

Resource Recovery of Manganese and Zinc from Spent Dry Batteries

吳旻繁、李清華

E-mail: 381624@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The main purpose of this study is to recycle waste manganese and zinc from the black substance of electrodes of spent batteries. The research works adopted in this study include component analysis, sulfuric acid leaching, precipitation, crystallization and the separation of manganese and zinc.

The results of this study indicate that the collected black substance contains manganese, zinc and iron of 23.4%, 23.35% and 0.68% respectively. Sulfuric acid can be used to leach 100% of zinc with small amounts of manganese impurity from the black substance.

This zinc dipping solution was added to potassium permanganate, this solution contained manganese which was leached to precipitate 100% manganese. At 800°C roasting, manganese residue can be obtained from the best zinc sulfate impregnated solution. In addition, this gave a better recovery effect of 100%.

Sodium hydroxide was used to adjust the pH of the manganese impregnation solution to recover, by means of precipitation, zinc and iron. After filtration the solution contained a pure source of manganese. This impregnation solution is preferred due to the absence of zinc and iron impurities to yield high purity manganese. The saturation of this best impregnation solution with sodium carbonate generated a precipitate, identified by Scanning Electron Microscopy and Electron Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), to be manganese carbonate.

Keywords : Waste、black substance、pH adjustment、precipitate、manganese、zinc、Recover、Recycle

Table of Contents

目錄

封面內頁

簽名頁

中文摘要 iii

ABSTRACT iv

致謝 v

目錄 vi

圖目錄 ix

表目錄 xii

第一章 緒論 1

1.1 前言 1

1.2 研究目的 3

第二章 文獻回顧 5

2.1 錳鋅電池之介紹 6

2.1.1 錳鋅電池特性 7

2.1.2 錳鋅電池之製作 7

2.2 錳鋅電池中有價金屬與其化合物之性質 8

2.2.1 鋅與其化合物 8

2.2.2 錳與其化合物 9

2.3 錳、鋅相關回收及處理 10

2.3.1 錳相關回收及處理 11

2.3.2 鋅相關回收及處理 11

2.4 濕式冶煉法之介紹 11

2.4.1 前處理 12

2.4.2 浸漬溶蝕 13

2.4.3固液分離	14
2.4.4 純化	14
2.4.5 回收	16
第三章 研究方法與設備	26
3.1廢乾電池中含錳鋅黑色物質成分分析	26
3.1.1水分、灰分與可燃分分析	27
3.1.2廢乾電池中含錳鋅黑色物質全含量分析	28
3.2廢乾電池中含錳鋅黑色物質過篩之研究	30
3.3硫酸浸漬溶蝕	30
3.4純化回收	31
3.4.1酸鹼值調整	32
3.4.2沉澱	32
3.4.3晶析法	32
第四章 研究成果與討論	38
4.1廢乾電池中含錳鋅黑色物質樣品收集與性質分析	38
4.1.1含錳鋅黑色物質各粒徑篩層分析結果	39
4.1.2含錳鋅黑色物質各篩層全含量分析結果	39
4.1.3水分、灰分、可燃分分析	40
4.2鋅之浸漬溶蝕	41
4.2.1硫酸濃度、浸漬時間因子之探討	41
4.2.2各篩層金屬回收率、改變浸漬時間	43
4.2.3改變固液比、時間	45
4.3錳之浸漬溶蝕	47
4.3.1改變固液比、時間、溫度	47
4.3.2樣品800 焙燒前處理	49
4.3.3改變固液比、時間	51
4.4純化之結果討論	53
4.4.1含錳鋅浸漬液之除錳	53
4.4.2除錳後含鋅之浸漬液晶析	55
4.4.3含錳浸漬液之除鐵與除鋅	55
4.4.4除鐵與除鋅後含錳之浸漬液沉澱純化	57
4.4.5除鐵與除鋅後含錳之浸漬液晶析	58
第五章 結論與建議	100
5.1結論	100
5.2建議	102
參考文獻	103

REFERENCES

1.行政院環保署-統計室

- <http://www.epa.gov.tw/ch/aioshow.aspx?busin=4177&path=6496&guid=70cc2021-c53b-4179-9f8a-0c8503f1fec2&lang=zh-tw>2.我國電池產業發展趨勢分析，工研院IEK化材組，1995，ITRIMR-151-S203(84)3.錳金屬價格(investment Mine)
<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/manganese/>4.鋅金屬價格(倫敦金屬期貨) <http://www.lme.com/home.asp>5.廢乾電池及廢照明光源回收體系檢討?成效評估計畫，EPA-96-HA14-03-A134，行政院環境保護署資源回收管理基金管理委員(委辦單位)，財團法人台灣產業服務基金會(執行單位)6.廢錳鋅電池、鹼錳電池最佳可行處理技術評估與規劃，成果報告，行政院環保署，2000年。7.黃榮茂、王禹文、林聖富、楊得仁編譯，化學化工百科辭典，1987年。8.趙東江、田喜強，廢錳鋅電池回收利用的研究，應用化工，第35卷，第10期，2005年10月9.賀周初、彭愛國、余長艷、肖偉、丁雄磊、莊新娟，硫酸錳沉澱法製備重質碳酸錳的工藝研究，廣東化工，第37卷，第203期，2010年3月10.楊宏、尹瑞、朱梅、黃春雷、張傑，高錳酸鉀沉澱除錳試驗研究，北京工業大學學報，第33卷，第6期，2007年6月11.陳明傑，廢鋰電池資源再生之研究，大葉大學環境工程學系碩士論文12.蔡敏行，提煉冶金概論講義，成功大學資源工程學系，民國91年1月。13.陳慧憶，無鉛含銀焊錫渣資源再生之研究，大葉大學環境工程系碩士論文，民國97年6月。14.陳昱融，廢汝鐵礬資源回收之研究，大葉大學環境工程系碩士論文，民國95年6月。15.洪崇欽，砷化鎳廢棄物資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國92年6月。16.秦丘翰，廢映像管螢光粉資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國96年6月。17.劉冠廷，電漿熔渣中有價金屬資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國99年6月。18.林艾蕓，從液晶面板製成廢棄物中回收金屬銻之研究，國立成功大學材料科學及工程

學系碩士論文，2008年。19.李遠清、秦政萍、席國喜，廢舊鹼性二氧化錳電池特點和濕法在資源化研究，環境科學與技術，第29卷，第3期，2006年3月。20.稀有金屬手冊編輯委員會，稀有金屬手冊(下)，冶金公會出版社，1997年。21.蕭孟官，廢脫硝觸煤資源回收之研究，大葉大學碩士論文，2004年6月。22.賴耿陽譯著，最新電池工學，復漢出版社印行。23.張新民，鋅錳電池
<http://203.68.243.199/cpedia/Content.asp?ID=2669424>。探究自然，碳鋅電池&鹼錳電池
<http://plog.spjh.tp.edu.tw/lifetypeeta/post/195/111625>。職場錳及其化合物容許標準建議值文件，勞工安全衛生研究所
<http://www.iosh.gov.tw/data/f10/nics/CAS-07439-96-5.pdf>。26.“鋅”，DJ財經知識庫
<http://www.funddj.com/KMDJ/wiki/wikiViewer.aspx?keyid=0543b64c-b89d-4271-b942-fa28c0671c7d27>。中華民國環境檢驗所(2002年)，廢棄物含水分測定方法 - 間接測定法(NIEA R203.01T)。28.中華民國環境檢驗所(2004年)，廢棄物灰份、可燃分測定方法(NIEA R205.01C)。29.中華民國環境檢驗所(2003年)，土壤中重金屬檢測方法 - 水王消化法(NIEA S321.63B)。30.陳麗鵬、劉大為、彭天劍、申喜元，硫酸錳溶液淨化工藝研究，企業技術開發，第31卷第4.7期，2012年2月。31.趙立新、孫來九、郭人民、程衛華，含錳廢水製備高純碳酸錳的研究，西北大學學報(自然科學版)，第32卷第3期，2002年6月。32.人民網，國外廢電池回收利用方面的狀況，2001年9月28日。
<http://www.people.com.cn/GB/huanbao/56/20010928/572294.html>。33.聶永豐、韓潔、馬俊偉、岳東北，乾電池中重金屬的浸出特性及危害研究，環境污染治理技術與設備，第3卷第7期，2002年7月。34.林正雄、鐘延春，廢電池回收之研究，華岡工程學報，第四期，1988年6月。35.王敏，廢乾電池的回收利用及管理政策，環境科學與技術，第27卷，第4期，2004年7月。36.李遠清、趙雲榮、席國喜，廢舊鹼性鋅錳電池中的鋅研究，河南大學學報(自然科學版)，第33卷，第4期，2005年11月。37.李遠清、趙雲榮、席國喜，廢舊鹼性鋅錳電池粉末在鹽酸中溶解研究，平原大學學報，第22卷，第6期，2005年12月。38.嚴遜，廢舊乾電池濕法回收工藝與汞的無害化處理，重慶科技學院學報，第8卷，第1期，2006年3月。39.江會聰、羅慧華、程靜、鍾康年、李向浩、戎榮， “廢鋅 - 錳電池碳黑的回收及應用研究”，武漢化工學院學報，第28卷，第2期，2006年3月。40.彭雙青、陳建軍、賈紅光、吳生滿、楊紅梅，鋅錳電池正極材料的改進研究，青海大學學報(自然科學版)，第24卷，第3期，2006年6月。41.彭御賢，廢液晶顯示器資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國94年6月。42.柯秀靜，銻錫氧化物濺鍍廢液資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國98年6月。43. Ilknur Baylakoglu, Seref Hamarat, Haluk Gokmen, Esra Meric, Case Study for High Volume Lead-Free Wave Soldering Process with Environmental Benefits, IEEE Proc., 2005。44.田喜強、趙東江、白曉波、馬松艷，利用廢舊鋅錳電池回收錳的研究，應用化工，第35卷，第9期，2006年9月。45.慎義勇、米永紅、劉春燕，廢鹼性乾電池中鋅資源的酸法回收工藝研究，環境科學與技術，第29卷，第12期，2006年12月。46.張翠玲、郝火凡，廢舊鋅錳電池中錳的回收方法研究，蘭州交通大學學報(自然科學版)，第26卷第1期，2007年2月。47.張俊喜、張鈴松、王超君、任平、劉永生、張萬友，廢舊鋅錳電池回收利用研究進展，上海電力學院學報，第23卷第2期，2007年6月。48.孔祥平，廢舊鋅錳乾電池中錳的回收條件研究，應用化工，第38卷，第7期，2009年7月。49.王自新，廢舊鋅錳電池真空熱解回收研究，城市管理技術，2010年5月。50.韓小云、蓋利剛、陳鑫成，濕化學方法回收利用廢舊鋅錳乾電池，山東輕工業學院學報，第24卷，第4期，2010年11月。