電鍍/金屬表面廢水處理

大亞環保股份有限公司

題綱 (1)

- 金屬表面處理方法及廢水特性
- 電鍍原理及廢水特性
- 金屬表面處理/電鍍廢水處理現況
- 金屬廢水處理設計/操作缺失

題綱 (2)

- 金屬工業廢水處理技術
  - 一般重金屬化學沉降法
  - 二段式鹼氯法去除氰化物
  - 六價鉻還原法
  - 金屬廢水處理流程
- 金屬工業廢水回收技術
  - 電解法
  - 電透析法
  - 離子交換法

金屬表面脫脂處理及廢水特性

- **脫脂處理:**加入液鹼、硝酸或塩酸，利用　水解反應將金屬基材表面的油脂水解成醇　與有機酸鈉;或加入界面活性劑將油脂洗 出
- **廢水特性:** 酸或鹼、油脂、COD、金屬離子

金屬表面酸洗處理及廢水特性

- **酸洗處理:**加入塩酸，硝酸或硫酸，在低pH條件下，將金屬基材表面的油脂、污物、銹蝕物去除
- **廢水特性:**酸、油脂、COD、亞鐵離子或其他金屬離子

金屬表面皮膜處理及廢水特性

- **皮膜處理:** 加入鉻酸塩、磷酸塩、磷酸錳、磷酸鈣、磷酸鋅、釩酸塩、錫酸塩或鋯酸塩，經由浸漬、噴霧 洗刷或 來處理金屬基材表面，以得 到金屬化合物的皮膜鍍層
- **廢水特性:** 酸、金屬離子、油脂、 COD

金屬表面處理業/電鍍業廢水特性

污染物	裝飾電鍍	工業電鍍	塑膠電鍍	電子電鍍	電鍍業
COD	70-530	82-330	52-220	113-500	52-530
SS	20-430	29-470	10-130	13-170	10-470
氰化物	2.6-230	0.4-66	2.5	1.3-70	0.4-230
六價鉻	0.25-100	0.05-39	1.9-150	1.67	0.05-150
鎳	4.5-330	0.05-230	4.7-140	0.8-190	0.5-330
銅	1.9-150	6.2-70	3.5-230	0.34-9.8	0.34-230
鋅	45	5.3-45	--	5.8	5.3-45
鉛	--	--	--	0.4-50	0.4-50

註:單位為 mg/L

金屬表面處理業放流水標準

項目	放流水標準
pH	6.0~9.0
COD	100 mg/L
SS	30 mg/L
氰化物	1.0 mg/L
總鉻	2.0 mg/L
六價鉻	0.5 mg/L
銅	3.0 mg/L
鎳	1.0 mg/L
鉛	1.0 mg/L
鋅	5.0 mg/L
溶解性鐵	10 mg/L

金屬表面處理/電鍍廢水處理現況

- 含氰化物之金屬廢水先以二段式鹼氯法去除CN^-後再化學沉降處理
- 含六價鉻金屬廢水先以亞硫酸氫鈉還原成三價鉻後再化學沉降處理
- 亞鐵離子廢水(操作pH=7.5 ~ 8.5)未與其他金屬離子廢水(操作pH=9 ~ 11)分開處理
- 鎳離子廢水(操作pH=11 ~ 11.5)未與其他金屬離子廢水分開處理

金屬廢水處理設計/操作缺失

- 化學反應時間不夠(CN^-氧化或六價鉻還原)
- 快混槽或慢混膠凝槽發生短流
- 沉澱池溢流堰無法造成均勻流況
- pH、ORP值操控不當或電極未常清洗
- 混凝劑種類或劑量不當
- 助凝劑種類或劑量不當(陰離子聚合物; 1 ~ 2 mg/L)
- 快混槽或慢混膠凝槽未完全混合

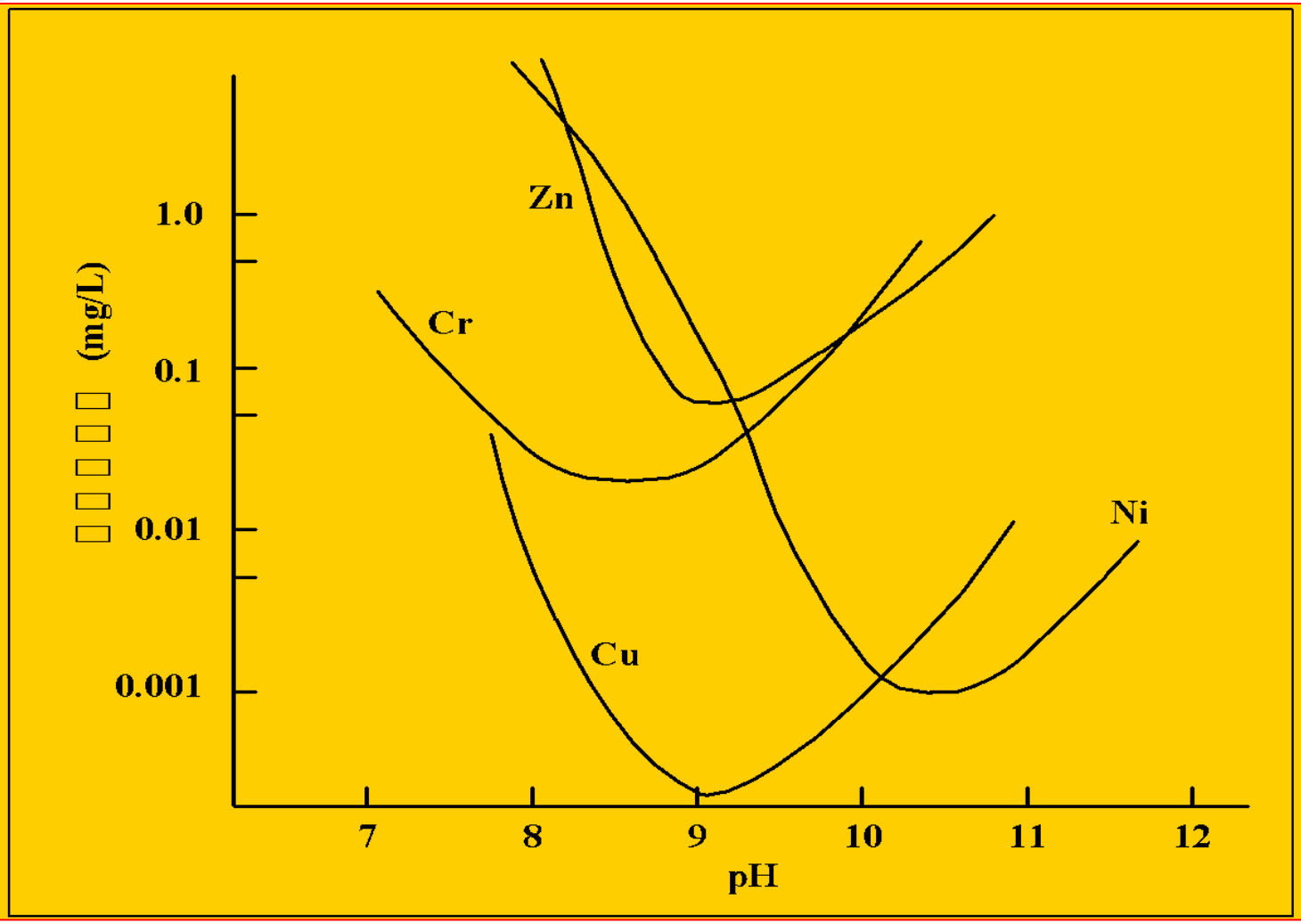
金屬工業廢水處理技術

一般重金屬處理方法

化學沉降法

在pH調整槽內加入鹼劑，一般都使用俗稱液鹼之氫氧化鈉將廢水之pH調高至最適操控值(隨所欲去除之不同重金屬離子而異)，使產生不溶解性之各類重金屬氫氧化物固體物再沉降去除。

金屬氫氧化物之溶解度與pH之關係

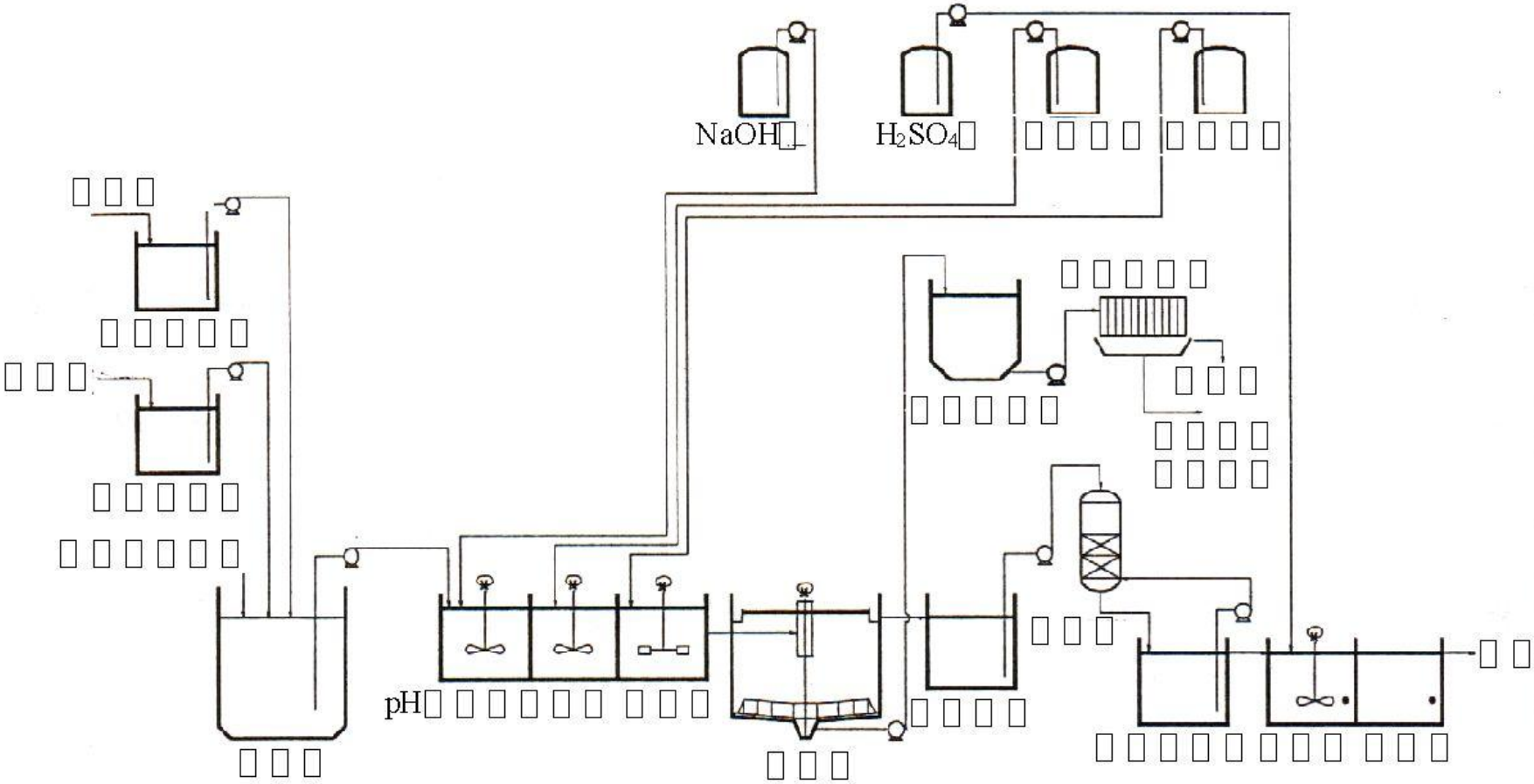


金屬氫氧化物之溶解度與pH之關係

重金屬離子轉化成金屬氫氧化物固體物之最適pH值

重金屬離子	pH範圍
Al^{3+}	6.5～8.0
Cr^{3+}	8.5～9.5
Fe^{3+}	8～10
Ni^{2+}	10.5～11.5
Cu^{2+}	9～10
Zn^{2+}	9.5～10.5
Pb^{2+}	9.5～10.5

一般重金屬廢水處理流程



二段式鹼氯法目的

利用二段式鹼氯法將CN^-陸續氧化成CNO^-及CO_2、N_2而去除之。若CN^-不先去除，CN^-會錯合金屬離子，致使沉降劑(NaOH)之OH^-無法有效錯合金屬離子，也很難形成金屬氫氧化物固體物

二段式鹼氯法氧化還原反應式 (加入 NaOCl 漂白水)

第一段

$$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+ + 2e^- \quad \text{(oxidation)}$$

$$OCl^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O \quad \text{(reduction)}$$

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^- \quad \text{(redox)}$$

第二段

$$2CNO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 4H^+ + 6e^- \quad \text{(oxidation)}$$

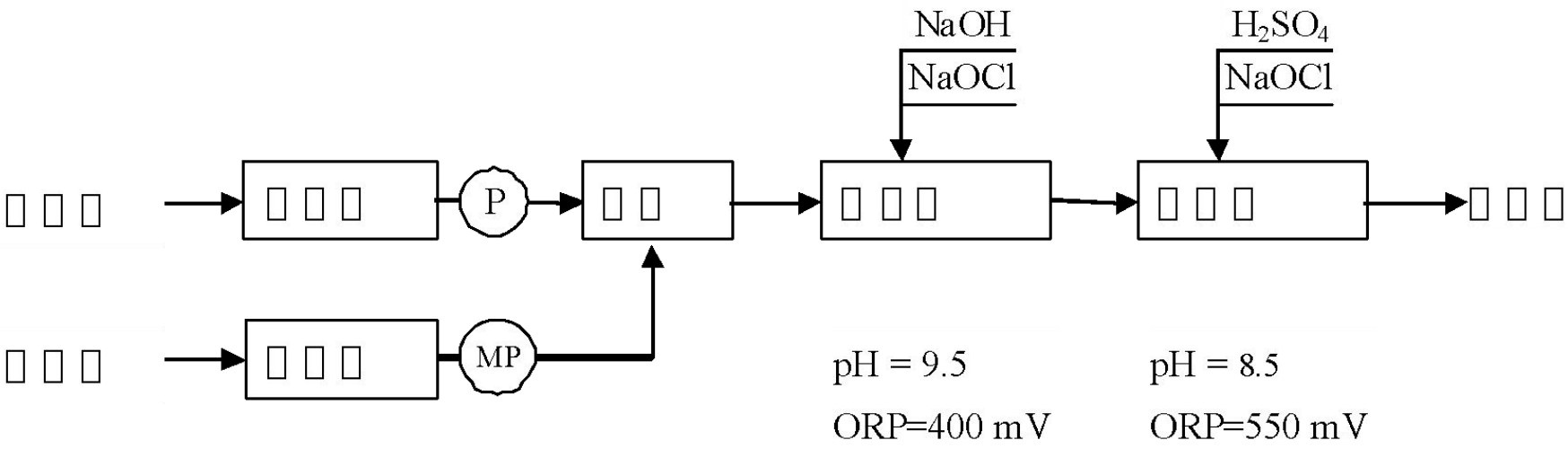
$$OCl^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O \quad \text{(reduction)}$$

$$2CNO^- + 3OCl^- + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + H_2O \quad \text{(redox)}$$

二段式鹼氯法之理論加藥量

加藥量(重量比) / 化學反應	$NaOCl : CN^-$
$CN^- \rightarrow CNO^-$	2.87 : 1
$CN^- \rightarrow N_2 + CO_2$	7.17 : 1

二段式鹼氯法去除氰化物之處理流程



六價鉻還原目的

六價鉻離子本身無法與沉降劑(NaOH)之OH^-形成鉻金屬氫氧化物固體物。因此，六 價鉻離子必需以還原法先還原成三價鉻離 子後，再藉化學沉降程序$[Cr(OH)_3(s)]$去除 之

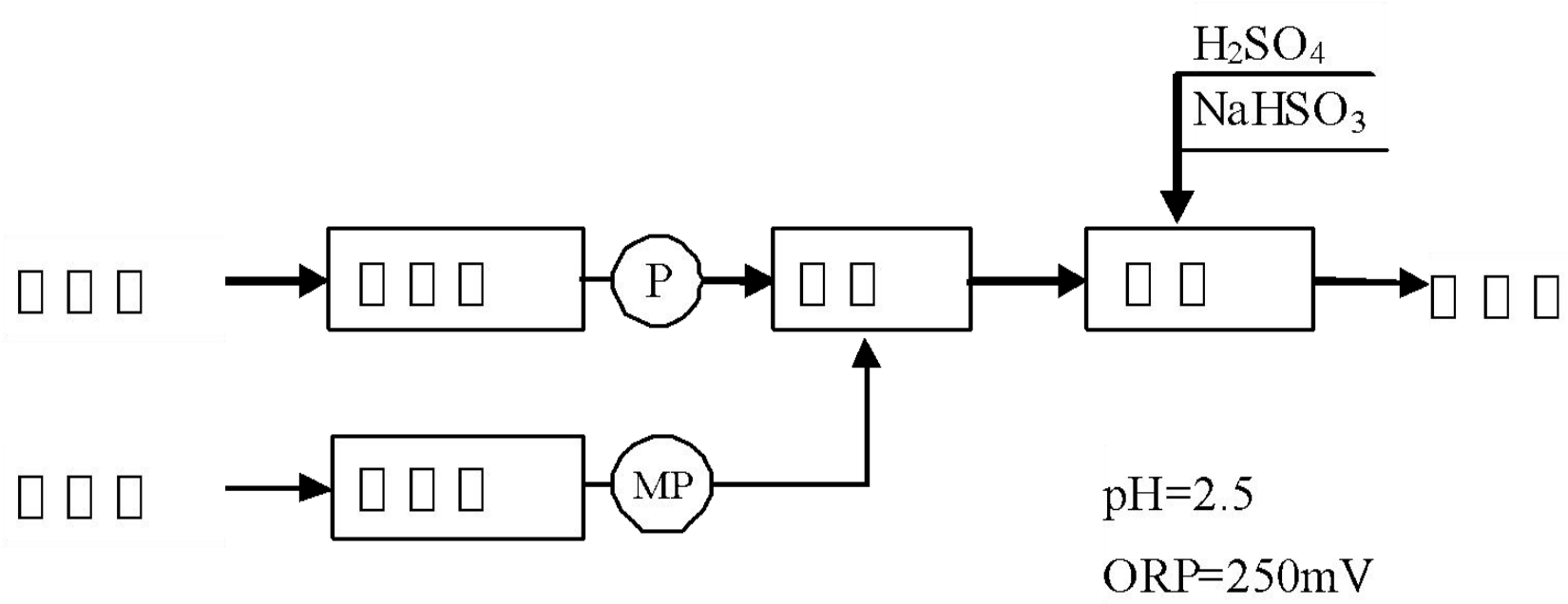
六價鉻還原反應式

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{(reduction)}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- \quad \text{(oxidation)}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3HSO_3^- + 5H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O \quad \text{(redox)}$$

六價鉻還原之處理流程



金屬表面處理業廢水處理要點

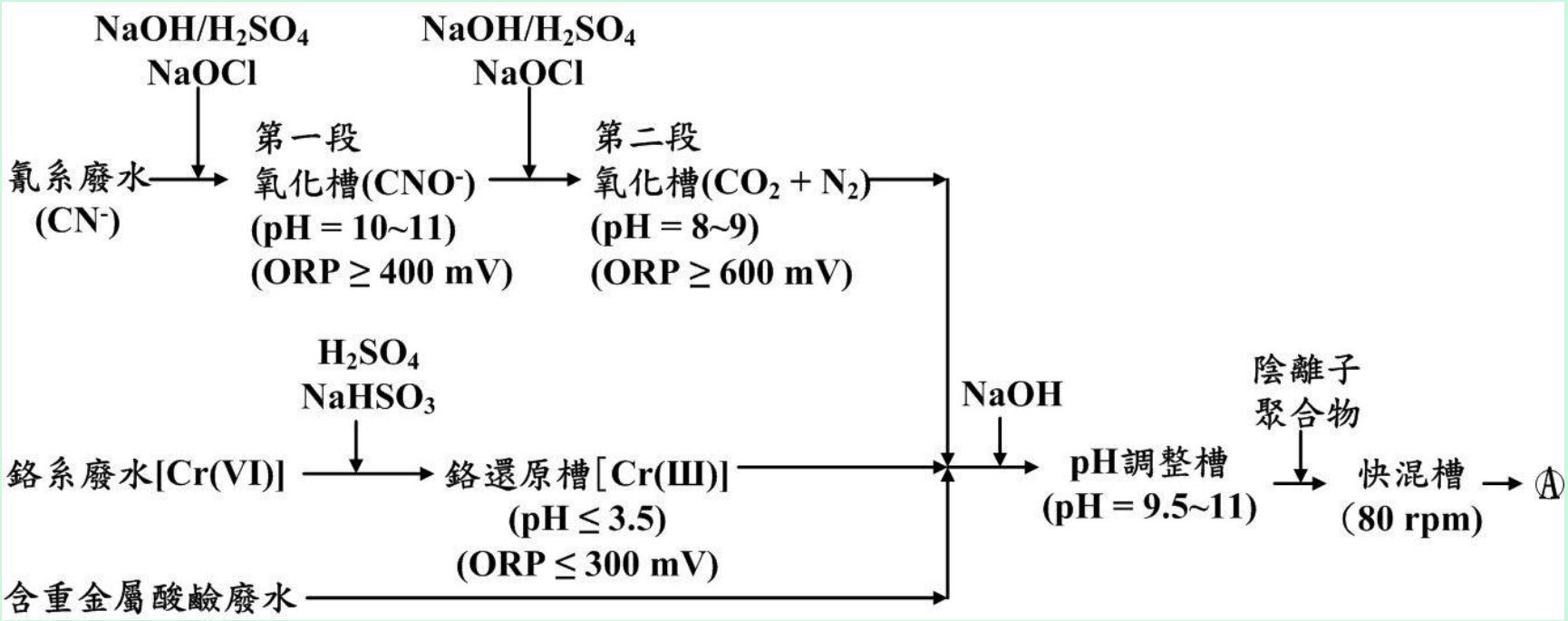
氰系廢水、鉻系廢水、一般重金屬廢水分類收集

各反應槽水力停留時間及攪拌動力

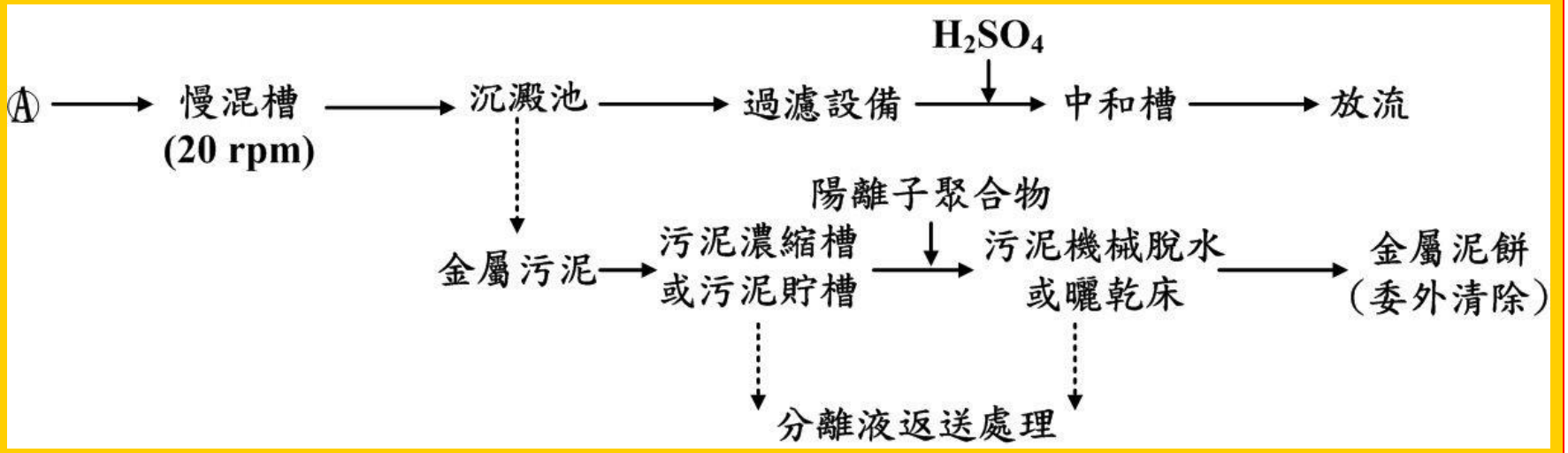
pH及ORP操控參數

pH及ORP計定期清洗及校正

金屬廢水處理流程 (1)


NaOH/H2SO4
NaOCl
NaOH/H2SO4
NaOCl
第一段
氧化槽(CNO-)
(pH = 10~11)
(ORP ≥ 400 mV)
第二段
氧化槽(CO2 + N2)
(pH = 8~9)
(ORP ≥ 600 mV)
氰系廢水
(CN-)
H2SO4
NaHSO3
NaOH
陰離子
聚合物
鉻系廢水[Cr(VI)]
鉻還原槽[Cr(III)]
(pH ≤ 3.5)
(ORP ≤ 300 mV)
pH調整槽
(pH = 9.5~11)
快混槽
(80 rpm)
Ⓐ
含重金屬酸鹼廢水

金屬廢水處理流程 (2)


Ⓐ
慢混槽
(20 rpm)
沉澱池
過濾設備
H_2SO_4
中和槽
放流
金屬污泥
污泥濃縮槽
或污泥貯槽
陽離子聚合物
污泥機械脫水
或曬乾床
金屬泥餅
(委外清除)
分離液返送處理