

## 鑽井廢水處理程序之探討

莊文壽\* 許芳男\*\*

### 摘要

鑽井廢水與一般工廠廢水不同，為使鑽井工作能順利進行，鑽井時須加入適當混合化學藥劑，使井內溶液呈鹼性乳化狀，促使鑽泥能呈分散狀態而不會產生絮凝結塊而易於排出井外。因此，鑽井廢水中之污泥變得極難沉澱與處理。本項研究經多次嘗試後，證實利用適當的混凝劑(flocculant)可成功地應用在中油公司鑽井廢水之處理，且具有程序簡單、設備輕便，使用的藥品普遍與價格低廉等優點，頗具實用價值。

### 一、前言

混凝(flocculation)乃是在處理廢水時，加入一些化學藥品，使原本分散(disperse)在水溶液中帶靜電荷之微細粒子的穩定性質，藉著壓縮粒子雙層膜(double layer compression)、吸附及電價中和(adsorption and charge neutralization)、沉澱物網羅作用(enmeshment in a precipitation)、或吸附及架橋作用(adsorption and interparticle bridging)，而破壞粒子間穩定性質，減低粒子相互間排斥的力量而傾向於聚合在一起，使粒子結合成較大的顆粒，而易於沉澱，予以去除之。

中國石油公司探勘處進行油礦探勘過程，在鑽井時將產生大量的廢水，據估計所鑽的每口井每天約產生10~30噸的廢水。因此，尋求一經濟且簡便可行之鑽井廢水處理方法，是中油公司在進行油礦探勘的同時，必須加以克服的重要工作之一。

### 二、廢水之成份

鑽井廢水各地成份不同，但多呈微鹼性，最主要成份是污泥，其顆粒粒徑極細，大部份小於 $0.1\mu m$ ，因此沉澱速度極慢，一般之過濾設備亦無法使用，表1為中油公司竹

\*行政院原子能委員會核能研究所副研究員

\*\*行政院原子能委員會核能研究所技術員

南四號井、出礦坑136號及137號井、楊梅排一號井、鐵砧山39號井及北寮二號井等口鑽井廢水成份分析，其平均總固體物含量約為2%左右。此種廢水經長時間存放後，取其下半部濃液，其中大部份是無機物，約佔90%，此外亦含有少量的重金屬與油份，總固體含量為170~190 g/L之間，其中無機固體物為150~170g/L，有機固體物為20~30g/L，比重為1.15~1.20，pH值為9.0~9.5，此較濃之廢水為本實驗之進料。

表1 鑽井廢水檢驗記錄

單位: ppm

井 號 項目	竹 南 2 號井	出 矿 坑 136 號井	楊 梅 排 1 號井	鐵 砧 山 39 號井	鐵 砧 山 39號井	楊 梅 排 1 號井	出 矿 坑 137 號井	北 寮 2 號井	出 矿 坑 137 號	北 寮 2 號井
日 期	20-07-72	01-09-78	01-09-78	01-09-78	20-09-78	30-01-79	13-09-79	13-09-79	12-10-79	12-10-79
深度(M)	3,734	4,290	815	4,279	4,510	3,032	2,895	3,925	3,230	4,380
pH	11.6	8	8.6	8	8.4	7.9	8.2	8.1	9.53	7.51
Hg	1.28	$7.7 \times 10^{-5}$	0.001	$2.7 \times 10^{-5}$			0	0	ND	ND
COD	17,250	19,160	1,300	12,280	4,400	6,980	6,990	4,050	46,560	59,180
s.s.	39,600	1,030	3,210	2,050	4,900	11,000	10,000	8,000	20,000	68,000
Oil							30	720	51	154
Phenol		1.82	1.84	2.46	<0.5	<0.5				
Cr <sup>(6)</sup>	1.93						2.9	6.8	8.8	85.38
T-Cr	108.3	75.2	26	106.4	31	45				
Pb	8.01				0.84	0.7	4.5	4.6	2	2.18
As	4.27				0.08	0.023	1.2	< 1	< 1	0.32
Zn	52.48	12	8	24			< 0.1	< 0.1	<0.05	1.04
Fe	807.9	760	748	780	870	908	11.5	12.5	10.5	100.2
Mn	33.5	10	2	14			<0.1	<0.1	<0.05	8.96
Ca	1,810	29	10.2	51.6			38.5	58	33.2	47.6
Mg	142	30.8	67.2	27			<0.1	1.8	5.4	3.52
Na	1,197	400	576	984			249	235	220	1,872
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							31.5	4.6	90.62	388.64
Cl <sup>-</sup>							13	8.7	8.92	73.17
外觀							灰褐色	灰黑色	灰褐色	灰黑色

[註] 本表資料係由中油公司提供

### 三、分析方法

實驗過程之各種金屬含量係利用儀器分析來測定，至於總固體含量係將樣品在電爐上蒸發後，再置於真空烘箱中以105°C左右溫度烘乾12小時後測量所得，烘乾後之固體

物再利用電爐在600°C下煅燒4小時後，所損失之重量即為固體物中有機物之含量，剩餘物質之重量則為無機物之含量。

#### 四、結果與討論

廢水中若含微細粒子時，這些粒子將均勻懸浮於水中，此現象稱之為分散，而此類細粒懸浮物之沉降速度很小，有些甚至不產生沉降作用，因此在處理此種廢水時往往必須藉助混凝劑，以促進其沉降<sup>1</sup>。混凝劑大致上分為二類，一是有機類高分子混凝劑，另一是無機類混凝劑，使用時兩者可單獨使用或混合使用，其中以有機高分子之對凝結處理效果較佳。高分子混凝劑促進凝結之過程有二<sup>2</sup>：(1)高分子混凝劑先吸附於微小固體粒子之表面，使其界達電位(zeta potential)降低，(2)促進粒子間架橋結構之形成，產生凝結之效果，生成粗大的粒子而沉澱，因而使溶液能澄清。

較常使用於廢水處理和化學調理的混凝劑中，無機類的有石灰Ca(OH)<sub>2</sub>、硫酸鋁(明礬Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O、硫酸亞鐵FeSO<sub>4</sub>、硫酸鐵Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、氯化鐵FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和鋁酸鈉Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O等，而有機類的高分子混凝劑有聚丙烯醯胺(polyacrylamide)、聚丙烯酸鈉及聚乙烯Imidazoline系等。氯化鐵與石灰加上適當的有機混凝聚合物經常作為各種脫水程序之化學調理劑<sup>3</sup>，如表2所示。聚丙烯醯胺屬非離子性高分子混凝劑，具有吸附性很強的醯胺基，水溶性大，是最理想的高分子混凝劑，在廢水處理上為不可缺少的重要化學藥劑，更適用於處理含強無機性之懸浮液<sup>4</sup>。本項研究經多次之實驗後，最後擬定出以聚丙烯醯胺、氯化鐵及石灰等三種混凝劑處理中油公司鑽井廢水之化學程序，處理程序分成三個步驟：(1)利用聚丙烯醯胺(以下簡稱PAA)進行初步的混凝作用，將廢水中大部份的固體物加以聚合，使之沉澱而分離之；(2)以氯化鐵進行再次的凝聚與化學調理，將PAA混凝時未去除之固體物再一次凝結，同時改變金屬離子的化學形態，並去除廢水中部份重金屬離子；(3)加入石灰進行最後之混凝與化學調理，將剩餘的固體物與重金屬完全去除。以上三個程序之實驗方法與結果，分別說明如下：

##### 1. PAA之混凝程序

有機高分子混凝劑因其分子量大，故具有無機混凝劑所未具有的架橋混凝作用，同時高分子混凝劑本身的官能基亦具有吸附及電價中和的混凝反應，固體物能凝結成較大顆粒而沉澱下來。此外，一般高分子混凝劑不具酸性，加入廢水中不會改變pH值，故適合於處理含低鹼度之廢水，其污泥產生量較使用無機混凝劑為少，且脫水性質較佳，故本試驗採用有機高分子混凝劑—PAA做為鑽井廢水之第一次混凝劑。

PAA的分子式為[—CH<sub>2</sub>—CH(CONH<sub>2</sub>)—]<sub>n</sub>，是一白色固體、水溶性的高分子聚合物，使用時，可直接以固態方式加入，或先將PAA以水溶解後再用，以固態方式使用時，加料不可過快，否則PAA本身將結塊，典型的高分子混凝劑之用量為污泥量之0.1~1.5%之間。混凝過程採批式操作，固態PAA慢慢加入廢水中，混合攪拌時不能過度，

以免混凝作用所形成的膠羽受剪力之影響而破裂，使粒子於水中再穩定化。凝結作用所須時間約在30~45分鐘，當反應完成後，凝結物會結成塊狀，且不具黏性，極易分離。

表 2 各種脫水程序最經常使用的化學調理劑

脫水程序	聚合物	氯化鐵*	石灰*
籃狀型離心機	c		
固體物承杯離心機	c		
帶壓式過濾脫水機	c		
真空過濾脫水機	c	c	c
加壓過濾脫水機	p	c	c
乾燥床	p		

[註] c : 表示普遍使用

p : 表示在某些情況可能需要使用

\* : 石灰與氯化鐵通常同時使用

對100ml含20.5g固體物的廢水樣品，PAA用量由0.1~1.0g，所含固體物凝結效率之實驗結果如表3所示，結果顯示PAA用量在0.2 g以上即可得到最大固體物去除率。表4為每公升廢水加入3g PAA進行凝結後，廢水中固體物的去除率之測試結果，顯示對無機固體物之去除率可大於97%以上，而對有機性固體物之去除率稍低，在75~84%之間，總固體物之去除率均大於95%以上，而每公克之PAA 可凝結約60倍左右的固體物。

## 2. 氯化鐵之混凝程序

如上述，經過 PAA第一段的混凝後，雖可去除95%以上的固體含量，廢水中仍含有一些固體物，以及少量的金屬離子，其中以重金屬鉻含量較高，必須進一步加以去除。含鉻廢水，一般以 $\text{Cr}^{3+}$ 及 $\text{Cr}^{6+}$ 存在，其中 $\text{Cr}^{6+}$ 的溶解度高，且毒性較大，故處理含鉻廢水時，需將廢水的pH值調整至 3以下，使 $\text{Cr}^{6+}$ 還原成 $\text{Cr}^{3+}$ ，以產生 $\text{Cr(OH)}_3$ 沉澱而去除之。

氯化鐵是廢水及工業用水處理時常用的氯化與凝結劑，亦是污泥脫水最常用的鐵鹽類混凝劑，其溶液呈暗棕色，屬酸性藥物，當氯化鐵加入廢水中，將形成帶正電的鐵複合物，可與帶負電的污泥顆粒進行電價中和，同時氯化鐵也會和廢水中之鹼度反應，生成氫氧化鐵沉澱物，且混凝懸浮固體與膠體粒子一同沉降。

表 3 PAA 對廢水中固體物之混凝效率(一)

PAA 用量 (g)	澄 清 液					固 體 去 除 率		
	體積 (ml)	pH	固 體 合 量(g)			無機物 (%)	有機物 (%)	合 計 (%)
			無機物	有機物	合 計			
進料	100	9.21	18.18	2.32	20.50	—	—	—
0.1	75	9.18	10.34	1.24	11.58	43.1	46.6	43.5
0.2	56	9.20	0.74	0.74	1.48	95.9	68.1	92.8
0.3	48	9.20	0.74	0.85	1.60	95.9	63.4	92.2
0.4	45	9.18	0.72	0.77	1.50	96.0	66.8	92.7
0.5	42	9.40	0.71	0.88	1.59	96.1	62.1	92.2
0.7	35	9.38	0.57	1.15	1.72	96.9	50.4	91.6
1.0	30	9.28	0.43	1.49	1.92	97.6	35.8	90.6

表 4 PAA 對廢水中固體物之混凝效率(二)

進 料			PAA 用量 (g)	澄 清 液			固 體 去 除 率		
體積 (ml)	固 體 合 量(g)			體積 (ml)	固 體 合 量(g)		無機物 (%)	有機物 (%)	合 計 (%)
	無機物	有機物	合 計		無機物	有機物			
1000	166.3	23.2	189.5	3	542	3.729	3.989	7.72	97.8 82.8 95.9
1500	238.4	34.4	272.8	4.5	910	5.278	6.377	11.65	97.8 81.5 95.7
1500	255.8	26.1	281.9	4.5	920	4.83	6.60	11.43	98.1 74.7 95.8
1500	240	30.8	270.8	4.5	830	1.66	6.64	8.3	99.3 78.4 96.9
1500	225.4	39.4	264.8	4.5	775	4.185	6.432	10.62	98.1 83.7 96.0

表 5 為以氯化鐵溶液進行混凝之實驗結果，其進料之總固體含量為 1.42%，pH 值為 9.01，總鉻(T-Cr)及六價鉻(Cr<sup>(6)</sup>)分別為 80 及 22ppm，加入之不同體積的氯化鐵溶液以去除鉻離子，測試結果顯示，在 50ml 的廢水中加入 1.0~1.5ml 氯化鐵溶液，其 pH 值在 3 左右之情況下，對總鉻及六價鉻的去除效果都可高達 98% 以上，對固體物的去除率亦可達 96% 以上，惟單獨以氯化鐵進行混凝程序時，凝結之固體物的自然沉降速度較慢，所得澄清液仍還有約 0.05% 的固體含量，尚須進一步處理。

### 3. 石灰之混凝程序

石灰由於其價格便宜，所以廣泛的應用於軟化硬水，當被使用於廢水處理時，石

灰通常與上述之氯化鐵一起使用，以進一步凝結剩餘之固體物及沉澱重金屬離子；另外，石灰可以使污泥的pH值提高，以減低其腐蝕性，亦可增加污泥的孔隙度，有助於污泥之過濾。

表 5 氯化鐵混凝對鉻去除效率之影響

進料 (ml)	FeCl <sub>3</sub> * 用量 (ml)	澄 清 液			鉻之去除率(%)	
		pH	T-Cr(ppm)	Cr <sup>(6)</sup> (ppm)	T-Cr	Cr <sup>(6)</sup>
50	0	9.01	80	22.05		
50	0.25	6.58	未測	未測		
50	0.5	6.14	55	23	31.3	0
50	0.75	5.64	30	9.31	62.5	57.8
50	1.0	4.0	1.1	0.28	98.6	98.6
50	1.5	2.58	2.9	0.32	96.4	98.4
50	2.0	2.26	17	0.3	78.8	98.5
50	2.5	2.07	21	0.98	73.8	95.1
50	5.0	1.84	24	1.61	70	92

[註] \*：氯化鐵溶液為以 50g 的 FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶於 100ml 的水

石灰和溶於廢水中之鹼性物會反應生成如碳酸鈣、氫氧化鈣及氫氧化鎂等之沉澱物，此等沉澱物的生成，當其沉澱時將藉掃曳作用可同時去除水中的微細膠體粒子，降低廢水的濁度。表 6 為利用氯化鐵與石灰進一步處理經PAA 混凝後之溶液之實驗結果，對50ml的進料，其pH值為 8.3，固體含量為 1.14%，氯化鐵的加料量為 0.25g 及 1.0g，石灰的用量由 1~5g 之間，由實驗結果顯示，用此方式可將六價鉻完全去除，總鉻亦可降至 0.1 ppm 以下，惟在實驗時發現，混凝後固體物沉降較難的情形，經過研究發現，若在氯化鐵混凝時加入少量的PAA，先混凝 15~20 分鐘，再加入石灰進一步的混凝調理時，可將上述缺點改善，表 7 為利用此加藥模式的實驗結果，顯示不但可提昇氯化鐵及石灰混凝調理後固體物的沉澱速率，澄清液之固體物及重金屬離子的含量均可大大地降低。經由實驗結果顯示，如表 8，利用聚丙烯醯胺、氯化鐵及石灰等三種化學混凝劑組成的處理程序，處理後之鑽井廢水可合乎放流水排放標準。

表 6 氯化鐵及石灰混凝調理之實驗結果(一)

進料 體積 (ml)	FeCl <sub>3</sub> • 6H <sub>2</sub> O (g)	pH pH	石灰 (g)	澄 清 液		
				pH	T—Cr (ppm)	Cr <sup>(6)</sup> (ppm)
50	0	8.32	5	12.41	0.1	—
50	0.25	2.58	1	12.16	0.1	—
50	0.25	2.50	2	12.32	0.1	—
50	0.25	2.52	5	12.17	0.1	0
50	1.0	1.88	1	3.40	0.1	—
50	1.0	1.91	2	6.75	0.1	—
50	1.0	1.87	5	11.52	0.1	—

[註] 進 料: T—Cr=75 ppm, Cr<sup>6+</sup>=25.39 ppm

表 7 氯化鐵及石灰混凝調理之實驗結果(二)

進 料 體 積 (ml)	PAA 用 量 (g)	FeCl <sub>3</sub> • 6H <sub>2</sub> O 用 量 (g)	石 灰 用 量 (g)	澄 清 液		
				pH	T—Cr (ppm)	Cr <sup>(6)</sup> (ppm)
50	0.02	1	0.83	12.62	0	0
50	0.02	1	1.667	12.54	0	0
50	0.02	1	2.5	12.58	0	0
50	0.02	1	5.0	12.61	0	0
50	0.02	0.5	0.83	12.65	0	0
50	0.02	0.5	1.667	12.62	0	0
50	0.02	0.5	2.5	12.63	0	0
50	0.02	0.5	5.0	12.66	0	0

[註] 進 料: T—Cr=75 ppm, Cr<sup>6+</sup>=25.39 ppm。

表 8 廢水經混凝劑調理後與放流水限值之比較

單位 : mg/L

項 目	處理後溶液	放流水限值*
砷	<0.1	0.5
銅	<0.1	3.0
鎳	<0.5	1.0
鋅	<0.1	5.0
總鉻	<0.2	2.0
六價鉻	<0.1	0.5
硒	0.2	0.5
硼	0.5	1.0
鉛	<0.5	1.0
總汞	<0.005	0.005
鎘	<0.05	0.03
溶解性鐵	0.3	10
溶解性錳	<0.1	10
硝酸鹽氮	<10	100
氰化物	< 1	1.0
氟化物	< 1	15
硫化物	< 1	1
陰離子界面活性劑	6.4	10
生化需氧量	<10	50
化學需氧量	80	200
懸浮固體	10	50
酚類	<1	2
油脂	5	10

[註] \*：為環保署所頒佈82年至87年之放流水標準

## 五、結論

- 由實驗結果證實利用聚丙烯醯胺、氯化鐵及石灰等三種化學混凝劑可有效的處理中油公司鑽井時所產生的高濃度廢水，所規劃之處理流程如圖 1 所示。

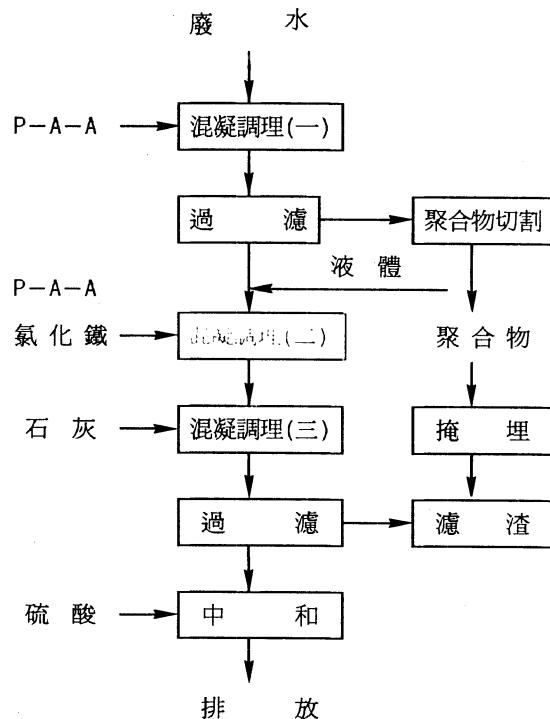


圖 1 建議之鑽井廢水處理流程圖

2. 聚丙烯醯胺混凝可去除廢水中大部份固體含量，加藥前廢液不需前處理，而所產生的固體聚合物結成塊狀，黏性小，過濾分離簡便。聚合物結塊時會包住部份液體，可稍予切割讓液體自然流出。
3. 氯化鐵混凝調理時，須同時加入微量的聚丙烯醯胺，並將pH值調整為2~3，可有效地將剩餘之固體物再凝結，同時將六價鉻還原並加以沉澱去除。
4. 石灰之混凝除可將金屬離子沉澱外，並兼具脫色與除臭作用。
5. 經三種混凝劑處理後之廢水，再以硫酸加以中和，合乎放流水排放限值後即可排放之；聚丙烯醯胺混凝所產生之聚合物及氯化鐵與石灰混凝所產生的濾渣，可利用焚化、固化或以適當的掩埋方式處理之。
6. 經實驗所發展的混凝劑處理程序，具有程序簡單、設備輕便、使用的藥品較為普遍且價格低廉等優點，應具實用價值。

## 六、參考文獻

1. 徐萬椿，工業廢水處理，徐氏基金會出版，73年。
2. 劉東山、黃政賢，環境工程學，曉園出版社，78年。
3. 廢水處理常用化學藥劑，工業污染防治技術手冊之十五，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，79年。
4. 趙承琛，界面化學，復文書局出版，72年。