

印刷電路板業製程廢水之重金屬成分對高級氧化處理之催化反應研究

申浩民¹、商能洲^{1*}、於幼華¹、張正興²

1. 國立台灣大學環境工程學研究所
2. 淡江大學土木工程學系

摘要

本研究主要在利用臭氧及臭氧/紫外線等高級氧化技術，探討其處理印刷電路板業製程酸系及鹼系綜合清洗廢水，其所含之重金屬成分對高級氧化處理之催化反應。利用陽離子交換樹脂處理 PCBs 鹼系及酸系清洗廢水，用以去除水中大部分的重金屬成分，來探討重金屬離子的存在，對高級氧化程序去除有機物質效果的影響；實驗結果顯示經過陽離子交換後的廢水其 COD 去除率大為降低；在 ozone/high pH 與 4 (ozone, mg/initial COD, mg) 處理條件的比較下，鹼系廢水之 COD 降解率從 86% 降低至 32%，而酸系廢水之 COD 降解率從 52% 降低至 36%；驗證水中重金屬離子的存在，可提升高級氧化降解有機物質的能力。另外，臭氧及臭氧/紫外線處理程序針對鹼系清洗廢水中的有機物質較容易去除，且兩股廢水皆在高鹼性之氧化條件下，達到最佳的 COD 去除率；而且實驗結果發現增加 UV 程序並未增加臭氧氧化有機物質的效果。

關鍵字：臭氧、高級氧化、印刷電路板、金屬催化

一、前言

印刷電路板 (printed circuit board, PCB) 製程相當複雜，且使用多種化學藥劑及特殊原料，因此在生產與操作過程中會間接或連續性的排出各類高濃度廢液及低濃度的清洗廢水，廢液/廢水除了含有多種有機性污染物外，更蘊含多種重金屬等毒害物質，一般可分成鉻系廢水、氟系廢水及重金屬廢水、酸鹼廢水等。

本研究是針對電鍍過程中洗滌產生的酸或鹼清洗廢水進行處理研究，此類型廢水通常來自電鍍製程中之洗淨用水及處理過程所用之溶液，大致推測酸系清洗廢水主要成分為蝕刻液，此微蝕液將銅箔基板尚未覆蓋蝕刻阻劑之銅面全部溶蝕掉，而稀硫酸液用以去除線路銅表面的氧化物。而鹼系清洗廢水則主要含去蝕刻阻劑，主要在溶解線路銅上硬化的油墨或乾膜 [1, 2]。

傳統電鍍廢水的處理是以混凝沈澱搭

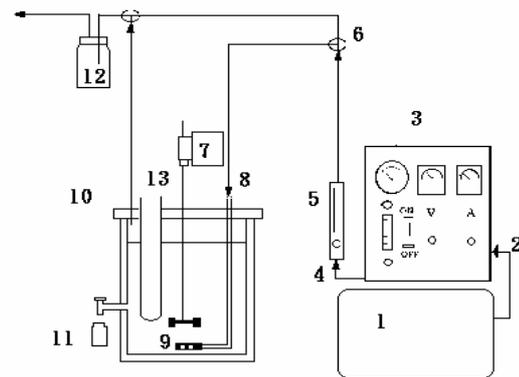
配二級生物處理，其處理後的水質不易達到回收至製程再用之目的，且產生大量不易處理之污泥，而現有的電鍍廢水回收系統，主要為離子交換與薄膜處理的搭配，其處理成本仍然過高。緣此，本研究主要利用臭氧及臭氧/紫外線等高級氧化的方法，嘗試對某 PCB 廠電鍍過程中產生的綜合清洗廢水(酸性與鹼性廢水)進行處理，探討臭氧及臭氧/紫外線去除此類型酸系及鹼系 PCB 綜合清洗廢水中有機質之可行性，並探討重金屬離子對該廢水處理的影響 [3, 4]。

臭氧與有機化合物的反應機制，主要可分為 (1) 臭氧直接和有機物反應 (direct ozonation, D-type); (2) 臭氧在水中形成自由基後而產生之鏈鎖反應 (free radical chain reaction, R-type)。單獨以臭氧處理有機物可能造成較不具反應性的中間產物，而難以繼續氧化分解，即造成有機物之最終礦化效果不佳。為了改善此技術瓶頸，觸媒即成為許多高級氧化處理中相繼

被應用的物質，諸如傳統所使用之 O_3/H_2O_2 、 O_3/Mn^{2+} 中的 H_2O_2 、 Mn^{2+} 等。而本研究中因印刷電路板製程廢水中原即含多種重金屬，所以藉以探討重金屬離子對臭氧分解有機物的催化效果。一般金屬觸媒催化臭氧氧化反應，主要分為兩種機制：(1) 溶解態金屬活化臭氧之反應；(2) 異相催化臭氧反應。由文獻推測，一般選用過渡金屬做為催化劑，因為過渡金屬具有不飽和的電子軌域，容易激發或與電子結合，給予有機物另一種氧化途徑，增加氫氧自由基，或形成自由能較高的中間產物，因而提升礦化速率[5, 12]。

二、實驗方法與步驟

本實驗是利用臭氧及臭氧/紫外線來進行半批式反應的實驗。主要之實驗系統裝置圖如Fig.1 所示。進行實驗之前，需將反應槽及擋板先以去離子水洗淨後擦乾，再加入 3.705 公升的反應溶液。之後鎖緊反應槽上方之不銹鋼蓋，並安裝反應槽之機械攪拌裝置及氣態臭氧管路等。當系統架設完成後，反應槽溶液溫度約控制在 25 ± 0.5 °C 的範圍。之後調整攪拌機之轉速為 800 rpm，並控制臭氧機放電室內之錶壓力為 1.0 kg/cm^2 。待氣態臭氧濃度值穩定後，再將固定流量及濃度之氣態臭氧通入反應槽中進行有機物氧化分解反應。臭氧產生設備包括PSA氧氣發生機及臭氧產生機兩大部分，是日本住友 (Sumimoto) 精密工業公司製造。若實驗設計反應為臭氧/紫外線程序，則將已量測其表面光強度之紫外線燈管，插入置於反應槽中的石英套管，其餘步驟則與臭氧試驗相同。在實驗的過程中，由反應槽的取樣閥依不同反應時間取樣分析反應溶液的各項水質參數，包括分析其化學需氧量COD(參考環保署公告方法NIEA W515.53A)、酸鹼度(pH；型號PC-330)、TDS (NIEA W210.55A)、Hardness (NIEA W208.50A)、Turbidity (NIEA W219.50T)等。其他詳細的操作條件參閱 Table 1 所示。



Components: 1. 氧氣產生機, 2. 氧氣入口, 3. 臭氧產生機, 4. 臭氧出口, 5. 氣體流量計, 6. 三向閥, 7. 攪拌機, 8. 氣體進口, 9. 曝氣頭, 10. 氣體出口, 11. 取樣口, 12. KI 吸收瓶, 13. 紫外燈管

Figure1. 攪拌式反應槽實驗裝置

Table 1. 實驗操作參數條件

items	Alkaline-wash ing solution	Acid-washing solution
Gas flow rate (Q)	1.71 NL/min	0.633 NL/min
Gas pressure	1 Kg/cm ²	1 Kg/cm ²
Influent ozone conc. [O ₃] _{inlet}	81.6 g/m ³	140.3 g/m ³
Ozone dosage applied Q × [O ₃] _{inlet}	145.25 mg/min	88.8 mg/min
UV radiation intensity	35.96 W/m ²	35.96 W/m ²
Volume of solution	3.705 L	3.705 L
Temperatures	25 °C	25 °C
Rotor speeds	800 rpm	800 rpm

三、結果與討論

3.1. PCB 綜合廢水的初始水質分析

分析 PCB 廠兩股清洗廢水的基本水質參數，分別為鹼系綜合廢水與酸系綜合廢水，其水質分析結果如 Table 2 所示。比較這兩股廢水的差異，除了在 pH 值有明顯的差距外，酸系綜合廢水在硬度與總溶解固體濃度 TDS 上，較鹼系綜合廢水高出甚多。另外，這兩股廢水其 COD 濃度與濁度則相去不遠。

Table 2. PCB 廠兩股清洗廢水的初始水質分析數據

	鹼系廢水	酸系廢水
pH	11.3±1.0	5.35±1.0
COD(mg/l)	300±20	329±20
硬度(mg CaCO ₃ /l)	75±20	580±20
TDS(mg/l)	1000±200	4600±200
濁度(NTU)	80±20	100±20

3.2 PCB鹼系清洗廢水以O₃及O₃/UV處理評估試驗

PCB鹼系清洗廢水以O₃及O₃/UV處理的結果整理，見Fig. 2 所示。將溶液調整在酸性的臭氧化條件下(pH 5.6)，此鹼系廢水其COD去除率不佳，30min臭氧化處理時間僅達 23%的COD去除率；顯示具有反應選擇性的臭氧分子直接反應(Direct Reactions of Molecular Ozone)之處理機制，無法提供有效足夠的氧化能力。而其他的處理條件，如 ozone/high pH 與 ozone/UV，其在 30min的反應時間，都有 70%以上的COD去除率，而且可處理至放流水標準 (COD=120 mg/l) 以下，其中以 O₃/UV處理可達自來水水源標準 (COD=25mg/l)；顯示臭氧分子所衍生之自由基反應所形成之自由基連鎖反應 (free radicals chain reactions)，其因較不具反應選擇性，大為增加其有機物礦化的能力，此結果將有利於回收再利用的潛力。

而當未使用 pH 值自動控制系統時，臭氧化此 PCB 鹼系清洗廢水，其 pH 值的變化情況，如 Fig. 2 所示；可預期的結果，溶液在臭氧化的期間，隨著含有-COOH 取代基中間產物的陸續出現，使得有機化合物結構被迅速氧化至有機酸型式，造成溶液 pH 值快速下降，然而或許廢水中無機鹽類具有 pH 緩衝能力，長時間的氧化其 pH 值維持在 8 左右，顯示臭氧分子所衍生之自由基反應依然為優勢的反應機制。

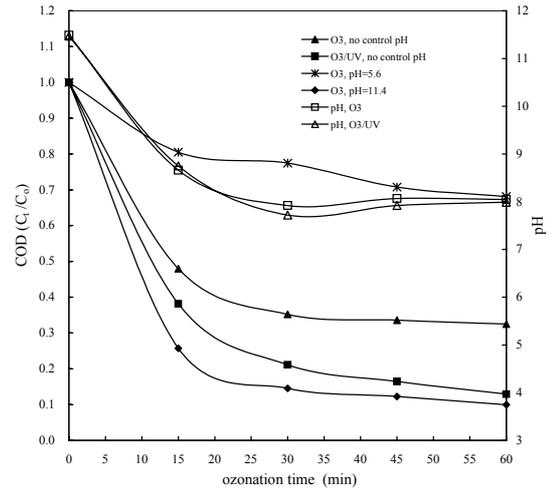


Figure 2. PCB鹼系清洗廢水以O₃及O₃/UV處理之COD與pH值變化

3.3 PCB酸系清洗廢水以O₃及O₃/UV處理評估試驗

PCB酸系清洗廢水以O₃及O₃/UV處理的結果整理，見Figure 3 所示。圖中的結果顯示，其有機質的去除率明顯比鹼系廢水差很多，120min的直接臭氧化反應僅達 38%的COD去除率；而且以O₃/UV的自由基反應機制進行處理，反應至 120min後廢水COD的去除效果僅達 42%。此結果推測與此酸系清洗廢水中含有大量無機鹽類有關，即水中溶解性物質有消耗臭氧分子所衍生之自由基的可能，造成其有機物礦化的能力不佳。

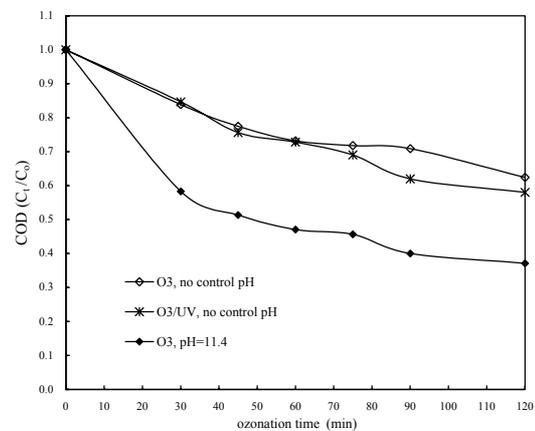


Figure 3. PCB酸系廢水以O₃及O₃/UV處理之COD變化

3.4 PCB 酸系及鹼系廢水之重金屬成分對高級氧化處理之催化反應試驗

以陽離子交換樹脂處理 PCBs 鹼系及酸系廢水，用以去除水中大部分的重金屬成分，並將此溶液進行相關的高級氧化試驗，並與先前未經離子交換樹脂程序之處理結果比較，以探討金屬離子的存在，對高級氧化程序去除有機物質效果的影響。

由 ICP-AES 量測其陽離子交換前後的金屬成分與濃度變化(見 Table 3 所示)，可知大部分的金屬離子皆被去除，僅銅離子與鋁離子仍殘餘 10mg/l 左右。Figure 4 的結果整理顯示，當去除重金屬後，在 ozone/high pH 的處理條件下，比較在 4 ozone, mg/initial COD, mg 的條件下，鹼系廢水之 COD 降解率從 86% 降低至 32%，而酸系廢水之 COD 降解率從 52% 降低至 36%。驗證了金屬離子的存在，的確提升了高級氧化降解有機物質的能力。

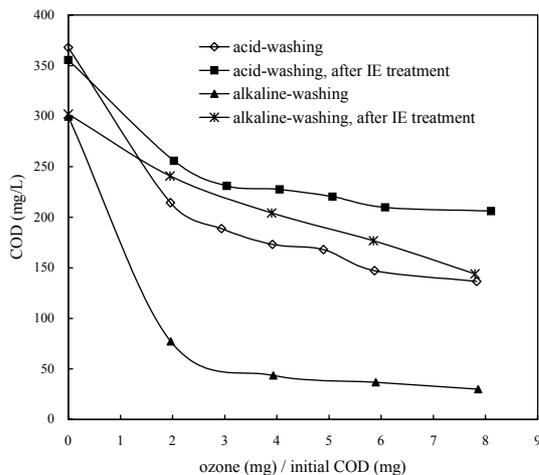


Figure 4. PCB 酸系及鹼系廢水之重金屬成分，對 O₃/high pH 處理之 COD 變化的影響

3.5 PCB 廠放流水以 O₃ 及 O₃/UVN 處理分析試驗

進一步取 PCB 廠以化學混凝去除後的放流水，進行 O₃ 及 O₃/UV 處理，以評估 PCB 廠廢水較佳的處理方式與流程建議。

Figure 5 為此放流水以 O₃ 及 O₃/UV 及 O₃/維持系統於 PH=11.2 至 11.4 之間方式進行處理，分析其 COD 及 pH 變化。由圖中顯示可

知，直接臭氧化處理結果，在經 120min 反應時間後廢水 COD 的去除效果僅達 35%；而 O₃/UV 處理結果，至 120min 反應時間，COD 的去除效果達 58%，(COD: 144→61 mg/l)。而當維持 pH 於鹼性進行氧化處理時，反應 120min 後廢水 COD 的去除效果達 63%，(COD: 146→54 mg/l)，此與酸鹼系清洗廢水維持 pH 於鹼性以 O₃ 處理相比較 (酸系達 83%，鹼系達 90%)，則明顯較差。

Table 3. PCB 酸系及鹼系廢水經離子交換程序前後之各種重金屬濃度變化

Metals ^a	Alkaline-washing solution		Acid-washing solution	
	Raw wastewater	After IE ^b treatment	Raw wastewater	After IE treatment
Sn	200.5	ND	213	ND
Ti	101.1	ND	127	ND
Cu	146.6	13.3	324.7	28.1
Al	312.7	9.1	333.7	9.12
Fe	6.12	ND	2.83	ND
Mn	1.43	ND	1.6	0.19
Ni	1.27	ND	2	ND
Ag	4.34	0.24	15.7	0.27
Zn	1.01	ND	2.69	ND
Pb	0.71	1.1	3.39	1.2

a: unit is mg/L

b: ion exchange (IE)

四、結論

PCBs 酸或鹼系清洗廢水以臭氣/high pH 下處理其有機物質的去除效果佳，鹼系可達 90% 去除率，酸系達 83%。若將廢水中金屬成分先行去除，在以臭氣/high pH 下處理，其 COD 降解率大為下降。

PCBs 鹼系廢水以 O₃ 及 O₃/UV 處理效果優於酸系，建議廢水宜分流收集處理，以達有效回收再利用的目的。其放流水以

O₃處理效果不佳，但於維持pH於鹼性的操作條件下，以臭氧化處理的效果較PCBs酸或鹼系廢水差。推測金屬催化臭氧化為一個相當可行的AOPs技術，且利用PCB廠廢水中原含有之的金屬離子做為催化劑，不需額外添加。

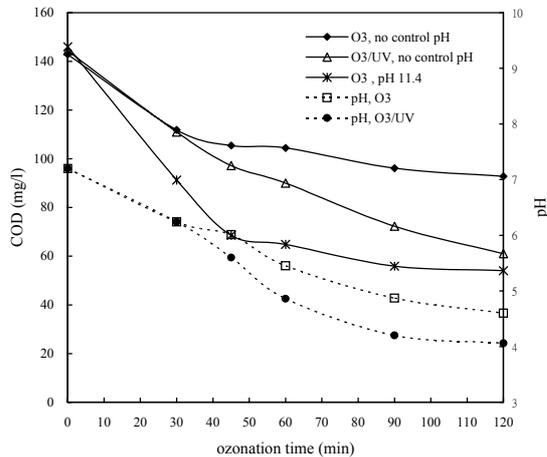


Figure 5. PCB廠放流水以O₃及O₃/UV處理之COD變化

參考文獻

- [1] 經濟部工業局，電路版業環境技術與建制環境管理系統指引，2000。
- [2] 黃耀輝,陳致君,黃國豪，印刷電路板業高濃度 COD 廢液高級處理技術比較，第二十三屆廢水研討會論文集，1998。
- [3] 倪振鴻,陳重男，以氧化鋁進行 2-氯酚水溶液之異相催化性臭氧化之研究，第二十四屆廢水研討會論文集，1999。
- [4] 李坤瑋，利用臭氧及催化程序處理 2,4-二硝基甲苯，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文，2001。
- [5] Andreozzi R.,Insola A.(1992).The kinetics of Mn(II)-catalysted ozonation of Oxalic acid in aqueous solution. Wat.Res.Vol.26,No.7,pp.917-921.
- [6] B.Legube,N.Karpel Vel Leitner (1999). Catalytic ozonation : a promising Advanced oxidation technology for water treatment. Catalysis Today 53 61-72.

[7] Burch R.,and Cooper C.(1996).An investigation of catalytic ozonation of Organic compounds. Foundmental Water Research.

[8] Huang,C.P.,Dong(1993).Advanced chemical oxidation:Its present role and Potential future in hazardous waste treatment. Waste Management Vol.13,pp.361~377.

[9] Keiji Abe and Keiichi Tanaka (1999). Effect of Fe⁺² on UV-illuminated Ozonation of Nitrophenolic compounds.. Chemosphere, Vol.38, No.12, pp.2747~2752.

[10] Kawaguchi H.,and Inagaki A.(1993).Photochemical generation rate of Hydroxyl radical in aqueous solutions containing Fe(III)-hydroxy complex. Chemosphere Vol.27 No.12 pp.2381-2387.

[11] Andreozzi, V.Caprio, A.Insola, R.Marotta and V.Tufano (1998). The Ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended And dissolved Manganese Wat. Res.Vol.32, No.5, pp.1492~1496.

[12] Torge Villasenor,Patricio Reyes,Gina Pecchi (2002). Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts.Catalysis Today 76 121-131.