

廢酸擴散透析回收再利用技術評估

張玉霞* 黃順明** 吳相進*** 翁志聖**** 楊萬發*****

摘要

國內廢酸主要包括廢鹽酸、廢硫酸、廢硝酸、廢磷酸、廢氫氟酸、廢硝氟混酸及廢醋酸等七大類。由於各類廢酸產生源複雜，產生行業工廠類型眾多，各類廠之排放及處理方式差異甚大，且所排放之廢酸濃度及內含金屬離子種類及濃度亦有極大之差異。而廢酸之處理或資源化回收方式隨著廢酸種類、特性、濃度、所含金屬種類與濃度及技術經濟規模而有極大的差異，可概分廠內燒熔回收、廠內套裝設備回收及廠外集中資源化等。其中以廠內套裝回收設備應用領域較廣，可隨廢酸種類及特性調整，且經濟規模較小，故可廣泛應用於較少量廢酸產生源。其技術可概分為蒸餾法、冷卻結晶法、樹脂吸附法、溶劑萃取法、擴散透析法及電透析法等。本文乃特別彙整擴散透析相關技術資料及試驗評估結果，介紹給讀者參考應用。

【關鍵字】

- 1.擴散透析法(diffusion dialysis)
- 2.薄膜堆(membrane stack)
- 3.陰離子交換膜(anion exchange)
- 4.廢酸(waste acid)
- 5.回收(recovery)

*中國技術服務社工業污染防治中心工程師

**中國技術服務社工業污染防治中心小組長

***中國技術服務社工業污染防治中心組長

****中國技術服務社工業污染防治中心經理

*****中國技術服務社工業污染防治中心主任

一、前　　言

酸液為多種工業製程之基本化學原料，其功能隨著不同製程而有所差異，在金屬工業、電子工業及玻璃製品業等主要係應用為物件表面加工處理用途；在石化中游業、化學製品業及應用化學原料業等主要係應用為消耗性原料用途。

部份酸液經反應轉化成相關產品而被消耗；部份經反應而成為不純副產物；部份經表面處理加工使用後溶入雜質而失去原有的功能。上述酸液經使用後會產生部份無法於原製程再使用的不純酸液，即為所謂之廢酸。廢酸產生源種類極為多樣化，而其特性亦隨產生源不同而各有差異，如廢酸液中自由酸濃度、有機物種類及濃度、金屬離子種類及濃度、有兩種以上酸液混合者等。

國內主要廢酸包括廢鹽酸、廢硫酸、廢硝酸、廢氫氟酸、廢硝氟混酸、廢磷酸及廢醋酸等七大類。其資源化回收處理方式隨著廢酸種類、特性、濃度、含金屬種類與濃度及技術經濟規模而有極大的差異。目前國內大型鋼鐵加工廠已普遍利用燒焙法(roasting)於廠內回收廢酸再利用，然其經濟規模需較大且投資金額龐大，較不適用於廢酸產生量較小規模的工廠，因此，目前國內中小企業普遍仍陷於廢酸處理所費不貲的困境。

擴散透析法(diffusion dialysis)係應用陰離子交換膜的分離技術。由於陰離子交換膜對於離子具有選擇透過性(permselectivity)，只允許陰離子穿透，故可將其利用於廢酸回收。其特點為利用重力進料使廢酸進入薄膜堆(membrane stack)，且擴散透析亦不消耗能量，故系統消耗電能低，操作管理維護簡單。

二、擴散透析基本原理與應用設計

2.1 擴散透析基本原理

擴散透析系統之用途係將含金屬的廢酸予以純化並分離，俾利連續回收及再利用。

擴散透析的原理和程序研究可追溯至數十年前，而其實際應用亦至少已15~20年。擴散透析屬於一種薄膜分離程序。擴散本質上是一種熱能平衡的效應，其現象為溶質由高濃度區移向低濃度區；透析則是一種溶液中的溶質穿透隔膜的現象。

各種不同的溶質可藉由其擴散性差異而被分離，薄膜則扮演隔膜的角色，使溶質穿透而由高濃度區移向低濃度區。事實上，酸是一種溶質，其擴散穿透薄膜，到另一側的水流中（溶劑）。此等現象是一種遷移現象，而非交換現象。

從酸／鹽環境中回收礦物酸，主要是利用陰離子交換膜。一般而言，薄膜基材組成主要是聚苯乙烯(PS)和聚二苯乙烯(DVB)的共聚合體，並呈濕潤狀態。其它聚合體、共聚合體和類似聚乙烯(PE)的材質亦可供製備。此基礎膜再經化學反應處理，而具有陰離子交換功能。其對於酸吸收具有強親和力，對於鹽類則沒有。

基於電中性原理，離子交換膜兩側均保持離子電位中性。為此，兩側的陰離子必須以等速率方式穿透交換膜而互相交換，或每一陰離子擴散須伴隨一陽離子。由於氫離子的物理尺寸相當小，所以極容易伴隨與其連結的陰離子(如 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 或 SO_4^{2-} 等)而遷移穿透選擇性離子交換膜；相對的，金屬離子物理尺寸較大，所以較不易與其連結的陰離子穿透，但金屬離子滲漏(leakage)仍會發生。

金屬滲漏率和酸回收率是溶液與交換膜接觸時間的函數，其最佳操作平衡點取決於最大酸回收率和最小金屬滲漏率。在一固定交換膜面積的透析膜堆中，回收平衡受溶液流率所控制。

2.2 擴散透析基本設計概念

圖1所示為單一雙室縱向平行對流擴散透析膜堆。由於擴散透析的驅動力為陰離子交換膜兩側的濃度梯度，所以，利用對流使濃度梯度趨勢最大化。水由水室上端進入與薄膜接觸，而在此區之另一側酸分子濃度最低，因為酸分子藉由擴散透析穿透酸室而被耗盡，並流出酸室。水由水室上端流入，由下端流出；酸溶液由酸室下端流入，由上端流出，此即所謂的對流。

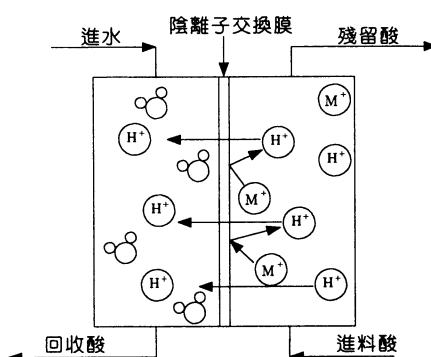


圖1 單一雙室縱向平行對流擴散透析膜堆

縱向並聯對流擴散透析膜堆係利用數個水室和與其等數量的酸室共同組成，在各水室或酸室中之水或酸溶液分別同時並同向流入膜堆中。所有的水室共用一個入口及一個出口；同樣的，所有的酸室亦共用一個入口及一個出口，此即所謂的並聯流動。

任何對流擴散透析膜堆之效率均是單位體積溶液與陰離子交換膜接觸時間的函數。三個變數決定接觸時間：溶液流率、流動方向薄膜長度、及擴散室斷面積。在並聯對流系統設計中，薄膜長度依擴散室長度而定，因此，其效率先天上已受到限制。

顯而易見，串聯對流擴散透析膜堆之性能比並聯對流膜堆更高，因為串聯膜堆較無薄膜長度之限制。

串聯對流設計採水平溶液流動室、垂直膜堆並互相聯結成一串聯序列。此種設計各種溶液流均有一入口及出口。各相似之溶液流並非共用同一入口及出口，而是在膜堆中互相串級聯結。因此，在串聯對流設計中，當溶液排出一流動室，其流動方向將變換180度，並銜接至鄰近的另一流動室，而與另一新薄膜接觸滲透。在並聯對流設計中，當溶液排出一流動室時，即是排出膜堆。因此，就同樣尺寸的膜堆而言，串聯對流膜堆比並聯對流膜堆提供數千倍的有效薄膜長度。如此可確保最大量的酸分子擴散至水流室。圖2所示即為串聯對流擴散透析系統。

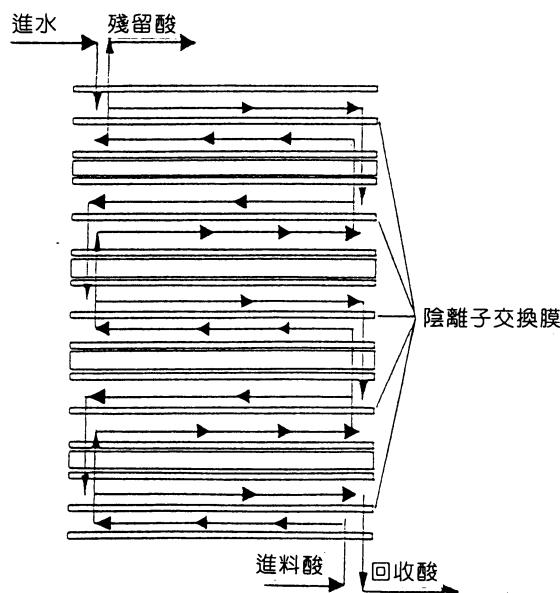


圖2 串聯對流擴散透析膜堆

擴散透析膜堆之設計基礎為流動室。流動室包括“水流室”及“酸流室”，其分別裝配於離子交換膜的兩側。均由四類零組件所裝配完成，即室襯心(cell core)、墊圈襯心(gasket core)、發泡墊圈(foam gasket)及混合／支撐網(mixer-support screen)等。

膜堆組裝完成後，需使用二片膜堆端板將其夾緊。若將擴散透析膜堆假想成三明治，則端板就是麵包，流動室就是餡料。端板之材質一般為Type 1 PVC厚度為1.5吋，其它尺寸和流動室一樣。端板之功能主要提供膜堆流動室進出口管道，以連接外部桶槽。圖3所示為5個室對(5 cell-pair)的膜堆組裝圖，同理可推25個室對或50個室對。

膜堆中溶液流動方向的改變為造成串聯對流效果的基礎，而溶液流動方向的改變係由轉向板(switch-back spacer)所控制。此板設計為對稱設計，適用於各流動方向之改變控制。

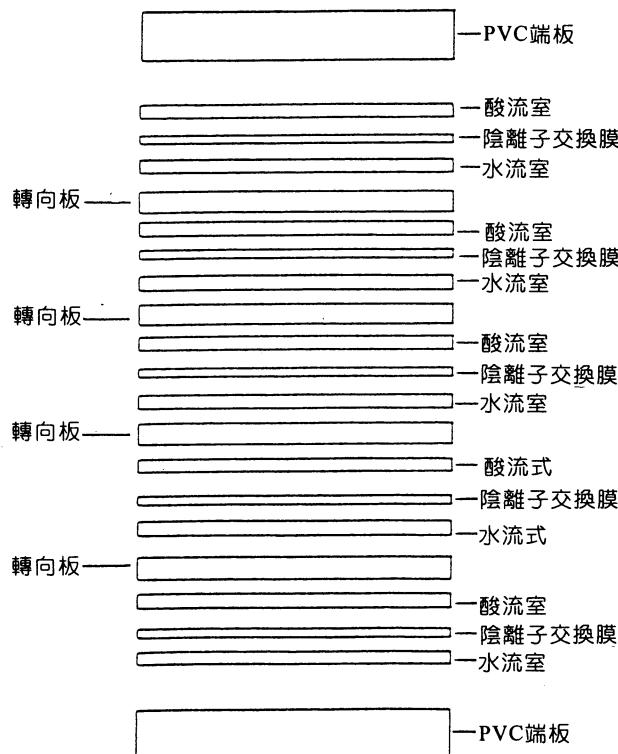


圖3 5個室對膜堆組裝圖

2.3 擴散透析系統應用設計

圖4所示為典型的擴散透析酸回收系統流程圖。一個電磁驅動泵裝置於酸回收模組(acid module)上，並連接至待處理酸浴槽(acid bath)。藉由模組上的酸貯槽之液位偵測器控制此泵之啓動停止動作，當液位過低時，電磁驅動泵便啓動並將待處理酸泵送至模組上的酸貯槽，接著，酸藉著重力流入擴散透析膜堆中。同樣的，另一液位偵測器控制一電磁驅動閥，當液位過低時，電磁驅動閥便開啟並將自來水送至模組上的水貯槽，接著，水亦藉著重力流入擴散透析膜堆中。

當在擴散透析膜堆中酸由酸溶液側擴散至水側，則大部份的金屬污染物仍殘留在酸溶液中。同時即由酸回收系統產生二股溶液：一股純化回收酸溶液，一股含大量金屬污染物的殘酸溶液。純化回收酸溶液即可送回酸浴槽再利用，而含大量金屬污染物的殘酸溶液即可送至其他金屬回收系統（如電解系統）、體積減量系統或逕送至廢水處理系統。

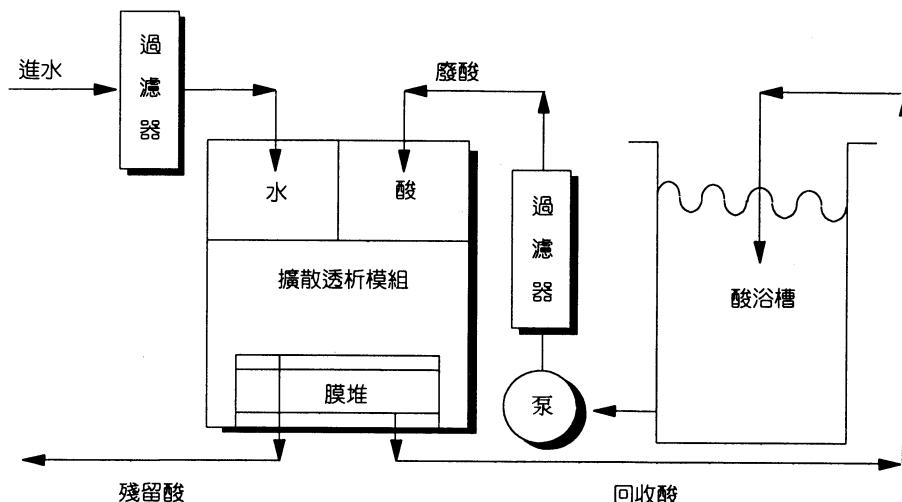


圖4 擴散透析酸回收系統流程圖

2.4 回收／去除效率計算

擴散透析設備效率之決定，需先取得下列資料：

原廢酸濃度及所含金屬濃度

回收酸濃度及所含金屬濃度

殘留酸濃度及所含金屬濃度

回收酸流率及殘留酸流率

酸回收率之計算為回收酸濃度和原廢酸濃度的比值。例如：

原廢酸濃度 = 4.0N

回收酸濃度 = 3.6N

酸回收率： $3.6\text{N}/4.0\text{N} \times 100 = 90\%$

同理，金屬去除率之計算為殘留酸所含金屬濃度和原廢酸所含金屬濃度的比值。

當回收酸和殘留酸之流率不相等時，酸回收率則需考慮流率修正因子之影響，酸殘留率則不需要。例如：

原廢酸濃度 = 4.0N

回收酸濃度 = 4.1N；流率 = 4mL/min

殘留酸濃度 = 1.0N；流率 = 5 mL/min

$$\text{流率修正因子} : \frac{4\text{mL/min}}{5\text{mL/min}} = 0.8$$

$$\text{酸回收率} : \frac{4.1\text{N} \times 0.8}{4.0\text{N}} \times 100 = 82\%$$

$$\text{酸殘留率} : \frac{1.0\text{N} \times 1.0}{4.0\text{N}} \times 100 = 25\%$$

三、廢酸擴散透析回收系統應用案例分析

3.1 烷基磺酸(MSA)回收案例分析

Printed Circuit Corporation (PCC)位於美國麻州Woburn市，該廠為一電路板製造工廠，專門生產雙面板及多層板，其產品主要供應給電子、儀器、醫學、電信、及汽車等工業。該廠透過品質提昇、降低製程工時、ISO 9002認證、提高原物料利用率及執行清潔生產技術等持續改善策略，以提昇其競爭力。

PCC為第一家參與USEPA's 33/50計畫的廠商，在以往幾年中已執行數項污染預防措施，藉由製程使用化學品取代的方式，分別在1990年及1993年停止使用二氯甲烷及1,1,1-三氯乙烷等。其後又相繼執行清洗水回收及氨銅蝕刻液現場再生等計畫。

1995年該廠又執行清潔生產製程改善計畫，主要係針對鍍鎳、金製程線之烷基磺酸錫鉛液進行分離純化回收，該製程線如圖5所示。

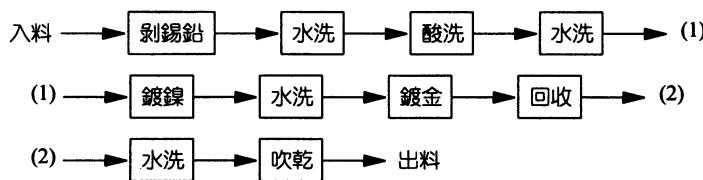


圖5 PCC工廠鍍鎳金製程單元流程

鍍鎳金製程中之剝錫鉛槽係配製35%的烷基磺酸(MSA)溶液，並利用電解作用來剝蝕電路板金手指部分上的錫鉛鍍層，錫鉛溶解於烷基磺酸液中，該廠為維持溶液剝蝕錫鉛的效率，平均廢棄該溶液28L/日，此廢液中含有高濃度的錫、鉛及銅等重金屬離子，該廠係將此廢液集中收集定期交由廠外代處理。

該廠為減少剝錫鉛液中高價值的烷基磺酸使用量，並使剝錫鉛製程單元生產品質維持穩定，而於該製程線上設置擴散透析設備來純化回收烷基磺酸剝錫鉛液，回收處理流程及效率如圖6所示。該廠評估投資該設備所獲之資源化回收效益，烷基磺酸的使用成本由17,000美元／年減少為2,500美元／年，使成本降低達85%。同時節省了廢液交由廠外代處理費用6,000美元／年，合計每年節省成本20,500美元，估算該設備回收期限為7個月。

3.2 硝酸回收案例分析

Danaher Tool Group是一高品質鋼鐵扳手之製造廠商。該廠在電鍍製程之掛架清洗是使用硝酸作為剝離劑，而硝酸已被列為毒性物質減量使用法(Toxic Use Reduction Act, TURA)名單中之毒性化學品。

該廠對毒性物質減量使用(TUR)規劃結果，於1994年5月採用擴散透析系統設備進行硝酸回收循環使用。

該廠之電鍍及剝離硝酸回收循環流程如圖7所示，其掛架剝離槽含有75%(8N)之硝酸，體積為1,666公升，該廠在未利用擴散透析回收設備前，每年所消耗使用的硝酸約有6,810公斤，自1994年開始設置擴散透析回收設備後，硝酸使用量減少至約3,133公斤，顯示每年減少硝酸使用量約54%。

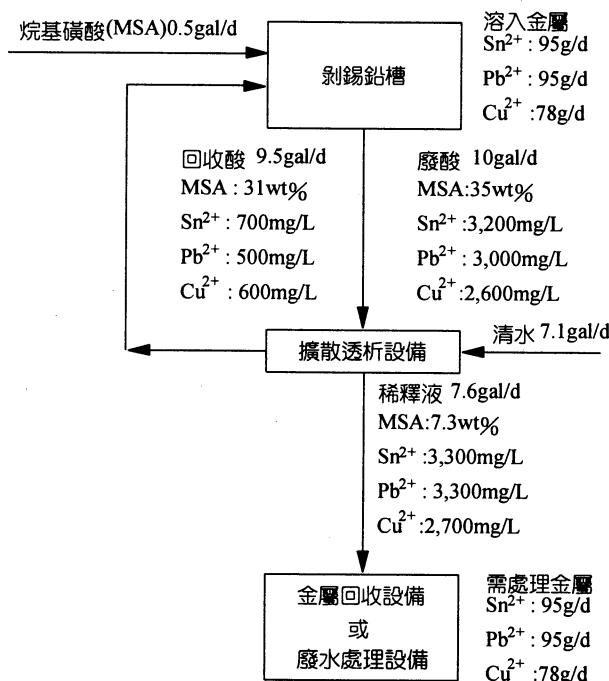


圖6 烷基磺酸回收處理系統流程

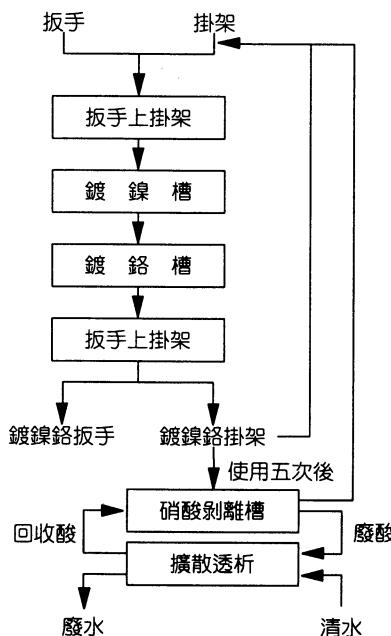


圖7 電鍍及剝離硝酸回收循環流程

該廠投資該設備之效益評估如表1所示，設備初設成本為23,950美元，每年投資費用包括操作維護費用及設備折舊費用合計約4,217美元，每年節省費用包括硝酸回收費用、有害廢棄物處理費、TUR費用及添加物等費用合計約11,561美元，設備回收期限為2.1年。

表1 Danaher Tool Group擴散透析設備回收廢硝酸之效益分析

項 次	項 目	費 用
初設成本	擴散透析設備	15,800美元
	雜費(安裝、管線、桶槽)	8,150美元
	合 計	23,950美元
每年操作 維護費用	電費	67美元
	水費	70美元
	濾心	80美元
	合 計	217美元
每 年 投 資 費 用	設備折舊	4,000美元
	總操作維護費用	217美元
	合 計	4,217美元
每 年 可 節 省 費 用	回收硝酸費用	2,761美元
	有害廢棄物處理費用	3,200美元
	TUR費用	1,100美元
	添加物等費用	4,500美元
	合 計	11,561美元
每年總淨節省費用 = 11,561美元 - 4,217美元 = 7,344美元		
回收期限 = 23,950美元 ÷ (11,561美元／年 - 217美元／年) = 2.1年		

[註]*CRF (設備投資還原因子) = $i(1+i)^n / ((1+i)^n - 1)$

i (年利率) = 7%，n (設備使用年限) = 10年

四、廢硝酸擴散透析回收評估試驗

擴散透析應用於廢酸回收中，其設備效率評估主要考量酸回收濃度及回收率和金屬離子去除率，而影響酸回收濃度及回收率和金屬離子去除率的操作控制因子，包括操作時間、進料流率（由於本設備設計特性，故以控制出料流率取代進料流率，如回收酸取代水；殘留酸取代廢酸）、流率比（回收酸／殘留酸）、廢酸濃度、及廢酸中金屬離子濃度等。以下就印刷電路板製程中剝掛架廢硝酸進行試驗評估，針對各項控制因子進行說明如下：(本試驗所使用的擴散透析設備為Pure Cycle Environmental Technologies, Inc.所生產，型號為AJ-5。該設備之有效透析面積為 1.19M^2 ，透析膜數量為17組，水流室及酸流室體積均為 2.4L 。)

1.操作時間

當廢酸及水流入擴散透析膜堆中，酸即開始進行擴散透析，同時，金屬離子亦會逐漸滲漏。由於開始操作時，交換膜兩側酸及金屬離子的對數平均濃度差最大，故酸之遷移率及金屬離子之單位時間滲漏率最大。隨著操作時間延長，交換膜兩側酸及金屬離子的對數平均濃度差逐漸變小，即酸之遷移率及金屬離子之單位時間滲漏率逐漸變小。表2及圖8所示為操作時間對回收酸及殘留酸濃度的影響。當操作時間從0至2小時，酸從廢酸側(殘留酸側)迅速擴散透析至水側(回收酸側)。操作時間達2小時，水側(回收酸側)之酸濃度約 2.92N ，即回收率約83.4%；而廢酸側(殘留酸側)之酸濃度約 0.03N ，即殘留率約0.9%。操作時間達2小時以後，水側(回收酸側)之酸濃度增加速率則趨於平緩，達24小時，水側(回收酸側)之酸濃度約 3.95N ，即回收率約112.9%；而廢酸側(殘留酸側)之酸濃度約 0.26N ，即殘留率約7.4%。表3及圖9所示為操作時間對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響。當操作時間從0至2小時，廢酸中的銅離子及鎳離子從廢酸側(殘留酸側)迅速滲漏至水側(回收酸側)。操作時間達2小時，水側(回收酸側)之銅離子及鎳離子濃度分別為 30.6g/L 及 152.0mg/L ，即滲漏率均為31.6%；而廢酸側(殘留酸側)之銅離子及鎳離子濃度分別為 6.2g/L 及 28.3mg/L ，即殘留率分別為6.4%及5.9%。操作時間達2小時以後，水側(回收酸側)之銅離子及鎳離子之滲漏濃度增加速率則趨於平緩，而廢酸側(殘留酸側)之銅離子及鎳離子濃度增加速率則反趨於迅速，達24小時，水側(回收酸側)之銅離子及鎳離子濃度分別為 49.2g/L 及 235.0mg/L ，即滲漏率

表2 操作時間對回收酸及殘留酸濃度的影響

時間(hr)	回收酸濃度(N)	回收率(%)	殘留酸濃度(N)	殘留率(%)
0	0	0	0	0
0.17	0.48	13.7	0	0
0.33	1.6	45.7	0	0
0.5	2.2	62.9	0	0
0.67	2.43	69.4	0	0
0.83	2.58	73.7	0	0
1	2.66	76	0	0
1.33	2.8	80	0.01	0.3
1.67	2.85	81.4	0.02	0.6
2	2.92	83.4	0.03	0.9
3	3.08	88	0.04	1.1
4	3.28	93.7	0.05	1.4
6	3.46	98.9	0.06	1.7
8	3.58	102.3	0.08	2.3
12	3.78	108	0.12	3.4
16	3.9	111.4	0.16	4.6
20	3.95	112.9	0.21	6
24	3.95	112.9	0.26	7.4

條件: 3.5 N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni,
回收酸流率 1.0 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

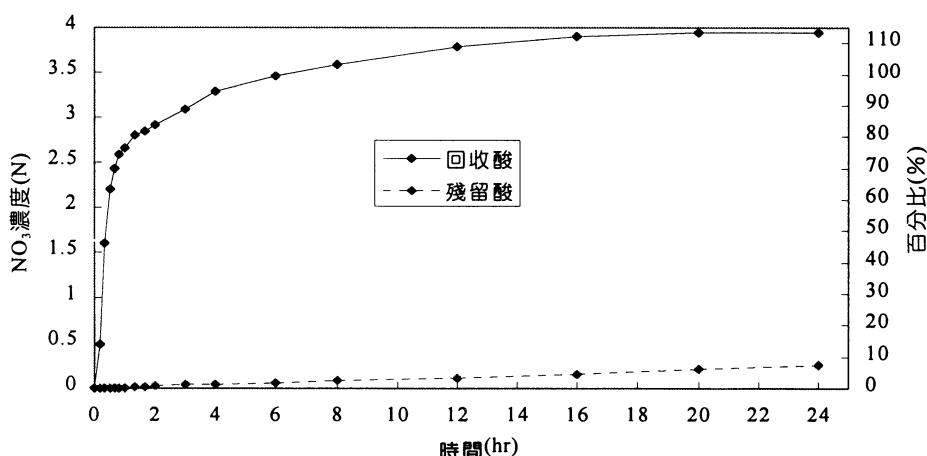


圖8 操作時間對回收酸及殘留酸濃度的影響
[條件: 3.5N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni, 回收酸流率
1.0 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0]

表 3 操作時間對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響

時間 (hr)	回收酸中Cu濃度 (g/L)	殘留酸中Cu濃度 (g/L)	回收酸中Ni濃度 (mg/L)	殘留酸中Ni濃度 (mg/L)
0	0	0	0	0
0.17	0.6	0	2.1	0
0.33	3.6	0	11.2	0
0.67	12.5	0	61.3	0
1	21.5	0	107.7	0
1.33	26.2	0.1	127.4	0
1.67	28.3	1.1	139.2	7.6
2	30.6	6.2	152.0	28.3
3	35.6	19.8	172.8	146.5
6	43.2	29.7	209.3	217.8
8	45.3	31.1	222.1	229.5
12	46.7	40.5	224.0	283.4
16	47.9	47.6	228.0	321.8
20	48.8	55.7	233.0	365.4
24	49.2	57.0	235.0	371.0

條件: 3.5 N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni,
回收酸流率 1.0 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

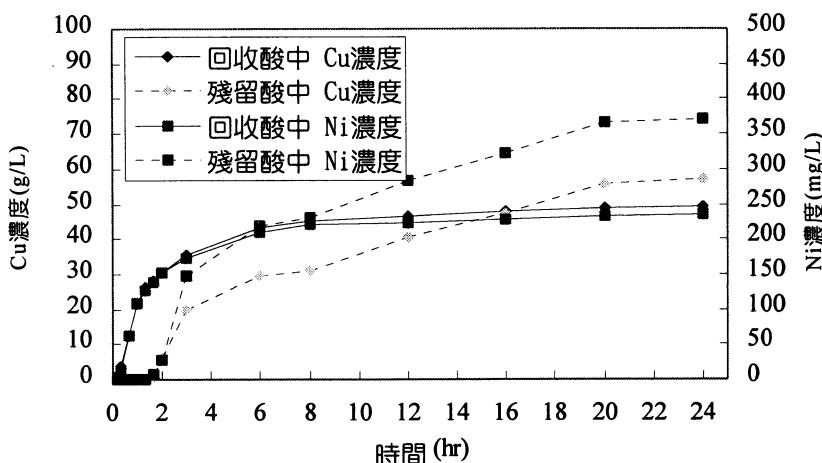


圖9 操作時間對回收酸及殘留酸中金屬濃度的影響

[條件: 3.5N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni, 回收酸流率1.0 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0]

分別為 50.8% 及 49.0%；而廢酸側(殘留酸側)之銅離子及鎳離子濃度分別為 57.0g/L 及 371.0mg/L，即殘留率分別為 58.9% 及 77.3%。

2.進料流率

在一固定交換膜面積的擴散透析膜堆中，廢酸處理容量(capacity)決定於進料流率。較低的進料流率使進料溶液與交換膜具有較充足的接觸時間，因而可得較高的回收酸濃度；但相對的，以較低的進料流率處理同體積的廢酸，則需要更高的設備投資成本及操作成本。表4及圖10所示為流率對回收酸及殘留酸濃度的影響。在流率比(回收酸／殘留酸)為 1.0 的條件下，流率在 0.8~2.0L/m²·hr 之間均可得到濃度為 3.59N 以上的回收酸，即回收率均在 102.6% 以上，而其殘留酸濃度均在 0.46N 以下，即殘留率均在 13.1% 以上。表5及圖11所示為流率對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響。回收酸中銅離子及鎳離子濃度隨流率增加而下降，流率為 0.8L/m²·hr 時，銅離子及鎳離子濃度分別為 54.2g/L 及 260.0mg/L；流率為 2.0L/m²·hr 時，銅離子及鎳離子濃度分別為 31.3g/L 及 142.0mg/L。相反的，殘留酸中銅離子及鎳離子濃度隨流率增加而上升，流率為 0.8L/m²·hr 時，銅離子及鎳離子濃度分別為 49.9g/L 及 341.0mg/L；流率為 2.0L/m²·hr 時，銅離子及鎳離子濃度分別為 72.0g/L 及 422.0mg/L。

3.流率比

流率比係定義為水對廢酸之比值或回收酸對殘留酸之比值，當流率比大於 1 時，則回收酸之總體積量將大於原廢酸之總體積量；當流率比小於 1 時，則回收酸之總體積量將小於原廢酸之總體積量。流率比的差異顯著影響回收酸及殘留酸的濃度和殘留酸中金屬離子的濃度。表6及圖12所示為流率比對回收酸及殘留酸濃度的影響。在回收酸流率為 1.5L/m²·hr 的條件下，回收酸及殘留酸的濃度均隨流率比增加而降低，流率比為 0.8 時，回收酸及殘留酸濃度分別為 3.84N 及 0.73N；流率比為 1.4 時，回收酸及殘留酸濃度分別為 2.62N 及 0.03N。表7及圖13所示為流率比對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響。回收酸中銅離子及鎳離子濃度受流率比變化影響並不顯著，均保持在 33.3~38.7g/L 及 160.0~181.0mg/L 之間，而殘留酸中銅離子及鎳離子濃度隨流率比增加而降低，流率比為 0.8 時，銅離子及鎳離子濃度分別為 70.4g/L 及 455.0 mg/L；流率比為 1.4 時，銅離子及鎳離子濃度分別為 45.2g/L 及 304.0mg/L。

表4 流率對回收酸及殘留酸濃度的影響

流率(L/m ² ·hr)	回收酸濃度 (N)	回收率(%)	殘留酸濃度 (N)	殘留率(%)
0.8	3.95	112.9	0.19	5.4
1	3.95	112.9	0.2	5.7
1.2	3.93	112.3	0.26	7.4
1.5	3.68	105.1	0.36	10.3
2	3.59	102.6	0.46	13.1

條件:3.5 N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

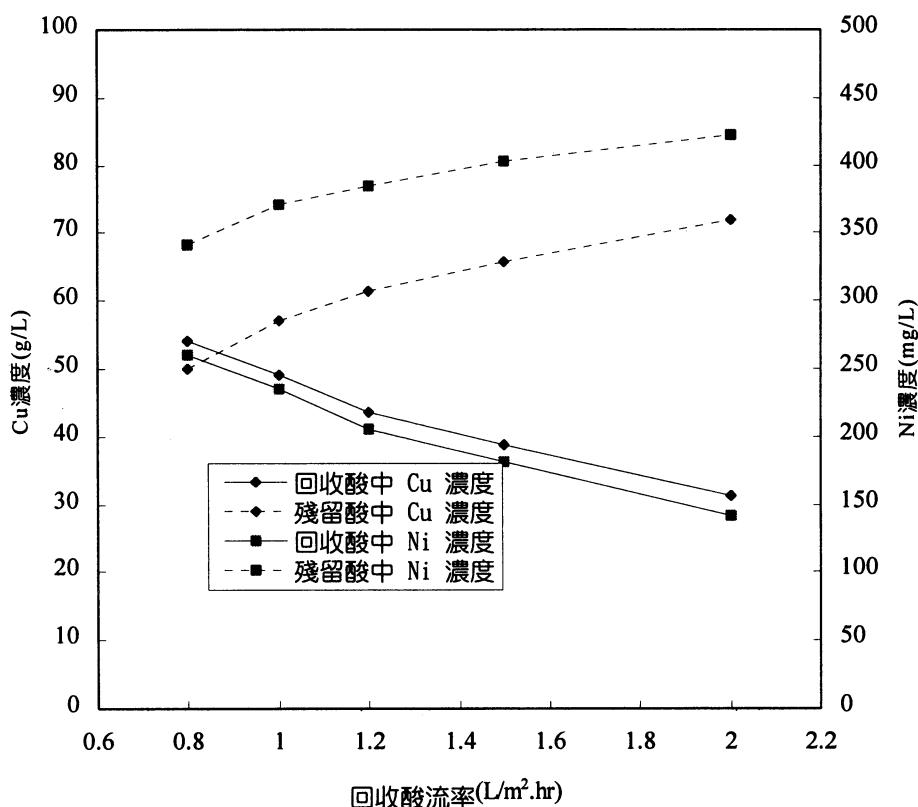


圖10 流率對回收酸及殘留酸濃度的影響

[條件：3.5N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0mg/L Ni,
流率比（回收酸/殘留酸）1.0]

表5 流率對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響

流率 L/m ² ·hr	回收酸中Cu濃度 (g/L)	殘留酸中Cu濃度 (g/L)	回收酸中Ni濃度 (mg/L)	殘留酸中Ni濃度 (mg/L)
0.8	54.2	49.9	260.0	341.0
1.0	49.2	57.0	235.0	371.0
1.2	43.7	61.5	205.0	385.0
1.5	38.7	65.8	181.0	403.0
2.0	31.3	72.0	142.0	422.0

條件: 3.5 N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

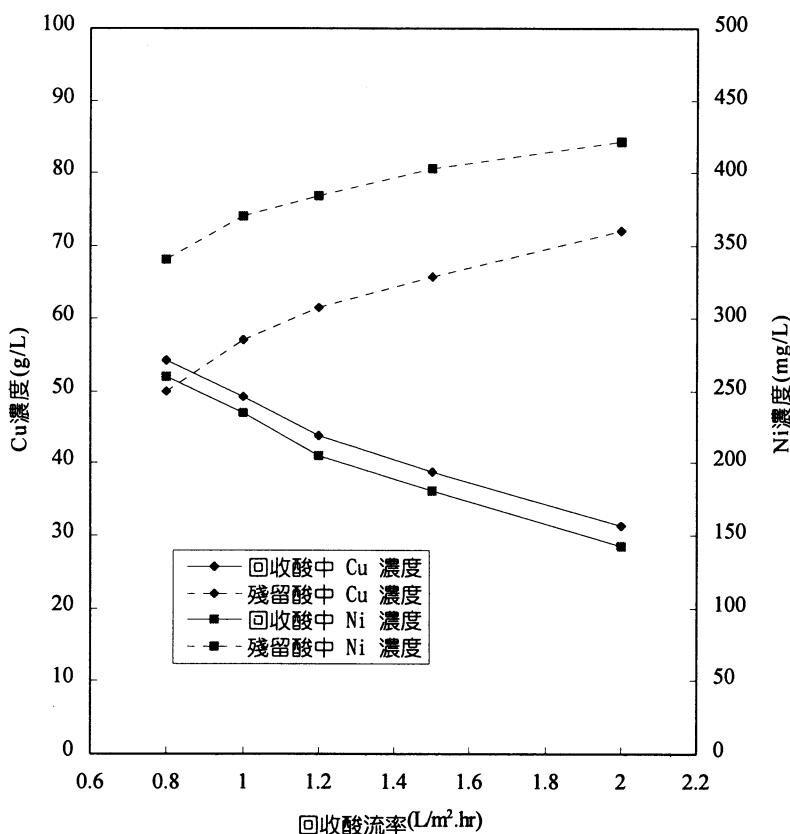


圖11 流率對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響

[條件: 3.5N HNO₃, 98.6 g/L Cu, 480.0mg/L Ni,
流率比 (回收酸/殘留酸) 1.0]

表6 流率比對回收酸及殘留酸濃度的影響

流率比 (回收酸/殘留酸)	回收酸中Cu濃度 (g/L)	殘留酸中Cu濃度 (g/L)	回收酸中Ni濃度 (mg/L)	殘留酸中Ni濃度 (mg/L)
0.8	33.3	70.4	160.0	455.0
1	38.7	65.8	181.0	403.0
1.2	36.2	53.7	164.0	351.0
1.4	35.9	45.2	166.0	304.0

條件:3.5 N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni, 回收酸流率 1.5 L/m²-hr

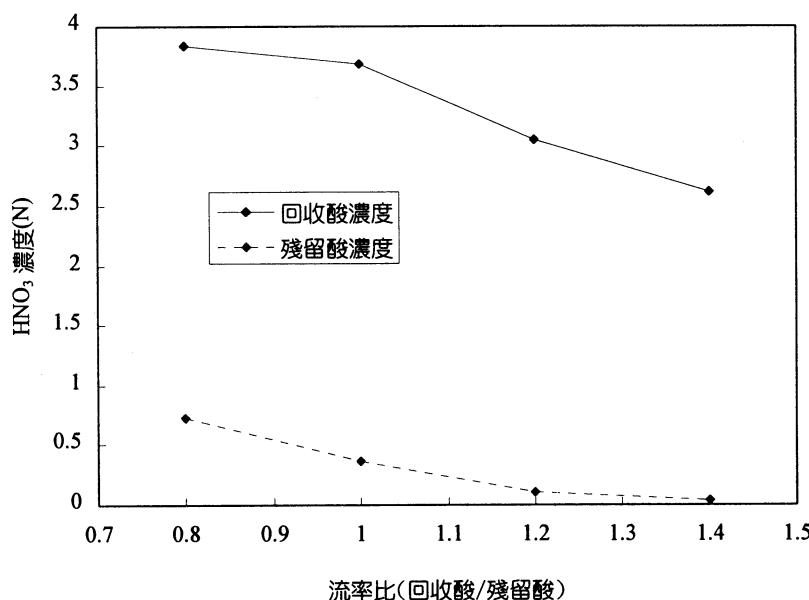


圖12 流率比對回收酸及殘留酸濃度的影響

[條件：3.5N HNO₃，96.8 g/L Cu，480.0mg/L Ni，
流率比（回收酸/殘留酸）1.0]

表7 流率比對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響

流率比 (回收酸/殘留酸)	回收酸中Cu濃度 (g/L)	殘留酸中Cu濃度 (g/L)	回收酸中Ni濃度 (mg/L)	殘留酸中Ni濃度 (mg/L)
0.8	33.3	70.4	160.0	455.0
1	38.7	65.8	181.0	403.0
1.2	36.2	53.7	164.0	351.0
1.4	35.9	45.2	166.0	304.0

條件:3.5 N HNO₃, 96.8 g/L Cu, 480.0 mg/L Ni, 回收酸流率 1.5 L/m²-hr

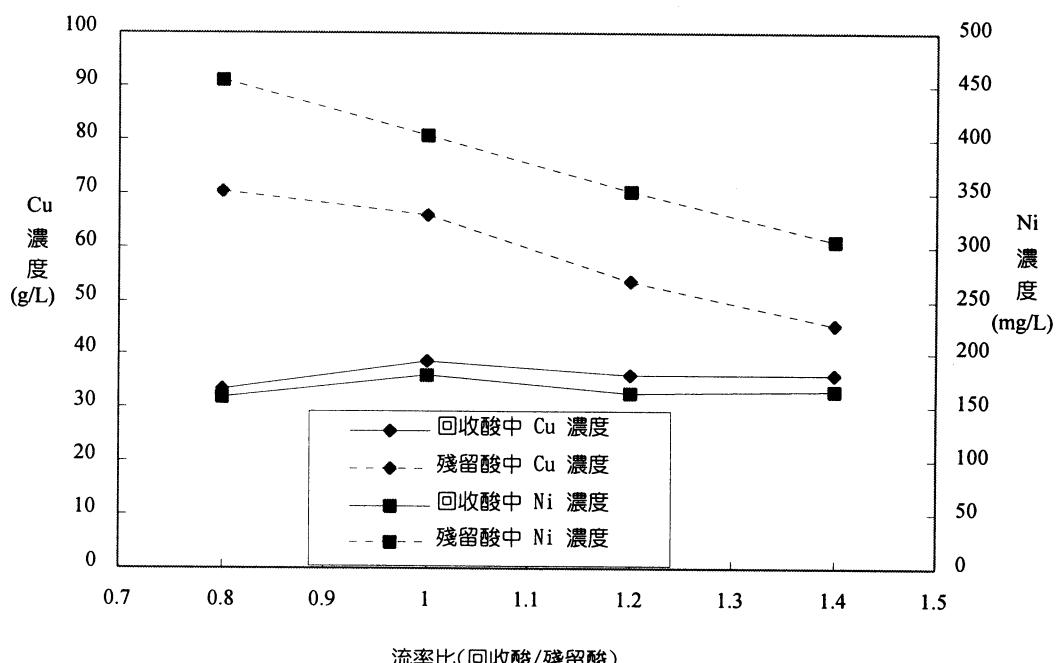


圖13 流率比對回收酸及殘留酸中金屬離子濃度的影響

[條件：3.5N HNO₃, 98.6 g/L Cu, 480.0mg/L Ni,
回收酸流率 (L-m²-hr)]

4. 進料酸濃度

表8及圖14所示為進料酸濃度對回收酸及殘留酸濃度的影響。在流率為 $1.5\text{L/m}^2 \cdot \text{hr}$ （屬較高流率）的條件下，各種不同進料酸濃度，幾乎均可得100%左右的酸回收率。而酸殘留率則隨進料酸濃度增加而增加，就進料酸濃度2.5N而言，其酸殘留率為5.6%；就進料酸濃度4.5N而言，其酸殘留率為14.2%。表9及圖15所示為進料酸濃度對回收酸及殘留酸中銅離子濃度的影響。各不同進料酸濃度，對回收酸中銅離子濃度無顯著影響。而對殘留酸中銅離子濃度則有較顯著影響，銅離子濃度隨進料酸濃度增加而增加，就進料酸濃度2.5N而言，其銅離子濃度為 61.9g/L ；就進料酸濃度4.5N而言，其銅離子濃度為 75.0g/L 。

5. 進料酸中銅離子濃度

表10及圖16所示為進料酸中銅離子濃度對回收酸及殘留酸濃度的影響。回收酸濃度隨進料酸中銅離子濃度增加而增加，殘留酸濃度則相反。進料酸中銅離子濃度為 10.8g/L 時，回收酸及殘留酸濃度分別為3.22N及1.21N，即酸回收率及酸殘留率分別為92.0%及34.6%；進料酸中銅離子濃度為 96.8g/L ，回收酸及殘留酸濃度分別為3.68N及0.36N，即酸回收率及酸殘留率分別為105.1%及10.3%。表11及圖17所示為進料酸中銅離子濃度對回收酸及殘留酸中銅離子濃度的影響。各種不同進料酸中銅離子濃度，對回收酸中離子滲漏率無顯著影響。而對殘留酸中銅離子去除率則有較顯著影響。

五、廢硝酸擴散透析回收經濟效益評估

1. 擴散透析設備基本資料如下：

型號	有效處理面積	透析膜數量	水流室體積	酸流室體積
AJ-5	1.19m^2	17	2.4L	2.4L

2. 依剝掛架廢硝酸操作試驗所得最佳操作條件如下：

廢 硝 酸 特 性		擴散透析操作條件	
HNO ₃ 濃度	Cu濃度	流率	流率比*
3.5N	96.8g/L	$1.5\text{L/m}^2 \cdot \text{hr}$	1

*流率比=回收酸／殘留酸

表8 進料酸濃度對回收酸及殘留酸濃度的影響

進料酸濃度(N)	回收酸濃度 (N)	回收率 (%)	殘留酸濃度 (N)	殘留率 (%)
2.5	2.47	98.8	0.14	5.6
3.5	3.68	105.1	0.36	10.3
4.5	4.51	100.2	0.64	14.2

條件 : 96.8 g/L Cu, 流率 1.5 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸)1.0

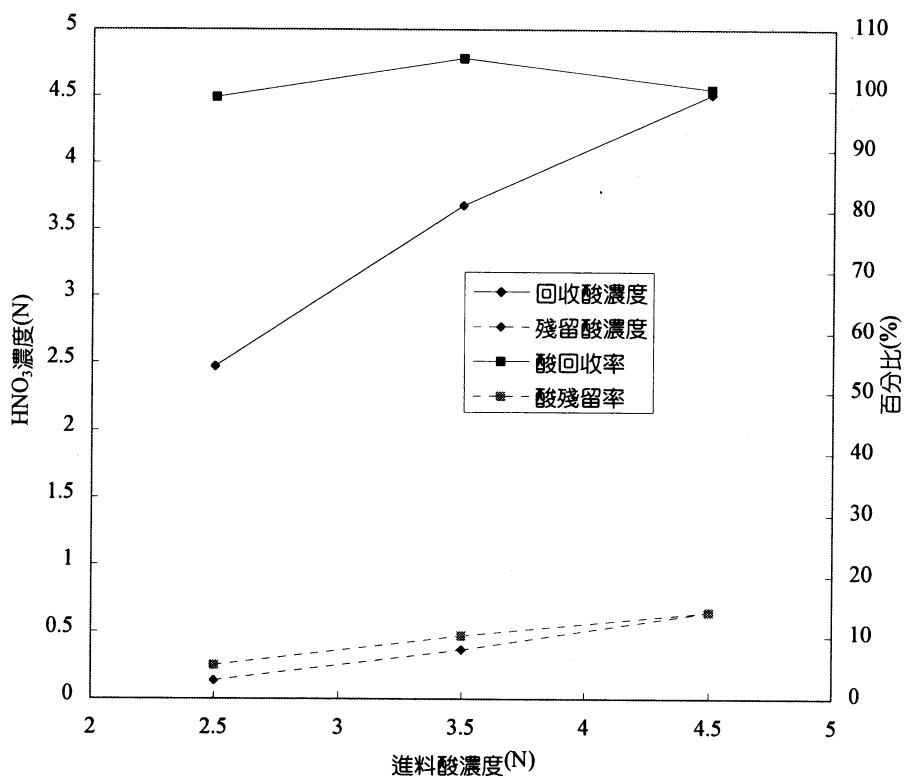


圖14 進料酸濃度對回收酸及殘留酸濃度的影響

[條件 : 96.8 g/L Cu, 流率 1.5L/m²-hr ,
流率比(回收酸/殘留酸) 1.0]

表9 進料酸濃度對回收酸及殘留酸中銅離子濃度的影響

進料酸濃度(N)	回收酸中Cu濃度(g/L)	Cu滲漏率(%)	殘留酸中Cu濃度(g/L)	Cu去除率(%)
2.5	35.6	36.8	61.9	63.9
3.5	38.7	40.0	65.8	68.0
4.5	35.3	36.4	75.0	77.5

條件: 96.8 g/L Cu, 流率 1.5 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

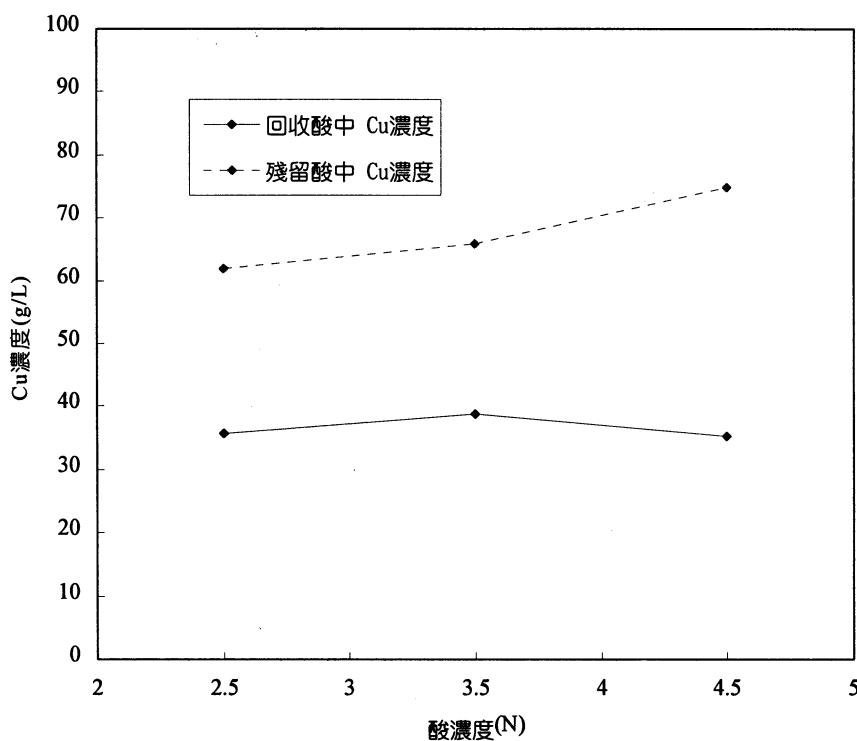


圖15 進料酸濃度對回收酸及殘留酸中銅離子濃度的影響

[條件: 96.8 g/L Cu, 流率 1.5L/m²-hr,
流率比(回收酸/殘留酸 1.0)]

表10 進料酸中銅離子濃度對回收酸及殘留酸濃度的影響

進料酸中Cu濃度(g/L)	回收酸濃度(N)	回收率(%)	殘留酸濃度(N)	殘留率(%)
96.8	3.68	105.1	0.36	10.3
51.5	3.58	102.3	0.67	19.1
38.9	3.51	100.3	0.96	27.4
19.8	3.46	98.9	1.20	34.3
10.8	3.22	92.0	1.21	34.6

條件:3.5 N HNO₃, 流率 1.5 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

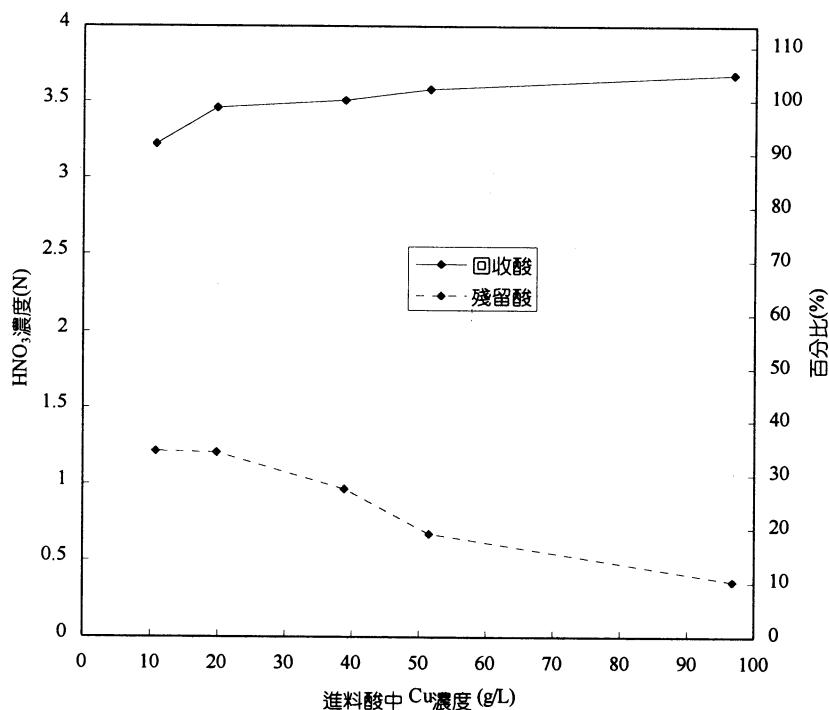


圖16 進料酸中銅離子濃度對回收酸及殘留酸濃度的影響

[條件：3.5N HNO₃, 流率1.5 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0]

表11 進料酸中銅離子濃度回收酸及殘留酸中銅離子濃度的影響

進料酸中Cu濃度 (g/L)	回收酸中Cu濃度 (g/L)	Cu滲漏率 (%)	殘留酸中Cu濃度 (g/L)	Cu去除率 (%)
96.8	38.7	40.0	65.8	68.0
51.5	19.3	37.5	43.5	84.5
38.9	13.9	35.7	32.4	83.3
19.8	6.8	34.3	16.5	83.3
10.8	3.9	36.1	10.0	92.6

條件:3.5 N HNO₃, 流率 1.5 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0

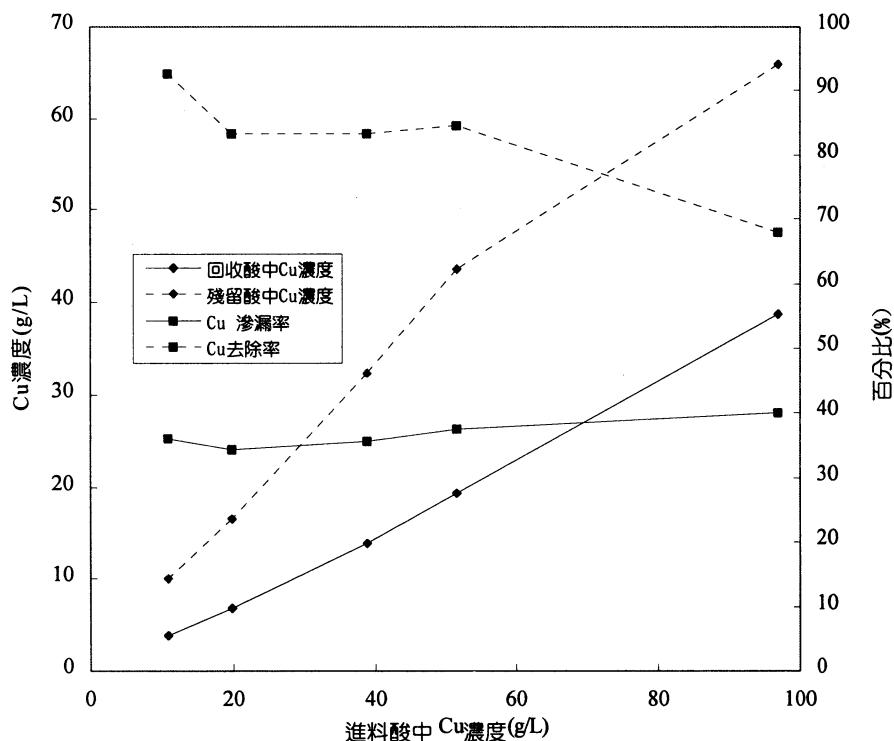


圖17 進料酸中銅離子濃度對回收酸及殘留酸中銅離子濃度影響

[條件：3.5N HNO₃, 流率 1.5 L/m²-hr, 流率比(回收酸/殘留酸) 1.0]

3. 經擴散透析處理後回收酸及殘留酸特性分析如下：

回 收 酸 特 性		殘 留 酸 特 性	
HNO ₃ 濃度	Cu濃度	HNO ₃ 濃度	Cu濃度
3.68N	38.7g/L	0.36N	65.8g/L

4. 物料價格及處理單價推算

依試驗結果回收酸可以全部回到剝掛架製程再使用，以24小時連續操作，每年操作日數以300天計算， $1.5\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \times 1.19\text{m}^2 \times 24\text{hr/day} \times 300\text{day/year} = 12,852\text{L/year}$ ，一年可回收之體積量為12,852L。工業用濃硝酸濃度為15N，比重為1.448，市價1kg為20元，1kg之體積量約為0.691L，將濃硝酸15N配製成3.5N，換算得1L3.5N之硝酸約為6.7元 ($N_1V_1 = N_2V_2$, $15 \times V_1 = 3.5 \times 1$, $V_1 = 0.233\text{L}$, $0.691\text{L} = 20\text{元}$, $0.233\text{L} \approx 6.7\text{元}$)。原廢硝酸1L以45%液鹼中和至pH 7~8使Cu(OH)₂沉澱，須45%NaOH約0.55L，即中和處理1L原廢硝酸須6.1元 (45%NaOH市價1kg=7.5元，比重1.473， $0.55\text{L} \times 1.473\text{kg/L} \times 7.5\text{元/kg} \approx 6.1\text{元}$)。原廢硝酸Cu濃度96.8g/L，則產生之Cu(OH)₂污泥約有148.2g/L，假設污泥含水率70%，則產生Cu(OH)₂之濕污泥約492g/L。殘留酸中酸濃度0.36N，Cu65.8g/L，以45%液鹼中和1L殘留酸須64ml，則中和處理1L殘留酸須0.71元，產生Cu(OH)₂濕污泥量約337g/L。

各物料價格及人事費如下：

45%NaOH	濃硝酸	3.5N硝酸	污泥處理費	人事費(1人)
7.5元/kg	20元/kg	6.7元/L	4元/kg	42,000元/月

中和處理原廢硝酸及殘留酸所需費用及污泥產生量如下：

處理對象	所須45%NaOH費用	Cu(OH) ₂ 濕污泥產生量
廢硝酸	6.1元/L	492g/L
殘留酸	0.71元/L	337g/L

5. 以擴散透析設備(AJ-5型)進行廢硝酸回收，回收酸回製程再利用，殘留酸以45%NaOH中和處理，經濟效益評估如表12所示。設備初設成本為418,880元，每年投

資費用包括操作維護費用及設備折舊費用合計約114,227元，每年節省費用包括減少中和處理所需之液鹼費用、污泥處理費用、購買硝酸費用合計約289,348元，設備回收期限約為1.72年。

表12 擴散透析設備回收廢硝酸之效益評估

項 次	項 目	單位費用	費 用
初設成本	擴散透析設備	380,800元／套	380,800元
	雜費(安裝、管線、桶槽)	佔設備費用之10%	38,080元
	合 計		418,880元
每年操作 維護費用	電費、水費及濾網更換	6,750元／年	6,750元
	薄膜更換	196,000元／5年	39,200元
	合 計		45,950元
每 年 投 資 費 用	設備折舊	*CRF=0.163	68,277元
	總操作維護費用	—	45,950元
	合 計		114,227元
每 年 可 節 省 費 用	45%NaOH費用	45%NaOH=7.5元/kg	69,272元
	污泥處理費用	4元/kg	7,968元
	回收硝酸費用	3.5N HNO ₃ =5.7元/L	86,108元
	人事費用	504,000元/人	126,000元
	合 計		289,348元
每年總淨節省費用=289,348元-114,227元=175,121元			
回收期限=418,880元÷(289,348元／年-45,950元／年)=1.72年			

[註]*CRF (設備投資還原因子) = $i(1+i)^n / ((1+i)^n - 1)$

i (年利率) = 7%，n (設備使用年限) = 10年

六、結 論

- 擴散透析設備適用性廣泛，可適用於回收硫酸、鹽酸、磷鹽、硝酸、氫氟酸、硝氟混酸及烷基磺酸(MSA)等各類廢酸。由於設備零組件結構簡單，可隨計畫處理

廢酸規模大小而進行套裝設備選用或串聯或並聯運用，且其具有安裝、操作、維護簡單及耗能低等優點。

- 2.初步評估擴散透析設備運用於回收印刷電路板業剝掛架廢硝酸之試驗結果如下：於廢酸流率 $1.5\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、流率比1.0的條件下，可將含 HNO_3 3.5N、Cu 96.8g/L的廢硝酸進行純化分離，得到含 HNO_3 3.68N、Cu 38.7g/L的回收酸，及含 HNO_3 0.36N、Cu 65.8g/L的殘留酸。回收酸可循環回收至剝掛架製程再利用，而殘留酸中 HNO_3 含量已顯著降低，可再以電解設備回收其中的銅資源或逕行排至廢水處理系統處理。
- 3.以擴散透析設備(AJ-5型)進行廢硝酸回收，回收酸回製程再利用，殘留酸以45% NaOH中和處理，經濟效益評估如下：設備初設成本為418,880元，每年投資費用包括操作維護費用及設備折舊費用合計約114,227元，每年節省費用包括減少中和處理所需之液鹼費用、污泥處理費用、購買硝酸費用合計約289,348元，設備回收期限約為1.72年。

參考文獻

- 1.印刷電路板製造業減廢案例彙編，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國82年10月。
- 2.印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國85年5月。
- 3.鋼鐵業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國85年5月
- 4.廢酸資源化技術講習會講義，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國85年4月
- 5.Suk Jung Oh and Seung-Hyeon Moon, Diffusion Dialysis for Recovery of acids from Metal Finishing Wastes,For Presentation at the 89th Annual Meeting & Exhibition Nashville,Tennessee,1996。
- 6.Elsevier Science Publishers B.V. ,Structure of Ion Exchange Membranes ,Journal of Membrane Science ,49 pp.121-144 1990。

138 廢酸擴散透析回收再利用技術評估

- 7.Peter G. Moleux ,A Case Study &Update Using Diffusion Dialysis to Purify an Acid in a Plant Which Fabricates Printed Circuit Boards, for Presentation at the 89th Annual Meeting & Exhibition Nashville,Jennessee,1996 。
- 8.Christopher J. Ford, Reclamation of Nitric Acid from Solder Strip, Toxics Use Reduction Institute 1995 。
- 9.Y. Kobuchi, H.motomura, Y.Noma and F.Hanada, Journal of Membrane Science,27 pp. 173-179 1986 。
- 10.Eugene F. Petit, Project Manager Danaher Tool Group , Springfield, Massachusetts, Nitric Acid Recovery Using Diffusion Dialysis ,The Toxics Use Reduction Institute University of Massachusetts Lowell,1996 。
- 11.不鏽鋼酸洗液資源化技術開發，工業技術研究院84年6月。
- 12.含錫廢料資源化技術剝錫鉛之廢液處理，工業技術研究院，85年 6月。