

# 錫污泥資源回收之研究

李孟謙、李清華、林俊仁

E-mail: 322027@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究主要是針對錫污泥進行資源化成氯化亞錫產物之研究，主要工作內容包括：硝酸浸漬溶蝕、鹽酸浸漬溶蝕、鋅片置換、鹽酸溶解置換金屬錫、晶析、氯化亞錫純度分析。根據本研究成果顯示，錫污泥經硝酸浸漬於8N硝酸、固液比5g/50ml、室溫下浸漬4小時之條件下，可將其雜質金屬鉛100%及鋅93.88%予以去除，以得到具銷售價值之高純度氧化錫；再將所得之高純度氧化錫以12N鹽酸、固液比5g/50ml、添加1mL次磷酸、於90℃浸漬4小時下，可達成94.76%之氧化錫溶解；再將最佳含錫浸漬液以鋅片置換1小時下，可使最佳含錫浸漬液中之錫離子予以100%置換成金屬錫，將所得之置換金屬錫以熱去離子水清洗，可得到具銷售價值之高純度金屬錫；再以12N鹽酸、固液比10g/50ml、70℃下溶解時間40分鐘下，進行鹽酸溶解高純度金屬錫，可獲得最佳含氯化亞錫溶解液；再取最佳含氯化亞錫溶解液，以70℃加熱1小時後，置於5℃下晶析1小時，即可獲得具銷售價值之高純度(98.69%)氯化亞錫產物。

關鍵詞：錫、污泥、廢料、浸漬、置換、晶析、氯化亞錫

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iii
.....iv 英文摘要.....	v	誌謝.....	v
.....vi 目錄.....	vii	圖目錄.....	vii
.....x 表目錄.....	xiii	第一章續論.....	xiii
.....1 1.1前言.....	1	1.2研究目的.....	1
.....3 第二章文獻回顧.....	4	2.1錫污泥相關回收及處理.....	4
.....5 2.2錫金屬介紹、特性及用途.....	6	2.2.1錫的物理性質.....	6
錫的化學性質.....	8	2.2.3錫的主要化合物及其性質.....	9
.....3 第三章研究方法及設備.....	19	2.3濕式冶煉法之介紹.....	9
.....19 3.1.1 ICP 有價金屬全含量分析.....	20	3.1錫污泥之收集與成分分析.....	19
.....25 3.1.3水分分析.....	26	3.1.2比重分析.....	20
SEM及EDS分析.....	28	3.1.4灰分分析.....	27
.....28 3.2錫污泥之破碎過篩之研究.....	28	3.1.5	27
.....28 3.4錫污泥之鹽酸浸漬溶蝕.....	29	3.2錫污泥之硝酸浸漬溶蝕.....	28
.....29 3.6錫污泥 pH 調整之研究.....	30	3.3錫污泥之晶析之研究.....	29
第四章研究結果與討論.....	41	3.7訂定最佳錫污泥之整合性資源回收技術與流程.....	30
.....41 4.1錫污泥之樣品收集.....	41	4.1錫污泥之前處理.....	41
.....42 4.3錫污泥樣品之性質分析.....	42	4.2錫污泥之金屬元素分析.....	42
.....43 4.3.2錫污泥中金屬錫、鉛及鋅之全含量分析.....	43	4.3.1錫污泥中非金屬錫之金屬元素分析.....	42
.....44 4.3.3 SEM、EDS儀器分析.....	44	4.3.2錫污泥中金屬錫、鉛及鋅之全含量分析.....	43
.....45 4.4硝酸浸漬溶蝕實驗結果與討論.....	45	4.3.3 SEM、EDS儀器分析.....	44
.....50 4.5鹽酸浸漬溶蝕之結果與討論.....	50	4.4.3.1 SEM、EDS儀器分析.....	44
.....50 4.5.1鹽酸浸漬溶蝕.....	50	4.4.3.2 SEM、EDS儀器分析.....	45
.....53 4.5.2添加還原劑之鹽酸浸漬溶蝕.....	53	4.4.3.3 SEM、EDS儀器分析.....	45
.....58 4.6 pH調整之結果與討論.....	61	4.4.4硝酸浸漬溶蝕實驗結果與討論.....	45
.....62 4.8鹽酸溶解置換金屬錫之結果與討論.....	64	4.5鹽酸浸漬溶蝕之結果與討論.....	50
.....65 4.10氯化亞錫產物純度分析之結果與討論.....	66	4.5.1鹽酸浸漬溶蝕.....	50
第五章結論與建議.....	117	4.5.2添加還原劑之鹽酸浸漬溶蝕.....	53
.....117 5.1結論.....	117	4.5.3添加次磷酸之鹽酸浸漬溶蝕.....	53
.....118 5.2建議.....	118	4.6 pH調整之結果與討論.....	61
.....120 圖目錄 圖3-1 本研究之詳細研究流程圖.....	34	4.7鋅片置換之結果與討論.....	61
烘箱.....	35	4.8鹽酸溶解置換金屬錫之結果與討論.....	62
感應耦合電漿原子發射光譜儀.....	36	4.9晶析之結果與討論.....	64
凝迴流設備.....	37	4.10氯化亞錫產物純度分析之結果與討論.....	66
天平.....	38	4.11訂定最佳錫污泥之整合性資源回收技術與流程.....	67
化爐.....	39	5.1結論.....	117
濾幫浦(ASPIRATOR A-3S, Eyela製).....	40	5.2建議.....	118
.....40 圖3-13磁石加熱攪拌器.....	40	參考文獻.....	118
.....40 圖4-1 本研	40	.....	118

研究所收集之錫污泥樣品.....	84	圖4-2 本研究破碎研磨後之含錫污泥廢料樣品.....	84	圖4-3 錫污泥經SEM及EDS所分析之結果.....	85
錫污泥於室溫2小時下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	87	圖4-4 錫污泥經硝酸浸漬溶蝕時之情形.....	86	圖4-5 錫污泥於室溫2小時下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	87
錫污泥於4小時室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	88	圖4-6 錫污泥於2小時70 °C下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	87	圖4-7 錫污泥於4小時室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	88
錫污泥於4小時70 °C下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	88	圖4-8 錫污泥於4小時70 °C下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	88	圖4-9 錫污泥於不同固液比之各金屬浸漬溶蝕率.....	89
錫污泥經硝酸浸漬後所得之高純度氧化錫產物外觀照片.....	89	圖4-10 錫污泥經硝酸浸漬後所得之高純度氧化錫EDS分析結果.....	90	圖4-11 室溫下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	91
70 °C下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	91	圖4-12 70 °C下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	91	圖4-13 90 °C下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	92
90 °C下不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	92	圖4-14 90 °C下不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	92	圖4-15 添加酒石酸70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	93
添加酒石酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	93	圖4-16 添加酒石酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	93	圖4-17 添加草酸70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	94
添加草酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	94	圖4-18 添加草酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	94	圖4-19 添加亞硫酸鈉70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	95
添加亞硫酸鈉90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	95	圖4-20 添加亞硫酸鈉90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	95	圖4-21 添加次磷酸70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	96
添加次磷酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	96	圖4-22 添加次磷酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	96	圖4-23 鹽酸濃度12N下不同次磷酸添加量之氧化錫溶解率.....	97
不同固液比下之氧化錫溶解率.....	97	圖4-24 不同固液比下之氧化錫溶解率.....	97	圖4-25 90 °C不同固液比下之氧化錫溶解率.....	97
不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	98	圖4-26 不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	98	圖4-27 最佳鹽酸浸漬液pH值調整至0.1沉澱物EDS分析結果.....	99
最佳鹽酸浸漬液pH值調整至1沉澱物EDS分析結果.....	100	圖4-28 最佳鹽酸浸漬液pH值調整至1沉澱物EDS分析結果.....	100	圖4-29 最佳鹽酸浸漬液pH值調整至3沉澱物EDS分析結果.....	101
最佳鹽酸浸漬液pH值調整至7沉澱物EDS分析結果.....	102	圖4-30 最佳鹽酸浸漬液pH值調整至7沉澱物EDS分析結果.....	102	圖4-31 最佳鹽酸浸漬液pH值調整至12沉澱物EDS分析結果.....	103
最佳鹽酸浸漬液經NaOH調整在不同pH值之沉澱情形.....	104	圖4-32 最佳鹽酸浸漬液經NaOH調整在不同pH值之沉澱情形.....	104	圖4-33 最佳含錫浸漬液於室溫下之錫置換回收率結果.....	104
不同鋅片置換時間下之實驗情形.....	105	圖4-34 不同鋅片置換時間下之實驗情形.....	105	圖4-35 置換金屬錫以熱去離子水清洗前後之情形.....	107
置換金屬錫以熱去離子水清洗後之外觀.....	108	圖4-36 置換金屬錫以熱去離子水清洗後之外觀.....	108	圖4-37 置換金屬錫經EDS分析之結果.....	109
不同固液比1小時70 °C下之置換金屬錫溶解.....	110	圖4-38 不同固液比1小時70 °C下之置換金屬錫溶解.....	110	圖4-39 不同時間70 °C下之置換金屬錫溶解率情形.....	110
最佳含氯化亞錫溶液直接置於室溫下晶析1小時之情形.....	111	圖4-40 最佳含氯化亞錫溶液直接置於室溫下晶析1小時之情形.....	111	圖4-41 最佳含氯化亞錫溶液直接置於5 °C下晶析1小時之情形.....	111
氯化亞錫溶液70 °C加熱1小時置於室溫下晶析1小時之情形.....	112	圖4-42 氯化亞錫溶液70 °C加熱1小時置於室溫下晶析1小時之情形.....	112	圖4-43 氯化亞錫溶液70 °C加熱1小時置於5 °C下晶析1小時之情形.....	113
本研究晶析出之氯化亞錫產品外觀.....	114	圖4-44 本研究晶析出之氯化亞錫產品外觀.....	114	圖4-45 晶析之氯化亞錫產物之EDS分析結果.....	115
本研究最佳錫污泥之整合性資源回收流程圖.....	116	圖4-46 本研究最佳錫污泥之整合性資源回收流程圖.....	116	表目錄 表2-1 錫的物理性質.....	16
錫金屬的各種化合物種類與特性.....	17	表2-2 錫金屬的各種化合物種類與特性.....	17	表3-1 本研究硝酸浸漬溶蝕各項操作因子與條件.....	32
本研究鹽酸浸漬溶蝕各項操作因子及條件.....	32	表3-2 本研究鹽酸浸漬溶蝕各項操作因子及條件.....	32	表3-3 本研究之晶析各項操作因子及條件.....	33
本研究之pH調整各項操作因子及條件.....	33	表3-4 本研究之pH調整各項操作因子及條件.....	33	表4-1 錫污泥之非錫金屬含量分析結果.....	69
錫、鉛、新金屬全含量分析結果.....	70	表4-2 錫污泥之錫、鉛、新金屬全含量分析結果.....	70	表4-3 錫污泥比重、水分、灰分及可燃分之分析結果.....	71
錫污泥於室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	72	表4-4 錫污泥於室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	72	表4-5 錫污泥於70 °C下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	72
錫污泥於4小時室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	73	表4-6 4小時室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	73	表4-7 4小時70 °C下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	73
錫污泥於不同固液比之各金屬浸漬溶蝕率.....	74	表4-8 錫污泥於不同固液比之各金屬浸漬溶蝕率.....	74	表4-9 室溫下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	74
70 °C下不同浸漬液濃度之氧化錫溶解率.....	75	表4-10 70 °C下不同浸漬液濃度之氧化錫溶解率.....	75	表4-11 90 °C下不同浸漬液濃度之氧化錫溶解率.....	75
90 °C下不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	76	表4-12 90 °C下不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	76	表4-13 添加酒石酸70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	76
添加酒石酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	77	表4-14 添加酒石酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	77	表4-15 添加草酸70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	77
添加草酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	78	表4-16 添加草酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	78	表4-17 添加亞硫酸鈉70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	78
添加亞硫酸鈉90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	79	表4-18 添加亞硫酸鈉90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	79	表4-19 添加次磷酸70 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	79
添加次磷酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	80	表4-20 添加次磷酸90 °C在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	80	表4-21 鹽酸濃度12N下不同次磷酸添加量之氧化錫溶解率.....	80
不同固液比下之氧化錫溶解率.....	81	表4-22 不同固液比下之氧化錫溶解率.....	81	表4-23 不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	81
最佳浸漬液於室溫下之鋅片錫置換回收率之結果.....	82	表4-24 最佳浸漬液於室溫下之鋅片錫置換回收率之結果.....	82	表4-25 不同固液比下鹽酸12N溶解1小時置換金屬錫之溶解率.....	82
不同時間於固液比0.2鹽酸12N溶解金屬錫之溶解率.....	83	表4-26 不同時間於固液比0.2鹽酸12N溶解金屬錫之溶解率.....	83	表4-27 晶析之氯化亞錫之錫、鉛、鋅全含量分析結果.....	83

## 參考文獻

- 參考文獻 1.張國忠, 含重金屬污泥再利用技術介紹, 經濟部台灣環保產業(雙月刊), 2005年12月。 2.經濟部工業局, 國內重金屬污泥資源回收再利用現況, 資源化產業資訊月刊(第22期), 2005年3月。 3.印刷電路版簡介網站: [http://aaron-lin.myweb.hinet.net/pcb\\_intro/pcb\\_process.htm](http://aaron-lin.myweb.hinet.net/pcb_intro/pcb_process.htm)。 4.鐘文仁、陳佑任, IC封裝製程與CAE應用, 全華科技圖書股份有限公司, 2005年5月。 5.行政院環保署, 事業廢棄物申報管制資訊網: <http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp?Func=5>。 6.經濟部, 永續產業發展雙月刊第26期, 2006年4月15日。 7.經濟部, 永續產業發展雙月刊第27期, 2006年6月15日。 8.台灣健康資訊網: <http://www.tmn.idv.tw/> 9.台灣銀行一般牌告匯率: <http://rate.bot.com.tw/Pages/Static/UIP003.zh-TW.htm>。 10.電線電纜產業資訊網, 倫敦金屬價格: [http://www.taiwancable.org.tw/chin/data\\_zi.asp?days=30](http://www.taiwancable.org.tw/chin/data_zi.asp?days=30)。 11.London Metal Exchange: <http://www.lme.com/tin.asp>。 12.久誼興業化工原料有限公司: [http://chinese.bysources.com/themes/hcp/index.php?sup\\_no=123948](http://chinese.bysources.com/themes/hcp/index.php?sup_no=123948)。 13.台灣默克公司:

<http://www.merck.com.tw/index.asp>。 14. 信忠化工原料有限公司，國內業者訪查結果，2009年4月 15. 瑞大鴻科技材料股份有限公司：<http://www.rdh.com.tw/>。 16. 經濟部智慧財產局：<http://www.tipo.gov.tw/ch/> 17. 貴金屬元素化學與應用，復漢出版社印，1990年11月。 18. 延陵化學元素志網頁：<http://www.ngensis.com>。 19. 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94年。 20. 賴耿陽，非鐵金屬材料，復漢出版社，1998年6月。 21. 柯清水，新世紀化工化學大辭典，正文書局，2000年。 22. 郁仁貽，冶金學概論（下冊），徐氏基金會，1997年10月。 23. 染化雜誌社 染化資訊網站，染色處理用還原劑 - 氯化亞錫的性質，<http://www.dfmng.com.tw/member/aux-d/r12-p.htm>。 24. Marcel Pourbaix，" Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions "，National Association of Corrosion Engineers，1974。 25. 李洪桂，濕法冶金學，中南大學出版社，2002年4月 26. 魯君禾，再生有色金屬生產，中南工業大學出版社，1994年 11月。 27. 黎鼎鑫，貴金屬提取與精鍊，中南工業大學出版社，2000年。 28. 彭御賢，廢液晶顯示器資源回收之研究，大葉大學碩士論文，2005年6月。 29. 洪崇欽，砷化鎳廢棄物資源回收之研究，大葉大學碩士論文，2005年6月。 30. 曹簡禹、黃定加，物理化學實驗學，正中書局，1987年6月。 31. Garc?臃-Gabalde?臃, M.、 P?臃ez-Herranz, V.、 Garc?臃-Ant?臃, J.，" Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers "，October 15, 2005。 32. 邱太銘，濕式冶金技術在廢棄物回收之應用，工業技術研究院，1990年4月。 33. M. A. Barakat，" Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap，Hydrometallurgy vol.49、63-73，1998。 34. 中井資，最新晶析理論，復漢出版社，1987年1月。 35. 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。 36. 稀有金屬選礦，工業技術研究中心，1989年6月。 37. 林光明、劉文浩、鄭裕芳，氧化錫超微粒的奈米結構化學穩定性與反常相變，無機材料學報第12卷第四期，1997年8月。 38 行政院環境保護署環境檢驗所：<http://www.niea.gov.tw/>