



# 104年環境科技論壇會

## 環保創新剝金技術之開發

計畫編號：EPA-103-U1U4-04-002

報告者：顧洋 講座教授

國立台灣科技大學化學工程所

中華民國 104 年 06 月 03 日



# 一、計畫緣起

- 根據環保署統計2013年全國事業廢棄物總申報量約達1,856萬噸，一般事業廢棄物及混合五金廢料均含有貴金屬廢棄物，其中**混合五金廢料的貴金屬再利用率僅0.68%**。

類別	廢棄物	申報量 <sup>1</sup> (公噸)	再利用 <sup>2</sup> (公噸)
一般事業 廢棄物 (含金)	含金(銀、鈮)之導線架廢料	274	0
	含貴金屬(金、銀、鈮、鉑、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻)之廢觸媒	1,005	594
	含貴金屬(金、銀、鈮、鉑、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻)之離子交換樹脂	64	6
	<b>總計</b>	<b>1,343</b>	<b>600</b>
混合五金 廢料	廢電腦、家電(未納入廢物品及廢容器回收清除處理系統者)	180	0
	廢電話交換機	65	0
	廢電子零組件、下腳品及不良品	7,638	22
	廢光電零組件、下腳品及不良品	778	5
	廢通信器材(不含機械式)	1,011	0
	含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑	34,066	66
	附零組件之廢印刷電路板	2,558	0
	廢電線電纜(非物理處理法處理者)	1	0
	含油脂之充膠廢電線電纜	1,052	168
	多氯聯苯重量含量低於百萬分之五十且含油脂之廢變壓器、廢電容器	6,644	0
	電鍍金屬廢塑膠(含光碟片)	2,261	122
	含鈹、銻、碲、鉍金屬廢料	0	
	發光二極體晶圓廢料及粉屑	27	0
<b>總計</b>	<b>56,281</b>	<b>384</b>	

參考資料：<sup>1</sup>行政院環保署事業廢棄物申報及管理資訊系統，2013全國事業廢棄物申報統計。

<sup>2</sup>行政院環保署事業廢棄物申報及管理資訊系統，2013再利用項目統計。



# 金回收技術

- 連接器、基板線路與電子元件焊接處，製程廢料及邊角下腳料等，所使用金屬如金、銀、銅、錫等，回收價值相當高。

處理方法	優點	缺點	應用情況
機械處理法	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 技術簡單，易規模化</li> <li>➢ 產生之二次污染相對較低</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 處理產品品質低</li> <li>➢ 耗費大量人力</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 綜合回收有用材料，同時可做完其他回收方法的預處理。</li> </ul>
焚化法	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 廢棄物分類要求低</li> <li>➢ 貴金屬的回收效率高</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 處理產品品質低</li> <li>➢ 易產生有毒氣體</li> <li>➢ 能耗大，設備昂貴</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 主要用於回收貴金屬</li> </ul>
生物處理法	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 技術簡單，回收過程安全</li> <li>➢ 二次污染小</li> <li>➢ 成本低廉，環境友善</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 處理產品品質低</li> <li>➢ 利用之菌種有限</li> <li>➢ 不易規模放大</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 主要用於回收貴金屬</li> </ul>
化學法 (王水、氰化物)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 處理產品品質佳</li> <li>➢ 金屬回收率高</li> <li>➢ 金屬回收週期短</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 污染嚴重</li> <li>➢ 技術流程複雜</li> <li>➢ 試劑消耗量大</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 主要用於回收貴金屬</li> </ul>

- 化學法是利用剝除劑將Au從含金廢棄物溶出，以Au離子形式存在溶液中，再經由回收階段，將Au離子從溶液中還原成Au，以下將分為剝除及回收兩階段討論。
  - ◆ 常見的剝除劑如王水、氰化物、硫脲及硫代硫酸鈉等。
  - ◆ 常見的回收方法如化學置換法、吸附法、溶劑萃取法、離子交換法及電解法等。



# 化學法剝除液比較

剝除液	優點	缺點
王水 <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 成本低</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 腐蝕性強，底材全腐蝕</li> </ul>
氰化物 <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 成本低</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 劇毒品，威脅操作人員生命安全</li> </ul>
硫脲 <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 浸金比氰化物快速</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 反應條件限制嚴格</li> <li>➤ 成本高</li> <li>➤ 致癌物質</li> </ul>
硫代硫酸鹽 <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 反應時穩定度高</li> <li>➤ 對人體及環境較無害</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 成本高</li> <li>➤ 浸金速率較慢</li> </ul>

參考資料：<sup>1</sup>Syed(2012)；<sup>2</sup>Nural(2013)；<sup>3</sup>黃萬撫(1998)。彙整



# 化學法回收方法比較

回收方法	優點	缺點	應用
化學置換法 <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 高回收率</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 產生有毒廢水</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 用於工業生產</li> </ul>
吸附法 <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 高浸出率及吸附率</li> <li>➤ 設備簡單，生產規模彈性大</li> <li>➤ 污染小</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 產生有毒廢水</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 用於工業生產</li> </ul>
萃取法 <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 高回收率</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 時間耗費數十小時</li> <li>➤ 高消耗溶劑</li> <li>➤ 廢水問題</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 用於工業生產</li> </ul>
離子交換法 <sup>4</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 高效、快速</li> <li>➤ 環境污染小</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 缺乏選擇性好、性能優良的離子樹脂</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 很少直接應用於工業生產</li> </ul>
電解沉積法 <sup>5</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 可直接制取高純金屬</li> <li>➤ 分離效率高</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 只適用導電基材</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 用於工業生產</li> </ul>

參考資料：<sup>1</sup>Syed(2012)；<sup>2</sup>Nural(2013)；<sup>3</sup>金創石(2012)；<sup>4</sup>宋慶雙(1997)；<sup>5</sup>Zhang(2012)；<sup>6</sup>黃萬撫(1998)。



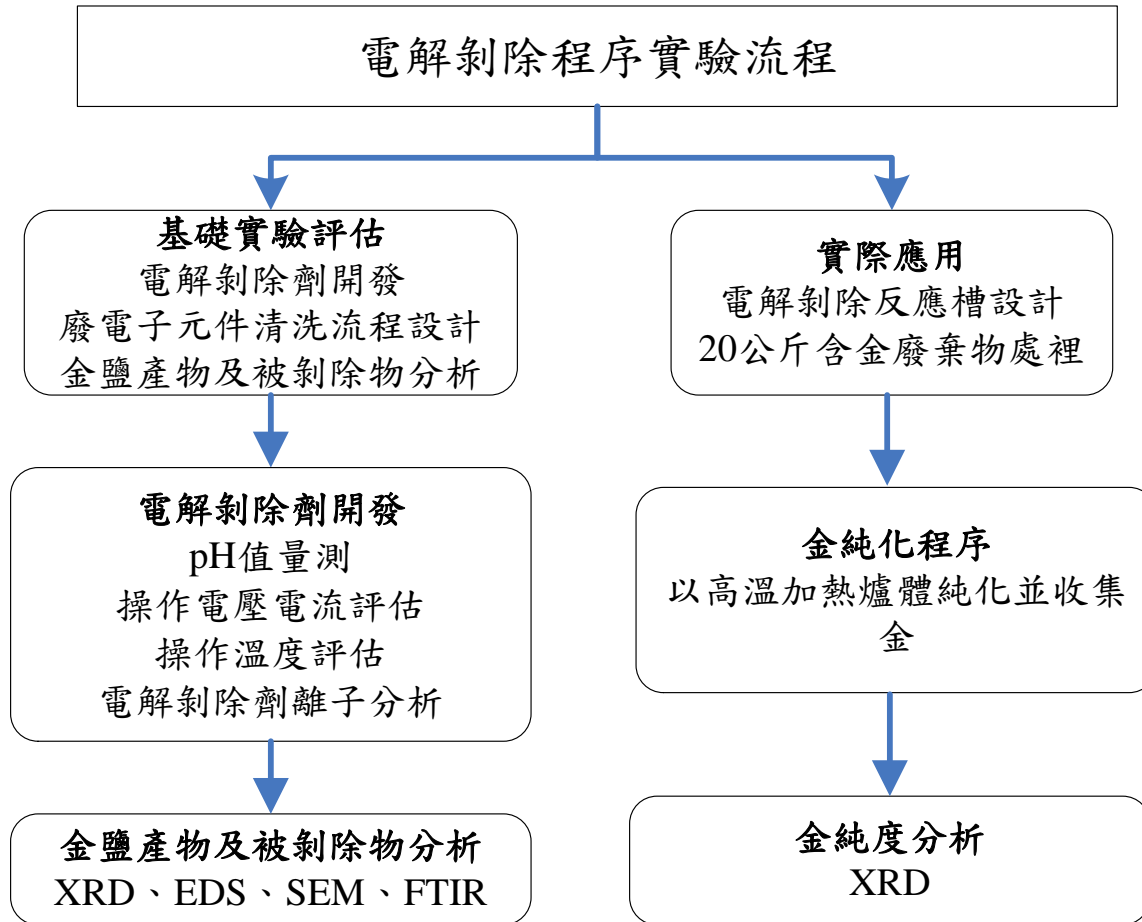
## 二、研究目的

為了改善過去以王水或氰化物回收黃金之缺點，如王水腐蝕性極強，材料易過度腐蝕而造成剝除下來之產物成分複雜而需要後續在處理才能得到高純度之黃金，或氰化物為劇毒物質，而會對人體造成嚴重傷害，故本研究期望開發效率良好的電解剝金技術，剝除連接器下腳料之金鍍層，以達到金回收再利用的目的，具體目標以下：

1. 研發低成本且對環境無污染的剝金溶液。
  - (1) 環保訴求(無氰化物、無鹵、中性溶液)
  - (2) 測試剝金溶液的溶金量(飽和度測試：克/升)
  - (3) 剝金後的純化方式(目標是99.9%)
2. 設計開發電解剝金設備，初期以20升為設計主體。
3. 尋求最佳化的操作參數(例如：電壓、濃度、溫度等因子)，以達到良好的剝金效率。



## 三、研究執行方法





## 四、執行成果與討論

- ◆ **電解剝金技術原理**：電解剝金是一種電化學的過程，藉由外界提供電能(約1.5V)，使陽極上含有金鍍層的物件，進行解離使金鍍層從表面失去電子而成為金離子並溶於電解液中，達到金鍍層退鍍的效果，間接得到純金。



- ◆ **硫離子與金屬離子有良好的結合力**，添加適當的電解質，可以增加硫離子之游離性，與金離子形成金硫化物。因此本研究以亞硫酸/過硫酸鹽類作為金鍍層剝除液的主要成分。





## 四、執行成果與討論

### ● 鍍金板之材料分析

下圖為SEM與EDS觀察鍍金板截面之形貌結果，由截面之SEM圖可觀察到鍍金板有明確之分層，最上層為鍍金層，次層為銅鍍層，最內層則為塑膠基材。

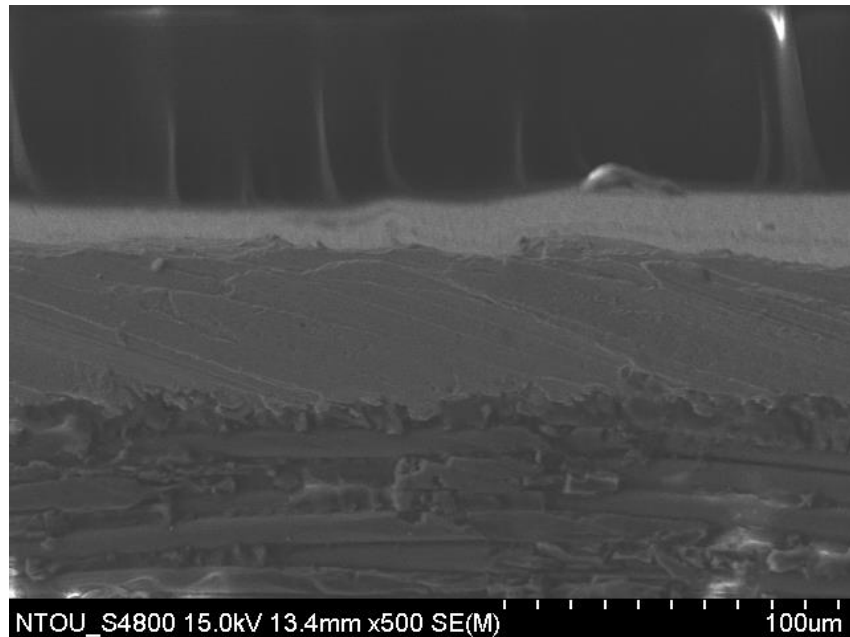


圖1 鍍金板截面之SEM觀察圖

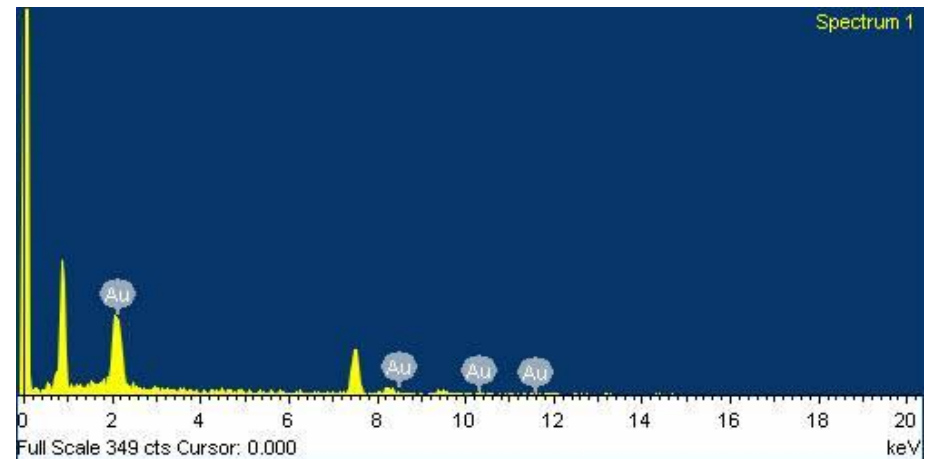


圖2 鍍金板之EDS繞射圖譜



## 四、執行成果與討論

### ● 亞硫酸鈉濃度效應

實驗顯示濃度0.4M之亞硫酸鈉具有較佳的金回收效果，因此本研究後續電解剝除實驗，將於0.4M亞硫酸鈉溶液中進行為主。

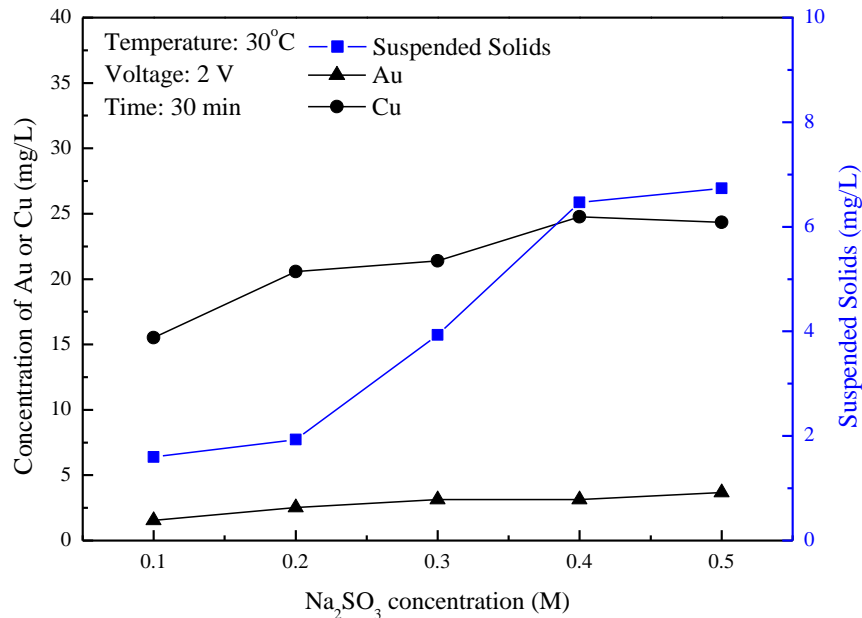


圖3 電解剝除程序在不同亞硫酸鈉濃度下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應

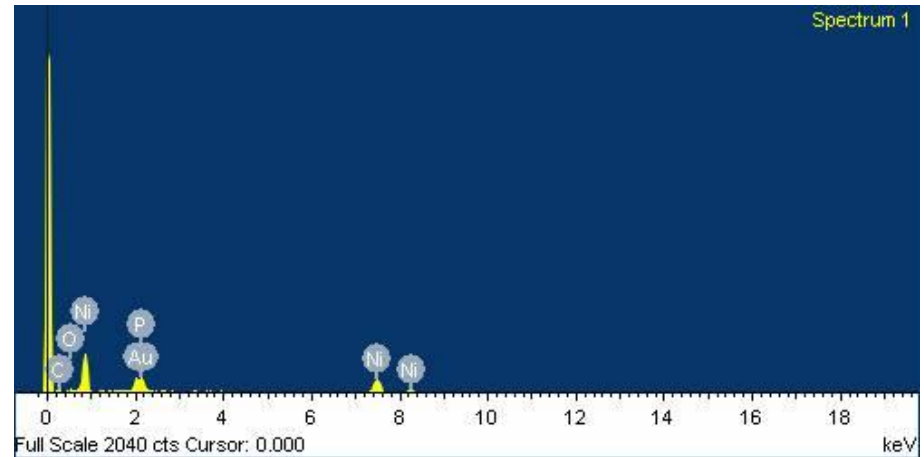


圖4 0.4M之Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解剝除劑在2V之操作電壓及30°C之環境下對鍍金電路板進行30min剝金程序後之EDS元素分佈



## 四、執行成果與討論

### ● 草酸鈉濃度效應

- 反應後電解剝除劑溶液中金與銅含量隨草酸鈉濃度的增加而略微提升，但不易穩定，並減少溶液中懸浮固體量。
- 本研究後續電解剝除實驗，將以無添加草酸鈉電解質之0.4M亞硫酸鈉為主。

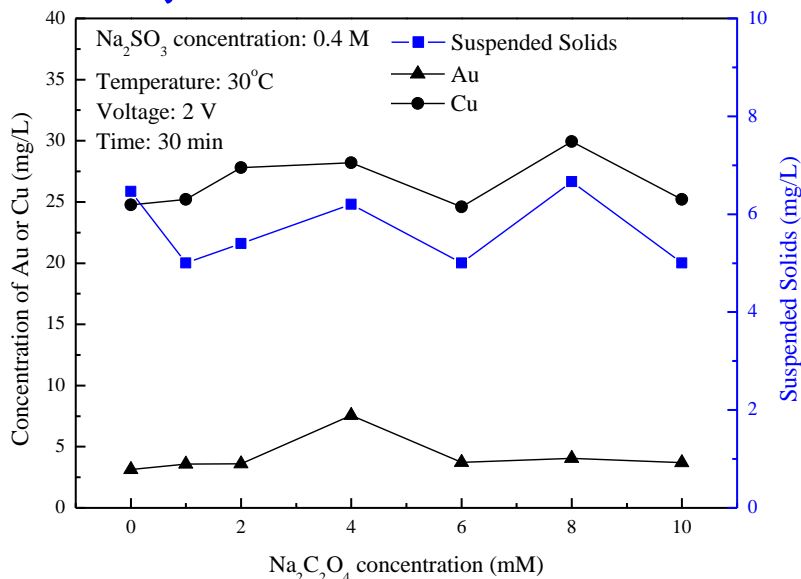


圖5 電解剝除程序在不同草酸鈉濃度下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應

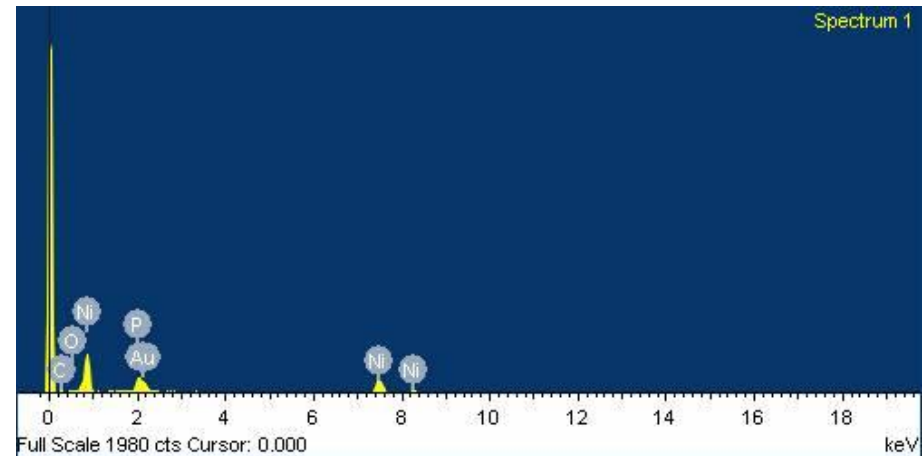


圖6 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.4M、Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10mM之電解剝除劑在2V之操作電壓及30°C之環境下對鍍金電路板進行30min剝金程序後之EDS元素分佈



## 四、執行成果與討論

### ● 檸檬酸鈉濃度效應

- 反應後電解剝除劑溶液中金及銅含量隨檸檬酸鈉濃度的增加而略微提升，顯示添加檸檬酸鈉可提升電解剝除劑溶液之導電度，並有助於錯合反應形成溶解度較高的金鹽產物，減少溶液中懸浮固體量。
- 本研究後續電解剝除實驗，將以無添加檸檬酸鈉電解質之0.4M亞硫酸鈉為主。

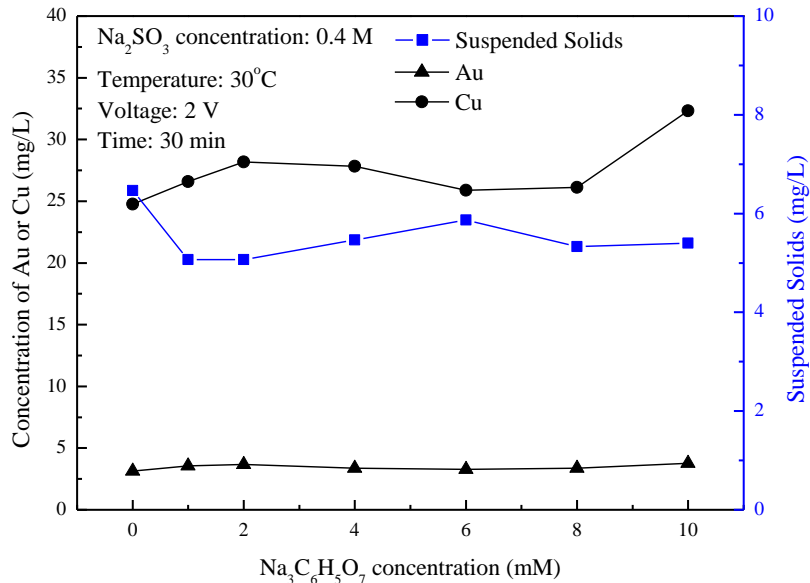


圖7 電解剝除程序在不同檸檬酸鈉濃度下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應

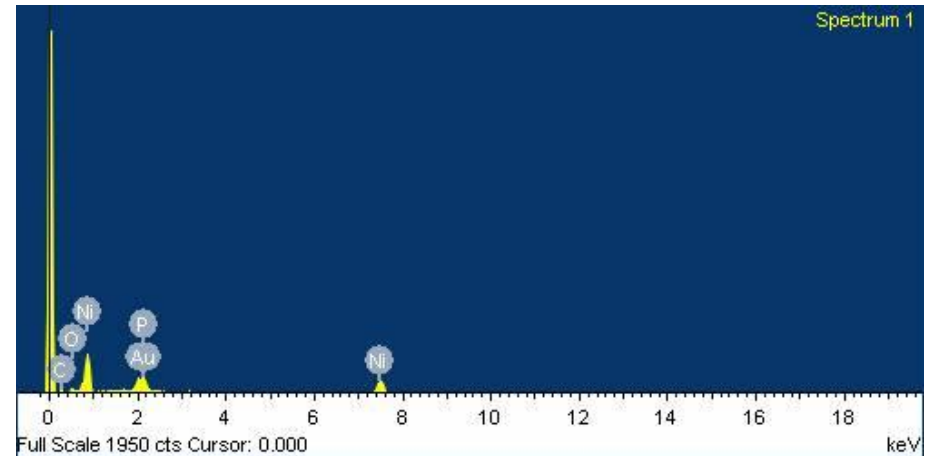


圖8 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.4M、Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 10mM之電解剝除劑在2V之操作電壓及30°C之環境下對鍍金電路板進行30min剝金程序後之EDS元素分佈



## 四、結果與討論

### ● 硼酸濃度效應

- 反應後電解剝除劑溶液中金與銅含量不隨硼酸濃度的增加而提升。
- 由此實驗結果推測硼酸可穩定電解剝除劑溶液之pH值，但對於金鹽產物之形成並無影響。
- 本研究後續電解剝除實驗，將於含有10mM硼酸之0.4M亞硫酸鈉溶液操作。

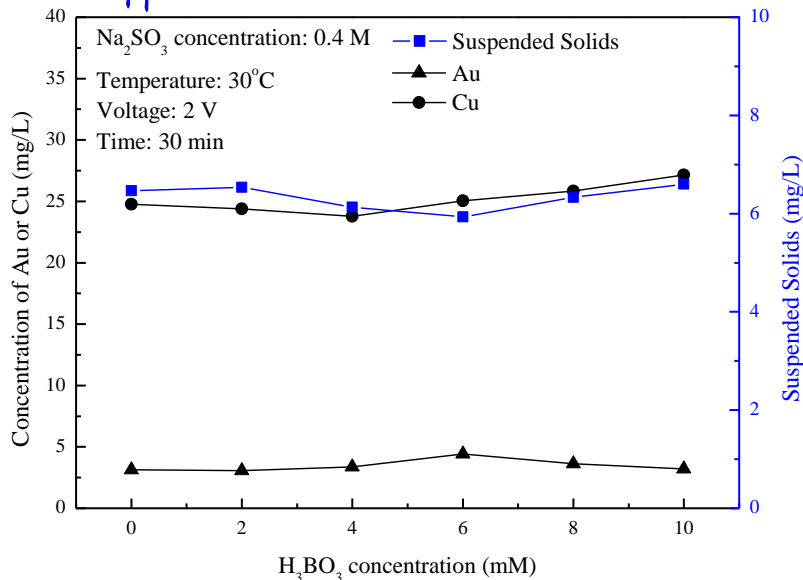


圖9 電解剝除程序在不同硼酸濃度下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應

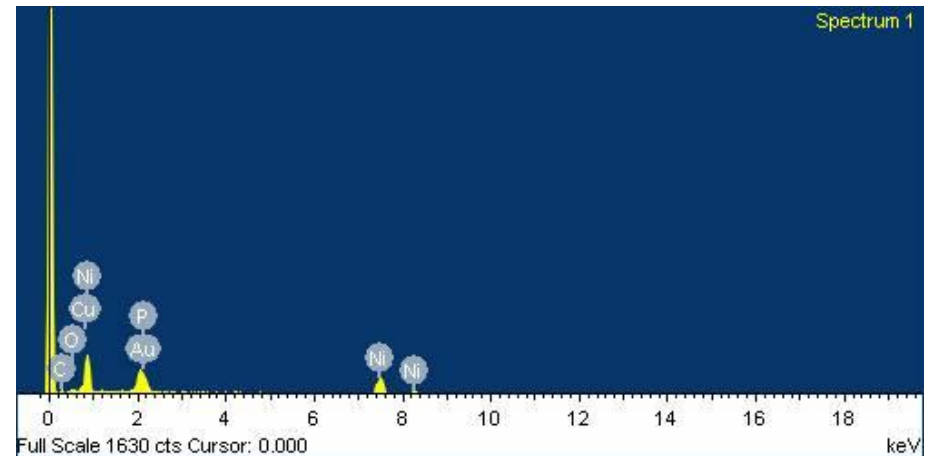


圖10 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.4M、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10mM之電解剝除劑在2V之操作電壓及30°C之環境下對鍍金電路板進行30min剝金程序後之EDS元素分佈



## 四、結果與討論

### ● 電壓效應

- 電解剝除劑溶液中銅含量隨操作電壓的增加而提升，在操作電壓為2V時金與銅化合物之含量分別為3.21g/L與27.15g/L。
- 本研究後續電解剝除實驗，將於含有10mM硼酸之0.4M亞硫酸鈉溶液以2V電壓操作。

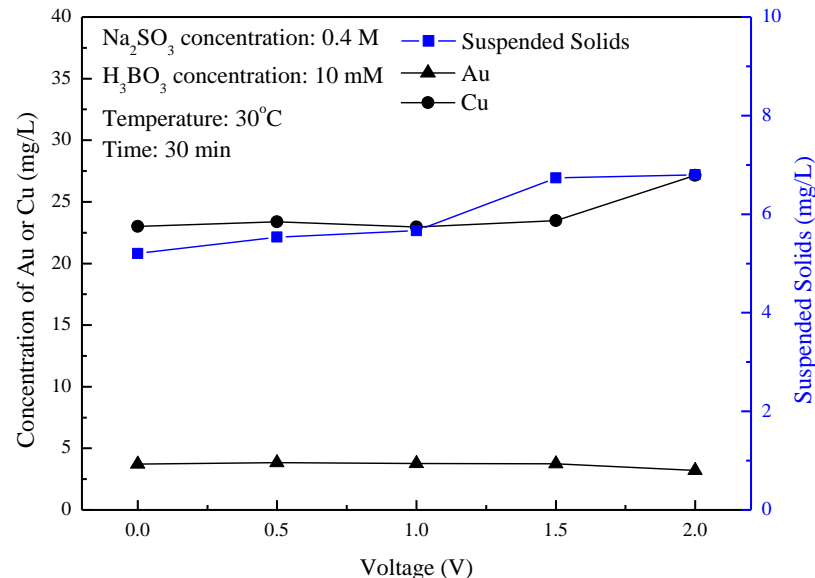


圖11 電解剝除程序在不同電壓下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應



## 四、結果與討論

### ● 溫度效應

- 反應後電解剝除劑溶液中金含量隨操作溫度的增加而提升，可能是因為溶液中離子擴散速率與離子遷移速度隨操作溫度升高而增加，提升極限電流(單位面積內所能達到之最快反應速率)所致。
- 本研究後續電解剝除實驗，將於含有10mM硼酸之0.4M亞硫酸鈉溶液以60°C操作。

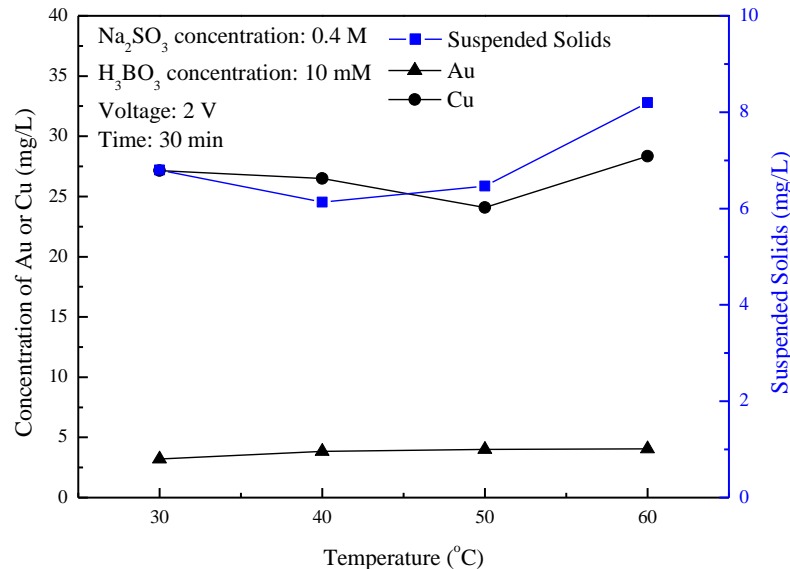


圖12 電解剝除程序在不同操作溫度下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應



## 四、結果與討論

### ● 操作時間效應

- 反應後電解剝除劑溶液中金含量隨操作時間的增加而提升，銅含量隨操作時間的增加而無明顯變化。
- 本研究後續電解剝除實驗，將於含有10mM硼酸之0.4M亞硫酸鈉溶液以30min為固定時間操作。

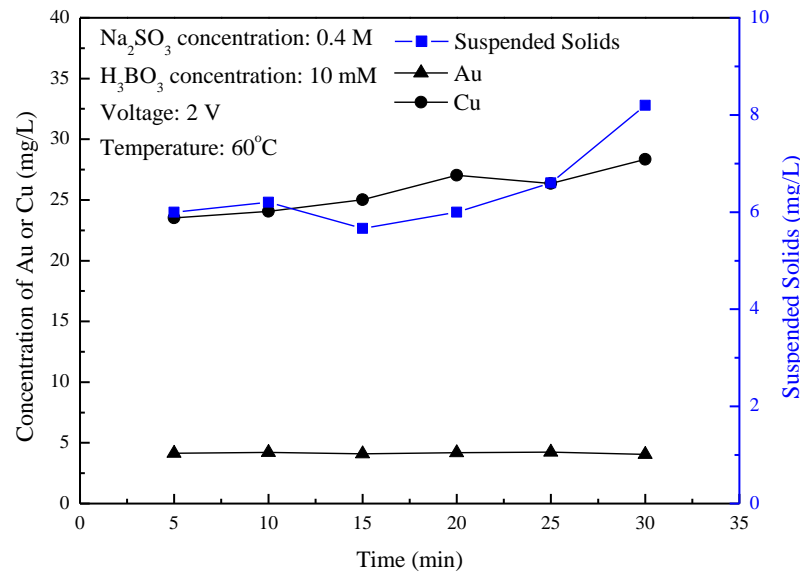


圖13 電解剝除程序在不同操作時間下之溶液中金屬濃度與懸浮固體效應





## 四、結果與討論

### ● 鍍金板之金鹽產物分析

- 使用本計畫所開發之電解剝除劑處理電路板鍍金後，由其SEM圖可觀察到收集之金鹽產物之顆粒約在50nm至250nm之間。
- 由EDS分析發現金鹽產物含有金(Au)、銅(Cu)、鈉(Na)、硫(S)及氧(O)之元素組成。
- 由XRD繞射圖譜可得知金鹽產物中含有Au (COD 9008463)、 $\text{AuSO}_4$  (COD 1510264)、CuO (COD 9014934)及 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (COD 1010522)之組成。

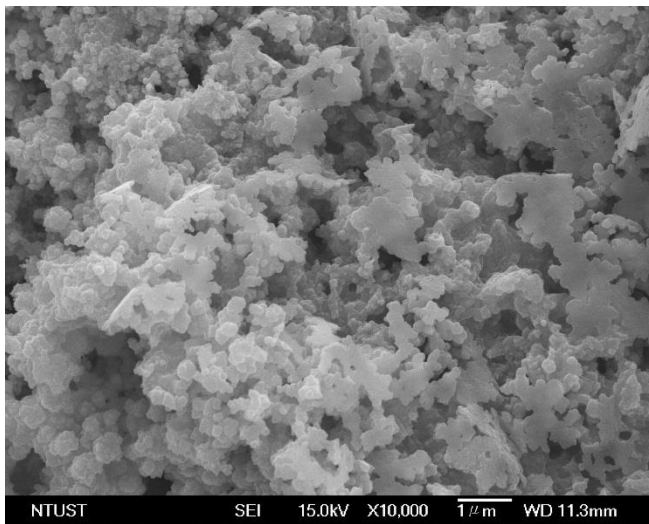


圖14 電子顯微鏡觀察金鹽產物之表面形貌

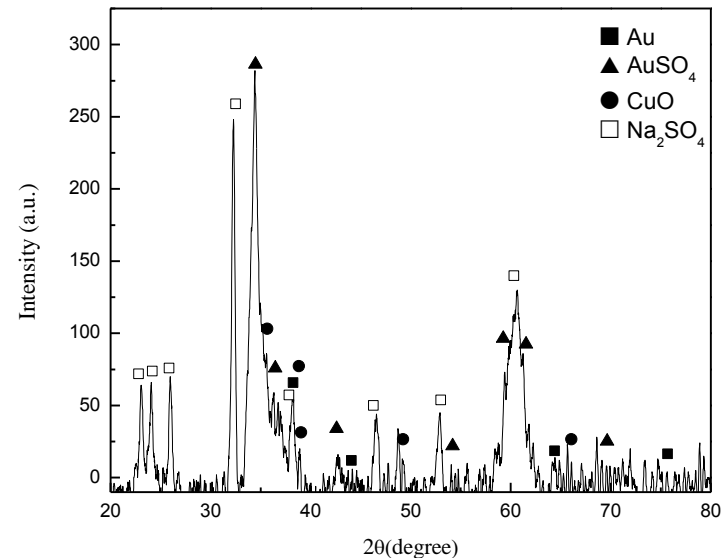


圖15 金鹽產物之XRD繞射圖譜



## 四、結果與討論

### ● 電解剝除設備開發

本系統將包含有三大部分：電解剝除裝置、水循環裝置及濾袋過濾裝置。此系統設計為可變式之設計，更換電解剝除裝置之剝除液，可以用來測試其他貴金屬的回收，此測試設備之示意圖如圖16所示。

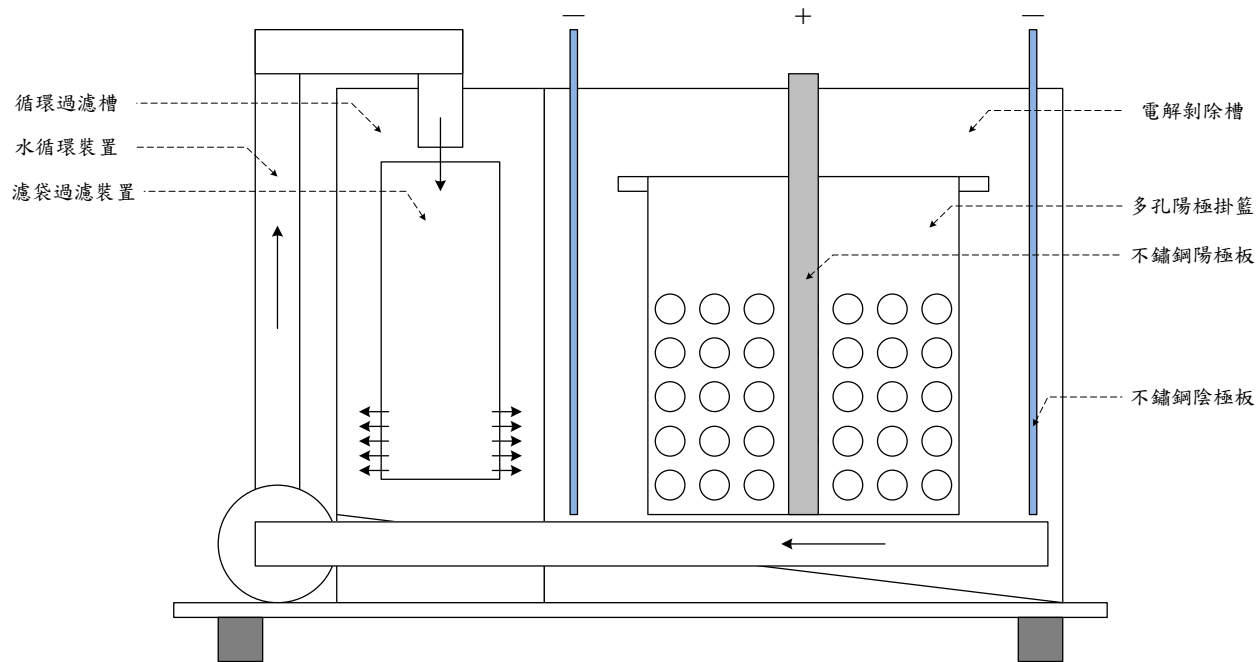


圖16 電解剝金設備示意圖



## 四、結果與討論

### ● 電解剝除設備之實際測試

- 圖17為廢電子元組件實體照片，廢電子元件須先經過清洗流程，再置入電解剝除設備之陽極掛籃中進行實際測試，最後經由循環過濾槽初步回收金鹽產物。
- 本計畫於實際測試過程中選用0.4M亞硫酸鈉/10mM硼酸為電解剝除劑溶液，其測試條件為操作電壓2V及操作溫度25°C。圖18為廢電子元件電解剝除前後之照片，可看出廢電子元件表面金鍍層有效已剝除。



圖17 廢電子元件實體照片



圖18 廢電子元件剝除前後之實體照片



## 四、結果與討論

### ● 電解剝除設備之實際測試(續)

- 金鹽產物分析部分，其SEM觀察影像圖如圖19所示為顆粒狀粉體。
- 藉由EDS分析金鹽產物之組成元素，如圖20所示，除會將含金回收物之金剝除外；也會將其他金屬剝除。又由於所開發之電解剝除劑中含有大量之亞硫酸鈉，因此當金鹽產物進行EDS分析時在金鹽產物中亦會檢測到鈉元素之存在。

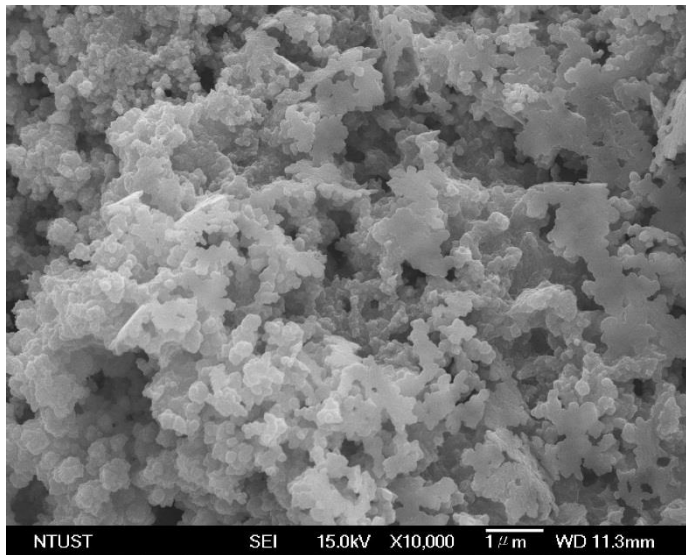


圖19 電子顯微鏡觀察實際測試之金鹽產物表面形貌

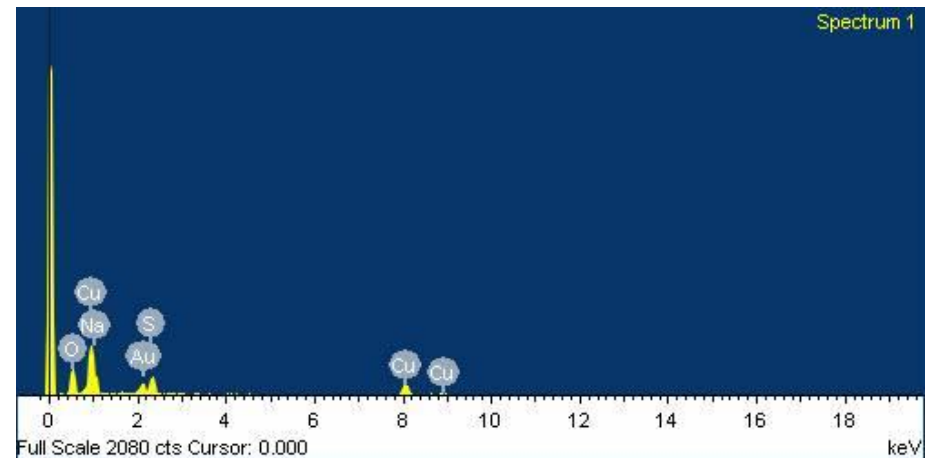



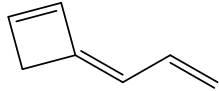
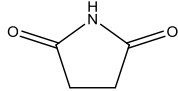
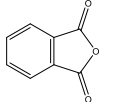
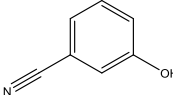
圖20 實際測試所產金鹽產物之EDS元素分佈圖



## 四、結果與討論

### ● 電解剝除設備之實際測試(續)

不鏽鋼陰極板上之黑色金鹽產物經由硝酸浸泡及清水清洗等清洗流程後，以高溫爐進行高溫純化。本實驗中為進一步了解電解剝除程序對環境之影響，而使用GC/MS技術分析高溫純化程序的排放氣體組成。目前量測到其含有的物質如下表所示，可以發現有微量二氧化硫、苯、苯甲腈及環丁烯等產生，而無硫化氫氣體產生。

氣體於GC管柱中之滯留時間(min)	名稱	結構式
1.26	Sulfur dioxide	$O=S=O$
1.64	Benzene	
1.80	Cyclobutene, 2-propenylidene-	
3.51	2,5-Pyrrolidinedione	
5.47	1,3-Isobenzofurandione	
6.17	Benzonitrile, m-hydroxy-	



## 五、結論

1. 本研究開發之電解剝除技術，具有剝除時間短、剝除速率快等優點，剝除過程沒有廢水或廢氣產生的問題，可重複使用。
2. 電解剝除劑部分，本研究開發之亞硫酸鈉/硼酸電解剝除劑具有良好的反應性及穩定性，且可實際應用於金鍍層剝除。
3. 廢電子元件之金回收部分，本研究開發之20L電解剝除設備已可應用亞硫酸鈉/硼酸電解剝除劑進行廢電子元件之金回收。
4. 電解剝除技術回收之金鹽產物經由過濾、烘乾與高溫鍛燒等純化程序後，可獲得純度99.9%以上的純金粉，且高溫純化程序排放氣體無硫化氫產生。
5. 專利申請及獲獎部分，本研究合作廠商優勝奈米科技有限公司於2014年6月榮獲美國匹茲堡國際發明展大會金牌獎。目前以針對本研究所研發之金回收電解剝除劑及其應用申請專利。



謝謝聆聽  
敬請指教