

電化學在金屬資源 回收之應用

林景崎

摘要

電化學在工業上的應用很廣，國內無論在製造工業、能源、國防、材料等均有許多相關的應用及研究。本文乃就個人近年來在金屬資源回收利用領域中，以電化學方法對含銀廢液、再生硫酸鋅溶液及碳化鎢廢料等進行回收的研究結果，提出介紹。並希望藉此拋磚引玉，吸引更多先進投入資源再生技術的開發研究。

緒論

隨著近代工業的蓬勃發展，人類的物質文明突飛猛進，所使用的工業製品，在構造上已益形複雜，種類繁多，數量龐大。任何工業產品經一定年限使用後，都會因不堪再用而必須報廢。此外，在工業生產製程中，也會產生鑽屑、衝邊料、不合格品等製程廢料，以上兩種廢料是金屬廢品的主要來源。其中由於製程廢料成分已知，如能妥善分類收集，則稍加處理即可回歸原製程使用或由廢料收集商收購處理。

在工業生產製程中除生產目標產品外，通常或多或少均會產生一些廢棄物，此類廢棄物稱為工業廢棄物 (Industrial wastes)，工業廢棄物之種類及數量多寡隨工業類別及製程不同而有很大變化。在以上三種：消費後廢品、製程廢料及工業廢棄物中，由於製程廢料因生產者有降低原料成本之誘因，故產量不大，回收處理也較單純。至於消費後廢品及工業廢棄物，前者由於結構複雜而後者在

本質及形態上均不可能再重回生產製程，一般都在經濟效益評估後，對於不具經濟效益的廢品及廢棄物則採棄置方式處理，造成環境污染的衝擊。

近年來，全世界已覺醒到地球資源有限，並且環境生態的污染其最終受害者仍是人類自己。因此，資源回收技術的研究發展已受到舉世重視。資源回收技術以提煉冶金 (extractive metallurgy) 為主要方法，內容以分選、分離、精煉等單元操作及單元程序來回收廢品及廢棄物。提煉冶金一般大類為火法冶金 (pyrometallurgy) 及濕法冶金 (hydrometallurgy) 等兩種。在濕法冶金程序中，若直接使用電能來進行電化學反應，以達到分離、精煉等目的之方法又稱為電化學冶金 (electrometallurgy)。電化學冶金在銅、鋅、錳、鐵、鎂、鈉、鈦、鉛等金屬冶煉回收具有特殊之優點或具有高效率、高產能等特點，因而成為較其他濕法冶金方法或火法冶金程序更具競爭性的技術。

電化學冶金技術包含電吸 (electrowinning) 和電精煉 (electrorefining)。電吸之意義為使用惰性陽極，將溶液中所含的金屬離子電解析鍍於陰極的回收方法；而電精煉則在藉電解將不純的陽極溶入溶液，再自溶液中析鍍出高純度金屬於陰極的方法。這兩種技術在金屬廢料及工業廢棄物的分離、回收、精煉等應用上，或不須高溫反應，或因分離、回收效率高，或具精煉純度高等優點，因此相關的研究不少。作者僅就個人在資源回收研究領域中，以含銀廢液、再生硫酸鋅溶液及碳化鎢廢料等為原料，利用電吸及電精煉方法，來回收銀、鋅及碳化鎢的結果，提出說明，希望藉此拋磚引玉，

吸引更多的先進投入資源再利用的研究，提升我國資源保育、環境保護的技術。

含銀廢液的電吸回收及其加值化

(一)電吸法回收銀

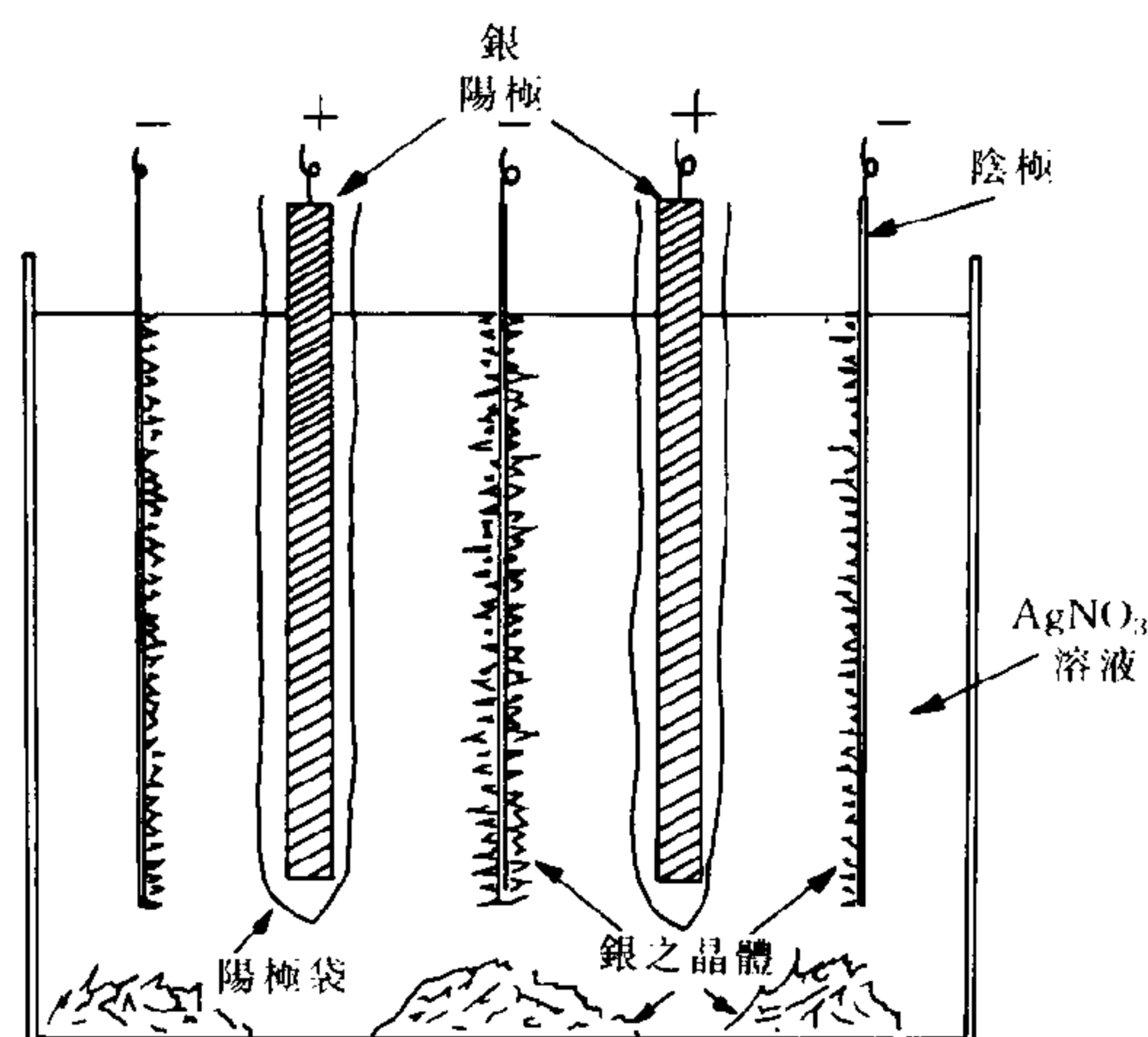
根據工研院能源與資源研究所的研究調查顯示：台灣雖無銀礦出產，但自含銀廢料回收所得的銀却數量可觀。其廢料來源主要為：照相業之沖片、洗相廢液，醫院X—光片沖片廢液及廢底片，和含銀廢電池等。其中前兩者數量龐大，且易造成廢水污染。

國內回收業者大都以電吸法進行回收。其方法大致如下：以石墨板為陽極，而以一連接旋轉軸之不銹鋼為陰極，兩極間距約為10mm，放入含銀廢液後，串接陰、陽極於一直流電源，進行電吸反應。旋轉軸帶動陰極旋轉以促進質量傳送，增進電流效率。然而，由於照相廢液中除銀離子外尚含其他有機物質及硫代硫酸鈉等成分，回收率及電流效率常受此等雜質成分之影響而下降，所得之回收銀純度不高（最高約為98%）。此外電吸後之電解液之化學需氧量（COD）及生物需氧量（BOD）等均偏高，值得研究改進。能資所的研究顯示：

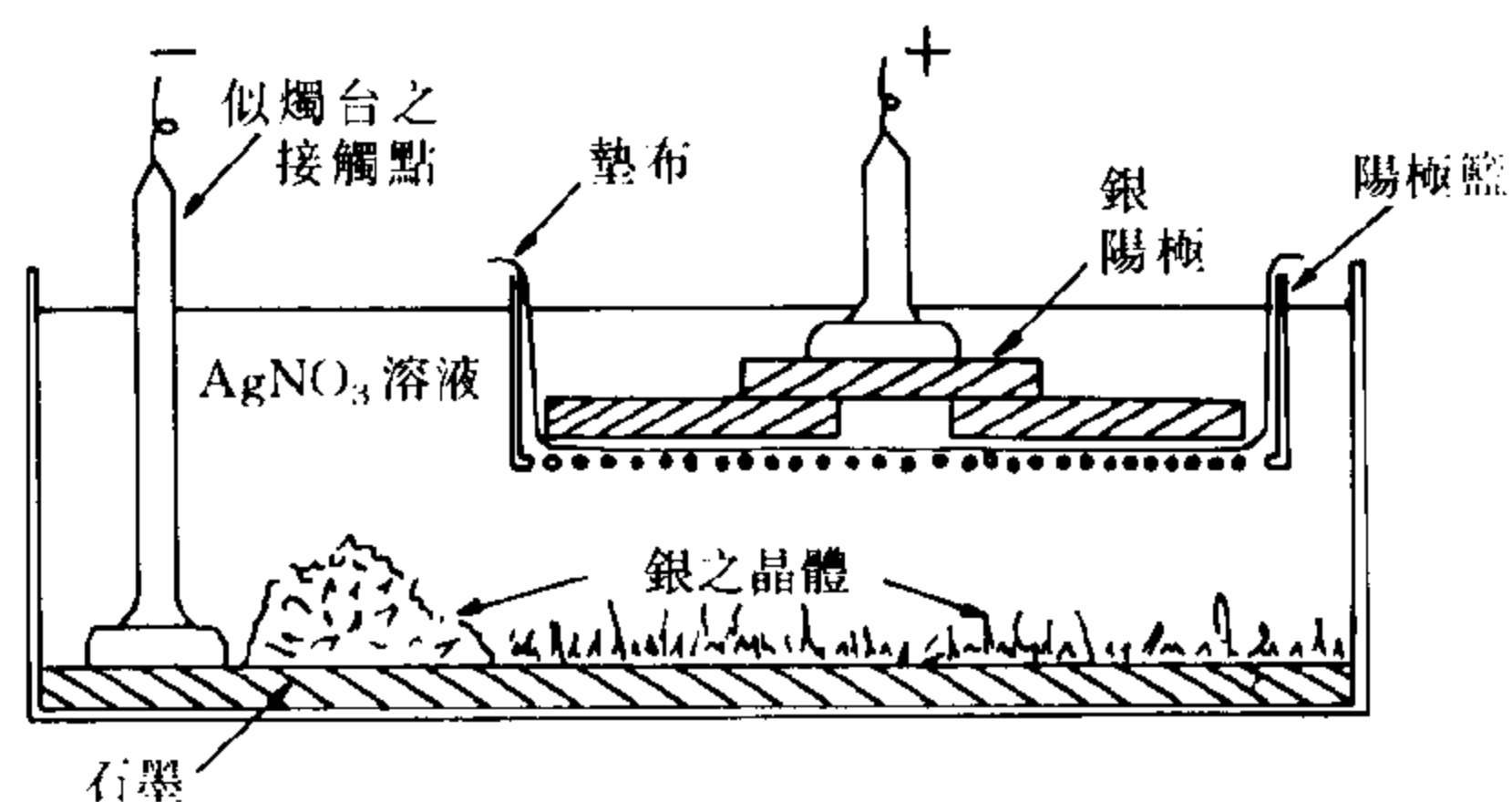
1. 電流密度控制在 $0.2 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ 時電流效率約在 12 ~ 30%，回收率則在 4 ~ 80% 間。電流效率以在 $0.6 \sim 1.4 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度較佳。若電流密度超過 2.0 A/dm^2 ，則陰極極化現象造成硫代硫酸根還原而生成硫化銀沈澱，無法獲得金屬銀。
2. 廢液的 pH 若控制在 8 ~ 9 附近，則電流效率可提高至 40%（以 1.3 A/dm^2 電流密度電吸 2 小時）。
3. 反應溫度以室溫時反應較慢，但不易有硫化銀生成，因而長時間電吸後回收率高。溫度若高於 60°C 則較易生成硫化物而降低回收率。

(二)粗銀的電精煉

電吸含銀廢液所得之粗銀含銀約 98%，須經電精煉才能提高純度。銀的電精煉以硝酸銀做為電解液，粗銀為陽極。隨陽極放置的方式不同而有不同的電解槽設計，直立式懸掛陽極之電精煉槽稱為



(a) Moebius 槽



(b) Balbach-Thum 槽

圖 1

Moebius 槽，通常以陽極袋包住粗銀，以防陽極泥掉入電解液；回收粗銀若改放入一陽極籃中，陽極籃與粗銀間襯一石墨纖維或濾布，防止陽極泥掉落溶液中，此種電解槽稱為 Balbach-Thum 槽。此兩種型式電精煉槽分別如圖 1(a)、(b) 所示。圖中 Moebius 槽以不銹鋼板為陰極；而 Balbach-Thum 槽則用石墨板為陰極置於槽底。兩者的差異及優劣比較如下：

1. Moebius 槽由於陽極粗銀易成殘屑，須經重熔成陽極板，因而增加處理成本；而 Balbach-Thum 槽則無此問題。
2. 陰極板上精煉銀的刮取以 Moebius 槽較方便，可隨時取出刮取；Balbach-Thum 槽則須經約 4 小時後才刮取。但前者常因樹枝狀精煉銀的生長快速而導致短路（接觸到陽極），因此刮取的頻率高，增加成本。

再生硫酸鋅溶液之電吸回收

電吸回收鋅之製程與火法冶金回收之比較，具有較高之能量效率、較低之污染，同時又能回收其他金屬如鎘、銅、鉛和銀等優點，因此近半個世紀以來，已被大量採用，此法所生產之鋅量已占世界產鋅量的80%以上。在電吸製程中，因鋅之標準還原電位值為 -0.76 V ，低於氫之標準還原電位，理論上似應不能在陰極析出。但若適當選取陰極及電吸條件，使氫過電壓明顯存在就可進行電解回收鋅。因此，影響氫過壓的因素，如電解液中雜質離子的種類、含量，及電解液pH值、溫度、電流密度大小等，便成為影響此製程成功與否的關鍵。

因此，在電吸回收鋅的製程中必須注意到：電解液的純化及電解操作條件之控制。電解液來自含鋅廢料如鋅渣、煉鋼煙塵或鋅礦，經硫酸浸漬而成硫酸鋅電解液，陰極一般採用鋁板，陽極則為鉛銀合金，在適當電流密度下進行電吸。隨著電解反應之進行，陰極鋁板上金屬鋅鍍層析出、增厚；而陽極則產生氧氣逸出。在適當之電吸時間操作下，鋅鍍層長到適當厚度即可取出陰極，剝離鋅鍍層送入電爐，融鑄成鋅錠出售，而已剝除鋅層之鋁板則在清洗後，再放入電解中繼續做為陰極使用。典型的流程圖如圖2所示。

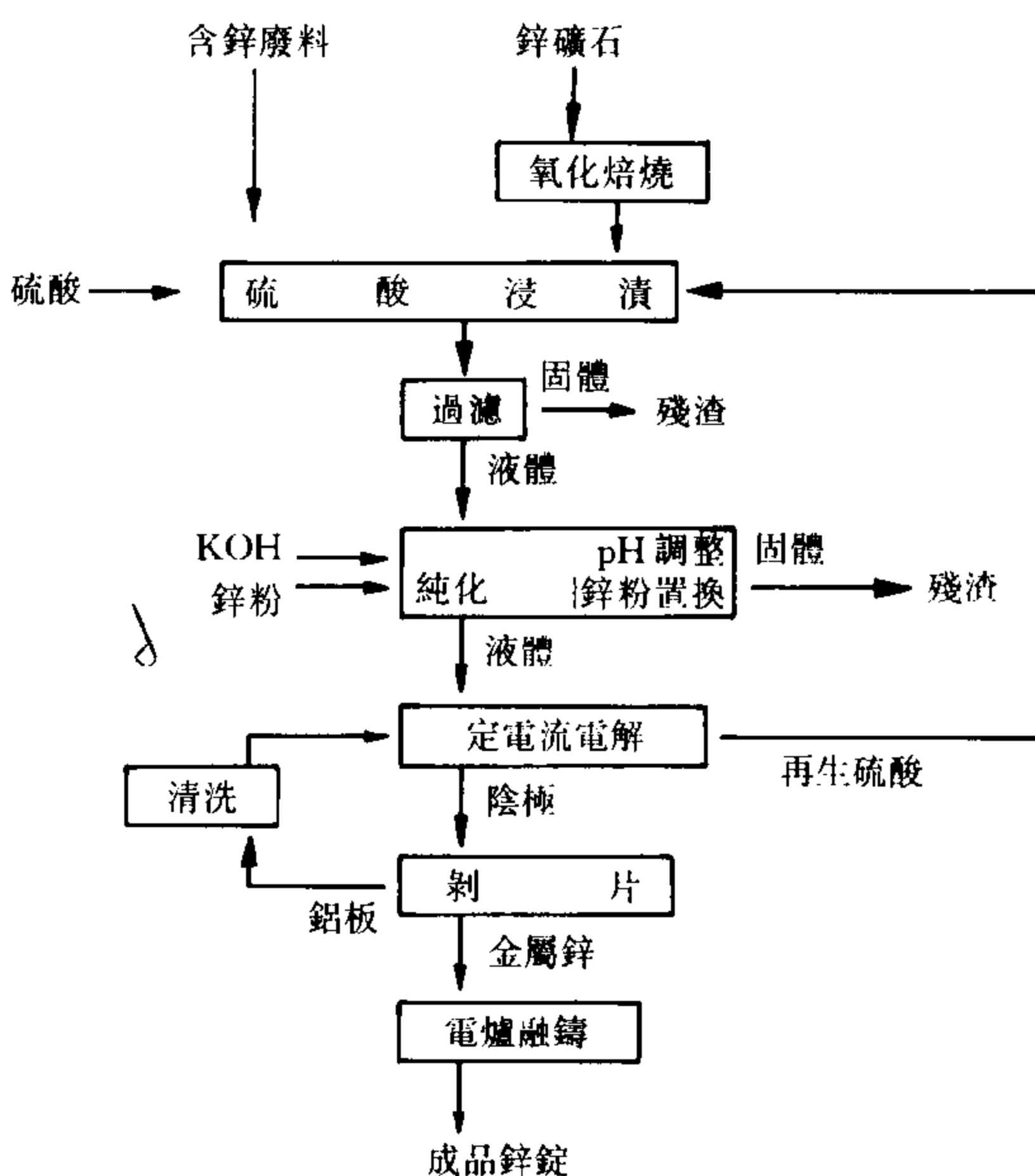


圖2 典型的鋅回收流程圖

- 就陽極泥的影響而言：Moebius 槽的陽極袋較不易操作且較易污染電解液；Balbach-Thum 槽則在陽極泥累積到相當量後才清理，也不易污染電解液。
- 就電力需求而言：Moebius 槽的電極間距較小，電壓降小較省電；Balbach-Thum 槽則電極間距大，較不易有短路現象。
- 占地比率：Balbach-Thum 槽所占空間約為 Moebius 槽的5倍。
- 就電解液而言：Balbach-Thum 槽所需的硝酸銀量較大，雖增加電解液的存貨投資，但對粗銀的雜質容忍度較大；反之 Moebius 槽所需電解液量較少，但少許雜質在粗銀陽極中就會污染電解液而使之老化。
- 就維護而言：Balbach-Thum 槽較少活動部分，維護成本較低。

(三)再生銀之加值化研究

除了以上含銀廢液的電吸及電精煉之外，國外也有許多專利技術回收報廢之底片，國內這方面的研究較少。雖然國內含銀廢液回收所得之銀為數可觀，然而由於廠家回收技術水準不一，所得之銀在純度上差異很大，大部分都不能滿足電子工業應用所需。近年來國內電子工業發展迅速，對於銀導體材料的需求量日增，但主要則依賴美、日等國進口導體銀粉。為了提升回收銀的加值化，使其經適當處理程序後，能滿足電子工業規格之所需，筆者曾投入微細銀粉研製之開發，先後執行工業局資源再生計畫、國科會計畫，以電位監測化學還原法取得批次式銀粉產製之國內專利，所得銀粉已能符合厚膜銀粉原料之規格。

進而，為了維持銀粉特性之穩定，除了在銀粉製備程序上以振動電極電解法及化學還原變溫法比較所得銀粉性質之差異；並且針對不同特性的銀粉，直接做成銀膠，製作厚膜，比較厚膜性質的變異性。結果發現：化學還原變溫法比振動電極法所得之銀粉較細，無論在表面積、振實密度（tap density）、粒徑分佈（particle size distribution）上均較適用於厚膜銀粉之所需，並且可以控制表面積在 $5 \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ 之間。並且化學還原變溫法為一連續式製程，所得銀粉性質也較穩定，目前此製程正申請專利中。

在電吸鋅回收反應中，欲獲得高電流效率、高純度的鋅，必須用高純度硫酸鋅做電解液。否則，電解液中所含雜質如：鎳、鐵、鉛、錫、銅、鈷、鉻等，即使濃度很低，對電吸之電流效率的危害很大。這些雜質的影響，一般採用循環伏特安培法 (cyclic voltammetry) 來研究，從礦石來的雜質大都已有相當瞭解。然而由鋅渣或煉鋼煙塵所得硫酸鋅常含鉻雜質，此為鋅礦中罕見之元素，因此鉻對電吸鋅的影響研究尚未引起注意。由於鉻具有多種價數狀態，一般很難自溶液中分離去除，因而在電吸回收鋅的製程中不可忽略其影響。筆者乃針對一典型的酸性硫酸鋅電解液——含 70 g/l Zn^{2+} ， $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ ，研究鉻鹽離子對電吸回收鋅製程之影響研究，結果顯示鉻酸鹽會造成陰極極化現象，改變鋅析出的結晶方向、電流效率等，茲簡要說明如下：

(一) 鉻酸鹽雜質對鋅電吸回收之影響

若鋅電吸控制在 45°C ，以定電流密度 430 A/m^2 電解 2 小時，比較電解液中含有不同濃度鉻酸鈉、酒石酸銻鉀 (potassium antimony tartrate)、動物膠等添加物的影響。結果顯示：

1. 不論鉻酸鹽由 $10 \text{ mg/l} \sim 10,000 \text{ mg/l}$ 之濃度範圍，電吸所得之陰極都不會含有鉻金屬雜質。然而，在鉻離子濃度高於 500 mg/l 時，電流效率會隨著鉻離子濃度增加而降低。在結晶位向方面：不含鉻酸鹽時所得之鋅鍍層為低角度成長的六面體結晶，以 (002) 及 (112) 位向為主；但添加鉻酸鹽時，結晶位向以較偏向 (101) 的垂直位向較有利，尤其在鉻含量大於 500 mg/l 時，此現象更明顯。鉻酸鹽的作用與已知的動物膠作用有相似之效果：使結晶的位向偏向垂直方向，但這種效應沒有動物膠那麼強烈。通常在硫酸鋅電解液中，除了要維持高純度的要求外，還加入銻鹽和動物膠，銻鹽除了使析出來的鋅維持水平位向之結晶，尚可在電解過程去除極化作用；反之動物膠的作用在結晶方位的改變上已如前述趨向垂直位向之外，在電解過程中則有極化作用。在控制電吸鋅的主要實驗參數中，通常須調整適當濃度，使鋅的成核過電位 (nucleation overpotential) 維持在 110 mV 附近，較容易得到高效率的電吸反應，並且電吸鋅易於

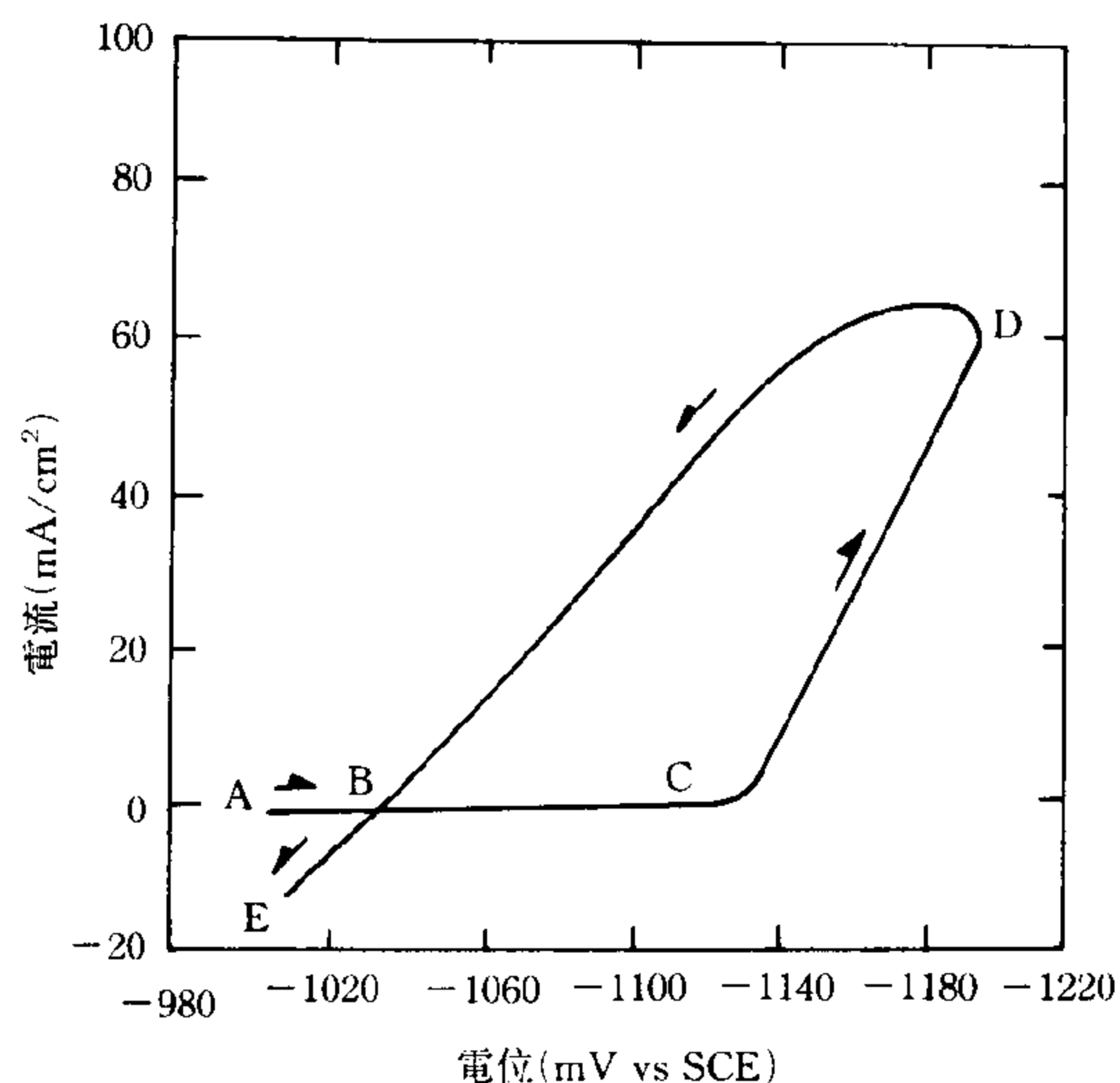


圖 3 酸性硫酸鋅電吸之典型循環伏特安培圖譜

剝離、純度也高。就結晶位向而言，當含銻鹽添加物的硫酸鋅電解液中含有 100 mg/l 鉻酸鹽時，結晶位向趨向於分歧，不像僅含銻鹽電解液狀態的 (002) 水平位向結晶，此外，由於鉻酸鹽的存在也使晶粒有細化現象。

2. 若以循環伏特電流圖譜 (cyclic voltammogram) 來探討鉻酸鹽的效應，可先由典型之循環伏特安培圖譜加以說明。圖 3 中，B 點為 D E 曲線和零電流曲線 B C 之交點，近似於鋅之 (析出/溶解) 可逆電位 (-1.024 V vs. SCE)，C 點為鋅析出於鋁陰極板之起始點，而 B、C 兩點間之電位差值，可視為最初鋅析出於鋁陰極板所需之成核過電位或活化過電位，C D 曲線對應之電位為鋅析出於鋁板之電位，D B 曲線則為鋅析出於原已鍍出鋅鍍層上之電位，B E 曲線則為電吸鋅之溶解電位。比較 C D 與 D B 之電流大小，顯示在鋅鍍層上析出電吸鋅的電流較大，而在鋁陰極板上析出電吸鋅的電流較小，此即表示在鋁板上鋅的電吸較困難。然而，為了電吸鋅易被剝除熔鑄之考慮，一般仍用鋁做為陰極。前述之活化過電位為研究雜質、添加劑對電吸鋅效應的重要參數，因此對鉻酸鹽的效應可以由圖 4 中活化過電位與鉻離子的關係圖加以說明：

- (1) 在單含鉻酸鹽雜質時，活化過電位在含鉻量低於 100 mg/l 時變化不大，仍維持在 110 mV

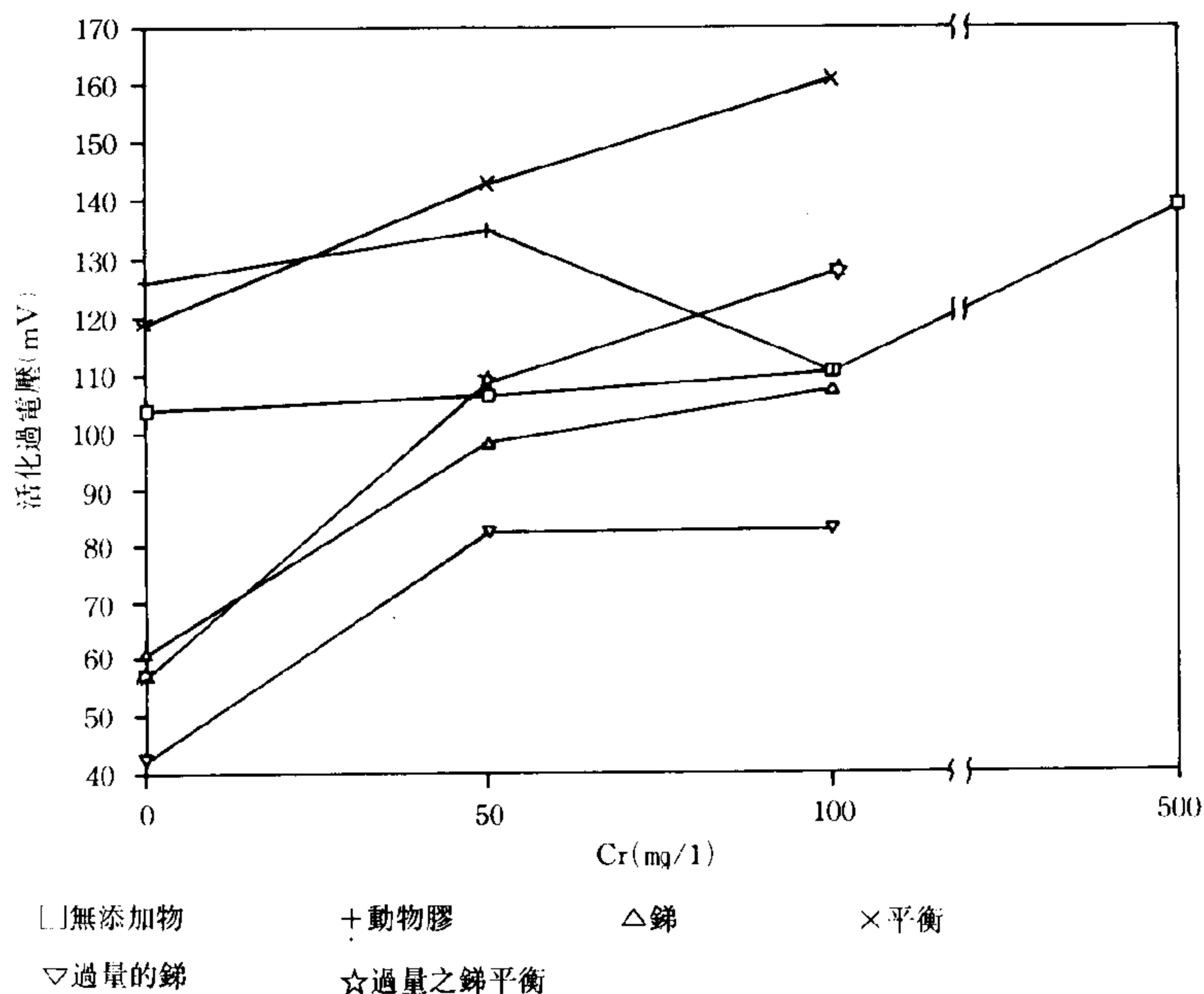


圖4 鉻的濃度對各種型態溶液之活化過電壓影響關係圖

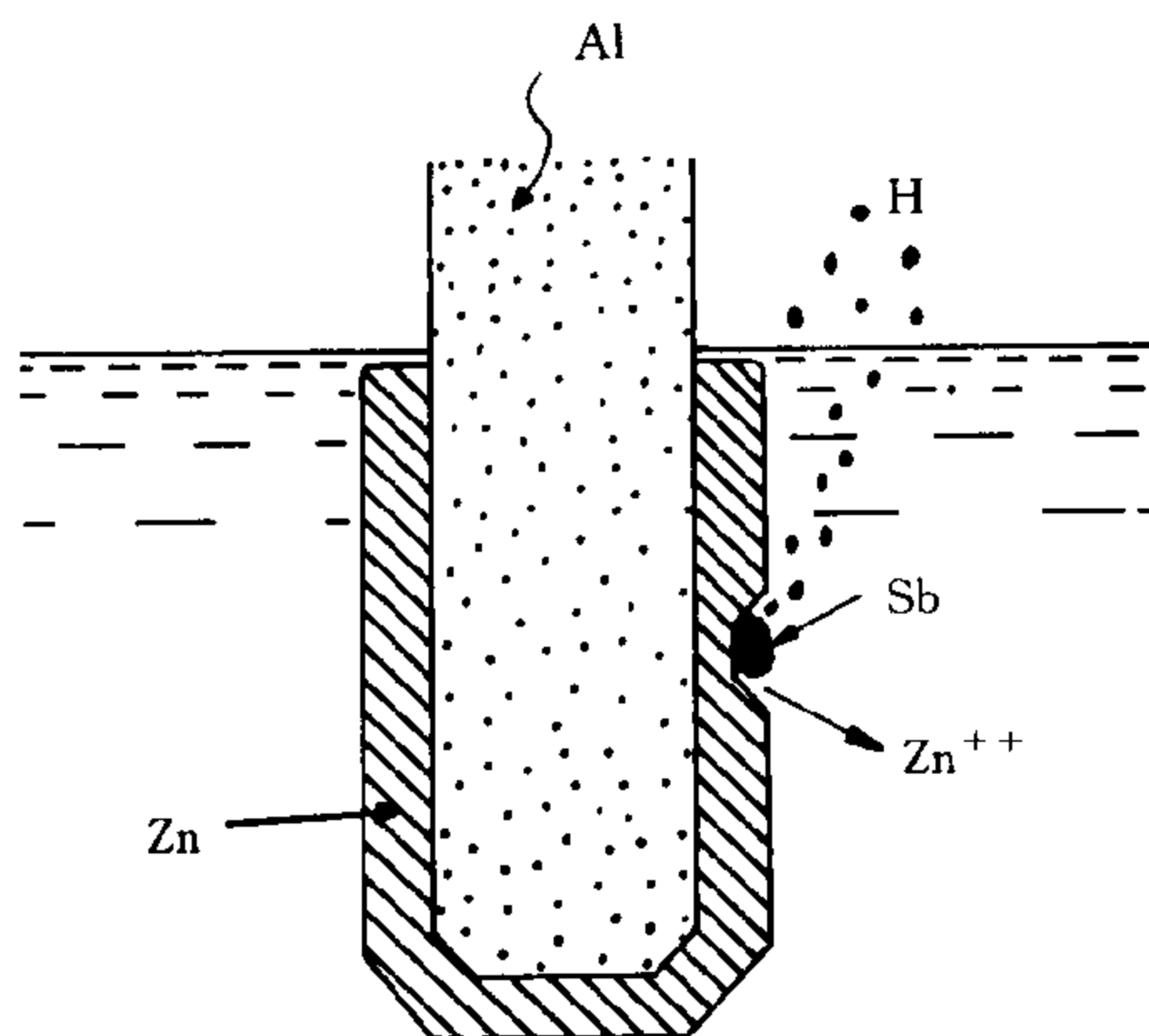


圖5 錳與鋅的局部作用電池示意圖

左右，但鉻含量大至 500 mg/l 以上時，活化過電位增大至 139 mV 。

- (2) 在含錳電解液中鉻濃度增加時活化過電位大幅增加，無論錳含量在低量 (0.04 mg/l) 或超量 (0.4 mg/l) 下，均有明顯影響。
- (3) 在單含動物膠的電解液中，鉻鹽雜質影響較不規則。
- (4) 在含錳、動物膠的電解液中，活化過電位隨鉻

含量之增加而大幅上升。此種結果顯示：當錳、動物膠添加到硫酸鋅電解液時，若電解液中含有鉻酸鹽，則活化過電位會大幅增加，因此，若要有效控制含鉻雜質硫酸鋅的電吸，必須調整錳、動物膠等之濃度，使其活化過電位維持在 110 mV 附近，才會等到良好之電流效率。

(二) 電解回收鋅的製程改良

傳統電吸回收鋅係採用控制定電流之方式操作，但由於鋅之標準還原電位為 -0.76 V ，較氫還原電位更負，其能自酸性溶液中電吸出來，是因為鋅及陰極鋁板皆有相當高之氫過電壓之故。然而溶液中若存在比鋅之還原電位高且比鋅之氫過壓低之雜質，例如：錳、鎳、鈷、銅、鐵等離子時，則電吸時將因電位變化而在鋅鍍層上發生極化作用，妨礙鋅之繼續析出而降低電流效率。此種因雜質存在導致之局部電位變化，並不能從目前制定電流之操作製程上加以有效改善。究竟雜質離子如何影響鋅之電吸回收？由以下之圖5及表1加以說明。

表1所列為電解液中雜質之容許量及其影響。以錳為例，在傳統的定電流電吸操作中，只要求使單位面積極板通過一定之電流值。此時由於錳之還原電位較鋅為正，因此錳會在鋅鍍層上局部鍍出。錳的氫過電壓較小，在錳鍍層上氫過電壓的減低，將導致氫氣容易生成而冒出氫氣。同時，由於錳的電位較鋅為正，一旦錳在鋅鍍層上析出時，就形成了局部作用電池 (local action cell)，較具活性的鋅就會溶解，造成蝕孔。如此鋅經析出而又因局部作用電池而復行溶解，因而電流效率大幅下降，形成電能浪費。

為了減少局部作用電池所造成的電流效率下降現象，筆者曾進行研究改良，採取定電位 (potentiostatic) 電吸法，在電解槽中多加一參考電極 (飽和甘汞電極)，以便控制陰極電位，而直流電源則改用恆電位儀，將電吸過程之陰極維持在一固

表 1 硫酸鋅電解液中所含雜質種類之影響

元素	對電解鋅之影響	電流效率影響	對陰極析出物之反應	容許量(ppm)
銻	嚴重影響降低氫之過電壓	降低	再溶解	<0.01
銻	嚴重影響降低氫之過電壓	降低	再溶解	<0.1
錫	嚴重影響降低氫之過電壓	降低	再溶解	<0.2
鎳	嚴重影響不易去除	降低	(大於 0.5ppm)	<0.01
鈷	嚴重影響不易去除	降低	(大於 0.5ppm) (大於 10ppm)	<1.0
銅	——	降低	(大於 10ppm)	<10.0
鎘	——	無影響	品質降低	<50.0
銀	嚴重影響降低氫之過電壓	無影響	再溶解	<2.5
鐵	——	降低	品質降低	<20
鉻	——	微降低	——	<100
鉛	析出於陰極板上	無影響	品質降低	視電解液中 PbSO ₄ 沈澱而定
錳	於陽極形成 Mn O ₂ 之沈澱	無影響	無關	<350
鈉	無害	無影響	無關	——
鎂	無害	無影響	無關	——
鋁	無害	無影響	些微增進析出	——
鈣	無害	無影響	無關	——

定電位範圍（在對飽和甘汞電極為 - 1.05 ~ 1.2 V）。結果發現此種定電位電吸法比傳統的定電流法的電流效率高，如表 2 所示，並且鍍出的鋅表面較沒有孔洞發生。本方法已獲國內專利，具有產業上之利用價值。

碳化鎢的電化溶解回收

碳化鎢以鈷粉為黏結劑，經由壓模、燒結的程序，可以做成機械刀具、鑽頭，以及耐磨之機械零組件等。目前全世界每年鎢消耗量約 50,000 公噸，其中以做成碳化鎢所占之比例在 62%，為鎢的最主要用途，其餘則以做為特殊鋼、工具鋼、超合金等之原料。由於鎢和鈷都是戰略金屬，並且由回收所得之碳化鎢比由鎢礦生產成本降低 15 ~ 50%，因此再生之碳化鎢占其供應總量的 25 ~ 30%。

碳化鎢的回收方法很多，有硝化熔浸法、高溫氧化法、磷酸浸漬法、氯化法、鋅融合法、冷氣流法，和電化溶解法等。目前工業上以鋅融合法為主，但近年來，由於電化溶解法的不斷改進，已有長足進步，紛紛進行廠型化試驗，未來基於能源節約及環境保護之考量，可能會逐漸取代鋅融合法成為鎢回收的主要技術。

碳化鎢的電化溶解法研究肇始於 1950 年代，最初之觀念是以碳化鎢廢料做為陽極，在酸液中經由電解氧化而生成鎢酸之陽極泥，鈷黏結劑則溶入電解液中。鎢酸陽極泥再進一步萃取回收，或放入氫還原爐中在 850 °C 還原為金屬鎢；而溶液中之鈷則由電解回收或以草酸使其沈澱回收，此法稱為完全電解法。近年來又有研究指出可以控制電解條件，僅將鈷黏結劑溶出，留下不溶解的碳化鎢在陽極下方收集而達到分離之目的，這種方法稱為選擇性

表2 各種電解液之定電位與定電流電解結果之電流效率比較

編號	模擬添加之成分	電流效率(%)	
		改良製程 (定電位電解)	傳統之電解製程 (定電流電解)
1	無	95.8	90.91
2	銻 0.04 ppm	77.53	76.60
3	銻 0.4 ppm	72.56	37.63
4	銅 5 ppm	88.16	75.19
5	鎳 5 ppm	100	66.80
6	鐵 10 ppm	91.70	87.93
7	鉻 100 ppm	93.45	87.66
8	動物膠 15 ppm	96.84	89.46
9	動物膠 15 ppm 銻 0.04 ppm	96.15	91.17
10	動物膠 15 ppm 銻 0.04 ppm 鉻 100 ppm	94.13	88.05

電解分離法。雖然選擇性電解法具有節省能源及回收製程簡單的優點，但是有關研究顯示，電解過程中碳化鎢會在陽極上生成阻礙鈷溶解的鈍化膜，造成電流效率低落，仍有待努力克服。

綜合而言，電化學溶解法由於投資成本低、回收流程簡易、設備簡單、能源消耗少（每公噸廢料回收約 200 ~ 250 kwh 之電能）、操作性較鋅熔合法優越，所得之碳化鎢純度高等優點，因此其應用性頗受矚目，如何加速電解速率以及提高碳化鎢和鈷的分離效率，為選擇性電解回收技術追求之目標，以下分別就完全電解法及選擇性電解分離回收法說明如下。

(一)完全電解回收法

以碳化鎢廢料作為陽極，不銹鋼為陰極，在硝酸、硫酸、鹽酸或磷酸溶液中進行電解反應。隨著碳化鎢組成不同而有各種氧化反應在陽極發生，但以下列二式反應為主：



若一碳化鎢廢料含 87 % WC 和 13 % Co，其莫耳分率分別為 $X_{wc} = 0.668$ ， $X_{co} = 0.332$ 。當陽極總電流為 I 時， I 可表示為碳化鎢溶解電流 I_{wc} 和鈷溶解電流 I_{co} 的總和（即 $I = I_{wc} + I_{co}$ ），陽極溶解速率和陽極總電流的關係為： $I = nF \frac{dm}{dt}$ ，其

中 n 為反應中電子轉移數， F 為法拉第常數， $\frac{dm}{dt}$ 為溶解速率。分別將反應式(1)和(2)中的電子數代入 n 得

$$I = (10 X_{wc} + 2 X_{co}) F \cdot \frac{dm}{dt} \quad \dots\dots\dots(3)$$

計算碳化鎢溶解之電流分率得

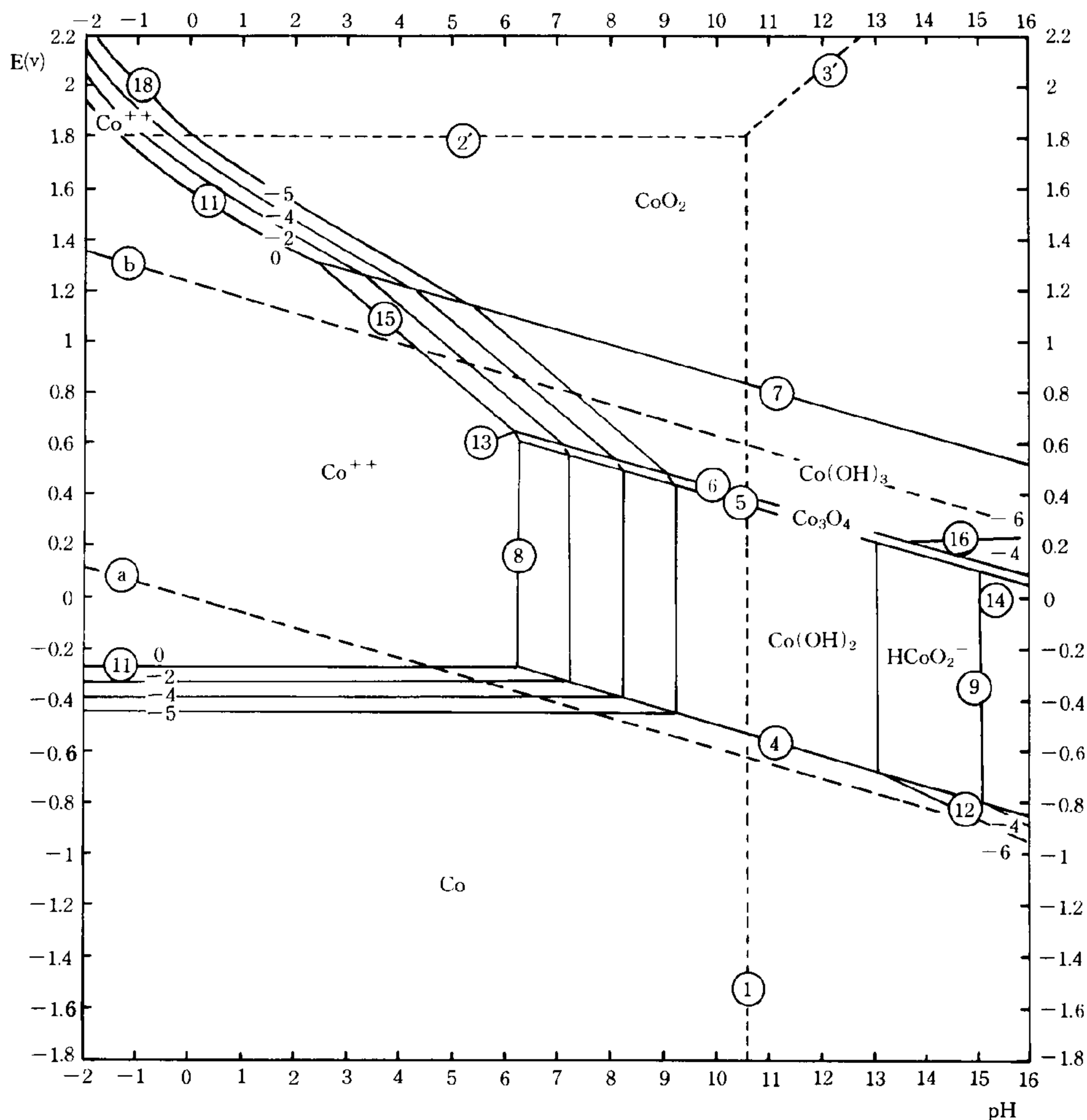
$$I_{wc} = \frac{10 X_{wc} F \frac{dm}{dt}}{(10 X_{wc} + 2 X_{co}) F \frac{dm}{dt}} = 0.909 I \quad \dots\dots\dots(4)$$

同理，計算鈷溶解之電流分率得 $I_{co} = 0.090 I$
再計算陽極碳化鎢每小時的溶解速率得

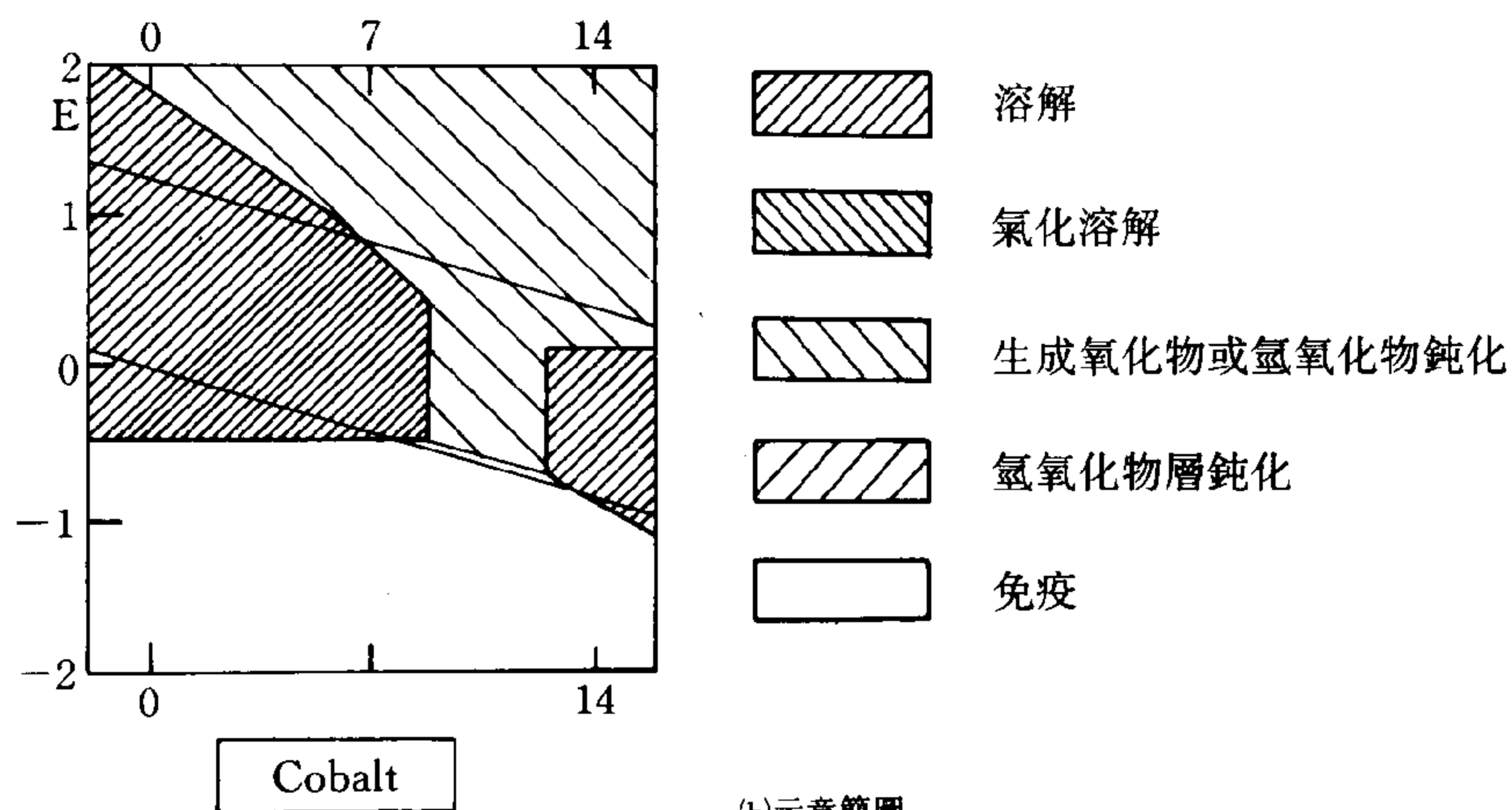
$$R_{wc} = \frac{195.86 \times 3600 I_{wc}}{10 \times 96500} = 0.665 \text{ g Ah}^{-1} \quad \dots\dots\dots(5)$$

同理算得自陽極中每小時溶出鈷的速率為 $R_{co} = 0.099 \text{ g Ah}^{-1}$ ，而鎢酸的生成速率為： $R_{\text{H}_2\text{WO}_4} = 0.849 \text{ g Ah}^{-1}$ 。將實際自溶液中分析溶出鈷濃度，或陽極重量損失，或鎢酸生成量與理論速率比較可計算電流效率。以下是 Latha 的研究結果。

在 28 °C 硝酸溶液中以 10 k Am^{-2} 定電流密度電解時，當硝酸濃度在 10 ~ 20 % 時碳化鎢溶解電流效率高達 88 %，鈷則在 40 ~ 65 % 間，顯示硝酸濃度在 10 ~ 20 % 可達到良好之完全電解溶解。電流密度增加時，不論對碳化鎢或鈷的電流效率都有不良影響，以在 3 k Am^{-2} 電流密度下碳化鎢的電

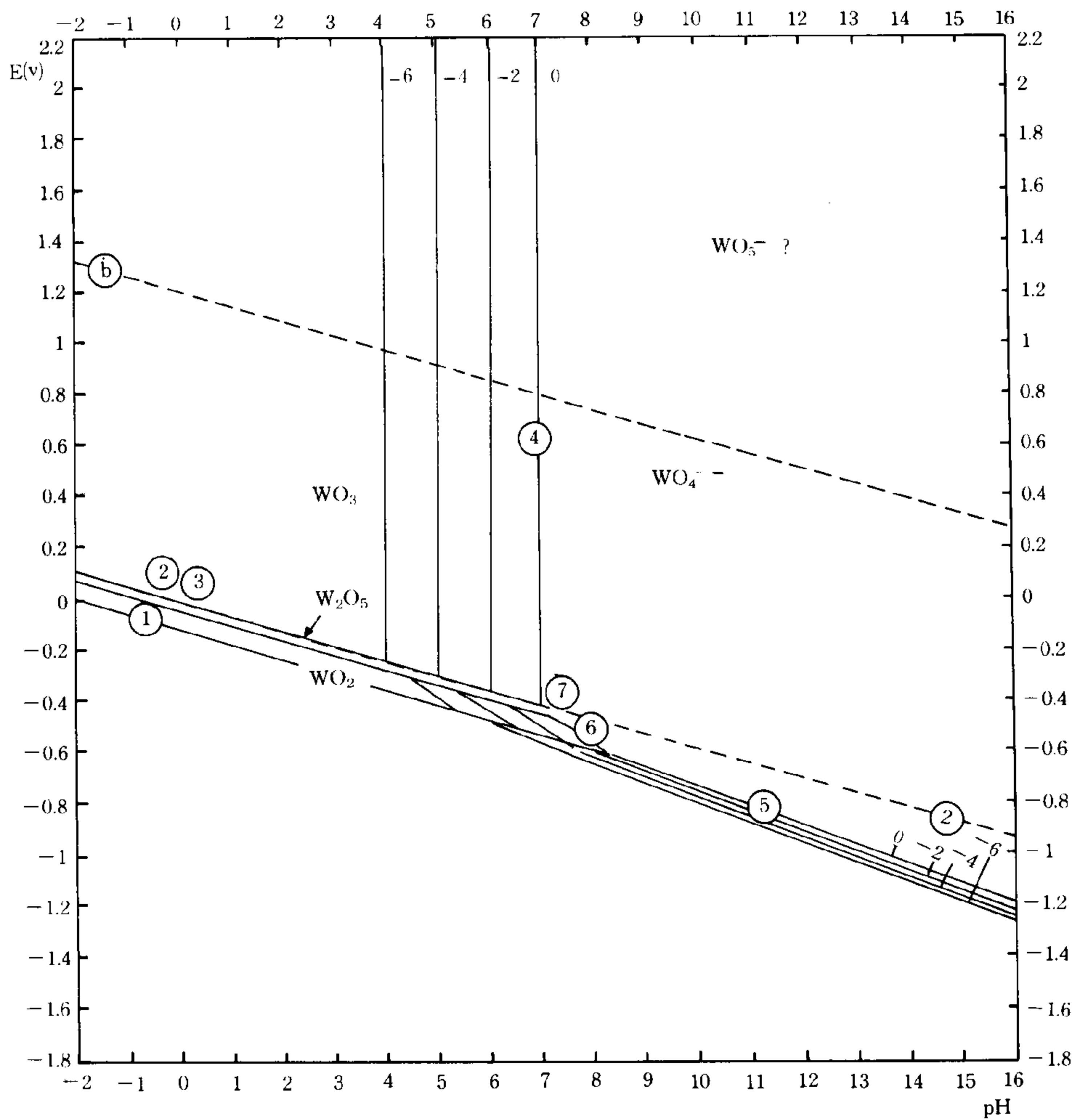


(a) 25°C 時，鈷——水系統之 Eh-pH 之平衡圖 (Pourbaix diagram)

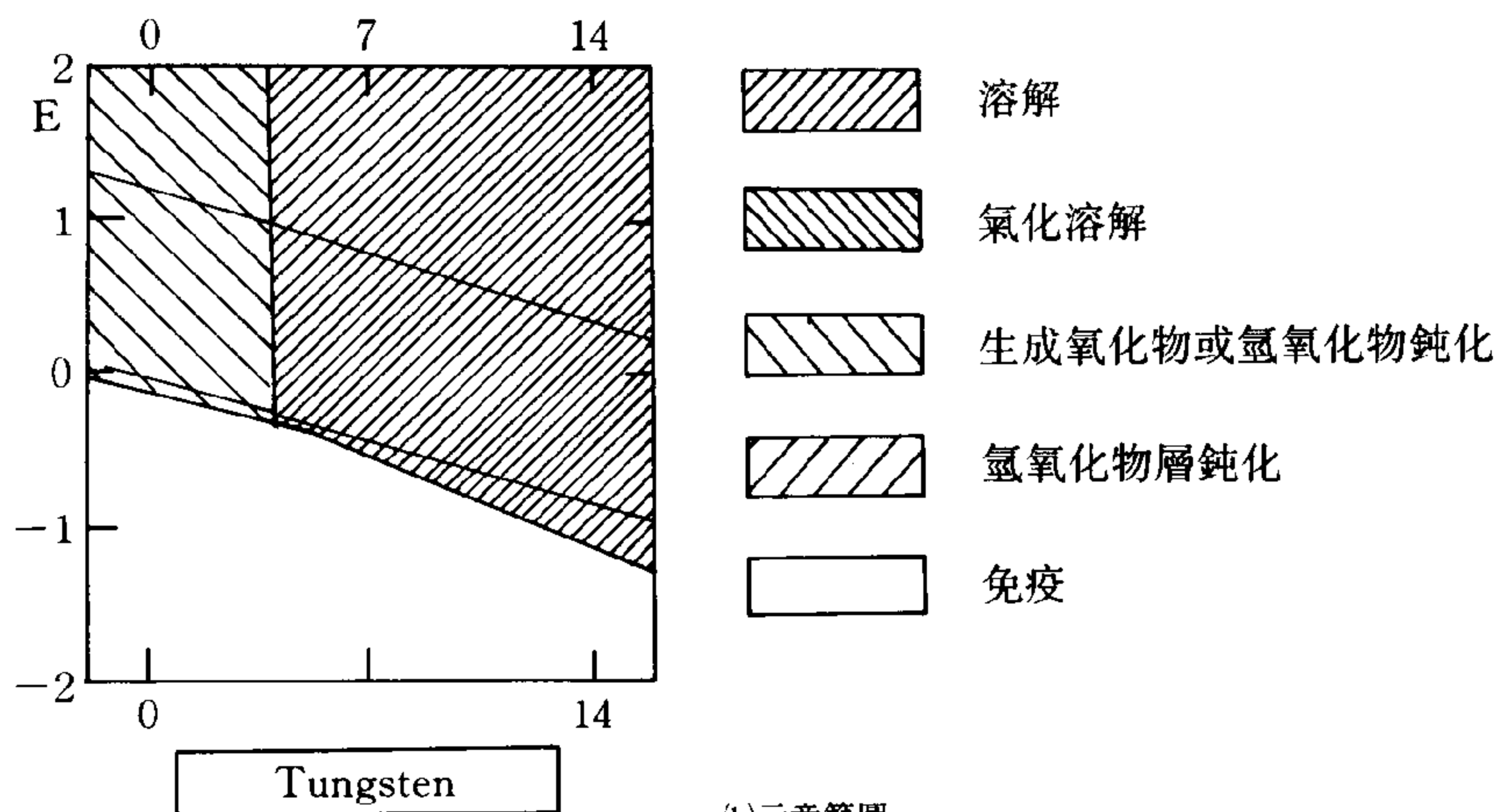


(b) 示意簡圖

圖 6

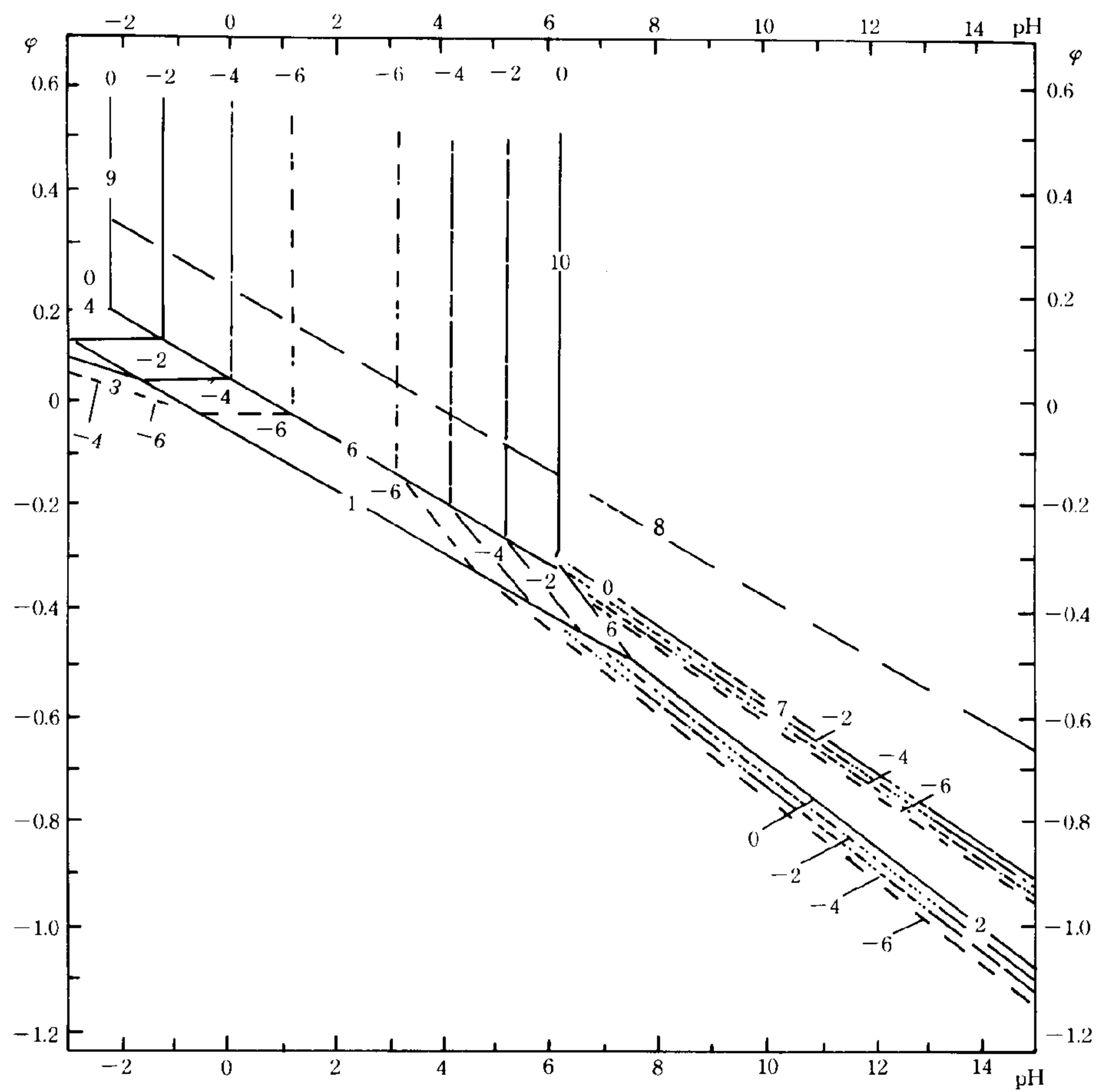


(a) 25°C 時，鎢——水系統之 Eh-pH 之平衡圖(Pourbaix diagram)

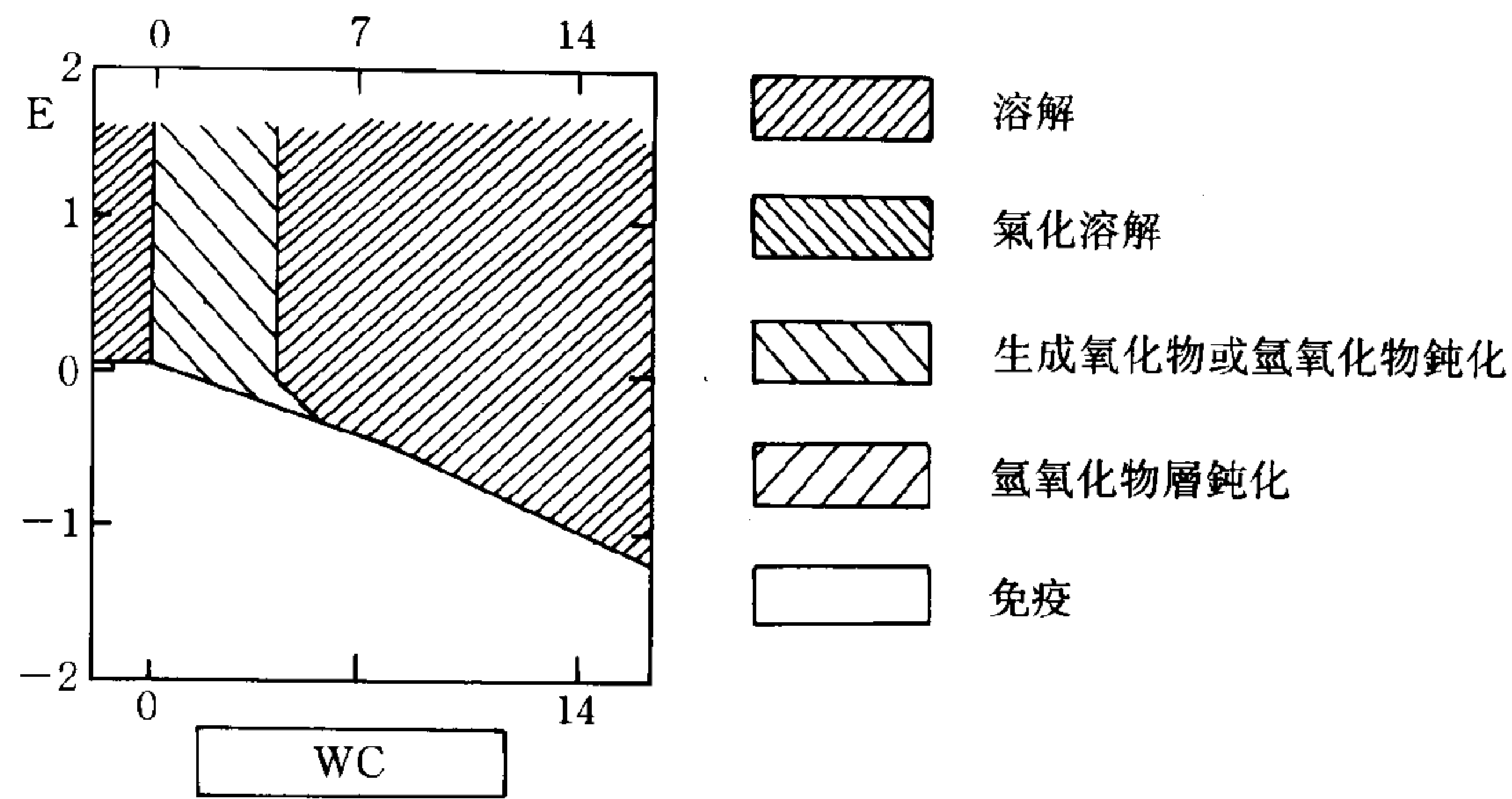


(b) 示意簡圖

圖 7



(a) 25°C 時，碳化鎢——水系統之 Eh-pH 之平衡圖(Pourbaix diagram)



(b) 示意簡圖

圖 8

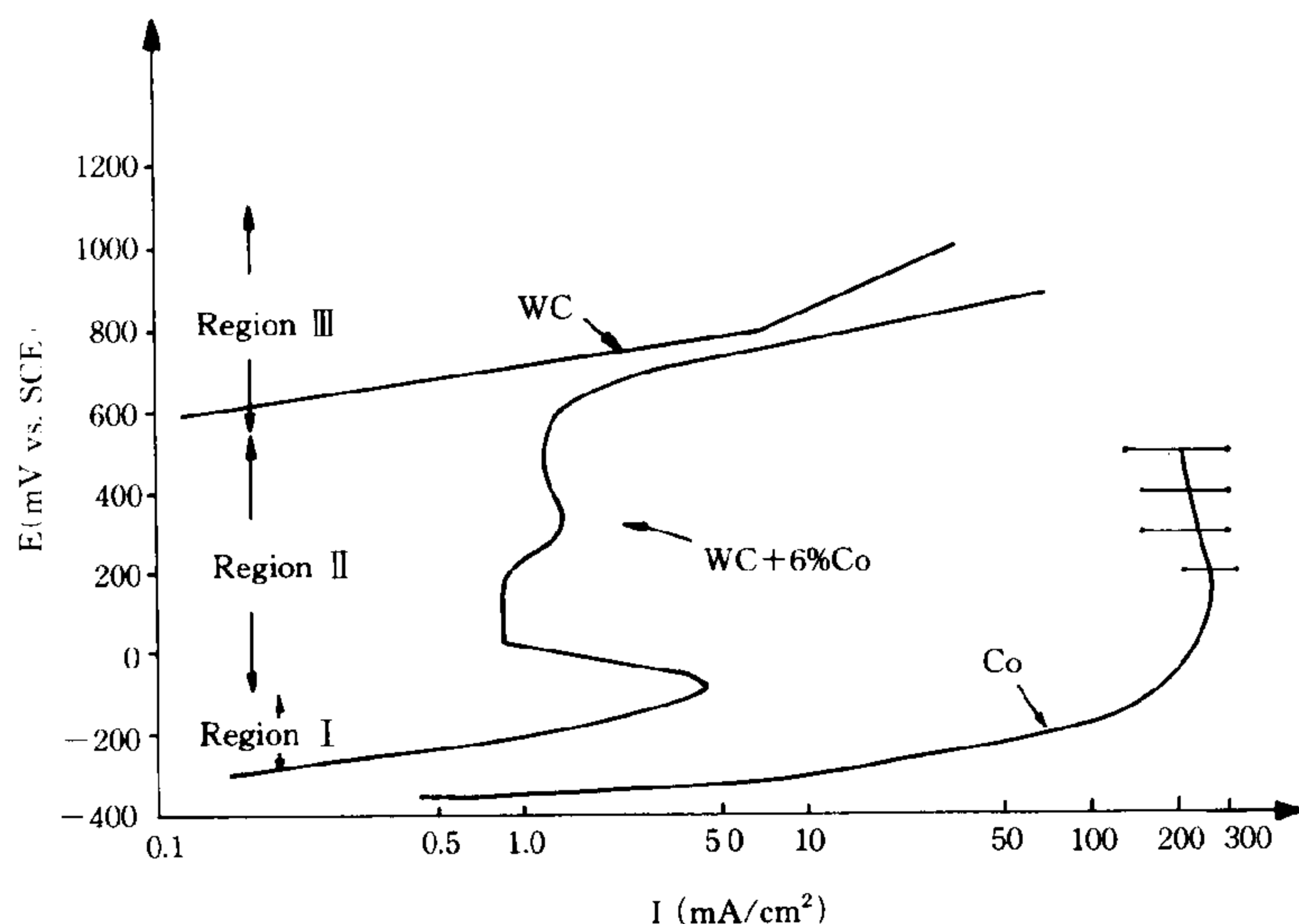


圖9 WC、Co、WC-6%Co之動態電位陽極極化曲線圖

流效率為100%，鈷為80%最佳。溫度效應顯示：溫度由40℃增高至80℃時，碳化鎢的電流效率由82%提升至97%，而鈷則不受溫度影響，仍維持在50%附近。就電解時間長短而言：在28℃之10%硝酸溶液中電解，時間愈長則碳化鎢的電流效率由最初之100%降至80分鐘的82%；然而鈷反而由48%增大至76%。綜合而言，以硝酸溶液為電解液完全電解溶解碳化鎢及鈷黏結劑的最佳條件為：10%硝酸，電流密度 10 kA m^{-2} ，溫度55~60℃。

(二)選擇性電解分離回收法

M. H. Ghandehari 於1980年首倡選擇性電解分離回收法，以磷酸為電解液，研究碳化鎢合金(WC-6%Co)中所含各相之陽極極化現象，利用碳化鎢與鈷具不同溶解電位、溶解速率，以控制電解條件，僅使鈷黏結劑氧化溶解而留下不溶解的碳化鎢，達到分離的目的。1990年中國大陸Dai Enzhong等也提出以硫酸、硝酸、鹽酸等不同電解液，在控制槽電壓及相關條件下，進行選擇性電解分離回收的報告，並著手進行廠型化試驗。基於選擇性電解分離法的瓶頸是在碳化鎢表面產生鈍化膜，而阻礙了鈷的溶解，因此如何克服此一鈍化膜，以提高電解速率及電流效率為技術突破之要件，筆者曾就此問題進行研究，就熱力學、動力學等觀

點探討提高電流速率的方法。結果分述如下：

1. 就熱力學觀點討論碳化鎢與鈷的選擇性電解

在電化學熱力學的討論中，常利用Pourbaix圖來說明各種元素或化合物在某種pH及電位下的穩定情形。分別藉鈷、鎢、碳化鎢之Pourbaix圖研究其pH、電位平衡關係，結果顯示：由圖6(a)知，鈷在酸性及中性溶液中可溶解成 Co^{2+} ，若有氧化劑或在外加正電位下，溶解趨勢加大，但若電位太高，則 Co^{2+} 進一步氧化成 Co^{3+} ，甚或生成 CoO_2 的氧化膜而造成鈍化現象。在微鹼性溶液中鈷因生成氧化物而不易溶解，若在高鹼性下則又反應成鈷酸鹽(HCoO_2^-)而溶解。因此得知鈷在高酸及高鹼性下均有溶解的趨勢，可由圖6(b)簡圖說明。

同理在圖7(a)中，鎢在鹼性溶液中呈六價之鎢酸根離子存在，但在中性及酸性中則以各種氧化鎢的形式存在，因此由圖7(b)可知，鎢僅能在鹼性中溶解。就碳化鎢而言，可由圖8(a)、(b)得知，碳化鎢在pH 0~4附近時，會生成氧化物，造成鈍化現象而不溶解，一旦酸性增強或鹼性增加，則碳化鎢就可溶解進入溶液中。綜合上述之結果，如欲僅使鈷黏結劑溶出而留下不溶解的碳化鎢，則必須在酸性溶液中電解，此時為防止鈍化膜的影響，可以加強溶液的酸性，或添加錯合離子，使氧化鎢的生成反應受到抑制。

2. 動力學觀點討論碳化鎢與鈷的電解分離

利用循環伏特安培法，藉著不同掃描速率，自碳化鎢合金的靜態電位往正電位之方向掃描，然後回掃，以瞭解陽極極化現象。圖9中，分別為碳化鎢(WC)、鈷(Co)及碳化鎢合金(WC-6%Co)在磷酸溶液中所進行之動態電位陽極極化(potentiodynamic anodic polarization)測試，就WC-6%Co之極化曲線而言，當電位超過其靜態電位時，陽極電流密度隨電位增高而快速增加，此種趨勢與圖中的鈷陽極極化曲線一致，此現象顯示在這個電位區I(Region I)中主要反

表 3 碳化鎢合金之相關化學反應式

(1) $\text{Co} = \text{Co}^{+2} + 2\text{e}^-$	$E_o = -0.277 + 0.0295 \log(\text{Co}^{+2})$
(2) $\text{Co} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoO} + 2\text{H}^+$	a. $E_o = 0.095 - 0.0591 \text{ pH}$ b. $E_o = 0.166 - 0.0591 \text{ pH}$
(3) $\text{Co}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoO} + 2\text{H}^+$	a. $\log(\text{Co}^{+2}) = 12.6 - 0.0591 \text{ pH}$ b. $\log(\text{Co}^{+2}) = 15.03 - 0.0591 \text{ pH}$
(4) $3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	a. $E_o = 0.993 - 0.0591 \text{ pH}$ b. $E_o = 0.777 - 0.0591 \text{ pH}$
(5) $\text{WC} = \text{W} + \text{C}$	
(6) $\text{W} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E_o = -0.119 - 0.0591 \text{ pH}$
(7) $2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_o = -0.031 - 0.0591 \text{ pH}$
(8) $\text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_o = -0.029 - 0.0591 \text{ pH}$
(9) $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_o = 0.386 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0295 \log(\text{WO}_4^{-2})$ [$E_o = 0.39 - 0.118 \text{ pH} + 0.03 \log(\text{WO}_4^{-2})$] $E_o = 0.049 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0098 \log(\text{WO}_4^{-2})$
(10) $\text{W} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_4^{-2} + 2\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E_o = 0.801 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log(\text{WO}_4^{-2})$
(11) $\text{W}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{WO}_4^{-2} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\log(\text{WO}_4^{-2}) = -14.05 + 2 \text{ pH}$
(12) $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{WO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$	[$\log K_a = -12.32$] [$\log K_a = -4.63$]
(13) $\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{WO}_2^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	
(14) $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	[$E_o = 0.207 - 0.059 \text{ pH}$]
(15) $\text{WC} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{C} + 4\text{e}^-$	[$E_o = -0.052 - 0.059 \text{ pH}$]
(16) $\text{WC} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + \text{C} + 6\text{e}^-$	[$E_o = 0.098 - 0.079 \text{ pH} + 0.01 \log(\text{WO}_4^{-2})$]
(17) $\text{WC} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_4^{-2} + 12\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 10\text{e}^-$	[$E_o = 0.142 - 0.071 \text{ pH} + 0.0061 \log(\text{WO}_4^{-2})$ + $0.006 \log \text{PCO}_2$]

註：1.(3)、(12)、(13)非氧化還原反應式。

2. E_o 之平衡電位為相對於氫電極。

應為鈷之溶解。然而，隨著電位繼續增加，碳化鎢合金表面開始生成一層氧化物阻止鈷之溶解，此時陽極電流密度減至 1.0 mA/cm^2 ，此現象與純碳化鎢之極化曲線也相當吻合，因此在電位區 II (Region II) 中碳化鎢鈍化現象阻止鈷的繼續溶解。當外加電位持續增大，陽極電流密度又開始逐漸增加，且有氣泡產生，經分析為 CO_2 氣體，此電位區 III (Region III) 乃碳化鎢氧化成鎢酸所致，此現象與純碳化鎢的極化曲線相符合。

因此如要研究碳化鎢合金廢料在酸性溶液中之溶解情形，除應考慮碳化鎢本身的溶解反應外，還須考慮到鈷黏結劑相及碳化鎢鈍化膜的影響，其相

關反應式參見表 3。配合圖 9 中，碳化鎢合金曲線在電流極大值 (約 4.5 mA/cm^2) 前，主要為鈷之溶解，如表 3 中(1)式，同時固溶於黏結劑中的鎢也會進行(10)式之反應而溶解，而碳化鎢晶粒外表則生成 WO_2 之氧化物緊密附著其上，反應如(15)式所示。隨著電位增加(7)、(8)兩式也可能隨之進行，但如比較(12)、(13)式則發現 WO_3 在酸中之穩定性比 WO_4^{-2} 高，因此固溶於黏結劑中之鎢將會和碳化鎢晶粒一般，隨著電位增加而生成 WO_3 鈍化膜，阻礙鈷的溶解。

此外，由於隨著 WC 晶粒外層鈍化膜增厚，使 WC 之靜態電位更趨惰性些，促使 WC 晶粒與鈷黏

結劑間形成局部作用電池，促進鈷黏結劑的溶解。因此，除(1)式外，(2)式之 CoO 生成亦逐漸明，雖然(3)式之平衡反應得知 CoO 較不穩定，但如隨著電位之增加， Co^{2+} 濃度漸增，都可能促進 CoO 之生成而減低鈷的溶解速率。

綜上所論，如能控制定電位電解，使電位維持在活性電解區（圖9中的 Region I），則可有效的分離電解出鈷，而保留碳化鎢在陽極中。筆者曾利用定電位電解的方式，並添加錯合劑到電解液中，結果發現，在不同酸性電解液中含有不同的錯合物有助於電解速率的加速和電流效率的提高，目前正提出專利申請中。

結 論

自從工業革命以後，幾乎所有的科學技術的發展，都是著重於製造生產，因而科技愈發達人類使用的物品就愈繁多而精良。這些精良的製品一旦報廢之後，往往造成環境的污染和資源的浪費。人類即將邁入廿一世紀，環境保護、資源保育的工作將是未來相當重要的課題，因此資源回收技術的發展將會促進人類的福祉。然而與製造生產技術比較，資源回收技術尚有許多值得開發的領域，例如本文所述之電化學技術的應用即為一例。當然電化學冶金並不見得可以取代各種濕法冶金或火法冶金技術，然而如何和其他兩者補償搭配，將更可建立出經濟有效的回收技術流程，達到回收處理的目的是今後努力的方向。

作者希望藉著本文的介紹，拋磚引玉，吸引更多先進及同好投入資源再生技術的開發研究，促進人類資源的有效運用及環境的保護工作。 ■

參考資料

1. 龍村倪，「大宗消費後廢品處理技術展望」，金屬再生及其污染防治技術研討會論文集，翁林廷彬主編，工研院能礦所，1989，p. 1-16.
2. EPRI, "Electrolytic Technology in the Metal Industry: A Scoping Study" EPRI EM-6098, Project 2570, Final

Report, 1989, p. 1 1 ~ 1 6.

3. T. Rosengvist, "Principles of Extractive Metallurgy", Mc Graw Hall Book Company, New York, 1974, p. 477.
4. 簡正雄、翁林廷彬、李伯興、杜錦坤，「國產含銀廢棄物之再生」，鑛冶，36卷第2期，1992，p. 93.
5. W. Hunter, "Electrochemical Principles and Refining", Symposium on Recovery, Reclamation and Refining of Precious Metals, ed. by G. Foo, M. E. Browning, IPMI, San Diego, CA. 1981, No. 2.
6. M. A. Rabah, K. A. Blarawy and F. H. Aly, "Silver Recovery from Spent Colour Photography Solutions", International Journal of Mineral Processing, 26 (1989) 17 - 27.
7. Franz A Posey, "Method for the Recovery of Silver from Waste Photographic Fixer Solution", U.S. Patent, 4,445, 935 (1984).
8. P. R. Quinones, "Optimizing Silver Recovery in Potofinishing Operation", J. of Imaging Technology 11 (1985) p. 43 ~ 50.
9. 林景崎、龍村倪，「鉑族金屬回收、精煉與廢液處理」工業局委辦之「資源再生技術服務中心工作計畫」期末報告(6)，1990.
10. 林景崎、李勝隆，「微細銀粉之電化學產製研究」，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，1992，計畫編號 NSC81-0405-E008-09.
11. 林景崎、李勝隆，「微細銀粉特性對電導厚膜性質影響研究」，國科會專題研究計畫成果報告，1993，計畫編號：NSC81-0405-E008-558.
12. 林景崎、簡正雄、杜錦坤，「新銀粉製法」，中華民國專利，專利權號數：發明第50940號（1991）。
13. R. C. Kerby, "Application of Polarization Measurements to the Control of Zinc Electrolyte Quality for Electrowinning

- " in "Application of Polarization Measurement in the Control of Metal Deposition", Elsevier Science Publishers, 1984, p. 84 ~ 134.
14. B. A. Lamping and T. J. O'keefe, "Evaluation of Zinc Sulfate Electrolytes by Cyclic Voltammetry and Electron Microscopy", *Metall. Trans. 7B* (1976) p. 551.
15. R. C. Kerby, H. E. Jackson, T. J. O'keefe and Y. M. Wang, "Evaluation of Organic additives for Use in Zinc Electrowinning", *Metall. Trans. 8B* (1977), p. 661.
16. D. J. Mackinnon and J. M. Brannen, "Zinc Deposit Structures Obtained from High Purity Synthetic and Industrial Acid Sulfate Electrolytes with and Without Antimony and Glue additions" *J. Appl. Electrochem. No. 7* (1977), p. 451.
17. D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, and P. L. Fenn, "Characterization of Impurity Effects in Zinc Electrowinning from Industrial Acid Sulfate Electrolyte", *J. Appl. Electrochem. 17* (1987), p. 1129.
18. 蔡尚林、林景崎, 「再生硫酸鋅溶液之電解」, *鑛冶*, 第34卷第4期(1990), p. 116.
19. Shang-Lin Tsai and Jing-Chie Lin, "The Effect of Select Impurities on Zinc Electrowinning from Acid Sulfate Electrolyte", *Process Mineralogy XI*, (1991), p. 199.
20. 林景崎、蔡尚林、黃榮康, "電解回收鋅之製程改良" 中華民國專利, 專利權號數: 發明第50940, (1991).
21. I. L. Friedman, "Outlook for Metal Used in Powder Metal Tools" in *Proceedings of the Third International Tungsten Symposium, Madrid, 1985*, p. 144.
21. B. F. Kieffer and E. F. Baroch, "Recycle of Tungsten Carbide and Mill Scrap" *Extractive Metallurgy of Refractory Metals*, 1981. p. 273 ~ 294.
23. T. M. Latha and S. Venkatachalam, "Electrolytic Recovery of Tungsten and Cobalt from Tungsten Carbide Scrap", *Hydrometall. 22* (1989), p. 353.
24. M. H. Ghandehari, "Anodic Behavior of Cemented WC-6% Co Alloy in Phosphoric Acid Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980), p. 2144.
25. Dai Enzhong, "Reclamation of Cemented Carbide Scraps by Selective Electrolytic Dissolution Process (SEDP)", *Recycling of Metalliferous Materials Conference, IMM*, 1990, p. 670.
26. 林景崎、李勝隆, 「碳化鎢之選擇性電化溶解回收研究」國科會專題研究計畫成果報告, 1992, 計畫編號: NSC-81-0405-E-008-04.
27. 林景崎、林建元、李勝隆, 「碳化鎢廢料回收之選擇性電解程序改良」, 專利申請中。

(林先生現任中央大學機械系所副教授)