

硫酸鎳鍍鎳溶液之硼離子去除研究

周韋伶 / 中原大學環境工程學系
何享穎 / 優勝奈米科技技術長
許景翔 / 優勝奈米科技董事長

本研究採用化學氧化沉澱法進行硼離子去除測試，採用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 作為沉降劑以及 H_2O_2 作為氧化劑，並且控制 Ba/B 莫耳比為 3、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{B}$ 莫耳比為 15、氧化反應溫度為 30°C 與氧化反應時間為 1 小時，利用以上參數可獲得最佳的硼離子去除率 98.5%。經過處理後的硼離子液體可達到排放標準進行排放。

一、前言

台灣表面處理的應用產業涵蓋範圍遍及整個製造業，是終端產品不可或缺的支援性產業。現今國內衛浴五金產業重鎮當屬彰化縣鹿港鎮頂番里（俗名頂番婆）一帶，有著「水五金王國」的美稱，每年創造新台幣 600 億的年產值⁽¹⁾。

電鍍是一種電解還原反應，其目的是讓金屬能鍍膜附著在欲鍍物上，除能得到光滑有質感的表面，也能具有良好的防鏽及耐磨能力。金屬鎳的化學活性相當高，在大氣

下會快速的跟氧反應形成緻密的氧化鎳膜，比金屬銅更具有耐腐蝕特性，而大量的使用作為電鍍各種表面。

在鍍鎳製程中較常在電鍍添加劑中加入硼酸，硼酸在該製程中的角色是作為弱緩衝溶液，當濃度達到 30-40 g/L 時能穩定鍍鎳之鎳浴中 pH 值的波動，並提高鍍膜的光滑度及柔軟性⁽²⁾。

在環保意識抬頭的時代，各國紛紛通過更為嚴格的環保法規，對於製造業在開發、製造、包裝、運輸等環節使用的化學品進行限制。硼酸被禁用的化學品之一，已被列入歐盟化學總署的高度關切物質 (SVHC) 候選清單⁽³⁾。硼酸的使用會對水生生物造成生長和生殖障礙，尤其在曝露量高的情況下（約 30.0 g 之硼酸），在短時間內會影響到人體器官，甚至會發生死亡。根據美國疾病管制與預防中心的資料，硼酸致死的案例報告，主要涉及接觸高濃度硼酸攝入導致。其中一個案例發生在馬來西亞的食物中毒事件

中，13 名兒童因食用被硼酸污染的麵條而死亡。此外，5 名嬰兒意外攝入 2.5% 硼酸水溶液的配方奶粉後，產生昏睡、嘔吐與腹瀉，並於接觸後 3 日後死亡⁽⁴⁾。

環保署在過去所公告之放流水標準中，硼的排放標準須遵守排在保護區內者限值为 1.0mg/L、保護區外者為 5.0 mg/L。但因為電鍍業者大多為中小企業，若要達到 1.0 mg/L 之排放標準，電鍍業者需要花費大量資金去改善設備。後來經多次協商後環保署已同意將金屬表面處理業及電鍍業之硼排放標準 (2019 年 4 月放流水標準) 放寬至 12.0 mg/L，並逐年遞減至 2027 年之 5.0 mg/L⁽⁵⁾。

硼酸的去除方法可分為化學沉澱法、吸附法、離子交換法、逆滲透法等方式進行硼離子的去除⁽⁶⁾。吸附法、離子交換法與逆滲透法主要適用在低濃度的硼酸廢液中，主要應用純水製備、海水淡化等領域使用。化學沉澱法特別適合使用在高濃度的含硼廢水進行處理，最大

的優勢在於處理量大且成本低廉，被業界最廣泛接受的技術。

化學沉澱法是添加化學藥劑後，改變水中溶解性和懸浮物質的物化特性，使其形成不溶性沉降物，也就是廢水中的重金屬離子轉變為不溶於水的重金屬化合物之方法。Alessio Siciliano 等人，採用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的去油廠產生的廢水中的硼離子。其控制 pH 為 11 時，可獲得最佳效能；反應溫度控制在室溫，並且在 1 小時內完成反應，具有低能耗的優勢⁽⁷⁾。

Nicolaus N.N. Mahasti 等人使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO_2 作為沉澱劑，在 pH 值 11 的條件下，過硼酸鈣可快速的沉降，在 15 分鐘內其濃度可由 1,000 mg/L 降到 30 mg/L。然而使用該程序，需要注意大氣中的二氧化碳，二氧化碳的吸收會促使碳酸鈣沉澱進而消耗鈣離子，導致硼離子去除率不佳⁽⁸⁾。

Jui-Yen Lin 等人，採用 H_2O_2 與 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 處理高硼濃度的廢水，結果顯示在常溫下即可將高濃度硼廢水進行沉降。在反應操作 6 小時內，可將 1,000 mg/L 降到 2 mg/L 的濃度。其中形成過硼酸鈣的沈澱物，能夠有效從溶液中去除⁽⁹⁾。

綜合以上資訊，常使用氫氧化物沉降法，也就是在含有硼離子的廢水中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等氫氧化合物，將廢水 pH 值在鹼性範圍內，使硼離子轉變為不溶於水的氫氧化物沉澱形式，或是藉由提升反應溫度或是氧化劑的投入，將硼酸轉變為過硼酸鹽。再透過過濾之程序使廢水和難溶性物質進行分離，適用於高濃度之硼的處理。

二、實驗方法

本研究採用化學沉降法進行含硼水溶液中的硼離子去除，第一個部分會針對配置的硼酸水溶液進行研究，藉由添加莫耳比例的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、雙氧水、反應溫度與操作時間，找出最佳的硼離子去除操作參數。第二部分會針對硫酸鎳鍍鎳系統中的硼離子去除，預計採用最佳化後的參數進行測試，實驗流程可參考圖 1 的硼離子去除流程。

硼離子去除實驗流程，包含沉降反應、氧化反應、過濾流程與檢測分析。其中的化學品與操作條件，說明如下：

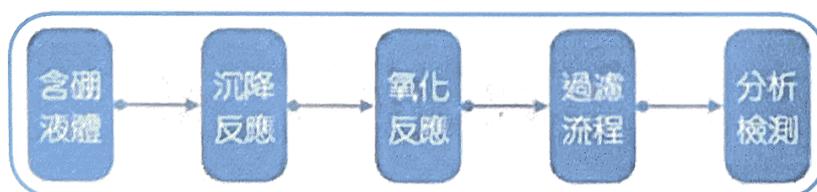


圖 1 硼離子去除實驗流程

(一) 沉降反應

將 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 加入含硼液體內，加入後需要磁石攪拌持續 5 分鐘，直到 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 完全溶解。

(二) 氧化反應

將雙氧水加入含硼液體內，加入後需要磁石攪拌持續一定時間後停止。在氧化反應的過程中，會控制在 30°C 的反應溫度進行氧化反應。

(三) 過濾流程

將氧化反應後的含硼液體，藉由過濾的方式，將含硼沉澱物與液體分離。

(四) 檢測分析

將過濾流程後的液體，藉由 ICP-OES 定量檢測內剩餘的硼離子含量。

在硼酸水溶液的硼離子去除實驗流程上，採用硼酸配置獲得硼離子含量為 940 mg/L 的含硼水溶液，依照硼離子去除實驗流程進行硼離子去除測試，並透過沉降劑與氧化劑分別對硼的莫耳比例，找到去除效果最好之參數。去除成效透過 ICP 分析最後的硼剩餘濃度及計算硼離子去除率。其中可依照以下公式計算硼的去除率 (R)：

$$R = \frac{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}{C_1 \times V_1} \times 100\%$$

其中， C_1 為反應前之硼濃度 (mg/L)、 C_2 為反應後之硼濃度 (mg/L)、 V_1 為反應前之液體體積 (L)、 V_2

為反應後之液體體積 (L)。

三、結果與討論

本實驗硼酸水溶液的硼離子去除結果，氧化劑 H_2O_2/B 比例對硼離子去除率之影響測試結果可參考圖 2，當操作條件變數為 H_2O_2/B 莫耳比時，其餘變數皆控制在 Ba/B 莫耳比為 3、氧化反應的溫度為 $30^\circ C$ 與氧化反應時間為 4 小時。當 H_2O_2/B 莫耳比為 5 時，硼離子去除率為 77.2%；當 H_2O_2/B 莫耳比提升到 10 時，硼離子去除率為 98.2%； H_2O_2/B 莫耳比提升到 15 時，硼離子去除率為 98.5%。

實驗結果顯示 H_2O_2/B 莫耳比由 5 提升到 10 時，對於去除率的幫助非常大，但在上升到 15 時，就沒有顯著的影響。

綜合以上資訊，顯著因子為 H_2O_2/B 莫耳比與氧化反應的溫度。因此在硼酸水溶液中的最佳參數設定為 Ba/B 莫耳比為 15、 H_2O_2/B 莫

耳比為 3、氧化反應溫度為 $30^\circ C$ 與氧化反應時間為 1 小時。並採用此參數進行硼離子去除測試，得到硼離子濃度為 7.7 mg/L 及硼離子去除率 98.5%。

四、結論

本次研究的成果顯示，當 Ba/B 莫耳比為 3、 H_2O_2/B 莫耳比為 15、氧化反應溫度為 $30^\circ C$ 與氧化反應時間為 1 小時，有最佳的硼離子去除率 98.5% 與最低的硼離子濃度 7.7 mg/L，已符合目前廢水排放標準的 12 mg/L。

五、參考文獻

1. 王一芝、張智傑，水五金重鎮頂番婆，合法化為什麼這麼難？遠見雜誌 (2018.11)
2. George A. DiBari, Nickel plating, Metal Finishing, Volume 98, pp. 270-288, (2000)
3. 歐洲化學總署公告高度關切物質 (SVHC) 清單，序號 30

4. 美國疾病管制與預防中心 (Centers for Disease Control and Prevention, CDC), Toxicological Profile for Boron, (2010)
5. 全國法規資料庫，放流水標準
6. Noura Najid, Sanaa Kouzbour, Alejandro Ruiz-García, Soukaina Fellaou, Bouchaib Gourich, Youssef Stiriba, Comparison analysis of different technologies for the removal of boron from seawater: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 2, (2021)
7. Alessio Siciliano, Carlo Limonti, Giulia Maria Curcio, Francesco Marchio, Boron removal from oilfield produced water through a precipitation process with bottom ash leachate and $Ca(OH)_2$, Journal of Water Process Engineering, Volume 50, (2022)
8. Nicolaus N.N. Mahasti, Jui-Yen Lin, Yu-Jen Huang, Jun-Yi Wu, Ming-Chun Yen, Yu-Hsiang Chiu, Yao-Hui Huang, Journal of Cleaner Production, Volume 380, Part 2, (2022)
9. Jui-Yen Lin, Yu-Jen Shih, Po-Yen Chen, Yao-Hui Huang, Potential Chemical Oxo-precipitation (COP) for Remediating Wastewater with a High Boron Concentration using $H_2O_2/Ba(OH)_2$ at Room Temperature, Energy Procedia, Volume 61, Pages 349-352, (2014)

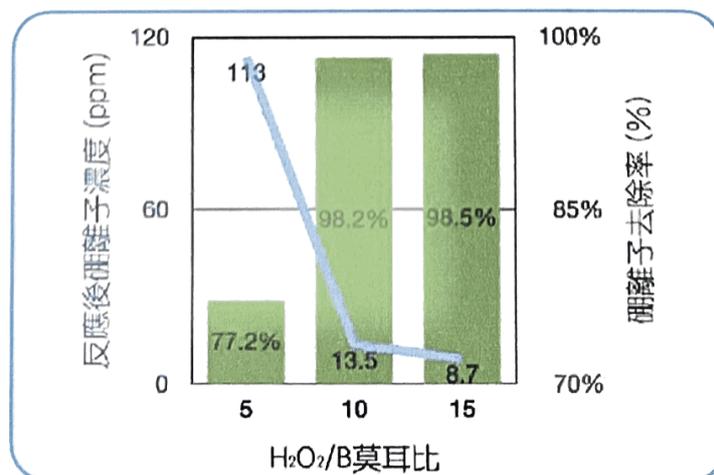


圖 2 不同 H_2O_2/B 莫耳比時硼離子去除率與反應後硼離子濃度