

電鍍廢水之降低及處理技術

陳 宏 澤*

一、前 言

自從臺灣地區工業發達之後，廢水污染產生了公害，電鍍工業也不例外，排出的廢水，因為含有氰化物及重金屬之毒性，所以經濟部已成立工業污染防治技術輔導小組，從事技術輔導，並且在七十一年之六月底，舉行廢水污染防治研討會，其目的在引起工業界的重視，為了使臺灣地區有良好的環境，電鍍的廢水皆經過處理，以免廢棄的廢水流入地下水道與河川，產生嚴重的污染，破壞生態的環境，遺禍於後代的子孫，因此工業局已下定決心，呼喚各電鍍工廠一定要設置廢水處理，挽回已被污染的排水系統。

其實廢水處理的設備價格高昂，並不是目前中小電鍍工廠之財力所能忍受，因此在政府的要求及中小電鍍廠本身財力之情況下，產生了進退兩難的矛盾心理。然而為了下一代有更良好的生活環境，已達到非處理不可的境界。為此，筆者提出了降低廢水排出的要領，以及廢水處理可行的方法，供讀者參考。

二、降低廢水的產生

有關電鍍的廢水，其主要的污染源，來自酸鹼，重金屬及氰化物，要降低廢水的發生量，有下列幾種可行的方法，分別詳細討論之：

一、設置回收槽

每種會產生污染的處理槽之後設立回收槽，相信這是最簡單而可行的辦法，只要在操作上，將掛鉤吊架，從會產生污染的處理槽或電鍍槽帶出後，滴到回收槽，而小心的注意不滴落地板，就可大大的降低廢水的發生，不僅如此，當您 在回收槽中，如果存放着蒸餾水，則滴到回收槽內之酸鹼或電鍍液，將可用來補充電鍍槽及處理槽內水位之降低，這樣可避免原料不必要的浪費，又可減少污染的發生。相信回收槽的費用，在一個月內由原料的節省以及污染廢水的降低，所得到的利益，已可彌補過來，所以希望各電鍍工廠考慮看看，這是易而可行，淺而可解的方法，為何遲疑而不為呢？

二、電鍍水洗至少兩道

中小電鍍廠通常因為財力不足，所以在水洗時，往往只有一個水洗槽，但是，使用一道水洗，所需要的水量很大，而且電鍍工程，每次處理之後，都需要水洗，是用水量大的一種工業，因此所造成的流失量很大，會提高生產的水費，同時也會增加廢水的排出，如果您詳細的看看下列

* 工業技術研究院金屬工業研究所正研究員

水洗之計算，就可得到結論，水洗至少兩道，三道更好，這是因為大量節省用水，而又可降低廢水排出量。這又是易而可行、淺而可解的方法。設置之後，立即可以發生效果，希望電鍍工廠的業者，尚未實施的，儘快設置，以降低生產成本，減少水洗的費用。

「水洗之計算」

水洗的方程式是根據質量不減定律，化學藥品之帶入量等於水洗後在污水中之帶出量。假設單槽式，每批之表面積一定，則可用下面方程式表示之。

D表示電鍍物件每批帶入鍍液量以 ℓ/hr 表示之。

F 表示水流出量，每小時多少公升，即 ℓ/hr 。

C_t 表示鍍完後，帶入水洗槽內電鍍液之濃度，以 g/l 表示之。

Cr 表示水洗後，鍍件表面附有之濃度或流出污水之濃度，以每公升多少克表示之，即 g/l

將方程式(1)改爲比例方式

$$\mathbf{F} = \left(\frac{\mathbf{C}_t}{\mathbf{C}_r} \right) \mathbf{D} \dots \dots \dots \quad (3)$$

以 R_c 表示。則(3)式變爲

例 1. 鍍件一批，經測定之後，帶入之鍍液量為 0.5 l/hr ，其濃度為 120 g/l ，經單槽式水洗後，想獲得水洗中之濃度 1 g/l ，請問水流之流量維持多少？

$$C_t = 120 \text{ g}/\ell$$

$$\text{Cr} = 1 \text{ g/l}$$

$$R_c = \frac{120}{1} = 120$$

$$D = 0.5 \text{ } \ell/\text{hr}$$

$$\text{則 } F = R_c \cdot D = 120 \times 0.5 = 60 \text{ l/hr}$$

例 2. 鍍件放入桶內是以 $100 \text{ dm}^2/\text{min}$ 之速率進行，鍍件帶入液已決定用 $0.1 \ell/\text{dm}^2$ ，帶入水洗之鹽酸度是 $42 \text{ g}/\ell$ ，請問何種流率在水洗中可維持 $0.1 \text{ g}/\ell$ 之濃度？

$$C_t = 42 \text{ g/l}$$

$\text{Cr} = 0.1 \text{ g}/\ell$

$$R_c = \frac{42}{0.1} = 420$$

$$D = 0.1 \text{ } \ell/\text{dm}^2 \times 100 \text{ } \text{dm}^2/\text{min} \times 60 \text{ } \text{min/hr} = 600 \text{ } \ell/\text{hr}$$

$$F = R_c \cdot D = 420 \times 620 \\ = 268400 \text{ } \ell/\text{hr}$$

繼而假設水流方程式使用反向水流連續式，則二槽以上水流之方程式變為

例 3. 各種條件與例 1. 相同，請問利用 2 槽反向水流連續式，水之流率需多少？又 3 槽若干？

① 2 槽時

$$F = R_c^{\frac{1}{n}} D$$

$n = 2$

$$F = 120^{-\frac{1}{2}} \times 0.5 = 5.48 \text{ } \ell/\text{hr}$$

② 3 檯時

$$F = 120^{\frac{1}{3}} \times 0.5 = 2.5 \text{ } \ell/\text{hr}$$

例 4. 各種條件如例 2. 所示，請問利用 2 槽或 3 槽時，反向水流連續式之情況下，問水之流率若干？

① 2 槽式

$$F = R_c^{\frac{1}{2}} D = 420^{\frac{1}{2}} \times 620 \\ = 20.5 \times 620 \\ = 12700 \text{ } \ell/\text{hr}$$

② 3槽式

$$\begin{aligned} F &= 420^{\frac{1}{3}} \times 620 \\ &= 7.4 \times 620 \\ &= 4588 \text{ } \ell/\text{hr} \end{aligned}$$

又假設水流率已定，而要求水洗後鹽酸之濃度：那麼方程式(2)可改寫爲

R_{μ} 表示流率之比例

推演可得 n 檻之結果

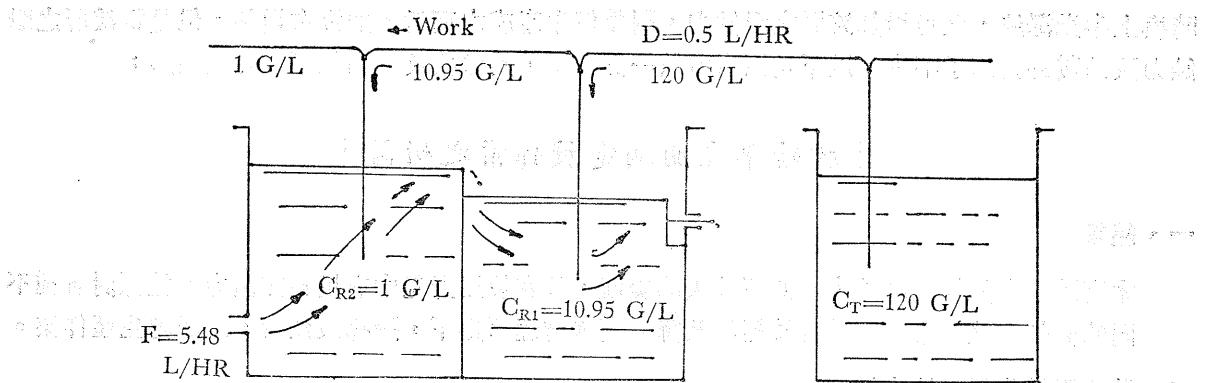
例 5 已知條件如下圖，求單槽式水洗後鹽酸之濃度若干？又 2 槽式反向水流連續式中鹽酸濃度多少？

①單槽式

$$Cr = Ct / (F/D) = 120 / (5.48 / 0.5)$$

②雙槽式

$$Cr = 120 / 10.95^2 = 1 \text{ g/l}$$



三、換用無污染的電鍍液

由於電鍍液的廢水具有較高的毒性，特別是氰化物浴，毒性大，因此許多專家學者，從事研究改進，尋找低污染，甚至無污染的電鍍浴，目前已有成就，有的還留在實驗室，但有的已經工業化了，例如鍍鋅的工程上，已開發了低氰化物電鍍浴以及無氰化物電鍍液，皆告成功，而使用於電鍍工廠中。

這些污染性低的鋅電鍍液，並有自製的光澤劑可以使用，所以在表面的光澤與鍍層的物理性質與氰化浴的鍍鋅層比較，不相上下，因此漸漸有鍍鋅之電鍍工廠，改用酸性無氰氯化鋅浴，其電鍍液之組成，以及操作條件如下：

電鍍液之組成

氯化鋅 ($ZnCl_2$)	100 g/ℓ
氯化鉀 (KCl)	220 g/ℓ
硼酸 (H_3BO_3)	28 g/ℓ
高活性光澤劑 A	30 cc/ℓ
光澤劑 B	1.25 cc/ℓ

操作條件：

鋅離子濃度	30~35 g/ℓ
氯離子濃度	18~20 cc/ℓ
硼酸濃度	24~30 g/ℓ
PH 值	4.5~5.5
溫度	20~40°C

如此，可以不必從事氰化物之廢水處理，則在廢水處理的項目中，就可省下氰化物之處理，導致廢水處理之設備及費用下降。

四、設計新的電鍍程序

在銅、鎳、鉻之裝飾電鍍過程中，有或無氰化銅浴來鍍銅，對整個鍍層表面之光澤以及耐蝕力，沒有影響。為何臺灣地區許多電鍍廠很喜歡使用？這是由於氰化銅之電鍍液有兩種功用，一是有電解脫脂之效果，另一是鍍銅層在鐵基底材上有很好之密着性，這樣可以彌補電鍍前處理之不良，故只要前處理做得完全，則氰化銅浴可以免用，這樣氰化物系的廢水處理就可以不設，同

時換上半光澤鎳，又可增加鍍層之耐蝕力，對整個生產成本而言，並沒有增加，但是電鍍層之耐蝕力及品質却提高了不少，以下是筆者所做一個實驗，其數據及結論如下，此實驗為：

「腳踏車左曲柄電鍍作業之研討」

一、緒言

本實驗在求如何使腳踏車左曲柄外表的美觀，且在使用過程中有足夠防蝕力，並探討各種不同的裝飾電鍍作業，在適合於經濟及降低廢水處理原則下，選擇最佳者，以適應生產作業。

二、裝飾電鍍作業方法之選擇

本實驗選擇雙層鎳單層鉻 ($BNi-Ni-Cr$) 裝飾電鍍工程行之，其理由基於下列數點：

1. 光澤美觀之比較：

從國產腳踏車另件表面處理各種裝飾電鍍工程中，其實驗鍍片外表之美觀在目視判斷下幾乎沒有差異而且完全相同。

2. 耐蝕性之比較：

雙層鎳單層鉻之鍍片耐蝕力遠較一般工廠使用單層銅，單層鎳、單層鎳 ($Cu-Ni-Cr$) 及單層鎳單層鉻者 ($Ni-Cr$) 為佳，雖較三層鎳單層鉻差 ($BNi-DNi-Ni-Cr$)，但是 $BNi-Ni-Cr$ 法成本低而且配溶液之化學原料來源易。

3. 原料來源難易之比較：

$BNi-Ni-Cr$ 者其所使用之電鍍液原料和 $Cu-Ni-Cr$ 及 $Ni-Cr$ 法相同，即硫酸鎳、氯化鎳、硼酸、鉻酐及硫酸，所不同者是前者使用之光澤劑為苦馬林 (Coumarin) 此劑在市面上可輕易取得，但三層鎳之電鍍中，有一層 Dur-Nickel 電件液之粉末微粒子，目前在市場上無法買到。

三、實驗步驟

1. 左曲柄電鍍程序：

三氯乙烯脫脂 → 水洗 → 熱鹼脫脂 → 水洗 → 電解脫脂 → 水洗 → 酸洗 → 水洗 → 半光澤鎳 → 水洗 → 光澤鎳 → 水洗 → 裝飾鉻 → 水洗 → 溫水洗 → 乾燥。

2. 各程序之標準溶液配方及操作條件：

(1) 热碱脱脂：

氫氧化鈉 ($NaOH$)	50 g/l
碳酸鈉 (Na_2CO_3)	50 g/l
正矽酸鈉 (Na_4SiO_4)	5~10 g/l
表面活性劑	適量
溫度	80°C
時間	5~15分

(2)電解脫脂：

氫氧化鈉 (NaOH)	50 g/ℓ
碳酸鈉 (Na_2CO_3)	50 g/ℓ
表面活性劑	0.1~0.5 g/ℓ
溫度	50~80°C
電流密度	5~15 A/dm ²
電壓	5~10 Volts
時間	0.5~3 分

(3)酸洗：

5 %硫酸溶液	
浸漬時間	30~40秒
溫度	室溫

(4)半光澤鎳：

硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240 g/ℓ
氯化鎳 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	45 g/ℓ
硼酸 (H_3BO_3)	30 g/ℓ
光澤劑 Coumarin HCHO	0.05~0.1 g/ℓ 2 cc/ℓ
電流密度	3A/dm ²
溫度	40~45°C
pH	4.0±0.2
攪拌	用低壓（附有空氣過濾裝置）之泵通氣，以每小時 0.3~0.6 m ³ 流量輸送
過濾	電解液可用人造纖維布紗連續過濾，其次數視其純度而定

(5)光澤鎳：

硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240 g/ℓ
氯化鎳 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	45 g/ℓ
硼酸 (H_3BO_3)	30 g/ℓ
光澤劑	適量
濕潤劑	適量
電流密度	3A/dm ²
溫度	40~45°C
pH	4.0±0.2
攪拌	用低壓（附有空氣過濾裝置）之泵通氣以每小時 0.3~0.6 m ³ 流量輸送
過濾	電解液可用人造纖維布紗連續過濾；其次數視其純度而定

(6) 裝飾鉻：

鉻 酸 (CrO_3)	250 g/l
硫 酸 (H_2SO_4)	2.5 g/l
$\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 : 1$ (重量比)	
溫 度	45~55°C
電 流 密 度	20 A/dm ²

四、實驗結果

1. 光澤與電鍍時間之關係如下：

表 一

鍍件號碼	電鍍時間(分)			目視光澤
	半光澤 Ni	光澤 Ni	裝飾 Cr	
1	5	10	1	良 好
2	10	10	1	良 好
5	15	10	1	良 好
4	20	10	1	良 好
5	25	10	1	良 好

(1) 目視判斷下，電鍍時間對光澤沒有影響。

(2) 鍍鎳層在 $3 \text{ A/dm}^2 \sim 3.5 \text{ A/dm}^2$ 電流密度下平滑度最佳。

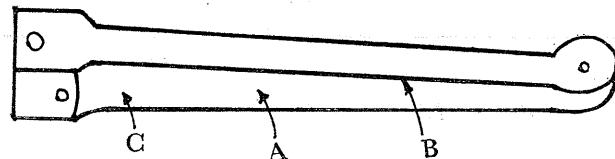
2. 鍍件平均鍍層厚度：

表 二

鍍件號碼	厚 度 (μ)			合 計
	Ni	Cr	合計	
1	8.9	0.20		9.10
2	12.0	0.20		12.20
3	15.1	0.20		15.30
4	18.1	0.20		18.30
5	21.0	0.20		21.20

上表所列為鎳層厚度是半光澤及光澤鎳之總厚度因為厚度計只能顯示總鎳厚度。

3. 本試驗之腳踏車左曲柄如下圖所示。由於各部電流密度之不同，在電鍍過程中，其厚度自然有異。在凹曲度高之處，電鍍厚度常低於平滑之金屬表面此乃由於電流密度低之緣故。這可從下面實驗數值而知。



表三

鍍件號碼	件置	厚度 (μ)			總計
		雙層 Ni	單層 Cr	合計	
1	A	9.0	0.20	9.20	
	B	9.2	0.32	9.52	
	C	8.7	0.16	8.86	
2	A	12.0	0.20	12.20	
	B	12.5	0.32	12.82	
	C	11.5	0.16	11.66	
3	A	15.0	0.20	15.20	
	B	16.0	0.32	16.32	
	C	14.2	0.16	14.16	
4	A	18.0	0.20	18.20	
	B	19.2	0.32	19.52	
	C	17.0	0.16	17.16	
5	A	21.0	0.20	21.20	
	B	22.5	0.32	22.82	
	C	19.9	0.16	20.06	

- (1)上面數值顯示 A, B, C 三處之鎳厚度差別不大，但對鉻來講其厚度相差甚巨。
- (2)電鍍液用空氣攪拌可減少電流密度差別。

4. 雙層鎳單層鉻法鍍層耐蝕力之實驗結果：

本實驗是利用鹽水噴霧法進行，其試液是利用15%之食鹽水在室溫中連續噴霧12小時而後取出目視其生銹程度，其結果如下：

表 四

鍍件號碼	厚 度 (μ)			鹽水噴霧試驗
	雙層 Ni	Cr	合 計	
1	8.9	0.20	9.10	生 鎹
2	12.0	0.20	12.20	不 生 鎹
3	15.1	0.20	15.30	不 生 鎹
4	18.1	0.20	18.30	不 生 鎹
5	21.0	0.20	21.20	不 生 鎹

五、操作要領

- 當左曲柄鍍件在未電鍍前有紅銹時，宜先用鋼絲輪磨光而後用布輪拋光。
- 左曲柄圓孔中有油脂、特別是有螺紋者，極難清潔在脫脂時，先用清潔布條沾三氯乙烯擦洗，以免污染電鍍液及影響鍍層之附着力。
- 不以銅打底而直接鍍鎳，為減少將來鍍層起泡脫落，施電解脫脂是必要的。
- 鎳鍍液用空氣攪拌，則形狀不太複雜之左曲柄其各處之電流密度相接近因此厚度上就不會有明顯差異。
- 鹽水噴霧實施前，宜在圓孔處塗塑膠漆。

六、結論

- 本法電鍍，外表美觀，光澤佳，耐蝕力強，而且操作時間只半光澤鎳10分鐘，光澤鎳10分鐘裝飾鎳1分鐘即可通過 C.N.S 規定。（鹽水噴霧耐蝕試驗）。
 - 從國產腳踏車另件表面處理。研討之報告與本法比較顯示有否銅打底對鍍層耐蝕力無多大影響，因此銅打底可以省略，則氰化物之廢水處理可免。
 - 依本法在 12μ 以上即可通過 CNS 耐蝕力之規定。
 - 本法與 Cu-Ni-Cr 者比較可節省10分鐘。
 - 本法與 Ni-Cr 者比較在電鍍操作時間上沒有差別但在耐蝕力上比較，從第 3 Cycle 後以 CaSS 法耐蝕試驗顯出相當優勢。
 - 本法在美觀耐蝕力及成本廢水處理原則下，確有提倡實施之價值。
- 上述四種方法，都可降低廢水之發生，同時又可省下廢水處理之費用，希望中小電鍍業者可以參考並予試用，相信在短期內，即可獲得良好效果。

三、電鍍廢水處理

有關電鍍廢水處理的方法，分三個系統，即氰化物系、重金屬系、酸鹼系等處理系統，以下簡介其處理程序。

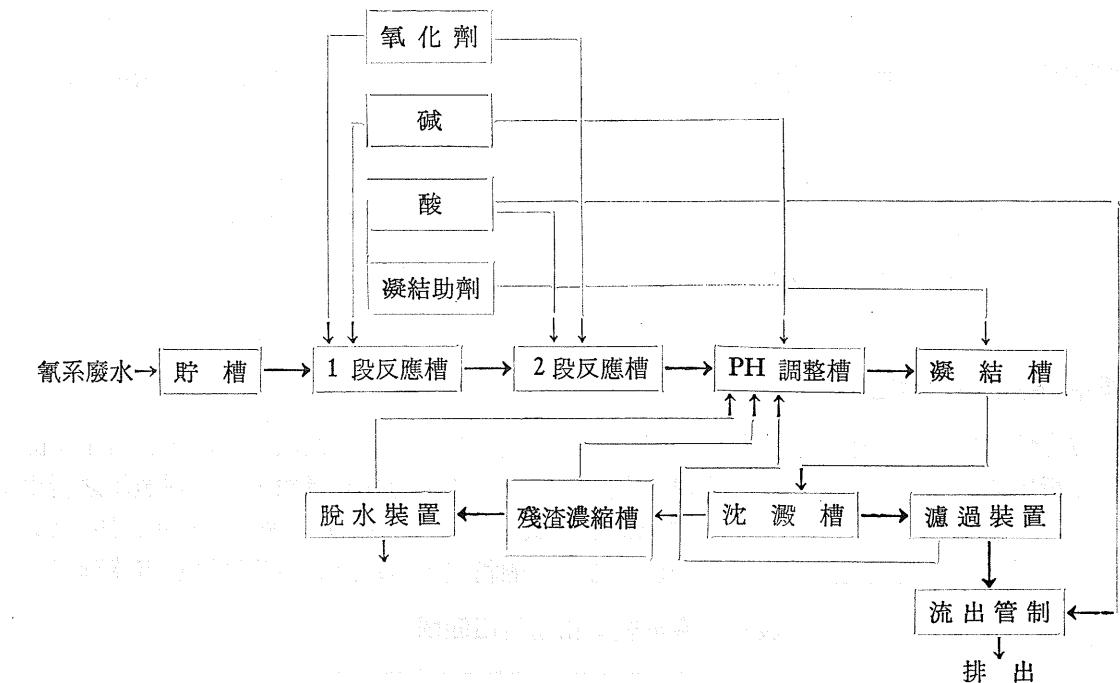
一、氰化物系廢水處理

氰化物是屬於劇毒的物質，其有效的處理方法是氧化法。一般均使用次氯酸鈉 (NaOCl)，其操作是保持 PH 值，在 9~11，處理 10~15 分鐘時，會產生下列的化學反應：

- (1) $\text{NaCN} + \text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCNO} + \text{NaCl}$
- (2) $2 \text{NaCNO} + 3\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 3 \text{NaCl} + 2\text{NaHCO}_3$
- (3) $2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

促使氰化物的分解，轉變為無毒的氮氣及二氧化碳而排出空氣中。

有關詳細處理的流程，請參考圖一。



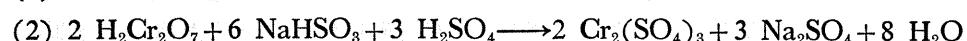
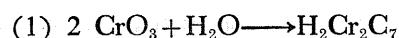
圖一 氰系廢水處理流程圖

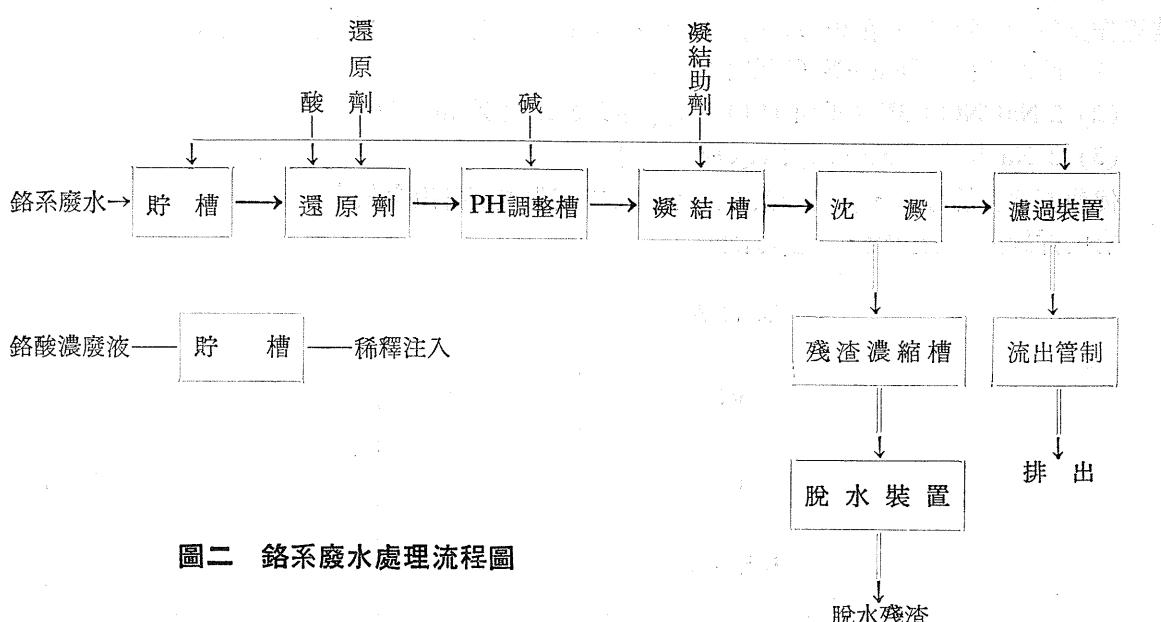
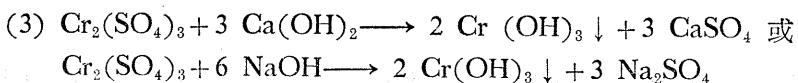
二、鉻系廢水處理

鉻酸對人體之生理顯有劇烈之毒性，其處理之方法是將鉻酸分子中六價之鉻離子還原為三價的鉻離子，在處理過程中與其他之重金屬同時變為氫氧化物而沉澱，再行脫水過濾，將殘渣埋於地中深處棄之。

所使用的還原劑是亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3)，控制 PH 值在 3.0 附近，經還原作用將六價的鉻離子變為藍綠色三價的鉻離子，而後加入中和劑例如石灰乳 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]，則產生氫氧化鉻的沉澱 [$\text{Cr}(\text{OH})_3$]。此反應最好在 PH 值 5~7 範圍內完成操作當鉻完全沉澱之後，加入凝結劑，促使沉澱聚集在一起，經過濾脫水，最後將殘渣取出埋入地下而棄之。

其中的化學反應之變化，表示於下列方程式中，而處理的流程圖，正如圖二所示。





三、重金屬系之廢水處理

凡有毒性的重金屬離子，應使其變成難溶解性的氫氧化物。經過沉澱、過濾，自廢水中除去之。以往析出的條件曾假定為 PH 7 時即可完全作用，但多年的經驗得知，每一種金屬之析出是有其特定 PH 值範圍，請看表一。如三價鐵離子在酸性範圍內，如 PH 值到 4.3 時已可完全變成氫氧化鐵而析出；但氫氧化鎘則在 PH 值為 8 時，方能析出，PH 值到 10 時則反應方達到完全。

表一 金屬氫氧化物析出範圍

析出之金屬離子	析出之 PH 值之範圍
Fe^{+++}	1.75~4.3
Fe^{++}	5 ~7.5
Cr^{+++}	4.5 ~7.5
Cu^{++}	5.5 ~8.0
Zn^{++}	6.5 ~8.5
Ni^{++}	6.5 ~9.3
Cd^{++}	8 ~10

中和劑則常使用燒鹼或石灰乳，如欲使硫酸鹽、氟化物、磷酸鹽等同時析出，則以使用後者為適宜。以往之操作大都使用純鹼，實欠合理。蓋因其與鉻離子產生溶解性之複鹽。有時可用固

態的氧化鎂施行中和，此法能够避免碱度超過限度而重金属氢氧化物形成錯離子再溶解的危險。

中和反應可以即時完成，但爲使重金属氢氧化物聚集完結，需相當時刻。此對設計容器之大小甚有關係，須顧及之。於析出沉澱的過程中，可加入有機膠體作爲凝聚添加劑，促使其加速完成沉澱。

經處理排出之廢水，其重金属之含量限制，不得超過表二之標準。有關其處理的化學反應方程式簡述於下。



註 M^{++} 或 M^{+++} 表示重金属離子

表二 排出廢水之重金属離子標準

金屬離子	濃度	最高濃度限制
Cu^{++}	mg/l	1 以上
Zn^{++}	mg/l	1 以下
Cd^{++}	mg/l	0.1 以下
Pb^{++}	mg/l	1 以下
Ni^{++}	mg/l	1 以下
Fe^{+++}	mg/l	1 以下
Sn^{++}	mg/l	1 以下
Cr (total)	mg/l	2 以下
Cr^{+6}	mg/l	0.5 以下

四、酸碱系廢水處理

還有酸和碱是電鍍廢水中值得考慮的，即使在不含有任何有毒的氰化物、鉻酸鹽、重金屬等時，仍會對生物起嚴重的毒害。含量之最大限制而合適於放出之條件者，通常定爲 PH 值 6.5 為下限，而 9.0 為上限。故中和處理時，可將酸性或碱性之廢水作適當之調整。此物乃依上述之各種處理方法及應具備之 PH 值下，將氰化物及鉻酸鹽等，先予消毀後再行之。若將廢水完全淨化後，仍有 PH 值之差異時，如不在 6.5~9.0 間者，一律在排放前再加以調整中和。

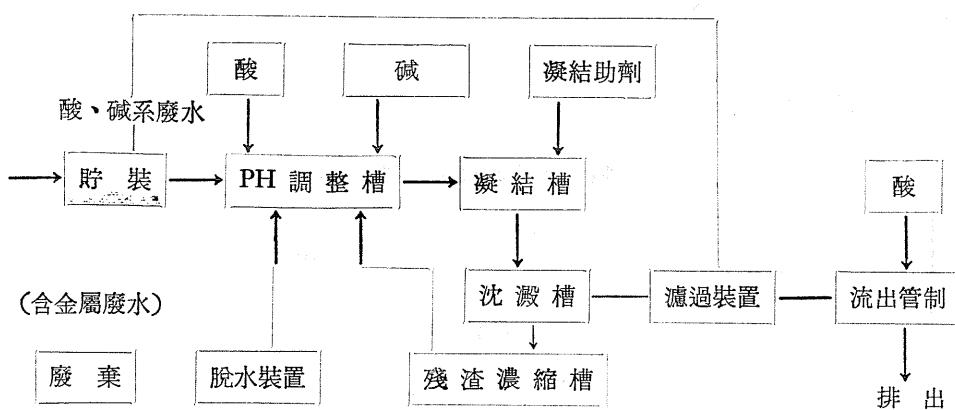
有關其處理步驟如圖三所示。又中和之反應方程式則以 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ 表示之。

四、結語

政府多年前已發佈限制廢水制止公害的法規，目的在於保持有良好之生活環境，防止污染，以免導致國人及生物之中毒而遭禍於後，讓國民的健康可獲得保障。

如果能依照本文降低廢水之發生量以及減少污染源的發生，而從事廢水處理，則可獲得事半功倍之效果。

目前國內電鍍工廠，大小約有三千多家，今後該重視廢水的處理，儘早添購處理設備，否則廢水造成的污染其為害無窮。最後筆者將電鍍工廠的廢水標準流程圖（如圖四）公開的介紹給國內從事電鍍的業者，作為參考。希望大家關切，早日處理排出的電鍍廢水，以免造成公害問題，事前之預防遠勝於事後之補救。



圖三 酸鹼中和系廢水處理流程

圖四 標榜處理流程圖

