作品名稱

以廢棄乾電池分解水中有機汙染物

摘要

大部分對廢棄乾電池糊狀填充物中固態材料(主要組成為二氧化錳和碳粉，在本份成果報告書中簡稱電池粉)的回收再利用，是聚焦在燃燒產生熱能和對雙氧水進行反應的催化能力。然而我們嘗試了不同方向，將電池粉應用在更實際、廣泛的用途上：

一、直接將電池粉作為水處理試劑：

對 10^{-5} M 亞甲基藍水溶液的去除率可高達 78.2%，證實其分解或吸附水中有機汙染物的效果相當不錯。而對 0.1M 銅離子和鉛離子水溶液的去除率則分別是 36%和 19%，相較於有機化合物，電池粉吸附重金屬的能力較差，不過仍是有一定效果。

二、將電池粉中的二氧化錳(MnO_2)轉化為錳離子(Mn^{2+})和過錳酸根(MnO_4^-)：

電池粉中二氧化錳 →(+草酸，反應 1)→ 錳離子，副產物為二氧化碳 →(+漂白水，反應 2)→ 二氧化錳，副產物為氯離子

→(+二氧化鉛，反應 3)→ 過錳酸根，副產物為鉛離子，可利用硫酸根使其沉澱回收，留待將來使用。

利用反應 1 即可將碳粉和錳離子分離，錳離子再接續進行反應 2、3，最終即可製得含過錳酸根水溶液。我們接著利用草酸鈉水溶液進行標定，證實了過錳酸根水溶液濃度約為 3.2×10^{-4} M。此一溶液即可直接用於高中化學的氧化還原實驗，達到廢棄乾電池中的糊狀填充物中固態材料回收再利用的目的。

壹、研究動機

在日常生活中，電池已然成為人們頻繁使用的物品，感同身受的是當我們在幫忙學校做回收的時候，才發覺廢棄電池的數量遠遠超乎我們的想像，我們意識到如果廢棄電池處理不完善的話，這將會是環境的一大問題。大部分的一次性電池，對環境都具有一定程度的威脅，若將其隨意丟棄，會使土地、水源、動植物受到嚴重的重金屬危害。其中的「碳鋅電池」或稱「乾電池」是生活中最便宜、常見的一次電池。

現今，臺灣回收的處理方式是先將電池分類後，經由熱處理及濕式處理分解出氧化鋅、銅、鐵、鋁、鈷、鎳等加以回收利用，但是其回收的成本卻是極高的，而且臺灣有能力處理公司也非常稀少，所以通常會直接送往國外作處理。

因此，我們收集學校中各式的廢棄碳鋅電池，拆解後發現內含大量地糊狀填充物，於是想試著將其中的糊狀填充物的固態材料(主要為二氧化錳和碳粉混合物，在本實驗報告中簡稱電池粉)，再生為具其他用途的試劑。經由資料收集與討論，發現大部分的研究僅聚焦在

回收二氧化錳用來催化雙氧水進行反應和燃燒產生熱能，然而我們相信電池粉一定能有更多的用途，於是乎試著將電池粉開發為有用的廢棄水處理試劑，以及將其中的二氧化錳轉化為實驗室中最常使用的氧化劑—過錳酸根離子(MnO_4^-)。我們在所有開發和反應的過程中，均秉持著綠色化學的精神和原則進行：盡量減少反應物用量和副產物，盡量以簡單安全的方式進行，盡量將副產物回收以待將來的利用。希望我們的努力能夠降低廢棄乾電池對環境的危害。

貳、研究目的

一、 拆解廢棄乾電池，分析內部成分，嘗試分離出糊狀填充物中的固體材料(電池粉)，用以再生使用。

二、 利用亞甲基藍水溶液模擬含有機汙染物之溶液，試著評估電池粉分解(或吸附)溶液中有機汙染物的效果。

三、 評估電池粉吸附溶液中重金屬離子的效果。

四、 嘗試使用安全簡單的方法將電池粉中的二氧化錳轉化為錳離子，使混合物中的碳粉和二氧化錳分離。

五、 使用安全簡單的方法將錳離子轉化為過錳酸根，並且進行定量與應用

參、研究設備及器材

一、 拆解電池

廢棄乾電池	手套	尖嘴鉗	螺絲起子	培養皿	鑷子

二、 電池填充物的分離與再生

研缽和杵	純水	燒杯	量筒	玻棒
烘箱	抽慮漏斗	滴管	鑷子	刮杓

三、 分解(或吸附)有機汙染物實驗

亞甲基藍	純水	試管	滴管	攪拌器	針筒
過濾器(小飛碟)	磁石	二氧化錳	電池粉	碳粉	吸收光譜儀

四、 吸附重金屬離子實驗

硫酸銅	純水	試管	滴管	攪拌器	針筒
小飛碟	磁石	二氧化錳	電池粉	碳粉	吸收光譜儀
硝酸鉛					

五、 從電池粉中製備錳離子

濃硫酸	草酸	純水	燒杯	加熱攪拌器	玻棒
小瓶子	磁石	電池粉	小飛碟	針筒	試管

六、 製備過錳酸根離子

漂白水	錳離子溶液	二氧化鉛	電池粉	加熱攪拌器	玻棒
磁石	燒杯	過濾工具	硫酸	鋁箔紙	試管

七、 標定過錳酸根水溶液的濃度

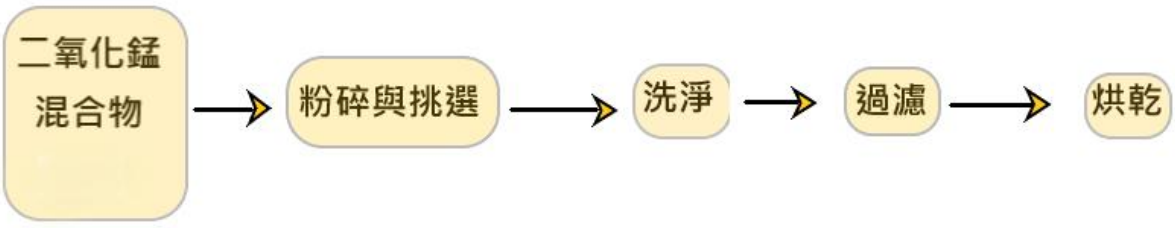
過錳酸根水溶液	濃硫酸	草酸鈉	純水	滴定管	鐵架
錐形瓶 250ml	漏斗	燒杯	量筒	溫度計	電子天平

肆、研究過程或方法

一、 初步拆解乾電池和分析內容物

本次實驗為求準確再現性，使用同一品牌的電池(Panasonic NEO AA)。帶上塑膠及布手套，以尖嘴鉗沿著電池外殼接縫小心地撬開，外層包覆的殼非常鋒利。

二、 針對電池填充物進行處理



(一)粉碎與挑選

以 100 g 的二氧化錳混合物以用研缽和杵搗碎，將肉眼可見的鋅外殼碎屑和其他雜質挑出。

(二) 洗淨

與 200 ml 的蒸餾水混合讓氯化鋅或氯化銨等可溶物溶解於水中。

(三) 過濾與烘乾

將洗淨後的溶液用抽氣過濾的方式，得到濾紙上的黑色固態材料。之後，將其送至烘箱烘乾(1 小時，90 度)。

三、 去除有機汙染物實驗

(一) 先將 10^{-5} M 亞甲基藍水溶液以針筒過濾器(小飛碟)過濾後，送至分光光度計測定吸收度(測定波長範圍：850.0 nm ~ 200.0 nm)，以確定亞甲基藍的最大吸收波長

(二) 配製濃度為 10^{-5}，7.5×10^{-6}，2.5×10^{-6}，10^{-6}，7.5×10^{-7} M 的亞甲基藍水溶液，並分別測定溶液在波長 664 nm 的吸收度，以評估吸收度與濃度是否符合比爾定律(吸收度與濃度成正比)。

(三) 以 10^{-5} M 亞甲基藍水溶液模擬含有機汙染物水溶液，並分別加入 0.03 g 電池粉末、純二氧化錳粉末、純碳粉，攪拌 10 分鐘後過濾，測定反應後溶液在波長 664 nm 的吸收度，以進行去除效果的比較。

四、 去除水溶液重金屬離子實驗

(一) 去除水中銅離子實驗

1. 先將 0.1M 硫酸銅水溶液以針筒型過濾器(小飛碟)過濾後，送至分光光度計測定吸收度(測定波長範圍：850.0 nm ~ 200.0 nm)，以確定銅離子的最大吸收波長
2. 配製濃度為 0.0015，0.01，0.0075，0.005，0.0025 M 的硫酸銅水溶液，並分別測定溶液在波長 = 810 nm 的吸收度，以評估銅離子吸收度與濃度是否符合比爾定律(吸收度與濃度成正比)。
3. 0.1 M 的硫酸銅水溶液模擬含銅離子汙染的水溶液，加入 0.3 g 電池粉，攪拌 4 小時後過濾，將濾液稀釋 10 倍，測其在波長 810 nm 處的吸收度。

(二) 去除水中鉛離子實驗

1. 先將 0.1 M 硝酸鉛水溶液以針筒型過濾器(小飛碟)過濾後，送至分光光度計測定吸收度(測定波長範圍：850.0 nm ~ 200.0 nm)，以確定鉛離子的最大吸收波長

2. 配製濃度為 0.0015，0.01，0.0075，0.005，0.0025 M 的硝酸鉛水溶液，並分別測定溶液在波長 = 298 nm 的吸收度，以評估鉛離子吸收度與濃度是否符合比爾定律(吸收度與濃度成正比)。

3. 0.1 M 的硝酸鉛水溶液模擬含鉛離子汙染之水溶液，加入 0.3 g 電池粉，攪拌 4 小時後過濾，將濾液稀釋 10 倍，測其在波長 = 298 nm 處的吸收度。

五、 將電池粉中的二氧化錳轉化為錳離子(Mn^{2+})

在燒杯中加入 3 g 草酸 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ + 30 ml 水 + 1.3 ml 濃硫酸，混合均勻後，逐次少量加入電池粉，直到混合液中再也沒有氣泡(CO_2)生成。化學反應式如下：

$MnO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2CO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$ ……(反應 1)

經由簡易過濾，濾液為錳離子溶液，將此濾液稀釋至 25 毫升，留待下一步驟使用，濾紙則是收集到電池粉中的碳粉。

六、 將錳離子(Mn^{2+})轉化為過錳酸根離子(MnO_4^-)

(一) 將錳離子還原成二氧化錳

混合 30 ml 的市售漂白水(新奇牌) 和 5 ml 錳離子溶液(由上述步驟五製備而得)後，將混合溶液放置機器上攪拌 5 分鐘，可反應製黑色固體粉末。化學反應式如下：

$Mn^{2+} + ClO^- + 2OH^- \rightarrow MnO_2 + Cl^- + H_2O$ ……(反應 2)

將溶液以抽氣過濾方式過濾後，濾紙上的黑色固體殘留物即是二氧化錳，濾液為未完全反應的漂白水，可再回收利用。

(二) 用新製成的二氧化錳生成過錳酸根離子

混合上述六、(一)製成的新型二氧化錳 、 50 ml 水 、 1.5 g 二氧化鉛和 1.5 ml 硫酸，將溶液加熱(至沸騰)與攪拌直到沒有大量氣泡產出。降溫後，進行抽氣過濾，濾液為過錳酸根水溶液，化學反應式如下：

$3PbO_2 + 2MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 3Pb^{2+} + 2H_2O$ ……(反應 3)

濾紙上收集到的固體顆粒應為未反應的二氧化鉛。

註：製備的含過錳酸根水溶液須以鋁箔紙緊密包覆，以免照光產生變質。

七、 標定過錳酸根水溶液的濃度

(一) 配製草酸鈉標準溶液：

配製 250 mL，0.1 M 草酸鈉水溶液後，加入約 3 毫升濃硫酸以酸化水溶液。再將此 0.1 M 草酸鈉水溶液加水稀釋至 0.005 M。

(二) 取 1mL 的上述 0.005 M 草酸鈉水溶液至錐形瓶中，接著以六、(二)的過錳酸根水溶液滴定，直至水溶液變為紫色不再消失為止，記錄下所需的過錳酸根水溶液體積。重複此滴定步驟兩次。

伍、研究結果

一、初步拆解乾電池和分析內容物

可見其內容物大致分為鋅外殼、碳棒、黑色糊狀填充物(二氧化錳、碳粉、氯化銨和氯化鋅等混合物)。

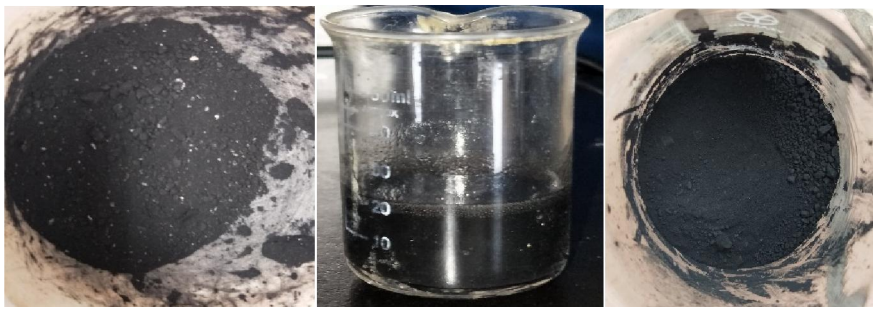


圖一：(左)鋅外殼；(中)碳棒；(右)糊狀填充物

我們可以得知糊狀混合物中二氧化錳的量是電池中比例最高，而且是能對環境造成一定程度汙染的物質(含重金屬「錳」)，因此本次研究中我們選擇優先「再生、利用」。

二、 針對電池糊狀填充物進行處理

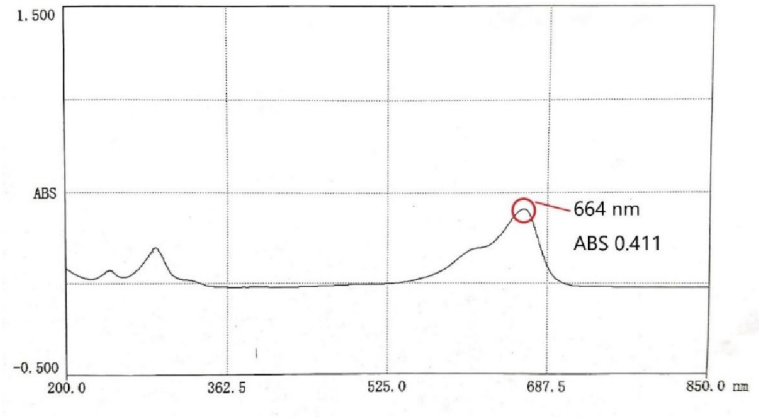
藉由對電池黑色糊狀填充物的處理，可以使我們先可溶解的物質，得到組成成分較為單純的電池粉，確保化學實驗進行的穩定度和再現性。



圖二：(左)磨碎的糊狀填充物；(中)磨碎的糊狀填充物與水混合；(右)過濾並烘乾後產物

三、 分解(或吸附)有機汙染物實驗

(一) 測定亞甲基藍最大吸收波長



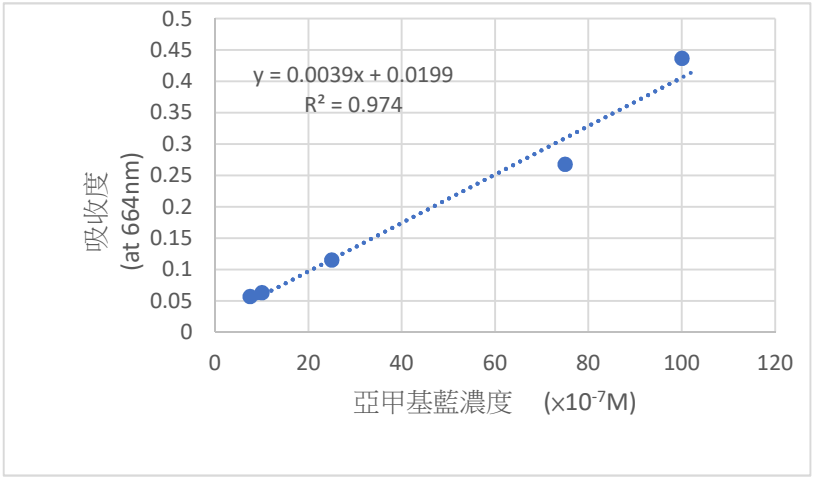
圖三：亞甲基藍的紫外可見光譜

測得 10^{-5} M 亞甲基藍在 664 nm 下有最大吸收度 0.411。

(二) 分析濃度與吸收度間的線性關係(比爾定律)

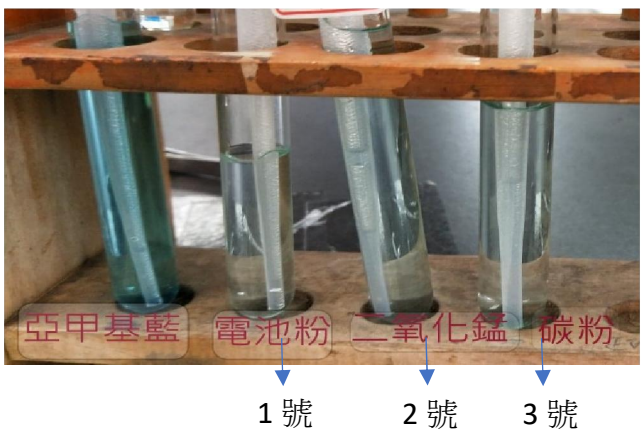
亞甲基藍濃度 ($\times10^{-7}$M)	吸收度 (at 664nm)
100	0.437
75	0.268
25	0.115
10	0.063
7.5	0.057

↑表一：不同濃度亞甲基藍水溶液吸收度



圖四：亞甲基藍水溶液濃度與吸收度之作圖

(三) 10^{-5}M 亞甲基藍溶液分別加入電池粉、純二氧化錳顆粒、純碳粉反應後結果



圖五：10^{-5} M 亞甲基藍溶液分別加入電池粉、純二氧化錳顆粒、純碳粉反應後結果

	10^{-5}M 亞甲基藍溶液中加入之反應物質	反應 10 分鐘後的溶液吸收度(在波長 664nm 處)	經由(二)中推導之關係式：吸收度 = 0.0039×濃度+0.0199，得到的反應後亞甲基藍溶液濃度	去除率
1 號	0.03 g 電池粉	0.105	2.18×10^{-6} M	78.2%
2 號	0.03 g 純二氧化錳	0.188	4.31×10^{-6} M	56.9%
3 號	0.03 g 碳粉	0.004	≒0 M	≒100%

註：去除率 = $\frac{\text{反應(或吸附)前濃度}-\text{反應(或吸附)後濃度}}{\text{反應(或吸附)前濃度}}\times 100\%$

四、 重金屬汙染分解實驗

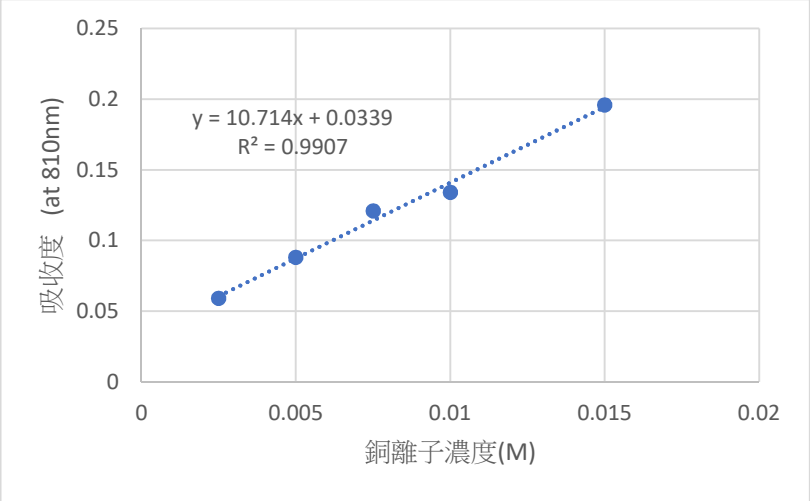
(一) 去除水中銅離子實驗

1. 硫酸銅(銅離子)水溶液在 810 nm 時有最大吸收度。

2. 分析銅離子濃度與吸收度間的線性關係(比爾定律)

銅離子濃度(M)	吸收度 (at 810nm)
0.015	0.196
0.01	0.134
0.0075	0.121
0.005	0.088
0.0025	0.059

↑表二：不同濃度銅離子水溶液吸收度



圖六：銅離子水溶液濃度與吸收度之作圖

3. 0.1M 銅離子水溶液分別加入電池粉反應後結果

0.1 M 的硫酸銅水溶液模擬含銅離子汙染之水溶液，加入 0.3 g 電池粉，攪拌 4 小時後過濾，將濾液稀釋 10 倍，測其在波長 810 nm 處的吸收度 = 0.103，代入趨勢線公式(吸收度 = 10.714x濃度+0.0339)後，可求得稀釋 10 倍溶液的濃度=0.0064 M，乘以 10 倍回復後，可知吸附後的溶液濃度為 0.064 M，去除率 = 36%

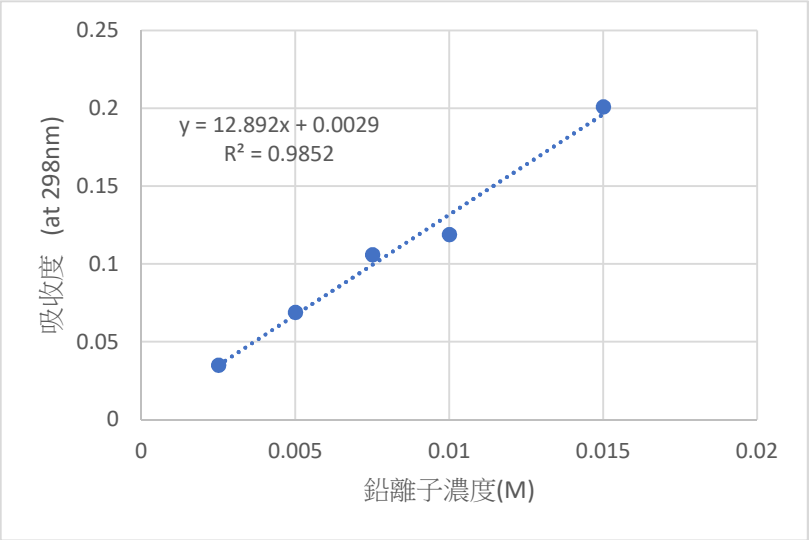
(二) **去除水中鉛離子實驗**

1. 硝酸鉛(鉛離子)水溶液在 289 nm 時有最大吸收度。

2. 分析鉛離子濃度與吸收度間的線性關係(比爾定律)

鉛離子濃度(M)	吸收度 (at 298nm)
0.015	0.201
0.01	0.119
0.0075	0.106
0.005	0.069
0.0025	0.035

↑表三：不同濃度鉛離子水溶液吸收度



圖七：鉛離子水溶液濃度與吸收度之作圖

3. 0.1 M 鉛離子水溶液分別加入電池粉反應後結果

0.1 M 的硝酸鉛(鉛離子)水溶液模擬含鉛離子汙染的水溶液，加入 0.3 g 電池粉，攪拌 4 小時後過濾，將濾液稀釋 10 倍，測其在波長 298 nm 處的吸收度 =0.107，代入趨勢線公式(吸收度 = 12.892×濃度+0.0029)後，可求得稀釋 10 倍溶液的濃度=0.0081 M，乘以 10 倍回復後，可知吸附後的溶液濃度為 0.081 M，去除率 = 19%

五、 將電池粉中的二氧化錳轉化為錳離子(Mn^{2+})

實驗過程中，我們發現草酸與電池粉不斷地反應會產生大量的氣泡(二氧化碳)，並且留下碳粉。我們從過濾後的液體中發現水溶液呈現淡粉紅色，證實了其中含有錳離子。所以，運用此方法我們可以有效地將電池粉中的碳粉與二氧化錳分開。



圖八：錳離子水溶液

六、 將錳離子(Mn^{2+})轉化為過錳酸根離子(MnO_4^-)

(一) 將錳離子還原成二氧化錳

實驗過程中，我們先將含錳離子的溶液與漂白水(次氯酸鈉鹼性水溶液)混合過濾後，錳離子迅速還原成二氧化錳，以濾紙過濾後，停留於濾紙上的二氧化錳圖九所示。



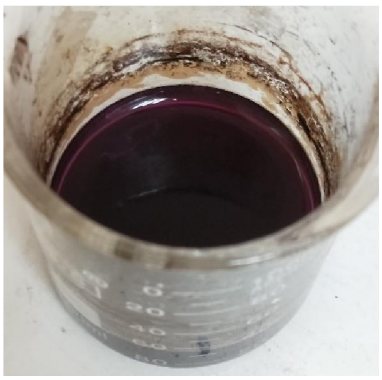
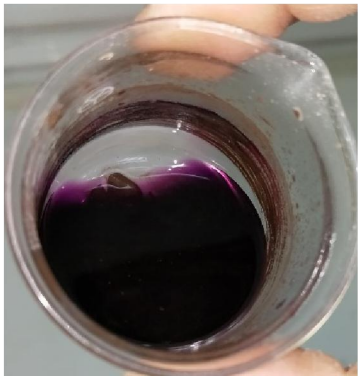
圖九：新製成的二氧化錳

(二) 以新製成的二氧化錳生成過錳酸根離子

再藉由與二氧化鉛與(一)中得到的二氧化錳一同加熱進行反應(為減少損失，可連同濾紙一同加熱進行反應，如圖十所示)，產生氣泡且溶液顏色逐漸由深褐色變紫黑色(如圖十一左)。過濾後的濾液為紫黑色的過錳酸根溶液(如圖十一中)，也能在濾紙上回收二氧化鉛。(如圖十一右)



←圖十：二氧化鉛+新製成的二氧化錳


圖十一：(左)反應後的未過濾紫黑色溶液；(中)過濾後紫黑色溶液；(右)過濾回收的二氧化鉛

七、 標定過錳酸根水溶液的濃度

為了要知道最終得到的過錳酸根在水溶液中的濃度，我們以收集到的過錳酸根水溶液(紫黑色)滴定草酸鈉標準水溶液(如圖十二)。讀取達到滴定終點(溶液顏色呈現淡紫色(如圖十三)且不再消散)所需要的過錳酸根水溶液體積，即可以求出過錳酸根的體積變化

表四：滴定過程的過錳酸根水溶液消耗體積

實驗編號	過錳酸根溶液消耗體積	平均值
第一次滴定	6.3 mL	6.3 mL
第二次滴定	6.3 mL	

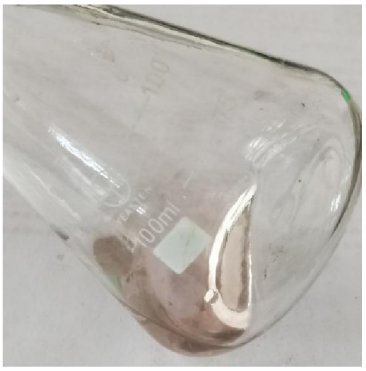
根據過錳酸根和草酸根的化學反應式：

$$2MnO_4^-{}_{(aq)} + 5C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + 16H^+{}_{(aq)} \longrightarrow 2Mn^{2+}{}_{(aq)} + 10CO_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$$

可進一步計算出我們所得到的過錳酸根溶液的濃度約為 3.2×10^{-4} M。



←圖十二：標定過程中，以過錳酸根水溶液滴定草酸根水溶液的過程與設備



↑圖十三：滴定終點的顏色

陸、討論

一、我們將廢棄乾電池拆解開後，發現內部具有非常大量的黑色糊狀填充物(其中固體材料主要由二氧化錳和碳粉組成，簡稱電池粉)，因此我們將重點放在電池粉的「再生」，希望能找到其更多的應用面向。

二、研究初期分別是(一)利用糊狀填充物的可溶解物質進行類費頓反應；(二)電池粉混合濃硫酸去除有機汙染物，然而效果不臻理想，且使用之溶液酸性太強，不容易進行後續的

處理。進一步研究，發現電池粉即使是在中性的環境下也可很好地去除水中的有機汙染物和重金屬離子。

三、因為亞甲基藍有明顯的顏色，且有尖銳、良好的可見光吸收，因此我們選擇亞甲基藍做為模擬有機汙染物的試劑。而從結論三可以發現，即使水中有機汙染物在很低的濃度(10^{-5} M)下，電池粉仍然具有相當不錯的去除能力。我們推測可能是因為電池粉中的碳粉具有非常優異的吸附能力，而二氧化錳除了具可吸附有機化合物的能力外，也發揮作為氧化劑的功能，將有機化合物給氧化分解了。

四、電池粉藉由吸附的方式可去除部分的水中重金屬離子(銅離子和鉛離子)，雖然需要較長的時間反應，不過還是可以看的出其吸附去除的效果。實驗中的重金屬離子濃度為 0.1 M，然而超過 0.1 M 的水溶液濃度會偏離比爾定律，因此我們將吸附後的水溶液稀釋 10 倍之後，再去測吸收度並代入比爾定律的趨勢線(正比)關係式求濃度。

五、將電池粉中的二氧化錳轉化為錳離子之後，即可將得到的錳離子溶液和碳粉分離，分別作各自的應用。

六、 我們嘗試了許多強氧化劑與電池粉中的二氧化錳進行反應，但是都沒有辦法順利的將二氧化錳直接氧化為過錳酸根，所以我們才換另外一種方式：先將電池粉中的二氧化錳轉化為錳離子，再將錳離子氧化為二氧化錳，此一新形成的二氧化錳即可順利氧化為過錳酸根。推測原來電池粉中的二氧化錳與我們在過程中新形成的二氧化錳可能為不同的晶形，因此反應活性略有不同。

七、在酸性環境下的過錳酸根是一般化學實驗及高中化學實驗中最常用的氧化劑。因此我們成功將廢棄的電池粉轉化為更實用，用途更廣的化學試劑，且整個過程運用了簡單、安全、省時：反應 1 使用的反應物為草酸，副產物為二氧化碳；反應 2 中的反應物為漂白水，副產物為氯離子；反應 3 的反應物為二氧化鉛，產物為鉛離子，在整個製程之中，所需的反應物都是安全、簡單可取得的試劑，副產物都是可以回收或者是不容易回收但對環境無害的副產物，遵循著綠色化學的精神與原則。

八、我們也利用草酸標準溶液標定出最終得到的過錳酸根離子的濃度（如結論七所述，最終得到的過錳酸根離子濃度為 3.2×10^{-4} M），證實此溶液可應用在高中化學的氧化還原

實驗之中，相當具有實用性。但是過錳酸根本身化學性質不穩定，照光或者加熱之後有可能會反應變質，因此在保存時應置放於避光陰涼的儲藏場所。

柒、結論

在此一研究中，我們證實了廢棄乾電池中黑色糊狀填充物的固體材料(主要由二氧化錳+碳粉組成，簡稱電池粉)，經過清洗乾燥後，可以做為去除水溶液中有機汙染物和重金屬離子的水污染處理試劑，具有不錯的效果。

利用成果報告書中的反應 1、反應 2、反應 3 的三反應，可以將電池粉中的二氧化錳轉化為錳離子或過錳酸根，過錳酸根可作為高中化學的氧化還原實驗中的氧化劑使用。而且，在轉化的過程中，我們所使用的反應試劑都是安全、簡單可取得的(草酸、漂白水、二氧化鉛)，反應後的副產物則都是可以回收或者是不易回收但對環境無害的副產物。

總而言之，廢棄乾電池中的大量黑色糊狀填充物的固體材料若能夠好好利用，是有非常廣泛的用途，我們的研究的過程和目的都是依循著綠色化學的精神和原則進行，希望能夠為地球和環保盡到一份心力。

捌、參考資料及其他

維基百科。2019 年 1 月 31 日，取自 https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%A2%B3%E9%94%8C%E7%94%B5%E6%B1%A0

維基百科。2019 年 1 月 31 日，取自 https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%AB%98%E9%94%B0%E9%85%B8%E7%9B%90

維基百科。2019 年 1 月 31 日，取自 https://zh.wikipedia.org/wiki/%E4%BA%8C%E6%B0%A7%E5%8C%96%E9%89%9B

林文中（2006）。**利用印刷電路板廠高錳酸鉀廢液去除廢水中 COD 之研究**。國立屏東科技大學環境工程與科學研究所：碩士論文。