

金屬廢棄物回收再利用合成環保觸媒之高值化應用技術

陳志成/逢甲大學環境工程與科學學系教授

林怡珍/逢甲大學環境工程與科學學系碩士

摘要

金屬廢棄物為我國事業廢棄物之主要類別之一，這些廢棄物中含有大量金屬成分或材料，具有回收再利用潛力，值得進一步開發應用，本研究團隊近年整合資源回收技術與觸媒合成應用技術，針對各種具催化活性之金屬廢棄物，直接回收合成環保用觸媒，並應用於空氣污染物之催化控制研究，探討不同金屬廢棄物回收合成觸媒之最佳操作條件以及觸媒應用操作條件。實驗結果顯示，將廢鋰電池回收合成鋰鈷觸媒對 VOC、CO、NO 等不同污染物之催化效果皆為良好，在 200-300°C 反應溫度下三種氣體污染物之轉化率皆可達 99% 以上；廢錳鋅電池合成 MnO-ZnO/Al₂O₃ 觸媒在反應溫度 300°C 時對 C₃H₆ 之去除效率可達 98% 以上，在反應溫度 200°C 時對 CO 之去除效率可達 98%；由印刷電路板廢液與廢料所合成 CuO/AC 觸媒，在反應溫度 300°C 時對於 C₃H₆ 與 NO 之去除效率即可達到 85~95% 以上；以鋼鐵業電弧爐集塵灰合成鋅鐵氧磁體觸媒，在反應溫度 200°C 時對於 C₃H₆ 之去除效率即達 99%，當反應溫度 400°C 時對於 NO 之催化還原效率可達 88%。綜合過去研究成果顯示，金屬廢棄物具有不同金屬成分與材料特性，需經過適當前處理與操作控制，皆能有效將金屬廢棄物回收轉製合成觸媒，應用於各種污染物之催化控制，創造資源化產品之多元價值與通路，有效提升廢棄物循環再利用效益，達到資源循環與產品高值化之目標。

關鍵字：金屬廢棄物、觸媒、再利用、資源循環

一、前言

隨著工業與科技的蓬勃發展，導致各種金屬原料與產品的使用量逐年上升，但也隨之產生數量龐大的金屬廢棄物。若這些金屬廢棄物未妥善處理或直接固化、掩埋，不但金屬資源無法回收再利用，也容易造成環境的污染問題；反之，將其中所含的金屬有效回收與再利用，可以減低環境衝擊並達到資源永續循環之目的與提升經濟效益，由於全球金屬礦藏量日漸減少，“城市礦山”與“資源循環再利用”之觀念已成為目前廢棄物處理之主要方針。根據環保署資料統計，我國事業廢棄物以金屬廢棄物之產生量為最多，其中尤以鋼鐵業、金屬製造業、金屬表面處理業、電子業與光電業(電子、電鍍、印刷電路板、TFT-LCD、太陽能電池)等事業單位所產生之污泥、灰渣與廢料為最大宗，如何有效回收與再利用這些金屬資源物、尋求多元有效之再利用方式、提升再利用產品價值與回收效益，實為目前資源回收技術所需積極提升與開發挑戰之課題。

雖然文獻中已有許多研究探討金屬廢棄物處理與再利用相關技術，但大多研究係探討金屬廢棄物以乾式冶金或濕式冶金技術將其中金屬成分分離並純化回收，再將回收金屬用於製造其他再利用產品^[1-5]，往往需要耗費許多化學藥品原料或電熱能源，且所分離回收之金屬尚有純度不足或含有其他雜質等問題，少有文獻探討將金屬廢棄物直接回收轉製成觸媒並應用於污染防治之研究。另一方面，應用各種化學原料合成或製備觸媒之技術與應用已發展多年且技術相當成熟，且近年來觸媒技術應用於各種污染物之控制去除有逐漸發展、漸成主流的趨勢，值得進一步開發。由於許多無機廢棄物或金屬廢棄物中同時含有矽、鋁化合物及具催化能力之金屬物質，因此整合廢棄物回收再利用與觸媒合成應用技術，可設法將廢棄物中之矽、鋁化合物合成觸媒載體並同時擔持活性金屬，經適當處理與轉化後製成不同用途之觸媒，可節省金屬分離回收後再合成觸媒之原物料與能資源消耗量，更能創造金屬廢棄物回收再利用管道，提高其再利用產品價值與達到資源循環之多重效益。然而，由於不同金屬廢棄物成分變異性大且雜質多，因此合成觸媒過程需要適當處理、調質與控制許多操作參數，經過多次測試分析始能找到理想合成條件與具備良好催化能力之觸媒。

二、 不同金屬廢棄物回收再利用合成觸媒之應用效果

本研究室過去已針對廢鋰電池、廢錳鋅電池(鹼性電池)、電鍍廢液、廢印刷電路板、鋼鐵集塵灰(電弧爐集塵灰)等不同金屬廢棄物進行回收再利用合成觸媒，並應用於空氣污染物之催化控制研究，探討不同金屬廢棄物回收合成觸媒之最佳操作條件以及觸媒應用操作條件，茲分別彙整主要研究結果如下：

(一) 回收廢鋰電池合成觸媒及其應用效果^[6]

由於目前二次鋰離子電池已廣泛應用於各項資通訊電子產品與電動車市場，鋰離子電池之使用量與廢棄量逐年不斷增加。本研究室分析結果發現廢鋰鈷電池正極粉末中主要金屬成分為鋰 5%、鈷 50%、鎳 3%、錳 3%，其中以鈷含量最高，鋰次之；廢鋰鐵電池正極粉末中主要金屬成分則為鋰 4%、鐵 27%、銅 4%，其中以鐵含量最高、鋰次之，這些金屬成分與含量皆具有進一步再利用合成金屬觸媒之可行性。

研究結果發現(圖 1)，廢鋰鈷電池與鋰鐵電池之正極金屬粉末對揮發性有機氣體之催化活性不佳，但經過沉澱氧化法將廢電池合成鋰鈷觸媒後，對丙烯、CO、NO 氣體之催化活性顯著提升且相當良好，即使在 200-300°C 反應溫度下三種氣體污染物之轉化率皆可達 99%以上，但是鋰鐵觸媒粉末之催化活性則不夠理想。本研究進一步改用溶解含浸法製備觸媒，將鋰鈷、鋰鐵電池正極粉末溶解於鹽酸後含浸於市售氧化鋁載體上，製成顆粒觸媒與蜂巢式觸媒並測試其催化活性，結果發現鋰鈷顆粒觸媒與鋰鐵顆粒觸媒對丙烯、CO 之轉化率皆可達 90~99%以上，但 NO 之轉化率仍屬偏低。而不同觸媒反應條件的實驗結果發現，鋰鈷顆粒觸媒之最佳反應條件為反應溫度 400°C、空間速度 8,488 hr⁻¹，而鋰鐵顆粒觸媒之最佳反應條件則為反應溫度 500°C、空間速度 8,488 hr⁻¹，如圖 2 與表 1 所示。

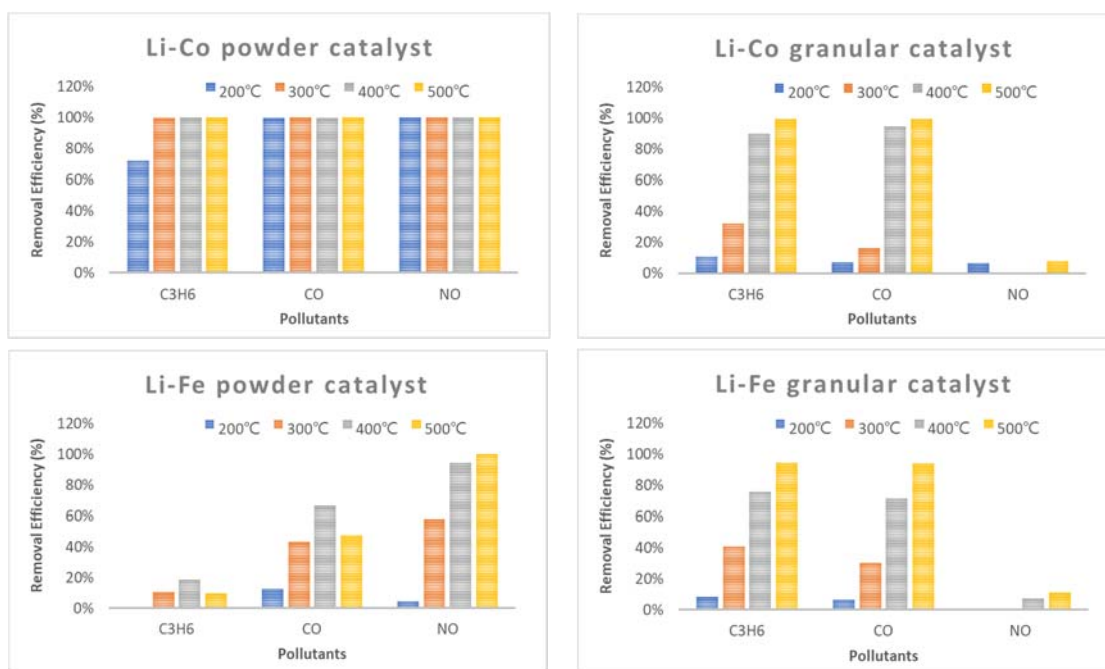


圖 1 廢鋰電池回收合成 Li-Co 與 Li-Fe 觸媒對 C₃H₆、CO、NO 之催化去除效率

表 1 廢鋰電池回收合成 Li-Co 與 Li-Fe 觸媒觸媒於不同反應條件下之催化活性

Temp.(°C)	Space velocity(hr ⁻¹)	Li-Co catalyst Removal(%)			Li-Fe catalyst Removal(%)		
		C ₃ H ₆	CO	NO	C ₃ H ₆	CO	NO
200°C	8,488	10.72	7.12	6.61	8.04	6.21	0.11
	16,976	2.65	17.55	0.08	4.65	2.61	0
	25,465	0.2	3.45	0	2.46	5.03	0.29
300°C	8,488	32.08	16.55	0.48	40.61	30.18	0.66
	16,976	10.55	13.19	0	25.84	28.05	0.28
	25,465	9.08	40.12	0.51	26.79	16.12	0.96
400°C	8,488	89.93	94.43	0	75.61	71.49	7.38
	16,976	65.05	89.79	0.39	55.12	52.25	2.29
	25,465	67.34	79.08	0.86	59.46	45.92	8.72
500°C	8,488	99.59	99.85	8.14	94.45	93.99	11.14
	16,976	95.06	100	2.1	80.07	82.73	7.17
	25,465	93.12	96.29	3.31	80.58	69.46	10.69

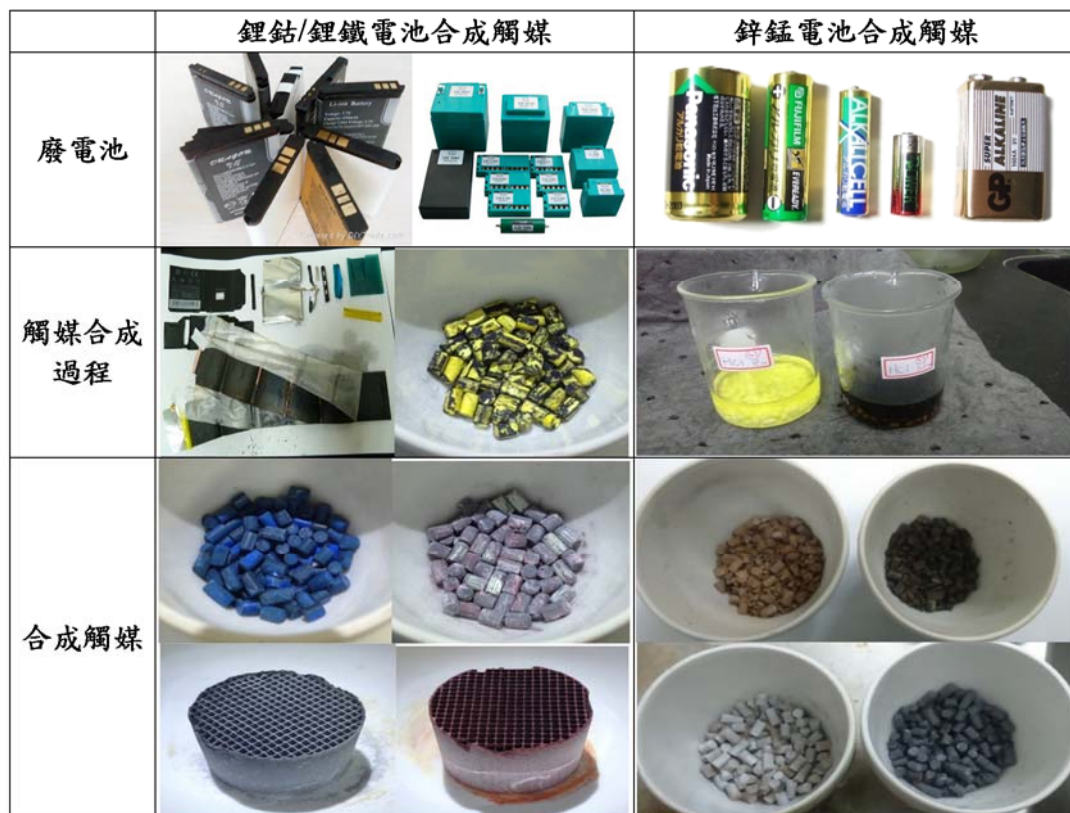


圖 2 廢鋰電池與廢鋅錳電池再利用合成環保觸媒之實驗過程

(二) 回收廢鋅錳電池(鹼性電池)材料合成觸媒及其應用¹⁷⁾

由於乾電池廣泛使用於各式電子產品或電動器具，國內乾電池之進口量與廢乾電池之回收量相當可觀，其中尤以碳鋅電池與鹼性電池(鋅錳電池)為最大宗，近幾年回收數量可達 3,000 公噸/年。本研究團隊過去曾使用國內某廢乾電池回收處理廠破碎分選後之鋅金屬回收料與錳金屬回收料來製備合成觸媒，分析結果顯示，鋅金屬回收料中的主要金屬含量為鋅(86%)、錳(3.9%)、銅(11%)，而錳回收料中主要金屬含量則為鋅(20.55%)、錳(37%)，這些金屬種類與含量皆具有再利用合成金屬觸媒之可行性。

本研究以化學溶解搭配初濕含浸法將廢乾電池回收料轉製合成鋅錳顆粒觸媒，為探討鋅、錳回收料合成顆粒觸媒之最佳含浸製備條件，本研究利用田口式直交表法探討 3 種主要觸媒含浸製備因子 (載體種類、含浸

時間、攪拌方式)之影響與差異，每種製備因子皆分別探討 3 個條件，分別為載體: Al_2O_3 、 SiO_2 、zeolite、含浸時間: 6 小時、12 小時、24 小時、以及攪拌方式: 靜置、旋轉震盪、恆溫震盪，最後將不同因子與條件所合成顆粒觸媒分別進行成分特性分析以及觸媒活性測試，如圖 3、圖 4、圖 5、表 2 所示，研究結果顯示，鋅、錳回收料合成觸媒之最佳載體為 Al_2O_3 、最佳含浸時間為 12~24 小時，錳回收料於不同製備條件所合成 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 顆粒觸媒，在空間流速 $10,110\text{hr}^{-1}$ 、反應溫度 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 時對於 C_3H_6 與 CO 之轉化率皆可達 99%，顯示 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 顆粒觸媒之催化反應效果相當良好；鋅回收料於不同製備條件所合成 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 顆粒觸媒，當空間流速為 $10,110\text{hr}^{-1}$ 、反應溫度 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 下對於 C_3H_6 之轉化率皆可達 99%以上，但對於 CO 之轉化率較不佳， $\text{Zn}/\text{zeolite}$ 顆粒觸媒與 Zn/SiO_2 觸媒對 CO 之轉化率較 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 高，在反應溫度 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 時可達 98%以上。綜合以上結果顯示，以廢電池回收處理廠之鋅、錳金屬回收料合成之 $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 顆粒觸媒、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 顆粒觸媒對於 C_3H_6 及 CO 之催化氧化活性相當高，可應用於燃料電池或各種燃燒排氣之 CO 控制，以及揮發性有機物 VOC 之催化分解，皆具有良好之應用發展空間。

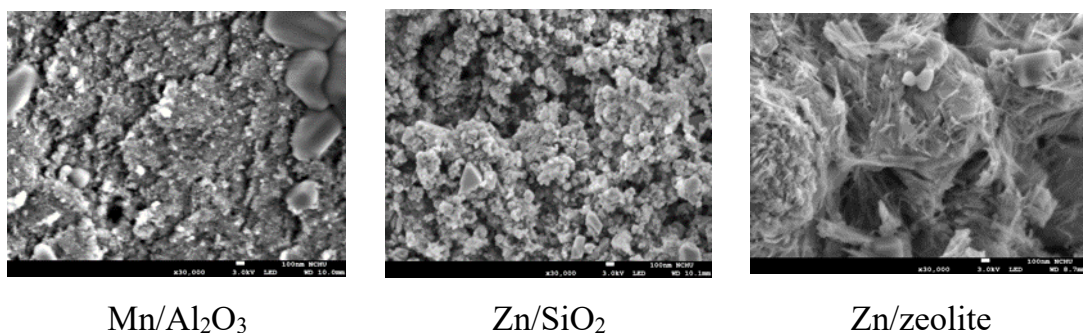


圖 3 廢乾電池回收料合成不同 Mn-Zn 顆粒觸媒之 SEM 表面形態圖

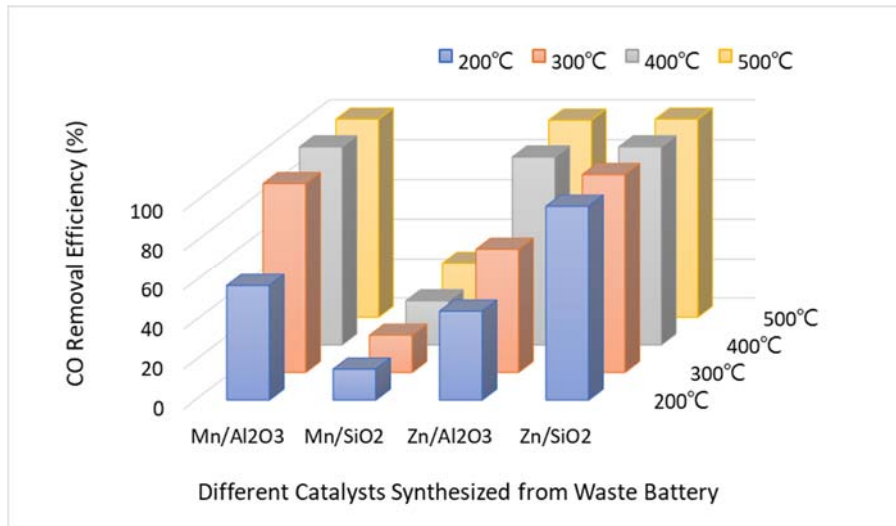


圖 4 廢乾電池回收料合成不同 Mn-Zn 顆粒觸媒對 CO 之催化效果

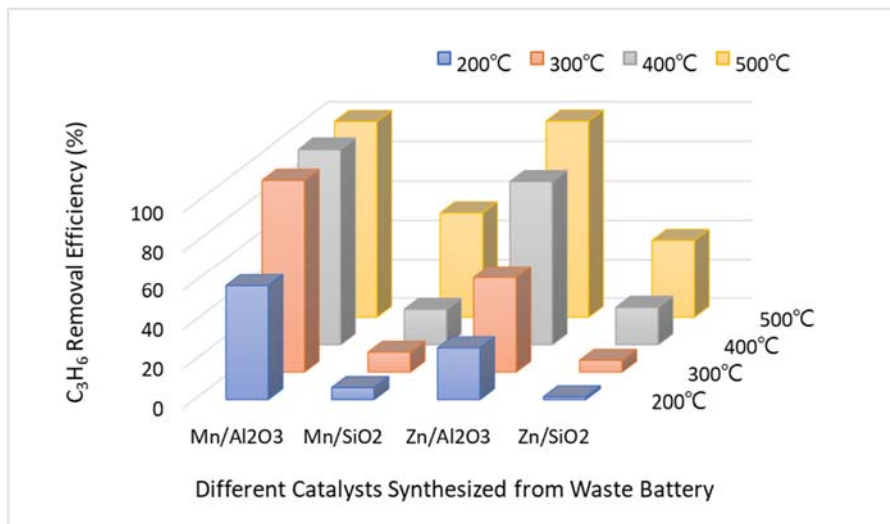


圖 5 廢乾電池回收料合成不同 Mn-Zn 顆粒觸媒對 C₃H₆之催化效果

表 2 Mn/Al₂O₃ 與 Zn/Al₂O₃ 顆粒觸媒於不同條件下對 C₃H₆ 之催化效果

Temp.(°C)	Space velocity (hr ⁻¹)	Mn/Al ₂ O ₃ C ₃ H ₆ Removal(%)	Zn/Al ₂ O ₃ C ₃ H ₆ Removal(%)
200	5,055	98.7	76.1
	10,110	58.0	44.8
	20,220	99.5	70.6
300	5,055	98.7	98.3
	10,110	98.1	62.5
	20,220	99.5	95.7
400	5,055	98.8	98.8
	10,110	99.7	94.9
	20,220	99.8	99.6
500	5,055	98.8	98.8
	10,110	99.8	99.5
	20,220	99.7	99.7

表 3 Mn/SiO₂ 與 Zn/SiO₂ 顆粒觸媒於不同條件下對 CO 之催化效果

Temp.(°C)	Space velocity (hr ⁻¹)	Mn/SiO ₂ CO Removal(%)	Zn/SiO ₂ CO Removal(%)
200	5,055	22.9	0.2
	10,110	15.6	98.0
	20,220	20.8	14.5
300	5,055	33.3	23.7
	10,110	18.8	100.0
	20,220	34.4	24.5
400	5,055	41.8	29.9
	10,110	22.2	100.0
	20,220	36.8	28.9
500	5,055	47.8	35.8
	10,110	27.6	100.0
	20,220	50.4	32.2

(三) 回收電子廢液與廢料合成觸媒及其應用^[8]

資通訊、電子與光電產業為我國經濟發展之重點工業，亦為世界主要的生產供應國，帶動了中游之電子零組件業及上游原材料業的蓬勃發展，因此電子廢液與廢料亦為我國主要金屬廢棄物來源之一。本研究團隊曾使用國內某印刷電路板廠之硫酸銅廢液以及某電子廢料回收廠所提供之廢印刷電路板作為原料，探討合成觸媒之可行性及其應用於污染物催化控制之效果，該硫酸銅回收液主要金屬含量為銅(1.25%)，廢印刷電路板之主要金屬含量為銅(46.57%)、其次為鈣(6.43%)、鐵(4.71%)、鎂(2.96%)。

印刷電路板回收液以初濕含浸法製備顆粒觸媒，分別以不同觸媒載體(Al_2O_3 、 SiO_2 、AC)、含浸溫度(25°C、55°C、85°C)、含浸時間(6hr、12hr、18hr)、煅燒溫度(300°C、500°C、700°C)作為合成觸媒之主要控制因子，所合成之銅顆粒觸媒(圖 6)分別以 C_3H_6 與 NO 進行活性測試，並控制於不同反應溫度(200°C、300°C、400°C、500°C)及相同空間流速 $10,000\text{hr}^{-1}$ 條件下進行催化活性測試，實驗結果如圖 7 所示，可發現隨著反應溫度提升，合成觸媒之催化效果也隨之升高，在反應溫度 200°C 時，CuO/AC 顆粒觸媒對 C_3H_6 之轉化率僅有 5.2%、NO 之轉化率僅有 1.2%，當反應溫度提升至 300°C 時， C_3H_6 之轉化率即明顯提高至 85.8%，NO 之轉化率也隨之增加而達到 85.7%，當反應溫度提升至 400°C 時，CuO/AC 顆粒觸媒對 C_3H_6 之轉化率可保持在 93% 以上，對於 NO 之轉化率甚至可高達 100%。

本研究亦將廢印刷電路板以酸溶法搭配初濕含浸法製備 CuO/AC 顆粒觸媒，所合成之 CuO/AC 顆粒觸媒在不同反應溫度下對 C_3H_6 與 NO 之催化活性測試結果如圖 8 所示，可發現 CuO/AC 觸媒在反應溫度 200°C 時對 C_3H_6 之轉化率只有 39%，對 NO 之轉化率則僅有 18.6%，當反應溫度提升 300°C 時， C_3H_6 之轉化率即明顯提高至 95.1%，NO 轉化率也提升至 86.9%，當反應溫度繼續提升至 400°C，CuO/AC 顆粒觸媒對 C_3H_6 之轉化率可達 99.1% 以上，對 NO 轉化率則可保持在 100%。因此，回收電子廢液或廢料所合成 CuO/AC 顆粒觸媒，對 C_3H_6 與 NO 之催化控制效果皆相當理想，兼具良好的催化氧化效果以及催化還原效果，其應用發展潛力良好。

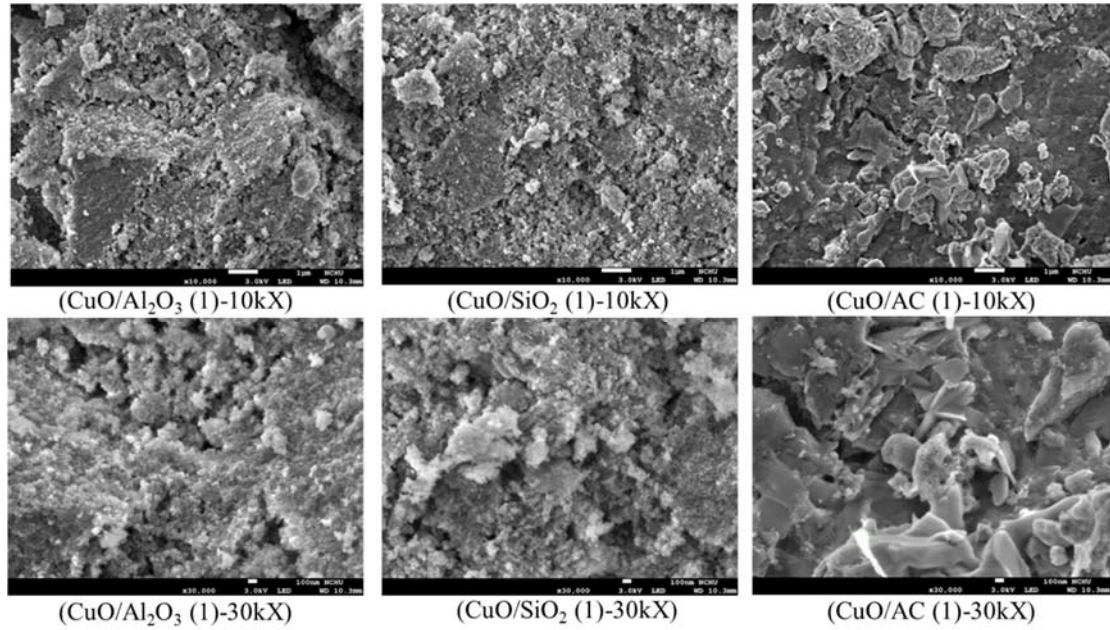


圖 6 印刷電路板廢液與廢料合成不同 CuO 觸媒之 SEM 表面形態圖

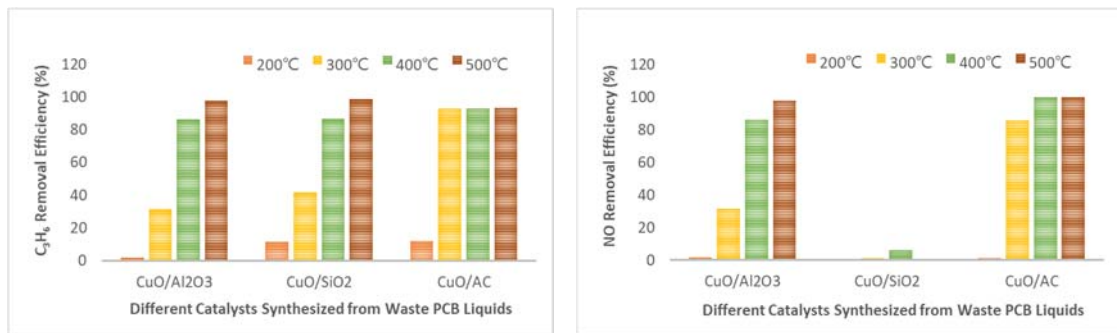


圖 7 印刷電路板廢液合成不同 CuO 觸媒對 C₃H₆與 NO 之催化效果

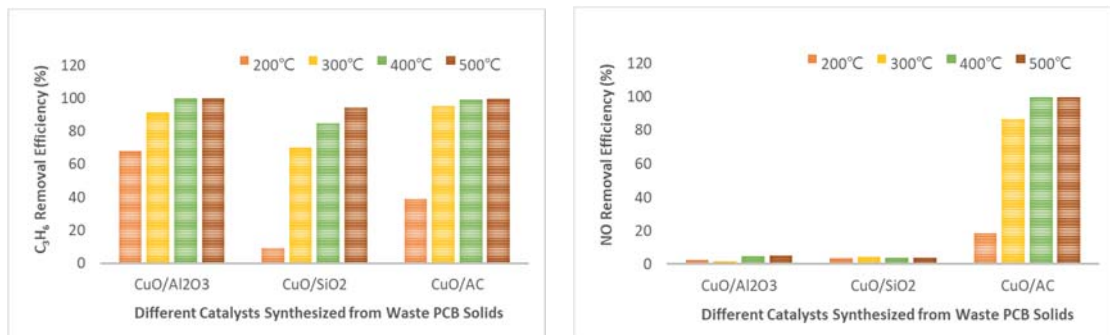


圖 8 印刷電路板廢料合成不同 CuO 觸媒對 C₃H₆與 NO 之催化效果

此外，本研究亦探討不同觸媒合成條件對觸媒催化活性之影響，結果顯示印刷電路板廢液合成觸媒之最佳製備條件為使用活性碳作為載體，在 85°C 下含浸 12 小時，並於 300°C 進行鍛燒 4 小時。不同觸媒製備條件對於合成觸媒之丙烯催化活性影響程度以載體種類最大，其次為含浸溫度、含浸時間，最後為鍛燒時間。而不同觸媒製備條件對於合成觸媒之 NO 催化活性影響程度亦以載體種類為最大，其次為含浸時間、鍛燒時間，最後為含浸溫度。

(四) 回收鋼鐵(電弧爐)集塵灰合成鋅鐵氧磁體觸媒及其應用^[9]

根據環保署統計資料顯示，近五年國內煉鋼過程污染控制之集塵灰或污泥申報量約 25 萬公噸，除了部分由台灣鋼聯以現有設備進行熱處理回收外，另外仍有許多集塵灰於廠內貯存等待回收處理。根據分析結果指出，本研究所採集之電弧爐集塵灰之主要金屬種類與含量為鋅(12.92%-45.67%)及鐵(21.54%~56.79%)，其次為鈣(2.94%-10.85%)、鎂(2.19%-4.36%)、錳(2.67%-5.24%)。經由化學共沉澱法可合成鋅鐵氧磁體觸媒，其比表面積為 95.62-151.11 m²/g，經由 XRD 物種鑑定可知主要鐵氧磁體晶相為 ZnFe₂O₄(如圖 9)。

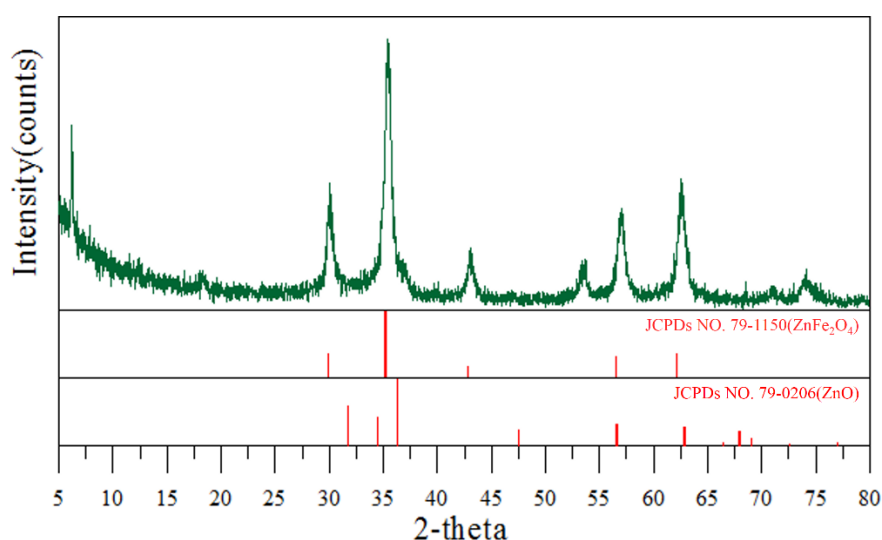


圖 9 鋼鐵集塵灰合成鋅鐵氧磁體觸媒之 XRD 分析圖譜

本研究亦探討鋼鐵業電弧爐集塵合成鋅鐵氧磁體觸媒之最佳操作條件，分別以 Zn/Fe 莫爾比(1/1、1/2.5、1/4.4)、pH 值(8、10、12)、曝氣時間(無曝氣、3hr、6hr)以及煅燒溫度(無煅燒、500°C、700°C)作為主要控制因子，所合成之鋅鐵氧磁體觸媒分別以 C₃H₆ 與 NO 進行活性測試，於不同溫度(300°C、500°C、700°C)及固定空間流速 10,000hr⁻¹ 條件下進行催化活性測試，實驗結果如圖 10 所示，當反應溫度為 200°C時，鋅鐵氧磁體觸媒對於 C₃H₆ 轉化率即可達 99.76 %以上，對揮發性有機物之催化分解效果相當良好，但反應溫度為 200°C時鋅鐵氧磁體對於 NO 之轉化率不高，當反應溫度提升至 300°C時 NO 轉化率有明顯提升，在反應溫度 400°C時，鋅鐵磁體觸媒對 NO 之轉化率則可達 88.41 %以上。此外，最佳鋅鐵氧磁體觸媒合成條件為 Zn/Fe 金屬莫爾比 1/2.5、pH 10、以 80°C恆溫曝氣 3 小時，再以 500°C煅燒 2 小時，不同控制因子對於鋼鐵業電弧爐集塵灰合成鋅鐵氧磁體之催化活性影響程度依序為：金屬莫爾比> pH >煅燒溫度>曝氣時間。

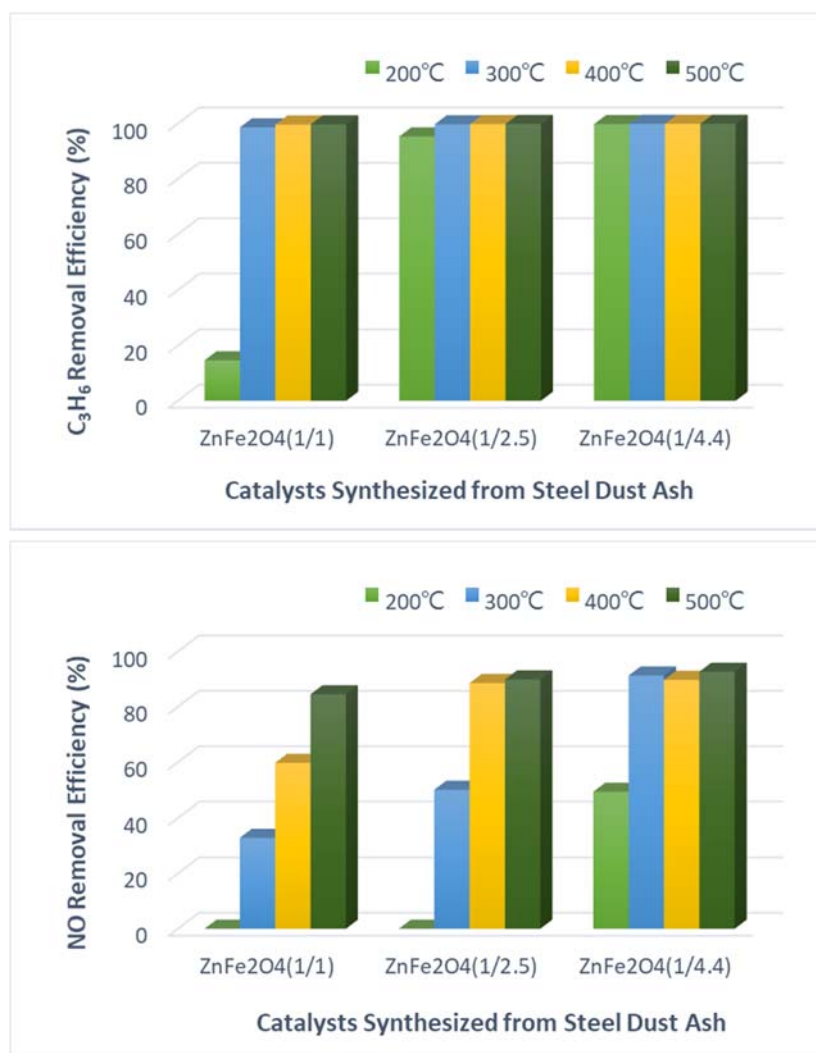


圖 10 鋼鐵集塵灰合成不同鋅鐵氧磁體(ZnFe_2O_4)觸媒對 C_3H_6 與 NO 之催化效果

三、 結語

我國每年產生大量金屬廢棄物，這些廢棄物中含有許多有價金屬成分或可再利用材料，經適當前處理與操作控制，皆能有效回收與再利用這些金屬資源物，開發多元有效之再利用方式與產品，尤其是應用於環境工程與各項污染控制技術，應具有相當大的發展空間與潛力，值得持續努力與積極研發，以提升再利用產品價值與回收效益，達到資源循環與產品高值化之多重目標。

參考文獻

- [1] X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan, 2015. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 38, 349-356.
- [2] F.P.C. Silvas, M.M.J. Correa, M.P.K. Caldas, V.T. de Moraes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, 2015. Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. *Waste Management*, 46, 503-510.
- [3] I. Birloaga, F. Vegliò, 2016. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 20-29.
- [4] R. Chairaksa-Fujimoto, K. Maruyama, T. Miki, T. Nagasaka, 2016. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide. *Hydrometallurgy*, 159, 120-125.
- [5] T. Miki, R. Chairaksa-Fujimoto, K. Maruyama, T. Nagasaka, 2016. Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 90-96.
- [6] 游智翔，2015，廢鋰電池再利用產製環保用觸媒之研究，弘光科技大學環境工程研究所，碩士論文。
- [7] 雷婉如，2017，回收廢鋅錳電池材料合成觸媒再利用之最佳操作條件研究，弘光科技大學環境工程研究所，碩士論文。
- [8] 陳柏豪，2017，回收電子廢料合成觸媒再利用之研究，逢甲大學環境工程與科學學系，碩士論文。
- [9] 林怡珍，2018，鋼鐵業電弧爐集塵灰合成鋅鐵氧磁體及再利用之研究，逢甲大學環境工程與科學學系，碩士論文。