## 砷化鎵廢棄物資源回收之研究

洪崇欽、李清華:蔡尚林

E-mail: 9221181@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

砷化鎵的產品持續增加後,每年亦會伴隨產生為數可觀的砷化鎵廢棄物,這些含砷的廢棄物如果沒有被適當的處理,則終 究將會對環境造成嚴重危害性;另外砷化鎵廢棄物中含有價鎵金屬,隨之棄置亦屬可惜,因此本研究利用濕式冶煉法,來 回收稀有之鎵金屬,並且妥善處理有害砷化物,使其無害化。本研究以浸漬、溶媒萃取、置換、離子交換、結晶及電解等 方法,來回收砷化鎵廢棄物中的有價鎵金屬,另以離子交換及混凝沉澱法處理有害砷。 根據本研究之成果顯示,在室溫下 ,轉速設定為200 rpm,浸漬時間1小時,使用0.5N氫氧化鈉,添加0.5 vol%氧化劑過氧化氫進行浸漬,固液比以4g/100 ml ,可以得到鎵、砷浸漬回收率100% 之最佳浸漬效果。收集最佳浸漬液後,以硫酸調整浸漬後浸漬液的pH值至1.8,再以5 Vol% 之D2EHPA溶媒進行萃取,萃取後之有機相以6N的硫酸進行反萃取,收集反萃取後的含鎵反萃取溶液,再利用結晶 法使鎵生成H4Ga2(SO4)5.12H2O結晶,經過回收程序其最終的鎵回收率可達70.7%。 另外經萃取後的含砷溶液,先 以NaOH調整pH值至11,再加入Fe2(SO4)3調整砷鐵比(Fe/As)至6,攪拌1小時後過濾,可得56.2%的FeAsO4(s)廢棄污泥, 過濾後的溶液再使用4400 OH 樹脂吸附去除,砷的去除率可達99.999%。

關鍵詞:回收:鎵:砷:砷化鎵:浸漬:溶媒萃取:離子交換

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書

iv 英文摘要

vii 目錄

xii 表目錄

iii 中文摘要

v 誌謝

viii 圖目錄

xiv 第一章 緒論 1.1 前言

3 第二章 文獻回顧 2.1 砷、鎵及砷化鎵之特性 72.2 鎵

1 1.2 研究目的 、砷及鎵廢棄物相關回收之研究 82.2.1砷去除研究之文獻回顧 92.2.2鎵回收研究之文獻回顧 112.2.3砷化鎵相 關回收之研究 12 2.3 濕式冶煉法之介紹 14 2.3.1浸漬 15 2.3.2 調整pH值 16 2.3.3 純化 18 2.3.4 回收 21 第三章 研究 方法及設備 3.1砷化鎵廢棄物之收集及樣品預處理 37 3.2砷化鎵廢棄物之性質分析 38 3.2.1 ICP金屬成分及全含量分 析 38 3.2.2比重分析 42 3.2.3乾基灼燒減量分析 43 3.2.4掃描式電子顯微鏡(SEM)分析 43 3.2.5 X光單晶繞射儀(XRD)分析

44 3.2.6 6 6 6 7 2 8 6 6 7 2 8 6 6 7 2 8 6 7 純化之研究與設備 46 3.5.1金屬置換回收稀有金屬之研究 47 3.5.2離子交換之研究及設備 47 3.5.3溶媒萃取之研究及設備 48 3.6有價物回收之研究方法與設備 50 3.6.1電解回收稀有金屬之研究 50 3.6.2結晶法 51 3.7含砷廢液無害化之研究 51 3.7.1離子交換吸附法 52 3.7.2混凝沉澱法 52 3.8訂定最佳砷化鎵廢棄物資源回收處理流程 53 第四章 結果與討論 4.1樣品預處理之結果與討論 63 4.2性質分析之結果與討論 64 4.2.1金屬成分及全含量分析之結果與討論 64 4.2.2 SEM及XRD之結果與討論 66 4.2.3比重分析之結果與討論 67 4.2.4乾基灼燒減量分析之結果與討論 68 4.2.5篩分及各篩層金 屬含量分析 68 4.3溶蝕浸漬研究之結果與討論 69 4.3.1浸漬劑之選擇 69 4.3.2最佳浸漬條件之選擇 74 4.4浸漬液調整pH值之 結果與討論 80 4.4.1硝酸浸漬液調整pH值之結果與討論 80 4.4.2 NaOH加H2O2浸漬液調整pH值 81 4.5純化研究之結果與討 論 83 4.5.1置換研究之結果與討論 83 4.5.2離子交換之結果與討論 84 4.5.3溶媒萃取之結果與討論 86 4.6回收之研究結果與討 論 90 4.6.1電解回收稀有金屬之研究 90 4.6.2結晶法回收之研究 91 4.7含砷廢液無害化之研究 93 4.8 整體性最適資源回收流 程之規劃 95 第五章 結論與建議 5.1結論 133 5.2建議 135 參考文獻 138

## 參考文獻

01.博達科技,www.procomp.com.tw。 02.零組件雜誌, Vol.76, P150~157, 1998.2。 03.彰銀資料,第50卷第二期,90.2.28。 04.蔡明岡 ,我國砷化鎵產業關鍵成功因素之探討 以磊晶廠商為例,交通大學經營管理研究所碩士論文,90年7月。 05.蔡尚林,復合金屬廢棄 物熱分解及毒性轉化技術簡報資料,工研院能 資所,91年1月12日。 06. http://ptable.hk.st/。 07.David K,Ferry, " Gallium Arsnide Techology ", 1985, P49。 08. http://www.twdep.gov.tw/www/d50/d51/tox/toxdata/7105.htm。 09.黃榮茂、王禹文編, 化工化學百科辭 典,曉園出版社,p84,452。 10.柯清水,新世紀化工化學大辭典,正文書局,2000.2,p976。 11.巨晶科技有限公司 , www.lee-tech.com.tw/index.htm。 12.鄭智和,「稀有金屬」回收,化學資訊月刊,第13卷,第11期。 13.李俊德,以混凝沉澱去除自然

水中鎘、銀、砷與腐植酸之錯合物,成功大學碩士論文,76.5。14.李雅萍,混凝與離子交換法去除水中As(V)之研究,台灣大學碩士論

文, 88.6。 15.0 'Melia, C. R., "Coagulation and Flocculation", Physico-Chemical Processes for Water Quality Control, W. J. Weber, Jr., ed., John Wiley & Sons., Inc., New York。 16.V.Nenov、N.Dimitrova., "Recovery of sulphuric acid from waste aqueons solutions containing arsenic by ion exchange ", Hydrometallurgy, Vol.44, p43-52, 1997, 17.E.Korngold, N.Belayev, "Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers ", Desalination, Vol.141, p81-84, 2001, 18.M.B.Bogacki, M.Wisniewski, "Effect of extractant on arsenic (V) recovery from sulfuric acid soluction. ", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.228, p57-61, 1998, 19.Hwa Young Lee, Sung Gyu Kim and Jong Kee Oh, " Process for recovery of gallium from zine residues", Technical notes, 1994, 20.M.Jeenet Jayachandran, Purushottam Dhadke, "Solvent extraction Separation of gallium(?) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester (PC-88A) ", Hydrometallurgy, Vol.50, p117-124, 1998, 21.G.V.K Puvvada, "Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants ", Hydrometallurgy, Vol.52, p9-19, 1999, 22.Z.S.Abisheva, I.A.Blaida "Effect of amine structure on gallium extraction from hydrochloric acid solutions. ", Hydrometallurgy, Vol.37, p393-399, 1995, 23. Zheng Fang 、H.D Gesser, "Recovery of gallium from coal fly ash", Hydrometallurgy, Vol.41, p187-200, 1996。 24.M.S. Lee、J.G Ahn、E.C. Lee , "Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA", Hydrometallurgy, Vol.63, p269-276 , 2002, 25. Hyo Sook Lee, Chul Woo Nam, "A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap", Hydrometallurgy Vol.49 , p125-133 , 1998。 26.Reza Jadvar、Benjamin J.McCoy、Bill Ford、Jerry Galt , '' Recovery of Gallium and Arsenic from GaAs Wafer Manufacturing Slurries ", Environmental Progress Vol. 10, No4., 1991.11. 27. Kousaburo Ohashi、Riyoichi Iwata, "Effect of alkyl substituent in hydrophobic 8-Quinolinol on the extraction of gallium(?) from aluminum(?), Talanta, Vol.43, p1481-1487, 1996。 28.蘇英源 、郭金國,冶金學,全華科技圖書有限公司,89年9月。 29.成大上課講義教材。 30.蔡尚林,燃油飛灰性質及資源化研究,成功大學資 源工程研究博士論 文,87.6。 31.John J、Mcketta, " Encyclopedia of Chemical Processing and Design " ,1986。 32.龔盈宇、砷/鎵的電解 析度層及其光電特性之探討,國立成功大學碩士 論文,85年5月25日。 33.M.J.Howes and D.V.Morgan, " Gallium Arsenide Materials. Devices and Circuits ", 1985。 34.Kirk, Raymond E. / Othmer, Donald F. / Kroschwitz, Jacqueline I., /Howe-Gra/Wiley, ',' Encyclopedia of Chemical Technology ' 1998。 35.London, " Chemistry of Aluminium、 Gallium、 Indium and Thallium " 1993。 36.陳明傑 ,廢鋰電池資源再生之研究,大葉大學環境工程研究所碩士論 文,91年6月。 37.吳其祐,燃油飛灰中釩、鎳浸漬液的溶媒萃取之研究 ,成功大學碩士 論文,90.7。 38.C. K. Gupta、T. K. Mukherjee,"Hydrometallurgy in Extraction Processes Volume", p78?82, CRC Press Inc, Boca Ration, Florida, USA。 39.李永清,環境樣品固相萃取技術,中興工程顧問社環境工程研究中心,89年10月。 40.湯麗 雯,廢IC中貴金屬資源回收之研究,大葉大學碩士論文,90年6月。 41.工業污染防治技術手冊之十,工業廢水離子交換處理,80年6月 。 42.郁仁貽,冶金學概論(上冊),徐氏基金會,77年7月2日六版。 43.METHOD 3050B Acid Digestion I Of Sediments. Sludeges. And Soils 44. http://www.niea.gov.tw/niea/REFUSE/R10901C.htm。 45.曹簡禹、黃定加,物理化學實驗學,正中書局,76年6月。 46. http://www.niea.gov.tw/niea/REFUSE/R20400T.htm。 47. http://www.nchu.edu.tw/~rict/sem/。