

序

國際上許多學者預言，二十一世紀將是爭奪資源的時代，亦即主導人類的經濟活動，除了資本與技術之外，最重要者為資源的擁有。因此，資源的有效利用將是維繫未來人類經濟活動的命脈。目前各國對於廢棄物處理的趨勢，逐步朝向資源化方向，若能將廢棄物資源化，不但可減緩廢棄物處理設施興建的壓力，亦可創造新的利潤，降低企業經營成本，同時使資源得以永續利用。

本局為提升事業廢棄物再利用量，並促進資源化產業之投資與發展，近年來持續推動「資源化工業輔導計畫」，在產、官、學、研各界的努力下，國內事業廢棄物資源化的運作方式與管理制度，已漸趨成熟並廣為各界所接受。若能在自由經濟市場機制下，持續提升資源化工業之技術能力，當可創造更高之產值，達到環保與經濟兼籌並顧的雙贏目標。

純化技術乃廢棄物資源化過程中的關鍵性技術之一，廢棄物經純化處理後，不僅可以再生利用，資源化產品之附加價值亦隨之提高。為推廣應用各項純化技術，本局特委託台灣綠色生產力基金會針對純化原理、技術與設備、技術評估與設備選用程序，以及廢棄物純化案例等進行資料蒐集彙整，並編印成冊。冀能提供相關業者從中汲取經驗，並作為學術研究單位及相關工程業界研究開發之參考，俾利共同促進廢棄物資源化技術之落實與應用，進以開創資源永續利用。

本手冊編撰過程，感謝明新科技大學化工系吳鎮芳副教授、財團法人中技社綠色技術發展中心陳見財組長、莊敏芳專案經理、鄭建南專案經理、祥勝綠色科技(股)公司林正祥總經理、長春石油化學(股)公司苗栗廠曾菁雲經理、以及晶淨科技(股)公司蔡永興副總經理等參與資料蒐集及編撰；國立台北科技大學資材系陳志恆教授、明新科技大學化工系翁文爐教授、以及長春石油化學(股)公司苗栗廠何瑞莊副廠長之審訂，使本手冊得以付梓。由於時間匆促，其實務資料之蒐集彙整不易，內容如有錯誤漏植之處，尚祈各界不吝指正。

經濟部工業局 謹識

中華民國九十三年七月

目 錄

第一章 前言.....	1
1.1 資源再利用的意義.....	1
1.2 純化對廢棄物處理及資源化之重要性.....	1
第二章 純化原理.....	3
2.1 蒸餾.....	3
2.2 電解.....	14
2.3 萃取.....	19
2.4 離子交換樹脂.....	25
2.5 薄膜.....	28
2.6 其他純化原理.....	32
第三章 純化技術與設備.....	40
3.1 蒸餾技術與設備.....	40
3.2 電解技術與設備.....	52
3.3 萃取技術與設備.....	56
3.4 離子交換技術與設備.....	66
3.5 薄膜技術與設備.....	69
3.6 其他純化技術與設備.....	86
第四章 純化技術評估與設備選用程序.....	103
4.1 純化技術評估流程.....	103
4.2 純化設備選用程序.....	109
4.3 純化技術成本分析.....	112
第五章 廢棄物純化案例.....	114
5.1 異丙醇廢液純化案例.....	114

5.2 電鍍廢液與清洗廢液純化案例.....	118
5.3 液晶顯示器之剝離劑及稀釋劑廢液回收純化案例.....	120
5.4 不銹鋼廠電解及酸洗廢液純化案例.....	125
5.5 鍍鎳水洗槽廢液純化案例.....	133
5.6 廢錫鉛渣冶煉回收純化案例.....	134
參考文獻.....	138

圖 目 錄

圖 2.1 微分蒸餾(簡單蒸餾).....	4
圖 2.2 平衡蒸餾(突沸蒸餾).....	4
圖 2.3 進料線與平衡曲線.....	6
圖 2.4 精餾塔.....	6
圖 2.5 蒸餾塔精餾段概要圖.....	7
圖 2.6 精餾段操作線.....	8
圖 2.7 蒸餾塔之汽提段概要圖.....	9
圖 2.8 汽提段操作線.....	10
圖 2.9 各種進料狀況所繪之 q 線.....	11
圖 2.10 回流比之影響.....	12
圖 2.11 粗銅電解精製裝置.....	16
圖 2.12 隔膜電解法.....	17
圖 2.13 陰陽離子薄膜間隔的電透析裝置.....	18
圖 2.14(a) 固液萃取(瀝濾).....	19
圖 2.14(b) 液液萃取.....	19
圖 2.15 簡單萃取.....	20
圖 2.16 單級萃取流程.....	21
圖 2.17 單級萃取.....	22
圖 2.18 多級叉流萃取.....	23
圖 2.19 多級逆流萃取.....	23
圖 2.20 回流萃取.....	24
圖 2.21 陽離子交換樹脂離子交換反應前和反應後的情形.....	27
圖 2.22 透析原理示意圖.....	30

圖 2.23(a) 逆滲透薄膜程序.....	31
圖 2.23(b) 逆滲透薄膜程序.....	31
圖 2.24 滲透蒸發分離原理.....	32
圖 2.25 濕式氧化系統流程圖.....	38
圖 2.26 超臨界流體氧化系統.....	39
圖 3.1 具有分餾之再沸器示意圖.....	43
圖 3.2 突沸蒸餾設備示意圖.....	45
圖 3.3 含精餾段與汽提段之典型連續分餾塔示意圖.....	47
圖 3.4 分批蒸餾設備.....	48
圖 3.5 廢溶劑回收裝置及操作步驟示意圖.....	49
圖 3.6 蒸餾塔盤架示意圖.....	51
圖 3.7 電解回收系統處理流程.....	52
圖 3.8(a) 電解設備 A.....	54
圖 3.8(b) 電解設備 B.....	55
圖 3.8(c) 電解設備 C.....	55
圖 3.9 典型溶劑萃取系統示意圖.....	57
圖 3.10 波爾曼萃取器示意圖.....	59
圖 3.11 希耳得布然萃取器示意圖.....	59
圖 3.12 連續逆流瀝濾裝置示意圖.....	60
圖 3.13 連串混合器-沉降器之逆流操作示意圖.....	61
圖 3.14 攪拌塔萃取器示意圖.....	62
圖 3.15 噴霧萃取塔示意圖.....	63
圖 3.16 多孔板塔之萃取裝置.....	64
圖 3.17 溶劑萃取回收硝氟廢混酸流程圖.....	65
圖 3.18 溶劑萃取法回收廢潤滑油流程圖.....	66
圖 3.19 陽離子交換法配合電解法之回收處理流程.....	67

圖 3.20 含鉻廢水離子交換法處理流程.....	68
圖 3.21 逆滲透原理示意圖.....	70
圖 3.22 無機鹽與有機溶質透過薄膜示意圖.....	71
圖 3.23 超濾（UF）截留分子量曲線特性圖.....	73
圖 3.24 超濾（UF）在電著塗裝製程的應用.....	74
圖 3.25 微濾程序在啤酒釀造製程的應用.....	75
圖 3.26 無機薄膜的分類.....	76
圖 3.27 非對稱性膜剖面圖.....	79
圖 3.28 薄膜合成膜剖面圖.....	79
圖 3.29 管狀型逆滲透裝置示意圖.....	80
圖 3.30 螺捲型逆滲透裝置示意圖.....	80
圖 3.31 中空纖維式逆滲透裝置示意圖.....	81
圖 3.32 平板型逆滲透裝置示意圖.....	81
圖 3.33 瑞士 Sulzer Chemtech 公司典型之滲透蒸發實廠流程圖.....	88
圖 3.34 瑞士 Sulzer Chemtech 公司典型之滲透蒸發實廠.....	89
圖 3.35 典型的金屬冶煉鑄造程序.....	89
圖 3.36 三電極交流電弧爐構造圖.....	91
圖 3.37 單電極直流電弧爐構造圖.....	92
圖 3.38 坩堝爐爐體剖面圖.....	93
圖 3.39 標準型坩堝爐.....	93
圖 3.40 傾倒型坩堝爐.....	94
圖 3.41 前端加料之單室反射爐.....	94
圖 3.42 含預熱室之雙室反射爐.....	95
圖 3.43 槽溝型感應爐.....	96
圖 3.44 坩堝型感應爐.....	96
圖 3.45 超臨界水之示意圖.....	97

圖 3.46 日本神鋼公司 SCWO 超臨界水處理實廠流程圖.....	101
圖 3.47 反應器各時程下之溫度與壓力變化關係.....	101
圖 3.48 管式反應器各長度之溫度分布.....	102
圖 3.49 COD 去除效率.....	102
圖 4.1 投資計畫流程圖.....	104
圖 4.2 資源化再利用工廠簡易程序圖.....	105
圖 5.1 H 廠廢異丙醇資源化處理流程圖.....	116
圖 5.2 鎳離子電解回收處理流程.....	118
圖 5.3 鎳離子濃度隨電解時間變化曲線圖.....	119
圖 5.4 剝離劑反應機構.....	121
圖 5.5 剝離劑廢液回收再利用簡圖.....	123
圖 5.6 剝離劑廢液資源化流程圖.....	124
圖 5.7 T 公司不銹鋼廠之廢水處理流程.....	127
圖 5.8 T 公司不銹鋼廠規劃試驗之廢水處理流程.....	129
圖 5.9 「金屬濕式提煉回收技術」處理流程.....	130
圖 5.10 鍍鎳水洗槽廢液超過濾純化處理流程.....	133
圖 5.11 廢錫鉛渣處理流程圖.....	136

表 目 錄

表 3.1 蒸餾塔各式盤架一覽表.....	51
表 3.2 萃取裝置型式分類表.....	60
表 3.3 陶瓷濾材液相分離系統之應用.....	77
表 3.4 商業上無機膜之產品.....	77
表 3.5 不同逆滲透系統膜組之比較.....	82
表 3.6 逆滲透薄膜型體選擇比較表.....	83
表 3.7 可由滲透蒸發技術分離或純化之產物.....	87
表 3.8 日本 SCWO 技術應用實績及其處理成效表.....	98
表 3.9 下水道污泥特性分析表.....	99
表 4.1 一般工廠使用的機械規範.....	107
表 4.2 純化工廠常見的單元程序設備.....	110
表 4.3 純化工廠常見的單元操作設備.....	110
表 5.1 異丙醇之工業規格.....	117
表 5.2 不同電解時間之鎳離子濃度.....	118
表 5.3 流體化床電解設備效益評估.....	119
表 5.4 剝離劑廢液各組成之沸點.....	122
表 5.5 剝離劑廢液之回收概況表.....	124
表 5.6 T 公司不銹鋼廠廢水資料.....	126
表 5.7 超過濾系統回收鎳離子之效益評估.....	134
表 5.8 廢錫鉛渣成分分析.....	135

照片目錄

照片 3.1 逆滲透膜 (RO) 設備現場實體照片	84
照片 3.2 超濾 (UF) 設備現場實體照片	84
照片 3.3 微濾 (MF) 之設備現場實體照片	85
照片 3.4 無機膜陶瓷薄膜超過濾處理系統，左邊為過濾膜管照片	85
照片 3.5 SCWO 處理下水污泥之效果：左邊為下水污泥，右邊為處理後之出流水	100
照片 3.6 SCWO 超臨界水濕式氧化技術處理下水污泥之實廠現勘，處理量 $1.1\text{m}^3/\text{hr}$	100

第一章 前言

國內廢棄物之產生量逐年成長中，而此現象對於國內長久以來所面臨地狹人稠的既存壓力，不啻是雪上加霜而難以因應。廢棄物資源回收再利用將成為廢棄物管理重要的途徑，本章將簡要的介紹廢棄物(資源)再利用之意義，以及純化技術對廢棄物處理及資源化之重要性。

1.1 資源再利用之意義

廢棄物是人們廢棄不用之的東西。棄之不用，只反映人們在特定的時空條件下對所廢棄物質的主觀認知和態度，即視其為無用而寧願拋棄，並不反映所廢棄物質客觀上有無實用價值。研究及經驗證明，任何一種廢棄物質都可能有其實用價值，只是由於暫時對其知識不足或受某些條件的限制，一時尚未找到合適的用途，或者暫時尚無實用的條件付諸應用罷了。從合理、經濟的利用自然資源觀點來看，一切被稱為“廢物”或“廢棄物”的物質，都是有價值的自然資源和物質財富，都應設法尋求合理利用的途徑，予以充分有效利用。棄之不用，不但浪費了有限的自然資源和到手的物質財富，而且還會給人類帶來沉重的環境負擔和災難。

資源回收與再生利用是人類社會急需建構的一個導向。資源回收與再生利用可使廢棄物中有用資源循環再利用，達到廢棄物減量與節省蘊藏資源開採之目的，也是人類企盼獲得更豐富的生活物質與更完善的生活環境所必須建立的科技。正如二百年前發生的工業革命，人們發展製程建立消費流程(動脈工業)，在二十一世紀，我們必須建立一相對應的回收再生流程(靜脈工業)，以維持人類社會與自然環境的調和。

1.2 純化對廢棄物處理及資源化之重要性

純化技術對於廢棄物處理及資源化再利用是不可或缺的一環，因為若廢棄物經純化技術處理之後，不僅可以再生，亦可以資源永續再利用，可見其對資源化再利用之重要性。

傳統應用於廢棄物之純化分離技術以蒸餾、電解、萃取、離子交換等化工單

元操作及冶金技術為主，又隨著產業的不斷發展，對分離純化技術要求是愈來愈高，分離的難度也愈來愈大，為了對一些歷史較久的單元操作，例如精餾、吸附等加以改進，新的方法也不斷的湧現。諸如薄膜分離、超臨界流體萃取等技術便是新的分離純化方法之一。

然而為了使廢棄物之回收更有經濟效益，研究開發廢棄物之純化相關技術已成為國內外業者努力之方向，目前可資應用於回收及純化「廢特殊化學品」之技術，較常見者計有：萃取精餾、共沸精餾、膜分離(擴散透析、逆滲透、超過濾、滲透蒸發)等，而應用於「電鍍廢液」之技術，則包括電解、萃取、離子交換及膜分離(擴散透析、逆滲透、超過濾、滲透蒸發)等，至於金屬固體廢棄物方面，則以金屬冶煉純化技術為主。

目前國內對於廢有機溶劑的妥善處理技術是值得政府及產業界等相關單位深入探討的課題。國內外有關廢溶劑妥善處理技術開發研究目前仍持續進行著，並已有很多工業化之實例，尤其是高科技產業(如電子工業、生化工業)之產品多元化與精緻化等特色，使得此方面技術在應用時，更需考量其操作簡便性與經濟性等因素。

廢棄物純化雖然有很多成熟的技術，但以往國內卻很難推廣。最主要癥結在於事業機構認為經濟效益不高，與其花費數百萬甚至數千萬購置純化設備，不如以一噸 2,000~3,000 元不等的費用外包進行清理。這幾年來，因為昇利化工事件、廢棄物清理法的修訂、事業廢棄物的管制趨嚴、處理廠難覓與清理費用持續高漲、廢棄物資源化潛力提昇、廢棄物再利用回歸目的事業主管機關以及高科技產業之興起……等因素，使得廢棄物純化技術開始受到重視，但是否要購置純化設備？選用何種純化設備？純化到何種程度？則又是另一個令業者困擾的問題。

鑒於上述背景，乃規劃撰寫「廢棄物資源回收與處理設備技術及案例彙編-純化技術與設備篇」，期望藉由本技術手冊提供產業界選用純化技術與設備時的指引，經由廢棄物物化特性評析，進而選用適合的純化設備，達到降低廢棄物處理成本，甚至藉由純化技術改善而提升其經濟價值，使得廢棄物資源回收與再生利用得以永續。

第二章 純化原理

2.1 蒸 餾

當混合物中各種成分的揮發性不同，通過加入熱量(加熱)或取出熱量(冷凝)的方法，使混合物形成氣液兩相系統，輕沸物集中在氣相，重沸物集中在液相，使混合物分離或提純之操作統稱蒸餾。

蒸餾為分離混合物最常用之方法，也是一種適用面很廣、最早工業化的方法。蒸餾的另一優點是可以直接獲得所要之產物（塔頂產品或塔底產品），不似吸收、萃取及吸附等分法，需外加介質（溶劑或吸附劑等）。

由於混合物中各成分之揮發性有高有低，要求分離的程度也不同，而使其操作之溫度、壓力等條件也有所差異，所以蒸餾的方法可分為下列幾種：

1. 簡單蒸餾(simple distillation)

溶液置於蒸餾容器中，加熱使溶液沸騰，於容器中汽液達到平衡，輕沸物蒸汽經冷凝後成為液體由頂部餾出稱為餾出物(distillate)，氣體繼續餾出，使殘留於容器中之液體濃度逐漸降低，如此濃度隨時間做微分變化的蒸餾，又稱微分蒸餾(differential distillation)，如圖 2.1 所示。

若推導此程序的方程式，則可設一微量 dL 被氣化，而液體中 A 成分濃度由 x 變為 $x-dx$ ，液體量則由 L 變為 $L-dL$ 。對成分 A 作質量均衡：

在任一瞬間之初量=在液體中之殘餘量+蒸汽中之量

$$xL = (x - dx)(L - dL) + ydL$$

$$\rightarrow xL = xL - xdL - Ldx + dx dL + ydL$$

忽略 $dx dL$ 項得

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x}$$

積分

$$\int_{L_2}^{L_1} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x}$$

L_1 :最初進料之莫耳數

L_2 :殘留在蒸餾器之莫耳數

x_1 :最初液體中 A 成分之濃度

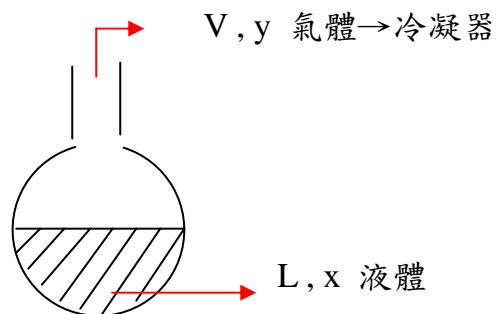
x_2 :最終液體中 A 成分之濃度

y :汽相中 A 成分之濃度

上式可利用圖解法 ($\frac{1}{y-x}$ 對 x 作圖), 由圖可得 x_2 到 x_1 曲線下面積。餾

出物中 A 成分的平均濃度為 y_{av} , 可由質量均衡得到下式:

$$L_1 x_1 = L_2 x_2 + (L_1 - L_2) y_{av}$$

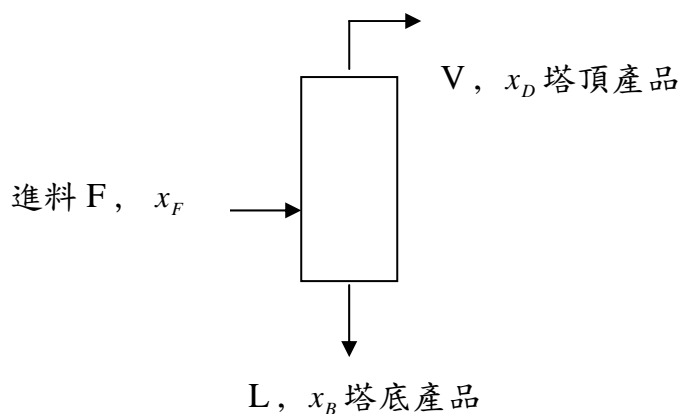


資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.1 微分蒸餾 (簡單蒸餾)

2. 平衡蒸餾 (equilibrium distillation)

溶液經過加熱後在汽化室中突沸產生氣體與液體平衡之氣液分離蒸餾法，又稱突沸蒸餾 (flash distillation)，如圖 2.2 所示。當混合物中各組成分的揮發性相差很大，且對各成分分離程度要求不很高時，可以採用此法或簡單蒸餾法，它們為最簡單的蒸餾法，通常作為原料的粗分或初步分離。



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.2 平衡蒸餾 (突沸蒸餾)

通常進料流量 F 及組成 x_F 、氣體流率 V 和液體流率 L 為已知，未知數只有 x_D 、 x_B 兩項，若對其中之成分 A 作質量均衡(x_F 為進料中 A 成分之莫耳分率)：

$$F = V + L$$

$$Fx_F = Vx_D + Lx_B \quad \text{----} \textcircled{1}$$

$$\left(\text{或 } x_F = \frac{V}{F}x_D + \frac{L}{F}x_B \right)$$

令 f 為進料中成為氣體冷凝液之分率：

$$f = \frac{V}{F} \quad \text{----} \textcircled{2}$$

將②代入①得

$$x_D = \frac{f-1}{f}x_B + \frac{1}{f}x_F$$

$$\text{以 } y \text{ 取代 } x_D, x \text{ 取代 } x_B \rightarrow y = \frac{f-1}{f}x + \frac{1}{f}x_F \quad \text{----} \textcircled{3}$$

式③為進料線方程式，稱為 f 線，作圖於 x - y 平衡圖時， f 線通過 F 點(x_F, x_F) 及 P 點(x_B, x_D)，先自圖上點出 F ，再由 f 值計算 f 線之斜率 $\frac{f-1}{f}$ ，由 F 點作直線 f 線交於平衡曲線上一點 P ，為平衡蒸餾氣液組成的指示點，如圖 2.3 所示：

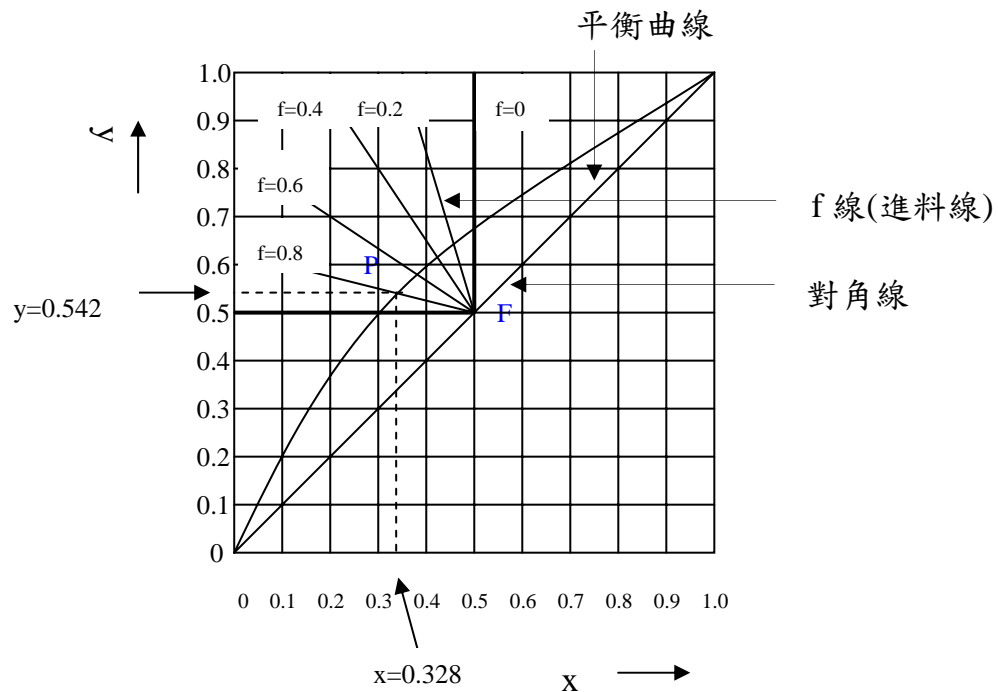
設 $f=0.8$ ，則 $\frac{f-1}{f} = -0.25$ ，可作出第二象限之直線，由 P 點求出對應之 $y=0.542$ 與 $x=0.328$ ，即表示 $x_D=0.542$ ， $x_B=0.328$ 。

3. 精餾(fractionation)

精餾又稱為分餾，當各成分的揮發性相差不多，且要求各成分完全分開時，則採用精餾法來分離，如圖 2.4 所示。精餾大致可分為下列三種：

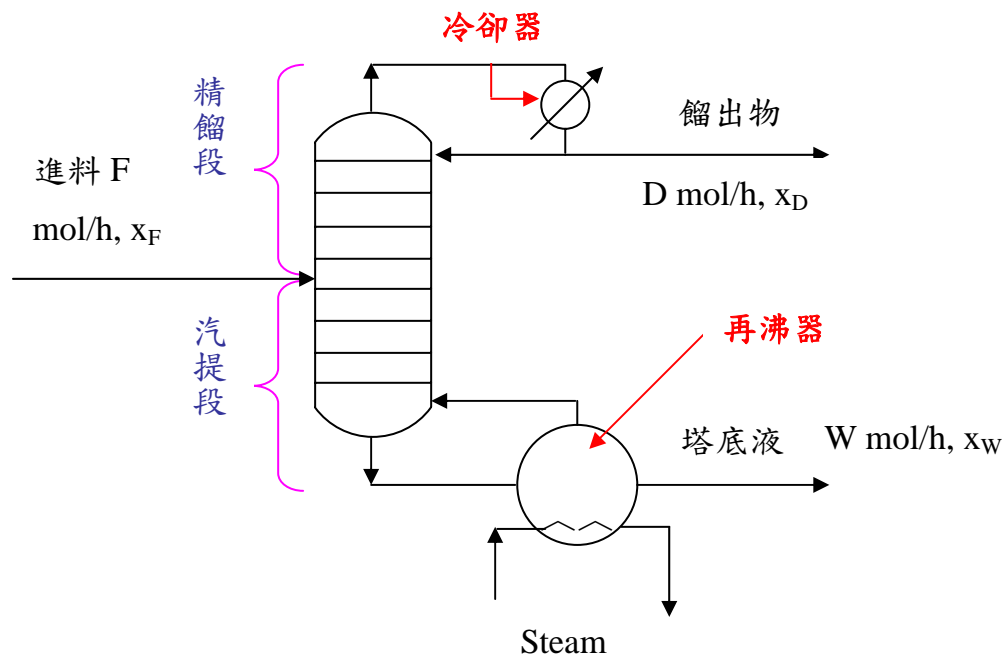
- (1) 常壓精餾：常壓下，沸點在室溫到 150°C 之間的混合物多以此方法進行精餾；
- (2) 減壓精餾：常溫下沸點較高或熱敏感性物質(在高溫下易發生分解、聚合或變質的混合物料)，多採用此方法蒸餾以降低操作溫度；

(3)加壓精餾：常壓下沸點較室溫低之混合物，一般多採用加壓精餾以提高操作溫度。



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.3 進料線與平衡曲線



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.4 精餾塔

(1) 使用 McCabe-Thiele 法計算理論板數

McCabe-Thiele 法主要之假設為各物流在進料板和頂板間及進料板和底板間都各以等莫耳溢流之方式於精餾塔中流動。

① 精餾段方程式推導

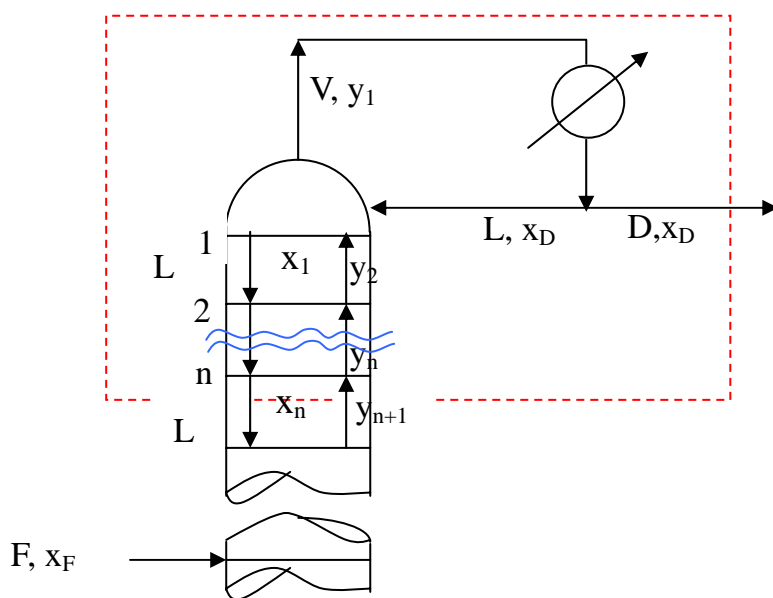
以圖 2.4 為例做總塔之質量均衡：

$$F = D + W$$

對成分 A 做總塔質量均衡：

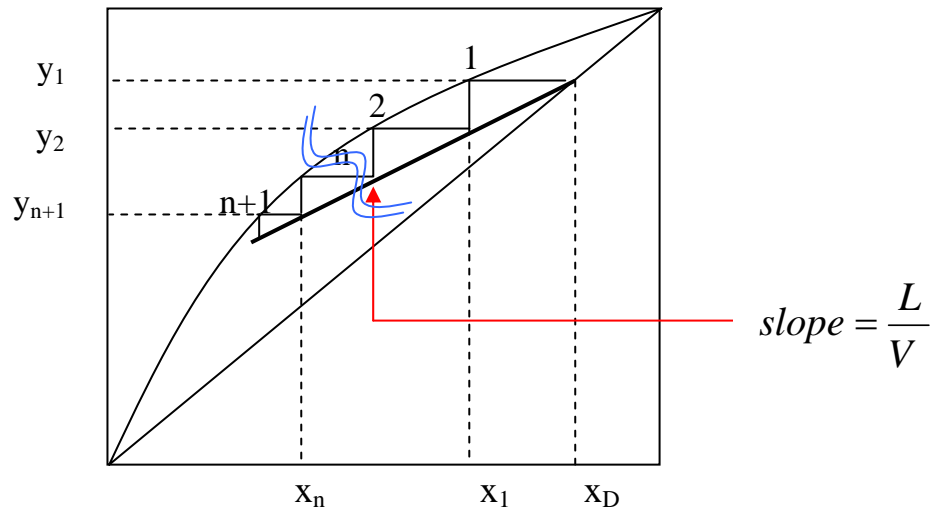
$$Fx_F = Dx_D + Wx_W$$

圖 2.5 所示為蒸餾塔進料上方的精餾段概要圖，此處濃度為 y_1 之頂板氣體流進冷凝器中並被冷凝，且冷凝液在沸點狀態下，回流液 L mol/h 和餾出液 D mol/h 具有相同之組成，亦即 $y_1 = x_D$ 。



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.5 蒸餾塔精餾段概要圖



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.6 精餾段操作線

對圖 2.5 虛線區域做一總質量均衡式

$$V = L + D$$

對成分 A 做一質量均衡

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_D$$

可解出 y_{n+1}

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{Dx_D}{V}$$

因 $V = L + D$ ， $L/V = R/(R+1)$ ，代入上式可得

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1}$$

$$\text{以 } y \text{ 取代 } y_{n+1} \text{ 及 } x \text{ 取代 } x_n \rightarrow y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1} \quad \text{——精餾段操作線}$$

方程式

其中回流比 $R=L/D$ ，如圖 2.6 所示，此精餾段操作線方程式表示進出精餾段某一板的汽液流濃度關係(即 y_{n+1} vs. x_n)，其斜率為 L/V 或 $R/(R+1)$ 。此線與對角線(即 $y=x$ 線)相交於點 (x_D, x_D) ，而截距為 $y=x_D/(R+1)$ 。

理論板之決定由點 (x_D, x_D) 開始，首先由第一板以階梯作到 x_1 ，又

y_2 為由第二板流入第一板之氣體組成，其餘理論板皆以同法在精餾段中逐板作圖直至進料板。

② 汽提段方程式推導

由圖 2.7 之虛線區域作一總質量均衡：

$$\bar{V} = \bar{L} - W$$

對成分 A 作一質量均衡：

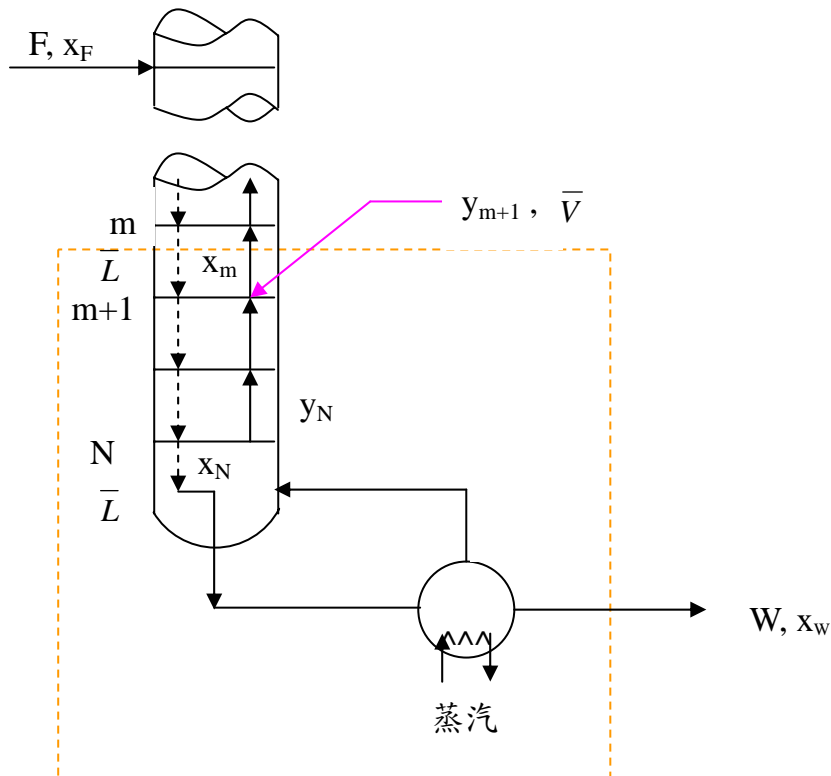
$$\bar{V}y_{m+1} = \bar{L}x_m - Wx_w$$

解出 y_{m+1}

$$y_{m+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_m - \frac{Wx_w}{\bar{V}}$$

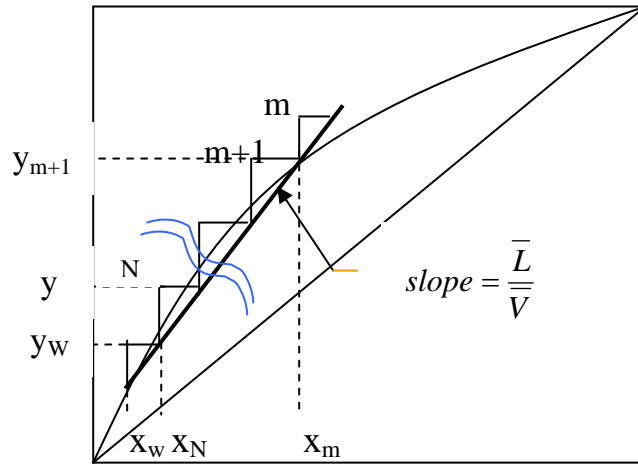
以 y 取代 y_{m+1} 及 x 取代 x_m

$$\rightarrow y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{Wx_w}{\bar{V}} \quad \text{—— 汽提段操作線方程式}$$



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.7 蒸餾塔之汽提段概要圖



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.8 汽提段操作線

在圖 2.8 中利用 y 對 x 作圖，汽提段操作線為斜率等於 \bar{L}/\bar{V} 之直線，截距為 $-Wx_w/\bar{V}$ 。汽提段之理論板數的決定是由 x_w 開始，向上到 y_w ，再橫跨繪至操作線，之後皆以此類推。

(2) 進料狀態之影響

進料物流 F 進入精餾塔中的狀態，決定了汽提段 \bar{V} 和精餾段 V 間之關係，也決定了 \bar{L} 和 L 間的關係。若進料為含部分液體和部分氣體之狀態，則氣體將加至 \bar{V} 以得到 V ，液體將加至 L 以得到 \bar{L} 。

進料狀態以 q 值表示，其定義為：

$$q = \frac{\text{進料提供飽和液體之莫耳數}}{\text{進料之莫耳數}}$$

$q < 0$ ：進料為過熱氣體

$q = 0$ ：進料為露點狀態下氣體

$0 < q < 1$ ：進料含部分液體及部分氣體

$q = 1$ ：進料為沸點狀態下液體

$q > 1$ ：進料為過冷液體

由進料板處質量平衡可得：

$$\bar{L} = L + qF$$

$$V = \bar{V} + (1 - q)F$$

改寫精餾段與汽提段之 A 成分均衡式如下，並除去板序之下標，

$$Vy = Lx + Dx_D \quad \text{----} \textcircled{1}$$

$$\bar{V}y = \bar{L}x - Wx_w \quad \text{----} \textcircled{2}$$

其中 x 和 y 值為精餾段與汽提段操作線之交點。

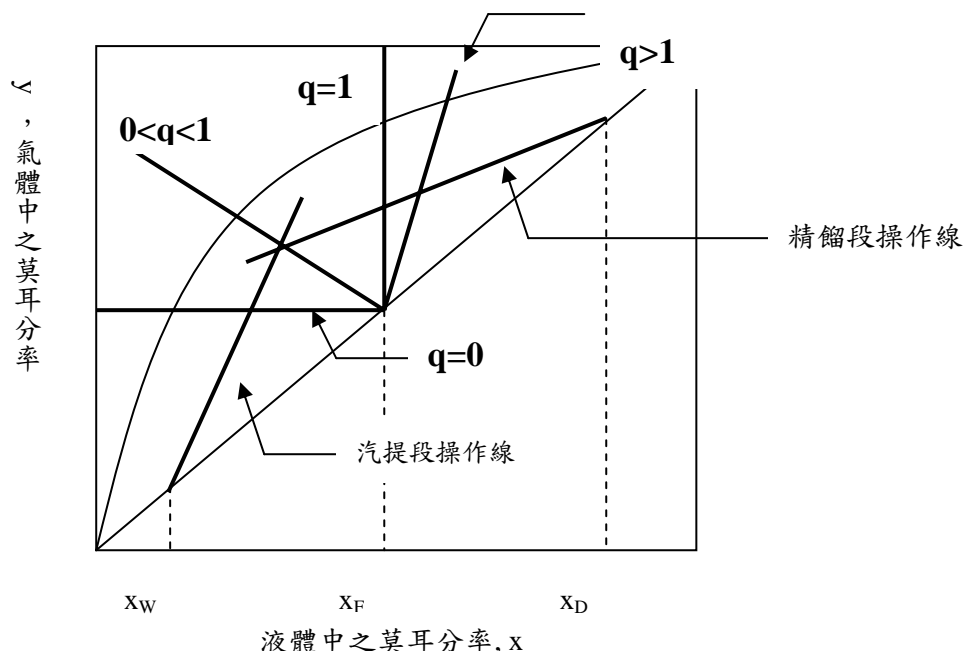
$$\textcircled{2} - \textcircled{1} \rightarrow (\bar{V} - V)y = (\bar{L} - L)x - (Dx_D + Wx_w) \quad \text{----} \textcircled{3}$$

將 $Fx_F = Dx_D + Wx_w$ 、 $\bar{L} = L + qF$ 和 $V = \bar{V} + (1 - q)F$ 代入第③式，並整理可得：

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1}$$

此為 q 線方程式（進料線方程式），且為精餾段和汽提段兩操作線交點的軌跡，進料線通過點 (x_F, x_F) 且斜率為 $\frac{q}{q-1}$ 。

圖 2.9 為針對各種進料狀況所繪之 q 線，q 線斜率為 $q/(q-1)$ ，例如：對於低於沸點之液體進料 $q > 1$ ，如圖所示斜率將大於 1.0。圖 2.9 中對部分液體和部分氣體進料情況下，所繪出之精餾段與汽提段操作線，此二線與 q 線相交於一點，若欲繪出汽提段操作線時，簡便方法為先繪出精餾段操作線與 q 線，然後由 q 線與精餾段操作線交點及點 (x_w, x_w) 間，繪出汽提段操作線。



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

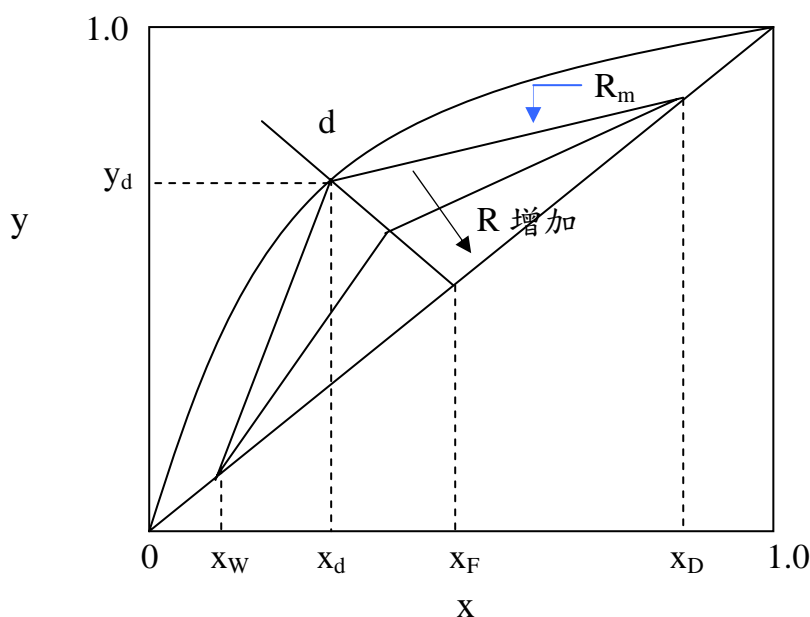
圖 2.9 各種進料狀況所繪之 q 線

(3)板效率

總板效率(overall plate efficiency)此為精餾塔所需理論板數與實際板數之比值，若精餾塔所需要的理論板數為 7.5，扣除了再沸器一個理論板（再沸器可視為一理論板），則精餾塔內之理論板數目應該為 $7.5-1=6.5$ ，假設總板效率為 70% 時，則精餾塔內的實際板數為 $6.5/0.70=9.28$ ，實際板數應為一整數，即為 10 板。

(4)回流比與最小理論板數

回流比(reflux ratio) $R = L/D$ 在精餾中是很重要的一個關鍵點，對特定進料與分離之要求，增加精餾塔的回流比會使精餾段之操作線斜率 $R/(R+1)$ 變大（見圖 2.10），精餾段與汽提段之操作線均向對角線移動，精餾段和汽提段操作線與平衡線間的距離則增大，此表示塔內的氣液兩相離開平衡狀態距離增大或兩相間質傳推動力增大，因此分離所需的理論板數將減少，當回流比增加至無限大時，兩操作線會與對角線互相重疊，此時分離所需要之理論板數為最小。當回流比大到全回流($R=\infty$)，其表示餾出物產量為零，即上升的蒸汽在冷凝器中冷卻後全部都回流回塔中，是一極限值，為最小板數，即使無產物，塔頂與塔底也不可能達到預期的組成。相對而言，回流比越小所需的板數越多，甚至小到某一極限的最小值為最小回流比(minimum reflux ratio, R_m)時，板數會變成無限多，所以選擇適當之回流比是很重要的。



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.10 回流比之影響

(5)最少理論板數

最少理論板數 N_m (含再沸器)，對於理想溶液若二成分混合物的相對揮發度 α 幾近常數，且使用全部冷凝器時，分離所需的最少理論板數可使用下列之芬斯克(Fenske)解析方程式求得。

$$N_m = \frac{\log\left(\frac{x_D}{1-x_D} \times \frac{1-x_W}{x_W}\right)}{\log \alpha_{av}}$$

(6)最小回流比

最小回流比可定義為欲獲得所需的特定分離 x_D 和 x_W 時，所需要無限大板數之回流比 R_m 。如圖 2.10 所示，減少回流比會使精餾段之操作線斜率變小，精餾段之操作線會遠離對角線，操作線與平衡線間之距離變小且兩相間質傳的推動力也變小，使分離所需的理論板數變大，當 R 減小到某一數值，兩操作線的交點 d 會落在平衡線上，不論畫多少個階梯都不能超過 d 點，此表示分離所需之板數為無窮多，此時之 R 值稱之為最小回流比，操作線與平衡線之交點 d 稱為夾點，其附近稱之為夾緊區。最小回流比也會因分離之要求不同而改變，通常實際操作之回流比必須為最小回流比的 1.2~1.5 倍。

4.分批蒸餾(batch distillation)與連續蒸餾(continuous distillation)

多數的蒸餾操作可批次進行，也可以連續進行，一般而言，大批物料多以連續操作為主，反之則採用批式操作。

蒸餾的主要缺點是要使形成汽液兩相系統需要加熱及冷凝，通常汽液間之相轉化熱較大，因此蒸餾操作過程中需要消耗大量能量，能量消耗之大小為決定是否選擇使用蒸餾方法之主要因素。

5.共沸蒸餾(azeotropic distillation)與多成分蒸餾(multicomponent distillation)

非理想溶液常有共沸現象出現，在其共沸點下氣液平衡時，氣液兩相之組成相同，亦即共沸混合物(azeotropic mixture)。共沸混合物無法利用一般蒸餾原理精餾，須利用其物性或化性，藉添加第三物質破壞共沸現象，方能達到蒸餾之目的。如果所加入的新成分能與被分離系統中的一個或幾個成分形成最低共沸物，新成分以共沸物的形式從塔頂蒸出，這種精餾操作便稱為共沸蒸餾(azeotropic distillation)。而多成分蒸餾則是運用萃取蒸餾及共沸蒸餾來達到純化分離之目的。

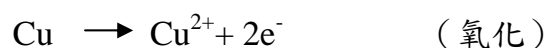
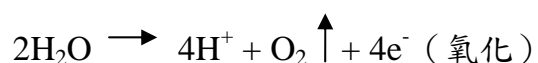
2.2 電解

電解質在水溶液中解離成正負離子，其正負離子所帶之總電量相等而使溶液保持電中性(electrical neutrality)。正負離子在電解質溶液中可自由移動，若通入直流電流，正離子向負極移動，而負離子向正極移動，並在兩電極上發生電子授受的化學反應，此現象稱為電解。

2.2.1 簡介

1. 氧化與還原

在電化學中，氧化係指物質失去電子的反應，還原為物質獲得電子的反應，例如：



2. 電流密度

在電極上每單位面積所通過的電流(current)，稱之為電流密度(current density)，單位為 A/m^2 、 mA/cm^2 或 $\text{A}/\text{ft}^2(\text{ASF})$ 。

3. 電流效率

電解時，由於副反應的發生，使一物質發生連續電解所需的電量，比理論上電解時所需的電量更多。將理論電解時所需的電量 Q_e 除以實際上電解所需的電量 Q_r ，稱為電流效率(current efficiency)。

$$\text{電流效率} = Q_e / Q_r$$

4. 電壓效率

電解時電解質的理論電解電壓與實際電解電壓之比，後者即是電解槽的槽電壓，槽電壓是理論電解電壓、過電壓和輸電導體電壓損失之和。影響槽電壓大小的因素很多，除前述影響過電壓的因素外，還有導線與電極之間的接觸電壓、隔膜材料、電解槽結構、電流密度等，槽電壓通常遠大於理論電解電壓，導致電壓效率很低。降低過電壓和輸電導體的電壓損失是提高電壓效率的關鍵。

5. 法拉第電解第一定律(Faraday's first law of electrolysis)

於電極處發生反應所生成物質之量 m 與所通入電量 Q 成正比，

$$m = (It/96500) \times (M/n)$$

式中 $m =$ 重量 (g) $I =$ 電流 (安培(A))

$Q =$ 電量 $= I \times t$ (庫倫 = 安培 \times 秒) $t =$ 時間 (sec)

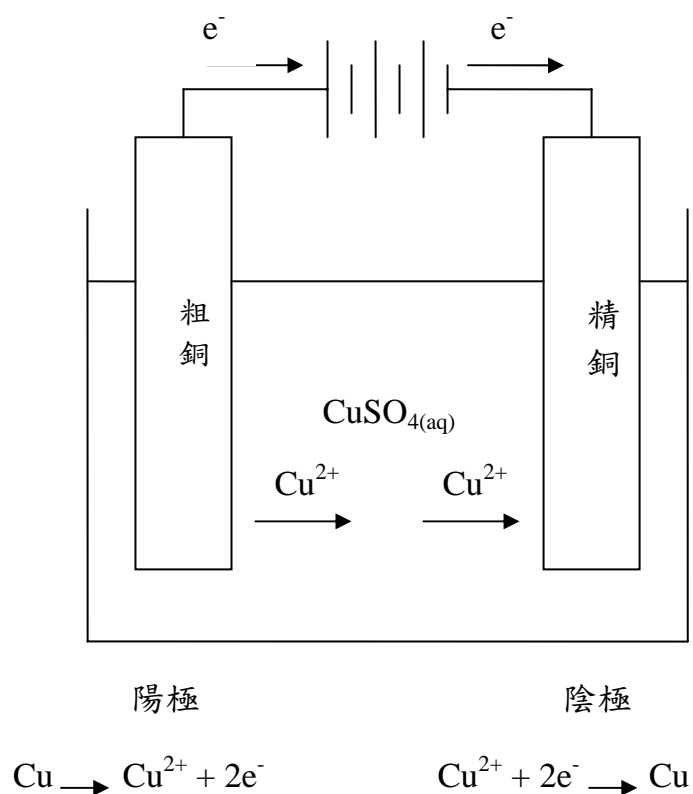
$M =$ 原子量或分子量(g/gmol) $n =$ 價數

不論是電解或伏打電池放電時，1 法拉第電量(96500 庫倫)流經線路，必須有一電極氧化而損失 1 莫耳電子(6.02×10^{23} 個電子)，而另一電極還原獲得 1 莫耳電子，此即為法拉第電解定律。

2.2.2 電解程序

1. 簡單電解

如圖 2.11 所示之粗銅電解精製裝置，外加直流電源的電子流進入陰極 (cathode) 將溶液中的銅離子還原成精銅並附著於陰極表面，而於陽極 (anode) 釋出電子流並使粗銅氧化形成銅離子溶於溶液中，銅離子於溶液中因電場作用而流向陰極。

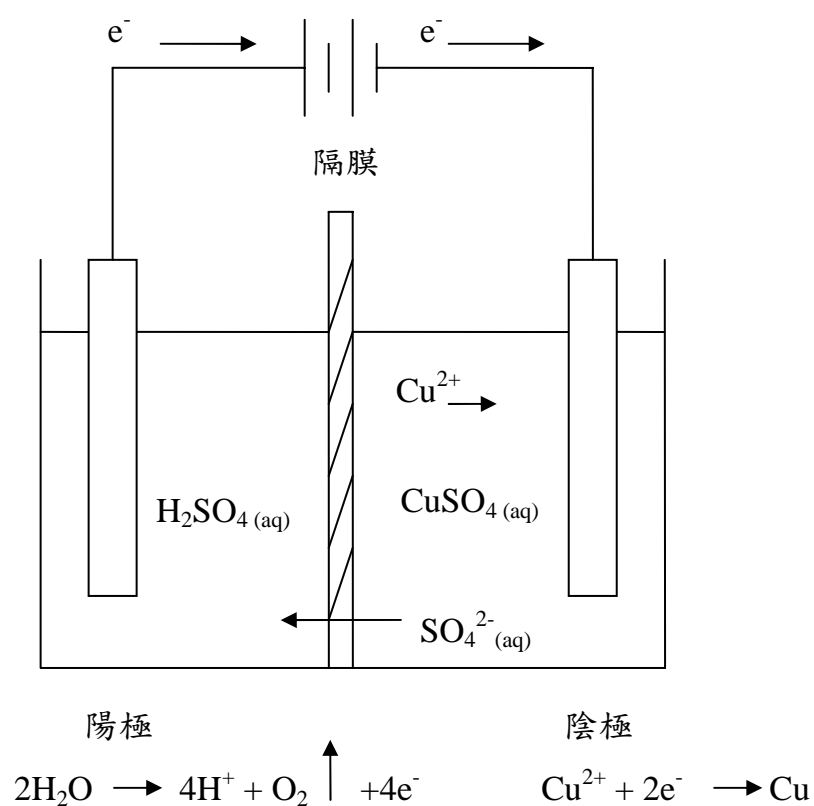


資料來源：葉和明，化工機械，第九版，東大圖書公司(1998)

圖 2.11 粗銅電解精製裝置

2. 隔膜電解

如圖 2.12 所示為一具陰離子隔膜之電解裝置，外加直流電的電子流進入陰極並將溶液中的銅離子還原成為金屬銅，而溶液中的硫酸根離子受帶負電電子排斥穿越陰離子隔膜進入陽極區域，並與由陽極氧化水後所產生的氫離子化合而形成硫酸。

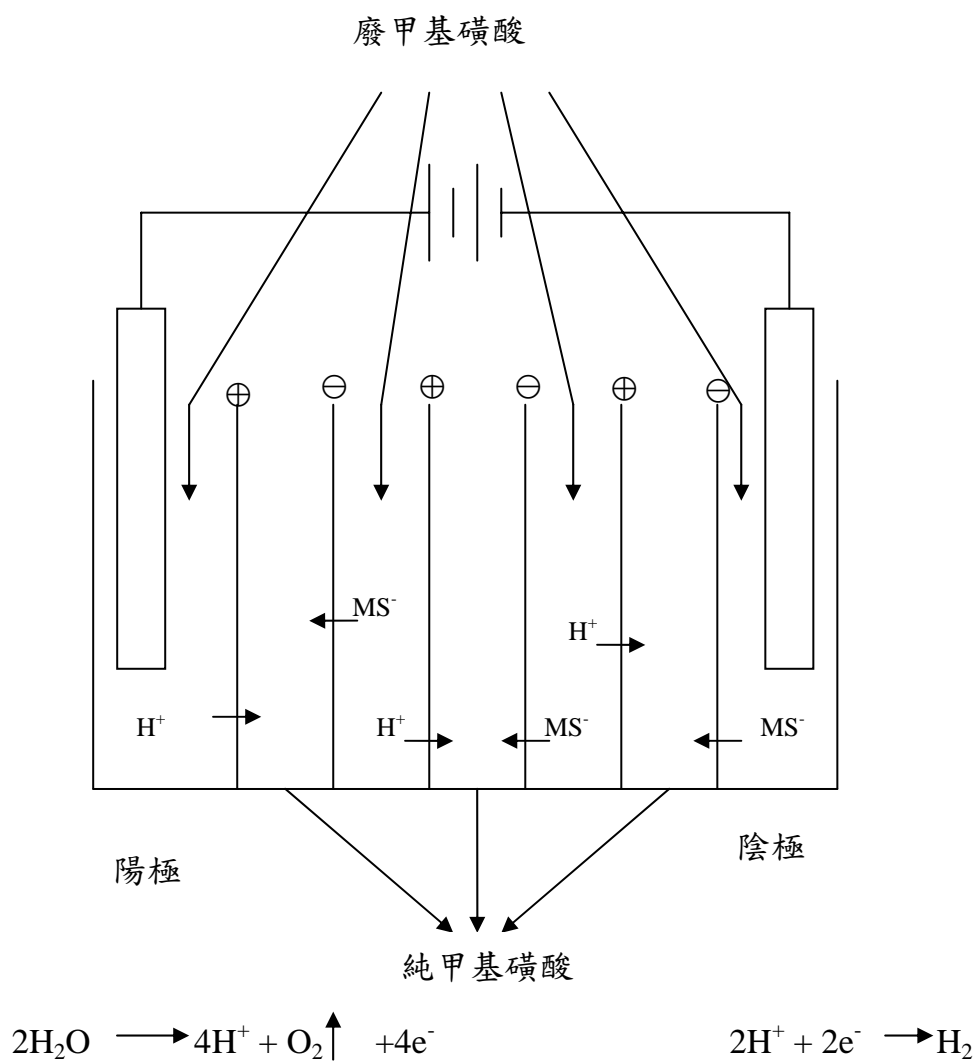


資料來源：葉和明，化工機械，第九版，東大圖書公司(1998)

圖 2.12 隔膜電解法

3.電透析

如圖 2.13 所示為一具多個陰陽離子薄膜間隔的電透析裝置，藉由陰離子薄膜僅能透過陰離子如甲基磺酸根離子(MS^-)及陽離子薄膜僅能透過陽離子如氫離子(H^+)，而將廢甲基磺酸液電透析回收得純甲基磺酸液。

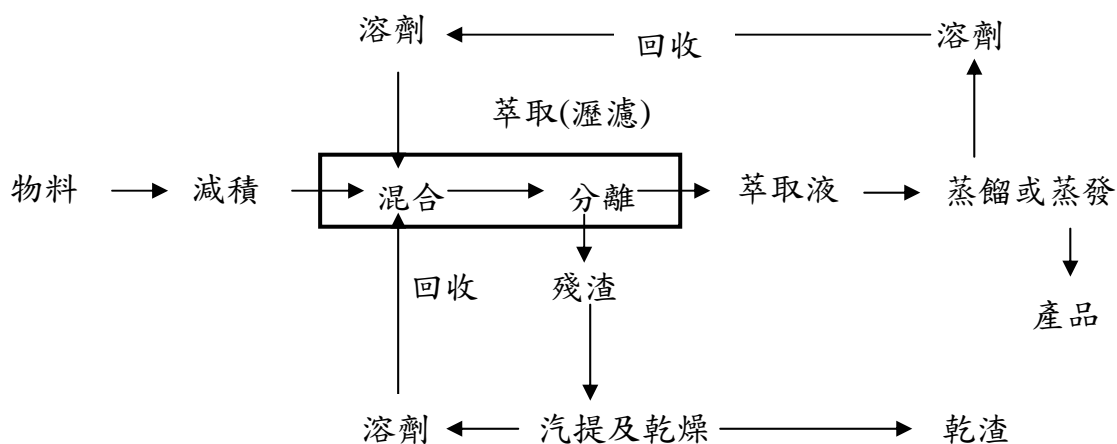


資料來源：葉和明，化工機械，第九版，東大圖書公司(1998)

圖 2.13 陰陽離子薄膜間隔的電透析裝置

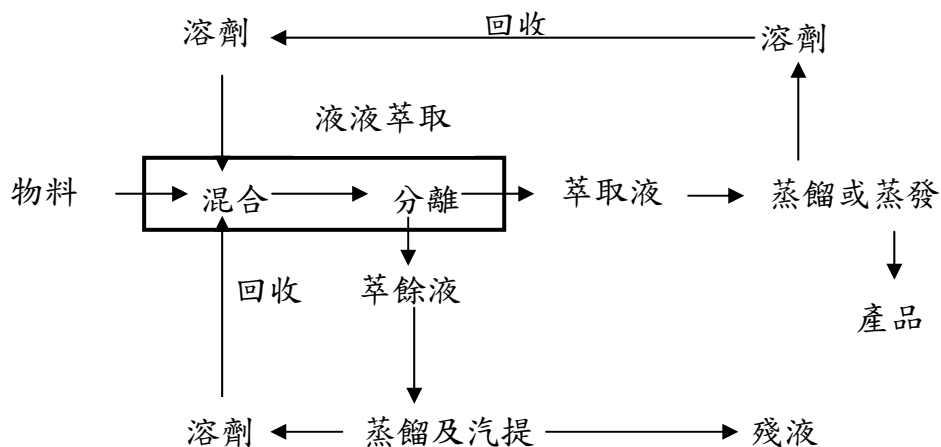
2.3 萃取

利用溶劑將固相或另一液相中之可溶性溶質溶入，達到分離或提純之操作，稱之為萃取(extraction)，萃取方式包括液體自固體中溶取溶質，稱為固液萃取(solid-liquid extraction)，也稱之為瀝濾(leaching)或滲提，如圖 2.14(a)所示；液體自不互溶或部分互溶之液體中溶取溶質，稱為溶劑萃取(solvent extraction)，如圖 2.14(b)所示，而以溶劑自原料中溶除溶質為目的者，稱為洗滌(washing)。與精餾比較，萃取過程的流程比較複雜，但萃取的過程本身有常溫下操作、無相變化及選擇適當溶劑可得到較高之分離係數等優點。



資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.14(a) 固液萃取（瀝濾）



資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.14(b) 液液萃取

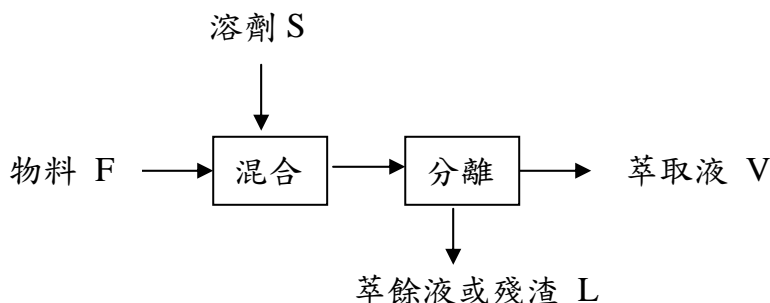
一般較常使用萃取過程之條件如下：

- (1)液中各成分沸點相近或各成分間之相對揮發度接近於 1；
- (2)混合液之組成能形成共沸物；
- (3)成分為熱敏感性物質，受熱會分解、聚合或產生其他化學變化者；
- (4)分離的成分濃度低且沸點較稀釋劑高，使用精餾需消耗相當多能量。

考量混合液中欲分離的兩成分在萃取劑中溶解度差的大小和要求分離的程度，萃取的過程可分為簡單萃取與回流萃取兩種類型。

2.3.1 簡單萃取

混合物中欲分離之溶質被溶劑萃取，或其它成分雖被同時萃取，但不致影響欲分離溶質之品質要求，通常採用簡單萃取法即可，如圖 2.15 所示。其流程可分為下列幾類：

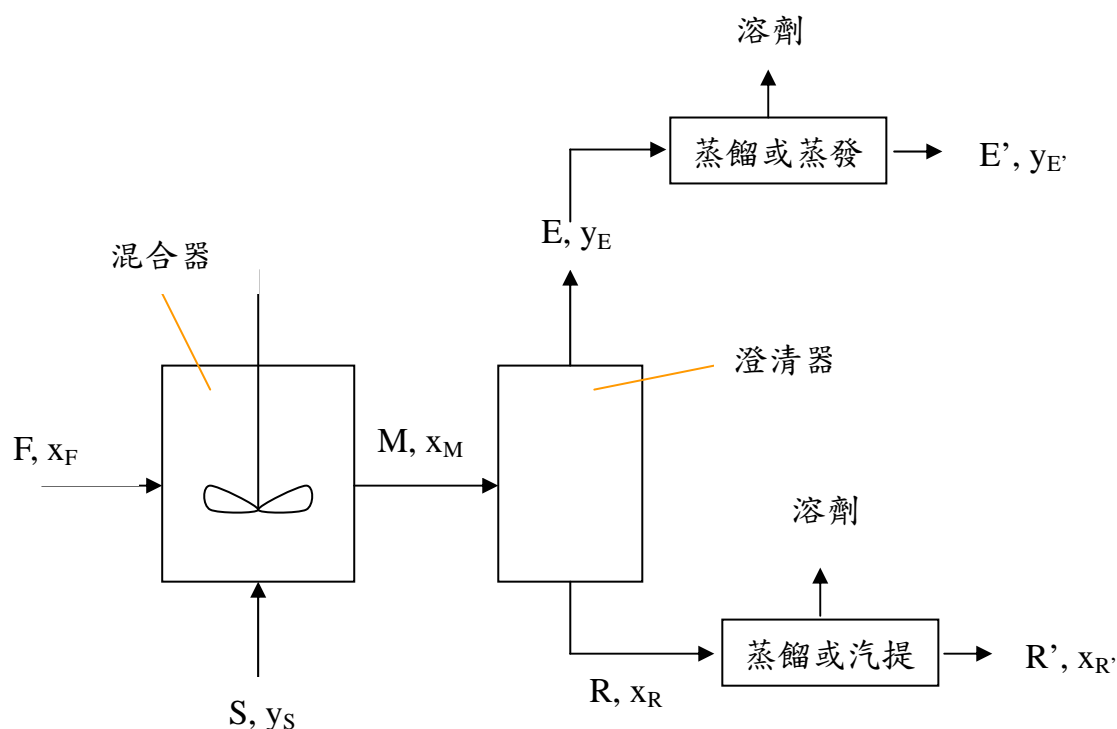


資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.15 簡單萃取

1.單級萃取：如圖 2.16 所示，適用於溶質在萃取劑中的溶解度很大或對於溶質萃取率要求不高時。

(1)萃取之質量平衡



F:原料液，kg 或 kg/h

S:萃取劑，kg 或 kg/h

M:混合液 ($=F+S$)，kg 或 kg/h

E:萃取相，kg 或 kg/h

R:萃餘相，kg 或 kg/h

E':萃取液，kg 或 kg/h

R':萃餘液，kg 或 kg/h

x_F :原料液中溶質 A 的質量分率

y_S :萃取劑中溶質 A 的質量分率

x_M :混合液中溶質 A 的質量分率

y_E :萃取相中溶質 A 的質量分率

x_R :萃餘相中溶質 A 的質量分率

$y_{E'}$:萃取液中溶質 A 的質量分率

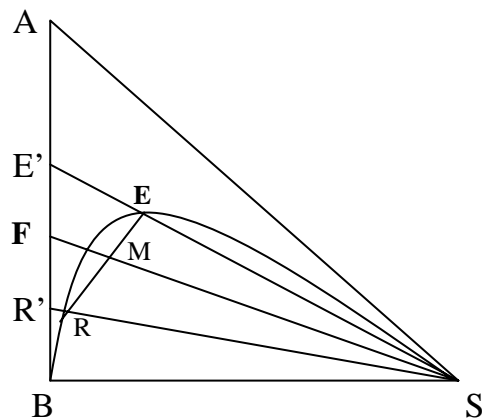
$x_{R'}$:萃餘液中溶質 A 的質量分率

資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.16 單級萃取流程

利用圖解法來計算：

- ①可以根據已知的平衡數據在直角三角形坐標圖中繪出溶解度曲線與輔助曲線。
- ②在三角形的坐標 AB 邊上依據原料液之組成如 F 點（見圖 2.17），依所用萃取劑的組成在圖上如 S 點（設為純溶劑，溶劑 S 點落於三角形右頂點上），連結 FS，代表混合原料液與萃取劑所形成混合液的點 M 必定落於 FS 之連線上。



資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.17 單級萃取

- ③由已知的 x_R 在圖上定出 R 點，再由 R 點利用輔助線求出 E 點，連 RE 直線，RE 與 FS 之交點即為混合液點 M。依槓桿原理，求出所需萃取劑之量 S：

$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}}$$

$$S = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} \times F$$

式中原料液量 F 為已知， \overline{MF} 與 \overline{MS} 線段之長度則可由圖中量出，故可求出 S。

- ④求萃取相量 E 與萃餘相量 R，依槓桿原理：

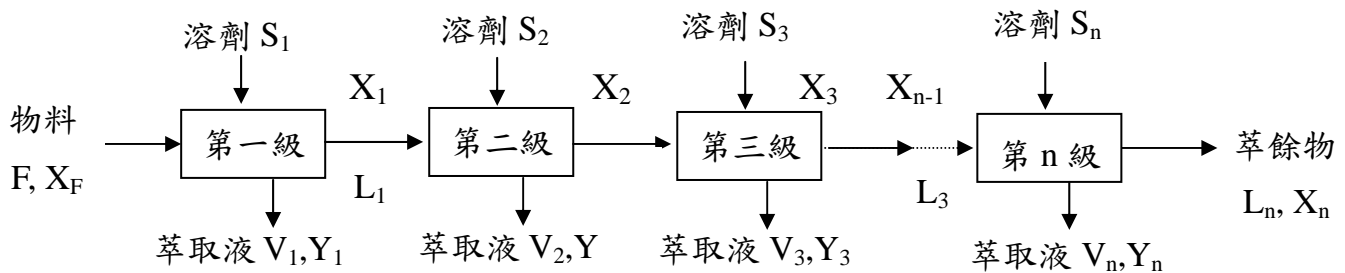
$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} \quad \text{---①}$$

依系統之物料總平衡：

$$F + S = R + E = M \quad \text{---②}$$

解聯立①、②式求出 R 與 E ，並且從圖中得到 y_E 。同理可依據槓桿原理求出萃取液量 E' 與萃餘液量 R' ，並由圖中可讀出 $y_{E'}$ 與 $x_{R'}$ 之值。

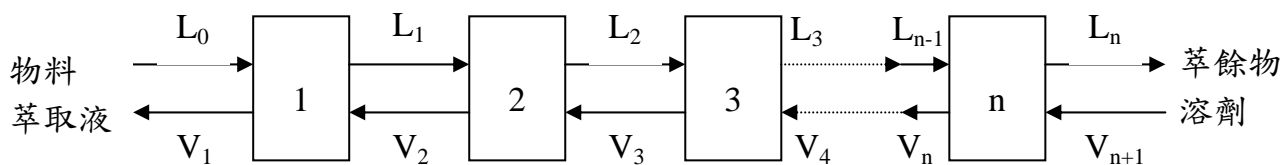
2. 多級又流萃取：數個單級萃取排列成線，稱之為多級又流萃取，如圖 2.18 所示。



資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.18 多級又流萃取

3. 多級逆流萃取：能得到較高的萃取效率，萃取劑用量較少，但操作較複雜，如圖 2.19 所示。

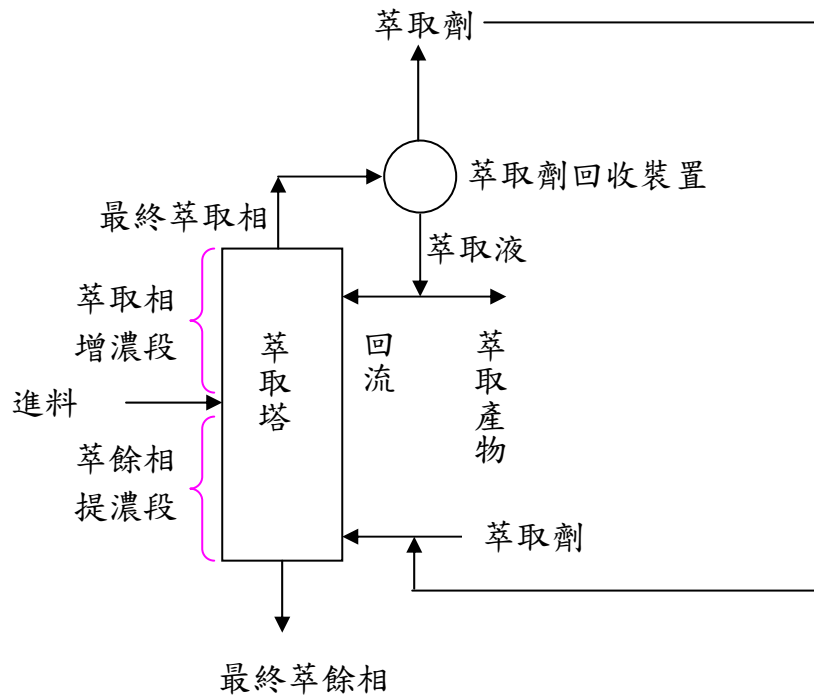


資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.19 多級逆流萃取

2.3.2 回流萃取

當溶液中欲分離的兩種成分在萃取劑中的溶解度差不多時，需考慮使用此法使其完全分離，如圖 2.20 所示。



資料來源：蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社(1993)

圖 2.20 回流萃取

1. 溶劑之選擇

對於萃取而言，溶劑的選擇非常重要，選擇溶劑時需注意下列事項：

- (1) 高溶解性：若溶解性高，溶劑之循環速率可以降低。
- (2) 富選擇性：即所使用之溶劑僅對某溶質有高溶解性，而溶液中其它成分很難或根本不溶於此溶劑。選擇係數 β 為兩相平衡時萃取相 V 與萃餘相 L 中被萃取之成分 A 與另一成分 B 比值，其定義為：

$$\beta = \frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{K_A}{K_B}$$

x_A 、 x_B ：分別為成分 A 和 B 在萃餘相中的質量分率或莫耳分率；

y_A 、 y_B ：分別為成分 A 和 B 在萃取相中的質量分率或莫耳分率。

(3)揮發性：可降低溶劑之揮發損失，且可以避免燃燒或爆炸的危險。

(4)回收簡便：易與溶質分離，以利循環再用。

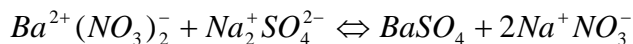
(5)價格便宜。

(6)無毒性及無腐蝕性。

(7)低粘度：易於輸送，且可降低操作費用。

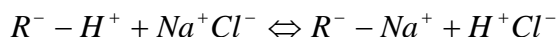
2.4 離子交換樹脂

帶有官能基的網狀結構高分子化合物，加熱不熔，也不溶解於任何介質，能同溶液裡的離子起交換反應，離子交換反應與無機化學的置換或複分解反應類似，如硫酸鈉與硝酸鋇的化學反應：



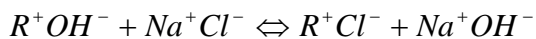
所差異的只是，無機化學的複分解反應一般是均相反應，而在離子交換樹脂上進行的反應是非均相反應。最主要的離子交換反應有：

①陽離子交換樹脂的交換反應：

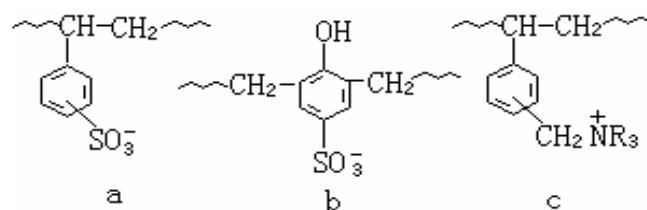


R 為高分子強酸基，如結構式 a、b。

②陰離子交換樹脂的交換反應：



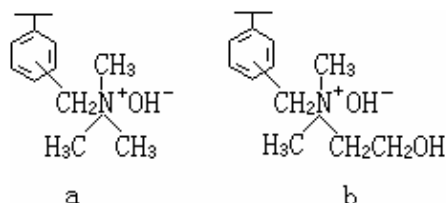
R 為高分子強鹼基，如結構式 c。



2.4.1 性質

離子交換樹脂商品一般是製成直徑為 0.4~0.6 毫米的球狀顆粒，在水中能溶脹，但不溶於任何溶劑，加熱不熔。

1. 強酸性樹脂：它的酸性接近硫酸，能與鹽發生複分解作用，在任何 pH 的溶液裡都能使用。
2. 中等酸性樹脂：這類樹脂的酸性接近磷酸，能與多價金屬鹽發生不同程度的交換作用。
3. 弱酸性樹脂：這類樹脂的化學性質與乙酸相似，酸性比較弱，不易與鹽類起交換作用，但在鹼性溶液裡，能與多價金屬離子發生複分解作用，對二價金屬離子如銅、鈷、鎳、鋅、汞等有較高的結合力。在使用時，要考慮它的鹽型能起水解作用，最高使用溫度在 120°C 左右，容易以強酸再生。
4. 強鹼性樹脂：它（含季銨鹼基）的鹼性相當於苛性鹼，能除去水溶液裡很弱的酸如硼酸、矽酸、碳酸、低分子量的有機酸等。這類樹脂的羥基與氮原子結合能力很弱，故易與金屬鹽起複分解作用，形成鹼性很強的溶液，強鹼性樹脂可以在任何 pH 溶液裡進行交換。羥型樹脂對熱不穩定，若為強鹼 I 型樹脂（見結構式 a），使用溫度不能超過 60°C，若為 II 型樹脂（見結構式 b），不能超過 40°C，因此這類樹脂不使用時，一般以氯型保存，不能以羥型保存。



5. 弱鹼性樹脂：它的化學性質與銨相似，呈弱鹼性，能吸著水溶液裡的酸而形成鹽，其鹽型在水溶液中發生水解。此類樹脂與強酸和多價酸結合力強，對氧和熱的穩定性差。

2.4.2 影響離子交換反應的因素

離子交換反應主要發生在樹脂內部，在離子交換反應前，溶液裡的反應物必須能擴散進樹脂內部。擴散速率與樹脂體上孔細大小有關，而孔細的大小與合成時加入交聯劑的量有關。交聯劑用量少的，樹脂的交聯度小，孔細較大，反應物較容易擴散進入；交聯劑用量多的，樹脂的交聯度大，孔細較小，反應物較不容易進入，因此，往往利用交聯度不同的樹脂，將分子量不同的化合物分開。

另外，溶液裡的離子濃度與樹脂的交換量也是影響反應物擴散進樹脂內部的

因素之一，若溶液裡的離子濃度比較高，而樹脂的交換量又比較小時，則離子很容易擴散進樹脂內部進行交換；反之，若溶液裡的離子濃度較小，樹脂的交換量又高，溶液裡的離子不易擴散進去，故交換反應不易進行，因而去除溶液裡少量離子是困難的。

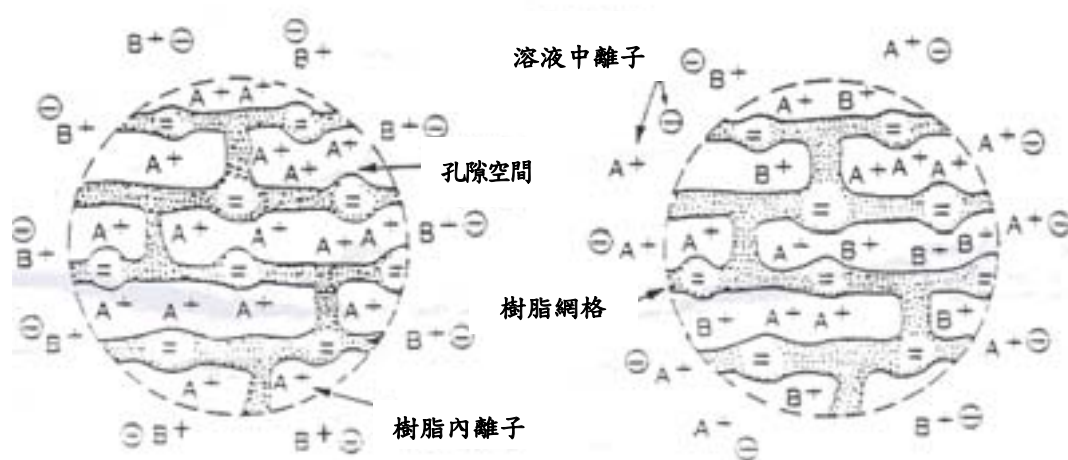
2.4.3 離子交換的基本原理

所謂的離子交換為在一固體樹脂和液體水溶液間，進行可逆的相互交換反應，即不溶解性的固體樹脂顆粒可從電解質水溶液中將正電荷或負電荷的離子去除，同時將等量相同電荷之其他離子釋入水溶液中，而此種反應的發生並不會改變樹脂之本身結構。

當在水溶液中的離子快速地擴散進入樹脂的分子網狀結構中時，被交換的離子經由相同的路徑進入溶液中，此種離子交換程序直到達到平衡為止。如圖 2.21 所示為一陽離子交換樹脂在交換反應發生前和達到平衡後的狀況，圖中所示樹脂包括一分子網狀結構，其上附著作用離子基，而樹脂上此固定的離子基，其電荷被一相反之反離子所平衡，以保持電中性。假若樹脂初始時含有一反陽離子 A^+ ，當置入一含有陽離子 B^+ 的電解溶液中時，由於在樹脂上之反離子 A^+ ，其與在水溶液中 A^+ 之濃度差，和在水溶液中反離子 B^+ 與在樹脂上之濃度差，而產生一濃度梯度驅動力，使得陽離子 A^+ 擴散至溶液中，而陽離子 B^+ 進入樹脂，此種離子 A^+ 與離子 B^+ 交換的反應，繼續進行直至平衡為止。

1. 以陽離子 B^+ 交換反應前

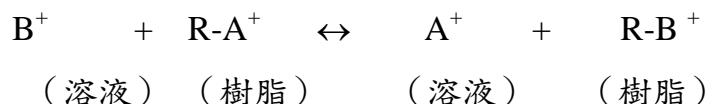
2. 與陽離子 B^+ 交換反應平衡後



資料來源：廢水處理單元設計及異常對策，經濟部工業局編印(1995)

圖 2.21 陽離子交換樹脂離子交換反應前和反應後的情形

若將離子交換樹脂之離子 A 與 B 的交換反應，以簡單的化學反應式表達如下：



式中 R-代表附著在樹脂上固定的陰離子作用基，根據質量作用定律，離子交換樹脂對某一離子的選擇性，可用下式表達：

$$K_{BA} = \frac{[R-B^{+}][A^{+}]}{[B^{+}][R-A^{+}]} = \frac{[\text{樹脂中}B\text{的濃度}]}{[\text{樹脂中}A\text{的濃度}]} \times \frac{[\text{溶液中}A\text{的濃度}]}{[\text{溶液中}B\text{的濃度}]}$$

式中的 K_{BA} 選擇係數表示當交換樹脂為 A 型置入一含 B 離子溶液中時，離子相對分布的情形，其能表示各離子對應於樹脂的相對親和力。

樹脂對離子親和力的大小，一般可歸納出如下的通則：

1. 通常高電價的離子其親和力大於低電價的離子，交換反應的程度隨電價的升高而增加，此種傾向亦隨溶液中總離子濃度的減少而增加。
2. 對於相同電價的離子，交換反應的程度隨著水合半徑的減少而增加，此種結果乃是由於樹脂內膨脹壓力的緣故，當離子水合半徑增加時，樹脂內膨脹壓力增加，而減低了樹脂對此離子的親和力。
3. 對於一溶液具高離子濃度時，交換反應的程度並無一定通則，且常是可逆反應，此種結果為樹脂可逆向再生的依據。
4. 樹脂交聯的程度與水和離子大小間的關係，影響交換反應的程度，假如樹脂具有高交聯度，則離子可能因太大而無法滲入樹脂的矩體中。

2.5 薄膜

2.5.1 簡介

膜分離作用的產生為由各種化學物質在膜介面中，具有不同的輸送速率所引起，輸送速率主要是決定於(1)驅動力(2)界面相內欲分離物的遷移率與濃度，在驅動力固定情況下，流通量是決定於界面中溶質的遷移率。在某些分離程序中，驅

動力彼此有互動的關係，而產生了新的效應，例如橫跨薄膜兩側的濃度差，可能不只是單獨引起物質流動，同時也可能產生流體靜壓差，此現象可稱為滲透。流體靜壓差不僅會引起物質流動，也可能產生濃度差，這種現象則稱為逆滲透。流通量或驅動力通常都是以配對形式存在，因此一個成分的流動常會引起另一個成分的流動。

對於薄膜分離程序，唯有引起物質顯著流動的驅動力才具重要性，驅動力主要包括是流體靜壓差、濃度差及電位差，其特性敘述如下：

- 1.不同化學成分的物質假使對膜具有不同的流體動力滲透性，則兩相間的流體靜壓差將會產生體積流通量與化學物質的分離；
- 2.不同化學成分的物質因在膜中濃度與擴散能力不同，則兩相間的濃度差將會造成物質的輸送與不同成分物質的分離；
- 3.不同帶電荷粒子若具有不同遷移率，則分隔兩相間的電位差將會造成物質的輸送與化學物質的分離；
- 4.帶電荷的薄膜通常是指離子交換膜(ion exchange membrane)，基本原理乃是利用物質中帶有與膜體相同電荷的離子，會受到膜體的排斥而達到分離目的。

2.5.2 薄膜程序分類

1.多孔隙固體中氣體擴散

此型式是氣相在微小孔隙固體薄膜的兩側，不同種類氣體分子的擴散速率與孔大小及氣體分子量有關。

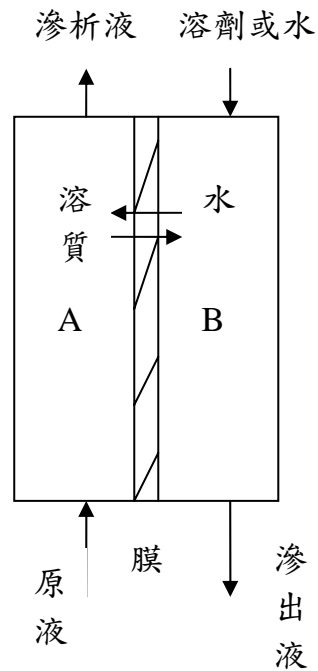
2.薄膜中之氣體滲透

此程序的薄膜一般為高分子，如橡膠、聚醯胺等，皆為非多孔隙固體，例如氫氣通過橡膠的擴散和氫氣藉著滲透過氟碳高分子而從天然氣中分離出來，氣體混合物會產生分離是由於不同氣體分子通過薄膜時會有不同分子擴散速率。

3.液體滲透或透析

此情況是由於液體相中之小分子，因濃度差而穩定通過多孔隙薄膜並擴散至另一液相，大分子通過薄膜比較困難。如圖 2.22 所示，中間以膜相隔，A 側通入原液，B 側通入溶劑，溶質及溶劑相互進行移動，低分子比高分子擴散速

度快。

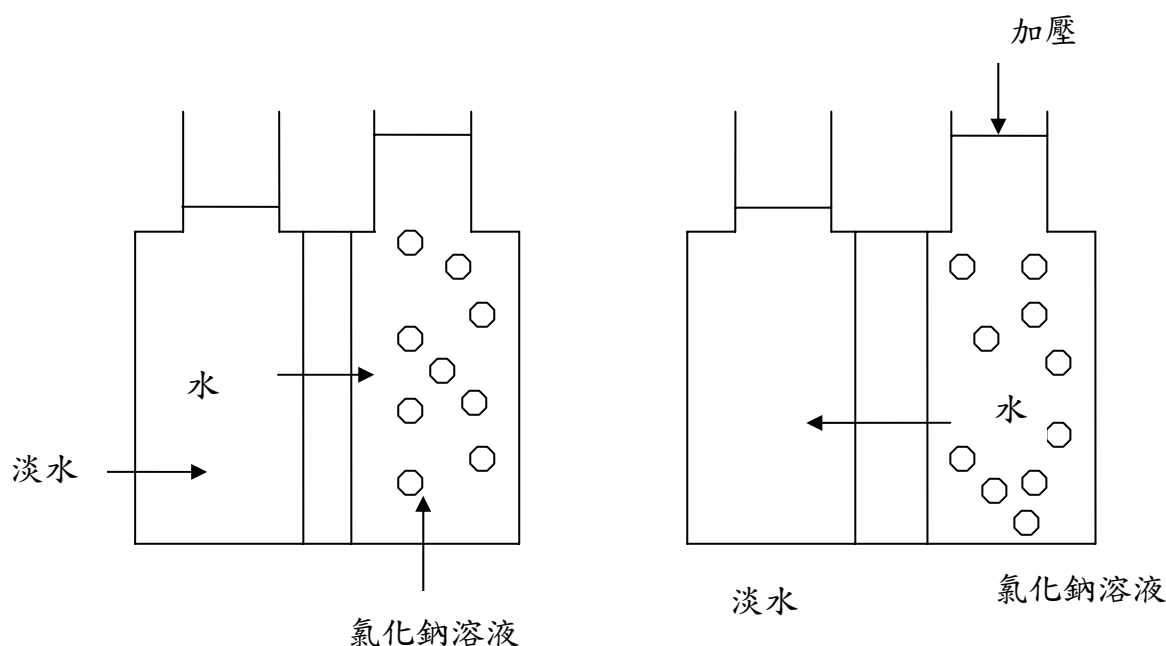


資料來源：田民波，劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業(1991)

圖 2.22 透析原理示意圖

4. 逆滲透薄膜程序

逆滲透使用在不同物種之分離，其薄膜必須能允許一些分子通過，且排除或限制大量其他分子通過。在滲透過程中，溶劑會自發性由稀溶液通過半透膜至濃溶液中，此半透膜能讓溶劑通過，且能阻止其它物質通過。如圖 2.23(a)所示，溶劑水通過半透膜至氯化鈉溶液，氯化鈉溶液側液位較高，如圖 2.23(b)顯示施壓至氯化鈉溶液，當壓力超過氯化鈉溶液的滲透壓，水反向由氯化鈉溶液通過半透膜至淡水側。



資料來源：施文昌等共譯，單元操作(下)，第一版，滄海書局(1996)

圖 2.23(a)逆滲透薄膜程序

圖 2.23(b) 逆滲透薄膜程序

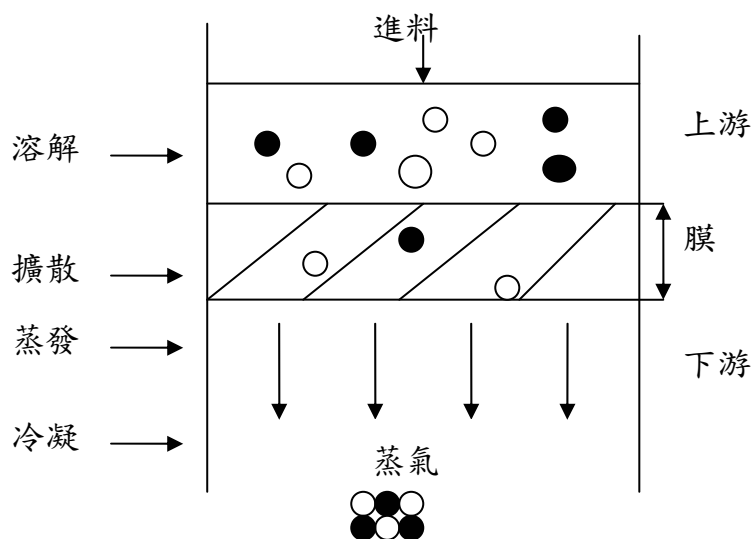
5.超過濾薄膜程序

超過濾程序為與逆滲透相似的薄膜程序，同樣運用壓力作為驅動力，溶劑與小的溶質分子會通過薄膜成為滲透液被收集，大的溶質分子沒辦法通過薄膜，殘留於濃溶液中，分子量大於 500~1,000,000 或是更大的物質或分子皆可以被分離。

超過濾薄膜與逆滲透薄膜相同，一般為非對稱結構，是多孔隙形態。此薄膜由非常薄而緊密的表皮層與具有相當多孔洞的支持層來加強，而薄膜是由芳香聚醯胺、硝酸纖維素、聚碳酸酯、聚亞醯胺等構成。

6.滲透蒸發程序

滲透蒸發是液體混合物在膜的一側與膜接觸，其較容易滲透成分溶解在膜上並擴散通過薄膜，在膜的另一側氣化，而達到分離。其原理如圖 2.24 所示，在膜的上游連續輸入經過加熱的液體，在膜的下游以真空泵抽吸造成負壓，使特定的液體成分不斷透過分離膜後形成蒸氣，再將此蒸氣冷凝成液體。在滲透蒸發過程中，膜的上游側壓力一般維持在常壓，而膜的下游側維持低蒸氣分壓。



資料來源：田民波，劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業(1991)

圖 2.24 滲透蒸發分離原理

2.6 其他純化原理

2.6.1 化學吸附

被吸附分子與吸附劑表面原子間發生電子的交換、轉移或共有，形成吸附化學鍵的吸附作用稱為化學吸附，其主要特點是：

1. 吸附熱接近於化學反應熱；
2. 單分子層吸附；
3. 有選擇性，即某些被吸附物質只能在某些吸附劑上被吸附；
4. 不可逆吸附。

化學吸附可分為需要活化能的活化吸附和不需要活化能的非活化吸附，前者吸附速率較慢，而後者則較快。化學吸附的機制可分三種情況：

1. 被吸附物質失去電子成正離子，吸附劑得到電子，成為正離子的被吸附物質吸附到帶負電的吸附劑表面上；
2. 吸附劑失去電子，被吸附物質得到電子，成為負離子的被吸附物質吸附到帶正電的吸附劑表面上；

3. 吸附劑與被吸附物質共有電子成共價鍵或配位鍵，氣體在金屬表面上的吸附就往往是由於氣體分子的電子與金屬原子的 d 電子形成共價鍵，或氣體分子提供一對電子與金屬原子成配位鍵而吸附。在金屬氧化物表面，若氣體分子的電子親合力大於金屬氧化物的電子脫出功時，則金屬氧化物能給氣體分子電子，後者就以負離子形式吸附；反之則會有氣體正離子吸附。

由於化學吸附是單分子層吸附，其吸附等溫線可用蘭穆爾(Langmuir)式描述：

$$a = \frac{a_m bc}{1 + bc}$$

a: 溶液濃度為 c 時的吸附量

a_m : 單分子層飽和吸附量

b: 常數

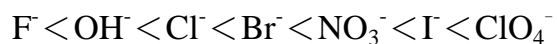
化學吸附是多相催化反應不可缺少的關鍵步驟，反應物分子在催化劑表面上發生化學吸附成為活化吸附態，大大降低了反應活化能，加快了反應速率，並能控制反應方向。

化學吸附發生在吸附劑與被吸附物質之間的化學結合，最受重視的是離子結合，一般吸附劑具有離子性，能與液體中之離子結合而成化學吸附。這種化學吸附，實質上是離子間之交換，故稱其為離子交換(ion exchange)。一般離子交換之選擇性，與離子之原子量有關，其交換依序為

陽離子



陰離子



能有效地從氣體或液體中吸附其中某種（或幾種）成分的固體物質稱為吸附劑，優良的吸附劑必須具備以下條件：

- (1) 有強的吸附能力，即要求有大的比表面積、適當的孔徑和適宜的表面結構；
- (2) 不與被吸附物質和介質發生化學反應；
- (3) 有良好的機械強度；

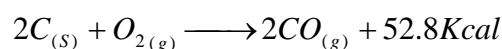
(4)易再生和製造方便等。

吸附劑可以按孔的大小、顆粒形狀、化學成分等分類，如粗孔和細孔吸附劑、粉狀和粒狀吸附劑、碳吸附劑和氧化物吸附劑等。通常依吸附劑的表面性質分為極性和非極性吸附劑兩大類，極性吸附劑主要有非金屬和金屬氧化物；非極性吸附劑主要是以碳為主體的各種吸附劑，常用的吸附劑有活性碳、矽膠、分子篩、氧化鋁和天然黏土等。

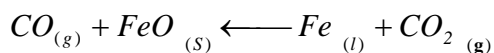
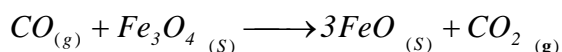
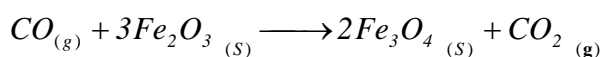
2.6.2 冶煉

1.鐵的冶煉

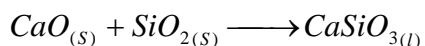
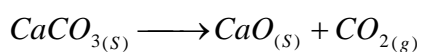
鐵礦煉鐵均利用鼓風爐(blast furnace)冶煉，通常鼓風爐高約 75 呎至 100 呎，爐腰闊處直徑近乎 25 呎，外包鋼殼、內襯耐火磚。煉鐵時，自爐口頂端交互送入鐵礦（假設為 Fe_2O_3 ）、焦炭與石灰石，再由爐之下端吹進熱空氣，熱空氣先與碳化合生成一氧化碳，反應式如下：



一氧化碳經過爐內上升後，即連續地還原 Fe_2O_3 為 Fe_3O_4 ，次為 FeO ，終至得到熔融的 Fe 沈集於爐底，其各反應如下列所示：



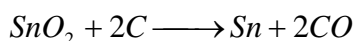
鐵礦中所含之不純物如 SiO_2 與 CaO 化合成熔融態 CaSiO_3 礦渣，浮於熔鐵表面以防止鐵之氧化，並可提供作為水泥、肥料的製造原料等，其反應式如下：



如此自鼓風爐流出之熔鐵，經過冷卻形成鐵錠稱為鑄鐵(cast iron)，又名生鐵(pig iron)。

2. 錫的冶煉

錫(tin, Sn)大部分由錫石(cassiterite, SnO_2)礦冶煉製得，由錫石煉錫，首先須經浮選以濃縮錫粉，再置於鼓風爐內加熱煅燒以去除揮發性硫、砷等雜質，然後再添加硫酸，使銅、鋅等雜質生成硫酸鹽而與二氧化錫分離。將前處理後之二氧化錫置入反射爐內用碳加以還原，可得到熔融之液態錫：

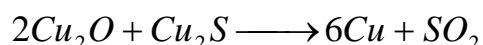
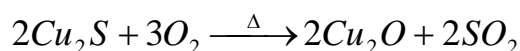
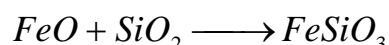
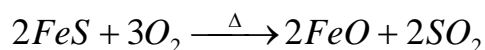


上法獲得之錫因含有雜質，故須經過電解精製處理以去除雜質，錫之電解精製係於一鐵製電解槽內，置入 10% 硫化鈉之電解液，並以粗錫板為陽極、塗錫白鐵板為陰極，通電電解使錫析出附著於陰極板表面以獲得純錫。

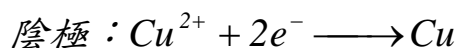
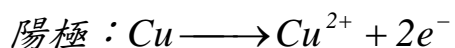
含錫廢棄物之主要成分一般為二氧化錫或氫氧化錫，其回收再利用方法與錫石礦冶煉程序類似。

3. 銅的冶煉

銅之冶煉與銅礦種類及工廠設備有關，天然銅礦僅需經粉碎、強熱，使銅熔融就可分離，但赤銅礦或孔雀石則必須加煤焦再進行還原冶煉，輝銅礦或黃銅礦因所含銅分較少，故冶煉前應先經過浮選濃縮及煅燒處理。煅燒時將礦粉與適當助熔劑如矽石(SiO_2)或石灰石(CaCO_3)以及煤焦，一同置於鼓風爐內，並且自爐底送入空氣強熱，則礦石中之不純物如部分氧化鐵變成矽酸鹽礦渣(slag)除去，銅則變成硫銅(matte)沉於爐底。硫銅乃由硫化亞銅 Cu_2S 與部分硫化鐵 FeS 結合生成的一種銅半製品，將分離後的硫銅再移入迴轉爐(converter)中通入空氣氧化，則各雜質分散，即可獲得粗銅也就是俗稱的泡銅(blister copper)。以上銅之冶煉的化學反應方程式如下列所示：



泡銅純度大約為 99%，若欲得到高純度銅尚須使用電解法精製，此法為以泡銅板為陽極，純銅板為陰極，交互懸於盛硫酸銅及硫酸的電解槽中進行電解，陽極的銅會逐漸被氧化形成銅離子進入溶液內，同時溶液中的銅離子被還原析出於陰極板上：



如此精製所得到之電解銅純度約為 99.95%，可做為導線、合金等用途。而含銅廢棄物之主要成分一般為氧化銅、氫氧化銅或碳酸銅，其回收再利用方法與赤銅礦或孔雀石冶煉程序類似。

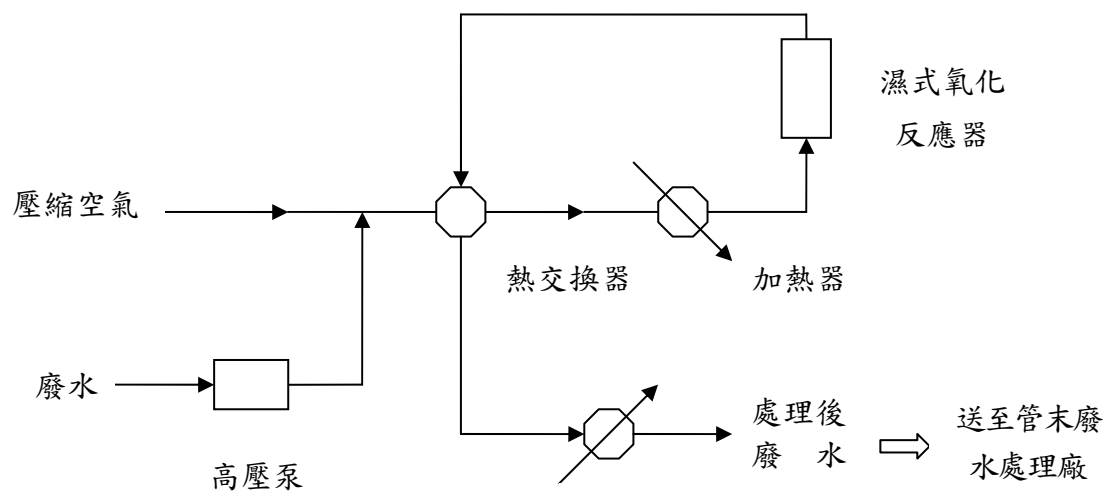
2.6.3 濕式氧化法

濕式氧化法是一種持續在高壓下操作，並藉溫度之提高來促使水相中的溶解性或懸浮性有機物與溶氧反應分解的方法，完全氧化後的最終產物是水蒸汽、氮氣、二氧化碳及灰分等安定物質。濕式氧化法亦可稱為『濕式燃燒』，故硫化物、氮化物、鹵化物皆留於水相中而不會造成空氣污染，並且具有可回收熱能、占用空間不大、應用性廣大等優點。

1. 濕式氧化法

(1) 主要設備組成

濕式氧化法之系統流程如圖 2.25 所示，其設備組成主要包括：高溫高壓反應器、熱交換器、空氣壓縮機及廢液高壓泵等。需被氧化分解的廢水以高壓泵加壓打入熱交換器預熱，使廢水的溫度提高到可自發反應的溫度後導入反應器中，同時以空氣壓縮機打入空氣或氧氣於高壓泵出口管與廢水混合或直接打入反應槽中，使得氧氣能與有機物反應。在停留於反應器期間，因溫度的提高、充足的氧氣與反應時間，有機物質或有害物質便被氧化分解而達到處理的目的，而反應後的液體經回收熱能後送至管末廢水處理場。



資料來源：廢水處理單元設計及異常對策，經濟部工業局編印(1995)

圖 2.25 濕式氧化系統流程圖

(2) 濕式氧化速率

濕式氧化速率，一般可以一階反應式表示如下：

$$dc / dt = -kc$$

式中， c ：可氧化之有機物濃度， k ：速率常數

(3) 操作條件

當溫度升高、空氣增加則有機物氧化效果亦相對增加，氧化程度：

- ① 150°C：5~10% 氧化；
- ② 320°C：接近完全氧化；
- ③ 但溫度必須 < 374°C（水的臨界溫度），以維持水是液態；
- ④ 當溫度升高時，壓力應增加以避免水分蒸發。

(4)優缺點

優點：①減少空氣污染，無飛灰、二氧化碳、氮氧化物、金屬蒸氣和臭味形成；

②能處理某些易爆炸物質；

③能有效控制各程序之進行。

缺點：①需使用特殊材質高溫高壓反應器，固定投資費用較高；

②操作人員需經良好訓練。

(5)經濟適用性

濕式氧化法可處理難分解的廢液及對生物處理有毒性的廢液，對於 COD 濃度介於 20,000~200,000ppm 條件下，採用濕式氧化法經濟可行。

2.觸媒濕式氧化法

觸媒濕式氧化法是在連續攪拌的反應器中，添加銅離子、硝酸、溴化物等於廢液中做為觸媒及氧化劑，藉觸媒作用將有害有機物氧化分解。與無觸媒濕式氧化系統比較，觸媒系統用較低的反應溫度得到較高的氧化速率和破壞效率，一般濕式氧化法無法破壞頑強有毒的化合物如多氯聯苯(PCBs)、戴奧辛(Dioxins, TCDD)等，但在適當的反應溫度、高觸媒濃度及長滯留時間等情況下，這些化合物可被觸媒濕式氧化法破壞。硝基酚、氯酚、PCBs、Dioxins 及三氯苯等化合物，於反應溫度 165~250°C 反應壓力 175~900 psia 之操作條件下可被觸媒催化氧化分解，破壞率大於 98%。此法之處理對象一般為含 1~5wt% 有機物之廢液，在前述反應溫度與壓力下，滯留時間約 30~120 分鐘。

添加觸媒可降低反應所需的溫度並增加氧化反應速率，同時可氧化分解高頑抗性有機物，但是添加觸媒會增加操作費，因此僅適合於處理低濃度、高毒性之有機廢水。

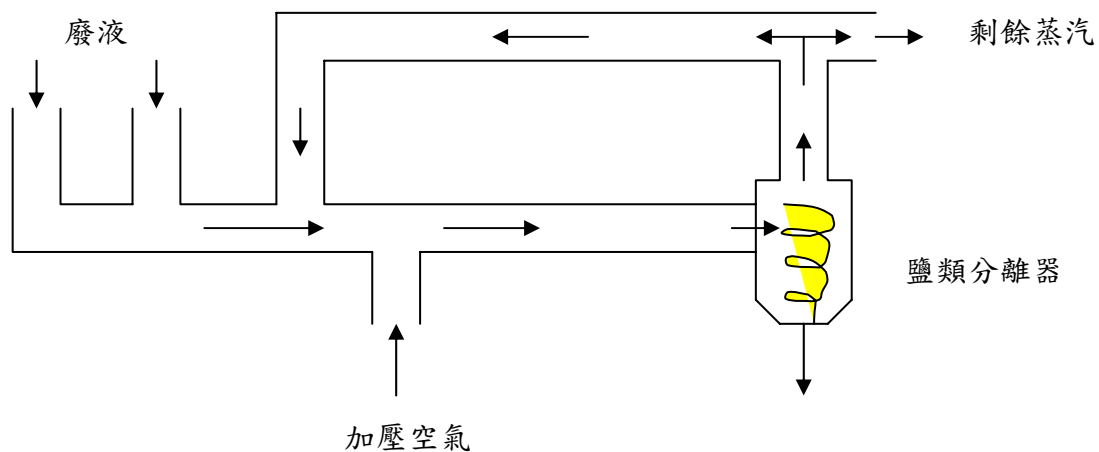
3.超臨界流體氧化法

本處理系統是在水的臨界溫度與壓力(374°C 及 218 atm)以上操作，在此狀態下，液體廢棄物中的有機物、溶解氣體與水完全混合，其氧化速率當然較低於臨界狀態氧化系統為高。待處理液體通常先預熱至 400°C 左右，並加壓至 250 atm，反應的熱能可將反應器溫度提高至 600~650°C，反應器滯留時間約 10 秒，碳氫化合物迅速被氧化成 CO₂ 及 H₂O，破壞率高達 99.999%，超臨界流體氧化

系統如圖 2.26 所示，有害廢液經加壓進入處理系統，利用回流之超臨界流體提昇反應溫度並調整進料濃度至 2~5%，壓入高壓空氣充分混和後，進入反應槽予以快速氧化有機物質，處理後經過分離器，將鹽類物質與超臨界流體（蒸汽）予以分離，分離後部分超臨界流體回流再利用，另一部分排出。

超臨界流體氧化法較優於濕式氧化法的因素如下：

- (1)增強氧氣及空氣在水中的溶解度，減少兩相流；
- (2)較快的氧化速度，可減少所需的滯留時間；
- (3)可完全氧化有機物，而且可免去廢氣處理程序。



資料來源：廢水處理單元設計及異常對策，經濟部工業局編印(1995)

圖 2.26 超臨界流體氧化系統

第三章 純化技術與設備

3.1 蒸餾技術與設備

在本手冊中第二章已說明蒸餾原理，本節將說明蒸餾技術與設備。

3.1.1 蒸餾方法

混合物僅包含兩成分之蒸餾系統，可分類成兩種：第一種方法為將欲分離之液體混合物加熱沸騰以產生蒸氣，並將蒸氣冷凝而不讓任何液體返回蒸餾器內，故無回流(reflux)，為單階段無回流之部分蒸發，稱之突沸蒸餾(flash distillation)。第二種方法為將部分冷凝液送返蒸餾器，條件在使液體返回冷凝器途中，與蒸氣密切接觸，為有回流之連續蒸餾，稱之精餾(rectification)，此二種方法皆可以連續程序或分批程序之方式進行；此外還有分批蒸餾(batch distillation)及多成分蒸餾(multicomponent distillation)等。

蒸餾的方法可依平衡級數及進料方式來區分，平衡級數是指氣相接觸達平衡的次數，分為單級式及多級式兩種；而進料方式分為批式進料及連續進料。主要蒸餾方法分為五種：(1)簡單蒸餾：單級，批式進料；(2)突沸蒸餾：單級，連續式進料；(3)精餾：多級，連續式進料；(4)分批蒸餾與連續蒸餾：多級，批式或連續進料；(5)共沸蒸餾與多成分蒸餾：多級，連續式進料。

1.簡單蒸餾(simple distillation)

在實驗室中最常見蒸餾實驗即為簡單蒸餾，簡單蒸餾的冷凝液濃度隨時間而逐漸變小，故又稱為微分蒸餾，而最初的餾出液中含低沸點的成分最多。

2.突沸蒸餾(flash distillation equipment)

突沸蒸餾又稱為平衡蒸餾，是單級式的蒸餾設備，蒸餾過程中蒸氣濃度與殘留液體濃度，一直保持平衡狀態。

3.精餾(rectification equipment)

蒸餾大部分用於分離在廣泛不同溫度下沸騰之成分，其對於具同等蒸發性之成分，分離上則無效，因冷凝蒸氣與殘留液體二者皆不純淨之故，但若經過許多次之重行蒸餾，最後可能獲得較純淨之成分，此即為精餾。精餾（或稱分

級蒸餾)若僅有一個蒸餾器對沸點差異較小的混合物無法完全分離，其可視為一系列平衡蒸餾的組合，目的是使氣液相作多級接觸，使混合物之分離更完全。

4.分批蒸餾(batch distillation)與連續蒸餾(continuous distillation)

多數的蒸餾操作可批次進行，也可以連續進行，一般而言，大批物料多以連續操作為主，反之則採用批式操作。將混合物分批輸入蒸餾器或再沸器內，經由供應熱量，將液體加熱至其沸點，然後蒸氣直接由蒸餾器取出並送至冷凝器，但因蒸氣含有更豐富之高揮發性成分，故液體與蒸氣之組成並非固定。

5.共沸蒸餾(azeotropic distillation)與多成分蒸餾(multicomponent distillation)

多成分蒸餾之相平衡階段亦需使用質量均衡來計算，焓均衡及氣-液平衡，可對整個塔或單一階段之各成分寫成質量均衡式，但對於塔或各單一階段則僅有一個焓均衡式，多成分蒸餾相平衡關係則較二成分系統複雜，是因為涉及數個成分且平衡與逐階變化之溫度有關之故。在二成分系統裡各階段的溫度與平衡亦會變化，但是除了含共沸物，較易揮發的成分應較另一成分易於揮發通過蒸餾塔。在多成分混合物中，某成分的揮發性可能較塔中某一部分的平均值為高但卻比塔中另一部分的平均值為低，因而導致複雜的濃度分布。針對以上所說現象，多成分蒸餾則運用萃取蒸餾及共沸蒸餾來達到純化分離之目的。

利用簡單蒸餾將沸點相近之成分分離相當困難，即使混合物為理想溶液，因為會形成共沸混合物所以完全分離亦不可能。對於此種系統，藉由添加成分可能為一沸點較高之液體或“溶劑”，其對兩種鍵成分皆可溶混，但化學上與其中之一成分較為類似，分離效果往往獲得改善，像溶劑之鍵成分在溶液中比其他成分具有較低之活性係數，增進分離之可行性，此種程序稱為萃取蒸餾(extractive distillation)。

萃取精餾能否達成所希望處理之目標，溶劑的選擇常是問題的關鍵，一般來說，萃取精餾的溶劑應考量下列項目：

- (1)能使原有成分的相對揮發度依所希望的方向改變，則有較大的選擇性。
- (2)易於從被分離之混合物中得到再生，其包括不與原有成分起化學反應，不形成共沸物，並與原有成分有一定的沸點差等。
- (3)適宜的物性，能與原有成分有較大的相互溶解度，而分布在塔盤上，產生分層現象；而對於黏度、比重、表面張力、比熱等影響效率和熱量消耗的物性

亦需考量。

(4)溶劑使用安全、無毒性、不腐蝕、熱穩定性好、價格便宜。

有些溶液不遵循勞特定律(Raoult's law)，混合後有正偏差之蒸氣壓者，會有最低共沸點，例如：乙醇—水之混合物，而有些混合後有負偏差之蒸氣壓者，會有最高共沸點，例如氯仿—丙酮之混合物，當有共沸點時，液相之組成與氣相之組成相同，故無法繼續餾出更純的成分。

如果所加入的新成分能與被分離系統中的一個或幾個成分形成最低共沸物，新成分以共沸物的形式從塔頂蒸出，這種精餾操作便稱為共沸蒸餾(azeotropic distillation)。加入的新成分常被稱為共沸劑。

如果加入的新成分並不和原系統中的任一成分形成共沸物，而其沸點又較原有的任一成分為高，將隨底流離開精餾塔，這便是萃取精餾，所加入的新成分稱為溶劑。

通常含水之有機溶劑常會形成共沸物，尤其是醇類之有機溶劑與水最為常見，若欲利用蒸餾方法來提純有機溶劑，常需藉由在溶液中加入一種新的成分，利用其與水分及有機溶劑間的作用力之不同，改變原來雙成分之間的相對揮發度，如此即可用一般的精餾方法來分離水與有機溶劑。共沸混合物形成蒸餾液或塔底產物，其後分離成塔液與水成分，加入之物料形成一低沸點之共沸混合物，並以塔頂餾出物(overhead)之形態取出，且此種物料稱為“夾帶劑(entrainer)”。

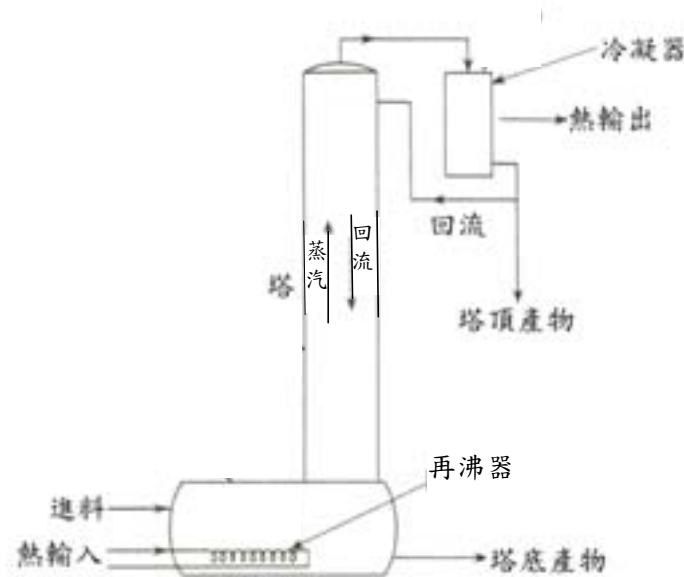
共沸精餾與萃取精餾的基本原理是一致的，所不同的是在於共沸劑與所欲分離之溶液混合時，除了影響其相對揮發度外，同時還會與其中一個成分形成共沸物。共沸劑之選用除需符合能形成共沸物之需求外，還應考慮：用量少、汽化所需熱量少、操作程序較經濟、共沸劑容易回收、熱穩定性好、不腐蝕、無毒性、價格低廉等項目。

進行共沸精餾的精餾塔，常常不代表整個流程所需投資的主要部分。回收共沸劑的設備在全部投資中所占的比例也不小，通常還需要有調配進料的設備。例如用共沸精餾分離二元共沸物時，一般都是先經過初步精餾，使進料液組成接近共沸組成以後，才送入共沸精餾塔的。

國內半導體業將廢異丙醇製成異丙醇，係將進料中之水及利用共沸劑，以共沸蒸餾方式將其自異丙醇中分離出來，相關資料於後節中說明。

3.1.2 蒸餾設備

蒸餾設備有突沸蒸餾設備、精餾設備及分批蒸餾設備。具有分餾之再沸器設備如圖 3.1 所示，其蒸餾程序說明如下：



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.1 具有分餾之再沸器示意圖

1. 將液體混合物連續注入再沸器(reboiler)中，液體藉由加熱表面傳來之熱而使部分汽化為蒸汽；在再沸器生成之蒸汽中，低沸物之濃度比非蒸發性之液體高，除非混合液中兩種成分之揮發相差度大，否則蒸汽將含有兩種成分，冷凝後冷凝液將甚為不純。
2. 為提高低沸物之蒸汽濃度，可令由蒸餾器出來之蒸汽流與在塔中下降之沸騰液體流進行密切之逆流接觸；此液體之低沸物濃度必須足夠高致使低沸物在塔內各段中進行由液體至蒸汽之質量傳遞，此液體係簡易地將塔頂蒸汽冷凝，並令一部分液體返回塔頂而得，此返回之液體稱為回流(reflux)。
3. 使用回流可提高塔頂產物之純度，但會因大量耗能而提高成本。
4. 進入塔頂之回流常在沸點溫度；但若其溫度較低時，則須立即使用蒸汽將其加熱至其沸點，整個塔之其餘部分，液體與蒸汽分別在其沸點與冷凝溫度，且由於高沸物溫度之增加，塔內部分地方由於壓力之增加，溫度會沿塔往下而增加。
5. 進入一段之蒸汽所具有低沸物之濃度，其若比輸入該段之液體達平衡之蒸汽者

為低，則會發生蒸汽之濃化(enrichment)。

6. 隨著蒸汽多次流通過塔而與回流接觸所發生之增濃操作即稱為精餾。一般之回流來源為離開冷凝器之冷凝液(condensate)，一部分冷凝液取出作為產物，而其餘再返回塔頂。
7. 回流有時係藉塔頂蒸汽之部分冷凝來供給；於是回流之組成與作為塔頂產物而離開之蒸汽者不同。倘若不會形成共沸混合物(azeotrope)，則利用高塔及大回流，可使抵達冷凝器之蒸汽的純度接近所要之完全純淨的程度。
8. 由再沸器抽取之液體，含有大部分之高沸點成分，因除非產物為共沸混合物，此成分甚少隨塔頂產物逸出之故。由再沸器出來之液體，稱為塔底產物(bottom product or bottoms)。
9. 塔中常置有許多孔板(perforated plate)或彼此上下堆疊之盤(tray)。此種盤之串級稱為篩板塔(sieve-plate column)。單一之篩板有一水平盤，水平盤附有一頂部充作堰(weir)用之降流管(downpipe or downcomer)，且有許多小孔，此小孔同樣大小，通常直徑 1/4 吋至 1/2 吋，降流管由上一盤幾乎延伸至底盤。液體沿塔往下由一板流至另一板，流經降流管並穿過各板。
10. 蒸汽往上穿過小孔流至另一盤，蒸汽被小孔細分成許多小汽泡，且以密切接觸方式通過盤上之液池，由於蒸汽泡之作用，液體實際上乃一種沸騰而冒泡之物質。在泡沫之上與在次盤之下皆是由崩潰之汽泡所成之霧。此霧大部分沉降回液體中，但有些則被蒸汽帶走並攜至上一板處。

由於蒸餾質量傳遞是利用擴散率程序為基礎，所以在設計如板塔(plate tower)設備時，如何精確計算其平衡段便相當重要。

有關蒸餾設備平衡段操作說明如下：

1. 蒸餾質量傳遞設備由個別單元或段(stage)之組合所構成，使處理之物料依次通過每一段。
2. 兩股流以逆流方式通過此種組合，其在各段中彼此接觸、混合、分離，此系統稱為串級(cascade)。
3. 為使發生質量傳遞現象，需讓進入各段之各股流彼此不平衡，使之提供質量傳遞的驅動力。
4. 為簡化串級之設計，離開各段之股流往往假定成平衡狀態，各段依定義先視為

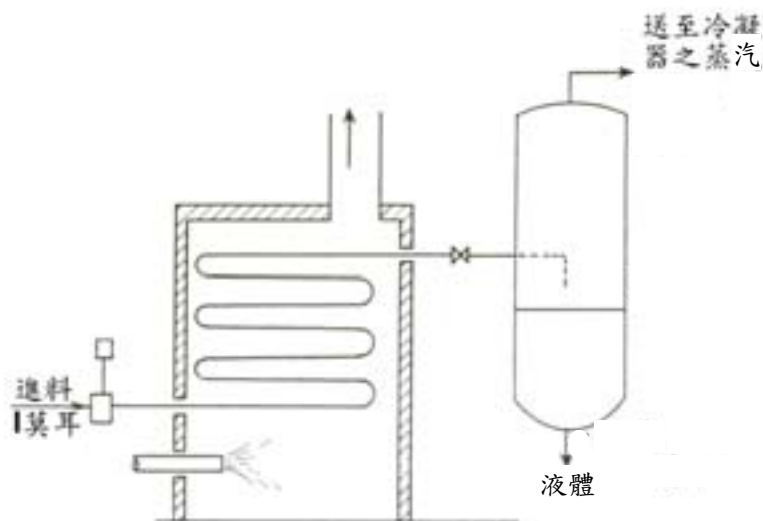
理想段，而後應用校正因數或效率校正實際上與平衡之偏離度。

蒸餾條件的溫度從最低的攝氏負 200 度($^{\circ}\text{C}$)開始至 $4\sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度之廣大範圍，使用壓力從常壓($0\sim 0.1\text{kg}/\text{cm}^2$)範圍所作的常壓蒸餾(atmospheric distillation)起，至減壓($1\sim 500\text{mmHg Abs}$)範圍所作的減壓蒸餾(reduced pressure distillation)止，減壓度更高時可用高度真空(high vacuum)方法。或在塔內噴入大量的水蒸汽所作的微加壓或微減壓狀況下進行的蒸汽蒸餾(steam distillation)或併用前述的常壓、低壓所作的水蒸汽蒸餾法，另外須要處理低沸點(low-boiling-point)的原料時，就採用數氣壓至數拾氣壓下之高壓蒸餾法。

蒸餾塔的功用是將多成分系的原料經過加熱後，由塔中央的下面適當位置做為進料層，以進行蒸餾或精餾為目的，因此稱為蒸餾塔(distillation column)，或精餾塔(rectification tower)，或分餾塔(fractionating tower)，或汽提塔(stripper)等稱呼。相關蒸餾設備說明如下。

3.1.2.1 突沸蒸餾設備(flash distillation equipment)

突沸蒸餾為將一定份量之液體蒸發，使產生之蒸汽與殘留之液體成平衡，再將蒸汽與液體分離並使蒸汽冷凝。圖 3.2 表示一突沸蒸餾設計之元件。進料藉泵輸入，通過加熱器，且壓力經閥減小。蒸汽與液體密切接觸之混合物進入蒸汽分離器，在此賦予充裕之時間讓蒸汽與液體分離。因在分離前液體與蒸汽密切接觸，故分離之股流係在平衡狀態。



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.2 突沸蒸餾設備示意圖

3.1.2.2 精餾設備(rectification equipment)

萃取精餾設備之主要設備是萃取精餾塔，由於溶劑的沸點高於原溶液各成分的沸點，所以溶劑是從塔底排出，為了在塔的絕大部分塔板上均能維持較高的溶劑濃度，溶劑加入口一定要在原料進入口以上。但一般情況，它又不能從塔頂引入，因為溶劑入口以上必須還有若干塊塔板，組成溶劑再生段，以便使餾出物從塔頂引出以前能將集中的溶劑濃度降到可忽略的程度。溶劑與重成分一起自萃取精餾塔底引出後，送入溶劑回收設備。一般都使用蒸餾塔將重成分自溶劑中蒸出，溶劑自回收塔引出，重新返回萃取蒸餾塔使用。整個流程中溶劑係循環再生利用，故損失不大，只需添加少量新鮮溶劑補償即可。精餾之主要設備包括：

1.蒸餾塔可分為板塔與填充塔，板塔為主要型式，汽液相進行多級接觸；填充塔則進行連續微分接觸。

2.板塔

(1)板：可分為泡罩板及篩孔板，其功能為使汽液兩相充分接觸及平均分配流體。

(2)重沸器：蒸餾塔所需的熱全由塔底的重沸器提供，在重沸器中液體被加熱成沸騰狀態，汽液兩相達平衡，故相當於一理想級。

(3)冷凝器：使塔頂蒸汽凝結成液體，部分回流至第一板，其它為塔頂產品；為保持各板的平衡狀態，回流液體應控制為飽和液體狀態。

典型逆流多段之蒸餾設備，含兩元成分 AB 之進料至蒸餾器不能產生近乎純淨之塔底產物，是因為沒有進行精餾之故，若增加合併精餾與汽提設備(combination rectification and stripping equipment)，液體進料就可以沿塔流下至蒸餾器（或再沸器(reboiler)），並藉由蒸餾器上昇之蒸汽進行精餾，由於抵達再沸器之液體已汽提掉成分 A，故塔底產物為近乎純淨之另一成分 B。

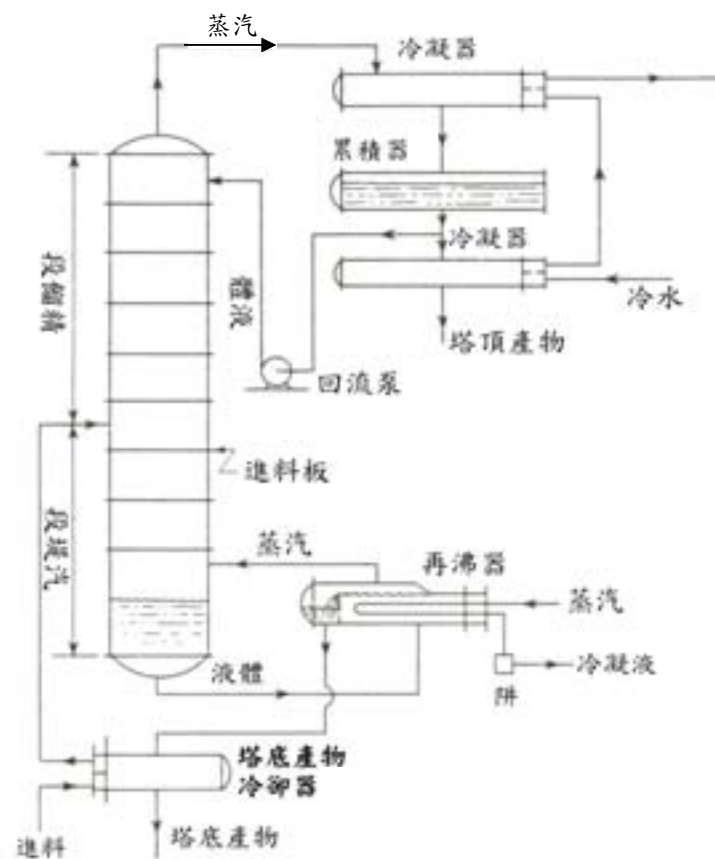
裝配有必須輔助設備且含有精餾段與汽提段之典型連續分餾塔(fractionating column)如圖 3.3 所示，其精餾程序說明如下：

1.進料輸入之板稱為進料板(feed plate)，進料板上方之所有板構成精餾段(rectifying section)，而進料板下方之所有板，包括進料本身，構成汽提段(stripping section)。

2.進料沿汽提段流下至塔底，在此處維持一定之液位，流體藉重力流至再沸器，產生蒸汽並將蒸汽送至塔底，蒸汽上昇後流經整個塔；在再沸器之一端設有一

堰，塔底產物由堰之下游側(downstream side)之液池抽出，並流經冷卻器，此冷卻器亦藉熱的塔底產物作熱交換將進料預熱(preheat)。

- 3.流過精餾段之蒸汽在冷凝器中完全冷凝，且冷凝液收集於維持一定液位之累積器(accumulator)中。
- 4.回流泵自累積器泵取液體並將其送至塔之頂板，此液體流稱為回流(reflux)，此液體供作精餾段之向下流液體以應濃化上昇蒸汽之需要。
- 5.不被回流泵抽取之冷凝液，在稱為產物冷卻器(product cooler)之熱交換器中冷卻，取出作為塔頂產物。若無共沸混合物(azeotrope)之存在，則只要供給充足之板數及足量之回流，可獲取欲純度之塔頂與塔底產物。



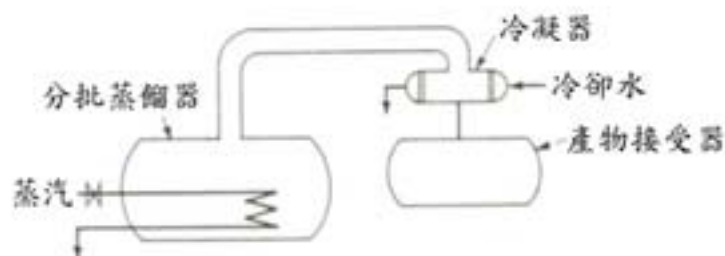
資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.3 含精餾段與汽提段之典型連續分餾塔示意圖

精餾塔之範圍與款式以及其應用皆非常廣泛，塔徑通常介於 1 呎至超過 30 呎之範圍，且板之數目可少至數個而多至上百個。板間空間距離可自 6 吋或小於 6 吋而至數呎。泡罩板(bubble-cap plate)在過去最為普遍；而大部分塔皆裝上篩盤(sieve tray)或升閥板(lift-valve plate)，板塔在吸收及精餾上皆非常有用，且板設計之基礎亦適用於兩種操作。具回流之精餾設備，篩板塔之設計(design of sieve-plate columns)應用校正因數將理論板數轉化為實際板數。

3.1.2.3 分批蒸餾設備(batch equipment)

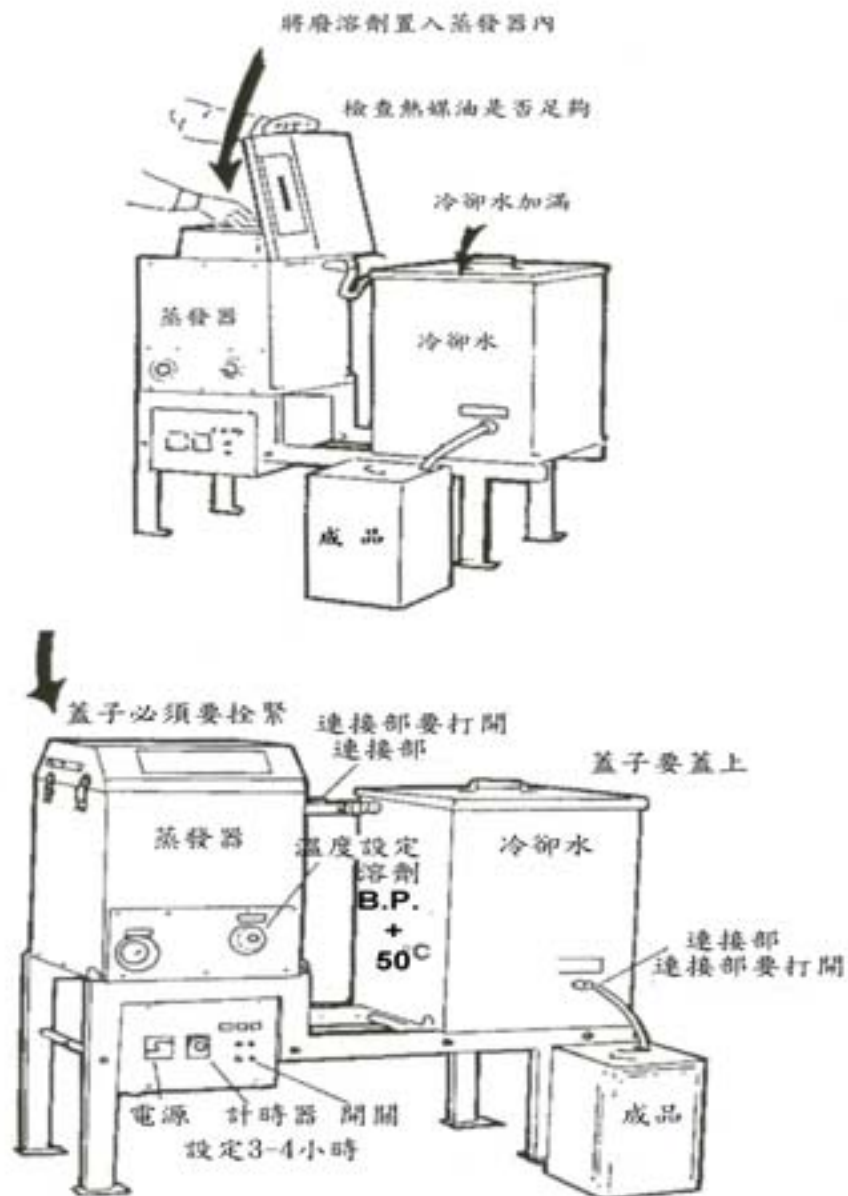
在一些小工廠內，揮發性產物藉分批蒸餾法自液體溶液中回收，如圖 3.4 所示，將混合物輸入蒸餾器或再沸器內，經由一盤管或器壁供應熱量，將液體加熱至其沸點，然後蒸發部分之進料在最簡單之操作法中，蒸汽直接由蒸餾器取出並送至冷凝器，在任何時間下離開蒸餾器之蒸汽與在蒸餾器內之液體達成平衡，但因蒸汽含有更豐富之高揮發性成分，故液體與蒸汽之組成並非固定。



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.4 分批蒸餾設備

具有回流之分批蒸餾僅具有簡單蒸餾器之分批蒸餾，除非相對揮發度非常高，否則不能達成良好之分離。在許多情況，使用具有回流之精餾塔來改善分批蒸餾器之性能。若塔不太大，可安裝於蒸餾器之頂部，或可獨立地置放，並配上供蒸汽流與液流輸送之連接管。國內部分工廠利用簡易蒸餾設備來回收廢溶劑，回收裝置及操作步驟如圖 3.5 所示。



資料來源：半導體業廢棄物資源化技術手冊，經濟部工業局，民國 90 年 12 月

圖 3.5 廢溶劑回收裝置及操作步驟示意圖

3.1.2.4 蒸餾塔的構造

蒸餾塔的內部普通設有盤架(tray)，盤架的附屬機件，如罩蓋(cap)、溢流堰(overflow weif)、封鍋蓋(seal pot)、排送管、分散器、擋板、除霧器(demister)等，在塔壁還裝有各種管接頭(nozzle)，人員進出孔(manhold)以及安裝各種測量儀器等。盤架初期的型態以船型(ship type)或是泡鐘型的罩蓋。在最近又研究開發了幾種型式，如多孔板、褶曲式(flexure)、波紋型(ripple)、壓載型(ballast)等，都普遍地被採用。蒸餾塔之盤架形式如表 3.1、圖 3.6 所示。

蒸餾塔的原料在塔中央稍下方處，經接受加熱達預定的溫度後進入塔內，此時原料因加熱的作用可能會產生氣體，因此塔中的原料氣體自塔中往上升，然後在設於各盤架上的泡罩(bubble cap)上與盤架上的液體混合，與該液體同沸點的成分即在該層中液化，經過溢流管流落至下層盤架。另外這一層不能液化的低沸點成分即以氣體形態再由塔中上昇，同樣經過再上層泡罩而於盤架上與溶液接觸，如此一再重複使液體與氣體相互接觸，複使一部分液化，並降落至塔之下層的盤架，於是沸點最低的成分即以氣態直達塔頂。而且可在塔之最上部及二、三層位置將該處液之液體送回當作回流，提高塔內之熱度平衡及提高其精餾效果。

送入塔內的原料中所含的液體會自進口處直接落入塔內所設的盤架上，與來自下層的氣體（以及如由塔底灌入的水蒸汽等）接觸，並能使液中的含有部分揮發物質汽化而上昇，在盤架中精餾之。另一方面的液體經由下方來氣體接觸後經過了溢流管流至塔的最下層。並由塔底的液體抽出口泵出。此時若需要一部分中間的沸點成分時，亦可由其平均沸點相等的塔內某層抽出中間蒸餾成分物質。

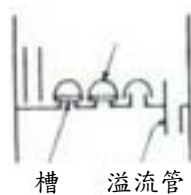
雖有多種型式，可是在最近普遍所採用，以構造簡單重量較輕，建造費較低廉的閥(valve)型，多孔板(sieve)型的盤架代替了泡罩型。但這種型式都有它本身的缺點與優點。閥型係由圓盤(disc)移動，其作動部分若有雜質異物凝結或粘附其上，效率自然地就降低，多孔板型則有孔(3~15mm)，常有閉塞之弊，而且因為通過孔口的氣體量減少而產生漏液(weeping)（就是噴壓降低液體從孔隙滴漏之現象），減低了精餾效果。所以要選擇何種型式才合適時，必須先考慮要處理何種流體，所要求的精餾度及容許壓損失等再作決定。

表 3.1 蒸餾塔各式盤架一覽表

型式 項目	泡罩型	單流型	圓球型						汶氏型	經緯 格子型
			壓載型	褶曲型	浮動滾球型	多孔型	微波型	葉輪式格子		
能力	1.0	1.0	1.2~1.4	1.2~1.4	1.2~1.4	1.2~1.4	1.2~1.4	1.2~1.5	1.0	1.2~1.4
壓力損失	中	中	中	中	中	低	低	低	低	低
構造	複雜	稍複雜	比較 簡單	比較 簡單	比較 簡單	最簡單	簡單	-	-	比較簡單
特點	安定範圍 及用途都 很廣	同左	建 造 費 低廉	-	操作條件範 圍廣，效率 高	建 造 費 最低廉	建 造 費 較 左 為 高	處理能力大 壓力損失少	適於減 壓的用 途	適於減壓的 用途
缺點	建造費高 層間隔大	同左	-	-	-	孔 窄 不 適 用 於 易 淤 塞 的物質	同左	層效力低	-	-

資料來源：李昭仁，裝置機器構造設計叢書--塔槽類，高立圖書股份有限公司，民國 79 年 3 月出版

(1)泡罩型(Bubble cap)



(2)單流型(Uniflux)

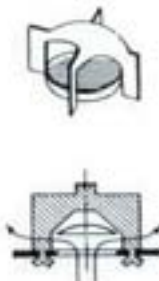
加強板



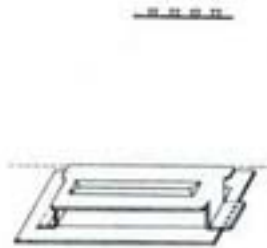
(3)壓載型(Ballastniflux)



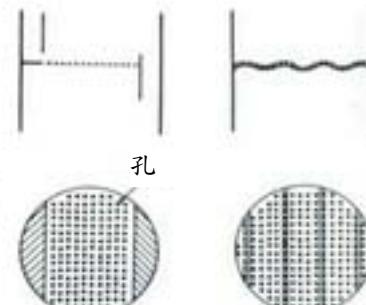
(4)褶曲型
(Flex)



(5)浮動滾球型
(Nuta float Valve)



(6)多孔型(Sieve) (7)波紋型(Ripple)



資料來源：李昭仁，裝置機器構造設計叢書--塔槽類，高立圖書股份有限公司，民國 79 年 3 月出版

圖 3.6 蒸餾塔盤架示意圖

3.2 電解技術與設備

電解回收系統常應用於較高濃度之重金屬離子回收處理，如電鍍業、印刷電路板業、電子業等產業之製程老化鍍槽液、回收槽液及離子交換樹脂飽和再生液之回收處理，以及資源回收業使用於貴重金屬之回收。電解設備常回收之金屬種類包含銅、鎳、金、銀及稀有貴金屬等。

3.2.1 處理原理及流程

所謂電解，是讓電流通過電解質溶液或溶解電解質等離子傳導而產生化學變化之意，特徵是在加上電能之後會出現平常不會產生反應的自由能量增加反應。電流在離子傳導體內部藉著離子的移動而傳送。在電極與溶液的介面，由於電極反應進行而有電荷移動。陽極面進行金屬的溶解、產生氧等氧化反應(陽極氧化)，陰極面則進行金屬的析出、產生氫等還原反應(陰極還原)。電解時的電量與反應物質的量之間，形成法拉第的電氣分解法則。而為了回收金屬，電解槽通常使用不溶性金屬板(如鈦金屬)作為陽極板。

電解設備在設計上主要以克服電解電雙層、避免產生濃度極化現象為主，其應用之方式如使用高孔隙度之導電性物質或網狀電極，使電解液在電解槽內充分攪動以破壞電雙層；或利用如流體化床之流體擾動方式來破壞電解電雙層。電解設備主要包含電解槽、貯槽、輸送泵及配電盤等週邊設備。

電解設備於製程線上之安裝位置，以電鍍製程為例，主要設置於欲回收之重金屬回收槽附近，以減少輸送動力；回收設備之安裝水位必須高於貯槽，以防止回收液逆流而發生意外。圖 3.7 為電鍍業製程線上之電解回收處理流程。

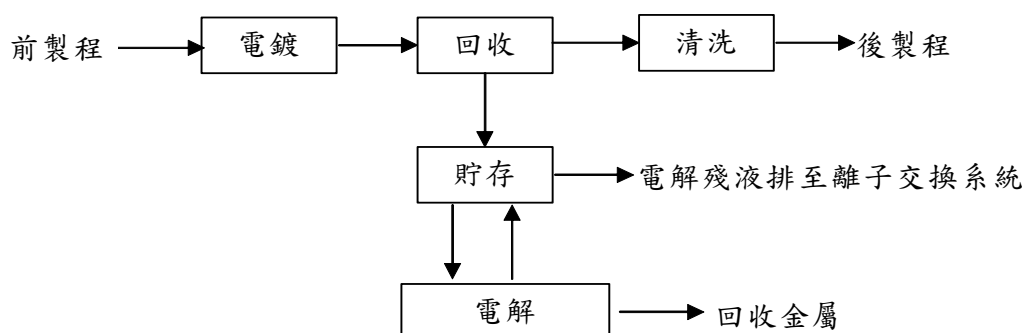


圖 3.7 電解回收系統處理流程

3.2.2 設備與操作維護

目前市售電解設備種類如圖 3.8 所示之三種類型，其中 A 為流體化床電解設備，B 及 C 則為不同形式之擾流式電解設備。基本上電解設備包含電解槽，另包括流體馬達、直流電整流器、控制器、支撐架、入口接頭、出口接頭、排氣口與陰陽極電線接頭，而電線接頭經過特殊設計，可以視情況單獨使用、並聯使用與串聯使用。電解槽構造主要為塗佈銥(Ir)/銑(Ru)或鈦(Ti)而成，是為陰極(anode)；陽極(cathode)則為不銹鋼板或其他金屬。電解設備一般適用於下列對象：

- (1)由氰化金或氰化銀溶液中回收高純度金或銀；
- (2)由電子工廠或金屬表面處理工廠回收鎳、銅；
- (2)由採礦廢酸液中回收銅；
- (3)由煉銅廢棄物中選擇性回收銅與鎳；
- (4)由煉銅廠溢洩流回收高純度金屬；
- (5)由銅萃取-電積殘液中回收鈷；
- (6)產製高純度金屬粉末；
- (7)由鋼鐵工業回收物中產製高純度鋅粉末；
- (8)發展小型或中型金屬回收廠。

一般電解設備在操作時必須注意下列項目：

(1)調整回收液適當之 pH 值

電解過程中，電解後溶液之 pH 值會下降，會影響析出金屬的純度及陽極板的壽命。以流體化床電解回收鎳金屬而言，其 pH 值不得小於 1，因此必須以鹼液調整其 pH 值。

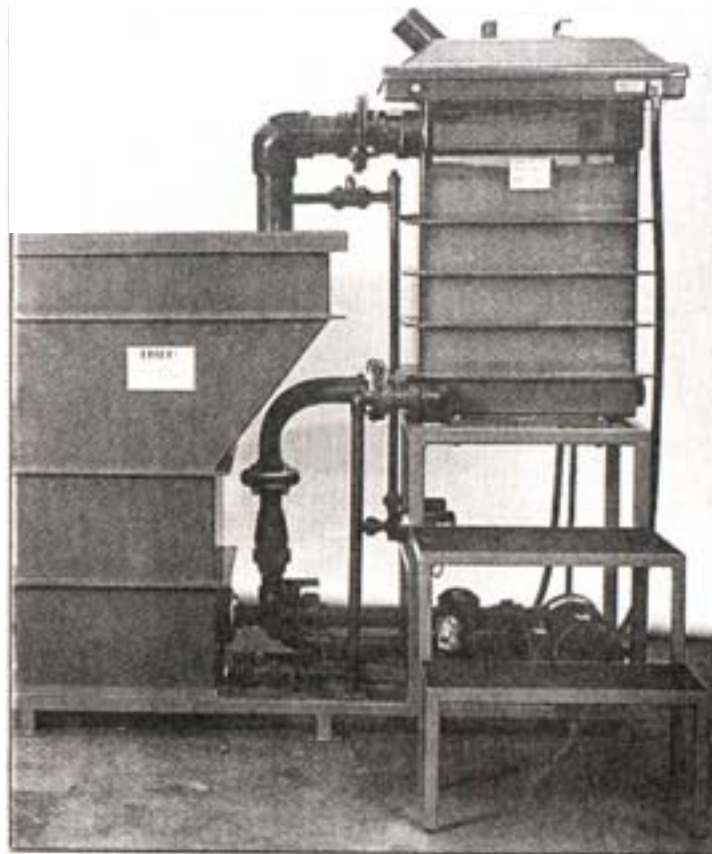
(2)控制適當電流、電壓

電解過程中，若因助電解質不足易使電壓過高，則可加入部分助電解質以控制適當電壓，如於鎳回收液中加入濃度 2 g/l 之硫酸鈉(Na_2SO_4)，以降低系統之操作電壓。

在電流方面，應依重金屬濃度作適當之調整，而為避免電極板之損耗，電解設備起始電流應控制於低電流區，一段時間後再調至適當之電流密度，如 $100\sim 200\text{ A/m}^2$ 。

(3)電極板維護措施

- ①陽極板不可當陰極板使用，以免損壞極板。
- ②陰極板於覆滿金屬後不宜過重，以避免陰極板變形。
- ③金屬自陰極板剝離時，應以稀酸剝離，避免直接敲擊而損毀極板。
- ④極板不用時不可長期浸在強酸或強鹼中，以防止極板被侵蝕，且應以清水沖洗其表面，減少雜質附著量及鈍化現象。



資料來源：福傳企業股份有限公司

圖 3.8(a) 電解設備 A



資料來源：豐禾有限公司

圖 3.8(b) 電解設備 B



資料來源：環保技術輔導計畫國外考察報告，2002

圖 3.8(c)電解設備 C

3.3 萃取技術與設備

3.3.1 萃取方式

萃取為一液體或固體物料中加入某種溶劑，將其中的可溶性溶質分離之操作稱之，在大部分連續萃取中，利用兩相間之逆流接觸，一相為輕液另一相為重液，影響萃取效率因素包括理想段、段效率、兩股流間之最小比率、裝置大小等，由於牽涉到較複雜計算與推導公式，本節不做詳細介紹，僅就方式及主要裝置設備加以介紹說明。萃取可概分成瀝濾及液體萃取兩類：

1. 瀝濾(leaching)

當萃取的對象為固體時，稱為瀝濾或稱為固液萃取(solid extraction)，是從可溶性物質與一不溶性固體所形成之混合物中，將可溶物質溶解出來，瀝濾與過濾(filtration)中之洗滌相似，但一般瀝濾的目的在提取固體中有用的物質，而洗滌之目的則相反。

瀝濾原理為溶質從固體分散劑中溶至摻入孔隙內的溶劑，而後溶質從孔隙內部擴散至固體粒子表面，最後溶質再從固體粒子表面擴散至整體溶液，也就是利用液體溶劑將可溶性物質自其惰性固體所成之混合物中溶解出來，瀝濾之固體物質在操作過程中會明顯改變，粗糙堅硬之固體物質在進料後，當其可溶性物質被去除，固體物質大多會變成漿狀(pulp)。

2. 液體萃取(liquid extraction)

為當萃取的對象為液體時稱為液體萃取或稱溶劑萃取(solvent extraction)，是利用一種溶劑分離兩互溶性液體，此溶劑優先溶解其中一種液體，液體萃取的功能與蒸餾相似，都是使液體混合物分離的操作，但當混合物具有低揮發性（高沸點）、共沸現象、具溫度敏感性等特性則較適合進行萃取。

液體萃取為使用一種溶劑來分離兩種以上之成分、處理二種成分或二種成分以上之混合物，該溶劑較易溶解混合物中之一種或更多成分者，經處理過後之混合物稱為萃餘液(raffinate)，而富溶劑相則稱為萃取液(extract)，自萃餘液移至萃取液之成分稱為溶質(solute)，而留在萃餘液中的成分則稱為稀釋劑(diluent)，經萃取後萃取液中之溶劑通常是回收或再度使用。

液體萃取法是利用化性差(chemical difference)來進行分離混合物而非蒸氣壓，成分沸點接近之混合物，或甚至在真空下不能抵禦蒸餾溫度之物質，常可藉

萃取法將雜質分離出來。液體萃取步驟主要包括：1.使不互溶的兩液體（溶劑與被萃取液）作暫時的混合與接觸；2.接觸後的液體再度分離成兩相。

溶劑的選擇對萃取操作的品質及成本影響很大，所以在選擇溶劑時應考量項目包括：1.高溶解度；2.高選擇性；3.易回收；4.比重差異適中；5.表面張力差異適中；6.低粘度；7.低揮發性；8.低價格；9.無毒性。

在液體萃取中，由於溶劑往往重複回收使用，因此，輔助裝置如蒸餾器、蒸發器、加熱器以及冷凝器便形成大部分萃取系統之主要部分，典型溶劑萃取系統如圖 3.9 所示，其操作比蒸餾操作更為複雜，且費用往往比萃取裝置本身更多，所以，若某一廢棄物純化分離可選擇萃取或蒸餾時，通常在經濟考量往往考慮蒸餾技術，但如果利用蒸餾分離無效或非常困難時，液體萃取便成為一項值得考慮之選擇。但萃取技術在操作條件之選擇上較具彈性，此乃因溶劑之類型及量皆可與操作溫度一樣變化。

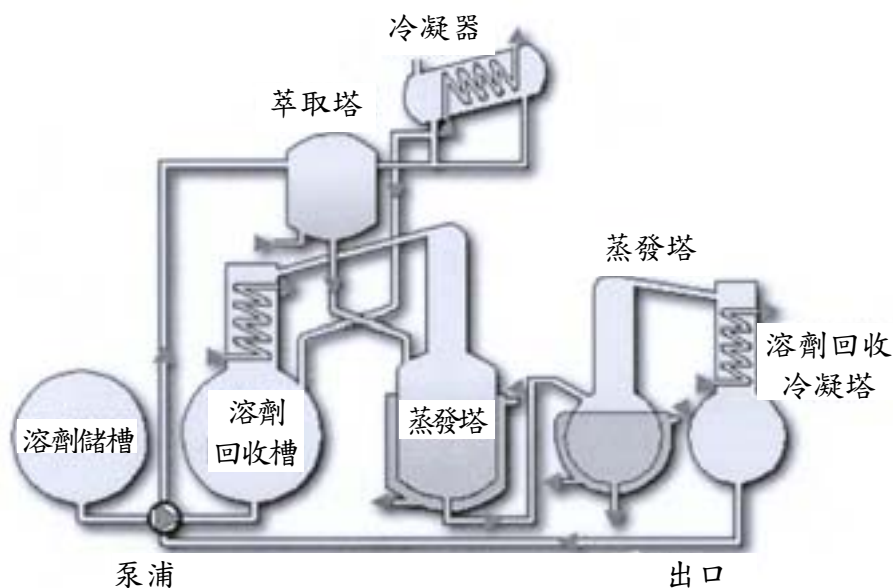


圖 3.9 典型溶劑萃取系統示意圖

3.3.2 萃取裝置(extraction equipment)

萃取裝置可分為分批萃取、對流多段萃取、並流萃取、對流連續萃取等數種。分批萃取是使用單一的萃取器(extractor)，每回需更換新溶劑來處理物料的方法；對流多層萃取是將數個萃取器適當地連結成為一體，階段式的萃取操作；並流萃

取是使適當比例的物料和溶劑在裝置內向同一方向流動而萃取的，亦稱流動混合機(flow-mixer)；對流連續萃取是使萃取器中的物料和溶劑互相以相反方向流動，其間使兩液互相接觸而萃取。

實際上萃取裝置中最簡單的是由混合槽和分離槽所聯合構成的混合構造式，混合槽容量小者為垂直圓筒型的機械攪拌式，容量大的則供對流連續式萃取塔使用。

在瀝濾裝置中，如果固體物料為可滲透時，則溶劑可直接浸透固體而不需攪動固體，其瀝濾裝置選用固體床式、移動床式；但固體如果為不易滲透性，則在瀝濾過程中會先分散固體物料，讓固體可分散入溶劑中，而後再從中分離出來，其瀝濾裝置則選用分散固體式。以上方法可採取分批或連續式來進行。

而液體萃取裝置則依液體分散的方法分成兩類，第一類為非攪拌式萃取器，端賴輕重液的密度差、重力分散及分離兩液，其裝置包括噴霧萃取塔、填充萃取塔、多孔板萃取塔；第二類機械攪拌式萃取器，其能將液體分散成更細小的液滴，使兩相接觸面積增大，而大幅提高萃取效果，其裝置包括混合器-沉降器及攪拌塔萃取器。

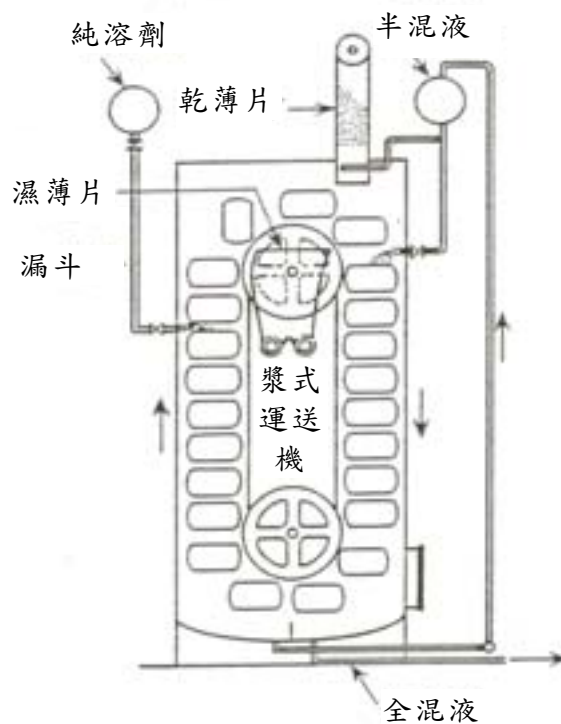
瀝濾及液體萃取之常用裝置分述如下：

3.3.2.1 瀝濾裝置

固體床瀝濾裝置(stafionary solid bed lcaching)具有多孔之假底(perforated false bottom)藉以支持固體物料，將固體物料裝入槽內，噴以溶劑，並流過數個成串聯之槽，在任何一槽中的固體是靜態，如此一系列之槽體稱為萃取槽組(extraction battery)，直至固體物料被完全萃取為止，然後將固體物料移除，再讓溶劑排出之裝置稱之；其管路的設計可讓溶劑輸送至任何槽體中，而濃溶液亦可由任何槽中排出，使得在同一時間內，每一槽均有進料及出料。

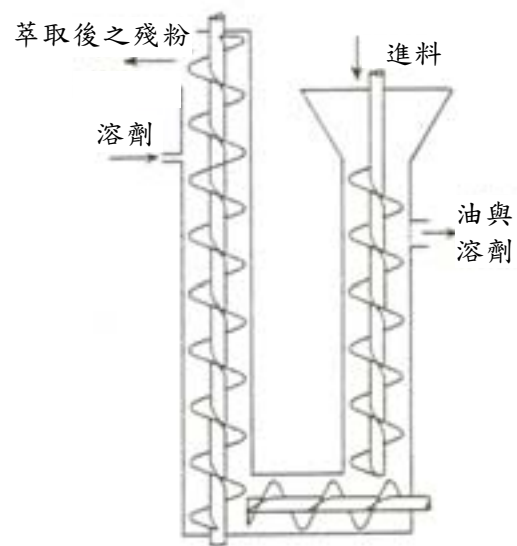
在一些固體床瀝濾裝置中，由於溶劑為揮發性，故需要在密閉容器加壓下情況操作，而壓力也比較會讓溶劑通過一些較不易滲透之固體物料；如此一系列以逆流溶劑流動操作之壓力槽稱為擴散槽組(diffusion battery)。

移動床瀝濾(moving-bed leaching)內的溶劑通過固體時不會攪動到固體物料，其常見裝置如波爾曼萃取器(Bollman extractor)如圖 3.10 所示，其在一密閉箱中包含一桶式升降機(bucket elevator)，與希耳得布然萃取器(Hildebrandt extractor)如圖 3.11 所示，其包含一 U 形螺旋運送機(screw conveyor)，在各段中並具有一個別的螺旋。



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Simth、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

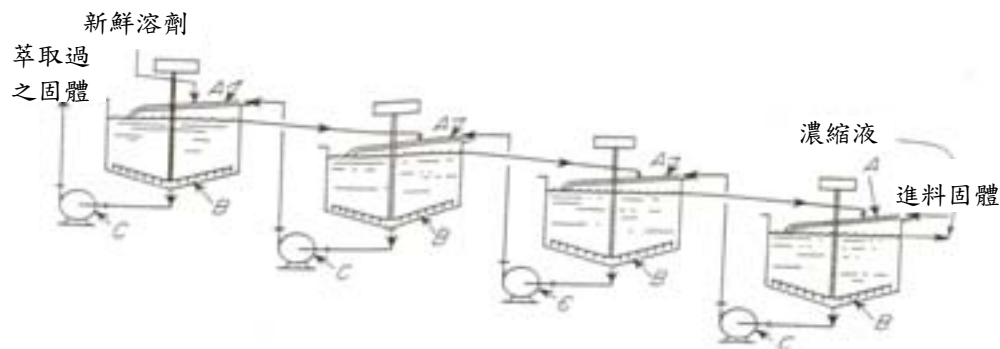
圖 3.10 波爾曼萃取器示意圖



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Simth、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.11 希耳得布然萃取器示意圖

分散固體瀝濾(dispersed-solid leaching)裝置中的固體物料，在一槽或流動混合器內，藉機械攪動而分散於溶劑中，瀝濾過後之殘渣則由濃溶液中再藉由沉降法或過濾法分離出來；連續逆流瀝濾裝置是由數個重力增稠器之串聯所組成，如圖 3.12 所示，或當增稠器之接觸不夠充分時，則在每一對增稠器間之裝置列(equipment train)中設置一攪拌槽。



逆流瀝濾裝置：A：洗滌器；B：耙；C：料漿泵

資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.12 連續逆流瀝濾裝置示意圖

3.3.2.2 液體萃取裝置

液體萃取裝置依液體分散的方法，分成非攪拌式萃取器與機械攪拌式萃取器，另外還有脈衝塔、離心萃取器，其分類如表 3.2 所示。萃取裝置可分批或連續操作，部分萃取裝置其混合及分離之所需能量均由機械動力供應在選擇液體萃取裝置時，應考慮的因素包括：可能產量、設備與維護費用、可使用空間與高度及兩相混合分離之難易。

表 3.2 萃取裝置型式分類表

分類	型式	典型用途
攪拌式萃取器	混合器-沉降器	杜奧-索耳潤滑油程序
	攪拌塔萃取器	藥品及有機藥品
非攪拌式萃取器	擋板塔	回收乙酸
	噴霧萃取塔	回收苛性鈉之氨萃取鹽
	填充萃取塔	回收酚
	多孔板塔	糠醛潤滑油程序
脈衝式	脈衝塔	回收硝氟廢混酸
離心器	離心萃取器	廢潤滑油

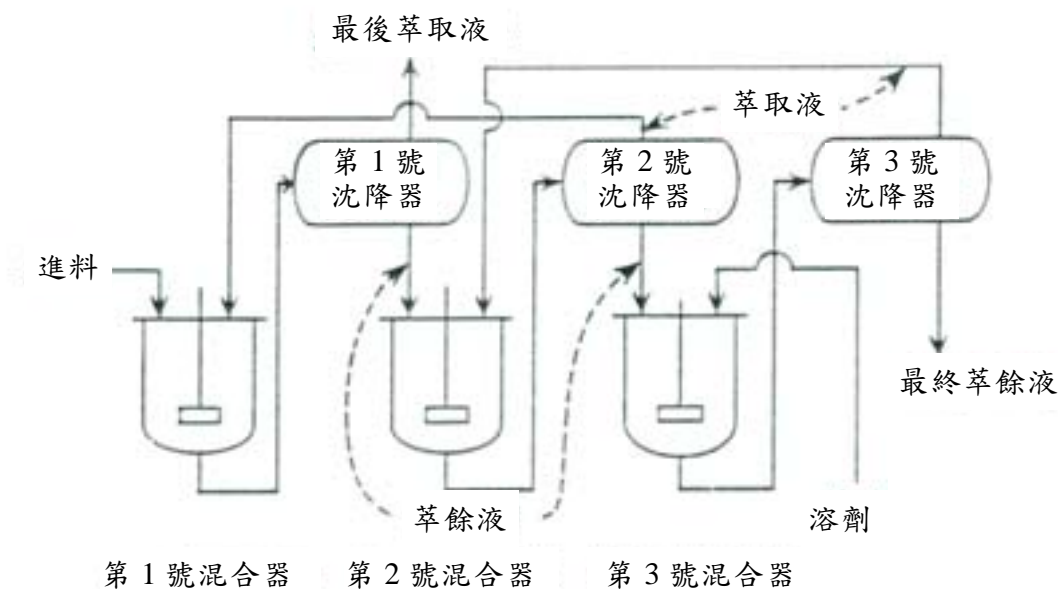
由於萃取液可能比萃餘液輕或重，因此，萃取液有時在裝置之頂部，而有時在裝置之底部。大部分萃取裝置為連續式，具備連續段接觸或微分接觸，代表性類型包括混合器-沉降器、攪拌塔萃取器及噴霧萃取塔等，萃取裝置分述如下：

1.混合器-沉降器(mixer-settlers)

混合器-沉降器供應兩液相混合所需之機械能，分批式萃取之混合器與沉降器大部分為同一單元，裝有螺旋槳攪拌器(propeller agitator)之混合器-沉降器之萃取裝置最常見；在混合循環完成後，關閉攪拌器讓液層藉重力分離，而萃取液與萃餘液則經由附有窺鏡(sight glass)之底部排液管線抽出後送至各個容器中，其操作所需之混合與沉降時間通常為混合需 5 分鐘而沉降需 10 分鐘。

連續流動萃取之混合器與沉降器則為個別裝置，混合器型式可能為一離心泵，或者是小型攪拌槽，攪拌槽則包括入口、排液管以及防止短路之擋板等單元；沉降器為一連續式重力傾析器(gravity decanter)。

將各沉降器出來之萃餘液成為下一個混合器之進料，而在此混合器內與中間萃取液(intermediate extract)或新鮮溶劑相遇，為一連串混合器-沉降器之逆流操作，如圖 3.13 所示。

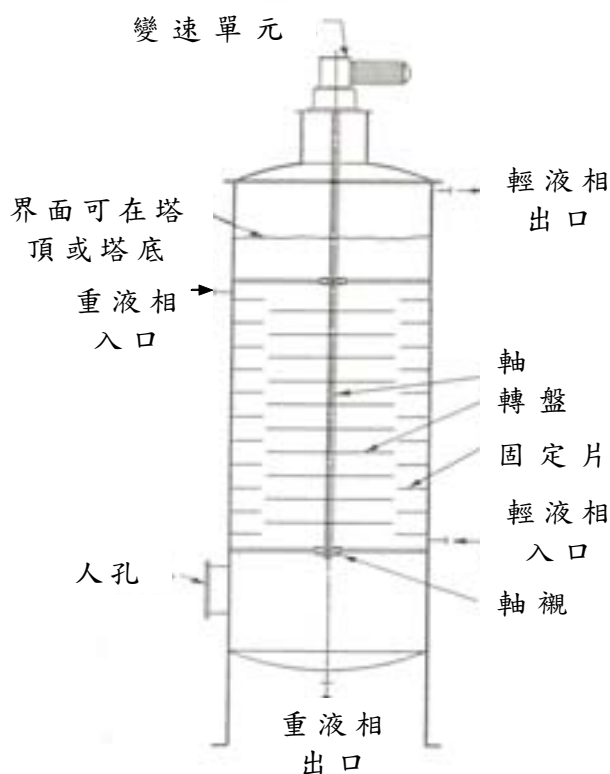


資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.13 連串混合器-沉降器之逆流操作示意圖

2. 攪拌塔萃取器(agitated tower extractors)

攪拌塔萃取器藉由內渦輪在一中心旋轉軸上之攪拌器，供應兩液相混合所需之機械能，如圖 3.14 所示之旋轉盤接觸器內，旋轉盤中的平盤使相分散，並將其往外推至塔壁，而槽壁上之固定片環(statorring)產生靜止區，在此等區內兩相能分離。



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Simth、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.14 攪拌塔萃取器示意圖

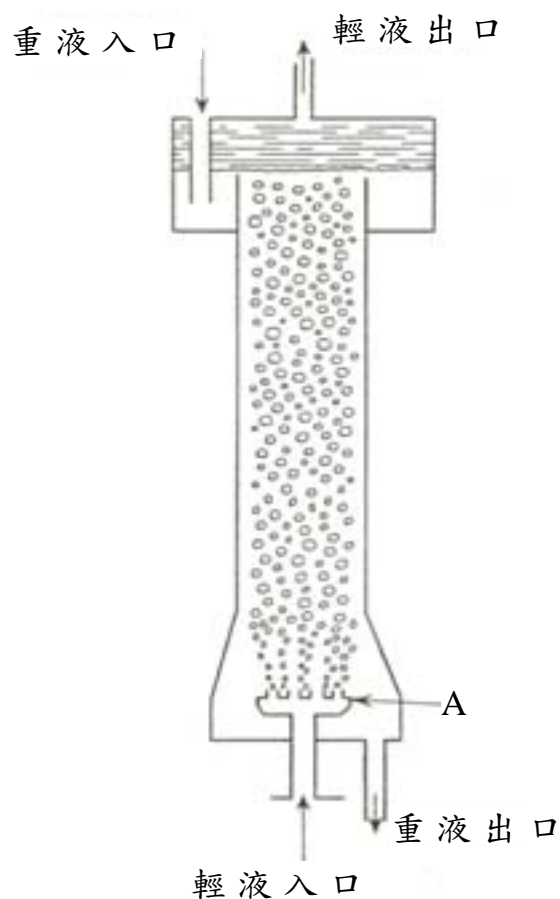
3. 擋板塔(baffle towers)

擋板塔由含有數組水平擋板所組成，當重液流過各擋板之頂部，並成瀑布狀(cascade)流下至下方之擋板；輕液在各擋板下流動，並由邊緣往上噴，通過重液，擋板塔之小孔不會發生阻塞或被腐蝕擴大現象，所以可用來處理含有懸浮固體之溶液；一種具有圓盤-圓環式改良設計之擋板塔含有刮刀(scraper)，可以移除沈積在擋板上之懸浮固體。常見裝置為圓盤-圓環式擋板

(disk-and-doughout baffle)及邊對邊擋板(side-to-side baffle)，其擋板間之間隔通常為 4 in 至 6 in(100 mm 至 150 mm)。

4.噴霧萃取塔(spray extraction towers)

噴霧萃取塔中較輕之液體由底部輸入並經由噴嘴(nozzle)A 形成小滴，噴出輕液小滴連續往下流動，而較重液體則往上升，輕液滴聚集於塔頂，並形成一股輕液滴流而離開塔頂；重液則由塔底流出，輕液相為分散相，而重液相為連續相，如圖 3.15 中所示；以上程序亦可以相反方式行之，即重液在塔頂噴入輕相中，並成分散相經過一股連續之輕液體流下降。噴霧萃取塔提供微分接觸而非段接觸，且混合與沈降乃同時並連續地進行，液滴通過塔之移動，不斷地使分散相中之液體與另一相作新鮮之接觸，如同於一連串混合器-沈降器之效果。



資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Simth、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

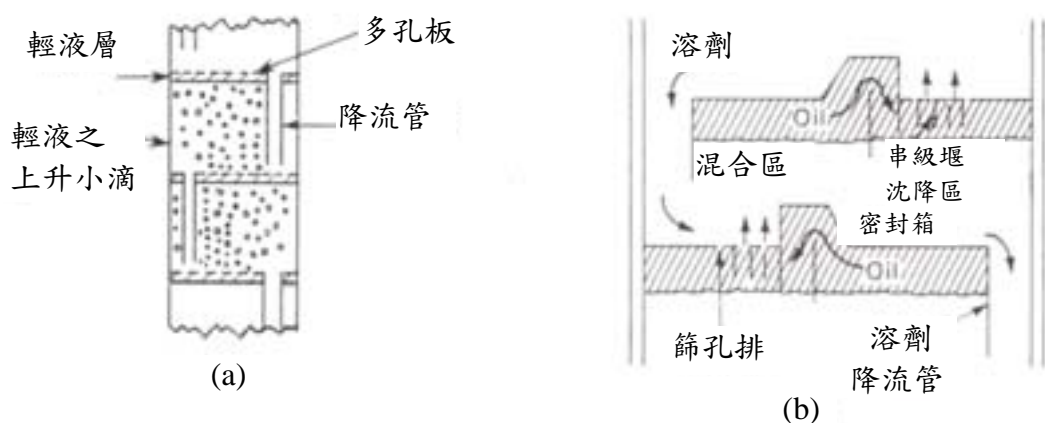
圖 3.15 噴霧萃取塔示意圖

5. 填充萃取塔(packed extraction towers)

填充塔主要應用在氣體吸收操作上；填充塔用於液體萃取設計時，是根據傳遞單位、傳遞單位高度或傳遞係數等來設計，填充萃取塔內部為了讓液與液有良好接觸而採用填充物，將填充物填充至一定高度的塔，對於填充塔進行液體萃取而言，其接觸表面積與分散相的滯留量及平均液滴大小有關，此面積受表面張力及粘度的影響，並受兩相流率的影響。填充塔的主要組件包括柱形圓桶或塔、外殼、填料、液體分配器、填料支持板等單元所組成。

6. 多孔板塔(perforated-plate towers)

多孔板塔利用橫向多孔板(transverse perforated plate)達成液滴分散，多孔板與篩板蒸餾塔中的一樣。萃取塔中之孔之直徑為 1-1/2 mm 至 4-1/2 mm。板間隔為 6 in 至 24 in(150 mm 至 600 mm)。通常輕液為分散相，而降流管將重的連續相由一板帶至另一板，輕液收集於各板下方之薄層內，並噴入上方之重液之厚層中，如圖 3.16 中所示。



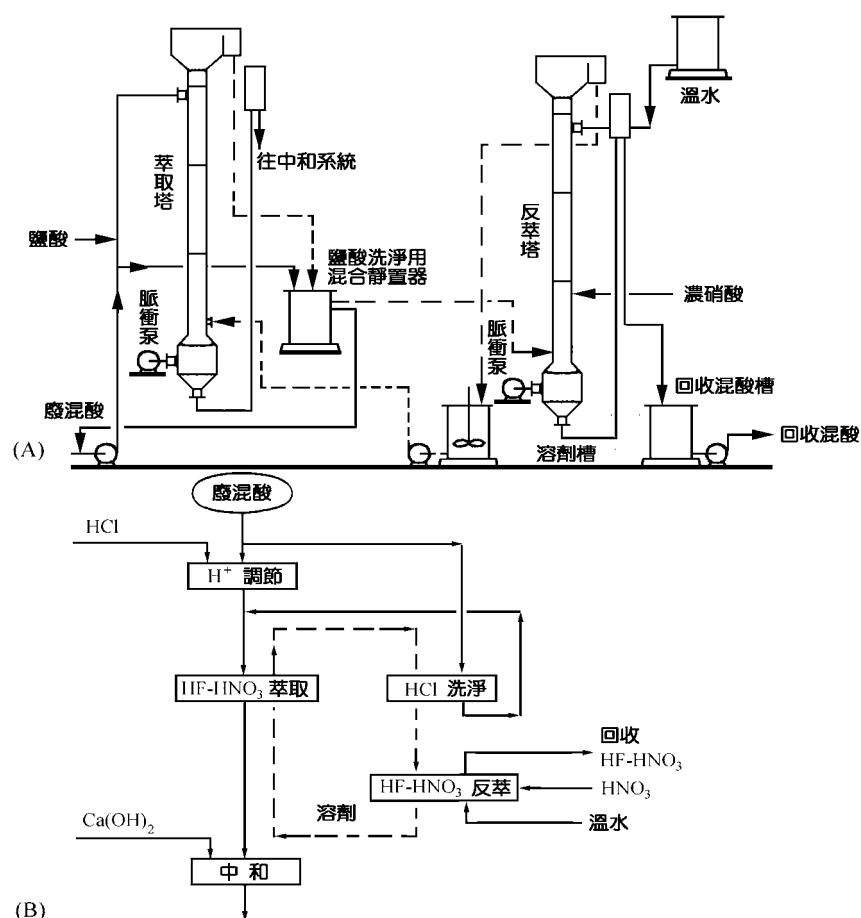
多孔板萃取塔：(a) 在水平板上孔；(b) 具有混合區與沉降區之串級堰盤

資料來源：Warren L. McCabe、Julian C. Smith、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，民國 89 年 7 月出版

圖 3.16 多孔板塔之萃取裝置

7.脈衝塔(pulse columns)

脈衝塔中之往復泵不斷地脈衝於整個塔內，其動力即來自於往復泵的脈衝。塔內裝有填充物或特殊之篩板。回收硝氟廢混酸即用此法，廢酸中之酸在溶劑中選擇性溶解移動，將之分離回收。主要用途用於回收不銹鋼酸洗而含大量重金屬的硝酸、氫氟酸系廢混酸，其處理流程如圖 3.17 所示。

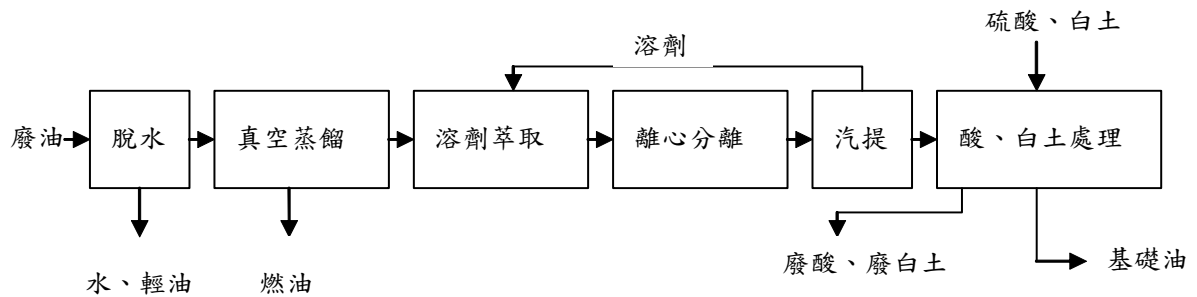


資料來源：廢棄物資源化技術資料彙編，經濟部工業局，民國 88 年 6 月

圖 3.17 溶劑萃取回收硝氟廢混酸流程圖

8.離心萃取器(centrifugal extractors)

離心萃取器藉由離心力進行相之分散與分離，廢潤滑油即利用離心萃取技術來純化，由於需進行溶劑回收，故設備投資及操作費大，且能源消耗多，但回收率可提高至 60~70%，其處理流程如圖 3.18 所示。



資料來源：廢棄物資源化技術資料彙編，經濟部工業局，民國 86 年 6 月出版

圖 3.18 溶劑萃取法回收廢潤滑油流程圖

3.4 離子交換技術與設備

離子交換法對於高價重金屬離子具有良好的交換性，目前已成功地應用在含低濃度之金屬廢水回收處理及純化領域（如去除鐵離子、硝酸鹽），以有效降低廢水中的重金屬離子濃度、提高回收液濃度（減少廢液量）、純化溶液。通常離子交換設備在產業界中主要作為製程線上回收重金屬與清洗水之設備，在資源回收業則作為廢液金屬離子提濃與分離之設施。

3.4.1 處理原理與流程

離子交換為在一固體（樹脂）和液體（水溶液）間，進行可逆的相互交換的反應，即不溶解性的固體樹脂顆粒可從電解質水溶液中將正電荷或負電荷的離子去除，同時將等當量的相同電荷之其他離子釋入水溶液中，而此種反應的發生並不會改變樹脂本身的結構。

當在水溶液中的離子快速地擴散進入樹脂的分子網狀結構中時，被交換的離子則經由相同的路徑進入溶液中，此種離子交換的程序直到達成平衡為止。樹脂包括分子網狀結構，其上附著作用離子基，而樹脂上此固定的離子基，其電荷為一相反電荷之反離子所平衡，以保持電性中和。陽離子之交換型式如式 3.4-1。



離子交換系統在資源回收之應用方面，以處理含銅離子的廢水為例，採用二段式離子交換及電解回收；處理時係將含銅廢水經由離子交換系統處理，樹脂飽和再生之硫酸銅溶液則採電解設備電解回收銅金屬或去雜質純化後回用，電解殘液則再經離子交換系統處理，處理水則可考慮回收使用，處理流程例如圖 3.19。

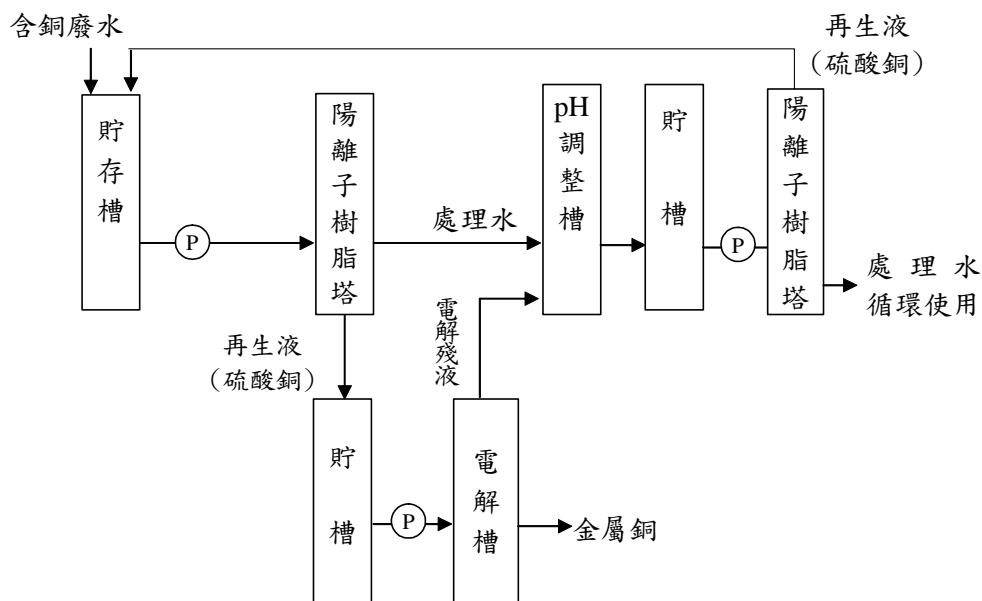
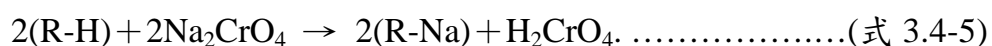
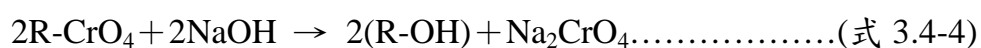


圖 3.19 陽離子交換法配合電解法之回收處理流程

另外，以處理含鉻酸離子的廢水時，因鉻離子在水溶液中係以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 之陰離子型式存在，因此必須使用陰離子樹脂吸附處理，且其再生液為 Na_2CrO_4 ，需進行脫鈉、去雜質化處理後方能回收，其反應式如式 3.4-2 至式 3.4-5，處理流程案例如圖 3.20 所示。



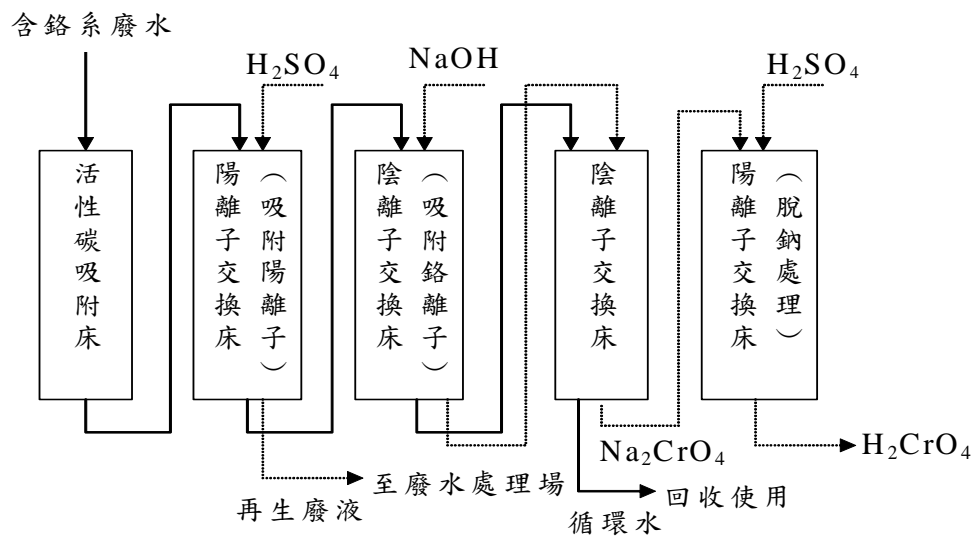


圖 3.20 含鉻廢水離子交換法處理流程

離子交換系統在資源回收領域之應用包含下列範圍：

- (1) 去除雜質，純化溶液，如：去除硝酸鹽、從鹽酸中去除鐵離子。
- (2) 濃縮或再生回收有價值之物質。
- (3) 從氰化金（銀）洗滌水回收金（銀）。
- (4) 將鹽類轉化成酸或另一種型式的鹽類，如：硝酸鈣轉化成硝酸鈉。
- (5) 藉樹脂之選擇性，分離各種離子成分；從非離子成分中分離離子成分。

3.4.2 設備與操作維護

離子交換處理系統設備一般包含離子交換樹脂、加壓泵、再生系統設備、反洗系統設備、潤洗系統設備及管線等。離子交換樹脂系統設計主要參數為平均與尖峰流量、樹脂交換容量、過濾速率、總溶解固體物及處理水質之要求，故設備通常為依據實際之處理對象與上述各項因子進行規劃設備。惟對於小水量含貴重金屬（金、銀）之廢水則有相關之套裝設備，但大部分之處理水量均遠大於實際廢水量。

離子交換系統在操作維護方面需注意下列事項：

- (1) 強酸性陽離子交換樹脂與強鹼性陰離子交換樹脂較難再生，一般需要比化學當量更多之再生劑方能達到預期之再生效率。
- (2) 強酸性陽離子交換樹脂有時會被處理液中之氧化物質氧化而發生不可逆膨

潤；強鹼性陰離子交換樹脂如受到氧化，將因交換基之弱鹼化或脫落而造成交換容量降低，同時樹脂本體亦會被氧化。因此若處理液中含有高氧化因素存在，則必須做妥善之前處理。

- (3)離子交換樹脂如果受到化學性破壞，或受到有機物污染而在樹脂相中沉積異物時，物理強度會降低而使樹脂破碎。因此處理液中應盡量不含有機物，前處理系統之活性炭系統應依實際吸附飽和頻率進行更換。

3.5 薄膜技術與設備

3.5.1 薄膜技術原理

薄膜分離技術係藉著薄膜相形成一物理障礙，並利用薄膜之選擇性質，讓混合物溶液中某些成分通過薄膜而阻止其他成分透過，以進行分離、濃縮與純化的方法。

一般而言，分離膜的種類可依材質概分為有機膜（即高分子膜）和無機膜（即陶瓷膜）兩大類。無機膜在膜材料和膜組型式方面不如有機膜的多樣化，但它有其特殊及利基之處，兩者是截然不同的領域。常見之有機薄膜分離技術一般包括逆滲透(reverse osmosis)、奈濾(nanofiltration)、超濾(ultrafiltration)及微濾(microfiltration)等，而無機膜則可分為兩大類，其一為多孔無機膜(porous membrane)，其二為緻密無機膜(dense membrane)。若依程序類別則大致可分為微過濾、超過濾、奈過濾(nano-filtration；NF)、逆滲透(RO)、氣體滲透(GP)、透析(dialysis)、滲透蒸發(PV)、蒸氣滲透(VP)、膜蒸餾(MD)、電透析(ED)、電滲透(EO)、電泳(electrophoresis)、支撐液體膜(SLM)等多種，其薄膜型態、分離驅動力、分離機制等特性均略有不同，也各有其不同之應用領域。

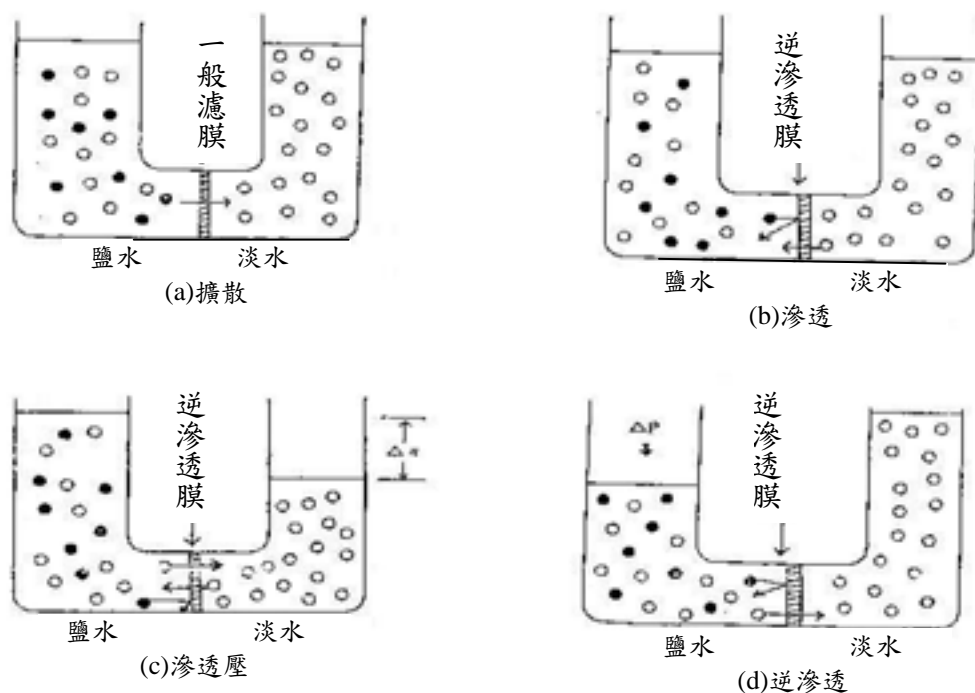
常見之有機薄膜分離技術如逆滲透(RO)、奈濾(NF)、超濾(UF)及微濾(MF)等，各式薄膜之簡略說明如下：

1.逆滲透

約在十八世紀前，Abbè Nollet 就觀察到用豬膀胱將盛酒精瓶的瓶口封住時，水會滲透流出的現象；西元 1867 年，Moritz Taube 製備出第一張合成膜；西元 1953 年，美國佛羅里達大學 Reid & Breton 合成醋酸纖維膜，開始逆滲透程序方面的研究；西元 1960 年，美國加州大學 Loeb 和 Sourirajan 首先製備出高流通量(water flux，WF)和高脫鹽率(salt rejection，SR)的非對稱性

(asymmetric)醋酸纖維素逆滲透膜結構，因而奠定了逆滲透技術的基礎，同時也帶動了其它膜程序的快速發展。

逆滲透的原理可由圖 3.21 來說明，由於逆滲透的研究初期是以海水淡化為目標，至今其主要用途仍為水的脫鹽(desalination)，因此以鹽水（高濃度溶液）和淡水（低濃度溶液）為例來解釋最恰當。當鹽水和淡水以一般的多孔性濾膜隔開時，由於兩邊的濃度不同，鹽水中的氯化鈉（實際上是鈉離子和氯離子）便會透過濾膜往淡水移動以達到平衡，此即為擴散現象（參見圖 3.21a）。如果鹽水和淡水中間改以僅容許水分子透過，因此氯化鈉無法透過逆滲透膜而隔開，所以兩邊為了達到平衡，淡水中的水分子於是會往鹽水中移動，這種自發的現象稱為滲透（參見圖 3.21b）。滲透過程中，鹽水側的水位會逐漸升高，當水位不再繼續升高時即表示兩邊已達到平衡，此時鹽水側和淡水側的液位差就是鹽水的滲透壓（參見圖 3.21c）。滲透壓的大小主要決定於鹽水的濃度，通常每 100 ppm 的鹽濃度會產生 1 psi 的滲透壓。所謂逆滲透是指在鹽水側，施以一大於滲透壓的外加壓力，迫使水分子從鹽水側往淡水側移動，而氯化鈉則被留在鹽水側（參見圖 3.21d）。外加壓力愈大，透過的水量就愈多。



資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.21 逆滲透原理示意圖

逆滲透膜的性能以流通量和脫鹽率表示，計算公式如下：

流通量＝透水量／（單位面積・單位時間）

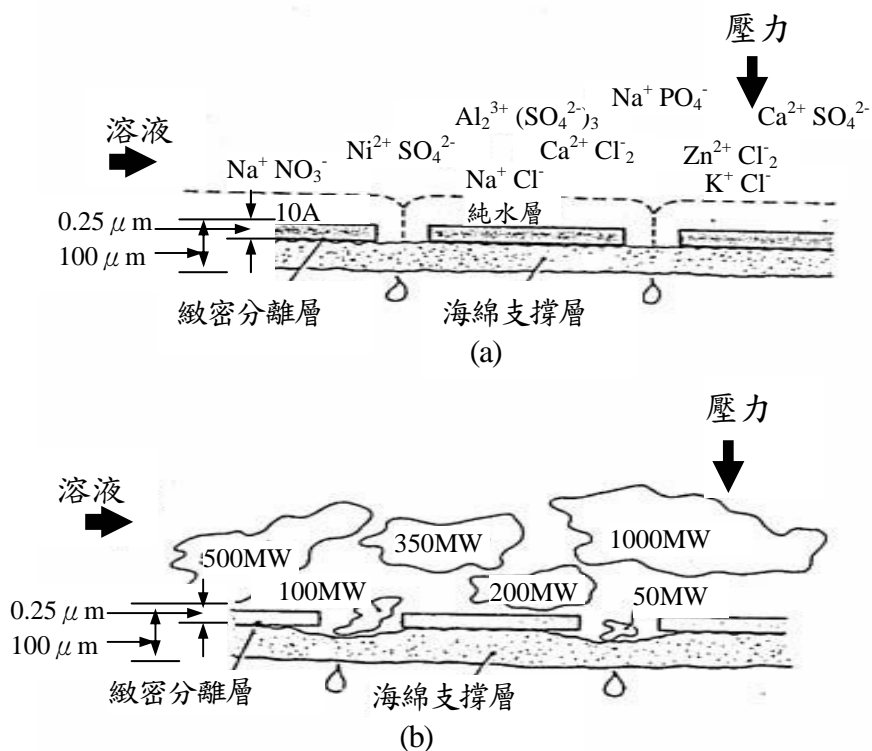
脫鹽率＝（1－滲透液濃度／進料液濃度）×100%

流通量的常用單位是「 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 」（ $\text{Gal}/(\text{ft}^2 \cdot \text{day})$ ，GFD）。流通量及脫鹽率和鹽水濃度及外加壓力有關，大多數的逆滲透膜製造商採用以下兩種標準評估程序：

海水淡化膜：35,000 ppm 氯化鈉水溶液，800 psi 操作壓力

鹽水淡化膜：2,000 ppm 氯化鈉水溶液，225 psi 操作壓力

逆滲透膜的物質傳送機制至今仍有許多的爭論，有些學者提出優先吸附—毛細管流動(preferential sorption - capillary flow)模式，視逆滲透膜是多孔性結構，也有些學者認為逆滲透膜為非多孔性結構，提出溶解—擴散(solution-diffusion)模式。圖 3.22 為無機鹽和有機溶質透過逆滲透膜之示意圖，



資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.22 無機鹽與有機溶質透過薄膜示意圖

該圖也說明了逆滲透膜對無機鹽有很好的分離效果，但對分子量小於 100 的有機溶質的分離效果則較差。目前逆滲透程序的主要應用包括海水淡化、半導體業超純水、醫院、製藥業純水的製備，以及飲用水、產業製程用水和廢水方面的處理等。

2. 奈濾膜

奈濾膜是一種孔徑介於逆滲透膜和超濾膜之間的分離膜，由於膜孔徑據估計約為 1 nanometer (10^{-9} 公分) 而得名。在這個名詞還未普遍化之前，也有人將之稱為疏鬆逆滲透膜(loose RO)或緊密超濾(tight UF)，另外由於這種膜的化學結構大都帶有電荷，因此也有人以荷電膜(charged membrane)稱之。

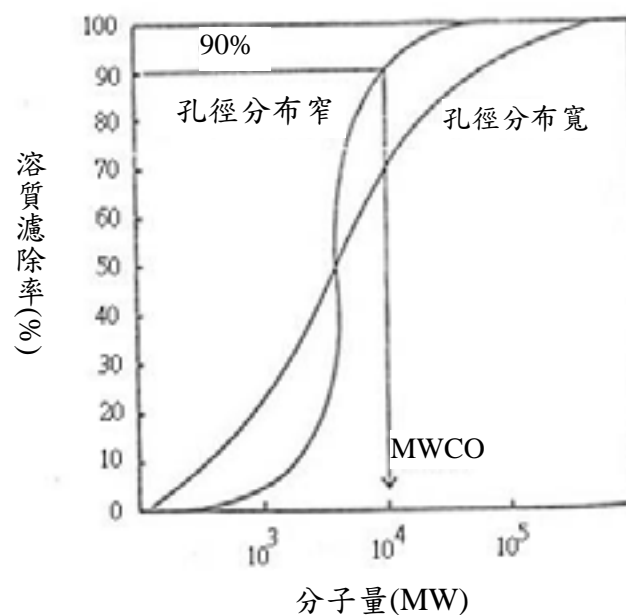
奈濾膜對氯化鈉的脫鹽率不如逆滲透膜，大約只有 30~80%，但這正是其能有特殊用途的原因之一。奈濾膜的性能測試方法同逆滲透膜，惟測試溶液不用氯化鈉而改以硫酸鎂水溶液，測試壓力約在 100~225 psi 之間。奈濾膜的透過機制主要和同性電荷互相排斥的 Donnan 效應有關，因此進料溶液濃度對脫鹽率的影響很大。

奈濾膜對二價離子（如硫酸鎂）、醣類（如葡萄糖）和分子量數百至數千且帶有電荷的物質（如胺基酸和反應性染料）有很高的濾除率，目前主要的用途包括飲用水的軟化處理、產品的脫鹽等。雖然奈濾膜的發展較逆滲透膜晚了近 20 年，相關的基礎研究還不多，但是在飲用水的處理方面已逐漸取代逆滲透而將成為未來的主流，因為奈濾的低操作壓力，高透水量降低了設備投資和操作成本，而且實際上飲用水並不需要做到純水的程度，只要適當降低硬度和去除三鹵甲烷即可。逆滲透膜的脫鹽率太高，而超濾膜的孔徑則太大，因此兩者都無法達到產品適度脫鹽的目的，奈濾膜的孔徑正好介於兩者中間，最適合用於產品的脫鹽程序。

3. 超濾膜

超濾一詞最早出現於 19 世紀末期，Bechhold 於西元 1906 年已製備出孔徑 $0.01\ \mu\text{m}$ （微米）的超濾膜。超濾通常被定義為膜孔徑在 $10\sim 200\ \text{\AA}$ ($0.001\sim 0.02$ 微米)之間，能夠濾除分子量數千至數十萬之巨分子的一種膜分離程序。由於超濾膜的孔徑不易或根本無法精確度量，因此膜的孔徑大小是以分離分子量 (Molecular Weight Cut-Off, MWCO) 來表示，其定義為超濾膜對巨分子的濾除率可達 90% 時，該巨分子的最小分子量即為超濾膜的分離分子量。分離分子量的

測定是以數種已知分子量的巨分子水溶液為測試液對超濾膜進行測試，測得的溶質濾除率(solute rejection)和巨分子的分子量在半對數方格紙上做圖而得，分離分子量曲線愈陡峭表示膜的孔徑分布曲線愈窄，亦即孔徑愈均勻，參考圖 3.23 所示。

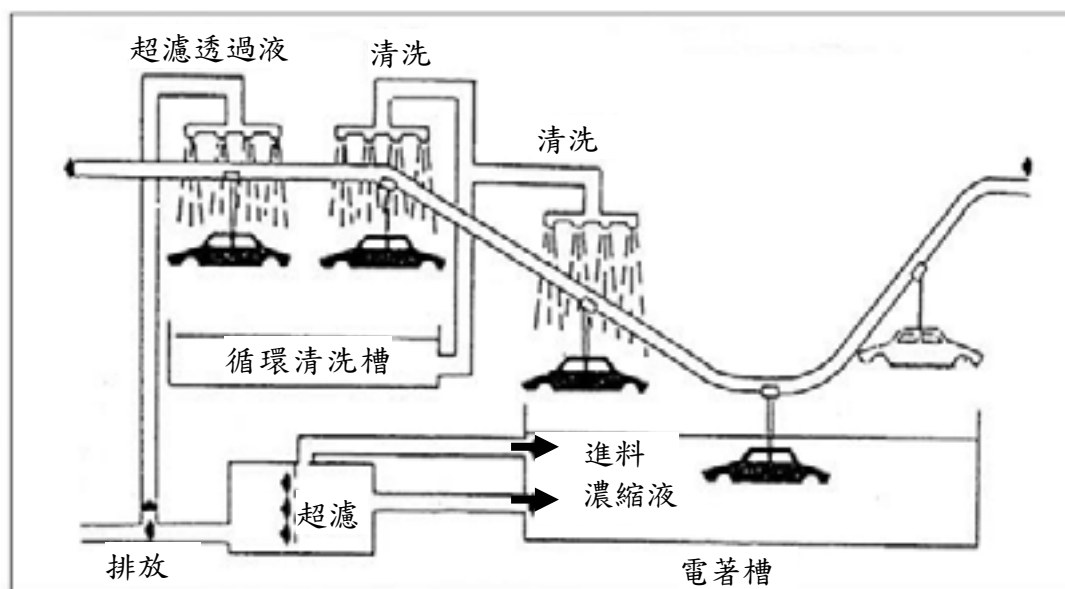


資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.23 超濾（UF）截留分子量曲線特性圖

由於超濾膜製造商對分離分子量的測試方法各有不同，因此分離分子量相同但製造商不同的超濾膜，其孔徑可能會有很大的差異。雖然如此，分離分子量仍不失為表示超濾膜孔徑的一種好方法。超濾膜的測試常被採用的標準溶質包括線狀化學結構的聚乙二醇(polyethylene glycol)、球狀的蛋白質（如卵蛋白、血色素等）和分支狀的葡聚糖(dextran)，測試壓力則分別為 60、30 及 7 psi。超濾程序同逆滲透，惟所分離的物質通常為有機水溶性溶質而非無機鹽，因此稱為溶質濾除率，而操作壓力通常在 100 psi 以下。超濾程序在低壓操作時，透水性和操作壓力大致成線性正比關係，但當操作壓力超過最適壓力時透水量不再增加，有時反而會降低，最適壓力則視被處理液的組成和其它特性而定，通常在 30~60 psi 之間。

超濾最典型而成功的應用實例為電著塗料的回收和牛乳的濃縮。在電著塗裝製程中，被電著物帶出的塗料液經超濾處理後，被分離成滲透液和濃縮液，前者回收做為水洗液，而後者則送回電著槽，參考圖 3.24。超濾的使用對電著塗裝製程有以下三個好處：提高電著塗料的使用率減少塗料成本、沒有廢水的排放而省下廢水處理設備設置費用，以及電著槽組成分的有效管理以提高產品品質。此外，醫藥業用水、包裝飲水製程及廢水回收前處理大也都已經使用超濾設備。



資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

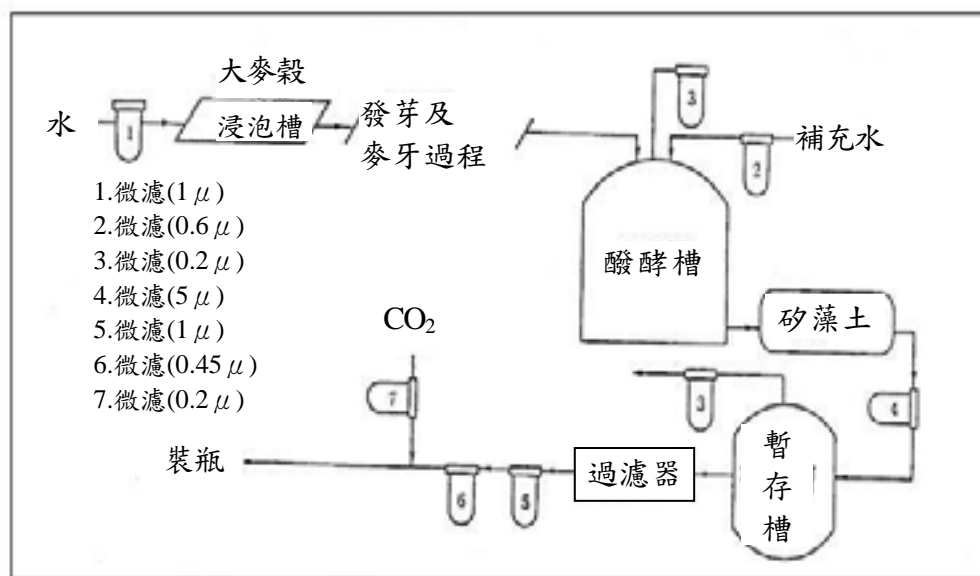
圖 3.24 超濾（UF）在電著塗裝製程的應用

4.微濾膜

微濾通常是指孔徑在 0.1~10 微米之間的多孔質、對稱性分離膜，產業界最常使用的孔徑為 0.2、0.45 及 1 μm 。微濾膜的孔徑有公稱(nominal or rating)孔徑和絕對(absolute)孔徑兩種之分。前者通常以 85~90%的顆粒濾除率為標準，而後者則可做到 100%的濾除效果。以公稱孔徑 0.2 μm 的微濾膜為例，其對 0.2 μm 的顆粒約有 90%的濾除率，但對 0.5 μm 的顆粒濾除率達 100%，則該膜亦可稱為絕對孔徑 0.5 μm 的微濾膜。

微濾膜的性能測試主要為流通量（或空氣通量）和孔徑，微濾膜的孔徑可用泡點(bubble point)之方法計算，或以掃描式電子顯微鏡(SEM)直接觀察而得。微濾程序不同於其它分離膜程序的橫向流過濾(cross flow filtration)，而是傳統的直向流過濾(through or dead flow filtration)，也就是說它是一種不必清洗的拋棄式濾心。

微濾膜的主要用途為食品、飲料、醫藥、電子等產業用水（或溶劑）和空氣的過濾，過濾目的則以捕捉微生物和去除顆粒為主。圖 3.25 顯示啤酒釀造製程中以微濾對進水和進氣進行過濾以控制微生物和澄清產品的情形。用微濾除菌法取代低溫加熱殺菌法(pasteurization)，將可以避免食品或藥物中某些成分被破壞而影響功效或風味的可能性。



資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.25 微濾(MF)程序在啤酒釀造製程的應用

5. 無機膜

無機膜的主要構成材料為金屬或金屬氧化物（陶瓷）等無機材料，其優點是可耐高溫（1,000℃ 以上）、抗化學性良好，缺點則是製造、加工過程困難，價格較高，因此其商業用途仍亟待積極研究開發。

由圖 3.26 的分類顯示，從分離機制來看，無機膜可分為兩大類，其一為多孔無機膜(porous membrane)，其二為緻密無機膜(dense membrane)。多孔無機膜的分離機制，主要是利用孔洞大小分離各種物質，例如水與固體顆粒的分離等，這一類無機膜的材質，主要有陶瓷（氧化鋁、氧化矽等）、金屬（不銹鋼）、碳與沸石。緻密無機膜的分離機制，則是利用膜本身對氣體分子的吸收與擴散性能來分離各種氣體分子，例如氫氣與氧氣的分離等，這一類無機膜的材質，主要有陶瓷（perovskite, yttria stabilized zirconia 等）與金屬（鈦、鈹等）。緻密陶瓷膜主要用於分離氧氣；緻密金屬膜則用於分離氫氣。

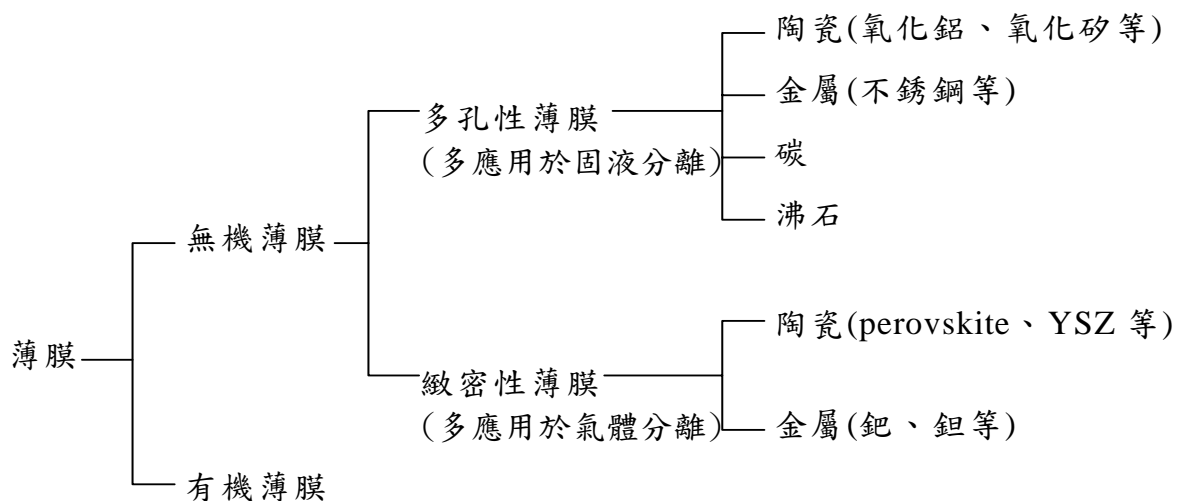


圖 3.26 無機薄膜的分類

無機之陶瓷膜分離技術之應用範圍甚廣，包括液相分離、汽相分離及薄膜反應器等。其中液相分離在某些應用或可為高分子膜材質所取代，然汽相分離及薄膜反應器之應用則宜優先採用陶瓷膜。在液相分離方面，薄膜之阻塞往往係由於濾膜與微粒間之交互作用所造成。對陶瓷濾材而言，將薄膜表層改質處理，使微粒子不易吸附阻塞，並不困難。表 3.3 彙整陶瓷濾材於液相分離系統之應用實例，對醱酵產物、生物科技、製藥工業等之產品，如酒類、醬油、醫藥品、食品，應用膜分離技術可有效的進行酵素、菌類、膠羽物質、乳漿等成分之濃縮、精製、分離或再生回收，展現其特殊性能。表 3.4 為各商業化之陶瓷無機分離膜產品。

表 3.3 陶瓷濾材液相分離系統之應用

應用產業	微濾(MF)膜過濾	超濾(UF)膜過濾	逆滲透(RO)膜過濾
醫藥工業	醫藥品過濾除菌 ² 、生藥之澄清過濾 ² 、菌體濃縮 ¹	醫藥用水處理 ² 、血球蛋白疫苗之濃縮 ¹	生藥濃縮 ¹ 、醫藥品稀薄液濃縮 ¹ 、超純水處理 ²
食品工業	無菌醬油 ² 、食醋、葡萄糖之澄清過濾 ² 、礦泉水製造 ²	果汁濃縮 ¹ 、酒之純化 ² 、孔漿中萃取蛋白質 ³	紅茶濃縮 ¹ 、生酒製造 ² 、香料濃縮 ¹ 、糖液濃縮 ¹
生技工業	酵素固定化基材、酵素除菌 ²	醱酵反應生成物之分離 ³ 、酵素之脫鹽濃縮 ¹	抗生素濃縮 ¹
紡織工業	色素之去除 ² 、顏料之過濾洗淨 ²	染料回收 ¹ 、PVA 回收 ¹	色素分離 ³ 、染料廢水處理 ¹
造紙工業	木質素之回收 ¹	紙漿化合物之純化 ³	—
機械工業	含油排液預處理 ²	含油排液回收 ² 、研磨排液處理 ³	—
石化工業	結晶分離及洗淨 ¹ 、觸媒回收 ¹	瀝青溶劑回收 ³ 、原油—瀝青分離 ³	有機酸濃縮 ³
環保工業	無機原料濃縮、洗淨 ¹ 、放電加工油再生 ⁴	界面活性劑之去除 ³ 、油／水廢液處理 ⁴ 、乳膠廢水濃縮 ¹	廢水中有機溶劑回收 ¹

*應用目的可分為 1 濃縮；2 精製；3 分離；4 再生回收等四類

表 3.4 商業上無機膜之產品

製造廠商	商品名	應用	膜材質	基材	膜孔徑	膜構形	應用案例
Union Carbide	Ucarsep [®]	超濾 (UF)	ZrO ₂	C	30 Å	Tube	處理切割、繪圖等用途之油／水廢液；濃縮漂白工廠放流水之鹼萃取液；豆類、棉籽內蛋白質萃取液之處理；濃縮稀薄之乳膠廢水；回收紡織用之黏膠劑。
SFEC	Carbosep [®]	超濾 (UF)	ZrO ₂	C	~40 Å	Tube	奶蛋白之標準化；自乳漿中萃取出血清蛋白；新鮮乳酪之製造；果汁之淨化及其它生

		微濾 (MF)	ZrO ₂	C	0.8-0.14μm		物技術之應用，如病毒及細菌疫苗之濃縮、胺基酸及酵素化合物之合成。淨化醱酵之酒精飲料如啤酒、西打等。
CARRE		超濾 (UF)	ZrO ₂ *	SS		Tube	-
TDK	Dynacera [®] m	超濾 (UF)	ZrO ₂ *	Al ₂ O ₃	~100 Å	Tube	-
Alcoa/ SCT	Membralo [®] x	超濾 (UF) 微濾 (MF)	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	40-1000 Å 0.2-5μm	Monolith/ Tube	飲料之淨化及消毒，如葡萄液、啤酒、果汁、水及酒之 MF；牛奶之濃縮。
Norton	Ceraflo [®]	微濾 (MF)	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.2-1.0μm	Monolith/ Tube	食品、酪農、飲料、生化、電子、製藥及紙漿工業。
NGK		微濾 (MF)	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.2-5μm	Tube	啤酒及酒中細菌之去除；去離子水之前過濾及製藥程序中結晶物質之分離。
Anotec/ Alcan	Anopore [®]	超濾 (UF) 微濾 (MF)	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	250 Å 0.2μm	Disk	HPLC、醱酵液、組織培養及電子工業。

*：dynamic membrane

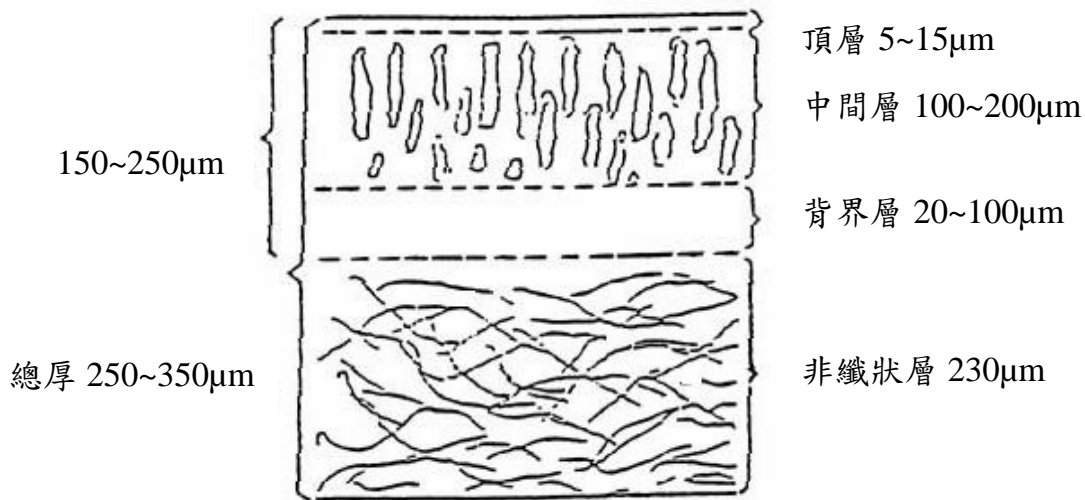
資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

3.5.2 薄膜處理設備

一般之膜組有四種：平板式、細管式、螺旋捲式及中空纖維式，以後三種膜組在商業上之應用則較為廣泛。此外，依照薄膜之製造方法，可分為三種形式。最早發展出來的是對稱性膜，其次為非對稱性膜，進而為薄層合成膜。

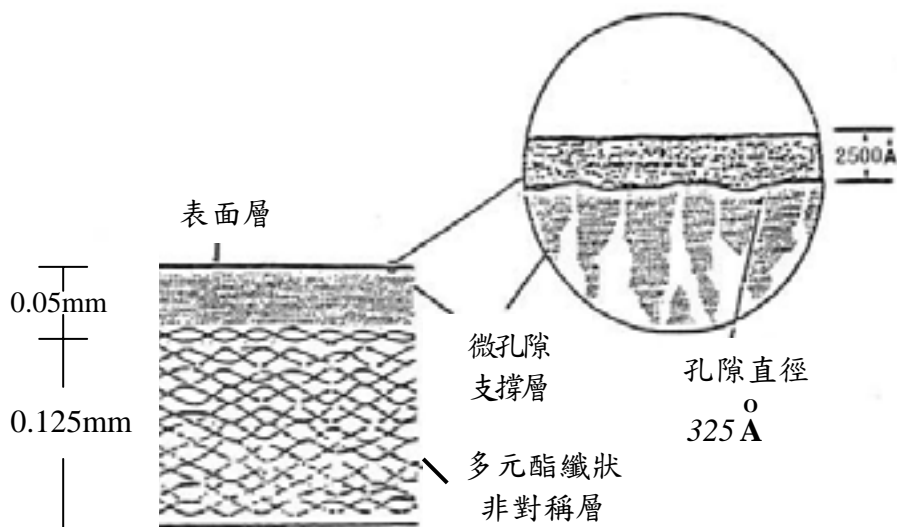
圖 3.27 為一非對稱性膜的剖面構造，頂層之界面層為決定膜特性之主要結構面，次結構可分為兩層，分別為具孔隙的指狀結構與背界層。圖 3.28 為一薄層合成膜(TFC)之剖面構造，下層為微孔隙支撐層，類似超濾膜之類海棉構造，上層為活化表面層(active surface layer)，其厚度約在 500~3,000 Å 之間。若依膜表層構造區分，可分為二種，分別為孔隙層與緊密層。緊密層構造表層在電子顯微鏡下看不出表面孔隙，一般估計其孔隙在 10~50 Å 之間。一般而言，膜組構造乃

決定於所用薄膜之形狀，目前已商業化之膜組有四種型，分別為管狀型(tubular)，如圖 3.29 所示；螺捲型(spiral wound)，如圖 3.30 所示；中空纖維式型(hollow fiber)，如圖 3.31 所示；及平板型(plate and frame)，如圖 3.32 所示。



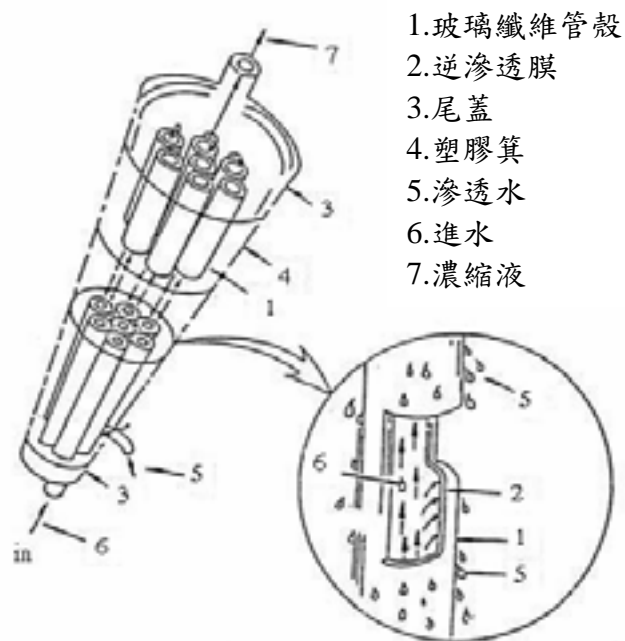
資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.27 非對稱性膜剖面圖



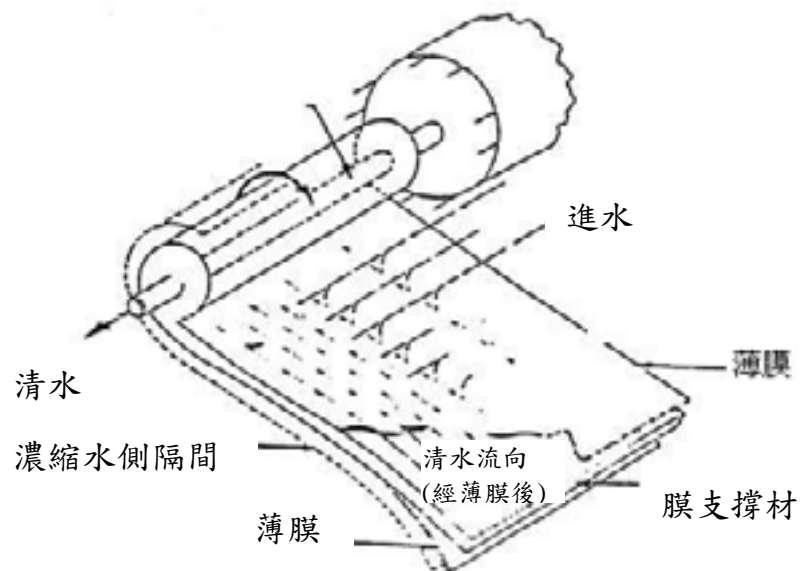
資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.28 薄膜合成膜剖面圖



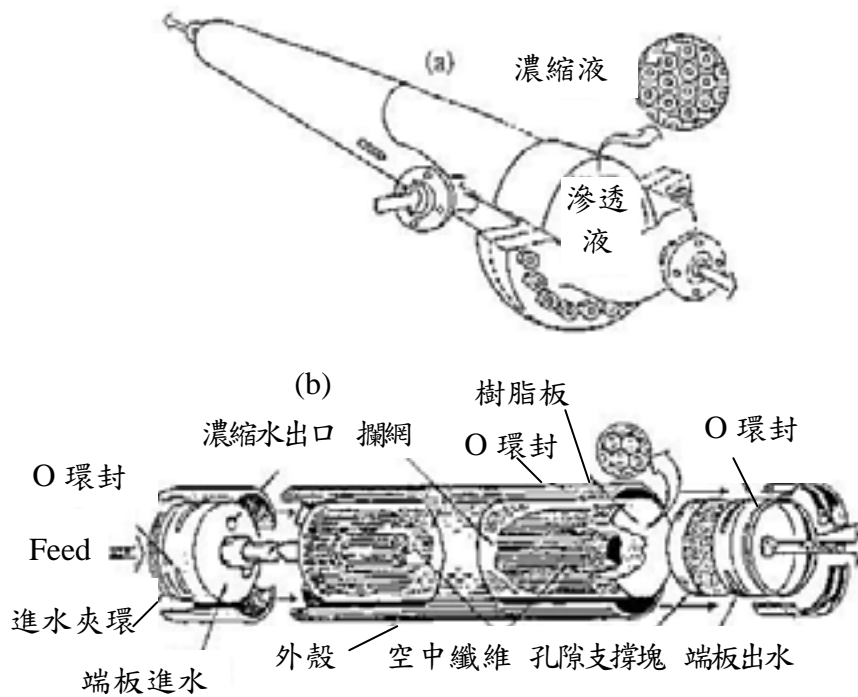
資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.29 管狀型逆滲透裝置示意圖



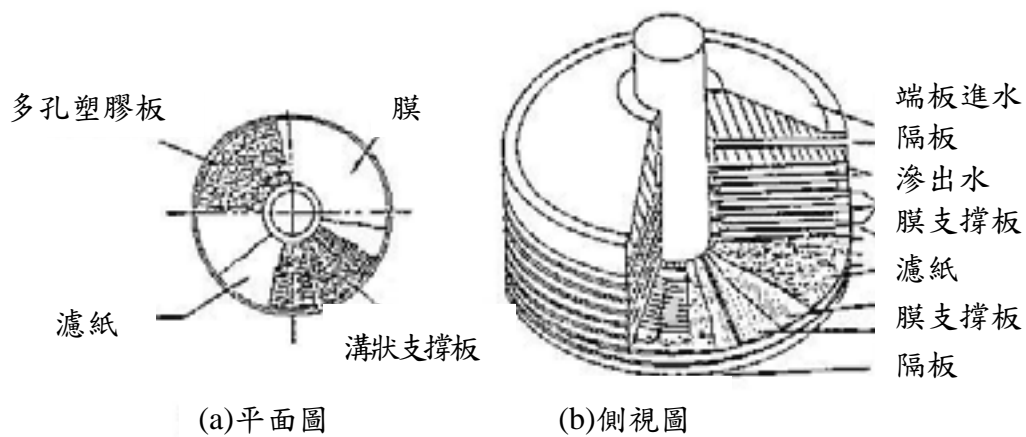
資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.30 螺旋型逆滲透裝置示意圖



資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.31 中空纖維式型逆滲透裝置示意圖



資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

圖 3.32 平板型逆滲透裝置示意圖

以下為四種基本膜組在設計考量上之比較，如表 3.5（以逆滲透膜組為例），以污堵的容易程度比較，中空纖維式遠比螺捲式嚴重，依序又比管狀及平板式更嚴重。

表 3.5 不同逆滲透系統膜組之比較

項 目	膜組設計之比較
系統總費用	管狀及平板式 > > 中空纖維式、螺捲式
設計上彈性	螺捲式 > > 中空纖維 > 平板式 > 管狀
清洗容易情形	平板式 > 管狀 > 螺捲式 > 中空纖維
系統空間要求	管狀 > > 平板式 > 螺捲式 > 中空纖維
污堵容易程度	中空纖維 > > 螺捲式 > 平板式 > 管狀
所需能量	管狀 > 平板式 > 中空纖維 > 螺捲式

關於整體系統設置費用方面（以水源為井水為例），中空纖維式和螺捲式差不多；如為地面水源，由於中空纖維式的污堵程度高，其前處理費用也比較高，管狀及平板式的費用不相上下，但遠超過中空纖維滲透管和螺捲式。以所需空間而言，管狀膜組需最大空間，中空纖維式和螺捲式膜組需最小空間。

螺捲式有一特殊的優點，二到六個膜元件可聯結在單一個壓力容器裡，因此使用一組連接供水，濃縮液和滲透液至壓力容器的管線即可應付高達 2~6 倍的產量。中空纖維膜組，則每一中空纖維單元皆需有一供水入口，一濃縮液出口，一滲透液出口，當大型膜組應用於實際操作時，極大部分將花費在管線連結上。表 3.6 為比較上述四種逆滲透膜薄膜型體之特性、經濟性及操作效能。

表 3.6 逆滲透薄膜型體選擇比較表

特性 型式	薄 膜 單 元 特 性			經濟性		操作效能				
	構 造	單元體積之膜面積 (m^2/m^3)	用途	建造成本	操作成本	回收率	流通量	對懸浮粒子之阻抗性	清理效果	流量控制
螺捲型	<ul style="list-style-type: none"> • 需要外支撐架 • 薄膜織在有針孔的管上且位於壓力管內 • 膜厚 175μm (其中支撐質厚 50μm, 多元酯厚 125μm) • 操作耐壓 800psi, 耐溫 95$^{\circ}\text{C}$ 	大	海水淡化、工業廢水、純水	低	低	佳	大	可	可	可
中空纖維式型	<ul style="list-style-type: none"> • 不需要支撐架 • 中空纖維質位於壓力管內, 出水指膜內流動之水 • 中空孔直徑 42μm, 纖維管直徑 85μm, 膜厚 0.0838mm 	最大	海水淡化	低	低	可	中	可	可	可
管狀型	<ul style="list-style-type: none"> • 需要外支撐架 • 薄膜塞入或附著在小管內許多小管集合在大管內 • 直徑 1/2 英吋的不銹鋼管 • 操作壓力 1,200psi, 溫度 100$^{\circ}\text{C}$ 	最小	工業廢水(食品業、製藥業)	高	高	最佳	大	最佳	最佳	最佳
平板型	<ul style="list-style-type: none"> • 需要外支撐架 • 最古老的結構, 但其薄膜最易被置換 • 膜厚 0.1016mm (膜面厚 1μm, 穿孔組織厚 99μm) 	尚可	廢水處理、食品濃縮	高	低	佳	大	佳	最佳	最佳

資料來源：田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年出版

各類薄膜設備照片如照片 3.1~3.4 所示：



照片 3.1 逆滲透膜（RO）設備現場實體照片



照片 3.2 超濾（UF）設備現場實體照片



照片 3.3 微濾（MF）之設備現場實體照片



照片 3.4 無機膜陶瓷薄膜超過濾處理系統，左邊為過濾膜管照片

3.6 其他純化技術與設備

3.6.1 滲透蒸發

滲透蒸發(PV)為一結合滲透與蒸發兩種程序之膜分離技術，可用來分離傳統方法（如蒸餾）無法分離之混合物，再加上具有操作簡便，節省能源等優點，故廣受重視。滲透蒸發重要之應用是有機溶劑的除水，如去除乙醇、異丙醇、醋酸中的水分來製備高純度的有機溶劑。滲透蒸發另一個重要發展方向是去除水中之有機物，如在醱酵過程中移除乙醇、丁醇等，以提高醱酵效率，亦可用來將廢水中的揮發性有機物(VOC)移除。此外，以滲透蒸發來分離不同有機混合溶液（如benzene/cyclohexane）亦是相當具有價值的應用。

相較於氣體分離，滲透蒸發程序中透過物與膜材間的交互作用力更加強烈，所以在選擇高分子時，高分子與透過物間的親和性扮演十分重要的角色。為了增加透過速率及選擇性，所用的膜材與進料常會有相當的親和性，故膜材會被膨潤，被膨潤膜材的機械強度及對進料的選擇性都會降低，因此高分子在膨潤狀態下的穩定性是相當重要。此外，所分離的液體中常有有機溶劑，因此所用高分子的化學安定性也是十分重要的考量，由於滲透蒸發所用的膜材是緻密膜，尤其是在分離不同有機混合溶液的時候，需要做成非對稱或是複合膜的形式。

在滲透蒸發程序中，不同的應用會採用不同的膜材。一般而言，在除水程序的應用中，因為要增加膜材對水的親和性，主要是採用親水性的高分子；而在去除有機物的應用上，為了增加有機物的透過率（或減少水的透過率），一般是採用較疏水的材質，但並非疏水性高分子就可以選擇有機物；而在分離不同有機混合溶液的系統時，則視所欲分離的物種而定，不過膜材安定性的考量是十分重要的。對除水的程序而言，較親水的膜材確實會有較大的透過速率，但過度親水導致膨潤度太大時，可能會導致機械強度變差及選擇性下降，所以許多親水的膜材均需要交聯。

常用的高分子有 polyvinyl alcohol、polyacrylamide、polyacrylonitrile、cellulose acetate、Nylon-4、polysulfone、chitosan 等。在滲透蒸發程序中，用親水性的高分子選擇水是理所當然的，但即使用疏水性的高分子，常常也會選擇水。主要的原因是水分子要比有機溶劑分子小，從擴散的角度來看，一定是水會優先透過，所以即使是疏水性極強的高分子如 TPX，也是選擇水的薄膜。能夠選擇有機物的疏水性高分子並不多，商業化薄膜所採用的是 PDMS(polydimethylsiloxane)，對許多有機物的水溶液而言，PDMS 的選擇性不錯，但對乙醇—水溶液而言，PDMS

雖可選擇乙醇，但選擇性並不高，在 PDMS 材料內加入 silicalite(多孔性的 silica)，可大幅提高 PDMS 對有機物的選擇性。此外，PTMSP 是另一個會選擇有機物的高分子。至於不同有機混合水溶液的分離，膜材化學安定性是十分重要的考量，通常採用的高分子有 polyamide 及 polyimide 等。滲透蒸發在工業上最主要的應用還是有機物的除水，在此方面商業化的薄膜有 GFT 膜，GFT 膜是 PVA 及 polyacrylonitrile 的複合膜，以 polyacrylonitrile 為支撐層，在上面塗佈 PVA，再將 PVA 交聯。

基於省能源及設備簡單之特點，滲透蒸發程序在分離共沸物、熱敏感混合物和沸點相近溶液方面被廣泛應用。其分離程序主要分成三步驟，包括某一成分溶解而進入薄膜中、於薄膜中傳送以及在薄膜之下游界面揮發，同時被帶離薄膜。其優點為：

- (1)操作簡單，且節省能源，又不占空間。
- (2)易於分離共沸物，可應用於多成分含水混合物之分離。
- (3)可處理多重廢溶劑，且不致造成二次污染問題。

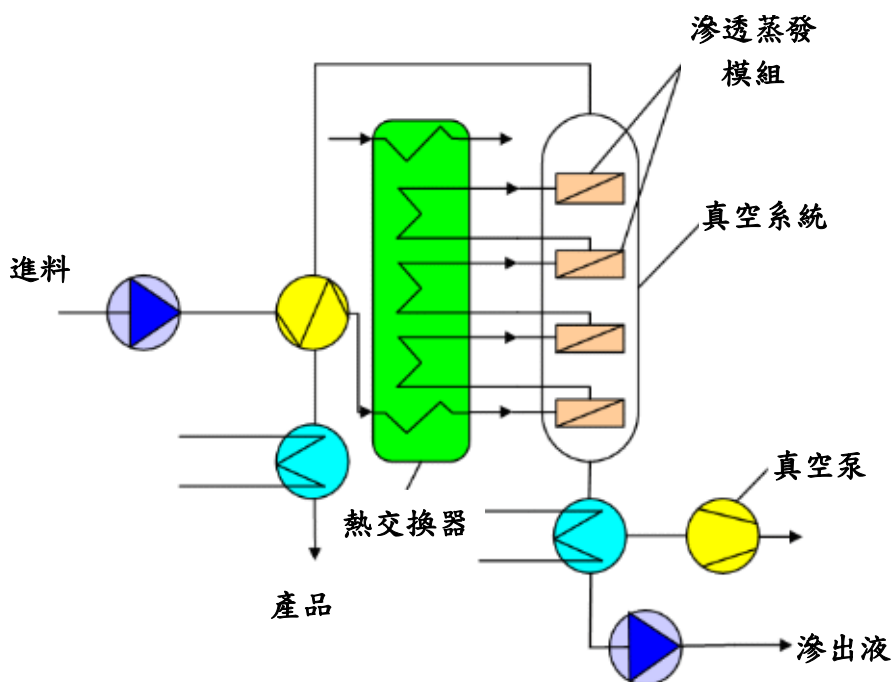
又可以經由滲透蒸發技術分離或純化之產物如表 3.7，而瑞士 Sulzer Chemtech 公司典型之滲透蒸發流程及其實廠設置如圖 3.33 及 3.34 所示。

表 3.7 可由滲透蒸發技術分離或純化之產物

種類	化學式	種類	化學式
醇類(Alcohols)	—	酯類(Esters)	—
甲醇(Methanol)	CH ₄ O	醋酸甲酯(Methyl acetate(MeAc))	C ₃ H ₆ O ₂
乙醇(Ethanol)	C ₂ H ₆ O	醋酸乙酯(Ethyl acetate(EtAc))	C ₄ H ₈ O ₂
丙醇(Propanol(both Isomers))	C ₃ H ₈ O	醋酸丁酯(Butyl acetate(BuAc))	C ₆ H ₁₂ O ₂
丁醇(Butanol(all Isomers))	C ₄ H ₁₀ O	醚類(Ethers)	—
戊醇 (Pentanol(all Isomers))	C ₅ H ₁₂ O	3 丁基甲醚(Methyl tert-butyl ether(MTBE))	C ₅ H ₁₂ O
環己醇(Cyclohexanol)	C ₆ H ₁₂ O	3 丁基乙醚(Ethyl tert-butyl ether(MTBE))	C ₆ H ₁₄ O
苯甲醇(Benzyl alcohol)	C ₇ H ₈ O	異丙醚(Di-isopropyl ether(DIPE))	C ₆ H ₁₄ O
酮類(Ketones)	—	四氫呋喃(Tetrahydro furan(THF))	C ₄ H ₈ O

丙酮(Acetone)	C ₃ H ₆ O	二氧陸園(Dioxane)	C ₄ H ₈ O ₂
甲 基 乙 酮 (Butanone(MEK))	C ₄ H ₈ O		
甲 基 異 丁 酮 (Methyl isobutyl ketone(MIB K))	C ₆ H ₁₂ O	有機酸類(Organic Acids)	—
芳香族類(Aromatics)	—	醋酸(Acetic acid)	C ₂ H ₄ O ₂
苯(Benzene)	C ₆ H ₆	腈類(Nitriles)	—
甲苯(Toluene)	C ₇ H ₈	乙腈(氰化甲烷)(Acetonitrile)	C ₂ H ₃ N
酚(Phenol)	C ₅ H ₆ O		
胺類(Amines)	—	脂肪族化合物類(Aliphatics)	From C ₃ to C ₈
三乙基胺(Triethylamine)	C ₆ H ₁₅ N	鹵化碳氫化合物類(Chlorinated hydrocarbons)	—
吡啶(Pyridine)	C ₆ H ₅ N	二氯甲烷(Dichloro methane)	CH ₂ Cl ₂
苯胺(Aniline)	C ₆ H ₇ N	四氯乙烯(Perchloroethylene)	C ₂ Cl ₄

資料來源：http://www.sulzerchemtech.com/eprise/SulzerChemtech/Sites/products_services/pervap.html



資料來源：http://www.sulzerchemtech.com/eprise/SulzerChemtech/Sites/products_services/pervap.html

圖 3.33 瑞士 Sulzer Chemtech 公司典型之滲透蒸發實廠流程圖



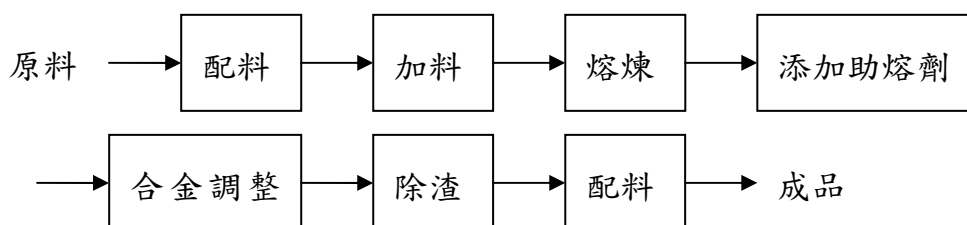
資料來源：http://www.sulzerchemtech.com/eprise/SulzerChemtech/Sites/products_services/pervap.html

圖 3.34 瑞士 Sulzer Chemtech 公司典型之滲透蒸發實廠

3.6.2 金屬冶煉

1. 製程與原理

目前應用於廢棄物之金屬冶煉純化回收技術方面，純粹係用純原料或廢料以熔爐進行熔解、氧化、還原等冶煉鑄造流程，其典型的金屬冶煉鑄造程序如圖 3.35 所示。



資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，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，民國 84 年 5 月

圖 3.35 典型的金屬冶煉鑄造程序

(1)配料

原料來源可能包括原料錠、工廠自身廢品、外購或進口廢料任一種或二種以上混合料；由於各種原料的合金成分不盡相同，為了達到成品規格的需求，不同的原料常須先經過秤重後，再決定加入熔爐的物料量，由於最後尚有合金調整的步驟，所以加料量無須精密控制。但若純化程度需求很高，則必須再經過精煉之步驟，加以純化回收。

(2)加料

加料系統及進料方式視熔爐型式、大小及原料種類等因素而異，小型熔爐如坩堝爐、小型感應爐多以人工方式加料；大型爐如電弧爐、反射爐、大型感應爐等等常以吊車、加料機或堆高機等機械方式進料，加料時視原料的虛比重不同，可能在熔煉前加料一次，即可符合熔爐的容量或是在熔煉過程中仍須持續進料。

(3)熔煉

當原料加入熔爐後，即開始加熱熔煉的製程。而使用熔爐的型式及數量視原料、產品的種類、用量、品質及生產規模等因素所影響。在生產製程中，熔爐主要有兩種用途，一係作為熔解原料用，另一個用途係作為保溫澆鑄用。

(4)助熔劑添加

在熔煉過程進行中，一般都須適時添加不同用途的助熔劑及造渣劑。助熔劑及造渣劑之添加與否、添加種類、用量，受原料的種類、熔爐大小、產品品質、爐渣再利用及工安方面等因素影響。

(5)合金調整

合金調整視產品需求而定，為確保產品品質能符合要求，必須以分光儀來檢定熔融液中之合金成分，當合金中某一成分含量不夠時，即加入該成分之原料以調整熔融液中之合金成分，以符合需求。但若純化程度需求很高，則不須合金調整步驟，直接進行精煉之步驟，加以純化回收。

(6)除渣

熔爐熔煉過程中，原料中的雜質、不純物、原料中成分會形成浮渣(dross)浮於熔融液液面上方，再進行澆鑄工作前，必須先將該層浮渣刮除，浮渣之刮除在大型爐方面係以傾倒之方式進行，而在小型爐方面一般係以人力或堆

高機操作刮刀將浮渣刮至容器中以便搬運。浮渣形成與原料特性、熔爐型式、助熔劑及造渣劑使用等因素有關。

(7)澆鑄

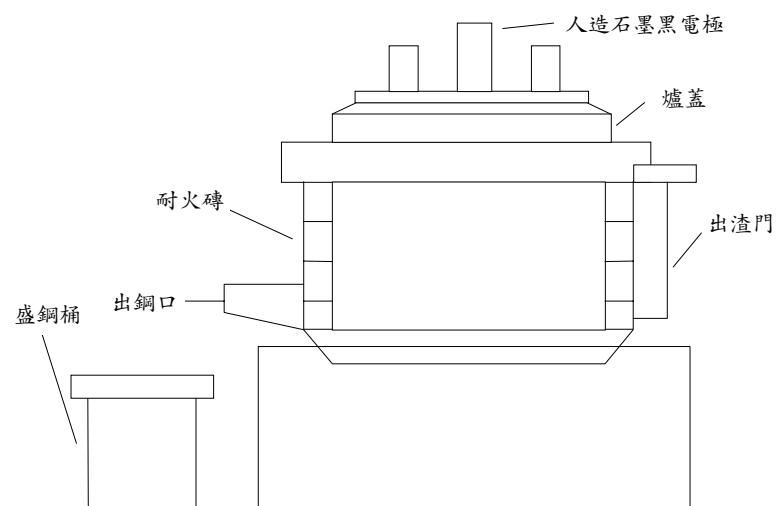
熔煉過程完成後，即進行澆鑄工作，由於澆鑄時熔液溫度會逐漸降低，熔煉過程溫度一般皆高於澆鑄溫度。澆鑄方式視鑄件種類、熔爐型式等因素影響，可能以流道澆鑄或以人力持杓舀澆鑄、吊車懸吊澆桶或用機械手臂澆鑄。

2.熔爐簡介

在金屬冶煉純化技術方面，熔爐是一必備的設備，且目前較常應用於廢棄物回收使用之熔爐為電弧爐、坩堝爐、反射爐及感應爐等，以下分別加以介紹：

(1)電弧爐(electric arc furnace)

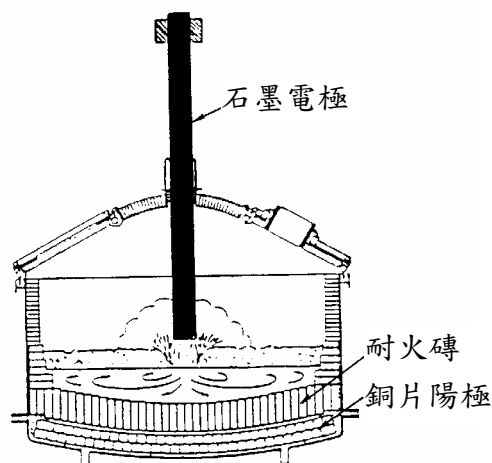
電弧爐爐體可區分為三電極交流電弧爐及單電極直流電弧爐。三電極交流電弧爐構造如圖 3.36，主要是由三支人造石墨電極、爐蓋與爐體等部分組成。三電極交流電弧爐擁有三支石墨電極棒用於輸入三相交流電力，石墨電極通入電流產生電弧，由於電弧溫度高達 $1,600^{\circ}\text{C}$ 以上，足以將鋼鐵原料熔化進行煉鋼程序。爐蓋上設有三孔供電極棒進出爐體之用，由於電弧爐煉鋼一般採用爐頂加料，故爐蓋多為移動式，以便於加料時旁移。爐體為承裝廢鋼原料之主要部分，為避免高溫對爐體造成損害，通常於爐內側加裝耐火磚。



資料來源：電弧爐煉鋼業環保工安整合性技術手冊，經濟部工業局，財團法人中技術社編印，民國 89 年 12 月

圖 3.36 三電極交流電弧爐構造圖

單電極直流電弧爐如圖 3.37 所示，構造上與傳統電弧爐之最大不同為僅有單一電極，且爐底鋪設銅片做為陽極（爐底電極）。銅片上設置耐火磚，為避免影響電流之傳導，每一耐火磚之底部與側面均裝置 L 型鐵片以增加導電度。三電極交流電弧爐由於電極棒間之電磁斥力，使得熱能之傳導遭受干擾而不均勻，新式單電極直流電弧爐以單電極直流電力輸入，則可克服因電磁斥力所造成之熱能傳導受干擾導致不均勻之現象。由於爐蓋僅有一開口供電極棒出入，熔煉過程爐內噪音之外散情形可被降至最低。由於電流須穿越熔融鋼液而到達爐底之銅片陽極，鋼液經此一電流擾動而可達成均勻攪拌之目的，此外，國內單電極直流電弧爐皆配合偏心爐底出鋼方式，以簡化爐體設計，減少機械設備，達到減化程序提高品質功能。



資料來源：電弧爐煉鋼業環保工安整合性技術手冊，經濟部工業局，財團法人中技術社編印，
民國 89 年 12 月

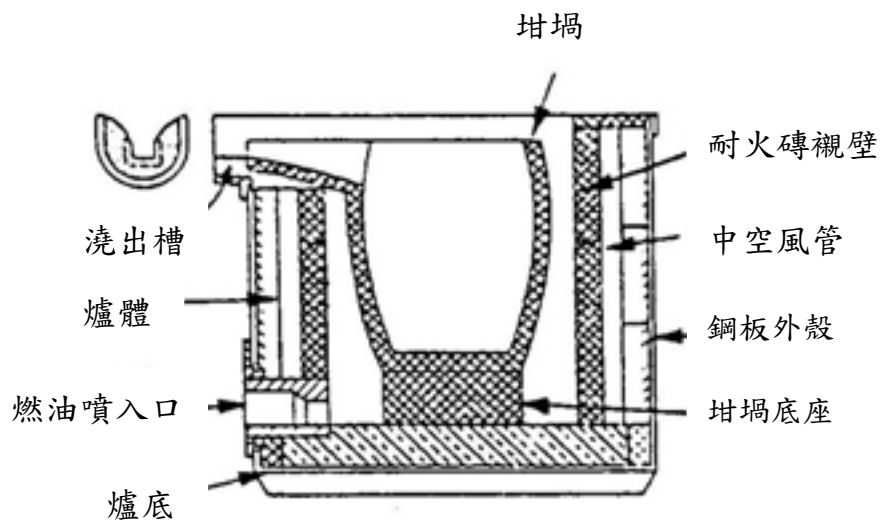
圖 3.37 單電極直流電弧爐構造圖

(2) 坩堝爐(crucible furnace)

通常含有圓形鋼製外殼，襯有 75~127 mm 之耐火材料、內擺坩堝。燃燒器置於耐火材料襯套之內側，所失之熱由坩堝傳導致欲熔之金屬，以便熔化金屬；坩堝爐之剖面圖如圖 3.38 所示。一般商業用途之坩堝爐有兩種：標準型及傾倒型(如圖 3.39 及 3.40 所示)；其差異在於熔液之運送，一以杓舀，一為直接傾倒澆鑄。坩堝爐之坩堝一般有石墨製、鑄鐵製或鋼製及碳化矽與黏土燒結而成等不同材質。

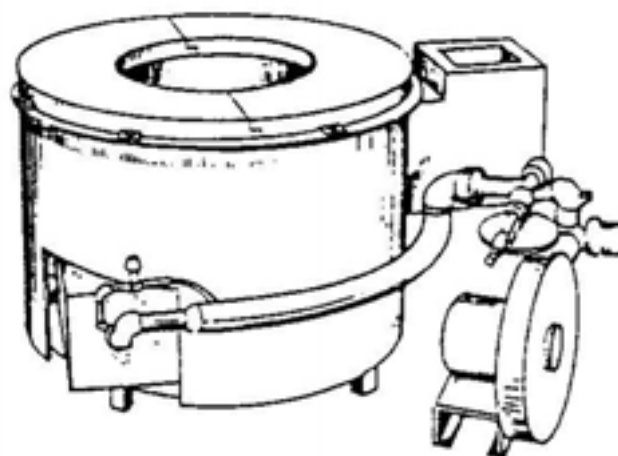
(3)反射爐(reverberatory furnace)

反射爐由燃料直接燃燒，火焰和燃燒產物所產生之輻射熱使爐床上的金屬材料熔化，主要由加熱設備與耐火及絕熱材料所構成，此種爐體熔煉量較大由 900 公斤至 90 公噸皆有。熔爐通常為固定型，主要為單室或含預熱室之雙室反射爐，而進料方式可由前端爐口添加及由煙道基部開口進料兩種，如圖 3.41 及 3.42 所示。



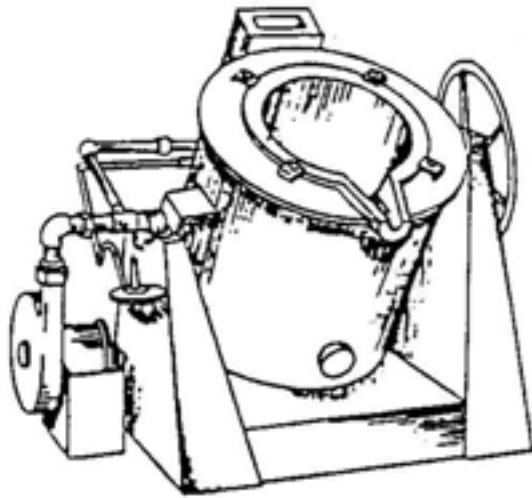
資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，民國 84 年 5 月

圖 3.38 坩埚爐爐體剖面圖



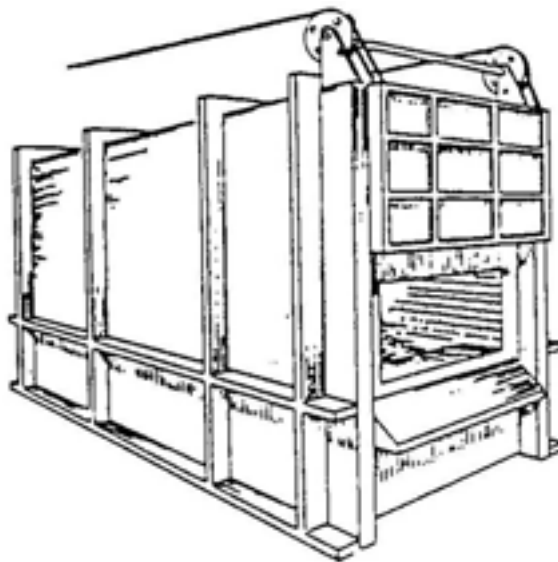
資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，民國 84 年 5 月

圖 3.39 標準型坩埚爐



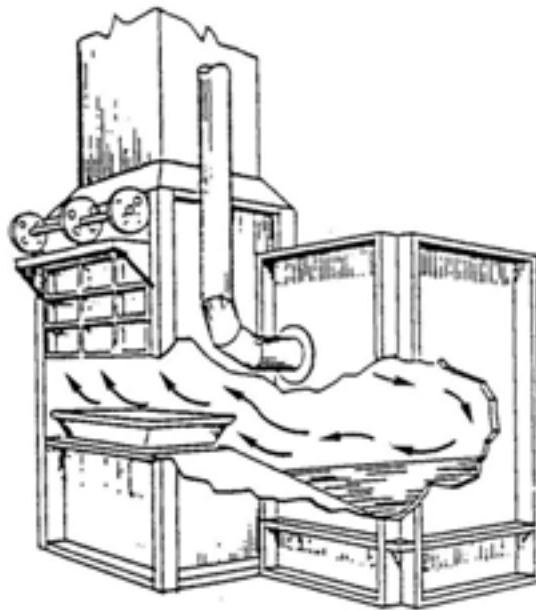
資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，民國 84 年 5 月

圖 3.40 傾倒型坩堝爐



資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，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，民國 84 年 5 月

圖 3.41 前端加料之單室反射爐

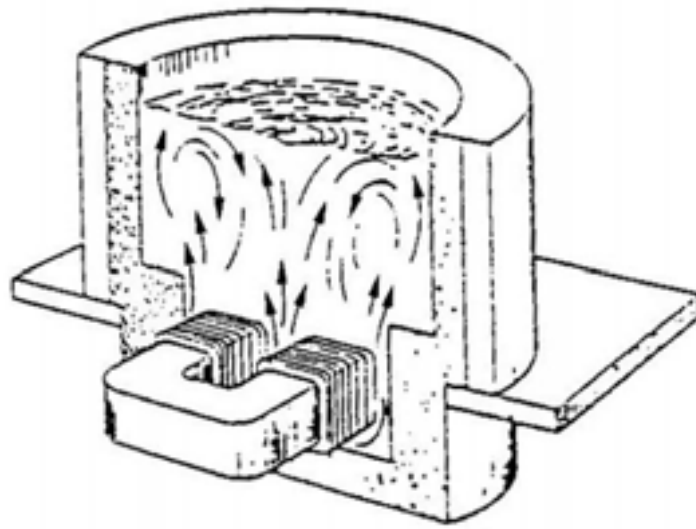


資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，經濟部工業局工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印，民國 84 年 5 月

圖 3.42 含預熱室之雙室反射爐

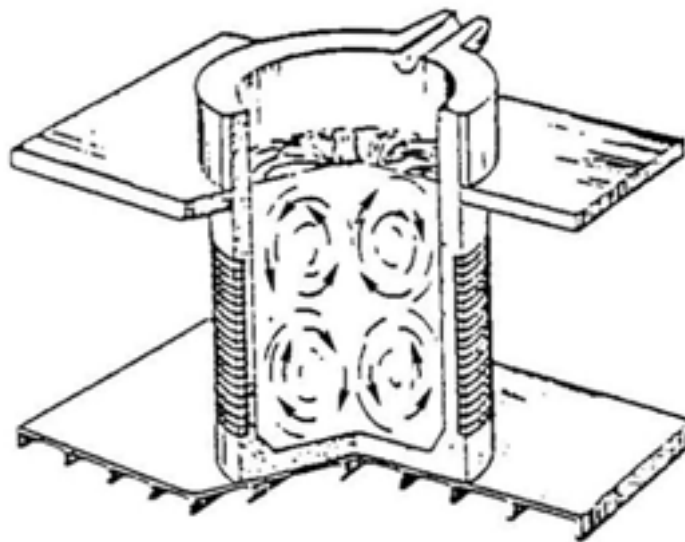
(4)感應電爐

感應爐係將交流電通於爐體外圍之冷銅線圈，而以加入於耐火材料作成之坩堝中之金屬二次線圈，由於第一次線圈之磁力線感應作用，坩堝內之金屬材料產生二次感應電流，由材料本身之電阻而使金屬逐漸發熱而熔化。感應電爐一般以電源頻率高低，分成低、中、高週波感應爐；低週波感應爐頻率為 50/60 Hz（赫茲），中週波感應爐頻率為 180 Hz，高週波感應爐頻率為 500~3,000 Hz。低週波感應爐一般應用於鑄鐵及非鐵金屬的熔化用。中週波感應爐因熔化效果介於高、低週波爐之間，一般較少採用。高週波感應爐因熔化效果最高，一般以熔合金鋼為主。低週波感應爐又可分為有心感應爐與無心感應爐。有心感應爐及所稱之槽溝型感應爐，其感應線圈沉浸於熔液內，如圖 3.43 所示；無心感應爐及一般所謂坩堝型感應爐，如圖 3.44 所示。



資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，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，民國 84 年 5 月

圖 3.43 槽溝型感應爐



資料來源：非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，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，民國 84 年 5 月

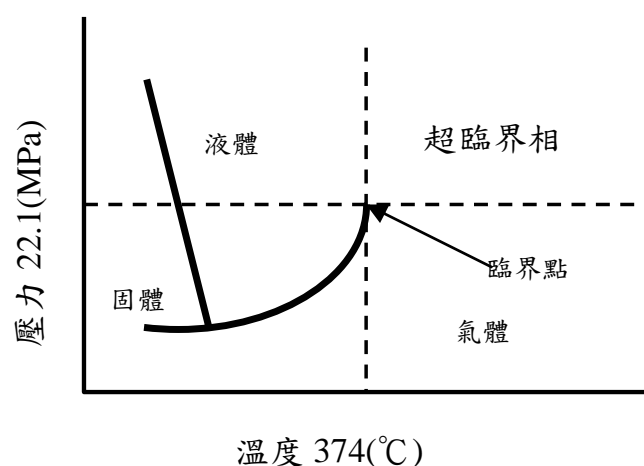
圖 3.44 坩堝型感應爐

3.6.3 超臨界水氧化技術

超臨界水氧化系統的研究肇始於 1970 年代，1980 年代 General Atomics（簡稱 GA）公司利用早期 MIT 的有機物油氣化研究，開始發展 SCWO，及至 1992 年終於獲得第一張從美國國防部來的訂單合約處理銷毀化學武器。1992~1998 年間美國國防部大力資助 MIT、U. of Delaware、U. of Texas-Austin 進行相關的基礎研究，尤其是化武銷毀與高能廢材的處理方面。

世界各國有關超臨界水氧化應用實例，美國方面有 ECO Waste Technologies（簡稱 EWT）公司、Foster Wheeler 公司、General Atomics 公司、美國空軍發展處理廢彈藥、海軍發展處理艦艇的有害廢液、陸軍發展處理毒性物質。日本方面有 Shinko Pantec（簡稱 SP）公司、Kobe Steel 公司、Organo 公司。歐洲方面有德國的 Forschungszentrum Karlsruhe 公司、法國的 CEA 公司與 CNRS 公司、瑞士的 Chematur Engineering AB 公司等。

日本此項技術（Super Critical Water Oxidation, SCWO 技術）是以超臨界水之條件 374°C 、3,205 psi 壓力（如圖 3.45 所示），將高 COD 廢液與下水污泥加以完全氧化，成為無害之 CO_2 、 N_2 、 H_2O 及無機鹽類(Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-})等（如照片 3.5 所示），並可回收熱能。此處理廠為世界最大之處理量 $1.1 \text{ m}^3/\text{hr}$ （如照片 3.6 所示），位在日本神鋼公司新技術研發中心內，且實際操作已達 1,000 小時以上。



資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

圖 3.45 超臨界水之示意圖

此項技術可適用三大類之污染物處理上：

1.有機性廢液（含特高濃度及難生物分解之物質）：

如：化工廠及食品工廠廢水廢液、油水混合之廢液及廢油。

2.有機性污泥：

如：污水下水道處理後之脫水污泥、紙漿污泥、化學工廠污泥。

3.難生物分解性之化學物質：

如：PCB 等有機鹽類化合物、熱硬化樹脂。

在日本目前實際處理案例有 6 項，其污染物之種類及處理效率，如表 3.8 所示，日本 SCWO 技術應用實績表，其有機物去除率均可在 99% 以上。

表 3.8 日本 SCWO 技術應用實績及其處理成效表

污染物質	分析項目	濃度 (mg/L)	分解率 (%)
甲醇廢液	COD _{Mn}	40,800	99.99
污水下水道處理後之脫水污泥	COD _{Cr}	36,000	99.9
	TS	32,400	—
紙漿污泥 1	COD _{Cr}	54,732	99.9
	TS	33,353	57.8
紙漿污泥 2	COD _{Cr}	70,000	>99.9
廢溶劑	COD _{Cr}	412,600	99.6
含氨氮類廢液	TOC	15,000	>99.9
	T-N	15,000	99.9

日本神鋼公司新技術研發中心內實廠介紹：

廢液處理量：1.1 m³/h；

運轉壓力：23 ～ 26 Mpa；

運轉溫度：500 ～ 600 ℃，系統啟動後約 2.5 小時可達運轉溫度；

批次操作時間約 10 小時；

管式反應器：管徑：25A ～ 40A，長約 300 m；

處理之下水道污泥特性，如表 3.9 所示。

表 3.9 下水道污泥特性分析表

項目	濃 度	
污泥濃度	3.2 ~ 5.2 %	
污泥 COD _{Cr} 濃度	34,000 ~ 53,000 ppm	
污泥元素成分	元 素	組成重量比 wt%
	C	41.00
	H	5.50
	O	24.00
	N	7.80
	S	0.65
	Cl	1.20
	P	1.80
	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ & etc.	18.00
	合計	100.00

處理流程如圖 3.46 所示，下水污泥經高壓泵先輸送到熱交換器，接受反應器反應後反應產物之餘熱，再經預熱進入反應槽，同時也注入氧氣，在反應器反應後排出，進行熱交換、冷卻及氣液分離，即完成整個程序，流程原理簡單。

由圖 3.47 顯示反應器各時程下之溫度與壓力變化關係，總反應時間為 10 小時，啟動階段需 2.5 小時，初始壓力即控制在 24 MPa，溫度逐漸由常溫加溫到 400°C，再注入氧氣及下水污泥進入處理階段，處理階段共 5 小時，前一小時是將溫度由 400°C 加溫至 570°C 左右，後 4 小時為穩定操作階段，其中污泥停留在反應器之時間僅 1 分鐘，管狀反應器之長度達 300 m，其各長度之溫度分布如圖 3.48 所示，可清楚看出在 60 m 長度內溫度由 400°C 上升到 550°C。污泥處理後即停止污泥與氧氣之注入，以 2.8 小時之時間作自然降溫，之後再做洩壓之操作。由圖 3.49 顯示反應器溫度達 500°C 以上時，其 COD 之去除率可達 99.5% 以上。此系統經 1,000 小時之操作，發現在前處理上，需去除直徑在 1 mm 以上之固形物。由於系統是在高溫高壓下進行，因此材料腐蝕之考量需更為嚴謹，又本系統處理之成本約為焚化處理的三分之二，且無二次污染之問題。



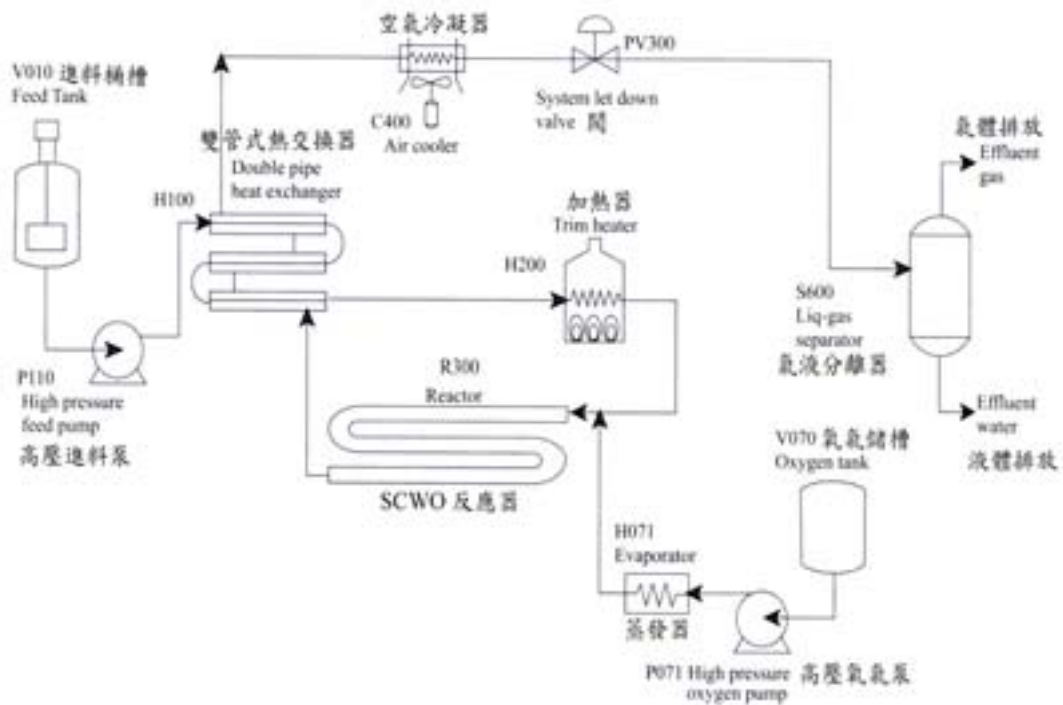
資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

**照片 3.5 SCWO 處理下水污泥之效果：
左邊為下水污泥，右邊為處理後之出流水**



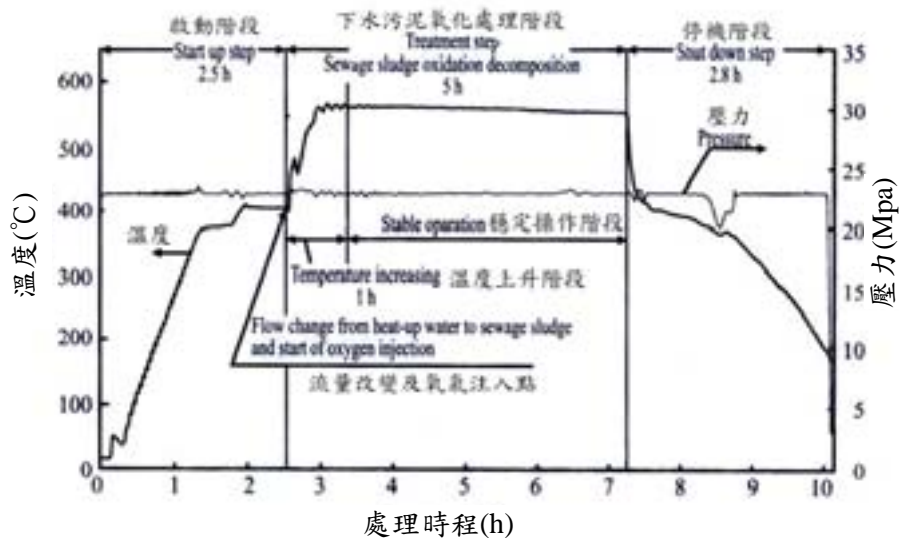
資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

**照片 3.6 SCWO 超臨界水濕式氧化技術處理下水污泥
之實廠現勘(處理量 $1.1\text{m}^3/\text{hr}$)**



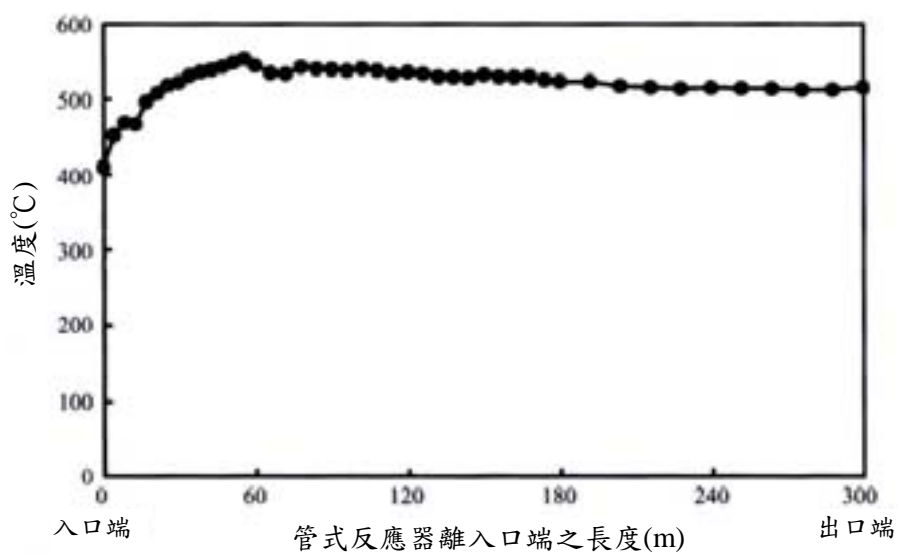
資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

圖 3.46 日本神鋼公司 SCWO 超臨界水處理實廠流程圖



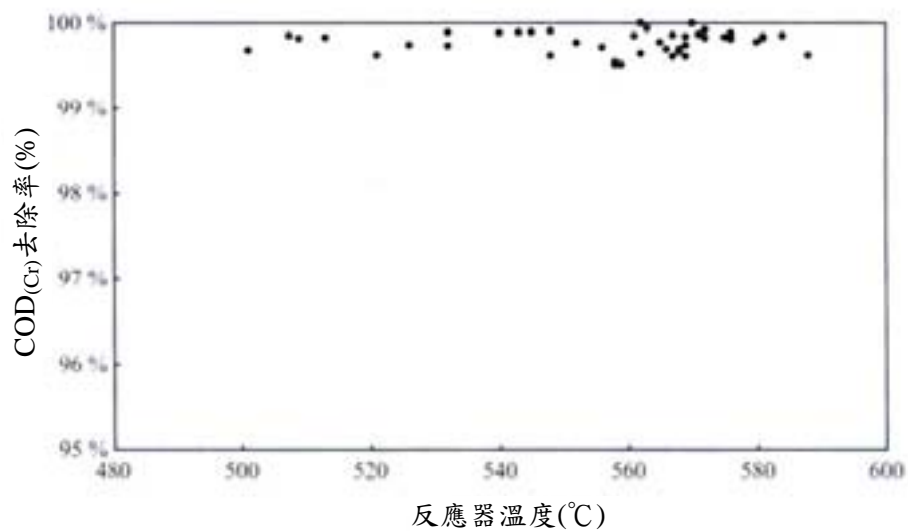
資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

圖 3.47 反應器各時程下之溫度與壓力變化關係



資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

圖 3.48 管式反應器各長度之溫度分布



資料來源：日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，2002

圖 3.49 COD 去除效率

第四章 純化技術評估與設備選用程序

4.1 純化技術評估流程

4.1.1 投資計畫

資源化產業泛指將一般生產事業於其生產程序中，將產生的廢棄物進行回收再利用為目的之一種產業，在回收再利用的過程，可將該廢棄物進行轉化、分離、提純，而獲得各種不同利用價值產品的一種產業，一般生產事業因利用生原料(Raw Materials)產製相關製品，故可稱為動脈工業，而資源化產業因原料來源為所謂的廢棄物或稱再生資源，故可稱為靜脈工業。因應動脈工業產品及製程之多元性，及其對應相關環保法規的規範，靜脈工業呈現更複雜的變異多元性。因此，要興建或擴建一座資源化再生工廠，就必須有效地評估建廠投資的內部資源條件及外在環境影響因素。所謂內部資源條件，就是公司目前或未來營運狀況、現場的人力資源、研發能力、市場開發推廣能力、產品流通經銷能力等，而外在環境影響因素就是有關原料來源的變化、市場銷路變化、競爭者的動態、客戶的需求、環保法規變化、科技的發展、金融及政治的動盪程度、景氣循環因素等等。如此經由投資計畫書詳細的評估，可分析比較投資的效益及製程技術的選定。

資源化再利用製程之目的，乃在於將廢棄物經由資源化再利用技術，轉化為有用的物質，其中為了分離雜質，純化為有用的相關產品，純化技術為資源化再利用製程主要的功能，因此，資源化再利用技術亦可稱為純化技術，該純化技術之設計，可經由圖 4.1 之設計階段完成之。其中主要步驟為：(1)資料收集(2)基本設計 (3)細部設計 (4)成本分析。一件工程投資案，涉及之技術資料非常的廣泛，因此，充足的掌握資料及資訊，是工程投資案成功的關鍵。根據手邊掌握的資料，經由詳細運算比較分析，轉化為可利用的技術數據(data bank)，此為基本設計主要的功能。細部設計係將前面所得之技術數據，在經過實務的處理，使之形成實際硬體可利用的圖表資料，以為施工組裝之根據。最後整個純化技術程序，被逐次完成，可提供投資額度及利潤之成本分析。

4.1.2 資源化純化程序設計

一般商業化之生產資源化再利用程序，大致可區分為七階段：(1)原料

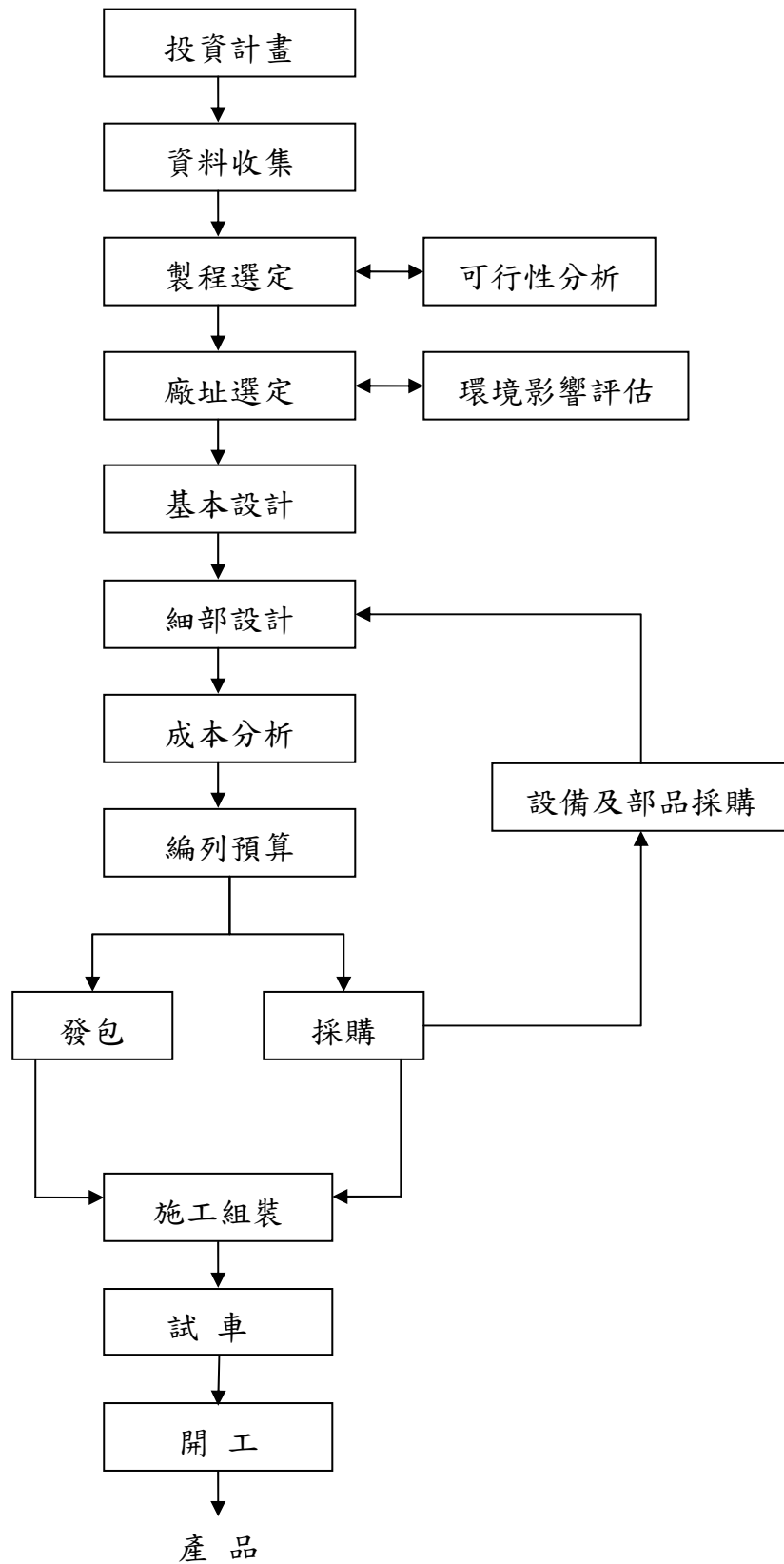


圖 4.1 投資計畫流程圖

(廢棄物或稱再生資源)儲存 (2)原料預處理 (3)轉化反應 (4)反應物分離及產品純化精製 (5)回流為反應物 (6)產品儲運 (7)管末處理設施。可用圖 4.2 之流程圖表示，而反應物分離及產品純化精製為該再生程序的核心階段。

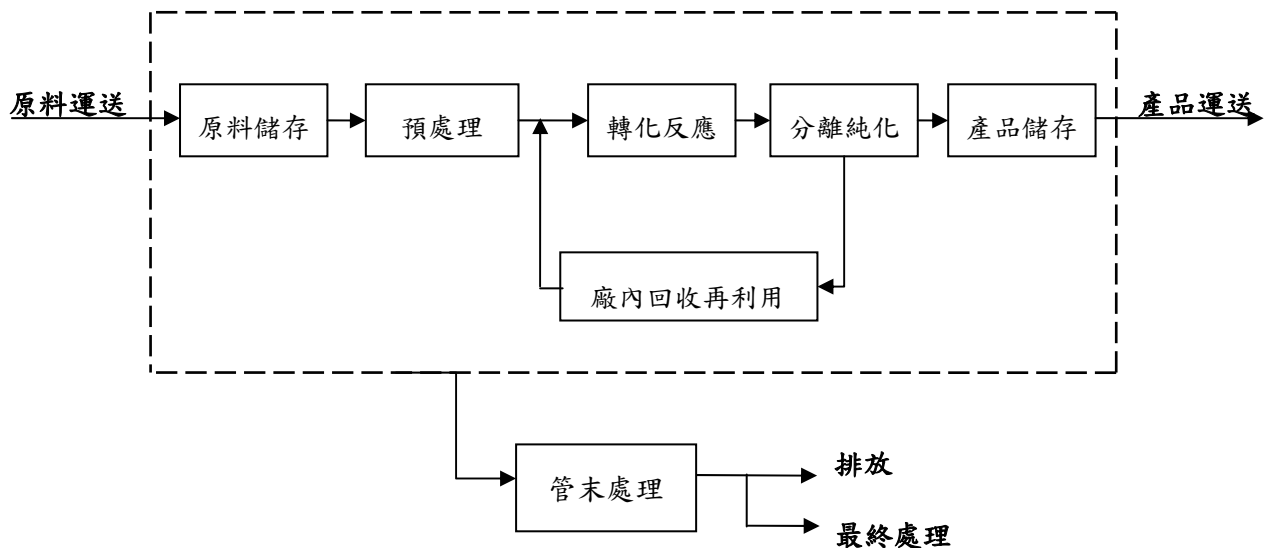


圖 4.2 資源化再利用工廠簡易程序圖

資源化純化工廠之設立，除以解決環境問題，促進生態保育為目的外，當以營利為主要目標。因此資源化純化程序之設計，需要具有操作可靠性、環保安全性及經濟獲利性。因此，資源化純化程序設計須經由嚴謹的過程，以完成之。一般來說，就是將上節所言的投資設計理念融入下列六個執行階段，簡單說明如下：

1. 製程發展(process development)

資源化純化製程大略可區分為主要設備(main process unit)、輔助設備(auxiliary process unit)及附屬設備(off site facility)三部分組成。主要設備是指構成該資源化純化程序的主幹設備，例如：轉化反應器、蒸發去水分離的蒸發器、蒸餾純化的蒸餾塔、吸附脫附分離的吸附塔、氣液吸收分離的吸收塔、精煉純化的薄膜分離器...等等，均是主要設備。輔助設備是指能使主要設備功能完全發揮，而不可或缺的相關設施。例如：銅污泥回收銅離子之硫酸配料設備，或燒鹼溶液配料設備，油脂氫化純化程序的氫氣製造設備。另外，附屬設備指所有顧及全體製程的效率，並能發揮協調各部門之功能，所必須的所有相關設備，

一般包括再生資源物質之裝卸設備、儲存設備、物料倉庫、辦公室、操作控制室、實驗室、空調冷卻相關設施、純水系統、供電系統、照明系統.....等等，均可稱之。

製造程序的修改或創新，是具有高度專業知識及複雜的議題，一般而言，就製程的發展或較大的製程修改，均須先借助基礎理論探討及實驗室的基礎實驗，如此，以基礎理論確認再利用方法的可行性，然後依實驗成果及實驗步驟，確定資源化再利用方法的程序後，畫出大概資源化純化製程步驟圖，然後再以試驗工廠(pilot plant)去驗證實驗室實驗數據，從而模擬再利用實務生產的可行性，一旦試驗工廠驗證成功後，則進一步收集更廣泛的相關資料，作為資源化再利用程序實廠化放大(scale up)設計，並確定將來的操作保養手冊等相關資料及備份文件。在製程發展的過程裡是非常繁雜，且需具有高深的專業相關知識。故為了從設計開始到製程完全能順利進行，必須有一嚴密的計畫及專案人員，因此，該專案人員需具備各種不同相關知識領域的工程師，在組織團隊的運作下，完成投資計畫相關工作，讓製作程序被發展出來。

2. 質能計算

資源化程序發展後，可依程序產能發展的目標，將程序進行的每一步驟逐次利用圖示方法表示出來，如此構成程序流程圖，一般圖示的方法有：

- (1)簡易流程圖：包括方塊流程圖、程序流程圖及圖畫式流程圖。
- (2)工程流程圖(piping and instrument flow diagram)。
- (3)公用流程圖(utility flow diagram)。

藉由上述之流程圖，針對產能之不同，做出質能計算，由運算結果可以清楚該產能下，物料經由每一單元步驟時的物料量。進而依照各種相關知識，逐次計算每單元的操作條件，以便未來營運的參考。

3. 儀控設備設計

工程流程圖是一般設計工程時較常用的一種流程圖，在繪製該流程圖時，可同時在圖上規範管線及儀器等相關位置，並建立儀器使用資料表(data sheet)以供於後面細部設計階段時使用之依據。

4. 方法及機械規範

由流程圖中，可規範出重要設備及輔助設備之相互關係，並由質能計算，

逐次規範各設備的操作條件，然為了實務操作的安全性，需進行方法及機械的規範。方法規範包括純化方法程序說明、設計基準、純化製程成效保證基準(basic for performance guarantees)。而機械規範包括所有資源化設備及裝置的製造準則及尺寸大小資料表(equipment data sheet)。一般商用化程序工廠使用的規範，如表 4.1 所示。

表 4.1 一般工廠使用的機械規範

設 備	規 範
壓力容器或一般設備	ASME , ASTM , AWS , JIS
泵浦	API , ANSI , ASTM
壓縮機	API
送風機	AMCA , ASME , API , ASTM
熱交換器	TEMA , API , ARI , ASME ,
鍋爐	ASTM
加溫爐	ASME
馬達	API , ASME
透平機(TURBINE)	NEMA , UL
管線	API
電氣控制及配線	ANSI , ASTM
儀器控制	IEEE , API , NEMA , NEC , UL
材料及實驗	ISA , API , UL , NACE
保溫	ASTM , UL , NACE
油漆	ASTM , AA , UL
建築結構	中華民國建築法規
工業安全衛生	中華民國工業安全法令
環境污染	環保署相關法規
再生資源再生利用	經濟部工業局相關法規

5. 輔助性規範

在製作程序設計中，因在安全考量上，依國家所訂的相關法規，做出了機械設備規範，但在實務生產上，必須考量各種工安衛生及操作人體工學的相互情況，制定輔助性之規範，以加強製作程序設計及操作方面之需求。一般因特別需求而制定輔助性之規範。

6.細部設計(detailed design)

資源純化製程設計之執行，經由前面的五個階段，均可稱為基本設計(basic design)。然而為了將純化製程之理念，能落實為可行性之操作設備，需進行細部設計。利用基本設計所發展出來的種種技術資料(data sheet)，逐次轉成可施工的工程圖樣，使施工單位可根據設計單位提供之各種工程圖及規範，依圖施工於規定的廠房位置上。

4.1.3 純化程序評估

工廠製程程序之操作，首重安全，而一般製程會造成事故的因素很多，可歸納為：(1)反應性 (reactivity) (2)可燃性 (flammability)(3)蒸發性 (evaporability) (4)熱敏感性 (thermal sensitivity) (5)毒性(toxicity) (6)腐蝕性 (corrosion) (7)溫度壓力控制 (temperature and pressure control ability) (8)電氣 (electricity) (9)廠區特殊狀況 (site special condition)。因此，對於純化製造安全性的考慮評估，於設計進行時之質能計算階段，必需詳細的建立相關物質安全資料表(MSDS)，以供細部設計之參考。又於基本設計時，對於方法及機械規範，更要確實依據相關法規處理，必要時輔助性規範更要清楚的陳列，並加強規範。於細部設計時，將基本設計之相關安全性規範要求，清楚地呈現在施工工程圖說中。

純化技術程序除了安全性考量外，也須考慮資源化操作效率，無效率的純化程序，雖可暫時解決動脈工業的最終廢棄物問題，但仍大量污染生態，故期望純化程序要具有高效率的操作能力。為評估純化程序之操作效率，可依程序及各單元之質能計算，建立操作指數(operating index)，例如每單位產品使用多少的原料、蒸氣、電力、油費、人力費……等等。這些操作指數建立後，可依純化程序各單元的操作條件情況、反應性、控制敏感性，再配合各管理面相關技術，定期檢討這些指數的變異，作出適當的評估方案，進行持續改善。

純化技術係以解決動脈產業之廢棄物為目的，因此，純化技術是生態保育重要的一環。是故純化技術程序本身，也必須具有環境化設計精神，故除了注意純化程序之安全性及操作效率性以外，也須注意純化程序本身環境性的持續改善能力，因此純化程序也須建立相關環境指標(environmental index)，例如每單位單品產生的空污量、廢水量、二氧化碳量、重金屬量、污泥量、廢熱量、電力消耗量...等等。這些環境指標建立之後，配合技術改善、管理改善、員工教育等方面的提升，降低這些指標，持續改善。

一旦純化技術程序和操作指標及環境指標建立後，需進行持續改善的工作，此種改善的評估工具，可利用國際標準組織所公佈的相關制度，例如 ISO 9000、ISO 14000 等制度，進行有效率的文件管理，經由文件管理後呈現之現象，藉助 Plan—Do—Check—Action(PDCA)之改善循環，檢討各種指標所呈現的意義及其合理性，並經工程技術或管理改善方案提出，依據改善方案執行之時程，逐次執行查核改善之。

4.2 純化設備選用程序

4.2.1 純化單元設備

資源化產業之純化製造程序，係由一連串之純化單元設備組織而成。一般單元操作設備可分為：

1.單元操作設備(equipment of unit operation)

製造程序中，為了完成單一功能目的的相關操作設備。一般而言，與物理變化有關之功能設備稱之。

2.單元程序設備(equipment of unit process)

製造程序中，由若干單元操作設備組成，為了完成某一特定之反應功能，則這些設備組合後稱之。一般而言，與化學反應有關係。但有時也為了完成比較複雜的物理變化，亦可由若干單元操作設備組合而成單元程序設備。

常見的單元設備，如表 4.2、4.3 所示，其中為了完成純化目的之設備，均可稱之為純化單元設備。

單元純化設備係為了完成廢棄物(或稱再生資源)資源化純化的目的，因此，純化設備為資源化再利用程序之主要設備，但為了達到廢棄物純化，使之成為有用之物質，需每個單元純化設備均能發揮各自個單元應有的功能，故除了表 4.2 所列之主要純化單元設備外，連結各單元間之附屬設備，也扮演非常重要純化功能的角色，故純化單元設備應包括主要純化單元設備及附屬純化單元設備，則資源化程序中，為了完成廢棄物純化目的的設備，均可稱為單元純化設備，一般而言，除包括表 4.2 所列之主要設備外，熱交換器、管件及管路設備，儀控設備系統，均可稱之。

表 4.2 純化工廠常見的單元程序設備

氧化 (Oxidation)	電解 (Electrolysis)
還原 (Reduction)	酯化 (Esterification)
氫化 (Hydrogenation)	磺化 (Sulfonation)
縮合 (Condensation)	硝化 (Nitration)
胺化 (Amination)	異構化 (Isomerization)
烷基化 (Alkylation)	碳氧化 (Carboxylation)
芳香化 (Aromatization)	
水解 (Hydrolysis)	重氮化 (Diazotization)
鹵化 (Haloogenation)	聚合 (Polmerization)
燃燒 (Combustion)	熱裂 (Pyrolysis)
醱酵 (Fermentation)	煅燒 (Calcination)
脫水 (Dehydration)	醯化 (Acylation)
氨解 (Ammonolysis)	精餾系統 (Distillated System)
中和 (Neutralization)	萃取系統 (Extraction System)

表 4.3 純化工廠常見的單元操作設備

精餾 (Distillated System)	沉降(Sedimentation)
吸收(Absorption)	粉碎(Crashing)
萃取(Extraction)	真空(Vacuum)
過濾(Filtraction)	結晶(Crystallization)
吸附(Adsorption)	攪拌(Agitation)
蒸發(Evaporation)	離心(Centrifugation)
流體輸送(Fluid transportation)	高壓(Compression)
固體輸送(Solid transportation)	乾燥(Drying)
熱交換(Heat Exchanging)	篩選(Screening)
逆滲透(Reverse Osmosis)	離子交換(Ion Exchange)

4.2.2 純化設備選用

誠如上節所示，幾乎全部資源化程序設備，均可稱之為純化單元設備，而且相同的純化目的，可由不同的純化單元設備完成之。因此，為了達到廢棄物分離純化的效果，提高廢棄物純化的效果，廢棄物要達到純化功能，須先被確定，再行單元設備的選用，也就是依廢棄物的熱力特性及純化設備之實務操作需求，滿足純化功能的純化單元設備選用，呈現多種不同的思考方向。諸如，要達到去除水分，廢棄物增濃之效果，可採取的方式有蒸發、過濾、真空、乾燥...等等設備，因此，需考慮廢棄物去除水分之特性、操作條件之控制，才進行上述設備選用。如此，方可以決定何種單元設備較合適被應用，一旦單元設備決定後，也需依機械構造及操作環境的不同，作不同型式機械構造考量的抉擇，例如決定使用過濾系統去除廢棄物的水分，而過濾機也有不同的機種，例如壓濾機及迴轉過濾機與真空過濾器，每種不同型式過濾機，也有不同操作條件。因此純化單元設備選用，仍須依靠許多專業知識。因純化設備的選用，往往涉及許多專業知識，故在設備選用上建議選用採取下列階段行之：

1.製程分析：

純化程序一旦於製程基本設計完成後，各單元設備已被決定，但要選用適當的純化設備單元，需對該純化設備單元的相關位置，與全製程的相互關係，審慎分析之，檢討該單元設備可獲自全製程有關於熱、功之資源，以決定該單元設備之實務操作、熱力及驅動力(driving force)，讓單元設備選擇更合理。

2.質能計算：

一旦製程功能之需求，選擇了較合適的單元設備及機種後，針對該單元設備進行單元之質能平衡計算，以精算進出該單元每條支流(stream)之物料及品質。

3.儀控設備設計：

與純化製程設計類似，但重點放在該單元設備與儀控系統上感測器之相互關係上。經由設計後，建立儀表使用資料表，以為工程圖表設計之依據。

4.機械規範：

機械規範的目的，在對於對純化單元設備作更仔細的安全規範，以便於工程圖中，對施工材料作安全的確認，考慮的性質需包括材料的壓力及壓變，

潛變、疲勞、腐蝕、熱性質、耐壓特性等等。

5.輔助規範：

主要在對純化單元設備進行特別的要求，規範在特殊環境工作場所必須注意之相關事項。

6.細部設計：

對於純化單元設備設計而言，前面五階段又稱為設備基本設計，將基本設計之結果，落實為包括設備構造的詳細工程圖，以為施工之依據。但為了讓純化單元設備之資源化功能能夠在未來的製程裡被完成。此時的細部設計應考慮到設備內各機械零件及部品(parts)之組合，使設備各組件能發揮基本設計設想的功能。

4.3 純化技術成本分析

資源化的產業發展，除善盡生態保育之責外，企業之發展當以營利為基本目標。因此，資源化回收再利用工廠的生產程序，需進行成本分析。資源化生產程序之成本係指資源化原物料（上游工廠的廢棄物）的購買、儲運、分配、轉換及再利用的相關淨費用。然而對於資源化產業而言，該產業設置之精神乃基於環境保護的原則，以促進生態保育的永續發展為目的。故除資源化生產程序的應用成本考量外，尚須考慮該生產程序所衍生的管末污染設施成本及後續廢棄物外送最終的相關成本支出。是故總括而言，資源化產業處理的成本分析，應包含生產程序的相關成本，也應包含其週邊相關設施成本及最終廢棄物處理成本。

同時，資源化產業因應動脈產業產品及製程的多元性，靜脈產業也呈現更複雜的變異多元性。因此，資源化產業有因應高科技產業而生的資源化生產程序，也有因應傳統工業而生的資源化生產程序。是故，因應不同的產業管理法規及不同的動脈工業型態，資源化產業的成本分析，也呈現諸多不同的做法。

儘管資源化產業成本分析之方法需要考量的因素比一般產業複雜些，然而，可利用「還本所需時間(payback period)」及「投資報酬(return of investment)」之初步分析法(primary analysis method)，來評估投資的可行性，此種方法須先建立五項資料：

(1)FC (first cost)：初期成本

(2)*AOC* (annual operating cost)：生產程序之每年操作成本

(3)*APPA* (annual predict product amount)：每年預期可生產出的產品量

(4)*PPP* (projected product price)：預期產品價格

(5)*ELT* (estimated life-time)：投資有效時間或設備的經濟壽命（操作回收年限）

以上初期成本(*FC*)係估計在執行投資方案時，所需支出的勞力與材料費用，其餘四項則可決定所獲利益的大小。預期產品價格，應以投資有效時間內的平均價格為準，如以當時產品價格計算，隨著環保要求變遷及競爭者出現，則預期節省費用難免失之過低，因而影響投資的決定。

依據上述資料，計算每年淨節省費用 *NAS*(net annual savings)的公式即為：

$$NAS = (APPA \times PPP) - AOC$$

還本所需時間(*PP*)為初期費用(*FC*)與每年淨節省費用(*NAS*)的商數，以公式表示則為：

$$PP = \frac{FC}{(APPA \times PPP) - AOC} = \frac{FC}{NAS}$$

計算出還本所需時間後，應與預期投資有效時間做一比較，以判定其回收潛力。大體上而言，如果投資設備有效時間(*ELT*)在五年以下，而還本所需時間(*PP*)又短於投資有效時間的一半，則這項計畫非常值得進行的。

投資報酬率(*ROI*)係依設備的折舊費用計算，考慮投資設備之操作效率的日趨降低，是故較上述還本所需期限的方法為佳。計算線性折舊費用(*DC*)的公式為：

$$DC = \frac{FC}{ELC}$$

應用折舊費用計算投資報酬率，其公式為：

$$ROI(\% / \text{年}) = \frac{NAS - FC}{FC} \times 100\%$$

依據投資報酬率的計算，可以對有效年限不同的投資機會加以相互比較。由於計算方法十分簡單，故在投資可行性分析中常加以應用。但如投資報酬率不高，譬如說 20% 以下，必須做進一步深入分析資源化再利用純化設備與製程。

第五章 廢棄物純化案例

5.1 異丙醇廢液純化案例

5.1.1 前言

H 廠為一廢溶劑再利用工廠，主要收集半導體業者所產生之廢溶劑進行資源回收。半導體製程中於晶圓製造過程須經多次蝕刻，每次均以超純水將其上之各種化學藥品清洗乾淨。在最後一次作業後，為免水汽殘存晶圓上，致影響產品品質，故利用異丙醇與水互溶且易揮發之特性，以異丙醇作最後之清洗程序，於除去晶圓上殘存的水汽時，必需使用大量之溶劑清洗晶圓表面之水汽，而當製程清洗用之異丙醇含水量超過一定濃度時，則無法繼續使用而排放形成廢液，此廢液中異丙醇之濃度約為 80~95%，對於純度要求極高之半導體業而言則是為廢液，但對一般化工廠製程，其純度仍可使用，因此將此廢溶劑經過有效處理，提供其他工業製程使用。

5.1.2 原理

由於有機溶劑具有低沸點及高揮發性之特點，而在常溫下即具有較高之蒸氣壓，因此可藉由沸點不同之差異，將混合廢溶劑中各不同之成分分離乃為最簡易之方式，其優點為操作簡單，可將廢溶劑回收再利用，且適合大量處理。

依據勞特定律(Raoult's law)，混合液中各成分之蒸氣分壓依其在水中之莫耳分率而定：

$$P_i = P_i^0 \times X_i$$

其中， P_i 為成分 i 在氣相中之蒸氣分壓， P_i^0 為純成分 i 之飽和蒸氣壓(依溫度而定)， X_i 為 i 成分在液相中之莫耳分率，一般廢溶劑除主成分外，其餘多以水為主，對水而言，則為 $P_w = P_w^0 \times X_w$ ，因此任何溫度之氣相總蒸氣壓(P_T)皆為該溶劑與水之和($P_T = P_i + P_w$)。

若以異丙醇(IPA)之蒸餾回收為例，假設原廢溶劑中含異丙醇 90%，其餘為水，則廢溶劑中異丙醇與水之莫耳分率比約為 1.5:0.5 (即異丙醇之 X_i 為 0.75)。在一大氣壓下異丙醇之沸點為 82.4°C，亦即該溫度時異丙醇之飽和蒸氣壓為 760

mmHg，但相對之該溫度時，水之飽和蒸氣壓僅為 385 mmHg，因此初始氣相中之成分絕大部分為異丙醇，蒸餾前段所得到之餾出物，可謂純度極高之異丙醇。然而，隨著氣相中異丙醇被蒸出之比例愈來愈高，液相中異丙醇相對於水之莫耳分率即逐漸降低，所蒸出之氣體中水之比例 (P_w 愈大) 乃愈來愈高，亦即蒸餾回收之異丙醇純度愈來愈低。因此，單段式之蒸餾所回收之溶劑純度有一定之範圍限制，一般進行溶劑蒸餾回收之操作大多藉由多段式之分餾塔反復調整氣－液相中成分之組成比例，以獲得單一成分組成較高之回收液。

5.1.3 處理流程

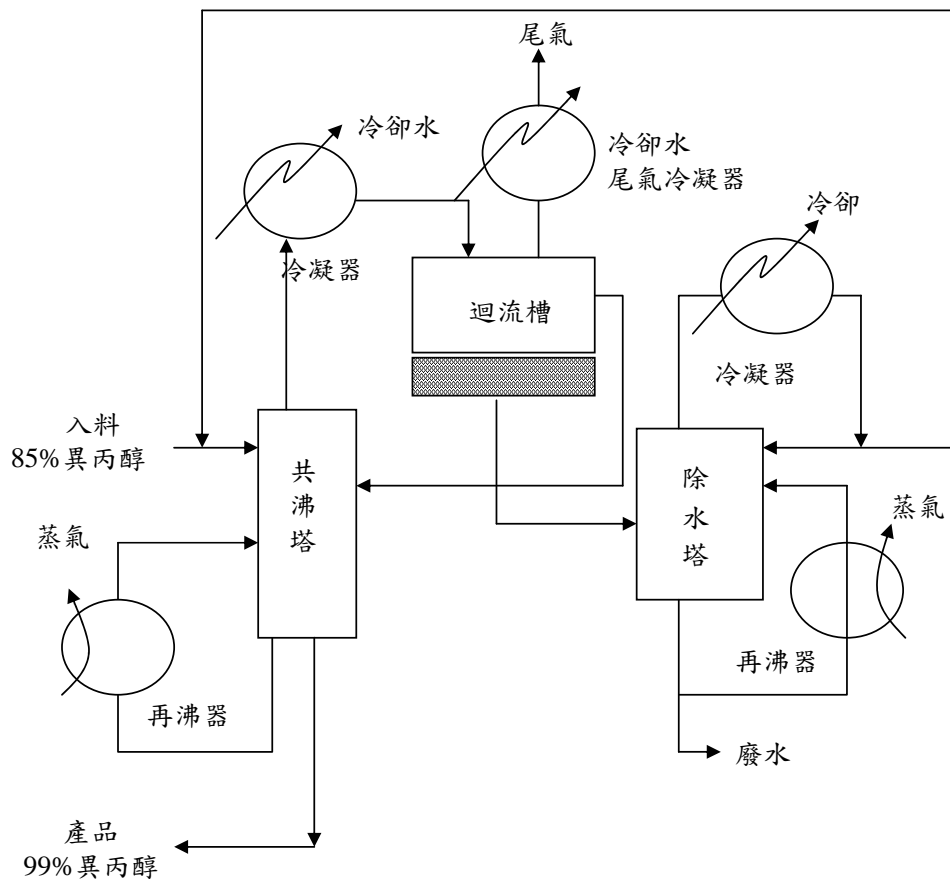
異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)為無色液體，沸點為 82.4°C，閃火點 11.7°C，具可燃性，可溶於水，用於製造丙酮及其衍生物、甘油等；常用於作為溶劑、脫水劑、洗劑等。由於具有易揮發性，因此其純化時可利用與其它溶劑沸點之不同而分離。

由於 H 廠所收集來自半導體廠之廢溶劑中均含有水分，於純化時是以共沸蒸餾方式將水與異丙醇予以分離，其中使用之共沸劑為非含苯之飽和溶劑，於製程中可不斷循環使用。廠內設有二座蒸餾塔，一座為共沸塔，塔底餾出物即為純化後之異丙醇產品；第二座為除水塔，廢水自塔底直接排出。整個製程採常壓連續密閉式操作，其中離開回流槽之尾氣(vent gases)則再經過尾氣冷凝器(trim cooler)後排至大氣。由於 H 廠之原料可為 82~98 wt% 之異丙醇廢液，因此一般半導體廠所產生之廢異丙醇水溶液均可直接進入製程純化。其資源化處理流程如圖 5.1 所示。

目前 H 廠基於經濟效益考量，所收集之異丙醇廢液以純度 85% 以上者，因此異丙醇廢液送至廠內後即可直接進入製程處理，所再製之異丙醇濃度可達 99% 以上，提供其他工業製程使用。此外由於工廠為處理揮發性之廢溶劑，且為避免造成空氣污染，物料之輸送均採槽車作業，原料及產品之貯存槽亦採常壓密閉式，貯槽頂端設有呼吸閥，呼吸閥之尾氣則經活性碳吸附後才排至大氣，因此目前廠內並無二次污染之虞。

5.1.4 產品規格與用途

回收之廢異丙醇水溶液經由純化系統，其規格符合表 5.1 所列工業級 IPA 規格。而工業級 IPA 的用途有：



資料來源：半導體業廢棄物資源化技術手冊，經濟部工業局，財團法人台灣綠色生產力基金會編印，民國 90 年 12 月

圖 5.1 H 廠廢異丙醇資源化處理流程圖

- 1.保護塗裝：利用 IPA 的低揮發性，可以改善硝化纖維素瓷漆施工時的阻力，低粘度的瓷漆都可以使用 IPA 為溶劑，更可以取代乙醇在瓷漆上之使用而不影響粘度。
- 2.油墨：IPA 為透明紙張用油墨製造時之溶劑，也用於製造鞋油與染髮劑。
- 3.清潔劑：IPA 被用於玻璃清潔劑、玻璃器皿、電子零件、航空器材清潔劑及皮革清潔劑等的製造。
- 4.化粧品：IPA 是一種令人滿意的香水溶劑，廣用於含多量香精的化粧品，如除臭劑、保護液及按摩液等。

- 5.抗凍劑：IPA 用於汽油之抗凍，有比乙醇更好之效果，也可很快化掉飛機雙翼及推進器上之結冰，飛機的汽化器也是以 IPA 之混合物除冰。
- 6.瓷漆稀釋劑：瓷漆的稀釋劑之組成內，一般含有百分之十左右的 IPA。
- 7.半導體級 IPA 原料。
- 8.其他：IPA 尚被應用於粘著劑、陶器清潔、染料、合成橡膠接著劑、乾洗劑、引擎洗潔、油漆、除漆劑、濕潤劑等的製造。

表 5.1 異丙醇之工業規格

工業級產品規格	一般規格	特殊規格
純度 wt%	99.8	99.9
水分 wt% ASTM (D1364-90)	0.15 max	0.10 max
酸度 wt% as Acetic acid ASTM (D1613-91)	0.001 max	0.001 max
色度 APHA ASTM (D1209-93)	10 max	10 max
比重 20/20°C ASTM (D268-90)	0.785~0.787	0.785~0.787
蒸餾範圍°C ASTM (D1078-93)	(include 82.4°C) 1.0	(include 82.4°C) 1.0
不揮發物 mg/100ml ASTM (D1353-92)	5.0	5.0
味道測試 ASTM (D1296-93)	無異味	無異味
水溶解度 ASTM (D1722-90)	符合標準	符合標準

資料來源：光電業資源化應用技術手冊－薄膜電晶體液晶顯示器，經濟部工業局，財團法人台灣綠色生產力基金會編印，民國 92 年 12 月

5.2 電鍍廢液與清洗液純化案例

某工業社電鍍工廠，製程以鍍鎳、鉻為主，為減低廢水中鎳離子濃度，回收有用原物料，並符合放流水鎳含量之法規要求，故選擇鎳回收率高之電解設備，於是在鍍鎳製程中設置乙套流體化床電解設備。該廠於廠房外設置一帶出液貯存槽，定期將帶出液抽至槽內，再利用泵浦抽至電解槽內回收鎳離子，帶出液經循環回收後，電解殘液排放至廢水處理場處理，循環週期約為 7 天左右。鎳離子電解回收流程如圖 5.2 所示。

該廠電解回收之帶出液量為 650 L，帶出液經電解 145 小時後，帶出液中鎳離子濃度由 23,929 mg/L 降至 2,812 mg/L(工廠評估已不具電解之經濟效益)，總計回收鎳金屬 13.0 公斤，平均 1 天(24 小時)約回收 2.2 公斤的鎳金屬，鎳離子濃度隨電解時間變化之情形如表 5.2，濃度變化曲線如圖 5.3 所示。

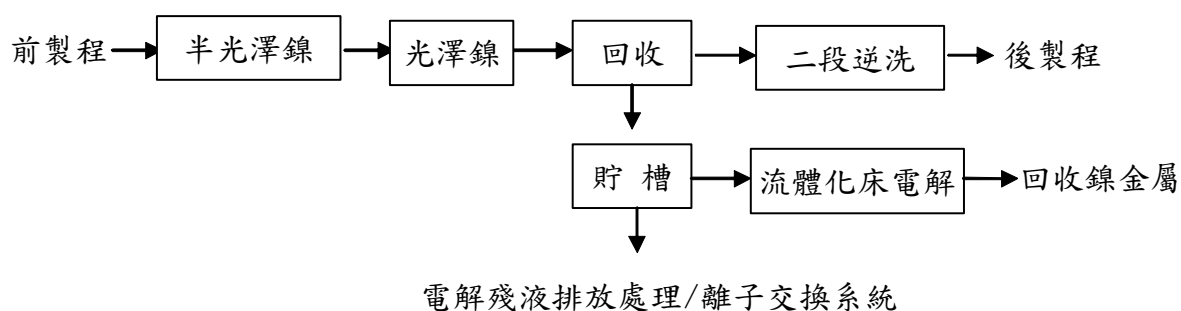


圖 5.2 鎳離子電解回收處理流程

(資料來源：電鍍業廢棄物資源化案例彙編，85 年 3 月)

表 5.2 不同電解時間之鎳離子濃度

時間(hr)	0	7	22	46	70	94	118	142	145
濃度 (mg/L)	23,929	21,731	19,916	10,665	8,469	4,560	3,635	3,172	2,812

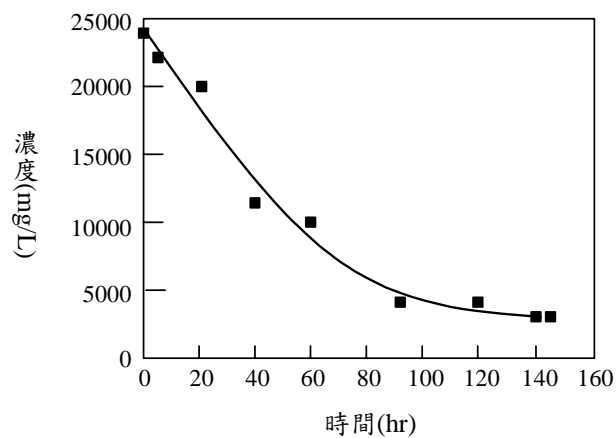


圖 5.3 鎳離子濃度隨電解時間變化曲線圖

鎳離子電解還原成鎳金屬時，提供 2 法拉第電量可得到 1 莫耳的鎳金屬，故理論上在電流 100 安培時，連續電解 145 小時下，可得到 15.87 公斤之鎳金屬與實際回收量 13 公斤比較，電解效率為 0.9 克/安培-小時，電解回收率約 81.9%，其相關之成本效益評估如表 5.3 所示。

表 5.3 流體化床電解設備效益評估

項次	項目	單位費用	費用(元)
初設成本	電解設備	800,000	800,000
	合計		800,000
每年操作維護費用	動力費用	2.6 元/千瓦-小時	32,760
	NaOH 費用	8 元/公斤	28,000
	陽極板	3,000 元/月	36,000
	合計		96,760
每年投資費用	設備折舊	*CRF=0.124	99,120
	操作維護費用		96,760
	合計		195,880

每年節省費用	回收鎳金屬	350 元/公斤	215,600
	NaOH 費用(廢水處理)	8 元/公斤	11,200
	污泥處理費用(含水率80%)	12 元/公斤	134,400
	合計		361,200
每年總淨節省費用：361,200－195,880＝165,320 元			
回收期限：800,000÷165,320＝4.8 年			

*：CRF(設備投資還原因子)＝ $i(1+i)^n / [(1+i)^n - 1]$ ，i(年利率)＝6.27%，n(設備使用年限)＝12 年
(i(綜合年利率)資料來源：台灣銀行 93 年 3 月 26 日基本放款利率四捨五入)

5.3 液晶顯示器之剝離劑廢液回收純化案例

5.3.1 前言

在薄膜電晶體顯示器(thin film transistor-LCD；TFT-LCD)的製程所使用之剝離劑(stripper)有許多種類，如：鹵素系(halogen group solvent)、酚系(phenol group solvent)及有機水溶性(organic stripper)等。其中鹵素系及酚系之剝離劑因毒害性高，對人體之健康非常不利及周遭環境影響深遠下，大多數的製程已不再使用，目前三、四、五代薄膜液晶顯示器的製程大多使用有機水溶性剝離劑，使用此種剝離劑之優點為毒性非常低，且能經由化工單元操作純化的程序回收再利用，不僅降低生產製造成本，資源有效回收對於環境保護具有正面的意義。

目前最普遍的有機水溶性剝離劑組成為二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide)與單乙醇胺(monoethanolamine)兩種物質之混合物，除了上述之優點外，還具有安定性及對光阻劑(photo resistor)之剝離能力(peeling)非常優異等特性。以下就針對此類剝離劑廢液純化作一說明。

5.3.2 剝離劑廢液之生成:反應機構(stripping mechanism)(如圖 5.4 所示)

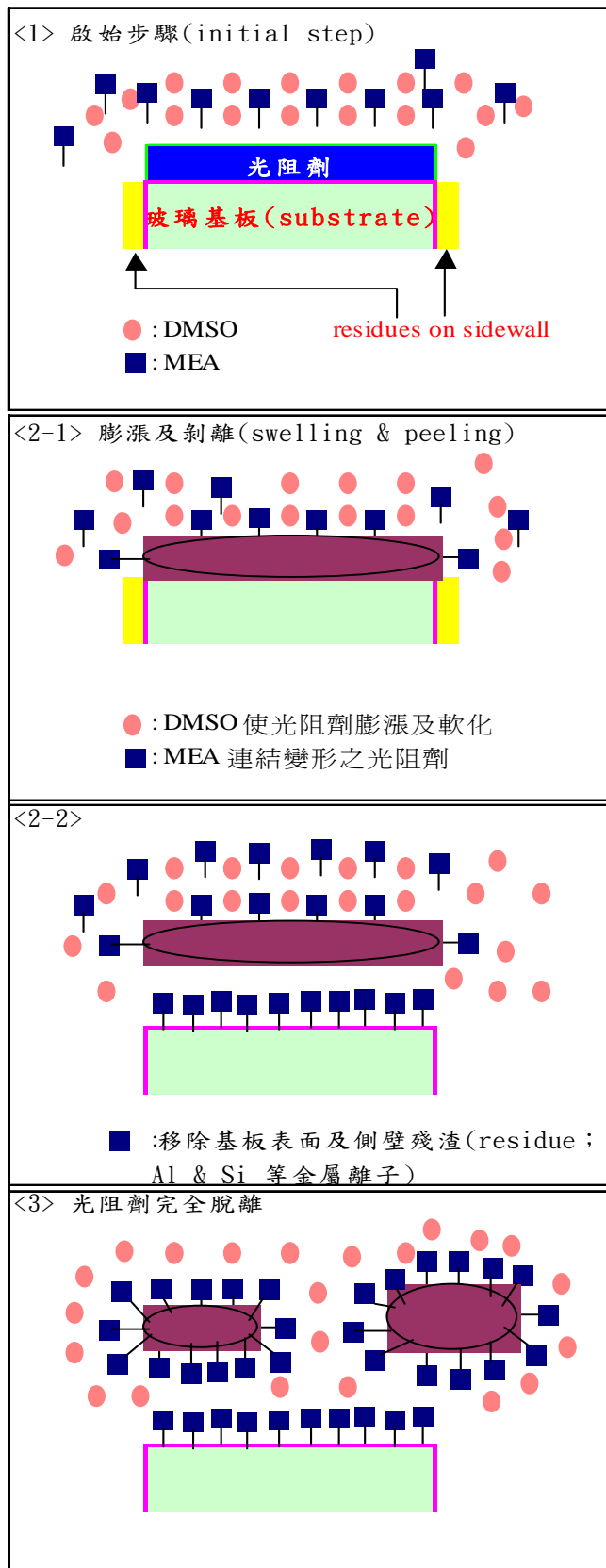
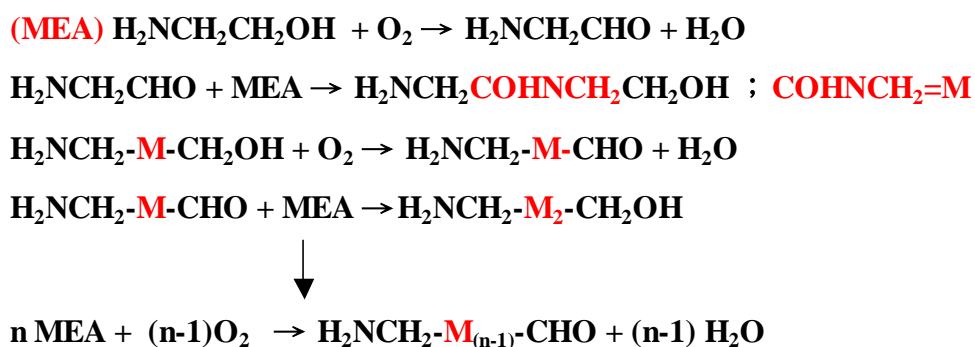


圖 5.4 剝離劑反應機構

由上述反應機構可知，剝離劑廢液之形成為光阻剝離生成之廢液及玻璃基板表面之金屬離子殘渣。另剝離劑中單乙醇胺若與空氣中氧分子接觸會產生氧化反應(oxidation)及聚合反應(polymerization)，間接降低剝離劑對光阻之剝離能力及玻璃基板金屬離子去除之效率。反應機構如下：



當剝離劑產生過多之多重聚合物[$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-M}_{(n-1)}\text{-CHO}$]，剝離劑之顏色會由無色透明轉變為茶褐色，且隨著聚合物的增加而顏色漸漸轉為黑色，綜觀上述可知剝離劑之廢液是由此形成。

5.3.3 剝離劑廢液之純化

由表 5.4 可知廢液之生成，而剝離劑廢液之純化目的即是要將光阻剝離所生成之廢液、玻璃基板表面之金屬離子殘渣及多重聚合物[$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-M}_{(n-1)}\text{-CHO}$] 與水分離及去除。因此由下表得知，要將雜質去除而保留剝離劑之有效成分(DMSO 及 MEA)是可行的，所以一般業者均利用蒸餾的方式將其分離，因而得到可再利用之剝離劑。

表 5.4 剝離劑廢液各組成之沸點

1 atm	MEA	DMSO	H ₂ O	Metal及聚合物
沸點 °C	170.4	189	100	over 240

然液晶顯示器製程對於使用之剝離劑的純度、金屬離子均有一定之要求，因此在此在蒸餾的過程中若雜質、聚合物分離之效果不完全時，該回收之剝離劑反而會影響到液晶顯示器產品的品質。然而液晶顯示器製造業者所使用之剝離劑為二甲基亞碲與單乙醇胺，其兩者均有固定的比例(在台灣液晶顯示器製程大多為 3:7)，所以在分離雜質的過程中如何保持二甲基亞碲與單乙醇胺之固定比例，為資源回收再利用業者另一項重要工作。

目前商業化之回收裝置大多從日本購入，而國內亦有自行研發設計之製程，兩者比較均有其特色，但進口回收裝置其處理量較小，對製程品質之監控又需購買分析設備，如偶合電漿質譜儀(ICP-MASS)、氣體層析儀...等等，以及人力投入等，增加其投資金額、維修及折舊費用，因而回收之成本也相對地增加，因此大多數的業者均委託合格之回收廠商代為處理。

本案例就依據國內目前已取得工業局剝離劑回收再利用許可之 C 公司作進一步說明。因 C 公司原與日本 TOKYO OHKA KOGYO CO.(簡稱 TOK) 合作生產液晶顯示器之剝離劑、稀釋劑(thinner)及顯影劑(developer)，但其中剝離劑及稀釋劑具有回收再利用之商機，所以 C 公司乃自行研發設計回收再利用設備。其就針對國內液晶顯示器不同製程之光阻劑中所產生的廢液，經自行研發及實驗室試驗，再由小型試驗工廠測試後，所發展出來的回收再利用製程。其流程如圖 5.5 所示。

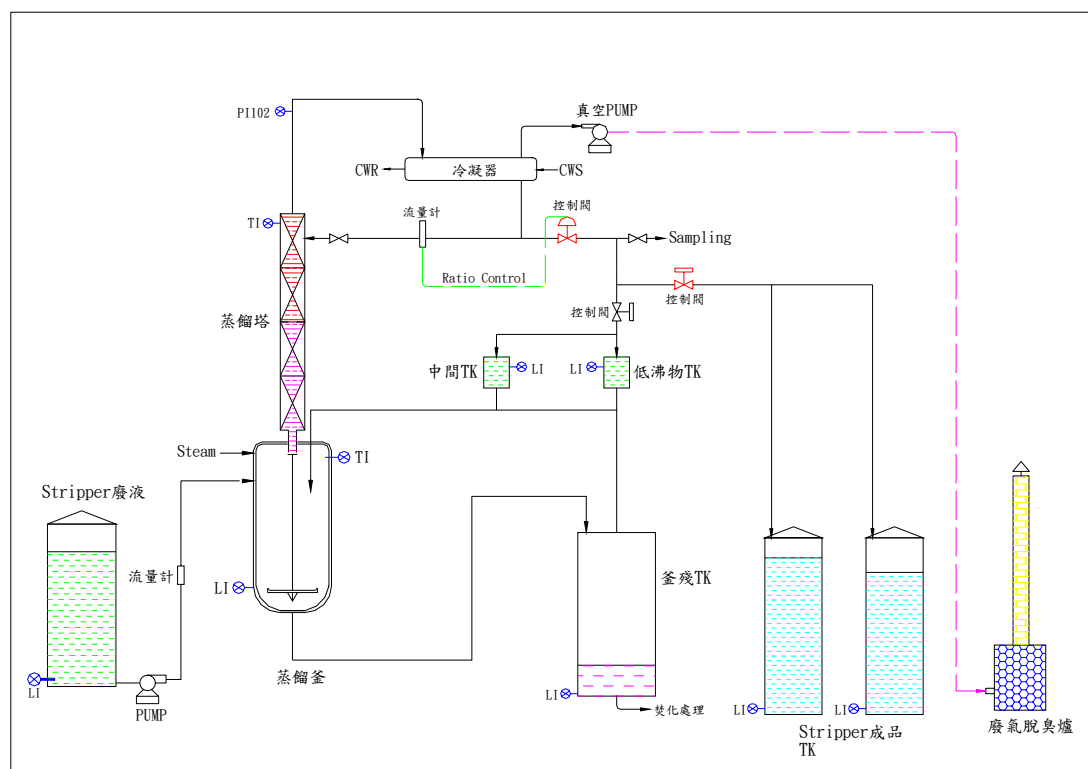


圖 5.5 剝離劑廢液回收再利用簡圖

C 公司所採行的控制系統為分散控制系統(distribution control system)，以確保剝離劑廢液在蒸餾過程中（即雜質分離過程），能一步步(step by step)的依照廢液組成變化，保持 DMSO 及 MEA 最適之比例控制(ratio control)，以達到成品品質的穩定及減少有效成分之損耗，並且使用高效能蒸餾塔之技術及使用單支蒸餾

塔，不僅能同時分離剝離劑廢液中之低沸物及高沸物，且對於剝離劑廢液中單乙醇胺與水共沸之現象，經由比例控制的操作而得到解決，所以不僅在能源使用上較為節省，且所生產之回收品品質幾與新品無異！

5.3.4 剝離劑廢液資源化成效

剝離劑廢液資源化流程圖如 5.6 所示，其剝離劑廢液經回收再利用後，大大地減少新液的補充。假設使用之剝離劑為 500 T/M，至客戶使用後，經由回收(假設回收率=80%)每月可產生 400 T 回收品，供製程繼續使用，如表 5.5 所示。

表 5.5 剝離劑廢液之回收概況表

TON	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	總計
用量	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	6,000
New	500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1,600
Recycle	0	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	4,400

綜觀之，全年新品用量可由 6,000 t/y 降至 1,600 t/y，如此不僅客戶使用成本降低，且對於環境的衝擊亦能藉由資源生生不息的使用而降至最低，在經濟與環保之平衡中找到了最適宜的方法。

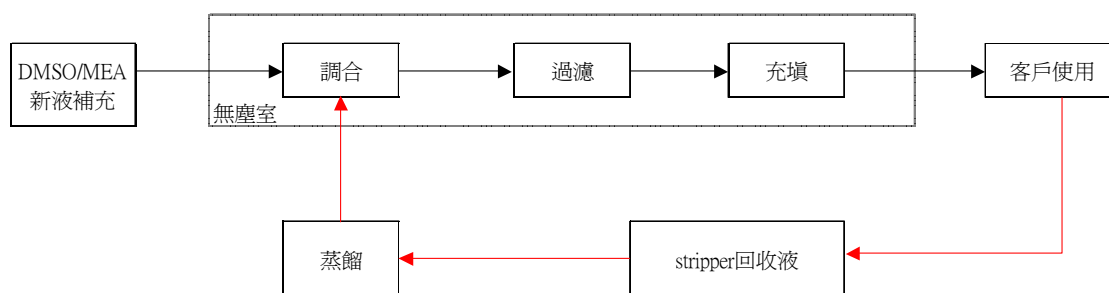


圖 5.6 剝離劑廢液資源化流程圖

5.3.5 結論

目前 C 公司除了剝離劑廢液回收供客戶再利用外，對於分離原理相同之電子級稀釋劑廢液亦研發成功，且取得工業局回收再利用之許可，對於 End user 更提供了相當之便利性及競爭優勢。隨著大尺寸 TFT-LCD 五代、六代廠相繼量產及建造下，各業者不無尋求降低生產成本的策略下，回收再利用仍占有舉足輕重的地位。

5.4 不銹鋼廠電解及酸洗廢液純化案例

5.4.1 前言

從人類文明開始萌芽以來，人類大量利用各類金屬來製造器具以為生活便利使用，但是在製造過程或是廢棄方式上，往往因為處理方式不當或是未經處理而任意棄置，便造成環境相當大的污染，並使後續的整理、復原工作更加困難。

如果含金屬廢棄物能經濟有效落實資源化再利用，將不再造成環境傷害，且將會是資源永續利用之最佳途徑。隨著科技的發達與進步，人類在面對重金屬廢棄物的處理方式上，也有相對更佳的處理方式可選擇。

以台灣的 T 公司不銹鋼廠電解及酸洗廢水而言，目前之處理方式普遍仍是以傳統廢水處理方式處理—添加大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 進行化學混凝沈澱。結果產生為數可觀的廢水污泥 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 CaF_2 污泥全數混合，不僅產生後續處理處置上之大難題；若無法針對有害或一般污泥作分類收集，更將產生為數可觀的廢污泥委外處理費用。

在進行不銹鋼廠電解及酸洗廢水處理流程改善時，若能設法將三種重金屬成分 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 及 Cr^{6+} 分離，減少有害污泥產量。甚或於將 Fe^{3+} 分離後，逕行使用離子交換樹脂，藉由吸附、飽和、逆洗脫附及廠外資源化等一連串之處理程序將 Ni^{2+} 及 Cr^{6+} 製成 NiSO_4 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 CrO_3 (鉻黃) 等高純度且高價之電鍍原物料，不僅可使處理流程最單純化，亦使原有之有害污泥逕行資源化，僅剩無害污泥之產生，大幅降低廢棄物之委外處理處置費用。台灣因地狹人稠，土地空間有限，含重金屬有害的工業廢棄物卻伴隨著工業發達而持續大量產出，是以污泥處理處置場址之取得將愈形困難。污泥 (尤其有害污泥) 之委外處理費用預期將節節攀升，若可以將原本須委外處理的重金屬廢棄物加以資源化，這將是永續台灣的一個契機與努力。因此本案例主要考量為減少有害污泥產生，故以離子交換樹脂及金屬濕式提煉回收技術，將不銹鋼廠之電解及酸洗廢水進行純化案例介紹。

5.4.2 現況介紹

本案例之 T 公司不銹鋼廠，廢水總水量約為 1,026 CMD，其中酸洗廢水水量約為 760 CMD，電解廢水水量則約為 300 CMD。而其廢水水質彙整如表 5.6 所示。

表 5.6 T 公司不銹鋼廠廢水資料

產生污泥屬性 與廢水水質 廢水來源		有害(mg/l)	一般(mg/l)			pH
		Cr ⁶⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	F ⁻	
酸洗廢水	低濃度 (占 95%)	450	2,600	450	2,500	1.6
	高濃度 (占 5%)	3,000~5,500	2,500~4,800	450~850	10,000	
電解廢水	低濃度 (占 98%)	200~1,000	300	20	無	
	高濃度 (占 2%)	2,600~5400	950	165	無	

污染排放量之推估，經由計算得知，Ni²⁺、Cr⁶⁺及 Fe³⁺等三種金屬之排放總量為 2,687.8~3,128.6 kg/day，其中 Ni²⁺為 333.5~348.1 kg/day 占 11.1~12.4%，Cr⁶⁺為 376.4~719.2 kg/day(占 14~23%)，Fe³⁺則為 1,977.9~2,061.3 kg/day，占三者排放總量之 65.9~73.6%。目前該廠的廢水處理流程，仍是採取傳統的物化處理模式，其處理流程如圖 5.7 所示。

5.4.3 試驗方式與流程

在考量 T 公司不銹鋼廠之相關廢水水質資料及污染特性，規劃設計時應考量之相關事項如下：

- 1.由廢水水質資料可知，廢水中(F⁻)高達 2,500 mg/l 以上，因目前普遍使用於化學混凝單元作為 pH 監測、控制之電極均為玻璃電極，無法於(F⁻)>1,000 mg/l 以上之環境下作業，為求模型廠甚或第二階段實廠規劃時均可符合自動控制之處理原則，應注意選用特殊電極。
- 2.Fe(OH)₃ [Fe³⁺+3OH⁻→Fe(OH)₃(s)]與 Ni(OH)₂ [Ni²⁺+2OH⁻→Ni(OH)₂(s)]於廢棄物屬性中定義為一般事業廢棄物，而 Cr(OH)₃ 定義為有害事業廢棄物，且由前述統計資料得知，於 Ni²⁺、Cr⁶⁺及 Fe³⁺等三重金屬中，Fe³⁺所占比例高達 70%，若能將 Fe³⁺使其與 Ni²⁺及 Cr⁶⁺分離，將可節省為數可觀之污泥委外處理處置費用。

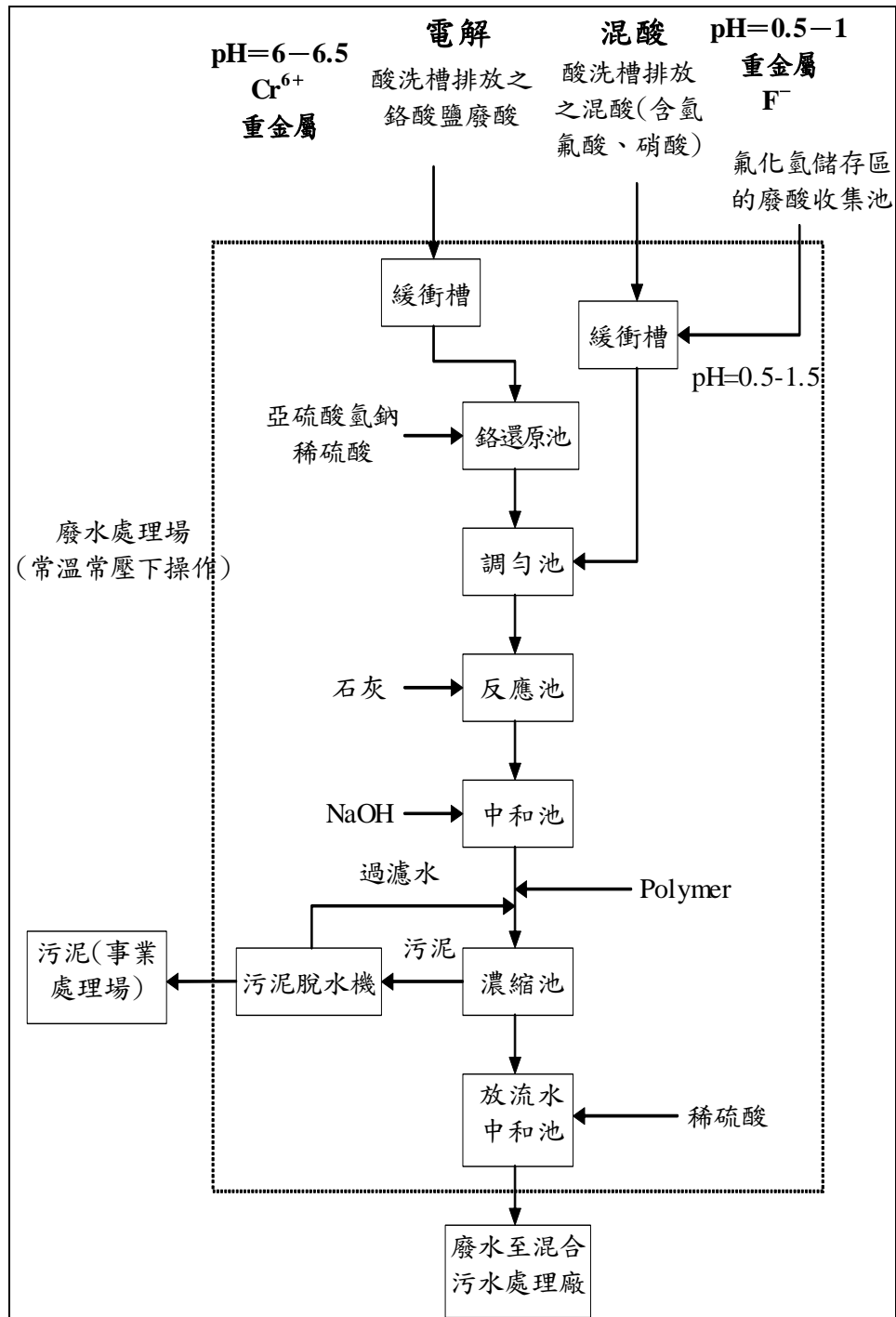


圖 5.7 T 公司不銹鋼廠之廢水處理流程

經由上述對 T 公司不銹鋼廠電解及酸洗廢水之水質資料及污染特性加以瞭解分析後，彙整如下三項研究主軸進行探討說明：

1. Fe^{3+} 過濾吸附單元

目的：利用軟水處理原理有效分離 Fe^{3+} （一般）與 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} （有害）。

- (1) 將電解及混酸二股廢水合併收集於調勻池後，以定量泵送入鐵離子吸附反應單元—錳砂過濾吸附槽，達到將 Fe^{3+} 與 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 分離之目的。
- (2) 飽和之錳砂使用次氯酸鈉（氧化劑）曝氣攪拌而達再生脫附之目的，再生之錳砂可重複使用，而反洗之 Fe^{3+} 則泵送至最後之反應單元，使其與含 F^- 之廢水一併採化學混凝處理法處理。

2. 委外資源化技術（金屬濕式提煉回收技術）

目的：使 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 逕行資源化

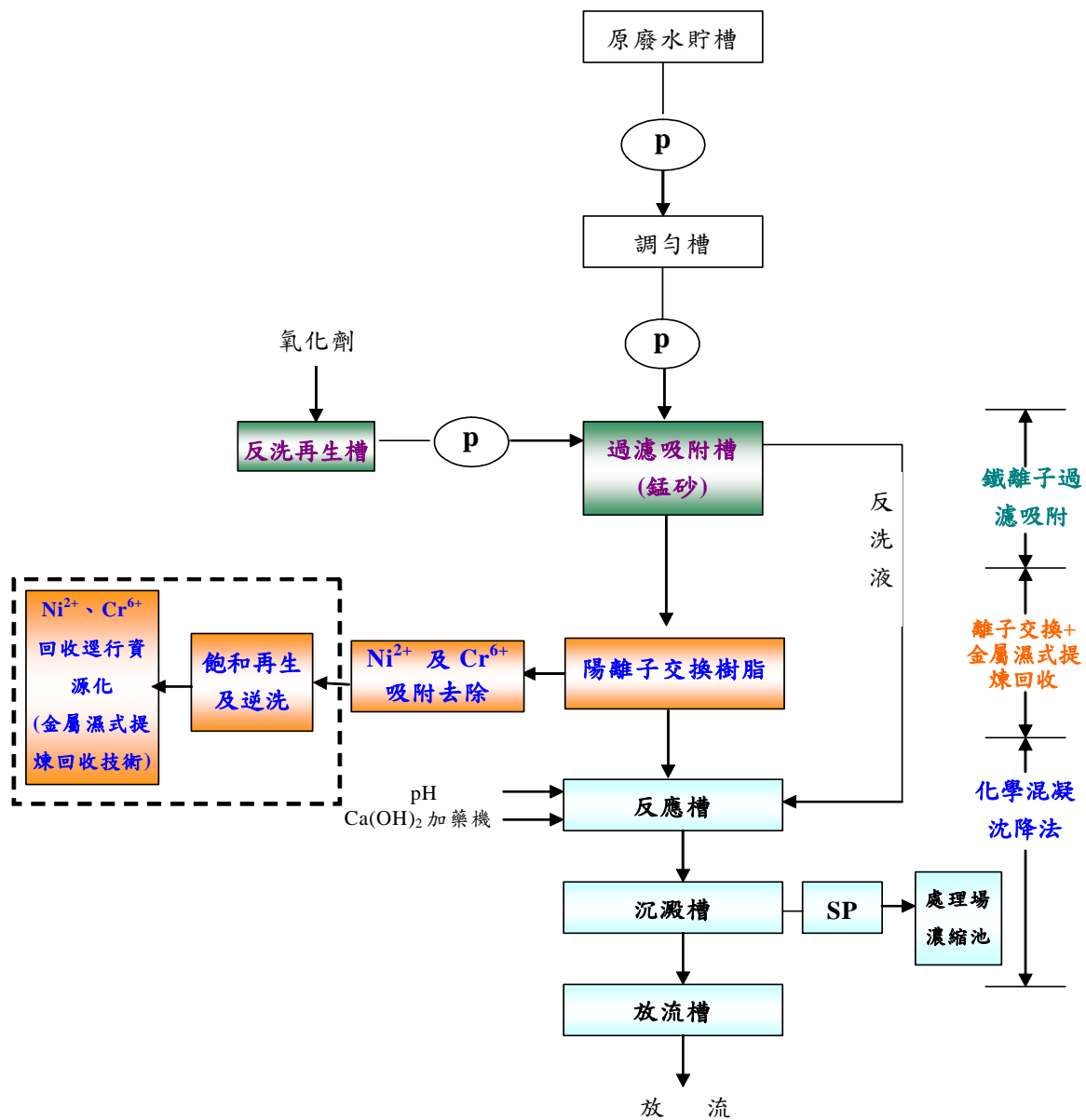
金屬濕式提煉回收設備將廢水中 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 等有害重金屬離子進行吸附，飽和之吸附介質於試驗階段則於廠內進行逆洗脫附程序，脫附後之 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 經由化學品之添加而成為高價之 NiSO_4 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ （或 CrO_3 ）。

3. 化學混凝沈降法

目的：含 Fe^{3+} 與 F^- 等一般廢水之混凝沈降與固液分離

- (1) 將自綜合廢水分離去除後之 Fe^{3+} 使其與含 F^- 廢水，一併藉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及少量 polymer 之添加進行化學混凝沈澱作用，進行固液分離，形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 CaF_2 等無害污泥。
- (2) 原廢水中所含之 $(\text{F}^-) > 2,500 \text{ mg/l}$ ，而常用以作為監測化學混凝單元中快混單元 pH 指示之 pH 偵測電極，均為玻璃材質，在高 (F^-) 環境下，玻璃極易遭致氟酸浸蝕，為確保模廠乃至後續實廠規劃採自動化控制考量，相關電極偵測組將使用特殊電極，其對 (F^-) 之承受範圍達 $6,000 \text{ mg/l}$ 。
- (3) 為確保最終排放水水質之 $(\text{F}^-) < 15 \text{ mg/l}$ ，將分別於快混單元及放流水緩衝槽各設置 (F^-) 監測計。

依照上述廢水特性與合理狀況，而規劃後所預計進行的處理流程如圖 5.8 所示。



為委託合格之資源回收廠進行廠外回收

圖 5.8 T 公司不銹鋼廠規劃試驗之廢水處理流程

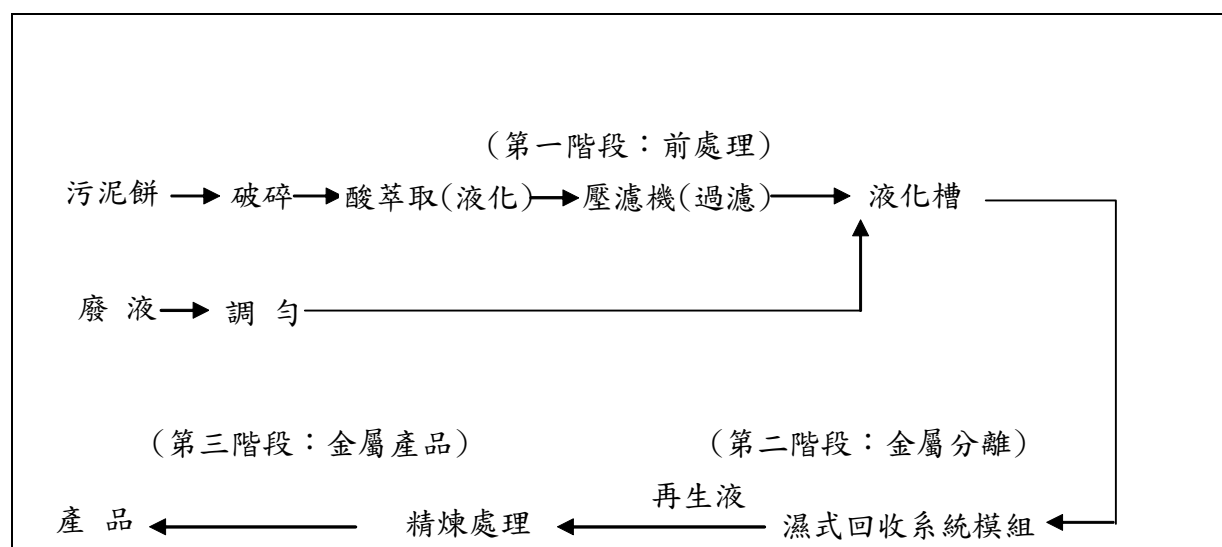
5.4.4 金屬濕式提煉回收技術簡介

本試驗中，離子交換逆洗後之反洗濃厚金屬液，交與廠外合格之處理廠逕行資源化工作，而國內近一年來已引進「金屬濕式提煉回收技術」，針對分離 Fe^{3+} 後之 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} （不需先還原為 Cr^{3+} ），使其與該技術相結合，預期將可直接進行資源化，不僅省卻大量之處理藥劑，廢水處理設施空間及重行規劃費用，後續 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 以離子態委外處理之費用亦較現有重金屬污泥委外處理費用為低。

「金屬濕式提煉回收技術」有別於其他金屬回收技術，能有效處理包含多種不同之金屬離子並避免產生二次污染。其處理程序區分成三個階段：第一階段前處理、第二階段金屬分離、第三階段金屬產品。

第一階段可依據處理物質之特性採取適當之處理方式，如破碎、篩選等方法；第二階段的處理功能在於自溶液中分離不同金屬；第三階段則可依產品需求而特別設計，製作成金屬化學品或是成為金屬原料。

「金屬濕式提煉回收技術」主要處理流程如圖 5.9 所示，說明如下：



資料來源：國外資源化技術講習說明會講義資料，91 年 11 月

圖 5.9 「金屬濕式提煉回收技術」處理流程

1. 第一階段：前處理

此階段之主要目的係將金屬離子從固態或液態原物料中萃取出來，並貯存於液化槽中使處理液達到調勻狀態，以利進入第二階段金屬濕式提煉回收處理

系統模組之抓取。

預處理之技術或設備完全依原物料的性質與成分來決定，如固體物（如污泥餅）需先破碎，並以稀酸或廢酸萃取金屬離子。

第一階段的處理設備，完全由自動化儀控系統控制，系統之處理容量相當有彈性，處理之金屬濃度範圍可以超過 300,000 ppm 或少於 1ppb。

2.第二階段：金屬分離

此階段是「金屬濕式提煉回收技術」的技術核心，第二階段之設備為預定回收金屬之金屬濕式提煉回收處理系統模組。

單一金屬分離模組是由數個封閉式的模組所組成。每個模組裝填特別的吸附介質，吸附介質具有高親和力，而且只抓取預設的金屬。在含有其他各種金屬的水溶液中能持續的選擇所需要的單一金屬進行抓取。每個不同的金屬以各自的抓取速度，互不干擾地於串聯的不同模組中分別被抓取。

若是處理金屬污染的廢水，則溶液通過溼式處理系統模組後，所排出的水都已經淨化過，因此可直接排放到一般環境中或回收作為其他用途。

3.第三階段：金屬產品

金屬從第二階段被抓取成為鹽類，飽和後以酸液進行再生，該再生液則在第三階段進一步依市場與規劃所需，可藉著各項技術或設備的提煉，成為高純度的金屬或轉換成化合物型式。提煉方法如真空濃縮蒸發方式可濃縮得到高純度的硫酸銅或硫酸鋅，亦或利用電解作用使其成為固態金屬物。

「金屬濕式提煉回收技術」發展二十餘年以來，已可用於 41 種不同金屬的吸附介質，而其中也包含了部分的輻射物質，這些吸附介質已經過證明並展示極優良的抓取金屬能力。每個吸附介質都有其精準特性，能針對單一金屬或合金金屬進行抓取。

發展至今可處理應用的金屬種類包括：銀(Ag)、鋁(Al)、砷(As)、金(Au)、鈣(Ca)、鎘(Cd)、鈷(Co)、鉻(Cr)、銫(Cs)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鍺(Ge)、汞(Hg)、銦(In)、銱(Ir)、鋰(Li)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、鈾(Pu)、鐳(Ra)、銣(Rb)、銑(Re)、銑(Rh)、鈳(Ru)、硒(Se)、錫(Sn)、銦(Sr)、鎔(Tc)、釷(Th)、鈦(Ti)、鉭(Tl)、鈾(U)、釩(V)、鎢(W)、鋅(Zn)。

「金屬濕式提煉回收技術」是金屬回收科技的一種突破，可應用低成本及

低耗能的有效反應程序，從各種廢棄物及其他污染源中精準的選擇特定金屬加以抓取，可純化為高純度的有價金屬，也可做成化學製品。其具有下述特性：

- (1)親和性：在低濃度金屬的溶液中，仍然具有高效抓取能力。
- (2)精準性和選擇性：具有獨特精準選擇能力，在同一溶液中即使有其他金屬混合物存在，仍能選擇所要的單一金屬進行回收。
- (3)穩定性：對不同的化學及物理處理有高度的適應性。
- (4)再生性：因為從吸附介質很容易釋出被抓取的金屬，金屬被釋出後的再生吸附介質可重複使用。
- (5)容量：每種吸附介質都有能力抓取相當容量的金屬，而且還能保持高度抓取效力。
- (6)無害性：吸附介質沒有含毒的成分，處理過的水溶液也沒有任何毒害物。

5.4.5 結語

據行政院環保署 92 年度廢棄物上網申報統計，國內產生重金屬污泥數量共約 119,094 公噸，產生源之行業分別為印刷電路板業、電子業、金屬表面處理業與軋鋼業。廠商所採用的處理方式有廠外清理、廠內自行清理、輸出國外處理、回收再利用與廠內暫存。此龐大數量之重金屬污泥如不加以適當處理，對於環境所造成的傷害，將是難以補救與復原。

而不銹鋼廠之廢水經此處理系統加以處理後，預期可獲致之成果如下：

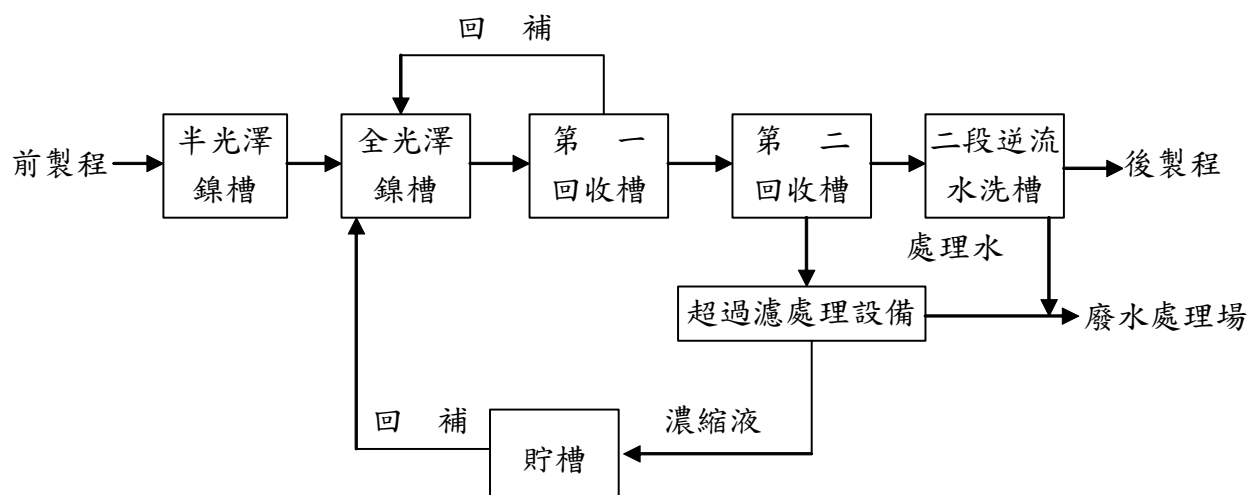
- 1.處理程序完全自動化，操作、管理、維護容易。
- 2.廢水處理加藥量大幅減少，藥劑費用最低。
- 3.污泥產生量最小，且最終污泥均為一般污泥，無有害污泥。
- 4.因 Ni^{2+} 與 Cr^{6+} 逕行資源化而為電鍍原物料 NiSO_4 與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ （或 CrO_3 ）。

污泥無害化後，使得環境得以永續經營，且因資源化效益高，預估每年可為廠商節省為數可觀之污泥處理費。

5.5 鍍鎳水洗槽廢液純化案例

D 工廠為金屬零件電鍍工廠，金屬鍍層以鎳-鉻為主。製程中鍍鎳單元分為半光澤鎳及全光澤鎳，並於全光澤鎳槽後設置二槽回收槽回收帶出液，該廠為了提高鎳離子之回收率，以及水資源回收之考量，因此於第二回收槽安裝超過濾系統(UF)，進行回收槽液中鎳離子之濃縮，並降低水洗水之鎳離子濃度。

該廠鍍鎳之第一回收槽因鎳離子濃度較高，可直接回補至鍍鎳槽使用；第二回收槽因濃度較低，故將該槽液以超過濾系統處理以濃縮鎳離子濃度，濃縮液則直接回補至鍍槽作為蒸發液之補充。該廠鎳離子以超過濾系統濃縮之處理流程如圖 5.10 所示。



資料來源：電鍍業廢棄物資源化案例彙編，經濟部工業局，85 年 3 月

圖 5.10 鍍鎳水洗槽廢液超過濾純化處理流程

該廠裝設超過濾系統後，鍍鎳槽的鎳鹽原料使用量由 166.7 公斤/月降至 120 公斤/月，每月節省 28% 鍍鎳之原物料，製程廢水中之鎳離子濃度則由 22.5 mg/l 降低至 1 mg/l 以下，如此不但回收原物料並降低廢水處理之環保罰款風險。

該廠裝設之超過濾系統總初設費用約 15 萬元，每月節省之鎳鹽使用量約 46.7 公斤，每年可節省原料費 5 萬元；廢水處理費用則因廢水中鎳離子濃度降低而減少鹼劑使用量 24 公斤/月及污泥量 140 公斤/月而具有經濟誘因，相關之成本效益評估如表 5.7 所示。

表 5.7 超過濾系統回收鎳離子之效益評估

項次	項目	單位費用	費用(元)
初設成本	UF 系統	145,680 元/組	145,680
	3/4Hp 泵浦	4,685 元/台	4,685
	合計	150,365	
每年操作維護費用	動力費用(4.5 千瓦-小時/日)	--	2,472
	合計	2,472	
每年投資費用	設備折舊費用	*CRF=0.139	20,901
	操作維護費用		2,472
	合計	23,373	
每年節省費用	鎳鹽回收費用	46.7 公斤/月	49,870
	廢水處理 NaOH 添加量	24 公斤/月	2,400
	污泥處理(含水率 80%)	140 公斤/月	26,225
	合計	78,495	
每年總淨節省費用：78,495－24,780＝55,122 元			
回收期限：150,365÷55,122≐2.7 年			

*：CRF(設備投資還原因子)＝ $i(1+i)^n/[(1+i)^n-1]$ ，i(綜合年利率)＝6.27%，n(設備使用年限)＝10 年
(i(綜合年利率)資料來源：台灣銀行 93 年 3 月 26 日基本放款利率四捨五入)

5.6 廢錫鉛渣冶煉回收純化案例

5.6.1 前言

廢錫鉛渣主要來自於印刷電路板業噴錫鉛製程所產生之固體廢棄物，由於錫鉛渣係為高經濟價值之金屬物，據 92 年調查資料顯示，印刷電路板業產出之廢錫鉛渣即有 53%販售予金屬廢料回收商。

A 廠商係國外金屬材料製造商在台之分公司，且一般金屬廢料之冶煉純化回收均以熔爐為主，因此該公司亦是利用高溫熔融之技術將廢錫鉛渣熔解還原去除

雜質後形成錫鉛合金漿，再將錫鉛合金漿送入鑄模定型，經冷卻後即成為錫鉛原料，最後依客戶需求調整錫鉛合金比例，製成錫鉛合金成品供電子公司再利用，其成品回收比率約為 65%~75%。

5.6.2 製程及原理

1.廢錫鉛渣性質

廢錫鉛渣之成分分析如表 5.8 所示，由表 5.8 中可以發現錫及鉛占廢棄物(廢錫鉛渣)成分高達 98.69%，極具資源再利用價值。但銅含量亦為錫、鉛外含量最高之重金屬，就再利用產品規格而言，銅含量必須在 0.050% 以下，因此必要時需使用硫磺將銅回收。

表 5.8 廢錫鉛渣成分分析

重金屬成分	含量(mg/kg)	重金屬成分	含量(mg/kg)
Pb	33.8%	Fe	70.0
Sb	300.5	In	7.1
Si	617.8	K	123.8
Ag	77.2	Li	5.0
Al	87.7	Mg	123.4
B	135.1	Na	523.2
Bi	49.9	Ni	12.5
Ca	427.2	Zn	19.5
Cr	6.8	Ti	28.6
Cu	785.2	Sn	64.89%

資料來源：經濟部事業廢棄物個案再利用申請之廢錫鉛渣個案再利用計畫書，pp.3~pp.8，民國 92 年 4 月

2.資源化產品性質

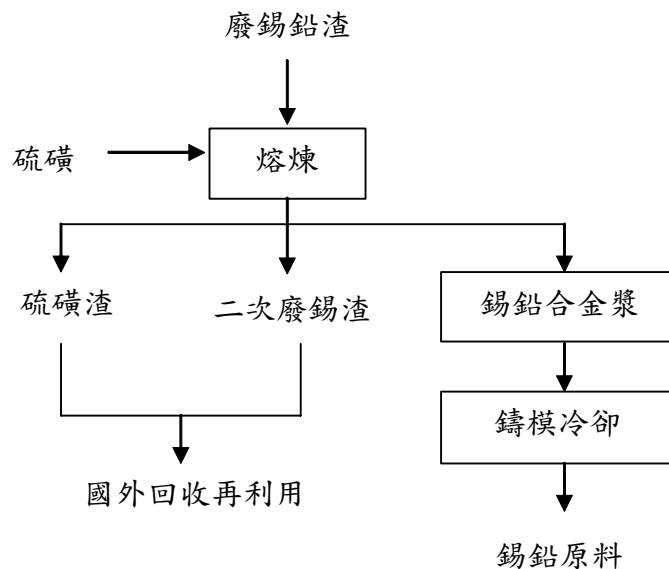
該廠再利用後之資源化產品係為錫鉛原料，依據該廠產品品管測試結果，錫含量為 62.4%，鉛含量大於 37%，且銅含量為 0.015%，皆符合產品品質規範。

3.再利用原理

將廢錫鉛渣以高溫(380℃~500℃)熔融後，去除熔融液中雜質後，即產出符合品質標準之錫鉛原料。

4.再利用製程

A 廠之處理流程如圖 5.11 所示，處理單元說明如下：



資料來源：經濟部事業廢棄物個案再利用申請之廢錫鉛渣個案再利用計畫書，pp.3~pp.8，民國 92 年 4 月

圖 5.11 廢錫鉛渣處理流程圖

- (1)將廢錫鉛渣送入熔爐中加溫提煉。
- (2)控制溫度使廢錫鉛渣熔解還原，並分離二次廢錫鉛渣。
- (3)加入硫磺以硫磺渣形式回收過量之銅。
- (4)去除雜質後之錫鉛合金漿經鑄模冷卻後，即成為錫鉛絲與錫鉛棒原料。
- (5)製程中產生之二次廢錫鉛渣與硫磺渣，以鐵桶分別密封後送至國外回收再利用。

5.6.3 資源化成效

因每批廢錫鉛渣成分含量並不固定，部分廢錫鉛渣含錫量較高，回收比率相對較高，以 A 廠而言，其平均廢錫鉛渣成品回收率在 65%~75%之間，且回收成品錫、鉛含量高達 99%以上，符合產品（錫鉛原料）之品管標準，在回收效率部

分係極具資源化成效。

該廠煉製再利用之錫鉛原料，係直接供應為該廠之產品原料，製造錫鉛合金棒及錫鉛合金絲，供應國內外電子公司使用，其月產能為錫鉛合金棒 120 公噸/月及錫鉛合金絲 45 公噸/月，而以該廠目前申請工業局個案再利用所回收之廢錫鉛渣僅為 600 公斤/月，占資源化產品之比例並不高。若以 92 年台灣電路板協會 (TPCA) 提供之產能利用率資料估算，印刷電路板業產出之廢錫鉛渣約為 40.8 噸/月，以 75% 回收率推估則每月可產生 30.6 噸之錫鉛原料，約占該廠錫鉛產品（錫鉛合金棒及錫鉛合金絲）之 18.5%。

5.6.4 結論

該廠利用國外母公司之純化技術，將印刷電路板業產生之廢錫鉛渣回收再利用為錫鉛絲與錫鉛棒原料，就回收率 65%~75% 及產品純度高於 99% 而言，係為具資源化成效高之技術，且已取得工業局個案再利用許可。但目前國內廢錫鉛渣回收量有限，未來若能在巴賽爾公約及廢棄物清理法規範下輸入國外之廢錫鉛渣，會有較高之經濟效益。

參考文獻

- 1.陳振揚，單元操作，第一版，三民書局，民國 84 年。
- 2.蔣維鈞、雷良恒、劉茂林，化工原理（下），第一版，清華大學出版社，民國 82 年。
- 3.施文昌等共譯，單元操作（下），第一版，滄海書局，民國 85 年。(Geankoplis, C. J., Transport Processes and Unit Operation, 3rd ed. (1993))
- 4.葉和明，化工機械，第九版，東大圖書公司，民國 87 年。
- 5.田民波、劉德全，薄膜科學與技術手冊，機械工業，民國 80 年。
- 6.廢水處理單元設計及異常對策，經濟部工業局，民國 84 年。
- 7.金屬表面處理業整合性污染防治技術手冊-電鍍業，經濟部工業局，民國 91 年 5 月。
- 8.侯萬善、鄭建南，廢水重金屬回收、廢水處理與低溶劑塗裝技術考察報告，財團法人中技社綠色技術發展中心，民國 91 年 5 月。
- 9.電鍍業資源化應用技術手冊，經濟部工業局，民國 91 年 5 月。
- 10.Warren L. McCabe、Julian C. Simth、Peter Harriott，單元操作（下），高立圖書有限公司，pp.1~ 16、pp.125~158、pp.201~248，民國 89 年 7 月。
- 11.廢棄物資源化技術資料彙編，經濟部工業局，民國 88 年 6 月。
- 12.李昭仁，裝置機器構造設計叢書--塔槽類，高立圖書股份有限公司，P1~ P8，民國 79 年 3 月。
- 13.DIAION 離子交換樹脂合成吸附劑技術手冊 II，三菱化學株式會社，大洋化成股份有限公司編譯，民國 90 年。
- 14.Turiel I., Estrada H., and Levine M. " Life-Cycle Cost Analysis of Major Appliances" Energy International Journal, V.6, N.9, P.945,(1981).
- 15.半導體業廢棄物資源化技術手冊，經濟部工業局，財團法人台灣綠色生產力基金會編印，，民國 90 年 12 月。

16.Sulzer Chemtech 公司網址

http://www.sulzerchemtech.com/eprise/SulzerChemtech/Sites/products_services/pervap.html

17.日本神鋼公司技術報告，Vol.46，No.1，民國 91 年。

18.非鐵金屬鑄造業空氣污染防治技術，經濟部工業局，民國 84 年 5 月。

19.光電業資源化應用技術手冊－薄膜電晶體液晶顯示器，經濟部工業局，財團法人台灣綠色生產力基金會編印，民國 92 年 12 月。

20.電弧爐煉鋼業環保工安整合性技術手冊，經濟部工業局，民國 89 年 12 月。

21.廢錫鉛渣個案再利用申請計畫書，經濟部工業局，民國 92 年 4 月。

22.印刷電路板業環保工安整合性技術手冊，經濟部工業局，民國 87 年 9 月。

廢棄物資源回收與處理設備技術手冊及案例彙編-純化技術與設備篇
/經濟部工業局，財團法人台灣綠色生產力基金會編著

—初版—台北市：工業局出版；

台北縣新店市：台灣綠色生產力基金會發行，民 93

168 面；21×29.7 公分

ISBN 957-01-7534-6 (平裝)

1.廢物技術

445.97

93010406

廢棄物資源回收與處理設備技術手冊及案例彙編-純化技術與設備篇

編 著：經濟部工業局；財團法人台灣綠色生產力基金會

發 行 人：陳昭義

總 編 輯：曾聰智

編輯企畫：王義基、余騰耀、張啓達、洪文雅、蘇茂豐、林金美

編輯委員：吳鎮芳、林正祥、陳見財、莊敏芳、曾菁雲、蔡永興、鄭建南(依姓氏筆畫順序排列)

出 版 所：經濟部工業局

台北市大安區信義路三段 41 之 3 號

(02)2754-1255

<http://www.moeaidb.gov.tw>

發 行 所：財團法人台灣綠色生產力基金會

台北縣新店市寶橋路 48 號 5 樓

(02)2910-6067

<http://www.tgpf.org.tw>

出版日期：中華民國九十三年七月初版

設計印刷：信可印刷有限公司

工 本 費：600 元

GPN：1009301865

ISBN：957-01-7534-6 (平裝)