

探討電子業含銅廢液回收技術

黃富昌¹、曹正文²、林平和¹、曾繁信³
李昇雨⁴、張侑昌⁴、蔡崇平⁴、楊仁宏⁴、陳德鴻⁴、吳懿云⁴

1.南亞技術學院副教授、 2.南亞技術學院講師、
3.桃園縣政府環保局空保科、4.南亞技術學院學生

摘要

印刷電路板工業中，蝕刻液是屬於高用量與高污染性質的廢液，本研究透過酸鹼中和法，將氫氧化鈉溶液添加於印刷電路板廠所產生之高濃度酸性氯化銅蝕刻廢液以製備各種不同的銅鹽，藉由蝕刻廢液回收有用的資源，以有效減少資源耗竭、環境污染，達到廢棄物資源化再利用之永續經營。本研究主要探討蝕刻廢液回收處理廠以化學沉澱法操作之最適化各項操作參數，以利有效回收電子業之含銅廢液中之銅金屬。實驗結果顯示：(1)蝕刻廢液 pH 值介於 5~8 時，反應會生成綠色鹼式氯化銅沉澱；pH 值達 9 時，反應則生成藍色氫氧化銅沉澱；pH 值達 12 以上，反應轉而生成黑色氧化銅沉澱；(2)以 XRD、SEM、AAS 分析資源化產品鹼式氯化銅、氫氧化銅、氧化銅的物理性質，資源化產品純度均高達 99% 以上；(3)氧化銅中殘餘氯的含量隨著煅燒溫度增加而逐漸降低，當煅燒溫度達到 800 °C 時，殘餘氯含量已低於 100 ppm 以下；以及(4)在煅燒溫度低於 600 °C 時，其氧化銅表面型態呈絨毛絲狀；當煅燒溫度高於 600 °C 時，該絨毛絲狀消失而轉變成顆粒狀。本研究在鹼式氯化銅之實驗過程中，經化學沉澱法反應製備之回收率偏低。建議未來針對此研究議題時，可增加其他對於鹼式氯化銅之製備方法，以期能獲得更具可代表性之再利用率。由於實驗之氯化銅蝕刻液均取自同一家廠商，且銅含量在 155,300 ~ 140,500 ppm。建議對於未來的研究者，可增加不同濃度之氯化銅蝕刻液之來源及廠家，探討不同銅含量下之回收率，以符合業界需求，提升整體競爭優勢。

關鍵詞：鹼式氯化銅、氫氧化銅、氧化銅

Abstract

Etchants are high consumption and high pollution of the printed circuit board industry, therefore this research uses the etchant for the acid copper chloride amount the high copper content in the printed circuit board industry, using the chemical precipitation to prepare of the copper salt from wasted etching liquid containing acidic copper chloride. This way is in order to reach the waste recovery and sustainable development. Therefore, in an environmental and economic point of view, the retrieval of the valuable natural resource from waste etching solution is important. This results of experiment shows: (1) the copper oxychloride is formed from pH 5 to pH 8, the copper hydroxide is formed above pH 9 to pH 12, the copper oxide is formed above pH 12. (2) The reclamation products of copper oxychloride, copper hydroxide and copper oxide were analyzed and characterized by using XRD, SEM and AAS. (3) The content of chloride with sintering temperature to increase and reduce gradually for the copper oxide, as the sintering temperature was reached 800 °C, the residual chloride concentration already below 100 ppm. (4) The SEM showed that copper oxide is pile-shape as the sintering temperature below 600°C, and become sphericity as the sintering temperature above 600°C.

Key words: copper oxychloride, copper hydroxide, copper oxide

一、前言

事業機構廢水處理設施所產生之污泥廢水，長久以來一直是一個極大的困擾，而是否具有再利用的條件，則亦是多年來產業界與學術研究機構非常關注之話題，然而，資源回收與再生利用將是未來人類社會的一個生活導向，廢棄物資源化不但可以使資源循環再利用，一方面可以節省天然資源，另一方面可以節省大量的製造所需能源，同時，可以達到廢棄物妥善處理與污染防治等多重目的。

由於環保意識的抬頭，電子材料正進行一場綠色環保大革命。而印刷電路板製造業相較於其它高科技製造產業，被視為高耗能及高污染性的傳統產業。印刷電路板乃是電子產品所不可或缺的主要部分，其提供電子零組件在安裝與互連時的主要支撐載體，大量應用於資訊、通訊、家電、航太、交通、工業儀器及自動化設備等領域，其整個發展與電子產品有著密不可分的關係。但其污染程度高、能源依存度高，印刷電路板製造業，為了永續發展，莫不積極從事製程上的改善，降低環境衝擊，不僅從節約能源上進行低耗能製程上之研發，並從污染防治及資源再生技術上力求突破。

印刷電路板製造業、金屬表面處理業及電鍍業是集光學、電學、化學、機械、材料及管理科學的綜合工業，在我國經濟發展的過程中扮演著舉足輕重的角色，此三大行業的製程與金屬的表面處理息息相關。其中，印刷電路板(Printed circuit board, PCB)製造業隨著電子工業的快速發展，位居台灣第二大電子零組件產業，佔國際PCB生產產值約10%左右，僅次於美國、日本，位居全球第三，可見PCB製造業在台灣的重要性，但在此高度成長下，印刷電路板廠所產生的廢液污染問題亦愈趨嚴重[1]，是急待解決的環境議題之一。

二、文獻回顧

2.1 印刷電路板蝕刻廢液之水質特性

就資源回收觀點，由於蝕刻、微蝕、化學銅、剝錫鉛及剝掛架等五股廢槽液中均含有高濃度的銅或鉛，因此極具資源回收潛力[2,14]。表1顯示典型PCB廠廢水及廢液種類與處理方式[2]，係依據各股廢水的水質特性與處理方法的共通性，將PCB製程排棄的廢槽液區分為酸性、鹼性高濃度廢液、化學銅廢液及廢水、氣系廢液及廢水、顯像去墨廢液、氟硼酸廢液及廢水、鉻系廢液及廢水及高濃度重金屬廢液等A~H八大類，另外製程中刷磨廢水與一般清洗廢水歸納為I類及J類，各類廢水或廢液分開收集後，則按其特性及處理水質

的要求，選定正確的處理方法。

在H類廢水中，主要為含有銅離子的蝕刻廢液，PCB製程中，蝕刻主要在三個製程，分別為內層蝕刻、黑/棕氧化的微蝕及外層蝕刻，在三個製程中常使用的蝕刻液分別為氯化鐵、氯化銅蝕刻液、硫酸-雙氧水系列及鹼性氯化銨蝕刻液，各製程單元之蝕刻液主要成份如表2所示。

表1 PCB工廠廢水、廢液分類原則及處理方式 [2]

類別	名稱	處理方式
A類	酸性高濃度廢液	集中收集儲存，定量納入J類廢水處理系統處理。
B類	鹼性高濃度廢液	集中收集儲存，定量納入J類廢水處理系統處理。
C類	化學銅廢液(水)	採用硫酸亞鐵處理法、鈣鹽處理法、硼氫化鈉還原法、鋁催化還原法或銅催化還原法等處理方法進行前處理去除銅離子污染後，再定量納入E類廢水生物處理系統中處理或定量平均地與J類處理水混合稀釋中和後放流。
D類	氨系廢液(水)	1.採用硫化物沉澱法先行去除銅離子後，在定量平均地與J類處理水混合稀釋中和後放流或納入E類廢水生物處理系統作為氮營養劑添加之用。 2.採用折點加銨法先行去除氨氮後再定量納入J類廢水處理系統處理。
E類	顯像去墨(膜)廢液	1.採用酸化及化學混凝沉澱前處理後，定量平均地與J類處理水混合稀釋中和放流。 2.經酸化及化學混凝沉澱前處理後再進行二級生物處理，以降低COD污染濃度，處理後出流水與J類處理水混合稀釋放流。
F類	氟硼酸廢液(水)	低濃度清洗水採用離子交換法處理，高濃度廢槽液及樹脂再生廢液則採用高溫或常溫鋁鹽-石灰處理法進行前處理，以分解去除氟硼酸，然後再定量納入J類廢水處理系統中處理。
G類	鉻系廢液(水)	採用亞硫酸鹽還原法將六價鉻還原成三價鉻後，定量納入J類廢水處理系統處理。
H類	高濃度重金屬廢液	1.由藥液供應商回收處理。 2.交由代處理廠處理。
I類	刷磨廢水	經銅粉回收機濾除銅粉後納入J類廢水處理系統處理。
J類	一般清洗廢水	採用重金屬氫氧化物沉澱法進行處理，以去除廢水中重金屬離子污染

表2 製程單元-蝕刻槽液成份及Cu²⁺濃度[2]

製程單元	步驟	槽液成份	污染濃度
			Cu ²⁺ (mg/L)
內層蝕刻	蝕刻	氯化銅(CuCl ₂)	50,000~100,000
		氯化鐵(FeCl ₃)	40,000~90,000
黑/棕氧化 鍍通孔、全板鍍銅 線路鍍銅及鍍錫鉛	微蝕	硫酸/雙氧水(H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	2,000~20,000
		過硫酸鈉(SPS)	2,000~20,000
		過硫酸銨(APS)	2,000~20,000
外層蝕刻	蝕刻	氨水(NH ₄ OH)、 氯化銨(NH ₄ Cl)	100,000~150,000

2.2 氯化銅蝕刻液國內再利用現況

國內印刷電路板業工廠分佈以桃園縣90家最多，台北縣31家次之。國內印刷電路板產生之氯化銅蝕刻液主要採行廠外處理或廠外再利用方式，目前氯化銅蝕刻液之清除機構及再利用機構共有16家，位於桃園縣為最多更有11家。因印刷電路板業氯化銅蝕刻液中含銅量高達14%，具有極高之回收價值，現今印刷電路板業所產生之氯化銅蝕刻液是以出售方式交付處理機構或再利用機構，故此類廢酸液之再利用幾乎是100%。目前在處理機構或再利用機構業皆採用資源再生利用技術，進行回收銅粉或銅化合物及其他資源化產品。

2.3 氯化銅蝕刻液國外再利用現況

1998年美國國內所產生之氯化銅蝕刻液約在15萬加侖，每年並以12~15%持續成長。1997年美國針對印刷電路板業進行輔導及調查，報告中對於印刷電路板業所產生之廢蝕刻液包括：氯化銅蝕刻液及氯化銨銅蝕刻液。對於廢蝕刻液之處理分式分為方式分為廠內線上回收及廠外集中回收再利用兩種方式。廠內線上循環、回收再利用技術應用，包含離子轉移(Ion Transfer)、離子交換樹脂(Ion Exchange)、電積法(Electrowinning)、擴散透析法(Diffusion Dialysis)、薄膜電析(membrane electrolysis)、蒸發法(Evaporation)及溶劑萃取法(Solvent Extraction)等。

三、研究方法

實驗流程圖如圖1所示，取定量之實廠高濃度酸性氯化銅蝕刻廢液，緩慢加入氫氧化鈉溶液，並控制pH值，使之發生中和沉澱反應，其沉澱物即為氧化銅。其次；將資源化產品氧化銅在不同溫度下煅燒。煅燒後所得之氧化銅粉末，以SEM來觀察物質之表面型態，以X-光繞射分析儀分析鑑定結晶之結構種類並以AAS來做純度分析。

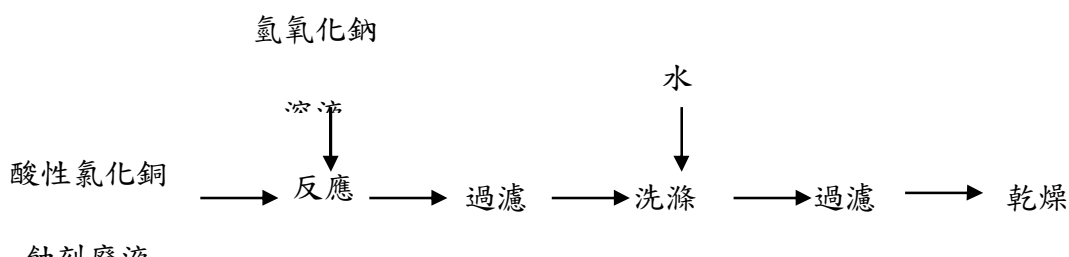


圖1 實驗流程圖

四、結果與討論

4.1 以工業液鹼滴定氯化銅蝕刻廢液之中和曲線

本實驗使用工業液鹼(45% NaOH)與酸性氯化銅蝕刻廢液進行反應，由於兩者的濃度都相當高，因此在不加熱狀態下，本身反應之溫度已達50-60°C，圖2為以工業液鹼滴定氯化銅蝕刻廢液之中和曲線，在不同的pH值下，金屬離子會與

OH 基形成沈澱物。根據 Kim et al. 利用氫氧化鈉加入蝕刻液中，當 pH 值為 5~8 之間產物會形成鹼式氯化銅(copper oxychloride) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)；而當 pH 值達 10~11 時，反應會生成氫氧化銅(copper hydroxide)($\text{Cu}(\text{OH})_2$)；pH 值達 12 以上時，反應則會生成氧化銅(copper oxide) (CuO)。因此在反應過程中，可藉由觀察溶液顏色的變化作為初步的判斷，當溶液進入第一當量終點時，溶液會由綠色澄清液轉變為綠色混濁液，可以簡單判定為鹼式氯化銅之生成；在到達第二當量終點時，其溶液則從綠色混濁液轉變成藍色膠羽，也就是氫氧化銅之生成；在達膠羽狀態時其 pH 值很難再提高，此時，液鹼量繼續增加，隨後溶液轉成黑色膠羽，即為氧化銅之生成。

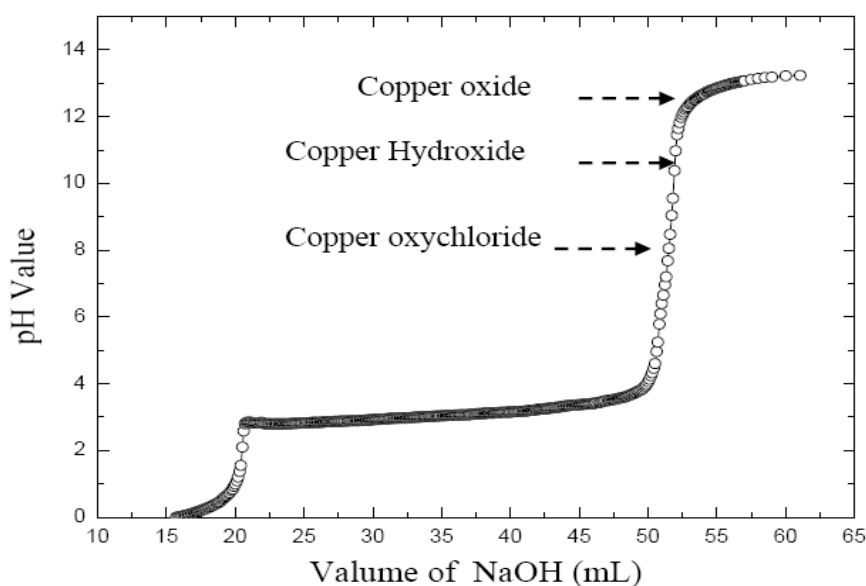


圖 2 以工業液鹼滴定氯化銅蝕刻廢液之中和曲線

4.2 鹼式氯化銅在不同 pH、溫度下製備之影響

將 45 % NaOH 加入實廠之氯化銅蝕刻廢液中，以生成鹼式氯化銅。在不考慮氯化銅蝕刻廢液濃度為變數之條件下，改變 pH 值(4~9)及反應溫度(60~90°C)之控制範圍，找出最適合操作之條件參數，實驗結果如圖 3~圖 6 所示。

Copper oxychloride - - - ->

Copper Hydroxide - - - ->

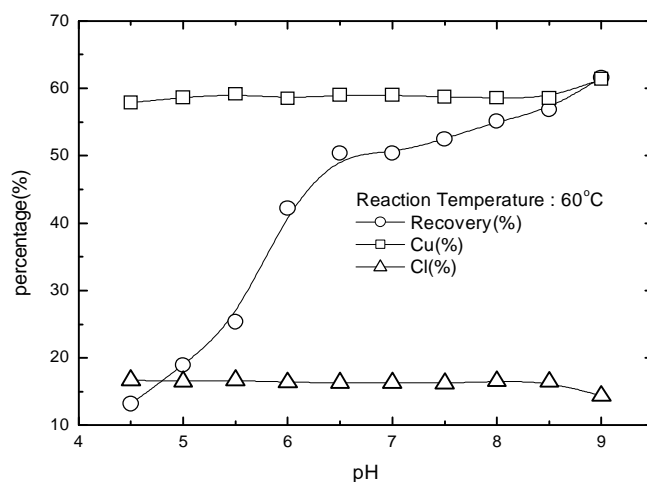


圖 3 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 60°C 下反應對生成鹼式氯化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ；45 % 液鹼添加量：0.047 ~ 0.053Kg；操作時間： 70 ~ 100 min)

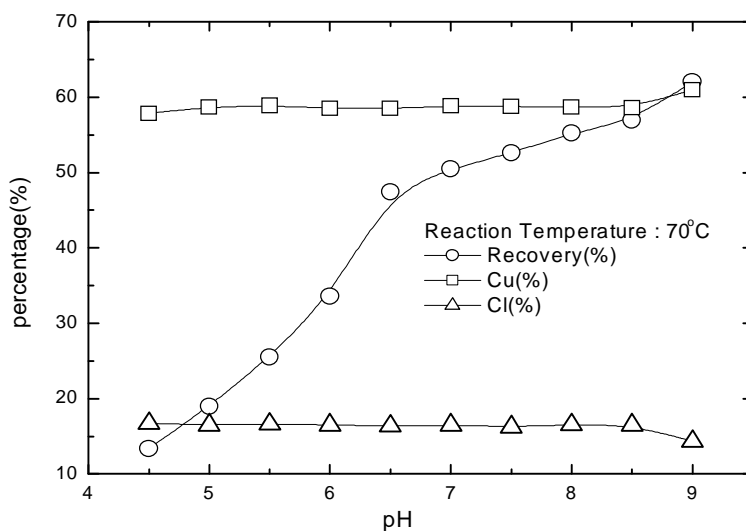


圖 4 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 70°C 下反應對生成鹼式氯化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ；45 % 液鹼添加量：0.047 ~ 0.053Kg；操作時間： 70 ~ 100 min)

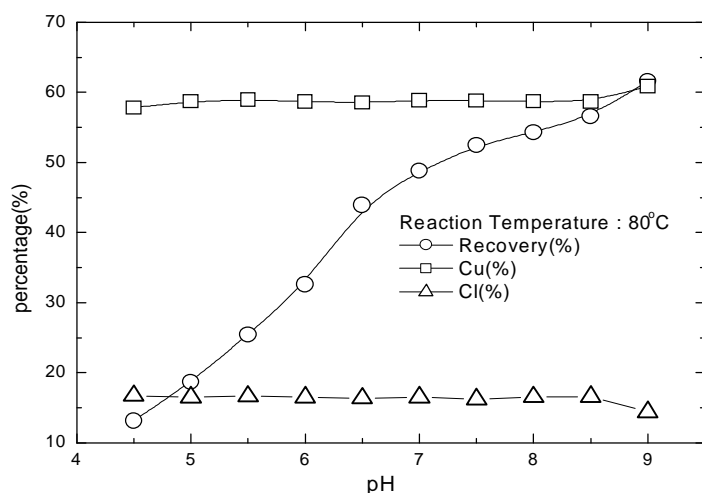


圖 5 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 80°C 下反應對生成鹼式氯化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ； 45 % 液鹼添加量：0.047 ~ 0.053Kg；操作時間： 70 ~ 100 min)

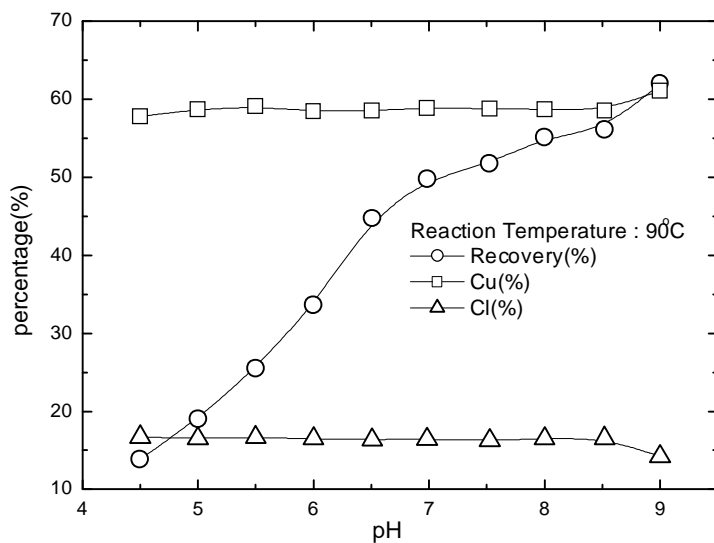


圖 6 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 90°C 下反應對生成鹼式氯化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ； 45 % 液鹼添加量：0.047 ~ 0.053Kg；操作時間： 70 ~ 100 min)

在鹼式氯化銅實驗結果發現，當 pH 在 4.0 時，不會有膠羽產生，而在 pH 5.0 到 8.5 之間，所形成之鹼式氯化銅之銅含量(乾基)大約在 58.44~59.13 %，與理論銅含量百分比 59.49 % 相當接近；相同的，鹼式氯化銅的氯含量百分比在 16.23~16.69 % 之間，也與理論氯含量百分比 16.63 % 相當接近，且產物顏色皆為淡綠色；當 pH 達 9.0 時，產物顏色為藍色與淡綠色共存，其銅含量偏高而氯含量則有偏低之現象，因此可以確定為鹼式氯化銅與氫氧化銅共存。由反應之 pH 結果可以觀察到，隨著反應 pH 之上升，有利於鹼式氯化銅產物之生成，在 pH 8.5 時，鹼式氯

化銅之回收率達最大。鹼式氯化銅由分子式得知，銅與氯之莫耳數比為 2:1，由實驗數據上所顯示，在 pH 5.0~8.5 之間，其銅與氯之莫耳數比約為 2.00:1，與理論值最為接近，其純度達 98.25 % 以上，因此可以確定產物分子式為 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。若考量其能源耗用、純度、回收率、產量及安全性等因素，其反應之操作條件以在 pH 7.0~8.5、70°C 下操作最為可行。

4.3 氫氧化銅在不同 pH、溫度下製備之影響

由中和曲線圖(圖 2)可以知道，將 45 % NaOH 加入實廠之氯化銅蝕刻廢液中，當 pH 值達 9 時，會有部份的氫氧化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)生成，所以在不考慮氯化銅蝕刻廢液濃度為變數的條件下，改變 pH 值(9.5~12)及溫度(60~90°C)之控制範圍，找出最適合操作之條件參數，實驗數據結果整理如圖 7~10 所示。

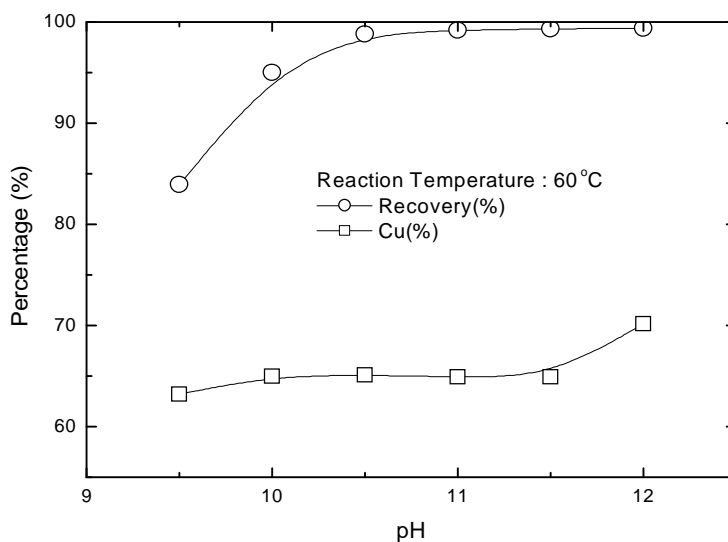


圖 7 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 60°C 下反應對生成氫氧化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液：0.5 L；45 % 液鹼添加量：0.055 ~ 0.065Kg；操作時間：70 ~ 100 min)

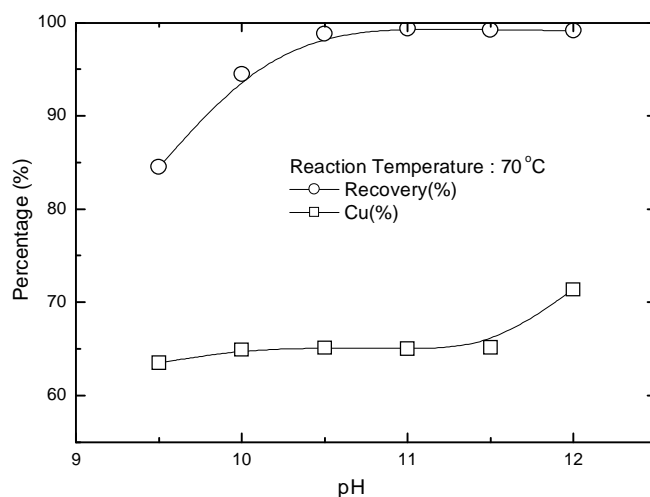


圖 8 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 70°C 下反應對生成氫氧化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ； 45 % 液鹼添加量： 0.055 ~ 0.065Kg ； 操作時間： 70 ~ 100 min)

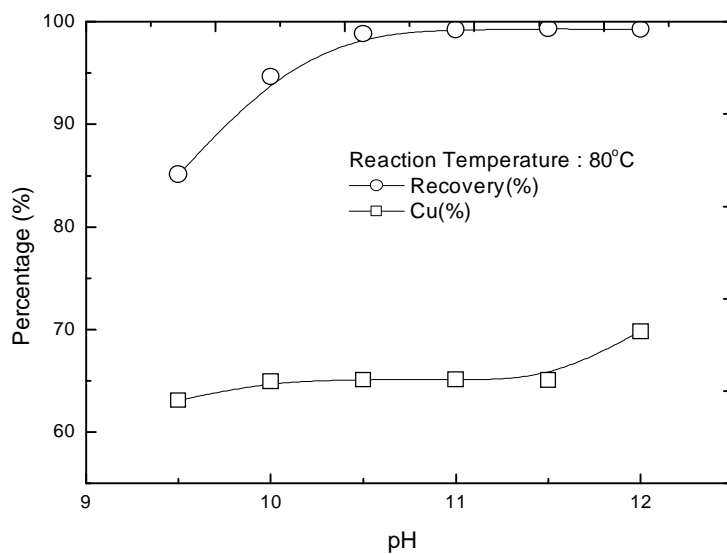


圖 9 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 80°C 下反應對生成氫氧化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ； 45 % 液鹼添加量： 0.055 ~ 0.065Kg ； 操作時間： 70 ~ 100 min)

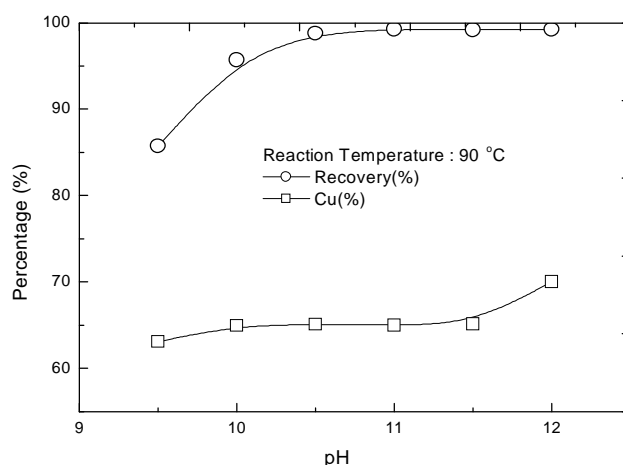


圖 10 氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼在 90°C 下反應對生成氫氧化銅之影響
(氯化銅蝕刻廢液： 0.5 L ；45 % 液鹼添加量：0.055 ~ 0.065Kg；操作時間： 70 ~ 100 min)

由製備氫氧化銅實驗結果發現，在 pH 9.5 時，因反應未完全，所以造成產物之銅含量及回收率偏低；pH 10 ~ 11.5 反應較完全，回收率較高；其所形成之產物氫氧化銅，銅含量大約在 64.5 ~ 65.10 %，與理論銅含量 65.13 % 相當接近，其純度可達 99.5 % 以上，因此可以確定產物分子式為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，顏色皆為藍色。由反應之 pH 可以觀察到，在 pH 10 ~ 11.5，有利於氯化銅蝕刻廢液與工業液鹼之反應與氫氧化銅產物之生成。若考量其能源耗用、純度、回收率、產量及安全性等因素，其反應之操作條件以在 pH 10 ~ 11.5、70°C 下操作最為可行。

五、結論與建議

1. 以化學沈澱法將工業用液鹼(NaOH)添加於高濃度之酸性氯化銅蝕刻廢液中，其 pH 值在 5~8 之間，會形成鹼式氯化銅($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)；而當 pH 值達 10~11 時，反應生成氫氧化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)；pH 值達 12 以上時，反應則會生成氧化銅(CuO)。
2. 在不同 pH 下所製備出之鹼式氯化銅，從 pH 4.5 到 9.0 之間，其銅含量大約在 58.44 ~ 59.13 %，氯含量在 16.23 ~ 16.69 % 之間，並與理論值 59.49 % 及 16.63 % 相當接近，且顏色為淡綠色，可以確定其產物分子式為 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，且純度達 98.25 % 以上。
3. 綜合鹼式氯化銅操作試驗結果，若考量其能源耗用、純度、回收率及安全性等因素，其反應之操作條件，以在 pH 7.0~8.5、70°C 下操作最為可行。
4. 綜合氧化銅操作試驗結果，若考量其能源耗用、純度、回收率及安全性等因素，其反應之操作條件，其 pH 在 12.5 以上、70°C 下操作皆可得到之黑色膠體沈澱物氧化銅。
5. 本研究在鹼式氯化銅之實驗過程中，經化學沉澱法反應製備之回收率偏低。建議未來針對此研究議題時，可增加其他對於鹼式氯化銅之製備方法，以期能獲得更

具可代表性之再利用率。

參考文獻

- 1.張良濤，「氯化銅蝕刻液之研究」，技術學刊，第9卷，第3期，pp.291-297(1994)。
- 2.曾立鑫，「印刷電路板非氨系蝕刻液之研究」，碩士論文，國立清華大學化學工程研究所，新竹(1999)。
- 3.江德馨，「鹼性蝕銅液與酸性蝕銅液之介紹」，電路板資訊，第12期，pp.78-83(1988)。
- 4.楊智雄，「氯化銅蝕刻液之監控」，電路板資訊，pp.第12期，pp.84-89(1988)。
- 5.J. W. Bradley, P. F. Borth, 「Composition and process for powderless etching」, U. S. Patent 3161552(1964).
- 6.P. F. Borth, 「Etching of printed circuit components」, U. S. Patent 3287191(1963).
- 7.林忠舜，「利用酸鹼中和法由氯化銅酸性蝕刻廢液製備奈米氧化銅微粒之研究」，碩士論文，元智大學化學工程研究所，中壢(2004)。
- 8.「電路板業回收設備選用手冊」，經濟部工業局編印，台北市(1995)。
- 9.「Removal of copper and persulfate from spent sodium persulfate etchant by precipitation」, Etchant-Disposal Precipitation, No.4 Revised(1996).
- 10.「印刷電路板業資訊化應用技術手冊」，經濟部工業局，pp.105-107(2002)。
- 11.黃進修、鄭智和，「台灣地區廢酸鹼資源化技術應用介紹」，化工技術，第九卷，第一期，pp.116-127(2001)。
- 12.張玉霞，「酸洗液及蝕刻液以硫酸轉換法再生利用之研究」，碩士論文，國立臺北科技大學環境規劃與管理研究所，台北(2004)。
- 13.郭欣怡，「以水溶液沉澱法製備不同形貌之氧化銅」，碩士論文，國立新竹師範學院數理研究所，新竹(2003)。
- 14.簡子惠，「由氯化銅蝕刻廢液回收銅鹽之研究」，碩士論文，國立台北科技大學化學工程研究所，台北(2004)。
- 15.A. H. Macdonald, “Superconductivity: copper oxides get charged up”, Nature, London, vol.414, pp.409-410(2001).
- 16.R. V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, 「Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates」, Chem.Mater., vol.12, pp.2301-2305(2000).
- 17.黃盛郎，「台灣 PCB 產業在全球的地位與現況」，電路板會刊，第27期，pp.4-9(2005)。