

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

微過濾前處理對離子交換樹脂回收電鍍液貴金屬之影響

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：CNEV92-01

執行期間：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

計畫主持人：張錦松 教授

共同主持人：張家源 副教授

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 92 年 12 月 30 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

微過濾前處理對離子交換樹脂回收電鍍液貴金屬之影響

計畫編號：CNEV92-01

執行期限：920101~921231

主持人：張錦松 教授

共同主持人：張家源 副教授

一、中文摘要

離子交換樹脂法為一成熟且商業化之高級處理技術，已廣泛應用於淨水及電鍍廢水處理上，本研究選用離子交換樹脂來回收電鍍廢液中之有價金屬，本研究以市售七種(A, B, C, D, E, F, G)不同之離子交換樹脂吸附電鍍廢液溶液中的金，主要探討的部份有批次吸附之效能、等溫平衡關係式及廢水之薄膜預過濾處理對吸附效能之影響。就批次吸附方面，探討不同樹脂對於金吸附效率的差異，進而從中挑選出對於吸附金比較有利之樹脂實驗結果顯示 B 與 D 對廢液中金的吸附效果較佳其餘以 A、C、E、F 次之，四者之吸附能力相差不多，惟樹脂 G 之吸附效能最差。在等溫平衡實驗方面，經由恆溫吸附實驗結果得知，除了 G 樹脂以外，其他樹脂之恆溫吸附行為可符合 Langmuir 和 Freundlich 等溫吸附模式，但以 Freundlich 模式符合度較佳。在前處理方面，實驗結果顯示，掃流式薄膜前處理方法對提升樹脂吸附電鍍廢液中金之效能助益不大。未稀釋之電鍍槽原液可抑制細菌之生長，而低金濃度電鍍水洗水原液無法抑制細菌之生長。電鍍水洗水廢液經薄膜預處理後，不論過濾液與未過濾液均有菌落數產生，惟過濾液所培養出之菌落數較未過濾液為少。

關鍵字：離子交換樹脂、貴金屬、吸附模式、薄膜前處理、菌落數

Abstract

In this study, the commercial resin was used in the recovery and separation of Au from electroplating wastewater. The present investigation focuses on the batch equilibrium, the related theoretical modeling using the appropriate ion exchange models and the effect of membrane pretreatment on the recovery of Au. Seven commercial resins were used in the present study. Various isotherms, including Langmuir and Freundlich types, were adopted and tested to model the equilibrium ion exchange of the

system. Regression analysis experimental data also confirms that the behavior observed in this study can be described by Freundlich isothermal adsorption equation. The effect of cross-flow microfiltration pretreatment was not significantly on the enhancement of adsorption capacities. The results also showed that the raw electroplating wastewater could inhibit the growth of bacteria but the diluted electroplating solution didn't. Besides, the pretreatment of membrane filtration has a significant effect on the cut-off of the total number of bacteria in the electroplating wastewater.

Keywords : ion exchange resin, precious metal, isotherm, membrane pretreatment, total number of bacteria

二、緣由與目的

台灣地區電鍍業大部份屬於家庭式的小規模加工廠，由於員工、資金及規模都不大，故較沒有能力設置污染防治設備，且技術上停留在手工逐批操作的階段，所以其造成的污染狀況特別嚴重。由於電鍍業必須以大量的水作為清洗，而且這些使用過後的水源往往會有許多有毒的重金屬（如鎳、鋅、銅等），不僅如此廢水還呈強酸、強鹼的狀態，甚至含有劇毒的氰化物，一旦廢水未經處理而直接排入河流時，則會造成生態嚴重污染與破壞。這些重金屬如果進入生物體內，不但難以代謝無法排出體外，且有累積的作用，如果累積數量達到一定容許值時，將造成人體健康的重大危害。因為人類是屬於食物鏈的最高階，許多遭到污染的動、植物最終都是經由食物鏈的關係進入人體內，亦即這些生物攜帶的重金屬同時在人的體內累積，人因而成為最大的受害者。

電鍍過程主要是用水作為媒介進行，其中包括前處理、電鍍及後處理三個階段。這些過程都需經過清洗過程。1.前處理：鍍件在電鍍之前，其表面的沾污，如油脂或塵埃必須要清理妥當。在前處理的階段通常包括使用初步鹼性除垢，電解除油與酸洗以清除氧化皮和銹

蝕，和其它表面活化方法。個別前處理流程是根據鍍件的種類及之後的電鍍過程來設計的。此外，一些鍍件如鋁，不銹鋼或 ABS 膠等則需要一些特殊的前處理。2.電鍍：電鍍過程即是將一層金屬薄層沉積在導電體表面上，來裝飾鍍件或防止生銹。香港常見的金屬電鍍包括鎳、銅、黃銅、鉻、鋅、銀及金等。除了電鍍，常見的金屬表面處理有無電電鍍、陽極氧化及塗漆等。3.後處理：後處理的主要工程是將鍍件弄乾以及作最後檢驗，在某些情況下電鍍後工件需要進行轉化塗層或噴漆，以提供保護層。4.清洗：清洗是在電鍍生產線上用水量最大的程序。每個鍍槽後通常有一組水洗程序用來避免鍍件將殘液帶入其它程序而造成污染。

電鍍業雖有造成嚴重污染之虞，在其製程中所產生之廢液或廢水，卻含有許多可回收之物質，如在 IC 製程中常使用氰化金鉀做為電鍍金浴的原料，此時使用後之電鍍老化液與清洗液中含金量達數十至數仟 ppm，可利用離子交換樹脂回收金。利用離子交換樹脂進行電鍍廢液貴金屬回收常存在下列問題：1.電鍍廢液已先經薄膜過濾，但因其中含有檸檬酸，易滋生微生物，造成樹脂槽極易阻塞，嚴重影響離子交換樹脂之效能。2.樹脂回收貴金屬後，經後續之提煉過程發現貴金屬之回收率不高。本研究之目的主要為針對上述問題進行研究。

三、研究設備與方法

1.樹脂吸附效能評估

本實驗以 30 ± 0.5 為吸附操作溫度條件，利用市售的七種代號為樹脂(A, B, C, D, E, F, G)進行吸附效能評比。先配製金濃度 10ppm 的溶液 250 ml，置於 250 ml 塑膠瓶中，分別投入 0.1、0.05、0.01、0.005g 的樹脂，將塑膠瓶置於振盪器上，以 150 rpm 的轉速振盪三天後取樣以原子吸收光譜儀檢測液相所剩之金濃度，決定離子交換樹脂之優勢。

2.液相等溫平衡吸附實驗

溫度操作如上述，利用市售的七種(A, B, C, D, E, F, G)樹脂進行液相等溫平衡吸附實驗，先配製金濃度 10ppm 的溶液 250 ml，置於 250 ml 塑膠瓶中，分別投入 0.1、0.05、0.01、0.005g 的樹脂，將塑膠瓶置於震盪器上，以 150 rpm 的轉速振盪 2、3、4 天後各別取樣以原子吸收光譜儀檢測液相所剩之金濃度，就不同的採樣時間檢測金濃度的變化，將實驗數據代入 Langmuir 和 Freundlich 公式，以瞭解不同樹脂之吸附模式之影響。

3.薄膜預過濾處理

以 1000ml、金操作 10ppm 之廢液經由掃流式薄膜過濾系統過濾處理，操作壓力之廢液 10psi、流量 420ml/min、薄膜孔徑 $0.22\mu\text{m}$ 的狀態下進行過濾預處理，將過濾液置於 1000ml 塑膠瓶中，投入 0.1g 的樹脂，將塑膠瓶置於震盪器上，以 150 rpm 的轉速振盪，每隔一小時經行採樣，以原子吸收光譜儀檢測液相所剩之金濃度。

4.菌落數實驗

本研究以塗抹法進行菌落數實驗，此方法用胰化蛋白月東葡萄糖培養基 (Tryptone Glucose Extract Agar, TGE) 在培養皿計數培養基 (Plate Count Agar, PCA) 中生長並形成菌落之水中好養及兼養厭養異營菌，本實驗將待測水樣做連續稀釋 (原液、10 倍、100 倍、1000 倍)，取 0.2ml 原液、10 倍、100 倍、1000 倍的水待測樣 (電鍍原液、電鍍水洗水、薄膜前處理後之過濾液與未過濾液，以及過濾液經不同離子交換樹脂吸附後之處理液) 滴在培養基上，利用塗抹棒 (三角彎棒) 將水樣均勻分佈於培養基表面，上述需在無菌操作台內進行，於 35 ± 1 培養箱內培養 48 小時後進行計數分析。

四、結果與討論

1. 樹脂吸附效能評估

本實驗先配製金濃度 10 ppm，然後各別投入七種不同之樹脂和不同的克數，經過三天的振盪吸附後採樣分析金的殘留濃度，其結果由圖 1 可得知，在廢水中所投入的樹脂越多，金殘留濃度就會越來越少，在投入 0.1g 之 A、B、C、D、E、F 的樹脂後，廢液中金的殘留濃度均只剩下不到 0.5ppm，但 G 樹脂殘留高達 8ppm 左右的金濃度。在 0.05g A 至 F 樹脂所殘留的金濃度也接近到 1ppm 左右，而 G 樹脂也亦殘留 9ppm 的金濃度，在投入樹脂量為 0.01g 與 0.005g 中之實驗，各組廢液經吸附後，其金的殘留濃度相差不多約 5 至 7ppm，G 樹脂則維持在偏高的殘留濃度。由上述可得知 A 至 F 樹脂的吸附效能都很相近，由本節實驗結果得知，G 樹脂並不適合用來吸附金系電鍍廢液。

2. 液相等溫平衡吸附實驗

本節實驗結果如圖 2 至圖 8 所示，在金初始濃度 10ppm 下投入樹脂，在振盪吸附 2 天後樹脂吸附應已達穩定狀態，第 3、4 天的吸附曲線已趨於平緩。當達穩定狀態時所 A 樹脂溶液中剩餘的金濃度為 0.404、1.15、5.7、7.5 ppm，0.1g 時每克樹脂可吸附 24mg 的金，

0.05g 時每克樹脂可吸附 44mg 的金，0.01g 時每克樹脂可吸附 104mg 的金，0.005g 時每克樹脂可吸附 118mg 的金，而 A 樹脂之吸附總量，0.1g 為 2.4mg，0.05g 為 2.2mg，0.01g 為 1mg，0.005g 為 0.6mg。當達穩定狀態時 B 樹脂溶液中剩餘的金濃度為 0.191、0.789、4.701、6.75ppm，0.1g 時每克樹脂可吸附 24.6mg 的金，0.05g 時每克樹脂可吸附 46.4mg 的金，0.01g 時每克樹脂可吸附 123.4mg 的金，0.005g 時每克樹脂可吸附 154mg 的金，而 B 樹脂之吸附總量，在 0.1g 為 2.5mg，0.05g 為 2.3mg，0.01g 為 1.3mg，0.005g 為 0.8mg。其餘樹脂 C~F 之吸附情形如圖所示，於此不再贅述。G 樹脂之結果由圖 8 可得知，當達穩定狀態時所剩餘的金濃度為 8.252、9.16、9.292、9.516ppm，在相對濃度的情況下，0.1g 時每克樹脂可吸附 4.55mg 的金，0.05g 時每克樹脂可吸附 4.58mg 的金，0.01g 時每克樹脂可吸附 19.73mg 的金，0.005g 時每克樹脂可吸附 25.68mg 的金，而 G 樹脂之吸附總量，在 0.1g 為 0.45mg，0.05g 為 0.23mg，0.01g 為 0.2mg，0.005g 為 0.14mg。由圖 2 至圖 8 得知，各樹脂之吸附平衡時間差異不大，A、B、C、D、E、F 樹脂對電鍍水洗水中金具吸附性，而 G 樹脂不管投入多少克數對金的吸附能力都有限。

將圖 2 至圖 8 之樹脂各吸附質常數代入 Langmuir 和 Freundlich 等溫式中求出 n 、相關係數 r^2 、 K ，其結果如表一、二，經由恆溫吸附實驗結果得知，除了 G 樹脂以外，其他樹脂之恆溫吸附行為都符合 Langmuir 和 Freundlich 等溫吸附模式。

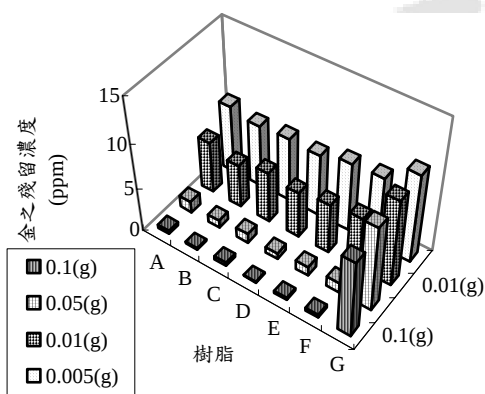


圖 1 改變樹脂投入量對吸附之影響
(金濃度 10 ppm)

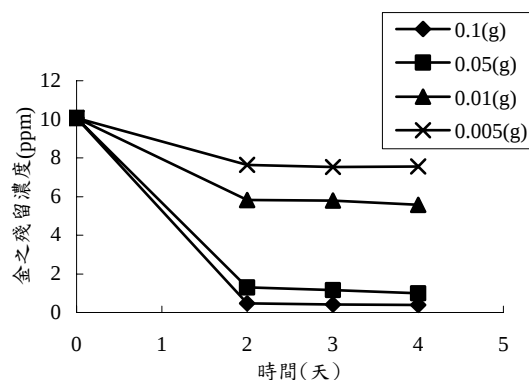


圖 2 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (A 樹脂)

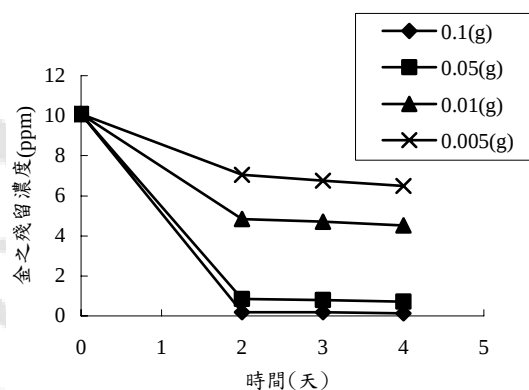


圖 3 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (B 樹脂)

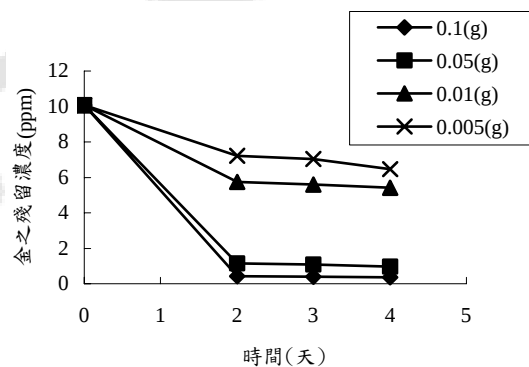


圖 4 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (C 樹脂)

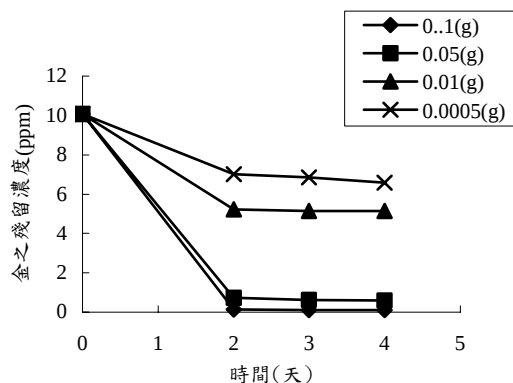


圖 5 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (D 樹脂)

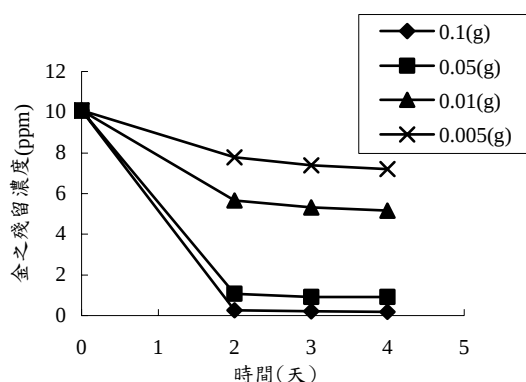


圖 6 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (E 樹脂)

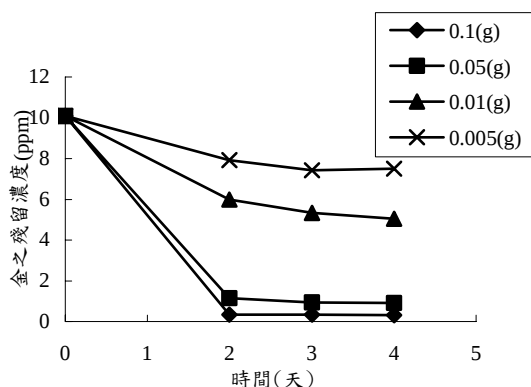


圖 7 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (F 樹脂)

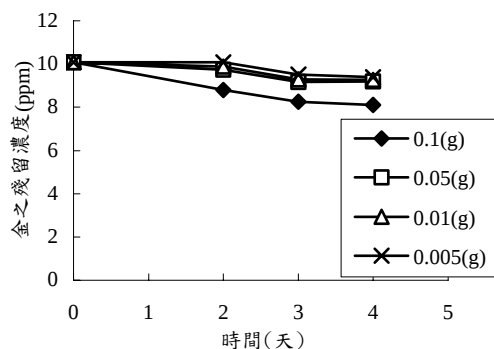


圖 8 不同樹脂添加量對金濃度之影響 (G 樹脂)

式中：

M：離子樹脂重量(g)

X：被吸附物質(mg)

V：水樣體積(L)

C_0 ：去除物質之初始濃度(ppm)

C_e ：去除物質之殘留濃度(ppm)

1/n：X/M 與 C 所呈吸附等溫線之斜率

K，n：常數

Langmuir 之吸附等溫式：

$$Q_e = \frac{b \times (Q_e) \times C}{1 + bC}$$

$$(1/Q_e) = \left[\frac{1}{(Q_e \times b)} \right] \times (1/C) + (1/Q_e)$$

式中：

M：離子樹脂重量(g)

X：被吸附物質(mg)

C：去除物質殘留濃度(ppm)

b：常數

表一、各種樹脂 Freundlich 之 n、相關係數 r^2 、K

樹脂	n	r^2	K	Freundlich 方程式
A	1.842	0.9995	39.893	$\log Q_e = 0.5428$ $\log C_e + 1.6009$
B	1.935	0.9972	55.769	$\log Q_e = 0.5168$ $\log C_e + 1.7464$
C	1.742	0.9977	42.316	$\log Q_e = 0.5740$ $\log C_e + 1.6265$
D	2.269	0.9934	63.474	$\log Q_e = 0.4407$ $\log C_e + 1.8026$
E	2.155	0.9946	50.072	$\log Q_e = 0.4640$ $\log C_e + 1.6996$
F	1.855	0.9961	45.019	$\log Q_e = 0.5392$ $\log C_e + 1.6534$
G	0.092	0.5392	4.5×10^{-10}	$\log Q_e = 10.823$ $\log C_e - 9.3435$

Freundlich 之吸附等溫式：

$$Q_e = KC_e^{(1/n)}$$

$$\log Q_e = \log K + (1/n) \log C_e$$

$$Q_e = X/M$$

$$X = V \times (C_0 - C_e)$$

表二、各種樹脂 Langmuir 之 n 、相關係數 r^2 、 K

樹脂	n	r^2	K	Langmuir 方程式
A	71.429	0.9861	1.018	$(1/Q_e)=0.0140 \times (1/C_e)+0.0078$
B	156.25	0.9492	1.019	$(1/Q_e)=0.0064 \times (1/C_e)+0.0082$
C	75.188	0.9841	1.017	$(1/Q_e)=0.0133 \times (1/C_e)+0.0072$
D	285.714	0.923	1.021	$(1/Q_e)=0.0035 \times (1/C_e)+0.0092$
E	151.515	0.9425	1.022	$(1/Q_e)=0.0066 \times (1/C_e)+0.0095$
F	83.333	0.9935	1.016	$(1/Q_e)=0.0120 \times (1/C_e)+0.0070$
G	0.0982	0.5222	0.101	$(1/Q_e)=10.188 \times (1/C_e)-0.9965$

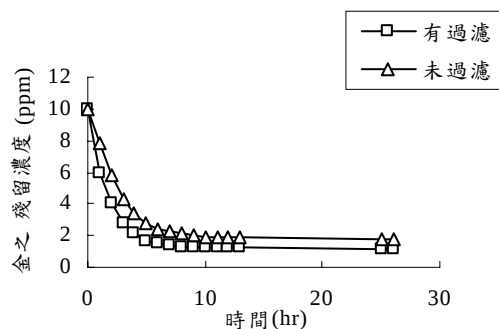


圖 10 薄膜過濾對樹脂吸附之影響 (D 樹脂 0.1g)

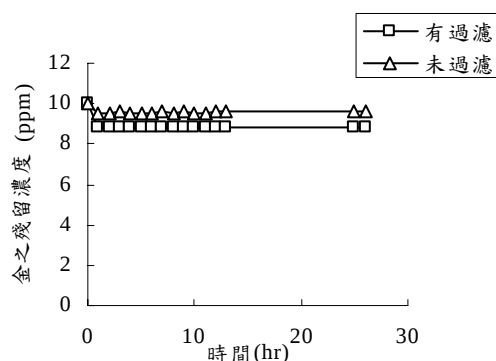


圖 11 薄膜過濾對樹脂吸附之影響 (G 樹脂 0.1g)

3. 薄膜預過濾處理

本研究嘗試以薄膜預過濾處理電鍍水洗水，將圖 2 至圖 8 中挑選出二種(B、D)有利吸附和一種(G)不利吸附之樹脂各別投入 0.1(g)到經薄膜過濾後和未經薄膜過濾之廢水內。

由圖 9、圖 10 可得知，0 至 10 小時內，經薄膜過濾之金的殘留濃度比未經薄膜過濾之金的殘留濃度低了 1.5ppm 左右，10 小時以後，經薄膜過濾之金的殘留濃度跟未經薄膜過濾之金的殘留濃度已經有接近之情形，10 小時後兩者的吸附速率已沒有太大之差異。

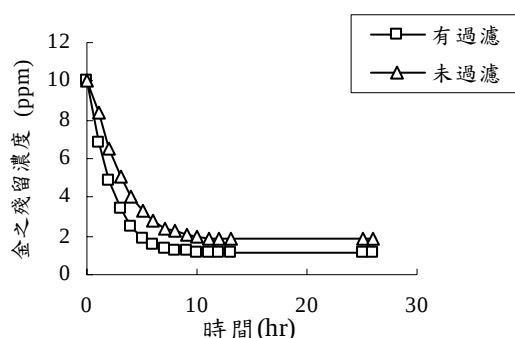


圖 9 薄膜過濾對樹脂吸附之影響 (B 樹脂 0.1g)

由圖 11 可得知，G 樹脂不管在任何時間下，其經薄膜過濾之金的殘留濃度跟未經薄膜過濾之金的殘留濃度差值維持在 0.5ppm 以下，因此經薄膜過濾跟未經薄膜過濾之廢水對本樹脂的吸附速率沒有太大之影響。

4. 菌落數實驗

本研究為瞭解現場離子交換菌垢產生問題及薄膜前處理之效能，乃針對電鍍原液、電鍍水洗水、薄膜前處理後之過濾液與未過濾液，以及過濾液經不同離子交換樹脂吸附後之處理液，進行菌落數試驗評估。圖 12 為未稀釋電鍍槽原液（金濃度約 2000ppm）的菌落數實驗結果，圖中顯示，原液與稀釋 10 倍的實驗皆無法培養出菌落數，在稀釋 100 倍的實驗結果中，菌落數一為 2 CFU/mL，另一為 0，實驗結果相差不多，吾人可歸因於實驗誤差，而兩次稀釋 100 倍的實驗結果皆為 1 CFU/mL。圖 13 為電鍍水洗水（金濃度約 6ppm）的菌落數實驗結果，圖中顯示電鍍水洗水在稀釋至 100 倍時，皆可讓菌落數高達 300 CFU/mL 以上（實驗結果菌落數大於 300 CFU/mL，菌落太多計數困難，故以下實驗計數若菌落數為大於 300 CFU/mL，皆以 300 CFU/mL 繪圖）。由以上空白實驗結果得知，未稀釋之電鍍槽原液可抑制細菌之生長，而低金濃度電鍍水洗水

原液無法抑制細菌之生長。

電鍍水洗水廢液經薄膜孔徑 $0.22\mu\text{m}$ 預過濾處理後，過濾液與未過濾液進行菌落數試驗評估，實驗結果如圖 14 與圖 15 所示。圖中顯示電鍍水洗水廢液經薄膜預處理後，不論過濾液與未過濾液均有菌落數產生，惟過濾液所培養出之菌落數較未過濾液為少，實驗結果顯示 $0.22\mu\text{m}$ 薄膜預處理亦無法有效攔截電鍍水洗水中之細菌。上述過濾液再以 B 樹脂進行吸附試驗，以瞭解樹脂吸附操作時菌落生長之可能性，實驗結果顯示，經 B 樹脂吸附 25 小時後，未稀釋之吸附處理液，或經稀釋 100 及 1000 倍之吸附處理液，其菌落數均高達 300 CFU/ML 以上。此一現象概由於薄膜預處理無法有效攔截電鍍水洗水中之細菌，或因樹脂本身未經滅菌，當溶液中具抑制性之金屬被樹脂吸附後，樹脂本身夾藏之細菌得以孳生。

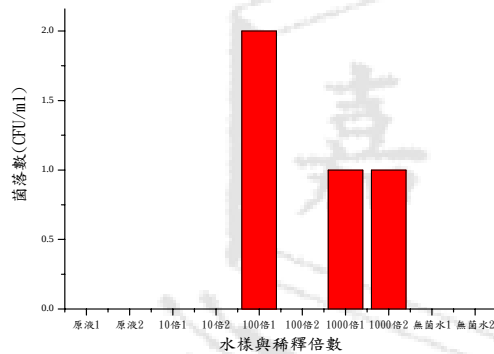


圖 12 未稀釋電鍍槽原液的菌落數實驗

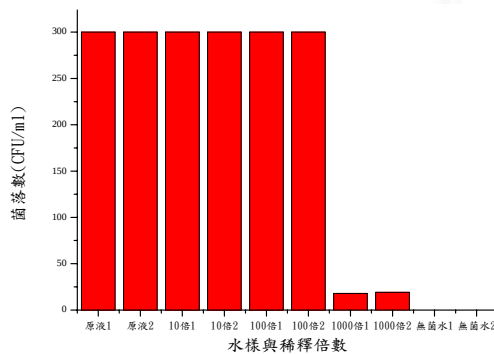


圖 13 電鍍水洗水的菌落數實驗

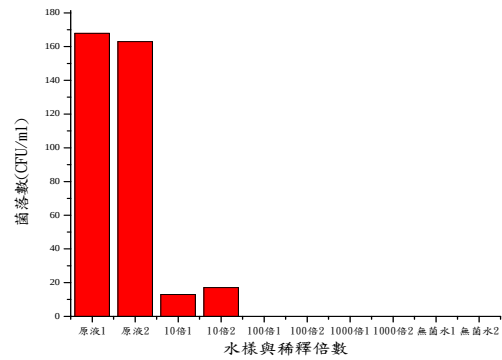


圖 14 經薄膜處理後未過濾液的菌落數實驗

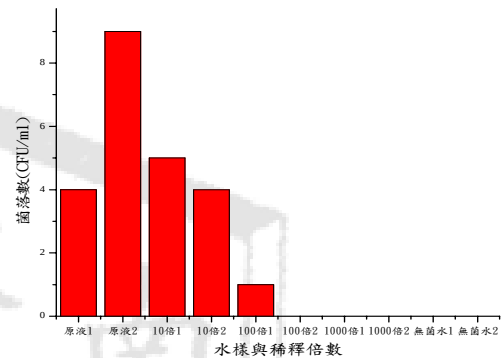


圖 15 經薄膜處理後之過濾液的菌落數實驗

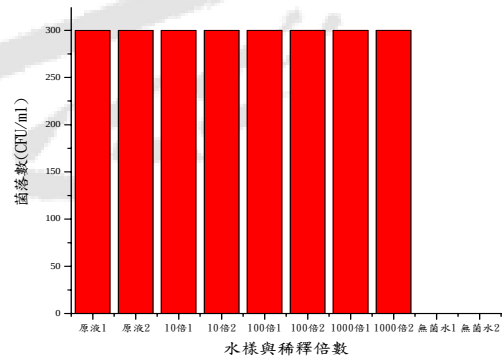


圖 16 過濾液投入 B 樹脂吸附 25 小時後的菌落數實驗

五、結論

本研究以市售七種(A, B, C, D, E, F, G)不同之離子交換樹脂吸附電鍍廢液溶液中的金，初步結論如下：

1. B 與 D 對廢液中金的吸附效果較佳其餘以 A、C、E、F 次之，四者之吸附能力相差不多，惟樹脂 G 之吸附效能最差。

- 2.除了 G 樹脂以外，其他樹脂之恆溫吸附行為可符合 Langmuir 和 Freundlich 等溫吸附模式，但以 Freundlich 模式符合度較佳。
- 3.在前處理方面，實驗結果顯示，掃流式薄膜前處理方法對提升樹脂吸附電鍍廢液中金之效能助益不大。
- 4.未稀釋之電鍍槽原液可抑制細菌之生長，而低金濃度電鍍水洗水原液無法抑制細菌之生長。電鍍水洗水廢液經薄膜預處理後，不論過濾液與未過濾液均有菌落數產生，惟過濾液所培養出之菌落數較未過濾液為少。

六、參考文獻

- 1.Beveridge, T. J. and R. G. E. Murray. J. Bacteriol. 141:876-887 (1980)
- 2.Beveridge, T.J., J.D. Meloche. W.S. Fyfe, and R.G.E.Murray,. Appl. Environ. Microbiol. 45:1094-1108(1983)
- 3.Hoyle, B. and T. J. Beveridge. Appl. Environ. Microbiol. 46:749- 752 (1983)
- 4.Hutchins, S. R., M. S. Davidson, J. A. Brierley, and C. L. Brierley. Ann.Rev. Microbiol. 40:311-336 (1986)
- 5.Mitchell, R. Environmental Microbiology. John Wiley & Sons, Inc., New York (1992)
- 6.Mohn, W. W. and J. M. Tiedje. Microbiol. Rev.56:482-507 (1992)
- 7.Timothy, M. V., C. S. Criddle and P.L. McCarty. Environ. Sci. Technol. 21:722-736 (1987)
- 8.Tsezos, M. and B. Volesky. Biotechnol. Bioeng. 24:385-401 (1982)
- 9.R. Boniforti, R. Ferraroli, P.Frigieri, D. Heltai and G. Queirazza; Anal. Chim. Acta, 162, 33 (1984)
- 10.N. Kabay and H. Egawa; Sep. Sci. and Tech., 28,(11&12), 1985 (1993)
- 11.H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka and E. Sugihara; J. of Appl. Polym. Sci., 33, 1993 (1987)
- 12.A. Denizli, B. Salih and E. Piskin; React. & Funct. Polym., 29, 11 (1996)
- 13.A. Denizli, G. Kokturk, B. Salih, A. Kozluca and E. Piskin; J. of Appl. Polym. Sci., 63, 27 (1997)
- 14.A. Denizli, B. Salih and E. Piskin; J. of Appl. Polym. Sci., 65, 2085 (1997)
- 15.B. Salih, A. Denizli and E. Piskin; Sep. Sci. and Technol., 31, 715 (1996)
- 16.R. M. Smith and A. E. Martell; Critical Stability Constants Plenum, New York, 1974, 1975, 1976, 1977, 1982, 1989, Vol.1-6. p.4~6