

國立交通大學工學院
碩士在職專班永續環境科技組

碩士論文

以臭氧/過氧化氫程序回收薄膜電晶體液晶顯示器產業中低
濃度有機廢水之研究:最佳操作參數之設定

Use of O₃/H₂O₂ process for the reclamation of low-level organic wastewater
in TFT-LCD industry: determination of optimal operational parameters

研究生：江岱叡

指導教授：黃志彬 教授

中華民國九十六年十一月

以臭氧/過氧化氫程序回收薄膜電晶體液晶顯示器產業中低
濃度有機廢水之研究:最佳操作參數之設定
Use of O₃/H₂O₂ process for the reclamation of low-level organic wastewater
in TFT-LCD industry: determination of optimal operational parameters

研究生：江岱叡
指導教授：黃志彬

Student : Tai-jui Chiang
Advisor : Chih-pin Huang

國立交通大學
工學院碩士在職專班永續環境科技組



Submitted to Master Degree Program of Environmental Technology for Sustainability
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
College of Engineering
November 2007
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年十一月

以臭氧/過氧化氫程序回收薄膜電晶體液晶顯示器產業中低
濃度有機廢水之研究:最佳操作參數之設定

研究生：江岱叡

指導教授：黃志彬 教授

國立交通大學工學院碩士在職專班永續環境科技組

摘 要

光電、半導體產業是政府現階段所推動「兩兆雙星」重點產業，而TFT-LCD產業因其世代演進之關係，其製程用水量已達每小時數千噸之程度，故如何回收再利用使用過之製程用水，是一非常重要之課題。本論文是以臭氧/過氧化氫之氧化程序，來處理生物難分解之清潔劑等含低濃度有機物之回收水，目的是為探討其最佳操作條件。

以臭氧結合雙氧水程序在商業上之應用稱為 Peroxone，為無須UV光源供應之氧化程序，它之去除效率受許多因素所影響，例如：pH值、臭氧劑量、反應時間、過氧化氫劑量及有機物反應初始濃度所影響。傳統之研究方法在進行特定因子分析時，常常將某因子固定而改變特定因子，如此所得到之數據要進行各因子間之相互影響及顯著性研究，卻是很困難。本實驗將採實驗計劃法，針對 O_3 、 H_2O_2 、pH及反應時間等重要參數進行評估，利用統計手法整理實驗數據，以期達到較客觀之最佳運轉條件。本研究係針對實際生產之工廠作為研究對象，故最佳化之操作參數，除依文獻所指出之理論作為研究基礎外，尚需考量企業經營之根本-成本效益，來作為最終考量之依據。

在考量其效益與成本之因素後，本工廠針對含低濃度有機物之製程回收水操作參數，共有四個操作因素，其操作參數分別如下：臭氧濃度 120 ppm、 H_2O_2 濃度 20 ppm、pH 值 10 及反應時間 3 分鐘。

關鍵字:臭氧(O_3)、液晶薄膜顯示器(TFT-LCD)、高級氧化程序(AOP)、廢水再利用。

Use of O₃/H₂O₂ process for the reclamation of low-level organic wastewater in TFT-LCD industry: determination of optimal operational parameters

student: Tai-Jui Chiang

Advisors: Chih-pin Huang

Master Degree Program of Environmental Technology for Sustainability
National Chiao Tung University

Abstract

Optoelectronics, semiconductor industries are government's key industry in the present stage. TFT-LCD industry consume DIW to a very great extent due to the generation relation of gradual progress. It has made water consumption to several kilotons of degree per hour already, so it will be serious task to reclaim wastewater. This study focused the degradation of trace organics, eg, detergent by O₃/H₂O₂ process to reclaim wastewater and investigated the optimal conditions of operation.

To combine the hydrogen peroxide solution procedure called "Peroxone" in practices with the ozone, but without UV light supplied, it is influenced by several factors, for example: pH value, ozone dosage, response time, H₂O₂ dosage and the concentrate of influent organic matter. Common approaches were to change specific factors and to fix other factors, it is, however, very difficult to clarify the results. This study I would adopt the plan law of experiment, which will assess to important parameters including O₃, H₂O₂, pH and response time. It will utilize the counting tactics to put the experimental data to get optimal condition for the operation. This study was to conduct in the full-plant scale, so that enterprises benefit as well as cost-effective would be key concerns throughout the study.

After considering benefit and cost, it will have four factors of operation in the reclamation of recycled water containing trace organic matter. The optimal conditions for operation are 120 ppm of O₃ concentration, 20 ppm of H₂O₂ concentration, pH 10 and 3 minutes of reaction time.

Key word: Ozone ; Hydrogen peroxide ; Advanced oxidizing process; Wastewater reclamation; Electricity-optical industry.

誌 謝

終於到了寫誌謝的時候，回顧兩年的研究生涯中，承蒙恩師 黃志彬教授，孜孜不倦、循循善誘的指導與教誨，其學識之淵博、涵養之深厚及對問題之見解獨到，激發我的學習潛能，傳授我寶貴的知識及經驗，使我能順利完成碩士論文之研究，特此致上最誠摯的謝意。同時，論文口試期間，承蒙 袁如馨副教授、周珊珊博士之不吝指正並賜予寶貴意見，謹此致上由衷地感謝。本研究承蒙工作上的同仁岫霖、景棠、弘仁、國蔚等鼎力支持，使研究得以充分發揮，特此表達謝忱。此外，也感謝野村微科學公司能淵、野口先生於研究期間提供極多協助及建議，亦為本論文順利完成之重要因素，謹此致上謝意。

在職專班兩年學習過程中，感謝學長姐世如、嘉真的指導與照顧；同學嘉俊、志博、啟弘、文龍、珮絹、玉華、凱如的相互砥勵；同組的夥伴日輝、傑仁、永方、明浩等以及專班優秀的同學明鋒、享星、銘駿、超鈞、景隆、姿樺、舒閔等各方面諸多協助，使我不論在課業、工作、生活上皆受益良多，尤其是班代及副班代不定期活動的舉辦，使得我更加珍惜這兩年的學習時光，特此由衷感謝。家人佩蓉、佩錦、佩錡於研究期間之關心與鼓勵，亦感激於心。同時，我甜蜜的寶貝女兒宜蓁、宜珈亦是我寫論文之餘的開心果。

最後，感謝老婆玉妃在我專班期間對家庭的付出及母親多年來的栽培與教導，僅以此論文獻給家人和所有關心我的人，願大家與我共享這份喜悅，因為有你們的參與，使我的人生更加圓滿。

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x
第一章 前言	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
1.3 研究內容.....	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 TFT-LCD 產業現況.....	4
2.1.1 TFT-LCD產業之製程簡介.....	5
2.1.2 TFT-LCD之製程廢水分類	5
2.1.2.1 無機廢水.....	7
2.1.2.2 有機廢水.....	7
2.2 低濃度有機物製程回收水所含之化學品	9
2.2.1 CF 製程所使用之化學物質.....	9
2.2.2 ARRAY 製程所使用之化學物質.....	10

2.2.3 界面活性劑的一般性質與應用.....	11
2.3 臭氧的性質與應用	16
2.3.1 臭氧的物理性質.....	16
2.3.2 臭氧在水中的溶解度.....	17
2.3.2.1 溶液溫度.....	17
2.3.2.2 臭氧壓力.....	18
2.3.2.3 溶液 pH 值.....	18
2.3.3 臭氧的生成機制與理論.....	19
2.3.4 各種氧化劑的氧化還原電位.....	21
2.4 臭氧自解機制與理論.....	22
2.5 H ₂ O ₂ /臭氧程序之理論與分解機制.....	25
2.6 溶液 pH 值的影響.....	27
2.7 臭氧與有機物的反應機制.....	28
2.7.1 臭氧分子直接發生反應.....	28
2.7.1.1 電偶極加成.....	28
2.7.1.2 親電性反應.....	28
2.7.1.3 親核反應.....	29
2.7.2 臭氧在水中形成的自由基與化合物的反應	29
2.8 實驗計劃法/田口方法介紹.....	31
2.8.1 實驗設計法概念說明.....	31
2.8.2 名詞定義.....	31
2.8.3 分析手法	33

2.8.3.1 直交表的 ANOVA 分析步驟.....	33
2.8.3.2 SN 與 S 特性判別.....	35
2.8.4 確認實驗.....	36
第三章 實驗設計與研究方法.....	37
3.1 實驗流程介紹.....	37
3.2 實驗設計說明.....	43
3.2.1 水質水量設計.....	43
3.2.2 臭氧量設計.....	44
3.2.3 雙氧水量設計.....	45
3.2.4 pH 值之調整.....	47
3.2.5 反應時間.....	48
3.2.6 多因子實驗設計.....	48
3.3 實驗儀器分析說明.....	49
3.3.1 總有機碳分析儀分析方法.....	49
3.3.2 H ₂ O ₂ 分析儀.....	49
3.3.2 pH分析儀和導電度分析儀.....	50
第四章 實驗結果與討論.....	51
4.1 單因子實驗參數.....	51
4.1.1 時間因素水準選擇.....	51
4.1.2 臭氧濃度因素水準選擇.....	53



4.1.3 雙氧水濃度因素水準選擇.....	54
4.1.4 溶液中pH值因素水準選擇.....	56
4.2 多因子實驗.....	58
4.2.1 各因素及水準設定.....	58
4.2.2 各次實驗數據初步分析.....	60
4.2.3 各因素水準顯著性分析.....	62
4.2.3.1 臭氧濃度因素分析.....	66
4.2.3.2 H ₂ O ₂ 濃度因素分析.....	67
4.2.3.3 pH 值因素分析.....	68
4.2.3.4 時間因素分析.....	68
4.2.4 綜合說明.....	69
4.3 實驗驗證.....	70
第五章 結論與建議.....	72
5.1 結論.....	72
5.2 建議.....	73
參考文獻.....	74

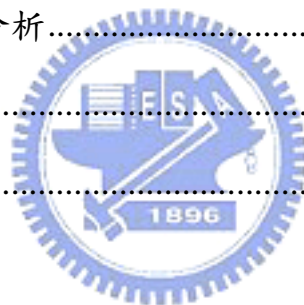


圖 目 錄

圖 2-1 TFT-LCD/COLOR FILTER 製程.....	6
圖 2-2 胺基酸型.....	11
圖 2-3 四級銨鹽型	13
圖 2-4 界面活性劑之型態.....	14
圖 2-5 臭氧之分子結構.	16
圖 2-6 水溫與分解速度的關係.....	17
圖 2-7 純臭氧在水中之溶解度(@P=1atm)	18
圖 2-8 溶液 pH 與分解速度的關係.....	19
圖 2-9 光化學法裝置.....	20
圖 2-10 水中臭氧自解流程.....	23
圖 2-11 臭氧氧化之反應機制.....	24
圖 2-12 臭氧之電偶極加成機制.....	28
圖 2-13 因素 V.S 水準.....	36
圖 3-1 某工廠之用水及回收流程	37
圖 3-2 混床樹脂吸附離子性有機酸示意.....	38
圖 3-3 高級氧化處理系統流程圖.....	39
圖 3-4 (a)臭氧產生器, (b)臭氧尾氣分解器.....	40
圖 3-5 臭氧反應槽中臭氧溶解狀況.....	41
圖 3-6 (a)回收水輸送 pump (b)臭氧反應槽.....	44
圖 3-7 (a) H ₂ O ₂ 儲存 Tank (b) H ₂ O ₂ Pump.....	46
圖 3-8 (a) TOC 分析儀 (b) H ₂ O ₂ pH 分析儀和導電度 Pump.....	50

圖 4-1	非離子性 TOC 降解情況	51
圖 4-2	含低濃度有機物之製程回收水 pH 值變化.....	52
圖 4-3	含低濃度有機物之回收水 Non-ionized TOC 殘餘率之變化...	53
圖 4-4	含低濃度有機物之回收水 Non-ionized TOC 殘餘率之變化....	56
圖 4-5	含低濃度有機物之回收水 Non-ionized TOC 殘餘率之變化...	57
圖 4-6	各因素水準之 SN 比 η 圖.....	65
圖 4-7	各因素水準之靈敏度 S 圖.....	66
圖 4-8	最佳操作條件下之 Non-ionized TOC 殘餘率變化.....	70



表 目 錄

表 2-1	彩色濾光片現像液 CD-126T 成份.....	9
表 2-2	彩色濾光片顯影劑 PD-2 成份.....	9
表 2-3	彩色濾光片顯影劑 SD-3 成份.....	9
表 2-4	彩色濾光片清洗清潔劑成份 PK-LCG44 (CF Cleaner)	9
表 2-5	彩色濾光片清洗清潔劑成份 SSolfine-9500 ^l (CF Cleaner)	10
表 2-6	彩色濾光片清洗清潔劑成份 CT- SSK (CF Cleaner)	10
表 2-7	ARRAY 顯影液 TMAH 成份(ARRAY IEX)	10
表 2-8	ARRAY 顯影液 SUNWASH LH-300 成份.....	10
表 2-9	界面活性劑之疏水基與親水基之官能基.....	13
表 2-10	臭氧的主要物理化學性質.....	16
表 2-11	臭氧在水中之溶解度.....	17
表 2-12	各種氧化劑之還原電位.....	21
表 2-13	O ₃ 直接反應與間接反應之比較.....	30
表 2-14	L9直交表.....	33
表 2-15	加入誤差因素之 L9 直交表.....	33
表 2-16	SN輔助表.....	34
表 2-17	S輔助表.....	34
表 2-18	最適條件驗證.....	36
表 3-1	系統實驗操作參數.....	43
表 3-2	臭氧產生器規格.....	45
表 3-3	H ₂ O ₂ 藥劑規格.....	46

表 3-4	NaOH 藥劑規格.....	47
表 3-5	HCl 藥劑規格.....	48
表 4-1	因素及水準選定.....	58
表 4-2	L9 實驗的配置及數據.....	59
表 4-3	各因素水準之 SN 比 η	64
表 4-4	各因素水準之靈敏度 S.....	65



第一章 前 言

1.1 研究緣起

光電、半導體產業是政府現階段所推動「兩兆雙星」重點產業，對台灣的經濟貢獻扮演著重要的角色，自來水因產業特性故消耗量非常大，在水資源相對匱乏之台灣，尤其更顯珍貴。而TFT-LCD產業因其世代演進之關係，其製程用水量已達到每小時數千噸之程度，故針對製程上所使用過之水回收再利用，將是一非常重要之課題。

在TFT-LCD光電產業中，因製程需經過一連串之薄膜、微影、蝕刻和清洗等反覆過程，它所使用之化學品非常複雜，且產生之廢水中所含之有機物有一部分是微生物無法輕易分解，因各科學園區均已要求新設廠之製程用水回收率需達85%。故實廠之作法，通常依污染物濃度及種類進行源頭分類後，會得到各種不同濃度之有機廢水，其中一股主要成份含界面活性劑之製程清洗及顯影之有機廢水約佔40%之比例。此股製程廢水量大且有機物濃度不高，但因含界面活性劑故又有生物難分解性之困擾，若不能妥善處理而冒然回至純水系統，勢必造成純水系統中逆滲透膜之阻塞，進而造成純水系統之停機。

在參考文獻資料及實廠驗證下，雖已確認此股廢水經高級氧化程序是能夠回收至純水系統再利用，但如何能讓一直為大家所詬病的臭氧利用率不佳，或運轉成本太高等問題獲得解決，則是運用此高級氧化法所需思考之重點，也唯有解決此一問題，方能使此氧化程序能順利推展運用。

1.2 研究目的

臭氧氧化之高級處理方法，可於短時間將有機物進行降解，幾乎無污染物產生。若同時調整 pH 與添加雙氧水，則可形成更多的氫氧自由基，反應時間更加縮短且所需之臭氧量亦可減少。本研究之目的，係要探討臭氧/過氧化氫之氧化程序對光電廠低濃度有機廢水之去除效率，並藉由實驗計畫法將臭氧劑量、雙氧水濃度、有機廢水之 pH 值及反應時間等四要素，作三水準之實驗分析。

根據實驗結果及運轉成本考量，提出以高級氧化法處理光電業含低濃度有機物回收水之最佳操作參數。



研究內容

本研究為探討高級氧化處理薄膜電晶體液晶顯示器產業中含低濃度有機物回收水之操作參數，並配合企業成本之考量求一較佳操作條件，整個架構主要以下面三部份進行：

1. 光電廠含低濃度有機製程回收水之採樣分析

針對廠內所使用之化學品作一調查，並對其廢水分類作一歸納，以了解其所收集之製程清洗有機廢水成份並量測其 TOC 值。

2. 調整高級氧化中各參數變化對回收水中有機物殘餘率之影響

收集文獻及目前實廠運轉資料作一基礎，然後擬定不同之操作參數，並搭配實驗計劃法，以降低實驗所需次數及判斷各參數間之顯著性，從而求得理論之最佳操作參數。

3. 考量運轉成本因素作調整並加以驗證

以上述實驗所得之參數為依據，在考量運轉成本之情況下，提出一實務上之操作參數並加以驗證其再現性。

第二章 文獻回顧

2.1 TFT-LCD 產業之現況

自從兩兆雙星之計劃被提出後，TFT-LCD 產業就成為台灣目前最具發展潛力之產業，因其應用層面非常廣泛，有行動電話螢幕、數位相機、筆記型電腦、液晶電視。在政府及業界之全力投入後，全世界之市占率已接近 50%，由其自 2004 年之後，在大尺寸世代技術逐漸成熟之情況下，各公司莫不卯足全力，進行更進一波之投資熱潮。

由於世代之演進快速，整個 TFT-LCD 產業已從早期之三點五代、四代一直到目前之七點五代，甚至八代。其所代表之意義為，世代越大其所需要之製程用水也就越多，在水資源相對匱乏之台灣，如何因應此產業之用水趨勢，實在是一非常棘手之問題。很顯然地，如何讓製程用水回收再利用，來降低缺水所造成之營運風險，已是企業無法逃避之問題。

2.1.1 TFT-LCD 產業製程簡介

TFT-LCD 即是 Thin-film transistor liquid-crystal display 的縮寫(薄膜電晶體液晶顯示器)。簡單說，TFT-LCD 面板可視為兩片玻璃基板中間夾著一層液晶，上層的玻璃基板是彩色濾光片 (Color Filter)、而下層的玻璃則有電晶體鑲嵌於上。當電流通過電晶體產生電場變化，造成液晶分子偏轉，藉以改變光線的偏極性，再利用偏光片決定畫素(Pixel)的明暗狀態。

此外，上層玻璃因與彩色濾光片貼合，形成每個畫素(Pixel)各包含紅藍綠三顏色，這些發出紅藍綠色彩的畫素便構成了面板上的影像畫面^[1]。

TFT-LCD 的三段主要的製程:

前段 Array：製程與半導體製程相似，但不同的是將薄膜電晶體製作於玻璃上，而非矽晶圓上。

中段 Cell：是以前段 Array 的玻璃為基板，與彩色濾光片的玻璃基板結合，並在兩片玻璃基板間灌入液晶(LC)。

後段 Module Assembly (模組組裝)：是將 Cell 製程後的玻璃與其他如背光板、電路、外框等各種零組件組裝的生產作業^[2]。

目前國內產業生態為自五代廠起因成本之考量，已逐漸將彩色濾光片內製化，它之主要製程如下:

光微影製程為目前生產彩色濾光片之主流，其製造方法以著色材料分散在感光性樹脂中，此一感光樹脂為負型(Negative)，在紫外線照射下經過光反應(即交鏈反應)而硬化，做反覆的塗佈、曝光、顯影、硬烤可形成 R、G、B 三色的彩色濾光器，最後再真空濺鍍 ITO 導電膜於彩色層上面^[2]。

2.1.2 TFT-LCD 製程廢水分類

由圖 2-1TFT-LCD/COLOR FILTER 製程示意可看出，在整個生產之過程中必須使用非常多種之化學品，以進行上光阻、顯影、蝕刻、剝離等製程，最後再使用超純水進行清洗等動作，故會產生各種廢水。

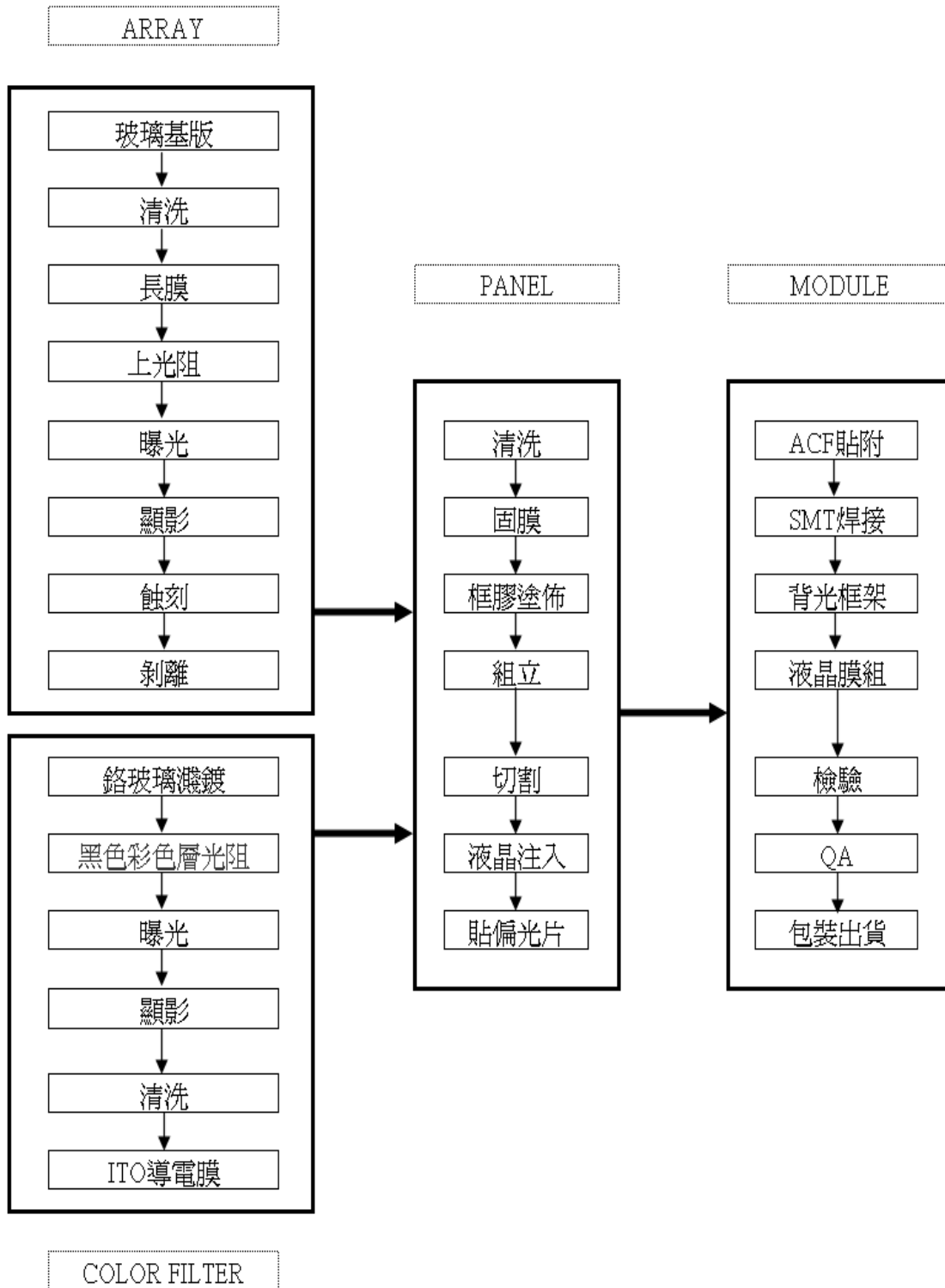


圖 2-1. TFT-LCD/COLOR FILTER 製程

依照廢水處理之原則，除非廢水源頭進行分類，否則製程廢水之回收再利用，將會事倍功半；在實際運轉之工廠之分類，大都先區分成無機廢水和有機廢水等兩大部份，而有機廢水可依其濃度之高低或有機物分解之難易，再區分為數股廢水，以下則為某一光電廠之分類實例：

2.1.2.1 無機廢水

2.1.2.1.1 酸鹼無機廢水

主要為純水樹脂塔再生所產生之酸鹼廢液，經酸鹼中和後排放。

2.1.2.1.2 氟系廢水

為乾蝕刻及薄膜製程中所使用之氣體，經 Local Scrubber 洗滌後所帶出，通常添加氯化鈣，混凝沉降後再經固液分離後排放。

2.1.2.1.3 研磨廢水:

此廢水主要來自 COLOR FILTER 之研磨製程所產生，並搭配廠務純水系統中之沙濾及活性炭之反洗廢水作回收，主要是使用混凝沉降法。

2.1.2.2 有機廢水

2.1.2.2.1 鋁蝕刻液廢水

主要為蝕刻製程所使用之蝕刻液，成分主要為硝酸、磷酸及醋酸，目前多先經過混凝沉澱後，再以生物處理後排放。

2.1.2.2.2 高濃度有機廢水

主要為 ARRAY 製程中顯影、剝離清洗及 COLOR FILTER 製程中之顯影、清洗等步驟，所使用化學品廢液。其 COD 濃度約為 1500 ppm，故大多使用生物處理法處理後排放。

2.1.2.2.3 中濃度有機回收廢水

為 ARRAY 顯影剝離製程中 RINSE 所產生之廢水，其 COD 濃度約 600 ppm 主要使用沉浸式生物薄膜，加上逆滲透膜進行回收處理再利用。

2.1.2.2.4 最終清洗廢水

主要收集製程開始前之玻璃清洗及最後清洗步驟所產生之廢水，因未接觸化學品，廢水中有機物濃度含量甚少，TOC 值通常小於 2 ppm，故通常加活性碳過濾後進行回收再利用。

2.1.2.2.5 低濃度有機物回收水

主要為清洗製程中所產生，TOC 值通常約為 15 ppm 左右，因其含有不知成份之界面活性劑及複雜之有機物成份，且水量比例龐大；在回收處理之考量上，除須思考其生物分解之難易外，尚須考量時效性，故目前係以 O₃ 來進行高級氧化處理。

2.2 低濃度有機物回收水所含之化學物質

2.2.1 CF 製程所使用之化學物質

2.2.1.1 彩色濾光片現像液

主要用於彩色濾光片製程中曝光後之清洗劑，它用來清除經曝光後之光阻，其主要成份含有碳酸鈉、碳酸氫鈉及界面活性劑，如表 2-1

表 2-1 彩色濾光片現像液 CD-126T 成份

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
Sodium Carbonate	<10	497-19-8	None
Sodium bicarbonate	<10	144-55-8	None
Surfactant	0-20	Trade Secret	None
Water	60-98	7732-18-5	None

表 2-2 彩色濾光片顯影劑 PD-2 成份

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
三乙醇胺	25-35	102-71-6	$N(CH_2CH_2OH)_3$
水	60-80	7732-18-5	H ₂ O

表 2-3 彩色濾光片顯影劑 SD-3 成份

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
界面活性劑 FW-2	0.1-1	Trade Secret	X
水	80-100	7732-18-5	H ₂ O

2.2.1.2 彩色濾光片玻璃清洗清潔劑

表 2-4 彩色濾光片清洗清潔劑成份 PK-LCG44 (CF Cleaner)

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
有機鹼	1-10	75-59-2	$(CH_3)_4OH$
螯合劑	1以下	Trade Secret	None
水	剩餘	7732-18-5	None

表 2-5 彩色濾光片清洗清潔劑成份 SSolfine-9500 (CF Cleaner)

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
丙烯甘酯	15-25	-	
環己酮	55-65	-	
芳香族碳氫化合物	15-25	-	
1,2,3-三甲基苯	10%以下	-	

表 2-6 彩色濾光片清洗清潔劑成份 CT-SSK (CF Cleaner)

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
無機物質	10-19	1310-58-3	KOH
鹼質	15-20	19X5-X-X	R-(OH)
醇醚類溶劑	29-35	10X-X-X	X
醇類	5-12	1X-59-X	R-OH
界面活性劑	8-10	12X-7X-X	X
水	8-18	7732-18-5	H ₂ O



2.2.2 ARRAY 製程所使用之化學物質

2.2.2.1 ARRAY 顯影液 (ARRAY-IEX)

表 2-7 ARRAY 顯影液 TMAH 成份 (ARRAY IEX)

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
氫氧化四甲銨	2.38	00075-59-2	(CH ₃) ₄ NHO
水	97.62	7732-18-5	H ₂ O

2.2.2.2 ARRAY 玻璃清洗清潔劑 (CLA100/200)

表 2-8 ARRAY 顯影液 SUNWASH LH-300 成份

COMPONENT	%	CAS NO	NOTE
聚氧化烯烯化烷基醚	<30	9016-45-9	None
聚氧化乙烯化烷基醚	<30	9993-06-05	None
水	40-70	7732-18-5	None

2.2.3 界面活性劑的一般性質與應用^[3~5]

界面活性劑是一種化合物的分子，它擁有容易親近油分子疏離水分子（親油性或疏水性）的烷基、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 及各級胺基等很容易親近水分子（強親水性）的根基，它的親油基與親水基之間有適當平衡。此外，雖然分子中僅有諸如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等等弱親水基而已，然其數目很多時，也同樣具有強親水基之作用。所以它們與親油基適當平衡時所形成的化合物也可以表現出界面活性劑之特性。

界面活性劑其分類可分為四大類，分別為兩性界面活性劑（Amphoteric surfactant）、非離子性界面活性劑（Nonionic Surfactant）以及離子性界面活性劑（Ionic surfactant）三種。離子性界面活性劑進一步可以再分為陽離子性界面活性劑（Cationic surfactant）和陰離子性界面活性劑（Anionic surfactant）二種。

以上各種界面活性劑之化學構造舉例說明如下：

1. 兩性界面活性劑

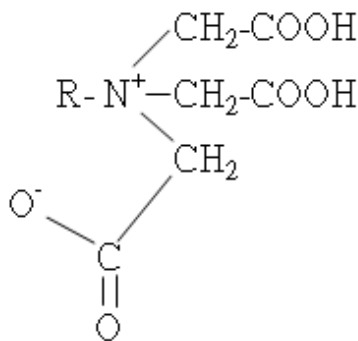
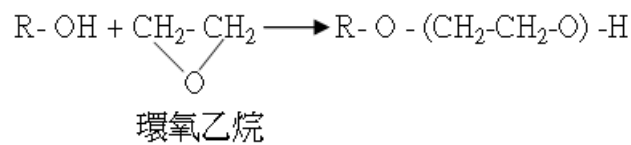


圖 2-2 胺基酸型

2.非離子性界面活性劑

(a) 聚環氧乙烷聚合類: 環氧乙烷的結合型界面活性劑 R-OH (或 RCOOH, RNH₂, RSH 和 PHOH) 等的活性氫和環氧乙烷 (ethylene oxide) 結合而成醚醇 (Ether alcohol) (R-O-CH₂-CH₂-OH)。這結合而成的一OH 化合物再繼續與環氧乙烷結合, 如此重覆結合後即可得聚乙二醇化合物。



(b) 多元醇的脂肪酸酯型結合物: 一個分子中含有多數-OH 基之多元醇, 如乙二醇之部分-OH 基酯化以後, 即成為界面活性劑。

(c) 醯胺類: 烷基醯胺類(Cocamidopropyl Betaine), 主要官能基為 R-CONH-

為一低刺激性起泡劑。

3 離子性界面活性劑

(a) 陰離子性界面活性劑:

主要有烷基磺酸鹽 (alkylsulfonate) (RSO₃⁻Na⁺), 如 A.B.S 及 D.B.S. 等合成清潔劑而高級脂肪酸鹽 (RC-OO-Na⁺) 肥皂亦是屬於陰離子界面活性劑之一種, 再者高級醇之硫酸酯鹽 (ROSO₃⁻Na⁺) 亦屬之。

(b) 陽離子性界面活性劑:

第一級胺鹽 (Primary amine salt) $R-NH_2H^+Cl^-$ 及第四級銨鹽 (Quaternary ammonium salt) 均屬於此類型

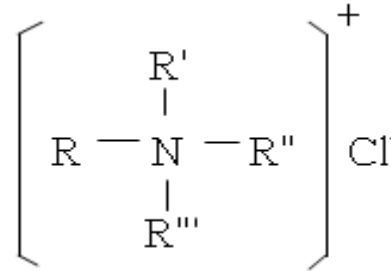


圖 2-3 四級銨鹽型

由以上敘述可知構成界面活性劑之疏水基與親水基有非常多之種類，可由下面表 2-9 得知。

表 2-9 界面活性劑之疏水基與親水基之官能基^[6]

疏水性原子團		親水性原子團	
脂肪酸基	$R-COO-$	羧基(脂肪酸基)	$-COOH$
脂肪酸醯胺基	$R-CONH-$	氫氧基	$-OH$
脂肪族醇基	$R-O-$	硫酸基	$-SO_3Na$
脂肪族胺基	$R-NH-$	硫酸酯基	$-O \cdot SO_3Na$
順丁烯二酸酯基	$R-OOC-CH-$	銨基	$-N\equiv$
	$R-OOC-CH_2$	氰基	$-CN$
酮基	$R-CO-CH_2-$	硫代基	$-SH$
		鹵素基	$-Cl -Br$ 等
(R 為鏈烷系碳鏈，碳 8~10 以上)		(Na 改為 K，NH ₃ 及其他鹼基)	

界面活性劑水溶液之表面張力、滲透壓、密度、導電度及清潔力等物理常數時，在其濃度變化至某一數值時會突然呈現轉折現象，此濃度稱之為臨界濃度，而各種界面活性劑有其不同之臨界濃度。在微胞 (Micelles) 理論中：當界面活性劑的濃度很小的時候，其方向是非常雜亂無章（如圖 2-4 (a)圖），在某一濃度以上時，分子才會聚成一小集團稱為微胞。在界面活性劑溶於油中時，親水基向內，親油基外展以便和油接觸（如圖 2-4 (b)圖）。而在界面活性劑溶於水中時，其親油基向內集成一團球狀，而將親水基向外伸展以便和水接觸（如圖 2-4 (c)圖）。

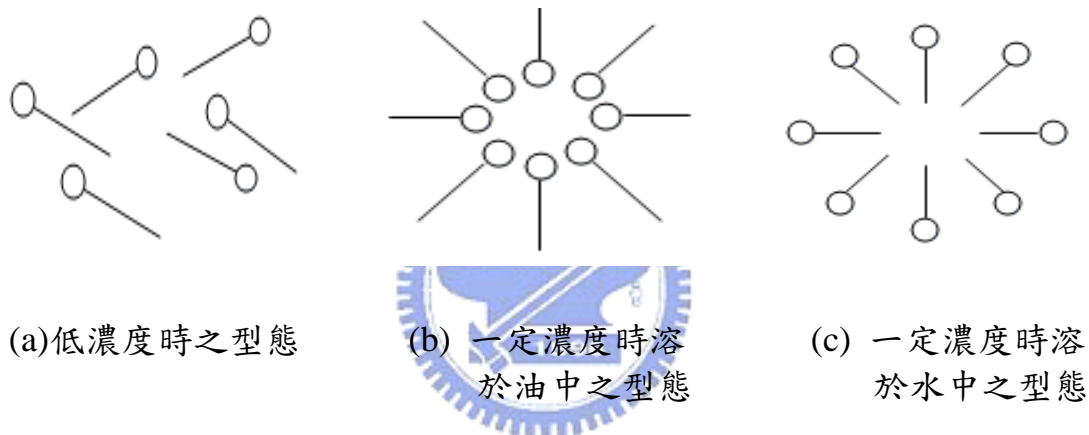


圖 2-4 界面活性劑之型態

界面活性劑在水中時，親水基是露在外面而疏水基則是內縮在內側，形成一個類似油槽狀之泡泡，它不但可溶解不能溶於水的非極性油類，亦可溶解染料或其他的有機化合物，這是界面活性劑之溶化現象；但如果繼續把油脂類之溶液加入此含有界面活性劑之水溶液中，則會慢慢變成混濁狀態，此稱為乳化現象。而乳液繼續加入界面活性劑，則混濁的乳液就可變成透明的溶化液。

總之，界面活性劑係一能使液體之表面張力大幅度降低，而顯示出清潔、分散、濕潤、滲透、乳化等作用之物質。主要功能為清潔作用、起泡

作用、分散作用及溶化作用等，分別應用於為肥皂、工業用清潔劑、家庭用清潔劑、靜電防止劑、染料分散劑。而其長碳鏈之特性，使其無法讓生物於短時間輕易分解，因此使用高級氧化法是一可考慮之選擇。



2.3 臭氧的性質與應用

2.3.1 臭氧的物理性質^[7]

臭氧，係於西元 1785 年首先由荷蘭科學家 Van Marum 所發現是一種具有刺激性特殊氣味的不穩定氣體，分子架構如圖 2-5 所示。它可在地球同溫層內光化學合成，但是在地平面上僅以極低濃度存在。

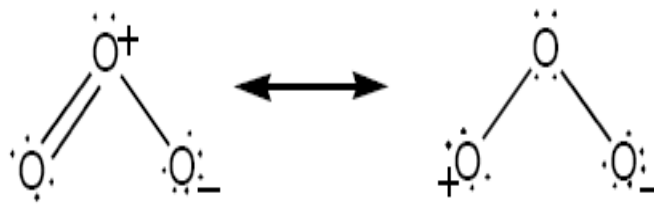


圖 2-5 臭氧之分子結構

在常溫下，臭氧為藍色氣體；不過，除非是相當濃的氣體，否則藍色並不明顯。

表 2-10 臭氧的主要物理化學性質^[8]

分子式	O ₃	分子量	48
形成	光化反應，高壓放電		
熔點 (760 mmHg/°C)	-192.5±0.4	氣體密度 (0°C) /(g/L)	2.144
沸點 (760 mmHg/°C)	-111.9±0.3	蒸發熱 (-112°C) /(J/L)	316.8
臨界溫度 /°C	-12.1	臨界密度 /(g/ml)	0.437
臨界壓力/atm	54.6	固態臭氧密度(77.4K)/(g/cm ³)	1.728
臨界體積 (cm ³ /mol)	111	液態熱容 (90~105K) /(cal/k)	0.425+0.0014x (T-9)
還原電位(volt)	2.07	半衰期	41min(pH 7.6)

資料來源(Langlais et ,1991)

2.3.2 臭氧在水中的溶解度

臭氧和其他氣體一樣，在水中的溶解度亦符合亨利定律，即在一定溫度下，任何氣體溶解於已知液體中的重量，將與該氣體作用在液體上的分壓成正比，而亨利常數的大小只是溫度的函數，與濃度無關。

2.3.2.1 溶液溫度

在不同的溫度的水溶液中，臭氧於水中有著不同的溶解度。由表 2-11 可看出，水溶液溫度越低，臭氧溶解度就越高。

表 2-11 臭氧在水中之溶解度^[7]

氣體	密度 (g/L)	溫度 /°C			
		0	10	20	30
O ₂	1.492	49.3	38.4	31.4	26.7
O ₃	2.143	641	520	368	233
空氣	1.2928	28.8	23.6	18.7	16.1

而在圖 2-6 中更可看出在溫度較低之溶液中臭氧之自解速度將變慢。

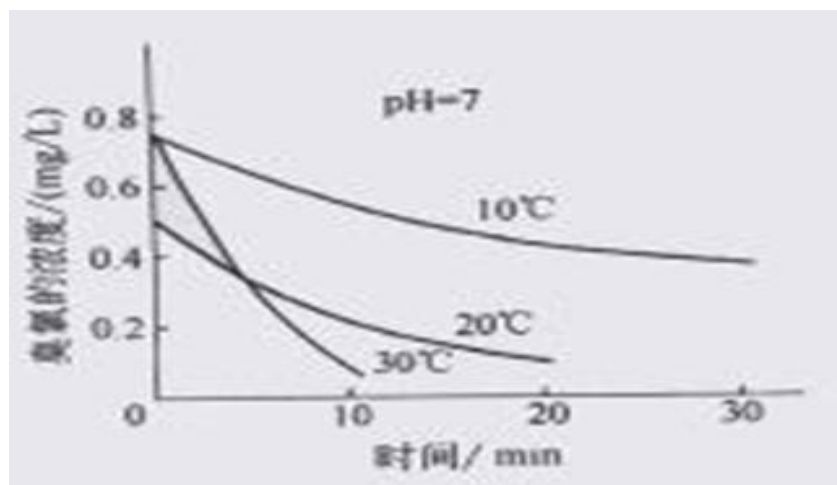


圖 2-6 水溫與分解速度的關係^[7]

2.3.2.2 臭氧壓力

在圖 2-7 可看出 100% 之臭氧，在標準狀態下(1 atm, 25°C)其水中溶解度可達 580 ppm。

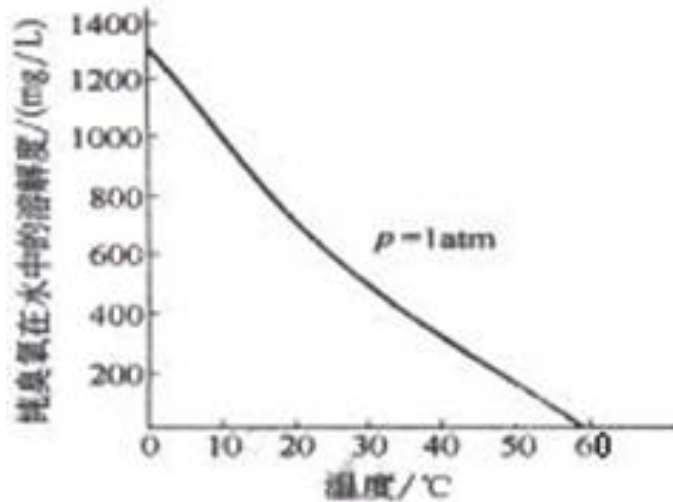


圖 2-7 純臭氧在水中之溶解度(@P=1 atm)^[7]

在實際應用上，臭氧均由空氣經高壓放電而來，本工廠所使用之臭氧產生器其所佔之重量百分比約為 10%。因此，當水溫為 25°C 和壓力 1.6 Kg/cm² 時，將這種臭氧化空氣加入水中，臭氧的飽和溶解度只有 92.3 ppm。

2.3.2.3 溶液 pH 值

臭氧在水中非常不穩定，它很容易分解成較穩定的狀態。它的半衰期亦受水中 pH 值的影響，在鹼性的環境下其穩定度非常低，因而自解反應極為快速。由圖 2-8 可看出，在溫度 20°C/pH 值為 9 的情況下，濃度 0.5 ppm 的臭氧溶液半衰期，約僅有數分鐘。

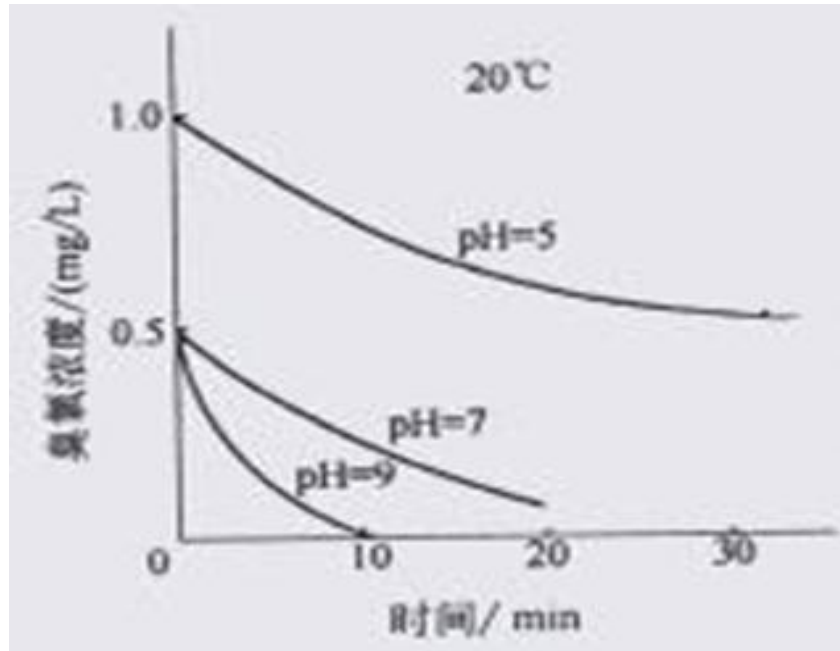


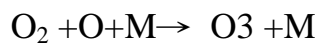
圖 2-8 溶液 pH 與分解速度的關係^[7]

為提升臭氧利用率，水處理過程中會要求臭氧分解得慢一些，但為了減輕臭氧對環境的污染，則會要求處理後尾氣中的臭氧快速分解。



2.3.3 臭氧的生成機制與理論

臭氧生成的機制是提供足夠的能量，將通入的氧分子裂解成原子態的氧，氧原子再和其餘氧分子結合形成臭氧分子。



M — 存在的任何惰性物體，如氮、二氧化碳氣體分子等。

目前臭氧的製造方式有以下三種：

1.光化學法：

通常是利用波長介於175 nm ~ 200 nm 之低壓紫外光，將空氣中氧分子解離形成臭氧。UV法產生臭氧的優點是對濕度、溫度不敏感，此方式可透過燈功率線性控制臭氧濃度、產量。

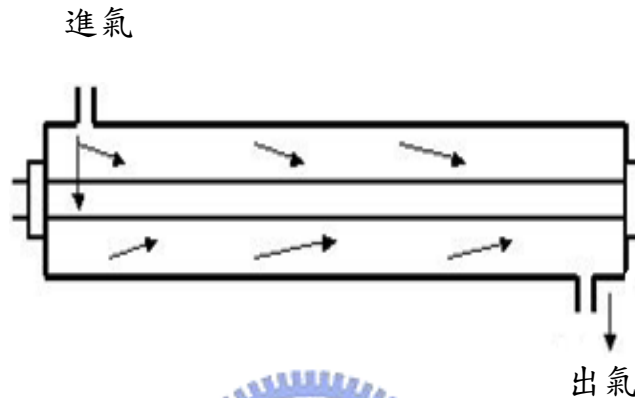


圖 2-9 光化學法裝置

2.電暈放電法(corona discharge)：

電暈放電合成臭氧是目前世界上應用最多的臭氧製造技術，此技術能夠使臭氧產量單台達 500 kg/h 以上。

電暈放電式是將乾燥的含氧氣體通入二電極板間，再通以3 KV以上的高電壓，對應電極中間會產生電子來衝擊通過之氧分子以產生臭氧。此方式所生成之臭氧量會受進氣的含氧濃度、溼度、供電量和冷卻系統的影響。常用的原料氣體有：富氧空氣或含有氮、二氧化碳及其他惰性稀釋氣體的含氧混合氣體。

3. 電化學法：

是利用直流電源電解含氧電解質，進而產生臭氧氣體的方法，近期已有使用純水電解而得到 14 %以上的高濃度臭氧，電解法臭氧發生器具有臭氧濃度高、成分純淨、在水中溶解度高的優勢。

2.3.4 各種氧化劑之氧化還原電位

O₃水溶液中加入H₂O₂會顯著加快臭氧之自解而產生OH·自由基，可增加對物質之反應性。有關臭氧與常使用的氧化劑還原電位（reduction potential）之比較列於表2-12。由表2-12可知氧化力最高為F₂，再來就是氫氧自由基，可藉由臭氧加H₂O₂的方式生成。

表2-12 各種氧化劑之還原電位

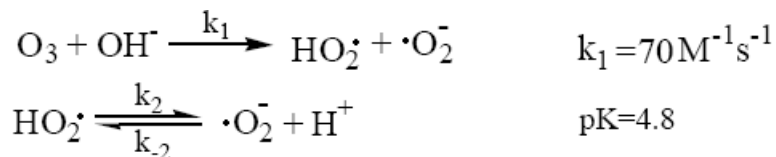
氧化劑	還原電位(volt)
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	3.06
OH· (hydroxyl radical)	2.80
O· (atomic oxygen)	2.42
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1.36
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0.4

資料來源：(Prengle ,1978)^[9]

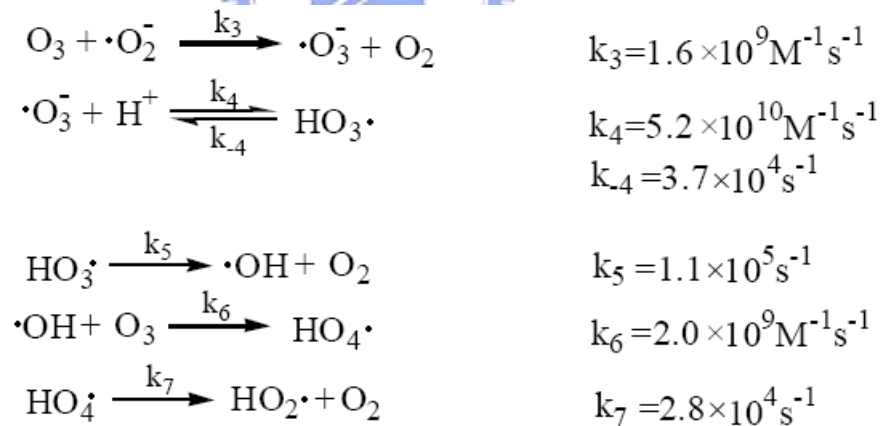
2.4 臭氧自解機制與理論

臭氧由於氧化性強，非常不穩定，極易與其他物質反應，因此在水中很容易進行自解反應使狀態趨於穩定。臭氧自解機制最早由Weiss所提出，臭氧在水溶液中的自解機制共包含有起始步驟、傳播步驟以及終止步驟等的自由基連鎖反應。而目前較被廣泛接受的機制為Hoigné等人^[10]所提出。其機制如下：

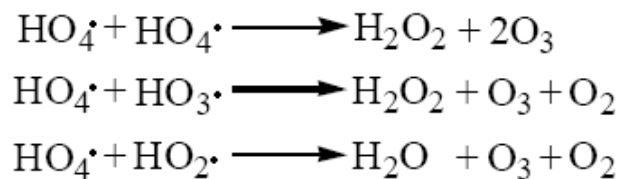
(1). 起始步驟



(2). 傳播步驟



(3). 終止步驟



由上述反應可看出，其自解機制主要是臭氧受到催化劑-氫氧根離子的作用，而產生一連串之鏈鎖反應並形成氧化力更強的自由基，因此臭氧自解速率會隨溶液的pH 值升高而加快。在Stachelin^[11] 隨後的研究中亦有相同之結果。

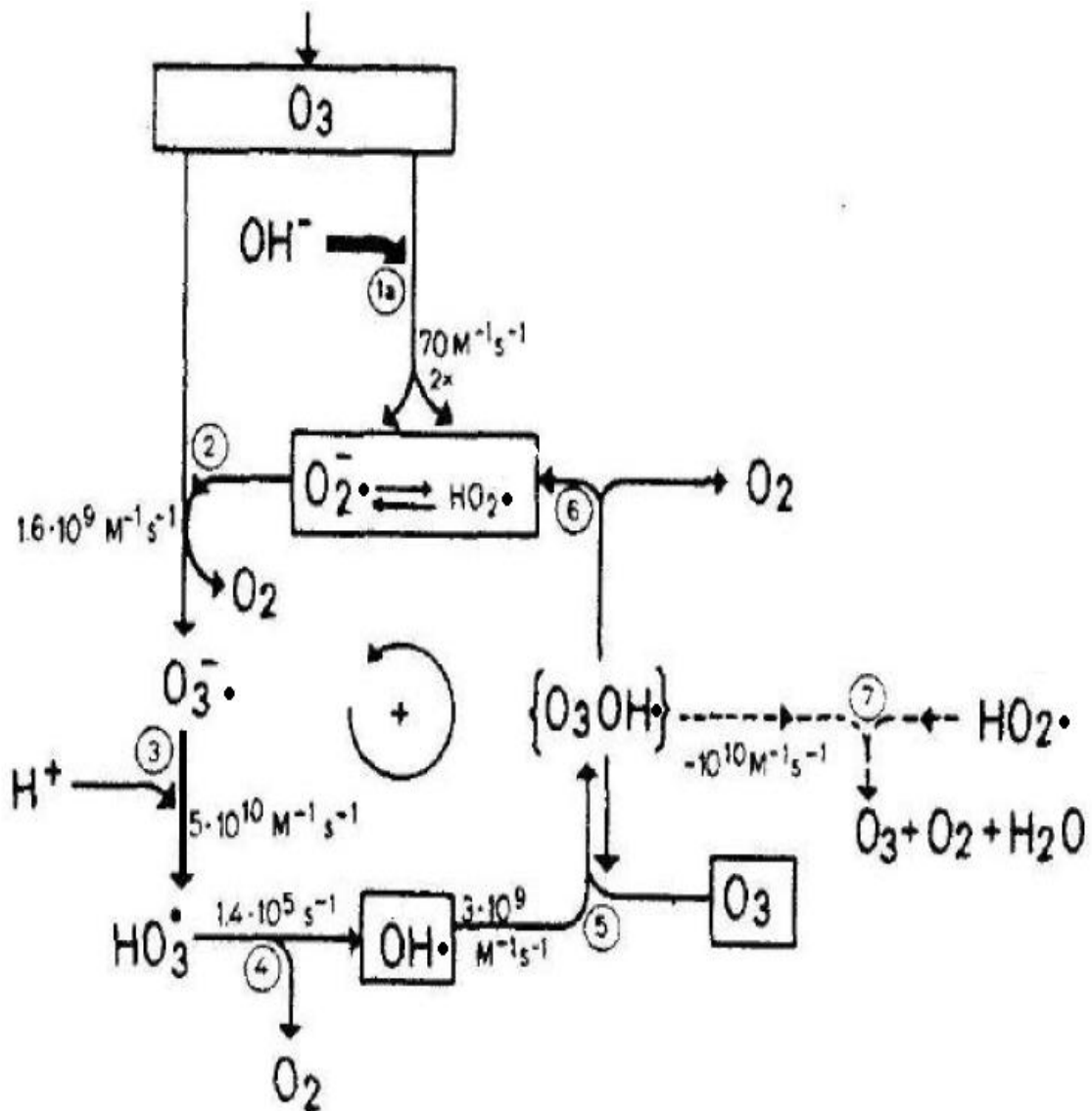


圖 2-10 水中臭氧自解流程(Stachelin,1985)^[11]

初始之水溶液中若pH 值較高，則氫氧根離子會加速臭氧分解，因此水中臭氧之濃度會較低，但因產生氧化力更強之自由基故與水中有機物的反應速率會較快；反之，在pH 值較低時，臭氧之自解速率較慢，產生氧化力更強之自由基變少故與水中有機物的反應速率會較慢。在Rice^[12]之研究中亦指出，臭氧氧化程序可分為直接反應與自由基的間接反應，其反應途徑如圖2-11所示

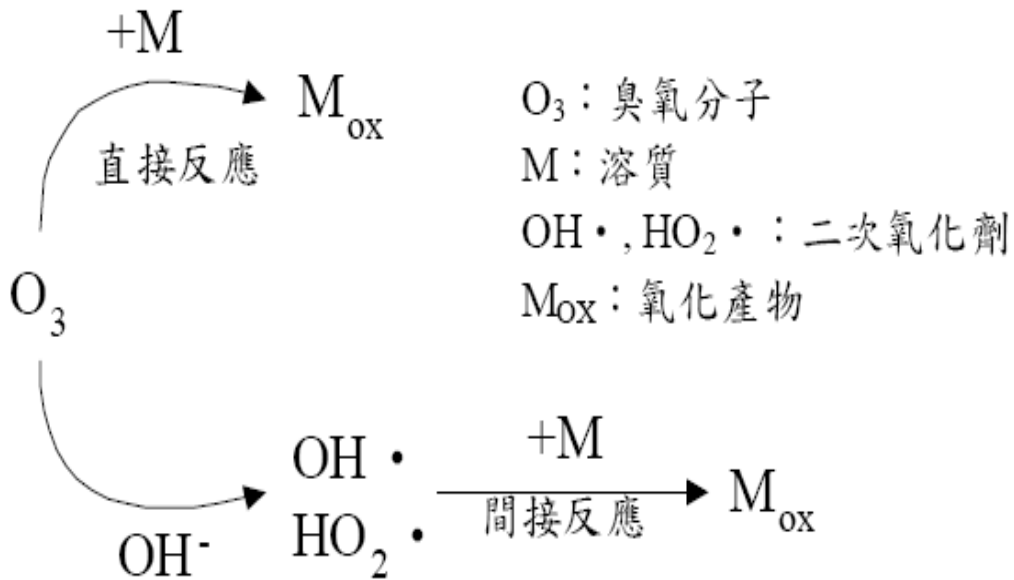


圖 2-11 臭氧氧化之反應機制(Rice,1997)^[12]

- (1) 臭氧分子直接與溶質(M)反應。
- (2) 臭氧分解成二次氧化劑(secondary oxidant)，形成氧化力更強自由基($OH \cdot$ 和 $HO_2 \cdot$)。
- (3) 二次氧化劑與溶質發生後續反應。

2.5 H₂O₂/臭氧程序之理論與分解機制

Langlais等提出^[8]，臭氧的自解反應可用增加與水中OH⁻離子反應生成的HO₂⁻離子而顯著加快，因為當溶液中存在H₂O₂後會有下列反應式之進行：



因HO₂⁻的增加而使O₃的自解反應速率加快，故在O₃水溶液中加入H₂O₂會明顯加快臭氧分解產生OH·自由基。

但Beltran^[13]在針對硝基苯（NB）和2,6-二硝基甲苯（DNT）的O₃氧化程序中發現，過多的H₂O₂對硝基苯與2,6-二硝基甲苯的分解反應，反而有抑制之作用。他提出可能是因為H₂O₂產生了過多的OH·，在無法完全反應之狀況下，過多的OH·相互碰撞又回復到H₂O₂的狀態，而使OH·氧化有機物之機率降低，此時H₂O₂係變成扮演抑制劑之角色，故H₂O₂之添加應有一最佳操作條件。

在Glaze^[14]的研究中亦指出，當溶液中的氫氧自由基濃度過高時，系統中H₂O₂產生自由基氧化有機物的反應並非主要反應，因為·OH多被H₂O₂捕捉，故H₂O₂的添加量會有一最佳的劑量範圍。

Mokrini^[15]在以O₃/UV/H₂O₂系統研究酚的去除率：不論在鹼性或中性、酸性的條件下，酚的去除率都會隨著系統中添加的H₂O₂的劑量增加而增加，但是H₂O₂的劑量增加有其一定程度時，濃度太高時，去除率反而會稍微降低。

陳惠雯^[16]的研究指出除了H₂O₂的劑量、目標有機物的性質、初始濃

度及溶液的pH 值之外，影響 H_2O_2 參與反應的因素還有水溶液中的溫度、溶氧量和水體的種類等。

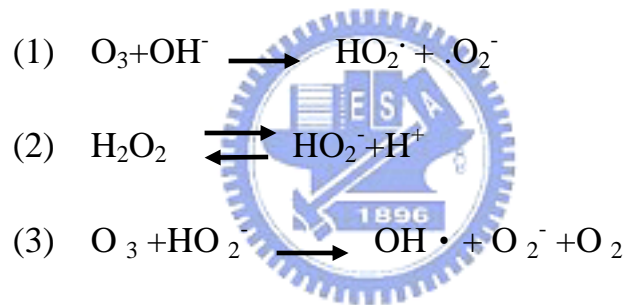
吳仲平^[17]在以臭氧處理2,4-二胺基甲苯之研究指出：添加雙氧水對TOC 的去除也有促進效果，但是 H_2O_2 劑量從 $2.68 \times 10^{-5} \text{ M}$ 上升到 $2.68 \times 10^{-2} \text{ M}$ 對去除率增加不甚明顯。

在Roche等學者^[28~31]之研究中亦有針對過氧化氫/臭氧之比例作一探討，其結論為：依不同之有機物質， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 的劑量比，介於0.2~1時會有較佳之處理效果。



2.6 溶液 pH 值的影響

Chen 和 Kuo^[18]在甲苯使用 O₃/H₂O₂ 氧化程序分解過程中發現：在鹼性條件下，甲苯的分解反應為自由基氧化機制，是間接氧化機制；但在酸性時(pH 2~5.4)，甲苯的分解反應幾乎與 H₂O₂ 濃度無關，是 O₃ 直接氧化機制。甲苯在鹼性時的 O₃/H₂O₂ 分解速率顯著加快，它是由於 OH⁻ 的增加使的 H₂O₂ 的分解加快，產生了更多的 HO₂⁻ 進而產生了大量的 OH· 自由基，如式(1)~式(3)。然而，Brunet^[19]的研究中指出，在強鹼性的溶液中，自由基 OH· 會很快離解為反應性較差的 O₂⁻ 離子，導致 O₃ 的利用率下降，較適宜 pH 值應為 9~11。



另外 Beltrán^[13] 等人在研究多環芳香烴 (PAHs) 的臭氧化中 (pH 2~12)，pH 提高對 fluorene 有助於臭氧化的速率，但對於 acenaphthene 和 phenanthrene 兩者而言，臭氧化的速率和 pH 並沒有關係。

林永璋^[20] 研究亦指出：不論是在臭氧/紫外光程序或是臭氧程序中處理 EDTA 水溶液，在不同 pH 值下實驗結果顯示，鹼性條件下反應速率及完全礦化效果皆較中、酸性條件好，這是因為在鹼性環境中臭氧比較容易經由反應生成氫氧自由基，氫氧自由基的氧化能力比起臭氧更強，更容易將有機物給氧化去除。

2.7 臭氧與有機物的反應機制

臭氧與有機物的反應機制有兩種方式：一為臭氧分子直接發生反應，另一為臭氧在水中形成的自由基與化合物的反應分別說明如下：(Langlais, 1991)^[8]

2.7.1 臭氧分子直接發生反應

由圖2-14 的臭氧共振結構看出，臭氧分子可以是電偶極 (dipole)、親電子劑或親核劑，故其反應機制如下：

2.7.1.1 電偶極加成 (Criegee mechanism)：

臭氧分子容易與不飽和鍵反應形成電偶極加成而發生臭氧化物(ozonide)而後更進一步分解成醛類或酮類及兩性離子。

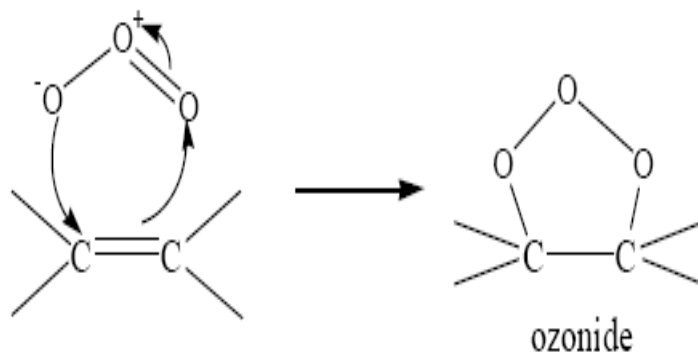


圖 2-12 臭氧之電偶極加成機制

2.7.1.2 親電性反應 (electrophilic reaction)：

親電性反應受限於分子中電子密度故僅在電子強度較高的位置才會發生反應，特別是某些芳香族化合物。若在環上面有供應電子的取代基，如 -CH₃、-NH₂、-OH 等，則在其鄰位 (ortho)、對位 (para) 的位置上容易

與發生臭氧分子反應。相反地，若是具有拉電子的取代基，如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等，則較不易與臭氧反應。

2.7.1.3 親核反應 (nucleophilic reaction) :

親核反應主要發生在分子中電子密度小的位置，大部分是接有拉電子取代基的碳上面。

總之，臭氧分子直接反應具有高度的選擇性，只會發生在不飽和脂肪族或芳香族以及某些具有特定官能基的分子上。

2.7.2 臭氧在水中形成的自由基與化合物的反應：

臭氧在水中會受氫氧根離子催化而自解產生氫氧自由基 ($\text{OH}\cdot$)，由於氫氧自由基有著非常高的氧化力 (氧化電位 = 2.80 V)，故自由基與化合物的反應幾乎無任何選擇性，而自由基與有機物的反應主要有三種機制 (Huang, 1993) ^[21]。

2.7.2.1 脫氫反應 (hydrogen abstraction)

2.7.2.2 氫氧基加成 (hydroxy addition)

2.7.2.3 電子轉移 (electron transfer)

表2-13 可看出臭氧之直接反應機制與間接反應機制在反應條件、作用機制、選擇性及氧化產物均有所不同，但很顯然間接反應機制有較強的氧化能力及無選擇性，故對難分解之有機物之處理需要使用間接反應機制。

表2-13 O₃直接反應與間接反應之比較

項目	直接反應	間接反應
氧化劑	臭氧分子(O ₃)	氫氧自由基(OH·, HO ₂ ·)
氧化力	強	較強
反應 pH	酸性、中性(pH≤7)	鹼性(pH>7)
反應速率	慢	快
作用機制	電偶極加成 親電子反應 親核反應	親電子加成 脫氫反應 電子轉移
選擇性	1.未飽和芳香族、烯類、簡單胺類 2.具羥基(OH)、胺基(NH ₂)、甲氧基(OCH ₃)等官能基的化合物 3.非極性與微極性分子	無
氧化產物	醛類、酮類、羧酸極性分子	醛類、酮類、羧酸、醇類
一次氧化產物生成	易	不易

資料來源(范姜仁茂, 2001)^[22]

2.8 實驗計劃法/田口方法介紹^[24]

2.8.1 實驗設計法概念說明

一般的實驗設計係以固定其他要因，而僅改變一要因來進行實驗，如此一來若其他要因改變，則實驗結果也就不一樣；另一實驗方法係把所有要因進行排列組合，如此雖可得所有要因之交互作用，但也因次數變大而使實驗難以負荷。本實驗將以 D.O.E.^[23](Design Of Experiments)實驗設計法做為架構，採直交表實驗方法以同時解決上述兩方法之缺點，第一階段先以文獻中所提之要因作為最佳操作條件中之顯著因子，並進行各顯著因子水準之選取。第二階段最主要目標為針對顯著因子找出其工作區間，實驗的數據是利用 S/N 比及 S 比的運用，既能縮小變異，又能調整中心值的落點，追求最佳操作條件，但最後配合最低操作成本來有效處理有機廢水為目標。

實驗計劃法〔 D. O. E—Design Of Experiments 〕係美國人 R.A.Fisher 於 1923 年所創始，應用在農業上。田口玄一博士將此一方法轉往工業產品之應用，美國人又稱其為田口方法〔 Taguchi Method 〕。在實務上，田口品質工程早已不再以實驗計劃法中統計學的概念為主軸，而改使用便捷的 S/N 比處理，故本研究之數據判斷亦將以此手法進行，以節省研究所需之人力物力，同時又可讓整個實驗之可靠性提昇。

2.8.2 名詞定義:

2.8.1.1 特性值：通常以數值型式作分類，可分為計數值與計量值。

(1) 計數值：量測數據為不連續量，一般用 ”個 ”或 ”台 ” 。

(2) 計量值：量測數據為連續量，例如 pH、時間、濃度。

2.8.1.2 因素：會影響結果的要因(參數) 。

(1) 控制因素：可由實驗時變更之要因，用以得到最佳化之操作條件。

(2) 誤差因素：無法於實驗實變更之要因，或變更時需要付出很高之成本，例如環境溫度對廢水處理之成效。

2.8.1.3 水準：因素在能夠被設定之可能範圍內，取得數個不同之設定值，而該設定值稱為水準。常用之水準有：

(1) 2 水準：一般用於非連續之因素

(2) 3 水準：通常用於連續之因素

2.8.1.4 直交表：藉由各要因在實驗中出現相同次數，以平衡該要因的影響。

例如 $L_9(3^4)$ ，L 代表 L 形直交表，9 代表需作 9 次實驗，3 代表 3 水準，4 代表可設置 4 要因。

表 2-14 L9 直交表

NO	要因				結果
	A	B	C	D	Y
1	A1	B1	C1	D1	Y1
2	A1	B2	C2	D2	Y2
3	A1	B3	C3	D3	Y3
4	A2	B1	C2	D3	Y4
5	A2	B2	C3	D1	Y5
6	A2	B3	C1	D2	Y6
7	A3	B1	C3	D2	Y7
8	A3	B2	C1	D3	Y8
9	A3	B3	C2	D1	Y9

2.8.3 分析手法

2.8.3.1 直交表的 ANOVA 分析步驟

步驟一：將誤差因素加入直交表內。

步驟二：針對每一實驗進行平均數及差異數之計算。

步驟三：製作輔助表以便了解每一要因之不同水準對特性值的影響程度。

表 2--15 加入誤差因素之 L9 直交表

NO	要因				誤差因素			SN	S
	A	B	C	D	N1	N2	N3		
1	A1	B1	C1	D1	Y11	Y21	Y31	SN1	S1
2	A1	B2	C2	D2	Y21	Y22	Y32	SN2	S2
3	A1	B3	C3	D3	Y31	Y23	Y33	SN3	S3
4	A2	B1	C2	D3	Y41	Y24	Y34	SN4	S4
5	A2	B2	C3	D1	Y51	Y25	Y35	SN5	S5
6	A2	B3	C1	D2	Y61	Y26	Y36	SN6	S6
7	A3	B1	C3	D2	Y71	Y27	Y37	SN7	S7
8	A3	B2	C1	D3	Y81	Y28	Y38	SN8	S8
9	A3	B3	C2	D1	Y91	Y29	Y39	SN9	S9

計算公式

$$St = \sum Y_i^2 \quad \dots\dots\dots \text{公式 (1)}$$

$$Sm = (\sum Y_i)^2 / n \quad \dots\dots\dots \text{公式 (2)}$$

$$Se = St - Sm \quad \dots\dots\dots \text{公式 (3)}$$

$$Ve = Se / fe \quad \dots\dots\dots \text{公式 (4)}$$

$$Fe = Ft - Fm \quad Ft = n \quad Fm = 1 \quad \dots\dots\dots \text{公式 (5)}$$

$$S = 10 \log(Sm - Ve) / n \quad \dots\dots\dots \text{公式 (6)}$$

$$SN = 10 \log[(Sm - Ve) / (nx Ve)] \quad \dots\dots\dots \text{公式 (7)}$$

表 2-16 SN 輔助表

SN	A	B	C	D
1	a1	b1	c1	d1
2	a2	b2	c2	d2
3	a3	b3	c3	d3

表 2-17 S 輔助表

S	A	B	C	D
1	a1	b1	c1	d1
2	a2	b2	c2	d2
3	a3	b3	c3	d3

其中關於 SN

$$a1 = (SN1 + SN2 + SN3) / 3 ; a2 = (SN4 + SN5 + SN6) / 3 ; a3 = (SN7 + SN8 + SN9) / 3$$

$$b1 = (SN1 + SN4 + SN7) / 3 ; b2 = (SN2 + SN5 + SN8) / 3 ; b3 = (SN3 + SN6 + SN9) / 3$$

$$c1 = (SN1 + SN6 + SN8) / 3 ; c2 = (SN2 + SN4 + SN9) / 3 ; c3 = (SN3 + SN5 + SN7) / 3$$

$$d1 = (SN1 + SN5 + SN9) / 3 ; d2 = (SN2 + SN6 + SN7) / 3 ; d3 = (SN3 + SN4 + SN8) / 3$$

其中關於 S

$$a1=(S1+S2+S3)/3 ; a2=(S4+S5+S6)/3 ; a3=(S7+S8+S9)/3$$

$$b1=(S1+S4+S7)/3 ; b2=(S2+S5+S8)/3 ; b3=(S3+S6+S9)/3$$

$$c1=(S1+S6+S8)/3 ; c2=(S2+S4+S9)/3 ; c3=(S3+S5+S7)/3$$

$$d1=(S1+S5+S9)/3 ; d2=(S2+S6+S7)/3 ; d3=(S3+S4+S8)/3$$

2.8.3.2 SN 與 S 特性判別

- (1) 望小特性：特性值越小越好。
- (2) 望大特性：特性值越大越好。
- (3) 望目特性：特性值有一定之目標。
- (4) 零點望目特性：特性值具有正負且零為最佳。

由表 2-16 和 2-17 可得到 SN 及 S 值，將其以圖形表示後可得到如下之簡圖，而 SN 值代表變異，值越大代表變異越小；S 代表特性值，需依問題之屬性如望大或望小特性來選尋找各因素所需水準。

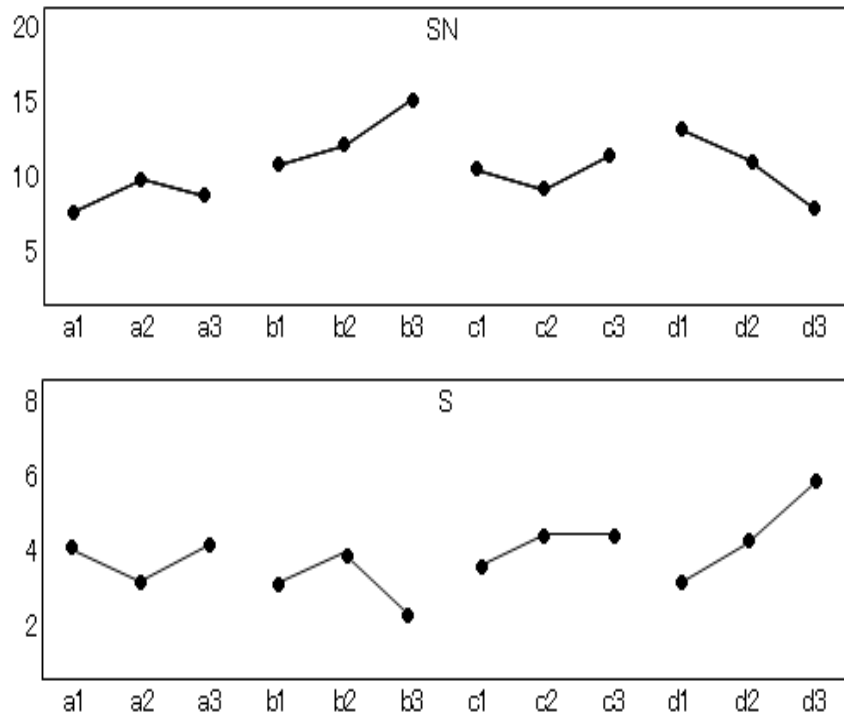


圖 2-13 因素 V.S 水準



2.8.4 確認實驗

選擇最適條件後，針對變異和目標值配合的再現性，需再以實驗作驗證並計算是否有增益。

表 2-18 最適條件驗證

	SN	S
現行條件 $A_x B_x C_x D_x$	SN1	S1
最適條件 $A_x B_x C_x D_x$	SN2	S2
增益	SN2 - SN1	S2 - S1

第三章 實驗設計與實驗方法

3.1 實驗流程介紹

此實驗係利用既有之製程回收水處理設備，配合工廠之連續生產故整個實驗流程是連續式(如圖 3-1 所示)，在每一要因水準設定後，為求穩定性，基本上會讓整個系統以相同之運轉條件操作 12hr 後，再進行數據之量測。

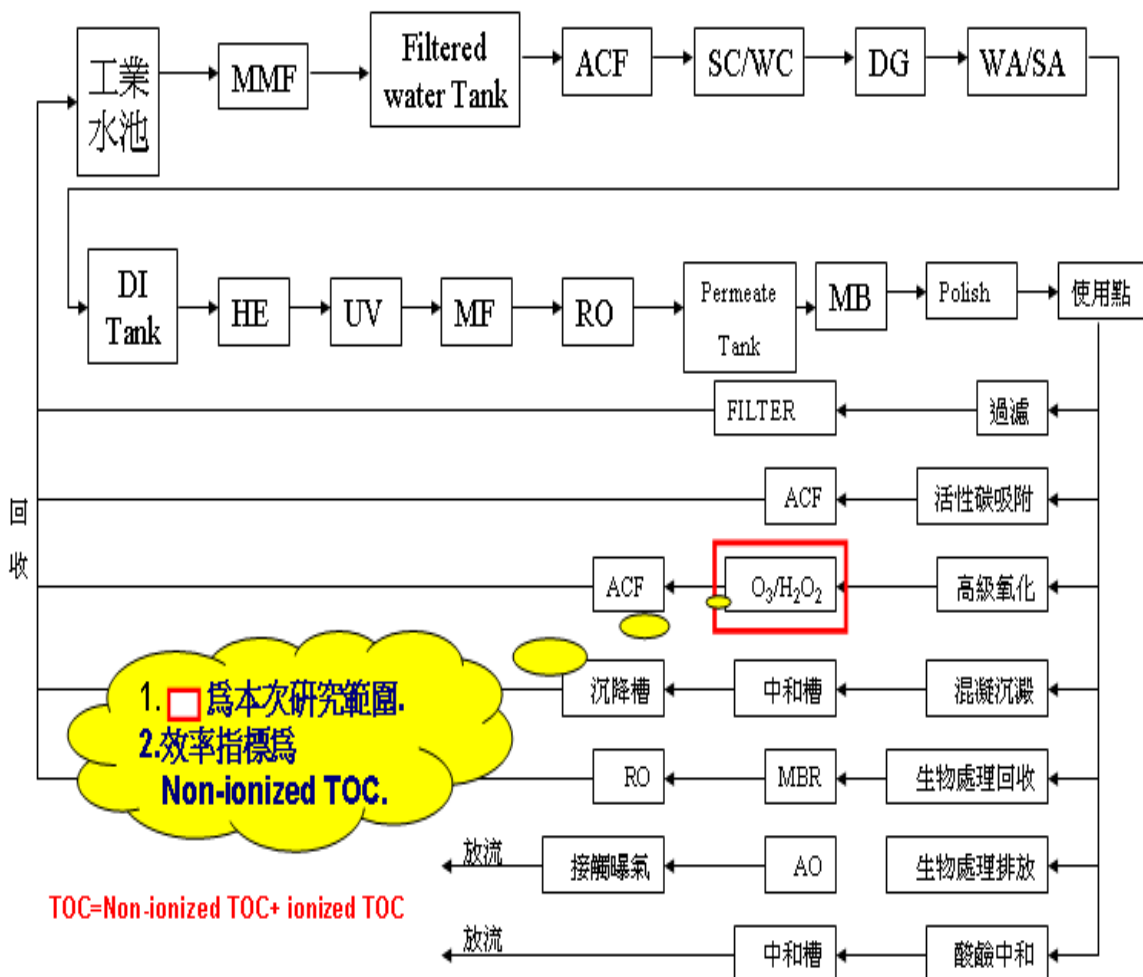


圖3-1 某工廠之用水及回收流程

本研究計畫中含低濃度有機物回收水處理效率之判斷，將以非離子化總有機碳之殘餘濃度當作指標，臭氧氧化處理前之水質狀況將由製程回收水收集 Tank 出口採樣得知，而臭氧氧化處理後之水質狀況將由臭氧反應槽之出口採樣得知，其中水質之檢驗程序，皆須先經過裝有混床樹脂之吸管吸附其中之離子性有機物後再進行非離子性之總有機碳量測，如圖 3-2 所示：

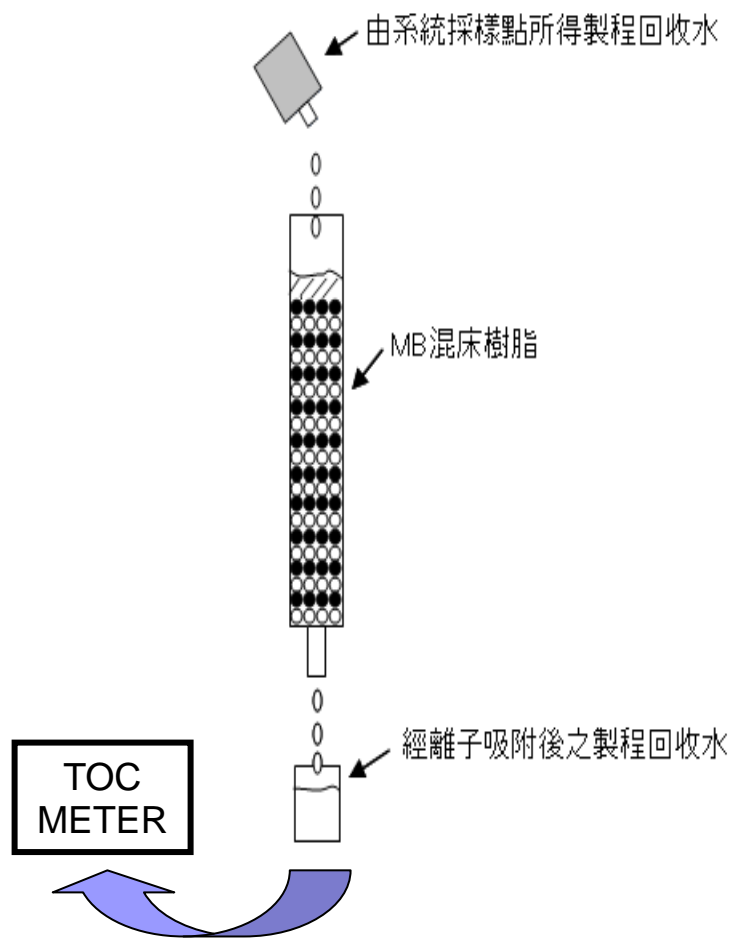


圖3-2 混床樹脂吸附離子性有機酸示意^[26]

高級氧化處理系統流程如圖 3-3 所示，純水經製程清洗使用後分類，含低濃度有機物之製程回收水被收集至一 Tank，Tank 出口有一偵測點可以量測低濃度有機物回收水質包括水阻值、pH 值及 TOC 值等，當 Tank 高液位時便輸送至臭氧反應槽，而在輸送管路中則可同時進行 pH 值之調整及 H_2O_2 之添加，而 $NaOH$ 及 H_2O_2 則由變頻 PUMP 來控制加藥量。

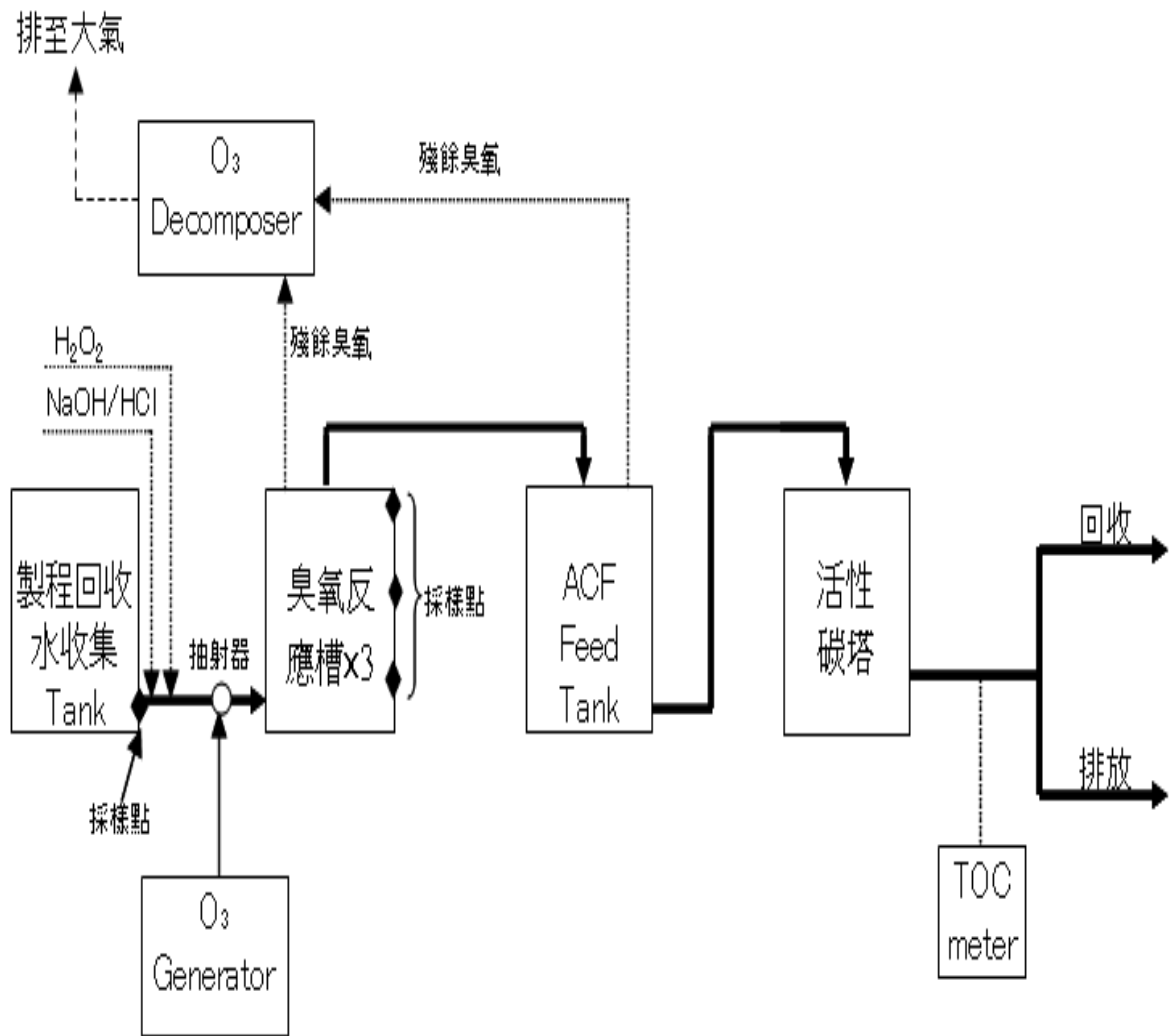


圖 3-3 高級氧化處理系統流程 (NMS,2006)^[25]

臭氧之產生如圖 3-4 所示，係使用 Ozonia 公司以 Ozonia's Advanced Technology (AT)所生產之 Generator，它比傳統以玻璃當介質之臭氧發生器更省能 60%以上，臭氧與液體接觸之部分係採用文式管，此為白努力定律之應用，它利用流體速度之增快而產生吸力，將臭氧直接抽射到輸水管內，此時臭氧會形成如圖 3-5 所示之極微小氣泡，因此有極大之與水接觸表面積，無需長時間溶解臭氧，即可得到良好的分解效果。因臭氧反應槽內有大量之臭氧，故材質使用須為 SUS316 不鏽鋼材質，以防止桶槽產生腐蝕現象。



圖 3-4 (a)臭氧產生器, (b)臭氧尾氣分解器

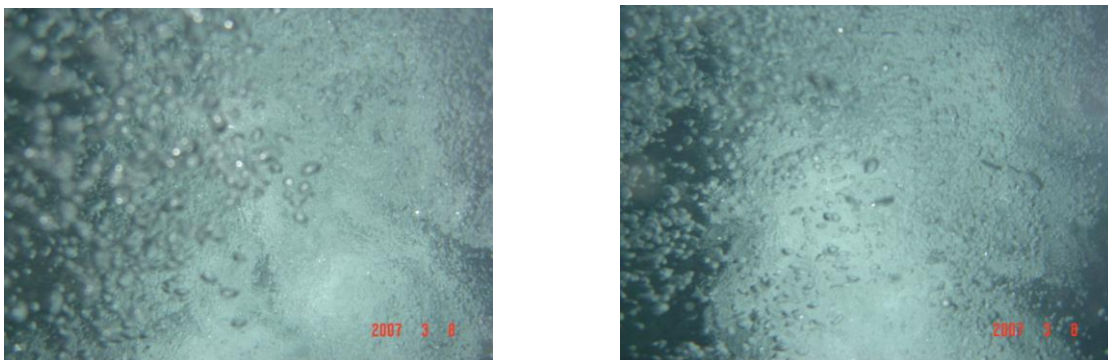


圖 3-5 臭氧反應槽中臭氧溶解狀況


由於臭氧氣體無法完全溶解於溶液中，故尾氣中可含有數量變化不可預計的殘餘臭氧。臭氧屬於有害氣體，濃度為 $6.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (0.3 mg/m^3) 時，對眼、鼻、喉有刺激的感覺；濃度 $(6.25 \sim 62.5) \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($3 \sim 30 \text{ mg/m}^3$) 時，會出現頭疼及呼吸器官局部麻痺等症；臭氧濃度為 $3.125 \times 10^{-4} \sim 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($15 \sim 60 \text{ mg/m}^3$) 時，則對人體有危害，其毒性和接觸時間有關。因此，臭氧濃度的允許值定為 $4.46 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (0.1 ppm) 8 小時，且臭氧有腐蝕性，故排氣管路之安裝不宜使用一般材料，必須使用 SUS316 不鏽鋼管作為殘餘臭氧到 O₃ Decomposer 之連接管路，O₃ Decomposer 為一臭氧破壞器，係採用觸媒及加熱破壞原理來處理殘餘臭氧，使其濃度降至 0.1 ppm 以下，以符合法規要求。

經臭氧反應槽後之處理水流至 ACF Feed Tank，此槽為一中繼功能之槽體，用來緩衝製程回收水量不穩定時之衝擊，因水中仍含有殘餘之臭氧，故仍需接一不鏽鋼管路，將其尾氣排至 O₃ Decomposer 以將臭氧濃度降至 0.1 ppm 以下。

含低濃度有機物回收水由 ACF Feed Tank 被輸送至活性碳塔進行水中殘餘氧化劑之去除，主要之去除對象為水中之臭氧和雙氧水，目的為防止此回收水仍含有臭氧及雙氧水，並於回收後破壞純水系統中之樹脂，雖然活性碳塔主要功能為去除氧化劑，但其亦有去除有機物之附屬功能，因活性碳能利用其多孔性將未被分解成離子性之有機物(如界面活性劑)予以捕捉，或以其類似生物濾床之功能將已被破壞之有機物與以進一步分解，進而使製程回收水之有機物更為降低，以利此股製程回收水之回收與利用。

由於製程所使用之有機化學品種類眾多，包含兩性界面活性劑 (Amphoteretic surfactant)、非離子性界面活性劑 (Nonionic Surfactant) 以及離子

性界面活性劑 (Ionic surfactant) 及其他之相關有機物複合物等，且供應廠商均將其配方適為最高機密，不願意輕易透露，故更無法得知其詳細成份。有關於界面活性劑之檢測方法，環保署目前僅有正式公告關於陰離子界面活性劑之甲烯藍活性物質檢測法，而一般之學術研究單位亦有使用高效率液相層析(HPLC, high performance liquid chromatography)及氣相層析質譜儀(GC-MS, Gas Chromatography Mass Spectrometry)來定性及定量界面活性劑，但上述方法均有其缺點及於實務應用上之不方便性，如甲烯藍活性物質檢測法就有物質干擾之困擾，而高效率液相層析及氣相層析質譜儀，則有需事前脂化及須選擇哪種分離管之困擾且均無法連續偵測。基於上述之考量，使用總有機碳分析儀器(TOC meter)，係一能兼顧實務又可有效界定有機物總量之工具。



由於本製程回收水係回收至純水系統之前段，然後依純水製造流程由沙濾塔、活性碳塔、二床三塔(2B3T)、殺菌燈(波長254 nm)、逆滲透膜(RO, Reverse Osmosis)、脫氣塔、混床樹脂塔、TOC 紫外燈、精製樹脂塔及超過濾膜(UF)等製造過程再供應至製程使用。由圖3-4 可看出，在回收至純水系統後會使用二床三塔單元，故其對已離子化之有機物具有吸附能力，本回收處理系統即應用此機制在考慮運轉成本之情況下，將含低濃度有機物之製程回收水臭氧化處理原則，用最少量之臭氧將含低濃度有機物解離至離子化狀態，而不需處理至二氧化碳(CO₂)和水(H₂O)之程度，讓含低濃度有機物回收水中已離子化之有機物，在經純水系統中二床三塔單元時即可被吸附，如此便可更進一步處理而回收至製程使用。

3.2 實驗設計說明

在工廠之應用上，有機物降解反應時間之多寡與氣相臭氧溶入水中之比例有關，通常採用吸入式(injection)之設計有著較好的氣液混合效果，反應時間只需數分鐘即可。且就成本理念來思考的話，通常會使用最少之 O_3 及 H_2O_2 來進行氧化程序。而實際作法則將有機物之鍵結破壞形成有機酸即可，不需降解到僅剩 CO_2 及 H_2O 之程度，而效率判斷指標則為Non-ionized TOC殘餘率。經破壞後之有機酸則由純水系統中之2B3T樹脂床來吸附，經一連串之後續處理單元，再送到製程端從新使用。

故本研究將是以臭氧/過氧化氫之氧化程序處理含生物難分解之清潔劑及界面活性劑等之低濃度有機物製程回收水，在參考相關文獻後決定以臭氧量、雙氧水量、pH值及反應時間來當作本實驗之參數，而各參數之水準如表3-1所列

表3-1 系統實驗操作參數

Condition	Waste water \rightarrow 232m ³ /hr					
	1	2	3	4	5	6
O_3 (ppm)	20	30	50	120	150	180
H_2O_2 (ppm)	0	5	10	20	30	
pH值	4	7	9	10	11	
Time(min)	1.5	3	6			

3.2.1 水質水量設計

由於目前工廠係一穩定生產狀態，故水質及水量並不會有劇烈之變化，而實際觀察結果亦是如此。因而製程回收水之水量設定在每小時232

噸，並以離心式pump為輸送工具將水注入臭氧反應槽，進行高級氧化反應；而此股回收水質依據長期之量測發現，總有機碳之值亦多落於12~13 ppm之間。

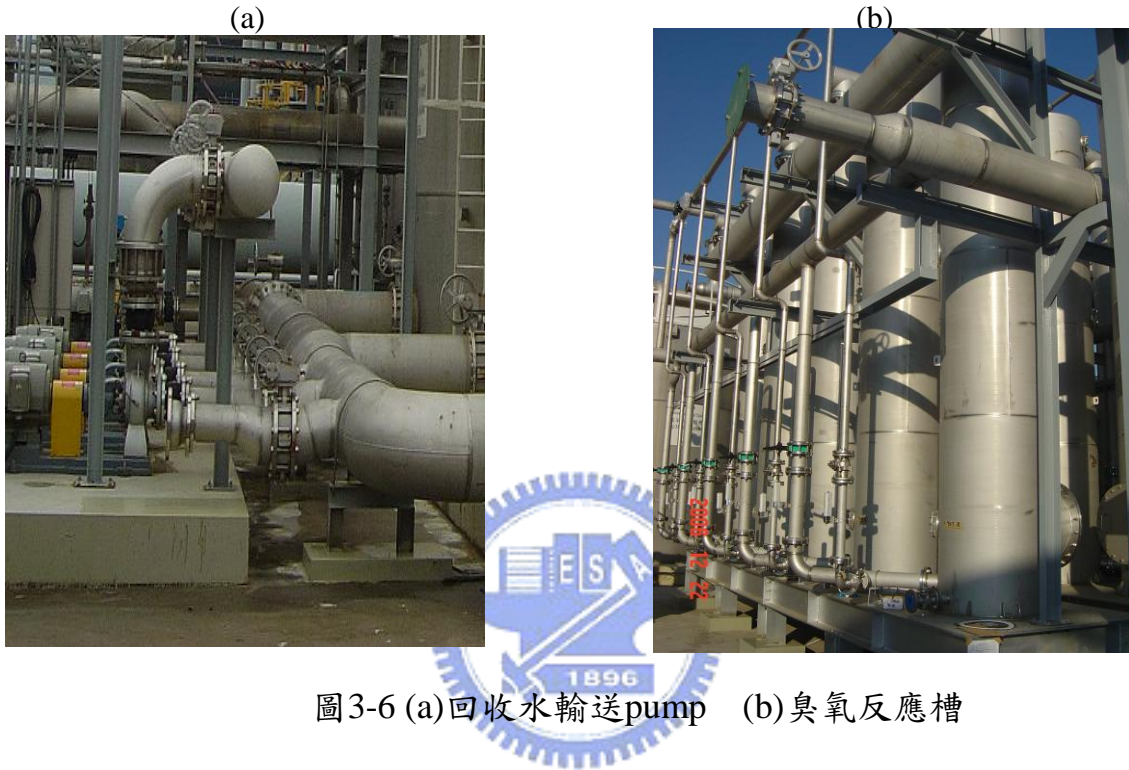


圖3-6 (a)回收水輸送pump (b)臭氧反應槽

回收水輸送pump規格如下：離心式、不銹鋼材質、輸送壓力 5 kg/cm^2 和流量 $281 \text{ m}^3/\text{hr}$ ；而臭氧反應槽之規格如下：圓形桶槽、直徑 800 mm 、高 5000 mm 、體積 3 M^3 和不銹鋼材質。

3.2.2 臭氧量設計

依研究文獻指出，在標準狀態下(1 atm , 25°C) 100%純臭氧其水中溶解度可達 580 ppm 。在考慮 O_3 generator 產氣效率、供應壓力及臭氧抽射器之溶氣效率下，設定六種臭氧注入濃度分別是 20 ppm 、 30 ppm 、 50 ppm 、

120 ppm、150 ppm、180 ppm，而臭氧產量之調整由臭氧產生器中之控制開關進行設定並有流量計進行監測，於流量穩定時才開始進行每一批次實驗，臭氧產生器之規格如表 3-2

表3-2 臭氧產生器規格^[27]

Type	ZFE319
Nominal ozone production	106.8 kg/hr
Operation range	10-100%
Nominal ozone concentration	10% wt
Nominal operating pressure	2.4 bar abs
Number of dielectrics	2700
Dielectric material	Non glass
Operation voltage	Max. 3.7 kV
Frequency	700-1250 Hz
Nominal cooling water flow	160 m ³ /hr
Nominal cooling water temp.	20°C at generator inlet due to the increase of temperature from 15.5 °C to 20°C trough the heat exchanger 0.5 bar
Pressure drop cooling water	0.5 bar
Construction code	AD-Merkblatter/TUV/PED 97-23-EC

3.2.3 雙氧水量設計

依 NMS 內部研究^[26]發現 H₂O₂ 在高級氧化之反應過程中，約有 50% 之藥劑會殘留於反應後之水溶液中，由於此處理後之回收水需回至純水系統

中作回收使用，故殘餘之 H_2O_2 不宜太高，以免後續之活性碳塔無法完全吸附進而破壞了二床三塔樹脂。在單因子之實驗中先採用 0 ppm、5 ppm、10 ppm、20 ppm 及 30 ppm 等五種注藥濃度，整個 H_2O_2 注藥系統係由雙氧水 meter 偵測水中 H_2O_2 濃度並採用變頻 pump 來控制注藥量，而藥劑之來源為長春石油化學股份有限公司所生產過氧化氫（物品編號為: 2014）， H_2O_2 規格如表 3-3 所示

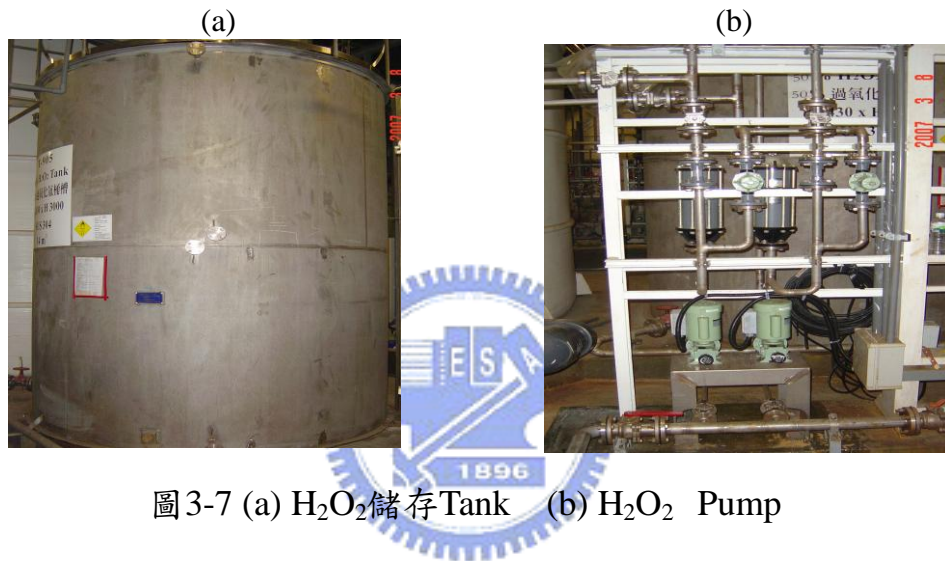


圖3-7 (a) H_2O_2 儲存 Tank (b) H_2O_2 Pump

表3-3 H_2O_2 藥劑規格

濃度	50%
氣味 (at 室溫)	輕微辛辣味
顏色 (at 室溫)	無色
沸點範圍 (at 760mm Hg)	114°C
pH 值	1-3
比重	1.8
水中溶解度	100%
分解速率 (at 30°C)	每年約 1%

3.2.4 pH 值之調整

由 Chen 和 Kuo^[18]在甲苯使用 O_3/H_2O_2 氧化程序分解過程中發現：在鹼性條件下，甲苯的分解反應為自由基氧化機制，是一氧化力較強的間接氧化機制；然而 Brunet^[19]的研究中則指出，在強鹼性的溶液中，自由基 $OH\cdot$ 會很快離解為反應性較差的 O_2^- 離子，導致 O_3 的利用率下降，較適宜 pH 值應為 9~11 之間。雖然依據上述之論點，pH 值似乎在鹼性有較好之反應特性，但為了顧及實驗之完整性，在本單因子實驗中 pH 值之調整將設定五個值，分別是 4、7、9、10 及 11。由於含低濃度有機物回收水之 pH 值在未調整前大多保持在 7 左右，故整個 pH 值調整系統將以注入液鹼 (NaOH) 及鹽酸(HCl)方法來進行，並由 pH meter 偵測水中 pH 值且採用變頻方式來控制注藥量，NaOH 注藥使用隔膜式耐酸鹼 pump，流量為 300 ml/min @ 1.0 MPa，而 HCl 注藥使用隔膜式耐酸鹼 pump，流量為 100 ml/min @ 1.0 MPa，至於 NaOH 及 HCl 藥劑之規格如下

表3-4 NaOH 藥劑規格

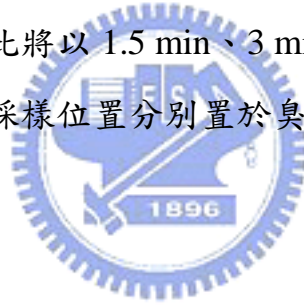
比重	1.46
pH	>12
成份 NaOH	45±0.5%
氯化鈉(NaCl)	<200 ppm
碳酸鈉(Na_2CO_3)	2% 以下
硫酸鹽(Na_2SO_4)	<200 ppm

表3-5 HCl 藥劑規格

比重	1.16
pH	<2
成份 NaOH	32±0.5%
Mg	<4 ppm
Ca	<4 ppm
Pb	<2 ppm

3.2.5 反應時間

由文獻中發現臭氧在鹼性條件下其半衰期約僅有數分鐘，故太大之反應容器是沒有意義的，在此將以 1.5 min、3 min 及 6 min 之反應時間來調整流量及決定採樣位置，採樣位置分別置於臭氧反應槽不同之高度。



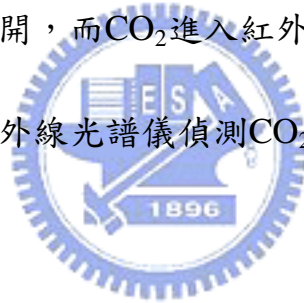
3.2.6 多因子實驗設計

在完成單因子實驗後，將取其效率較佳之水準進行下一步多因子之實驗計畫，依照田口玄一博士之手法，會以較少之實驗次數來獲得各要因及其水準之關係，並求得較佳之操作參數。

3.3 實驗儀器分析說明

3.3.1 總有機碳分析儀分析方法

- 1.酸化(Acidification): 利用鹽酸將水中無機碳轉化成二氧化碳CO₂。
- 2.總無機碳(TIC Removal): 利用Carrier Gas (N₂)將無機碳氧化成CO₂排出。
- 3.氧化(Oxidation): 不含TIC水樣注入高溫反應器(680°C)進行氧化反應，將總有機碳氧化成CO₂和H₂O。
- 4.氣液分離: 將水份分開，而CO₂進入紅外線光譜儀分析。
- 5.總有機碳量測: 以紅外線光譜儀偵測CO₂濃度，再換算成TOC濃度。



3.3.2 H₂O₂分析儀

1.儀器廠牌：

使用 Spectroquant[®] NOVA60 光電比色計，其儀器規格如下: 220Vac 電源及轉接件，零點校正管，Memo ChipAQA 存儲晶片，。

2.技術指標：

- a.12檔波長：340、410、445、500、525、550、565、605、620、665、690和 820 nm，精度：± 2 nm，半波寬：10 nm

- b.光度重現性： 0.001 A at 1.000 A 分辨率：0.001 A
- c.顯示類型： 吸光度和濃度， 吸光度範圍： -0.300 A — 3.200 A
- d.比色皿類型： 10、20 和 50 mm 方形比色皿和 16 mm 圓形比色管，
自動識別條形碼自動識別測試方法功能
- e.鎢燈光源，無預熱過程，測試時間大約 2 秒
- f.電源供給：220V， 50 Hz 儲存溫度： -25°C — 65°C 工作溫度：
+5°C — 40°C 濕度： ≤ 75% 體積： 140 x 270 x 260
mm (H x D x B)

3.3.3 pH分析儀和導電度分析儀



使用 HORIBA D-50 系列 pH 計，其主體和電極均採用劃時代防水架構的 pH 計。使用 9621-10D pH 電極，可在水深 1 m 處進行浸沒測定。內置“多項測定”功能，一台檢測器可同時測定“pH 和電導率”“pH 和離子”“pH 和溶解氧”等 2 個項目。



圖3-8 (a) TOC分析儀 (b) H₂O₂ pH分析儀和導電度Pump

第四章 實驗結果與討論

一如前章節所述，本研究在進行實驗設計之前，先針對文獻中所探討的臭氧濃度、添加過氧化氫、溶液的pH 值以及反應時間等對臭氧化反應有影響之因子和其水準作一初步實驗。因此本研究將先針對此四個因子進行單因子的實驗，以決定後續運用實驗設計法時各因子的水準為何。

4.1 單因子實驗參數

4.1.1 時間因素水準選擇

含低濃度有機物之製程回收水先以 20 ppm 濃度之臭氧進行長時間之反應，其結果如下圖 4-1 所示。

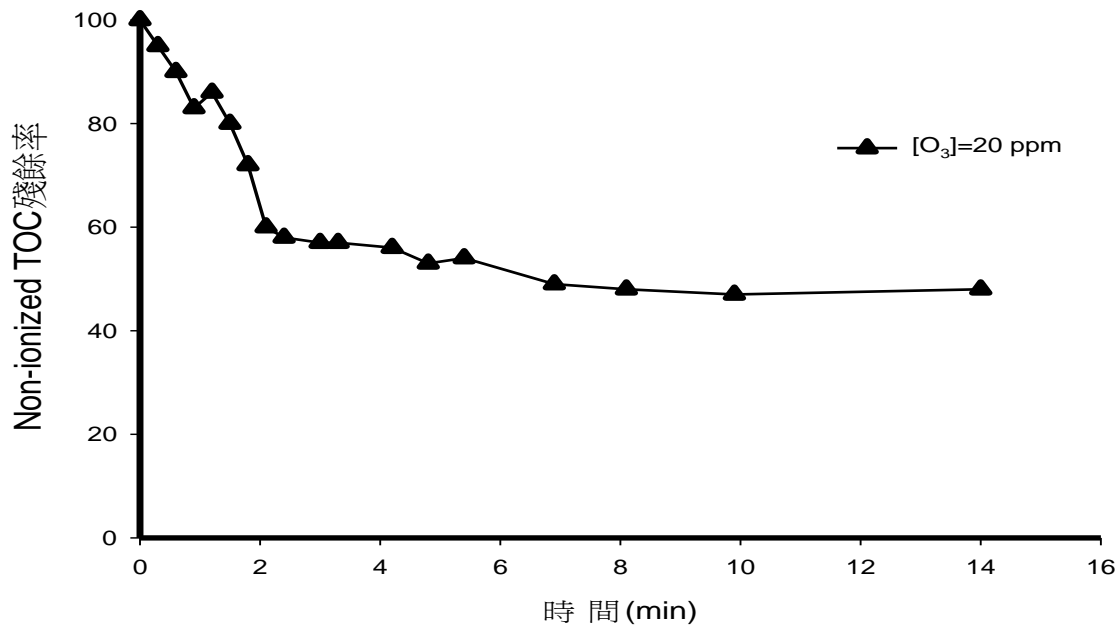


圖 4-1. 非離子性 TOC 降解情況(在 O_3 dosage 20 ppm，水量 3 m^3 ，pH 值 7.5 Inlet Non-ionized TOC concentration 6.1 ppm)

如上圖所示，含低濃度有機物之製程回收水在臭氧 20 ppm 加藥濃度，經長時間氧化後其非離子性 TOC 之殘餘率停留在 47% 左右，這可能與臭氧已於短時間自解完畢，後續並無臭氧可提供持續之反應，故在實廠之使用若氣液混合效率佳，則反應時間之設計可不需太長。

同一時間含低濃度有機物之製程回收水，其 pH 值亦從原先之 7.5 先稍微上升至 7.7 再下降，過了 6 分鐘後下降速率趨於緩慢，最後約降至 4.7。在反應前段的 pH 值上升，有可能是因為臭氧先攻擊製程回收水中之非離子性介面活性劑，如環氧乙烷之 OH 基，使其溶液稍微偏鹼性，反應後半段 pH 值的下降，說明了臭氧氧化含低濃度有機物之製程回收水，形成了有機酸等中間產物所造成之效應。由於臭氧已於短時間分解，故有機酸不易被臭氧分子繼續氧化成二氧化碳，因此這些有機酸便殘留於溶液中，使溶液的 pH 值不再回升，而 Non-ionized TOC 值也不再繼續下降。下圖 4-2 即表示含低濃度有機物之製程回收水其 pH 值變化之情形：

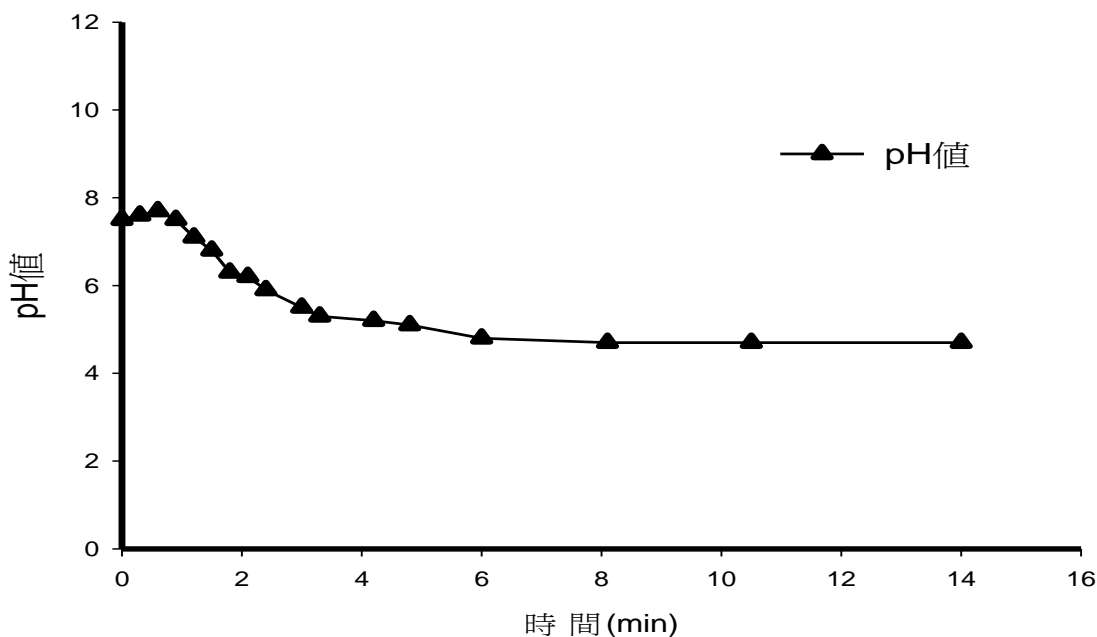


圖 4-2. 含低濃度有機物之回收水 pH 值變化(原始 pH 值為 7.5)

基於6分鐘後之臭氧化並沒有看到Non-ionized TOC 持續下降的情形發生，故決定以下各因子水準的實驗，反應時間以1.5分鐘、3分鐘及6分鐘來做搭配，以觀察在不同條件下，含低濃度有機物之製程回收水Non-ionized TOC濃度的變化情形。

4.1.2 臭氧濃度因素水準選擇

使用6種不同劑量的臭氧注入反應系統內，量測 Non-ionized TOC 的濃度變化和降解情況。因為臭氧一進入溶液中即自解和反應消耗，故量測入口溶液中溶解態臭氧濃度並無法反應實際情況，因此以臭氧產生機產生的臭氧劑量以及流量控制來計算進入反應系統中的氣相臭氧濃度是一較符合現狀之作法。

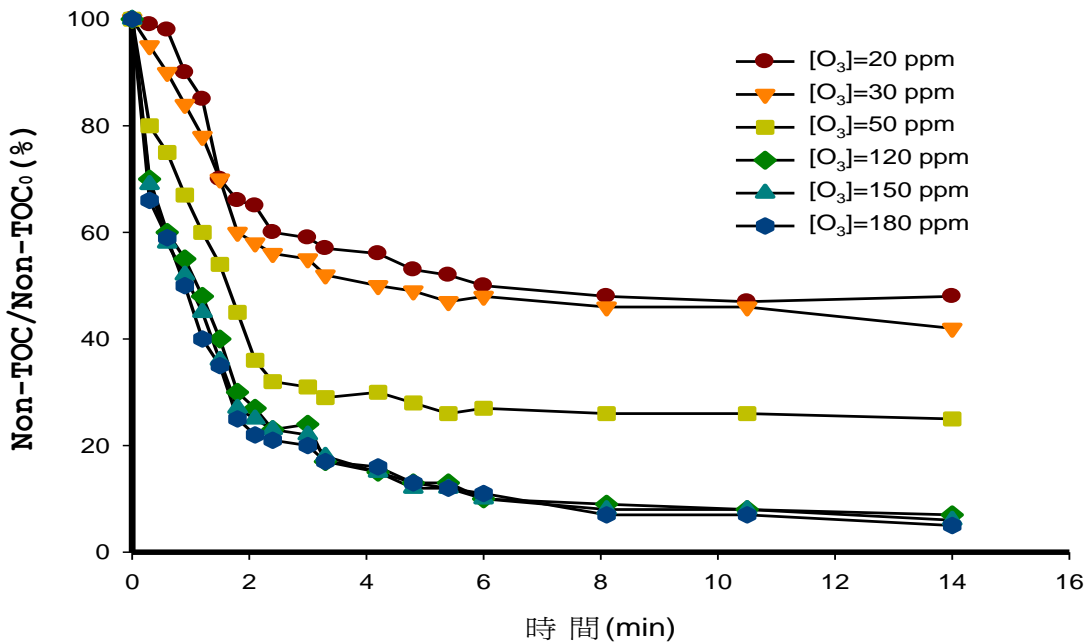


圖4-3. 含低濃度有機物之回收水 Non-ionized TOC殘餘率之變化
(原始值為Non-ionized TOC= 9.8 ppm，原始pH值為7.5，反應系統體積
3 m³臭氧注入量分別為60 g、90 g、150 g、360 g、450 g及540 g)

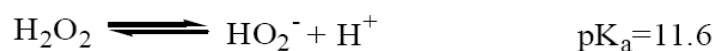
由實驗中發現，當臭氧劑量由20 mg/L 提高到50 mg/L，含低濃度有機物之製程回收水中Non-ionized TOC 的殘餘率由50%下降到27%，若再進一步增加臭氧注入濃度至120 mg/L，則發現Non-ionized TOC 的殘餘率可再下降至11%左右，更高濃度如150 mg/L及180 mg/L則僅再下降約1%左右，而反應時間一如前述在6分鐘後之下降趨勢即趨於緩和。

上述現象可能是，因一開始20 mg/L及30 mg/L 臭氧劑量不足，故含低濃度有機物之製程回收水中Non-ionized TOC 的殘餘率只能下降至47%左右，而當臭氧劑量提昇至50 mg/L時，則Non-ionized TOC 的殘餘率則能更進一步下降至27%，最後在120 mg/L、150 mg/L、180 mg/L的臭氧劑量時，其含低濃度有機物之製程回收水中 Non-ionized TOC 殘餘率幾乎是相同的，這應該是與該回收水對臭氧溶解度受到限制有關。

根據文獻推論，在本工廠之操作條件下最大溶解度應為93 mg/L，若考慮溶入水中之效率以80%計算，則注入濃度應以120 mg/L較為恰當，本實驗後續將採3個濃度分別是30 mg/L、50 mg/L、120 mg/L的臭氧劑量來探討其對含低濃度有機物之製程回收水中Non-ionized TOC 殘餘率之最佳操作條件。

4.1.3 雙氧水濃度因素水準選擇

Langlais等提出^[8]，當溶液中存在H₂O₂時因有下列反應式之進行，故臭



氧會因HO₂⁻的增加而使O₃的自解反應速率加快，因此在O₃水溶液中加入

H_2O_2 會明顯加快臭氧分解產生 $OH \cdot$ 自由基。

但 Beltran^[13] 在針對硝基苯 (NB) 和 2,6-二硝基甲苯 (DNT) 的 O_3 氧化程序中發現，過多的 H_2O_2 對硝基苯與 2,6-二硝基甲苯的分解反應，反而有抑制之作用。故雙氧水濃度應有一最佳操作條件。

在本實驗將針對雙氧水之單因子找出較適當之添加濃度，由下圖 4-4 可看出在雙氧水 0 ppm、5 ppm、10 ppm、20 ppm 和 30 ppm 濃度中分別有不同之 Non-ionized TOC 的殘餘率。在含低濃度有機物之製程回收水中注入 5 ppm 之雙氧水濃度，比不加雙氧水時對水中有機物鍵結之破壞具有更大之能力，兩條件在對 Non-ionized TOC 殘餘率之表現分別為 47% 及 44%。兩者相差約 3% (在反應時間為 14 min 時)。當雙氧水濃度調整至 10 ppm 及 20 ppm 時，Non-ionized TOC 殘餘率將降至 40% 左右，但當雙氧水濃度再增高至 30 ppm 時，則 Non-ionized TOC 殘餘率則只貢獻 1% ~ 2% 之降幅，而不會有更低之表現，甚至在反應時間為 14 min 之量測點，其 Non-ionized TOC 殘餘率反而稍高於雙氧水濃度為 20 ppm 條件下之殘餘率。

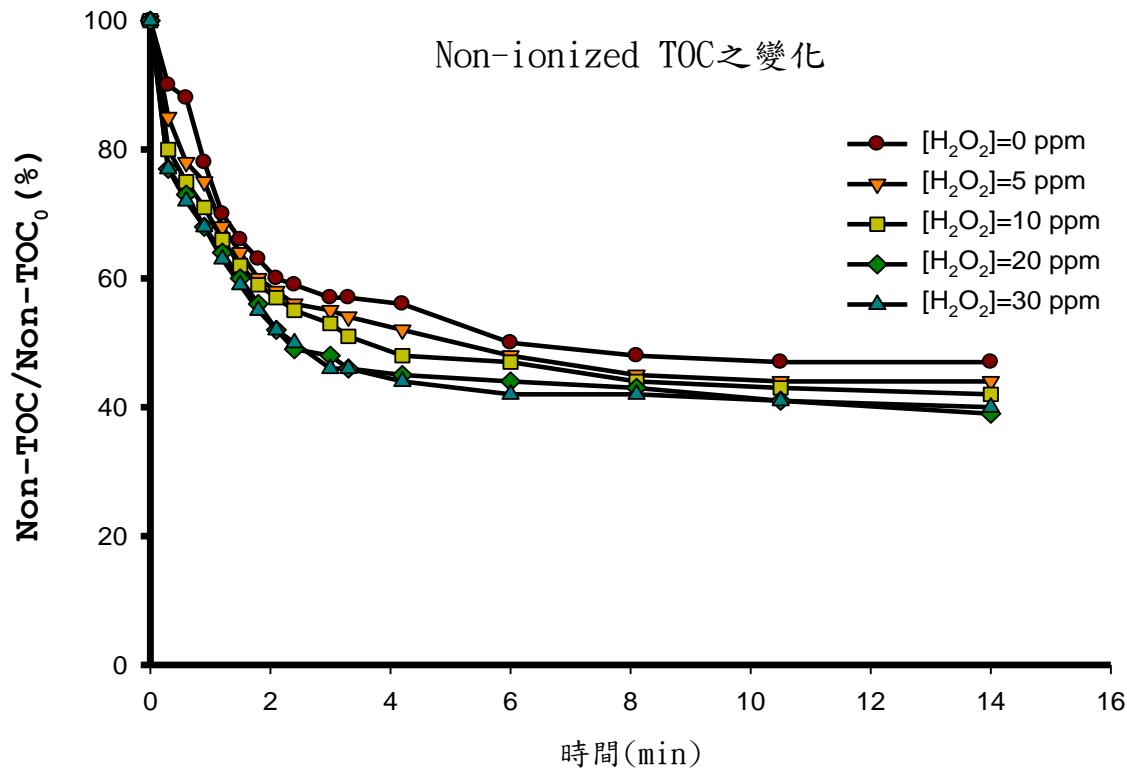


圖4-4. 含低濃度有機物之回收水 Non-ionized TOC殘餘率之變化(原始值為Non-ionized TOC= 9.5 ppm，原始pH值為7.5，反應系統體積3 m³臭氧注入量為60 g；雙氧水dosage量為15 g、30 g、60 g及90 g)

經上述資料之觀察後，決定在後續多因子之實驗計劃中針對雙氧水濃度水準之選擇將採 0 ppm、20 ppm 及 30 ppm 等三個劑量。

4.1.4 溶液中 pH 值因素水準選擇

在本實驗將用NaOH 及 HCl來調整其初始水溶液之pH值，並在臭氧注藥濃度為20 mg/L情況下，來觀察其Non-ionized TOC 殘餘率。依據Chen和Kuo的文獻^[18]指出，在鹼性條件下，有機物的分解反應主要以自由基氧化機制來進行，是屬間接氧化；但在酸性時(pH 2~5.4)，有機物的分解反應是以O₃直接進行氧化。

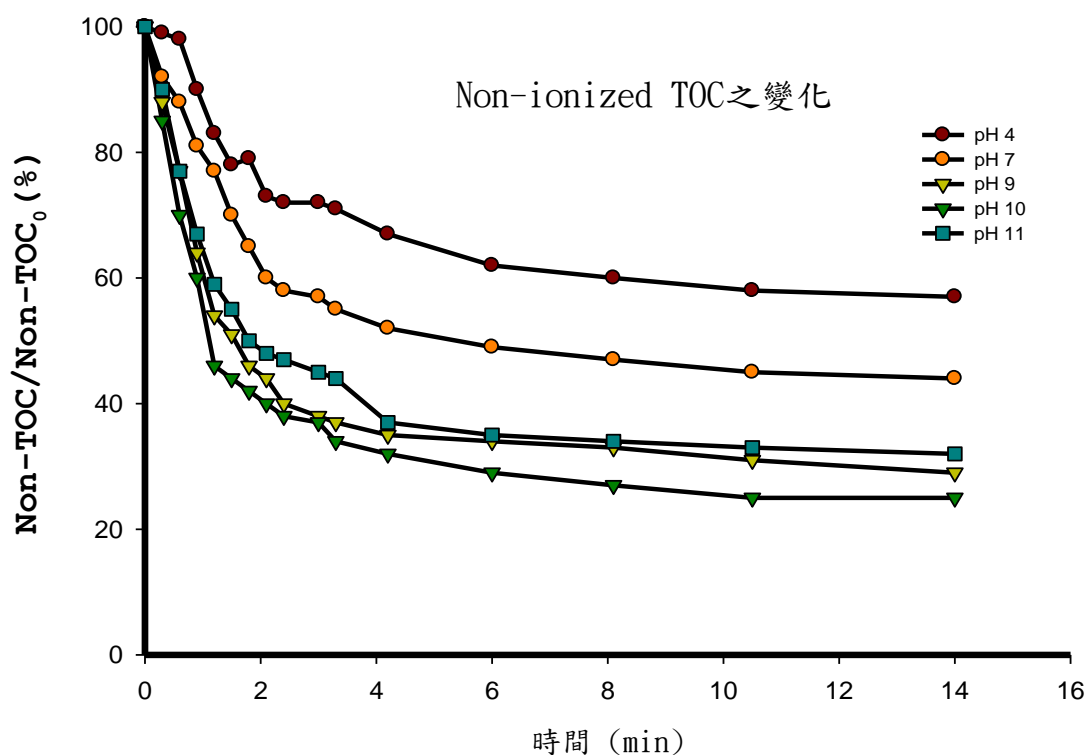


圖4-5. 含低濃度有機物之回收水 Non-ionized TOC殘餘率之變化，(原始值為Non-ionized TOC= 10 ppm，原始pH值為7.2，反應系統體積3 m³臭氧注入量為60 g;以NaOH及HCl將溶液調成pH值分別為4、7、9、10和11)

由上圖4-5可看出在初始之水溶液中若pH 值較高，則Non-ionized TOC 殘餘率會較低，這可能是因為氫氧根離子會加速臭氧分解，因此水中臭氧之濃度會較低，但因產生氧化力更強之自由基故與水中有機物的反應速率會較快；反之，在pH 值較低時，臭氧之自解速率較慢，產生氧化力更強之自由基變少故與水中有機物的反應速率會較慢，故Non-ionized TOC 殘餘率會偏高。但在pH 值為11時，Non-ionized TOC 殘餘率與pH 值為9 時約略相同，甚至更高。

在分析 Non-ionized TOC 殘餘率後，針對 pH 值因素水準選擇將以 9、10 和 11 三個值為主。

4.2 多因子實驗

4.2.1 各因素及水準設定

依據前述 3.1 節內容所言，本實驗將以 D.O.E.^[23](Design Of Experiments) 實驗設計法做為架構，採直交表實驗方法以解決實驗次數變大而使實驗難以負荷之缺點，第一階段先以文獻中所提之要因作為最佳操作條件中之顯著因子，並以單因子實驗進行各顯著因子水準之選取。第二階段最主要目標為針對顯著因子找出其工作區間，實驗的數據是利用 S/N 比及 S 比的運用，既能縮小變異，又能調整中心值的落點，追求以最低成本，有效處理有機廢水為目標。

故在完成單因子實驗後，依照初步之結論選取臭氧濃度、H₂O₂ 濃度、pH 值和反應時間等四個因素之水準，其數值如表 4-1 所示。

表 4-1 因素及水準選定

	水準1	水準2	水準3
A: O ₃ (ppm)	30	50	120
B: H ₂ O ₂ (ppm)	0	20	30
C: pH值	9	9.8	11
D:Time(min)	1.5	3	6

由上表可看出在臭氧濃度部份係選取 30 ppm、50 ppm 和 120 ppm 等 3 個水準，而不選 150 ppm 及 180 ppm，其原因為這 2 個水準與 120 ppm 對 Non-ionized TOC 殘餘率之表現大同小異。而 pH 值因素水準之選擇則為

9、10 及 11 等三個值，至於雙氧水濃度水準之選擇將採用 0 ppm、20 ppm 及 30 ppm 等三個劑量，最後在反應時間方面則以 1.5 分鐘、3 分鐘及 6 分鐘來做搭配。

在考慮不可知之誤差因素後，實驗數據之採樣將在相同流程及參數下，分 3 個反應槽來採取樣本，並採用田口玄一博士所改良之實驗計畫法〔D.O.E—Design Of Experiments〕，所得之實驗數據如表 4-2 所示

表 4-2 L9 實驗的配置及數據

組別	要因水準—L9直交表				Non-ionized TOC 殘餘率				
	O ₃	H ₂ O ₂	pH	Time	反應槽1	反應槽2	反應槽3	η	S
1	A1	B1	C1	D1	25.59	24.12	25	30.54	27.92
2	A1	B2	C2	D2	20.1	17.6	18	22.81	25.37
3	A1	B3	C3	D3	23.1	20.6	20.2	22.63	26.56
4	A2	B1	C2	D3	17.9	17.1	16.9	30.29	24.76
5	A2	B2	C3	D1	22.23	26.5	25.2	21.02	27.82
6	A2	B3	C1	D2	18.2	14.8	15.4	18.96	24.14
7	A3	B1	C3	D2	5.9	6.1	6.2	31.98	15.66
8	A3	B2	C1	D3	4.8	4.9	4.7	33.62	13.62
9	A3	B3	C2	D1	4.5	4.4	4.6	33.06	13.06

A1~A3 表示臭氧濃度之 3 個水準；B1~B3 表示 H₂O₂ 濃度之 3 個水準
 C1~C3 表示 pH 值之 3 個水準；D1~D3 表示反應時間之 3 個水準
 η 代表變異；S 代表靈敏度

4.2.2 各次實驗數據初步分析

由第一組之實驗數據可看出，當操作條件維持在臭氧濃度 30 ppm、pH 值 9、 H_2O_2 濃度 0 ppm 和反應時間 1.5 min 情況下，Non-ionized TOC 殘餘率可降低至 26% 左右。這與最初在選取溶液 pH 值之單因子實驗中，操作條件維持在臭氧濃度 20 ppm 及 pH 值 9 之 Non-ionized TOC 殘餘率 40% 相差約 14%，此可能是因臭氧濃度增加 10 ppm 所貢獻，尤其在溶液 pH 值為鹼性之情況下，臭氧更容易反應生成氫氧自由基，進而破壞有機物左右，故可看出臭氧濃度是一顯著因子。

第二組之實驗與第一組操作條件相比較，在臭氧濃度方面維持不變，但 pH 值由 9 提升至 10、 H_2O_2 濃度由 0 ppm 提升至 20 ppm 和反應時間由 1.5 min 延長至 3 min。由整個實驗結果看來，Non-ionized TOC 殘餘率可再降低至 20% 左右，比第一組之反應效率更佳，但由於是一次變化 3 個操作條件，故無法明確判斷誰是主要之影響因子，但從單因子實驗中觀察，第二組三個操作條件之改變應該都是正相關之調整。

第三組之實驗與第一組操作條件相比較，在臭氧注入濃度方面亦維持不變，但 pH 值由 9 提升至 11、 H_2O_2 濃度由 0 ppm 提升至 30 ppm 和反應時間由 1.5 min 延長至 6 min。但由整個實驗結果看來，Non-ionized TOC 之殘餘率卻比第二組之實驗條件所得之實驗結果較差，這可能是因為 pH 值太高所造成之反效果，至於 H_2O_2 濃度及反應時間等因素，都應為正相關之調整，但其影響性應不如 pH 值所造成之影響，故 Non-ionized TOC 之殘餘率僅能達到 23% 左右。

在第四組之實驗中臭氧濃度由 30 ppm 提升至 50 ppm，pH 值設定為 10， H_2O_2 濃度則為 0 ppm 而反應時間 6 min。由實驗數據可看出其 Non-ionized TOC 之殘餘率可降至 17%，與第二組實驗相比其處理效率更佳，主要原因可能是因為溶液中臭氧濃度增加所貢獻，而 pH 值亦可能是在較適當之範圍。

在第五組之實驗中臭氧濃度維持在 50 ppm，但 pH 值調高為 11， H_2O_2 濃度則為 20 ppm 而反應時間為 1.5 min。本實驗所得之 Non-ionized TOC 之殘餘率在三個反應槽平均約 24% 左右，與第四組之實驗相比其反應效率較差。觀察其變動因素可發現，pH 值及 H_2O_2 濃度應是主要原因，但何者是正相關，何者是負相關或兩者都是負相關，在本實驗並無法判定。

第六組之實驗中臭氧濃度維持在 50 ppm，但 pH 值調降為 9， H_2O_2 濃度則調升為 30 ppm 而反應時間設 1.5 min。本實驗所得之 Non-ionized TOC 之殘餘率在三個反應槽平均約 16% 左右，與第四組之實驗相比其反應效率較佳。觀察其變動因素可發現，pH 值及 H_2O_2 濃度仍是主要原因，但何者是正相關，何者是負相關或都是正相關，在本實驗並無法判定。

第七組之實驗中臭氧濃度提升至 120 ppm，但其他操作條件之設定分別為 pH 值 11、 H_2O_2 濃度 0 ppm 及反應時間設 3 min。本實驗所得之 Non-ionized TOC 之殘餘率在三個反應槽平均約 6% 左右，與前 6 次之實驗相比其反應效率更佳。觀察其變動因素可發現，臭氧濃度提升應是主要原因，因臭氧注入量之提升，故在溶液中臭氧濃度亦相對提升，且因 pH 值呈鹼性更有利於臭氧解離成氫氧自由基而以間接反應機制進行有機物之分解。

第八組之實驗中臭氧濃度亦保持在 120 ppm，而其他操作條件之設定分別為 pH 值 9、 H_2O_2 濃度 20 ppm 及反應時間設 6 min。本實驗所得之

Non-ionized TOC 之殘餘率在三個反應槽平均約 5% 左右，與上一個實驗相比其反應效率更增加一些，但量並不多。觀察其變動因素可發現，在此實驗中臭氧濃度仍是 Non-ionized TOC 之殘餘率可降至如此低之主因，至於 pH 值及 H_2O_2 濃度之變化對 Non-ionized TOC 之殘餘率仍有影響，但無法判斷何者為正相關之影響。

在第九組之實驗中臭氧濃度亦保持在 120 ppm，但 pH 值調高為 10， H_2O_2 濃度則調升為 30 ppm 但反應時間縮短為 1.5 min。本實驗所得之 Non-ionized TOC 之殘餘率在三個反應槽平均約 4.5% 左右，與第八組之實驗相比其反應效率更降低了 0.5%。觀察其變動因素可發現，在此實驗中臭氧濃度仍是 Non-ionized TOC 之殘餘率可降至如此低之主因，至於 pH 值及 H_2O_2 濃度之變化對 Non-ionized TOC 之殘餘率之影響應都為正相關，但反應時間之縮短應為負相關之因素，但其影響力並不顯著，故整體之 Non-ionized TOC 之殘餘率仍是較第九組之實驗低。

4.2.3 各因素水準顯著性分析

經過 9 次實驗取樣後，可初步判斷臭氧濃度的提升，對 Non-ionized TOC 殘餘率之降低是有絕對之幫助，但 pH 值之調高與 H_2O_2 濃度之提升，則較難判斷是否對 Non-ionized TOC 殘餘率之降低有幫助，故使用一些統計手法來計算各因素與水準間之相互關係，能讓我們更加釐清較佳之操作條件為何？

故由可各反應槽 Non-ionized TOC 殘餘率，且經過計算後可得各樣本之 SN 比 η 及靈敏度 S 的一覽表(如表 4-2 所示)

藉由上表可進一步計算各因素和水準之 SN 比 η 及靈敏度 S，而臭氧濃度三個水準之 η (代表變異數) 及 S (代表靈敏度)，其值如下：

$$\eta A1=(30.54+22.81+22.63)/3=25.33 \quad \eta A2=(30.29+21.02+18.96)/3=23.42$$

$$\eta A3=(31.98+33.62+33.06)/3=32.89$$

$$S A1=(27.92+25.37+26.56)/3=26.62 \quad S A2=(24.76+27.82+24.14)/3=25.57$$

$$S A3=(15.66+13.62+13.06)/3=14.12$$

針對 H_2O_2 濃度三個水準之 η (代表變異數) 及 S (代表靈敏度)，亦可得到如下的計算值：

$$\eta B1=(30.54+30.29+31.98)/3=30.94 \quad \eta B2=(22.81+21.02+33.62)/3=25.82$$

$$\eta B3=(22.63+18.96+33.06)/3=24.89$$

$$S B1=(27.92+24.76+15.66)/3=22.78 \quad S B2=(25.37+27.82+13.62)/3=22.27$$

$$S B3=(26.56+24.14+13.06)/3=21.25$$

而針對 pH 值三個水準之 η (代表變異數) 及 S (代表靈敏度)，亦可得到如下的計算值：

$$\eta C1=(30.54+18.96+33.62)/3=27.71 \quad \eta C2=(22.81+30.29+33.06)/3=28.72$$

$$\eta C3=(22.63+21.02+31.98)/3=25.21$$

$$S C1=(27.92+24.14+13.62)/3=21.89 \quad S C2=(25.37+24.76+13.06)/3=21.06$$

$$S C3=(26.56+27.82+15.66)/3=23.35$$

最後再針對反應時間三個水準之 η (代表變異數) 及 S (代表靈敏度)，亦可得到如下的計算值：

$$\eta D1=(30.54+21.02+33.06)/3=28.21 \quad \eta D2=(22.81+18.96+31.98)/3=24.58$$

$$\eta D3=(22.63+30.29+33.62)/3=28.85$$

$$S D1=(27.92+27.82+13.06)/3=22.94 \quad S D2=(25.37+24.14+15.66)/3=21.72$$

$$S D3=(26.56+24.76+13.62)/3=21.65$$

表 4-3 各因素水準之 SN 比 η

sn/ η				
要因	水準1	水準2	水準3	Max-Min
A	25.33	23.42	32.89	9.47
B	30.94	25.82	24.89	6.05
C	27.71	28.72	25.21	3.51
D	28.21	24.58	28.85	4.27

表 4-4 各因素水準之靈敏度 S

靈敏度S				
要因	水準1	水準2	水準3	Max-Min
A	26.62	25.57	14.12	12.50
B	22.78	22.27	21.25	1.53
C	21.89	21.06	23.35	2.28
D	22.94	21.72	21.65	1.29

各因素和水準之 SN 比 η 及靈敏度 S 經整理後，可得到表 4-3 及表 4-4 之數據，經轉換後可得到圖 4-6 各因素水準之 SN 比 η 圖及圖 4-7 各因素水準之靈敏度 S 圖。

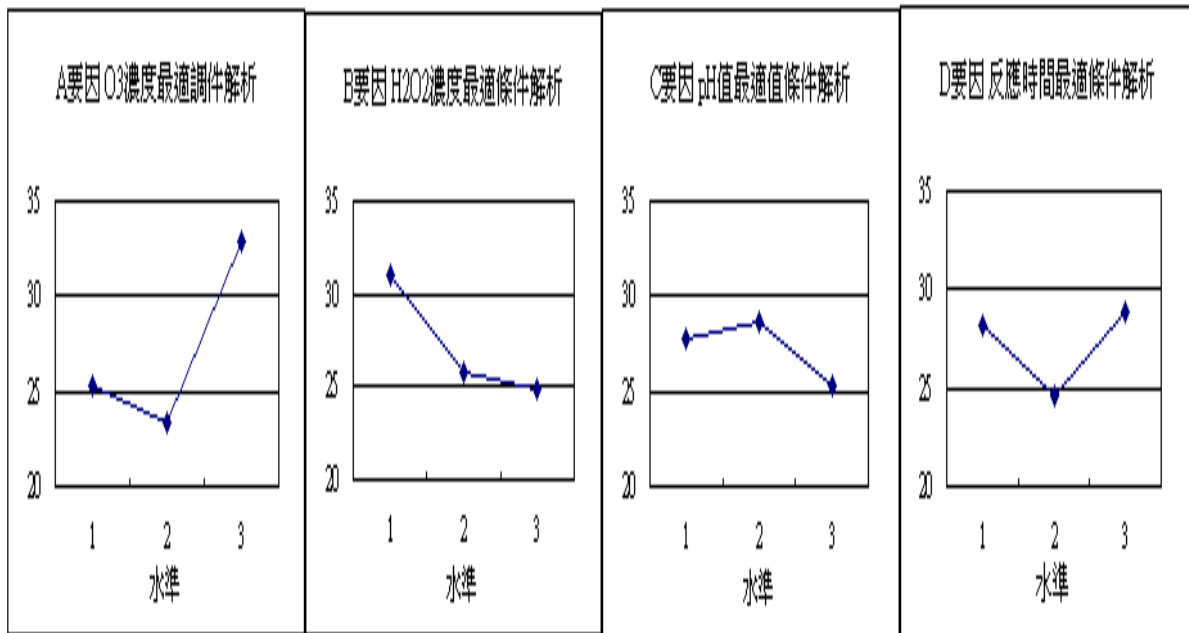


圖 4-6 各因素水準之 SN 比 η

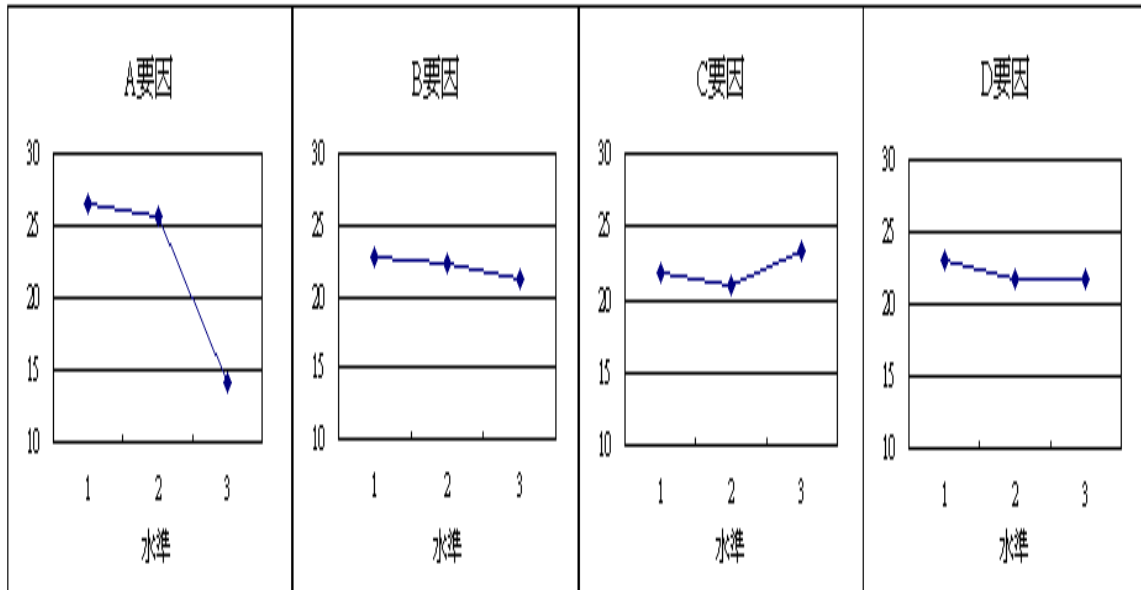


圖 4-7 各因素水準之靈敏度 S

4.2.3.1 臭氧濃度因素分析

由圖 4-7 靈敏度可看出，臭氧濃度因素之各操作水準，對 Non-ionized TOC 殘餘率之影響有明顯之差異，其最大值與最小值之差異為 12.5(約為最大值之 50%)，可見臭氧濃度因素在對處理光電業中含低濃度有機物之製程回收水操作中，是一重要且明顯之因素。此證明臭氧濃度是整個高級氧化處理主角，因臭氧有非常強之氧化力，可以直接氧化之方式將有機物之鍵結打斷，使其成離子態進而降低 Non-ionized TOC 殘餘率，而越高濃度之臭氧對 Non-ionized TOC 殘餘率之降低越有幫助，但亦需考量臭氧在溶液中之溶解度，否則只是浪費臭氧。

依據理論計算，臭氧溶解度在本工廠之操作條件下，最高可溶解約 93 ppm，而在單因子之操作實驗中借由 120 ppm、150 ppm 及 180 ppm 等臭氧氣體之注入亦可發現 3 者之反應效率相當。此現象亦可佐證在本工廠操作

條件下，93 ppm 左右應是臭氧溶解之極限，經由氣液抽射器 80% 效率之換算，120 ppm 之臭氧氣體注入濃度應是較佳之選擇。

在此，針對臭氧濃度因素可得到一初步結論，即在本工廠之操作條件下，若要降低 Non-ionized TOC 殘餘率，則必須提高臭氧之注入濃度，但因必須考量其氣體溶解度之影響，故臭氧注入濃度有一上限。

4.2.3.2 H₂O₂ 濃度因素分析

針對 H₂O₂ 濃度在圖 4-7 靈敏度中可看出，H₂O₂ 濃度因素之各操作水準，對 Non-ionized TOC 殘餘率之影響並無明顯之差異，在 H₂O₂ 濃度中 0 ppm、20 ppm 及 30 ppm 等 3 個水準的靈敏度值分別為 22.87、22.27 及 21.25，最大值與最小值相差僅 1.53(約為最大值之 6%)，此代表 H₂O₂ 濃度雖然會影響 Non-ionized TOC 殘餘率，但並不是一個非常明顯的因素。

在Langlais等^[8]曾指出在O₃水溶液中加入H₂O₂會明顯加快臭氧分解產生OH·自由基，進而增加臭氧之間接反應機制，但可能因在本實驗中已有調整溶液pH值，因pH值之調整亦會經由一連串之反應步驟而形成OH·自由基，故在兩者皆有貢獻之情況下，針對單獨因素來觀察的情況下，可能就較無法表現其顯著性。

對H₂O₂濃度因素而言，雖然增加H₂O₂濃度對降低Non-ionized TOC 殘餘率有幫助，但由靈敏度之分析可發現並不是一顯著因子，故操作參數之選定須以穩定之輸出結果或降低成本為重要之考量依據。

4.2.3.3 pH 值因素分析

就 pH 值因素來分析，其各水準在圖 4-7 靈敏度中所顯示之值相差較 H_2O_2 大，最大值與最小值相差約 2.28(約為最大值之 10%)，此代表 pH 值為影響 Non-ionized TOC 殘餘率的一個因素，且調整其操作條件會造成較明顯的影響。

Chen 和 Kuo^[18]曾提出在鹼性條件下，甲苯的分解反應為自由基氧化機制，是間接氧化機制但在酸性時(pH 2~5.4)，甲苯的分解反應幾乎與 H_2O_2 濃度無關，是 O_3 直接氧化機制。由本次實驗中可看出此反應理論，對光電業中含低濃度有機物之製程回收水亦有相同之作用，在此同時亦可看出雖然 pH 值與 H_2O_2 都會讓臭氧容易形成 $OH\cdot$ 自由基而增加其間接氧化機制，但 pH 值的調整所造成之影響似乎較大。

就 pH 值因素而言，靈敏度在水準 2 是較低的值，故在對本工廠之含低濃度有機物之製程回收水操作參數中，pH 值選定在 10 左右應該對 Non-ionized TOC 殘餘率的降低有較大之幫助。

4.2.3.4 時間因素分析

由圖 4-7 靈敏度分析中發現，時間因素操作參數之水準 1 其 S 值較高，而水準 2 與水準 3 之 S 值幾乎相同，這應該是表示在反應時間超過 3 分鐘後，其 Non-ionized TOC 殘餘率幾乎已不再下降，即使有下降幫助也有限。故針對時間因素操作參數之選定，在考量反應桶槽之成本情況下，3 分鐘之反應時間應是較恰當之操作參數。

4.2.4 綜合說明

在 SN 比 η 圖中可看出，若要讓整個操作條件得出較穩定之結果，則必須選擇較大值以減少變異，故在臭氧濃度之選擇以水準 3 較佳，而 H_2O_2 濃度、pH 值及反應時間則分別選取水準 1、水準 2 及水準 3；而在對 Non-ionized TOC 殘餘率最佳操作條件之選擇，則以靈敏度 S 最小值為優先考慮(此為望小特性)，故在臭氧濃度之選擇以水準 3 較佳，而 H_2O_2 濃度、pH 值及反應時間則分別選取水準 3、水準 2 及水準 3。

故在同時考量求得穩定操作結果與 Non-ionized TOC 殘餘率最低之要求下，臭氧濃度以 120 ppm 為較佳之操作條件，pH 值以 10 為較佳之操作條件。而反應時間雖然以 6 分鐘為較佳之操作條件，但在考量其效益與成本之因素後建議採用 3 分鐘為其操作參數。至於 H_2O_2 濃度方面，因求穩定之輸出結果與求 Non-ionized TOC 殘餘率最低之操作條件不同(一為 0 ppm，另一為 30 ppm)，故可由靈敏度 S 之一覽表中確認 H_2O_2 濃度因素中各水準之靈敏度值，由表 4-4 中看出 H_2O_2 濃度中 0 ppm、20 ppm 和 30 ppm 等 3 個水準的靈敏度值分別為 22.87、22.27 和 21.25，考量兩者後決定採用中間值 20 ppm 當作是 H_2O_2 濃度之操作條件。而此結果亦呼應 Roche^[28~31] 等學者所研究之 H_2O_2/O_3 濃度比例，會依不同有機物種類而介於 0.2~1 之間。

綜合上述之分析，在本工廠針對含低濃度有機物之製程回收水操作條件，共有四個操作因素，其操作條件分別如下：臭氧濃度 120 ppm、 H_2O_2 濃度 20 ppm、pH 值 10 及反應時間 3 分鐘。

4.3 實驗驗證

經由多因子實驗所得之操作條件，須經驗證實驗以確認其是否有再現性，故本研究之探討尚需對其最佳操作條件之效果做追蹤，在經過多次以臭氧濃 120 ppm、 H_2O_2 濃度 20 ppm、pH 值 10 及反應時間 3 分鐘為操作條件進行現場之操作，均可得到 Non-ionized TOC 殘餘率接近 5% 之回收水。由此可得到證實，依此操作條件所進行之高級氧化處理是有再現性，可為此回收系統後續處理含低濃度有機物之製程回收水之依據。

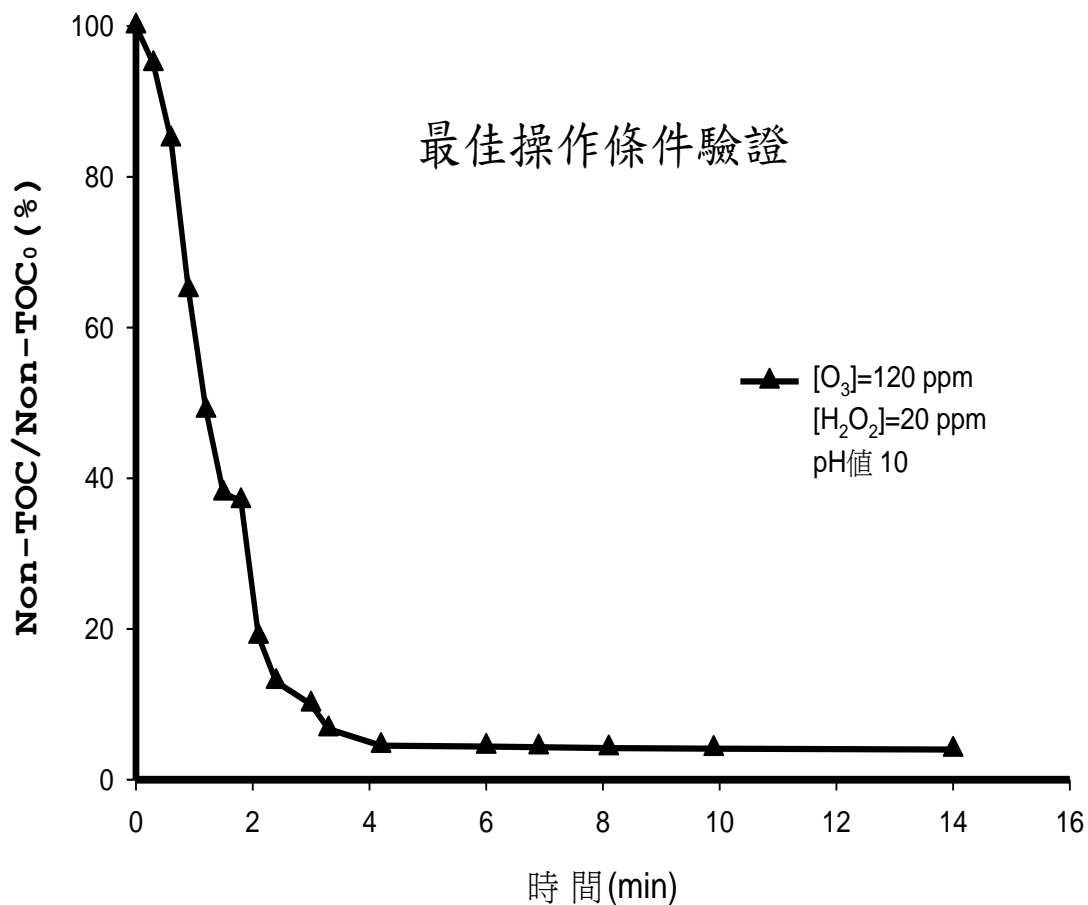


圖 4-8 最佳操作條件下之 Non-ionized TOC 殘餘率變化

由上圖 4-8 驗證實驗中可看出，經由實驗計劃法所找出之操作水準，在本工廠之水質條件下，是一既可縮小變異且可得到符合期望值之操作條件，故可得到一持續且穩定之處理效果，而製程回收率亦能達到科學園區管理局之要求。

而目前工廠運轉所用之操作參數是為臭氧濃 120 ppm、 H_2O_2 濃度 0 ppm、pH 值 10 及反應時間 3 分鐘，雖然已可達到處理含低濃度有機物回收水之效果，但經分析其 Non-ionized TOC 殘餘率約 10%，仍不若驗證實驗中 H_2O_2 濃度採 20 ppm 所得到之 5% 效果來的好，故此部分應是此研究中較大之發現，且可當作運轉管理此系統之參考。



第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究的主要目的，在探討以高級氧化處理程序時臭氧劑量、雙氧水濃度、pH值和反應時間等四個要因中，尋找較適當之參數來處理薄膜電晶體液晶顯示器產業中含低濃度有機物之回收水，以期能在花費最小運轉成本之情況下，達成符合科學園區管理局對製程回收率之要求。根據上一章所得的實驗結果與討論，整理出以下的結論：

含低濃度有機物之製程回收水在臭氧濃度 20 ppm，經長時間氧化後其非離子性 TOC 之殘餘率停留在 47% 左右，這是因臭氧已於短時間自解完畢，後續並無臭氧可提供持續之反應，故在本工廠之使用若臭氧溶入回收水效率佳，則反應時間之設計可不需太長。

本工廠之操作條件下最大溶解度應為 93 mg/L，若考慮溶入水中之效率以 80% 計算，則注入濃度應以 120 mg/L 較為恰當。

本工廠之含低濃度有機物之回收水，在初始之水溶液中若 pH 值較高，則 Non-ionized TOC 殘餘率會較低；相反地，在 pH 值較低時，僅臭氧與水中有機物進行反應，故 Non-ionized TOC 殘餘率會偏高。

在本實驗已經控制溶液 pH 值，因而亦會產生氫氧自由基，故 H_2O_2 濃度雖然會影響 Non-ionized TOC 殘餘率，但並不是一個非常明顯的因素。

在考量其效益與成本之因素後，本工廠針對含低濃度有機物之製程回收水操作條件，共有四個操作因素，其操作條件分別如下：臭氧濃度 120 ppm、 H_2O_2 濃度 20 ppm、pH 值 10 及反應時間 3 分鐘。

5.2 建議

由於在薄膜電晶體液晶顯示器產業中化學物質來源種類複雜，故此研究無法分析其中間產物之變化，若能將中間產物有效分析出，則可將臭氧/過氧化氫之反應機制作一完整的探討。

目前本工廠所收集之低濃度有機回收水TOC濃度約12~13 ppm，若因製程之改變而使其初始濃度產生變化，則可依本研究之手法求取其另一操作參數。

活性碳係接續在本單元之後之處理系統，而Non-ionized TOC殘餘率之高低與活性碳對整體TOC之去除，究竟呈現何種相關性，是可再深入研究之課題。



參考文獻

- [1] 友達光電公司網站 (<http://www.auo.com/auoDEV/about.php?ls=tc>) 。
- [2] 展茂光電公司網站 (http://www.amtc.com.tw/chinese/tech_2.aspx) 。
- [3] 趙承琛，科學月刊全文資料庫 12 月第 48 期，1973 。
- [4] 工研院產業經濟與資訊服務中心，2002 年特用化學品工業年鑑，2002 。
- [5] 歐靜枝，乳化溶化技術實務，復漢出版社，台南，1997 。
- [6] 莊嘉玲，微乳化電層析在食品添加劑測定方法之開發，中原大學化學系，碩士論文，2004 。
- [7] 廣州市恆泰宏臭氧科技有限公司網站，2005—2008 。
- [8] Langlais B, et al. *Ozone in Water Treatment*, Lewis publishers, 1991.
- [9] Prengle, H. W. and Mauk, C. E. "New technology ozone/UV chemical oxidation wastewater process for metal complex, organic species and disinfection" *AIChE Sym.*, 74, 228, 1978.
- [10] Staehelin, J., Bühler, R. E. and Hoigné, J. "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis, 2. OH and HO₄ as chain intermediates" *J. Phys. Chem.* 88, 5999, 1984.
- [11] Staehelin, J. and Hoigné, J. "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions" *Environ. Sci. Technol.* 19, 1206-1213, 1985.
- [12] Rice, R. G. "Application of ozone for industrial wastewater treatment -a review." *Ozone Science and Engineering*, 18, 477-515, 1997.
- [13] Beltrán, F. J., Encinar, J. M. and Alonso, M. A. "Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 32-40, 1998b.
- [14] Glaze, W. H., Hang, J. W. and Chapin, D. H. "Advanced oxidation process, a kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in the water by the combination of hydrogen peroxide and uv radiation" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2314-2323, 1995.
- [15] Mokriani, A., Ousse, D. and Esplugas, S. "Oxidation of aromatic compounds with uv radiation/ozone/hydrogen peroxide" *Wat. Sci. Tech.* 35, 95-102, 1997.
- [16] 陳慧雯，以UV/H₂O₂ 程序處理水中有機物之研究，國立台灣大學公共衛生學

- 院環境衛生研究所，碩士論文，2004。
- [17] 吳仲平，以臭氧處理2,4-二胺基甲苯之研究，國立台灣大學環境工程研究所，碩士論文，2002。
- [18] Chen, S. M. and Kuo, C. H. *Kinetic Studies of the Oxidation of Toluene by Ozone and Hydrogen Peroxide Mixtures*, Master Thesis, Miss State Univ., US , 1995.
- [19] Brunet R, Bourbigot M. M., and Dore M., *Ozone Sci and Tech*, 6, 163, 1984.
- [20] 林永璋，以臭氧紫外光程序去除乙二胺四乙酸之研究，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文，2002。
- [21] Huang, T. C. and Chen, D. H. “Kinetics of ozone decomposition in aqueous solution with and without ultraviolet radiation.” *J. Chin. I. Ch. E. (Taiwan)*, 24, 207, 1993.
- [22] 范姜仁茂，預臭氧程序提升綜合性工業廢水生物可分解性之研究，國立中央大學環境工程研究所，碩士論文，2001。
- [23] 陳茂耀譯，田口實驗計畫法，台中市，滄海書局，1997。
- [24] 蔡春榮，亞博製程管理顧問有限公司內部上課講義，1998。
- [25] 米川直道 “Final proposal of AUO L8C expansion project” *Nomura Micro Science Co., Ltd.* F05-06-003-00-P, 2006.
- [26] Noguchi, Y. “Report of test run in FR reclaim” *Nomura Micro Science Co., Ltd.* 06 技開-A80-081, 2006.
- [27] *L8C Ozone Generator Unit Operation Manual*, Ozonia Ltd., 2006.
- [28] Roche, P. and Prados, M. “Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ozone.” *Ozone Science & Environment*, 17, 657-672, 1997.
- [29] Suh, H. J. and Mohseni, M. “A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide.” *Water Research*, 38, 2596-2604, 2004.
- [30] Lambert, S D, Graham, N J D, and Croll, B T. “Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone-hydrogen peroxide” *Ozone Science & Engineering.*, 18, 251-269, 1999.
- [31] Roche C. P., Carbonnier, F.V. and Paillard, H. “Water Oxidation by ozone or ozone/hydrogen peroxide using the Ozone test or peroxide methods”, *Ozone Science & Engineering*, 16, 135-155, 2002.