

Resource Recovery of Scrap Gallium Arsenide

洪崇欽、李清華；蔡尚林

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

ABSTRACT

As the gallium arsenide (GaAs) production continues to increase, the amount of scrap GaAs generated each year is also noticeable. Due to the hazardous material of As and valuable resource of Ga contained in the scrap GaAs, the discarded GaAs will present hazardous effects to the environments if they are not treated properly. The main objective of this study is to adopt hydrometallurgical methods to recover the valuable metal of Ga from GaAs and to disposal its hazardous material of arsenic properly. In this study, several methods of leaching, solvent extraction, cementation, ion-exchange, crystallization, electric winning are adopted to investigate the recovery of Ga and treatment of As. This study shows that Ga and As can be leached by 0.5 N NaOH with 0.5 vol% H₂O₂ (solid/liquid: 4g/100ml; leaching time: 1 hours) to obtain a 100% recovery of Ga and As. This optimal leaching solution is then subjected to a series recycling process of a pH adjustment (to 1.8 with H₂SO₄), a solvent extraction (by using 5 vol% D2EHPA), a back-extraction (by using 6N H₂SO₄) and Crystallization to obtain a product of gallium sulfuric (H₄Ga₂(SO₄)₅ · 12H₂O). The total recovery of Ga by using aforementioned processes is about 70.7% . For the solution containing As, it is first treated by a pH adjustment to 11 with NaOH Then, Fe₂(SO₄)₃ is added at a Fe/As ratio of 6 to precipitate the As as FeAsO₄. The remaining As contained in the solution can be further removed by ion-exchange method by using Amberjet 4400 OH. The aforementioned processes can achieve a 99.999% removal of As.

Keywords : Recovery ; Gallium ; Arsenic ; Gallium Arsenic ; Leaching ; solvent extraction ; Ion-exchange

Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書	iii 中文摘要
iv 英文摘要	v 誌謝
vii 目錄	viii 圖目錄
xii 表目錄	xiv 第一章 緒論 1.1 前言
1 1.2 研究目的	3 第二章 文獻回顧 2.1 砷、鎵及砷化鎵之特性 7 2.2 鎵
、砷及鎵廢棄物相關回收之研究 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	9 2.2.2 鎵回收研究之文獻回顧 11 2.2.3 砷化鎵相
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	18 2.3.4 回收 21 第三章 研究
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	38 3.2.1 ICP金屬成分及全含量分
44 3.2.6 篩分及各篩層之金屬成分及含量分析 44 3.3 砷化鎵廢棄物浸漬研究 45 3.4 浸漬液調整pH值之研究 46 3.5 浸漬液	43 3.2.5 X光單晶繞射儀(XRD)分析
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	44 3.3 砷化鎵廢棄物浸漬研究 45 3.4 浸漬液調整pH值之研究 46 3.5 浸漬液
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	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
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	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
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	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
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	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
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	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
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H ₂ O ₂ 浸漬液調整pH值 81 4.5 純化研究之結果與討	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
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	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H ₂ O ₂ 浸漬液調整pH值 81 4.5 純化研究之結果與討
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	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
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	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

REFERENCES

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.O' 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 aqueous 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 solution.", 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 zinc 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-Quinololinol 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/鎘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，燃油飛灰中鈾、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 Of Sediments. Sludges. 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/>。