



電鍍業 廢棄物資源化案例彙編



經濟部工業局 編印

序

資源回收與再生利用是未來人類社會的一個導向。資源回收與再生利用可使廢棄物中有用資源循環再利用，達到廢棄物減量與節省蘊藏資源開採之目的，也是人類想獲得更豐富的生活物質與更完善的生活環境所必須要建立的科技。正如二百年前發生的工業革命，人們發展製程建立消費流程（動脈工業），在即將來臨的二十一世紀，我們必須再建立一相對應的回收再生流程（靜脈工業），以維持人類社會與自然環境的調合。

電鍍業在國內已有相當悠久的歷史，也是產品完成過程中重要的加工部份，對國內整體工業及經濟發展有很大的貢獻，因電鍍工廠家數的眾多，且大多為中小型規模，製程排放廢水及廢液常含有大量重金屬，甚至含有毒性物質，經物化方式處理後會產生大量重金屬污泥，造成後續處理處置困擾，並需負擔龐大的污染防治費用，故從製程減廢及資源回收著手解決方為治本之道。

本團鑑於電鍍業者對於資源回收與再生利用之需求日漸殷切，但對其相關技術之觀念甚為薄弱。乃配合行政院推動之「工業廢棄物五年處理計畫」，於民國83年成立專案，進行電鍍業廢棄物資源化處理現況調查推估，並廣泛收集國內外相關資源化技術資料，予以整理並編印成冊，期能提供業者從中汲取資源化技術經驗，俾利解決廢棄物污染問題，並提昇產業競爭能力，達到環境保護與經濟發展兼籌並重的目標。

感謝參與本書編寫之林坤讓、黃順明、陳萬財、張啓達、陳見財、鄭建南等諸位工程師從事資料之蒐集、整理與撰寫，盡心盡力使本彙編得以順利完成，但由於時間匆促，且實務資料蒐集彙整不易，內容如有疏漏之處，尚祈不吝指正為幸。

工業污染防治技術服務團

楊勇毅

中華民國八十五年三月

目 錄

	頁次
第一章 前言	1
第二章 產業概況	3
2.1 產業結構	3
2.2 產業現況	7
第三章 製程概述	9
3.1 製造流程	9
3.1.1 工業電鍍	9
3.1.2 裝飾電鍍	9
3.1.3 電子電鍍	10
3.1.4 塑膠電鍍	10
3.2 製程污染概述	11
3.2.1 污染特性分析	11
3.2.2 單位產品廢水量	11
3.2.3 單位產品污染量	12
第四章 廢棄物特性與現況	13
4.1 廢棄物來源及特性	13
4.2 廢棄物產生量及處理現況	18
第五章 廢棄物資源化回收技術	21
5.1 製程廢水回收金屬	22
5.2 鉻系廢液及污泥回收鉻酸鹽	28
5.3 綜合污泥回收金屬	30
5.4 污泥混練再生材料	34
第六章 廢棄物資源化案例	37
6.1 流體化床電解設備回收鎳	37

6.2 超過濾處理設備回收鎳鍍液	39
6.3 逆滲透處理設備回收鎳鍍液	41
6.4 離子交換法配合密閉蒸發濃縮法回收鉻酸	46
6.5 離子交換法回收鉻酸	49
6.6 大氣蒸發濃縮設備回收鉻酸	52
6.7 鉻系廢液資源化回收鉻酸鈉	55
6.8 電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉及鐵黑	60
6.9 電鍍污泥資源化再生陶瓷色料	64
參考資料	67

圖 目 錄

	頁次
圖2.1 電鍍工廠分佈	4
圖2.2 電鍍方式統計	5
圖2.3 電鍍種類統計	5
圖2.4 採行無氰電鍍統計	5
圖2.5 廢鍍液回收統計	6
圖2.6 廢水處理設備統計	6
圖2.7 採行自動電鍍統計	6
圖3.1 工業電鍍典型製程	9
圖3.2 裝飾電鍍典型製程	10
圖3.3 電子電鍍典型製程	10
圖3.4 塑膠電鍍典型製程	10
圖5.1 大氣蒸發濃縮構造圖	23
圖5.2 離子交換膜分離機構示意圖	23
圖5.3 隔膜電解流程圖	25
圖5.4 流體化床電解流程	26
圖5.5 鍍鎳作業採用逆滲透回收系統實例	27
圖5.6 離子交換樹脂回收鉻酸流程	28
圖5.7 離子交換樹脂回收硫酸鎳／鎳流程	28
圖5.8 鉻酸鈉回收流程	30
圖5.9 置換電解技術處理流程(Recontek)	31
圖5.10 氨浸萃取技術處理流程	33
圖5.11 電鍍污泥製造陶瓷顏料製品流程	35

圖5.12 電鍍污泥與廢塑膠混練製作改質塑膠製品流程	36
圖5.13 電鍍污泥製造實心黏土磚流程	36
圖6.1 流體化床電解回收設備處理流程	38
圖6.2 超過濾設備處理回收鎳鍍液	40
圖6.3 過濾板式過濾機上視圖	42
圖6.4 過濾板式過濾機剖面圖	43
圖6.5 以逆滲透系統處理回收鎳帶出液流程	44
圖6.6 密閉式蒸發濃縮鉻酸回收系統處理流程	47
圖6.7 電鍍工廠鉻酸離子交換回收處理流程	50
圖6.8 大氣蒸發濃縮設備之處理流程	53
圖6.9 鉻系廢液還原中和處理流程	57
圖6.10 鉻系廢液回收處理流程	58
圖6.11 電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉及鐵黑處理流程	62
圖6.12 電鍍污泥製造陶瓷色料產品流程	65

表 目 錄

	頁次
表3.1 一般電鍍廢水水質	11
表3.2 各類型電鍍工廠單位產品廢水量	11
表3.3 工業電鍍工廠單位產品污染量	12
表3.4 裝飾電鍍工廠單位產品污染量	12
表3.5 電子電鍍工廠單位產品污染量	12
表3.6 塑膠電鍍工廠單位產品污染量	12
表4.1 電鍍污泥重金屬分析	14
表4.2 各種類電鍍污泥重金屬分析表	14
表4.3 電鍍污泥物理特性分析	15
表4.4 電鍍污泥化學特性分析	16
表4.5 鉻系廢液特性分析	17
表6.1 流體化床電解設備回收鎳之效益評估	38
表6.2 超過濾處理設備回收鎳鍍液之效益評估	41
表6.3 逆滲透處理設備回收鎳鍍液之效益評估	45
表6.4 密閉蒸發濃縮設備回收鉻酸之效益評估	48
表6.5 離子交換樹脂塔樹脂種類、密度及使用量	51
表6.6 離子交換樹脂回收鉻酸之效益評估	51
表6.7 裝設大氣蒸發濃縮設備後鍍鉻槽、靜止水洗槽及水洗槽六價鉻濃度 ..	54
表6.8 大氣蒸發濃縮設備回收鉻酸之效益評估	55
表6.9 鉻系廢液處理成效	59
表6.10 電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉之效益評估	63
表6.11 電鍍污泥製造陶瓷色料產品性能	66

第一章 前 言

資源回收與再生利用是未來人類社會的一個導向。礦產資源乃是一種耗竭性的資源，隨著採礦、選礦與冶煉技術之進步，低品位的礦產也已經被大量開採與利用。廢棄物資源化不但可使資源循環使用，節省天然資源，而且可節省大量的初生冶煉或製造所需的能源，同時，可以達到廢棄物妥善處理與污染防治等多重目的。

電鍍業為金屬表面處理業之一環，依加工方式之不同，分為若干不同之製程，由於電鍍製程係屬多功能之加工性質，鍍件經過處理後，因為防蝕耐磨性或表面光澤性的增加，而大幅提昇其附加價值，最近經統計，電鍍產品本身的產值雖然每年僅約50~100億元，但其相關產品的產值卻可達1,000億元以上，因此，電鍍工業的存在，對經濟發展的貢獻，確為一不容抹滅的事實。然而由於其所產生的廢水、廢液及污泥中均含有有毒的重金屬，如鉻、鎳、鋅及銅等。此等重金屬若未予回收循環使用而任意排棄，其影響所及不獨造成農漁受害，污染飲水水源，破壞環境，損及人體健康，亦造成企業體及社會成本增加。

工業污染防治技術服務團（以下簡稱服務團）有感於電鍍業者對於廢棄物資源回收循環使用之需求日漸高漲，但對其相關技術之觀念甚為薄弱。乃配合行政院推動之「工業廢棄物五年處理計畫」成立「工業廢棄物資源化輔導成效推估專案」，旨在調查推估電鍍業廢棄物資源化處理現況，並彙整國內外電鍍業廢棄物資源化技術，供進一步推廣廢棄物資源化處理應用參考，以輔導業者解決廢棄物污染，並提昇產業競爭能力，達到環境保護與經濟發展兼籌並重的目標。

為精簡篇幅及方便資料查詢，本彙編乃先以產業概況及製程概述兩章做為背景描述，就電鍍業做一輪廓式之敘述，並說明產業之分類及目前遭遇之困難，以及其於整體工業大環境下所扮演的角色。廢棄物特性與現況一章則針對廢棄物來源、特性及所蘊涵資源做一說明，並調查評估其產生量及處理現況。廢棄物資源化回收技術一章則針對國內外較成熟且較具效益之資源化技術做一探討說明。廢棄物資源化案例一章則蒐集已實際執行之各項資源化措施，並就資源化執行成效及回收期限進行量化評估，進而確實推動執行資源化工作。

第二章 產業概況

2.1 產業結構

電鍍製程係一多功能之加工技術，亦即可藉由不同的電鍍過程進行鍍件表面處理，以達成其不同之功能訴求，如耐磨防蝕性的提昇，表面光澤裝飾性功能的增進等。環顧四周，幾乎各人每天食衣住行所接觸到的大部分物品皆或多或少與電鍍技術有著某種程度的關聯，而近年來植基於電鍍技術如電路板製造等工業的蓬勃發展，顯示了電鍍技術更將在人類的日常生活中，扮演著舉足輕重的角色。一般而言，依鍍層功能要求之不同，可概分為工業電鍍、裝飾電鍍、電子電鍍及塑膠電鍍等四類。

經濟部有鑒於此，乃於修訂工業團體分業標準時，增列電鍍工業一項，會同內政部公告實施，原本屬於機械工業範疇的電鍍工業，乃根據前述分業標準，於民國77年成立台灣區電鍍工業同業公會，以謀求該業之發展。

以電鍍工業的分布而言，絕大部分偏重在本島西部走廊，並以彰化、台北兩縣佔47.6%為大宗，其分布情形如圖2.1所示。

我國之電鍍工廠多為中小型工廠，廠房屋面積多在100坪以下，鍍槽容量在8,000公升以下者佔70%；在生產流程方面未採用自動化者佔80%；在廢水處理方面，雖有半數之工廠已有廢水處理設備，但多數設備簡單，備而不用，真正運轉之廠家不多；有鍍液回收設備者佔22%；在低污染技術方面，採用無氰電鍍者約佔38%；電鍍方式以吊鍍為主。由實地訪談工廠所歸納出電鍍業目前概況如圖2.2～圖2.7所示。

電鍍及金屬表面處理業之經營，其規模大小不一，小者員工數人，廠房屋數坪即可營業，大者投資逾億，員工人數亦高達百人以上，此外就其經營方式而言，雖有的以電鍍為其專業，有的僅為其生產製程中之一環；再從行政管理方面來說，有很多業者遵照法令取得工廠登記，但仍有很多業者為未辦理工廠登記的所謂地下工廠，尤有甚者，部份工廠時而營業時而歇業，除視營運狀況好壞外，並藉以規避環保機關之查核，因此，國內目前究竟有多少家工廠，眾說紛云，難以查證，惟依台灣區電鍍同業公會的資料顯示，目前國內領有工廠登記之電鍍廠約630家，佔所有電鍍業者（3,314家）之19%左右，可見合法業者比例明顯偏低，其管理及查核工作益形困難。

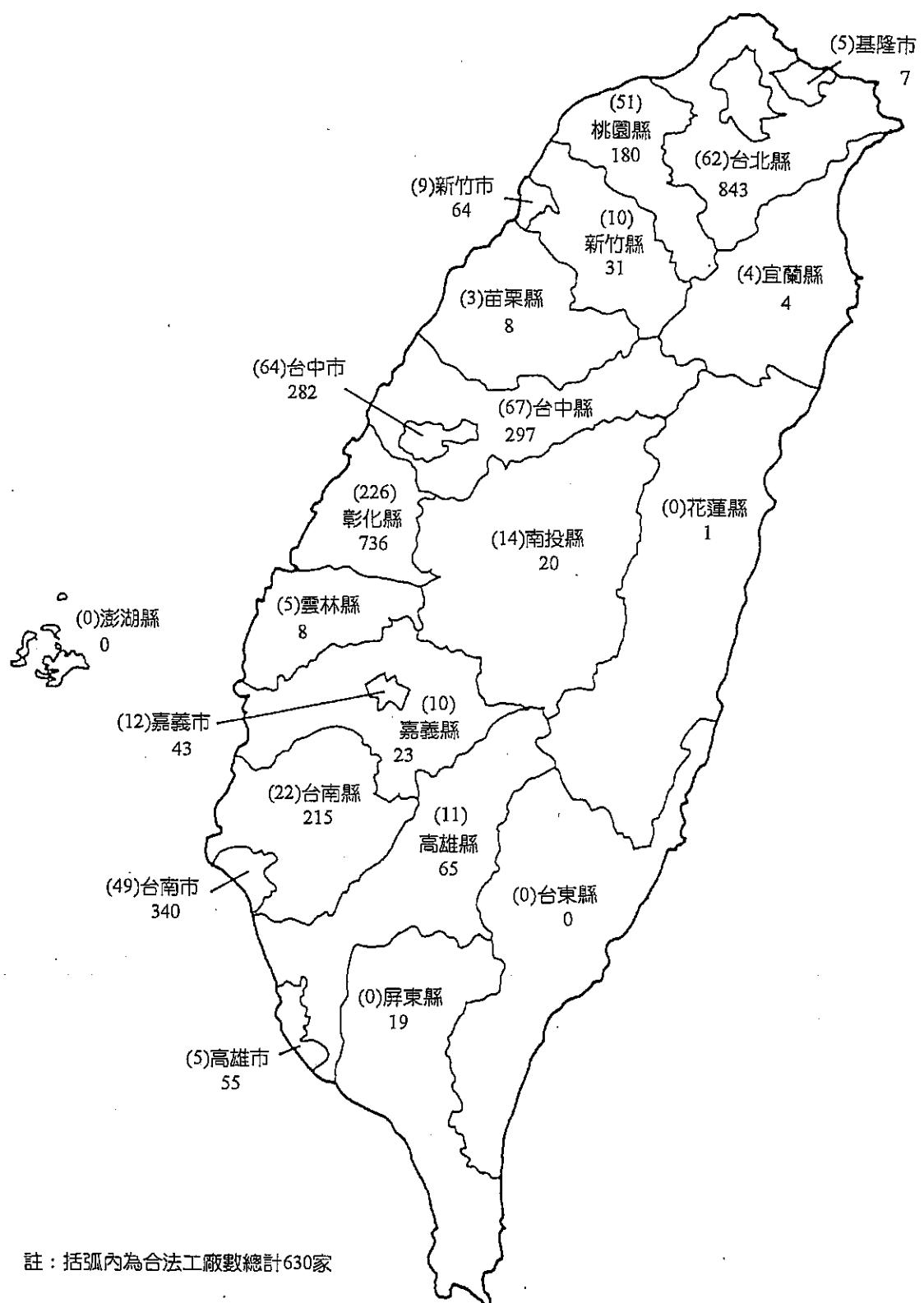


圖2.1 電鍍工廠分佈

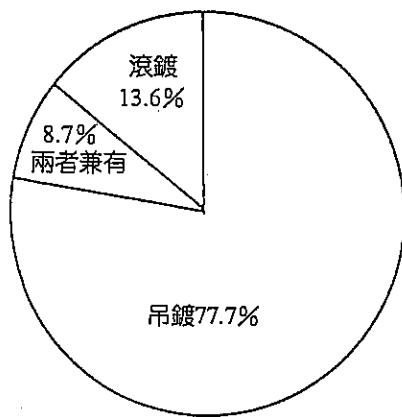


圖2.2 電鍍方式統計

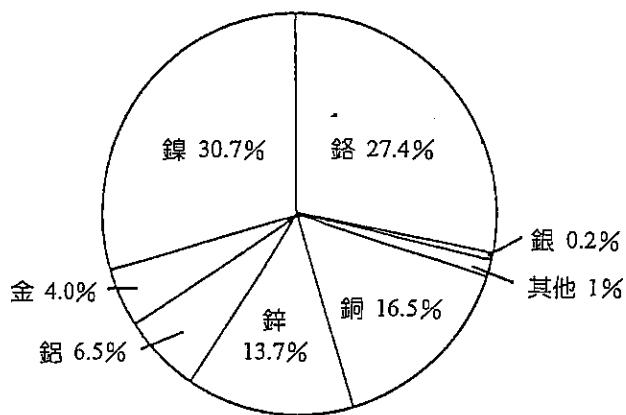


圖2.3 電鍍種類統計

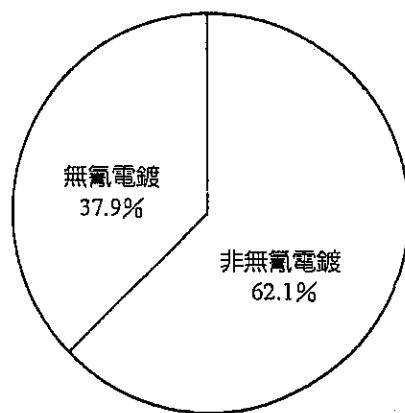


圖2.4 採行無氟電鍍統計

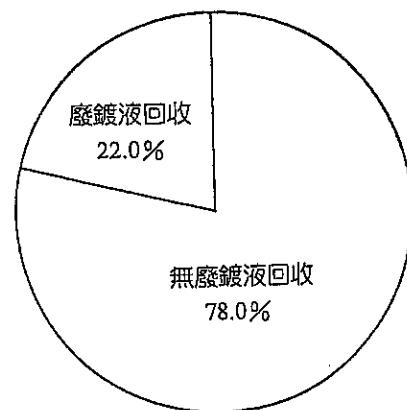


圖2.5 電鍍液回收統計

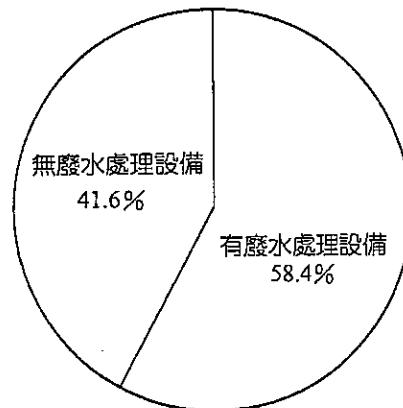


圖2.6 廢水處理設備統計

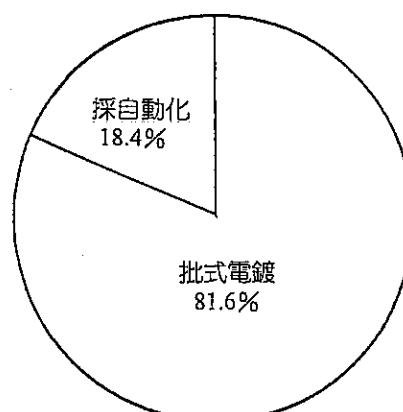


圖2.7 採行自動電鍍統計

2.2 產業現況

至於台灣地區電鍍工廠產量如何，則因電鍍本身並非一項「產品」，而為各項產品的加工製程，因此無法概估其產量究為多少，同時由於其營業包括代客加工、自產自鍍或者兼而有之，此外，尚無法全然掌握所有電鍍工廠的生產概況，更增加了核算其總產量的困難。以政府歷年編製「各項產品之產銷存統計表」，涵蓋產品1,500種以上，內容中即無電鍍產品一項，根據相關研究表示，有關電鍍之主要產品年產值包括：太陽眼鏡（50億）、珠寶、零件（25億）、汽車零組件（280億）、手工具（150億）、鋁門窗（50億）、金屬電路板（70億）、及其他產品（350億）總計共新台幣975億元。目前電鍍業競爭激烈、勞工缺乏、環保意識日益高漲及環保機關大力取締污染之下，電鍍工廠紛紛出走或停工，因此台灣地區之電鍍工廠逐年減少。

第三章 製程概述

電鍍製程主要可分為前處理、電鍍及後處理三個程序。前處理程序包含研磨、拋光、脫脂及除銹等，經常需使用研磨劑、拋光劑、脫脂劑及酸液等化學藥品。電鍍程序則依產品功能的要求分別鍍上所需要的金屬鍍層，如鍍銅、鎳、鉻、鋅、銀、金等金屬，各類鍍液之主要成份則有硫酸銅、焦磷酸銅、硫酸鎳、氯化鎳、鉻酸、氰化亞銅及氰化銀等。後處理程序主要有金屬鹽皮膜處理、塗裝及乾燥等，使用之化學藥劑有金屬鹽及水性或溶劑型塗料。由於電鍍加工製程種類很多，有的用以增加鍍件之耐磨、防蝕或導電等性能，有的用來提昇產品之光澤性，因此，依其鍍層及功能不同，可概分為工業電鍍、裝飾電鍍、電子電鍍及塑膠電鍍等。

3.1 製造流程

3.1.1 工業電鍍

工業電鍍之主要目的係利用鍍層之特殊機械性質，用以增強鍍件之防蝕及耐磨功能，常見的有於鐵材或銅材鍍上耐蝕性強且硬度大的鎳及鉻金屬，如汽車鋼圈、輪弧、手工具等之雙重鎳—鉻電鍍。典型之工業電鍍製程如圖3.1所示。



圖3.1 工業電鍍典型製程

3.1.2 裝飾電鍍

裝飾電鍍係利用電鍍金屬層之光澤及顏色來增加商品之外觀價值，如於錢帶、眼鏡架、皮帶釦等物品表面鍍上各種色澤之金屬合金。此類電鍍中常以鎳或銅鍍底後再鍍上金、銀等金屬。典型之裝飾電鍍製程如圖3.2所示。

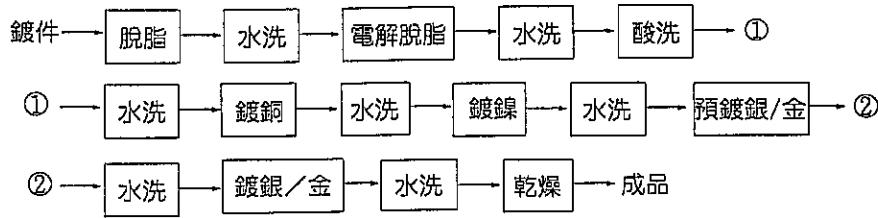


圖3.2 裝飾電鍍典型製程

3.1.3 電子電鍍

電子電鍍之主要目的是在電機、電子材料接點上鍍錫鉛或貴金屬，以使材料獲得良好的焊錫性或導電性。由於貴金屬材料價格昂貴，整體材料無法完全使用貴金屬，一般都於各接觸表面上電鍍一層貴金屬，以獲得穩定且較低接觸電阻的表面。典型之電子電鍍製程如圖3.3所示。

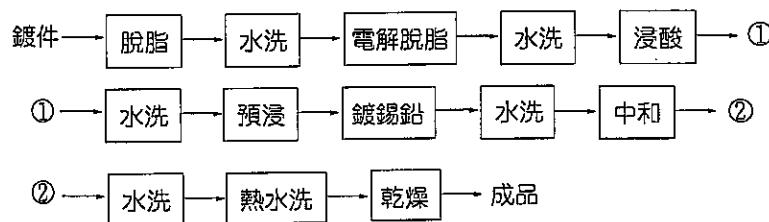


圖3.3 電子電鍍典型製程

3.1.4 塑膠電鍍

塑膠電鍍係將非導電性之塑膠製品表面予以導體化，沉積上一層具導電性的金屬鎳層後，再進行一般的鍍銅、鎳及鉻等電鍍程序，以增加塑膠製品之美觀與實用性。典型之塑膠電鍍製程及污染來源如圖3.4所示。

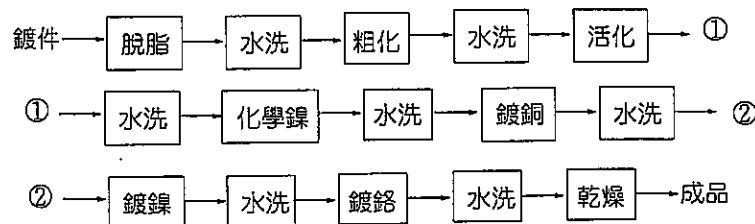


圖3.4 塑膠電鍍典型製程

3.2 製程污染概述

3.2.1 污染特性分析

電鍍工廠排放之廢水量與廢水水質依電鍍型態、種類、鍍件量及用水習慣之不同，而有很大的差異性。依服務團歷年來對電鍍業輔導之資料統計，電鍍工廠廢水量一般約為 $30\sim 80\text{m}^3/\text{d}$ ，平均每家電鍍工廠之廢水量約為 $53\text{m}^3/\text{d}$ ，依此平均廢水量估算台灣地區3,314家電鍍工廠，全國每日電鍍廢水總排放量約 $175,600\text{m}^3$ 。

電鍍廢水之污染濃度與鍍件表面的污濁程度、製程使用之原物料種類、槽液濃度及清洗水用量多寡等有很大的關係，電鍍廢水污染物種類有懸浮固體、化學需氧量及鎳、鉻、鋅、銅、鐵等金屬離子及氰化物等。一般電鍍廢水水質根據服務團調查統計，廢水水質之各項污染物濃度範圍如表3.1所示。

表3.1 一般電鍍廢水水質

	SS	COD	Ni ²⁺	Cr ⁽⁶⁾	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	CN ⁻
統計家數	51	56	37	52	15	28	21	43
濃度範圍	$80\sim 350$	$150\sim 450$	$10\sim 150$	$5\sim 150$	$15\sim 200$	$10\sim 50$	$5\sim 30$	$5\sim 100$
P ₅₀ 濃度	179	236	32.1	33.9	30.7	24.9	15.6	20.5

註：1.濃度單位為mg/L

2.P₅₀表累積或然率為50%時所對應之變數值

3.2.2 單位產品廢水量

電鍍工廠單位產品廢水量與工廠用水習慣有很大的關係，且因各類型工廠之電鍍種類、電鍍品質及鍍件帶出量不同，而有很大的差異。一般而言，由於裝飾電鍍鍍件小且形狀複雜會帶出較多量鍍液，另因產品品質要求較高，必須使用較多量的水洗水洗淨鍍件，以致單位產品廢水量較其他類型工廠較大。各類型電鍍工廠之單位產品廢水量如表3.2所示。

表3.2 各類型電鍍工廠單位產品廢水量

項次 廢水量	工業電鍍 (L/dm ²)	裝飾電鍍 (L/dm ²)	電子電鍍 (L/dm ²)	塑膠電鍍 (L/dm ²)
範圍	$0.12\sim 6.3$	$0.67\sim 22.1$	$0.6\sim 9.4$	$2.3\sim 7.0$
平均值	2.07	10.5	3.5	4.1

3.2.3 單位產品污染量

在四種不同類型電鍍工廠中，以裝飾電鍍工廠的單位產品污染量較高，此與鍍件原污染程度與帶出量有關係，而不同類型電鍍工廠之廢水污染成份亦不盡相同，如裝飾電鍍有氰化物污染物，電子電鍍則有鉛離子污染物。各種類型的電鍍工廠之單位產品污染量如表3.3至表3.6所示。

表3.3 工業電鍍工廠單位產品污染量

單位產品 污染量 污染值	SS (mg/dm ²)	COD (mg/dm ²)	Cr ⁽⁶⁾ (mg/dm ²)	Ni ²⁺ (mg/dm ²)	Fe ³⁺ (mg/dm ²)
範圍	37~300	71~455	0.26~73.1	0.75~215.8	1.05~5.5
平均值	110.9	216.3	18.9	61.9	3.3

表3.4 裝飾電鍍工廠單位產品污染量

單位產品 污染量 污染值	SS (mg/dm ²)	COD (mg/dm ²)	Cr ⁽⁶⁾ (mg/dm ²)	Ni ²⁺ (mg/dm ²)	Cu ²⁺ (mg/dm ²)	CN ⁻ (mg/dm ²)
範圍	146.4~1,146	111.3~3,038	20~80	38~740	1,119~2,280	687~2,140
平均值	519.6	1,615	44.4	330.8	1,700	1,414

表3.5 電子電鍍工廠單位產品污染量

單位產品 污染量 污染值	SS (mg/dm ²)	COD (mg/dm ²)	Pb ²⁺ (mg/dm ²)	Cu ²⁺ (mg/dm ²)	CN ⁻ (mg/dm ²)
範圍	59.1~147.5	81.3~687.5	8.1~78.7	0.24~88.8	0.06~63.4
平均值	103.3	482.5	43.4	44.5	31.7

表3.6 塑膠電鍍工廠單位產品污染量

單位產品 污染量 污染值	SS (mg/dm ²)	COD (mg/dm ²)	Cr ⁽⁶⁾ (mg/dm ²)	Ni ²⁺ (mg/dm ²)	CN ⁻ (mg/dm ²)
範圍	52.6~440	310.9~800	79.7~700	220~230.9	98.3~220
平均值	246.3	555.5	389.9	225.5	159.2

第四章 廢棄物特性與現況

電鍍工廠所產生之廢棄物主要為高濃度廢液及廢水污泥，由於含有重金屬成份，屬於有害事業廢棄物，若未妥善處理及回收，將造成環境污染及資源浪費的雙重效應。目前國內業者大都將高濃度廢液送入廢水處理場進行混凝沉澱處理，而產生之污泥大部份都未做妥善的處理，部份工廠將污泥委由清除機構代為清除掩埋，亦有部份工廠則任意自行傾棄，因而極易造成河川、土壤及地下水等之污染。

4.1 廢棄物來源及特性

電鍍製程係為濕式表面加工處理製程，製程中所採用的化學藥劑種類繁多，製程操作後會產生高濃度廢棄槽液或帶出液及較低濃度的廢水，通常電鍍工廠並未將此等廢液及廢水分流處理，而均併入廢水處理廠進行化學混凝沉澱處理並產生數量可觀的廢水污泥。

廢水處理後產生之污泥重金屬含量會因製程中所使用之化學藥品種類及濃度等而改變。廢水處理所添加之化學藥品亦會影響污泥之重金屬含量比率。根據服務團所做之研究分析結果顯示，各工廠之乾污泥中重金屬含量相差甚鉅，如表4.1所示。由於一般工廠之電鍍程序會採用不同之金屬電鍍，如先鍍鋅再鍍鉻，因而污泥之重金屬含量以鋅及鉻含量較多。一般電鍍製程比較常採用之電鍍浴槽以鋅、鎳及鉻佔多數，所以污泥中所分析出來的重金屬以此三種金屬為主。

根據表面工業雜誌社委託工研院化工所分析各種類電鍍污泥之重金屬含量結果如表4.2所示，污泥之含水率約68~86%，平均值為74%。污泥含水率之變化因素甚多，可能影響之因素約有氣候的變化、脫水機或曬乾床的功效及污泥堆積日數等，均會影響污泥的含水率。電視櫃電鍍所產生的污泥含鉻、鎳、銅、鉛及鐵量均很高，都超過平均值許多。自行車輻條電鍍污泥之鋅含量最高，約為71,647ppm，比其他製程的污泥含鋅量高出很多。一般各種類型電鍍的污泥的含鐵量均很高，範圍值為4,475~66,751ppm，平均值為21,297ppm，而銅及鉛含量卻普遍較低，平均值各為586及545ppm。

表4.1 電鍍污泥重金屬分析

單位：mg/kg

項目 工廠	鋅	鎘	鉛	銅	鉻	鎳
1	14,989.42	12.41	179.74	197.18	404.09	128.44
2	187.50	25.00	893.06	204.86	101.09	1,438.19
3	1,326.95	10.66	631.93	4,602.40	42,941.05	130,084.84
4	145,609.95	9.17	128.67	37.30	182,128.98	165.50
5	676.95	78.15	865.60	634.64	7,093.08	170,433.05
6	1,351.85	57.41	612.04	5,351.85	—	1,030.55
範圍值	188~14,989 (5,516)	9~78 (32)	129~893 (552)	37~5,352 (1,841)	101~182,128 (38,778)	128~170,433 (50,547)

註：()內之值為平均值

資料來源：污泥特性調查及處理處置方式研究

表4.2 各種類電鍍污泥重金屬分析

單位：mg/kg

項目 工廠	含水率 (%)	鉻	鎳	鋅	銅	鉛	鐵
1.電阻帽電鍍	76	9.00	5.00	11.00	224.00	36.00	4,475
2.自行車輻條電 鍍	86	967.00	5.00	71,647	7.00	46.00	4,563
3.紡織盤頭電鍍	69	1,132	22.00	225.00	35.00	26.00	8,348
4.樂器及自行車 零件電鍍	68	12,194	30,825	400.00	335.00	501.00	66,751
5.電視框電鍍	69	142,700	89,400	504.00	2,330	2,120	22,350
範圍值	68~86 (74)	9~142,700 (31,400)	5~89,400 (24,051)	11~71,647 (14,557)	7~2,330 (586)	26~2,120 (545)	4,475~66,751 (21,297)

註：()內之值為平均值

樣品分析：工研院化工所

樣品提供：表面工業雜誌社

電鍍污泥的物理及化學特性方面，依據服務團於民國80年的分析結果，如表4.3及表4.4所示。物理特性分析項目包括有含水率、乾基灰份、乾基可燃份及發熱量。其含水率範圍值為34~92%，平均值為70%。乾基灰份的範圍值為67~86%，平均值為74%。乾基可燃份的平均值不高，只有26%。乾基發熱量亦不高，平均值為637kcal/kg。高位發熱量的發熱值偏低，平均值只有162kcal/kg。

電鍍污泥之化學特性分析包括有pH值、碳氮比及六種元素（碳、氫、氧、氮、硫、氯）的分析。污泥的pH值範圍約在6.7~9.0，平均值為8.2。碳氮比的範圍值約在0.15~137.81之間，平均值為26.46。污泥中碳成分偏低，約在0.98~10.92%之間，平均值為5.33%。氫成分含量在1.37~3.63%之間，平均值為2.61%。氧成分含量也不高，範圍值在8.64~18.41%之間，平均值為15.7%。氮成分含量在0.01~6.75%之間，平均值為2.53%。硫成分含量也不高，範圍值約在0.01~0.21%之間，平均值為0.07%。氯成分含量在0.01~0.41%之間，平均值為0.15%。總體而言，電鍍污泥的六種化學元素成分含量屬於低含量。

表4.3 電鍍污泥物理特性分析

項目 工廠	含 水 率 (%)	乾 基 灰 分 (%)	乾 基 可 燃 分 (%)	乾 基 發 熱 量 (kcal/kg)	高 位 溼 發 熱 量 (kcal/kg)	低 位 溼 發 熱 量 (kcal/kg)
1	61.36	71.45	28.55	828.42	320.10	-108.15
2	85.47	74.38	25.62	365.12	53.05	-481.11
3	91.53	67.75	32.25	1,054.83	89.34	-476.44
4	63.37	75.00	25.00	532.56	195.08	-249.23
5	87.38	66.75	33.25	692.98	87.45	-449.16
6	33.73	86.32	13.68	345.15	228.73	-22.68
範圍值	34~92 (70)	67~86 (74)	14~33 (26)	345~1,055 (637)	53~320 (162)	-23~-481 (-298)

註：()內之值為平均值

資料來源：污泥特性調查及處理處置方式研究

表4.4 電鍍污泥化學特性分析

項目 工廠	pH 值	(乾 基)					
		碳 (%)	氯 (%)	氮 (%)	氧 (%)	硫 (%)	氯 (%)
1	6.65	5.41	2.88	6.30	13.49	0.06	0.41
2	7.75	0.98	2.72	6.75	14.91	0.11	0.15
3	8.96	9.06	3.63	0.82	18.41	0.21	0.12
4	8.68	2.58	3.24	0.68	18.37	0.02	0.11
5	8.43	10.92	1.81	0.01	20.38	0.01	0.12
6	8.28	3.05	1.37	0.60	8.64	0.01	0.01
範圍值	6.7~9.0 (8.2)	0.98~10.92 (5.33)	1.37~3.63 (2.61)	0.01~6.75 (2.53)	8.64~18.41 (15.7)	0.01~0.21 (0.07)	0.01~0.41 (0.15) 0.15~137.81 (26.46)

註：()內之值為平均值

資料來源：污泥特性調查及處理處置方式研究

一般電鍍工廠所產生之高濃度廢液主要可區分為鉻系及氰系。鉻系廢液包括裝飾鉻或硬鉻電鍍廢液、鉻酸鹽處理廢液、含鉻酸之離子交換樹脂再生廢液、塑膠電鍍粗化廢液及其他含鉻酸之高濃度廢液等。氰系廢液包括含氰化物之電解脫脂液、含氰化物之電鍍廢液、含氰化物之金屬剝離廢液、含氰化物之回收槽廢液、含氰化物之離子交換樹脂再生廢液及其他含氰化物之高濃度廢液等。根據服務團針對8家電鍍工廠16個樣品進行研究分析，結果如表4.5所示。各工廠之鉻系廢液重金屬含量差異甚鉅，鉻酸含量範圍值為5~481g/L，鐵含量範圍值為102~19,674mg/L，銅含量範圍值為13~9,855mg/L。鋅含量範圍值為7~6,412mg/L，鎳含量範圍值為4~2,764mg/L。

表4.5 鉻系廢液特性分析

項目 樣品	鉻酸 (g/L)	鐵 (mg/L)	銅 (mg/L)	鋅 (mg/L)	鎳 (mg/L)	pH值	比重
1	301	14,670	1,631	464	103	<0	1.252
2	312	14,285	2,005	1,162	165	<0	1.248
3	332	19,674	2,410	1,512	97	0.11	1.316
4	295	8,528	1,901	694	109	0.01	1.282
5	188	195	75	185	145	1.00	1.146
6	115	151	24	13	120	0.59	1.040
7	140	102	13	7	6	0.50	1.120
8	85	2,145	286	53	31	0.65	1.082
9	75	1,848	614	309	123	0.80	1.070
10	59	2,963	156	47	9	0.44	1.060
11	5	285	19	22	4	1.59	1.008
12	142	222	310	15	402	0.53	1.114
13	8	203	78	94	201	0.87	1.042
14	140	588	700	6,412	2,764	1.13	1.048
15	136	838	173	14	280	1.05	1.128
16	481	1,764	9,855	424	1,758	<0	1.618
範圍值	5~481 (176)	102~19,674 (4,276)	13~9,885 (1,266)	7~6,412 (688)	4~2,764 (388)	<0~1.59 (0.71)	1.008~1.316 (1.161)

註：()內之值為平均值

4.2 廢棄物產生量及處理現況

根據服務團對電鍍工廠之輔導及調查結果，台灣地區之電鍍工廠總共約有3,314家（含地下工廠），而每家工廠的廢水平均值為53CMD，因此總共約產生175,600CMD廢水量。另根據調查資料顯示，每千公噸電鍍廢水約產生500公斤之乾污泥量，因此推估每天乾污泥量約為87.8公噸，每年乾污泥量約為26,340公噸（以300日計）。由於合法電鍍工廠之家數約只有630家，只佔工廠總數之19%左右，因此所產生之乾污泥量約有5009公噸／年。一般地下電鍍工廠均屬於小規模經營，產生之廢水大部分未經處理就排放，因而無污泥產生，所以很難確實統計台灣地區電鍍工廠所產生之污泥量。目前就電鍍業競爭激烈、勞工缺乏、環保意識日益高漲及環保機關全力取締污染之下，電鍍工廠紛紛出走或停工，因此台灣地區之電鍍工廠逐年減少。據業者表示，目前約只剩下2,000家左右（含地下工廠），以每廠平均值53CMD計算，廢水總量約為106,000CMD，乾污泥量約為53公噸／日，每年（以300日計）產生量為15,900公噸。因此推估目前電鍍工廠所產生之污泥量大概在1.6～2.6萬公噸／年之間。

根據「電鍍廢液處理示範中心」於民國82年針對示範中心半徑30公里範圍內146家(有效樣本74家)電鍍業者進行調查結果顯示，平均每家工廠每個月產生4升氰系廢液、26升鉻系廢液，因此推估國內目前電鍍工廠所產生的氰系廢液約在10～16萬升/年之間，鉻系廢液約在62～103萬升/年之間。

目前電鍍業者大都將高濃度廢液送入廢水處理廠進行化學混凝沉澱處理，而產生之污泥大部分未做妥善的處理或回收，部分業者雖與代處理業者簽訂委託處理合約，但實際委託處理數量則相當有限，大部分污泥還是委託代清除業者清除至掩埋場進行衛生掩埋，或亦有部分則任意傾棄於山谷、河川地或窪地等。

基於輔導電鍍業者妥善處理廢棄物並回收資源，經濟部工業局於民國78年開始在台中工業區動工設立「電鍍廢液處理示範中心」，並逐步改善提昇其處理技術及資源化效益。目前該中心之設計處理容量，氰系廢液每日1,200公升，鉻系廢液每日3,000公升。氰系廢液係採用溼式氧化法，乃在高溫高壓條件下，供給足夠空氣氧化分解氰化物。鉻系廢液則採鉻酸鈉回收法，回收之鉻酸鈉溶液可再進一步加工製成鋅鉻黃及鉻黃兩種色料，以供作顏料或油漆等商品之原料。另部分電鍍業者亦配合政府政策於桃園大園工業區設立電鍍污泥資源回收示範廠，該廠目

前仍於設廠中，其處理回收對象為鉻污泥，待設廠完成後，每年可處理300公噸（含水率80%）鉻污泥，並回收鉻酸鈉及鐵黑。未來亦計畫處理回收綜合電鍍污泥。

第五章 廢棄物資源化回收技術

人類文明從其發展歷史上可以發現，人類一直在使用種種天然資源來滿足生活之所需，同時，隨著文明的進展，人類便開發使用另一種新的材料資源，例如：石器時代、銅器時代、鐵器時代、複合材料時代…等。由於科技的高度發展，礦產資源及其所衍生出來的各種材料更是被廣泛利用著。

大量的礦產資源正由於人類的活動而持續地分散於自然環境中，就其活性而言，這些礦產資源的總量並沒有改變，但因為這些資源的存在型式由高濃度轉變為低濃度，已無法直接再利用，亦即由可用資源轉變為所謂的廢棄物。事實上，「資源」與「廢棄物」僅一念之隔，理論上是可以設計一套分離純化回收程序將已經被稀釋的物質再濃縮使用，或經適當摻合調配改質程序，即可製成再生材料循環使用。

電鍍為材料表面處理最重要的一環，對於增加產品附加價值有很大的助益，然而由於電鍍製程中會產生含重金屬的廢水，若未妥善加以處理，會對環境造成嚴重的污染。傳統的化學混凝沉澱法對於處理廢水中的重金屬，在操作及設備維護良好的情況下，具有相當良好的去除效果，但所產生的污泥卻因重金屬含量偏高，係屬有害事業廢棄物，其後續之處理處置均屬不易。因此，應用一經濟可行而又能減少重金屬污染的資源回收再利用技術是當務之急的工作。

對於電鍍業而言，資源回收再利用技術著重於廢水、廢液或污泥中之重金屬的回收再利用，主要係利用各類分離技術以分離濃縮各種重金屬並再利用。就技術之經濟規模與適用性而言，可區分為廠內製程回收技術與廠外集中資源化技術兩類。一般常見的廠內製程回收技術，大多屬於單一回收單元技術，適用對象主要為廢水及高濃度廢液(液態廢棄物)，且所需經濟規模較小，例如蒸發濃縮法(evaporator)、電解法(electrolysis)、離子交換樹脂法(ion exchange resin)及逆滲透法(reverse osmosis)等；而廠外集中資源化技術，主要係為各種化工或冶金單元所組合之整合性系統技術，適用對象主要為高濃度廢液與污泥，且所需經濟規模較大，例如鉻系廢液及污泥回收鉻酸鹽技術、綜合污泥回收金屬技術、污泥混練再生材料技術等。

5.1 製程廢水回收金屬

1.蒸發濃縮法

此為應用原理頗為簡單的一種回收技術，主要將清洗廢水中的水分在蒸發器內予以蒸發，回收到清洗槽中使用，而廢水中的電鍍物質則經過濃縮至相當程度後，再回到鍍槽中重新使用。應用於電鍍工業的蒸發器，大略有下列四種形式：淋膜式蒸發器、使用廢熱之突沸式蒸發器、沉淹管式蒸發器及常壓蒸發器，而蒸發濃縮法可分為加熱器加熱濃縮、真空蒸發濃縮及大氣蒸發濃縮三種方式。

(1)加熱器蒸發濃縮

主要設備有加熱器及貯槽，加熱時將液體溫度提高至 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，使其產生蒸氣蒸發而提高濃度。由於操作時係在一般氣壓下進行，可能提昇之溫度有限，故蒸發量少，效率較低，蒸氣回收利用較難；但其設備較簡單，投資費用亦低。

(2)真空蒸發濃縮

真空蒸發濃縮時，由於電鍍物質可能在較高溫下分解，故蒸發過程往往需要在真空中($0.1\sim 0.5\text{ atm}$)進行，以降低廢水之沸點($44\sim 83^{\circ}\text{C}$)。至於選擇在何種真空中操作，則隨蒸發器形式與電鍍廢水性質而定。由於真空蒸發濃縮系統為完全密閉式，所有的清洗廢水經過蒸發後送回清洗槽使用，而濃縮後電鍍物質則可補回鍍槽重新使用，故理論上不會有廢水產生。

主要設備有加熱器及真空槽等，由於係於真空中操作，操作較不易，然而其效率可以達到相當高之程度。

(3)大氣蒸發濃縮

大氣蒸發濃縮主要設備有熱交換器、散熱板及抽風機。由於操作上較真空方式簡單，應用較廣泛。操作時，回收液先經熱交換器提昇溫度($40\sim 50^{\circ}\text{C}$)後，至散熱板散佈，與由下面的排風裝置吸引進入的大氣接觸，將水分帶出，而達濃縮的目的。

大氣蒸發濃縮回收效率可以達到90%以上，然而由於台灣地區濕度較高，普遍回收效率並不如預期中的理想，且因回收液中含雜質過高，因此業者多半與電解法併用。圖5.1為大氣蒸發濃縮構造圖。

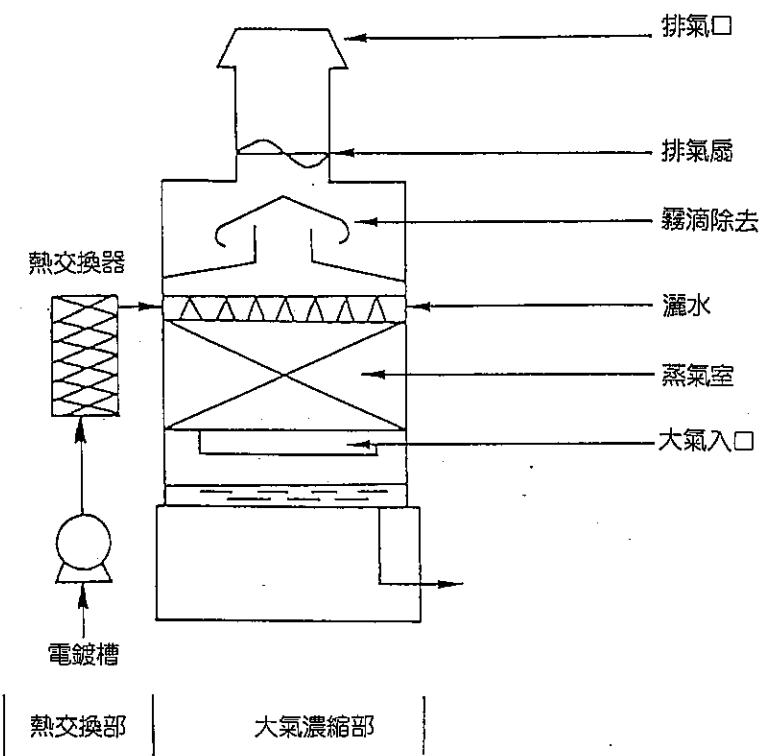


圖5.1 大氣蒸發濃縮構造圖

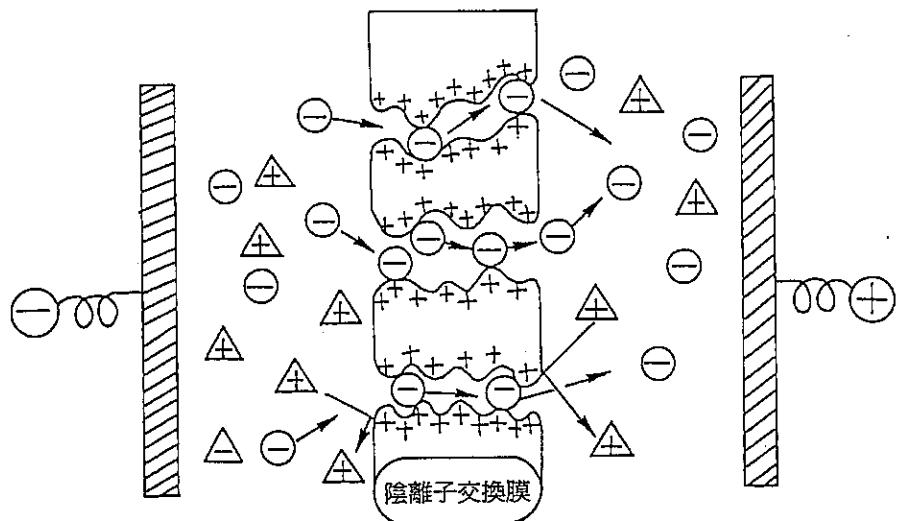


圖5.2 離子交換膜分離機構示意圖

2. 電解法

電解法為使用相當普遍的技術，其原理係利用電化學作用，在外加電場之作用下，控制電解質離子之移動方向以達到分離及濃縮之目的。依使用的方式不同，可分為電透析、隔膜電解及流體化床電解法。

(1) 電透析

此法基本上屬薄膜程序，其原理係利用滲透之理論，藉離子交換膜之良好選透性，在外加電場之作用下，控制電解質離子之移動方向以達到分離及濃縮之目的。離子交換膜將電解質分離之機構如圖5.2所示，在膜的兩端藉提供電位差而產生一電場，迫使帶負電之陰離子往陽極方向移動並為膜內表面帶正電荷之孔道所吸附，然後經由孔道內之離子傳送而擴散至膜的另一端，如此即可達到將電解質分離或濃縮之目的。

電透析的影響因素主要有電流密度、操作溫度及濃縮液濃度三項。

① 電流密度

一般而言，高電流密度有較好的電流效率，但當電流達到極限值，交換膜膜面的選擇透過離子的濃度將接近於零，而降低電流效率。

② 操作溫度

溫度會影響槽內溶液的粘滯係數PA而改變選透離子的擴散係數及移動度；因此，提高電透析系統的操作溫度，可以增加效率；一般操作溫度採50~60°C之間為最佳。

③ 濃縮液濃度

濃縮液濃度高時所需之電流密度亦較高，故電流強度須依濃縮液濃度作適當調整，以符合實用性。

電透析的處理效果，根據研究，可將濃度為625mg/L的鉻帶出液，直接引入電透析槽進行分離及濃縮處理，結果發現鉻酸可在濃縮室內被濃縮成2,500mg/L以上。

(2) 隔膜電解

隔膜電解與電透析構造類似，同屬於薄膜程序的一種，在電位的驅使下，溶液中的離子化雜質會向兩端電極移動，因而達到去除溶液中雜質的效果。不同的是，隔膜電解只使用單一的離子交換膜，處理對象為高濃度鍍液

(如鉻酸鍍液)，處理目的則為去除鍍液中的金屬雜質，而直接純化回收鍍液，使能回到鍍槽中再使用。

隔膜電解槽的構造，為槽中央放置隔膜，把電解槽分為陽極室與陰極室。陽極室以鉛板為陽極，回收液在陽極室循環；陰極室亦以鉛板為陰極，並放入回收液。當電解時，陰極室中回收液之陰離子向陽極室回收，陽極室的金屬不純物，如鐵、鎳、銅、鋅等，則移入陰極室，附著於陰極板而被除去。隔膜電解常與大氣蒸發濃縮設備併用。目前國內電鍍業者已能熟練地應用隔膜電解來純化鍍液，回收效率亦可高達90%以上，圖5.3所示為隔膜電解流程圖。

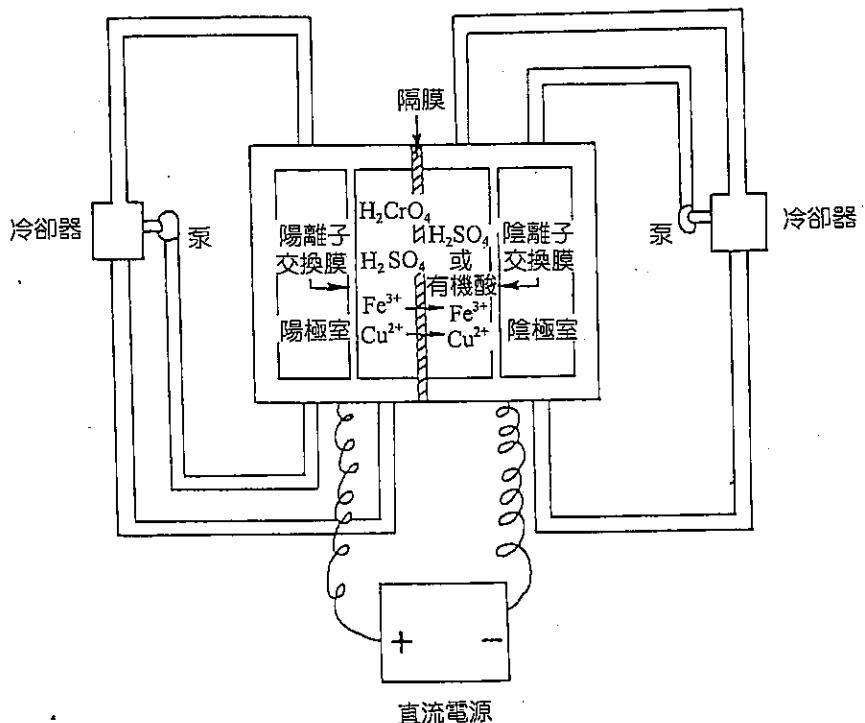


圖5.3 隔膜電解流程圖

(3)流體化床電解法

此法係利用進流水將電解槽內大量的珠子揚起，藉由珠子在槽內不斷的移動而與電極產生撞擊的作用，並破壞離子間的電雙層降低極化作用，且藉

由增加極限電流密度，而減少擴散層的厚度，使流體化離子能在電極板上形成金屬析出。

流體化床電極板有網狀及片狀二種，材質為耐酸鹼之鈦金屬，操作時由於會產生H⁺，降低pH值，故需以鹼劑適當調整pH值，而電解液之pH不可小於1；有機雜質不可大於20mg/L，電流密度必須小於1KA/m²。目前業者常將此設備用以回收鎳、銅等較貴重之金屬。圖5.4所示為流體化床電解流程圖。

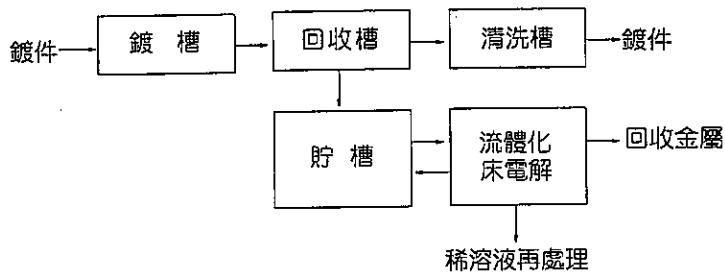


圖5.4 流體化床電解流程

3.逆滲透法

逆滲透法是以壓力差為趨動力的滲透膜分離程序。廢水在壓力下選擇性的經過半滲透膜的微孔後分為淨化的滲透液和濃縮液，故清洗廢水中的電鍍物質經濃縮後可再送回鍍槽中使用，純化後的水可作為清洗水。此法在美國已商業化，並用於大規模的酸性鍍鎳之清洗水的濃縮，而國內因受限於易於堵塞及沉積的問題，使用上仍不廣泛。

逆滲透用於電鍍廢水之回收系統實例，如圖5.5所示，最初清洗槽所含雜質濃度較高之清洗水，經溢流泵送至逆滲透系統處理，處理後的濃縮液回至鍍槽補充蒸發的水分及被帶出的鍍液，滲出液則回到最後的清洗槽作為補充清洗用水。由於逆滲透的濃縮能力有限，濃縮液有時候需要用蒸發濃縮法做進一步的處理。

商業使用的逆滲透系統有管式、螺旋纏繞式及空心纖維型三種型式，使用時各有其優缺點。

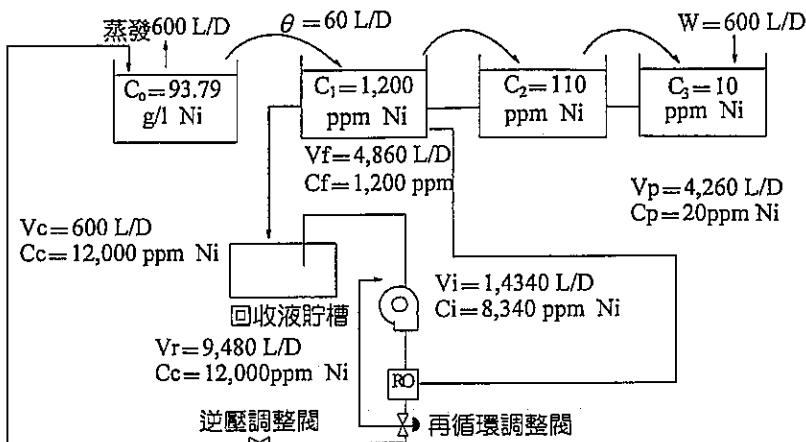


圖5.5 鍍鎳作業採用逆滲透回收系統實例

4.離子交換樹脂法

離子交換現象是一種可逆的化學反應，可溶性的離子可藉溶液而與特定物質表面的作用基進行交換反應。離子交換樹脂是合成高分子聚合物，在其表面分佈著可反應的作用基，這些反應基可以解離並與其周圍的離子進行化學反應；由於為可逆反應，因此反應當趨於完全時，可利用酸及鹼將陽離子樹脂回復至原來的化學狀態，如此樹脂就可進行再次的交換反應。由於交換樹脂對高價金屬的優良交換性，已成功的應用在電鍍工業，從廢水中回收金屬及水，有效地降低了污染。現就目前離子交換樹脂在電鍍廢水的一些應用實例加以說明。

(1)鉻酸回收

離子交換樹脂除可去除毒性高之重金屬外，對於高價值金屬的回收也有很大的效果。如鍍鉻工程中， CrO_4^{2-} 會有部份還原成 Cr^{3+} ，除少量的 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 外，在水洗過程大約含有數十至數百mg/L的 CrO_4^{2-} ，可以用樹脂將鉻酸回收至鍍槽中。處理流程如圖5.6所示。清洗水經前段處理後可循環再使用。

(2)硫酸鎳、硫酸銅的回收

硫酸鎳為鍍鎳的主要成份，其鎳含量約在35~85g/L。利用弱酸性陽離子樹脂及5%硫酸再生液可回收硫酸鎳做為鍍槽的補充液；此外，亦可配合電解

方式回收金屬鎳至鍍槽中當陽極使用如圖5.7所示。酸性硫酸銅溶液，其清洗廢水pH約在2~4之間，因此使用強酸性陽離子樹脂較適合，再生後的硫酸銅含量高，須經處理方可回收再利用；若含雜質濃度高時，則須經去雜質程序再回收使用，以確保電鍍品質。

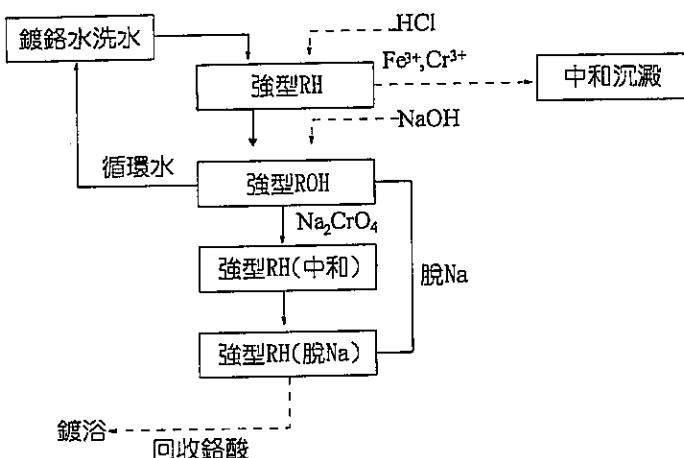


圖5.6 離子交換樹脂回收鉻酸流程

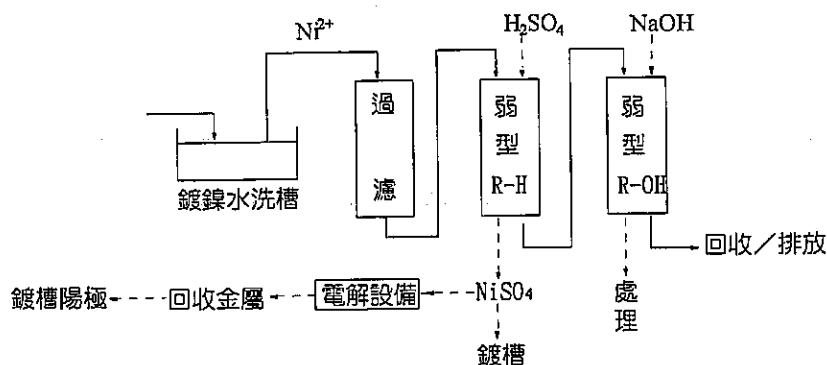


圖5.7 離子交換樹脂回收硫酸鎳／鎳流程

5.2 鉻系廢液及污泥回收鉻酸鹽

1. 鉻系廢液回收鉻酸鈉

電鍍廠對於濃厚廢鉻液一般均以還原中和法處理，應用此法不但浪費大量處理藥劑且產生大量污泥，不利於後續之處理處置。事實上，於鉻廢液中加入NaOH溶液調整其pH值約9~10，可將鉻廢液中主要成分鉻酐(CrO_3)資源化為鉻

酸鈉溶液，同時使其他金屬離子和氫氧根離子鍵結成不溶於水的氫氧化物沉澱，藉由過濾機將沉澱物分離去除，則可回收鉻酸鈉水溶液。

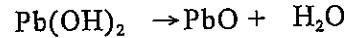
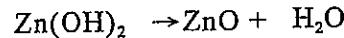
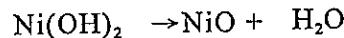
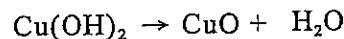
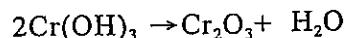
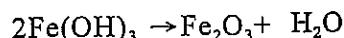
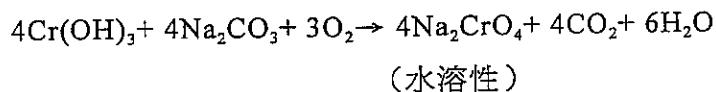
其化學式如下：



但如果加入太多NaOH使pH值超過10，則各種氫氧化物雜質沉澱將會再溶解成水溶性的金屬離子。

2. 鉻系污泥回收鉻酸鈉

含鉻濃厚廢液及清洗廢水經還原中和所產生之鉻系污泥，主要成份為
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，次要成份為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等物質。因鉻污泥中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之含量約佔30~80%，相當於含鉻之礦物原料，此種污泥粒子微細，於700~800°C溫度下極易與 Na_2CO_3 反應，生成水溶性的 Na_2CrO_4 。由於 Na_2CrO_4 為水溶性，而其他氧化物不易溶於水，因此，藉由水萃程序，可分離 Na_2CrO_4 和其他氧化物。其化學反應方程式如下：



此方法之鉻轉化率可達95%，而影響鉻轉化率之因素包括：鉻污泥之組成、 Na_2CO_3 之量及反應溫度等。經回收 Na_2CrO_4 後剩餘之殘渣含有 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 ZnO 及 PbO 等氧化物，可做為製造黑色陶瓷用顏料的成份。圖5.8所示為鉻酸鈉回收流程。

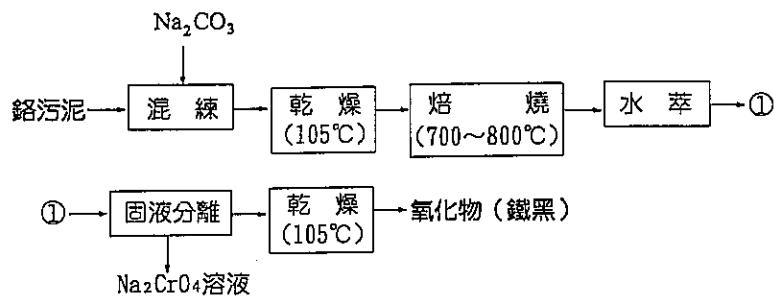


圖5.8 鉻酸鈉回收流程

5.3 綜合污泥回收金屬

1.置換電解回收金屬

美國Recontek公司之綜合電鍍污泥回收金屬資源化處理流程如圖5.9所示，其係利用置換、電解、結晶等傳統化工單元技術為主要資源化技術，污泥以是否含鋅而被分為兩類，典型之組成如下：

A類（含鋅） B類（不含鋅）

Cu : 8-10%	Cu : 1-2%
Ni : 0.5-1%	Ni : 8-10%
Sn : 0.5%	Sn : 0.1%
Pb : 4-5%	Pb : 0.1%
Fe : 2-3%	Fe :—
Cr : 1-2%	Cr : 1-2%
Zn : 8-10%	Zn :—
Cd : 0.1%	Cd :—

(1)A類污泥（含鋅）

係利用鹼性消化來溶解鋅、鉛及鎘，而銅、鎳、鐵與鉻則不溶。當反應完成，污泥經過濾後，不可溶（濾渣）之部分送往B類污泥之處理系統。濾液則送往置換系統(cementation system)。在置換系統內，加入足量之鋅粉，任何陰電性較鋅為高之金屬（鉛、鎘）都會被沉澱出來。鉛與鎘經乾燥後即可出售。此時，溶液之中僅剩鋅以鋅酸鈉(Na₂Zn O₂)之形式存在。以電解法處理之後即可回收鋅。而剩餘之鹼性溶液則可回收再利用。

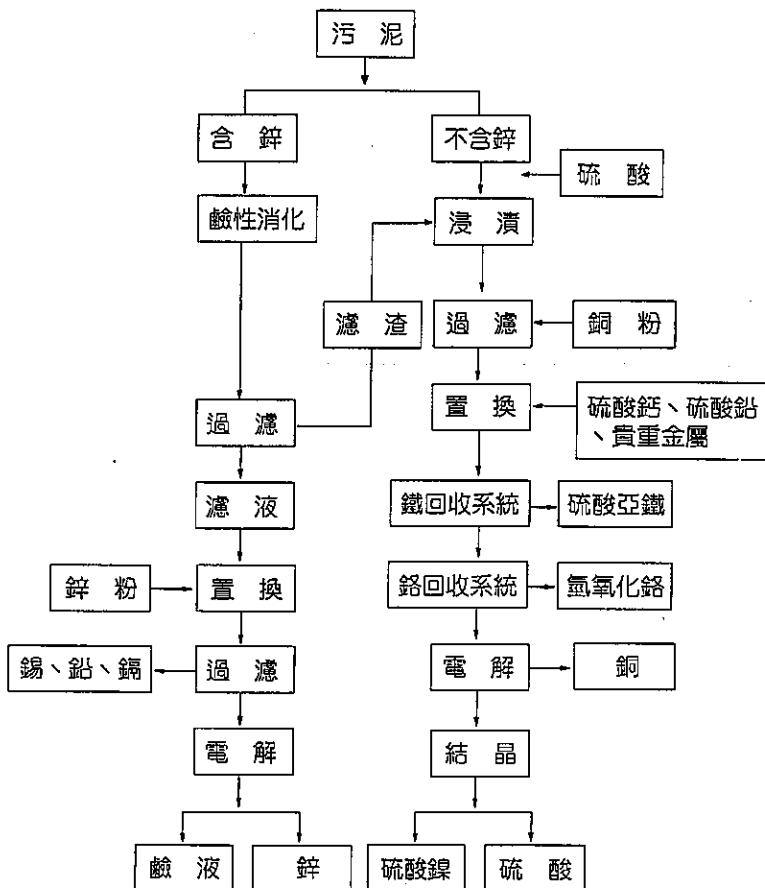


圖5.9 置換電解金屬回收處理流程(Recontek)

(2)B類污泥（不含鋅）

A類污泥經鹼性消化過濾後之濾渣(含銅、鎳、鐵、鉻)與B類污泥混合攪拌後以硫酸浸洗(leach)，將污泥中之銅、鎳、鉻與其他金屬溶解，充氣、加溫等程序亦同時施行以加速反應。在反應完成後，加入足量之銅粉可以將貴金屬(尤其是銀)沉澱出來。經過濾後，不溶物(硫酸鈣、硫酸鉛、銀)經乾燥可以出售給貴金屬精製商。濾液中含有銅、鎳、鐵、鉻等金屬經蒸餾程序後，濾液中之氯化物、硼酸鹽以HCl及HBO₃之形態回收，硝酸鹽則被分解為N₂與H₂O。剩餘物經加水，過濾後便可送往鐵回收系統，鐵被轉化成硫酸亞鐵(FeSO₄·H₂O)之形式回收後可以售予肥料製造商或水處理公司。鉻則以Cr(OH)₃之形式回收並出售給不鏽鋼工業。經鐵、鉻之回收系統後，濾液中僅

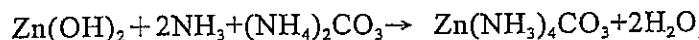
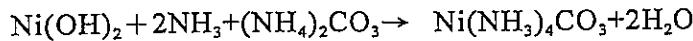
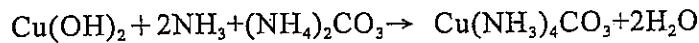
剩銅以及鎳，將濾液利用電解法回收銅，此法可將濾液中之硫酸銅濃度降低至500ppm，而回收陰極銅之純度可達99%。濾液此時被送往鎳回收系統進行鎳回收，鎳回收係利用蒸發以及結晶法。原理為硫酸鎳之溶解度隨H₂SO₄濃度升高而降低。因此，利用蒸發去除濾液中之水分以提高H₂SO₄的濃度，NiSO₄因此得以結晶析出。為避免溶液之密度增大而減緩沉降率，此一程序至溶液密度達50~60波美(Beo)可以視為完成，雖然此時溶液之中尚含有NiSO₄存在。蒸發之水份經收集後，可以回用。經過濾清洗後，鎳在其鹽類中之含量約在23~25%，可以出售給鎳鹽之製造商。剩下之濾液為不含金屬之硫酸溶液濃度達75%，可以回用於廠內。

由於進廠處理之廢液或污泥成份變化多端，因此某些物質例如鈉與鐵會在濾液中累積。因此需要後處理來去除回收累積之不純物。鈉可以經由蒸發、結晶之方式以硫酸鈉之形態回收，而蒸發之水則可以回收再利用。99%的鐵是隨著含鋅污泥一同進入處理廠，只有極少部分會在鹼性消化時溶解；大部分將會進入酸性消化系統。在酸性消化系統中，部分會溶解而以Fe₂(SO₄)₃之形態存在，加入H₃PO₄後會形成磷酸亞鐵FePO₄沉澱。經過濾後再將之轉化成氧化亞鐵出售。

2. 氨浸萃取回收金屬

氨浸萃取技術早在1970年代就已有文獻記載，中國大陸在近十年則有實廠運轉之文獻記載。瑞典Am-MAR(Ammoniacal Carbonate Leaching-Metals and Acid Recovery)處理電鍍污泥流程，已完成試驗工廠規模，此外，美國、加拿大、西德及國內工研院化工所等，均以氨浸萃取技術進行電鍍污泥資源化之研究工作。氨浸萃取技術處理流程如圖5.10所示。

由於電鍍污泥中，重金屬多以氫氧化物的形式存在，因此，可利用各種重金屬與氨形成錯離子(complex ion)之形成常數的差異，而將污泥中之重金屬作初步的分離，如此形成銅、鎳、鋅等金屬的可溶性錯氨碳酸鹽，另外，鉻與鐵在形成錯氨鹽後，會繼續水解，再度形成氫氧化物而留存在污泥中。此反應方程式如下：



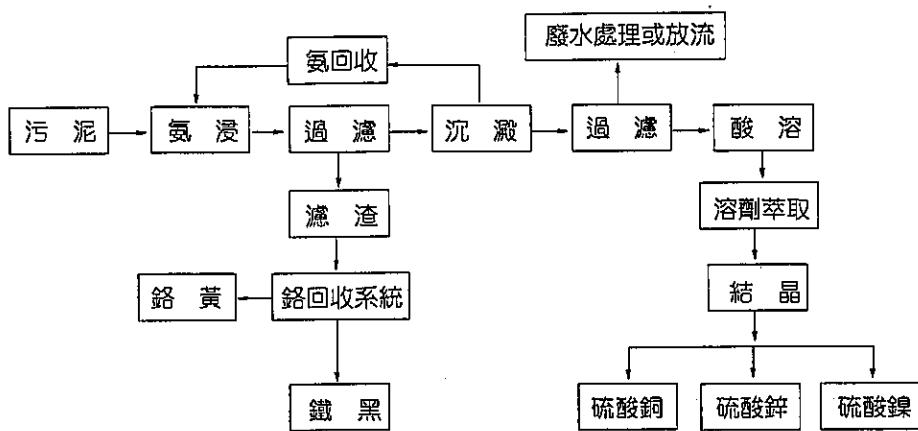
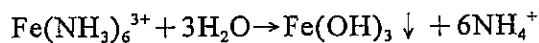
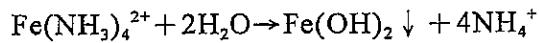
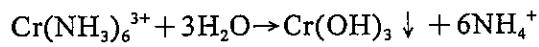
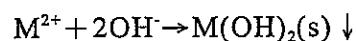
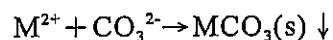
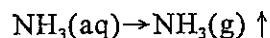
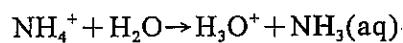
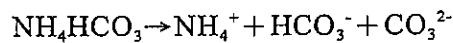
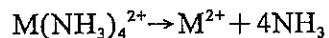


圖5.10 氨浸萃取技術處理流程

鉻與鐵在形成錯氨基鹽後會繼續發生水解反應，而形成氫氧化物沉澱，故系統中可溶性鐵、亞鐵、三價鉻離子之含量極低，其反應式如下：



可溶性錯氨基碳酸鹽經過濾後，浸漬殘渣部份將可資源化成鉻黃與鐵黑產品；而濾液主要是以銅、鎳、鋅之錯氨基鹽為主，經過通入蒸氣解離後會形成鹼式碳酸鹽沉澱，其反應式如下(M 表金屬)：



氨解後的鹼式碳酸鹽，加入硫酸溶解形成銅、鎳、鋅的硫酸鹽溶液。此時利用已商業化的有機溶劑進行萃取分離。溶劑萃取將銅、鎳、鋅分離純化成各單一金屬的硫酸鹽溶液後，即可應用結晶技術，將其製成硫酸銅、硫酸鎳及硫酸鋅等資源化產品。

3.微生物回收金屬

以微生物代替傳統的物理化學技術提取電鍍污泥及廢液中之重金屬，此法在中國大陸已進行廠型化運用研究。從電鍍污泥中獲得之SRI 功能菌處理電鍍廢液及污泥中之重金屬，可去除95%以上的六價鉻、鎳、鋅及鎘金屬。其生物反應器已達0.5噸／天之規模。而提取之重金屬再經純化過程則可分別回收各種重金屬。

5.4 污泥混練再生材料

1.製作陶瓷顏料

由於電鍍製程的不同，造成電鍍污泥成份的多樣性及複雜性，以致純化回收重金屬的理想較難達成。而電鍍污泥中所含之重金屬部份與顏色有關係，通常用來製作色料，因此利用含鉻電鍍污泥製成陶瓷顏料，可用在陶瓷、馬賽克、彩砂等建材中使用，可獲得較好的經濟效益。

將含有鉻、銅、鋅等重金屬氫氧化物的電鍍污泥集中、乾燥、破碎、混勻，再按陶瓷顏料配比計量，添加氧化鋅、氧化鐵等輔料，污泥量與添加輔料量比為20：1，混合磨粉、裝匣在1,200°C 窯爐內，隔焰燒成陶瓷釉下顏料。由於電鍍污泥中含有矽酸鹽等無機成份及鉻、鐵等氧化物存在，使污泥在高溫下完成玻璃化作用，尤其是三價鉻在大量鐵、鋅存在下，高溫生成尖晶石結構，不再受環境影響而浸出。此技術燒成之成品經粉碎、研磨，形成黑、棕、深紅或深綠等產物，與市售鋅—鐵—鉻系列陶瓷色料色調相同，其他性能亦將符合此類顏料之標準，可以替代目前陶瓷及高級建材生產上使用的色料。其製造流程如圖5.11所示。

2.製作改質塑膠製品

理論上，本技術係屬塑膠固化技術。係利用金屬氫氧化物和氧化物之特性，將含重金屬之電鍍污泥乾燥粉碎後，替代鈣塑製品作為填充料，與回收之廢塑膠共混，通過熔化、注塑、成型等技術過程，製造改質塑膠製品。其機械性能優於一般之鈣塑製品且化學穩定性良好。此技術可一併解決電鍍污泥及廢塑膠之處理問題。其製造流程如圖5.12所示。

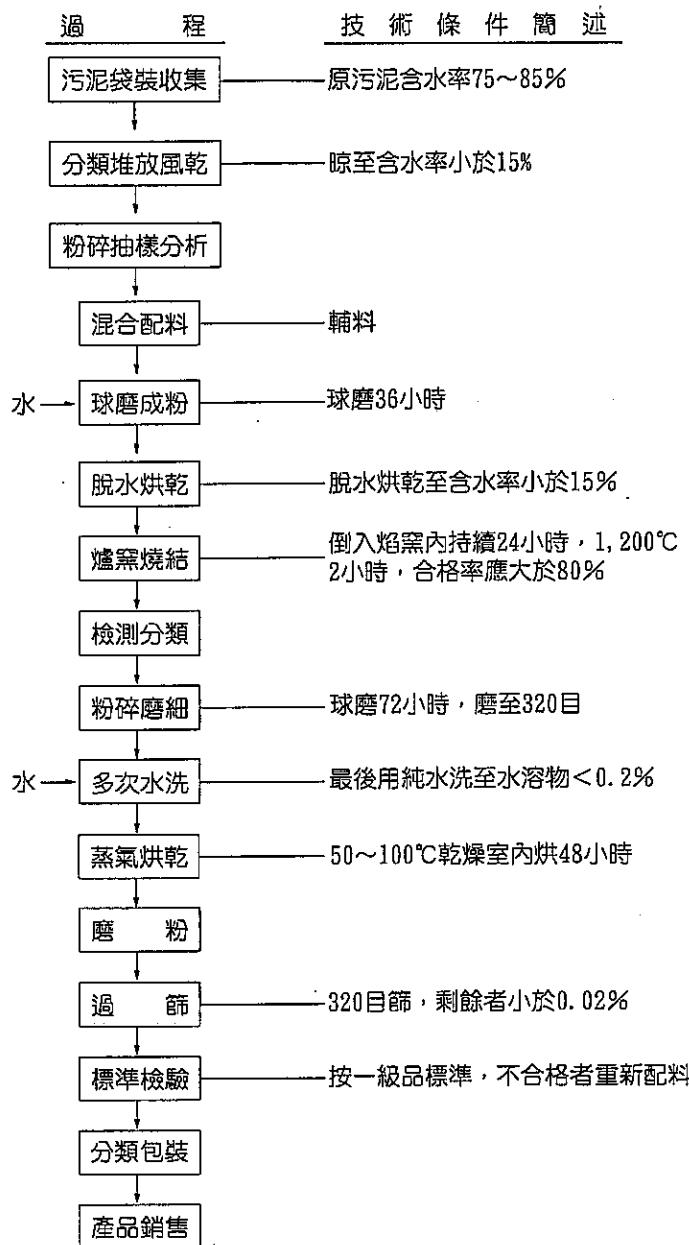


圖5.11 電鍍污泥製造陶瓷顏料製品流程

3. 製作實心黏土磚

理論上，本技術係屬矽酸鹽固化技術。於製造黏土磚的過程中，加入一部份之電鍍污泥，使電鍍污泥中之主要成份—金屬氫氧化物在燒結過程中完成去

水反應，形成穩定之金屬氧化物，並與黏土中之主要成份矽酸鹽反應。其製造流程如圖5.13 所示。

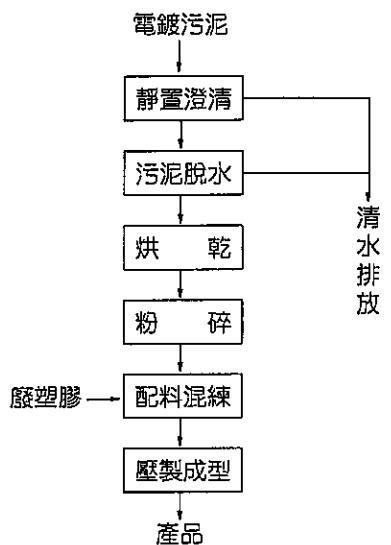


圖5.12 電鍍污泥與廢塑膠混練製作改質塑膠製品流程

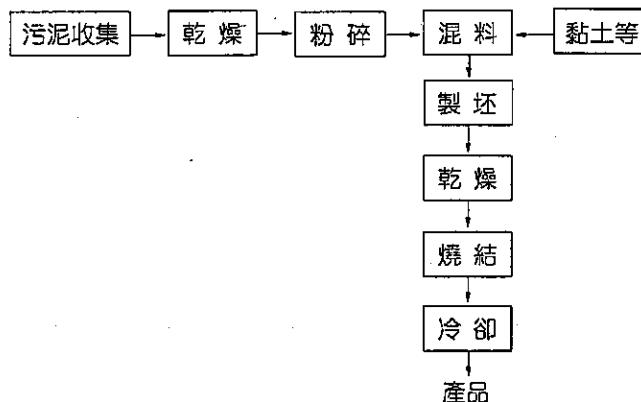


圖5.13 電鍍污泥製造實心黏土磚流程

為確保黏土磚的品質及避免重金屬之二次污染，對電鍍污泥應限制如下：

- (1)電鍍污泥中不可含有可觀比例之油脂、有機物及其他化學物質。
- (2)電鍍污泥中不允許混入生活垃圾。
- (3)電鍍污泥含水率應低於80%。
- (4)重金屬鎘不得摻入污泥和製磚過程，因鎘之沸點較低，於1,020°C的燒結過程中易產生有毒金屬氣體。

第六章 廢棄物資源化案例

6.1 流體化床電解設備回收鎳

1.前言

A工廠為一家家庭式之加工型態電鍍廠，一般鍍件以風扇外殼及雨傘骨為主，每日產量為5,000件。主要製程為二重鎳—鉻之工業兼裝飾電鍍。該廠為解決廠內所產生之廢水污染問題，並因應環保要求，廠內除設有廢水處理設施外，電鍍製程線上之鍍鎳單元設置有乙套流體化床電解設備，以減低廢水中之鎳離子濃度，並回收鎳金屬，減少污染物排放。

2.製程及原理

該廠為全自動製程，以鍍二重鎳—鉻為主，製程之水洗單元採用多段逆流水洗及噴水洗方式，且鍍鎳槽後之靜止水洗槽設有電解回收設備。廠內主要污染來源為一般含鎳離子之酸鹼廢水及鉻系廢水二種，廢水水量分別為前處理脫脂廢水52CMD、含鎳廢水25CMD及鉻系廢水2.5CMD。

為減低廢水中之鎳離子濃度，並減少廢水處理所產生之污泥量，該廠乃積極評估回收鎳金屬之可行性。由於鍍鎳槽後之靜止水洗槽槽液無法完全回補至鍍鎳槽，且生產過程中鍍件不斷帶出鎳鍍液，使得靜止水洗槽槽液中之鎳離子濃度持續增高，相對地後續水洗排水中所含鎳離子濃度亦增高。因此，為減低廢水中之鎳離子濃度，並回收鎳金屬，該廠乃設置乙套流體化床電解設備，並於廠房外設置一廢液貯存槽，定期將靜止水洗槽內之槽液抽送至貯存槽內收集，再利用泵抽送槽液至電解槽內電解回收鎳，其處理流程如圖6.1所示。經循環電解並有效回收槽液中的鎳離子後，再將電解後低濃度之殘留液排放至廢水處理場處理。該流體化床電解回收設備於正常運轉下，循環電解週期約7天，每天電解24小時，其操作條件為將回收液之pH值控制在3.5~4.0之間，最高電流強度為250安培一小時，經評估結果，每週可回收36.6kg(每天5.23kg)的鎳金屬，回收效率約為80%，且電解前廢水中鎳離子濃度為57mg/L，電解回收後則降低為11.4mg/L，顯示電解回收設備對回收廢水中鎳離子資源具有很大效益。

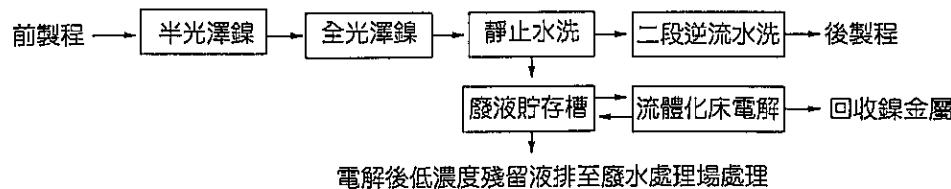


圖6.1 流體化床電解回收設備處理流程

3. 資源化成效

該流體化床電解設備的設置成本分別為流體化床電解設備65萬元及週邊設備15萬元，合計80萬元，其操作維護成本包含動力費用(3,510元／月)、pH調整用之NaOH(5,625元／月)及陽極板損耗、更換費用(10,000元／月)等項目，合計19,135元／月；設置運轉後可回收之鎳金屬效益為2.2kg/d(19,800元／月)及因而節省之Ni²⁺處理費與汙泥代處理費，總計每月約有3萬元之回收效益，在各項因素考量下，設備回收期限約6.4年，有關該設備之效益評估如表6.1所示。

表6.1 流體化床電解設備回收鎳之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初設成本	• 流體化床電解設備	650,000 元／套	650,000 元
	• 週邊設備	150,000 元	150,000 元
	合 計		800,000 元
每年操作 維護費用	• 動力費用(2.5Hp)(24hr/d)	2.6 元/kw · hr	42,120 元
	• NaOH(pH調整用)(12.5kg/d)	15 元/kg	67,500 元
	• 陽極板損耗更換費用 (2年 / 片，6片 / 套)	40,000 元 / 片	120,000 元
	合 計		229,620 元
每年投資 費用	• 設備折舊費用	*CRF=0.149	119,200 元
	• 操作維護費用	—	229,620 元
	合 計		348,820 元
每年可節 省費用	• 回收鎳金屬(2.2 kg/d)	300元 /kg	237,600 元
	• NaOH(廢水中Ni ²⁺ 處理)	—	23,400 元
	• 乾污泥代處理(30kg/d)	10元/kg	93,600 元
	合 計		354,600 元
每年總淨節省費用：354,600元 - 348,820元 = 5,780元			
回收期限：800,000元 ÷ (354,600元 / 年 - 229,620元 / 年) ≈ 6.4年			

[註]*CRF(設備投資還原因子)=i(1+i)ⁿ/(1+i)ⁿ-1，i(年利率)=8%，n(設備使用年限)=10年

4. 結語

廢棄物與資源乃一線之隔，以A工廠而言，設置流體化床電解設備回收鎳金屬，證實將廢棄物資源化確屬可行。且在正確的操作維護下，設備之回收年限約需6.4年。由於陽極板的損耗費用約佔總操作維護費用的52%，若不考慮該項費用，則可使回收期限縮短至3.3年，是以若能研發同等級、低價位之陽極板，將可降低操作成本，進而縮短設備的回收期限。

6.2 超過濾處理設備回收鎳鍍液

1. 前言

B工廠為一金屬零件電鍍工廠，以鍍鎳—鉻為主，製程中鍍鎳單元分為半光澤鎳及全光澤鎳電鍍，並於全光澤鎳電鍍槽後方設有一個靜止水洗槽及二段逆流水洗槽。為使靜止水洗槽之槽液能有效地完全回收至鍍鎳槽再使用，並降低二段逆流水洗排水中之鎳離子濃度，該廠乃另外再增設一靜止水洗槽，並配合加裝超過濾處理系統(UF)，進行靜止水洗槽槽液之濃縮及純化以回收鎳鍍液。其結果使得二段逆流水洗排水中鎳離子濃度由22.5mg/L降低至檢測不出的程度，每月節省約28%的鍍鎳原物料。

2. 製程及原理

鍍件經脫脂等前處理後，進行半光澤鎳及全光澤鎳之二重鎳電鍍，鍍鎳後先浸漬於靜止水洗槽充份回收鍍件上之帶出液，再行水洗，而水洗方式則採二段逆流水洗，以節省水洗用水量。鍍鎳後經鍍鉻、回收、水洗、乾燥後即為成品。該廠主要污染來源為一般酸鹼廢水（含鎳金屬離子）及鉻系廢水二種，其中酸鹼廢水約25CMD，鉻系廢水約3CMD。

為充分回收帶出鍍液再使用，並使水洗排水之污染濃度減至最低，於鍍鎳槽後再增設一靜止水洗槽以充分回收鍍件之帶出液，此外，為使靜止水洗槽之槽液能有效地再使用，除將第一靜止水洗槽之槽液直接回補至鍍槽外，並設置一超過濾處理設備，以回收處理第二道靜止水洗槽之槽液，使槽液經濃縮及純化後亦能回補至鍍槽再使用。該廠相關之資源回收措施詳細說明如下：

(1) 增設靜止水洗槽，充分回收帶出液

減少鍍液帶出的方法，治本之道是於鍍件出槽時，儘可能緩慢拉曳掛架及延長掛架在槽上的排滴時間，但為顧及產能及電鍍品質，該廠採用儘可能多回

收部份帶出液的措施，而於既有的靜止水洗槽後再增設一靜止水洗槽以充份回收帶出鍍液，經過量測結果，能使約70~80%附著於鍍件上的帶出液經由靜止水洗而留在靜止水洗槽中，不但可減低後續水洗水中的污染濃度，所需水洗水量亦可大為減少。

(2) 設置超過濾設備，回收靜止水洗槽之槽液再使用

第一道靜止水洗槽槽液中之鎳離子濃度較高可直接回補至鎳鍍槽再用。而第二道靜止水洗槽所回收之鍍液濃度較低，無法完全回補至鎔鎳槽，為使該槽液亦能回收再使用，將該靜止水洗槽所收集之帶出液以超過濾設備處理，經濃縮及純化後，高濃度之濃縮鍍液直接回補至鎔鎳槽再使用，含微量鎳離子之處理水則排放至廢水處理場處理。以超過濾設備處理回收鎳鍍液流程如圖6.2所示。該廠裝設超過濾處理回收設備後，鎔鎳槽之鎳鹽原料使用量由166.7kg/月降至120kg/月，每月節省鎔鎳原物料28%，且排放廢水中之鎳離子濃度亦由22.5mg/L降低至檢測不出的程度。

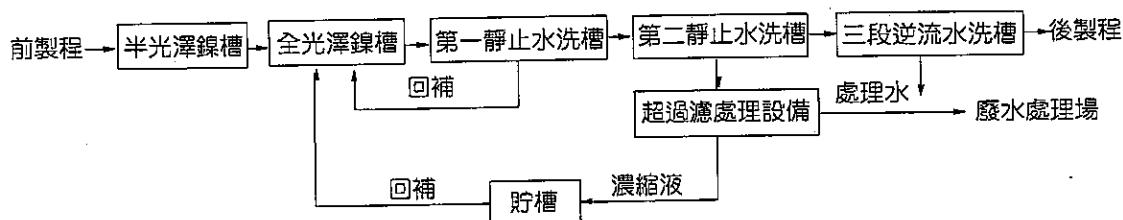


圖6.2 超過濾設備處理回收鎳鍍液

3. 資源化成效

該廠裝設二套超過濾處理系統，另加其他附屬設備，總初設費用約14.5萬元，該設備在正常操作下，經濃縮純化之槽液可回補至鎔鎳槽再使用，每月可節省硫酸鎳使用量46.7kg，依硫酸鎳價格68元/kg計算，每年可節省硫酸鎳使用費38,000元；相對地在廢水處理上，由於廢水中鎳離子濃度的降低，亦可減少NaOH添加量24kg/月及減少污泥量140kg/月，有關設備投資成本效益評估如表6.2所示，設備回收期限約為2.3年，若考慮因回收處理使放流水符合排放標準而免於受罰之效益，則回收期限將更短。

表6.2 超過濾處理設備回收鎳鍍液之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初設成本	• UF設備 (2套)	70,000 元／套	140,000 元
	• 3/4 Hp 泵浦 (1台)	4,500 元／台	4,500 元
	合 計		144,500 元
每年操作 維護費用	• 動力費用 (4.5 kw · hr/d)	6.6 元/d	2,376 元
	合 計		2,376 元
每年投資 費用	• 設備折舊費用	*CRF=0.149	21,530 元
	• 操作維護費用	—	2,376 元
	合 計		23,906 元
每年可節 省費用	• 鎳鹽回收費用	46.7kg/月，68元/kg	38,107 元
	• 廢水處理場NaOH添加量	24kg/月，8元/kg	2,304 元
	• 污泥處置(污泥含水率80%)	140kg/月，15元/kg	25,200 元
合 計			65,611 元
每年總淨節省費用：65,611元－23,906元＝41,705元			
回收期限：144,500元÷(65,611元／年－2,376元／年)≈2.3年			

[註]*CRF(設備投資還原因子)= $i(1+i)^n/(1+i)^n - 1$ ，i(年利率)=8%，n(設備使用年限)=10年。

4.結語

靜止水洗槽一般可回收約80%的鍍件帶出液，且具設置簡易、投資費用少等優點，是目前電鍍業中使用較廣的回收措施之一。惟因一般鍍槽槽液蒸發損失量往往小於靜止水洗槽槽液量，使得靜止水洗槽液無法完全回補至鍍槽，因此，需配合蒸發濃縮、離子交換、逆滲透或超過濾等設備進一步濃縮後回補至鍍槽再使用，本案例工廠則採用超過濾裝置，證實此為可行的回收措施之一。

6.3 逆滲透處理設備回收鎳鍍液

1.前言

C工廠為一中型規模之代加工電鍍廠，製程以鍍雙重鎳－鉻之工業兼具裝飾性電鍍為主。該廠為解決廢水污染問題並回收有價資源，除已設置乙套離子交換樹脂用以回收處理製程所排放之含鉻廢水外，並再增設逆滲透處理系統(Reverse Osmosis System,RO)及脫脂液連續過濾裝置，分別回收鎳鹽及延長脫脂浴使用期限，以充分循環原物料再使用，並減少污染物排出，達到降低生產成本及節省污染防治費用的雙重目標。

2. 製程及原理

該廠以鍍金屬扳手為主，製程中主要污染源為一般酸鹼廢水（含鎳重金屬廢水）、鉻系廢水及化學研磨用之雙氧水系廢水及高濃度廢液等，其中酸鹼廢水約48CMD，鉻系廢水約12CMD，雙氧水系廢水約20CMD。

該廠經由代理商的介紹，引進連續過濾裝置及RO回收處理系統，分別用以延長脫脂液使用期限及回收鎳鹽循環再使用，有效達到充分使用製程原物料及減少污染物排出的資源回收目的。

(1) 設置脫脂槽液過濾機，延長脫脂液使用期限

由於該廠之金屬扳手鍍件表面含有大量的油脂，經脫脂處理後，脫脂槽液中會溶存大量的油脂及泥垢等雜質，致使槽液的自化能力減弱，為延長脫脂槽液使用期限，廠方原係利用下班時間將脫脂槽之上層液抽送至備用貯槽，再將槽內底部沉積泥垢清除，以清水洗淨槽體後，備用貯槽內之脫脂液再利用泵抽送回原脫脂槽內，然後再補充部份新液後繼續使用，惟此方式在處理上較繁瑣，且於清除沉積之泥垢既費時又費力，對欠缺人力的該廠而言是一大困擾。在經多方面評估後，該廠決定於製程上設置過濾裝置，乃採用可同時去除槽液上之懸浮油脂及槽底之沉積泥垢的過濾板式過濾機，並經由採樣分析油脂及雜質濃度、顆粒粒徑及特性後，規劃設計過濾板最佳設置角度、板距及表面積大小，如圖6.3及圖6.4所示，藉由浮油撇除器及過濾板之作用，將脫脂液中的浮油、泥垢等雜質加以去除。實際操作結果，熱脫脂槽液之使用期限由2週延長為7週，同時減少脫脂廢液排棄量 $4.8\text{m}^3/\text{月}$ 。

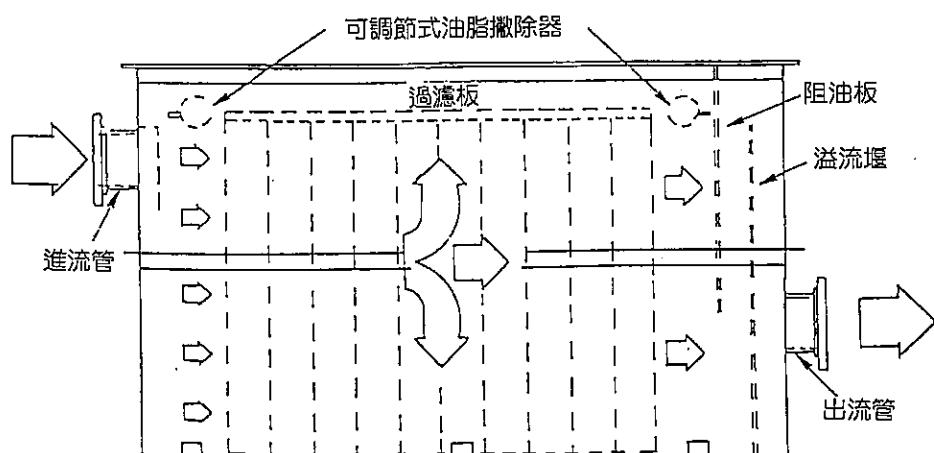


圖6.3 過濾板式過濾機上視圖

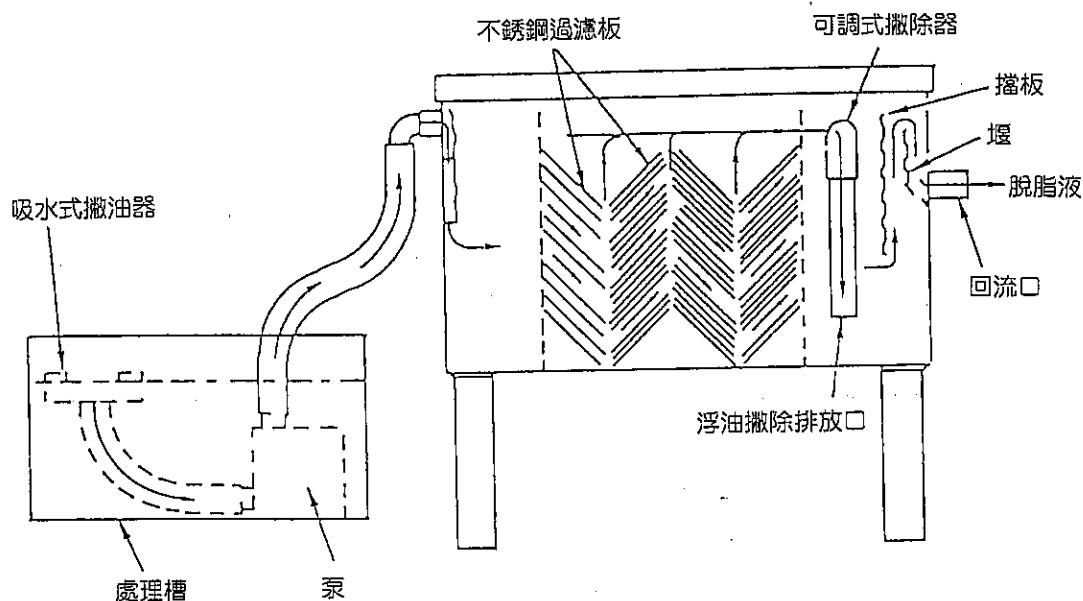


圖6.4 過濾板式過濾機剖面圖

(2) 裝設逆滲透系統回收鎳鍍液

根據多次測試結果，該廠於正常作業條件下，製程之鎳鍍槽液中的硫酸鎳平均濃度為 270g/L ，鍍槽之操作溫度 $55\sim 58^\circ\text{C}$ ，槽液表面之水份蒸發量約 20L/hr ，靜止水洗槽之清水補充量為 20L/hr ，而電鍍過程中之平均鎳鍍液帶出量約為 4L/hr ，亦即帶出液經由第一靜止水洗槽與第二靜止水洗槽充分回收後，此二只靜止水洗槽每小時所累積之鎳鹽濃度分別為 $3,000\text{mg/L}$ 與 333mg/L 。為使靜止水洗槽所回收之帶出液能完全有效地回補至鍍槽，該廠設置RO系統，用以純化及濃縮靜止水洗槽中之帶出液，其回收處理流程如圖6.5所示。該廠所設計之逆滲透系統，係依據鎳鍍槽液蒸發量、鍍槽之鎳鹽濃度及鍍液帶出量等操作情況，並配合製程之靜止水洗槽槽數及最終水洗排水所含鎳鹽濃度，選用適當之逆滲透膜組，總薄膜面積為 30.66m^2 ，操作壓力維持在 $400\sim 800\text{psig}$ ，透過水流量為 $12.22\text{L/hr} \cdot \text{m}^2$ 。系統之操作試程係將第一靜止水洗槽溢流出之槽液先收集於貯槽，再以泵將貯槽內之回收液抽送至裝有孔徑 $50\mu\text{m}$ 濾蕊式濾心之過濾器先行過濾，預先去除回收液中所含有的雜質，再進行逆滲透處理，以維護薄膜壽命。RO系統由六個薄膜單位所組成，薄膜的使用壽命約為2年，適宜之pH值操作條件在 $2.5\sim 11.0$ 間。經由RO系統處理後

的過濾液可以直接循環作為第二靜止水洗槽補充清水使用，而濃縮液之鎳鹽濃度達59g/L，再經活性碳過濾器去除其中的有機污染物質後回補至鍍槽。該廠裝設RO迄今，不僅每年可回收4,500kg的鎳鹽，成效相當顯著，同時也可以節省6,000kg的污泥處置費用，對資源回收、減少管末處理的費用、降低生產成本、增加產品競爭力均大有助益。

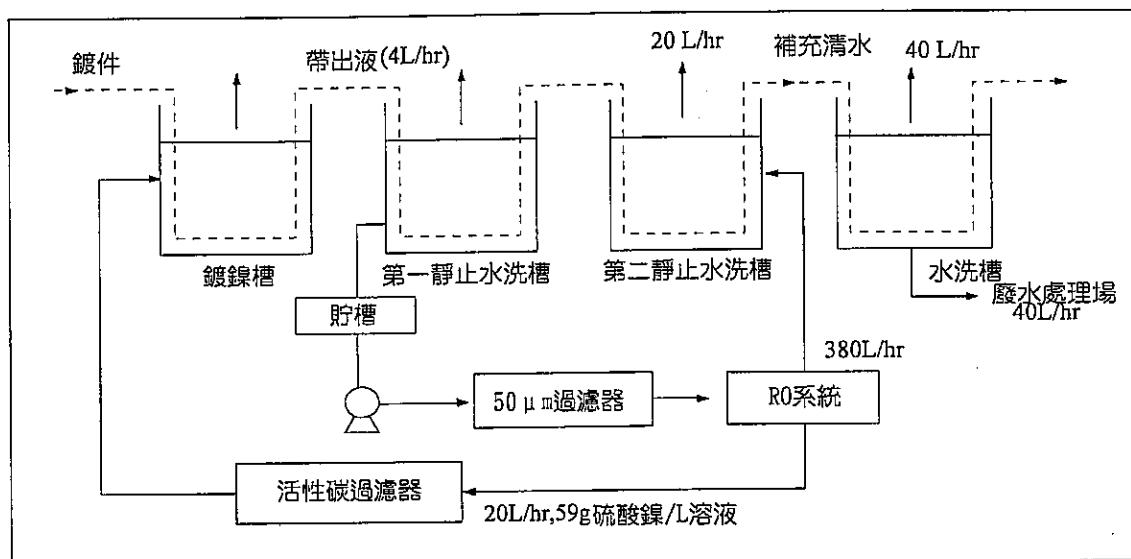


圖6.5 以逆滲透系統處理回收鎳帶出液流程

3. 資源化成效

該廠設置之逆滲透回收系統含其他週邊設備總初設成本為60萬元，其中RO系統（含高壓離心幫浦及薄膜乙組）耗資50萬元，活性碳過濾器7.5萬元及管線配置2.5萬元。包含設備折舊費及操作維護費用之每年投資費用為23萬元。操作維護費用中之設備維護及薄膜更換費用即達97,500元，佔年操作維護費用的70%。裝設後除可循環清水再使用外，每年可回收鎳鹽（硫酸鎳及氯化鎳）264,000元及節省廢水處理化學藥劑費用55,000元、污泥處置費用90,000元，總計每年可節省41萬元。該逆滲透系統回收期限約為2.2年，相關之效益評估如表6.3所示。

4. 結語

常用於電鍍廢水的資源回收處理技術有離子交換樹脂法、電解法、蒸發法及逆滲透法，而每一種回收方法均有其特定的處理對象及限制，需取決於廢水

本身的特性。本案例工廠採用逆滲透法能有效地回收鍍鎳水洗水及其槽液，逆滲透設備除了具有佔地面積小、節省能源及操作簡便等優點外，由於鍍鎳槽液之pH值約4~6，十分適合多種逆滲透膜之操作，而且鍍槽水份蒸發量大，不需再配合其他蒸發濃縮設備，直接從鍍槽後之靜止水洗槽中回收鍍液，可節省不少的設備及操作費用。惟工廠在規劃設置逆滲透回收處理系統時，需掌握電鍍製程中之鍍槽蒸發量、鍍液帶出量、靜止水洗槽槽數及最終水洗槽排水之鎳離子濃度等設計參數，才能設計出兼具資源回收及污染防治雙重功能的逆滲透回收設備。

表6.3 逆滲透處理設備回收鎳鍍液之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初 設 成 本	• RO系統(50 μm 孔徑過濾器、幫浦及 薄膜6支)	500,000 元／組	500,000 元
	• 活性碳過濾器	75,000 元	75,000 元
	• 管線	25,000 元	25,000 元
	合 計		600,000 元
每年 操 作 維 護 費 用	• 電力費用(*1.8kw-5,000hr/年)	2.6 元/kw · hr	22,500 元
	• 人力費用	—	20,000 元
	• 維護費用	—	42,500 元
	• 薄膜更換(6支／2年)	12,500 元／支	37,500 元
	• 活性碳樹脂	—	17,500 元
	合 計		140,000 元
每年 投 資 費 用	• 設備折舊費用	**CRF = 0.149	89,400 元
	• 操作維護費用	—	140,000 元
	合 計		229,400 元
每年 可 節 省 費 用	• NiSO_4 回收 (0.75kg/hr)	60 元/kg	225,000 元
	• NiCl_2 回收 (0.15kg/hr)	52 元/kg	39,000 元
	• 廢水處理化學藥劑費	—	55,000 元
	• 污泥處置費用	—	90,000 元
	合 計		409,000 元
每年總淨節省費用：409,000元 - 229,400元 = 179,600元			
回收期限：600,000元 ÷ (409,000元／年 - 140,000元／年) ≈ 2.2年			

[註] *評估效益以每年操作5,000hr為基準，薄膜面積為30.66m²
 **CRF(設備投資還原因子) = $i(1+i)^n / (1+i)^n - 1$ ，i(年利率) = 8%， n(設備使用年限) = 10年。

6.4 離子交換法配合密閉蒸發濃縮法回收鉻酸

1. 前言

D工廠之製程以鍍二重鎳－鉻為主，廠內共有二條電鍍生產線，一般鍍件為自行車車架零件、電腦及週邊設備外殼以及樂器零配件等。該廠設有乙套廢水處理套裝設備，由於廢水量遠超出處理設備之最高處理負荷，為使處理設施能順利操作，該廠遂採用反應性水洗方式及設置密閉蒸發濃縮設備回收鉻酸等措施，有效地減少製程用水量及資源回收。

2. 製程及原理

鍍件經多段電解脫脂後，以稀硫酸活化，經雙重鎳電鍍鍍底後，依產品需求，再鍍黑鎳或直接鍍鉻而成光亮之鍍件。製程中主要污染來源為定期廢棄之高濃度槽液及一般清洗廢水，廢棄槽液量較少，污染濃度高，一般清洗廢水量較大，但污染濃度低，依廢水特性可分為前處理廢水、含鎳廢水及鉻系廢水三種。

該廠製程之電鍍槽後均設有靜止水洗槽，以使電鍍後鍍件表面附著的帶出液，能留於靜止水洗槽中，再進行水洗時，因鍍件表面殘留鍍液量減少，使得水洗所需水量亦可大幅降低，而靜止水洗槽槽液則定期直接回補至鍍槽中再使用。惟因靜止水洗槽槽液量大，且槽液濃度較原鍍液濃度低很多，無法全量回補至鍍槽再使用，因此靜止水洗槽槽液仍須定期廢棄，不僅未能達到回收的目的，且因靜止水洗槽槽液濃度不斷提高，鍍件之帶出液濃度亦相對增高，致使後續水洗過程需增加用水，才能有效洗淨鍍件。為克服上述缺失，並達到減少廢水量的減廢目標，該廠執行以下減廢及資源回收的措施，並獲得相當良好的成效。

(1) 採用反應性水洗方式，節約製程用水量

該廠前處理脫脂程序之水洗單元，採用各水洗槽單獨進水、出水之單槽溢流水洗方式，平均每天總廢水量約 51m^3 ，為廠內最具減廢潛力之製程單元之一，經試驗評估後，發現前處理製程採用反應性水洗方式時，並不會影響電鍍品質，遂將酸活化之水洗水未經任何處理即送至前段脫脂程序之水洗槽再用，而最終水洗排水再供水質要求不高的酸洗除銹製程水洗水使用。

(2) 採用離子交換樹脂配合密閉蒸發濃縮設備回收鉻酸

該廠於鍍鉻槽後原已設置三段靜止水洗槽以回收鉻酸帶出液，但因對靜止水洗槽內回收之鉻酸並未妥善純化濃縮，致槽液因雜質累積或濃度太稀，無法

直接回補至鍍鉻槽再使用，使得靜止水洗槽槽液仍須定期排棄，未能達到有效回收的目的，遂決定設置乙套密閉蒸發濃縮設備，以純化並濃縮靜止水洗槽槽液，使能完全回補至鍍槽循環再使用，該廠鍍鉻製程設置蒸發濃縮設備流程如圖6.6所示。靜止水洗槽槽液藉重力溢流匯集於收集槽，收集槽內之槽液以強酸性陽離子交換樹脂進行交換，去除鐵、鎳等重金屬離子雜質後，再送至蒸發濃縮器，並於器內通入空氣及0.013 MMBtu/hr的蒸汽以加熱蒸發槽液中的水份，蒸發速率約76 L/hr，並以4,000 L/hr的冷卻水，將加熱蒸發生成的水蒸氣冷凝成水，再以真空泵抽至第三靜止水洗槽中，作為清水補充之用，濃縮之鉻酸液則返回鉻槽再使用。經過評估，該蒸發濃縮設備每小時約可回收1.4 kg之鉻酸，且可維持靜止水洗槽之清水補充量恰等於鍍鉻槽液表面蒸發損失量，使靜止水洗槽槽液經純化及濃縮後能連續回補至鍍鉻槽，達到密閉循環的目的，不僅無鉻酸廢液產生，且因第三靜止水洗槽中不斷有清水補充，槽液可保持在較低濃度下，相對後續水洗用水量不需太大，即可充分洗淨鍍件，使得廠內鉻系廢水量亦大幅減少。

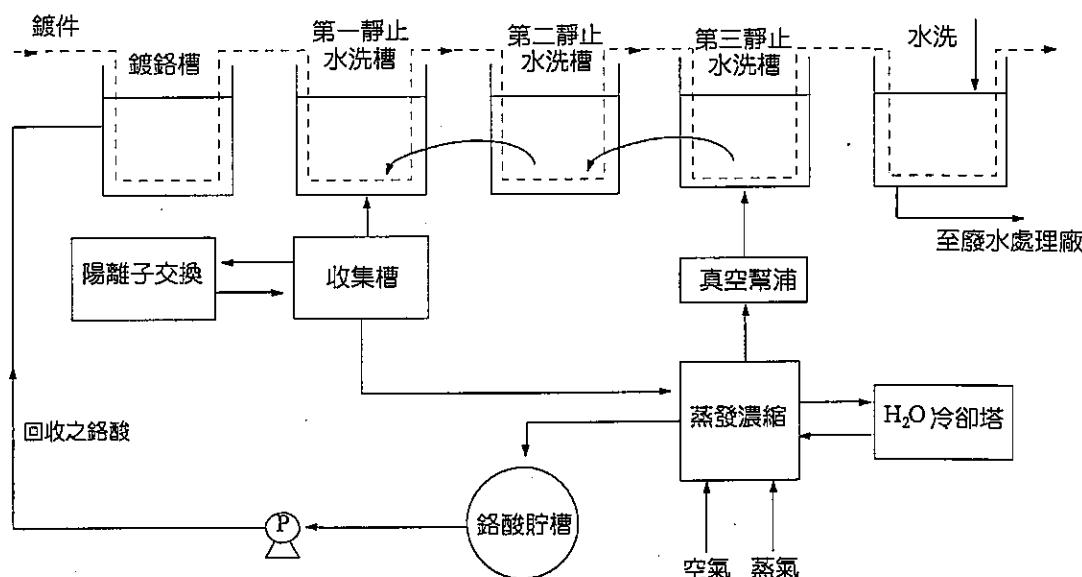


圖6.6 密閉式蒸發濃縮鉻酸回收系統處理流程

3. 資源化成效

(1) 反應性水洗裝置

該工廠為配合反應性水洗方式，分別於二條生條線上各加設三個中間水槽做為貯槽，並配置液位控制器與抽送泵，全部修改費用(含工資)為65,000元，安裝完成後，每日用水(廢水)量減少了29CMD，若以每年280個工作天計算，每年可節省用水費56,840元、廢水處理費用178,640元及污泥處理費用39,000元，扣除電力、設備維護與折舊費用，每年可回收37.5萬元。

(2)蒸發濃縮裝置

該蒸發濃縮系統初設費用包括蒸發濃縮設備乙套60萬元、貯槽5萬元、真空泵2.5萬元、管線8.75萬元及陽離子交換樹脂塔乙座22.5萬元，總計98.75萬元。該設備每年投資費用約46.7萬元，其中以蒸汽及設備折舊佔大部份；而每年可回收鉻酸44.3萬元、節省廢水處理藥品費31.5萬元、污泥處理費19.5萬元及節省用水費用1,575元，總計其回收效益約95.5萬元／年，而該設備之回收期限約為1.6年，有關該大氣蒸發濃縮設備之效益評估如表6.4所示。

表6.4 密閉蒸發濃縮設備回收鉻酸之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初 設 成 本	• 蒸發設備乙套 • 貯槽乙個 • 真空泵浦乙台 • 陽離子交換器乙組 • 管線安裝	600,000元 50,000元 25,000元 225,000元 —	600,000 元 50,000 元 25,000 元 225,000 元 87,500 元
	合 計		987,500 元
每 年 操 作 維 護 費 用	• 勞力(100 hr/年，125元/hr) • 設備維護費用(0.06×初設成本) • H ₂ SO ₄ (1,589kg/hr) • NaOH(1,362kg/hr) • 電力 • 冷卻水 • 蒸汽	125元/hr — 2.75元/kg 7.16元/kg 2.6元/kw · hr — —	12,500 元 59,250 元 5,000 元 10,000 元 62,500 元 12,500 元 157,500 元
	合 計		319,250 元
每 年 投 資 費 用	• 設備折舊費用 • 操作維護費用	*CRF=0.149 —	147,138 元 319,250 元
	合 計		466,388 元
每 年 可 節 省 費 用	• 鉻酸回收(1.4kg/小時)(5,000小時/年) • 廢水處理藥劑費 • 污泥處理費用 • 節省用水費用	63.5元/kg — — —	442,500 元 315,000 元 195,000 元 1,575 元
	合 計		954,075 元
每年總淨節省費用：954,075元 - 466,388元 = 487,687元			
回收期限：987,500元 ÷ (954,075元／年 - 319,250元／年) = 1.6年			

[註] *CRF(設備投資還原因子)=i(1+i)ⁿ/(1+i)ⁿ-1，i(年利率)=8%，n(設備使用年限)=10年

4.結語

鍍鉻帶出液以離子交換法純化後，再經蒸發濃縮法處理，不但能回收有用之原物料，更能降低廢水污染濃度，為鍍鉻電鍍工廠降低生產成本及節省污染防治費用的理想設施。而設備投資的回收期限，除與設備本身價格有關外，主要取決於可節省的費用與設備操作維護的差值，本案例工廠設置此項設備每年總淨節省費用約49萬元，設備回收期限僅約1.6年，若考慮回收處理使放流水符合環保標準而免於受罰之效益，則回收期限將更短，因此，十分值得相關工廠參考設置。

6.5 離子交換法回收鉻酸

1.前言

E工廠為一高級運動器材零件之電鍍工廠，廠內製程採全自動掛鍍方式，以鍍銅、鎳及鉻之裝飾性電鍍為主。該廠於鍍鉻製程線上設有乙套大氣蒸發濃縮設備，用以回收鍍鉻靜止水洗槽之鉻酸帶出液，回收效果相當顯著。為更進一步使鍍鉻製程之鍍鉻槽、靜止水洗槽及水洗槽能構成一密閉循環系統，該廠乃投資設置乙套離子交換樹脂裝置，以結合既有之蒸發濃縮設備，進行鍍鉻水洗水回收處理工作，不僅可回收鉻酸及循環水洗水再使用，更可達到鉻酸水洗水不排放的理想目標。

2.製程及原理

該廠為全自動製程，鍍件為鋅壓鑄件之底材，經熱脫脂、酸洗等前處理後，基於電鍍金屬與底材的密著性考量，鍍件先進行氰化銅及焦磷酸銅電鍍後，再進行鍍鎳及鉻等表層金屬電鍍程序。廠內綜合廢水水量約為60CMD，其中鉻系廢水9.6CMD、氰系廢水3.6CMD、酸鹼系廢水46.8CMD。

該廠鍍鉻製程之鍍件經四段靜止水洗後，再行三段逆流水洗，因靜止水洗槽液所含鉻酸濃度較高，直接經蒸發濃縮設備濃縮，並以隔膜電解設備去除濃縮液中之氯離子及鐵離子等污染物，濃縮並純化後之鉻酸液再泵回鍍槽使用。而三段逆流水洗排水所含六價鉻濃度為125mg/L，遠超過放流水標準，則排至廠內廢水處理廠進行還原處理及化學混凝沈澱，以去除廢水中所含六價鉻。該廠為達到鉻酸水洗水資源回收的目標，乃於鍍鉻後之三段逆流水洗單元設置乙套離子交換樹脂裝置，如圖6.7所示，該離子交換樹脂塔採用之交換樹脂種類、密度及使用量等如表6.5所示。

處理時，鉻酸水洗水經強酸性陽離子樹脂，去除重金屬離子後，再以陰離子樹脂交換鉻酸根離子，以回收水洗水循環再使用，當陰離子樹脂吸附一段時間達飽和時，採用 NaOH 進行樹脂再生處理，處理後之再生液為 Na_2CrO_4 及 NaOH 之混合液，需再經過一強酸性陽離子樹脂塔，進行脫鈉處理，以將鉻鹽轉化成鉻酸，所得之鉻酸再配合隔膜電解及蒸發濃縮設備以去除雜質及提高鉻酸濃度。

3. 資源化成效

該廠之鉻酸離子交換處理系統每天操作 8 小時，強酸性陽離子樹脂每 5 週以 10kg 之 98% H_2SO_4 進行再生，弱陰離子交換樹脂則每 3 週以 8kg 之 98% NaOH 再生。根據檢測，處理前水洗水中鉻離子濃度為 125mg/L，經離子交換樹脂及蒸發濃縮處理後，回收之鉻酸濃度為 50g/L，鉻酸回收量為 67 kg/月。

該離子交換樹脂塔、週邊設備及陰、陽離子樹脂等初設費用約 44 萬元，每年操作維護及設備折舊之投資費用約需 9 萬元。依工廠之廢水處理原每日鉻污泥產生量 125 公斤計算，每年可節省鉻污泥處理及最終處置費用達 56 萬元，若再考慮鉻酸回收等效益，則每年總計可節省的費用為 69 萬元，初步評估該設備回收期限約 9 個月。相關之效益評估如表 6.6 所示。

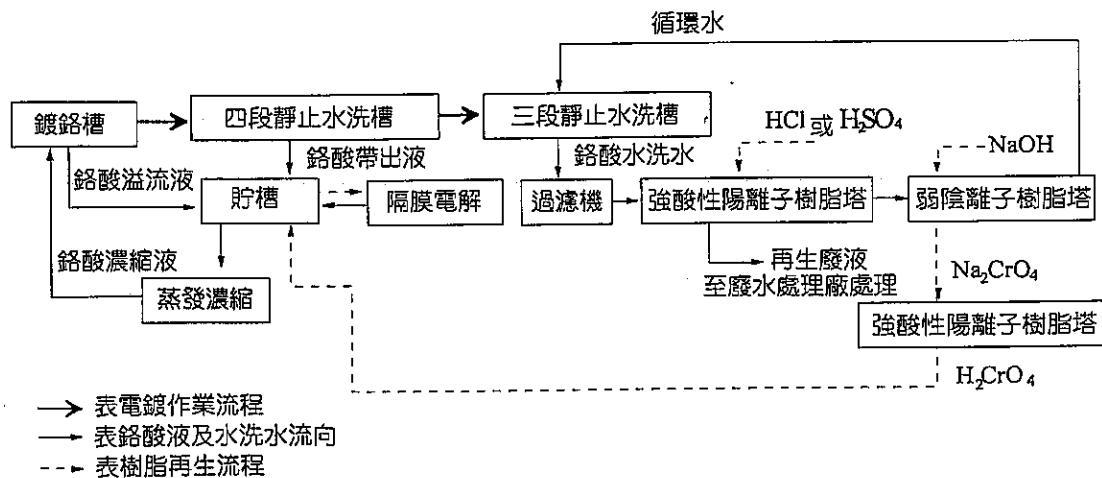


圖 6.7 電鍍工廠鉻酸離子交換回收處理流程

表6.5 離子交換樹脂塔樹脂種類、密度及使用量

樹脂種類	型式	密度(g/L)	使用量(L)	塔容積(L)
強陽離子樹脂	IR-120	850	50	100
弱陰離子樹脂	IR-A94SP	670	50	100
強陽離子樹脂(脫鈉)	IR-120	850	50	100

表6.6 離子交換樹脂回收鉻酸之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初 設 成 本	• 強陽離子樹脂(42.5kg)	50元/kg	2,125 元
	• 弱陰離子樹脂(33.5kg)	250元/kg	8,375 元
	• 強陽離子樹脂(脫鈉)(42.5kg)	50元/kg	2,215 元
	• 樹脂塔及週邊設備	430,000元/3套	430,000 元
合 計			442,625 元
每年 操作 維護 費用	• NaOH(再生用)(8kg/3週)	16元/kg	2,219 元
	• H ₂ SO ₄ (再生用)(10kg/5週)	7.5元/kg	780 元
	• 離子交換動力費用(8hr/d)	2.6 元/kw-hr	44,928 元
	• 樹脂更換	—	2,916 元
合 計			50,843 元
每年 投資 費用	• 設備折舊費用	*CRF=0.149	43,000 元
	• 操作維護費用	—	50,843 元
	合 計		93,843 元
每年 可節 省費 用	• CrO ₃ 回收(67kg/月)	68元/kg	54,672 元
	• 還原劑使用量	15元/kg	74,880 元
	• 污泥處理費用(含水率80%)	15元/kg	559,622 元
	合 計		689,174 元
每年總淨節省費用：689,174元－93,843元=595,331元			
回收期限：442,625元÷(689,174元／年－50,843元／年)=0.69年			

[註]*CRF(設備投資還原因子)= $i(1+i)^n / (1+i)^n - 1$ ，i(年利率)=8%，n(設備使用年限)=10年

4.結語

離子交換樹脂對於高價重金屬離子具有良好的交換性，目前已成功地應用在電鍍廢水處理上，以回收廢水中的重金屬離子並回收清洗水再利用。其中，以鉻酸、硫酸銅及硫酸鎳等電鍍製程廢水的處理回收應用最為普遍。

然而，國內電鍍工廠使用離子交換樹脂法處理含重金屬廢水時，往往只做到重金屬離子濃縮與處理水再利用等階段，至於高濃度的樹脂再生廢液，一般均又納入廢水中處理，而無法達到重金屬回收及資源再生的理想目標，甚為可惜。因此，在使用離子交換樹脂法處理電鍍廢水時，除了要慎選樹脂種類外，亦應兼顧回收目的，進一步地採取相關回收處理措施，如電解去除雜質，蒸發濃縮提高重金屬濃度及電解回收重金屬等方式，以使離子交換樹脂法之應用趨於完善，而能確實有效地減少廢水中重金屬離子排出，並回收有價之槽液及重金屬再利用。

6.6 大氣蒸發濃縮設備回收鉻酸

1.前言

F工廠為一裝飾性電鍍工廠，專門從事高級衛浴器材之電鍍加工，主要產品為給水龍頭及銅管，製程以鍍雙重鎳—鉻之裝飾兼具防蝕性電鍍為主。該廠於鍍鉻製程線上設置乙套大氣蒸發濃縮設備，將靜止水洗槽內較低濃度之鉻酸，予以蒸發濃縮回收高濃度鉻酸再使用，以減少含鉻廢水排出，由於該設備安裝容易、操作簡便，確實可達到資源回收、降低生產成本及節省污染防治費用之目的。

2.製程及原理

鍍件經前處理脫脂後，進行半光澤鎳及全光澤鎳電鍍，鍍鎳後鍍件表面附著之鍍鎳液經靜止水洗槽回收再水洗，最後進行鍍鉻，鍍鉻槽後方設置四段靜止水洗槽以充分回收鉻酸帶出液，再經水洗後烘乾即為成品。

根據清查統計結果，該工廠平均每日之鉻酸帶出量達3,242g，為充份回收鉻酸帶出液，減少水洗排水中鉻酸污染濃度，該廠於鍍鉻槽後設置四段靜止水洗槽以充分回收鍍件表面帶出之鍍鉻槽液，惟經由靜止水洗槽回收之鉻酸液濃度不高，且量又大，無法完全回補至鍍鉻槽內再使用，需進行部份排棄，因此，裝設大氣蒸發濃縮及隔膜電解設備，將靜止水洗槽內較低濃度的鉻酸蒸發濃縮成高濃度鉻酸，並循環回鍍鉻槽再使用，達到鉻酸帶出液完全回收的目的。

該大氣蒸發濃縮設備處理流程如圖6.8所示，設備主要包含有貯槽、隔膜電解槽、熱交換及蒸發濃縮等四個單元。將靜止水洗槽槽液收集於貯槽，貯槽內設有液位控制器以控制廢液泵及第四靜止水洗槽清水電磁閥之啓閉。亦即當貯槽內廢液達高水位時，泵啟動抽送廢液處理，而清水電磁閥關閉，停止補充清水；貯槽內廢液達低水位時，泵關閉，清水電磁閥啓動，補充清水。故理論上清水補充量應與廢液之蒸發水量相等。

熱交換器為提高廢液溫度之主要單元，熱量一般來自鍋爐蒸氣，藉由熱交換器傳遞熱量，廢液溫度約昇高至50~60°C左右。為防止熱量的散失，通常於熱交換器及管線外圍包裹保溫材料。蒸發濃縮單元主要區分成冷卻填充層及蒸發濃縮二個單元。經熱交換處理後的高溫鉻酸由槽體上方均勻灑佈於網狀的冷卻填充層，與經由風扇帶入之冷空氣混合後將水分帶出，而增高鉻酸的濃度，濃縮之鉻酸可回補至鍍槽再使用，至於冷卻後之凝結水則回收使用或泵送至廢水處理場處理。

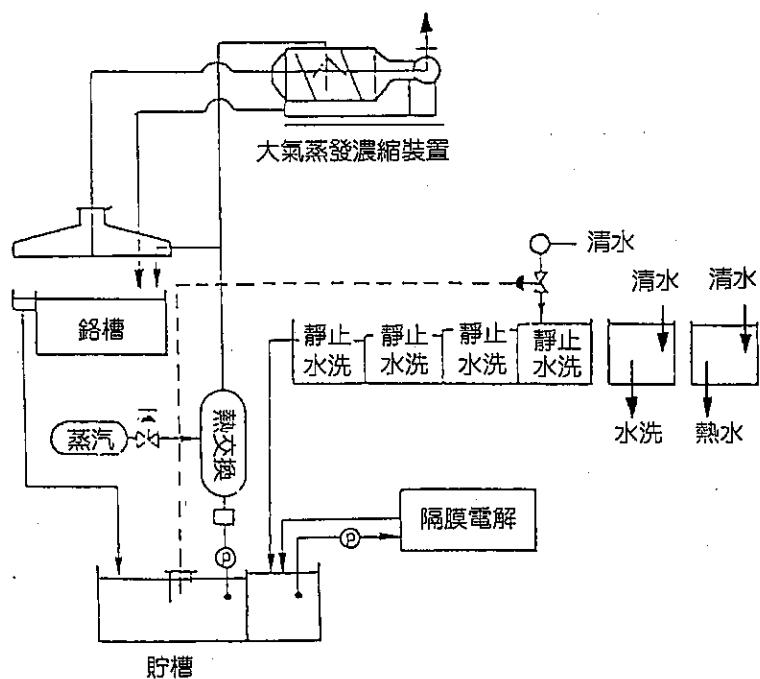


圖6.8 大氣蒸發濃縮設備之處理流程

3. 資源化成效

該廠設置大氣蒸發濃縮設備後，鍍鉻製程各槽液之六價鉻濃度如表6.7所示，鍍槽鉻酸平均濃度為 108.73g/L ，水洗槽六價鉻平均濃度為 1.16mg/L ，而水洗槽實測每日水洗量為 660L 。依上述之說明可計算出，該電鍍工廠平均每日之鉻酸帶出量為 $2,697\text{g}$ ，而水洗槽排出之廢水中六價鉻之平均排放量僅為 0.77g ，由此顯示，設置鉻酸回收槽並以大氣蒸發濃縮設備進行鉻酸回收處理，每日可以回收 $2,696\text{g}$ 之鉻酸，換言之，即是可以減少 99.97% 之鉻酸排放量。

該廠使用大氣蒸發濃縮設備回收鉻酸帶出液，其固定成本為蒸發濃縮設備乙套 77.5 萬元，每年操作維護費用包括熱交換器、循環泵浦、維護及勞力費用共計 18 萬元，其中以熱交換器的操作費用 $144,000$ 元最高，佔總操作維護費用的 81% ；回收效益則包括節省鉻酸原料 2.7kg/d 、鉻系廢水處理還原劑添加量 31.8kg/d 、鹼劑調整(NaOH) 12.3kg/d 及污泥最終處置 10.5kg/d ，合計每年可節省 51 萬元。經估算，該廠設置此設備之回收期限約 2.3 年，相關之效益評估如表6.8所示。

表6.7 裝設大氣蒸發濃縮設備後鍍鉻槽、靜止水洗槽及水洗槽六價鉻濃度

濃度單位： mg/L

項 目		鍍鉻槽	第一靜止 水洗槽	第二靜止 水洗槽	第三靜止 水洗槽	第四靜止 水洗槽	水洗槽
第 一 次	測試前	126,800	7,926	1,144	1,619	50.3	1.24
	測試後	83,766	15,725	2,396	410.4	77.1	1.29
第 二 次	測試前	134,680	8,792	1,084	1,699	52.1	0.38
	測試後	89,678	17,024	2,589	480.6	82.9	1.72

4. 結語

大氣蒸發濃縮設備用於處理鍍件帶出液，具有相當大的功效，不但能回收有用之原料，更能降低廢水污染濃度，為電鍍工廠製程資源回收、降低生產成本的理想設施。根據上述之評估內容可以瞭解到，大氣蒸發濃縮設備操作成本中，熱交換器操作所需之費用佔了很大的比例，若完全以電力供應計算則每月

之費用將高達數萬元，然而若能利用廠內鍋爐之餘熱，則所需之動力費用將減少許多，就節約能源觀點而言，可說是一舉兩得。

表6.8 大氣蒸發濃縮設備回收鉻酸之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初 設 成 本	·蒸發濃縮設備	775,000元/組	775,000 元
	合 計		775,000 元
每年 操作 維護 費用	·熱交換器*	480元/d	144,000 元
	·循環泵浦	2.6元/kw · hr	9,360 元
	·維 護	佔總初設成本 2%	15,500 元
	·勞 力	150元/hr	9,000 元
	合 計		177,860 元
每年 投資 費用	·設備折舊	**CRF=0.149	115,475 元
	·操作維護	—	177,860 元
	合 計		293,335 元
每年 可節 省費 用	·鉻酸原料	2.7kg/d，180元/kg	145,800 元
	·還原劑(NaHSO ₃)	31.8kg/d，30元/kg	286,200 元
	·鹼 劑(NaOH)	12.3kg/d，8元/kg	29,520 元
	·污泥最終處置	10.5kg/d，15元/kg	47,250 元
	合 計		508,770 元
每年總淨節省費用：508,770元 - 293,335元 = 215,435元			
回收期限：775,000元 ÷ (508,770元／年 - 177,860元／年) ≈ 2.3年			

[註]*熱交換器操作成本以鍋爐蒸氣估算

**CRF(設備投資還原因子)=i(1+i)ⁿ/(1+i)ⁿ-1，i(年利率)=8%，n(設備使用年限)=10年

6.7 鉻系廢液資源化回收鉻酸鈉

1.前言

G工廠為經濟部工業局所屬高濃度電鍍廢液處理示範中心。經濟部工業局為協助電鍍工廠改善廢液處理問題，特於台中工業區設立高濃度鉻系（處理容量為3,000公升／日）與氟系（處理容量為1,200公升／日廢液）處理示範中心，收集中部地區（示範中心半徑30公里範圍）電鍍工廠之鉻系、氟系高濃度廢液進行集中處理。藉以評估廢液處理技術及經濟可行性。推求設計參數，探討操作條件，並進行系統操作示範，提供業界觀摩以進行技術推廣及專業人才培

訓。示範中心於民國78年破土動工，80年底完成整廠試車工作，並於82年7月起正式接受業界委託，進行高濃度鉻系與氟系廢液之處理。基於廢棄物資源化的理念，示範中心積極進行鉻系廢液資源化之研究開發，經逐步試驗，證實可行，乃將原先以傳統還原中和法處理之操作流程，修改為回收鉻酸鈉方法之操作流程，使處理鉻系廢液所產生之污泥減少，且鉻酸鈉溶液回收率可達94%，由於純度高、雜質少，可再加工製成鉻黃及鋅鉻黃兩種顏料，以供作顏料或油漆等商品之原料。

2. 製程與原理

示範中心鉻系廢液處理改善前後之還原中和處理流程及回收處理流程分別說明如下：

(1) 鉻系廢液還原中和處理流程

處理示範中心成立之初，鉻系廢液處理採傳統還原中和法，在設計程序上主要包括還原、中和及壓濾等三個處理單元如圖6.9所示。還原處理單元係指在鉻系廢液中加入還原劑亞硫酸氫鈉(NaHSO_3)，並加入硫酸將pH值調整至 0.8 ± 0.1 ，使六價鉻還原成三價鉻。經還原處理後之鉻系廢液進入中和槽，於此單元中加入鹼液調整pH值為 9.0 ± 0.2 ，使三價鉻生成氫氧化鉻(Cr(OH)_3)沉澱。

經處理後之廢液注入壓濾機過濾，澄清濾液流入濾液收集槽暫存，經採樣分析符合放流水重金屬標準後，再經由pH調整槽調整pH值達到放流水標準後排放。過濾之污泥（即還原中和法污泥）在累積到飽和後，即停止操作，將污泥洩到貯存桶，並送到鉻系污泥倉庫儲存。

鉻系廢液處理後產生大量含鉻污泥，每處理600L CrO_3 平均含量114g/L之鉻系廢液，污泥平均產生量為0.8kg/L。

(2) 鉻系廢液回收處理流程

由於利用還原中和法處理鉻系廢液，不但操作複雜、處理費用高，且產生大量污泥，若污泥未經妥善處理及處置，對環境易造成嚴重的二次污染。為此示範中心會同工研院化工所進行鉻系廢液直接形成鉻鹽回收之研究。其處理設計程序如圖6.10所示。

處理方法是於鉻系廢液中直接加入苛性鈉(NaOH)調整pH值，使鉻系廢液中的不純物如Fe、Cu、Ni、Zn等形成氫氧化物沉澱，藉著壓濾機將沉澱物去除，並回收鉻酸鈉溶液(Na_2CrO_4)，回收之鉻酸鈉溶液可以作為製造鉻黃之原料。

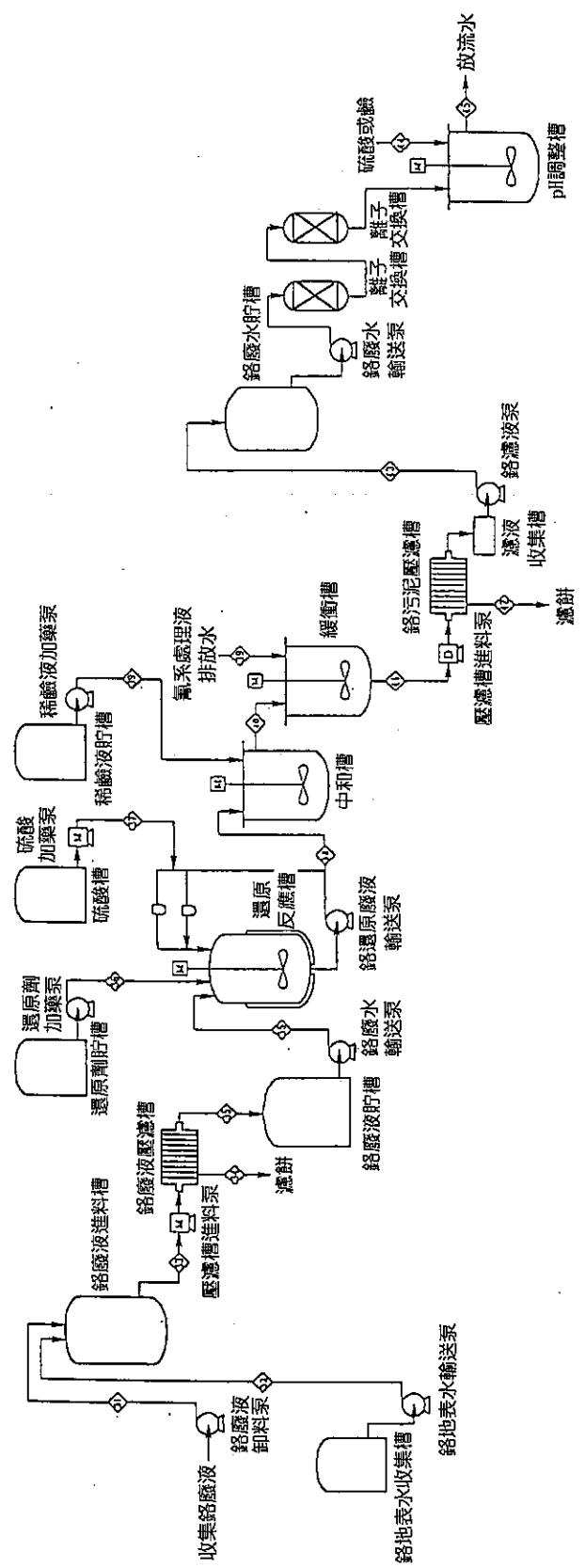


圖 6.9 鋅水廢液還原中和處理流程

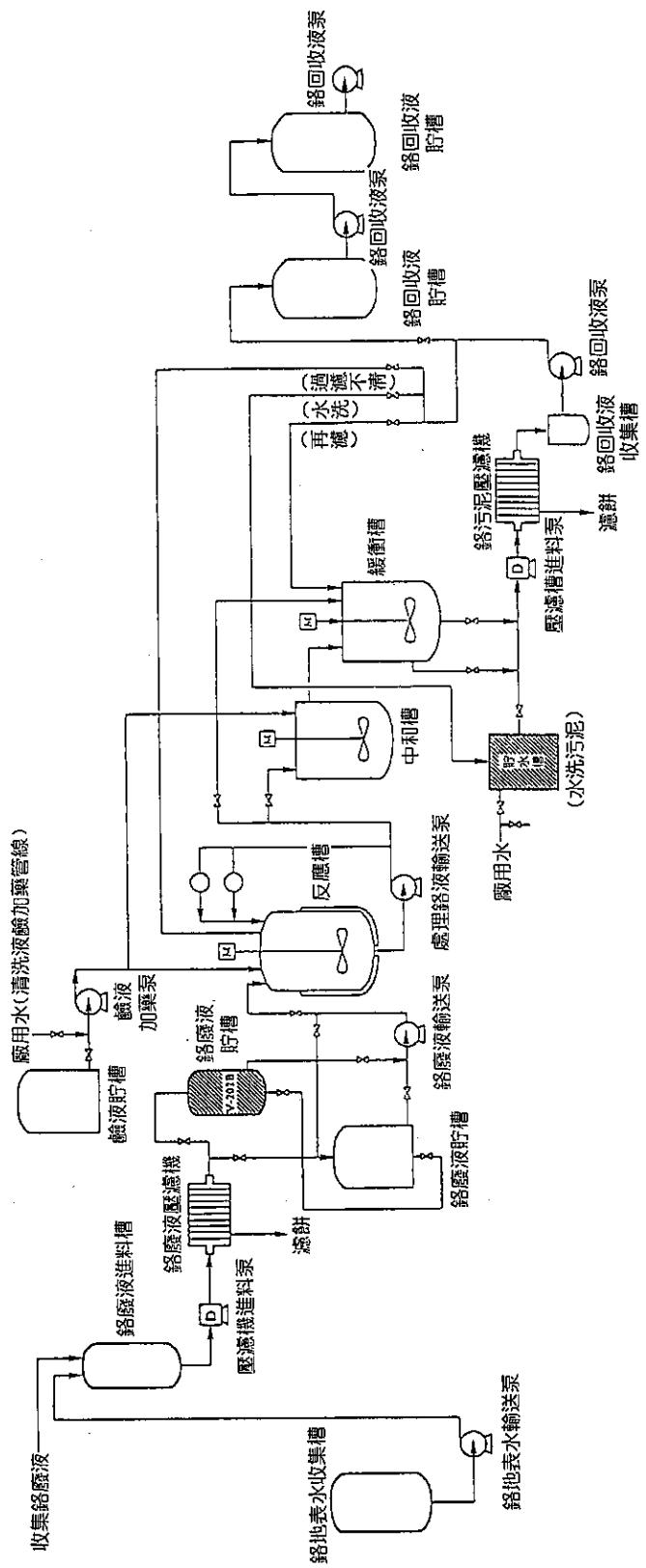


圖 6.10 鉻系廢液回收處理流程

經由此種方式處理鉻系廢液，其污泥產生量大大減少，每處理3000L CrO₃平均含量114g/L之鉻系廢液，污泥平均產生量為0.07kg/L，較還原中和法減少91%污泥量，且回收之鉻酸鈉，可直接供顏料使用，不但可資源回收利用，且具經濟效益。

3. 資源化成效

示範中心原設計以傳統的還原中和法處理鉻系廢液，不但處理費用昂貴，且產生大量鉻污泥，造成污泥處理問題。針對還原中和法的缺點改善，改用鉻酸鈉回收處理法，結果每日處理量提高5倍，處理費用大幅降低，且污泥減量91%，再者回收鉻酸鈉溶液可供做為顏料的原料。示範中心於鉻酸鈉回收處理運轉初期供應下游顏料工廠約30,000公升回收鉻酸鈉溶液，供研製鉻黃顏料，並由下游油漆製造廠研製油漆，其特性與一般油漆相同，可供做商品無虞。

就處理成本而言，還原中和法處理費用為58.8元／升，而鉻酸鈉回收法處理費用為12.3元／升，每公升處理費用減少約46.5元，如表6.9所示。至民國84年6月止，利用鉻酸鈉回收法已處理鉻系廢液25,109公升，回收鉻酸鈉溶液46,092公升，污泥產生量較還原中和法減少18,330公斤，處理費用節省1,167,568元，故鉻酸鈉回收法對整體經濟效益有顯著的提昇。

表6.9 鉻系廢液處理成本

單位：元/L

項 目		費 用	
處 理 費 用	還原中和法	鉻酸鈉回收法	
	人事費	32.4	7.58
	藥品費	12.0	1.41
	維護費	2.3	0.42
	業務費	4.6	0.83
	保險費	1.5	0.27
	污泥處理費	6.0	1.76
小計		58.8	12.3
回收液運輸費		0	0.5~1.4
回收效益		0	0.8
合 計		58.8	12.0~12.9

[註]：1. 處理1L鉻系廢液，CrO₃平均含量114g/L
 2. 還原中和法：日處理量600L，污泥平均產生量0.8kg/L
 3. 鉻酸鈉回收法：日處理量3000L，污泥平均產生量0.07kg/L

4. 結語

電鍍業所產生的高濃度鉻系廢液係為有害事業廢棄物，其中所含之鉻離子為高毒性物質，尤其以六價鉻為甚，會引起過敏性皮膚炎、鼻粘膜潰瘍及肺癌等病害，對於人體及環境危害甚鉅。

示範中心秉持廢棄物資源化再利用的觀點，利用鉻酸鈉回收再利用方法處理鉻系廢液，經實際操作驗證其確實具有減量化、無害化及資源化等實質效益。為擴大示範中心功能，目前已進一步開發重金屬回收技術，並建立教育訓練中心，積極進行教育訓練工作，俾利提昇電鍍業者整體污染防治技術。

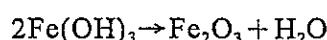
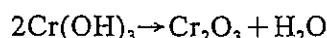
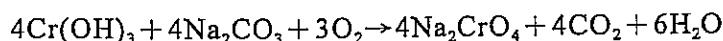
6.8 電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉及鐵黑

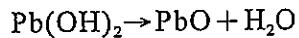
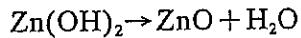
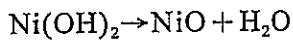
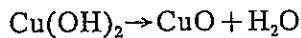
1. 前言

H工廠為國內一家電鍍污泥集中資源化示範廠，該廠係響應行政院環保署與經濟部共同頒布的「推動工業廢棄物處理體系輔導要點」而成立之電鍍業廢棄物聯合處理體系，投資成員為電鍍相關業者，計61家。該廠位於桃園縣大園工業區內，初期設計處理量為每天1噸濕電鍍污泥（乾基約200公斤），資源化產品主要為鉻酸鈉溶液，可售予顏料工廠製成鉻黃，另製程之殘渣則可供做鐵黑顏料，資源化產品產量視電鍍污泥成份而定。該廠係定位在能自給自足的條件下，以處理投資工廠廢棄物為初期營運目標，同時，研發相關資源化技術，並評估拓展處理其他業者廢棄物之可行性，以期未來能成為電鍍工業廢棄物資源化處理中心。

2. 製程及原理

該廠利用鹼性高溫氧化法進行鉻系電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉及鐵黑，其主要原理乃是將電鍍污泥與 Na_2CO_3 充分混合，並於700~1000°C的高溫下燒焙，使污泥中主要成份 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及次要成份 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等雜質，分別生成 Na_2CrO_4 及 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 ZnO 、 PbO 等金屬氧化物。由於 Na_2CrO_4 為水溶性，而其他金屬氧化物為非水溶性，因此藉由水萃程序，可分別製取鉻酸鈉溶液及鐵黑產品。其化學反應方程式如下所示。





該廠電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉及鐵黑之處理流程如圖6.11所示，將含水率85%以下且 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量15%（乾基）以上之電鍍污泥及純度99%以上之碳酸鈉，分別置入貯存槽備用。以螺旋輸送機分別將污泥及碳酸鈉加入捏練成型機中捏練，碳酸鈉之添加量為污泥中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 成份質量之1.5~2.0倍，以台中電鍍廢液處理示範中心之污泥為例，每1000公斤污泥約添加320公斤碳酸鈉。經捏練之混合物，由擠出口擠壓出直徑約2公分之條狀物，此時條狀混合物之含水率約55%，需連續送入乾燥機中乾燥之。乾燥機係採連續輸送式，先行調整溫度約200°C待用，從捏練成型機擠出的混合條狀物則連續送入乾燥機的輸送帶上，速度保持每分鐘35公分，乾燥時間20分鐘，則可得到含水率15%的混合物每小時約350公斤。將此條狀混合物裁切至長度約29公分，並盛入匣鉢中，匣鉢係謨來石材質(Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)，耐火度約1,600°C，尺寸為36cm × 26cm × 16cm，因此每只匣鉢可盛裝約4公斤的條狀混合物，且其盛裝高度不宜超過15cm，以免觸及上層匣鉢。將盛裝條狀混合物之匣鉢堆放於台車上，並推入焙燒爐中，焙燒爐為Muffle式，內容積約1m³，以有效內容積80%計，可裝載55只匣鉢，共約可裝入條狀混合物300公斤。焙燒爐啟始溫度應控制於200°C以下，加溫速度則控制每小時150°C，達到800°C時，恆溫保持2小時，使條狀混合物內之各種成份充分反應。待充分反應後，關閉熱源，使爐內溫度緩緩降溫至200°C以下即可打開爐門，進行匣鉢台車置換。經焙燒完成的反應物，於空氣中完全冷卻後即可進行水萃程序。水萃程序係採三段串聯水萃方式，焙燒反應物以批次操作，將每批100公斤的反應物逐一置入第一段水萃槽中，同時以逆流方式由第三段水萃槽逐一加入500公升的水，如此經三段逆流萃取及過濾分離循環程序，即可分別於第一段水萃槽分離回收濃度約10~20%的鉻酸鈉溶液及離心固液分離機回收鐵黑殘渣。

3. 資源化成效

依「推動工業廢棄物處理體系輔導要點」之規定，處理體系設立之廢棄物資源化處理廠係負責處理投資人（產生同類廢棄物之工廠）之工業廢棄物，其目的在於解決自身所產生的廢棄物，與一般之代處理業之營運模式略有差異，主要原因在於付費交付處理者本身即為處理廠投資人，若收取太高的處理費導致超額盈餘，仍須回饋至投資人。因此，該廠係定位為非營利為目的，而係在能夠自給自足的條件下，以處理投資工廠廢棄物為初期營運目標，並達技術驗證及示範之效，同時，逐步擴大資源化處理容量並提昇處理技術，如利用氨浸萃取技術回收硫酸鎳、硫酸銅、硫酸鋅、鉻酸鈉及鐵黑等資源化產品，藉以提昇資源化效益，降低處理成本，甚或完全免除處理費用，更而創造經濟利益。

該廠為一示範廠且目前仍於建造中，由於現階段設計處理容量較低而未達經濟規模，因此初期投資成本較低，但單位污泥處理成本較高，相對尚需收取較高之處理費用。依設計處理量每年300噸濕污泥，即約每年60噸乾污泥，且可生產資源化產品鉻酸鈉溶液每年約355.5噸及鐵黑每年約6.3噸為基準，初步核算該廠初設成本為8,417,500元，每年操作維護費用為2,048,400元，每年回收利益為3,390,000元，每年淨利為87,400元，回收期限約為6.27年，相關之效益評估如表6.10所示。

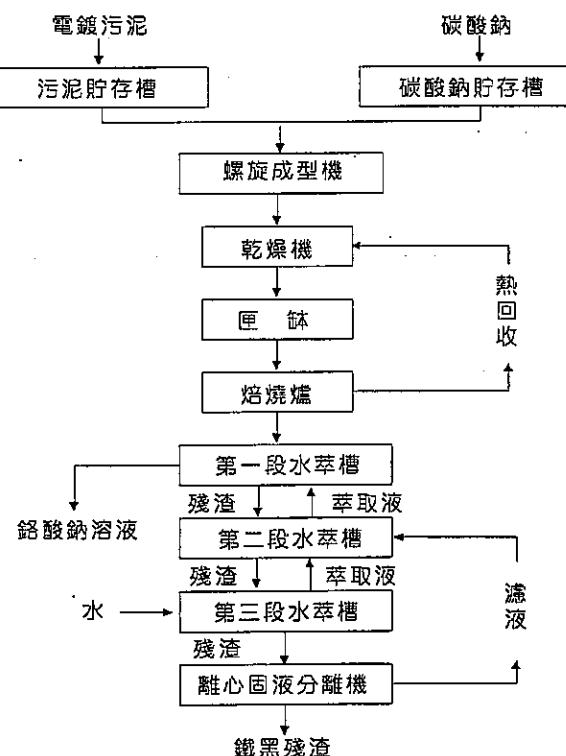


圖6.11 電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉及鐵黑處理流程

4. 結語

國內大部份電鍍廠規模並不大，各廠廢水處理產生之污泥量並不多，但是以一區域性而言，其污泥量則不容忽視。因此，由電鍍業者自行籌組共同或聯合處理體系，則能穩定提供足夠的污泥量，俾利提昇污泥資源化技術，降低污泥處理成本，並規避資源化廠營運風險。該廠係落實「推動工業廢棄物處理體系輔導要點」的典範，為電鍍污泥提供一更具效益的處理處置模式，對於處理體系的籌組運作及電鍍污泥之實際處理技術具有拋磚引玉的功能。

表6.10 電鍍污泥資源化回收鉻酸鈉之效益評估

項 次	項 目	單 位 費 用	費 用
初 設 成 本	• 廠房建築	2,000,000元	2,000,000 元
	• 機械設備	4,800,000元	4,800,000 元
	• 水電工程	300,000元	300,000 元
	• 污染防治設備	500,000元	500,000 元
	• 雜項費用	817,500元	817,500 元
	合 計		8,417,500 元
每 年 操 作 維 護 費 用	• 碳酸鈉	9,000元/噸	507,600 元
	• 瓦斯	13.5元/m ³	218,700 元
	• 電力	2.0元/kw · hr	12,000 元
	• 冷卻水	12.5元/度	3,800 元
	• 勞力	2,250元/天	675,000 元
	• 設備維護費用	約初設費用之5%	420,900 元
	• 雜項費用	約初設費用之2.5%	210,400元
	合 計		2,048,400元
每 年 投 資 費 用	• 設備折舊費用	*CRF=0.149	1,254,200元
	• 操作維護費用	—	2,048,400元
	合 計		3,302,600 元
每 年 回 收 利 益	• 鉻酸鈉溶液	200元/噸	71,100 元
	• 鐵黑（鐵鉻渣）	3,000元/噸	18,900 元
	• 污泥處理費用收入	11,000元/噸	3,300,000 元
	合 計		3,390,000 元
每年淨利：3,390,000元 - 3,302,600元 = 87,400元			
回收期限：8,417,500元 ÷ (3,390,000元／年 - 2,048,400元／年) ≈ 6.27年			

[註]*CRF(設備投資還原因子)= $i(1+i)^n / (1+i)^n - 1$ ，i(年利率)=8%，n(設備使用年限)=10年

6.9 電鍍污泥資源化再生陶瓷色料

1.前言

I 工廠為中國大陸北京市一家化工顏料廠，該廠係利用混合電鍍污泥製作陶瓷色料，生產之色料產品除在彩砂等建材生產上使用外，尚供作工業陶瓷和飾面磚生產用料。由於電鍍製程的不同，造成混合電鍍污泥成份的多樣性及複雜性，所以較難回收金屬及化學品。簡單而有效的措施是將其固化成穩定且不易溶出的形成，達到安全處置的要求，同時在經濟效益上，實現污泥中某些貴重金属的固有價值。北京範圍內共有200多家獲許可證的電鍍工廠，每年從廢水處理過程中會產生約1,000噸污泥。這些污泥乾燥後鉻含量約1~10%不等，同時混有銅、鎳、鎘、鋅等有害重金屬。以這種含鉻混合電鍍污泥製作陶瓷色料，製程簡單，產品化學性能穩定，物理性能容易調配，可以達到無害化及資源化的雙重效益。

2.製程及原理

將含有鉻、銅、鋅等有害重金屬氫氧化物的混合電鍍污泥集中乾燥、破碎及混勻，再按照陶瓷色料配比計量，加入氧化鋅、氧化鐵等輔料，污泥量與投配輔料量之比約20：1。混合磨粉裝匣在1,200°C 窯爐內，隔焰燒成陶瓷色料。由於污泥中的矽酸鹽等無機成份及鋁、鐵等氧化物存在，使原污泥中有害重金屬高溫玻璃化。特別是三價鉻在大量鐵、鋅存在下，高溫生成尖石結構體，不再受環境影響而溶出。採用這種技術燒成的成品經粉碎、研磨，形成的黑、棕、深紅或深綠等產物與市售鋅—鐵—鉻系列陶瓷色料色調相同，其他性能也符合這種顏料的行業標準，可以替代目前陶瓷和高級建材生產上使用的色料。產品後加工的洗淨程度和研磨細度可依產品用途而異。

分析證明電鍍污泥中有害重金屬（特別是鉻）在高溫燒製過程中已固化成 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 及 $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等尖晶石結構。按污泥中鉻含量不同，加入過量莫耳比的氧化鋅與氧化鐵，以控制三價鉻轉化成六價鉻，並可用水洗淨。

以生產紅棕色料為例，取3,000kg高含鉻污泥及2,300kg低含鉻污泥晾乾，加入工業氧化鋅232kg、工業鐵紅50kg，按圖6.12所示的流程，可生產紅棕色顏料1,000kg。

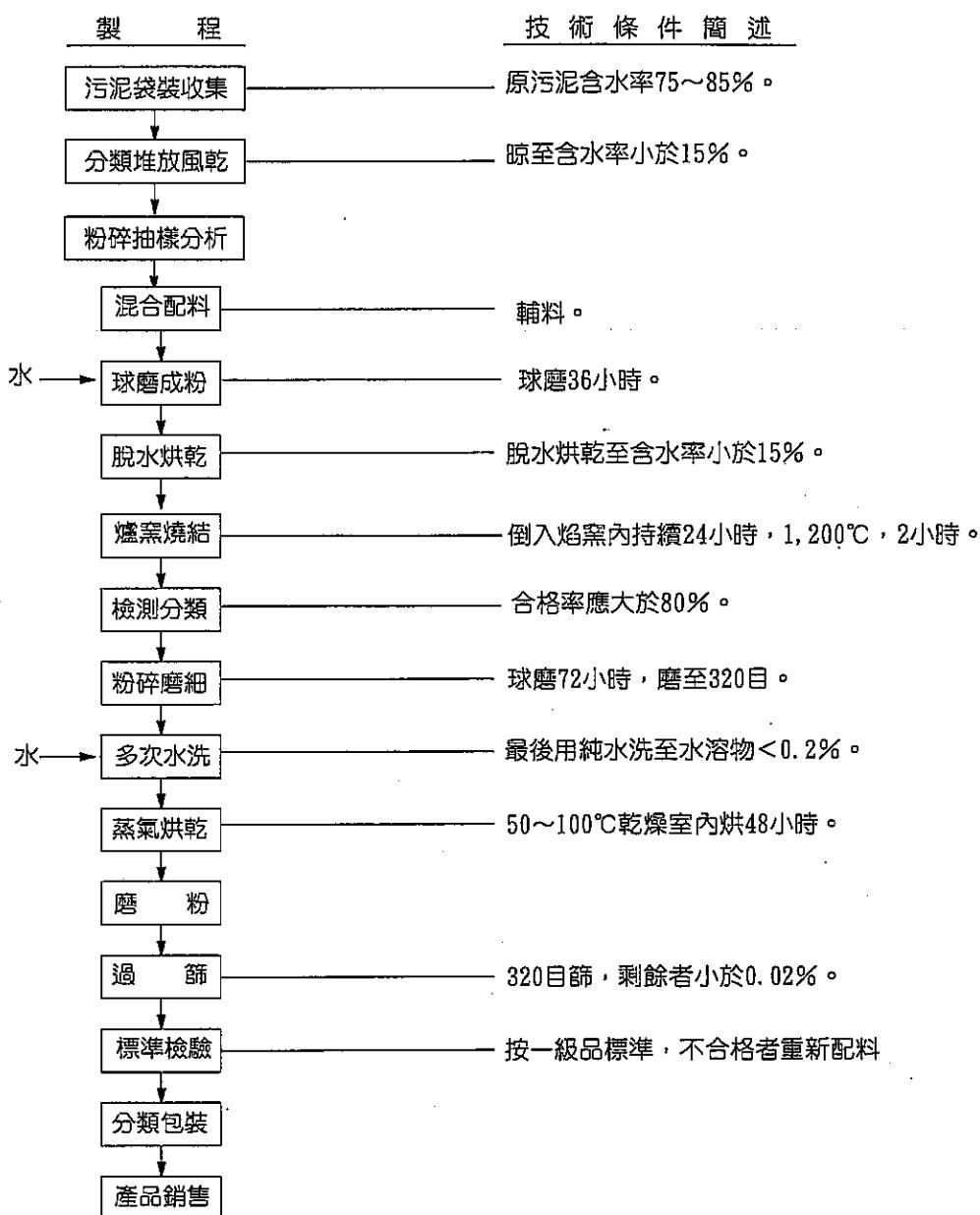


圖6.12 電鍍污泥製造陶瓷色料產品流程

本技術主要關鍵在於陶瓷色料生產配方，適當調節不同電鍍廠混合污泥的配比和輔料加入量，以及燒成溫度曲線的控制。由熟悉無機色料生產技術的人員操作，可使每批燒成品的色調均一，且產品性能穩定，如表6.11所示。

表6.11 電鍍污泥製造陶瓷色料產品性能

項 目	性 能
含水率	<0.5%
水溶物	<0.3%
顆粒度	320目篩餘<0.2%
水萃取pH值	7
熱穩定性	<1200°C
遮蓋力	<10g/m ²
吸油量	20%
耐酸性能	經酸處理後，色調、光澤無變化
耐鹼性能	經鹼處理後，色調、光澤無變化
外觀	黑、棕、深綠

3.資源化成效

電鍍污泥製成陶瓷色料，不再單純是為固化污染物的低值再生技術，而是一種替代原生貴重材料—鉻的資源化道路。原生料生產陶瓷色料，配方中有24%左右需要純三氧化二鉻，即1噸產品的原料成本為8,000元人民幣左右。而利用電鍍污泥生產，1噸產品原料成本相對降低為6,500元人民幣。

電鍍污泥製作陶瓷色料產品，主要應用於建築陶瓷牆面磚的生產。亦曾做過相關建材的應用試驗，例如供作外牆薄膜塗料、彈塗用厚塗料、內牆可擦洗塗料及室內地板塗料等品種的色料，在著色力、耐老化試驗等方面可以滿足塗料要求。另供作玻璃馬賽克的著色劑，在著色分散程度、溶池停留時間等方面比傳統色料性能稍好。該廠生產每噸產品成本為7,000元人民幣，產品銷售價格為2萬餘元人民幣。每年處理60噸混合電鍍污泥，可獲20萬元人民幣的直接經濟效益。目前北京市已按本技術另籌建年處理1,000噸混合電鍍污泥的集中處理中心。

4.結語

依據環保法規標準，電鍍污泥之毒性成份溶出值(TCLP)均超過標準，為有害事業廢棄物，須經有效的中間處理後方能進入掩埋場進行掩埋。目前處理方式大多採用固化處理，不但處理成本昂貴且因處理後之體積增加，造成最終處置的困難，因此如能將其資源化再利用，不但節省處理成本且創造產品利潤。

參考資料

- 1.電鍍業水污染防治技術，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，民國82年6月。
- 2.電鍍業減廢案例彙編，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，民國82年10月。
- 3.污泥特性調查及處理處置方式研究綜合報告，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國80年6月。
- 4.代管理操作「電鍍廢液處理示範中心」綜合報告，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國82年6月。
- 5.台中電鍍廢液處理示範中心污泥特性分析及處理處置方案評估綜合報告，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，民國83年6月。
- 6.京華環境工程股份有限公司，電鍍污泥回收金屬資源化示範計畫期末報告（初稿），行政院環境保護署，民國83年12月。
- 7.張以燦，中國大陸電鍍污泥資源化之研究現況介紹，環保技術報導，第9期，PP.1~12，民國81年12月。
- 8.閻寶林、閻嵐坡，北京市電鍍污泥集中處理資源化研究，環保技術報導，第14期，PP.2~6，民國82年10月。
- 9.廖錦聰等，濃厚鉻廢液資源化利用(上)，環保技術報導，第17期，PP.13~20，民國83年4月。
- 10.廖錦聰等，濃厚鉻廢液資源化利用(下)，環保技術報導，第18期，PP.6~11，民國83年6月。
- 11.Raymond M.L. Lee, Clement P.H.Li，香港電鍍業廠外回收利用之用途，1992第二屆國際工業減廢技術與策略研討會論文集，PP.71~78，民國81年6月。

12. 王壬等，電鍍污泥資源化技術研究，第四屆(1994)工業減廢技術與策略研討會論文集，PP.27~40，民國83年6月。
13. 劉培哲，中國大陸電鍍污泥的綜合利用技術，大陸有害廢棄物管理制度與含重金屬污泥資源化技術研討會論文集，PP.22~35，民國82年12月。
14. 劉培哲，含鉻電鍍污水與污泥回收利用的循環系統，大陸有害廢棄物管理制度與含重金屬污泥資源化技術研討會論文集，PP.36~41，民國82年12月。
15. Twidwell, L.G., Metal Value Recovery from Metal Hydroxide Sludges, US EPA/600/2-85/128, Oct, 1985.
16. Andersson,S.O.S. and H. Reinhardt, Mar-Hydrometallurgical Recovery Process, CIM Special Volume 21, 1970.
17. D.E. Renard, Metal Recovery from Leached Plating Sludge, Plating and Surface Finishing, PP.46~48, 1987, 10
18. Yasuda, K., Komoda, S., Natsukawa, K. and Yamazaki, K., Recovery of Chromium in Electroplating Sludges, Kagaku Kojo, Vol.21, No.2, PP.71~74, 1977.