

工 業 減 廢

美國East Penn公司廢鉛蓄電池全程回收處理

劉子銜*

摘 要

位於美國賓州Lyons的東賓夕凡尼亞製造公司(East Penn Manufacturing Co. Inc.)是一家生產鉛蓄電池及電線電纜廠商。在鉛蓄電池方面，每年生產 500萬只汽車用電池及45萬只工業用電池。

從設廠開始，二次鉛精煉(secondary lead smelting)一直是該廠營運的重心。但在1970's年代，隨著美國環保署(EPA)及勞工安全衛生局(OSHA)種種法規的頒佈，公司決定重新整合全廠製造部門，藉以提昇生產力(productivity)並符合環保法規的要求。

製程的全盤改善，使得East Penn 公司從原先僅回收二次鉛轉變成接納處理廢電池，並進而生產新電池的全程處理工廠，此一製程除供應工廠所需的全部氧化鉛及部份塑膠零件外，每年亦從其二次鉛精煉爐(smelter) 回收 5萬噸以上的鉛。工廠精煉流程如圖 1 所示。

過去外界會對該公司經營策略的經濟效益提出質疑，但如今，在考量對環境的責任(environmental liabilities)及對這些責任所衍生的潛在未來經濟成本之情況下，證明此一經營方式頗具前瞻性。

【關鍵詞】

- ①二次料鉛精煉(secondary lead smelting) ②反射爐(reverberatory furnace)
- ③鼓風爐(blast furnace)

*中國技術服務社工業污染防治中心工程師

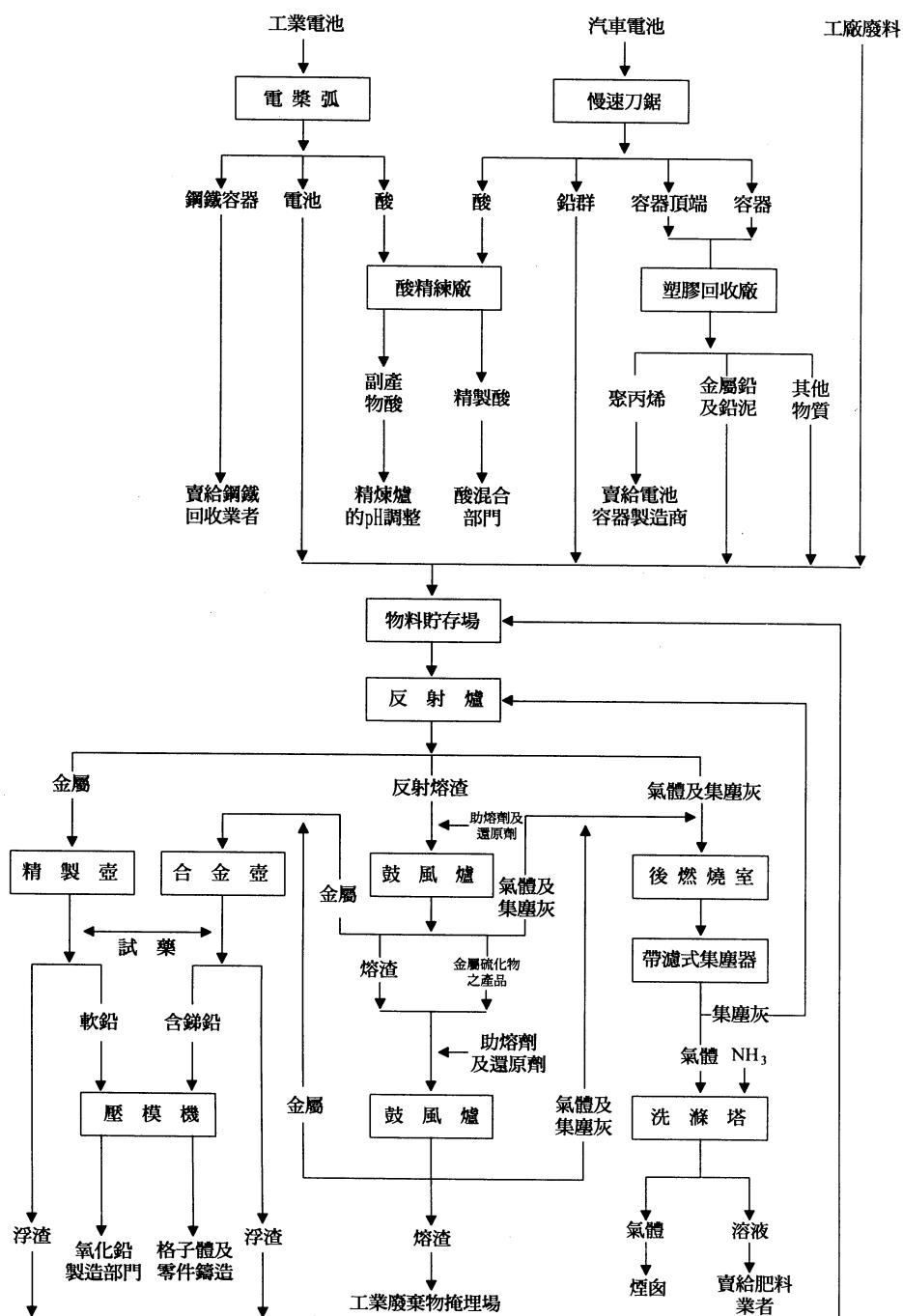


圖 1 鉛蓄電池回收處理流程

一、處理流程

1.1 廢電池來源

East Penn 公司所回收之廢鉛蓄電池主要來自汽車和工業電池的售後市場。廢電池運至該廠後先經檢查，凡不屬於鉛蓄電池者予以退回，其餘的則送至儲存場所或直接進入電池拆解部門，任何在運送過程中有損毀的電池則直接送入拆解部門加以處理。

1.2 廢電池拆解

汽車和工業電池的拆解過程有所不同。前者利用堆高機送至工作平台，操作人員將其卸至滾筒式輸送帶，電池先經慢速鋸器切割，然後以分離器分離。在這些過程中，酸被收集至酸液回收部門，鉛群被輸送至物料儲存場，電池的頂端及其容器則被送至塑膠回收部門，利用沉降／浮除法回收聚丙烯斷片。除聚丙烯賣給供應商作為新容器及單子之製造原料外，其餘均送到物料儲存場當作反射爐的進料(feedstock)。

工業電池的拆解則是工作人員先用電漿弧切割鋼鐵容器四周，然後利用起重機將電池從容器中拉出來。廢酸液排出後，利用截斷機截斷主體，切片送至物料儲存場，鋼鐵容器則當作廢鋼出售。

1.3 物料儲存場

從電池剝離下來的鉛暫存於物料儲存場，該場區係依聯邦政府「污染性建築物」法規(57 Federal Register 37194)的要求而設立的。

1.4 酸液精製

酸液精製乃是利用已取得專利之溶劑萃取技術，去除廢酸液中之金屬污染物。廢電池酸液特性如表 1 所示。

表 1 廢電池酸液特性

| 比 重 | 1.150~1.190 |
|-----|---------------|
| 砷 | 0.0001~0.0002 |
| 鎘 | 0.0005~0.0030 |
| 鎘 | 0.0002~0.0008 |
| 銅 | 0.0001~0.0010 |
| 鐵 | 0.0035~0.0150 |
| 鉛 | 0.0001~0.0004 |
| 鎳 | ≤ 0.0001 |
| 硒 | < 0.0001 |
| 鋅 | 0.0001~0.0010 |

[註] 單位：wt% (比重除外)

在廢酸液進行萃取之前，須與電池製造過程所產生之酸性廢水混合，使進料 (feed stock) 廢酸液之比重及 COD 污染濃度分別介於 1.125~1.135 及 10~40 mg/L 之間。混合廢酸液在溶劑的作用下進行多重萃取處理，萃取溶劑是由 8-噁啉酚 (8-hydroxyquinoline)，有機磷酸、調整劑 (modifier) 以及 碳氫載體溶液 (hydrocarbon carrier solution) 所組成。每一萃取過程中，酸先與有機物混合然後靜置沉降。酸液中不純物主要是鐵，將被有機物所帶走。所得的純淨酸則再經活性碳吸附去除殘餘的有機物質。精製酸經分析後其特性如表 2 所示。

表 2 精製酸的特性

| | |
|-----|---------------|
| 比 重 | 1.130~1.140 |
| 砷 | 0.0001~0.0002 |
| 鎘 | 0.0012~0.0014 |
| 鎘 | 0.0002~0.0005 |
| 銅 | 0.0005~0.0008 |
| 鐵 | 0.0005~0.0016 |
| 鎳 | 0.0001~0.0002 |
| 硒 | < 0.0001 |
| 鋅 | 0.0003~0.0008 |
| COD | 10~40 mg/L |

[註] 單位：wt% (比重及 COD 除外)

有機萃取物則再經逆向電流還原處理予以再生，從有機物剝離下來的鐵離子在比重 1.265~1.300 的硫酸中還原成金屬鐵。剝離酸中鐵溶解度可高達 3g/L，工廠將其回收使用於精煉過程之 pH 調整。

1.5 反射爐

Eaet Penn 公司所設立之反射爐是以鉻鎂磚及高鋁磚砌於爐體之表面，爐頂則是以金屬附著鹼性磚來構築。且熔渣出口、推料進口以及從爐頂至後燃燒室皆採用水牆（以 40% 丙二醇水溶液為冷卻循環液）裝置，最大設計容量為 31.4×10^6 Btu/hr 的四支燃燒器以丙烷為燃料點燃爐體。燃燒器係利用可設定操作條件的控制器來監控。

利用振動式進料機將來自物料儲存場的進料經由稱重籃及推料設備送入反射爐，進料經由爐內氣體與爐壁熱能的輻射 (radiation) 及對流 (convection) 作用而被乾燥加熱。反射爐之冶煉主要是將含鉛化合物還原成金屬鉛塊而電池格子體、極柱、金屬環帶 (straps) 及連接頭 (connectors) 上的合金成分則同時被氧化成熔渣。金屬鉛從爐內被排入精製壺 (refining kettles)，而熔渣則被注入 2,400 磅的模具中冷卻。此熔渣將成為鼓風爐的主要進料 (feedstock)。基本上，爐體每產生 4 噸金屬鉛約產生 1 噸熔渣。熔渣及金屬鉛組成如表 3、4 所示。

表 3 反射熔渣重量組成

單位 : wt%

| 項 次 | 平 均 值 | 標 準 偏 差 |
|-----|-------|---------|
| 鉛 | 76.5 | 7.50 |
| 銻 | 3.05 | 1.34 |
| 硫 | 1.14 | 0.92 |

表 4 金屬鉛重量組成

單位 : wt%

| 項 次 | 平 均 值 | 標 準 偏 差 |
|---------------|--------|---------|
| 生 產 量 (ton/d) | 146.5 | 16.1 |
| 銻 | 0.1280 | 0.0570 |
| 砷 | 0.0020 | 0.0010 |
| 錫 | 0.0030 | 0.0010 |
| 銅 | 0.0590 | 0.0300 |
| 鎳 | 0.0080 | 0.0020 |
| 碲 | 0.0010 | 0.0007 |
| 銀 | 0.0015 | 0.0001 |
| 鉻 | 0.0097 | 0.0012 |

[註] 本表為從150個樣品所得分析結果

1.6 鼓風爐

East Penn 公司所用的長方型鼓風爐，具有自動進料及稱重功能，其爐底是一裝有鉛井 (leadwell) 及水冷式熔渣溢流裝置的可移動式坩鍋，爐頂用一嵌環將其密封，氣體則從爐旁排出。

爐內空氣由一台正排量鼓風機所供給。而進料主要是由反射熔渣和工業電池依特定比例所組成，其目的在使所得之含銻合金能接近精製金屬之規格。

從鼓風爐排出之熔渣及金屬硫化物，由於尚無法通過總鉛毒性特性溶出試驗 (TCLP for lead)，因此需再經含助熔劑及還原劑的鼓風爐之煉解，使絕大部份的鉛不是被還原成金屬就是形成鉛薰煙排至袋濾集塵機。鼓風爐產物之組成如表 5 所示。

鼓風爐二次處理之熔渣，由於其總鉛毒性溶出試驗低於認定標準 (5mg/L) 以下如表 6 所示，因此獲得賓州環境資源處 (PA DER) 之許可，將其運至事業廢棄物掩埋場予以最終處置。

表 5 鼓風爐產物之重量組成

單位：wt%

| 產物組成 | | 平均值 | 標準偏差 |
|-----------------------|------------|-------|-------|
| 含 鎳 金 屬 塊 | 生產量(ton/d) | 87.5 | 9.5 |
| | 鎳 | 2.90 | 0.59 |
| | 砷 | 0.088 | 0.066 |
| | 錫 | 0.478 | 0.125 |
| | 銅 | 0.157 | 0.027 |
| | 鎳 | 0.048 | 0.015 |
| 熔 渣 | 生產量(ton/d) | 17 | 1.0 |
| | 二氧化矽 | 24.7 | 5.8 |
| | 氧化亞鐵 | 54.6 | 4.1 |
| | 氧化鈣 | 10.6 | 3.7 |
| | 鉛 | 1.37 | 0.80 |
| 金 屬 硫 化 物 | 生產量(ton/d) | 6.0 | 0.5 |
| | 氧化亞鐵 | 70.7 | 7.0 |
| | 鉛 | 2.38 | 1.19 |
| | 硫 | 13.8 | 5.1 |

表 6 二次熔渣的溶出試驗(TCLP)

| 熔渣處理過程 | |
|----------|---------|
| 樣品數 | 239 |
| 鉛溶出平均值 | 0.48ppm |
| 標準偏差 | 0.96 |
| 變異數 | 0.92 |
| 台車上的混合樣品 | |
| 樣品數 | 69 |
| 鉛溶出平均值 | 0.36ppm |
| 標準偏差 | 0.34 |
| 變異數 | 0.12 |

1.7 空氣污染防治設備

從鼓風爐排出之酸氣經由一 60° 的傾斜管(incline pipe)與反射爐排出之酸氣混合，這兩股混合氣體再進入最大設計容量為 $8.6 \times 10^6 \text{ Btu/hr}$ 的後燃燒室，燃燒室內壁以鹼性磚砌至高度約20英呎，其餘部份則使用高鋁磚。在反射爐及鼓風爐操作時，後燃燒室溫度一直維持於 760°C 以上。燃燒後之氣體再經一連串冷卻處理，使其進入袋濾集塵機之溫度能降至 121°C 以下。

從袋濾集塵機收集之集塵灰，均經螺旋輸送機直接送回反射爐再處理。

洗滌塔設於集塵機之後，使處理後氣體之二氧化硫濃度能降至 200ppm 以下。含 8% 氮、12% 硫的洗滌溶液則當作原料賣給肥料製造業者。

1.8 鉛的精製

從反射爐所得之鉛塊在75噸精煉壺中呈熔融態，表面的浮渣先利用除渣機予以去除，然後依序加入硝酸鈉、鋅鋁合金、黃鐵礦、硫及氫氧化鉀，以分別去除錫、鎳、銅及碲。這些過程所衍生的浮渣除鋅鋁合金渣會產生三氯化砷，所以將其直接送往鼓風爐處理外，其餘浮渣則運回物料儲存場。純化後的軟鉛利用鑄造機壓鑄成70磅的鉛錠，然後將其送至氧化部門。純化後的軟鉛重量組成如表 7 所示。

表 7 純鉛的重量組成

| 元 素 | 重 量 組 成 (wt%) |
|-----|---------------|
| 錫 | < 0.0010 |
| 砷 | < 0.0010 |
| 錫 | < 0.0003 |
| 銅 | < 0.0010 |
| 鐵 | < 0.0010 |
| 鎳 | < 0.0010 |
| 銀 | < 0.0020 |
| 鉻 | < 0.0150 |
| 鋅 | < 0.0010 |
| 碲 | — |
| 鉛 | > 99.98 |

從鼓風爐所得之含錫鉛塊於精煉廠合金壺內(alloying kettles)，利用還原劑之作用使其表面形成乾浮渣並去除多餘的氧化物及硫化物。如有必要，還須加硫去除重金屬銅。雜質去除後，純金屬及合金加入壺內以調整錫與砷的含量，然後合金壺在歷經氫氧化鈉及木炭的浸蝕(sodium hydroxide & charcoal wash)後，加硫使其成份到達含錫鉛的特定規格。最後含錫鉛在鑄造機壓鑄成70磅的鉛錠後送至電池製造部門。

1.9 周界空氣品質

為確保廠界空氣品質能符合現行法規的要求，工廠設置了 5個空氣採樣點(sampling locations)，其中兩個據點的儀器操控由賓州環境資源處負責。表 8 為1991及1992前兩季的廠界空氣品質偵測結果。現行美國國家周界空氣品質標準(NAAQS) 季平均排放限值為 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 8 廠界空氣品質偵測值

單位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| 月份 | 1991月平均值 | 季平均值 | 1992月平均值 | 1992季平均值 |
|----|----------|------|----------|----------|
| 1 | 0.23 | | 0.11 | |
| 2 | 0.17 | | 0.23 | |
| 3 | 0.22 | 0.21 | 0.16 | 0.17 |
| 4 | 0.33 | | 0.22 | |
| 5 | 0.21 | | 0.14 | |
| 6 | 0.14 | 0.23 | 0.20 | 0.19 |
| 7 | 0.16 | | | |
| 8 | 0.25 | | | |
| 9 | 0.24 | 0.22 | | |
| 10 | 0.43 | | | |
| 11 | 0.22 | | | |
| 12 | 0.26 | 0.30 | | |

二、結論

東賓夕凡尼亞製造廠將廢鉛蓄電池回收製成新電池製造所需之原料以及其他可售物料供應工業界。至於製程所衍生的廢棄物因通過周延的滲出試驗，故得以直接掩埋處置。該廠此種採用清淨技術、開發可回收產品並建立生態保育式的經營策略，實值得國內業者的效法。另外鑑於國內廢鉛蓄電池回收清除、處理三個步驟中，回收清除在「台灣區廢鉛蓄電池回收清除處理基金管理委員會」的努力下已無太大問題，惟有最後「處理」一項，因國內目前尚無合法運轉的處理廠，而一家由民間投資之處理工廠目前正在申請，使得國內廢電池處理成效乏善可陳，因此筆者翻譯此篇文章除介紹國外現有的全程回收處理技術外，亦寄望類似的一貫回收、處理及製造廠能早日在國內誕生，使廢鉛蓄電池對環境衝擊能降到最低。

三、參考文獻

1. Richard A. Leiby, Jr., Secondary Lead Smelting at East Penn Manufacturing Co., Inc., ed. J. P. Hager (Warrendale, PA: The Minerals, Metals, and Materials Society, 1992).

