

出國報告（出國類別：實習）

超超臨界機組先進水處理程序及廢 水回收技術

服務機關：台灣電力公司

姓名職稱：曹志明 化學資深研究專員

派赴國家：美國

出國期間：自 103 年 11 月 9 日至 11 月 22 日

報告日期：104 年 1 月 20 日

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：超超臨界機組先進水處理程序及廢水回收技術

頁數 26 含附件：是否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：台電 人資處/陳德隆/(02)
2366-7685

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

曹志明/台灣電力公司/綜合研究所/化學資深研究專員/(02)
8078-2238

出國類別：1 考察2 進修3 研究4 實習5 其他

出國期間：103 年 11 月 9 日至 11 月 22 日 出國地區：美國

報告日期：104 年 1 月 20 日

分類號/目

關鍵詞：超臨界、煙氣除硫、廢水零排放、流體化床、超重力

內容摘要：(二百至三百字)

本公司新建電廠如林口及大林電廠，將全面採用超臨界發電技術以提高機組效率及降低有害氣體排放。由於超臨界發電設備所承受之溫度與壓力比現有亞臨界機組高出甚多，對於鍋爐飼水及系統水的要求皆高於以往標準，另因應電廠排放水標準加嚴的環保壓力，為確保未來發電機組之順利運轉，確有必要至國外有經驗之公司參訪及參加水處理技術研討會以建立相關技術。此次至美國 Dow Chemical 研習超超臨界機組薄膜先進薄膜水處理程序和微過濾及超重力等廢水回收技術(2014 年 11 月 10 日至 11 月 16 日)並參加 The International Water Conference 2014 國際研討會(2014 年 11 月 17 日至 11 月 20 日舉辦)，收集 FGD 廢水處理及全量回收技術等研究發展相關資料，作為本公司相關水處理技術研發的基礎。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網
(<http://open.nat.gov.tw/reportwork>)

目錄

1.目的	1
2.過程	1
2.1 Dow Chemical 參訪	2
2.1.1 薄膜系統應用技術.....	2
2.1.1.1 CO2 對水的影響[Dow Chemical]	2
2.1.1.2 EDI 應用的注意事項[Dow Chemical]	3
2.1.2 廢水處理技術	5
2.1.2.1 TEQUATIC PLUS 技術介紹[Dow Chemical]	5
2.1.2.2 流體化床結晶處理技術(FBC)	8
2.1.2.3 超重力系統應用(HIGEE).....	10
2.2 2014 國際水處理研討會(IWC 2014).....	11
2.2.1 研討會介紹	11
2.2.2 研討會重點內容	13
2.2.2.1.環保法規對於 FGD 運轉的影響.....	13
2.2.2.2 從產出水脫硼.....	15
2.2.2.3. FGD 廢水硼去除的全量程序	17
2.2.2.4. 廢水零排放的策略評估	20
2.2.2.5. FGD 廢水零排放的設計問題	23
3. 心得及建議.....	25

1. 目的

本公司新建電廠如林口及大林電廠，將全面採用超臨界發電技術以提高機組效率及降低 CO₂、SO_x、NO_x 等有害氣體排放。由於超臨界發電設備所承受之溫度與壓力比現有亞臨界機組高出甚多，對於鍋爐飼水及系統水的要求皆高於以往標準，本公司確有必要研發先進水處理技術，協助運轉單位提昇機組運轉效率。另為因應電廠排放水標準加嚴的環保壓力，為確保未來發電機組之順利運轉，確有必要至國外有經驗之公司參訪及參加水處理技術研討會以建立相關技術。此次派員至美國 Dow Chemical 研習超超臨界機組先進水處理程序及廢水回收技術(2014 年 11 月 10 日至 11 月 16 日) 並參加 The International Water Conference 2014 國際研討會(2014 年 11 月 17 日至 11 月 20 日舉辦)，收集超超臨界機組水處理程序和廢水處理及全量回收技術等研究發展相關資料，作為本公司推動相關計畫的基礎。

2. 過程

本次赴美國”研習超超臨界機組先進水處理程序及廢水回收技術”之行程及工作概要如下表所示。

表 1.赴美國實習行程概要表

103 11/09	往程 (台北→舊金山)
103 11/10-16	研習超超臨界機組先進水處理程序及廢水回收技術
103 11/17-20	參加 The International Water Conference 2014 國際研討會
103 11/21-22	返程 (聖安東尼→洛杉磯→台北)

2.1 Dow Chemical 技術參訪

2.1.1 薄膜系統應用技術

2.1.1.1 CO₂ 對水的影響[Dow Chemical]

RO 膜對 CO₂ 的脫除能力相當不足，所以當 CO₂ 透過 RO 膜進入產水中時，為了維持其中的碳酸鹽平衡，CO₂ 會發生逆反應，水解成為碳酸根離子與碳酸氫根離子，故而造成水體的 pH 值下降而偏酸。由下圖可見偏酸環境下，CO₂ 相對溶解度較高，在偏鹼環境下，則可以轉為 HCO₃⁻ 由 RO 去除。

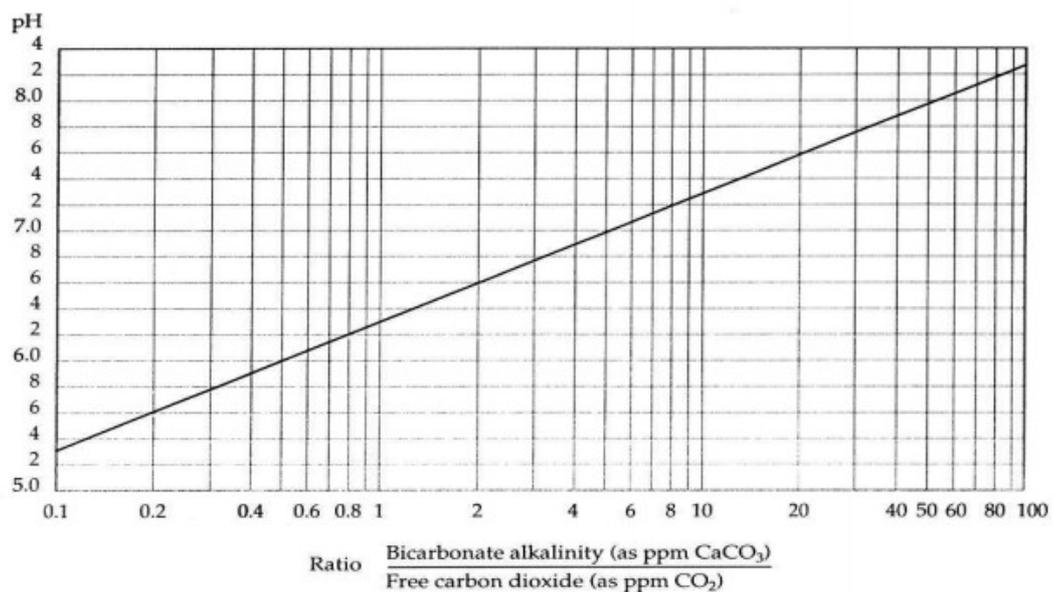


圖 1.pH 值對 CO₂ 的影響

解決 CO₂ 問題的重要觀念如下各點所示：

1. RO 系統的產水會發生 CO₂ 問題，又以單段 RO(1 pass RO)居多。
2. 必要時也可使用液鹼 NaOH 調整水中的 pH，讓 CO₂ 從氣態轉回離子態。
3. 當 RO 的產水儲槽如果沒有進行氮封，在加上 RO 產水因偏酸性，會很容易造成 CO₂ 溶解在純水中，造成後面的樹脂或 EDI 的處理困難。

4.脫氣膜可用在 EDI 或樹脂床之前去除 CO₂，使 EDI 得到較好的產水，或得以延長樹脂床採水週期。

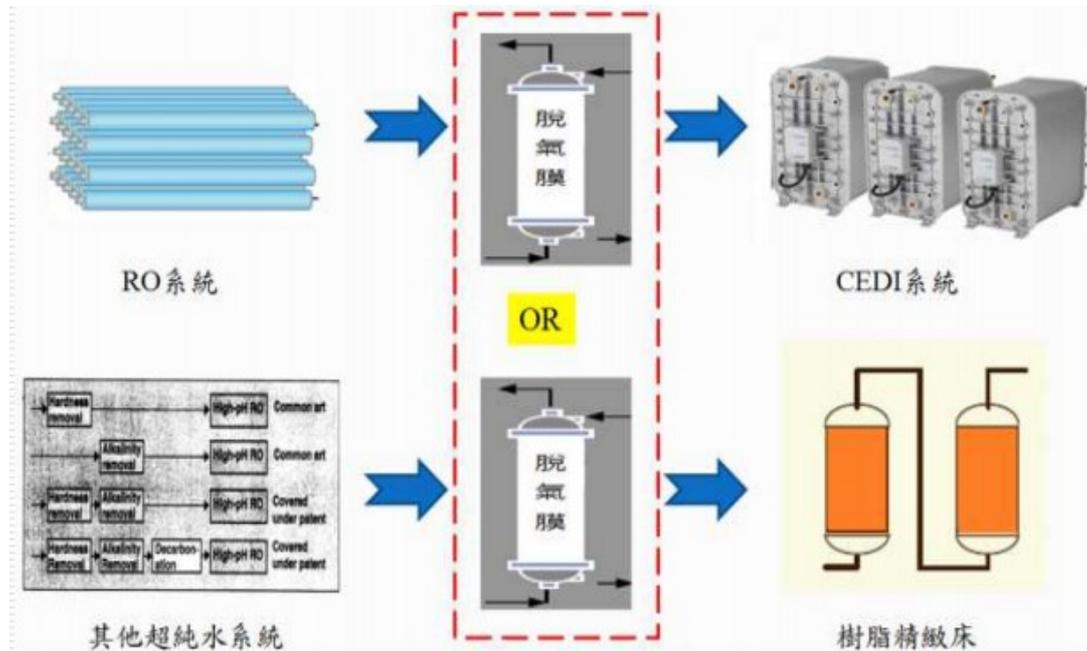


圖 2.CO₂ 的可能處理方法

2.1.1.2 EDI 應用的注意事項[Dow Chemical]

有關 EDI 的保護機制如下各點所示

1.低流量時的保護開關

(1)當 EDI 濃水低於設定值時，必須關閉 EDI 的電源。

(2)感應開關建議要安裝延遲計時器(如 5 秒)，避免動作誤判。

2.逆滲透或 EDI 進水泵有連動時:讓 EDI 只能在進水泵啟動時才能運行。

3.進水水質的監測:監測進水水質，可利用分流閥進行切換。

4.進水異常警報:當原水的導電度、硬度、氯超過規範時，能即時反應處理。

有關 EDI 儲水槽設置，則須注意以下各點

1. 將進水泵與 EDI 啟動設成連動。

2. 桶槽與 EDI 之間應加裝一個過濾器。

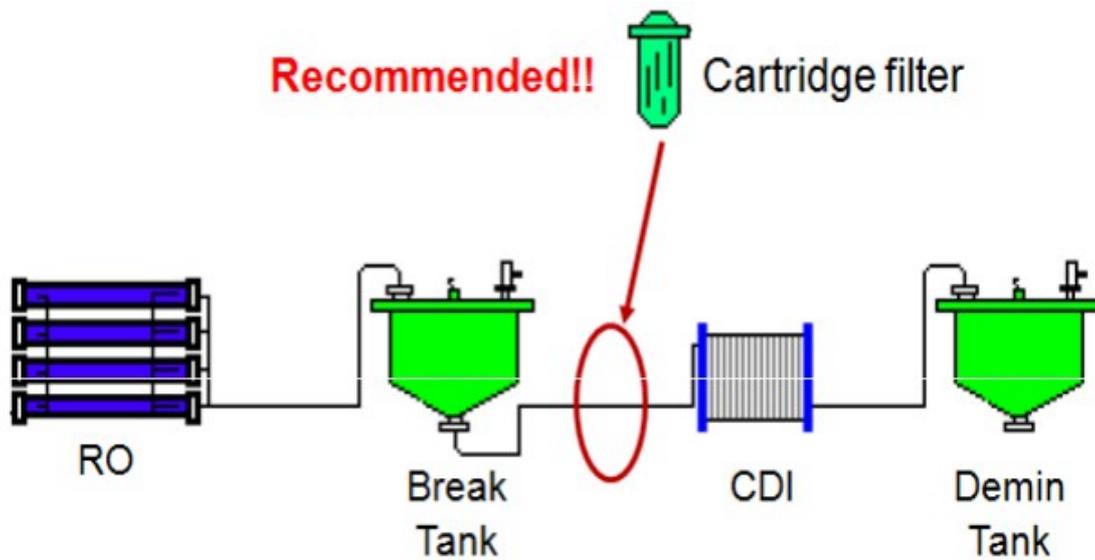


圖 3.EDI 儲水槽設置

當 RO 產水如果直接供應至 EDI 時，則須注意

1. 將 RO 與 EDI 啟動設定成連動。
2. RO 的產水壓力要足夠讓 EDI 產水。
3. RO 初始啟動的產水必須排放，水質符合進水規範後再切換進 EDI。

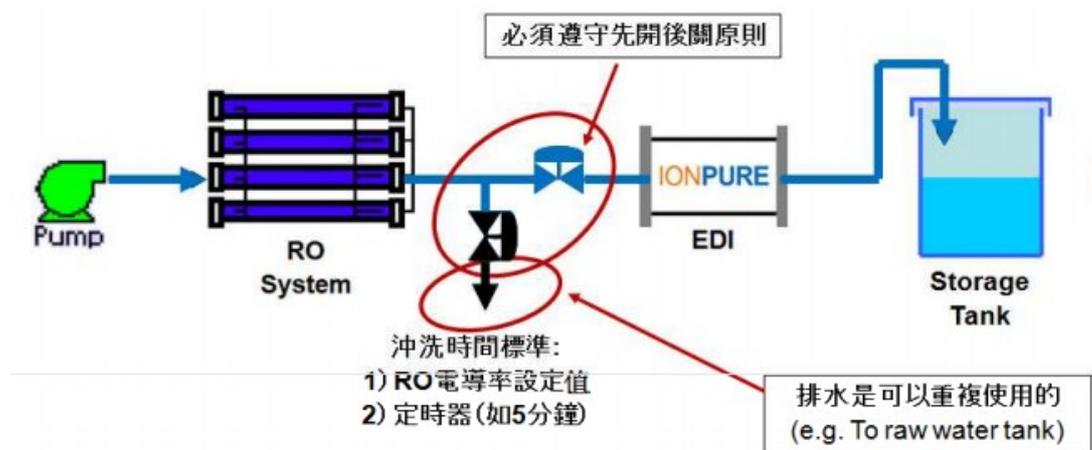


圖 4.RO 產水直接供應至 EDI

2.1.2 廢水處理技術

2.1.2.1 TEQUATIC PLUS 技術介紹[Dow Chemical]

設備外觀及流程如下圖所示

1. 飼水進入單元之後，離心力會將較重的粒子往外推，而較輕的固體藉由錯流過濾掉。
2. 自推式過濾器模組設計，因水的流動而旋轉，可連續地清潔過濾器介質，因而消除了濾餅的累積。
3. 固體會進入循環和固體收集室，其它顆粒流入再循環管進行再利用。
4. 固體與濃縮液可排出後棄置或進一步處理。

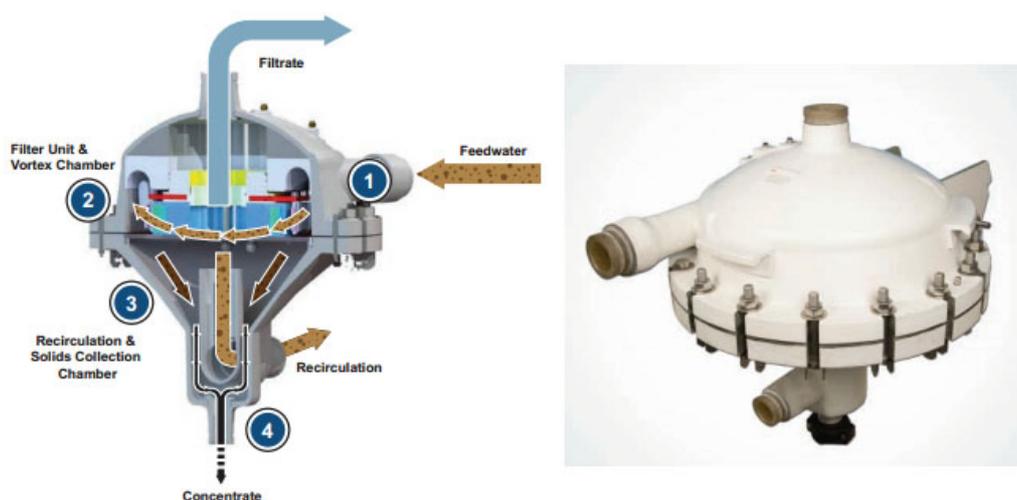


圖 5. TEQUATIC PLUS 設備外觀及流程

這種微粒過濾器能夠處理高達 10,000 ppm 的 TSS，過濾範圍如下圖所示。

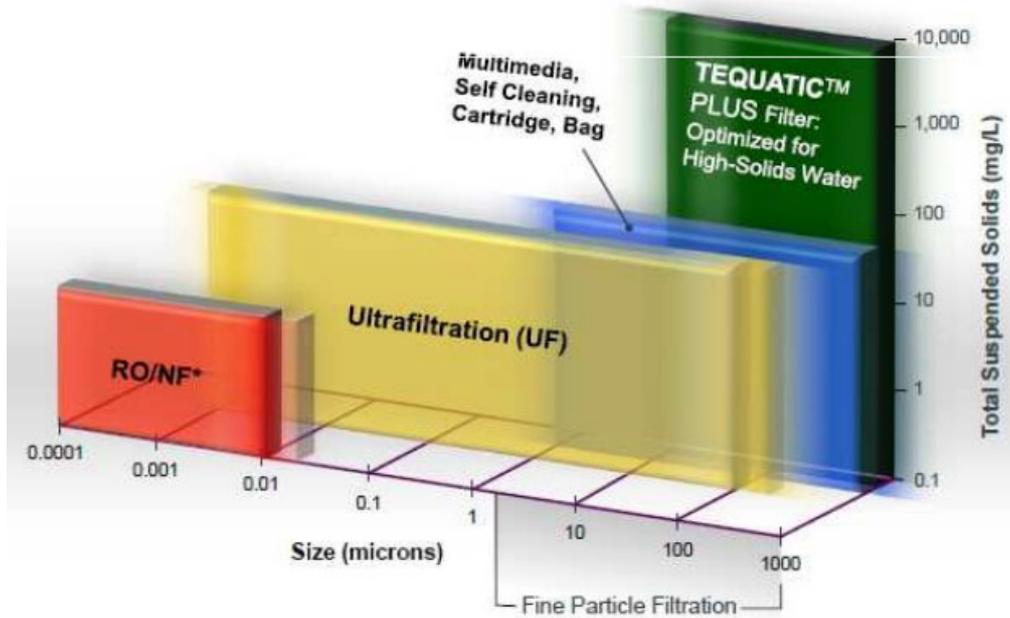


圖 6.過濾器過濾範圍

其產品設計思維如下圖所示。

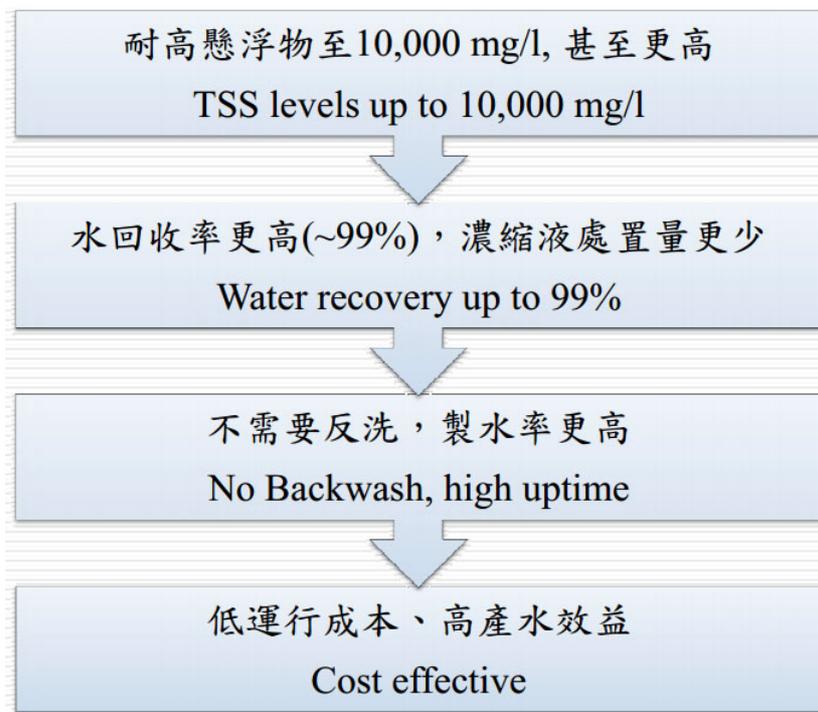


圖 7. TEQUATIC PLUS 的設計思維

而錯流過濾(Cross Flow)的優點主要可降低污染物累積，可增強過濾效果，

如下圖所示。

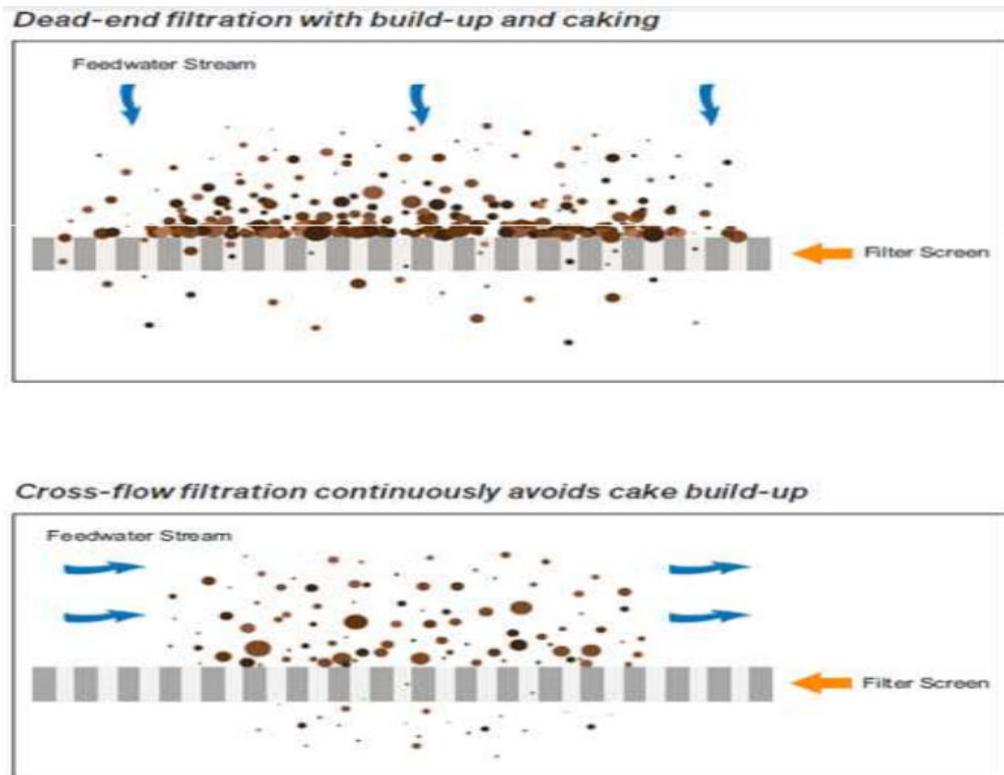


圖 8.錯流過濾的說明圖示

TEQUATIC PLUS 過濾器可用於處理多種不易處理的水源，可以替代傳統過濾技術，並可實現更高回收率、更少廢棄物處理成本、節省佔地面積及穩定產水表現，其應用可能如下：

- 1.工業廢水的處理再利用(如食品飲料、造紙以及紡織)
- 2.石油、天然氣和電廠產出水的回收再利用。
- 3.用於超濾(UF)和逆滲透(RO)的前處理。
- 4.可以和移動床生物反應系統 (MBBR) 和加壓浮除系統 (DAF)整合。

微粒過濾器的特點總結如下

- 1.過濾器可以對過濾介質進行連續的清洗與產水，過濾器分離精度則在 10 到 50 微米之間，通常整個過濾器的壓降小於 1 Psi。

- 2.固體顆粒會進入再循環和固體顆粒收集室；其餘未沉降顆粒則再循環。
- 3.固體顆粒會沉澱在底部，作為濃縮液後續再清除，通常情況下過濾器的水回收率可大於 99%。

有關成本效益，總結如下

- 1.可忍受非常高並且變動性高的總懸浮固體顆粒(TSS)，最高可達 10,000 mg/L。
- 2.反沖洗和污堵的時間甚少，可維持更長的正常運行時間。
- 3.操作、維護和處理成本皆較少。
- 4.通常水回收率可大於 99%。
- 5.因結構緊湊，佔地面積小，故可用於移動式的處理系統。

2.1.2.2 流體化床結晶處理技術(FBC)

所謂流體化床結晶技術，係指在反應槽中以矽砂或其它晶種為擔體，在適當的水力參數下，使擔體流體化，利用金屬鹽的低溶解度與穩態的特性，使晶體在擔體上生長，得以去除水中的目標離子。另外由於擔體的沉降性佳，所以不需要固液分離、脫水等程序，比傳統處理過程簡單。由於結晶有脫水性與高純度等特性，可以使結晶床產生的晶體含水率小於 10%、有價元素結晶表面純度可高達 95%以上，得以回收再利用。此項技術不但可解決廢水處理問題，也可達到廢水減量與資源化，以及低成本等優點，有助於解決污泥處理不易的問題。

有關流體化床結晶技術之特點如下各點所示[李茂松，1998]

- 1.反應速率快：流體化床比固定床可提供更大的反應面積，所以反應速率快，而且也可以防止膠結生成。
- 2.減少污泥產生：在恰當的控制條件下，進行液固相間的結晶反應，使流體化床中的擔體成長，成為結晶體後與水分離且含水率低，使污泥處理的

問題減少。

- 3.可回收再利用：因結晶過程中不添加任何混凝劑，而結晶體有結構緻密、純度高的特性，有利於回收再利用。
- 4.去除效率高：反應槽中有結晶反應及回流和加藥稀釋的效果，所以去除效率高。
- 5.投資成本小：結晶槽及其他配合的設備所需體積小，適合用於用地狹小或擴充困難的地方，而且可和其他處理單元並聯或串聯使用，以改善現有設施處理功能之不足。
- 6.減少藥劑使用：化學藥品使用量遠低於傳統的處理程序，如 PAC、POLYMER 等藥劑更是無需使用。
- 7.可自動化控制：操作程序簡單，故可以將系統進行自動化控制，應用線上離子濃度偵測器與變頻幫浦自動控制。

流體化床結晶器的結構圖如下圖所示，綜上可知此種技術確有可能減少廢水處理過程的污泥量，使電廠廢水處理的技術更精緻，且能符合排放水標準和減少污泥處理的成本。

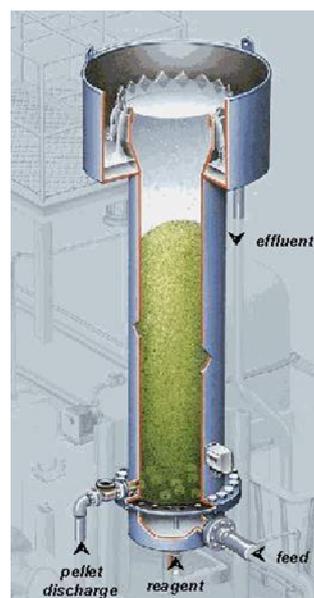


圖 9.流體化床結晶器的結構圖[Andreas Giesen]

2.1.2.3 超重力系統應用(HIGEE)

超重力指的是利用高速旋轉產生重力場，以提昇化工製程中不同相間質傳效率的技術，是一項具有潛力的高效率化工技術[林佳璋,2013]。超重力系統一般是利用旋轉填充床(rotating packed bed, RPB)在高速旋轉下來產生超重力場(HIGEE，取”High G”之音)，以增加氣液相間或液液相之間的混合效率，而達到加速質量傳送與化學反應速率、降低設備體積及提高能源使用效率等效果。可應用的範圍包含奈米材料製造、氣液相質量傳送、及微觀混合(micro mixing)等領域。目前主要應用超重力旋轉填充床如下：

- (1) 氨氮廢水處理
- (2) 氣體污染物(SO₂、NO_x、NH₃)的淨化
- (3) 揮發性有機物(VOCs)的處理
- (4) 去除氣流中的粉塵等粒狀物

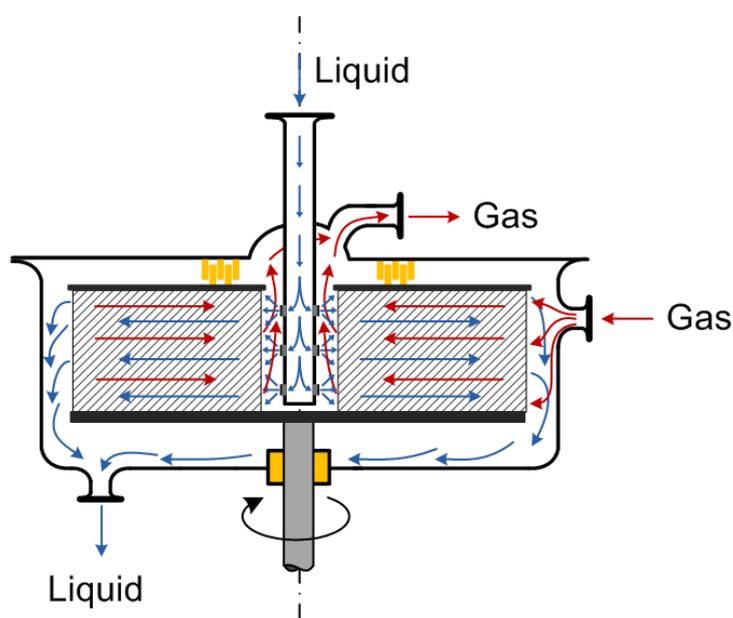


圖 10.超重力設備應用圖 [Daniel Sudhoff]

Dow Chemical 公司曾利用超重力技術脫除聚苯乙烯中的苯乙烯單體，原料

中苯乙烯單體含量由 900 ppm 下降至 22ppm，可達到食品級的要求。另外，Dow Chemical 公司亦將超重力技術應用於製備次氯酸(HOCl)，該製程包含吸收、反應與脫氣等過程，可使用比傳統製程少 50%的氣體流量，且產率可由傳統製程的 80%提高至超重力製程的 90%，Dow Chemical 公司表示此新反應器體積小、價格便宜且能源效率高，可顯著增加經濟效益。

而在電廠煙氣處理方面，經超重力可以進行除水除酸除塵等淨化處理，pH 7.2 自來水試驗結果可以將 NO_x 之 129 ppm 降至 106 ppm，SO₂ 則可從 24.3 ppm 降至 2.5 ppm，後續也將降低 pH 值以吸收二氧化碳，值得公司引進進行微藻固碳的碳源。

2.2 2014 國際水處理研討會(IWC 2014)

2.2.1 研討會介紹

IWC 2014 研討會於 103/11/17~103/11/20 在美國德州聖安東尼 Marriott Rivercenter Hotel 舉行，議程主要包含研討會、訓練課程及一些電廠水處理廠家參與展覽。



水處理廠家展覽



訓練課程

IWC 2014 研討會分群主題

- 1. Pure Water Applications Using Electrodeionization**
 - 2. Water Reuse**
 - 3. Produced Water Treatment**
 - 4. Power Plant Steam Cycle Chemistry: Detection and Mitigation of Contaminants**
 - 5. Design and Operation of Zero Liquid Discharge Systems (ZLD)**
 - 6. Updates and Innovation in Mine Water Treatment**
 - 7. Produced Water Treatment from Coal Seam Gas and SAGD Operations**
 - 8. ASME Session: HRSG System Chemistry for Unit Reliability**
 - 9. Advances in Ion Exchange Operations**
 - 10. Innovative Industrial Wastewater Solutions**
 - 11. Advances in Hydrofracturing Water Treatment**
 - 12. Anticipating New Discharge Requirements for FGD-Equipped Power Plants**
 - 13. Practical Application of Membrane Pretreatment and Technologies**
 - 14. Refinery Wastewater Treatment with Emphasis on Selenium Removal**
 - 15. Minimizing Scale and Corrosion in OTSG and Evaporator Boiler**
 - 16. FGD Wastewater Characteristics and Treatment**
 - 17. Cooling Water Treatment-Improving Monitoring, Performance and System Efficiencies**
 - 18. Wastewater Reuse in Industrial Applications**
 - 19. Optimizing SAGD Produced Water Treatment Operations**
 - 20. Power Generation Past and Present-Refining Pretreatment and Demineralization Design Technologies and Innovating with Renewables**
- W1: Industrial Boiler Water(up to 1800 PSIG/ 120 Bar)**
- W2: Water Treatment 101**
- W3: Introduction to Cooling Tower Water Systems and How to Develop a Cooling Tower Water Treatment Program 101**
- W4: Treatment of Water for Steam Generation in SAGD Enhanced Oil**

Recovery Plants

W5: Thermal Zero Liquid Discharge Processes

W6: Treating Produced Water with Ion Exchange Technologies

W7: Arsenic and Selenium in Wastewater Treatment

W8: HRSG and High Pressure (>900 PSIG/60 BAR) Boiler Water

Treatment and Operation

W9: Water Treatment 201

W10: Advanced Ion Exchange

W11: Reverse Osmosis - Back to the Basics, Design and Operation

W12: Cooling Water Treatment Programs and Guidelines when switching from Fresh to Reuse Water Makeup 201

W13: Wastewater Treatment for Energy and Chemicals

W14: Fundamentals of Evaporative Water Treatment for Steam

Generating EOR Process

W15: Ion Exchange Technology and Practical Operating Practices

W16: Electrodeionization (EDI)

W17: Proper Design for Ion Exchange Softeners in SAGD or Cyclic Steam Operations

W18: Design and Operations of Deep Bed Condensate Polishers

W19: De-oiling Produced Water for Insitu Oilsands

W20: Water and Wastewater Treatment for Natural Gas Development

W21: UF, RO and EDI Maintenance and Cleaning

2.2.2 研討會重點內容

摘錄研討會中與電廠水處理相關的報告內容 5 篇如下：

2.2.2.1. 環保法規對於 FGD 運轉的影響

(IWC-14-44

Technological and Operational Impact to Purge Water Treatment Systems Due to Environmental Regulations)

濕式煙氣脫硫 (FGD) 系統長久以來已被用來從煙氣中除去二氧化硫，未

來在空氣及排水的雙重環保要求下，因為法規的日趨嚴格，燃煤電廠有必要將放流水處理到符合新的更嚴格的法規要求，否則可能面臨退役的命運。目前美國聯邦對於排放至地表水的規範如下表所示

表 2.排放至地表水的污染物規範 (Latham & Watkins, 2013)

Pollutant	Current BAT Effluent Limitations		Proposed BAT Effluent Limitations	
	Max. for Any Day	Avg. of Daily Values (30 Consecutive Days)	Max. for Any Day	Avg. of Daily Values (30 Consecutive Days)
Arsenic, total	-	-	8 ug/L	6 ug/L
Mercury, total	-	-	242 ng/L	119 ng/L
Selenium, total	-	-	16 ug/L	10 ug/L
Nitrate / Nitrite as N	-	-	0.17 mg/L	0.13 mg/L

研議中的聯邦指導方針不會要求立即開發新的或創新的系統，希望改善現有的處理程序來去除準則規定的金屬和化學物質；然而新法規仍然會衝擊到目前水處理系統的容量、操作和設計，對各種處理法的影響如下所述。

1.生物處理法 - 隨著硝酸鹽/亞硝酸鹽和硒的法規出現，並考慮到限制往往比以往更加嚴格，許多有煙氣脫硫系統的電廠將需要調整現有的操作概念，不是改造現有的系統就是要安裝額外的設備。在操作方面，在開始沖洗和反沖洗時，要仔細監測 ORP 和氣泡運作的狀況，以及在活性炭上固體物的生成情況。如果不仔細監測這些參數會導致這些規定污染物的超標，即可能導致罰款和停機。

根據不同污染物的目標濃度，可能需要建置額外的生物反應器以除去硒和硝酸鹽/亞硝酸鹽，當然可能需要使用不同的微生物，甚至營養素，以確保更好的轉換性能。

2.化學沉澱 - 類似生物處理系統，需要仔細監測 pH 值和注入率以維持最

佳效率和性能，另外未來可能需要硫化物沉澱系統以除去汞。

3.地表蓄水 - 地表蓄水可能是目前新規定影響最大的，從生物處理系統中的反洗廢液可被引導到表面蓄水系統，和煙氣脫硫沖放水混合以除去固體沉澱，這些選擇還要根據生物處理系統中的水質來確定。如果生物處理的結果有較多的固體引入，為了使顆粒和懸浮固體沈降完全，需要增加停留時間，這可能會增加固體清除頻率，以增加固體處理量。為了滿足較高的進水固體濃度，可能需要串聯或並聯附加的沉澱池，或是提供足夠的停留時間以維持排出流量。

2.2.2.2 從產出水脫硼

(IWC-14-07 Boron Removal from Produced Water)

在水回收及海淡的領域，硼是持續存在的問題，因為它會導致所謂的凝膠現象，造成水處理設備操作上的問題，可用以去除硼的處理方法如下

- 1.逆滲透(RO, Reverse Osmosis)
- 2.凝集沉澱(Coagulation-precipitation)
- 3.非選擇性離子交換(Non-selective ion exchange)
- 4.選擇性除硼介質

在鹽份很高的狀況下，逆滲透不是可行的方案，因為 RO 僅僅將進流水分成濃縮側和產水側，之後還需要進一步的處理。由於硼在相當低的濃度(幾十至上百 ppm)時，已低於硼鹽的溶解極限，所以凝集沉澱也不可用了。因為 FGD 廢水中有著高濃度的硫酸鹽和氯化物，所以對於陰離子交換樹脂而言，硼具有相對低的選擇性，為此陰離子交換樹脂選項也變得不可用。而比較可行的硼選擇性樹脂，原來的結構和處理硼後的結構如下圖所示。

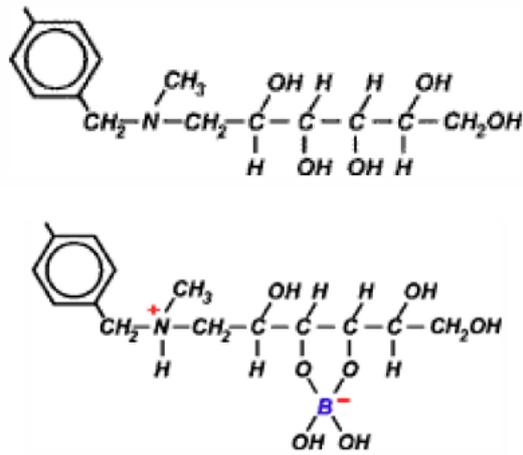


圖 11.硼選擇性樹脂中原來的結構和處理硼後的結構

某燃煤電廠中，FGD 廢水中硼去除的管柱試驗如下圖。

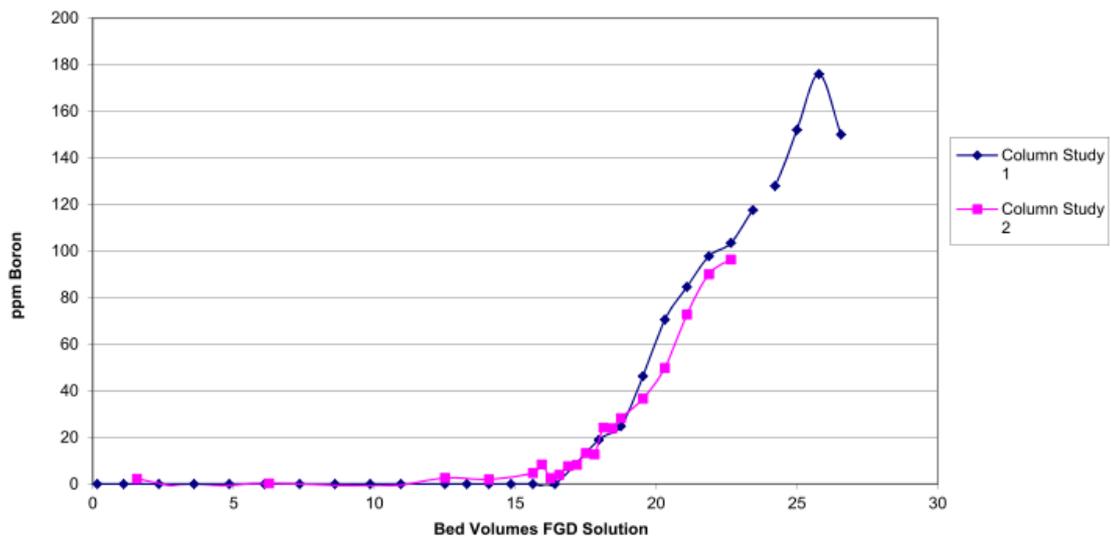


圖 12.FGD 廢水中硼去除的管柱試驗

至於硼選擇性樹脂用酸流洗後的結果如下圖所示。

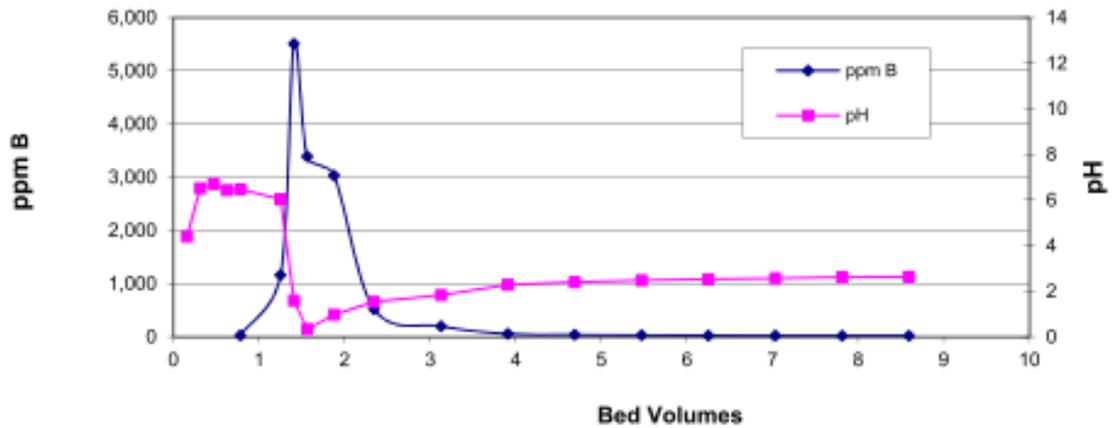


圖 13.硼選擇性樹脂用酸流洗後的結果

由以上測試結果可知，可以用硼選擇性離子交換樹脂將硼從水中除去，該樹脂可以用酸再生，同時可望使用多年。當然在使用上前處理也是相當重要的，目前的經濟分析表示，每 barrel 只用數美分(cent)即可完成。

2.2.2.3. FGD 廢水硼去除的全量程序

[IWC-14-43 :Start Up of a Full Scale Boron Removal System for FGD Waste Water]

隨著環境法規的項目增加和日趨嚴格，很多燃煤發電廠開始評估煙氣脫硫（FGD）廢水的解決方案，尤其像硼、硒和汞的解決方案。如果不進行處理，有些電廠即可能違反排放限值，並面臨是否投資新的處理方案或退役的決定。Conemaugh 發電廠已經安裝了第一個完整規模的脫硼系統處理煙氣脫硫廢水。本文論述了系統的設計、一開始的挑戰及除硼離子交換系統當前的運行數據。

如下圖所示，硼選擇性樹脂的官能基為氨基葡萄糖。

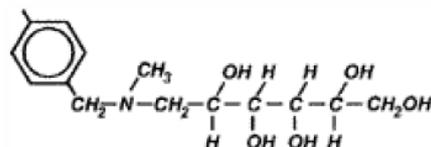


圖 14.硼選擇性樹脂的官能基

硼不是通過典型的離子交換反應除去。去除的機制是一個替代結合複合物的形成，以產生如下圖所示的分子排列。

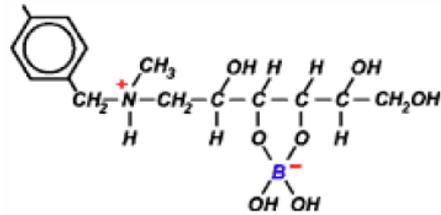


圖 15. 硼的去除機制

該電廠 FGD 廢水處理流程如下圖所示。

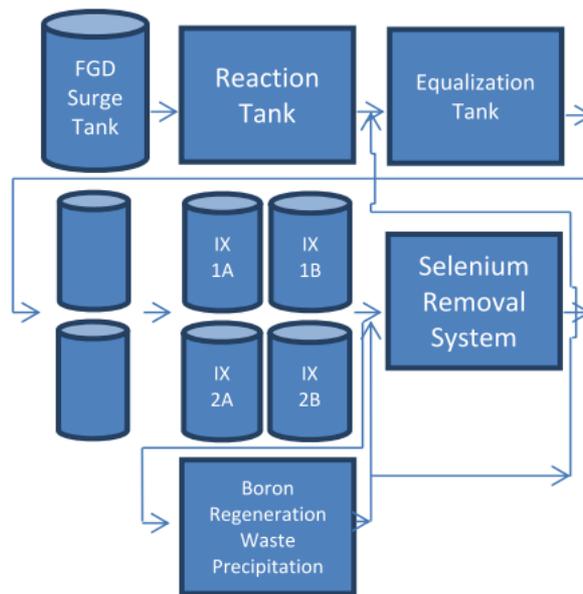


圖 16. Conemaugh FGD 廢水處理廠的處理流程

硼去除的性能趨勢如下圖所示。

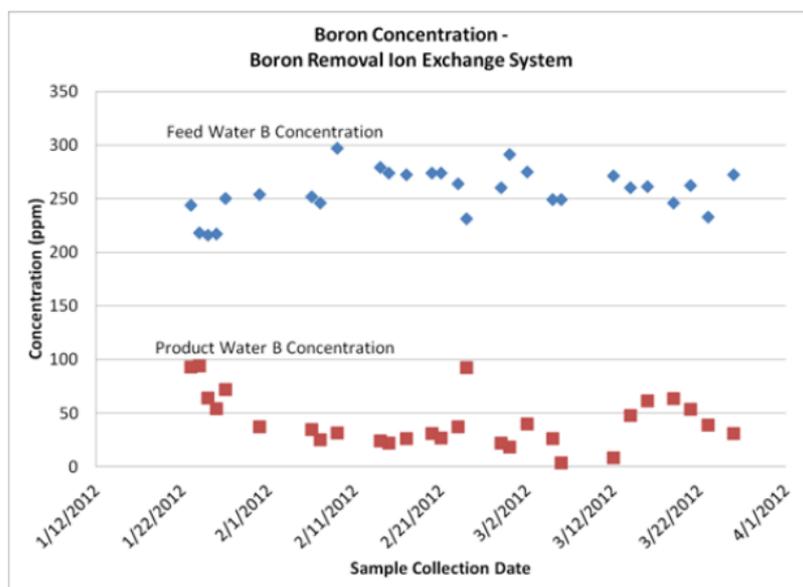


圖 17. 硼去除的性能趨勢

只是在還原的過程發生明顯的硫酸鈣沈澱，如下圖所示

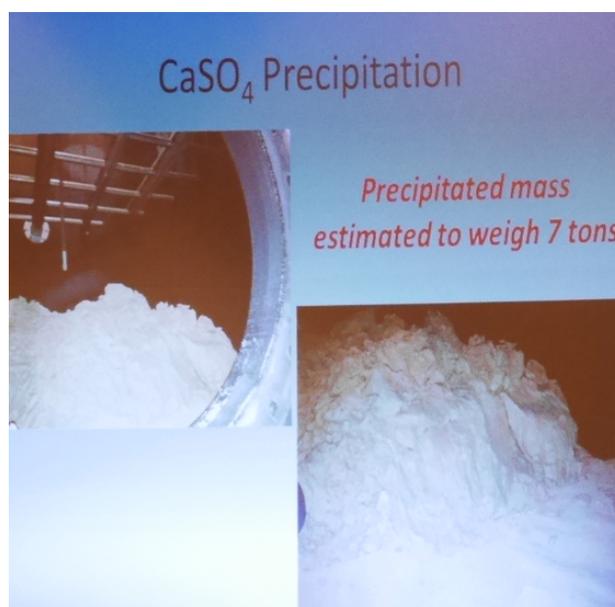


圖 18. 硫酸鈣沈澱

還原過程的檢查發現兩個問題，可能導致內部發生樹脂結塊現象。

1. 反沖洗過程的不足

2. 再生過程管線中的出流水有顯著的沉澱

有二個顯著因素可能會促進硫酸鈣的沉澱：

1. 懸浮固體去除的不足
2. 在樹脂上的鈣和 H₂SO₄ 結合

為了解決懸浮固體在離子交換系統的問題，適當的過濾和反洗條件是必要的，將可以減少與沉澱、壓降和流量分佈有關的潛在問題。使用鹽酸進行再生則是另一個建議，可用在未來處理煙氣脫硫廢水的除硼離子交換系統中。儘管出現一些挑戰，透過必要的調整後，在 Conemaugh 電廠中使用除硼離子交換系統持續可以符合放流水中對硼排放的要求，並證明是一種有效的、可靠的除硼技術。

2.2.2.4. 廢水零排放的策略評估

(IWC-14-13 Evaluating ZLD Strategies)

雖然物理、化學和生物等處理方法已行之多年，但近來因環保要求日趨嚴格，諸如重金屬和某些硝酸鹽或氮化合物的處理，傳統的方法即可能有所不足。例如煙氣脫硫沖放水中可能含有 ppm 濃度的汞，一個設計和操作皆良好的物理/化學/生物廢水處理系統通常能處理到 ppb 的水準；然而越來越普遍的要求是要滿足 ppt 範圍內許可的水準，為此以前的處理系統即變得不再足夠，隨著排放要求越來越嚴格，最後可能變成要考慮使用薄膜和熱法程序減少或消除所有可能的排放水。

雖然薄膜技術常常用於回收水的相關應用中，基於膜的特性，一般僅限於處理低 TSS 的廢水。蒸發和結晶這二種程序理論上可以完全從水中分離所有溶解的物質，進而產生穩定的固體，能夠在掩埋場進行處置。然而熱法程序一般都有著高能耗和成本偏高的特性，而薄膜和熱法程序都有結垢和垢污的問題，目前所謂混合型的廢水零排放系統，係利用薄膜和熱元件，

另搭配合適的物理、化學和/或生物預處理過程，以減輕結垢和垢污。另外新的技術，包括薄膜蒸餾、正滲透和冷結晶等程序的應用有可能提高回收率、降低能耗並降低成本。

傳統的廢水零排放流程如下圖所示

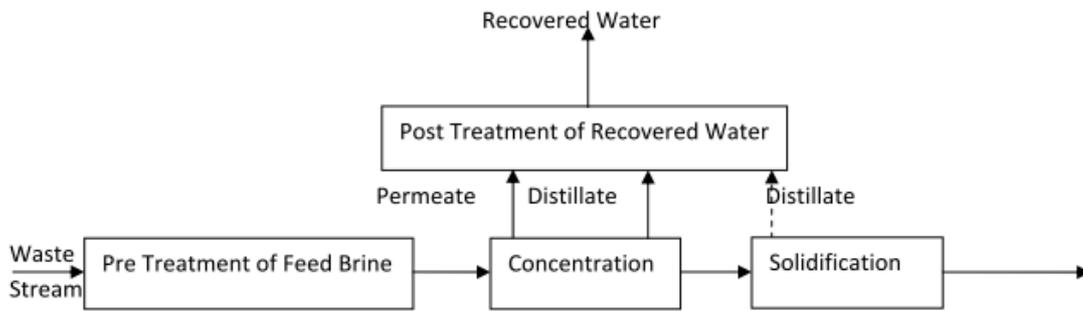


圖 19.傳統的廢水零排放流程

因為逆滲透膜的螺旋纏繞設計無法用水或空氣來進行逆洗以沖刷膜面並除去固體，因此結垢和污損對逆滲透膜是高度有害的，因此前處理就有其必要。典型的零排放流程是:前處理+逆滲透+鹽水濃縮+結晶器，但有時候也有必要因應不同的廢水成分做一些調整。當 TDS >80,000 mg/L，因為超過滲透壓的限制，使用逆滲透處理脫硫廢水就變成不可行，此時蒸發可能就是比較實際的作法。當 TDS 濃度很高而可溶性鈣鎂的鹽類也高的時候，實際回收的水是有限的，而硼、重金屬、氨和甲酸皆會明顯影響蒸發器的操作和蒸餾水的品質。最終乾的固體當然可以做到，但通常還要新增一些額外的處理步驟和/或特殊的設備。

以下二圖是典型的廢水零排放流程，可供參考應用。

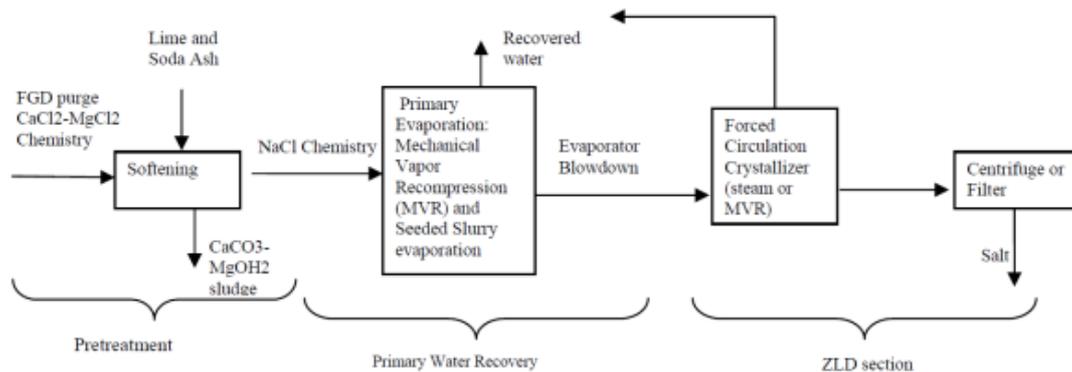


圖 20.FGD ZLD 使用軟化及結晶

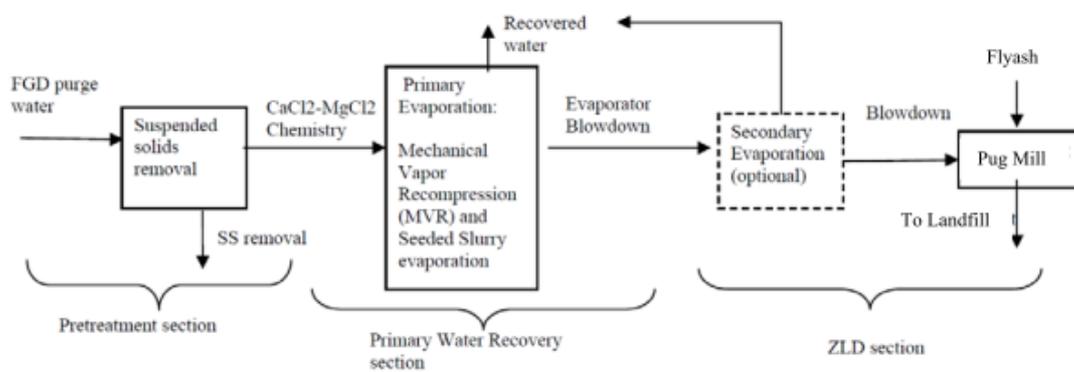


圖 21.FGD ZLD 進一步使用煤灰混合

環保上排放水法規的日趨嚴格，再加上日益嚴重的水短缺，種種因素皆導致廢水零排放的作法將繼續讓人不得不列入水處理的選項，並擴展到新的應用領域和行業，為此將水循環再利用，而不是將水排放掉將成為新的和現有工業設施的典範，所以零排放技術將持續受到關注和發展，近日的重點在於尋找能耗和資本皆密集的蒸發器及結晶器的替代方式。未來的零排放計劃中，諸如正滲透、薄膜蒸餾、電透析都將被建議使用及測試，因為這些技術可望改善水的回收率、改善 TDS 的限制、減少能量消耗或減少結垢和垢污的可能性，另外零排放系統的模組化設計可以降低總安裝成本，而利用再生能源也將有助於降低營運成本。

2.2.2.5. FGD 廢水零排放的設計問題

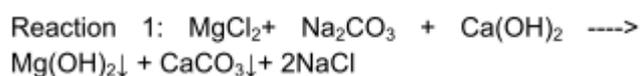
(IWC-14-14 Design Issues for a Zero Liquid Effluent Discharge (ZLED))

Medupi 電廠正在興建中，其廢水處理廠可望除去各種廢水中溶解和懸浮的固體，同時也希望可以回收一些水回到 FGD 系統中。其廢水處理廠的入流水成分如下表所示。

表 3.廢水處理廠的入流水成分

Wastewater Stream	Quality
FGD blowdown 72.3 m ³ /hr (85% FGD limestone purity case) or 75.2 m ³ /hr (96% FGD limestone purity case)	4,400 – 16,400 mg/l Ca 340 – 8,800 mg/l Mg 1,200 – 1,310 mg/l Na 30,000 mg/l Cl 850 – 5,520 mg/l SO ₄ 14,800–35,900 mg/l TSS Contains heavy metals pH 6.0
Organic scavenger regeneration wastewater 13.3 m ³ /hr	16,800 mg/l Na 18,600 mg/l Cl 3,400 mg/l SO ₄ 1,300 mg/l OH Negligible TSS pH 13.1
Cooling tower blowdown 14.5 m ³ /hr	100 mg/l Ca 60 mg/l Mg 200 mg/l Na 220 mg/l Cl 530 mg/l SO ₄ 70 mg/l TSS pH 8.3

處理系統中所需大量的化學品是石灰 (Ca(OH)₂) 和蘇打 (Na₂CO₃)，用以將鈣和鎂轉化為鈉，化學反應式如下所述：



上述反應中加入氯化物目的在於顯示陰離子的平衡，氯化物並不參與反應。系統水平衡圖和固體廢棄物的特性如以下所示。

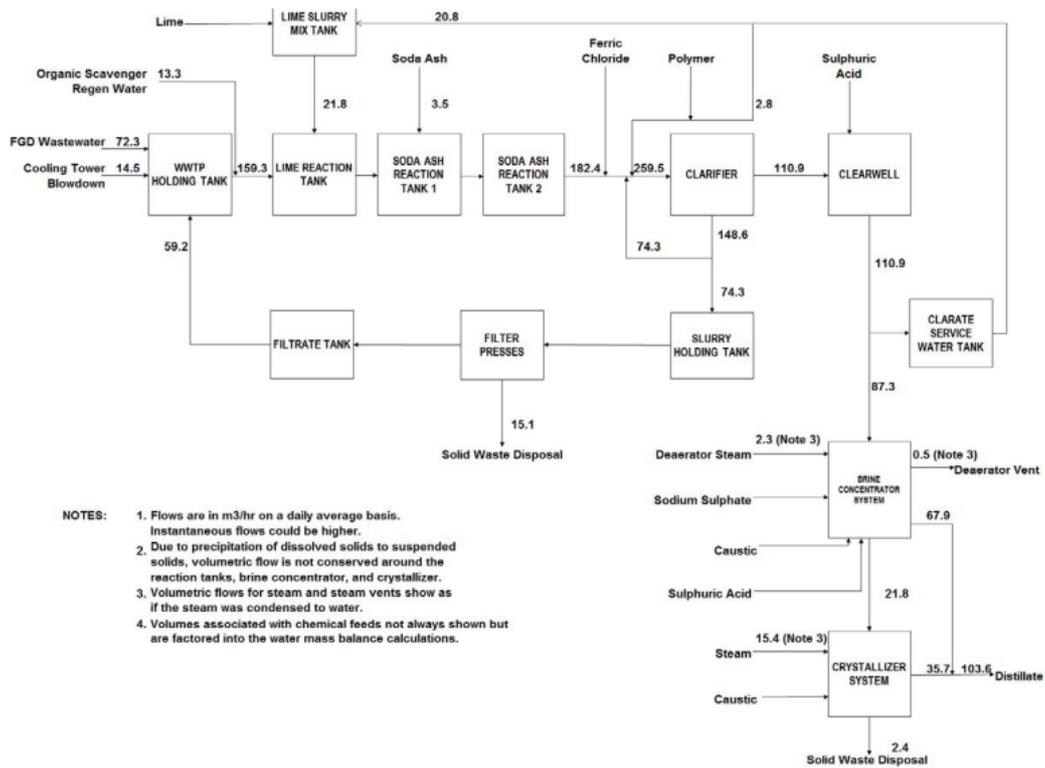


圖 22.系統水平衡圖 – 85% Purity FGD Limestone Case

表 4.固體廢棄物的特性(85% FGD Limestone Quality Case)

	Pretreatment Solids	Crystallizer Solids
Solids – Dry Basis (kg/hr)	7,790	4,980
Solids – Wet Basis (kg/hr)	19,470	5,300
Solids – Percent Free Moisture	60%	6%
CaSO ₄ •2H ₂ O	2.2%	
CaSO ₃ •1/2H ₂ O	0.4%	
CaCO ₃	40.9%	
Mg(OH) ₂	19.9%	
Inerts	36.5%	
Calcium		2.5%
Magnesium		0.6%
Sodium		35.2%
Chloride		44.4%
Sulfate		17.1%

Percentages shown on a dry basis. Free moisture component will contain dissolved solids which will contribute to the overall composition of the waste stream.

上述皆是該廠概念設計階段的成果，目前仍有風險評估和一些尚未解決的問題，這些留存的問題有待細節設計階段再行處理。另外建議計算過程也應該留存有據可查的假設和風險分析報告，以確保順利過渡到詳細設計階段。

3. 心得及建議

1. 薄膜技術可減少化學藥品用量，降低廢水排放量達到環境保護及水資源有效利用之目的，所以近年來薄膜系統在水處理的應用上已漸成主流技術，而本公司的新建機組如大林及林口電廠也開始採用，所以有必要建置自有的維護及運轉技術，在本次研習過程，對此最重要的心得就是，薄膜技術應用的要領不外前處理、化學清洗及維持連續運轉三項，後續將利用各種研討會將相關知識和現場單位交流，使公司能早日發揮薄膜技術的效能。
2. Dow Chemical 的新型微粒過濾器(商品名為 TEQUATIC PLUS)使用特點為可對過濾介質進行連續的清洗與產水，分離精度在 10 到 50 微米之間，因連續的反沖洗所以使污堵的機會相對變小，可維持更長的正常運行時間。主要用於前處理，可替代傳統過濾技術，有著更高的回收率，更少的廢棄物處理成本，而其佔地面積也相當小，以目前電廠的應用而言，可望取代沙濾設備及其他分離孔徑類似的應用。
3. 流體化床結晶由於擔體的沉降性佳，所以不需要有固液分離、脫水等程序，比傳統處理過程簡單。由於結晶有脫水性與高純度等特性，使得結晶床產生的晶體含水率小於 10%、有價元素結晶表面純度可高達 95% 以上，可回收再利用。此技術不但可解決廢水處理問題，更可達到廢棄物減量與資源化，以及成本低等優點，將有助於解決含氟污泥處理不易的問題，使電廠廢水處理的技術更精緻化且能符合排放水標準和減少污泥後續處理的成本。
4. 超重力系統是利用旋轉填充床在高速旋轉下來產生超重力場，可增加氣液相之間或液液相之間的混合效率，進而達到加速質量傳送與化學反應速率，可降低設備體積及提高能源使用效率，可能的應用包含氨氮廢水處理及氣體污染物(SO₂、NO_x、NH₃)淨化等。
5. 有關 FGD 廢水的處理技術，可去除硼的處理方法包含逆滲透、凝集沉澱、非選擇性離子交換及選擇性除硼介質，但因 FGD 廢水的鹽份甚高，

硼選擇性離子交換樹脂目前是較可行的方法，該樹脂可以用酸再生。為了解決懸浮固體在離子交換系統的問題，適當的過濾和反洗條件是必要的，測試過程儘管出現一些挑戰，透過必要的調整後，在 Conemaugh 電廠中使用除硼離子交換系統已可符合美國放流水中對硼的要求，證明是一種有效且可靠的除硼技術。

6. 雖然物理、化學和生物等廢水處理方法已行之多年，但近來因環保要求日趨嚴格和管制項目越來越多，諸如重金屬和某些硝酸鹽或氮氮化合物的處理，因此傳統的處理方法已經無法符合需求，最後可能變成要考慮使用薄膜和熱法程序進行零排放的規劃。雖然常使用薄膜技術來回收水，但也僅限於低 TSS 的廢水；而蒸發法和結晶法理論上可以完全從水中分離所有溶解的物質，然而熱法程序一般都有著高能耗和成本偏高的特性，另薄膜和熱法程序都有結垢和垢污的問題，需搭配合適前處理減輕結垢和垢污的發生，可見零排放的應用並非一蹴可幾，除了成本高，各項技術的整合也是後續待研發之處。
7. 此次研習過程除瞭解先進水處理(如 UF、RO 及 EDI)及廢水處理技術(如 B、Se 及 ZLD)之應用趨勢外，也有機會深入各項技術細節的探討，對於現行電廠廢水處理及超臨界水質雲端管理皆有明顯助益，對後續水資源的管理也具有指引的作用。