

重金屬廢液回收處理技術

周珊瑚*、廖啟鐘**、彭淑惠***

摘要

伴隨著印刷電路板製造業、金屬表面處理業及電鍍業在台灣的發展，重金屬廢液的回收及處理一直是相當重要的環境議題，其中又以印刷電路板業產生的含銅廢液數量最大。傳統上重金屬廢液及廢水的處理方式是以混凝沈澱法為主，但此方法會產生大量之有害污泥，造成嚴重之二次污染，因此採用低污泥的重金屬回收／處理技術，將重金屬廢液回收並純化成有價的金屬，才能徹底的解決重金屬廢液的污染問題。

重金屬電解回收技術在國外之應用已行之有年，國內在工研院開發出本土化的電解回收設備後，已有數家印刷電路板業大廠應用，並可由其回收的金屬價值及減少的重金屬污泥量發現此技術不僅是綠色環保技術，同時具有經濟效益。本文將簡要介紹金屬表面處理製程減廢之通則、重金屬電解回收技術及其應用案例。

【關鍵字】

1. 重金屬(heavy metal)
2. 廢水(wastewater)

*工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心研究員

**工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心研究員

***工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心助理研究員

一、前　　言

我國印刷電路板製造業、金屬表面處理業及電鍍業在經濟發展的過程中一直扮演很重要的角色，此三行業的製程與金屬的表面處理息息相關，會產生重金屬廢液，若處理及回收不慎即會造成嚴重的環境污染問題。根據行政院環保署在民國八十七年進行「有害事業廢棄物清理管制計畫-管制中心」計畫，對台灣地區事業廢棄物總量作調查推估及分析，統計出有害廢棄物產量為 147 萬公噸/年，以有害性廢液(如石化工業蒸餾殘留物、重金屬廢液等)(61 萬公噸/年、41%)最大，有害性污泥(如重金屬污泥等)(40 萬公噸/年、27%)次之，其中重金屬廢液及重金屬污泥大都是由上述三行業所產生。

印刷電路板(Printed Circuit Board, PCB)製造業隨著電子工業的發達，是台灣第二大電子零組件產業，2000 年從業人員已達 5 萬人，目前大大小小的 PCB 製造廠超過 400 家，其中 85%以上的公司集中在桃園、中壢一帶的「PCB 生產專區」。台灣在國際 PCB 生產產值之佔有率約 10%，僅次於美國、日本，位居全球第三，尤其從 1996~1998 年 PCB 業連續三年快速成長，產值由新台幣 581 億元成長到 1,005 億元，平均達到 30%以上的漲幅。到 1999 年受到因擴廠而造成削價競爭的影響，致使產值僅略成長達到新台幣 1,080 億元；之後廠商積極開拓海外市場、提升產品的技術層次與積極開發應用領域，使 2000 年 PCB 的產值大幅成長 37.5%達新台幣 1,485 億元，可見 PCB 製造業在台灣佔有舉足輕重的地位。

PCB 業產生大量含銅廢液，除少部分由蝕刻液供應商回收外，大部分須在廠內自行處理。傳統上重金屬廢液及廢水的處理方式是以混凝沈澱法為主，但此方法會產生大量之有害污泥，造成嚴重之二次污染，在環保單位對污泥的管制日趨嚴格時，將使得重金屬廢液及廢水處理的成本大幅提高；為了因應此一趨勢，應用低污泥的重金屬回收／處理技術，將是解決此行業所面臨困難之道。

重金屬電解回收技術在國外及國內之應用已行之有年，然而國內應用之普及率仍不高，主要原因為過去關鍵技術(包括極板製作及槽體設計)為國外所掌握，設備及技術應用成本偏高，造成業者在應用上裹足不前。近年來，工研院在經濟部技術

處的支持下，積極開發本土化製作之重金屬電解回收設備，已掌握關鍵技術，可降低設備投資成本，提高業者採用回收替代混凝處理之意願，化污泥為有價之金屬。目前國內已有多家印刷電路板業大廠應用，未來希望能持續推廣，以徹底解決重金屬廢水產生大量有害污泥之長久性問題。

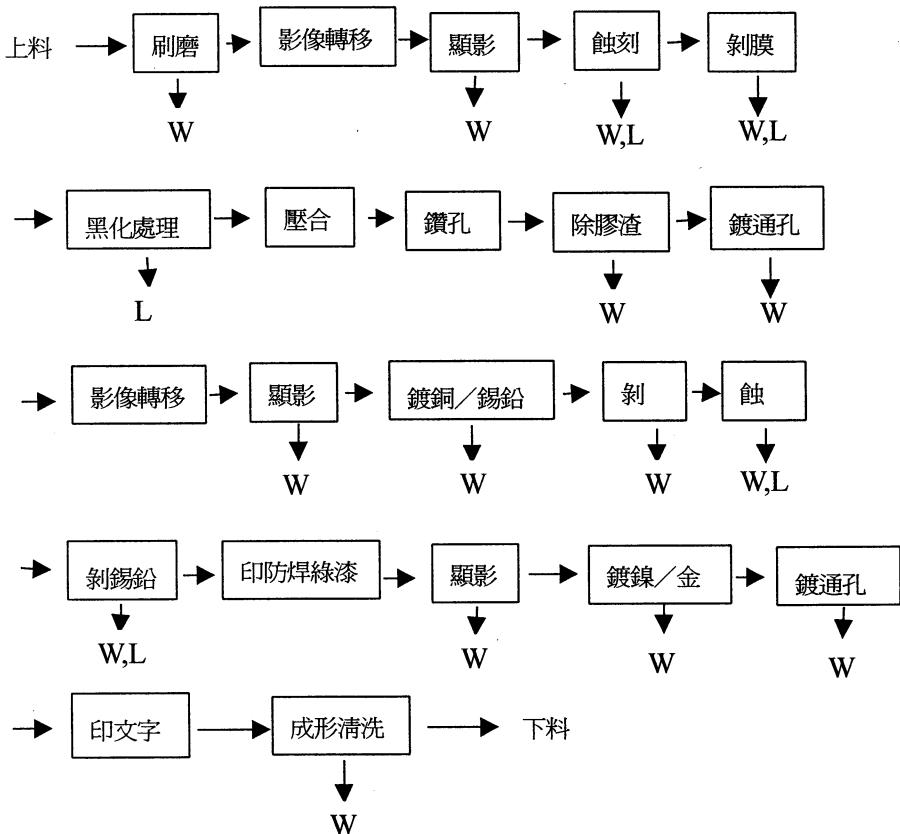
本文將簡要介紹金屬表面處理製程減廢之通則、重金屬電解回收技術及其應用案例，除重金屬電解回收技術外，蒸發濃縮系統、冷卻結晶系統及離子交換樹脂處理重金屬廢液及廢水在國內外亦有相當成功的實例，將一併簡單介紹，期望本文能提供業者對於重金屬廢液減廢回收之應用有更深入之認識。

二、製程減廢及污染預防措施

2.1 印刷電路板業主要污染源

印刷電路板是結合印刷技術及蝕刻技術之製造過程，可將電子零件互相連接及作為支持電子元件的基座。在電路板的製造過程中，一般採用遞減法，即以銅箔基板為基本材料，將上面銅箔不需要部份溶解除掉，而形成電子網路的方法，製程如圖 1，主要分為顯影、蝕刻、鍍通孔及電鍍等四個核心部分。

顯影主要目的為決定線路的結構，在蝕刻後須予以剝膜，因而產生含有機物的廢水。蝕刻是利用氯化銅、氯化鐵等蝕刻液將銅蝕去以露出線路，因而產生大量的含銅廢水。鍍通孔乃利用化學銅鍍液將印刷電路板通孔間的塑膠部分鍍上一層銅使之具有導電性，以利後續的電鍍。電鍍視需要鍍銅、鍍鎳及錫鉛等，因此會產生重金屬廢水。就整體而言，PCB 業廢水可分為定期排放的高濃度廢液及製程清洗廢水兩部分，其中銅為主要污染物質。



[註]W：廢水 L：廢液

圖 1 多層印刷電路板製造廠典型製程流程

表 1 所示為典型 PCB 廠污染特性之分類，當然根據產品特性及製程之不同，尚有微量 Sn、Pb、Ni 及 Au 之污染。

表 1 PCB 廠污染特性分類

類別	pH	COD(mg/L)	Cu ⁺² (mg/L)	備註
A	<1	80~200	6,000~20,000	微蝕及酸性廢液
B	10-12	50,000~100,000	1,000~3,000	化學銅
C	10-13	10,000~60,000	-	鹼性清潔劑
D	10-12	7,000~15,000	-	剝膜、顯影、除膠
E	<1	-	150,000~160,000	酸性蝕刻液
F	8-9	-	150,000~160,000	鹼性蝕刻液
G	<1	-	50,000~150,000	剝掛架
H	2-5	40~80	30~50	一般清洗水
I	5-8	10~50	1~5	低濃度清洗水

PCB 廠主要污染物為 Cu 及有機污染物(COD)，根據製程特性可分為定期性排放之高濃度廢液(A~G 類)及經常性排放之清洗水(H~I 類)，其中 E 及 F 類之內層蝕刻廢液，Cu 污染量佔全廠之 90%以上，由於 Cu 濃度高具回收價值，目前在台灣此二股廢液皆由蝕刻液供應商回收，因此不會造成廠內污染問題。而 B、C、D 類廢液有機污染物高，只能以管末處理技術處理以符合法規為目標，不具回收價值。至於 A、G 類目前無合法代處理商可回收處理，此二股廢液 Cu 濃度高，以混凝沈澱處理，將是有害污泥主要產生源，因此在污染減量之初期目標，大多以回收 A、G 類之 Cu，以降低有害污泥產量及回收再利用有價金屬，減廢中期目標為回收 H 類清洗水之低濃度銅，長期目標則為回收 I 類之清洗水回製程再利用，以降低廢水排放量。

2.2 製程減廢措施

2.2.1 減廢觀念

工業生產過程中，增設廢棄物的預防、減量、再生、再利用等處理，一方面可以減少工業污染物的產生，同時也可以降低生產成本及提高工業的利潤。

以污染預防的觀點而言，使生產者減少污染物的製造量，盡量充分利用資源及避免廢棄物進入空氣、水源與土壤，以減低廢棄物的管末處理量，才是正本清源的解決之道。由於無法完全避免污染物的產生，故應將污染物視為有價資源，採用回收再用的方式。

2.2.2 改善措施

1.廢水量的減少：改善水洗工程，使其鍍件的品質能在少量水洗滌之下合乎要。改善方式如下：

(1) 增設回收槽

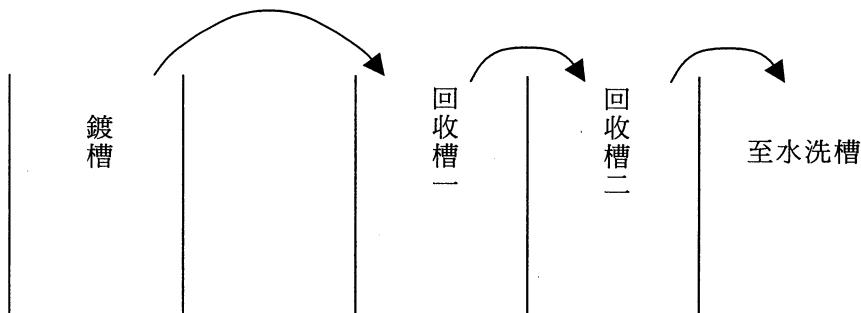


圖 2 增設回收槽之水洗流程

圖 2 為增設回收槽之水洗流程，增設回收槽之目的可將鍍槽中帶出之高濃度廢液截留於回收槽中，減少水洗水帶出之污染量，由表 2 可看出，增設兩個回收槽可降低污染排出量約 50 倍，此可達製程減廢之目的，唯回收槽產生之高濃度廢液需再以其他方式處理。

表 2 增設回收槽之污染量比較

類別 項目	無回收槽	單一回收槽	雙回收槽
廢液產生量 $W_n(g)$	80,000	14,064	1,600
W_n/W_0 比值	1.0	0.1758	0.02

註: W_0 為鍍槽的廢液產生量， W_n 為第 n 個回收槽的廢液產生量

(2)增設多段逆流水洗槽

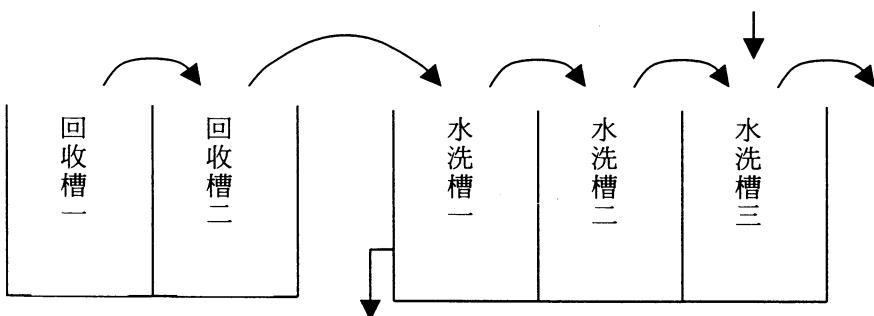


圖 3 增設逆流水洗之流程

增設逆流水洗可重複使用清洗用水，因此可降低水洗水之使用量，表 3 為增設逆流水洗之用水使用量比較，由此表可看出，在相同水洗品質要求下，三段逆流水洗用量約可降低 500 倍。

表 3 增設逆流水洗之清洗水排放量比較

項目	類別	一段逆流水洗槽	二段逆流水洗槽	三段逆流水洗槽
水洗流量 Q_n (L/hr)		123090	1100	221
Q_n/Q_1 比值		1.0	0.009	0.0018

三、重金屬回收處理技術

3.1 電解回收處理技術

工研院所開發的電解回收設備可分為兩種：

- (1) 平板電解回收槽：適用於高濃度的重金屬廢液及廢水
- (2) 流體化床電解回收槽：適用於低濃度且具回收價值的貴重金屬廢水，如氯化金、氯化銀廢水

3.1.1 電解回收重金屬之原理

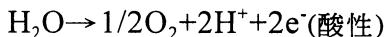
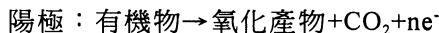
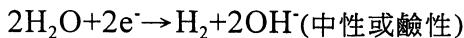
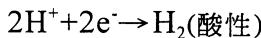
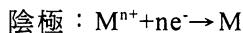
電解主要是藉外加電場導入直流電，使電子由陰極向陽極移動，在陰極發生還原反應，陽極發生氧化反應。基本的電化學反應器，由電源供應器放出電子，經由外環電路將電子傳送到陰極，然後藉由電解液中的離子傳送，將電子傳入陽極，再從陽極經外環電路傳入電源供應器，形成一迴路。一般所說的電化學反應，是指在電極和電解液介面發生的氧化還原反應，反應的驅動力(driving force)來自電極間的電位差。

電解期間反應物或產物的改變量，應該符合法拉第定律(faraday's laws)，在定電流下電解時間為 t ，則

$$n = It / ZF$$

其中 n 為反應物或產物的莫耳數變化， I 為供應之電流， Z 為電子轉移數， F 為法拉第常數(96,485 C/mole)。

一般在電解回收金屬的過程中，陰極及陽極發生的化學反應說明如下：



氫氣產生是金屬回收的主要競爭反應，因此除了金屬離子本身的標準還原電位外，各種金屬產生氫氣的過電位，也是影響回收效率的因素之一。

3.1.2 金屬離子的質傳

在金屬電解回收中最常遭遇到的困難，就是要從低濃度處理液中移除或回收金屬(一般常遭遇的廢水濃度約為 1~1,000ppm)，要解決這個問題主要有兩個對策：

(1)增加電極的比表面積。(2)增加電解槽的質傳。兩者的目的都是為了提高極限電流，進而提高電解槽的效率和速率。金屬離子由本體溶液(bulk solution)到達陰極的質量傳送有三種方式，分述如下：

(1)擴散(diffusion)：

溶液與陰極表面形成的濃度梯度，使金屬離子由本體溶液向陰極擴散，通常與電解液的流動性、電解槽的幾何形狀，電解液的性質等有關。

(2)遷移(migration)：

溶液中的離子會因電場的靜電引力(electrostatic force)而造成遷移行動。通常在足夠大的離子強度下，遷移的效應是可以忽略的。

(3)對流(convection)：

在靜止溶液中，僅有自然對流產生，但在攪拌或其它強制作用下，將產生強制對流現象。

3.1.3 質傳對金屬回收之影響

於金屬電解回收反應過程中，反應速率與金屬離子擴散至電極表面之速率成正比，而擴散速率又與離子於溶液中之濃度成正比，因此，金屬離子濃度為回收之主要影響因素。

金屬離子擴散速率可以 Fick's law 來描述如下：

擴散速率 α 濃度梯度

$$= (\text{溶液濃度} - \text{表面濃度}) \div \text{擴散層厚度}$$

$$= (C_{\text{bulk}} - C_0) \div \delta$$

其中 δ 為擴散層厚度， C 為溶液離子濃度。

因此，當溶液離子降低時，則擴散速率降低，當反應之速率大於金屬離子之擴散速率時，必定伴隨其它副反應產生，因此電流效率降低。因此在低濃度回收處理時，為了提高金屬回收之電流效率及金屬品質，在反應槽設計時應以增加質傳速率為考量。

為了增加質傳速率，因此市面上出現了不同設計的高效率電解回收系統。有一類是採用海綿狀高孔隙度的導電性物質，或以碳纖維製成的網狀電極作陰極，使陰極的表面積大於平板電極，可提高電極與溶液的接觸機會，使金屬的析出速率大為提高。但此系統在高金屬濃度條件下操作時，陰極板內的孔隙會被析出的金屬堵塞，在操作時須特別注意維護保養。

另一類是採用特殊陰極板或小玻璃珠流體化床的設計，以降低擴散層的厚度，增加質傳效果。所謂特殊陰極板的設計，是使用薄銅片作成的「拉網」陰極板，水流流動時可與陰極板上每個小的傾斜面造成衝擊效果，如此可減少擴散層厚度。金屬離子與極板間之質傳速率以空氣攪拌或鈍性玻璃珠加強。流體化床電解槽是以流

體化之玻璃珠衝擊電極表面，將覆在電極上妨礙金屬析出之氣泡(氫氣)沖刷掉，避免金屬沈積品質不良，同時減少極化作用，且可破壞擴散層，降低擴散層厚度，增大極限電流密度，加速金屬析出速率，並提高回收金屬之品質。我們在實驗室比較了德國「拉網」式設計的商業化電解槽，以及英國 BEWT 的玻璃珠流體化床電解槽，發現兩者在處理較低濃度的重金屬廢水(<500mg/L)時，流體化床電解槽的電解速率遠較「拉網」式電解槽為高，因此我們決定研發流體化床電解槽，並將英國 BEWT 玻璃珠流體化床電解槽在設計上的缺點修正，開發出一套新型的流體化床電解槽，目前也已有數個應用實績。

總括言之，理想之金屬離子回收電解槽開發應掌握兩方面技術，一是開發價格較低、氧氣活性高且穩定性高之不溶性陽極(dimensionally stable anode, DSA)；另一是開發高質傳效率之電解槽及高面積陰極材料，始能掌握金屬離子回收電解槽設計之核心技術。

3.2 離子交換樹脂技術

3.2.1 離子交換樹脂之化學反應

離子交換現象是一種可逆的化學反應，可溶性的離子可藉溶液而與特定物質表面的作用基進行交換反應。離子交換樹脂是合成高分子聚合物，在其表面分佈著可反應的作用基。這些反應基可解離並與其周圍的離子進行化學反應，如 $2(R-SO_3H) + CuSO_4 \rightleftharpoons (R-SO_3)_2Cu + H_2SO_4$ ，由於反應為可逆，因此反應當趨於完全時，可利用酸及鹼將陽離子樹脂回復至原來的化學狀態，如此樹脂就可進行再次的交換反應。

3.2.2 離子交換樹脂的操作

離子交換樹脂的應用與樹脂的交換容量(exchange capacity)有很直接的關係，選擇交換容量大的樹脂不但可解決廢水污染問題同時可提高操作效率、降低成本。一般交換容量有兩種表示方式，一為總容量(total capacity, TC)，一為操作容量(operating capacity)或貫穿容量(breakthrough capacity, BTC)。前者為一理論容量，是樹脂容量的極限值，當購買時廠商皆會提供該樹脂的容量；後者是操作時樹脂真正能夠維持的交換量，通常比較小。兩者在計算上是以每單位樹脂的交換量多寡為

依據，如 $\text{eq}/\text{l}\cdot\text{R}$ ， $\text{eq}/\text{ft}^3\cdot\text{R}$ ， $\text{g}\cdot\text{CaCO}_3/\text{l}\cdot\text{R}$ 等(eq ：當量電荷)。

離子交換系統的使用依操作方式的不同可分為批式、固定床式、流體化床式和連續式四種方式，其中以固定床式的操作最為方便，應用最廣也最普遍。其操作可依次循環使用，包括四個步驟：通液交換(service)、逆洗(backwash)、再生(regeneration)及洗淨(rinse)。

離子交換樹脂是用來處理低濃度的重金屬廢水，可搭配前述的平板電解回收處理系統，再生廢液再回到平板電解回收處理系統，對 PCB 業而言，即可達到 90% 的銅去除率。

3.3 其他回收技術

除重金屬電解回收技術外，蒸發濃縮系統及冷卻結晶系統亦已被用來回收高濃度的重金屬廢液。蒸發濃縮系統是藉由提供熱能使混合液中沸點較低物質先被汽化出來，而殘留沸點較高的物質，來達到混合液濃縮之目的。冷卻結晶系統則是利用低溫過飽和原理以回收製程中的硫酸/雙氧水蝕刻液，形成硫酸銅結晶。

四、案例介紹

4.1 平板電解回收

平板電解回收系統適用於高濃度含銅廢液電解回收處理，可處理廢液主要為印刷電路板業產生之微蝕刻及剝掛架廢液，此系統以不銹鋼平板當陰極，陽極為高穩定性且耐強酸之貴金屬氧化物製成之不溶性陽極。

一般印刷電路板廠較常使用微蝕刻液大致可區分為過硫酸鈉 (SPS) 或 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 系統，產生之廢液銅濃度分別為 $15\sim20 \text{ g/L}$ 及 $40\sim50 \text{ g/L}$ ，此二系統由於含有氧化劑，在電解回收過程中氧化劑會消耗電子，因此銅回收之電流效率較低。圖 4 為 SPS 廢液的電解回收曲線，由圖 4 可看出，銅濃度與氧化劑 SPS 同時隨電解時間而下降，顯示 Cu^{2+} 及 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 還原反應同時進行，一般而言，此種系統隨著氧化劑含量之多寡，銅回收電流效率略有不同，平均電流效率約為 $0.5\sim0.7 \text{ g-Cu/A}\cdot\text{hr}$ 。

H_2O_2/H_2SO_4 廢液之電解特性與其他含銅廢液略有不同，在 H_2O_2 存在的情況下，陰極之反應為優先分解 H_2O_2 系統，等到 H_2O_2 幾乎完全分解後，陰極板上才會開始電解析出銅，圖 5 為 H_2O_2/H_2SO_4 系統電解回收結果，反應初期以 H_2O_2 還原為主， H_2O_2 去除後銅才開始析出，此時銅析出電流效率可達 100%。

印刷電路板廠硫酸銅電鍍線一般以硝酸進行剝掛架處理，因此會產生高濃度之硝酸銅廢液，此種廢液銅濃度可高達 100~150 g/L，同時殘存高濃度之硝酸銀，因此在電解回收過程中，為了避免硝酸反咬析出之銅，必須適當控制系統操作條件，圖 6 為硝酸銅廢液電解回收曲線，適當的控制操作條件，銅回收電流效率幾乎 100%。

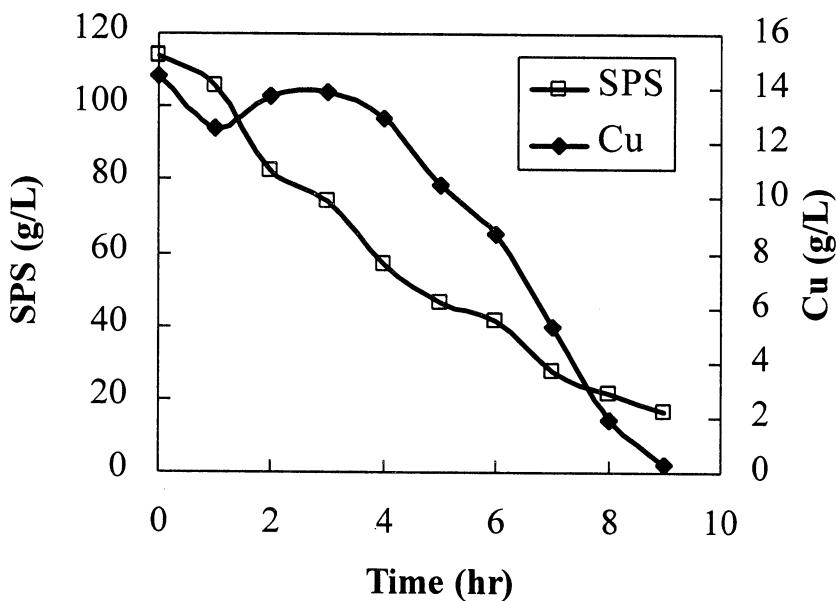


圖 4 SPS 廢液電解回收曲線

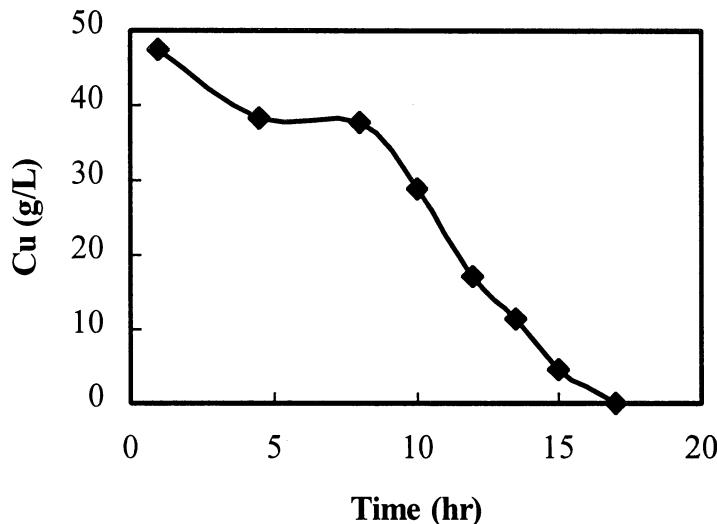


圖 5 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 廢液電解回收曲線

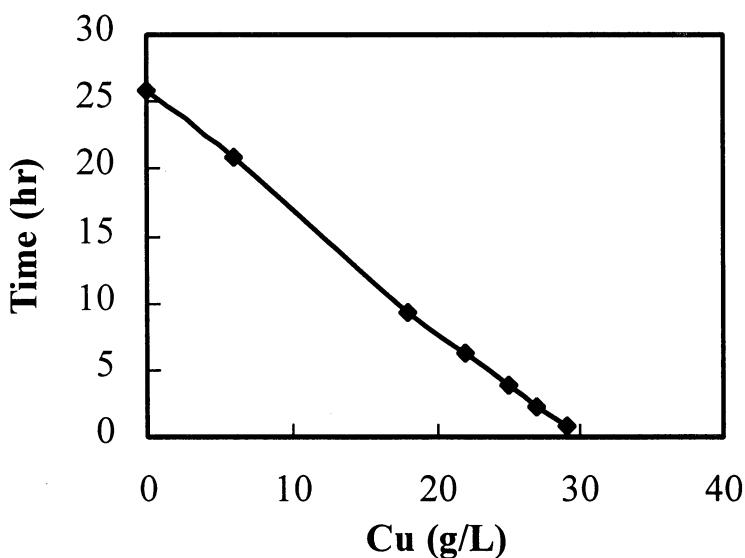


圖 6 硝酸銅廢液電解回收曲線

4.2 流體化床電解回收

流體化床電解槽設計之目的，即應用流體化之鈍性玻璃珠不斷撞擊陰極表面，破壞金屬離子傳送至陰極表面之擴散層，以增加低濃度下金屬傳送之質傳速率，因此在設計上需考慮流體化速度對質傳係數之影響。

4.2.1 流體化床電解回收含金廢水

鍍金清洗廢水含金濃度較低，以高雄某印刷電路板工廠為例，其濃度約 280 mg/L，適合使用流體化床電解設備電解回收金，由於此電解槽內流體化床之小玻璃珠衝擊極板，增加廢水中離子之質傳速率，使得電解速率得以維持在高效率狀態，同時，金屬鍍層性質光亮、良好，這是流體化床電解槽應用於低濃度廢水回收重金屬之最大優點。

茲以高雄某印刷電路板廠之實際鍍金廢水進行電解測試，使用電流密度為 0.4 A/dm²，其測試結果及電解曲線如圖 7 所示，Au 濃度由 280 mg/L 降至 10 mg/L 時之電解速率为 0.28 g-Au/A · H。

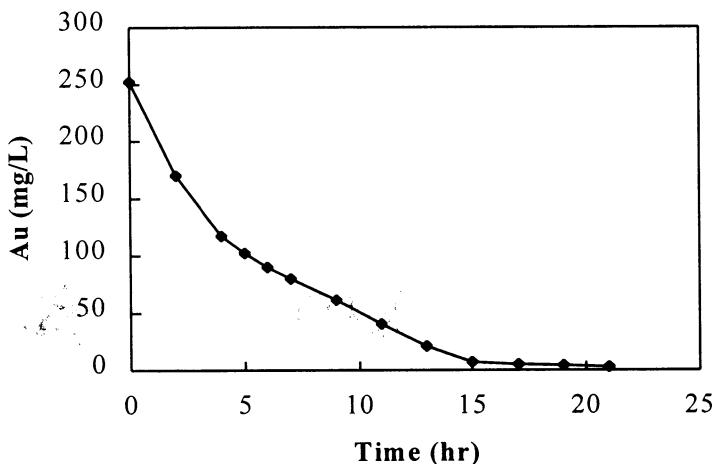


圖 7 含金廢液電解回收曲線

4.2.2 流體化床電解回收鍍銀廢水

西元 1838 年英國開始使用銀的氰化鉀錯鹽發明鍍銀法，在其後的 20~30 年用於湯匙、刀叉等餐具鍍銀，另一方面，由於銀導電性良好，耐蝕性優秀，最近在電子零件、通俗機零件等領域急速進展，在繼電器接點、端子、導線等鍍銀，有很良好的效果。

在實廠測試方面，我們選擇位於南投的某電子公司鍍銀生產線上的水洗回收槽，使用電解槽體積 300 公升(含循環槽總體積 1,000 公升)之 prototype 流體化床電解槽電解鍍銀廢水，銀之起始濃度為 12.42 g/L，電流密度 0.4 A/dm²，電解至銀含量 52ppm 時之電解速率為 3.27 g-Ag/A·H，其鍍銀層性質良好，圖 8 為在該廠實廠測試鍍銀廢水電解回收之結果。

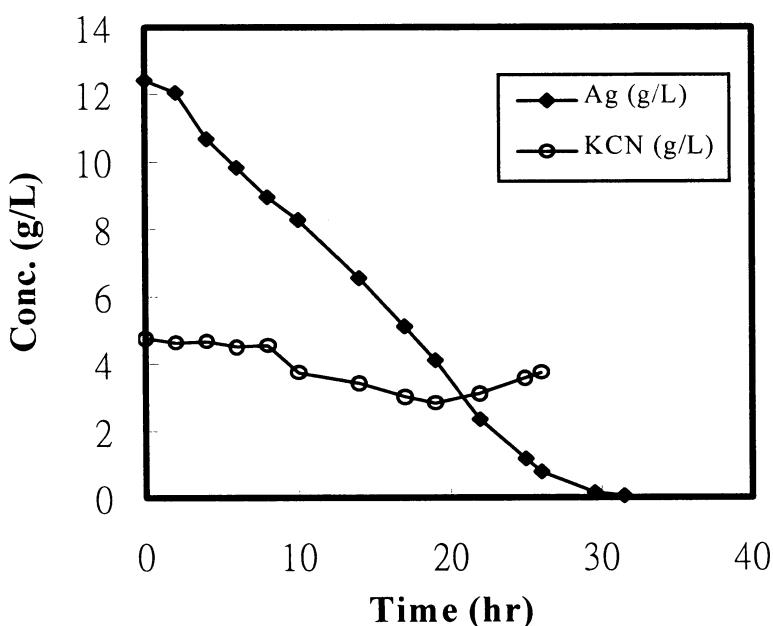
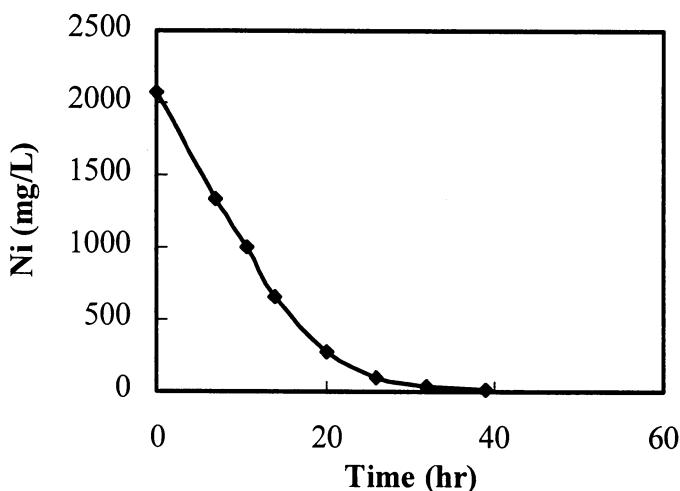


圖 8 氰化銀廢液電解回收曲線

4.2.3 流體化床電解回收鍍鎳廢水

鎳的物理或化學性質良好，鍍鎳用為鐵網、黃銅、鋅壓鑄品等的防蝕皮膜、鐵鋼、鋅鑄品的電鍍為了耐蝕性常施行銅-鎳-鉻三層電鍍。裝飾品是在鍍鎳上鍍黃金、銀、或鍍黃銅後施行噴漆加工。也有的用途在上層施行其他金屬鍍層，但只有鍍鎳時，在空氣中會生成皮膜，容易變色，所以很少只鍍鎳，通常再行不變色電鍍。在鋁製品電鍍時，也可施行鋅置換等處理後，直接在鋁上鍍鎳。

硫酸鎳回收清洗水之電解回收測試是在台中縣某電鍍工廠進行測試的，硫酸鎳廢水濃度 2,070 mg/L，電解至鎳濃度 90 mg/L 之電解速率為 0.3 g-Ni/A·H，其測試結果如圖 9 所示。



■ 9 硫酸鎳廢液電解回收曲線

五、印刷電路板業減廢措施

印刷電路板業者為因應污泥處理及用水成本增加之困擾，可訂定短、中、長程減廢目標，在此根據此行業之污染特性，及相關處理技術之配合，定出三階段減廢措施之作法，可供業者參考。

1.第一階段：高濃度含銅廢液的回收及處理

利用平板電解回收設備回收處理高濃度含銅廢液，約可減少 60%的重金屬污泥產生。

2.第二階段：製程清洗廢水的回收及處理

利用平板電解回收設備及離子交換樹脂設備回收處理高濃度重金屬廢液及低濃度重金屬清洗水，約可減少 90%的重金屬污泥產生。

3.第三階段：水回收再利用

除了第二階段的減廢措施外，可在製程增設回收槽，以流體化床電解槽串接於第一回收槽，於線上回收銅離子，降低回收槽銅離子濃度。此階段須配合製程上的適當減廢，始能經濟有效的回收再利用清洗用水。

以下並以國內某大型印刷電路板業產生之污染量來說明減廢之執行措施。

5.1 高濃度含銅廢液的回收及處理

高濃度含銅廢液含剝掛架之硝酸銅及微蝕刻之 SPS 廉液，其產生量及銅含量如表 4 所示，此二股廢液的銅排放量約 112 kg/d，此二股廢液量雖少，銅污染量相當大，為污泥產生之主要來源，此類廢液在廠中皆有單獨收集，因此為達污泥減量之目標，針對此類廢液回收銅，處理流程如圖 10 所示，平板電解系統可回收 99% 以上之金屬銅，為求回收操作之效率，建議以平板電解系統回收至銅含量 0.5g/L。

表 4 高濃度廢液產生量

名稱	平均日發生量 (m ³ /d)	銅濃度 (g/L)	銅含量 (kg/d)
硝酸銅廢液	0.5	150	75
SPS 硫酸銅廢液	2.5	15	37.5
合計	3		112.5

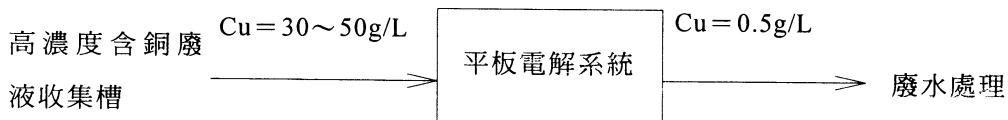


圖 10 高濃度廢液電解回收處理流程

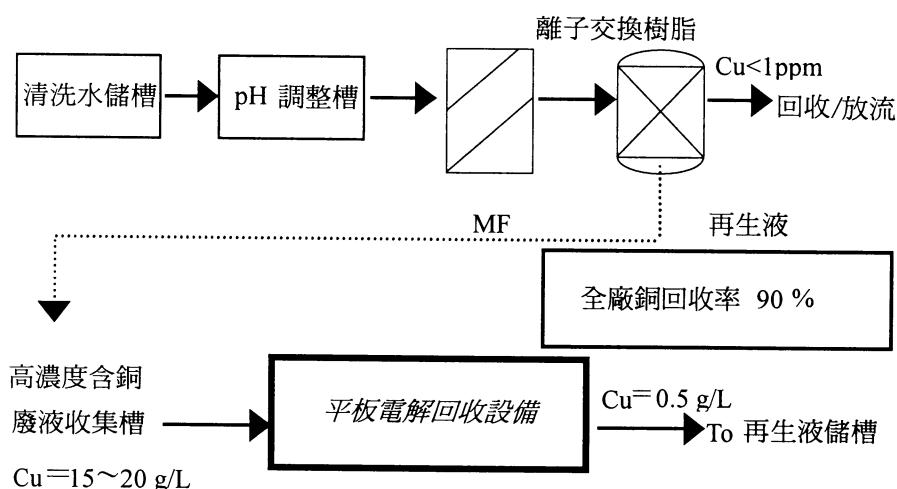
5.2 製程清洗廢水的回收及處理

印刷電路板製程複雜，每一處理流程皆使用大量清水清洗電路板，因此產生大量之低濃度清洗水，此廠之製程清洗廢水經廠內調查結果，產生量為 $2,037\text{m}^3/\text{d}$ ，其中 $417\text{m}^3/\text{d}$ 銅濃度小於 1 mg/L ，可直接排放，為了求得清洗廢水銅離子平均濃度，於均勻槽內長期監測銅離子濃度，歸納各污染源產生之總廢水水量及銅濃度如表 5，由表 5 可看出，高濃度含銅廢液銅污染量為 112 kg/d ，清洗水銅污染量為 74 kg/d ，平均濃度 37 mg/L ，此類清洗水銅回收可規劃為中程減廢目標，採用中央集中式回收處理流程（如圖 11 所示），收集之清洗水經適當 pH 調整，經過砂濾或過濾系統去除懸浮固體後，以螯合樹脂吸附銅離子，處理後銅濃度可低於 1 mg/L ，可直接排放。此種選擇性離子交換樹脂（又稱螯合樹脂）可在去除廢水中 Na^+ 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 或

K^+ 離子之前，先去除 Cu^{+2} 離子。吸附飽合之樹脂以 10% H_2SO_4 再生，可得銅離子濃度 15~20g/L 之硫酸銅液，此再生液以前述平板電解回收系統處理。電解系統中陰極去除 1 個銅離子，於陽極則伴隨釋放出 2 個氫離子，電解後廢液酸度再提高，殘液可再回樹脂再生液系統中。

表 5 各污染源產生之總廢水水量及銅濃度

名稱	廢水量 (m^3/d)	銅濃度 (g/L)	銅含量 (kg/d)
高濃度含銅廢液	3.0	37.5	112.5
需處理含銅廢水	1,620	45.7	74
可直接排放清洗水	417	<1	—
顯影、剝膜廢液	20	6.3	0.13



■ 11 中央集中式回收處理流程

六、結語

印刷電路板製造業是台灣第二大電子零組件產業，大部分業者均已建置完善的污染防治設備，但傳統的混凝沈澱法會產生大量之有害污泥，造成嚴重之二次污染。本文介紹之電解回收及離子交換樹脂技術，經適當之設計及應用，可幾乎完全去除表面處理業製程所產生之重金屬離子，在國外已有針對此行業發展“零”排放處理流程，在國內過去幾年，已有部份廠商開始接受“回收”處理之觀念，針對重金屬廢水，幾乎可達“零污泥”之處理流程。

表面處理業產生之廢水特性，以目前之處理技術來看，採用“回收”處理在初設成本及操作成本上皆較“傳統混凝”處理經濟，同時可以克服缺水所造成之製程困擾。本文提供之處理技術可供業者在廢水處理技術的選擇上另類思考方式，同時達到清潔生產的目標。

參考文獻

1. 古晏菁、張明倉，“台灣地區事業廢棄物總量調查推估及分析”，工業污染防治報導第 125 期，87 年 8 月。
- 2 “台灣電路板產業概況”（網站資料），台灣電路板協會(www.tPCA.org.tw)，90 年 8 月。
- 3 林世民，“表面處理業減廢及回收處理技術”，工業技術研究院化學工業研究所 1997 年廢水處理技術研討會，86 年 10 月。
4. 林世民等，“重金屬電解回收及電解氧化設備開發總報告”，經濟部，86 年 8 月。
5. P. G. Moleux，“電路板業減廢與回收技術講習會”，工業局工業污染防治技術服務團，82 年 12 月。