

經濟部工業局110年度
區域特色資源產業增值推動計畫

石材加工循環用水體系評估報告

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 產業結構及廢水特性

1-1 產業結構

石材加工係指將大理石或花崗石等天然原石加工成為建材製品的過程，依其加工方式可概分為一次加工、二次加工和異型加工等三種。

一、一次加工:

主要以原石為原料，經過第一次切割和研磨加工的流程，展現石材之色彩、紋路及光澤，其主要生產機具有鑽石多索鋸、鋼砂/鑽石拉鋸、十字剪、單索鋸修邊等切割機具，以及自動磨台、燒板機、定厚機等。

二、二次加工:

係指一次加工產品(光板)的應用，通常為研磨作業後附帶之裁切工作程序，以符合石材應用時之尺寸需求，其主要機具為橋剪、橋弧或五軸加工機等。

三、異型加工:

則因所生產產品之規格、形狀不一，無形狀和規格的限制，且因材料來源之數量、形狀、大小、對紋與否等不同，完全依據客戶的需求，如火燒或水沖等屬於特殊加工，目的為呈現原石的粗獷特色，故所採用之加工機械則具多樣化。

概括而言，石材加工最主要之程序可分為原石鋸切與表面研磨、製品裁切與表面處理等，如圖1-1.1所示。而無論何種加工製程技術，皆須使用同步大量的水，達到加工過程中的潤滑與降溫等效果，這亦是石材加工與金屬加工最大的差異點。

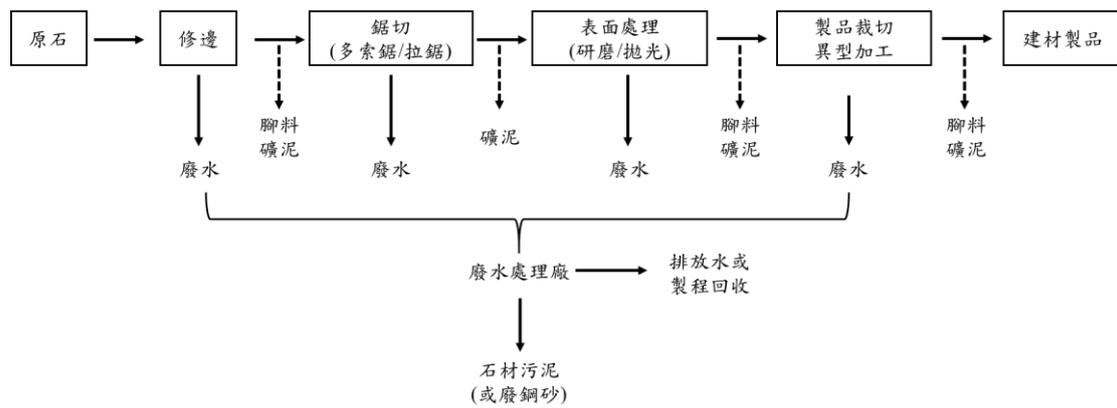


圖 1-1.1 天然石材加工流程示意圖

近年來，人民對於環境意識的提升，以及相關法規漸趨嚴格，且水資源短缺的嚴峻課題，對於需要大量用水的石材產業而言，業者大多選擇將廠內的水循環使用。石材於加工過程產生的廢水成分雖單純（大多僅有水與石材微粒），但隨著加工製程設備的技術與效能提升，無論是鑽石多索鋸或是大板表面研磨等設備逐漸普及，其廢水中所夾帶的石材微粒粒徑，卻是漸趨細小化。當水中粒子粒徑過小的狀態之下，可能因為粒子表面電性相斥力過強，不易形成膠羽沈澱，而導致廢水處理的效率不佳，進而影響回收/循環水的潔淨度。當回收/循環水帶著未沈澱的懸浮固體物再次進入加工製程中，將直接導致加工設備的損耗提升，可能引起鑽石索鋸跳繩，或是表面研磨出現異常刮痕等，造成石材製品的成本提升與品質下降等。

1-2 廢水特性

因石材屬於無機類的物質，所以在加工過程除非有少量潤滑劑或過量的高分子凝劑存在於廢水才會影響水中化學需氧量，否則一般其測值均小於100mg/L。有鑑於此，石材加工的廢水主要污染物指標為廢水中的高鹼性疑慮及懸浮固體物含量，其影響來源主要來自石板經過切割程序所產生的大量邊角料、鋼砂和大顆粒物質；切割或磨邊程序產生的大量石粉；補板、加固和人工使用樹脂膠、固化劑等輔助原料的殘留。

各國石材加工廢水的物化特性如表1-2.1所示，因大部分的石粉會因沖洗而存在於廢水中，這類型的顆粒物通常是懸浮或膠狀的型態，其分散度極高，故於廢水中很難以自行沉澱，而導致其懸浮固體物含量經常達8,000~10,000mg/L；又因石材本身主要成分為碳酸鈣及其他鹼性化合物，故當其化合物溶解於廢水中時會釋放出大量氫氧根離子，使得廢水呈高鹼性狀態。此廢水若循環回收用於製程上時，除對操作人員長期接觸下恐有肌膚損傷外，當未沈澱的懸浮固體物再次進入加工製程中，將直接導致加工設備的損耗提升，可能引起鑽石索鋸跳繩，或是表面研磨出現異常刮痕等，造成石材製品的成本提升與品質下降；若進行將其廢水採放流處理的話，亦因不符合放流水標準而受罰。

	pH	COD(mg/L)	SS(mg/L)
我國 ^[3]	8~12	30~80	2,000~8,000
中國 ^[5]	8~10	30~90	600~6,000
土耳其 ^[1]	10~11	100~300	2,000~11,000

Note:
 1.COD:化學需氧量(Chemical Oxygen Demand)
 2.SS:懸浮固體物(Suspension Solid)
 3.pH:氫離子濃度指數;酸鹼值(Hydrogen Ion Concentration)

表 1-2.1 各國石材加工原廢水物化特性彙整表

第二章 國內外產業廢水處理技術

2-1 廢水處理的基礎理論

現今的石材加工製程中，已經鮮少使用其他的加工輔助藥劑，故相關廢水成分組成較為單純，其中又以石材微粒為主，故廢水技術則以混凝與膠凝作用(coagulation and flocculation，係於原水中加入化學藥劑，促使難以沈澱的膠體固體 (colloidal solid) 和慢速沈降的懸浮固體 (suspended solid) 產生較大且快速的膠羽 (floc)，隨後於沈澱池中除去。)為主，故處理程序大多都是以快混→慢混→沈澱→終沈→循環使用→放流為主，其廢水處理技術相較於其他產業(如電鍍、染整或是晶元加工等)更為簡易。以下簡單論述相關廢水處理技術中的基礎理論：

1. 混凝：又稱快混，係添加混凝劑及助凝劑於原水中，利用快速混合的方式，使混凝劑均勻分佈，以破壞膠體粒子之穩定性(包括顆粒之傳送與破壞穩定作用)，增加其與膠體間之碰撞機會。
2. 膠凝：又稱慢混，係使此不穩定之膠體粒子，藉於慢混之方式逐漸形成微細膠羽，使碰撞而凝聚(僅包含顆粒之傳送作用)，並利用速度坡降，此彼此間相互碰撞產生較大之膠羽，以達到足夠之沉降理論。
3. 膠體特性：膠體固體表面常帶電荷，而且又依其官能基種類可分為親/疏水性。然在水溶液中，膠體因彼此的靜電排斥作用而保持懸浮狀，則稱膠體處於穩定狀態(stable condition)。膠體固體在水中依其對水的親和性，而分為親水性膠體(hydrophilic colloid)及疏水性膠體(hydrophobic colloid)。親水性膠體表面存

在著水溶性基如胺基(-NH₂)、羧基(-COOH)、磺基(-SO₃H)及羥基(-OH)，對於水較具有親和力，可使表面保有一層薄水，通常有機性膠體如蛋白質或其分解的產物屬於親水性。疏水性膠體與水的作用較小(就是比較不好處理)，其表面通常不含有水層，一般無機性膠體如**石材微粒**、黏土等屬於疏水性。於淨水工程或污水處理均希望破壞膠體的穩定性，促成微細膠體凝聚，而加速沈澱去除。

4. 破壞膠體穩定：要使混凝作用達成，必須打破膠體之穩定，其方法有：

(1) 藉由加藥攪拌作用使膠體顆粒相互合併(以微觀的角度說明粒子表面的電雙層原理，其內容較為艱深，可斟酌參閱)。

- 膠體固體表面常帶有相同電荷，且大部分為負電荷，由於同電性相斥，為使各個膠體固體處於穩定狀態，其表面具有電雙層。
- 溶液中帶負電粒子吸引正電荷，形成離子固定層(Stern層)，而外圍則再形成帶有正、負電荷之反離子擴散層(Gouy層)，此二層構成電雙層。一般而言，擴散層與分散時境界間之電位差稱為Zeta電位，用以維護粒子之穩定存在。
- 膠體間的排斥力係界達電位(zeta potential)所引起，而吸引力則是顆粒間之凡得瓦力所引起。
- 混凝劑加入水中會因水解產生正價金屬離子和羥基—金屬離子錯合物。正價錯合物會被吸附於負價膠體上。降低Zeta電位會破壞膠體穩定。

- Schulze-Hardy rule：任何一膠體加入相反之電荷，其造成之膠體沈澱效果隨相反電荷之數目成正比。
 - 若配合攪拌，可增加顆粒間之凡得瓦力，使膠體顆粒之合併更為順利。因膠體常帶負電荷，故較高正電荷之鐵鹽或鋁鹽可用來增加膠體沈澱效果。如鋁鹽 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入水中會形成 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 、.....等正價錯離子。膠體之擴散層因正價錯離子存在而受壓縮，離子價愈強、壓縮愈大，擴散層厚度漸小，膠體之穩定性即被破壞而相互結合。
- (2) 藉由高分子聚合物之架橋作用，使顆粒群互相凝集。
- 高分子聚合物含有可離子化基，如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，可和膠體所帶有之化學基作用產生混凝。
 - 數個膠體亦可和單一高分子聚合物結合形成架橋結構，使顆粒群互相凝集，促進混凝效果。
- (3) 膠羽沈降在過程中的拌除作用，將其它顆粒一齊帶下沈澱，將混凝劑加入含有膠體固體之原水中，形成膠羽沈降，且在沈降過程中膠羽會掃曳（enmeshment）、吸附其它粒子，將其一齊帶下，增加沈澱效果。
- (4) 混凝與膠凝方法
- 混凝與膠凝作用分別於快混池及慢混池中進行。
 - 於快混池中，為使混凝劑於池中均勻分佈並能使混凝劑充份和膠體顆粒接觸，應有較激烈的混合或攪拌。當水離開快混池時，即已形成微細的膠羽。
 - 進入慢混池後，微細膠羽在慢速攪拌下，則會凝集成較

大、緻密且能快速沈澱的膠羽團粒。

- 一般快混與慢混池使用的攪拌方法有：機械攪拌、曝氣攪拌、隔板攪拌。其示意圖如下：

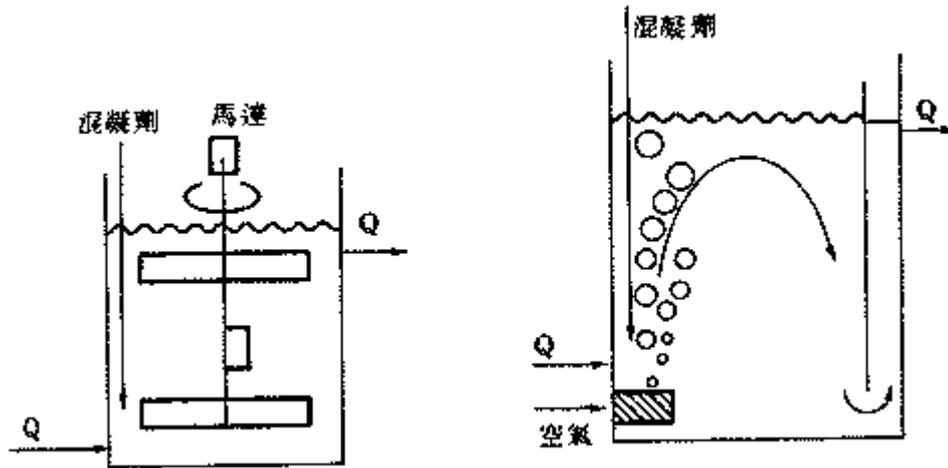


圖 2-1.1 攪拌示意圖(左：機械攪拌方式；右：曝氣攪拌)

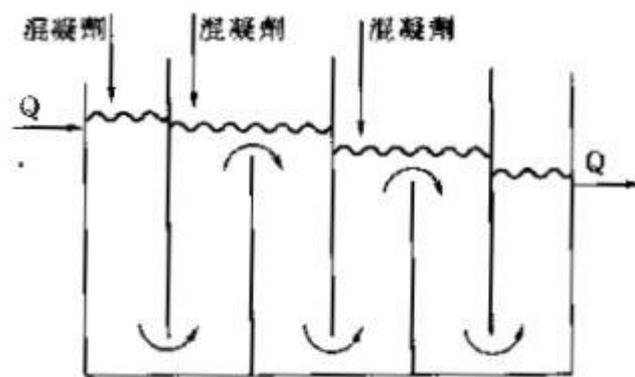


圖 2-1.2 隔板攪拌示意圖

2-2 國內石材加工產業廢水處理技術

調研我國石材加工產業之廢水處理程序，如圖2-1.1所示。絕大部分業者的製程廢水首先均會經過攔污柵的前處理單元進行大型廢棄物篩除；當廢水進入一階塔式快速沉澱錐形桶槽時，則同時執行混凝劑加藥程序，其業者常用的混凝藥劑分別為無機鹽類的多元氯化鋁 (Polyaluminium Chloride;PAC) 及以聚甲基丙烯酸 (Polymethyl methacrylate;PMAA) 成分為主的中陽離子性高分子有機聚合物 (Polymer) 產品；經加藥後廢水於快速沉澱錐形桶槽藉由速度坡降原理互相碰撞產生足夠沉降的大型膠羽，藉由抽引泵將其污泥送至壓泥機進行脫水及暫存；然而上層液則採溢流方式至二階塔式快速沉澱錐形桶槽，其廢水同樣以泵送方式回收到製程使用。

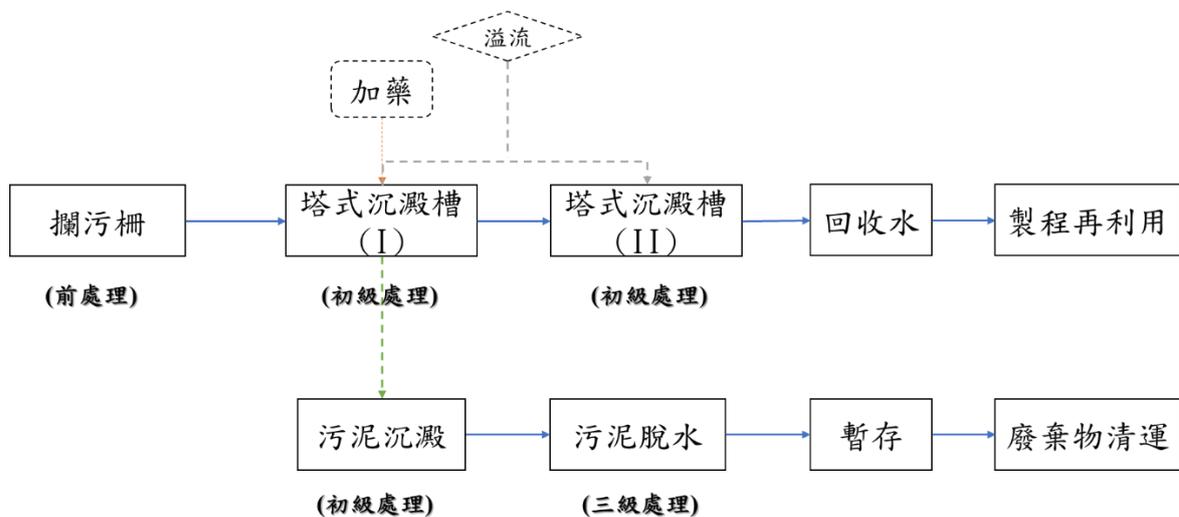


圖 2-2.1 我國石材加工產業之廢水處理程序圖

2-3 國外石材加工產業廢水處理技術

2-3.1 中國

中國石材加工業主要是以加工大理石、花崗石及水磨石等為主，每平方公尺的板材所需用水量為4~8立方公尺；以一個中型的綜合石材加工廠為例，每日生產用水量約為1500立方公尺^[????]。

张云峰等提出採用絮凝沉澱及過濾方式處理石材加工廢水，其處理程序如圖2-2.1所示。廢水先經過磁選機，將廢水中所含的鋼砂及碎片剔除；接下來將廢水集中到集水池，藉由污水泵將廢水導入快速反應池中同時加入適量的絮凝劑進行快混作業，再者將廢水引流到慢速反應池和沉澱池，完成慢混作業並沉澱；所產生的污泥藉由壓濾機進行除水，而上層液的部分則再經過濾單元將粒徑較小的顆粒物去除，完成整體廢水處理後，最後廢水同樣再經回收到製程上利用。

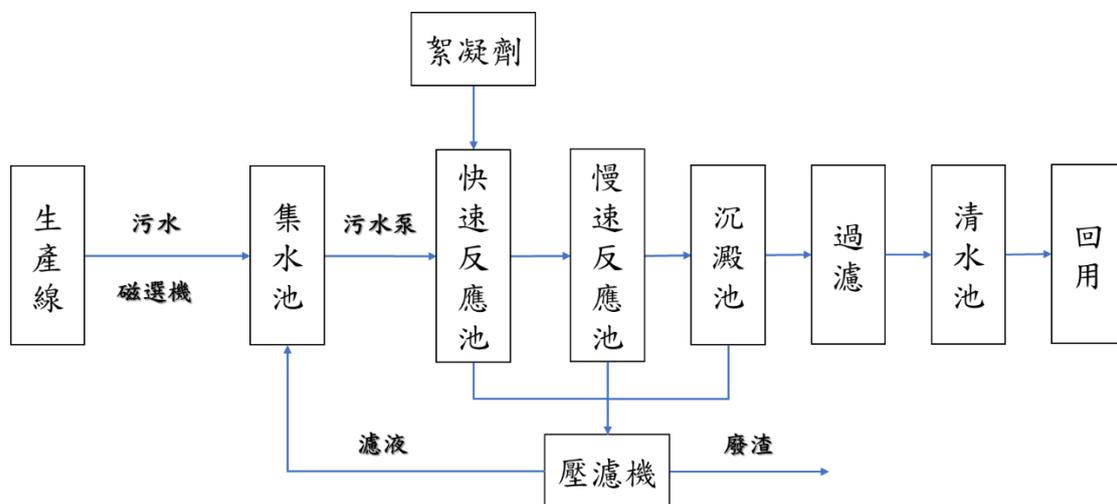


圖 2-3.1.1 中國石材加工產業之廢水處理程序圖^[4]

汪清环等曾用氯化鐵(FeCl_3)、聚合氯化鋁鐵(PAFC)、明礬($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)及氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)以質量比5:4的方式混合出3種混凝劑組合；其組合分別為氯化鐵/氫氧化鈣、聚合氯化鋁鐵/氫氧化

鈣及明礬/氫氧化鈣。將3種配方的混凝劑分別添加至石材廢水中進行實驗;其實驗結果，氯化鐵/氫氧化鈣配方添加量僅需270 mg/L，去除率可達99.7%且濁度為6NTU，故此配比可作為石材廢水處理的配方。

另蔡麗明等曾用聚丙烯醯胺(Polyacrylamide;PAM/PAAM)、聚合氯化鋁(Polyaluminium Chloride;PAC)及工業鹽水(Brine/固體含量30%)添加聚丙烯醯胺三種方式來處理石材加工廢水。研究結果指出，若先將廢水酸鹼值調整至10~11，再添加0.15%的鹽水及10mg/L的聚丙烯醯胺，此時廢水中之固體物沉降速率為60cm/min;上層液吸光度為0.02，透過研究中所製作的懸浮固體物與吸光度的相關係數方程式計算，其此配方可使原廢水40mg/L的懸浮固體物降至8.9mg/L。

2-3.2 土耳其

E. Işıl Arslan等曾將不同石材切割單元所產生的廢水，利用硫酸鋁($Al_2(SO_4)_3$)、氯化鐵($FeCl_3$)及Agrofloc 100(陰離子性高分子有機聚合物)進行處理;彙整不同單元廢水性質、最佳處理藥劑與添加量及懸浮微粒去除效果如表2-2.2.1所示。

研究結果顯示，基本上硫酸鋁及氯化鐵對於不同單元石材加工廢水的處理效果均有不錯表現，其添加量亦差異不大，唯優點為藥劑成本較低，但其缺點則為污泥產生量則較多。另若以離子或非離子型的Agrofloc 100作為藥劑，雖效果較無前述好，但亦可促進膠凝的功效。

表 2-3.2.1 土耳其石材加工廢水性質及處理前後結果彙整表^[1]

	pH	SS(mg/L)	最佳藥劑	最佳添加量(ppm)	去除率(%)	處理後pH
Cutting	10.20	7,440	$Al_2(SO_4)_3$	200	99	7.76
Faience	10.32	2,870	$Al_2(SO_4)_3$ / Agrofloc 100	300	97	6.86/9.88
Equalization	10.10	10,950	$FeCl_3$	200	99	7.62

第三章 不同領域懸浮固體物處理技術

廢水中所含之固體物可分為懸浮固體物及溶解性固體物，懸浮固體物的去除包含微顆粒及膠體物，其中無法或沉降速率較慢的物質，可採用離心分離法、空氣浮除法、矽藻土過濾法及混凝沉澱法：

一、離心分離法

離心分離法係以高速旋轉產生的離心力原理，使廢水中所含的固體顆粒及上層油脂等，因與廢水的密度不同，且受到離心力的作用，故達可到從廢水中去除固體顆粒等物質之方法。

二、空氣浮除法

浮除與重力沉澱法相當類似，係以澄清或濃縮的方式去除水中懸浮顆粒，其原理是利用細微氣泡之浮力將顆粒物質懸浮至水面，並加以去除。對微小粒子或比重較輕之污染物去除而言，浮除法優於沉澱法，因為微小粒子或較輕的膠羽沉降速度緩慢，而浮除可使膠羽微粒在極短時間內被空氣挾雜上浮濃縮而刮除之。

三、矽藻土過濾法

矽藻土是熱、聲和電的不良導體，因此可作輕質、絕緣及隔音材料，且又常用作游泳池的過濾物質等。利用矽藻土污水處理劑處理廢水的主要原理是利用矽藻個體的吸附作用，將細微的顆粒變大再加上其自身的絮凝作用，即可迅速、高效的去除水中的細微懸浮物，並且沉降速度快、污泥體積小及易分離。另外此方式還可降低廢水的綜合處理成本，且同時還可以去除部分化學需氧量、生物需氧量、硫化物、氨氮及部分重金屬離子等。

四、混凝沉澱法

混凝及膠凝沉澱法是廢水處理中常用的方法之一，其主要是去除廢水中分散且不易沉降的懸浮物質。混凝的意義就是要打破膠體粒子的穩定狀態，也就是降低粒子與粒子間的互斥電位，使粒子能相互接觸而凝聚。讓凝聚後的膠羽成為較大的個體而增加其沉降速度則稱為膠凝。降低粒子間互斥電位的方法有增加電荷或是電解質濃度，這些電解質通稱為混凝劑(coagulant)，係為了增加電荷。常被用做為混凝劑的電解質有三價的鐵鹽或鋁鹽。

溶解性固體物的去除方式則採用離子交換法、微細孔濾膜過濾、活性炭吸附以及化學氧化法：

一、離子交換法

離子交換法(ion exchange process)是液相中的離子和固相中離子間所進行的的一種可逆性化學反應，當液相中的某些離子較為離子交換固體所喜好時，便會被離子交換固體吸附，為維持水溶液的電中性，所以離子交換固體必須釋出等價離子回溶液中。不論是離子交換樹脂或是沸石，都有其一定的可交換基濃度，稱為離子交換容量(ion exchange capacity)。對陽離子交換樹脂而言，大約在200~500meq/100g。因為陽離子交換為一化學反應，故必須遵守質量平衡定律。

二、微細孔濾膜過濾

膜分離技術是利用不同成分透膜速率上的差異來達到分離的效果，因此所用的膜必須有選擇性，亦即膜必須讓某成分優先透過，例如利用具有適當孔徑的膜，將水中的懸浮粒子擋住，只讓水透過，而達到水質淨化的目的。物質透過膜的驅動力可以是濃度差、電位差、溫度差或是壓力差。常被用於廢水處理的膜分離程序主要是以

膜兩側的壓力差為驅動力讓水透過膜，而水中粒徑大過膜孔的粒子則會被膜阻擋，微過濾(microfiltration)、超過濾(ultrafiltration)、奈米過濾(nanofiltration)、及逆滲透(reverse osmosis)，均是屬於此種類型的程序。

第四章 參考文獻

1. E. Işıl Arslan., Sibel Aslan., Ubeyde Ipek., Samet Altun.,& Salih Yazicioğlu.(2005). Physico-chemical treatment of marble processing wastewater and the recycling of its sludge. *Waste Management & Research*, 23(6), 550-559. DOI:10.1177/0734242X05059668
2. 蔡天福(2017.7)。大理石石材廢水混凝加藥之研究。大漢技術學院。
3. 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。
4. 张云峰、黄梅玲、许秀真(2011)。石材加工废水处理方法的探讨。《能源与环境》，(5)，84-85。DOI:10.3969/j.issn.1672-9064.2011.05.033
5. 金珊、孙杰(2011)。陶瓷微滤膜处理大理石加工废水的研究。《石油化工高等学校学报》，24(2)，62-65。DOI:10.3969/j.issn.1006-396X.2011.02.016
6. 刘其云(1990)。石材加工工业废水处理。《工业水处理》，10(1)，45。DOI:10.11894/1005-829x.1990.10(1).45
7. 汪清环、董国宾、冯昭华、郑育毅、张江山(2011)。不同混凝剂处理石材加工废水的研究。《化学工程与装备》，(11)，212-214。DOI:10.3969/j.issn.1003-0735.2011.11.071
8. 蔡丽明、陈楷翰、洪小双、王婷菲(2012)。石灰破乳/卤水絮凝法处理石材业加工废水工艺研究。《工业水处理》，32(2)，51-55。DOI:CNKI:SUN:GYSC.0.2012-02-015
9. 經濟部水利署; www.wra.gov.tw
10. 產業輔導推動說明，財團法人石材暨資源產業研究發展中心，2021。
11. 行政院環境保護署，水污染防治措施及檢測申報管理辦法，2013。
12. 經濟部工業局，廢水處理廠代操作、設備之選用與操作維護實務，2004。
13. 放流水標準，行政院環境保護署，2017。