

經濟部工業局110年度  
區域特色資源產業增值推動計畫

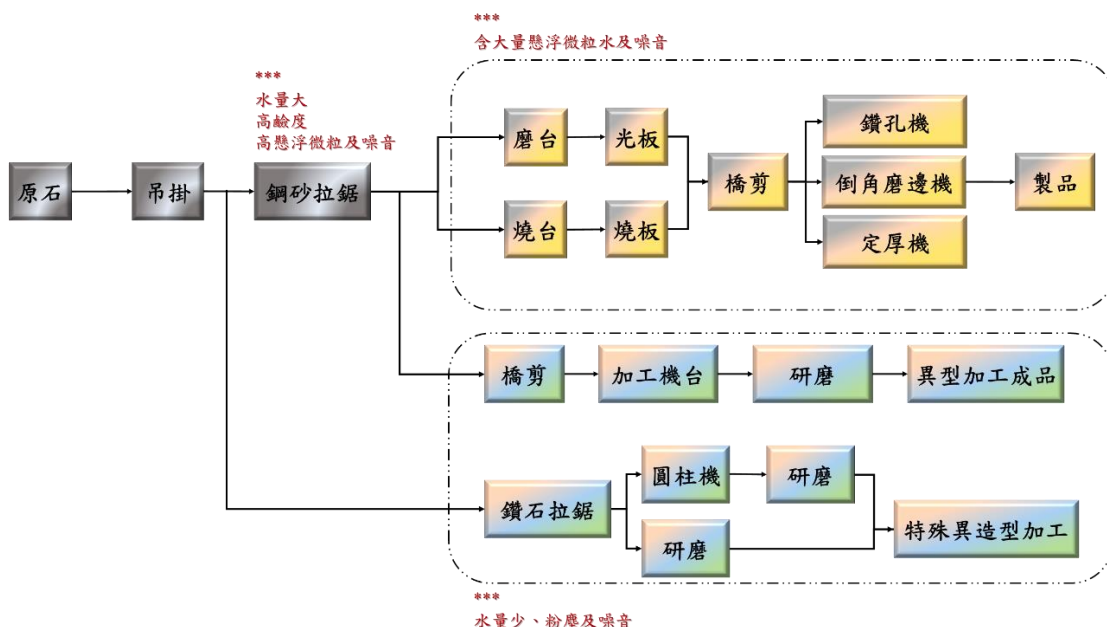
石材加工循環應用技術報告

主辦單位:經濟部工業局

執行單位:財團法人石材暨資源產業研究發展中心

# 第一章 石材加工型態與廢水現況問題

根據經濟部水利署工業用水各業別用水量分析，非金屬礦物製品製造業為國內第10大用水產業，其中石材加工製程對於水資源的倚賴更是密不可分。一般石材加工類型主要分為一次加工及二次加工，且因多樣化的石材種類與客戶需求，衍生於製程上不同的加工方式及機具。不同的加工類型、方式和使用的機具對於水資源或作業環境所造成的影響各不相同：



石材產業製程單元及環境影響示意圖

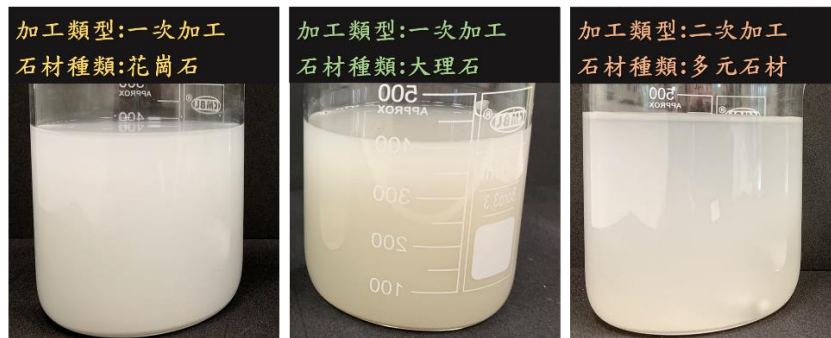
日新月異的加工技術促使產能效提升與客戶對於產品精益求精的要求，一次廠石材加工業者已由早期的鋼砂拉鋸及鑽石拉鋸等設備晉升為鑽石多索鋸和先進的表面研磨設備來提升產能之效益;另外，二次廠石材加工業者亦因應客戶對於產品多元需求，故業者陸續引進表面火燒、水沖、鑿面及邊角磨邊等新穎之設備。



石材產業一、二次加工製程技術彙整圖

天然石材(大理石、花崗石等)於加工過程均使用大量清水沖洗，因此製程必將產生夾雜大量石材微粒、鋼砂及鐵屑等的懸浮固體污水。以鋼砂拉鋸加工單元為例，因過程使用鋼砂和石灰，導致水體的鹼度及懸浮固體物含量相當高;另製程中的鑽石拉鋸、磨石和高壓噴槍亦均需使用大量之清水，因此石材加工過程所產生的污水為低有機物、高鹼度、高懸浮微粒、大粒徑懸浮微粒及水色灰濁(顏色視石材種類而定)的狀況。此外，先進和傳統加工技術所產生的污水性質主要之差異為懸浮微粒含量增加及懸浮微粒粒徑變小，這也是目前業者處理技術

遭遇最具挑戰之問題。



不同加工類型及石材種類暨小粒徑懸浮微粒污水實際圖

目前業者仍以處理傳統加工技術之污水性質模式來面對因先進技術所產生之高鹼性、高密度且小粒徑的懸浮微粒污水。傳統加工技術以鋼砂拉鋸和鑽石多索鋸等單元產生粒徑較大且質量較重的固體物，業者通常以成本較低的自然沉降方式，藉由水力停留時間的增加，因而達到懸浮微粒沉降的效果，但面對先進製程技術所產生之高密度且小粒徑的懸浮微粒污水，其方式對於懸浮微粒去除效果有限。又因自然沉降的處理方式無法解決水質高鹼度問題，往往造成與申報放流之數值不符，導致觸犯環保法令而遭到取締與罰款；另一處理方式則是以混凝和膠凝技術，再經高塔式污泥重力濃縮槽之重力沉降，回收上層澄清液至製程(拉鋸、磨石及高壓噴槍等單元)再利用，但因目前大部分業者僅以膠凝方式處理製程污水，其處理過程採大量添加高分子有機聚合物的方式，致使原本無機成份的水質反而因累積越來越多之有機成份，導致回收之沉澱槽上層澄清液仍含有大量肉眼可看見的懸浮微粒，使得回收至研磨單元使用，將造成石材表面產生不必要的刮痕及減少設備的使用壽命，且輸送回收水之管線經常有堵塞現象發生，造成常態性的管線更換成本增加。因此，面對先進製程技術所產生的污水，該如何優化現有處理技術與參數之調整，讓再生用水的品

質提升進而減少產品與設備的不良率是值得我們深思的問題。



國內某石材廠採自然沉降之製程回收水狀態圖

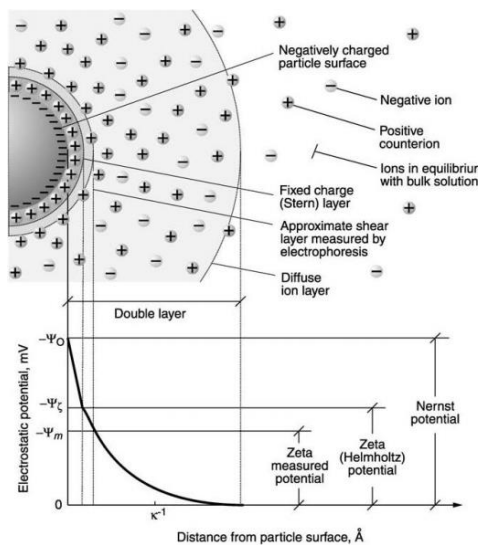
面臨全球性水資源匱乏及製程再生水品質有限的情況下，迫使石材加工業者不得不思考如何兼顧製品生產與循環用水品質之問題。目前石材加工業者對於再生水品質有以下3點疑慮：

1. 透過自然沉降處理的再生水仍含有可見之懸浮微粒。
2. 處理後之再生水呈現非酸即鹼的現象，無法保持於中性範圍內。
3. 膠凝程序過度添加有機藥劑造成水中化學需氧量增加及成份殘留。

## 第二章 混凝膠凝技術應用之理論基礎

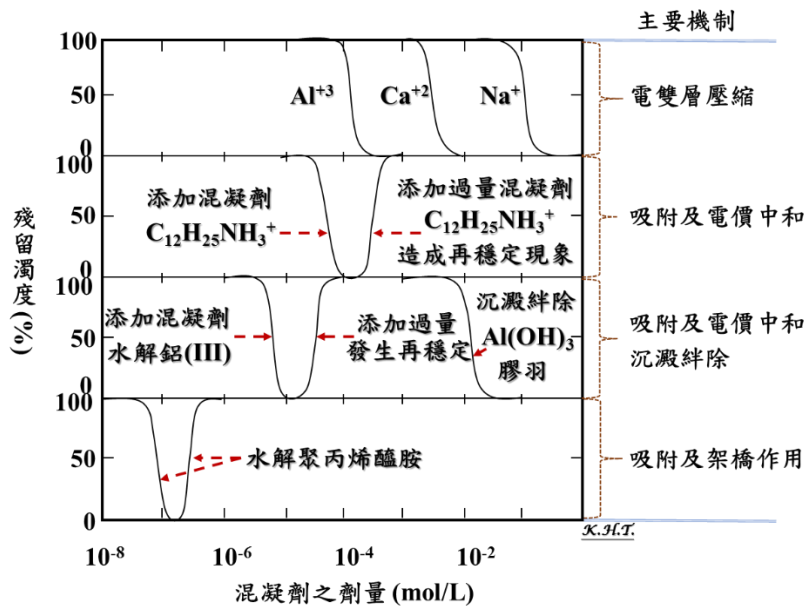
懸浮微粒沉降主要是根據Stoke's Law定律，重力沉降的速度與沉降粒子之粒徑平方成正比，故對於水體所含的大顆粒沙、石顆粒，可藉由攔污柵或自然重力沉降的方式進行去除，而水體剩餘粒徑 $\leq 100\mu\text{m}$ 的顆粒物則稱為膠體(Colloidal Solid)。因此，如何在最短時間內讓膠體間形成較大且質量較重的膠羽(Floc)，使其沉降速率加快進而達到最佳的去除效率，將成為提升再生水品質的重要關鍵。

細小的膠體難以利用重力的方式來進行沉降，且石材產業製程污水之膠體表面附著大量氫氧根離子，使得膠體帶有負電荷及靜電力，這樣的情況使得膠體產生相互排斥的現象，又因膠體間藉由凡得瓦力(Van Der Waals Force)所引起的吸引力亦小於排斥力，故導致膠體間不容易產生碰撞而穩定存在水中，此現象即是石材產業先進加工技術所產生的污水或製程所使用的再生水僅透過自然沉降或膠凝程序處理，造成再生水體混濁且可能用於石材表面研磨將產生不必要刮痕之原因來源。



膠體表面電荷分佈情況示意圖(ref: Mikko Vepsäläinen. PhD Thesis)

混凝(Coagulation)/膠凝(Flocculation)技術是目前去除水中膠體顆粒相當重要且有效的處理程序之一。混凝程序主要目的是藉由化學混凝劑的添加，使其電雙層的擴散層裡正電荷離子濃度增加，即可壓縮擴散層且降低靜電排斥力，因而讓膠體粒子可藉由凡得瓦力的吸引力互相接近，此時能量障礙降低，使得膠體互相碰撞而凝聚。混凝程序去除膠體穩定性之機制主要可分為4種，且通常係藉由2種以上機制來達到去穩定性之效果：

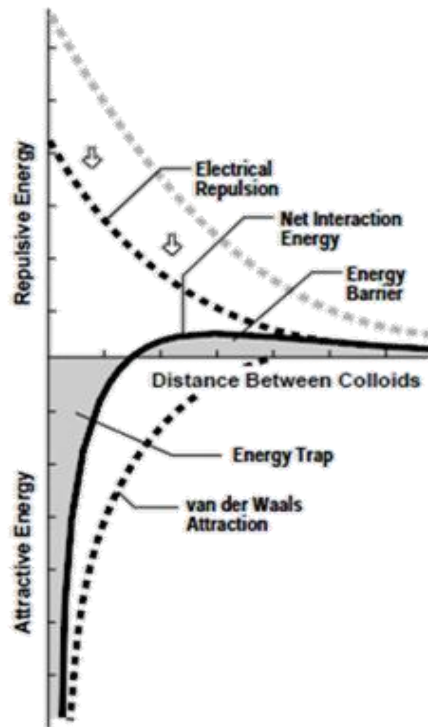


混凝程序去除膠體穩定性4種機制概況圖

1. 電雙層壓縮(Double Layer Compression):

因電解質和膠體表面僅有靜電吸引力，所以當二者同時帶有相同電荷時，將會有相互排斥的現象發生，反之則互相吸引。此類高濃度與膠體帶相反電荷之電解質加入膠體溶液中時，擴散層需要和膠體表面保持電中性的體積會變少，且膠體表面電雙層厚度會因電解質的濃度增加而減少，因此減少其排斥力，使其膠體粒子可互相接近克服能量障礙而凝聚。

根據 DLVO 理論 (Derjguin & Landau & Verwey & Overbeek), 臨界混凝濃度 (Critical Coagulation Concentration ; C.C.C.) 為所加入電解質離子價數之六次方成反比。也就是說, 當添加離子價數越高的電解質時, 其臨界混凝濃度僅需低濃度即可達到去除膠體穩定性之目的, 且效果與膠體粒子的濃度無關。舉例來說, 利用分別含有鋁、鈣及鈉三種不同價數離子的電解質, 去除含有膠體溶液之濁度時, 倘若須達同一效率的狀況下, 此時含有不同離子之電解質所需的濃度為  $Al^{3+} < Ca^{2+} < Na^{+}$ , 又因電解質僅可能降低膠體本身之界達電位, 並無法改變其表面電位能, 故若加入過量的電解質並不會使膠體產生再穩定之現象。

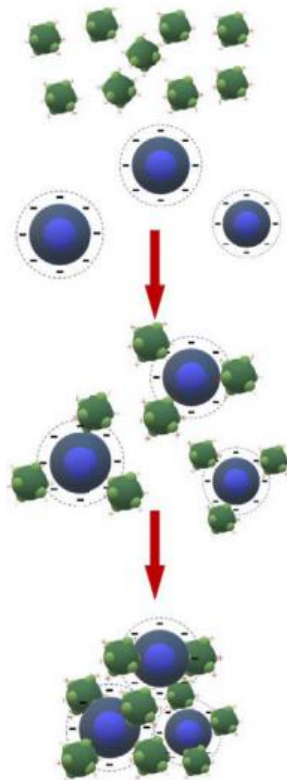


電雙層壓縮能量作用曲線圖(ref: Zeta-Meter, Inc)



## 2. 吸附及電價中和(Adsorption and Charge Neutralization):

當添加可產生水解產物之混凝劑於膠體溶液時，膠體粒子的穩定性將會因吸附相反電荷之水解產物而降低。但若於添加最佳劑量後，再持續增加劑量，將會因過量吸附造成電性逆轉而達到再穩定狀態，故此混凝現象僅限於某一混凝劑之特定濃度範圍內發生，且其臨界混凝濃度和膠體的表面積或濃度存在正比的相關性。

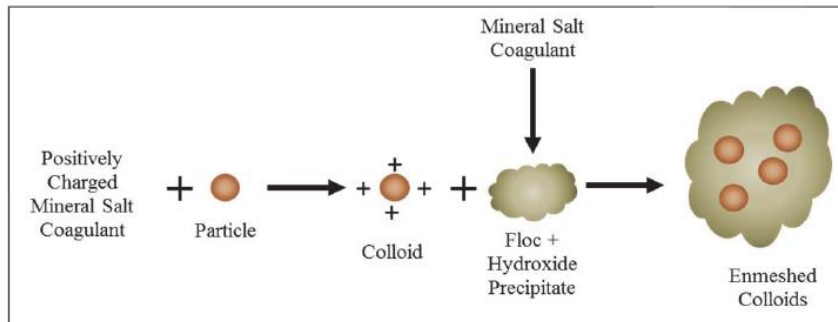


電價中和示意圖(ref: Yongjun Sun et al.)

## 3. 沉澱絆除(Enmeshment in a precipitate):

膠體溶液因添加過量相反電荷混凝劑之水解產物，造成電性逆轉成為再穩定狀態，此時若再繼續提升混凝劑之劑量，使其金屬離子濃度和膠體溶液存在的氫氧根離子濃度乘積

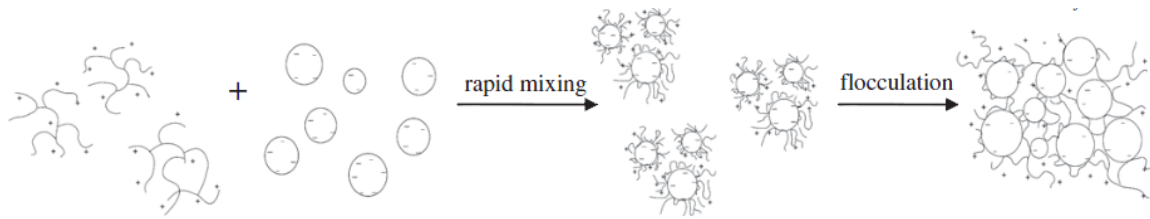
超過金屬氫氧化物之溶解度常數時，膠體粒子將以本身做為核心形成金屬沉澱物，故混凝劑的臨界混凝濃度與膠體粒子濃度存在正比關係，藉由金屬沉澱物之沉澱過程將膠體去除，即為沉澱絆除。



沉澱絆除示意圖(ref: Megan Sharntell Schalkwyk et al.)

#### 4. 吸附及架橋作用(Adsorption and Interparticle Bridging)

架橋作用模式是當混凝劑為高分子聚合物，當用於膠體去穩定現象，無法以靜電模式解釋時之理論。高分子聚合物本身須具有能與膠體表面位置發生吸附作用的官能基，並且同時要有一定長度之鏈狀結構，以利可吸附2個以上膠體，形成體積較大、質量較重且易於沉澱的”膠體-高分子聚合物-膠體”複合結構膠羽。此如同橋樑般似的反應過程，若添加過量的高分子聚合物，將造成原本膠體表面上之空間均被高分子聚合物包圍，使得無法形成架橋作用，導致膠體無法被去穩定;另外，過強或過長時間的攪拌，亦將造成膠體與高分子聚合物之間的鏈狀結構被破壞而讓膠體再形成穩定狀態。



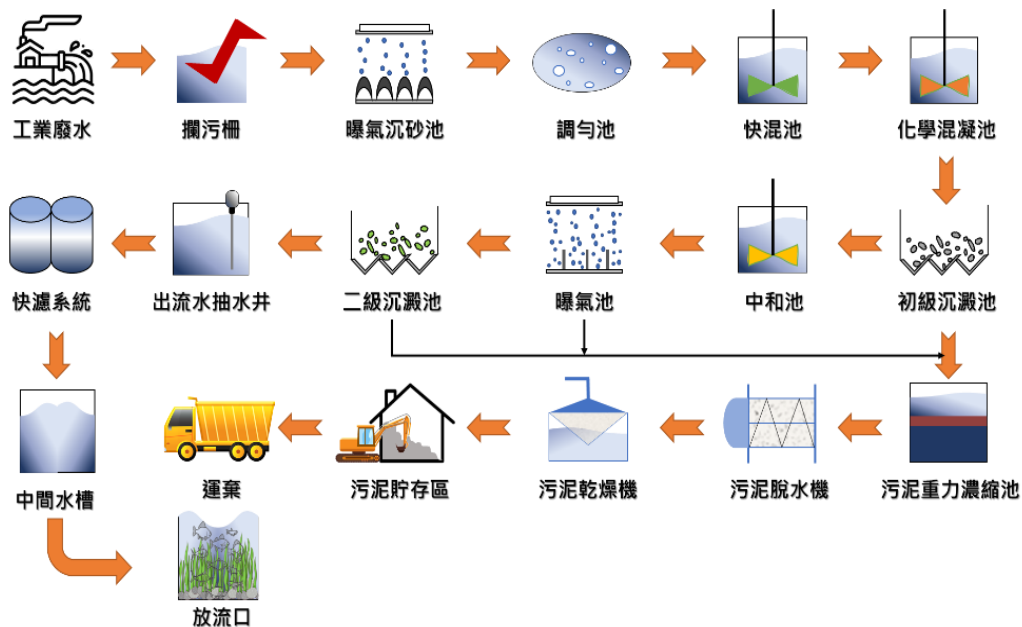
架橋作用示意圖(ref: Jr-Lin Lin et al.)

目前業界和許多化工文獻上，常對膠凝程序之解釋有不同見解，亦經常將二者合併說明。綜觀來說，混凝程序係指添加金屬氫氧化物的混凝劑，再以快混方式讓混凝劑在短時間內和膠體互相碰撞，並透過前述不同之機制產生膠體的去穩定現象，而讓膠體表面之界達電位被中和；膠凝程序則是於膠體本身之界達電位未改變的情況下，透過添加有機高分子聚合物，讓其鏈狀結構吸附於膠體表面，同時再以速度坡降之慢混方式讓以去穩定的膠體再次相互碰撞，並藉由架橋作用形成體積較大且緻密、易沉澱之”膠體-高分子聚合物-膠體”複合結構膠羽。

綜合上述觀點，再生水處理單元若可同時設置混凝和膠凝程序，且規劃完善之水力停留時間、調整合適的快、慢混強度、選配有效的混凝劑及助凝劑，讓石材加工業者所使用之再生水可大幅降低懸浮微粒與膠體含量、保持水體之中性和減少因過量添加高分子有機聚合物藥劑所造成水中化學需氧量增加之現象，讓再生水能同時兼顧製品生產與循環用水之品質，俾利減緩水資源耗損及降低加工與水處理藥劑成本之增加。

### 第三章 新型藥劑應用成效探討

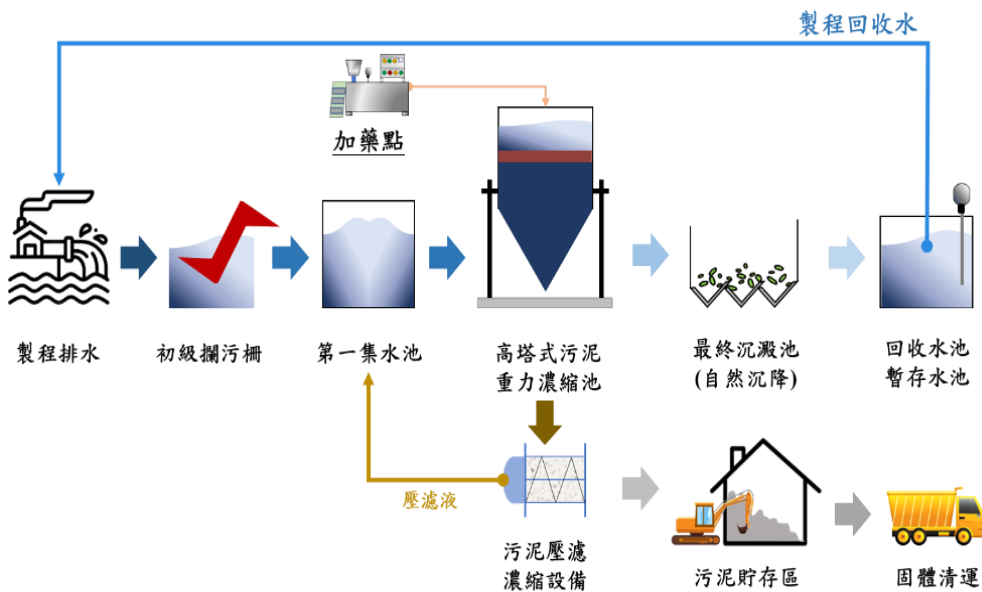
一般欲處理水體之特性可區分為無機類和有機類，而完善的水處理系統通常包含前處理單元(攔污、調勻及除油等)、初級處理單元(中和、混凝及沉澱等)、二級處理單元(活性污泥法、生物膜法等)、三級處理單元(消毒、離子交換及高級氧化等)及污泥處理單元等(濃縮、脫水及消化等)，其單元之設置需考量水資源再利用品質要求、水質放流標準規範、操作流量與污染物特性等因素。



常見水處理單元示意圖

經訪視調研，目前大部分石材加工業者欲處理水體均為無機類，且均留用適合傳統加工技術之初級攔污柵、集水池及高塔式污泥重力濃縮槽等水處理單元設施，對於先進技術所產生之高鹼性、高密度且細小的膠體污水並無針對性的再做單元設施調整或增設，致使欲處理水體之水力停留時間過短且無法有效區隔快、慢混強度，並且以經驗

式估算添加有機高分子聚合物之劑量，導致原本無機成份的水質殘留過多有機成份，使得化學需氧量增加。不僅如此，因過度藥劑之添加不但對於膠體沒相對性之去除效果，反而讓沉澱槽表面澄清液仍含有大量肉眼可看見的膠體、不必要的藥劑成本增加以及再生水品質發生物極必反的現象。



傳統石材加工技術之水處理單元示意圖

因此，在處理單元之硬件資源有限的情況下，選配價廉、適用性高、功能性強且條件限制幅度小的混/助凝藥劑可以說是勢在必行。市面上商用混/助凝劑種類繁多，考慮種類、水體適用環境及處理成效，常將其區分為無機鹽類混凝劑、無機高分子聚合物混凝劑、有機高分子聚合物混凝劑及助凝劑，以下分別說明其特性、適用之水體環境及混/助凝效果：

1. 無機鹽類混凝劑：

鐵鹽和鋁鹽之化學性質基本上相同，若與鋁系混凝劑相比，其適用之酸鹼值範圍較廣且受水溫之影響較小，在形成

氫氧化物方面速度快且形成之膠羽密度緊實厚重。但如三氯化鐵的鐵鹽酸性程度較強，容易對設備或人體肌膚造成嚴重腐蝕性，並且鐵鹽混凝劑當中的鐵離子亦容易和水中雜質形成可溶解性之錯合物，造程經處理後水體帶有黃色之現象。

由於鐵鹽混凝劑價格便宜，對於多種水體條件下混凝效果顯著，更可以去除水中重金屬、硫化物及磷含量，生成之膠羽亦可吸附水體難以降解之油脂和聚合物，因此廣泛被應用。

無機鹽類混凝劑適用性及混凝效果比較彙整表

混凝劑種類	化學式	適用水體酸鹼值	混凝效果
硫酸鋁	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	6 ~ 8	在低水溫情況下，膠羽較輕且疏鬆，處理效果較差。
硫酸鋁鉀	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	6 ~ 8	屬於硫酸鋁和硫酸鉀的複鹽，其中硫酸鉀不參與混凝作用，故加藥量較硫酸鋁大。
三氯化鐵	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	4 ~ 11	用於處理濁度高且水溫低的原水時，混凝效果較為顯著。但因易潮解，對金屬和混凝土均會產生腐蝕現象。
硫酸亞鐵	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	4 ~ 11	可產生較重與沉降速率較快之膠羽，且處理效果穩定，受水溫影響較小。但用於原水處理，會有衍生溶解度較大之 $Fe(OH)_2$ ，其衍生物需經氧化程序予以去除。

2. 無機高分子聚合物混凝劑:

無機高分子聚合物比無機鹽類之效能更為優異，且售價亦低於有機高分子聚合物混凝劑。但其形態及混凝效果仍較低於無機鹽類和有機高分子聚合物，甚至水解反應不穩定、分子質量以及架橋能力與有機高分子聚合物相差甚遠，因此促使目前正研發各種無機複合高分子混凝劑。

無機高分子聚合物混凝劑適用性及混凝效果比較彙整表

混凝劑種類	化學式	適用水體酸鹼值	混凝效果
鹼式氯化鋁	$Al_2(OH)_nCl_{6-n}l_m$ $n \leq 5 ; m \leq 10$	6 ~ 8	對各種水質適應性強，可混凝的酸鹼值範圍較廣，且於低水溫情況下，膠羽形成較快且重。投入後原水鹼度消耗較少，且投量較硫酸鋁少。
聚合硫酸鐵	$[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ $n < 2 ; m > 10$	4 ~ 11	用量少、效果好，尤其在原水脫色的效果更佳。腐蝕性小，可適用之原水酸鹼值範圍較廣，且殘留鐵含量較少。
聚合硫酸鋁	$[Al_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ $1 \leq n \leq 6 ; m < 10$	6 ~ 8	與聚合氯化鋁混凝效果相似，並且擁有較好脫色、除氟和去除高濁度原水之濁度特性。利用聚合硫酸鋁處理後之水體，殘留鋁濃度含量較低，可過濾性較強。

3. 有機高分子聚合物混凝劑:

可利用數千至數千萬不等的分子質量做為區分，有機高分子聚合物混凝劑含有帶電荷或中性的官能基，且溶解於液

體時具有電解質之行為。按照來源可將有機高分子聚合物凝劑區分為合成或天然兩類，且按其分子質量多寡亦可分為高具合度或低聚合度。另外，生產者經常將官能基類型或水解後之電荷性質區分為陰離子型、陽離子型、非離子型等。

有機高分子聚合物凝劑適用性及凝效果比較彙整表

凝劑種類	適用水體酸鹼值	凝效果
聚丙烯酸胺	8以上，亦可用於酸性強度較弱之水溶液	廣泛被使用的人工合成有機高分子聚合物，一般控制其水解度介於30~40%之間，若搭配鋁鹽或鐵鹽使用，其效果更佳。
陰離子型 聚合物	6以上	具有優良的凝效果，但市售價格昂貴。
陽離子型 聚合物	6以上	具有優良的凝效果，但市售價格昂貴。

#### 4. 助凝劑:

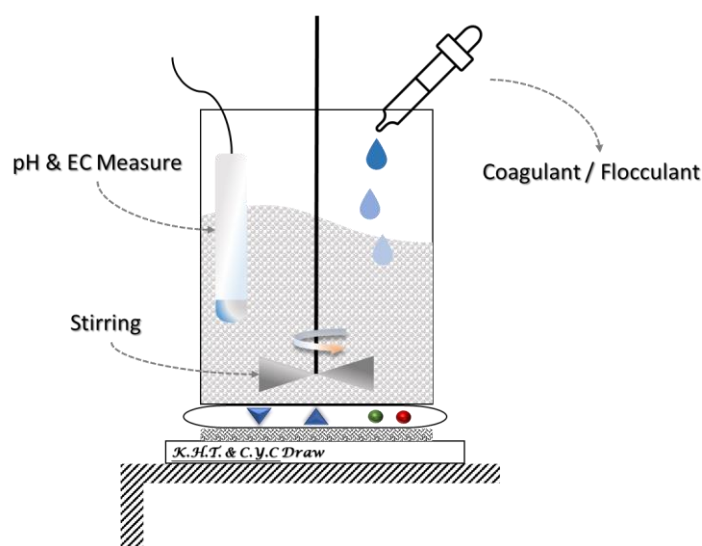
透過添加助凝劑之主要功效是調節原水性質，讓其達最佳凝環境，再藉由凝劑添加，讓其凝效能提高且節省用藥劑量。一般在原水處理中，助凝劑能讓原水產生密緻且具有一定沉降速率之膠羽，透過架橋作用或聚合物反應基間的交互作用，讓凝作用可達更佳之效果。



助凝劑適用性及效果比較彙整表

助凝劑種類	適用水體酸鹼值	混凝效果
矽酸類	小於9	做為助凝劑之效果佳，但其制備方法不易控制且應於使用期限內使用完畢。
酸鹼值或鹼度調節劑	/	如常用之鹽酸、硫酸、石灰及氫氧化鈉等。
氧化環原劑	/	常用於氧化鐵、錳及氨氮等物質，亦可用於臭味之去除。

我司石礦資源二組工作團隊以參照瓶杯試驗(Jar Test)方式，設計模擬現場水處理單元混凝/助凝加藥程序、單一低混凝強度以及藉由即時參數監測，觀察模擬測試結果，並同時掌握關鍵加藥量、膠體變化情形以及膠羽之沉降速率。



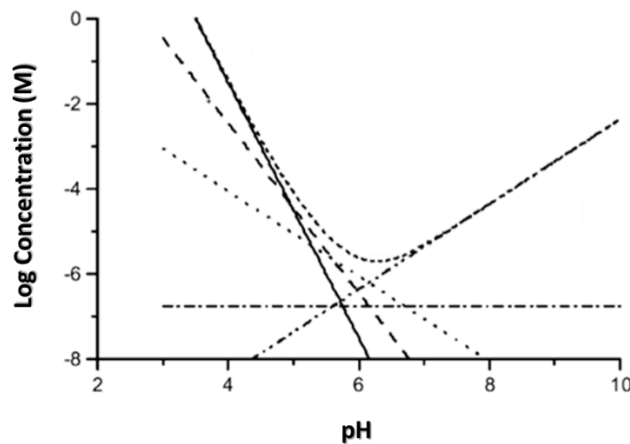
模擬現場水處理單元混凝膠凝程序示意圖

另外，本工作團隊透過調配混用新一配方”ASM2440-全效型複方

改質液劑”，此藥劑可讓大理石與花崗石等天然石種，於先進加工技術條件下產生不同濃度且細密之膠體原水能達到3降2提1中和之功效：

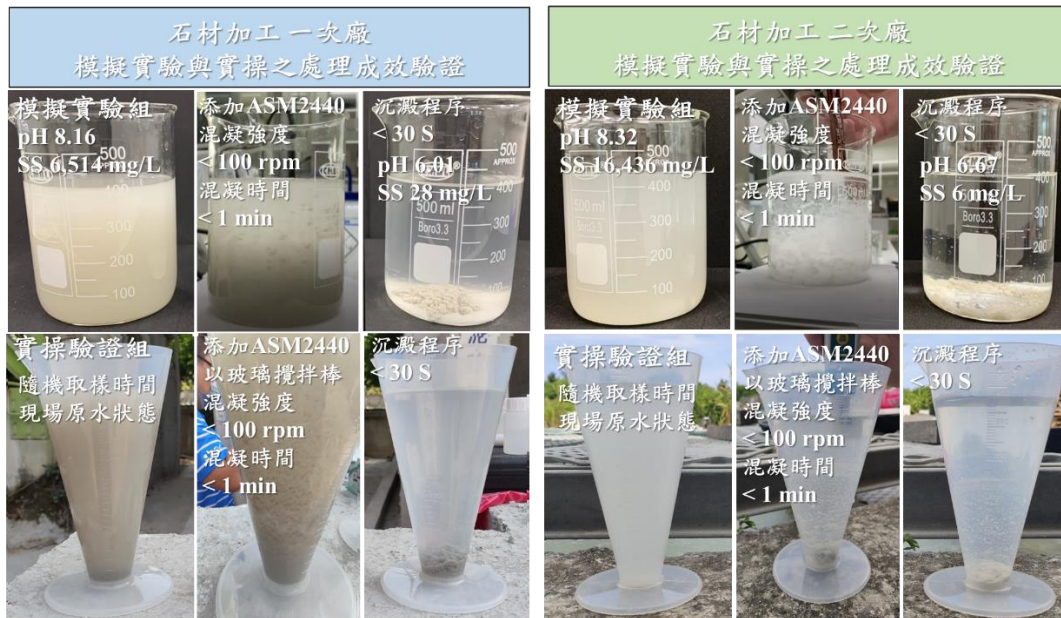
1. 降低再生水懸浮微粒與膠體含量。
2. 降低再生水化學需氧量。
3. 降低水處理用藥成本。
4. 提升懸浮微粒與膠體去除效率。
5. 提升再生水質潔淨度。
6. 中和再生水體使其酸鹼值可達中性。

”ASM2440-全效型複方改質液劑”為具有良好的中和鹼度能力及於混凝強度有限情況下可發揮較佳作用之藥劑，當添加於高鹼性、高密度且細小膠體的石材加工原水裡時，可產生水解物質使得膠體粒子因吸附相反電荷而破壞其穩定性。同時藉由吸附作用之長型鏈狀結構官能基，短時間吸附2個以上之膠體，形成體積大、質量重且易沉澱的複合結構膠羽。因此，此”ASM2440-全效型複方改質液劑”若添加得宜，其效果不僅可讓再生水之酸鹼值達中性狀態，且可因提升懸浮微粒與膠體之去除率，使再生水達高潔淨度品質。



ASM2440-全效型複方改質液劑產生水解物質最佳環境圖

因此，分別採集一次廠和二次廠之水體樣品，於實驗室內設計較為嚴苛之混凝膠凝程序條件，再以添加固定的”ASM2440-全效型複方改質液劑”劑量觀察其膠羽形成狀況，最後再將藉由水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法(NIEA W210.58A)測試水體處理前後之懸浮微粒與膠體含量，計算其去除效率與檢測水體酸鹼值狀況。經實驗結果證明，於混凝強度<100 rpm 時間<1 min；沉澱時間<30 S的情況下，添加10 ml”ASM2440-全效型複方改質液劑”，可讓一次和二次加工廠原水的懸浮微粒與膠體去除率分別達99.6%和99.9%，且處理後水體酸鹼值均介於6~7的中性範圍內。另外，為更貼近於現場即時水質情況及藥劑添加有效性，故以玻璃攪拌棒模擬快、慢混強度，透過隨機實場水體採集、加藥及手動攪拌操作驗證其處理效果均與實驗室模擬結果互相匹配。



ASM2440-全效型複方改質液劑應用於石材加工原水之成效圖

## 第四章 參考文獻

1. Yasuhisa Adachi., Azusa Kobayashi., Motoyoshi Kobayashi.(2012). Structure of Colloidal Floccs in relation to the Dynamic Properties of Unstable Suspension. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 14. DOI:10.1155/2012/574878
2. Zeta-Meter,Inc.(1993). Coagulation & Flocculation. <http://www.zeta-meter.com>
3. Yasuhisa Adachi., Azusa Kobayashi., Motoyoshi Kobayashi.(2012). Structure of Colloidal Floccs in relation to the Dynamic Properties of Unstable Suspension. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 14. DOI:10.1155/2012/574878
4. Yongjun Sun., Shengbao Zhou., Pen-Chi Chiang., Kinjal J. Shah.(2019). Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus. *Water-Energy Nexus* 2, 2019, 25-36. DOI:10.1016/j.wen.2020.01.001
5. O.P. Sahu., P.K. Chaudhari.(2013). Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 17(2), 241-257. DOI:10.4314/jasem.v17i2.8
6. Jr-Lin Lin., Ching-Ju M. Chin., Chihpin Huang., Jill R. Pan., Dongsheng Wang.(2008). Coagulation behavior of Al<sub>13</sub> aggregates. *Water Research*, 42(16), 4281-4290. DOI:10.1016/j.watres.2008.07.028
7. M. Rossini., J. Garcia Garrido., M. Gallizzoc.(1999). Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, 33(8), 1817-1826. DOI:10.1016/S0043-1354(98)00367-4
8. Mikko Vepsäläinen., Mika Sillanpää.(2020). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *Advanced Water Treatment*, 2020, 1-78. DOI:10.1016/B978-0-12-819227-6.00001-2
9. 陳俞蓁(2002)。混凝表面水濁度去除之研究。國立成功大學。
10. 楊國卿(2006)。印刷電路板業廢水處理系統化學混凝效能提升之研究。國立中央大學。
11. 賴建宏(2010)。天然濁水混凝最適加藥量與顆粒表面界達電位之關係研究。國立交通大學。

12. 林志麟(2008)。聚氯化鋁水解物種之混凝行為：膠體去穩定機制及膠羽形成分析。國立交通大學。
13. 葉宣顯、田倩蓉、張伯鴻、劉嘉宏、張永信、謝孟伶(2007)。膠羽粒徑對沉澱、過濾機制之影響與最佳操控模式之研究。台灣省自來水公司第六區管理處(RRPG95110153 142.P)。財團法人成大研究發展基金會。
14. 林志麟、曾浚宸、黃國豪(2020)。高效能聚氯化鋁混凝劑處理天然濁水之研究。第三十七屆自來水研究發表會。
15. 京華工程顧問股份有限公司(2012)。產業節水與水再生技術手冊-非金屬礦物製品製造業。經濟部工業局。
16. 王郁萱、朱敬平、烏春梅(2011)。以高級處理提升工業區廢水處理廠放流水水質之可行性評估。中興工程，113，117-121。
17. 莊順興、張添晉、游勝傑、呂嘉敏、顏佳慧、歐陽嶠暉(2003)。高科技園區廢水二級處理放流水回收再利用之研究。台灣水環境再生協會，第十三屆下水道與水環境再生研討會論文集。