

廢棄物類

煉鉛集塵灰資材化技術

陳偉聖*、施冠宇**

摘 要

鉛蓄電池是各類電池中產量最大、用途最廣的電池之一，它所消耗的「鉛」占全球鉛消費量的 82%。國內近 3 年廢鉛蓄電池年平均回收處理量約 5 萬 2 千公噸，目前廢鉛蓄電池回收多以火法冶煉程序回收金屬鉛，回收過程中所產出的集塵灰經空氣污染防治設備收集後，暫存於廠內待固化掩埋或回爐。資材化技術流程是利用氧化焙燒、浸漬溶出、純化與煨燒，將煉鉛集塵灰資材化為高純度的次微米級氧化鉛粉末。初步效益評估，煉鉛集塵灰廢鉛蓄電池為回收處理量的 2 ~ 2.5%，煉鉛集塵灰平均每年總量約為 1,040 ~ 1,300 公噸，可資材化為氧化鉛約 980 ~ 1,250 公噸，含節省固化掩埋與資材化後氧化鉛產物銷售利得，平均每年可創造上千萬元的收益。

【關鍵字】煉鉛集塵灰、廢鉛蓄電池回收、氧化焙燒、氧化鉛

*國立成功大學資源工程系 助理教授

**國立成功大學資源工程系 研究生

一、前言

鉛蓄電池的使用量愈大，產量愈高，伴隨而來的報廢更新量就愈多。鉛蓄電池本身及其使用過程並不污染環境，主要的污染來自金屬鉛冶煉過程、電池生產與再生鉛加工過程的二次污染，相關的冶煉製程需再進行效能提升，並將廢棄物減量化與加值化議題列入考量，才可徹底解決鉛蓄電池原料與廢電池再生的問題。台灣幾乎沒有天然金屬礦產資源，因此回收廢鉛蓄電池的鉛與回收過程中所產生的煉鉛集塵灰資材化，再生作為氧化鉛粉體再利用，將有限的鉛金屬資源循環再利用，為鉛蓄電池與其回收產業永續經營的重要發展策略。

1.1 鉛蓄電池產業現況與發展趨勢分析

1950 年開始生產的鉛蓄電池具有可重複循環使用的特點，為目前發展最成熟的二次電池，長久以來持續在汽、機車工業上扮演舉足輕重的角色，由於應用商品化早，產品穩定性高且成本低廉，近年來，更被廣泛使用於不斷電系統(Uninterruptible Power Supply System，簡稱 UPS)，應用於通訊基地台、醫療設備、軍事國防、電動車輛等用途。

鉛蓄電池是世界各類電池中產量最大、用途最廣的一種電池，它所消耗的鉛占全球總耗鉛量的 82%。鉛蓄電池的正極材料為二氧化鉛(PbO_2)，負極材料為金屬鉛，以比重 1.24 的稀硫酸作為電解液，電池放電時，正極和負極的活性物質和硫酸反應生成硫酸鉛($PbSO_4$)；放電終止時，電解液濃硫酸濃度降低，且電池內電阻升高，此時需藉由汽機車的發電機來充電^[1]。

鉛蓄電池普遍使用於日常生活中，依據行政院環境保護署發行的環保月刊(民國 97 年 11 月)，國內每年約回收 4.5 萬公噸廢鉛蓄電池，回收率約為 70% 以上。廢鉛蓄電池處理後之各項衍生物，其中鉛渣與集塵灰所含之鉛資源有極高之附加價值，業者一般均採用回爐再熔煉之處理方式，約可回收 80% 的鉛及塑膠。

2010 年鉛蓄電池產值市占率分布與主要生產廠商資訊如圖 1、圖 2 所示，可看出 Johnson Controls 為市占率最高之單一廠商，比率超過四分之一，其他廠商如 Exide Technologies、GS YUASA、Enersys、East Penn 等廠商，其各別廠商市占率

均未超過 10%。上述五家廠商除 GS YUASA 外，均為美系集團，另外由其他小規模廠商所占有的 48% 比率可看出，鉛蓄電池製造技術成熟而多樣的特色。預估至 2015 年如圖 3 所示，鉛酸電池還有約 4.5% 的年市場成長率。

電池系統包括一次電池(primary battery)與二次電池(secondary battery)，全球 2010 年產值約達 6 百億美元市場規模，其中二次電池市場超過三分之二強，將近 420 億美元，如圖 2 所示鉛蓄電池更是各式二次電池中最主要的電池系統，2010 年市場規模超過 310 億美元，較 2009 年成長 8.6%，未來伴隨著汽車、機車與儲能/不斷電系統的應用，預估至 2015 年仍有 2 ~ 5% 的市場增加率，遠較於鎳系(約 23 億美元)與鋰系(近百億美元)等二次電池市占率高，主因為低價與性能穩定^[2]。

由再生鉛精煉獲得精鉛需要消耗的能源約為由原鉛礦提煉的 25.1 ~ 31.4%，由廢鉛料中回收再生鉛不需要像由鉛礦獲得精鉛的繁複程序，需經探勘、採礦、選礦、煉製等處理流程，且回收再生鉛為兼具環保、資源與經濟之必然趨勢。鉛是有害環境與人體健康的金屬，各種含鉛廢料若不加以合理回收，將成為嚴重的環境污染源，尤其鉛蓄電池中含鉛量達 50% 以上，若妥善回收再處理，將可成為再生鉛，成為高價值資源化產品；反之，若任意丟棄，將造成嚴重的環境、生態與人體健康危害以及有限的金屬資源浪費，因此積極改善並有效提升由廢鉛蓄電池中的含鉛化合物回收高價值化產物的技術，為延長鉛金屬使用壽命，滿足人類便利需求，並可符合資源循環和環保之必要做法^[3]。

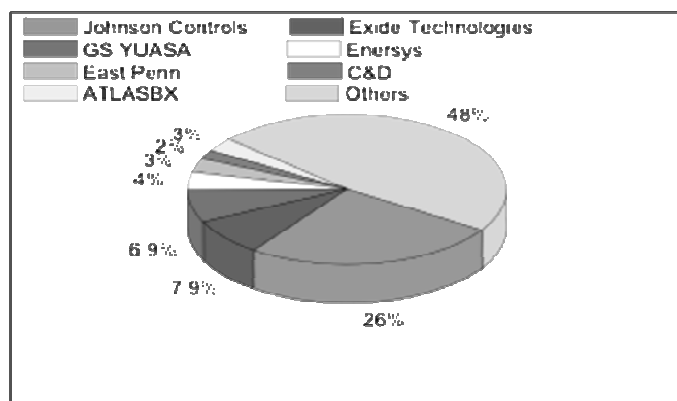


圖 1 2010 年鉛蓄電池產值市占率分布與主要生產廠商資訊

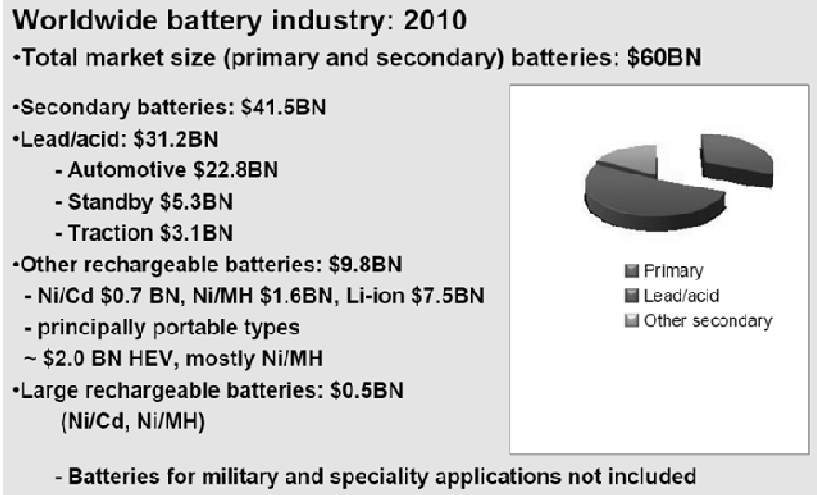


圖 2 全球 2010 年電池產業之市場概況

(資料來源：International Lead and Zinc Study Group)

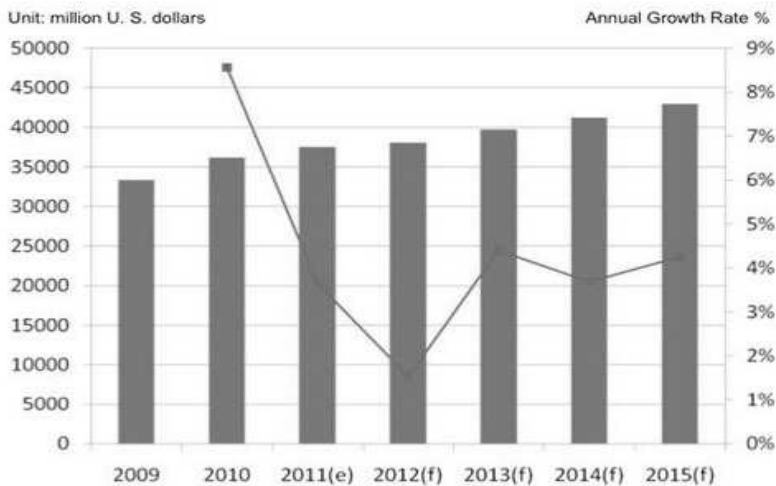


圖 3 全球 2009-2015 鉛酸電池市場成長率

(資料來源: Industrial Technology Research Institute)

1.2 研究目的

希冀藉由資源材料化製成，將目前國內回收廢鉛蓄電池冶煉過程中產生的有害物質－煉鉛集塵灰，導入氧化焙燒、浸漬溶出、純化與煅燒整合的資材化技術，不僅將有害廢棄物轉化為氧化鉛次微米粉末商用品，並且徹底解決多年來回收廢鉛蓄電池業者的困擾以及評估此資材化所衍生的經濟效益，包含其能源與藥劑的消耗以及其產生的商品價值。

二、廢鉛蓄電池處理流程與回收現況

2.1 廢棄電池回收現況

自民國 78 年 4 月 24 日廢鉛蓄電池公告為應回收之一般廢棄物，並自同年 8 月 31 日發布「含鉛、含水銀廢電池回收清除處理辦法」，開始進行廢鉛蓄電池之回收作業，而國內回收體系由早期「民辦民營」方式轉變成現今「公辦公營」形式。廢鉛蓄電池處理業登記者進行拆解、破碎及熔煉處理，產生含鉛再生料或生產鉛錠等相關製品。

在應回收廢棄物認定方面，根據應回收廢棄物回收清除處理稽核認證作業手冊主要有 2 個認定標準，如表 1 所示。

表 1 公告應回收廢鉛蓄電池標準分類號列及貨名

中華民國商品標準分類號列	貨名
8507.10.00.00-0	發動活塞引擎用之鉛蓄電池
5807.20.00.00-8	其他鉛蓄電池

環保署依廢棄物清理法第 18 條第 2 項規定，訂定「應回收廢棄物稽核認證作業辦法」，以辦理應回收廢棄物之回收處理量稽核認證，稽核認證團體得依環保署公告之稽核認證作業手冊至回收清除處理作業場所確實執行廢鉛蓄電池回收/處理量之稽核認證作業，再由回收基管會，依「應回收廢棄物回收清除處理補貼申請審

102 煉鉛集塵灰資材化技術

核管理辦法」相關規定支付受補貼機構補貼費。廢鉛蓄電池回收清除處理補貼費發放方式、對象及補貼費用整理如表 2 與表 3 所示^[4]。

表 2 廢鉛蓄電池回收清除處理補貼費發放方式及對象

發放分類	說明
發放方式	依應回收廢棄物回收清除處理補貼申請審核管理辦法取得受補貼機構資格之廢鉛蓄電池回收清除處理業。
發放對象	廢鉛蓄電池回收清除處理業依據稽核認證單位當月實際認證處理量、認證回收量，並檢具發票向環保署申請撥付回收清除處理補貼費用，經環保署審核完成後始撥付之。

資料來源：環保署法規，「廢輪胎、廢鉛蓄電池、廢潤滑油、廢日光燈直管回收清除處理補貼費用、發放方式及對象」

表 3 廢鉛蓄電池回收清除處理補貼費用

項目	補貼費用	受補貼對象
廢鉛蓄電池	回收清除處理補貼費用： 1. 一般鉛蓄電池：1.75 元/公斤 2. 特用鉛蓄電池：5 元/公斤	依「應回收廢棄物回收清除處理補貼申請審核管理辦法」取得受補貼機構資格之廢鉛蓄電池回收清除處理業

資料來源：環保署法規，「廢輪胎、廢鉛蓄電池、廢潤滑油、廢日光燈直管回收清除處理補貼費用、發放方式及對象」

就處理技術層面，依據環保署公告之「廢鉛蓄電池回收貯存清除處理方法及設施標準」對於廢鉛蓄電池處理方式之規範，主要為破碎、分選及熔爐提煉等物理方式進行處理，應具備廢鉛蓄電池拆解、破碎設備與鉛熔煉設備。就污染防治層面，我國廢鉛蓄電池處理後產生之污染物，包括廢氣、廢酸液、爐渣及集塵灰，依照「廢鉛蓄電池回收貯存清除處理方法及設施標準」規定，廢鉛蓄電池處理場需設置空氣污染防治設備與廢水處理設備，並且須妥善處理爐渣等有害廢棄物。相關規範如表 4 所示。

依據環保署估算，國內近 3 年廢鉛蓄電池年平均回收處理量約 5 萬 2 千公噸，其中約 86%是可回收再利用的物質，包括回收鉛 4 萬公噸(占 80%)及塑膠 3 千公噸(占 6%)。

表 4 廢鉛蓄電池處理廠污染防治相關規範

種類	內容
空氣	<ol style="list-style-type: none"> 1. 應具備鉛熔煉設備，並以熔煉方式處理含鉛再生料或生產鉛錠等相關製品，且應具備有效之空氣污染防制設施，並應依中央主管機關規定辦理定期檢測及申報。 2. 廢鉛蓄電池之處理作業區，應與其他室內作業場所隔離或採密閉形式作業，且應設置有效的密閉設備或局部排氣收集處理裝置，並應具備有效的污染防制設施。
水	<ol style="list-style-type: none"> 1. 應具備廢水處理設備，且其廢水不得注入於地下水體或排放於土壤中，並應符合中央主管機關規定。 2. 處理作業區地面需為混凝土鋪面，以防止污水、油類等滲入地下污染土壤或地下水體。 3. 處理作業區應具排水及污染物截流、抗酸耐蝕之不透水地面。地面並應具有傾斜度，以利集中、收集洩漏之廢酸液及雨水。
固體廢棄物	以熔煉爐處理廢鉛蓄電池後產生含有毒重金屬之衍生廢棄物，應以固化法、穩定法、電解法、薄膜分離法、蒸發法、熔融法、化學處理法或熔煉法處理。
其他	<ol style="list-style-type: none"> 1. 處理作業區應設置緊急沖淋設備、消防安全設備及避雷設備或接地設備，並應定期檢修。 2. 處理作業區應設置油類或液體之截流、收集、油水分離及相關處理設施。 3. 處理作業須在有屋頂且四周有圍牆之廠(場)區內進行。

資料來源：行政院環保署，廢鉛蓄電池回收貯存清除處理方法及設施標準

2.2 廢鉛蓄電池回收流程

如圖 4 所示，廢鉛蓄電池經過物理破碎後可得到板柵(約 24 ~ 30%)、鉛膏(30 ~ 40%)、廢酸液(11 ~ 30%)、塑膠與隔板(22 ~ 30%)，其中板柵與鉛膏送進反射爐進行火法冶煉，溫度為 1,000 度，火法冶煉出來的產物為：

104 煉鉛集塵灰資材化技術

- 1.主產品：鉛錠 (鉛純度>99%)
- 2.副產品：鉛冰料 (鉛含量為 50~90%)
鉛渣 (鉛含量<10%)
煉鉛集塵灰 (鉛含量為 40~55%)

其中煉鉛集塵灰為冶煉中產生的粉塵，經過空污防制設備的篩網捕集，再經震盪後收集起來，暫存於廠內有害廢棄物暫存區，達一定存量即委託合法清運及處理業者進行清除，處理費為每公噸 1.2 萬元。

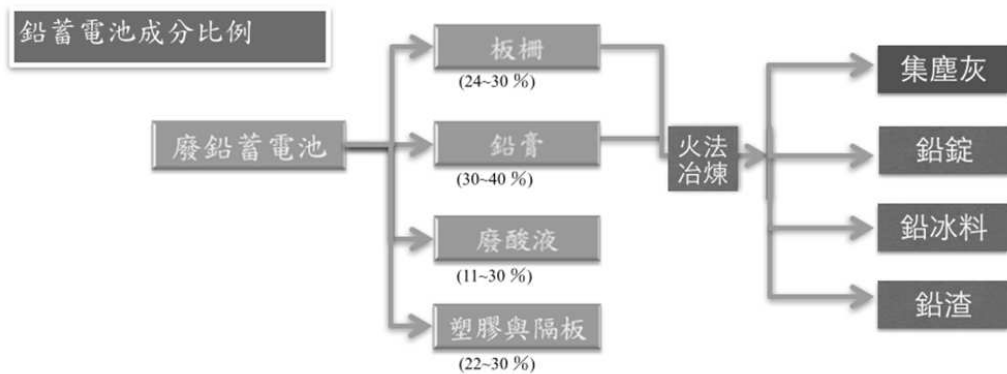


圖 4 廢鉛蓄電池處理流程

2.3 文獻回顧與專利檢索彙整

廢鉛蓄電池經拆解破碎後可得板柵、鉛膏、廢酸液、塑料與隔板，其所占比例分別為板柵 24 ~ 30%、鉛膏 30 ~ 40%、廢酸液 11 ~ 30% 及其他有機物約占 22 ~ 30%。其中廢電解液進一步處理後排放或回用，板柵主要以鉛及合金為主，可以獨立回收利用，有機物如聚丙烯塑料可作為副產品再生利用，鉛膏主要是極板上活性物質經過充放電使用後形成的漿料物質：PbSO₄(約 50%)、PbO₂(約 28%)、PbO(約 9%)、Pb(約 4%)等^[5]。

目前以火法冶金方式回收鉛蓄電池中的鉛仍為產業界主流，惟在火法冶煉的程序中，未反應顆粒細小的反應物，與金屬燻煙在適當的溫度與氣氛條件下金屬氧化物型式，被收集在集塵設備中，成為煉鉛集塵灰，需以固化掩埋方式處理，然此類

集塵灰主要成分^[6]為 PbO、PbO₂、PbSO₄ 等，含鉛量高達 51%，因此若可建立適當資源化程序，再製成氧化鉛粉體，具有成為鉛蓄電池之關鍵材料潛力。

表 5 亦列出工業上製造氧化鉛(PbO、PbO₂)與硫酸鉛(PbSO₄)的方法，以鉛氧化物為例，主要的製備方法為以精煉鉛為進料，於中溫(約 170 ~ 300°C)加熱後破碎成 3 mm × 3 mm 顆粒，再調配適當氧氣分壓與氧化溫度，將金屬鉛氧化成欲獲得之鉛氧化物。

近年來，國際鉛鋅研究組織(ILZRO, International Lead Zinc Research Organization)設立了專案研究項目，針對鉛蓄電池的極板活性物質進行研究，研究發現^[7-8]，較小的氧化鉛的粒徑(200 ~ 500 nm)對鉛蓄電池的高容量與充放電壽命等，具有性能提升的影響，然而超細氧化鉛製作成本太高，使原本具有價格低廉優勢的鉛蓄電池成本增加，降低與其他二次電池的競爭性。

由於鉛具有劇毒性，因此於醫環領域曾針對生物體內鉛的移除進行相關研究^[9-10]，研究結果顯示，以檸檬酸(Citric Acid, C₆H₈O)作為與生物體有關的配位體，使檸檬酸與生物體內的鉛進行螯合反應，生成檸檬酸鉛，有助於生物體內含鉛物質的排除^[11]。

英國劍橋大學 KUMAR 等人發表以檸檬酸為溶出液回收鉛蓄電池鉛膏的專利^[12]與文章^[13-14]，探討酸液溶出法製程條件對生成檸檬酸鉛的影響。

中國楊家寬等人^[15]於劍橋大學研究基礎理論下，以 PbO、PbO₂ 與 PbSO₄ 3 種化學品模擬鉛膏成分，分別與檸檬酸溶液反應，觀察反應條件對生成檸檬酸鉛轉化率之影響，可獲得檸檬酸鉛白色晶體，該晶體於 350~405°C 下煅燒，可獲得氧化鉛粉體，具有作為製備高性能鉛蓄電池原料的潛力。

工研院喬泰智等人^[16]從廢鉛蓄電池回收鉛的方法各項發明專利中，說明拆解後經篩選的鉛泥利用浸漬、純化與結晶等濕式處理程序，再經由離子交換膜電透析法將氯化鉛電解還原為金屬鉛。

表 5 各式鉛化物之化學式、名稱、製備方法與應用

化學式 (結構式)	製備方法	應用途徑
氧化鉛 PbO (Pb=O)	$2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$ $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	玻璃 琺瑯 釉藥
二氧化鉛 PbO ₂ (O=Pb=O)	$\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$ $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	鉛蓄電池極板 火柴
硫酸鉛 PbSO ₄	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{NaNO}_3$ $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	白色油漆顏料 鉛蓄電池

資料來源：中國金屬商貿網：<http://www.metal35.com/sell/sort-2841.html>

由上述文獻回顧可知，目前尚無將含鉛集塵灰轉製成氧化鉛或硫酸鉛粉體的相關研究，然而以火法製程回收鉛蓄電池金屬鉛的過程中，所產生煉鉛集塵灰對環境的影響頗大，若能開發回收二次煉鉛集塵灰資材化技術，將大幅提高目前回收廢鉛蓄電池或鉛冶煉加工之相關行業積極改善集塵設備的意願，降低含鉛集塵灰污染排放的危害，減少集塵灰固化掩埋的成本，提高產業競爭力；另外，此技術亦可延伸應用於其他含鉛廢料，如鉛渣、鉛膏等，轉製為高價值氧化鉛或硫酸鉛粉體，降低高毒性含鉛廢料產生、大幅減少有限的金屬資源－鉛礦開採、簡化氧化鉛粉體製造程序，應用目前國內回收廢鉛蓄電池業者冶煉過程中所產生的煉鉛集塵灰資材化技術，達到綠色製程之永續經營目標。

三、煉鉛集塵灰資材化技術流程

煉鉛集塵灰的處理流程如圖 5 所示，煉鉛集塵灰經過氧化焙燒將原本難溶的硫化物轉化成氧化物，再經過浸漬程序將氧化鉛溶於液相，不溶物於固相分離，再經

純化將液相中的鉛離子螯合為檸檬酸鉛，最後濾餅部分經過煨燒得到氧化鉛，濾液部分測量其鉛含量，反推算鉛回收率(鉛回收率 100%-濾液中的鉛含量)。

濾液中鉛含量係以環檢所公布的方法『土壤中重金屬檢測王水消化法 NIEA S321』測量。

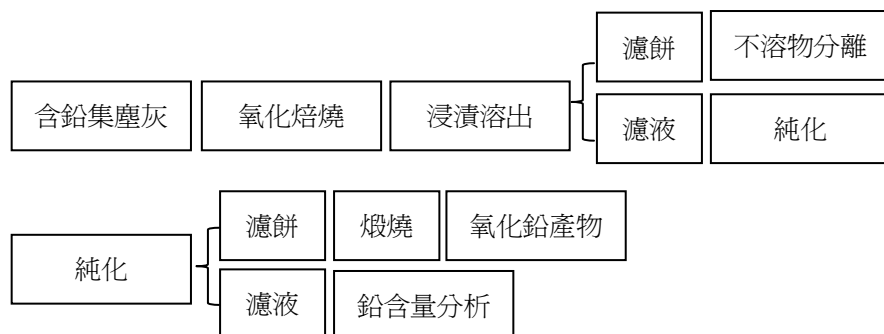


圖 5 煉鉛集塵灰資材化技術流程

3.1 煉鉛集塵灰物理及化學特性分析

煉鉛集塵灰樣本係採自南部地區某廢鉛蓄電池回收處理廠，其平均粒徑使用粉體動態影像分析儀『Occhio FC200+HR』測量，如圖 6 所示，其煉鉛集塵灰之平均粒徑為 5 μm ，並以 SEM『Hitachi S-3000N』(掃描式電子顯微鏡)觀察所得，如圖 7 所示，其結構中多為顆粒狀與粉末狀。以 XRD『Siemens D5000』(X-ray 射線繞射分析儀)鑑定煉鉛集塵灰之晶相組成如圖 8 所示，可知其組成為硫化鉛、硫酸鉛與少量金屬鉛，再搭配 ICP-OES『Varian Vista-MPX』(感應耦合電漿原子發射光譜分析儀)分析其元素含量，如表 6 所示，鉛含量為 51%，硫含量為 11%，再以 TG-DTA(熱重與熱式差分析儀)，如圖 9 所示，瞭解煉鉛集塵灰隨溫度的熱重量變化與其吸放熱反應，400 $^{\circ}\text{C}$ 後為一個吸熱反應，熱重變化顯示 600 $^{\circ}\text{C}$ 前主要是煉鉛集塵灰轉化為硫酸鉛之反應，重量增加，於 600 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$ 區段，硫酸鉛逐漸轉化為氧化鉛，重量下降，到 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 時，煉鉛集塵灰已轉變為氧化鉛為主之集塵灰，其產率為 94%。

108 煉鉛集塵灰資材化技術

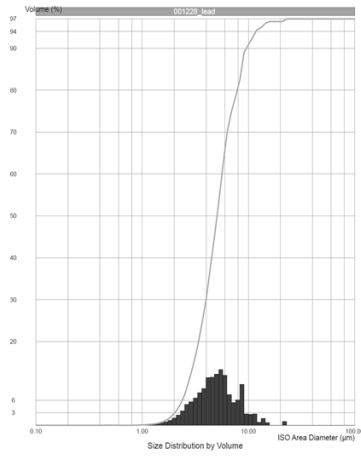


圖 6 煉鉛集塵灰粒徑分析， d_{30} 為 2.02 µm， d_{50} 為 5.01 µm， d_{97} 為 11.9 µm

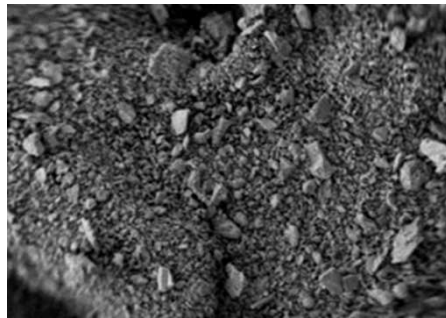


圖 7 煉鉛集塵灰 SEM 圖

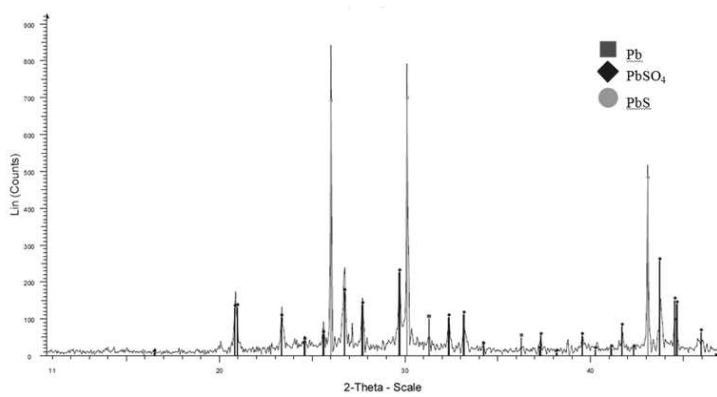
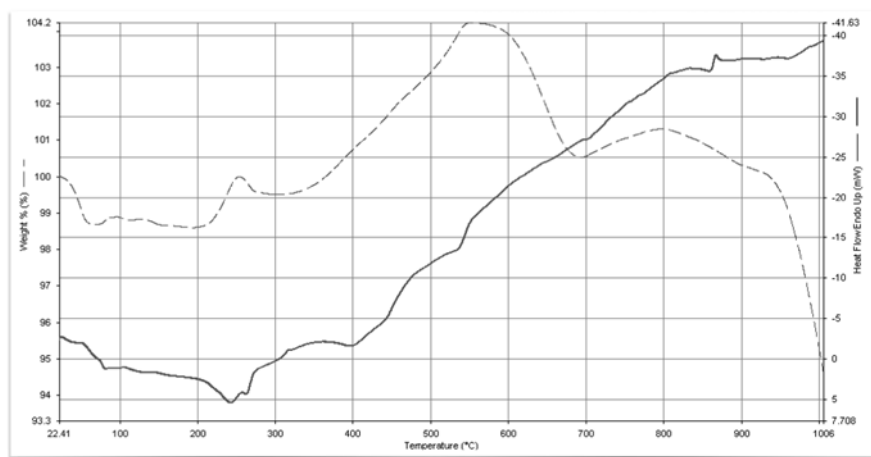


圖 8 X-ray 射線繞射分析：煉鉛集塵灰組成以硫化鉛、硫酸鉛與鉛為主

表 6 煉鉛集塵灰之 ICP-OES 定量分析

元素	Pb	S	Na	K	Al	Sb	As
含量%	51.66	11.94	17.14	5.84	2.92	1.97	1.06



試樣重量在8-10mg間，合成空氣氣體流速控制在10mL/min，升溫速度控制在每分鐘上升10度C。

圖 9 煉鉛集塵灰熱重/熱式差分析

3.2 煉鉛集塵灰資材化技術流程

在資材化煉鉛集塵灰部分，第一部分採用氧化焙燒(oxidizing roasting)，氧化焙燒常用於硫化礦物，目的是氧化反應使硫化礦物脫硫，將硫化物氧化為氧化物，並能揮發硫化礦中的砷與銻等有害雜質，在工業上為常用的技術。以 1,000°C 高溫，持溫 1 小時，並且給予足夠的氧氣量，使得煉鉛集塵灰轉化為氧化鉛的型態，如圖 10 所示。

第二部分浸漬程序，將氧化焙燒後的氧化鉛為主之集塵灰用 3M 鹽酸溶於液相，不溶的固相部分則待過濾分離。

110 煉鉛集塵灰資材化技術

第三部分純化，根據倫敦大學的 R.V. Kumar 與 M.S. Sonmez 於 2008 年發表的期刊^[13]，用檸檬酸(citric acid)可以在常溫下浸漬鉛離子為檸檬酸鉛水合物。本試驗探討不同濃度的檸檬酸、純化時間與固液比在常溫下的最佳純化程序，最佳純化參數為 1.5M 檸檬酸，浸漬時間為 15 分鐘，固液比 1/3 為最佳浸漬參數，回收率達 99%。

第四部分為煅燒溫度的試驗。經過文獻探討^[15]與實驗試做，檸檬酸鉛水合物最佳煅燒溫度為 400 °C，經過煅燒後可得到高純度的次微米級氧化鉛粉末，純度 >99%，平均粒徑在 300 ~ 500 奈米，如圖 11 所示。

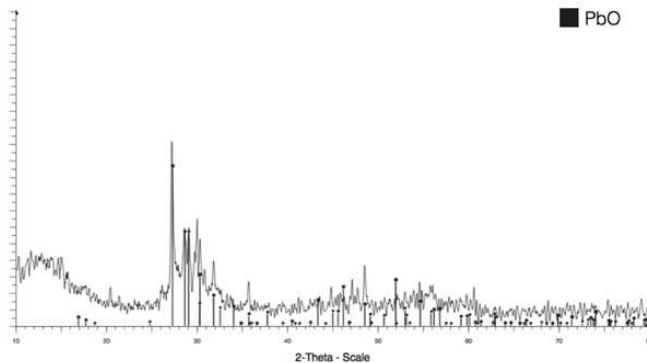


圖 10 1000°C 氧化焙燒後之產物 XRD 分析圖

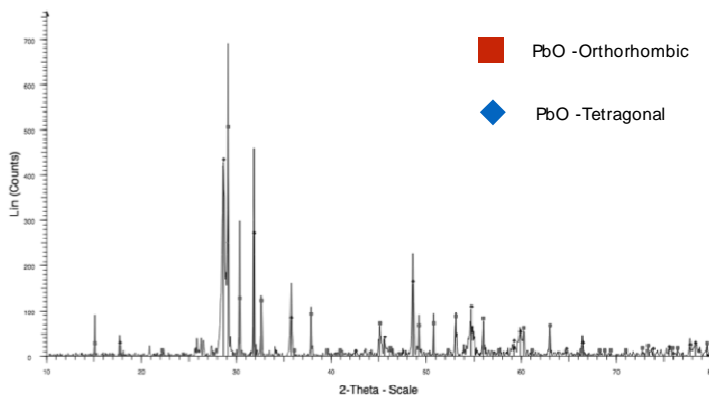


圖 11 氧化鉛產物 XRD 分析圖譜

四、成本計算與經濟效益評估

針對操作時主要產生的成本進行計算，包括氧化焙燒時產生的電費、浸漬與純化程序時的酸液費用與水費，初設成本含煉鉛集塵灰資材化設備、空污防制設備及廢水處理設施各 1 套，共 1,000 萬元，攤提 4 年，即每年 250 萬元，未包含人力成本等費用。電費部分，氧化焙燒的功率為 50 kW，反應時間為 4 小時，電力需要 200 度，電費以平均 2.5 元計算，處理煉鉛集塵灰 1,000 公斤需要 500 元電費，亦即處理每公斤煉鉛集塵灰的電費成本為 0.50 元。每度的水費為 10 元，工業級鹽酸每公斤 2.5 元，工業級檸檬酸每公斤 20 元，根據最佳純化流程，處理每公斤的煉鉛集塵灰需要水費 0.03 元與酸液 6.69 元，處理煉鉛集塵灰每公斤需要 7.22 元，資材化後的氧化鉛每公斤售價為 70 元，以市價的 8 折作為銷售利得，即氧化鉛產物每公斤 56 元，資材化技術中的固體廢料採取掩埋，掩埋費為每公斤 3 元，廢水則經廢水處理設施處理至符合放流水排放標準，每公升處理費以 3 元估算。目前廢鉛蓄電池處理廠冶煉後的集塵灰暫存於廠內有害廢棄物暫存區，達一定存量即委託合法清運及處理業者進行清除或回爐，固化掩埋處理費為每公斤 12 元。以 1 個月處理廢鉛蓄電池 500~600 公噸產生約 10~15 公噸的集塵灰為例，煉鉛集塵灰的產率為進料的 2~2.5%，浸漬溶出之固體為進料的 6%，產物氧化鉛為進料的 94%，廢水處理量為進料的 3 倍。

年處理量 6,000~7,200 公噸廢鉛蓄電池之處理廠，估算集塵灰年產量約為 120~180 公噸。以 1 年 150 公噸煉鉛集塵灰估算，進行煉鉛集塵灰資材化將能省下固化掩埋處理費 180 萬元，並產生 140 公噸的氧化鉛，銷售所得為 784 萬元，浸漬溶出之殘渣固體為 9 公噸，採掩埋處理需 2.7 萬元，廢液為 450 公噸，廢水處理費為 135 萬，化學藥品及水電支出共計 183 萬元，總體經濟效益為 718 萬元，未含初設成本與人事費用。

國內近 3 年廢鉛蓄電池年平均回收處理量約 5.2 萬公噸，廢鉛集塵灰廢鉛蓄電池為回收處理量的 2~2.5%，每年總量約為 1,040~1,300 公噸，可資材化為氧化鉛約 980~1,250 公噸。含節省固化掩埋與資材化所需之操作成本與廢液及回收流程殘渣處理費成本與氧化鉛產物銷售利得，每年可創造上千萬元的收益。

112 煉鉛集塵灰資材化技術

總體來說，進行含鉛集塵灰資材化具有成本方面的經濟效益，並且能減少固化掩埋所需要的土地，特別是台灣，土地面積不大，土地資源珍貴並且含有大量物種多樣性的國家，減少掩埋對於土地的負擔以及污染與降低環境的衝擊，是在環保上永續經營的一種方式，加上煉鉛集塵灰由多種重金屬所組成並且顆粒極細，毒性極強，以環保與永續經營的角度，建立其資材化的製程是非常重要且亟需落實的。

表 7 成本計算與經濟效益評估

項目	元/公斤	備註
電力費	-0.50	
水費	-0.1	
藥品費	-6.69	鹽酸、檸檬酸
廢液及回收流程殘渣處理費	-3	廢液處理至放流水標準
氧化鉛產物	+43	氧化鉛售價 8 折作為銷售利得
冶煉集塵灰固化掩埋	+12	冶煉集塵灰未資材化之成本
設備攤提	250 萬元/年	初設成本 1,000 萬元，攤提 4 年
平均台灣一年煉鉛集塵灰為 1,200 公噸，共可創造 1,974 萬元的收益		

備註：按台灣電力公司公告電價：中小型工廠之低壓用電電價，尖峰時段一度 3 元，離峰時段一度 2.06 元，本計畫以 2.5 元估算。

五、結論

1. 含鉛集塵灰中含鉛量高達 51%，具有資材化的價值。
2. 含鉛集塵灰之組成以硫化鉛、硫酸鉛與少量的金屬鉛。
3. 採取 1,000°C 的氧化焙燒，將硫化鉛與硫酸鉛轉變為氧化鉛為主的含鉛集塵灰，以利下一步驟的浸漬程序。
4. 浸漬程序：將氧化焙燒後的氧化鉛用 3M 鹽酸溶於液相，不溶的固相部分予以過濾分離。

- 5.最佳純化參數為：固液比 1/3，檸檬酸濃度為 1.5M，浸漬時間 15 分鐘，純化溫度為常溫 25°C。回收率高於 99%。
- 6.對浸漬程序產物進行煅燒，溫度 400 度，可得氧化鉛粉末。純度>99%，含硫量<1%。
- 7.基於經濟效益、環保與永續經營的角度，含鉛集塵灰資材化能使含鉛集塵灰轉化為具高經濟價值的氧化鉛微粉，並能避免固化掩埋的成本及其造成的土地問題及污染。平均台灣一年含鉛集塵灰為 1,200 公噸，共可創造上千萬元的收益。

參考資料

- 1.Timothy W. Ellis and Abbas H. Mirza, Battery Recycling: defining the market and identifying the technology required to keep high value materials in the economy and out of the waste dump.
- 2.呂學隆，全球鉛蓄電池市場發展現況，工研院 IEK，2011.05。
- 3.Lead Acid Battery Use, Disposal & Recycling in Australia, Planet Ark Research Report, 2012.
- 4.行政院環保署 資源回收管理基金管理委員會，強化廢輪胎、廢鉛蓄電池回收處理及再利用體系運作暨碳排放係數建置計畫，中華民國 103 年 1 月。
- 5.周正華，從廢舊蓄電池中無污染火法冶煉再生鉛及合金，上海有色金屬，2002 年，23 卷，第 157-163 頁。
- 6.劉瓊芳、曹申，含鉛集塵灰資源化技術研究，2006 年輸送現象及其應用研討會，2006 年，臺灣大學。
- 7.YANG Jia-kuan, ZHU Xin-feng, LIU Wan-chao, YANG Hai-yu, XIAO Bo. Review of recovery technology for lead paste from spent lead acid battery[J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(3): 32-37.
- 8.FERRACIN L C, CHÁCON-SANHUEZA A E, DAVOGLIO R A. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65: 137-144.

- 9.KARAMI H, KARIMI M A, HAGHDAR S, SADEGHI A, MIR-GHASERM R, MAHDI-KHANI S. Synthesis of lead oxide nanoparticles by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 108: 337-344.
- 10.KARAMI H, KARIMI M A, HAGHDAR S. Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 3054-3065.
- 11.KOURGIANTAKIS M, RAPTOPOULOU C P, MATZAPETAKIS M. Lead - citrate chemistry, synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II) -Citrate aqueous complex[J]. Inorganica Chimica Acta, 2000, 297.
- 12.KUMAR R V, SONMEZ S, KOTZEVA V P. Lead recycling. UK 0622249.1[P]. 2006.
- 13.SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components (Part1): Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 53-60.
- 14.SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components(Part 2): Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 82-86.
- 15.2009~2012 年中國硫酸鉛行業市場深度調研及投資預測報告， 2010.
- 16.喬泰智、許哲源、林俊仁，從廢鉛蓄電池回收鉛的方法，工業研究院，391986，國內發明專利，1998。