工業技術研究院
Industrial Technology
Research Institute

工業廢水處理與回收案例

Industrial wastewater treatment and recycle case studies

莊雅茹 博士
材料與化工研究所 水科技研究組
okj@itri.org.tw

用水管理人員教育訓練
2019.06.12

台灣

全球先進國家中年雨量第一

全球排名第19名的缺水國家

平均年降雨：
全球陸地：900毫米
臺灣：2,500毫米 (全球平均的2.8倍)

平均人均分配使用率：
全球：22,628 立方公尺/人年
台灣：4,595 立方公尺/人年(全球平均的1/7)

水危機 Water Crises

連續7年被World Economic Forum (WEF)列入全球前五大危機

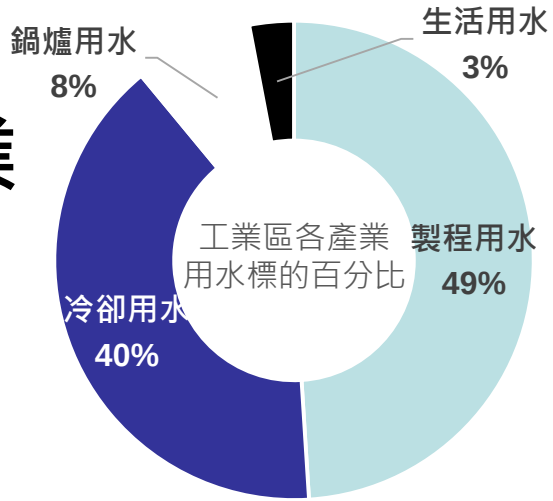
> "Water Crises: A significant decline in the available quality and quantity of fresh water, resulting in harmful effects on human health and/or economic activity."
>
> – WEF Global Risks Report 2018

乾旱及氣候變遷已為地球帶來警訊，水資源短缺將成為全球下一個危機，因此如何有效利用水資源將成為當前最重要之課題。

工業廢水：工業生產過程中產生的廢水、污水和廢液，其中含有隨水流失的工業生產用料、中間產物和產品以及生產過程中產生的污染物。主要來自科技業、石油化學工業、煤炭化學工業、酸鹼工業、化肥工業、塑料工業、製藥工業、染料工業、橡膠工業等排出的生產廢水。

工業用水現況

工業用水集中於六大高耗水產業



行業別	佔總用水量比例		
	合計	> 1,000 CMD	> 2,500 CMD
化材業	30.8%	29.5%	27.9%
電子業	22.5%	16.5%	11.3%
造紙業	12.2%	11.9%	11.4%
基本金屬業	8.4%	7.6%	7.0%
紡織業	6.2%	4.5%	3.2%
石油業	4.9%	4.8%	4.8%
小計	85%	74.8%	65.6%

冷卻、成品與桶槽清洗，蒸氣加熱

各階段製程加工成品清洗、空調、淨水系統

冷卻、各階段製程加工成品清洗

冷卻、合成反應、成品清洗，蒸氣加熱

數據來源: 財團法人環境與發展基金會

事業放流水標準之演進及相關廢水處理技術

事業放流水標準之演進

1987	1993	1998	Future
• COD: 250 mg/L • BOD: 80 mg/L • SS: 100 mg/L • …	• COD: 200 mg/L • BOD: 50 mg/L • SS: 50 mg/L • …	• COD: 200 mg/L • BOD: 50 mg/L • SS: 50 mg/L • …	• 合理化修訂 • 總量管制 • 平均值管制 • 水污費徵收

廢水 → **一級處理** 前處理 → **二級處理** 生物性處理 → **三級處理** 高級處理 → 放流水

一級處理

去除水中懸浮固體物、膠體物、油脂等。

處理技術
物理篩除
混凝
沉澱
浮除
中和(pH調整)
調勻

二級處理

去除水中溶解性有機物，(降解COD or BOD)

處理技術
活性污泥(AST)
上流式厭氧污泥(UASB)
厭氣流體化床(AFB)

三級處理

去除廢水中難以生物降解之有機物、溶解性無機物

處理技術
離子交換
膜分離技術
活性炭吸附
臭氧氧化法
電透析
Fenton法

活性碳 (activated carbon)

- 活性碳是一種多孔性具有極大表面積的材料，當空氣或水中的微量有機污染物接觸活性碳時，會被活性碳所吸引，進而停留在碳表面，達到去除污染的目的。

- 應用: 用於廢水中餘氯、色度、染料、揮發性及半揮發性有機物、農藥、清潔劑及重金屬等之去除。若處理一般放流水更換頻率高，建議用於純水系統

種類	尺寸/特色	應用
粉狀活性碳 (powdered activated carbon, PAC)	< 200 mesh (0.075 mm)	可添加於快混池或活性污泥曝氣池中，對於水中生物難分解或對微生物有害的物質可以加以吸附，以增加生物處理的效率及污泥沉澱速率。
粒狀活性碳 (granular activated carbon, GAC)	目前使用最廣 > 0.1 mm	常用於廢水處理中的管柱吸附，或厭氧生物流體化床中作為微生物生長及支撐微生物的介質。
活性碳纖維 (activated carbon fiber, ACF)	以人造纖維作為活性碳的原料、成本高、品質均勻	成品作成布料的形式，具有良好的吸附效果及低壓降的特性，通常用於空氣污染控制設備或價值較高之溶劑回收設備。

離子交換

- 目的: 係藉由具有離子交換特性之材料或交換樹脂，將水溶液中之離子進行可逆之交換反應，而將溶液中之帶電荷離子去除(除鹽)。
- 應用: 處理水質TDS不宜超過500 mg/L(需頻繁再生),可單獨搭配活性碳槽應用、或設於RO後段處理RO出水以獲更低電導度之純水
- 分類: (1)陽離子交換樹脂-去除正電荷離子進行水質軟化
  (2)陰離子交換樹脂-去除帶負電之無機鹽類

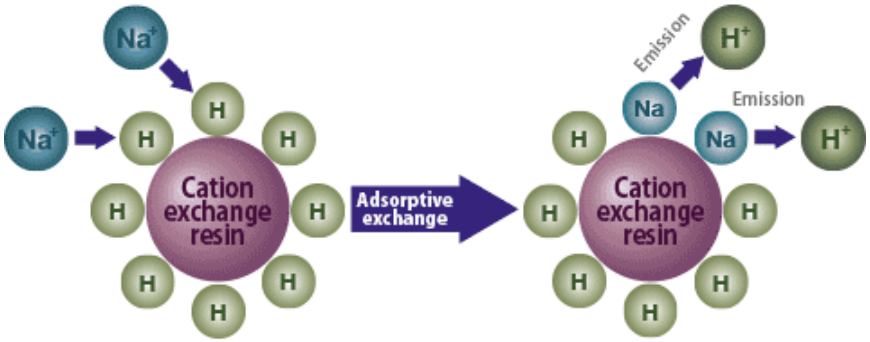


Figure 2 Ion exchange resins

以陽離子交換樹脂為例

薄膜過濾程序

有別於傳統過濾，過濾顆粒包括溶解性物質
過濾顆粒粒徑範圍一般在0.0001至1.0μm間

薄膜孔徑可依大小區分為MF、UF、NF與RO。

通常以分子截留量(molecular weight cut-off, MWCO) 作為界定孔徑之單位(Da)
Da為1個原子質量單位Dalton之簡寫，1 Da=1個碳12原子核質量之1/12，約等於1.661×10^{-27} k

污水處理 **MF**

0.1 - 3 bar
0.1 - 5 μm
通常> 0.01 μm
對分子大小篩除(篩分)之方式進行過濾

都市飲用水
廢水再利用
RO前處理 **UF**

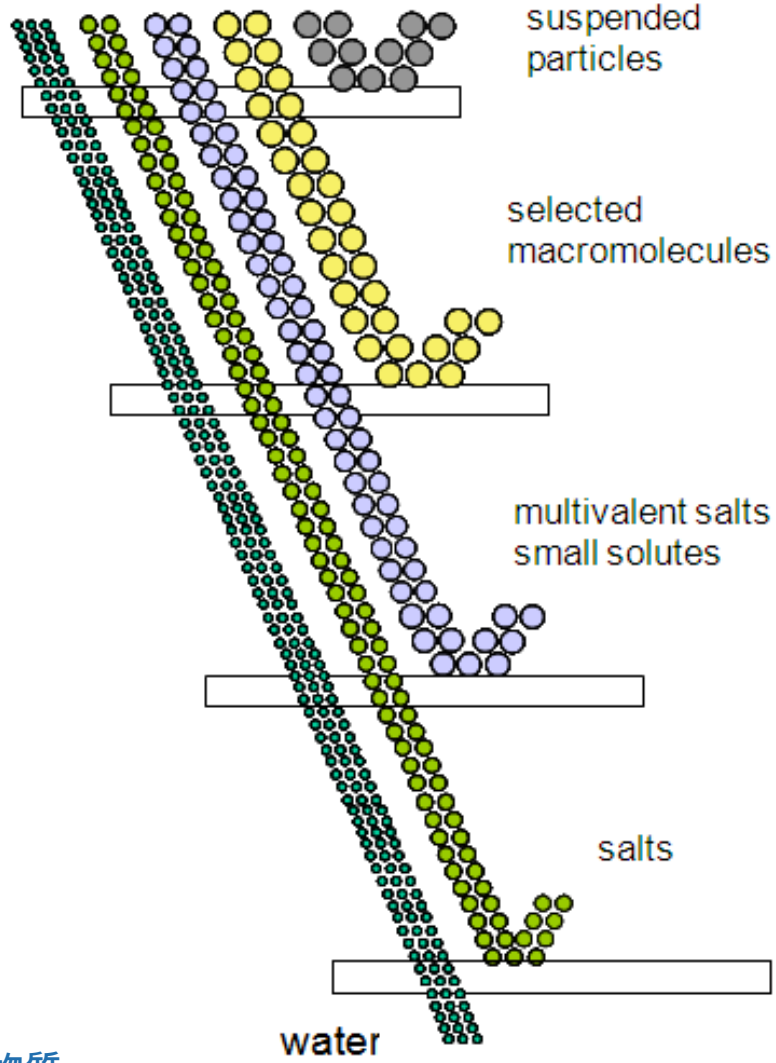
2 - 10 bar
20 nm - 0.1 μm
MWCO: 1,000-300,000 Da
對分子大小篩除(篩分)之方式進行過濾

軟化
有毒物質去除 **NF**

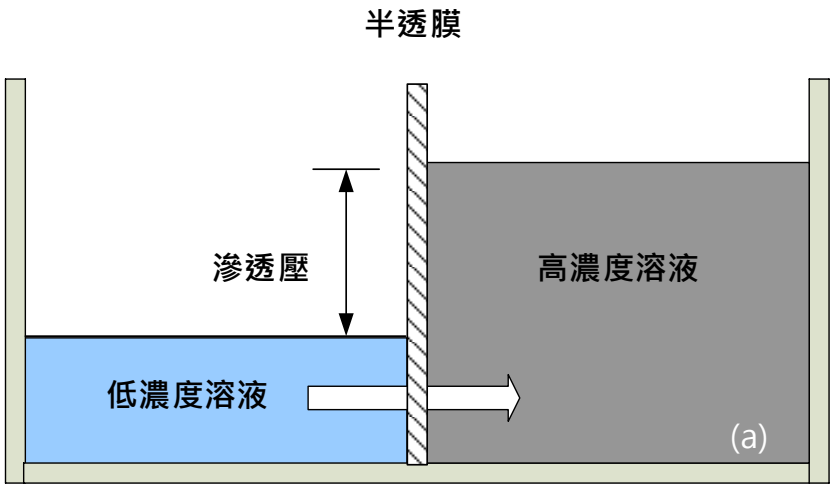
5 - 30 bar
» 1 nm
MWCO < 500 Da
電性排除+篩分，去除水中二價離子

超純水
海淡
先進水處理 **RO**

10 - 100 bar
0.1 - 1 nm (close)
視為無孔洞薄膜，可截流水分子以外之物質

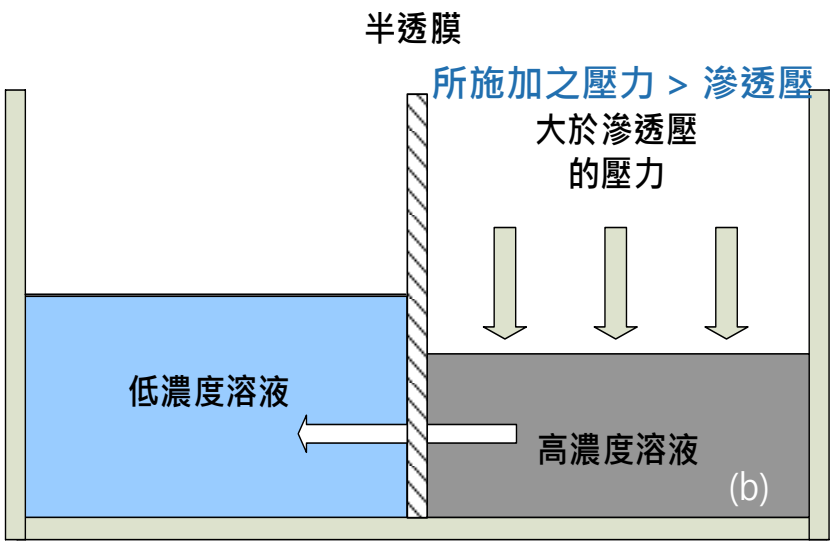


RO逆滲透原理



滲透現象 Osmosis

濃度較低一方的水分子會通過半透膜到達濃度較高的另一方，直到兩側的濃度相等為止



逆滲透 Reverse Osmosis

① 在半透膜二側不同濃度溶液尚未達到平衡時，在濃度較高的一方施予一壓力，濃度較低一側水分子滲透速度減緩，當此壓力達到某一程度時，溶液滲透現象停止，此時的壓力可稱為該薄膜滲透壓

② 持續加壓，則水分子會往與一般滲透方向之反向流動，而自高濃度一側流向低濃度一側，這種現象即稱為「逆滲透」

薄膜型態*4

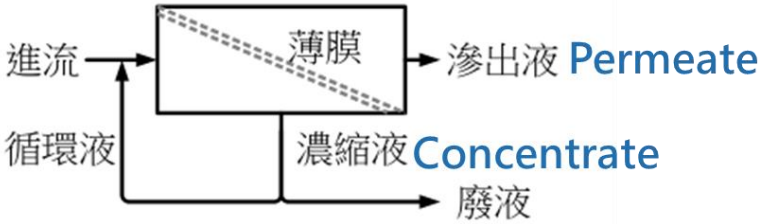
① 平板式薄膜 (flat plate)

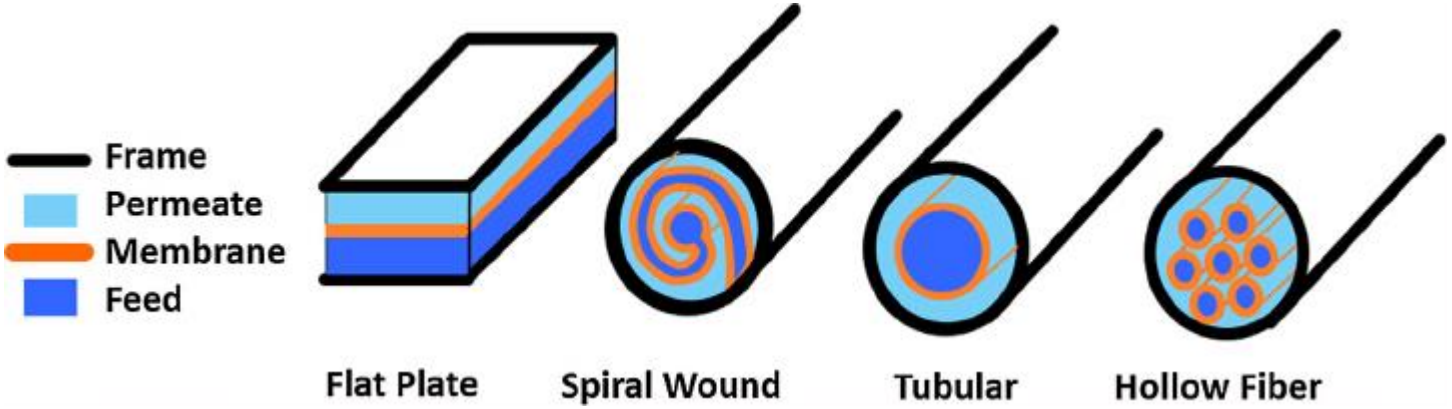
② 管式薄膜 (tubular)

③ 螺旋捲式薄膜 (spiral wound)

④ 中空纖維式薄膜 (hollow fiber)

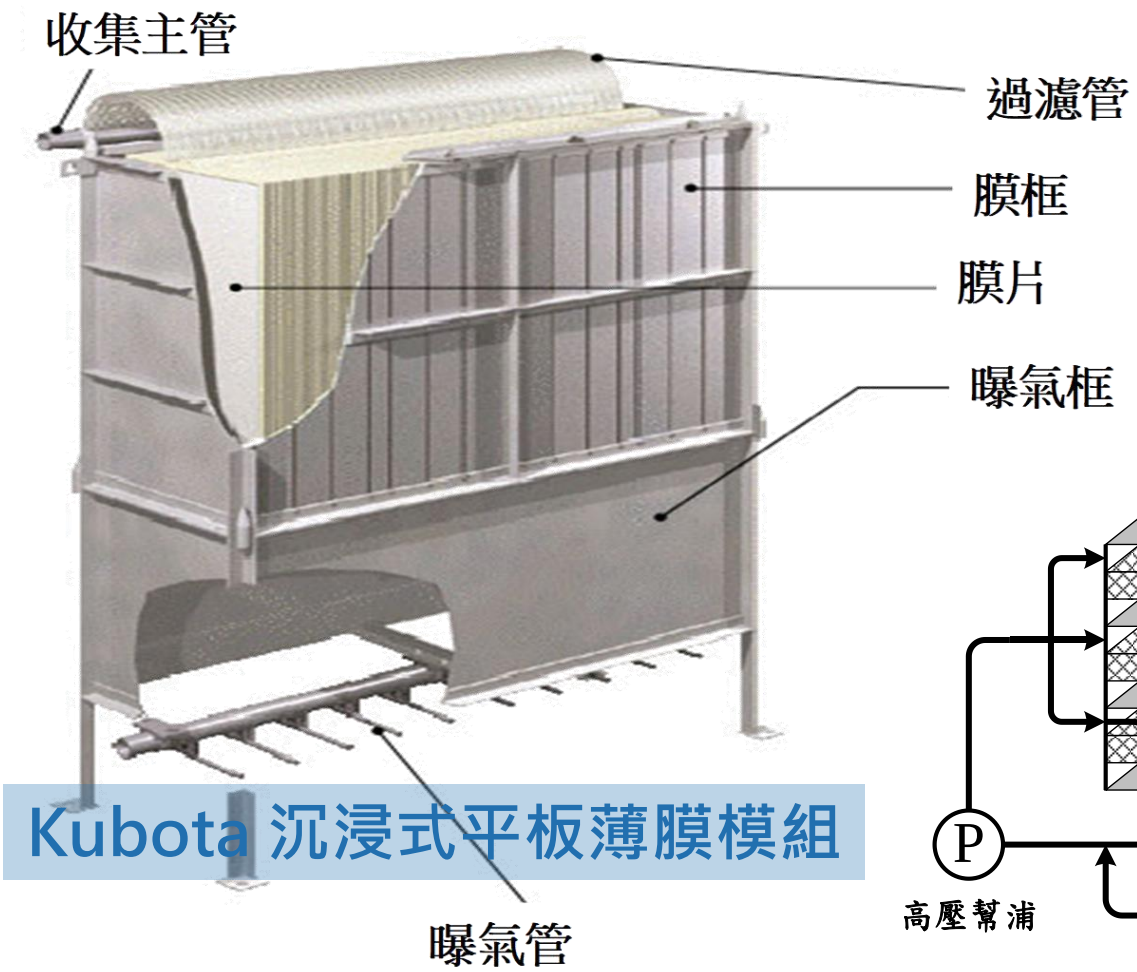
單位時間、單位面積通過薄膜的滲出量則稱為通量 (flux)，常見單位為L/m^2·d



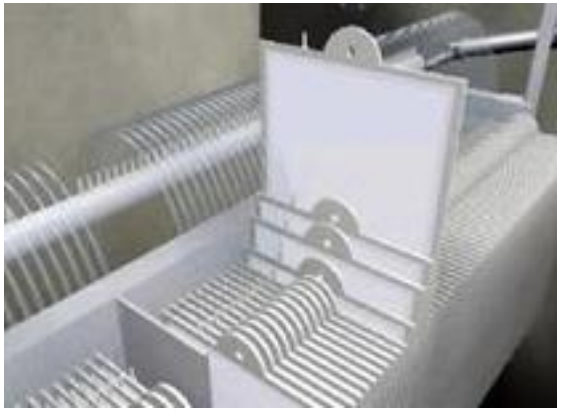


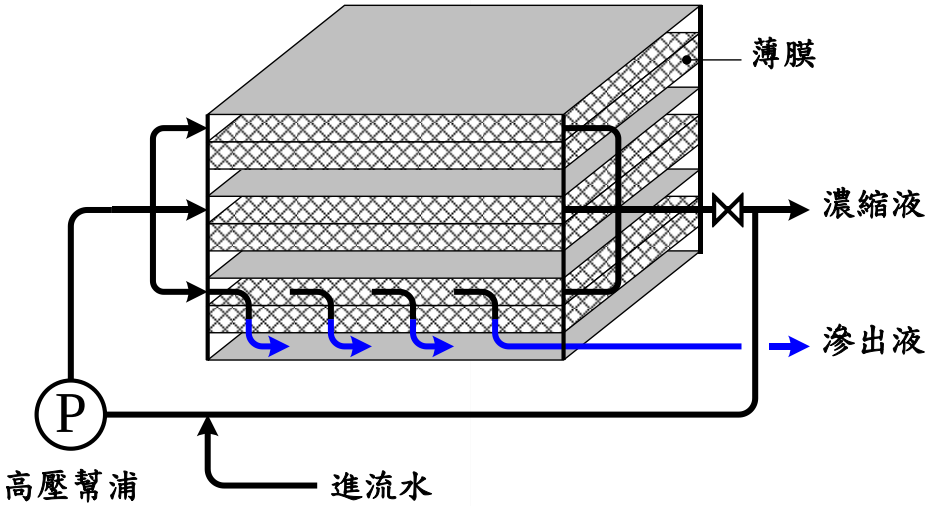
(1) 平板式薄膜 (flat plate)

特點：低能耗且易於拆除清洗
缺點：填充密度較低
應用：電透析 (electro-dialysis, ED)、MF及RO中

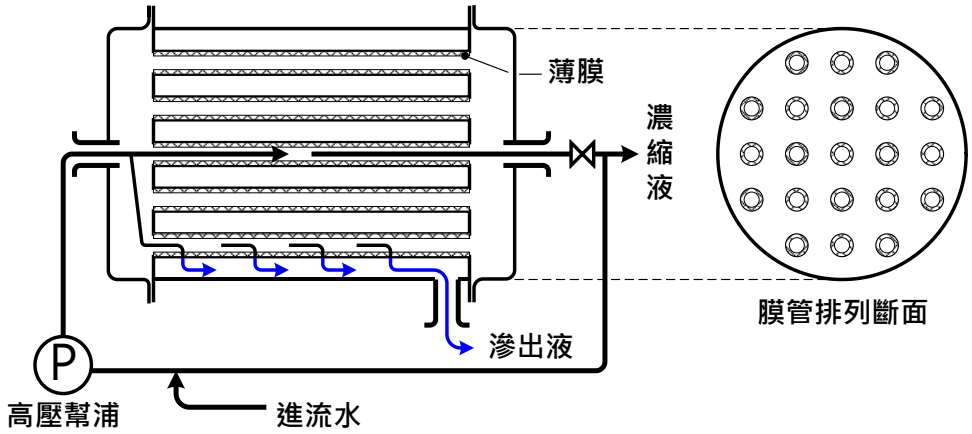


Kubota 沉浸式平板薄膜模組





(2) 管式薄膜 (tubular)

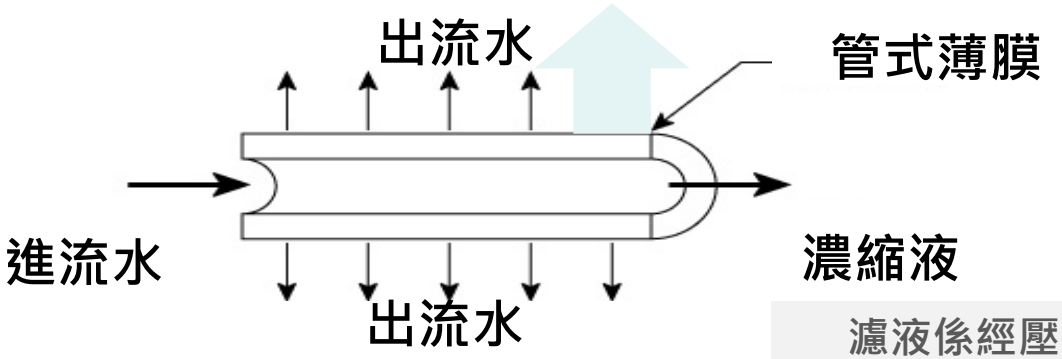


水流方向 // 薄膜表面

掃流式(Cross-flow)

優: 不易阻塞 可高壓操作

缺: 透膜壓損高 相對耗能



濾液係經壓力使其垂直通過膜再由管壁流出

(3) 中空纖維式薄膜 (hollow fiber)

操作方式：

由膜內向膜外滲出 (inside-out)

或由膜外向膜內滲入產生濾液(outside-in)

特點：

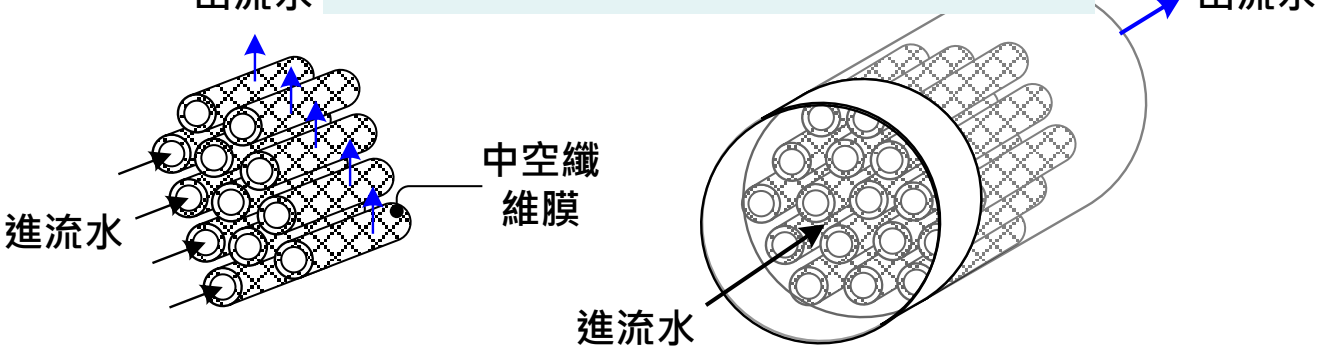
填充密度高

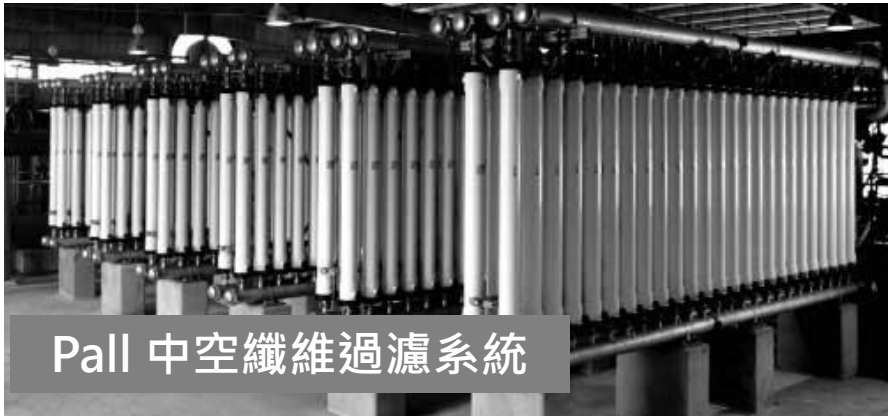
大比表面積

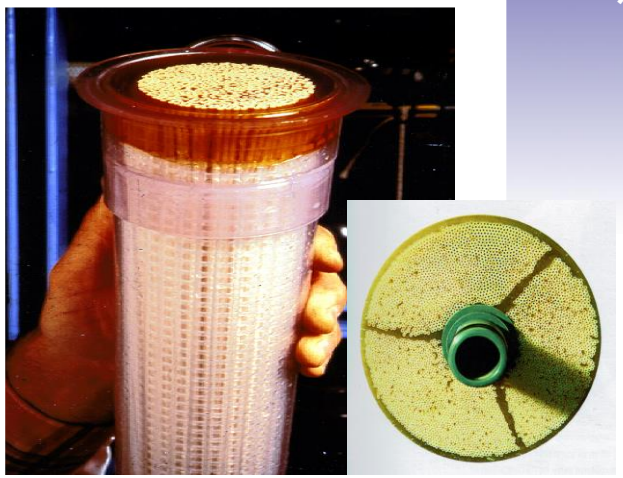
設備費用低

易於反沖洗

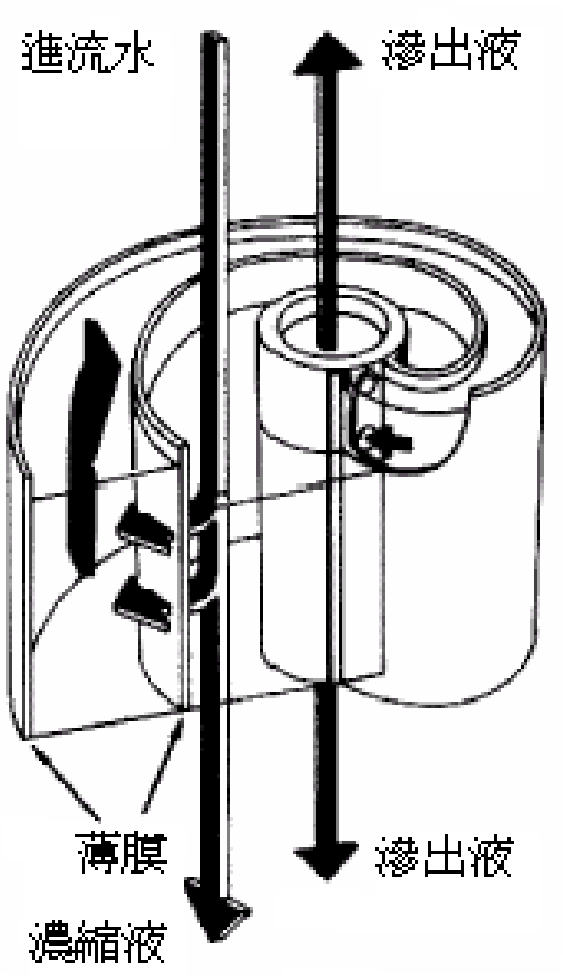
中空纖維狀薄膜集束於壓力元件內







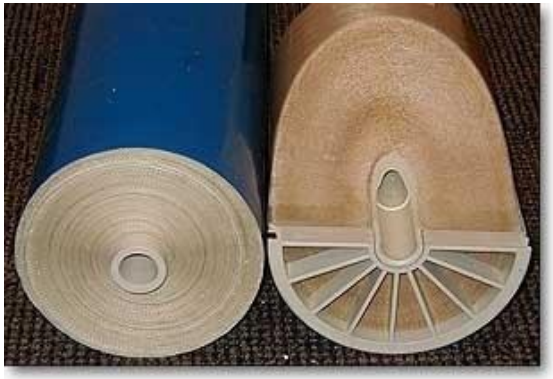
(4) 螺旋捲式薄膜 (spiral wound)



特點：

填充密度高

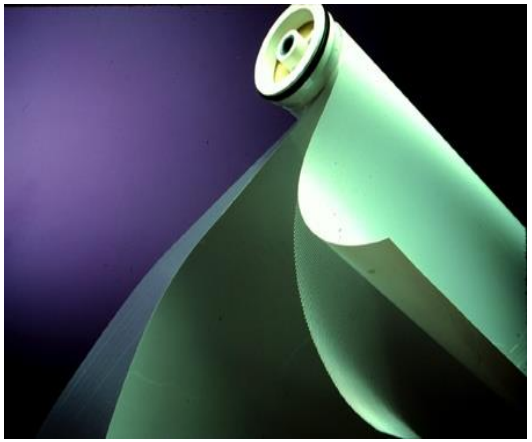
透膜壓損較小



缺點：

不易清洗

不適合處理高濁度的進流水



應用：

一般多用於RO及NF

MF/UF/NF/RO之應用

MF/UF (micro-filtration/ultra-filtration)

- 可於RO之前處理，去除水中懸浮固體物，避免顆粒物質阻塞RO
- 於半導體業中，UF可置於RO之前去除水中溶解性及懸浮態的二氧化矽 (SiO_2)，以延長後續RO使用期限

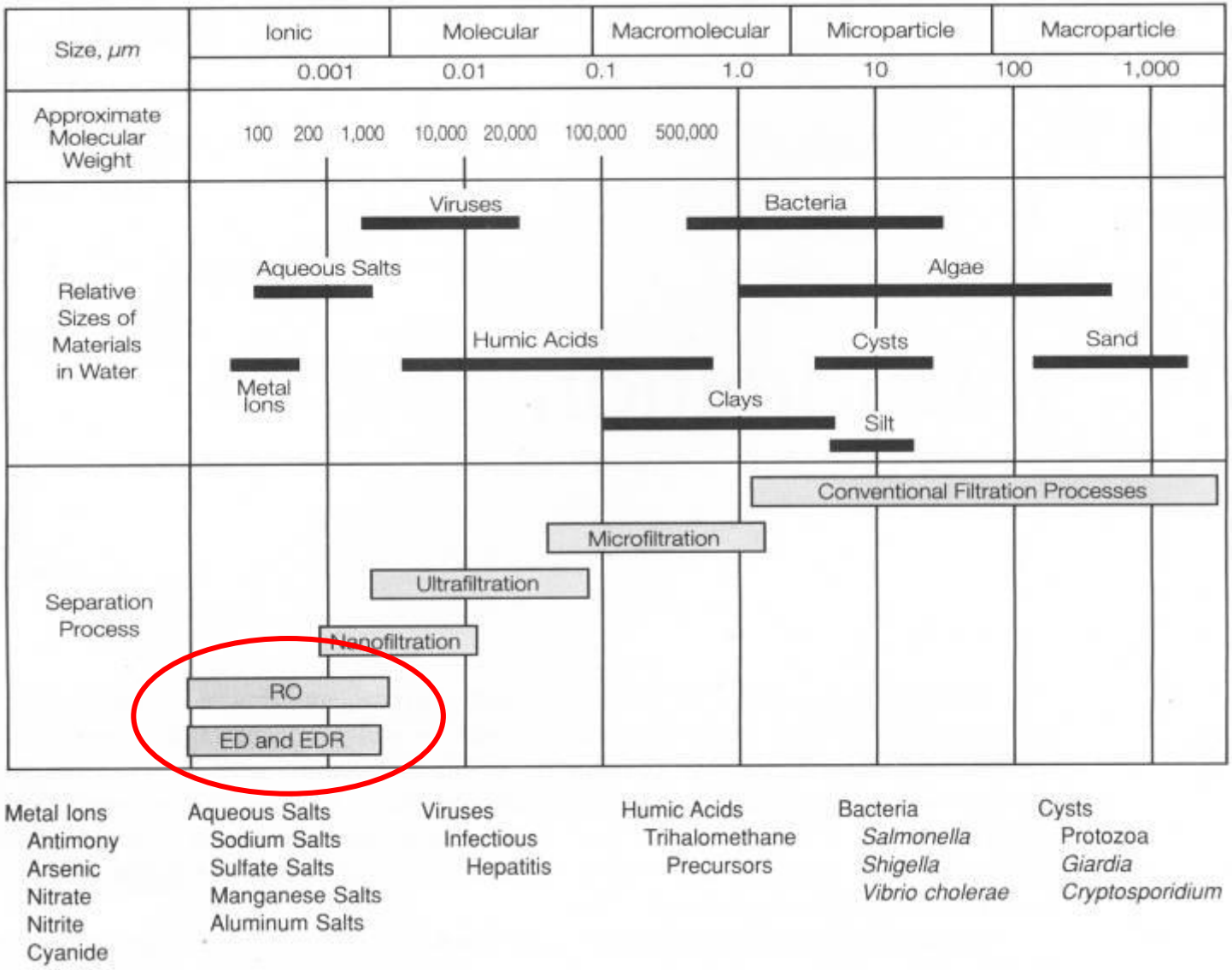
NF (nano-filtration)

- 具去除二價離子之作用，可去除水中硬度離子，如鈣、鎂離子，達到水質軟化之要求
- 利用MF前處理後進入NF膜，再加以消毒，出流水可進行再利用。

RO (reverse osmosis)

- 工業廢水 : 二級處理之後及高科技產業之廢水回收再利用
- 飲用水處理 : 海水淡化
- RO之離子去除率:
  單價離子 (monovalent ions): 90~98%
  雙價離子 (divalent ions): 95~99% (可防止分子>200 Da物質通過)

分離技術之比較



分離程序	應用範圍 (um)
重力沈降	0.1~1000
MF	0.03-15
UF	0.002-10
RO	0.0004-0.06
ED	**0.0004-0.1**

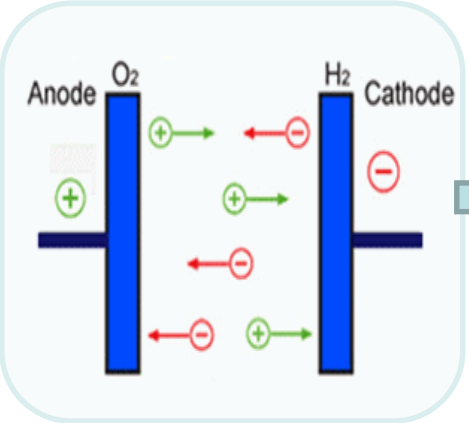
技術介紹-電透析原理

電透析(electrodialysis, ED)

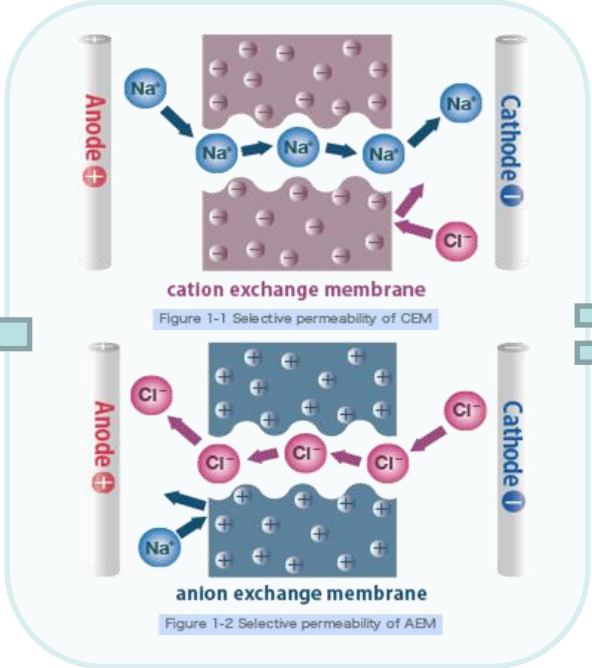
一系統於外部施加直流電，使水溶液中離子往相反電荷的電極移動，並藉由**離子交換膜**控制離子行為的程序

倒極式電透析(electrodialysis reversal, EDR)

藉由電極交換電流的實施，作為延長膜材使用壽命的改良技術

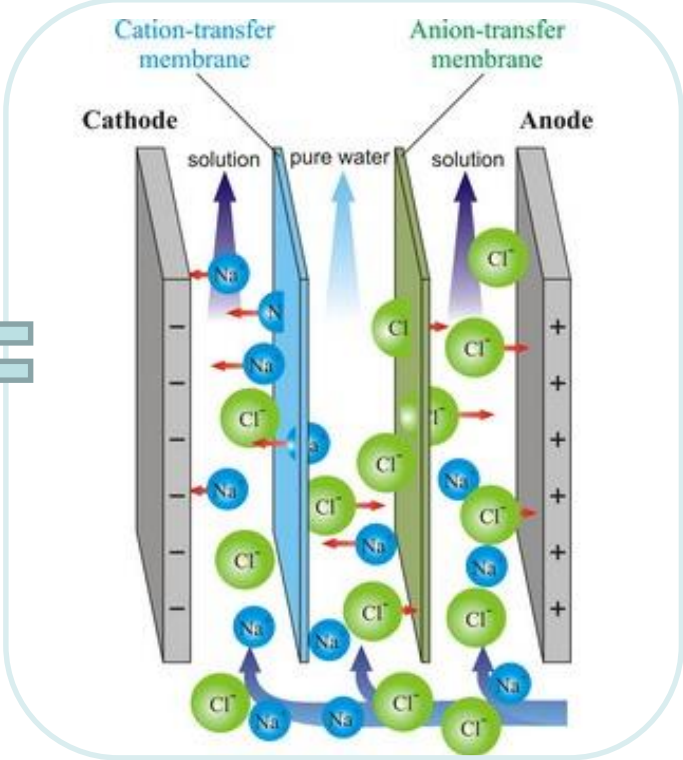


電解反應



離子交換膜

使離子有選擇性透過的薄膜

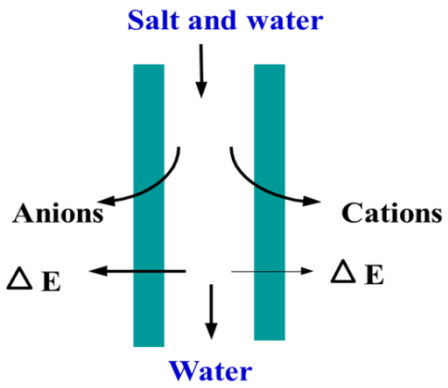


電透析(ED/EDR)

為何選擇EDR

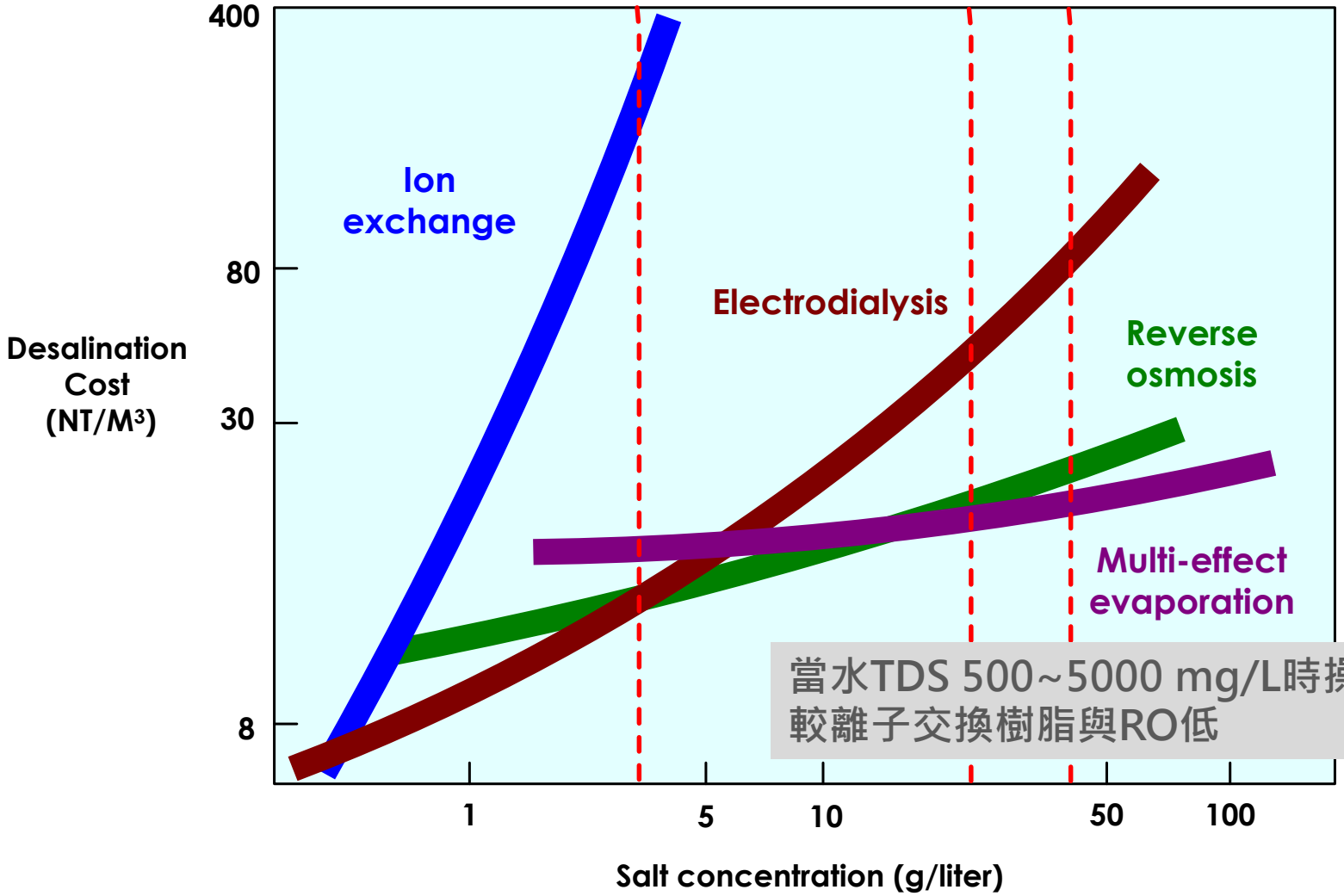
技術特徵

1. 所有反應皆為液相中的行為
2. 目標物為能解離(導電)之離子
3. 經濟效益在稀薄鹽水顯著
4. 電能為驅動力
5. 水回收的有效工具



- 進水水質要求較低，通常SDI_5<15，僅需很少的前處理單元
- 操作壓力低(< 2 kg/cm^2)
- 高水回收率，對地下水源可達85%以上
- 倒極時結垢物連續去除，薄膜壽命較長，通常無須抑垢劑
- 對原水中二氧化矽含量超過30 mg/L時對膜仍不會傷害
- 對地下水源而言，可同時去除TDS、TH、硝酸鹽、氟離子、砷等

脫鹽成本比較



當水TDS 500~5000 mg/L時操作成本較離子交換樹脂與RO低

脫鹽成本與原水濃度關係圖

ITRI EDR系統研究歷程

實驗室研究

- EDR薄膜面積: 20cm x 40 cm
- EDR薄膜對數: 20 對
- 處理量: 100 L/hr

模型廠試驗

- EDR膜面積: 30 cm x 60 cm
- EDR薄膜對數: 100 對
- 處理量: 20 m^3/day

實廠驗證

- EDR膜面積: 80 cm x 160 cm
- EDR總薄膜對數: 450對
- 處理量: 450 m^3/day

40cm×80cm

40cm×160cm

ITRI EDR 應用實績

建立獨步全球EDR脫鹽技術用於工業廢水回收再生

Industrial treated effluent —EDR→
- Industrial process water
- Cooling water

地下水利用EDR脫鹽回收做為沖洗水
(50 m³/day)

RO濃縮水利用EDR脫鹽回收至工業水槽
(電子廠, 300 m³/day)

螺絲製造廢水利用EDR脫鹽回收做為清洗水
(450 m³/day)

PCB廠製程清洗廢水利用EDR脫鹽回收做為冷卻水塔補充水
(1200 m³/day)

含氟廢水利用EDR脫鹽回收做為洗滌塔補充水
(1200 m³/day)

高導電度河川水利用EDR脫鹽回收做為製程用水
(2400 m³/day)

RO濃縮水利用EDR脫鹽回收再利用
(食品業, 300 m³/day)

電子廠冷卻水以EDR脫鹽回收
(虎生電子公司, 550 m³/day)

精密螺絲製造業廢水以EDR脫鹽回收再利用
(日東公司, 350 m³/day)

熱軋單元直接排放冷卻水以EDR脫鹽回收再利用
(中鋼公司, 550 m³/day)

化工廠廢水以EDR脫鹽回收做為冷卻水塔補充水
(800 m³/day)

鍍鋅製程廢水以EDR脫鹽回收做為清洗水
(中鋼公司, 700 m³/day)

尼龍纖維製造廠廢水以EDR脫鹽回收做為冷卻水塔補充水
(800 m³/day)

高級氧化程序 (Advanced oxidation processes, AOP)

- 高級氧化程序即利用具高氧化能力的氫氧自由基 (hydroxyl radicals) 來氧化水中微量有機物(<10 mg/L)或有毒物質 (如EDCs, 0.001 mg/L 等級)。
- 應用: 最後階段之拋光(polishing)、或做薄膜前處理(有機物堵塞↓)
- 常見的高級氧化程序包括

$H_2O_2+Fe^{2+}$ (Fenton's reaction)　H_2O_2+UV

O_3+OH^-　$O_3+H_2O_2$　$O_3+UV+H_2O_2$

O_3+TiO_2　O_3+UV　$UV+TiO_2$

Fenton處理程序

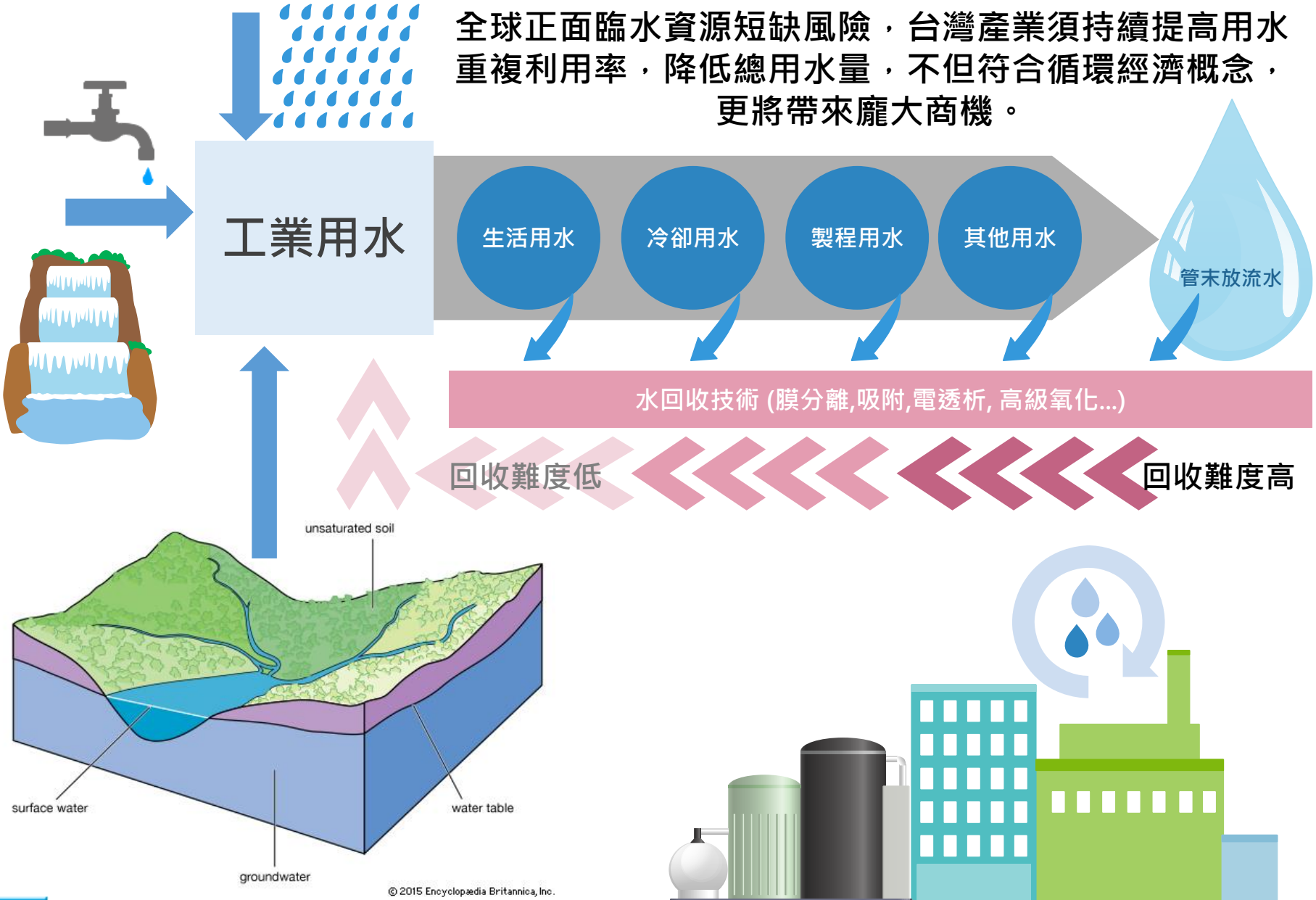
- Fenton試劑價位較為低廉、不具毒性，且鐵鹽於自然界含量甚多，較容易傳輸與控制，因此Fenton反應被發展為許多型態
- 主要為H_2O_2與鐵鹽反應，產生大量具強氧化力之氫氧自由基 (OH·)，進而與大部分之有機物反應，使其礦化為、及無機離子

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-$$

H_2O_2與Fe^{2+}酸性環境下進行反應

二價鐵離子被氧化成三價鐵離子，同時產生氫氧自由基

全球正面臨水資源短缺風險，台灣產業須持續提高用水重複利用率，降低總用水量，不但符合循環經濟概念，更將帶來龐大商機。



工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

Q&A

Thanks

莊雅茹 博士
材料與化工研究所 水科技研究組
okj@itri.org.tw