

# 國立交通大學

工學院專班永續環境科技學程

## 碩士論文

TFT-LCD 業鋁蝕刻製程含磷廢水最佳可行控制技術評估

Evaluation of Best Available Control Technology for  
Phosphorous-containing Wastewater from Al-etching Process in TFT-LCD  
Industry



研究生：黃日輝

指導教授：周珊珊 博士

黃志彬 博士

中華民國九十七年七月

# TFT-LCD 業鋁蝕刻製程含磷廢水最佳可行控制技術評估

研究生：黃日輝

指導教授：周珊珊博士

黃志彬博士

國立交通大學工學院永續環境科技學程

## 摘要

國內光電業中 TFT-LCD 業之含磷廢水，其最大來源為鋁蝕刻製程，為維護水體環境品質及減少優養化問題，環保署針對光電業之氮、磷廢水排放，擬制定嚴格法令管制，藉以削減磷營養鹽排放，達到消除污染及維持下游水體環境品質之目的。

本研究使用美國環保署空氣污染防治最佳可行控制技術評估步驟，探討本案例廠 TFT-LCD 業鋁蝕刻製程含磷廢水處理系統最佳可行控制技術評估，冀能獲得最佳可行控制技術及操作條件。研究結果顯示：1.從製程端實施含磷廢水濃度高、低分流處理措施及進行蝕刻機台風刀材質與流動模式改善，均能有效控制並降低含磷廢水排放量。2.以氯化鈣及氫氧化鈣化學加藥方式進行化學沈澱瓶杯試驗並輔以反應曲面法實驗設計，結果發現廢水中之氟離子會與磷酸根離子一同競爭鈣鹽，造成系統除磷效率降低。此外，當廢水中之除磷效率達到一定水準狀態後，即使增加鈣鹽濃度，對於降低廢水中之磷濃度有限。3.依反應曲面等高線圖發現 pH 對磷的去除改變敏感度遠高於化學沈澱藥劑添加量。4.使用望想函數之概念，獲得含磷廢水處理總有利條件 (Overall Desirability)  $D=1$  之最佳解，以氯化鈣藥劑而言，當 Ca/P 莫耳比達 1.46、pH 8 以上時，可使混凝、膠凝化學處理單元之除磷效率達目標值 80% 以上，而當 pH 調升至 8.5 以上，此時 Ca/P 莫耳比可微幅調降至 1.21 左右，同樣具有相同之處理效果。研究結果證明，依此操作條件下，可使無機廢水處理單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 以下，達到總放流水含磷濃度降至 10 mg/L 以下最終目標，有效降低對環境所造成之衝擊。

**關鍵字：**TFT-LCD、鋁蝕刻製程、含磷廢水、最佳可行控制技術

**Evaluation of Best Available Control Technology for  
Phosphorous-containing Wastewater from Al-etching Process in TFT-LCD  
Industry**

Student : Jiu-hui Huang

Advisors : Dr. Chou Shan-shan  
Dr. Huang Chih-pin

**Environmental Technology for Sustainability  
College of Engineering  
National Chiao Tung University**

**ABSTRACT**

The phosphorus-containing wastewater of electro-optical industry mostly come from Al-etching process in TFT-LCD industry. To avoid the effects of eutrophication, the EPA of Taiwan will propose a strict Environmental Decree to control the effluent of nitrogen and phosphorus-containing wastewater from electro-optical industry in order to minimize the impact of pollution at the down stream. The Best Available Control Technology (BACT) evaluation were used in this study to perform BACT evaluation of the phosphorus-containing wastewater treatment system of Al-etching process in TFT-LCD industry based on the Air Pollution Source Control of U.S. EPA. The purpose of this research is to study BACT and to optimize the operation conditions. The result of this study are listed as below.

1. It can be seen from the evaluation result that the high and low diffluence measures of phosphorus-containing wastewater concentration implemented in the process and the improvement of air knife material and airflow mode at the etching machine can be controlled effectively and reduce the amounts of phosphorus-containing wastewater.

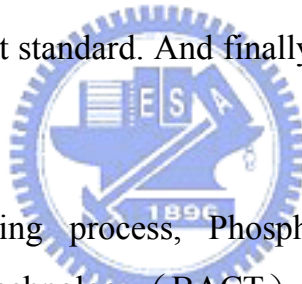
2. In addition, chemical reagent, such as  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  were added to perform chemical precipitation jar test; the design of experiment of Response Surface Methodology is also used. Furthermore, it can be obtained that whether the existence of F ion in the wastewater or not will indeed affect the phosphorus removal efficiency of the

entire system; this is owing to F ion will compete with phosphate ion for calcium salt, and the decrease of phosphorus removal efficiency was therefore observed. When the phosphorus removal efficiency in the wastewater reached to certain level, the increase of calcium salt concentration in the wastewater will have minor effect on the reduction of the phosphorus concentration in wastewater.

3. It can be evaluated from Response Surface that the change of pH value is more sensitive than the addition of chemical precipitation reagents on the phosphorus removal efficiency.

4. This study use the concept of Desirability Function to acquire the optimized solution of phosphorus-containing wastewater treatment at ( Overall Desirability )  $D=1$ . For  $\text{CaCl}_2$  reagent, 80% removal was achieved when the Ca/P molar ratio was greater than 1.46 at pH 8; Ca/P molar ratio can be decreased to 1.21 when at pH 8.5. Besides, the phosphorus concentration in the inorganic wastewater effluent can be reduced to less than 26 mg/L. The phosphorus concentration of total effluent of this study can be reduced to 10 mg/L to meet the requirement of effluent standard. And finally, the impact to the environment can be reduced effectively.

**Keywords:** TFT-LCD, Al-etching process, Phosphorus-containing wastewater, Best Available Control Technology (BACT)



## 誌謝

承蒙恩師 周珊珊教授於百忙之中能撥冗悉心指導與教誨，在我撰寫研究論文之這段期間對我多所啟迪，使我能夠順利完成論文。感謝黃志彬教授及袁如馨教授於論文口試期間給予寶貴之建議與指導，使我的論文更臻完整。

感謝能環所之全體成員，提供我在研究實驗上之各項所需，特別感謝樹剛、淑惠及陳兄在實驗及知識上之教導與協助，讓我的研究能夠順利進行，因為您們的豐富實務經驗與學養，使我獲益匪淺，有了您們的指導與斧正，使我的論文品質更加提升；另外還要感謝阿山及阿祐幫忙提水及找實驗器材等瑣事減輕我的負擔。

感謝我的家人在這段期間給予全力的支持、關懷與鼓勵，讓我有毅力去完成論文，最後感謝所有曾經幫助過我的人，並致上我最誠摯的謝意。



黃日輝 2008.07.25 謹誌

# 目錄

	頁次
中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝 .....	iv
圖目錄 .....	vii
表目錄 .....	viii
第一章 緒論 .....	1
1.1. 研究緣起.....	1
1.2. 研究目的.....	4
第二章 文獻回顧 .....	5
2.1. 薄膜電晶體液晶顯示器 (TFT-LCD) .....	5
2.1.1. TFT-LCD 製程.....	5
2.1.2. 鋁蝕刻製程.....	7
2.2. 磷污染物特性與危害 .....	9
2.2.1. 磷的化學特性.....	9
2.2.2. 磷污染物對水體環境之影響.....	12
2.3. 除磷技術基本原理與方法 .....	14
2.3.1. 化學除磷法.....	14
2.3.2. 生物除磷法.....	23
2.4. 國外含磷廢水排放管制現況 .....	29
2.5. 國內 TFT-LCD 業含磷廢水處理概況 .....	31
2.6. 最佳可行控制技術評估 .....	34
2.7. 反應曲面法.....	36
第三章 研究方法 .....	39
3.1. 研究途徑.....	39

3.2. 研究架構.....	41
3.3. 實驗方法.....	43
3.4. 實驗程序.....	44
3.4.1. 實驗水質.....	45
3.4.2. 實驗設備.....	46
3.4.3. 實驗藥品.....	47
3.5. 資料分析與處理.....	48
<b>第四章 結果與討論.....</b>	<b>49</b>
4.1. 最佳可行控制技術評估.....	49
4.2. 建立可行控制技術操作參數最佳化.....	57
4.2.1. 化學沈澱瓶杯實驗.....	58
4.2.2. 反應曲面法實驗設計.....	67
4.3. 可行控制技術總體效益分析.....	76
<b>第五章 結論與建議.....</b>	<b>79</b>
5.1. 結論.....	79
5.2. 建議.....	80
<b>參考文獻.....</b>	<b>81</b>



## 圖目錄

	頁次
圖 2-1 TFT-LCD 製程流程簡圖 .....	6
圖 2-2 蝕刻溶液（即反應物）與薄膜所進行之反應機構圖 .....	7
圖 2-3 正磷酸鹽解離百分率與 pH 關係 .....	10
圖 2-4 金屬磷酸鹽之溶解度 .....	17
圖 2-5 生物除磷機制 .....	26
圖 2-6 二維度 $K=2$ 、 $\alpha=\sqrt{2}$ 中心組合設計佈點方式 .....	36
圖 3-1 本案例廠廢水處理系統流程圖 .....	40
圖 3-2 最佳可行控制技術評估步驟 .....	42
圖 3-3 化學沈澱實驗流程圖 .....	43
圖 4-1 蝕刻機台風刀（Air Knife）流動模式 .....	52
圖 4-2 以氯化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除之影響 .....	59
圖 4-3 以氫氧化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除之影響 .....	60
圖 4-4 以氯化鈣藥劑計算在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下 $\Delta P/Ca$ 莫耳數變化 （無氟離子） .....	62
圖 4-5 以氯化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除之影響 （氟離子 30 mg/L） .....	66
圖 4-6 以氯化鈣加藥時，總磷殘餘濃度為 Ca/P 莫耳比對 pH 函數之等高線圖 .....	70
圖 4-7 以氯化鈣加藥時，總磷殘餘濃度為 Ca/P 莫耳比對 pH 函數之反應曲面圖 .....	70
圖 4-8 以氯化鈣加藥時，氟離子殘餘濃度為 Ca/P 莫耳比對 pH 函數之等高線圖 .....	71



## 表目錄

	頁次
表 1-1 本案例廠進流含磷廢水水質特性一覽表 .....	3
表 2-1 磷酸鹽沈澱過程中可能形成之沈澱物 .....	16
表 2-2 各種金屬磷酸鹽及氟化鈣之溶解度積 .....	19
表 2-3 市售化學沈澱藥劑種類及特性一覽表 .....	21
表 2-4 酸鹼值調整常用之藥劑種類 .....	22
表 2-5 生物除磷法相關研究一覽表 .....	24
表 2-6 都市污水生物除磷技術比較 .....	28
表 2-7 各國光電業法規彙整一覽表 .....	30
表 2-8 TFT-LCD 各製程中氮、磷污染物排放狀況一覽表 .....	31
表 2-9 國內 TFT-LCD 業含磷廢水處理設施一覽表 .....	33
表 3-1 本案例廠每月委外檢測放流水水質狀況一覽表 .....	45
表 3-2 實驗設備一覽表 .....	46
表 3-3 實驗藥品一覽表 .....	47
表 4-1 常見的除磷方法與技術 .....	51
表 4-2 本案例廠混凝單元無機廢水含磷、氟處理成效一覽表 .....	54
表 4-3 本案例廠廢水處理單元之廢水除磷現況分析 .....	55
表 4-4 實驗室實驗結果一覽表 .....	64
表 4-5 中心組合設計法實驗設計與目標物反應值 .....	68
表 4-6 以氯化鈣加藥除磷時，計算標準差、 $t$ 統計量與 $p$ 值統計分析 .....	69
表 4-7 以氯化鈣加藥除磷時，配適一階模型變異數分析 .....	69
表 4-8 One-Sample $t$ 檢定 .....	72
表 4-9 以氯化鈣藥劑除磷時之最佳化條件 .....	75
表 4-10 無機廢水處理單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 所需增加之操作成本與環境效益 .....	78

# 第一章 緒論

## 1.1. 研究緣起

水為萬物之源，為人類賴以生存之基本物質。近年來；隨著工業化活動之蓬勃發展，水的需求量將逐年不斷的攀高，未來勢必將會超過天然來源，然而在此工業化狀態下之水污染問題，造就了大量地表水源和淺層地下水體受到污染，對台灣本島環境而言或多或少都造成了某些程度上之影響，其中所產生之『水體優養化』問題，勢必成為我們必需面對和解決之重要性議題，因此如何有效降低和控制水體中之磷含量，實為本研究之重點。

一般而言；造成水體優養化之主要元素為氮和磷，當含有大量氮（主要是氨氮和硝酸鹽氮）、磷（溶解性磷酸鹽類）等營養成份之廢污水流入受納水體時，其加速了水體優養化過程。根據行政院環境保護署（2004）所採用之卡爾森優養指數（Carlson Trophic State Index, CTSI）表示，其利用水體中之透明度、葉綠素 a 及總磷等三項指標數值綜合計算，當 CTSI 數值大於 50 時，即被視為優養化水體。根據 Hodgkiss & Ho（1997）研究指出由於磷在水體優養化過程中，扮演著關鍵性重要角色，故成為了藻類生長限制因子，而最適合水中藻類繁殖之 N/P 莫耳比為 6~15，當水體中之磷元素含量遠低於此比值時，即使氮元素濃度很高，其對藻類之生長影響也不會太明顯，這是因為儘管氮、磷兩元素同為生物生長之重要營養成份，但由於藻類等水生生物對於磷元素較為敏感，當水體中的磷處於低濃度時，即使氮濃度能滿足藻類等水生生物之需要，其生產能力也會大受抑制。當水體中氮缺乏時，往往可透過許多固氮微生物來補充；磷則不能，可見控制水體中之磷含量，比控制氮含量更具有實質意義，因此去除水體中之溶解性磷，實為控制自然水體優養化最直接有效的方法。

環顧過去國內外對於脫氮除磷之研究，主要著重於以都市污水為對象，鮮少針對工業廢水進行研究；根據郭瓊梅與陳秋楊（1996）研究指出台灣地區都市污水，

平均正磷酸鹽濃度為 2.5 mg/L，總磷濃度約為 4 mg/L；相較之下與目前本案例廠薄膜電晶體液晶顯示器（Thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD）業之含磷廢水，其進流水中含磷量（主要為無機磷）平均濃度約為 130~140 mg/L 左右，如表 1-1 所示，的確有偏高的現象，倘若疏忽或處理不慎，勢必造成放流水中含磷量過高之問題，進而對環境產生衝擊。

有鑑於此，環保署為維護國內水體環境品質及減少優養化問題產生，對於光電業氮、磷廢水排放，擬進行嚴格的立法管制；而本案例廠為了因應未來可能新增之『光電業放流水標準之總氮及總磷排放濃度限值』環保法令，擬針對本案例廠之含磷廢水處理系統進行最佳可行控制技術評估，期望能尋找出最適合本案例廠含磷廢水之處理方法，達到低磷廢水排放之最佳處理效果，以維持下游放流水水質。



表 1-1 本案例廠進流含磷廢水水質特性一覽表

廢水類別	無機廢水		有機廢水
	FAB I	FAB II	FAB I、FAB II
廢水水量 (CMD)	650 ~ 700	800 ~ 1,000	7,000 ~ 10,000
有機污染物 平均濃度 (mg/L)	COD ≒ 400	COD ≒ 430	COD ≒ 300
無機污染物 平均濃度 (mg/L)	P ≒ 130 F <sup>-</sup> ≒ 40	P ≒ 140 F <sup>-</sup> ≒ 40	P ≒ 35 (視無機廢水混 凝、膠凝處理成效而 異)
現有處理程序	混凝、膠凝處理	混凝、膠凝處理	AOAO 生物處理程序

註：1.本表無機與有機廢水分類，僅適用於本案例廠。  
2.本案例廠含磷廢水成份，主要為無機磷。

## 1.2. 研究目的

本文主要係針對 TFT-LCD 業鋁蝕刻製程所產生之含磷廢水進行研究，並從維護環境品質之角度出發，利用美國環境保護署空氣污染防制最佳可行控制技術評估 (Best Available Control Technology, BACT) 分析步驟為基礎，探討本案例廠鋁蝕刻製程含磷廢水處理系統最佳可行控制技術。

磷元素性質不同於氮，其不能形成氧化態或還原態而釋放於大氣中，但其具有固態與溶解態互換之性能。除磷唯一目的係把溶解性磷（磷酸鹽）轉化為不溶性磷沈澱物，透過去除磷沈澱物而達到除磷目的。現今含磷廢水之處理方法有很多種，目前較常採用者為生物處理放置在前段和化學處理在後段之系統組合方式來達到穩定除磷處理。環顧本案例廠之廢水處理系統，其流程設計恰好與之相反，為化學處理在前段和生物處理 (Anaerobic · Aerobic · Anoxic · Aerobic, AOA) 在後段之系統組合方式，其原因乃此系統之初設目的最主要是以去除氫氟酸 (HF) 之氟系廢水為主，當時並無多加考量除磷問題，是故本研究將針對此股含磷、氟成份之廢水，利用本案例廠鋁蝕刻製程 (Aluminum etch process, Al etch) 反應後所單獨排出之高濃度鋁蝕刻廢液，依適當比例稀釋調配，進行模擬本案例廠廢水處理系統中調和池之水質狀況，研究過程將利用化學沈澱瓶杯實驗 (Jar test) 嘗試以各種不同實驗因子組合，對排入本案例廠廢水處理系統中之含磷廢水進行深入探討，藉以找出系統最佳處理條件。

為了符合未來國內環保署所訂定之『光電業放流水標準之總氮及總磷排放濃度限值』環保法令，本研究將根據本案例廠之水質水量特點，考量現有廢水處理設施之實際現況，進行最佳可行控制技術評估，而評估所得結果將作為本案例廠廢水處理系統操作條件調整及未來新廠規劃設計廢水處理系統時之參考依據。下述將簡述說明本研究執行後，預期達到的目標：

1. 確立目前含磷廢水水質來源及特性。
2. 達成含磷廢水處理之最佳可行控制技術評估。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1. 薄膜電晶體液晶顯示器 (TFT-LCD)

#### 2.1.1. TFT-LCD 製程

過去近三十年間，我國以資訊產業為主軸，憑藉著高素質之人力資源，成功的整合了上、中、下游之產品應用結構，並造就了『高科技產業群聚效應』而崛起於全球，成為高科技產業在全球分工體系中不可或缺的一環。近年來；在政府『兩兆雙星產業發展計劃』扶植下，使得台灣成為全球薄膜電晶體液晶顯示器 (Thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD) 製造業密度最高之地區，因此 TFT-LCD 業無疑是繼半導體產業後，成為政府極力扶植的明星產業。而 TFT-LCD 為資本與技術密集之產業，其結合了半導體產業、化學材料產業、光電產業及裝配產業技術之整合性高科技產業，其產品製程主要分為三大部分，下述將詳細說明各製程之主要內容：

##### 1. 陣列製程 (Array 或 TFT)：

主要是將玻璃基板透過清洗、鍍膜、曝光、顯影、蝕刻等程序，於玻璃基板上形成為數眾多之電晶體。

##### 2. 液晶面板組裝 (Cell 或 LCD)：

主要是將陣列製程所完成之基板與彩色濾光片基板分別進行 PI 配向膜塗佈及 Rubbing 處理，並透過檢準機械對位壓合組立，再進行框膠燒成，並於液晶灌注後將液晶封口，最後進行偏光板貼附及最後檢測工作。

##### 3. 模組組裝製程 (Module 或 LCM)：

主要是將切割完成之面版與驅動 IC 和電路板等外部零件組立起來，形成 LCM 後做最終之檢查，即完成整個製造程序。圖 2-1 為 TFT-LCD 製程流程簡圖。

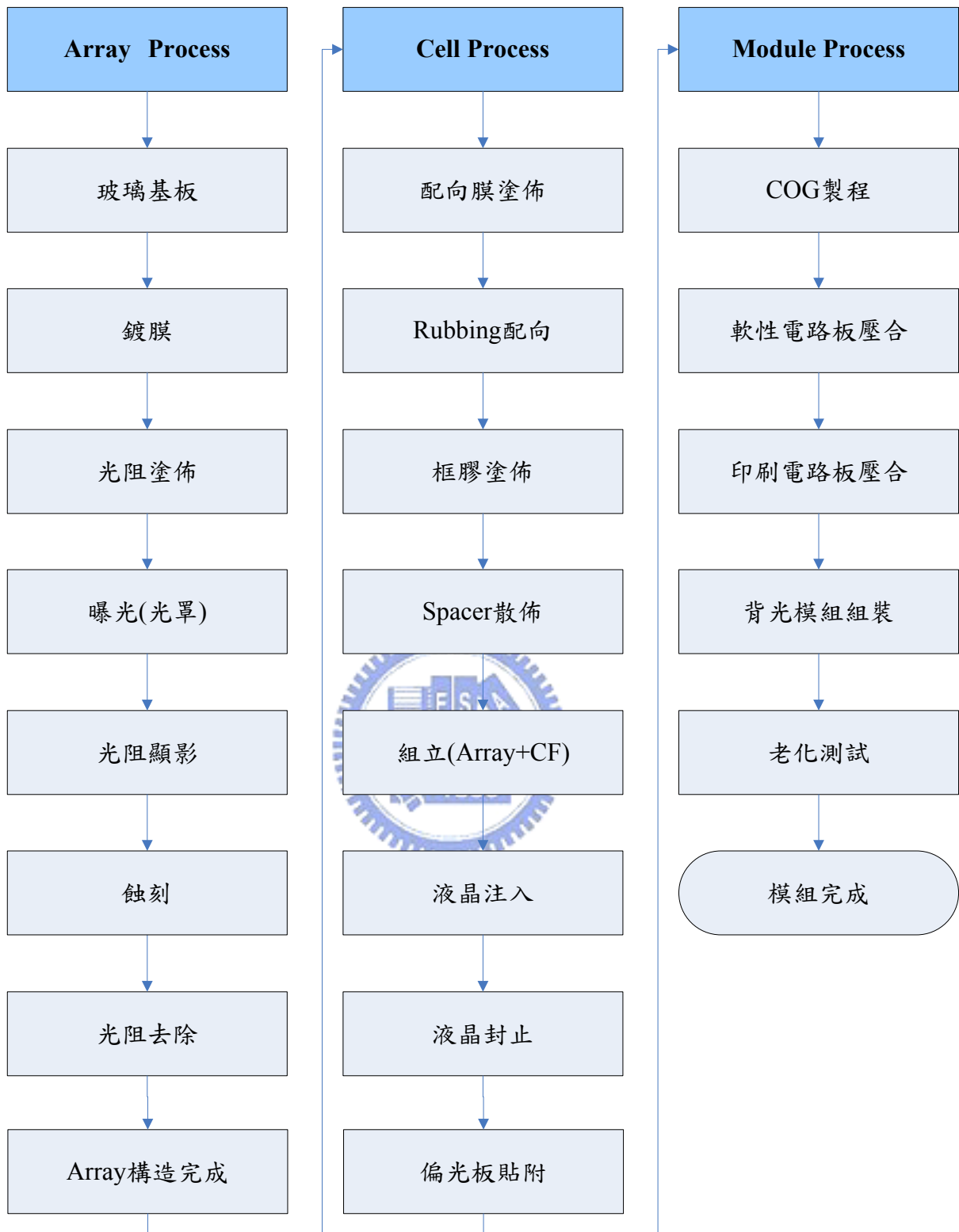


圖 2-1 TFT-LCD 製程流程簡圖

資料來源：友達光電股份有限公司 <http://auo.com/auoDEV/technology.php?sec=tftProcess>

## 2.1.2. 鋁蝕刻製程

蝕刻技術係目前TFT-LCD製程中非常重要之一道程序，主要可分為乾蝕刻（dry etching）與濕蝕刻（wet etching）兩種製程方式。乾蝕刻製程適用於非金屬性蝕刻，通常以 $a\text{-Si/n}^+$ 和 $\text{Si/SiN}_x$ 蝕刻為主；而濕蝕刻製程則適用於金屬性蝕刻，通常以鋁（Al）蝕刻為主。

一般而言；薄膜可分為金屬層、非金屬層及絕緣層等界面，少數一些薄膜只能利用乾蝕刻或濕蝕刻技術來進行處理者為例外。若純粹以降低生產成本及對產品線徑要求規格不是這麼高的情況下，製程中部份金屬蝕刻仍然以使用濕蝕刻技術為主。莊達人（2007）提及濕蝕刻製程原理係將顯影出來之圖案利用化學方式將特定化學藥劑噴灑於面板上，藉由藥劑與被蝕刻物間的化學反應來移除薄膜表面分子，最後將所需要之圖案刻劃出來，進而達到蝕刻之目的。研究者依上述文中提及有關濕蝕刻製程原理，繪製如圖 2-2 蝕刻溶液（即反應物）與薄膜所進行的反應機構圖（未按比例）。

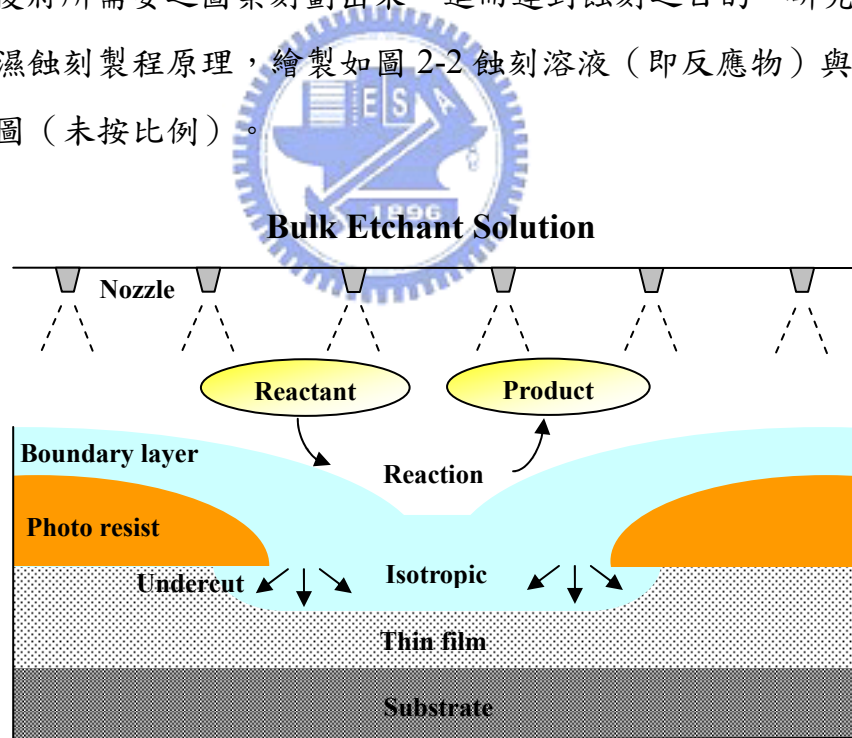


圖 2-2 蝕刻溶液（即反應物）與薄膜所進行之反應機構圖（未按比例）

資料來源：研究者依文獻繪製

在 TFT-LCD 產品製作過程中，蝕刻製程之金屬化製程乃為其不可或缺之一環，利用該製程蝕刻 Al/Nd/Mo 和 Mo/Al/Mo 等物質，將主要金屬線路刻劃出來，



並藉由刻劃出來之金屬線路連接各個電晶體，作為電極或元件間之導線，以構成面板之完整電性迴路。為了達到製程上之需求，所使用之鋁蝕刻液係由不同比例之磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 和去離子水所混合而成，而整個鋁蝕刻反應機制乃利用反應控制而非擴散控制，當中的蝕刻液只會與其產生化學反應之物質進行作用，下列將詳細說明鋁蝕刻進行之基本反應機制。

Step1：利用硝酸之強氧化性與鋁反應形成氧化鋁。

Step2：再與磷酸反應形成水溶性磷酸鋁。

Step3：醋酸主要作用為緩衝液，為氫離子 ( $\text{H}^+$ ) 提供者，使蝕刻率能維持穩定，防止硝酸在水中解離而改變其蝕刻率。(羅正忠、張鼎張譯，2007)

由於鋁蝕刻製程之目的，係為了清洗去除面板線路上之鋁物質，於是蝕刻完成後將產生廢鋁蝕刻廢液。目前本案例廠針對高濃度之鋁蝕刻廢液主要採取回收再利用方式處理，而另一部份同樣來自於鋁蝕刻製程之低濃度廢水，主要為機台端進行保養清洗反應室 (chamber) 時所產生。



## 2.2. 磷污染物特性與危害

### 2.2.1. 磷的化學特性

鋁蝕刻製程所使用之蝕刻液係由不同比例之磷酸、醋酸、硝酸和去離子水所混合而成，其反應後所產生之廢鋁蝕刻廢液中的磷酸含有磷酸根（Phosphate group），為磷酸鹽之基本結構。

磷酸鹽的共同點就是它們都具有磷酸根，它是磷跟氧結合之無機化合物。在鹼性溶液下，磷酸鹽官能團會釋放出兩個氫原子並離化磷酸鹽而帶有二價負電荷。磷酸鹽離子是一多原子離子，其實驗式為 $\text{PO}_4^{3-}$ ，分子量為94.97，維基百科指出磷是個很容易與氧化合的活性元素，在氧化過程中，磷成為帶正電的離子，其化學結構之中心點為一個磷原子被四個氧原子所包圍，形成一個正四面體，這種結構排列的離子稱正磷酸鹽離子或簡稱磷酸鹽離子，它是所有磷酸鹽礦物的基本結構單元。

磷酸鹽離子帶有三價負電荷，而且是磷酸氫鹽離子（ $\text{HPO}_4^{2-}$ ）之共軛鹼；磷酸氫鹽離子則是磷酸二氫鹽離子（ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ）之共軛鹼；而磷酸二氫鹽離子又是磷酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）之共軛鹼。它是一個超價分子，磷酸鹽亦是一個有機磷化合物，其化學式為 $\text{OP}(\text{OR})_3$ 。除了一些鹼金屬外，大部份磷酸鹽在標準狀態下都不溶於水，而根據Snoeyink & Jenkins（1982）指出 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 在水體中是以何種型態出現，主要取決於水體中之pH值。研究者依Snoeyink & Jenkins提及有關磷酸鹽在水中之化學反應，繪製如圖2-3。

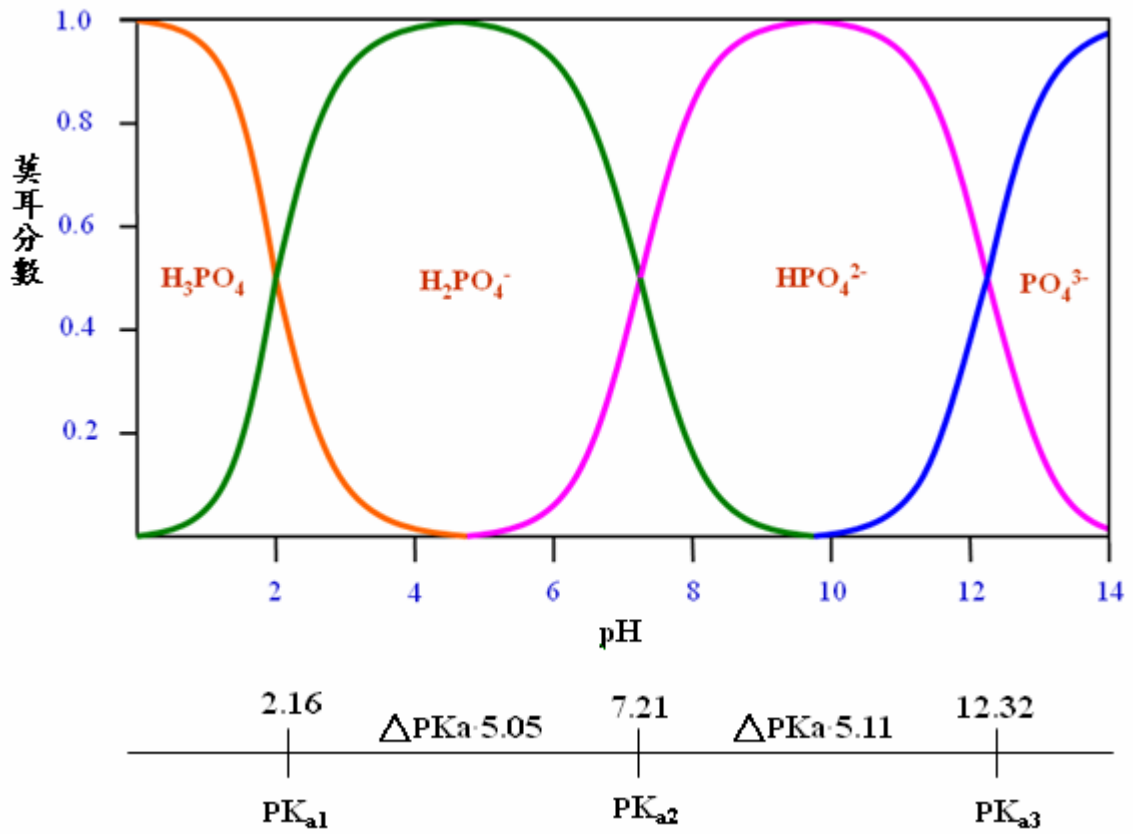


圖 2-3 正磷酸鹽解離百分率與 pH 關係

資料來源：採自 Water Chemistry (p.131), Snoeyink & Jenkins, 1982。台北：新智

由圖2-3可以得知，根據pH的不同，正磷酸鹽所表現的形態，如下所述：

1. 在強鹼環境下，以磷酸鹽離子 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 為主要成份。
2. 在弱鹼環境下，以磷酸氫鹽離子 ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) 會較多。
3. 在弱酸環境下，磷酸二氫鹽離子 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 較為普遍。
4. 在強酸環境下，磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 是主要存在之形式，而磷酸氫鹽離子 ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) 及磷酸鹽離子 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 會接近消失。

由於廢水中的氫 ( $\text{H}^+$ ) 離子濃度急劇下降，導致磷酸鹽各級解離平衡向右移動，最終成為磷酸鹽 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 形態存在，當解離出的磷酸鹽與廢水中之化學除磷金屬離子  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  接觸達到溶解度積常數  $K_{sp}$  時，就會形成磷酸鹽沈澱。下列為其更精確之平衡反應方程式：



一般而言；在水體中之可溶性磷含量很少，而且容易與  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等離子生成難溶性沈澱物，而無機磷在微生物之作用下易轉化為二磷酸腺苷 (ADP) 和三磷酸腺苷 (ATP) 並進入生物體內，它是生物體中生物化學反應之能量來源。在水污染之問題下，磷酸鹽是總溶解性固體物之主要成份，所有含磷化合物最初都是消化為磷酸鹽 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 後，再以磷酸鹽分析方法測其含量。

磷酸鹽是元素磷自然產生之形態，在廢水中磷是以溶液中游離之磷酸鹽離子形態出現，稱為「無機磷酸鹽」。磷酸鹽最普遍是以一磷酸腺苷 (AMP)、二磷酸腺苷 (ADP)、三磷酸腺苷 (ATP)、去氧核糖核酸 (DNA) 及核糖核酸 (RNA) 之形態出現，而且可以經由水解ADP或ATP而被釋放出來，如果將大量之磷酸鹽加入缺乏磷酸鹽之環境或微生物環境中，除了可以決定生物生長之速度外，亦會對環境生態產生重大影響。

## 2.2.2. 磷污染物對水體環境之影響

一般來說，廢水中之危害陰離子主要是磷酸鹽和硝酸鹽等物質，而磷主要以無機磷酸鹽 ( $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )、聚(焦)磷酸鹽 ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}$ ) 或有機磷化合物 (葡萄糖-6-磷酸、2-磷-甘油酸、磷肌酸) 及膠態成顆粒狀存在之磷化合物組成型態出現；其中聚(焦)磷酸鹽在水體中慢慢水解為正磷酸鹽，而有機磷化合物則被微生物分解而釋放出正磷酸鹽。磷酸鹽是個很容易被植物所吸收利用之物質，常常藉由光合作用轉化為蛋白質，所以在天然地表水中不會發現高濃度的磷。磷是生物圈中非常重要的元素之一，在遺傳物質之組成和能量貯存方式中具有極為重要之作用，它是構成生物細胞之組成成份。

磷與氮之化合物最大的不同點，在於其揮發性及溶解性不同；一般存在於自然環境中之磷化合物具有很低的揮發性及溶解度，所以磷元素之循環通量通常都很小，而磷之自然轉移並不具有類似氮循環之特徵，磷在生物圈中大部分都是單向流動，故在一般正常情況下，水體中溶解性磷酸鹽濃度往往很低，張尊國(1987)指出當水體中磷的濃度介於 0.01~0.1 mg/L 時，即足夠加速促成優養化進行。下述將詳細說明水體優養化所造成之影響及危害因素：

### 1. 使水的味道變臭難聞：

處於優養化水體常因藍綠藻之過度繁殖，導致水質產生黴臭味大大降低水的品質，而且藻類所散發之腥臭味，向環境四周飄散，直接影響人們之日常生活，給人非常不舒適之感覺。

### 2. 降低水體透明度：

過度繁殖之藍綠藻處於優勢群種，這些藻類浮於水面上形成一層『綠色浮渣』宛如一席綠墊，大大降低了水體透明度。

### 3. 消耗水中溶氧量：

當水體表面含有大量且密集之藍綠藻時，其阻隔了陽光直接射入水體深層之途徑，限制了進行光合作用之能力，使溶解氧之來源愈來愈少。

### 4. 向水體中釋放有毒物質：

許多藻類會分泌及釋放出有毒危害物質，其中藍綠藻中的絲狀藻類，例如微囊藻屬（microcystis）、魚腥藻屬（anabaena）、腔球藻屬（coelosphaerium）等過度繁殖後，所產生的內毒素會進入到水中而影響水的品質。

#### 5. 影響供水水質並增加處理成本：

優養化水體所產生的藻類，經常會造成堵塞問題而帶給水廠麻煩。其次；優養化水體在一定條件下由於厭氧作用而產生硫化氫、甲烷和氨氣等有毒危害氣體，加上藻類本身所產生之有毒物質等因素，增加了水處理技術之困難度。

綜上所述；磷是地球上生物圈中非常重要的元素之一，但過量的磷排入自然水體時，其所造成的影響是我們必須關注和解決的問題，所以透過對磷污染源之控制，就能有效控制自然水體優養化之問題。



## 2.3. 除磷技術基本原理與方法

Bret *et al.* (1997) 指出廢水中磷酸鹽之去除方式可分為物理化學除磷和生物除磷兩大類，一般可透過物理、化學或生物法將磷轉化為固體物後收集去除，因此除磷技術主要可分為物化法、化學法、生物法等。另外物理法由於運轉成本過高且技術複雜通常很少應用。目前國內外應用於廢水處理之脫氮除磷技術，多數還是以生物處理程序為主，例如 MBR (Membrane Bioreactor) 薄膜生物法、A<sub>2</sub>O (Anaerobic · Anoxic · Aerobic) 厭氧、缺氧、好氧廢水生物處理技術、SBR (Sequencing Batch Reactor) 批式活性污泥法等方法，文獻資料亦顯示其脫氮效率通常可達80 %以上，但對於除磷效果卻不佳，因此常需要配合化學沈澱法及混凝沈澱法等技術將其沈澱去除。下述將詳細說明化學除磷法與生物除磷法之原理、方法與優缺點。

### 2.3.1. 化學除磷法

根據 Jiang & Graham (1998) 說明化學除磷法之發展及原理，茲彙整說明分述如下：

#### 一、化學除磷法發展

1. 西元1762年，發現化學沈澱法。
2. 西元1870年，為英美等國廣泛採用之廢水處理方法，但不久後即被生物處理法所取代。
3. 西元1980年，為提高污水中之有機物和磷的去除，又開始重新重視化學沈澱法。

#### 二、原理

化學除磷法是最早採用也是應用最為廣泛之廢污水除磷方法，其處理原理大致分述如下：

化學沈澱原理乃透過添加適當之化學藥劑（化學沈澱劑、中和藥劑），使得廢



水中之磷轉化為難溶性之磷酸鹽固體沈澱物。關於除磷之機制，有以下幾種解釋：(1) 化學沈澱作用、(2) 化學吸附作用 (chemical adsorption)；即透過添加化學藥劑與磷酸鹽產生化學性吸附作用，並進行錯合反應物沈澱、(3) 物理吸附作用 (physical adsorption)；即磷酸鹽與添加之化學藥劑水解產物，於沈澱過程中透過分子間之作用力 (凡得瓦爾力) 進行純物理性吸附作用等。由於在化學沈澱過程中，影響其反應之因素有很多，例如原水水質特性、pH、溫度等，因此其具體之生成物及反應機制可能因操作條件之不同而大相逕庭。

化學混凝原理乃透過添加混凝藥劑，藉以改變水體中膠體顆粒之穩定性，使帶靜電荷之顆粒，相互凝聚成較大顆粒後沈澱去除。在西元1882年時，Schulze提出在膠體系統中可透過添加與膠體顆粒帶相反電荷之離子去穩定，在脫穩後之膠體顆粒因相互接觸而凝聚變大，並透過快速沈澱或過濾方式而達到廢水處理之目的。另外根據密西根大學 Dr. Weber 之理論；化學混凝機制大致可歸納為下述四種作用，(1) 電雙層壓縮 (Compression of the electrical double layer)，(2) 吸附及電性中和 (adsorption and charge neutralization)，(3) 沈澱絆除 (precipitate enmeshment)，(4) 吸附及架橋 (bridging) 作用等反應機制。由於混凝、膠凝機制是水及廢水處理中相當重要之物化操作程序，此項程序主要是去除廢水中分散而不易沈澱之懸浮固體物質，而這些不易沈澱之懸浮固體物質其顆粒大小介於 $0.1 \text{ nm}$  ( $10^{-7} \text{ mm}$ ) 至 $100 \text{ }\mu\text{m}$  ( $10^{-1} \text{ mm}$ ) 之間，膠體顆粒之大小則介於 $1 \text{ nm}$  ( $10^{-6} \text{ mm}$ ) 至 $1 \text{ }\mu\text{m}$  ( $10^{-3} \text{ mm}$ ) 之間，在整個不易沈澱之懸浮固體物質中佔有相當大之比例。在進行混凝反應過程中所涉及之影響因素有很多，例如水中雜質成份和濃度、顆粒本身界達電位 (Zeta potential)、水溫、pH、ORP (氧化還原電位)、鹼度、混凝藥劑、助凝藥劑特質及混凝操作條件等因素均會影響其處理效果。

一般利用化學除磷法時，常採用之化學沈澱藥劑共有三種，分別為鋁鹽、鐵鹽 (包括亞鐵鹽) 和鈣鹽，為了預測及控制化學除磷效果及瞭解這些金屬離子與磷酸鹽反應時，其溶解性及反應後之沈澱物形態種類，表2-1列出了磷酸鹽沈澱過程中可能形成之部份沈澱物形態。



表 2-1 磷酸鹽沈澱過程中可能形成之沈澱物 (Mann & Bayer, 1993)

化學藥劑	可能形成之沈澱物
Ca <sup>2+</sup>	各種磷酸鈣沈澱物如下： <ul style="list-style-type: none"> <li>● β-磷酸三鈣 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2(S)</sub></li> <li>● 鹼式磷酸鈣 (羥基鈣磷灰石) Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH<sub>(S)</sub>，簡記為HA或HAP。</li> <li>● 羥基磷灰石 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>OH<sub>2</sub>，簡記為HA或HAP。</li> <li>● 磷酸二鈣 CaHPO<sub>4(S)</sub></li> </ul>
Fe <sup>2+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 磷酸亞鐵 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2(S)</sub></li> <li>● 磷酸鐵 Fe<sub>x</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3(S)</sub></li> <li>● 氫氧化亞鐵 Fe(OH)<sub>2(S)</sub></li> <li>● 氫氧化鐵 Fe(OH)<sub>3(S)</sub></li> </ul>
Fe <sup>3+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 磷酸鐵 Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>3(S)</sub></li> <li>● 氫氧化鐵 Fe(OH)<sub>3(S)</sub></li> </ul>
Al <sup>3+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 磷酸鋁 Al<sub>x</sub>(OH)<sub>3(S)</sub></li> <li>● 氫氧化鋁 Al(OH)<sub>3(S)</sub></li> </ul>

由於在不同的水質其化學藥劑添加量也不同，除磷效果差別也很大，一般常用於化學除磷之金屬離子有Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等元素，由圖2-4所示，從這些金屬離子與磷酸鹽在水體中之溶解平衡和溶解性可以看出，當水體中之pH介於5~7時溶解度最小，而磷酸鐵在酸性環境下溶解度較低，由其是pH 5時溶解度最小；當超過pH 7時，鈣系磷酸鹽在此環境下方可形成，主要之磷酸鹽產物為羥基磷灰石Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>，在所有磷酸鹽中之溶解度最低。當大於pH 8並且Ca<sup>2+</sup>金屬離子濃度夠高時，水體中剩餘之溶解性磷酸鹽濃度將小於0.1 mg/L。

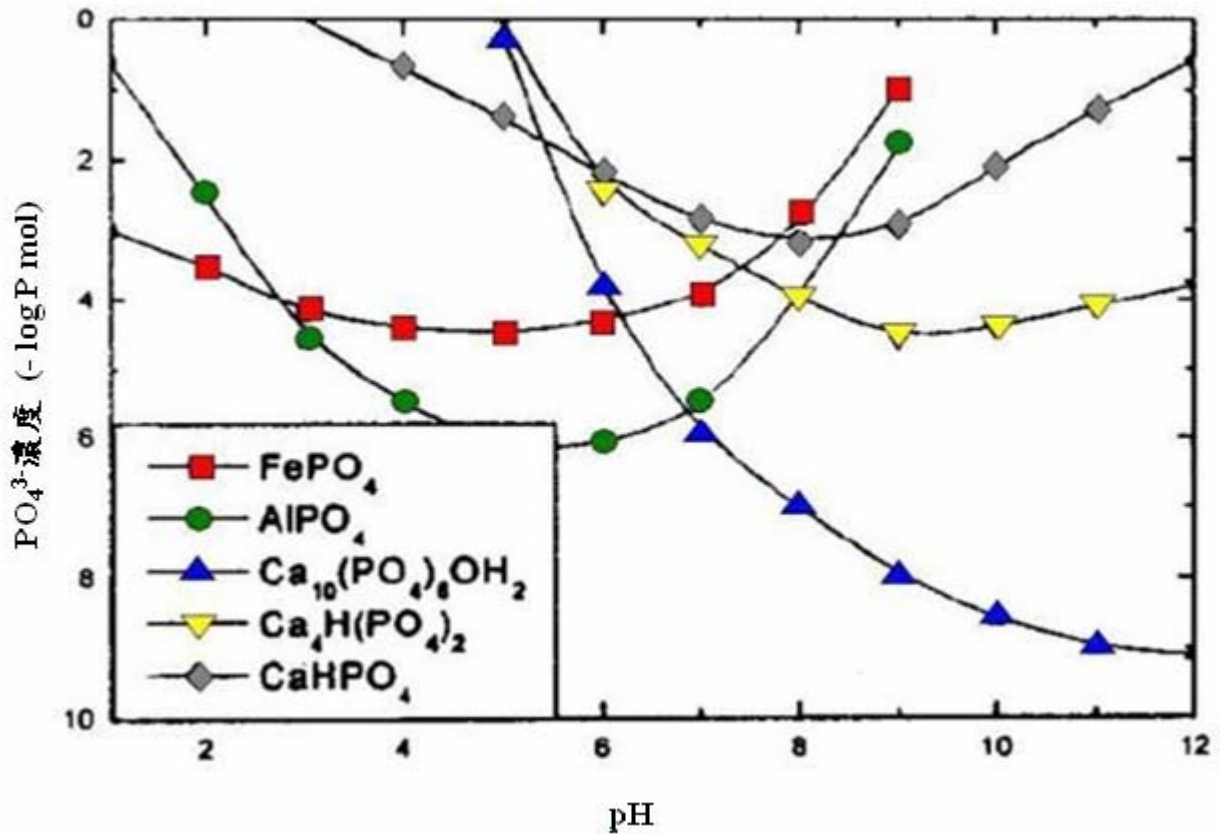


圖 2-4 金屬磷酸鹽之溶解度 (Mann & Baver, 1993)

由此可知，在處理pH較高之廢污水時，Ca<sup>2+</sup>金屬離子是較為理想之除磷藥劑。Diamadopoulos & Vlachos (1984) 也指出一般廢污水之pH通常介於5~10的範圍內，所以鋁鹽、鐵鹽等金屬離子亦常被用來當作除磷之化學藥劑，而鋁鹽除磷最佳之pH為6左右，鐵鹽則為4.5左右。

徐國想與阮復昌 (2001) 研究指出當鋁鹽分散於水體時，一方面Al<sup>3+</sup>金屬離子與磷酸鹽反應，另一方面，Al<sup>3+</sup>首先水解生成單核錯合物 Al(OH)<sup>2+</sup> 及 AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等，單核錯合物經過碰撞而進一步結合，形成一系列多核錯合物 Al<sub>n</sub>(OH)<sub>m</sub><sup>(3n-m)+</sup>，(n > 1, m = 3n)，這些鋁之多核錯合物往往具有較高之正電荷及比表面積，能夠迅速吸附水體中帶負電荷之雜質並中和膠體電荷、壓縮電雙層及降低膠體之界達電位 (Zeta potential)，因此能夠促進膠體和懸浮物之快速去穩、凝聚和沈澱之能力。

阮復昌等人 (1997) 研究指出Fe<sup>3+</sup>金屬離子一方面與磷酸鹽生成難溶性鹽類，另一方面透過溶解和吸附作用可引起強烈之水解作用，並在水解進行中同時發生各

種聚合反應，生成具有結構複雜之多核羥基錯合物，如： $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Fe}_5(\text{OH})_9^{6+}$ 、 $\text{Fe}_5(\text{OH})_8^{7+}$ 、 $\text{Fe}_5(\text{OH})_7^{8+}$ 、 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ 、 $\text{Fe}_7(\text{OH})_{12}^{9+}$ 、 $\text{Fe}_7(\text{OH})_{11}^{10+}$ 、 $\text{Fe}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$ 和 $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}^{2+}$ 等。這些含鐵之羥基錯合物能有效降低或消除水體中膠體之界達電位，透過電性中和、吸附架橋作用及膠體掃曳作用使膠體凝聚起來後，再透過沈澱分離而將含磷污染物去除。

鈣鹽除磷原理，一般適用於物化處理法，通常係指添加氯化鈣 $\text{CaCl}_2$ 或氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 藥劑（pH調整至10~11左右），當含磷酸鹽廢水中之可溶性磷酸鹽與氯化鈣藥劑反應後，可能生成之沈澱物包括 $\beta$ -磷酸三鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ 、羥基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、磷酸氫鈣 $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ 、鹼式磷酸鈣 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$ 等磷酸鹽難溶性鹽類；而與氫氧化鈣藥劑反應後，可能生成磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 或鹼式磷酸鈣 $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ 等產物。以氫氧化鈣藥劑為例，經快速攪拌並靜置沈澱30分鐘後，對於可溶性磷酸鹽去除率高達99%以上，對二磷酸腺苷（ADP）、三磷酸腺苷（ATP）中之磷去除率約達80~85%左右。一般利用鈣鹽除磷之缺點為易引起結垢、腐蝕和管道堵塞等問題且其污泥產量大，約為鋁鹽和鐵鹽之2~3倍；而它最大之優點就是價格便宜及污泥容易脫水，這也是在經濟成本考量下使用它的原因。

表2-2詳細列出在化學沈澱除磷過程中，各種金屬磷酸鹽及氯化鈣之溶解度積（ $K_{\text{SP}}$ ）。而根據溶解度積常數 $K_{\text{SP}}$ 之數值大小可以得知， $K_{\text{SP}}$ 值越小，處於游離狀態之離子濃度就越小，亦即沈澱效果就越好。

表 2-2 各種金屬磷酸鹽及氟化鈣之溶解度積 ( $K_{SP}$ ) (經濟部工業局, 2006)

( $pK_a$ = negative logarithm of activity product )		
Compound		$K_{SP}$
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Dicalcium phosphate dihydrate 二鈣磷酸鹽	$10^{-6.5}$
$Ca_3(PO_4)_2$	Tricalcium phosphate 三鈣磷酸鹽	$10^{-26}$
$Ca_5(PO_4)_3OH$	Hydroxylapatite (HA) 氫氧基磷灰石	$10^{-57.8}$
$Ca_5(PO_4)_3F$	Fluorapatite (FAP) 氟基磷灰石	$10^{-60.4}$
$CaF_2$	Calcium fluoride 氟化鈣	$10^{-10.4}$
$Fe(PO_4)$	Ferric phosphate 磷酸鐵	$10^{-32}$



### 三、優缺點

#### 1. 優點：

- (1) 除磷效率高（一般可達75~85 %），透過控制化學藥劑添加量達到除磷效果。
- (2) 處理流程簡單方便，結果穩定可靠。
- (3) 污泥在處理和處置過程中不會重新釋放而造成二次污染。

#### 2. 缺點：

- (1) 產生大量化學污泥等二次污染物（污染物相轉換）。
- (2) 藥劑消耗量大且費用高。
- (3) 耗能及運轉成本高。
- (4) 使用化學除磷法，雖然可以使出水總磷濃度降低，但它對有機物之去除效率有限，對總氮幾乎沒有去除效果。

### 四、常用化學沈澱藥劑

目前本案例廠主要採用氯化鈣（ $\text{CaCl}_2$ ）化學沈澱藥劑，其與含磷廢水作用可能生成之沈澱物包括 $\beta$ -磷酸三鈣  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ 、羥基磷灰石  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、磷酸氫鈣  $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ 、鹼式磷酸鈣  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$  等磷酸鹽難溶性鹽類。由於各種藥劑有著不同的特性，例如膠體產生快慢、膠體密實程度及去除水中雜質能力等，這些因素將影響廢水處理系統之效能。因此選擇適合之化學藥劑是非常重要的關鍵因素，而一般我們在評估選擇藥劑種類時，通常會考慮下述三點因素，分別為（1）反應效果好；（2）價格便宜；（3）對環境生態影響衝擊較小。表2-3為市售化學沈澱藥劑種類及特性一覽表。

表 2-3 市售化學沈澱藥劑種類及特性一覽表 (經濟部工業局, 2006)

常用藥劑一覽表			
類型	名稱	分子式	狀態
鋁鹽	硫酸鋁	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	固體
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	液體
		$n\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + m\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	固體
	氯化鋁	$\text{AlCl}_3$	液體 (約40%)
		$\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$	液體
	聚合氯化鋁	$[\text{Al}(\text{OH})_n \cdot \text{Cl}_{3-n}]_m$	液體
二價鐵鹽	硫酸亞鐵	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	固體
		$\text{FeSO}_4$	液體
三價鐵鹽	氯化硫酸鐵	$\text{FeClSO}_4$	液體 (約40%)
	硫酸鐵	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	液體 (約40%)
	氯化鐵	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	液體 (約40%)
熟石灰	氫氧化鈣	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	固體 (約40%乳液)

上述各種藥劑類型，其適用之pH範圍說明如下：

1. pH範圍介於4.0~7.0時，利用明礬（硫酸鋁）之加鋁沈澱。
2. pH範圍介於4.5~5.0時，利用三價鐵之加鐵沈澱。
3. pH範圍介於7.0~8.0時，利用二價鐵之加鐵沈澱。
4. pH範圍介於9.0~11.0時，利用石灰生成羥基磷灰石之加石灰沈澱。

化學沈澱法常用之化學藥劑，除了上述之藥劑外，一般在進行酸鹼中和調配pH時，其所使用之藥劑種類及特性，如表2-4所示。

表 2-4 酸鹼值調整常用之藥劑種類 (經濟部工業局，2006)

種類	名稱	化學式	使用濃度 (%)	特性
酸劑	硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10~20	溶解度及反應率大，液態、控制容易，但較危險。
	鹽酸	HCl	10~15	溶解度及反應率大，液態、控制容易，但較危險。
鹼劑	苛性鈉	NaOH	15~20	溶解度及反應率大
	碳酸鈉	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5~10	溶解度及反應率大
	生石灰	CaO	10~20	溶解度及反應率小，以泥漿狀供藥，須有攪拌設備。
	熟石灰	Ca(OH) <sub>2</sub>	10~15	溶解度及反應率小，以泥漿狀供藥，須有攪拌設備。

## 2.3.2. 生物除磷法

### 一、生物除磷法發展

西元1932年Wuhrman研究員，其利用內源脫硝機制開發了（Oxic/Anaerobic, O/A）技術，為爾後脫氮除磷技術之發展，奠定了相當重要之基礎。隨著生物學之發展及人們對於生物技術漸漸有能力掌控之下，對於廢污水之生物除磷技術，以生物學的基礎為出發點不斷地創新和改良。表2-5為參閱大量國內外有關廢污水生物除磷文獻資料後，綜述了生物除磷技術之特點及發展趨勢，期待藉由不斷的發現及解決問題之下，努力發展出高效能、經濟且成熟之生物除磷技術。





表 2-5 生物除磷法相關研究一覽表

研究者	年代	研究內容
Wuhrman	1932	利用內源脫硝機制開發了 (Oxic/Anaerobic, O/A) 技術，為爾後之脫氮除磷技術發展奠定了基礎。
Greenburg <i>et al.</i>	1955	首次提出活性污泥『超量攝磷』理論。
Srinath <i>et al.</i>	1959	首次提出污水生物除磷現象。
Luclzack and Ettinger	1960	首次提出 (Anaerobic/Oxic, A/O) 技術。
Shapiro and Levin	1965	對磷的吸收和釋放現象，首先提出『超量除磷』理論，並強調除磷作用不是沈澱所導致，而是由生物學過程中去除。爾後研究發現磷的好氧吸收和缺氧 (厭氧) 釋放是可逆的，並提出氧的缺乏或ORP (氧化還原電位) 低時，明顯可激發磷的釋放。
Senior	1972	首次提出某些細菌在暫時缺氧條件下將積聚PHB (poly- $\beta$ -hydroxybutyrate) 之假說。
Barnard	1975	提出生物除磷之關鍵性運轉條件。指出磷的厭氧釋放，係磷『生物超量攝取』之前提條件，而磷釋放只有在較低的ORP (氧化還原電位) 下才能實現。
Barnard	1976	又提出了Bardenpho改良版，即為Phoredox技術，也就是A <sub>2</sub> O (Anaerobic/Anoxic/Aerobic) 技術，至此生物除磷技術得以迅速發展。
Timmerman	1979	在生物除磷污泥中發現了PHB之存在。
Nicholls and Osborn	1979	1. 提出生物除磷機制，認為厭氧與好氧交替運轉是具有除磷能力之磷積蓄菌佔優勢群種。 2. 提出在厭氧段硝酸鹽進入時，會導致一般活性污泥微生物對低分子有機酸消耗，而影響整個除磷效果。
Rensink	1980	首次提出在好氧攝磷與厭氧釋磷過程中，存在著某種必然關係，至此之後生化代謝模型建趨完整定型。
Dold <i>et al.</i>	1980	提出影響磷的釋放和去除因素，除了厭氧狀態外，還與碳源狀態有關。
Luba	1993	1. 提出在厭氧、缺氧交替環境下，兼性厭氧微生物具有脫氮除磷作用。 2. 提出了PAOs (Phosphorus Accumulating Organisms) 兩類菌屬學說，一類 PAOs 只能以氧氣作為電子受體，而另一類既能以氧氣又能以硝酸鹽作為電子受體，同時進行脫氮除磷作用。

註：本表為研究者依據文獻彙整而成。

## 二、原理

依據 Levin & Shapiro (1965) ; Siebrix *et al.* (1983) ; Comeau *et al.* (1986) ; Satoh *et al.* (1992) 等多篇有關生物除磷法之文獻，茲彙整說明如下：

廢水生物除磷起源於生物超量攝取除磷現象的發現，而生物除磷之原理主要經由下列兩部份作用進行：

1. 藉由磷積蓄菌 (Phosphorus Accumulating Organisms, PAOs) 在正常新陳代謝作用下去除。PAOs 的攝磷及釋磷能力比普通活性污泥高出許多；在整個攝磷過程中，能夠將磷轉化為自身之組成成份而形成大量之細胞增殖，最終透過排放剩餘磷污泥而達成除磷目的。
2. 根據 PAOs 在厭氧段進行釋磷及好氧段超量攝磷過程去除。由於在厭氧條件下，PAOs 生長受到抑制，其利用細胞內磷酸鹽聚合物水解為正磷酸鹽 ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) 釋放於細胞外，並從中獲得能量，一部份用於維持在厭氧環境下之生命活動，另一部分用於吸收廢水中之有機碳源低分子揮發性脂肪酸 (Volatile Fatty Acids, VFAs) 後，將碳氫化合物等轉化為聚- $\beta$ -羥基丁酸 (PHB)，同時釋放出磷。而在好氧條件下，依其生理需求超量的從外部環境中吸收溶解態之正磷酸鹽並積聚於細胞內；此磷積蓄菌超量攝磷所需之能量主要來自 PHB 之降解，在形成高磷含量之污泥後，透過排泥過程而達到除磷目的，此即成為生物除磷之原理。這種在有氧條件下攝取磷，在厭氧條件下釋放磷之原理，目前已被普遍接受。圖2-5為生物除磷機制圖解。

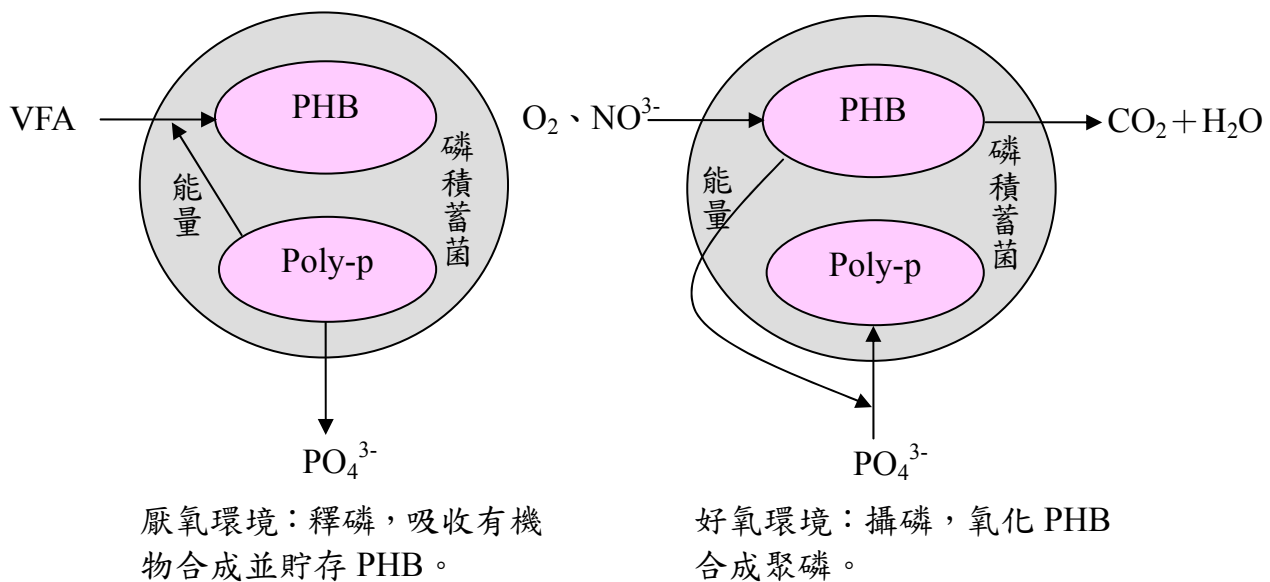


圖 2-5 生物除磷機制

資料來源：研究者依文獻繪製



Fuhs & Chen (1975) 是最早提出從活性污泥中分離出來之聚積蓄菌 *Acinetobacter* sp.，在生物除磷過程中發揮著重要作用，另依據 Suresh & Warburg (1985)；Streichan *et al.* (1990)；Auling *et al.* (1991) 研究指出利用生物選擇分離和鑑定技術，其所分離出來之微生物中，有些微生物之聚磷能力比 *Acinetobacter* sp. 還強，例如 *Pseudomonas vesicularis* 等。嚴格說來，在整個生物除磷過程中，許多學者有著不同的看法，有些學者認為 PHB 是除磷之關鍵，當廢水中之 BOD/TP > 20 時，生物釋磷會較完全，並產生大量之 PHB；另外有些學者認為 VFAs 揮發性脂肪酸才是釋磷之關鍵，提高 VFAs 之濃度，才是提高系統除磷能力之關鍵。

### 三、優缺點

#### 1. 優點：

- (1) 運轉費用低且管理方便。
- (2) 不會產生化學污泥。
- (3) 可減少活性污泥膨化現象，進而改善了污泥沉降性。

#### 2. 缺點：處理效果不穩定，尤其當進流水磷濃度過高時，此狀況更加明顯。

Bitton (1994) 研究指出水體中之磷化合物可利用下述幾種方式加強去除：

- (1) 化學沈澱：藉由添加  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等離子與控制 pH 產生沈澱。
- (2) 微生物之磷同化作用。
- (3) 微生物累積聚磷酸鹽。
- (4) 加強對微生物之控制。

目前在環境污染和水體優養化之問題愈趨尖銳化下，迫使越來越多國家和地區制定更為嚴格之氮、磷排放標準，這也使得廢污水之脫氮除磷技術更為顯得重要。表2-6介紹幾種主要生物除磷技術，並闡述各種處理技術之優缺點及特點，內容中所提到之廢污水處理對象全是以都市污水為主。

表 2-6 都市污水生物除磷技術比較

技術類型	去除效率 (%)	特色說明
A/O	60~70	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 優點：                             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 程序簡單。</li> <li>2. 不需要添加化學藥品。</li> <li>3. 設置和運轉成本低。</li> </ol> </li> <li>● 缺點：                             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 除磷效果取決於剩餘污泥排放量。</li> <li>2. 終沈池會有磷釋放之疑慮。</li> </ol> </li> </ul>
A <sub>2</sub> O	85~90	為A/O法之改良，在處理程序中增加了一個缺氧過程，能同時進行脫氮除磷處理，除磷效果好。
Bardenpho	75~90	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 優點：                             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 除磷效果好。</li> </ol> </li> <li>● 缺點：                             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 運轉費用高。</li> <li>2. 終沈池會有磷釋放之疑慮。</li> <li>3. 處理程序複雜且單元眾多。</li> </ol> </li> </ul>
Phoredox	70~80	為Bardenpho技術之改良，主要差別在於Phoredox處理程序，於缺氧槽前增加了一個厭氧槽，用以確保磷的釋放。
Phostrip	90~95	<p>技術特色為與化學沈澱結合之生物除磷程序。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 優點：                             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 除磷效果好。</li> <li>2. 耐衝擊負荷。</li> </ol> </li> <li>● 缺點：                             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 處理程序複雜且單元眾多。</li> <li>2. 較不易管理。</li> <li>3. 運轉成本高。</li> </ol> </li> </ul>
Oxidation Ditch	80~92	氧化渠乃利用傳統活性污泥法進行脫氮除磷處理程序。

註：本表為研究者依據文獻彙整而成。

## 2.4. 國外含磷廢水排放管制現況

鑒於水體環境持續惡化之局面，世界各國紛紛採取相關之因應措施，制訂越來越嚴格之廢污水排放標準。目前世界上有許多國家對於磷在水體中所引起之優養化作用，也相繼提出了因應控制指標；而全世界對於磷的管控，主要分為限磷與禁磷兩種措施，舉例說明如下：

1. 歐盟 (EC) 於西元1995年5月在都市污水處理指南 (The Urban Waste Water Treatment Directive, UWWTD) 中，確立了嚴格之敏感區域污水處理標準，要求放流水之除磷效率應達80 %以上，其後又於西元1998年所制定之污水排放標準中，規定污水處理廠之放流水總磷 (Total phosphorous, TP) 濃度應小於1 mg/L。
2. 荷蘭於西元1998年起，規定其國內污水處理廠之放流水總磷濃度應小於1 mg/L。
3. 德國於其制定之『污水排放法』中，要求放流水之總磷濃度應小於1 mg/L。
4. 瑞士是水體環境控磷最有成效的國家之一，主要進行之改革係從洗衣粉中禁磷，並且嚴格控制畜禽糞尿污染及化肥施用量。
5. 日本於一般機械器具製造業中，對於總磷管制也特別列入主要管制項目中。

表 2-7 詳細列出各國光電業法規對於氮、磷管制之規定，目前只有日本環境省有針對 TFT-LCD 業進行磷總量管制，美國和我國雖然有針對光電業進行立法定義，但卻無明確立法進行磷排放管制。

表 2-7 各國光電業法規彙整一覽表

類別 \ 國別	美國	日本	中國大陸	台灣
行業別	半導體及電子晶體元件製造業	一般機械器具製造業	初步擬定為電子行業之顯示器玻璃製造業	其他行業
事業定義	無特別針對事業定義	無特別針對事業定義	西元2005年2月21日環境函，開始進行為期兩年之調查及研究	無特別針對事業定義
放流水標準	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. BPT、BAT、PSES、NSPS、PSNS及BCT訂有不同標準</li> <li>2. 各州可訂定較為嚴格之州標準</li> <li>3. 下水道納管標準</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 水質污濁防止法</li> <li>2. 一般排水基準</li> <li>3. 地方可訂定較嚴格之標準</li> <li>4. 下水道納管標準</li> <li>5. 氮、磷總量管制</li> </ol>	按照污水排放去向，分年限規定69種水污染物最高允許排放濃度及部份行業最高允許排水量	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 放流水標準 (1).共同項目 (2).其他行業</li> <li>2. 工業區、園區納管標準</li> </ol>
主要管制項目	TTO、氟化物、砷、pH、SS	氟化物、砷、硝酸鹽氮、總氮、總磷、胺化物等	-	COD、SS、氟化物、砷、硝酸鹽氮、氨氮、正磷酸鹽
氮磷管制規定	否	有	否	否
氮磷管制特別內容	無	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 總量管制</li> <li>2. 生活環境保育基準</li> </ol>	不同排水區域，有不同N、P標準	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 自來水水質水量保護區</li> <li>2. 陸域地面水體</li> </ol>

資料來源：行政院環保署。半導體業研磨廢水及光電業廢水水質特性分析及管制標準探討計畫。

## 2.5. 國內 TFT-LCD 業含磷廢水處理概況

TFT-LCD業之含磷廢水濃度過高，主要係使用了蝕刻液、蝕刻混酸等含磷成份之化學品，根據美國環保署（Environmental Protection Agency, EPA）對TFT-LCD業所進行的生命週期盤查結果，得到功能單元製程平均每日產生3,128 L之廢水，但僅有約19%之廢水經過處理，其餘皆直接排放於自然水體中。表2-8詳細列出TFT-LCD各製程中氮、磷污染物排放狀況。

表 2-8 TFT-LCD 各製程中氮、磷污染物排放狀況一覽表

來源	排放點	功能單位之排放量 (kg/fu)
Module/Monitor	Surface water	$4.31 \times 10^{-3}$
	treatment	$6.91 \times 10^{-3}$
Panel components	Surface water	$2.48 \times 10^{-3}$
Fuel	Surface water	$2.83 \times 10^{-8}$

資料來源：行政院環保署。半導體業研磨廢水及光電業廢水水質特性分析及管制標準探討計畫。

我國TFT-LCD業在產業類別當中，被歸類於光電產業之範疇；根據我國行業標準分類規範表示，TFT-LCD業被分類於『其他工業』，而國內水污染防治法，則將其歸類為『其他事業』。根據表2-9資料顯示，目前我國絕大多數TFT-LCD業之廢水處理設施，並未針對除磷而設計，而在整個TFT-LCD鋁蝕刻製程中卻會不斷的排出含磷廢水。依據我國水污染防治法規定，TFT-LCD業除了須符合『事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之放流水標準』等共通性排放標準外，亦需符合生化需氧量（30 mg/L）、化學需氧量（100 mg/L）、懸浮固體（30 mg/L）等三項放流水標準，其中卻獨漏對磷的管制。

由於TFT-LCD業所產生之含磷化合物主要是混合於水中，針對含磷廢水處理系統之設計上，單單採用化學沈澱法進行處理，其效果不甚理想；而薄膜生物反應技術MBR（Membrane Bioreactor）價格又過高，故一般常用之除磷方法為化學沈澱法



結合生物處理法同時進行脫氮除磷程序，除了可彌補彼此之間的不足，並可以提高除磷效果。



表 2-9 國內 TFT-LCD 業含磷廢水處理設施一覽表

編號	處理方法	除磷效能	進流點	進流濃度 mg/L	出流點	出流濃度 mg/L	去除率 (%)	廢水放流 型態
A廠	MBR+A <sub>2</sub> O	無	TFT-LCD	21.2 (TP)	系統出流	33.8 (TP)	-	自行排放
			TFT-LCD	20 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	系統出流	33.8 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	-	
	pH調整+快慢混+沈澱+砂濾		TFT-LCD	312 (TP)	放流口	159 (TP)	49	
			TFT-LCD	287 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	放流口	400 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	-	
B廠	A <sub>2</sub> O+FBC+UASB+RO	無	中和槽	67 (TP)	放流口	70.3 (TP)	-	自行排放
			中和槽	63.6 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	放流口	62.8 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	1.3	
本案例廠	化學沈澱+AOAO生物處理程序	低	TFT	46.6 (TP)	放流口	30.2 (TP)	35.2	自行排放
			TFT	58.7 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	放流口	39.4 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	32.9	

註：1.A 廠採用 MBR+A<sub>2</sub>O 處理方法，其磷去除率計算方式，係以 TFT-LCD 進流與該系統出流磷濃度計算。

2.B 廠及本案例廠之磷去除率計算方式，係以整廠之放流口計算。

資料來源：行政院環保署。半導體業研磨廢水及光電業廢水水質特性分析及管制標準探討計畫。

## 2.6. 最佳可行控制技術評估

本研究含磷廢水最佳可行控制技術評估，乃參考美國環境保護署空氣污染防制最佳可行控制技術評估 (Best Available Control Technology, BACT) 步驟執行。BACT 最佳可行控制技術評估為污染源業者在依其本身個別情形考量之基礎上，於符合法令限制之前提下，對於任何由主要排放設施所可能排放或衍生之污染物，透過製程變更或可行控制方法之選擇，將能源耗用、環境影響及經濟成本上之衝擊列入考慮之後，選擇用以控制排放污染物，藉以達成該排放設施所能達到最大程度削減量之技術或方法。下述將說明最佳可行控制技術評估步驟內容：

### Step 1：所有控制技術之確認

首先將所有可應用及應用潛力之污染控制技術作確認，依照其去除效率依序列出，即使是在技術上或經濟上並不合理，或是從未被使用於該類製程之水污染防治上控制技術或控制系統等，以供下列步驟逐一檢視。

### Step 2：技術可行性分析

針對步驟一所排列之各種控制技術，進行技術可行性分析，判斷該技術是否可行，如確定其實屬不可行時即將其剔除。對於不可行之技術，則應檢具有關物理、化學及工程等相關資料來輔佐證明或提出技術上無法解決之困難。

### Step 3：技術可行控制技術效率排序

針對技術可行控制技術，依其去除效率，由高至低排列。

### Step 4：衝擊性分析

於控制技術排序後，各項控制技術須檢附有關衝擊分析之相關資料，依序為

- (1) 經濟衝擊 (成本效益分析)。
- (2) 能源衝擊 (造成之能源損失)。
- (3) 環境衝擊 (對環境造成之危害)。

## Step 5：決定最佳可行控制技術

經由以上分析後即可將廢水污染防治措施進行排序，而所選定之技術即稱為該污染源之最佳可行控制技術。一般而言，在沒有明顯經濟、能源及環境衝擊之下，污染源應選擇去除效率最高之可行性控制技術。

總而言之；正確的選擇廢水處理技術是處理系統設計成功之關鍵，這不但有助於提高系統運轉穩定度，對於降低日後操作維護成本及日常管理工作上，更顯得容易許多；因此藉由此項評估技術慎選出適合本案例廠之廢水處理技術，進而達到最佳除磷效果。



## 2.7. 反應曲面法

反應曲面法 (Response Surface Methodology, RSM) 於西元 1951 年由 Box 和 Wilson 發展應用於工業上，它是一種結合數學應用、統計分析與實驗設計的方法，本法有助於問題解析與模型建構，其最主要功能是用來探討反應值受到輸入變數後之影響，而最終目標是要求得最佳化反應值。選擇正確的實驗設計有助於配適及分析反應曲面，本研究將利用反應曲面實驗設計配適一個中心組合設計法 (Central Composite Design, CCD)，在我們有興趣的實驗範圍內，依據經驗法選取一個點作為中心點，搭配一個  $2^k$  全因子試驗設計 (Factorial Design)，並依據水準設計表之實驗組合進行實驗。

一般而言；CCD 包含了一個  $2^k$  因子 (或解析度  $v$  的部份因子) 設計，其中  $K$  為因子個數，軸點  $\alpha$  其值為  $\sqrt{k}$ ，以  $n_c$  個中心點來進行實驗 (黎正中、陳源樹譯，2006)，故每個因子有  $\alpha$ 、 $1$ 、 $0$ 、 $-1$ 、 $-\alpha$  等五個水準，而其增加軸點之目的，最主要是為了能使二次項 (Quadratic Terms) 加入模型中。黎正中、陳源樹譯 (2006) 亦指出中心點的重覆是用來估計實驗誤差檢測實驗區域內之曲率顯著性，其最大優點為可以產生一個極為正確的數學模型及執行最佳化功能。故本研究採取中心組合設計法，依據實驗所得數據進行標準差、 $t$  統計量和  $p$  值統計分析，主要目的是要對模型進行適合度檢定 (Goodness-of-fit)。圖 2-6 為中心組合設計佈點方式。

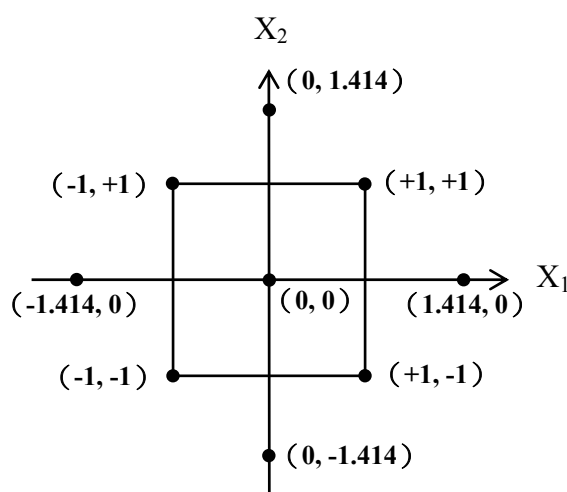


圖 2-6 二維度  $K=2$ 、 $\alpha=\sqrt{2}$  中心組合設計佈點方式

資料來源：採自實驗設計與分析 (p.494)，黎正中、陳源樹譯，2006。台北：高立

為了求取最佳值，本研究利用了渴望函數（Desirability function）的概念，此概念最先由科學家Harrington (1965) 所提出，之後由Derringer & Suich (1980) 發展開來，渴望函數是一個簡單的概念，其利用實驗結果與其規格相結合，來求取反應變數的最佳或最適規格。它的值由0到1，如果輸出超出規格，則渴望函數等於0，如果輸出達到最適規格，則渴望函數等於1，當輸出處於規格內時，則渴望函數介於0到1之間，值越大代表越接近最適規格，本研究將利用此一理論進一步得到本案例廠含磷廢水處理最佳化操作條件。





## 第三章 研究方法

### 3.1. 研究途徑

本案例廠無機廢水處理系統共處理三種不同性質之廢水，分別為氫氟酸廢水、鋁蝕刻(Al etch)廢水及中和排放廢水，而氫氟酸廢水主要經由Cell-Cleaner(LAL-50)機台所排出，鋁蝕刻廢水主要來自於Array鋁蝕刻製程機台於清洗反應室時所產生之低濃度鋁蝕刻廢水，上述兩股廢水均進入同一無機廢水處理系統中，過程中並添加氯化鈣藥劑，使其反應後產生氟化鈣及磷酸鈣等難溶性沈澱物，最終進行固液分離，並將此污泥送入板框式脫水機，使其乾燥及固化成塊狀污泥餅後交由專業之廢棄物處理廠商進行焚化或掩埋處理。而經由沈澱槽沈澱後之上澄液則排入上澄液儲存槽中，利用氟離子偵測器監控其氟離子濃度值（小於15 ppm）排入有機廢水處理系統中，繼續進行厭氧、好氧、缺氧、好氧（Anaerobic・Aerobic・Anoxic・Aerobic, AOA）生物處理程序，最終透過一般酸鹼調整後即可放流。

由於目前本案例廠之廢水水質分析結果，其磷酸鹽平均進流濃度為130~140 mg/L，總磷（無機磷）濃度平均約為40 mg/L左右，如表1-1所示，的確有偏高之現象。為了降低含磷廢水之放流濃度，本研究透過化學沈澱瓶杯實驗並輔以RSM反應曲面法實驗設計，以求得適合本案例廠含磷廢水處理系統最佳操作控制參數，藉以達到低磷廢水排放之最終目標。圖3-1為本案例廠無機廢水和有機廢水處理流程，如前述第1.2節研究目的中說明，本案例廠之廢水處理系統，其初設目的最主要係針對去除氫氟酸（HF）廢水為主，當時並沒有多加考量除磷問題。



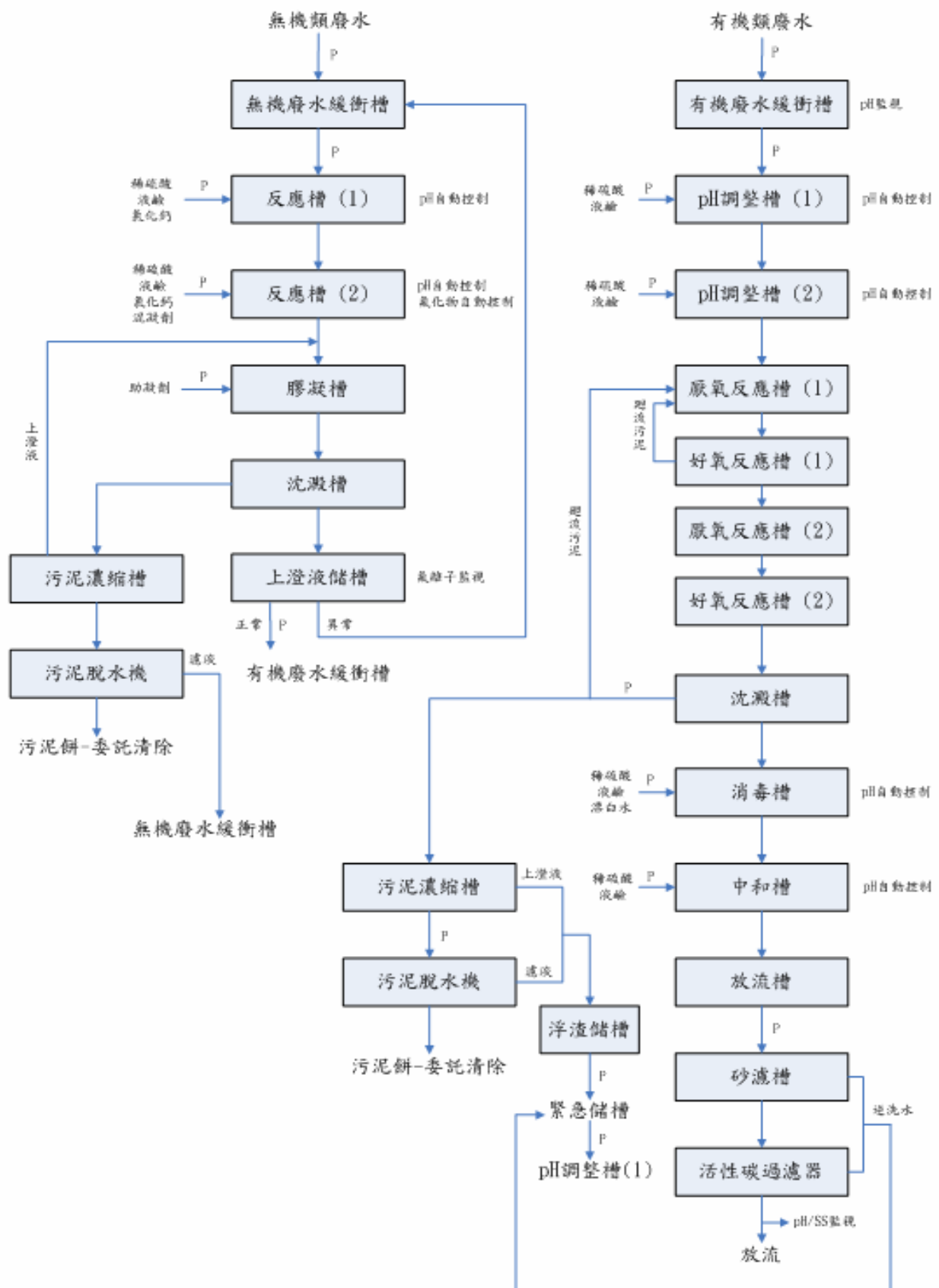


圖 3-1 本案例廠廢水處理系統流程圖

### 3.2. 研究架構

本研究架構，主要是參考美國環境保護署空氣污染防治最佳可行控制技術評估（Best Available Control Technology, BACT）步驟為基礎，並根據前述第2.6節內容所述進行，但為更貼近本案例廠目前之實際現狀，於進行評估時，將針對部分內容進行若干修正，詳細規劃說明如圖3-2所示。



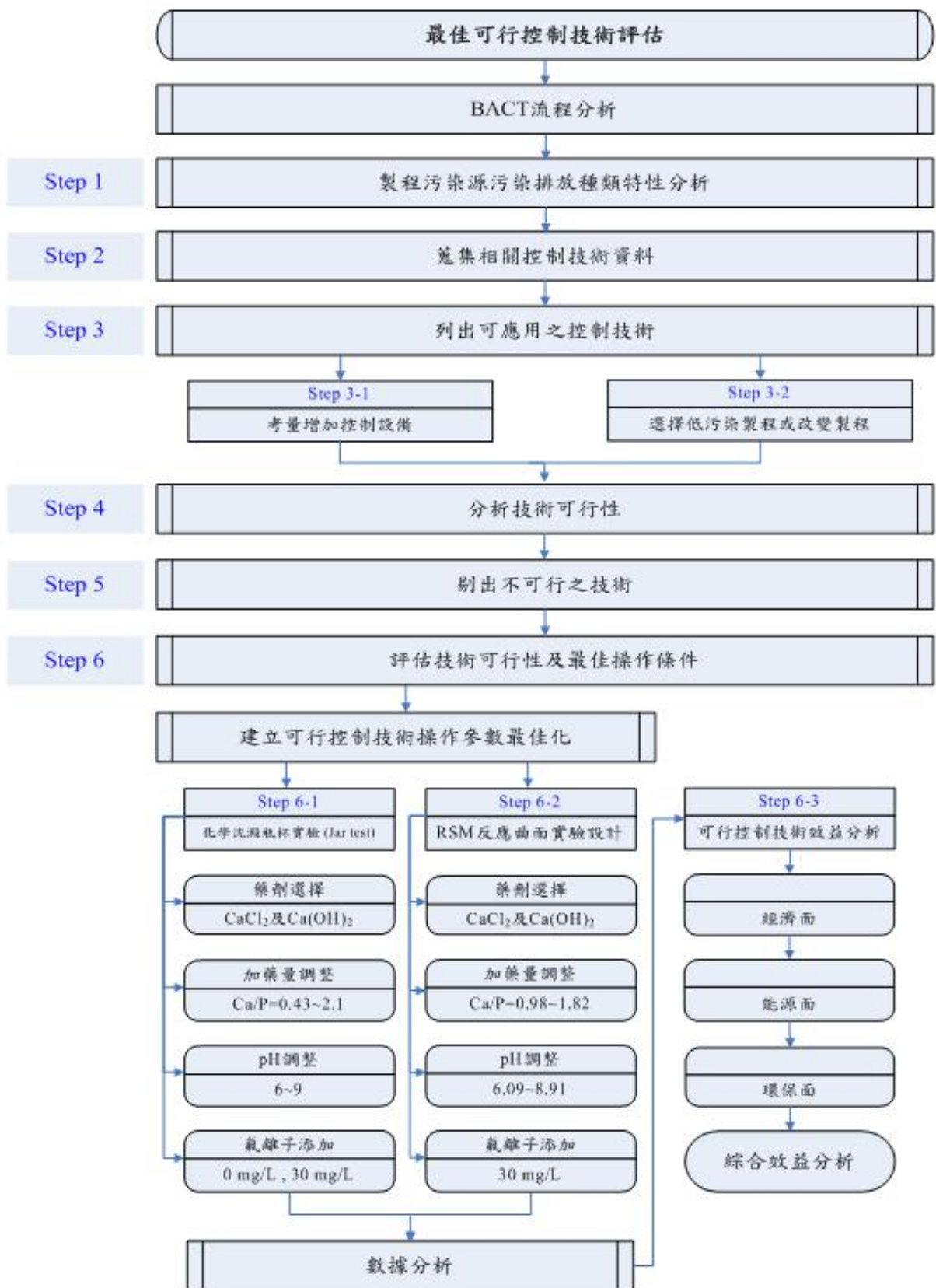


圖 3-2 最佳可行控制技術評估步驟

### 3.3. 實驗方法

在建立可行控制技術操作參數最佳化方面，擬定相關之化學沈澱實驗方法，如圖3-3所示，詳細內容具體安排如下：

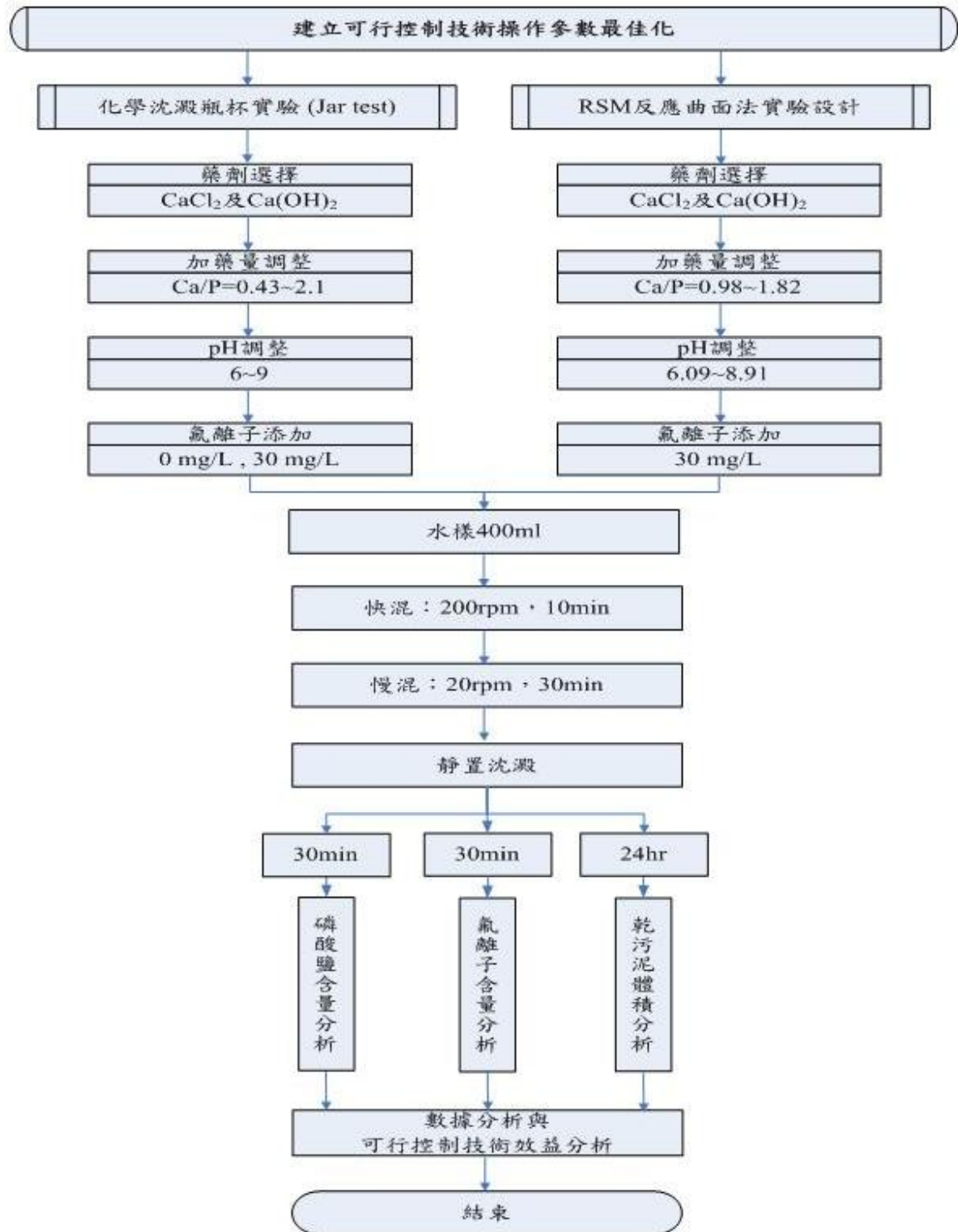


圖 3-3 化學沈澱實驗流程圖

### 3.4. 實驗程序

本研究如同前述第 3.2 節研究架構中所述，以最佳可行控制技術評估步驟為主架構並配合圖 3-3 之化學沈澱實驗流程執行，當進行至技術可行性分析階段時，將進行數項化學沈澱瓶杯實驗並輔以反應曲面法實驗設計，針對欲研究之實驗因子，依據實驗設計組合改變其操作條件。整個實驗流程如圖 3-3 所示，取 6 個 500 mL 之燒杯，倒入 400 mL 的配置水樣；依據所選用之藥劑，計算其 Ca/P 莫耳比理論加藥量，在不同之 pH 條件下，以快混攪拌速度 200 rpm，時間 10 min；慢混攪拌速度 20 rpm，時間 30 min 下完成實驗，並將水樣靜置沈澱 30min 後，取其上層液利用日本 Toyo Advantec No.5A 濾紙過濾，最後將待測水樣置入分光光度計中，測其磷酸根殘餘濃度。

在進行化學沈澱瓶杯實驗時，由於不同的藥劑具有不同的處理效果，而正確的選用藥劑及添加量，對於實務上在進行廢水處理時，具有降低污泥產量及運轉成本之效用。因此本研究之化學沈澱瓶杯實驗，將針對在藥品易取得性、實用性與實際運轉成本考量下，選定氯化鈣及氫氧化鈣等藥劑作為實驗用藥，實驗中將改變不同的操作條件，觀察主要污染物之去除處理效果，藉以確定其對污染物之去除率及最經濟之藥劑用量，而整個實驗進行所需運用之資源，詳細說明如下：

### 3.4.1. 實驗水質

本研究之化學沈澱瓶杯實驗水質來源，如前述1.2節研究目的中第二段所述，主要是利用高濃度鋁蝕刻廢液，依適當比例稀釋調配後，進行模擬本案例廠廢水處理系統調和池中之水質狀況。表3-1為本案例廠每月委外檢測放流水水質狀況說明。

表 3-1 本案例廠每月委外檢測放流水水質狀況一覽表

項目	單位	出現最大值	出現最小值	平均值
水溫	°C	26.2	19.6	24.4 ± 3
pH	-	7.7	6.3	6.9 ± 0.5
BOD	mg/L	6.4	1.0	3.8 ± 3
COD	mg/L	29.3	8.9	16.6 ± 10
TKN-N	mg/L	14.6	0.58	5.1 ± 7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	0.183	0.005	0.07 ± 0.08
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	6.54	2.37	4.2 ± 2
TP	mg/L	28.9	14.6	23.4 ± 7
F <sup>-</sup>	mg/L	5.87	1.42	4.38 ± 2
SS	mg/L	12.8	5.3	7 ± 4

註：數據統計期間，西元 2006.07~2007.03。

### 3.4.2. 實驗設備

本研究進行化學沈澱瓶杯實驗時，預計會使用之設備器材，如表3-2所示。

表 3-2 實驗設備一覽表

編號	項目	型式	廠牌	國別
1.	混凝實驗機	JT-6	精工	台灣
2.	分光光度計	DR/4000U	HACH	美國
3.	IC 離子層析儀	DX-100	Dionex	美國
4.	pH meter	MP-6100	G & B	美國
5.	電子天平	AE200	AND	日本
6.	真空過濾裝置	SA55JXGTD-4144	EMERSON	美國
7	高溫爐（烘箱）	OF-01	JE10 TECH	韓國



### 3.4.3. 實驗藥品

本研究進行化學沈澱瓶杯實驗時，預計會使用之藥劑，主要分為混凝、中和及分析時用藥，詳如表3-3所示。

表 3-3 實驗藥品一覽表

編號	藥劑名稱	偵測範圍	分子量	用途
1.	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N/A	147.02	混凝
2.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	N/A	57.08	混凝
3.	NaOH	N/A	41	中和
4.	HCl	N/A	36.5	分析/中和
5.	分析磷酸鹽藥包，成分包含 (1) Ascorbic Acid (2) Potassium Pyrosulfate (3) Sodium Molybdate	0.5~25 mg/L	94.97	分析



### 3.5. 資料分析與處理

實驗後所要進行之水質分析項目，包含有磷酸鹽、氟離子、SS 及 pH 等項目，而本實驗採用國內環保署環境檢驗所公告之水質檢測方法，下列將說明各項分析檢測方法：

#### 1. 磷酸鹽分析方法：分光光度計 (NIEA W427.52B)

水樣以硫酸、過硫酸鹽消化處理，使其中之磷轉變為正磷酸鹽之形式存在後，再加入鉬酸銨、酒石酸銻鉀，使其與正磷酸鹽作用生成一雜多酸——磷鉬酸 (phosphomolybdic acid)，經維生素丙還原為藍色複合物鉬藍 (molybdenum blue)，以分光光度計於波長 880 nm 處測其吸光度定量之。水樣如未經消化處理，所測得僅為正磷酸鹽之含量。

#### 2. 氟離子分析方法：氟選擇性電極法 (NIEA W413.52A)

於水樣中加入含有強螯合劑之緩衝液，可將氟鹽複合物（如鋁或鐵等的氟鹽）轉化成自由氟離子，並消除陽離子及 pH 值之干擾，利用氟選擇性電極與參考電極，測定水樣中氟離子之氧化電位，以決定氟離子之活性或濃度。

#### 3. 懸浮固體分析方法：水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法 (NIEA W210.57A)

將攪拌均勻之水樣置於已知重量之蒸發皿中，移入 103 ~ 105 °C 之烘箱蒸乾至恆重，所增加之重量即為總固體重。另將攪拌均勻之水樣以一已知重量之玻璃纖維濾片過濾，濾片移入 103 ~ 105 °C 烘箱中乾燥至恆重，其所增加之重量即為懸浮固體重。將總固體重減去懸浮固體重或將水樣先經玻璃纖維濾片過濾後，其濾液再依總固體檢測步驟進行，即得總溶解固體重。

#### 4. pH 測定方式：參照 (NIEA W424.50A) 加以測定。

## 第四章 結果與討論

### 4.1. 最佳可行控制技術評估

本案例廠 TFT-LCD 業為一既設且持續穩定運轉之廠房，侷限於當前環境用地與營建法規之限制，欲增置新的廢水處理設備有其困難度，故本研究針對本案例廠之廢水處理系統，在不影響原有設計對有機物及總氮（Total Nitrogen, TN）之處理能力下，以及避免放流水中生化需氧量（Biochemical Oxygen Demand, BOD）超出 20 mg/L 及總氮濃度超出 10 mg/L 環評承諾之標準原則之下，將依據圖 3-2 最佳可行控制技術評估步驟，進行 BACT 流程分析，藉以評估出適合本案例廠含磷廢水處理系統最佳可行控制技術。下述將詳細說明各階段評估內容：

#### Step 1：製程污染源污染排放種類特性分析

首先進行製程污染源污染排放種類特性，本案例廠之含磷廢水主要來自於濕蝕刻之鋁蝕刻製程，當進行蝕刻去除玻璃基板線路上之鋁物質時，由於使用到濃度極高的磷酸（ $H_3PO_4$ ）化學品，故在完成整個鋁蝕刻製程後會產生高濃度的廢鋁蝕刻含磷廢水。另外在蝕刻完成後的玻璃基板必須進一步利用去離子水將殘留於玻璃基板表面之化學品清洗乾淨，此時又產生了濃度較低的含磷廢水。是故如此；本案例廠決定針對此股含磷廢水於源頭即進行高、低濃度之分流處理措施。詳細說明如下：

- (1) 高濃度鋁蝕刻廢液：其來源主要為玻璃基板進行鋁蝕刻製程反應後所產生，由於濃度高、成份純，極具回收經濟價值，目前採取委外回收再利用方式處理，這對於降低放流水中磷排放量具有顯著貢獻，相對的也減輕廢水處理系統之處理負荷。
- (2) 低濃度鋁蝕刻廢水：其來源主要為清洗玻璃基板表面之化學品或鋁蝕刻製程機台進行反應室清洗保養時所產生。

## Step 2 蒐集相關控制技術資料

表 4-1 彙整出一些常見的除磷技術，根據環保署針對國內幾家大型 TFT-LCD 業之含磷廢水處理方式進行調查，報告中發現此類型之工廠對於含磷廢水處理並未多做著墨，主要原因在於當今環保法令並未強制要求總磷濃度排放管制，故有些工廠在廢水處理系統設計初期，即未將除磷因素列為重要優先考量，而目前業界對於含磷廢水之歸類有些許的不同，有些工廠將一般無機廢水或有機廢水分開進行處理，而另外有些工廠則是採用無機廢水處理後，再併入有機廢水系統中繼續生物處理程序方式處理，本案例廠即屬於後者。



表 4-1 常見的除磷方法與技術

方法	原理	添加藥劑	污泥型式	磷存在型態	優點	缺點
1. 化學沈澱法	添加金屬鹽類，使形成磷酸鹽金屬混合物沈澱 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4(\text{s})$ )	$\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 必要時 添加助凝劑	化學污泥	含磷之金屬鹽類	系統建置容易且操作簡單，除磷效果好	藥劑消耗量大且費用高且污泥產量大
2. 生物處理	A/O系統中好氧微生物大量攝取水中磷酸鹽	必要時添加碳源	生物污泥	磷以Poly-P型式蓄積於生物體內	能源耗損少、運轉費用低且二次污染小	投資費用不高，但系統複雜且污泥不易處理
3. 結晶法	利用水中磷酸鹽與鈣、鎂離子或氫氧根離子反應，形成磷酸鈣或磷酸鎂結晶。	苛性鈉、石灰水，必要時以硫酸調整pH	化學污泥 結晶顆粒	磷酸鈣之含磷量約40~50%	利用擔體表面形成結晶，磷可回收再利用	反應條件控制要求高
4. 離子交換法	利用多孔性之陽離子交換樹脂，選擇性的去除廢污水中的磷。	$\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ (鳥糞石)	含磷之膠泥	除磷效果好	複雜技術、需要藥劑、廢液洗出
5. 三級過濾	快濾，添加氯化鐵等物質形成含磷之膠羽，在經由過濾機制過濾化學污泥	過濾介質	化學污泥	非溶解性磷	成熟技術且易操作	不可回收磷
6. NF/RO 膜處理法	利用半透膜將水與磷酸鹽分離	N/A	N/A	磷酸鹽	污泥產量小，甚至可以不發生剩餘污泥	膜處易發生沈澱及污堵 (fouling)

### Step 3 列出可應用之控制技術

- (1) 考量增加控制設備：依據表 4-1 所列常見應用於廢水除磷之方法與技術，進行評估分析結果顯示，化學沈澱法、生物處理法及結晶法較適合運用於本案例廠，原因在於目前本案例廠之廢水處理系統已既設有化學處理與生物處理系統，而評估過程亦發現同業中也有使用流體化床結晶技術來處理含磷廢水，但礙於本案例廠為一既設廠，侷限於當前空間用地與營建法規之限制，並不考量增置新的廢水處理設備，而本案例廠之生物處理系統最初並非針對除磷而設計，其除磷效率甚差，如表 4-3 所示，因此評估較為可行方式為採取提升既有無機廢水處理系統之除磷效能為考量。
- (2) 選擇低污染製程或改變製程：本著綠色生產永續環境之概念，從製程原物料之減量與回收再利用著手，係降低污染物排放量最直接有效的方法。本案例廠除了從製程端進行高、低濃度含磷廢水分流處理措施外，另一方面在不影響現有製程良率之前題下，成功的運用改善蝕刻機台風刀（Air Knife）材質及流動模式，如圖 4-1 所示。

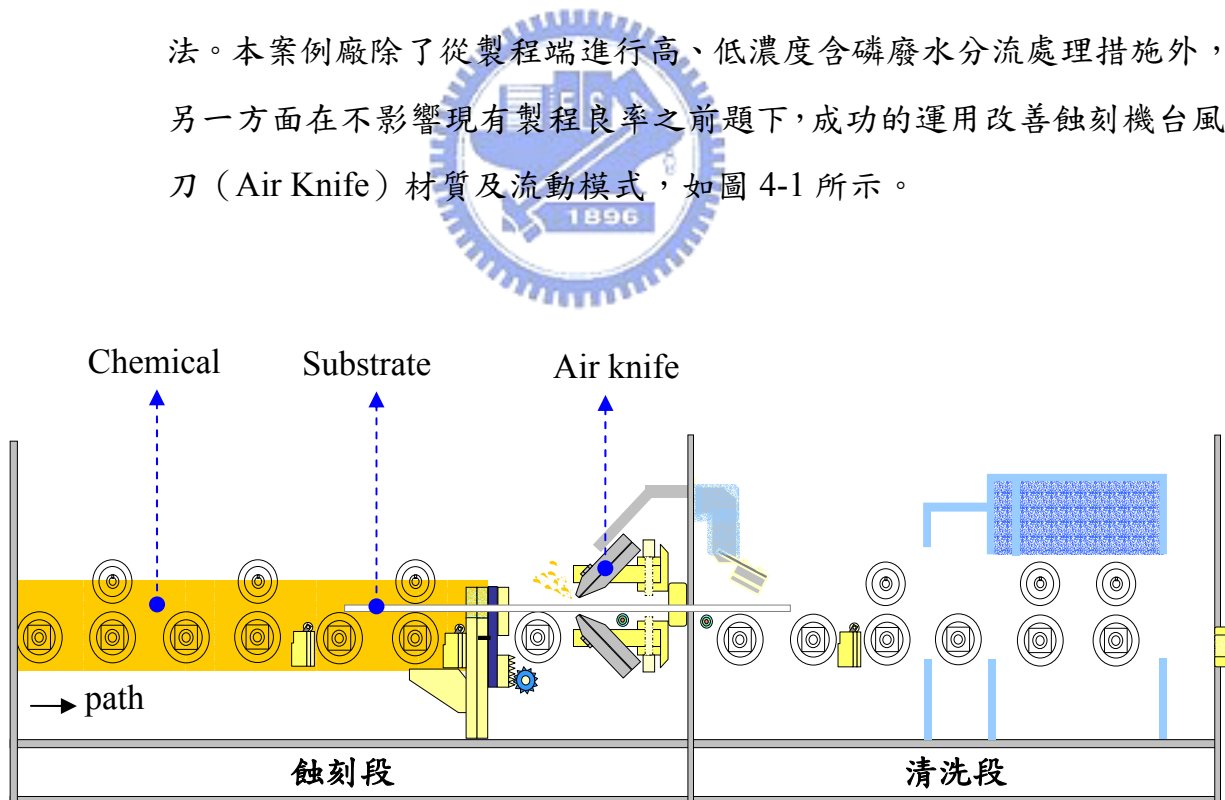


圖 4-1 蝕刻機台風刀（Air Knife）流動模式

## A. 改善前

原設計型式所使用之風刀 (Air Knife) 係採用兩片 PVC 板，中間夾著一塊鐵氟龍 (teflon) 墊片予以隔開，利用鐵氟龍墊片之厚度，讓兩片 PVC 板間隔一適當距離，使壓縮乾燥空氣可以順利吹出，達到去除玻璃基板表面上之化學藥劑；但採用此種方式有一缺點，係 PVC 型式之風刀經過長時間運轉後，其間距 (Gap) 會拉大，使得風刀之執行效率逐漸變差。

## B. 改善後

利用原設計型式，相對於風刀之尾端增設一只 SUS Cover 進行改善，以避免壓縮乾燥空氣由反向吹出，藉以保持風刀應有之執行效率。

### Step 4 分析技術可行性

表 4-2 為歷次針對本案例廠進行多次全廠性含磷廢水流佈調查採樣分析資料，由資料顯示，『FAB-I』與『FAB-II』為本案例廠含磷廢水來源之最大貢獻者，約佔全廠廢水總含磷量之 75 % 左右，其中進流水之含磷量平均濃度約為 130~140 mg/L 左右，對生物處理系統來說濃度偏高，故決定採取物化處理技術來進行處理。而由表 4-2 資料顯示，本案例廠經過混凝、膠凝等化學單元處理後之含磷廢水，其除磷處理效率甚低 (約 40 % 左右)，推測其原因可能為化學藥劑添加量與 pH 並未達到最佳除磷操作條件，故針對此點將進一步調整此一無機廢水處理系統之操作條件達最佳化，這對於降低放流水中之磷排放濃度，勢必將有相當大的助益。

表 4-2 本案例廠混凝單元無機廢水含磷、氮處理成效一覽表

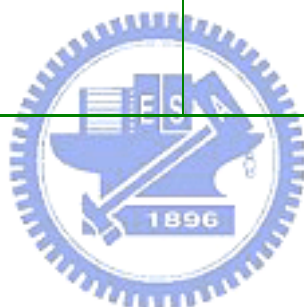
廢水來源	FAB-I		FAB-II	
	磷	氮	磷	氮
平均進流濃度 (mg/L)	136	42.5	141	40.5
平均出流濃度 (mg/L)	82.3	26.5	86.0	27.7
處理效率 (%)	39.5	37.6	39.0	31.6
平均出流量 (kg/day)	34.9	-	49.5	-

由於本案例廠係採用無機廢水處理後，繼續併入有機廢水系統中進行 AOA 生物處理程序，而匯入此系統中的含磷有機廢水，經處理後『FAB-I』之生物處理程序出流水尚殘存 10~30 mg/L 左右之磷含量，顯示此套有機廢水處理系統幾乎無除磷能力，推測可能原因為此系統並非針對除磷而設計。表 4-3 為本案例廠廢水處理單元之廢水除磷現況分析。



表 4-3 本案例廠廢水處理單元之廢水除磷現況分析

廢水類別	無機廢水		有機廢水
廢水來源	FAB I	FAB II	FAB I、FAB II
處理單元	混凝膠凝	混凝膠凝	AOAO 生物處理程序
平均除磷效率 (%)	約 40 %	約 40 %	幾乎無作用
原因探討	藥劑添加量與 pH 控制，未達最適條件。	藥劑添加量與 pH 控制，未達最適條件。	1. 本案例廠無適合碳源補充。 2. 無厭氧生物段，廢水 COD/P 比例僅 2~3 g/g，遠低於生物除磷建議值 10 g/g，故無法誘發磷積蓄菌產生釋攝磷機制。



### Step 5 剔出不可行之技術

目前國內外對於含磷與氟之廢水，一般還是採用中和混凝沈澱的方式處理，如前項步驟4內容所述，於本案例廠『FAB-I』與『FAB-II』之製程生產線中，所排出的含磷廢水濃度偏高，適合採用物化處理技術處理，而根據本案例廠廢水水質特性報告指出，如表1-1所示，此股含磷廢水，本研究選擇以化學除磷技術之物化處理方式來進行功能性提升評估。另外；有關於濃度較低之含磷有機廢水，依據表1-1資料顯示，由於出流水之含磷量並不高，加上侷限於目前本案例廠之環境空間用地，無法進行硬體設備之工程改善，故本階段並不就該案列入評估考量。



## Step 6 評估技術可行性及最佳操作條件

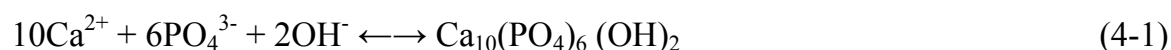
在分析技術可行性後，本階段為了更清楚瞭解化學除磷法應用於本案例廠 TFT-LCD 業含磷廢水處理之改善效率，在明白本案例廠之含磷廢水水質特性後，如表 1-1 所示，本研究持續進行建立可行技術操作參數最佳化實驗。

本階段實驗選用氯化鈣及氫氧化鈣兩種藥劑進行化學沈澱瓶杯實驗，為了節省更多的時間及成本，將進一步利用一個更有效率之方法，反應曲面法來幫助我們求得藥劑與 pH 實驗區域反應值，並依據實驗所得結果，以總體成本為考量，利用望想函數的概念進行數據分析，以求得反應變數之最佳或最適規格。最後將依據最終評估結果，探討可行控制技術在經濟、能源及環保面所帶來之影響。



## 4.2. 建立可行控制技術操作參數最佳化

在整個化學反應過程中，最重要的因素為 pH、藥劑種類及添加量，根據美國環保署 (USEPA, N Control Manual 1993) 所提供的資料顯示，添加  $\text{Al}^{3+}$  離子去除 1 mg 磷將產生 6.1 mg 的污泥，而添加  $\text{Ca}^{2+}$  離子將產生 5.4 mg 之污泥（實際污泥產量依廢水水質特性及 pH 不同而異），添加  $\text{Al}^{3+}$  離子產生之污泥量較  $\text{Ca}^{2+}$  離子為高。下列為鈣鹽與磷酸鹽之反應方程式：



根據化學反應方程式 4-1 得知，理論上當採用  $\text{Ca}^{2+}$  離子除磷時，為了形成磷酸鹽沈澱，所需之 Ca/P 莫耳比為 5:3，相當於去除 1 mol 之磷至少需要 1.67 mol 的鈣。由於在整個反應過程中並無法真正確定是否為百分之百的完全反應，加上氫氧根離子 ( $\text{OH}^-$ ) 會與金屬離子競爭而產生氫氧化物，故理論上；在實際應用中鈣鹽之添加量必須大於化學理論計量值，利用鋁鹽、鐵鹽除磷時也是如此。

本案例廠無機廢水係採用添加氯化鈣藥劑方式進行化學沈澱處理，本單元雖以去除水中氟離子為目的，但在適合之 pH 條件下，添加鈣離子同樣也具有去除水中磷酸鹽之效果，故本階段實驗所使用之化學沈澱藥劑，仍然以本案例廠目前所採用之氯化鈣藥劑為主要考量。另外；氫氧化鈣藥劑也是一項很好的選擇，它具有中和廢水氫離子  $\text{H}^+$  使廢水呈現鹼性之能力，且可利用氫氧化鈣的  $\text{Ca}^{2+}$  離子與磷酸根反應生成磷酸鈣沈澱物之化學反應等優點。故為瞭解氫氧化鈣藥劑，在不同 Ca/P 莫耳比及 pH 條件下，對本案例廠廢水中除磷之變化狀態，也一併納入評估考量。

#### 4.2.1. 化學沈澱瓶杯實驗

本案例廠 TFT-LCD 業主要含磷廢水來源為「無機廢水」，本階段實驗利用本案例廠鋁蝕刻製程所排出之高濃度鋁蝕刻廢液進行適當比例稀釋配置後（水中總磷濃度 400 mg/L、初始 pH 2.2 左右、無氟離子存在），以氯化鈣及氫氧化鈣等藥劑，利用在不同的 Ca/P 莫耳比及 pH 條件下進行各項化學沈澱瓶杯實驗。

圖 4-2 為添加氯化鈣藥劑，在 Ca/P 莫耳比 0.8~1.8 及反應後最終 pH 6(5.93~6.05)、7(6.95~7.06)、8(7.95~8.05) 等範圍條件下進行化學沈澱瓶杯實驗，由於氯化鈣具有很強的電解質，在溶液中可以完全解離成  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  離子，當溶液中提供足夠之  $\text{Ca}^{2+}$  離子濃度時，其促使反應進行的更為完全。由圖 4-2 曲線顯示，廢水中之總磷濃度含量，隨著加藥量增加及 pH 調升時，而呈現遞減現象，以 Ca/P 莫耳比 1.4、pH 7 為例，廢水中總磷殘餘濃度可降至 90 mg/L 以下，達到約 80 % 左右之處理效率，且 pH 調升至 8 以上時，變化更為明顯。隨著 Ca/P 莫耳比持續增加至 1.6 以上且 pH 超過 7 以上時，此時廢水中之總磷殘餘濃度已漸趨平緩而無明顯變化。



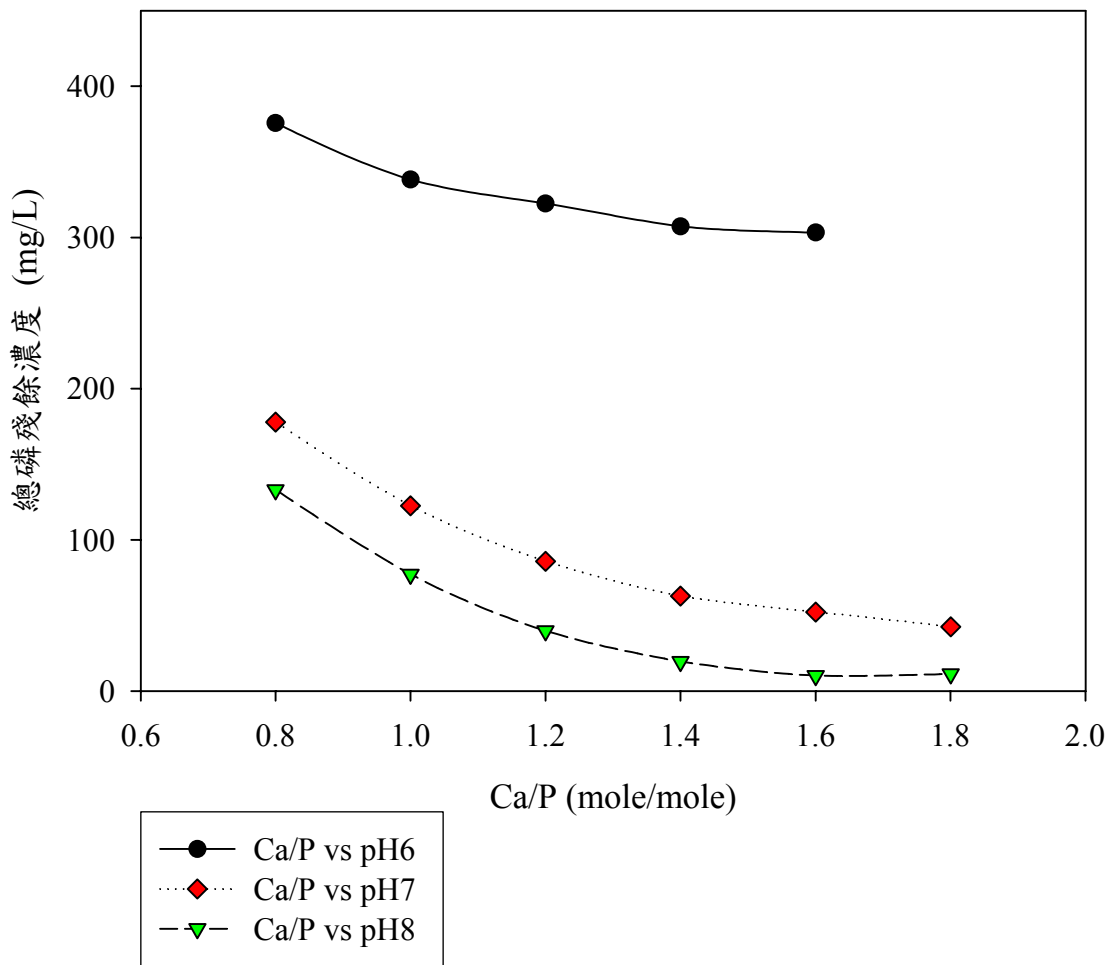


圖 4-2 以氯化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除之影響  
(無氟離子)

圖 4-3 為添加氫氧化鈣藥劑，在 Ca/P 莫耳比 0.8~1.8 及反應後最終 pH 6 (5.95 ~ 6.06)、7 (6.94 ~ 7.07)、8 (7.95 ~ 8.10) 等範圍條件下進行化學沈澱瓶杯實驗。由實驗結果發現，廢水中之總磷濃度含量，同樣隨著加藥量及 pH 之增加而呈現遞減現象，以 Ca/P 莫耳比 1.4、pH 7 為例，其處理效率可達到約 80% 左右，且 pH 調升至 8 以上時，變化更為明顯，初步推測原因可能與廢水中之含磷化合物酸解離常數 pKa 有關，根據圖 2-3 顯示，在不同之 pH 範圍下，正磷酸鹽表現之形態也不同，在弱酸性之環境下以  $H_2PO_4^-$  為主，而在偏鹼性之環境下，當 pH 超過 7.21 (pKa<sub>2</sub>) 以上時， $HPO_4^{2-}$  扮演著與鈣離子結合之角色，而在高鹼性之環境下，以產生磷酸鈣沈澱物及藉由氫氧化鈣吸附為主。

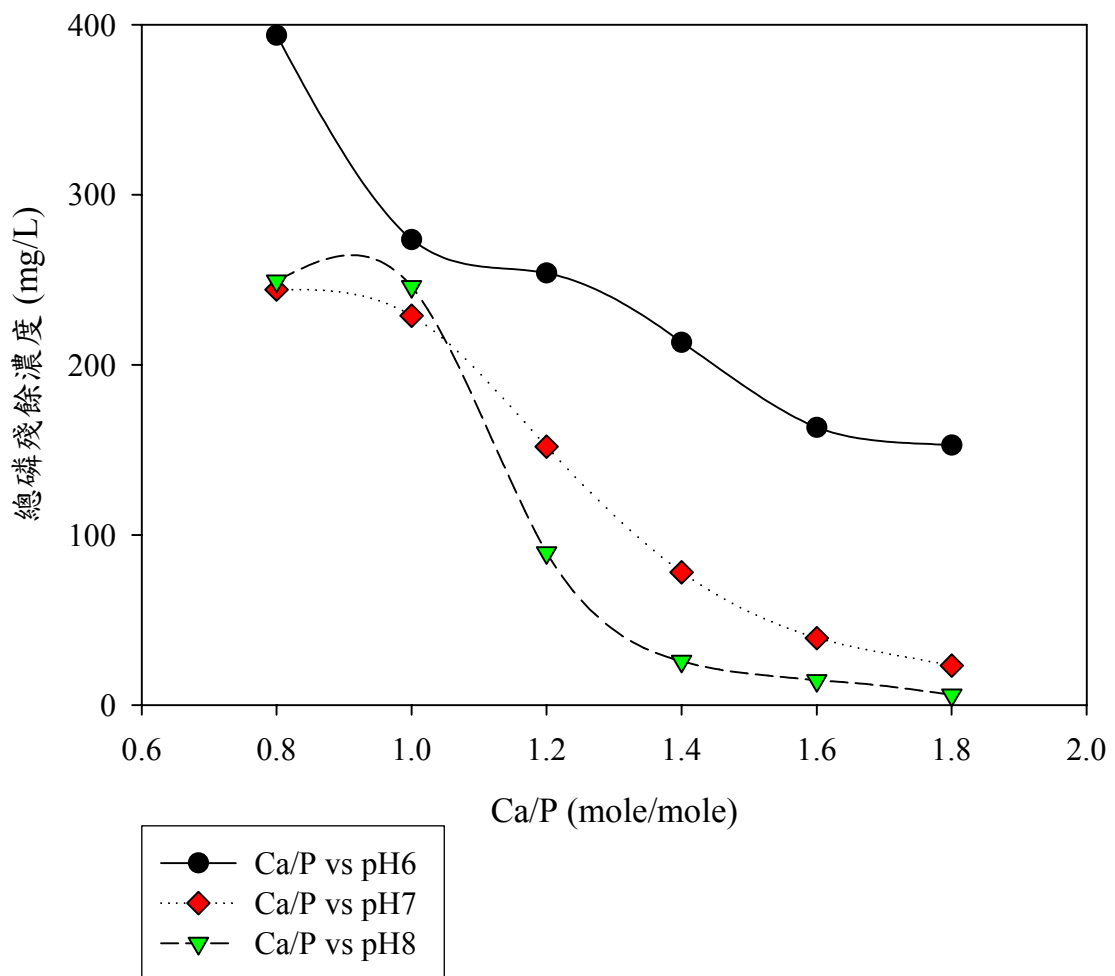


圖 4-3 以氫氧化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除之影響  
(無氟離子)

綜上所述，由實驗結果發現，在同一 Ca/P 莫耳比條件下，進行廢水中總磷殘餘濃度含量分析比較，得到 pH 8 之總磷殘餘濃度較 pH 7 時，少於 10 % 左右，且較 pH 6 時，少於 30 ~ 50 % 左右之總磷殘餘濃度，顯見廢水 pH 為影響鈣離子除磷之重要主控因子。理論上從  $\text{Ca}^{2+}$  離子與磷酸鹽在水體中之溶解平衡和溶解性可以看出，當 pH 大於 8 並且  $\text{Ca}^{2+}$  金屬離子濃度夠高時，可以明顯有效降低水體中之溶解性磷酸鹽濃度。

在整個實驗過程中亦發現氫氧化鈣藥劑之溶解性低於氯化鈣藥劑，且在混凝過程中 pH 亦不易控制調整，故所得實驗結果甚為混亂，這可能與氫氧化鈣藥劑不易

於水中完全溶解，而造成實驗偏差所致。再者；往往透過添加氫氧化鈣藥劑之水質，其 pH 都會提高許多（約 11~12 左右），而這種水質又需要額外進行處理，才能達到放流水標準，因此有被氯化鈣藥劑漸漸取代之趨勢。當然；氫氧化鈣藥劑也有其優點，其很適合用來處理低 pH 之廢水水質，往往可以透過該藥劑特性，將酸性廢水之 pH 提高，若以調整酸鹼度之藥劑添加量所支出之成本來看，這種效果明顯的會比氯化鈣藥劑還要好。最後；由於侷限於目前本案廠之空間用地，已無法於現場增置新的化學加藥系統，因此還是維持目前所使用之氯化鈣為主要之化學沈澱藥劑。



圖 4-4 計算以氯化鈣藥劑加藥，在不同的 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下，每莫耳鈣離子除磷莫耳數 ( $\Delta P/Ca$  莫耳數)；由圖中曲線顯示，當 pH 控制在 7 以上時，圖中曲線呈現遞減現象，意味著增加每莫耳鈣離子之除磷效率，將會隨著 Ca/P 莫耳比之上升而減少，換言之，當去除率達到一定水準狀態後，即使增加鈣離子濃度，對於降低水體中之磷濃度實在有限。

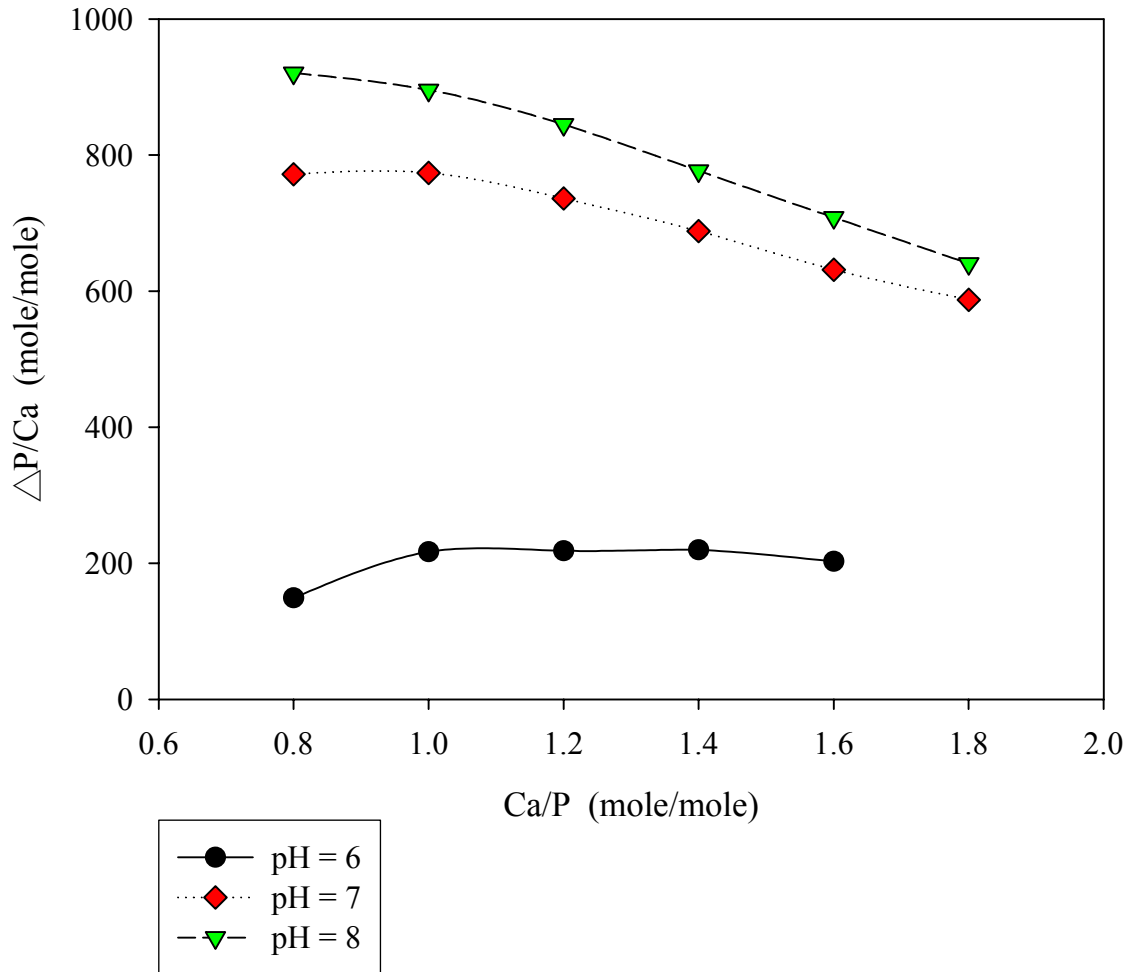


圖 4-4 以氯化鈣藥劑計算在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下  $\Delta P/Ca$  莫耳數變化 (無氟離子)

由表 1-1 資料顯示，本案例廠之無機廢水中伴隨著磷與氟物質存在，其中磷污染物為鋁蝕刻製程所致，而氟污染物則來自於 FAB- I 之 Cell-Cleaner LAL-50 機台所排出，上述兩股廢水均進入同一無機廢水系統中處理。根據第 1.2 節第二段內容所述，本案例廠之廢水處理系統混凝單元，初設目的雖以去除氟為主，但在適當的 pH 條件下，對於廢水中的磷也會有部份的處理效果，因此接下來將繼續探討含磷廢水中氟物質存在對磷去除之影響。

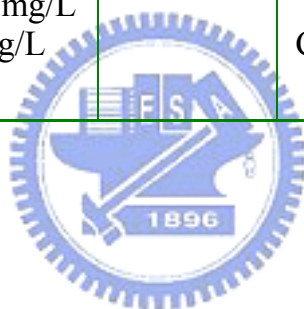
本階段實驗水質以鋁蝕刻製程所排出之高濃度廢液進行適當比例稀釋並添加 30 mg/L 氟離子成份，其水樣配置規格主要係與實廠實際製程排放之無機廢水水質類似（水中總磷濃度 130 mg/L、初始 pH 3 左右、氟離子 30 mg/L），而化學沈澱藥劑則採用氯化鈣進行實驗。由表 4-4 資料顯示，在不同之 Ca/P 莫耳比及反應後最終 pH 7 (6.93 ~ 7.05)、8 (7.95 ~ 8.07)、9 (8.94 ~ 9.07) 等範圍條件下進行化學沈澱瓶杯實驗結果發現，在 Ca/P 莫耳比 0.9、pH 8 之條件下，廢水中總磷殘餘濃度可自 TP=130 mg/L 降至 35 mg/L 以下，當調升 pH 至 9 時，效果更為明顯，此時已超過 80 % 以上之處理效率；以 Ca/P 莫耳比 2.1 為例，當藥劑添加量大於化學理論計量值且 pH 7 以上時，均超過 80 % 以上之處理效率，調升 pH 至 8 以上時，此時之處理效率已達 95 % 之水準。





表 4-4 實驗室實驗結果一覽表

試驗編號	添加藥品	原水條件	pH 操作範圍	莫耳比	TP 處理效率 (pH 為反應後最終數值)
Jar test 1	氯化鈣	TP=130 mg/L F <sup>-</sup> =30 mg/L pH=3	7~9	Ca/P=0.43	24.68 % @ pH= 7 48.78 % @ pH= 8 48.99 % @ pH= 9
Jar test 2		TP=130 mg/L F <sup>-</sup> =30 mg/L pH=3		Ca/P=0.66	34.63 % @ pH= 7 60.43 % @ pH= 8 67.76 % @ pH= 9
Jar test 3		TP=130 mg/L F <sup>-</sup> =30 mg/L pH=3		Ca/P=0.80	42.76 % @ pH= 7 69.27 % @ pH= 8 76.30 % @ pH= 9
Jar test 4		TP=130 mg/L F <sup>-</sup> =30 mg/L pH=3		Ca/P=0.90	45.47 % @ pH= 7 73.79 % @ pH= 8 80.92 % @ pH= 9
Jar test 5		TP=130 mg/L F <sup>-</sup> =30 mg/L pH=3		Ca/P=2.10	83.63 % @ pH= 7 97.49 % @ pH= 8 99.00 % @ pH= 9



為瞭解廢水中氟物質存在對除磷效率之影響，由圖 4-2（水中不含氟離子）及圖 4-5（水中含氟離子）進行分析比較，發現以添加氯化鈣藥劑後之水中總磷殘餘濃度含量，在相同之 Ca/P 比與 pH 條件下，所呈現之趨勢是水中不含氟離子之除磷效果較好，以 Ca/P 莫耳比 1.4、pH 8 為例，當廢水中無氟離子干擾時，其除磷效率高達 90 % 以上；而當廢水中存在氟離子時，此時的除磷效率約為 80 % 左右，顯見之間的差異性；推判原因可能為此時廢水中的氟離子與磷酸根離子一同競爭鈣鹽，造成鈣鹽被消耗，進而影響其除磷效率所致。另外以實廠的角度來看，由於廢水均來自於實際製程生產線中，流入無機廢水處理系統中之廢水含有其他無機鹽類等複雜成份，同樣也會影響整體系統除磷效率。



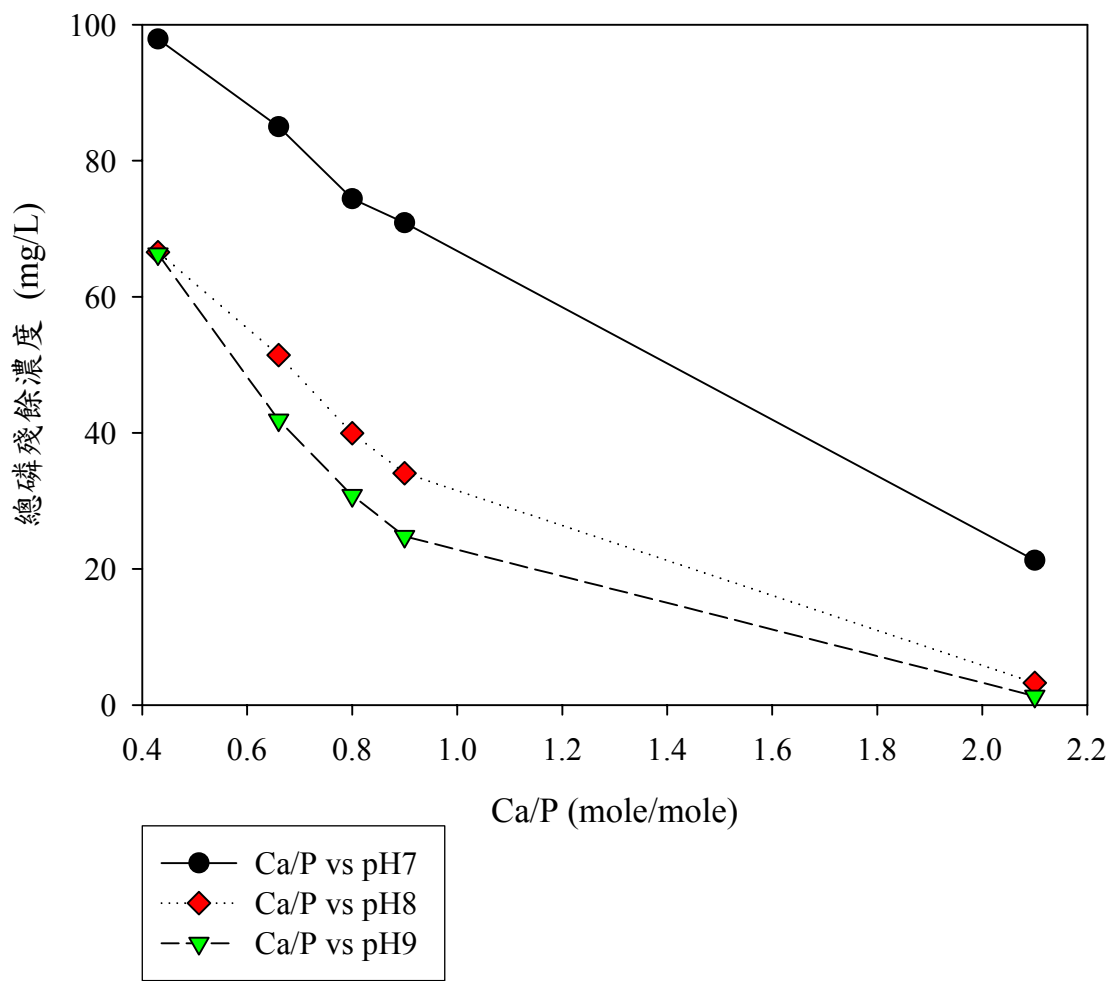


圖 4-5 以氯化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除之影響  
(氟離子 30 mg/L)

#### 4.2.2. 反應曲面法實驗設計

由於製程生產線所排放之廢水中含有磷、氟等物質成份存在，為瞭解彼此間之相互影響程度，本階段利用 Minitab 軟體，進行反應曲面法之中心組合設計法進行  $2^2$  實驗設計，實驗採取氯化鈣藥劑進行十組試驗，實驗因子 A 為藥劑 Ca/P 莫耳比；因子 B 為 pH，中心點是二重複。水樣配置規格為（水中總磷濃度 130 mg/L、初始 pH 3 左右、氟離子 30 mg/L），依據上述化學沈澱瓶杯實驗經驗所得，在實驗區域內選擇中心點為 (1.4, 7.5)，單位水準大小為 (0.3, 1)，其中 K=2 個因子，軸點  $\alpha = \sqrt{2}$ ，以  $n_c=2$  個中心點來進行實驗，本實驗樣本不具隨機性，詳細實驗設計與目標物反應值，如表 4-5 所示。

實驗後，利用 Minitab 軟體依據所得除磷效率之反應性狀數據進行統計分析，並以顯著水準  $\alpha=0.05$  進行檢定。此數值是用來決定任何一個不在目前模式中的因子，應否增加到該模式來，並將此  $\alpha$  水準與每個不在該模式中的因子之  $p$ -值相比較，若某因子的  $p$ -值小於  $\alpha$ -值（代表顯著效應），則該因子應考慮加入模式中；反之則考慮將該因子自該模式中剔除（代表不顯著效應），而此  $\alpha$ -值介於 0 到 1 之間，藉此求出顯著因子和最佳水準組合。

表 4-5 中心組合設計法實驗設計與目標物反應值

試驗 編號	編碼變數		自然變數		反應值	
	A	B	$\xi_1$	$\xi_2$	氯化鈣	
	Ca/P	pH	Ca/P	pH	總磷殘餘濃度 (mg/L)	氟離子殘餘濃度 (mg/L)
1	-1	-1	1.1	6.5	121.80	25.98
2	+1	-1	1.7	6.5	91.12	22.95
3	-1	+1	1.1	8.5	31.33	26.13
4	+1	+1	1.7	8.5	8.88	23.49
5	-1.414	0	0.98	7.5	57.31	27.49
6	+1.414	0	1.82	7.5	29.37	13.62
7	0	-1.414	1.4	6.09	116.84	30
8	0	+1.414	1.4	8.91	15.14	26.76
9	0	0	1.4	7.5	39.69	21.18
10	0	0	1.4	7.5	40.21	20.31

## 1. 以氯化鈣加藥時，在不同 Ca/P 莫耳比與 pH 條件下對磷去除率之影響

表 4-6 為實驗操作參數對磷去除影響之反應性狀統計分析，其為一個利用簡化模式在剔除不顯著效應項目後之完全模型，總共包含二個主效應 Ca/P 及 pH 與一個二次方效應 pH\*pH 作用模型，並配適出方程式 4-3 之模型。以顯著水準值  $\alpha=0.05$  來看，由於  $p$ -值都小於設定之  $\alpha$  水準，故可以相信，所設定之模型是非常適合的。

$$Y = 1,155 - 38.6Ca/P - 242pH + 13.5pH^2 \quad (4-3)$$

表 4-6 以氯化鈣加藥除磷時，計算標準差、 $t$  統計量與  $p$  值統計分析

Term	Coef	SE Coef	$t$ -value	$p$ -value
Constant	44.4	3.59	12.4	0.000
Ca/P	-11.6	2.74	-4.22	0.006
pH	-39.6	2.74	-14.4	0.000
pH*pH	13.5	3.28	4.13	0.006

註： $p < .05$ ，two-tailed

$S = 7.755$      $R-Sq = 97.6\%$      $R-Sq(adj) = 96.4\%$

表4-7為一階模型變異數分析，由資料顯示所呈現的是一、二次項之檢驗，其配適模型是一個適當之近似。

表 4-7 以氯化鈣加藥除磷時，配適一階模型變異數分析

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F-value	$p$ -value
Regression	3	146*10 <sup>2</sup>	146*10 <sup>2</sup>	487	81.0	0.000
Linear	2	135*10 <sup>2</sup>	136*10 <sup>2</sup>	679	113	0.000
Square	1	1.02*10 <sup>3</sup>	1.02*10 <sup>3</sup>	1.02*10 <sup>3</sup>	17.0	0.006
Residual Error	6	360	360	60.1		
Lack-of-Fit	5	360	360	72.1	533	0.033
Pure Error	1	0.10	0.10	0.14		
Total	9	149*10 <sup>2</sup>				

註： $p < .05$ ，two-tailed

利用化學除磷法進行含磷廢水處理，當中的化學藥劑與 pH 這兩個重要因子，對於磷的去除扮演著關鍵性角色；圖 4-6 及圖 4-7 呈現出以氯化鈣藥劑加藥除磷時，利用其總磷殘餘濃度反應值所繪製之等高線圖及反應曲面圖，可以很清楚的知道除磷目標值之最佳操作範圍及最大反應值。從圖 4-7 反應曲面圖中檢視，可以發現 pH 對磷去除之改變敏感度遠高於化學沈澱藥劑添加量。

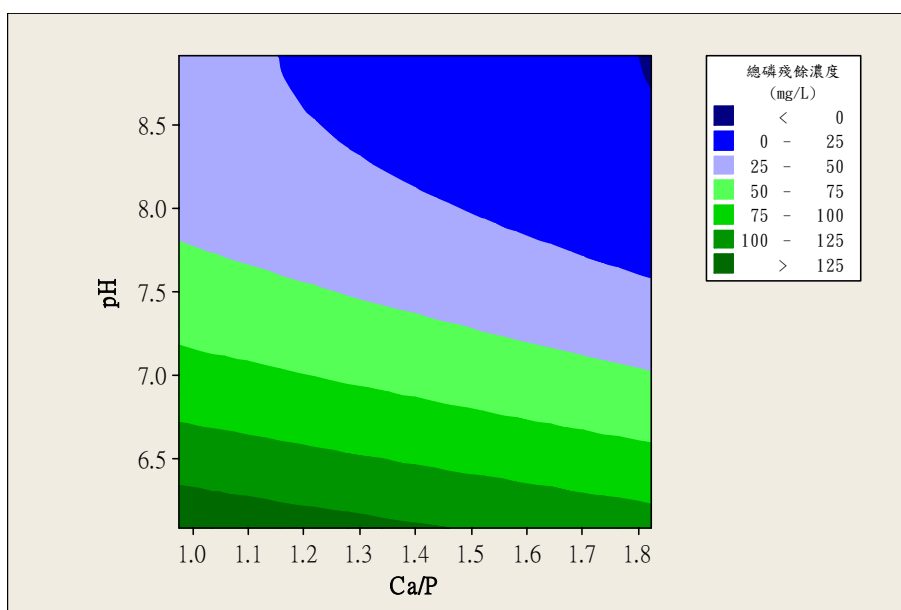


圖 4-6 以氯化鈣加藥時，總磷殘餘濃度為 Ca/P 莫耳比對 pH 函數之等高線圖

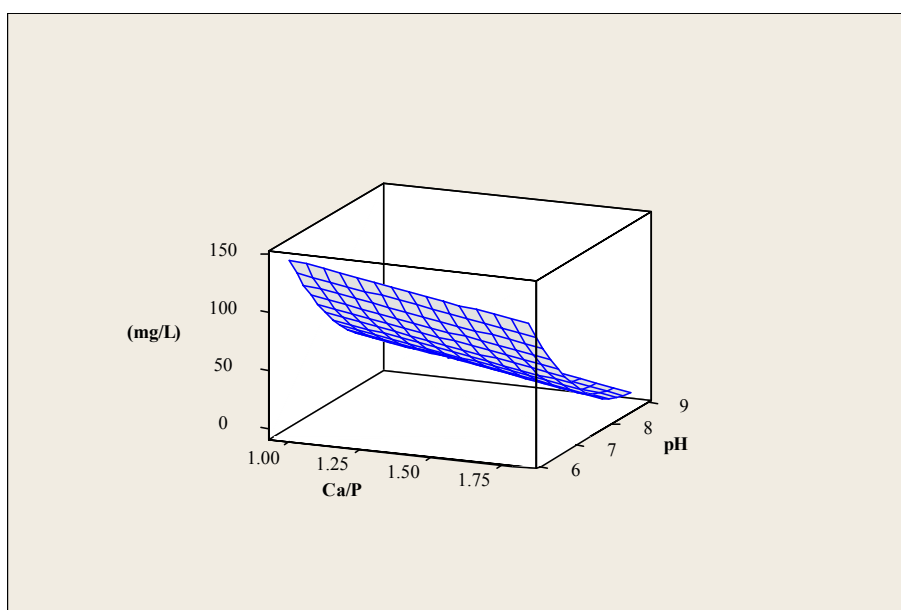


圖 4-7 以氯化鈣加藥時，總磷殘餘濃度為 Ca/P 莫耳比對 pH 函數之反應曲面圖

圖 4-8 為實驗操作參數對氟離子去除之反應性狀統計分析所繪製之等高線圖，其為一個 full quadratic (純二次項式) 模式下之完全模型，該圖中所呈現的趨勢以加藥量而言，當 Ca/P 莫耳比增加時，廢水中氟離子殘餘濃度相對下降，且發現當廢水中提供足夠之鈣離子濃度時，在 pH 6.5 ~ 8 的範圍內，對氟離子去除會有比較好的效果，推測原因可能為此時之鈣離子與氟離子結合情況較好。Huang & Liu (1999) 研究指出，在低 pH 情況下 ( $\text{pH} < 5$ )，不利於氟化鈣形成，反而會造成氟化鈣溶解度上升，這是因為在酸性狀態下氫離子 ( $\text{H}^+$ ) 很容易與氟離子 ( $\text{F}^-$ ) 結合而形成氫氟酸，此時氫鍵結合力強大不容易與鈣離子結合，這與本研究實驗所得結果非常吻合。

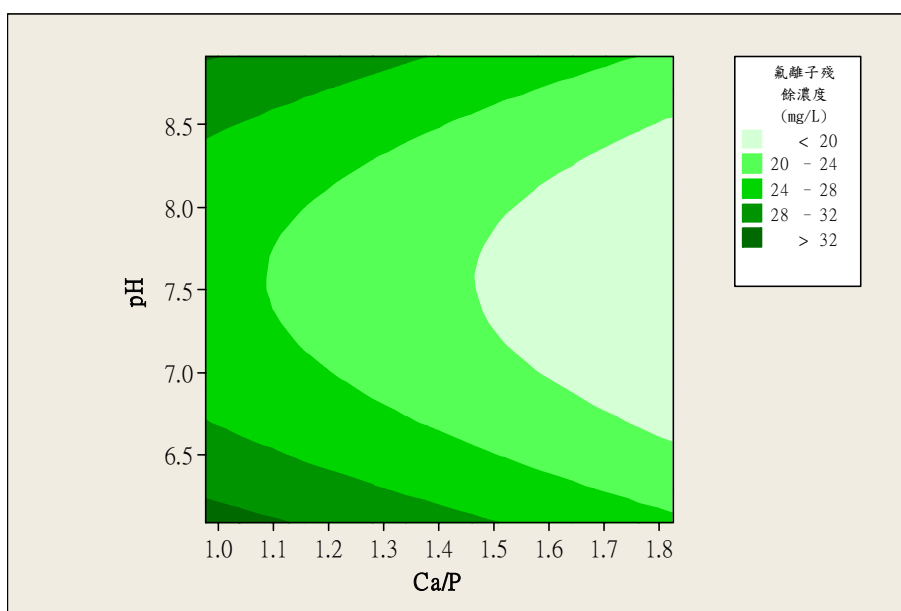


圖 4-8 以氟化鈣加藥時，氟離子殘餘濃度為 Ca/P 莫耳比對 pH 函數之等高線圖



## 2. 假設檢定與區間估計-單樣本 $t$ 方法

表 4-8 為利用 One-Sample  $t$ ，進行氯化鈣平均值分析，根據輸出結果顯示，氯化鈣藥劑除磷平均值之估計值為 55.2，而我們有信心可以確認，真正的值會落在 95% 的信賴區間內 (26.0, 84.3)。

表 4-8 One-Sample  $t$  檢定

Variable	N	Mean	StDev	SE Mean	95% CI
總磷殘餘濃度 (mg/L)	10	55.2	40.8	12.9	(26.0, 84.3)

註：信賴區間 (Confidence interval, CI)。



### 3. 加藥量及 pH 最適化探討

由於化學藥劑添加量與 pH 調整（例如酸和鹼）均會影響整體操作成本，故站在節省成本之考量下（例如：藥劑耗用量與污泥產生清除處理成本），希望在 Ca/P 莫耳比與 pH 等兩個重要影響因子，能取得最佳處理效率平衡點，並且使得混凝、膠凝化學處理單元之無機廢水出流含磷濃度可以降至 26 mg/L 以下，此時望想函數（Desirability function）提供了我們選擇最佳條件之應用。

由於本案例廠情況較為特殊，其廢水處理流程設計為化學處理在前段和生物處理在後段之系統組合方式處理；即當無機廢水系統處理完畢後，此股含磷廢水將繼續匯入下一階段之有機廢水系統中處理。本案例廠每日無機廢水處理量約為 1,550 CMD，而處理後之此股含磷廢水匯入有機廢水系統中，故其總水量約為 10,000 CMD 左右，為了使混凝、膠凝化學處理單元之無機廢水出流含磷濃度可以降至 26 mg/L 以下，以確保本案例廠總放流水含磷濃度可以降至 10 mg/L 以下之目標，故必須嚴格控制混凝、膠凝化學處理單元之除磷效能。當製程端排入含磷濃度平均值約為 130 mg/L 之廢水進入此化學處理單元時，經過該單元處理過後之廢水，其含磷濃度至少必須控制在 64 mg/L 以下，而此時之磷去除率為 51 % 左右，利用 Minitab 軟體進行望想函數值設定時，其下限值（Lower）設定為 51（磷去除率百分比）；另外為使該單元之無機廢水除磷效率能從以往平均 40 % 提升至 80 % 以上，其望想函數目標值（Target）則設定為 80（磷去除率百分比），而此時之出流水含磷濃度能達到期望目標值降至 26 mg/L 以下，詳細數據資料如表 4-9 所示。

經由上述望想函數之設定計算，得到本案例廠含磷廢水處理總有利條件  $D=1$  之最佳解，當 Ca/P 莫耳比達 1.46、pH 8 以上時，此時已達到混凝、膠凝化學處理單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 以下之目標，而當調升 pH 8.5 以上時，Ca/P 莫耳比可微幅調降至 1.21 左右之加藥量，同樣具有相同之除磷效果。本著成本支出及總放流水含磷濃度可以降至 10 mg/L 以下以及考量實廠廢水水質成份複雜（無機鹽干擾）等因素，研究者選擇以 Ca/P 莫耳比 1.46、pH 8 作為本案例廠提升混凝、膠凝化學處理單元除磷效能之操作條件。以目前本案例廠所使用之氯化鈣藥劑而言，當依據此條件操作時，可以使混凝、膠凝化學處理單元之除磷效率從以往平均 40 % 提

升至 80 % 左右，而在全廠無機廢水均達此一除磷水準之下，總放流水之含磷濃度可自目前的 40 mg/L 降至 10 mg/L 以下之水準。



表 4-9 以氯化鈣藥劑除磷時之最佳化條件

Ca/P 莫耳比	pH	磷去除率 (%)	總有利條件值 (Overall Desirability)	放流水總磷濃度 (mg/L)
0.98	6.5	11.2	0	17.9
1.0	6.5	11.8	0	17.8
1.2	6.5	17.8	0	16.6
1.4	6.5	23.9	0	15.3
1.6	6.5	29.9	0	14.1
1.8	6.5	35.9	0	12.9
1.82	6.5	36.5	0	12.8
0.98	7.0	34.6	0	13.2
1.0	7.0	35.2	0	13.0
1.2	7.0	41.2	0	11.8
1.4	7.0	47.3	0	10.6
1.6	7.0	53.3	0.08	9.41
1.8	7.0	59.3	0.29	8.20
1.82	7.0	59.9	0.31	8.08
0.98	7.5	52.7	0.06	9.53
1.0	7.5	53.3	0.08	9.41
1.2	7.5	59.3	0.29	8.20
1.4	7.5	65.4	0.49	6.98
1.6	7.5	71.4	0.70	5.77
1.8	7.5	77.4	0.91	4.55
1.82	7.5	78.0	0.93	4.43
0.98	8.0	65.5	0.50	6.95
1.0	8.0	66.1	0.52	6.83
1.2	8.0	72.1	0.73	5.61
1.4	8.0	78.2	0.94	4.40
1.46	8.0	80.0	1	4.03
1.6	8.0	84.2	1	3.18
1.8	8.0	90.2	1	1.97
1.82	8.0	90.8	1	1.97
0.98	8.5	73.0	0.76	5.44
1.0	8.5	73.6	0.78	5.31
1.2	8.5	79.7	0.99	4.10
1.21	8.5	80.0	1	4.03
1.4	8.5	85.7	1	2.88
1.6	8.5	91.7	1	1.67
1.8	8.5	97.8	1	0.45
1.82	8.5	98.4	1	0.32

註：1. 權重 (Weight) 等於 1。

2. 本表磷去除率 (%), 係為了方便與表 4-5 總磷殘餘濃度計算結果。

### 4.3. 可行控制技術總體效益分析

依據上述各項評估結果，進行重要性判斷並比較分析此最佳可行控制技術對經濟面、環保面及能源面所帶來之影響，下列將闡述說明結果：

#### 1. 經濟面影響：

依前述第 4.1 節之 BACT 流程分析步驟 3 中所得評估結果顯示，本案例廠 TFT-LCD 業為一既設且持續穩定運轉之廠房，侷限於當前環境用地與營建法規之限制，並未考慮增加任何新的廢水處理設備，而是以提升既有廢水處理系統中混凝、膠凝化學處理單元之除磷效能為考量，在未增加任何新的軟硬體設施購置成本之下，因此不會有特殊的動力輸出及能源消耗成本，最後在進行最佳可行控制技術評估總成本計算時，將不列入此部份。

#### 2. 能源面影響：

如前述第 1 點經濟面影響所述，本案例廠可行控制技術評估結果並未增加任何新的軟硬體設施購置成本，因此不會有特殊的動力輸出及能源消耗情形。

#### 3. 環保面影響：

經過前述經濟面與能源面之影響分析後，本階段進行可行性控制技術評估結果對環境所帶來之影響。由評估結果顯示，本案例廠係採用物化處理技術方式，進行全廠無機廢水之除磷功能改善，而污泥的產生（二次污染物）正是影響環境之問題點，因此本研究利用最佳可行控制技術評估，並輔以反應曲面法實驗設計，獲得本案例廠廢水處理系統之最佳操作條件，使得化學沈澱藥劑添加量及 pH 調整，都能在最佳之條件下執行，對於改善整個水體環境，能獲得相當大之助益。

為了控制本案例廠總放流水含磷濃度降至 10 mg/L 以下之目標，依照整個最佳可行控制技術評估結果執行，其總體所需成本支出，包含了化學藥劑添加費、調整 pH 藥劑費及污泥清除處理費等成本。由於此最佳可行控制技術評估結果，主要著重



於提升既有廢水處理系統之除磷效能，並未增加任何新的設備或儀器，故在總成本計算時，並不列入動力能源消耗及設備儀器之購置成本。表 4-10 為無機廢水混凝、膠凝化學處理單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 所需增加之操作成本與環境效益一覽表。由數據資料顯示，當 Ca/P 莫耳比達 1.46、pH 8 以上，或調升 pH 8.5 以上，Ca/P 莫耳比微幅調降至 1.21 之操作條件時，同樣可使該化學處理單元之出流水含磷濃度降至 26 mg/L 以下之目標，故根據本案例廠目前無機廢水每日處理量 1,550 CMD，進流水含磷濃度 130 mg/L，以 Ca/P 莫耳比 1.46、pH 8 之操作條件下，計算其總成本支出，詳如表 4-10 所示。



表 4-10 無機廢水處理單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 所需增加之操作成本與環境效益

項目	內容
CaCl <sub>2</sub>	磷進流量 = 1,550 CMD × 130 mg/L = 201.5 kg/d
	CaCl <sub>2</sub> 需用量 = 201.5 kg/d / 31 g/mole = 6,500 mole = 6,500 mole × 1.46 mole = 9,490 mole = 9,490 mole × 111 g/mole / 1,000 = 1,053.4 kg/d
	37 wt% CaCl <sub>2</sub> 需用量 = 1,053.4 kg/d / 37 wt% = 2,847 kg/d
	37 wt% CaCl <sub>2</sub> 增加量 = (2,847 - 2,500) kg/d = 347 kg/d
	總消耗費用 = 347 kg/d × 3.3 元/kg = 1,145 元/d
NaOH	液鹼增加量 = 1,550 CMD × 1,000 L/m <sup>3</sup> × 0.746 g = 1,156 kg/d
	液鹼增加費用 = 1,156 kg/d × 3.3 元/kg = 3,815 元/d
污泥處理	磷去除增加量 = 1,550 CMD kg/d × (84 - 26) mg/L = 89.9 kg/d
	乾磷污泥增加量 = 89.9 kg/d × 5.4 = 486 kg/d
	濕磷污泥增加量 = 486 kg/d / 20 wt% = 2,430 kg/d
	污泥處理增加費用 = 2.43 ton/d × 2,300 元/ton = 5,589 元/d
總費用	CaCl <sub>2</sub> 總消耗費用 + 液鹼增加費用 + 污泥處理增加費用 (1,145 + 3,815 + 5,589) = 10,549 元/d
放流水磷濃度 預估	無機廢水單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 時，則本案例廠總放流水之含磷濃度將可降低 10 mg/L 以下。
環境效益與衝擊	降低磷營養鹽排放至承受水體。 無機廢水導電度約增加 1,000 ~ 1,100 μs/cm。

註：1. Ca/P 莫耳比以 1.46 計算其加藥量。

2. 目前本案例廠之 37 wt% CaCl<sub>2</sub> 日平均用藥量約 2,500 kg/d，藥品費每公斤以 3.3 元計算。

3. 酸鹼滴定曲線顯示，pH 自 6.5 提升至 8.0 時，每公升無機廢水需添加 0.746 g 之 50 wt% 液鹼。

4. 現階段化學混凝、膠凝出流含磷濃度為 84 mg/L，污泥增加量僅計算增加之磷污泥量，不計入氫離子去除增加量。

## 第五章 結論與建議

### 5.1. 結論

本研究針對本案例廠進行含磷廢水處理系統最佳可行控制技術評估，綜合以上研究結果，可以得到以下幾點結論：

1. 從製程端實施含磷廢水濃度高、低分流處理措施及進行蝕刻機台風刀（Air Knife）材質與流動模式改善，均能有效控制並降低含磷廢水排放量。
2. 本案例廠侷限於當前環境空間與營建法規之限制，在未增加任何新的軟硬體設施且既有生物處理系統無適合碳源補充之下，應用物化處理技術作為提升混凝、膠凝化學處理單元除磷效能為最具可行之方法。
3. 以氯化鈣及氫氧化鈣化學加藥方式進行化學沈澱瓶杯試驗並輔以反應曲面法實驗設計，結果發現：（1）廢水中之氟離子存在會與磷酸根離子一同競爭鈣鹽，造成混凝、膠凝化學處理單元之除磷效率降低。（2）當廢水中之除磷效率達到一定水準狀態後，即使增加鈣鹽濃度，對於降低廢水中之磷濃度有限。（3）從反應曲面等高線圖發現 pH 對磷去除率之改變敏感度遠高於化學沈澱藥劑添加量。
4. 以添加氯化鈣藥劑，當 Ca/P 莫耳比達 1.46、pH 8 以上時，可使混凝、膠凝化學處理單元出流水含磷濃度降至 26 mg/L 以下，而當 pH 調升至 8.5 以上，此時 Ca/P 莫耳比可調降至 1.21 左右，同樣具有相同之除磷效果，依上述操作條件執行，證明可使本案例廠總放流水含磷濃度降低 10 mg/L 以下目標。

綜上所述，本研究利用最佳可行控制技術評估，並輔以化學沈澱瓶杯試驗及反應曲面法實驗設計，在經濟面、能源面及環保面之總體效益分析下，應用物化處理技術作為提升本案例廠混凝、膠凝化學處理單元之除磷效能，證明能有效降低總放流水之磷排放濃度達 10 mg/L 以下，使下游水體水質獲得明顯改善，確實達到保護水體環境之最終目標。



## 5.2. 建議

1. 針對 TFT-LCD 業而言，低濃度含磷廢水，可考量生物除磷法並嘗試利用不同的去光阻劑作為碳源，針對單一或混合之去光阻劑進行生物釋磷抑制性探討，以得到更完整之資訊。
2. 去除含磷廢水之技術和方法繁多，化學沈澱法為其中深具可行的方法之一，其對濃度較高之含磷廢水處理效果甚佳，可考量與其他處理技術配合使用，以節省成本及提高除磷效果。
3. 採用物化處理法所產生之含磷污泥，其後續處理是一大問題，可考慮採用低污泥量之流體化床法，亦可朝向磷酸鹽回收資源化方向進行深入探討。



## 參考文獻

Auling G., Pilz F., Busse H.J., Karrasch S., Streichan M., & Schon G. (1991). Analysis of the Polyphosphate-accumulating Microflora in Phosphorus-eliminating, anaerobic-aerobic activated sludge systems by using diaminopropane as a biomarker for rapid estimation of *Acinetobacter* spp. *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 3585-3592.

Bitton G. (1994). Wastewater microbiology-Role of microorganisms in biogeochemical cycles. *Wiley-Liss. New York*, 51-73.

Comeau Y., Hall K.J., Hancock R.E.W., & Oldham W.K. (1986). Biological model for enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Res. Tech.*, **20**, 1511-1521.

Diamadopoulos E., & Vlachos C. (1984). Aluminium hydrolysis effects phosphorus removal from wastewaters. *J Water Pollution Control Fed*, **56**, 1165-1172.

Douglas C. Montgomery. (1976). *實驗設計與分析* (黎正中、陳源樹譯)。台北：高立。

Derringer G., & Suich R. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, **12**, 214-219.

Fuhs G.W., & Chen M. (1975). Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. *Microbial Eco.*, **2**, 119-138.

Hodgkiss I.J., & Ho K.C. (1997). Are changes in N:P ratios in coastal waters the key to increased red tide blooms. *Hydrobiologia*, **352(1)**, 141-147.

Huang C.J., & Liu J.C. (1999). Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Wat. Res. Tech.*, **33**, 16, 3403-3412.

Harrington E.C. Jr. (1965). The Desirability Function. *Industrial Quality Control*, **21**, 494-498.

Hong Xiao. (2000). *半導體製程技術導論* (羅正忠、張鼎張譯)。台北：培生

Jiang Jia-Qian., & Graham Nigel J.D. (1998). Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by Coagulation- A review. *Environmental and Water Resource Engineering*, **24(3)**, 237-245.

Levin G.V., & Shapiro J. (1965). Metabolic Uptake of phosphorus by wastewater organisms. *J Water Pollution Control Fed*, 37, 800-821.

Mann R.A., & Baver H.J. (1993). Phosphorus Removal in Constructed Wetlands using Gravel Industrial Waste Substrata. *Wat. Sci. Tech.*, 27(1), 107-113.

Morse G.K., Brett S.W., Guy J.A., & Lester J.N. (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *Biology of Cognition*, 212(1), 69-81.

Snoeyink V.L., & Jenkins D. (1982). *Water Chemistry*, 台北：新智

Siebrich I.P., Ekama G., & Marais G.V.R. (1983). A parametric model for biological excess phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.*, 15(34), 127-152.

Satoh H., Mino T., & Matsuo T. (1992). Uptake of Organic Substrates and Accumulation of Polyhydroxyalkanoates Linked with Glycolysis of Intracellular Carbohydrates under Anaerobic Conditions in the Biological Excess Phosphate Removal Process, *Wat. Sci. Tech.*, 26 (5,6), 933-942.

Streicher M., Golecki J.R., & Sch n. G. (1990). Polyphosphate-accumulating bacteria from sewage plants with different processes for biological phosphorus removal. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 73, 113-124.

Suresh N., & Warburg R. (1985). New strategies for the isolation of microorganisms responsible for phosphate accumulation. *Wat. Sci. Tech.*, 17(5), 99-111.

友達光電股份有限公司。線上檢索日期：2007年4月6日。網址：  
<http://auo.com/auoDEV/technology.php?sec=tftProcess>

行政院環境保護署 (2004)。九十二年環境水質監測年報。水庫水質篇。

行政院環境保護署 (2007)。半導體業研磨廢水及光電業廢水水質特性分析及管制標準探討計畫，未出版。

阮復昌、莫炳祿、徐國想 (1997)。鐵系淨水劑混凝過程之電腦模擬。化學反應工程與技術，13(4)，413-418。

徐國想、阮復昌 (2001)。鐵系和鋁系無機絮凝劑的性能分析。重慶環境科學，23(3)，52-55。

郭瓊梅，陳秋楊 (1996) 。生物處理系統去除都市污水中營養鹽之研究。 **第二十一屆廢水處理技術研討會論文集**。

張尊國 (1987) 。環境污染與防治專輯-優養化問題之探討。 *科學月刊*，215。

莊達人 (2007) 。 *VLSI 製造技術*。台北：高立。

經濟部工業局 (2006) 。 *廢水處理常用化學藥劑應用手冊*。台北市：經濟部工業局。

維基百科。線上檢索日期：2007 年 4 月 6 日。網址：<http://zh.wikipedia.org/wiki/>.

