なうとそれだけ費用がかかるため、洗浄工程を省いてマンガン売却をあきらめた方が収益は良かったが、この場合はマンガンのリサイクルという当初の目的を達成できないばかりか、環境負荷の低減効果も小さくなる。総じて、中間処理費の収入が見込めるならば本プロセスは経済的に成り立つことがわかり、分別・解体によるリサイクルシステムを進める意義も確認できた。

（６）ボタン電池の廃棄時の安全性

市販されているボタン型電池のサイズ調査より、水銀を含む亜鉛系ボタン電池と水銀を含まないリチウム系ボタン電池は、サイズの違いを根拠に選別することが可能であった。ボタン電池が不燃ごみとして処理されて破損や他物質と接触したときの危険性を示差熱分析で調べたところ、ボタン電池単独の廃棄状態であれば危険性は低い、有機物と接触することで思わぬ事故を引き起こす可能性があることが示唆された。水銀を含まないボタン電池は不燃物として処理されているが、埋め立て処分するならば有機物と接触しない措置が必要であること、リサイクルする場合は有機物が混入しないように作業する必要があることが示唆された。

5. 参考文献

- [1] 株式会社日刊市況通信社ホームページ (www.mrj.jp/data/price/nonferrousmetals/zinc.pdf)
- [2] 一般社団法人電池工業会ホームページ (www.baj.or.jp/)
- [3] 経済産業省機械統計 (www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html)
- [4] 財務省貿易統計 (www.customs.go.jp/toukei/info/tsdl.htm)
- [5] 一般社団法人日本鉄リサイクル工業会ホームページ
(www.jisri.or.jp/market/kokunai/index.html)
- [6] 中央電気工業株式会社ホームページ (www.chu-den.co.jp/ir/2012/ir-2012-ir_kondankai.pdf)
- [7] 財務省貿易統計 (www.customs.go.jp/tetsuzuki/kawase/)
- [8] 野村興産株式会社、情報公開資料
(http://www.nomurakohsan.co.jp/info/pdf/167-5_syori_h25.pdf)

6. 研究発表

W. Kowhakul, S. Murata, K. Yoishimura, H. Masamoto, M. Shigematsu: Thermal decomposition study of cellulose and polyethylene with the mistaken discarding of coin-cell batteries: 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, CEEC-TAC2 (Vilnius, Lithuania), p.139 (2013.8)

T. Kawamura, K. Yoshimura, W. Kowhakul, H. Masamoto, M. Shigematsu: Material recycling of used primary battery: 4th International Conference on Biology, Environment and Chemistry, ICBEC2013 (Puckett, Thailand), 58, 77-81 (2013.11)

W. Kowhakul, K. Yoshimura, H. Masamoto, M. Shigematsu: Thermal behavior of the recycling of used alkaline primary button battery: 3rd International Conference on Chemical and Process Engineering, ICCPE2014 (Bangkok, Thailand), (2014.6 発表予定・受理済)

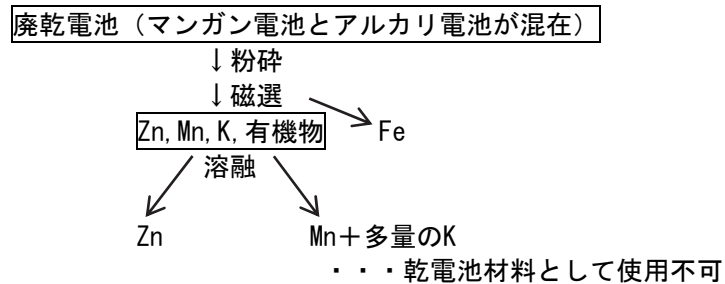
7. 知的財産権の取得状況

なし

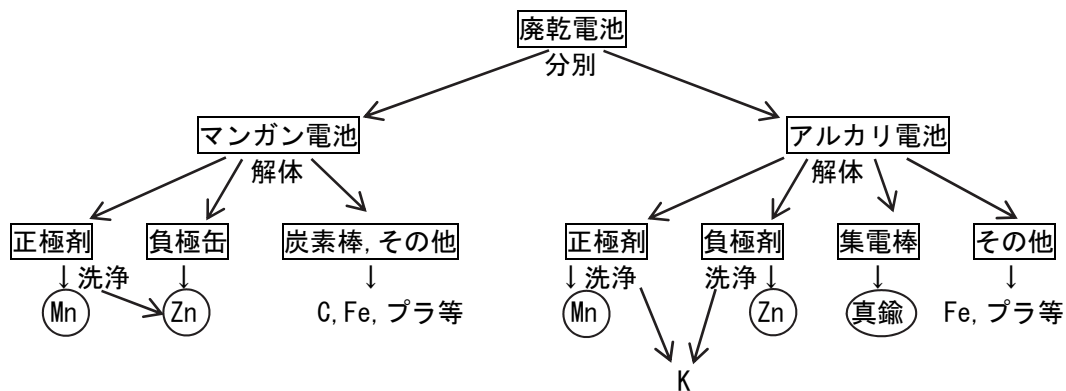
8. 研究概要図

廃乾電池マテリアルリサイクルのフロー図

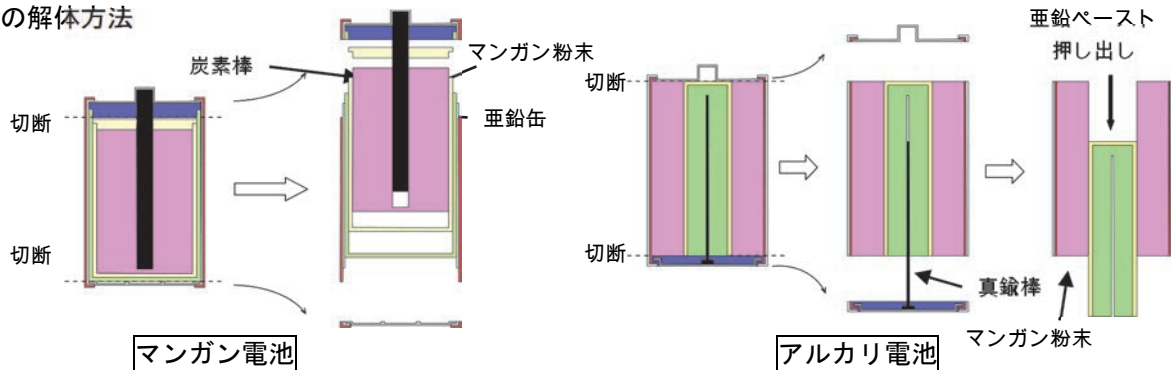
従来の方法



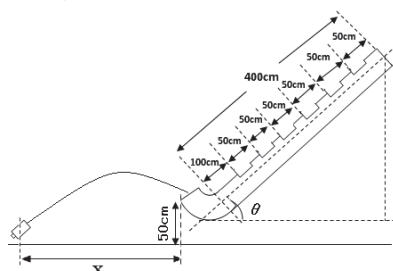
本申請で提案する方法



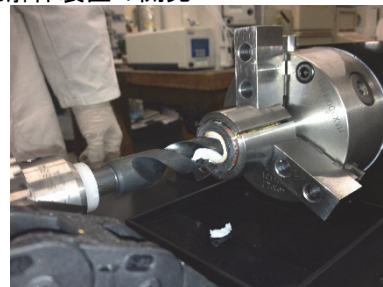
乾電池の解体方法



乾電池選別装置の開発



乾電池解体装置の開発



9. 英文概要

MATERIAL RECYCLING OF USED PRIMARY BATTERY

Mikiji Shigematsu, Hiroshi Masamoto, Wasana Kowhakul, Ryuji Yanase,* Naoyuki Tsuruta,
Hiroyuki Mori,** and Tomonori Kawamura**

Faculty of Engineering, Fukuoka University, Fukuoka 814-0180, JAPAN

* Environmental Protection Center, Fukuoka University, Fukuoka 814-0180, JAPAN

** Morishoji Co., Ltd., Omuta 837-0917, JAPAN

For the development of recycle process of Zn and Mn contained in used primary batteries, (1) the survey of household and industrial waste batteries, (2) the separation of cylindrical primary batteries to alkaline batteries (LR) and manganese batteries (R), (3) the recovering of contents by dismantling of each battery, and (4) the removal of contaminants were investigated. Then, the economy of recycling process was estimated by their results. Moreover, the safety on disposed button cell batteries were investigated by differential thermal analysis.

The used cylindrical primary batteries were disposed approximately 60,000 tons per year in Japan. However, the amount of collected batteries was only over 10% because the public collection system was ineffective.

In grinding of unseparated LR and R batteries, the recovered Mn cannot be used for the raw material by high potassium contamination of over 4 wt%. To avoid it, the automated separator based on the different frictions of their batteries to separator was developed. This machine showed 90% over separation probability of them. However, the probability was reduced on the damaged batteries, and the separator could not work for rechargeable secondary batteries.

To reduce the chemical refining operation, the contents in each type of batteries were recovered by prototype dismantling machine developed in this research. The recovering of both Zn and Mn parts was easy in LR batteries, but it was difficult to recover of Zn part from R batteries.

It was found that the Zn content in Zn part fabricated from LR batteries was high and could be reused without further chemical purification process. On the other hand, the Mn content in Mn part from LR batteries was sufficient to reuse, but could not be used as recycle material because of the high potassium contamination. Then to reduce the potassium content, the leaching with dilute hydrochloric acid was recommended for recycle material.

Even though, the amount of the Mn in Mn part fabricated from R batteries was much more sufficient to reuse, and also the potassium contamination was less. However, the Zn contamination in it was the main problem on the higher discharged batteries. Thus, some plan to avoid the discharge in collection and storage is desirable.

For the economy of battery recycling plant with dismantling and leaching processes, it was

found that to be profit in the expense, it is necessary to receive the current intermediate cost for disposed batteries from the clients.

Moreover, in this project, the Hg-contained Zn-type button cells and Hg-free Li-type button cells were also considered. It was found that the sorting with their different diameters were possible. However, their recycling was abandoned by small contents of valuable metals. The differential thermal analysis revealed the unexpected fire accident is led if the contents of button cell contacted with organic materials such as plastic wastes.

Keywords: material recycle, manganese, zinc, alkaline manganese battery, zinc-carbon battery, button cell battery, thermal safety