

含貴金屬廢液資源化技術探討

電子產業之快速發展導引國內相關產業轉型與配合，確實為台灣經濟開創另一片榮景。然而，伴隨大量產能產生了大量製程廢棄物，這些廢棄物之處理模式攸關環境之影響程度與資材之利用性。鼓勵『廢棄物回收再利用』是經濟部工業局的重要施政方向，因而促進諸多資源化技術之開發與應用，確實為降低產業製程廢棄物之污染性與提升其經濟性做出許多貢獻。電子產業之製程廢棄物種類繁多，各有不同資源化方式，本文僅對於含貴金屬廢液之資源化技術進行探討。

一、含貴金屬廢液之來源

電子產業製程所使用之貴金屬種類很多(包括；金(Au)、鉑(Pt)、鈀(Pd)、銠(Rh)等)，而以廢液型式出現之主要來源大致可分成三類：

- (1)印刷電路板製程中鍍通孔(PTH)程序之鍍鈀廢液。
- (2)印刷電路板製程中鍍金程序與無電鍍金程序之老化液，以及清洗製品時溶於水中之稀薄廢金液。
- (3)半導體蝕刻貴金屬廢液。

二、含貴金屬廢液之資源化技術

由於貴金屬是高單價之資材，國內所使用之貴金屬幾乎全仰賴國外進口。因此，含貴金屬廢液之資源化存在極大之經濟誘因，只要技術原理可行，並有經濟效益的情況下，都有業者使用。茲將含貴金屬廢液之資源化技術分述如下：

(1)還原劑還原沉澱法

將起始劑（一般為氨水）加入廢液中，使貴金屬形成含氨之錯鹽，因氨系錯鹽加入一般還原劑後，極易將貴金屬還原而回收之。但是此種方法會有約 5%之貴金屬離子殘留於溶液中而無法分離，較不符合經濟效益，目前國內資源化產業已較少採用此法。

(2)置換法

將收集之含貴金屬廢液之 pH 值調整至 3 以下，再以鋅粉或鋁粉加入酸性廢液中進行置換反應，貴金屬會被置換而析出，所取得之貴金屬再行精鍊。此法之貴金屬回收率最高可達 99%，故有較多廠商採用此法。但因其廢液具有毒性，運輸時危險性高，且全數清運至資源化工廠之貯存安全性堪慮，又其在資源化處理過程中，調整 pH 值時會產生劇毒之氫氰酸(HCN)，故若無完善之污染防治設施，易造成工安及環保上之危害問題，因此漸為合法工廠所捨棄。

(3)電解還原法

以電解法將貴金屬還原於電極之陰極上，再行取下回收。電解時有其濃度限制，在貴金屬濃度低於 50ppm 以下，即無法再由電解析出貴金屬，因此都會有貴金屬殘留於廢液之中，貴金屬回收率依原廢液濃度而定，平均約 95%。因其回收率低，通常須配合離子交換樹脂，將殘餘之貴金屬吸附，故浪費資源為其最大缺點；但因電解所得之貴金屬純度高，此則為其優點。

(4)離子交換樹脂法

此法係在產生廢液製程處，裝設離子交換樹脂塔，因貴金屬錯離子之交換性極強，只要選取合宜之離子交換樹脂，其對廢液之貴金屬吸附率可達 99% 以上，待離子交換樹脂之吸附達到飽和後，再將其取出運回資源化工廠進行貴金屬回收精鍊。由於此法免除運送大量毒性廢液之困擾，故成為現行含貴金屬廢液之資源化方法中較被廣泛使用之方式。有關離子交換樹脂法之後續處理模式，詳述於下節中。

三、離子交換樹脂法之資源化技術

對已吸附飽和之離子交換樹脂，其貴金屬之資源化方式各有不同，可將其區分成三種：

(1)焚化法

以高溫爐焚化吸附貴金屬之飽和離子交換樹脂，貴金屬會因此而還原成金屬態，然後將其取出後精鍊純化。此法之優點為成本較低，而缺點則為焚化時易產生戴奧辛，若無完善之廢氣污染防治處理設施，則極易造成環境污染。然而，因

貴金屬回收工廠多屬於小規模，故有無法完善處理之風險存在。

(2)酸燒法

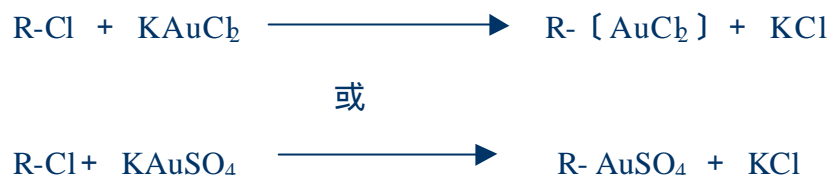
加入 98% 的濃硫酸並加熱至 300 以上，可將吸附貴金屬之飽和離子交換樹脂燒解而得到還原態之貴金屬，此法之廢氣污染較易處理(只含有硫酸蒸氣)，但使用後之廢硫酸濃度很高，且夾雜熔蝕樹脂，目前在國內仍無完善之處理技術，故危險性也相對增加。

(3)樹脂再生法

利用再生劑將吸附貴金屬之飽和離子交換樹脂中之貴金屬脫附，貴金屬會與再生劑結合形成無毒之液體，然後再以一般還原劑還原出貴金屬，再行精鍊成高純度之貴金屬，此法可自貴金屬廢液中回收 99% 以上之貴金屬。此為最新開發完成之技術，其離子交換樹脂可重複使用多次，經濟性高、污染性低，且廢棄物易處理，目前已有此類型資源回收再利用廠商獲得經濟部工業局個案再利用許可。此種資源化技術相較於前兩種方法，似乎更具競爭性與符合環保概念，本節特針對其用於含金 (Au) 與含鈀 (Pd) 廢液之回收原理分別詳述如下：

(A)含金樹脂之吸附反應機制與原理說明

當金離子作為電鍍使用而溶於水時，皆添加氯化鉀作為導電平衡鹽，溶液中之金離子會以錯離子型態存在，利用此一特性將鍍金廢液中之含金錯離子，以選定之陰離子交換樹脂交換，可將溶液中之含金錯離子吸附於樹脂中（其反應機制以化學反應式說明如下），由於一般電鍍液中之金屬鮮少以錯離子型態存在(大部分為陽離子型態)，故可利用此一方式分離其他金屬。

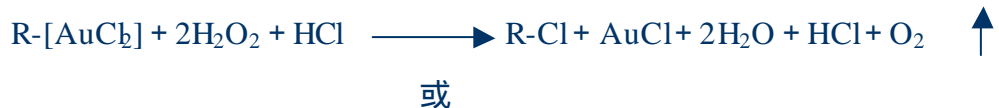


(式中之 R 表吸附金用之陰離子交換樹脂)

(B)含金樹脂之再生反應機制與原理說明

利用酸性氧化劑（如雙氧水或過硫酸鈉）及鹽酸配製成再生劑，將金錯離子氧化成陽離子型態而脫離樹脂，多餘之氯離子與樹脂相接，可將樹脂再生回

原來的狀態而繼續使用。



(式中之 R 表吸附金用之陰離子交換樹脂)

(C)含鈀樹脂吸附反應機制與原理說明

當鈀離子於印刷電路板鍍通孔(PTH)製程作為活化劑，或電鍍製程鈀溶於酸性液體時，多以錯離子型態存在，利用此一特性將鍍鈀廢液中之含鈀錯離子，以選定之陰離子交換樹脂交換，可將溶液中之鈀錯離子吸附於樹脂中。其反應式如下：



(式中之 R 表吸附鈀用之陰離子交換樹脂)

(D)含鈀樹脂再生反應機制與原理說明

利用氨水溶液作為再生劑，當飽和之含鈀樹脂與氨離子溶液接觸時，會反應成陽離子型態之錯離子，而脫離樹脂與溶液一同排出，樹脂則與氫氧根離子相接，再生成原來狀態而繼續使用。其反應式如下：



(式中之 R 表吸附鈀用之陰離子交換樹脂)

四、結語

綜合上述分析可知，含貴金屬廢液之各種資源化技術中，離子交換樹脂法具有減少廢液之清運與儲存等優點，可有效降低環境污染問題。倘若配合樹脂再生之貴金屬回收精鍊技術，更可有效降低回收處理之成本（因離子交換樹脂可再生使用）。但此項資源化技術仍存在合宜樹脂之選取，以及吸附與脫附操作條件之最適化等問題待克服。此外，再生樹脂之再生劑配方之改良或開發亦是極待努力之方向。◆

【明新科技大學化工系教授 翁文爐】