

廢脫硝觸媒資源回收之研究

蕭孟官、李清華；蔡尚林

E-mail: 9314388@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

A series of tests of roasting, leaching, solvent extraction, precipitation and crystallization were conducted in this study to recover the valuable metals of tungsten and vanadium from scrap De-NOX Catalysis. The leaching result of this study reveals that 95.6 % of vanadium and 93.6 % of tungsten can be leached from scrap De-NOX Catalysis under the leaching conditions of solid/water=20g/200ml, temperature=70 °C, and leaching time=1 hour. After the leaching solution treated by solvent extraction method, 92.2% of total tungsten can be extracted into organic phase under the conditions of 5 vol.% TOA(Tri-octylamine), O/A=1/1, pH=0.5, reducing agent=sodium sulfite (one vanadium equivalent weight) and extraction time=20 minutes. Whereas, 93.5% of total vanadium will remain in the aqueous solution after solvent extraction process. 91.5% of the total tungsten contained in the organic phase can be back-extracted into aqueous solution by using 0.25N NH₄OH. This aqueous solution can be further processed by precipitation method with HCl to obtain a product of NH₄WO₄ · 3H₂O. A final recovery 83.3 % of total tungsten is achieved by using aforementioned processes. For the vanadium contained in the aqueous solution after solvent extraction, it can be recovered by using crystallization process with NH₄Cl to obtain a product of NH₄VO₃. The final recovery of total vanadium by using aforementioned processes is about 93.5 %.

Keywords : Waste ; De-NOX catalysis ; Resource recovery ; Recycling ; Tungsten ; Vanadium

Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書 iii 中文摘要 v 英文摘要 vii 誌謝 ix 目錄 x 圖目錄 xiii 表目錄 xvi 第一章 緒論 1 1.1 前言 1 1.2 研究目的 3 第二章 文獻回顧 4 2.1 NOX防治之相關法規 4 2.2 燃燒過程中NOX之生成機制 6 2.3 目前應用之De-NOX控制技術 8 2.4 脫硝觸媒之特性及原理 10 2.5 國內廢加氫脫硫觸媒之處理方式 13 2.6 鈮、鎢金屬的特性 14 2.7 濕式冶煉法的介紹 16 2.7.1 預處理 17 2.7.2 浸漬溶蝕 19 2.7.3 固液分離 20 2.7.4 純化與回收 20 第三章 研究方法及設備 48 3.1 廢脫硝觸媒之收集及研磨 48 3.2 廢脫硝觸媒之性質分析 49 3.2.1 ICP有價金屬全含量分析 50 3.2.2 比重分析 56 3.2.3 水分及灰份分析 57 3.2.4 X光粉末繞射儀分析 58 3.2.5 掃描式電子顯微鏡SEM分析 58 3.3 焙燒實驗 59 3.4 廢脫硝觸媒之浸漬溶蝕實驗 60 3.4.1 廢脫硝觸媒研磨樣品直接浸漬處理 60 3.4.2 廢脫硝觸媒混合研磨樣品經焙燒後再浸漬處理 61 3.5 浸漬液調整pH值之研究與設備 61 3.6 溶媒萃取之研究與設備 62 3.7 有價物回收之研究與設備 64 3.7.1 沉澱法 64 3.7.2 晶析法 64 第四章 結果與討論 77 4.1 廢脫硝觸媒收集及研磨之結果與討論 77 4.2 廢脫硝觸媒性質分析之結果與討論 78 4.2.1 各篩層間金屬全含量分析 78 4.2.2 ICP金屬全含量分析 79 4.2.3 比重分析 80 4.2.4 水分分析及灰份分析 81 4.2.5 X光粉末繞射儀分析 81 4.2.6 掃描式電子顯微鏡SEM分析 82 4.3 焙燒實驗之結果與討論 82 4.4 廢脫硝觸媒浸漬溶蝕實驗之結果與討論 83 4.4.1 直接浸漬溶蝕之結果與討論 83 4.4.2 焙燒後再浸漬之結果與討論 89 4.5 溶媒萃取之結果與討論 93 4.5.1 溶媒萃取劑pH值及還原劑之影響 94 4.5.2 還原劑之選擇 96 4.5.3 鎢反萃研究結果 99 4.6 有價物回收之結果與討論 100 4.6.1 沉澱法 100 4.6.2 晶析法 101 4.7 整體性最適資源回收流程之規劃 101 第五章 結論與建議 134 5.1 結論 134 5.2 建議 136 參考文獻 137

REFERENCES

1. 網頁:www.bast.cn.net/kjyqy/yxlw/0818-11.htm 2. 網頁: http://www.bast.cn.net/kjyqy/yxlw/0818-11.htm 3. 空氣污染防治專責人員訓練教材, 氣狀污染物控制設備第七章 4. SIEMENS, SINOX Catalysis : The best Solution for Nitrogen-Oxide Reduction . 5. 空氣污染防治專責人員訓練教材, 燃燒原理與污染控制第四章 6. 李秋煌, 環保觸媒的應用及最新發展, 工業局「人才培訓班」講義, 2001年 7. 行政院環保署網站:www.epa.gov.tw 8. 觸媒與沸石小組交流站:cheme.che.ntu.edu.tw/catalysis/ 9. 高立圖書有限公司, 「空氣污染」, 1996年10月再版 10. 黃正義編譯, 「空氣污染:污染源與防治」, 民國80年印刷 11. Wood, S.C., " Select the Right NOX Control Technology , " Chemical Engineering Progress, Jan., pp.32-38, 1994. 12. 張君正、張木杉, 「氮氧化物生成機制與控制技術」, 工業污染防制, 第13卷, 第2期, 民國83年. 13. 胡興中, 「觸媒原理與應用」, 高立圖書有限公司, 民國82年6月10日發行 14. Nakajina, F. Air Pollution Control with Catalysis-Past, Present and Future. Catalysis Today 1991,10,1. 15. 中鼎工程顧問有限公司, 「固定污染源減量及管理計畫」, 高雄市政府環境保護局 16. 鄭欽峰, 「低溫非觸媒還原法去除氮氧化物的可行性研究」, 國立中央大學環境工程研究所碩士論文, 中壢, 台灣(1996). 17. Radtke,F.,Baiker,A., " Formation of Undesired By-products in De-NOX Catalysis by Hydrocarbons, " Catal. Today, Vol.26,1995. 18. 蔡尚林, 「廢觸媒回收案例」, 工業技術研究院, 環境與衛生發展中心. 19. 蔡尚林, 「廢觸媒資源化管理」, 工業技

術研究院，環境與衛生發展中心。20. 蔡尚林，「廢觸媒資源化管理」，資源廢棄物回收再利用管理，行政院環保署、國立台北科技大學出版，民國八十八年。21. 蔡尚林、喬泰智、蔡敏行，「國內含鈳廢棄物資源化研究」，冶礦，第39卷，第三期，民國84年。22. 蔡尚林，「自特殊鋼料的廢料中回收再生稀有金屬(鉬、鎢)化合物研究」，工研院能資所，民國80年7月。23. 崔廣仁，「稀有金屬的選礦」，冶金工業出版社，1975。24. 蔡尚林，「含稀有金屬(鈳、鉬、鎢)廢料之回收」，工研院能資所，資源再生技術研討會論文集，民國80年5月。25. 柯清水，新世紀化工化學大辭典，正文書局，2000.2，p976。26. Encyclopedia of Industria Chemistry, Ullmann's, Volume A27. 27. 黃榮茂、王禹文編，化工化學百科辭典，曉園出版社，p84，452。28. 網頁：<http://liuyifeng.diy.163.com/BIG5/table/etable.htm> 29. 網頁：<http://www.epa.gov.tw/J/toxic/handbook/jenv-tox/va.htm> 30. 工業材料，87期P125~129，1994.3，工業技術研究院工業材料研究所。31. 成大上課講義教材。32. 湯麗雯，「廢IC中貴金屬資源回收之研究」，大葉大學碩士論文，90.6。33. 李文鐘，「選礦學」，世界書局印行，63年10月。34. 洪崇欽，「砷化鎳廢棄物資源回收之研究」，大葉大學碩士論文，92.6。35. 中井資，「最新晶析理論操作」，復漢出版社，民國76年1月。36. 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。37. 零組件雜誌，Vol.76，P150~157，1998.2。38. 吳其祐，燃油飛灰中鈳、鎳浸漬液的溶媒萃取之研究，成功大學碩士論文，90.7。39. 環檢所網頁：http://www.niea.gov.tw/index_Frame.htm 40. 中國國家標準，礦砂中鎢定量法(酸分解法)，總號:7515，70年6月18日。41. 曹簡禹、黃定加，物理化學實驗學，正中書局，76年6月 42. 網頁：<http://www.nchu.edu.tw/~rict/sem/>