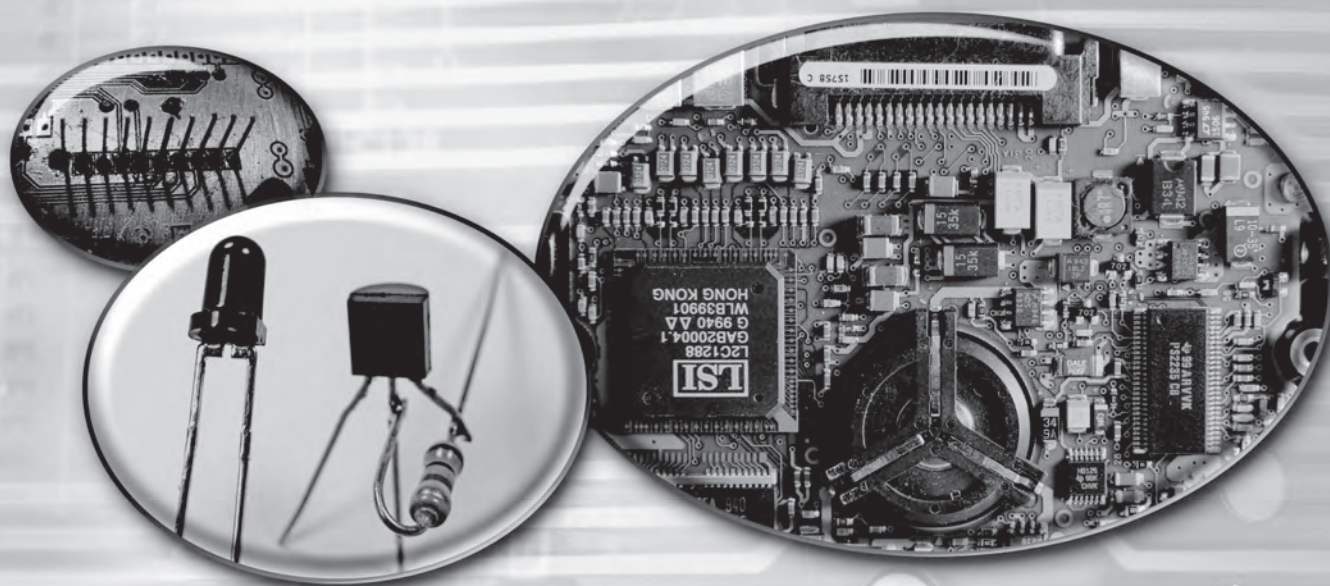


印刷電路板業 資源化應用技術手冊



印刷電路板業 資源化應用技術手冊



經濟部工業局 編印
中華民國98年6月



目 錄

第一章 前言	1
1.1 緣起	1
1.2 技術手冊內容說明	1
第二章 產業概況	3
2.1 產業現況	3
2.1.1 全球 PCB 產業現況	3
2.1.2 歷年產值	6
2.1.3 進出口分析	7
2.1.4 產業結構	8
2.1.5 產業分佈概況	10
2.1.6 產業規模及現況	10
2.1.7 產業動向	12
2.1.8 未來發展趨勢	13
2.2 製程概述	16
2.2.1 製造方法	16
2.2.2 製造流程	21
2.2.3 製程單元	26
第三章 廢棄物特性與現況	31
3.1 廢棄物特性及產生量	31
3.1.1 主要固體廢棄物	36
3.1.2 主要液體廢棄物	40
3.2 廢棄物資源化現況評估	45
3.2.1 含銅廢水污泥	45
3.2.2 含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑	48
3.2.3 酸鹼廢液	50



第四章 清潔生產	55
4.1 廠內管理	56
4.1.1 原料管理.....	56
4.1.2 製程管理.....	57
4.2 環境化設計	61
4.2.1 原料替代.....	63
4.2.2 製程改善.....	65
4.2.3 環境化設計趨勢.....	77
4.3 清潔生產案例	90
第五章 資源化技術及案例	94
5.1 含金屬之印刷電路板廢料回收金屬	94
5.2 廢印刷電路板材	115
5.3 酸鹼廢液	120
5.4 廢錫渣	150
5.5 廢水污泥回收金屬	160
第六章 資源化效益	178
附錄 再利用機構查詢途徑介紹	198



表 目 錄

	頁 次
表 2.1 亞洲 PCB 產值全球市佔比率.....	5
表 2.2 我國電路板產業分佈狀況.....	10
表 2.3 歷年全球軟板(FPC)產值分析.....	13
表 2.4 化學銅槽液主要成份及其功能.....	28
表 2.5 蝕刻液主要成份及其功能.....	29
表 3.1 印刷電路板業 97 年事業廢棄物申報量.....	34
表 3.2 電路板業固體廢物來源、種類及特性.....	37
表 3.3 典型多層板工廠廢棄物種類及單位產品廢棄物產生量.....	38
表 3.4 電路板業高濃度廢液來源、種類及特性.....	41
表 3.5 各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性分析表.....	42
表 3.6 典型電路板業原廢水污染濃度表.....	44
表 3.7 含銅廢水污泥清理流向表.....	46
表 3.8 含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑清理流向表.....	49
表 3.9 廢酸性蝕刻液清理流向表.....	52
表 3.10 廢鹼性蝕刻液清理流向表.....	54
表 4.1 電路板工廠廢水、廢液分類原則及處理方式.....	58
表 4.2 電路板製程單元之清潔生產減廢技術.....	62
表 4.3 電解槽操作條件.....	72
表 4.4 銅之回收效率.....	72
表 4.5 WEEE 預計禁止使用之成份與材料.....	77
表 4.6 日本電子業界之無鉛化情形.....	79
表 4.7 日本無鹵素環保型基材板廠商與產品.....	83
表 5.1 氯化銅溶蝕原理說明.....	96
表 5.2 含金屬之印刷電路板廢料各回收技術之簡要評價.....	100
表 5.3 含金屬之印刷電路板廢料再生產品.....	100



頁 次

表 5.4	含金屬之印刷電路板廢料廢棄物成分分析結果摘要表	104
表 5.5	含金屬之印刷電路板廢料廢棄物非金屬物中成分分摘要表	104
表 5.6	含金屬之印刷電路板廢料再利用製程質量平衡回收參數	108
表 5.7	含金屬之印刷電路板廢料再利用製程質量平衡計算表	111
表 5.8	含金屬之印刷電路板廢料再利用製程設備說明表	112
表 5.9	含金屬之印刷電路板廢料再利用產品規格用途表	113
表 5.10	含金屬之印刷電路板廢料再利用產品銷售對象及用途表	113
表 5.11	廢印刷電路板材與人造塑合板材之 TCLP 測試	116
表 5.12	不同廢印刷電路板材添加比例之塑合板物性（粗粒度）	117
表 5.13	PVC 地磚物性測試	119
表 5.14	印刷電路板業高濃度含銅廢液電解回收電流效率	130
表 5.15	蝕銅新液品質標準	143
表 5.16	一般工業級硫酸銅品質標準	144
表 5.17	廢鹼性蝕銅液、硫酸銅廢液回收再利用設施規格、功能一覽表	144
表 5.18	硝酸銅廢液再利用主要設備規格	149
表 5.19	以鉛錫合金為主之一般用焊錫之種類、級別	151
表 5.20	焊錫 A 級之化學成分	152
表 5.21	焊錫 B 級之化學成分	153
表 5.22	焊錫 S 級之化學成分	153
表 5.23	再利用產品規格表	159
表 5.24	應用重金屬污泥回收處理流程前之污泥分類	163
表 5.25	廢水污泥回收金屬資源化技術之評價	167
表 5.26	再利用廢棄物（含銅污泥）成分分析摘要表	169
表 5.27	旋轉窯含銅污泥進料成分統計表	174
表 5.28	旋轉窯出料成分統計表	174
表 5.29	攪拌槽物料摻配統計表	175
表 5.30	熔融爐物料進出統計表	176



頁次

表 5.31	廢水污泥回收金屬產品規格	177
表 6.1	銅性質	179
表 6.2	蝕銅新液品質標準	181
表 6.3	一般工業級硫酸銅品質標準	181
表 6.4	氫氧化銅許可資源化產品品質規格	182
表 6.5	硫酸銅許可產品規格	182
表 6.6	氫氧化銅性質	183
表 6.7	工業級硫酸銅之國家標準要求品質	183
表 6.8	硫酸銅性質	185
表 6.9	氯化亞鐵性質	186
表 6.10	多元氯化鋁性質	187
表 6.11	許可再利用產品規格及銷售用途表	187
表 6.12	金屬錫錠之國家標準要求品質	189
表 6.13	鐳錫 A 級之化學成分要求品質	191
表 6.14	再利用產品規格表	192
表 6.15	氧化銅許可資源化產品品質規格	193
表 6.16	銅錠許可產品規格	193
表 6.17	氧化銅性質	194
表 6.18	金性質	195
表 6.19	銀性質	196



圖 目 錄

	頁 次
圖 2.1 全球 PCB 市場規模與成長率.....	4
圖 2.2 全球 PCB 各地區市場市佔率.....	5
圖 2.3 台灣與大陸歷年電路板年產值成長趨勢.....	7
圖 2.4 我國 PCB 進出口值表現.....	8
圖 2.5 台灣 PCB 產業結構.....	9
圖 2.6 我國電路板工廠資本額規模比例.....	11
圖 2.7 印刷電路板減除法製造流程.....	18
圖 2.8 印刷電路板加成法製造流程.....	19
圖 2.9 印刷電路板局部加成法製造流程.....	20
圖 2.10 典型單面板製造流程.....	22
圖 2.11 典型雙面板製造流程.....	23
圖 2.12 典型多層板製造流程.....	25
圖 3.1 典型多層電路板工廠之製程及污染來源.....	32
圖 3.2 印刷電路板工廠固體廢棄物種類比例.....	36
圖 3.3 電路板工廠高濃度廢液種類比例.....	50
圖 4.1 清潔生產與永續發展.....	55
圖 4.2 工廠印防焊綠漆前處理流程.....	69
圖 4.3 硫酸銅冷卻結晶系統操作方式.....	70
圖 4.4 離子交換法配合電解法回收銅.....	75
圖 4.5 離子交換法配合電解法回收鎳.....	76
圖 4.6 各種耐燃劑分類.....	82
圖 4.7 磷系耐燃劑防燃機構.....	84
圖 4.8 案例三廢水回收再利用流程.....	93
圖 5.1 含金屬之印刷電路板廢料酸洗回收貴金屬流程.....	95
圖 5.2 含金屬之印刷電路板廢料溶蝕回收貴金屬流程.....	95



頁次

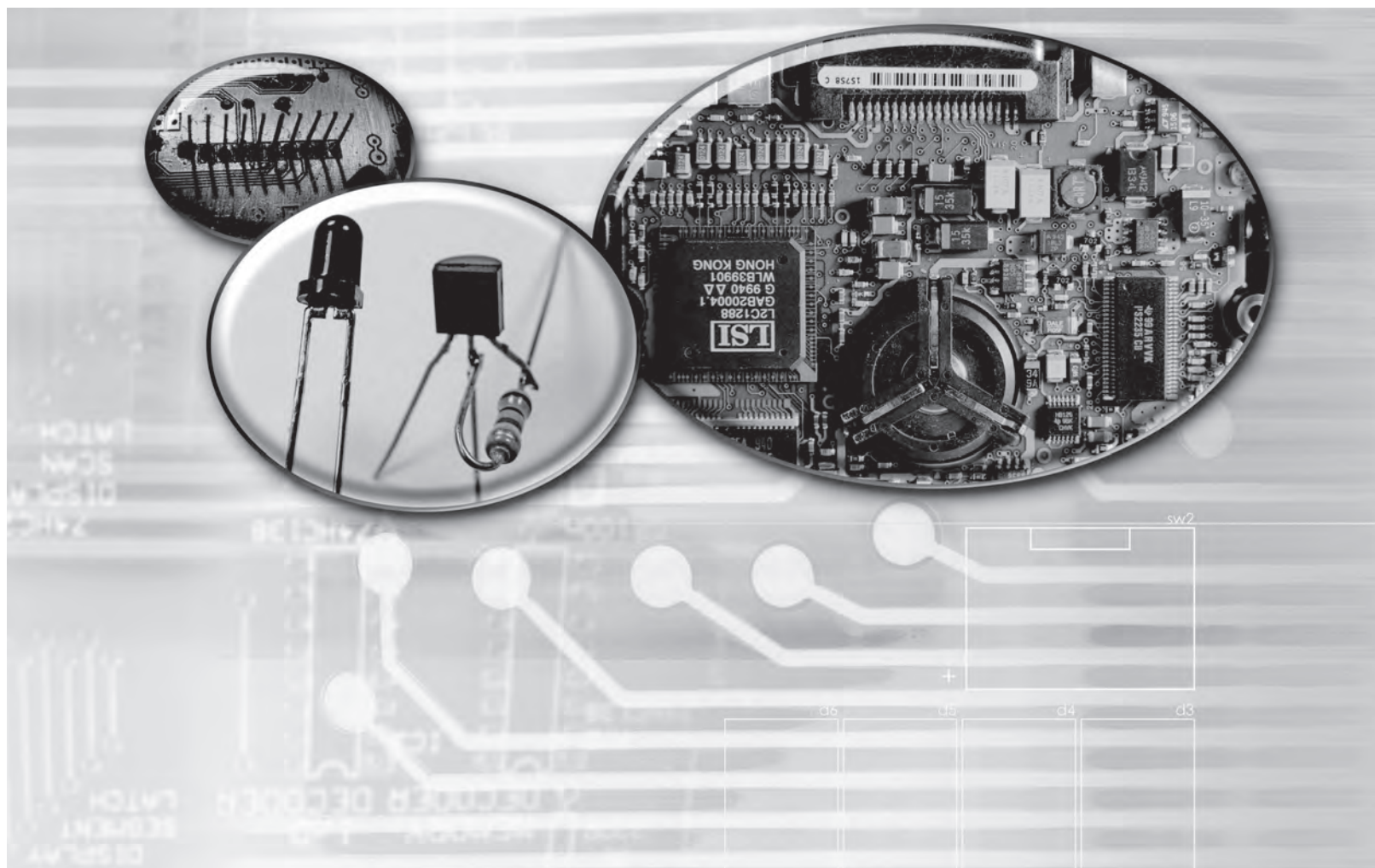
圖 5.3	含金屬之印刷電路板廢料搖洗浮選金屬回收處理流程.....	97
圖 5.4	含金屬之印刷電路板廢料焚化回收金屬流程.....	97
圖 5.5	含金屬之印刷電路板廢料裂解回收流程.....	98
圖 5.6	含金屬之印刷電路板廢料直接冶煉金屬回收流程.....	99
圖 5.7	印刷電路板 A 廠/B 廠生產製造流程圖.....	102
圖 5.8	印刷電路板 C/E 廠生產製造流程圖.....	102
圖 5.9	印刷電路板 D 廠生產製造流程圖.....	103
圖 5.10	印刷電路板 F 廠生產製造流程圖.....	103
圖 5.11	含金屬之印刷電路板廢料再利用製程流程圖.....	110
圖 5.12	廢印刷電路板材再利用平面塑合板處理流程.....	115
圖 5.13	廢印刷電路板材再利用模造塑合板處理流程.....	117
圖 5.14	PVC 地磚結構圖.....	118
圖 5.15	廢印刷電路板材再利用 PVC 地磚製造流程.....	119
圖 5.16	氯化銅蝕刻廢液之鋁置換回收處理流程.....	123
圖 5.17	廠內集中式處理之電解回收系統.....	127
圖 5.18	實廠規模銅電解回收系統.....	128
圖 5.19	自不鏽鋼陰極板剝離之銅金屬.....	129
圖 5.20	氯化銨蝕刻廢液循環電解回收處理流程.....	130
圖 5.21	廢水離子交換濃縮配合電解回收處理流程.....	132
圖 5.22	廢硫酸液轉化成硫酸鐵／硫酸亞鐵之流程.....	138
圖 5.23	廢鹼性蝕銅液、硫酸銅廢液回收流程示意簡圖.....	140
圖 5.24	廢鹼性蝕銅液、硫酸銅廢液回收流程圖.....	141
圖 5.25	鍍銅流程硝酸銅廢液產生來源.....	146
圖 5.26	硝酸銅廢液回收再利用質量平衡圖.....	148
圖 5.27	廢錫渣資源化程序.....	150
圖 5.28	A 廠製造流程圖.....	154
圖 5.29	B 廠製造流程圖.....	154

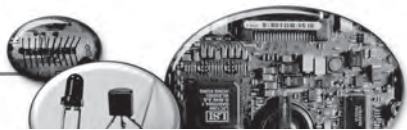


	頁次
圖 5.30 廢錫鉛渣再利用製程流程圖	158
圖 5.31 硫化銅渣熔煉處理製程流程圖	158
圖 5.32 污泥氨浸萃取金屬回收處理流程	160
圖 5.33 污泥置換電解金屬回收處理流程(Recontek)	162
圖 5.34 污泥乾燥氧化還原回收金屬處理流程	165
圖 5.35 含銅污泥再利用製程流程圖	172

第一章

前言





第一章 前言

1.1 緣起

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，但發展迄今卻仍締造了總產值/總產量皆雙雙位居全世界第三位的紀錄。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 15~30% 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。

由於高科技產業之迅速發展，其中所產生之環境污染特性與傳統工業較為不同，雖然印刷電路板製造業者對於環境保護之投資已不亞於傳統工業，但無可諱言的仍有許多未臻完善之處。例如所產生之各種廢棄物，雖仍可採以傳統之掩埋、焚化或固化等方式處置，但對於其中仍含有可資源化潛力之廢棄物不予回收即予處置殊為可惜，因此本年度在經濟部工業局「工業廢棄物清除處理與資源化輔導計畫」之政策指導下，針對半導體業著手進行廢棄物資源化技術手冊之修編，希望能提昇業界對廢棄物資源化專業技術之認知，進而增進產業整體之環境績效。

1.2 技術手冊內容說明

隨著電子資訊工業的蓬勃發展，使得印刷電路板製造業（以下簡稱電路板業）的成長更加快速，民國 96 年的海內外產值已達到台幣 4,000 億元以上，對我國經濟發展有很大貢獻。由於電路板（Printed Circuit Board PCB）製程複雜，使用多種化學藥劑及特殊原料，因此排放的廢水、廢液及廢棄物等種類繁多，除了含有多種有機性污染物外，更蘊含大量的銅、鉛及鎳等重金屬。此等重金屬未予以回收循環使用而任意排棄，其影響所及不獨造成農漁受害，污染飲水水源，破壞環境，損及人體健康，亦造成企業體及社會成本增加。工業局有感於業者對廢棄物資源回收循環使用之需求日漸提高，且對其相關技術之觀念甚



印刷電路板業 資源化應用技術手冊

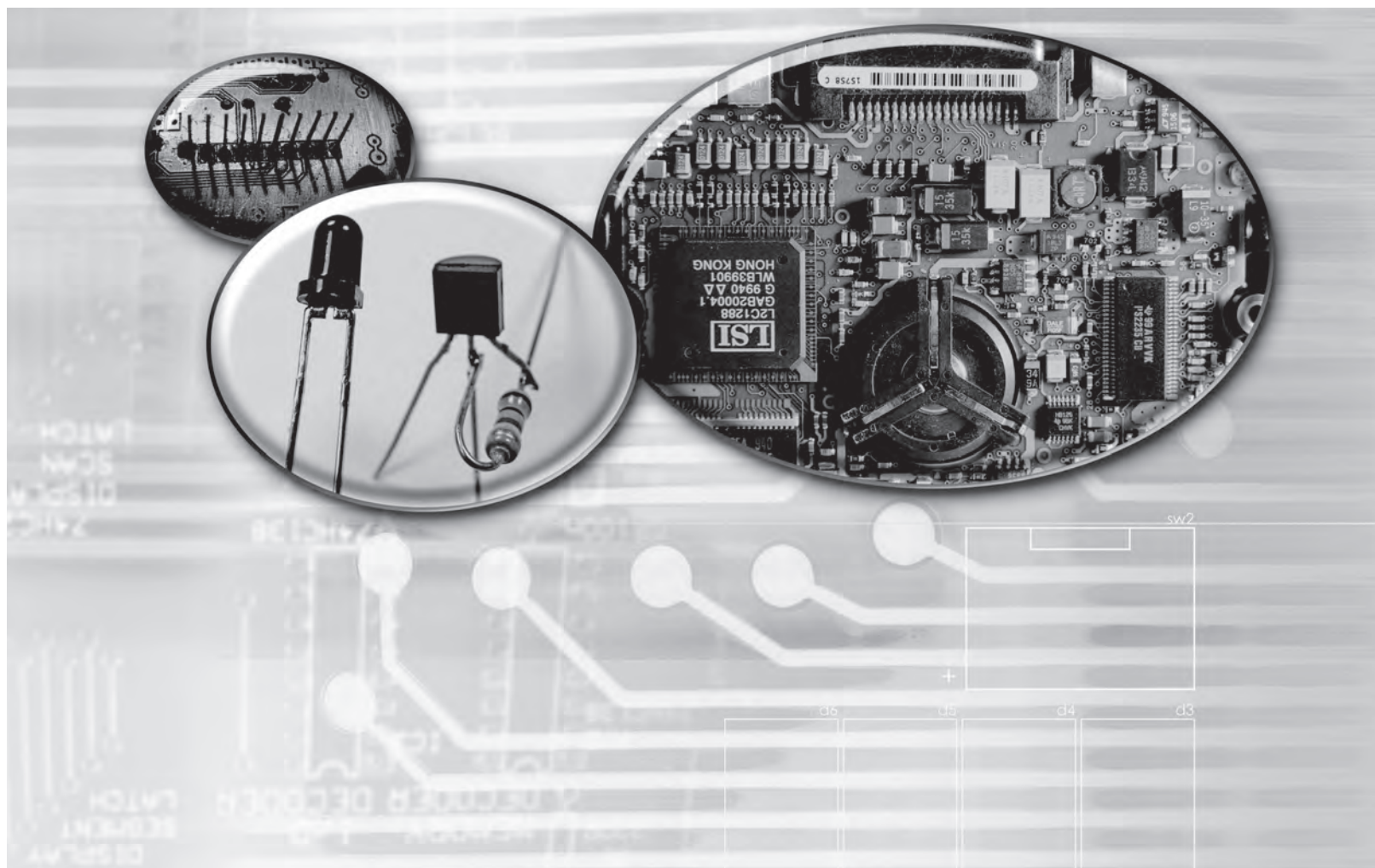
為薄弱，因此彙整國內外電路板業廢棄物資源化技術，供進一步推廣廢棄物資源化處理參考應用，以輔導業者解決廢棄物污染問題。

有鑑於印刷電路板產業近年來，因應產業變動迅速、資源再生技術精進及提供事業單位及資源再生廠商更新、更確實之相關資訊前提下，特地將本手冊內容進行更新資料編修，以符合整體產業、廢棄物資源化及再生技術之現況。

為精簡篇幅及方便資料查詢，本手冊(編修版)將原有七章節，精簡為六章節；第一章就我國「資源回收再利用法」作為基礎，並說明本次資源化手冊編修之重點，第二章再以「產業概況」做為背景描述，就電路板業做一輪廓式之敘述，並說明產業之分類、家數、分布及結構，以及產品變化及其未來發展趨勢，並於「製程概述」中，詳細說明方法、流程及單元，並說明廢棄物產生之單元介紹。第三章將以「廢棄物特性與現況」進行廢棄物來源、特性及就廢棄物特性與因產業變化而變動之產生量說明，針對廢棄物資源化類型做一說明，並調查評估其資源化管道、再利用廠商、技術種類及再生產品種類等現況。第四章「清潔生產」則從廠內管理及環境化設計角度切入說明相關生產活動及產品之污染預防工作。第五章「資源化技術與案例」則針對國內外較成熟且較具效益之資源化技術做一探討說明，並彙集實際執行之各項資源化措施，並就資源化執行成效及經濟效益進行量化評估，進而確實推動執行資源化工作。並於附錄提供技術供應商、代理商名錄，期能提供業者在選用回收設備時，得以參考應用。

第二章

產業概況





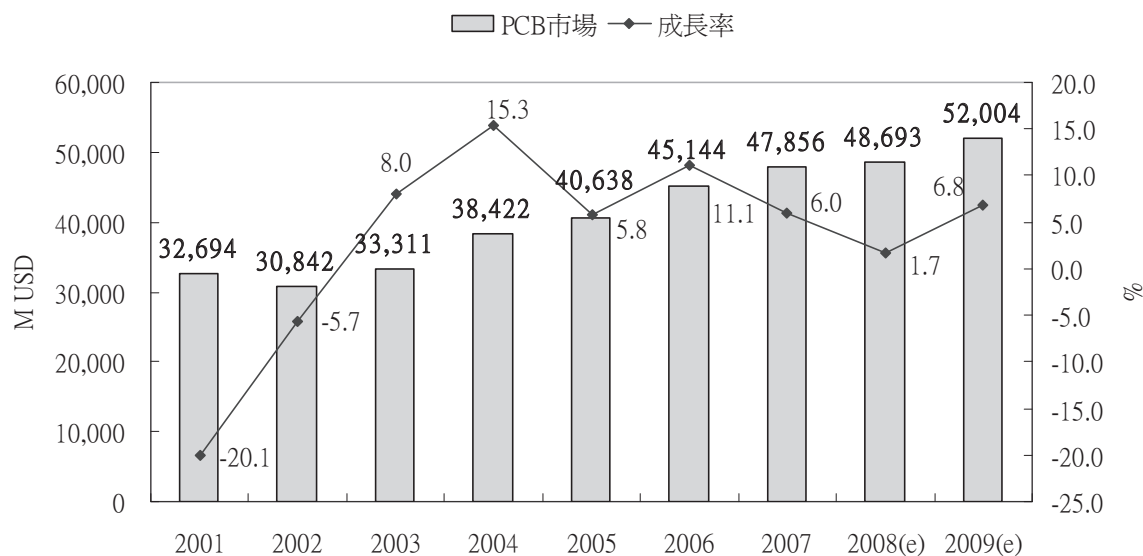
第二章 產業概況

2.1 產業現況

2.1.1 全球 PCB 產業現況

全球電路板產業發展近半世紀以來，為所有電子產品的必備電子零組件，用以搭載 IC、電晶體、電阻電容器、連接器等元件，因此，PCB 向被稱為電子工業之母，舉凡所有電子電器產品，電路板皆如同人體的血脈般，負擔起傳輸電訊與承載重要主被動元件的重要任務。近年更因電子產品朝向輕薄、精密、高度功能整合發展，電路板因此有了高密度多層技術(HDI)、軟性電路板、軟硬複合皮及覆晶載板等多項高階產品延伸，以符合高精密電子產品的發展需求。2008 年在全球能源持續短缺、環保意識抬頭下，電子產品朝向節能、無害的趨勢確立，因此具散熱節能特性的散熱基板及具環保特性的無鹵基材將是未來因應的趨勢。

以全球電路板生產現況來看，2003 年下半年起，在下游電子產品需求在彩色手機換機潮及平面顯示產品的普及化應用下，讓全球 PCB 產業擺脫低迷的景氣，2004 年全球 PCB 產業寫下 15.3% 高成長紀錄，2005 則以 5.8% 的幅度持續穩定成長，2006 年 PCB 產業在 IC 構裝載板的驅動向上成長 11.1%，達 451 億美元，然 2007 年上半年電子產品在消化庫存與需求不振下，電路板產業部份產品甚至有虧損現象，整體景氣呈現上半年冷下半年熱的狀態，2007 年全球 PCB 產業產值成長趨緩，約有 6% 的成長，達 478 億美元。2008 年，在全球經濟趨緩、能源短缺、通貨膨脹影響消費力等不確定因素影響，市場呈現幾乎停滯狀態，僅微幅成長 1.7%。歷年全球電路板產值趨勢如圖 2.1 所示。



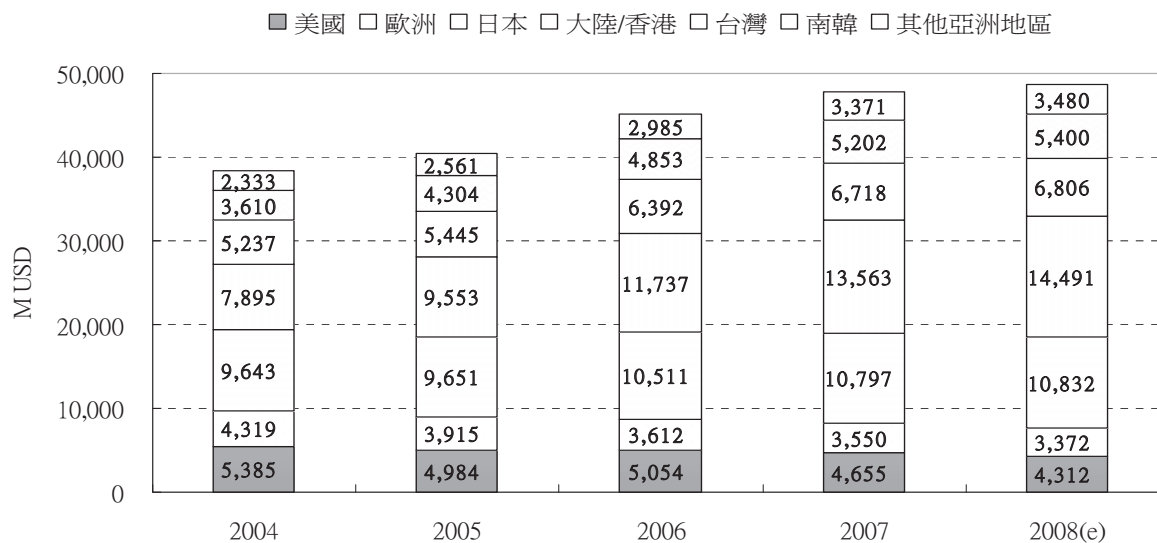
資料來源：台灣電路板協會，2007 台灣電路板產業市場調查報告，2008 年 6 月

註：(e)表示預估

圖 2.1 全球 PCB 市場規模與成長率

從全球各區域市場來看，全球 PCB 產業在中國開放市場後，向來以歐美日主導電路板產業，開始出現戲劇性的轉折。全球各國 PCB 生產廠商陸續到位中國，造就了中國連續七年每年以 20~35% 爆炸性的成長，直到 2007 年大陸十一五計畫落實下進行的產業轉型，成為 PCB 產業持續成長最大阻礙，因此 2007 年大陸 PCB 產值成長趨緩，首次低於 20%，達 15%。雖然如此，中國仍然是世界最大 PCB 生產重鎮，因此大陸政策轉向將對全球 PCB 生產形成重大影響。全球 PCB 各地區市場市佔率如圖 2.2 所示。

若將視野擴及到整個亞洲地區，亞洲各區（包含日本）的電路板全球市場佔有率持續向上，自 2006 年開始便有八成比重，2007 年比重持續上升至 83%。2007 年 15% 的成長率更優是於同年全球的 11%，其中高階 PCB 的需求是讓亞洲成為全球電路產業成長驅動力的主要原因。2007 年儘管全球 PCB 產業景氣較為低迷，亞洲地區 PCB 整體表現平均成長率為 8.7%，表現仍優於全球的 6%。亞洲 PCB 產值全球佔比率如表 2.1 所示。



資料來源：台灣電路板協會，2007 台灣電路板產業市場調查報告，2008 年 6 月

註：(e)表示預估

圖 2.2 全球 PCB 各地區市場市佔率

表 2.1 亞洲 PCB 產值全球市佔比率

單位：百萬美金

年份	2004	2005	2006	2007	2008(e)
亞洲	28,718	31,514	36,478	39,651	41,009
歐美	9,704	8,899	8,666	8,205	7,684
總計	38,422	40,413	45,144	47,856	48,693
亞洲佔比例	75%	78%	81%	83%	84%

資料來源：台灣電路板協會，2007 台灣電路板產業市場調查報告，2008 年 6 月

註：(e)表示預估

中國大陸因內需市場潛力與生產成本低廉的優勢，吸引外資紛紛進駐，促使中國電路板產業在這短短數年便呈現爆炸性的成長，整體產值從 2000 年的 33 億美金成長至 2006 年的 117 億美元。近五年以倍數成長的中國電路板產業，已成為全球最大的電路板生產地區。

值得注意的是 2007 年起，中國大陸政府開始推行全國性的產業結構調整政



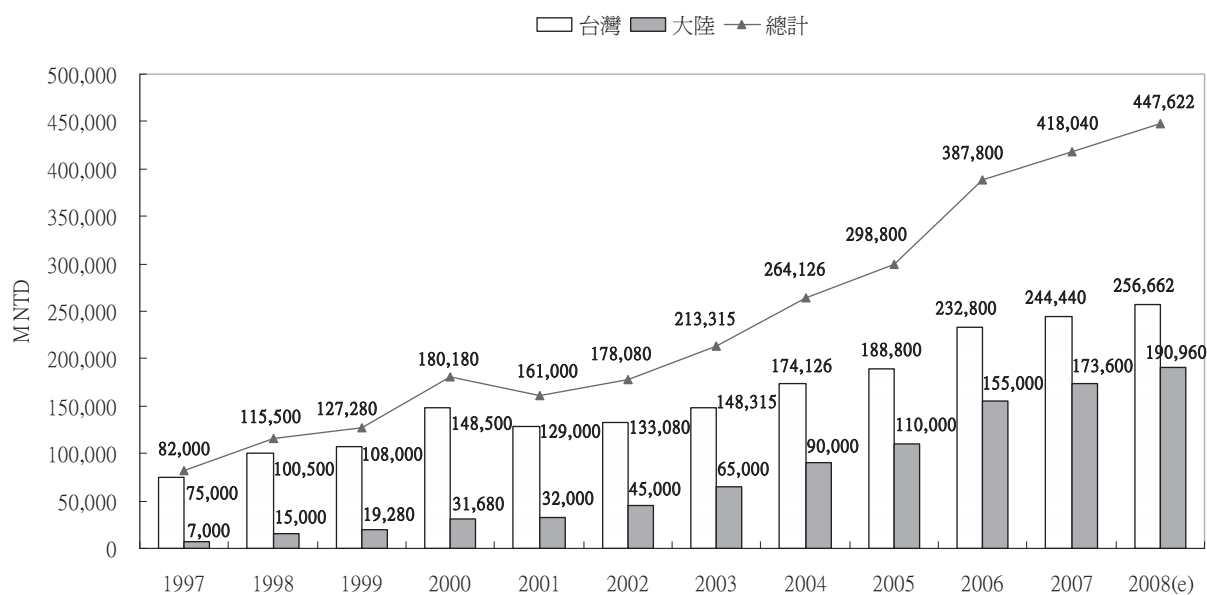
策，以環保法規、進出口貿易法規、新勞動法規等來進行國家未來發展重點的轉型，企圖從『世界工廠』轉型為『世界市場』。政策的轉向不僅造成電路板產業的生產成本提高及擴廠受限廢水總量管制規定不易取得生產執照等困境，這樣的現象將掀起另一波產業動盪，有許多外資已開始考慮「China+1」的策略，積極尋求除中國大陸外的另一個生產基地，以分散風險、降低成本。逐漸成熟的中國大陸的電路板產業在政府有計畫性的管制生產執照，因此 2007 年起成長逐漸趨緩，最終是否影響全球 PCB 供需與價格變化，是未來幾年產業可以關注的焦點之一。

除中國大陸外，亞洲其他國家如日本、台灣、韓國及東南亞各國，在這幾年皆拜手機與消費性電子產品需求興起之賜，各地區的電路板產業均有相當正面的表現。惟各國發展的重心迥異，如日本在先進構裝與 embedded 技術領先全球；台商則善用海內外生產創造價值，我國主要生產高階產品如手機板、軟硬複合板、構裝載板；海外生產有 9 成以上落腳在中國大陸，以電腦與消費性等量產型產品為主。台商的海內外總產值已成為僅次於日商之全球第二大生產者，也是大陸產值的最大貢獻者；港商則與歐美 PCB 大廠關係深厚，在中國大陸在佔有一席之地；韓國 PCB 產業在其下游強大的電子產業支持下穩定成長；而成長潛力十足的東南亞各國，目前雖為泰國為其對大生產國，因日商較早進入，目前產值幾乎為日商所貢獻，但自 2007 年起大陸此波產業結構調整下，讓各國投資者開始關注東南亞投資環境，其中各界最為看好的越南，預估未來五年將有近 20% 的年複合成長率，正是目前全球關注焦點。然東南亞畢竟與中國大陸不同，在不同文化差異下，加上電路板產業特殊水電勞力等投資條件要求，正是電路板產業是否仍往東南亞移動的考量要素。

2.1.2 歷年產值

我國電路板工業發展迄今，已近 40 年的歷史，2000 年時為全世界第三大電路板生產國，產值僅次於美、日兩國，但在 2001 和 2002 年略為衰退，PCB 產業歷經了嚴苛的考驗。此時，過去一向以美日為主的生產重鎮，隨著電子產品邁入微利時代之後，由於持續的成本壓力即就地供應的需求，全球 PCB 產業版圖也發生了重大的變化，生產線逐步從歐美、日本等已開發國家移轉到開發中的亞洲國家。其中，在兼具成本導向與市場潛力的優勢下，國際大廠紛紛進駐有「世界工廠」之稱的中國大陸。依照經濟部生產統計月報顯示，我國電路板的產值，於 1987 年首度突破百億元台幣，整體而言，是逐年成長之亮麗成績。近年來，更隨著電子、資訊等工業的蓬勃發展，2007 年已達到 2,444 億台幣以上。詳細之歷年

產值統計資料如圖 2.3 所示。



年	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008(e)
平均匯率	28.662	33.445	32.266	31.225	33.800	34.575	34.418	33.422	32.167	32.531	32.842	31.500

資料來源：台灣電路板協會，2007 台灣電路板產業市場調查報告，2008 年 6 月

註：(e)表示預估

圖 2.3 台灣與大陸歷年電路板年產值成長趨勢

2.1.3 進出口分析

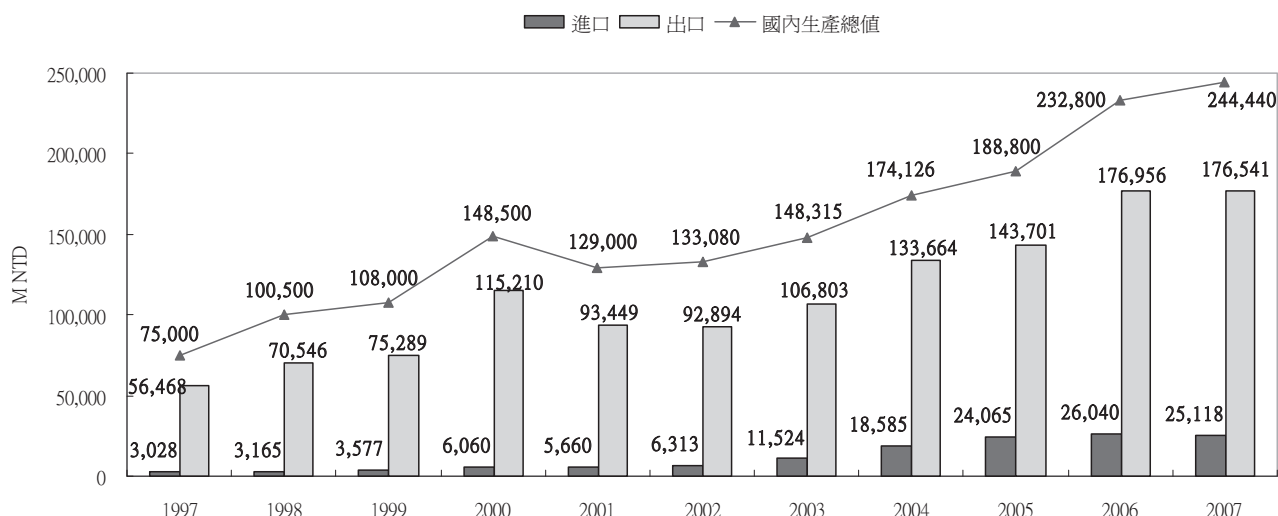
從整體進出口值分析來看，2007 年我國的進出口產值都呈現微幅雖衰退，但我國 PCB 產業每年均維持出口比重約 72%，進口則除這三年約為 10%~12% 左右，可見我國 PCB 製造能力除可滿足內需市場外，在國際市場上也是相當具有競爭力。早期軟板對進口仰賴的程度，2007 年也開始降低，但仍有部分高階或特殊電路板須仰賴國外進口。我國 PCB 進出口表現如圖 2.4 所示。

從進出口的產品別來看，軟板進三年幾乎皆占過半數的進口值，但 2006 年已明顯降低，以由 2005 年的 52% 降低至 2006 年的 39.8%，多層板則有明顯成長。出口則較無明顯差異，各產品比重仍與往年相仿。

以進出口國家來看，日本的進口比重正逐年降低，取而代之的是對中國大陸的進口依存度也逐年提高，2007 年大陸進口 PCB 產品已佔整體進口值四成七，首次超越日本的 32.5%。



以出口國來看，主要出口國家也以亞洲地區為主，主要因為歐美組裝大廠紛紛遷移至亞洲國家進行生產所致，其中對出口至中國家加上從香港轉口比重成長力道強勁，從下圖可看出出口至中國大陸的比重也從 2005 年的 31.9% 成長至 2007 年的 34%，若加上從香港轉口的比重，對中國大陸的貿易依存度首次超過 50%。



資料來源：台灣電路板協會，2007 台灣電路板產業市場調查報告，2008 年 6 月

圖 2.4 我國 PCB 進出口值表現

2.1.4 產業結構

隨著電子資訊工業之蓬勃發展，位屬上游工業之電路板製造業亦持續秉持多樣化、多機能化及高速處理化之目標，廣泛應用於各種機具上，一般電路板可依產品型態及層次，區分為軟板、硬質單面板、雙面板及多層板等四類，舉凡民生機具、通信器材、電腦及汽車等設備均大量採用電路板作為支撐電子零件彼此間電路相互接續之組裝基板。

我國 PCB 產業在成長過程中吸收美、日等國的技術與經營管理，並歷經 40 年的奮鬥發展、整體產業結構日趨完整(如圖 2.5)，穩固地建構整體產業競爭力，亦將台灣 PCB 產業推向國際舞台，造就出名列全球第三大 PCB 王國的輝煌歷史。我國硬板(包含單、雙面板及多層板)產業結構完整，目前國內硬板廠商家數眾多，上市櫃及興櫃廠商多達三十幾家，如新興、南亞、華通、楠梓電、金像、耀華、健鼎等。另一方面，由於關鍵材料供應商的積極投入，目前我國銅箔基板(CCL)、電解銅箔及玻纖紗/布等產業在國際市場上均佔有舉足輕重的地位，不論是在量產規模、品質、價格等方面皆具有一定國際競爭水準，因此，在上述關鍵原物料方面，我國主要供應商大都可滿足國內硬板業者所需，原物料自主供應力相當高。

印刷電路板業 資源化應用技術手冊



資料來源：2006 電子零組件工業年鑑，P10-11，民國 95 年 5 月。

圖 2.5 台灣 PCB 產業結構



2.1.5 產業分佈概況

根據民國 96 年經濟部統計資料顯示，國內印刷電路板製造業全國共計有 595 家事業機構，其中超過 85% 的工廠，集中在北部地區，如表 2.2 所示，其中以蘆竹、中壢、大園等大桃園地區之工廠家數最多，佔工廠總數的 66% 以上，其次為新莊、樹林、三重等台北地區，工廠數約佔總家數的 19.3% 強，此外，以電路板工廠為核心的相關週邊支援廠商及各類供應商等數百家，亦齊聚在桃園、中壢、台北一帶，以就近服務各專業電路板製造工廠。台灣電路板產業高密度地集中在此方圓 60~70 公里的區域範圍內，此一特殊的現象，與全世界其他主要生產國家比較，具有更強的市場競爭優勢。

表 2.2 我國電路板產業分佈狀況

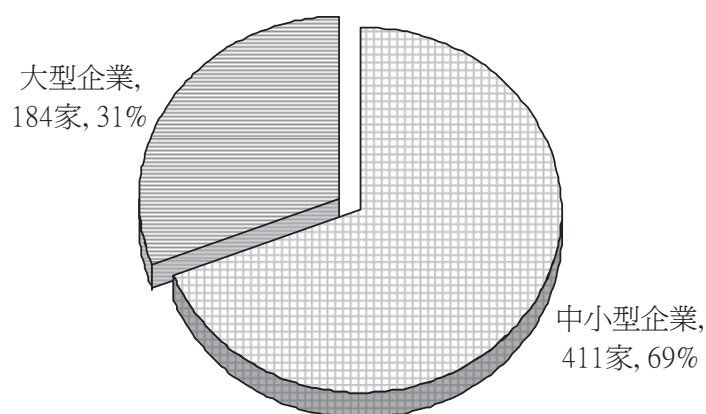
縣市別	合計	百分比
台北市	3	0.5%
台北縣	115	19.3%
桃園市	3	0.5%
桃園縣	397	66.7%
新竹市	3	0.5%
新竹縣	10	1.7%
苗栗縣	3	0.5%
台中市	15	2.5%
台中縣	7	1.2%
嘉義縣	2	0.3%
台南市	1	0.2%
台南縣	7	1.2%
高雄市	16	2.7%
高雄縣	13	2.2%
總計	595	100.0%

資料來源：經濟部統計，民國 97 年。

2.1.6 產業規模及現況

依據經濟部產業現況調查資料顯示，目前國內 595 家印刷電路板業者屬中小企業（實收資本額在新台幣 8,000 萬以下或員工人數少於 200 人者）之比例約為 69%，屬大型企業之比例則約佔 31%，如圖 2.6 所示。由此一比例來看，國內電

路板工廠屬於大企業之比例相當高（與其他一般電子零組件產業比較），造成電路板業大企業所佔比例高於其他一般電子零組件產業之主要原因為電路板的生產製程複雜，工廠設立初期即需投注相當多的資金成本在設置相關製程設備上。



資料來源：本手冊整理，民國 97 年。

圖 2.6 我國電路板工廠資本額規模比例

我國 PCB 廠商接近 600 餘家，就各廠營收佔產值比重而言，2005 年前三十大印刷電路板業者即占我國近八成左右的市場，其中南亞、華通、耀華公司等前五大廠約佔了 34% 市佔率，在低市場集中度下，各家廠商競爭激烈。但近年來受惠於大陸廠營收大幅成長，加上台灣廠積極投入高附加價值產品，國內主要大廠市佔率呈現逐年上揚局面。

欣興電子為國內四大手機面板製造商之一，主要運用高密度(High Density Interconnection HDI)製程生產手機板及遊戲機、MP3 等應用產品，載板以晶片尺寸封裝(Chip Scale Package CSP)為主，合計 CSP 與手機板佔營收比重達 60% 以上。

華通電將虧損多年的 IC 載板業務放棄，營運主力轉為深耕 HDI 板，應用面涵蓋手機、其他通訊等，在營運策略改變下、成本結構大幅改善下，投資新台幣數十億元集中開發高階 HDI 板。



2.1.7 產業動向

台灣的電路板市場近年來出現高度的成長，歸納起來大致有二大原因。首先是整體產業的帶動。在全球資訊產業的蓬勃發展之下，不但使得電腦系統及週邊零組件的需求大幅增加，隨之而來的價格競爭壓力，亦使得國際上各資訊大廠不得不想辦法精簡生產成本，在大量與低價的強烈要求之下，以代工能力強、機動性高聞名的台灣廠商便成為最好的選擇，這種發展趨勢不但加重了台灣在整體資訊工業所佔的份量，更是直接帶動了電路板產業的高度成長。其次是相關條件的配合。台灣目前八成以上的廠商都集中在桃園、中壢一帶，形成了一塊專業區，這種情況雖然加重了大家的競爭壓力，但生產區域集中的特性不但強化了整體產業的力量，也使得上游原物料、相關設備及代工資源的供應不虞匱乏。在相關支援條件都能充分配合的情況之下，台灣的電路板業的確具備了發展潛力。

不過在高度成長的背後，上述二大驅動力也將成為台灣電路板業最大的發展阻礙。同業間為求生存，勢必展開一場激烈的價格追逐戰。

國內電路板產業在長期的努力下，已成功地跨入國際舞台，面對中國大陸及其他生產國的競爭，國內業者應及早朝向技術層次較高的產品市場方向發展，產業間並應通力合作，致力於技術交流與國際市場的開發，以維持競爭優勢於不墜。

1. 產值成長幅度優於全球平均水準

由於我國廠商位居全球電子產業製造要角，更受惠於 PCB 產業逐漸以大陸地區為生產重心，2003 年起隨著廠商轉往利基、專精型產品發展，再加上手機、LCD 發展、筆記型電腦取代桌上型電腦效應，我國 PCB 產業在下游實質需求帶動、廠商產品組合調整及大陸佈局漸具成效下，近年來產值成長幅度持續優於全球，2007 年我國境內 PCB 產值達到新台幣 2,444 億元，海外生產產值共計新台幣 1,736 億元，其中，成長力道主要來自大陸廠的帶動。

2. 軟板成長動能趨緩

2004 年至 2007 年間，全球軟板成長至 2007 年已顯現趨緩情勢，而我國則於 2005 年受到供過於求影響以致產業景氣低迷，軟板產值縮減新台幣 230 億元，低於 2004 年 260 億元。2006 年前三季軟板在手機、PC 相關和顯示器的表現皆不如預期強勁，以手機用軟板而言，由於市場需求集中於新興市場低階手機以致軟板產值未有較明顯的成長；然 9 月之後，訂單需求逐步回昇，主要的成長動力除了手機對軟板需求提高外，顯示器（包含 Monitor、TV）連接用軟板的需求亦有大單出現。整體而言，2006 年我國軟板產值成長至新台幣 265 億

元，2007 年更大幅成長至 280 億元。表 2.3 為歷年全球軟板(FPC)產值之分析。

表 2.3 歷年全球軟板(FPC)產值分析

年份 區域	2004	2005	2006	2007
美國	610	500	420	380
歐洲	215	150	130	129
日本	1395	2010	2267	1804
東南亞	490	512	662	1198
中國大陸	1075	1185	1356	1440
韓國	930	1010	1142	1216
台灣	803	715	827	876
總計	5518	6082	6804	7043

資料來源：台灣電路板協會，2007 台灣電路板產業市場調查報告，2008 年 6 月

3. IC 載板處於供過於求

2006 上半年我國源於下游封裝源源不絕的訂單挹注，IC 載板持續 2005 下半年景氣，各廠新開產能利用率均在 9 成以上，部份產品在供不應求下，單價呈現小幅上漲現象；然第三季開始，IC 載板供過於求跡象逐漸明顯，產能大幅擴張以致單價下滑，然 2006 年整體而言，成長率仍達 36%；2007 年 IC 載板仍處於供過於求，產值為新台幣 25 億元，相較 2006 年 21 億元產值之成長縮小至 20%。

2.1.8 未來發展趨勢

由於台商在大陸地區的深耕擴張，近年來我國 PCB 產值成長幅度持續優於全球。延續 2005 年的景氣，在往後來自手機、LCD、NB 及消費性電子產品等訂單能見度高，與往年相比，整體需求表現頗佳。整體而言，依據國內工研院預估，我國 PCB 產值在 2008 年有機會達 112 億美元，其中 HDI 板、軟板及 IC 載板仍是推動產業成長的主要關鍵。以外，在西進潮流下，台商在大陸投資生產比重有逐年增加的趨勢。根據相關研究及報導，台灣 PCB 廠商大中華地區(包含大陸、



台灣及香港)產值排名中，名列前三十大的比例高達七成，而大陸境內 PCB 產值推估約有 1/3 以上來自於台商貢獻。然而台灣電路板業經歷了 2001 年的不景氣，各國貨幣的持續貶值、中國大陸的虎視眈眈，都讓前景蒙上一層陰影。

1.來自中國大陸電路板產業的威脅

經過 2001 年經濟不景氣的洗禮，使許多美、歐等國的電路板廠關閉美、歐等地的廠房，迅速轉移至亞洲等低生產成本的區域，其中以投資中國大陸最為積極。日本在過去投資中國大陸較為保守，主要是在民族性歷史情感上的癥結，造成投資的步伐較其它國家落後，在大勢所趨下，未來將會積極投資在中國大陸。韓國過去在投資中國大陸上也是積極佈局，但是 2001 年南韓電路板業在內需市場上的表現不錯，加上中國加入世界貿易組織（World Trade Organization, WTO）後，使得南韓在出口上的更為便利，所以現在對投資中國大陸的步伐已稍做修正。以 2001 年而言，華東的產能成長 65%，華南的產能成長 32%，其它區域成長 20%，整個中國大陸成長高達 35%，高居全球之冠。在各國競相投資下，未來仍會有相當程度的成長。

根據印刷電路板協會的統計，2001 年中國大陸電路板產值產量一舉擠下台灣成為全球第三名，於 2006 年超過日本，成為全球 PCB 最大的製造地區，若以成長率比較，2007 年中國大陸成長 15.6%，遠高於全球的平均成長率。若從全球市佔率看來，中國大陸佔全球生產比重越來越高，2006 年佔全球四分之一強，至 2008 年更可望接近全球總產值的三成。中國大陸已成為全球電路板投資的重點區域，在加入 WTO 後，中國大陸更享有開發中國家的出口關稅優惠，未來各國會更積極的投入資金。在資金的持續注入下，相信未來在技術上的差異也會逐漸的縮小。

我國在全球的電腦產業中，扮演著舉足輕重的角色，然而隨著時勢變遷，台灣許多的電子產業已經將生產重心逐漸轉移至中國大陸，在國內僅保留研發中心及部份的量產工廠。我國花了數十年的時間來發展的供應鏈，透過外來資金及技術的協助，大陸可能在 3~5 年就建立起這樣的生產模式，這將是我國電子產業所不可忽視的警覺。

2.來自專業電子代工廠（Electronic Manufacturing Service, EMS）產業的競爭

全球的 EMS，如 Sanmina 購併 Elecsys、Altron 及 Hadco 等電路板廠以增加其競爭力，華碩投資百億來供應其市場的需求，鴻海則是透過策略聯盟，與欣興合作開發市場，透過電路板廠的技術及專利來鞏固原有的市場，這股風潮似乎已在全球醞釀，特別是美國地區的 EMS 及電路板業者的結合最盛。電子



產業似乎正吹起另一股垂直整合的氣息，過去專業分工的電子產業，為了保持自身的競爭力，反而逆向整合或是進行一波波的策略聯盟，可以預見的是專業電路板廠除了面對同業的競爭外，更會面臨來自客戶本身的競爭。

3.台灣電路板業面臨轉型

我國電路板產業正面臨著轉型的考驗，過去的成本控制、品質優勢已逐漸為中國大陸所取代，在華東、華南許多台商都建立起自己的生產基地，將生產的重心重做調整，中國大陸與台灣的生產比重各半或視大陸為未來主要的生產基地。研發及設計中心則多數留在台灣或是建立第二個研發中心於大陸；在台灣接單到大陸生產，未來這樣的趨勢會更明顯，電路板產業不能忽視這樣的改變。在台灣、中國大陸陸續加入 WTO 後，原有的競爭規則將會改變。



2.2 製程概述

電路板的製作是應用印刷、照相、蝕刻及電鍍等技術來製造細密的配線，作為支撐電子零件及零件間電路相互接續的組裝基地。隨著電子資訊產品朝輕薄短小化的方向發展，裝配方法亦逐漸朝著高密度及自動化裝配的方向前進，而電子零件的小型化、薄型化、輕量化不得不因應而生，電路板也由單純的線路板演變成多樣化、多機能化、與高速處理化的基板。因此，高密度化及多層化的配線形成技術成為電路板製造業發展的主流。

電路板的種類很多，用途也相當廣泛，其製造方法上則可概分為減除(subtractive)法及加成(additive)法，前者以銅箔基板為基材，經印刷或壓膜曝光、顯像的方式在基材上形成一線路圖案的銅箔保護層，然後將板面上線路部份以外的銅箔溶蝕除去，再剝除覆蓋在線路上的感光性乾膜阻劑或油墨，以形成電子線路的方法；而後者則採未壓覆銅箔的基板，以化學銅沉積的方法，在基板上欲形成線路的部份進行銅沉積，以形成導體線路，另還有將上述兩種製造方法折衷改良的局部加成(partial additive)法。

2.2.1 製造方法

1. 減除法

減除法的製造方式是從銅箔基板開始，基板本身由非導電性材質組成，如環氧樹脂、酚醛樹脂及其他特殊樹脂或陶瓷等材料，經加熱加壓方式與銅箔貼合後即為銅箔基板。由於電路板板面形成線路的厚度組成，除了原來銅箔以外，尚需依靠後續製程中的電鍍來補足加厚，因此，減除法中又可細分為全板鍍銅法(panel plating process)及線路鍍銅法(pattern plating process)，請參見圖 2.7 所示，當銅箔基板在鑽好插裝零件的通孔後，為使上下銅層得以導通，以化學鍍銅在非導體的通孔壁上沉積金屬銅，而全板鍍銅法是在鍍化學銅後即以電鍍銅方式將通孔及板面一律鍍厚到所需的規格，然後進行正片蝕刻阻劑轉移，即在所欲形成的線路及通孔上覆蓋一層耐蝕刻的乾膜或油墨阻劑，經蝕刻溶蝕除去未覆蓋蝕刻的銅面，再去除阻劑，即可得到線路板；而線路鍍銅法則是在鍍化學銅後進行負片抗鍍阻劑轉移，即在線路及通孔以外的銅箔表面上覆蓋一層抗電鍍的乾膜或油墨阻劑，然後進行電鍍銅及電鍍錫製作，此時銅及錫僅沉積於線路及通孔上，使線路銅達到一定的厚度，並於線路及通孔表面形成一錫保護層，以抵抗後續的蝕刻製作，在完成銅及錫電鍍後，再將線路以外的銅箔表面油墨或乾膜（抗鍍阻劑）剝除，然後再進行蝕刻，將裸露之銅箔溶蝕除去，此時，

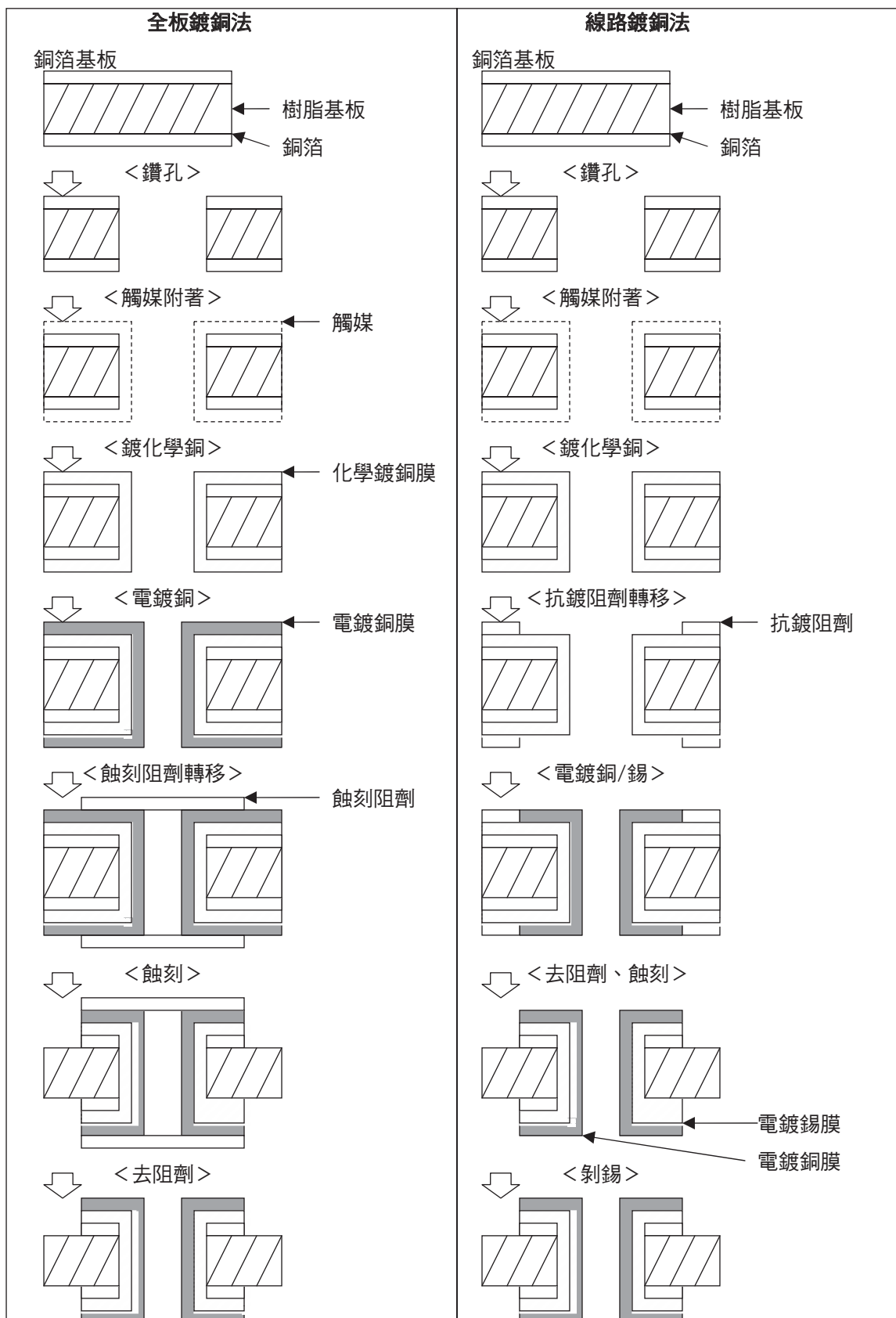
線路及通孔因有錫的保護而不被溶蝕得以保留，最後進行剝錫，將錫去除，以形成板面之線路及通孔。

2. 加成法

加成法所採用的基板，板面上並未能貼合銅箔，其製作方式亦可區分為兩種，請參見圖 2.8 所示，一者以事先做過特殊催化處理的基板，在板面上又另塗上一層做過同樣催化處理的塗料，當此種基板經鑽孔後，即在板面上進行永久性的負片抗鍍阻劑轉移，即在非線路及通孔的板面上覆蓋一層抗電鍍的乾膜或油墨阻劑使在進行化學銅沉積時，銅僅沉積於線路及通孔上，當銅沉積完成後，這種阻劑不需再剝除，當成永久性的板面材料，之後使用強氧化劑將塗層表面及孔壁咬蝕出許多微孔，以強化化學銅之銅沉積於塗層表面及孔壁上的密著性，然後以化學銅將線路及孔壁同時沉積到所需的厚度。另一則採非催化處理的基板，板面上塗以非催化處理的塗料，鑽孔完畢後也同樣浸入強氧化劑中進行粗化處理，之後再進行催化反應，待其乾燥後，再進行永久性的負片抗鍍阻劑轉移，最後在未覆蓋阻劑的板面線路及孔壁進行化學銅的銅沉積，直至所需的厚度。

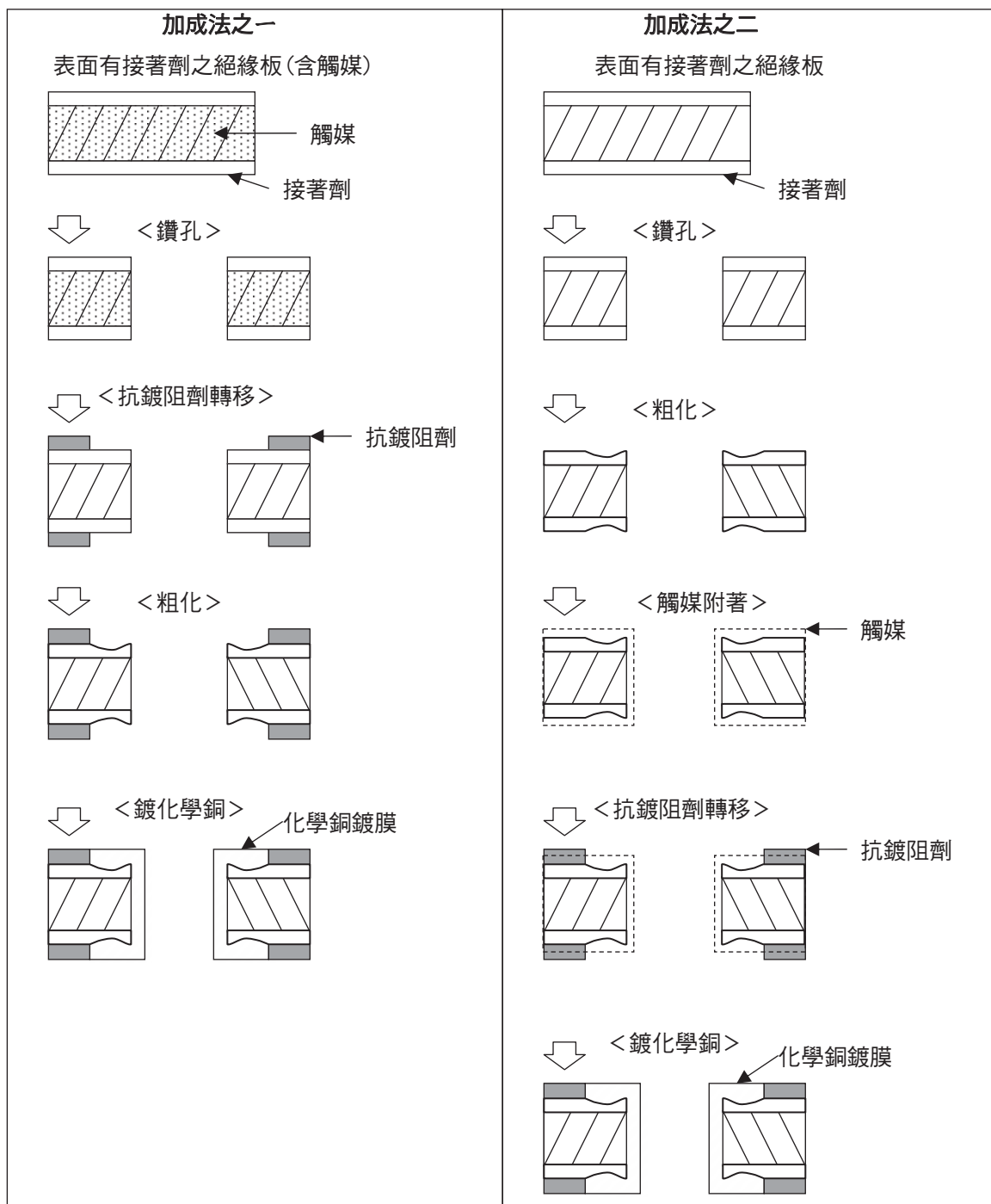
3. 局部加成法

局部加成法的基材也是採用銅箔基板，其製造流程如圖 2.9 所示。製作時直接在銅箔基板上進行正片蝕刻阻劑轉移，再蝕刻出線路來，並除去阻劑，當板面上形成所要的線路圖形後，再將板面完全覆蓋上抗鍍阻劑，然後進行鑽孔及對各孔壁進行催化，最後進行孔壁化學銅沉積，當其到達所需的厚度時，在去除阻劑後即可得到線路板。



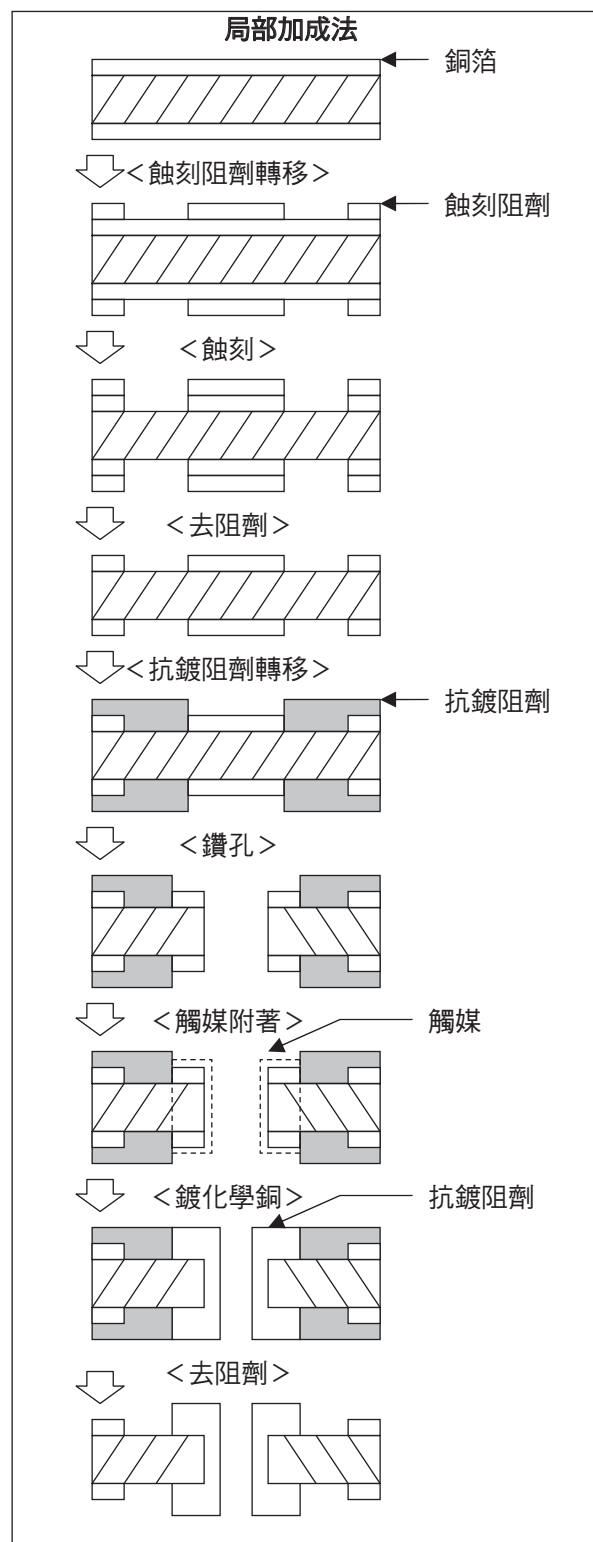
資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

圖 2.7 印刷電路板減除法製造流程



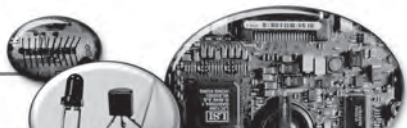
資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

圖 2.8 印刷電路板加成法製造流程



資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

圖 2.9 印刷電路板局部加成法製造流程



2.2.2 製造流程

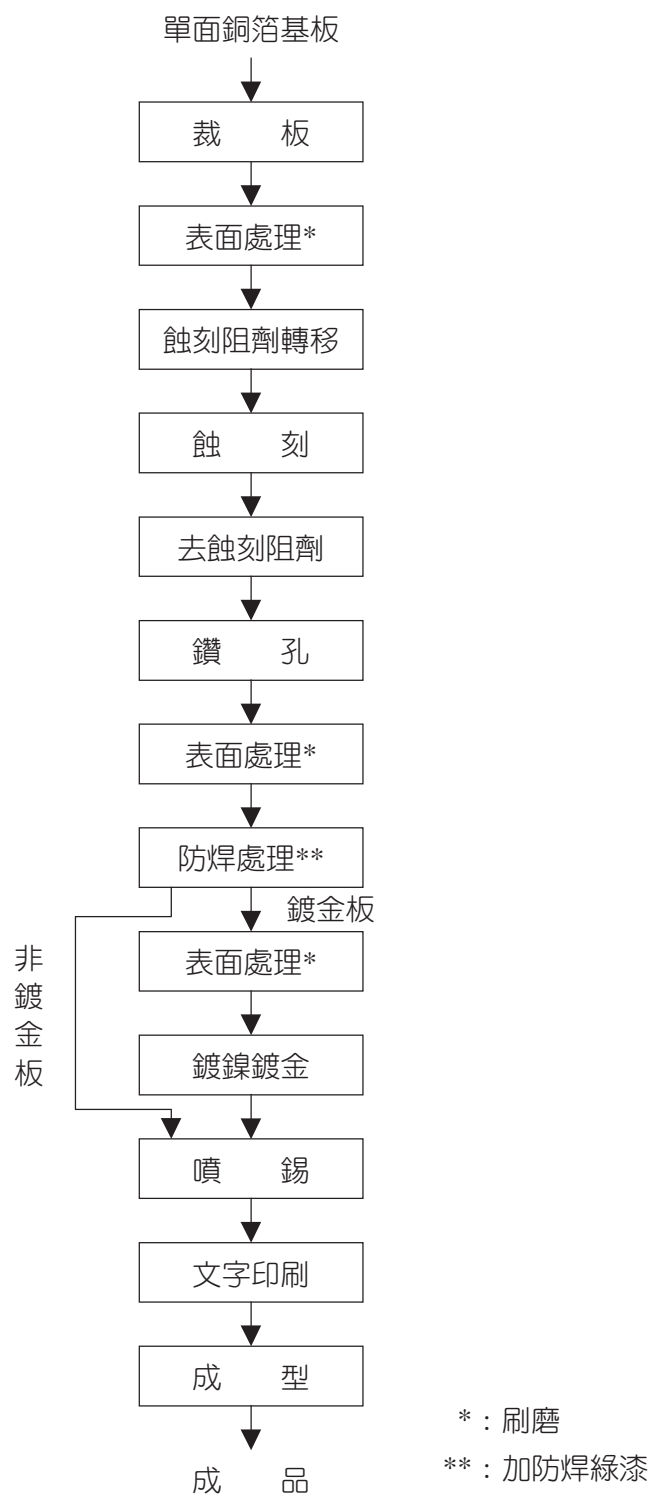
國內電路板工廠之製造方法目前幾乎全部都採用減除法，由於各廠大小、型態、生產方向及硬體規模並不盡相同，在製造流程上亦有所差異，但究其產品型態及層次可分為硬質或軟式單面板、雙面板及多層板，而軟式電路板製造方式大致同於硬板。

1. 單面板

單面板的基材主要為酚醛樹脂基板，少部份為環氧樹脂基板，經單面貼合銅箔於加熱加壓下形成單面銅箔基板，進行裁切成一定尺寸規格後，即進行一系列線路形成的作業，其典型製造流程如圖 2.10 所示，首先在銅面上施以輕刷粗化，以加強蝕刻阻劑與銅面的附著力，然後再進行正片蝕刻阻劑轉移，在所欲形成的線路上覆蓋一層耐蝕刻的乾膜或油墨阻劑，一般都採用油墨網板印刷方式經蝕刻溶蝕除去線路以外的銅面，再將阻劑去除，板面上即出現所要的線路圖形，接著進行鑽孔，所形成的通孔用以提供未來電子零件導線插入及焊接之用，再行刷磨去鑽孔時在孔口形成的毛頭，以增加後續防焊綠漆與板面的附著力，最後全板再加印防焊綠漆，但要留出板面的通孔及線路，以便鍍鎳及鍍金，或噴附上一層錫，作為電子零件裝配焊錫之用。

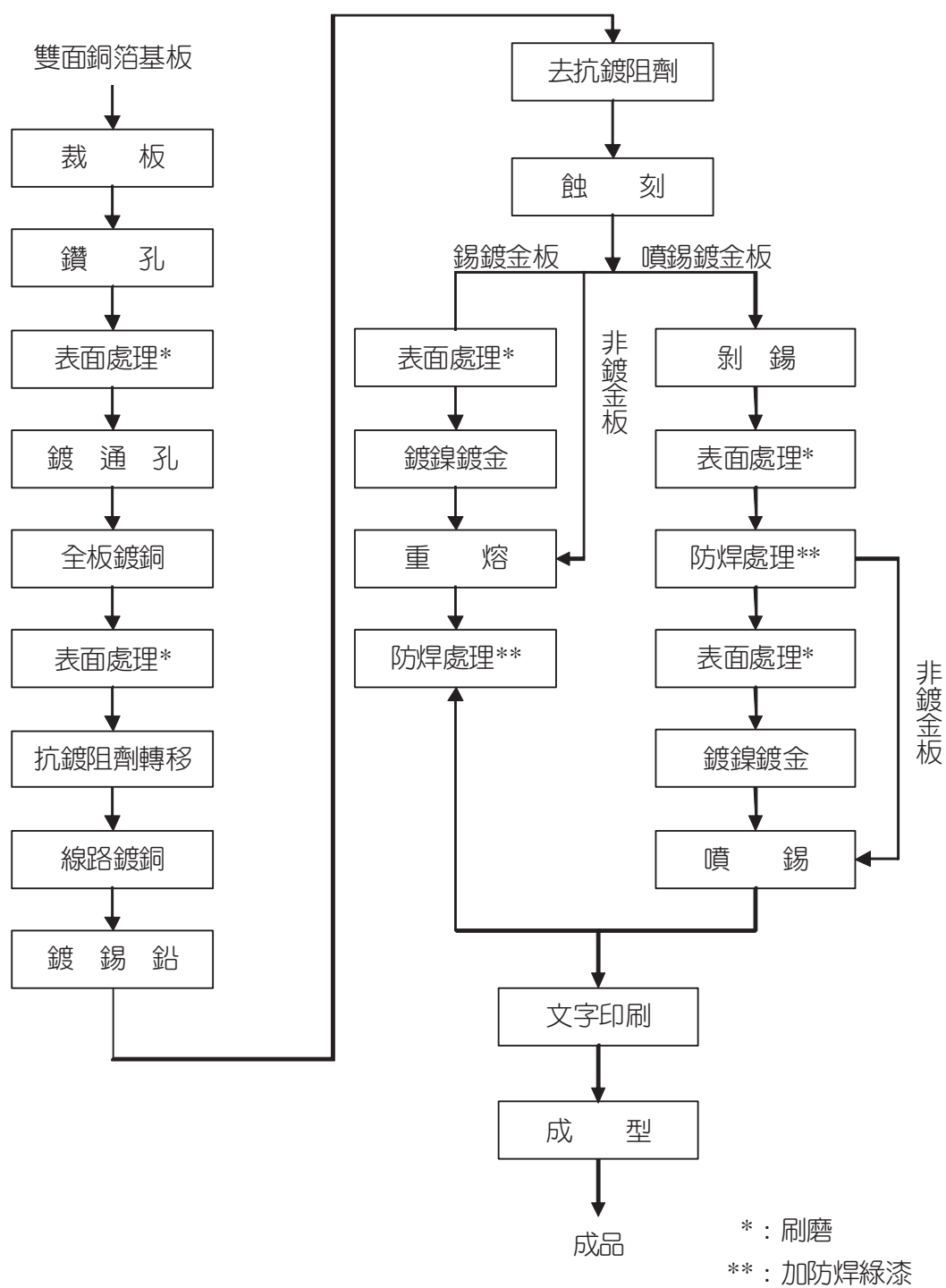
2. 雙面板

雙面板的基板乃以環氧樹脂為主，兩面貼合銅箔以成雙面銅箔基板，其典型製造流程如圖 2.11 所示，在裁切好的基板上進行鑽孔及孔口毛頭去除後，進行化學銅導通孔，即在非導體的通孔壁及兩面銅層上沉積銅，使上下兩面銅層經由化學銅導體化後的通孔得以連通，在化學銅之後需先做上一次很薄的全板鍍銅，以加厚孔壁上的銅層，再行表面刷磨清潔及粗化銅面後，進行負片抗蝕阻劑轉移，再進行線路鍍銅及鍍錫，然後去除劑，經蝕刻將兩面所要形成的線路及通孔裸露出來，錫鍍金板則先行鍍鎳鍍金，再將板面已鍍上灰暗的錫合金層用高溫的媒體（如甘油、石臘）熔融成為光澤表面的合金實體，以增加美觀、防銹及焊接的功能，噴錫鍍金板則需剝除錫鍍層，以形成裸銅板然後進行防焊綠漆塗佈，最後在待插焊之通孔及其焊墊上進行噴錫，使裸銅能得到保護及具備良好的焊錫性。



資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

圖 2.10 典型單面板製造流程



資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

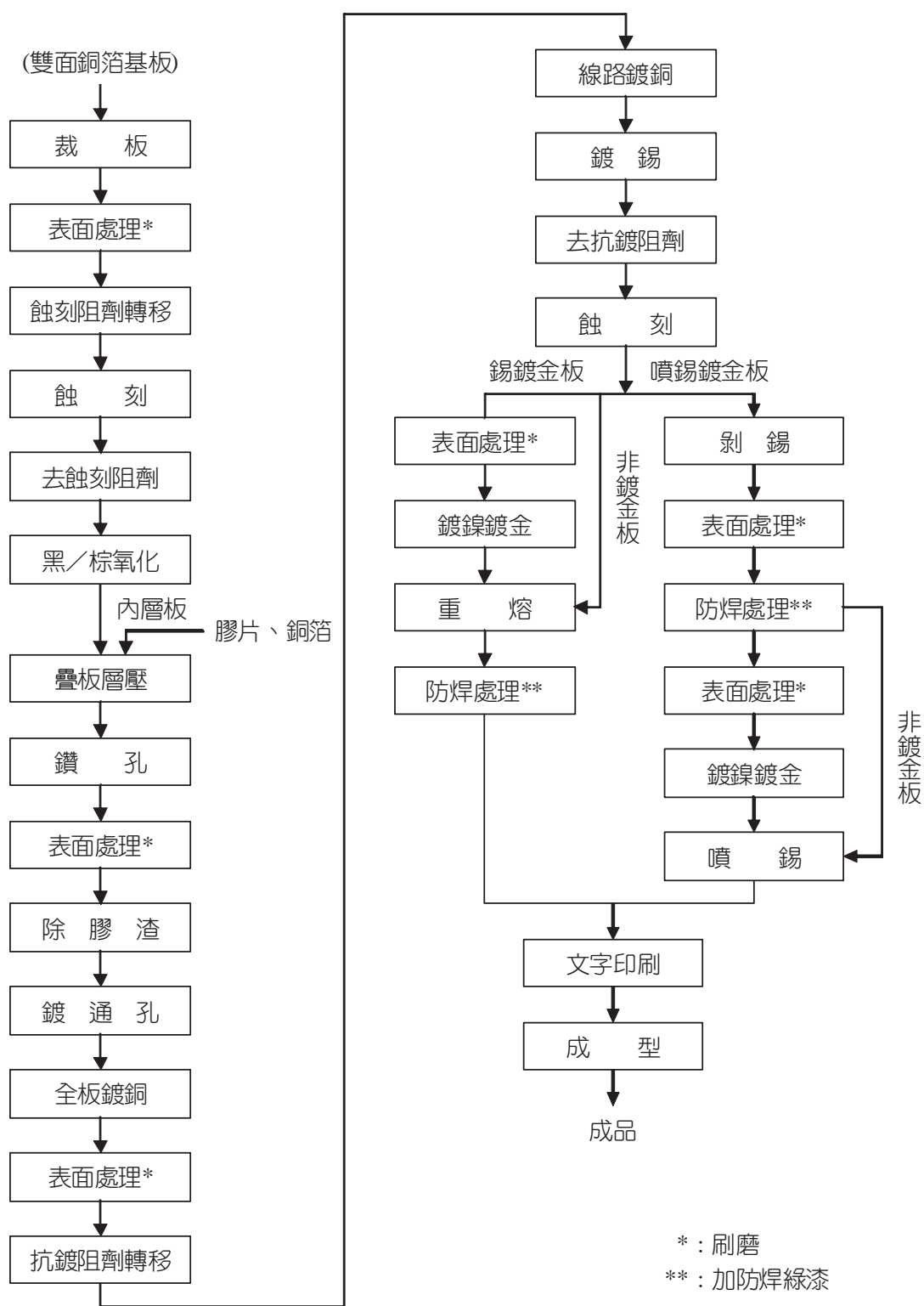
圖 2.11 典型雙面板製造流程



3. 多層板

多層板的製造包含內層及外層線路的製作，雙面銅箔薄基板為多層板主要的內層材料，另配合膠片及銅箔與完成導體線路製作的內層板進行疊板層壓以形成多層板，其典型製造流程如圖 2.12 所示，內層板導體線路的形成與單面板相同，待完成內層線路後，進行黑／棕氧化使內層板線路表面上形成一粗糙的結構，以增加在進行疊板層壓時與膠片之間的結合能力，在疊板過程中，四層板用 1 片內層板，六層板用兩片，八層板則用三片，中間以膠片作為黏合及絕緣材料，外層再覆蓋銅箔，進行層壓後成為多層板，為使內外層線路得以連通，需行鑽孔，而鑽孔後在孔壁上形成的膠渣，先行去除後，再進行鍍通孔(PTH)作業，其後之外層線路作業流程與雙面板相同。

早期多層板之製作，內外層板線路之連通係採行全通式鑽孔及鍍通孔(PTH, plating through hole)的方式來達成，通孔並提供作為電子零件引腳之插裝位置，由於當時電路板之線路及電子產品之組裝尚未如現今之細密輕小，故乃可符合市場需求，然而近年來由於電子產品功能的提升及零組件的增加，通孔插裝之技術逐漸為可量化生產且可節省組裝面積之表面黏裝技術(SMT, surface mounting technology)所取代，1980 年開始 SMT 正式進入量產，細線路小孔化之電路板成為電路板工廠發展之主流。然由於電子產品功能不斷的提昇及日益輕薄短小，電子零組件及引腳持續增多，高精密度「晶片級封裝」之多層板市場需求亦漸行增加，傳統之機械鑽孔及鍍通孔技術，已逐漸不符所需，電路板產業界從 1990 年起發展出「非機械鑽孔」方式之盲孔、埋孔甚至通孔製程技術，應用此一技術多層板之製作可由內而外逐次增加層面，多層板之製程技術在微薄化方面之發展自此出現革命性的重大進步，此一新製程技稱為「增層法」(build up process)。由於增層法之技術發展日新月異，在此僅能作概略性之簡介，讀者如欲詳瞭解此一技術，可自行參考已發表相關文獻資料。



資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

圖 2.12 典型多層板製造流程



2.2.3 製程單元

減除法之電路板製造流程是從銅箔基板開始，基板本身由非導電性材質組成，單面板僅進行板面蝕刻阻劑轉移，以保留所需的導體線路，雙面板及多層板則尚需進行上下或內外層板線路的導通，所以需進行一系列的導體化作業其主要製程單元概述如下：

1.表面處理（刷磨）(brushing)

銅箔基板表面處理一般採用刷磨機的刷輪研磨基板上的銅層，來達到清潔銅面的目的，在電路製程中運用到此單元的機會很多，如

- (1)蝕刻阻劑轉移前之刷磨，以增加阻劑與銅面的附著力。
- (2)鑽孔後鍍通孔前之刷磨，以除去孔口之毛頭。
- (3)多層板之內層板去蝕刻阻劑後之刷磨，做為黑／棕氧化前的銅面清理。
- (4)抗鍍阻劑轉移前之刷磨，以增加阻劑與板面的附著力。
- (5)印防焊綠漆前之刷磨，以增加綠漆與板面的附著力。
- (6)噴錫、熔錫後之刷磨，除去可能發生的錫絲。
- (7)鍍鎳、鍍金前之刷磨，使銅面整平及活化。

2.蝕刻阻劑轉移(curing of etching resister)

將感光乾膜(dry film resist)滾壓於銅箔基板上，再將線路圖案底片置於感光乾膜上，於紫外光(UV)照射下曝光，使線路圖案上的乾膜起感光硬化(curing)反應，即正片影像轉移，最後以含碳酸鈉的顯像液將線路以外未感光硬化的乾膜溶解去除。

除上述乾膜壓合法外，另一種蝕刻阻劑轉移為絲印法(screen printing)即油墨印刷，此法乃先將線路圖案製版，然後以人工方式進行印刷，最後再將印在板面線路上的油墨烘乾硬化。

3.蝕刻阻劑轉移後蝕刻(etching after etching resister cured)

以酸性蝕刻液（氯化鐵或氯化銅系）將銅箔基板上未覆蓋蝕刻阻劑之銅面全部溶蝕掉，僅剩被硬化的油墨或乾膜保護的線路銅。

4.去蝕刻阻劑(etching resister stripping)

以含氫氧化鈉的水溶液或有機溶劑溶解線路銅上硬化的油墨或乾膜，使線



路銅裸露出來。

5. 黑／棕氧化(black oxide/brown oxide)

其目的在於使內層板線路表面上形成一層高抗撕裂強度的黑／棕色氧化銅絨晶，以增加內層板與膠片(prepreg)在進行層壓時的結合能力，黑／棕氧化槽液為含磷酸三鈉、亞氯酸鈉、氫氧化鈉等組成之黑藍色水溶液。

6. 鑽孔(hole drilling)

其目的在於使板面形成未來零件導線插入的路徑，並作為上下或內外層線路之連通。

7. 除膠渣(de-smear)

其目的在去除因鑽孔過程於基板鑽孔孔壁上所產生的毛渣，以利鍍通孔的進行。過去電路板工廠曾採用鉻酸溶液進行除膠渣，但目前大都已改用高錳酸鉀溶液。

8. 鍍通孔(plating through hole, PTH)

其目的在於使經鑽孔後的非導體通孔壁上沉積一層密實牢固並具導電性的金屬銅層，作為後續電鍍銅的底材。此製程單元詳細步驟說明如下：

- (1) 整孔／調整(conditioning)：以鹼性清潔液(cleaner)去除基板通孔及表面之微粒、指紋。
- (2) 微蝕(microetching)：使用硫酸／雙氧水、過硫酸鈉或過硫酸銨輕微溶蝕銅箔基板表面增加粗糙度，使後續在進行活化過程時，與觸媒有較佳密著性。
- (3) 活化(catalyzing)：將電路板浸置於含氯化亞錫及氯化鈹的酸性槽液中，使觸媒（鈹）被還原沉積於基板通孔及表面上。
- (4) 加速化(accelerating)：溶解去除過量的膠體狀錫，使鈹完全地裸露出來，作為化學銅沉積的底材。
- (5) 化學銅(electrolysis)：將上述導體化處理後之電路板浸置於化學銅槽液中（槽液成份及功能如表 2.4），槽液中之二價銅離子即被還原成金屬銅，並沉積於基板通孔及表面上，其反應如下所示：





表 2.4 化學銅槽液主要成份及其功能

名 稱	成 份	功 能
銅鹽	硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	提供銅
還原劑	甲醛(HCHO)	提供電子，促成銅離子還原
螯合劑	EDTA 或酒石酸鹽等	控制銅離子還原的速率
pH 控制劑	氫氧化鈉(NaOH)	控制 pH 值，以利銅離子還原
添加劑	專密配方	穩定、光澤、加速、強化

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

9. 抗鍍阻劑轉移(curing of plating resister)

此製程與前述蝕刻阻劑轉移所使用的感光乾膜或印刷油墨及原理幾乎相同，唯一不同的是採負片影像轉移，即將線路以外的區域曝光或烘乾硬化，而將線路上的乾膜顯像溶解掉，以使後續鍍銅及鍍錫只對線路進行金屬析鍍，而對線路以外被抗鍍阻劑保護的區域無法析鍍。

10. 線路鍍銅(circuits plating)

當線路被顯像裸露出來後即進行線路鍍銅，此製程單元詳細步驟說明如下：

- (1) 脫脂：以鹼性清潔液去除來自顯像步驟殘留的墨渣。
- (2) 微蝕：以微蝕液（如過硫酸鈉）輕微溶蝕板面上的線路銅，以完全去除顯像後，線路上殘留的任何乾膜（或油墨）殘渣。
- (3) 酸浸：以稀硫酸液，去除線路銅表面的氧化物。
- (4) 鍍銅：將電路板浸置於含有硫酸銅、硫酸及微量氯離子和添加劑（如光澤劑）的電鍍槽液之陰極，陽極則為磷銅塊，供給直流電源，使電路板之線路銅上沉積金屬銅。

11. 鍍錫(Tin Plating)

電路板線路被加鍍上銅後，再鍍上一層錫合金於線路上，以作為後續抵抗蝕刻之用。其製程步驟為先行浸置於稀氟硼酸溶液中，將線路銅表面活化，再浸置於含氟硼酸及氟硼酸錫，陽極為錫棒之錫電鍍槽液中進行電鍍。

12. 去抗鍍阻劑及蝕刻(plating resister stripping and copper etching)

在進行蝕刻前，先行將線路以外的硬化乾膜或油墨部份，以氫氧化鈉或有機溶劑將其溶解剝離，再進行蝕刻（槽液成份及功能如表 2.5），將線路以外未鍍上耐蝕刻錫的銅面全部溶蝕掉，其反應如下所示：

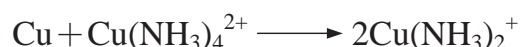


表 2.5 蝕刻液主要成份及其功能

名 稱	成 份	功 能
複合物	氨水(NH ₄ OH)	使銅維持離子狀態溶解於溶液中
加速劑	氯化銨(NH ₄ Cl)	增加蝕刻速率及溶液穩定性
氧化劑	銅離子(Cu ²⁺)、亞氯酸鈉(NaClO ₂)	溶解金屬銅
添加劑	專密配方	緩衝清潔

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

13. 剝錫(Tin Stripping)

蝕刻完成後，錫之抗蝕作用已達成，須將其溶解剝除，以裸露其內的線路銅，其剝除方式是將電路板浸置於硝酸或氫氟酸的剝錫液中進行。

14. 印防焊綠漆(solder mask printing)

將液態綠漆以液簾方式塗佈或以乾膜綠漆壓合方式，於整面電路板上覆蓋一層防焊保護層，經紅外線(IR)硬化，再經紫外線(UV)曝光及顯像處理，將板上通孔及線路部份裸露出來，此外另有採絲印法進行油墨綠漆印刷。防焊綠漆的製作目的主要在保護板面，使板面不具沾錫性，在後續噴錫製程中，使熔融錫僅附著於板面通孔及線路部份，其餘被防焊綠漆保護的部份不附著錫。

15. 鍍鎳鍍金(nickel plating and gold plating)

將電路上欲鍍金部份（即須常插件處）浸置於微蝕液中（如過硫酸鈉），再經稀硫酸液浸泡後置於胺基磺酸鎳電鍍液中先行鍍上一層鎳，最後再於含氰化



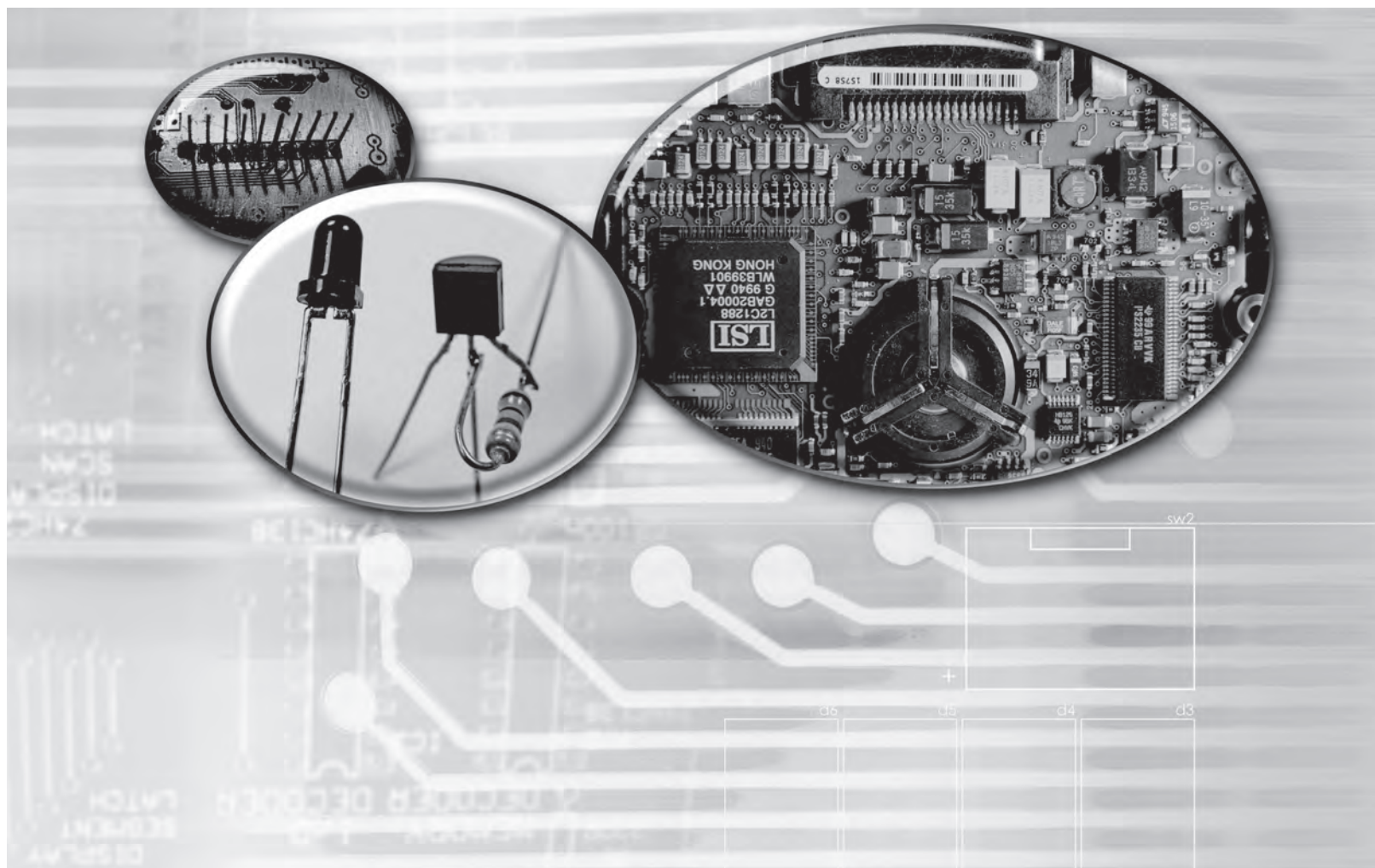
金鉀的鍍金槽液中鍍金。鍍鎳鍍金製程在電路板業界通稱為鍍金手指，其主要目的在使板面線路具有高度的抗磨性及耐焊性。

16. 噴錫(hot air leveling)

將電路板先行塗佈一層助焊劑，再瞬間浸置於融溶態的錫槽中，並隨即垂直拉起，以熱風及空氣刀刮除留在板上多餘的融溶態錫，使板上通孔及線路上附著一層錫，作為電子零件裝配之用。

第三章

廢棄物特性與 現況





第三章 廢棄物特性與現況

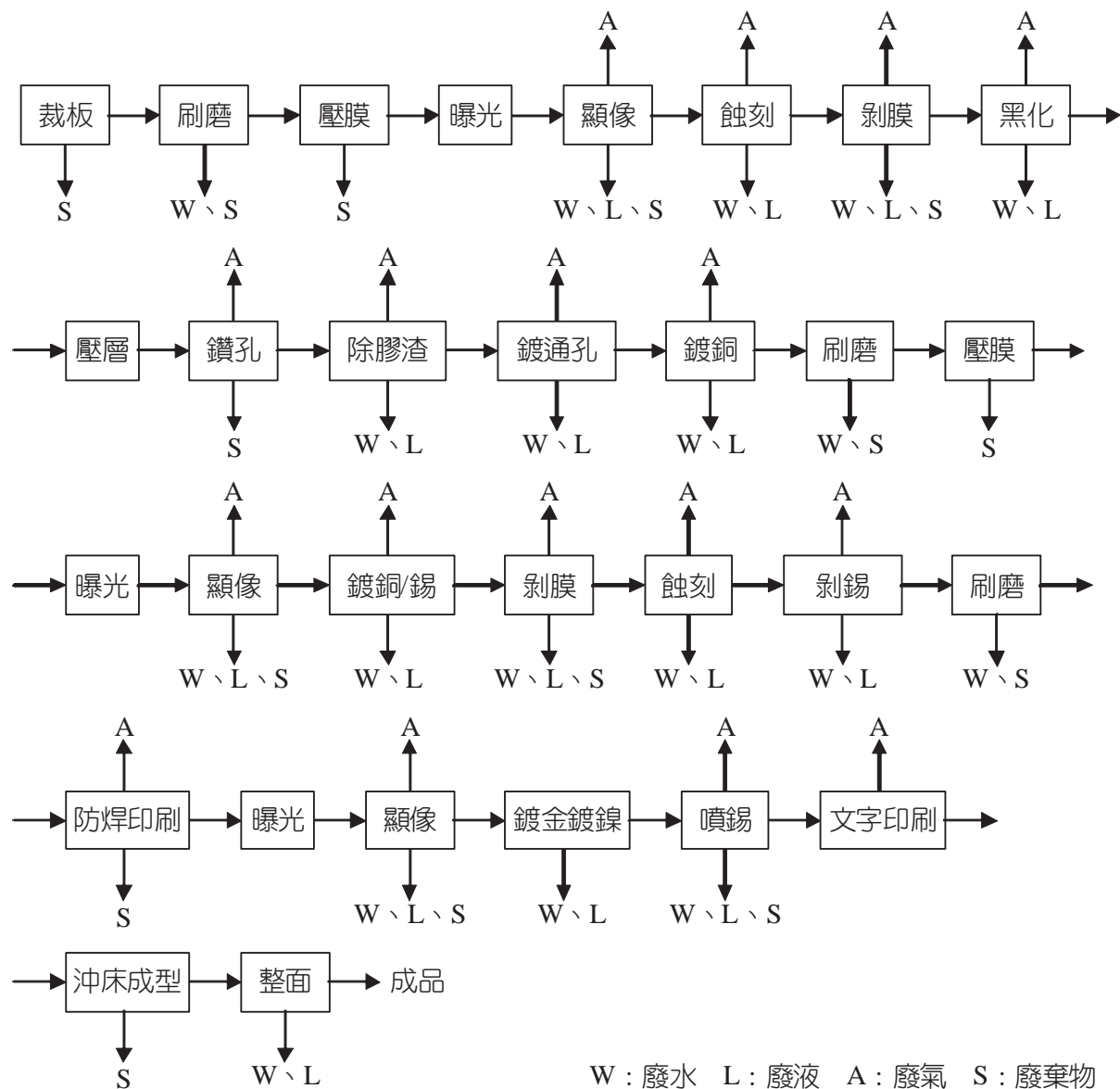
3.1 廢棄物特性及產生量

電路板製程一般可區分為乾式製程(dry process)及濕式製程(wet process)，以典型多層板製程而言，乾式製程包含裁板、乾膜壓合、疊板層壓、鑽孔、成型裁邊等。濕式製程包含內層刷磨、內層顯像、內層蝕刻、內層去墨或剝膜、黑／棕氧化、去毛邊、除膠渣、鍍通孔、全板鍍銅、外層刷磨、外層顯像、線路鍍銅、鍍錫、外層剝膜、外層蝕刻、剝錫、防焊綠漆、前處理刷磨、防焊綠漆顯像、鍍鎳鍍金、噴錫前／後處理、成型清洗及綠漆褪洗等。圖 3.1 為典型多層電路板工廠之製程及污染來源。

乾式製程所產生的污染物主要為空氣污染物及固體廢棄物，主要的空氣污染源及污染物為裁板及鑽孔過程所排放的粗粒徑($>10\mu\text{m}$)之粒狀污染物；固體廢棄物則包括廢邊料、廢銅箔、護膜、鑽孔屑、廢墊板、廢蓋板及報廢板等。

濕式製程所產生的污染物包括廢水、廢氣及廢棄物三類。在廢水方面，由於各濕式製程單元在生產過程使用各類化學原料，因此在生產操作過程中會間歇或連續性的排出各類無機性或有機性之高濃度廢棄槽液及低濃度清洗廢水。在廢氣方面，濕式製程之主要空氣污染源及污染物包括：製程酸性或鹼性槽液成份揮發逸散所排出之酸鹼廢氣，其中以硫酸、硝酸、鹽酸及氨氣等酸鹼煙霧為主；噴錫過程所排放之小粒徑($<10\mu\text{m}$)油霧及金屬煙煙；防焊綠漆、文字與線路印刷過程因油墨溶劑揮發所排放之有機性污染物等。在廢棄物方面，濕式製程之主要廢棄物包括：廠外回收處理之高濃度廢棄槽液及油墨、乾膜等光阻劑廢棄物。

此外，電路板生產製程所產生之廢水，若排放至廢水處理設施進行處理，將產生廢水污泥，其多含重金屬成分。



資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

圖 3.1 典型多層電路板工廠之製程及污染來源



依據環保署事業廢棄物管制中心 IWMS 統計，印刷電路板業 97 年事業廢棄物總量為 348,861 公噸（如表 3.1 所示）。其中以廢棄物代碼 C 類有害特性認定廢棄物產生量為最多，其次為 R 類公告再利用廢棄物，以下分別說明之。

1.A 類(製程有害廢棄物)

主要產出廢棄物為電鍍製程之廢水處理污泥(A-8801)，97 年申報量為 33,437 公噸。

2.C 類(有害特性認定廢棄物)

印刷電路板業 C 類廢棄物主要來自於廠內廢錫渣、含銅廢水污泥和廢酸鹼液，其中，含銅廢水污泥(C-0110) 94,321 公噸最多，廢錫渣 13,291 公噸次之，但一般印刷電路板工廠仍沿襲以往，將廢錫渣申報於 C-0102 鉛及其化合物廢棄物代碼中。

3.R 類(公告再利用廢棄物)

在印刷電路板業蝕刻製程中，原料使用量最大應為酸性蝕刻液，目前廢酸性蝕刻液，回收再利用技術成熟及回收效益大，因此依目的事業主管機關經濟部工業局公告該項廢棄物為再利用廢棄物。在 97 年度印刷電路板業廢酸性蝕刻液產生量 98,710 公噸，佔該行業事業廢棄物產生量的 94%，相當之高。依申報途徑而言，也代表該項廢棄物均進行資源化再利用。

4.E 類(混合五金廢料)

印刷電路板業混合五金廢料，主要來自於製程中刷電路板邊切及鑽孔過程所產生的廢棄物，含有金屬於中。在 97 年度印刷電路板業含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑，產生量為 26,904 公噸。

5.D 類(一般事業廢棄物)

在印刷電路板業製程中，除了進行蝕刻或是表面清洗外，另有一股清洗酸液，做為前處理清洗用，不含重金屬，因此均以非有害廢酸、非有害有機廢液或廢溶劑及非有害性混合廢液申報，另外除含銅或電鍍製程產出污泥外，非有害製程之污水處理廠所產生的污泥，依及特性區分無機性污泥或是混合性污泥。



表 3.1 印刷電路板業 97 年事業廢棄物申報量

廢棄物代碼	廢棄物名稱	廢棄物申報量	廢棄物暫存量	廢棄物總量
A-8801	電鍍製程之廢水處理污泥，但下述製程所產生者除外：(1) 鋁之硫酸電鍍(2)碳鋼鍍錫(3)碳鋼鍍鋁(4)伴隨清洗或汽提之碳鋼鍍錫、鋁(5)鋁之蝕刻及研磨。	33,437.28	299.08	33,736.36
A-9001	電鍍廢棄之氰化物電鍍液	802.53	22.58	825.11
B-0362	胺基硫尿 < 毒性化學物質第三類 >	48.3	0	48.3
B-0399	其他前述化學物質混合物或廢棄容器	19.12	7.38	26.5
C-0101	汞及其化合物(總汞)	52.88	0	52.88
C-0102	鉛及其化合物(總鉛)	13,260.20	30.53	13,290.73
C-0107	銀及其化合物(總銀)(僅限攝影沖洗及照相製版之廢顯影液)	89.95	8.7	98.65
C-0110	銅及其化合物(總銅)(僅限廢觸媒、集塵灰、廢液、污泥、濾材、焚化飛灰或底渣)	93,729.32	591.54	94,320.86
C-0119	其他含有毒重金屬且超過溶出標準之混合廢棄物	17.45	0.4	17.85
C-0156	丁酮	40.4	4.26	44.66
C-0201	廢液 pH 值大(等)於 12.5	3,884.52	9.19	3,893.71
C-0202	廢液 pH 值小(等)於 2.0	16,711.53	52.24	16,763.77
C-0205	固體廢棄物之溶液 pH 值小於或等於 2.0	1,306.36	3.93	1,310.29
C-0299	其他腐蝕性事業廢棄物混合物	509.98	2.3	512.28
C-0301	廢液閃火點小於 60°C (不包含乙醇體積濃度小於 24%之酒類廢棄物)	2,040.68	98.73	2,139.41
C-0399	其他易燃性事業廢棄物混合物	125.14	0	125.14
D-0202	廢樹脂 (D-0201 除外)	191.96	3.11	195.07
D-0299	廢塑膠混合物	7,709.96	34.42	7,744.38
D-0399	廢橡膠混合物	63.92	0.07	63.99
D-0403	廢保溫材料	110.9	0	110.9
D-0499	其他廢玻璃、陶瓷、磚、瓦及黏土等混合物	305.62	0.45	306.07
D-0699	廢紙混合物	252.94	2.33	255.27
D-0701	廢木材棧板	200.22	1.3	201.52
D-0799	廢木材混合物	1,322.72	8.21	1,330.94
D-0801	廢纖維	13.1	0.12	13.22
D-0803	廢布	12.37	1.12	13.49
D-0899	廢纖維或其他棉、布等混合物	185.8	0.4	186.2
D-0901	有機性污泥	5,492.42	18.1	5,510.52



印刷電路板業 資源化應用技術手冊

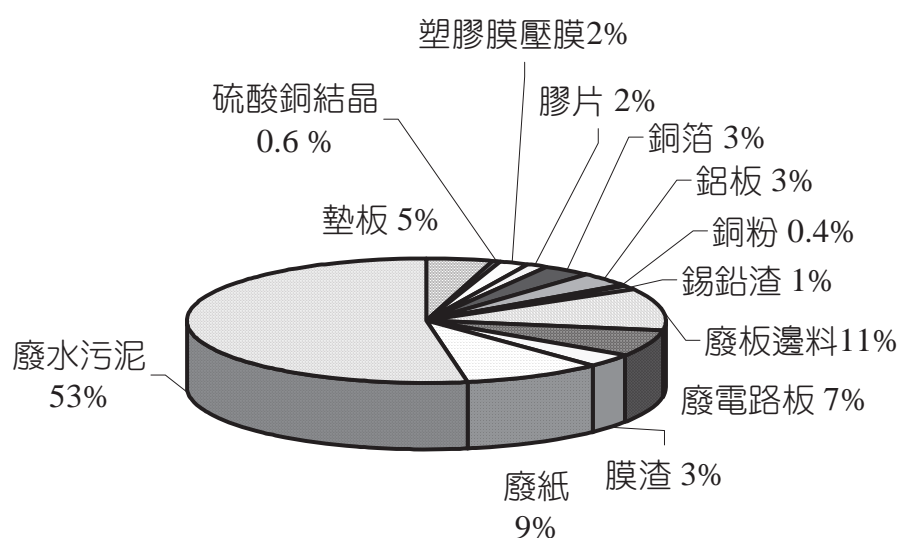
廢棄物代碼	廢棄物名稱	廢棄物申報量	廢棄物暫存量	廢棄物總量
D-0902	無機性污泥	2,701.34	41.48	2,742.82
D-0903	非有害油泥	13.88	0	13.88
D-0999	污泥混合物	13.46	3.36	16.82
D-1503	非有害廢酸	149.27	0.4	149.67
D-1504	非有害有機廢液或廢溶劑	876.36	17.43	893.79
D-1599	非有害性混合廢液	38.8	6,188.57	6,227.37
D-1701	廢油漆、漆渣	97.9	9	106.9
D-1799	廢油混合物	79.07	10.43	89.5
D-1801	生活垃圾	19,278.34	72.56	19,350.90
D-1999	未納入公告之廢物品混合物	32.5	0.6	33.1
D-2201	以 PET 為片基材質的廢攝影膠片	342.01	28.21	370.22
D-2203	以玻璃為片基材質的廢攝影玻璃膠片	47.24	0	47.24
D-2299	廢攝影膠片（卷）（含 X 光膠片）混合物	30.37	0.81	31.18
D-2302	不含鹵化有機之廢化學物質	26.13	0	26.13
D-2405	廢油墨	298.96	9.23	308.19
D-2410	廢玻璃纖維	1,230.65	3.21	1,233.86
D-2499	其他未歸類之一般事業廢棄物	49.37	57.78	107.15
D-2527	其他以物理處理法處理之混合五金廢料	22.58	1.15	23.73
D-2601	廢電線電纜（以物理處理法處理者）	60.98	12.42	73.4
D-2625	含貴金屬(金、銀、鈮、鉑、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻)之離子交換樹脂	30.18	0.55	30.74
E-0213	電鍍金屬廢塑膠（含光碟片）	13.52	0	13.52
E-0217	廢電子零組件、下腳品及不良品	24.65	2.01	26.65
E-0221	含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑	26,486.03	418.16	26,904.19
R-0409	含樹脂玻璃纖維布廢料	92.88	0	92.88
R-0701	廢木材	3,213.76	11.62	3,225.38
R-1101	煤灰	2,931.05	0	2,931.05
R-2408	廢活性炭	1,933.40	9.98	1,943.38
R-2501	廢酸性蝕刻液	98,502.48	207.23	98,709.71
	合計	340,554.73	8,306.68	348,861.42

資料來源：行政院環保署 IWMS 系統，本手冊整理，民國 97 年。



3.1.1 主要固體廢棄物

如表 3.1 所示，電路板業固體廢物種類繁多，根據工業局調查民國 87 年之資料顯示，印刷電路板業固體廢棄物種類比例如圖 3.2 所示，銅箔、鋁板、錫渣、廢水污泥及廢紙等具極經濟價值者，皆由回收廠商或處理機構進行回收再利用。



資料來源：印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，民國 89 年 9 月。

圖 3.2 印刷電路板工廠固體廢棄物種類比例

固體廢棄物主要來自乾式製程、濕式製程及廢水處理廠，其來源、種類及特性依製程別條列如表 3.2 所示；典型之多層板工廠所產生之廢棄物種類及單位產品廢棄物產生量如表 3.3 所示。

表 3.2 電路板業固體廢物來源、種類及特性

製 程	廢 棄 物	特 性
裁 板	廢邊料	樹脂、玻璃纖維、銅箔
	廢墊板	電木
微 蝕	廢硫酸銅結晶	CuSO ₄
壓 膜	廢塑膠膜	PE、PET
製 版	廢底片	AgBr、樹脂
顯 像	墨膜渣	樹脂、顏料
剝 膜	墨膜渣	樹脂、顏料
層 壓	廢膠片	樹脂、玻璃纖維
	廢銅箔	Cu
鑽 孔	廢墊板	電木
	廢鋁片	Al
	粉塵	Cu、Al、電木、玻璃纖維、樹脂
	廢鑽頭	鎢鋼
刷 磨	廢銅粉屑	Cu、矽藻土
噴 錫	廢錫渣	Pb、Sn、Flux
成 型	廢成型邊料	Cu、玻璃纖維、樹脂
	廢整邊屑	Cu、玻璃纖維、樹脂
	銑刀	鐵
品 檢 測 試	廢板	Cu、玻璃纖維、樹脂
廢 水 處 理	污泥	含 Cu、Pb 重金屬污泥、墨膜渣污泥、生物污泥等
其 它	廢原料桶、廢紙、廢棧板、一般垃圾	

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。



表 3.3 典型多層板工廠廢棄物種類及單位產品廢棄物產生量

序號	廢棄物名稱	類 別	單位產品產生量
1	廢板	有害事業廢棄物*	0.01~0.3kg/m ² · 產品
2	邊料	有害事業廢棄物*	0.1~1.0kg/m ² · 產品
3	廢鑽孔屑	有害事業廢棄物*	0.005~0.2kg/m ² · 產品
4	廢銅粉屑	一般事業廢棄物	0.001~0.01kg/m ² · 產品
5	廢錫渣	有害事業廢棄物	0.01~0.05kg/m ² · 產品
6	廢銅箔	一般事業廢棄物	0.01~0.05kg/m ² · 產品
7	廢鋁片	一般事業廢棄物	0.05~0.1kg/m ² · 產品
8	廢膠膜	一般事業廢棄物	0.1~0.4kg/m ² · 產品
9	廢墊板	一般事業廢棄物	0.02~0.05kg/m ² · 產品
10	廢紙類	一般事業廢棄物	0.02~0.05kg/m ² · 產品
11	廢木類	一般事業廢棄物	0.02~0.05kg/m ² · 產品
12	廢原料桶	一般事業廢棄物	0.02~0.05kg/m ² · 產品
13	廢紙片	一般事業廢棄物	—
14	墨膜渣	一般事業廢棄物	0.02~0.1kg/m ² · 產品
15	廢水污泥	有害事業廢棄物	0.02~3.0kg/m ² · 產品
16	一般垃圾	一般事業廢棄物	0.05~0.2kg/m ² · 產品
17	酸性蝕刻液	有害事業廢棄物	1.5~3.5 L/m ² · 產品
18	鹼性蝕刻液	有害事業廢棄物	1.8~3.2 L/m ² · 產品
19	剝掛架廢液	有害事業廢棄物	0.2~0.5 L/m ² · 產品
20	剝錫廢液	有害事業廢棄物	0.2~0.6 L/m ² · 產品
21	膨鬆劑廢液	有害事業廢棄物	0.05~0.1 L/m ² · 產品
22	助焊劑廢液	有害事業廢棄物	0.05~0.1 L/m ² · 產品
23	微蝕廢液	有害事業廢棄物	1.0~2.5 L/m ² · 產品
24	化學銅廢液	有害事業廢棄物	0.2~0.5 L/m ² · 產品

*：依據民國 90 年 3 月 7 日修訂公告之「有害事業廢棄物認定標準」，含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑於貯存及清除階段時屬一般事業廢棄物，工廠於廠內貯存時可以一般事業廢棄物貯存之方式貯存；於處理及輸出階段屬有害事業廢棄物。

資料來源：印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，民國 89 年 9 月。

以下則以產量較大或不易處理之廢板邊料、含銅重金屬污泥為重點，進一步說明其特性、產生量等。

1. 含金屬之印刷電路板廢料

(1) 特性

電路板是以基板(laminates)為原料製成的電子組裝基地。電路板中常用的基板材質可分為紙質酚醛樹脂基板，主要作為單面板之板材使用；複合基板，作為雙面板使用之基材；玻纖環氧基板為目前銅箔基板的主流，其隨著製成之產品的不同，可用在核心基板、膠片、或雙層板的板材。一般而言，基板由高分子聚合物（樹脂）、玻璃纖維或牛皮紙及高純度銅箔三者所構成之複合材料，而這三者亦是構成廢板邊料的主要材質。

電路板中之樹脂成分為鄰位型溴化物的耐燃環氧樹脂(FR-4)，其典型分子式為 $C_{57}H_{66}O_{10}Br_4$ ，分子量為 1,225.6 克／莫耳，由 FR-4 之四層板，推估理論樹脂含量約佔 39.37%，可推估廢板邊料中除 C、H、O 等元素外，尚含有危害性較高之 Br 元素約 10.27%，且由於熱值約 2,187 kcal/kg，顯示在適當燃燒條件下，一旦被引燃即可自給燃燒所需的熱能而持續燃燒，並排放出含溴之危害性氣體。含金屬之印刷電路板廢料經粉碎後利用搖洗浮選法將金屬與樹脂及玻璃纖維分離，並分析銅、錫、鎳等金屬，顯示硬板製造廠廢板邊料之金屬含量約 4.26～25.74%（一般廢印刷電路板之硬板含銅量約有 10～15%），而軟板製造廠廢板邊料之金屬含量約 41.74～64.05%，鍍銅邊料含銅量為 25～30%，由此可見含金屬之印刷電路板廢料極具金屬資源回收之潛力及效益。

(2) 產生量

依據環保署廢棄物管制中心 IWMS 系統，統計 93~97 年間含金屬之印刷電路板廢料(E-0221)產生量，97 年度申報事業機構共 566 家，申報量已達 26,904 公噸，自 95 年後含金屬之印刷電路板廢料申報量已逐年略為下降。

2. 含銅廢水污泥

(1) 特性

電路板工廠所產生之重金屬污泥中主要的重金屬為銅，另有少量之鎳、鉻、鋅等重金屬，其中銅主要來自於蝕刻、酸洗、刷磨、化學銅、剝掛架及水洗等程序，經壓濾後含水率約為 75%，其中含銅量約有 5～10%。依據工業局曾針對電路板工廠廢水污泥進行重金屬總量及毒性溶出試驗分析結果



顯示，銅的乾基重量比約為 2.6~12.3%；而銅的毒性溶出試驗值各約為 76~350 mg/L。由於銅的毒性溶出試驗值均超過標準值 15 mg/L，所以廢水污泥係屬於有害事業廢棄物。

(2)產生量

依據環保署廢棄物管制中心 IWMS 系統統計，印刷電路板主要申報的有害廢棄污泥，可區分為含銅及其化合物污泥(C-0110)及電鍍製程之廢水處理污泥(A-8801)。根據事業機構申報資料顯示，97 年度印刷電路板業者申報 A-8801 及 C-0110 總量達 128,057 公噸，其中以廢棄物代碼 C-0110 含銅及其化合物污泥申報量為 94,321 公噸，A-8801 申報量為 33,736 公噸。雖然產生此廢棄物之廠家減少，但廢棄物量卻無減少趨勢。

3.1.2 主要液體廢棄物

電路板廠內部份高濃度廢棄槽液由於特性偏屬強酸性或強鹼性，且廢液中含有高濃度的重金屬成份或含有高量之生化需氧量(COD)污染成份，大部份將之歸納為廢棄物進行處理處置，其中有部份高濃度廢液如：蝕刻廢液、剝掛架廢液等，由於銅含量極高，具回收價值，國內早已成立多家廢液回收處理工廠，專門進行此等廢液之回收處理工作。有關電路板工廠之高濃度廢液來源、種類及特性彙整如表 3.4 所示。

電路板製程廢水、廢液的污染特性隨產品層次的提昇而趨於複雜，且與其製程使用材料有直接的關係，由表 3.5 各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性以及表 3.6 典型電路板製造業原廢水污染濃度，可瞭解單面板工廠排放廢水有 pH、COD、銅離子(Cu^{2+})等污染物，雙面板及多層板工廠則有 pH、COD、銅離子(Cu^{2+})、鎳離子(Ni^{2+})、六價鉻(Cr^{6+})及氟化物(F)等污染物。

表 3.4 電路板業高濃度廢液來源、種類及特性

製 程	廢 液	槽液成份	特 性	
			$\text{Cu}^{2+}(\text{g/L})$	$\text{COD}(\text{g/L})$
蝕刻(內外層)	氯化鐵廢液	氯化鐵	40~90	—
	氯化銅廢液	氯化銅	100~150	—
	氯化銨廢液	氯化銨、氨水	100~150	—
微蝕(黑／棕氧化、鍍通孔、全板鍍銅、線路鍍銅及鍍錫)	微蝕廢液	硫酸／雙氧水	2~20	—
	微蝕廢液	過硫酸鈉	2~20	—
	微蝕廢液	過硫酸銨	2~20	—
除膠渣	膨鬆劑廢液	鹼性有機溶劑	—	100~400
化學銅(鍍通孔)	化學銅廢液	硫酸銅、甲醛、螯合劑	1~4	30~100
剝錫	剝錫廢液	氟化銨、硝酸、雙氧水	1~1.5	—
剝掛架	剝掛架廢液	硝酸	15~25	—
噴錫	助焊劑廢液	—	—	1,000 以上

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。



表 3.5 各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性分析表

製程單元	步驟	單 面 板	雙 面 板	多 層 板	槽 液 成 份	污染濃度	
						COD(mg/L)	Cu ²⁺ (mg/ L)
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)	10,000~14,000	—
內層蝕刻	蝕刻	✓	—	✓	氯化銅(CuCl ₂)	—	100,000~150,000
		✓	—	✓	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	—
黑／棕 氧化	脫脂	—	—	✓	鹼性脫脂劑	1,000~5,000	10~50
	微蝕	—	—	✓	硫酸／雙氧水(H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	—	2,000~20,000
		—	—	✓	過硫酸鈉(APS)	—	2,000~20,000
		—	—	✓	過硫酸銨(APS)	—	2,000~20,000
	氧化	—	—	✓	亞氯酸鈉、磷酸三鈉、氫氧化鈉	—	10~50
除膠液	膨鬆	—	—	✓	鹼性有機溶劑	100,000~400,000	—
	氧化	—	—	✓	高錳酸鉀(KMnO ₄)	—	30~50
		—	—	✓	鉻酸(CrO ₃)	—	—
	還原	—	—	✓	酸性溶液	300~1,000	1,000~2,000
PTH 鍍通孔	整孔／ 調整	—	✓	✓	鹼性清潔劑	20,000~35,000	10~50
	微蝕	—	✓	✓	硫酸／雙氧水(H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	—	2,000~20,000
		—	✓	✓	過硫酸鈉(APS)	—	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	—
	化學銅	—	✓	✓	硫酸銅、甲醛、螯合劑	30,000~100,000	1,000~4,000

表 3.5 各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性分析表（續）

製程單元	步驟	單 面 板	雙 面 板	多 層 板	槽 液 成 份	污染濃度	
						COD (mg/ L)	Cu ²⁺ (mg/ L)
全板鍍銅	脫脂	—	✓	✓	酸性清潔劑	3,000~5,000	500~2,500
	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
	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	—
線路鍍銅及鍍錫	脫脂	—	✓	✓	酸性清潔劑	3,000~5,000	500~2,500
	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
	預浸酸液	—	✓	✓	10% 硫酸(H ₂ SO ₄)	10~50	500~1,000
	預浸氟硼酸	—	✓	✓	5%~10% 氟硼酸(HBF ₄)	—	—
外層剝膜	剝膜	—	✓	✓	4% 氫氧化鈉(NaOH)	20,000~30,000	—
外層蝕刻	蝕刻	—	✓	✓	氨水 (NH ₄ OH) 、 氯化銨 (NH ₄ Cl)	—	100,000~150,000
剝錫	剝錫	✓	✓	✓	氟化銨、硝酸、雙氧水	20,000~25,000	1,000~1,500
綠漆顯像	顯像	✓	✓	✓	1~2% 碳酸鈉(Na ₂ CO ₃)	10,000~15,000	—
鍍鎳金	前處理	✓	✓	✓	鹼性清潔劑	1,000~5,000	—
		✓	✓	✓	活性酸液	10~50	—
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
剝廢板綠漆		✓	✓	✓	強鹼性溶劑	100,000~150,000	—

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。



表 3.6 典型電路板業原廢水污染濃度表

成 份		範圍值(mg/ L)
總懸浮固體，Total Suspended Solids		0.998~408.7
總氰化物，Total Cyanide		0.002~5.333
可氯化氰化物，Cyanide (Amenable to Chlorination)		0.005~4.645
銅，Copper		1.582~535.7
鎳，Nickel		0.027~8.440
總鉻，Total Chromium		0.005~38.52
六價鉻，Hexavalent Chromium		0.004~3.543
氟化物，Fluorides		0.648~680.0
磷，Phosphorus		0.075~33.80
銀，Silver		0.036~0.202
鈀，Palladium		0.008~0.097
金，Gold		0.007~0.190
整 合 劑	乙烯二胺四乙酸，EDTA	15.8~35.8
	檸檬酸鹽，Cirate	0.9~1,324
	酒石酸鹽，Tartrate	1.3~1,108
	月青基三乙酸鹽（NTA sodium, nitriloacetate）	47.6~810

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。



3.2 廢棄物資源化現況評估

3.2.1 含銅廢水污泥

印刷電路板業產生之重金屬污泥主要來自於蝕刻、酸洗、刷磨、化學銅、剝掛架、剝錫及水洗等製程單元廢水，經廠內廢水處理場收集處理，目前電路板工廠大都採用重金屬化學混凝沈澱法處理重金屬廢水，於廢水中添加 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等鹼劑，調整其 pH 值，使廢水中重金屬離子形成不溶性的氫氧化物後，再以沈降分離的方式去除之。

目前含銅廢水污泥之主要處理方式可分為下列三種：

- 資源化再利用—目前國內多數工廠產生之含銅污泥（C-0110、A-8801），與國內進行資源化再利用機構合作，向經濟部工業局提出個、通案再利用之方式，進行含銅污泥資源化利用。
- 廢棄物處理—甲級處理廠除了極少數以固化或焚化方式進行處理外，多數處理機構將含銅污泥進行資源回收再利用。
- 境外輸出—國內含銅污泥除了進行資源化再利用及處理外，也有部份工廠利用境外輸出方式，運送至其他國家進行廢棄物處理或再利用，例如：美國、日本或大陸等地。

由於工廠因製程設備及對廢棄物廠內處理方式不同，所產生的廢棄物特性亦不同。針對部分工廠將本類廢棄物歸為非屬公告應回收或再利用之一般廢棄物清理方式，除非工廠設有銅回收處理設備，如硫酸銅回收處理設備、刷膜廢水之銅回收機、或電解回收處理設備等，否則其污泥中的含銅量實難符合目前有害認定標準，以一般性污泥委託甲、乙及丙級清除機構清運，對於未經過檢測，即逕自委託乙級或丙級清除機構清運，違反「廢棄物清理法」之規定。

其次，部分工廠於清理本類廢棄物時，將其視為電鍍製程之廢水處理污泥（A-8801，成份：鎳、鋅、氰化物、六價鉻、鎘、銅）委託甲級清除機構清運。惟電路板業製程非完全屬電鍍製程，且配合事業廢棄物上網申報之要求，本類廢棄物申報時，採用污染防治設施或製程產生之含銅污泥（C-0110）為宜。

表 3.7 為區分 A-8801 和 C-0110 兩代碼之含銅廢水污泥流向統計，將各身分收受印刷電路板業之含銅廢水污泥統計之，由表中顯示近 99% 之含銅廢水污泥都經再利用計數家以回收，皆因金屬銅之生產逐漸匱乏，銅價不菲所至。目前國內進行含銅污泥以再利用身分進行再利用約有 57,918 公噸/年，共計有世界資源亞太、永源金屬科技、利津實業等 12 家再利用機構，主要再利用方式是



以熔煉技術將含銅污泥之銅金屬提煉出來，製成粗錠銅。

而以處理機構身份進行再利用行為共計有永源化工原料、佶鼎科技觀音廠、昶昕實業含銅廢液處理廠等 8 家，共計處理再利用量為 66,109 公噸/年。均為合格甲級處理業者，利用資源化技術將含銅污泥中之銅金屬，利用熔煉、溶提、結晶法，再製成氫氧化銅、硫酸銅、銅錠等產品。

除了上述兩種再利用途徑外，其餘含銅污泥約有 660.8 公噸/年以固化或焚化方式，進行處理。另外有 2,477.6 公噸/年，以境外輸出方式進行處理，因本手冊著重於廢棄物資源化再利用技術探討，因此在處理技術及境外輸出部分不再闡述。

表 3.7 含銅廢水污泥清理流向表

廢棄物代碼	廢棄物種類	處理類型/ 處理量(公噸/年)		處理量 (公噸/年)	再利用廠商	處理/再 利用技術	再利用產 品種類
A-8801	電鍍製程之 廢水處理污 泥	再利用 21,746.3 (65%)		21,746.3 (65%)	仁聖和回元科技股份有限公司 世界資源亞太股份有限公司 永源金屬科技股份有限公司 昶昕實業股份有限公司大園廠 鴻程科技股份有限公司大溪廠	熔煉 乾燥	銅 氧化銅
		委託及共同 清除處理 10,827.2 (32.4%)	再 利用 行為	10,424.0 (31.2%)	永源化工原料股份有限公司 佶鼎科技股份有限公司觀音廠	熔煉 溶提 結晶	銅 氫氧化銅 硫酸銅
			處理 處置	403.2 (1.2%)	中聯資源股份有限公司 台灣瑞曼迪斯股份有限公司 岡聯可寧衛股份有限公司	固化	-
		境外處理 863.8 (2.6%)		863.8 (2.6%)	-	-	-
總計		33,437.3					



表 3.7 含銅廢水污泥清理流向表（續）

廢棄物 代碼	廢棄物種類	處理類型/ 處理量(公噸/年)		處理量 (公噸/年)	再利用廠商	處理/再 利用技術	再利用產 品種類
C-0110	銅及其化合物(總銅)(僅限廢觸媒、集塵灰、廢液、污泥、濾材、焚化飛灰或底渣)	再利用		36,171.9 (38.6%)	仁聖和回元科技股份有限公司 世界資源亞太股份有限公司 台灣麥特化學工業股份有限公司 永源金屬科技股份有限公司 利津實業有限公司 彤翊有限公司 泓泰環保科技股份有限公司 冠洲環保科技股份有限公司 昶昕實業股份有限公司大園廠 昶昕實業股份有限公司蘆竹廠 淨寶化工股份有限公司 鴻程科技股份有限公司大溪廠	熔煉 乾燥 溶提 電解 結晶	銅 氧化銅 電鍍藥劑 銅 硫酸銅 銅土 硫化銅
		委託及共同 清除處理 55,942.6 (59.7%)	再 利 用 行 為	55,685.0 (59.4%)	永源化工原料股份有限公司 侑晉科技股份有限公司 東泰興實業股份有限公司 佶鼎科技股份有限公司 昶昕實業股份有限公司含銅廢液處理廠 啟慶實業股份有限公司 銅鼎企業有限公司	熔煉 溶提	銅 硫酸銅 氧化銅
				處理處置	257.6 (0.3%)	中聯資源股份有限公司 台灣瑞曼迪斯股份有限公司 岡聯可寧衛股份有限公司	固化
			境外處理 1,613.8 (1.7%)		1,613.8 (1.7%)	-	-
		總計		93,728.3			

資料來源：行政院環保署 IWMS 系統，本手冊整理，民國 97 年。



3.2.2 含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑

製作印刷電路板時可能產生廢板、邊料之製程單元有：裁板時的邊料、成型時之成型邊料及整邊屑、品檢階段中之廢板等。

電路板是以基板(laminates)為原料製成的電子組裝基地。電路板中常用的基板材質可分為紙質酚醛樹脂基板，主要作為單面板之板材使用；複合基板，作為雙面板使用之基材；玻纖環氧基板為目前銅箔基板的主流，其隨著製成之產品的不同，可用在核心基板、膠片、或雙層板的板材。一般而言，基板由高分子聚合物（樹脂）、玻璃纖維或牛皮紙及高純度銅箔三者所構成之複合材料，而這三者亦是構成廢板邊料的主要材質。

廢印刷電路板、邊料及粉屑合併以含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑（E-0221）名義委託清除機構清運，目前工廠大都以此種清除方式為主。

依據民國 90 年 3 月 7 日修訂公告之「有害事業廢棄物認定標準」，含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑於貯存及清除階段時屬一般事業廢棄物，工廠於廠內貯存時可以一般事業廢棄物貯存之方式貯存；於處理及輸出階段屬有害事業廢棄物，故若工廠將粉屑併入一般事業廢棄物清除處理，違反「廢棄物清理法」之規定。

國內甲級處理機構除可自行處理廢板邊料外，亦可自行回收含有貴重金屬之廢板或 IC，或經破碎後輸出至先進國家回收。目前國內含金屬之印刷電路板廢料境外輸出以甲級清除機構清運且輸出中國大陸處理為主；其次輸出至先進國家如日本、美國、新加坡及加拿大等地處理者，以含有貴重金屬之廢板或 IC 為主。

目前國內進行廢印刷電路板邊料以再利用身分進行回收僅有 2,594 公噸/年，共計有呈亮資源再生、欣偉科技大園廠、善品科技霧峰廠及嘉瑞蘆竹廠等再利用機構。主要再利用方式是以粉碎、分選、電解精煉、熔煉技術將印刷電路板廢料內貴重金屬析出，製成粗金、玻璃纖維或是銅原料。

而以處理機構身份進行再利用行為之業者，於 97 年合計處理量為 8,018 公噸/年，計有昌冠企業、福泰多科技、弘馳股份有限公司、全亞冠科技、佳龍科技等 14 家機構。（如表 3.8 所示）

除了上述兩種再利用途徑外，其餘廢板邊料均依環保署公告之清除處理辦法進行處理，其中有 998 公噸/年，以焚化或掩埋方式，進行處理。另外有 26,410 公噸/年，以境外輸出方式進行處理，因本手冊著重於廢棄物資源化再利用技術探討，因此在處理及境外輸出部分亦不再闡述。



表 3.8 含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑清理流向表

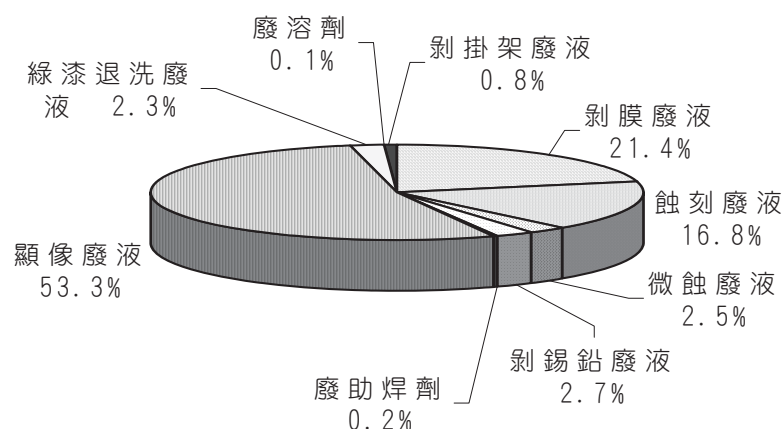
廢棄物 代碼	廢棄物種類	處理類型/ 處理量(公噸/年)		處理量 (公噸/年)	再利用廠商	處理/再 利用技術	再利用產 品種類		
E-0221	含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑	再利用		2,594.3 (9.8%)	呈亮資源再生股份有限公司 欣偉科技股份有限公司大園廠 善品科技股份有限公司霧峰廠 嘉瑞有限公司蘆竹廠	粉碎 分選 電解 精煉	銅 氰酸鹽/氰化物 金		
		委託及共同清除處理 8,018.6 (30.1%)	再 利 用 行 為	7,242.6 (27.3%)	大徵金屬工業有限公司 弘馳股份有限公司 全亞冠科技股份有限公司 全亞冠科技股份有限公司桃園分公司 亞鉑化工股份有限公司 佳龍科技工程股份有限公司觀音廠 侑晉科技股份有限公司 承昌銅業股份有限公司 昌冠企業有限公司大發二廠 金益鼎企業股份有限公司 益利達資源科技股份有限公司 惠嘉電實業股份有限公司 萬順顧問開發有限公司 福泰多科技股份有限公司	粉碎 分選 電解 精煉 熔煉	銅 玻璃纖維 粗金 氰酸鹽/氰化物 金 銀		
					處理處置	776.0 (2.8%)	樺欣環保工程有限公司 上揚興實業有限公司 東鉷國際股份有限公司觀音廠	掩埋	-
					境外處理 15,873.1 (60.1%)		15,873.1 (60.1%)	-	-
		總計			26,486.0				

資料來源：行政院環保署 IWMS 系統，本手冊整理，民國 97 年。



3.2.3 酸鹼廢液

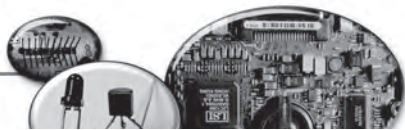
電路板工廠製程單元廢棄槽液種類如圖 3.3 所示，各製程單元槽液除隨製程單元功能需求而添加各種有機或無機化學藥品外，電路板工廠製程中所排出的各類高濃度廢棄槽液及低濃度清洗廢水，由於性質迥異且污染濃度高低相差懸殊，因此絕不能任意的加以混合收集處理，否則不但因廢水水質的劇烈變化或因成份複雜相互干擾而難以處理，更造成資源的浪費。各製程單元槽液除隨製程單元功能需求而添加各種有機或無機化學藥品外，歸納其共通特性為高濃度 COD 或重金屬銅污染。部份含銅廢液含螯合物或複離子（化學銅廢液、過硫酸銨微蝕廢液）不易處理；部份廢液（蝕刻廢液、微蝕廢液、剝掛架廢液）具資源回收價值。其清理方式依 89 年 9 月出版之「印刷電路板業環保工安整合性技術手冊」指出，顯像廢液及剝膜廢液目前有 90% 的工廠自行清除之；蝕刻廢液由於銅離子濃度高且具回收價值，有 43% 的工廠販賣給回收廠商；其餘高濃度廢液由於產生量少且不具回收價值，工廠大都自行清除或委託代清除處理業者處理之。



資料來源：印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，民國 89 年 9 月。

圖 3.3 電路板工廠高濃度廢液種類比例

由於高濃度廢液常造成廢水處理上的困擾且造成資源浪費，目前國內已有部份業者在微蝕製程上設置微蝕液冷卻結晶機回收硫酸銅，並將處理後之稀薄微蝕液循環使用，達到資源回收再利用的實質效益。另由於酸性蝕刻液（已由經濟部公告為第 34 項事業廢棄物再利用種類及管理方式）及鹼性蝕刻液等亦具有資源回收經濟價值，故目前國內已有合格之甲級廢棄物代處理業者利用溶劑萃取技術



回收處理酸性蝕刻液及鹼性蝕刻液，處理後之蝕刻液再售予電路板業者使用。至於其他廢液，尤其是有機性廢液，目前大多是排入廢水處理廠處理，亦為電路板工廠廢水不易處理之主因。

1. 廢酸性蝕刻液

目前國內工廠所產生之廢酸性蝕刻液，在環保署廢棄物管制中心 IWMS 系統中，若循再利用管道進行再利用者，則以目的事業主管機關經濟部所公告之再利用代碼 R-2501 廢酸性蝕刻液進行申報，此外則以 pH 值小(等)於 2.0(C-0202)申報。依據環保署廢棄物管制中心 IWMS 系統統計，民國 97 年全國產出 C-0202 及 R-2501 廢液，共計有 115,214 公噸(如表 3.9 所示)，其中有 99,604.4 公噸/年，由再利用機構進行廢蝕刻液回收，4,886.1 公噸由處理機構以再利用技術進行回收，高達 10,723.5 公噸委託處理機構或自行以廢水處理設施處理之。而依據 97 年統計資料顯示，目前實際從事再利用之再利用機構，共計有昶昕實業大園廠、華固實業桃園廠、淨寶化工、揚堡、瑞大鴻科技材料等 25 家合法之再利用機構，主要以萃取、中和、結晶及置換等技術，進行再利用。

另有光洋官田廠、利津實業、估鼎科技等 7 家甲級處理機構，運用萃取、結晶、中和技術，進行廢酸性蝕刻液處理再利用。

目前國內從事廢酸性蝕刻液再利用機構可分為收受 R-2501 之再利用機構、申請經濟部工業局個通案再利用機構及環保機關許可之甲級處理機構，因廢酸性蝕刻液已被經濟部公告為可回收再利用之廢棄物種類(R-2501)，因此只要符合經濟部再利用管理辦法之相關規定，均可以申請直接再利用行為。

根據經濟部工業局統計，以 C-0202 廢液 pH 值小(等)於 2.0 申請個、通案再利用機構，共計有 119 家，總許可量為 43,332.77 公噸/月，實際只有 4 家收受。而甲級處理機構具處理 C-0202 資格者共 15 家，實際進行廢酸性蝕刻液進行再利用者，計有 7 家。

依據環保署廢棄物管制中心統計資料，申請廢酸性蝕刻液(R-2501)公告再利用檢核之再利用機構，共計有 28 家，而 97 年度實際收受廢酸性蝕刻液(R-2501)進行再利用之再利用機構，計有 23 家。



表 3.9 廢酸性蝕刻液清理流向表

廢棄物 代碼	廢棄物種類	處理類型/ 處理量(公噸/年)		處理量 (公噸/年)	再利用廠商	處理/再利用 技術	再利用產品 種類
C-0202	廢液 pH 值 小(等)於 2.0	再利用		1,101.9 (6.6%)	昶昕實業股份有限公司大園廠 昶昕實業股份有限公司蘆竹廠 淨寶化工股份有限公司 瑞大鴻科技材料股份有限公司	中和 結晶 萃取	硫酸銅 氫氧化銅
		委託及共同 清除處理 15,609.6 (93.4%)	再 利 用 行 為	4,886.1 (29.2%)	光洋應用材料科技股份有限公 司官田廠 利津實業有限公司 東泰興實業股份有限公司 佶鼎科技股份有限公司 昶昕實業股份有限公司含銅廢 液處理廠 啟慶實業股份有限公司 順倉股份有限公司	中和 結晶 萃取 置換	銅土 氫氧化銅 硫酸銅
				10,723.5 (64.2%)	鈺辰企業股份有限公司 榮民工程股份有限公司大發事 業廢棄物處理廠 向陽科技股份有限公司新竹廠 廠內自行處理	廢水處理中 和用	-
		境外處理		-	-	-	-
		總計		16,711.5			

表 3.9 廢酸性蝕刻液清理流向表（續）

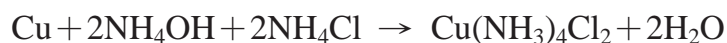
廢棄物 代碼	廢棄物種類	處理類型/ 處理量(公噸/年)		處理量 (公噸/年)	再利用廠商	處理/再 利用技術	再利用產品 種類
R-2501	廢酸性蝕刻 液	再利用		98,502.5 (100%)	中懋化學股份有限公司	中和 結晶 萃取 置換	銅土 氫氧化銅 硫酸銅
		98,502.5 (100%)			天瑛股份有限公司		
					巨壯企業股份有限公司觀音廠		
					弘強國際銅業股份有限公司第二廠		
					必興實業有限公司		
					先豐通訊股份有限公司觀音廠		
					合江工業廠股份有限公司觀音廠		
					利津實業有限公司		
					冠洲環保科技股份有限公司		
					盈昌科技工業股份有限公司		
					昶昕實業股份有限公司大園一廠		
					昶昕實業股份有限公司大園廠		
					昶昕實業股份有限公司蘆竹廠		
					昶緣興化學工業股份有限公司新竹 廠		
					晁豐實業有限公司竹南廠		
					啟慶實業股份有限公司桃園廠		
					清煥科技股份有限公司		
					揚堡實業有限公司		
					華固實業股份有限公司桃園廠		
					雷賽克實業有限公司		
					鴻昇化學企業股份有限公司		
					鴻東資源股份有限公司楊梅廠		
					寶旺環保科技股份有限公司		
		委託及共同 清除處理	再 利 用 行 為				
			處 理 處 置				-
		境外處理			-	-	-
	總計	98,502.5					

資料來源：行政院環保署 IWMS 系統，本手冊整理，民國 97 年。



2. 廢鹼性蝕刻液

主要於印刷電路板產品製造之線路蝕銅製程產生，廢鹼性蝕銅液主成份為 NH_3 及 NH_4Cl ，乃利用氨與銅產生氨銅錯合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ 進而溶解掉銅而達蝕銅目的。廢鹼性蝕銅液中各成份如銅、氯化銨濃度均高。



印刷電路板工廠所產生之廢鹼性蝕刻液，在環保署廢棄物管制中心 IWMS 系統中，主要是以廢液 pH 值大(等)於 12.5(C-0201)申報，若循再利用管道進行再利用者，則需提出試驗、個案或通案再利用，經經濟部工業局審查同意後，方可進行廢棄物再利用。依據環保署廢棄物管制中心 IWMS 系統統計，民國 97 年全國產出 C-0201 廢鹼性蝕刻液共計有 3,884.6 公噸，其中 94% 由處理機構以再利用方式進行廢蝕刻液處理，其餘則委託處理機構做為廢水處理中和之用。目前再利用方式主要以中和、結晶等技術進行再利用，表 3.10 為印刷電路板業廢鹼性蝕刻液各類清理流向數值。

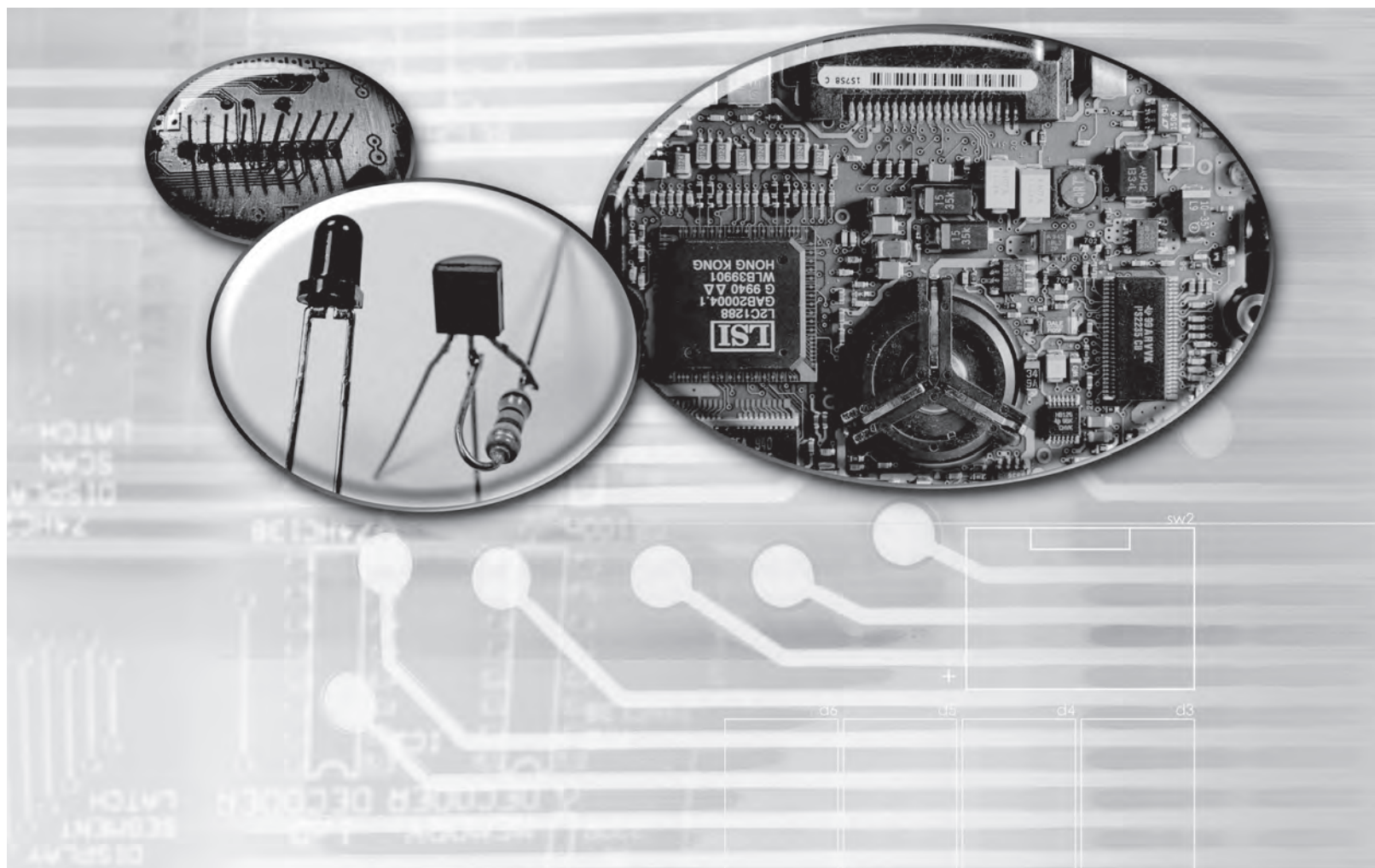
表 3.10 廢鹼性蝕刻液清理流向表

廢棄物代碼	廢棄物種類	處理類型/ 處理量(公噸/年)		處理量 (公噸/年)	再利用廠商	處理/再利用技術	再利用產品種類
C-0201	廢鹼性蝕刻液	再利用					
		委託及共同清除處理 3,884.6 (100%)	再利用行為	3,653.2 (94%)	利津實業有限公司 估鼎科技股份有限公司 昶昕實業股份有限公司含銅廢液處理廠 啟慶實業股份有限公司 順倉股份有限公司	中和 結晶 萃取	氫氧化銅 硫酸銅
			處理處置	231.4 (6%)	鈺辰企業股份有限公司 榮民工程股份有限公司大發事業廢棄物處理廠 向陽科技股份有限公司新竹廠	廢水處理 中和用	-
		境外處理			-	-	-
	總計	3,884.6					

資料來源：行政院環保署 IWMS 系統，本手冊整理，民國 97 年。

第四章

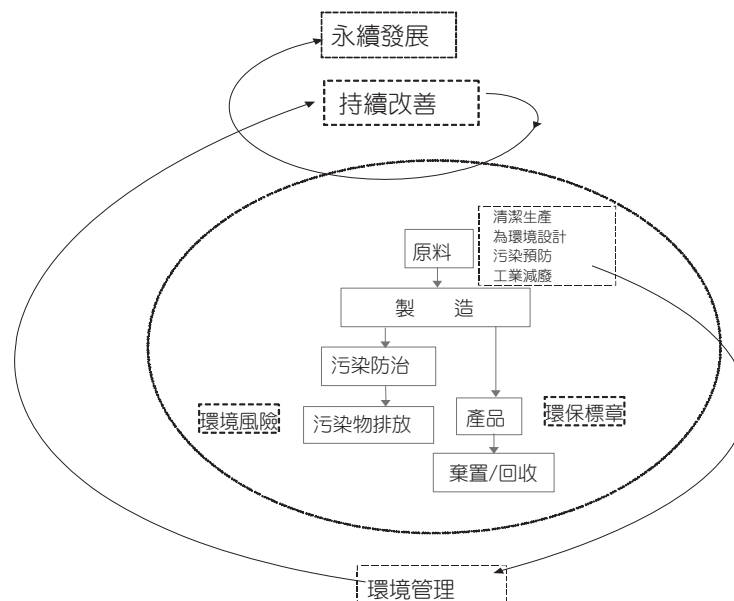
清潔生產





第四章 清潔生產

1998 年聯合國環境規劃署提出「清潔生產」(cleaner production)，至今全球 61 個國家已成立 188 個清潔中心；美國環保署則在 1990 年提出「污染預防」(pollution prevention) 的官方定義；1996 年公佈的 ISO 14001 亦將「污染之預防」(prevention of pollution) 列為組織環境政策的要件之一，清潔生產與污染預防已成為環境管理整體規劃最重要的架構之一。1992 年里約地球高峰會中「永續發展」獲得全球一致的認同，清潔生產理念也向上與永續發展連結，如圖 4.1。依據聯合國環境規劃署於 1997 年重新對「清潔生產」所下之定義：「清潔生產係整合性環境預防策略(an integrated preventive environmental strategy)持續應用於製程、產品、服務，以增進生態效率(eco-efficiency)，並降低對人類及環境之風險」。而所謂生態效率(eco-efficiency)，依據世界企業永續發展協會(WBCSD)之定義係指：「經由提供便宜的貨品及服務，以滿足人類需求及帶來生活品質，同時透過生命週期的觀念減少對生態的衝擊，以及資源耗盡的壓力，且至少應達到可以與地球所能負荷的能力相符的程度」。透過生態效率的改善，清潔生產將與企業生產力、獲利率本質有關的資源有效利用及環境責任連結起來。



資料來源：清潔生產與環境績效指標，工業污染防治季刊，第 75 期，民國 89 年 7 月。

圖 4.1 清潔生產與永續發展



本章節則從廠內管理與環境化設計的各個層面探討印刷電路板業的清潔生產課題。

4.1 廠內管理

解決污染問題的對策，不外乎預防污染物的產生、減少污染物的排放及進行污染物的處理，也就是所謂的廠內管理、製程減廢及管末處理，前二者的基本精神在於「治本」，與後者的「治標」有極大的差異，但對解決污染問題，著實有重大的效益，不僅可有效率地使用原物料。更可預防及減少污染物的產生，進而降低管末管理成本。

因此，污染防治工作不應只是管末處理的事，需追本溯源由廠內污染源的清查診斷做起，並配合廠內管理及減廢技術來做好污染預防及減量的工作。

藉由廠內管理來達到污染防治目標往往是最簡易，也是花費最少的，因經由管理防止物料不當使用、槽液洩漏或不當排放等情事，相對地杜絕了污染物的產生，是污染防治工作上最佳的治本之道。有關廠內管理的重點，茲分述如下：

4.1.1 原料管理

對於原物料及產品，乃至於廢棄物進行適當的進出控制，可使物料使用合理化，避免物料過時或超量使用，而造成報廢品及處理／處置費用的支出。例如：

1. 僅購置某一期間生產作業工作量所需之原物料數量。
2. 購置適當數量及具適當大小容器（最好可回收再使用）之物料。
3. 發展一套物料採購審核程序，評估欲購物料的純度、使用期限、是否含有毒性成份、是否可提供物料安全資料表，以及供應商或代理商對容器、過時品或廢棄物是否有處理或回收再利用的服務等。
4. 先入庫之原料須先使用，以避免原物料庫存過久，而敗壞成廢棄物。
5. 使用電腦記錄並控制進出貨及庫存量，以達最適之狀況。

電路板工廠亦常因原料槽或廢液槽之液體洩漏及不當排放，造成廢水處理困擾，甚至嚴重污染環境的原因有以下幾項：

1. 製程設備日常保養管理不週，造成故障、破損而洩漏出槽液。
2. 蝕刻廢液貯存槽槽體破損或溢滿，而漏出廢液。
3. 製程槽液更新時機過於集中，排出量大且雜的廢液。



- 4.鍍銅槽老化液未進行純化再用，即直接排放廢棄，或於純化鍍液時，未能將槽底鍍液抽盡，使殘留的鍍液伴隨清洗槽體之清洗水排出。

針對上述缺失之預防對策如下：

- 1.對製程設備槽體及其附屬設備之管、閥等應嚴格實行管理及檢查，尤其是過濾機的軟管接頭固定不良，常引起槽液洩漏發生，應特別注意，而妥善的安全對策，是在製程槽周圍設置防溢堤及地下貯槽，貯槽內設有液位警報系統，當發生洩漏時，即發出警報。
- 2.酸性及鹼性蝕刻廢液的貯存，應分別選擇耐酸及耐鹼性材質的貯存桶，並於桶內設置液位控制器，當液面過高時，即發出警報，防止製程蝕刻廢液再排入而造成溢滿的情況。通常液位控制器應選用耐腐蝕材質，並應經常檢視，以防故障發生。
- 3.應妥善規劃排定各製程單元更換（清）槽時間，以緩衝廢水處理的負荷，較妥善的作法是依各更槽廢液的污染特性，分別設置收集管線及貯存槽體。
- 4.鍍銅槽液老化，應儘可能進行純化工作，如活性碳過濾、弱電解等，不可逕行廢棄，造成廢水處理困擾。

4.1.2 製程管理

1.廢液、廢水分類收集

電路板製程廢水、廢液種類繁多，性質迥異，濃度高低相差懸殊，為求有效回收再利用或處理／處置各股不同特性的污染源，妥善分類收集是廢水處理規劃初期最具決定性的一項技巧，因此，在製程規劃設計之初，即應加以確立。

依據表 3.7 電路板工廠各製程單元廢棄槽液成份及污染特性，並考量處理方法的共通性，將電路板製程排棄的廢槽液區分為 A～H 八大類，另外，製程中刷磨廢水及一般清洗廢水則劃歸為 I 類及 J 類。茲將各股廢水、廢液之分類、類別名稱及處理方式彙整如表 4.1 所示。各類廢水、廢液分開收集後，應按其特性及處理水質的要求選定正確的處理方法。



表 4.1 電路板工廠廢水、廢液分類原則及處理方式

類別	名稱	處理方式
A 類	酸性高濃度廢液	集中收集貯存，定量納入 J 類廢水處理系統處理。
B 類	鹼性高濃度廢液	集中收集貯存，定量納入 J 類廢水處理系統處理。
C 類	化學銅廢液及廢水	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	氨系廢液及廢水	1.採用硫化物沉澱法先行去除銅離子後再定量平均地與 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.採用折點加氯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	氟硼酸廢液及廢水	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	鉻系廢液及廢水	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	其他高濃度廢液	1.由藥液供應商回收處理。 2.交由代處理業處理。
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。

資料來源：電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

依照上述廢水、廢液分類收集原則，進行廠內排水管線收集系統的規劃，並選擇適當的處理方法進行處理，若能再配合完善的硬體處理設施及良好的操作管理，相信必能使處理後放流水質穩定地達到放流水標準。基本上，各工廠應依本身製程的污染特性，並考量所欲採用的處理方式，始訂定分類收集方式，即在正確掌握污染特性的前題下，依照各類不同性質的污染源，採用不同的處理方式，以達到最有效的處理效果。針對電路板製程幾股特殊廢水、廢液於分類收集過程中應注意之事項，詳細說明如下：

(1)化學銅廢液及廢水

電路板製程中之鍍通孔採用化學鍍銅，由於化學銅含有螯合劑成份，產生的廢液及廢水中的重金屬銅離子與螯合劑作用，形成螯合化銅，無法直接以重金屬氫氧化物沉澱法加以去除。此外，若與其他類廢水混合，將螯合其他類廢水中所含之金屬離子，致使處理上更加複雜，應將其單獨收集處理。

(2)顯像剝膜廢液

電路板製程中之蝕刻阻劑轉移、抗鍍阻劑轉移及印防焊綠漆，採用含羧基的壓克力樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂或環氧樹脂等，以及含有少量的填充料、色料、溶劑等之油墨或乾膜，經去墨或顯像及剝膜，此類有機聚合物即被溶解在去墨液或顯像液及剝膜液中，在使用一段時間後當溶解一定量的油墨或乾膜達到飽和或顧及產品品質，即必須排棄更換新液，此外尚有剝除不良品之板面上的防焊綠漆所產生的綠漆退洗廢液，這些廢液通稱為顯像剝膜廢液，其所含有機污染濃度極高，所造成的 COD 污染含量相當可觀，約在 10,000~50,000mg/L 左右，若逕行排入處理場，易造成負荷過高，且單以化學混凝沉澱法處理，去除效果有限，應集中收集進行適當的處理。

(3)氨系廢液及廢水

在採用鹼性氨系蝕刻液的蝕刻製程中，當板子經由蝕刻溶蝕不需要部份的銅面後，離開蝕刻段時，板面上仍附著有蝕刻液，經由水洗排出，此二者即為氨系廢液及廢水的來源。此類廢水由於銅離子以氨銅錯合物($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)型態存在，較不易處理，若瞬間排入處理場，將影響處理成效，且因此類廢水所含 NH_4^+ 在 $\text{pH}=9\sim10$ 之鹼性條件下，會反應生成 NH_3 ，形成微小氣泡，於沉澱槽中會附在膠羽上造成污泥上浮情形，因此該類廢液及廢水應單獨分類收集進行處理。

(4)氟硼酸廢液

雙面板及多層板製程之鍍錫，採用氟硼酸錫鍍液者，板子需先行浸置於



5~10% 氟硼酸溶液中，將板上線路銅面活化，再行錫電鍍，當操作一段時間後，此預浸的氟硼酸溶液即需排棄更新，因其含有結合安定的氟硼酸錯離子(BF_4^-)，無法以傳統化學混凝沉澱法處理，應單獨收集處理。

(5) 其他廢液

除上述特殊性廢液、廢水外，電路板製程尚有許多高濃度的廢棄槽液，如氯化銅或氯化鐵之酸性蝕刻廢液、鹼性氨系蝕刻廢液及剝錫廢液，皆含高濃度重金屬離子，一般含量在 50~150g/L 之間，此類廢液應個別收集貯存，再由原物料供應商負責清運回收。此外，對於脫脂廢液、微蝕廢液、膨脹劑廢液、活化廢液、鍍銅廢液等，因廢液含高濃度重金屬離子及有機物，若直接排入處理場，易造成負荷過高，影響放流水質。因此，應依廢液本身的特性，如屬於有機性或無機性、酸性或鹼性，以及對處理功能的影響程度，進行分類收集，再進行前處理或直接定量排入廢水處理場中。

2. 員工訓練

減廢的成敗關鍵主要決定包括生產、維修、污染防治、物料管理等相關人員是否用心地執行，因此必須加強員工訓練，藉以建立正確的減廢觀念與技巧，主要訓練內容如下：

- (1) 從環境、經濟、法規、責任等方面說明減廢的重要性。
- (2) 強調並說明減廢對員工工作環境和工廠附近社區環境改善的效益及好處。
- (3) 說明工廠管理階層對執行減廢的政策及獎勵措施。
- (4) 說明正確的操作處理步驟、適當的設備使用及維修檢視程序等。



4.2 環境化設計

環境問題的範圍已由地方性及區域性的問題衍生為全球性的問題。高度工業化所帶來之資源消耗及環境污染已經嚴重威脅當前人體健康與生態系統之平衡。不少產品在使用期間所產生的環境污染物遠超過產品製造階段所產生的污染物。最典型的例子即為不易損壞的產品，例如家用電器設備及汽車，在使用及丟棄時所產生的環境污染遠大於在製造階段所造成的環境污染。其他像紙巾與鋁箔包裝紙在製造過程中對於環境的污染雖是已相當嚴重，然而，其整個生命週期所造成的污染則又高於製造生產階段所產生的環境污染。

目前的環保已由只注重製程的清潔（低污染）程度，逐漸擴展到產品本身使用與棄置的環保考量，其主要的焦點將由製造程序的清潔生產技術，演變到清潔原料的設計與清潔產品的使用等「環境化設計(Design for Environment, DfE)技術」。在環境化設計技術中，「生命週期評估」則是最重要的技術工具。生命週期評估廣泛討論從原物料的開採、產品製造、使用、棄置各階段的環境問題，以整體的觀點評估一個產品系統，避免重大環境錯誤的產生。

清潔生產係整合性環境預防策略持續應用於製程、產品、服務，以增進生態效率，並降低對人類及環境之風險；環境化設計係指在產品生命週期中，將各項環境考量面整合於產品研發過程當中的設計活動。該作業能使產品達到最佳化的環境績效，並兼具產品本身既有的特性、功能、成本以及安全等特質。在產品設計與發展上，環境化設計的可能方式包括：改善原料與能源使用效率、清潔生產之設計、延長產品使用壽命、再利用與回收、減少廢棄物以及減少產生對人體健康與生態系統之有害物質。也就是在產品或製程設計的階段，利用清潔生產技術或生命週期評估的結果為基礎，進行評估及設計，減少對環境的干擾到最低。而使用這些技術的產品，便可稱為的「清潔產品」。

清潔生產技術不外乎來源減少(source reduction)及回收再利用，前者分為原物料改變及製程技術改進，後者分為廠內／廠外回收有用物質或再利用廢物為原物料。有關廠內／廠外回收將於第五章中說明；本節將清潔生產延伸至環境化設計的理念，分別從 4.2.1 原料替代、4.2.2 製程改善，及 4.2.3 環境化設計等各項議題，探討電路板業的清潔生產與環境化設計的實務。電路板之製程特性相當適合執行清潔生產工作，茲將各項清潔生產技術綜合整理如表 4.2 所示。



表 4.2 電路板製程單元之清潔生產減廢技術

製程單元	減廢技術	減 廢 方 案
電路板製作	來源減少 · 產品改變 · 原物料改變	· 採用加成(additive process)取代減除法(subtractive process) · 使用較薄銅箔基板
刷 磨	回收再利用	安裝刷磨廢水銅粉回收機
蝕刻／抗鍍阻劑轉移及印防焊綠漆	來源減少 · 原物料改變 · 製程技術改進 回收再利用	採用鹼液取代溶劑進行剝膜 · 延長槽液使用壽命 · 清洗水溢流藥液配製槽再利用 安裝分餾設備回收剝膜後之廢溶劑
內／外層蝕刻	來源減少 · 原物料改變 · 製程技術改進 回收再利用	· 採用較薄銅箔基板 · 延長槽液使用壽命 · 廠外回收再利用
黑／棕氧化	來源減少 · 原物料改變 · 製程技術改進 回收再利用	· 採用低污染性清潔劑 · 採用硫酸／雙氧水微蝕液取代過硫酸銨 · 減少槽液帶出 · 提高清／浸洗效率 · 採用反應性清洗方式 安裝冷卻結晶系統回收硫酸銅
除膠渣／鍍通孔	來源減少 · 原物料改變 製程技術改進	· 採用高錳酸鉀取代鉻酸除膠渣 · 採用低污染性清潔劑 · 採用硫酸／雙氧水微蝕液取代過硫酸銨 · 採用弱性螯合劑 · 採用碳層塗佈或直接金屬化系統 · 減少槽液帶出 · 提高清／浸洗效率 · 延長槽液使用壽命
除膠渣／鍍通孔	回收再利用	· 安裝冷卻結晶系統回收硫酸銅 · 採用硼氫化鈉還原化學銅為元素銅。 · 安裝高錳酸鉀再生機再生高錳酸鉀槽液 · 安裝膨脹劑過濾系統延長膨脹劑槽液壽命
	· 製程技術改進	· 減少槽液帶出 · 提高清／浸洗效率 · 使用鍍液純化系統延長槽液使用壽命



表 4.2 電路板製程單元之清潔生產減廢技術（續）

製程單元	減廢技術	減 廢 方 案
鍍銅／鍍錫	來源減少 ・ 原物料改變	<ul style="list-style-type: none"> ・ 採用低污染性清潔劑 ・ 採用硫酸／雙氧水微蝕液取代過硫酸銨 ・ 採用烷基磺酸錫鍍液或硫酸亞錫鍍液取代氟硼酸錫鍍液
鍍銅／鍍錫	回收再利用	<ul style="list-style-type: none"> ・ 安裝冷卻結晶系統回收硫酸銅 ・ 安裝蒸發設備回收水 ・ 安裝離子交換樹脂塔配合電解設備回收水及銅
剝錫	回收再利用	剝錫液廠外回收再利用
鍍鎳鍍金	來源減少 ・ 原物料改變 ・ 製程技術改進	<ul style="list-style-type: none"> ・ 採用低污染性清潔劑 ・ 減少槽液帶出 ・ 提高清／浸洗效率
	回收再利用	鍍金液廠外回收再利用
噴錫	來源減少 ・ 原物料改變 ・ 製程技術改進	<ul style="list-style-type: none"> ・ 採用硫酸／雙氧水微蝕液取代過硫酸銨 ・ 減少槽液帶出 ・ 提高清／浸洗效率
	回收再利用	廢助焊劑及錫渣廠外回收再利用
廢水處理	來源減少	<ul style="list-style-type: none"> ・ 建立分類收集系統 ・ 採用產生較少污泥量的藥劑 ・ 適當控制藥劑添加量

資料來源：印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，民國 89 年 9 月。

4.2.1 原料替代

製程原物料的選擇，除講求其性能外，對其產生的污染強度及處理的難易程度，也應詳細考量評估，以避免造成處理上的困擾，因此，在不影響產品品質的前題下，採用低污染或易處理的物料，間接可達到減廢的目的。製程中相關原物料改變的清潔生產措施說明如下：

1. 採用表面粗化抗氧化預處理之內層銅箔基板

近來市場已有原物料供應商提供經表面粗化及抗氧化處理之內層銅箔基板，使用此種新型式之銅箔基板，可免除於廠內進行內層板前處理，諸如酸洗、刷磨、水洗、烘乾等製程單元均可停止操作，對用水量與污染量及能源耗量之減低有極大助益，此外並可縮短製程、提升生產速率、節省設備佔地空間，可說有一舉數得之功效。



2.採用低污染性脫脂劑

一般鹼性或酸性脫脂劑多半含有界面活性劑，而前者有些亦含螯合劑，當此等槽液進行更新時，大量的界面活性劑排入廢水中，將造成 COD 值的提高且易產生泡沫問題，若含螯合劑，則會造成廢水中重金屬離子不易去除，因此在選擇脫脂劑時，應瞭解其主要成分及使用時應注意事項，同時分析其使用前後污染物濃度的變化，以成為選擇較低污染性的脫脂劑之依據。

3.採用非鉻酸系的除膠渣液

採用鉻酸除膠渣會產生污染強度較大之含鉻廢水和廢液，宜改採污染性較低之高錳酸鉀進行除膠渣。

4.採用低污染性之油墨或乾膜

目前市面上販售的各種廠牌、型式之油墨、乾膜，其主要成份為含羧基之壓克力樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂及環氧樹脂等，大多為高分子有機聚合物質，其在相同的顯像、去墨或剝膜等製造過程中所展現的污染特性或造成的污染量及處理的難易度均有顯著不同，舉例來說，各種廠牌之線路乾膜其厚度就有差異，從 1~4mil 皆有廠商生產，其在顯像溶液（1~2%Na₂CO₃ 水溶液）及剝膜溶液（3~5%NaOH 水溶液）中的溶解速率或溶解度即有高低之分，為防止泡沫產生所需添加之消泡劑量亦有差別。由此可見，在相同的電路板產量下，使用不同廠牌的乾膜所造成的 COD 污染即可能極大的差異，依據經驗顯示 COD 的污染量幾乎有 1~3 倍左右的差距。

此外，顯像廢液及去墨／膜廢液在處理過程中亦展現出不同的處理特性，有的廠牌在酸化處理時 COD 去除效率較高或具有比較良好的生物可分解性，有的廠牌則酸化處理時 COD 去除效率偏低且生物不易進行分解，這些現象都在在顯示各種廠牌型式之油墨及乾膜所造成之污染，在程度上有相當的差異，因此電路板工廠在製程中必須審慎的選擇採用低污染性且易於處理的油墨或乾膜，惟有如此，才能於管末廢水處理中有效克服顯像、去墨／膜廢液所造成的 COD 污染問題。

5.採用硫酸／雙氧水取代硝酸剝掛架

採用硝酸剝掛架，不僅會產生廢氣問題，且其廢液（含高濃度銅離子）亦無回收效益，造成處理上的困擾，宜採硫酸／雙氧水，並配合使用冷凍結晶回收機，以回收硫酸銅。

6.採用鹼液取代溶劑進行剝膜或印刷網框清洗



溶劑一般具有可燃性、揮發性和毒性，除造成作業環境品質不佳外，若任其排入廢水中，將造成高 COD 問題，宜改採氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液進行外層剝膜或網框清洗。

7.採用非氟硼酸系的錫鍍液

採用氟硼酸錫鍍液，於鍍錫前需先行預浸 5~10% 氟硼酸溶液，此預浸溶液需要定期更新，由於鍍液中含氟硼酸離子(BF_4^-)，較不易處理，宜改採非氟硼酸系鍍液，如烷基磺酸系(MSA)。

有關錫鉛合金之原料取代在後續的「4.3.2 節環境化設計趨勢之 1.電路板無鉛化」將有更進一步的說明。

4.2.2 製程改善

由於電路板製程甚長，使用多種化學原料，產生的廢水、廢液污染強度大，且其污染特性隨產品層次的提昇而趨於複雜，為減輕嚴格的環保法規所帶來的衝擊，並降低廢水處理成本，許多低污染性的製程技術不斷地被開發出來，以減少污染的產生。

1.延長槽液使用壽命

- (1)顯像、剝膜製程線上安裝離心過濾機或輸送帶濾布，連續將剝下的膜渣濾除，濾出的液體再以泵抽回槽中繼續使用。
- (2)銅槽槽液的純化處理，隨著鍍液使用時間的增長，鍍液中會不斷累積添加劑的分解副產物，及經由板子帶入的其他有機性污染物（如前處理液及抗鍍阻劑等），造成鍍液老化，影響電鍍品質，因此，除需注重鍍液管理及分析工作外，應定期對鍍液做純化處理，即鍍液累積過多有機污染物時，可添加 30% 雙氧水 1~2ml/L，加熱到 50~60℃，並攪拌 1 小時，以氧化有機物，再加入 3~5g/L 的活性碳，攪拌 3~4 小時後過濾，去除有機污染物，過濾後鍍液依需要補充添加劑等再行使用，避免逕行廢棄。
- (3)剝掛架的硝酸槽液一般採多槽串聯配置，將待剝離的掛架依序浸漬於各槽進行金屬剝離，在剝離過程中，槽內銅濃度不斷提高，當最後一槽的剝離效果不佳時，可將第一槽飽和之槽液排放處理，再把後面各槽逐一向前遞補，最後一槽重新加入硝酸液，然後開始下一個週期的剝離。各槽遞補可用耐酸泵抽送。如此可大幅提升硝酸之利用率，減少廢液產生量。
- (4)氯化銅蝕刻製程線上安裝再生系統，由於蝕刻液中二價銅溶蝕金屬銅後會產生不溶性的一價銅，致使槽液老化，可經由對槽液中各成份濃度分析，並補



充鹽酸及雙氧水，使一價銅氧化成有用的二價銅，不僅可維持蝕刻品質，並可減少廢液排放頻率。

- (5)減少顯像剝膜製程單元消泡劑的使用量，改善顯像剝膜製程設備，增設泡沫界面高低偵測裝置及消泡劑自動添加設備，以妥善控制消泡劑添加量，降低顯像、剝膜廢液之 COD 污染濃度。

2.溢洗水減量及回收

(1)減少帶出液量

- A.水平的顯像、剝膜、蝕刻及剝錫製程機組之出口處，應裝有刮回槽液的擠水輪，以減少板面上槽液帶出量，另於藥液槽後水洗槽前增設一只空的回收槽使板面剩餘的帶出液滴落至回收槽中加以回收，再進行水洗，以儘可能地回收帶出液。由於帶出液量減少，相對後續不需採用多量的水洗水來予以稀釋清洗，亦可減少用水量。
- B.黑／棕氧化、除膠渣、鍍通孔、鍍銅及鍍錫等垂直製程設備為自動者，宜增加板子在藥液槽上的停留時間，或緩慢拉曳掛架；屬手動設備者，在槽上方宜有暫停勾、棒之類的裝置，如能再對掛架施以上下振動，更可有效減少帶出液量。另於藥液槽之後設置空的回收槽，在不影響操作時間範圍內，使附著於板面上的槽液滴落至回收槽內，再進行水洗。而回收槽內的回收液與原槽液成份幾乎相同，可經由過濾機導入藥液槽中。
- C.安裝滴液板於藥液槽及其後回收槽或水洗槽之間，使滴下之藥液返流入原槽中，以防止藥液滴落造成污染。
- D.由於無法完全杜絕槽液帶出的問題，當工作物件在不同藥液槽間移動時，會將帶出液滴到其他槽內，不僅影響產品品質，且使藥液槽受到污染，致提前更換槽液，為防止此種情形，可於輸送機下端設置滴液承接盤，當輸送機移動時，承接盤即可在掛架下端承接滴液。
- E.使用空氣刮刀吹刮鍍件之帶出液，使鍍件所帶出的槽液，藉外力加速滴落入槽中。
- F.改進吊掛方式，儘可能避免水平吊掛工作物件，若能傾斜的話，因液體滴落較快，帶出液量會較少。

(2)提昇水洗效果，減少用水量

- A.調整水洗槽之進水口及出水口位置，使水流行經路徑最長，避免造成短流，且由槽底供水，增加攪拌作用，以有效洗淨工作物件。



B.單以給水方式的水洗法，有時並不能充分洗淨物件，此時可併用噴水洗淨或空氣攪拌，以提高水洗效果，採用前者時，為防止水霧飛濺、噴嘴方向宜採水平向下 30 度；後者則宜防止空氣中所含油份、塵埃混入，對工作物件品質造成影響。

C.採用反應性水洗，將用過的清洗水未經任何處理，直接利用各槽間水位坡降溢流到另一水洗槽再用，達到清洗水重覆利用的目的。

D.採用多段逆流水方式，即由最終水洗槽進水，水洗水依次流入前槽，最後由第一水洗槽排出，此方式在水洗水污染程度不影響物件品質的條件下，水洗槽數愈多，水洗水使用量愈節省，一般以 3~5 槽最具經濟效益。另為考慮不影響物件品質，最終水洗槽宜安裝電導度計，事先設定水洗水電導度值，以控制進水量。

(3)溢流水回收：濕製程若有設置最後溢流清洗水，則可匯流各濕製程之溢流清洗水導入離子交換塔，再生純化為一般清洗水回收再用，尤其在供水吃緊時，不失為替代水源之良方。

(4)放流水回收：採用逆滲透薄膜分離回收放流水應用於水洗水。

3.製程回收再利用設備

應用於製程的回收再利用設備很多，主要有下列幾種型式：

(1)高錳酸鉀老化液循環再生

高錳酸鉀除膠渣製程線上安裝隔膜電解再生機，將六價錳酸根離子再氧化成有用的七價高錳酸根離子，以減少高錳酸鉀消耗量及槽液廢棄頻率。

電解法取代化學法再生高錳酸鉀槽液可獲致之具體成效分述如下：

A.減少廢棄槽液量：由每月廢棄更新一次減少為每 4 個月一次。

B.降低藥液補充量：以槽液體積 780L 而言，每年約可節省藥液補充費用 24,000 元。

C.節省廢水處理費用：每年約可節省亞硫酸氫鈉 144,000 元及氫氧化鈉費用 31,000 元，合計約 175,000 元。

D.節省污泥處理及處理費用：每公斤高錳酸鉀處理後約產生含水率 80%之 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 污泥 0.7kg，依每公斤污泥代處理費 15 元計，則每年可節省污泥處置費用約 156,000 元。

(2)循環電解回收銅



由於鹼性蝕刻廢液之銅離子含量高達 100~150g/L，且產生量相當大，一般由原液供應商負責回收，不但可以解決重金屬污染問題，並可回收其中所含的銅，達到資源回收再利用的目的，另亦可於蝕刻製程單元線上設置循環電解設備，即將蝕刻槽液以連續循環方式，通過一擺置多組陰陽極近距密排的電解槽，將廢液中的高濃度銅鍍在不銹鋼的陰極板上，以降低蝕刻液中的銅，電解一段時間後將陰極取出，可輕易的撕下高純度的銅，且系統本身有冷卻、循環、過濾、抽風、液面控制及比重控制等設備，在槽液返回蝕刻槽時，另有補充氨水及加溫的裝置，以保持槽液繼續具有蝕銅的能力，如此，可減少槽液消耗量及廢液產生量。

此外，亦可在鍍銅槽後的回收槽上設置電解設備，使回收槽的槽液經電解回收銅後的濃度保持在某一濃度範圍內，以降低帶出液的含銅量，並減少清洗水用量，一般應控制回收槽內 Cu^{2+} 濃度在某一範圍內，以確保水洗槽排放水中 Cu^{2+} 濃度在 3mg/L 以下。

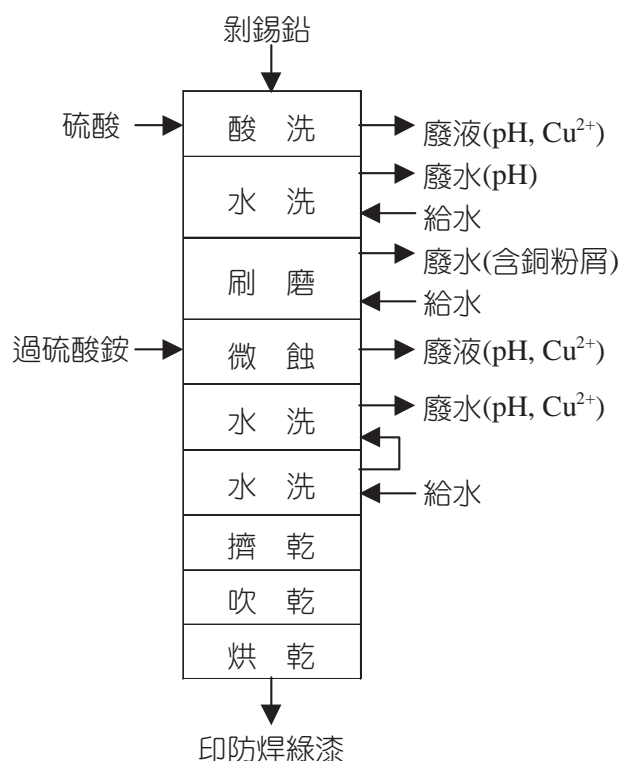
(3)離子交換法配合電解法回收銅

製程中鍍銅、蝕刻及微蝕等單元清洗廢水中含有可觀的銅離子，可使用離子交換法將廢水中所含銅離子置換，最後樹脂再生時被反沖洗出之高濃度銅溶液，可與含高濃度銅離子的鍍銅廢液及微蝕廢液混合收集，再藉電解的方式，將銅鍍在極板上，達到一定的厚度後，將銅片剝下，因其金屬銅純度頗高，可以出售或作其他用。

(4)冷卻／結晶法回收銅為硫酸銅

製程採用減除法，以銅箔基板為基材，經印刷、照相、蝕刻及電鍍等流程，製造出細密的電子配線基板。廠內印防焊綠漆前處理刷磨製程單元之微蝕槽，如圖 4.2 所示，原採用過硫酸銨微蝕液，用以輕溶蝕銅箔基板表面增加粗糙度，使後續在進行印防焊綠漆時，與防焊綠漆有較佳密著性。此槽液在使用一段時間後，因不斷溶蝕銅面，當銅含量達 30~50g/L，即需拋棄換新，此股廢液中之銅離子以氨銅錯離子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 型態存在，無法以傳統的重金屬氫氧化物沉澱法加以去除，為廠內較不易處理的廢液之一。

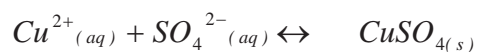
由於使用過硫酸銨微蝕液，其廢水及廢液中含有氨銅錯離子，且會再錯合廢水中的重金屬，造成廢水處理不易的困擾。該廠採用改變製程物料的減廢作法，改以硫酸／雙氧水取代過硫酸銨微蝕液，有效解決放流水銅離子水偏高的問題。此外，為減少此股含高濃度銅離子廢液排放，並回收微蝕液中的硫酸銅，於微蝕製程單元設置乙部硫酸銅冷卻結晶回收系統，以連續回收硫酸／雙氧水微蝕液中不斷產生的硫酸銅。該系統操作原理詳細說明如下：



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p44，民國85年5月。

圖 4.2 工廠印防焊綠漆前處理流程

硫酸銅冷卻結晶回收系統主要是利用微蝕液中的 Cu^{2+} 及 SO_4^{2-} 在過飽和條件下，形成硫酸銅結晶而予以分離回收。由於硫酸／雙氧水微蝕液於生產過程中，不斷溶蝕銅面，促成微蝕液中銅離子濃度提高，另為維持穩定的微蝕效率，需由外界連續補充硫酸及雙氧水，相對也增加溶液中硫酸根離子濃度，當微蝕液中的 Cu^{2+} 濃度與 SO_4^{2-} 濃度相乘積大於 CuSO_4 的溶解度積時，即會形成硫酸銅結晶，溫度愈低愈有利於核晶的形成，硫酸銅結晶之反應式如下：

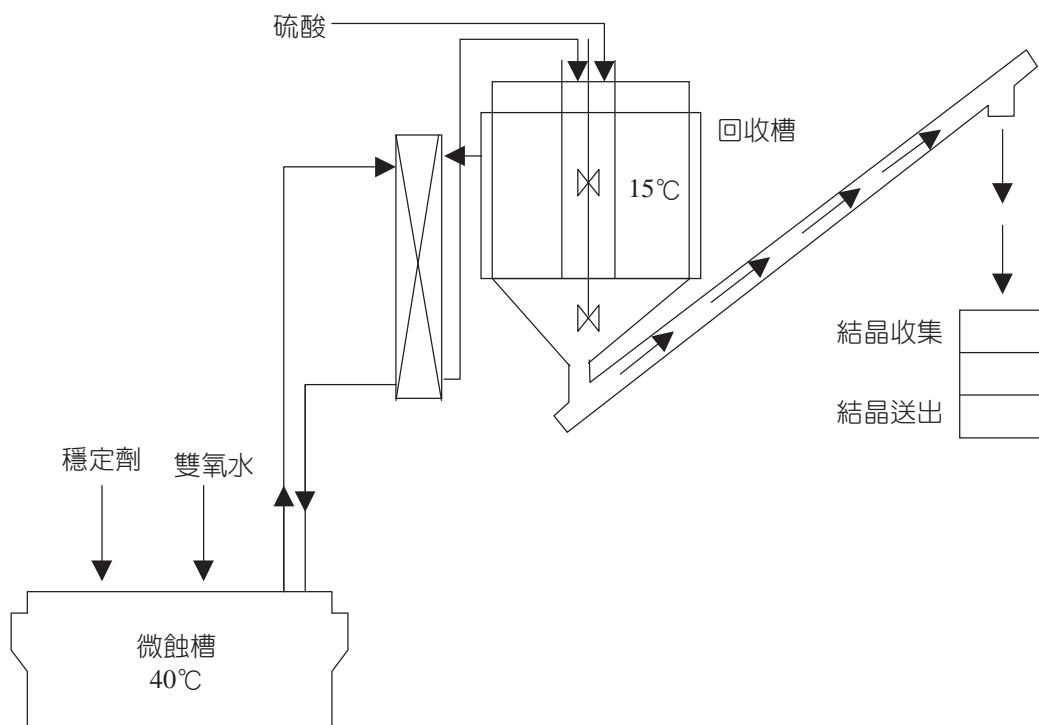


但因硫酸／雙氧水微蝕銅面為一散熱反應，槽液溫度保持在約 40°C 左右，使得 CuSO_4 的溶解度增高，較不利於生成硫酸銅結晶，藉由冷卻結晶系統，將槽液循環冷卻至 15°C 左右，降低 CuSO_4 之溶解度積，使 Cu^{2+} 及 SO_4^{2-}



過度飽和形成核晶，並配合適當的攪拌作用，促成大量核晶聚集成長，而結晶成硫酸銅晶體。

此系統操作方式如圖 4.3 所示，係將微蝕槽之槽液微量連續打入熱交換器中預冷卻，再排入冷卻結晶槽，經槽內之冷卻環管再冷卻降溫至 15°C 左右，並於適當攪拌下結晶成硫酸銅而沉積於槽底，結晶槽上層之槽液利用動力溢流經過熱交換器回收部分熱能後，返回微蝕槽繼續使用。另為維持蝕刻液之蝕刻效率，微蝕槽必須定量添加雙氧水及穩定劑，硫酸則定量添加於結晶槽內，以提高硫酸銅結晶效果，槽底的硫酸銅結晶則以輸送帶送至硫酸銅結晶收集槽。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p45，民國 85 年 5 月。

圖 4.3 硫酸銅冷卻結晶系統操作方式

(5) 刷磨廢水之銅粉過濾及刷磨水回收

壓膜、去毛邊、印防焊綠漆前等刷磨製程單元，會產生含銅粉屑的廢水，一般平均每部刷磨機耗水量約 $5\sim 7\text{m}^3/\text{hr}$ ，此部份用水量佔製程總用水量的 20% 以上，若經銅粉回收過濾機的處理，可以免除廢水污染的顧慮，且過濾

後的水可再循環使用，節約大量用水。

(6) 電解回收銅及錫金屬

主要製程之槽液組成及來源，包括連續性排放清洗廢水及定期性廢棄槽液兩大部分，前者含微量 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 等金屬離子，廢水量約 $280\text{m}^3/\text{d}$ ，後者有顯像剝膜廢液、蝕刻廢液、剝錫廢液及剝掛架廢液等。

回收清洗廢水中的金屬離子資源，乃於鍍銅及鍍錫製程線上設置電解回收設備，現有鍍銅及鍍錫製程之清洗單元採用三段逆流水洗方式，水洗排水中之重金屬濃度頗高，有時銅離子濃度達 $3,000\text{g/L}$ ，為有效回收此股廢水中的重金屬離子，並配合電解回收設備的設置及操作，遂將三段逆流水洗方式改為一段靜止水洗及二段逆流水洗，使經由鍍件帶出的鍍液能留於靜止水洗槽中，再對靜止水洗槽內含有較高金屬離子濃度之槽液進行循環電解，以獲得較佳的回收效率。鍍銅及鍍錫製程線上之電解回收設備的操作方式與原理說明如下：

A. 電解回收銅

銅電解回收設備採用長方形電解槽，電解槽內的陰極為圓筒狀，內放置圓柱形的鈦陰陽極，在固定電壓下操作，電流隨水洗水中導電度的不同而改變，水洗水中金屬離子濃度愈高則電流效率愈高，當進入電解槽的銅含量在 100g/hr 時，銅的回收電流效率可達 $80\sim 96\%$ ，電解槽之操作條件如表 4.3 所示，銅之回收效率則如表 4.4 所示。

B. 電解回收錫

錫電解回收設備所採用之電解槽與銅電解槽之規格與操作條件完全相同，惟因錫鍍液組成含有氫氟酸會腐蝕電解槽內之鈦陽極，故陽極採用鈮金屬取代鈦金屬，由於錫離子之還原電位較銅離子低，因此電解回收效率較差。



表 4.3 電解槽操作條件

設計參數	規格／條件
陰極面積(cm ²)	1,884
電解槽體積(cm ³)	36,800
最大流量(L/min)	60
電流(A)	0.5~20
電壓(V)	110
陰極材質	不銹鋼
陽極材質	鈦或鋁

資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化
案例彙編，經濟部工業局， p50，民國 85 年 5 月。

表 4.4 銅之回收效率

項次	回收效率
銅去除速率(g/hr)	18.9~22.7
電流效率(%)	80~96
去除效率(%)	18~22

註：理論回收速率為：23.7g/hr

資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙
編，經濟部工業局， p50，民國 85 年 5 月。

(7)高質傳電解設備回收銅

該技術設備之陰極採用網狀碳纖維材質，具有相當大的陰極面積，電解效率高，可直接電解回收低濃度金屬廢水，不需先以離子交換法或蒸發濃縮法將低濃度金屬廢水濃縮，以提高重金屬濃度，促進後續電解回收之效率，如此可省去濃縮設備之初設及操作費用，同時亦能達到重金屬回收及降低污染排放之目的。

此系統用以回收金屬銅，回收系統皆設有兩只收集槽及一部高質傳電解設備，電解設備之設計金屬承載量各為銅 2.7kg。

製程所排放的低濃度廢水被引導至銅回收系統，兩只玻璃纖維材質之收集槽皆裝設液位轉換器，根據收集槽內的液位高低變化來變換控制系統中四個三向球閥的開關，以控制廢水在回收系統內的流向，例如收集含銅廢水之第一收集槽液位上升至設定位置，液位轉換器即自動將第二收集槽之閥門開啟，而將輸往第一收集槽之閥關閉，並將第一收集槽之廢水送至電解槽，循環電解第一收集槽之含銅廢水，此時第二收集槽用於收集製程所排放之含銅廢水，並未做循環電解操作，直到液位上升至設定位置，液位轉換器即又切換第一及第二收集槽之處理操作功能，依此交替循環操作以達到連續電解回收金屬之目的，與製程中不含金屬之水洗水混合，再經 pH 值調整後放流，pH 調整槽設有自動監測、記錄及加藥設備，完全自動化操作。

製程定期性排放之高濃度含銅廢液則另外收集貯存，待製程停止操作時，再以銅電解系統電解回收銅金屬。電解設備之電極是以具導電性碳纖維織成的層板，固定在兩片格狀的金屬網內，外圍再以經非導電性塑膠塗佈的框架固定，電解回收操作程序包含電解回收之及電解精煉，進行電解回收時，以碳纖維電極為陰極，電解槽內之金屬離子會析鍍在含廣大接觸表面積的碳纖上，當碳纖維電極表面沉積金屬含量達設計之承載量時，將此電極移掛至另一電解精煉槽作為陽極，進行電解精煉，此時附著在碳纖維表面之金屬將溶解於電解液中，並進一步轉鍍至陰極之不銹鋼板上。電解精煉槽內之電解液依回收之金屬種類不同而異，例如可使用焦磷酸銅(copper pyrophosphate)電解液回收精製析鍍在碳纖維電極表面的銅，電解液則可循環再使用。

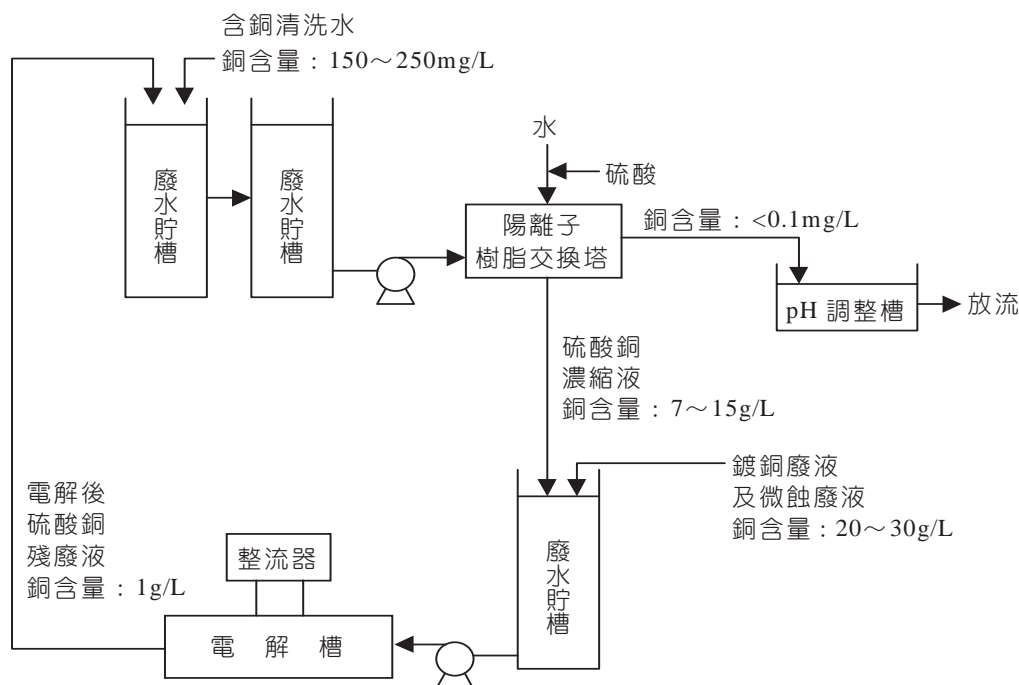
根據實際操作經驗之數據分析，低濃度含銅水洗水之濃度為 9.8mg/L，流量為 38±8mg/L，每批次操作時間含銅水洗水為 1 小時，高濃度之含銅廢液電解處理時間則需 11 小時左右。

(8)離子交換法配合電解法回收銅

設置離子交換及電解設備以回收製程排放廢液及水洗水中的銅離子，經實際操作結果廢水銅離子總排出量減少 99.96%，且此套處理回收系統之處理成本亦較一般傳統化學混凝沉澱處理為低。該系統主要分為離子交換樹脂濃縮及電解回收兩大部份，係先將含低濃度銅之廢水以離子交換樹脂濃縮後，樹脂再生所得之濃縮液與製程中含高濃度銅之廢液混合，再經電解回收銅離子。



根據量測分析結果，廠內鍍銅、蝕刻及微蝕等製程單元之清洗廢水中銅離子濃度在 $150\sim 250\text{mg/L}$ ，廢水量約 $4\text{m}^3/\text{hr}$ ，此股含銅廢水在進行電解回收時，先被集中收集於貯槽中，經適當調勻後，再泵入陽離子交換樹脂床，使廢水中所含銅離子與樹脂之陽離子作用基進行交換反應。離子交換樹脂床係採短床往復流式，規格為 75cm 直徑 $\times 15\text{cm}$ 高，最大處理量可達 $10\text{m}^3/\text{hr}$ ，交換處理後之出流水銅離子濃度可降至 0.3mg/L 以下，甚至可以達到 0.02mg/L 以下，經適當 pH 值調整後即可排放。此套離子交換系統配有流量積分器，當處理廢水量累計達 $5,700\text{m}^3$ 時，系統會自動以 $50\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 進行樹脂再生，且全部再生操作所需時間僅 4 分鐘，樹脂再生時被反沖洗出之硫酸銅溶液銅含量為 $15\sim 25\text{g/L}$ ，溶液量約 57m^3 ，再與含高濃度銅離子的鍍銅廢液及微蝕廢液混合收集於廢液貯槽，利用泵抽送此股廢液（銅含量 $20\sim 30\text{g/L}$ ）至電解槽內電解回收銅。電解槽總體積為 1.8m^3 ，槽內擱置多組近距密排的陰陽極，陰極總面積約 11cm^2 ，電解過程中廢液中的銅離子會被鍍在不銹鋼的陰極板上，經一段時間後將陰極取出，可輕易的撕下 $50\times 60\text{cm}$ 片狀的銅片。當電解槽中廢液之銅離子濃度降至 1g/L 左右時，為維持較高的電解效率，槽液需再循環至廢水貯槽，並再經離子交換樹脂床重新處理濃縮後，再進行電解，構成一密閉循環處理回收系統，如圖 4.4 所示，但由於經長時間操作後，其他較微量之金屬，如鎳、鋅、鈣及鐵離子會慢慢在此密閉系統內累積，將影響電解回收銅的效率及品質，為控制這些離子濃度在容許範圍內（ $<1\text{g/L}$ ），須定量抽出電解液（ 19L/day ），另外以化學沉降法作披次處理，以去除這些干擾性金屬離子。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p59，民國 85 年 5 月。

圖 4.4 離子交換法配合電解法回收銅

(9)離子交換法配合電解法回收鎳

將鍍鎳製程排放之含鎳廢水及化學鎳製程排放之化學鎳廢液及廢水分流收集貯存，並分別採用陽離子交換樹脂及螯合樹脂處理此二股廢水，樹脂再生廢液再經電解以回收鎳金屬。

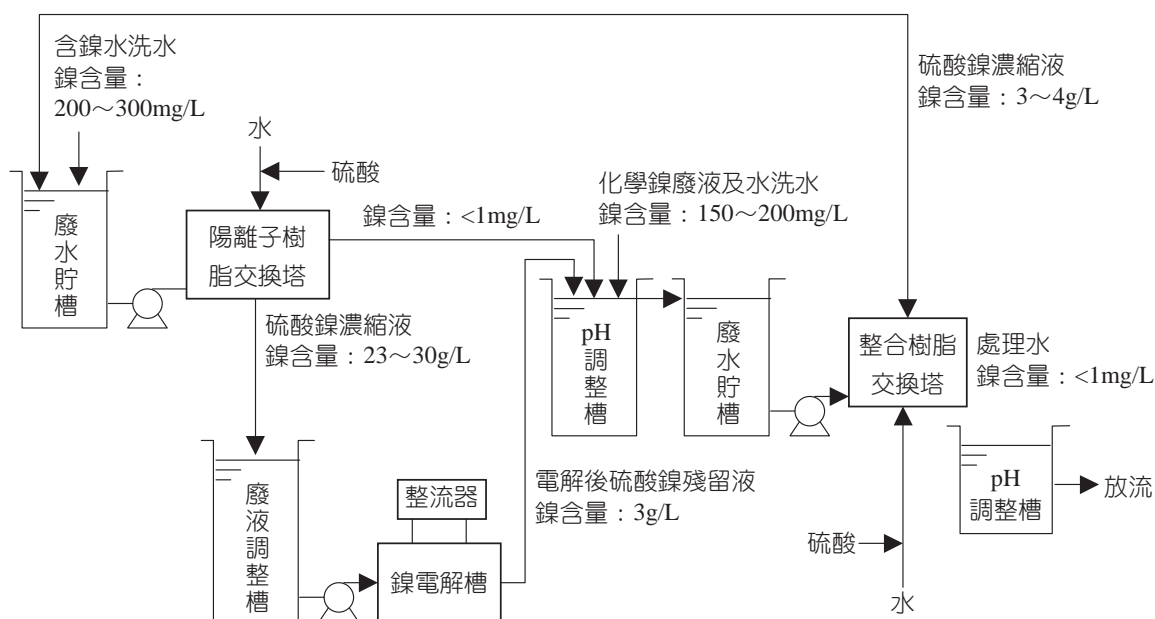
離子交換法配合電解法回收鎳之處理流程如圖 4.5 所示，主要包括陽離子交換樹脂床、螯合樹脂床及鎳電解槽。陽離子交換樹脂床用於處理鍍鎳製程排放之含鎳水洗水，以及來自螯合樹脂床的樹脂再生廢液，一般操作處理量約 $1\text{m}^3/\text{hr}$ ，進流水鎳含量在 $200\sim 300\text{mg/L}$ ，設計尖峰流量為 $3\text{m}^3/\text{hr}$ ，經陽離子交換樹脂床處理後之處理水，一般鎳含量在 1mg/L 以下，為確保處理水質將其排入螯合樹脂床進一步處理，螯合樹脂床則用於處理經陽離子交換樹脂床處理過之出流水、鎳電解槽的排出液及化學鍍鎳製程排放的化學鍍鎳廢水及廢液，這些廢水及廢液皆先收集在 pH 調整槽內，並調整 pH 值至交換樹脂最適宜的 pH 值操作條件($\text{pH}=3.5$)後，再泵入螯合樹脂床處理，一般進流水鎳含量在 $150\sim 200\text{mg/L}$ ，經樹脂床交換處理後之處理水中鎳離



子濃度可降至 1mg/L 以下，再經適當 pH 值調整即可直接排放。

陽離子交換樹脂床與螯合樹脂床皆配備有自動再生系統，以自動逆流再生樹脂，再生過程所需時間僅 4 分鐘。陽離子交換樹脂床之樹脂再生產生硫酸鎳濃縮液中鎳含量在 $23\sim 30\text{g/L}$ ，先排入廢液調整槽再予泵入鎳電解槽循環電解回收鎳；螯合樹脂床樹脂再生產生的硫酸鎳濃縮液中鎳含量在 $3\sim 4\text{g/L}$ ，此股溶液因鎳含量不高，並不直接進行電解，而將其再泵至陽離子交換樹脂設備前之廢水貯槽，與製程之非螯合性含鎳廢水混合調勻後，以陽離子交換樹脂床進一步處理濃縮。

由於鎳電解設備之電解效率與回收鎳金屬品質受電流密度、溫度、攪拌狀況、pH 值及鎳離子濃度等因素影響頗大，電解過程之操作條件控制很重要，因此使用廢液調整槽適當控制這些參數，並與鎳電解槽並聯循環電解回收鎳，當電解槽槽液之鎳含量降至 3g/L 左右，為維持較高之電解效率，則將槽液泵回 pH 調整槽而構成一密閉循環的處理回收系統。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p62，民國 85 年 5 月。

圖 4.5 離子交換法配合電解法回收鎳

4.2.3 環境化設計趨勢

目前電路板產品正面臨全球的環境化設計趨勢，主要的議題包括：電路板產品的無鉛化、無鹵化、增層法(Build Up)基板製程、鍍通孔清潔製程及水平式清潔製程的發展，無論對未來電路板的製造方法、產品原料，乃至其環保狀態，都會有重大影響。

有關電路板產品的無鉛化、無鹵化，在歐盟環保團體努力推動下，「廢棄電機電子設備(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE)指令」將禁止歐盟產品使用含鉛、鹵素、重金屬與放射線物質等污染物（見表 4.5），而電子產品占台灣每年出口量第一位，其中又以 IC 相關產品與印刷電路板產品為最高，而這些相關產業所生產出的產品，仍存在不少會危害人類與生態之物質，更突顯我國應該在環保產品之改良與研發上用心，將來才有能力與世界大廠競爭。

表 4.5 WEEE 預計禁止使用之成份與材料

元件及材質，Components and Materials
鉛（陰極射線管之鉛除外），Lead (except lead in cathode ray tubes)
汞，Mercury
六價鉻，Hexavalent Chromium
鎘，Cadmium
多氯聯苯，Polychlorinated biphenyls
含鹵素耐燃劑，Halogenated flame retardants
輻射物質，Radioactive substances
石棉，Asbestos
鈹（合金中鈹含量低於 2%者除外），Beryllium (except alloys where the beryllium content does not exceed two percent of the overall weight of the alloy)

資料來源：工研院材料所及經資中心 ITIS 計畫整理，2001 年 6 月

1. 電路板無鉛化

鉛的使用歷史很早，用途也相當廣泛，早在古羅馬時就知道應用鉛良好的延展性與加工性來做水管與接合。後來被大量的用在鉛酸蓄電池，汽油中添加四乙基鉛當成避震劑，白色塗料，農藥與電子工業的錫料等。錫鉛合金具優異之焊錫性，廣泛用於導線架、印刷電路板、半導體裝置以及特殊電子零組件。



鉛及其化合物都是有毒物質，且會在人體內出現累積效果而引起中毒，對人體影響較大者為神經系統、血液、腎臟及消化系統。因製造與廢棄含鉛產品的不當處置，滲入土壤、地下水及空氣中造成環境污染問題，危害人體健康。經由食物鏈、大氣環境及工作場所中鉛對人體健康之危害，包括：頭痛、目眩、貧血、嘔吐、下痢、易疲勞、關節痛、食慾不振、四肢感覺異常及造成精子缺少與多發性神經炎等不良影響。

在全球環保意識覺醒的今日，歐美、日本等先進國家都紛紛減少，甚至禁止產品使用含鉛的成份。隨綠色環保的流行，為環境而設計之「綠色產品」將是未來消費者全面追求的目標，而「生態效率」乃企業發展的新環境觀，此經營管理哲學鼓勵企業提高經濟效益、更具競爭力，同時亦更能負起保護環境的責任。消除含鉛焊料等危害物已為近年來全球各先進國家努力目標；除歐盟 WEEE 電子電機設備廢棄品指令中提到公元 2004 年 1 月禁止含鉛產品輸入外，其他例如：日本國際貿易及工業部門(Ministry of International Trade & Industry, MITI)制定電子產品回收法令；現今主要日本電子廠商，諸如：Sony, Toshiba, Hitachi, NEC, Panasonic 等都規劃出無鉛產品的時程（參考表 4.6）。美國禁止鉛用於消費性塗料，含鉛廢棄物的最終處置，需通過毒性物質溶出試驗不得超出 5ppm；美國國家電子製造協會(National Electronic Manufacturing Initiative, NEMI)亦自 1999 年開啟無鉛組裝計畫，2001 年生產無鉛產品，目標亦定在 2004 年完全消除鉛。

今世界各相關研究機構、協會及焊錫供應商等均致力無鉛焊錫之研究，且已推出各類取代品。以往昔取代錫鉛電鍍製程而言，德州儀器自 1989 年推出銅導線架採用鍍鎳 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、鍍鈮 $0.075\sim 0.25\mu\text{m}$ 製程，取代傳統點狀鍍銀後封膠再鍍錫鉛，此綠色技術為半導體業界去除鉛對環境衝擊，如今已商業化且制訂相關規範；印刷電路板表面處理係藉抑制底材氧化與腐蝕並促進焊接性，在電路板業界，製程表面銲墊處理仍有 70~80% 使用噴錫（錫/鉛 63/37 共融而成），雖然「無鉛」的要求在電路板複雜的製程中，技術上並不困難，但對相關製程配合細節仍不可疏忽，以免造成不必要的損失。

隨著電子組裝(Assembly)技術的不斷進展，在電路板技術的提升上，的確帶來莫大的推力。從早期穿孔式(THT)組裝技術的盛行，到表面黏著技術(SMT)的興起，使得表面黏著穿孔式混載組裝(SMT+THT)，全面表面黏著用電路板成為產品主流。表面黏著技術發展分為兩邊伸腳及四面伸腳(QFP)，但在 IC 元件密度不斷增加下，全面性球格排列(Ball Grid Array)、高密度的晶片級封裝 CSP(Chip Scale Package)及覆晶封裝(Flip Chip Package)等封裝技術應運而起。

電路板銲墊表面處理製程技術，為能符合電子系統產品以及電子組裝技術的要求，在技術層次的提升上，亦朝高密度、薄板、細線小孔、高尺寸安定、低價格的方向發展。在噴錫(Hot Air Solder Leveling)製程的發展，設備也從垂直作業改為水平噴錫，來提升錫墊上噴錫厚度的均勻性與降低板翹及尺寸的變化。甚至在 Pentium 1 時代，曾用過超級銲錫(Super Solder)，係由日商古河電工(Furukawa Electric Corp.)與哈利馬化成(Harima Chemicals)兩公司共同開發的表面焊接製程，以協助高密度多腳的 TAB(Tape Automated Bonding)及 TCP(Tape Carrier Package)等晶片載體在板面進行構裝。

表 4.6 日本電子業界之無鉛化情形

製造商	「無鉛」目標	年代
新力 Sony	2001 年全面無鉛化	2001
東芝 Toshiba	行動電話	2000
日本電器 NEC	1997 年一半的產品無鉛化 2002 年全面無鉛化	2002
日立 Hitachi	1997 年一半的產品無鉛化 2001 年全面無鉛化	1999 2001
國際 Panasonic	2001 全面無鉛化 1998.10.01 CD 及 MD 無鉛化	2001 Oct. 1, 1998
三菱 Mitsubishi	2004 年一半的產品無鉛化 2005 年全面無鉛化	2004 2005
自動車連盟 Automobile	2000 年三分之一的產品無鉛化 2005 年一半的產品無鉛化	2000 2005

資料來源: 譯自 Osaka University

由於傳統 SMT 用焊錫大部份是以錫鉛合金為主體，當鉛金屬被禁用於焊錫組成時，尋求別種替代金屬作為因應已是必要的課題。目前常被提及的鉛替代品包括有 Zn、Bi、Cu 及 Ag 等金屬，這些替代金屬可以與 Sn 形成共融合金取代既有的錫鉛焊錫。新型無鉛焊錫除 Bi 系外，其它種類之熔點皆較傳統錫鉛焊錫為高，在熔焊或波焊過程中溫度歷程會較原來焊溫要高且時間也較長，因應此種高溫與長時間之熔焊製程對板面抗焊油墨的耐熱性必須獲得較佳的提升，才不至因熔焊製程造成變色或浮離，同時對於新型無鹵系銅箔基板材料而言，更必須提升抗焊錫溫度至 288℃ 以因應無鉛焊錫的新挑戰。



目前無鉛化表面處理方式，包括：化學錫、鍍鎳／鈀、化學鎳／金及有機焊接保護層(Organic Solderability Preservative)等。為了排除噴錫製程品質問題與順應環保法令「無鉛」的壓力，各類「無鉛」表面鍍層處理製程被電路板業者應用。相關製程與供應廠商名稱如下：

- (1)無電鍍金—台灣上村公司、奧野製藥(山興化工公司代理)、台灣麥特公司、日本能源(中鼎化工公司代理)、阿托科技、台灣希普勵(Shipley)、阿爾發(ALPHA)…等。
- (2)有機保焊劑—美商樂思(Ethane OMI)、四國化成(華立代理)、大豐電化…等。
- (3)浸鍍銀—阿爾發(ALPHA)、台灣麥特公司、阿托科技…等。
- (4)浸鍍錫—阿托科技、昶緣興、揚勝化工、台灣麥特公司…等。
- (5)無電鍍鈀—阿托科技、台灣希普勵(Shipley)。
- (6)水平噴錫(錫銅，銅 0.7%)—和友貿易代理。

其中無電鍍鈀在台灣業界，生產線甚少，而鈀的價錢昂貴，每公克約新台幣 600~700 元，是金價的二倍，且無鉛之水平噴錫(錫銅，銅 0.7%)台灣市場尚未推廣。

就無鉛化的表面處理而言，傳統噴錫板(HASL)幾年後將被取代是勢在必行的，各家藥水商皆卯足全力的開發此市場，目前此製程在量產或製程應用上尚屬測試階段；世界各國的 PCB 產業中，以日本的無鉛化腳步最快，包含零件、封裝、構裝，皆整裝待發的迎接無鉛化的電子產業新世代，台灣也與全球同步的導入與發展這個製程。

化學錫藥水系列中，污染最低、反應最溫和的應屬甲基磺酸錫系列，為求環保起見，此系列之藥水將受到青睞；導入化學錫製程還有一大特點，就是應用在微細線路(1 mil~4 mil)微細腳距(12 mil~16 mil)的製作(當蝕刻阻劑用)，此法在 IC 載板和軟板的應用上，有極大的表現空間。在綠漆浮離之問題上，化學錫藥水還有改善空間尚在克服中，這個問題也使得藥水商絞盡腦汁地加以修正藥水和開發新的添加劑來解決綠漆浮離的問題，說服 PCB 業界來導入此製程。

無鉛焊錫並不足為解決錫鉛毒性效應之萬靈丹，由於大部份取代鉛之鉛錫合金其廢棄物經溶出試驗顯現其區分為有害事業廢棄物，若含銀或銻之不適當廢棄接觸地下水，將造成地下水不宜飲用，錫銅經溶出亦難符合法規限制。



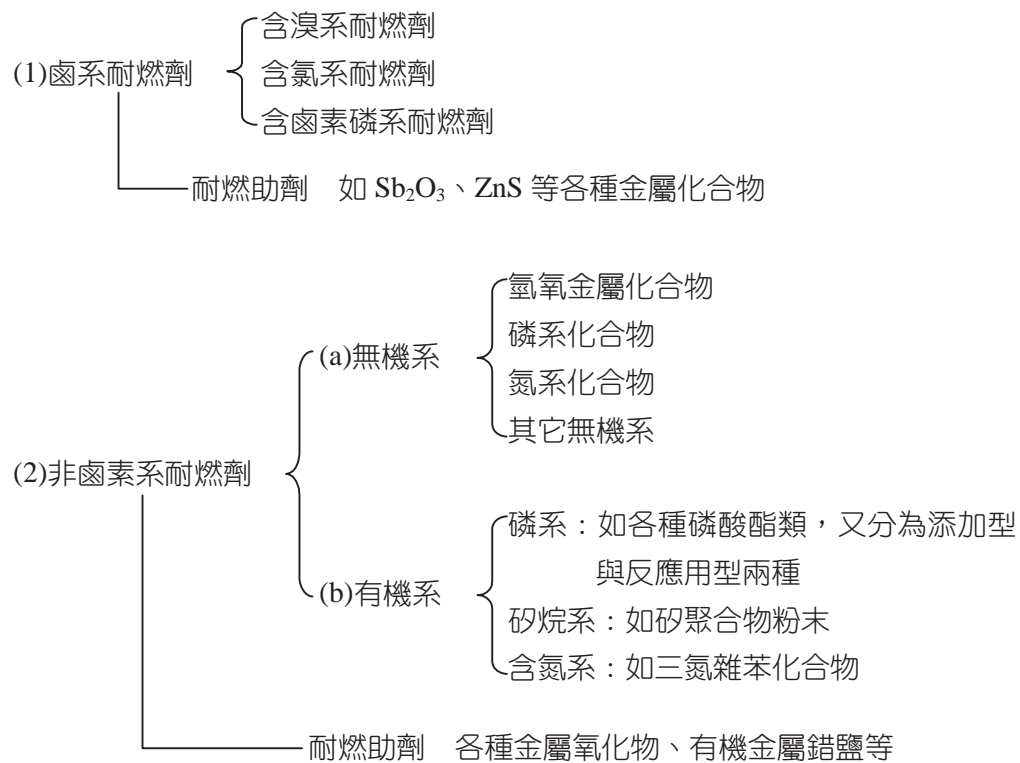
選擇取代錫鉛之錫合金電鍍製程得考慮置換問題，以及防止氧化皮膜生長，重熔時有些須在氮氣中實施；錫合金鍍液組成與操作條件影響鍍層組成，更因而改變焊接性，由於錫銅、錫銀等電鍍製程將邁入商業化，然其熔點將高於現行鉛錫約 40 餘度，衝擊電子基板材料，至今相關焊接接合數據等尚未建立完善，工業相關標準規範仍待籌備。純錫無毒性，鍍層含碳量低、晶粒大微結構之純錫克服內應力所導致鬚晶問題，將可成為較適宜之焊錫取代製程。

2. 無鹵素基板

隨著全球各地的環保意識逐漸抬頭，封裝載板亦不可避免面臨綠色環保之課題，如無鹵、無鉛及材料再回收利用等課題的挑戰。由於歐盟 WEEE 指令自 2004 年起禁止鹵素系耐燃劑之使用，對於電路板未來發展造成極大衝擊，目前銅箔基板之材料主要是利用四溴丙二酚 A 系(tetrabromobisphenol-A)環氧樹脂作為耐燃劑，由於歐洲與日本強力為無鹵環保課題背書，因此無鹵系統之銅箔基板材料開發與使用，已成為近年以來各大基板材料廠商及電路板廠商努力的重點。

傳統鹵素溴系之耐燃劑，其主要原理是利用高溫燃燒過程中所形成之 HBr 氣體，捕捉火焰中之各種燃燒反應之自由基(Free Radical)而阻礙燃燒之進行。至於無機系氫氧化物之耐燃助劑，則是在燃燒過程中本身進行脫水反應而釋放水分子，用以阻絕氧氣與可燃物接觸而達到耐燃之效應。除上述化學品外亦有以磷化物為主之耐燃劑，係因其在燃燒時會形成聚磷酸之焦膜而覆蓋於燃燒物之表層，阻止氧氣進入燃燒反應之物料中而達成耐燃效果。

銅箔基板材料由於係有機高分子系樹脂與玻璃纖維布配合而成之複合材料，若無耐燃劑之使用便無法通過電子產品要求之耐燃特性要求。以往四溴丙二酚 A 系環氧樹脂耐燃劑一直被使用於配方中作為耐燃成份，此種鹵素系耐燃劑具低成本、高耐燃、及低吸濕分解性等特點，因此被廣泛採用於配方系統中。隨著無鹵課題的快速發展，目前各大公司已積極研發鹵系替代之耐燃劑系統。一般常見之耐燃劑系統如圖 4.6 所示，其中非鹵素系耐燃劑包括：無機磷系、無機氫氧化物粉體、無機氧化物粉體及其它有機磷化物等；目前包括日本或歐美等材料供應商，都以有機磷化物作為主要耐燃系統，並配合無機氫氧化物粉體作為抑燃之助劑。



資料來源：日本 Polymer Digest，1999 年 1 月

圖 4.6 各種耐燃劑分類

有機磷化物具有良好耐燃效果且添加量亦無需如溴之大量，但卻因有機磷化物在樹脂系統中，容易游離與水解，因此常造成抗撕強度不足與耐熱性降低以及耐焊錫性不良等問題。目前各大廠為克服這些問題起見，已開始使用反應型耐燃磷化物系統以改善上述問題。反應型磷化物可在壓合熱硬化過程與環氧樹脂進行架橋反應，進而獲得穩定之分子結構，改善積層板耐熱性與耐水解性。目前歐美日各大銅箔基板材料廠商，紛紛推出無鹵系銅箔基板之材料，特別是日本廠商最為積極，包括東芝、日立、松立、及住友等公司皆推出相關產品如表 4.7 所示。這些公司不但針對無鹵系基板材料進行開發，更將無鹵觀念導入新型增層製程相關之薄膜狀及背膠銅箔之介質材料產品中，預期在未來無鹵型材料將很快在市場上全面被使用。



表 4.7 日本無鹵素環保型基材板廠商與產品

公司名稱	產品名稱	主要特徵
日立化成 Hitachi Chemical	MCL-E679F	Tg: 170-180, CCL, IC 封裝用
	MCL-R0-67G	Tg: 140-160, CCL, 多層印刷電路板用
	MCF-4000G (RCC)	Tg: 110-120 增層印刷電路板用
松下電器 Matsushita Electr Comp	MEM-1566	For FR-4, CCL
	R1551	預浸材(Prepreg)
	MEW-0580(RCC)	Tg: 150, Solder 260: > 120 sec 增層印刷電路板用
住友 Bakelite	ELC-4765GS	Tg: >180 (動態—機械分析儀 DMA), 熱膨脹係數(CTE): 20-30 封裝用薄內層型銅箔基板
	EI-6765GS	Prepreg for Multilayer
	APL-4702 (RCC)	Tg: > 160 (動態—機械分析儀 DMA), 無鹵無磷配方 增層印刷電路板用
	APL-4701 (RCC)	背膠銅箔(RCC)用
東芝化學 Toshiba Chemical	TLC-W-555	FR-4, CCL
	TLP-555	預浸材(Prepreg)
	TLD 152	增層用 RCC

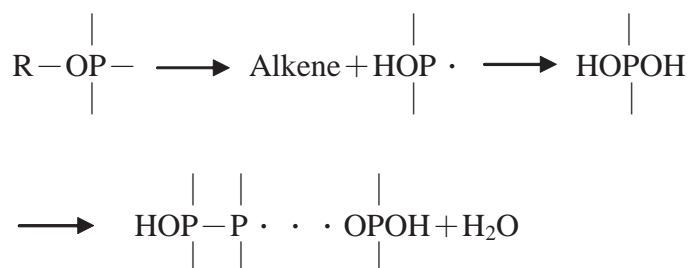
註：Tg：玻璃轉移溫度、RCC (Resin Coated Copper)：背膠銅箔、CCL (Copper clad laminate)：銅箔基板、FR-4：銅箔基板、Multilayer：多層板、Solder 260：浸錫溫度 260℃

資料來源：環保政策對電路板產業的影響，經濟部產業技術資訊服務推廣計畫 ITIS，民國 90 年 2 月。

在全球已形成不再使用鹵素耐燃劑的共識下，為了因應材料的生命週期、火災的危險性與環保問題，塑膠廠商都殷切期盼能開發出低發煙性的非鹵素耐燃複合材。事實上，目前所用的各種耐燃複合材料中，實在很少具備併用三氧化銻和含溴系耐燃劑的優異耐燃性能，然而從近幾年來所開發的新產品來看，以磷系耐燃劑的成長情形最令人側目。



磷系耐燃劑的特徵是用量雖少，但耐燃效果卻比用鹵素耐燃劑高，尤其是磷原子含量高時，少量添加，更有利於高分子的物性及加工性之提高。而其耐燃機構則是當複合材遇火燃燒時，磷酸會產生脫氫碳化作用、或產生自由基效果、或生成多孔質鏈，來阻隔燃燒持續發生，降低燃燒範圍，如磷酸酯加熱分解後（如圖 4.7 所示），會產生磷酸或聚磷酸，然後脫氫並進行碳化反應，如此就會在材料的表面產生熔融的玻璃層或緻密的鏈鍵，能遮斷材料與熱及氧的接觸，防止火燄擴大。



資料來源：日本 Polymer Digest ，1991 年 1 月

圖 4.7 磷系耐燃劑防燃機構

1998 年全球磷酸酯系耐燃劑的總需求量估計在 23,000 噸左右。目前常用來製做 OA 機器或電子零件的塑膠原料，如：改質 PPE、ABS、PC 等幾種樹脂，為了怕燃燒時會產生戴奧辛等有毒氣體，已有很多廠商紛紛改用磷酸酯系耐燃劑；此外複印機、印表機等的外殼樹脂也是採用像三苯基磷(Triphenylphosphine ,TPP) 或 TPP 寡聚合物的磷酸系化合物作為耐燃劑，尤其後者由於揮發性低、不會污染模具、對樹脂物性影響很小，被認為是很好的耐燃劑，目前該寡聚合物的市場需求量已有顯著的增多。據估計，用在 OA 電子機器相關樹脂之磷酸酯系耐燃劑量約有 14,000 噸，年成長率為 15 %左右。使用磷酸酯系耐燃劑的高分子材料除了前述的 ABS、PC 樹脂外，作為建材的硬質 PU、作為汽車坐墊的軟質 PU、酚醛積層板、印刷電路板的環氧樹脂等，也都陸續改用磷酸酯化合物為耐燃劑。至於做為電子零件的環氧樹脂、聚烯烴系、聚乙烯系樹脂及 PPO、PC 等工程塑膠，廠商也正嘗試使用磷酸酯系耐燃劑。

磷系耐燃劑的種類，從單磷酸鹽的 TPP 及 TCP 到縮合型的磷酸鹽，由於可應用範圍不斷地擴增，因此，市面上也不斷地有新產品上市。目前所使用的



磷系耐燃劑大部份是液態型產品，以後隨著各種工程塑膠的推展，固體（粉末）磷酸酯耐燃劑也將逐漸上市，今後為了因應需求，高機能型的磷酸酯如反應型磷酸鹽、聚合型磷酸鹽、高含磷型的磷酸鹽等新產品，也將不斷問市。隨著市場對耐燃複合材的需求增多，預測磷系耐燃劑的種類與需求量都會有大幅成長，看來在不久的將來，為了環境的安全要求，磷酸酯系耐燃劑在此領域中終會成為新的主角。

在無鹵課題中雖然目前主要替代系統以磷系化合物為中心，但由於磷化物本身仍將會衍生其它環保課題，因此開發無鹵無磷基板材料，已成為未來技術研發之重點，而各大基板廠商亦視此項技術突破為未來勝負之關鍵。

3.增層法(Build Up)基板製程

在電子系統朝向輕薄短小，可攜式、高功能化、高密度化、高可靠性、低成本化的同時，身為電子系統產品支撐體的電路板，亦將隨之改變。因傳統基板之密度不夠，雖在製程上不斷改良如鑽孔機、蝕刻機等製程設備，但仍只能做到 4mil 線距與 6mil 鍍通孔，如此無法達到高密度基板之需求及未來窄腳距 IC 構裝設計的限制，因此具有細線、小孔的高密度基板便應運而生，希望能取代傳統多層壓合電路板的製程。

(1)原理說明

目前增層法基板尚未有統一的全球規格，因此目前市面上各種增層法技術可說百家爭鳴，但其基本製程原理仍是一致的，即在傳統電路板上加上一至數層的細線層，是一種經濟又有效的做法，此類型的中間層為傳統之 FR-4 基板，然後逐層疊加上介電層與銅箔，此疊加上的線路與孔徑均比傳統的電路板細小，而層間厚度也相對縮小，如此密度增加且厚度變薄，故一層之線路相當於傳統基板數層線路，其相對價格將比傳統電路板便宜。

(2)對環境之衝擊

由於應用增層法電路板技術，有減少或取代部份如蝕刻、去膠渣、黑化、化學銅導通孔、電鍍銅等濕製程單元，如此無論化學品的使用量，廢水、廢液、廢板邊材的產生均有明顯的降低，預估以相同的功能（每單位面積之線長度）其污染產生量只有目前傳統製程的十分之一。

4.鍍通孔清潔製程

鍍通孔的目的在於使經鑽孔後的非導體通孔壁上沈積一層密實牢固並具導電性的金屬銅層，做為後續電鍍銅的基材(substrate)。目前最為常用的鍍通孔製



程為無電鍍銅(electroless copper)，又稱為化學鍍銅的方法。其製程可大致分為以下五個單元為：(1)以鹼性清潔液(cleaner)去除基板通孔及表面之微粒、指紋的整孔／調整(conditioner)單元；(2)使用硫酸／雙氧水、過硫酸鈉或過硫酸銨等溶液，輕微溶蝕銅箔基板表面之增加粗糙度，後續在進行活化過程時，與觸媒有較佳密著性的微蝕(microetch)單元；(3)將電路板浸置於含氯化亞錫及氯化鈀的酸性槽液中，使觸媒（鈀）被還原並沈積於基板通孔及表面上的催化／活化(catalyst)單元；(4)溶解去除過量的膠體狀錫，使鈀完全地裸體出來，做為化學銅沈積的底材的加速化(accelerator)單元，以及(5)將上述導體化處理後之電路板浸置於化學銅槽液中，槽液中之二價銅離子即被還原成金屬銅，並沈積於基板通孔及表面上的化學鍍銅(electroless copper)單元。此方法的優點為控制容易且成本低廉，並且亦可得到不錯的品質，其缺點則為需時冗長，並且在製程中使用甲醛（一種致癌物質）及其他多種有害物質，若管理不當會造成環境的嚴重污染及對於工廠的作業員及民眾健康的危害。此外，這種製程使用非常大量的水，而多種螯合劑的使用則是增加了廢水處理的困難及成本。

傳統之化學銅鍍通孔製程衍生出甲醛（危害性致癌物質）污染問題及含螯合劑廢液及廢水之處理困擾，採用新型式之碳層塗佈或直接金屬化製程，可免除化學鍍銅步驟，直接以電鍍方式於導體化之通孔表面鍍上一層金屬銅，此等新製程技術可取代舊有化學銅製程，並有效降低污染產生量。與傳統的化學鍍銅比較，目前國際間較通行、技術較成熟且已商業化的鍍通孔的清潔生產技術有：無甲醛化學鍍銅法、碳黑法、石墨法、鈀金屬法、導電高分子法及高分子墨水法等多種。其中鈀金屬法又可分為有機高分子—鈀法及錫—鈀法兩種，大部份的製程均是採密閉的水平操作方式。各項製程原理茲說明如下：

(1)無甲醛化學鍍銅

傳統的無電鍍銅主要是用甲醛當成還原劑，由於甲醛的致癌性質，因此近來發展出無甲醛製程的鍍通孔技術，以次磷酸鹽(hypophosphite)替代甲醛當成還原劑。基本上兩種製程的差異並不大，其最大原理上的不同可能在於：次磷酸鹽鍍槽，並非如原先甲醛所在的鍍槽是自我催化(autocatalytic)的，因此並不會像含甲醛的反應，一定要被鍍的板樣被挪開之後電鍍才會停止。相反的，它會在所有的覆蓋鈀的通孔表面被鍍上銅了之後（約 10~15 微英吋）後，自動停止。

(2)碳墨法

本方法是由美國的 Hunter Chemical 公司發展出來並且商業化的技術—Blackhole System，目前已在世界各國安裝了超過 135 套。這套系統是一種



密閉的輸送帶式的水平製程。其方法主要是將一層導電的碳黑(carbon black)顆粒分布在基板及通孔，其製程簡單來說，先用一道前處理的調整溶液去除基板的油脂及雜質，並且在通孔的玻璃及樹脂表面形成正電。之後，一種非結晶結構(amorphous)的碳黑顆粒便可以吸附在帶正電的表面上，並在整個板樣上型成導電層，接下來在一次銅微蝕刻中，電鍍前的清洗便可將附著在銅表面多餘的碳去除。由於微蝕刻不會侵蝕通孔的玻璃及樹脂表面，因此將只有通孔的表面會有導電碳層，典型的碳方法共有六個化學製程步驟及兩個空氣刀／烤箱烘乾步驟，分別為清洗、碳黑、烘乾、調整、碳黑、烘乾、微蝕及防鏽。

(3) 石墨法

本方法主要有兩家製造商分別是 Shipley Company 的 Graphite 2000 系統及 Electrochemicals, Inc 的 Shadow 系統。這兩套系統均是採用密閉輸送帶式的水平製程。石墨法主要是將分散狀態的石墨(disperse graphite)附著在基材表面的方法，與碳黑法相同的是，一開始也是用調整溶液在通孔的基材上形成帶正電的表面，之後石墨顆粒會附著在通孔暴露的表面。與碳黑法不同的是碳黑是非結晶型的晶粒(crystallite)，而石墨則是三度空間的結晶形高分子。這種結晶的結構能產生一層覆蓋在外層板的銅及非導電表面的導電層。接下來是一次銅的微蝕過程，以去除在銅表面多餘的石墨，並將一層導電的石墨留在通孔的玻璃及樹脂表面。其典型的製程為清洗／調整、石墨、固定（非必要）、烘乾及微蝕。

(4) 鈇金屬法

本方法依穩定劑的種類可分成兩類，其製造商及機種分別為：Atotech 的 Neopact®（有機穩定法，Organic-stabilized method）和 LeaRonan Inc. 的 Conduction DP®，Shipley Company 的 Crimson®，Enthone-OMI, Inc. 的 Envision DPS®及 Solution Technology Systems 的 HN504®（錫穩定法，Tin-stabilized method）。所有的系統均可用水平（輸送帶式）或垂直（非輸送帶式）的方式操作。雖是相同的方法，然而由於是由多家製造商分別發展出的，因此其製程仍互異。基本上，本方法主要是利用鈇顆粒去活化通孔之非導電表面的一種方法。由於鈇顆粒傾向於凝聚在一起，因此若要穩定鈇顆粒，可用一層保護膜圍住鈇顆粒的表面，讓鈇顆粒形成膠體。此方法中有兩種常用的穩定劑，分別是有機高分子及錫。其製程一開始同樣是用調整溶液在通孔的基板形成帶正電的表面；對於形成有機高分子／鈇的膠體而言，一種預浸(pre-dip)溶液會在通孔表面形成一種高分子的膜，並會成為膠體附著



的促進劑。當基材與膠體的懸浮液接觸時，錫／鈀膠體會附著在微帶正電的表面，而有機高分子／鈀的膠體則吸附在鍍通孔牆面的覆膜上。如此，使被吸附的膠體顆粒在通孔牆面形成的是一層非導電的覆膜(coating)。此時，必須再將此基材置入加速溶液中去除錫，或後浸(post-dip)溶液中去除有機高分子的穩定劑，方能在通孔上形成導電的鈀顆粒層。其典型的製程為清洗／調整、微蝕、預浸、催化／導電、加速後浸及酸浸。其中 Envision DPS 系統可用在既有的化學鍍銅設備中。

(5)導電高分子法(Conductive Polymer Methods)

本方法是由 Atotech., Inc. 在 1988 年發展出來並且商業化的技術。Compact CP® 為其商業化的系統，主要應用是在歐洲地區。本系統是採用輸送帶式的水平製程，其方法乃是應用一種導電高分子沈積在通孔基板的方法。其製程為先經過清洗／調整步驟後，以一種水溶性有機膜將通孔的玻璃及樹脂表面覆蓋起來，而含高錳酸鹽的催化溶液則透過氧化作用將二氧化錳沈積到該有機膜上。而這種反應只會在有覆膜的玻璃及樹脂表面發生。當含吡咯環(pyrrole)單體的導電高分子溶液應用在覆有二氧化錳的表面時，聚合作用便會發生並且一直進行到所有二氧化錳被消耗完畢為止。此時，導電的高分子層已經覆披在通孔上了。導電高分子方法典型的製程為微蝕、清洗／調整、催化、導電高分子、微蝕及薄鍍(flash-plated)銅。

5.水平式清潔製程

(1)採用水平式黑氧化製程降低污染產生量

內層板之黑氧化製程近來亦有原物料及設備供應商發展出專利水平新製程，其採用酸脫脂加上微蝕方式直接將內層板表面粗糙化，可完全取代舊有之黑氧化製程，此一新製程技術極具污染減量潛力，其效益列舉如下：

- 採水平式製程，上下料放板收板簡易自動化。
- 製程大幅簡化，且無需高溫氧化及熱水洗，改善作業環境，降低廢水及廢氣污染。
- 用水量及電力消耗量減少 60%。
- 生產速率提高 4 倍。
- 廢水產生量僅傳統製程的 1/3。
- 可垂直疊板減少佔地空間。
- 完成板停滯保存時間可長達 10 天，較傳統之黑氧化板 8 小時高出甚多，利

於生產品質管理。

(2)採用水平電鍍製程取代垂直電鍍製程

新型式之水平電鍍製程可有效減少槽液帶出帶入量，且製程設備為密閉型式，可有效防止槽液之蒸散，於作業環境之改善及廢水、廢氣污染減量方面均極具效益。

- 水平電鍍之後的清洗步驟，若採用多段式水平清洗，可比垂直式減少 80% 的耗水量，降低重金屬的排放，及處理廢水所消耗的人力及化學藥品。
- 水平電鍍為模組式之密閉系統，所以可降低鍍液及廠房內的空氣污染，提供較好的工作環境及電路板的貯存空間。廢氣也可作有效的處理再排放。
- 水平電鍍為密閉系統，可減少熱量的散失，提高電路板烘乾時之效率，降低能量的消耗。
- 水平電鍍槽的清理、鍍液的添加及更新，可完全自動化。能有效的管理鍍液，並減少工作人員接觸化學藥品，造成意外。也可減少人為的疏失，錯誤的添加而影響鍍層的品質。
- 水平電鍍可獲得高分佈力的鍍層，所以可減少 20% 鍍銅層的厚度，不只可降低直流電能及陽極的消耗，縮短電鍍時間，也可製作較細而品質高的線路。



4.3 清潔生產案例

印刷電路板製程清潔生產作法為案例，其相關清潔生產技術如下：

案例一：製程減廢

1. 原料或製程改變

(1) 以低污染性原料替代高污染性原料

- 發展純錫電鍍取代錫鉛電鍍。
- 回蝕製程使用高錳酸鉀液取代重鉻酸鉀。
- 以硫酸/雙氧水取代硝酸剝掛架製程。
- 更換低 COD 之消泡劑(原 1,280,000mg/L 降為 602,800mg/L 且用量只有原來的五分之一)。

(2) 分離廢棄物以達回收目的

- 管線分類將高濃度含銅廢液集中排至回收房，產製硫酸銅。
- 使用硫酸/雙氧水製程，個別獨立使用冷凍結晶機回收硫酸銅。
- 將剝錫液獨立收集回收處理。

(3) 消除污染源洩漏及溢流

- 全廠濕式製程設備皆設置防漏濺盆上，即使意外之藥液外漏亦可匯集至廢水處理場。
- 全廠加溫及揮發性藥槽各設專屬廢氣塔。
- 專責人員配製藥液，由管線分送各製程使用。
- 要求廠商使用專屬槽車運送藥液，直接打入儲槽，再由管路進行廠內輸送。

(4) 重新設計或組合以降低危害性

- 研發水溶性顯影取代溶劑顯影。
- 藉由外層乾膜更換，將原需加溶劑之去膜液改為 NaOH 去膜液。

(5) 生產程序最佳化

- 污泥脫水機原用自來水清洗濾布，經改善後採用廢水處理後之放流水清洗濾布。



-外層鹼性蝕刻用之廢氣處理塔，原用硫酸作為洗滌氣之中和劑，經改善採用電鍍之廢酸。

2.設備改進及維修

(1)改用產生少量或無廢棄物之新設備

-於去膠製程增設 EPR 系統，將低價錳離子氧化為七價錳離子，使藥液能繼續循環使用。

(2)改良設備以增加回收或再利用之效率

-將顯影去膜水洗槽廢水利用感應裝置，導引到藥液配置槽用來配置藥液。

(3)重新設計設備或規劃生產，以減少廢棄物產出

-原使用之電鍍浸入式清洗線重新設計後，改用噴灑式清洗電鍍線。

-對高 COD 之顯影液、去膜液規劃設立生物處理系統。

(4)改進操作效率及設備

-各刷磨製程設立銅粉過濾機，過濾分離水洗水之銅粉屑後，水洗水循環使用。

(5)維修與保養

-製訂月保養計畫表，按項目依時執行保養作業。

-依藥劑維護計畫表定時排放藥液，使全廠排放質與量能均衡，並每兩小時取樣分析監控。

3.回收再利用

(1)設置密閉迴路生產系統

-於硫酸/雙氧水製程設置冷凍結晶機，回收製造硫酸銅，並使藥液循環使用。

-裝置超過濾系統，過濾去膜之乾膜屑，延長藥液使用期限。

(2)現場回收之再利用

-裝置超過濾系統，過濾去膜之乾膜屑，延長藥液使用期限。

(3)非現場回收再利用

-與供應商協調，將所有藥液桶分類管理後，請供應商回收再利用。

(4)廢棄物交換



-壓板製程之廢邊料銅皮統一收集後，交由廠商回收。

(5)廢棄物之資源化

-回收電鍍及蝕銅含銅之水洗水，再生後轉製造成硫酸銅。

案例二：用水減量

1.改善案由

某印刷電路板製造廠每年之用水量達 46~53 萬公噸，為減少資源耗費，乃針對自來水之使用研擬減量計畫。

2.改善方案

- (1)機台排酸用濃縮水用量節省。
- (2)增加機台可回收之水量。
- (3)機台用水量減壓供應。
- (4)砂濾塔再生回收水利用。
- (5)更換省水龍頭，減少廚房用水量。
- (6)延長樹脂塔運轉時間，以減少再生用水及化學藥品使用量。

3.效益分析及成果

- (1)能資源績效：節省自來水量 40,150 公噸／年；節省化學原料及其加藥量 69.5 公噸／年。
- (2)環境績益：減少廢水排放量 40,150 公噸／年。
- (3)經濟效益

投入：回收處理系統設置費用 15 萬元。

效益：節省水費 40.3 萬元／年；節省純水製造費用 91.25 萬元／年；節省廢水處理成本 60 萬元／年。

由於工廠全面性從製程、使用、回收再利用等方向進行用水管理與改善，投入 15 萬元進行設備改善，但每年之省水效益可高達 291.6 萬元。

案例三：廢水回收

1.改善案由

某印刷電路板製造廠於廢水處理作業中，通常會添加化學藥劑進行混凝、

沉澱等反應，以符合放流水標準。但如此卻增加用水量及化學藥劑量，本案例為工廠針對廢水處理場之排放水，進行回收再利用處理，以做為調節水使用，有效減少用水量。

2.改善方案

將廢水沉澱池中 pH8.5~10.5 之放流廢水，回收至洗滌塔或調節池再利用，以降低用水量及化學藥劑加藥量。廢水回收再利用流程圖如圖 4.8 所示。

3.效益分析及成果

(1)能資源績效：節省自來水量 37,000 公噸／年；節省化學藥劑量 30 公噸／年。

(2)環境績效：減少廢水排放量 37,000 公噸／年；減少因重複調整 pH 所添加之 NaOH 藥劑量；降低廢水處理系統之負荷。

(3)經濟效益

投入：處理系統設置費用 12 萬元；設備維修費用 1 萬元／年；人力操作維護成本 0.5 萬元／年。

效益：節省水費 42.6 萬元／年；節省廢水用藥費用 11.4 萬元／年；節省廢水處理成本 142.5 萬元／年。

由廢水處理場所排放之廢水再利用，以減少廢水處理系統負荷，使該廠雖花費 13.5 萬元進行設備投資、操作等，但每年能因此獲得近 200 萬元的經濟效益。

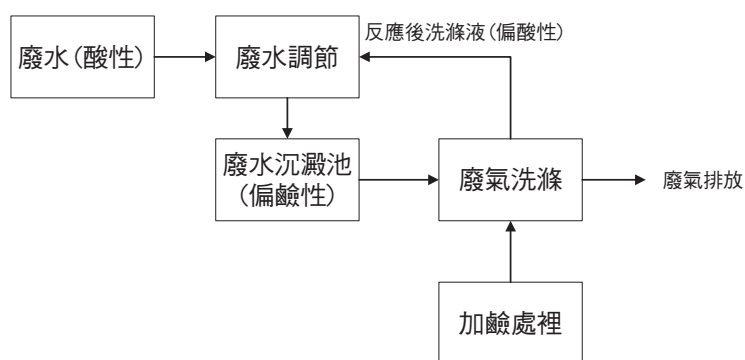
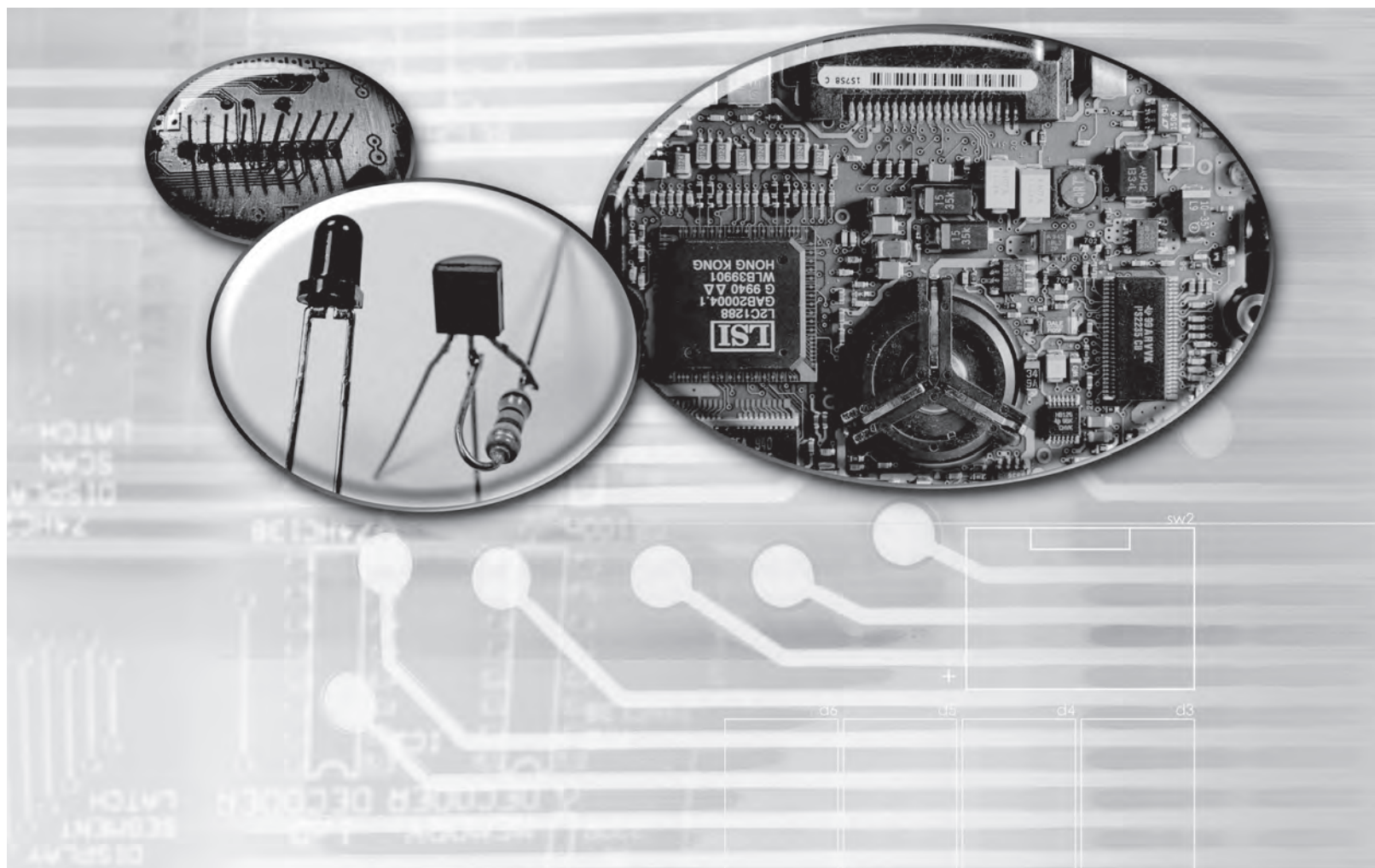


圖 4.8 案例三廢水回收再利用流程

第五章

資源化技術及 案例





第五章 資源化技術及案例

5.1 含金屬之印刷電路板廢料回收金屬

5.1.1 資源化技術

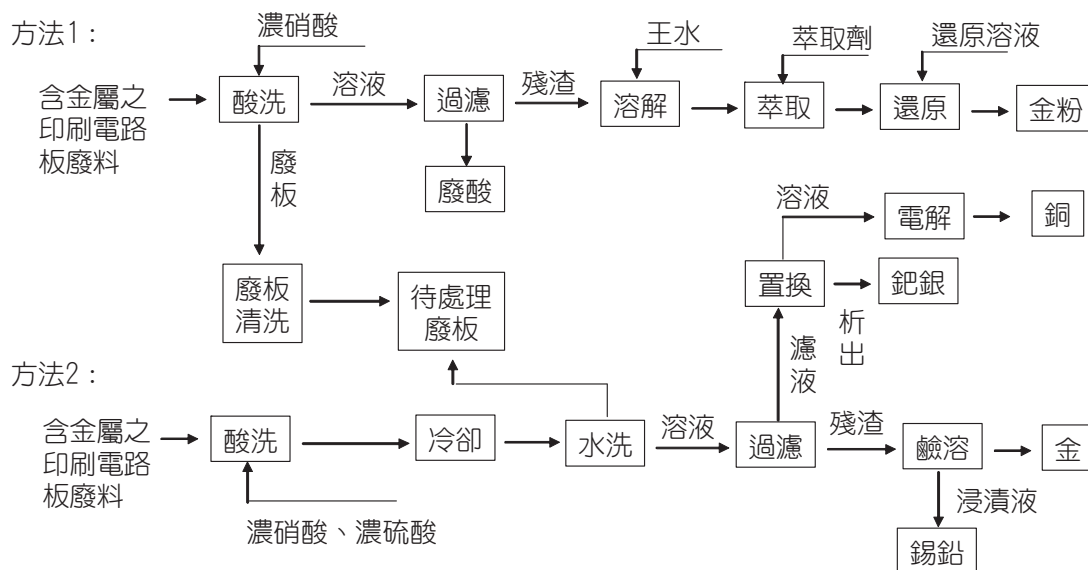
含金屬之印刷電路板廢料回收技術可概分為機械物理分離（如浮選等）、化學處理（如酸洗、溶蝕等）和熱處理（如焚化、裂解、冶煉法等）等，目前國內再利用廠商回收方式為先利用化學處理回收高價貴金屬，然後以機械物理分離方式回收銅金屬，或者採用熱處理方式直接回收貴重金屬。如以技術來評估，各類技術均趨成熟；但部份技術之污染防治方面則需花多點心力，才能竟其全功！茲將各回收處理技術說明如下：

1. 酸洗法

利用酸洗方式回收含貴金屬之印刷電路板廢料中的貴金屬，其回收處理流程如圖 5.1 所示。酸洗法係將含貴金屬之含金屬之印刷電路板廢料以強酸或強氧化劑處理，取得貴金屬的剝離沈澱物，再分別將其還原成金、銀、鈀等金屬產品。另者，含有高濃度銅離子的廢酸則可回收為硫酸銅或電解銅。酸洗回收貴金屬過程同時會產生酸霧及酸泥，若未妥善收集處理，將造成嚴重的二次污染。

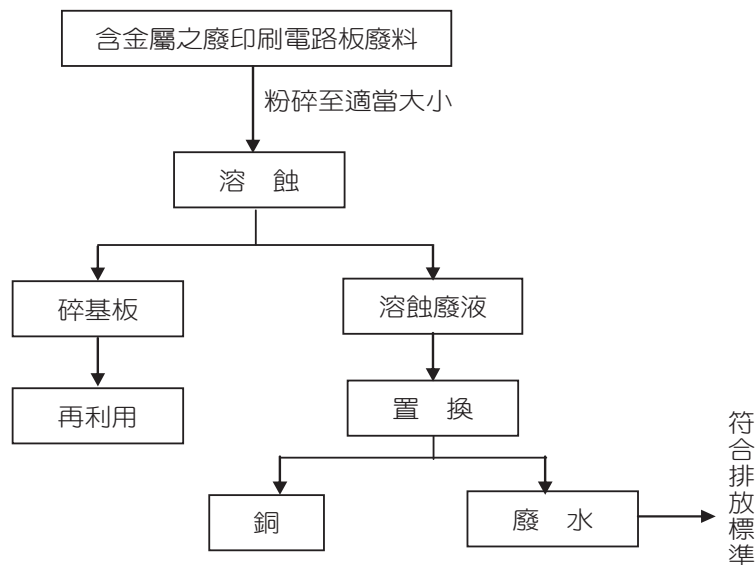
2. 溶蝕法

如圖 5.2 所示，利用氯化銅溶蝕法（其原理請參閱表 5.1 所示）回收廢板中的貴金屬。氯化銅溶蝕法主要是用於回收含貴金屬接點銅合金底材，將其置於氯化銅溶蝕液中，在適當的氧化還原電位值控制下將銅底材溶蝕，但貴金屬則保持不溶並加以回收，溶蝕後母液（氯化亞銅）再以氯氣氧化，氯化銅溶蝕液循環使用，溢流廢液則以置換方式回收銅粉後，再加以處理使放流水合乎排放標準。氯化銅溶蝕廣泛應用於印刷電路板回收銅及貴金屬之處理應屬可行，而且銅之溶蝕率高，唯一要注意的是處理過程中，針對多層板經破碎處理後再溶蝕，其內層銅面之溶蝕效率是關鍵所在。另外，置換回收銅粉時，會產生廢水及污泥，而且回收金屬後之廢印刷電路板仍須另行設法處置或經粉碎作為複合材料之添加料，以期達到資源化目的。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p28，民國85年5月。

圖 5.1 含金屬之印刷電路板廢料酸洗回收貴金屬流程



資料來源：鄭智和，廢印刷電路板之處理技術介紹，電路板會刊，第14期，p68，民國90年10月。

圖 5.2 含金屬之印刷電路板廢料溶蝕回收貴金屬流程

表 5.1 氯化銅溶蝕原理說明

單元程序	化 學 反 應 式	說 明
溶蝕	$\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightarrow 2\text{Cu}^{+}$	銅轉換成氯化亞銅
再生	$2\text{Cu}^{+} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^{+} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O}$	通空氣入溶蝕液，並以稀酸調整 pH，將一價銅轉換成二價銅，使溶蝕液可以繼續使用。
置換	$\text{M} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu} + \text{M}^{+2}$	因循環使用之故，銅含量會逐漸增加。加入 M 金屬進行置換，產出銅土出售。

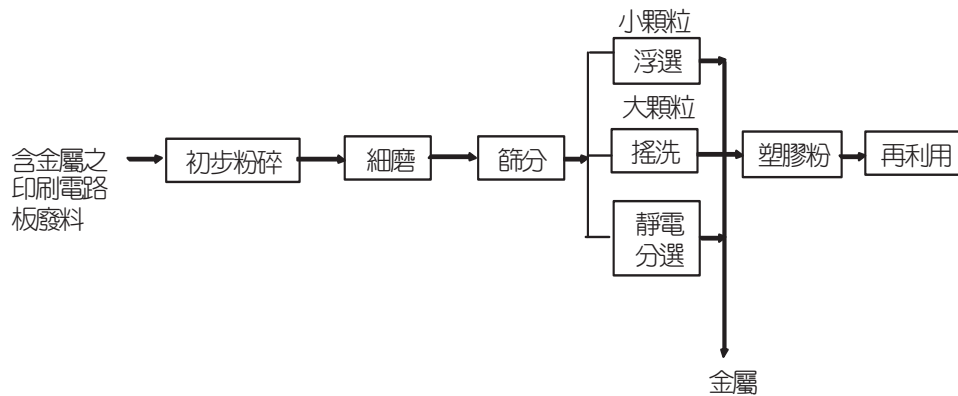
資料來源：工研院，經濟部 86 年度污染防治技術開發及推廣計畫—總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

3.機械物理分離法

利用機械粉碎將已回收貴金屬之廢印刷電路板，再以物理分離，收集金屬與非金屬。首先將廢印刷電路板粉碎後通過過篩，以搖洗桌及浮選，或者靜電分選方式分離金屬相與非金屬相。所收集之金屬部份另行化學回收方式，如回收錫、回收銅等；非金屬部份則可作為補強材料之再利用。因回收過程中包含粉碎、浮選等步驟，亦存在粉塵及含金屬廢水之污染需要克服。其回收流程如圖 5.3 所示。

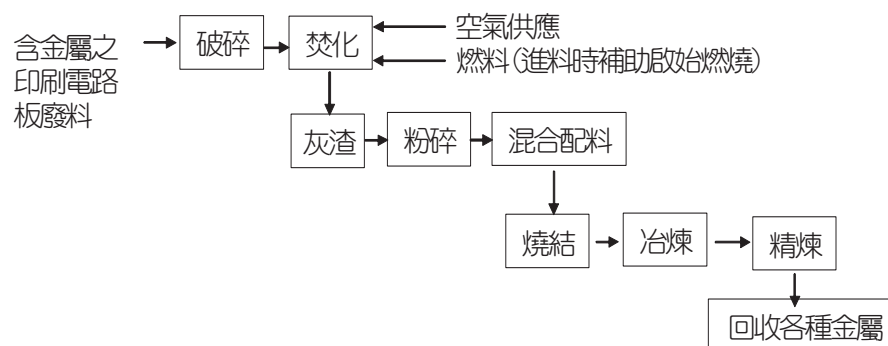
4.焚化法

利用焚化法回收含金屬之印刷電路板廢料中的金屬，其回收處理流程如圖 5.4 所示。含金屬之印刷電路板廢料經機械粗破碎後，送入焚化爐中焚燒，將所含約 40% 的樹脂分解破壞，剩餘殘渣即為裸露之金屬及玻璃纖維，經粉碎後即可送往金屬冶煉廠進行金屬回收。由於金屬與玻璃纖維已非黏結狀態，故均適合以濕法或火法治煉回收。不過因含金屬之印刷電路板廢料為有害事業廢棄物，焚化過程可能產生含溴廢氣，故相對焚化爐及空氣污染防制設施的設置規範要求較嚴格。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局， p29，民國 85 年 5 月。

圖 5.3 含金屬之印刷電路板廢料搖洗浮選金屬回收處理流程



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局， p30，民國 85 年 5 月。

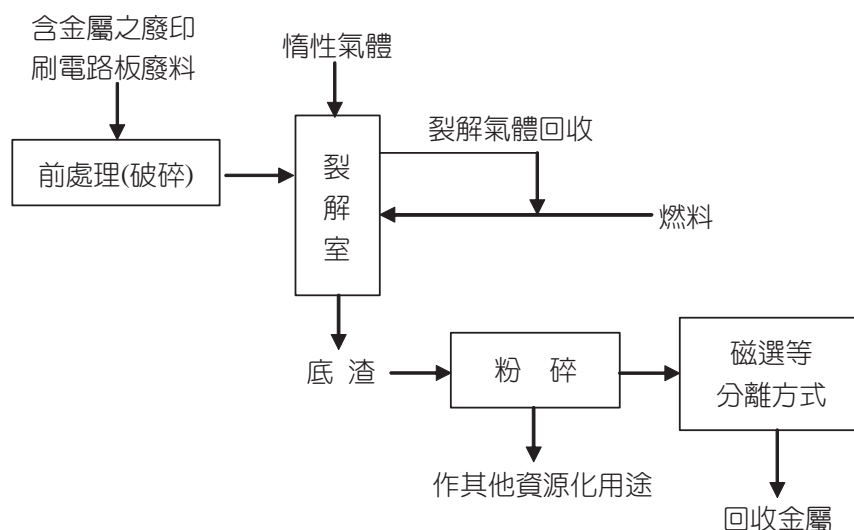
圖 5.4 含金屬之印刷電路板廢料焚化回收金屬流程

5. 裂解法

如圖 5.5 所示，利用熱解(pyrolysis)將廢印刷電路板熱裂解，回收可燃油氣及金屬物質。使用熱裂解法將廢印刷電路板裂解減量，回收之可燃油氣可作為裂解所需之輔助燃料，而裂解過程產生之廢渣為未燃碳、純金屬及玻璃纖維，亦可提煉金屬或開發玻璃纖維之資源化用途。若裂解回收技術能開發實廠應

用，以廢棄物減量及資源化之立場來看，應為一具有競爭力之回收處理方法。不過如同焚化方法一樣，空氣污染防治設施的設計及設置要求較高，目前處理技術仍要在經濟上再做考量為宜。

熱裂解乃是在缺氧的環境下將有機物質加熱（通常是攝氏 350~900 度）使其分解。在高溫及缺氧之狀態下產生有機物裂解反應，分子較大之物質逐漸由於分子間化學鍵之斷裂而生成分子量較低之分子，而形成液態、氣態及固態之生成物，熱裂解後的產物通常有氣體、油、碳及水四個相。裂解後廢印刷電路板中膠結之有機物分解、揮發，廢印刷電路板中各種組成則成單離狀態，易於以簡單的粉粹、磁選、渦電流分選等方法將其分選回收，依廢料之種類及特性決定下一回收之流程。裂解過程所產生之揮發氣體經由反應器之排氣管排出，經過油氣分離（冷凝）、將可凝結之氣體冷凝成油，不可凝之氣體則經處理後則可做為燃料利用，並經二次燃燒室在 1,000℃ 停留 2 秒，使其完全破壞後排放。



資料來源：鄭智和，廢印刷電路板之處理技術介紹，電路板會刊，第 14 期，p66，
民國 90 年 10 月。

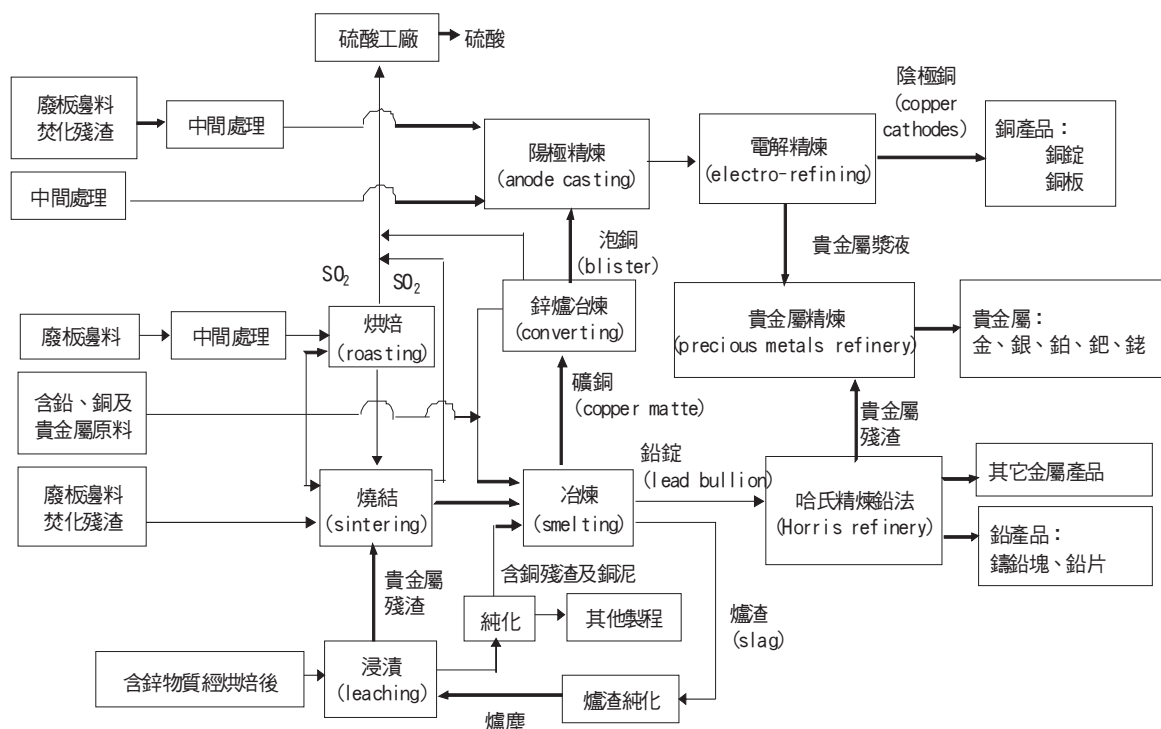
圖 5.5 含金屬之印刷電路板廢料裂解回收流程

6. 直接冶煉法

利用直接冶煉法回收含金屬之印刷電路板廢料中的金屬，其回收流程如圖 5.6 所示。經焚化處理後之含金屬之印刷電路板廢料可供為陽極精煉(anode



casting)或燒結(sintering)之原料，而未經焚化處理之含金屬之印刷電路板廢料亦可直接供為烘焙(roasting)之原料，經烘焙處理後即可再送燒結製程進行處理。事實上，此類金屬冶煉廠係為綜合性廢五金再生冶煉廠，其製程繁複包括前處理、冶煉、精煉，所產出之產品包括各類貴金屬及重金屬，其品質則可直接供入金屬原料市場。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p31，民國85年5月。

圖 5.6 含金屬之印刷電路板廢料直接冶煉金屬回收流程

綜合以上所述，化學處理（酸洗如、溶蝕等）、機械物理分離（如浮選等）、熱處理（如焚化、裂解法、冶煉法等）等含金屬之印刷電路板廢料回收金屬資源化技術皆有其特點。至於各技術之簡要評價，可從「經濟可行性」、「再資源化效果」、「二次公害風險」等角度來分析，所謂「經濟可行性」：主要針對設備費用、操作成本、回收收益、環保相關支出等因素考量；所謂「再資源化效果」：主要針對技術回收效果與其相關資源化產品承接程度等因素考量；所謂「二次公害風險」主要針對可能衍生之污染防治難易度而言，其評價結果如表 5.2 所示。

表 5.2 含金屬之印刷電路板廢料各回收技術之簡要評價

處理技術	經濟可行性	再資源化效果	二次公害風險
酸洗法	中	中	高
溶蝕法	中	高	中
機械物理分離法	中	高	低
焚化法	低	低	高
裂解法	低	高	低
直接冶煉法	中	中	中

資料來源：工研院，經濟部 86 年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

5.1.2 資源化產品

含金屬之印刷電路板廢料(E-0221)進行資源化再利用，依再利用技術的不同再生產品亦有所不同，如表 5.3 所示，目前國內主要將含金屬之印刷電路板廢料利用粉碎及分選方式，則可將含金屬之印刷電路板廢料內銅金屬分選出來，將剩餘之廢塑膠製成玻璃纖維。電解精練則可以貴重金屬，如金、銅、銀等有價貴金屬精練出來，剩下塑膠部份，則利用在製程填充材；熔煉則主要將貴重金屬：金析出。

在現有的技術環境下，再利用產品如：貴重金屬，均可在進行加工，或重新冶煉成純量較高之貴重金屬。

表 5.3 含金屬之印刷電路板廢料再生產品

廢棄物種類	再利用技術	再生產品
E-0221 含金屬之印刷電路板廢料及其粉屑	粉碎、分選	銅、銅粒、玻璃纖維
	電解精煉	粗金、氰酸鹽/氰化物、銅、銀、塑膠填充材
	熔煉	金



5.1.3 資源化案例

本案例為以物理方式（粉碎、浮選、磁選等）進行含金屬之印刷電路板廢料回收金屬。

1. 廢棄物產生來源

印刷電路板於生產製程中，所產生的含銅金屬印刷電路板廢料及其粉屑，其主要產生來源如下：

(1) 含銅金屬之印刷電路板廢料：

A. 裁切單元：

由於印刷電路板需依使用目的及業主需求而有固定尺寸規格，故於製程前需先利用裁板機進行基板之裁切作業，而裁切多餘的下腳料，即成為廢棄邊料。

B. 壓合及成型作業：

基板於內層處理完成後，需進行壓合作業以形成多層板，而於壓合處理完成後需進行剪邊作業，而會有廢棄外框之產生，同時電鍍處理完成後亦需進行成型作業，故亦會有廢棄邊料之產生。

C. 品檢作業：

生產線於成品製作完成後，於出廠前將由品管部門進行線路或外觀上之品質檢驗，品檢過程中篩檢出的不良品，則以含金屬之印刷電路板廢料廢棄。

(2) 含銅金屬之印刷電路板粉屑：

A. 鑽孔作業：

印刷電路板為使上下或內外層線路連通，以及使板面形成未來零件導線插入之路徑，於製程中利用鑽孔機進行鑽孔作業，而產生粉屑中，均含有銅金屬成分。

B. 空氣污染防治措施（袋式集塵器）產生：

為確保作業環境之空氣品質，避免製程作業中產生粉粒體於板面上之殘留量，故於裁板、鑽孔及成型等製程單元中，均會將作業中產生含粉粒體之廢氣收集並導至袋式集塵器中處理，利用濾袋之過濾作用以去除廢氣中所含之粉粒體，經過濾後之廢氣直接排放至大氣中，而收集之粉粒體則定期以廢棄物之型態廢棄。

(3) 案例工廠製程簡介：

本案例再利用廢棄物來源為六家工廠於生產或回收製程中所產生之「含銅金屬之印刷電路板廢料及其粉屑」，A 廠及 B 廠均為多層印刷電路板之二次銅代工廠，廠內於代工作業完成後，再利用人工進行成品線路及外觀上之品質檢驗，而於品檢過程中所篩檢出之不良品則以報廢板之型態廢棄；C 廠及 D 廠二廠則為多層印刷電路板之全製程加工廠，廠內於裁切、壓合、鑽孔、成型及品檢等作業中均會產生含銅金屬之印刷電路板廢料及其粉屑；E 廠為專業鑽孔代工廠，故於生產製程中會產生含銅金屬之印刷電路板粉屑；F 廠則為回收多層印刷電路板廢料中所含貴金屬之再利用工廠，其主要為收取各事業機構所產出含有貴金屬之印刷電路板廢料，並經廠內再利用製程進行貴金屬之回收後，再以廢棄物之型態將處理完成後之印刷電路板廢料以廢棄物之型態委外處理。各事業機構生產製程與廢棄物來源如圖 5.7~5.10 所示。

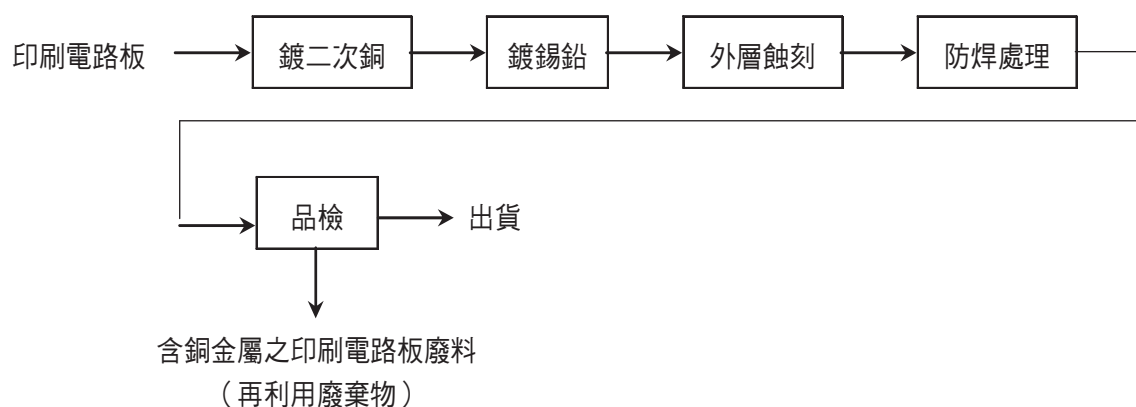


圖 5.7 印刷電路板 A 廠/B 廠生產製造流程圖

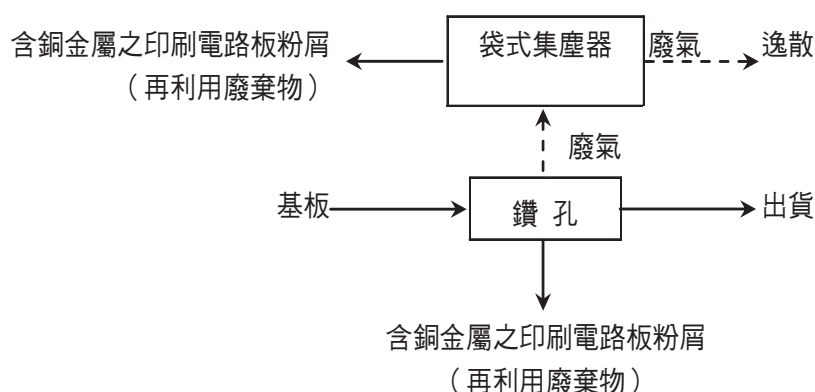


圖 5.8 印刷電路板 C/E 廠生產製造流程圖

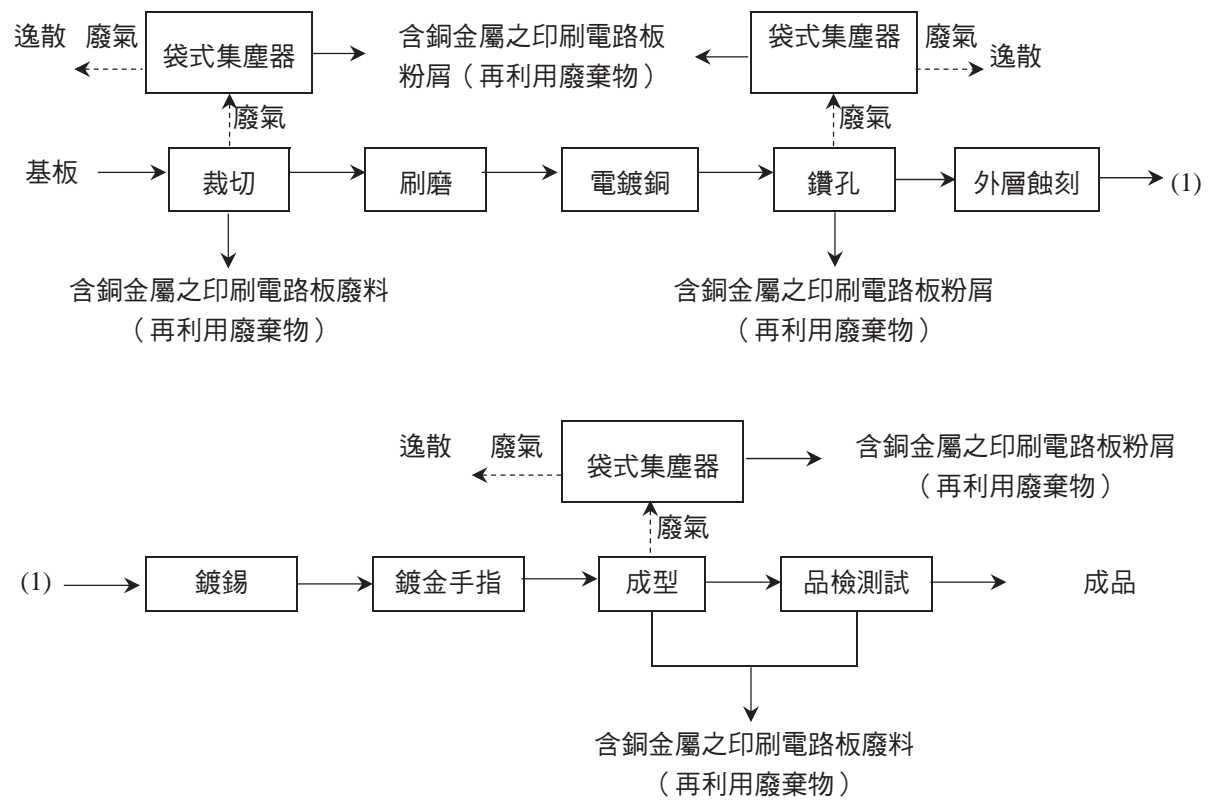


圖 5.9 印刷電路板 D 廠生產製造流程圖

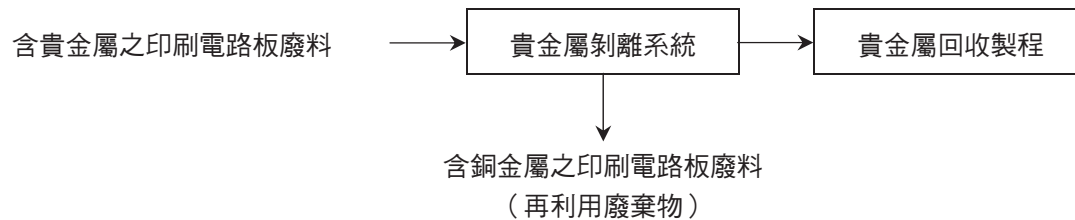


圖 5.10 印刷電路板 F 廠生產製造流程圖

2. 含金屬之印刷電路板廢料成分分析

本案例之六家工廠均以玻纖環氧樹脂基板為主要材料，故生產製程中所產生之含銅金屬之印刷電路板廢料及其粉屑之主要成分可分為金屬物及非金屬物，其中金屬物以銅為主要成分，其它金屬（錫、鎳、鋅等）之含量較低，而非金屬物中主要則為玻璃纖維及環氧樹脂之成分，依環境檢測股份有限公司針對工廠所產生之再利用廢棄物進行之成分分析，含銅金屬之印刷電路板廢料及其粉屑之成分摘要如表 5.4 所示，同時依基板之製程分析，再利用廢棄物之非金屬物中之玻纖及樹脂之比例如表 5.5 所示。

表 5.4 含金屬之印刷電路板廢料廢棄物成分分析結果摘要表

事業機構名稱	廢棄物	檢 測 內 容		
		金屬總量	非金屬總量	總 量 銅
A 廠	廢料	31.2%	68.8%	262,500mg/kg
B 廠	廢料	32.1%	67.9%	289,300mg/kg
C 廠	廢料	25.8%	74.2%	241,800mg/kg
	粉屑	22.9%	77.1%	179,600mg/kg
D 廠	廢料	35.1%	64.9%	309,000mg/kg
	粉屑	25.3%	74.7%	190,000mg/kg
E 廠	粉屑	27.2%	72.8%	223,800mg/kg
F 廠	廢料	32.9%	67.1%	305,000mg/kg

表 5.5 含金屬之印刷電路板廢料廢棄物非金屬物中成分分摘要表

事業機構名稱	玻璃纖維	樹 脂
A 廠	45%~55%	35%~45% (環氧)
B 廠	55%~65%	45%~55% (環氧)
C 廠	54%~64%	44%~54% (環氧)
D 廠	51%~61%	41%~51% (環氧)
E 廠	48%~58%	38%~48% (環氧)
F 廠	50%~60%	40%~60% (環氧、酚醛)



3. 再利用原理說明

多層印刷電路板之基板材質主要為玻纖環氧樹脂基板，一般玻纖環氧樹脂基板係利用環氧樹脂進行銅箔及玻璃纖維布間之黏合處理而形成外表為裸銅之夾層板，故基板之主要成分組成為銅箔、玻璃纖維布及環氧樹脂，而事業機構外購基板後，再藉由內層處理（貼膜、曝光、蝕刻、黑化）、壓合、鑽孔、電鍍（一次銅電鍍、二次銅電鍍）、外層處理（貼膜、曝光、顯影、蝕刻、去膜、防焊）、噴錫及鍍金等程序，將其它金屬電鍍於基板中之銅箔層面，以形成所須之線路而生產多層印刷電路板，由於基板經剪裁或鑽孔作業時所產生之剩餘廢邊料及粉屑性質並未改變，僅為尺寸上之差異，故如能有效破壞銅箔及玻璃纖維布間之黏合作用，即可達成金屬物與非金屬物分離之目標，基於基板中銅箔與玻璃纖維布間之黏合特性、各物料成分比重之差異，同時為降低分離作業時產生二次污染之程度，故再利用機構直接利用物理分離之方式以進行含銅金屬之印刷電路板廢料及其粉屑中金屬物之回收工作，其中含銅金屬之印刷電路板廢料先利用破碎、粗碎及中碎等粉碎機具將條狀之廢邊料切斷成粒徑約為 6~10mm 之小片狀，再利用錘磨機及磨粉機將小片狀之廢邊料研磨為粒徑 0.83mm (20mesh) 以下之粉末狀，由於經粉碎及研磨後所產生之粉末之粒徑較小，故金屬物（主要為銅）及非金屬物（玻璃纖維與環氧樹脂）均可視為以單一粉末之形態混合存在，再利用金屬物及玻纖樹脂比重上之差異（金屬物以銅為主，其比重約為 1.8~1.9，玻纖樹脂粉之比重約為 0.9~1.1），採風力篩分方式進行分選，即可將金屬物與非金屬物自混合粉末中單獨分離出來而達到回收之目標。

(1) 破碎處理

破碎處理程序及機械設備主要利用旋轉式機械刀具切割之方式，藉由破碎、粗碎及中碎等分段處理程序，將含銅金屬之印刷電路板廢料先利用刀具間距較大之破碎機將廢料裁斷為 50 mm 以下之條塊狀，再利用粗碎機進一步破碎為粒徑 16~20 mm 以下之塊狀，最後再以中碎機粉碎至粒徑 6~10 mm 以下，再進入後續研磨程序。

(2) 研磨處理

研磨處理程序係將經破碎處理後之含銅金屬之印刷電路板廢料或直接將含銅金屬之印刷電路板粉屑利用機械研磨之方式，藉由錘磨機及磨粉機等分段處理程序，將再利用廢棄物研磨處理為粒徑 0.83 mm (20 mesh) 以下之微細粉末，研磨過程中粒徑未符合規格者，則自動分離並返回錘磨機重新處理，同時由於金屬之延展特性，故於研磨過程中僅有少量之金屬可能被研磨



至粒徑 0.83 mm (20 mesh)以下之微細粉末，而玻纖樹脂則比較容易研磨至粒徑 0.83 mm (20 mesh)以下之微細粉末，經研磨處理後之粉末再進入後續風力分選程序。

(3)風力分選處理

本再利用係採乾式分離之方式，將經研磨處理完成後之粉末利用風力輸送至分級機，分級機內部設置有渦旋式攪拌風翼，以將物料打散並使其成旋渦式落體，再藉由風量之調整，於氣送流程中利用物料中金屬物與非金屬物比重及粒徑之差異，使其於氣流上升過程中產生離心力之作用，比重較輕或粒徑較小之物料由分級機上方隨輸送氣流排出，而比重較大或粒徑較大之物料由分級機下方依重力排出。

為有效進行物料中金屬物與非金屬物之分離，故再利用機構之風力分選處理採二階段進行：

- A.第一階段：將經研磨處理後之粉末，以氣流輸送至一次分級機，藉由分級機操作風量之調整，將物料中比重或粒徑較小者分離，並由頂端排氣管線隨氣流輸送至袋式集塵器(1)中，利用濾袋過濾之方式進行氣體中所含粉粒體之收集，收集之粉粒體以再利用產品（玻纖樹脂粉）之型態處理，過濾後之清淨空氣則直接逸散於廠區作業環境中；比重或粒徑較大者則由一次分級機下方落料口依重力直接輸送至篩網機利用篩網孔隙之差異進行分離，篩選後粒徑較大者返送回錘磨機重新處理，粒徑較小者則輸送至二次分級機進行後續分離作業。
- B.第二階段：經篩網機篩後之小粒徑粉末，再利用氣流輸送至二次分級機處理，同樣藉由操作風量之調整，將物料中比重或粒徑較小者分離，並由頂端排氣管線隨氣流輸送至袋式集塵器(2)中，利用濾袋過濾之方式進行氣體中所含粉粒體之收集，收集之粉粒體以再利用產品（玻纖樹脂粉）之型態處理，過濾後之清淨空氣則直接逸散於廠區作業環境中；比重或粒徑較大者則由二次分級機下方落料口直接依重力排出收集後，即為再利用後之產品（銅粒）。

4.再利用作業程序

該案針對含銅金屬之印刷電路板廢料及粉屑採分批操作之模式，並未混合處理，依再利用機構於試驗計畫期間之測試，故計劃再利用製程可分為二部份：

(1)含銅金屬之印刷電路板廢料



- A.含銅金屬之印刷電路板廢料利用機械式輸送帶依設定速度(1,000 kg/hr)定量輸送至破碎機中進行裁斷處理，將廢料處理為 45 mm 以下之條塊狀。
- B.經裁斷後之廢料再利用輸送帶定量輸送至粗碎機中，再利用機械刀具粉碎之方式，將物料粉碎為粒徑 17~22 mm 以下之塊狀。
- C.經粗碎機處理後之物料再利用螺旋式輸送機定量輸送至中碎機，再將物料進一步粉碎為粒徑 6~10 mm 以下之細小塊狀後，依重力落至儲料坑中。
- D.經三段粉碎完成後之物料再利用螺旋式輸送機定量輸送至錘磨機，利用機械研磨之方式，將再利用廢棄物處理為粒徑 4~6 mm 以下之粉末後，再將物料之螺旋式輸送機及斗昇式輸送機輸送至磨粉機中處理。
- E.錘磨處理後之物料於磨粉機中，再利用機械研磨之方式，將物料研磨並控制至粒徑 0.83 mm (20 mesh)以下，再利用氣流輸送至方式，將物料輸送至一次分級機中處理，未被氣流輸出之物料則依重力落至篩網機中處理。
- F.利用氣流收集至一次分級機中之物料，將分級機之操作風量調整至 5 公尺/秒（轉速 1,100 rpm），直接以離心之方式，利用物料間比重與粒徑之差異，以控制分粉末之粒徑，比重較重或粒徑較大之物料再依重大落至篩網機中處理，比重較輕或粒徑較小之粉末（主要為玻纖樹脂粉末）則以粒狀物之型態隨輸送氣流之尾氣排放至袋式集塵器(1)中，利用濾袋之阻隔作用，濾除氣體中所含之粒狀物後，再逸散於廠內大氣中，袋式集塵器(1)中所收集之粒狀物以再利用產品(玻纖樹脂粉)之型態出售處理。
- G.磨粉處理中未被氣流輸出之物料及一次分級機之下部出料於篩網機中，篩網機之過濾網目為 80 mesh，利用震篩過濾之方式將物料區分為大、小粒徑二部份，大粒徑之物料直接以輸送機返送回錘磨機中重新處理，小粒徑之物料則再利用氣流輸送至二次分級機中處理。
- H.粒徑小於 0.175 mm (80 mesh)之物料於二次分級機中，同樣將分級機之操作風量調整至 5 公尺/秒（轉速 1,100 rpm），利用物料間比重與粒徑之差異，以離心分離之方式進行分離，比重較重或粒徑較大之物料經收集後，即為再利用產品（銅粒），比重較輕或粒徑較小之粉末（主要為玻纖樹脂粉末）則以粒狀物之型態隨輸送氣流之尾氣排放至袋式集塵器(2)中，利用濾袋之阻隔作用，濾除氣體中所含之粒狀物後，再逸散於廠內大氣中，袋式集塵器(2)中所收集之粒狀物以再利用產品（玻纖樹脂粉）之型態出售處理。

(2)含銅金屬之印刷電路板粉屑



A.含銅金屬之印刷電路板粉屑倒入中碎機後之儲料坑中，含銅金屬之印刷電路板粉屑於倒入過程中需維持抽氣風車之正常運轉，以避免產生過量之粒狀物逸散。

B.粉屑於儲料坑中再利用螺旋式輸送機定量輸送至錘磨機，其後續處理程序皆與含銅金屬之印刷電路板廢料相同。

5.再利用流程、質量平衡、主要設備規格及容量

(1)再利用流程

係直接利用機械式之物理粉碎及風力分選之方式進行含銅金屬之印刷電路板廢料及粉屑中所含金屬物及非金屬物之分離，藉以回收產生銅粒及玻纖樹脂粉等產品，再利用製程流程圖 5.11 所示。

(2)再利用製程質量平衡

本再利用製程係依照含銅金屬之印刷電路板廢料及粉屑之來源及種類（廢料或粉屑）採分批操作之方式進行，同時依再利用機構於再利用試驗計畫期間之測試結果顯示，於設定之再利用製程標準操作條件下（篩網機網目 80 mesh、分級機控制風速 5 公尺/秒），經再利用製程分離作業後，針對再利用廢棄物中銅之回收參數如表 5.6 所示。

表 5.6 含金屬之印刷電路板廢料再利用製程質量平衡回收參數

廢棄物名稱	銅回收率	金屬物（銅粒產品）中銅含量
含銅金屬之印刷電路板廢料	97.5%	93.07%
含銅金屬之印刷電路板粉屑	97.9%	88.13%

由於金屬物（銅粒產品）中之銅含量會因再利用廢棄物中其它非銅金屬之含量多寡而有變化，故再利用製程質量平衡計算時主要以再利用試驗計畫中之銅回收率為基準，另外配合計劃銅粒產品之規格：銅含量 70% 以上（以 70% 計算）及玻纖樹脂粉產品之規格：金屬含量 1% 以下（以 1% 計算），各事業機構再利用廢棄物之再利用製程質量平衡計算如表 5.7 所示。

(3)再利用機構製程設施說明

本次申請再利用試驗計畫之主要設施均為套裝式機械設備，各單元數



量、功能、設施規格及最大處理負荷量如表 5.8 所示。

由於本案再利用製程設施均為套裝式機械設備，其設計最大處理量均為製造廠商提供，而實際操作處理能力(1,500 kg/hr)則為再利用機構於試驗計畫期間之最大操作量，每日以 15 小時、每月以 20 個工作天計算，同時以實際最大操作量為最大再利用能力之估算，故廠內再利用製程設施之最大再利用能力為： $1,400 \text{ 公斤/小時} \times 15 \text{ 小時/日} \times 20 \text{ 日/月} \div 1,000 \text{ 公斤/公噸} = 420 \text{ 公噸/月}$ 。

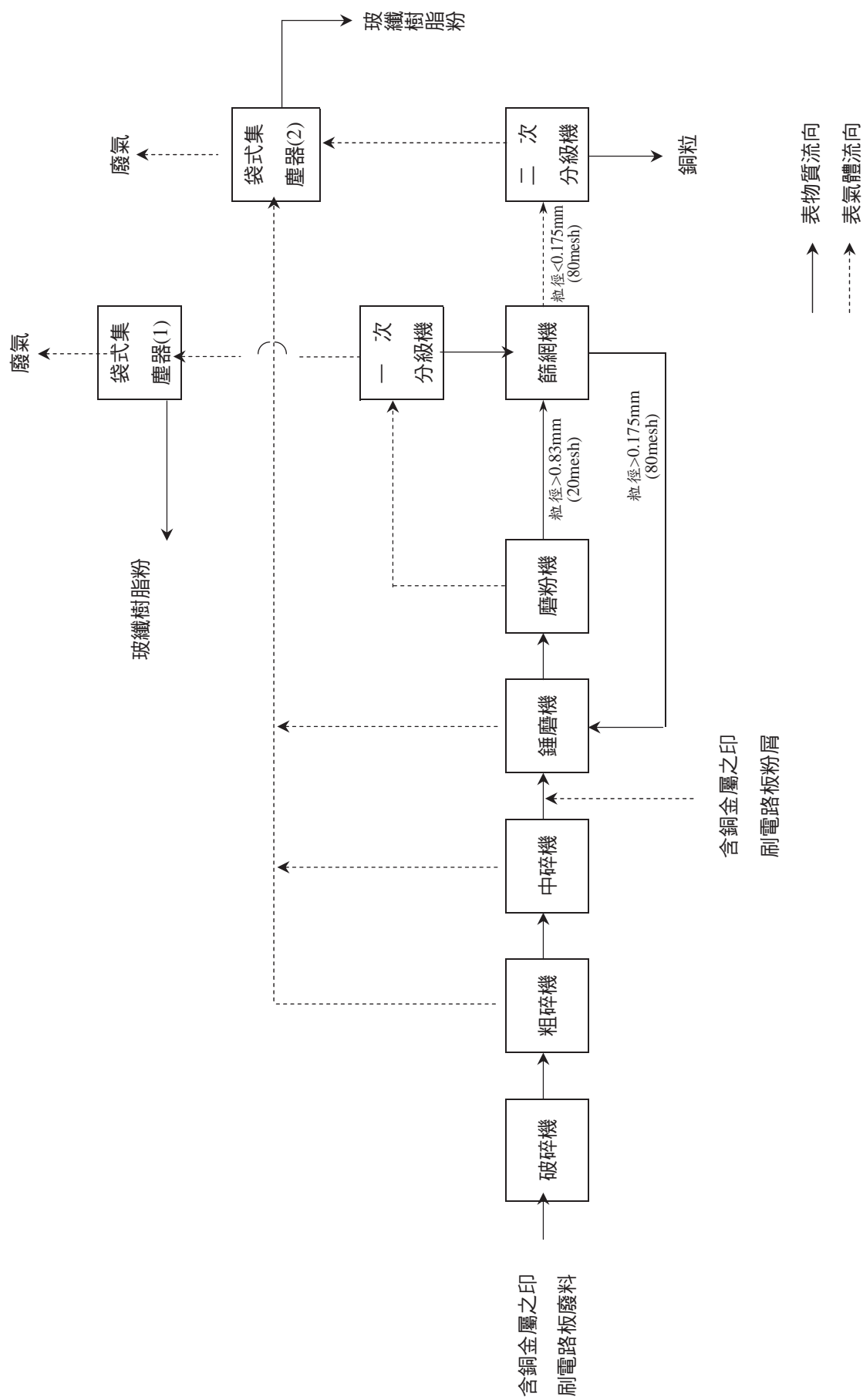


圖 5.11 含金屬之印刷電路板廢料再利用製程流程圖



表 5.8 含金屬之印刷電路板廢料再利用製程設備說明表

設備名稱	數量	規格及材質說明	處理負荷
破碎機	1 台	旋轉式切刀型，刀具間距：50mm，迴轉刀數：6 片，固定刀數：4 片 驅動馬力：75HP，外觀尺寸：180cm(L)×150cm(W) 材質：外殼—SS41；刀材—特殊鋼	設計最大處理能力：5,000kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr
粗碎機	1 台	旋轉式切刀型，刀具篩網孔隙：20mm，迴轉刀數：6 片，固定刀數：4 片 驅動馬力：75HP，外觀尺寸：180cm(L)×150cm(W) 材質：外殼—SS41；刀材—特殊鋼	設計最大處理能力：5,000kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr
中碎機	1 台	旋轉式切刀型，刀具篩網孔隙：10mm，迴轉刀數：6 片，固定刀數：4 片 驅動馬力：50HP，外觀尺寸：120cm(L)×90cm(W) 材質：外殼—SS41；刀材—特殊鋼	設計最大處理能力：3,000kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr
錘磨機	1 台	旋轉式切刀型，刀具篩網孔隙：6mm，迴轉刀數：8 片，固定刀數：6 片 驅動馬力：30HP，外觀尺寸：180cm(L)×150cm(W) 材質：外殼—SS41；刀材—特殊鋼	設計最大處理能力：3,000kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr
磨粉機	1 台	機械研磨式，出料篩網孔隙：20mesh，磨頭數量：6 只 驅動馬力：30HP，外觀尺寸：180cm(L)×350cm(W) 材質：外殼—SS41；刀材—特殊鋼	設計最大處理能力：1,800kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr
一次分級機	1 台	上升氣流型離心分離式，回轉子轉速：600~1,100rpm， 操作風量範圍：100~150m ³ /min，驅動馬力：7.5HP， 外觀尺寸：156cm(φ)×320cm(H)，材質：外殼—SS41	設計最大處理能力：1,500kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr
篩網機	1 台	機械震篩式，篩網網目：80mesh，驅動馬力：3HP 外觀尺寸：80cm(φ)×100cm(H)，材質：外殼—SUS304	設計最大處理能力：2,500kg/hr 實際操作處理能力：1,500kg/hr



6.再利用產品

(1)產品規格及用途

經再利用製程所產出之銅粒及玻纖樹脂粉產品主要規格及用途如表 5.9 所示。

表 5.9 含金屬之印刷電路板廢料再利用產品規格用途表

產品名稱	計劃規格	用途
銅料	銅含量 70% 以上。	銅錠製造廠之原料。
玻纖樹脂料	1.粒徑：0.25 mm(60 mesh)以下。 2.金屬含量 1% 以下。 3.其它：重金屬溶出量低於 TCLP 溶出毒性試驗標準。	聚氨脂樹脂粒製程之添加物，再提供為鞋類製品之原料使用。

(2)再利用產品銷售對象

本再利用所產出之銅粒及玻纖樹脂粉產品，其規格要求主要依據客戶端之需求，而再利用所產出符合規格之產品亦已販售予客戶端，其銷售用途如表 5.10 所示。

表 5.10 含金屬之印刷電路板廢料再利用產品銷售對象及用途表

產品名稱	用途
銅料	做為銅錠製造廠之原料
玻纖樹脂料	直接做為聚氨脂樹脂粒製程之添加物，再提供為鞋類製品原料使用（不得作為與人體直接接觸之產品）

A.銅粒產品

由於銅粒產品之後續用途多為銅熔煉廠。

B.玻纖樹脂粉產品

由於再利用機構承諾再利用製程產出之玻纖樹脂粉不得做為與人體

直接接觸之產品，故玻纖樹脂粉再利用做為裝飾藝品，但使用量並不大。
另外研究做為製程添物，作為鞋底夾層或皮箱底部夾層之硬質板，目前國內尚無實廠應用。



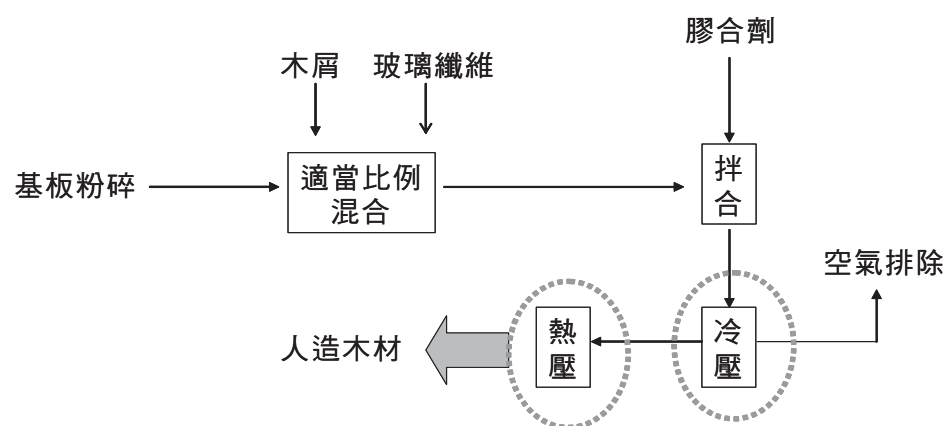
5.2 廢印刷電路板材

5.2.1 資源化技術

依據 5.1 節及以上所述，酸洗法、溶蝕法、機械物理分離法、焚化法、裂解法、直接冶煉法等從廢印刷電路板中回收金屬（如銅等）再利用，則是已有共識。然而對於佔 76~94% 之非金屬部份，如再從資源角度著眼，而加以資源化設計與應用，將是未來努力目標。根據國內外技術能力分析：「廢印刷電路板材」只要再經前處理（如水洗、乾燥等）後，且能通過 TCLP 測試標準，則可再利用於人造木材與建築材料上，進而達到減廢與資源再利用之目的。

1. 利用廢印刷電路板材製造人造木材

利用廢印刷電路基板製造人造木材之製造方法如圖 5.12 所示，首先將廢印刷電路板材粉碎至 5mm 粒徑以下，然後再與木屑或玻璃纖維混和均勻，接著添加適量之膠合固化劑，進行充分混合。下一階段先以約 30~50 kgf 壓力，溫度約 150°C 進行冷壓，其目的是希望將多餘氣體排除於外，以利爾後緊密膠結。建議採用之膠結劑如尿素樹脂或美耐敏等樹脂類為主。冷壓之後再進行熱壓成型。事實上，此即是一般平面型塑合板製造方法。但在製造此類資源化產品過程必須通過相關測試，如「毒性溶出試驗」、「物性試驗（如靜曲強度、靜曲彈性係數、密度等）」等。以「毒性溶出試驗」為例，如表 5.11 所示，廢印刷電路板材 TCLP 測試值，Cu 為 22.0ppm 較標準質高。究其因可能是板材表層有綠漆覆蓋著銅之故；至於粉碎後經製成之人造塑合板材，進行 TCLP 測試，Cu 為 10.1ppm 較標準質低，此乃金屬為樹脂包裹在內有助於提高抗酸能力。



資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

圖 5.12 廢印刷電路板材再利用平面塑合板處理流程

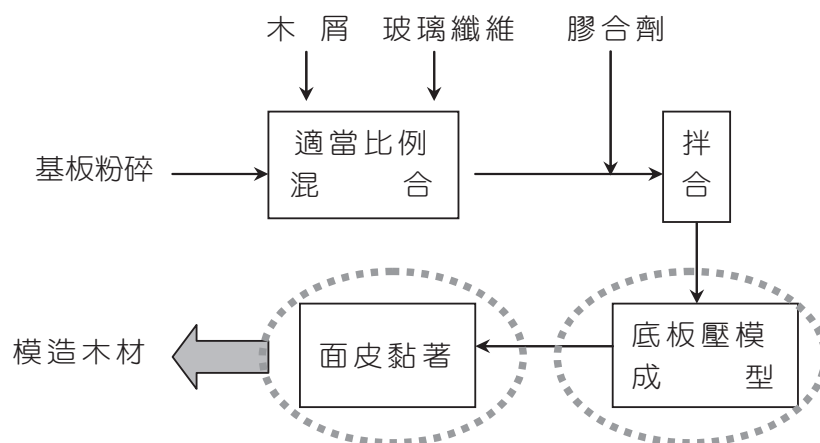
表 5.11 廢印刷電路板材與人造塑合板材之 TCLP 測試

金屬	Cu(ppm)	Pb(ppm)
廢印刷電路板材	22.0	2.9
人造塑合板材	10.1	0.2
標準值	15.0	5.0

資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

2.利用廢印刷電路板材製造模造塑合板

一般模造型塑合板製造方法，是將塑合板直接壓模成各類雕花狀之裝飾用木材。通常將裝飾用上下皮面先後壓著於基材外表，其製造流程如圖 5.13。如前所述，首先將廢印刷電路板材粉碎至 5mm 粒徑以下，然後再與木屑或玻璃纖維混和均勻，接著添加適量之膠合固化劑，進行充分混合。下一階段先以約 30~50 kgf 壓力，約 150℃ 進行底板壓模成型及面皮黏著。如前所示，在製造此類資源化產品過程必須通過相關測試，如「毒性溶出試驗」、「物性試驗（如靜曲強度、靜曲彈性係數、密度等）」等。以「物性試驗（如靜曲強度、靜曲彈性係數、密度等）」為例，如表 5.12 所示。以粗粒度廢印刷電路板材分別以 50%、40%、30%、20% 及（廢印刷電路板材 15%+玻璃纖維 15%）與木屑混合製成之塑合板測試物性。從表可知添加多量之廢印刷電路板材所製成之塑合板，其靜曲強度較差。以添加 20~30% 之廢印刷電路板材較為適量。另外，粒度中小的強度佳，皆合乎 CNS 標準。



資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

圖 5.13 廢印刷電路板材再利用模造塑合板處理流程

表 5.12 不同廢印刷電路板材添加比例之塑合板物性（粗粒度）

試材	靜曲強度(kgf/cm ²)	靜曲彈性係數(kgf/cm ²)	密度(g/cm ³)
廢印刷電路板材 50% 木屑 50 %	143	1.65	1.33
廢印刷電路板材 40% 木屑 60%	177	1.64	1.31
廢印刷電路板材 30% 木屑 70%	235	2.88	1.29
廢印刷電路板材 20% 木屑 80%	235	3.15	1.26
廢印刷電路板材 15% 玻璃纖維 15% 木屑 70%	263	3.98	0.98
標準值	100 型：80 150 型：130 200 型：180	100 型：1.5 150 型：2.0 200 型：3.0	0.5 以上

備註：粗粒的以小於 4 mesh（4.76mm）的為主；中粒的以小於 6 mesh（3.36mm）的為主；細粒的以小於 8 mesh（2.38mm）的為主。

資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

3.利用廢印刷電路板材製造 PVC 地磚

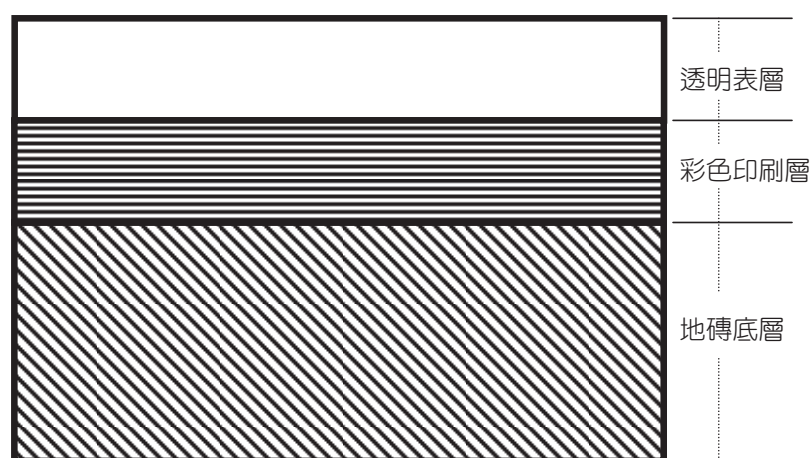
由於 PVC 塑膠地磚成份是以 PVC、DOP 可塑劑及碳酸鈣填充料為主。其大致組成如下所示：

PVC：DOP：碳酸鈣粉＝1.0：0.4：5.0

其中碳酸鈣可以廢印刷電路基板取代碳酸鈣粉。如圖 5.14 所示，一般 PVC 塑膠地磚含有三層，亦即地磚底層、彩色印刷層及透明保護層等。其製造流程如圖 5.15 所示：首先將 PVC、DOP（可塑劑）及碳酸鈣填充料等原料混合後，再進行混合、混練等程序製成底板後，再壓延彩色印刷及表面透明保護層成型。一般而言，此類資源化產品必須通過「毒性溶出試驗」及「相關物性測試（如加熱引起長度之變化量、吸水引起長度變化量、加熱減量、熱膨脹率等）」。「物性測試」為例，是以 80 mesh 以下之粉末之廢板材取代碳酸鈣粉製成地磚之物性測試。如表 5.13 所示（添加比例從 0～75%），其各項物性測試結果均合於 CNS 之標準。

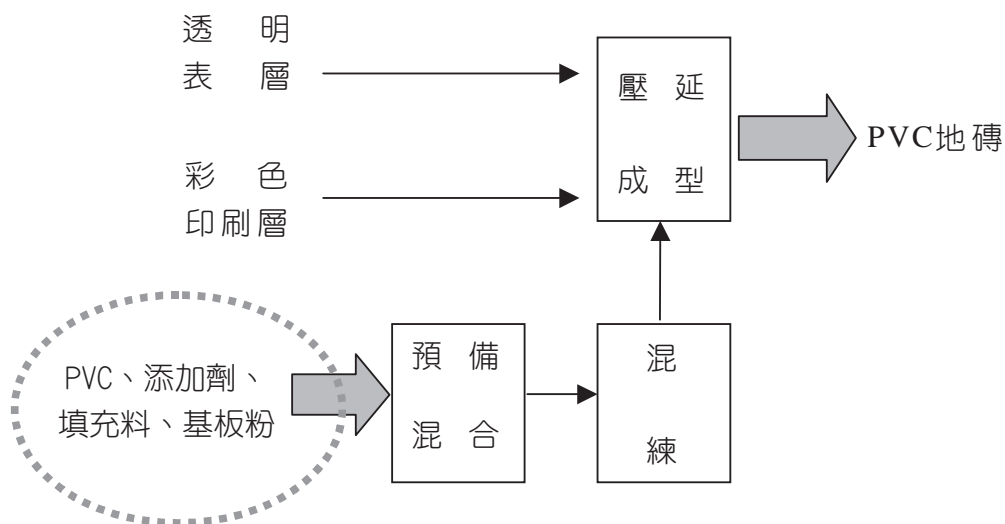
4.利用廢印刷電路板材替代混凝土使用

利用廢印刷電路板材替代混凝土之製造方法，乃將廢印刷電路板材板粉碎至 2.5mm 以下，於常溫常壓下再進行與不飽和聚酯樹脂混合。如能通過「抗折強度」、「密度」及「TCLP 測試」等，則可替代混凝土使用於製造酸鹼用槽及化糞池建造上。



資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

圖 5.14 PVC 地磚結構圖



資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。

圖 5.15 廢印刷電路板材再利用 PVC 地磚製造流程

表 5.13 PVC 地磚物性測試

廢印刷電路板材 添加比例	加熱長度變化 (mm/300mm)		熱膨脹率 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	加熱減量 (%)	吸水引起長度變化 (mm/300mm)	
	縱向	橫向			縱向	橫向
廢印刷電路板材 0%	0.25	0.30	2.52	0.07	0.15	0.10
廢印刷電路板材 25%	0.21	0.32	4.38	0.11	0.15	0.10
廢印刷電路板材 50%	0.21	0.36	3.78	0.17	0.15	0.18
廢印刷電路板材 75%	0.27	0.30	2.51	0.20	0.12	0.06
標準值	0.75	0.75	12	0.50	0.75	0.75

資料來源：工研院，經濟部八十六年度污染防治技術開發及推廣計畫－總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。



5.3 酸鹼廢液

5.3.1 資源化技術

1. 冷卻／結晶法回收硫酸銅

利用冷卻結晶法來回收硫酸銅，其主要是運用於硫酸／雙氧水蝕刻液中的 Cu^{2+} 及 SO_4^{2-} ，因兩者在過飽和條件下，會形成硫酸銅結晶而予以分離回收。由於大部份的蝕刻液，會因槽液中之銅離子濃度增加，而使得蝕刻速率降低。因此，採用硫酸／雙氧水蝕刻液者，可配合冷卻結晶系統的使用，來維持蝕刻速率的穩定性。

如前所述，一般蝕刻槽槽液之銅離子濃度最高可達 75 g/L (10 oz/gal)，如欲規劃設置冷卻結晶系統，建議應維持槽液之銅離子濃度在 $37.5 \sim 52.5 \text{ g/L}$ ($5 \sim 7 \text{ oz/gal}$)。

為了回收硫酸／雙氧水蝕刻液中之硫酸銅，首先說明硫酸／雙氧水蝕刻過程之反應方程式，如下所示：



接著則利用冷卻結晶法來進行。基本上，其操作方式可概分三個步驟：

- 先將待處理之蝕刻液之溫度降低，以降低硫酸銅之溶解度；
- 再使硫酸銅之五個結晶水之結晶形態析出；
- 將回收處理後之蝕刻液再加熱，以避免蝕刻液在回流管中結晶，而堵塞管線，並將回收處理後之蝕刻液泵至原蝕刻槽中再使用。

從廢水處理觀點而言，採用硫酸／雙氧水系蝕刻液可配合冷卻結晶回收系統，使蝕刻液能重覆使用，並降低槽液排放量；就製程物料成本而言，蝕刻槽可維持在較低銅離子濃度的條件下，並可減少蝕刻藥劑使用量。其他系列之蝕刻液，則當溶液中銅離子濃度升高至一定程度時，即須倒棄更新。

一般而言，冷卻結晶回收系統適合於高產量的印刷電路板製造工廠，其系統的形式有「全自動」及「半自動」。「半自動」系統需配置控制盤及掛架計數器；「全自動」系統則需配置有雙氧水自動分析及控制器。總之，此回收系統應依實際需要來設計。現就系統設計要點說明如下：

(1) 冷卻結晶系統套數多寡考量：

一般印刷電路板製造工廠只設置一套冷卻結晶系統，以作為全廠硫酸／



雙氧水微蝕槽之槽液再生回收使用，但若廠內各微蝕製程線相距很遠或微蝕槽液組成及濃度不同，則需視現況規劃一套以上的冷卻結晶系統。

(2)系統管路配置與維護考量：

為避免系統管路上形成硫酸銅晶體，造成管路阻塞，於系統安裝配管時，應減少管路的彎曲，必要時彎曲管路部份應設置清理的構造，並於系統停機時，須依操作維護程序進行管路清洗作業。

(3)系統之設計處理容量考量：

冷卻結晶系統之設計處理容量，一般以每小時所需回收硫酸銅量來表示。因此，印刷電路板製造工廠在計算微蝕槽槽液產生的硫酸銅量時，應先瞭解下列轉換因子：

$$1\% = 10,000 \text{ ppm} ;$$

$$1 \text{ oz} / \text{gal} = 7,500 \text{ mg} / \text{L} ;$$

$$1 \text{ m mil} = 8.3 \times 10^{-8} \text{ ft} = 1 \times 10^{-6} \text{ in} ;$$

$$1 \text{ ft}^3 \text{ 之銅重量} = 559.1 \text{ lb} ;$$

$$1 \text{ lb} = 453.6 \text{ g} ;$$

$$1 \text{ gal} = 3.785 \text{ L} ;$$

$$1 \text{ gal 水重} = 8.31 \text{ lb 等}。$$

接著可根據銅板面之最大曝露面積、每面銅板蝕刻厚度及每小時處理板數，估算每小時之蝕銅量，以下就微蝕槽槽液蝕銅量舉一計算例，做簡單說明：

【例】：某一棕化製程線之微蝕槽每小時處理 333 張內層板，板子的尺寸大小為 18 × 24(吋)。假設板上的線路面積佔全板面積的 50%，則蝕刻面積即為原板面的 50%，蝕刻深度為 50mmil，蝕銅量之計算方法為：

$$\text{A. 蝕刻面積} : 18 \text{ in} \times 24 \text{ in} \times 2 \text{ 面} \times 50\% = 3 \text{ ft}^2 / \text{張}$$

$$\text{B. 每小時蝕刻面積} : 3 \text{ ft}^2 / \text{張} \times 333 \text{ 張} / \text{時} = 1,000 \text{ ft}^2 / \text{時}$$

$$\text{C. 銅板之蝕刻厚度} : 50 \text{ mmil} \times 8.3 \times 10^{-8} \text{ ft} / \text{mmil} = 4.15 \times 10^{-6} \text{ ft}$$

$$\text{D. 每小時之蝕銅體積} : 4.15 \times 10^{-6} \text{ ft} \times 1,000 \text{ ft}^2 / \text{hr} = 4.15 \times 10^{-3} \text{ ft}^3 / \text{hr}$$

$$\text{E. 每小時之蝕銅量} : 4.15 \times 10^{-3} \text{ ft}^3 / \text{hr} \times 559.1 \text{ lb} / \text{ft}^3 = 2.3 \text{ lb} / \text{hr}$$

由以上計算估計可規劃設計一可回收 5 lb/hr 銅量之冷卻結晶系統。一般微蝕製程之微蝕深度，在棕化製程線為 30~100mmil；鍍通孔製程線 30~



100mmil；線路鍍銅線 10~30mmil；防焊綠漆之前處理製程線 5~30mmil。

(4) 操作流程方式考量：

承前所述，冷卻結晶法其操作方式可概分三個步驟，現就其流程特性區分「連線式操作方式」及「簡易批次操作方式」兩類分述如下：

A. 「連線式操作方式」：

此操作方式，是將液溫 49~50℃ 的微蝕液先經熱交換器進行預冷卻後，再導入結晶槽的頂端，結晶槽內設有冷卻環管，微蝕液經適當攪拌，在結晶槽內冷卻至 21℃ 左右。在此溫度下，硫酸銅結晶開始形成，並逐漸加重沈降至槽底。至於結晶物之移除方式，各製造廠之設計不盡相同，有些廠商使用不銹鋼螺旋式傾斜輸送設備將結晶收集在一貯槽中；另一種收集方式，則在槽底裝設一斜槽(chute)定期將結晶物入收集槽，經移除硫酸銅後之微蝕液，則泵回微蝕槽再使用。

B. 「簡易批次操作方式」：

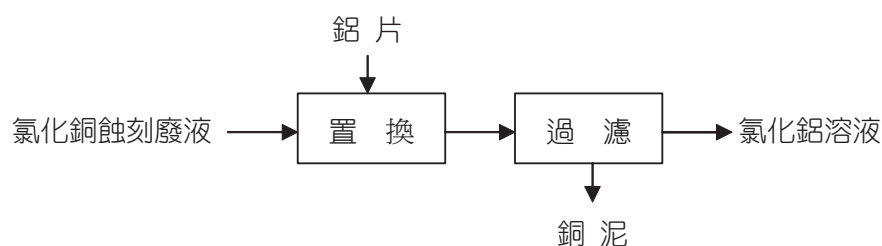
對於產量較低之印刷電路板製造工廠，可將硫酸／雙氧水微蝕液於每週末或每天下班前泵入一普通桶槽（沒有冷卻裝置），以自然冷卻方式使硫酸銅結晶析出，此種簡易之冷卻結晶設備可自行設計。

2. 置換／電解回收貴重金屬

印刷電路板製造過程中會產生不同種類之廢液，其中含一些值得回收之貴重金屬（如金、銀、銅等為主），如欲以置換（如銅等為主）或電解方式（如金、銀、銅等為主）來回收上述之貴重金屬，其適合性如何，茲將說明如下：

(1) 置換法

利用置換法來回收氯化銅蝕刻廢液中之銅為例，其回收處理流程如圖 5.16 所示。係以鑽孔製程之下腳鋁片，與氯化銅蝕刻廢液中之銅離子進行置換反應，銅離子反應成銅粉，而鋁片則由元素態反應成離子態，再經過濾的步驟，即得銅粉及氯化鋁溶粉。銅粉可進一步製成銅產品，而氯化鋁溶液則可供為凝集劑(coagulant)。由於製程簡單，故國內不少回收廠家以置換法來回收氯化銅蝕刻廢液。然而置換反應進行時會產生高熱，易造成作業環境酸霧迷漫。此外，尚有銅粉中含氯量高，處理不易、銅粉氧化、氯化鋁溶液中殘銅及殘酸過高等問題。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局，p39，民國 85 年 5 月。

圖 5.16 氯化銅蝕刻廢液之鋁置換回收處理流程

另外，也可利用置換法來回收化學銅廢液中之銅，本例即應用鐵或鋁之氧化力較銅為高的化學特性，在化學銅廢液中加入金屬鐵或鋁，使廢液中的銅離子與金屬鐵或鋁產生電荷交換反應，使銅離子還原成金屬銅達到回收銅的目的。工廠可使用鑽孔製程廢棄之鋁片或鑽屑來處理化學銅廢液。以鋁置換處理化學銅廢液雖然有效，但由於反應速率很慢，對化學銅廢液進行批式處理，可能需要一天以上的時間，若能將化學銅廢液加熱或在反應槽添加 NaOH 及甲醛，則可加速反應進行，縮短處理所需時間。當鋁片在反應過程中完全溶解於溶液時，就必須更換新鋁片使反應繼續進行，所供應之鋁片表面積愈大，反應速率就愈快。因此，以鋁粉取代鋁片，亦可增加反應速率。因為鋁粉可提供較大的表面積，但使用鋁粉的缺點是鋁粉極易被空氣氧化，須適當的存放在乾燥陰涼的地方。

總之，使用鐵置換處理化學銅廢液與鋁類似，但鐵對銅離子進行還原作用時，須在酸性條件下操作，即化學銅廢液須先以硫酸調整至 pH 值 2 左右，再將鐵加入，被鐵置換之金屬銅顆粒粉末，沈降至槽底，處理後溶液之銅離子濃度約 10mg/L，並含有少量的鐵離子。

至於金、銀回收部份，由於銀離子還原電位較高，僅次於金。因此，易與較低還原電位之金屬（如銅、鐵、鋅、鋁）產生置換反應；廢液中銀離子經置換反應後，就還原成金屬銀，然後過濾分離，再以稀酸洗淨不純物銀。此法優點是所需設備簡單，投資成本不高，置換金屬以銅纖維最普遍，因其表面積大及價格低廉。但缺點是操作成本高，而置換後排放廢液往往金屬含量偏高。

(2) 電解法

首先說明其操作原理，電解程序主要藉外加電場導入直流電，使氧化還原反應中之陽極釋放出電子，產生氧化反應，陰極則隨即獲得電子產生還原反應。理論上可藉熱力學吉伯士自由能(Gibbs Free Energy)之大小判斷某一特定化學反應發生之方向。

茲以下列化學反應式為例加以說明：



A、B：反應物

C、D：生成物

a、b、c、d：化學計量係數

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

式中， E° 為陰極與陽極之還原半反應標準電極電位差。於電解槽中， E 值常為負值，故必須施加一大於 $|E|$ 之電壓(V)，使陽極產生氧化反應，陰極產生還原反應。所需之電壓可以下式表示。

$$\begin{aligned} V = -E &= -[(E_c)_r - (E_A)_\gamma - \eta_A - \eta_\Omega - \eta_C] \\ &= -(E_A)_\gamma = (E_c)_r - \eta_A - \eta_\Omega - \eta_C \end{aligned}$$

V：過電壓，即引起該項電解反應所需之外加電壓

$(E_c)_r$ ， $(E_A)_\gamma$ ：陰、陽極之可逆化學反應電位

η_A ：陰、陽極活化能過電壓之和

η_Ω ：歐姆過電壓

η_C ：陰、陽極濃度過電壓之和

所謂「過電壓」，即於電解槽中，施予大於平衡電位之電壓，以產生所



需之電流強度，其超過部份之電位謂之；茲簡述如下：

A. 活化能過電壓(activated overpotential, η_A)

一般而言，欲使任一化學反應發生時，不論其為放熱反應或吸熱反應，皆有其最低能障，此一能障即稱「活化能」。欲克服一活化能使反應能夠發生之電壓，即稱為「活化能電壓」。在大部份之電鍍程序中（如銅、鋅、鎳），其 η_A 很小，約為 100mV。

B. 歐姆過電壓(ohmic overpotential, η_Ω)

$$\eta_\Omega = I \times R$$

I：電流，Amp

R：電阻，Ohm

因溶液本身具有電阻，故通入電流時，將產生 $I \times R$ 之電壓下降，此種能量消耗實乃溶液導體之電阻所造成，並稱之為歐姆過電壓。因此於電解作用時，可提高電解質濃度（增加導電性）或升高溫度（降低電阻），以減少歐姆過電壓，歐姆過電壓亦可以下式表示：

$$\eta_\Omega = \delta_c / r_o$$

δ_c ：陰極板與陽極板間之距離，m

r_o ：本體溶液之導電度， $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

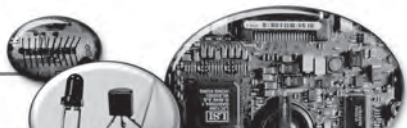
此外，電解操作時，電極表面常會生成鈍化膜或阻力膜（例如：鋁之氧化膜，錯離子生成之阻力膜），亦皆為產生過電壓之原因。

通常金屬離子由本體溶液到達陰極之質量傳送方式包括：擴散、遷移及對流三種。茲分別簡述如下：

A. 擴散：溶液與陰極表面所形成之濃度梯度，將使金屬離子由本體溶液向陰極方向擴散。於電解過程中，擴散常為主要之速率決定步驟。

B. 遷移：溶液中帶電粒子會因電場之靜電引力而造成遷移行為。

C. 對流：於靜止溶液中，僅有自然對流產生，其對質量傳送速率之影響並不



大，然在攪拌過程中，將產生強制對流現象，並對擴散方向之質量傳送造成重大影響。

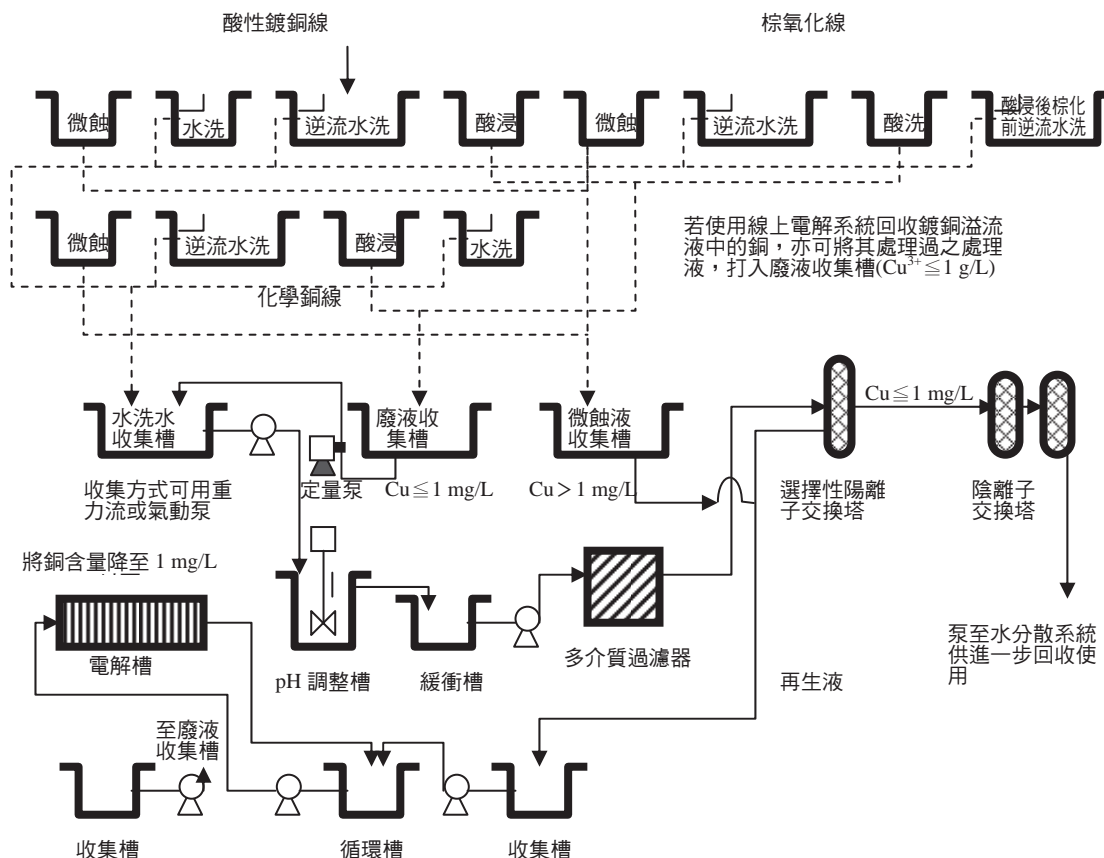
綜上所述，金屬離子自溶液中之去除機制，除受化學動力所影響外，其他如電位、質量傳送亦皆影響其他化學反應速率。

一般而言，工廠在規劃設置電解回收系統前，應先建立下述兩項基本數據資料：

- A. 電解回收過程中單位時間內所欲析出之貴金屬重量，並預估電解回收貴金屬之最大及最小析出量。
- B. 採用中央式集中電解回收系統，須再估計製程廢液平均產生量，若僅對製程中之靜止水洗槽設置電解回收系統時，則不需調查此項數據。

一般商業化的電解回收系統皆有一定的規格，系統設計所根據的參數有陰極板之表面積、每小時可回收的貴金屬量、每電解單元所含之陰極板數等，以一般陰極表面積電解沈積銅的回收率約為 $15.8 \text{ g/hr} \cdot \text{ft}^2$ 為例，建議設計時，最好在銅回收量預估上再加上一安全係數（可高至 150%），來決定所需之電解系統的規格。另外，電解系統之操作運轉時間亦應考慮在內，例如工廠可能只欲操作電解設備 4 hr/day ，而不是 24 hr/day ，這些考慮將影響系統規格的選擇，一般供應商所提供之系統規格，從每小時回收銅量 0.45 kg 至 4.5 kg 不等。此外，陰極板的尺寸大小各家不同，假設在陰極上沈積之銅的厚度每面各為 0.25 吋 ，以銅密度 559 lb/ft^3 計算為例，則可根據陰極板之尺寸估計陰極板在滿載時之重量，如此可決定在電解槽上方是否要設置吊車系統，以方便提取更換陰極板。至於對整流器的考量上，電解回收系統可採用常壓可變電流及水冷卻式之整流器，因當貴金屬濃度漸漸降低時（例如銅濃度從 30 g/L 至 1 g/L ），電流密度會隨之改變（例如降至 10 安培/ft^2 以下）。

所謂「廠內集中式處理之電解回收系統（如圖 5.17 所示）」建議印刷電路板製造業可依製程實際現況需要（一般指銅回收而言）考慮採用（至於金、銀或錫類依目前現況建議廠外方式回收），此系統中一般均配置兩種功能之貯槽，分別作為廢液收集用槽及循環用槽：在實際電解回收方式設置時，經由適當之管閥配置，兩種槽可交替使用。



資料來源：工業污染防治技術服務團，電路板業回收設備選用手冊，經濟部工業局，民國 84 年 5 月。

圖 5.17 廠內集中式處理之電解回收系統

如上所述，以廠外方式回收銀為例：一般其操作方式以石墨為陽極、不銹鋼為陰極，通入電流後，廢液中銀錯合離子則還原成金屬銀沉積於陰極上，電析所得銀塊，俗稱海波銀，純度約 95~98%，再以電解精煉，可獲得 99% 以上電解銀。此法優點是操作成本低、費用低。缺點是投資設備成本高、電流效率不高、處理時間較長，此為國內最常用方法，電析後廢液含銀量約 50~100 ppm。另外，從廢剝錫液中回收有價錫或其鹽類實例，發現目前慣用中和沉澱方式，建議也可考慮利用電化學之電位差，亦即電解回收方式。

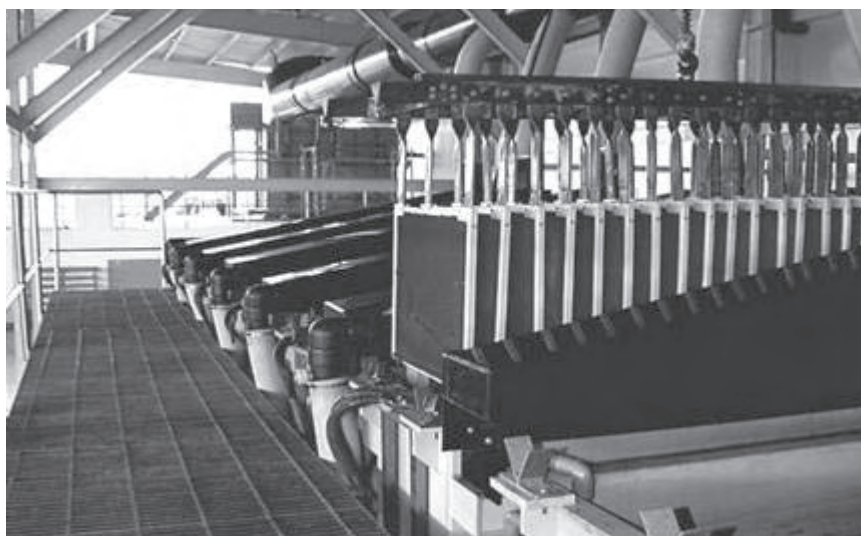
接著，就其流程特性區分「平板電極電解回收方式」及「高質傳電解回收方式」兩類分述如下：

A. 平板電極電解回收方式

如以銅回收為例，當採用平板電極電解回收方式，一般可將廢水中的銅離子濃度降低到 0.5~1 g/L。系統開始操作之初，應建立電解槽溶液之

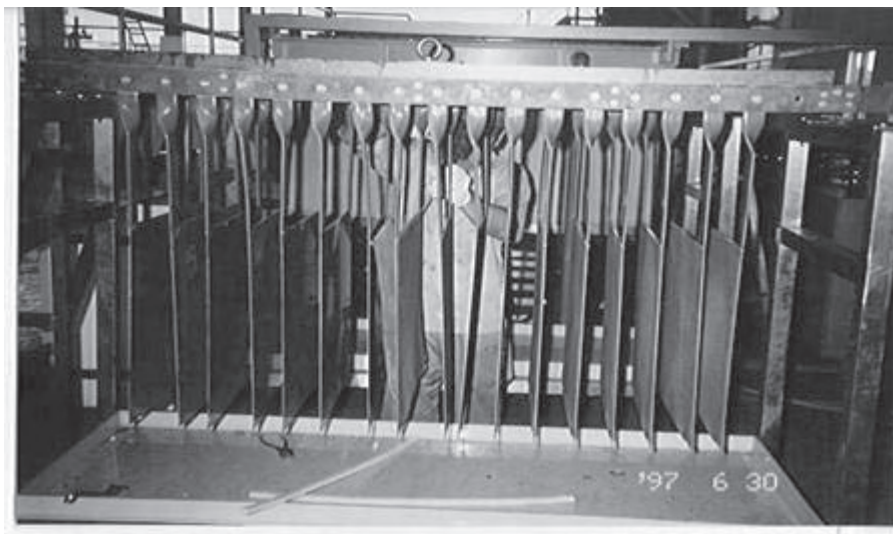
銅離子濃度降低與操作時間之關係參數，以利於爾後電解回收時，來控制電解操作時間。至於電解回收終了後的廢液，再導入另一收集槽與其他廢水混合，以定量泵導入離子交換回收系統中處理。一般平板電極電解回收系統用來處理回收量大且高濃度的廢液。此系統採用板狀或篩網狀陽極，陰極則為板狀。用來回收銅的陰極板材料通常為不銹鋼或銅板，電解操作時，廢液以平行或繞動的方式在電解槽中流動，因無法穿透陰極周圍形成的極化膜，使得廢液中之銅離子濃度隨電解操作時間增加而逐漸降低時，電流密度亦隨之降低。

此系統主要包括電解槽、循環槽、循環泵及整流器，廢液自循環槽中以循環泵輸送至電解槽進行電解回收並進行循環攪拌，系統單純，因此在實廠放大時困難度不高，圖 5.18 為實廠操作情形，此案例設計每一槽共有 50 cm×50 cm 之不銹鋼陰極板 20 片，電解回收後可以天車引出電解槽。在此系統中設計陰極防鍍邊框，電解回收後，將陰極框架拆除，回收之銅板可以很容易自陰極板上剝離，實際操作如圖 5.19 所示。剝離後之不銹鋼板可重複使用。此實廠共設置 6 套電解槽，每槽操作電流 2,000A，總操作電流 12,000 A，用以回收 SPS 及離子交換樹脂再生液，銅回收量約 200 公斤／天。



資料來源：印刷電路板業含銅廢水回收處理案例，工業污染防治工程實務技術研討會論文集，經濟部工業局，p308，民國 88 年 12 月。

圖 5.18 實廠規模銅電解回收系統



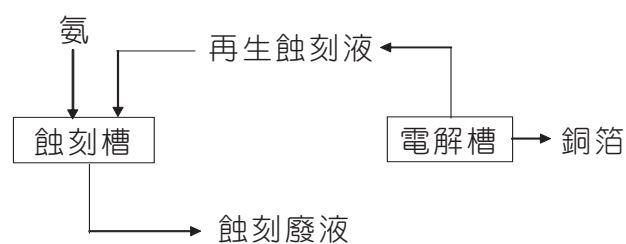
資料來源：印刷電路板業含銅廢水回收處理案例，工業污染防治工程實務技術研討會論文集，經濟部工業局，p308，民國 88 年 12 月。

圖 5.19 自不鏽鋼陰極板剝離之銅金屬

B. 高質傳電解回收方式

一般高質傳電解回收系統用來處理量較少且濃度低的廢水，如以銅回收為例，以較長之操作時間將銅離子濃度降低至 1 mg/L 。此系統之電極則採用立體網狀陰極，廢液可穿透陰極周圍的極化膜，在陰極上自由流動。

總之，建議電解回收系統較適合處理回收廢液種類，計有：選擇性離子交換樹脂再生時排放之硫酸銅溶液、老化廢棄之微蝕液、靜水洗槽之廢液槽液及硫酸銅電鍍槽之溢流廢液等。如以利用電解法回收氯化銨蝕刻廢液為例，該回收處理流程如圖 5.20 所示。係於蝕刻製程單元線上設置循環電解設備，即將蝕刻槽液以連續循環方式，通過一擺置多組陰陽極近距密排的電解槽，將廢液中的高濃度銅鍍在不銹鋼的陰極板上，以降低蝕刻中的銅，電解一段時間後將陰極取出，可輕易的撕下高純度的銅，且系統本身有冷卻、循環、過濾、抽風、液面控制及比重控制等設備，在槽液返回蝕刻槽時，另有補充氨水及加溫的裝置，以保持槽液繼續具有蝕銅的能力，如此可減少槽液消耗量及廢液產生量。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，p38，民國85年5月。

圖 5.20 氯化銨蝕刻廢液循環電解回收處理流程

另外，談及從廢液中回收銅之電解特性，舉例利用電解法回收「過硫酸鈉(SPS)廢液」、「 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 廢液」、「 HNO_3 剝掛架廢液」、「 CuSO_4 廢液」等來說明電流效率大小之比較，如表 5.14 所示。由表可看出，SPS 及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 廢液中含有大量之氧化劑，此氧化劑在電解還原時，會與銅離子競爭反應，因此電流效率大約 50~60%，而硝酸及硫酸銅廢液回收電流效率較高，可達 90% 以上。

表 5.14 印刷電路板業高濃度含銅廢液電解回收電流效率

廢液種類	電流效率(g-Cu/A-hr)
SPS 微蝕刻廢液	0.5~0.7
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 廢液	0.5~0.7
HNO_3 剝掛架廢液	1.0~1.1
CuSO_4 廢液	1.0~1.1

資料來源：印刷電路板業含銅廢水回收處理案例，工業污染防治工程實務技術研討會論文集，經濟部工業局，p308，民國88年12月。



基於以上認知，現再舉「過硫酸鈉(SPS)廢液」、「 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 廢液」為例，進一步說明電解現象：

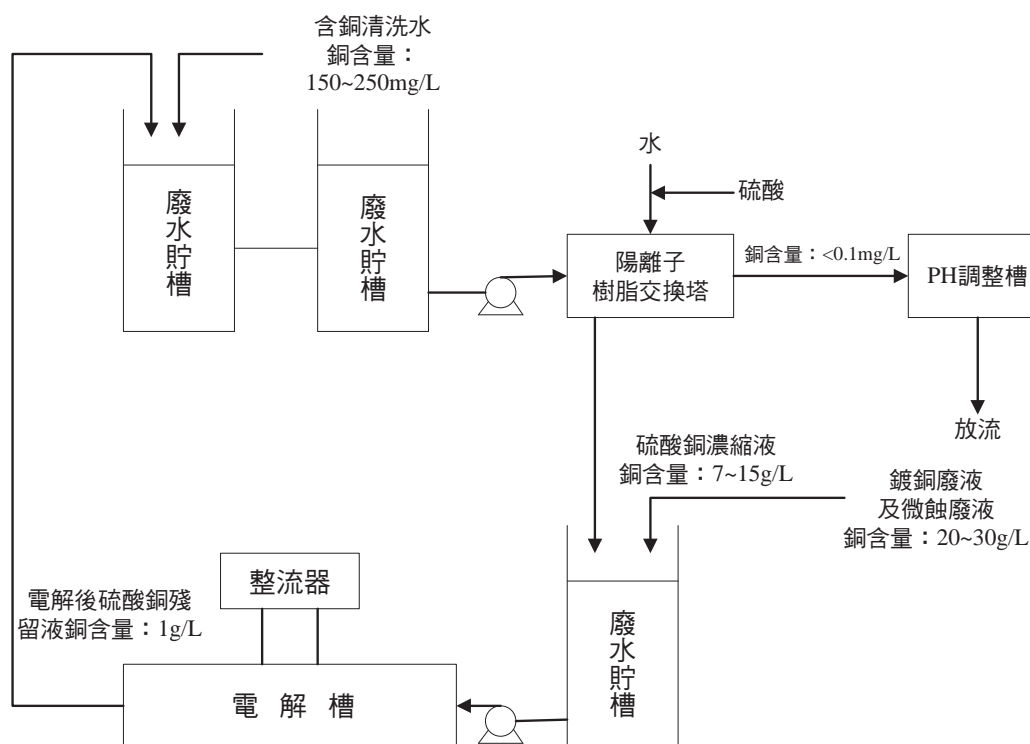
A. 利用電解法回收「過硫酸鈉(SPS)廢液」

過硫酸鈉系統為目前較普遍使用之微蝕液，此類廢液中含有高濃度過硫酸鈉（視為氧化劑），如採用電解方式，其過程中過硫酸鈉在陰極上容易被還原為硫酸根離子。因此，其電流效率較差，究其原因此時電解反應過程中會產生副反應，以至於消耗一部份輸入之電量。另外，如果考慮以連續操作方式來電解處理 SPS 廢液時，電解反應初階段促使在陰極板上析出銅層；但由於 SPS 廢液本身仍具有蝕刻銅能力，將會被 SPS 廢液再侵蝕，銅層重因而減少。此時廢液中銅含量會先逐步增加一段時間，然後當電解效應大於侵蝕應效時，廢液中銅含量再逐漸因電解析出而下降。

B. 利用電解法回收「 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 廢液」

H_2O_2 存在的情況下，使得電解回收 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 剝銅廢液的電解特性與其他含銅廢液略有不同。因為於陰極部份的電解反應會優先分解 H_2O_2 ，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。

由於上述為高濃度廢液之回收案例，至於製程中鍍銅、蝕刻及微蝕等單元清洗廢水中含有的銅離子，則可先使用離子交換法將廢水中所含銅離子置換濃縮，最後樹脂再生時被反沖洗出之高濃度銅溶液，可與含高濃度銅離子的鍍銅廢液及微蝕廢液混合收集，再藉電解的方式，將銅鍍在極板上，達到一定的厚度後，將銅片剝下，因其金屬銅純度頗高，可以出售或做其他用途，不但可以獲得一部份利潤，亦可避免廢水處理後產生大量污泥。其回收處理流程如圖 5.21 所示。

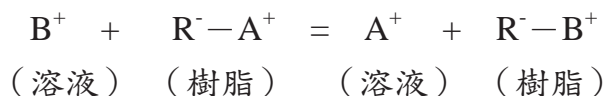


資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局，p42，民國85年5月。

圖 5.21 廢水離子交換濃縮配合電解回收處理流程

3.離子交換法回收貴重金屬

離子交換操作原理主要是利用離子交換樹脂面之帶電作用基與廢水中之同性離子進行交換而將其去除，使廢水得到淨化的方法。由於廢水中的離子與樹脂表面之離子進行交換係發生於交換樹脂之表面，交換過程中離子必須經由液相界面轉移至固相界面。因此，此種發生在液—固界面上的吸附，可視為一種表面吸附程序。若將離子交換樹脂之陽離子（此處以 A 代表）與廢水中之陽性離子（此處以 B 代表）的交換反應，以簡單的化學計量反應式表示如下：



式中(R⁻)代表附著在樹脂上固定的陰離子作用基，根據質量作用定律(law of mass action)，離子交換樹脂對某一離子的選擇性(selectivity)，可用下式表達：



$$K_B^A = \frac{[R^- - B^+][A^+]}{[B^+][R^- - A^+]}$$
$$= \frac{[\text{樹脂中B離子的濃度}]}{[\text{樹脂中A離子的濃度}]} \times \frac{[\text{溶液中A離子的濃度}]}{[\text{溶液中B離子的濃度}]}$$

式中 K_B^A 為選擇係數(selectivity coefficient)，其表示當交換樹脂為 A 型，置入一含 B 離子溶液中，其離子相對分佈的情形。然而，此值僅為一估計值，因選擇係數並非常數值，需依交換樹脂特性和實驗結果來決定。總之交換樹脂對各離子的選擇係數值，僅表示各離子對應於樹脂的相對親和力(affinity)。

談及樹脂對離子親和力的大小，一般可歸納出如下所列之通則：

- (1)通常高電價的離子其親和力大於低電價的離子，即交換反應的程度隨電價的升高而增加（例如： $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ； $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ ），此種傾向亦隨溶液中總離子濃度的減少而更加顯著。
- (2)對於相同電價的離子，交換反應的程度，隨離子水合半徑(hydrated radius)的減少和原子數的增加而增加（例如： $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ ； $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ）。此種結果乃是由於樹脂內膨脹壓力(swelling pressure)的緣故，當離子水和半徑增加時，樹脂內膨脹壓力增加，而減低了樹脂對此離子的親和力。
- (3)對於一溶液具有高總離子濃度時，交換反應的程度並無一定通則，且常是逆向反應，此種結果為樹脂可逆向再生(regeneration)的依據。
- (4)樹脂之交聯(crosslinking)的程度和水合離子大小間的關係，將影響交換反應的程度，假如樹脂具有高交聯程度，則離子可能因太大而無法滲入樹脂的基質(matrix)中。

如以應用離子交換法處理廢水回收銅為例，一般採單床式選擇性陽離子交換樹脂，經處理後水中的銅離子濃度可降至 1.0 mg/L 以下；若採用雙床串聯式，則出流水之銅離子可達到 0.5 mg/L 以下。由於選擇性陽離子交換樹脂對廢水中不同金屬離子的親和力有差別，樹脂上之可交換離子與廢水中親和力大的離子先行交換，例如某一樹脂可能有如下之選擇順序：



因此，使用適合之選擇性離子交換樹脂（又稱螯合樹脂）可在去除廢水中



之鈉、鈣、鎂或鉀等陽離子之前，就先去除銅離子。一般應用於印刷電路板製程廢水之離子交換樹脂，包括 Rohm & Haas 公司之 Amberlite IRC-718、Purolite 公司之 S-930 及 Sybron Chemical 公司之 SR-5 等種類。但因每一種交換樹脂之選擇順序不盡相同，且依印刷電路板製造工廠廢水特性而異，在選擇樹脂時，最好能先進行可行性試驗再決定之。

一般而言，離子交換回收系統應用於製程水洗衣循環回收再用時，應依水洗衣之污染特性於離子交換系統前設置適當的前處理單元（如 pH 調整槽、還原槽等），將水洗衣調整至適宜的 pH 值，或水洗衣中之氧化物質予以還原，以維持離子交換樹脂的處理效率及使用壽命。此外，處理後之回收水應經緩衝槽收集，並檢測水質狀況，再供製程使用，以避免影響產品之水洗效果。由於應用離子交換法循環回收水洗衣再使用，為避免回收水中鹽類物質累積，不適宜採密閉循環回收操作，應採連續部份排放部份補充清水方式操作，或採定期全量排放全量補充清水方式操作。如以回收貴金屬目的來說明，含貴金屬濃度較低之廢水可先以螯合性離子交換樹脂法處理濃縮，其再生液（或與含濃度較高之廢液合併）再以電解法回收貴金屬。總之，此回收系統應依實際需要來設計。

離子交換系統應用於處理印刷電路板廢水，在設計時，應考量廢水流經樹脂床之進流速度、樹脂交換容量（或再生頻率）及出流水水質等。假設某樹脂床之單位面積允許之平均流速為 1.5 gpm/ft^2 ($61 \text{ L/min} \cdot \text{m}^2$)，當廢水進流量為 10 gpm (38 L/min) 時，則所需樹脂床截面積為 6.67 ft^2 (0.62 m^2)，可得理論樹脂床直徑為 2.9 ft (88 cm)。因此，樹脂床之最小直徑應不小於 3 ft (90 cm)。

另外，樹脂床之有效床深設計，主要是依據單位時間內需從廢水中吸附去除之總貴金屬離子量及設計樹脂再生的頻率來考慮。由於廢水來源可能分為高濃度及低濃度廢水兩股，在計算總交換去除貴金屬離子量時，應以排放廢水中之貴金屬離子濃度 90% 可靠性之濃度來計算，即排放廢水之貴金屬離子濃度僅有 10% 的時候會超過此濃度，而不是取平均濃度。

至於樹脂吸附銅離子之交換容量參數選擇，以銅離子回收為例，雖然理論上可達到 2 eq/L ，但在設計時建議將理論交換容量乘以 0.5 作為安全係數，即每 0.0283 m^3 之樹脂可吸附 1 kg 的銅。為便於計算，現假設高低濃度廢水混合後之銅離子濃度為 $100 \text{ g/L} \times 227.1 \text{ L/hr} = 22.71 \text{ g/hr}$ 。連續操作一天，所需之去除之銅離子量為 5.45 kg 。假設每操作 120 hr 後需再生一次樹脂，則所需樹脂量計算如下：

$$(5.45 \text{ kg/day} \times 5 \text{ days}) / (16 \text{ kg/m}^3) = 1.7 \text{ m}^3 = 60.1 \text{ ft}^3$$



則樹脂床之直徑為 0.91 m (3 ft)，樹脂之有效床深為 2.59 m (8.5 ft)。

離子交換系統除樹脂床外，還包含前處理系統如 pH 調整槽、多重濾料過濾設備（需含反沖洗設備）、收集系統（如清洗水、製程廢液等）、並聯樹脂床之自動交替運轉切換等設備。此外，若廢水中含有機物時，應先行前處理以除之。

談及樹脂床之操作方式，除並聯交替操作外，亦可採三床式設計，將第一、第二床串聯操作，第三床再生，而後二、三床串聯操作，第一床再生，依次循環使用。設計上亦必須考慮自動逆洗再生時，閥門的開關動作要採徐徐漸進方式，避免因閥門的突開突關，造成槽體、內部支撐結構及進出散水裝置容易損壞，並易導致樹脂的流失。建議在設計階段時應加以考慮以上陳述，則可減少操作後之設備維修及樹脂補充費用；另外若廢水中含有氧化性物質，可考慮在 pH 調整槽中加入還原劑，以延長樹脂使用壽命。

總之，離子交換法是利用離子交換樹脂的選擇性、等當量交換和可逆反應來進行離子之交換和再生。一般離子交換作用是在樹脂床中進行，典型的固定床離子交換之操作程序可分為以下六個部份，各程序之操作參數依實際選用樹脂之不同而有所差異。現分述如下：

(1) 交換：

廢水由上而下順流通過樹脂層，處理水由樹脂床底部排出，一般操作流速為 0.068~0.136 cm/s。

(2) 反洗：

當樹脂交換容量達到控制終點時，在再生前自下而上逆向進水反洗，除去樹脂層中的氣泡和雜質，同時疏鬆樹脂，以利再生，一般反洗強度為 0.136~0.204 cm/s，反洗時間為 20 分鐘。

(3) 再生：

順向（或逆向）通入再生液，進行樹脂的再生處理，使樹脂恢復交換能力，陽離子交換樹脂一般使用 10% H₂SO₄ 為再生液，再生流速為 0.017~0.034 cm/s，再生時間 60 分鐘。

(4) 潤濕：

通入清水順向（或逆向）進水，將樹脂層內殘留的再生液洗淨，一般進水流速為 0.027~0.034 cm/s，進水時間共 40 分鐘。

(5) 轉換：



一般使用 1~2N NaOH 水溶液，流速 0.027~0.034 cm/s 持續 60 分鐘，將 H 型樹脂轉成 Na 型。

(6)潤濕：

使用軟水或去離子水，將樹脂層殘留的 NaOH 水溶液洗淨，一般進水流速為 0.027~0.034 cm/s 持續 40 分鐘。

由上可知，若採用深床式樹脂床，再生時間約需 3~4 小時，並消耗相當可觀的反沖洗水。因此，考慮再生所需時間，樹脂床一般採並聯交替或三床串聯等方式設計。至於離子交換系統之應用限制對象，在印刷電路板製程廢水中如含 EDTA 之廢水；顯像、剝膜（墨）廢液及其水洗；水以及網框清洗廢水等含有有機污染物之廢水及廢液；照像製版廢液；錫廢液（包括剝掛架廢液、廢助焊劑及其水洗水）；抗銹劑及加速劑廢液及其水洗水；鍍金製程線之活化劑廢液；非接觸性冷卻水及其他不含銅離子廢水（廢水僅需 pH 調整，即可逕行放流）；除膠渣製程線之有機性調整劑及中和廢液，以及其水洗水；高錳酸鉀廢液及其水洗水；刷磨銅粉回收機之出流水；高濃度之微蝕廢液、氯化銅蝕刻廢液及鹼性氨系蝕刻廢液，以及硝酸剝掛架廢液等；棕化廢棄槽液及其水洗水（應特別注意前述廢液若與酸液反應會產生具毒性之氯氣，此類廢液應與還原劑分開收集）；噴錫後處理及鍍金手指之水洗水；化驗室廢水及桶槽清洗水；廢氣洗滌之排水等，均不適合。以含銀廢液為例，可用鹼性陽離子樹脂吸附，樹脂吸附銀離子飽和後，以特定硫代硫酸氨沖洗，將銀離子洗出，再以電析法還原成銀塊，而樹脂可重覆使用。此法優點是操作簡單及處理後廢液含銀量可低至 0.5 ppm 以下。缺點是投資成本較高且含銀量高廢液並不適用。

談及離子交換系統選擇性，離子交換系統之樹脂床一般均採深床式，但仍有深床與淺床二者之區別。以回收銅為例，在於樹脂再生時，淺床式可得較高之銅離子濃度，一般淺床式再生之銅離子濃度為 18~20 g/L，深床式則為 4~13 g/L；且淺床式再生時間亦因交換床較淺而縮短為數分鐘，深床式則需 3~4 小時。淺床式離子交換樹脂床再生頻率之控制及操作啟動可利用連續偵測出流水之銅離子濃度或總處理水量作為再生週期之考慮。至於離子交換系統設置方式可分為製程線上(on-line)及集中式離子交換系統兩類，如設置集中式陽離子交換系統，可同時處理製程中數股不同來源之水洗水，並可將高濃度含銅廢液以定量泵微量泵入一併進行處理，而裝設於製程線上之離子交換系統一般僅用以處理 1 或 2 股含銅之水洗水（總流量約 15 L/min）。無論集中式或線上式離子交換系統皆須以酸液進行再生，樹脂再生時產生之硫酸銅溶液，一般需再配合電解回收系統進一步電解回收銅，當電解槽槽液中之銅離子降至 1,000 mg/



L 左右，為維持較高之電解效率，槽液可再導入廢水貯槽與待處理之水洗水混合，繼續經離子交換及電解處理，以構成一密閉循環處理回收系統。

4.其他廢酸回收再利用

一般而言，印刷電路板製造流程中各處理步驟會衍生所謂「廢酸」尚值得回收再利用者不多，經歸納概分其種類，計有廢硫酸（產源來自微蝕或預浸酸步驟）、廢硝酸（產源來自剝掛架步驟）等兩類。事實上，在說明廢酸回收再利用技術之外，同時也考慮回收銅或其鹽類回收，因為兩類「廢酸」含銅離子濃度高達 25,000 mg/L 之故，現分述如下：

(1)廢硫酸

本類廢酸回收再利用除了可應用上述之冷卻結晶法或電解法或離子交換法外，此處所欲建議回收再利用方式較具經濟可行性，說明如下：

一般而言，印刷電路板製造過程產生廢硫酸來源，除了預浸酸步驟外，來自微蝕步驟主要產生之微蝕廢液，計有二種，亦即「硫酸&過硫酸鈉（銅濃度約 2~3%）」及「硫酸&雙氧水（銅濃度約 3~4%）」。如前所示，硫酸&雙氧水系列微蝕廢液，可藉硫酸銅結晶方法回收硫酸銅，且處理能力已成熟。至於硫酸&過硫酸鈉系列微蝕廢液，因其化性活潑，運輸過程易產生危險，且其銅濃度較低故不回收價值低。部分工廠依定量方式納入廢水處理系統，因而產生大量污泥。

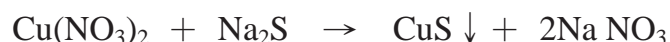
基於以上認知，針對「預浸酸步驟」及「微蝕步驟」（指「硫酸&雙氧水（銅濃度約 3~4%）」）兩部份廢硫酸來源，建議可將廢硫酸液中之銅離子以銅粉方式析出，並將廢硫酸液轉化成具利用價值之硫酸鐵／硫酸亞鐵化學混凝劑，並應用於廢水處理系統，以達到污泥減量及減少化學藥劑用量雙重效益。其化學反應式則可簡單表示為：



其中銅粉生成劑主要化學成份為鐵、少許催化劑及安定劑，處理流程如圖 5.22 所示。

(2)廢硝酸

本類廢硝酸含有銅離子濃度 3,000~25,000 mg/L，其溶液組成中之銅離子以硝酸銅型態存在，因此建議可以加入硫化鈉（Na₂S）使硝酸銅解離，銅離子與硫離子結合形成溶解度極低之硫化銅（CuS 之 K_{sp}=6×10⁻³⁶）沉澱，而加以分離，其反應式如下：



由於反應生成之硫化銅黑色微細顆粒，具有水合膠體顆粒性質，因此建議最後以真空濃縮方式使 NaNO₃ 以結晶型態存在，期達成完全再利用之目的。

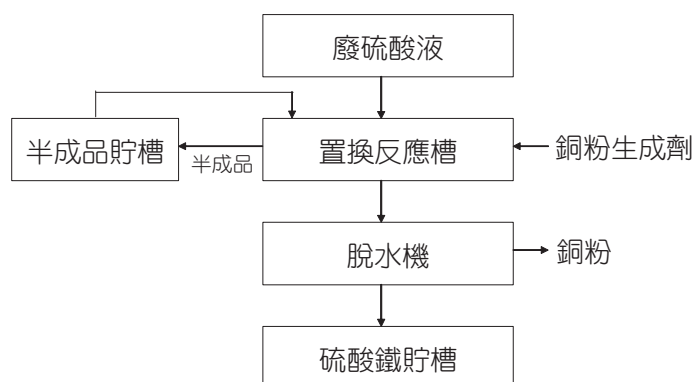


圖 5.22 廢硫酸液轉化成硫酸鐵／硫酸亞鐵之流程

5.3.2 資源化案例

案例一：廢鹼性蝕銅液和硫酸銅廢液再利用

1.廢棄物來源

(1)廢鹼性蝕銅液：

主要於印刷電路板產品製造之線路蝕銅製程產生，廢鹼性蝕銅液主成份為 NH₃ 及 NH₄Cl，乃利用氨與銅產生氨銅錯合物〔Cu(NH₃)₄Cl₂〕進而溶解掉銅而達蝕銅目的。廢鹼性蝕銅液中各成份如銅、氯化銨濃度均高。



(2) 硫酸銅廢液：

於印刷電路板鍍銅製程中，不純物會於鍍槽中慢慢累積，由於其純度要求高必須定期更換槽液，但即使如此其硫酸銅廢液所含不純物亦相當有限，雖無法在其製程中循環使用，但可轉用於一般工業級產品硫酸銅晶體的製造，作為硫酸及銅之來源；另外表面處理之微蝕亦是重要來源，其利用硫酸／雙氧水輕微溶蝕銅箔基板表面增加粗糙度，使進行後製程時有較佳密著性。

該案中所列製程為硫酸銅酸性電鍍，非鹼性製程，無氰化物存在。廢鹼性蝕銅液現行代碼 C-0203，相關製程中並無使用含砷物質，經檢測確認砷含量亦未超過溶出試驗標準。

2. 廢棄物屬性

(1) 廢鹼性蝕銅液：

為強鹼具腐蝕性液體，其中，廢鹼性蝕銅液總鉛檢測值為 6.3×10^{-3} g/L 及 7.6×10^{-3} g/L，依有害特性認定標準判定是屬廢液 pH 值大於 12.5 之腐蝕性有害事業廢棄物，廢棄物代碼為 C-0203；另因溶液中不純物鉛含量達到 5 mg/L 之事業廢棄物毒性特性溶出程序（TCLP）標準。

(2) 硫酸銅廢液：

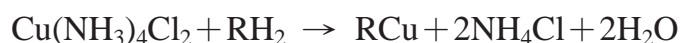
因其酸當量高且具腐蝕性，硫酸銅廢液總鉛檢測值為 5.7×10^{-3} g/L 及 8.0×10^{-3} g/L，所佔成分比例相當微量。依有害特性認定標準判定是屬廢液 pH 值小（等）於 2.0 之腐蝕性有害事業廢棄物。

3. 再利用原理及方法

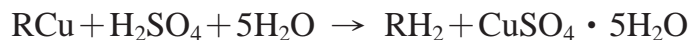
再利用技術係利用液態離子交換樹脂回收廢蝕銅液中銅成份。液態離子交換樹脂在萃取槽中進行銅離子之交換，經過分離水洗步驟再送至反萃槽，利用硫酸再生離子交換樹脂，反萃後樹脂循環使用，飽和的硫酸銅溶液則冷卻結晶出硫酸銅晶體；而除銅後溶液（主成份氯化銨）則送回原生產業者重新調配製成鹼性蝕銅液，供電子產品製造業蝕刻之新液重複使用。

方法簡單示意如圖 5.23 所示，主要離子交換反應方程式為：

萃取：



反萃：



詳細流程如圖 5.24 說明。

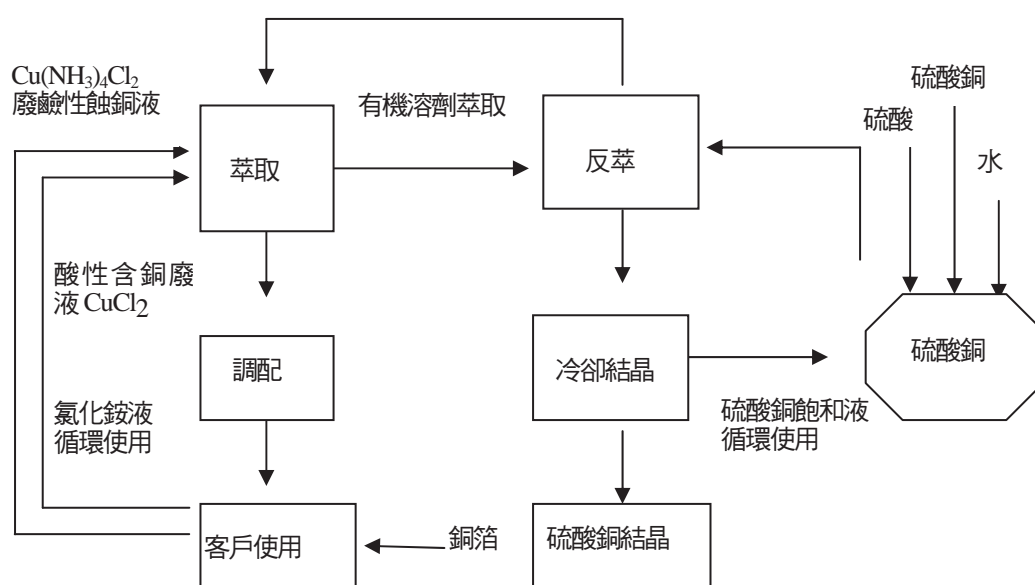
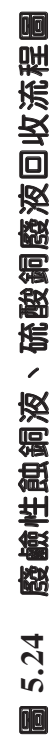


圖 5.23 廢鹼性蝕銅液、硫酸銅廢液回收流程示意簡圖

4.廢棄物進料、原料比

廢鹼性蝕銅液、硫酸銅廢液，其主要在事業機構產出端經過嚴格篩選，必須是由特定行業、特定製程所產生，且由專用管線、貯槽分流收集，目的主要是確保再利用廢棄物品質的穩定，使確實符合後續再利用製程及產品的需求。該再利用廢液會以定量抽送方式，直接進入硫酸銅鹽類製造系統進行反應，可 100% 直接取代當成原料進料。



5.再利用製程單元

整個再利用製程為封閉式循環回收系統(Closed Loop Recycle System)，可使資源物充分達到回收再利用及循環保護，皆以相同程序之液態樹脂萃取處理，是離子交換而非單純混合之中和反應。

再利用製程單元說明如下：

(1)進料：

利用進料控制設計，讓各批廢液間濃度變化趨近和緩，提高連續萃取線穩定度，進料濃度變化控制在 $\pm 10\%$ 內為宜。

(2)萃取：

定時就萃取線某幾固定槽量測銅濃度變化，掌握變化趨勢，以使在樹脂負荷提高來不及交換前降低進料速率；或是在銅濃度降低到安全水平，可以適度微調加快進料增加產能。萃取區 pH 宜控制在 6~10 間，增加離子交換效能。

(3)反萃：

上述萃取液在反萃槽和硫酸液體作用，反萃形成硫酸銅液體，反萃區槽液溫度宜控制在 55~65 °C 間，提高硫酸銅水溶液飽和度。反萃完之樹脂則在水洗後送到儲槽循環使用，而硫酸銅溶液則送至結晶槽冷卻。

(4)結晶：

硫酸銅液體在結晶槽降溫冷卻、晶核形成長大等程序後析出硫酸銅結晶，經由脫水、包裝而成品入庫。結晶區槽液溫度緩慢降溫至約 18~22 °C 並停留 15~20 分鐘，使硫酸銅晶核成長良好。

(5)脫水：

硫酸銅結晶脫水每批至少 15 分鐘，降低硫酸銅結晶吸附水含量。脫水過濾完之結晶餘液，則送至未飽和硫酸銅液儲槽，補充硫酸後循環於反萃再生使用。

(6)再生液調整：

測定酸當量，補充硫酸、水維持反萃能力。



6.再利用產品

(1)產品名稱

經處理後之廢鹼性蝕銅液及硫酸銅廢液，製成鹼性蝕刻液及硫酸銅晶體（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

(2)產品用途

鹼性蝕刻液可回到印刷電路板鹼性蝕刻製程，進行使用。而硫酸銅部分其為藍色結晶狀，可用於棉及絲織品印染的媒染劑、製造藍色及綠色顏料、用作殺蟲劑、水的殺菌劑、木材防腐劑、銅的電鍍、電池及製造催化劑。同時亦可用於有色金屬選礦（浮選）工業、船舶油漆工業、農業飼料添加，及其他化工原料製造。

(3)產品規格及品管方式

鹼性蝕刻液品質標準，如表 5.15 所示。一般工業級硫酸銅品質標準如表 5.16 所示。

本資源化產品不適用於農業、飼料添加之用途，將僅以工業用途為限

表 5.15 蝕銅新液品質標準

項 目	規 格 標 準
比 重	0.03 ± 0.025
鹼 當 量 (N)	6.2 ± 0.5
氯 離 子 (g/L)	165 ± 15

表 5.16 一般工業級硫酸銅品質標準

項 目	工業一級	工業二級
含量($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，(%)	96	93
銅含量	(Cu:24.4%)	(Cu:23.6%)
水不溶物，(%)	0.45	0.45
游離硫酸，(%)	0.25	0.25
鐵 (Fe)，(%)	0.4	1.0
吸 附 水，(%)	2.9	5.3

(4)再利用設施

再利用設施規格、功能，如表 5.17 所示。

表 5.17 廢鹼性蝕銅液、硫酸銅廢液回收再利用設施規格、功能一覽表

項目	名稱	數量	材 質	規 格	功 能
1	溶解槽	2	FPR	30M^3	溶解銅
2	萃取槽	24	FPR	2M^3	萃取銅離子
3	反萃槽	24	FPR	2M^3	反萃銅離子
4	水洗槽	8	FPR	2M^3	水洗萃取劑
5	硫酸銅廢液貯槽	1	FPR	50M^3	儲存未飽和硫酸銅廢液
6	萃取劑貯槽	1	FPR	20M^3	儲存再生後萃取劑
7	結晶槽	3	特殊金屬 合 金	12M^3	結晶硫酸銅
8	脫水機	5	橡膠包覆	離心式：42"、10HP	硫酸銅晶體脫水
9	攪拌機	56		2~5HP	液體混合
10	幫浦	20		2~5HP	液體輸送
12	冷卻水儲槽	1	保 溫 槽	20M^3	冷卻用冰水儲存
13	鍋爐	3		蒸氣量 1.8 噸/小時 使用燃料中油#6 燃油	提供反萃加熱循 環用水熱源
14	硫酸儲槽	2	鑄 鐵	25×2 ，合計共 50M^3	反萃及結晶用濃 硫酸儲存
15	廢硫酸儲槽	3	PP	10×3 ，合計共 30M^3	反萃及結晶用稀 硫酸儲存
16	酸性／鹼性蝕銅 液儲槽	3	FPR	$50 \times 2 + 20 \times 1$ ，合計 共 120M^3	儲存酸性／鹼性 蝕銅液



7. 再利用效益分析

本案源自於該廠使用萃取樹脂回收廢液中之銅離子，所以，針對硫酸銅廢液或廢鹼性蝕銅液中含銅量，乃以螯合方式進行萃取程序。若客戶端方面，其上述廢液產出經該廠收受後，若發現其中含量銅濃度若分別異常降低至 5 g/L 與 2 g/L 最低允收標準時，仍能正常進行回收再利用萃取程度。經萃取程序後，其餘液若為 NH_4Cl ，含銅濃度則為：6N NH_4OH 及 NH_4Cl ；如為硫酸銅廢液／硫酸廢液，則直接加入反萃取槽內，利用其硫酸液作反萃取，使萃取脂中螯合的銅，反萃取出硫酸銅液，以液相方式帶出至真空蒸發結晶槽。最後，結晶成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 產品。

按本萃取方法，此蝕刻液含 170 g/L NH_4Cl ，自由氨 NH_4^+ 6.5N。經此過程後，3,000 kg 鹼性蝕刻液變成含銅 $60 \text{ L} \times 100 \text{ g/L} / 3000 \text{ L} = 2 \text{ g/L}$ 。若採用為廢水作中和處理方式，其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 非常難以妥善處理，並將耗廢水中和處理過程需添加之藥液使用成本，整體廢水處理成本昂貴。

以資源萃取再生之方式，代為處理上述客戶端產出之廢液，預計可回收：

$\text{Cu}_2 + 2 \text{ g/L} \times 3000 \text{ L} = 6 \text{ kg 銅} \rightarrow \text{可製成硫酸銅 } 24 \text{ kg}$

3,000 kg $\text{NH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 水，經配方添加後，可製 3,000 公升鹼性蝕銅新液。

案例二：廢硝酸銅液再利用

1. 廢棄物來源

(1) 印刷電路板鍍銅作業

本案廢棄物源自於印刷電路板製造業（PCB 業），其印刷電路板製造流程中鍍銅程序如圖 5.25 所示，印刷電路板經清刷、除纖維後，以掛勾吊掛進行鍍銅，此時掛勾下緣部份須伸入至電鍍液面下而被鍍上金屬銅，完成鍍銅後再經三道水洗，洗去附著於掛勾上之電鍍液，即卸下印刷電路板，印刷電路板製造業以濃硝酸洗去掛架表面之銅金屬，此即硝酸銅廢液之來源。

(2) 印刷電路板掛架清潔作業

為保持掛勾之勾縫一致，掛架須以 45% 以上濃硝酸洗去掛架表面金屬銅，此製程硝酸更換時機之判定係以硝酸液比重變化為依據，硝酸因溶解掛架表面金屬銅，隨著金屬含量的提高，亦會降低硝酸液酸洗功能，而硝酸液比重亦不斷的增加，當硝酸失去穩定之剝除銅效率時須要更換，因此該硝酸

廢液中含有高量的銅離子成份，具有極高的回收再利用價值，事業機構於生產作業中均會進行硝酸液之廢棄物更換，此即『硝酸銅廢液』之來源、事業機構生產鍍銅製造流程圖如下：

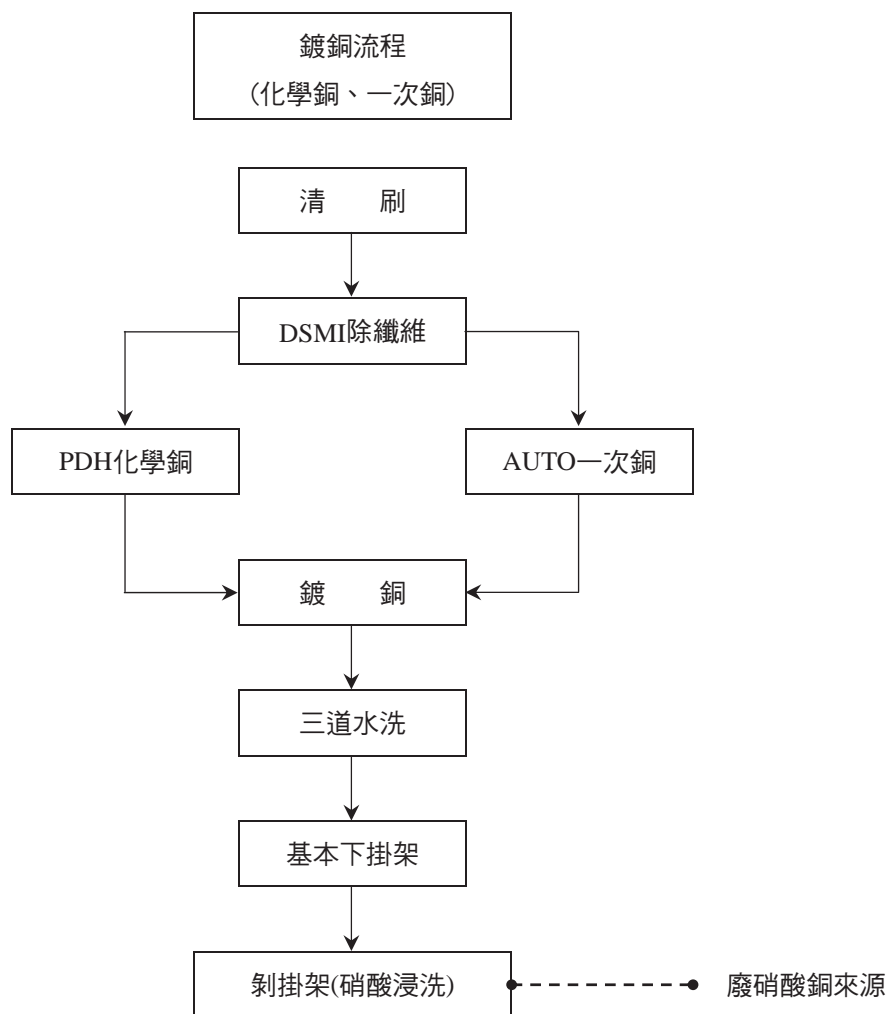


圖 5.25 鍍銅流程硝酸銅廢液產生來源

(3)廢棄物成份分析

硝酸液主要用於印刷電路板鍍銅作業及掛架清潔作業中，因此依硝酸銅廢液產生製程所使用之原物料分析，硝酸銅廢液之主要含有金屬量為銅離子，其餘金屬含量則較低；而掛架上之鍍銅經硝酸浸洗後所剝下之廢硝酸液，其銅離子濃度較高。

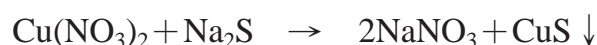
2.再利用原理方式



依據廢棄物成份分析得知，硝酸銅廢液中含有高濃度的銅離子，具極高的回收再利用價值，因此以下便進行銅離子回收原理說明：

(2)酸鹼中和法

依廢棄物成份分析，硝酸銅廢液 pH 值小於 1，屬於強酸性，以硫化鈉鹼液作為中和劑，加入廢硝酸銅廢液中，進行酸鹼中和，硝酸銅廢液與硫化鈉鹼性溶液產生反應，會形成硫化銅膠羽狀(黑色沈澱物)。以硫化鈉及碳酸鈉混合液為鹼液，其特點為酸鹼中和反應所伴隨發生之放熱能量較以氫氧化鈉為鹼液中和者低，依操作記錄，反應槽之控制溫度約 50~60 度之間，溫度的變化量較小，此乃再利用機構選擇以硫化鈉混合液為其鹼液之主要目的。



(2)控制要點

此製程反應之控制要點以 pH 及 ORP 值為主，以 pH 及 ORP 值來判斷反應的終點，此反應屬於酸鹼中和反應，初期將鹼液 pH 值調整至 13 後，注入硝酸銅廢液後，進行酸鹼中和反應，等兩者中和廢液 pH 值達到 7 時，即為反應終點，當過量反應時 ORP 值會上升，此時會產生氮氧化物，故 ORP 值為控制過反應之要件。

3.再利用廢棄物取代原製程原料比例

本案例中再利用機構之再利用製程乃專為回收硝酸銅廢液而設計，以硝酸銅廢液直接當原料使用，產製成品為硫化銅。

4.再利用製程質量平衡圖（如圖 5.26）

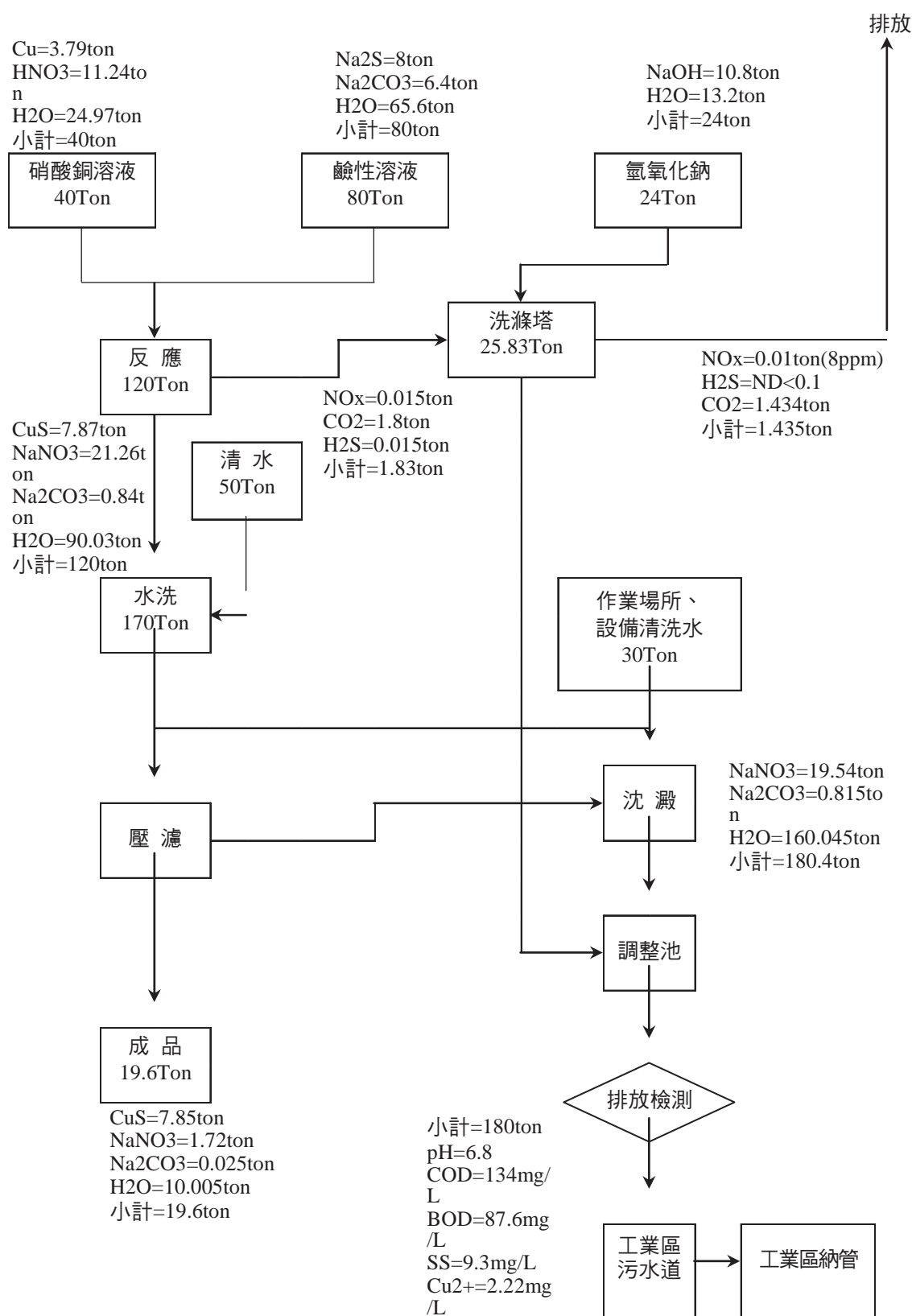


圖 5.26 硝酸銅廢液回收再利用質量平衡圖



5.主要設備規格及容量（如表 5.18）

表 5.18 硝酸銅廢液再利用主要設備規格

貯 存 設 備	進料管線	2" 3mm	PVC	1 式	
	硝酸銅廢液貯槽	20m ³	PVC 外加補強板	2 只	共 40m ³
	硫化鈉貯槽	20m ³	PVC 外加補強板	1 只	共 20m ³
	氫氧化鈉貯槽	6m ³	PVC	1 只	共 6m ³
製 程 設 備	反應槽	3m ³ + 6m ³	304 不銹鋼	1 只	共 9m ³ ※※ (4 公噸/批)
	水洗桶	6m ³	鐵材內襯玻纖	2 只	共 15m ³
		3m ³	不銹鋼	1 只	
	快速沈澱槽	3.3m ³	不銹鋼	1 只	共 3.3m ³
	清洗水桶槽	10m ³	PVC	1 只	共 10m ³
	壓濾機	38 層板			
電 控	名 稱		功 能		
	電磁開關		手、自動切換，可調節式		
	薄膜式定量幫浦		氣動式		

※硝酸銅廢液若比重為 1.25（一般介於 1.25~1.5 之間），則 4 公噸之硝酸銅體積為 3.2 m³，若以經驗值而言所添加之鹼性溶液約為 1：1.5，因此總體積為 8 m³ 小於 9 m³。

6.再利用產品

再利用產品名稱：硫化銅

產品用途：煉銅業原料及塗料業原料。

銷售對象：供應給化學品製造業、煉銅業及塗料產業使用

5.4 廢錫渣

5.4.1 資源化技術

廢錫渣中之主要成分為錫及銅等，如能有效將銅等不純物質去除時，便可達成再利用而取代精製爐作業過程中所需要部分添加量。因此，目前此類廢錫渣資源化技術建議以乾式熔煉為宜。相關資源化程序敘述如下。

一般處理程序係先將純金屬錫錠與廢錫渣依定量比例調配後，待加熱至完全熔融狀態後，再添加硫磺粉，並於約 300°C 以上之溫度下操作，期使廢錫渣中所含銅成分與硫磺粉中所含之硫成分結合反應成為硫化銅爐渣，其反應式如下：



接著，過濾去除爐渣而與熔融態之錫液分離，並調整錫之比例，最後經澆鑄成型後，即為錫錠及錫鉛產品，其流程如圖 5.27 所示。

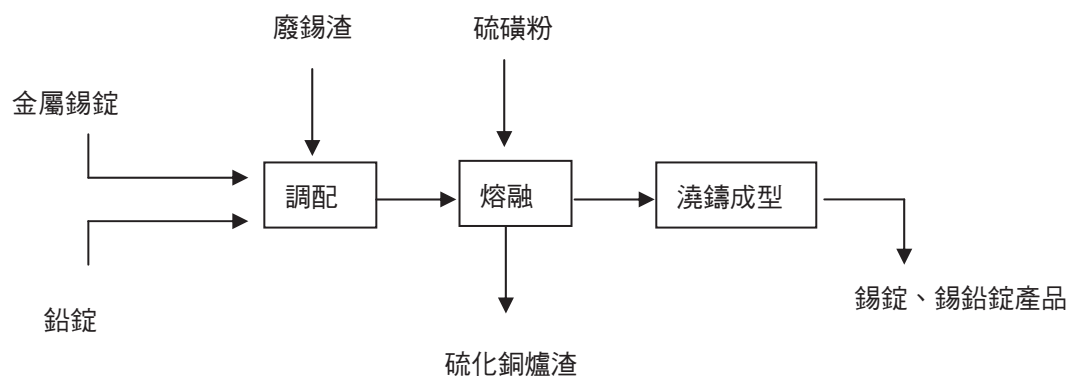


圖 5.27 廢錫渣資源化程序

5.4.2 資源化產品

錫錠目前有 CNS 9879 國家標準，焊錫產品（如錫-鉛成分百分比：63%-37%、80%-20%及 90%-10%等）則於 CNS 2475 標準規範中對銅之殘存量有一定之限制（以 S 級 Sn63 產品而言，銅之殘存量為 0.03% 以下），相關規範如表 5.19、表 5.20、表 5.21、表 5.22 所示：



表 5.19 以鉛錫合金為主之一般用焊錫之種類、級別

種類	級別	符號	種類	參考值		
				固態線溫度(°C)	液態線溫度(°C)	比重
Sn95	S	—	Sn95	約 183	約 224	約 7.4
	A	Sn95A				
	B	Sn95B				
Sn65	S	Sn65S	Sn65	約 183	約 186	約 8.3
	A	Sn65A				
	B	Sn65B				
Sn63	S	Sn63S	Sn63	約 183	約 184	約 8.4
	A	Sn63A				
	B	Sn63B				
Sn60	S	Sn60S	Sn60	約 183	約 190	約 8.5
	A	Sn60A				
	B	Sn60B				
Sn55	S	Sn55S	Sn55	約 183	約 203	約 8.7
	A	Sn55A				
	B	Sn55B				
Sn50	S	Sn50S	Sn50	約 183	約 215	約 8.9
	A	Sn50A				
	B	Sn50B				
Sn45	S	Sn45S	Sn45	約 183	約 227	約 9.1
	A	Sn45A				
	B	Sn45B				
Sn40	S	Sn40S	Sn40	約 183	約 238	約 9.3
	A	Sn40A				
	B	Sn40B				
Sn38	S	Sn38S	Sn38	約 183	約 242	約 9.4
	A	Sn38A				
	B	Sn38B				
Sn35	S	Sn35S	Sn35	約 183	約 248	約 9.5
	A	Sn35A				
	B	Sn35B				
Sn30	S	Sn30S	Sn30	約 183	約 258	約 9.7
	A	Sn30A				
	B	Sn30B				
Sn20	S	Sn20S	Sn20	約 183	約 279	約 10.2
	A	Sn20A				
	B	Sn20B				
Sn10	S	Sn10S	Sn10	約 268	約 301	約 10.7
	A	Sn10A				
	B	Sn10B				
Sn5	S	Sn5S	Sn5	約 300	約 314	約 11
	A	Sn5A				
	B	Sn5B				
Sn2	S	—	Sn2	約 316	約 322	約 11.2
	A	Sn2A				
	B	—				

1.適用範圍：本標準適用於以鉛錫合金為主之一般用焊錫，但不適用於其他含銀及含高銻量之焊料。

2.材料及品質：焊錫之品質需均勻，且加工良好，在使用上不得具有害之缺陷。

表 5.20 焊錫 A 級之化學成分

符號	化學成分%								
	Sn	Pb	不純物						
			Sb	Cu	Bi	Zn	Fe	Al	As
Sn95A	94~96	餘量	0.30 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.005 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.03 以下
Sn63A	62~64								
Sn60A	59~61								
Sn55A	54~56								
Sn50A	49~51								
Sn45A	44~46								
Sn40A	39~41								
Sn38A	37~39								
Sn35A	34~36								
Sn30A	29~31								
Sn20A	19~21								
Sn10A	9~11								
Sn5A	4~6								
Sn2A	1.5~2.5								



表 5.21 焊錫 B 級之化學成分

符號	化學成分%				
	Sn	Pb	不純物		
			Sb	Cu	其他不純物合計*
Sn95B	93~97	餘量	1.0 以下	0.08 以下	0.35 以下
Sn63B	61~65				
Sn60B	58~62				
Sn55B	53~57				
Sn50B	48~52				
Sn45B	43~47				
Sn40B	38~42				
Sn35B	33~37				
Sn30B	28~32				
Sn20B	18~22				
Sn10B	8~12				
Sn5B	3~7				

*其他不純物為 Bi+Zn+Fe+Al+As

表 5.22 焊錫 S 級之化學成分

符號	化學成分%								
	Sn	Pb	不純物						
			Sb	Cu	Bi	Zn	Fe	Al	As
Sn65S	64~65	餘量	0.10 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.02 以下	0.005 以下	0.03 以下
Sn63S	62~64								
Sn60S	59~61								
Sn55S	54~56								
Sn50S	49~51								
Sn45S	44~46								
Sn40S	39~41								

5.4.3 資源化案例

1. 廢棄物來源及名稱

廢錫渣主要來源為錫製品之製造加工廠及印刷電路板業，廠內使用之主要原料為錫錠、鉛錠，同時依產品需求特性，亦會添加其他少量之金屬（如鋅等），由於各類金屬原料及雜質及表層之氧化行為，故於熔融混煉過程中，原料中之雜質及表層之金屬氧化物無法熔融而會以爐渣之型態排出，事業機構生產製造流程圖與廢棄物之產生源如圖 5.28～29 所示。

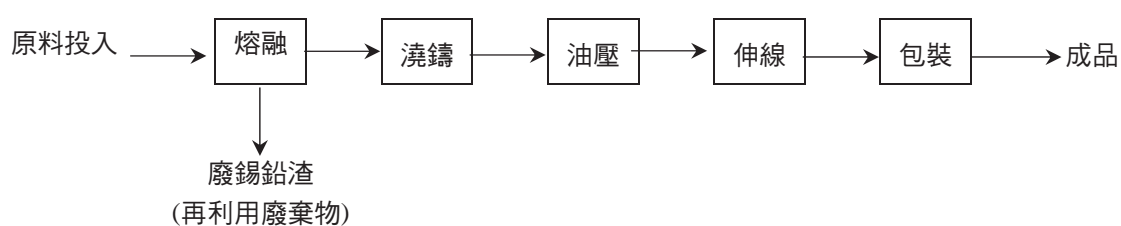


圖 5.28 A 廠製造流程圖

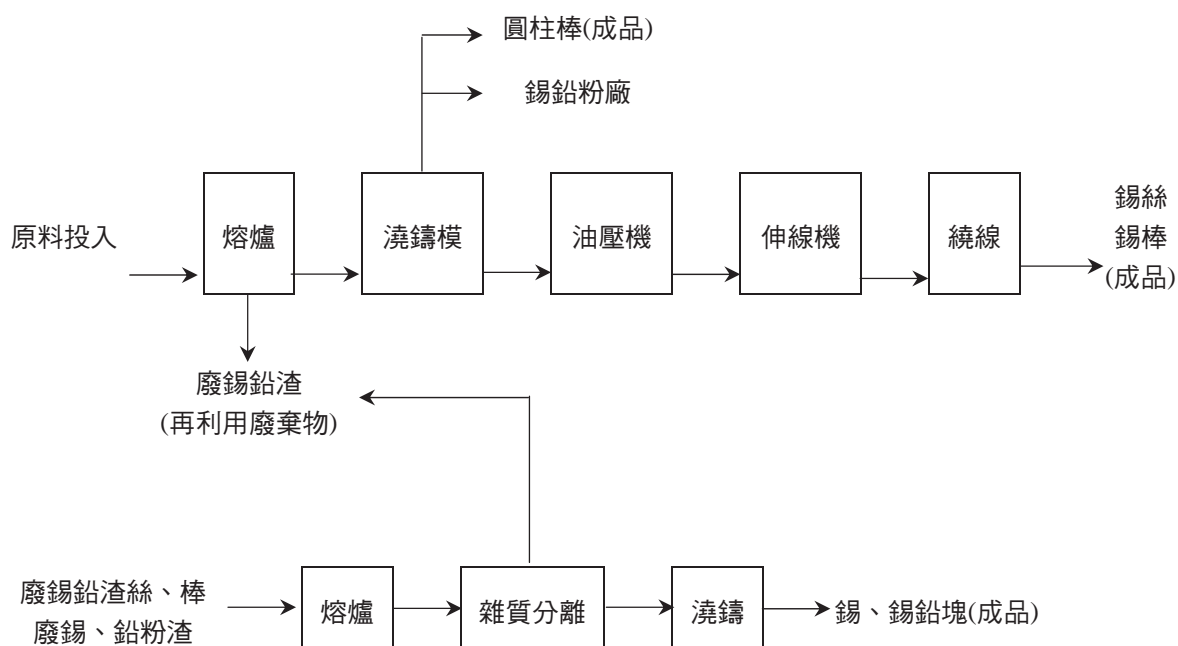


圖 5.29 B 廠製造流程圖



2.廢棄物屬性

依有害事業廢棄物認定標準之項目分類內容，本案申請之再利用廢棄物（廢錫渣、廢錫鉛渣）屬於中央主管機關公告之「溶出毒性事業廢棄物」中鉛及其化合物（總鉛）超出溶出試驗標準者。

3.廢棄物分析及有害特性認定

依該機構自行利用廠內 X-Ray 螢光元素分析儀檢測之結果，事業機構產出之廢錫渣中之主要金屬成分為錫、銅、鐵，其它金屬含量則較低。

4.再利用技術說明

(1)硫化銅熔煉處理

錫鉛錠於精製作業所產生之硫化銅渣中尚含有大量之錫、鉛成分（主要來源為撈除作業時所挾帶之錫鉛液），故於硫化銅渣中先行添加定量配比之二氧化錫粉、鉛塊及焦炭，再利用反射爐加熱熔融為錫鉛銅錠，再販售予錫基軸承合金及高溫焊料製造工廠做為原料使用，熔煉處理中，硫化銅會先被氧化為氧化銅後，再以金屬氧化物之型態與焦炭進行還原反應為金屬銅，同時由於添加之二氧化錫粉中含有鐵之氧化物，故於熔煉處理過程中再加入含矽化物之造渣材料（玻璃粉），利用矽化物可與鐵之氧化物結合而形成熔點較高之複合物，再以爐渣之型態排出，硫化銅熔煉處理產出之爐渣與氧化錫粉還原熔煉產生之爐渣混合，再一併以金屬冶煉爐渣之型態委託處理，其相關反應式如下：

A.除渣過程：



B.硫化銅氧化過程：



C.焦炭還原反應過程：



附記：M 表示銅、錫、鉛金屬



(2)再利用製程程序

- A.每批次進廠之廢錫鉛渣先利用廠內之螢光分析儀進行金屬成分分析（主要為錫、鉛、銅、鐵），當確認符合進廠允收標準後，始得進行後續再利用處理步驟。
- B.將廢錫渣、廢錫鉛渣與廠內利用其它再利用廢棄物所產出之二氧化錫粉混合（廢錫鉛渣之添加量約為 5%，並可依二氧化錫粉之實際產出量進行添加量比例之改變），並利用廠內之螢光分析儀進行錫、鉛、銅、鐵含量之分析後，依化學反應式計算所需之焦炭及玻璃粉之添加配比後，再以人工進料之方式置入反射爐中，再利用重油加熱至 1,400~1,600 °C 進行物料之熔融，10 小時後停止加熱，再將反射爐中液體排至承接槽中，上層之爐渣以人工撈除，下層之液體則再排至模具中，待冷卻後，即為粗錫錠、錫鉛錠成品。
- C.將廠內之純金屬錫錠、鉛錠及二氧化錫脫氧還原粉回收產出之粗錫錠、錫鉛錠依錫錠、錫鉛錠產品之規格需求進行金屬錫錠、鉛錠及粗錫鉛錠理論需求重量之計算，再秤重調配。
- D.利用重油加熱精製爐至 250 °C 後，再將秤重完成後之純金屬錫錠、鉛錠及粗錫錠、錫鉛錠置入精製爐中，維持爐溫於 250~300 °C 之條件下至完全融解並持續慢速攪拌。
- E.依物料中銅之摩耳數，以 $S : Cu = 2 : 1$ 之基準進行硫磺粉之添加，添加前先調整精製爐攪拌機之轉速，以使精製爐中之液體形成渦漩後始得加入硫磺粉，以確保充分反應。
- F.持續攪拌並利用人工將上浮之爐渣撈除過濾，至精製爐中不再有上浮爐渣產生。
- G.取金屬液約 10 mL 靜置冷卻，待成型後再利用分光儀或 XRF 進行金屬成分之分析，藉以判定銅殘存量是否低於 CNS 2475 國家標準，同時利用錫鉛比重測定天平進行測量，並與錫鉛錠比重表進行比對，如無法符合錫鉛錠規格之比重時，再依實際狀況補充添加純金屬錫錠或鉛錠，並重複上述比重測定之步驟至符合規格需求為止。
- H.將符合規格之融解液體倒出澆注至模具，待冷卻成型後即為廠內之錫鉛錠產品。
- I.硫化銅渣累積至 1,500 公斤後進行熔煉處理（依反射爐排定之工作期程而



定），先行添加 50%之二氧化錫粉及 10%之鉛塊，並依理論計算，補充焦碳及玻璃粉後，再以人工進料之方式置入反射爐，利用重油加熱至 1,400 ~1,600 °C 進行物料之熔融，10 小時後停止加熱，再將反射爐中液體再排至模具中，待冷卻後，即為錫鉛銅錠成品。

(3)廢錫錠、錫鉛渣摻配比例說明

廢錫錠、錫鉛渣先與廠內其它再利用廢棄物產出之二氧化錫粉混合並產製粗錫錠，產生之粗錫錠再取代廠內現有精製爐作業區中使用之純金屬錫錠與鉛塊原料，故再利用廢棄物之摻配比例說明可分為二方面：

A.廢錫(鉛)渣：二氧化錫粉=1：19。

B.上述混合物料經還原及除渣後產生之粗錫錠、錫錠再取代廠內現有使用之純金屬錫錠與鉛塊原料，依廠內現有製程使用原料分析，廠內原以純金屬錫錠與鉛塊為主要原料，藉以生產各類規格之錫錠、錫鉛錠（主要以 63%-37%、80%-20%及 90%-10%之規格為主）

今利用廢棄物回收生產之粗錫錠以取代廠內現有精製爐使用之原料，於產能不變之條件下，每月可降低廠內外購之純金屬錫錠與鉛錠之使用量，精製爐作業區中各物料之月平均摻配比例為：

純金屬錫錠：鉛錠：粗錫錠=9.2：47.1：145.1。

(4)硫化銅渣熔煉物料摻配比例說明

廢錫、鉛渣於精製爐中產出之硫化銅渣，先與鉛錠及廠內自行利用其它再利用廢棄物（廢剝錫液、廢電鍍錫液及鍍錫槽陽極底泥）產出之二氧化錫粉後定量混合後，再利用熔解爐之脫氧熔煉處理以產出錫鉛銅錠，依現階段硫化銅渣之實際操作狀況，熔解爐中各物料之平均摻配比例為：

二氧化錫粉：鉛錠：硫化銅渣=5：1：10。

(5)再利用流程圖

再利用製程先單獨利用廢錫、鉛渣與其它再利用廢棄物產出之二氧化錫粉進行脫氧還原及除渣等程序，以生產粗錫錠、錫鉛錠，藉以取代廠內精製爐作業區之進料物，再依產品規格，於精製作業中添加定量配比之純錫錠與鉛塊，藉以生產所需規格之錫鉛錠產品，精製爐產生之硫化銅渣再添加定量配比之二氧化錫粉及鉛塊，以產製錫鉛銅錠成品，再利用流程如圖 5.30~5.31 所示。

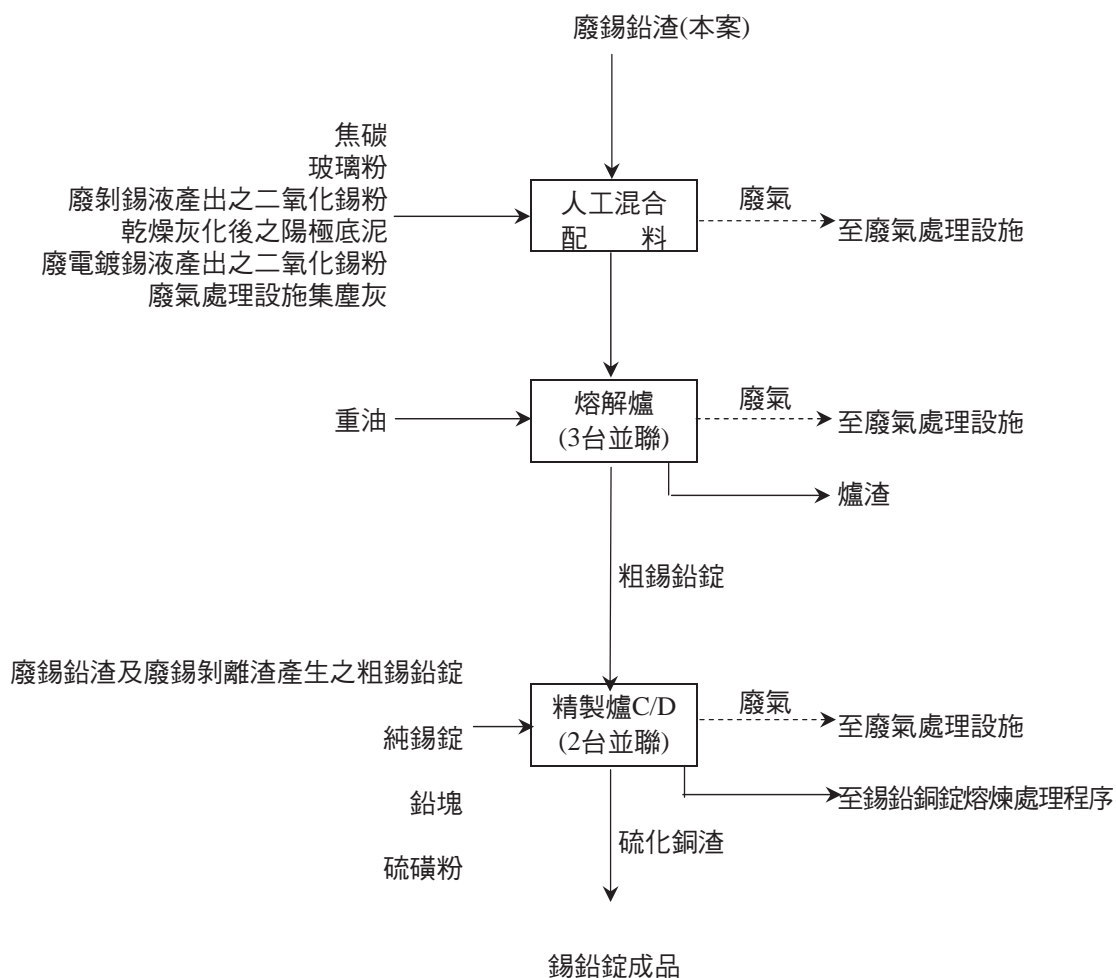


圖 5.30 廢錫鉛渣再利用製程流程圖

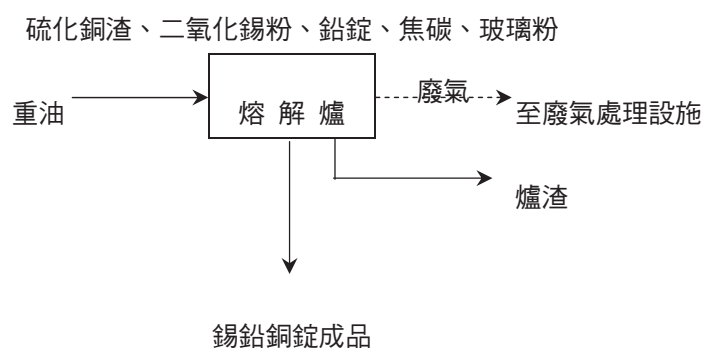


圖 5.31 硫化銅渣熔煉處理製程流程圖



5.再利用產品

再利用製程產生之產品主要名稱及用途如下：

(1)錫錠：

可提供為各項錫製品或合金加工廠之原料。

(2)錫鉛錠：

可提供為印刷電路板使用之錫條、錫絲原料，亦可提供其他各類錫製品廠使用，其產品規格依業主要求及製程摻配比例，並以 63%-37%錫鉛錠、80%-20%錫鉛錠及 90%-10%錫鉛錠等三類規格製品為主要產品。

(3)錫鉛銅錠：

可提供為錫基軸承合金及高溫焊料之原料，依相關規格為：錫含量為 50~60%、鉛含量為 25~35%、銅含量為 8~15%，其餘雜質之含量則不得超過 3%，如圖表 5.23 所示。

表 5.23 再利用產品規格表

產品名稱	規 格	用 途
錫錠	符合 CNS9879 國家標準	1.各項錫製品或合金加工廠之原料
錫鉛錠	依買主要求調整產品中之錫、鉛比例(以 63%-37%、80%-20% 及 90%-10%錫鉛錠為主)，並符合 CNS2475 標準	1.錫條、錫絲原料 2.其他各項錫製品或合金加工廠之原料
錫鉛銅錠	錫含量為 50~60% 鉛含量為 25~35% 銅含量為 8~15% 其餘雜質之含量則不得超過 3%	錫基軸承合金及高溫焊料之原料

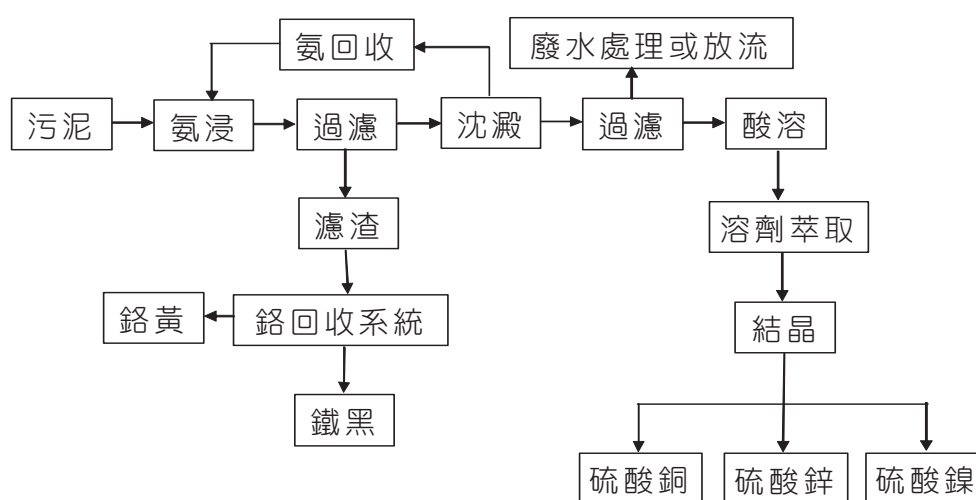
5.5 廢水污泥回收金屬

5.5.1 資源化技術

印刷電路板工廠廢水化學混凝所產生之污泥為有害事業廢棄物，其所含主要重金屬為銅及鉛，另有較少量之鎳、鉻、鋅等重金屬。廢水污泥回收金屬資源化技術可概分為濕式處理、乾式處理等，如以技術來評估，各類技術均成熟；但如何提高資源化經濟效益則為關鍵所在。茲將各回收處理技術說明如下：

1. 濕式處理－氨浸萃取回收金屬

氨浸萃取技術早在 1970 年代就已有文獻記載，中國大陸在近十年則有實廠運轉之文獻記載。瑞典 Am-MAR(Ammonical Carbonate Leaching-Metals and Acid Recovery)處理重金屬污泥流程，已完成試驗工廠規模。此外，美國、加拿大、西德及國內工研院等均已有關研究工作結果，而圖 5.32 則為氨浸萃取技術處理流程。



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局，p34，民國 85 年 5 月。

圖 5.32 污泥氨浸萃取金屬回收處理流程

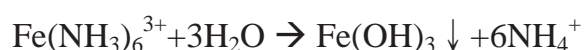
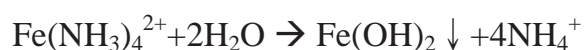
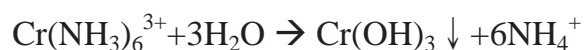
由於污泥中重金屬多以氫氧化物的形式存在，因此，可利用各種重金屬與氨形成錯離子(complex ion)之形成常數的差異，而將污泥中的重金屬做初步的分



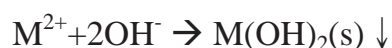
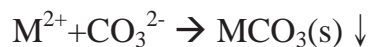
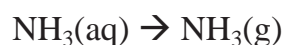
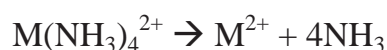
離，如此形成銅、鎳、鋅等金屬的可溶性錯氨碳酸鹽，另外鉻與鐵在形成錯氨鹽後，會繼續水解，再度形成氫氧化物而留存在污泥中。此反應方程式如下：



鉻與鐵在形成錯鹽後會繼續發生水解反應，而形成氫氧化物沈澱，故系統中可溶性鐵、亞鐵、三價鉻離子之含量極低，其反應式如下：



可溶性錯氨碳酸鹽經過濾後，浸漬殘渣部份將可資源化成鉻黃與鐵黑產品；而濾液主要是以銅、鎳、鋅之錯氨鹽為主，經過通入蒸氣解離後會形成鹼式碳酸鹽沈澱，其反應式如下（M 表金屬）：

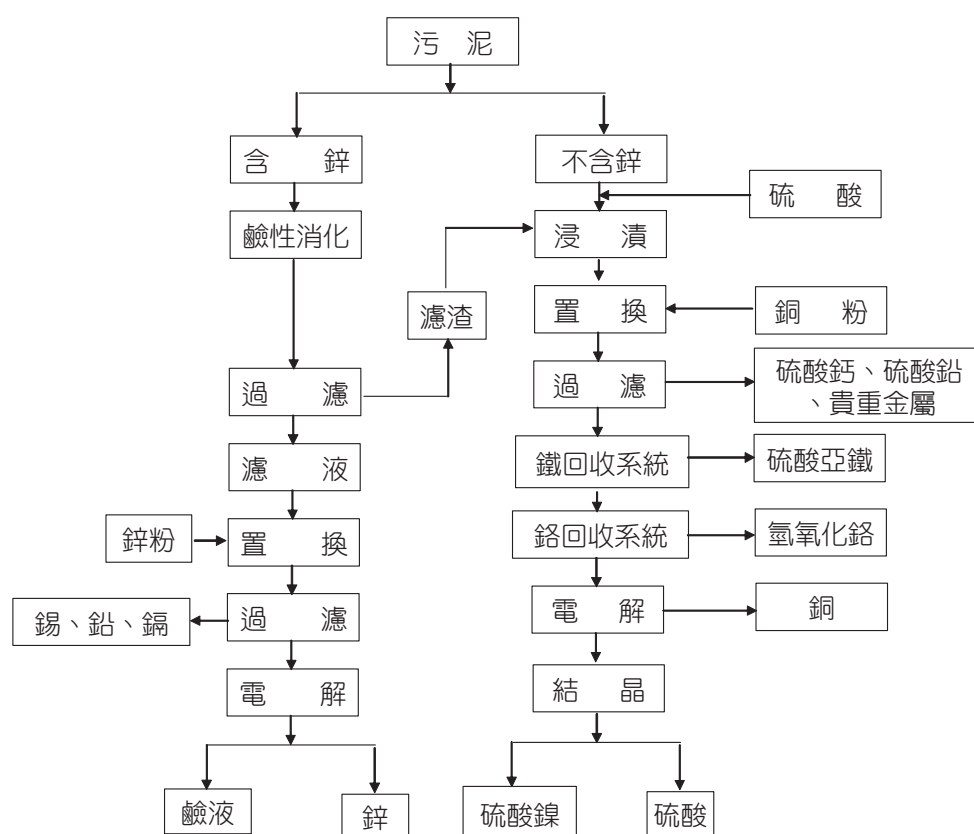


氨解後的鹼式碳酸鹽，加入硫酸溶解形成銅、鎳、鋅的硫酸鹽溶液。此時利用已商業化的有機溶劑進行萃取分離。溶解萃取將銅、鎳、鋅分離純化成各單一金屬的硫酸鹽溶液後，即應用結晶技術，將其分別製成硫酸銅、硫酸鎳及硫酸鋅

等資源化產品。

2.濕式處理－置換電解回收金屬

利用置換、電解、結晶等傳統化工單元，整合成為從污泥中資源回收重金屬之流程，其技術代表者為美國 Recontek 公司之重金屬污泥資源回收處理流程（如圖 5.33 所示）。首先此技術應用前，應先將污泥分為二類，亦即含鋅及不含鋅兩類，其兩類典型之組成如表 5.24：



資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局，p32，民國 85 年 5 月。

圖 5.33 污泥置換電解金屬回收處理流程(Recontek)



表 5.24 應用重金屬污泥回收處理流程前之污泥分類

A 類(含鋅)	B 類(不含鋅)
Cu：8~10%	Cu：1~2%
Ni：0.5%	Ni：8~10%
Sn：0.5%	Sn：0.1%
Pb：4~5%	Pb：0.1%
Fe：2~3%	Fe：—
Cr：1~2%	Cr：1~2%
Zn：8~10%	Zn：—
Cd：0.1%	Cd：—

資料來源：工業污染防治技術服務團，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，
經濟部工業局，p32，民國 85 年 5 月。

(1)A 類污泥（含鋅）

係利用鹼性消化來溶解鋅、鉛及鎘，而銅、鎳、鐵與鉻則不溶。當反應完成，污泥經過濾後，不可溶（濾渣）之部份送往 B 類污泥之處理系統。濾液則送往置換系統(cementation system)。在置換系統內，加入足量鋅粉，任何陰電性較鋅為高之金屬(鉛、鎘)都會被沈澱出來。鉛與鎘經乾燥後即可出售。此時，溶液之中僅剩鋅以鋅酸鈉(Na_2ZnO_2)之形式存在。以電解法處理之後即可回收鋅。而剩餘之鹼性溶液則可回收再利用。

(2)B 類污泥（不含鋅）

A 類污泥經鹼化過濾後之濾渣（含銅、鎳、鐵、鉻）與 B 類污泥混合攪拌後以硫酸浸洗(leach)，將污泥中之銅、鎳、鉻與其他金屬溶解、充氣、加溫等程序亦同時施行以加速反應。在反應完成後，加入足量之銅粉可將貴金屬（尤其是銀）沈澱出來。經過濾後，不溶物（硫酸鈣、硫酸鉛、銀）經乾燥可以出售給貴金屬精製商。濾液中含有銅、鎳、鐵、鉻等金屬經蒸餾程序後，濾液中之氯化物、硼酸鹽，以 HCl 及 HBO_3 之形態回收，硝酸鹽則分解為 N_2 與 H_2O ，剩餘物經加水，過濾後再可送往鐵回收系統，鐵被轉化成硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)之形態回收，如回收品質良好的話，可以售予肥料製造商或水處理公司。鉻則以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之形態回收並出售給不銹鋼工業。經鐵、鉻回收系統後，濾液中僅剩銅及鎳，將濾液利用電解法回收銅，此法可將濾液中之硫酸銅濃度降低至 500 mg/L ，而回收陰極銅之純度可達 99%。濾液



此時被送往鎳回收系統進行鎳回收，鎳回收係用蒸發及結晶法。其原理特點為硫酸鎳之溶解度隨 H_2SO_4 濃度升高而降低。因此，利用蒸發去除濾液中之水份以提高 H_2SO_4 濃度， NiSO_4 因此得以結晶析出。為避免溶液之密度增大而減緩沈降率，此一程序至溶液密度達 50~60 波美(Beo)可以視為完成，雖此溶液之中尚含有 NiSO_4 。蒸發之水份經收集後，可以回用。經過濾清洗後，鎳在其鹽類中之含量約在 23~25%，可以出售給鎳之製造廠。剩下之濾液為不含金屬之硫酸溶液濃度達 75%，可以回用於廠內。

由於進廠處理之廢液或污泥成份變化多端，因此某些物質，例如：鈉與鐵會在濾液中累積。因此，需要後處理來去除回收累積之不純物。鈉可以經由蒸發、結晶之方式以硫酸鈉之形態回收，而蒸發之水則可以回收再用。99% 的鐵是隨著含鋅污泥一同進入處理廠，只有極少部份會在鹼性消化時溶解；大部份將會進入酸性消化系統。在酸性消化系統中，部份會溶解而以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之形態存在，加入 H_3PO_4 後會形成磷酸鐵 FePO_4 沈澱。經過濾後再將之轉化成氧化亞鐵出售。

3. 乾式處理—乾燥氧化還原回收金屬

由於廢水污泥中含較高之水份，本技術首先利用乾燥設備進行前處理。經初步烘乾後之污泥，必需進一步進行乾燥，以確保污泥中之水份因加熱後完全蒸發。同時將污泥中之金屬氫氧化物轉化成金屬氧化物，一般於 600~750 °C 高溫環境下進行。其反應式如下：



經乾燥、氧化處理後之金屬氧化物，再進行更高溫（1,300~1,600°C）之還原反應（同時加入焦炭），其目的是將金屬氧化物還原為金屬。其反應式如下：



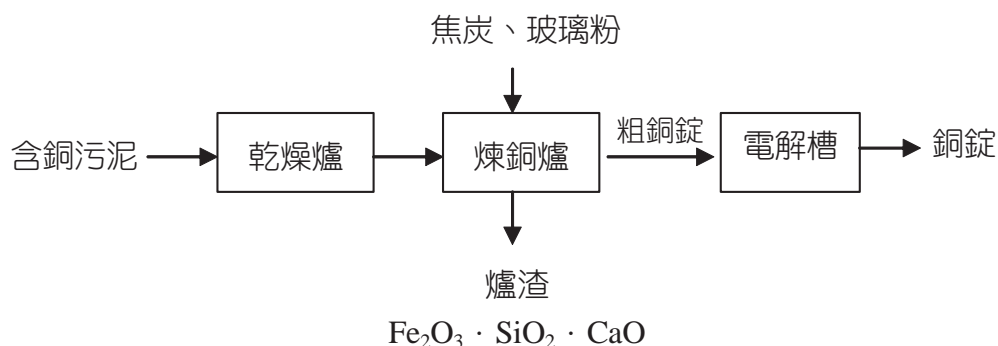
如以印刷電路板製造業產生之廢水污泥成份來分析，除了銅離子外，鐵離子含量也不低。為提高建議銅之純度等級，建議於還原反應程序中，同時加入含矽



化物之造渣材料，其目的在於結合鐵氧化物成為熔點較高之複合物，並以爐渣方式排出。其反應式如下：



經以上程序之後，預估所得之銅之純度等級約為 90% 左右。為了提高銅成份含量，可再利用電解方式進行精製工程。以上所述之流程如圖 5.34 所示。



資料來源：含重金屬污泥的再資源化技術，污泥處理與處置技術研討會，經濟部，p5-21，民國 80 年 3 月。

圖 5.34 污泥乾燥氧化還原回收金屬處理流程

4. 浸漬沈澱

印刷電路板廠及銅箔廠於製造過程中產生之廢水含有高濃度之銅離子，藉由廢水處理過程加入混凝劑及助凝劑等化學藥劑處理，而將銅離子濃縮成合成污泥，該廢棄物若含銅量在 3~25%，可將污泥中銅離子及凝集劑予以分離。

印刷電路板製造廠所產生之含銅污泥，以物理機制及化學反應下，將前述廢棄物之銅金屬回收製成氧化銅，並產生可運用於廢水處理之固體助凝劑及液體氧化劑之原料。

本技術係將含銅污泥及硫酸與分散抑制助劑（分散抑制助劑，或稱強(過)氧化劑、解離助劑；其混和物主成份分為：金屬過氧化物 80%、金屬鹵化物 18%、氮氧化物 2%）以高溫常壓下反應，之後經由固液分離產生固體助凝劑之原料、



硫酸銅液及氧化性氣體。而硫酸銅液及沈澱助劑（沈澱助劑，或稱晶體改質劑；其混和物主成份分為：金屬碳酸鹽 38%、金屬氫氧化物 60%、硫氧化物觸媒 2%）與液鹼（氫氧化鈉溶液）反應，產生氧化銅，而剩餘鹼性廢液及主要含有氯氣及氫氧、硫氧等氧化性氣體，則可進行回收，在未飽和條件下，將該氣體予以吸收於剩餘之鹼性廢液，產生氧化劑之原料。

本技術製程分為兩個單元操作程序，一為浸漬，另一為沈澱，其反應機制如下所述：

(1) 浸漬程序：

其係將污泥、選自含硫酸、硝酸、鹽酸等酸性溶液及與污泥適當重量比選自雙氧水、二特丁基過氧化物、二枯基過氧化物、（特丁基過氧）己烯、（特丁基過氧）等高／過氧化物，經適當攪拌及高溫常壓處理形成污泥混合後，經約四小時的反應使污泥混合液中的重金屬釋出，並將污泥混合液中高分子凝集劑透過高／過氧化物加以破壞，切斷高分子而釋出重金屬氫氧化物，再與酸性溶液反應釋出金屬離子。

第一均質步驟及第一分離步驟，可將經由裂解步驟處理後之污泥混合液，以酸性溶液調整其 pH 值在 2 至 7，而分離出含水約 70% 的高分子凝集劑及含重金屬離子的酸性溶液，其中高分子凝集劑則可回收再利用於廢水處理系統內。

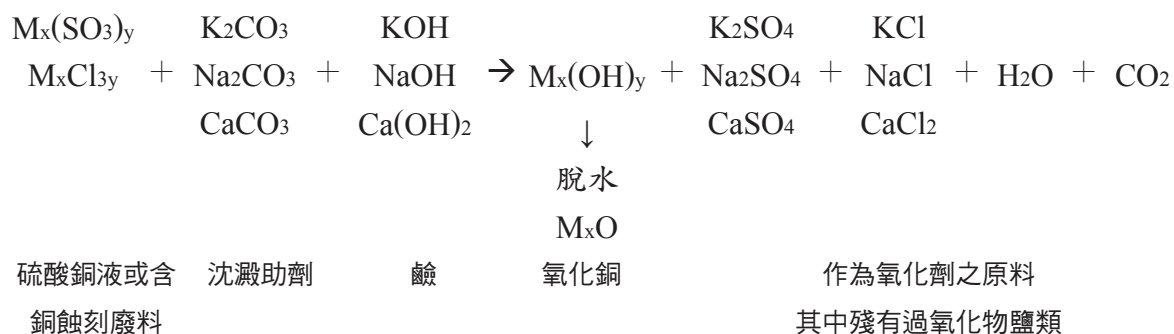
含銅污泥＋分散抑制助劑＋硫酸→硫酸銅液＋助凝劑原料（殘有過氧化物鹽類）助凝劑原料中殘有過氧化物鹽類有助於去除廢水中之有機物及螯合劑，使重金屬及 COD 去除率提高。

(2) 沈澱程序：

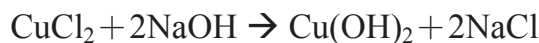
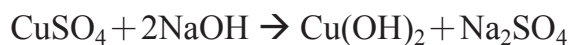
過量液鹼（主要成份為 NaOH，作為沈澱劑用）加入含硫酸銅析出液及沈澱助劑（主要成份為 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 及 CaCO_3 ），於適當溫度控制，生成氧化銅及硫酸鈉等物質，其加入沈澱助劑以加速氧化銅析出量。

第二均質步驟及第二分離步驟，可將第一分離步驟分離出含重金屬離子的酸性溶液，添加選自氨水及鹼金族、鹼土族之氫氧化物後調整其 pH 值在 7 至 11，而結晶沈澱分離出金屬氧化物及剩餘含氧化劑的鹽類溶液，其中金屬氧化物則可直接作為化學加工的原料素材銷售或回收再利用。

其反應式如下所示：



其中，M 為 Cu、Fe、Ni、Pb、Sn…等金屬



含銅量於硫酸銅析出液中之濃度與污泥原含銅量有關，並不俱以是否加入廢酸性蝕刻液之參考，用沈澱程序製成氧化銅並不須一定要加入廢酸性蝕刻液，加入廢酸性蝕刻液後可增加產能，當硫酸銅析出液含銅 5%以下時作提純處理或運用於浸漬段用水。

綜合以上所述，廢水污泥回收金屬資源化技術可概分為濕式處理、乾式處理等，如以技術來評估，各類技術均成熟；但如何提高資源化經濟效益則為關鍵所在。至於各技術之評價，如前章節所述，可從「經濟可行性」、「再資源化效果」、「二次公害風險」等角度來分析其評價結果如表 5.25 所示。

表 5.25 廢水污泥回收金屬資源化技術之評價

處理技術	經濟可行性	再資源化效果	二次公害風險
濕式處理	中	高	高
乾式處理	中	中	中



5.5.2 資源化案例

1. 廢棄物來源

印刷電路板製造加工廠於廠內生產作業過程中，均會使用酸性藥液進行銅基材表面之清潔、電鍍或其它化學處理行為，並於處理加工完成後，再利用大量之清洗水來去除處理物件表面所殘留之化學藥液，以確保後續製程中各不同化學藥液槽液之清潔性，同時為避免各階段清洗水中殘留藥液濃度之累積而影響後續物件之表面清洗效果，故會再將清洗水以廢水之型態連續性排放，由於加工製造過程中所使用之基材均為含銅之材質，故清洗廢水中之主要污染物質為溶解性之銅離子，而事業機構為達到「水污染防治法」對放流水質之管制標準，故於廢水排放前均會先經過廠內之廢水處理設施處理，當放流水質中銅離子濃度及其他管制項目低於管制標準後才排放至廠外承受水體。

印刷電路板之製造工廠，各事業機構於廠內生產製程中均會產生含溶解性重金屬（主要為銅離子）之製程廢水，針對上述製程廢水之設計處理方式，主要利用廢水中所含之溶解性銅離子於高 pH 值（ $\text{pH} > 9$ ）時可形成溶解度較低之金屬氫氧化物之特性，藉由液鹼之添加以調整廢水反應之 pH 值，使廢水中所含之溶解性銅離子能形成溶解度較低之氫氧化銅，同時使用混凝劑、高分子助凝劑等化學藥劑，並以攪拌機進行膠凝作用，以加速廢水中金屬氫氧化物之沉降速度，再利用重力沉澱之方式進行固液分離，沉澱槽之澄清液直接溢流至後續處理單元，而金屬氫氧化物則於沉澱槽底部沉降而形成污泥，由於沉澱槽底部之沉降污泥含水率較高，故先利用泵浦定時定量排出收集後，再以污泥脫水機處理，利用機械擠壓脫水方式以降低廢棄污泥之含水率，使其形成含水率較低之污泥餅。

2. 廢棄物分析及有害特性認定

(1) 廢棄物分析

主要針對再利用之含銅污泥進行三成份（灰份、水份及可燃份）及重金屬含量之分析報告，其主要之金屬成分為銅，其餘重金屬（如鐵、鋁、鈣、鎂、鋅、矽等）之含量較低，含銅污泥主要成分分析摘要如表 5.26 所示。

(2) 有害特性認定

有害事業廢棄物認定標準之毒性特性溶出程序（TCLP）溶出標準，含銅污泥溶出試驗溶出液中，總銅濃度如超過 15 mg/L 時，即屬溶出毒性事業廢棄物，本案各事業機構含銅污泥溶出試驗溶出液中銅之溶出量均大於公告標準值 15 mg/L，其餘規定重金屬項目則小於溶出毒性之認定標準，故均屬



於溶出毒性事業廢棄物。

表 5.26 再利用廢棄物（含銅污泥）成分分析摘要表

檢測項目	A 廠		B 廠		C 廠		D 廠		E 廠		F 廠		G 廠		H 廠	
含水率	80.45%		35.01%		31.02%		72.19%		82.04%		71.12%		79.15%		80.79%	
灰 份	14.53%		50.66%		44.11%		16.33%		12.90%		20.36%		15.87%		14.92%	
可燃份	4.95%		14.35%		24.82%		11.43%		5.22%		8.66%		5.35%		5.79%	
	濕基	乾基	濕基	乾基	濕基	乾基	濕基	乾基	濕基	乾基	濕基	乾基	濕基	乾基	濕基	乾基
銅	7.57	38.8	16.67	25.64	10.18	14.77	6.79	24.46	6.04	33.33	4.36	15.02	8.28	39.0	8.08	39.01
鐵	3.63	18.6	6.44	9.91	0.34	0.49	0.37	1.33	0.68	3.75	9.64	33.22	1.5	7.07	1.22	5.89
鋅	0.01	0.06	2.03	3.12	0.01	0.019	0.010	0.036	0.004	0.020	0.007	0.023	0.007	0.03	0.007	0.031
鎂	0.30	1.54	0.43	0.66	0.07	0.096	0.090	0.32	0.023	0.13	0.029	0.10	1.15	5.42	2.07	10.00
鈉	0.11	0.56	1.40	1015	0.16	0.23	0.074	0.27	0.060	0.33	0.048	0.17	0.11	0.52	0.14	0.68
鉛	0.09	0.46	1.63	2.51	1.44	2.09	0.009	0.032	0.004	0.019	0.0065	0.022	0.003	0.013	0.001	0.006
鈣	0.37	1.90	2.66	4.09	0.15	0.22	0.17	0.61	0.10	0.55	0.19	0.65	0.42	1.98	0.39	1.88
鎳	0.004	0.02	0.019	0.029	0.003	0.004	0.029	0.10		0.004	0.003	0.010	0.25	1.18	0.24	1.16
鋁	0.055	0.28	0.042	0.065	7.54	10.94	2.26	8.14	1.82	10.04	0.014	0.048	0.003	0.013	0.002	0.010
矽	0.070	0.36	0.35	0.54	0.86	1.25	0.27	0.97	0.18	0.99	0.043	0.15	0.32	1.51	0.32	1.55
其它物質 %	2.32	---	18.99	---	23.36	---	6.07	---	3.99	---	6.03	---	3.83	---	2.45	---



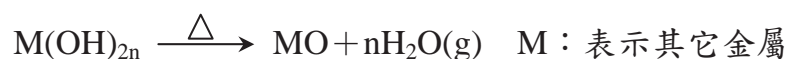
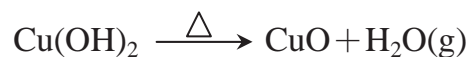
3.再利用率及方法

(1)再利用率說明

由於印刷電路板製程廢水處理設施所產生之含銅污泥中含有較高之金屬含量（主要為銅），然而均以氫氧化物之形態存在，故如能有效將含銅污泥中之水份及可燃份去除，並利用乾燥灰化之方式，將金屬氫氧化物先行轉化為金屬氧化物，再將金屬之氧化物脫氧還原為金屬，同時去除其它雜質金屬後，即可達成回收之目標，主要原理說明如下：

A.乾燥灰化處理

由於含銅污泥中含有較高之水分，故利用旋轉窯之一次燃燒室內 600～750 °C 之熱空氣乾燥污泥中水分，當含銅污泥進入時，於旋轉窯爐轉動時，利用重油燃燒所產生之熱氣進行含銅污泥之乾燥程序，將污泥中之水分蒸發為水蒸氣並由煙道排放，同時高溫亦使金屬氫氧化物轉化為金屬之氧化物。其相關之反應如下：



B.混料成型處理

將乾燥灰化完成後之氧化銅粉及二氧化矽依配比進行混合，並添加少量之水後，再進行成型作業，使各類原料混合凝聚為塊狀，以利後續作業，其中二氧化矽主要作為後續脫氧反應時之造渣劑。

C.脫氧還原處理

將成型完成後之原料置入爐床溫度為 1,900～2,000 °C 之直立式熔融爐中，同時加入焦炭進行脫氧還原反應，將原料中之氧化銅及其它金屬氧化物還原為金屬，主要反應式如下：



D. 除渣處理

由於含銅污泥中除銅離子外，尚含有其他金屬離子，而又以鐵離子之含量較高，為去除鐵離子以提高產品之純度，故於脫氧還原過程中，同時加入含矽化物之造渣材料，利用矽化物可與鐵之氧化物結合而形成熔點較高之複合物，再以爐渣之型態排出，以去除含氧化銅之乾燥污泥中之不純物。其反應式如下：



(2) 再利用廢棄物進料方式

A. 旋轉窯

依不同事業機構之含銅污泥各別進料，若進料後溫度下降，則污泥旋轉前進速度調慢，反之則調快。視污泥乾溼度及進料量調整入料至出料時間，平均入、出料時間約 45~60 分鐘。

B. 煉銅爐

以含銅量為 20% 之氧化銅粉為基準，因此對於銅含量未達 20% 無法直接進入煉銅製程之批次，將依據其銅含量作適當之計算調配，包括摻配高銅含量的批次方式，並經拌混作業使每一批次進入煉銅爐之原料其平均銅含量維持在 20% 以上，同時依據計算所得之銅含量及操作經驗，添加適當之焦炭及造渣材料等，確保煉銅製程作業穩定，且所得產品符合原訂之販售規格。

C. 精煉爐

以 80% 含銅量以上為基準操作，於煉銅過程中不斷攪拌及添加造渣劑，待銅液滿載，即將銅液倒入永源之銅錠模型，待冷卻即為銅錠。24 小

時操作，溫度約 1,300~1,600℃。

4.再利用作業程序

含銅污泥之再利用製程流程圖，如圖 5.35 所示。

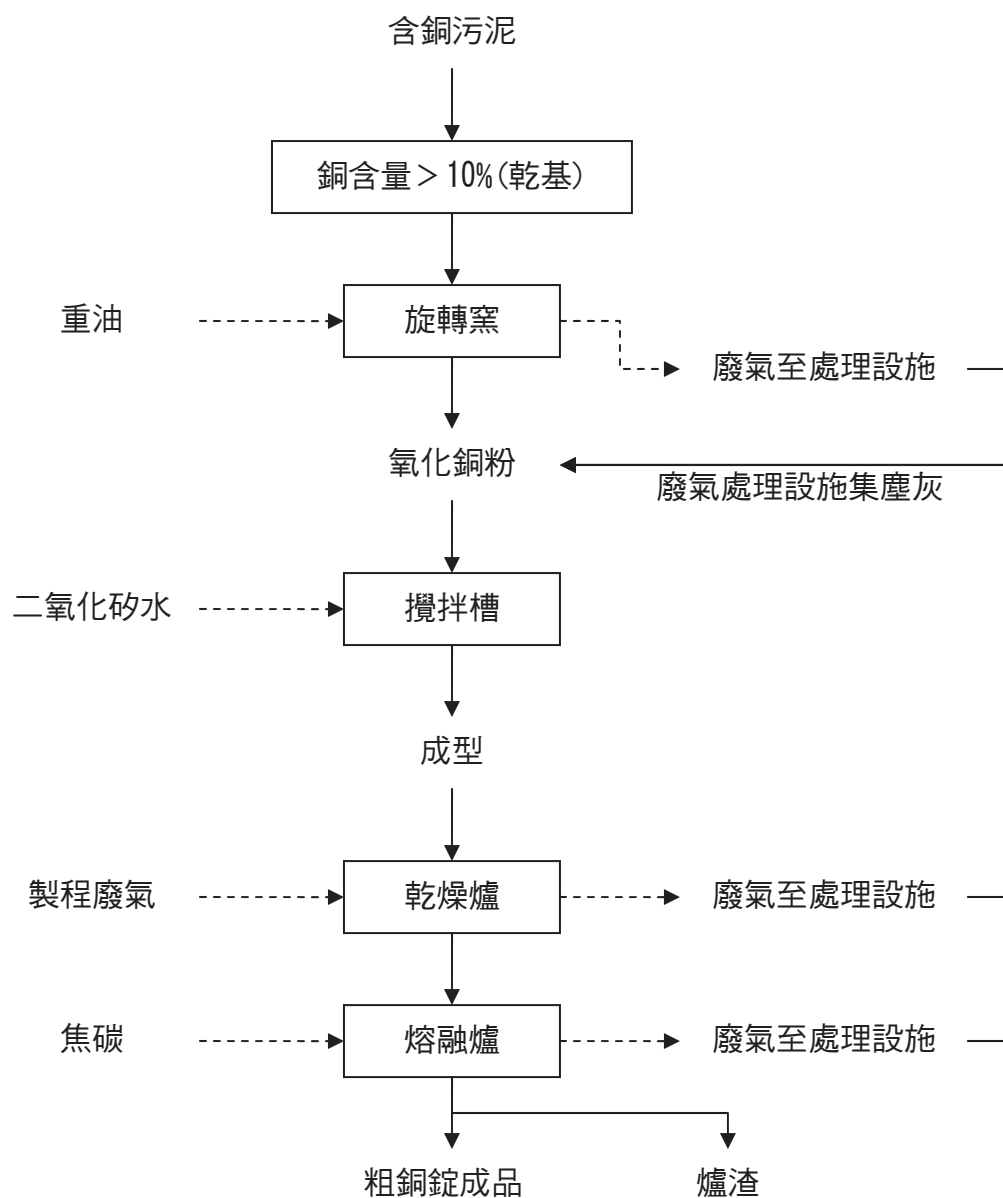


圖 5.35 含銅污泥再利用製程流程圖



- (1)每批進廠之含銅污泥先行進行銅含量之檢測，當確認銅含量是否符合進廠標準後，始得進行後續再利用處理步驟。
- (2)利用重油加熱使旋轉窯內溫度升至 $600\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，將含銅污泥中所含之水份加熱蒸發，同時高溫焙燒亦使金屬氫氧化物轉化為金屬之氧化物後，形成含氧化銅之乾燥污泥，並儲存於桶槽中。
- (3)經乾燥灰化後之氧化銅粉於攪拌槽中依分析數據加入定量配比之二氧化矽，並依黏著性加入適量之水份（約 4% 左右）後（廠內廢氣處理設施產生之集塵灰視實際產生狀況添加），攪拌完成後再利用人工進行成型，成型完成後再以輸送帶輸送至乾燥爐中，利用再利用製程中之廢氣進行烘乾，以將原料中之水份乾燥後，直接貯存於鐵槽中暫存備用。
- (4)將已摻配成銅含量 20% 之氧化銅粉及焦塵灰以人工進料之方式置入煉銅爐中，並加入定量配比之焦碳與玻璃粉（添加比例依氧化銅與三氧化二鐵之重量百分率而定），再利用重油加熱至 $1,300\sim 1,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，浮渣以人工撈除，待銅液冷卻後即為粗銅錠。
- (5)將成型完成後之原料與焦碳依 6：1 之重量比例，採批次進料之方式利用堆高鏟裝機熔融爐頂端投入，控制每批次（30 分鐘內）總投料重量約為 2,640 公斤，並由現場操作人員觀察熔融爐爐底檢視孔處之液面高度，待發現檢視孔高度已有爐渣產生時，則先利用人工由上層爐渣排出孔處進行爐渣之洩放工作，並視排出爐渣之狀況決定是否需進行返爐作業或直接以廢棄物之型態處理，爐渣排除作業完成後，再開啟爐底之洩料孔進行銅液之洩放，洩放之銅液直接排放至模具中，待冷卻後，即為粗銅錠成品。

5.再利用製程質量平衡圖

依本案含銅污泥之實際檢測報告，並配合理論計算與再利用機構之現有操作參數，各機構含銅污泥再利用製程之質量平衡計算如下：

(1)旋轉窯進料量

依各事業機構含銅污泥成分分析報告，旋轉窯中各事業機構含銅污泥之進料量如表 5.27 示。

表 5.27 旋轉窯含銅污泥進料成分統計表

事業機構名稱	進料量 (公噸/月)	三成份(公噸/月)			主要金屬含量(公噸/月)				
		水份	灰份	可燃份	銅	鐵	鈣	鋁	鎂
A 廠	40	32.20	5.82	1.98	3.02	1.45	0.14	0.02	0.12
B 廠	103	36.03	52.19	14.78	17.17	6.63	2.73	0.04	0.44
C 廠	5	1.55	2.21	1.24	0.51	0.017	0.007	0.37	0.04
D 廠	60	43.34	9.8	6.86	4.07	0.22	0.1	1.356	0.054
E 廠	40	32.75	5.17	2.08	2.41	0.27	0.04	0.72	0.009
F 廠	30	21.29	6.11	2.59	1.30	2.89	0.05	0.004	0.008
G 廠	60	47.27	9.52	3.21	4.97	0.9	0.25	0.002	0.69
H 廠	50	39.65	7.45	2.9	4.04	0.61	0.2	0.001	0.16
合計	388	254.08	98.28	35.64	37.49	12.987	3.517	2.513	1.521

(2)旋轉窯出料量

含銅污泥中之水份及可燃份完全於旋轉窯中蒸發或燃燒，同時依旋轉窯現有操作數據評估，實際氧化銅粉之出料量較檢測之灰份總量低，旋轉窯廢氣中粒狀物排出量約為含銅污泥總進料量（濕基）之 1%（其平均銅含量約為 10%），且均以集塵灰之型態排出，故各事業機構含銅污泥於旋轉窯之出料量如表 5.28 所示。

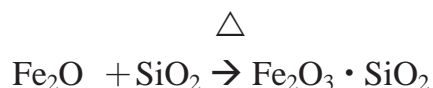
表 5.28 旋轉窯出料成分統計表

事業機構名稱	損耗量(公噸/月)				出料量 (公噸/月)	主要金屬氧化物 (公噸/月)	
	水份	可燃份	集塵灰	其它		CuO	Fe2O3
A 廠	32.20	1.98	0.4	0.09	5.33	3.77	2.07
B 廠	36.03	14.78	1.03	1.95	49.21	21.46	9.48
C 廠	1.55	1.24	0.05	0.11	2.05	0.637	0.02
D 廠	43.34	6.86	0.6	0.364	9.436	5.09	0.31
E 廠	32.75	2.08	0.4	0.16	4.61	3	0.38
F 廠	21.29	2.59	0.3	0.18	5.64	1.62	4.13
G 廠	47.27	3.21	0.6	0.23	8.69	6.21	1.29
H 廠	39.65	2.9	0.5	0.12	6.83	5.05	0.87
合計	254.08	35.64	3.88	3.204	91.796	46.837	18.55



(3)攪拌槽進、出料量

乾燥灰化後之氧化銅粉、二氧化矽及袋式集塵器收集之集塵灰，其中二氧化矽之添加量係依下列反應式計算：



各事業機構含銅污泥產生之氧化銅粉於攪拌槽之摻配量如表 5.29 所示。

表 5.29 攪拌槽物料摻配統計表

事業機構名稱	進料量(公噸/月)			出料量 (公噸/月)	主要金屬氧化物 (公噸/月)	
	氧化銅粉	二氧化矽	集塵灰		CuO	Fe ₂ O ₃
A 廠	5.33	0.76	0.4	6.49	3.77	1.81
B 廠	49.21	3.5	1.03	53.74	21.46	9.48
C 廠	2.05	0.007	0.05	2.1	0.637	0.02
D 廠	9.436	0.11	0.6	10.146	5.09	0.31
E 廠	4.61	0.14	0.4	5.15	3	0.38
F 廠	5.64	1.53	0.3	7.47	1.62	4.13
G 廠	8.69	0.48	0.6	9.77	6.21	1.29
H 廠	6.83	0.32	0.5	7.65	5.05	0.87
合 計	91.796	6.847	3.88	102.516	46.837	18.29

(4)熔融爐進、出料量

A.熔融爐進料量

主要為成型完成後之氧化銅粉、二氧化矽、集塵灰及焦炭，又焦炭之添加比例以總進料量之 1/6 估算。

B.熔融爐出料量

a.粗銅錠：

依現階段再利用期間之實際操作記錄，熔融爐對氧化銅粉中銅含量之平均回收率約為 90%，且粗銅錠中之銅平均含量以 90% 估算。

b.爐渣：

熔融爐中爐渣之產生主要來自氧化銅粉中未被回收之銅、氧化鎂、三氧化二鋁、氧化鈣、三氧化二鐵、添加之造渣材料（二氧化矽）及焦炭中之不純物等，焦炭中之不純物以 10% 計算，又假設含銅污泥其它物質中有 50% 亦以爐渣之型態排出。

c. 二氧化碳及其它氣體排放物：

於不考量入口燃燒輔助空氣之重量時，熔融爐中加入之碳皆形成二氧化碳排出，且其它損耗皆隨廢氣排放。

d. 故各機構含銅污泥於熔融爐中之進出料如表 5.30 所示。

表 5.30 熔融爐物料進出統計表

事業機構名稱	進料量(公噸/月)		出料量(公噸/月)		
	成型後原料	焦炭	粗銅錠	爐渣	氣體排放
A 廠	6.49	1.08	3.02	3.36	1.19
B 廠	53.74	8.96	17.17	25.73	19.8
C 廠	2.1	0.35	0.51	1.11	0.83
D 廠	10.146	1.69	4.07	4.57	3.196
E 廠	5.15	0.86	2.41	2.30	1.3
F 廠	7.47	1.245	1.30	5.63	1.785
G 廠	9.77	1.63	4.97	4.13	2.3
H 廠	7.65	1.28	4.04	2.43	2.46
合計	102.516	17.095	37.49	49.26	32.861

6. 主要設備規格及容量

(1) 旋轉窯：

以燃油加熱，利用熱氣使含銅污泥中之水分蒸發並促使銅金屬氧化，以使生成氧化銅粉。

規格：10 mL × ϕ 1.75 m

燃燒器：3 mL × ϕ 1.75 m，供油泵浦：10 HP

後燃燒器：2,800 mmL × 1,900 mmW × 5,500 mmH

材質：碳鋼、耐火材



(2)煉銅爐：

加入焦炭與造渣材料並高溫加熱，使氧化銅粉形成液狀金屬銅，冷卻後成為粗銅錠。

規格：7,750 m/mL×2,540 m/mW×3,400 m/mH

燃燒機：高壓氣流噴霧式，最大供油量：1,000 l/Hr

材質：耐火材、隔熱材、保溫材

(3)公用設施：

含電子地磅、貨梯、堆高機、移動式起重機。

(4)污染防治設施：

旋轉窯之防治設施有文氏洗滌器、填充床式洗滌塔、風車；煉銅爐之防治設施有旋風分離器、袋式集塵器、填充床式洗滌塔。主要為處理再利用過程中排放之廢氣，以降低再利用過程中對周圍環境所生之影響。

(5)精煉爐

規格：1,500 m/m ϕ ×3,000 m/mL

燃燒機：高壓氣流噴霧式，最大供油量：500 l/Hr

爐體材質：耐火材

7.再利用產品

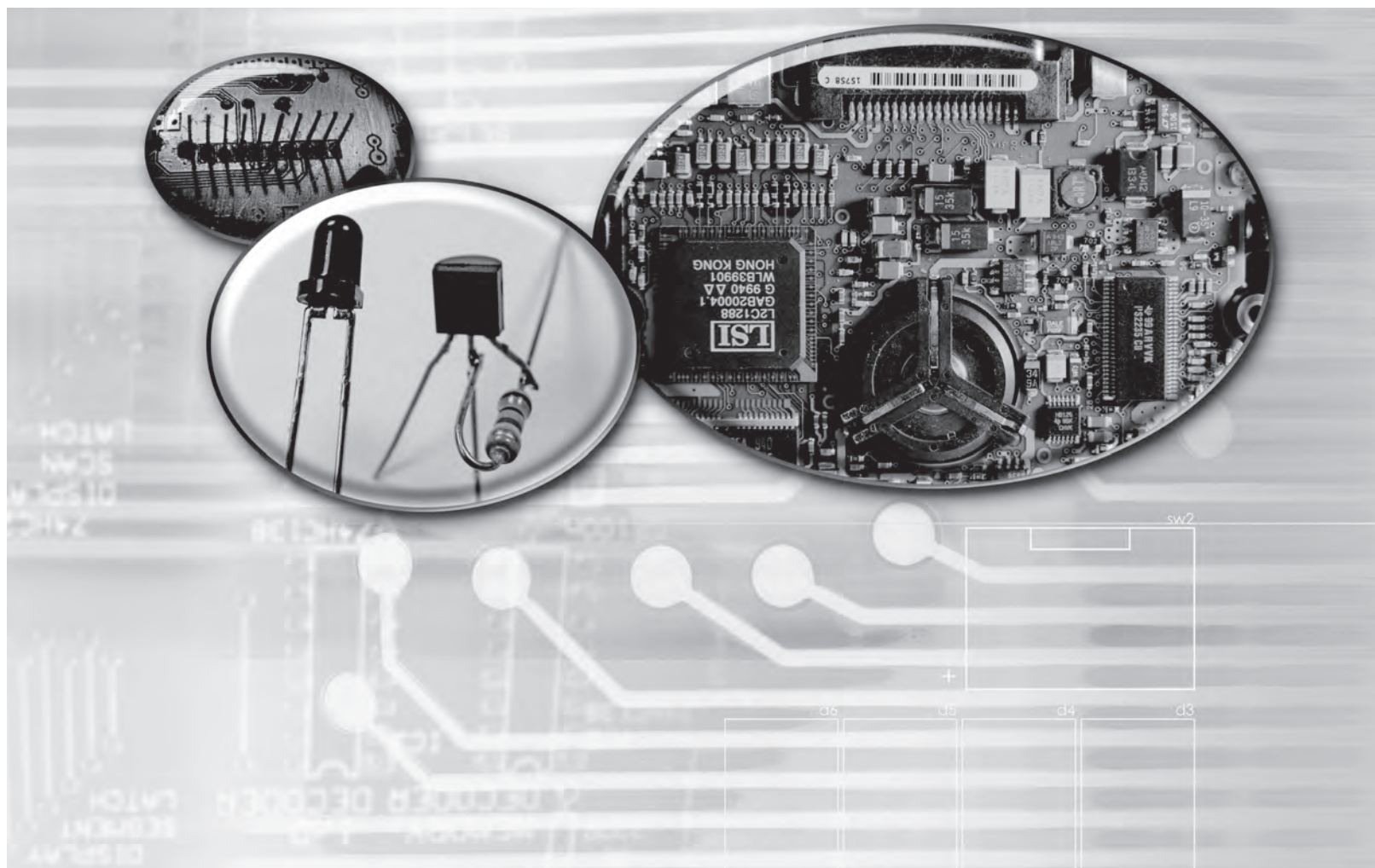
本案例之產品規格及用途如 5.31：

表 5.31 廢水污泥回收金屬產品規格

產品	用途	規格
氧化銅 (Copper Oxide CuO)	硫酸銅製造業	含水率 60% 以下，含銅率 30% 以上
粗銅錠	銅製品或銅合金加工廠之原料	銅含量 > 80%

第六章

資源化效益





第六章 資源化效益

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，隨著電子資訊工業的蓬勃發展，使得該產業的成長更加快速。由於電路板業製程複雜，使用多種化學藥劑及特殊原料，因此排放的廢水、廢液及廢棄物等種類繁多，除了含有多種有機性污染物外，更蘊含大量的銅及鎳等重金屬。因此，在進行資源回收工作時，應對該項資源化產品市場與技術要有全盤性的瞭解，現將歸納以下幾點因素並說明之：

1. 事業廢棄物組成複雜性

事業廢棄物可資源回收再利用價值可依其組成單純與否來進行評估，組成成分愈單一的廢棄物，其資源化過程愈簡單，資源化成本也就愈低。反之，組成成分愈多元化的廢棄物，其資源化過程愈複雜，資源化成本也就愈高。一般而言，一般事業廢棄物可經由簡單回收分類來減低廢棄物組成的複雜性；至於事業廢棄物則可藉由廠內管理使其組成較單純化。然而，這些作法在實際運作上端賴執行確實與否。

2. 資源化產品市場接受性

隨著新興產業崛起與傳統產業轉型，國內相關資源回收業者的技術能力，正面臨不少衝擊，對於不同製程產生之事業廢棄物種類變異速度，只有不斷改善既有設備及提升回收技術外才能因應。

6.1 資源化產品應用說明

以下便針對電路板業產生的廢棄物再利用產品的規格、特性、應用範圍及行業資訊等進行說明：

1. 含金屬之印刷電路板廢料

含金屬之印刷電路板廢料主要來自來自印刷電路板製造過程之不良品、邊料或來自相關廢棄資訊產品中之印刷電路板。含有貴金屬銅或金或鉑族等。因此在廢板邊料回收後再利用產品，主要有兩項：

(1) 銅料

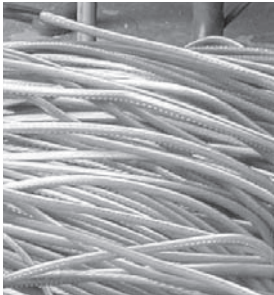
多層印刷電路板之基板材質主要為玻纖環氧樹脂基板，一般玻纖環氧樹脂基板係利用環氧樹脂進行銅箔及玻璃纖維布間之黏合處理而形成外表為



裸銅之夾層板，故基板之主要成分組成為銅箔、玻璃纖維布及環氧樹脂。將基板內部的銅箔析出，即可得到銅料。

- A.規格：銅含量達 70% 以上(表 6.1 性質說明表)
- B.用途：作為銅錠製造廠的原料，製成銅錠後，在銷售至銅煉廠。
- C.應用範圍：經由銅錠廠在製程銅錠後，凡相關銅金屬工業，均可銷售。

表 6.1 銅性質

項 目	內 容 說 明
化學命名	銅
化學式	Cu
摩爾質量 (g/mol)	63.546
密度 (g/cm ³)	8.92
熔點 (°C)	1,084.4
沸點 (°C)	2567
外觀	

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

(2)玻纖樹脂料

基板主要成分除了銅箔外，還含有玻璃纖維布及環氧樹脂，利用粉碎原力將廢板邊料，研磨至粒徑 0.83mm (20mesh)以下之微細粉末，利用比重將銅與玻璃纖維布及環氧樹脂分離，即可得到玻璃纖維布及環氧樹脂(玻纖樹脂粉)再生產品。

- A.規格：
 - 粒徑：0.25 mm(60 mesh)以下。
 - 金屬含量 1% 以下。

-其它：重金屬溶出量低於 TCLP 溶出毒性試驗標準。

B.特性：由於再利用製程產出之玻纖樹脂粉不得做為與人體直接接觸之產品，故玻纖樹脂粉主要為製程添物。

C.用途：聚氨脂樹脂粒製程之添加物，再提供為鞋類製品之原料使用。

2.廢鹼性蝕銅液：

主要於印刷電路板產品製造之線路蝕銅製程產生，廢鹼性蝕銅液主成份為 NH_3 及 NH_4Cl ，乃利用氨與銅產生氨銅錯合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ 進而溶解掉銅而達蝕銅目的。

(1)產品名稱

經處理後之廢鹼性蝕銅液及硫酸銅廢液，製成鹼性蝕刻液及硫酸銅晶體 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

(2)產品用途

鹼性蝕刻液可回到印刷電路板鹼性蝕刻製程，進行使用。而硫酸銅部分其為藍色結晶狀，可用於棉及絲織品印染的媒染劑、製造藍色及綠色顏料、用作殺蟲劑、水的殺菌劑、木材防腐劑、銅的電鍍、電池及製造催化劑。同時亦可用於有色金屬選礦（浮選）工業、船舶油漆工業、農業飼料添加，及其他化工原料製造。

(3)產品規格及品管方式

鹼性蝕刻液品質標準，如表 6.2 所示。一般工業級硫酸銅品質標準如表 6.3 所示。本資源化產品不適用於農業、飼料添加之用途，將僅以工業用途為限



表 6.2 蝕銅新液品質標準

項 目	規 格 標 準
比 重	0.03±0.025
鹼 當 量 (N)	6.2±0.5
氯 離 子 (g/L)	165±15

表 6.3 一般工業級硫酸銅品質標準

項 目	工業一級	工業二級
含量($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，(%)	96	93
銅含量	(Cu:24.4%)	(Cu:23.6%)
水不溶物，(%)	0.45	0.45
游離硫酸，(%)	0.25	0.25
鐵 (Fe)，(%)	0.4	1.0
吸 附 水，(%)	2.9	5.3

3.硫酸銅/蝕刻廢液

主要為光電半導體製造業等電子廠於蝕刻製程中所產生之廢蝕刻液及廢硫酸銅，而由於不同行業或不同製程中，廢棄物中所含之其它金屬亦有所不同，分析其主要成分包括銅、錫、鋅等多種金屬。

(1)資源化產品

目前許可之廠商中再利用方式，主要將廢蝕刻液或廢硫酸銅經過過濾、中和後再利用為氫氧化銅，進行回收金屬銅再利用。由於來源廢蝕刻液中含銅量亦不近相同，故資源化產品品質各廠亦不相同，其製成之氫氧化銅含銅量由 25%至 35%皆有，如表 6.4 所示，其主要成分除以氫氧化銅為主外，尚包含鐵、鋁、錳、錫等其它少量金屬氫氧化物。也有部份再利用機構製成硫酸銅之方式，依不同廢棄物來源而稍有不同，以主要以經過濾、結晶、中和後，再製成資源化產品工業用之硫酸銅，目前再利用機構所生產之資源化產品氫氧化銅並無相關產品規格標示，而再利用後之資源化產品硫酸銅之純度由 93%至 98.5%皆有(如表 6.5 所示)。

表 6.4 氫氧化銅許可資源化產品品質規格

再生產品	再利用許可 產品規格
氫氧化銅	含銅量 > 25% (濕基)
	含銅量 30~35%

表 6.5 硫酸銅許可產品規格

再生產品	再利用許可產品規格
硫酸銅	純度 > 93%(工業二級) 水不溶物 < 0.45% Fe < 1 %
	純度 > 98.5% 含銅量 > 25%
	純度 > 95% 含銅量 > 24%

(2)產品用途：


A.氫氧化銅

由於我國並無大型煉銅廠進行銅錠之冶鍊，故目前氫氧化銅主要之市場皆以大陸為主，由國內再利用機構製成氫氧化銅後，即送往大陸煉銅廠進行精煉，最後製成 99% 以上純度之銅或高純度之氧化銅，再供給各種銅製品生產工廠或化工廠進行使用。

氫氧化銅之基本特性詳如表 6.6，可用於作為分析試劑、電池電極、醫藥、農藥、催化劑、媒染劑、顏料、飼料添加劑與紙張染色劑等用途。



表 6.6 氫氧化銅性質

項目	內容說明
化學命名	氫氧化銅
化學式	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
摩爾質量 (g/mol)	97.56
密度 (g/cm ³)	3.328
相態	藍色或藍綠色凝膠或淡藍色結晶粉末
溶解狀況	不溶於水，溶於酸、氨水和氰化鈉。
外觀	

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

B. 硫酸銅

目前國內已有工業級之硫酸銅國家標準(CNS 2199)，主要規範項目包括純度及結晶水溶液等項，詳細之標準內容如表 6.7 所示。

表 6.7 工業級硫酸銅之國家標準要求品質

顏色及形狀	藍色結晶
純度	98.5%
其它	本品之水溶液呈酸性反應且結晶水不得大於 36.2%

目前資源化產品硫酸銅之市場穩定，主要用途包括作為染整廠中色彩固著劑或導氧劑、防腐藥物之原料及電鍍加工製程及製造殺蟲劑之原料等多項用途。目前再利用機構回收再製之硫酸銅銷售除國內市場外尚包括鄰

近之東南亞、大陸等國外市場。


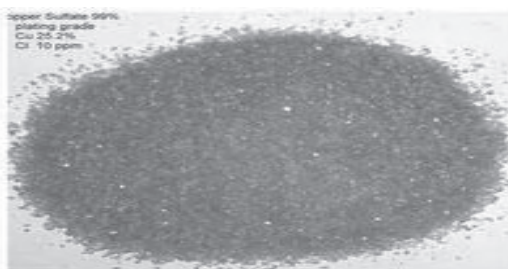
硫酸銅之基本特性詳如表 6.8，用於紡織品媒染劑、農業殺蟲劑、水的殺菌劑、飼料添加劑與鍍銅等多項用途，運用範圍相當廣泛。

硫酸銅水溶液有強力的殺菌作用，農業上主要用於防治果樹、麥芽、馬鈴薯、水稻等多種病害，效果良好，惟對銹病、白粉病作用較差。另外，由於其對植物產生藥害，因此僅使用於銅離子藥害忍耐力強的農作物或休眠期的果樹使用，且硫酸銅水溶液是一種預防性殺菌劑，需在病發前使用。同時，硫酸銅水溶液也可用於稻田、池塘除藻。

硫酸銅水溶液也是一種微量元素肥料，能提高葉綠素的穩定性，預防葉綠素不致於過早地被破壞，促進作物吸收，作物缺銅時失綠，果樹缺銅時，果實小，果肉變硬，嚴重時果樹死亡，對銅敏感的作物是禾穀類作物如小麥、大麥、燕麥等，主要用於種子處理和根外追肥。其用法據業者表示，硫酸銅水溶液對禾穀類浸種採用 0.01%~0.05% 溶液，根外追肥用 0.2%~0.4% 硫酸銅溶液，玉米拌種每公斤用 0.05 克硫酸銅。若作基肥，每畝用 1.5~2kg，每隔 3~5 年施用一次。



表 6.8 硫酸銅性質

項 目	內 容 說 明
化學命名	五水合硫酸銅
化學式	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
摩爾質量 (g/mol)	249.68
密度 (g/cm ³) 和相態	2.286, 藍色三斜晶系晶體
溶解狀況	溶於水和氨水
加熱	加熱至 110℃失去四分子結晶水，250℃失去全部結晶水。 650℃分解成氧化銅和三氧化硫。
外觀	 <p>Feed Grade 飼料級</p>
	 <p>電鍍級</p>

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

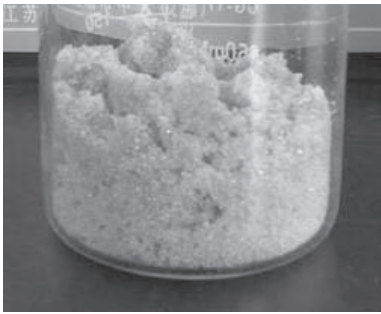
C. 氯化亞鐵再利用產品之用途說明

氯化亞鐵之基本特性詳如表 6.9，可用於瑪瑙染色、化學催化劑、媒染劑與冶金電鍍等用途，也可進一步加工製成三氯化鐵與聚合氯化鐵。氯化亞鐵可直接用於廢水處理，氯化亞鐵晶體易潮解，易溶於水，在空氣中暴露極易氧化為三價鐵鹽。

目前，氯化亞鐵多直接用於污、廢水處理，在印染、電鍍、皮革廢水處理中有著廣泛應用。其性能對各類污水、電鍍、皮革廢水有明顯的處理效果，對廢水、污水中各類重金屬離子的去除率接近 100%，處理成本低，

是污、廢水處理比較理想的藥劑。另外，氯化亞鐵獨有的脫色能力，也適用於染料、染料中間體及印染行業的廢水處理。

表 6.9 氯化亞鐵性質

項目	內容說明
化學命名	氯化亞鐵
化學式	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
摩爾質量 (g/mol)	198.71
密度 (g/cm ³)	1.93
溶解狀況	易溶於水
外觀	 <p>氯化亞鐵晶體</p>

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

D. 多元氯化鋁再利用產品之用途說明

多元氯化鋁之基本特性詳如表 6.10，是一種常用的混凝劑，將水中微粒迅速行成膠羽，以加速沉降，降低水中的懸浮固體(S.S)及化學需氧量(COD)，較以往使用之硫酸鋁更具獨特的效果，可廣泛使用於工業界廢水處理，對含礦物雜質、高濁度、高污染之水質使用，極具凝集沈澱之功效。



表 6.10 多元氯化鋁性質

項目	內容說明
品名	多元氯化鋁 (PAC)
化學式	$Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

4.廢剝錫液

印刷電路板剝錫作業所排放之廢剝錫液中之主要金屬成分為錫、銅及鐵，其餘金屬之含量則較低。

(1)資源化產品

A.產品之生產、成分、型式、品質及標示

目前許可之廠商中再利用產品規格及銷售用途如表 6.11 所示，一般均採用中和法進行處理，直接利用鹼性物質(如氫氧化鈉溶液等)調整廢液之 pH 值至 8.0~9.0，使廢液中所含之錫、銅、鐵等離子形成溶解度較低之金屬氫氧化物而沈澱，再以擠壓過濾之方式製成含水率較低之泥餅後，再提供為相關工業進行精煉，由於此類濾餅中含有大量的銅、鐵等金屬氧化物、氫氧化物及其它鹽類，故市售之價值較低，同時經中和處理後之濾液亦需進行二次處理，又增加回收製程之操作成本。

表 6.11 許可再利用產品規格及銷售用途表

項目	建議規格			建議用途
金屬錫	錫純度大於 90%			錫精煉廠或錫合金加工廠之原料
錫化合物	二氧化錫	純度大於 40%	錫含量大於 30%	
(二氧化錫、氫氧化錫)	氧化亞錫	純度大於 35%	錫含量大於 20%	
化錫)	錫精礦	純度大於 30%	錫含量大於 30%	

資料來源：昶昕實業股份有限公司大園廠與本手冊整理。

B.主要產品之產業現況及與相關產業互動的發展情形：

a.銲錫棒、銲錫絲、錫膏

電子零件組裝工廠及印刷電路板之電子元件銲接方式大致上可分為手銲 (Hand Soldering)、波峰銲(Wave Soldering)及熔銲(Reflow Soldering)三大類，其中手銲即利用銲槍與銲錫絲進行點焊，較常運用於維修或用自動機銲進行焊接，市場運用規模較小，因此目前電子組裝廠及印刷電路板大批量銲接電子元件方式，多採取波銲及熔銲，所謂波銲係將已熔融銲錫棒成為液錫，再利用液錫在馬達幫浦驅動下，向上揚起的單波或雙波，對斜向上升輸送而來的印刷電路板，從下向上壓迫使液錫進孔形成銲點，目前波峰銲是應用多年之傳統量銲方式。

因應資訊產品輕薄短小之趨勢需求，因此發展出熔銲方式，以 SMT(表面黏著技術)自動插件製程為主，各種表面黏著元件在電路板面上的互連引腳，須先在板面承墊上印著錫膏，再進行定位黏著，並融熔錫膏永久銲接，以取代傳統的波峰銲接製程，因 SMT 對精密度之要求提昇，錫膏製作之技術門檻亦隨之提高。

根據工研院資料顯示，近幾年全球生產印刷電路板地區中，中國大陸及台灣分別為全球第三大及第四大印刷電路板生產國，僅次於日本及北美地區，歐美 PCB 業者因生產成本過高使產值衰退的狀況最為嚴重。亞洲則是主要成長動力來源，其中中國大陸成長最為明顯，近三年來年複合成長率高達 22%。2003 年台灣電路板產業的產值約 43.86 億美元，市佔率約 13.2%，排名全球第四位。因此台灣及中國大陸地區對於銲錫棒、錫膏之應有其穩定需求。

b.錫球、陽極棒

電鍍屬基礎工業，須以穩定且高純度錫球與陽極棒，方能有優良的電鍍效果，其電子科技應用範圍廣泛，如在印刷電路板製程中，製作多層 PCB 板，每一層板子在黏合前必須先鑽孔與電鍍使各層板之電路相互連接，中國大陸及台灣目前已分別是全球第三、四大生產國，且產值規模呈現持續成長。由於電鍍廣泛運用於電子相關製程，再者國內為印刷電路板及被動元件之主要生產國之一，因此對於錫球及陽極棒維持穩定需求。

C.產品相關之國內外標準

資源化產品金屬錫錠目前有 CNS9879 國家標準，種類與化學成分如表



6.12 所示。用於以鉛錫合金為主之一般用焊錫目前有 CNS2475 國家標準。

表 6.12 金屬錫錠之國家標準要求品質

種類	化學成分%						建議用途
	錫 Sn	鉛 Pb	銻 Sb	砷 As	銅 Cu	鐵 Fe	錫精煉廠或 錫合金加工 廠之原料
第 1 種 A	99.90 以上	0.020 以下	0.020 以下	0.020 以下	0.030 以下	0.020 以下	
第 1 種 B	99.90 以上	0.038 以下	0.020 以下	0.031 以下	0.030 以下	0.020 以下	
第 2 種	99.80 以上	0.050 以下	0.050 以下	0.050 以下	0.050 以下	0.050 以下	
第 3 種	99.50 以上	—	—	—	—	—	

資料來源：CNS9879 國家標準與本計畫整理。

D.產品市場狀況

目前資源化產品之市場穩定，主要用途包括如下：

- 錫棒主要應用於各種電子組裝裝配工廠的波錫製程及印刷電路板工廠的噴錫製程。
- 錫球主要應用於印刷電路板及被動元件的電鍍工程製程使用。
- 錫絲主要應用於各種電子組裝裝配工廠於裝配或維修時使用。
- 錫膏主要應用於 SMT 表面黏著技術的電子組裝裝配廠銲接各式零組件。
- BGA 錫球主要應用於半導體封裝技術，如 BGA、CSP 製程等。
- 上述各類型工廠生產所需之各種助錫劑。

(3)產品規格與用途建議方案

資源化產品之市場競爭力往往取決於市場價格，而市場價格則受資源化產品品質及市場供需所影響，對於重新作為生產原料或產品之資源化產品，除必須符合產品規格要求外，尚須考量資源化成本、再生原料市場價格與供需量等因素。

A.錫棒、錫球

錫棒主要運用於印刷電路板製程中，而錫球則是運用於印刷電路板



及被動元件製程中；台灣目前已成為重要之印刷電路板及被動元件生產國，因此對於錒錫棒及錒球需求穩定，而目前供應錒錫棒及錒球之國內廠商多屬中小企業。

B. 錒膏

台灣為全球電子產品主要代工地區之一，在電子產品發展日漸輕薄短小趨勢下，業者相繼引進 SMT 自動化插件製程，因此國內對錒膏需求逐年成長，目前國內錒膏供應係以日商為主，國內廠商則以業強公司及昇貿公司相繼投入開發生產，在電子產品未來毛利持續壓縮，而國內錒膏無論品質及價格日漸具有競爭力下，未來應會逐步採用國內製造錒膏。

C. 錒錒球 (BGA)

由於 IC 的集積度和時脈快速的增加，在接腳數的增加以及晶片電性、散熱的需求帶動下，具有高密度、精細化、多接腳化、封裝面積小等特性的 BGA 及 CSP 封裝將有大幅的成長。

台灣 IC 封裝材料中 BGA 錒球與其他封裝材料相較，呈現快速成長，而國內 BGA 錒球供應，根據 ITIS 統計 2002 年約 90% 來自國外，主要供應商為千住金屬、美商 Alpha 及住友金屬。近年來台灣廠商持續投入 BGA 錒球生產，品質也頗受國際 IDM 廠及專業封裝廠的肯定，若能與相關封裝產業策略聯盟並爭取大廠認證，在國內生產廠商持續提升技術及生產品質下，應有機會扭轉目前以外商為主流的生態。

金屬類之錒錠目前國內雖有相關之國家標準 CNS9879，但目前市場中錒錠錒純度需在 99.90% 以上即可作為錒錒棒、錒球、錒膏與錒錒球等之印刷電路板及被動元件製程與 IC 封裝材料基本原料。金屬類一般用焊錒目前有 CNS2475 國家標準規範中對銅之殘存量有一定之限制，初步先以目前市場中有錒錒 A 級、B 級與 S 級使用如表 6.13 所示，依據歐盟全面禁止廠商在其產品或零組件當中使用含有鉛 (Pb)、汞 (Hg)、鎘 (Cd)、六價鉻 (Cr^{+6})、多溴聯苯 (PBBs)、溴二苯醚 (PBDEs) 六種有害物質。RoHS 指令具備指標性作用，在各種無鉛焊錒中，以 Sn-Cu 系統的熔點最高。由於無鉛焊接的熔點提高，比原本的錒鉛焊接的熔點高約 30°C，因此，必須確認各部分設備物質的耐熱溫度、加熱爐的加溫條件最佳化、改善溫度控制等各方面問題。目前由國外開發出無鉛的「錒-銀-銅」錒錒，錒錒所需製程的溫度高，對整體系統的穩定性及產品可靠度造成不良影響，且使用的廠商須修改現在生產線設備來配合此材料，但其專利權又為日本、美國



所擁有，售價頗高。無鉛鉛錫之建議標準為鉛 $Pb < 0.1\%$ ，其餘化學成分如同鉛錫 A 級。

表 6.13 鉛錫 A 級之化學成分要求品質

種類	級別	符號	種類	級別	符號
Sn95	S	—	Sn63	S	Sn63S
	A	Sn95A		A	Sn63A
	B	Sn95B		B	Sn63B
Sn65	S	Sn65S	Sn60	S	Sn60S
	A	Sn65A		A	Sn60A
	B	Sn65B		B	Sn60B

種類	化學成分%									建議用途
	錫 Sn	鉛 Pb	不純物							
			銻 Sb	銅 Cu	鉍 Bi	砷 As	鐵 Fe	鋅 Zn	鋁 Al	
Sn95A	94~96	殘	0.20	0.05	0.05	0.03	0.03	0.005	0.005	錫精煉廠或錫合金加工廠之原料
Sn63A	62~64	餘	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	

資料來源：1.半導體業廢棄物資源化技術手冊，經濟部工業局，2001 年 12 月。

2.國家標準 CNS2475 標準規範與本計畫整理。

5.廢錫渣

廢錫渣主要來源為錫製品之製造加工廠及印刷電路板業，廠內使用之主要原料為錫錠，同時依產品需求特性，亦會添加其他少量之金屬（如鋅等），由於各類金屬原料及雜質及表層之氧化行為，故於熔融混煉過程中，原料中之雜質及表層之金屬氧化物無法熔融而會以爐渣之型態排出。

(1)錫錠：

可提供為印刷電路板使用之錫條、錫絲原料，亦可提供其他各類錫製品廠使用，其產品規格(表 6.14)依業主要求及製程摻配比例。

(2)錫鉛銅錠：



可提供為錫基軸承合金及高溫焊料之原料，依相關規格為：錫含量為 50～60%、鉛含量為 25～35%、銅含量為 8～15%，其餘雜質之含量則不得超過 3%。

表 6.14 再利用產品規格表

產品名稱	規 格	用 途
錫鉛銅錠	錫含量為 50～60% 鉛含量為 25～35% 銅含量為 8～15% 其餘雜質之含量則不得超過 3%	錫基軸承合金及高溫焊料之原料

6.含銅污泥

印刷電路板製造加工廠於廠內生產作業過程中，均會使用酸性藥液進行銅基材表面之清潔、電鍍或其它化學處理行為，並於處理加工完成後，再利用大量之清洗水來去除處理物件表面所殘留之化學藥液，以確保後續製程中各不同化學藥液槽液之清潔性，同時為避免各階段清洗水中殘留藥液濃度之累積而影響後續物件之表面清洗效果，故會再將清洗水以廢水之型態連續性排放，由於加工製造過程中所使用之基材均為含銅之材質，故清洗廢水中之主要污染物質為溶解性之銅離子，目前許可之廠商中皆以高溫融煉方式，將含銅污泥融煉成銅錠，進行回收金屬銅再利用。由於再利用機構使用之高溫融爐及前處理方式各廠不同，加上來源含銅污泥中含銅量亦不近相同，故資源化產品品質各廠亦不相同，其製成之銅錠含銅量由 80%至 95%以上皆有，其主要成分除以金屬銅為主外，尚包含鐵、鋁、錳、錫等其它少量金屬。目前再利用機構皆將資源化產品銅錠製成長條塊狀，大小約與磚塊相同，製成之銅錠上並無相關產品規格標示。

(1)產品規格：

.粗銅錠；銅含量>80%(如表 6.15~6.16 所示)

(2)產品用途：

.粗銅錠；銅製品或銅合金加工廠之原料



表 6.15 氧化銅許可資源化產品品質規格

再生產品	再利用許可 產品規格
氧化銅	含銅量 > 40%
	含銅量 > 30% (水份 < 60%) 含銅量 35% (水份 45%)

表 6.16 銅錠許可產品規格

再生產品	再利用許可產品規格
銅錠	含銅量 86%
	含銅量 > 95%
	含銅量 > 80%

氧化銅之基本特性詳如表 6.17，主要作為玻璃、搪瓷、陶瓷工業的著色劑。另外，氧化銅也可作為光學玻璃的磨光劑，用於製造染料、有機催化劑載體以及銅化合物，還可用於人造絲製造工業，以及作為油脂的脫硫劑與其他銅鹽製造的原料，也是製作人造寶石的原料。

表 6.17 氧化銅性質

項目	內容說明
化學命名	氧化銅
化學式	CuO
摩爾質量 (g/mol)	79.55
密度 (g/cm ³)	6.3~6.49
相態	黑色單斜晶系結晶或黑到棕黑色無定形結晶性粉末
溶解特性	不溶於水和醇，溶於稀酸、氯化銨、碳酸銨和氰化鉀。
熔點 (°C)	1326
外觀	<p>Copper Oxide Cu78.0% Min(Industry Grade)</p> 

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

(3)應用範圍：

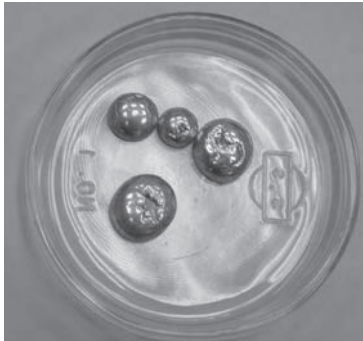
目前資源化產品銅錠於市場上屬供不應求，故近年來價格上昂。由於我國並無大型煉銅廠進行粗銅錠之精鍊，而目前市場上如純度不達 99% 以上之銅錠皆需加工至 99% 以上才可使用至銅製品之加工生產或合金之調配使用，故目前銅錠主要之市場皆以大陸為主，由國內先將含銅污泥製成銅錠或氧化銅後，再送往大陸煉銅廠進行精煉，最後製成 99% 以上純度之銅，再供給各種銅製品生產工廠或其它金屬加工廠進行使用。

7.粗金再利用產品之用途說明

金之基本特性詳如表 6.18，其用途除裝飾用外，主要用於電氣工業。由於金之活性小，故常作為電極，電器插接件也通常鍍金以防止氧化。半導體製造業於晶片內引線的焊接，以及其他半導體器件製作，也需要金作為內部引線。



表 6.18 金性質


項目	內容說明
化學命名	金
化學式	Au
摩爾質量 (g/mol)	197
密度 (g/cm ³)	19.3
熔點 (°C)	1064.18
沸點 (°C)	2856
外觀	

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

8.銀再利用產品之用途說明

銀之基本特性詳如表 6.19，除裝飾用途外，主要用於電力工業。由於銀之活性小，故常用於作為電線等導電體，特別是在導體、開關接觸器和熔斷器中。銀在電子工業中最重要的用途是提供厚膜塗層，最普遍的是銀鈰合金用於絲遮罩回、多層磁電容器和製造水下開關，塗銀薄膜也用在汽車電熱擋風玻璃中以及用在導電粘合劑中。銀易於從雙鹼金屬氰化物中產生電解沉澱，因而廣泛應用於電鍍製程。另外，許多可充電或不可充電的電池，也使用銀合金做陰極。雖然昂貴，但銀電池的功率重量比優於其它金屬。這一類電池中最常見的是小的鈕扣型氧化銀電池，用於手錶、照相機和其它類似的電器產品中。

表 6.19 銀性質

項目	內容說明
化學命名	銀
化學式	Ag
摩爾質量 (g/mol)	108
密度 (g/cm ³)	10.49
熔點 (°C)	961.78
沸點 (°C)	2162
外觀	

資料來源：行政院環境保護署事業廢棄物管制資訊網

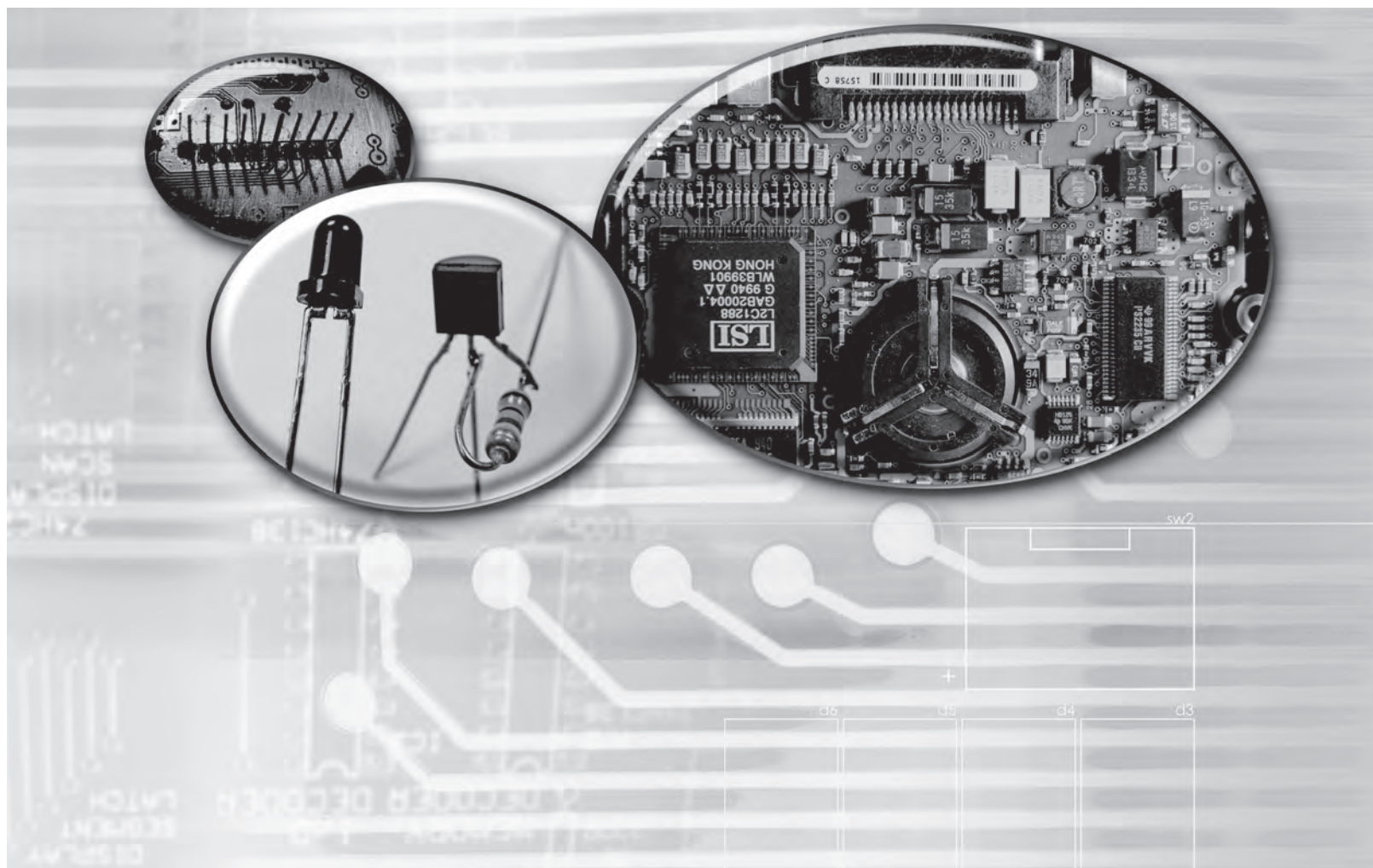


參考文獻

1. 彭錢塘，電路板無鉛焊墊之現況，電路板會刊，第 12 期，民國 90 年 4 月。
2. 陳國賢、趙佩琪、黃錦明、鄭宏德、朱昱學，台灣地區電路板業事業廢棄物清理現況及展望，電路板會刊，第 13 期，民國 90 年 7 月。
3. 鄭智和，廢印刷電路板之處理技術介紹，電路板會刊，第 14 期，民國 90 年 10 月。
4. 朱昱學，電路板業廢棄物清除處理現況與發展趨勢，電路板會刊，第 15 期，民國 91 年 1 月。
5. 童家慶，台灣電路板產業現況與未來發展，電路板會刊，第 16 期，民國 91 年 4 月。
6. 王文裕，清潔生產與環境績效指標，工業污染防治季刊，第 75 期，民國 89 年 7 月。
7. 經濟部工業局，電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。
8. 經濟部工業局，印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，民國 89 年 9 月。
9. 經濟部工業局，印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，民國 85 年 5 月。
10. 台灣電路板協會，電路板業廢棄物清理現況調查與研訂改善因應對策計畫，民國 90 年 7 月。
11. Osaka University，日本電子業界之無鉛情形。
12. 日本 Polymer Digest，1999 年 1 月。
13. 環保政策對電路板產業之影響，工研院經貿中心產業資訊服務計畫(ITIS)，民國 90 年 2 月。
14. 經濟部 86 年度污染防治技術開發及推廣計畫—總報告，經濟部，民國 86 年 6 月。
15. 2007 台灣電路板產業市場調查報告，台灣電路板協會，民國 97 年 6 月。
16. 2006 電子零組件工業年鑑，民國 95 年 5 月。
17. 印刷電路板業含銅廢水回收處理案例，工業污染防治工程實務技術研討會論文集，經濟部工業局，民國 88 年 12 月。

附錄

再利用機構查詢 途徑介紹





附錄 再利用機構查詢途徑介紹

許可再利用機構

為便於廢棄物產源事業查詢經濟部許可之再利用機構，建立維護檢索查詢方式有：(a)點選台灣地圖上再利用機構所在地縣市查詢；(b)以「縣市別」及「廢棄物代碼」欄位檢索；(c)以「全國」欄位查詢。查詢網址：請至工業廢棄物清理與資源化資訊網(<http://www.iw-recycling.org.tw/>)項下「再利用>>經濟部許可再利用機構」查詢。檢索結果包括：工業廢棄物名稱、技術、再利用機構及其聯絡資料、再利用機構已許可再利用之工業廢棄物再利用容量及尚餘再利用容量等欄位。分述如下：

A. 點選台灣地圖上再利用機構所在地縣市查詢



B. 以「縣市別」及「廢棄物代碼」欄位檢索



印刷電路板業 資源化應用技術手冊



工業廢棄物清理與資源化資訊網 - Microsoft Internet Explorer

檔案(E) 編輯(E) 檢視(V) 我的最愛(A) 工具(T) 說明(H) Google G 開始 設定 書籤

網址(D) http://www.iw-recycling.org.tw/page3-1-1.asp 連結 小幫手

經濟部工業局
Industrial Development Bureau
Ministry of Economic Affairs

工業廢棄物清理與資源化資訊網
Industrial Waste Clearance, Treatment and Recycling Information net

問題諮詢 | 訪客留言 | 電子報 | ENGLISH | 網站地圖

您現在的位置: 首頁 -> 再利用 -> 經濟部許可再利用機構查詢

Function Menu

- 活動訊息
- 資源化工業
- 再利用
- 共同清除處理
- 廢棄物交換中心
- 技術資訊
- 諮詢服務
- 資源化法規
- 巴塞爾公約
- 政府獎勵措施
- 相關網站連結
- 其它資料下載

經濟部許可再利用

再利用許可系統

縣市別: 台北市

廢棄物代碼: A-0001 查尋

機構代碼: 開始查詢

名稱: (代碼完全查詢/名稱模糊查詢)

累計查詢人數: 17418

備註: 縣市別為「全國」時, 廢棄物代碼不可為空白。

完成 網際網路

C. 以「全國」欄位查詢

工業廢棄物清理與資源化資訊網 - Microsoft Internet Explorer

檔案(E) 編輯(E) 檢視(V) 我的最愛(A) 工具(T) 說明(H) Google G 開始 設定 書籤

網址(D) http://www.iw-recycling.org.tw/page3-1-1.asp 連結 小幫手

經濟部工業局
Industrial Development Bureau
Ministry of Economic Affairs

工業廢棄物清理與資源化資訊網
Industrial Waste Clearance, Treatment and Recycling Information net

問題諮詢 | 訪客留言 | 電子報 | ENGLISH | 網站地圖

您現在的位置: 首頁 -> 再利用 -> 經濟部許可再利用機構查詢

Function Menu

- 活動訊息
- 資源化工業
- 再利用
- 共同清除處理
- 廢棄物交換中心
- 技術資訊
- 諮詢服務
- 資源化法規
- 巴塞爾公約
- 政府獎勵措施
- 相關網站連結
- 其它資料下載

經濟部許可再利用

再利用許可系統

縣市別: 全國

廢棄物代碼: 查尋

機構代碼: 開始查詢

名稱: (代碼完全查詢/名稱模糊查詢)

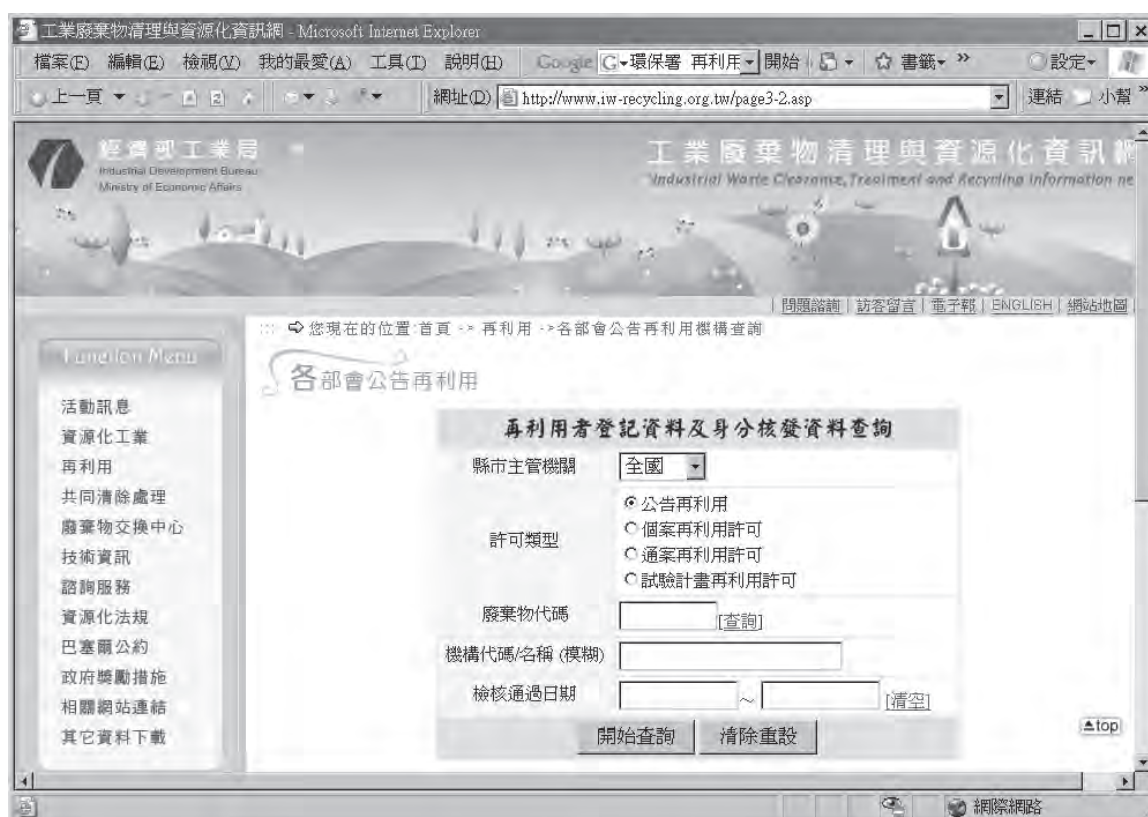
累計查詢人數: 17418

備註: 縣市別為「全國」時, 廢棄物代碼不可為空白。

網際網路

公告再利用機構

依據縣市主管機關、許可類型、廢棄物代碼、機構代碼/名稱等條件，可篩選出符合各條件之名單，查詢結果為所有檢核通過之再利用登記檢核。請至工業廢棄物清理與資源化資訊網(<http://www.iw-recycling.org.tw/>)項下「再利用 >>各部會公告再利用機構」查詢。



1. 查詢範圍：內政部、財政部、經濟部、教育部、交通部、農委會、衛生署及國家科學委員會等單位無需再利用許可廢棄物種類之再利用機構（依廢棄物清理法第 39 條規定，陸續訂定發布所管事業之事業廢棄物再利用相關管理辦法，共計公告 92 項可再利用之事業廢棄物種類及管理方式）
2. 於取得再利用機構相關資料後，仍應再瞭解該機構是否符合廢棄物再利用相關規定，如尚有需協助釐清之處，可電洽再利用機構所在地的地方環保機關或各目的事業主管機關，俾提供協助。

國家圖書館出版品預行編目資料

印刷電路板業資源化應用技術手冊/經濟部工業局,財團法人臺灣綠色生產力基金會編著.--二版.--臺北市：工業局出版；臺北縣新店市：臺灣綠色生產力基金會發行，民 98.06

201 面；21×29.7 公分

ISBN 978-986-01-8843-1 (平裝).--

1.廢棄物利用 2.工業廢棄物處理 3.電子業

445.974

98010364

印刷電路板業資源化應用技術手冊

編 著：經濟部工業局；財團法人台灣綠色生產力基金會

發行人：杜紫軍

總編輯：許明倫

編輯企畫：楊伯耕、林明傳、林政江、余騰耀、張啟達

執行編輯：林冠嘉、張育誠

出版所：經濟部工業局

台北市大安區信義路三段 41 之 3 號

(02)2754-1255

<http://www.moeaidb.gov.tw>

發行所：財團法人台灣綠色生產力基金會

台北縣新店市寶橋路 48 號 5 樓

(02)2910-6067

<http://www.tgpf.org.tw>

出版日期：中華民國九十八年六月二版

設計印刷：信可印刷有限公司

定 價：400 元

GPN：1009801366

ISBN：978-986-01-8843-1(平裝)

本書同時登載於工業廢棄物清理與資源化資訊網，網址為

<http://proj.moeaidb.gov.tw/riw>