

電漿熔渣中有價金屬資源回收之研究

劉冠廷、李清華

E-mail: 319778@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究主要是針對電子廢棄物電漿熔融處理熔渣中金、銀、銅貴金屬之回收純化研究。本研究主要工作內容包括：成分分析、篩分、磁選、浸漬溶蝕、晶析法、離子交換法、沉澱法、置換法、電解。根據本研究成果所示，電漿熔渣經篩分、磁選所得之-0.149mm電漿熔渣經一次硫酸浸漬於18N硫酸、固液比10g/50ml、70 °C下浸漬1小時之條件下，可達成90.56%之銅浸漬回收率，此一次含銅浸漬液直接在室溫下靜置48小時，可達成浸漬液中58.28%之銅晶析成硫酸銅晶體之最佳晶析效果。而晶析過後濾液中之殘留銅金屬，經以鐵粉為置換劑，當添加鐵粉為理論值100倍時，可將晶析後濾液中銅100%置換成銅粉回收。另一次硫酸浸漬殘渣之銅，則以18N硫酸在固液比5g/50ml、於70 °C下浸漬2小時，可將殘渣中之銅100%予以浸漬溶蝕，此二次含銅浸漬液，再以鐵粉為置換劑，添加量為150倍鐵粉理論值，可將二次硫酸浸漬液中之銅100%予以置換回收成銅粉。而二次硫酸浸漬之銀渣以8N硝酸在固液比1g/50ml，於70 °C下浸漬4小時，可將殘渣中之銀100%予以浸漬溶蝕，此最佳含銀浸漬液，先以氨水調整其pH值至10後所得之含銀溶液，再以鹽酸為沉澱劑，於鹽酸(ml)/含銀溶液(ml)=4之條件，可將銀金屬100%沉澱回收成氯化銀。而硝酸浸漬殘渣中所含之金，經以100%之王水作為浸漬劑，在固液比0.5g(殘渣)/50ml(王水)的條件下，於70 °C浸漬4小時，可將殘渣中之金100%予以浸漬溶蝕，此最佳含金浸漬液，經以鋅粉為置換劑，可將最佳含金浸漬液中之金99.43%予以置換回收。

關鍵詞：電漿熔渣、浸漬、沉澱、置換、金、銀、銅

目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	摘要	iv	Abstract	v	誌謝	vi	目錄	vii	圖目錄	x	表目錄	xiv	第一章 緒論	1	1.1 前言	1	1.2 研究目的	2	第二章 文獻回顧	3	2.1 國內外之廢IC板處理流程	3	2.1.1 粉碎物理分選法	3	2.1.2 渦流剝離法	4	2.1.3 銅礦場冶煉法	4	2.1.4 電子零組件括除法	4	2.1.5 濕法治煉法	4	2.2 比重	10	2.3 金、銀、銅金屬之特性	10	第三章 研究方法	17	3.1 成分分析	17	3.1.1 比重分析	18	3.1.2 水分、灰分及可燃分分析	19	3.1.3 金、銀、銅金屬全含量檢測	20	3.1.4 SEM、EDS性質分析	23	3.2 篩分	23	3.3 磁選	23	3.4 浸漬溶蝕	24	3.5 純化回收	24	3.5.1 晶析	25	3.5.2 離子交換法	25	3.5.3 沉澱法	25	3.5.4 置換法	26	3.5.5 電解法	26	3.6 訂定電漿熔渣最佳資源化技術與流程	27	第四章 結果與討論	42	4.1 電漿熔渣性質分析	42	4.1.1 比重分析	42	4.1.2 水分、灰分及可燃分分析	42	4.1.3 金屬全含量分析	43	4.2 篩分	44	4.3 磁選	44	4.4 浸漬溶蝕之研究成果與討論	45	4.4.1 一次硫酸浸漬溶蝕之研究成果與討論	46	4.4.2 二次硫酸浸漬溶蝕之研究成果與討論	50	4.4.3 硝酸浸漬溶蝕之研究成果與討論	52	4.4.4 王水浸漬溶蝕之研究成果與討論	54	4.5 一次含銅浸漬液中銅金屬純化回收之研究成果與討論	56	4.5.1 晶析法	56	4.5.2 離子交換法	59	4.5.3 沉澱法	61	4.5.4 置換法	62	4.6 二次含銅浸漬液中銅金屬純化回收之研究成果與討論	64	4.6.1 置換法	64	4.7 最佳含銀浸漬液中銀金屬純化回收之研究成果與討論	67	4.7.1 電解法	67	4.7.2 置換法	69	4.7.3 沉澱法	71	4.8 最佳含金浸漬液中金純化回收之研究成果與討論	74	4.8.1 置換法	75	4.9 最佳電漿熔渣資源回收流程	78	第五章 結論與建議	138	5.1 結論	138	5.2 建議	141	參考文獻	142	圖目錄		圖2-1. 傳統廢IC板之專業資源回收處理流程	16	圖3-1. 廢電腦主機板	32	圖3-2. 廢手機IC板	32	圖3-3. 廢IC板經電將焙燒後之熔渣	33	圖3-4. 粉碎機	33	圖3-5. 混合器	34	圖3-6. 電漿爐系統處理設備實體圖	34	圖3-7. 電漿熔渣之外觀情形	35	圖3-8. 本研究研擬之研究流程	36	圖3-9. 電子天平	37	圖3-10. 威爾比重瓶	37	圖3-11. 高溫灰化爐	38	圖3-12. 感應耦合電漿原子發射光譜儀	38	圖3-13. 原子吸收光譜儀	39	圖3-14. 多功能掃描式電子顯微鏡	39	圖3-15. 搖篩機	40	圖3-16. 加熱磁石攪拌器	40	圖3-17. 恆溫震盪水槽	41	圖3-18. 電源供應器	41	圖4-1. 電漿熔渣篩分結果	104	圖4-2. 電漿熔渣之篩下累積重量百分比	104	圖4-3. 電漿熔渣感磁物在各篩層之重量百分比	105	圖4-4. 電漿熔渣不感磁物在各篩層之重量百分比	105	圖4-5. -0.149mm電漿熔渣之硫酸浸漬實驗情形	106	圖4-6. -0.149mm電漿熔渣於不同硫酸濃度下之銅浸漬回收率	106	圖4-7. -0.149mm電漿熔渣於不同固液比下之銅浸漬回收率	107	圖4-8. -0.149mm電漿熔渣於不同時間下之銅浸漬回收率	107	圖4-9. 一次硫酸浸漬殘渣於不同時間下之銅浸漬回收率	108	圖4-10. 一次硫酸浸漬殘渣於不同固液比下之銅浸漬回收率	108	圖4-11. 二次硫酸浸漬殘渣於不同硝酸濃度下之銀浸漬回收率	109	圖4-12. 二次硫酸浸漬殘渣於不同時間下之銀浸漬回收率	109	圖4-13. 二次硫酸浸漬殘渣於不同固液比下之銀浸漬回收率	110	圖4-14. 硝酸浸漬殘渣於不同時間下之金浸漬回收率	110	圖4-15. 硝酸浸漬殘渣於不同固液比下之金浸漬回收率	111	圖4-16. 不同靜置時間下之銅晶析百分比	111	圖4-17. 不同靜置時間下之累積銅晶析百分比	112	圖4-18. 最佳晶析條件所得硫酸銅晶體之SEM(1000倍)觀察情形	112	圖4-19. 最佳晶析條件所得硫酸銅晶體之EDS檢測分析結果	113	圖4-20. 最佳晶析濾液之銅離子交換情形	114	圖4-21. 最佳晶析濾液於不同時間下各樹脂之銅交換率	114	圖4-22. 碳酸鈉沉澱最佳晶析濾液之情形	115	圖4-23. 最佳晶析濾液於不同碳酸鈉添加量下之銅沉澱回收率	115	圖4-24. 碳酸鈉沉澱最佳晶析濾液之產物	116	圖4-25. 最佳晶析濾液之置換情形	116	圖4-26. 最佳晶析濾液於不同鐵粉	
------	-----	-----	-----	----	----	----------	---	----	----	----	-----	-----	---	-----	-----	--------	---	--------	---	----------	---	----------	---	------------------	---	---------------	---	-------------	---	--------------	---	----------------	---	-------------	---	--------	----	----------------	----	----------	----	----------	----	------------	----	-------------------	----	--------------------	----	-------------------	----	--------	----	--------	----	----------	----	----------	----	----------	----	-------------	----	-----------	----	-----------	----	-----------	----	----------------------	----	-----------	----	--------------	----	------------	----	-------------------	----	---------------	----	--------	----	--------	----	------------------	----	------------------------	----	------------------------	----	----------------------	----	----------------------	----	-----------------------------	----	-----------	----	-------------	----	-----------	----	-----------	----	-----------------------------	----	-----------	----	-----------------------------	----	-----------	----	-----------	----	-----------	----	---------------------------	----	-----------	----	------------------	----	-----------	-----	--------	-----	--------	-----	------	-----	-----	--	-------------------------	----	--------------	----	--------------	----	---------------------	----	-----------	----	-----------	----	--------------------	----	-----------------	----	------------------	----	------------	----	--------------	----	--------------	----	----------------------	----	----------------	----	--------------------	----	------------	----	----------------	----	---------------	----	--------------	----	----------------	-----	----------------------	-----	-------------------------	-----	--------------------------	-----	-----------------------------	-----	-----------------------------------	-----	----------------------------------	-----	---------------------------------	-----	-----------------------------	-----	-------------------------------	-----	--------------------------------	-----	------------------------------	-----	-------------------------------	-----	----------------------------	-----	-----------------------------	-----	-----------------------	-----	-------------------------	-----	-------------------------------------	-----	--------------------------------	-----	-----------------------	-----	-----------------------------	-----	-----------------------	-----	--------------------------------	-----	-----------------------	-----	--------------------	-----	--------------------	--

添加量下之銅置換回收率 117 圖4-27. 最佳晶析濾液置換後之含銅鐵粉 117 圖4-28. 最佳晶析濾液置換銅鐵粉之SEM(1000倍)觀察情形 118 圖4-29. 最佳晶析濾液置換銅粉之EDS檢測分析情形 119 圖4-30. 二次含銅浸漬液於不同鐵粉添加量下之銅置換回收率 120 圖4-31. 二次含銅浸漬液於不同鋅粉添加量下之銅置換回收率 120 圖4-32. 鋅粉置換二次含銅浸漬液後之殘留液 121 圖4-33. 二次含銅浸漬液置換後之含銅鋅粉 121 圖4-34. 二次含銅浸漬液置換銅粉之SEM(1300倍)分析情形 122 圖4-35. 二次含銅浸漬液置換銅粉之EDS檢測分析情形 123 圖4-36. 最佳含銀浸漬液電解情形 124 圖4-37. 最佳含銀浸漬液於不同時間下之銀電解回收率 124 圖4-38. 電解極板銀粉脫落之情形 125 圖4-39. 最佳含銀浸漬液於不同鐵粉添加量下之銀置換回收率 125 圖4-40. 最佳含銀浸漬液置換後之含銀鐵粉 126 圖4-41. 鐵粉置換最佳含銀浸漬液後之殘留液 127 圖4-42. 最佳含銀浸漬液於不同鋅粉添加量下之銀置換回收率 128 圖4-43. 置換最佳含銀浸漬液後之含銀鋅粉 128 圖4-44. 鋅粉置換最佳含銀浸漬液後之殘留液 129 圖4-45. 最佳含銀浸漬液於不同水合?添加量下之銀沉澱回收率 129 圖4-46. 水合?沉澱物之外觀情形 130 圖4-47. 最佳含銀浸漬液於不沉澱劑下之銀沉澱回收率 130 圖4-48. 含銀浸漬液(pH=10)鹽酸沉澱物之外觀情形 131 圖4-49. 含銀浸漬液(pH=10)鹽酸沉澱物之SEM分析情形 131 圖4-50. 含銀浸漬液(pH=10)鹽酸沉澱物之EDS分析情形 132 圖4-51. 最佳含金浸漬液鋁粉置換之情形 133 圖4-52. 最佳含金浸漬液於不同鐵粉添加量下之金置換回收率 133 圖4-53. 最佳金浸漬液置換後之含金鐵粉 134 圖4-54. 鐵粉置換最佳含金浸漬液後之殘留液 134 圖4-55. 最佳含金浸漬液於不同鋅粉添加量下之金置換回收率 135 圖4-56. 最佳含金浸漬液置換後之含金鋅粉 135 圖4-57. 鋅粉置換最佳金浸漬液後之殘留液 136 圖4-58. 本研究研擬之電漿熔渣最佳資源回收流程 137 表 目錄 表2-1. 286橫式主機組成成份分析表 12 表2-2. 筆記型電腦初步拆解組成成份分析表 13 表2-3. 廢IC板分選處理技術之分析比 14 表2-4. 常見金屬之比重 15 表2-5. 金、銀、銅金屬之性質 15 表3-1. 各篩目篩網之孔徑尺寸表(ASTM) 28 表3-2. 各項浸漬溶蝕之操作變因與條件 28 表3-3. 晶析法各項操作變因與條件 30 表3-4. 離子交換法各項操作因子與操作條件 29 表3-5. 沉澱法各項操作因子與操作條件 31 表3-6. 置換法各項操作因子與操作條件 30 表3-7. 電解法各項操作變因與條件 31 表4-1. 電漿熔渣比重分析結果 80 表4-2. 電漿熔渣之水份、灰份、可燃份測定結果 80 表4-3. 電漿熔渣於不同消化方法下之金含量分析結果 81 表4-4. 電漿熔渣於不同消化方法下之銀含量分析結果 81 表4-5. 電漿熔渣於不同消化方法下之銅含量分析結果 82 表4-6. 電漿熔渣各篩層之重量百分比 82 表4-7. 電漿熔渣篩分後各篩層之外觀情形 83 表4-8. 電漿熔渣感磁物及不感磁物在各篩層中之重量百分比 84 表4-9. 電漿熔渣各篩層之感磁與不感磁物顯微鏡照片 85 表4-10. 電漿熔渣不感磁物在各篩層中之金屬全含量 86 表4-11. -0.149mm電漿熔渣之銅全含量 86 表4-12. -0.149mm電漿熔渣於不同硫酸濃度下之銅浸漬回收率 87 表4-13. -0.149mm電漿熔渣於不同固液比下之銅浸漬回收率 87 表4-14. -0.149mm電漿熔渣於不同固液比下浸漬液中之銅含量 88 表4-15. -0.149mm電漿熔渣於不同過氧化氫添加量下之銅浸漬回收率 88 表4-16. -0.149mm電漿熔渣於不同時間下之銅浸漬回收率 89 表4-17. 一次硫酸浸漬殘渣之銅全含量 89 表4-18. 一次硫酸浸漬殘渣於不同時間下之銅浸漬回收率 90 表4-19. 一次硫酸浸漬殘渣於不同固液比下之銅浸漬回收率 90 表4-20. 二次硫酸浸漬殘渣之銀全含量 91 表4-21. 二次硫酸浸漬殘渣於不同硝酸濃度下之銀浸漬回收率 91 表4-22. 二次硫酸浸漬殘渣於不同時間下之銀浸漬回收率 92 表4-23. 二次硫酸浸漬殘渣於不同固液比下之銀浸漬回收率 92 表4-24. 硝酸浸漬殘渣之金全含量 93 表4-25. 硝酸浸漬殘渣於不同時間下之金浸漬回收率 93 表4-26. 硝酸浸漬殘渣於不同固液比下之金浸漬回收率 94 表4-27. 硫酸銅晶析實驗情形 95 表4-28. 不同靜置時間下浸漬液中之銅殘留量 96 表4-29. 不同靜置時間下之銅晶析百分比 96 表4-30. 不同靜置時間下之累積銅晶析百分比 97 表4-31. 最佳晶析濾液於不同時間下各樹脂之銅交換率 97 表4-32. 最佳晶析濾液於不同碳酸鈉添加量下之銅沉澱回收率 98 表4-33. 最佳晶析濾液於不同鐵粉添加量下之銅置換回收率 98 表4-34. 二次含銅浸漬液於不同鐵粉添加量下之銅置換回收率 99 表4-35. 二次含銅浸漬液於不同鋅粉添加量下之銅置換回收率 99 表4-36. 最佳含銀浸漬液於不同時間下之銀電解回收率 100 表4-37. 最佳含銀浸漬液於不同鐵粉添加量下之銀置換回收率 100 表4-38. 最佳含銀浸漬液於不同鋅粉添加量下之銀置換回收率 101 表4-39. 最佳含銀浸漬液於不同水合?添加量下之銀沉澱回收率 101 表4-40. 最佳含銀溶液於不同沉澱劑添加量下之銀沉澱回收率 102 表4-41. 最佳含金浸漬液於不同鐵粉添加量下之金置換回收率 102 表4-42. 最佳含金浸漬液於不同鋅粉添加量下之金置換回收率 103

參考文獻

1. 新台灣新聞週刊, 2004年01月16日, 第408期, <http://www.newtaiwan.com.tw/bulletinview.jsp?bulletinid=14143>
2. 倫敦金屬交易網 <http://www.lme.co.uk/>
3. 銀冠國際有限公司 <http://www.s-925.com/page18.htm>
4. 台灣銀行網頁 <http://www.bot.com.tw/default.htm>
5. 李清華、鄭啟璞、吳澤欣、湯麗雯, 民國89年11月, “國內外廢資訊物品處理現況分析”, 環境工程會刊(中華民國環境工程學會), 第11卷4期, pp. 63-81.
6. 蕭寧允, “廢IC板焊料脫除之研究”, 國立成功大學資源工程研究所, 民國89年.
7. 王英傑, “廢IC板有價物之分離與回收研究”, 國立成功大學礦冶及材料科學研究所, 民國81年6月.
8. 湯麗雯, “廢IC中貴金屬資源回收之研究”, 大葉大學環境工程研究所, 民國90年.
9. 李清華、蔡敏行, 民國89年5月, “國內外廢家電資源再生技術評析”, 環境工程會刊(中華民國環境工程學會), 第11卷2期, pp. 8-26.
10. 葉敏行, 提煉冶金概論講義, 成功大學資源工程學系, 民國91年1月.
11. 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.
12. 陳昱融, 廢汝鐵硼資源回收之研究, 大葉大學環境工程系碩士論文, 民國95年6月.
13. 洪崇欽, 砷化鎂廢棄物資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國92年6月.
14. 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.
15. 盧宜源、賈萬達, 貴金屬冶金學, 中南大學出版社, 民國93年4月.
16. 稀有金屬編輯委員會編著, 稀有金屬手冊下冊, 冶金工業出版社, 民國84年.
17. 簡長清, “銅污泥資源回收之研究”, 大葉大學碩士論文, 民國96年.
18. 蕭孟官, 廢脫硝觸媒資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國93年6月.
19. 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。 20.柯秀靜，錫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。 21.柯清水，新世紀化工化學大辭典，正文書局，2000年。 22.黎鼎鑫，貴金屬提取與精鍊，中南工業大學出版社，2000年 23.吳彥輩，含銅廢矽晶圓資源再生之研究，大葉大學環境工程學系碩士論文，民國97年6月。 24.Ilknur Baylakoglu、Seref Hamarat、Haluk Gokmen、Esra Meric，Case Study for High Volume Lead-Free WaveSoldering Process with Environmental Benefits，IEEE Proc.，2005。 25.楊育豪，廢DVD光碟片資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國94年6月。 26.邱芳榆，照相廢液與底片之資源回收研究，大葉大學學士專題報告，民國93年10月。 27.chemexper，<http://www.chemexper.com/> 28.Webelements，<http://www.webelements.com/silver/physics.html> 29.ACROS ORGANICS，<http://tinyurl.com/33dbaq> 30.曹簡禹、黃定加，物理化學實驗學，正中書局，民國76年6月。 31.王澄霞，元素，幼獅文化事業公司，民國75年3月。 32.中華民國環境檢驗所(民91)，廢棄物含水分測定方法 - 間接測定法(NIEA R203.01T)。 33.中華民國環境檢驗所(民93)，廢棄物灰份、可燃分測定方法(NIEA R205.01C) 34.中華民國環境檢驗所(民92)，土壤中重金屬檢測方法 - 王水消化法(NIEA S321. 63B)。 35.中華民國環境檢驗所(民92)，污泥及沉積物中重金屬檢測方法 - 酸消化法(NIEA R353.00C)。