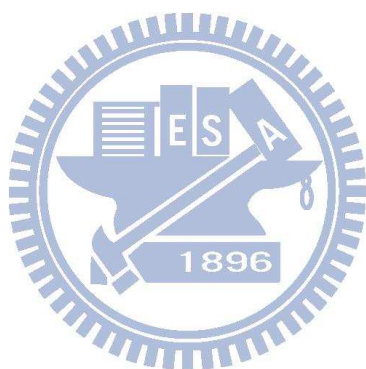


目錄

第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 IC 基板業	3
2.1.1 IC 基板業產品	3
2.1.2 IC 基板業廢水處理流程	4
2.2 化學銅廢水特性介紹與處理法	5
2.2.1 EDTA 特性	5
2.2.2 pH 與 EDTA 之關係	6
2.2.3 EDTA 之水溶性及金屬置換能力	8
2.2.4 EDTA 之錯合反應	9
2.2.5 EDTA 錯合物之穩定性	9
2.2.6 EDTA 在印刷電路板工廠之應用	10
2.2.7 EDTA 處理法	11
2.3 電解系統相關理論	17
2.3.1 電解理論	17
2.3.2 金屬離子質傳效應	20
2.3.3 影響電解反應的因素	21
2.3.4 電解設備	24
第三章 實驗設計、材料與方法	28
3.1 化學銅廢水電解實驗流程	29
3.1.1 小型實驗流程	29
3.1.2 實廠流體化床電解實驗	29
3.2 實驗因子確認	30
3.3 實驗裝置	31
3.3.1 小型電解實驗裝置	31
3.3.2 實廠流體化床式電解循環槽	32
3.4 水質分析方法	36
第四章 結果與討論	37
4.1 化學銅電解實驗對殘銅濃度之比較	37
4.1.1 固定操作電流下對殘銅濃度的影響	37
4.1.2 相同 pH 值下對殘銅濃度之關係	47
4.1.3 不同操作參數對重金屬去除效率之探討	52
4.1.4 電流效率與殘銅濃度之探討	62
4.2 操作參數對 COD 水質之探討	64

4.3 實廠電解系統驗證結果之探討	72
4.3.1 電解系統殘銅濃度之驗證結果	72
4.3.2 電解系統對 COD 水質之驗證結果	74
4.3.3 生物處理系統現況分析	74
4.3.4 化學銅電解系統經濟效益評估	77
第五章 結論與建議.....	79
5.1 結論.....	79
5.2 建議.....	79
參考文獻	80



圖目錄

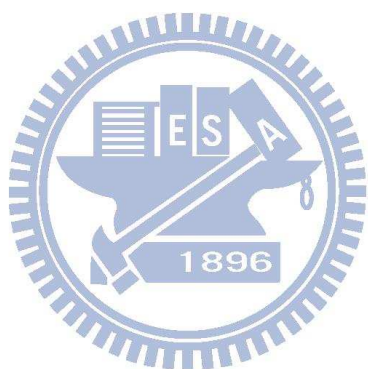
圖 2-1	基板產品及應用(終端產品).....	3
圖 2.2	PBGA 4 層(Layer)與 2 層板製造差異	4
圖 2-3	EDTA 結構式.....	6
圖 2-4	EDTA 在不同 pH 下的解離型式	7
圖 2-5	螯合物礦化路徑.....	14
圖 2-6	基本電解反應示意圖	17
圖 2-7	塔弗線與螯合物相互效應圖.....	22
圖 2-8	平板式電解回收系統	25
圖 2-9	流體化床式電解設備	26
圖 2-10	圓筒式與傳統平板電解原理之差異.....	27
圖 2-11	圓筒式電解系統示意圖	27
圖 3-1	電解設備及附屬元件	31
圖 3-2	COD 檢測儀器及加熱器	32
圖 3-3	實廠循環槽.....	34
圖 3-4	實廠電解槽側面圖	34
圖 3-5	循環電解槽.....	35
圖 3-6	電解設備變壓器及控制盤.....	35
圖 4-1	電流 1 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖.....	38
圖 4-2	電流 2 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖.....	38
圖 4-3	電流 3 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖.....	39
圖 4-4	電流 4 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖.....	39
圖 4-5	殘銅濃度與 pH、電流等高線及反應曲面圖 (1 小時)	41
圖 4-6	殘銅濃度與 pH、電流等高線及反應曲面圖 (4.5 小時)	42
圖 4-7	殘銅濃度與 pH、電流等高線及反應曲面圖 (8 小時)	43
圖 4-8	殘銅濃度與 pH、時間等高線及反應曲面圖 (1 安培)	44
圖 4-9	殘銅濃度與 pH、時間等高線及反應曲面圖 (2.5 安培)	45
圖 4-10	殘銅濃度與 pH、時間等高線及反應曲面圖 (4 安培)	46
圖 4-11	不同電流下殘銅濃度趨勢圖 (pH2)	47
圖 4-12	不同電流下殘銅濃度趨勢圖 (pH3)	48
圖 4-13	不同電流下殘銅濃度趨勢圖 (pH4)	48
圖 4-14	殘銅濃度與電流、時間等高線及反應曲面圖 (pH2)	49
圖 4-15	殘銅濃度與電流、時間等高線及反應曲面圖 (pH3)	50
圖 4-16	殘銅濃度與電流、時間等高線及反應曲面圖 (pH4)	51
圖 4-17	不同 pH 與固定電流(1,2)下銅去除效率關係圖.....	52
圖 4-18	不同 pH 與固定電流(3,4)下銅去除效率關係圖.....	53
圖 4-19	pH2 時銅去除率與電流、時間等高線及反應曲面圖.....	55

圖 4-20	pH3 時銅去除率與電流、時間等高線及反應曲面圖.....	56
圖 4-21	pH4 時銅去除率與電流、時間等高線及反應曲面圖.....	57
圖 4-22	殘銅濃度與 pH、電流、時間等操作參數比較圖.....	58
圖 4-23	不同操作電流下一階反應關係圖.....	61
圖 4-24	反應速率 K 與時間關係圖.....	61
圖 4-25	不同 pH 及電流值其電解效率趨勢圖.....	62
圖 4-26	電流 1A 於不同 pH 值下電解效率比較圖.....	63
圖 4-27	不同 pH 及電流下 COD 降解變化趨勢圖.....	65
圖 4-28	pH2 於不同操作參數下等高線及反應曲面圖.....	66
圖 4-29	pH3 於不同操作參數下等高線及反應曲面圖.....	67
圖 4-30	pH4 於不同操作參數下等高線及反應曲面圖.....	68
圖 4-31	電解 1 小時於不同操作參數下等高線及反應曲面圖.....	69
圖 4-32	電解 4.5 小時於不同操作參數下等高線及反應曲面圖.....	70
圖 4-33	電解 8 小時於不同操作參數下等高線及反應曲面圖.....	71
圖 4-34	電解 8 小時後殘銅濃度與去除率趨勢圖.....	73
圖 4-35	電解 8 小時後 COD 濃度與去除率趨勢圖.....	74
圖 4-36	生物系統進出流水 COD 變化趨勢圖.....	75
圖 4-37	生物系統進出流水殘銅濃度變化趨勢圖.....	76
圖 4-38	廢水系統流程修改圖.....	76



表目錄

表 2-1	銅與 EDTA 錯合物及氫氧化物的解離常數.....	8
表 2-2	EDTA 及其鈉鹽於水中溶解度與溫度之關係.....	8
表 2-3	重金屬於不同 pH 下與 EDTA 的螯合能力.....	9
表 2-4	EDTA 錯合物的穩定常數.....	10
表 2-5	現有化學銅處理法優缺點.....	16
表 2-6	電極材質釋出氫的塔弗方程式 a、b 值.....	23
表 4-1	不同 pH 與操作電流下於 8 小時後銅電解去除效率比較表.....	53
表 4-2	假一階方程式回歸線斜率 (R^2)	60



第一章 前言

隨著時間的演變，印刷電路板工業隨著消費性電子需求增加而蓬勃發展，然電路板工業隨著封裝技術的純熟進而演變為更高階之IC基板，基板透過與晶片的連結發揮功能，廣義的來說，基板也是由許多接點/線路的組成，因此與印刷電路板的構造，有一定的相似程度，但主要差異來自體積及層數的不同。要達到多層的製程條件，必須在內層與外層線路有良好的電性，就必須透過不同的加工方法，所以2層板的製程方法下，與印刷電路板有著類似的製程。

IC基板業為達多層的要求及體積的降低，其製造過程中使用種類眾多且繁複的化學原料，進而衍生空氣、廢水、廢棄物等環境污染問題，為符合放流水法規標準，各廠家需投入大量心力以降低環境污染問題及提升綠色企業形象。

1.1 研究緣起

IC基板製造程序中使用種類繁多且繁雜的化學物質，產生許多種類及特性繁雜的污染物，尤其以濕式製程中大量使用許多的酸鹼性化學藥劑，如硫酸、鹽酸、硝酸等，若未經妥善處理而排放至水體中，會造成環境污染外，更可能使生物累積而造成更大的危害。

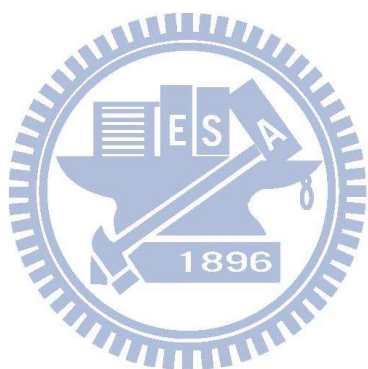
化學銅廢液為IC基板業鍍通孔（PTH）製程中所產生，而其槽液中內含大量螯合物（EDTA）、甲醛、氫氧化鈉等，其中：EDTA屬六牙基螯合物容易與銅離子結合形成EDTA-Cu，因溶解度積(Ksp)與Cu(OH)₂相當，難以使用化學混凝沉澱去除，須使用特殊方式予以妥善處理。若不能妥善處理可能造成化學沉澱(生物)系統處理效能降低，進而使放流水質超出放流法規標準。

本研究所採案例為一工業區外IC基板業之工廠，每日廢水量約6,000 CMD、生物處理水量約600 CMD，每日產生化學銅廢液約6,000 L，銅離子濃度約1,000~2,000 mg/L，COD約50,000~100,000 mg/L。因此，若以銅離子濃度進流量計算，則每日化學銅需提供銅離子濃度為1~2 mg/L；而COD提供量為50~100 mg/L，大幅降低廢水系統處理能力。因此如何妥善處理化學銅廢液為該工廠廢水處理上重要的課題。

實廠建置的流體化床電解設備係利用報廢的金電解回收設備予以改裝再利用，符合綠色企業資源化廢棄物回收再利用的精神。

1.2 研究目的

本研究所探討之目的係為妥善處理化學銅廢水，避免放流水質超出銅及COD排放標準為主，再以處理過程中回收金屬銅為輔，降低廢水系統運轉成本。因此，以汰換廢棄之流體化床電解系統修改為化學銅處理單元，再藉由新增設之化學銅處理系統探討電解處理化學銅可行性及優化操作參數。以符合放流水標準為前提，希望能作為後續化學銅處理單元之參考。更藉由此處理單元降低生物性抑制因子（甲醛、銅離子）進入後端生物處理系統，影響生物處理效能。



第二章 文獻回顧

2.1 IC 基板業

2.1.1 IC 基板業產品

IC基板(Substrate)廠在半導體製程上扮演著將積體電路晶片(零階構裝),安裝到載板或導線架的程序上的一階構裝重要角色,其他像是構裝完成的晶片組裝到模組或介面卡的二階構裝,或將介面卡安裝到母板或系統板的三階構裝中,製程複雜性、加工次數亦隨著階數增加而減少,換言之,IC基板廠不如積體電路晶片(Wafer)來的複雜,卻比印刷電路板(PCB)製程複雜。

IC基板廠在零階封裝上,扮演重要材料的角色,積體電路晶片(晶圓/Wafer)並不是一個可以獨立存在的個體,必須經過構裝程序與電器系統連結才能發揮整體的系統功能,在基板的產品種類中,像是PBGA(Plastic Grid Array)、CSP(Chip Scale Packages)、Flip Chip(覆晶)、SD(Secure Digital Card)、MMC(Multi-Media Card)都可以稱為基板的不同的種類,而不同的種類也因電子產品的用途而不同,如下圖2-1所示。



圖 2-1 基板產品及應用(終端產品)

基板透過與晶片的連結發揮功能,廣義的來說,基板也是由許多接點/線路的組成,因此與印刷電路板的構造,有一定的相似程度,但主要差異來自體積及層數的不同,從封裝技術演變可以略窺一二。

要達到多層的製程條件，必須在內層與外層線路有良好的電性，就必須透過不同的加工方法，所以2層板的製程方法下，就如同前述的，與印刷電路板有著類似的製程，如下圖2-2所示。

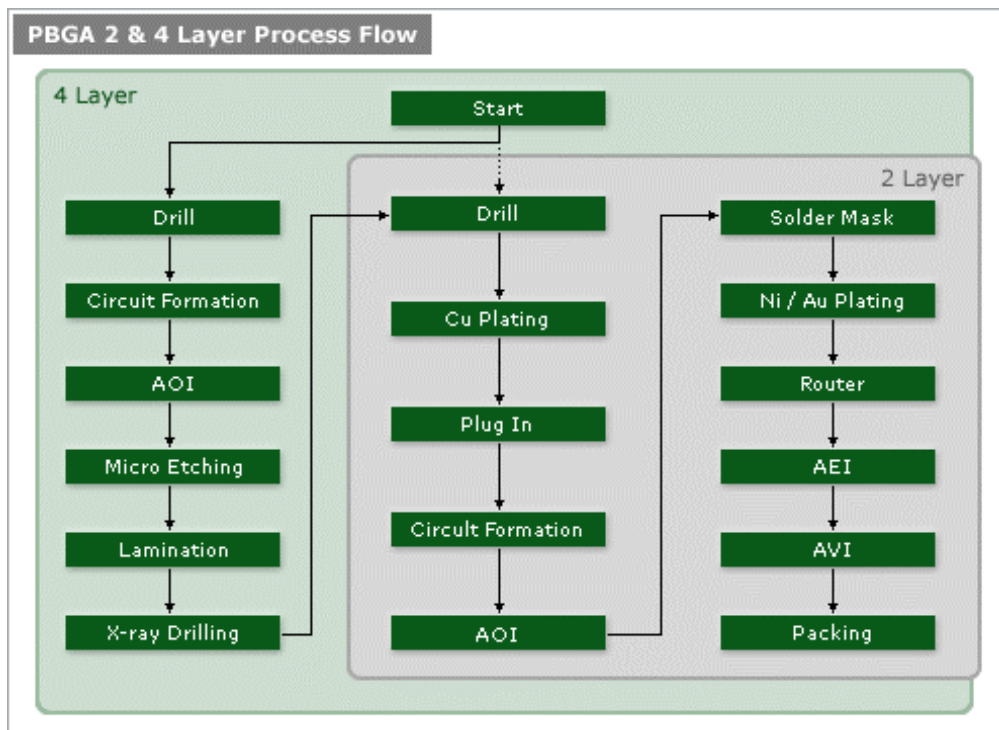


圖 2.2 PBGA 4 層(Layer)與 2 層板製造差異

2.1.2 IC 基板業廢水處理流程

IC基板業與PCB產業於製造過程相仿，因此具有數量眾多的濕製程，其中包括鍍銅線、棕化線、蝕刻線、鍍金線、化鍍金線、顯影線、PTH線、Desmear線及其他各種前處理及清洗線均屬濕製程，且每條濕製程均使用不同的化學品及其他添加劑，所排放的廢水種類非常複雜且繁瑣，因此在廢水處理上的困難度亦增添許多，圖2-3為某PCB產業廢水處理流程。

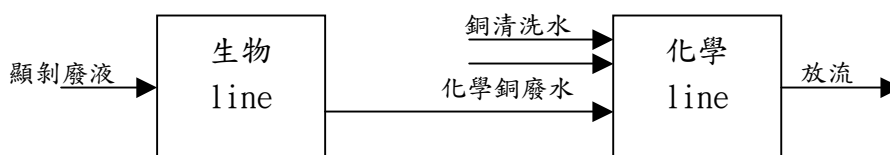


圖2-3 某PCB產業廢水處理流程

主要產生廢水的種類為低污染的清洗廢水及高濃度的廢液，一般清洗廢水為濕製程中清洗基板所使用，其重金屬及COD等濃度均不高，屬於連續性廢水，一般收集至廢水系統處理；高濃度廢液屬藥液槽老化或須調整時及使用終點才會排放，為高污染來源，無法直接排放至廢水系統處理而須依其特性予以分類收集後以定量稀釋或委外清運或特殊處理方式處理，避免影響放流水質。IC基板業廢水系統設計為氫氧化物沉澱法，生物處理法等設計，如有機類廢水採生物處理；無機類採混凝加藥處理等依據廢水特性予以分門別類處理以符合放流水標準。

依文獻指出當含有螯合物之廢水排入廢水系統時，因螯合物種之溶解度與氫氧化物沉澱法的pK值相若，EDTA-Cu 的 pK值為20.5、Cu(OH)₂的 pK值為20.4，可判斷此兩種物種具有相當的競爭力，因此可判斷以一般氫氧化物沉澱法無法有效去除水中重金屬離子，必定影響廢水系統處理銅離子之能力，且處理後放流水中銅離子含量不會因原廢水銅離子濃度低而降低（林坤明，2009）。一般重金屬氫氧化物沉澱法中溶解度很低，因此含重金屬廢水一般只需調整pH後即可得到不錯的沉澱效果及重金屬去除效率，但有螯合劑或錯合物進入時，可能會造成處理後的放流水無法符合放流水標準（3mg/L以下）。而化學處理系統對於COD的去除效果不佳，須藉由生物處理系統去除水中COD，但生物系統若有重金屬離子大量進入時亦會造成生物翻池現象，因此再進入生物系統前須將重金屬離子降至生物負荷內，以避免生物大量死亡而無作用。

2.2 化學銅廢水特性介紹與處理法

化學銅廢水係IC機板業於鍍通孔(PTH)製程中所產生，其廢水中含EDTA、甲醛、硫酸銅、液鹼等成分所組成，其製程條件係利用通孔內鈀沈積的催化無電鍍銅與甲醛作用，而使化學銅沈積。化學銅廢水因內含EDTA，因此在氫氧化物沉澱法較難以去除，因此將針對EDTA特性於下分節中予以討論。

2.2.1 EDTA 特性

EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid)學名為乙二胺四乙酸，屬於無色結晶的四元弱酸鹽，其分子量約292.25 g/mol，為常用的有機螯合

劑之一。微溶於水，不溶於一般有機溶劑，加熱到240°C分解。EDTA具有兩個胺基(Amino groups)與四個羧基(Carboxylic groups)，共有六個配位基可與金屬離子鍵結，為一強螯合劑，利用氮上的未共用電子對及酸基(COOH)與金屬離子利用配位基結合，形成錯化合物(Complex)或鉗合物類(Chelate)。下圖2-3為金屬離子與EDTA螯合後結構式。

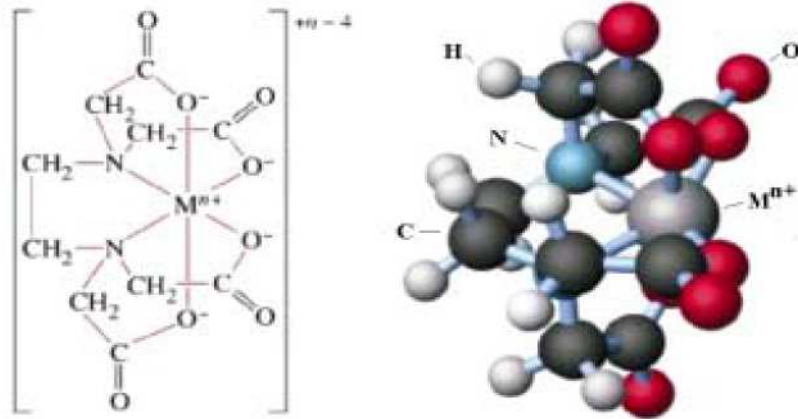


圖 2-3 EDTA 結構式

資料來源：周志豪，2005

2.2.2 pH 與 EDTA 之關係

EDTA於水溶液中有許多不同之型態，如： H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 H_4Y 、 H_5Y^+ 、 H_6Y^{2+} (其中Y：EDTA)，在鹼性環境下，大都以 Y^{4-} 型態存在、中性環境下有部分金屬離子與氫離子競爭，大都以 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 型態存在、而在酸性環境下，氫離子競爭力較強(金屬離子競爭力相對較差)，大都以 H_3Y^- 、 H_4Y 、 H_5Y^+ 、 H_6Y^{2+} 型態存在。

MINEQL計算出銅離子與EDTA在不同pH值情況下各存在型態之變化圖，如下圖2-4所示(劉2001)。可由圖中看出當 $pH < 2.5$ 時金屬離子競爭力較氫低(以銅為例)，因此大都以銅離子型態存在、當 $2.5 < pH < 9$ 時，大都以螯合型態存在(Cu-EDTA)、當 $pH > 9$ 時，氫氧根離子競爭力增加，有部分EDTA-Cu被 $Cu(OH)_2$ 取代。

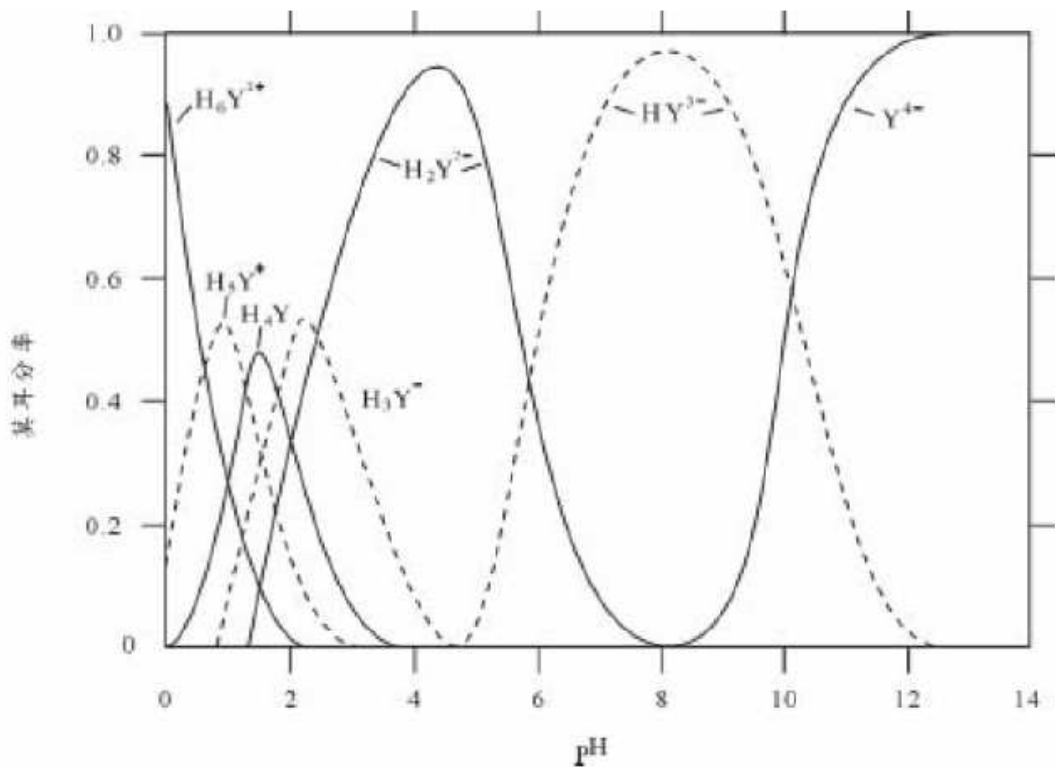


圖 2-4 EDTA 在不同 pH 下的解離型式

資料來源：周志豪，2005

由上述可知EDTA螯合能力強，銅離子容易被EDTA螯合形成EDTA-Cu²⁺型態存在，而該螯合物LogK值為20.5與Cu(OH)₂ LogK值為20.4，如下表2-1所示，此兩種化合物溶解度積值相近可能會造成氫氧化物沉澱法無法有效去除水中銅離子，而使銅離子超過放流水標準，因此需要大量投入氫氧化鈉，對於實廠操作上較為不利，除操作處理成本增加外亦有超過放流水標準之風險。

表 2-1 銅與 EDTA 錯合物及氫氧化物的解離常數【周志豪，2005】

Metal	Species	Log K
Copper(II)	CuOH^+	6.3
	Cu(OH)_2	20.4
	Cu(OH)_4^{2-}	16.4
	CuEDTA^{2-}	20.5
	CuHEDTA^-	23.9
	CuOHEDTA^{3-}	22.6

2.2.3 EDTA 之水溶性及金屬置換能力

EDTA 在水中的溶解度很小，實用價值不大。將 EDTA 中 2 個 H^+ 用 2 個 Na^+ 取代，就成為較易溶於水的 EDTA 二鈉鹽 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, EDTA -Na)，溶解度由 0.2g/L 提升至 10.8g/L (22°C)，EDTA 及其鈉鹽於不同溫度之溶解度如表 2-2 所示。

表 2-2 EDTA 及其鈉鹽於水中溶解度與溫度之關係

Sub Stance	22°C	40°C	80°C
H_4Y	0.2	0.2	0.5
NaH_3Y	1.4	1.4	2.1
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	0.8	13.7	23.6
Na_3HY	46.5	46.5	46.5
Na_4Y	60	59	61

(資料來源：Pribil, Rudoi, 1972)

C-C : 339 KJ/mole

C=O : 724 KJ/mole

C-O : 331 KJ/mole

C-H : 410 KJ/mole

O-H : 456 KJ/mole

C-N : 276 KJ/mole (Jaakko Ramo et al., 2001)

EDTA 不溶於冷水、酒精或常用的有機溶劑，易溶於氫氧化鈉溶液、

氨液及碳酸鹽溶液。

EDTA 能與許多金屬離子結合（如Ca ,Mg , Al , Mn ,Zn , Cd , Ba and Hg ）而生成可溶性之螯化合物（Chelate compound ）。不同 pH 值下重金屬與EDTA的螯合力不同，勃氏華斯化學公司（Bersworth Chemical Company）列出表2-3，顯示不同重金屬在pH變化下於碳酸鹽溶液磷酸鹽緩衝液之螯合力。

表 2-3 重金屬於不同 pH 下與 EDTA 的螯合能力

pH 4.00	Cr>Cu>Ni>Pb>Co
pH 6.50	Ni>Cu>Co>Zn>Cd>Ca
pH 8.65	Ni>Co>Cu>Zn>Cd>Ca>Mg>Sr>Ba
pH 11.00	Co>Ni>Cu>Zn>Cd>Ca>Mg>Sr>Ba

資料來源：中國國家標準 CNS，總號 1718，類號 K7218

2.2.4 EDTA 之錯合反應

錯合反應（complexation）的定義係指一金屬離子為中心原子與供應電子對的配位基化合生成錯合物或螯合物（chelate）的作用，配位基的分子或離子中至少有一個原子具有一對或以上未共用電子；或分子中有二電子，能提供中心金屬離子上的空軌域，使金屬離子之電子分佈呈近似鈍組合態。

EDTA具有可被金屬取代之4個氫和2個氮，共有6個配位基，屬多位配位基。EDTA 與金屬以1 (mole)：1(mole)比例結合，EDTA 解離生成物均可與金屬結合得MH₃Y，MH₂Y，MH，MY，其中以MY最穩定，EDTA螯合物非常穩定因素是由於分子內有錯合位置可產生像籠子的結構，此結構可有效包圍陽離子而與溶劑分子隔離。

2.2.5 EDTA 錯合物之穩定性

影響錯合物之穩定性主要有3個因素：(1)配位基性質；(2)金屬離子的電荷與半徑；(3)金屬在元素週期表之位置，錯合物之穩定性可由穩定常數（stability constant）來決定。

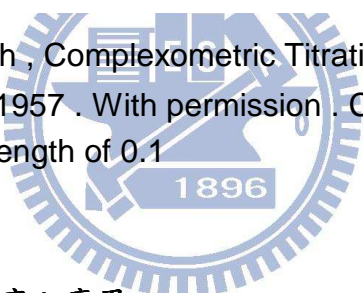
金屬離子與EDTA 鍵結的強弱取決於穩定常數之大小，穩定常數越

大螯合能力越強，表2-4為不同的金屬離子與EDTA 錯合反應的穩定常數。

表 2-4 EDTA 錯合物的穩定常數【張志誠，2004】

cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$	cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	2.1×10^7	7.32	Cu^{2+}	6.3×10^{18}	18.80
Mg^{2+}	4.9×10^8	8.69	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	16.50
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	10.70	Cd^{2+}	2.9×10^{16}	16.46
Sr^{2+}	4.3×10^8	8.63	Hg^{2+}	6.3×10^{21}	21.80
Ba^{2+}	5.8×10^7	7.76	Pb^{2+}	1.1×10^{18}	18.04
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	13.79	Al^{3+}	1.3×10^{16}	16.13
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	14.33	Fe^{3+}	1.3×10^{25}	25.10
Co^{2+}	2.0×10^{16}	16.31	V^{3+}	7.9×10^{25}	25.90
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	18.62	Th^{4+}	1.6×10^{23}	23.20

資料來源：G. Schwarzonbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. London: Chapman and Hall, 1957. With permission. Constants are valid at 20°C and an ionic strength of 0.1



2.2.6 EDTA 在印刷電路板工廠之應用

無電電鍍於印刷電路板上的應用日異月新，形成所謂的化學電鍍技術，此製程中添加許多的螯合劑，主要是與金屬形成穩定的螯合物，以控制金屬的濃度及作為鍍浴之緩衝劑，維持穩定的pH 值。目前國內印刷電路板工廠大部份使用無電鍍銅，製程中的溶液多添加EDTA，這些溶液使用一段時間後穩定性變差，必須廢棄更新，此稱為化學銅廢液。在鍍後板子抽出清洗過程中會帶出些廢液，造成清洗水的污染，稱化學銅清洗廢水；此廢水含有螯合劑，穩定性高，無法以傳統的物化方式處理，加入大量混凝劑去除效果不佳；此類溶液會嚴重干擾生物分解，降低生物處理效率

2.2.7 EDTA 處理法

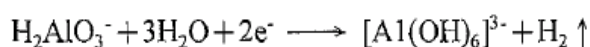
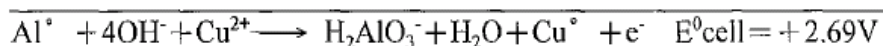
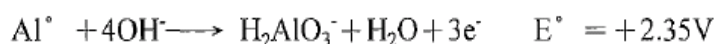
前幾節瞭解許多工業行業大量使用EDTA，此類工廠廢水若經未妥善處理即排入水體，其螯合的金屬毒性將對環境及飲用水品質造成重大危害，若再經生物累積性及其抗生物分解特性，勢必影響整個生態平衡。化學銅廢液因含螯合劑，故會與水中重金屬離子形成金屬螯合物，而螯合物的穩定性取決於金屬間離子鍵的數目而增加。一般而言，螯合物在水溶液中皆相當穩定而使廢水處理上增加一定的難度，歸納化學銅廢液處理法大致上可區分為以下數種其處理方法情形如下列：

1. 光解法

Franz Gunter Kari(1995)研究發現EDTA系列物種中只有Fe(III) EDTA可自然光解；廢水處理廠放流水進入Glatt河水後，河水中EDTA物種有50%Fe (III)-EDTA。夏日光照強度約800 w/hr/m²照射，在實驗室內可在1天內光解Fe (III)-EDTA，但在河流環境中因水生植物會吸收光，使光解速率降低85%。Allen P.Davids (1999)以2 g / L TiO₂當光催化劑，在pH3~8時光解法處理Cd(II)-EDTA，可光解2×10⁻⁵~10⁻⁴ M的Cd(II)-EDTA，在pH<4 時Cd (II)-EDTA 會吸附在TiO₂上，吸收光的能量後分子被破壞，pH>4 時Cd (II)-EDTA 會溶於水中，而且光解效率變差。

2. 鋁催化還原法

鋁催化還原法係利用金屬鋁電正性(electro-positive)且氧化還原電位較銅高的特性作為犧牲金屬，將電負性(electro-negative)的銅離子還原為金屬銅。於化學銅廢液中添加金屬鋁進行氧化還原反應，經電荷交換後使銅離子還原成金屬銅，而金屬鋁則逐漸溶解為錯合離子，以達到去除之效果。其反應方程式如下：



此反應為自發性並不添加其他催化劑，但在反應過程中會產生大量的氫氣，造成操作上的困難，若通風或抽氣設備不完善的情

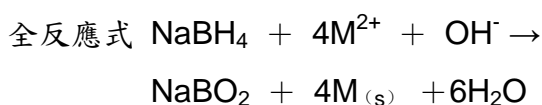
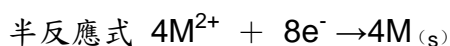
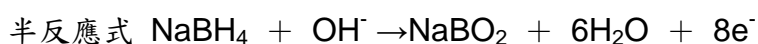
況下可能會造成人員操作上的風險。

3. 鈣鹽沉澱法

鈣鹽處理法係利用鈣離子與EDTA螯合鍵結能力較銅離子來的強且穩定的原理所發展出來的。在處理化學銅廢液時，添加鈣鹽並調整水中酸鹼值至11.5以上，鈣離子會取代銅離子位置與EDTA結合，而取代出之銅離子則與水中氫氧根離子形成氫氧化銅沉澱。一般市售的鈣鹽種類有：氯化鈣、生石灰、熟石灰、碳酸鈣等，而碳酸鈣溶解度較低，因此在EDTA處理上效果較差，其他鈣鹽處理效果皆不錯，惟需過量添加鈣鹽以確保處理效果，故產生大量污泥唯一大缺點。

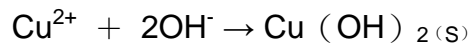
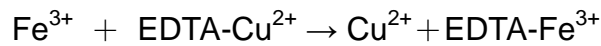
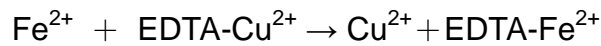
4. 還原法

利用強還原劑將水中金屬陽離子、金屬錯合物、金屬螯合物或其他金屬化合物還原成元素態金屬。以硼氫化鈉為例，理論上1莫耳的硼氫化鈉可將4莫耳的二價金屬離子還原成元素態金屬，利用此原理將硼氫化鈉加入化學銅廢液中，可將廢液中銅離子還原成金屬銅沉積。然在實際操作中發現硼氫化鈉實際用量較理論值為低，其原因為化學銅廢液中含有甲醛，甲醛可將銅離子還原成金屬銅所致。於實廠化學銅排廢管路須定期更換原因就是管內甲醛還原金屬銅沉積造成管內留量逐漸降低終至阻塞所致。硼氫化鈉還原方程式如下：



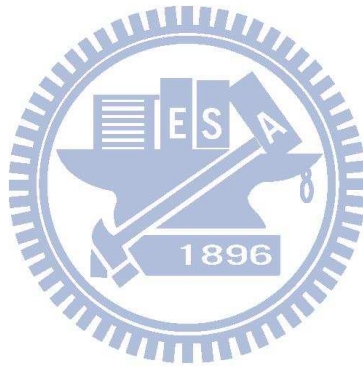
5. 鐵置換法

其原理與鋁置換法類似，係利用鐵或亞鐵離子與EDTA螯合能力較銅離子強且穩定特性進行置換。依據文獻顯示，EDTA在酸性條件下與重金屬離子間的螯合能力較弱，故利用此特性將酸鹼值調至3以下，將低EDTA與重金屬離子螯合後再添加鐵或亞鐵離子進行置換，使銅離子游離出來後再添加鹼劑調整酸鹼值至9以上，使水中銅離子或過量的鐵離子與氫氧根離子結合形成氫氧化物沉澱。其反應方程式如下：



6. 氧化法

一般常使用的氧化法有以漂白水、氯、臭氧等強氧化劑或利用高級氧化程序將螯合劑破壞，使水中重金屬游離後再予以去除。目前業界常使用Fenton氧化程序或UV+雙氧水或臭氧等排列組合處理EDTA-Cu，其原理係利用臭氧或UV光解後形成氫氧自由基（僅次於氯）為一強氧化劑，可氧化EDTA-Cu，可破壞EDTA化學鍵結，使形成較小之中間產物如：NTA、IDA、EDDA，其礦化路徑如下圖2-5所示：



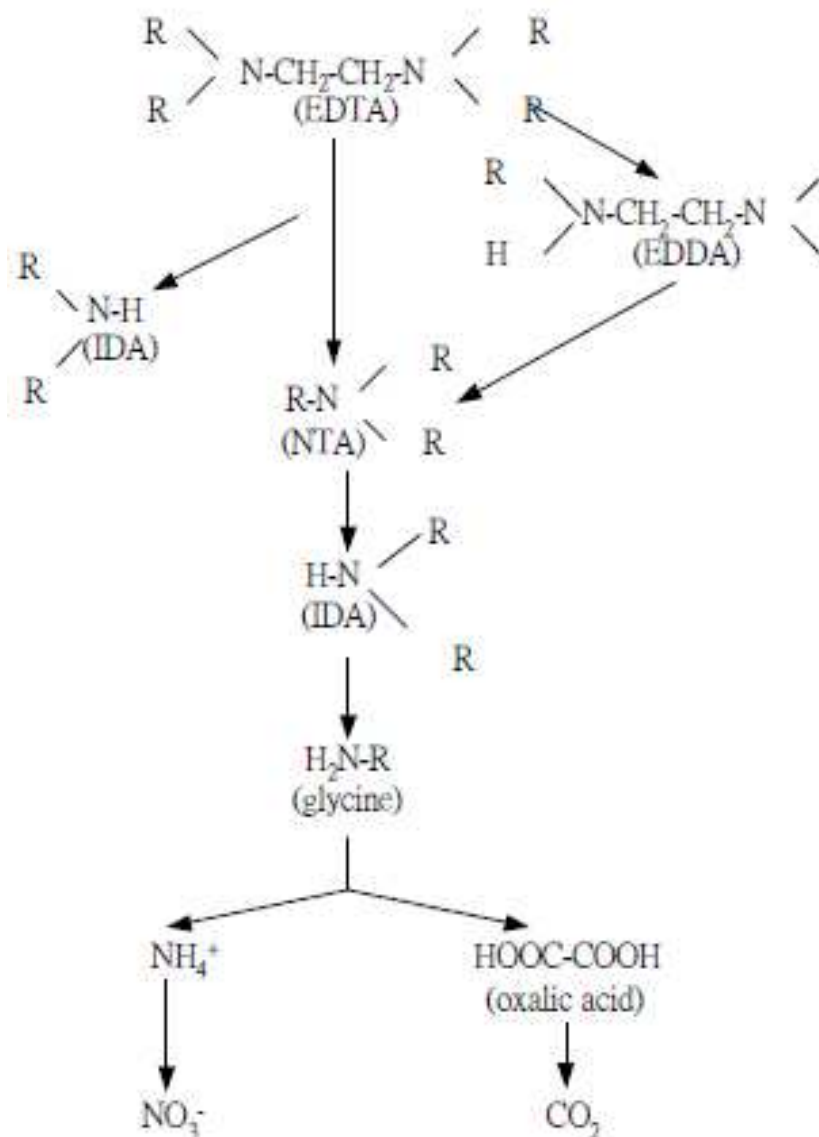


圖 2-5 螯合物礦化路徑

7. 電解氧化法

電解係利用陽極進行氧化反應將EDTA螯合物破壞、陰極則進行還原反應將金屬離子還原成元素態金屬。過程中可同時回收金屬及氧化有機物，氧化機制可區分為2種。

- (1) 直接氧化：係利用陽極的電子轉移來氧化及破壞污染物，因此有機污染物須吸附在陽極上方可進行氧化，故質傳為直接氧化最重要的因子，如使用攪拌、介質、曝氣等增加有機物傳導速率，但有機物偏低時則須以增加陽極表面積以維持氧化持續進行。

(2) 間接氧化：係取決於水溶液中電解質的強弱，較不需受質傳的限制，且輔助用的電解質於電解反應中可循環再利用，所以有機污染物在低濃度時可能較直接氧化來的佳。

而影響電解因子有：溫度、電解質、pH 值及電流密度等控制因素。

(1)電流密度

代表電極表面反應速率，提高電流密度可增加污染物去除速率，減少處理時間及減小反應槽之容積。

(2)pH值

在酸性環境下，於陽極產生氧氣電位較高，將利於有機物在陽極反應。污染物種在水中存在之狀態會隨著pH 值改變而變化，會直接影響陽極氧化速率。例如電解氧化去除水中之銨(NH_4^+)時，在高pH時水中銨離子多以分子態氨(NH_3)存在，此時陽極反應速率較快。如果有有機物在陽極氧化反應機制中有 OH^- 或 H^+ 參與時，pH 值即會影響反應之進行。

(3)輔助電解質

在間接氧化中，輔助電解質提供主要的氧化反應，其種類很多，常使用氯鹽、硫酸鹽、磷酸鹽等。此外，硝酸鹽、過氯酸鹽亦可用做輔助電解質。

(4)溫度

升高溫度會增加導電度與物質之傳輸，增加污染物電解氧化速率。

Juang et al (1990) 以電解氧化法去除二價EDTA重金屬螯合物時發現，僅針對單一重金屬離子其去除率均可達90%以上，但若同時電解兩種重金屬時則其一去除率達9成、另一去除率僅3成左右，其原因為兩種重金屬在互相競爭又無法以合金形式存在，故某一重金屬去除率會大幅下降。又在實驗過程中發現pH對去除率亦有相當之影響，一般而言，pH愈高，去除率下降。

文獻中亦提及銅去除效率受到pH值的影響，當pH愈高時，其EDTA螯合能力愈強，較不易電解析出；而pH愈低時，其EDTA螯合作用能力愈低，容易電解析出金屬銅。

綜上所述，依據某PCB廠廠內所處理之方法有鋁置換處理、高級氧

化處理及電解處理，依該廠經驗將上述處理法優缺點分數如下表2-2所示。

表 2-5 現有化學銅處理法優缺點

化學銅處理法	優點	缺點	備註
鋁置換法	<ol style="list-style-type: none"> 1.使用犧牲金屬進行置換，有效且快速置換出金屬銅。 2.鐵(鋁)容易取得 3.設備簡單、操作容易 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 加入之液鹼及鋁粉為一項支出。 2.冒出大量氣體增加人員操作困難。 3.置換後的澄清液亦會影響化學混凝 	
電解氧化法	<ol style="list-style-type: none"> 1.於電解槽中，可電解氧化甲醛及陰極板回收金屬銅箔。 2.可得較高純度之金屬銅 3.可進入生物系統處理 	<ol style="list-style-type: none"> 1.錯誤的電解操作參數，導致陰極銅箔剝落及電解回收效率不彰。 2.須定時停機回收極板上銅箔 	
高級氧化法	<ol style="list-style-type: none"> 1.有效將 EDTA 斷鍵使螯合能力降低 2.可進入化學混凝系統處理 	<ol style="list-style-type: none"> 1.因化學銅廢液含 1~2g/L 的銅，UV-254nm 難以透光，僅表面距 UV 燈管約 5mm 始能進行催化。 2.利用 UV 紫外光進行催化反應時，其難透光性造成處理系統效率降低。 3.而影響後端之化學混凝系統無法混凝。 	

2.3 電解系統相關理論

2.3.1 電解理論

1883年阿瑞尼士 (Arrhenius) 提出電離說 (theory of electrolytic dissociation)，其說明如下：

1. 電解質在水溶液中解離成離子，此現象稱為電離 (electrolytic dissociation) 或稱游離 (ionization)。
2. 電離後之陰陽離子的總電量相等，故溶液成電中性。
3. 電解質在水溶液中僅部分電離成離子，形成電離平衡。
4. 電解質溶液，通入電流時可以導電，當通入電流時陽離子向陰極移動，而陰離子向陽極移動，使電荷能橫越過兩極而形成電流。
5. 鹽類之電解質其熔化態亦能導電。

電解質溶液中加入外力電場使陰離子往陽極移動、陽離子往陰極移動，使之形成電子傳遞通路，而使陰陽離子進行移動及傳遞電荷之驅動力即為電解。下圖2-6為電解反應基本圖，一般而言電解並非自發性反應須額外添加電動勢驅動電子傳遞，電動勢愈高驅動力愈強，電解反應亦會隨之增加。

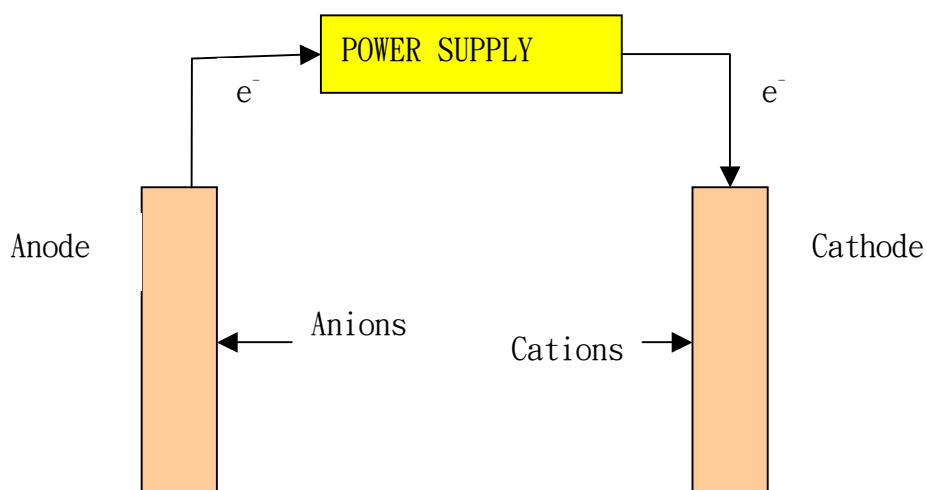


圖 2-6 基本電解反應示意圖

電解所通入的電量與化學反應生成物之關係，應符合法拉第定律(Faraday's laws)。

1. 電極上析出物質的量 m ，與所通入電量 Q 成正比。

$$m=ZQ=Zit \quad (2-1)$$

$$Z= E / F \quad (2-2)$$

其中

m ：析出物的質量

Z ：比例常數又稱電化當量 (electrochemical equivalent)

E ：化學當量

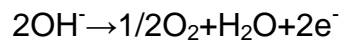
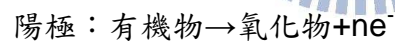
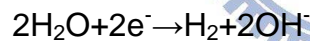
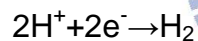
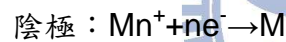
F ：法拉第常數 (96,500庫侖)

Q ：電量 (庫侖)

I ：電流 (安培)

T ：時間 (sec)

電解回收金屬反應的過程中，陰極及陽極發生的化學反應說明如下：



而氫氣產生是低濃度電解反應中金屬回收的主要競爭反應，因此金屬離子本身的標準還原電位外，各種金屬產生氫氣的過電位，亦為影響回收效率的因素。

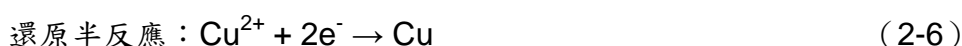
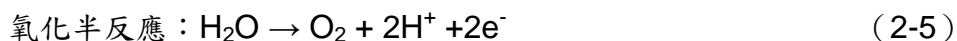
2. 以相同電量通入含有不同電解質的溶液時，各電極析出相等克當量數 F 之物質，而各物質之質量與其化學當量 E 成正比。

$$m= F E \quad (2-3)$$

$$\text{或 } m_1 / m_2 = E_1 / E_2 \quad (2-4)$$

3. 氧化及還原反應

若氧化反應在陽極發生即陽極失去電子或氧化數增加 (2-5)，稱為氧化反應(傅崇德、蕭蘊華-1995)；而還原反應則為得到電子而使金屬還原，而氧化還原反應是相互發生的，在同一反應式下若有其中某一物質被氧化則必有另一物質被還原，故為氧化還原反應 (oxidation-reduction reaction)，其反應式如下2-5、2-6：



4. 電流密度 (田，1996)

在電極上每單位面積所通過的電流，稱為電流密度 (density of current)，單位為 mA/cm²。一般而論於高電流密度下金屬析出速度相對增加，而在較低電流密度下會有良好的電流效率但電解所需時間相對增加，但回收金屬的質地較佳反之高電流密度下的鍍層附著性較差。

5. 極限電流密度 (田，1996)

極限電流密度指電化學處理程序中，單位面積內所能達到的最快反應速度，即得到最佳電流密度值。其值隨著反應物濃度高低及質傳速率而改變，其反應是如下2-7所示。

$$I_L = nFKLC \quad (2-7)$$

其中

I_L ：極限電流 (A)

n ：電子轉移數

KL ：在極限電流下質傳係數 (cm/sec)

F ：法拉第常數

C ：電解液濃度 (M)

A ：電極面積 (cm²)

一般提高反應 KL 值可提升極限電流值，其路徑有三：(1) 電流對電位的極化曲線 (polarization curve) 求得；(2) 質傳的無因次關係式求得；

(3) 逐次加大電流密度做定電流電解，直到金屬離子濃度隨時間而分布，不因增大電流密度而改變。

6. 電流效率 (田, 1996)

理論上電解所需的電量 Q_e 相對於實際電解所需的電量 Q_r 的百分比，稱為電流效率，如下所示。

$$\begin{aligned}\text{電流效率}\varnothing &= \text{理論電量}(Q_e) / \text{實際電量}(Q_r) \times 100\% \\ &= \text{陰極實際回收量} / \text{陰極理論回收量} \times 100\%\end{aligned}$$

理論上可經法拉第定律計算理論沉積重量而實際重量可經由秤重或濃度差等直接或間接得知，但一般而言，電流效率均低於100%，其原因可能為有其他副反應產生，如水的電解。

2.3.2 金屬離子質傳效應

電解反應下，較令人困擾的問題為較低濃度下的電解反應，技術上對策有二：一為提高電極比表面積；二為增加電解槽內質傳。其目的均為提高極限電流，進而提高電解槽的效率和速率。一般金屬離子傳遞至陰極反應有三：擴散、對流及遷移，敘述如下：

1. 擴散(diffusion)：

擴散為電解反應中最重要因子，於金屬電解回收反應過程中，反應速率與金屬離子擴散至電極表面之速率成正比，而擴散速率又與離子於溶液中之濃度成正比，因此，金屬離子濃度為回收之主要影響因素。可由Fick's law定義，方程式如下所示。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2-8)$$

其中

D：擴散係數

C：濃度

x：距離

因此主要的驅動力為濃度梯度溶液與陰極表面形成的濃度梯度，使金屬離子由本體溶液向陰極擴散。

2. 遷移(migration)：

溶液中的離子會因電場的靜電引力(electrostatic force)而造成遷移行動。負電離子往陽極移動；正電離子則往陰極移動。而電流通過溶液時，溶液中某離子的遷移電量與總電量的比值可稱為該離子的遷移

數。而離子遷移速度與該電場強度有關，即施加的電場強度愈高則該離子遷移速度愈快，通常在足夠大的離子強度下，遷移的效應應是可以忽略的。

3. 對流(convection)：

在靜止溶液中，僅有自然對流產生，但在外在作用下包含攪拌或熱效應等強制作用下，而有強制對流現象，而增加質傳效率，其主要目的均為降低電及附近及表面的擴散層厚度。

2.3.3 影響電解反應的因素

電解過程中有許多的干擾因素會造成電流效率不彰，除了電解溶液本身物化特性外，也有許多因素會造成電流效率不佳，如操作電壓、電流、電極的材料、pH值、攪拌等等都會影響。相關因子敘述如下：

1. 溶液性質

(1) 導電度：

水中導電度會影響電子的傳輸速率，於高濃度溶液中導電度較高，代表溶液中離子數眾多，不需額外提供電解質即可得到較佳的電流效率；於低濃度溶液中若要有較佳的電流效率則需額外添加電解質於溶液中以提高溶液中的導電度，可提高金屬沉積量及較佳的電流效率（楊，1995）。提供電解質於溶液中時太高的導電度可能會使溶液中粘滯係數增加降低金屬質傳效應。鈍性玻璃珠流體化床電解槽回收整合性廢水，研究資料顯示添加 10 gL^{-1} 的硫酸鈉時可提高電流效率，但持續添加至 71 gL^{-1} 電流效率卻未提高，電流消耗量去大幅提高（林，1995）。

(2) pH值：

pH值的高低會影響金屬鹽類的溶解度及金屬錯合、螯合物質鍵結狀態，如金屬物質於低pH值時大部分已離子狀態存在於溶液中，而在高pH值下以氫氧化物存在，使得不同的pH值有不同電流效率。Nernst equation方程式中說明pH值會影響 H_2 的電位，於低pH值下很容易產生氫氣而使電流效率降低，因此於電解時須選擇適當的pH值來進行電解操作。

(3) 螯合劑

IC基板業常會用螯合劑及錯合劑於鍍液中，如EDTA、檸檬酸等，

但廢水若含有螯合物質時，因螯合物鍵結能力較強，其反應常數較一般金屬大，因此於電解時較難以直接去除，需藉由強大的電場先將螯合物鍵結打斷，才容易將金屬還原而沉積於陰極（Juang and Wang，2000；劉，2001）。塔弗方程式亦顯示電流密度*i*的對數值與過電位呈線性關係，如下式2-9所示。

$$\eta = a + b \log i \quad (2-9)$$

其中

η 表過電位

i 表電流密度

a、*b* 為經驗常數

以 η 與 $\log i$ 做圖，可繪出塔弗線（Tafel line），由截距與斜率可得*b*、*a*，由圖2-7可知電解溶液中含有螯合物時，為塔弗線B；增加電流驅動力高於未含有螯合物質為塔弗線A，此為電鍍過程中為防止金屬沉積而添加螯合物，以避免沉積而使鍍層不均勻及細緻（田，1993）。其中L表示螯合劑、 ML_x^{n+} 表螯合物種。

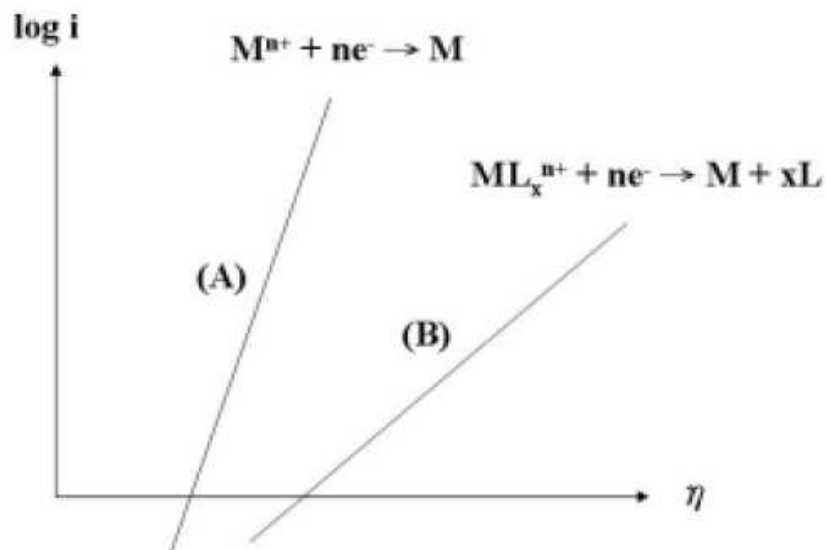


圖 2-7 塔弗線與螯合物相互效應圖（田，1993）

2. 電極材料

極板材料的選用不當會增加耗電量，在操作前須針對廢水的特性與以選用（陳見財，1998），若為低濃度廢水去除機制時，電遷移效應顯得較為重要，因此在陽極材質上大都以惰性金屬為主，如：石墨、鈦等而陰極材質上大都以不鏽鋼為主（李宗哲、高思懷，1998）。

(1)電極表面積：一般陰極面積愈大則與溶液接觸面積愈大使質傳速度愈快而使金屬還原量相對增加。

(2)經濟性及穩定性：一般選用材質時大都會選用較便宜且避免腐蝕的材質。

(3)電極材質：可參考塔弗方程式所列出之材質表進行選擇（田，1993）。因電解過程中氫氣為最大的競爭者，因此在材質上的氫氣過電位是去除標的物的重要因素。各種材質的競爭反應與電極的物化特性有關，表2-6電極材質釋出氫的塔弗方程式a、b值。

表 2-6 電極材質釋出氫的塔弗方程式 a、b 值

$\eta = a + b \log i, I(\text{Am}^{-2}), T=20^\circ\text{C}$		
材料	a(V)	b(V)
鎢	-0.63	-0.135
銅	-0.24	-0.12
金	-0.05	-0.12
石墨	-0.39	-0.21
銀	-0.16	-0.12
鈦	-0.18	-0.13

由塔弗方程式可知b值愈大愈容易產生氫氣；反之，b值愈小則較不容易產生氫氣。業界常用的惰性電極材料很多，如白金、石墨、不溶解性安定陽極（DSA）等，其中以DSA較受到業界青睞，因DSA組成包括氧化銦及二氧化鈦等材質，具有抗腐蝕、高導電、低磨損等特性，可使電子傳遞電阻降低，進而降低電解過程中過電壓，降低電流消耗量（林，2000）。

3. 操作因子

(1)極距：電極間間距愈小代表能量耗損愈低，但過近的距離可能引發短路現象發生，反之，當極距愈大時代表能量耗損愈大，電解效果愈差。

(2)攪拌：降低表面擴散層厚度，提高極限電流，增加金屬沉積速率，常用的有氣體攪拌等。

(3)溫度：槽內溫度的變化會影響溶液粘滯係數，而粘滯係數會影響擴散係數及離子傳輸速度。溫度愈高，粘滯係數愈低，傳輸速度愈快，反之，溫度愈低，粘滯係數愈高，傳輸速度愈慢。溫度上升可提高電流效率也可降低能量的耗損（Ssott，1981）。

由上述可知，影響電解的因子很多，而當電解過程一段時間後可能會產生過電壓（Overpotential）而導致極化現象（Polarization），不僅會影響反應速率更可能會有副反應產生，如水的電解。而極化現象可分三類：濃度極化（Concentration polarization）、活性極化（Activation polarization）及電阻極化（Resistance polarization），分別敘述如下：

1. 濃度極化：電解過程中靠近陰極處因沉積而使附近濃度降低，而有濃度差得產生，若要保持一定的電解速率需提高電流驅動力，而增加的電流驅動力即為濃度極化。
2. 活性極化：電解過程中若有中間產物產生或是氣體附著於電極上，造成電阻增加，影響反應速率，稱為活性極化。若需維持一定電解速率則須增加電流驅動力，增加的部分稱為活性過電位。
3. 電阻極化：於電解反應過程中電極本身產生附著的薄膜、或電極本身析出的雜質，造成電極電阻增加，若需維持一定的電解速率需增加電流驅動力，增加的部分即稱為電阻極化。

上述而言均須增加電流驅動力方可獲得解決，因此若能避免極化的發生而使電解反應速率維持一定水平則不須再額外添加電流驅動力。

2.3.4 電解設備

一般業界常用的電解設備有平板式、流體化床式及圓筒式電解設備，而平板式電解設備常用於高濃度重金屬回收、流體化床式則較常利用於貴金屬低濃度回收，如金、銀等貴金屬、圓筒式則為改善型電解設備可利用於高、低濃度回收。

1. 平板式電解設備

平板式電解處理單元有三個部分：電解槽、整流器及抽送馬達。一個電解槽內設有相互排列的陽極與陰極板，如圖2-8所示。這些陽極與陰極板均聯結到各自的匯流排，而後匯流排接到電源。電解槽內可以加

裝水流均分器，或空氣注射器，以改善槽內水流循環狀況。在運作時，施加在電極的電位壓，促使溶解的金屬與其他帶正電的離子往陽極移動，並附著於陽極表面。當陽極表面金屬沉積增厚時，沉積速率也減緩；直到金屬沉積將近停滯，將陽極從電解槽內取出，以便現場回用，或委外回收處理。適當的情況下，收回的金屬成份與原料品質相近，可以直接回到製程鍍槽使用。操作時，溶液中有金屬因化學還原而沉積於陽極表面，溶液中其他物質，則因電位壓而在陰極上發生氧化作用（<http://ecaaser5.ecaa.ntu.edu.tw/weifang/water/電解沉積法回收重金屬與廢水減量.pdf>）。



圖 2-8 平板式電解回收系統

資料來源：衛司特公司簡報資料

2. 流體化床式電解設備

流體化床式電解處理單元有三個部分：電解槽、整流器及抽送馬達，如圖2-9所示。電解槽內配置相互排列的陰極及陽極板，而板與板之間有配置玻璃珠，藉由抽送流浦作用下使玻璃珠與鍍液呈現流體狀態，藉由這些離體化的玻璃珠不斷的沖刷極板表面，將披覆在極板上的氣泡沖刷掉（電解產生的氫氣），避免沉積的金屬層品質不良及降低極化作用，且可破壞擴散層，降低擴散層之厚度，進而提高質傳係數，增大極限電流密度，加速金屬的析出，而得到高品質的回收金屬（林立人，1995）。



圖 2-9 流體化床式電解設備

資料來源：全懋公司金電解回收設備

3. 圓筒式電解回收設備

圓筒式電解處理單元有三個部分：電解槽、整流器及抽送馬達系統，電解槽採管狀設計，如圖2-10~2-11 所示，電解液於系統中相對流速遠高於平板電解回收系統，因此可以克服低濃度低金屬濃度下金屬離子質量傳送之困難，可於低濃度下保持相對高之電流效率及回收金屬品質。與平板電解回收系統比較優點如下：

- (1) 傳統平板電極應用於電解回收時，由於電解液攪拌速度限制了金屬離子傳輸之質傳速率，因此無法操作於高電流密度，需要較大之電極面積，且無法在低濃度有效電解回收。
- (2) 密閉式管狀電解槽，可提供電解液快速攪拌，克服低濃度離子傳輸之質傳問題，可操作於高電流密度，大大降低電極面積，並可有效回收處理至低金屬濃度。
- (3) 圓筒式陰陽極採管狀設計，電力線分布均勻，電解回收金屬均勻性高，無尖端效應，並設計可分離式陰極板，利用自動天車取銅容易。
- (4) 圓筒式採模組化設計，擴充容易，電解槽採密閉設計，電解

過程無酸氣溢散問題。

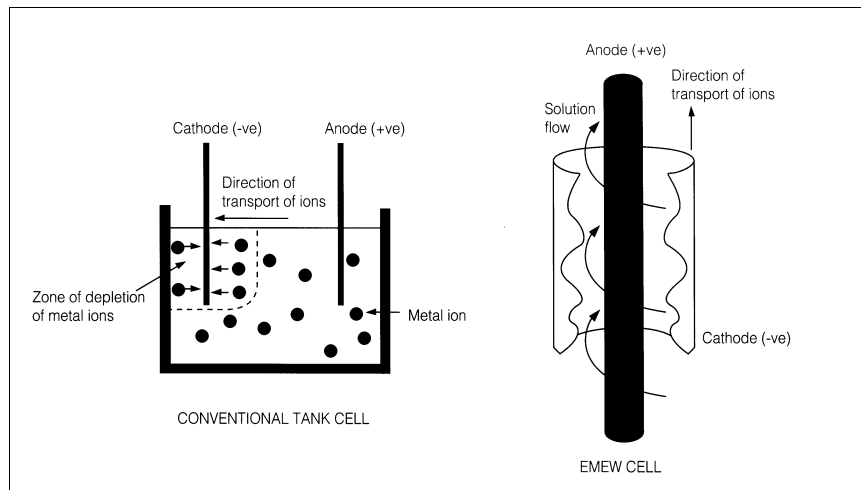


圖 2-10 圓筒式與傳統平板電解原理之差異

資料來源：全懋公司內部教育訓練資料

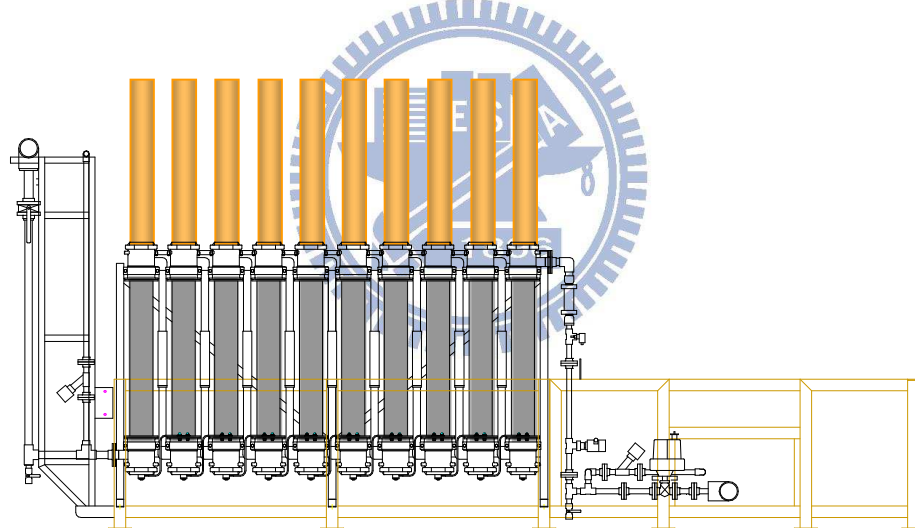


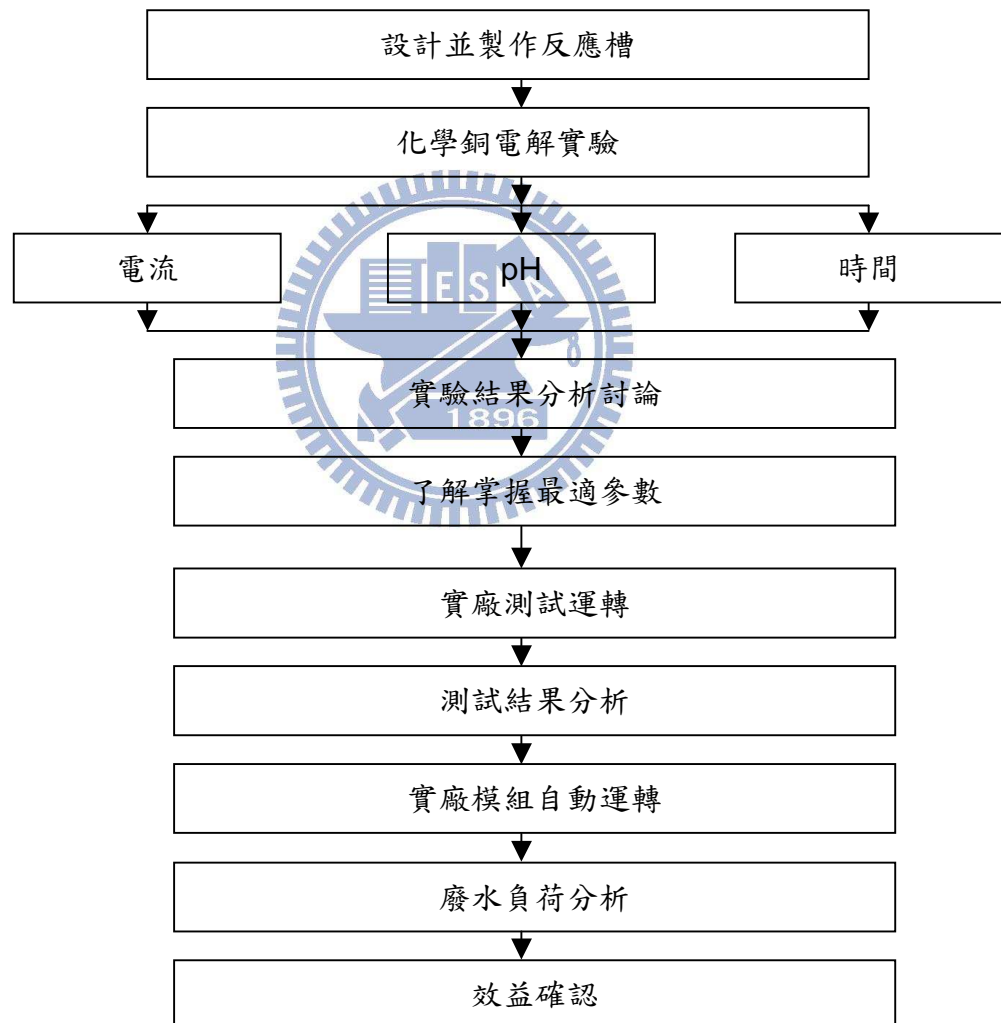
圖 2-11 圓筒式電解系統示意圖

資料來源：全懋公司內部教育訓練資料

第三章 實驗設計、材料與方法

本實驗流程係利用電解氧化法處理化學銅廢液，探討操作參數對於處理此類廢水所可能遭遇之問題及缺失予以研擬解決方案，進而找出最適操作參數以利實廠運作。實驗流程如下圖3-1所示。

而文獻中曾以pH3、5、7進行實驗，發現當pH3時其銅離子去除效率較佳，因此本實驗選擇pH2、3、4進行本實驗，而本實驗以工廠所產出之化學銅廢水進行試驗，希望能透過實驗參數作為建置實廠電解設備前期作業，降低實廠建置的風險性。



3.1 化學銅廢水電解實驗流程

3.1.1 小型實驗流程

化學銅因為EDTA鍵結，且其Ksp與氫氧化物沉澱法相若，因此難以一般化學混凝方式去除，若貿然導入化學混凝系統有極大的機率導致系統負荷過大而使放流水超出標準。因此在於特殊廢液處理上須針對其特性研擬處理機制(自行或委外處理)以避免影響其他處理單元。

EDTA在環境應用上一般在重金屬吸附上有不錯的成效，如地下水金屬汙染復育上常使用EDTA去吸附中金屬進而形成難溶的中金屬螯合物，予以降低土壤內污染。

為妥善處理化學銅廢水，於實驗設計初期，需了解化學銅廢水之特性後，將設計化學銅廢水電解槽，並以小型實驗室進行電解實驗，因市售直流電源供應器為30 V、6 A，因此將實驗設計為此容許範圍內，並將操作參數結果經分係後方可套用於實場模組上。實驗步驟如下：

1. 將工廠所排出之化學銅廢水予以收集後存於2個50加崙桶內並將桶內廢水予以靜置2週後備用。
2. 從50加崙桶內取出2 L化學銅廢水，加入50%硫酸調整pH至2、3、4後，靜置1小時。
3. 放置陰、陽極板及曝氣管。
4. 開啟直流電源供應器並調整至1 A、2 A、3 A、4 A，開始進行電解實驗。
5. 依照時間取樣並化驗。

3.1.2 實廠流體化床電解實驗

實廠建置流體化床電解設備係利用原廠內報廢之回收金流體化床電解設備，予以修復後設置成化學銅電解設備，此設備於運轉時玻璃珠呈現流體狀態，可藉由這些玻璃珠不斷沖刷極板表面，將覆在極板上的微小氣泡沖刷掉，避免沉積的金屬品質不佳，然流體化亦可提供不錯的質傳效應，增大極限電流，降低擴散層厚度並加速金屬的析出等特性，因此，此報廢設備修復後應可提供不錯的電解效能。

流體化床電解實驗操作流程如下：

1. 由化學銅廢水暫存桶內藉由輸送泵抽送至循環槽內。

2. 利用50%硫酸調整酸鹼值至2。
3. 開啟整流器調整電流值（定電流），並調整時間為8小時後進行電解回收。
4. 每小時取樣一次，並送至化驗室檢測銅離子及COD的濃度。

3.2 實驗因子確認

本實驗共區分為兩階段進行，第一階段以製程線所配置之化學銅槽液清洗水進行小型電解實驗，針對各項參數（時間、電流、pH）對於電解反應之影響，而建立適當的操作參數進而延伸最適化操作因子之建立。實驗流程與內容如圖3-1所示。主要以pH控制、時間及電流進行測試，為主要操作因子並以固定參數之方式求得最適化操作參數。第二階段以小型實驗最適化條件為基礎建立實廠設備運轉參數，並針對廢液銅離子含量調整操作參數並達到自動運轉之目的及妥善處理化學銅廢液為目標。藉由上述運轉結果討論化學銅廢液以電解氧化後銅去除率、能源耗損等經濟效益估算，及是否會影響廢水處理負荷進行評估，而過程中亦有電解金屬銅回收等附效益產生，降低運轉成本。

pH：依文獻資料顯示化學銅廢液為鹼性，而鹼性環境下EDTA鍵結能力極高，需額外提供較高驅動力方可使之斷鍵，因此須改變pH值以降低EDTA化學鍵結能力，銅離子與EDTA在不同pH值情況下各存在型態之變化圖。可看出當 $pH < 2.5$ 時金屬離子競爭力較低(以銅為例)，因此大都以銅離子型態存在、當 $2.5 < pH < 9$ 時，大都以螯合型態存在(Cu-EDTA)、當 $pH > 9$ 時，氫氧根離子競爭力增加，有部分EDTA-Cu被 $Cu(OH)_2$ 取代。

電流：以電解實驗測試是否提供較高電流時可得較佳殘銅濃度，但因直流電源供應器電流範圍僅0~5 A，故以供應器範圍為實驗電流供應範圍。

時間：因實廠化學銅廢液量限制，因此規劃擬以電解8小時為限，以利後續實廠建置完成後配合時程進行電解回收及妥善處理化學銅廢液。

研擬以pH、電流、時間進行本實驗測試基準，並將相關實驗數據以統計軟體（Minitab），統計實驗數據是否能合乎妥善處理廢液之要求，期能在較短時間內發揮最大有效功。

起初實驗設定pH範圍為2~4、時間1~8小時、電流1~4 A進行實驗，依實驗結果進行剖析，找出最佳操作參數後將實驗條件帶入實廠設備建置及操作參數中可節省設備參數測試時間。以原報廢之電解設備予以修改後製作成化學銅電

解設備並自行編撰控制邏輯以節省工程費用，而小型實驗中僅能以批次進行實驗，希望在實廠模組上能以自動化方式進行處理以降低人力支出，且電解過程中亦不像純水系統(2B3T)般僅單向通過即處理完成，仍需迴流運轉直至管內顏色澄清為止。

3.3 實驗裝置

3.3.1 小型電解實驗裝置

本研究所使用的電解反應槽各配置有加熱器及曝氣管，如圖3-1所示，於電解反應槽中配置曝氣管後放置陽極板（鈦網）及陰極板（不鏽鋼）後開啟曝氣及電源，調整電流後進行批次實驗，詳細規格如下：

一、實驗設備

1. 電解反應槽：自行製作矩形槽，槽體為PVC材質，槽體尺寸為15cm (L) × 15cm (W) × 12cm (H)。
2. 陰極板材質：不鏽鋼 (11cm × 11cm)。
3. 陽極板材質：鈦鈷合金網 (11cm × 11cm)。
4. 直流電源供應器 (ABM, 8306D)：可依實驗需求調整電壓0~30V、電流0~5A。
5. 曝氣管：PVDF空氣管 (6mm)



圖 3-1 電解設備及附屬元件

二、水質分析設備

1. 感應式耦合電漿質譜儀 (ICP)：
廠牌：柏精儀器
型號：OPTIMA 2100

2. COD檢測器（如圖3-2）：
廠牌：HACH
型號：DR2010
3. pH控制器：
廠牌：固德
型號：GPC-6
4. pH sensor（上泰）

三、實驗藥水及藥品

1. 硫酸(實驗級)：50%，濟偉實業。
2. 液鹼(工業級)：45%，中欣行。
3. 化學銅廢水：現場製程槽液老化後當槽置暫存桶後取得。



圖 3-2 COD 檢測儀器及加熱器

3.3.2 實廠流體化床式電解循環槽

實廠流體化床設備係利用某IC基板廠報廢之元件組裝而成，並自行配置動力及控制盤，以進行實廠測試，如圖3-3~圖3-6所示，詳細規格如下：

1. 化學銅電解設備：利用於流體化床之電解回收設備進行各參

數之實驗求取。

I、流體化床電解槽：

- 槽體規格：55cm(W) x 60cm(L) x 130CM(H) ×3 槽
- 材質：PVC 12mmt
- 有效槽體積：900L
- 附件：散水器、420~850 μ m 玻璃珠

II、循環槽：

- 槽體規格：150cm(W) x 1200cm(L) x 120CM(H)
- 材質：PVC 12mmt
- 有效槽體積：1800L

III、陰極板：

- 規格：50cm(W) x 50cm(L) x 2mmt
- 材質：SUS 316
- 數量：12 片

IV、陽極板：

- 規格：50cm(W) x 50cm(L) x 2mmt
- 材質：IrO₂/Ti
- 數量：14 片

V、整流器：

- 規格：300A/10V
- 型式：SCR 整流器

b.SS 偵測器：

- 廠牌：HACH
- 規格：3 ψ 、60HZ、110V/220V
- 具 Analog 輸出

c.控制器：

- 廠牌：TOHO
- 規格：3 ψ 、60HZ、110V/220V
- 具 Analog 輸入、Digital 輸出
- 具時間延遲功能
- 數量：3 只



圖 3-3 實廠循環槽



圖 3-4 實廠電解槽側面圖



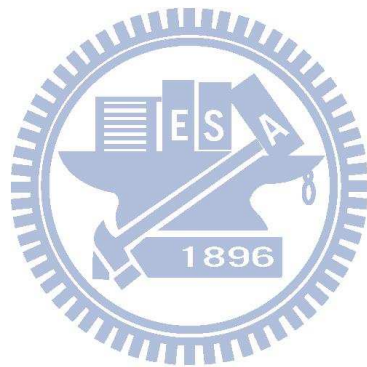
圖 3-5 循環電解槽



圖 3-6 電解設備變壓器及控制盤

3.4 水質分析方法

1. 銅離子濃度：水中金屬及微量元素檢測方法—感應偶和電漿質譜法，NIEA W313.50C。
2. 酸鹼度(pH)：水中氫離子濃度指數測定法—電極法，NIEA W424.51A。
3. 化學需氧量(COD)：水中化學需氧量檢測方法—密閉迴流滴定法，NIEA W517.50B。



第四章 結果與討論

本研究係依據現場所取回之化學銅廢水進行實驗，以不同之電流、pH值及時間進行電解實驗，探討上述參數對銅及COD的去除率與電解效率等，為實廠所建置之流體化床電解設備提供最佳操作參數和條件，再輔以探討實廠實際操作下對廢水系統操作負荷問題，提供業界以電解氧化設備妥善處理化學銅廢液之新思維。

4.1 化學銅電解實驗對殘銅濃度之比較

4.1.1 固定操作電流下對殘銅濃度的影響

依文獻資料顯示，銅還原之電壓為0.34 V，即增加電壓驅動力可提高銅離子還原成金屬銅之速率且依庫倫定律： $V=IR$ ，電壓正比於電流，因此增加電流亦可增加反應驅動力使銅沉積速度更為快速。圖4-1~圖4-4為不同pH值下在操作電流於1 A、2 A、3 A及4 A時化學銅廢液殘銅濃度變化趨勢圖。在操作電流1 A、pH2、3、4時可發現經過8小時電解氧化後殘銅濃度降至32 mg/L、51 mg/L、59 mg/L；操作電流於2 A時、pH2、3、4時化學銅殘銅濃度降至11 mg/L、25 mg/L、29 mg/L；操作電流於3 A時、pH2、3、4時化學銅殘銅降為14 mg/L、10 mg/L、36 mg/L；操作電流為4 A時、pH2、3、4時化學銅殘銅濃度降至3 mg/L、12 mg/L、20 mg/L。因此在固定電流下，pH2殘銅濃度最低而pH4最高，故相同電流下濃度變化 $pH2 > pH3 > pH4$ ，其此結果應為低pH時EDTA螯合能力較低大都以離子態存在，但pH4亦存在部分 H_2EDTA^{2-} 、 H_3EDTA^- ；pH3則存在 H_3EDTA^- 、 H_4EDTA ；而pH2則為 H_4EDTA 。可說明pH愈低其EDTA螯合能力愈低，即低pH電解去除率愈佳。

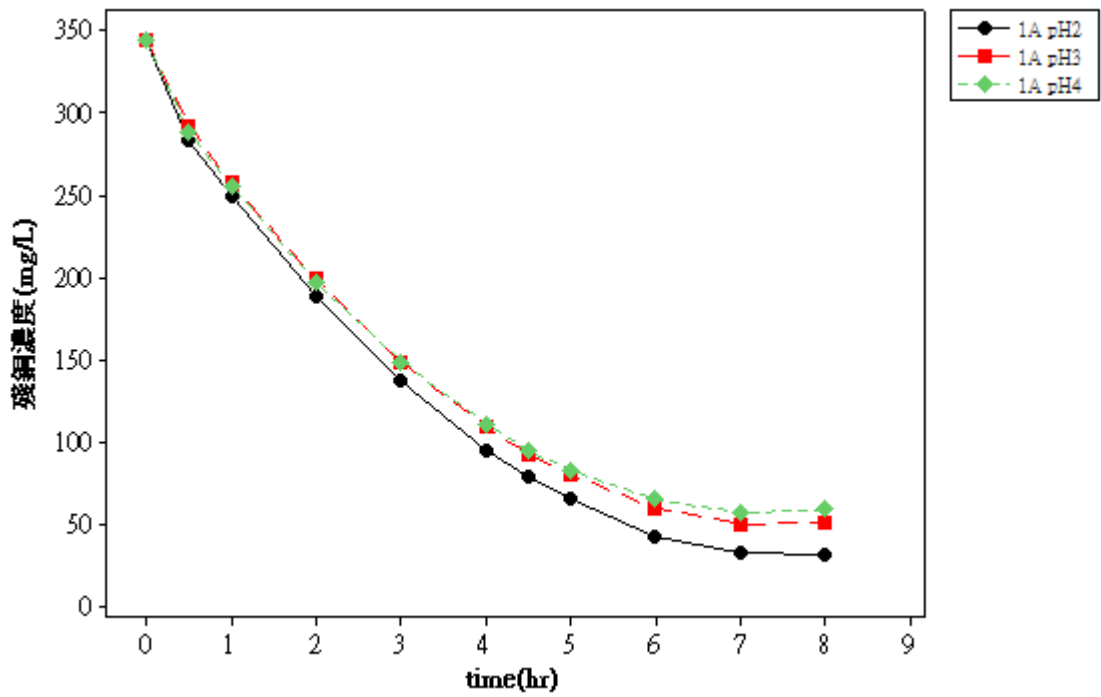


圖 4-1 電流 1 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖

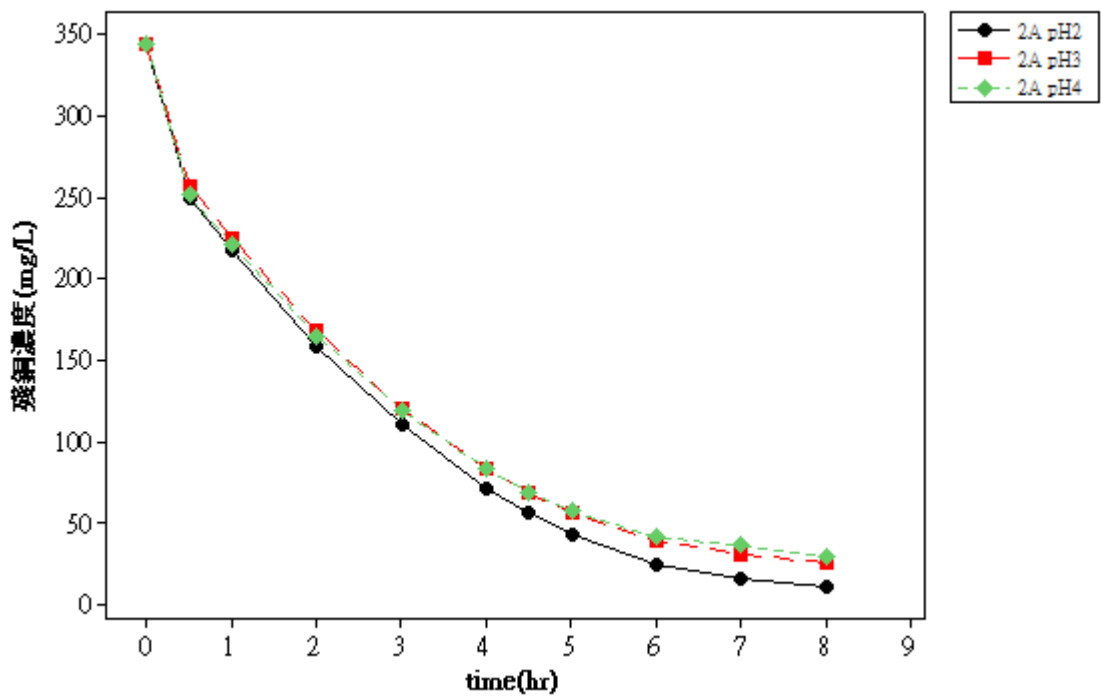


圖 4-2 電流 2 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖

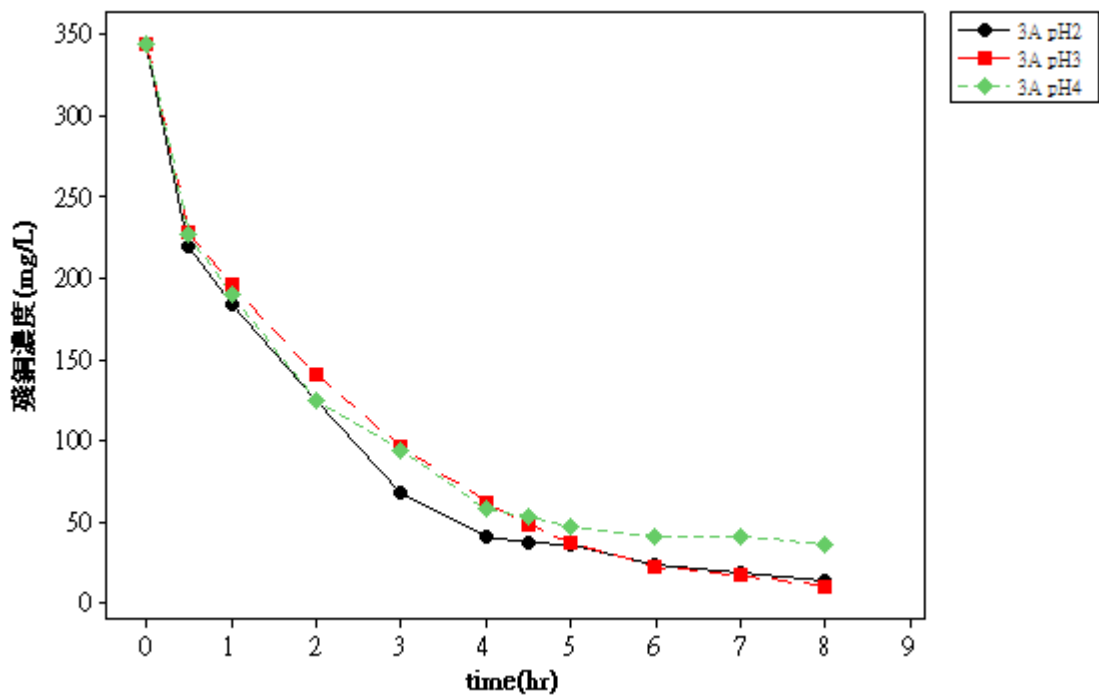


圖 4-3 電流 3 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖

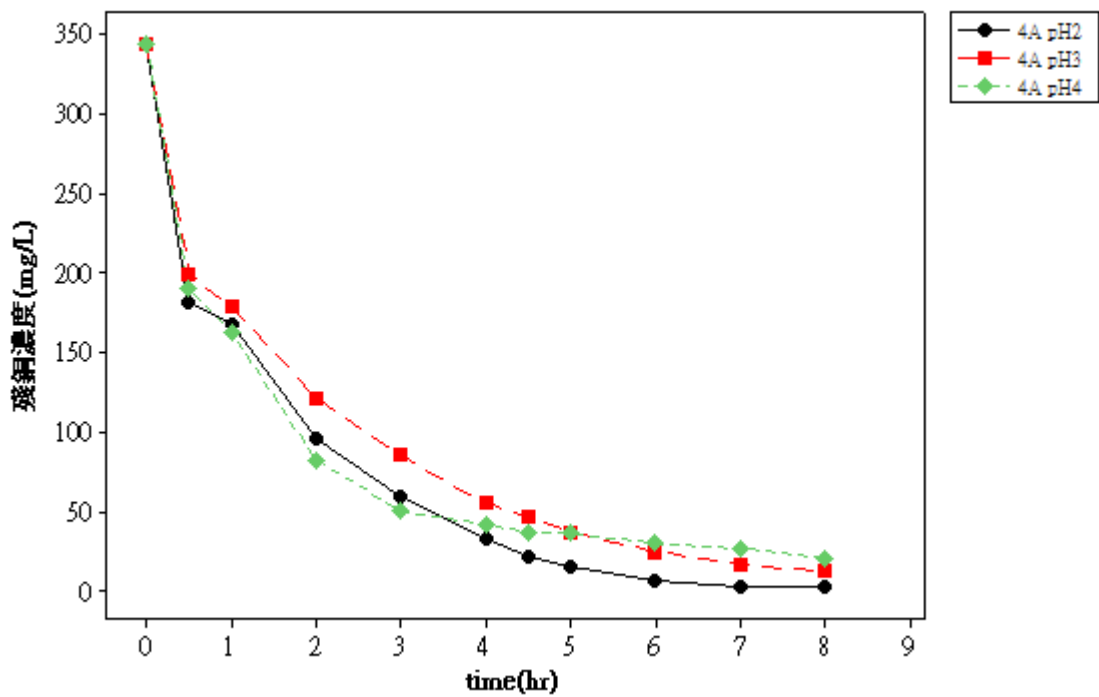


圖 4-4 電流 4 A 於不同 pH 下殘銅濃度趨勢圖

綜合上述圖4-1~4-4可知，於相同電流下pH愈低其電解後殘銅濃度愈低；愈增加電流時其起始濃度變化更為快速而後趨於平緩，而殘銅濃度亦有隨pH值降低而有下降之跡象，因此在固定電流及不同pH值下，可以判斷pH值愈低其殘銅濃度愈低。本實驗中可判斷於pH2時電解後殘銅濃度最低亦即處理效率愈佳，因此可得當pH2時為最佳操作參數。由上亦可得知，電解初期濃度變化極為快速，應與擴散效應有關，因低pH值下，銅離子呈現離子態，陰極反應迅速，銅離子補充量快，但電解一段時間後，銅離子補充量趨緩，故反應趨緩，此階段應為進入電遷移作用，即為電流趨動力將EDTA鍵結打斷後方可在陰極產生還原作用，因此電解作用趨緩。

將殘銅濃度數值經整理計算後可繪製出contour plot 及surface plot，如圖4-5~圖4-7所示，由contour plot可知當電解時間為1、4.5、8小時時，電解時間愈長殘銅濃度愈低且與pH較無直接關係而與電流的高低有直接關係，電流愈高時殘銅濃度愈低；surface plot可知殘銅濃度於較低電流時，pH仍會影響殘銅濃度(pH愈低濃度愈低)且隨著電流值的增加而增加，雖殘銅濃度已逐漸降低但仍可發現pH愈低其殘銅濃度愈低，由此可知pH值會影響電解效率，但若電流驅動力增加時其pH對電解效率的影響也會相對降低。



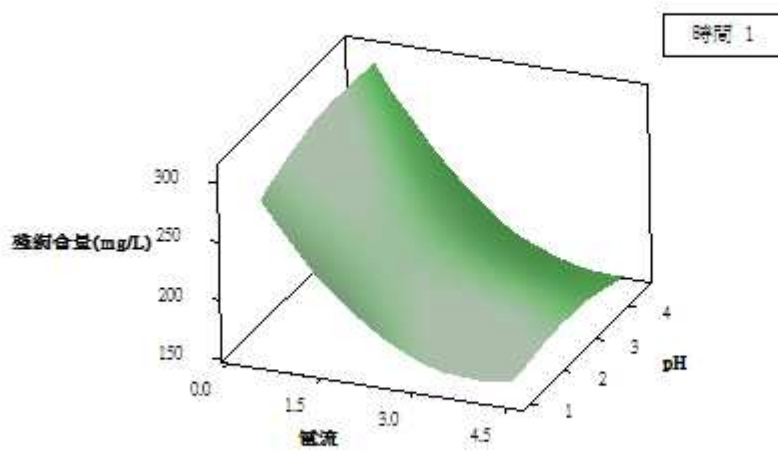
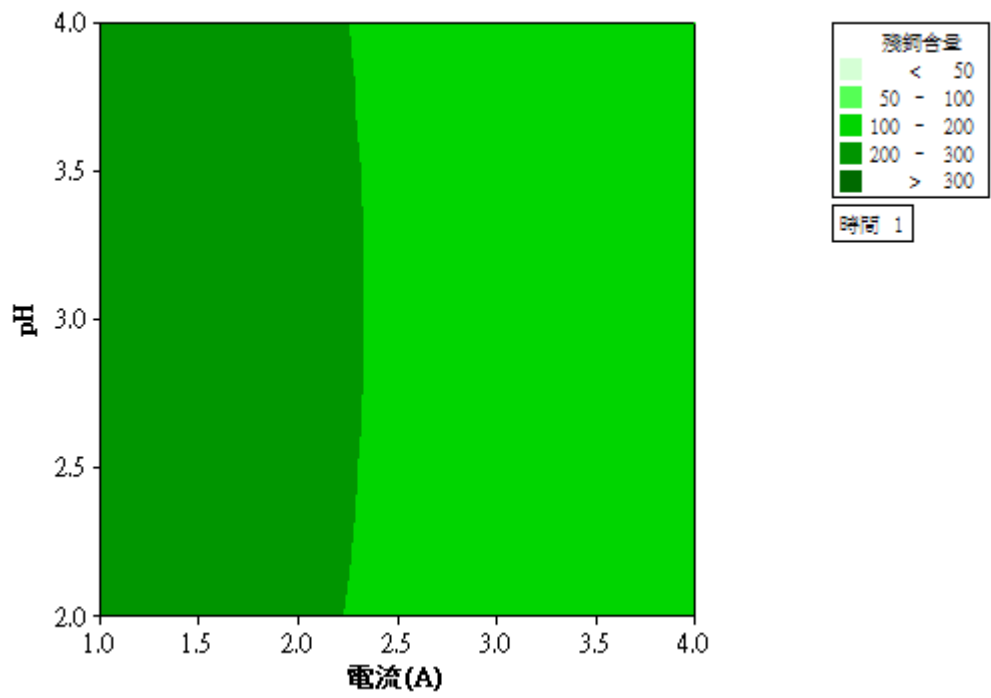


圖 4-5 殘銅濃度與 pH、電流等高線及反應曲面圖 (1 小時)

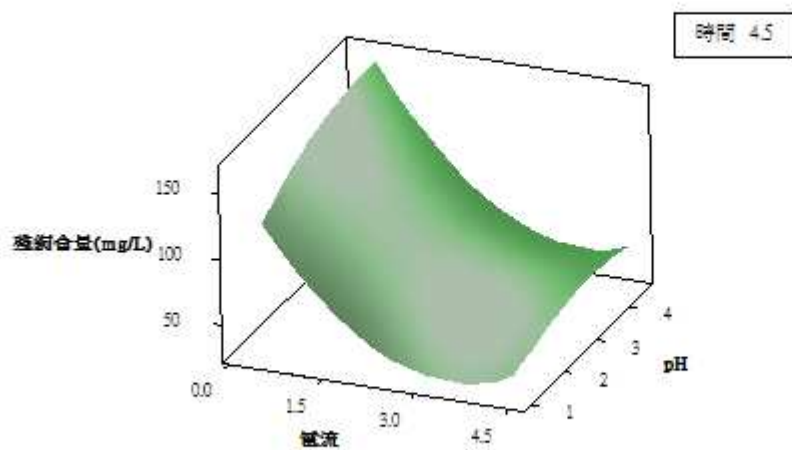
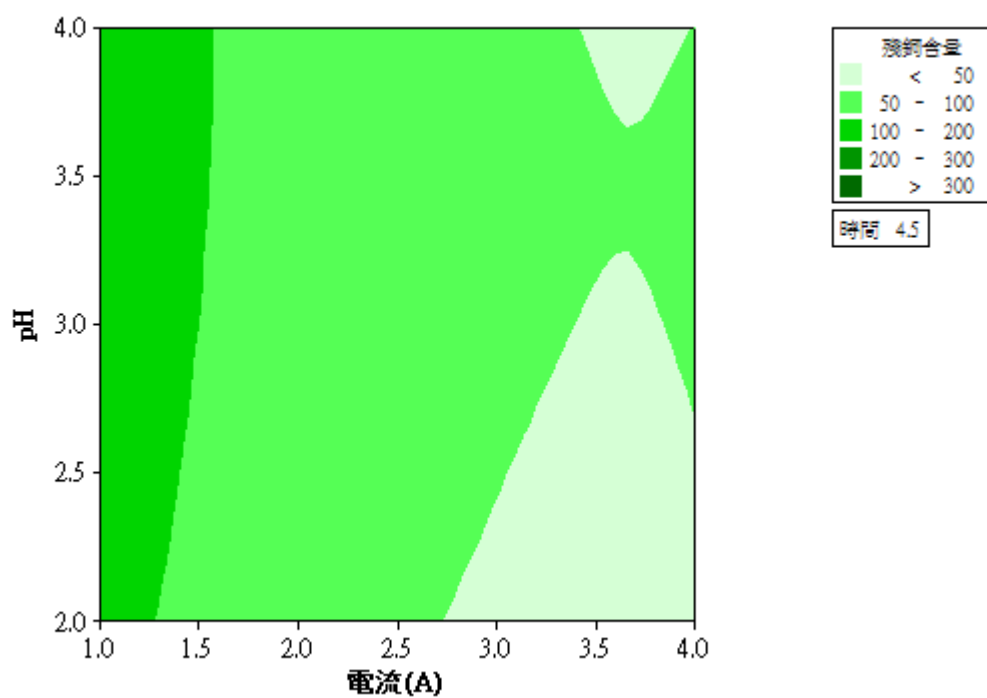


圖 4-6 殘銅濃度與 pH、電流等高線及反應曲面圖 (4.5 小時)

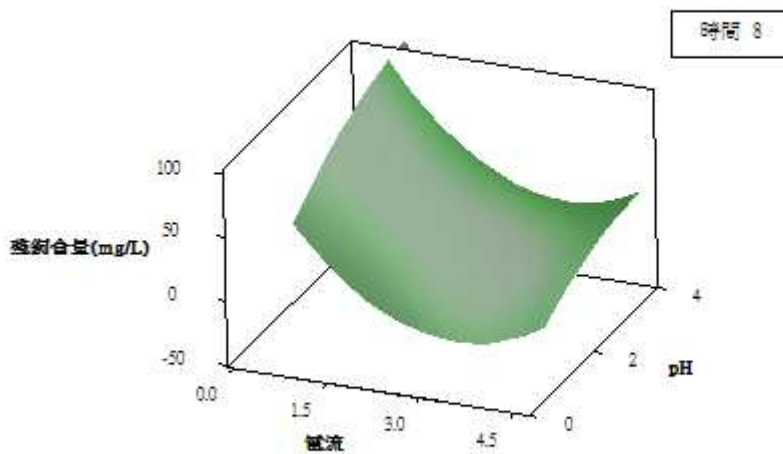
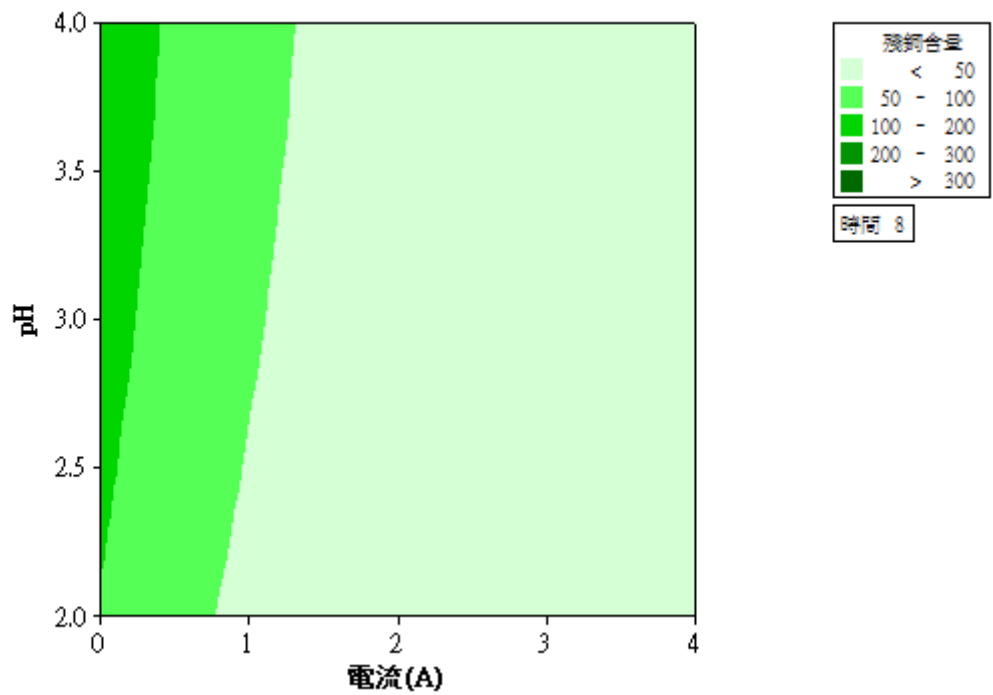


圖 4-7 殘銅濃度與 pH、電流等高線及反應曲面圖（8 小時）

下圖4-8~圖4-10為電流高低與殘銅濃度與pH、時間等高線及表面圖，由圖可知電流愈高其殘銅濃度愈低。於電流2.5 A和4 A時幾乎已和pH高低無關，且去除效果差異性較低，若以但由surface plot亦可知pH愈高殘銅濃度愈高，因此可知pH會影響電解終點的殘銅濃度。

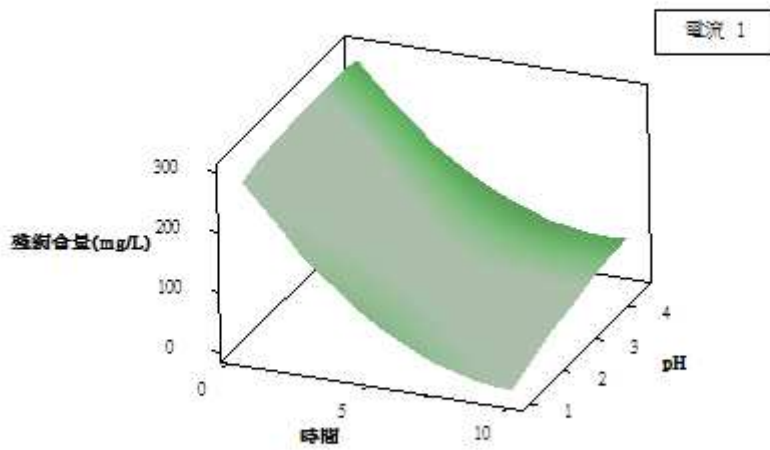
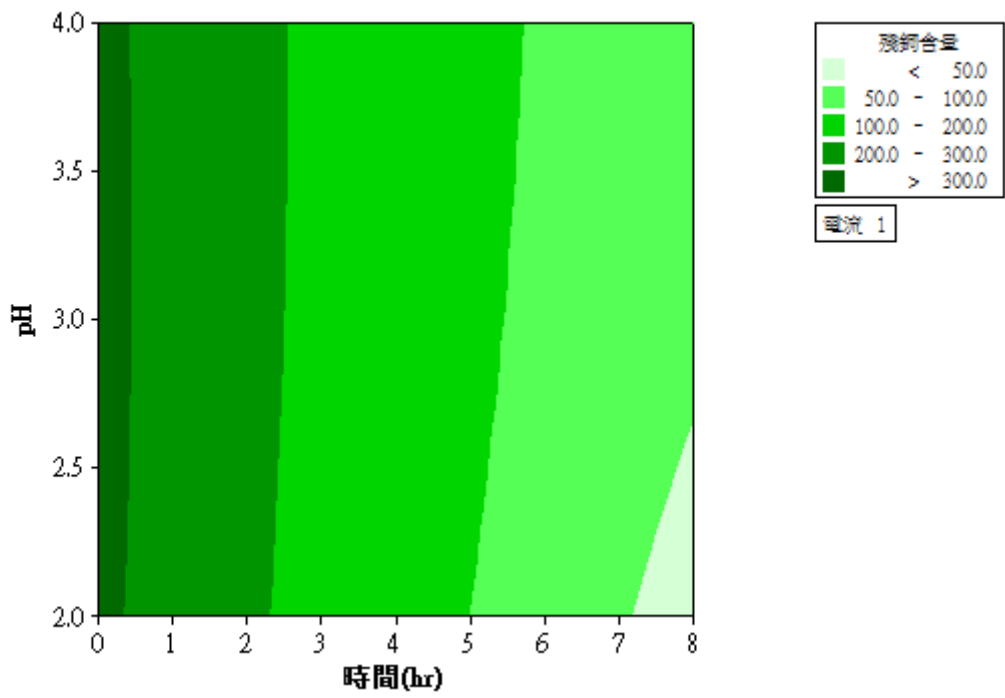


圖 4-8 殘銅濃度與 pH、時間等高線及反應曲面圖 (1 安培)

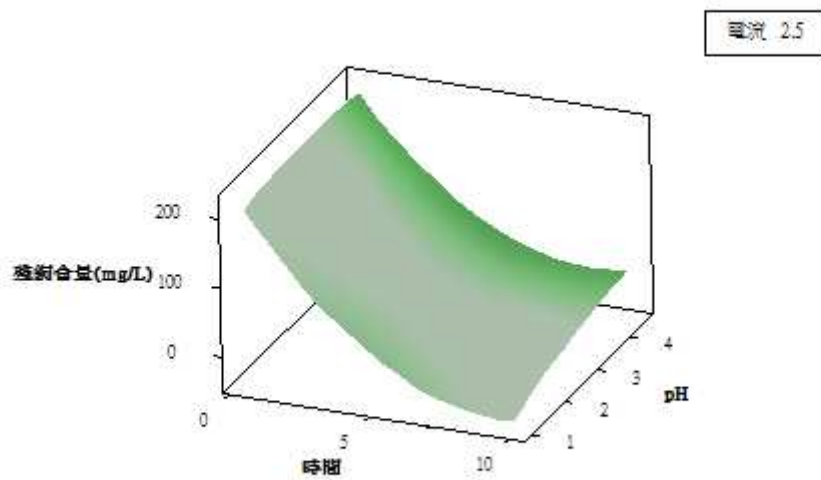
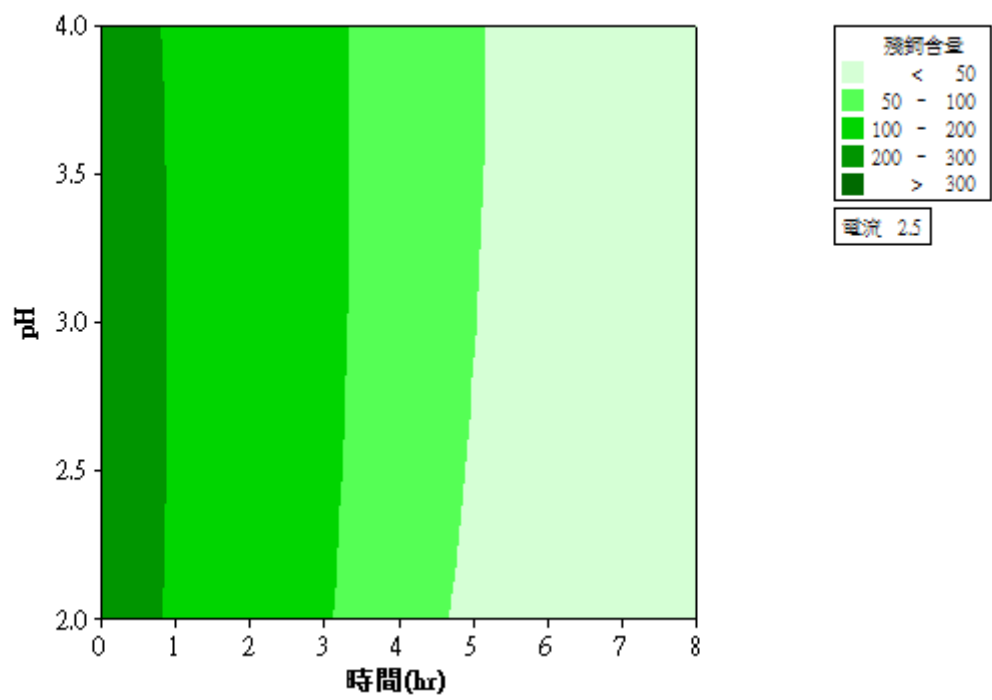


圖 4-9 殘銅濃度與 pH、時間等高線及反應曲面圖 (2.5 安培)

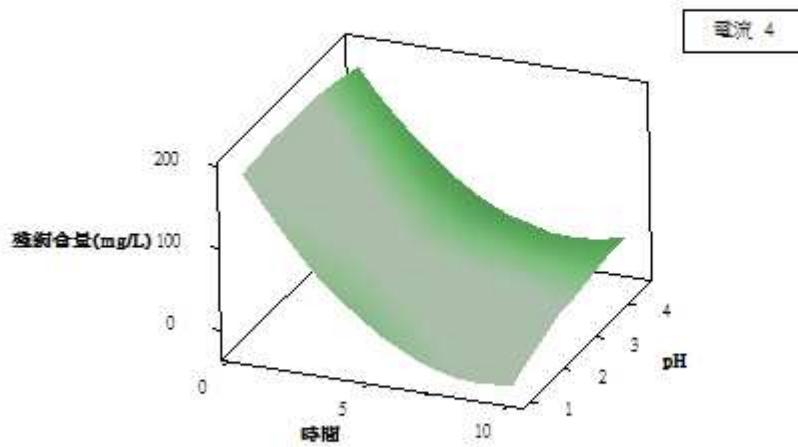
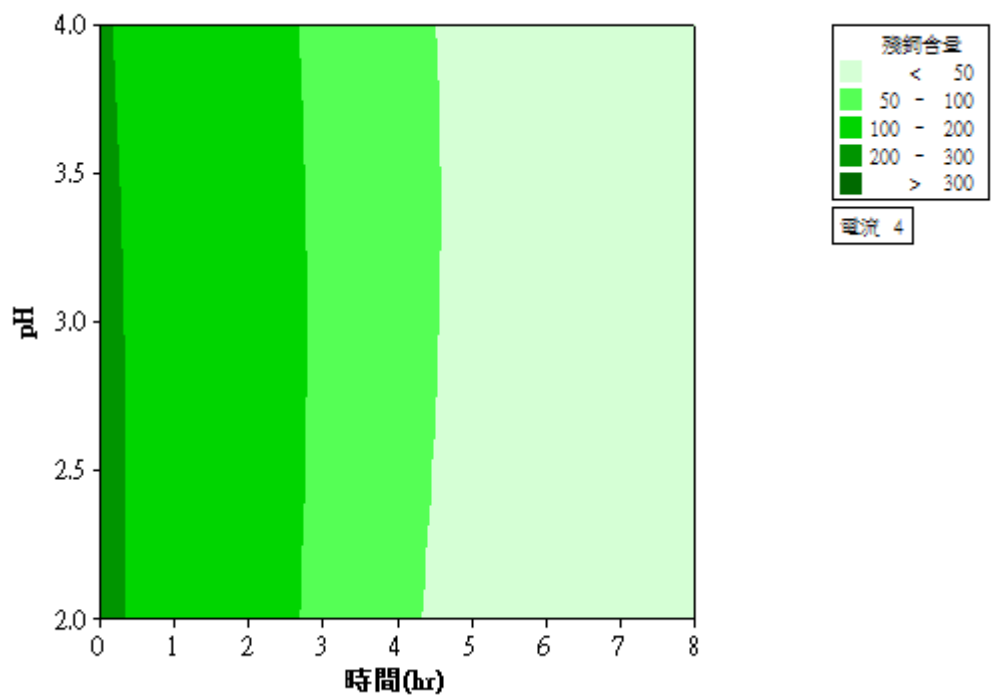


圖 4-10 殘銅濃度與 pH、時間等高線及反應曲面圖（4 安培）

4.1.2 相同 pH 值下對殘銅濃度之關係

圖4-11~圖4-13為相同pH值下不同操作電流殘銅濃度與去除率關係圖，由圖可知當pH2時電流1 A、2 A、3 A及4 A經過8小時電解後殘銅濃度依序為32 mg/L、11 mg/L、14 mg/L及3 mg/L；pH3時殘銅濃度依序為51 mg/L、25 mg/L、10 mg/L、12 mg/L；pH4時殘銅濃度依序為59 mg/L、29 mg/L、36 mg/L、20 mg/L。由此可知，於相同pH下操作電流愈高，電解效率愈佳。

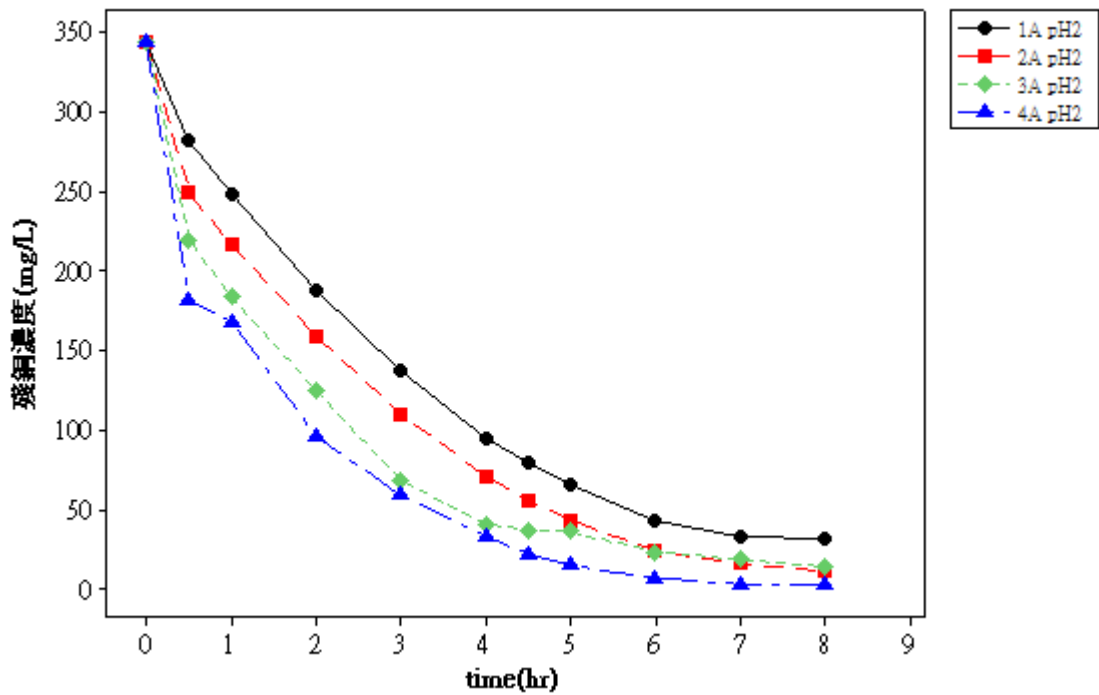


圖 4-11 不同電流下殘銅濃度趨勢圖 (pH2)

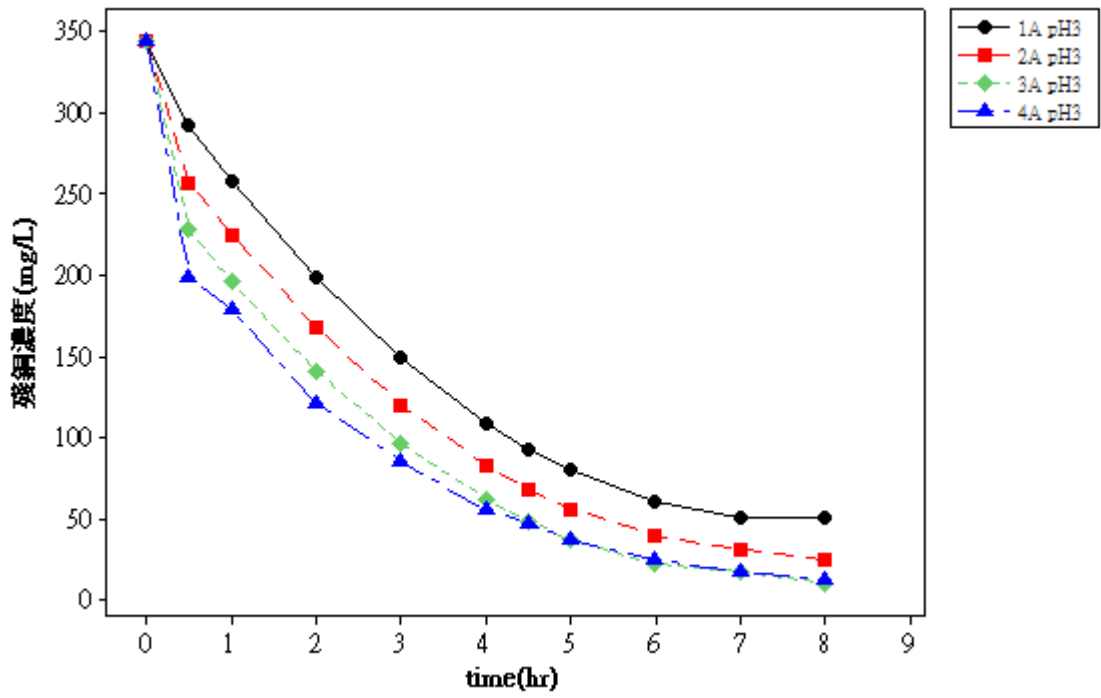


圖 4-12 不同電流下殘銅濃度趨勢圖 (pH3)

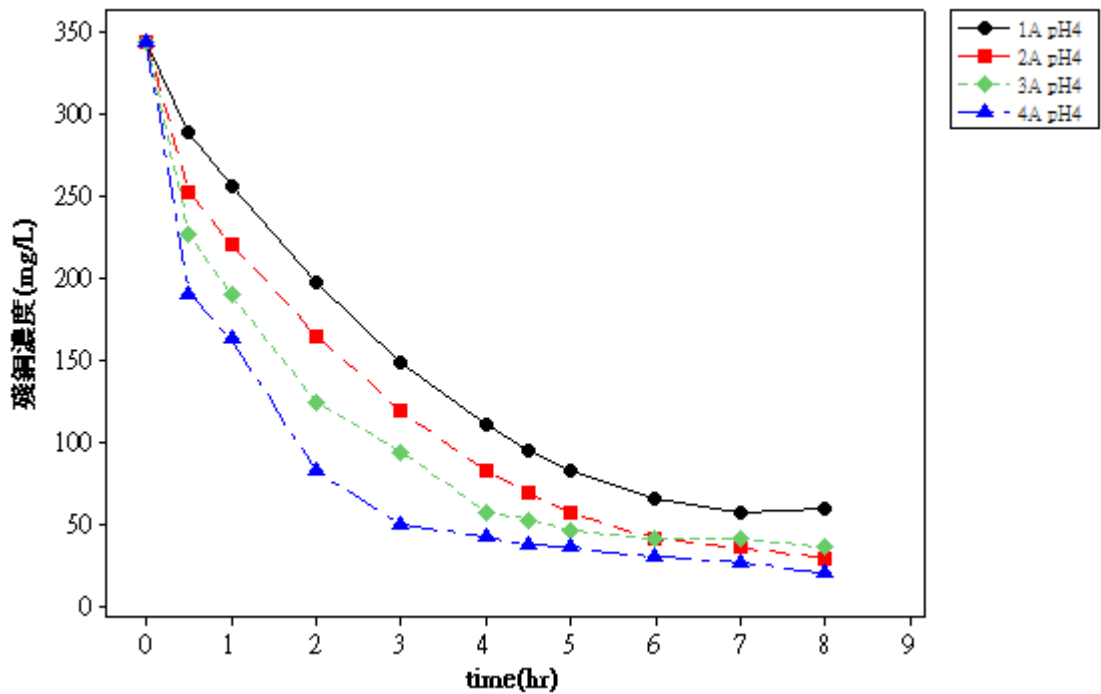


圖 4-13 不同電流下殘銅濃度趨勢圖 (pH4)

圖4-14~圖4-16為固定pH下殘銅濃度與pH、時間等高線及反應曲面圖。由圖可知，較低pH值於相同電解條件下可得較佳之殘銅濃度，且隨著時間的增加，殘銅濃度下降得更加快速；而當電流增加時，其反應速度極為迅速，相對時間亦可縮短許多。

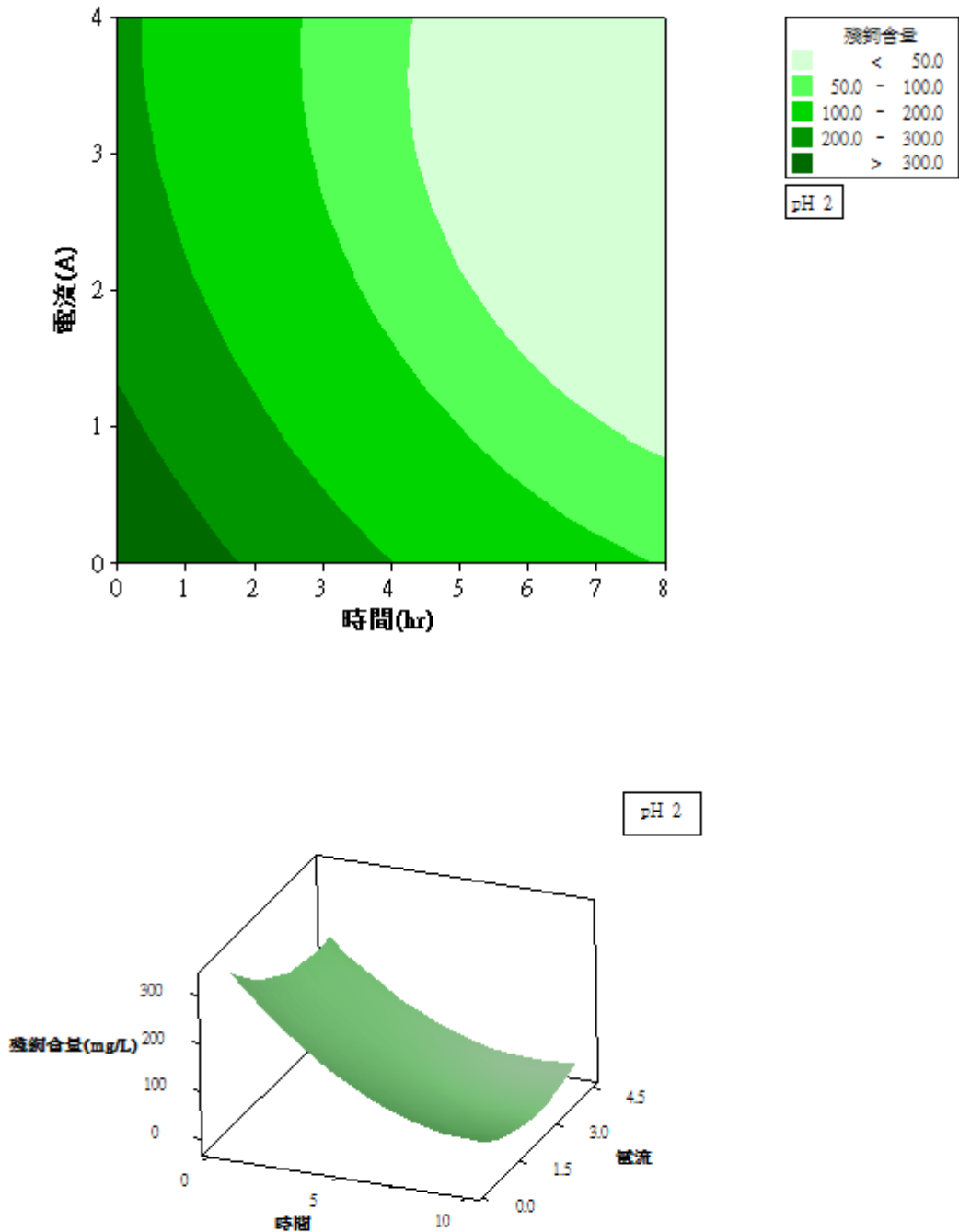


圖 4-14 殘銅濃度與電流、時間等高線及反應曲面圖 (pH2)

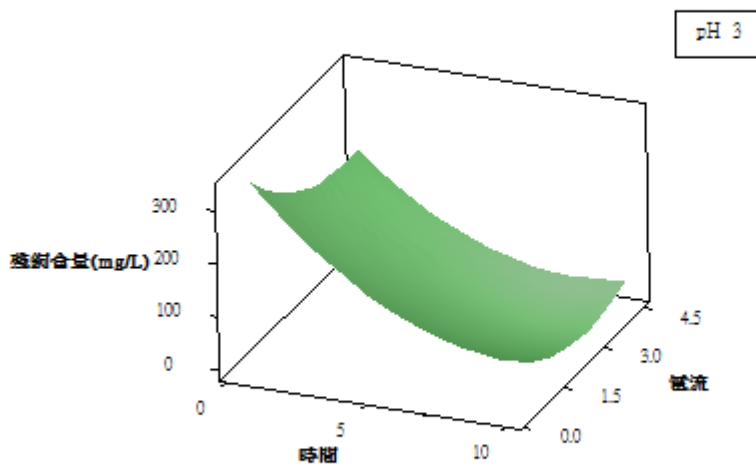
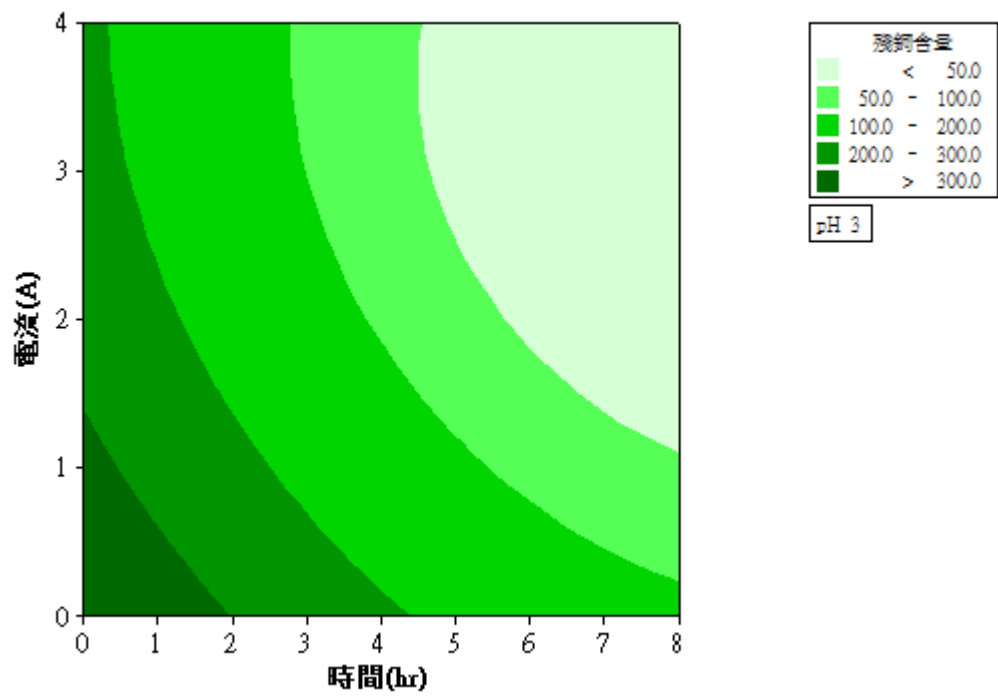


圖 4-15 殘銅濃度與電流、時間等高線及反應曲面圖 (pH3)

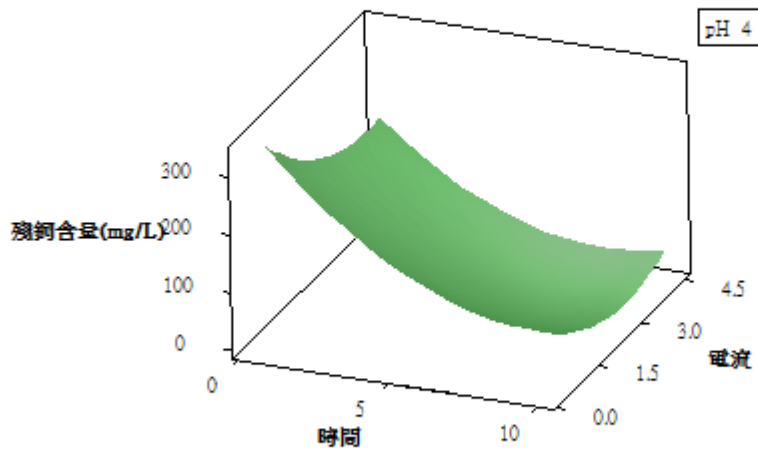
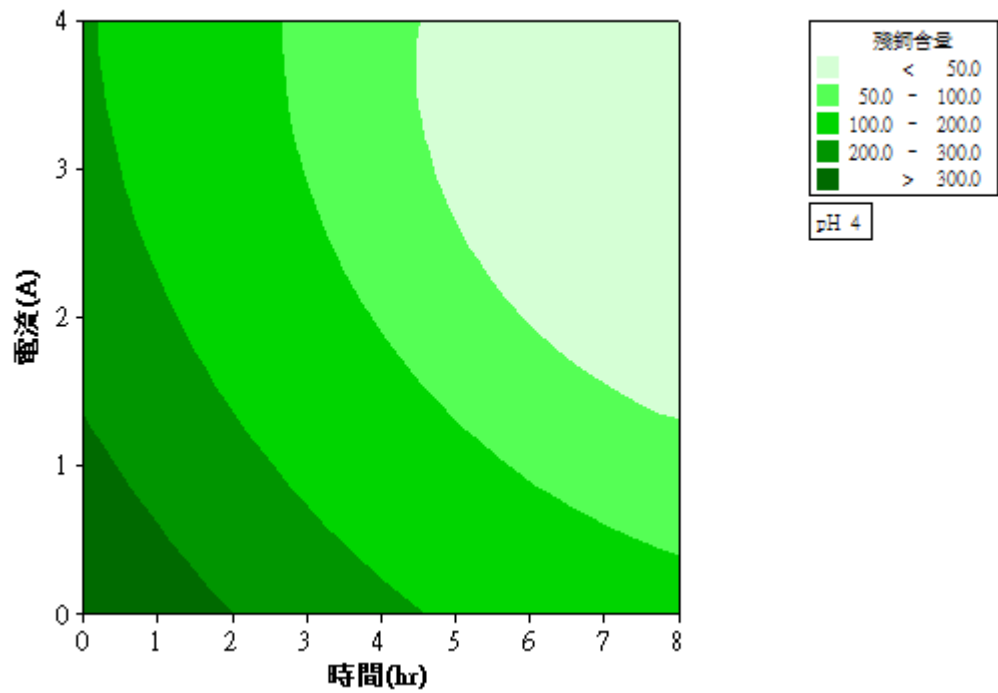


圖 4-16 殘銅濃度與電流、時間等高線及反應曲面圖 (pH4)

於固定pH值下，可知單位時間內電流愈高殘銅濃度愈低，電解初期殘銅濃度反應較為快速，之後趨於平緩且隨著電流的增加其殘銅濃度變化更為快速，可判斷銅離子還原速率應正比於電流驅動力。依電遷移現象：陽離子向陰極移動、陰離子向陽極移動。而陰、陽離子遷移數量正比於電場強度即電場強度愈

強離子遷移速度愈快。在固定pH值、不同電流下，殘銅濃度隨著電流的上升而上升，由上述可知本實驗最佳操作參數為電流4 A。

4.1.3 不同操作參數對重金屬去除效率之探討

為進一步了解電解過程中，殘銅濃度於不同pH及不同操作電流下之去除效率可採下列方程式計算，經計算後整理如下表4-1所示：

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (4-1)$$

其中：R表銅去除效率（%）

C_0 表銅離子起始濃度（mg/L）

C_t 表電解反應t時間後殘銅濃度（mg/L）

經數據整理計算後如圖4-17~圖4-18所示。

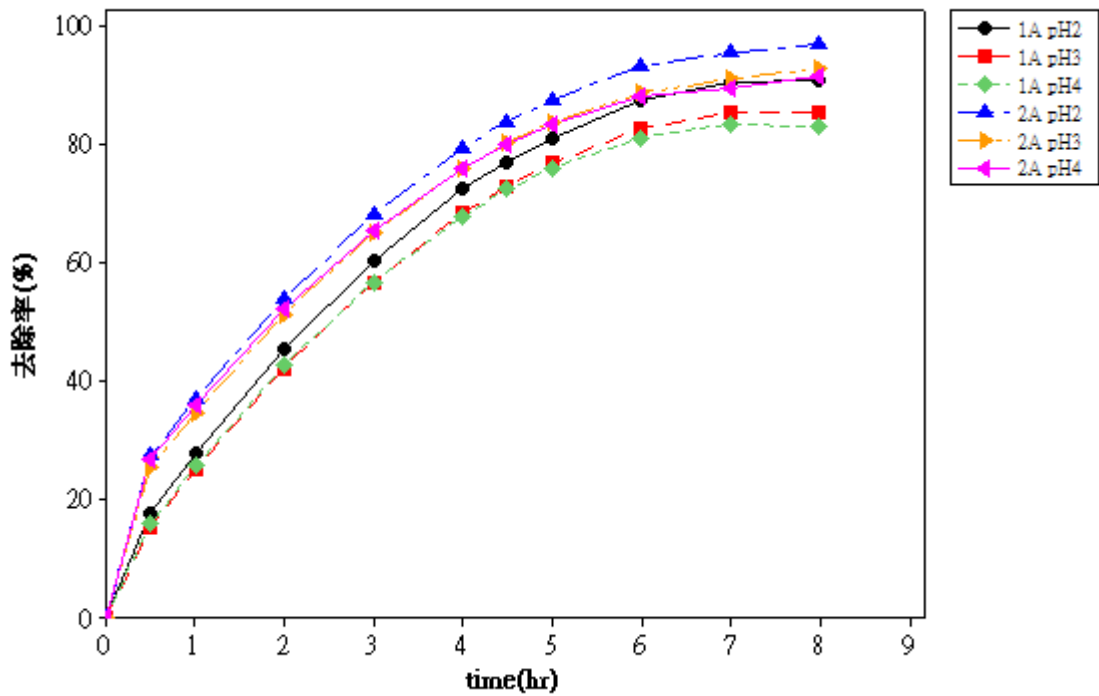


圖 4-17 不同 pH 與固定電流(1,2)下銅去除效率關係圖

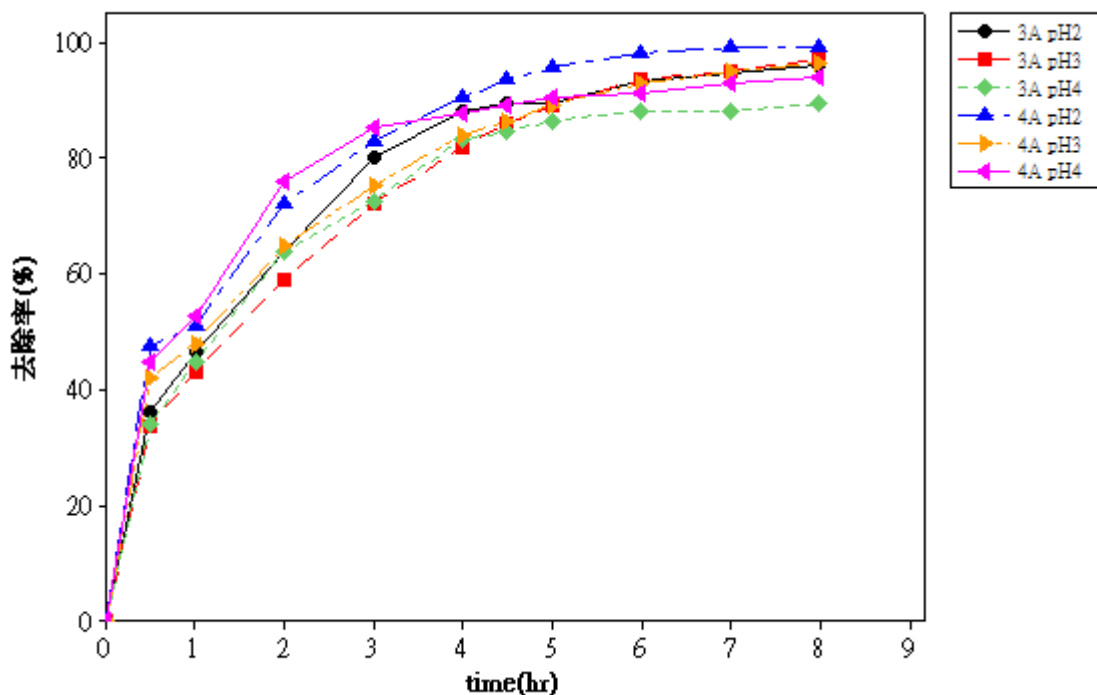


圖 4-18 不同 pH 與固定電流(3,4)下銅去除效率關係圖

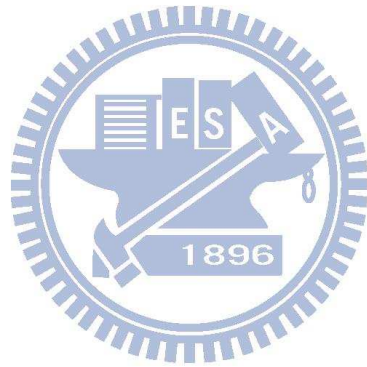
表 4-1 不同 pH 與操作電流下於 8 小時後銅電解去除效率比較表

ampere \ pH	pH	pH2	pH3	pH4
		%		
1A		91	85	83
2A		97	93	92
3A		96	97	90
4A		99	96	94

承上表4-1殘銅濃度及去除率於經過8小時電解後殘銅去除效率，於pH2之去除率均大於90%；於pH3時之去除率除電流1 A去除率較為低，其他電流操作參數的去除率均有90%以上；於pH4時之去除率除1 A略低外其餘參數條件下亦有90%左右之水準。由此可知加大電流可提高電解效率及銅去除率，與pH值之高低關聯性較低，但pH值仍會影響電解效率及銅去除率。由此可知，pH值於3以下時，螯合物種為各自獨立之形態，此反應狀態屬擴散作用而pH4時仍有部分

螯合物種結合，因而在陽極氧化EDTA-後所釋放出的銅離子於陰極還原成金屬銅。

由圖4-19~圖4-22可看pH值的大小和銅去除率高低其影響性較低而與電流大小及時間長短較有直接的相關，其原因可能為EDTA已被陽極氧化，斷鍵成較小分子量之離子態或化合態之物質，螯合能力大幅降低，因此均有不錯的去除效率。



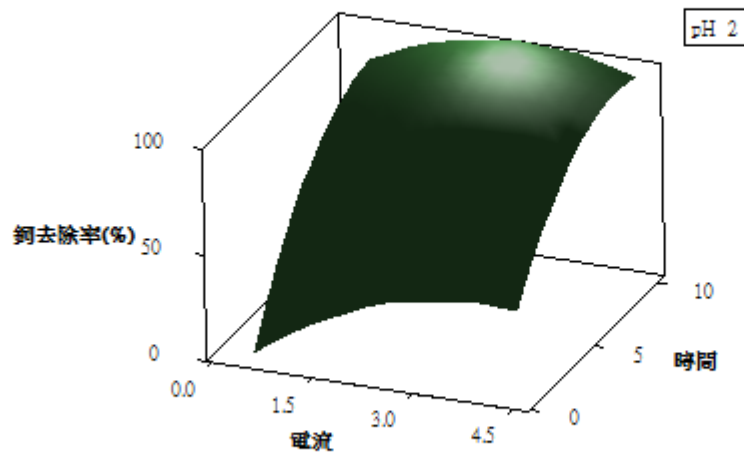
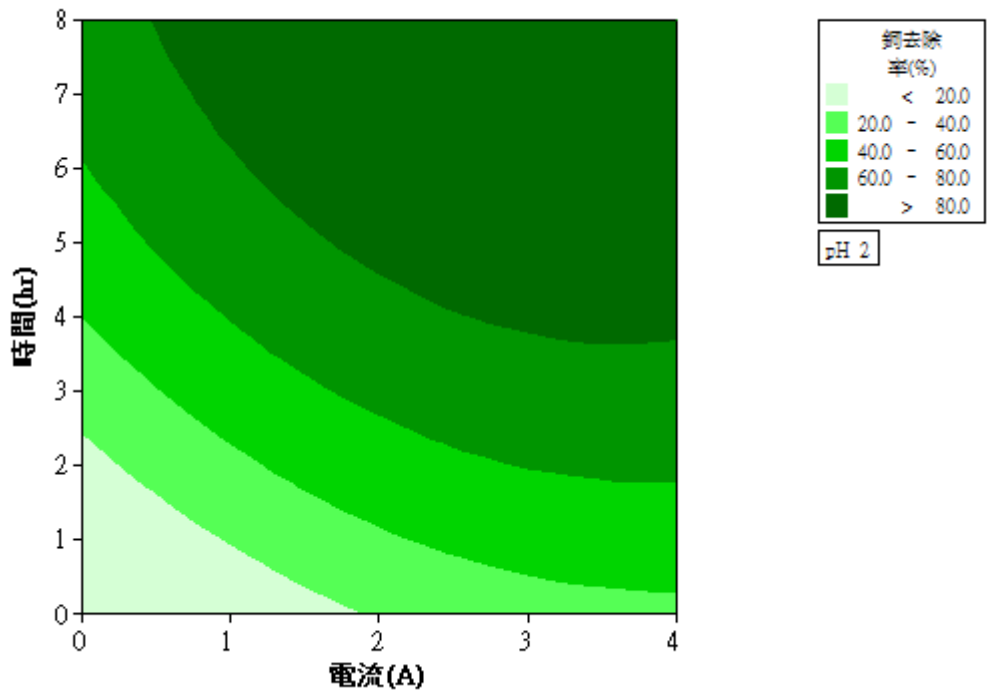


圖 4-19 pH2 時銅去除率與電流、時間等高線及反應曲面圖

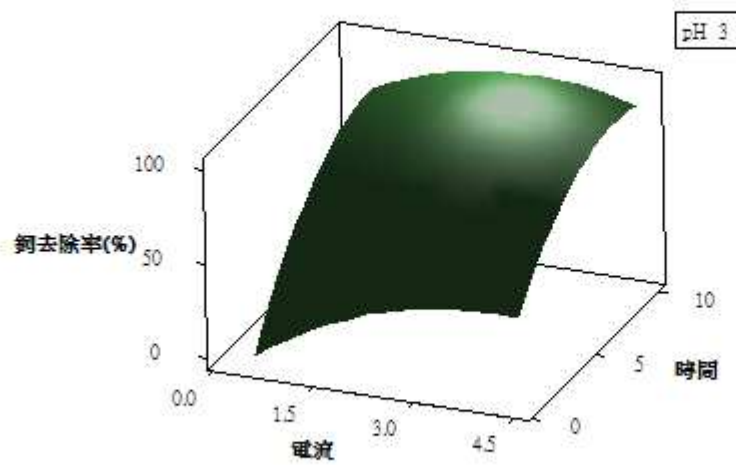
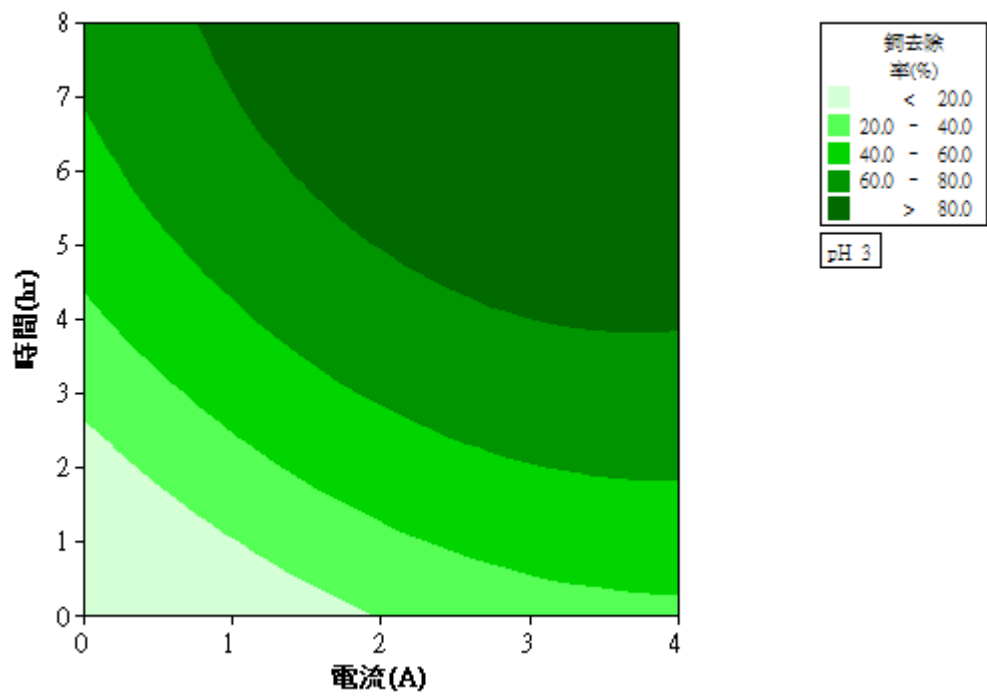


圖 4-20 pH3 時銅去除率與電流、時間等高線及反應曲面圖

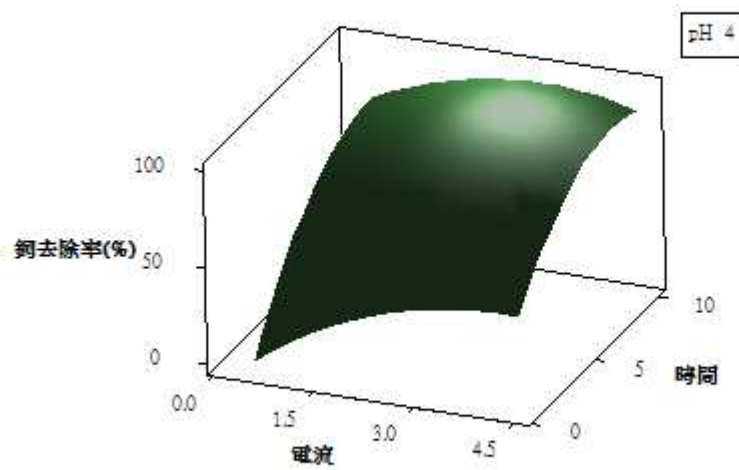
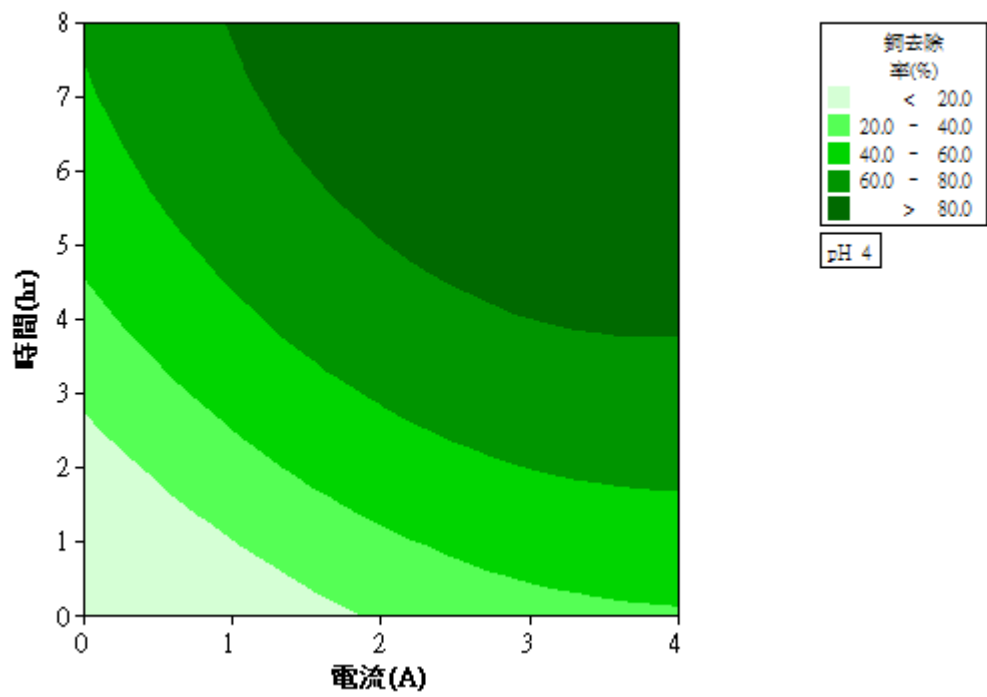


圖 4-21 pH4 時銅去除率與電流、時間等高線及反應曲面圖

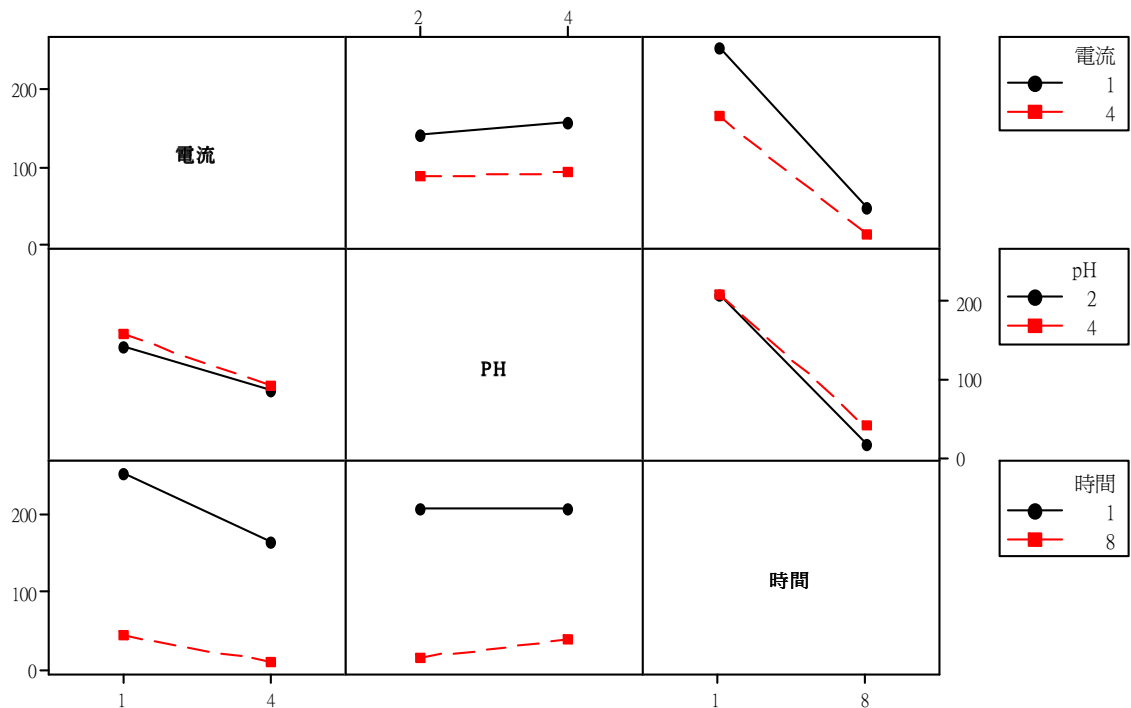


圖 4-22 殘銅濃度與 pH、電流、時間等操作參數比較圖

提高電流亦即提高反應驅動力，由上可知當電流提高時EDTA-Cu去除率隨之提高，其主要作用為電遷移作用，由 $V=IR$ 公式可知，當電流提高時電解槽內離子反應速率增加，使得反應更加迅速。且由上表亦可得知加大電流可有效去除螯合物種使EDTA與銅離子分離而使電解去除率提高。

由 $Cu_2^{2+} \rightarrow Cu$ 反應式及殘銅濃度與時間之關係，文獻中曾有將pH3、pH5、pH7時，以時間與濃度以一階方程式擬合（周，2005），因此試以一階方程式予以推估殘銅濃度是否與反應速率成正比以為驗證，如下所示。

假一階動力方程式：

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad (4-2)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k \cdot t \quad (4-3)$$

其中：

C_0 為銅離子初始濃度（mg/L）

C_t 為時間 t 之銅離子濃度 (mg/L)

t 為反應時間 (min)

k 為一階速率常數 (min^{-1})

比較相同電流及不同pH下之反應速率 k 值的變化：

1. 當電流1 A、pH2~4時其反應速率 k 值依序為0.00469、0.00372、0.00342；
2. 當電流2 A、pH2~4時其反應速率 k 值依序為0.00691、0.00520、0.00490；
3. 當電流3 A、pH2~4時其反應速率 k 值依序為0.00786、0.00711、0.00641；
4. 當電流4 A、pH2~4時其反應速率 k 值依序為0.01047、0.00902、0.00818。

由上述(4-3)方程式將殘銅濃度數據及計算結果繪製成圖4-23~圖4-24，並整理後如表4-2所示，取其迴歸線斜率即為反應速率常數 k ，並將 k 值整理，其中 R^2 為線性相關係數， R^2 值愈趨近於1則表示線性愈佳。由表4-2可發現其迴歸線(R^2)值均有0.97以上，可驗證假一階反應方程式中電解之反應速率而限制因子為擴散作用，而電遷移及對流作用對電解反應速率較不影響。

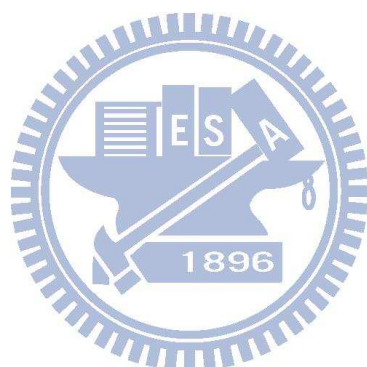
當電流固定時，於不同pH下之反應速率 k 隨pH值的降低而增加；當pH固定而改變電流時，亦發現反應速率 k 隨著電流得增加而增加；pH值的降低，反應速率 k 亦增加。

由此可知，當電流愈高時，EDTA-Cu斷鍵速度已大於電解系統內銅離子之擴散至陰極之速度，故可研判反應速率已不受pH值之影響。

綜合上述結果顯示，電解初期反應速率較快，判斷應為在低pH值下，化學銅廢液呈現離子態，因此電解初期可直接將銅離子還原成金屬銅，此階段大部分為擴散作用，即廢液中電解極板附近銅離子濃度還原速度極快而形成濃度差，使得距極板較遠處之游離銅離子迅速往極板處補充，故此階段為擴散作用。當銅離子補充至一定限度後已無法以擴散方式補充銅離子後始進入電解反應與螯合物競爭階段，此稱為電遷移作用。電遷移作用係利用高電場將螯合物種斷鍵而釋出銅離子，故此期間反應速率較初期相對緩慢。因此可研判，廢液中若含螯合劑將會產生耗能、耗時等反應。

表 4-2 假一階方程式回歸線斜率 (R^2)

電流 pH	pH2	pH3	pH4
1A	0.9853	0.9803	0.9742
2A	0.985	0.9937	0.9923
3A	0.993	0.9919	0.9954
4A	0.9854	0.9878	0.9898



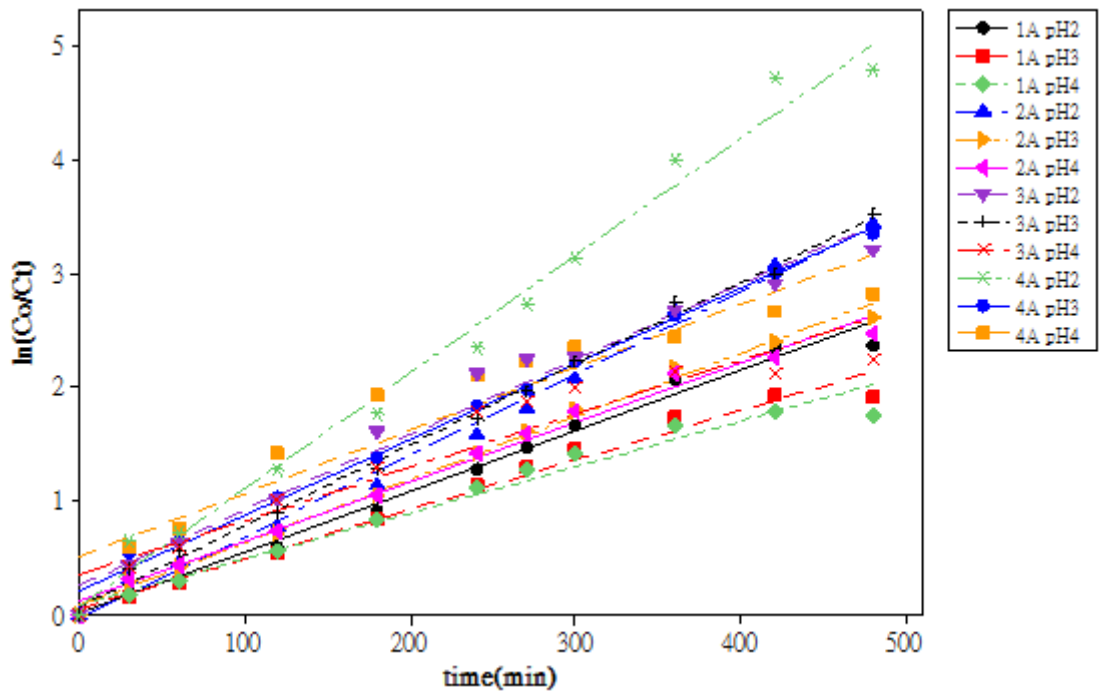


圖 4-23 不同操作電流下一階反應關係圖

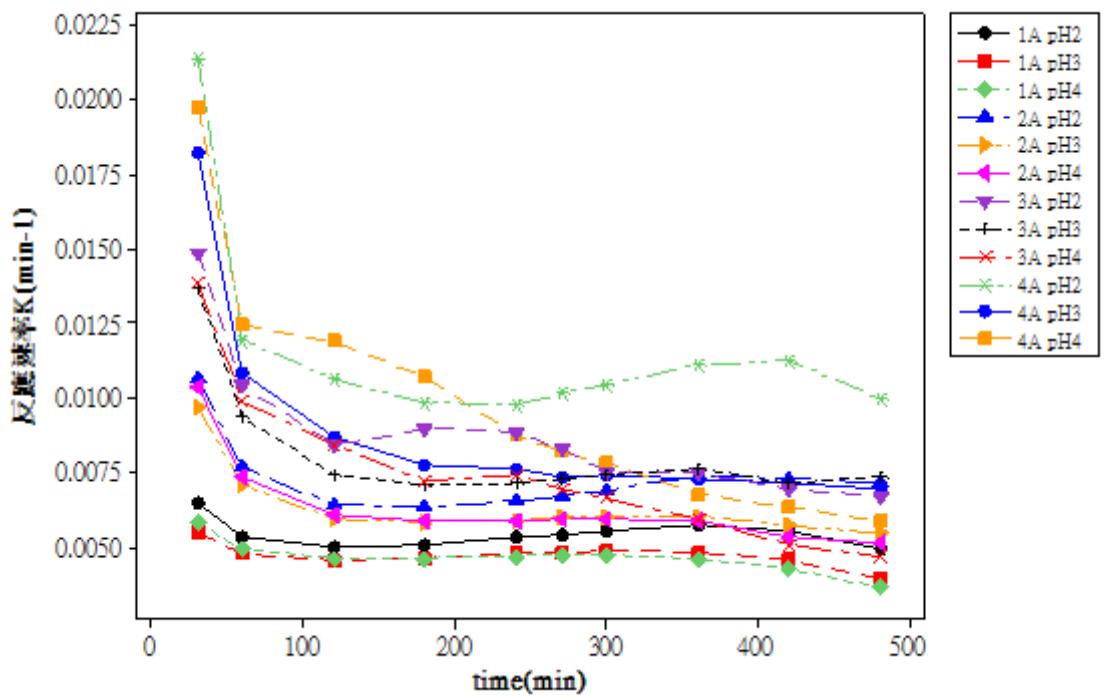


圖 4-24 反應速率 K 與時間關係圖

4.1.4 電流效率與殘銅濃度之探討

電流效率 η :理論電量與實際電量或陰極實際回收量與陰極理論回收量的比值，而電解效率的高低可用於判斷此電解反應是否有浪費在其他副反應上。

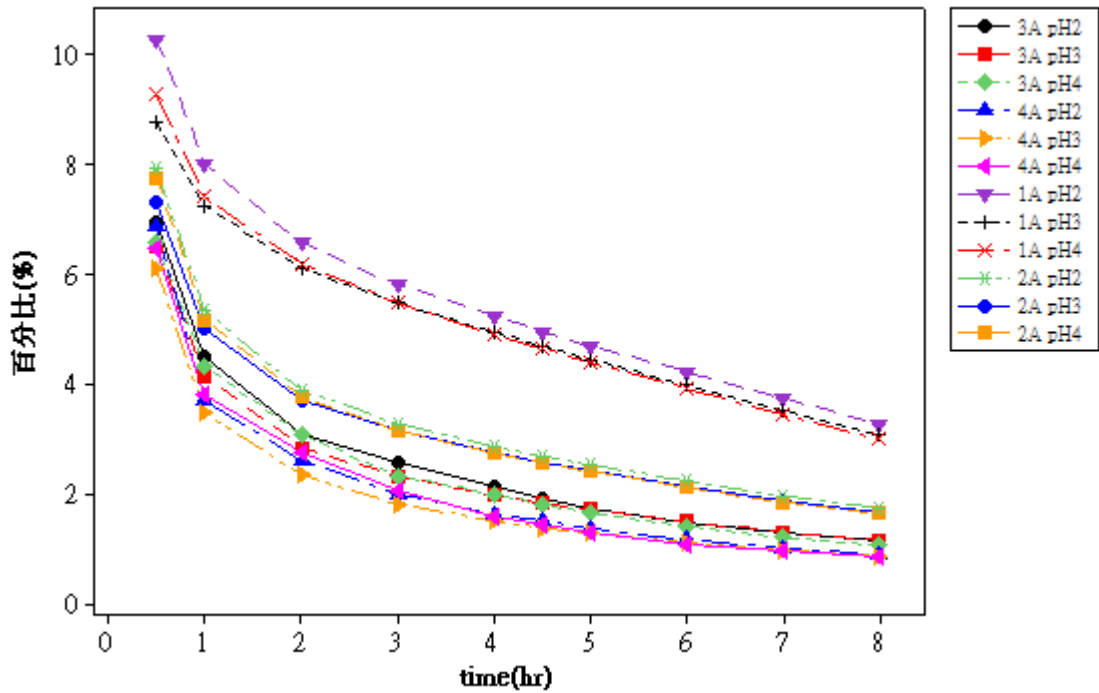


圖 4-25 不同 pH 及電流值其電解效率趨勢圖

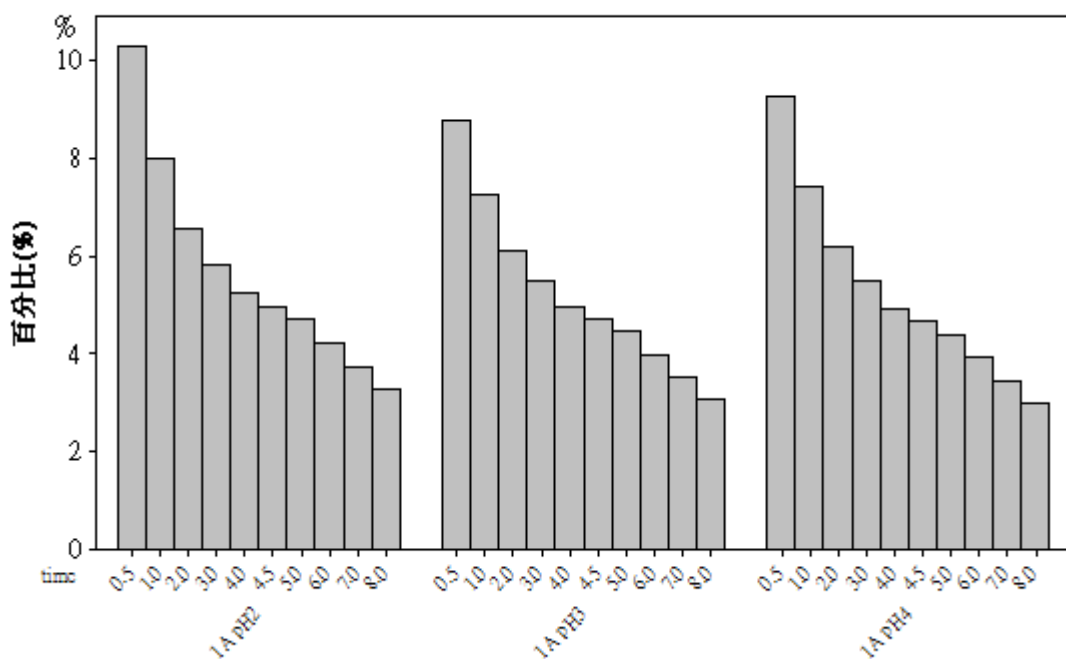


圖 4-26 電流 1A 於不同 pH 值下電解效率比較圖

由圖4-25~圖4-26可知於實驗初期電解效率約8~10%而後逐漸降低，其原因有二。其一為此實驗電流無法迅速破壞EDTA與銅離子間的鍵結，而使電流效率不佳；其二為電解過程中陰極還原速率過於迅速乃至溶液中銅離子擴散補充量不足而有電解副反應產生，如水的電解，亦可能影響電解效率而使電流效率降低。

4.2 操作參數對 COD 水質之探討

化學需氧量 (COD) 表水中能被氧化的物質所需耗用的氧化劑 (重鉻酸鉀) 的量，其值可約略表示水中有機物的含量。本實驗中COD的供應者大都為 EDTA，故本節將探討EDTA電解過程中因不同pH、電流及時間下COD降解的變化量

本實驗COD降解數值經整理後繪製圖4-27~圖4-33，可看出當電流不變時，COD降解量並不佳，而增加電流時亦會增加COD降解反應速度，由COD於8小時電解後殘留COD值為

電流1 A、pH2~4時，殘留COD濃度為49 g/L、61 g/L、82 g/L；

電流2 A、pH2~4時，殘留COD濃度為45 g/L、58 g/L、76 g/L；

電流3 A、pH2~4時，殘留COD濃度為46 g/L、49 g/L、64 g/L；

電流4 A、pH2~4時，殘留COD濃度為33 g/L、44 g/L、60 g/L。

由上述可知，初始COD濃度變化非常快速，而後逐漸趨緩，其原因為電解溶液為實廠所使用後廢棄之槽液，成份包含EDTA、甲醛、氫氧化鈉及硫酸銅，在調整pH至2、3、4時，於調整過程中發現有大量氣泡產生，甲醛經pH調整前濃度為2.6 g/L，而調整後其濃度趨近於0，電解30分鐘後，已無甲醛存在，因此可判斷低pH值下，待電解液呈現離子態，且甲醛已去除，故當電流強度固定時，pH愈低，殘留COD濃度愈低，即COD降解去除能力愈佳。其主要原因可能為當操作電流驅動力增加時，陽極失去電子速率更快而使電子轉移之速率亦加快而加快氧化還原過程，然COD降解去除能力卻未快速增加而是緩慢的增加，判斷可能是在EDTA仍在斷鍵過程中，而非以斷鍵完成而氧化成CO₂與H₂O，因此判斷COD降解緩慢的原因應與電流驅動力及反應時間有關而與pH值之高低較無關聯。實驗結果顯示其COD去除率僅22~55%，COD去除效果較差，判斷應與攪拌有關。由contour plot 及surface plot亦可發現COD的降解與pH及電流有關，當pH值愈低時COD降解速率愈迅速；電流增加亦會增加COD降解速度，由此可知此電解系統可有效降解COD，但pH及電流控制尚須有較佳之控制方可達到COD去除之目的。而本實驗應可適用於實廠建置電解氧化系統，為後續操作參數之依據。

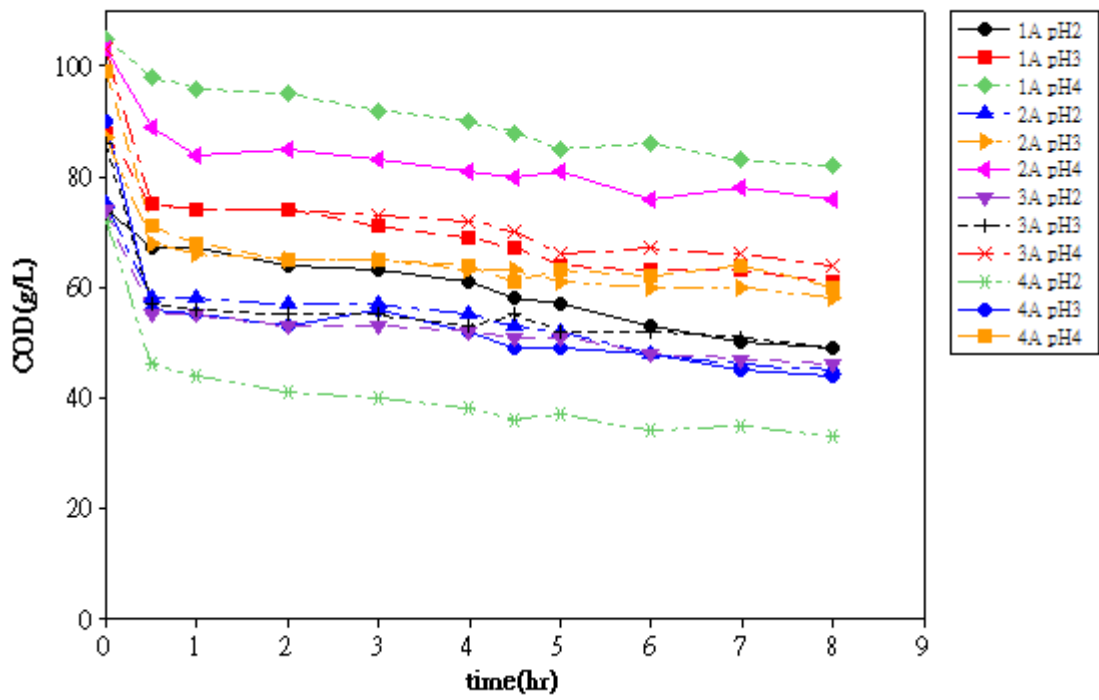


圖 4-27 不同 pH 及電流下 COD 降解變化趨勢圖



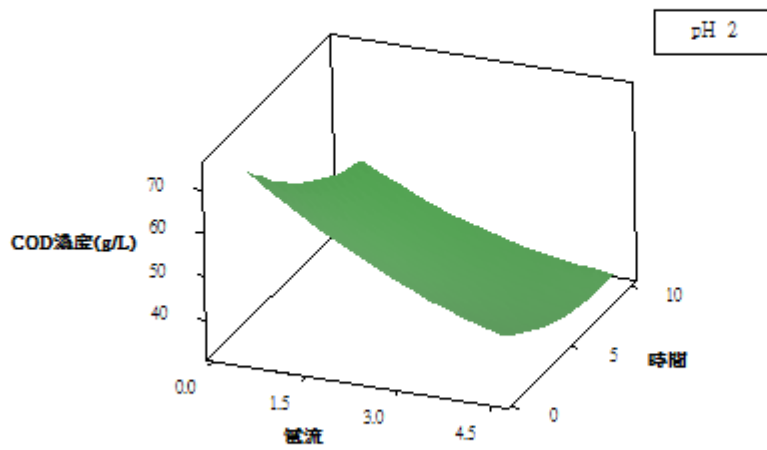
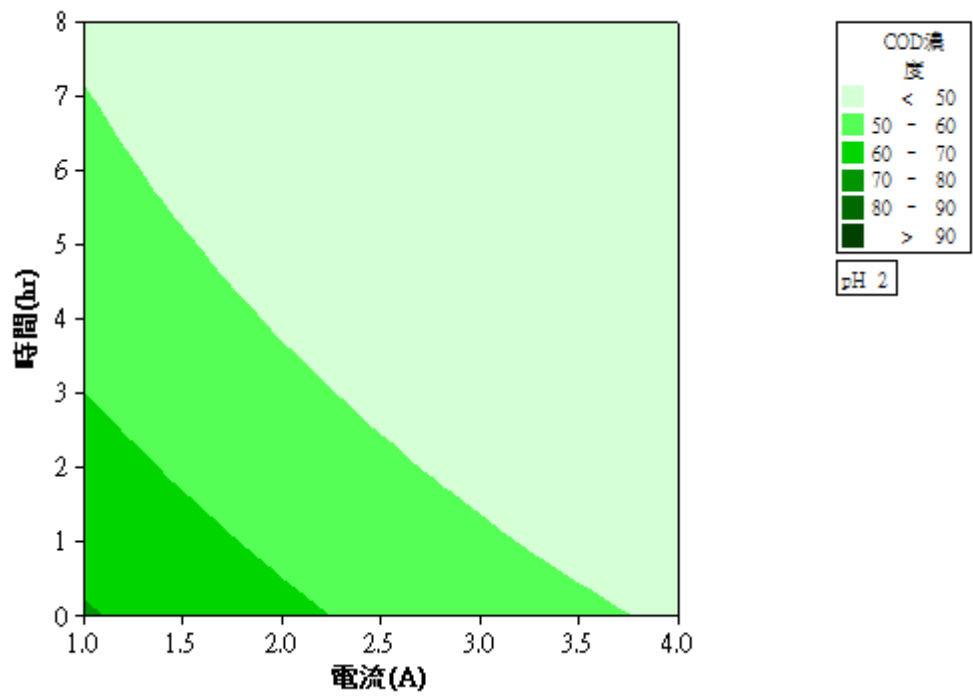


圖 4-28 pH2 於不同操作參數下等高線及反應曲面圖

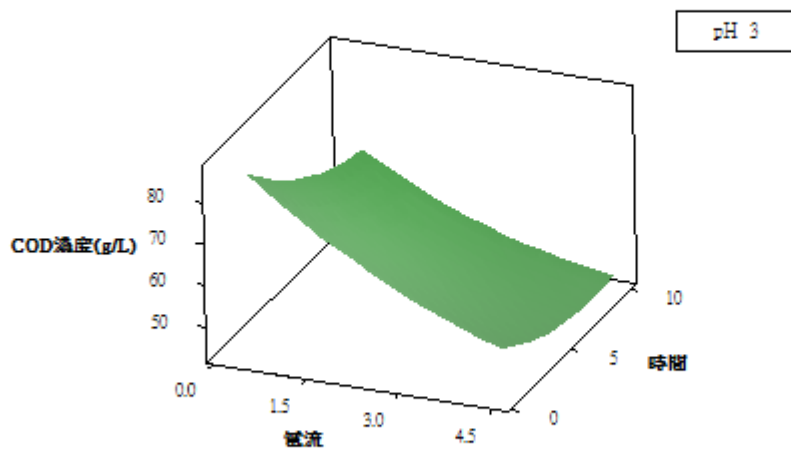
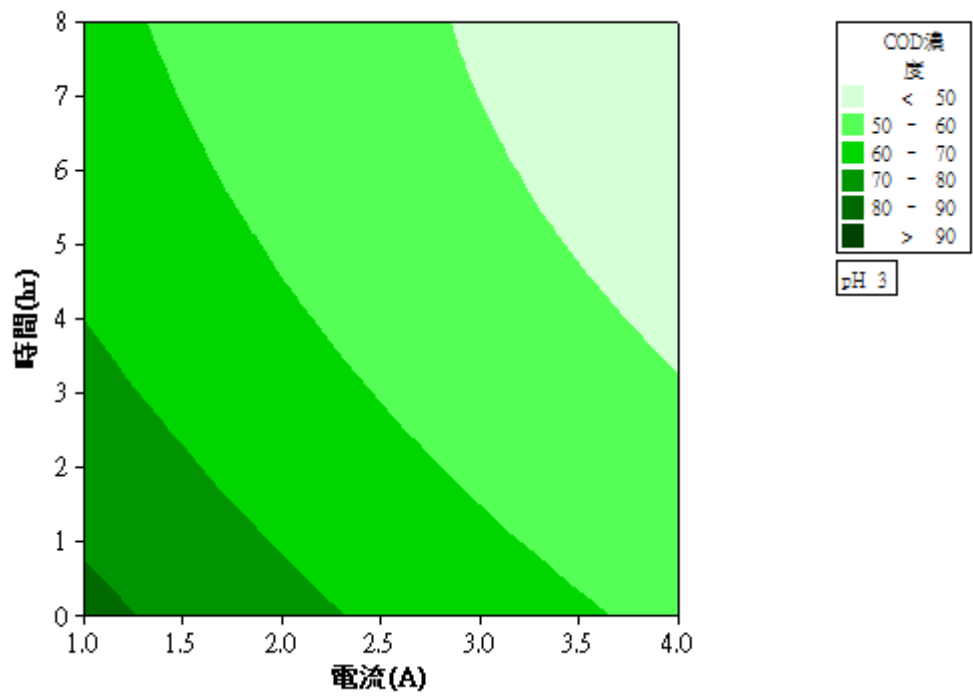


圖 4-29 pH3 於不同操作參數下等高線及反應曲面圖

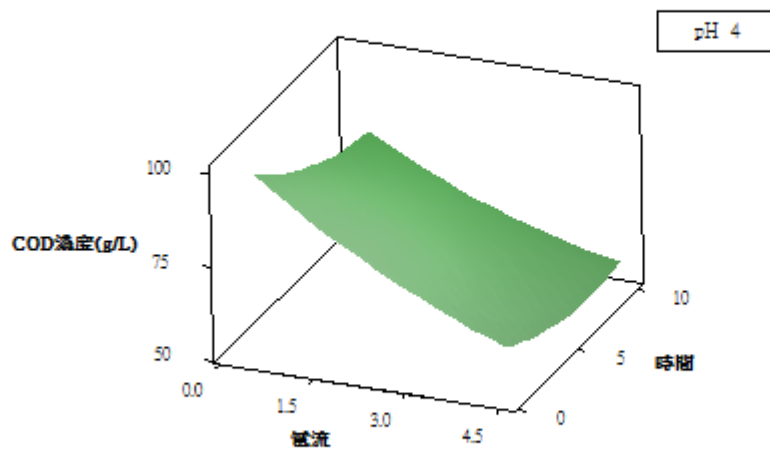
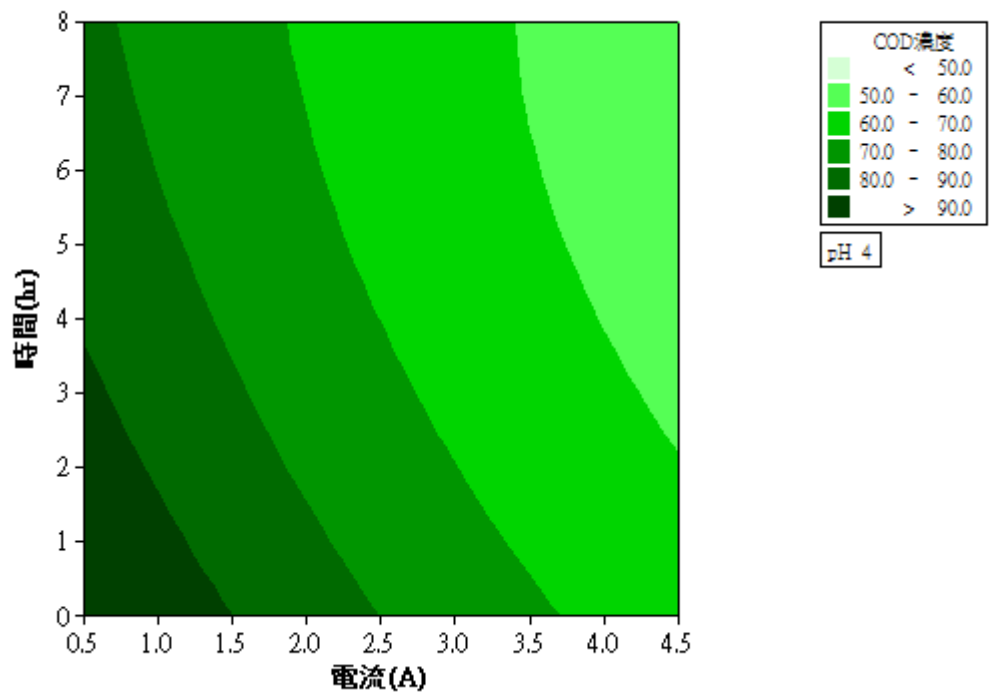


圖 4-30 pH4 於不同操作參數下等高線及反應曲面圖

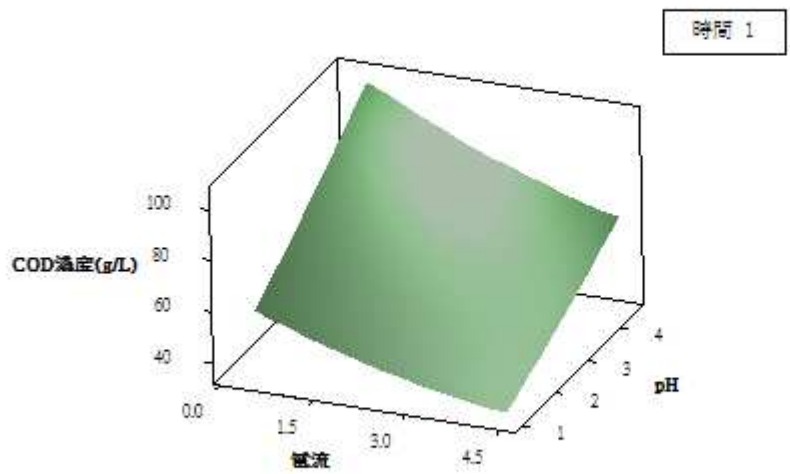
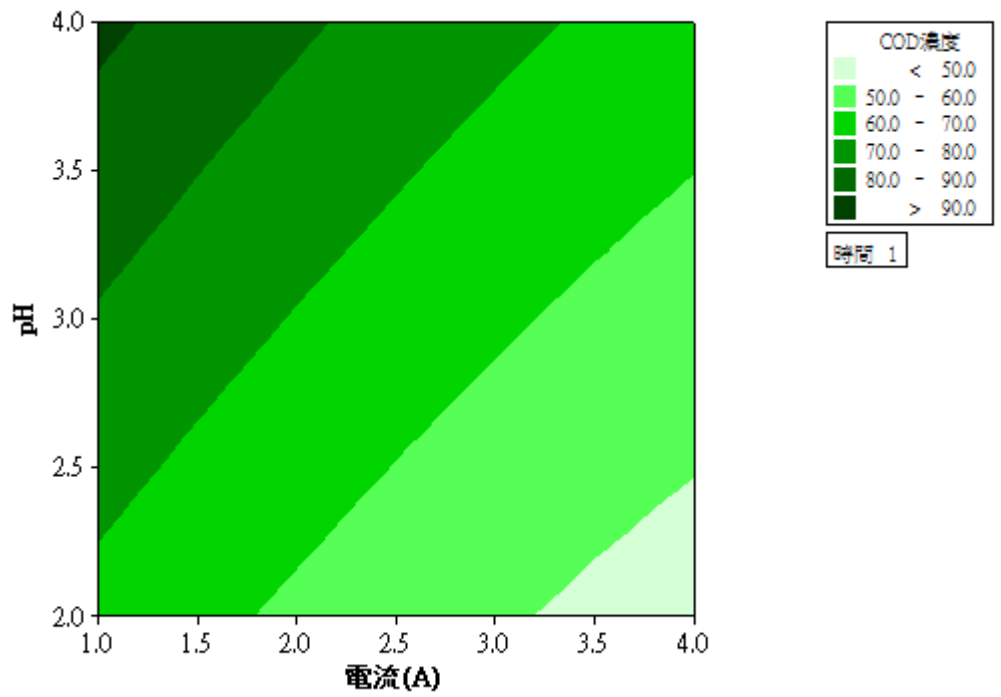


圖 4-31 電解 1 小時於不同操作參數下等高線及反應曲面圖

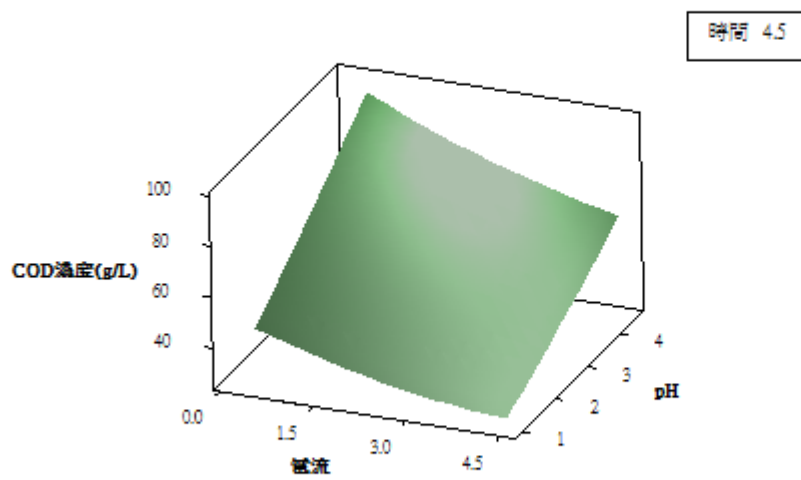
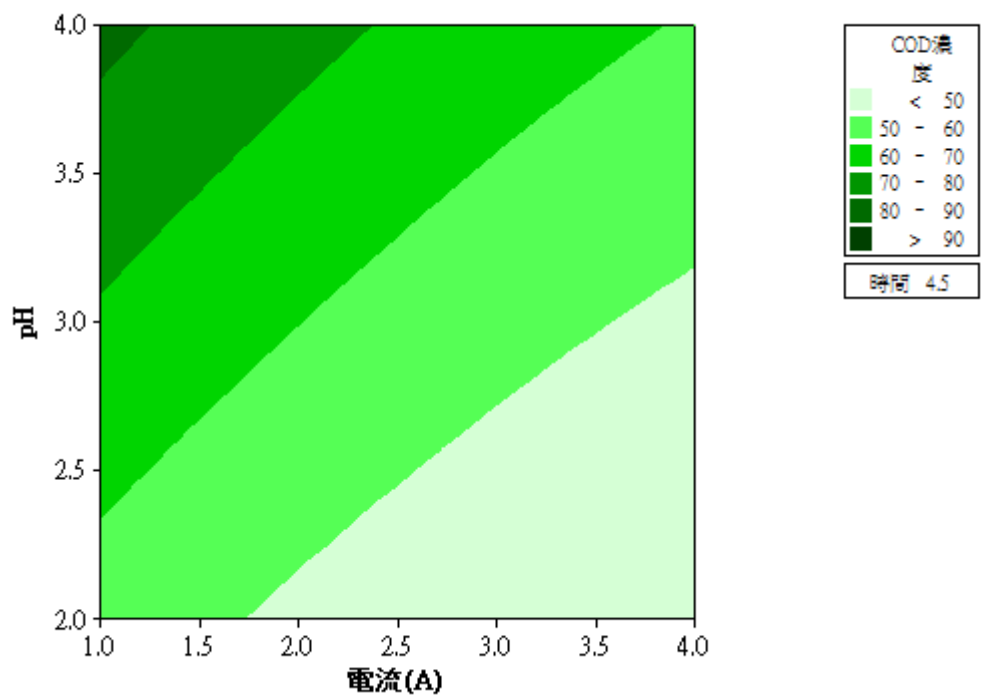


圖 4-32 電解 4.5 小時於不同操作參數下等高線及反應曲面圖

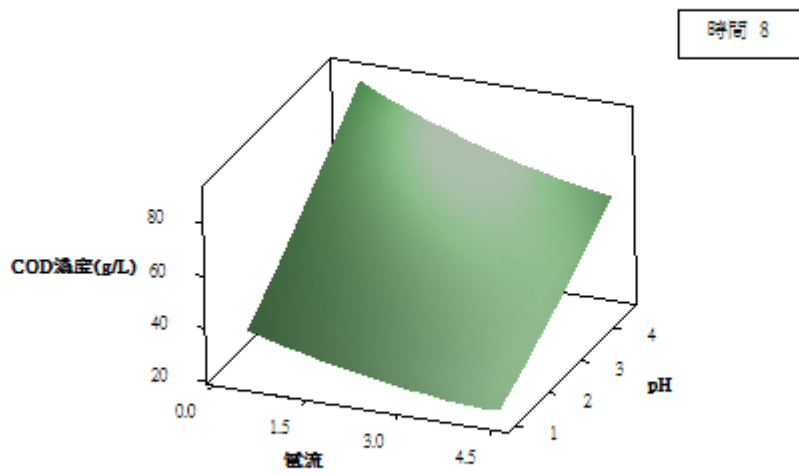
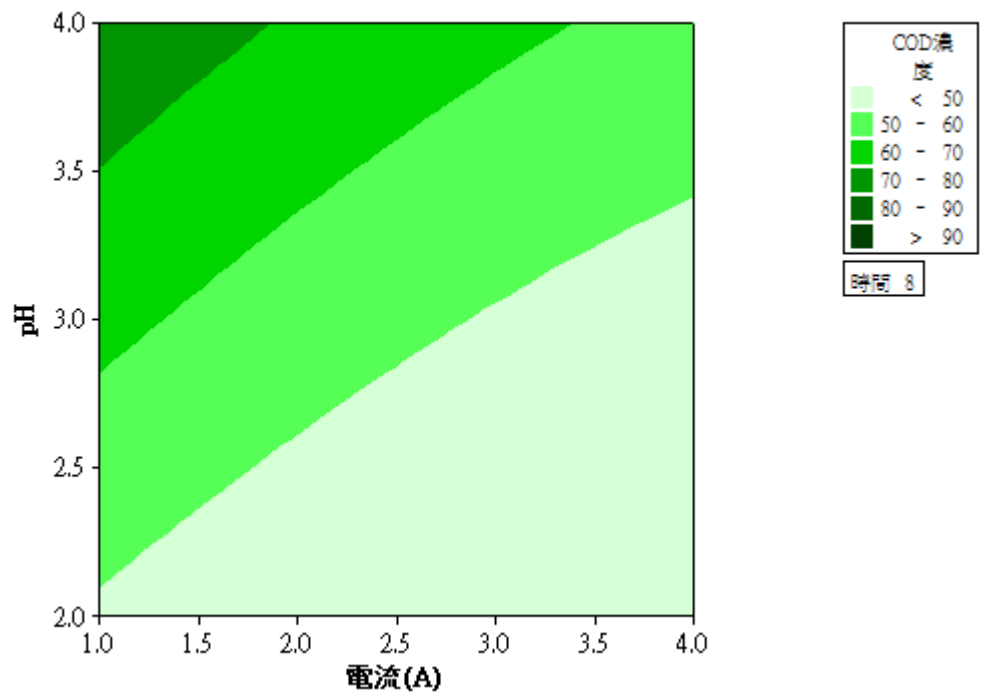


圖 4-33 電解 8 小時於不同操作參數下等高線及反應曲面圖

4.3 實廠電解系統驗證結果之探討

IC 基板產業於PTH製程中，其化學鍍銅槽其槽液成分約可區分為EDTA-Cu、EDTA、CH₂O及NaOH。因該槽液中含有甲醛及EDTA-Cu且每日產出量約6噸，而生物系統設計處理量約為600 CMD，若以銅離子濃度1,000 mg/L計算，則每日進入生物系統的銅離子平均含量至少10 mg/L，若生物系統中生物未經馴養則會難以忍受而造成生物菌種死亡，若經馴養後應可負荷但須避免濃度突升及驟降，以避免生物死亡；而將該股廢液導入化學系統處理時則會面臨EDTA與氫氧化物沉澱法之pK值相近的窘境，可能發生及使添加過量之藥品仍無法維持放流水合格的風險存在，因此，化學銅廢液（水）須單獨收集和處理。目前處理化學銅廢液的方法：委外清運法、鋁置換法、Fenton法、高級氧化法、電解回收法。工廠設置初期使用鋁置換法除操作不便外，處理後回收銅粉的回收率雖高達99%，但其處理後澄清液因含有高濃度之甲醛及EDTA螯合劑，會影響末端之化學混凝處理系統；而甲醛(福馬林)為生物殺菌劑，若貿然排入會直接造成生物處理系統生物菌種死亡，使生物處理系統處理效率下降，甚至發生翻池之現象。

由電解回收系統回收廢液中的銅離子除可回收有價電解銅外，其電解後廢液呈澄清且含銅量已大幅降低。因此經電解回收處理系統降解後，高濃度有機含銅廢液可定量輸送至生物處理系統降解處理。而經生物系統處理後，將上澄液導入化學系統處理以確保放流水銅離子符合放流標準(<3 mg/L)及COD排放標準(100 mg/L)。

4.3.1 電解系統殘銅濃度之驗證結果

電解回收系統容積約2,000L，陽極板21片、陰極板18片，電流240 A、每批次操作8小時，測試運轉期間每15分鐘採樣一次，經八小時電解後所得知結果如圖4-34~圖4-35所示，可知第一次電解測試經過八小時電解後銅離子濃度降為8.08 mg/L，去除率為99%；而第二次電解測試經電解八小時後濃度降至70.2 mg/L，去除率為93%。由此可知，此電解設備可有效去除化學銅廢液內銅離子濃度。其原因應為在高電場、高電流驅動力及銅離子濃度較低下，電解系統大部分時間都在電解水而使之產生氫氧自由基(OH·)進而氧化COD，因此在COD降解上有不錯的去除效率。

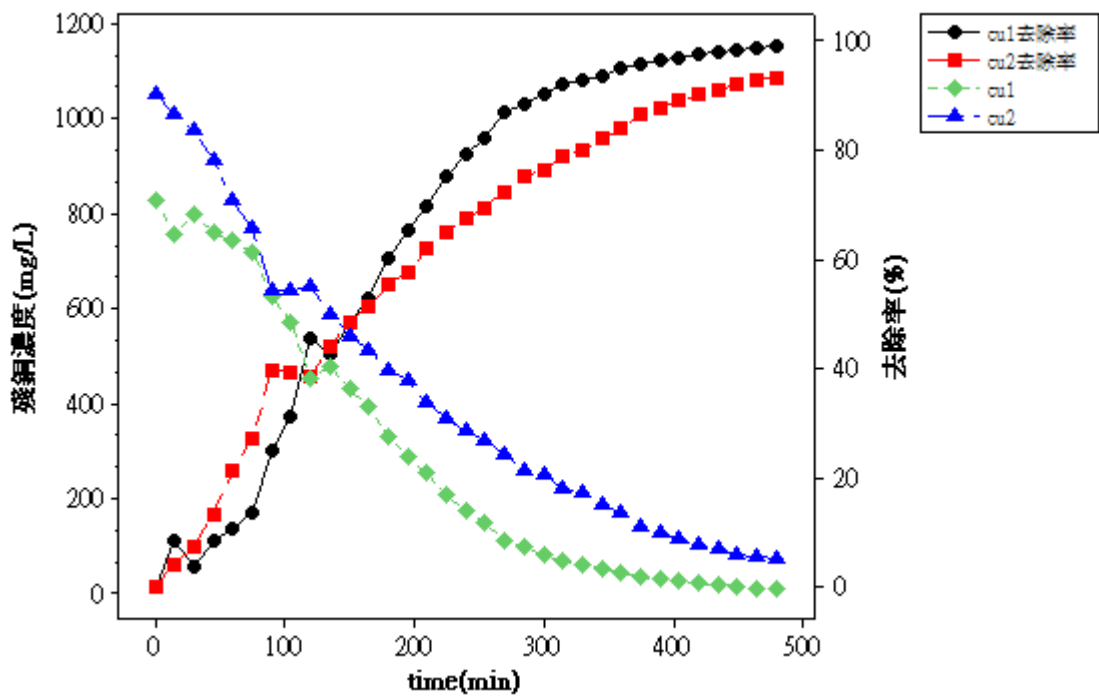


圖 4-34 電解 8 小時後殘銅濃度與去除率趨勢圖



4.3.2 電解系統對 COD 水質之驗證結果

每批次操作8小時，測試運轉期間每15分鐘採樣一次，經八小時電解後所得知結果，可知第一次電解測試COD濃度為94000 mg/L，經過八小時電解後COD濃度降為600 mg/L、去除率為99%；而第二次電解 COD濃度為122,000 mg/L 經電解八小時後濃度降至13,000 mg/L、去除率為89%。由此可知，此電解設備可有效去除COD。其原因應為在高電場、高電流驅動力下，電解系統大部分時間都在電解水而使之產生氫氧自由基，進而氧化COD，使產生降解作用，因此在COD降解上有不錯的去除效率。

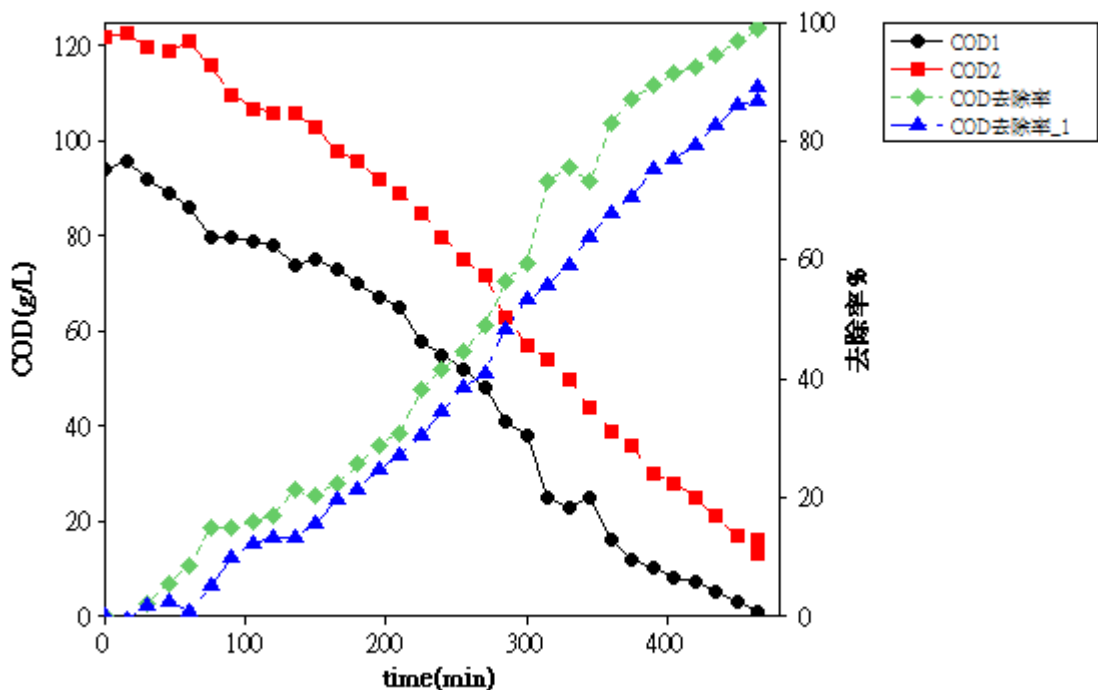


圖 4-35 電解 8 小時後 COD 濃度與去除率趨勢圖

4.3.3 生物處理系統現況分析

廢水化學處理系統為氫氧化物沉澱法而化學銅為含螯合物之廢水，依據文獻顯示，此兩種物種之溶解度積相若，難以以氫氧化物沉澱法予以去除水中銅離子。在廢水系統設計之初為定量稀釋處理而後隨著產能的提升，導致化學銅廢液定量處理之方式有使放流水之銅離子有超出放流水標準之風險。

廢水生物系統處理能力為600 CMD，而化學銅廢液為高COD及高重金屬銅的特性，因此排入生物系統處理可能會造成翻池現象，而生物對中重金屬忍受

度需經一段時間的馴養，才能容忍重金屬的進入，但馴養過程中亦會有排入濃度不一的風險，因此在避免提高運轉風險的情況下需經過前處理，始能將化學銅廢液導入生物系統處理。

將電解系統電解完成後之廢水導入暫存桶槽內，以定量添加之方式定量排入生物系統內處理，避免生物系統調勻槽濃度變化過大造成生物菌種死亡，而生物系統進流水與放流水經逾兩個月的取樣檢測追蹤後，詳細化驗數據整理後繪製成圖4-36及圖4-37。可知經過生物處理後COD去除率50~80%、銅離子去除率亦維持60%~90%。因此，可知電解後廢液經兩個月檢測結果發現生物系統未產生生物抑制及毒害且進出流水值均符合放流水標準，再則，將生物系統上澄液導入化學混凝系統再次處理，更能確保放流水不僅能符合法規更能穩定排放水質，流程如下圖4-38所示。結合化學銅電解回收系統與生物處理系統確實可有效降低銅離子與COD濃度，再藉由化混系統處理後可降低放流水異常之風險，亦可證明此系統去除化學銅螯合物為確實可行之方法。因此僅要控制電解系統後廢液進入生物系統的進流量即可消耗電解後之廢液，並可藉由生物系統去除銅離子含量及降解COD值。

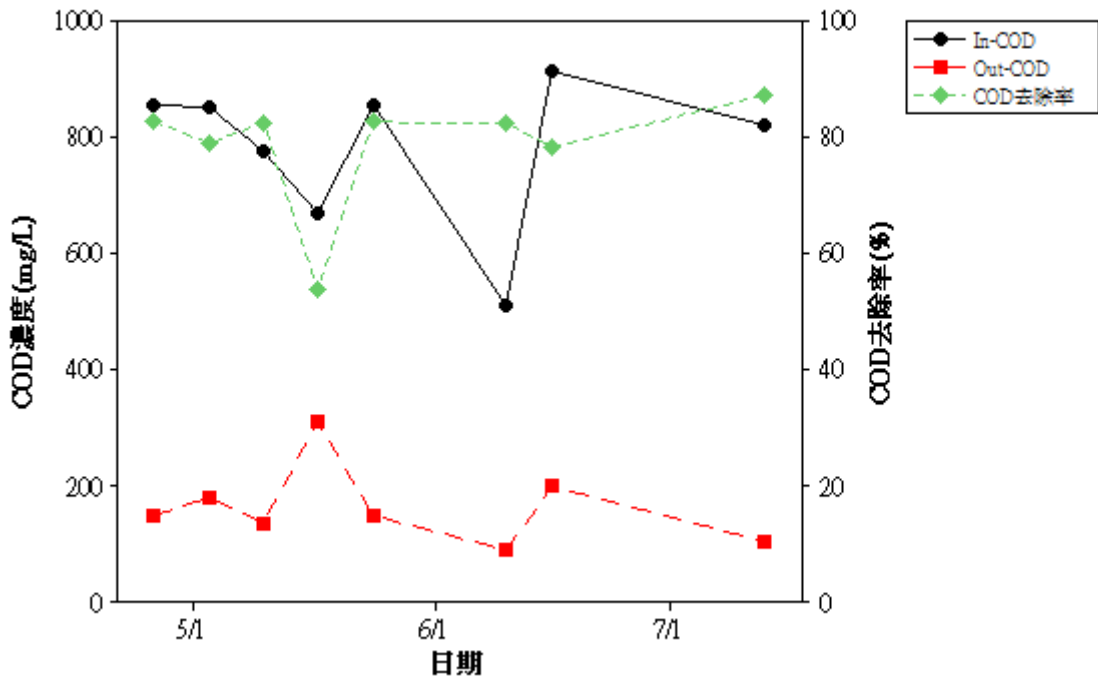


圖 4-36 生物系統進出流水 COD 變化趨勢圖

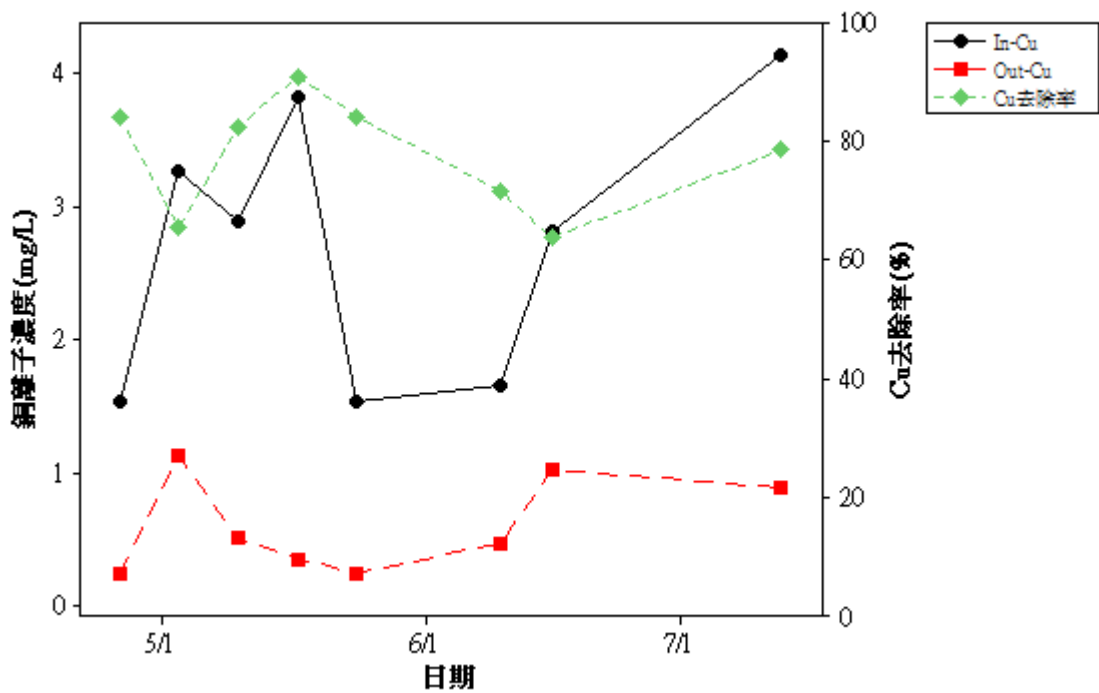


圖 4-37 生物系統進出流水殘銅濃度變化趨勢圖

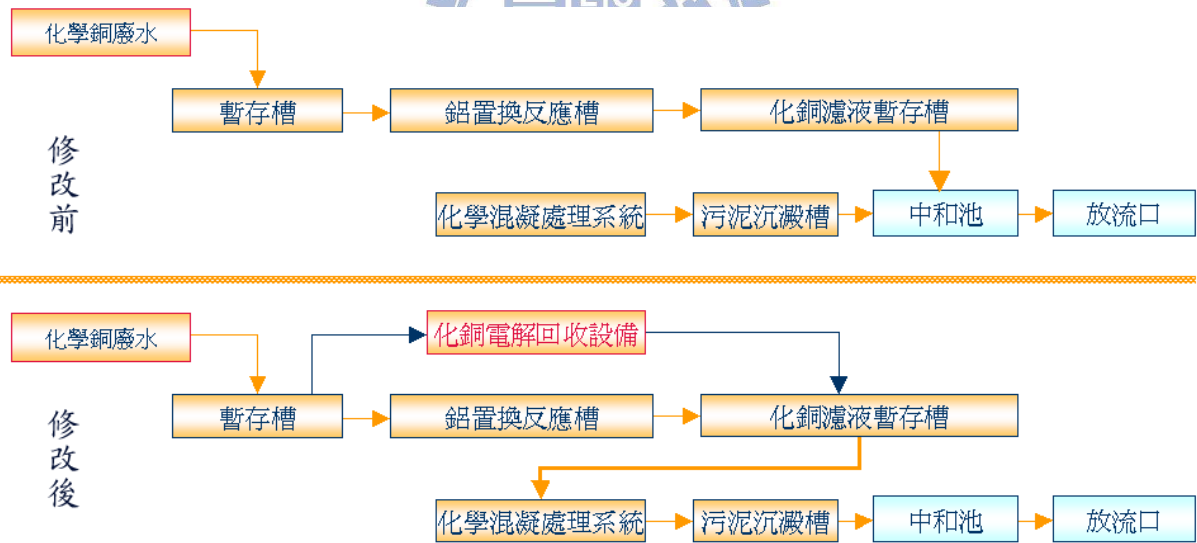


圖 4-38 廢水系統流程修改圖

4.3.4 化學銅電解系統經濟效益評估

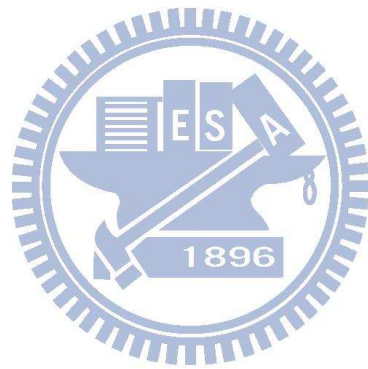
IC基板廠於化學銅廢液處理上一般常用的方法有委外清運法、鋁置換法、高級氧化法、電解氧化法等，而目前某廠化學銅廢液每日產生量約6000 L，委外清運部分單價約4.5 元/公斤，每日需支出清運費 27,000元。若由廠內以電解氧化設備自行處理時，以進流水平均銅離子濃度1 g/L估算，電解設備操作電流約250 A、電壓約3 V，銅電解回收效率約90%，每日可電解出金屬銅約5.4公斤，國際銅價每公斤約新台幣220元，每日可回收金額約為 1,188元；而動力費僅需45元，而調整pH藥品費需 1,184元，則每日除可節省費用約為 26,943元，詳細電解計算如下所示，故可確認此電解方法確實可行更可節省廢水系統處理成本。

電解設備預估銅回收量(每批次)：

- 每月清運費用約 810,000 元
- 每批次電解廢液量：2000 L (6,000 L/day)
- 藥品費 (硫酸 50%)：1.8 元/Kg
調整前 pH：12.3、調整後 pH：2
每批次需耗用 148 L × 1.48 (比重) × 1.8 = 394 元/批
- 每批次操作 8 小時
- 電解前銅離子濃度 1.0 g/L
- 電解後銅離子濃度 0.2 g/L
- 銅回收量(g/L) = (1.0 - 0.2) × 2000 L = 1.6 kg
- 銅回收金額：1.6kg × 220 元/公斤 = 352 元
- 電壓約為 3.0 V
- 電流設定為 250 A
- 電量(KWh) = (250 A × 3 V × 8hr) / 1000 = 6 KWh
- 電費計算：6 KWh × 2.5 元/度 = 15 元
- 扣除電費每批次電解回收獲益：352 - 15 - 394 = -57 元
- 每月回收獲益為 -57 × 3 × 30 = -5,130 元 (已扣除保養維修及剝銅)
- 電解回收設備成本約為 4 萬元 (設備為報廢機台改裝、電控自行施作)
- 總收益：810,000 - 5,130 = 804,870 元/月
- 預估 0.05 個月即可回收。

因此IC基板產業之工廠若考量廢水運轉成本可採本研究之電解和生物串聯

處理之方式，既可穩定放流水水質更可節省廢水處理成本。



第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究係為妥善處理化學銅廢液而設計，經由文獻的尋找、實驗條件的研擬、實驗過程後，得知出最佳的實驗參數，再藉由這些參數實際建置實廠電解設備。相關成果推估如下：

1. 固定電流下，pH2殘銅濃度最低而pH4最高故相同電流下濃度變化 $pH2 > pH3 > pH4$ ，可得當pH2時為最佳操作參數。
2. 於相同pH下操作電流之高低會影響電解效率的高低。殘銅濃度隨著電流的上升而上升，可知本實驗最佳操作參數為電流4 A。
3. 電解過程中陰極還原速率過於迅速乃至溶液中銅離子擴散補充量不足而有電解副反應產生。
4. 電流強度固定時其pH愈低，銅離子與COD濃度變化愈大且去除能力愈佳。
5. 實廠電解設備經8小時電解後銅離子去除率為93%、COD去除率為89%。

因此，結合化學銅電解回收系統與生物處理系統確實可有效降低銅離子與COD濃度，再藉由化混系統處理後可降低放流水異常之風險，亦可證明此系統去除化學銅螯合物為確實可行之方法。

5.2 建議

1. 考量廢水操作成本下，化學銅廢水可採用電解加生物處理，為確實可行之方法。
2. 除電解系統搭配生物系統處理螯合廢液外，於進入生物系統前若能配置Fenton系統更能確保生物系統穩定運轉。
3. 化學銅廢水經電解系統後若能在串聯金屬置換設備，或許可直接輸送至廢水系統中和槽內，經pH調整後放流於水體。

參考文獻

- Aidar D. Satroutdinov et al., "Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9013", Environ. Sci. Technol., 34, pp. 1715~1720 (2000) .
- Chang, L.Y., " A Waste Minimization Study of A Chelated Copper Complex in Wastewater -Treatability and Process Analysis," Waste Management, Vol. 15, pp.209~220 (1995) .
- Farooq, R., Y. Wang, F. Lin, S. F. Shaukat, J. Donaldson, and A. J. Chouhdary., " Effect of Ultrasonic on the Removal of Copper From the Model Solutions for Copper Electrolysis Process," Water Research, Vol. 35, pp.3165~3169 (2002) .
- Jakko Ramo and Mika Sillanpaa , "Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions ",Journal of Cleaner Production , 9,pp 191~195 (2001) .
- 田福助，電化學，五洲出版社 (1994)
- 李篤中，電鍍學，儒林圖書公司 (1994)
- D. R. Crow，黃進益，電化學的原理及應用，高立圖書有限公司 (1998)
- 周珊珊，廖啟鐘，彭淑惠，重金屬廢液回收處理技術，工業污染防治第70期，第131~151頁 (1999)
- 台灣電路板協會(www.tpca.org.tw)，TPCA產業評析系列 (2010)
- 羅科顯，電解和離子交換法回收含銅廢液及污泥中的銅金屬，元智大學化學工程學系碩士論文 (2004)
- 楊萬發，水及廢水處理化學，茂昌圖書有限公司，P.36~39 (1992)
- 陳岱伯，電化學處理反應系統促進硝酸鹽污染物去除效率之研究，朝陽科技大學環境工程與管理系 (2004)
- 林世民，表面處理業減廢及回收處理技術，工業技術研究院化學工業研究所1997年廢水處理技術研討會 (2007) 。
- 張志誠，EDTA降解菌應用於含金屬-EDTA廢水處理研究，國立雲林科技大學環境

與安全衛生工程研究所碩士班碩士論文 (2004)

陳世卿，EDTA分解微生物之培養與應用，國立雲林科技大學工程科技研究所博士班博士論文 (2004)

李國旭，EDTA降解菌應用於EDTA工業廢水生物處理研究，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程研究所碩士班碩士論文 (2003)

周志豪，利用超音波與電化學法處理螯合性含銅廢水，朝陽科技大學環境工程與管理系 (2005)

黃汝賢、李逸中、林秉炤，電解法回收廢五金酸洗廢液中重金屬，中國環境工程學刊，第一卷，第二期，第103~112頁 (1991)

經濟部工業局污染防治技術服務團，印刷電路板製造業水污染防治技術，經濟部工業局，台北 (1993)

經濟部工業局，金屬工業廢水回收處理技術，工業污染防治技術手冊，經濟部工業局，台北 (1994)

梁德明、黃國豪、徐淑芳、陳致君，含螯合重金屬廢水處理技術運用與案例研究，產業環保工程實務研討會論文集，經濟部工業局 (2002)

林立人，鈍性玻璃珠流體化電解槽應用於重金屬螯合廢水之金屬回收，國立成功大學化學工程研究所碩士論文 (1995)

楊婉琳，含銀廢液電解還原之研究，國立成功大學環境工程研究所碩士論文 (2002)

謝長源，電解催化氧化氯酚之研究，國立成功大學環境工程研究所碩士論文 (2002)

某印刷電路板廠內部訓練教材。

行政院環境保護署環境檢驗所，空氣中無機酸類之檢測方法－離子層析電導度法 (NIEA A435.70C)(1997)。

台灣電路板產業學院，「電路板濕製程全書」，2005年10月。

陳進揚、樓基中，以Fenton法及UV/HO結合Ferrite Process處理印刷電路板之研究 (2006)

廖啟鐘、周珊珊、彭淑惠，銅污泥酸化電解回收之研究，工業技術研究院環境與安

全衛生技術發展中心(2002)

鍾燕昌，利用Analog/Digital訊號輸出自動調整重金屬回收電解電流之方法專利案(2007)

行政院環境保護署環境檢驗所，水中金屬及微量元素檢測方法—感應偶和電漿質譜法，NIEA W313.50C。

行政院環境保護署環境檢驗所，水中氫離子濃度指數測定法—電極法，NIEA W424.51A。

行政院環境保護署環境檢驗所，水中化學需氧量檢測方法—密閉迴流滴定法，NIEA W517.50B。

今日儀器SS偵測器技術手冊—紅外雙散射光線技術可不受色度影響測定濁度，DIN38414。

游佩蓉，利用UV/VIS/NIR吸收光譜同步量測水中SS、有機物及重金屬之研究，國立中央大學環境工程研究所碩士論文(2009)。

莊弘任，以流體化床-Fenton系統處理含EDTA廢水—負載型Fenton生成及其特性研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2003)。

<http://ecaaser5.ecaa.ntu.edu.tw/weifang/water/電解沉積法回收重金屬與廢水減量.pdf>

某公司內部教育訓練資料(2004)