

國立交通大學

工學院永續環境科技學程

碩士論文

印刷電路板產業化學鎳廢液回收鎳金屬之研究

The Study on Ni Recovery from Electroless Ni Waste Liquor in Printed
Circuit Board Industry

研究生：黃永方

指導教授：周珊珊 教授

黃志彬 教授

中華民國九十八年六月

印刷電路板產業化學鎳廢液回收鎳金屬之研究

The Study on Ni Recovery from Electroless Ni Waste Liquor in
Printed Circuit Board Industry

研究生：黃永方

Student : Yung-Fang Huang

指導教授：周珊珊
黃志彬

Advisors : Dr. Shanshan Chou
Dr. Chihpin Huang

國立交通大學
工學院專班永續環境科技學程
碩士論文

A Thesis
Submitted to Degree Program of Sustainable Technology on
Environmental Protection
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In

Sustainable Technology on Environmental Protection

June 2009
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

印刷電路板產業化學鎳廢液回收鎳金屬之研究

研究生：黃永方

指導教授：周珊珊 博士
黃志彬 博士

國立交通大學工學院永續環境科技學程

摘要

印刷電路板(Printed circuit board 或 Printed wiring board; 簡稱 PCB 或 PWB)乃是提供電子零組件安裝與插接時主要的支撐體，在全球主要PC board 生產區域中，日本、美國、大陸及香港)、台灣、德國為前五大 PCB 生產地。隨著電子產品日新月異的進步，對於表面處理技術之要求也就越來越高，因此開發出化學鎳製程，但因廢液中含有高 COD 及高鎳離子，造成後續廢水處理系統處理不易。目前化學鎳廢液之處理多以委外處理及化學沉澱法為主，但是因為其處理過後會產生大量的污泥，並且無法直接得到鎳金屬，因此利用化學沉澱法的操作成本相當高。如何有效的利用電解方式回收廢液中之鎳金屬並且減低廢水處理系統之負荷，將是本研究之主要方向。

本研究主要是利用電解回收法回收印刷電路板(PCB)產業所產生的化學鎳廢液之鎳金屬，藉由改變不同的參數來探討最佳的回收條件，包含改變pH值、陰極材質、電流密度以及電解時間。實驗結果顯示其電解回收效率，會因調整pH值以及電流密度而有所改變。然而，由分別使用銅片與不銹鋼作為陰極材質的研究中發現，陰極材質對電解效率的影響有限，本實驗因銅片較易取得且較經濟(廠內報廢銅片)，在後續實驗中，將全數使用銅片作為電解之陰極材質。

在不同pH的實驗中，可發現pH在2~5時其鎳離子幾乎無法利用電解方式進行回收。但是當pH逐漸提高其回收率亦跟著提高，當pH9時其回收率已達99%。另外，回收率隨著電流密度升高而提高。在電流密度為15.3 mA/cm²時，其回收率已達96.95%，當電流密度再提高至23 mA/cm²回收率甚至可達99%。綜合上述實驗結果，以最佳化的實驗條件組合來評估其經濟效益，依實驗結果得知，小型批次實驗在電解時間4hr可獲得最佳的鎳回收獲益。但是在實廠大型電解設備上，因為電解效率較差，所以最佳電解時間經過計算以10 hr最符合實廠回收之經濟效益。若以每天化學鎳廢液之電解處理量為1000 L來設計，預估電解設備購置後其回收年限為0.67個月。

化學鎳廢液經過電解處理後將以定量方式添加至實廠之廢水處理流程中。為避免其影響原有之放流水水質，以模擬比例添加至處理系統方式進行實驗，藉此了解化學鎳廢液添加後之COD與銅離子變化趨勢。經實驗結果得知，添加量在400 ppm內其COD與銅離子皆符合放流水排放標準，表示經過電解處理後的化學鎳廢液添加至實廠之廢水處理流程，仍可符合法規標準。

關鍵字：電解、回收、化學鎳、電流密度

The Study on Ni Recovery from Electroless Ni Waste Liquor in Printed Circuit Board Industry

Student : Yung-Fang Huang

Advisors : Dr. Shanshan Chou
Dr. Chihpin Huang

Environmental Technology for Sustainability
College of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

A printed circuit board (PCB), or a printed wiring board (PWB), is used to mechanically support and electrically connect electronic components. Japan, United States of America, Mainland China (and Hong Kong), Taiwan, and Germany are top five among the major PCB manufacturing nations in the world. To develop new electronic products in this highly growth industry, the requirement of surface treatment technology (including anti-oxidized treatment, circuit protection, and conductivity enhancement) on PCB is higher and higher. The ENIG (Electroless Nickel and Immersion Gold) process, which is commonly used in PCB industry, is one of the best solutions to do surface treatment. However, the manufacturing cost of ENIG is very expensive, and the further wastewater treatment is very difficult due to high concentration of COD and Ni ions in the wastewater. The chemical precipitation method is the most popular one used in the treatment of Ni wastewater. However, large amount of sludge is generated after the treatment and Ni can not be recovered directly. The major objective of this research is to investigate how to efficiently recover Ni from Ni wastewater using electrolysis process and reduce the loading from the wastewater treatment system.

This thesis focuses on the feasibility study of using electrolysis

process to recovery Ni from Ni waste liquor in PCB industry. The conditions of electrolysis recovery are optimized by modifying several parameters including pH, the cathode material, current density and electrolysis time. Experimental results show that the recovery efficiency is different by changing the pH and the current density in electrolysis process. However, the electrolysis efficiency is limited for the cathode material, which can be demonstrated from the investigation of copper and stainless steel. The selection of cathode material is based on the convenience in obtaining the material and the cost of the material. Thus, copper is selected based on easier to obtain as the cathode material in all following experiments. From the experimental results of pH effect, Ni almost cannot be recovered via the electrolysis process when the pH is at 2~5. However, the recovery efficiency is better in higher pH, and the recovery efficiency attains 99% at pH 9. In the experiments about current density effect, it can be seen that the higher current density, the better recovery efficiency. The 96.95% of recycling efficiency can be obtained when the current density attains 15.3 mA/cm^2 . Furthermore, the recovery efficiency even can be improved to 99% while the current density is 23 mA/cm^2 .

According to the above experimental results, the optimal conditions are combined to evaluate the economic effectiveness. It can be seen from the results of bench-scale reactor, the highest Ni recovery benefit can be obtained after 4 hours of electrolysis. However, in full-scale electrolysis facility, the cost efficient timing for the recycling efficiency is 10 hours. Therefore, for a daily recovery capacity of 1000 L waste liquor, the estimated payback time is 0.67 month.

After the electrolysis treatment, the Ni waste liquor will be added to

the on-site wastewater treatment plant. To evaluate the effect on effluent quality, some jar tests were conducted by simulating the adding ratio to understand the change of COD and Cu after the addition. Based on the experimental results, the effluent COD and Cu can meet the effluent stand when the Ni waste liquor dosage is below 400 mg/L. It indicates that the Ni waste liquor after electrolysis can be added to on-site wastewater treatment plant.

Key words: Electrolysis, recovery, electroless Ni, current density



致謝

回首修業期間，承蒙恩師 周珊珊教授於百忙之中能撥冗悉心指導與教誨，且於論文寫作期間予以循循善誘，並對本論文逐字斧正，使我能夠順利完成論文。師恩浩瀚，銘感五內。

口試期間承蒙黃志彬教授及袁如馨教授給予寶貴之建議與指導，使我的論文更臻完整。

另外，在論文撰寫期間感謝敬鵬工業環保課同仁(阿卿、曉平、阿宏及小白)之全力支持，讓我可以無後顧之憂，全力投入研究並取得相關實驗數據。使論文得以順利完成。

最後也是最重要的，感謝我最親愛的家人及寶貝老婆，感謝你們一路走來的支持與鼓勵，尤其是我那遠在美國的博士老妹，有您的協助使我得以順利的完成學業，僅以此論文獻給你們，感謝你們為我付出的一切。

黃永方 2009.08.28 謹誌

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
致謝.....	VI
目錄.....	VII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	1
1.3 研究流程.....	2
第二章 相關理論與文獻回顧.....	3
2.1 印刷電路板(PRINTED CIRCUIT BOARD)製程簡介.....	3
2.2 化鎳金製程概述.....	9
2.3 化鎳金廢液之基本特性.....	12
2.4 含鎳廢液之回收技術.....	15
2.5 電解還原金屬.....	20
2.6 電解還原之影響因子比較.....	23
2.7 印刷電路板之廢水特性與處理技術.....	28
第三章：實驗流程、材料及方法.....	36

3.1 實驗流程	36
3.2 實驗藥品	38
3.3 實驗設備	40
3.4 實驗方法	41
3.4.1 實驗樣品來源	41
3.4.2 電解回收方法	42
3.4.3 分析方法	43
3.5 實驗步驟	44
3.5.1 確定實驗因子	44
3.5.2 評估回收之經濟效益	45
3.5.3 廢水處理系統最佳添加量分析	45
第四章 結果與討論	46
4.1 含鎳實際廢液電解還原實驗	46
4.1.1 不同 pH 對鎳回收率之影響	46
4.1.2 不同陰極材料對鎳回收率之影響	48
4.1.3 不同電流密度對鎳回收率之變化	50
4.1.4 電解時間與電流效率之關係	52
4.2 經濟效益評估	56
4.2.1 小型批次實驗之經濟效益評估	56
4.2.2 整廠回收經濟效益評估	60
4.3 電解後化學鎳廢液對廢水處理系統之分析	63
4.3.1 模擬電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的 COD 效應	64
4.3.2 電解前後次亞磷酸鈉之變化	65

4.3.3 模擬電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的銅離子變化	66
第五章：結論與建議	68
5.1 結論	68
5.2 建議	70
第六章：參考文獻	71



圖目錄

圖 1-1 研究流程.....	2
圖 2-1 印刷電路板單面板常見之製作流程	5
圖 2-2 印刷電路板雙面板常見之製作流程	6
圖 2-3 印刷電路板多層板常見之製作流程	7
圖 2-4 印刷電路板 HDI 常見之製作流程	8
圖 2-5 板件活化流程概述說明	9
圖 2-6 化鎳金製造流程說明	11
圖 2-7 各種金屬氫氧化物溶解度與 PH 關係圖.....	17
圖 2-9 不同 PH 值下 EDTA 存在型態變化圖	26
圖 2-10 不同 PH 值下銅與 EDTA 存在型態變化圖	27
圖 2-11 印刷電路板廢水處理流程圖	34
圖 2-12 印刷電路板化學處理系統流程說明	35
圖 3-1 實驗流程規劃.....	37
圖 3-2 電解裝置.....	42
圖 4-1 電解後鎳離子濃度與 PH 之關係圖.....	47
圖 4-2 陰極材質與鎳離子濃度之關係圖	49
圖 4-3 不同電流密度與鎳離子濃度之關係圖	50
圖 4-4 電解時間與鎳離子濃度之關係圖	52

圖 4-5 電解時間與電解效率及回收率之關係圖	54
圖 4-6 電費與回收金額之關係圖	57
圖 4-7 電解回收設備示意圖	61
圖 4-8 電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的 COD 效應.....	65
圖 4-9 次亞磷酸鈉濃度隨電解時間之變化圖	66
圖 4-10 電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的銅離子變化	67



表目錄

表 2-1 常用化學沉降法可獲致之處理程度	17
表 2-2 金屬回收技術之優缺點	18
表 2-3 金屬回收技術之操作關鍵因素	19
表 2-4 電路板工廠廢棄槽液來源及特性	29
表 2-5 印刷電路板綜合廢水水質特性與放流水水質標準	31
表 3-1 化學鎳槽液分析	41
表 3-2 實驗矩陣表	44
表 4-1 氫氣塔弗方程式參數	48
表 4-2 電流密度與回收率之關係	51
表 4-3 電解時間與電流效率之關係(PH 條件為 9)	54
表 4-4 實驗電解電費試算	56
表 4-5 電解設備規格一覽表	60

第一章 前言

1.1 研究緣起

印刷電路板(Printed circuit board 或Printed wiring board；簡稱 PCB 或PWB)乃是提供電子零組件安裝與插接時主要的支撐體，經特殊的電路設計，將連接電子零組件之線路繪製成配線圖形，再將此圖案製作成膠片，然後在銅箔層板上經過圖形顯像、鑽孔、電鍍、蝕刻 等加工過程，製成所需印刷電路板(李，2005)。在全球主要PC board生產區域中，日本、美國、大陸(及香港)、台灣、德國為前五大PCB生產地。2000年時，台灣為全世界第三大電路板生產國，產值僅次於美、日兩國，2001年時，年產值更已達1600億台幣以上(周，2001)。

1.2 研究目的

本研究利用平板式電解槽體，以板狀之鈦鍍白金為陽極，銅片及不鏽鋼片為陰極，配合批式反應型態，透過改變不同操作參數，探討運用相關反應形式處理含鎳廢液之可行性及其最佳回收條件，且針對化鎳廢液對廢水處理系統之衝擊一併進行討論。研究內容分別如下：

1) 化學鎳廢液電解還原實驗

電解化學鎳廢液，透過pH 值、電流密度、電鍍時間及陰極材質等操作條件，探討本實驗設備運用於化學鎳廢液之回收效率為何，並進一步提升其回收效率。

2) 實際回收效益評估

確認操作參數及條件後，將進行經濟效益評估。確認以電解方式

回收鎳金屬確實符合經濟效益。並放大回收設備之處理量至1000 L 進行實廠回收之經濟效益評估。

3) 化學鎳廢液電解處理前後對廢水處理系統之衝擊

分析比較化學鎳廢液於化學處理系統之影響。針對化學鎳廢液電解前後對系統之負荷進行討論。

1.3 研究流程

為達成上述研究目的之需求，本研究工作流程如下圖1-1所示。

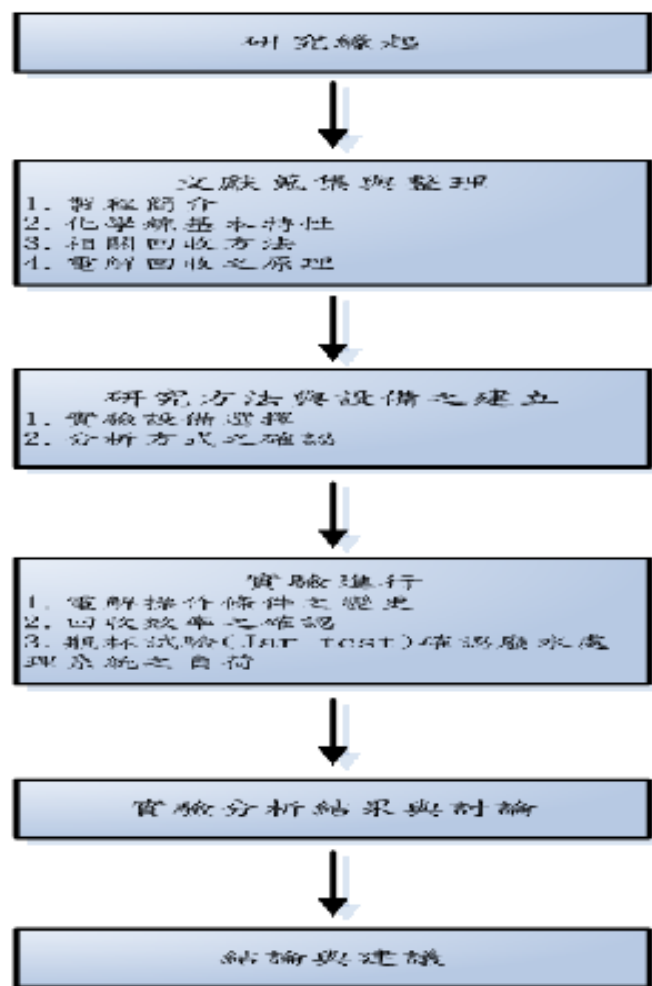


圖 1-1研究流程

第二章 相關理論與文獻回顧

2.1 印刷電路板(Printed Circuit Board)製程簡介

我國的資訊電子工業近年來在政府及產業界的大力推動下，已躋身成為世界主要的生產供應國，為臺灣再創經濟奇蹟，也因此帶動了中游之電子零組件業及上游原材料的蓬勃發展。在整個資訊、通訊、以及消費性電子產業中，「印刷電路板」實可稱為不可或缺之重要零組件。由印刷電路板業之產銷供需情形，即可反映出3C產業的榮枯興衰與技術水準之高低。印刷電路板能將電子零組件連接在一起，使其發揮整體功能，因此是所有電子資訊產品不可或缺的基本構成要件。因此PCB經常被稱為是「電子系統產品之母」或「3C產業之基」。

我國印刷電路板工業肇始於1969年美國安培公司來台設廠生產，而國內電路板業者雖經多次全球性不景氣波及，但發展迄今已在國際上佔有舉足輕重不可或缺之角色。目前，政府已將電路板工業列為策略性輔導的工業之一，藉以鞏固我國在全世界資訊電子工業之地位。印刷電路板應用範圍廣佈民生機械、產業機械及國防機械上。其產值約佔全球電子零組件產值之6%，而每年之成長率則在15~40%左右。而印刷電路板製造業是集光學、電學、化學、機械、材料及管理科學的綜合工業，也是國內電子工業的兩大零件製造業之一。

2.1.1 印刷電路板之種類與製程概述(印刷電路板入門，2005)

印刷電路板（Printed Circuit Board簡稱PCB）是依電路設計，將連接電路零件的電氣佈線會製成佈線圖形，然後再以設計所指定的機械加工、表面處理等方式，在絕緣體上使電氣導體重現所構成的電路板而言；換言之，印刷電路板是搭配電子零件之前的的基板。該類產品的作用是將各項電子零件以電路板所形成的電子電路，發揮各項電子零組件的功能，以達到信號處理的目的。由於印刷電路板設計品質的良窳，不但直接影響電子產品的可靠度，亦可左右系統產品整體的性能及競爭力。而銅箔基板（Copper Clad Laminate簡稱CCL）則是製造印刷電路板之關鍵性基礎材料，係利用絕緣紙、玻璃纖維布或其他纖維材料經樹脂含浸的黏合片（Prepreg）疊和而成的積層板，在高溫高壓下於單面或雙面覆加銅箔而得名。而電路板的製造過程是應用印刷、照相、蝕刻及電鍍等技術來製造精密的配線，做為支撐電子零件及零件間電路相互接續的組裝基地。因此，高密度及多層化的配線形成技術成為印刷電路板製造業發展的主流。

依用途區分有以下幾種：

1) 單面 PCB

基板材質： 紙酚銅張積層板（紙酚當底，上鋪銅箔）、紙環氧樹（Epoxy）銅張積層板。

用途： A. 家電產品類，包含收音機、AV 電器、暖氣機、冷藏庫、洗衣機等。

B. 商業用機器類，包含印表機、自動販賣機、電路機、電子元件等。

優點：價格低廉。

製作流程見圖 2-1 之說明。

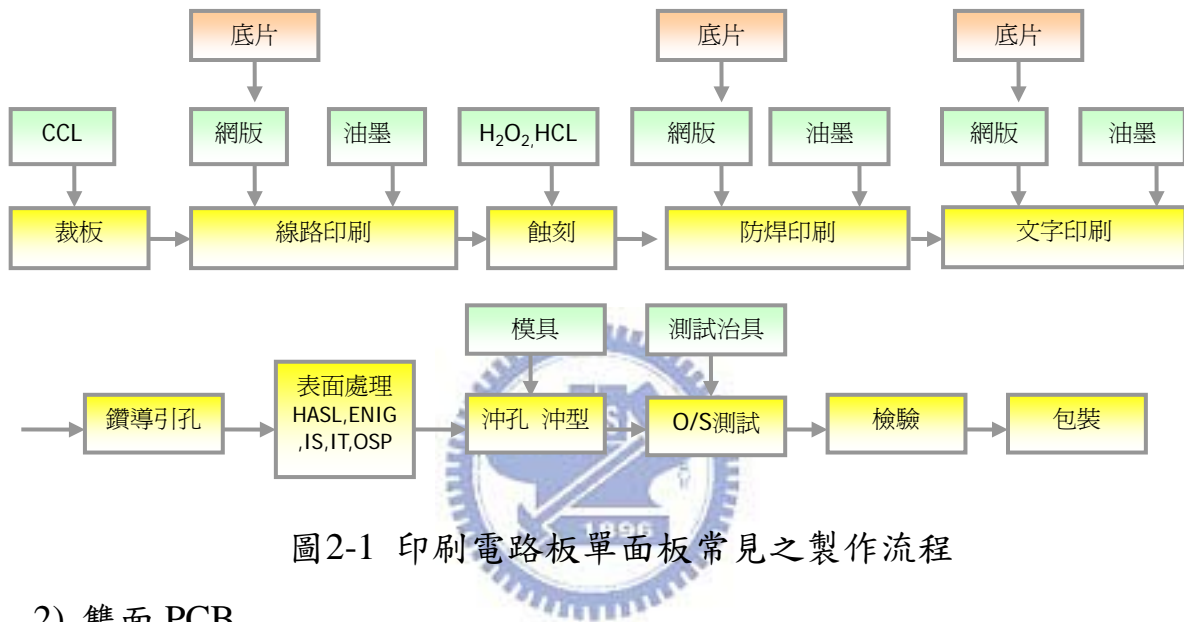


圖2-1 印刷電路板單面板常見之製作流程

2) 雙面 PCB

基板材質： A. Glass-Epoxy 銅張積層板、Glass Composite（玻璃合成）銅張積層板，紙 Epoxy 銅張積層板。

B. Glass 苯樹脂銅張積層板，Glass 高分子銅張積層板

用途： A. 個人電腦、電子樂器、多功能電話機、汽車用電子機器、電子週邊、電子玩具等。

B. 由於高頻特性優良，大多使用在通信機器、衛星廣播機器、集移動性通信機器

其製作流程見圖 2-2 之說明。

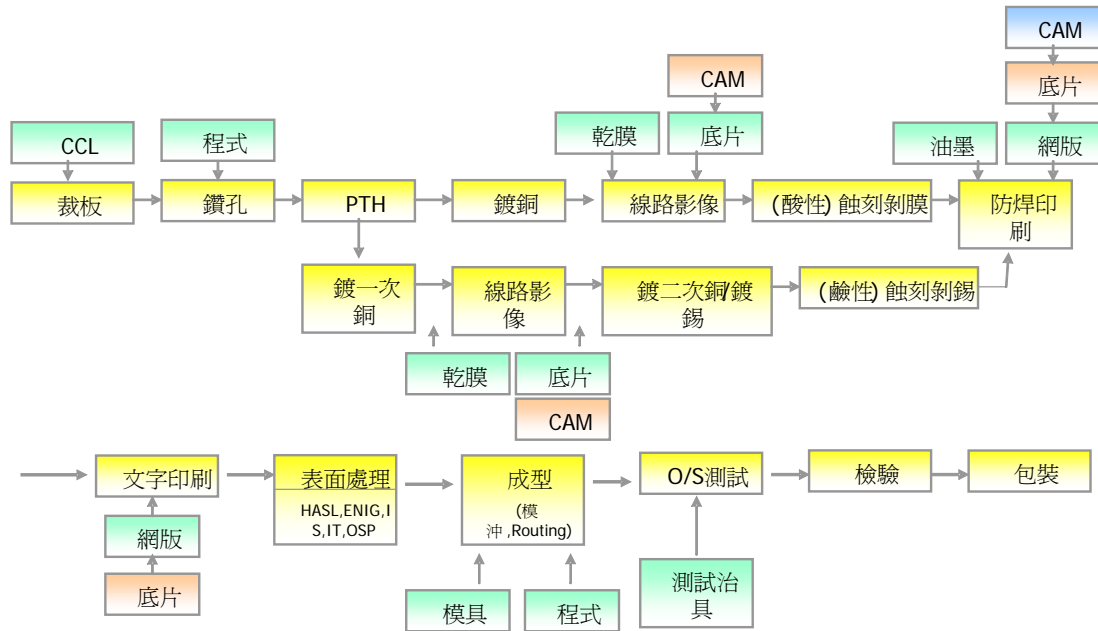


圖2-2 印刷電路板雙面板常見之製作流程

3) 3~4 層 PCB

基板材質： Glass-Epoxy 或 苯樹脂。

用途：個人電腦、Me(Medical Electronics，醫學電子)機器、測量機器、半導體測試機器、NC(Numeric Control，數值控制)機、電子交換機、通信機、記憶體電路板、IC 卡等。

最近也有玻璃合成銅張積層板當多層 PCB 材料，主要著眼於其加工特性優良。

4) 6~8 層 PCB

基板材質： Glass-Epoxy 或 Glass 苯樹脂為主。

用途：電子交換機、半導體測試機、中型個人電腦、EWS(Engineering Work Station，工程型工作站)、NC 等機器等。

其製作流程見圖 2-3 之說明。

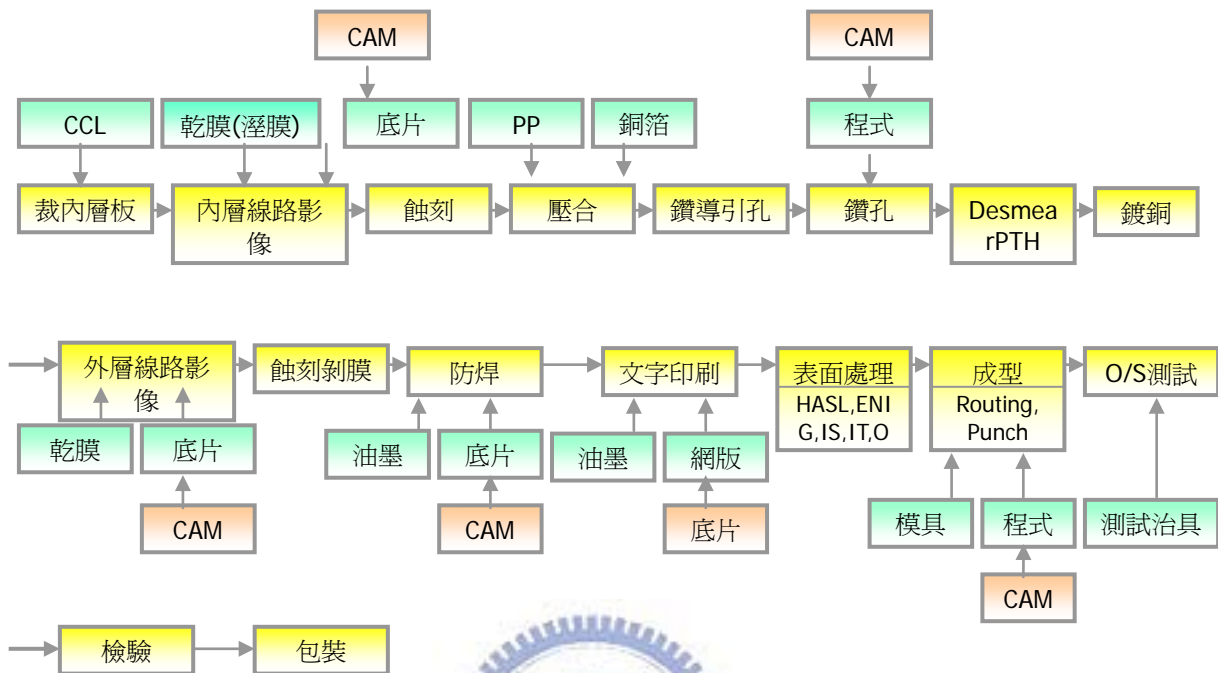


圖2-3 印刷電路板多層板常見之製作流程

5) 高密度增層電路板(HDI)

基板材質：以雙面或多層電路板做為核心基板，再利用介電材料在其上逐層製作線路以提高密度的電路板，日本業界多以增層板（Build-up）稱之，歐美地區則採用微孔板（Microvia）用語。高密度增層電路板在立體結構的製程上，摒棄了機械鑽孔的模式，而改採影像轉移、雷射鑽孔、電漿挖孔、化學蝕刻等種種取代方案，這些方法不但可以加工出微孔，在結構上亦可在同位置上的不同層間個別交連，使得立體連接有更高密度的配置。

優點：增加線路密度、電氣特性較佳而可抗干擾、擁有較佳的耐熱性質、以及增加設計效率。

其製作流程見圖 2-4 之說明。

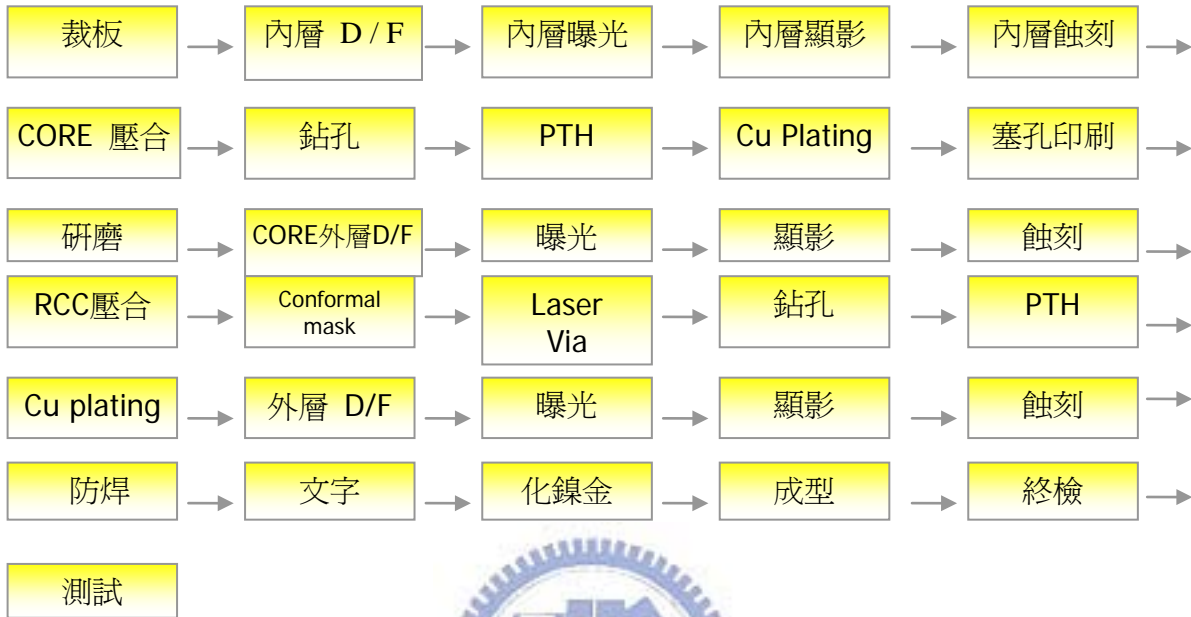


圖2-4 印刷電路板HDI常見之製作流程

6) 其他 PCB 基板材質

基板材質：A. 鋁基板、鐵基板等。

B. 軟性 PCB (Flexible Print Circuit Board)，電路在高分
子、多元酯等為主的材料上形成，可作為單層、雙層，
到多層板。

用途：A. 回轉機 (小型馬達) 汽車上。

B. 照相機、OA 機器等的可動部分，及硬性 PCB 間的連接或
硬性 PCB 和軟性 PCB 間的有效連接組合。

優點：連接組合方式由於彈性高，其形狀呈多樣化。

2.2 化鎳金製程概述

ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold)為Metal Finish之一種，其是在被催化的銅面上，沉積兩層金屬的製程。利用金低接觸電阻及不易氧化的特性，對線路提供良好的傳導及保護；鎳層則是焊錫時之焊點，並提供銅金中間緩衝層，避免銅和金互相的擴散或遷移。

製程特性：

在綠漆(防焊處裡)之後施行選擇性鍍鎳/金，採掛籃式作業，無須通電，單一表面處理即可滿足多種組裝須求，具有可焊接、可接觸導通、可打線、可散熱等功能。板面平整、焊墊平坦，適合於密距窄墊的錫膏熔焊。板件經過活化流程後之置換機制如圖 2-5。

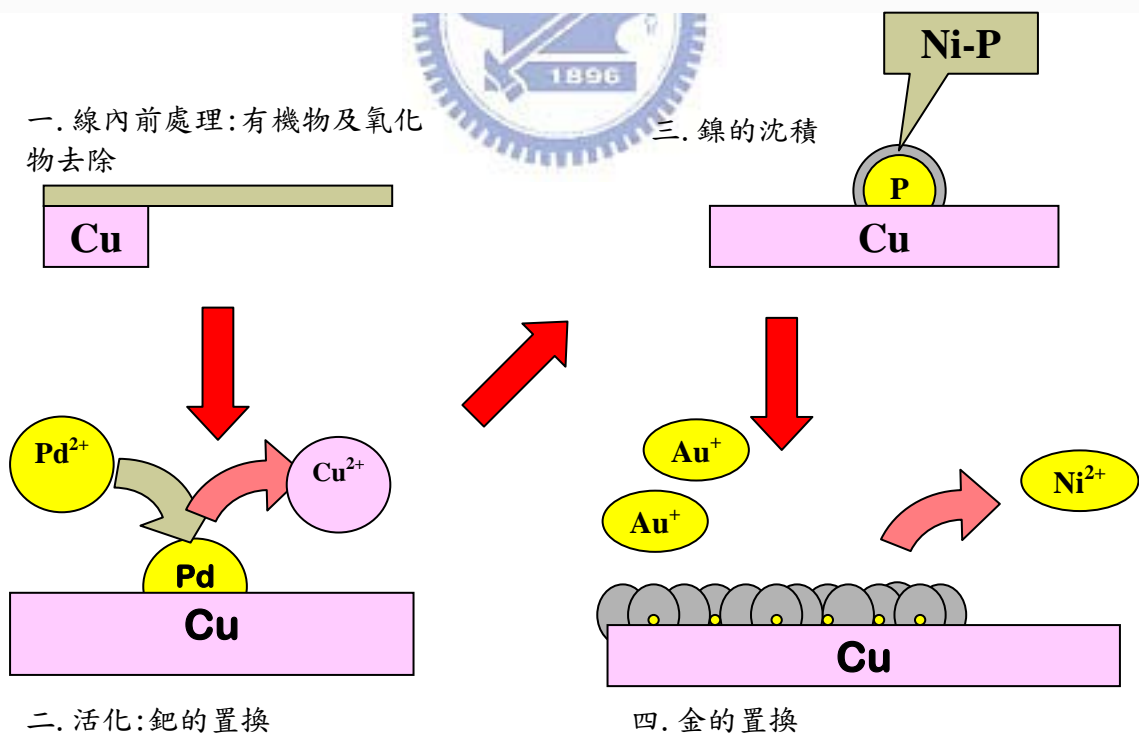


圖2-5 板件活化流程概述說明

其經過鈹活化後之置換機制步驟分別如下：

一、化鎳

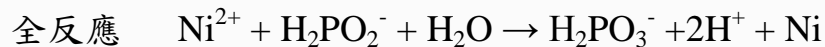
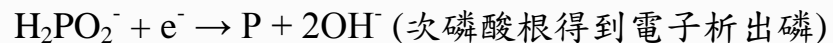
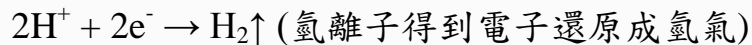
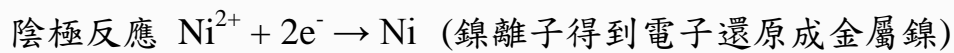
鎳鹽：以硫酸鎳為主，也有氯化鎳、乙酸鎳

還原劑：次磷酸二氫鈉， NaH_2PO_2

反應機制：

- 1) 次磷酸二氫鈉的次磷酸根離子水解並氧化成磷酸根，同時放出兩個活性氫原子吸附在銅底鈹面上。
- 2) 鎳離子在活化鈹面上迅速還原鍍出鎳金屬。
- 3) 小部分次磷酸根在催化氫的刺激下，產生磷原子並沉積在鎳層中。
- 4) 部分次磷酸根在催化環境下，自己也會氧化並生成氫氣從鎳面上向外冒出。

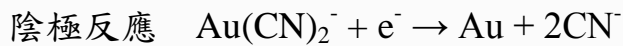
反應式：



二、化金

當 PCB 板面鍍好鎳層放入金槽後，其鎳金屬表面即受到槽液的攻擊而溶出鎳離子，所拋出的兩個電子被金氰離子獲得，而在鎳面上沉積出金層。

反應式：



由此可知，一個鎳原子溶解可獲得兩個金原子的沉積。圖2-6為一般化鎳金製造流程說明。



圖2-6 化鎳金製造流程說明

2.3 化鎳金廢液之基本特性

槽液的組成與管控方式分別如下述說明，然而，槽液的配方一般為供應商之機密，因此本研究無法得知其確切的組成成分。

化鎳金槽液主要組成成份如下：

- 1) 硫酸鎳：提供鎳離子
- 2) 次磷酸二氫鈉：還原劑，使鎳離子還原為金屬鎳
- 3) 錯合劑：形成鎳錯離子，防止氫氧化鎳及亞磷酸鎳生成，增加浴安定性,緩衝 pH 變動
- 4) pH 調整劑：維持適當 pH
- 5) 安定劑：防止鎳在膠體粒子或其他微粒子上還原
- 6) 添加劑：增加被鍍物表面的負電位，使啟鍍容易及增加還原效率

槽液操作條件操作重點如下：

- 1) pH 值 (4.6-5.2)：調整時可用檸檬酸或氨水調整，需要注意的是，用氨水調整時須緩慢加入且少量多次進行。
- 2) 溫度：80 °C 以上，以保證鎳槽反應的順利進行。
- 3) 磷含量 (6-8 %)：含量低，其抗蝕性，焊錫性都會變差，且鎳層表面易鈍化，含量高，會影響鎳層的品質，增大鎳層的內應力，使金鎳之間的結合力變差。
- 4) Ni^{2+} (4.6-5.2 g/L)：含量低，影響沉積速率，含量高，槽液穩定性差，活性太強易析出。

有機添加劑：

添加劑主要有錯合劑（使 Ni^{2+} 生成錯合物，避免生成氫氧化物或亞磷酸鹽沉澱）；加速劑，及安定劑。由於槽液中加入有加速劑（多為乳酸），故槽液停用後易發黴，因此，在產量不大或長時間不用的情況下，每隔 3-4 天就升溫做假鍍（夏天尤為重要），以維持其品質及活性。

槽液析出：

在配槽前須用 50 % 的硝酸浸泡 8 小時以上，使槽壁生成鈍化膜防止鎳附著，生產時，在槽四角的槽體要外加 0.9 V 左右的直流電壓，以抑制鎳鍍上槽壁；硝槽時，附屬設備（過濾機、管道）也要硝化乾淨來儘可能的防止槽液析出。槽液的活性需要十分的穩定，最好採用自動添加系統使槽液各項成份穩定，這樣槽液析出就會變慢，壽命就會延長，但是為了保證焊錫性的可靠，其槽液壽命只能用 4-5MTO 就須更新槽液。

MTO：

MTO(Metal Turn Over)的觀念是來自於化鎳/金，其所指的是配鎳槽時的金屬鎳量，也就是配槽含金屬量定義為一個 MTO 或是一個 Turn，而每當補充量達到配槽量就是為達到 1 MTO，依此類推，假設槽積為 600 L，所以定補充量達到 5 MTO 時(即是補充量達到 3000 L 後)，則必須更新槽液。

由此可知化鎳槽廢液之 Ni^{2+} 含量約為 4.6-5.2 g/L，極具回收之價值。若是能夠將鎳有效的回收，不論在廢液處理或是經濟價值上皆有著極高的利益。



2.4 含鎳廢液之回收技術

1) 電解回收法：

利用外加電場導入直流電，使電子經由陰極向陽極移動，陰極去電子發生還原反應，而陽極則得到電子行氧化反應。以電解法可直接獲得金屬鎳，唯電解設備選擇及電解條件控制對鎳回收品質及回收率影響甚鉅。

2) 金屬置換法：

金屬置換乃是利用一種危害性較低且具電正性(electro-positive)的金屬固體作為犧牲電極，還原置換出水溶液中危害性高具電負性(electro-negative)的金屬離子，使其在犧牲金屬電極表面以固相型態析出。

根據Grau et al., (1992)金屬置換法，可利用比鎳離子還原電位更低之金屬產生置換反應。各金屬離子化之傾向有所差異，利用較低價之金屬使溶液中較貴金屬離子還原成金屬沈澱，此稱為置換法。有關金屬標準還原電位從負到正的順序如下：

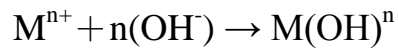
$K < Na < Ba < Ca < Mg < Al < Mn < Zn < Cr < Fe < Cd < Co < Ni < Sn < Pb < H < Cu < Ag < Pt < Au$

從熱力學觀點看，左邊的金屬能在水溶液中置換右邊的金屬，電位差距愈大愈易置換。

3) 化學沈澱法：

目前業者大多將高濃度重金屬廢液及廢水併入廢水處理廠，在處理

液中加入鹼或硫化物，使金屬形成氫氧化物或硫化物後沈降去除，進而將金屬鎳取出。Dean et al.，(1972)指出，以氫氧化物沉降法幾乎可完全去除水中銅、鋅、鐵、錳及鎳等金屬，其方式主要在廢水中加入NaOH或Ca(OH)₂調整其廢水pH值，使廢水中重金屬離子形成不溶性的氫氧化物後，再以沉降分離方式使產生氫氧化物藉由沉澱進行分離。



$$M(OH)_n \text{的溶降度積常數} \quad K_{sp} = [M^{n+}][OH^-]^n$$

[Mⁿ⁺]為與氫氧化物沉澱物共存的飽和溶液中金屬離子濃度，由圖2-7各重金屬氫氧化物溶解度與pH關係圖可了解重金屬的去除效率受pH的影響很大。並得知鎳溶液在pH值為11時，金屬溶解度最低，溶液中金屬離子的濃度最大(印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，2000)。

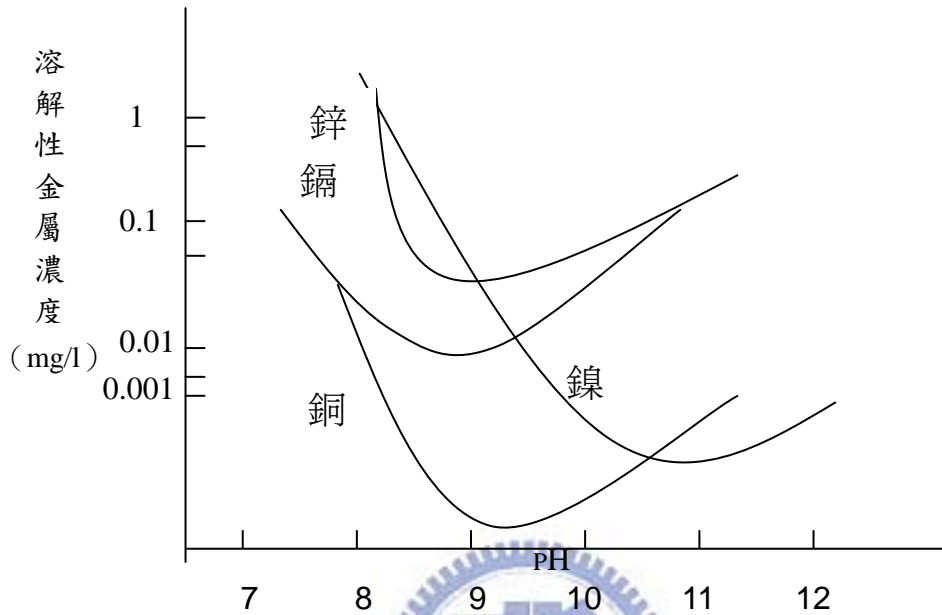


圖2-7 各種金屬氫氧化物溶解度與pH 關係圖

在化學沉降法中往往無法完全去除溶液中之重金屬，表 2-1 說明化學沉降法可獲致之處理程度。

表 2-1 常用化學沉降法可獲致之處理程度

重金屬	可獲致之殘餘濃度(mg/L)	沉降劑
鎘	0.3	蘇打灰
六價鉻	0.05	--
總鉻	0.5	苛性鈉，石灰
銅	0.5	苛性鈉，石灰
鐵	1.0	苛性鈉，石灰
鎳	0.5	蘇打灰

4) 離子交換法：

離子交換法對於高價重金屬離子具有良好的交換性，目前已成功的應用在含低濃度之金屬廢水回收處理及純化領域，以有效降低廢水中的重金屬離子濃度、提高回收液濃度（減少廢液量）、純化溶液。通常離子交換設備在產業界中，主要作為製程線上回收重金屬與清洗水之設備，在資源回收業，則作為廢液金屬離子提濃與分離之設施。樹脂吸附，廢液經樹脂床後，只有含金屬離子濃度改變，其他溶液成份不變，鎳離子被樹脂吸附達飽和之後，再將鎳從樹脂中沖洗移除。

上述之金屬回收技術各有其有缺點，需依不同之情況進行選用評估。其優缺點整理如表2-2。而相關之操作關鍵因素整理如表2-3。

表2-2 金屬回收技術之優缺點

回收技術	優點	缺點
電解回收	操作成本低、費用低，可直接獲得金屬鎳。	投資設備成本高、電流效率不高、處理時間較長，操作參數變異性大。
金屬置換	所須設備簡單，投資成本不高，置換金屬以鋼纖維最普遍，因其表面積大及價廉。	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，產生之沈澱物須再經純化始可獲得純金屬鎳，且添加之化學藥劑價格昂貴。
化學沈澱	反應快、短時間可處理大量污泥，及投資設備成本低。	反應與精煉過程均會產生有毒SO _x 氣體。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。
離子交換	操作簡單及處理後廢液含鎳量可低至0.5 ppm 以下。	投資成本較高，含鎳濃度高廢液不適用。

表2-3 金屬回收技術之操作關鍵因素

技術名稱	操作關鍵因素
電解回收	pH 值、溫度、電流、電壓、極距、攪拌、時間、陰極材質
金屬置換	金屬錠、pH 值、溫度、中和劑等
化學沈澱	酸或鹼之藥劑及濃度、pH 值、溫度等
離子交換	陰離子樹脂、逆洗液、pH 值、溫度等



2.5 電解還原金屬

電解還原回收金屬之程序，是由外加電場導入直流電，電子經由陰極向陽極移動，使陰極失去電子發生還原反應，而陽極則是得到電子進行氧化反應。圖2-8 為基本電化學反應器，由電源供應器提供電子，經由外環電路將電子傳送到陰極，再藉由電解液中帶電離子的移動，將電子傳送至陽極，最後由陽極將電子導入電源供應器形成一完整之迴路。電化學反應即是在電極表面與電解液之間發生的氧化還原反應，當電解槽中之電化學反應屬非自發性反應時，就必須藉由外加電場提供足夠能量來趨使電子轉移反應發生(田，2006)。

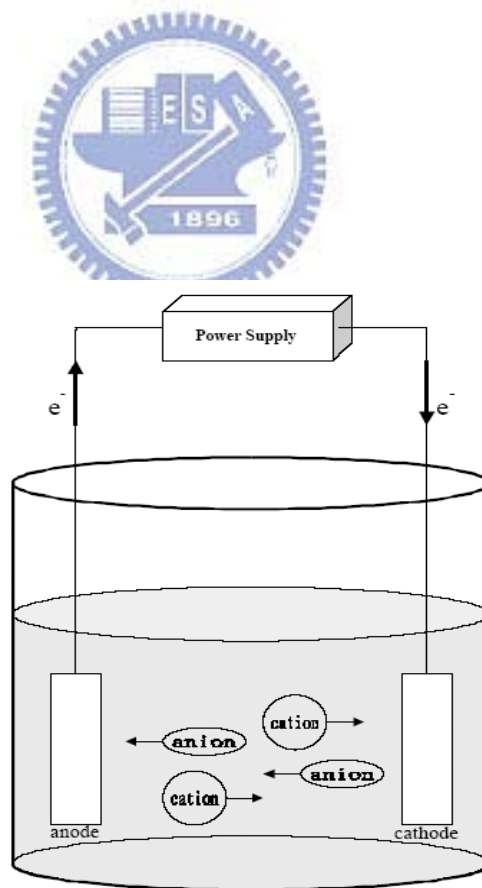
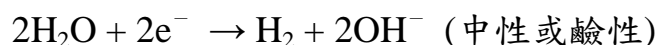
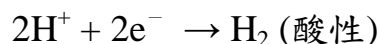


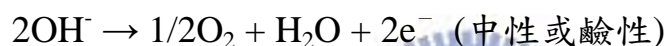
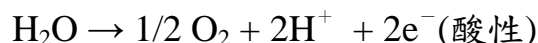
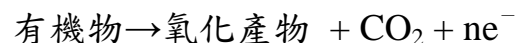
圖2-8 電化學反應示意圖

一般在電解回收反應過程中，陰極與陽極發生的化學反應說明如下：

陰極：



陽極：



而反應間的驅動力(driving force)，來自電極間的電位差，電解期間反應物與生成物的改變量，應符合法拉第定律(Faraday's Law)，由法拉第電解第一定律(Faraday's first law of electrolysis)可得知，在理想電解時，電極上發生反應所生成物質的量 m 與通入的電量 Q 成正比，即為：

$$m = ZQ = Zit$$

其中 $Z = E/F$ ， m 為生成物的質量(g)， Z 為化學當量，表示每庫倫電量於電極觸處發生反應所生成物質的量($g \text{ coulomb}^{-1}$)， Q 為電量(coulomb)， I 為電流(A)通過電解槽之時間 t (sec)的乘積， E 為當量， F 為法拉第常數，其值為96500(coulomb 當量^{-1})。

由於電解時，電極本身以及電解質溶液的電阻，使電解所需之電量比理論所需電量來的多，因此將理論所需電量 Q_e 對於實際所需電量 Q_r 之百分比，即稱為電流效率(Current efficiency)，即：

$$\text{電流效率} \eta = \text{理論上電解所需電量} Q_e / \text{實際上電解所需電量} Q_r \times 100 \%$$

或：

電流效率 η =陰極實際沉積量/陰極理論沉積量 $\times 100\%$

$$\eta = \frac{m}{(I \times t \times C)} \times 100\%$$

式中 m ：實際析出重量(克)

I ：通入之電流(安培)

t ：時間(小時)

C ：電化當量(克/安培一小時)

理論上，電解時在陰極的沉積量可由法拉第電解定律計算獲得，而實際沉積量可由極板秤重獲得。通常電流效率皆低於100%，主要為電解時相關操作因子所影響，將於下節進行介紹。



2.6 電解還原之影響因子比較

在電解期間，溶液狀態與操作因子均會影響電解還原效率。一般而言，除了電解液本身性質外，電解操作因子如電極材料、電流密度、pH 值與溫度，溶液攪拌程度、電極距離等皆會影響電解反應的發生與效率，茲將主要因子敘述如下：

1) 氧化還原電位：

氧化還原反應必然成雙作對，因為自由電子不能獨立存於溶液，也就是物質失去(給予)電子與獲得(接受)電子必須同時發生。溶液中，金屬離子之氧化還原電位，為代表金屬接受電子的程度，當金屬氧化還原電位越高，就越易還原，故氧化還原電位為電解還原反應操作首要影響因子。當溶液中含有兩種以上金屬時，則會因金屬氧化還原電位、金屬離子於溶液中之沈澱、錯合等反應而影響實驗操作條件之設定。

2) 電極材料：

直接電解氧化程序中，污染物電子轉移多屬於不可逆反應，因此會有過電壓形成，使得陽極材料選擇更為重要，而好的陽極材料須具備：

1. 高氧氣過電位：

電解反應中，陽極產生氧氣之難易程度與其氧氣過電位有關，若氧氣過電位越大，則越難產生，相對的污染物被氧化去除量也增加。

2. 較大的陽極表面：

陽極表面積越大，對直接氧化而言，有增加污染物與陽極接觸機會，增加污染物的去除量。

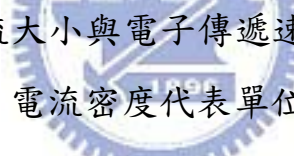
3. 穩定性與經濟性：

選擇陽極材料不易被腐蝕，並且反應穩定，價格符合經濟效益。

4. 選擇性與催化性：

陽極採材料對於污染物有選擇性與觸媒效應，可增加污染物去除效率。

3) 電流密度：



電解反應中，電流大小與電子傳遞速度成正比，電流越大，則電子轉移速度越快。電流密度代表單位面積通過之電量，故電流密度可代表電解期間電極表面的反應速率。還原反應進行時，增加電流密度可增加金屬析出之速度，縮短處理時間，但會造成能量的消耗，且有可能超過極限電流，導致析出附著力低的粉末金屬，並且造成氫氣的生成而降低電流效率。反之，在低電流密度操作時，一般會有較佳的電流效率，能量消耗較少，回收之金屬較為緻密，但需要較長的處理時間。

在高濃度的電解反應時，電流的改變通常不會影響生成量及電流效率，(Scott *et al.*, 1988)使用Ag-Pb 為陽極，鋁為陰極之平板電極桶狀電解槽，配合處理精煉廠含高濃度鋅廢液，在初始濃度 55 g/L下，供應相同總電量，改變電流密度100~650 A/m²，發現

電流效率並無改變，表示質傳幾乎是沒有影響，但供應電量會改變電位，造成能量的損耗。Campbell *et al.*，(1994)利用平板式電解槽，改變不同電流密度，在電解回收含高濃度硫酸鎳之鎳金屬中發現，隨著操作電流密度越大，電流效率逐漸降低，陰極回收之金屬品質亦變差。Tricoli *et al.*，(1992)以石墨為電極，在電極下方，電解液儲存槽填充玻璃珠改變流況，配合循環式系統處理含銀定影廢液，在高濃度廢液時，高電流密度之還原速率優於低電流密度，電流效率差距不大，在處理低濃度廢水時，高電流密度與低電流密度則有相同之還原速率但低電流密度之電流效率明顯優於高電流密度。

4) pH 值：

pH 值為水溶液中氫離子濃度指標，pH 值會影響氫氣之生成電位，然而，氫氣之生為電解反應重要之影響因素。pH 值大小亦會改變廢水水質特性，例如金屬鹽的溶解度、金屬離子之錯合或螯合狀態，在含有EDTA 之電鍍廢水中，pH 即對EDTA 與金屬離子的螯合能力有很大的影響，在高pH 值時，EDTA 與金屬離子間的螯合能力強，在溶液中能以自由離子態存在之金屬也就隨之減少。EDTA 在水溶液中存在多種不同形式的離子，與pH 值的變化有一定的關係，如圖2-9所示，當pH 值在3以下的酸性情況下，EDTA 與金屬離子的鍵結較弱，多數以氫離子結合型態為主，如 H_3Y^- 、 H_4Y 、 H_5Y^+ 、 H_6Y^{2+} (Y: EDTA)；在pH 值約為中性情況時，大多數以 H_2Y^{2-} 與 HY^{3-} 兩種型態為主，此時羧基上

漸漸空出位置與金屬離子形成鍵結，鹼性情況下，則EDTA 多數以單獨型態存在，如 Y^{4-} 。圖2-10為(劉，2001)利用化學平衡軟體MINEQL求得不同pH 值下，銅與EDTA 存在形態的變化圖，由圖可看出約在 $pH < 2.5$ 時，多數以銅離子型態存在； $pH 3 \sim pH 8$ 時，多數以Cu-EDTA 此整合型態的物種存在，而在 $pH > 9$ 時，則有 $Cu(OH)_2$ 等型態。

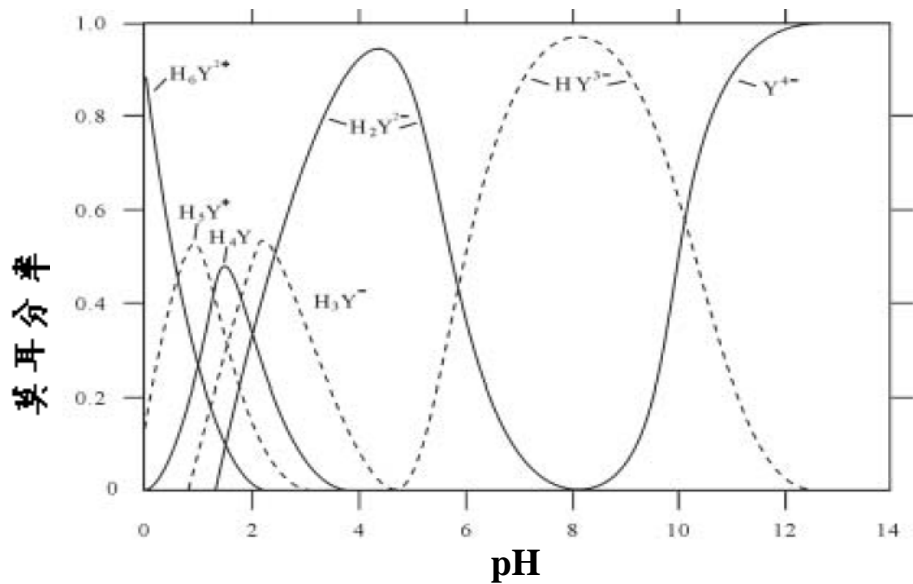


圖2-9 不同pH 值下EDTA 存在型態變化圖

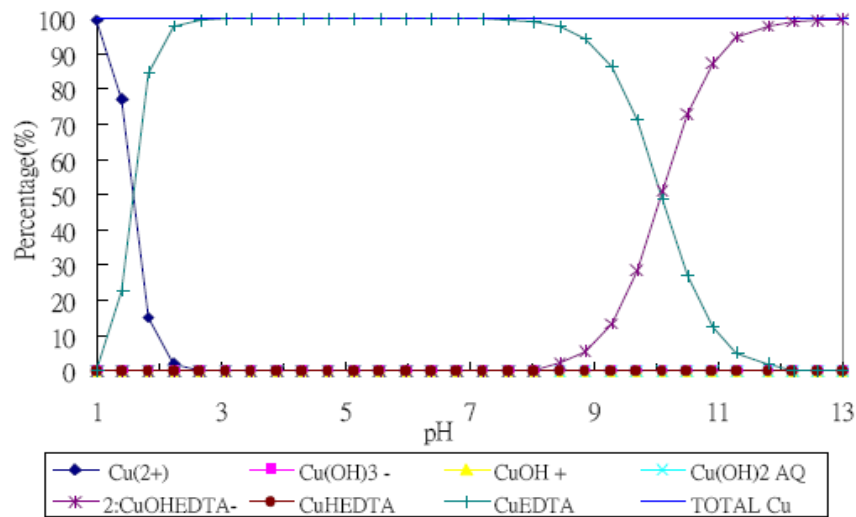


圖2-10 不同pH值下銅與EDTA存在型態變化圖

5) 溫度：

溫度對於所有化學反應均會產生影響，包括電化學反應，一般而言，溫度較高會增加化學反應之速率，因為溫度高會有助於物質傳輸，而達到增加反應進行。Parthasaradhy認為增加溶液濃度及溫度會提高極限電流，當極限電流提升，亦有較好之電流效率(Parthasaradhy, 1998)。

6) 攪拌：

溶液透過攪拌可減低擴散層厚度，提高質傳係數，進而增加極限電流密度，一般常用方式有氣體攪拌、磁石攪拌、移動性電極等。

7) 極距：

減小電極距離可降低歐姆過電壓，減少能量的消耗，但在金屬回收時，隨著電解還原反應進行時間增長，過小的電極距離可能因陰極的增厚造成陰陽極接觸而發生短路。

2.7 印刷電路板之廢水特性與處理技術

一般印刷電路板廠之廢水量每日約數千噸，廢水特性主要為含重金屬廢液，通常採用重金屬化學混凝沉澱法，先於偏酸性的廢水中添加液鹼或石灰等鹼劑調整其pH值，使廢水中重金屬形成不溶的氫氧化物沉澱後，加以分離去除。而在化學混凝沉澱法中，混凝劑的最佳加藥及如何有效提昇混凝機制，以降低藥劑使用成本，往往為操作人員所關切。因此研究印刷電路板廠之廢水，經化學沉降後加入混凝劑，或加入化學混凝劑後再行化學沉降，比較兩者特性之差異，並探討最佳處理成效之條件，以達到提昇混凝成效之目的。

國內印刷電路板製程大多屬於濕式製程，主要生產的設備有化銅線、棕化線、顯影線、蝕刻剝膜線、Desmear及PTH線，一、二次鍍銅線、噴錫線、鎳金線及各種前處理、洗淨設備。在如此冗長繁複的製程中，使用的化學藥品眾多且內容複雜，消耗大量的水於清洗及配製藥液等用途，並在各製程中排放不同性質的廢水，部份製程產生含重金屬之廢水，部份製程則是排出有機污染物，不但濃度不同而且性質迥異。表2-4所示為典型的電路板工廠製程單元廢棄槽液來源及特性。

表 2-4 電路板工廠廢棄槽液來源及特性

製程單元	步驟	槽液成份	污染濃度(mg/L)		
			COD	Cu ²⁺	Pb ²⁺
刷磨	酸洗	5% 硫酸 (H ₂ SO ₄)	10~50	50~1,000	-
內層顯像	顯像	1~2% 碳酸鈉 (Na ₂ CO ₃)	10,000~15,000	-	-
內層蝕刻	蝕刻	氯化銅(CuCl ₂)	-	50,000~100,000	-
		氯化鐵(FeCl ₃)	-	40,000~90,000	-
內層去墨 或剝膜	去墨或 剝膜	4% 氫氧化鈉 (NaOH)	20,000~30,000	-	-
脫脂	脫脂	鹼性脫脂劑	1,000~5,000	10~50	-
		硫酸/雙氧水 (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	-	2,000~20,000	-
	膨鬆	鹼性有機溶劑	130,000~200,000	-	-
	氧化	高錳酸鉀 (KMnO ₄)	-	30~50	-
除膠渣	還原	酸性溶液	300~1,000	1,000~2,000	-
PHT 鍍通孔	整孔/調 整	鹼性清潔劑	20,000~35,000	10~50	-
		硫酸/雙氧水 (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	-	2,000~20,000	-
	微蝕	過硫酸鈉(SPS)	-	2,000~20,000	-
		過硫酸銨(APS)	-	2,000~20,000	-
	預活化	氯化亞錫 (SnCl ₂)、 鹽酸(HCl)	200~500	20~100	-
		活化	氯化鈀(PdCl ₂)、 氯化亞錫 (SnCl ₂)	500~1,000	1~10

	加速化	硫酸(H ₂ SO ₄)、 氟酸類	100~550	-	-
一次銅	化學銅	硫酸銅、甲醛、 螯合劑	30,000~100,000	1,000~4,000	-
	脫脂	酸性清潔劑	3,000~5,000	500~2,500	-
		硫酸/雙氧水 (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	-	2,000~20,000	-
	微蝕	過硫酸鈉(SPS)	-	2,000~20,000	-
		過硫酸銨(APS)	-	2,000~20,000	-
	預浸酸 液	10%硫酸 (H ₂ SO ₄)	10~50	500~6,000	-
外層顯像	顯像	1~2%碳酸鈉 (Na ₂ CO ₃)	10,000~15,000	-	-
	脫脂	酸性清潔劑	3,000~5,000	500~3,500	-
		硫酸/雙氧水 (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	-	2,000~20,000	-
二次銅	微蝕	過硫酸鈉(SPS)	-	2,000~20,000	-
外層剝膜	剝膜	4%氫氧化鈉 (NaOH)	20,000~30,000	-	-
外層蝕刻	蝕刻	氨(NH ₄ OH)、氨 化鈉(NH ₄ Cl)	-	100,000~150,000	-
剝錫鉛	剝錫鉛	氟水銨、硝酸、 雙氧水	20,000~25,000	1,000~1,500	10,000~ 15,000
綠漆顯像	顯像	1~2%碳酸鈉 (Na ₂ CO ₃)	10,000~15,000	-	-
噴錫	酸洗	5%硫酸 (H ₂ SO ₄)	10~50	15,000~20,000	-
	助焊劑 塗佈	鹵化有機物	極高	50,000~100,000	-
剝掛架		硝酸(HNO ₃)	3,000~5,000	15,000~25,000	2,000~ 20,000

主要產生的廢水種類可分為一般清洗水的低濃度廢水及高濃度藥水廢液(印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，2000)。低濃度一般清洗水，屬連續性排水，廢水量大，主要為生產過程中清洗基板或藥水更換時清洗機台槽體用，故其含銅量及有機污染物濃度並不高。高濃度藥水廢液，主要來自生產過程中，所使用之電鍍或顯影之類含有較高之金屬離子及有機物、腐蝕性等特性藥水，這些廢水佔了全廠80 %以上的COD 污染量。一般印刷電路板廢水廠，對其廢水處理方式，為將各類高濃度廢液及低濃度一般清洗水加以分類收集，依一定配比定量入調勻池混合後再進入化學混凝處理系統處理。調勻後之廢水特性及放流水標準如表2-5。

表 2-5 印刷電路板綜合廢水水質特性與放流水水質標準

項目	pH	COD(mg/L)	Cu ²⁺ (mg/L)	SS(mg/L)
規定數值 (原水)	3~4	200~300	200	300
規定數值 (放流水)	6~9	120	3	50

印刷電路板（Printed Circuit Board；PCB）的製作程序可分為乾式製程(dry process)及濕式製程(wet process)；由於濕式製程單元的生產過程中使用化學原料、清洗水、清洗槽體之藥液等，因而使得印刷電路板廠的廢水成分以COD 及重金屬離子為主。目前處理上大致採用生物處理法配合化學沉澱法。

以某案例廠為例，其廢水類為：

1. 酸性廢液。
2. 微蝕廢液(雙氧水系)。
3. 一般清洗廢水(綜合水洗水)。
4. 顯影剝膜廢液(酸化系統)。
5. 化學銅廢液。
6. 委外處理廢液。

其大致處理方式說明如下：

1. 綜合水洗水：

一般清洗水採用傳統化學混凝沉澱法，即可去除重金屬污染。

2. 高濃度酸性、鹼性廢液：

酸性廢液採用分流方式納入酸性廢液貯槽收集，再定量納入調和池。

3. 微蝕廢液(硫酸雙氧水)：

微蝕廢液採用分流方式納入微蝕廢液貯槽收集，經添加還原劑進行還原反應處理後，抽汲至定量槽貯存再定量納入調和池，或廠商回收再利用。

4. 顯影剝膜廢液：

酸化及化學混凝沉澱法，處理原理係將廢液之pH值由原來鹼性調整至酸性，此時廢液中的有機酸鹽因酸的作用，產生逆反應回復成樹脂狀的墨/膜渣析出，再利用沉澱分離的方式來去除沉澱物。若能有效分離去除這些墨/膜渣，將可大幅降低廢液COD之污染濃度。

5. 化學銅廢液：

一般所使用的方法為鋁置換沉積法。其基本原理是應用金屬鋁之活性較銅為高的化學特性，在高濃度的化學銅原廢液或低濃度的清洗廢水中，加入金屬鋁介質，使銅離子與金屬鋁產生電荷交換反應，還原成金屬銅沉積析出，而達到去除的目的。化學銅廢液及廢水經攪拌後，靜置沉澱，此時銅離子幾乎全部都還原成元素態的金屬銅微粒沉積析出，反應槽內之鋁片則因失去電子而溶解，部份行成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色膠羽沉澱，另有部份鋁片則因氧化生成 Al_2O_3 白色粉末沉澱，這些過濾後的濾出液，經貯存槽收集後再排至後續的處理單元處理(生物+化學沉澱)，以分解去除其COD污染成分。其廢水處理流程說明如圖2-11。

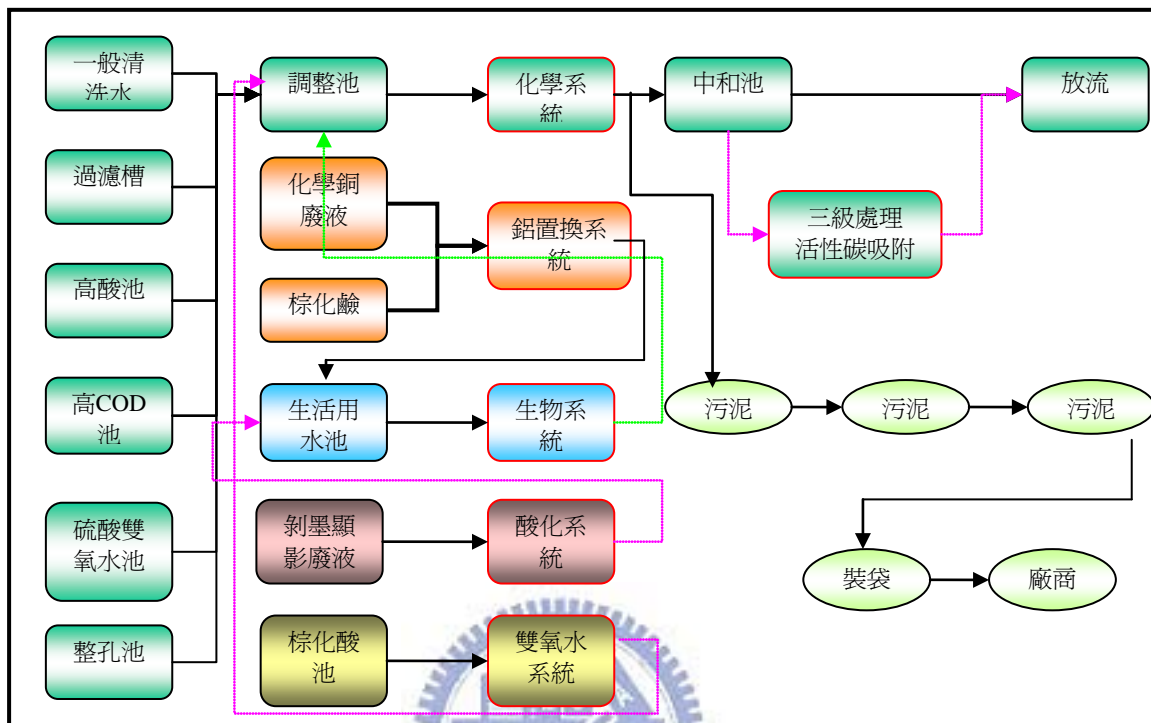


圖2-11 印刷電路板廢水處理流程圖

而化鎳金廢液，經過電解前處理後，將會以定量方式添加至化學混凝系統中，因此，本論文也將針對化學混凝系統進行討論。

由於印刷電路板工廠廢水含重金屬，故因此一般業界通常採用重金屬化學混凝沉降法，就是於廢水中加入 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等鹼劑，調整其 pH 值後使其廢水中重金屬離子形成不溶性氫氧化物後，再藉由沉澱而與液體分離。由於廢水重之金屬離子濃度不高，通常需另添加混凝劑促使沉降效果良好，其化學混凝系統流程說明如圖 2-12。

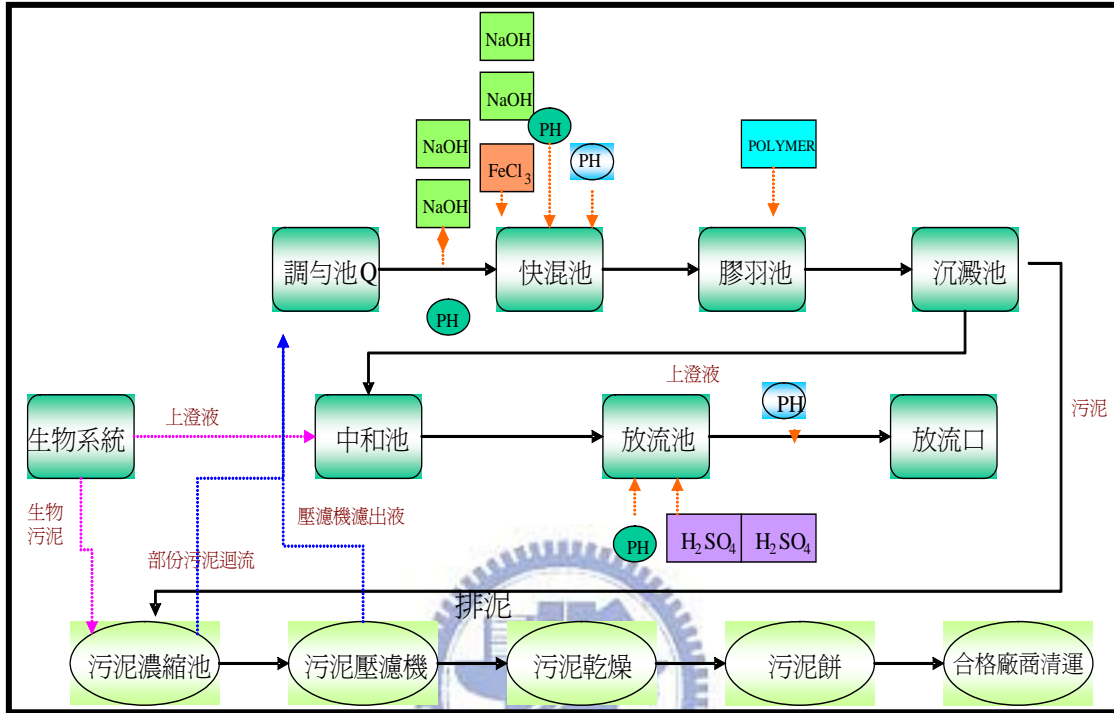


圖2-12 印刷電路板化學處理系統流程說明

第三章：實驗流程、材料及方法

3.1 實驗流程

本實驗以批次方式於電解反應槽中進行，化學鎳廢液來源為現場化鎳金製程之老化液，取得廢液後首先進行化學鎳廢液之基本分析，接著進行批次電解實驗，並於電解過程中改變不同操作參數，收集分析相關數據後可匯整出最佳電解條件。操作參數方面主要探討為：

- (1) 改變電流密度
- (2) 改變陰極材質
- (3) 改變pH 條件
- (4) 改變電解時間



本實驗經過電解處理後之化學鎳廢液，將導入原有之化學混凝系統，因此，將針對後續水樣進行水質分析如：COD、次亞磷酸鈉及銅離子之變化。整理相關數據後，訂定出最佳之系統處理量，並且確保水質能夠符合放流水標準。此外，將進行電解回收之經濟效益評估，透過可回收之金屬量與電量之分析了解此方法之經濟效益。整體規劃流程如圖3-1。

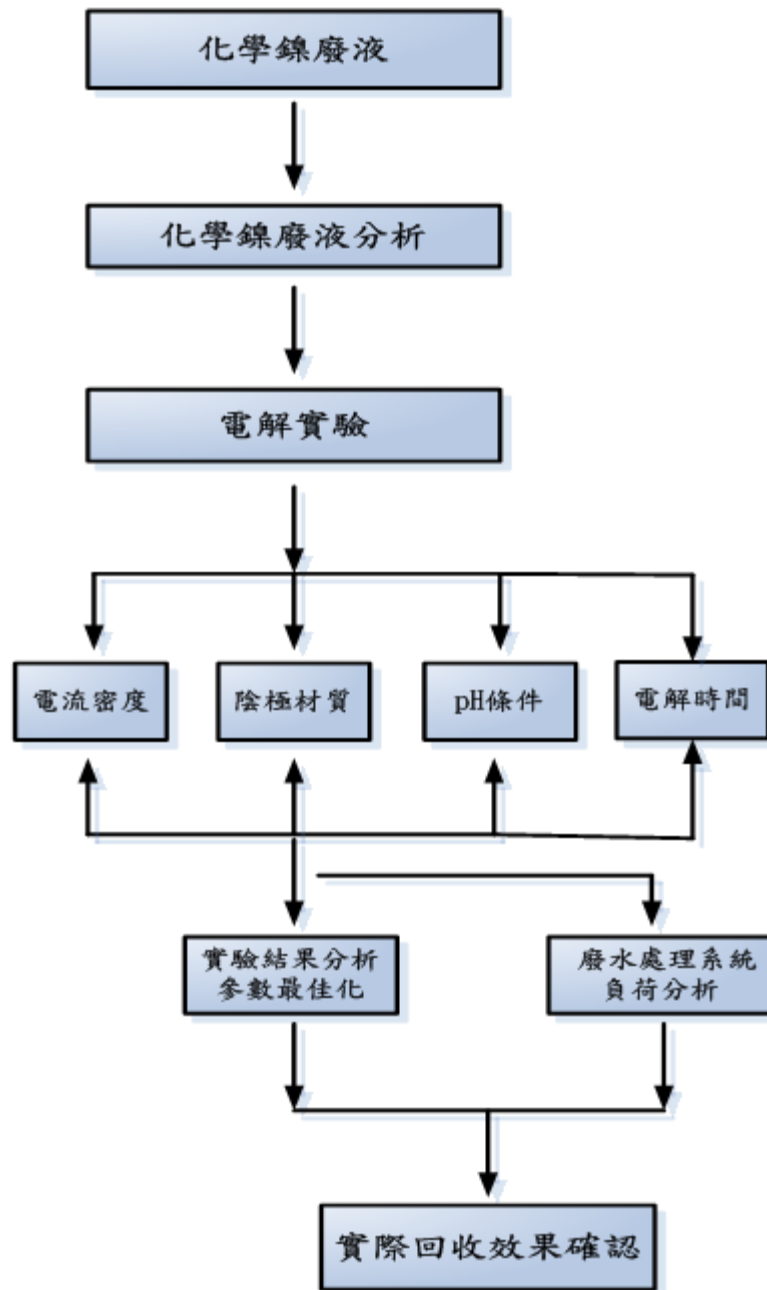


圖3-1 實驗流程規劃

3.2 實驗藥品

A. 鎳離子濃度分析藥劑

- 1) 濃氨水 (密度: 0.91 g/ml)
- 2) 紫酸胺指示劑 (紫酸胺: 氯化鈉=1:100)
- 3) EDTA 溶液: 0.05 mol

B. 次亞磷酸鈉濃度分析藥劑

- 1) 鹽酸 1:1 (6N)
- 2) 碘標準溶液: 0.1 mol
- 3) 澱粉指示劑: 1 %
- 4) 硫代硫酸鈉: 0.1 mol

C. Jar Test分析藥劑

- 1) 中和劑

氫氧化鈉: NaOH, 純度45%, 工業級

硫酸: H₂SO₄, 純度50%, 工業級

- 2) 混凝劑

氯化亞鐵: 10%~12%

- 3) 助凝劑(Polymer)

聚丙醯胺-陰離子

D. COD 分析藥劑

- 1) 試劑水: 去離子蒸餾水。
- 2) 硫酸汞: 分析級。



- 3) 重鉻酸鉀標準溶液：0.0417 M
- 4) 硫酸銀試劑
- 5) 菲羅林指示劑
- 6) 硫酸亞鐵銨滴定溶液：0.25 M
- 7) COD 標準溶液
- 8) 沸石



3.3 實驗設備

(1) 電解實驗設備

1. 直流電電源供應器(Laboratory .D.C. Power Supply)：供應電解反應進行時所需之能源。
2. 電解反應槽：本研究使用之電解槽為平板式反應槽，槽體材質為壓克力，反應槽總反應體積為267毫升。

(2) pH Meter： Suntex pH/Temp- Meter, Model SP-701

(3) 磁石攪拌機

(4) 鎳離子分析設備

1. 錐形瓶
2. 25 ml 移液管
3. 2 ml 移液管
4. 封口膜



(5) 瓶杯試驗機(Jar test)： Phipps&Bird 7790-400 Stirrer，轉速範圍為0~300rpm

(6) COD檢測設備

1. 迴流裝置：口徑 24/40 之 500 mL 或 250 mL 磨口圓底瓶，30 cm 長之直形或球形冷凝管。
2. 加熱裝置。
3. 實驗抽氣櫃。

(7) 分光光度計MODEL：DR/2000 HACH/U.S.A

3.4 實驗方法

3.4.1 實驗樣品來源

化學鎳廢液來源，為某印刷電路板化鎳金製程之化學鎳老化液，所取得之化學鎳廢液皆無經過前處理(如電解、化學氧化等)。化學鎳槽液基本分析數據如表3-1。

表 3-1 化學鎳槽液分析

化學鎳原液	檢測項目
COD	70,680 mg/L
pH	4.9
Ni ²⁺	5.9 g/L
次亞磷酸鈉(還原劑)	43.7 g/L

3.4.2 電解回收方法

以板狀鈦網(40 mm×100 mm×2.0 mm)為陽極，銅片及不銹鋼片(40 mm×100 mm×2.0mm)為陰極，控制電源供應器改變電壓，探討不同電壓對鎳回收的最佳效率。當電流通入後，鎳離子會吸附於陰極板上。並用滴定法分析電解前後電解液含鎳量，探討電解液中鎳含量與時間之關係，圖3-2為本實驗的電解裝置。

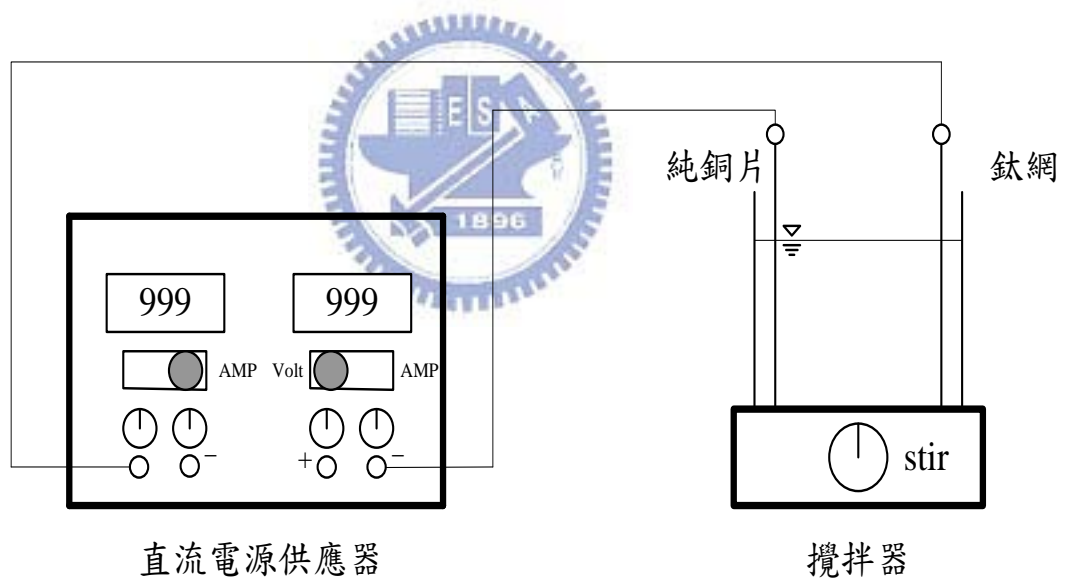


圖 3-2電解裝置

3.4.3 分析方法

(1) 鎳離子分析

取電解過後之樣品，以EDTA 錯合滴定法，分析溶液鎳離子濃度，計算鎳離子剩餘濃度與去除效率。

(2) 化學需氧量分析(NIEA W517.50B)

本研究分析水中化學需氧量檢測方法是以重鉻酸鉀迴流法，是將酸化之水樣本，加入過量之重鉻酸鉀溶液迴流煮沸，剩餘之重鉻酸鉀，以硫酸亞鐵銨溶液滴定；由消耗之重鉻酸鉀量，即可求得水樣中之化學需氧（Chemical Oxygen Demand，簡稱 COD），以表示水樣中可被氧化有機物之含量。

(3) 銅離子分析

以分光光度計搭配銅離子測試包(Hach)進行濃度測試。



3.5 實驗步驟

3.5.1 確定實驗因子

一般而言在進行電解時，除了溶液本身的性質會影響電解外，還有一些外在之因子亦會影響電解結果，因此將針對化學鎳廢液，進行批次電解實驗，藉由不同條件變更，進而找出最佳之電解條件。在本實驗中選取了以下之實驗因子進行討論：(1)pH、(2)陰極材質、(3)電流密度、(4)電解時間等。本實驗將依表3-2實驗矩陣表所設計方式進行。

表 3-2 實驗矩陣表

因子 \ 方法	方法一	方法二	方法三	方法四
1.pH	2~9	固定	固定	固定
2.陰極材質	固定	銅片或不銹鋼片	固定	固定
3.電流密度	固定	固定	1.5、4.6、9.2、 15.3、23 mA/cm ²	固定
4.電解時間	固定	固定	固定	每 2 hr 採樣 分析一次

3.5.2 評估回收之經濟效益

收集分析數據訂定出電解條件之最佳化後，透過濃度分析得知批次電解之金屬回收量，搭配批次電解所耗用之電量進行經濟效益之評估。

3.5.3 廢水處理系統最佳添加量分析

經過前處理過後之化學鎳廢液，將透過原有之化學混凝系統，進行最終處理進而排放。因此必須分析電解過後之廢液基本特性如：COD、pH、鎳金屬濃度及次亞磷酸濃度。以Jar test方式模擬化學混凝系統之處理成效，確認當化學鎳廢液導入後，其放流水依然能符合放流水水質標準，進而擬定最佳之化學鎳定量處理量。將針對COD、次亞磷酸鈉及銅離子變化趨勢進行討論。



第四章 結果與討論

4.1 含鎳實際廢液電解還原實驗

本研究首先利用小型平板式電解槽，搭配批式循環系統，電解還原含高濃度鎳離子之化學鎳廢液，改變pH、陰極材質、電壓及電解時間等操作條件，探討本實驗系統運用於含鎳金屬廢液電解之條件最佳化，並透過用電量與鎳金屬回收率進行經濟效益評估。以下將分別敘述各項操作參數對電解效率的影響。

4.1.1 不同 pH 對鎳回收率之影響

由Nernst equation 知道pH 值會影響氫氣之生成電位，氫氣之生成為電解反應中重要影響因素，因此首先針對pH 進行實驗研究。化學鎳廢液原液之pH 為4.9，利用硫酸與液鹼進行調整，將實驗分為8組(pH 由2~9)。其他實驗條件如下：

1. 電壓設定：5 V
2. 陰極材質：銅片
3. 電解溶液體積：267 mL
4. 電解時間：24 hr

其電解24hr 之後的鎳離子濃度實驗結果如圖4-1。

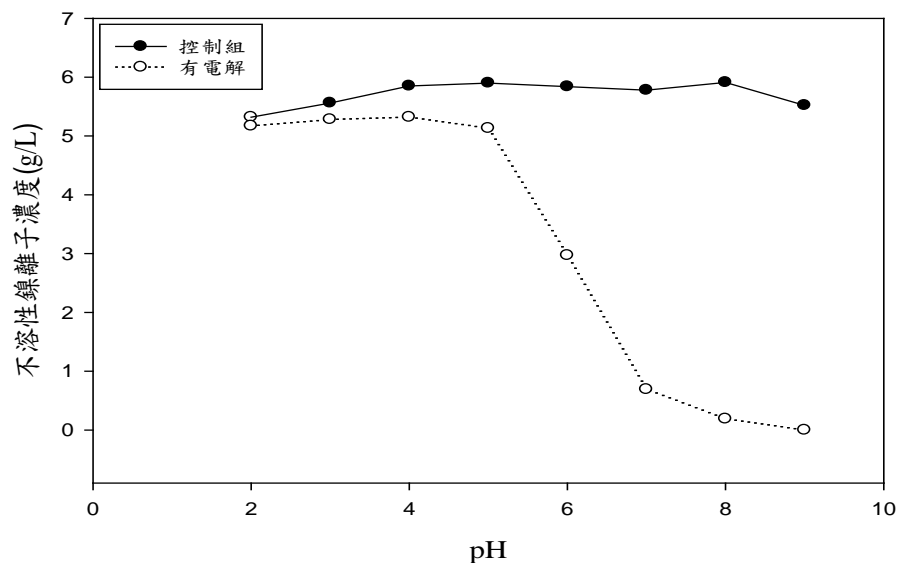


圖4-1 電解後鎳離子濃度與pH之關係圖

由上圖可發現，當pH值越高時，其電解效率越高。在pH值為9時，可將化學鎳濃度由5.9 g/L下降至ND(滴定法之偵測極限為0.059 g/L)。

由於一般去除銅、鋅、鐵、錳及鎳等水中金屬的方法，主要在廢水中加入NaOH或Ca(OH)₂調整其廢水pH值，使廢水中重金屬離子形成不溶性的氫氧化物後，再以沉降方式分離氧化物沉澱 (Dean et al., 1972)。因此在調整pH過後，需要確認化學鎳廢液是否產生不溶性氫氧化鎳，進而影響鎳離子濃度。所以本實驗另外進行調整不同pH的控制組實驗，並取樣分析鎳離子濃度，其分析結果亦如圖4-1，可知在控制組中，鎳離子濃度並無明顯下降，且溶液中並無沉澱物產生，由此可知pH越高，電解效率越高之結果主要因素為，電解會破壞檸檬酸與鎳之螯合鍵結能力，此時鎳離子將會還原成金屬鎳附著於陰極上。而並非產生不溶性氫氧化鎳所造成。

4.1.2 不同陰極材料對鎳回收率之影響

電解還原反應中，氫氣之產生為陰極回收最大的競爭反應，各種金屬電極產生氫氣之過電位，是影響回收進行的重要因素。競爭反應與電極材料及特性有關，塔弗方程式顯示當氫氣過電位越大，則氫氣越難形成，相對越有利於陰極回收反應之進行。表4-1為各種金屬陰極材料的氫氣塔弗方程式參數，其表示過電壓與淨電流間之關係，即過電壓與 $\log i$ 成正比，式中 b 值為塔弗斜率，塔弗斜率越小，表示在相同淨電流下之過電壓較小，較易形成氫氣，反之則是較不易形成氫氣。

除此之外，陰極電極材料亦需考量穩定性與經濟性，應具有抗腐蝕，反應穩定，不易發生置換反應而造成另種金屬之殘留與污染特性，且價格上符合經濟效益。因此選取銅片及不鏽鋼片作為本次實驗之陰極材質進行研究，進而確認不同陰極材質對電解效率之影響，其在不同pH下，二種陰極材質在電解24hr 之後的鎳離子濃度結果如圖4-2。

表 4-1 氫氣塔弗方程式參數

$\eta_A = a + b \log i, i \text{ (amp/m}^2\text{)}, T=20^\circ\text{C}$		
材料	a(Volts)	b(Volts)
鎳	0.63	0.14
鉻	0.17	0.12
石墨	0.39	0.21
鉛	0.69	0.12
汞	0.79	0.12
鎳	-0.02	0.11
銀	0.16	0.12
錫	0.55	0.11
鋅	0.7	0.12
銅	0.24	0.12

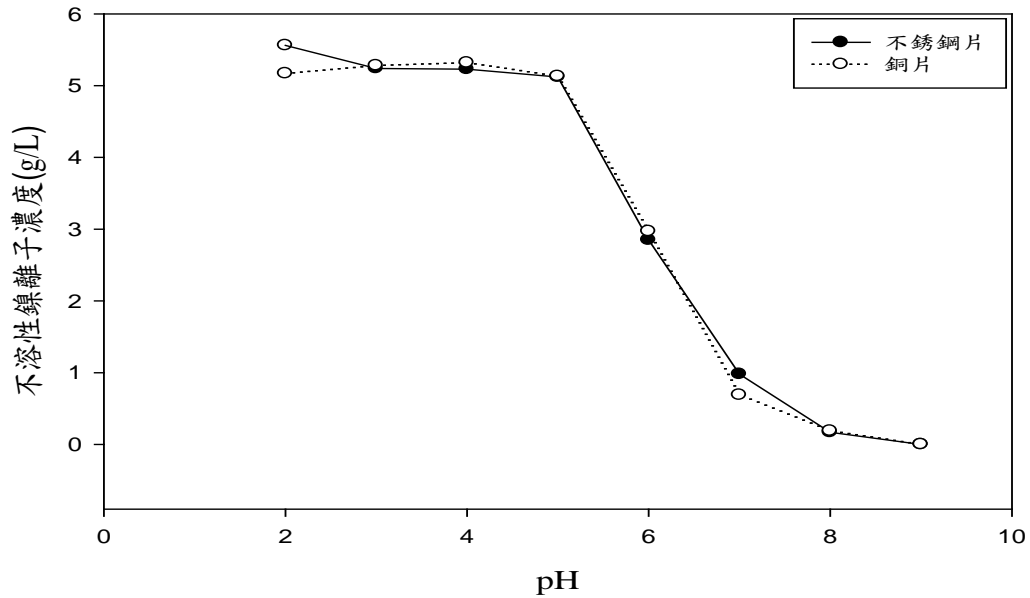


圖4-2 陰極材質與鎳離子濃度之關係圖

由上圖可知，使用銅片及不銹鋼片作為陰極材質，電解後鎳離子濃度變化並無明顯差異，因此判定以銅片或不銹鋼片作為陰極材質對電解效率之影響不大，因此後續將以經濟效益層面以及取得之方便性作為考量。因銅片較易取得，在後續實驗中，將全數使用銅片作為電解之陰極材質。

4.1.3 不同電流密度對鎳回收率之變化

在電極上每單位面積所通過之電流(Current)，稱為電流密度(Current density)，其單位為 A/cm^2 (或 mA/cm^2)。電流密度大小可以決定金屬回收率及所需的電極面積，藉此探討不同陰極電流密度與鎳金屬回收率之關係。對應電壓1~5 V時之電流值分別為0.1、0.3、0.6、1.0及1.5 A，陰極尺寸為 $100\text{ mm}\times 65\text{ mm}$ ，以改變電流密度方式，進行化學鎳廢液電解實驗。

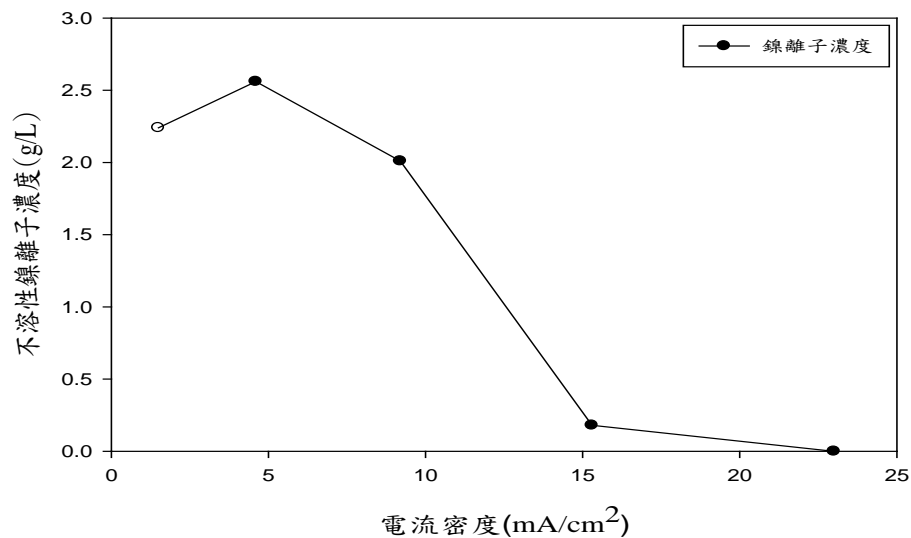


圖4-3 不同電流密度與鎳離子濃度之關係圖

在不同電流密度下電解24 hr之後鎳離子濃度結果如圖4-3，當電解時間固定為24 hr，隨著電流密度升高其電子傳遞速度亦跟著提高，電流越大則電子轉移速度越快。依實驗結果發現，電流密度達 15.3 mA/cm^2 時其鎳離子濃度剩下 0.18 g/L ，此時回收率已達96.95%，當電流密度提高至 23 mA/cm^2 回收率甚至已達99%。因此得知回收率會隨著電流密度增加而升高。電流密度與回收率之關係整理如表4-2。但是，隨著操作電流密度升高，必須

一併注意電流效率的變化。下結將針對電流效率進行討論。

表 4-2 電流密度與回收率之關係

電壓(V)	電流(A)	電流密度(mA/cm ²)	回收率(%)
1	0.1	1.5	62.03
2	0.3	4.6	56.61
3	0.6	9.2	65.93
4	1.0	15.3	96.95
5	1.5	23	99

陰極面積為:65cm²



4.1.4 電解時間與電流效率之關係

電解時間之長短亦能決定金屬之回收率，透過固定時間採樣並確認鎳離子殘餘濃度，進一步討論各時段之電流效率，並以經濟效益角度決定最佳之電解時間。

實驗條件設定：

- A. 電壓設定：5 V、電流1.5 A
- B. 陰極材質：銅片
- C. 電解溶液體積：267 mL
- D. 每2 hr進行採樣

其在pH9時電解時間與鎳離子濃度實驗結果整理如圖4-4。可得知前2hr的去除效率高達85.9%；電解至12hr時，化學鎳濃度由5.9 g/L下降至ND。

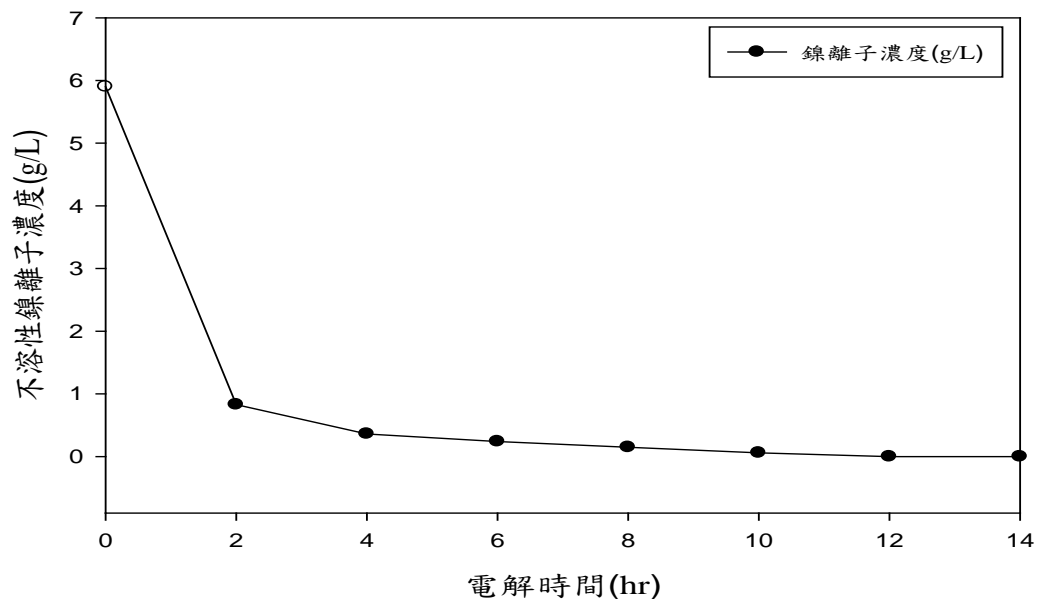


圖4-4 電解時間與鎳離子濃度之關係圖

電流效率為實際沉積量與理論沉積量之比值，由電流效率之高低可判斷所用電量是否為參與鎳還原反應，通常電流效率皆低於100%，而本實驗之電流效率計算方式，將以實際生成所欲產品(Desired product)的量，與按法拉第電解定律計算該電量可生成所欲產品之理論量的百分比來表示。在相關參數中已經確定電流之設定值，因此我們將針對時間為變數，每2 hr取樣一次，對電流效率進行討論。在(田，1987)提到，鎳之電化學當量為1.095 g/A.h。實驗數據將以此為基準進行電流效率之計算。

計算公式：

電流效率 η =陰極實際沉積量/陰極理論沉積量 $\times 100\%$

$$\eta = \frac{m}{(I \times t \times C)} \times 100\%$$

式中 m：電解前後依濃度變化可得知產出重量(克)

I：通入之電流(安培)

t：時間(小時)

C：電化當量(克/安培一小時)

若以電解時間2 hr為例來計算其電流效率為：

$$\eta = \frac{1.3536 \text{ g}}{(1.5 \text{ A} \times 2 \text{ hr} \times 1.095)} \times 100\% = 41.2\%$$

其電解時間與電流效率之結果與趨勢圖整理如表4-3及圖4-5。

表 4-3 電解時間與電流效率之關係(pH 條件為 9)

電解時間 hr	理論沉積量 g	實際沉積量 g	電流效率%	回收率%
0	0	0	0	0
2	3.285	1.354	41.2	85.9
4	6.570	1.479	22.5	93.8
6	9.856	1.511	15.3	95.9
8	13.141	1.535	11.6	97.4
10	16.43	1.559	9.49	98.9
12	19.71	1.559	7.91	99
14	22.99	1.559	6.78	99

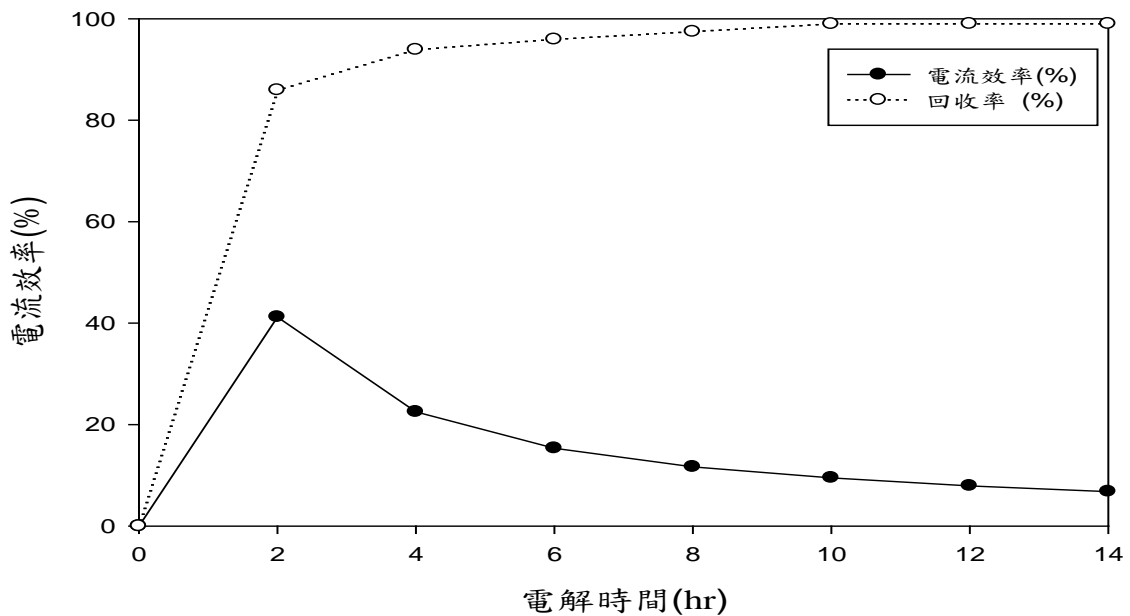


圖4-5 電解時間與電解效率及回收率之關係圖

由圖4-5可發現，電流效率最大值出現在電解後第2hr，為41.2%，鎳回收率為85.9%，接著電流效率就逐漸往下降，至電解時間為12hr時，電流效

率剩下7.91%，但此時之鎳回收率已達99%，因此判定為電解槽中之鎳離子濃度不足，造成電解效率無法維持而逐漸下降。後續將加入用電量與鎳金屬回收量進行經濟效益評估，決定最佳電解時間。

分析整理上述實驗之結果，以鎳回收率來得到最佳之實驗條件如下：

1. 電壓5V、電流1.5 A，換算電流密度為 23 mA/cm^2
2. 將化學鎳原液(pH 4.9)調整至pH 9
3. 陰極材質為銅片或不銹鋼片皆可。因銅片取得較方便，後續將全數使用銅片進行實驗
4. 利用攪拌增加廢液擾動，提高電解效率。



4.2 經濟效益評估

4.2.1 小型批次實驗之經濟效益評估

由實驗結果得知，在電壓5 V、電流1.5 A、電解4 hr、10 hr與12 hr時其鎳回收率分別為93.8、98.9與99%。由上述條件可求出耗電費用如表4-4所示，並進行用電費用之討論(水樣體積將以1 m³進行計算)。

表 4-4 實驗電解電費試算

電解時間(hr)	4	10	12
電流(A)	1.5	1.5	1.5
電壓(V)	5	5	5
電能(W)	7.5	7.5	7.5
電量(KWh)	0.03	0.075	0.09
新台幣元/小時	0.016	0.016	0.016
每批次電解耗費金額(元/1 m ³)	245	612	735

電力公司公告電價:2.18 新台幣 元/度

電價計算式如下：

電能公式： $P=I \times V$

P：電能(Watt)

I：電流(Ampere)

V：電壓(Volt)

電量： $W=P \times T$

W：電量(KWh)

T：時間(hr)

由圖4-6電費與回收金額之關係圖可得知。鎳金屬回收量之斜率隨著時間

增加而趨於平緩。而鎳金屬回收金額卻有漸漸下滑之趨勢。分析其主要原因為電流效率下降之緣故。計算其費用差異，以電解時間4 hr為基準，電解10 hr與12 hr每批次耗費金額差分別為490及123元，但因三者鎳回收率分別為93.8、98.9 與99 %，因此將近一步討論4 hr與12 hr之鎳回收量，並進行實際獲利評估。

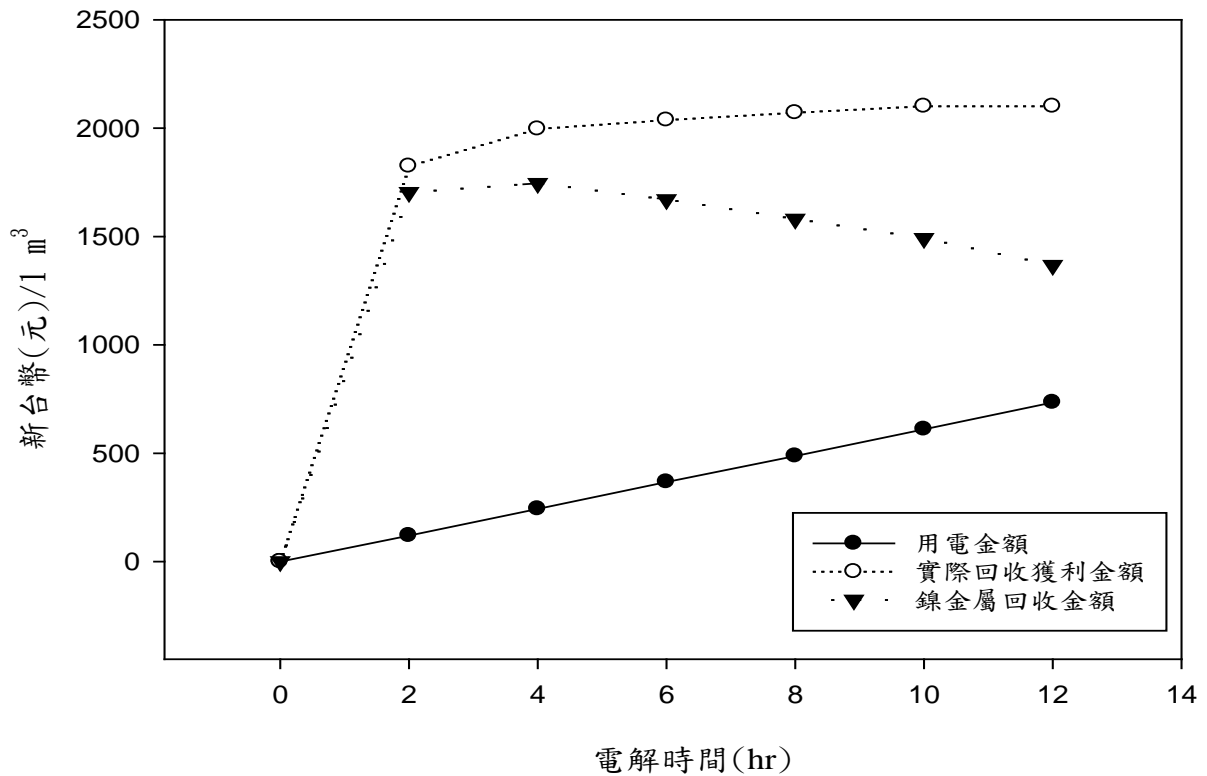


圖4-6 電費與回收金額之關係圖

一、電解12hr之理論回收量：

由實驗結果得到在電壓5 V、電流1.5 A、電解12 hr時其鎳離子回收率達99%，假設鎳離子全數經由電解回收，其回收量計算如下。

電解前鎳離子濃度：5.9 g/L

電解後鎳離子濃度：0.059 g/L

實際鎳回收量(g/L)：

(電解前鎳離子濃度－電解後鎳離子濃度)×電鍍溶液體積

每批次電解實驗預估鎳回收量：

每批次實驗電解廢液量：267 mL

電解前鎳離子濃度：5.9 g/L

電解後鎳離子濃度：0.059 g/L

鎳回收量(g/L) = (5.9 - 0.059) × 267 mL / 1000 = 1.5595 g

二、電解4hr之理論回收量：

由實驗結果得到在電壓5 V、電流1.5 A、電解4 hr時其鎳離子回收率達93.8%，假設鎳離子全數經由電解回收，其回收量計算如下。

電解前鎳離子濃度：5.9 g/L

電解後鎳離子濃度：0.37 g/L

實際鎳回收量(g/L)：

(電解前鎳離子濃度－電解後鎳離子濃度)×電鍍溶液體積

每批次電解實驗預估鎳回收量：

每批次實驗電解廢液量：267 mL

電解前鎳離子濃度：5.9 g/L

電解後鎳離子濃度：0.37 g/L

$$\text{鎳回收量(g/L)} = (5.9 - 0.37) \times 267 \text{ mL} / 1000 = 1.476 \text{ g}$$

比較上結果，可以發現，電解4 hr之鎳金屬回收量較12 hr低，但其電解時間卻相差8 hr。因此小型批次實驗中將以4 hr之數據進行實際獲利之金額計算。

由上述電費估算與理論鎳回收進行經濟效益評估，依據九十八年一月之國際鎳價約在10600美元/噸，換算為360.4新台幣/公斤。經由實驗結果得知在電壓5 V、電流1.5 A及電解時間為4 hr的條件下可獲得1.476 g，扣除電費支出後，可得到每批次電解之實際獲利金額(水樣體積將以1 m³進行計算)。

實際獲利：回收金額－每批次電解電費＝1992元－242元＝1750元/1 m³
經過計算後可得知，在小型批次實驗中電解時間控制在4 hr其獲利最高。

4.2.2 整廠回收經濟效益評估

以目前化學鎳廢液每日平均處理量約為1000 L進行評估，廠商提供之電解回收設備規格如表4-5，示意圖如圖4-7，進行整廠回收之經濟效益評估。透過用電量之換算及可回收金屬重量，將可了解每批次回收之實際獲益，進而計算出購買電解回收設備之回收年限。

表 4-5 電解設備規格一覽表

項次	品名	規格
1	桶槽	電解循環槽 1000 L
		電解槽 100 L
2	泵浦	2P 無軸封泵浦
3	整流器	20 V,100 A
4	陽極板	白金鈦網
5	陰極板	不鏽鋼材質
6	銅材	銅片，銅線一式

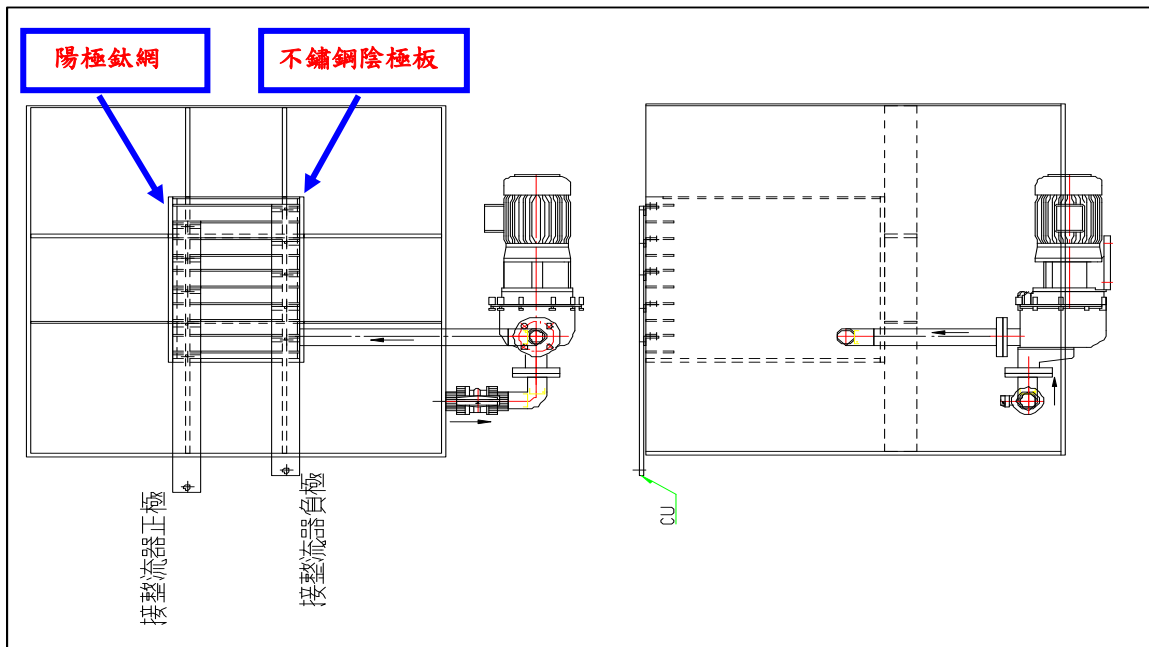


圖4-7 電解回收設備示意圖

依實驗結果彙整之最佳電解條件來估算1000L電解回收之經濟效益，將電流密度設為 23 mA/cm^2 ，電解操作pH調整至pH 9，考量大型電解槽之電解速率可能略遜於小型實驗裝置，因此延長電解時間以10hr預估，未來實廠電解設備可進一步最佳化測試，尋找最具效益的操作方式。

用電量估算：

電解槽之陰極板面積： $400 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ 片} = 4000 \text{ cm}^2$

電流密度： 23 mA/cm^2

電解時間：10 hr

電流計算： $23 \text{ mA/cm}^2 = X / 4000 \text{ cm}^2$ $X = 92 \text{ A}$

電壓：18.4 V

電量(KWh)： $(92\text{ A}\times 18.4\text{ V}\times 10\text{ hr})/1000=16.93\text{ KWh}$

電費計算： $16.93\text{ KWh}\times 2.18\text{ 元/度}=36.9\text{ 元}$

每批次電解實驗預估鎳回收量：

每批次電解廢液量：1000 L

電解前鎳離子濃度：5.9 g/L

電解後鎳離子濃度：0.06 g/L

鎳回收量(g/L) = $(5.9 - 0.06)\times 1000\text{ L} = 5840\text{ g} = 5.84\text{ kg}$

鎳回收金額： $5.84\text{ kg}\times 360.4\text{ 新台幣/公斤} = 2105\text{ 元}$

扣除電費每批次電解回收獲益： $2105 - 36.9 = 2068\text{ 元}$

每年回收獲益：約為744,408元

電解回收設備成本：約為50萬元(不含自動控制設備，需以人工手動
批次操作)

預估回收時間：0.67月。

4.3 電解後化學鎳廢液對廢水處理系統之分析

在本案例廠中其每天之放流水水量約在3000 m³左右，若以每天運轉時數為22 hr來計算，每小時平均水量約為140 m³。而化學鎳廢液預計每天之處理量為1 m³，平均每小時處理量約為45.5 L，換算後化學混凝系統之處理量約為325 mg/L。

化學鎳廢液經過電解處理後，尚有高濃度之COD，其亦會影響廢水處理系統之放流水水質，經過實際統計，確認生產線化學鎳廢液排放量後，得到之每週最大量為5700 L。因此初步設定每日電解處理量為1000 L，也就是說，廢水化學混凝系統每天需要增加這1000 L之負荷，為避免因此造成放流水水質異常，必須針對電解後之COD 進行數據分析。

電解前之COD：70,680 mg/L

電解後之COD：58,125 mg/L

去除率：17.7 %

後續將以電解後之溶液添加至實廠廢水處理系統中，來模擬添加後放流水之COD與銅離子變化趨勢。

4.3.1 模擬電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的 COD 效應

由實驗結果得知，經過電解處理後之化學鎳廢液COD 依然高達 58125 mg/L。以化學混凝法瓶杯試驗，進行混凝、膠凝及沈澱實驗，取廠內廢水以及目前所使用之相關藥品，進行混凝實驗。實驗流程步驟將分為三組進行，各組中再分別討論不同濃度(0~400 mg/L)之COD 變化。

第一組：模擬調整池之條件(pH 2.5~3)

第二組：模擬快混池之條件(pH 8.5~9)

第三組：模擬快混池+濾紙過濾(避免SS 造成COD 分析數據之誤差)

經過電解處理後之化學鎳廢液，取樣添加至調整池水樣中，再調整至 pH 9 進行化學沉降，於 100 rpm 轉速下快混 10 min 後，再加入高分子助凝劑(Polymer)，於 30 rpm 轉速下慢混 20 min，待膠凝完成後靜置，使膠羽藉重力自然沈澱。在 1 hr 的沉降時間後，從上層澄清液中取樣分析溶液之 COD 與 Cu 濃度，透過 COD 與 Cu 濃度之分析比較將可得到最佳之加藥量。

在不同添加量與 COD 關係之實驗結果如圖 4-8。由實驗結果可得知各組之 COD 皆未超過放流水排放標準 120 mg/L。

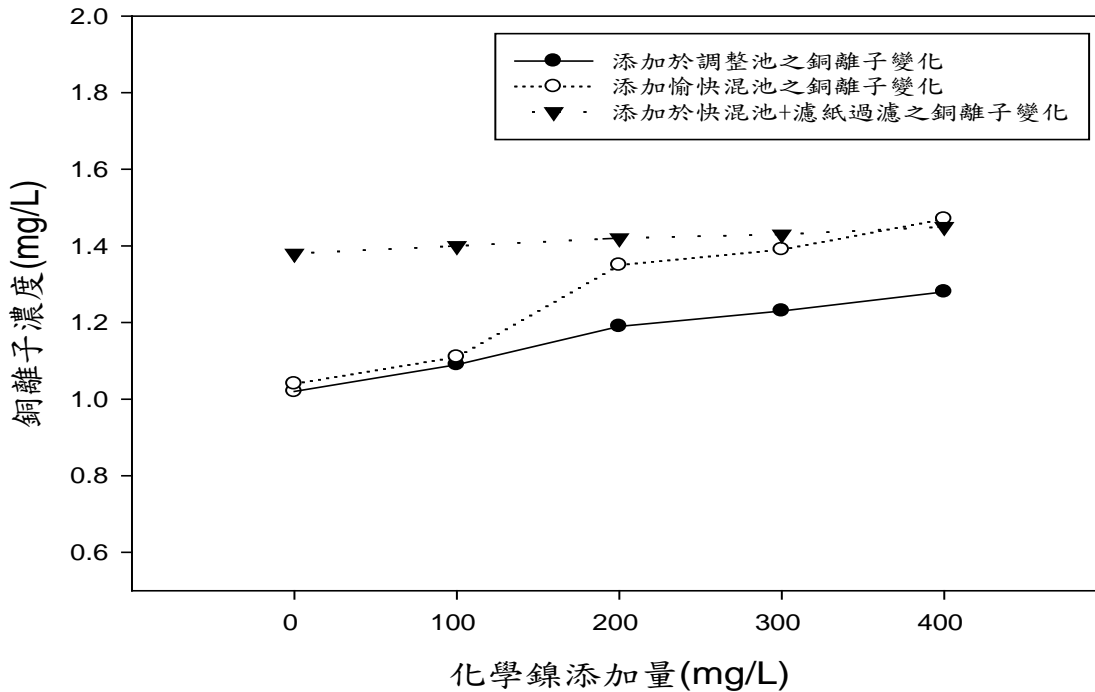


圖4-8 電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的COD效應

4.3.2 電解前後次亞磷酸鈉之變化

次亞磷酸鈉在化學鎳槽液中為還原劑之角色，其功用為使鎳離子還原為金屬鎳使鍍鎳之過程更為順利，但是過量之次亞磷酸鈉導入化學處理系統中，亦會影響系統之處理能力，造成COD及銅離子之去除效率不佳，因此，將針對電解前後次亞磷酸鈉進行討論。

其在pH 9條件下次亞磷酸鈉濃度隨電解時間之變化實驗結果如圖4-9，可得知電解時間達6hr時其去除率約37.4%，但隨著電解時間增加其次亞磷酸鈉殘餘濃度曲線已趨於平緩，當點解時間為14hr時其濃度為20g/L，次亞磷酸鈉之去除率約為44.6%，因此後續將於模擬實驗中確認其

是否會影響系統銅離子之去除效率，使其無法達到放流水排放標準。

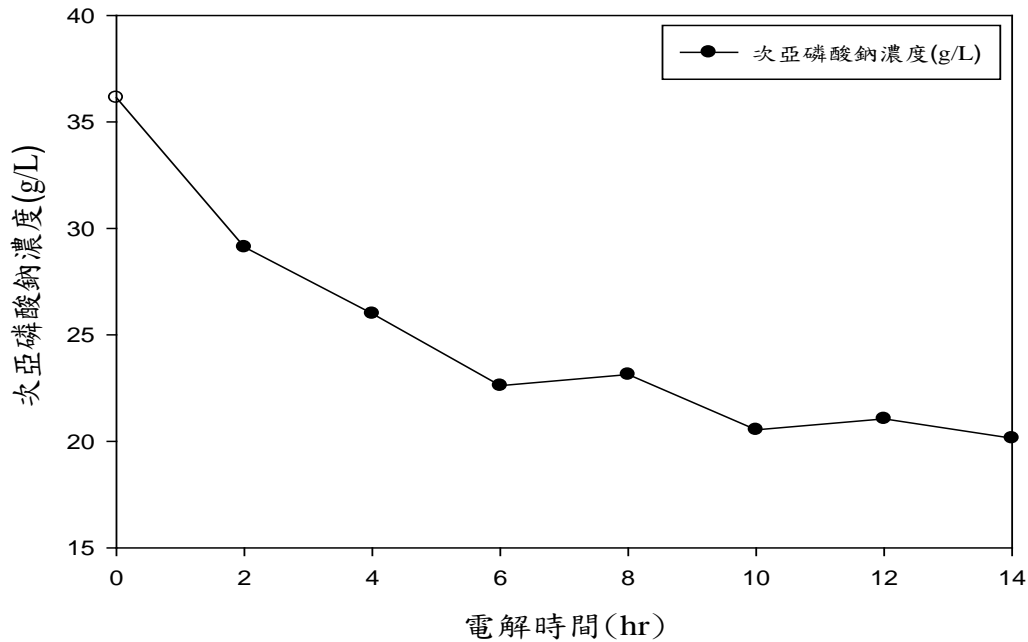


圖4-9 次亞磷酸鈉濃度隨電解時間之變化圖

4.3.3 模擬電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的銅離子變化

由實驗結果得知，經過電解處理後之化學鎳廢液次亞磷酸鈉濃度尚餘 20 g/L，需確認其對放流水銅離子之影響，因此在進行COD添加模擬實驗時一併採樣進行銅離子濃度分析。

在不同添加量與銅離子關係之實驗結果如圖4-10。由實驗結果可得知各組之銅離子皆未超過放流水排放標準 3 mg/L。

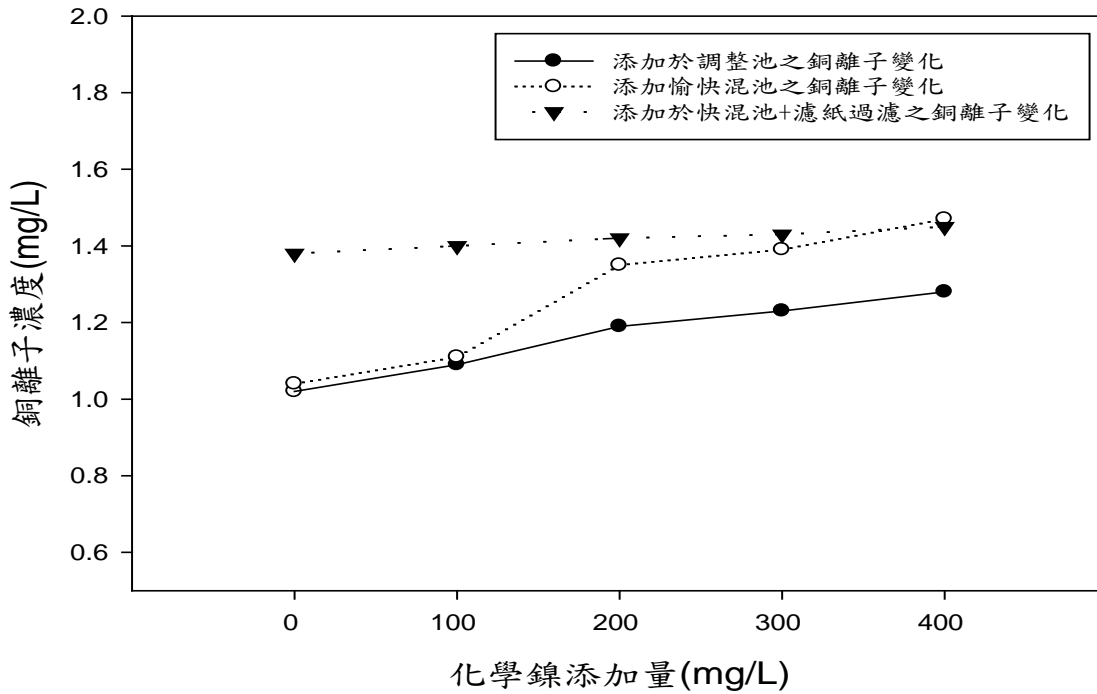


圖4-10電解後化學鎳廢液添加至實廠處理流程的銅離子變化

依據上述實驗結果得知，系統化學鎳廢液處理量達400 mg/L時，其放流水之COD 與銅離子分析數據皆未超過放流水標準，因此判定每天化學鎳廢液處理量為1000L時，並不會超出原先化學混凝系統之處理負荷量。

第五章：結論與建議

本研究利用平板式電解槽體，以板狀之鈦鍍白金為陽極，銅片及不鏽鋼片為陰極，配合批式反應型態，透過改變不同操作參數(pH、陰極材質、電流密度及電解時間)，探討電解法處理化鎳廢液之可行性及其最佳回收條件，且針對電解後的化鎳廢液(原本此廢液委外處理)對整體廢水處理系統之衝擊一併進行討論。茲將研究結論與建議歸納如下。

5.1 結論

在化鎳廢液電解還原實驗部份，綜合各項實驗結果可得到下列結論：

1. 透過調整不同pH 進行鎳離子分析，發現在相同條件下，當pH 越高其電解效率越高。在pH 值為9時，可將化學鎳濃度由5.9 g/L下降至ND。
2. 本實驗使用銅片及不鏽鋼片作為不同陰極材質之探討，發現其對電解效率之影響不大，後續可依經濟效益層面及取得之方便性作為考量，因此本研究採用廠內報廢銅片進行後續實驗。
3. 透過提高電流密度可得到較高之回收率，在電流密度達15.3 mA/cm² 此時回收率已達96.95%，當電流密度再提高至23 mA/cm²回收率甚至已達99%。
4. 雖然電解時間越長其回收效率越佳。但是必須一併進行電流效率認，避免造成電力之浪費，在小型實驗中其最佳電解時間為4 hr。但是在實廠中則以10 hr最符合經濟效益。
5. 透過用電量與鎳金屬回收率進行評估。以每日1000 L處理量來設

計，預估整廠設備回收年限為0.67個月。

另外，依據模擬電解後化學鎳廢液添加至實廠處理系統的實驗結果，以本案例廠來討論，經過電解處理後之化學鎳廢液，其需要添加至實廠廢水處理系統的量約為45.5L/hr，經過換算約為325 mg/L，因此依照此模擬添加濃度測試不同的添加量(100、200、300、400 mg/L)。整理實驗結果發現，在400 mg/L添加量下，其放流水之COD與銅離子皆符合放流水標準。



5.2 建議

- 1.雖然在本研究中得到化學鎳廢液鎳金屬回收之最佳電解條件，但是因為各家藥水廠商之配方專利皆不相同，因此建議，當現場製程進行藥品更換異動時，需依照本研究之實驗流程，重新進行參數確認。
- 2.當現場化鎳金製程有進行產量擴充時(化學鎳處理量超過400 mg/L)，需重新進行廢液添加之模擬實驗，確認COD與銅離子之變化，避免影響放流水排放水質。
- 3.本研究之放流水並未進行三級處理(活性碳吸附塔)，後續建議可將其列入研究，進而提昇化學鎳廢液之處理量。
- 4.在實廠回收時，因為大型電解設備之電解速率略遜於小型實驗裝置，因此可針對大型電解設備進行其電解條件最佳化之探討。



第六章：參考文獻

Campbell, D.A., Dalrymple, I.M., Sunderland, I.G. and Tilston D.. The electrochemical recovery of metals from effluent and process streams. *Resource, Conservation and Recycling*, 10 25-33, (1994)。

Dean, J.G. et al., "Removing Heavy Metals from Waste Water", *Environ. Sci. Technol.*, 6 (1972)。

Grau, J.M. and Bisang, J.M., 1992, "Silver electrodeposition from photographic process solution", *Chem. Tech. Biotechnol.*

Lanouette, K. H. and Paulson, E. G., "Treatment of Heavy Metals in Wastewater," *Pollution Eng.*, Oct. (1976)。

Scott, A.C., Pitblado, R.M., Barton, G.W.. Experimental determination of the factors affecting Zinc electrowinning efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry* 18, 120-127, (1988)。

Tricoli, V., Vatistas, N., Marconi, P. F.. Removal of silver using graphite-felt electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 23, 390-392, (1992)。

Parthasaradhy, N.V.. *Practical electroplating handbook*. PrenticeHall, Englewood, N.J., (1988)。

田福助編著、電化學理論與應用，高立出版社(2006)。

行政院環境保署，水污染防治法放流水標準，台北（2003）。

印刷電路板入門，(2005)。

李文瑞、陳秋宏，產業群聚與競爭優勢-我國印刷電路板產業發展與競爭力之分析。

周珊珊、廖啟鍾、彭淑惠，重金屬廢液處理技術，工業污染防治，第二十卷，第四期(2001)。

經濟部工業局資源化產業資訊，台北（2003）。

經濟部工業局編印，印刷電路板製造業水污染防治技術，台北（1993）。

經濟部工業局編印，印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，台北（2000）。

劉傳崑，「利用電鍍法從薄膜微胞廢液中回收銅和界面活性劑」，碩士論文，私立淡江大學水資源及環境工程研究所，台北(2001)。

