

# Resource recovery of Tin sludge

李孟謙、李清華、林俊仁

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

## ABSTRACT

A technology development for the recycling of tin sludge waste into a product of tin (II) chloride was implemented in this study. The main tasks of this study include: study on HNO<sub>3</sub> leaching, study on HCl leaching, study on the pH adjustment method, study on the crystallization method and purity analysis of tin (II) chloride. The results of this study reveal that 100% Pb and 93.88% Zn contained in the tin sludge waste can be removed by using HNO<sub>3</sub> leaching method to obtain a high purity of SnO<sub>2</sub>. 94.76% of this obtained SnO<sub>2</sub> can be dissolved by using HCl leaching method with the addition of H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. 100% Sn contained in this dissolving solution can be recovered into a metallic Sn by using Zn replacement method. The recovered metallic Sn is then subject to HCl leaching process to form a tin (II) chloride solution. The final target product of tin (II) chloride can then be obtained by crystallizing this solution. The determined purity of this obtained tin (II) chloride product is about 98.69%.

Keywords : Tin、Sludge、Waste、Leaching、Replacedment、Crystallization、Tin (II) chloride

## Table of Contents

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	2.1錫的物理性質.....	6
.....6 2.2.1錫的化學性質.....	8	2.2.2錫的主要化合物及其性質.....	8
.....8 2.2.3錫的化學性質.....	9	2.3濕式冶煉法之介紹.....	9
.....3 第三章研究方法及設備.....	19	3.1錫污泥之收集與成分分析.....	19
.....19 3.1.1 ICP 有價金屬全含量分析.....	20	3.1.2比重分析.....	20
.....25 3.1.3水分分析.....	26	3.1.4灰分分析.....	27
.....26 3.1.5 SEM及EDS分析.....	28	3.2錫污泥之破碎過篩之研究.....	28
.....28 3.2錫污泥之硝酸浸漬溶蝕.....	28	3.3錫污泥之硝酸浸漬溶蝕.....	28
.....28 3.4錫污泥之鹽酸浸漬溶蝕.....	29	3.5錫污泥之晶析之研究.....	29
.....29 3.6錫污泥 pH 調整之研究.....	30	3.7訂定最佳錫污泥之整合性資源回收技術與流程.....	30
.....41 第四章研究結果與討論.....	41	4.1錫污泥之樣品收集.....	41
.....41 4.1錫污泥之前處理.....	41	4.2錫污泥之樣品之性質分析.....	41
.....42 4.2錫污泥之金屬元素分析.....	42	4.3錫污泥中非金屬錫之金屬元素分析.....	42
.....42 4.3.1錫污泥中金屬錫、鉛及鋅之全含量分析.....	43	4.3.2錫污泥中金屬錫、鉛及鋅之全含量分析.....	43
.....43 4.3.3 SEM、EDS儀器分析.....	44	4.3.4比重、水分、灰分及可燃分析.....	44
.....44 4.3.4比重、水分、灰分及可燃分析.....	45	4.4硝酸浸漬溶蝕實驗結果與討論.....	45
.....45 4.4.1鹽酸浸漬溶蝕之結果與討論.....	45	4.5.1鹽酸浸漬溶蝕.....	45
.....45 4.5.2添加還原劑之鹽酸浸漬溶蝕.....	50	4.5.2添加還原劑之鹽酸浸漬溶蝕.....	50
.....50 4.5.3添加次磷酸之鹽酸浸漬溶蝕.....	53	4.5.3添加次磷酸之鹽酸浸漬溶蝕.....	53
.....58 4.6 pH調整之結果與討論.....	61	4.7鋅片置換之結果與討論.....	61
.....62 4.8鹽酸溶解置換金屬錫之結果與討論.....	64	4.8鹽酸溶解置換金屬錫之結果與討論.....	64
.....65 4.10氯化亞錫產物純度分析之結果與討論.....	66	4.11訂定最佳錫污泥之整合性資源回收技術與流程.....	67
.....67 第五章結論與建議.....	117	5.1結論.....	117
.....117 5.2建議.....	118	參考文獻.....	118
.....120 圖目錄 圖3-1 本研究之詳細研究流程圖.....	34	圖3-2 烘箱.....	35
.....35 圖3-3 破碎機.....	35	圖3-4 感應耦合電漿原子發射光譜儀.....	36
.....36 圖3-5多功能掃描式電子顯微鏡.....	36	圖3-6冷凝迴流設備.....	37
.....37 圖3-7微波消化設備.....	37	圖3-8電子天平.....	38
.....38 圖3-9威爾比重瓶.....	38	圖3-10高溫灰化爐.....	39
.....39 圖3-11 過篩機.....	39	圖3-12 抽器過濾幫浦(ASPIRATOR A-3S , Eyela製).....	40
.....40 圖3-13磁石加熱攪拌器.....	40	圖4-1 本研	

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	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	圖4-6 錫污泥於2小時70 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	圖4-8 錫污泥於4小時70 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	圖4-10 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4-11 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4-12 室溫下不同鹽
酸濃度之氧化錫溶解率.....	91	圖4-13 70 下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	91	圖4-14 90 下不同
鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	92	圖4-15 90 下不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	92	圖4-16 添加酒石
酸70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率...93		圖4-17 添加酒石酸90 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率...93		圖4-18 添加草
酸70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	94	圖4-19 添加草酸90 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	94	圖4-20 添加
亞硫酸鈉70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率-95		圖4-21 添加亞硫酸鈉90 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率..95		圖4-22
添加次磷酸70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率...96		圖4-23 添加次磷酸90 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率..96		
圖4-24 鹽酸濃度12N下不同次磷酸添加量之氧化錫溶解率...97		圖4-25 90 不同固液比下之氧化錫溶解		
率.....	97	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		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		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		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	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	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	圖4-38 不同固液比1小時70 下之置換金屬錫溶解.....	110	圖4-39 不同時
間70 下之置換金屬錫溶解率情形.....	110	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..111		圖4-41
最佳含氯化亞錫溶液直接置於5 下晶析1小時之情形...111		圖4-42 氯化亞錫溶液70 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 加熱1小時置於5 下晶析1小時之		
情形.....	113	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	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
錫的物理性質.....	16	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	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	表3-4本研究之pH 調整各項操作因子及條件.....	33	表4-1 錫
泥之非錫金屬含量分析結果.....	69	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	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
表4-5 錫污泥於70 下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	72	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 下不同硝酸濃度之各金屬浸漬溶蝕率.....	73	表4-8 錫
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
率.....	74	表4-9 室溫下不同鹽酸濃度之氧化錫溶解率.....	74	表4-10 70 下
表4-10 70 下不同浸漬液濃度之氧化錫溶		解率.....	75	表4-11 90 下
解率.....	75	表4-11 90 下不同浸漬液濃度之氧化錫溶解率.....	75	表4-12 90 下
表4-12 90 下不同浸漬時間之氧化錫溶		解率.....	76	表4-13
解率.....	76	表4-13 添加酒石酸70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率...76		表4-14
表4-14 添加酒石酸90 在不同鹽酸濃		度下之氧化錫溶解率...77		表4-15
表4-15 添加草酸70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率.....	77	表4-16 添加草酸90 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 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率..78		表4-18
表4-18 添加亞硫酸鈉90 在不同		鹽酸濃度下之氧化錫溶解率..79		表4-19
表4-19 添加次磷酸70 在不同鹽酸濃度下之氧化錫溶解率...79		表4-20 添加次磷酸90 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		表4-22
表4-22 不同固液比下之		氧化錫溶解率.....	81	表4-23
氧化錫溶解率.....	81	表4-23 不同浸漬時間之氧化錫溶解率.....	81	表4-24
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
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		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	

## REFERENCES

- 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?臆-Gabalde?臆, M.、 P?臆ez-Herranz, V.、 Garc?臆-Ant?臆, 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/>