

# 氰化物電鍍廢水處理之探討

薛少俊\*

## 壹、前　　言

在電鍍作業中，氰化物最為廣泛使用，每年全世界的消耗量無以計數，主要原因是容易獲得良好的電鍍品質和易於維護電鍍液。但其缺點則易產生廢水污染問題，必須使用昂貴的藥品來破壞其劇毒性。

傳統鹼性氯化處理法在技術或成本上，雖較臭氧氧化法、過氧化氫和電解氧化法為優<sup>(8)</sup>，但溶液的 pH 值需要維持在 11，才能完全反應及降低氯氣的消耗，而且經處理後之水須再添加酸類來中和。此外，若處理不當，可能產生高度劇毒之氰化氫氣體，危害處理廠中人員的安全<sup>(2)</sup>。另外廢水中鐵氰化物 (Ferricyanide) 和亞鐵氰化物 (Ferrocyanide)，很難藉傳統氯化法來完全除去<sup>(11)</sup>。但氰離子濃度低於 3,000ppm 時，則傳統鹼性氯化處理法之費用較為低廉<sup>(2)</sup>。

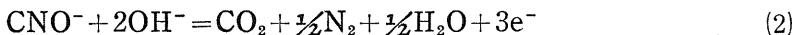
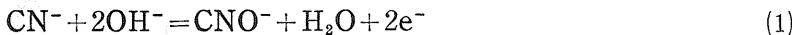
本文首先介紹改善傳統鹼性氯化法之各種處理方法，然後再介紹非氰化物鍍鋅法<sup>(3)</sup>，以作為電鍍工廠作業參考。

## 貳、氰化物處理方法之探討

目前處理氰化物的方法除了傳統鹼性氯化處理法外尚有填充床電極電解氧化法<sup>(1)</sup>、熱分解法<sup>(2)</sup>、鹼性氯化處理後續還原法<sup>(7)</sup>和高溫水解法<sup>(4)</sup>等四種，茲將其應用原理和使用狀況分別說明如下：

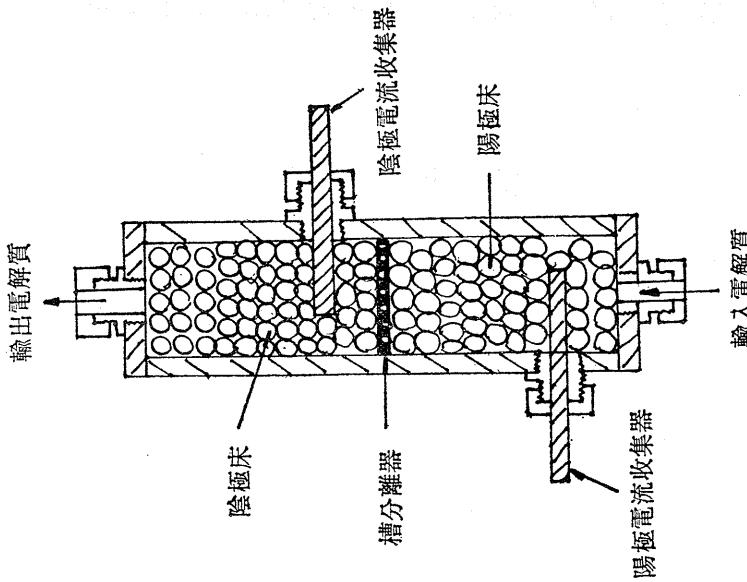
### 一、填充床電極電解氧化法

一般電解處理所需的能量比化學處理低，其主要特點為可完全除去含有難以化學破壞之氰複合物，並且不會形成毒性泥漿和沉積物。以填充床電極取代板式電極，由於有較大的表面積可提供更快的反應速率，而且易於裝設，因此操作和維護費用低，其裝置見圖一。有關氰化物電解氧化步驟，如下列式子表示<sup>(6)</sup>

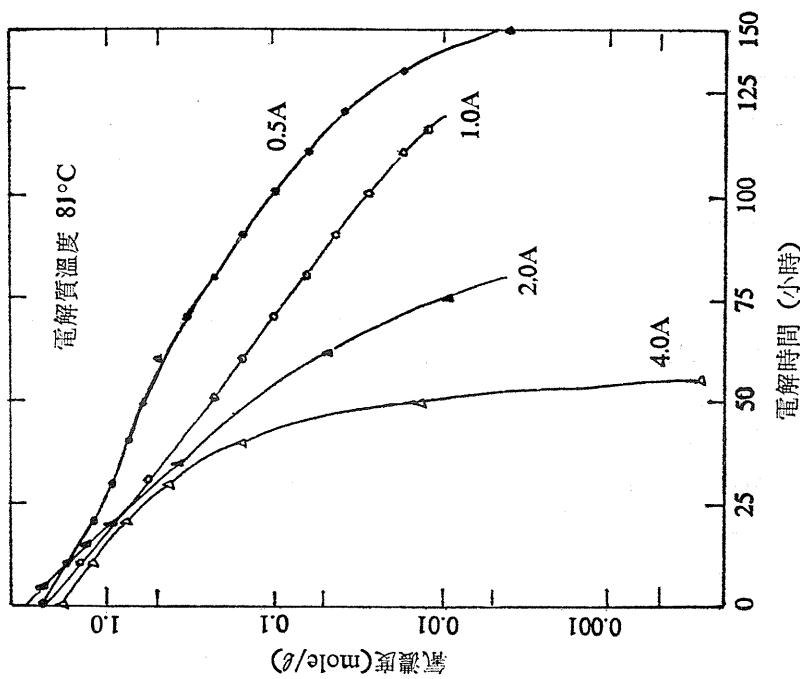


氰化物的去除率與電流、電解時間、電量、電功率消耗和操作溫度有極大的關係，如圖二、三、四、五所示。在相同去除率下，電流愈大，所需電解時間愈短，電量和電功率消耗愈大。但溫度愈高時，電量損耗愈小，見圖五。而氰化物去除率與電解時間的關係，如圖六所示，為一次分解反應，其反應速率常數由圖中斜率得 0.067 秒。至於操作結果；可參考表一。

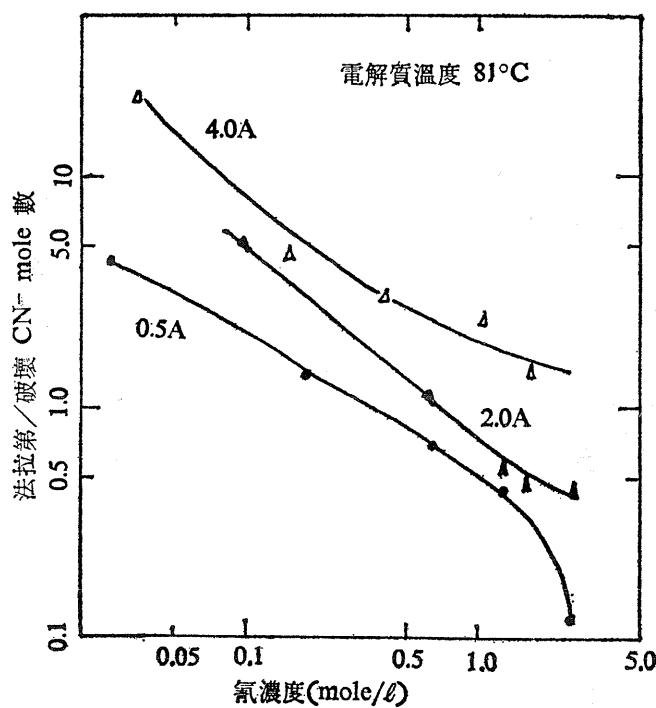
\* 聯勤二〇二廠化學工程師



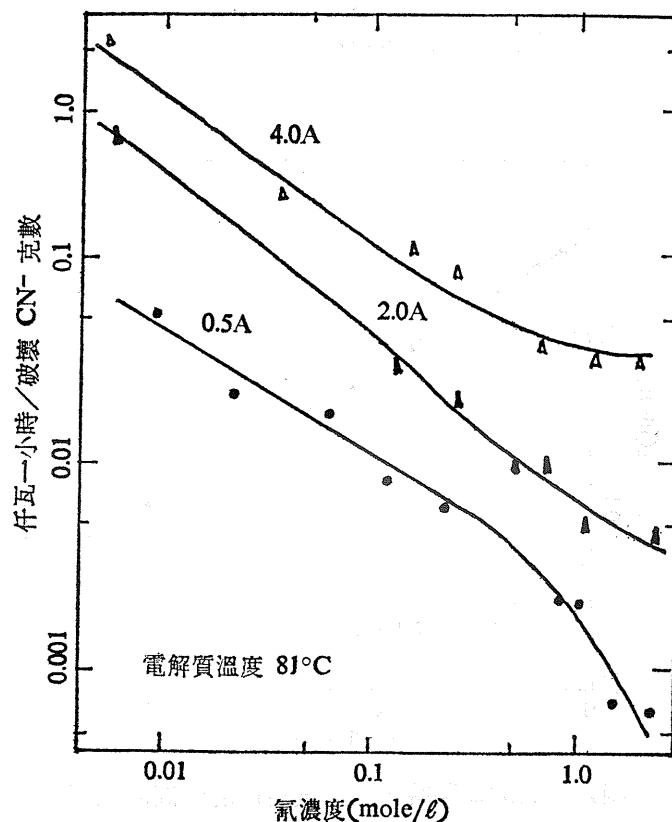
圖一 填充床電化槽裝置



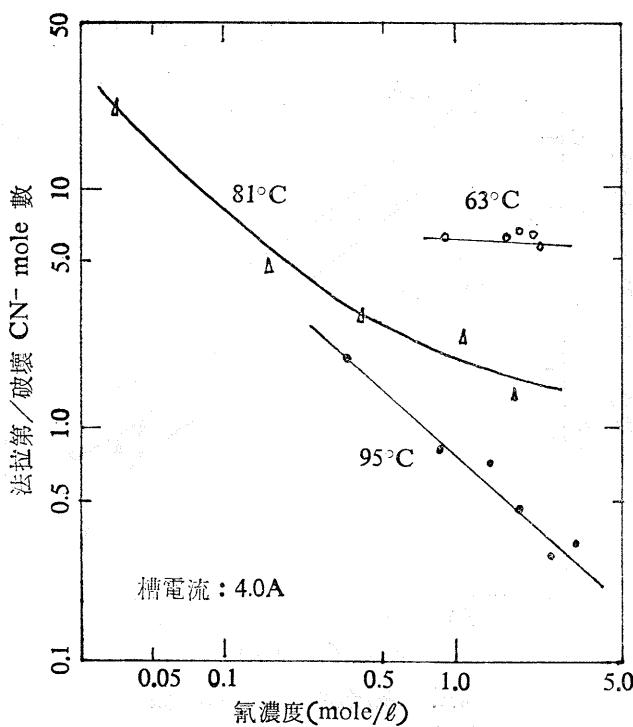
圖二 氧濃度與電解時間的關係



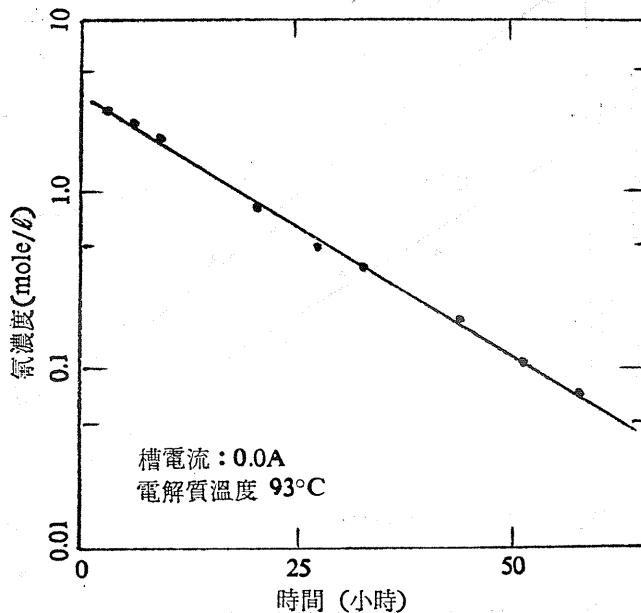
圖三 氧濃度與電量的關係



圖四 氧濃度與電功率消耗的關係



圖五 氰濃度與操作溫度的關係



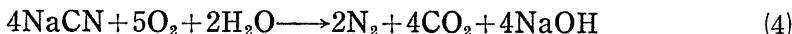
圖六 開放電路時，氰濃度與電解時間的關係

表一 填充床電化槽的平均功率消耗

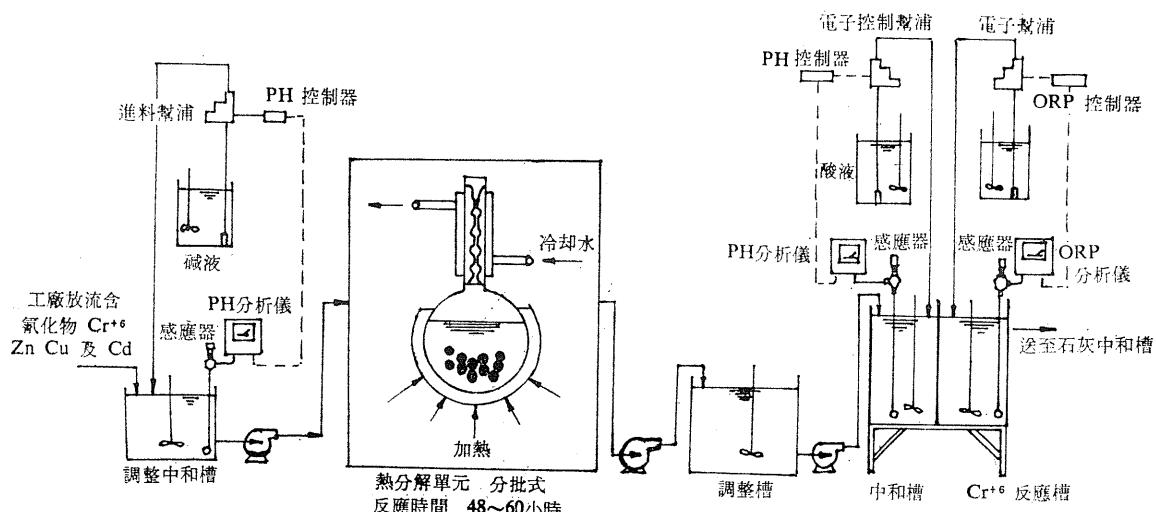
電解質溫度(°C)	槽電流(安培)	運轉時間(小時)	CN <sup>-</sup> 初濃度(mole/L)	CN <sup>-</sup> 最終濃度(mole/L)	仟瓦一小時／破壞CN <sup>-</sup> 克數
81	0.5	140	2.5	0.004	0.0025
	1.0	124	2.5	0.01	0.006
	2.0	75	3.0	0.01	0.0106
	4.0	54	2.0	0.0003	0.050
95	4.0	49	3.7	0.27	0.025

## 二、熱分解法

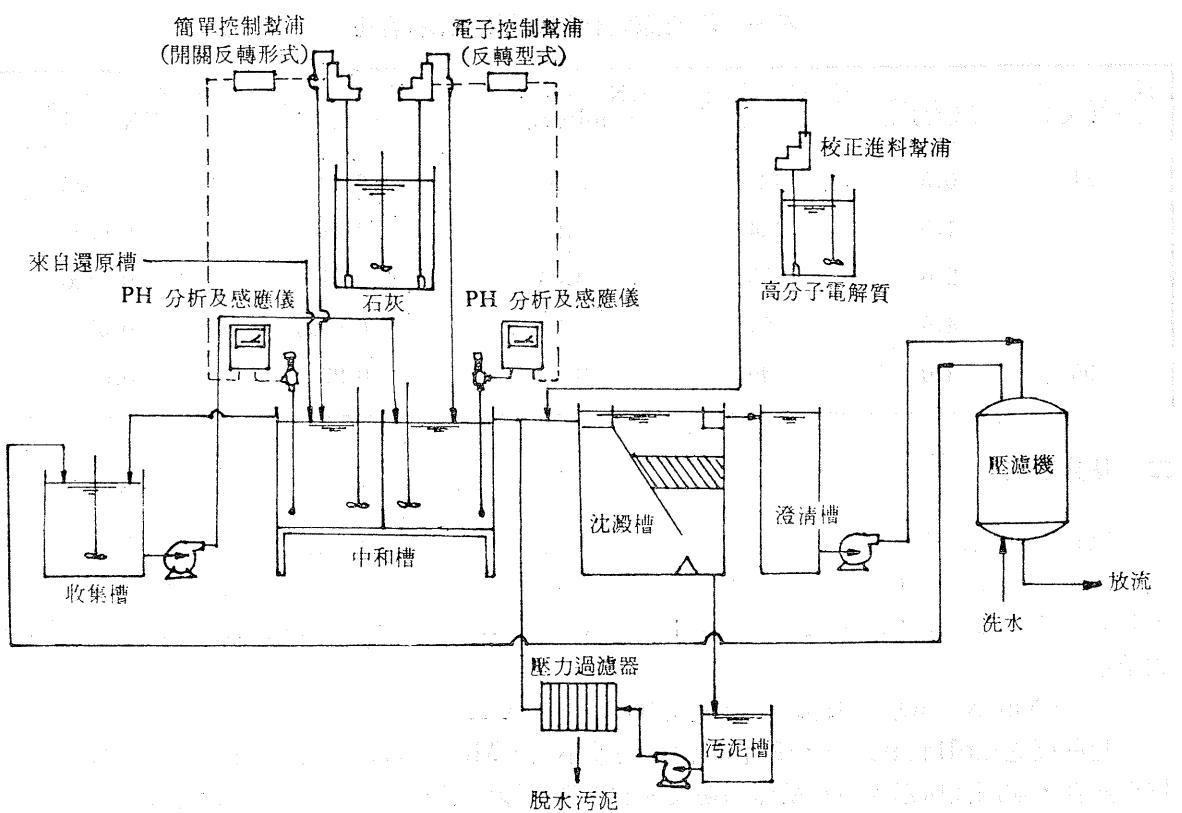
氰化處理氰化合物溶液，其中 pH 值必須維持在 11，否則仍要添加酸類來中和，但有可能產生氰化氫劇毒氣體。基於此項問題，以具有回流冷卻器之蒸餾設備來加熱分解，可以獲得解決，其裝置如圖七所示，而規模放大之操作見圖八。氮和二氧化碳為氧化分解之最終產物，以下列式子示之



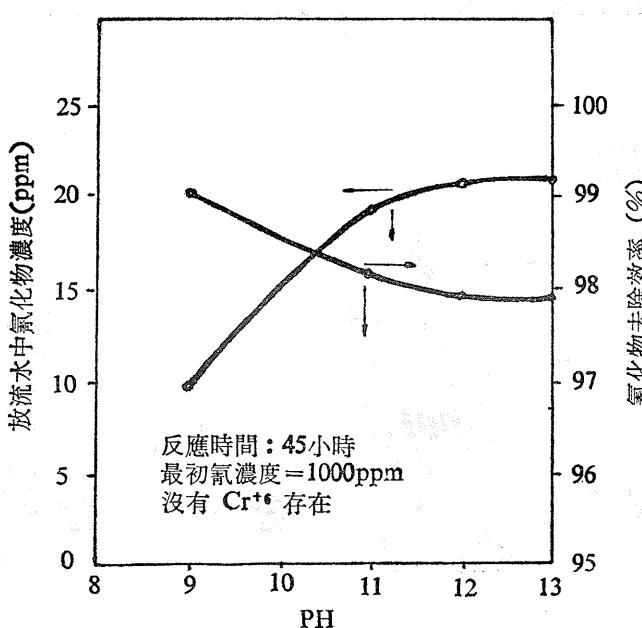
此種反應在 pH 值 9 以上，受 pH 值影響並不大，Moussavi 等人建議 pH 值在 11 以上操作較為適合，如圖九所示。而在激烈沸騰及具有六價鉻操作下，其分解效率較高，見圖十、十一。由圖十二可知，氰濃度從 5,000 ppm 至 10,000 ppm 使用熱分解法較有經濟價值，依此項限制，對於低氰濃度需加以濃縮或在電鍍過程中減小水洗容積，方能採用此法。



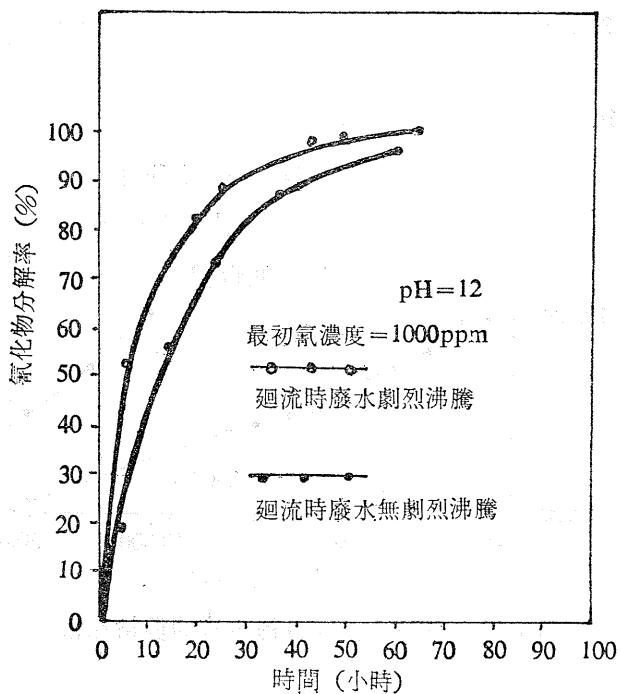
圖七 热分解實驗裝置流程圖



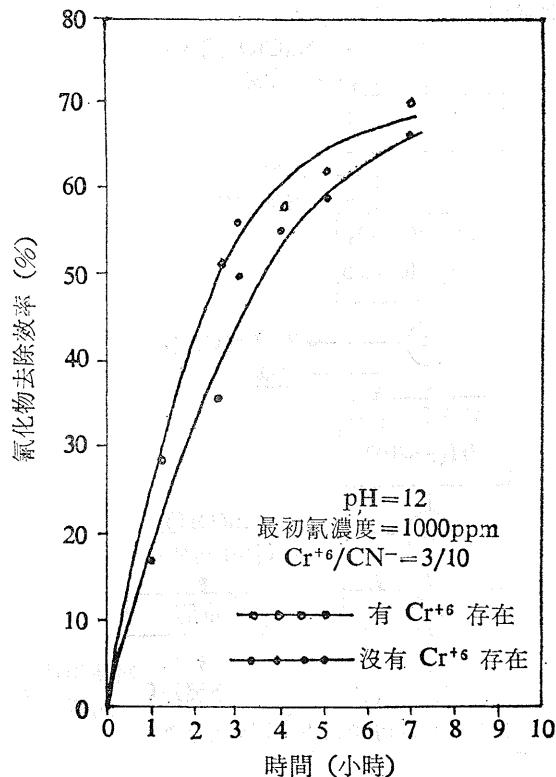
圖八 热分解法流程圖



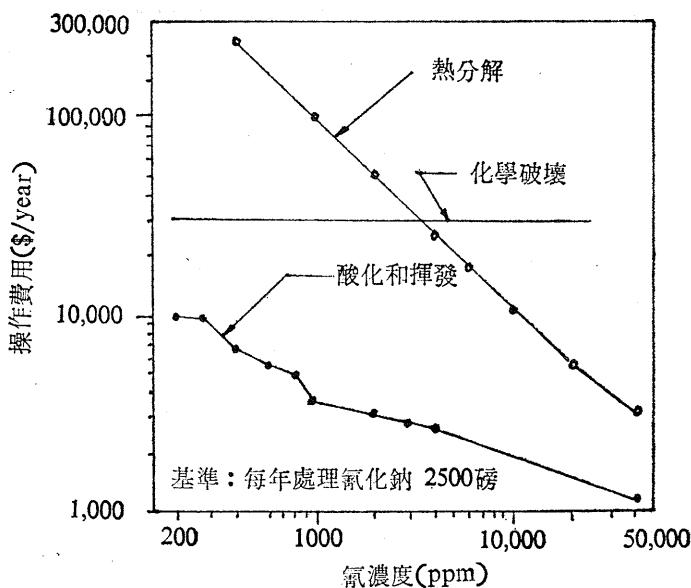
圖九 氰化物去除率與 pH 值的關係



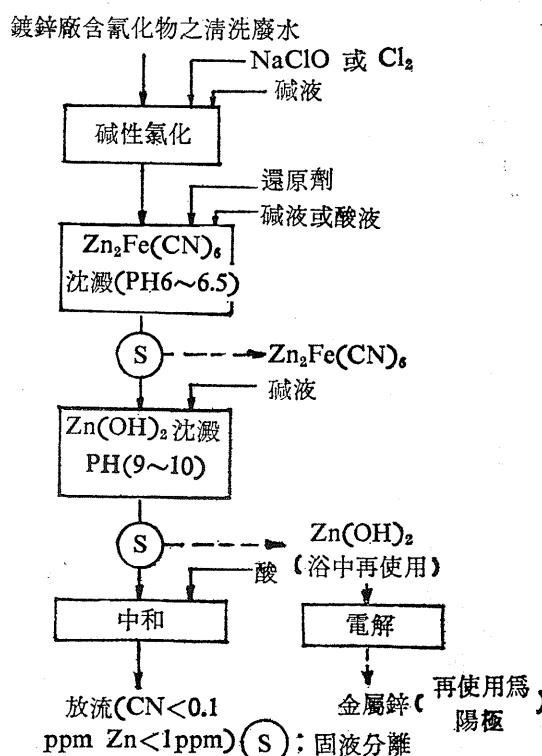
圖十 氯化物分解率與加熱速率的關係



圖十一 氯化物去除率所受 Cr 時影響與加熱速率之關係



圖十二 去除氰化物各種方法的價格比較



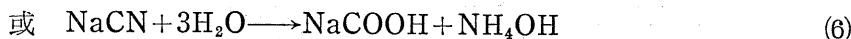
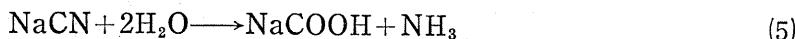
圖十三 後續還原法處理鍍鋅廠含氰廢液流程圖

### 三、後續還原法

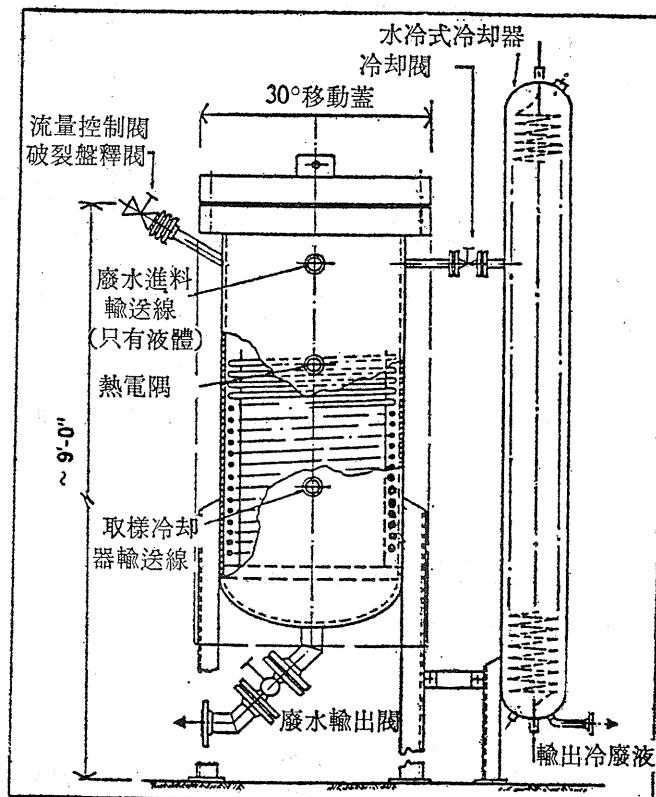
通常鐵氰化物和亞鐵氰化物不易由傳統碱性氯化法完全清除，以鍍鋅為例，Sakai 等人<sup>(5)</sup>使用亞硫酸鈉還原劑，在碱性範圍內作還原及沉澱處理。由圖十三可知，鐵氰化物和金屬鋅被移去，同時也除去不溶性亞鐵氰化鋅和氫氧化金屬，以便達到水質標準。Tanihara 等人<sup>(7)</sup>藉此製程及考慮影響還原鐵氰化物離子之不同變數，求得最佳條件，目前仍在進行更深入的探討。

### 四、高溫水解法

氰化銅和鐵氰化鉀是最具抗性之氰化合物，可在適合溫度、壓力的合理時間水解。此水解製程為介於氰和水的化學反應，其流程見圖十四。由於氰廢物含有百分之九十至九十五的水，添加化學反應劑是不需要的，只要加熱至需求滯留時間之假定反應溫度即可。反應產物為氨或氫氧化銨和甲酸金屬，以氰化鈉化學式述之如下



基於能源因素，本法對於低氰濃度亦需加以濃縮或在電鍍過程減小其容積。



圖十四 高溫水解法流程圖

### 參、非氰化物鍍鋅法

鍍鋅工業到現在已有一百五十年以上的歷史，而且幾乎所有均採用含氰化物製程。由於污染問題日趨嚴重，逐有發展出降低氰含量之中氰浴和低氰浴，及目前正積極廣泛研究的碱性非氰化物和酸性鋅製程，此兩者製程性能比較見表二。

表二 非氰化物鍍鋅製程性能比較

性 能	碱 性 锌 浴	酸 性 锌 浴
光澤性	不及酸性鋅浴光澤	現出光澤鎳鉻外表
電鍍速度	比酸性鋅浴慢	95—98%陰極電流效率
槽液控制性	比酸性鋅浴容易	須多變化控制和維護
設備	與氰浴比較，無多大變化	需要輸送槽、過濾機、鈦陽極掛架和冷凍機
鍍層	比酸性鋅浴更均勻鍍	不及碱性鋅浴均勻
包覆性	與酸性鋅浴相同	與碱性鋅浴相同
溫度穩定性	與酸性鋅浴相同	與碱性鋅浴相同
鍍層剝落性	比酸性鋅浴佳	剝落較多
鉻酸鹽承受性	優 良	優 良
抗腐蝕性	相 同	相 同
拙劣清洗敏感性	敏 感	敏 感
鋅含量保持性	較 困 難	較 容 易 由於陰極效率變化，較為困難 ，較為容易

在早期，碱性非氰化物和酸性鋅製程有許多缺點。前者使用錯化劑 (Complexing agents)，由於鐵污染會產生鉻的問題，而且會造成廢水處理問題和引起電鍍後之腐蝕，因此大部分採用具有三種添加劑：淨化劑、傳遞劑和光澤劑之製程，其配方如表三所示。後者最初採行硫酸鹽浴，稍遲有含氨酸性鋅浴，到今天正推展的游離氯化鉀酸性鋅浴，表四即為其配方。這兩種製程的優點分別說明如下：

#### 一、碱性非氰浴

- 1.廢水處理容易：無氰化物較易破壞，不需使用錯化劑。
- 2.相同的設備：碱性鋅浴所用的設備與氰化鋅浴相同。

#### 二、游離氯酸性鋅浴

- 1.最低量的廢水處理：與碱性非氰浴類同。
- 2.高陰極效率：酸性鋅浴的正常陰極效率約為氰化鋅浴之1.1至1.7倍。
- 3.光亮的鍍層：在正常操作條件下，由酸性鋅溶液之鍍層比自氰浴及碱性非氰浴來得光亮，外表上非常接近光亮鎳／鉻鍍物，可以加以取代，節省電鍍費用。
- 4.特別零件易於電鍍，諸如鑄鐵、腈化零件等。

表三 典型碱性非氰浴組成

成 份	組 成
金 屬 鋅	7.5-15g/L (1-2oz/gal)
氫 氧 化 鈉	75.0-150g/L (10-20oz/gal)
碳 酸 鈉	15g/L min (2oz/gal)
添 加 劑	視 需 求

表四 典型酸性鋅浴組成

成 份	組 成
掛 鍍	
金 屬 鋅	37.5-45g/L(5-6oz/gal)
氯 化 鋅	75-90g/L (10-12oz/gal)
氯 化 鉀	210-240g/L (28-32oz/gal)
硼 酸	22.5-26.25g/L (3-3.5oz/gal)
pH 值	5.0
溫 度	23°C (72°F)
陰極平均電流密度	2.7A/dm <sup>2</sup> (25A/ft <sup>2</sup> )
陽極平均電流密度	2.7A/dm <sup>2</sup> max (25A/ft <sup>2</sup> )
攪 拌 方 式	微 風
滾 鍍	
金 屬 鋅	26.25g/L (3.5oz/gal)
氯 化 鋅	52.5g/L (7.0oz/gal)
氯 化 鉀	210-240g/L (28-30oz/gal)
硼 酸	22.5-26.25g/L (3-3.5oz/gal)
pH 值	5.0
溫 度	23°C (72°F)
陰極平均電流密度	0.76A/dm <sup>2</sup> (7A/ft <sup>2</sup> )
陽極平均電流密度	2.7A/dm <sup>2</sup> max (25A/ft <sup>2</sup> )

## 肆、結 論

氰化物電鍍作業之廢水處理雖然有許多方法，但必須考慮經濟原則，注意其限制範圍及能源回收，尤其非氰化物鍍鋅法在防止公害污染的今天，更是值得大力倡導。

## 參 考 文 獻

- Chin, D.T., Eckert B. "Destruction of cyanide wastes with a Packed-bed

- Electrode" Plating and surface finishing P. 38-41, October (1976).
- 2. Moussavi M., Sundaram Shanmuga S. "Thermal decomposition of cyanide waste" Plating and surface finishing P. 67-71, July (1982).
  - 3. Paul J. Hancharik "Non-cyanide zinc plating" Plating and surface finishing P. 28-31, November (1983).
  - 4. Robey H. L. "Cyanide destruction in a commercial-scale hydrolysis reactor" "Plating and surface finishing" P. 79-82, June (1983).
  - 5. Sakai T., Shimizu T., Bull Kure Ind Res Inst Hiroshima Prefectural Government No. 17, P. 73, (1974).
  - 6. Tamura H., Arikado T., Yoneyama H., Matsuda Y., Electrochim Acta Vol 19, P. 273, (1974).
  - 7. Tanihara Koichi, Yasuda Seiji, Tamai Keiko "Treatment of wastewater from cyanide zinc electroplating" Meta Finishing P. 53-55, January(1983).
  - 8. 吳興渝、王宏敏「皮革、染整、電鍍等工業廢水污染防治工藝污染防治」，第二卷第一期，第五十四頁。