

皮革、染整、電鍍等工業水污染防治(一)

吳興渝*・王宏敏**譯

摘要

1.英國沃森·郝克斯萊 (Watson Hawksley) 顧問工程公司受經濟部工業污染防治技術輔導小組之委託，研提本篇報告以討論關於臺灣地區皮革、染整、電鍍等工業的廢水污染防治問題，其資料則依據1982年4月該公司所派遣之專家實際考察收集而得。

2.報告中主要在於討論如何使廢水排放量與污染負荷減至最小 (Minimization)，及放流水的性質，工廠的排放系統，廢水處理，以迄廢污泥的處置建議。

3.報告中所建議的處理程度，係分別適合排放於不同的承受水體：

(1)承受水體為衛生下水道及工業區綜合廢水處理廠。

(2)承受水體為適用於現行省市工廠放流水標準。

(3)承受水體為適用於未來較嚴格的放流水標準。

4.對於皮革及染整工業廢水的處理，包括物理，化學及生物等方法流程，以廢水之種類、污染度、最後放流水所要求的水質以決定所須處理方法，其中用生物處理法是被推薦的，有關以活性污泥處理系統（傳統法及延長曝氣法）及以旋轉生物接觸處理系統之細節均已予考慮，廢污泥用濃縮，適當的消化、貯存及在乾燥床或以機械脫水法亦已充分考慮。

5.先以傳統的化學處理法處理，污泥再用乾燥床或機械法脫水，為控制大部分電鍍廠污染最經濟、實際的方法，但購置此套設備的設備費用恐非為大多數小電鍍工廠所能負擔，因此有關減低處理成本的方法均予討論，同時大廠有興趣之特殊處理及金屬回收方法亦予敘述藉供參考。

6.本報告特別重視之處如下：

(1)製革業硫化物廢液之處理。

(2)活性污泥法處理廠曝氣系統之抉擇及其原理等參考數據。

7.結論建議：

(1)訂定放流水標準中硫化物的放流標準。

(2)經由檢討現行放流水標準 COD 之重要性（即 COD 與 BOD 之比），以確認標準的一致性。

(3)重新評估現行放流水標準中大腸桿菌項目的重要性。

(4)為安全處置工廠之廢污泥應建立其處理準則及管制辦法，尤其是對具有毒性之污泥。

8.本報告所討論處理程序設計之參數、及單元處理規模與其廢水平均污染度及處理效能等係基於經驗之判斷，總之這項資料為初步設計提供一項合理之基礎。必須強調的是因特殊廢水水質的多異性，其處理程序設計之參數及單元處理規模可能要加以局部修正才適合。因此在進行廢水

* 經濟部工業局第七組專員

**經濟部工業污染防治技術輔導小組研究員

處理廠細節設計前有關其廢水水量及水質分析非常重要，取樣應在工廠生產作業情況下間隔取之以求取水質組成與流量比率，當然如能預做實驗室之廢水模擬處理效能研究將更有助益，特別是應用在那些作業廢水污染度及處理效能變異大的染整工業方面。

工廠的廢水的排放系統

目前臺灣大部份工廠之作業廢水，衛生污水及雨水使用同一個排放系統；為了減少廢水處理量及費用，通常將地上水 (Surface Water) 與須處理的廢水分開，衛生污水是否與作業廢水合併處理並不重要，尤其是當衛生污水量及污染負荷很小時，目前處理衛生污水所採用的方法為先與作業廢水合併處理再經淨化槽 (Septic tank) 後分離排放，如有綜合處理廠則直接排放其下水管道處理，但無論用何種處理方法都必須包括生物處理。如果養份 (N, P) 有限，則將衛生污水與作業廢水合併處理較為有利，例如將衛生污水加入染整廢水可供給染整廢水所缺少的養分。

廢水排放量及污染負荷之減輕

任何廢水處理和廢污泥處置的問題的基本觀念，是尋求改變製程和製程控制的方法以減少污染源的廢棄物排放，而水量及污染負荷兩者均應予考慮。仔細的研究製造程序通常可減少廢污物處置問題，並可減少製程成本 (process costs) 或節省原料費，製造程序的修正可能須要花錢，但若總成本評估中包括廢污物處理費，則可發現製程的修正反而可減少總成本支出。

必須強調的是雖然由廠內管理制度 (housekeeping programme) 可達到實質的節省，但除非經常確實的監督執行，否則不易達到節省的目的。總之，良好的控制及管理是絕對必要的，而工廠雇用專人負責有關廢水排放和處理，通常是經濟有利的。

壹、電 鍍 工 業

一、電鍍之製程作業

如果要得到優良的產品，則被鍍物須有良好的表面處理。故須要一複雜的清洗程序以完全除去油 (oil)、油脂 (grease)、氧化物、和被鍍物表面的瑕疪。此段處理中被鍍物通常掛在電鍍架或置於籃中，由一個程序槽至另一個，在各程序槽間可能須水洗，一直至達到電鍍槽。電鍍後被鍍物仍須要清洗以除去其所含之被控制的製程溶液。

為了除去油和油脂 (oil and grease) 須使用有機溶劑 (例如，三氯乙烯)，乳狀清潔劑 (emulsion cleaner) 或熱的鹼性清潔劑。欲由鐵和非鐵物質除去氧化物和積垢應使用硫酸、鹽酸、磷酸和硝酸與硫酸的混合酸為浸酸液。在最終表面處理前有時須電解液清洗或鹼性溶液清洗 (為了裝飾加工)。此外，在上述的製程中可能包括使用含氯化物溶液，清洗程序的每一階段後皆須水洗，以避免將製程溶液由一個槽帶至下一個槽。

電鍍製程包括鍍鎔、鉻、銅、鎳、和鋅，由於製程溶液會被帶出，故各製程和最終製程由清洗所排放的水中的金屬離子濃度各不相同。

二、廠內製程改善及控制

當評估放流量和污染負荷時，除了考慮所有減少廢水的方法外還應考慮下列因素：

1. 放流水或冷卻水再用的可能性。
2. 收集和再用以蒸氣間接加熱產生的冷凝水。
3. 廢水採階梯式的再用，就是將一程序的放流水做為另一程序的原水 (raw-water)，即一般所謂的逆洗法。
4. 檢查製程之設備（槽、閥、水龍頭、泵的防漏部分 (pump glands)，輸送管線，加熱旋管 (heating coil)），例如，僅由泵之接合的洩漏就可達 $7 \sim 8 \text{ l/h}$ 。
5. 在所有橡皮管上加裝噴水控制閥 (pistol-grip valve)。
6. 使用水表 (water meter) 做局部的用水管制 (local control)。
7. 儘可能將特殊的污染物或有毒廢棄物分離，做個別的處理和處置。
8. 在管線入口處裝置反虹吸設備和自動關閉閥 (self closing valve) 以利於調整。
9. 在須要的地方裝置滴盤 (drip trays) 和防濺板 (splash guards)。
10. 儘可能的使用乾式清理法，代替常用的水洗法。
11. 定期檢查槽的內襯，以避免因損壞而使廢水排放超過處理負荷。

下面是從事研究電鍍工業減少廢汚物的方法，值得加以考慮之處為：

1. 檢查電鍍架是否漏電，以避免增加帶出的電鍍液。
2. 確使在處理前碱性氰化物溶液未與其它的酸性廢水混合，以避免產生有毒的氰化氫氣體。
3. 確使氰化物放流水與鐵和鎳的化合物分開以避免形成氰化物的錯化物，此種錯化物不易以傳統的化學法處理。
4. 考慮在連續流動或清洗前先用靜止式清洗，以減少原水 (raw-water) 消耗量，須處理的廢水量和有關的費用。
5. 考慮使用特殊的技術回收製程金屬 (process-metal) 或製程溶液 (process-solution)，例如，真空蒸餾（即濃縮並再用用過的鉻酸電鍍液），電解法回收金屬，或離子交換法。因為臺灣大部分的電鍍工廠的規模太小，故使用這些方法並不經濟；但在中型或較大的電鍍工廠中值得考慮使用這些回收方法處理某些廢水，例如，目前三陽和聚惠工業公司已採用真空蒸餾法回收鉻酸，其它的回收方法將在電鍍廢水之處理中詳細的討論。

如上面所說的，在四月初來臺灣所考察的16家工廠多未使用過量的水，例如，由考察的工廠所收集的資料顯示在製革程序用水量為 $25 \sim 56 \text{ m}^3/\text{噸濕鹽皮}$ ($\text{m}^3/\text{tonne wet-salted hide}$)，在英國和歐洲此類工廠一般的用水量為 $45 \sim 50 \text{ m}^3/\text{噸濕鹽皮}$ ，相比之下已為經濟的用水率。由考察的工廠的計算顯示硫化物化學藥品（用於脫毛程序）和含鉻之化學藥品（用於鞣革）的用量與英國皮革業所公布的數字接近，然而在考察的工廠中仔細的調查顯示，工廠方面仍應努力減少放流水和放流水中的化學藥品。

三、電鍍作業廢水之特性

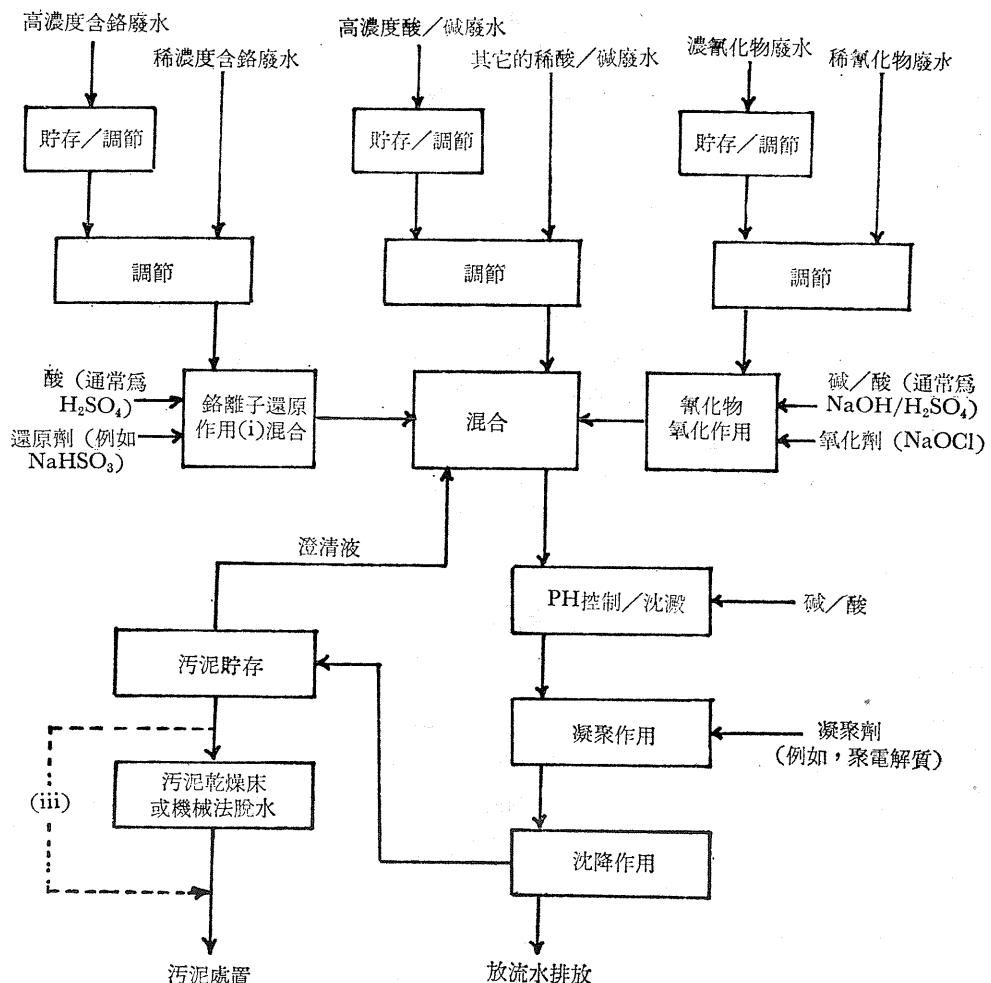
電鍍作業包括被鍍物品之表面預處理，再利用電解法將金屬鍍於欲鍍之物體的表面。故在此

製造程序中會產生不同的清洗水，且週期性的排放含不同重金屬的濃縮廢液。

電鍍廢液中若有鉻離子存在，係呈三氧化鉻的形式（來自鉻酸 Cr^{+6} ），通常其中亦含鹼性的氯化物。鹼性氯化物和酸性鉻離子的清洗水，用過的濃縮液（spent concentrates），通常須與其它的酸鹼廢液分離，先做適當的處理以避免危險。放流液中氯化物和金屬的濃度變化差異很大，要視工廠的操作量和性質而定，例如，通常總放流量中平均總金屬濃度之範圍在 $20 \sim 100 \text{mg}/\ell$ 。

四、電鍍工廠的廢水排放系統

先以中和法處理電鍍及金屬表面處理之廢液，並以重力沉降法分離沉澱的金屬氫氧化物及懸浮固體，再用化學處理法處理六價鉻及氯化物。此法廣用於金屬表面處理工廠，通稱為傳統處理



註 (i) 在化學還原作用前將含鉻廢水與普通的酸／鹼水分開處理不是必須的，但在氯化物氧化作用之前氯化物廢水必須分開處理。

(ii) 分批式處理系統中，除了氯化物氧化作用外，所有的放流處理操作皆可在同一槽中進行。

(iii) 當污泥量很少，可將液體污泥直接送到集中脫水廠或管制處置場。

圖一 傳統處理法

法。處理流程如圖一。

用傳統處理法處理之廢液可達目前工廠放流水和下水道放流標準，氰化物濃度需符合外，總重金屬 (total heavy metal) 濃度低於 10 mg/l ，為因應較嚴的放流標準，如總重金屬濃度 5 mg/l ，則須加裝最終放流過濾設備，例如用沙或沙與無煙煤 (sand/anthracite) 過濾器。臺灣將來雖未必用更高的標準，但無論如何以較有效的處理系統做進一步的改善是必須的。

實地考察之 5 家電鍍廠皆採用傳統法處理廢液，毫無疑問的，化學處理技術可提供大部份經濟可行的方法，控制臺灣大多數但不是全部的電鍍廠的污染，但設備費與操作費可能是大部份工廠一個嚴重的問題，因為臺灣大部份的電鍍廠相當小，放流流量在 $7.5 \sim 23 \text{ m}^3/\text{d}$ ，而所考察的工廠的放流量在 $40 \sim 500 \text{ m}^3/\text{d}$ 。雖然可用簡單的分批式處理槽減少設備費，每星期操作 1~2 次以簡化操作處理，但主要是用於化學藥品和污泥處理的操作費則無法減少。不論政府輔助是否可減輕工廠財務的負擔。真正合理的解決之道是以較大的工廠代替目前小廠林立的情形。在過去 10 年英國許多小電鍍廠已紛紛關閉，部份是因為電鍍物品被塑膠製品取代造成電鍍業的式微，但主要是因為防治水污染所須的費用大幅增加。

將鄰近地區的電鍍廠放流水集中處理在某些地區是值得詳加研討的，廢水處理廠的建造費和操作費可由放流工廠分擔，費用分擔可根據廢液的體積，濃度和污染物種類決定。集中處理主要的優點，是同體積時大處理廠的投資額比數家小處理廠的總投資額少，其它還有能够儲藏和用某些廢料做為處理劑，降低操作費和最終污泥處置費用。特別要注意的是各種廢液的初期處理 (initial treatment) 必須個別處理，例如，若不小心將碱性氰化物廢液與工廠中其它的酸性廢液混合，則會放出高毒性氣體氯化氫 (HCl)，而傷害處理廠的操作員，故在設計之初須小心仔細的設計排放系統，以避免此種危險。

電鍍廢液中的氰化物用氧化法除去，而六價鉻則以還原法除去，因此須先將含氰化物及鉻之廢液分別處理，再混合處理二種廢液中所含的有毒金屬，金屬回收的設備費相當高，似不能為臺灣一般工廠所負擔。

五、電鍍廢水之處理

(一) 含氰化物廢水

氰化物不能如大部分的金屬用普通的碱除去，因此需要特殊的處理，氰化物溶液中加入硫酸亞鐵和石灰會產生鐵氰錯化物 (complex cyanide of iron)，使部分的氰化物以不溶性之亞鐵氰化鐵 (ferric ferrocyanide) 的型式除去，溶液中剩餘的氰化物濃度視放流處理方式而定，通常為 $5 \sim 20 \text{ mg/l}$ ，但此法並不常用，且處理後的放流水無法達臺灣地區工廠放流水標準 (2 mg/l CN^-)，為了完全除去氰化物，通常使用氯化法是需要的。

氯化過程中首先將高毒性的氰化物氧化為毒性較低的氰酸鹽，再氧化為無害的二氧化氮 (為碳酸氫鹽的型式， HCO_3^-) 和氮。常用的氧化劑為次氯酸鈉 (NaOCl) 或氯氣，氧化劑的選擇視相對成本 (relative cost) 而定，通常小型處理廠用次氯酸鈉 (含 15% 可用的氯) 較便宜，且處理上亦較安全。

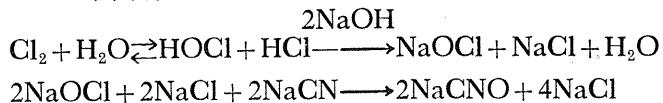
第一階段的氯化過程中最適 pH 值約為 10，第二階段中約為 8.5。每一階段的反應時間 (reaction time) 需要大於 30 分鐘，如果用次氯酸鈉為氧化劑，則其本身的碱性和廢棄氰化物的碱性足以減少或避免在第一階段的氯化過程中加碱 (通常為 NaOH)，但若用氯氣為氧化劑則須

加碱維持所要求的 pH 值，而無論使用何種氧化劑在氯化過程的第二階段皆需加酸。

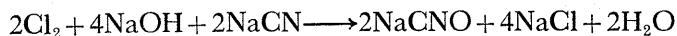
氯化物（以氯化鈉為例）與其它化合物的化學反應如下：

第一階段：將氯化物轉變為氰酸鹽

以 NaOCl 為氧化劑：

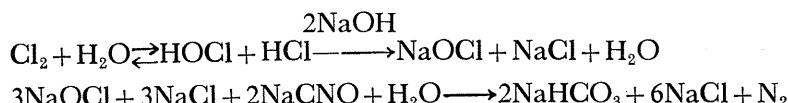


以氯氣為氧化劑：

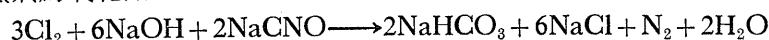


第二階段：將氯化物轉變為二氧化碳（碳酸氫鹽的形式）和氮氣

以 NaOCl 為氧化劑：



以氯氣為氧化劑：



總淨反應 (Overall Net Reaction, 第一和第二階段)：

以 NaOCl 為氧化劑：



以氯氣為氧化劑：



將氯化物氧化為氰酸鹽，理論上每公斤氯化物 (CN) 需用 2.73 公斤氯氣，實際上由於廢水中含其它可氧化的物質，故氯氣需要量通常比理論值高 1—25%，通常每公斤氯氣須 1.125 kg 苛性鈉相當於 3.07 kg NaOH/kg CN，實際上此量已充分滿足廢水所要求的鹼性。使用氯氣為氧化劑時，由於氯化物廢水本身具鹼性，故只須此量的 60—90%。

第二階段中係將氰酸鹽轉變為二氧化碳（碳酸氫鹽的形式）和氮氣，理論上每公斤氰鹽換算為氯化物 (CN) 需 4.09 公斤氯氣，由於廢水中含其它的可氧化物質會形成少量的一氧化二氮 (N_2O) 和揮發性的三氯化氮 (NCl_3)，故氯氣需要量較理論值為高。理論上每公斤氯氣須 1.125 公斤苛性鈉，相當於每公斤氯化物廢水須 4.6 公斤苛性鈉，若 pH 值超過 10，則此階段反應停止作用。

整體來講，每公斤氯化物完全氧化須 6.82 公斤氯氣，實際操作中氯氣使用量比理論需要量高數個百分比，而苛性鈉使用量則稍減。但必須要注意，無論用何種氧化劑氯氣需要量皆相同。

當氯化處理為分批式 (batch) 在一個槽中進行，氯氣需要量可由分析混合廢水 (mixed waste water) 中之氯化物的含量計算，pH 值可用 pH 測定器或 pH 試紙控制。連續式工廠中，反應在二個串聯的槽中進行，調節槽的停留時間約 2 小時，以電位控制自動閥 (solenoid valve) 接於氧化還原電位控制器 (oxidation-reduction potential (ORP) Controller) 以調整化學藥品的添加量，在此系統中第一階段的氧化電位控制在 350~400 mV，第二階段在 600~650 mV。

標準的處理程序其處理效率能達 99% 或更高，殘餘的氯化物濃度不會被測出。使用簡單的機

械攪拌器可使處理用的化學藥品迅速分散並保持氧化效率。攪拌器的尺寸 (sized) 必須使槽中物每分鐘充分的攪拌一次。分批式處理通常使用二個槽，一個收集分離的廢水，另一個處理貯存的廢水，如果濃縮廢水的排放十分頻繁，則須要另加一個槽以調節廢水的流量。可用側置 (side-mounted) 或類似於可移動的攪拌器 (movable tank mixer) 做有彈性的操作。

氯化作用可分解大部分的氰錯化物，例如在電鍍工廠放流水的鎘、銅、鋅等之氰錯化物，由於此法不易分解氰化鎳，及亞鐵氰化物 (ferrocyanide)，因其較為安定，故含鎳和鐵的廢水可與普通的酸性或碱性廢水分開處理。

氰化物處理技術除了碱性的氯化處理外，其它的處理方法有臭氧氧化法 (oxidation by ozone) 以臭氧和紫外線分解 (oxyphotolysis)，過氧化氫和電解氧化 (electrolytic oxidation) 等，但這些方法與碱性的氯化法相比下皆有技術或成本上的缺點，故不常用。

(二) 含六價鉻離子廢水

通常含六價鉻離子的廢水在 pH 為 2—3 時加還原劑，可將六價鉻離子還原為三價，與其它的放流水混合後再加苛性鈉，碳酸鈉或石灰進行中和及沉澱作用。六價鉻離子之還原通常以亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3)，亞硫酸鈉 (Na_2SO_3)，重亞硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 或二氧化硫氣體等為還原劑；若使用二氧化硫氣體通常需加裝控制系統以確保操作的安全，故以鈉鹽為還原劑較佳；四月初在臺考察的五家電鍍工廠皆用亞硫酸氫鈉。由於礦酸 (mineral acid) 及其金屬鹽不會干擾還原作用。故將含鉻廢水分開處理不是必須的，但整體來講將含鉻廢水分開處理較為經濟。

若以硫酸亞鐵為還原劑，亦有助於凝聚及中和作用，但與前面所提的還原劑比較時則可明顯的看出以硫基化合物 (sulphur-based compound) 為還原劑較佳，以還原一公斤可溶性的 Cr^{+6} 為可溶性 Cr^{+3} 為例，須使用 16 公斤的亞硫酸鐵和 5.7 公斤的硫酸（若廢水的 pH 值未達 2—3，則須要更多），但只須 3 公斤亞硫酸氫鈉，3.6 公斤亞硫酸鈉，2.8 公斤重亞硫酸鈉或 1.9 公斤二氧化硫，分別加 1.4，2.8，1.4 和 0 公斤硫酸（若廢水的 pH 值未達 2—3，則不止此量）。雖然硫酸亞鐵是最便宜的還原劑，但須要量相當大且在加碱後鐵離子會與鉻離子一起沉澱而產生大量的污泥。故基於經濟效益的觀點通常使用硫基化合物，使用不同還原劑產生之化學反應如下：

還原劑： NaHSO_3



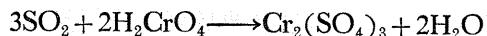
還原劑： Na_2SO_3



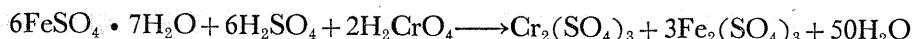
還原劑： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$



還原劑： SO_2



還原劑： FeSO_4



還原程序在廢水之 pH 為 2—3 時反應十分迅速，反應時間約 10—15 分鐘即可，可以連續式或分批式處理，處理程序與氰化物氧化的程序類似，但此程序只須一個槽便足夠了，分批式處理程序的控制係在加還原劑之前分析廢水中 Cr^{+6} 的含量，並儘量降低 pH 值至所要求的標準，或

觀察檢驗試紙由黃色轉為綠色亦可證明反應已完成。連續式系統係在還原劑加藥線上加裝電位控制自動閥 (solenoid valve) ，並且接於氧化還原電位控制器（通常使用範圍為 250~300 mV）以控制加藥量。

(三) 混合廢水的中和及沈澱

電鍍工業及金屬加工業混合廢水通常在 pH 為 7.5—9.5 (一般為 8.5) 使溶解的金屬沉澱，然後再於澄清槽中除去金屬離子的沉澱物，例如，鋁、鎂、鉻、砷、鎘、三價鉻、鈷、銅、鐵、鉛、錳、汞、鉬、錫和鋅等的沉澱物。此程序亦適用於任何能轉變為不溶性的物質，例如皂劑 (soaps)，磷酸鹽，氟化物和其它的化合物。

苛性鈉或碳酸鈉溶液，或石灰泥漿加入單一反應容器 (reaction vessel) 分批式系統 (batch system) 或反應槽 (連續式系統)，先經快速混合一分鐘，再進行慢速凝聚作用，若程序中使用石灰，則須較長的滯留時間，因為石灰的溶解度不高，欲使石灰完全溶解而使反應時間增加。

澄清槽以重力法除去固體的效率視廢水中懸浮固體的沉降速率而定，為了增加沉降特性，不論分批式或連續式處理通常須加凝聚劑，例如，少量的聚電解質、明礬、多元氯化鋁 (PAC) 、或硫酸亞鐵，再調整混合廢水的 pH 值。澄清槽的最小沉降時間為 2 小時，連續式系統的表面水力負荷 (surface hydraulic loading) 必須低於 $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

(四) 貫式廢水處理 (Integrated Wastewater Treatment)

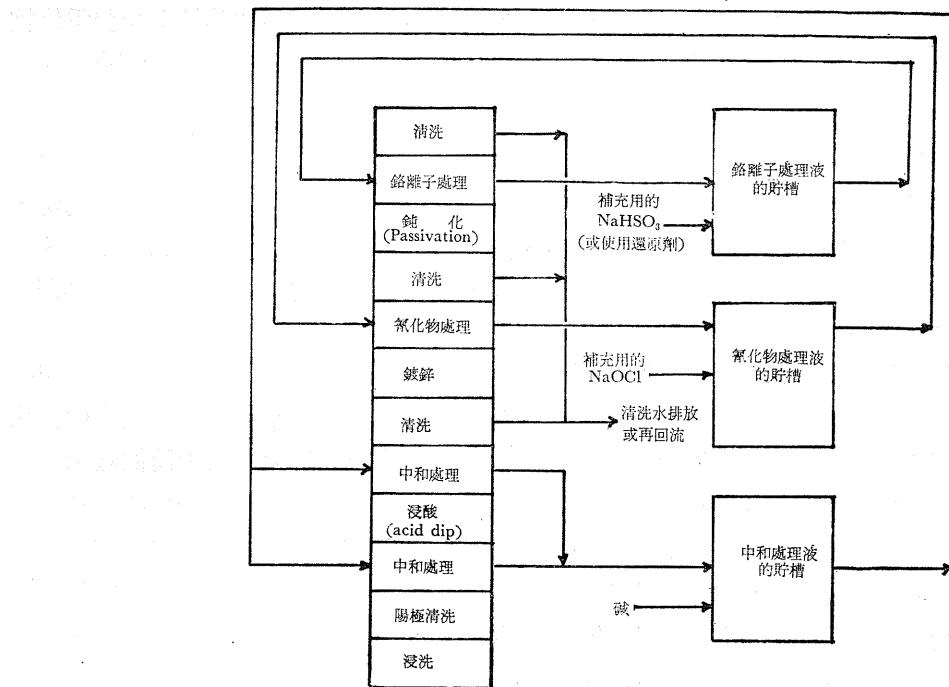
此種處理方法的名稱係得自其處理程序中，順序處理金屬加工所產生的放流水，以阻止有毒的污染物污染清洗水。當被鍍物離開電鍍槽後，以稀的化學溶液處理，此溶液與被鍍物表面上殘餘的電鍍液反應，並將有毒物質沉澱於清洗槽的帶出膜 (drag-out film) 表面。處理溶液在清洗槽和外面的貯槽間循環，在循環過程中使處理過程產生的固體沉澱、收集，並將處理液的濃度調整為其最初值。不同的污染物使用不同的閉合回路 (closed-loop) 處理系統，但所使用的化藥學品和化學反應與傳統處理法相同。被鍍物先以處理溶液清洗，再以水洗除去稀的處理溶液，因為沒有有毒的物質被除去，即水未被污染，故至少 50%，通常約 90% 的水被回流使用。

被污染的清洗水可以中和及沉澱和重力沉降法處理，使用多段的一貫處理系統 (multiple integrated system) 需額外的設備費，故此法僅適用於放流水超過 $15 \text{ m}^3/\text{h}$ 的中型或大型工廠，在此情況下由於可節省操作費而利於使用此法。雖然整個程序中須使用之化學藥品的花費與傳統處理法大致相等，但可省去在傳統處理法中調整清洗水之 pH 值所須的酸和碱。其它的優點尚有減少用水量 (視清洗水被再用的程度而定) 及減少污泥體積和污泥處理費 (這是由於在較濃的溶液中進行沈澱所產生之污泥的固體濃度較高)。處理流程如圖二。

(五) 回收程序 (Recovery Process)

1. 簡介

由於電鍍處理之藥品十分昂貴，故通常須用不同的處理方法將藥品自廢水中回收。回收操作的基本原理皆相同，即將清洗水中帶出的電鍍液 (dragged-out plating solution) 濃縮至能送回電鍍槽再用。回收程序包括蒸發、電解法、電透析法、離子交換法、反滲透法 (Reverse Osmosis) 等。回收程序通常與電鍍槽液 (plating bath) 形成閉環系統 (closed system)，除了用於電鍍物外沒有電鍍物品被消耗，且清洗水不須再處理即可排放。除了回收單元的清洗水 (purge stream)



圖二 一貫式廢水處理流程圖

，在許多適當的情況下回收系統可達零放流。

這些回收技術的設備費皆很高，由於臺灣的電鍍工廠規模皆很小，故這些方法不可能廣用於本地，但未來可能會合理的將小電鍍工廠淘汰以較大的電鍍工廠取代，下面仍將扼要的介紹幾種主要的回收程序。

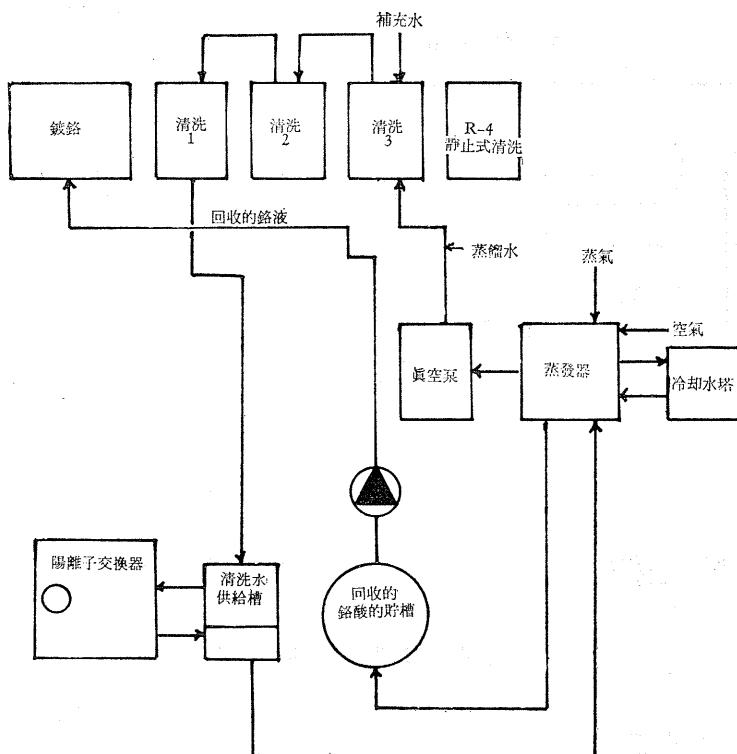
2. 蒸發 (Evaporation)

蒸發是用於回收清洗水中電鍍用之化學藥品的第一個分離程序，此法係將被污染的清水水煮沸，以除去大量的水，並將其濃縮至電鍍槽能再用。冷凝的蒸收回流做為清洗槽的清洗水。蒸發速率 (boiling-off rate) 或蒸發能力 (evaporator duty) 維持在使電鍍槽 (plating bath) 中的水平衡。蒸發作用通常在真空下進行，以防止電鍍槽中的添加劑發生熱分解作用 (thermal degradation) 和減少程序所消耗的能量。

此程序通常用於逆洗式回收鉻酸，回收效率受電鍍槽中不純物的組成而定，但此問題可以解決，例如，在閉合回路 (closed-circuit loop) 中以陽離子交換器 (cation-exchange column) 除去電鍍液中溶解的金屬和過量的三價鉻，但此程序不影響鉻酸鹽離子。目前三陽工業公司，聚惠工業公司已使用真空蒸餾回收鉻酸。處理流程如圖三。

3. 電解回收法 (Electrolytic Recovery)

此程序與一貫式處理法 (integrated treatment method) 類似，被鍍物經靜止式清洗，被帶出的電鍍液再經電鍍槽處理後回流使用。此套設計係自稀溶液中將金屬有效的沉積；特別適用於貴重金屬，主要的優點是回收產品為金屬形態。當金屬逐漸沉積於陰極時，將其週期性的送至電鍍槽，將沉積的金屬做為電鍍槽的陽極。



圖三 以蒸發法回收鉻酸之處理流程圖

此程序限於使用一段或多段電解池 (cell) 回收各種金屬，且適用於大部分的重金屬陽離子，但不適用於鉻離子 (如鉻酸鹽陰離子的狀態)。操作費視金屬種類和其濃度而定，通常回收一公斤的金屬須要能量 6-10KWh，另外馬達須要動力 1.5-10 KWh。操作費可自回收之金屬的價值抵消，且無汚泥產生故不必考慮汚泥處置方法，並可節省補充水費。

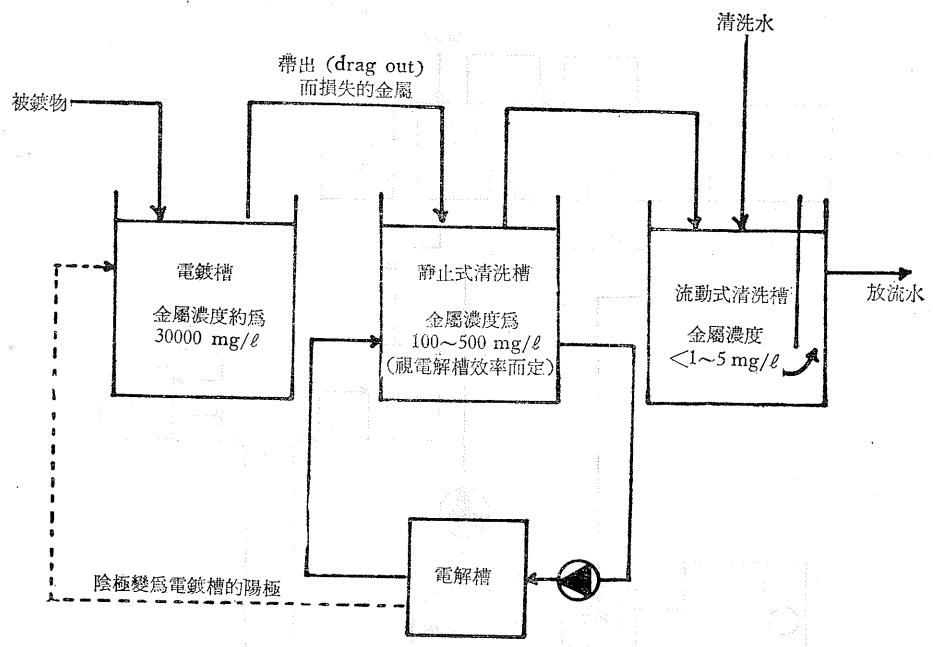
電解法之處理流程如圖四。

4. 電透析法 (electrodialysis)

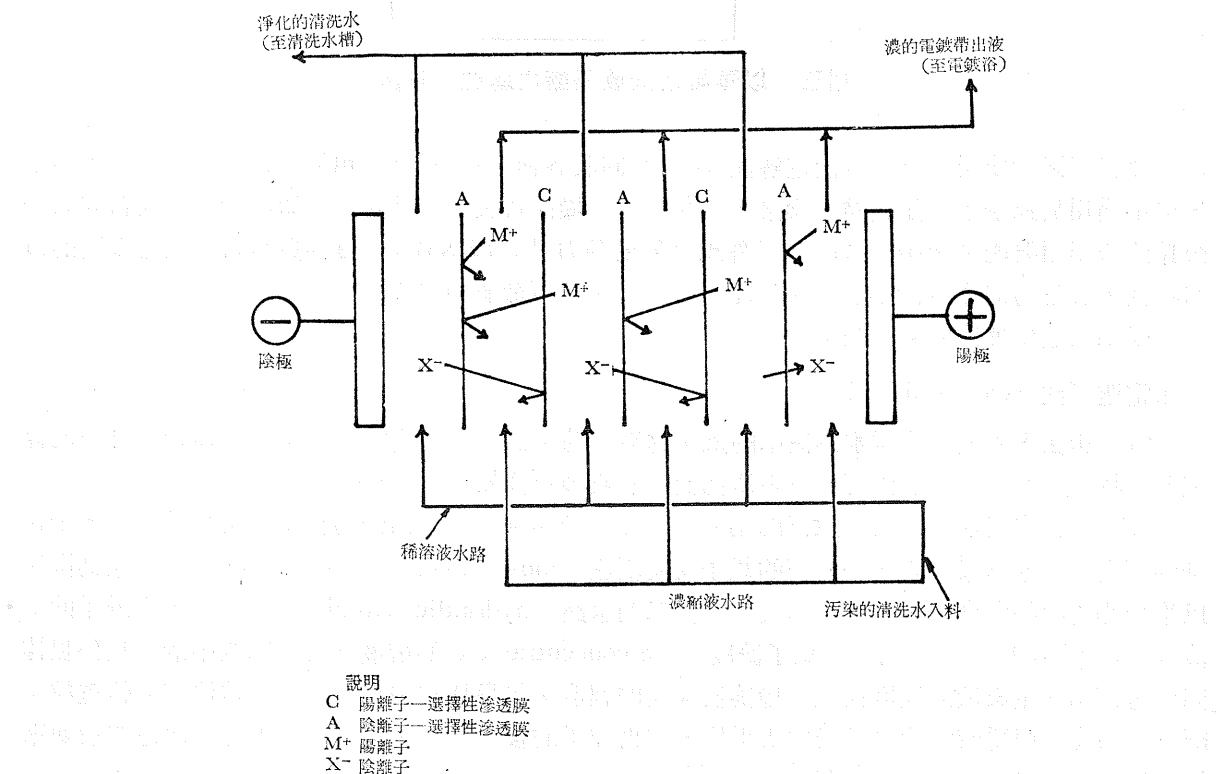
電透析法可濃縮或分離水溶液中的離子物質，精製鹽類水溶液 (brackish water)，目前已經證明，特別是在美國，此法可自電鍍清洗液中回收金屬鹽類 (metal salts)。

此程序係水溶液流經交替放置的陽離子和陰離子滲透膜，利用滲透膜間的電位差做為離子運動的驅動力。通常滲透膜為一層薄的離子交換樹脂 (ion-exchange resin)，並以合成纖維為襯底以增加滲透膜的強度。流體流經薄膜後分為二個水路 (hydraulic circuit)，一個為不含離子的溶液 (ion-depleted)，另一為含高離子濃度 (ion-concentrated) 的溶液。每一回路中的流量係根據回至電鍍槽之電鍍液的濃度而定，稀溶液淨化的程度，係根據滲透膜間的電位差決定。帶電粒子經過膜的能力與稀溶液的離子濃度成正比，因為離子的運動速率與電位差成正比，故選擇最適系統要衡量電費和回收效率間的關係。

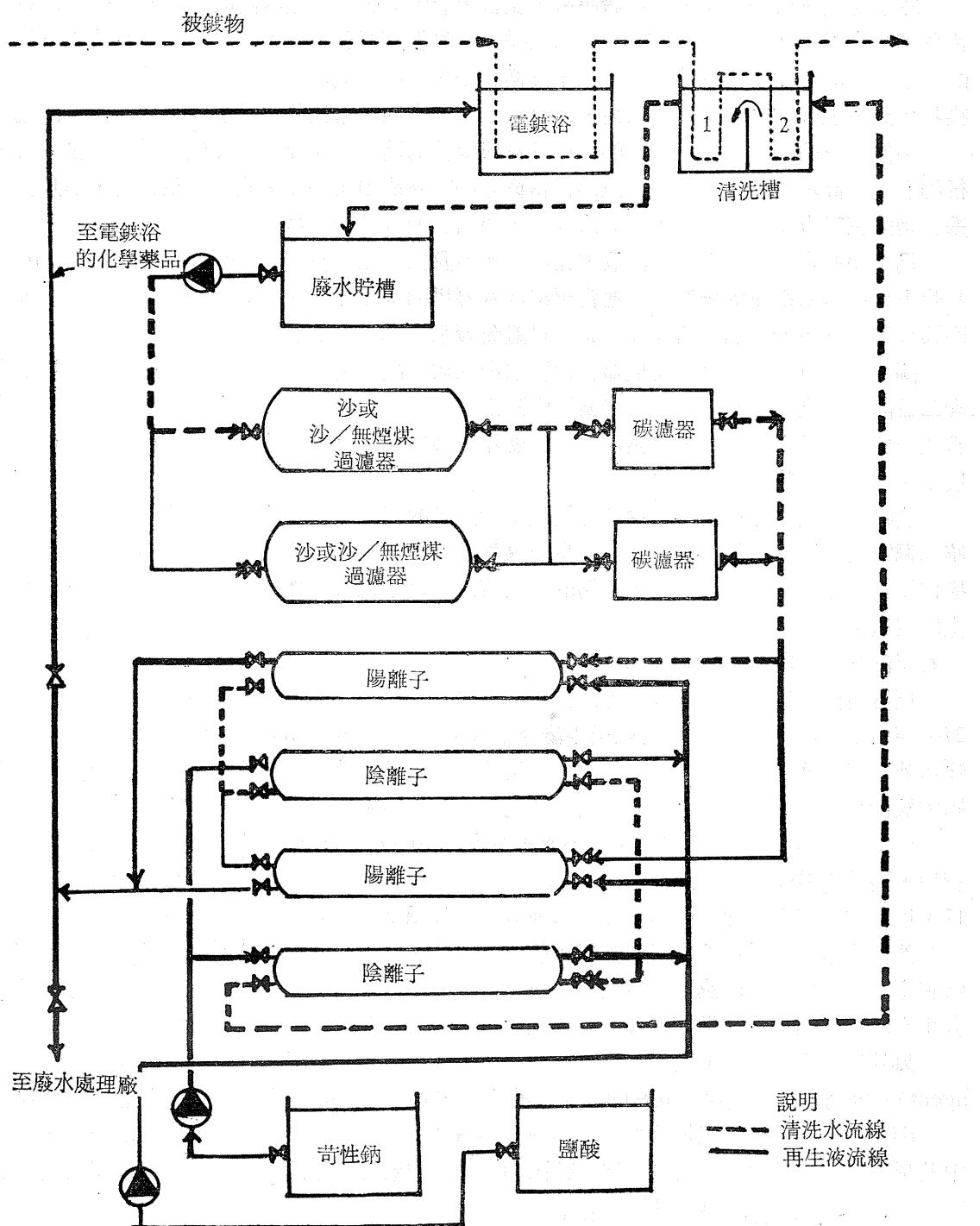
電透析法處理流程如圖五。



圖四 電鍍回收法



圖五 電透析法處理流程圖



圖六 離子交換法

5.離子交換法 (ion-exchange)

離子交換法係化學溶液流經樹脂床，並自溶液中除去帶正電的陽離子（例： Cu^{+2} , Fe^{+2} ）或帶負電的陰離子（ CrO_4^{-2} , CN^- ），除去離子的過程係樹脂表面帶電的粒子與溶液中帶相同電荷的粒子之間的交換。在電鍍工廠中離子交換法是用於除去經傳統處理法處理後之廢水中微量的污染物，以適應較嚴的污染管制法規，或自某些清洗水回收帶出的電鍍液並將淨化的水回流再用。

不像其它的回收系統，此法的經濟效益與溶液的濃度成反比，故此法最適用於稀溶液，處理後的水具有高純度。此法主要的缺點係當樹脂的交換能力用盡後，樹脂必須再生，如此會使操作系統變的較為複雜，並產生少量的清洗水，而增加廢水處理負荷。

為了要保護離子交換器，溶液須先經沙或沙及無煙煤過濾器（sand or sand/anthracite filters）除去可能阻塞樹脂的懸浮物，通常視清洗水再用的程度和所使用的再生溶液，決定是否須在過濾器和離子交換器間加裝活性碳單元，以避免廢水中含過量的有機污染物。

圖六說明以固定床離子交換器自清洗水中回收鉻酸的處理流程。廢水流經一個陽離子交換器和二個陰離子交換器，在陽離子交換器中除去重金屬污染物，陰離子交換器中除去六價鉻離子。當任一個陰離子交換器失去交換作用時，應停止其作用並以苛性鈉溶液進行再生，改做為離子交換系統中第二個陰離子交換器。

陰離子交換器之再生作用會產生鉻酸鈉和過量的氫氧化鈉溶液（再生液），此溶液直接流至第二個陽離子交換，使鈉離子交換產生鉻酸和水，再送回電鍍槽使用。當二個陽離子交換器的交換作用皆達飽和時以鹽酸再生，用過的再生液通常以分批式處理，調整其 pH 值和使其溶解的重金屬沉澱。

6.反滲透法 (Reverse Osmosis)

反滲透法係以壓力差為驅動力的滲透膜分離（membrane separation）程序。廢水在表壓 27—54 巴爾 (bar) 下選擇性的經過半滲透膜 (semipermeable membrane) 的微孔後分為淨化的滲透液和濃縮液。多年來，商業化的反滲透單元已成功的濃縮和回流清洗水，並用於大規模的金屬電鍍操作廠，特別是在美國。目前主要是用於酸性鍍鎳操作之清洗水的濃縮。

商業化 RO 系統之主要缺點是不能維持滲透膜的效率，由於滲透膜的處理效率逐漸退化和積垢，而減少 RO 單元的處理能力，並須經常的換膜。進入 RO 系統之廢水的 pH 範圍須在 2.5—11，以使滲透膜有合理的使用時間，處理系統的最適 pH 值視放流水的性質和滲透膜種類而定。

然而滲透膜不適用於處理具高氧化能力的溶液，且此法對稀溶液的高度濃縮能力有限，故通常在室溫操作時其表面蒸發作用很小，為了濃縮故須另外增加一個小蒸發器，由於酸性鍍鎳液具有相當的表面蒸發，而為 RO 在金屬表面處理的主要應用者。

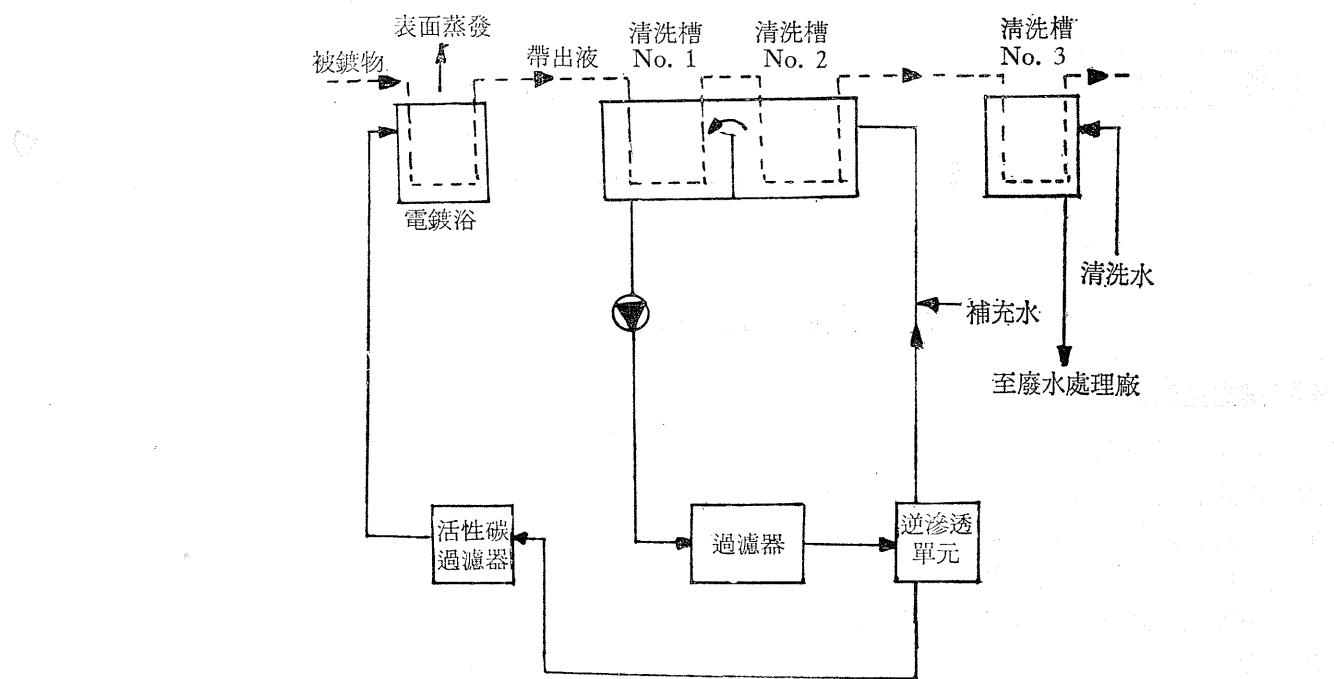
另外滲透膜不完全拒絕某些物質，例如非離子化之有機潤濕劑 (non-ionized organic wetting agent)，因為這個限制而須經常的分析電鍍槽之溶液，以了解電鍍槽中須要補充的化學藥品。

RO 單元之效率係根據流量，即須淨化的清洗水流經滲透膜之單位表面積的速率，和清洗水中某種溶解物的去除率，此值與滲透膜限制進入滲透液之成分的能力有關。去除率的定義為：

$$\text{去除率} : \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100$$

C_f ：廢水的入料濃度

C_p ：滲透液濃度



圖七為以 RO 單元回收帶出的鍍鎳液的處理流程說明。