

應用置換法於實廠處理醫療電子印刷電路板 硫酸銅廢液

Application of Cementation Technology in Treating Copper-Bearing Waste from Micro-etching Processes of Medical Electronics Printed Circuit Board

吳南明 * Nan-Min Wu

元培醫事科技大學環境工程衛生系

陳文欽 Wen-Chin Chen

元培醫事科技大學環境工程衛生系

林建光 Chien-Kuang Lin

元培醫事科技大學環境工程衛生系

Department of Environmental Engineering and Health, Yuanpei University of Medical Technology

摘要：本研究針對醫療電子印刷電路板微蝕刻製程所產出的硫酸銅廢液，應用銅-鐵置換技術進行資源化處理，評估初始銅濃度和 pH 值對反應速率的影響。結果發現銅初始濃度值分別是 15、23、30 g/L 時，反應循一階動力式進行，但反應速率均隨銅離子的初始濃度增加而遞減。另以四組 pH 值(pH=1~4)進行試驗，發現 pH=4 之銅離子置換率較其他 3 組降低約 40%，推測當溶液 pH 增加時，鐵片表面因氫氧化銅大量沉積而形成鈍化現象，鐵片表面活性面積減少，導致置換反應減緩且因無法有效釋出電子，以離子型態進入電雙層往外擴散，置換率因此受到化學反應所限制。

本試驗以三組 pH 值(pH=1~3)進行質量平衡估算，結果發現總投入量和總產出量之合計相等，符合實驗預期，不過資源轉換率平均值僅 58.7%，建議未來應於製程上進行改善，藉由減少置換槽的清洗耗水量或藉由廢水回收再利用於製程中，以提升資源轉換率。

關鍵字：醫療電子、置換技術、鈍化、質量平衡、資源轉換率

Abstract: A copper-bearing waste generated from the micro-etching process of medical electronics printed circuit board (PCB) was studied by iron cementation technology in a practical chemical plant. Operation parameters include initial copper ion concentrations (15, 23, 30 g/L) and pH values (pH = 1, 2, 3, 4) were assessed. Results showed that, within the range from 15 to 30 g/L of copper ion concentration,

* Corresponding author



the reaction rate decreased with increasing the initial concentration. In addition, the higher the pH value the slower the copper cementation rate. And at pH = 4, the rate is as low as about 40 %, compared to the other pH values. It is attributed that, presumably as the pH of the solution increases, the copper hydroxide may deposit onto the iron surface to form a passivation layer, resulting in the blocking of solid-liquid interface mass transfer. Results of mass balance calculations indicated that the unit operation of the plant was quite in line with expectations. However, the average resource conversion rate was at 58.7%. In order to increase the resource conversion rate, it is suggested that reduce of water consumption and recycling to the process should be taken into consideration.

Keywords: Medical electronics; Cementation technology; Passivation; Mass balance; Resource conversion rate

1. 前言

近年來隨著醫療保健的盛行，加上高齡社會的來臨，電子產品大量應用在健康醫療領域，舉凡診斷、治療、檢驗與復健用器材，各類病理、生理監測、控制等設備與醫學影像產品等，皆已鏈結於資通訊、遠端、即時、移動裝置，其中的印刷電路板(PCB)精密製程亦隨之蓬勃發展。根據調查報告如表1所推估[1]，在2012~2017年間，全球PCB產值將從543.1億增至656.5億美元，產業年均複合成長率為3.9%，其中工業/醫療PCB年增率5.3%，高居第二，被視為當前重點發展的產業。

表 1 全球 PCB 產值趨勢預估(資料來源: Prismark Partners LLC, 2014)

應用領域	2012 年	2017 年	複合成長率(%)
汽車	3,185	4,236	5.90
通訊	14,300	18,400	5.20
計算機	16,498	18,482	2.30
消費性	6,546	7,473	2.70
醫療/工業	3,387	4,380	5.30
軍事	2,164	2,451	2.50
半導體	8,260	10,233	4.50
平均值	54,310	65,654	3.90

單位：百萬美元

銅箔基板是PCB的主要基礎組件，於製程上的鍍通孔、內層/多層粘合和光抗蝕層、阻焊層塗覆等前處理程序中，均藉由高精密且有效的微蝕刻，以提升PCB的產能效率，同時延長了使用壽命(經濟部工業局，2009)。目前PCB微蝕刻製程可細分成如表2所示的內層、鍍通孔及線路微蝕刻、外層蝕刻等三道作業，其中鍍通孔所使用之過氧化物系，主要為硫酸鹽系，該股廢液銅含量範圍界於0.2 g/L至30 g/L，過去業界皆以銅濃度不高而導致回收處理意願較低，造成廢水前處理及納管處



理所產生的重金屬污泥量大幅增加，造成環境污染負荷的提高。

表 2 醫療電子產品印刷電路板製程蝕刻廢液主成分及 Cu²⁺濃度範圍(經濟部工業局，2009)

製程單元	廢液主成分	Cu ²⁺ 濃度(g/L)
內層蝕刻	氟系	100~250
鍍通孔、線路微蝕刻	過硫氧系	0.2~30
外層蝕刻	氨系	80~250

對於此 PCB 微蝕刻含銅廢液的處理，常採用中和沈澱、電解法、金屬置換等處理方法(Akcil *et al.*, 2015)。中和沈澱法是藉由提高微蝕刻廢液的 pH 值，例如加入液鹼或碳酸鈉等，將其中的硫酸中和後，產生如氧化銅或鹼式碳酸銅等銅鹽沈澱。不過因微蝕刻廢液中仍有大量的硫酸鹽，不僅 COD 濃度高，直接加鹼易導致微蝕刻廢液中的 COD 共沉澱，造成銅鹽的晶型不佳與沉澱物銅含量偏低的問題。電解法也是常見用來處理微蝕刻廢液的方式，此法雖可得到片狀電解銅，但能量消耗高，且在負電極的還原作用易造成過硫酸鹽等氧化劑被還原，且廢水中的 COD 仍未被去除，需進行後續處理。

金屬置換法則是以金屬本身的還原電位差，將還原電位較低的卑金屬(鐵或鋁)加入微蝕刻廢液中，將銅離子還原成海綿銅泥，後續再經由固液分離程序，製成工業級銅泥半成品，供應下游的銅化合物加工廠作為原料使用。至於置換槽中於卑金屬失去電子後與硫酸鹽生成金屬硫酸鹽(硫酸鐵或硫酸鋁)，亦可供作工業廢水處理之化學混凝藥劑(Lung, 1986)。雖然此處理方式有『一廢換二資源』之優點，可行性評估亦可見於許多文獻研究中，但其成果多屬實驗室規模，實廠操作數據極少，控制參數亦少被提出。因此，本試驗主要目的乃藉由產業與學界一同攜手，投入醫療電子 PCB 微蝕刻所產出的實廠硫酸銅廢液處理，利用鐵片置換反應生成銅泥，探討廢液初始銅含量、pH 值等操作參數，結果可作為微蝕刻硫酸銅廢液資源化實廠操控參考，提升工業減廢與資源永續利用的效益。

2. 試驗原理與程序

2.1 試驗原理

金屬置換反應之主要原理是利用溶液中各金屬離子化(還原電位)之傾向差異，還原電位較低之金屬將溶液中還原電位較高之金屬離子，還原成金屬而產生沉澱物，所採用之置換金屬，應以於溶液中能生成安定離子態且不會產生沉澱者為優先考量(Ku and Chen, 1992)。本研究硫酸銅廢液中主要金屬離子為溶解性銅離子，其它金屬離子之含量則較低，故利用還原電位比銅離子低之金屬鐵，即可將廢液中銅離子置換為金屬銅泥沉澱物，再利用固液分離方式，即可達成銅泥回收的目標，其還原電位及相關反應式如下：

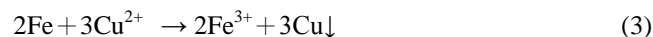
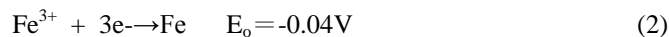
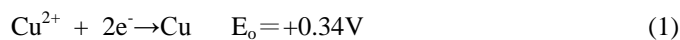


圖 1 是鐵片於硫酸銅廢液中進行置換與產生金屬銅泥的示意圖，經置換反應後剩餘溶液中的主要成分以硫酸根及溶解性鐵離子(硫酸鐵溶液)為主，由於鐵離子可做為廢水處理混凝藥劑使用，故再將置換後之剩餘溶液單獨收集後，檢測其中的硫酸鐵含量為反應指標。

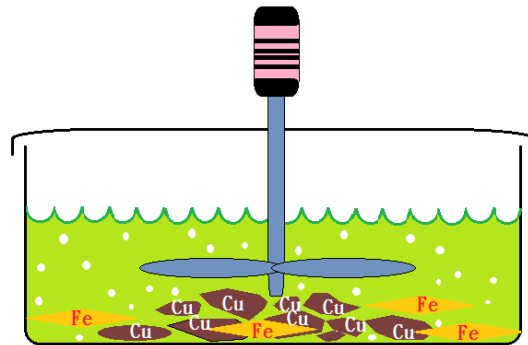


圖 1 置換反應槽體示意圖

2.2 試驗程序

本研究之操作流程如圖 2 所示。試驗採批次進行，硫酸銅廢液每批次進料 2.0 m³，試驗程序依序說明如下：

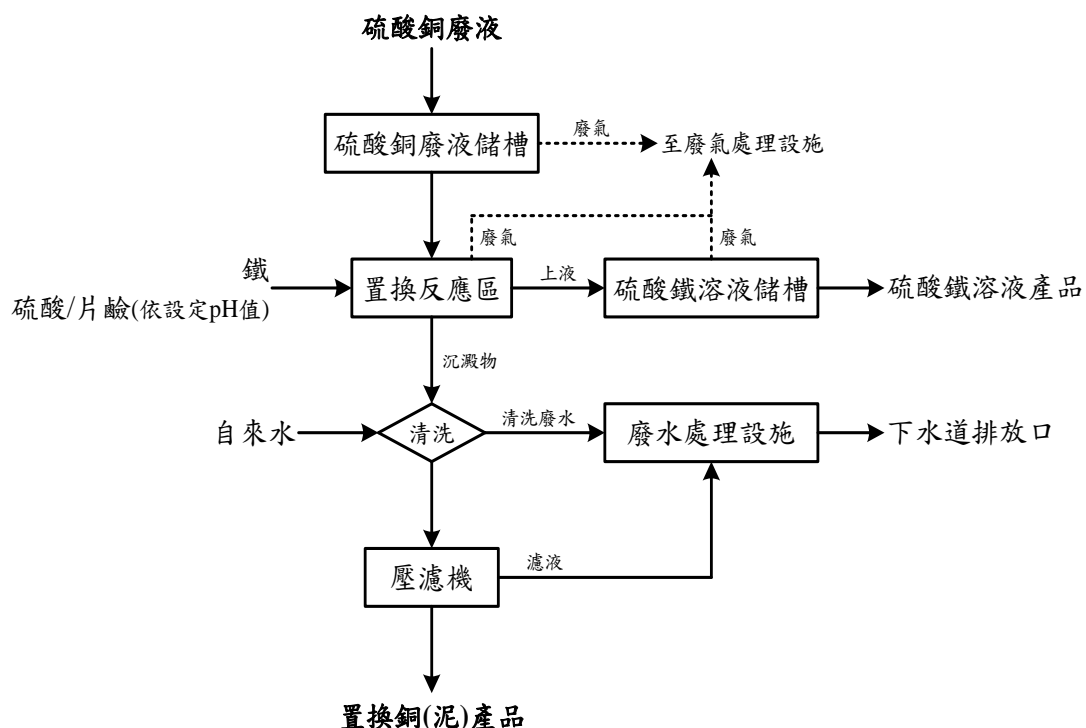


圖 2 實廠操作置換處理流程圖

1. 將硫酸銅廢液泵送至置換反應槽(不鏽鋼內襯 PE, $\phi=1.85\text{ m}$ 、 $H=1.23\text{ m}$ ，有效容積=3.2 m³)，



試驗前進行混合廢液中各主要金屬成份(銅、鐵)濃度檢測。

2. 利用液鹼或硫酸調整硫酸銅廢液 pH 值至設定試驗條件後(pH 值= 1.0~4.0±0.1)，再於置換反應槽中添加金屬鐵片，啟動曝氣攪拌系統使其可混合攪拌均勻。
3. 進行置換反應槽中，每 2 小時進行 1 次溶液的採樣及主要金屬成份(銅、鐵)分析，持續測試 14 小時後停止攪拌，使其靜置沉澱 10 小時。
4. 靜置沉澱完成後，先利用泵浦將置換反應槽中上澄液輸送至硫酸鐵溶液儲槽中，並將槽中剩餘金屬鐵片撈除及秤重記錄，添加 1 m³ 之自來水於置換反應槽中進行殘液清洗工作，再次開啟曝氣攪拌系統約 10 分鐘後，再進行靜置沉澱 10 小時。
5. 靜置沉澱完成後，將置換反應槽中上澄液泵送至廢水處理設施，沉澱之置換銅(泥)則以人工清除裝袋，再利用起重機具搬運至壓濾機進行擠壓脫水作業。
6. 擠壓脫水之濾液排放至廢水處理設施中處理，擠壓脫水後成品即為置換銅(泥)產品，除進行秤重外，並於廠內實驗室進行銅含量分析與將分析結果標示記錄於成品袋上。

2.3 檢測方法

本試驗所進行的金屬離子濃度分析，均利用火焰式原子吸收光譜儀(AAS 932Plus, GBC)進行檢測，檢測方法係依照行政院環境保護署環境檢驗所公告之『火焰式原子吸收光譜法(NIEA M111.01C)』進行。採樣樣品均保存於琥珀色瓶中，以防金屬離子還原附著在瓶壁上，並於每批次試驗結束後立即檢測，以免因其它反應造成誤差。

3. 結果與討論

3.1 廢液來源及成分

本試驗所使用硫酸銅廢液來自某電子廠之 PCB 製程廢液，進料前已獲工業及環保相關單位核定。此股含銅廢液共分 2 車次進場，先後泵入指定的貯存槽中，其組成均於進場前送請環保署檢測認可機構進行分析，其分析結果彙整如表 3 所示，由結果可看出銅含量界於 25.8~30.2 g/L，其餘特性差異不大。

表 3 廢液成分分析表

檢測項目		單位	檢測結果	
比重		---	1.14	1.20
pH 值		-	1.4	1.2
銅		g/L	25.8	30.2
毒性 特性 溶出 數值	汞	mg/L	ND	ND
	鉛		0.03	0.04
	鎘		0.01	0.01
	總鉻		0.05	0.06
	六價鉻		0.02	0.02
	砷		ND	ND
	硒		ND	ND
	鋇	ND	ND	



3.2 初始銅濃度的影響

本研究共調配 3 組不同的銅初始濃度，以探討初始銅離子濃度對置換反應的影響，初始濃度值分別是 15、23、30 g/L，試驗進行時採固定攪拌轉速為 100 rpm，pH 值則選擇先固定於 3.0。圖 3 是置換槽內銅離子濃度隨反應時間變化的趨勢結果，顯示銅離子濃度均隨反應時間呈遞減趨勢，惟反應結束時之殘餘銅離子濃度，隨著初始濃度之增加而增加，並以 30 g/L 該組最為顯著。

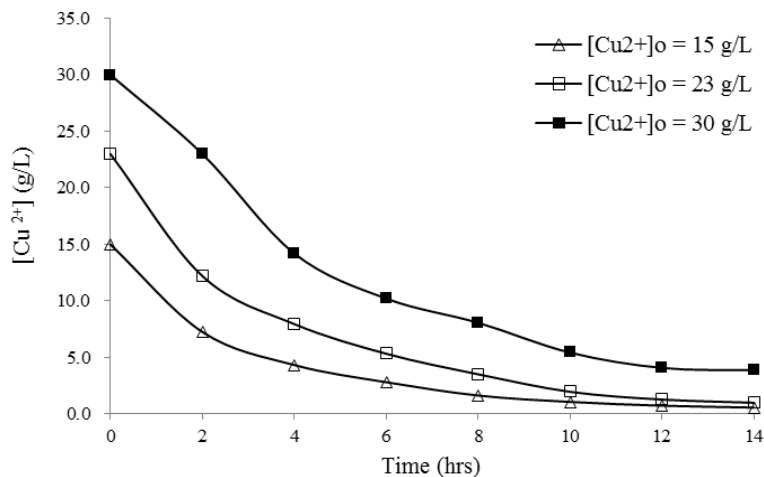


圖 3 初始銅離子濃度對置換反應之影響
(pH 值為 3.0，攪拌速度控制 100 rpm，初始銅離子濃度分別為 15、23、30 g/L)

依反應式(3)所示，當置換反應進行時，可藉由分析銅離子濃度隨時間的變化評估反應的動力階數。許多銅-鐵系置換反應常被視為一階動力反應(Guarar, 1997; Lamya and Lorenzen, 2005; Pal *et al.*, 2014)，本研究亦以此為假設，並以(4)式表示反應速率式：

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = k\left(\frac{A}{V}\right)[\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

式中 $-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}$ 是銅離子濃度隨反應時間(t)之變化率， k 是反應速率常數(時間⁻¹)， A 是鐵片的總面積、 V 是槽內硫酸銅廢液的體積。將(4)式積分，並令 $t=0$ 時，初始銅離子濃度 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_0$ ，獲得反應速率式(5)：

$$\ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_0} = -k\left(\frac{A}{V}\right) \cdot t \quad (5)$$

由於本試驗各批次硫酸銅廢液均採固定體積，且同一 pH 所投入鐵片重量固定，因此 (A/V) 可被視為定值。圖 4 是置換槽內 $\ln([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]_0)$ 隨反應時間之變化，並以一階反應速率作圖，可獲得置換反應速率常數(k)。比較圖 4 各初始濃度的反應直線斜率，可發現初始濃度為 15 g/L 和 23 g/L 兩組之斜率較大且接近，當濃度增加至 30 g/L 時，其斜率低於 15 g/L 和 23 g/L。圖 5 則為置換反應速率常數(k)對初始銅濃度($[\text{Cu}^{2+}]_0$)做圖，其置換速率常數隨初始濃度的增加呈遞減趨勢，初始銅離子濃度從 15 g/L 增至 23 g/L 之 k 值變化較為緩和，從 0.257 減至 0.234，但初始銅離子濃度增至 30 g/L 之 k 值變化明顯增大， k 值從 0.234 大幅減至 0.162。推究其可能原因應是金屬置換係屬於固



-液非均質性(Heterogeneous) 反應，因此當銅離子的初始濃度愈高，置換槽內溶液的活性增加，黏滯係數與固-液間的擴散層也隨之加大，導致降低銅離子在溶液中的擴散速率，最終造成金屬置換速率降低，此推論與先前其它研究結果趨勢一致(Miller, 1973; Kokes *et al.*, 2014)。

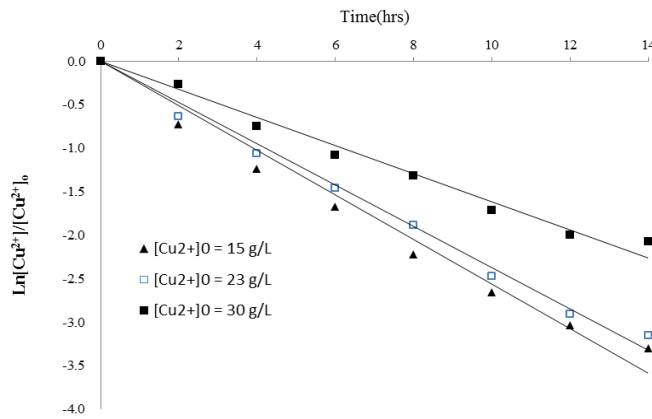


圖 4 置換槽內 ln([Cu²⁺]/[Cu²⁺]₀)隨反應時間之變化圖(pH 值=3.0,攪拌速度=100 rpm)

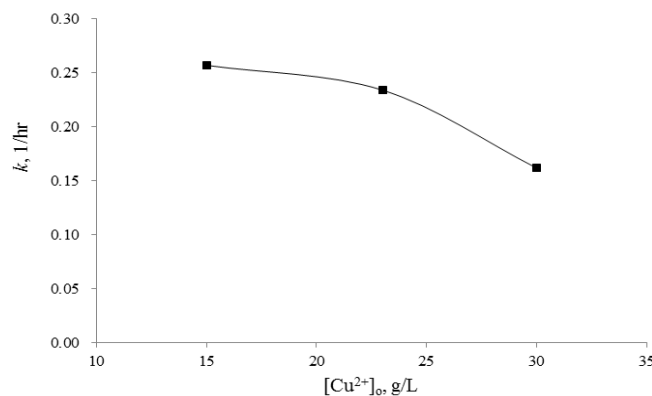


圖 5 置換反應速率常數(k)隨初始銅濃度([Cu²⁺]₀)的變化圖

3.3 pH值的影響

微蝕刻製程所產生的硫酸銅廢液，其 pH 值通常小於 2.0，但是製程有時會受到鍍通孔數、電路板層數、清洗頻率等因素影響，造成該批次所排放之硫酸銅廢液的 pH 值有所變動；因此，在實廠處理的操控必須評估 pH 值對置換反應的影響。本試驗設定四組 pH 值範圍為 1~4，固定初始銅離子濃度則控制於 23 g/L。由圖 6 的結果顯示溶液中的銅離子濃度均隨著反應時間之增加呈現遞減趨勢，且可明顯發覺 pH=4 之銅離子置換率遠低於其他 3 組 pH 之置換率，反應濃度由 23000 mg/L 降低至 14000 mg/L，置換率僅約 40%。圖 7 則是四組不同初始 pH 值的溶液中鐵離子隨反應時間的生成圖，可明顯看出 pH=4 之鐵離子置換生成濃度僅 7700 mg/L，相較於其他三組平均值達 19500 mg/L，生成率與銅離子之結果相近皆只有其他組的 40%。根據相關研究成果(Stankovi *et al.*, 2004; Sousa *et al.*, 2012)顯示，在某些金屬置換反應中，增加 pH 值會導致反應速率減緩，以銅-鐵置換系統而言，增加 pH 值代表反應系統溶液中的[OH⁻]濃度增加，容易如式(6)所示與待置換之銅離子形



成氫氧化物沉澱的反應發生。



氫氧化銅如大量發生沉澱與累積於鐵片上，易形成鐵片表面的鈍化 (Passivation) 現象，從反應動力的觀點而論，如式(4)所示，因鐵片活性面積(A)減少將導致置換反應之進行減緩。另外，鐵片表面的鈍化也會如圖 8 所示，影響電子向外的傳遞反應(Khudenko *et al.*, 1985; Ekmekyapar *et al.*, 2012)，一般置換反應的機制可細分成 5 個主要步驟，其中在第 3 步驟如果鐵片受到表面鈍化的影響，鐵離子無法有效進入電雙層往外擴散，亦無法有效傳遞電子給 $[\text{Cu}^{2+}]$ ，造成反應受到限制，亦造成反應速率大幅減少。因此，就本研究結果判斷，廢液 pH 值確實影響置換反應之成效，未來實廠廢液處理作業應調整硫酸銅廢液 pH，以低於 3.0 的控制範圍較為合宜。

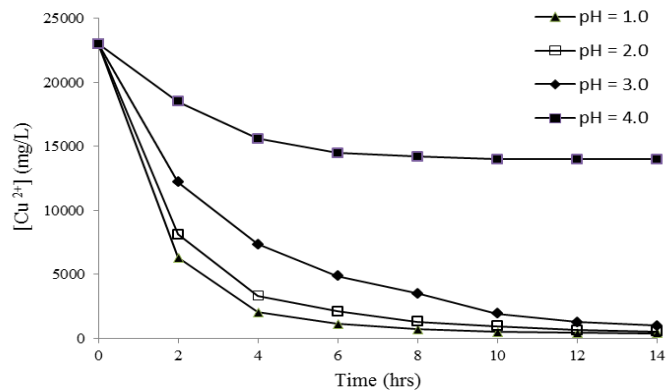


圖 6 pH 值對置換反應— $[\text{Cu}^{2+}]$ 之濃度變化 ($[\text{Cu}^{2+}]_0=23 \text{ g/L}$ ，攪拌速度=100 rpm，pH 值=1.0~4.0)

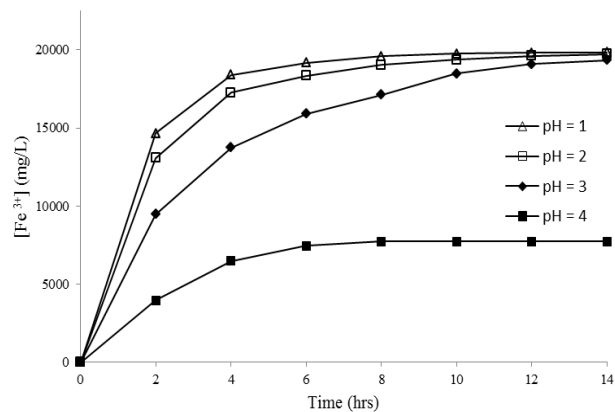


圖 7 pH 值對置換反應— $[\text{Fe}^{3+}]$ 之濃度變化($[\text{Cu}^{2+}]_0=23 \text{ g/L}$ ，攪拌速度=100 rpm，pH 值=1.0~4.0)



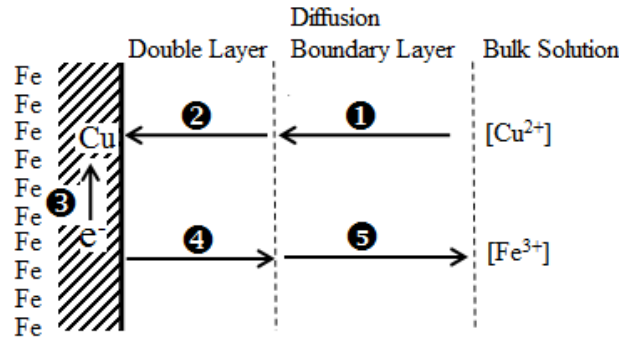


圖 8 置換反應機制示意圖(①指[Cu²⁺]從溶液中透過擴散層進入液一固介面電雙層②指沉積的[Cu²⁺]通過電雙層進入晶格③指鐵金屬傳遞電子予[Cu²⁺]，形成釋出鐵離子④鐵離子從電雙層釋出形成[Fe³⁺]⑤[Fe³⁺]從固一液介面透過擴散層進入溶液)

3.4 質量平衡與資源轉換率計算

質量平衡之評估將有助於掌握原物料與產品的流向，並提升單元功能之操作及效率。本研究以實廠進行銅一鐵金屬置換反應，並以批次式試驗的結果進行系統整體質量平衡(Integral Mass Balance)計算如(7)式所示：

$$\sum \text{總投入量} = \sum \text{總產出量} \quad (7)$$

如圖 2 處理流程圖所示，廠內操作總投入量包括：硫酸銅廢液、pH 調整劑、鐵片重及自來水量等四項；總產出量則包括：硫酸鐵、置換銅泥與清洗廢水等三項。其中因 pH=4 之反應不完全，本研究僅將 pH 值控制於 1~3 之投入與產出量逐一計算如表 4 所示。實際計算結果就質量平衡的結果而言，相當符合學理的預期成果。另外，將所產出的資源化產品，亦即硫酸鐵溶液和置換銅泥，進一步計算資源的轉換率，如(8)式：

$$\text{資源轉換率}(\%) = \frac{\text{硫酸鐵溶液重量} + \text{置換銅泥重量}}{\text{總投入量}} \times 100\% \quad (8)$$

由表 4 結果可知，資源轉換率介於 58.30%~59.10%，平均值為 58.70%，檢視其中未能資源化項目，應是置換槽清洗廢水所致。因此，置換技術對微蝕刻所產生的硫酸銅廢液雖已具處理效益，未來如能於製程減少置換槽清洗耗水量，或藉由廢水回收再利用於製程，應可提升資源轉換率。

表 4 置換反應系統整體質量平衡與資源轉換率

項 目		單位	pH=1	pH=2	pH=3	
總 投 入 量	硫酸銅廢液	重量	Kg	2280	2280	2280
		體積	m ³	2.0	2.0	2.0
		銅濃度	g/L	23.00	23.00	23.00
		銅含量	Kg	46.00	46.00	46.00
	pH 調整劑	片鹼	Kg	0.00	64.10	398.31
		硫酸	Kg	36.92	0.00	0.00
	鐵片重	Kg	75.09	79.20	92.12	
	自來水量	Kg	1000	1000	1000	
	合 計	Kg	3392.01	3423.30	3770.43	



總 產 出 量	硫酸鐵溶液	重量	Kg	1912.77	1944.20	2163.96	
		銅含量	Kg	0.21	0.22	0.23	
		鐵含量	Kg	72.82	76.77	90.01	
	置換銅泥	重量	Kg	64.92	65.08	64.44	
		銅含量	Kg	45.67	45.63	45.49	
	清洗廢水	重量	Kg	1414.3	1414.0	1542.0	
		銅含量	Kg	0.12	0.15	0.28	
		鐵含量	Kg	2.27	2.43	2.11	
	合 計			Kg	3392.01	3423.30	3770.43
	資源轉換率			%	58.30	58.69	59.10

4. 結論

本研究於實廠廢液處理應用金屬置換技術，將 PCB 微蝕刻製程所產生的硫酸銅廢液進行實際處理的控制參數探討，操作單元包括置換槽反應、固液分離等程序，回收其中的置換銅泥及硫酸鐵溶液。試驗的參數包括初始銅濃度、pH 值等，試驗同步詳實記錄進料量、濃度、投入鐵片量、產品重量、產品檢測等，並進行反應動力參數計算與質量平衡估算。研究的初步結論如下：

- (1) 以三組銅初始濃度值分別是 15、23、30 g/L 進行試驗，結果發現其一階動力反應速率隨銅離子的初始濃度增加而遞減，推測可能是銅離子的初始濃度的增加，造成固-液間的擴散層加大，反應速率減緩應是受到質量傳輸率所控制。
- (2) 以四組不同 pH 值(pH=1~4)進行實驗，結果發現 pH=4 之銅離子置換率遠低於其他 3 組，推測是當溶液 pH 增加時，鐵片表面因氫氧化銅大量沉積而形成鈍化現象，鐵片的活性面積減少，導致置換反應減緩，鐵離子因無法有效傳遞電子且有效進入電雙層往外擴散，因此置換率受到限制。
- (3) 本試驗以三組 pH 值(pH=1~3)進行質量平衡估算，結果是總投入量和總產出量之合計相等，相當符合預期，不過資源轉換率平均值僅 58.7%，未來應於製程減少置換槽的清洗耗水量，或藉由廢水回收再利用於製程，以提升資源轉換率。

由以上成果可知，醫療電子產品所使用之印刷電路板，於覆通孔微蝕刻製程所產生的硫酸銅廢液，雖然濃度較低，不過仍可藉由置換技術，回收其中的置換銅泥及硫酸鐵溶液，產品雙重產出且均具有市場應用價值，廢棄物再利用潛勢雄厚。本研究結果將有助於縮短理論與實務操作間的差距，對醫療電子產業之製程減廢與資源永續利用多元化，具經濟與環境的正面效益。

5. 誌謝

本研究感謝東達工業股份有限公司提供部分研究經費與設備，惟研究成果僅作為該公司廠務操作及營運之參考。

參考文獻

- [1] 經濟部工業局，「印刷電路板業資源化應用技術手冊」，2009 年。
- [2] Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., OZgun, M., Sahin, M. and Tuncuk, A., “Precious Metal Recovery



- from Waste Printed Circuit Boards using Cyanide and Non-Cyanide Lixiviants - A Review,” *Waste Management*, Vol. 36, No. 2, 2015, pp. 1-50.
- [3] Ekmekyapar, A., Tanaydin, M. and Demirkiran, N., “Investigation of Copper Cementation Kinetics by Rotating Aluminum Disc from the Leach Solutions Containing Copper Ions,” *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 48, No. 2, 2012, pp. 355-367.
- [4] Guerar, E., “A study of the Factors Affecting Copper Cementation of Gold from Ammoniacal Thiosulphate Solution,” MS Thesis, 1997, University of British Columbia.
- [5] Khudenko, B. M., “Mechanism and Kinetics of Cementation Processes,” *Water Science & Technology*, Vol. 17, No. 4-5, 1985, pp. 719-731.
- [6] Kokes, H., Morcali, M. H. and Acma, E., “Dissolution of Copper and Iron from Malachite Ore and Precipitation of Copper Sulfate Pentahydrate by Chemical Process,” *Engineering Science and Technology*, Vol. 17, No. 1, 2014, pp. 39-44
- [7] Ku, Y. and Chen, C. H., “Kinetic Study of Copper Deposition on Iron by Cementation Reaction,” *Separation Science and Technology*, Vol. 27, No. 10, 1992, pp. 1259-1275.
- [8] Lamy, R. M. and Lorenzen, L. “A study of Factors Influencing the Kinetics of Copper Cementation during Atmospheric Leaching of Converter Matte,” *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 105, No. 1, 2005, pp. 21-27.
- [9] Lung, T. N., “The History of Copper Cementation on Iron - The world's First Hydrometallurgical Process from Medieval China,” *Hydrometallurgy*, Vol. 17, No. 1, 1986, pp. 113-129.
- [10] Miller, J. D., “An Analysis of Concentration and Temperature Effects in Cementation Reactions,” *Minerals Science and Engineering*, Vol. 5, 1973, pp. 242-254.
- [11] Pal, P., Nazim, M., Kanti, Dutta, B. K. and AlShoaibia, A., “Copper Deposition and Formation of Nano-Particles,” *Separation Science and Technology*, Vol. 49, No. 17, 2014, pp. 2728-2733.
- [12] Prismark Partners LLC, “The Printed Circuit Report”, Aug 2014, http://www.prismark.com/docs/Printed_Circuit_Report_TOC.pdf.
- [13] Sousa, S., Carvalho, J. R. and Correia, M. J. N., “Cadmium Removal from Industrial Effluents by Cementation with Zinc Powder,” *International Journal of Environment and Waste Management*, Vol. 9, No.3-4, 2012, pp. 284-292.
- [14] Stankovi, V., Šerbula, S. and Jančeva, B., “Cementation of Copper onto Brass Particles in a Packed Bed,” *Journal of Mining and Metallurgy*, Vol. 40(B), No. 1, 2004, pp. 21-39.

