

含銀廢棄物資源化技術技術評析(二)

本刊繼上一期介紹含銀廢棄物的產源後，本期將繼續介紹含銀廢棄物資源化途徑與技術原理及資源化技術評析。

二、資源化途徑與技術原理

含銀廢棄物資源化途徑有：(1)化學沉澱法；(2)金屬置換法；(3)離子交換法；(4)電析法。原理分別簡述如下：

1.化學沉澱法

利用化學之氧化還原作用，如：直接加入酸(硫酸、硝酸、雙氧水)或鹼(氫氧化鈉、次氯酸鈉)，將廢液中之銀錯合離子分解還原成硫化銀或溴化銀等不溶性固體沉澱下來，過濾所得之銀污泥經冶煉純化，可得純度99.8%之銀錠。此法優點是反應快、短時間可處理大量污泥及投資設備成本低。缺點是反應過程和火法精鍊過程都會產生有毒氣體，另外過濾後之溶液須經酸鹼中和後才可排放，因此操作成本較高。

2.金屬置換法

由於銀離子還原電位較高，僅次於金。因此易與還原電位較低之金屬(如銅、鐵、鋅、鋁)產生置換反應；廢液中之銀離子經置換反應還原成金屬銀，然後過濾分離，並再以稀酸洗淨。此法優點是所須設備簡單、投資成本不高，置換金屬以鋼鐵最普遍，因其表面積大及價格低。但缺點是操作成本高，而置換後排放之廢液往往金屬含量偏高。

3.離子交換法

廢液中因銀離子以 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$ 錯合物之形式存在，故選用強鹼性陰離子樹脂吸附，待銀離子飽和後，以稀釋過之氫氧化鈉或氯化鈉，將銀離子析出，再以電析法還原成銀塊，而此樹脂可重覆使用。此法優點是操作簡單，及處理後廢液之含銀量低至0.5 ppm以下達到排放標準。缺點是投資成本較高，含銀量高廢液不適用。

4.電析法

以石墨、鈦網為陽極，不銹鋼為陰極，通入電流後，廢液中之銀錯合離子還原成金屬銀沉積於陰極上，電析所得之銀塊，俗稱海波銀，純度約85-95%，如再以

高週波爐提煉，可得純度99%以上銀塊。此法優點是操作成本低、費用低。缺點是投資設備成本高、電流效率不高及處理時間較長，此為國內外最常用的方法。

綜合以上分析，單以一種回收技術不能有效去除銀而達到排放標準。以廢定影液為例，比較上述四種回收技術之優缺點，如表一所示。

表一、廢定影液回收技術優缺點

回收技術	優點	缺點
化學沉澱法	反應快、短時間可處理大量污泥，及投資設備成本低。	反應過程和火法精鍊過程都會產生有毒氣體，另外過濾後之溶液必須經酸鹼中和才可排放，因此操作成本較高。
金屬置換法	所須設備簡單，投資成本不高，置換金屬以銅纖維最普遍，因其表面積大及價廉；金屬置換及化學沈澱之銀回收率可大於 99%。	操作成本高，經濟效益較低，而置換後排放廢液往往金屬含量偏高，產生之沉澱物須再經純化始可獲得純金屬銀，且添加之化學藥劑價格昂貴。
離子交換法	操作簡單及處理後廢液含銀量可低至 0.5ppm 以下。	投資成本較高，含銀濃度高廢液不適用。
電析法	此法優點是操作成本低、費用低，可直接獲得金屬銀。	缺點是投資設備成本高、電流效率不高、處理時間較長，電解回收銀的回收率約 60 70%。

參考國外資料顯示，廢定影液回收以電析法為主，流出電析後廢液再以離子交換樹脂吸附或銅纖維金屬置換，使其含銀量達到排放標準，目前國內銀回收機（電解設備）的回收率約 60 70 %，電解後含銀量殘餘量約 200 500ppm，故銀回收機應與歐美日一樣串接離子交換樹脂吸附或銅纖維金屬置換。

不同廢棄物選擇不同的回收方法，化學沉澱法的關鍵技術是考慮在廢液加入何種酸或鹼使其沉澱；金屬置換法的關鍵技術是考慮在廢液加入何種金屬物質使其銀沉澱；離子交換法的關鍵技術是考慮在用何種陰離子或陽離子樹脂吸附，樹脂飽和後用何種藥劑能把銀離子沖洗出來；電析法的關鍵技術是考慮電析時的電流密度、pH 值、溫度、極距、轉速、時間，如表二所示。

表二、廢定影液回收關鍵技術

技術指標	關鍵技術
1.化學沉澱法	酸或鹼之藥劑、濃度、pH 值、溫度。
2.金屬置換法	金屬錠、pH 值、溫度、中和劑。
3.離子交換法	陰離子樹脂、逆洗液、pH 值、溫度。
4.電析法	pH 值、溫度、電流、電壓、極距、轉速、電流密度、時間。

四、結語

含銀廢棄物主要有廢顯影液、廢定影液、攝影用廢底片、廢光碟片、廢氧化銀電池；每年產生廢棄物約 65,000 公噸，回收銀總量約 45 公噸，其中攝影用廢底片由地下業者回收佔 55 %、丟棄佔 33 %、暫存 12 %；廢定影液由地下業者回收佔 90 %；廢光碟片由回收商回收 15 % 及混合一般廢棄物丟棄或暫存佔 85 %；廢氧化銀電池由回收商直接回收，回收增值化產品有硝酸銀、銀飾品、電極板、銀粉、銀焊條、銀漿、銀雪粉等。◆

【工業技術研究院環安中心副研究員 簡正雄】