

## 水溶性切削油廢液處理技術

林黃修\* 陳見財\* 張啓達\*\* 楊萬發\*\*\*

### 摘要

水溶性切削油廢液之污染濃度高，若逕行排入廠內廢水處理場處理，易影響處理成效，致使放流水質無法符合排放標準。工廠若能依廢液量及污染濃度採取適當的處理技術，如酸化混凝、蒸發濃縮、超過濾濃縮及生物處理，將可獲得良好的處理成效。

#### 【關鍵字】

- 1.酸化處理(acidification treatment)
- 2.蒸發濃縮(evaporation thickening)
- 3.超過濾濃縮(ultrafiltration thickening)
- 4.生物處理(biological treatment)

### 一、前言

水溶性切削油在經過妥善的廠內管理與現場循環減廢回收處理後，可以延長其使用期限，但當油品變質劣化後仍須廢棄。由於此類廢液污染濃度極高且難以處理，若逕行排入廠內廢水處理場處理，易影響處理成效，致使放流水質

\*中國技術服務社工業污染防治中心工程師

\*\*中國技術服務社工業污染防治中心小組長

\*\*\*中國技術服務社工業污染防治中心主任

無法符合排放標準，使得多數工廠將其暫時貯存於廠內或委託清除業者清運出廠外，造成潛在危害環境安全，並對污染防治成效產生嚴重的負面影響。

機械加工業所使用的水溶性切削油種類，依其用途可分為乳化型、半合成型及合成型三種，其廢棄時之污染濃度與加工程度、使用濃度、使用期限等因素有關。至於廢棄時之相關處理技術，則可依廢棄量、污染濃度及廠內既有之污染防治設施進行考慮；當廢棄量大時可採取蒸發濃縮、超過濾濃度等方式以減少廢液體積，而其蒸發液、過濾液再納入廢水處理系統中處理；若廢棄量較少、污染濃度低時，則可考慮採用（酸化）化學混凝法、生物法處理。為使相關業界對廢棄物切削油處理技術有更深入的瞭解與認識，本文將就酸化及化學混凝、蒸發濃縮、超過濾濃縮、生物處理技術之原理、處理流程及處理成效作一介紹。

## 二、廢棄切削油特性

### 1. 廢棄污染濃度

機械或金屬加工過程中所產生的切削油廢液量、污染濃度，與製程中所使用的切削油種類及廢棄週期有關；水溶性切削油一般可分為乳化型、半合成型及合成型三種。表1所示為部份鋼鐵及機械加工廠之廢棄物切削油排放量與COD濃度，由表中可知，水溶性乳化型切削油之COD濃度可高達數千至數萬mg/l，因此若瞬間排放至廢水處理場處理，將增加處理單元之負荷，進而影響廢水處理成效。

### 2. 廢棄水溶性切削油產生量

金屬機械加工過程中，於切割及研磨作業時，為增進加工物件的品質，並延長機具使用期限，必須添加適當種類的切削油。通常業界使用切削油的方法，係將原液以純淨的水稀釋成1~5%的水溶液使用，因此國內每年廢棄的切削油量相當龐大。

工業污染防治技術服務團（以下簡稱服務團）為瞭解國內汽機車及鋼鐵等行業工廠之切削油使用現況及廢棄產生量，曾依據車輛公會與鋼鐵公會所提供之工廠名單進行廢棄切削油產生量統計。統計結果顯示，汽機車製造工廠單位加工材料之廢棄水溶性切削油為4.2~6.9公升／噸，而鋼鐵業則為2~3.5公升／噸，並依據國內汽機車加工材料使用量237.5萬噸／年及鋼鐵業加

工鋼材使用量400萬噸／年估算二行業廢切削油量分別為998～1,639m<sup>3</sup>／年及8,000～14,000m<sup>3</sup>／年，詳如表2所示。

表1 廢棄切削油污染特性

| 工 廠<br>代 號 | 種 類         | 排 放 量<br>(m <sup>3</sup> /年) | COD污染濃度<br>(mg/l) |
|------------|-------------|------------------------------|-------------------|
| A          | 水溶性乳化型      | 750                          | 7,000～150,000     |
| B          | 水溶性乳化型及半合成型 | 800                          | 1,640～56,500      |
| C          | 油性          | 2.4                          | —                 |
| D          | 水溶性乳化型      | 250                          | 20,600            |
| E          | 水溶性乳化型      | 15                           | 1,920             |
| F          | 水溶性乳化型      | 無                            | *28,900           |
| G          | 水溶性乳化型      | 22.6                         | 101,000           |
| H          | 水溶性乳化型      | 24                           | —                 |
| I          | 水溶性乳化型      | 540                          | 37,900            |

\*使用中的污染濃度

### 三、廢棄水溶性切削油處理技術

機械加工廠在採取適當之廠內管理及製程線上加工用油過濾、分離系統，以延長其使用期限、減少廢棄量後，仍然會產生切削油廢液，因此必須採取適當的處理措施，以降低對環境的衝擊。

一般水溶性切削油在使用時均以調配水加以稀釋，廢棄量遠高於原液量，且其污染質（如SS、COD、油脂）濃度大都偏高，因此在廢棄處理時，工廠可依廢棄水溶性切削油的廢棄量及污染質濃度等特性，選擇如蒸發濃縮、超過濾系統進行廢液減量措施，再配合化學法或生物法處理，以達到放流水標準後進行排放。

## 40 水溶性切削油廢液處理技術

以下即針對國內外機械加工廠，在處理水溶性切削油廢液時常用之酸化混凝法、蒸發濃縮法、超過濾法及生物法進行介紹，以提供業界參考應用。

### 3.1 酸化及化學混凝處理技術

#### 3.1.1 原理概述

一般水溶性切削油中會添加乳化劑以乳化油性物質，使油性物質呈乳化狀態並穩定且均勻地分散在水溶液中。乳化劑可分為陰離子性、陽離子性、非離子性及雙性離子乳化劑四大類，而應用在切削油的乳化劑以陰離子性及非離子性兩類為主；其中，陰離子性的脂肪酸自乳化劑最常被使用。

脂肪酸自的分子結構是一直鏈的碳氫化合物連接一羥基，直鏈之碳氫部份屬親油性(hydrophobic)，羥基部份為親水性(hydrophilic)，可同時存於油及水兩界面中，並將切削油中之油滴包覆形成一帶負電荷的粒子，彼此藉由相互間的電斥力(electrical repulsion force)達到穩定平衡。若添加的乳化劑為非離子性，則乳化油滴呈親水性，油滴會與水產生水合作用(solvation)以達到穩定平衡。整體而言，切削油中的乳化劑可使油滴呈現穩定的狀態，而發揮其功能。

因此，當切削油老化廢棄進行處理時，必須先破壞乳化油滴的穩定性，以達到油水分離去除的處理成效。欲破壞乳化油滴的穩定性，最常使用的方法有二，一為調整切削油廢液的pH值，以降低其乳化穩定性，二為添加無機鹽或高分子聚合物，藉由電性中和或形成金屬自來去除油滴的穩定性。調整pH值的方法係將pH值提高至11以上，或降到3以下兩種方式，但由於切削油調配之酸鹼度常偏鹼性，故如欲藉提高pH值來破壞乳化穩定性較不容易，因此一般多採用降低pH值來破壞油滴的穩定性，亦即所謂的酸化處理。而添加無機鹽或高分子聚合物以破壞油滴的穩定性之處理方式是為化學混凝處理。

酸化處理時，在廢棄的切削油中加入適量的酸劑( $HCl$ 或 $H_2SO_4$ )，使廢液的pH值低於3以下。此時，酸劑在水中解離出之氫離子，會與油滴外層的負電荷行電性中和，使得脂肪酸自失去帶電性而不具親水性，因而破壞油滴的穩定，並使其相互聚集成較大的油滴上浮，再將上浮油滴予以有效地分離，即可大幅降低廢液中因油脂所引起的COD污染濃度。

化學混凝法係添加混凝劑於廢液中，利用快混使混凝劑迅速且均勻地散在廢液中，以增加混凝劑與廢液中的膠體粒子間之碰撞、凝聚（使電荷中和）機會，並破壞膠體粒子之穩定性而形成膠羽，膠羽因能吸附油脂，達到油脂去除效果；膠凝係使此不穩定之膠體粒子，藉由慢混之方式而逐漸形成微細膠羽，並利用速度坡降使其相互碰撞而產生較大膠羽，以達到足夠之沉降速度。

在進行酸化處理時，可採用pH自動監測控制器及自動加藥泵，而為能選用加藥量適當的加藥泵，宜先進行酸鹼滴定實驗以確認加藥量的範圍。此一實驗除了可瞭解加藥的範圍及反應的趨勢，據以選擇加藥泵及添加酸劑的濃度外，亦可由酸化的處理成效，判斷是否需進行化學混凝處理之參考。如圖1及圖2分別為機車製造工廠之乳化型切削油及電線電纜製造廠之乳化型切削油的酸化滴定曲線，圖1之切削油對酸劑沒有緩衝能力，故只需添加少量的酸劑，其pH值即會降到3以下，而達到酸化的目的，因此應選擇輸送量較小的加藥泵或濃度較低的酸劑。反之，圖2中顯示此種油品具有良好的緩衝能力，故需添加較多的酸劑來進行酸化，因此可選用輸送量較大的加藥泵或濃度較高的酸劑。

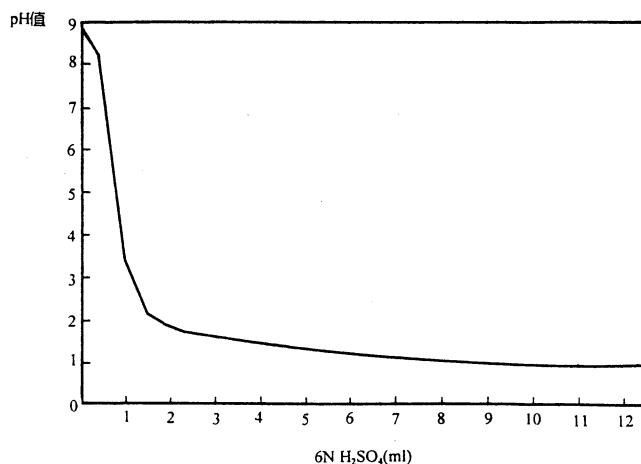


圖1 某機車製造工廠之乳化型切削油酸化滴定曲線

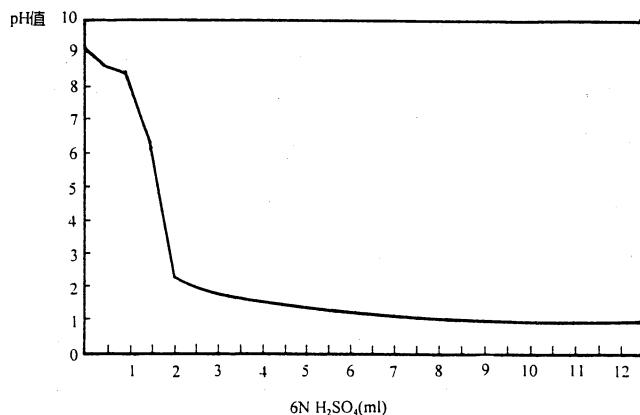


圖 2 某電線電纜製造工廠之乳化型切削油酸化滴定曲線

### 3.1.2 處理流程

由於各型切削油的特性差異性大，在廢棄處理時，部份加工液僅須經酸化處理即可達到破壞乳化性油脂的目的，進而有效地分離去除油脂，而不必再經化學混凝程序處理；若經酸化處理後仍無法達到上述理想的處理成效，則須再藉由化學混凝法處理，以達到較佳的油脂去除效果。因此，酸化與化學混凝處理程序必須依廢棄切削油的特性來組合或單獨使用。一般若單獨採用酸化處理時，酸化後之處理水再經油水分離設備即可有效將浮油予以分離去除；若採化學混凝法處理，則形成的膠羽性質採沉澱、加壓浮除或過濾方式來進行固液分離。圖 3 為水溶性切削油酸化處理流程，圖 4 為化學混凝法處理水溶性切削油之處理流程，圖 5 為化學混凝法批式處理流程，各廠可依不同的狀況來選擇適當的處理流程。

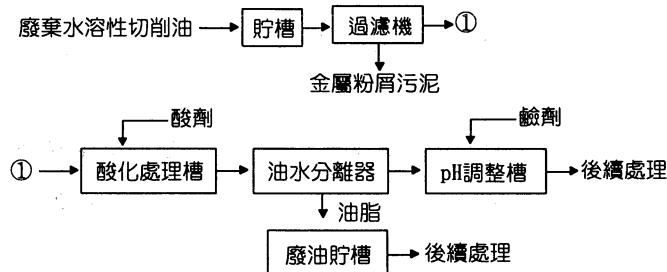


圖3 水溶性切削油酸化處理流程

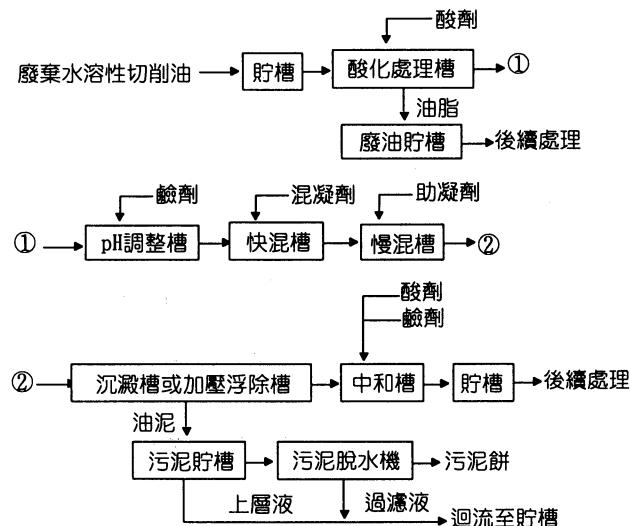


圖4 水溶性切削油化學混凝處理流程

### 3.1.3 酸化及化學混凝測試

為了解各行業所使用的水溶性切削油以酸化處理或化學混凝處理的效果，服務團乃針對汽機車製造業、電線電纜業及製罐業等行業，所使用的水溶性切削油進行酸化及化學混凝處理測試。

#### 1.酸化處理

在酸化處理程序中，首先以硫酸調整各樣品之pH值至2以下，並靜置一段時間使油水分離。在靜置過程中，部份油品溶液之油脂與水份明顯區分成

兩個界面，而有很好的分離效果。表 2 為各行業使用之水溶性切削油酸化處理效果，由表可知，電線電纜業所使用的乳化型與半合成型油品經酸化處理後其 COD 的去除率可以達到 90% 以上，至於汽機車業所使用的乳化型與半合成型油品亦有 50~83% 的去除率，而合成型油品因本身不含油脂成份，因此，採用酸化處理時則幾乎無處理效果。製罐業所使用的油品經酸化後，溶液會變成黏稠狀，使油脂與水份無法分離，因此無處理成效。

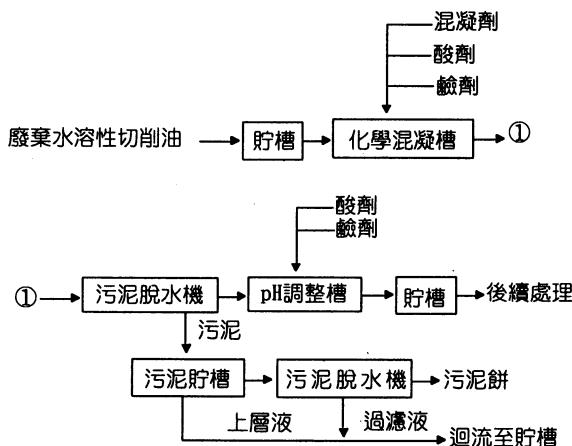


圖 5 水溶性切削油化學混凝批式處理流程

## 2.化學混凝處理

為了解混凝劑對於各類型水溶性切削油的適用性，乃選擇四種常用的混凝劑，分別為氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )、氯化鈣( $\text{CaCl}_2$ )、多氫氯化鋁(PAC)及硫酸鋁( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )進行試驗，試驗結果詳見表 3。由表中可知，這四種混凝劑以 PAC 對各類水溶性機械加工液的處理效果最明顯，因此，後續實驗中即以 PAC 為主要混凝劑來進行化學混凝試驗，試驗時多數加工液先進行酸化處理；相關試驗結果詳見表 4。

在試驗過程中發現，部份加工液直接以化學混凝法處理時即可得到良好的處理成效。如表 4 中之製罐廠及汽機車製造業 C 廠之乳化型加工液，在將 pH 值調整至 9 左右並添加適量的 PAC 為混凝劑後，COD 去除率可高達 98% 以

上。由表 4 中亦可知，汽機車製造業 A 廠及 B 廠之乳化型加工液在利用酸化處理後（未進行固液分離）再化學混凝處理時，則 COD去除率提昇至 89~92%；另外，電線電纜業工廠之乳化型及半合成型加工液，以酸化法處理後再添加不同混凝劑進行化學混凝時，皆無良好的處理效果。合成型加工液因其組成份不含油脂，故以化學混凝處理時，即使添加不同類型的混凝劑亦無膠羽生成。

表 2 各行業使用之水溶性切削油酸化處理效果

| 項 目<br>種類 | pH值        |     | COD值(mg/L) |         | COD<br>去除率<br>(%) | 靜置<br>時 間<br>(hr) | 反應後狀況 |   |
|-----------|------------|-----|------------|---------|-------------------|-------------------|-------|---|
|           | 處理前        | 處理後 | 處理前        | 處理後     |                   |                   |       |   |
| 乳化型       | 汽機車製造業 A 廠 | 9.7 | 1.3        | 85,100  | 21,000            | 7.53              | 1.5   | 原液為乳白色，酸化至 pH < 1.5，顏色變黃，靜置時油脂逐漸釋出上浮。           |
|           | 汽機車製造業 B 廠 | 9.4 | 1.5        | 72,900  | 25,700            | 64.7              | 2     | 原液為乳白色，酸化至 pH < 1.5，顏色變黃，靜置時油脂逐漸釋出上浮。           |
|           | 汽機車製造業 C 廠 | 8.8 | 1.2        | 63,800  | 11,300            | 82.3              | 2     | 原液為乳白色，酸化至 pH < 1.5，顏色變黃，靜置時油脂逐漸釋出上浮。           |
|           | 電 線 電 纜 業  | 9.3 | 1.3        | 336,000 | 29,000            | 91.4              | 3     | 原液為乳白稍帶綠色，酸化至 pH < 2，則綠色加深，但較透明，油脂上浮後，分離液呈綠色透明。 |
|           | 製罐業*       | 9.2 | -          | -       | -                 | -                 | -     | 酸化至 pH ≈ 8.6 時，由半透明乳白色轉變成黏稠狀。                   |
| 半合成型      | 汽機車製造業 C 廠 | 9.8 | 1.8        | 37,700  | 16,400            | 56.5              | 2     | 原液為淡乳黃色，酸化過程變成乳白色，當 pH < 2.5 時轉變成淡黃色，油脂漸漸釋出上浮。  |
|           | 電 線 電 纜 業  | 9.2 | 1.2        | 274,000 | 27,500            | 90                | 3     | 原液為不透明淡綠色，酸化至 pH < 2，轉成半透明但顏色加深，油脂開始釋出上浮。       |
| 合成型       | 汽機車製造業 C 廠 | 9.3 | 1.2        | 6,300   | 3,920             | 37.8              | 0.2   | 酸化過程原液由透明綠色轉變成透明淡綠色，且有膠羽形成並沉澱。                  |

註：\*試驗之製罐廠所使用的切削油經酸化後，會呈黏稠狀，無法達到分離效果，因此不適合採用酸化處理。

## 46 水溶性切削油廢液處理技術

表3 各種不同混凝劑對不同水溶性切削油的處理情形

| 機械加工用油<br>種類<br>混凝劑種類                           | 乳化型    |     |     |           |     | 半合成型       |           | 合成型        |
|---|--------|-----|-----|-----------|-----|------------|-----------|------------|
|   | 汽機車製造業 |     |     | 電線<br>電纜業 | 製罐業 | 汽機車製造業 C 廠 | 電線<br>電纜業 | 汽機車製造業 C 廠 |
|   | A 廠    | B 廠 | C 廠 |           |     |            |           |            |
| FeCl <sub>3</sub>                               | ×      | ×   | ○   | ×         | ×   | ×          | ×         | ×          |
| CaCl <sub>2</sub>                               | ×      | ×   | ×   | ×         | ×   | ×          | ×         | ×          |
| PAC   | ○      | ○   | ×   | ×         | ○   | ○          | ×         | ×          |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | ×      | ×   | ×   | ×         | ×   | ×          | ×         | ×          |

註：○表經化學混凝沉澱後，上澄液清澈。

×表加入混凝劑後，處理液仍相當混濁，且無明顯膠羽形成。

表4 水溶性切削油化學混凝之處理效果

| 項目<br>種類 | 混凝劑<br>種類及<br>加藥量<br>(mg/l) | pH值                   |                       | COD值(mg/l)  |             | COD<br>去除率<br>(%) | 污泥量<br>(ml/200ml<br>) | 反應後   |
|----------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------------|-----------------------|---|
|          |                             | 混<br>凝<br>處<br>理<br>前 | 混<br>凝<br>處<br>理<br>後 | 處<br>理<br>前 | 處<br>理<br>後 |                   |                       |   |
| 乳化型      | 汽機車製造業 A 廠<br>PAC 2,000     | 9.7                   | 8.3                   | 85,100      | 7,045       | 91.7              | 45                    | 有部份污泥上浮   |
|          | 汽機車製造業 B 廠<br>PAC 1,000     | 9.4                   | 8.5                   | 72,900      | 8,320       | 88.6              | 50                    | 有部份污泥上浮   |
|          | 汽機車製造業 C 廠<br>PAC 5,000     | 8.8                   | 8.0                   | 63,800      | 250         | 99.6              | 43                    | 有部份污泥上浮   |
|          | 電線電纜業<br>—                  | 9.3                   | —                     | 336,000     | —           | —                 | —                     | PAC、FeSO <sub>4</sub> 、FeCl <sub>3</sub> 、Ca(OH) <sub>2</sub> 等混凝劑，皆無良好處理效果 |
|          | 製罐業*<br>PAC 2,500           | 9.2                   | 8.3                   | 562,200     | 11,400      | 98.0              | 65                    | 有部份污泥上浮   |
| 半合成型     | 汽機車製造業 C 廠<br>PAC 1,500     | 9.8                   | 8.4                   | 37,700      | 7,072       | 81.2              | 40                    | 有部份污泥上浮   |
|          | 電線電纜業<br>—                  | 9.2                   | —                     | 274,000     | —           | —                 | —                     | PAC、FeSO <sub>4</sub> 、FeCl <sub>3</sub> 、Ca(OH) <sub>2</sub> 等混凝劑，皆無良好處理效果 |
| 合成型      | 汽機車製造業 C 廠<br>—             | 9.3                   | —                     | 6,300       | —           | —                 | —                     | PAC、FeSO <sub>4</sub> 、FeCl <sub>3</sub> 、Ca(OH) <sub>2</sub> 等混凝劑無膠羽生成     |

註：\*表未經酸化直接進行化學混凝處理

由上述說明可知，不同工廠所使用的不同類型切削油因其特性及組成成份之差異性，在廢棄處理時可採取單獨酸化或化學混凝，必要時採酸化法配合化學混凝法處理。

### 3.2 蒸發濃縮處理技術

#### 3.2.1 原理概述

蒸發乃是利用兩種或兩種以上的混合溶液，其組成份各有不同沸點的特性，藉由提供熱能使該混合溶液中沸點較低的物質先被汽化出來，而殘留沸點較高的物質，以達到分離混合溶液中兩種或兩種以上物質的目的。

水溶性加工液之主要成分是水、油脂及少量的化學物質，依據化工手冊內容顯示，在常溫、常壓下，水的沸點為 $100^{\circ}\text{C}$ 、礦物性油脂為 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。因此，水溶性加工液可藉由蒸發濃縮處理技術來分離水及其基礎油或合成基底(synthetic base)，蒸發過程所產生的蒸餾液則可循環至製程再使用。

一般蒸發濃縮設備可分為單效蒸發器 (single-effect evaporation)，即一般的大氣蒸發器)、雙效蒸發器 (double-effect evaporation) 及多效蒸發器 (multiple-effect evaporation) 等三種型式。單效蒸發，乃是提供足夠的能量使水轉換成水蒸汽後即予以排放或冷凝，而未回收再利用處理過程中蒸汽的餘熱。多效蒸發器則包含多個蒸發單元，操作時將第一蒸發單元產生的蒸汽用來加熱第二蒸發單元的進流液，使進流液在第二蒸發單元中汽化，汽化後之蒸汽再進入第三蒸發單元被使用，如此依此類推，每一個蒸發單元即為“效應”(effect)；基本上多效蒸發系統對於每一蒸發單元所供給的熱能均相同。由於此類蒸發器對於熱源的利用一般可達 $3\sim 4$ 次，因此其能源成本相當低。通常蒸發濃縮設備的設置成本與蒸發器的數量成正比，而其操作成本則與蒸發器的數量成反比。

蒸發濃縮設備之使用，可依處理量作適當的選擇，通常分為下列二種情形：

##### 1. 少量水溶性廢液

即每日處理量在 $1\text{m}^3$ 以下時，由於蒸發濃縮設備的初設成本與操作成本相比較，初設成本所佔的投資比例較大，故宜採用設備成本較便宜的單效蒸發

濃縮設備。一般此類設備係以燃燒瓦斯、燃油或電熱棒加熱來供應所需熱能。小型單效蒸發器的設計以操作的便利性以及熱交換器表面防腐蝕性與防阻塞程度等為主要考慮因素，其次則考慮是否能自動控制操作。

小型單效蒸發器的配件及附屬零件包括：自吸式進料泵、廢液貯槽、液位控制器、定溫控制、排氣設備及冷凝設備，而蒸發器上部及下部應分別設置閥門以排除浮油與沉澱物及濃縮物。

單效蒸發器的操作成本與供給熱源的價格，熱交換器的效率有關係，依國外資料統計，小型蒸發器的操作成本約 $2,000 \sim 7,000$ 元/ $m^3$ 廢液。

## 2. 大量切削油廢液

每日處理量在 $3m^3$ 以上時，其操作成本佔整體廢液污染防治成本的大部份，因此，節省蒸發濃縮設備能源的消耗就成為相當重要的關鍵。在此一原則下，就必須考慮蒸發設備的熱傳效率要高且蒸氣能重複利用；基於上述原則，蒸發器的選擇以多效蒸發設備最適宜。多效蒸發器處理流程如圖 6 所示。

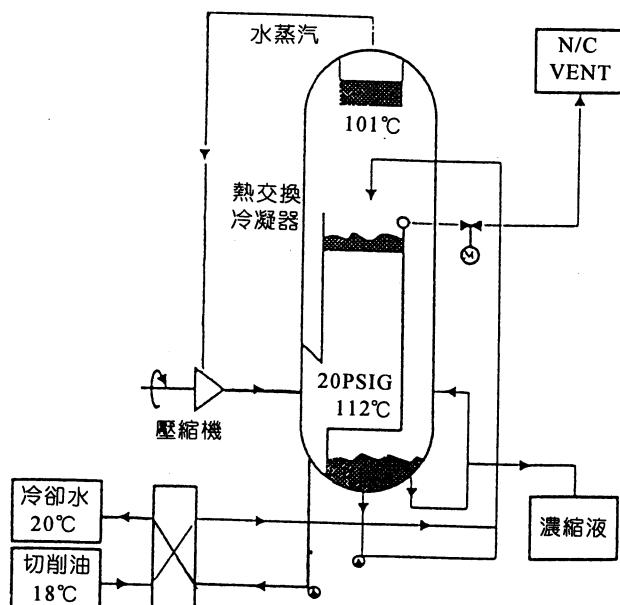


圖 6 多效蒸發器之處理流程

目前處理廢棄水溶性切削油且有商業價值的多效蒸發設備已被發展出來，唯此設備使用一個蒸發槽，而將被蒸發出來的蒸汽利用壓縮機將其壓力增加2~3psi，再進入蒸發器中做為熱源，如此，在有效的蒸汽再壓縮系統中，相同的熱熵(enthalpy)被重覆利用多次，因而操作成本可大幅降低。根據統計，多效蒸發器的操作成本約為350~720元/m<sup>3</sup>，較單效蒸發器便宜。

多效蒸發設備因需較高熱傳效率，故熱交換器的面積較大，且壓縮機、泵及控制系統價格亦較高，因此，整體價格約為小型單效蒸發設備的2~3倍。

### 3.2.2 處理流程

蒸發濃縮設備是廢液產生量不大時的最佳處理系統，其處理方式以批式操作最常見。蒸發濃縮處理流程如圖7所示。處理技術說明如下：

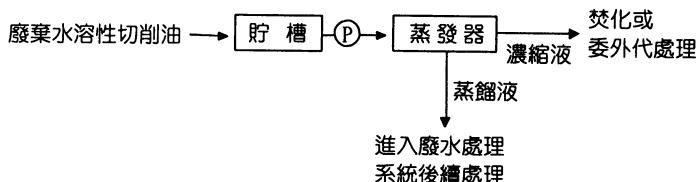


圖7 蒸發濃縮處理流程

國外使用蒸發濃縮設備來濃縮處理廢棄水溶性切削油的技術相當成熟，其使用的方式有二種：一為處理使用中的加工液，以分離廢液中過多的水份，使其恢復原有的特性，然後再循環使用，如此可延長加工液的使用期限；二為減少廢棄水溶性切削油體積。根據國外資料顯示，當操作條件控制在1大氣壓、100.5°C時，其蒸餾液的污染濃度BOD值可控制在20mg/l以下，油脂含量可由原廢液的5%提昇到濃縮液的85%，廢液體積則可減少94%。

國內亦有採用蒸發濃縮設備來回收或處理廢棄水溶性切削油之案例。依據國內某廠採用真空蒸發濃縮設備來處理伸線油廢液之資料顯示，當操作條件控制在壓力640mm-Hg、溫度41~43°C，操作10~12小時後，廢液體積減少89%，而油脂濃度則可由原廢液中的3%提高到80%，處理成效良好。

### 3.3 超過濾濃縮處理技術

#### 3.3.1 原理概述

超過濾濃縮設備應用於處理廢棄水溶性切削油之主要原理，乃是利用具有超微細孔徑的薄膜，在流體靜壓力差為驅動力作用下，使廢液中之水分子與小分子物質透過薄膜，大分子的油脂和高分子化合物則透不過薄膜而被截留濃縮。為達上述分離濃縮的目的，在處理過程中必須外加壓力，圖 8 為處理液在管狀薄膜中之流向示意圖，其中透過薄膜的水分子和小分子物質稱為過濾液，被截留於薄膜管內的物質稱為濃縮液。圖中之 $\Delta P$ 為進流口與出流口的壓力差，而 $\Delta P \downarrow$ 則為透過薄膜的壓力差。透過薄膜的過濾液，稱為流通量(flux)或稱為過濾速率。

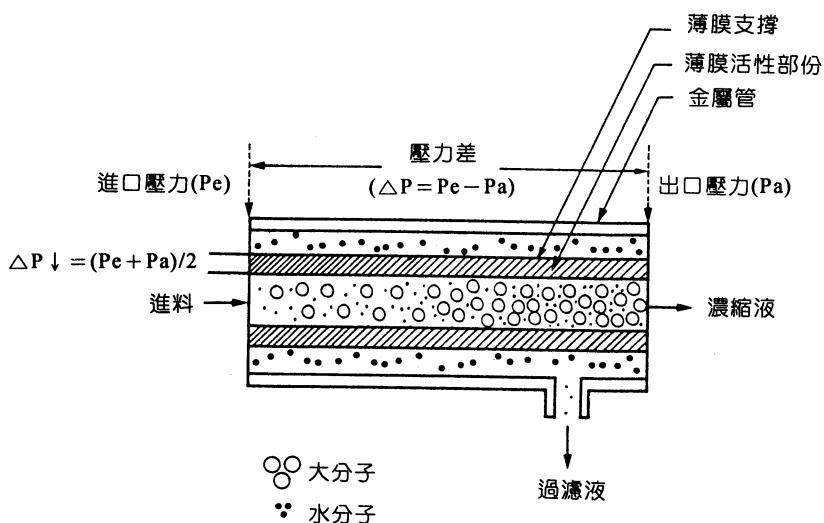


圖 8 處理液在管狀薄膜中之流向示意圖

#### 3.3.2 處理流程

一般而言，超過濾處理流程操作可分為非連續式及連續多段式二種類型。非連續式超過濾處理流程，主要由貯槽及超過濾設備所組成，於處理濃縮過程

中，濃縮液不斷地迴流到貯槽內，再由泵打回薄膜管濃縮，過濾液則透過膜管而流出，藉由循環操作來提高濃縮的效果，如圖9所示。

此一處理流程適合於廢液產生量較小的工廠採用。

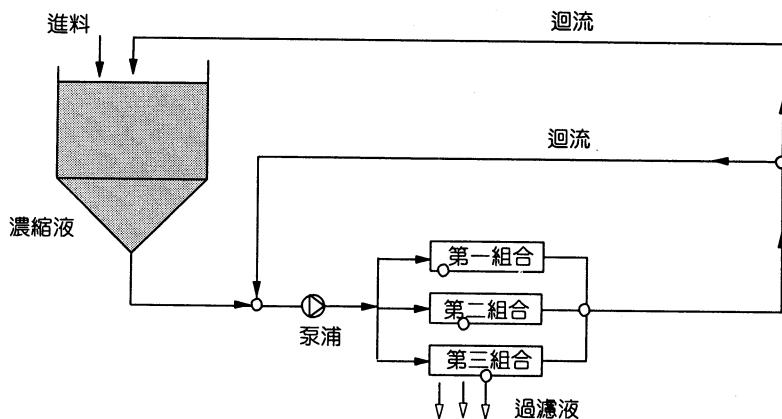


圖9 非連續式超過濾處理流程

多段連續式超過濾處理流程，如圖10所示，經一組薄膜濃縮後的濃縮液再利用泵泵入下組薄膜管內，每一組薄膜管皆成一個處理單元，使得濃縮液的成份濃度愈來愈高。此一處理流程具有較高的濃縮能力，但其投資成本較高，適用於廢液產生量大的工廠。

由於超過濾薄膜的孔隙非常細微，為避免處理負荷過大，在進入超過濾設備前，廢棄水溶性切削油需經預過濾處理，將較大的金屬顆粒予以濾除。經超過濾設備處理後之廢液，其污染物質（如細菌、金屬粉屑及滲漏油脂）可予去除，但過濾液中之COD值仍高；由於所濾過的物質大都為切削油中原有的乳化劑及其他分子量較小的物質，因此過濾液可考慮直接回收至製程中作為補充水使用，或串聯RO系統進一步處理，以達到回收再利用的目的，但需再進一步的試驗評估。相關超過濾設備處理切削油之處理操作步驟說明如下：

- 1.廢棄切削油依不同種類分別收集於貯槽中，再泵入薄膜管中。
- 2.維持薄膜系統操作壓力於 $2.0\sim4.0\text{kg/cm}^2$ 之間。

## 5.2 水溶性切削油廢液處理技術

3. 處理一批同類型切削油後，或薄膜受阻出水量大減時，應予以清洗再生，方能再進行下批次處理。
4. 以含有清潔劑之溫水（溫度30~45°C）進行再生，再生操作壓力維持在4.0 kg/cm<sup>2</sup>左右，再生時間主要依薄膜受阻的情形而定，一般約在0.5~1hr。再生效率可依過濾出水量與最初操作時薄膜的出水量相比較，當過濾出水量達初始效率90%以上時，即達到清洗再生的效果。
5. 最後以清水進行清洗，清除薄膜中殘留的清潔液。

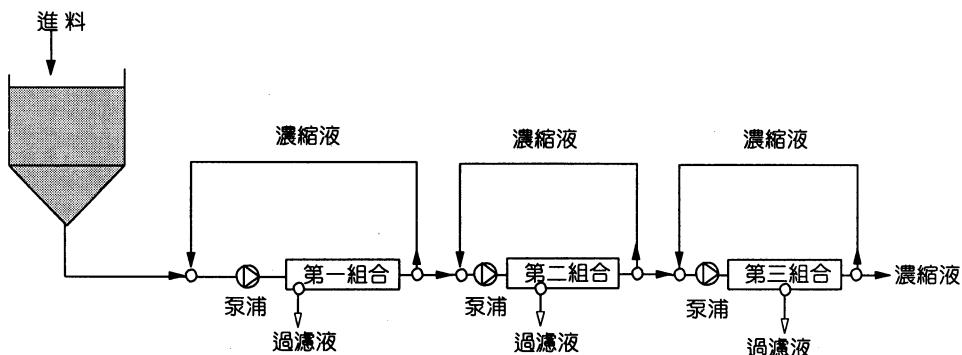


圖10 多段連續式超過濾處理流程

### 3.3.3 超過濾法可行性測試

服務團為瞭解超過濾法對各類型切削油的濃縮分離效果，曾選用疏水性材質之PVDF薄膜、親水性材質之PES薄膜及SPS薄膜等三種薄膜進行測試，進行試驗的薄膜之材質尺寸及操作條件如表5，由表中可知，試驗之操作條件中僅阻絕分子量不同，其中以SPS薄膜之阻絕分子量最小。

不同種類之薄膜處理不同類型切削油之處理成效，詳如表6所示。利用超過濾設備處理廢液之主要目的，乃在減少廢液的體積，以降低污染防治成本。在處理過程中，廢液的部份組成份亦同時被濃縮，因而超過濾設備處理後所得之過濾液及濃縮液之污染濃度與原廢液之污染濃度均有差異。表6中，在操作壓力2.2kg/cm<sup>2</sup>、操作流量480 L/hr的情形下，對於乳化型廢液之回收率均為

93%、半合成型為90%、合成型為83%，亦即不同類型的廢液經超過濾設備處理後，在操作流量480 L/hr時，濃縮液的體積分別為乳化型33.6L/hr、半合成型48L/hr、合成型81.6L/hr；顯示在相同操作條件下，乳化型廢液最容易被濃縮。

在測試過程中亦發現，乳化型及半合成型廢液因含有油脂的成份，極易被薄膜阻絕而濃縮於濃縮液中，使得過濾液之污染濃度大為降低，如乳化型廢液經不同種類之薄膜過濾後，其過濾液之COD值僅為原廢液COD值之9.1~19.8%，半合成型廢液則為18.2~24.4%，其中以親水性之SPS薄膜其過濾液COD比值最低；然而該試驗之過濾液的COD值仍偏高，無法直接排放，必須再進一步處理以符合放流水管制標準。

表5 超過濾薄膜之材質、尺寸及操作條件

| 項次   | 薄膜種類                              | PVDF   | SPS-20 | PES-30 |
|------|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| 特性說明 | 尺寸(mm)                            | 2,012  | 2,012  | 2,012  |
|      | 有效面積(m <sup>2</sup> )             | 0.4    | 0.4    | 0.4    |
|      | 型式                                | 螺旋捲式   | 螺旋捲式   | 螺旋捲式   |
|      | 材質                                | 聚偏二氟乙烯 | 礦化聚砜   | 聚醚砜    |
| 操作條件 | 最大操作壓力(kg/cm <sup>2</sup> )       | 2~4    | 2~4    | 2~4    |
|      | 最高操作溫度(°C)                        | 50     | 50     | 50     |
|      | 最大進流率(L/hr)                       | 1,000  | 1,000  | 1,000  |
|      | 最小進流率(L/hr, 4kg/cm <sup>2</sup> ) | 160    | 160    | 160    |
|      | pH值範圍                             | 1~13   | 1~13   | 1~13   |
|      | Cl <sub>2</sub> 容忍度(mg/l, 2年以上)   | 1      | 1      | 1      |
|      | 阻絕最小分子量                           | 50,000 | 20,000 | 30,000 |
|      | 進流水濁度                             | 無顆粒    | 無顆粒    | 無顆粒    |

表6 不同類型薄膜處理廢棄水溶性切削油之處理成效

| 項目                        | 廢液種類           | 乳化型    | 半合成型   | 合成型   |
|---------------------------|----------------|--------|--------|-------|
| PVDF薄膜                    | 原廢液COD濃度(mg/l) | 60,600 | 54,900 | 6,890 |
|                           | 過濾液COD濃度(mg/l) | 12,000 | 13,400 | 6,700 |
|                           | 回收率(%)*        | 93     | 90     | 83    |
| SPS-20薄膜                  | 原廢液COD濃度(mg/l) | 60,600 | 54,900 | 6,890 |
|                           | 過濾液COD濃度(mg/l) | 5,520  | 10,000 | 6,520 |
|                           | 回收率(%)*        | 93     | 90     | 83    |
| PES-30薄膜                  | 原廢液COD濃度(mg/l) | 81,800 | 34,200 | 5,640 |
|                           | 過濾液COD濃度(mg/l) | 7,830  | 7,000  | 5,270 |
|                           | 回收率(%)*        | 93     | 90     | 83    |
| 操作壓力(kg/cm <sup>2</sup> ) |                | 2.2    | 2.2    | 2.2   |
| 操作流量(L/hr)                |                | 480    | 480    | 480   |

註：\*過濾液體積與原廢液體積比

合成型廢液因其組成中不含油脂的成份，因此在回收率為83%的情況下，各過濾液的COD濃度為原廢液COD濃度的93.4~97.2%。因此，超過濾設備在處理合成型廢液方面較無直接的作用，然而，若將超過濾設備作為製程線上合成型水溶性加工液的過濾設備，則可將合成型加工液的滲漏油予以有效地分離，如此將可延長其使用的期限，減少廢棄量。

為驗證此論點，服務團乃著手進行工廠製程線上現場測試。測試結果顯示，當合成型水溶性機械加工液因外來的油脂滲入，以致溶液中含有278 mg/l的油脂，但經PVDF材質的薄膜過濾後，過濾液（合成型加工液）中之油脂濃度降為20mg/l，油脂的過濾去除率達92.8%。

由上述相關測試結果顯示，若欲以超過濾設備來處理切削油廢液時，宜選用親水性材質的薄膜，而其過濾液的有機污染濃度仍高，需經後續處理才可排放。另外，超過濾設備亦有淨化合成型切削油的功用，因此，可用在製程線上來回收合成型切削油，以延長使用期限。

### 3.4 生物處理技術

廢棄水溶性切削油在採用（酸化）化學混凝沉澱處理後之處理水、蒸發濃縮之蒸發液及超過濾濃縮之過濾液，若無法符合直接放流之水質標準，在適當的掌握廢棄水溶性切削油殘留的殺菌劑含量，並將其定量與製程其他廢水混合稀釋處理，切削油廢液可以採用生物處理法來處理。生物處理法是利用微生物的代謝作用來分解廢水中複雜的有機化合物，以達到淨化水質的目的。微生物在代謝過程中必須提供足夠的能源、碳源、無機性養分、有機性養分及微量元素等；對於這些養份的需求，依生物處理法的種類而異。

依據服務團在進行專案輔導過程中發現，部份機械加工廠的廢棄水溶性切削油屬定期性排放，且廢液量僅為廠內總廢水量的極小部份，但對於有些無其他製程廢水排放的工廠，此類廢液則為其主要廢水來源；前者廢液的處理方式大都納入廠內的廢水處理系統中與其他廢水共同處理，後者廢液的處理方式則直接或間接(如先以蒸發濃縮方式處理)委由代處理公司處理。工廠自行處理時，為節省處理設施之初設成本，絕大多數均以廠內既有的處理設施處理之。處理時，採化學混凝法加生物處理法，而生物處理法則以活性污泥法及接觸曝氣法為主。

#### 3.4.1 活性污泥法

活性污泥法是在好氧狀態下，使廢水與活性污泥接觸，則廢水中的有機物會被活性污泥中的微生物氧化分解，進而使廢水淨化的方法。活性污泥主要是由水中所繁殖的大量微生物凝聚而成，它有很強的吸附和氧化分解有機物的能力。活性污泥的來源可用欲處理之廢水與污泥在充分空氣供應下進行混合以培養細菌。將經過前處理之廢水引入曝氣池中，使廢水與活性污泥充分混合接觸，則在好氧狀態下沿曝氣池通入空氣，廢水中的有機物會被活性污泥中的微生物氧化分解而增殖新的污泥，然後混合液流入最後沉澱池進行污泥與水之分離，隨後上澄液溢流而出，沉澱下來的污泥，一部分迴流至曝氣池，以維持曝氣池中有適當的活性污泥量，而剩餘之污泥則經濃縮、消化、脫水乾燥等污泥處理程序後，再作最後處置。

## 56 水溶性切削油廢液處理技術

活性污泥法在進行過程中，廢水中的微生物會將部分有機物質氧化、分解，並放出大量的能量；同時把另一部分有機物合成為新的細胞質，產生更多的微生物。而一部分微生物的原生質也會進行氧化而放出能量。

廢棄水溶性切削油廢液以活性污泥法處理之典型處理流程如圖11所示：

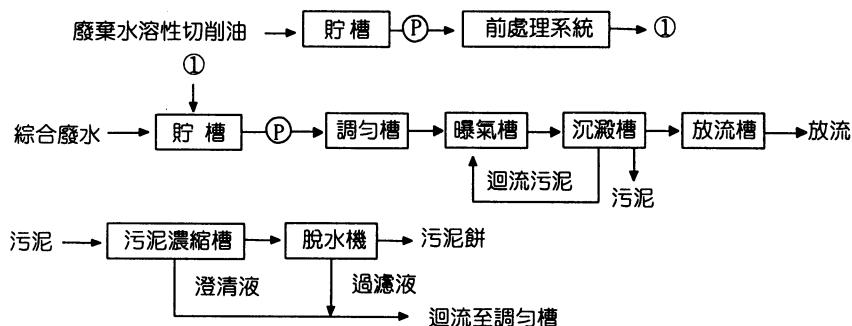


圖11 典型活性污泥法處理流程

### 3.4.2 接觸曝氣法

接觸曝氣法乃是將接觸濾材浸於曝氣槽內之水中，並在槽內給予充分曝氣，使流入的廢水充份攪拌循環流動，而與接觸濾材相接觸；經一段時間後，濾材表面開始生長附著生物性污泥（微生物）而形成生物膜，再利用該生物膜在好氧性狀態下氧化、分解廢水中之有機性污染物質的處理方法。接觸曝氣法與旋轉生物盤法及滴濾法同為生物膜法的一種，皆為於濾材或圓盤之表面，增殖固定生物群，藉由氧化、分解廢水中之有機性污染物質的處理方法。

在接觸曝氣系統中，溶解性有機物質的去除與生物膜的構造、厚度、有機質、溶氧在膜內擴散速度及生物化學之反應速度有關。

生物膜最初於濾材之表面產生，繼而增殖、肥大到達一定厚度，具生物氧化機能之好氧性層之深處，就產生溶氧無法到達的厭氧性層。厭氧性層由於厭氧分解而產生 $H_2S$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 等，而減低與濾材表面附著之能力，促使生物膜發生剝落。

生物膜之特性即如上所述，廢水與生物在未混合狀態下，各存在於各自的領域中，只生物膜之一面與水接觸，另一面則幾乎未與水相接觸。因此有機物

質及氧為由一面吸收、擴散而進入膜內，在間有機質由於生物體的同化及氧化而減少。

切削油廢液以接觸曝氣法處理之典型處理流程與活性污泥法類似，唯依曝氣槽的設置位置不同，可區分成標準流程、中間沉澱池方式及輪流全面曝氣方式三種。

#### 四、結論

廢棄水溶性切削油由於含有高濃度的有機污染物，若未予以妥善處理極易造成環境污染問題。相關業者在面臨較嚴格的87年放流水標準時，對於製程中定期排放的水溶性切削油廢液之處理，必須依廢液量及特性，並考量既有之廢水處理設施的處理負荷，而採取本文中所介紹之濃縮、酸化混凝及生物處理，以節省廢液委外代處理之費用，並使放流水能穩定地符合管制標準。

#### 參考文獻

- 1.Federal Register, Vol 54, No.111 EPA Draft Guidance for Hazardous Waste Generation the Elements of a Waste Min-mization Program, June, 1989.
- 2.Carmody, DianneP., Law Andy B., and Willingham, Gary L., Microbial Control and its Impact on Waste Minimization of Metalworking Fluids, Waste Minimization and Wastewater Treatment of Metalworking Fluids,p.31~35,1990.
- 3.Kim,Byung R., Michael J. Matz, Frank Lipari,Treatment of Metal-Cutting Fluid Weastwater Using, an Anaerobic GAC Fluidized-Bed Reactor Journal WPCF.,Volume 61, Number 8,p1430~1439,August,1989.
- 4.Bennett,E.O., Gannon and I.U. Onyekwelu. The Effects of Metals upon the Inhibitory Activities of Cutting Fluid Preservatives, Int. Biodeterior, Bull. 17:7~12,1981.

## 58 水溶性切削油廢液處理技術

- 5.Rossmore, H.W. Heterocyclic Compounds as Industrial Biocides. Pevel. Ind. Microbial.20:41~71,1979.
- 6.Anonymous, Microbiology of Lubricating Oils Process Biochem.,2,54~56,1967.
- 7.Bernstein,S. and Levine M. The Effect of Borax on the Germicidal Efficiency of Alkali Washing Compounds, Food Tech., 375~378,1949.
- 8.Jean M. Berger and Jill M.Creps, An Overview of Filtration Technology,Waste Minimization and Waste-water Treatment,p.63~79,1990.
- 9.Josph, James J., Coolant Filtration, Joseph Marketing East Syracuse, NY,1985.
- 10.Ricci,Larry and the staff of Chemical Engineering, Separation Techniques 2 Gas/Liquid/Solid Systems, McGraw-Hill Publications CO., NY, p23~29,1980.
- 11.John M. Burke Wastewater Treatment of Metalworking Fluids, Three Options. Waste Minimization and Wastewater Treatment p86~94,1990.
- 12.Terrence L. Heller.,Treatment and Disposal of Metalworking Fluids Waste Minimization and Wastewater Treatment,p95~101,1990.
- 13.Jean M. Gucciardi, Chemical Treatment of Metalworking Fluids Minimization and Wastewater Treatment,p104~107,1990.
- 14.George W.Skells and Robert H. Brandt, Waste Minimization and Wastewater Treatment of Metalworking Fluids,Waste Minimization and Wastewater Treatment,p116~118,1990.
- 15.Richard J. Bigda, Evaporative Reduction of Waste Colants and Oily Water Waste Minimization and Wastewater Treatment,p119~122,1990.
- 16.Gary Oixon, Evaporation:Euaporate the Water Portion of Coolants/water-Based Wastes, Waste Minimization and Wastewater Treatment,p123~127,1990.

- 17.David B. Rubin, In trodution to Ultrafiltration and Reverse Osmosis,Waste Minimization and Wastewater Treatment,p128～130,1990.
- 18.Terry M. Williams, and Ann M. Potcher,Biologicd Wastewater Treatment of Metalworking Fluids Waste Minimization and Wastewater Treatment,p132～135,1990.
- 19.Adams.M.C., Gannon J.E., and Bennett,E.O.,BOD and COD Studies of Synthetic and Semisynthetic Cutting Fluids,Water Air Soil Poll,11,p105～113,1979.
- 20.Bennett,E.O., The Disposal of Metal Cutting Fluids, Lub.Eng,29,p300～307,1973.
- 21.Kim,B.R., Matz,M.J., and Lapari,F., Treatment of a Metal-Cutting-Fluids Wastewater Using an Anaerobic GAC Fluidized-Bed Reactor,J. Water-poll,Cont Fed., 61,p1430～1439,1989.
- 22.楊萬發，水及廢水處理化學，茂昌圖書有限公司，民國79年2月。
- 23.廢水處理常用化學藥劑手冊，經濟部工業局工業污染防治服務團，民國83年2月。
- 24.廢水處理廠操作管理，經濟部工業局工業污染防治服務團，民國79年6月。