

無機廢水處理技術

張志誠

前言

環保是一個日趨嚴重的問題，人類科技文明愈進步，享受的物質愈豐富，對自然界的污染就愈嚴重，環保與經濟發展孰重？是目前頗為熱門的話題，雖然「它」不見得有標準解答，但由於世界各國對環保問題的重視及新科技的發展，一定可以找出經濟發展兼顧環保需求的方案。合成化學品的快速增加，對自然界本身的生態平衡能力會產生很大的破壞，同時污染的禍害，通常不是迅捷的立即反應，而有時間延遲效應，因此目前我們所從事的各種工作污染造成對地球生態及居住環境的破壞，可能要我們的下一代去承擔後果；且自然界的反應大部分是不可逆的，所以環境破壞後，就很難回復到原來的狀況。本文主要目的，就是探討不同的水污染防治技術，並提供表面處理業製造現場污染廢水處理方式係為參考，期使地球的生態環境能永遠適合於人類的居住。廢水的來源依其化學性質的分類，可分為：1.無機廢水；2.有機廢水；3.混合廢水。本文著重於無

機廢水處理技術，它有兩種不同的處理方式：

1.破壞；2.回收。破壞型處理技術就是將有毒的或對環境有害的廢棄物轉換成法規下可允許的貯存形態而加以棄置；回收型處理技術則將廢棄物處理再生或循環使用，以求達到零污染排放，而事實上兩種處理方式可以同時採用，達到較佳的處理效果和經費節省，廢棄物的排放標準則依靠法規來加以限制，目前我們的法規係由行政院環保署參考世界各國的管制標準和國內生態環境，工廠生產形態而制定，廢水管制的排放標準如表1所列：

傳統廢水處理方式介紹 (破壞型處理技術)

1. 鉻系廢水處理原理及流程

原理：將有毒的黃色六價鉻化合物還原成毒性較低的綠色三價鉻化合物，經中和後形成三價鉻氫氧化物沉澱，六價鉻在所有pH（酸鹼度）狀況下的溶解度都很高，而三價鉻在pH6~10之範圍內溶解度很低，一般所使用的

還原劑為二氧化硫（SO₂）或亞硫酸氫鈉（NaHSO₃），至於硫酸亞鐵（FeSO₄）目前不太採用，因為會同時產生氫氧化鐵（Fe(OH)₃）沈澱使污染量大為增加，用SO₂或NaHSO₃還原之化學方程式如下：

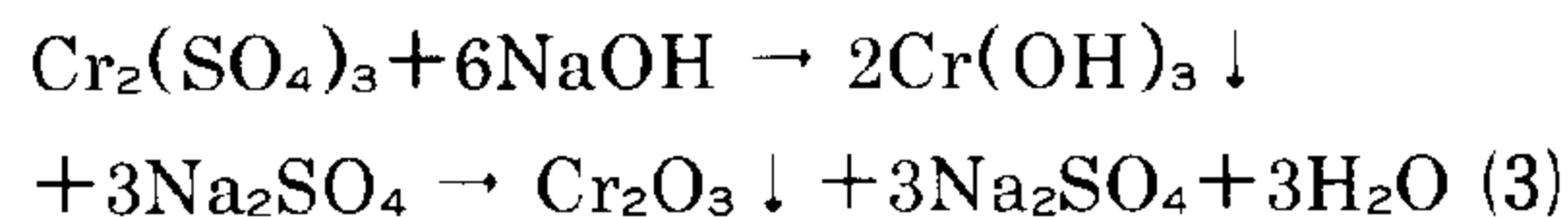
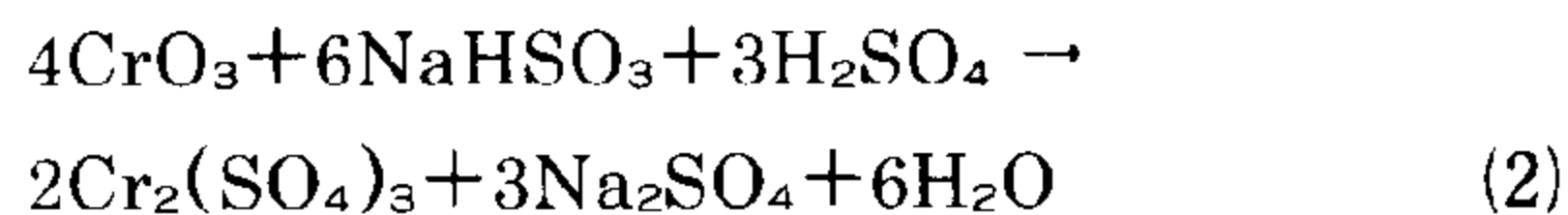


表1 國家放流水排放標準

分析項目	水溫	PH值	砷As	銅Cu	銀Ag	鋅Zn	六價鉻Cr	硒Se	硼B	鉛Pb	總汞Hg	鎘Cd
單位	℃		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
標準	<35	6-9	0.5	3.0	0.5	5.0	0.5	0.5	1.0	1.0	0.005	0.03

分析項目	鐵Fe	錳Mn	鎳Ni	氰化物CN	氟化物F	氨氮	磷酸鹽	硝酸鹽	陰離子介面活性劑
單位	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
標準	10.0	10.0	1.0	1.0	15.0	10	4	50	10.0

分析項目	BOD	COD	懸浮固體	酚類	油脂	透視度	大腸菌密度
單位	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		個數/100ml
標準	30	100	30	1.0	10.0	15cm以上	3000/100ml

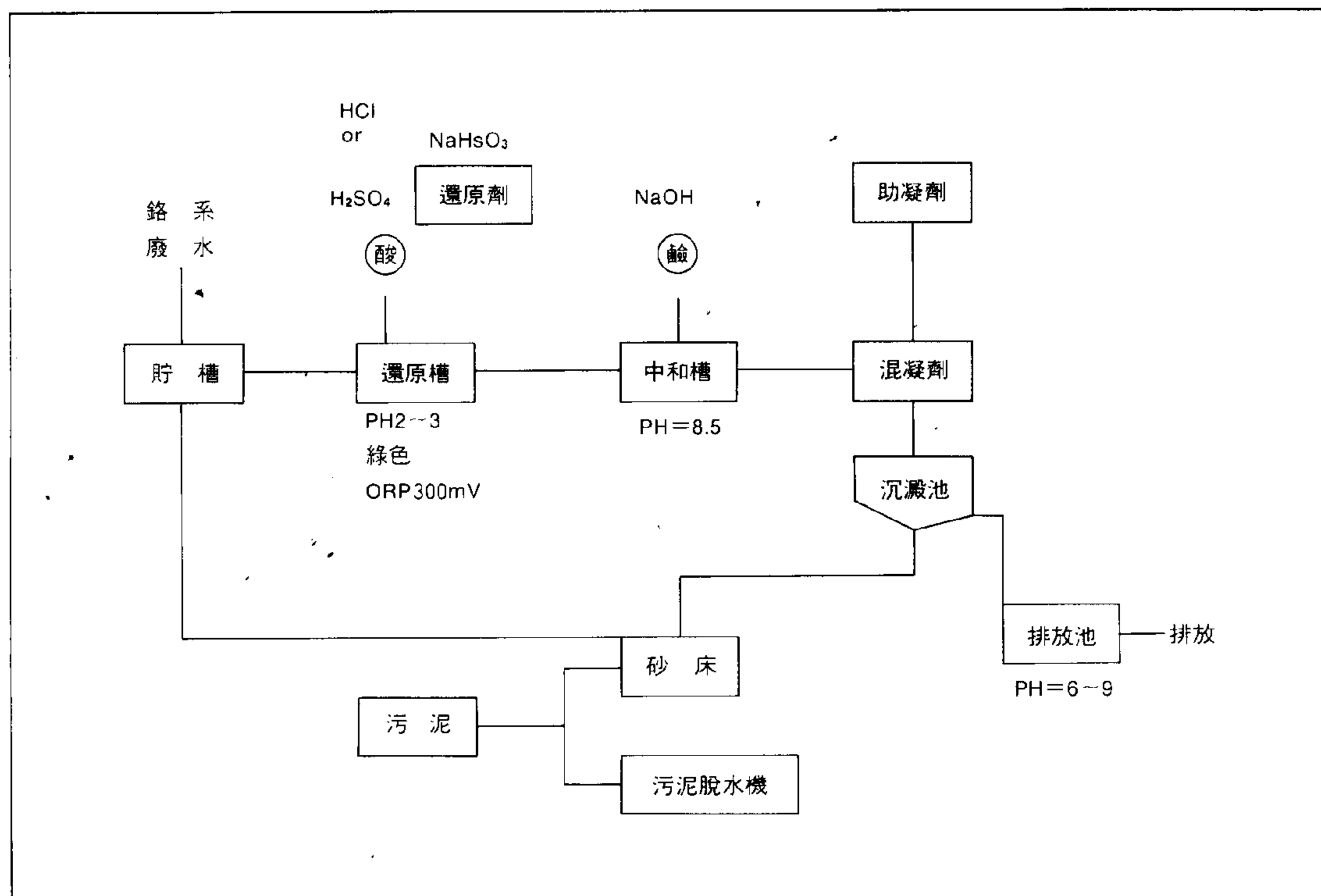


圖1

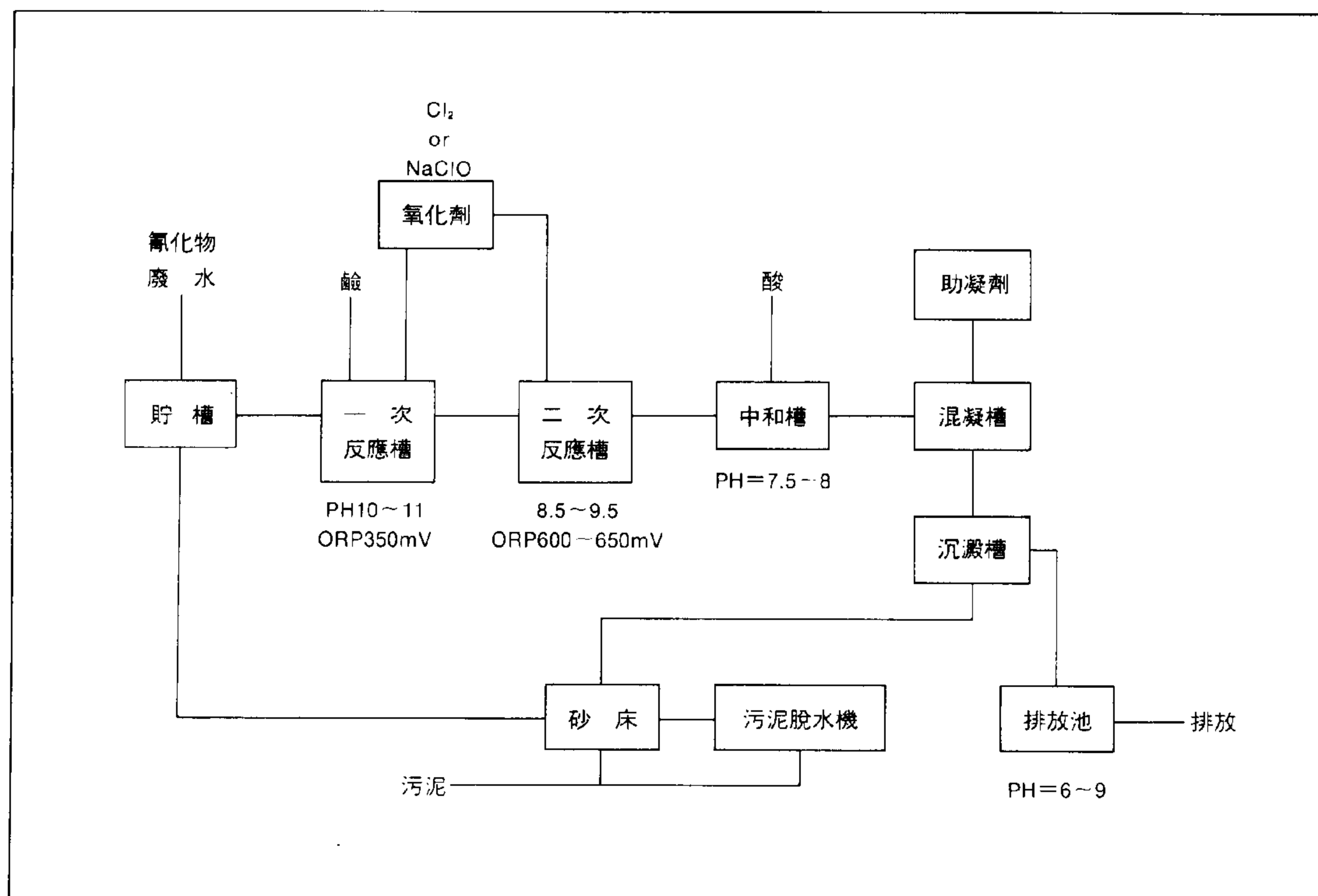


圖2

其操作流程如下，如圖1所示：

- 利用稀酸（ HCl ， H_2SO_4 ）使pH值降至2~3間，（因(1)式和(2)式的反應速度與pH值成反比）。
- 加入還原劑直至ORP值（氧化還原電位）稍低於300mV，再連續加入稀酸使pH值低於4。
- 檢測是否還有六價鉻存在（通常以目視顏色區分）；若有六價鉻續加入適量之還原劑。
- 調整pH值至8.5，通常用液鹼（ NaOH ）。

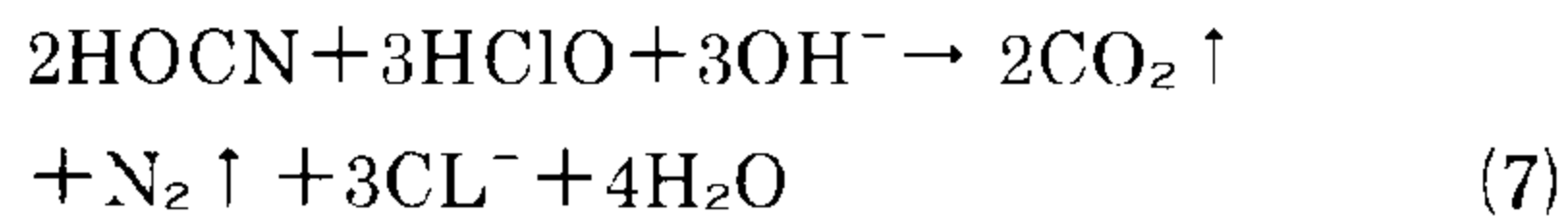
2. 氰系廢水處理原理及流程

主要是將氰化物（ CN^- ）氧化成無毒的氮氣（ N_2 ）及二氧化碳（ CO_2 ），最普遍使用的氧化劑為氯氣（ Cl_2 ）或次氯酸鈉（ NaClO ）。

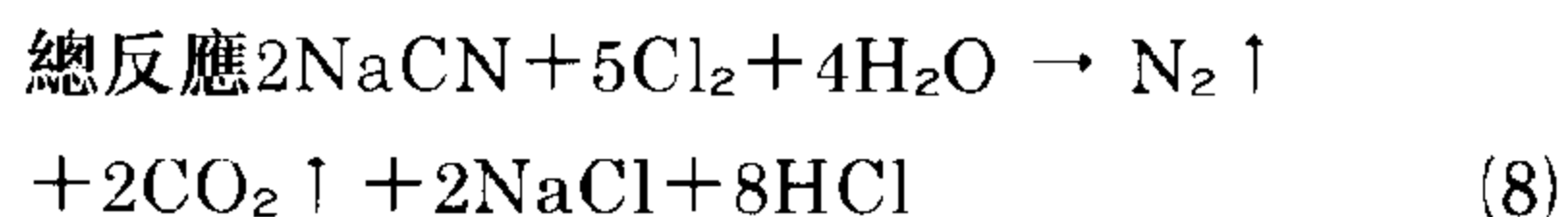
。）。



pH值須維持在11以上



pH值控制在7.5~8間



其操作流程如下，如圖2所示：

- 以稀釋之 NaOH 溶液調整pH值至10.5
- 加入次氯酸鈉或氯氣直至ORP值稍大於300mV，pH值須保持10.5

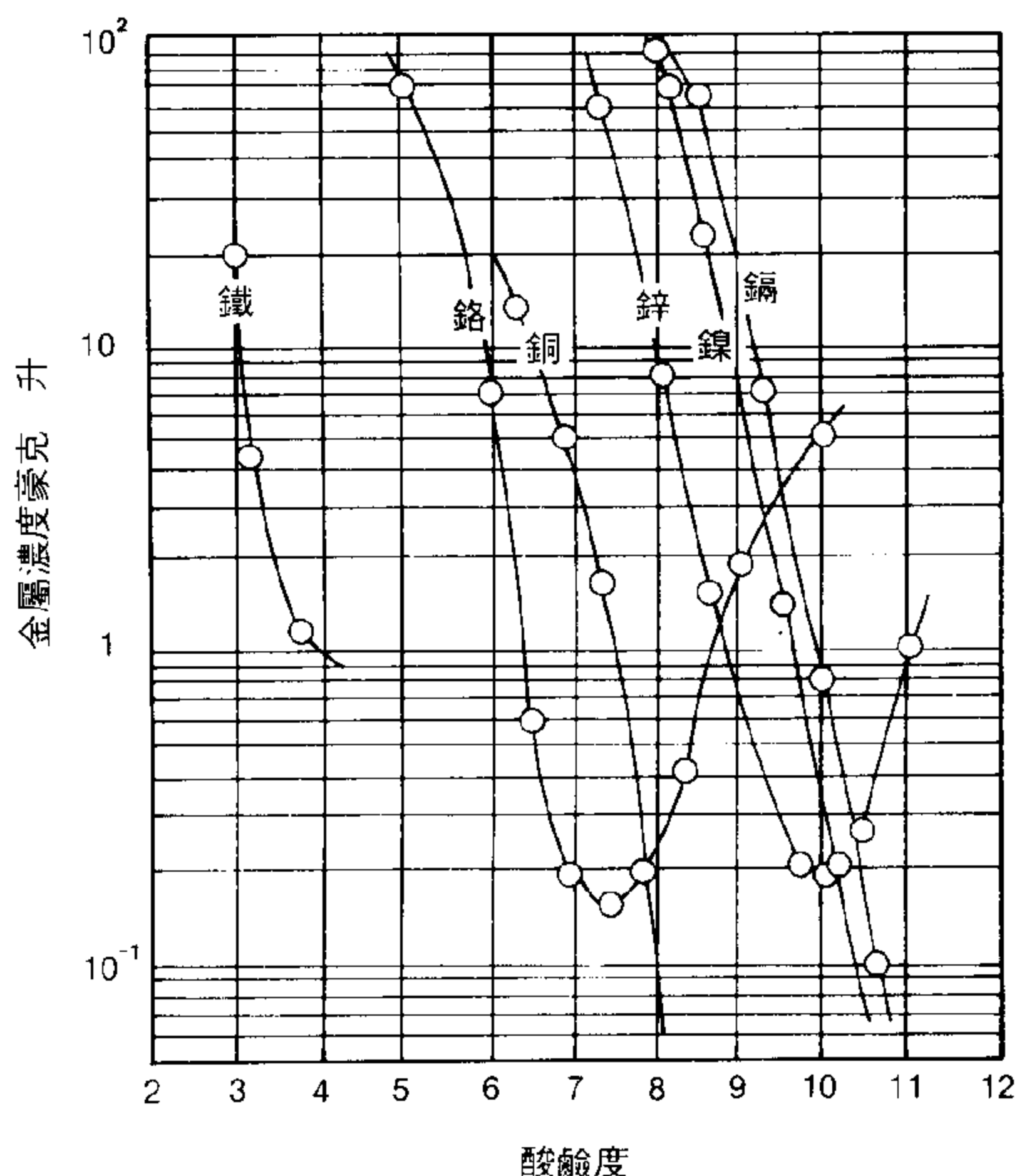


圖3 金屬鹽沈澱對酸鹼度之關係

- 攪拌30分鐘以確定ORP值的穩定
- 加入次氯酸鈉或氯氣使ORP值達到700 mV
- 以稀酸調節pH值至8

3. 酸鹼中和及重金屬沉澱原理及流程

一般工件處理過程之清洗水，不歸類上述兩項處理所產生的廢水，或前述鉻還原沉澱及氰離子氧化沉澱後所產生的廢水均可以集中於酸鹼中和槽處理，其原理是利用酸遇鹼中和成水的特性，使放流水水質調整至pH值6~9間，以符合環保署放流水排放規定；假若集中處理之放流水為鹼性，則以HCl或H₂SO₄來降低放流水之pH值；若集中處理之放流水為酸性，則以NaOH或Ca(OH)₂來提高放流水之pH值。

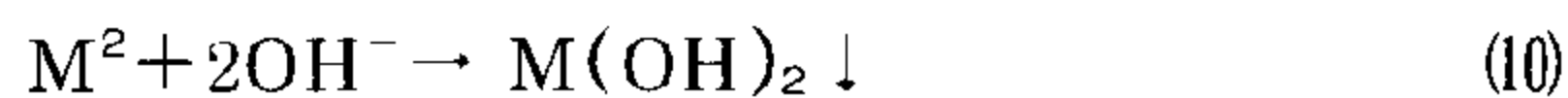
其反應代表方程式為



當最後放流水以NaOH或Ca(OH)₂調整pH值

時，同時可將重金屬以氫氧化物的形式沉澱出來。

其反應代表方程式為：



不同的重金屬形成氫氧化物沉時，有各自之最適合pH值，如圖3所示。

酸鹼中和操作流程如下，如圖4所示：

- 緩慢加入稀酸或稀鹼，以調整pH值使其適合於重金屬沉澱。需注意此反應為放熱反應，會使沉澱槽溫度升高，應避免溫度升高超過材體材料所能負荷的溫度
- pH值需穩定至少達10分鐘
- 依實驗數據加入適量之聚電解質
- 持續攪拌1分鐘
- 關掉攪拌器使污泥靜止沉澱2~4小時
- 小心將上層澄清液排放
- 由沉澱槽底部抽取污泥，以自然乾燥法曬乾或使用污泥脫水機去除水分

4. 污泥脫水

污泥脫水主要就是去除水分以減少污泥體積，來幫助污泥的最終處置，使得污泥脫水後的處理及處置成本降低。主要目的可歸納成下列3點：

- 減少污泥的體積
- 減少污泥的含水量
- 增加污泥的固體物含量，使得污泥更方便處理及處置，如搬運、輸送、固化掩埋等。

影響污泥脫水能力的特性有以下7點：

- 顆粒表面電荷與水和作用：化學調理劑克服表面電荷與表面水和作用的效應
- 顆粒大小：表面積、顆粒間的排斥力、水分子的吸附、水分子摩擦阻力
- 可壓縮性
- 污泥的溫度：黏滯性與溫度成反比
- 污泥的pH值：影響污泥顆粒的表面電荷

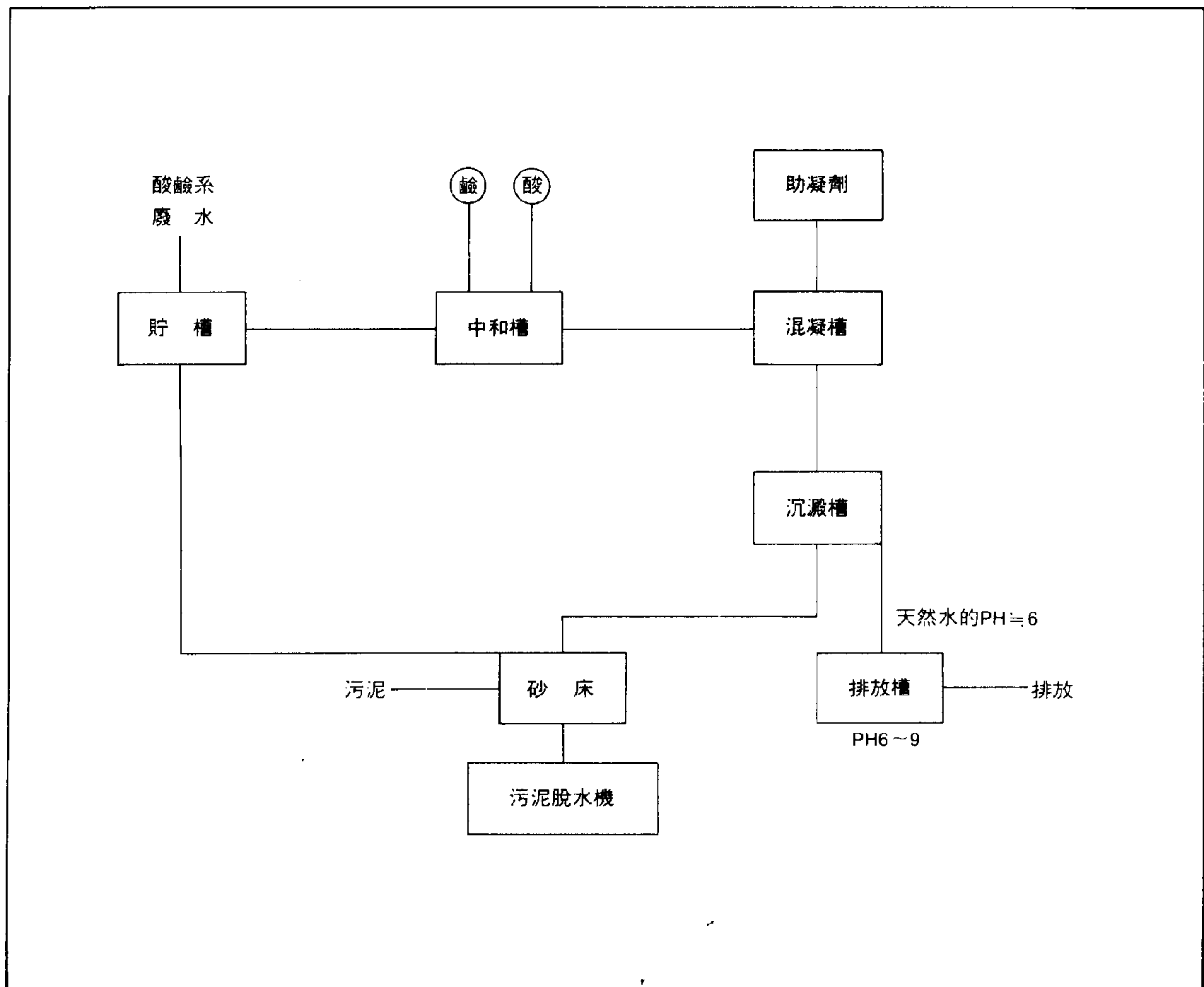


圖4

及污泥調理所用聚合物種類

- 腐化程度：與生物處理污泥較有關、腐敗的污泥比新鮮污泥更難於脫水
- 揮發性固體物與不揮發性固體物的比值：不揮發性固體物含量百分比增加，污泥脫水效果比較好

一般污泥脫水的方法有下列4種：

- 自然乾燥法：利用砂濾床濾水，太陽曬乾，污泥含水量約80~85%。
- 離心法：以離心機脫水，污泥水量約75~85%。
- 旋筒真空過濾法：旋筒抽真空過濾，污泥

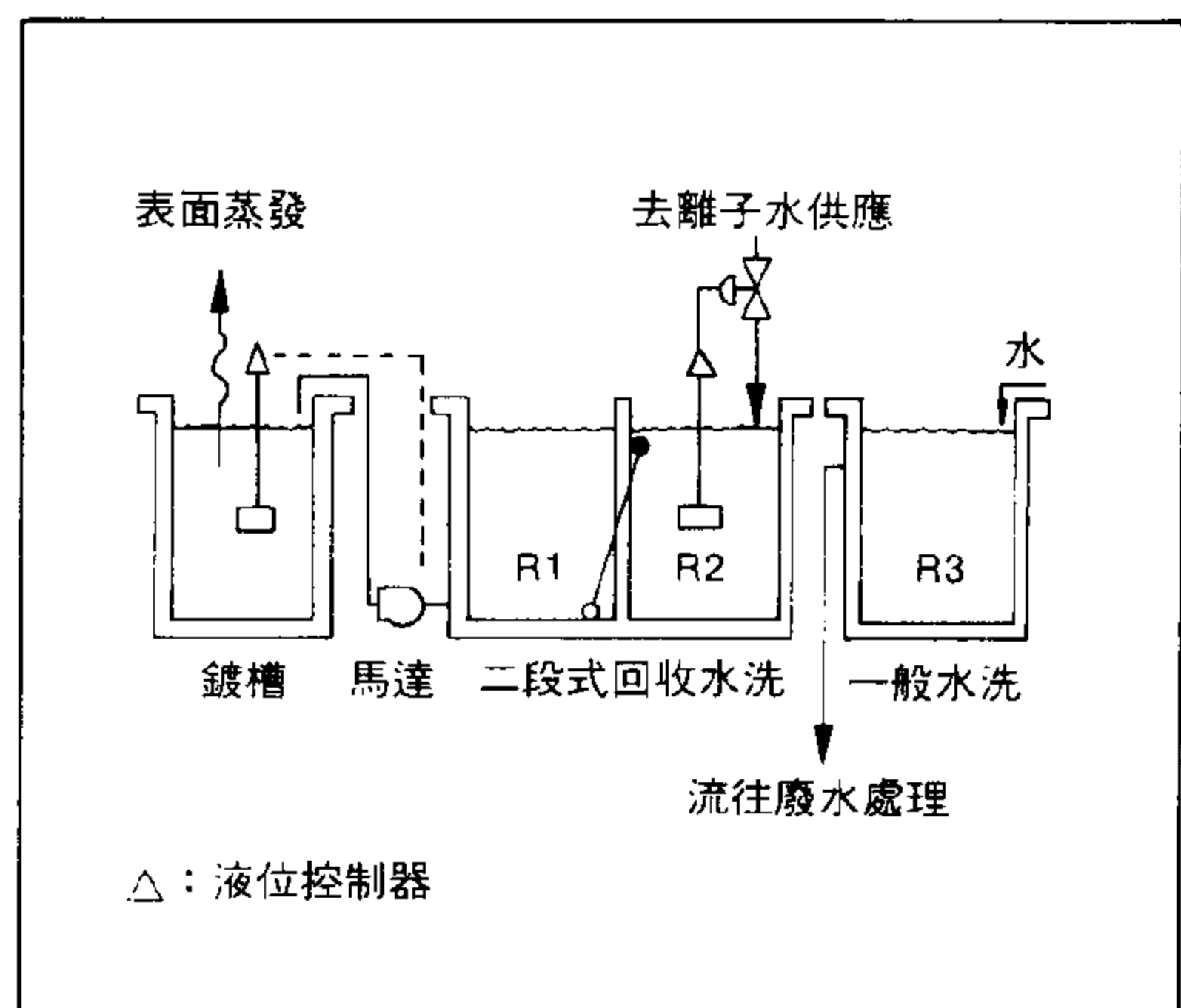


圖5 直接回收系統

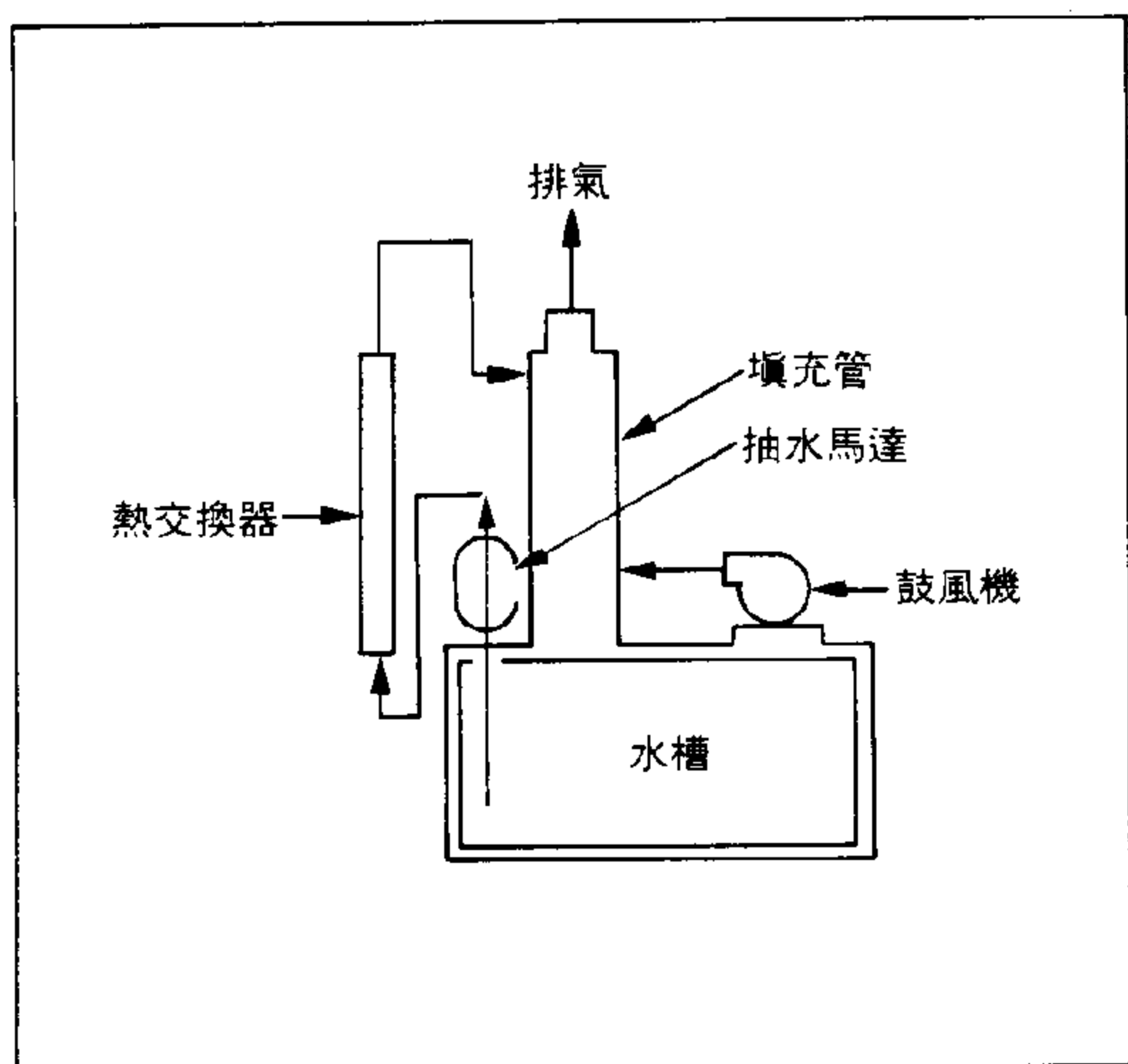


圖6-1 大氣回收裝置

含水量約70~75%。

- 加壓過濾法：利用濾帶加壓過濾，污泥含水量約60~65%。

5. 含錯離子之廢水處理

一般無機廢水常含有下列錯離子如磷酸根 (PO_4^{3-})，酒石酸根 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$)，乙二胺四醋酸 (EDTA)、銨基 (NH_4^+) 等，這些離子對重金屬氫氧化物沉澱效率有很大的妨害，因此若廢水處理含上述離子時，應改用下列操作程序：

- 以稀硫酸降低pH值至2.7-5間
- 加入硫酸亞鐵
- 攪拌5分鐘

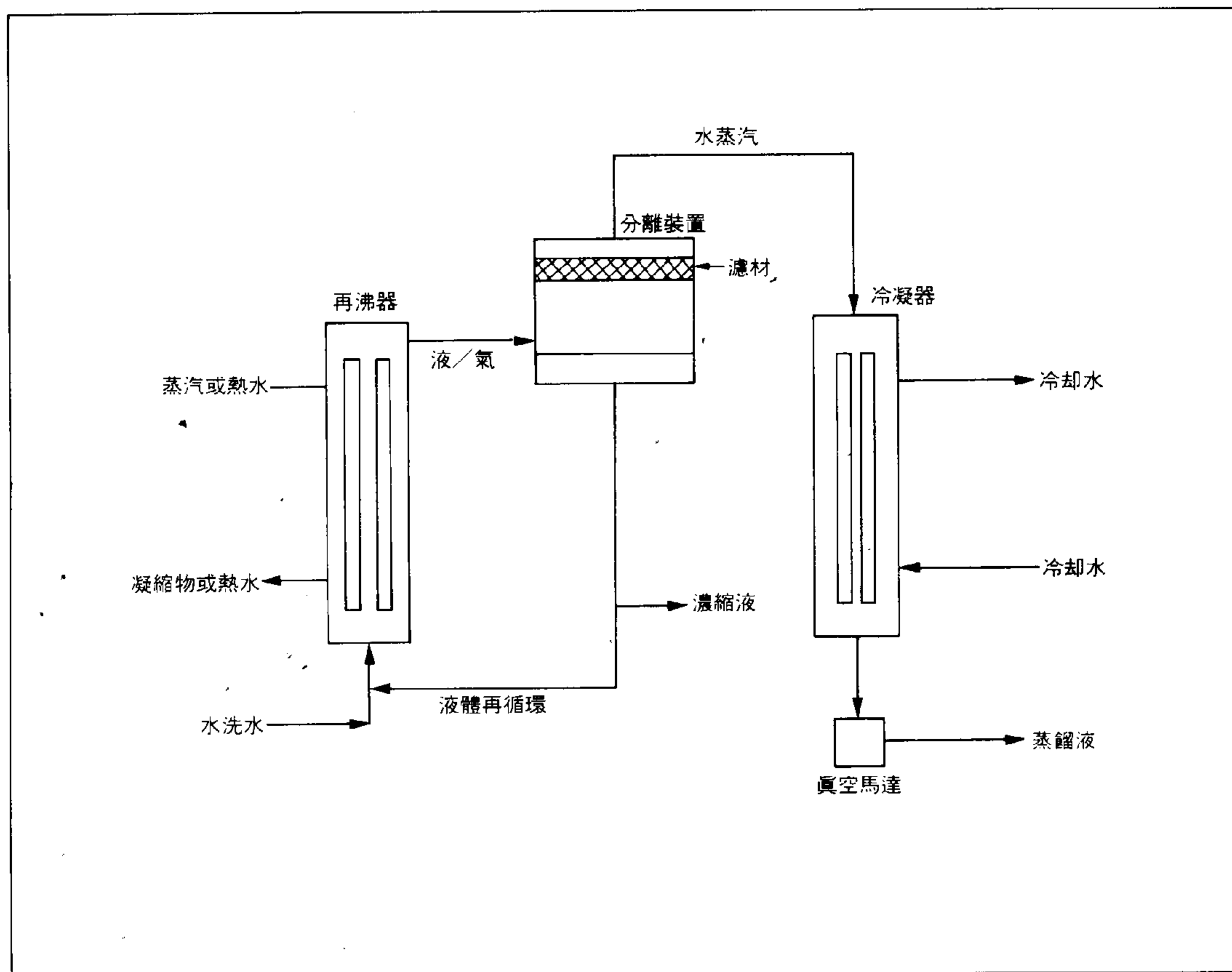


圖6-2 真空蒸發回收裝置

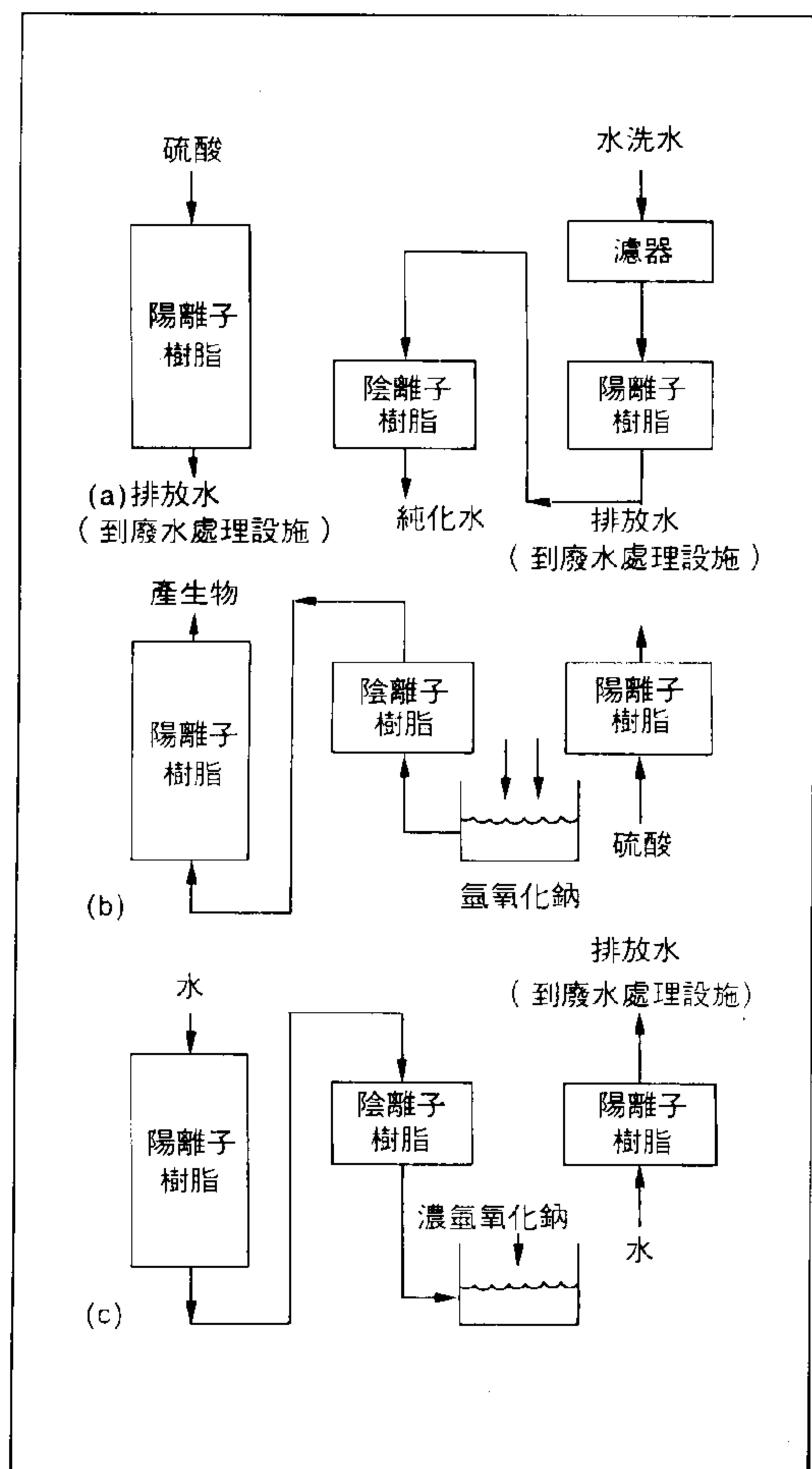


圖7 鉻酸水洗水之離子交換樹脂操作循環系統

- 利用石灰 (CaO) 調整pH值至9以上，並加入陰離子聚合物幫助沉澱。

廢水回收方式介紹

最近廢水處理操作處理化傾向於利用循環或回收再生之技巧，減低廢水排放量並節省物質的消耗，它包含下列幾種處理方式：

1. 直接 (自然) 回收法 (direct recovery)

圖 5

係最簡單且最便宜的回收技術：即直接帶出水的回收使用，系統設計如圖5所示。

2. 蒸發回收法 (evaporation) 圖6-1、6-2

這是直接回收法的延伸，它有兩種不同的設計，即大氣蒸發回收法及真空蒸發回收法，圖 6-1 就是大氣蒸發回收法的原理示意圖。此方法目前已成功應用於下列各種無機廢水。

- 鉻酸基塑膠預鍍浸蝕浴
- 鍍鉻浴
- 鍍鎳浴
- 氰化黃銅浴
- 酸性銅浴
- 氰化銅浴
- 氰化鎳浴
- 氰化鋅浴
- 氰化鋅浴
- 氟硼鉛錫浴
- 氰化金浴
- 氰化銀浴

3. 離子交換法 (Ion exchange) 圖7

離子交換回收處理技術有下列兩項優點(1) 有能力純化為濃厚化學液；(2) 大量處理稀釋溶液的費用非常低廉。缺點為(1)處理廢液的濃度有限制；(2)不同的廢液有其不同的處理設計操作條件，無法混合使用。目前已成功應用於下列各項廢水處理。

- 鉻酸純化
- 含鉻水洗水之回收
- 鎳、銅、鋅、錫水洗水回收
- 各種酸槽之純化
- 水洗水之循環使用
- 放流水之三級處理

4. 薄膜分離法：Membrane filtration

利用薄膜對離子選擇的滲透性，提高有害物的濃度以便於運送，處理或回收使用，選用此技術需參考下列重點：

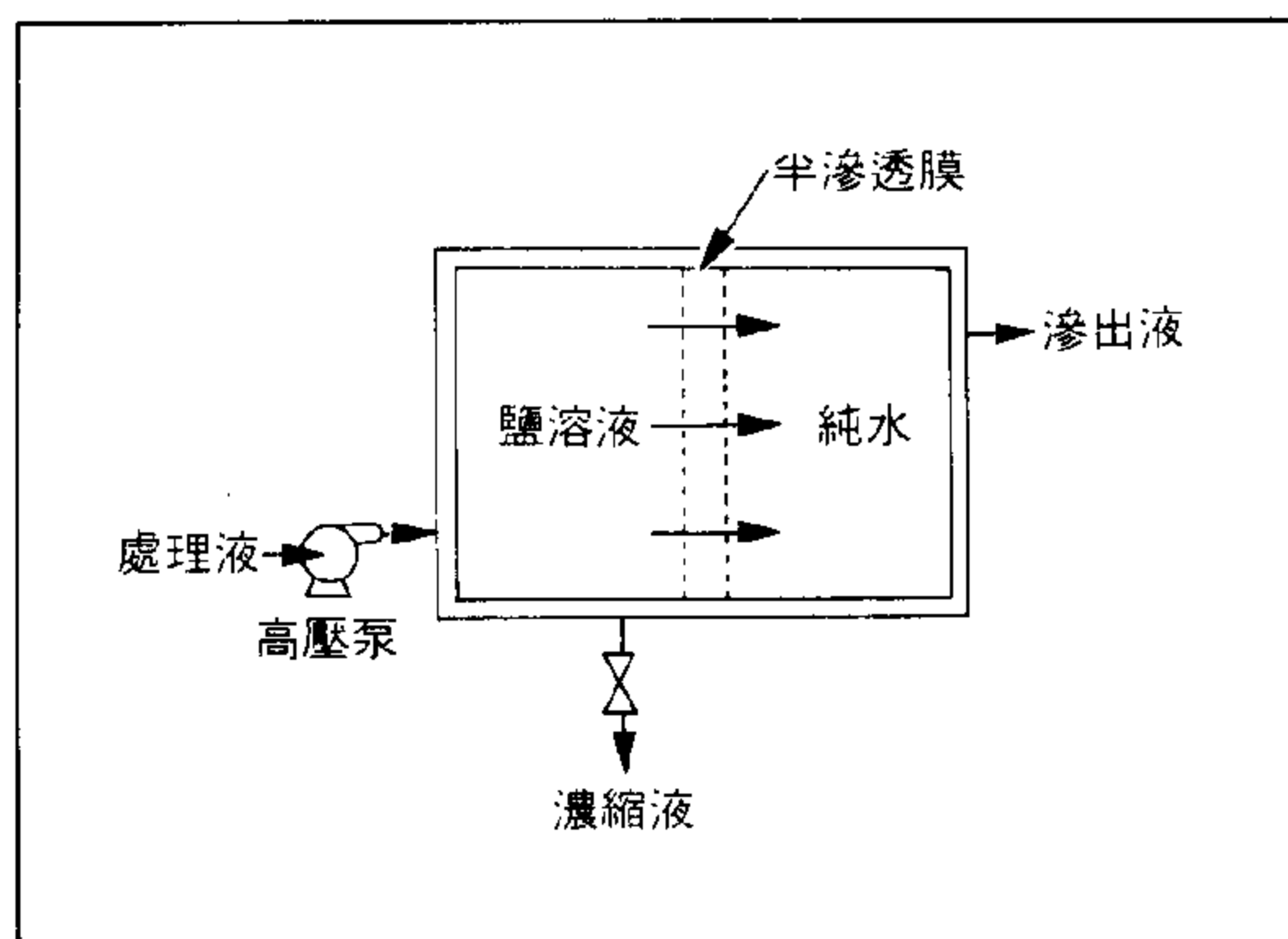


圖8 簡化逆滲透機制

- 系統的處理量：通常廢水流量應高於 10^5 GPD
- 處理廢水成分：廢水之污染源分子量愈高愈有效。
- 純度需求：薄膜分離技術僅能處理化學藥品至95%的純度。
- 了解各種薄膜的能力和限制。
- 採用不同種類及形狀的薄膜：微過濾膜、超過濾膜、逆滲透膜、螺旋膜、中空纖維狀、管狀或平板狀或支架狀。
- 能否配合其他處理方式。
- 提供前處理、精鍊及高廢棄物處理的另一種選擇。
- 費用的高低。
- 對整個系統能提供完整服務、起動、運作及維修。

目前已成功運用於：

- 氰化銅水洗车回收。
- 紡織工業聚乙稀醇（PVA）的回收及鹼液回收。
- 紡織工業廢水回收處理。
- 含重金屬廢水及電路板廢水處理。

5. 反滲法（Reverse osmosis）圖8

於400psi壓力下利用半透膜將水及分子量小於100的非離子性化學物質與帶電離子分離

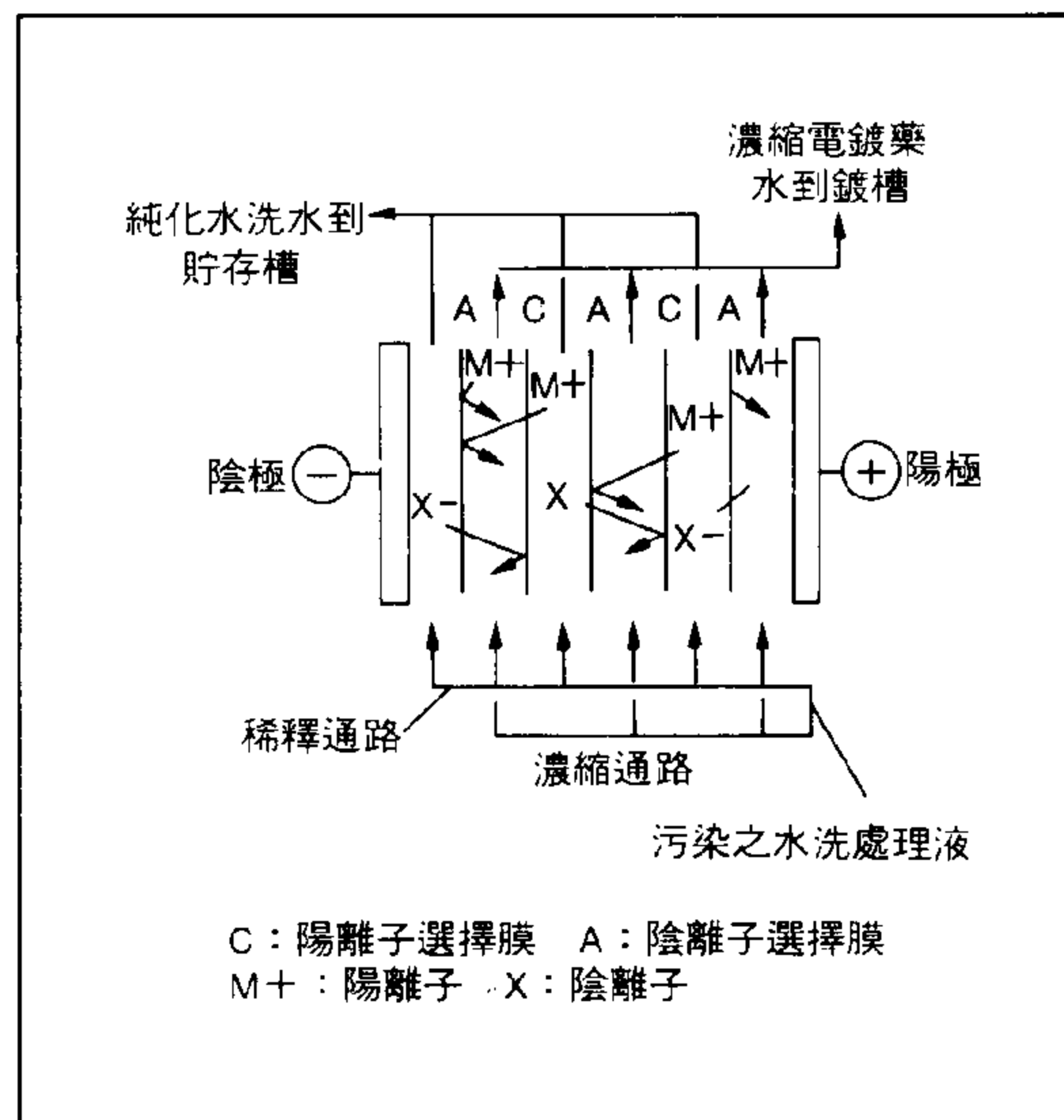


圖9 電透析作用機制

的處理方式，目前僅成功運用於鍍電鍍液的回收。

6. 電析法（Electrodialysis）圖9

基本上它是屬於薄膜分離方式的一種，利用離子交換薄膜和電動勢差異來分離或濃縮電鍍廢水，目前已成功運用於鉻、鎳、銅、鋅、銀、金、白銀、鈮和鎢之第一道水洗水回收。

7. 電鍍回收法（Electrowinning）

利用電鍍方式將金屬離子鍍成金屬片回收，陰極用欲處理金屬的薄片或不銹鋼片，陽極通常用鉛合金、石墨、白金鈦片。此方式的困難點為電流效率的降低，低金屬濃度時，鍍層金屬的品質受到影響。

8. 真空回收法，如圖10所示：

利用抽真空方式降低廢水的沸點，達到水和金屬離子分離的方法。

選用處理系統之考量因素及問題探討

無機廢水處理系統選用之考量因素，應考

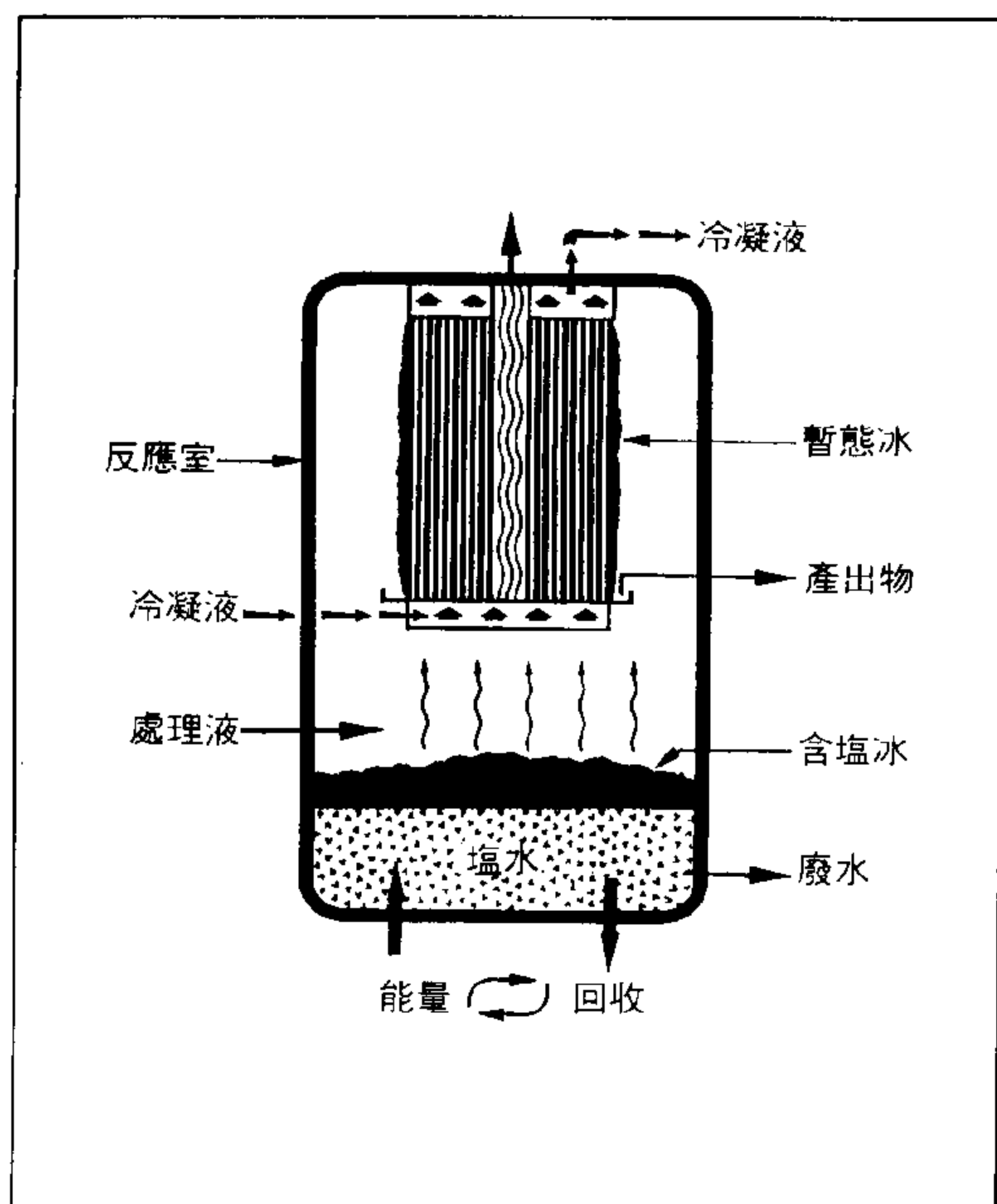


圖10 冷凍氣化回收法

慮下列幾點：

1. 水質：確定污染源之種類及濃度。
2. 水量：確定廢水水量，如噸／每日或噸／每小時。
3. 放流水排放標準：工廠所在地所必需符合的放流水排放標準。
4. 空間及周圍環境：處理設備所需的空間，排放水是否經過衛生下水道排水處理系統。
5. 經費：處理方式和經費有密切關連。
6. 操作系統彈性：是否需經常更改操作條件或配方，或可能增加污染源。
7. 處理方式選擇：集中處理或分散處理，連續式或分批式處理設備大小操作人員的負荷。
8. 管線配置及貯存槽的材料選擇及施工位置：如管線之明管、暗管，貯存槽之地上或地下式，材料選用水泥粉光之RC構造，或外加FRP塗層、鋼槽、塑膠槽等。
9. 設備操作的自動性及維修量：如檢測系統、水表、電表、預警系統、馬達或管路檢修、

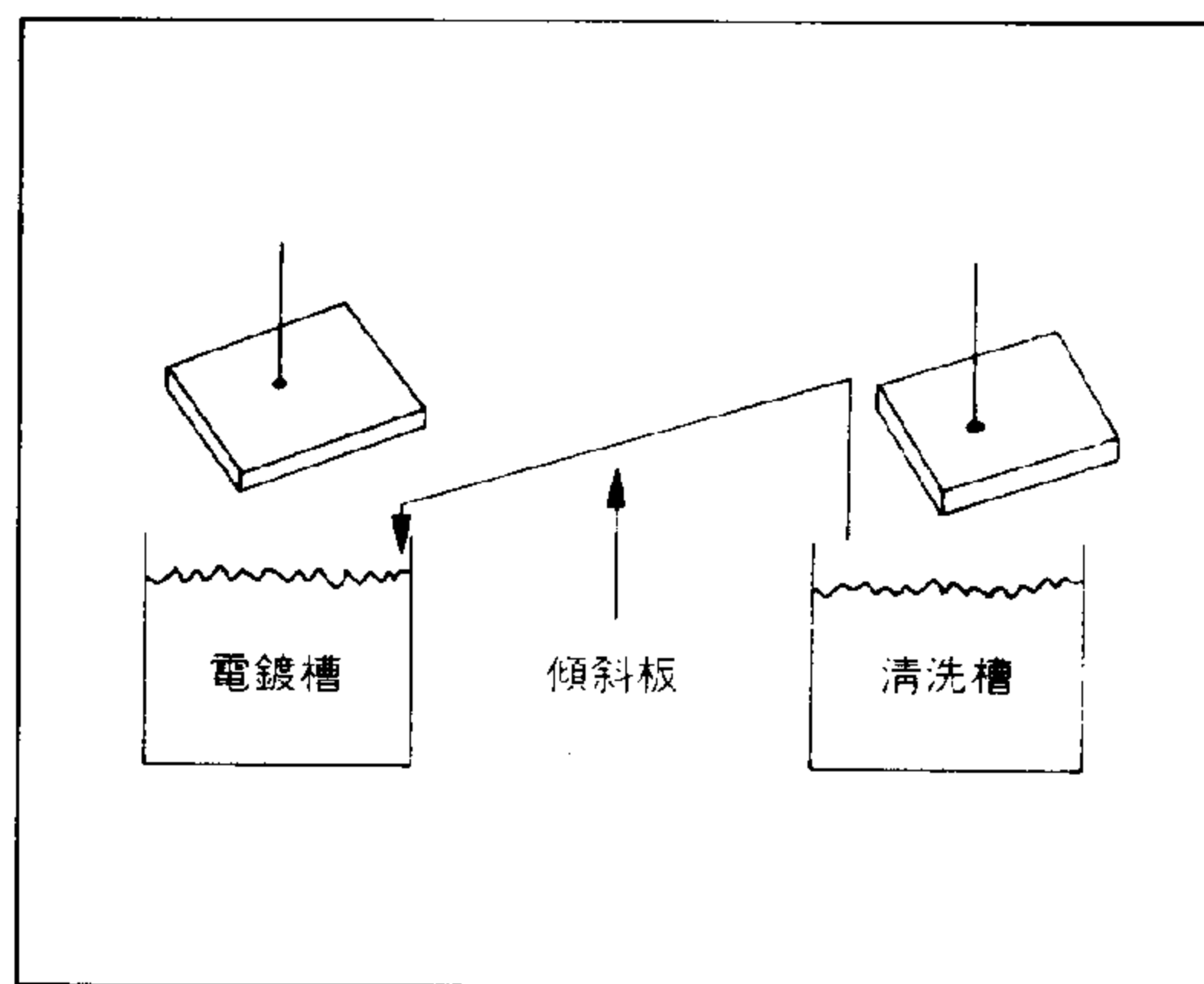


圖11

貯存槽補漏之施工方便性。

10. 運輸貯存問題：濃厚廢液、特殊污染源、污泥固化等是否委外處理。

一般無機廢水處理通常採用管末處理防治技術，一旦污染源發生超過規定限值的現象，已有部分的污染源已排放至附近水域，且無機廢水之污染源（如重金屬）通常為累積性，稀釋方式無法完全消除污染危害，因此一定要有專職的負責人員，確保操作條件的正確，若上游污染源因製程問題或改變製程，造成污染源質量的變化，一定要立即書面通知廢水處理操作員，以便更改廢水處理操作條件，避免排放水質超過放流水標準，最佳的方式當然是污染源產生單位，能達到零污染排放的理想境界。欲達到零污染排放的目標，工廠就必要先實施工業減廢，工業減廢之目的，乃在提高自然資源之利用效率，減少廢棄物產生，進而降低廢棄物對生態環境或人體健康之危害，以達成合乎經濟有效的污染防治策略。工業減廢為執行污染防治系統非常重要的一個理念；其係藉廢棄物之減量（reduction）、循環（recycling）、回收（recovery）及再用（reuse）等廠內程序改進措施，來達到無污染物排放之最高境界，以最常產生無機廢水的電鍍廠減廢來對此

理念加以說明，其減廢之運作範圍如下：

1. 清洗水

清洗水因含電鍍液，所以可以回到電鍍槽中再利用，以補充電鍍槽之蒸發損失。此外，亦可藉清洗水的循環再利用，如逆流式清洗法，即可充分利用清洗水，以減少用水量及廢水量。

2. 取件滴液

避免取件時滴液掉入地面造成污染，可採用圖11之傾斜板加以防止，若鍍槽與清洗槽相距甚遠，可用盛接盒或盛接槽加以盛接，另外降低電鍍液濃度，取出前工件先於槽邊抖晃或繞周邊，增加鍍件停留於電鍍槽上時間，利用高壓噴霧清洗或空氣噴洗等，均可減少取出滴液之污染。

3. 操作及程序上改善

有許多操作或程序上的改善可以減少廢棄量，例如：

- 設置流量控制器。
- 清洗槽中加裝曝氣管，以增加清洗效果。
- 變更設計槽與槽間距離。
- 鹼洗後之清洗，若加溫將可使清洗效果提高。
- 增加陽極表面積及電鍍液溫度。
- 以較小表面之陰極板，使含六價鉻電鍍液產生較少的三價鉻，有研究人員指出陰陽極面積比為1：30，且在56～60℃作適度攪拌，並使用陽極電流密度3-5A/in²有不錯的結果。
- 在做陽極處理時，以水封代替化學液封，以減少鉻的用量。

4. 變原更料：

變更原料是使用較無害成分或完全無害成分之原料，能徹底解決污染問題，但需要較高的技術及較複雜的操作條件，如：

- 無氰電鍍：如鹼性鍍鎳及酸性鍍鋅。
- 三價鉻浴：以三價鉻浴取代六價鉻浴，不

僅濃度降低（22g/l比150g/l）且三價鉻毒性較低，更可確保操作人員及環境安全。

- 無鐵氰化物之無定型鉻浴：無定型鉻電鍍常用於鉛噴漆之前處理。
- 無鉻電鍍。
- 合金鍍取代鍍鎳。

5. 廢棄物交換

在電鍍前大都以強酸（如H₂SO₄, HCl）去除被鍍金屬（如鐵、鋼）表面之污垢及氧化物，結果常可在廢棄的浸液中發現含有高達7%以上的酸及5%以上的亞鐵離子，此廢液可作為廢水處理的混凝劑且在pH等於3～4時，將Cu²⁺還原成Cu⁺，再將此溶液pH值升高至9即產生Cu沉澱，由此可知廢棄物交換對不同的業者將有不同的用途，但地緣關係有很重要的影響。

6. 廠內管理改善

- 減少傾覆及漏失—加強人員教育訓練。
- 取出掉落於鍍槽中的鍍件—保護鍍浴，維持其他鍍件品質。
- 清除清洗槽及清水儲槽底之沉澱物。
- 物料庫存管理。
- 確保員工工作環境之安全—有害物質詳加標識，物料安全資料卡需齊全（MSDS）。

結 論

無機廢水處理是整體環保工作中重要的一環，尤其台灣的地理環境及人口密度使得水資源的保護更加重要，表面處理業均屬中小企業，亦無特殊之專業工業區，從業人才又幾乎都是經驗相傳，少有廢水處理的概念，也較無經費投資廢水處理設施，因此將表面處理業集中，整合設立一大型專業廢水處理工廠，似乎是比較可行的作法，本文所討論的無機廢水處理技術，我們從中可以發現，沒有一種單獨處理方式可以適用於所有的廢水種類，傳統處理法

雖有較大的處理範圍，但其污泥固化處理不僅耗費經費，貯存場地亦是一大困擾，加上資源的取得日趨困難，所以利用回收法處理廢水才是未來的發展趨勢，但其投資經費較高，且廢水種類需加以詳細分類，才能達成較好的處理

效果，同時目前各種廢水處理技術發展均已相當成熟，最重要的乃是執行，以及依各自廢水處理種類而將程序加以適當組合，分類愈精細就愈能達成廢水處理資源再生及循環使用的功效。

參考資料

1. Electropeater Training Hand book part1
. By AES. Inc.
2. Metals hand book 9th edition Vol.5.P

- 310-319
3. 電鍍廢水鐵氧磁鐵化處理之研究。
4. 環保署80年甲級廢水處理操作員受訓講義。

作者簡介：

張志誠先生，國立清華大學應用化學研究所碩士，曾任大華工專講師，目前任職於國防部中山科學研究院第二研究所特殊製程廠，任主任工程師，主要領域為表面處理技術、特殊電路板技術開發研究及無機廢水處理等已有20年資歷。



錯誤勘正

化工技術雜誌1998年3月號第60期，「控制閥的選擇方法」，第185頁之圖5有誤植。特此敬告讀者！
更正如下：

(錯誤)

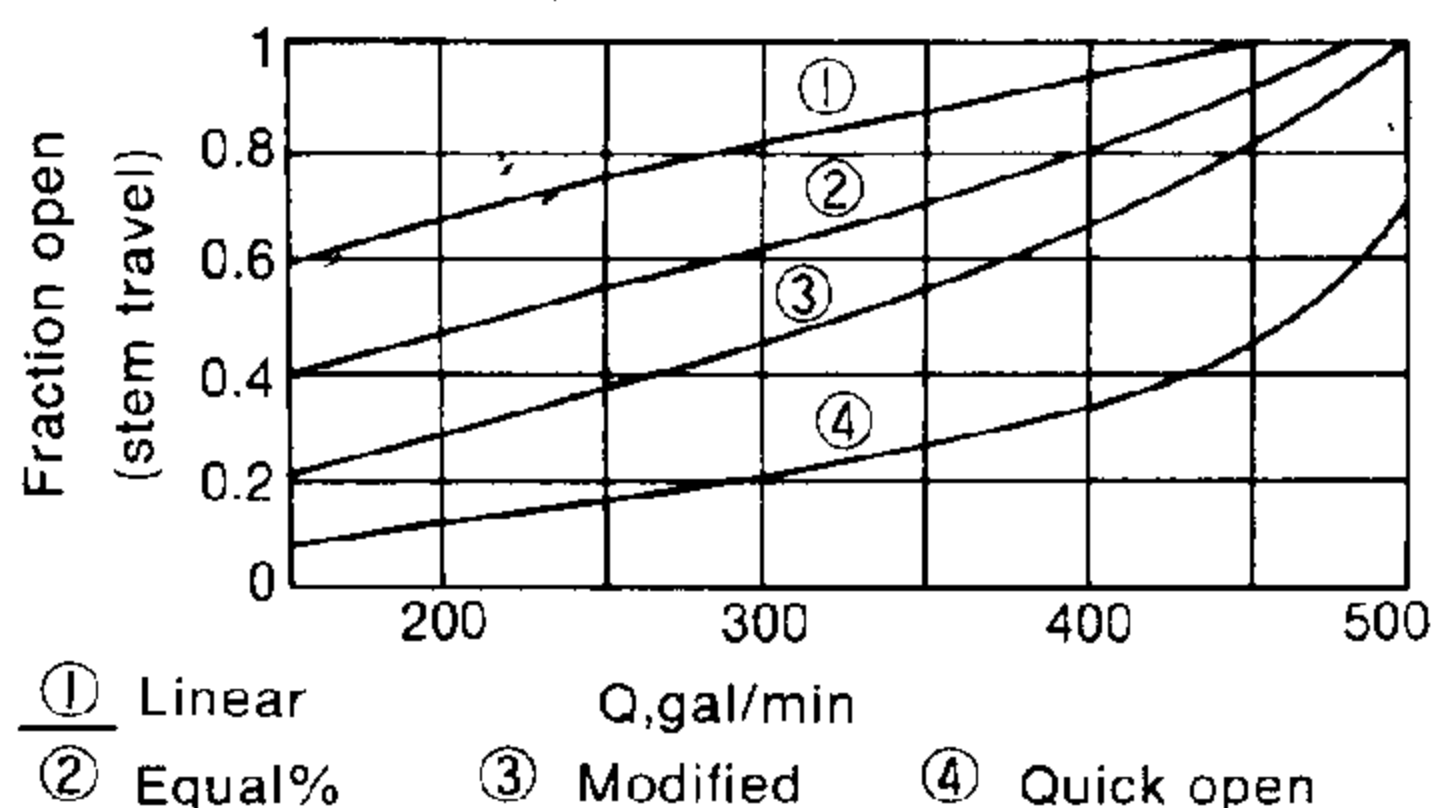


圖 5 4種控制閥的計算結果

(勘正)

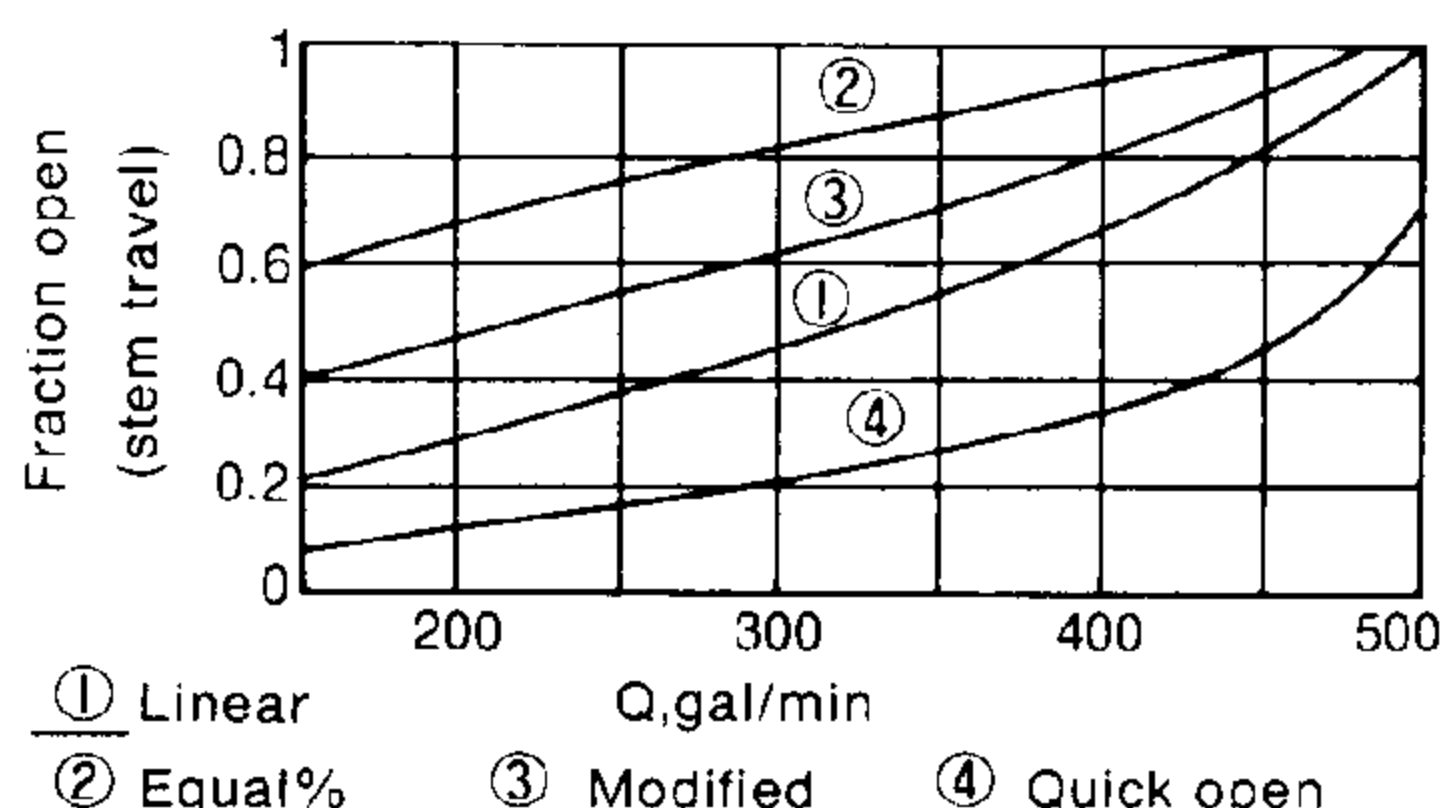


圖 5 4種控制閥的計算結果

本公司**Mr. Brings**預訂於87年8月11日至13日來台，舉行技術說明會。

主題：水處理技術——離子交換樹脂之運用。

內容：1. 均粒樹脂 (Mono disperse resin) 之介紹與應用。

2. 樹脂塔設計及流程探討。

3. 除氧樹脂技術與應用。

4. 水處理工程設計之計算程式。

有關詳細內容、開會時間地點，請洽——台灣拜耳公司，有機化學品處。

Tel:02-25087291 Fax:02-25161292 郭冬生

知識的行囊・與您同行

