

# 剝錫（錫鉛）廢液資源化技術之探討

印刷電路板製造原理乃結合電學、化學、機械、材料、光學等科學而構成，因此其製程複雜且必需使用多種化學藥劑及特殊原料來搭配。製造過程中所衍生之廢棄物種類繁多，或為液狀；或為泥狀；或為固狀等。其成分除含有多樣有機性污染物外，更含有為量不少之銅、鉛及鎳等重金屬。此類廢棄物如未加以妥善處理（中間處理、再利用或最終處置）而任意丟棄，其影響所及甚廣，如污染飲水水源、環境破壞、人體健康受損等，亦會造成企業體及社會成本增加。

如上所述，印刷電路板製造業廢棄物種類多樣，且其各類廢棄物（如廢印刷電路板或粉屑、含銅污泥、廢蝕刻液、廢酸鹼或含重金屬廢液等）對應之資源化方式各有不同，本文僅將針對剝錫（錫鉛）廢液之資源化技術進行探討。

## 一、剝錫（錫鉛）廢液來源

一般而言，印刷電路板製程之鍍錫鉛單元，其主要目的在保護佈置於印刷電路板上之印刷線路於蝕刻時不被侵蝕。接著進行蝕刻單元，在蝕刻完成後，進入剝錫鉛單元；而該製程單元中所使用之剝錫鉛液種類可概分為硝酸系、氫氟酸系、氟硼酸系等，其主要成分有剝除酸液（如氫氟酸、硝酸等）氧化劑（如雙氧水等）緩衝劑、界面活性劑等。

剝錫鉛單元係使用剝錫鉛液將佈置於印刷電路板上之印刷線路錫鉛鍍層剝除，由於剝除過程中剝錫鉛液組成成分會逐漸減少，其剝錫鉛之效力亦逐漸減弱，同時剝錫鉛液中之錫鉛及銅含量濃度將增加。依據實廠經驗判斷：不同種類剝錫鉛液其老化程度不同，綜括而言，錫含量達 50 100g/L 左右或酸當量降至 3 4 N 以下時，即被當作廢液，需要更換。

總之，剝錫（錫鉛）廢液則來自印刷電路板製程剝錫鉛單元，其主要成分以氟化鉍、硝酸、雙氧水等為主，其他如：COD 約為 20,000 25,000 mg/L； $\text{Cu}^{2+}$  約為 1,000 1,500 mg/L； $\text{Pb}^{2+}$  約為 10,000 15,000 mg/L； $\text{Fe}^{3+}$  約為 0 30,000 mg/L 等。

## 二、剝錫（錫鉛）廢液資源化技術

由於國際間目前金屬原物料需求甚殷，所以剝錫（錫鉛）廢液資源化具有極大之經濟誘因，只要技術原理與工程實務可行，即可實廠運作。至於其資源化方式大致可分為「原液再生」與「再利用」等類型，所謂「原液再生」意指直接將原廢液進行雜質（即非原液成份）之有效分離後，再適度調配成分與組成而成為新剝錫（錫鉛）液；「再利用」意指藉由物理、化學、熱處理等技術將原廢液中之有價物（如錫、鉛、銅等）分離成單一金屬或複合為氧化物／鹽類等。

然而在實廠操作應用上，上述之兩種資源化方式並非均單獨運作。目前國內外已發表之剝錫（錫鉛）廢液資源化技術或案例，其資源化方式或為單獨「再利用」；或為再搭配「原液再生」；或為單獨「原液再生」等。現將各類型較具代表性之剝錫（錫鉛）廢液資源化技術摘要彙集如表一所述。如由技術面分析，「再利用」之系統設備可適用於各種不同系列之剝錫（錫鉛）廢液，一般採廠外（相對於產源而言）再利用，技術層次不高，其衍生產品多樣化。「原液再生」之系統設備需依各種不同系列之剝錫（錫鉛）廢液進行調整，廠內或廠外（相對於產源而言）進行操作均可，技術層次較高且具有獨特性，其衍生產品如具效能，足以獨佔市場。以目前國內現況，已有實廠案例係運用電解回收方式為主要單元，再搭配相關物化程序來進行剝錫（錫鉛）廢液之「原液再生」與「再利用」工作。另外，也有應用中和沈澱或氧化還原配合火法冶金程序，來回收「再利用」其中之錫金屬。

表一、剝錫（錫鉛）廢液資源化技術摘要彙集及評析

資源化方式		技術特點	資料來源	評析
原液再生	再利用			
		以硝酸系剝錫（錫鉛）廢液為其再生對象；利用電解方法處理，可採廠內回收原液再生；連續或半連續操作均可；原廢液中之有價物（如錫、鉛、銅等）可以金屬形態回收；勿需後續沉澱、過濾等程序。	美國專利號碼：4,944,851	技術層次高；系統流程簡要；資源化效益高。
		以氟硼酸系剝錫（錫鉛）廢液為其再生對象；利用沉澱、過濾、離子交換等程序，直接由剝錫廢液中去除雜質後再補充氟化氫銨、過氧化氫及其他添加劑等，經調配再生。	美國專利號碼：4,673,521	系統流程較複雜高但相對資源化效益高；需具有特定系列之原液配方能力。
		於含有氧化錫／硫化錫廢液中加入 KOH，經電解法製成錫金屬。	美國專利號碼：4,737,351	技術層次不高；系統流程較簡要；資源化效益尚可。
		以硝酸系剝錫（錫鉛）廢液為其再生對象；利用硫酸鹽或硫酸氫鹽去除鉛後分離之，再進行原液再生。	美國專利號碼：5,505,872	技術層次高；系統流程簡要；需具有特定系列之原液配方能力；資源化效益高。

：主要；   ：次要

表一、剝錫（錫鉛）廢液資源化技術摘要彙集及評析(續)

資源化方式		技術特點	資料來源	評析
原液再生	再利用			
		應用中和沈澱、氧化還原、火法冶金技術，回收其中之錫金屬。	中華民國專利號碼： 177,911	技術層次不高；系統流程較簡要；資源化效益尚可；應考慮能源及污染防治成本。
		以氟硼酸系或硝酸系剝錫（錫鉛）廢液為再利用對象；其方法為應用連續化學反應步驟，於廢液中分別加入沈澱劑與中和劑，並進行過濾、加熱去氨、沈澱溶解等分離程序，達到廢液中有價成份回收（如96%以上純度之錫酸鈉、80%氟化鈉（或硝酸鈉）以及93%硫酸銅結晶等）。	中華民國專利號碼： 472,030	系統流程較複雜；相對資源化產品品質高；其整體效益有待考量。
		以『選擇性電解回收法』將剝錫鉛廢液再生為剝錫鉛原液，同時回收其中具有價值的銅、錫及鉛等金屬，二氧化錫、氧化亞錫、氫氧化錫等化合物及有價之無機鹽類產品。	中華民國專利號碼： 160,880	技術層次高；系統流程較複雜；需具有特定系列之原液配方能力；資源化效益高。

：主要；   ：次要

### 三、結語

綜合上述分析可知，如何選用剝錫（錫鉛）廢液資源化技術，其必需考量之因子頗多，如「適用廢液」、「藥劑使用量」、「實務操作性」、「能源投入」、「污染防治」、「衍生產品價值」等。如由表一所列之代表性技術來評析，事實上各有其優缺點。總之，為同時兼顧環保與經濟之目的，如何找出「合適」技術，則是一項挑戰？建議結合產生源未來動態及資源化趨勢來綜合分析，應可得到較圓滿答案。◆

【工業技術研究院環安中心經理 鄭智和】