

廢映像管螢光粉資源回收之研究

秦丘翰、李清華；蔡尚林

E-mail: 9607870@mail.dyu.edu.tw

摘要

陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)中螢光粉, 為傳統電腦螢幕與電視機之主要發光元件, 而廢螢光粉所含之鎘鉍稀有之貴金屬甚具回收價值, 因此本研究利用過篩、浸漬溶蝕、調整pH值、溶媒萃取、離子交換、置換及沉澱等方法, 來回收廢CRT 螢光粉中鎘與鉍有價金屬。本研究結果顯示, 廢CRT螢光粉中之鎘、鉍金屬主要分佈於小於50 mesh部分, 經過篩所得之小於50 mesh之螢光粉經以3N氫氧化鈉在固液比為7g/50ml於室溫, 於超音波震盪器中浸漬溶蝕30分鐘, 可將99% 鎘予以浸漬溶蝕; 此含鎘之浸漬液經添加36N硫酸在沉澱劑ml/浸漬液ml比為1:2於室溫, 可將其中之鎘100%沉澱回收。另浸漬過濾後所得之濾渣含鎘、鉍、鋅等有價物, 經以12N硫酸在固液比為1g/50ml、浸漬溫度為70、於超音波震盪器中浸漬溶蝕120分鐘, 可將100%鎘、92.03%鉍、57.79%鋅予以浸漬溶蝕。此浸漬液經加入硫乙醯胺飽和液在沉澱劑硫乙醯胺飽和液ml/浸漬液ml比為1/1, 置放於恆溫震盪水槽中7天室溫下, 可將溶液中所有之100%鋅予以沉澱為硫化鋅(ZnS)。而過濾後所得之含鎘、鉍浸漬液, 再以氫氧化鈉以pH值調整至4, 經沉澱過濾後, 可將溶液中所有之鎘、鉍100%沉澱為氫氧化鎘及氫氧化鉍予以回收, 上述所得之硫酸鎘、硫化鋅、氫氧化鎘、氫氧化鉍可以售予相關金屬精煉廠予以資源回收。

關鍵詞: 螢光粉; 陰極射線管; 資源; 回收; 再生; 鎘; 鉍

目錄

| | | | | | |
|------------------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 目錄封面內頁簽名頁授權書..... | iii | 中文摘要..... | iv | 英文摘要..... | v |
| 誌謝..... | vi | 目錄..... | vii | 圖目錄..... | xi |
| 表目錄..... | xvi | 第一章緒論..... | 01 | 1.1 前言..... | 01 |
| 1.2 研究目的..... | 02 | 第二章文獻回顧..... | 03 | 2.1 螢光粉之特性及構造..... | 03 |
| 2.2 廢CRT螢光粉生產、回收及廢棄量..... | 04 | 2.3 廢CRT螢光粉相關回收及處理方式..... | 06 | 2.4 鎘及鉍金屬的特性與用途..... | 07 |
| 2.5 濕式冶煉法之介紹..... | 09 | 2.5.1 預處理..... | 10 | 2.5.2 溶蝕浸漬..... | 10 |
| 2.5.3 固液分離..... | 11 | 2.5.4 調整pH值..... | 11 | 2.5.5 純化..... | 12 |
| 2.5.6 回收..... | 15 | 第三章研究方法及設備..... | 28 | 3.1 廢CRT螢光粉之收集與成分分析..... | 28 |
| 3.1.1 ICP有價金屬全含量分析..... | 29 | 3.1.2 比重分析..... | 33 | 3.1.3 水份分析..... | 35 |
| 3.1.4 乾基灼燒減量分析..... | 35 | 3.1.5 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析..... | 36 | 3.1.6 X光單晶繞射儀(XRD)分析..... | 37 |
| 3.2 廢CRT螢光粉之過篩..... | 37 | 3.3 廢CRT螢光粉之浸漬溶蝕..... | 37 | 3.4 浸漬液調整pH值之研究..... | 38 |
| 3.5 浸漬液純化之研究..... | 39 | 3.5.1 溶媒萃取之研究..... | 39 | 3.5.2 離子交換之研究..... | 40 |
| 3.6 有價物回收之研究..... | 40 | 3.6.1 沉澱法..... | 41 | 3.6.2 置換法..... | 41 |
| 3.7 訂定最佳廢CRT螢光粉整合性資源回收及處理技術流程..... | 42 | 第四章結果與討論..... | 56 | 4.1 廢CRT螢光粉之樣品收集..... | 56 |
| 4.2 廢CRT螢光粉之性質分析..... | 56 | 4.2.1 ICP金屬全含量分析..... | 57 | 4.2.2 比重分析..... | 58 |
| 4.2.3 水份、灰份及可燃份分析..... | 59 | 4.2.4 SEM、EDS儀器分析..... | 59 | 4.3 廢CRT螢光粉過篩實驗..... | 60 |
| 4.4 初次浸漬溶蝕實驗成果與討論..... | 61 | 4.4.1 浸漬溫度之選擇..... | 61 | 4.4.2 浸漬劑種類之選擇..... | 62 |
| 4.4.3 硝酸之浸漬..... | 63 | 4.5 硝酸最佳浸漬液pH值調整之結果與討論..... | 65 | 4.6 鋁浸漬溶蝕實驗結果討論..... | 66 |
| 4.7 硫酸沉澱鋁之結果與討論..... | 68 | 4.8 最佳鋁浸漬後濾渣之浸漬溶蝕實驗之討論..... | 69 | 4.9 硫酸最佳浸漬液經pH調整之結果與討論..... | 71 |
| 4.9.1 一次氫氧化鈉溶鋁之結果與討論..... | 72 | 4.9.2 二次氫氧化鈉溶鋁之結果與討論..... | 72 | 4.9.3 三次氫氧化鈉溶鋁之結果與討論..... | 73 |
| 4.10 硫酸最佳浸漬液之純化回收..... | 74 | 4.10.1 沉澱之結果與討論..... | 74 | 4.10.1.1 氨水沉澱鋅之結果與討論..... | 75 |
| 4.10.1.2 碳酸鈉沉澱鋅之結果與討論..... | 75 | 4.10.1.3 草酸鈉沉澱鋅之結果與討論..... | 76 | 4.10.1.4 草酸沉澱之鋅之結果與討論..... | 77 |
| 4.10.1.5 硫化鈉沉澱鋅之結果與討論..... | 77 | 4.10.1.6 硫乙醯胺沉澱鋅之結果與討論..... | 78 | 4.10.2 溶媒萃取分離鎘、鉍之結果與討論..... | 79 |
| 4.10.3 離子交換分離鎘、鉍之結果與討論..... | 80 | 4.10.4 置換分離鎘、鉍之結果與討論..... | 81 | 4.10.5 鎘、鉍氫氧化物沉澱之結果與討論..... | 82 |
| 4.11 最佳廢CRT螢光粉整合性資源回收及處理技術流程..... | 83 | 第五章結論與建議..... | 145 | 5.1 結論..... | 145 |
| 5.2 建議..... | 149 | 參考文獻..... | 151 | | |

參考文獻

1.ITIS 產業資訊服務網頁: <http://www.itis.org.tw/> 2.資源回收基管會 <http://recycle.epa.gov.tw/> 3.Corrosion source 網頁:
http://www.corrosionsource.com/handbook/periodic/perd_pg.htm 4.楊素華, 螢光粉在發光上的應用, 科學發展358期, 2002年10月 5.道爾科技網頁: <http://www.dott.may.to/> 6.劉如熹、紀曉勝、全華, 紫外光發光二極體用螢光粉介紹, 2003 7.蔡私龍、張永慶, 映像管資源回收再利用之研究, 大葉大學學士論文, 民國88年1月 8.廢映像管之各類材質處理再利用技術評估及輔導推廣作業服務建議書行政院環保署民國90年二月 9.中國電子行銷網息網頁: <http://www.ceic.gov.cn/> 10.台灣區電機電子工業同業公會全球資訊網網頁:
<http://www.teema.org.tw/default.asp> 11.C..Lee, C..Hsi, " Recycling of scrap cathode ray tubes ", Environ. Sci. Technol ,36,69-75,2002 12.工業技術研究院工業材料研究所/兩岸鋼鐵材料智權產業科技會議, 材料產業暨稀土材料發展研討會論文集, 臺北/編者, 民83 13.中國稀土在線網頁: <http://www.cre.net> 14.吳貴淇, 電腦資訊產品廢棄物之資源化研究, 私立中原大學碩士論文, 民國92年6月 15.C.A.Morail, S.T.Ciminelli, " Recovery of europium by chemical reduction of a commercial solution of europium and Gadolinium chlorides ", Hydrometallurgy ,60,247-253,2001. 16. C.A.Morail ,S.T.Ciminelli, " Recovery of europium from a rare earth chloride solution " , Hydrometallurgy ,49,167-177,1998. 17.M.Ochsenkuhn-Petropulu ,Th.Lyberopulu,K.M.Ochsenkuhu,G.Parissakis, " Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching " ,Analytica Chimica Acta,319,249-254,1996. 18.Yo ru kog?lu,Girgin, " Recovery of europium by electrochemical reduction from sulfate solutions " ,Hydrometallurgy,63,85 – 91,2002. 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, 1995. 20.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. 21.崔廣仁, 稀有金屬的選礦, 冶金工業出版社, 1995 22.柯清水, 新世紀化工化學大辭典, 正文書局, 2000 23.延陵化學元素志網頁:
<http://www.ngensis.com> 24.稀有金屬選礦, 工業技術研究中心, 民國78年6月 25.邱太銘, 何英礎, 濕式冶金技術在廢棄物回收之應用, 工業技術研究院, 民國79年4月 26.提煉冶金概論講義, 成功大學資源工程學系, 葉敏行, 民國91年1月表C012共21頁第9頁 27.WebElementsTM Periodic table (professional edition)網頁: <http://www.webelements.com/webelements/index.html> 28.吳其佑, 燃油飛灰中鈾、鎢浸漬液的溶媒萃取之研究, 成功大學碩士論文資源工程系, 民國90年7月 29.何禮軒, PC88A 萃取數脂之合成與其在稀土分離之性能研究, 國立成功大學化學工程系 碩士論文, 民國85年6月。 30.George Owusu, " Selective extraction of copper from acidic zinc sulfate leach solution using LIX622 " ,Hydrometallurgy Vol.51,pp1-8,1999 31.樂頌光、魯君樂編著, 再生有色金屬生產, 中南工業大學出版社, 1997 32.工業污染防治技術手冊之十, 工業廢水離子交換處理, 民國80年6月 33.蕭孟官, 廢脫硝觸媒資源回收之研究, 大葉大學環境工程系碩士論文, 民國93年6月. 34.管郁中, 以離子交換法去除污泥中重金屬之研究, 私立大同大學專題報告, 民國92年11月. 35.黎佩玲, 氧化鋅奈米粒子於紡織品之應用開發, 財團法人紡織產業綜合研究所 36.學習加油站網頁 <http://content1.edu.tw/> 37.?由才 教授 博士生??, ?浸—?解法?氧化?(?、泥、?、渣)中生?高?度金??粉, 同?大?污染控制与?源化 研究?家重???室, ?利?:ZL0311674.3 38.蕭蕙華, 環境工程化學第五版, 滄海書局, 2004 39.陳清齊, 高品質碳酸鈣之研製與展望, 工研院能資所. 40.合成工業原料股份有限公司電話訪查 <http://www.tophcc.com.tw/> 41.奈米氫氧化鋁(Bayerite晶型)合成技術, 工業技術研究院材化所, 編號:54T-4167 42.何?群、段昆?、王海?、宋?磊, ?子??物?源化?理第一版, 化?工?, 北京, 2006. 43.中井資, 最新晶析理論-復翰出版, 民國76年1月 44.陳慧薇, 合成硫化鋅及添加錳之硫化鋅奈米例子及其特性研究, 私立中原大學化學工程所碩士論文, 民國92年6月 45.徐修生, 硫化鋅摻錳螢光粉之製備與性能研究, 國立成功大學碩士論文, 民國91年6月 46.鄭有志, Y2O3:Eu3+螢光粉體之製備及其光性質之研究, 國立成功大學材料科學及工程系碩士論文, 民國93年6月 47.陳柏偉, 硫化鋅螢光粉混合與白光電激發光之研究, 國立成功大學材料科學及工程系碩士論文, 民國93年7月 48.再生有色金屬生產, 魯君樂, 1994年11月 49.吳耀勳, 廢資訊物品處理計畫(佳龍科技工程股份有限公司), 民國89年11月 50.綠電再生股份有限公司(楊梅處理場), 操作許可申請書, 民國88年12月 51.陳明傑, 廢鋰電池資源再生之研究, 大葉大學環境工程系碩士論文, 民國91年6月. 52.洪崇欽, 砷化鎳廢棄物資源回收之研究, 大葉大學環境工程系碩士論文, 民國92年6月. 53.蘇茂豐、李明美, 電解鋁箔廢液處理現況及資源化技術介紹, 工業污染防治, 96期, 10, 2005 54.賈金平、謝少艾、陳虹錦, 電鍍廢水處理技術及工程實例, 叢書名:環境保護 55.余介文, 第十八章 電鍍廢物處理及回收, 電化學綱要 56.胡紹華, 重金屬污泥處理技術探討, 資源與環境學術研討會,2005, 花蓮 57.Mahmoud A. Rabah, " Recovery of aluminium, nickel – copper alloys and salts from spent fluorescent lamps " ,Waste Management 24,119 – 126,2004.