

科學突破如何重置未來生活？ 廢電池變身環保幫手

國立成功大學地球動力系統研究中心／涂耀仁

國立成功大學地球動力系統研究中心、地球科學系／游鎮烽

科技的發達使人類文明進入嶄新的一頁，電力的使用讓人類生活趨於便捷，乾電池的問世更顛覆了傳統電力使用之模式，讓「電力帶著走」的概念形成一股新的潮流。然而，廢棄的乾電池往往含有對人類、生物及環境有害之毒性物質，若不謹慎處理，將對人類環境及生態圈造成嚴重浩劫。有鑑於此，發展一套簡單、快速、適合本土之廢乾電池處理技術乃刻不容緩之事。

根據行政院環境保護署資源回收管理基金管理委員會近十年之資料顯示^[1]，台灣地區每年產生至少八千多公噸的廢乾電池，若換算成民眾最常用的3號電池，數量將高達5億多個。廢乾電池回收率自2003年之12.1%逐年提升至2006年之50.1%，然而，2011年之廢乾電池回收率僅達36.9%，以當年回收量3,315公噸換算可知，仍有高達5,669公噸的廢乾電池未妥善處理。

由於廢乾電池中含有各種不同元素如鐵、錳、鎳、鋅、鋰，以及鎘、鉛和汞等對環境危害較大的重金屬^[2,3]，其高濃度的重金屬若不慎溶出，將嚴重污染土壤及水源，經由食物鏈，亦將危害人體健康。常見之疾病及相對應之重金屬如：導致中樞神經障礙的「汞」、致骨頭病變的「鎘」、影響神經系統發育及幼兒智力的「鉛」^[4,5]。曾有報章媒體報導：一顆一號電池埋在土中，會讓一平方公尺土壤永久失去利用價值，一粒鈕扣電池，會使六百公噸相當於一個人一生飲水量的水無法飲用，其嚴重影響層面可見一斑。

乾電池簡介

（一）乾電池定義及種類

「乾電池」一般定義為：「以化學能直接轉換成電能，組裝前單只重量小於一公斤之密閉式小型電池」。通常可分為一次乾電池及二次乾電池兩類，一次乾電池為不可充電的電池，即無法藉由充電恢復至原來的蓄電狀態，二次乾電池則在放電後可再行充電重複使用。

市面上常見之電池種類如下：

1. 一次乾電池：

- （1）錳鋅乾電池或碳鋅電池。
- （2）鹼性電池：包含鹼錳電池、鋅空氣電池、水銀電池、氧化銀電池。
- （3）有機電解液電池如鋰電池。

2. 二次乾電池：

- （1）鹼性之鎳氫電池、鎳鎘電池、鋅銀電池、鎘銀電池、鎳鐵電池。
- （2）有機電解液之鋰離子電池、鋰合金電池、鋰二次電池。

（二）乾電池的製造及再生料使用現況

一般來說，乾電池的主要組成乃為正極、負極、電解液及隔離物，乾電池正極所使用的材料多為金屬氧化物，負極則為鋰或鋅等金屬。常見的鹼性乾電池或碳鋅電池，即以鋅為陽極，陰極為碳棒加上活性物質二氧化錳，電解質則由氯化銨、氯化鋅、澱粉等成分所組成。

早期乾電池的製造，為防止電池腐蝕，在鹼錳乾電池的負極鋅粉中加入微量的汞，以降低鋅的活性，並且防止空氣中的氧氣使鋅產生反應而溶解，增加乾電池的抗腐蝕能力。在錳鋅乾電池負極鋅罐表面因乾電池鋅罐的鋅鑄造性脆弱，因而添加0.05%鎘及1%鉛，以增加其延展性、機械性，並可減緩腐蝕及延長乾電池

的保存期限。這些使用過後的廢乾電池，因含有害重金屬，需經過一定程序之處理才不致對環境造成污染。然而，使用過之廢乾電池常被以低廉的價格銷售至第三世界國家進行掩埋，甚至有業者以尚存部分電力之廢乾電池經加工再製後以低廉的價格出售給第三世界國家。針對廢乾電池中再生料之使用現況，吾人可簡單將其歸類如下：

1. 鋅皮：可作為低階鋅皮原料或再製為乾電池的鋅殼。
2. 銅釘：以金屬原料的方式回收再利用。
3. 碳棒：回收再製為導電原料。
4. 錳／鋅氧化物：回收為錳／鋅粉或再製成電池原料。
5. 碳及塑膠：因含量太少，一般直接當作廢棄物焚化或掩埋處理。

（三）傳統廢乾電池處理技術

歐、美、日等先進國家常見之廢乾電池處理技術可簡單歸納為：

1. 物化處理：可處理含汞及不含汞廢乾電池，處理程序包括分解破碎、選別、鹼/酸液處理、過濾、萃取、沉澱或離子交換等，所得資源化產品主要為鐵、鋅、錳、非鐵金屬、塑膠及汞。
2. 熱裂解處理：可處理含汞及不含汞廢乾電池，處理程序包括：熱裂解、粉碎選別熱處理汞蒸氣冷凝回收，所得資源化產品主要為鐵、鋅、非鐵金屬、汞及油。
3. 電弧爐處理：處理不含汞之廢錳鋅及鹼錳電池，所得資源化產品主要為鐵及鋅。

然而，上述方法所產生之再生料不是因為純度不足（如鋅皮、錳／鋅氧化物），就是因為含量太少（如碳及塑膠），往往無法讓此類產品有較高的市場價值，以錳／鋅氧化物為例，目前廢乾電池經破碎後所分離之錳／鋅氧化物每公斤的市售行情僅約新台幣2元，若非環保署之

額外補貼（回收1公斤錳鋅廢乾電池補貼新台幣34.5元），業者恐難單憑此再生料之販售而獲利。

研究目的

本研究目的乃在嘗試結合酸溶解及鐵氧磁體程序將廢乾電池回收處理，除了解決廢乾電池中有害重金屬對環境危害之問題外，同時更產生具經濟價值之工業原料，並進一步評估其資源化之價值。本研發計畫將回收處理目前市面上數量最多的Mn-Zn電池，結合酸溶出法與鐵氧磁體程序，進行Mn-Zn鐵氧磁體產製之研究，內容包括：

- 1.廢乾電池基本特性鑑定；
- 2.廢乾電池酸溶解試驗；
- 3.Mn-Zn鐵氧磁體之產製及其基本特性分析；
- 4.Mn-Zn鐵氧磁體安定化測試及經濟效益評估。

重要成果

簡略來說，本研究團隊已成功建立實驗室

規模之廢乾電池處理技術平台，藉由吾人所架構之資源化流程（酸溶解及鐵氧磁體程序），不僅提供了廢乾電池的可行處理方法，亦提供了一套完整的資源化技術產製高飽和磁化量之Mn-Zn鐵氧磁體，除了大幅提升應回收廢棄物資源回收再利用比率及應回收廢棄物有害物質回收（去除）比率，更有效提升應回收廢棄物再生料之價值。茲將研究成果整理如下：

1.廢乾電池基本特性鑑定

（1）由廢乾電池拆解圖發現（圖1），吾人可大略將廢乾電池內部結構分為外殼及外膜、銅釘及含Zn氧化物、含Mn氧化物、吸墨紙等四部分。雖然不同廠牌廢乾電池之內部構造及化學成分不盡相同，但仍以上述四部分為其主要內部結構。在總重為23.99公克的3號Duracell廢乾電池中，外殼及外膜即占了11.93公克，幾乎占了總重的一半。其次為含Mn氧化物，占總重的37.93%，含Zn氧化物則占總重的6.84%，含量最少的為吸墨紙部分，僅占總重的5.5%。由SEM/EDS進行表面微結構觀察及表面化學元素成份分析發現，實廠廢乾電池回收之錳粉表面呈不規則狀，

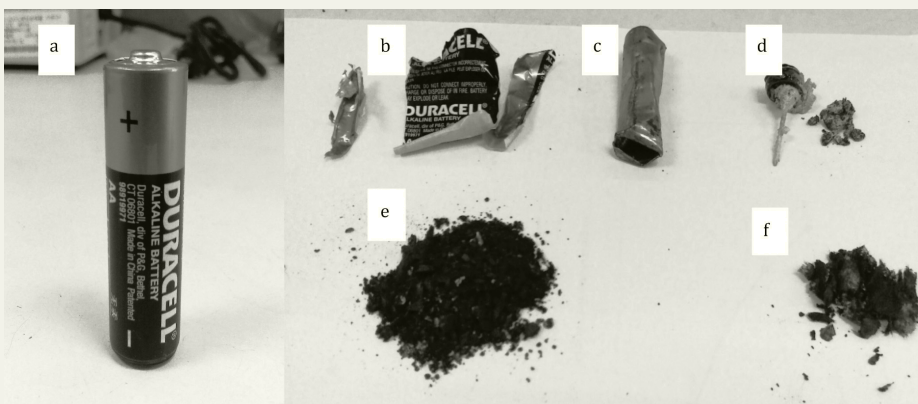


圖1. 廢乾電池拆解零件圖(3號)：

- (a)廢乾電池外觀，
- (b)外膜，
- (c)外殼，
- (d)銅釘及含Zn氧化物，
- (e)含Mn氧化物，
- (f)吸墨紙

主要元素組成為錳(Mn)、氧(O)、鋅(Zn)、碳(C)，相對應之重量百分比則分別為41.0%、40.6%、15.3%、3.1%。

2. 廢乾電池溶解試驗

- (1) 本階段選擇之溶劑包含實驗室常用之濃硝酸、濃硫酸、濃鹽酸、濃一硝二鹽及濃氫氧化鈉等，測試其對廢乾電池樣本的溶解特性。結果顯示在廢乾電池/溶劑=1/10 (W/V)、攪拌速率=60 rpm、反應時間=24 hr之條件下，不論是3號廢乾電池或實廠廢乾電池回收之錳粉皆無法被吾人所使用的酸或鹼溶劑給溶解。
- (2) 廢乾電池中含量最高之錳氧化物可能由於廢乾電池中所含之非錳系雜質（如碳、鉀）而影響其酸/鹼溶解之特性。因此，為進一步找出其最佳之溶解條件，吾人以藥品等級之錳氧化物，進行不同操作變因之溶解性測試，結果顯示在沒有還原劑添加的情況下，即使反應溫度提高至85℃，仍無法有效溶解標的錳氧化物。
- (3) 三種還原劑（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 H_2O_2 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）之添加以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 具最大之溶解效應、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 次之， H_2O_2 則最差，於錳氧化物

=1.0 g、硫酸濃度=3M、硫酸體積=100mL、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ =2 g、攪拌速率=60 rpm、反應溫度=85℃、反應時間=2hr之條件下，溶解率可達54%。

- (4) 研究發現，隨著 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 添加量之增加，溶解率有顯著增加之趨勢，於測試條件為實廠錳粉=3g，硫酸濃度=3M，硫酸體積=100mL，攪拌速率=60rpm，反應時間=30min，硫酸亞鐵添加量=12g之條件下，實廠錳粉溶解率可達96%以上（圖2），反之，當 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 添加量低於1g時，實廠錳粉幾乎沒有任何溶解效率。

3. Mn-Zn鐵氧磁體之產製及其基本特性分析

- (1) 本研究之鐵氧磁體反應程序中，在pH9.5、溫度80℃、曝氣量3L/min-L、反應時間60分鐘的條件下，Mn-Zn鐵氧磁體可順利產製。其反應方程式為：

$$n\text{Fe}^{3+} + (2-n)\text{Fe}^{2+} + 0.67\text{Mn}^{2+} + 0.33\text{Zn}^{2+} + (6+n)\text{OH}^- + [(2-n)/4]\text{O}_2$$

$$\rightarrow \text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4 + [(6+n)/2]\text{H}_2\text{O}$$
- (2) SEM圖顯示吾人合成之Mn-Zn鐵氧磁體有著均一的球狀外觀，每個鐵氧磁體顆粒是由成千上萬的奈米級微小顆粒凝聚而成，原始粒

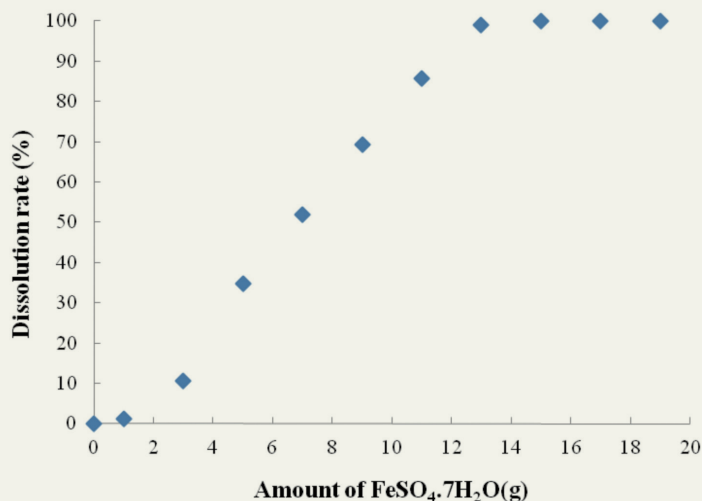


圖2. 硫酸亞鐵添加量對溶解效率之影響

徑大小約在20 nm~ 60 nm之間，平均粒徑則為40 nm (圖3)。比表面積測試結果則顯示此類鐵氧磁體屬中孔洞等級之材料。

- (3) XRD圖譜顯示 (圖4)，吾人合成晶相主要之 d-spacings 繞射波峰分別在4.877, 2.986, 2.547, 2.112, 1.724, 1.626, 1.493, and 1.099 Å位置，相當符合JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 資料庫之Mn-Zn鐵氧磁體標準圖譜 (JCPDS file number 01-089-7556)，並無其他雜相之生成。
- (4) 由磁力特性分析結果發現 (圖5)，Mn-Zn鐵氧磁體最大飽和磁化量將隨著Fe含量的減少而降低。藉由適當之反應合成條件，從實廠錳粉可獲得飽和磁化量高達63.81 emu/g之Mn-Zn鐵氧磁體，與飽和磁化量為70.68 emu/g的純藥品合成之Mn-Zn鐵氧磁體相差不大。此結果亦說明了吾人自實廠錳粉產製之Mn-Zn鐵氧磁體具有作為電磁材料的潛力。

4. Mn-Zn鐵氧磁體安定化測試及經濟效益評估

- (1) 在安定化測試方面，吾人以耐酸性及耐鹼性測試作為Mn-Zn鐵氧磁體安定化程度之依據。實驗結果顯示，在測試條件為Mn-Zn鐵

氧磁體0.5g，反應體積25mL，反應時間24hr的情況下，五種測試的pH中僅強酸環境 (pH 2.12) 的測試條件有明顯的Mn、Zn、Fe溶出，但各元素溶出率皆低於1%。在弱酸性、中性及強鹼性環境中，幾乎沒有量測到Mn、Zn、Fe之溶出。此結果揭示了吾人產製之Mn-Zn鐵氧磁體具優良之耐酸性及耐鹼性，亦充分說明此類尖晶石產物在環境中的安定程度。

- (2) 經濟效益評估方面，每處理1公噸廢乾電池所需成本約需10,900元，若與目前市場上之水泥固化法比較，後者委託處理費用約8,000~10,000元/公噸，雖較吾人所架構之酸溶出-鐵氧磁體程序處理系統操作費用為低，但以固化方式處理會增加原廢棄物體積且無法產製資源化產品，若將前者之資源化產品利潤計算在內 (鐵氧磁體程序產製之磁性材料、磁性標誌、電磁波吸收材、有害物質吸附材、觸媒……等)，則將有一筆可觀之額外收入。因此，吾人所架構之資源化流程不僅提供了廢乾電池的可行處理方法，亦提供了一套完整的資源化技術平台。
- (3) 資源化產品之產值將視其產品規格及用途而

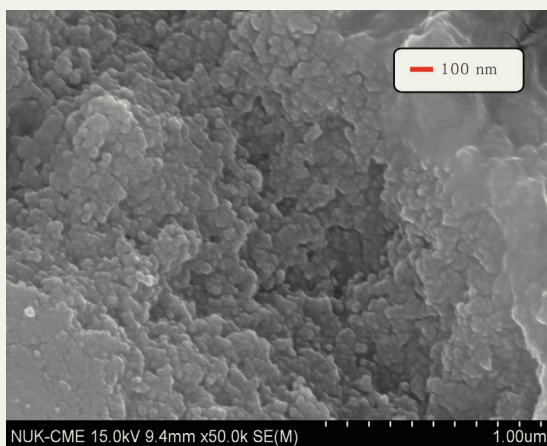


圖3. Mn-Zn鐵氧磁體表面微結構影像圖

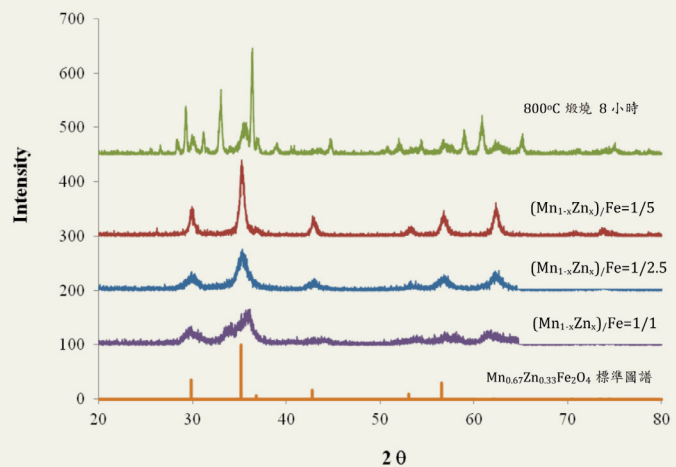


圖4. 不同合成條件之Mn-Zn鐵氧磁體XRD圖譜

定，以回收處理一公噸Mn-Zn廢乾電池為例，吾人研發之技術估計可產製0.24公噸的Mn-Zn鐵氧磁體，若以Mn-Zn鐵氧磁體每公噸10萬元來計算，回收處理一公噸Mn-Zn廢乾電池將可產生市值2.4萬元的Mn-Zn鐵氧磁體，以台灣地區每年產生八千公噸的廢乾電池計算，則每年將有1億9200萬元之市值。除了大幅提升應回收廢棄物資源回收再利用比率及應回收廢棄物有害物質回收（去除）比率，更有效提升應回收廢棄物再生料之價值。

結語及未來發展

本研究令人振奮的是，吾人發現以此奈米顆粒作為觸媒及吸附材已證實有催化揮發性有機物（如乙酸乙酯）及吸附移除水中有害物質（如砷）之能力，且效果與純藥品合成之Mn-Zn鐵氧磁體不相上下，此結果不僅讓廢乾電池得以妥善處理，更大幅減低了觸媒及吸附材的製作成本，實為資源回收再利用的理念開啟一扇大門。「科學技術的突破最大的意義不外乎在重置未來的生活，讓生活更便利」。作者（圖6）期望本篇『廢電池變身環保幫手』所提之種種觀念能喚起社會大眾對廢乾電池處理回收的重視，進而對環保貢獻棉薄之力。

參考文獻

- 1.行政院環保署資源回收管理基金管理委員會網站，<http://recycle.epa.gov.tw/Recycle/index2.aspx>。
- 2.K. Huang, J. Li, Z.M. Xu, Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment, *Waste Management*, 31 (2011) 1292-1299.
- 3.K. Huang, J. Li, Z.M. Xu, Characterization and recycling of cadmium from waste nickel-cadmium batteries, *Waste Management*, 30 (2010) 2292-2298.
- 4.葉琮裕，重金屬污染農地整治技術，環保訓練雙月刊，第61期，2002。
- 5.張仁福，土壤污染防治學，復文圖書出版社，1998。

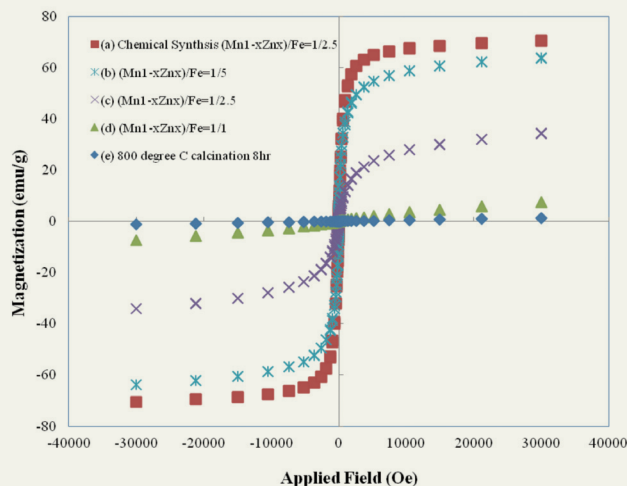


圖5. 不同合成條件之Mn-Zn鐵氧磁體磁滯曲線

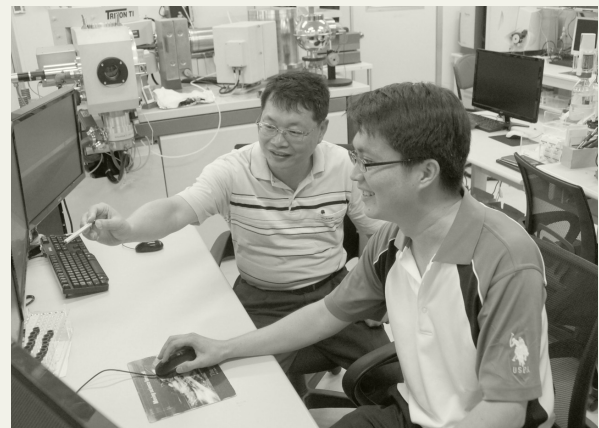


圖6. 游教授與涂博士討論數據情形
左：游鎮烽特聘教授
右：涂耀仁博士