

# 煉油廠廢水處理與回用



張士元

台灣中油公司煉製研究所環境及生化科技組  
研究員

## 摘要

在水資源日益缺乏，環保意識普及的今日，如何做好廢水處理及回用是產業永續經營不可缺的一環。本文簡述台灣中油公司某煉油廠在廢水處理及水資源節用上的努力，報告分為三個部份：(1)煉油廢水的特性；(2)廢水處理程序；(3)廢水回收再利用之案例及未來方向。

## 壹、概論

### 一、前言

原油是古代動植物因地殼變動被深埋地下，經過數億年之細菌、地熱、壓力…等作用而生成。其組成成份因地質、生成環境、時間而有所不同，數百種化合物，主要由烷烴、芳香烴及環烷烴組成，約占原油的50~98%，簡稱為石油烴，其餘為非烴類含氧

、含硫及含氮等化合物。元素分析，碳約占83~87%，氫約占11~14%，硫約占0.1~4.5%，氧和氮約占0.54~3.6%。此外還有微量的鈆(V)、鎳(Ni)、鐵(Fe)、銅(Cu)、鉛(Pb)、鈣(Ca)、鎂(Mg)、鈦(Ti)、鈉(Na)、鈷(Co)、鋅(Zn)等金屬元素，及氯(Cl)、矽(Si)、磷(P)、砷(As)等非金屬元素。除上述之外，原油中尚含有其他雜質，如開採及輸送過程中之泥沙及海水…等。

原油中內含之碳氫化合物主要分為五大類：

1. 烷烴或稱石腊烴(Paraffins)化學通式以 $C_nH_{2n+2}$ 表示，此類化合物都是飽和碳氫化合物，故又稱飽和烴系，結構對稱，分子呈現非極性，化學特性安定。沸點及溶點隨分子量增加而增加， $C_4$ 下之烷烴，以氣態存在，為天然氣及煉製氣主要成份； $C_5$ - $C_{17}$ 以液態存在， $C_5$ - $C_{12}$ 為汽油， $C_9$ - $C_{22}$ 為煤油、柴油與機油； $C_{17}$ 以上之烷烴為固

態，一般以溶解狀態存在於原油中。

2. 烯烴(Olefins)：化學通式以 $C_nH_{2n}$ 表示，部份的碳原子以雙鍵連接，屬於不飽和烴系，化學特性極不安定，易與氯溴硫酸等物質作用。
3. 炔烴(Acetylenes)：化學通式以 $C_nH_{2n-2}$ 表示，部份的碳原子以三鍵連接，亦屬於不飽和烴系，化學特性比烯烴更不安定，容易與其他元素結合，行加成反應。
4. 環烷烴(Naphthenes)：化學通式以 $C_nH_{2n}$ 表示，與炔烴相同，但是化性與結構卻大不相同。環烷烴帶飽和環狀結構，化性與物性與烷烴相似。
- (5) 芳香烴(Aromatics)：化學通式以 $C_nH_{2n-6}$ 表示，因此類化合物具有芳香氣味故稱為芳香烴化合物，又稱為苯系化合物。

微生物降解石油烴的速度以直鏈正烷烴最快，其次是支鏈正烷烴，接著是環烷烴，最後是芳香烴，尤其是多環芳香烴，因後二者具有生物毒性，最難被微生物分解。

## 二、煉油製程及產生之廢水

煉油過程就是要將原油中的雜質分離，按客戶需求做成不同的產品。煉油過程有一連串的步驟，如脫鹽、蒸餾、加氫脫硫、催化裂解、熱裂解、催化重組、加氫催化、烷化、異構化…等，產生不同種類的廢水，致使煉油廢水中含有各種成份，如油類(Oil)、溶解性有機物(COD)、懸浮物(SS)、皂類、酸、鹼、硫化物、氨氮…等。表1是煉油廠

綜合廢水經CPI油水分離後水質分析一般數值。各製程分別簡述如下：

### 1. 蒸餾工場

原油自原油槽經管線送至蒸餾工場前，先經過濾器濾去原油中所帶的雜質，再經脫鹽槽去除泥沙、鐵銹、鹽類及可溶於水中之雜質。原油中所含的鹽類主要為 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 和 $NaCl$ ，濃度介於10~50lb/TB(Pounds per Thousand Barrels)，若這些雜質不除去，將對後續熱交換、分餾及冷凝…等單元造成嚴重之沉積及腐蝕結果。脫鹽時一般注入2~5%的水，溫度控制110~130℃，pH值控制7.5~8.0，混合閥壓差控制14psi左右，以達到最佳乳化現象。

除脫鹽水外精餾塔迴流槽產生之冷凝水，其內含有微量 $H_2S$ 及 $NH_3-N$ ；廢水導入污水汽提塔經汽提後，廢氣由塔頂送往燃燒塔燃燒排放，塔底廢水則送往CPI油水分離池，處理後水中之 $H_2S$  <2mg/L、 $NH_3-N$  <30mg/L，再送至廢水處理場。

### 2. 重組工場

重組工場廢水產生源有二，其一為加氫脫硫處理單元中，來自油氣分離槽及汽提塔迴流槽之冷凝水，其內含有硫酸；另一為來自LPG處理系統的鹼液。兩股廢水先經中和後，再排入酸水汽提塔，一般成份為 $NH_3$  <30mg/L、 $H_2S$ ：440mg/L。經酸水汽提塔處理後，氣體送往硫磺工場回收，液體部份排至廢水處理場。

表1 煉油廠綜合廢水經CPI油水分離後水質分析一般數值

項目	pH	Cond.	S	SO <sub>4</sub>	Cl	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Phenol	Oil	COD
單位	-	μS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
數值	7.3~ 11.4	3,000~ 6,000	0.1~ 6.5	250~ 500	300~ 1,200	20~ 50	0.5~ 3.0	5.0~ 13.0	0.1~ 10.8	600~ 1,000

### 3. 重油脫硫工場

重油脫硫工場各製程單元所排出的廢水，均經適當處理後回收使用而不排放。低硫燃油單元廢水產生水源包括低溫高壓分離的酸水，以及柴油汽提塔迴流槽之冷凝水，均送往硫磺回收單元酸水處理區。

### 4. 硫磺工場

處理之酸水內含  $\text{NH}_3 < 50\text{mg/L}$ 、 $\text{H}_2\text{S} < 8\text{mg/L}$ ，經處理後送往廢水處理場。

### 5. 重油轉化工場(RFCC)

重油轉化工場所排放之製程廢水，包括自LPG處理系統中所排放的含硫磺之鹼液、汽油處理系統中含酚的廢鹼液，以及RFCC單元中所排出之廢酸液。這些廢液先經特別處理後，再排放至廢水前處理場。

(1) 廢鹼液－重油轉化工場之廢鹼液來自含硫磺廢鹼液及含酚廢鹼液。硫磺廢鹼液(含有高濃度的鹼)，經導入中和槽，並加入硫酸及過氧化氫，使鹼液藉著空氣之攪拌以達均勻中和之目的。經中和後，分別排至廢水處理系統。含酚廢鹼液－與處理後之酸性廢液混合稀釋後，再送入廢水處理場。

(2) 酸性廢液－酸性廢液主要來自主分餾塔迴流槽、高壓分離器及去丁烷塔迴流槽等三處。此三股酸水經混合送入勻壓鼓分離出油質後，酸水送入汽提塔中，塔底之汽提液排至廢水處理場。塔頂之酸氣分別排放至燃燒塔或鍋爐中。

### 6. 航空燃油加氫脫硫工場

本工場的廢水主要為反應器流出物的洗滌廢水，經冷油分離槽排出，其中含  $\text{H}_2\text{S}$  0.2wt%、 $\text{NH}_3$  0.4wt%，先於酸水靜置槽靜置以去除上層污油後，酸水再送往自主水汽提塔，經處理後之汽提液  $\text{pH} = 6-8$ 、 $\text{H}_2\text{S} < 6\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3 < 30\text{mg/L}$ ，再送往廢水處理場處理。而酸水汽提塔頂部汽提出含硫之廢氣，則送

往重油脫硫工場的硫磺回收單元。

### 7. 烯烴轉化工場(大林廠)

烯烴轉化工場所產生的觸媒廢液俱有高鹼度、高  $\text{NH}_3$ 、高  $\text{Na}$ 、 $\text{Al}$  離子含量的特性。國外顧問公司80年原設計的處理流程為：廢液送往汽提塔趕掉  $\text{NH}_3$  後，加硫酸中和並使大部份的  $\text{Al}$  轉變成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱下來，接著濾除  $\text{Al}(\text{OH})_3$  及部份  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，濾液送廢水處理場，合併其它廢水一起處理。

### 8. 設備沖洗及逕流

製程設備沖洗產生的廢水，主要污染物包括油脂、懸浮固體物、BOD、COD及各種有機物。沖洗水按清洗運作日程表定期產生，有時僅清洗製程設備的外表，有時則清洗其內部。含有洩漏元件的設備或廠內的溢出現象都可造成沖洗水污染。此外，雨水在製程區之受污染地表沖刷也會產生廢水。

### 9. 其他廢液

Monoethanolamine(MEA) 中文名2-氨基乙醇及 Diethanolamine(DEA) 中文名2, 2'-二羥基二乙胺用來吸收硫化氫後可以被加熱脫附再生，但如果變質則需排掉更換。

## 三、水體中石油存在形式及變化

1. 懸浮油：粒徑  $> 15\mu\text{m}$ ，占煉油廠廢水中油含量60~80%，可用隔油池去除之。
2. 分散油：粒徑  $> 1\mu\text{m}$ ，不穩定，易轉化為懸浮油及乳化油，可用粗粒化方法去除。
3. 乳化油：粒徑  $< 1\mu\text{m}$ ，表面帶負電，形成穩定狀態，不易上浮水面。乳化油形成的原因有(1)環烷酸、脂肪酸、鹽類、晶態石蠟、黏土粉塵、瀝青存在時；(2)外力作用如強烈攪拌；(3)界面活性劑如洗滌劑的混入。可用混凝浮除或過濾法去除之。
4. 溶解油：以分子態或化學方式分散於水體中形成油-水均相，因溶解度低，一般濃度小於5~15mg/L，非常穩定，可用吸附、化

學氧化及微生物分解去除之。

5.油－固體物：因風化、微生物作用、沾粘固體而形成，可用機械法分離。

## 四、水質監測項目

### 1.pH

25℃下純水中氫離子濃度([H<sup>+</sup>])為10<sup>-7</sup> mole/L，氫氧離子濃度([OH<sup>-</sup>])同樣為10<sup>-7</sup> mole/L，其積[H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> = K<sub>w</sub>，稱為水的離子積或解離常數。水中[H<sup>+</sup>]及[OH<sup>-</sup>]隨進入水體之清物質而有不同，但是離子積或解離常數[H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>]在定溫下保持一定值。pH = -log[H<sup>+</sup>]或pH = log(1/[H<sup>+</sup>])，pH值之範圍通常在0-14之間。

### 2.溶氧

好氧性生物分解是利用自由氧將有機物分解成CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O；厭氧性生物分解則經還原無機鹽而降解有機物。煉油製程廢水因含有硫酸鹽，在厭氧處理過程中會產生硫化氫，造成惡臭及設備腐蝕，而好氧處理則無此缺點，因此一般採用好氧生物處理。在一大氣壓下，氧氣在乾淨淡水中的溶解度，0℃時約為14.6mg/L，25℃時約為8.4mg/L，而35℃時約為7mg/L。溶氧會隨溫度及水中無機鹽類的增加而減少。在定溫下則按照亨利定律，與空氣中氧的分壓成正比，隨分壓之增減而增減。

### 3.BOD

生化需氧量為在有氧下，一定時間內，微生物分解有機物所需要的氧量。在20℃，工業廢水5天的BOD(亦稱BOD<sub>5</sub>)值約為總BOD值之25~95%，生活污水的BOD<sub>5</sub>值約為總BOD值之70~80%。已可做為判斷水質污染程度及廢水是否適合進行好氧生物處理的依據。氨氮的微生物(硝化菌)分解過程中也會消耗氧氣，但硝化菌在20℃下初期生長較慢，直到14天後才明顯繁殖，因此採用BOD<sub>5</sub>

也可以避開氨氮生物氧化所造成的干擾。BOD<sub>5</sub>的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W510.54B。

### 4.COD

化學需氧量為用化學的方法將廢水中有機物氧化為CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O所需的氧量，亦為判斷水質污染程度的一種方式，其優點是COD的試驗大約在3小時內即可完成。用來測量COD的化學氧化物有過錳酸鉀及重鉻酸鉀，其中以後者的氧化能力較強，添加硫酸銀做為觸媒時更可加強其氧化效果。廢水中鹵離子(X<sup>-</sup>)之干擾可藉由硫酸汞的加入，使其生成錯鹽形式而予以排除之。COD的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W517.50B。

### 5.NH<sub>3-n</sub>

NH<sub>3-n</sub>為煉油廢水的特點之一。水中氨氮檢測方法－靛酚比色法，含有氨氮及銨離子之水樣於加入次氯酸鹽(Hypochlorite)及酚溶液反應，生成深藍色之靛酚(Indophenol)，此溶液之顏色於亞硝鹽鐵氰化鈉溶液(Sodium nitroprusside)之催化後會更加強烈。使用分光光度計於波長640nm處進行比色分析，即可求得水樣中氨氮之濃度。氨氮的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W448.51B。

### 6.Phenols

酚類化合物對微生物具有毒性，當進水中酚的濃度突然增加到50mg/L時，便會對生物處理系統產生破壞作用。水中總酚檢測方法－分光光度計法，水樣經蒸餾後，調整其pH值至10.0 ± 0.2之間，使之和4-胺基安替比吡啉(4-Aminoantipyrine)作用，在鐵氰化鉀存在下，生成有顏色之安替比吡啉(Antipyrine)，經氯仿萃取後，以分光光度計在460nm波長處測其吸光度定量之。Phenols的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W521.52A。

### 7.Sulfide

水中硫化物檢測方法－甲烯藍／分光光

度計法，水樣中硫化物在氯化鐵存在時，會與N,N-二甲基對苯二胺草酸鹽(N,N-dimethyl-p-phenylenediamine Oxalate)反應生成甲烯藍(Methylene Blue)，使用分光光度計在波長664 nm處測其吸光度，可測定水樣中硫化物之濃度。總硫化物包含溶解性硫化物( $H_2S$ 及 $HS^-$ )及存在於懸浮固體中酸溶性的金屬硫化物。地面水體中溶解性硫化物之方法偵測極限則為 $3.25 \mu g/L$ 。當樣品濃度高於 $20 mg/L$ 時，水樣應以試劑水做適當稀釋。水中硫化物的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W433.51A。

#### 8.Oil

水中油脂檢測方法—索氏萃取重量法，水樣中油類及固態或黏稠之脂類，用過濾法與液體分離後，用正己烷以索氏(S Soxhlet)萃取器萃取，將正己烷蒸發後之餘留物稱重，即得總油脂量；將總油脂溶於正己烷，以活性矽膠吸附極性物質，過濾蒸乾後稱重，即得礦物性油脂量；總油脂量與礦物性油脂量之差，即得動植物性油脂量。水中油脂的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W505.51C。

#### 9.TSS

水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法，將攪拌均勻之水樣置於已知重量之蒸發皿中，移入 $103\sim 105^\circ C$ 之烘箱蒸乾至恆重，所增加之重量即為總固體重。另將攪拌均勻之水樣以一已知重量之玻璃纖維濾片過濾，濾片移入 $103\sim 105^\circ C$ 烘箱中乾燥至恆重，其所增加之重量即為懸浮固體重。將總固體重減去懸浮固體重或將水樣先經玻璃纖維濾片過濾後，其濾液再依總固體檢測步驟進行，即得總溶解固體重。水中TSS的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W210.57A。

#### 10.真色色度

真色是指水樣去除濁度後之顏色。水樣

利用分光光度計在590 nm、540 nm及438 nm三個波長測量透光率，由透光率計算三色激值(Tristimulus Value)及孟氏轉換值(Munsell Values)，最後利用亞當-尼克森色值公式(Adams-Nickerson Chromatic Value Formula)算出中間值(DE, Delta E 或稱Delta Error)。DE值與標準品檢量線比對可求得樣品之真色色度值(ADMI值，美國染料製造協會，American Dye Manufacturers Institute)。一個色度單位係指1mg鉑以氯鉑酸根離子(Chloroplatinate Ion)態存在於1L水溶液中時所產生之色度。真色色度的測量可參照環保署公告之檢測方法NIEA W223.51B。

## 五、含油廢水處理方法及技術

### 1.處理方法分類

#### (1)按產生及排放過程分

- a. 染源控制
- b. 回收利用
- c. 管末處理

#### (2)按對污染物實施的作用分

- a. 分離法：機械、電力、磁力、物理化學。
- b. 轉化法：化學、生物作用。

#### (3)按處理原理分

- a. 物理法：重力分離、離心分離、過濾法、膜濾法。
- b. 化學法：化學破乳、化學氧化(WAO、臭氧氧化…等)。
- c. 物理化學法：混凝浮除、吸附法、磁吸附分離法。
- d. 生物法：好氧(活性污泥法、SBR、接觸氧化法)、厭氧法、氧化塘法。

#### (4)按處理程度分

- a. 一級處理：攔污+ API/CPI。
- b. 二級處理：混凝浮除+生物處理。
- c. 三級(高級)處理：過濾+生物活性碳+

(薄膜)脫鹽。

圖1為一般煉油廢水處理流程，其中緩衝槽、油水分離、化學混凝、生物處理是必有處理單元，其他則依照需要予以增加，以使廢水處理後其放流水能符合表2之標準。

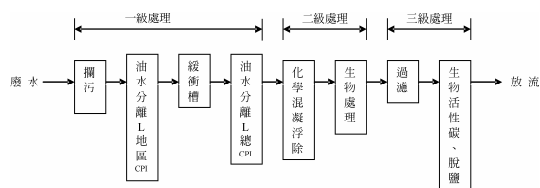


圖1 一般煉油廢水處理流程

## 貳、煉油廠廢水處理場處理流程及主要單元簡介

### 一、廢水處理流程

案例廠原現有三座廢水處理場：第二廢水處理場處理煉油廠南區各工場廢水及油槽排放水；第四廢水處理場處理廠北區各工場

之廢水。第二、四廢水場間設有一條10吋管線連通，在操作上兩廢水處理場可以互相調整處理量，增加操作彈性。明溝收集之廢水，匯流至東、北大排水溝，再流入Lagoon。第二及第四廢水處理場處理過之水，匯入第三廢水處理場，進行濁度改善後流入Lagoon，最後再經砂濾，淨化之水經海洋管制中心楠梓加壓站泵送海洋放流。各廢水處理場簡述如下：

#### 1. 第二廢水處理場

第二廢水處理場處理本廠南區工場廢水。設計資料：(1)處理量：14,000m<sup>3</sup>/day；(2)處理方法：連續批次喜氣活性污泥法SBR (Sequencing Batch Reactor)；(3)進流水：本廠南區工場廢水COD<1,000mg/l；(4)出流水：COD<62mg/l；(5)啓用日期：民國85年4月；(6)改善沿革：a.民國55年一興建油水分離設備；b.民國67年12月一啓用傳統活性污泥處理；c.民國85年4月改建一使用連續批次喜氣活性污泥法。第二廢水處理場流程如圖2。

表2 石油化學業放流水標準

適用範圍	項目	最大限值
事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之廢污水共同適用	水溫	放流水排放至非海洋之地面水體者： 1.攝氏三十八度以下(適用於五月至九月)。 2.攝氏三十五度以下(適用於十月至翌年四月)。 放流水直接排放於海洋者，其放流口水溫不得超過攝氏四十二度，且距排放口五百公尺處之表面水溫差不得超過攝氏四度。
	酚類	1.0
	油脂(正己烷抽出物)	10.0
	氫離子濃度指數	6.0~9.0
石油化學業(石油煉製業、石油化學基本原料製造業、石油化學中、下游產品製造業)	化學需氧量	100
	懸浮固體	30
	真色色度	550

中華民國96年9月3日行政院環境保護署環署水字第0960065740號令修正發布

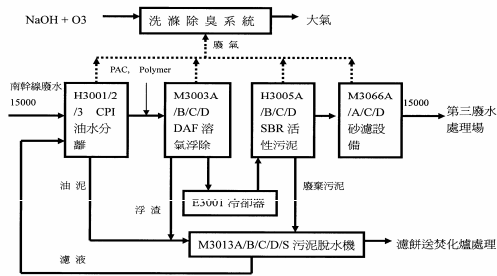


圖2 高廠第二廢水處理場流程

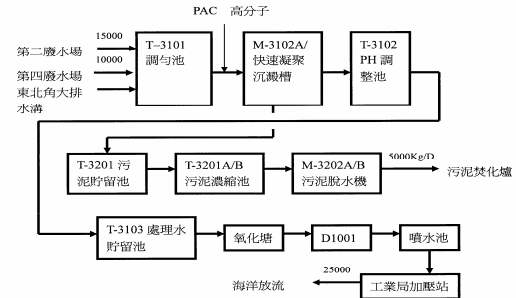


圖3 高廠第三廢水處理場流程

## 2.第三廢水處理場

第三廢水處理場對本廠第一、二、四廢水處理場的出流水做進一步的處理。設計資料：(1)濁度改善工程：處理量：25,000m<sup>3</sup>/day，進流水透視度：5公分以下，出流水透視度：15公分公上，啓用日期：民國79年6月。(2)曝氣氧化塘：啓用日期：78年改建，容積：15,000m<sup>3</sup>。(3)砂濾設備：啓用日期：民國83年5月，處理量：25,000m<sup>3</sup>/day，進流水S.S.：<80mg/l，出流水S.S.：<30mg/l。第三廢水處理場方塊流程如圖3。

## 3.第四廢水處理場

第四廢水處理場處理本廠北區工場廢水。設計資料：(1)處理量：10,000m<sup>3</sup>/day；(2)處理方法：傳統連續喜氣活性污泥法；(3)進流水：本廠北區工場廢水COD<1,250mg/l；(4)出流水：COD<125mg/l；(5)廢水停留時間：27小時；(6)啓用日期：民國79年12月。第四廢水處理場方塊流程如圖4。三座廢水處理場之關係如圖5。

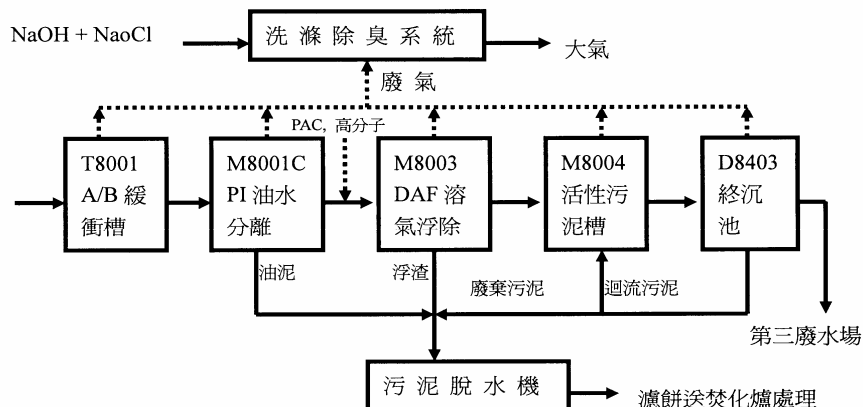


圖4 高廠第四廢水處理場流程

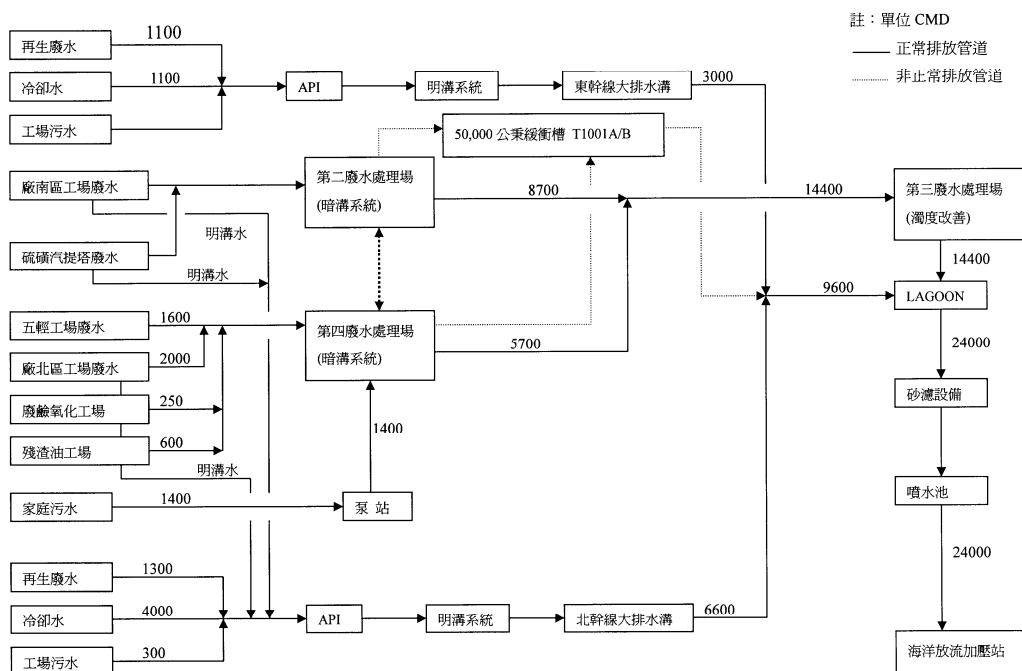


圖5 高廠三座廢水處理場之關係

## 二、油水分離

### 1.原理

油水分離之原理是利用重力作用，使廢水中所含的自由油(Free Oil)與漂浮油(Flotating Oil)，依據其比重比水輕在水中可以上浮的特性與水分離。煉油廢水中所含的各種油脂，大部份比重都小於1，一般介於0.73~0.94之間，故可用本方法使之自然上浮而分離之；但是重焦油的比重可達到1.1，則需要靠沉澱法去除。比重都小於1的油滴，若其體積愈大，分離的效果愈好；若油脂呈分散狀(Dispersed)，則需要添加凝劑與助凝劑，配合浮除法，方可有效去除，至於溶解性的油脂，則需要靠生物分解或活性碳吸附來去除之。

### 2.油水分離設備構造及型式

油水分離設備構造可為矩形或圓形槽，廢水控制水平穩定流入槽內，游離之油因比

重比水輕而上浮，然後再被刮油設計排除回收，沉積於槽底之砂粒污泥，再定時被清除，其餘較乾淨的廢水則繼續下一單元之處理。油水分離設備設計考慮的因素包括：廢水的流量、比重、溫度、懸浮固體的濃度、油的比重、乳化情況及使用的地點…等。油滴水的比重決定分離的速率，而比重與溫度有關。油水分離設備依其演變有以下幾種型式：

#### (1)API油水分離器(API Separators)

API油水分離器如圖6，是由美國石油學會(American Petroleum Institute)所研發，也以此為名，是最早被使用的油水分離器。API被設計來處理層流狀態( $Re < 1.0$ )，粒徑大於 $150\mu m$ ，較容易上浮形成自由油之油滴，對於粒徑小於 $150\mu m$ 之油滴，其攔截效果就有限。設計上，水力停留時間一般為1.5~2.0小時，可將廢水含油量從400~1,000mg/L降至150mg/L以



下，所以初濃度越高時，去除率越高。API易於操作，但建造費高，所需空間大，有蒸發損失及火災的危險性，在寒帶地區為防凍所需之費用等均為其缺點。API的構造，一般寬度(W)小於6.0m，若是以人工清理浮油，則單格寬度不可超過3m，深度(H)介於1.5~2.0m，以便於操作維護，另外超高0.4m。一般每格長寬比(L/W)大於4，深寬比(H/W) = 0.3 - 0.4，底部0.01~0.02的坡度。分離槽中平均水平流速 $V_h$ ，在符合 $0.12\text{m/min} \leq V_h \leq 0.3\text{m/min}$ 的條件下，決定寬度及深度。依照Stoke's Equation求得油粒上浮速度 $V$ 後，可以接著求得槽體長度 $L_a$ 。

圖7為多段式API油水分離器示意圖，增加一個以上的浮油回收區，可以有效改善出流水水質。

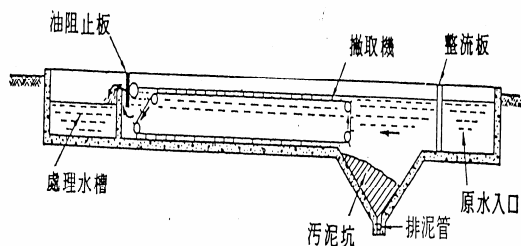
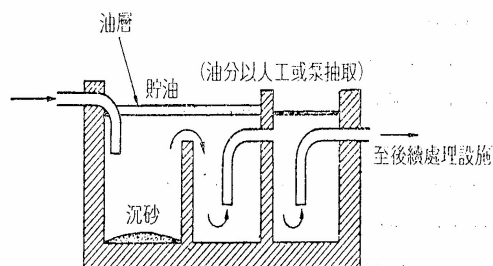


圖6 API油水分離器示意圖



圖一 多段式油脂截留器（例）

圖7 多段式API油水分離器

## (2)PPI油水分離器(Parallel-Plates Interceptor)

PPI為傳統API加裝平行傾斜板組的改良結構，由殼牌公司(Shell Oil Co.)於1950年推出問市。PPI上的平行板厚1.0~1.55 mm，傾斜45度，板間距20~50mm，因此當油粒進入平行板組後，可以很容易與平行板接觸而被“捕捉”，油在每一板之下層聚結後，沿著板面上移至液面，而被刮除。固體粒子則集結於板之上層面，然後相反方向滑降至底部，而被抽出槽體。此種分離器之基本構造如圖8。

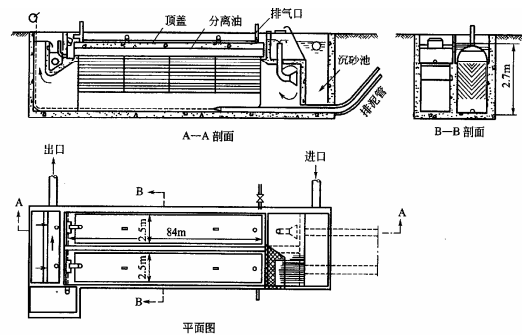


圖8 PPI油水分離器示意圖

PPI係根據傾斜板提高沉澱槽沉降面積的原理(有效面積為所有板的水平投影面積之和)而設計的，故能減少油水分離器之溢流率，同時比API的水力半徑小，雷諾數及福祿數(Froude Number)均減小，減少了亂流及短流的程度。PPI分離器可完全分離90um以上的油粒，60~90um的油粒去除率約90%；30~60um油粒去約80%。槽內平均流速= 0.4~0.6m/min，水力停留時間= 30min。

## (3)CPI分離器(Corrugated Plate Interceptor)

CPI是將PPI分離器中之平行板換成有波紋平行的浪板而已，如此可增加油粒與板之接觸面積，但並不增加板之投影面積，其板與水平夾角仍為45度，基本構造如圖9，此種改良式PPI結構，約在1970

年開發完成。其性能方面，大約粒徑在60um以上的油滴可完全去除，20~40um之油粒去除率約90%，0~20um之油粒去除率約60%。

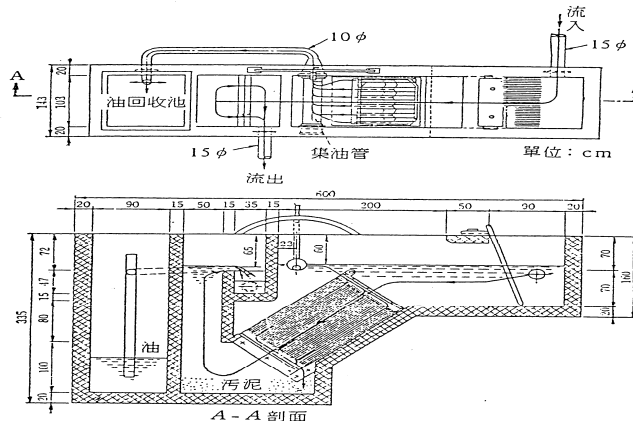


圖9 CPI油水分離器示意圖

CPI分離器一般包括一束12~48片波紋平行板(稱浪板箱)，板厚1.27mm，每片間隔20~50mm，當廢水在平行板之間流過時，較輕的油粒上浮到波紋之頂端，在上浮過程中，有聚集成較大油粒的作用。通常板的分離器，如PPI及CPI，僅需15~20%API所需的面積，故在建造費及空間需求上可以節省很多。槽內平均流速= 0.28m/min，停留時間= 15~30min，油脂的去除極限在50mg/L左右。

#### (4)改良式CPI分離器

改良式CPI分離器之設計並未脫離CPI之設計原理，但經由特殊設計之波浪板(Corrugated Plates)及其組合，儘可能的增加分離器之有效接觸面積，以製造粒子(油粒或沉降顆粒)與板，及粒子與粒子間之碰撞機會，提升處理效果。材質方面選用表面光滑、具疏油性、質量輕、耐腐蝕之聚酯玻璃。此外，減少分離器內流體紊流及產生之抑制水流之混動亦是改良型CPI分離器設計時要求之重點。目前已改良成功之CPI分離器形式很多，如 CYLINDRICAL GRAVITY DISPLACEMENT TYPE、SLANT RIB COALESCING TYPE及RECTANGULAR CHANNEL TYPE等等，圖10為SRC TYPE之基本構造之型式。廢水徑管線流入CPI分離池後，由分散隔板之作用，使水流分散、均勻流入SRC浪板箱之內，此時，較大顆粒之固體將直接落入污泥收集區中，而不進入SRC浪板箱。

SRC PACKS內有稜紋的板(RIBBED PLATES)是以與水流方向垂直的方式所排列的，板間距約20mm，從側面看去，稜紋板之安排與水平的夾角約為45度，如圖10(a)。從進流端向出水端提升。由於板之構造是具有稜紋的，因此，水流通過時與板之接觸面增大，這使得水中之油粒(小至20μ)先吸附於板之折角處

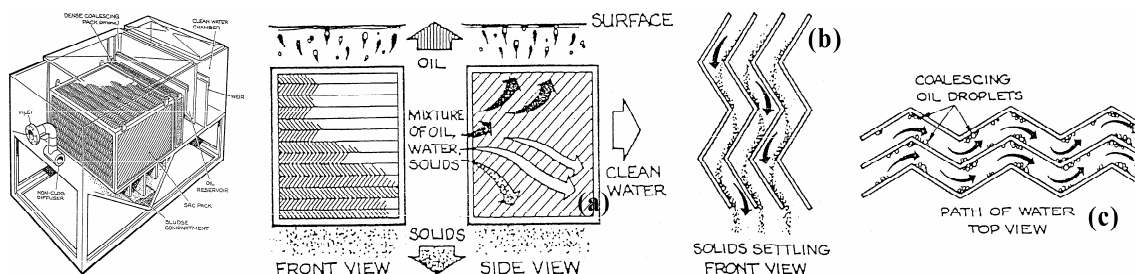


圖10 改良式CPI分離器(SRC)示意圖

，待油粒彼此凝聚成較大顆粒時，則浮力將會大於油與板間之吸附力，使得油粒脫離板面上升至水面，達到增進油水分離之效果，如圖10(b)。

水中之懸浮顆粒進入SRC PACKS後會撞擊到板上之稜紋，而經稜紋板之輸送而掉入污泥收集區內，如圖10(c)所示。具有45度斜角之污泥收集區是為了方便沈降污泥的移除。與水分離後之浮油渣與污泥，則再分別經由重力與機械加壓的方式脫離CPI分離池，送往後續的處理單元，CPI之放流水則送往下一單元，進行中和與混凝，準備進入DAF系統。圖11為另一種圓桶形改良式CPI分離器。

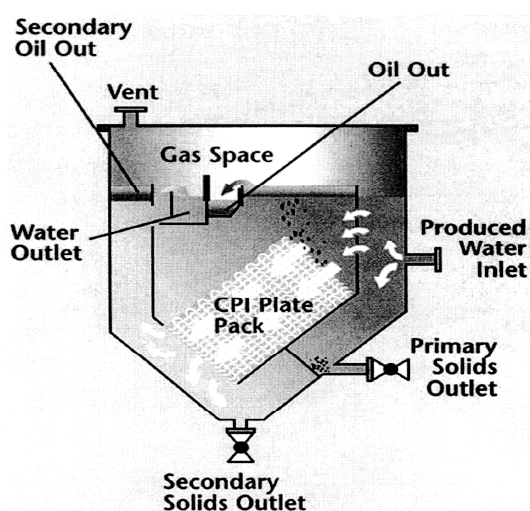


圖11 改良式CPI分離器(圓桶形)示意圖

### 3. 注意事項

CPI分離池之操作十分簡單，並沒有太複雜的機械設備或儀器，但為了確保CPI分離池的處理效果，下列幾點事項還是需要注意。

- (1)浮油的厚度需保持在適當的範圍之內。一般約為2英吋到14英吋之間。厚度太薄時，則水份亦可能溢流進入污油槽，太

厚時，則油份可能經由底端進入放流水槽；二者均會降低油水分離之效果。同時必須注意不使進流廢水之游離態油乳化。

- (2)污泥需適時清除。隨著進流水水質、水量的變化，污泥的沈積情況可能有所變化，清除之頻率與時機最好依實際狀況而定。
- (3)浪板箱需定時清洗。清洗方式，一般是利用加壓空氣或是水洗，以保持浪板箱內之清潔，避免油污沈積在浪板箱內，降低了CPI分離池的處理效果。

## 三、混凝及膠凝

### 1. 理論

水和廢水中難以借重力自然沉降之懸浮顆粒可分為膠體粒子及分子性粒子，前者直徑在 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之間，後者小於 $1\mu\text{m}$ 。因為其比重與水相當，若要借重力自然沉降，將其與水分離，可能需要靜置數十分鐘至數年之久，因此在水中常保持懸浮狀。環工上常使用混凝與膠凝藥劑，使上述難自然沉降物質形成較大膠羽，在隨後的浮除單元或沉澱單元中予以移除。

混凝作用(Coagulation)為於廢水中加入混凝劑並快混之，以破壞膠體與懸浮固體之穩定性，並促使被破壞穩定之顆粒凝集。膠凝作用(Flocculation)為於廢水中加入混凝助劑(高分子)慢速攪拌，以促使已凝集之顆粒繼續聚集，而形成可被浮除或快速沉降之較大型膠羽。

混凝的機制理論有四個：(1)電雙層壓縮；(2)電性中和；(3)沉澱物之混拌；(4)吸附及架橋作用。化學混凝作用包括上述四種現象中至少二項存在。

### 2. 混凝劑

在水處理中廣泛使用之混凝劑為硫酸鋁

及鐵鹽，硫酸鋁由於較便宜，比鐵鹽較常使用，然而鐵鹽較硫酸鋁有利的地方是pH值範圍較大。

對於混凝劑選擇時所需考慮的因素為：  
(1)適用範圍大；(2)混凝時間短；(3)膠羽沉降性好；(4)適合各種原水水質；(5)藥品性質安定，易於儲存及運輸；(6)價格便宜。

常用混凝劑種類及特性：

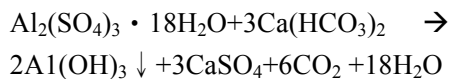
(1)硫酸鋁( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，又稱明礬)

A.特點：(pH適用範圍6.0~7.8)

- 適合各種原水水質，不增加色度，但脫色時pH值須調整至5。
- 價格便宜且無毒性。
- 所產生之膠羽較鬆弛，易被破壞。
- 與石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反應產生 $\text{CaSO}_4$ 。為永久硬度，若加入 $\text{NaOH}$ 則不會，但較貴。
- 於高濁度及低溫時，須加入助凝劑。
- 加量過多時會產生結晶而阻塞管線。

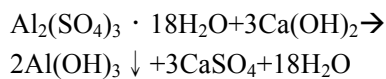
B.化學反應

a.與水中鹼度：

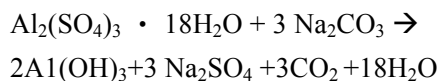


b.當水中鹼度不足時，可加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 石灰與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 蘇打灰反應：

與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反應：



與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 反應：



(2)多元(聚)氯化鋁(Poly Aluminum Chloride, PAC)

一般化學式為 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n} \cdot x\text{H}_2\text{O}]_m$  ( $3 < n < 5$ ,  $m \leq 10$ )，為鹼性多核錯化合物，分子量小於1000，含10~15%之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

A.特性：(pH適用範圍6.0~9.0)

a.較硫酸鋁而言，對高濁度膠凝效果佳，惟價格較貴。

b.對低濁度、高濁度或腐質性有色水之混凝效果好，低溫時效果也佳。

c.具有高價陽離子，架橋能力強，對於鹼度消耗少。

d.膠羽形成快，沉降性高，膠羽時間可以縮短。

B.PAC特點：

a.能形成 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{12}\text{O}]^{4+}$ ，具有4價正電荷。

b.分子量大能形成較大絮凝物，絮凝速度快。

c.較鐵鹽輕，故常被用於煉油廢水之混凝浮除單元，藥劑投入量：5-100mg/L。

(3)硫酸亞鐵( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，又稱綠礬)

硫酸亞鐵在水中與鹼度或石灰形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶解物，必須氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 才具混凝效果。

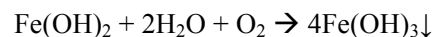
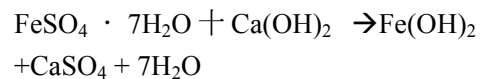
A.特性：(pH適用範圍8.5~11.0)

a.不產生 $\text{CO}_2$ ，對防蝕有幫助，且降低鹼度少，增加 $\text{CaSO}_4$ 永久硬度也少。

b.價格較硫酸鋁、PAC為低。

c.低溫影響小。

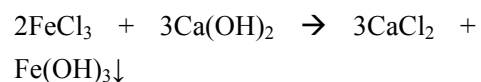
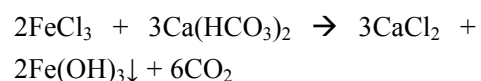
B.反應：



(4)氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )

(A)特性：適用於pH>3.5，適用於高色度之軟水及 $\text{H}_2\text{S}$ 去除。

(B)反應：



### 3. 混凝助劑

作為混凝助劑(又稱助凝劑)的高分子，是因其具有大分子量且長鏈的結構，造成架橋作用，進行膠羽團之有效凝集。常用的混凝助劑有：

- (1) 聚丙醯胺(Polyacrylamide, PAM)，分子式： $[\text{CH}_2\text{CHCONH}_2]_n$

PAM特點：PAM具有大分子量且長鏈的結構，分子量從數千到數百萬。因官能基的特性分為陰離子型(如 $-\text{COOH}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{OSO}_3\text{H}$ 等)陽離子型(如 $-\text{NH}_3\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2\text{OH}$ ， $-\text{CONH}_3\text{OH}$ )和非離子型。煉油廢水加入混凝劑後，因膠羽團略帶正電性，故在使用PAC之後常使用陰離子PAM，進行電性中和及架橋吸附作用，使膠羽團快速凝集，藥劑投入量：1~2mg/L。

- (2) 聚丙烯酸(Polyacrylic Acid, PAA)，分子式： $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2)_n$ ，及水合聚丙醯胺(Hydrated Polyacrylamide, HPAM)都屬於陰離子高分子。

- (3) 聚氯化己二烯二甲基胺(Poly - Diallyldimethyl- Ammonium Chloride, PDADMAC)，分子式： $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl})_n$ ，屬於陽離子高分子。

其中，廢水處理最常使用陰離子高分子，水合聚丙醯胺，其可被完全水解，分子量有150萬以上。但是聚丙烯醯胺在水中遇到陽離子(如 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 等)會產生絮凝沈降作用，而且降粘，因此配置成溶液時，要避免水中有過高的鈣鎂硬度。此外聚丙烯醯胺不易溶解，配置時需要有足夠的時間，一般使用濃度為0.1%，以免黏度過高，造成管線阻塞。

影響混凝作用之因素：

- (1) 混凝劑的種類及使用劑量。
- (2) 助凝劑的種類及使用劑量。
- (3) 混凝劑及助凝劑的使用次序，需先使用

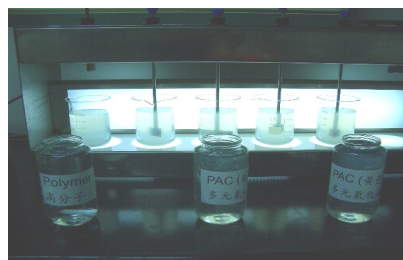
混凝劑，然後助凝劑。

- (4) pH值控制。
- (5) 混合攪拌情形。
- (6) 膠體本身特性。

為得到最佳的混凝效果，必須在實驗室先進行杯瓶試驗(Jar Test)，以取得上述上述(1)–(5)的最佳參數，步驟如下：

- (1) 取500ml樣品，逐次加入混凝劑，每次快混(轉速80~100rpm)1min，慢混3min(轉速約25rpm)，直到膠羽產生為止，記下所使用劑量。
- (2) 準備6個燒杯各放入500樣品，加入前面步驟得到的劑量，調整pH值= 4.0，5.0，6.0，7.0，8.0，9.0，再快混1min，慢混3min。
- (3) 停止攪拌靜止10~30min。
- (4) 分析上層澄清液，然後決定最適宜之pH值。
- (5) 重覆上述步驟，每次實驗控制最適宜之pH值，但是使用不同混凝劑及高分子，以決定最適當有效之加藥量。

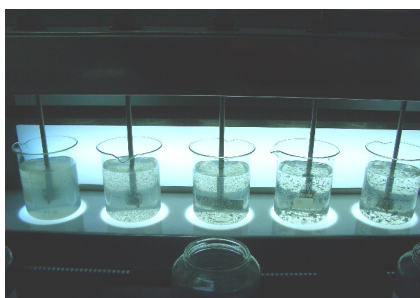
照片1~4為混凝杯瓶試驗之過程。



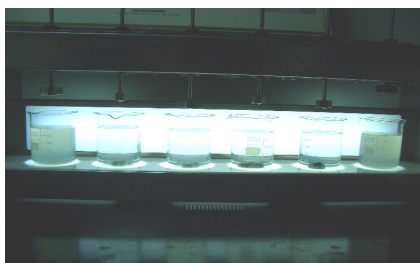
照片1 混凝杯瓶試驗－使用不同混凝劑及助凝劑



照片2 混凝杯瓶試驗－加入不同劑量



照片3 混凝杯瓶試驗－膠羽團逐漸產生



照片4 混凝杯瓶試驗－膠羽團沉澱後水質變清澈

## 四、加壓浮除

### 1. 浮除原理

浮除法在環境工程上已有超過30年以上的使用經驗，為去除水中懸浮固體、膠體及油脂的有效方法。依據亨利定律可知，溶解氣體量與氣體之分壓成正比，因此，在操作時一般均先增大操作壓力，使空氣過飽和的

溶於水中，待壓力降低後氣體即可自然的從水中析出，生成氣泡。浮除法的原理，便是使廢水中產生大量微小氣泡，並使這些微小氣泡與懸浮固體及油脂附著後，形成比水輕的物質，快速浮到水面，最後再刮除之，而使水質淨化。某目的雖與沉澱相同，但浮除更具有縮短時間、減少空間及提高處理效率的優點。舉例而言，利用注入氣泡使原來比重為1.01之粒子減至0.95，所產生的上浮拉力為重力沉澱拉力的5倍，上浮速度為下沉速度的20倍。

為了提高效率，浮除常與化學混凝合併使用，使微小顆粒形成較大的膠羽團；或是水中以離子狀或溶解狀態的污染物，通常在浮除之前，必須投入化學藥劑使形成沉澱物，再加以浮除。

### 2. 浮除法種類

浮除法可分為擴散空氣浮除法(Dispersed Air Flotation)及溶解空氣浮除法(Dissolved Air Flotation)二種。前者利用送風機或空壓機經過散氣板壓送空氣，或是利用高速攪拌，使空氣被吸入廢水中，而產生氣泡，如圖12及照片5的生引式空氣浮除機，英文Induced Air Flotation，簡稱IAF。後者可分為真空浮除式(Vacuum Flotation)及壓力浮除式(Pressure Flotation)二種。

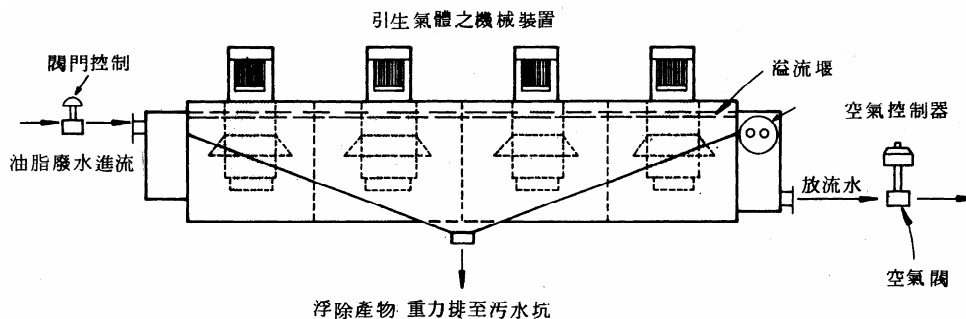


圖12 生引式空氣浮除機示意圖





照片5 生引式空氣浮除機實體外觀

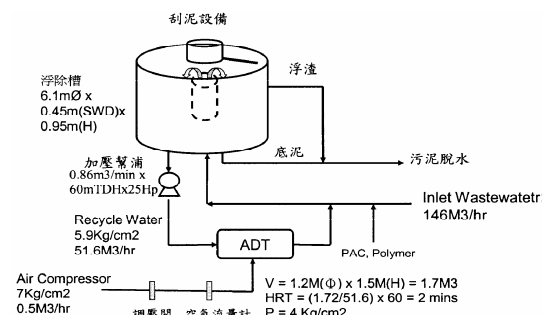


圖14 使用空壓機送空氣進入壓力槽內透過散氣板與水接觸

真空浮除式，是在常壓下廢水經曝氣後，再送入低壓槽，使水中溶解空氣被釋放出來，成為游離氣泡。

壓力浮除式是靠空壓機送空氣進入壓力槽內與水接觸，控制壓力槽在 $3\text{--}5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的壓力，此種方式又分三種方法：

- (1)直接導空氣入水中(圖13)，使空氣溶解於水中，再經減壓(至一大氣壓)釋放空氣，成為游離氣泡。

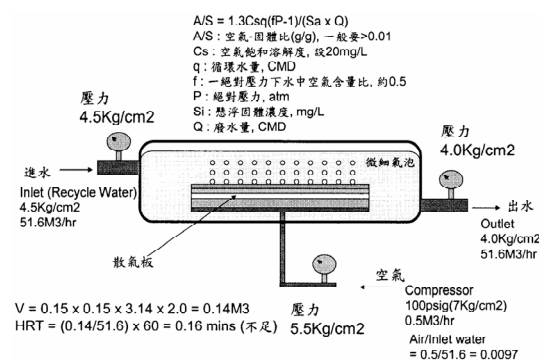


圖15 壓力槽內之散氣板

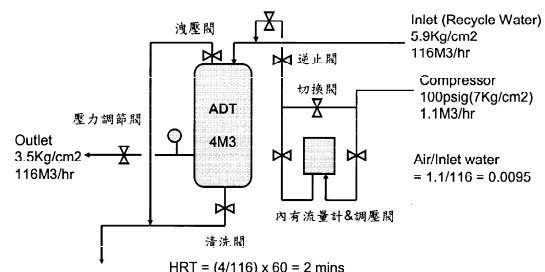


圖13 使用空壓機壓送空氣進入壓力槽內與水直接接觸

- (2)透過散氣板(圖14、15)，使空氣快速溶於水中，再經減壓(至一大氣壓)釋放空氣，成為游離氣泡。

- (3)使用文氏管原理之空氣吸入器(照片6)，將空氣直接吸入水中，同樣再經減壓(至一大氣壓)釋放空氣，成為游離氣泡。



照片6 文氏管原理之空氣吸入器

採用葉片高速攪拌方式，其所產生的氣泡，直徑約 $500\sim1,000\mu\text{m}$ ；使用空壓機加壓空氣，透過散氣板導產生氣泡的方式，當散氣板被阻塞或破損時(照片7、8、9)，產生的氣泡直徑亦相當大(約 $>1,000\mu\text{m}$ )，這麼大的氣泡不易與膠羽顆粒結合，故浮除效率較差。使用文氏管原理之空氣吸入器，亦會發生空氣吸入口被灰塵、污泥阻塞的情形，使效率變差。真空浮上(Vacuum Flotation)法中，廢水先在常壓狀態下曝氣後，再送入低壓槽中使壓力減低，而使溶解之空氣游離成氣泡，操作上較麻煩。



照片7 散氣板被阻塞造成破損情形



照片8 散氣板被阻塞情形



照片9 正常之散氣板外觀

而使用壓力浮除式，直接導空氣入水中，其操作方式為：廢水以加壓馬達送至壓力槽，同時空壓機壓送空氣，控制壓力槽壓力在 $3\sim5\text{kg}/\text{cm}^2$ ，將空氣溶於水中，停留時間至少30秒，再減壓將空氣由水中釋放出來，形成微小氣泡。此一方法，操作上較方便，同時沒有並無上述負面情形，而溶解氣體法所產生的氣泡約 $50\mu\text{m}$ ，比使用葉片轉動吸入及散氣板所產生氣泡小很多，可以有效地附著這些懸浮固體，提高處理效率，故一般較為工業界所廣為使用。

壓力浮除式，以空氣與水加壓方式又可分為A.全部加壓(無迴流)及B部份加壓(部份迴流)二種，前者是全部廢水都經過加壓使空氣溶解其中，後者是只有迴流部份廢水將其加壓，至於迴流量則仍以最適空氣與固體比(A/S值)來決定。在實務操作上全量加壓所需要的設備較大，不符合經濟效益，故一般採用部份加壓(迴流)方式。圖16為無迴流及部份迴流之壓力浮除處理流程。在構造上可分為矩形及圓形二種溶氣浮除設備，如圖17、18及照片10、11。



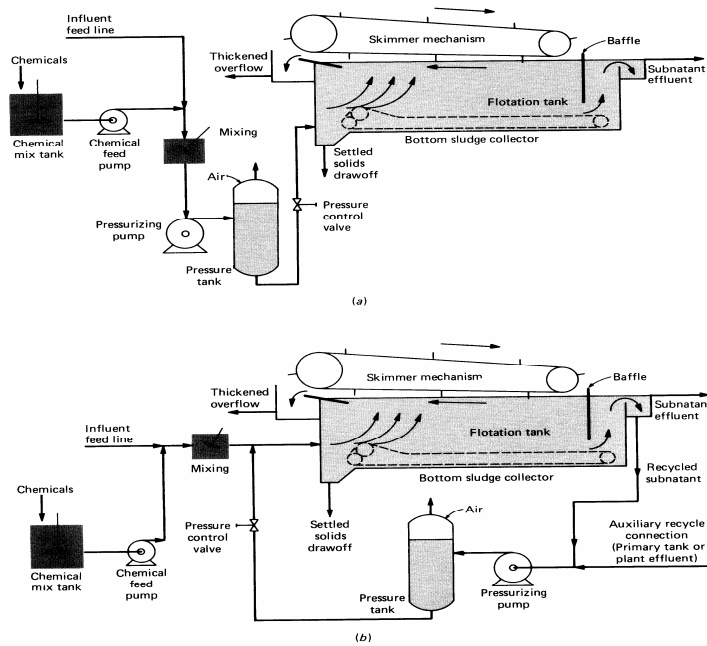


圖16 直接加壓式浮除處理流程示意圖(a)無迴流(b)部份迴流

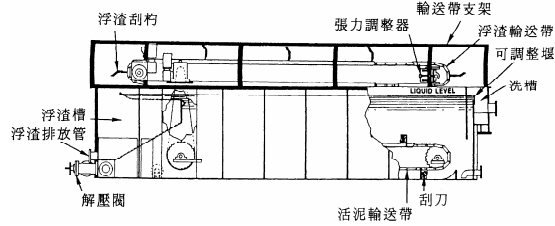


圖17 矩形壓力式溶氣浮除設備示意圖

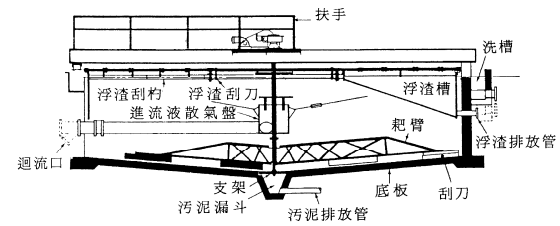


圖18 圓形壓力式溶氣浮除設備示意圖



照片10 矩形壓力式溶氣浮除實體外觀  
(林園廠)



照片11 圓形壓力式溶氣浮除實體外觀  
(高廠)

### 3.操作方式

迴流部份DAF處理後之放流水，經加壓(4.0kg/cm<sup>2</sup>)後，送往空氣溶解槽與送來之加壓空氣(7kg/cm<sup>2</sup>)，在壓力槽內混和，並停留一段時間，讓空氣充分溶解於水中，然後將迴流水釋壓迴流至浮除池進流口前，與加過混凝藥劑之廢水混合，再送入浮除槽中。

浮除槽池為DAF單元之中心設備，改變比重之懸浮固體快速上浮與水層分離，懸浮固體形成浮渣層，然而藉由設置於池上方之刮除機自表面刮除之，再經重力送到浮渣收集槽。槽內之沉積物由池底刮板刮除之，同樣送至浮渣收集槽，再送往污泥處理單元。

### 4.影浮除的效率的決定因素

#### (1)空氣－固體比

空氣－固體比(Air-to-solids Ratio, A/S)，簡稱氣－固比，其定義為可供浮除之空氣重與進流懸浮固體重之比。此一數值影響浮除的效率：a.放流水中油脂及懸浮固體量。

；b.浮除物質的上升速度，此速度控制溢流率和水力停留時間；c.浮除物中固體物的濃縮程度。一般A/S之適當範圍在0.02~0.04之間，但會因廢水及移除物之特性而不同而略有變化，為求慎重，可以在實驗室先做氣-固比vs出流水濃度圖，以取得合理數值。氣-固比增加時，被氣泡吸附而浮除的固體亦增加，導致出流水水質較清澈，直到一個限制值即不再明顯增加；反之，如果氣-固比減少，浮除系統的效果便會降低，導致出流水水質變得較混濁。通常可用放流水中所含的油脂或懸浮固體量來評估其處理效果，而在濃縮時，則以濃縮後之污泥固體量來評估。

氣－固比(A/S)由下式計算：

$$A = Cs(fP-1)q$$

$$S = SaQ$$

$$\frac{A}{S} = \frac{Cs(fP-1)q}{SaQ}$$

A＝一大氣壓下釋出氣體量，g/day

S＝懸浮固體量，g/day

Cs＝一大氣壓下空氣飽和溶解度，ml/L (30℃及40℃時分別為20.9及18.5mg/L)

f＝P壓力下，廢水中空氣溶解度/水中空氣溶解度(0.5-0.8)

P＝壓力槽壓力，大氣壓力＝ $\frac{p+14.7}{14.7}$  (p：psig, lb/in<sup>2</sup>)

1大氣壓＝14.7psig, (lb/in<sup>2</sup>)

p＝加壓槽壓力表壓力，psig

q＝迴流量，m<sup>3</sup>/day

Sa＝廢水懸浮固體濃度，mg/L

Q＝廢水流量，m<sup>3</sup>/day，當全量加壓時q＝Q

#### (2)迴流比

迴流比R＝q/Q，為加壓迴流水與進流廢水量之比。由上述公式可知，在一定操作壓力及廢水懸浮固體濃度之情況下，藉調節迴流比，可達到控制A/S之目的。在理論上，迴流量可由下式推算：  
加壓迴流量，m<sup>3</sup>/min＝(需要空氣量kg/min)/(溶解空氣量kg/m<sup>3</sup>)。

#### (3)加壓槽壓力

適當範圍在3~5Kg/cm<sup>2</sup>，壓力愈大，氣泡體積愈小，總表面積愈大，與膠羽碰撞機率愈大。

#### (4)停留時間

澄清液之懸浮固體隨在浮除槽內停留時間之增加而減少，上浮懸浮固體濃度隨時間而增加。根據浮除試驗，污泥上升之總試驗高度以及其所經歷之時間，可用下式推算成實際應用時所需之浮除時間：浮除時間＝試驗時間×(實際有效池深/試驗高度)。

#### (5)水溫

水中空氣溶解度隨溫度升高而降低。

## (6)離子濃度

一般離子濃度愈高，浮除效果愈差。

## 5.故障排除

假如浮除槽表面沒有浮渣產生，則可斷言浮除沒有效果，出流水將無法符合規範。主要的原因為：

- (1)迴流水加壓馬達故障無法送水或加壓。
- (2)散氣板破損，無法形成微小氣泡。
- (3)加壓槽內水力停留時間不足，空氣無法有效溶於水中。
- (4)混凝劑或助凝劑用量不足，解決方法為進行杯瓶試驗找出最佳加藥劑量。
- (5)混凝劑或助凝劑使用錯誤。
- (6)pH值控制錯誤。

## 6.DAF單元前添加粉狀活性碳(PAC)對BOD及COD去除率的影響

	實驗前廢水水質 (mg/L)	無添加PAC 時去除率 (%)	添加PAC (50~150mg/L) 時去除率(%)
BOD	45~95	27~70	76~94
COD	110~200	16~64	72~92.5

Malik L. Hamia\*, M.A. Al-Hashimib, M.M. Al-Dooric, "Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater", Desalination 216 (2007) 116-122

## 五、生物處理

## 1.傳統活性污泥生物處理

廢水生物處理(Biological Treatment)是利用微生物來分解廢水中的有機物及轉化某些無機物，以達到水質淨化的方法。按照微生物對氧的特性，可分為好氧處理(Aerobic Process)及厭氧處理(Anaerobic Process)二種。每一種處理方法按照微生物生長的方式，又可分為懸浮生長式(Suspended Growth Process)及附著生長式(Attached Growth Process)二種。對一般較無明顯生物毒性的廢水而言，這是最經濟的處理方法。

活性污泥法(Activated Sludge Process, A.S.P.)是目前被煉油廠廣為使用之廢水生物處理法，其處理程序如圖19。

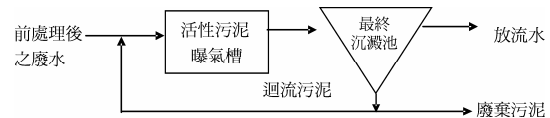
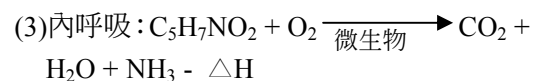
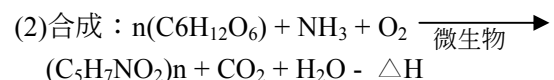
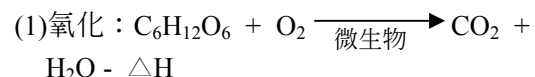


圖19 活性污泥處理流程示意圖

污水經前處理如欄污柵、沉砂池、油水分離、調整池、中和池、及化學混凝等單元處理後，仍含溶解性有機物(Dissolved Organic Matter)之廢水流入曝氣槽內，與池內經過培養的、呈懸浮生長式的好氧性微生物群相接觸。控制在適當的條件下，溶解性有機物被微生物氧化、合成，最後微生物利用其內呼吸作用，分解成CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O最終產物，及增殖微生物(生物污泥)。生物污泥於最終沉澱池(Final Sedimentation Basin)被沉澱分離，沉澱分離出之污泥(Sludge)，一部份連續迴流至曝氣槽(又稱迴流污泥Return Sludge)，以保持槽內有固定量的微生物；另一部份(又稱廢棄污泥wasted sludge)則排出另行處理丟棄。



## 2.煉油廢水硝化脫硝處理

為提高放流水水質，新的廢水場中之活性污泥生物處理單元，加入硝化脫硝處理程序規劃。廢水進入生物處理單元後，大部份的氮在曝氣(好氧)之活性污泥生物處理槽被氧化成硝酸氮，硝酸氮再迴流到無曝氣(缺氧)之活性污泥生物處理槽，進行脫硝反應，其處理程序如圖20，反應式如下：

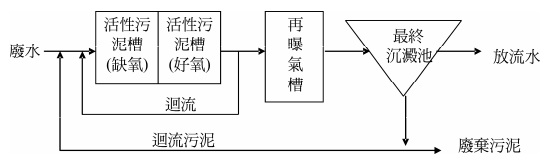
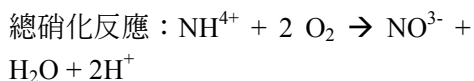
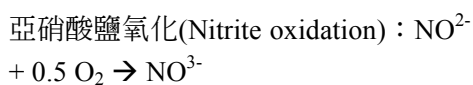
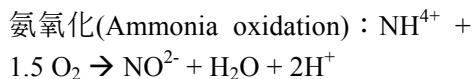


圖20 活性污泥處理硝化脫硝流程示意圖

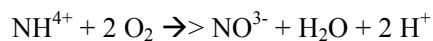
### (1)硝化反應

#### A.反應式



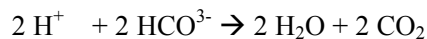
#### B.硝化反應結果

##### a.增加氧氣需求



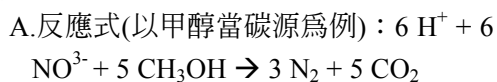
14 mg  $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$  需要  $(2 \times 32) = 64$  mg  $\text{O}_2/\text{L}$ , or 1 mg  $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$  需要  $64/14 = 4.57$  mg  $\text{O}_2/\text{L}$ 。

##### b.需要額外鹼度



需要鹼度:  $2 \times 50 = 100$  mg as  $\text{CaCO}_3/14$  mg  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  或  $7.14$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{mg}$   $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。

### (2)脫硝反應



#### B.脫硝反應結果

a.脫硝 1 mg  $\text{NO}_3^-\text{-N/L}$  需要 2.86 mg COD/L, 如包括脫硝菌本身生長需要, 脫硝 1 mg  $\text{NO}_3^-\text{-N/L}$  需要量可達 10 mg COD/mg  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。

b.另可鹼度可回復 3.57 mg  $\text{CaCO}_3/\text{mg}$   $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。

### 3.煉油廢水活性污泥程序控制條件

(1)曝氣槽內食微比要維持在一定範圍內 ( $0.2 \sim 0.4 \text{Kg BOD}_5/\text{kgMLSS-day}$ )。

(2)維持一定範圍的溶氧 ( $0.5 \sim 1.0 \text{mg/L}$  -- 標準活性污泥法約每公斤BOD需  $45 \sim 90 \text{m}^3$  的空氣量。由廢水量控制空氣加入量, 如標準活性污泥法每  $\text{m}^3$  的廢水量約需  $4 \sim 8$  倍的空氣體積量)。

(3)流至最終沉澱池之污泥要有良好的濃縮性及沉降性 (SVI應介於  $80 \sim 150 \text{ml/g}$ )。

(4)維持曝氣槽內活性污泥在一定的濃度 (煉油廠標準活性污泥法之MLSS約在  $2,500 \sim 3,500 \text{mg/L}$ )。

(5)營養份 ( $\text{BOD} : \text{N} : \text{P} : \text{Fe} = 100 : 5 : 1 : 0.5$ )。

(6)pH ( $8.0 \sim 9.0$ )。

### 4.活性污泥生物處理添加粉狀活性碳(PAC)對TOC及COD去除率的影響

	實驗前廢水水質 (mg/L)	無添加PAC時去除率 (%)	添加PAC (25~100mg/L) 時去除率 (%)
TOC	134	80.1	81.6~91.1
COD	612	85.3	87.4~91.7

註：在操作條件  $\text{MLSS} = 2,400 \sim 2,800 \text{mg/L}$ ,  $\text{HRT} = 10 \text{Hrs}$  下,  $\text{SRT} = 15$  天之效果 (摘自台灣中油公司77年報, 曾玲玲等人)

## 六、廢鹼液濕式氧化(WAO)處理

煉油過程中NaOH被用來洗滌去除異構化、重油轉化、重油加氫脫硫、蒸餾及重組等工場製程中產生的一些酸性雜質如：硫化氫 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、二硫化物 (Disulfides)、酚類 (Phenolics)、硫醇 (Mercaptan) 及硫酚 (Thiophenols) ... 等, 一般為循環使用, 當飽和時予以排掉即為廢鹼液。廢鹼液除了含有上述的雜質外還有一般被稱為聚合物先驅的短鏈烴化合物, 通

常廢鹼溶液呈深褐色，具有極刺激的臭味，高鹼度及高COD。目前最常使用的處理方法為濕式氧化(Wet Air Oxidation, WAO)，所謂濕式氧化是指在有水存在情形下，施加溫度壓力，及空氣，使有機物氧化之程序。處理流程如圖21。操作溫度150~320°C，壓力10~220 barg(約10.2-224Kg/cm<sup>2</sup>)。

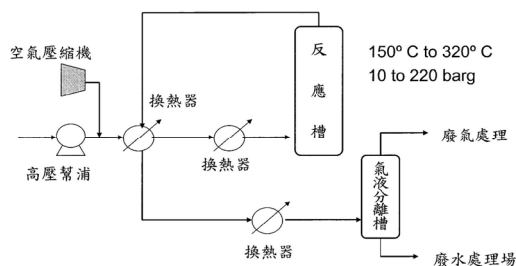
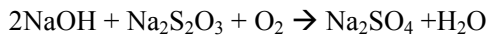
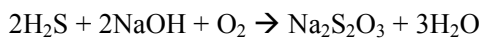


圖21 廢鹼液濕式氧化(WAO)處理(Zimpro)

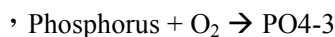
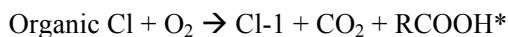
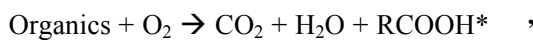
WAO氧化硫化氫之反應式如下：



理論上氧化1Kg硫化氫約需1Kg氧氣，約4M3空氣，但實際用量為理論值2~3倍。氧化1mole硫化氫釋放429.1KJ熱量。氧化1Kg硫化氫約需2.35Kg NaOH，產生約1Kg H<sub>2</sub>O。

某廠之廢鹼液COD=10,000~30,000mg/L，pH=12~14，WAO操作參數，P=90Kg/cm<sup>2</sup>，T=260°C，HRT=1hr，氣水體積比≥30，處理後COD=100~3,000 mg/L，pH=10~11。

WAO其他應用有：



## 參、煉油廠廢水回用

### 一、煉油廠已進行之廢水回用

#### 1. 製程廢水

酸水經汽提後回收當做原油脫鹽水。

#### 2. 純水工場逆洗水及水洗水

回收砂濾槽、活性炭吸附槽及2B3T後段較乾淨的逆洗及水洗手，當純水製造進料水。

#### 3. 冷凝水

回收來自各單元工場的低壓蒸汽冷凝水，當做冷卻水塔補充水。無污染的冷凝水當做超純水進料水，或是系統循環使用，如圖22。

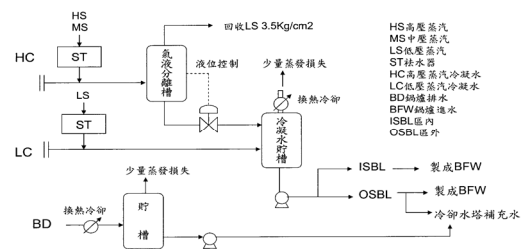


圖22 冷凝水及鍋爐排水回收示意圖

#### 4. 鍋爐排放水

鍋爐排放水回用到冷卻水塔。

#### 5. 廢水處理場放流水

(1)當草坪或景觀灌溉用，需考慮水鈉吸著率(Sodium Adsorption Ratio, SAR)及殘餘碳酸鹽(RSC)。

(2)當消防水、洗滌水、槽體試壓水、曝氣槽消泡水、脫水機濾布清洗水、停爐歲修清洗水、焚化爐煙灰灑水…等。

詳細調查一個煉油廠廠之用水及排水情形後，可以建立用水回平衡圖(圖23)，隨時檢討改善，以期將水資源做最有效的使用。

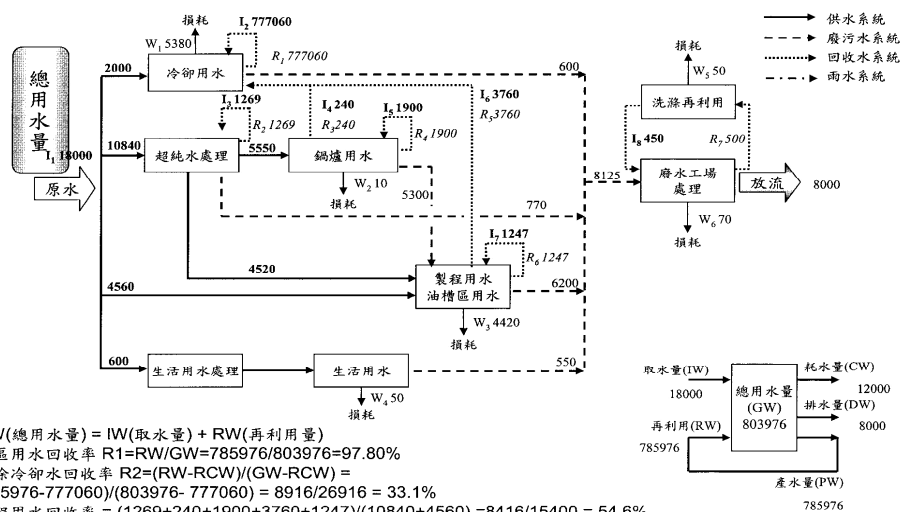


圖23 煉油廠用水平衡圖

## 二、國內煉油(類似)廢水處理回收案例(摘自台塑公司資料)

### 1. 台塑六輕節水及水回收

(1) 麥寮及海豐廢水處理場放流水處理回收 600噸/日及冷卻逆洗廢水處理後之放流水。

A. 製程廢水處理後之放流水回收評估：

a. 工研院處理流程：MF + UF + RO，處理成本48元/噸。(MF前使用混凝加壓浮去除SS，但發現Polymer會造成MF及UF膜阻塞。)

測試結果數值			
	放流水	RO出水	工業用水
導電度, $\mu S/cm$	1,800	<100	450
pH	7.8	7.5	7.5
總硬度, mg/L as $CaCO_3$	320	<10	240
$SiO_2$ , mg/L	6.9	--	8.5
COD, mg/L	55	<5	20
SS, mg/L	13	ND	5

回收率：50~55%

b. Hyflux處理流程：UF + RO，處理成本43元/噸。(有鑑於前試驗因高分子造成薄膜阻塞，故將測試水改為終沉池出流水(未加高分子)，但因UF無法去除廢水高濃色，致RO處理成本居高不下。)因此本案尚未完成評估。

測試結果數值			
	放流水	RO出水	工業用水
導電度, $\mu S/cm$	3,500	<100	450
pH	7.8	7.5	7.5
總硬度, mg/L as $CaCO_3$	320	<10	240
$SiO_2$ , mg/L	6.9	--	8.5
COD, mg/L	75	<5	20
SS, mg/L	18	ND	5

回收率：50~60%

B. 冷卻逆洗廢水處理後之放流水回收評估：

a. Toray處理流程：DMF(多層砂濾)+PF(精緻砂濾)+RO，處理成本23.6元/噸。

測試結果數值			
	冷卻逆洗廢水	RO出水	工業用水
導電度, $\mu\text{S}/\text{cm}$	3,200	<31	450
pH	7.8	7.4	7.5
總硬度, $\text{mg}/\text{L}$ as $\text{CaCO}_3$	1,550	<9	240
$\text{SiO}_2$ , $\text{mg}/\text{L}$	60	1.0	8.5
COD, $\text{mg}/\text{L}$	30	<5	20
SS, $\text{mg}/\text{L}$	10	ND	5

回收率：55~65%

- b. 鑫雅(海豐)處理流程：砂濾+EDR，處理成本15.1元/噸。(EDR對於陰、陽離子有去除效果，但是對未帶電荷之 $\text{SiO}_2$ 僅有10%的去除效果，也發現有結垢問題)

測試結果數值			
	冷卻逆洗廢水	EDR出水	工業用水
導電度, $\mu\text{S}/\text{cm}$	3,334	589	450
pH	7.8	7.4	7.5
總硬度, $\text{mg}/\text{L}$ as $\text{CaCO}_3$	1243	112	240
$\text{SiO}_2$ , $\text{mg}/\text{L}$	50	44	8.5
COD, $\text{mg}/\text{L}$	26	16	20
SS, $\text{mg}/\text{L}$	10	7	5

回收率：75~80%

- c. 堡辰(海豐)處理流程：袋式過濾+濾心過濾+活性炭吸附+預過濾，處理成本23.1元/噸。  
(袋式過濾+濾心過濾+活性炭吸附消耗品費用高，必需人工更換，頻率約18次/月，另外RO化學清洗頻率1次/2天，人力負擔大。)本案尚未完成評估。

測試結果數值			
	冷卻逆洗廢水	RO出水	工業用水
導電度, $\mu\text{S}/\text{cm}$	3,334	38	450
pH	7.8	6.56	7.5
總硬度, $\text{mg}/\text{L}$ as $\text{CaCO}_3$	1243	10	240
$\text{SiO}_2$ , $\text{mg}/\text{L}$	50	1	8.5
COD, $\text{mg}/\text{L}$	26	5	20
SS, $\text{mg}/\text{L}$	10	1	5

回收率：55%

- (2) 台化公司PTA純化製程廢水處理回收：  
PTA廠純化廢水經中和、調合、厭氧處理後，再使用MBR+RO處理，回收7,200噸/日到製程，回收率約8成，出水 $\text{EC}<10\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{COD}<50\text{mg}/\text{L}$ ，處理成本17.0元/噸，總投資費用4億6千萬，預計99年6月完工。(初設費：6.4萬/噸產水)

項目	TA廢水	水質要求	RO產水	混床離子交換樹脂產水
回收率		>80%	>80%	>80%
pH	6.5-7.5	6-8	6.6	6.5
COD, $\text{mg}/\text{L}$	1500	<50	14.9	ND
導電度, $\mu\text{S}/\text{cm}$	3,500	<10	5.9	0.6
Na, $\text{mg}/\text{L}$	150	0.1	1.12	0.08
Br, $\text{mg}/\text{L}$	11	0.02	0.04	ND
Cl, $\text{mg}/\text{L}$	<1	0.02	0.04	ND

註：因RO出水仍不符規範，故再增加混床離子交換樹脂單元。

- (3) 冷卻水塔排放水處理回收：  
A. 台塑石化烯烴二廠處理流程：奇異公司UF(ZeeWeed 沉浸式中空纖維膜)+RO，處理後回冷卻水塔當補充水。

水質比較	冷卻水塔 排放水	工業 用水	UF+RO 出水
M-鹼度	30-40	100-150	<40
Ca-硬度	1,100-1200	130-180	<50
Fe, mg/L	<0.2	<0.1	Trace
Cu, mg/L	<0.02	10-15	Trace
Cl, mg/L	50-100	1-5	<30
SO <sub>4</sub> , mg/L	1,200-2,000	90-110	<100
SiO <sub>2</sub> , mg/L	50-65	8-10	<10
SS, mg/L	1-5	-	Trace
導電度μS/cm	2,500-3,500	450-550	<250
COD,mg/L	10-40	-	<15

UF回收率：90%，RO回收率：52%，總回收率：47%

B.台化公司各冷卻水塔排放水：化學凝後當排煙脫硫洗滌水。

## 2.中美和廢水處理回收

(摘自Dr. Joseph M. Wong論文資料)

中美和PTA製程廢水及冷卻水塔排水合計約9,000CMD，經處理後，回收率74%，亦即約6,600CMD。圖24為廢水處理回收方塊流程圖，圖25為廢水處理回收系統與水供應系統關係圖。廠內PTA廢水經有機廢水處理系統(Organic Wastewater Treatment System, OWWTS)後放流水，與冷卻水塔排放水混合，先經次氯酸鈉氧化、雙濾料塔過濾、活性炭吸附、再過濾、UF、UV、RO、脫氣，導電度<200 uS/cm，回收進入超純水製造系統，做成超純水。總投資美金1仟5佰萬元，一年操作維護費美金2.5佰萬，估計一年節省水及廢水處理費約美金8佰萬，相減後一年淨節省美金5.5佰萬。主要原因在於回收水導電度低(<250us/cm)，而原水導電度750us/cm，因此可以大幅減少後續離子交換樹脂的再生頻率，減少再生藥劑的使用及排放廢液的處理費。水回收 O&M 費用為美金 1.04/M<sup>3</sup> (2,500,000美元/(365\*6,600M<sup>3</sup>))，約新台幣34元/m<sup>3</sup>。

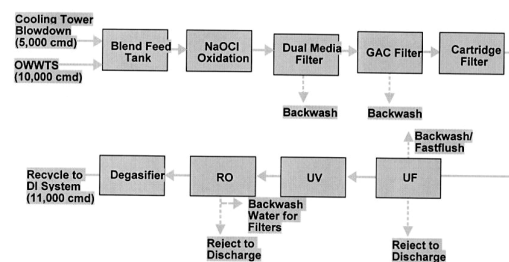


圖24 中美和廢水處理回收方塊流程圖

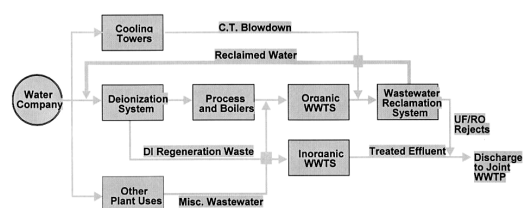


圖25 中美和廢水處理回收系統與水供應系統關係圖

## 3.中鋼公司廢水處理回收(摘自中宇公司資料)

中鋼公司目前每日用水量16萬噸，放水量4.8萬噸。廢水收集及處理系統如圖26，煉焦廢水因其COD與氨偏高，故與衛生廢水進現有廢水處理場處理後放流。其只回收含有機物較少之冷卻水塔排放水、洗塵廢水及冷軋廢水處理後出水，進行脫鹽處理。

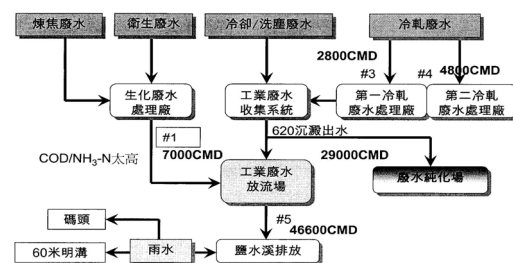


圖26 中鋼公司廢水收集及處理系統



處理水量2.8萬噸/日，處理程序UF+RO，產製純水4,500噸/日。處理程序UF+RO+IE，產製純水4,500噸/日，合計回收量13,500噸/日(純水+超純水)。全部工程於98.08完成試俾開始投產，投資費用：機械土木約4億5,500萬+儀電約1.3億+加中鋼供料約2.6億=8億4,500萬，建造單價約6.26萬元/噸水，使用10年，設備折舊費8,450萬元/年，即17.1元/噸水，操作費15元/噸水，合計處理成本(含設備折舊) $17.1 + 15 \div 32.1$ 元/噸。

其脫鹽處理程序如圖27，上述之原水先經纖維過濾系統、超過濾系統，去除懸浮粒子後，再經逆滲透及離子交換樹脂系統進行脫鹽處理。

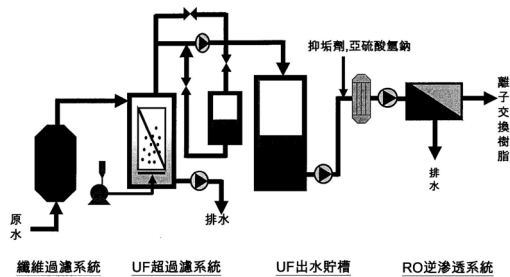


圖27 中鋼公司廢水純化脫鹽處理程序

各階段的水質分析如下表，原水導電度約4,000 $\mu$ S/cm，經過RO處理後，導電度約100 $\mu$ S/cm，再經過離子交換樹脂處理後，導電度小於0.2 $\mu$ S/cm(約0.01 $\mu$ S/cm)。

## 肆、結 論

1. 煉油廠廢水二級生物處理後之放流水以UF+RO或MF+EDR處理為常用之回收高級處理組合，出水可做為超純水系統進料水。唯畢竟各種廢水品質差異性很大，同業

的煉油石化廢水也是如此，因此先進行模廠的試驗評估，仍是不可少的步驟。

2. 要進行廢水回收，各煉油石化廠現有處理系統效率之正常發揮甚至效能提升是相當重要的，不能只寄望增加UF+RO或MF+EDR單元就可解決一切問題。在未來實施水回收前，現場之管理及設施改善仍必須繼續進行，如源頭減廢及廢水分流規劃…等，以降低處理成本及達到事半功倍的效果。

3. 做廢水回收再利用，最重要的是要從觀念上做到：「清潔生產重於源頭減廢」、「源頭減廢重於管末處理」及「節水重於水回收再利用」。由製程的改善做起，減少廢氣、廢棄物及廢水的產生，每個製程用水合理化以節約用水，才能產生最大的效益。

## 參考文獻

- (1) 桃園煉油廠水資源利用規劃，張士元，中油公司煉研所1995年度報告。
- (2) 水處理研究—煉油廠水資源規劃，黃冬梨、張士元、涂茂園，中油公司煉研所1996年度報告。
- (3) 石化業廢水處理技術研究研討會論文集，中美水質保護環保技術合作研討會，中山大學主辦，2001.12。
- (4) 「石油及化學製品業工業用水效率提升及回收再利用」技術手冊，經濟部工業局，2003。
- (5) 六輕節水及水資源開發研討觀摩會，台塑公司，2009.6.23。
- (6) 中鋼工業廢水回收工程系統說明，中宇公司，2009.6。