

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23F 1/18 (2006.01)

C01G 3/05 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610066930.2

[43] 公开日 2006年10月4日

[11] 公开号 CN 1840738A

[22] 申请日 2006.3.30

[21] 申请号 200610066930.2

[30] 优先权

[32] 2005.3.31 [33] JP [31] 2005-103814

[71] 申请人 鹤见曹达株式会社

地址 日本神奈川

[72] 发明人 松木诗路士

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

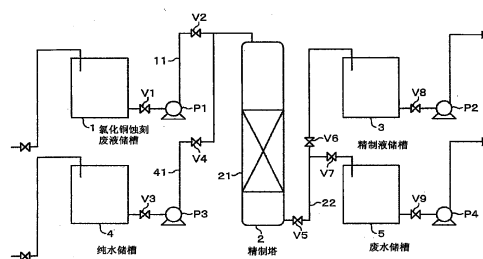
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

[54] 发明名称

氯化铜蚀刻废液的精制方法和精制氯化铜溶液

[57] 摘要

本发明涉及用简便的操作且低成本地除去作为有效金属的铜以外的杂质金属，对蚀刻铜材料后的氯化铜蚀刻废液进行精制的方法。已知使锌、铁等金属的阴离子性配位体与弱碱性阴离子交换树脂接触而被除去。另一方面，氯化铜蚀刻废液中的作为有效金属的铜作为阴离子性配位体存在，但本发明人发现氯化铜蚀刻废液中铜的阴离子性配位体，即使与强或弱碱性阴离子交换树脂接触也几乎不被吸附。因此，由使氯化铜蚀刻废液接触于这些阴离子交换树脂，铁和锌等的阴离子性配位体被该树脂吸附并将其除去，因为铜依然残留在液体中，所以，可以精制氯化铜蚀刻废液。



1.一种氯化铜蚀刻废液的精制方法,该方法对蚀刻铜材料后的氯化铜蚀刻废液进行精制,得到氯化铜溶液,其特征在于:

5 在不生成铜氢氧化物固体成分的 pH 值范围内,使所述蚀刻废液与弱碱性阴离子交换树脂或强碱性阴离子交换树脂接触,使杂质金属吸附在所述树脂上并将其除去,得到精制氯化铜溶液。

2.如权利要求 1 所述的氯化铜蚀刻废液的精制方法,其特征在于:所述 pH 值范围在 1.5 以下。

10

3.如权利要求 1 所述的氯化铜蚀刻废液的精制方法,其特征在于:杂质金属是铁和锌。

4.一种精制氯化铜溶液,其特征在于:

15 利用如权利要求 1~3 中任一项所述的方法,对蚀刻铜材料后的氯化铜蚀刻废液进行精制得到。

氯化铜蚀刻废液的精制方法和精制氯化铜溶液

技术领域

- 5 本发明涉及一种对蚀刻铜材料后的氯化铜蚀刻废液进行精制的方法和由该精制方法得到的氯化铜溶液。

背景技术

- 10 由氯化铜蚀刻液进行的铜印刷基板的蚀刻法，一般地在民生用、产业机器用等广泛领域中被广泛利用。使用该蚀刻液对被蚀刻材料铜箔进行蚀刻处理的反应机理由下述式（1）所示，由该反应，氯化铜（ CuCl_2 ）变为氯化亚铜（ CuCl ）。



- 15 这样生成的氯化亚铜因为使蚀刻速度下降，所以，在蚀刻液中添加例如过氧化氢和盐酸，由接着的再生反应将氯化亚铜再生为氯化铜。



- 20 蚀刻液可以进行这样的再生处理，但蚀刻液增加、成为剩余液。该剩余液即氯化铜蚀刻废液，因为铜浓度高，所以，作为铜材料原料有较高的利用价值，例如在使用不溶性阳极的电解铜电镀中，能够成为作为铜补充材料的碳酸铜和氧化铜等的原料。碳酸铜由一边加热上述氯化铜蚀刻废液和含有碳酸离子的水溶液例如碳酸钠水溶液，一边进行混合而生成，另外，氧化铜能够由热分解碳酸铜得到。这样，利用氯化铜蚀刻废液、制造铜补充材料的方法，可以实现废液的有效利用，与市售的碱性碳酸铜作为原料时相比，在成本上也有利。另外，
25 为了得到碳酸铜或氧化铜，作为药剂如果使用碳酸钠，产生的排水成为氯化钠水溶液，从废水处理方面出发，氯化铜蚀刻废液也可以说是容易处理的原料。

- 30 但是，在氯化铜蚀刻废液中，蚀刻时被蚀刻材料例如铜箔板溶出，在铜箔中所含的杂质金属进入蚀刻液中。另外，考虑到因为氯化铜蚀刻废液腐蚀性强，所以，也可以认为在液体输送中等杂质金属能够进

入。因此，将蚀刻废液作为原料时，在得到的铜补充材料中混入上述的杂质金属。在镀浴中供给该铜补充材料时，杂质金属在镀浴中积累、其浓度变高。实际上，分析氯化铜蚀刻废液来看，含有铁(Fe)、锌(Zn)、铝(Al)等，特别是铁、锌的浓度高。关于铁，在印刷基板中几乎不含有，所以，混入途径不明确，但推测是在储槽储存氯化铜蚀刻废液时或由槽车输送时等从其内壁溶出。但是，可知镀浴中的杂质金属，特别是铁、锌的浓度高时，铜镀膜就变粗。

另外，氧化铜也被用作为釉药，含有铁时，烧结后的色调就变得不稳定。从这样的情况出发，精制氯化铜蚀刻废液，除去杂质就变成必要，在专利文献 1 中，公开了在氯化铜蚀刻废液中加入碱金属或碱土类金属的氯化物和金属铜材料，生成氯化亚铜，从该溶液除去不溶解残渣成分后，在母液中加水使氯化亚铜析出，向浸渍有该氯化亚铜的水中，供给氯气得到氯化铜水溶液。但是，该方法存在操作繁琐、操作成本高的问题。

另外，在专利文献 2 中，公开了将含有锌和铁等的阴离子性配位体的溶液，在 pH 值为 3~7 的条件下，与弱碱性阴离子交换树脂接触，可以除去这些阴离子性配位体，但对氯化铜蚀刻废液的精制没有暗示。

在专利文献 3 中，还公开了使蚀刻处理后的氯化铜液流过阴离子交换树脂，使液体中铜的阴离子性配位离子吸附在树脂上，接着使铜离子从该树脂解吸、而回收铜。另外，公开了使氯化铜溶液以小于 2 倍的树脂容积通过，树脂穿透。但是，一般地在通过液体的初期排出的液体中，如果考虑离子交换树脂以水合目的而使之共存的水分含有很多的方面，因为该技术被认识达到阴离子交换树脂穿透的通液量也太少，所以，成为用该水分或以该水分稀释的处理液的分析结果进行评价、考察的事项。因此，对阴离子交换树脂穿透的认识有误，并没有进行关于阴离子交换树脂的铜吸附的正确实验，没有提出解决本发明的课题的见解。

另外，在专利文献 4 中，公开了在 50 升盐酸、15 升过氧化氢水的混合液中加入 1kg 粗铜粉末，使铜溶解，用磁吸附除去残余的固体成分，使铜的溶解液流过阴离子交换树脂，使铜离子吸附在该树脂后，接着，使 9M 的盐酸流过阴离子交换树脂，使镍、铬溶出，此后，使

4.8M 的盐酸流过、溶出铜。但是，因为该技术使铜吸附在阴离子交换树脂，接着进行杂质金属和铜的 2 段解吸，所以，操作繁琐。另外，因为在解吸中使用盐酸，所以，该部分操作成本高。另外，该专利文献 4 中，以铜浓度小于 1.5 重量%的液体为对象，对铜浓度例如是 6 重量%以上的高浓度氯化铜蚀刻废液，除去铁、锌，分离铜的内容没有公开。

【专利文献 1】日本专利特开 2004-299974 号公报

【专利文献 2】日本专利特开 2003-265902 号公报：段落 0007、0012、0013

【专利文献 3】日本专利特开平 5-179465 号公报：段落 0001、0011、0012 和 0018

【专利文献 4】日本专利特开平 8-81719 号公报：权利要求 1、段落 0031、0032

15 发明内容

本发明基于这样的情况，其目的在于提供能够以简便的操作而且低成本对氯化铜蚀刻废液进行精制的方法。

本发明涉及对蚀刻铜材料后的氯化铜蚀刻废液进行精制，得到氯化铜溶液的方法，其特征在于，在不生成铜的氢氧化物固体成分的 pH 值范围内，使上述蚀刻废液接触弱碱性阴离子交换树脂或强碱性阴离子交换树脂，使杂质金属吸附在上述树脂上并将其除去，得到精制氯化铜溶液。本发明人确认，氯化铜蚀刻废液的 pH 值为 2 以上时就可见氢氧化铜沉淀，另外，pH 值为 1.5 时就看不到该沉淀，所以，关于不生成铜的氢氧化物固体成分的 pH 值范围小于 2，而且 1.5 以上的某值是上限这是确实的，但在实际过程中，由于温度与搅拌方法等，形成氢氧化铜沉淀的 pH 值临界点多少有所变动，所以，本发明人确定，如果是 1.5 以下就可以实施本发明方法，如果另外考虑处理的稳定性，希望是 1 以下。另外，作为杂质金属，例如是铁和锌。

为了将氯化铜蚀刻废液的 pH 值调整到 1 以下，例如可以使用盐酸。但是，因为氯化铜蚀刻废液一般含有盐酸，所以，由该盐酸维持 pH 值为 1 以下时就不需要调整 pH 值。

另外，本发明的氯化铜溶液，其特征在于，由上述方法对蚀刻铜材料后的氯化铜蚀刻废液进行精制得到。

以下，随着本发明人的认识来说明本发明的效果。如在专利文献2中公开的那样可知，锌、铁、钨、镉、银、铅、汞等金属的阴离子性配位体，在 pH 值为 3~7 的条件下，与弱碱性阴离子交换树脂接触而被除去。另一方面，氯化铜蚀刻废液中的有效金属铜，以阴离子性配位体存在，但本发明人发现氯化铜蚀刻废液中铜的阴离子性配位体，即使与弱碱性阴离子交换树脂接触也难以被吸附。因此，由使氯化铜蚀刻废液接触弱碱性阴离子交换树脂，铁和锌等的阴离子性配位体优先吸附于该树脂而被除去，但铜的阴离子性配位体相对地难被吸附，所以，可以精制氯化铜蚀刻废液。在现有的见解中，前提是溶液的 pH 值为 3 以上，但因为铜离子在 pH 值这样大时就成为氢氧化铜而沉淀，所以，认为没有着眼于铜离子与弱碱性阴离子交换树脂的关系。另外，在专利文献 4 的见解中，铜离子吸附在阴离子交换树脂，但氯化铜蚀刻废液，在从阴离子交换树脂流出的液体中，含有废液中的大部分铜，所以，由铜的浓度、盐酸的浓度、过氧化氢水的有无、杂质金属（镍、铬和铁、锌）等的差异推测铜几乎不被阴离子交换树脂吸附。

这里，氯化铜蚀刻废液含有例如约 10 重量%的铜和约 8 重量%的游离盐酸，可以认为该铜离子的 Cu 离子几乎不是 Cu^+ 而是 Cu^{2+} 。因此，氯离子比铜离子多，可以认为形成铜的阴离子性配位体。另外，因为与铁离子和锌离子相比，铜离子格外多，所以，本发明人认为，铜的阴离子性配位体优先被弱碱性阴离子交换树脂吸附，阻碍铁和锌阴离子性配位体的吸附。另外，在文献（新版、无机化学（上卷）：产业图书株式会社发行）中也记载氯化铜溶液中加入盐酸时就形成铜的阴离子性配位体。

但是，理由不明确，但从后述的实验例那样明确可知，铜离子难以被弱碱性阴离子交换树脂吸附。另外，该情况如从实验中掌握的那样，不限于弱碱性阴离子交换树脂，即使使用强碱性阴离子交换树脂也是同样的结果。因此，将 pH 值调整为例如 1.5 以下，氯化铜蚀刻废液成为不生成氢氧化铜沉淀的状态，由使之接触于这些交换树脂，可以一边使有效的铜离子残存在液体中、一边除去杂质金属，因此，可

以简便而以低操作成本精制氯化铜蚀刻废液。

附图说明

5 图 1 是表示用于实施本发明的氯化铜蚀刻废液精制方法的装置一
例子的结构图。

图 2 是表示用于确认本发明效果而进行实验的结果说明图。

图 3 是表示用于确认本发明效果而进行实验的结果说明图。

图 4 是表示用于确认本发明效果而进行实验的结果说明图。

图 5 是表示用于确认本发明效果而进行实验的结果说明图。

10 图 6 是表示用于确认本发明效果而进行实验的结果说明图。

符号说明

1...氯化铜蚀刻废液储槽

2...精制塔

21...由弱碱性阴离子交换树脂构成的吸附层

3...精制液储槽

15 4...纯水储槽

5...废水储槽

具体实施方式

20 本发明中的精制对象氯化铜蚀刻废液是利用在氯化铜溶液中添加
有盐酸的蚀刻液，对铜印刷基板等的被蚀刻材料进行蚀刻时，由例如
已经叙述的再生过程而产生的剩余液。蚀刻反应如前面的(1)式所示，
因此，氯化铜蚀刻废液的组成，例如是氯化铜约为 21 重量%、游离盐
酸约为 8 重量%，作为其它杂质，微量含有铁和锌等。在本发明人的
分析中，铁波动为数 ppm~数百 ppm，锌在 30~50ppm 的范围。

25 作为使该废液接触的例如弱碱性阴离子交换树脂，可以使用例如
苯乙烯类树脂，具体的可以列举 Rohm and Haas Company 生产的商品
名アンバーライト(注册商标)IRA96SB 和三菱化学社生产的 DIAION
(注册商标)WA30 等。另外，作为阴离子交换树脂，也可以是强碱性
阴离子交换树脂，此时，可以使用例如苯乙烯类树脂，具体的可以列
30 举三菱化学社生产的 DIAION(注册商标)PA316 等。

为了使氯化铜蚀刻废液与上述树脂接触，使之精制，废液的 pH 值

有必要是 1 以下。如果根据本发明人的实验，pH 值为 2 时可见铜的氢氧化物即氢氧化铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 的沉淀，pH 值为 1.5 时，就看不到铜的氢氧化物沉淀。铜成为固体的铜氢氧化物而沉淀时，就有树脂塔的堵塞和产生树脂劣化的倾向，另外也有精制收率下降的倾向。因此，在实施本发明的精制方法时，必须将 pH 值调整在不产生氢氧化铜沉淀的范围、例如为 1.5 以下。另外，氯化铜蚀刻废液一般 pH 值小于 1，所以，可以直接处理。但是，蚀刻制造者在废液中混入碱，使 pH 值为 1.5 以上时，加入盐酸等，将 pH 值调整为例如 1.5 以下。

另外，对于处理温度，本发明人在 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的范围内进行实验，控制处理温度使在精制结果中没有差异，但温度范围没有特别的限定。

但是，在继续成为高温时，从氯化铜蚀刻废液中产生盐酸雾，引起使作业环境恶化的问题。因此，优选 60°C 以下的处理。另外阴离子交换树脂的交换基是 OH 形时，HCl 也有离子交换的可能性。废液中的 HCl 是微量时，由该离子交换，pH 值上升、产生铜氢氧化物。因此，使用 OH 形的树脂时，作为前处理，使树脂浸渍在稀盐酸，成为不与 HCl 交换的 Cl 形。

接着，图 1 显示用于实施本发明的精制装置的 1 个例子。1 是氯化铜蚀刻废液储槽，在此储存的废液由泵 P1、通过废液供给通路的废液供给管 11 送往精制部的精制塔 2。在精制塔 2 内设置有由强或弱碱性阴离子交换树脂构成的吸附层 21。关于该吸附层 21 的具体结构，在精制塔 2 内使例如直径 0.5mm 左右的球形交换树脂与水等同时流入，使其在设置在精制塔 2 内的树脂网上堆积成层。该网的开孔比交换树脂的直径小，所以，交换树脂不会从下流侧流出。

由控制上述泵 P1，以设定的空间速度（空塔速度），使废液在精制塔 2 中流下。废液透过树脂层内，接触于树脂被上述那样地精制，其精制液氯化铜溶液（氯化铜溶液）通过排出通路的排出管 22 送往精制液储槽 3 内。该精制液由其后的泵 P2 被送往处理区域例如碳酸铜的制造装置。

然后，预先调节成使吸附层 21 可以充分发挥吸附能力的废液处理量，由例如时间管理来控制达到其处理量，停止泵 P1。接着，纯水储槽 4 内的纯水由泵 P3 通过纯水供给通路的供给管 41 作为洗净液送往

精制塔 2，洗净被吸附层 21 吸附的金属并将其除去，使阴离子交换树脂的吸附能力恢复。从精制塔 2 排出的洗净液送往排水储槽 5，该洗净废水由泵 P4 送往废水处理设备。V1~V9 是阀门，精制塔 2 的废液供给与纯水供给的切换由阀门 V2、V4 的切换进行，来自精制塔 2 的精制液的送液和洗净液的送液的切换由阀门 V6、V7 的切换进行。

这样得到的精制液氯化铜溶液，可以作为例如镀铜材料（铜补充材料）的原料使用。作为镀铜材料，可以列举例如碳酸铜和氧化铜等，在制造碳酸铜时，可以混合氯化铜溶液和含有碳酸离子的水溶液例如碳酸钠水溶液，并加热，过滤分离并该反应生成物，并洗净，可以得到碱性碳酸铜粉体。另外，在制造氧化铜时，可以加热碱性碳酸铜粉体，由热分解而得到。

根据上述的实施方式，氯化铜蚀刻废液中的铁和锌等杂质金属被吸附于上述阴离子交换树脂，因为铜几乎残存在废液中，所以，可以良好地进行氯化铜蚀刻废液的精制。因此，可以作为例如镀铜材料的原料有效地利用。镀铜材料中含有锌和铁等时，镀铜浴中这些杂质金属被积累，因为对镀铜处理有坏影响，所以，本发明的方法极其有利。

然后，该实施方式的精制方法是使氯化铜蚀刻废液接触于阴离子交换树脂的处理，另外，阴离子交换树脂的吸附能力降低时，就可以利用例如纯水洗净，恢复其吸附能力，所以，可以由简便而低操作成本进行废液的精制处理。

以下公开用于确认本发明的效果而进行的实施例。各实施例的试验方法，是在柱内将阴离子交换树脂如已经叙述的那样充填、构成实验用的精制塔，用泵将容器内充满的氯化铜蚀刻废液供给柱内，由开始供给后的各经过时间、即每次通液时间（取样时间）、取样分析从柱排出的液体实施。

（实施例 1）

作为阴离子交换树脂，将 100mL 一份的三菱化学社生产的强碱性阴离子交换树脂“DIAION（注册商标）PA316”充填在柱中，以 $SV = 1.5hr^{-1}$ 使氯化铜蚀刻废液通液。所谓 SV 是空间速度（Space Velocity）的略称。作为氯化铜蚀刻废液的组成，Cu 浓度为 10.2%、游离 HCl 浓度为 7.6%、Fe 浓度为 320ppm、Zn 浓度为 40ppm，pH 值为 -1.3。另

外，液体温度管理在 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 。图 2 表示分析从柱排出的液体的结果。

(实施例 2)

除了氯化铜蚀刻废液的组成中，Cu 浓度为 8.6%、游离 HCl 浓度为 1.5%、NaCl 浓度为 9.3%、Fe 浓度为 5ppm、Zn 浓度为 43ppm，pH 为 -0.5，液体的温度管理在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 以外，与实施例 1 同样操作进行试验。图 3 表示分析从柱排出的液体的结果。

(实施例 3)

作为阴离子交换树脂，使用与实施例 1 同样的树脂，以 50mL 一份充填柱，以 $SV = 1\text{hr}^{-1}$ 使氯化铜蚀刻废液通液。氯化铜蚀刻废液的组成，Cu 浓度为 8.1%、游离 HCl 浓度为 1% 以下、NaCl 浓度为 9.2%、Fe 浓度为 48ppm、Zn 浓度为 25ppm，液体的 pH 值为 +1.0，液体温度管理在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 。图 4 表示分析从柱排出的液体的结果。

(实施例 4)

作为阴离子交换树脂，使用 Rohm and Haas Company 生产的弱碱性阴离子交换树脂“アンバーライト（注册商标）IRA96SB”，在柱中充填其 50mL 一份、以 $SV = 1.0\text{hr}^{-1}$ 使氯化铜蚀刻废液通液。氯化铜蚀刻废液的组成，Cu 浓度为 11.2%、游离 HCl 浓度为 8.2%、Fe 浓度为 70ppm、Zn 浓度为 40ppm，液体的 pH 值为 -1.3。液体温度管理在 20、40、 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 。图 5 表示分析从柱排出的液体的结果。

(实施例 5)

除了氯化铜蚀刻废液的组成中 Cu 浓度为 8.1%、游离 HCl 浓度为 1% 以下、NaCl 浓度为 9.2%、Fe 浓度为 48ppm、Zn 浓度为 25ppm，液体的 pH 值为 +1.0，液体的温度管理在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 以外，与实施例 4 同样操作进行试验。图 6 表示分析从柱排出的液体的结果。

(对照例)

作为在柱中充填的树脂，代替阴离子交换树脂，使用强酸性阳离子交换树脂（三菱化学社生产“DIAION（注册商标）SK1B”）。以 200mL 一份在柱中充填该树脂，以 $SV = 1.0\text{hr}^{-1}$ 使氯化铜蚀刻废液通液。作为氯化铜蚀刻废液的组成，Cu 浓度为 10.1%、游离 HCl 浓度为 7.6%、Fe 浓度为 12ppm、Zn 浓度为 46ppm，液体的 pH 值为 -1.3。液体温度管理在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

(试验结果与考察)

如使用实施例 1 的强碱性阴离子交换树脂的结果的图 2, 与取样时间无关, Cu 浓度是一定的, 不改变在原来的氯化铜蚀刻废液中的浓度, 但取样时间到 4 小时, 即通液的经过时间到 4 小时, Fe 和 Zn 的浓度是 5 1ppm 以下。因此, 可知使用强碱性阴离子交换树脂, Cu 几乎不被树脂吸附, 残留在液体中, 但 Fe 和 Zn 被树脂吸附并将其除去。另外, 取样时间在 8 小时以上的数据中, Zn 浓度变高, 理解为在该实验中, 树脂穿透, Zn 的吸附能力下降。因此, 此时、在 4 小时以内洗净树脂, 使吸附能力恢复, 可以重新开始精制工序。

10 另外, 参照对应实施例 2 的试验结果的图 3, 与实施例 1 同样, Cu 浓度没有变化, 但 Fe 浓度实质上是零。另外, 关于 Zn, 如果只从该实验看, 成为有少许残留, 但考虑其它的实验结果, 因为相比于 8 小时后的 Zn 浓度, 16 小时后的 Zn 浓度变低等, 所以, 认为该数据是分析体系的误差。

15 然后, 参照对应实施例 3 的试验结果的图 4, 仍然是与实施例 1 同样的结果, 另外, 即使参照使用弱碱性阴离子交换树脂的实施例 4、5 的试验结果的图 5 和图 6, 也是与实施例 1 同样的结果。因此, 如果使用弱碱性阴离子交换树脂或强碱性阴离子交换树脂, 可以精制氯化铜蚀刻废液。

20 本发明人以实际工业水平在实施精制过程中, 谋求处理的稳定性, 认为优选 pH 值为 1.0 以下, 从该观点出发, 将废液的 pH 值调整为 +1 进行试验。

另外, 对在实施例 3 和实施例 5 中使用的氯化铜蚀刻废液, 添加氢氧化钠, 将 pH 值调整为 1.5 时, 看不到沉淀物, 但成为 2.0 时看到 25 沉淀物。该沉淀物如已经叙述的氢氧化铜, 因此, 实施本发明时, 废液的 pH 值如果小于 2、例如是 1.5, 可以实施, 优选为 1 以下。

另外, 作为树脂, 代替阴离子交换树脂, 使用强酸性阳离子交换树脂进行同样的试验时 (对照例), Fe 和 Zn 的浓度是原来氯化铜蚀刻废液中的浓度、不变, 是一定的。因此, 在使用强酸性阳离子交换树脂时, 因为 Fe 和 Zn 都不能被树脂吸附而在液体中残留, 所以, 不能 30 进行氯化铜蚀刻液的精制。

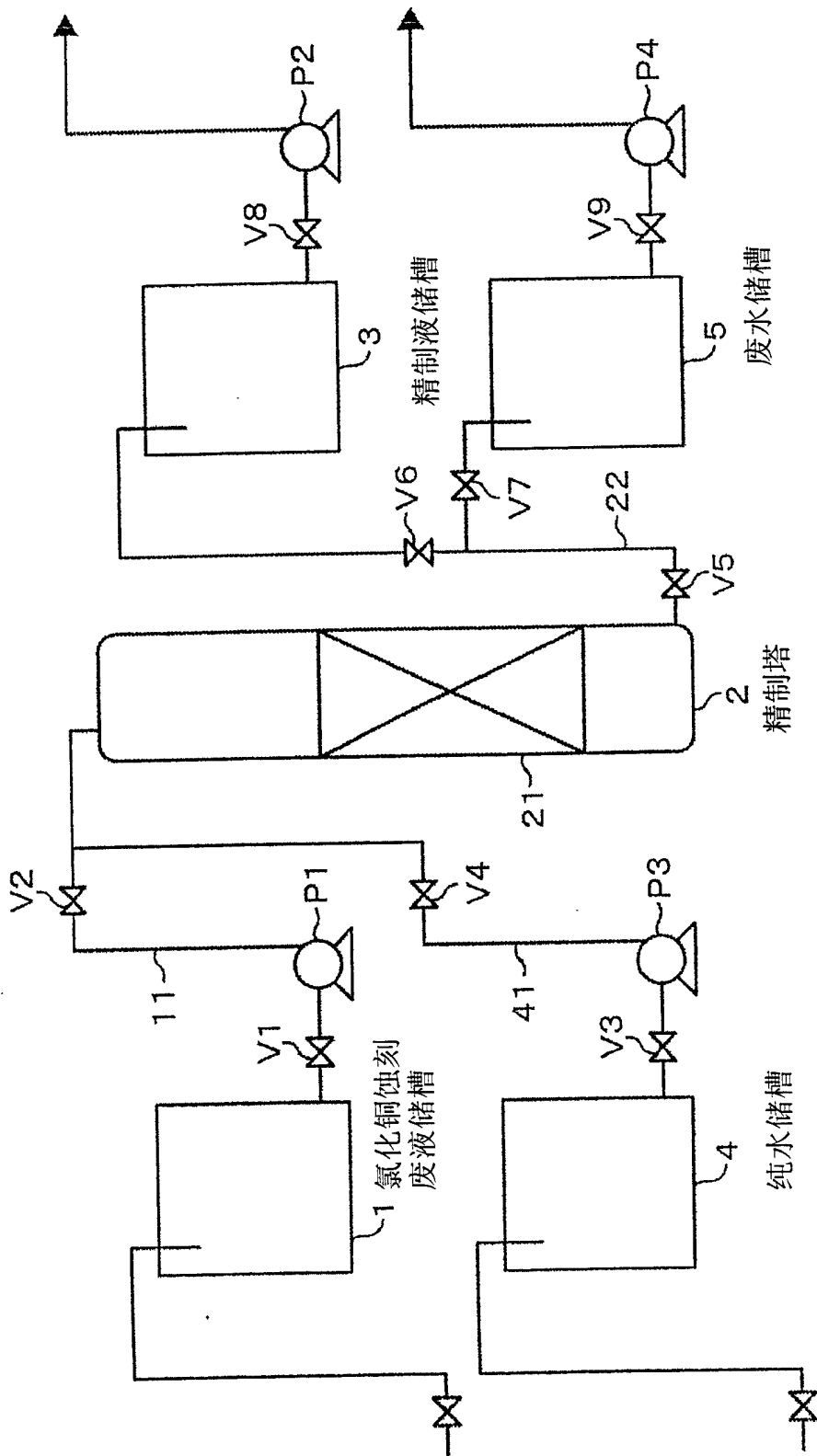


图1

实施例1的试验结果

取样时间 (hr)	Cu浓度 (%)	Fe浓度 (ppm)	Zn浓度 (ppm)
4	10.2	1以下	1以下
8	10.3	1以下	5
12	10.2	1以下	18
16	10.2	1以下	25

图2

实施例2的试验结果

取样时间 (hr)	Cu浓度 (%)	Fe浓度 (ppm)	Zn浓度 (ppm)
4	8.5	1以下	6
8	8.5	1以下	8
12	8.5	1以下	5
16	8.4	1以下	4

图3

实施例3的试验结果

取样时间 (hr)	Cu浓度 (%)	Fe浓度 (ppm)	Zn浓度 (ppm)
4	8.1	1以下	1以下
6	8.1	1.0	1以下
8	8.1	4.3	1以下

图4

实施例4的试验结果

取样时间 (hr)	Fe浓度 (ppm)			Zn浓度 (ppm)		
	20℃	40℃	50℃	20℃	40℃	50℃
0~2hr	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
2~4hr	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
4~6hr	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1.5
6~8hr	1.6	1以下	1以下	1以下	1.2	19
8~10hr	18	1以下	1以下	1以下	5.4	38
10~12hr	40	1以下	1以下	2.7	17	42
12~14hr	51	3.2	1以下	6.8	29	44

图5

实施例5的试验结果

取样时间 (hr)	Cu浓度 (%)	Fe浓度 (ppm)	Zn浓度 (ppm)
4	8.1	1以下	1以下
6	8.1	5.8	1以下
8	8.1	33	1以下

图6