

第2屆大專校院綠色化學創意競賽成果報告書

組別:研究組

隊伍名稱:磷鎳，我都要

主題:化學鍍鎳廢液分離回收磷、鎳之研究

目錄

壹、 動機.....	2
一、 以 Fenton 為基礎之高級氧化程序	2
二、 以 UV 為基礎之高級氧化程序.....	3
三、 高級氧化程序比較.....	3
貳、 目的.....	3
參、 設備及器材.....	4
肆、 過程或方法.....	4
伍、 結果與討論.....	5
一、 化鎳廢液特性分析.....	5
二、 臭氧氧化可行性測試.....	5
三、 實廠原倍與經稀釋後廢液(化鎳廢水)之臭氧實驗比較.....	8
四、 產生污泥產量及特性.....	10
(一) 臭氧階段鎳污泥應用可行性評估.....	10
(二) 加鈣階段磷酸鈣污泥應用可行性評估.....	11
陸、 結論.....	12
柒、 參考資料或其他.....	12

圖目錄

圖 1 實驗室臭氧反應裝置.....	6
圖 2 在不同 pH 下臭氧投加劑量對化鎳廢液中正磷酸鹽產生之影響.....	6
圖 3 不同 pH 下臭氧劑量對鎳去除率的影響.....	7
圖 4 總磷去除率隨 Ca/P 變化情形.....	8
圖 5 實廠臭氧反應裝置.....	9
圖 6 實廠原倍及稀釋廢液調整至 pH=9 後在不同臭氧劑量的實驗結果.....	9
圖 7 實廠廢液在不同臭氧劑量下對鎳去除率的影響.....	10
圖 8 以實驗產生之磷酸鹽結晶物施用於園藝花卉中.....	11

表目錄

表 1 兩階段沉澱物之特性.....	10
--------------------	----

摘要

化學鍍鎳廢液中存在大量高溶解度的還原劑次、亞磷酸鹽，使得廢水中總磷濃度高，且廢液中含高濃度螯合劑螯合鎳離子，無法以沉澱法處理化鎳廢液中之磷與鎳。本研究以印刷電路板化鎳廢液(基本水質特性為 pH = 4.5±0.3、鎳=10370±6600 mg/L、總磷=30000±9300 mg P/L、正磷酸鹽=305±260 mg P/L)為研究目標，研發以臭氧高級氧化程序(Advanced oxidation processes, AOPs)來處理化鎳廢液中含高濃度磷及鎳的問題。評估在不同臭氧加藥量下與改變不同 pH 值對於此廢液中次/亞磷酸鹽的氧化、螯合鎳的螯合破壞及後續化學沉澱法對於總磷及鎳的去除效率。研究結果顯示臭氧在鹼性 pH 值較酸性情況下能更有效將廢液中的次/亞磷酸鹽氧化成正磷酸鹽，且氧化率>99%，然而隨著臭氧劑量的提升，已破壞螯合的氫氧化鎳沉澱物會再回溶，但後續經由添加氯化鈣以去除磷，不僅可使總磷被沉澱去除(總磷去除率> 98%)也能一併沉澱去除鎳(鎳去除率可達 97%)，且此處理方法產生之鎳、磷沉澱物具經濟價值、經濟可行性。

關鍵字: 化學鍍鎳廢液、臭氧、鎳去除、總磷去除

壹、動機

化學鍍鎳採用溶液自然氧化還原以達到鍍層表面鎳金屬的沉積，使用次、亞磷酸鹽做為還原劑(Malecki and Micek-Ilnicka, 2000)，因而廢水中存在大量高溶解度的還原劑次、亞磷酸鹽，使得廢水中總磷濃度高且處理不易。此外，由於鍍液中需添加 Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)、Nitrilotriacetic acid (NTA)、檸檬酸鹽及酒石酸鹽等螯合劑提升鎳之溶解度，鎳離子與螯合劑形成螯合態後使處理難度大增。本研究以印刷電路板化學鍍鎳廢液作為目標，研究處理化學鍍鎳廢液中含高濃度總磷及鎳的問題，並評估其處理產生之沉澱物再利用可行性，期望能達減廢節能之目的。

對於本計畫欲處理之廢液，化學沉澱法存在一大難題，即鍍鎳廢液中的磷主要以次磷酸鹽及亞磷酸鹽的形式存在，此兩種還原態的磷物種因具高溶解度而無法直接以化學沉澱法處理。回顧目前文獻，對於次磷酸鹽及亞磷酸鹽處理，通常以高級氧化程序將其氧化為正磷酸鹽後再加入鐵鹽或鋁鹽進行化學沉澱法除磷(Egle et al., 2015)。

高級氧化程序(Advanced oxidation processes, AOPs)，主要是利用強氧化力之自由基，一般為氫氧自由基(hydroxyl radicals, $\text{OH}\cdot$)於水中與污染物反應， $\text{OH}\cdot$ 並不具有選擇性，又 $\text{OH}\cdot$ 之氧化電位在 2.8 V (pH 0) 和 1.95 V (pH 14) 之間，因此能將大部份污染物氧化分解成小分子或無害之產物(Deng and Zhao, 2015)。目前已有許多文獻以高級氧化程序來處理難以分解之污染物，因此本計畫將利用 AOP 程序進行螯合鎳破壞及次/亞磷酸鹽的氧化。以下將回顧用於處理化鎳廢液與本計畫處理之污染物(磷酸鹽、螯合鎳)目標相似之文獻

一、以 Fenton 為基礎之高級氧化程序

Zhao 等人以 Fenton 搭配臭氧氧化針對處理化鎳廢液中的 EDTA-Ni 後，接續加入氫氧化鈉提升 pH 以沉澱鎳金屬，結果顯示此方法對於有機物氧化效果佳，且再以化學沉澱對於鎳有良好去除效果，出流水鎳濃度可低於 0.1 mg/L(Zhao et al., 2018)；Shih 等人以電解還原-Fenton 法 (Fered-Fenton 簡稱 Fenton III) 法針對處理化鎳廢水中的檸檬酸鹽螯合鎳，後續再加以提高 pH 值使鎳金屬沉澱，此方法能有效降解 95% 的檸檬酸鹽及沉澱去除 99.9% 的鎳(Shih et al., 2013)；Da Pozzo 等人以 Fenton 氧化法來處理製造阻燃劑廢水中的磷，結果表明 Fenton 和電 Fenton 氧化法可達到 99% 以上的磷氧化效率，並搭配化學程序以達到總磷去除(Da Pozzo and Petrucci, 2015)；Huang 等人比較了 Fenton、光 Fenton 和電 Fenton 法對於化鎳廢水中的檸檬酸鹽和磷酸鹽的轉化效率，其顯示在次磷酸鹽存在的廢水中，單純使用 Fenton 法無法完全降解檸檬酸鹽，因而進行了光 Fenton 和電

Fenton 法來改善此現象，結果發現光 Fenton 和電 Fenton 法都能解決次磷酸鹽存在而抑制檸檬酸鹽氧化的狀況(Huang et al., 2009)。

二、以 UV 為基礎之高級氧化程序

Tian 等人以 UV / Fe²⁺ / peroxydisulfate 系統處理冶金工業廢水中的次磷酸鹽，其結果顯示 SO₄^{·-} 和 OH· 有助於次磷酸鹽氧化，其機制為 SO₄^{·-} 和 OH· 自由基將次磷酸鹽氧化成磷酸鹽，磷酸鹽再和 Fe²⁺ 形成磷酸鐵沉澱(Tian and Zhang, 2019)；Liu 等人以 UV/H₂O₂ 處理化學鍍鎳過程產生的漂洗廢水中的磷酸鹽和 COD，結果顯示次磷酸鹽和亞磷酸鹽能在 60 分鐘內完全被氧化，並且通過再延長處理 30 分鐘，即能獲得超過 90% 的化學需氧量去除(Liu et al., 2013)。

三、高級氧化程序比較

亦有其他非以高級氧化法來處理化鎳廢液的案例，如日本廣島大學化工系 Li 等人以電滲析法去除化鎳廢液中的雜質再將處理後之廢液回用電鍍(Li et al., 1999)；而日本新潟大學化工系 Li 等人則以褐煤回收化鎳廢液中的鎳，再加入氫氧化鈣將廢液中的磷沉澱出來，其結果最高的除磷效率為 98.2%(Li et al., 2015)；其他尚有以臭氧氧化作為基礎的高級氧化法，如 Zhao 等人以 O₃/H₂O₂ 搭以 Fe²⁺ 催化氧化化鎳廢水，研究表明與單純 Fenton 法相比，其方法能更有利於使廢水中的鎳沉澱和磷的去除 (Zhao et al., 2017)。

綜合文獻所述之氧化法，對於螯合鎳或磷酸鹽都能有不錯的處理效果，但其各有缺點存在，以 Fenton 氧化法為基礎的處理方式耗費時間長、污泥產量大，且受 pH 值影響嚴重，因此需花費大量藥劑調控 pH 值；以紫外光為基礎的處理方式則存在紫外光無法完全穿透廢液，而限制其處理效果；電滲析法其設備操作和維護費用高、耗能且進水水質要求高，因此難以廣泛應用於實廠；目前少見以臭氧為基礎的高級氧化法處理化鎳廢液，處理與本計畫目標污染物的相關研究尚缺乏。但由 Zhao 等人的研究可知以臭氧為基礎佐以 Fe²⁺ 的高級氧化法確實有機會能有效處理化鎳廢液，且處理成本、時間以及污泥產量皆優於傳統的 Fenton 氧化法(Zhao et al., 2017)，然而 Zhao 等人的研究僅針對低濃度(50 mg P/L)進行測試，因此本研究選定以臭氧為基礎的高級氧化程序來進行高濃度化鎳廢液處理技術研發。

貳、目的

本研究研發以臭氧為基礎的高級氧化程序(Advanced oxidation processes, AOPs)來進行高濃度化鎳廢液處理技術，評估臭氧在不同加藥量下與改變不同廢

液 pH 值對於此廢液中次/亞磷酸鹽的氧化、螯合鎳的螯合破壞及後續化學沉澱法對總磷及鎳的去除效率，期望能發展一能分別沉澱鎳化合物及磷化合物之處理方法，並評估其沉澱物回收再利用之可行性，以達減少廢棄物產生和節能之目的。

參、設備及器材

1. 磷物種分析：離子層析儀(IC, Dionex ICS-1100, Thermo Scientific, USA)配備陰離子交換管柱(Dionex IonPacTMA22, 4×250 mm)
2. 金屬鎳分析：感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES, ULTIMA-2000, Jobin Yvon Horiba, France)
3. 總有機碳分析：利用總有機碳分析儀(TOC, TOC-LCSH/CSN, Shimadzu, Japan)搭載非分散式紅外線光譜儀檢測器(Non-dispersive infrared gas analyzer, NDIR)定量有機物濃度
4. 氨氮分析：氨氮分析參照台灣環檢所公告方法(靛酚比色法 (NIEA W448.51B))。
5. 臭氧產生機：實驗室使用之臭氧機之型號為：LAB2B Laboratory ozone generator (Triogen, USA)，並使用氧氣為氣體供應，現場驗證則以大型臭氧機(FLYG00, FG-YQ, China)進行。
6. 其它藥品
 - a. 碘化鉀(KI)：Reagent Grade, YAKURI PURE CHEMICALS, Japan
 - b. 硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：Reagent Grade, PANREAC, Germany
 - c. 氫氧化鈉 (NaOH)：Reagent Grade, UniRegion, Germany
 - d. 氯化鈣： CaCl_2 , Reagent Grade, PANREAC, Germany

肆、過程或方法

臭氧氧化反應是以批次式進行，水樣先以 10 倍稀釋廢液進行可行性實驗再至實場以原廢液進行驗證。臭氧由臭氧產生機經過曝氣石直接通入廢液，可行性試驗是由實驗室小型臭氧機 (Lab2B Ozone Generators, SUEZ, USA) 進行，通入臭氧氣體濃度為 40 g/m^3 、流量為 1 L/min；現場驗證則以大型臭氧機(FLYG00, FG-YQ, China)進行，臭氧氣體濃度亦約為 40 g/m^3 、流量則為 8 L/min，最後臭氧尾氣再導入碘化鉀吸收瓶計算實際投加於廢液臭氧劑量；通過改變不同廢液初始 pH 值(4.5、8、9、10)及不同總臭氧劑量來評估臭氧對於此廢液磷酸鹽的氧化情形及螯合鎳螯合的破壞情況，並先將部分鎳沉澱去除後再以加藥以去除總磷。臭氧氧化反應後靜置沉澱取出鎳沉澱物，再透過加入 Ca/P(莫耳比)為 0.5、0.8、1 和 1.2 的氫氧化鈣及氯化鈣以評估總磷去除效果，且收集其沉澱物。臭氧氧化

階段收集之鎳沉澱物及加鈣階段產生之沉澱物皆會再以硝酸溶解並分析其中鎳含量。

伍、結果與討論

一、化鎳廢液特性分析

在進行廢水處理測試之前，必須先了解廢水的特性，廢水特性分析結果如下，有機碳的定量以總有機碳分析儀測定(TOC-L, Shimadzu, Japan)，總有機碳含量為 14,380 mg C/L，氨氮的檢測則參照環檢所公告方法(靛酚比色法 (NIEA W448.51B))，氨氮含量約為 5000 mg N/L，原先推測氨氮及有機碳可能主要由 EDTA 螯合劑所貢獻，若如原先猜測之情況，此股廢液處理難度勢必大幅上升，因此本研究以離子層析儀分析原廢液中 EDTA 實際含量，檢測結果發現此化鎳廢水之 EDTA 濃度為未檢出，推測廢液中不含 EDTA，所含有的高量氨氮及有機碳應為其他螯合劑例如 NTA、檸檬酸鹽或酒石酸鹽所貢獻。

廢液中總鎳以感應耦合電漿原子發射光譜儀定量，得總鎳濃度為 6000 ± 5800 mg/L。總磷亦以感應耦合電漿原子發射光譜儀定量，得總磷濃度為 24000 ± 7000 mg P/L。為了確切得知磷酸鹽各物種的實際含量，研究中再以離子層析儀配合維生素丙呈色法分別檢測其中一次水樣中次磷酸鹽、亞磷酸鹽、正磷酸鹽的濃度，分別得到次磷酸鹽為 8,861 mg P/L、亞磷酸鹽為 7,610 mg P/L、正磷酸鹽為 121 mg P/L，次磷酸鹽及亞磷酸鹽含量約為 1:1，而正磷酸鹽幾乎沒有。原廢液中僅含少量正磷酸鹽，可見若直接以加鈣進行化學沉澱其沉澱效果勢必不佳，因此需先以氧化程序將次/亞磷酸鹽氧化成正磷酸鹽後才能以沉澱去除。

二、臭氧氧化可行性測試

本研究先以稀釋 10 倍之原廢液，以 8 個不同加藥量之臭氧進行曝氣，評估臭氧對於磷酸鹽氧化及螯合鎳破壞情況。臭氧曝氣反應裝置如圖 1，由右至左分別為臭氧產生機、曝氣槽以及串聯兩瓶碘化鉀，碘化鉀之目的為吸收由曝氣槽所逸散的臭氧，以精確計算實際反應於曝氣槽之臭氧量。

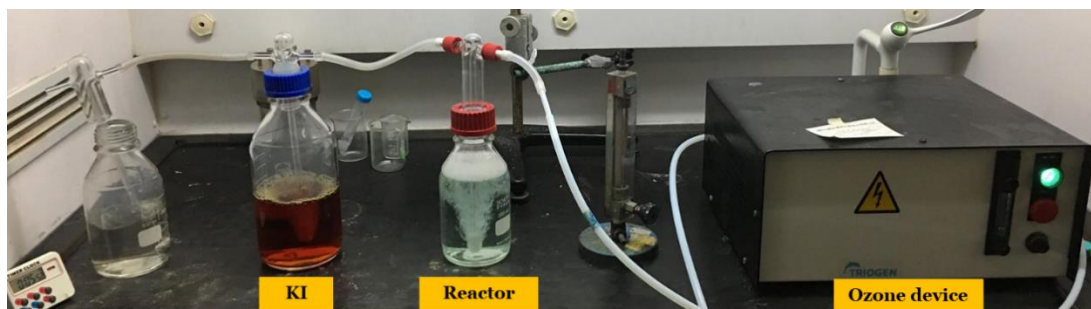


圖 1 實驗室臭氧反應裝置

圖 2 為 10 倍稀釋化鎳廢液在不同 pH 及總臭氧劑量下的實驗結果，圖中縱軸是生成的正磷酸鹽與總磷的百分比，為次/亞磷酸鹽氧化程度的指標，橫軸則為扣掉尾氣未反應臭氧後實際參與反應於廢液的臭氧劑量。由圖 2 可看出臭氧量越高時，次/亞磷酸鹽氧化成正磷酸鹽的比例越高，若要將次/亞磷酸鹽 100% 氧化，廢液調整至 pH = 8、9、10 所需臭氧劑量皆相同(約為 9 g/L)，而在 pH = 4.5 所需臭氧劑量約為 18 g/L，顯示酸性情況下臭氧對於化鎳廢液氧化效果較差。其原因為鹼性環境下臭氧會受大量氫氧根離子催化降解產生氫氧自由基(OH·)，文獻指出 OH· 會與磷酸鹽產生連鎖反應而有效將次/亞磷酸鹽氧化成正磷酸鹽，OH· 與磷酸鹽反應式如 eq1~4 (Huang et al., 2009)。此外，結果也顯示將廢液調整至鹼性環境後臭氧氧化效果並不會再隨著 pH 值提高而顯著增加。

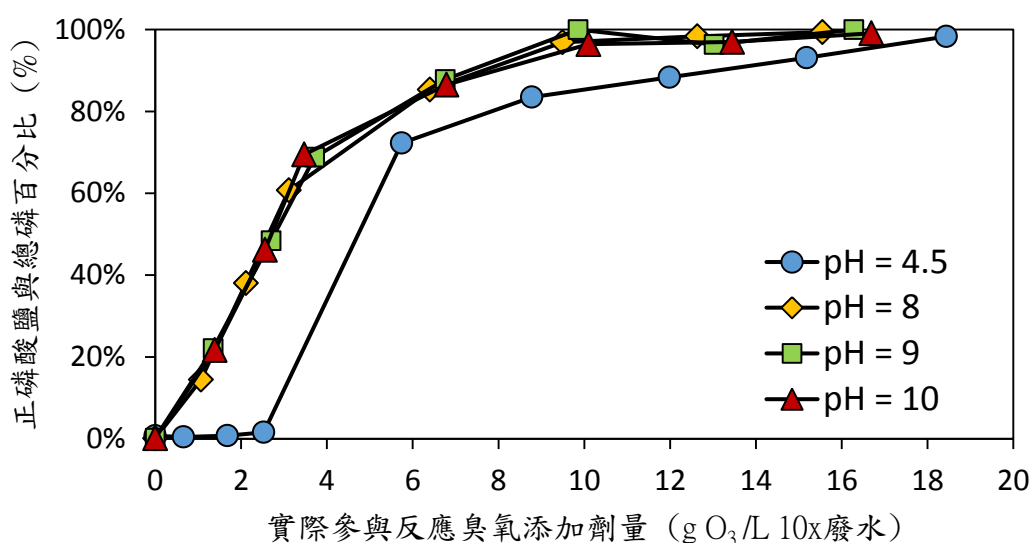
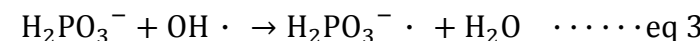
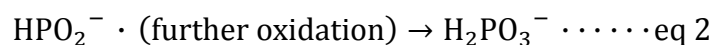
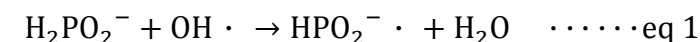


圖 2 在不同 pH 下臭氧投加劑量對化鎳廢液中正磷酸鹽產生之影響

化鎳廢液調整至鹼性，在臭氧曝氣期間除次/亞磷酸鹽會被氧化之外，螯合劑也會一併被氧化而使螯合鎳釋出自由的鎳，在鹼性環境生成氫氧化鎳沉澱而去。圖 3 為在不同 pH 下臭氧劑量對鎳去除率的影響，由圖中可見鎳的去除率會隨臭氧劑量增加先上升後再下降，推測其原因為在低臭氧劑量並為鹼性環境時，生成之 $\text{OH}\cdot$ 會氧化螯合劑以破壞其與鎳的螯合，釋放出自由的鎳離子產生氫氧化鎳沉澱，然而隨著提升臭氧劑量，鎳離子的沉澱反而下降。

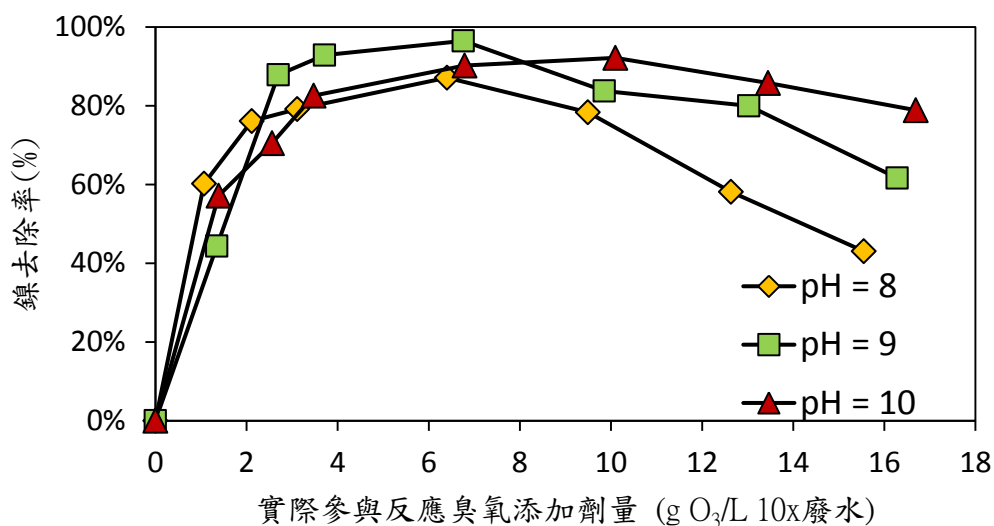


圖 3 不同 pH 下臭氧劑量對鎳去除率的影響

文獻中指出在鹼性條件下正磷酸鹽主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在，且 HPO_4^{2-} 會與 Ca^{2+} 形成難溶性的 CaHPO_4 沉澱而對總磷有去除效果(Li et al., 2015)，本研究將廢液 pH 調整至 9 進行臭氧氧化後，此時次/亞磷酸鹽完全氧化為正磷酸鹽，分別將氫氧化鈣及氯化鈣以不同 Ca/P 莫耳比加入，結果如圖 4。添加氯化鈣時總磷去除率隨 Ca/P 比增加而提升，可達到 95% 的總磷去除率，而添加氫氧化鈣時總磷去除率則不隨 Ca/P 比增加而有所變化，且去除效果不及使用氯化鈣，猜測其原因為廢液已調整至鹼性而限制氫氧化鈣溶解度，導致總磷去除率較差。

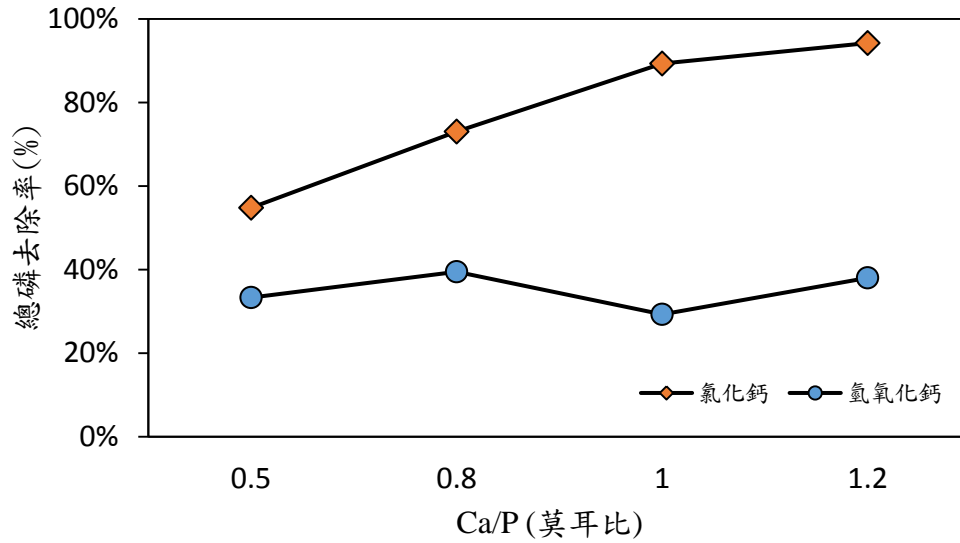


圖 4 總磷去除率隨 Ca/P 變化情形

三、實廠原倍與經稀釋後廢液(化鎳廢水)之臭氧實驗比較

圖 5 為實廠臭氧反應裝置，與實驗室相同，包括臭氧產生機、曝氣槽以及串聯兩瓶碘化鉀，碘化鉀之目的為吸收由曝氣槽所逸散的臭氧，以精確計算實際反應於曝氣槽之臭氧量。圖 6 為實廠原倍及稀釋廢液調整至 pH=9 後在不同臭氧劑量的實驗結果，圖中縱軸是生成的正磷酸鹽與總磷的百分比，為次/亞磷酸鹽氧化程度的指標，橫軸則為扣掉尾氣未反應臭氧後實際參與反應於廢液的臭氧劑量。實廠廢水水質浮動大，現場實驗檢測之總磷濃度約為 24000 ± 7000 mg P/L，圖 6 中綠色方形與黃色菱形圖總磷濃度分別為 38000 mg P/L 及 23500 mg P/L，由實驗結果看來水質異動對於臭氧氧化磷酸鹽並不會有太大影響，利於實廠操作。

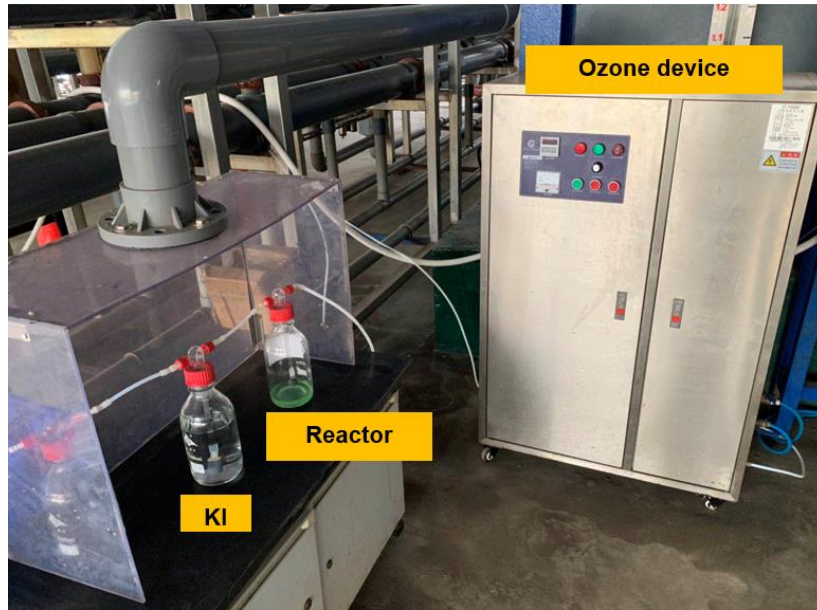


圖 5 實廠臭氧反應裝置

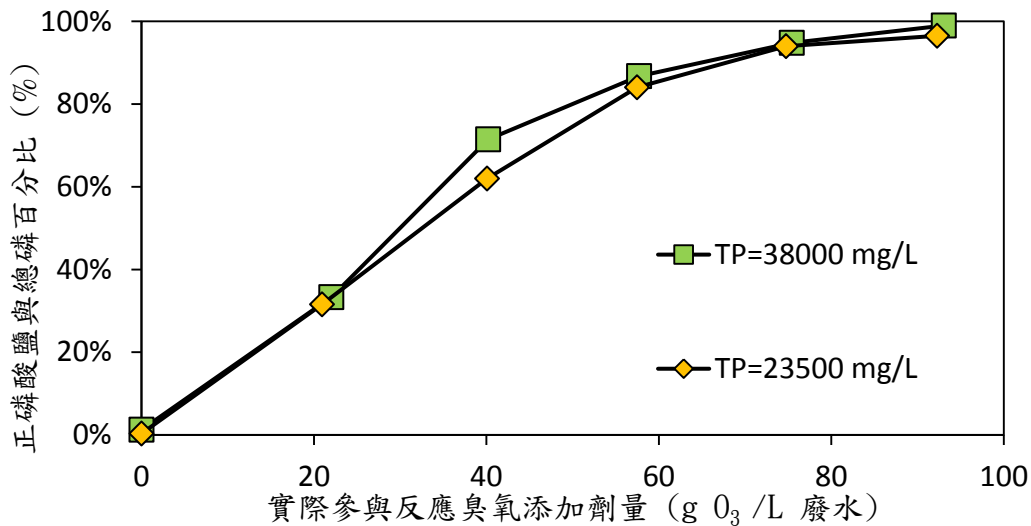


圖 6 實廠原倍及稀釋廢液調整至 pH=9 後在不同臭氧劑量的實驗結果

圖 7 為實廠廢液在不同臭氧劑量下對鎳去除率的影響，由圖中可見鎳的去除率會隨臭氧劑量增加先上升後再下降，與實驗室結果趨勢一致。將廢液 pH 調整至 9 進行臭氧氧化後，此時次/亞磷酸鹽完全氧化為正磷酸鹽，並先將部分沉澱鎳取出，隨後氯化鈣以 Ca/P 莫耳比=1.2 加入，加鈣後鎳平均去除率可達 98%，磷平均去除率可達 98%，上清液殘留總磷及總鎳濃度視進水水質而有所變動，在兩次實驗中進水水質總磷為 38000 mg P/L 及鎳 = 17600 mg/L 時其處理後上清液之總磷濃度為 740 mg/L、鎳濃度為 580 mg/L；進水水質總磷為 23500 mg P/L 及鎳 = 4000 mg/L 時其處理後上清液之總磷濃度則為 500 mg/L、鎳濃度為 85 mg/L。

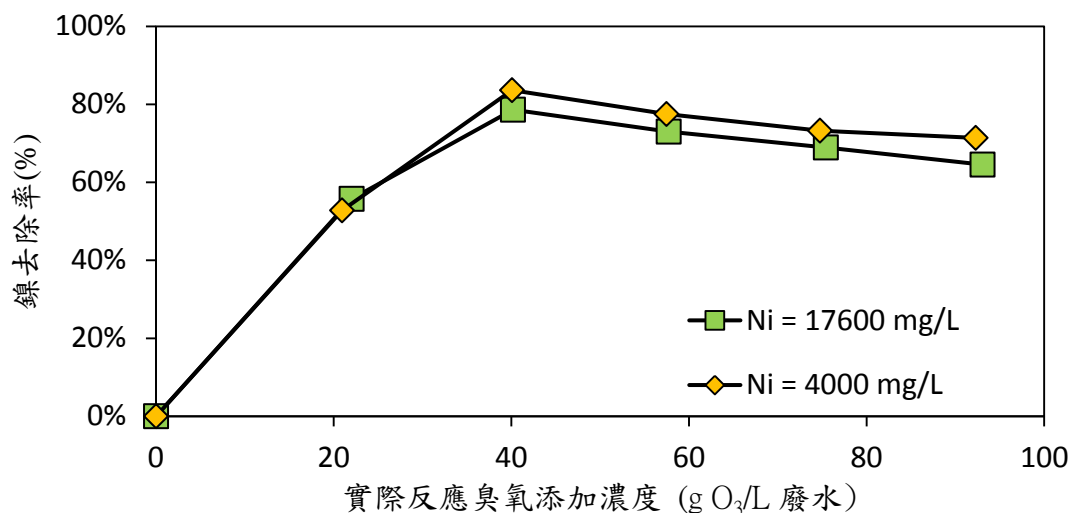
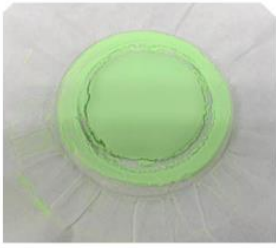



圖 7 實廠廢液在不同臭氧劑量下對鎳去除率的影響

四、產生污泥產量及特性

回收之污泥分為兩階段，分別為臭氧階段產生之氫氧化鎳污泥及加鈣階段產生之磷酸鈣污泥，其特性列於下表 1，臭氧階段產生之氫氧化鎳污泥產量約為 50 kg/day(乾重)，其鎳含量約為 60%(乾基)，換算為氫氧化鎳純度約為 93%(乾基)；加鈣階段產生之磷酸鈣污泥產量約為 400 kg/day(乾重)，其尚含鎳已低於偵測極限(乾基)。

表 1 兩階段沉澱物之特性

	鎳	磷
進流水濃度(mg/L)	4000	23500
上清液濃度(mg/L)	85	500
去除率(%)	98%	97%
產出污泥		
污泥特性	含鎳量~60%(乾基) 氫氧化鎳純度~93%(乾基)	鎳含量小於偵測極限

(一) 臭氧階段鎳污泥應用可行性評估

鎳為不鏽鋼的原料之一，不鏽鋼在大陸地區的需求逐年升高(World Bureau of

Metal Statistics, 2005)，對於不鏽鋼需求的升高也帶動大陸地區對於鎳礦的需求，大陸地區雖有鎳礦床，但其產量不足以應付國內消費需求，因此需要仰賴進口，進口之原料主要為鎳含量 16~40% 的鎳鐵合金及鎳含量 1~2% 的鎳礦為主(台灣經濟研究院, 2008)，而於 2019 年 10 月底鎳礦出口大國的印尼突宣布鎳礦出口禁令導致鎳價大漲 1.2% (Landon Metal Exchange, 2019)，印尼的出口禁令也導致中國大陸地區在 2019 年 11 月創下自 2014 年 1 月以來最高的鎳礦進口量為 334 萬噸(中國海關總署, 2019)，可見中國大陸地區鎳仰賴進口，鎳價易受國際影響，且其國內對鎳礦有一定需求。臭氧階段產生之鎳污泥鎳含量為 60%，含鎳純度不僅高於鎳礦，亦高於鎳鐵合金，顯示臭氧階段產生之鎳污泥具有市場經濟價值。

(二)加鈣階段磷酸鈣污泥應用可行性評估

磷化物主要應用於磷酸肥、複合肥或飼料添加劑，亦用於農藥、清潔劑製造，甚至食品添加皆會用到磷化物，根據台灣財政部關務署統計 2014 年台灣地區進口磷化物約 850 千噸，其中 800 千噸磷化物被用於上述提及之用途，而其餘約 50 千噸則用於工業以製造工業生產助劑、醫藥品、實驗藥劑及電子業用以半導體、二極體製造等等。加鈣階段產生之沉澱物，若其無法應用於肥料、飼料及食品添加劑，仍可以用在非飼、肥料用途上，根據台灣財政部關務署 2018 年統計資料顯示，該年度進口非飼、肥料用的磷酸氫鈣就高達 9 千噸，顯示加鈣階段產生之磷酸鈣污泥亦具市場價值，另，本研究將加鈣產生之沉澱物施灑於盆栽植物之生長情形。

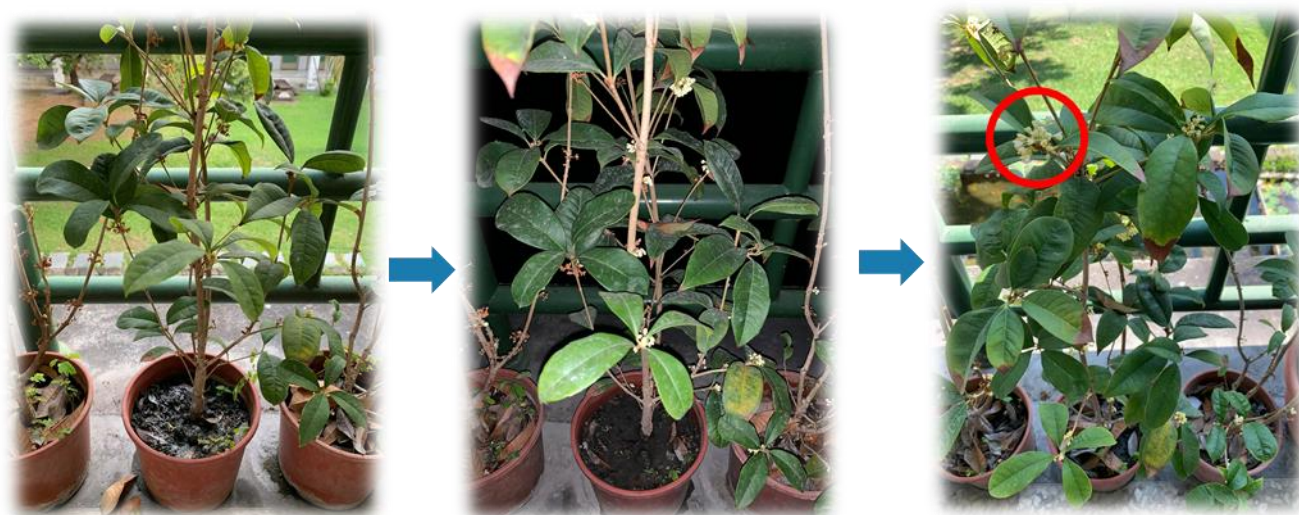


圖 8 以實驗產生之磷酸鹽結晶物施用於園藝花卉中

陸、結論

1. 由化鎳廢液中組成分析結果看來，若用減壓濃縮法或低溫冷凝處理此股廢液，其污泥不僅會有鎳、磷之成份，亦含無機鹽類(鈉、硫)，有機性物亦一同轉化成廢棄物，造成後續成本上升。
2. 廢液中測得總鎳濃度為 6000 ± 5800 mg/L 及總磷為 24000 ± 7000 mg P/L，其結果顯示水質浮動大。此外，磷物種分佈情況，結果顯示次磷酸鹽為 8,861 mg P/L、亞磷酸鹽為 7,610 mg P/L、正磷酸鹽為 121 mg P/L。原廢液中僅含少量正磷酸鹽，若直接以加鈣進行化學沉澱效率相當低，因此需配合氧化處理，將其轉成正磷酸鹽後才能以化學沉澱去除。
3. 以臭氧對稀釋 10 倍之原廢水進行臭氧實驗以評估最佳氧化條件，實驗結果顯示以臭氧處理此股廢液可行性高，可有效氧化磷酸鹽類並破壞螯合鎳。不同廢液 pH 下，對於氧化效果影響實驗發現，將 pH 調整至鹼性後氧化效果優於未調整 pH 的條件。
4. 將 pH 調整至 9 後進行實驗，即使實廠水質差異甚大，臭氧對其氧化效果差異卻不大，皆能將幾乎百分之百的磷氧化為正磷酸鹽，有利於實廠操作。
5. 臭氧階段鎳去除率約 80%，產生之氫氧化鎳污泥產量約為 50 kg/day(乾重)，鎳純度為 60%(乾基)，且換算為氫氧化鎳純度約為 93%(乾基)；加鈣階段加入氯化鈣(莫耳比 Ca/P=1.2)，總磷去除率為 97%，兩階段總鎳去除率為 98%，產生之磷酸鈣污泥產量約為 400 kg/day(乾重)，磷酸鈣鎳污泥小於偵測極限(乾基)。
6. 產生之鎳沉澱及磷酸鈣沉澱物具市場經濟價值及後續再利用價值，實驗綠色化學節能減廢之目的。

柒、參考資料或其他

A. Da Pozzo and E. Petrucci, "Sequential use of Fenton and electro-Fenton process for the oxidation of an effluent-containing hypophosphite and phosphite," *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, no. 5, pp. 1352-1360, 2015.

C. L. Li, H. X. Zhao, T. Tsuru, D. Zhou, and M. Matsumura, "Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrodialysis," *Journal of Membrane Science*, vol. 157, no. 2, pp. 241-249, 1999.

L. Egle, H. Rechberger, and M. Zessner, "Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 105, pp. 325-346, 2015.

L. Li, N. Takahashi, K. Kaneko, T. Shimizu, and T. Takarada, "A novel method for nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless nickel-plating

solution," *Separation and Purification Technology*, vol. 147, pp. 237-244, 2015.

P. Liu, C. Li, X. Liang, J. Xu, G. Lu, and F. Ji, "Advanced oxidation of hypophosphite and phosphite using a UV/H₂O₂ process," *Environmental Technology*, vol. 34, no. 15, pp. 2231-2239, 2013.

S. Tian and Z. Zhang, "Photo-electrochemical oxidation of hypophosphite and phosphorous recovery by UV/Fe²⁺/peroxydisulfate with electrochemical process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, pp. 1075-1085, 2019.

Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Current Pollution Reports*, journal article vol. 1, no. 3, pp. 167-176, 2015.

Y.-H. Huang, H.-T. Su, and L.-W. Lin, "Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, no. 1, pp. 35-40, 2009.

Y.-J. Shih, C.-P. Lin, and Y.-H. Huang, "Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 104, pp. 100-105, 2013.

Z. Zhao, Z. Liu, H. Wang, W. Dong, and W. Wang, "Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents," *Chemosphere*, vol. 202, pp. 238-245, 2018.