

污染防治技術

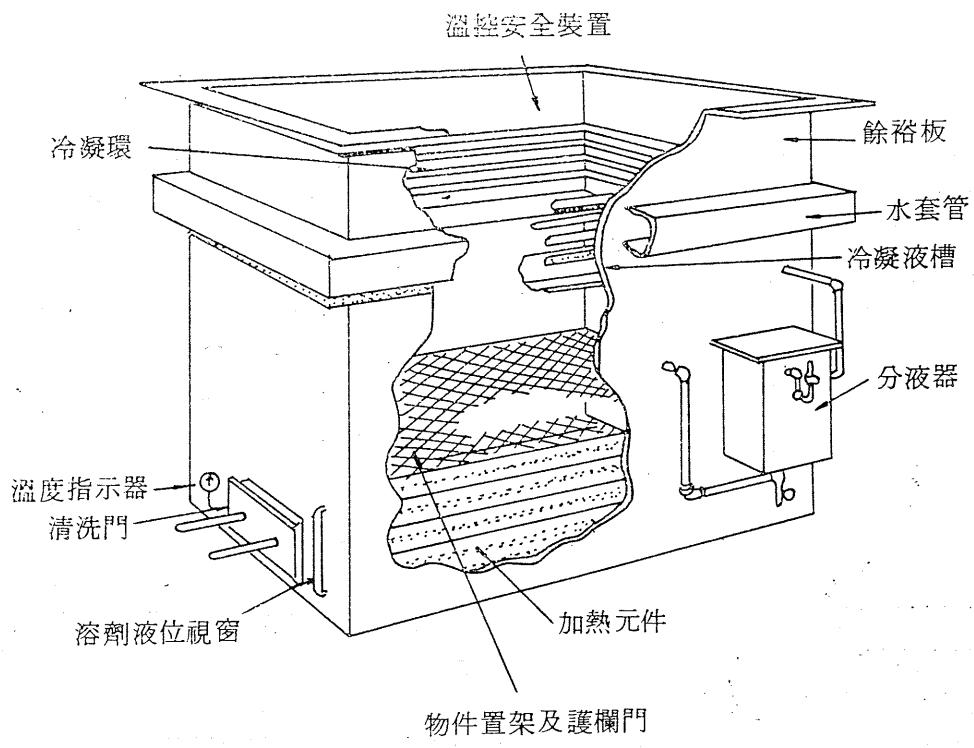
廠內改善

溶劑脫脂過程之污染控制及廢溶劑回收技術

鄭清宗*

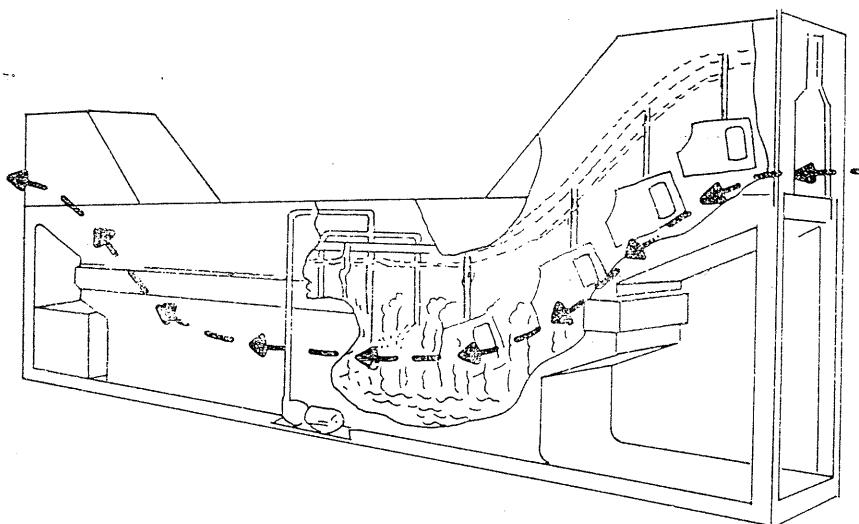
一、前言

金屬表面附著有機械油、油脂等污垢，若未施行前處理工程而直接塗裝時，則塗料將因而遲遲不乾或剝落而使塗裝效果不良，因此必須先經過脫脂（degreasing）過程予以去除；其去除方法大致可分為兩類，即水溶液清洗法及有機溶劑清洗，分述如下：



圖一 上口開放槽式脫脂帶

* 中鼎工程股份有限公司環境工程專案室專案設計經理



圖二 密閉輸送帶式脫脂器

1. 水溶液清洗法：可分為鹼液脫脂法及乳化劑的脫脂法兩種。此系統必須裝振盪器及乾燥器，但是無有機溶劑揮發溢出之慮。

2. 有機溶劑清洗法：是較常使用的脫脂法，可分為汽化脫脂法及液態脫脂法，汽化脫脂法是蒸煮有機溶劑（一般為非可燃性含鹵素之溶劑）使工作物上的油污垢因蒸氣凝結其上而洗除之，其裝置有兩種型式即上口開放槽式（open top tanks）及密閉輸送帶式（closed-conveyorized systems），圖一為上口開放槽式；圖二為密閉輸送帶式。液態脫脂法，是將工作物浸於鹼的溶劑室內，在此它將受到搖晃而產生一種洗滌作用，然後將此工作物移至另一清潔的溶劑室中清洗。

脫脂過程中使用之有機溶劑若未予以有效的控制，將對現場操作人員造成健康之危害，表一所示為常用有機溶劑之恕限值（Threshold Limit Value, TLV）及其沸點。此外，脫脂過程產生之廢有機溶劑若未加以妥善之處理或回收，亦將對環境造成危害，故本文擬就溶劑脫脂過程之污染控制及回收技術加以說明，以供業者參考。

二、降低溶劑排放之製程改善措施

從製程上改善以降低污染物質的排放量，為工廠執行污染防治很重要的觀念。欲降低脫脂過程中溶劑之排放量可從製程上採取下列措施：

1. 脫脂（清洗）方法之改變

研究改用水溶液（Water-Based）脫脂的可能性。如此不但可避免溶劑蒸氣釋出之毒性及發火性，同時亦可避免廢棄溶劑處理之問題。值得注意的是，有機溶劑脫脂法所造成的公害問題主要是空氣污染。而水溶液脫脂法則是廢水。

表一 常用汽化脫脂溶劑之恕限值 (TLV) 及沸點

溶劑	恕限值 (PPM)	沸點 (°C)
三氯乙烯 (trichloroethylene)	100	87
三氯乙烷 (1, 1, 1-trichloroethane)	350	74
二氯乙烯 (1, 1-dichloroethylene)	500	40
三氯三氟乙烷 (trichlorotrifluoroethylene)	1,000	48
四氯乙烯 (perchloroethylene)	100	121

2. 溶劑之改變

改用毒性低或污染性較低之溶劑。

3. 脫脂槽之改善

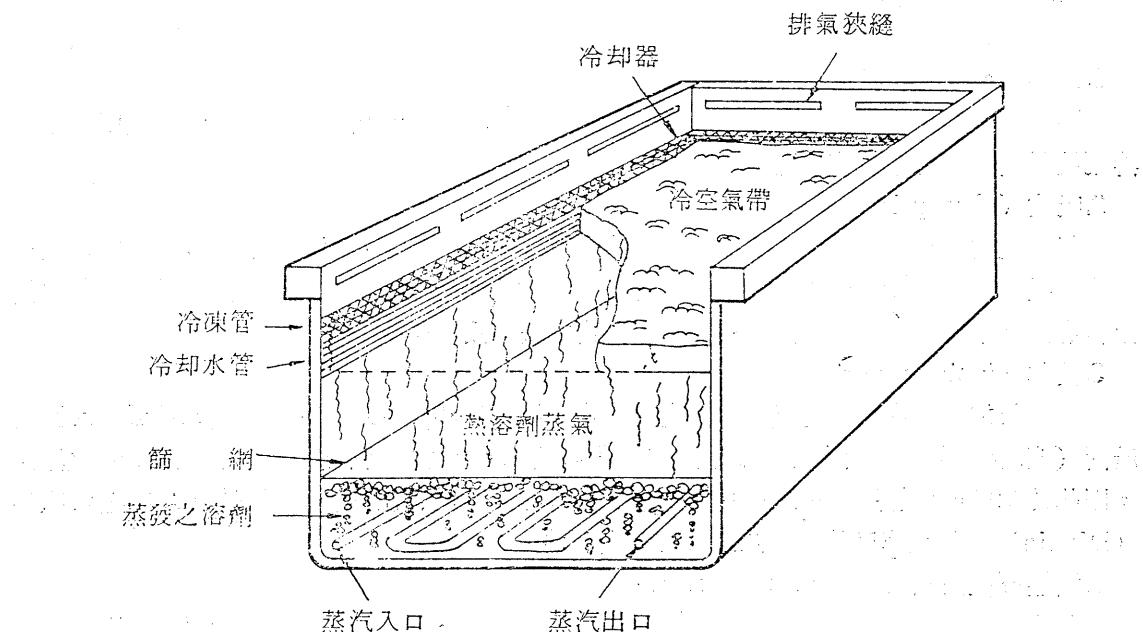
藉着下列措失可減少溶劑蒸氣之釋出

(1)槽上加蓋

此僅適用於上口開放式脫脂槽，其為在槽上裝置自動蓋，在脫脂進行中可自動將槽蓋住，如此可減少25~60%之溶劑釋出量。

(2)增加脫脂槽邊之餘裕高 (freeboard)

氯化脫脂槽的餘裕高為自溶劑蒸氣上緣至槽頂的高度，根據試驗，若將餘裕高從50%之槽寬提高為75%槽寬時，可減少溶劑釋出量25~55%。請參見圖一。



圖三 具有上部冷卻裝置之脫脂槽

(3)加裝冷卻器

在溶劑蒸氣上部之槽四周裝置冷凍管，使在溶劑蒸氣之上部造成冷卻帶，如此可減少溶劑釋出量40~60%。請參見圖三。

(4)溶劑蒸氣之蒸餾／回收

將槽頂釋出之溶劑蒸氣利用活性炭加以吸附及蒸餾回收後，可放回脫脂槽中再利用，如此約可使回收率達80%。

(5)控制零件自脫脂槽中移出之速度

依據試驗，若將欲脫脂之物件以3.3m/min之緩慢速度浸入或移出脫脂槽，則能使溶劑有效的滴落回槽中，而對於某些形狀特殊之零件，則在移出時可能需一面加以旋轉。

(6)滴留盤

在零件剛自槽出移出時，若能在該區域之零件下面裝置滴留盤，則可將滴落之溶劑收集回流至槽中。

三、處理溶劑排放之技術

影響控制這些脫脂用溶劑排放技術的因素包括：

- 1.廢氣中溶劑之濃度。
- 2.廢氣之流量。
- 3.廢氣之溫度。
- 4.捕集廢氣之效率。

處理這些溶劑排放的技術包括下列方式：

1.冷凝 (condensation)

將溶劑蒸氣予以冷凝使用溶液體。此方法尤其是在廢氣流量小，廢氣中溶劑濃度高且此溶劑較昂貴時，可考慮使用之。

2.吸收 (absorption)

氣體吸收原理為以氣體——液體接觸的方式，使氣體分離。利用廢氣中溶劑氣體在液相（液體吸收劑，absorbent）中之溶解度差異而消除處理這些溶劑氣體。由於脫脂溶劑常使用含有鹵素之碳氫化合物，因此目前並無適當的液體吸收劑。

3.焚化 (incineration)

將廢氣施予適當比例的氧氣、溫度（通常 $650^{\circ}\text{C} \sim 820^{\circ}\text{C}$ ）、擾流（turbulence）及時間（即燃燒時間）使之變成無害之二氧化碳及水。然而，廢氣中含有不少之鹵素化溶劑，因此焚化處理可能造成一些更具污染性的化合物，例如鹽酸氣、氫氟酸氣；甚至戴歐辛（Dioxin），故實施應特別注意二次公害之防治。

4.活性碳吸附法 (carbon adsorption)

吸附法，尤其是活性碳吸附法，是處理脫脂用溶劑氣體之最有效的控制系統，因此在此將較為詳細的描述。

活性碳吸附技術為使用可再生的活性碳以去除廢氣中之污染物，此過程包括三個明顯的階段 (phases) 即吸附、脫附及被吸附物之回收。此吸附之原理為基於被吸附之氣體分子與吸附劑上固體表面分子之間的吸引力所造成，而此吸引力主要為凡得瓦爾力 (Van Der Waals force)，即物理吸附 (physical adsorption)，因此施予適當手段 (例如通蒸氣) 可使吸附劑上的被吸附物被帶走而去除，使得吸附劑可反覆使用。除了物理吸附外，尚有化學吸附 (chemical adsorption)，其發生於被吸附氣體分子與固體表面分子形成化學鍵，因此其去除較為困難。

目前最好的吸附劑為活性碳 (activated carbon) 及矽膠 (silica gel)；由於後者有吸水性，因此前者是最被廣泛使用的。這些吸附劑皆為多孔性粒狀固體，因此具有很高的表面積。

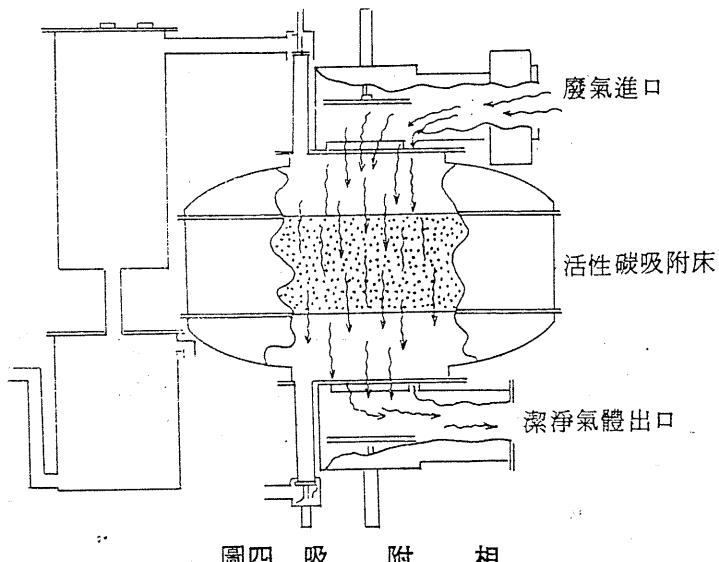
(1) 進入活性碳吸附床之廢氣狀態

廢氣中除了欲吸附之污染物體外，尚摻雜一些雜質，例如粉塵、焦油 (tars)、礦物質 (minerals) 等，這些雜質會堵塞活性碳之細孔而降低其吸附效率，並且可能導致不利的化學反應；至於廢氣中之水份則較無關係，為了解決這些問題，一般在吸附床前應加裝一過濾器 (filter)。

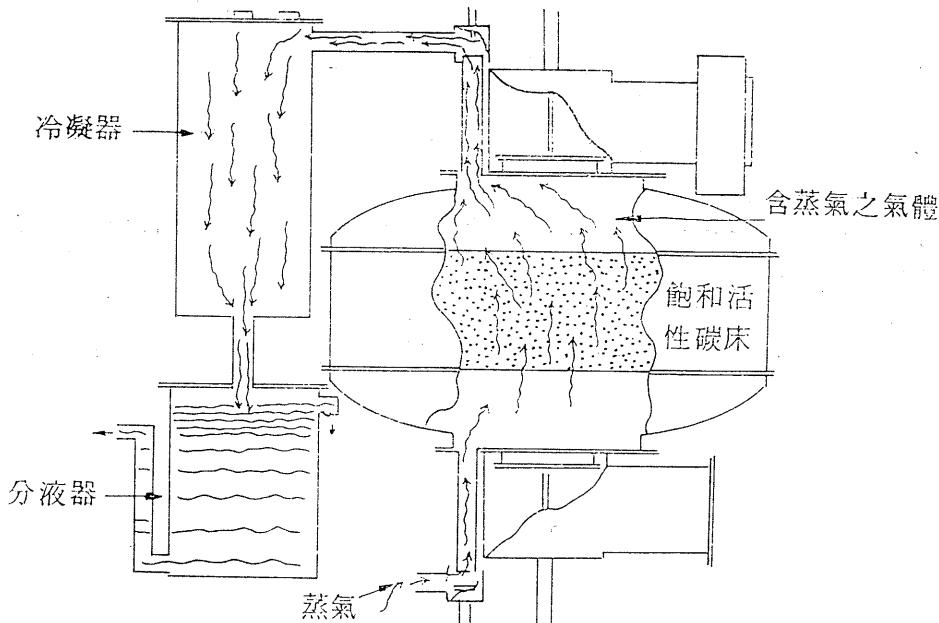
(2) 吸附階段 (adsorption phase)

圖四為一個吸附系統。影響活性碳吸附效率之因素，包括：

- (a) 廢氣流速及方向：一般流向採取由上至下的方向，因為可允許使用更大的流速而不致於產生吸附劑之流失 (entrainment)；而流速大小則受限於活性碳被氣流破損之可能及吸附帶 (mass transfer zone, MTZ) 之高度。通常吸附帶之高度約為 5 公分，若通氣流速提高，則會增加吸附帶之厚度，亦即當活性碳吸附床被「貫穿」 (Breakthrough) 時，尚有較多的活性碳未完全發揮其作用。
- (b) 親和性之吸附 (preferential adsorption)：高沸點之分子及較不具極性之分子較



圖四 吸 附 相



圖五 脫附及回收

易被吸附。

(c) 溫度：吸附過程為一放熱過程，此熱源會稍降低吸附劑之吸附效率。對一般脫脂槽之廢棄而言，大約使活性炭吸附床之溫度升高 $5 \sim 10^\circ\text{C}$

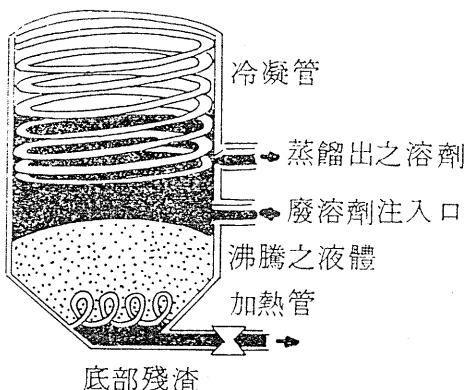
(d) 吸附劑之選擇：考慮的因素包括表面積、孔徑、機械性強度、粒徑、床高、被吸附氣體之濃度、床之操作壓力及床之幾何形狀等。一般活性碳之孔徑為 $10 \sim 1,000\text{\AA}$ ，其表面積約為 $500 \sim 1,500\text{m}^2/\text{g}$ ，活性碳吸附床之高度約為 0.5~1 公尺。

3. 脫附 (desorption) 及回收階段

一旦活性碳吸附劑吸附飽和，可行拋棄或再生此吸附劑，然而由於活性碳價格昂貴，一般採行再生的方式來處理，如圖五所示，所用的再生氣體為蒸氣。常用的再生方式有兩種，視回收溶劑中水分含量而定，一般若水分與溶劑比值小於 $3 \sim 5$ 時，可直接藉離心方式加以分離，而若比值大於上述值時，則宜採用蒸餾法。

四、廢溶劑之回收技術

廢溶劑具有高度的可回收性，若不加以回收而任意棄置，則因鹵化有機溶劑在環境中具有穩定持續之毒性，且揮發性有機溶劑可能揮發造成空氣污染甚至火災等。美國環境保護署 (EPA) 已公告含鹵化有機物 1,000 ppm 以上之廢溶劑自 1987 年 7 月 8 日以後不得再做掩埋處置。廢溶劑之回收或再利用方式主要可分為三大類，第一類為濃縮，例如蒸餾、蒸發濃縮及蒸汽脫除等；第二類為精煉，如分餾；第三類為利用做燃料，如做為工業鍋爐之燃料，或注入水泥窯、石灰窯或煉鋼爐中燃燒。本文將各種蒸餾方法加以介紹如下：



圖六 簡單蒸餾器構造圖

1. 簡單蒸餾 (Simple distillation)

簡單蒸餾法係將廢溶劑置於簡單之蒸餾器中（如圖六所示），而自底部以蒸汽或加熱管將廢溶劑蒸發，蒸發之氣體則經冷凝後收集至另一容器。簡單蒸餾通常亦能回收高純度的溶劑。一般而言，慢速的蒸餾或廢溶劑中之成分具有不同之蒸氣壓時，更有利於蒸餾分離。蒸餾器設計時，可以考慮將部分的冷卻蒸氣回流至蒸餾器，如此可增加回收溶劑的純度。市售之簡單蒸餾器之能量有小至0.6加侖／時者，亦有大至500加侖／時，廢溶劑中之允許之固體物含量可達30~60%。

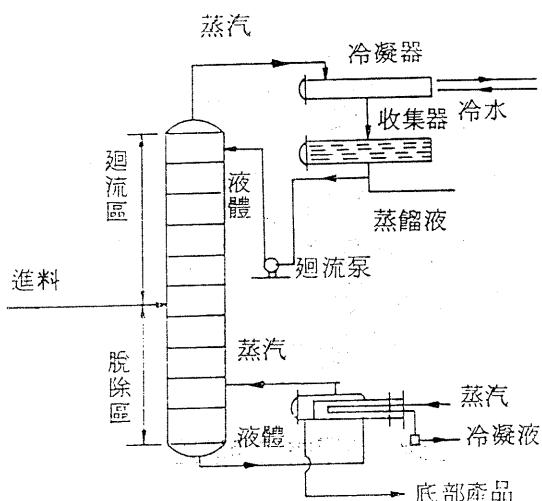
2. 真空蒸餾 (Vacuum distillation)

真空蒸餾可應用於分離共沸物，蒸餾在低於一大氣壓之狀態下進行。真空蒸餾器通常包括一真空泵及密封之蒸餾塔。當蒸餾塔中之壓力改變，則會改變共沸物、蒸氣相中之組成。若同時使用一真空蒸餾塔及一加壓蒸餾塔，則可將對壓力極敏感之共沸物混合物加以分離。

利用真空蒸餾技術，可自大部分為非揮性之殘餘物中分離出揮發性之有機化合物，例如自油漆殘渣中分離有機溶劑。

3. 分餾 (Fractional distillation)

分餾係藉着廢溶劑中各種成份不同之揮發性之特性，而加以蒸餾分離之技術。分餾裝置之一例如圖七所示之分餾塔，欲進行分餾之廢溶液自分餾塔之中間定量連續注入，在注入點之上部稱為迴流區 (Recycling section)，而注入下部為脫除區 (stripping section)，分餾塔之下端連結一再熱鍋爐 (reboiler) 以便將冷凝液加再熱，為蒸氣迴流至分餾塔中，如此可使複雜之混合液獲得更加之分離效果。美國環境保護署曾經利用一直徑10吋，高度6呎容量500加侖之充填式分餾塔，進行一項現場試驗，自一含水量3.59%之廢溶劑中回收甲醇、甲基乙基甲酮及二氯甲烷，其試驗數據如表二所示。由表中顯示，沸點最低之二氯甲烷最早被蒸發出來，而在第一道產品 (first product cut) 時有最高之濃度，而在後續之產品 (product cuts) 中則次第降低。甲醇之濃度在各道產品中均十分穩定。而沸點最高之甲基



圖七 連續式分餾塔流程圖

乙基甲酮之濃度在第一道產品中最低，而在後續各道產品中則次第增高。

表二 美國 EPA 充填式分餾塔模廠試驗結果

化 合 物	沸 點 (°C)	濃 度 (g/l)					
		進 料	塔底殘液	產品 (product cut)			
				1	2	3	4
甲 醇 (Methanol)	64.5	300	230	160	190	180	190
二 氯 甲 烷 (Methylene Chloride)	40.0	460	<0.5	1,100	710	590	58
甲基乙基甲酮 (Methyl Ethyl Ketone)	79.6	240	370	42	65	280	340

4. 蒸氣脫除法 (steam stripping)

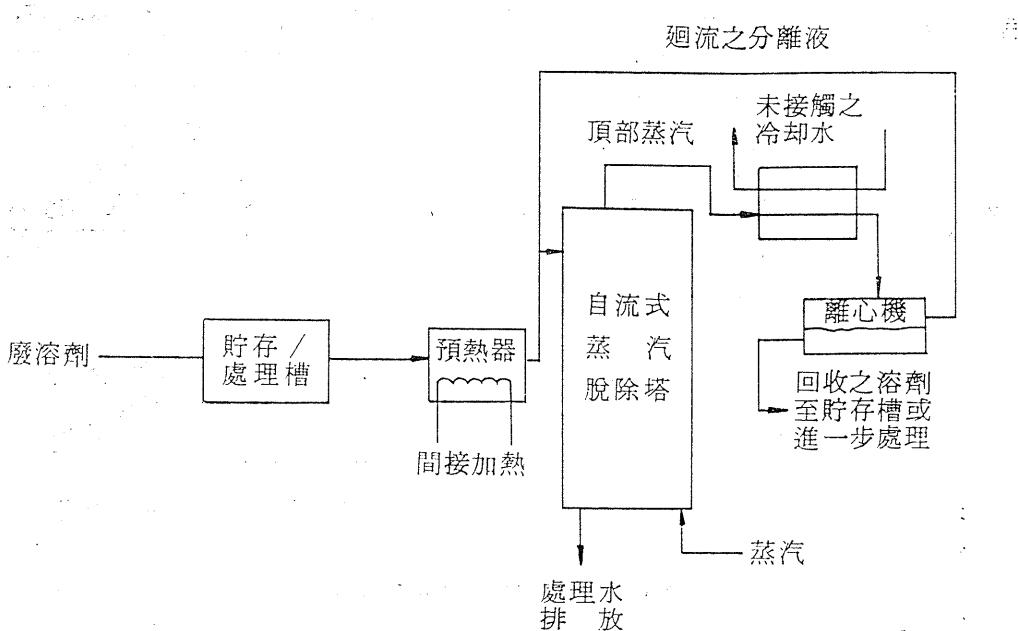
如圖八所示為一典型之蒸氣脫除法流程。廢溶劑自脫除塔之上部注入而藉重力落下，蒸氣則自脫除塔之下部往上昇，當兩者相遇時，廢溶劑中之有機化合物被蒸發隨着蒸氣自塔之上部排出，再經冷卻後以離心機將溶劑及水份分離，而自脫除塔底部所收集到之廢液中則已含極微量之有機化合物。

蒸氣脫除法適用於廢液中有機溶劑濃度低之場合，若有機溶劑濃度超過10%時，採用蒸餾法將更經濟有效。而若有機溶劑之沸點超過150°C時，亦不宜採用蒸氣脫除法。

經蒸氣脫除塔濃縮回收之溶劑，可以使用於可接受混合溶劑之製程，例如脫脂，其亦可進一步加以分餾或做為鍋爐燃料。

5. 薄膜蒸發法 (Thin film evaporation)

薄膜蒸發法為應用在大量的回收中，低沸點有機溶劑之最有效方法，一般大型商業之溶



圖八 蒸汽脫除法流程圖

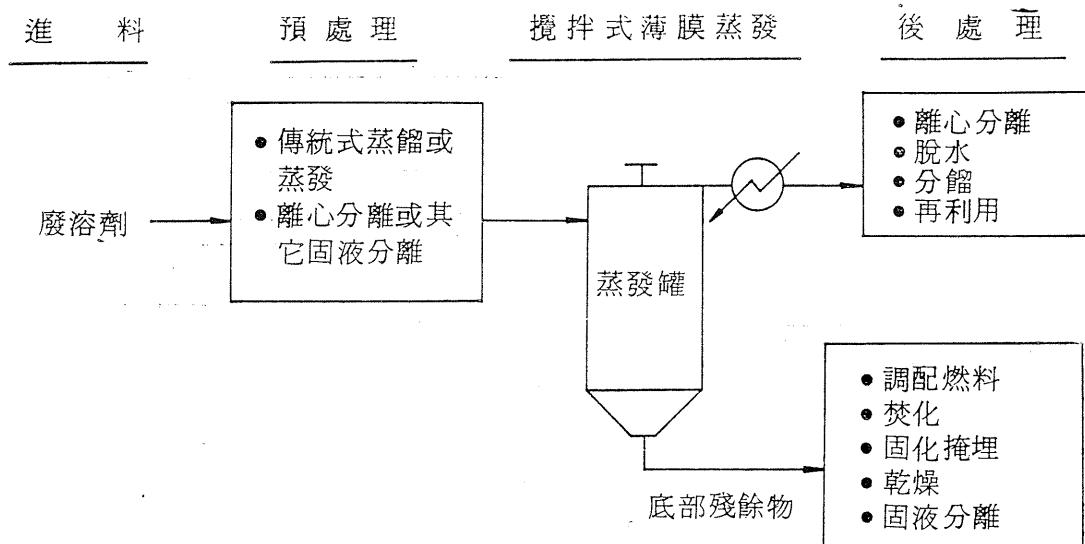
劑回收工廠大多採用此法。其可使用於廢液黏滯度相當大之範圍內 ($1 \sim 1,000,000$ cps)。

薄膜蒸發法之流程如圖九所示。廢液自蒸發罐的上端注入，固定於蒸發罐上端之直立式攪拌機，藉着離心力使注入之廢液與蒸發罐內壁之熱交換面接觸，熱交換面係由溫度約 350°C 之蒸氣或熱媒油保持其熱度。罐中之廢液藉着攪拌葉片之作用而保持其液膜不斷的與熱交換面接觸，由於攪拌葉片與內壁間之距離僅 $0.007 \sim 0.10$ 吋，且葉尖以 $30 \sim 40$ 呎／秒之高速旋轉，故能產生相當高之紊亂流。如此可增進熱交換效率，減低廢液停留時間以及造成相當程度之混合，使溶劑保持懸浮狀態，以避免阻塞熱交換器之表面。廢液之粘滯性為影響薄膜蒸發之關鍵因素。

薄膜蒸發法回收之溶劑，通常需做進一步之處理，其處理方法包括脫水、離心分離或分餾等。

美國環境保護署最近曾經針對一利用薄膜蒸發法處理塗裝稀薄液之實例加以評估。該稀薄液中含有 20% 之溶解性塗料樹脂、懸浮狀之顏料及非鹵化之溶劑。由薄膜蒸發罐上部回收之液體可賣回給顧客，因其中不含高沸點之成分，如二甲苯；而底部之殘留液亦可出售做為燃料。

表三所示為一攪拌薄膜蒸發裝置之操作資料。該裝置係以蒸汽外包加熱，加熱面積為 20 平方呎，攪拌葉片轉速為 300 轉／分，操作壓力為 28 吋水銀柱之真空狀態。在試驗過程中，以 6.75 小時處理了 $1,530$ 加侖之廢液，而產生了 830 加侖之蒸餾液及 688 加侖之底部殘留液。蒸汽之壓力為 150 psig，溫度為 365°F 。塔頂蒸餾液溫度為 125°F ，底部殘留液溫則為 140°F 。



圖九 攪拌式薄膜蒸發法流程圖

表三 薄膜蒸發法操作數據

單位 : mg/kg

成 份	進 料	底部殘餘物	蒸 餾 物
二 甲 苯 (Xylene)	66,000	210,000	84,000
丙 酮 (Acetone)	190,000	5,200	180,000
醋 酸 乙 酯 (Ethyl Acetate)	11,000	12,000	12,000
乙 苯 (Ethyl Benzene)	22,000	48,000	28,000
甲基異丁基甲酮 (Methyl Isobutyl Ketone)	14,000	5,600	16,000
正 丁 醇 (n-Butyl Alcohol)	11,000	5,500	13,000
甲 苯 (Toluene)	220,000	81,000	240,000
甲基乙基甲酮 (Methyl Ethyl Ketone)	180,000	57,000	220,000
異 丙 醇 (Isopropanol)	76,000	5,500	84,000

依據調查在美國目前至少有135家公司擁有着243個商業性溶劑回收工廠，某些大型公司甚至可產製高純度的溶劑。表四所示為各種溶劑回收或利用方法之實例統計，當然在某些回收工廠是同時串聯着使用幾種方法。

表四 美國各種溶劑回收或利用方法應用實例統計表

處理/利 用 方 法					應 用 實 例
簡 分 薄 蒸 乾 溶 利	單 膜 汽 劑 用	蒸 餾 蒸 脫 燥 萃 作	餾 發 除 取 燃	法 法 法 法 料	44 22 43 18 17 6 48

五、結 語

脫脂作業場所環境中有機溶劑濃度之管制，向為大家所關切的問題，因此業者除了在加強場內廢氣之抽除與處理外，更應着重於製程改善措施，以降低作業過程中溶劑之釋出。而對於廢溶劑更應朝向回收再利用之方式進行，以避免不當之土地處置（Land Disposal）而造成對環境的危害。

六、參 考 資 料

1. "Controlling Pollution from the Manufacturing and Coating of Metal Products" EPA Technology Transfer Seminar Publication.
2. "Alternative Technology for Recycling and Treatment of Hazardous Wastes" The Third Biennial Report, July 1986, The Department of Health Services, Toxic Substances Control Division, Alternative Technology and Policy Development Section, State of California.
3. Robert A. Olexsey, Benjamin L. Blaney, Ronald J. Turner "Solvent Recovery Technologies" Second International Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management, 1987.
4. Breton, M., et al., "Technical Resource Document: Treatment Technologies for Solvent Containing Wastes", Report to USEPA, HWERL, August 1986.