

Recycling of Lead-free Silver Containing Tin Solder Dross

陳慧憶、李清華；蔡尚林

E-mail: 9707454@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

ABSTRACT Due to the implementation of the act of " Restriction of Hazardous Substances Directive ", A lead-free silver-containing tin dross is produced in the electronic industry. This dross contains the valuable metals of silver (Ag) and tin (Sn). Thus, a series of methods of grinding, screening, leaching, pH adjustment, replacement, precipitation, electric wining and ion exchange are adopted in this study to recover the metals of Ag and Sn from lead-free silver-containing tin dross. The result of this study reveals that the dross was ground to a size of -50 mesh and subjected to a leaching condition of 4N HNO₃, 700C, 2 hours and 5g/50ml to reach leaching recovery of 100%, 100% and 0.027% for Ag, Pb and Sn, respectively. After filtration, the obtained solid is a salable high purity tin oxide. The pH of obtained leaching solution is adjusted to 2 by adding NH₄ to precipitate all the Sn which contained in the solution. Then, 100% Ag and 86.67% Pb which remained in the solution are precipitated by adding N₂H₄ · H₂O. The collected Ag and Pb containing precipitate was washed by 5M HCl in 700C for 15 minutes and by water in 270C for another 15 minutes. The washed precipitate was then melted at 10000C together with boric acid (H₃BO₃) to obtain a marketable silver ingot. The Pb which remains in the solution can be removed by adding H₂SO₄ to form a precipitate of PbSO₄.

Keywords : silver, tin, welding, dross, recovery, recycling

Table of Contents

目錄封面內頁摘要 i	目錄 iii	表目錄 vi	圖目錄 viii	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 無鉛焊錫材料介紹及成分 4	2.2 廢無鉛含銀焊錫廢渣生產、回收及廢棄數量推估 5	2.3 廢錫廢渣相關回收及處理 6	2.4 銀及錫金屬介紹、特性與用途 8	2.4.1 銀的特性 8	2.4.2 錫的特性 9	2.4.2.1 錫的物理性質 10	2.4.2.2 錫的化學性質 11	2.4.2.3 錫的主要化合物及其性質 12	2.5 濕式冶煉法之介紹 16	2.5.1 預處理 17	2.5.2 溶蝕浸漬 17	2.5.3 固液分離 18	2.5.4 調整pH值 19	2.5.5 純化與回收 19	第三章 研究方法及設備 32	3.1 廢無鉛含銀焊錫渣之收集與成分分析 32	3.1.1 ICP有價金屬全含量分析 33	3.1.2 比重分析 39	3.1.3 水份分析 40	3.1.4 乾基灼燒減量分析 41	3.1.5 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析 41	3.2 無鉛含銀焊錫廢渣之破碎過篩 42	3.3 無鉛含銀焊錫廢渣之浸漬溶蝕 42	3.4 調整pH之研究 43	3.5 純化回收之研究 43	3.5.1 化學沉澱法 44	3.5.2 離子交換之研究 44	3.5.3 金屬置換法 45	3.5.4 電解法 45	3.6 訂定最佳無鉛含銀焊錫廢渣整合性資源回收及處理技術流程 46	第四章 結果與討論 59	4.1 無鉛含銀焊錫廢渣樣品收集 59	4.2 無鉛含銀焊錫廢渣樣品之性質分析 60	4.2.1 ICP金屬全含量分析 60	4.2.2 比重分析 63	4.2.3 水分、灰分及可燃分分析 63	4.2.4 SEM、EDS儀器分析 64	4.3 含銀無鉛焊錫廢渣之研磨與篩分 64	4.4 浸漬溶蝕實驗結果與討論 65	4.4.1 不同浸漬溶蝕劑之選擇 65	4.4.2 硝酸最佳浸漬條件之結果與討論 71	4.5 硝酸最佳浸漬液pH值調整之結果與討論 74	4.6 置換金屬銀、鉛之結果與討論 75	4.7 離子交換金屬銀、鉛之結果與討論 77	4.8 電解法回收銀、鉛之結果與討論 79	4.9 沉澱回收銀、鉛之結果與討論 81	4.9.1 氯化鈉沉澱之結果與討論 81	4.9.2 氯化鈣沉澱之結果與討論 83	4.9.3 硫酸沉澱之結果與討論 85	4.10 水合?還原硝酸銀之結果與討論 87	4.11 水合?還原硝酸銀後含鉛殘留之去除討論 89	4.12 銀錠熔製之結果與討論 90	4.13 最佳浸漬殘渣-氧化錫測定 91	4.14 最佳無鉛含銀焊錫廢渣資源回收及處理技術 92	第五章 結論與建議 146	5.1 結論 146	5.2 建議 148	參考文獻 159	表目錄	表2-1 銀金屬的基本性質資料整理 22	表2-2 銀金屬的各種化合物種類與特性-1 23	表2-3 銀金屬的各種化合物種類與特性-2 24	表2-4 銀金屬的各種化合物種類與特性-3 25	表2-5 銀金屬的各種化合物種類與特性-4 26	表2-6 銀金屬的各種化合物種類與特性-5 27	表2-7 錫的物理性質 28	表2-8 錫金屬的各種化合物種類與特性-1 29	表2-9 錫金屬的各種化合物種類與特性-2 30	表2-10 錫金屬的各種化合物種類與特性-3 31	表3-1 浸漬溶蝕各項操作因子與操作條件 47	表3-2 沉澱各項操作因子與操作條件 47	表3-3 離子交換各項操作因子與操作條件 48	表3-4 置換各項操作因子與操作條件 48	表3-5 電解各項操作因子與操作條件 49	表4-1. 國內焊王公司生產無鉛焊錫材料之金屬含量表 94	表4-2. 焊錫廢渣之Ag、Sn、Pb金屬全含量分析結果 95	表4-3. 無鉛含銀焊錫材料之Ag、Sn、Pb金屬全含量分析結果 96	表4-4. 無鉛焊錫材料硝化分析結果比較 97	表4-5. 比重分析之實驗結果 98	表4-6. 水份之實驗結果 99	表4-7. 灰份之實驗結果 99	表4-8. 室溫下不同硫酸濃度之各金屬浸漬回收率 100	表4-9. 70 °C下不同硫酸濃度之各金屬浸漬回收率 100	表4-10. 室溫下不同硝酸濃度之各金屬浸漬回收率 101	表4-11. 70 °C下不同硝酸濃度之各金屬浸漬回收率 101	表4-12. 室溫下不同鹽酸濃度之各金屬浸漬回收率 102	表4-13. 70 °C下不同鹽酸濃度之各金屬浸漬回收率 102	表4-14. 室溫下不同氫氧化鈉濃度之各金屬浸漬回收率 103	表4-15. 70 °C下不同氫氧化鈉濃度之各金屬浸漬回收率 103	表4-16. 2小時下不同固液比之各金屬浸漬回收率 104	表4-17. 4小時下不同固液比之各金屬浸漬回收率 104	表4-18. NH ₄ 調整最佳浸漬液至不同pH值之金屬沉澱回收率 105	表4-19. 不同pH值下之鉛粉置換回收率 106	表4-20. 不同pH值下之鐵粉置換回收率 106	表4-21. 不同pH值下之鋅粉置換回收率 107	表4-22.
------------	--------	--------	----------	----------	----------	------------	------------	-------------------	-----------------------------	-------------------	---------------------	--------------	--------------	-------------------	-------------------	------------------------	-----------------	--------------	---------------	---------------	----------------	----------------	----------------	-------------------------	-----------------------	---------------	---------------	-------------------	--------------------------	----------------------	----------------------	----------------	----------------	----------------	------------------	----------------	--------------	-----------------------------------	--------------	---------------------	------------------------	---------------------	---------------	----------------------	----------------------	-----------------------	--------------------	---------------------	-------------------------	---------------------------	----------------------	------------------------	-----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	---------------------	------------------------	----------------------------	--------------------	----------------------	-----------------------------	---------------	------------	------------	----------	-----	----------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	----------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	-------------------------	-----------------------	-------------------------	-----------------------	-----------------------	-------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------	-------------------------	--------------------	------------------	------------------	------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	--	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------

252RF(H)交換樹脂對最佳浸漬劑之交換回收率 108 表4-23. 1500 H交換樹脂對最佳浸漬劑之交換回收率 108 表4-24. IRA402(CL)交換樹脂對最佳浸漬劑之交換回收率 109 表4-25. 4400 OH交換樹脂對最佳浸漬劑之交換回收率 109 表4-26. 不同時間下各金屬之電解回收率 110 表4-27.不同氯化鈉添加量下之金屬沉澱回收率 111 表4-28.不同氯化鈣添加量下之金屬沉澱回收率 112 表4-29.不同硫酸添加量下之金屬沉澱回收率 113 表4-30.不同水合?添加量下之金屬沉澱回收率 114 表4-31.不同硫酸添加量下廢液中鉛之沉澱率 115 圖目錄 圖3.1本研究之詳細研究流程 50 圖3.2本研究收集之無鉛含銀焊錫廢渣 51 圖3.3本研究使用之破碎機 51 圖3.4本研究使用之感應耦合電漿原子發射光譜儀 52 圖3.5本研究使用之冷凝迴流設備 52 圖3.6本研究使用之天秤 53 圖3.7本研究使用之威爾比重瓶 53 圖3.8本研究使用之烘箱 54 圖3.9本研究使用之高溫灰化爐 54 圖3.10多功能掃描式電子顯微鏡 56 圖3.11本研究使用之過篩機 56 圖3.12本研究使用之抽器過濾幫浦 57 圖3.13本研究使用之磁石攪拌器 57 圖3.14本研究使用之微電腦程序溫度控制器 58 圖3.15本研究使用之離子交換設備 58 圖3.16本研究使用之恆電位/電流分析儀 62 圖4.1 本研究收集之無鉛含銀焊錫廢渣 116 圖4.2 本研究購買之無鉛含銀焊錫絲 116 圖4.3 無鉛含銀焊錫廢渣之SEM、EDS分析結果 117 圖4.4 無鉛含銀焊錫廢渣研磨過程 118 圖4.5 -50mesh (0.297mm)之無鉛含銀焊錫廢渣研磨粉末 118 圖4.6 室溫下不同硫酸濃度之金屬浸漬回收率 119 圖4.7 70 下不同硫酸濃度之金屬浸漬回收率 119 圖4.8 室溫下不同硝酸濃度之金屬浸漬回收率 120 圖4.9 70 下不同硝酸濃度之金屬浸漬回收率 120 圖4.10 室溫下不同鹽酸濃度之金屬浸漬回收率 121 圖4.11 70 下不同鹽酸濃度之金屬浸漬回收率 121 圖4.12 室溫下不同氫氧化鈉濃度之金屬浸漬回收率 122 圖4.13 70 下不同氫氧化鈉濃度之金屬浸漬回收率 122 圖4.14 2小時下不同固液比之各金屬浸漬回收率 123 圖4.15 4小時下不同固液比之各金屬浸漬回收率 123 圖4.16 NH₄調整最佳浸漬液至不同pH值之金屬沉澱回收率 124 圖4.17 NH₄調整最佳浸漬液至不同pH值之情形 124 圖4.18 不同pH值下之鋁粉置換回收率 125 圖4.19不同pH值下之鋁粉置換回收之情形 125 圖4.20不同pH值下之鐵粉置換回收率 126 圖4.21不同pH值下之鐵粉置換回收之情形 126 圖4.22不同pH值下之鋅粉置換回收率 127 圖4.23不同pH值下之鋅粉置換回收之情形 127 圖4.24以不同離子交換樹質對銀之交換結果 128 圖4.25以不同離子交換樹質對鉛之交換結果 128 圖4.26不同時間下之電解回收率 129 圖4.27最佳浸漬液之電解回收情形 129 圖4.28最佳浸漬液電解八小時後之陰、陽極板情形 130 圖4.29電解8時後之陽極板表面附著物外觀 130 圖4.30電解8時後陰極板表面附著物外觀 131 圖4.31電解後陰極板附著物之EDS分析結果 132 圖4.32電解後陽極板附著物之EDS分析結果 133 圖4.33不同氯化鈉添加量下之金屬沉澱回收率 134 圖4.34不同氯化鈉添加量下之金屬沉澱回收之情形 134 圖4.35不同氯化鈣添加量下之金屬沉澱回收率 135 圖4.36不同硫酸添加量下之金屬沉澱回收率 136 圖4.37不同硫酸添加量下之金屬沉澱回收之情形 136 圖4.37不同水合?添加量下之金屬沉澱回收率 137 圖4.39不同水合?添加量下之金屬沉澱回收之情形 137 圖4.40不同硫酸添加量金屬鉛沉澱回收率 138 圖4.41不同硫酸添加量金屬鉛沉澱之情形 138 圖4.42最佳浸漬後濾渣之EDS分析結果 139 圖4.43最佳浸漬後濾渣之XRD分析結果 140 圖4.44 SnO₂之XRD圖譜分析結果 140 圖4.45 250倍水合?添加量下有價金屬銀沉澱之情形 141 圖4.46銀錠熔製之結果-1 142 圖4.47銀錠熔製之結果-2 143 圖4.48熔製銀錠之EDS分析結果 144 圖4.49最佳廢無鉛含銀焊錫廢渣資源再生 回收流程與質量平衡圖 144

REFERENCES

參考文獻 1.經濟部工業局GDN 綠色設計聯盟 <http://gdn.ema.org.tw/index.asp> 2. <http://www.rohm.com.tw/pbfree/rohs.html> 3.歐盟因應現況及 RoHS案例說明 (PPD), 朱峻賢, 明沂法律事務所。 4.旭航有限公司 <http://www.shihun.com.tw/6.htm> 5.印刷電路板業廢棄物處理與再利用現況 <http://wec.itri.org.tw/ping/e-paper/news13/pdf/project-VOL13.pdf> 6.2003年PCB設備市場分析 <http://www.mirl.itri.org.tw/mirl-inter/knowledge/mim/256/256-05.pdf> 7.工業技術研究院, 環保政策對PCB產業的影響: <http://www.itri.org.tw/chi/index.asp> 8.我國PCB設備產業發展現況: <http://www.itri.org.tw/chi/index.asp> 9. TPCA台灣印刷電路板協會網: <http://www.tpc.org.tw/Client/> 10.事業廢棄物申報管制資訊網網頁: <http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp?Func=5> 11.經濟部, 永續產業發展雙月刊第26期, 中華民國95年4月15日。 12.經濟部, 永續產業發展雙月刊第27期, 中華民國95年6月15日。 13.道爾科技 網頁: <http://www.dott.may.to/> 14.聯強e城市 網頁: <http://www.synnex.com.tw> 15.倫敦金屬交易中心網頁: http://www.lme.com/dataprices_pricegraphs.asp 16.延陵化學元素志網頁: <http://www.ngensis.com> 17.貴金屬元素化學與應用, 復漢出版社印, 民國79年11月。 18.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年。 19.賴耿陽譯編, 金銀白金理論實務, 復漢出版社印, 民國87年2月。 20.柯清水, 新世紀化化學大辭典, 正文書局, 2000年。 21.黎鼎鑫, 貴金屬提取與精鍊, 中南工業大學出版社, 2000年。 22.再生有色金屬生產, 魯君禾, 1994年 11月。 23.彭御賢, 廢液晶顯示器資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國94年6月。 24.蘇振輝, 含錫導線架廢料資源化之研究, 大葉大學碩士論文, 民國96年6月。 25. Recovery of metal values from zinc solder dross, M.A. Barakat, Waste management 19, 1999。 26. Research Concerning the Separation and Recovery of Used Printed Wiring Board Solder, Yasuyuki Yamagiwa, Shinichi Soyama, and Shuichi Iw Meric, Resources, conservation and Recycling 49, 2007。 27. Case Study for High Volume Lead-Free Wave Soldering Process with Environmental Benefits, Ilknur Baylakoglu, Seref Hamarat, Haluk Gokmen, Esra Meric, IEEE Proc., 2005。 28.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。 29.湯麗文, 廢IC中貴金屬資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國91年6月。 30.陳明傑, 廢鋰電池資源再生之研究, 大葉大學碩士論文, 民國91年6月。 31.洪崇欽, 砷化鎳廢棄物資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國92年6月。 32.蕭孟官, 廢脫硝觸媒資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國93年6月。 33.稀有金屬選礦, 工業技術研究中心, 民國78年6月。 34.秦丘翰, 廢映像管螢光粉資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國96年6月。 35.楊育豪, 廢DVD光碟片資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國94年6月。 36.邱芳榆, 照相廢液與底片之資

源回收研究，大葉大學學士專題報告，民國93年10月。37.財團法人國家實驗研究院科技研究與資訊中心 網頁: <http://cdnet.stpi.org.tw>

38.中國科技訊息 網頁: <http://www.chinainfo.gov.cn/> 39.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9月。40.濕式冶金技術在廢棄物回收之應用，邱太銘，何英礎工業技術研究院，民國79年4月。41.事業廢棄物申報管制資訊網網頁: <http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp?Func=5> 42.環保署環檢所網頁: <http://www.niea.gov.tw/> 43.劉時杰，鉑族金屬礦冶學，冶金工業出版社，2001年 44.經濟部，永續產業發展雙月刊第26期，中華民國95年4月15日。45.經濟部，永續產業發展雙月刊第27期，中華民國95年6月15日。46.蘇彥賓，工研院環安中心，事業廢棄物查核輔導案例 - 印刷電路板製造業。47.工業技術研究院，印刷電路板產業現況: <http://iek.itri.org.tw/>。48.工業污染防治實例彙整，工業污染防治技術服務團，中華民國85年6月。49.印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，工業污染防治技術服務團，民國85年5月。50.印刷電路板製造業廢棄物之回收與處理，工業污染防治報導，Vol.8，No.85，P1-3，1995年4月20日。51.印刷電路板製造業污染防治輔導專案概要報導，工業污染防治報導，P4-6。52.泰菁電機 <http://www.taijing.com.tw> 53.柏承科技股份有限公司 <http://www.plotech.com.tw> 54.元廣科技股份有限公司 <http://yg.taiwannet.com.tw> 55.張一岑、張聖正，廢印刷電路板之資源回收”，環保資訊，第30卷，P37-42，1999年。56.鄭智和，“廢印刷電路板之處理技術介紹”，電路板會刊，第14卷，P64-69，2001年。57.楊維鈞，“印刷電路板產業之永續經營策略”，永續產業資訊，第6卷，2000年。58.林志森、楊義榮，「企業發展與國際環保趨勢」，1999年1月。59.吳健，「台灣印刷電路板產業與未來趨勢」，電路板會刊，第一期，P3-6，1998年。60.黃健華，「1998電路板產業風雲」，電路板會刊第三期，P15-19，1999年。