

南華大學科技學院永續綠色科技碩士學位學程

碩士論文

Master Program of Green Technology for Sustainability

College of Science and Technology

Nanhua University

Master Thesis

UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓處理高濃度 COD 有機
廢水之研究

Study on the Treatment of High Concentration COD
Wastewater by UV/H₂O₂ with Triple Effect Evaporator
and Photo Fenton Processes

林忠義

Chung-Yi Lin

指導教授：林文賜 博士

Advisor: Wen-Tzu Lin, Ph.D.

中華民國 109 年 12 月

December 2020

南華大學

永續綠色科技碩士學位學程

碩士學位論文

UV/H₂O₂結合三效蒸發及光芬頓處理高濃度 COD
有機廢水之研究

Study on the treatment of high concentration COD wastewater by
UV/H₂O₂ with Triple effect evaporator and Photo Fenton processes

研究生：林忠義

經考試合格特此證明

口試委員：鄭皆達
林明遠
盧俊宏
林文輝

指導教授：林文輝

系主任(所長)：洪耀明

口試日期：中華民國 109 年 11 月 27 日

致 謝

我終於從碩士班畢業了，要感謝的貴人非常多，首先感激洪耀明主任引領進入研究所就讀及在學期間時時的關懷及鼓勵，使得我能順利完成碩士班課程。本論文得以完成，要感謝指導教授林文賜博士耐心指導及悉心斧正，以及在學期間的教誨及關心。感謝口試委員林昭遠教授、鄭皆達教授及盧俊谷教授在口試期間給予指導及建議，使得本論文更趨於完整及周詳，特致上誠摯的謝意。

研究所期間有期待、有挫折，也有高興及失落，酸甜苦辣點滴在心，但在同學及師長們的勉勵下，我終於熬過來了，這段重要求學過程讓我更深刻體會時時學習成長的重要，在職學生就讀研究所，除面對課業壓力外，更要兢兢業業的完成職場上交付的工作，感謝公司長官們的體恤，工作同仁們的協助，使得我能兼顧工作及課業，在此一併表達申謝之意。

在職學生就讀研究所必須同時兼顧於工作及課業，經常面臨問題是時間總不夠用，體力及腦力負荷極大，研究所期間的休假日因上課關係較少能參加家族聚會或協助處理家務等，感謝父母親及兄弟妹的包容及體諒，也感謝大哥在我就學期間協助父親承擔家庭重擔，你的付出，我永遠記在心裡頭。我終於畢業了，今日能順利取得碩士學位的榮耀歸功於你們，尤其我的叔叔林清傑博士經常給予我精神上鼓勵及時時垂詢而激勵我繼續往前邁進的動力，並且在我論文撰寫期間經常於百忙之中撥空來教授我論文寫作技巧及統計分析方法，謝謝您的關心與指導。

林忠義 謹予南華大學科技學院

中華民國 109 年 12 月 16 日

摘要

本研究以中部某環保科技公司廢水處理廠為對象，該公司專門收集高濃度有機廢溶劑，其廢水之水溫介於 20.1°C~24.3°C，水質 pH 值介於 8.4~9.8，化學需氧量（COD）含量介於 3,670~13,700 mg/L，若以傳統的生物處理無法有效地降低廢水中的化學需氧量。該環保科技公司位於工業區內並於其廠區內設置一座廢水處理廠以處理高濃度 COD 含量有機廢水，本研究將探討該廢水處理廠各處理單元及處理單元串接對於 COD 去除率及其相關性分析等，希冀本研究成果能提供給處理廠未來調整操作參數或管理機制的參考。

本廢水處理廠採用高級氧化處理程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)，其處理單元主要包含 UV/H₂O₂、三效蒸發法(Triple effect evaporator)及光芬頓法(Photo Fenton)，本研究取 30 天處理前後水樣進行水質分析，分析結果顯示 UV/H₂O₂法對於 COD 平均去除率約 16.45%、三效蒸發法約 83.35%及光芬頓法約 88.23%。至於處理程序「UV/H₂O₂結合三效蒸發」法對於 COD 平均去除率約 86.25%、「三效蒸發結合光芬頓」法約 98.08%及「UV/H₂O₂結合三效蒸發及光芬頓」約 98.39%。

本實驗發現當綜合廢水中 COD 含量低於 3,700 mg/L 以下時以「UV/H₂O₂結合三效蒸發」法，則處理後廢水中 COD 含量尚能符合排入工業區污水下道限值 600 mg/L 之規定，當廢水中 COD 含量達 13,700 mg/L 以上時以「UV/H₂O₂結合三效蒸發及光芬頓」法，則處理後廢水中 COD 含量能符合工業區污水下道限值之規定。

關鍵字：UV/H₂O₂、三效蒸發、光芬頓、高級氧化程序、化學需氧量

Abstract

A case study of a wastewater treatment plant in Central Taiwan that used Advanced Oxidation Processes (AOPs) to treat high concentrations of organic wastewater, and its treatment units consisted mainly of UV/H₂O₂, Triple Effect Evaporator, and Photo Fenton, which took water samples from 30 days of treatment for water quality analysis to discuss the effects of treatment units and joint treatment procedures on COD removal rates in wastewater.

This study showed that the UV/H₂O₂, Triple Effect Evaporator, and Photo-Fenton method had a COD removal rate of 16.45%, 83.35% and 88.23%, respectively. The UV/H₂O₂ combined with Triple Effect Evaporator method, Triple Effect Evaporator combined with Photo Fenton method, and UV/H₂O₂ with Triple effect evaporator and Photo Fenton processes for COD removal rate of 86.25%, 98.08% and 98.39%, respectively.

The COD limit in wastewater in the Sanitary Sewer of industrial areas is 600 mg/L, and the results of this study show that UV/H₂O₂ combined with Triple Effect Evaporator processes is suitable for treating wastewater with a COD content in the wastewater is less than 3,700 mg/L, when the COD content in wastewater is greater than 13,700 mg/L using UV/H₂O₂ with Triple effect evaporator and Photo Fenton processes.

Keywords: UV/H₂O₂, Triple effect evaporator, Photo Fenton, Advanced Oxidation Processes, COD

目 錄

致 謝	I
摘 要	II
ABSTRACT	III
目 錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 高濃度有機廢水來源與特性	4
2.2 廢水中高濃度有機物之處理技術	8
2.3 傳統氧化法技術	10
2.3.1 臭氧化法	10
2.3.2 藥劑氧化法	11
2.3.3 空氣氧化法	11
2.4 高級氧化法技術	13
2.4.1 Fenton 法	16
2.4.2 Photo Fenton 法	19
2.4.3 紫外光結合過氧化氫法(UV/H ₂ O ₂)	20
2.5 芬頓及光芬頓法之影響因子及優缺點	22
2.5.1 芬頓及光芬頓處理程序之影響因子	22
2.5.2 芬頓及光芬頓處理程序之優缺點	26

2.6 UV/H ₂ O ₂ 法影響因子及優缺點.....	29
2.6.1 UV/H ₂ O ₂ 處理程序之影響因子.....	29
2.6.2 UV/H ₂ O ₂ 之優缺點.....	31
2.7 多效蒸發.....	32
第三章 材料與方法.....	34
3.1 研究對象.....	34
3.2 研究動機.....	34
3.3 廢水處理流程及採樣點規劃.....	34
3.3.1 UV/H ₂ O ₂ 單元.....	37
3.3.2 三效蒸發(Triple effect evaporator).....	37
3.3.3 光芬頓(Photo Fenton)系統單元.....	38
3.4 實驗藥品.....	38
3.4.1 藥品.....	38
3.4.2 實驗室用水.....	40
3.4.3 藥品調配.....	40
3.5 實驗分析項目與方法.....	41
3.5.1 過氧化氫分析方法.....	41
3.5.2 亞鐵離子濃度分析.....	42
3.5.3 化學需氧最分析方法.....	42
3.5.4 pH 電極之校正方法及頻率.....	43
3.6 各處理單元之功能維護.....	44
第四章 結果與討論.....	48
4.1 各單元處理程序之成果.....	48
4.1.1 綜合廢液中酸鹼值、溫度及化學需氧量.....	48

4.1.2 UV/H ₂ O ₂ 處理成果.....	51
4.1.3 三效蒸發之處理成果.....	53
4.1.4 光芬頓法之處理成果.....	55
4.2 結合各處理單元之成果.....	58
4.2.1 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發之處理成果.....	58
4.2.2 三效蒸發結合光芬頓之處理成果.....	60
4.2.3 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發及光芬頓之處理成果.....	62
4.3 處理單元對於 COD 去除率顯著性分析.....	64
4.3.1 各處理單元對於 COD 去除率顯著性分析.....	64
4.3.2 聯合處理單元對於 COD 去除率顯著性分析.....	67
4.4 高濃度 COD 廢水處理效率探討.....	69
4.4.1 各處理單元對於 COD 去除率探討.....	69
4.4.2 結合處理程序對於 COD 去除率探討.....	72
第五章 結論與建議.....	74
5.1 結論.....	74
5.2 建議.....	75
參考文獻.....	76

表目錄

表 2.1 電路板各製程單元槽液廢水中 COD 含量.....	6
表 2.2 放流水標準中化學需氧量限值(108 年 4 月).....	8
表 2.3 臭氧氧化法之機制比較.....	11
表 2.4 各種高級氧化法比較.....	15
表 2.5 各種氧化劑之氧化還原電位.....	17
表 2.6 芬頓家族法適用範圍及其特性.....	18
表 2.7 PH 值對於 FENTON 程序反應之影響.....	23
表 2.8 過氧化氫之物理性質(SNELL ET AL., 1987).....	25
表 2.9 UV/H ₂ O ₂ 處理程序之優缺點.....	32
表 2.10 生蒸汽於不同效數之利用效率.....	33
表 3.1 本廢水處理分析項目及方法.....	41
表 3.2 廢水處理單元維護項目及頻率.....	44
表 3.3 廢水處理槽尺寸及儀器設備.....	47
表 4.1 綜合廢液中酸鹼值、溫度及化學需氧量統計表.....	49
表 4.2 UV/H ₂ O ₂ 處理前後廢水 COD 比較表.....	52
表 4.3 三效蒸發處理前後廢水中 COD 比較表.....	54
表 4.4 光芬頓處理前後廢水中 COD 比較表.....	57
表 4.5 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發系統處理前後 COD 比較表.....	59
表 4.6 三效蒸發結合光芬頓系統處理前後 COD 比較表.....	61
表 4.7 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發及光芬頓系統發處理前後 COD 比較表.....	63

圖目錄

圖 3.1 廢水處理流程及採樣點規劃	36
圖 4.1 原綜合廢液中 PH 值及溫度	50
圖 4.2 原綜合廢液中 COD 含量	50
圖 4.3 UV/H ₂ O ₂ 處理前後廢水中 COD 變化曲線	53
圖 4.4 三效蒸發處理前後廢水中 COD 變化曲線.....	55
圖 4.5 光芬頓處理前後廢水中 COD 變化曲線	56
圖 4.6 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發系統處理前後 COD 變化曲線.....	60
圖 4.7 三效蒸發結合光芬頓系統處理前後 COD 差異	62
圖 4.8 UV/H ₂ O ₂ 處理單元對 COD 變化線性迴歸	65
圖 4.9 三效蒸發處理單元對 COD 變化線性迴歸.....	66
圖 4.10 光芬頓處理單元對 COD 變化線性迴歸	67
圖 4.11 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發處理程序對 COD 變化線性迴歸.....	68
圖 4.12 UV/H ₂ O ₂ 結合三效蒸發及光芬頓對 COD 變化線性迴歸.....	69
圖 4.13 各處理單元對 COD 去除率柱狀圖	70
圖 4.14 聯合處理程序對 COD 去除率柱狀圖	72

第一章 前言

1.1 研究緣起

台灣高科技產業(如半導體、電子、光電、化工、精密機械、電鍍及醫療產業等)持續蓬勃發展，工業產品為因應市場需求被快速研發及生產，其製程使用各種有機溶劑及化學合成有機物，導致製程廢水之水質變化歧異度大且水質成分複雜，由於高濃度有機廢水具有生物毒性或抑制性而不利於二級生物處理，其中光電相關產業在政府積極推動「兩兆雙星」的計畫下，相關光電產品之產量隨國內外市場需求而大幅增加產能，且隨著製程的技術不斷的提升及使用多種化學合成機溶劑，相對的產生的廢水種類亦隨之複雜，除了導致廢水增加外，也提高廢水處理難度。

一般電路板各製程廢水中含有高濃度 COD 含量，且部分處理單元槽液中 COD 含量高達 15,000~40,000g/L，如除膠液單元之槽液成分為鹼性有機溶劑，其槽液中 COD 高達 40,000g/L、剝廢板綠漆單元之槽液成分為強鹼性溶劑，其槽液中 COD 高達 15,000g/L，部份處理單元其槽液中 COD 含量較低，但也高達 1,000~5,000 g/L(如黑/棕氧化製程之脫脂步驟，其槽液成分為鹼性脫脂劑)，鑒於製程中添加各種化合物且屬強酸或強鹼廢液，其廢水中有機物大都具有生物難分解性及毒性而不利生物處理或經由生物代謝後而產生毒性副產物，因此這些難分解有機物經過二級處理及過濾後仍無法有效降低廢水中的化學需氧，經常難以達到法定放流水標準，此類強酸或強鹼且含有高濃度有機廢液大多委託合格廢棄物處理廠商代為處理，以減少相關光電產商建置汙水處理設備成本，目前廢棄物處理廠將蒐集廢液經充分混合採用高級氧化程序以高濃度有機廢水。

高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs) 如光化學氧化法(UV/ H_2O_2 ;UV/ O_3)、Fenton 法(H_2O_2/Fe^{2+})(芬頓法)、Photo-Fenton 法($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)(光芬頓法)等具有反應快速及能有效降解廢水中有機污染物等特性，因此被產業界廣泛運用於具有難分解及高濃度 COD 含量有機物污染物之廢水處理方法。高級氧化程序主要是利用能產生具有高氧化能力之氫氧自由基(OH·, Hydroxyl Radical)來氧化廢水中有機物質，以達成去除有機污染物的處理方式。其中 Fenton 程序係以過氧化氫為氧化劑，亞鐵離子為催化劑，產生具有強氧化力之氫氧自由基，能氧化水中較難分解之有機污染物，將其由大分子分解為小分子，進而將其礦化成 CO_2 及 H_2O ，由於 Fenton 法將 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 時產生混凝沉澱效果以去除廢水中大量有機物，然亞鐵離子被氧化成三價鐵離子後被還原為亞鐵離子之機會低且反應緩慢，因此處理程序中需增加亞鐵離子添加量，故而提高含鐵污泥量而增加後續污泥處理費用，鑒於 Fenton 程序通常無法將有機污染物完全礦化，因此結合紫外光(UV)加速 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 的再生，則可減少 Fe^{2+} 的使用量，並使 Fe^{2+} 可持續與 H_2O_2 以產生大量的氫氧自由基，以促進有機物降解。另外有機廢水利用高溫及高壓處理(溫度 $125\sim 320^\circ C$ 、壓力 $0.5\sim 20$ MPa)，利用高溫將液相中的有機物與溶氧發生化學反應而進行熱分解，高壓能增加液相中之溶氧值以提昇污染物氧化分解之效果。

由於工業製程中添加各種有機化合物導致於製程廢水具有高濃度 COD 含量及廢水中有機物具有生物難分解性及毒性而不利生物處理，故如何有效降解廢水中 COD 以減少環境衝擊為重要課題，目前市場常見以高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)處理高濃度的有機物廢水，如光化學氧化法(UV/ H_2O_2 ;UV/ O_3)、Fenton 法(H_2O_2/Fe^{2+})(芬頓法)、Photo-Fenton 法($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)(光芬頓法)等以降低工業製程廢水對於環境危害。

台灣中部地區某大型環保公司專門蒐集強酸或強鹼有機廢液，並於廠內設置一座高級氧化程序的廢水處理廠以處理強酸或強鹼且含有高濃度 COD 含量的有機廢液，其設備、操作流程及處理成效深受本研究者興趣。

1.2 研究目的

本研究以台灣中部地區某大型環保公司之廢水處理廠為對象，該環保公司專門蒐集強酸或強鹼且含有高濃度有機廢液，每日蒐集有機廢液約 20~30 噸，廢水中 COD 含量平均達 9,000mg/L，最高達 20,000mg/L，該公司於廠區內設置一座具有高級氧化程序的廢水處理廠，該處理廠包 UV/H₂O₂ 及三效蒸發(Triple effect evaporator)及光芬頓(Photo-Fenton)處理程序，每小時處理能力約 2.5~3.5 噸，本研究主要探討及分析各別處理單元及串接單元對於 COD 降解效率及相關性，主要研究目的如下：

1. 探討不同處理單元對於廢水中 COD 去除效果：如光化學氧化法(UV/H₂O₂)、三效蒸發法(Triple effect evaporator)及光芬頓法(Photo Fenton)。
2. 探討光化學氧化法(UV/H₂O₂)結合三效蒸發處理程序對於廢水中 COD 去除效果。
3. 探討光化學氧化法(UV/H₂O₂)結合三效蒸發及光芬頓聯合處理程序對於廢水中 COD 去除效果。
4. 以單一回歸分析，探討各處理單元及聯合處理程序對 COD 降解之相關性。
5. 建立廢水中 COD 含量範圍較適合處理程序，以降低操作程序及成本。

第二章 文獻回顧

2.1 高濃度有機廢水來源與特性

工業製程需求使用各種合成化合物導致廢水中含有難分解有機物及高濃度 COD 含量，其廢水中含高濃度有機物之產業為製藥、染整、化工、造紙、電路板、金屬電鍍、精密機械等，其中紡織廠的廢水特性具有高溫、高色度及不易被微生物分解等特性，傳統的生物處理無法有效降低廢水中的化學需氧量 (COD)、色度等，因此廢水經常難達到法定放流水準。今年來光電業在政府積極推動「兩兆雙星」的計畫下，隨著光電產品需求數量增加及製程改變，使得工業製程所使用的有機溶劑及化學藥品亦隨之增加，因而產生大量且高濃度的有機廢水。隨著製程的技術不斷提升，相對應產生的廢水種類隨之複雜，包含氟系、酸鹼無機廢水及有機廢水。

台灣電路板工業發展迄今，已超過 30 年的歷史，隨著電子資訊工業之蓬勃發展，位屬上游工業之電路板製造業亦持續秉持多樣化、多機能化及高速處理化之目標邁進，在 2000 年時台灣電路板工業曾經躍居全世界第三大電路板生產國，產值僅次於美國及日本，根據印刷電路板協會的統計，2001 年中國大陸電路板產值產量超越台灣成為全球第三名。面對中國大陸及其他生產國的競爭，國內電路板產業在產業間協力合作，並積極致力於技術交流與國際市場的開發，目前已成功地進入國際舞台，並持續維持競爭優勢。

電路板製程一般可區分為乾式製程(dry process)及濕式製程(wet process)，乾式製程所產生的污染物主要為空氣污染物及固體廢棄物，濕式製程所產生的污染物包括廢水、廢氣及廢棄物三類。其中廢水方面，由於

濕式製程單元在生產過程使用各類化學原料，因此在生產操作過程中會間歇或連續性的排出各類無機性或有機性之高濃度廢棄槽液及低濃度清洗廢水。

電路板廠內部份高濃度廢棄槽液具有強酸性或強鹼性特性，且廢液中含有高濃度的重金屬成份且含有高量之化學需氧量(COD)污染成份，大部份將之歸納為廢棄物並委託專業廠商處理，其中有部份高濃度廢液如蝕刻廢液、剝掛架廢液等，國內早已成立多家廢液回收處理廠，專門進行此類廢液之回收及處理工作。關於電路板製程單元高濃度 COD 廢液來源如表 2.1 所示。



表 2.1 電路板各製程單元槽液廢水中 COD 含量

製程單元	步驟	槽液成份	COD 含量範圍 (g/L)
內層顯像	顯像	1~2%碳酸 (Na_2CO_3)	10,000~15,000
內層去墨或剝膜	去墨或剝膜	4%氫氧化鈉 (NaOH)	20,000~30,000
黑/棕 氧化	脫脂	鹼性脫脂劑	1,000~5,000
除膠液	膨鬆	鹼性有機溶劑	100,000~400,000
鍍通孔(Plating Through Hole)	整孔/調整	鹼性清潔劑	20,000~35,000
	化學銅	硫酸銅、甲醛、 螯合劑	30,000~100,000
全板鍍銅	脫脂	酸性清潔劑	3,000~5,000
外層顯像	顯像	1~2%碳酸 (Na_2CO_3)	10,000~15,000
線路鍍銅及鍍錫 鉛	脫脂	酸性清潔劑	3,000~5,000
外層剝膜	剝膜	4%氫氧化鈉 (NaOH)	20,000~30,000
剝錫鉛	剝錫鉛	氟化銨、硝酸、 雙氧水	20,000~25,000
綠漆顯像	顯像	1~2%碳酸 (Na_2CO_3)	10,000~15,000
鍍鎳金	前處理	鹼性清潔劑	1,000~5,000
剝掛架	---	硝酸(HNO_3)	3,000~5,000
剝廢板綠漆	---	強鹼性溶劑	100,000~150,000

資料來源：摘錄自電路板業環境技術與建制環境管理系統指引，民國 89 年 2 月。

金屬電鍍初期以防腐蝕為主，隨著電鍍技術進步，其鍍層不但具有光亮平滑而兼具裝飾功能之外，鍍件尚具導電性、焊接性及耐磨性等，電鍍製程包含前處理(脫脂、酸洗等)、電鍍及後處理程序，製程產生廢水依特性可分為氰系、鉻系及一般酸鹼系廢水，製程廢水主要來源為定期排放之高濃度廢棄槽液(包括電解脫脂廢液、化學鎳廢液)及連續性排放低濃度廢水，其綜合廢水中 COD 含量達 532mg/L，平均值約 250mg/L(宋欣真等人，2006)，一般電鍍業之廢水處理採用化學混凝方式，僅能去除懸浮性有機物，對於溶解性有機物則無法有效去除，因此 COD 之去除率平均僅能達到 51%(宋欣真等人，2006)，由於電解脫脂槽液在累積相當程度的油脂、懸浮固體和其他雜質或喪失脫脂作用後須更新槽液或進行清槽作業，其廢液中 COD 高濃度高達 10,000mg/L、化學鎳廢液廢液中 COD 高濃度高達 79,000mg/L，若僅利用化學混凝難以處理高濃度有機廢水。另外造紙業也是製造高濃度有機廢水的來源之一，一般造紙廢水含有大量細小纖維，其廢水中大部分是屬於非溶解性的膠體狀(colloidal)有機物，另外造紙業廢水也是含有高濃 COD，目前造紙廢水原廢水 COD 約 3,000~4,000 mg/l、pH 值約 6.2~6.8(蔡國鈞，2004)，造紙業廢水採用傳統的好氧處理，然已無法達到現行放流水標準。

廢水中難分解有機物主要來自工業使用各種化合物所產生之製程廢水，其有機物大都具有生物難分解性及毒性而不利生物處理，因此這些難分解有機物經過二級處理及過濾後仍無法有效降低廢水中的化學需氧，經常難以達到法定放流水標準，依據環保署 108 年放流水標準所示光電材料及元件製造業、化工業、金屬基本工業、金屬表面處理業、電鍍業及藥品製造業等廢水排放中化學需氧量限值皆為 100mg/L、印刷電路板製造業為 120 mg/L、紙漿製造業為 150 mg/L，放流水標準摘錄整如表 2.2 所示。

表 2.2 放流水標準中化學需氧量限值(108 年 4 月)

產業類別	化學需氧量限值 (mg/L)	備註
光電材料及元件製造業	100	
化工業	100	
金屬基本工業、金屬表面處理業、電鍍業	100	
印刷電路板製造業	120	
藥品製造業	100	
農藥、環境衛生用藥製造業	100	
印花、梭織布染整者	160	
筒紗、絞紗染色、針織布及不織布染整者	140	
生皮製成成品皮者	160	
濕藍皮製成成品皮者	200	
紙漿製造業	150	
造紙業/未使用廢紙為原料者	100	
造紙業/使用廢紙為原料達百分之六十以上者	180	
造紙業/使用廢紙為原料未達百分之六十者	160	
應回收廢棄物回收處理業	200	
廢棄物掩埋場	200	
廢棄物焚化廠或其他廢棄物處理廠(場)	100	
廢水代處理業	100	

註、本表摘自行政院環保署108年放流水標準

2.2 廢水中高濃度有機物之處理技術

一般工業廢水中有機物具有生物難分解的特性，近年來國內外對於水中危害性有機物(hazardous organic)處理方法進行廣泛研究，其中以高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)對於降解有機污染物質具有較高處理效率而被重視，高級氧化程序被定義為「水溶液在氧化程序中，能產生氫氧自由基等中間產物，以破壞污染物或中間產物的程序」，因高級氧化程序的反應時間短且對於一些難分解或其生物毒性的有機物可被有效

的分解礦化，因而被廣泛使用於處理高濃度有機廢水。

一般物化處理方式包括混凝、活性炭吸附、薄膜分離等，其中混凝程序雖然易於操作，然而對於污染物去除率相對較低，且反應伴隨大量污泥生成，增加後續處理成本。活性炭及薄膜分離雖然可以有效去除污染物，但不能分解有機物。化學方法主要針對廢水中難予生物降解的高濃度或含有劇毒的溶液相之以有機化合物，一般常用的化學方法有酸鹼調整、化學氧化、化學還原、電化學和絮凝沈降等方法。其中化學氧化處理技術係利用化學氧化方法處理生物難以降解污染物，氧化分解具有低毒性、低分子量、生物容易分解之物質、甚至可完全氧化成二氧化碳及水分子等，廢水中污染物氧化分解與去除效率與添加或間接產生之氧化劑氧化能力強弱有關。

利用氧化劑處理有機廢水的技術概區分為傳統及的高級氧化程序，一般傳統氧化技術如臭氧化法(O_3)、藥劑氧化法、空氣氧化法等，而高級氧化程序之種類主要包括Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})、UV/ H_2O_2 (紫外光/過氧化氫)、Photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)、UV/ O_3 (紫外光/臭氧)、UV/ TiO_2 (紫外光/二氧化鈦)等，由前人研究顯示，以高級氧化程序不僅可有效處理染整廢水中色度外，且能顯著降低水中之COD含量及廢水之毒性(Oller et al., 2011, 司洪壽等人, 2002)。陳昱峰等人(2011)以Fenton 法處理樹脂廢水，研究結果顯示Fenton法對COD之最佳去除率可達85 %以上，可應用於樹脂廢水的預處理。近年來也發展出超音波／芬頓處理程序中，依據吳采芳(2012)指出最佳操作條件為添加劑量為過氧化氫200 Mm (毫莫耳每升)及亞鐵離子5 mM，反應時間為60分鐘，則COD去除率分別可達77%。

2.3 傳統氧化法技術

2.3.1 臭氧化法

臭氧(Ozone)其還原電位為 2.07V，僅次於氟(2.87V)與氫氧自由基(OH·, Hydroxyl Radical)(2.33V)，因臭氧具有高氧化力的特性，故直接以臭氧與廢水中之污染物接觸便可有效破壞水中有機及無機污染物。

臭氧為無色且不安定之二氣體，臭氧對人體具有毒性，會引起呼吸道疾病，當空氣中的臭氧濃度達到 0.01~0.05 ppm 時，人體可嗅出刺激性味道。臭氧在自然環境中容易自然分解成氧分子與氧原子。在 1 大氣壓下，其沸點為-112°C。臭氧不易完全溶於水，但臭氧卻比氧更容易溶解在水中，在 0~300°C 時臭氧的溶解度為氧的 13 倍。

臭氧為一強氧化劑，溶於水中後會為持臭氧分子型態，或經過一連串反應機制會形成氧化能力更高的氫氧自由基(OH·, Hydroxyl Radical)。臭氧或氫氧自由基都具有強大的氧化力能有效破壞水中有機及無機污染物。臭氧氧化分為直接反應與自由基的間接反應兩種，直接反應與間接反應的氧化機制可能同時發生，故在某種程度上，也可將臭氧氧化法視為一種高級氧化法。在酸性或中性水溶液環境下，臭氧以直接氧化反應為主，在鹼性溶液時則以間接反應為主。臭氧直接反應的速率較慢，但自由基的間接氧化反應時，其反應速率較快且較無選擇性。依據關於臭氧之直接與間接反應機制比較摘錄自司洪壽等人(2002)如表 2.3 所示。

雖然氫氧自由基在氧化力及生成產物較臭氧具有優勢，但臭氧存在於水溶液中的時間僅數分鐘，而且其非選擇性的特徵會產生許多額外的氧化反應，故需消耗較多的臭氧以產生充足的氫氧自由基(OH·, Hydroxyl

Radical)與目標化合物反應。

表 2.3 臭氧氧化法之機制比較

項目	直接反應	間接反應
氧化劑	臭氧分子(O_3)	氫氧自由基 ($OH\cdot$ 、 $HO_2\cdot$)
氧化能力	強	較強
反應 pH 值	酸性(pH<7)、中性(pH=7)	鹼性(pH>7)
反應速率	慢	快
作用機制	電偶極加成反應、親電子反應、親核反應	親電子反應、脫氫反應、電子轉移作用
一次氧化產物生成	易	不易

2.3.2 藥劑氧化法

一般在廢水中添加空氣、氧氣或臭氧以外之氧化藥劑，藉由藥劑之氧化力以氧化廢水中的有毒的有害物質，藉以轉化為無毒、無害或毒性小的化合物得方法統稱為「藥劑氧化法」。廢水處理上常用的氧化藥劑包括有過氧化氫(H_2O_2)、高錳酸鹽(MnO_4^-)和氯化試劑(包括氯氣 (Cl_2)、液氯、漂白粉、次氯酸鈉和二氧化氯等)。其中過氧化氫是一種安全且具有高氧化能力的氧化劑、氯氧化法主要處理水廢水中氧化物、硫化物、酚類的氧化去除及脫色、脫臭、殺菌、防腐等。

2.3.3 空氣氧化法

空氣氧化法是利用空氣與廢水混合使空氣中之氧氣溶入廢水中，藉助

氧氣之氧化力將廢水中溶解性之物質(包括無機物和有機物)，達到去除污染物或降低毒性之目的。一般傳統空氣氧化法係直接利用常溫常壓下空氣所含氧氣(O_2)為氧化劑，將廢水中溶解性之物質予以氧化反應，如空氣氧化除鐵法，將水體中含有少量溶解性鐵離子(Fe^{2+})，利用空氣中的氧氣將二價鐵離子 (Fe^{2+})氧化成三價鐵離子 (Fe^{3+})，然後再與水中的鹼度作用形成 $Fe(OH)_2$ 沉澱而得到去除的效果。

濕式空氣氧化法(或簡稱濕式氧化法)是一種利用高溫及高壓直接將液水中有機污染物予以熱氧化的方法。濕式空氣氧化法適用於廢水中污染物的濃度介於適合在高溫焚化法與生物法處理之間。一般的操作條件為溫度 $125\sim 320^\circ C$ 、壓力 $0.5\sim 20MPa$ ，其中高溫的目的在使液相中的有機物與溶氧發生化學反應，進行熱分解，高壓則是為增加液相中之溶氧值，提昇污染物氧化分解之效果。濕式空氣氧化法適用於處理含高濃度有機物及毒性廢水、廢液，這些污染物會被氧化成低分子量的羧酸(如乙酸)，若反應條件足夠可進一步氧化成二氧化碳和水。關於濕式空氣氧化法具有下列之特性：

1. 產生之殘渣性質穩定、殘渣量少，如應用於污泥調理，可減少污泥量，並使之成為易於過濾及濃縮之污泥，提高脫水性。
2. 對於生物難分解或具有毒性的物質有良好的去除率，可降低水中有機質濃度並提高 BOD/COD 之比值，增加生物可分解性。
3. 有機質濃度為時，可回收熱能。一般COD 值高於 $15,000mg/L$ 時，反應之能量足可供預熱之用，當COD值為 $30,000mg/L$ 時，可回收能源再利用。
4. 相較於其他熱處理技系時，濕式空氣氧化法不會產生 NO_x 、 SO_2 、 HCl 、戴奧辛(Dioxins)及飛灰等。

5. 可使水相中金屬離子沉澱，產生金屬污泥。

6. 對於低分子量有機酸，如甲酸、乙酸等，需更嚴苛的反應條件或添加觸媒才可進一步被氧化成最得產物 CO_2 及 H_2O 。

然而一般的濕式空氣氧化法因水中溶氧不足，容易造成氧化不完全的現象，因應氧化不完全的現象而發展出「超臨界水氧化法」，所謂超臨界水氧化法係將廢水之溫度與壓力提昇至超臨界水之狀態，即壓力 $24\sim 35MPa$ 及溫度 $400\sim 650^\circ C$ ，在此高溫度與高壓力條件下可將廢水與氧(或添加之氧化劑)會成為均相，當溫度達 $525^\circ C$ 以上時，污染物質破壞率將近 99.99% 以上，另超臨界水回復至常溫常壓後與一般水無異，故不會產生二次污染。超臨界水氧化法反應速率快及設備體積小，因此適合於化工業、半導體業產生之高濃度混合有機廢液或含鹵素(如氟、氯、溴等)之有機溶劑處理。

2.4 高級氧化法技術

一般傳統化學方或生物法處理有機污染物，其處理過程中雖然會產生許多有機酸，但有機酸氧化能力較低，無法使廢水中有機物無法完全被礦化，且工業廢水中的生物難分解污染物通常具有生物毒性或抑制性，故須有效提昇廢水生物處理的技能與耐毒性，因此展出高級氧化處理技術(Advanced oxidation processes, AOPs)，高級氧化處理技術係指通過化學或物理化學的方法，使水中的有機污染物直接礦化為二氧化碳、水及其它無機物，或是將污染物轉化為低毒及易生物降解的小分物質。高級氧化技術常被使用於傳統化學方法無法處理或是生物法難以降解之有機污染物，雖然有機污染物在處理過程中因污染物分子被破壞後而產生許多有機酸，這些有機酸對氫氧自由基($OH\cdot$)具有有相對弱的反應能力，因此使污染物無法完全被礦化。

高級氧化技術係指利用具有高氧化能力的氫氧自由基(Hydroxyl radicals, $\text{OH}\cdot$)以氧化廢水中的有機物污染物，能有效去除生物難分解有機化合物，可避免生物污泥處理困擾(Liao et al., 1995; Yonar et al., 2006)。迄今已被發展及廣泛應用高級氧化處理技術如 Fenton 法(芬頓法)、電解氧化、光化學氧化法及光催化氧化法等。另外也發展出結合紫外線(UV)之高級氧化程序，如 UV/ H_2O_2 程序、Photo-Fenton 程序(光芬頓法)。紫外光照射更可取代加氯消毒，如利用 UV/ H_2O_2 及其它高級氧化程序處理家庭污水，包括 O_3 及 UV/ O_3 、太陽光催化 TiO_2 及 Photo-Fenton (Kositzki et al., 2004)。前人研究結果顯示高級氧化法在廢水處理上具有優點與優勢，且國外已將該技術擴展應用於地下水、有毒污泥和污染土壤之研究，其優缺比較如表 2.4。

氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)係強氧化劑具有非常高之氧化力，可以有效氧化廢水中的有機物污染物，其標準還原電位為 2.8V，僅次於氟之標準還原電位 3.03V，若是能運用各種方式於廢水中間接產生或衍生氫氧自由基，就可利用氫氧自由基提高有機污染物之處理效率。高級氧化處理法係利用間接產生之氫氧自由基以有效破壞廢水中污染物的化學反應，氫氧自由基的產生方法眾多，一般常見的方法為加入氧化劑、催化劑或借助紫外光、超音波的作用，高級氧化法具有下列特點：

- 氫氧自由基具有極強的氧化性，是氧化能力僅次於氟的最強氧化劑。對多種污染物能有效去除。
- 屬於游離基反應，所以反應速度快。
- 可操作性強，設備相對比較簡單。
- 對污染物的破壞程序能達到完全或接近 100%。

表 2.4 各種高級氧化法比較

高級氧化法 技術	優點	缺點
UV	<ul style="list-style-type: none"> 設備簡單 可利用日光 	<ul style="list-style-type: none"> 直接光解 效率不佳 所需時間較長
UV/H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> 同相反應 反應快速 	<ul style="list-style-type: none"> 添加H₂O₂的費用較高 需計算添加濃度
UV/TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> 反應快速 催化劑轉化率高 TiO₂可再生利用 	<ul style="list-style-type: none"> 添加H₂O₂的費用較高 受限於光罩的TiO₂粒子產生反應 異相反應
O ₃	<ul style="list-style-type: none"> 高氧化力 	<ul style="list-style-type: none"> 在水中溶解度較低，受質傳限制 鹼度對臭氧處理影響較大
O ₃ /H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> 產生作用快速 反應速率快速 同相反應 	<ul style="list-style-type: none"> 添加費用高 設備費用高 pH 值不易控制在最佳點
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> 反應速率可隨加藥量改 同相反應 	<ul style="list-style-type: none"> 添加亞鐵離子於反應後尚待去除 反應速率快，較難監測物種變化 所需時間較長產生棕色沉澱的Fe₂O₃，造成濁度 pH 需控制於 2.5~3.5 之間
Ultrasonic (超音波)	<ul style="list-style-type: none"> 同相反應 不需添加藥品 水相中超音波不受懸浮微粒阻隔 水相中超音波不售色度阻隔 	<ul style="list-style-type: none"> 費用較高 所須能量密度較高

關於 Fenton 法(H_2O_2/Fe^{2+})、Photo-Fenton 法($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)及 UV/ H_2O_2 等高級氧化法原理，依序介紹如下：

2.4.1 Fenton 法

Fenton 法之中文譯名為芬頓法(或芬騰法)，其氧化原理於 1894 年由法國科學家 Fenton 在一項科學研究中發現，當 H_2O_2 及 Fe^{2+} 共同存在時，其分解酒石酸 (tartaric acid) 的能力高於兩者單獨存在時，直到 1934 年由 Haber 及 Weiss 氏證實 Fenton 可用來氧化有機化合物並於 1960 年被應用於分解水中有機化合物(Huang et al.,1993)。酒石酸存在於多種植物中，如葡萄、香蕉和羅望子，也是葡萄酒中主要的有機酸之一，通常與小蘇打組合以充當麵粉膨鬆劑，也可作為食品中添加的抗氧化劑，可以使食物具有酸味。

Fenton 法(Fe^{2+}/H_2O_2)為高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)之一，以過氧化氫(H_2O_2)為氧化劑，亞鐵離子(Fe^{2+})為催化劑之化學氧化方法，過氧化氫在無催化物質下反應較慢，當亞鐵離子存在時反應激烈可產生大量氫氧自由基(Hydroxyl Radical, $OH\cdot$)，其降解廢水中有機物方法為以過氧化氫與催化劑亞鐵離子反應之化學氧化法，兩者激烈反應產生氫氧自由基，除可利用氫氧自由降解有機物外，當亞鐵離子被氧化成三價鐵離子時產生混凝沉澱效果，去除大量有機物。

Fenton 程序在 pH 值 3~4 時產生氫氧自由基較佳((Sunet al., 2007)，氫氧自由基之氧化電位為僅次於氟之強氧化劑，且較臭氧、次氯酸氧化能力強(Simon et al., 2004)，如表 2.5 所示。氫氧自由基能氧化廢水中的有機物，可將大部分有機物礦化成二氧化碳及水，且該程序係將有機污染物進行的破壞(大分子降解為小分子)，而非物相轉移(Yeber et al., 1999)。若能善加利用氫氧自由基的強氧化力，在短時間內將廢水中

所含的碳氫化合物轉化成二氧化碳及水，將可經濟及有效的處理高濃度 COD 廢液（水）處理。

表 2.5 各種氧化劑之氧化還原電位

氧化劑	氫氧自由基 (OH·)	臭氧 (O ₃)	過氧化氫 (H ₂ O ₂)	次氯酸 (HOCl)	氯氣 (Cl ₂)
氧化電位 (V)	2.8	2.07	1.78	1.49	1.36

Fenton 法原理係利用過氧化氫(H₂O₂)與亞鐵離子(Fe²⁺)在酸性條件下產生反應，其反應式如下：



Fenton 法是兼具化學氧化及混凝沉降兩種功能(Kang *et al.*, 2002)，當亞鐵離子被氧化成三價鐵離子產生混凝沉澱效果，能將大量有機物凝集而去除色度、COD 使得 BOD/COD 之比值提升，可配合生物處理的進行。因此 Fenton 程序中色度脫色主要為氧化機制來處理，而 COD 的去除以鐵鹽混凝沉澱來處理。

Fenton 法處理廢水之特色：(1) H₂O₂ 與 Fe²⁺ 混合產生之氫氧自由基可將生物難分解或具生物抑制性的有機物降解為無毒性且較易為生物分解的物質；(2) H₂O₂ 分解後生成 O₂ 和 H₂O，不會造成二次污染；(3) 亞鐵離子被氧化成三價鐵離子具良好混凝效果；(4) 氫氧自由基(·OH)的氧化能力可將水中高分子有機物氧化成小分子，增加 BOD/COD 比值，可提升後續生物處理效能(吳於軒，2015)。

雖然 Fenton 氧化法雖然具有高效率、低操作成本等優點，但需使用大型反應槽，且 H_2O_2 用量大，當添加過量過氧化氫也將導致藥劑費及污泥增加，由於 Fenton 法會產生大量的鐵污泥，且亞鐵不能再生，導致大量亞鐵添加而伴隨產生大量 $Fe(OH)_3$ 污泥，衍生後續污泥處理成本為 Fenton 法應用時的一大缺點。鑒於此，台灣工業技術研究院(簡稱工研院)於 83 年度起以傳統 Fenton 氧化法產生氫氧自由基($OH\cdot$ ，Hydroxyl Radical)的原理為基礎，開發改良式低污泥的廢水高級氧化處理技術，包括電解氧化-Fenton 法(簡稱 Fenton II)、電解還原-Fenton 法(簡稱 Fenton III)、及流體化床-Fenton 法(簡稱 Fenton IV)，以上研發方法統稱 Fenton 家族法，其中 Fenton III 及 Fenton IV 之特色為污泥產生量較低，依據前人報告(司洪壽等人，2002 及黃耀輝等人，2001)會整各種 Fenton 家族法之比較如表 2.6 所示。

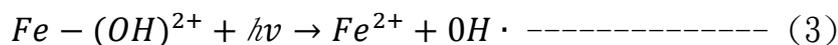
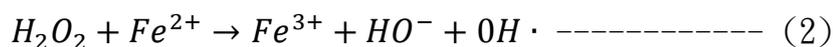
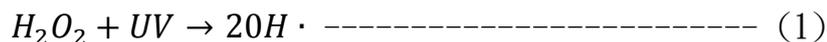
表 2.6 芬頓家族法適用範圍及其特性

技術名稱	適用 COD 範圍 (mg/L)	特點
傳統 Fenton 法	500~1,000	同相反應，織污泥多，且易受雜質干擾
電解氧化-Fenton 法 (Fenton II)	50~500	電解氧化產生 $Fe(II)$ ，電場解離有機物、鐵污泥減少 80%、污泥成結晶相
電解還原-Fenton 法 (Fenton III)	10,000~50,000	因 $Fe(III)$ 可循環再利用，鐵污泥減量 80%
流體化床-Fenton 法 (Fenton IV)	50~1,000	同相及異相催化反應，污泥為結晶態，三價鐵可再利用、鐵污泥減量 70%

2.4.2 Photo Fenton 法

由於 Fenton 處理技術仍然有許多不易被分解的污染物而無法有效的被去除，其原因係 Fenton 反應所能產生的氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)的數量有限。當亞鐵離子催化氫氧化自由基後， Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，處理過程中雖然 Fe^{3+} 仍有可能被還原成 Fe^{2+} ，但反應速度非常緩慢，因此處理系統中即使還有殘餘之過氧化氫(H_2O_2)也無法有效的被催化分解(Zuo and Hoigne, 1992)，鑒於 Fenton 程序通常無法將有機污染物完全礦化，因此結合紫外光(UV)加速 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} 的再生，則可減少 Fe^{2+} 的使用量，並使 Fe^{2+} 可持續與 H_2O_2 以產生大量的氫氧自由基，以促進有機物降解，故於 Fenton 法結合紫外光(UV)方法被稱之為 Photo-Fenton 法(Balmer and Sulzberger, 1999)，常見中文譯名為光芬頓法或光芬騰法。過去研究顯示 Photo-Fenton 法可以大幅度改善 Fenton 反應過程中產生大量污泥量及無法形成有效循環反應等缺點，且對難分解有機廢水之處理效率高，因而逐漸被受重視及推廣。Photo-Fenton 法可處理高濃度及不易降解之有機物，因其具有氧化能力強、光催化效率高等優勢，可促使有機物更容易被礦化。

Photo Fenton 法 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)反應係利用紫外光(UV)促進 Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)程序的高級氧化程序之一，以紫外光催化過氧化氫(H_2O_2)分解成氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，Photo-Fenton 法反應式(Kang et al., 2000)如下所示，



其中反應式(1)為 H_2O_2/UV 程序，反應式(2)為 Fenton 程序，以上三種反應皆為 Photo Fenton 程序產生氫氧自由基的路徑。

Photo Fenton 法與 Fenton 法相比之優點為(1) Fe^{2+} 在反應中得以再生，可降低了 Fe^{2+} 的用量及使過氧化氫(H_2O_2)較高的利用率；(2)紫外光(UV)和亞鐵離子對 H_2O_2 之催化分解存在協同效應；(3)有機物在紫外線作用下可部分降解。

Photo-Fenton 程序使用 UV 光的波長可區分為(1)波長 $\lambda = 254\text{nm}$ ，主要是利用 UV 光照射過氧化氫而產生氫氧自由基($H_2O_2 \rightarrow 2OH \cdot$)，並結合 Fenton 程序進行有機物的降解以提升其去除效率。(2)光波長 $\lambda = 320\sim 480\text{nm}$ (包括可見光範圍)，可進行 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} ，故 Fe^{2+} 可再與 H_2O_2 進行 Fenton 反應。

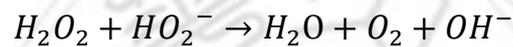
由於 Photo-Fenton 程序對難分解有機廢水之處理效率高而逐漸被受重視，若光源採用太陽光可大幅降低操作成本，因太陽光具有取之不盡及用之不竭的特性，因此以太陽光為光源之 Photo-Fenton 程序已被廣泛研究且被證實可應用於處理高濃度的有機廢水(Gernjak et al., 2007; Da Hora Machado et al., 2004)。Rodriguez 等人(2002)研究中利用 photo-Fenton 程序處理紡織廢水時，分別於 30°C 、 45°C 及 60°C 進行去除效率之探討，發現在 60°C 時 photo-Fenton 程序處理廢水之反應速率高，且其去除效率也較佳，郭文旭(2009)太陽能在光電業有機廢水處理上之應用研究之結果有類似之現象。

2.4.3 紫外光結合過氧化氫法(UV/ H_2O_2)

紫外光結合過氧化氫法(UV/ H_2O_2)可產生具有高氧化能力的氫氧自由基

(OH•, Hydroxyl Radical)以分解廢水中有機污染物，氫氧自由基(OH•)之氧化電位為 2.8 V 僅次於氟的氧化電位(3.03V)。1960 年以後已有許多研究指出 UV/H₂O₂程序可被用來氧化水中各種有機污染物(Mihaela et al., 1996)。

過氧化氫(H₂O₂)在常溫下為無色的液體，其安定的程度隨液體所在之溫度、壓力、溶液環境及自身濃度大小而異。H₂O₂能溶於水且為微酸液體，常見用於漂白或消毒用途，亦可作為試劑、脫氯劑和氧化劑等。H₂O₂在溶液中會解離成水(H₂O)及氧氣(O₂)，且愈趨向鹼性環境下，H₂O₂解離情形愈大，其酸解離常數(pKa)為 11.6。在鹼性狀態下之反應式如下：

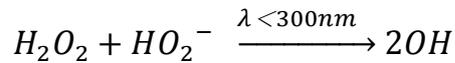


過氧化氫(H₂O₂)是強氧化劑，它能氧化水中許多有機污染物，近年來以紫外線(UV)結合過氧化氫(H₂O₂)為有機廢水處理新技術，其中紫外線對於破壞有機物之效率低，但是 UV 光與H₂O₂結合時就會造成相當大的破壞有機物的能力，其原理為 UV/H₂O₂光化學反應以紫外光(UV)的能量使化學鍵斷裂，具有能於短時間內完全破壞污染物之優點，使其有機汙染物礦化成最終安定產物。

一般光化學反應可分為直接光解(direct photolysis)和間接光解(indirect photolysis)；直接光解為有機污染物吸收光能達到激發態後進行分解性化學反應。間接光解則以 UV 先誘發氧化劑(如 H₂O₂或O₃)產生具氧化活性之氫氧自由基(OH•)以破壞有機物質，直接光解和間接光解在光化學反應系統中都會同時發生。

UV/H₂O₂光化學氧化程序中化學反應原理為H₂O₂受足夠能量之光源(紫外線波長低於 300nm)照射激發後，斷鍵形成 2 mol 的氫氧自由基(OH•)如

下列反應式所示：



近年來，結合 UV 與 H_2O_2 或 O_3 之高等氧化技術已成為重要的化學氧化處理方法，除了可有效處理引起臭味的硫化物質，且能有效脫色、控制細菌之生長及降低水中化學需氧量(COD)等。 H_2O_2/UV 程序以氫氧自由基 ($OH\cdot$) 來氧化分解有機物，增加 H_2O_2 加藥量與 UV 照光強度等，可促進高分子量的有機物分解為低分子量，且殘留有機物以低分子量為主。Yonar 等人(2006)利用 H_2O_2/UV 處理家庭污水研究指出提高 UV 照光強度，則污水中 COD 去除效率隨之增加，其反應時間也隨之減少。Kang 等人以 H_2O_2/UV 處理染整出流水指出高分子量氧化成低分子量且去除 COD 以礦化為主(Kang et al., 2010)

2.5 芬頓及光芬頓法之影響因子及優缺點

2.5.1 芬頓及光芬頓處理程序之影響因子

以芬頓(Fenton)及光芬頓(Photo Fenton)處理程序去除廢水中有機物之影響因素包括酸鹼值(pH)、亞鐵離子(Fe^{2+})和過氧化氫(H_2O_2)之添加量，物理因素則包括氧化時間、溫度及攪拌速度等，其中關於 pH、亞鐵離子和過氧化氫之添加量影響成因說明如下：

(一) pH 值之影響

在 pH 值 2~4 之酸性環境下，水中所釋放出之質子濃度有利於 Fenton 程序的反應進行(Lunar et al.,2000)，如氫氧自由基 ($OH\cdot$) 生成在酸性環境下反應較為完全，依據 Lindsey and Tarr (2000)在氫氧自由基生成量的研究

結果顯示，在酸性環境下之氫氧自由基生成量高於中性環境，其中又以 pH 2~4 時生成量最多，因此 Fenton 程序常控制在 pH 2~4 之範圍內，可達較佳處理效果。

pH 值會影響其鐵鹽溶解度和鐵離子在水中存在的型式，當 pH >4 時會形成二價鐵複合物而降低 Fenton 反應效率，且影響後續生成之 Fe^{3+} 與 H_2O_2 反應後生成 Fe^{2+} 之機制(Benitez et al., 2001)。當 pH < 2.5 時，由於會形成鐵鹽複合物，此複合物與 H_2O_2 反應較為緩慢而影響氫氧自由基生成效率。

Tamimi 等人(2008)以光芬頓系統(Photo-Fenton)降解水溶液中滅多威的研究顯示，當 Photo-Fenton 系統中的 pH 值控制在 2~4 之間時具有最佳去除效率。關於 pH 值對於 Fenton 程序反應之影響如表 2.7 所示(張淑芬，1995)：

表 2.7 pH 值對於 Fenton 程序反應之影響

pH 值	對 Fenton 程序反應之影響
$1.8 < \text{pH} < 2.5$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 速率慢
$3 < \text{pH} < 5$	過氧化氫分解速率慢
$\text{pH} > 4$	氫氧自由基生成量較低
$\text{pH} > 4.6$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 速率快，已無氧化作用
$\text{pH} > 10$	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$

在 Lindsey and Tarr(2000)的研究中顯示 Fenton 法適合在低 pH 值中反應，以 pH 2~4 最佳，此 pH 條件下產生的氫氧自由基(OH·)量亦最多。

過低的 pH 值會因高濃度 H^+ 離子與汙禁物同時競爭氫氧自由基，因而降低有機物的去除故率。pH 值大於 4，亞鐵離子會形成氫氧化鐵致使氧化作用減弱。

(二) 鐵鹽加藥量之影響

過氧化氫(H_2O_2)與氫氧自由基($OH\cdot$)在 $25^\circ C$ 時其氧化電位分別為 1.78 及 2.80 Volt，因此氫氧自由基氧化能力大於過氧化氫。Fenton 法係藉由添加亞鐵離子後產生氫氧自由基，因此能有效提高氧化能力以分解水中有機物。

在 Fenton 和 Photo-Fenton 程序中，鐵物種也能扮演一個混凝劑的角色，由前人研究顯示以 Fenton 法處理垃圾滲出水時，當增加亞鐵劑量將使垃圾滲出水中 COD 去除率提高及色度下降，且氧化反應決定於亞鐵離子與溫度(Kim and Huh, 1997)，Kang and Chang(1997)研究結果顯示 Fenton 法處理染整廢水也有相同的發現。

當 Fenton 程序中添加亞鐵劑量大於過氧化氫($Fe^{2+} > H_2O_2$)時，所產生氫氧自由基與二價鐵離子反應而降低氧化能力(Walling and Goosen., 1973)。鐵鹽之種類與型式亦會影響氫氧自由基生成效率，Gallard et al.(2000)研究結果顯示以 Fe^{3+}/H_2O_2 生成氫氧自由基效率低於 Fe^{2+}/H_2O_2 ，其原因係三價鐵離子與過氧化氫形成三價鐵錯合物，進而分解成二價鐵離子，使得 Fe^{3+}/H_2O_2 氧化能力較 Fe^{2+}/H_2O_2 差所致。

(三) 過氧化氫加藥量之影響

依據 Thenard 學者於 1818 年率先將過氧化氫應用於減少污水處理廠之氣味，從此以後過氧化氫即被廣泛使用於廢水處理(Titus et

al., 2004)。過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2)為 Fenton 程序中氫氧自由基($OH\cdot$)主要來源，在 Fenton 反應式可知亞鐵離子與等莫耳過氧化氫反應生成等量的氫氧自由基，當過氧化氫(H_2O_2)添加量高於亞鐵離子(Fe^{3+})時($H_2O_2 > Fe^{2+}$)，殘留的過氧化氫可與三價鐵進行反應而生成亞鐵。當過氧化氫添加過多時，亦會競爭氫氧自由基($OH\cdot$)而降低有機物氧化能力。在 Fenton 處理程序中亞鐵劑量遠小於過氧化氫時($Fe^{2+} \ll H_2O_2$)時，Fenton 法所產生之氫氧自由基會與過氧化氫反應產生氧化羥基自由基(peroxyl radical, $HOO\cdot$)及一系列反應，最後氧化羥基自由基($HOO\cdot$)會被 Fe^{3+} 氧化而釋出氧分子。過氧化氫(H_2O_2)是一種安全的氧化劑，在常溫下為無色液體，反應後不會產生二次污染，但過氧化氫對人體的皮膚具有腐蝕性，其物理性質如表 2.8 所示。

表 2.8 過氧化氫之物理性質(Snell et al., 1987)

分子量	34.015
熔點(°C)	-0.43
沸點(°C), 1 atm	150.2
密度(g/mL)在-20°C之固體	1.7
密度(g/mL)在 25°C之液體	1.4425
熔解熱(cal/g)	87.84
生成熱， 25°C ($H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$), kcal/mol	-32.52
分解熱， 25°C ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$), kcal/mol	-23.44

Liao 等人(2001)以 Photo-Fenton 程序參數對氫氧自由基濃度之影響可知，氫氧自由基在程序中之穩定濃度，隨著過氧化氫添加量之增加而增

加，但是，當加藥量超過某一臨界值，氫氧自由基之穩定佳即不再增加，換言之，過量之過氧化氫添加量並不必然增加氫氧自由基之濃度，氫氧自由基達到穩定濃度所需反應時間隨過氧化氫添加量增加而增加。高思環等人(1995)以 Fenton 處理垃圾滲出水時發現 H_2O_2 添加量與 COD 去除率成正相關。馬英石等人(2011)以 Fenton 及 Photo-Fenton 程序應用於玫瑰紅染料廢水脫色反應之研究顯示 photo-Fenton 程序在不同 Fe^{2+} 、 H_2O_2 加藥量處理時，結果顯示 H_2O_2 濃度為在 30mg/L、 Fe^{2+} 為 8mg/L 之染料脫色反應的去除率最好，可達 79.35%。

(四)Fenton 試劑比例之影響

Fe^{2+}/H_2O_2 皆為 Fentont 或 photo-Fentont 處理技術之添加劑，其最佳添加比例因污染物的特性而異，國內相關學者研究結果指出半導體工業廢水之 H_2O_2/Fe^{2+} 最佳莫耳比值 0.5 (鄭成輝，2005)、染整廢水為 0.66 (楊英賢等人，1997)、印染廢水為 0.8 (王利平等人，2010)、染料廢水為 10 (丁紹蘭等人，2010)等。

陳昱峰等人(2011)以 Fenton 法處理樹脂廢水，其實驗在操作條件為 Fe^{2+}/H_2O_2 莫耳比為 1/15， H_2O_2 添加量為 14 mL/L，初始 pH 值為 4，反應時間為 2 h 時，研究結果顯示 Fenton 法對 COD 之最佳去除率可達 85 % 以上，可應用於樹脂廢水的預處理。

2.5.2 芬頓及光芬頓處理程序之優缺點

由於 Fenton 程序中通常無法將有機污染物完全礦化，因此加入光源以輔助降解污染物，光能引發系統中產生光化學反應，藉由直接光解及間接光解方式促進有機物質降解，達到去除有機污染物之目的，故 Fenton 法結

合 UV 稱之為 Photo-Fenton，紫外光將可加快 Fe^{3+} 還原反應，以利於 Fe^{2+} 的再生，因此可以減少 Fe^{2+} 的使用量，並取可持續地與 H_2O_2 反應，以產生大量的氫氧自由基。故 Fenton 及 Photo-Fenton 程序差異在僅在於紫外光的加入。

依據 Kavitha 等人(2004)研究結果指出 Fenton 法之優缺點如下：

一、 Fenton 法之優點：

1. 反應後的產物為水、二氧化碳、無機鹽類等無毒物質，不會造成二次污染，而且過氧化氫會自行分解成水及氧氣，對環境不會造成傷害。
2. Fenton 法與一般化學混凝單元相近，但相較於其它高級氧化處理，其初設成本較低。
3. 反應速率比一般生物處理快，大約為 0.5~1 小時，而一般生物處理約需 12~24 小時。
4. 不需要複雜操作的設備及加壓系統，可由實驗室規模放大到實際需求作業廠的規模。
5. 可依廢水之流量及水質調整操作條件，其操作方法簡單且操作彈性大。
6. 亞鐵離子與過氧化氫反應後，所產生的氫氧自由基可以有效將生物難分解之有機物分解為無毒性，或是容易被生物分解之物質。
7. Fe^{2+} 及 H_2O_2 均容易溶於水中而且毒性小，氧化反應快速，在土壤中的過氧化氫半衰期短且容易控制。
8. 亞鐵離子被氧化成三價鐵離子後與部分有機污染物產生混凝沉澱作

用。

一、 Fenton 法之缺點：

1. Fenton 反應時，若過度添加 Fenton 試劑，可能會產生大量的污泥，需要進一步分離而增加處理成本等問題。
2. 過氧化氫很容易分解成水及氧氣，可能會造成溶解性的揮發有機物易散到大氣中。
3. Fenton 法需要控制 pH 值在 2~4 之間，因此不能用於鹼性環境中處理。



2.6 UV/H₂O₂ 法影響因子及優缺點

2.6.1 UV/H₂O₂ 處理程序之影響因子

UV/H₂O₂對於處理水中有機物去除效率之影響因子有很多，如紫外光(UV)強度、反應時間、水溶液 pH 值、H₂O₂劑量及有機物濃度等，綜合前人(陳進揚，2006、吳采芳，2012、邱品嘉，2014)文獻整理如下：

(一) 紫外光強度

紫外光(UV)將H₂O₂激發分裂成氫氧自由基(HO•)所使用之光源波長必須小於 300nm，即屬短波長的範圍，光強度越強對氫氧自由基的生成量越有利。光學之基本效應有三種；(1)使分子間斷鍵形成自由基，(2)原子或分子被電離釋出電子，(3)使原子或分子處於激發態。UV/H₂O₂光化學氧化反應區分為直接光解反應及間接光解反應，欲發生直接光解反應則污染物必須具有很高的光化學活性以吸收入射光，一般使用的光源屬於紫外光，波長小於 290nm。而間接光解反應，又稱光催化作用，光催化劑被光催化斷鍵形成氫氧自由基，藉由高氧化力的氫氧自由基降解污染物。

UV/H₂O₂光化學氧化反應可產生具高氧化能力的氫氧自由基(Hydroxyl Radical, OH•)，氫氧自由基是過氧化氫(H₂O₂)經由 UV 光催化分解之產物，理論上 UV 強度愈高愈容易催化過氧化氫而產生更多之氫氧自由基，因此可以提高廢水中有機或無機污染物之去除效率，蔡宏志(2005)研究指出若光強度不夠則須提高過氧化氫濃度，才有足夠的氫氧自由基以降解污染物，但過量的過氧化氫會與有機物競爭氫氧自由基。呂仁明等(1993)指出以 UV/H₂O₂光化學氧

化系統處理廢水中含氯酚類化合物，利用不同紫外光強度進行反應實驗，其結果顯示含氯酚類化合物之廢水，其反應速率隨著紫外光強度之增加而增大。

(二) 反應時間

廢水在 UV/ H_2O_2 反應槽中水力停留時間（有效容積/流量）愈長，則氫氧自由基($HO\cdot$)就有足夠時間與有機物物質接觸，因此有機物被分解機率就越高，故可提高廢水中有機或無機污染物之去除效率，並使其礦化成最終安定產物，至於要達到完全礦化的程度，則依各物種而有不同的反應時間。

(三) 酸鹼值(pH 值)

pH 值會影響光化學氧化系統之反應速率，依據蘇弘毅等(1998)研究結果顯示在鹼性環境下， H_2O_2 被 UV 光激發所產生的氫氧自由基($HO\cdot$)的濃度減少。而在酸性範圍中(pH=3~6)，反應速率有緩慢上升現象，但當 pH 值低於 3 時，反應速率反而又降低。因此可知，當水溶液初始 pH 在中性或酸性條件下時，不需再另在調整 pH 值，除非尋求最佳操作參數。

Aleboye(2005)以 UV/ H_2O_2 程序對於染料廢水脫色效果進行探討，研究結果指出當廢水 pH 由 2 升至 3.5 時，脫色效率隨之上升，繼續提升至 pH5.5 時則脫色效率上升幅度非常小，但提升至 11 時，脫色效率明顯下降。

(四) H_2O_2 濃度

UV/ H_2O_2 系統是利用紫外(UV)光催化過氧化氫(H_2O_2)而產生氫氧自由基($HO\cdot$)，因此 H_2O_2 的濃度為處理污染物的重要參數之一。林憶芳(1994)

使用 UV/ H_2O_2 系統處理含酸性染料廢水，當 H_2O_2 濃度在 0.071 g/L ~ 1.127g/L 之間，反應速率隨著濃度上升而變大，但將 H_2O_2 劑量在往上提高至 2.254g/L ~ 4.508g/L 時，其反應速率不但未隨著劑量的增加而提高，反而呈現下降現象。蘇弘毅等人(1998)研究指出 H_2O_2 濃度為 3.54mM ~ 21.24mM 之範圍時，其反應速率隨著濃度增長而變快，但將 H_2O_2 濃度提高至 21.24mM 時，反應速率之上升緩慢，若再將 H_2O_2 濃度提高則反應速率開始下降。此種現象可能是因氫氧自由基($HO\cdot$)反應快速，過高的 H_2O_2 濃度反而造成 H_2O_2 和有機物互相爭取而消耗自由基($HO\cdot$)，或者在光照反應過程中，其中間產物也會消耗自由基($HO\cdot$)。因此可知以 H_2O_2 氧化有機物時， H_2O_2 之最佳反應濃度有一定範圍，範圍因各物種而異。前人研究指出 UV/ H_2O_2 降解程序主要依賴過氧化氫(H_2O_2)，過量的過氧化氫會產生更多氫氧自由基，但過氧化氫能增加或抑制反應速率與其濃度有關 (Elmorsi et al., 2010)。

2.6.2 UV/ H_2O_2 之優缺點

O. Legrini 等人(1993)及 R. Venkatadri and Peters(1993)指出 H_2O_2 系統可有效的分解許多水中具生物毒性之有機污染物，包括各種有機酸、醇類、氯化脂肪族化合物、酚及氯酚、苯及苯環化合物、多環芳香族碳氫化合物、殺蟲劑及除草劑等物質，此外 UV/ H_2O_2 系統已成功被應用於處理自來水中微量有機物，降低鍋爐用水之總有機碳，處理含爆炸性之排出廢水 (explosive-containing wastewater)、紙漿漂白廢水和切削油廢水，分解鞣革廢水和角質素溶液廢水(keratin solution)，而應用最廣的為處理受污染的地下水。至 1992 年止，在美國已至少有 40 處運轉中之 UV/ H_2O_2 氧化處理系統，大約可處理 64 種不同的有機物和去除 BOD、COD、色度和

TOC。由前述資料，可知影響 UV/ H_2O_2 系統的操作因子包括系統容積、均相反應系統其氫氧自由基產率、消耗電能、 H_2O_2 添加量、pH 值及無機離子等 (王偉信，2000)。關於 UV/ H_2O_2 使用上之優缺點如表 2.9 所示

表 2.9 UV/ H_2O_2 處理程序之優缺點

優點	缺點
<ol style="list-style-type: none"> 1. H_2O_2與反應溶液均屬於液相系統，無質傳限制。 2. H_2O_2具有熱穩定性，可儲存於操作現場。 3. 處理的污染物不會逸散至空氣中 4. 產生之污泥量少。 5. 操作設備小。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 操作成本高，需消耗能量大。 2. 需特殊的安全設備。 3. 不適合處理高濃度廢水，除非以此程序為前處理，再配合後續處理，才可達到去除高濃度廢水之目的。 4. 無法穿透土壤、水中有無機鹽類，其沉澱物會附著於燈管上，使UV光的效率降低，水中懸浮物、濁度過高，進流水需前處理，控制pH值以避免金屬氧化物沉澱。

註、本標摘錄錄自曾迪華(1995)

2.7 多效蒸發

有機廢水採用蒸發處理，除了藉由高溫氧化有機質外，也可達廢液濃縮減量及蒸發後冷卻水回收等目的，鑒於氣候變遷及水資源量有限性，工業製程用水減量及回收利用以為工業用續發展重大課題，例如友達光電股份有限公司之龍潭廠已建構全台灣第1座廢水零排放且製程用水全回收的廠區，深獲政府讚許。一般蒸發單元利用原生蒸氣進行加熱、蒸發、濃縮、

結晶等作業用途，且二次蒸氣不再利用而直接送至冷凝器去除之操作程序，稱之為一效蒸發(1st effective evaporator)。為充分利用蒸氣熱能可採用串連數個蒸發器，使蒸氣熱能得以多次利用，從而提高熱能利用率，稱之為多效蒸發，串聯蒸發器依序命名為效數，例如第2個蒸發器稱之為2效(2nd effect evaporator)，再串聯第3個蒸發器稱之為3效(triple effect evaporator)，依此類推稱為多效蒸發(multi effect evaporation)。蒸發技術常利用在化工、食品、醫藥及電子業中，針對產品進行脫水以達到濃縮目的。

多效蒸發除末效外，各效的二次蒸汽均可做為下一效蒸發器的加熱源，相較於單效蒸發，相同的生蒸汽量(S)，可蒸發更多的水量(W)，因此能提高生蒸汽的利用效率(W/S)。根據工研院材化所經驗，不同效數之生蒸汽的利用效率大致如表2.10所示。

表 2.10 生蒸汽於不同效數之利用效率

效數	單效	二效	三效	四效	五效
生蒸汽的利用效率 (W/S)	0.91	1.75	2.5	3.33	3.70

第三章 材料與方法

3.1 研究對象

台灣中部地區某環保科技公司專門收集及處理高濃度綜合有機廢水，每日收集具有高濃度有機廢液約 $25 \sim 35m^3$ ，其中廢水中化學需氧量(COD)含量高達 $1,3000 \sim 1,5000 \text{ mg/L}$ ，該環保科技公司於廠區內設置一座具有高級氧化處理技術的廢水處理廠，由於該處理廠位於經濟部工業局轄管工業區內，故其處理後廢水若欲排入工業區污水廠再進行處理，則 COD 含量必須小於 640mg/L 限値之規定，關於該廢水處理廠之處理程序及去除高濃度 COD 有機廢水效果深受本研究者關注而投入本研究。

3.2 研究動機

本研究對象以高級化處理程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)處理高濃度有機廢水，其處理單元主要包含 UV/ H_2O_2 、三效蒸發法(Triple effect evaporator)及光芬頓法(Photo-Fenton)，本研究主要探討各處理單元及聯合處理程序對於 COD 降解影響及評估各種處理程序對於化學需氧量(COD)降解效率之相關性，希冀能提供研究成果給處理廠作為調整處理程序之參考。

3.3 廢水處理流程及採樣點規劃

高濃度工業廢水中通常具有生物毒性或抑制性的生物難分解污染物，一般採用高級氧化等方法處理可得到有效降解有機污染物，本處理廠每小時能處理高濃度有機綜合廢水約 $2.5 \sim 3.5m^3$ ，進廠之廢水集中水原廢水槽儲存(圓形槽體直徑 $\phi 3.06\text{m}$ ，高度 5.06m ，容許貯留容量約 $15m^3$)並經攪拌調

勻後進入 pH 調整槽中，調整 pH 值約 9~11 後流進反應槽中，反應槽投入過氧化氫投入量約 4000mg/L，後續進入光化學氧化法(UV/H₂O₂)及三效蒸發槽中，三效蒸發後冷凝液再進入光芬頓(Photo-Fenton)槽中繼續降解廢水中 COD 含量，三效蒸發後冷凝液再進入光芬頓前須將冷凝液予以酸化(pH 值約 2.6~3.3)，關於本研究之廢水處理流程及採樣點規劃如圖 3.1 所示。



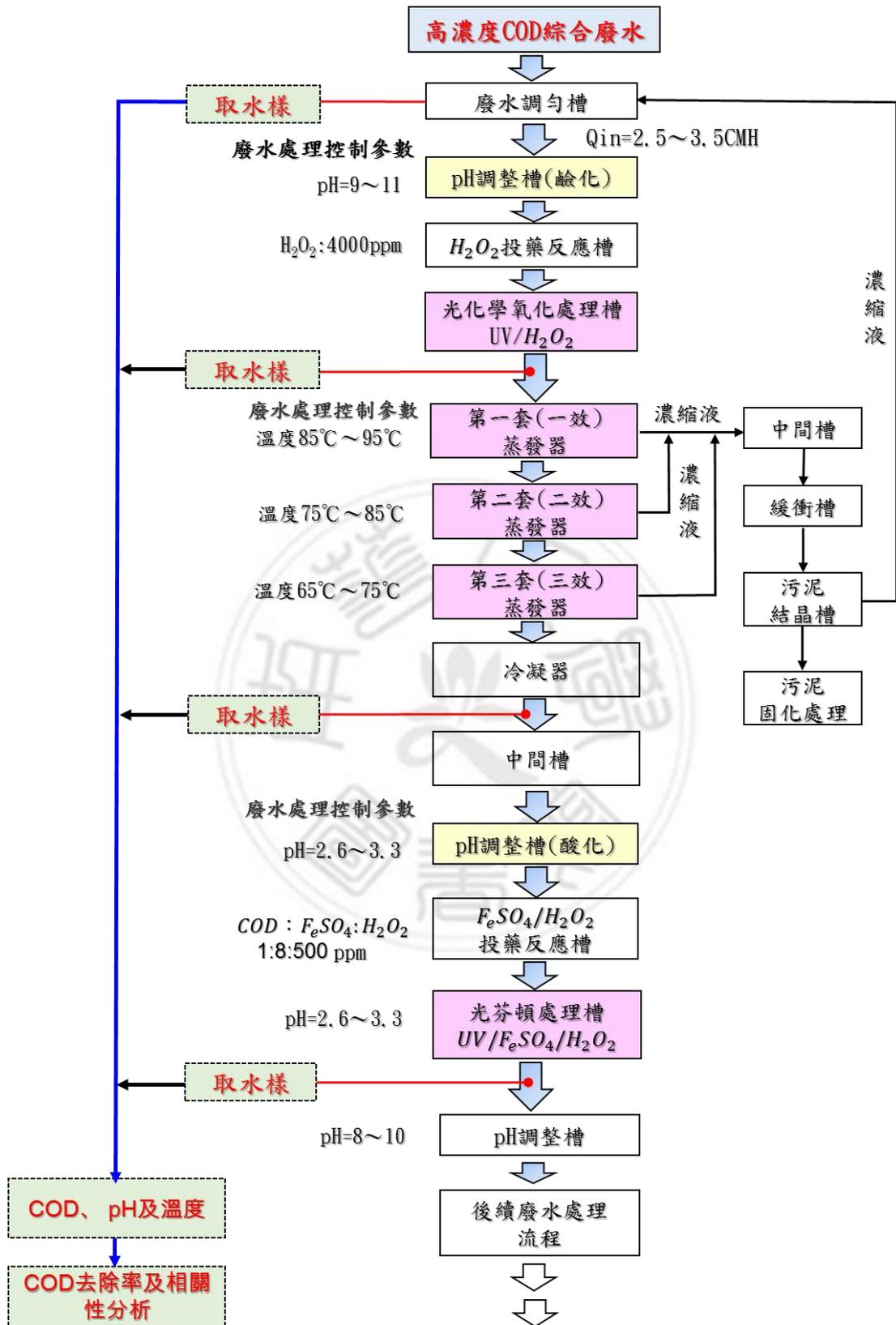


圖 3.1 廢水處理流程及採樣點規劃

3.3.1 UV/H₂O₂單元

進廠之廢水集中水原廢水槽儲存並經攪拌調勻後進入 pH 調整槽予以鹼化(pH 值約 9~11)後流進反應槽中，反應槽投入過氧化氫投入量約 4000mg/L，後續進入光化學氧化(UV/H₂O₂)槽中降解廢水中 COD，紫外光強度採用 150kw 以上，波長約 300~150nm，光化學氧化槽中投入過氧化氫(H₂O₂)量約 4000mg/L。光化學氧化槽為方型槽體 (長*寬*高=1.5*1.5*2.4m，容許貯留容量約 4.5m³)，本光化學氧化處理程序計串接三槽光化學氧化槽，每一槽水力停留時間約 1.5hr，本單元總處理時間約 4.5hr。

3.3.2 三效蒸發(Triple effect evaporator)

多效蒸發器的原理為將串聯多個蒸發器，利用前一效蒸發器的二次蒸汽做為下一效蒸發器的加熱蒸汽，同時下一效蒸發器的加熱室便是前一效蒸發器的冷凝器，此項技術不但可節省生蒸汽(fresh steam)的用量，又可省略冷凝器的設置，此係因採用多效蒸發所需的生蒸汽量遠較單效蒸發為小，因此提高了生蒸汽的利用率。多效蒸發除末效外，各效的二次蒸汽均可做為下一效蒸發器的加熱源，相較於單效蒸發，在相同的生蒸汽量條件下，可蒸發更多的水量，因此能提高生蒸汽的利用效率。

真空三效蒸發器工作原理是將需要蒸發的物料經進料泵進入一效加熱器進行加熱，然後進入蒸發室以進行蒸發，並在分離器內進行氣液分離，溶液從分離器底部流入迴流泵吸入口，再利用迴流泵送入加熱器、分離器進行迴圈流動於蒸發，蒸發出來的蒸汽進入冷凝器被全部冷凝。

在蒸發換熱室內，外接蒸汽液化，產生汽化潛熱，對廢水進行加熱，

由於蒸發換熱室內壓力較大，物料在蒸發換熱室中高於正常液體沸點壓力下加熱至過熱。加熱後的液體進行結晶蒸發室後，物料的壓力迅速下降，導致部分物料水溶液閃蒸或者沸騰。

真空系統抽掉蒸發系統內產生的未冷凝器提，使冷凝器和蒸發器保持負壓狀態，提高蒸發系統的蒸發效率。在負壓作用下，三效蒸發器中的廢水產生的二次蒸汽自動進入冷凝器，在迴流冷卻水的冷卻下，廢水物料產生的二次蒸汽迅速轉變成冷凝水。冷凝水經酸化後(pH 值約 2.6~3.3)進入光芬頓法(Photo-Fenton)處理系統中繼續降解廢水中有機質。

3.3.3 光芬頓(Photo Fenton)系統單元

冷凝水經酸化後(pH 值約 2.6~3.3)進入光芬頓法(Photo-Fenton)處理系統，光芬頓槽中使用紫外光強度 150kw 以上，波長約 300~150nm，且於光芬頓槽中投入過氧化氫(H_2O_2)及酸亞鐵($FeSO_4$)，投入量依據廢水中 COD 含量而定，本處理單元加藥比例為：

COD：過氧化氫：硫酸亞鐵=1：8：500 ppm（加藥比例）

本光芬頓槽為方型槽體(長×寬×高=1.5×1.5×2.4m)，容許貯留容量約 $4.5m^3$ 。

3.4 實驗藥品

3.4.1 藥品

本實驗水質分析主要藥品如下：

1. 亞鐵離子分析藥品

(1) 1,10 菲羅琳(1,10 Phenanthroline monodrochloride monohydrate) , $C_{12}H_9Cl \cdot H_2O$: Ridel-deHaen

(2) 醋酸銨(Ammonium acetate) , $C_2H_7NO_2$: Ridel-deHaen

(3) 鹽酸(Hydrochloric acid) , HCl : Ridel-deHaen

(4) 冰醋酸(Acetic acid) , CH_3COOH : TAIMAX

(5) 硫酸亞鐵(Ferrous sulfate) , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: J.T.Baker

2. 過氧化氫分析藥品

(1) 草酸鉀鈦(Potassium bis(oxalato)oxotitanate(IV) dihydrate),
 $K_2[TiO((C_2O_4)_2)] \cdot 2H_2O$: Alfa Aesar

(2) 過氧化氫(Hydrogen peroxide) 30% , H_2O_2 : SIGMA

3. 化學需氧量分析藥品:

(1) 濃硫酸(Sulfuric acid) , H_2SO_4 : 聯工化學 , 台灣

(2) 硫酸銀(Silver sulfate) , $AgSO_4$: 聯工化學 , 台灣

(3) 重鉻酸鉀 (Potassium dichromate (VI)) , $K_2Cr_2O_4$: J.T.Baker

(4) 硫酸汞(Mercury sulfate) , $HgSO_4$: J. T.Baker

(5) 硫酸亞鐵(Ammonium Eisen (II)-sulfate) , $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$: Ferak
Berlin GmbH

3.4.2 實驗室用水

本研究所使用之試劑水係利用超純水製造機(ultrapure water system, Banlstead 公司製)所製造超純水再經過三道濾膜及活性碳吸附處理之逆滲透膜系統(reverse osmosis system ' Banlstead 公司製)所得之去離子蒸餾水。

3.4.3 藥品調配

一、先將水灌入儲藥桶內約五分滿

二、藥品配置

(一)槽車運補藥品

(1) NaOH (液鹼 45%) : 2T 桶×2 個

(2) H_2SO_4 (硫酸 60%) : 2T 桶×1 個

(3) PAC (多元氯化鋁 10%) : 2T 桶×1 個

(4) H_2O_2 (過氧化氫 50%) : 200L

(5) NaOCl (次氯酸鈉 10%) : 2T 桶×1 個

(二)人工泡製藥品

(1) $FeSO_4$ (硫酸亞鐵 10%) : 4 包 (100kg), 1T 桶×1 個

(2) Polymer (高分子凝集劑) : 約 500~600g, 1T 桶×1 個

以上藥品應緩緩灑入儲藥桶。

三、光芬頓槽加藥配比

光分頓處理單元依據廢水中 COD 含量加入固定比例過氧化氫 (H_2O_2)及酸亞鐵($FeSO_4$)，本廢水處理採用加藥比例：

COD：過氧化氫：硫酸亞鐵=1：8：500 ppm。

3.5 實驗分析項目與方法

本實驗分析項目為過氧化氫、亞鐵離子、化學需氧量(COD)及 pH，各分析方法如表 3.1 所示：

表 3.1 本廢水處理分析項目及方法

分析項目	使用儀器	方法
H_2O_2	分光光度計	Sellers, 1980
Fe^{2+}	分光光度計	Standard Method 3500-Fe Iron
pH	pH 儀器	NIEAW424. 51A
COD	---	Standard Method, Closed Reflux

3.5.1 過氧化氫分析方法

1. 高濃度過氧化氣分析方法

取 20ml 過氧化氫儲備溶液(10mL 之 30%過氧化氫稀釋至 1000mL)及硫酸儲備液(10ml 36N 濃硫酸稀釋至 50mL)經均勻混合後，再以過錳酸鉀溶液(3.1608g 溶於 1000mL 去離子水中)滴定至粉紅色，靜置 30 分鐘且重複標定至兩次滴定量誤差在 0.1ml 內，再利用以下公式求得過氧化氫之濃度。

$$H_2O_2(mg/l) = (5/2) \times 0.02 \times KMnO_4 \text{ 滴定量}(ml) \times 34(mg/mol) \\ \times 1000(mg/g)/20(ml)$$

(註：1ml 0.1N KMnO₄ 當量=0.001701g H₂O₂)

2. 低濃度過氧化氫分析方法

根據 1980 年 Sella 氏建議，以草酸滴定在酸性溶液與過氧化氫產生四價鈦的黃色錯合物，再利用波長為 400nm 下的分光光度計測其吸光位值，分析時存取出適當水樣 2.5mL 後，再加入 2.5 mL 之草酸鉀鈦試劑(比例 1:1)以去離子水定量至 100 mL，再將此數值代入過氧化氫檢量線中，即可求得過氧化氫之濃度。

3.5.2 亞鐵離子濃度分析

亞鐵離子的分析方法依 Standard Method，即利用亞鐵離子與 1,10-菲羅琳於酸性溶液中反應生成為紅色之錯合物，再利用分光光度計於波長 510nm 下測其吸光值，分析時取醋酸銨溶液 5 mL、稀鹽酸 25 mL 及 1,10-菲羅琳溶液 10mL，再加入適當水樣 1mL 後以去離子水定量至 50mL，經均勻混和後，靜置 30 分鐘後再測其吸光值，將所得之數值代入亞鐵離子標準檢量線中，即可求得亞鐵離子之生成濃度。

3.5.3 化學需氧量分析方法

化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)在實驗條件下使水樣中能被氧化的物質氧化所需耗用氧化劑的量，以每升水消耗氧的毫克數表示，主要是在酸性條件下，利用強氧化劑將溶液中的有機物氧化成二氧化碳和水，此方法是檢測水中有機物污染的指標之一。

本實驗使用之方法為密閉式迴流法(Close Reflux Method)，其原理是以重鉻酸鉀為強氧化劑以氧化有機物，殘餘之重鉻酸鉀以硫酸亞鐵銨滴定，

由所使用之硫酸亞鐵銨體積，即可換算求得水樣中之化學需氧量。

進行滴定前，硫酸亞鐵銨必須先進行標定，標定方法為取重鉻酸鉀溶液 10ml 稀釋至約 100 ml 加入 30 ml 濃硫酸冷卻至室溫，再加入 2~3 滴菲羅林指示劑後以硫酸亞鐵銨滴定，當溶液由藍綠色變至紅棕色時即結束。

$$\text{硫酸亞鐵銨滴定溶液莫耳濃度(M)} = \frac{0.00833(\text{M}) \times 10(\text{ml}) \times 6}{\text{消耗之酸亞鐵銨體積(mL)}}$$

化學需氧量(COD)計算式：

$$\text{COD(mg/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V}$$

A：空白樣品分析滴加之硫酸亞鐵銨滴定液之體積(ml)

B：樣品分析滴加之硫酸亞鐵銨滴定體積(ml)

M：硫酸亞鐵銨滴定液的莫耳濃度(M)

V：水樣體積(ml)

3.5.4 pH 電極之校正方法及頻率

為了確保水質檢驗數據正確性以減少儀器誤差，每次使用前應對 pH 電極棒之前應進行校正，校正方法及步驟如下：

- 一、用蒸餾水清洗已浸泡稀鹽酸 20~30 分鐘之電極，取下保護管用脫脂棉或衛生紙吸乾水滴。
- 二、先按下主機上之 **STD. BY** 鈕把電極浸入標準液 pH 7.0 中，輕搖電極數秒，待控制器上顯示的 pH 值穩定後調 pH 7 鈕至 pH 顯示為 7.0。
- 三、將電極拿開用蒸餾水沖洗乾淨，吸乾後浸入 pH 4.0 標準液中，輕搖

電極數秒，待控制器顯示 pH 值穩定後調 pH4 鈕至 pH 顯示為 4.0。

四、重覆 2~3 步驟看校正是否完全，校正完全後，請勿再動 pH7 及 pH4 兩個鈕，直至下次再校正。

五、再將主機 STD. BY 鈕歸零。

六、清洗電極然後置於待測溶液中。

七、電極清洗週期須依水樣的污染程度而定，一般建議至少每星期清洗校正一次。

3.6 各處理單元之功能維護

本廢水處理廠主要處理單元光化學氧化反應槽(UV/H_2O_2)、蒸發系統及光芬頓處理槽($UV/FeSO_4/H_2O_2$)，關於各處理單元每日及每週檢查項目詳表 3.2 所示。

表 3.2 廢水處理單元維護項目及頻率

單元名稱	每日檢查項目	每週檢查項目
綜合廢調勻槽	<ol style="list-style-type: none"> 1. 廢水泵設定流量是否正確、操作是否正常 2. 有無沈積物 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 檢查 2. 沈積物之清理
光化學氧化反應槽 (UV/H_2O_2)	<ol style="list-style-type: none"> 1. pH 值檢查 2. 攪拌狀態之檢查 3. NaOH, H_2O_2, NaOCl 注入量之檢核 4. 曝氣量之攪拌狀態 5. UV 燈 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 加藥泵、電磁閥之檢查 2. 加藥管線阻塞、破壞之檢查、清洗或更換 3. 藥液槽之檢查、清洗 4. 曝氣機之檢查，附著物之去除或補修 5. 漏電之檢查及修護
蒸發系統	<ol style="list-style-type: none"> 1. 主體 <ul style="list-style-type: none"> · 進料泵、循環泵、真空泵是否正確 	

	<ul style="list-style-type: none"> · 節氣閥是否正常 · 加熱器、蒸發器、冷凝、主體是否洩漏 <p>2. 瓦斯</p> <ul style="list-style-type: none"> · 瓦斯壓力是否正常 · 閥門開關是否正常 · 瓦斯加熱器是否正常 · 瓦斯警報器是否正常 <p>3. 鍋爐</p> <ul style="list-style-type: none"> · 水源是否充足 · 抑垢藥液是否充足 · 純水器是否正常 · 迴流水是否正常 · 蒸氣管路是否正常 · 注意面板螢幕是否顯示錯誤之資訊 <p>4. 冷卻塔</p> <ul style="list-style-type: none"> · 抽水泵是否正常 · 風扇馬達是否正常 · 水源是否充足 	
光芬頓處理槽 (UV/FeSO ₄ /H ₂ O ₂)	<p>1. 亞鐵、H₂O₂、H₂SO₄ 使用量及藥劑之補充</p> <p>2. 亞鐵、H₂O₂、H₂SO₄ 濃度</p> <p>3. 亞鐵、H₂O₂、H₂SO₄ 注入量之檢核</p> <p>4. pH 值檢查</p> <p>5. 攪拌狀態之檢查 (是否維持適當攪拌強度)</p> <p>6. UV 燈</p>	<p>1. 加藥泵、電磁閥之檢查 (是否正常操作、洩漏等)</p> <p>2. 加藥管線阻塞、破壞之檢查、清洗或更換</p> <p>3. 藥液槽之檢查、清洗</p> <p>4. 曝氣機之檢查，附著物之去除或補修</p> <p>5. 漏電之檢查及修護</p> <p>6. 漏電之檢查及修護</p>

關於攪拌機、藥液槽及加藥機主要保養維護工作項目如下：

一、攪拌機

攪拌機多半用於溶解藥品，促進反應等過程，須接觸腐蝕性液體，容易引起本體腐蝕、馬達絕緣不良等故障，應定期進行保養維護，主要保養維

護工作項目有：

- (1) 主軸及攪拌葉的腐蝕及變形檢視。
- (2) 絕緣電阻的測定。
- (3) 軸承定期更換及添加潤滑油。
- (4) 傳動皮帶張力的調整。

二、藥液槽

藥液槽係作為廢水處理藥劑之溶解及貯存之用，每日定期檢查藥液槽內藥液貯存量並適時補充，同時檢視槽體是否腐蝕、洩漏及破裂等異常現象，特別是法蘭部份，由於與藥液作用，導致墊圈收縮，容易引起藥液洩漏等，為每日檢查重點。

三、加藥機

加藥機主要為各單元加藥之用，每日應定期巡視儲藥桶之藥液量，以保持加藥機之正常動作，加藥機之加藥量不足或有動作但無法將藥液抽至各單元使用，此時應注意是否為「膜片部份充氣」或「膜片老化」之情形。

關於本實廠廢水處廠各處理槽之槽體尺寸如表 3.3 所示。

表 3.3 廢水處理槽尺寸及儀器設備

名稱	尺寸	儀器設備
綜合廢水收集槽	3060*5060mm (D*H), 1 槽	• 1HP 泵浦*2 台
綜合廢水調勻槽	3060*5060mm (D*H), 1 槽	• 泵浦(2HP) • 瞬間流量計 (0.4 ~ 4.0m ³ /hr) • 累積型流量計
pH 調整槽 (鹼化槽)	0.8*0.8*2.4m (W*L*H), P.P 材質	• 攪拌機 • pH 電極 • NaOH 加藥機
H ₂ O ₂ 加藥及反應槽	0.8*0.8*2.4m (W*L*H), P.P 材質	• H ₂ O ₂ 加藥機
光化學氧化反應槽 (UV/H ₂ O ₂)	1.5*1.5*2.4m (W*L*H), P.P 材質	• pH 電極 • UV 燈(150KW 以上, 波長 300~150nm) • 循環泵浦(2HP) • NaOH 加藥機
pH 調整槽 (酸化槽)	0.8*0.8*2.4m (W*L*H), P.P 材質	• 攪拌機 • pH 電極 • H ₂ SO ₄ 加藥機
FeSO ₄ /H ₂ O ₂ 加藥及 反應槽	0.8*0.8*2.4m (W*L*H), P.P 材質	• 曝氣 • H ₂ O ₂ 加藥機 • FeSO ₄ 加藥機
光芬頓處理槽 (UV/FeSO ₄ /H ₂ O ₂)	1.5*1.5*2.4m (W*L*H), P.P 材質	• 曝氣 • pH 電極 • UV 燈(150KW 以上, 波長 300~150nm)

第四章 結果與討論

4.1 各單元處理程序之成果

4.1.1 綜合廢液中酸鹼值、溫度及化學需氧量

本處理廠內設置一座圓形綜合廢水收集槽，其槽體直徑約 3m 及高度 5m，計畫蓄積綜合廢液容積約 30 立方公尺，利用槽車將各工廠蒐集高濃度有機廢液載運至本廢水處理廠後經由泵浦抽入綜合廢水收集槽內蓄存，待每天欲處理時再流入調勻槽中，本處理廠內設置一座圓形調勻槽，其槽體尺寸與收集槽相同(直徑*高度=3.06*5.06m)，調勻槽中設有攪拌機及溫度計，鑒於每天收集到的有機廢液，其水質及水量變化大，因此需藉由調勻槽俾使流入廢水處理設施之水質均勻及達到水量穩定之目的。

本研究本研究連續取 30 天，並於調勻槽出水口收集水樣，其中水樣之 pH 值及溫度採現場量測並記錄之，化學需氧量則攜至實驗室進行分析，採用密閉式迴流法(Close Reflux Method)，以上分析項目均採用三重複，其結果如表 4.1 所示，表中各數據為三重複平均值。

由表 4.1 所示，綜合廢液經均勻攪拌後，水溫介於 20.1°C~24.3°C，平均水溫約 21.09°C，其水質酸鹼值介於 8.4~9.8，平均 pH 值約 9.27 屬於鹼性廢水，如圖 4.1 所示。COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，平均 COD 含量約 8,659 mg/L，如圖 4.2 所示。

表 4.1 綜合廢液中酸鹼值、溫度及化學需氧量統計表

採樣天數	pH	溫度°C	COD (mg/L)	備註
1	8.4	22.2	3,670	
2	8.6	21.8	6,090	
3	8.8	21.1	8,360	
4	9.9	20.2	7,260	
5	9.7	19.4	8,670	
6	9	20.1	8,600	
7	9	22	9,160	
8	9.9	22.5	11,500	
9	9.3	20.1	8,630	
10	9.4	20.9	9,590	
11	9.3	23.2	10,700	
12	9.8	20.4	9,740	
13	9.4	20.3	10,600	
14	9.4	20.4	11,200	
15	9.3	22.5	10,800	
16	9.4	22.9	10,200	
17	9.5	23	9,400	
18	9.5	23.1	9,170	
19	9.5	22.3	9,220	
20	9.6	21.9	9,500	
21	9.5	24.2	9,450	
22	9.5	22.3	8,080	
23	9.5	23.1	9,210	
24	9.7	21.5	12,500	
25	9.8	22	11,800	
26	9.8	22.1	13,700	
27	9.7	22.6	12,800	
28	9.8	22.6	11,000	
29	9.6	24.3	12,500	
30	9.6	22.3	11,400	
平均值	9.27	21.09	8,659	

註、表中數據均為三重複之平均值。

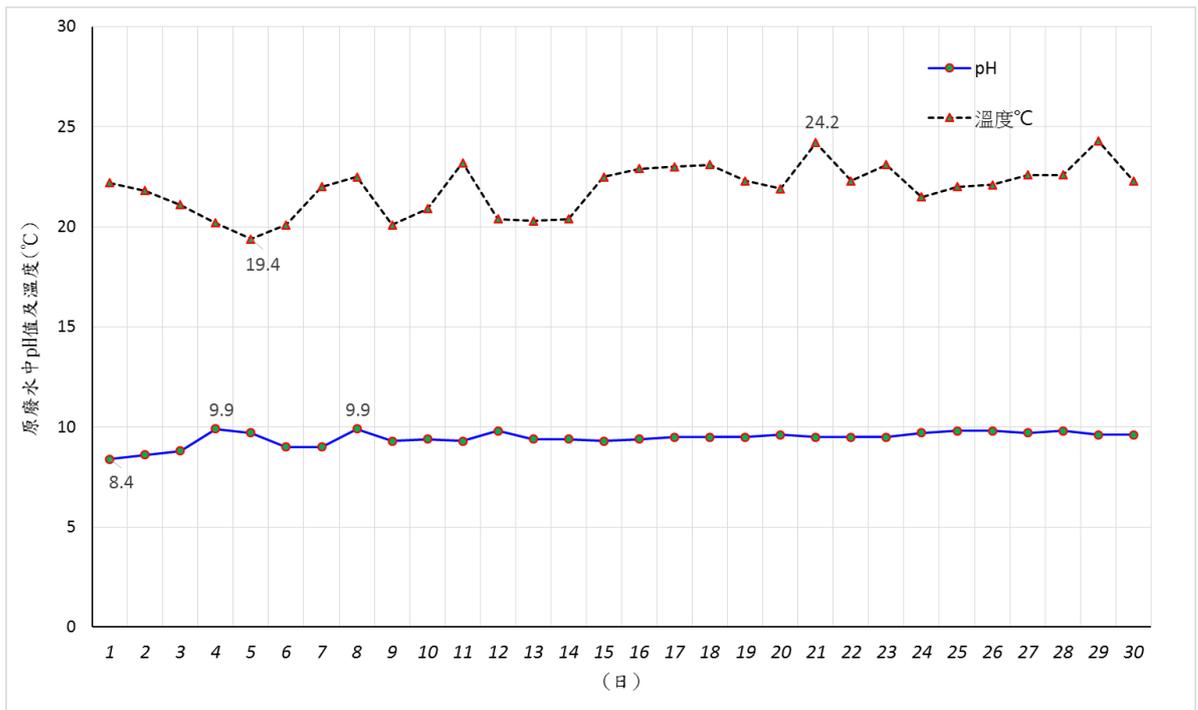


圖 4.1 原綜合廢液中 pH 值及溫度

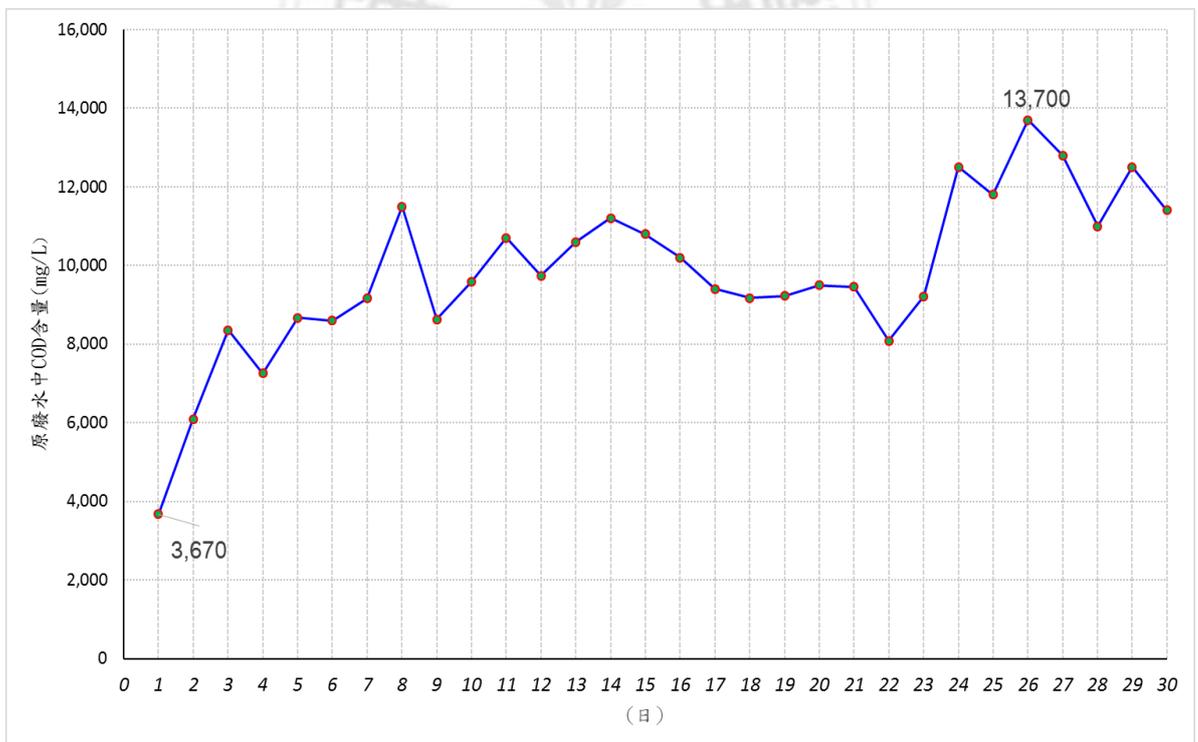


圖 4.2 原綜合廢液中 COD 含量

4.1.2 UV/H₂O₂ 處理成果

綜合廢水經圓形調勻槽(直徑*高度=3.06*5.06m)均勻攪拌後進入 pH 調整槽，其槽體為方型(W*L*H=0.7*0.7*1.35m)，材質為 SS-41 鋼板，內面覆以 FRP 塗料，本槽體相關設備含攪拌機、pH 儀器及氫氧化鈉(NaOH)加藥機，本 pH 調整槽以氫氧化鈉調整廢水酸鹼值，氫氧化鈉加入同時以攪拌機後並隨時觀察 pH 儀器所顯示數值，當 pH 儀器顯示數值介於 9~11 時，即停止加藥，後續進入 H₂O₂ 加藥槽，其槽體尺寸 W*L*H= 0.8*0.8*2.4 m，為 PP 材質槽體，本加藥槽加藥量為每 1 公升廢水加入 4000mg H₂O₂ 並經攪拌均勻後進行光化學氧化處理程序(UV/H₂O₂)，光化學氧化處理程序相關附屬設施含 pH 電極、UV 燈(150KW 以上，波長 300~150nm)、循環泵浦(2HP)及 NaOH 加藥機等，光化學氧化處理槽體尺寸 W*L*H=1.5*1.5*2.4 m，計畫容積約 4.5 立方公尺，本光化學氧化處理程序進出流量約 0.05m³/min，即水力停留時間約 90 分鐘。

關於本處理程序處理前廢水中 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，平均 COD 含量約 8,659 mg/L，經過處理後 COD 含量介於 2,940~10,500 mg/L，平均 COD 含量約 7,234 mg/L，平均 COD 去除量約 1,425mg/L，平均去除率約 16.45%，詳表 4.2 所示，處理前後 COD 變化如圖 4-3 所示。

表 4.2 UV/H₂O₂ 處理前後廢水 COD 比較表

採樣天數	處理前 COD (mg/L)	UV/H ₂ O ₂ 處理後			COD 去除量 (mg/L)
		PH	溫度°C	COD (mg/L)	
1	3,670	8.3	22.2	2,940	730
2	6,090	10.2	22.9	4,970	1,120
3	8,360	10	20.6	6,540	1,820
4	7,260	9.9	20.2	6,260	1,000
5	8,670	9.7	20.4	7,540	1,130
6	8,600	9.7	20.3	6,690	1,910
7	9,160	9.6	22.1	7,600	1,560
8	11,500	9.7	19.8	9,660	1,840
9	8,630	9.8	20.2	7,440	1,190
10	9,590	9.7	21.4	8,160	1,430
11	10,700	9.7	22.1	8,770	1,930
12	9,740	10.7	20.3	8,540	1,200
13	10,600	9.9	22.2	8,930	1,670
14	11,200	10	22.2	9,550	1,650
15	10,800	9.8	24.8	8,630	2,170
16	10,200	9.8	22.9	7,530	2,670
17	9,400	9.8	22.2	7,850	1,550
18	9,170	9.8	22.4	8,270	900
19	9,220	9.7	21.9	7,010	2,210
20	9,500	9.7	21.9	7,610	1,890
21	9,450	9.7	22.4	7,650	1,800
22	8,080	9.8	22.4	6,720	1,360
23	9,210	9.7	22.4	6,330	2,880
24	12,500	10	20	10,500	2,000
25	11,800	10	22.1	10,100	1,700
26	13,700	10	22.6	12,100	1,600
27	12,800	10	22.2	10,900	1,900
28	11,000	9.9	24.8	9,700	1,300
29	12,500	10	21.7	10,300	2,200
30	11,400	10	21.6	9,950	1,450
平均值	8,659	9.76	21.13	7,234	1,425

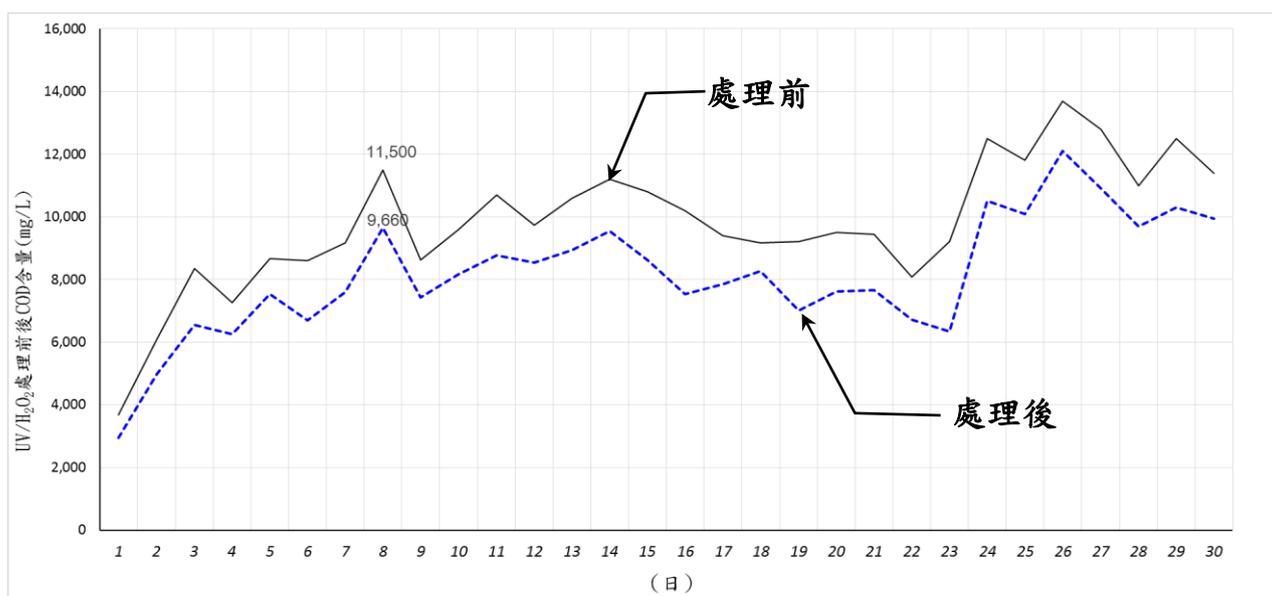


圖 4.3 UV/H₂O₂ 處理前後廢水中 COD 變化曲線

4.1.3 三效蒸發之處理成果

本實驗利用三效蒸發熱能以高溫氧化廢水中有機物處，除了充分利用熱能及減少熱資源浪費外，且可濃縮廢液有利於污泥結晶，其中污泥脫水之濃縮廢液直接導入於原廢液蒐集槽中再循環處理，一效蒸發溫度控制於 85~95°C，進入二效蒸發潛熱溫度約 75~85°C，再進入三效蒸發潛熱溫度約 65~75°C。三效蒸發處理程序為進料泵進入一效加熱器進行加熱，然後進入蒸發室進行蒸發，並在分離器內進行氣液分離，溶液從分離器底部流入迴流泵吸入口，利用迴流泵送入二效及三效加熱器、分離器進行迴圈流動於蒸發，蒸發出來的蒸汽進入冷凝器被全部冷凝後 COD 含量分析。

三效蒸發之蒸汽冷卻後取水樣分析冷凝液中化學需氧量，處理前 COD 平均含量約 7,234 mg/L，處理後 COD 平均含量約 1,191 mg/L，平均 COD 去除量約 6,043mg/L，平均 COD 去除量約 6,043mg/L，平均去除率約 83.35%，詳表 4.3，處理前後 COD 變化如圖 4.4 所示。

表 4.3 三效蒸發處理前後廢水中 COD 比較表

採樣天數	處理前廢水中 COD 含量 (mg/L)		COD 去除量 (mg/L)	備註
	處理前	處理後		
1	2,940	515	2,425	
2	4,970	910	4,060	
3	6,540	1,286	5,254	
4	6,260	976	5,284	
5	7,540	1,250	6,290	
6	6,690	1,160	5,530	
7	7,600	957	6,643	
8	9,660	1,487	8,173	
9	7,440	1,178	6,262	
10	8,160	1,440	6,720	
11	8,770	1,430	7,340	
12	8,540	1,280	7,260	
13	8,930	1,610	7,320	
14	9,550	1,820	7,730	
15	8,630	1,560	7,070	
16	7,530	1,410	6,120	
17	7,850	1,400	6,450	
18	8,270	1,690	6,580	
19	7,010	1,480	5,530	
20	7,610	1,740	5,870	
21	7,650	1,270	6,380	
22	6,720	1,520	5,200	
23	6,330	1,210	5,120	
24	10,500	1,640	8,860	
25	10,100	1,620	8,480	
26	12,100	1,880	10,220	
27	10,900	1,780	9,120	
28	9,700	1,670	8,030	
29	10,300	1,960	8,340	
30	9,950	1,920	8,030	
平均值	7,234	1,191	6,043	

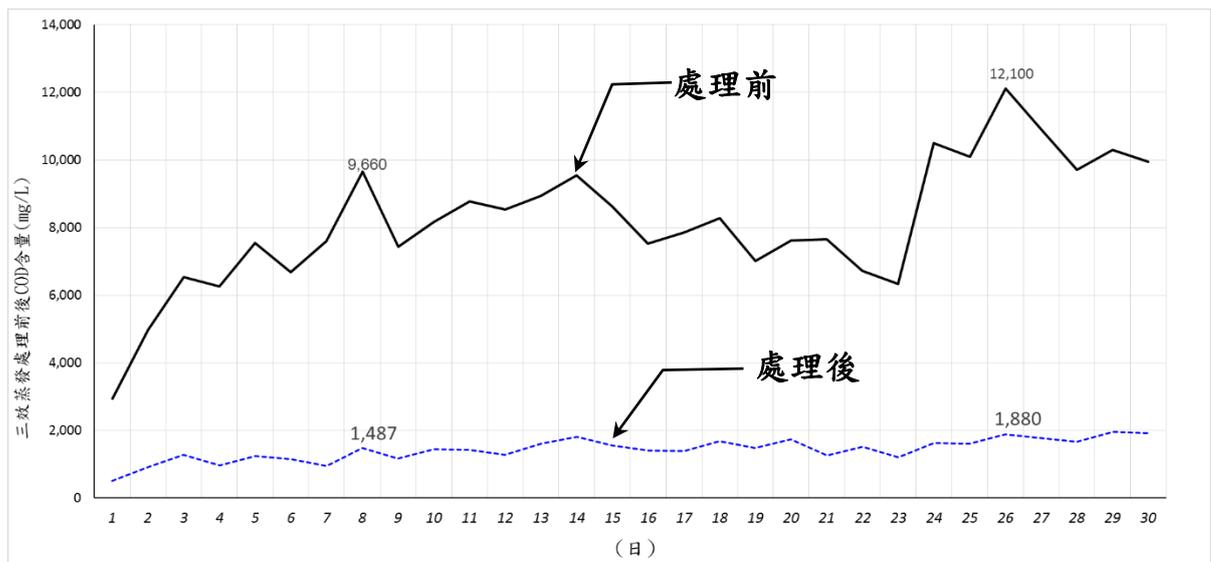


圖 4.4 三效蒸發處理前後廢水中 COD 變化曲線

4.1.4 光芬頓法之處理成果

綜合廢水經 H_2O_2 結合三效蒸發後處理後 COD 含量介於 515~1,960 mg/L，平均 COD 含量 1,191mg/L 仍未達排水工業區汙水下水道排放限值 600mg/L 規定，但原綜合廢水中 COD 含量 2,940mg/L 經 H_2O_2 結合三效蒸發後處理後 COD 含量約 515mg/L 可符合工業區排放限值。換言之原綜合廢水中 COD 含量超過 3,000mg/L 經 H_2O_2 結合三效蒸發恐仍無法符合排放標準。

廢水進入光芬頓處理程序前需調整 pH 值為強酸性，即 pH 值控制於 2.6~3.3 之間，本酸化調整槽採用 PP 材質，相關設施包含攪拌機、pH 電極及 H_2SO_4 加藥機，其尺寸為 $W*L*H=0.8*0.8*2.4m$ ，酸化調整槽後排入 $FeSO_4/H_2O_2$ 加藥及反應槽，該槽體為 PP 材質，其尺寸與酸化調整槽相同，本加藥及反應槽相關設施包含曝氣設備、 $FeSO_4$ 加藥機及 H_2O_2 加藥機， $FeSO_4$ 及 H_2O_2 加藥量依進流水中 COD 含量調整， $FeSO_4/H_2O_2$ 加藥槽

之加藥比例為 $COD: FeSO_4: H_2O_2=1:8:500$ ppm，UV 燈採用 150KW 以上，波長 300~150nm。

本光芬頓處理程序之進流水中 COD 含量介於 515~1,960 mg/L，平均 COD 含量約 1,191 mg/L，處理後 COD 含量介於 52~227 mg/L，平均 COD 含量約 139mg/L，平均 COD 去除達 88.32%，本光芬頓處理對於 COD 降解率非常顯著。關於本光芬頓處理前後 COD 變化如圖 4.5 及表 4.4 所示。

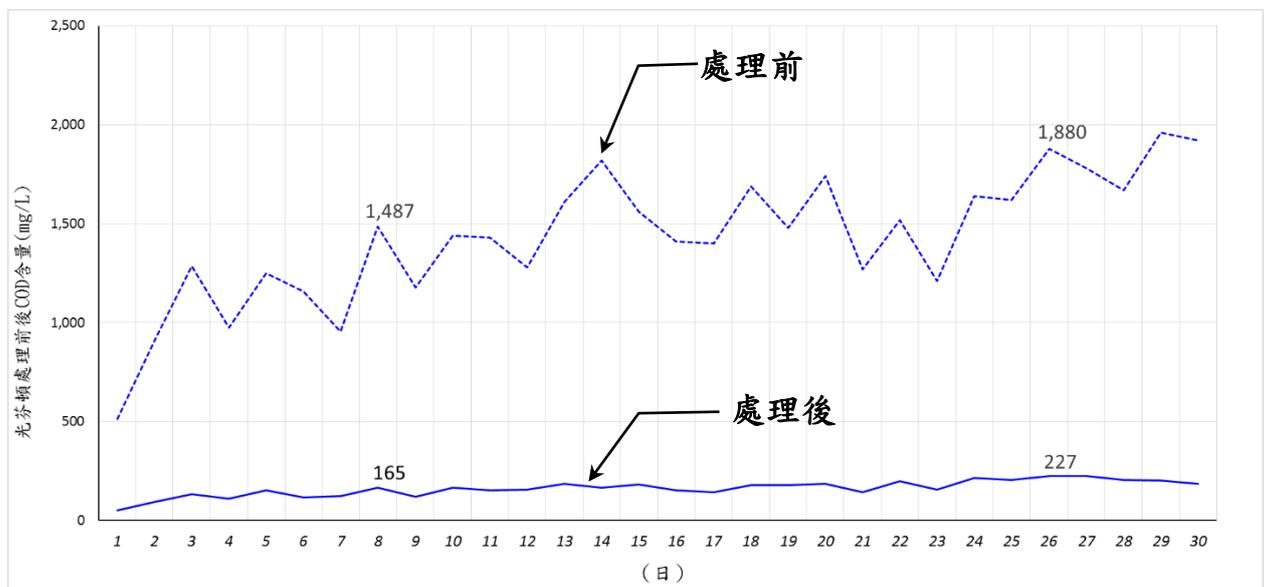


圖 4.5 光芬頓處理前後廢水中 COD 變化曲線

表 4.4 光芬頓處理前後廢水中 COD 比較表

採樣天數	處理前廢水中 COD 含量 (mg/L)		COD 去除量 (mg/L)	備註
	處理前	處理後		
1	515	52	463	
2	910	95	815	
3	1,286	135	1,151	
4	976	112	864	
5	1,250	155	1,095	
6	1,160	116	1,044	
7	957	125	832	
8	1,487	165	1,322	
9	1,178	120	1,058	
10	1,440	165	1,275	
11	1,430	153	1,277	
12	1,280	157	1,123	
13	1,610	186	1,424	
14	1,820	168	1,652	
15	1,560	182	1,378	
16	1,410	155	1,255	
17	1,400	143	1,257	
18	1,690	179	1,511	
19	1,480	178	1,302	
20	1,740	186	1,554	
21	1,270	144	1,126	
22	1,520	150	1,370	
23	1,210	156	1,054	
24	1,640	215	1,425	
25	1,620	205	1,415	
26	1,880	227	1,653	
27	1,780	226	1,554	
28	1,670	205	1,465	
29	1,960	202	1,758	
30	1,920	187	1,733	
平均值	1,191	139	1,052	

4.2 結合各處理單元之成果

本實驗聯合處理程序區分為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」、「三效蒸發結合光芬頓」及「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」，以上三種處理程序對於 COD 降解成果依序說明如下：

4.2.1 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發之處理成果

綜合廢水經光化學氧化處理程序(UV/H₂O₂)後再進行三效蒸發處理程序，廢水進入 UV/H₂O₂ 處理程序進行前水質先予以鹼化處理，即進流水進入「pH 調整槽」並調整水質 pH 值介於 9~11 之間，鹼化水質藥劑採用 NaOH，水質鹼化後進入 UV/H₂O₂ 處理程序，其中 H₂O₂ 加藥量 400ppm、UV 燈採用 150KW 以上，波長 300~150nm，UV/H₂O₂ 處理程序之進出流量約 0.05m³/min，其水力停留時間約 90 分鐘，完成後再進入三效蒸發系統，一效蒸發溫度控制於 85~95°C，進入二效蒸發潛熱溫度約 75~85°C，再進入三效蒸發潛熱溫度約 65~75°C，完成三效蒸發後於冷凝管取水樣進行化學需氧量分析。

本實驗以進入「UV/H₂O₂ 處理程序」前之綜合廢水稱為「處理前水樣」，以經過「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發處理」後水樣稱為「處理後水樣」，本實驗分別分析處理前後水樣中 COD 含量，處理前 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，平均 COD 含量約 8,659 mg/L，處理後 COD 含量介於 515~1,960 mg/L，平均 COD 含量約 1,191 mg/L，平均 COD 去除量約 7,469mg/L，平均去除率約 86.21%，詳表 4.5 所示，處理前後 COD 變化如圖 4.6 所示。

表 4.5 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發系統處理前後 COD 比較表

採樣天數	處理前			處理後 COD (mg/L)	COD 去除量 (mg/L)	備註
	pH	溫度°C	COD (mg/L)			
1	8.4	22.2	3,670	515	3,155	
2	8.6	21.8	6,090	910	5,180	
3	8.8	21.1	8,360	1,286	7,074	
4	9.9	20.2	7,260	976	6,284	
5	9.7	19.4	8,670	1,250	7,420	
6	9	20.1	8,600	1,160	7,440	
7	9	22	9,160	957	8,203	
8	9.9	22.5	11,500	1,487	10,013	
9	9.3	20.1	8,630	1,178	7,452	
10	9.4	20.9	9,590	1,440	8,150	
11	9.3	23.2	10,700	1,430	9,270	
12	9.8	20.4	9,740	1,280	8,460	
13	9.4	20.3	10,600	1,610	8,990	
14	9.4	20.4	11,200	1,820	9,380	
15	9.3	22.5	10,800	1,560	9,240	
16	9.4	22.9	10,200	1,410	8,790	
17	9.5	23	9,400	1,400	8,000	
18	9.5	23.1	9,170	1,690	7,480	
19	9.5	22.3	9,220	1,480	7,740	
20	9.6	21.9	9,500	1,740	7,760	
21	9.5	24.2	9,450	1,270	8,180	
22	9.5	22.3	8,080	1,520	6,560	
23	9.5	23.1	9,210	1,210	8,000	
24	9.7	21.5	12,500	1,640	10,860	
25	9.8	22	11,800	1,620	10,180	
26	9.8	22.1	13,700	1,880	11,820	
27	9.7	22.6	12,800	1,780	11,020	
28	9.8	22.6	11,000	1,670	9,330	
29	9.6	24.3	12,500	1,960	10,540	
30	9.6	22.3	11,400	1,920	9,480	
平均值	9.26	21.09	8,659	1,191	7,469	

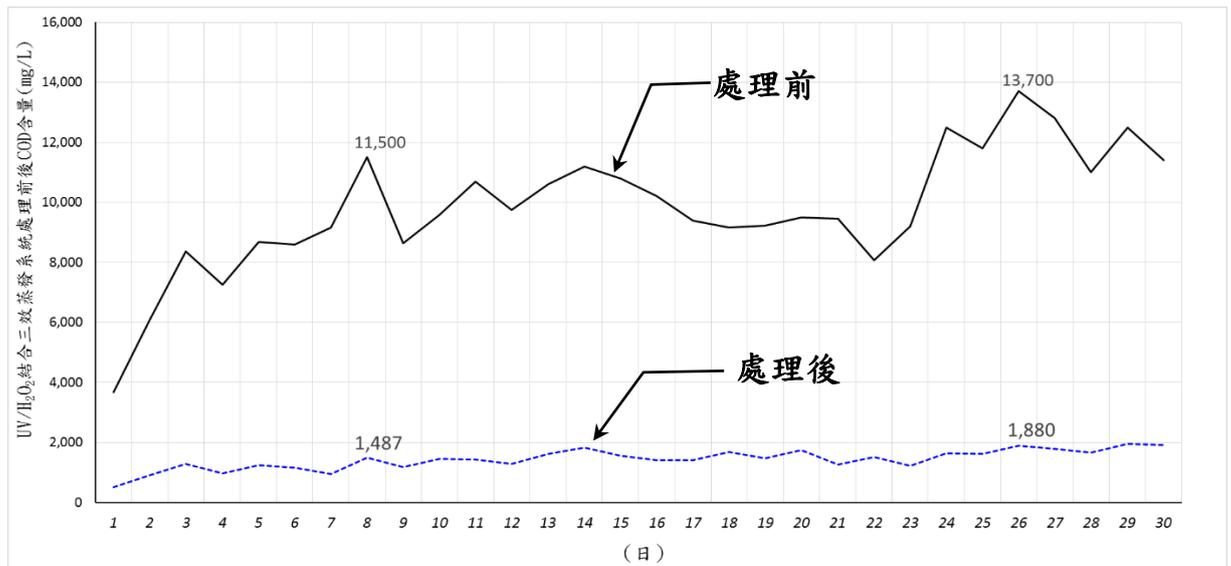


圖 4.6 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發系統處理前後 COD 變化曲線

4.2.2 三效蒸發結合光芬頓之處理成果

以「三效蒸發結合光芬頓」處理系統觀察 COD 變化量，三效蒸發後出流水進入光芬頓前需將水質予以強酸化，即 pH 值控制於 2.6~3.3 之間，光芬頓處理程序 $FeSO_4/H_2O_2$ 加藥量隨 COD 含量調整，其加藥量比例為 $COD: FeSO_4: H_2O_2=1:8:500$ ppm，本光芬頓處理系統使用 UV 燈源強度 150KW 以上，波長 300~150nm。

本實驗以進入「三效蒸發」前的廢水稱為本處理程序「處理前水質」，以經過「三效蒸發結合光芬頓」後水樣稱為「處理後水質」，本實驗分別分析處理前後水樣中 COD 含量，處理前 COD 含量介於 2,940~10,500 mg/L，平均 COD 含量約 7,234 mg/L，處理後 COD 含量介於 52~227 mg/L，平均 COD 含量約 139mg/L，平均 COD 去除量高達約 7,095mg/L，平均去除率約 98.07%，詳表 4.5 所示，處理前後 COD 變化如圖 4.7 所示。

表 4.6 三效蒸發結合光芬頓系統處理前後 COD 比較表

採樣天數	處理前後廢水中 COD 含量(mg/L)		COD 去除量(mg/L)	備註
	處理前	處理後		
1	2,940	52	2,888	
2	4,970	95	4,875	
3	6,540	135	6,405	
4	6,260	112	6,148	
5	7,540	155	7,385	
6	6,690	116	6,574	
7	7,600	125	7,475	
8	9,660	165	9,495	
9	7,440	120	7,320	
10	8,160	165	7,995	
11	8,770	153	8,617	
12	8,540	157	8,383	
13	8,930	186	8,744	
14	9,550	168	9,382	
15	8,630	182	8,448	
16	7,530	155	7,375	
17	7,850	143	7,707	
18	8,270	179	8,091	
19	7,010	178	6,832	
20	7,610	186	7,424	
21	7,650	144	7,506	
22	6,720	150	6,570	
23	6,330	156	6,174	
24	10,500	215	10,285	
25	10,100	205	9,895	
26	12,100	227	11,873	
27	10,900	226	10,674	
28	9,700	205	9,495	
29	10,300	202	10,098	
30	9,950	187	9,763	
平均值	7,234	139	7,095	

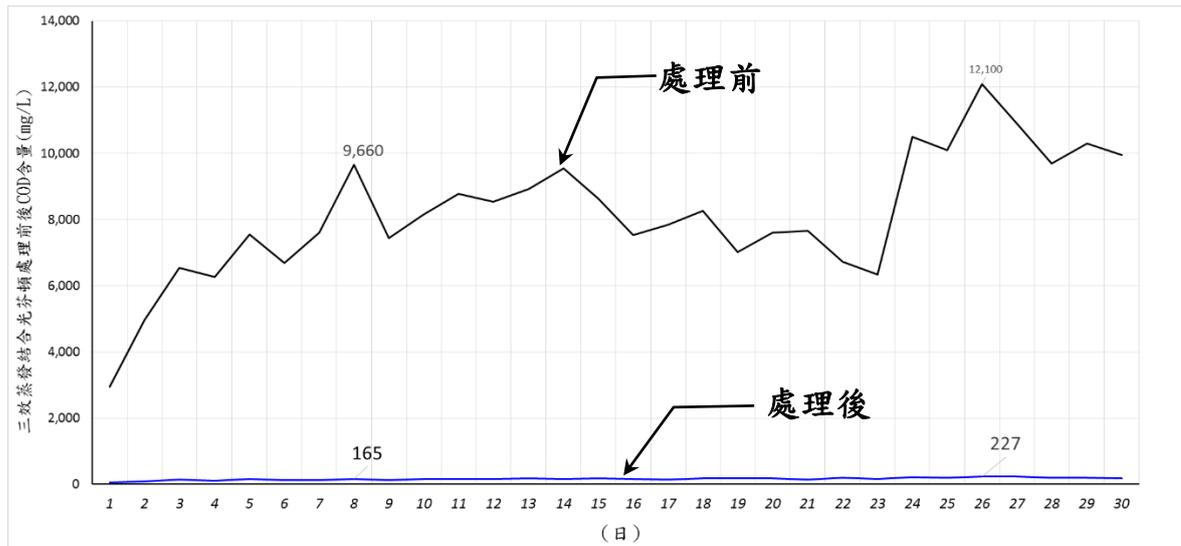


圖 4.7 三效蒸發結合光芬頓系統處理前後 COD 差異

4.2.3 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓之處理成果

以「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發結合光芬頓」處理系統觀察 COD 變化量，即本處理系統分為三大部分，即「UV/H₂O₂」處理後進入「三效蒸發」後再流入「光芬頓」進行廢水處理，原綜合廢水稱為本處理系統「處理前水質」，經本處理系統後稱為「處理前水質」，處理前廢水中 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，平均 COD 含量約 8,659 mg/L，處理後 COD 含量介於 52~227 mg/L，平均 COD 含量約 139mg/L，平均 COD 去除量高達約 8,520mg/L，平均去除率約 98.39%，詳表 4.6 所示。

表 4.7 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓系統發處理前後 COD 比較表

採樣天數	處理前後廢水中 COD 含量 (mg/L)		COD 去除量 (mg/L)	備註
	處理前	處理後		
1	3,670	52	3,618	
2	6,090	95	5,995	
3	8,360	135	8,225	
4	7,260	112	7,148	
5	8,670	155	8,515	
6	8,600	116	8,484	
7	9,160	125	9,035	
8	11,500	165	11,335	
9	8,630	120	8,510	
10	9,590	165	9,425	
11	10,700	153	10,547	
12	9,740	157	9,583	
13	10,600	186	10,414	
14	11,200	168	11,032	
15	10,800	182	10,618	
16	10,200	155	10,045	
17	9,400	143	9,257	
18	9,170	179	8,991	
19	9,220	178	9,042	
20	9,500	186	9,314	
21	9,450	144	9,306	
22	8,080	150	7,930	
23	9,210	156	9,054	
24	12,500	215	12,285	
25	11,800	205	11,595	
26	13,700	227	13,473	
27	12,800	226	12,574	
28	11,000	205	10,795	
29	12,500	202	12,298	
30	11,400	187	11,213	
平均值	8,659	139	8,520	

4.3 處理單元對於 COD 去除率顯著性分析

4.3.1 各處理單元對於 COD 去除率顯著性分析

本研究取 30 個水樣分析廢水處理前後之 COD 含量，並利用線性迴歸分析(Regression Analysis)探討廢水處理前 COD 含量(x ，自變數)及處理後 COD 含量(y ，依變數)之間關係的統計工具，主要在探討自變數(x)與依變數(y)之間線性關係以建立數學模式，可以利用此線性公式推求處理後廢水中 COD 含量，執行迴歸分析之重要的統計量為決定係數 (Coefficient of determination)，在單一線性迴歸分析之決定係數為 R^2 (相關係數的平方)， R^2 係檢定兩變數間相關性強度， R^2 愈接近 1.0 時相關性強度愈強，即表示是自變數與依變數間具有高度顯著相關，反之 R^2 愈低時，表示兩變數間相關性較低。

一、UV/H₂O₂ 處理單元對於 COD 去除效率相關性

本研究取 30 個水樣分析 UV/H₂O₂ 處理程序前後廢水中 COD 含量，本處理程序前 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，處理後 COD 含量介於 2,940~10,500 mg/L，利用一線性迴歸分析，其迴歸公式為：

$$y=0.8334x$$

式中； y 為 UV/H₂O₂ 處理後廢水中 COD 含量(mg/L)

x 為 UV/H₂O₂ 處理前廢水中 COD 含量(mg/L)

其決定係數為 R^2 (相關係數的平方)為 0.9425，顯示 UV/H₂O₂ 處理程序對於廢水 COD 降解具有顯著相關，如圖 4.8 所示。

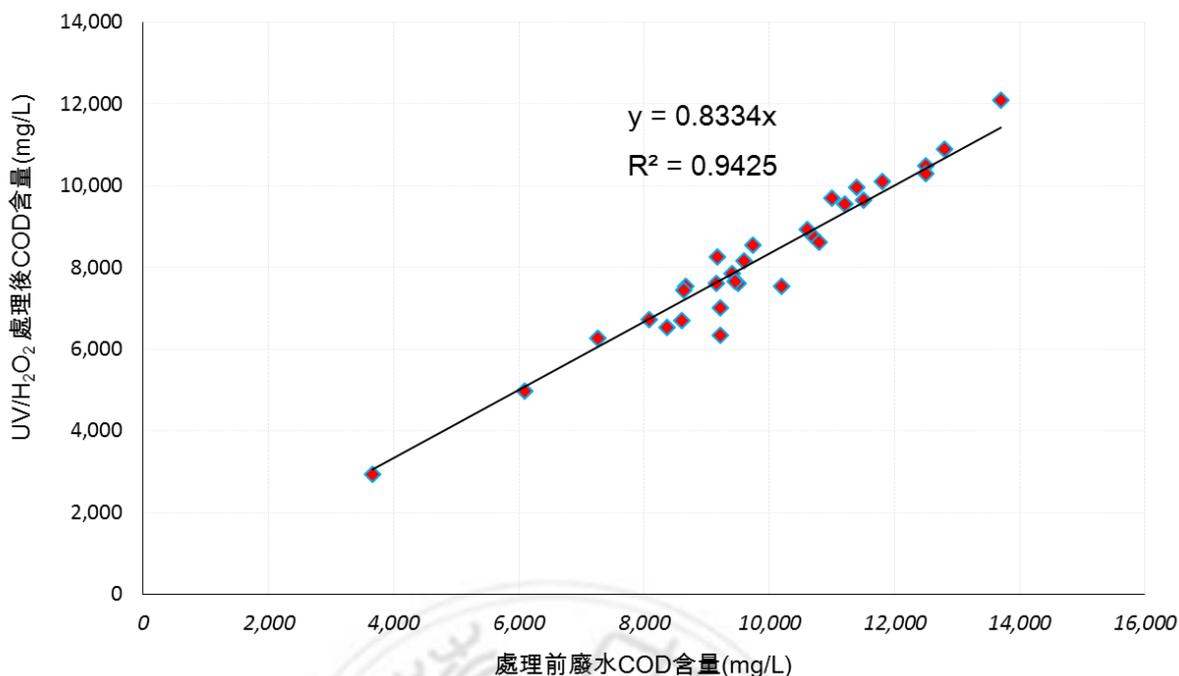


圖 4.8 UV/H₂O₂ 處理單元對 COD 變化線性迴歸

二、三效蒸發處理單元對於 COD 去除效率相關性

本研究取 30 個水樣分析三效蒸發處理程序前後廢水中 COD 含量，本三效蒸發處理前 COD 含量介於 2,940~12,100 mg/L，處理後 COD 含量介於 515~1,880 mg/L，利用一線性迴歸分析，其迴歸公式為：

$$y=0.8334x+201.36$$

式中；y 為三效處理後廢水中 COD 含量(mg/L)

x 為一效處理前廢水中 COD 含量(mg/L)

其決定係數為 R^2 (相關係數的平方)為 0.7262，顯示三效蒸發處理程序對於廢水 COD 降解具有正相關，如圖 4.9 所示。

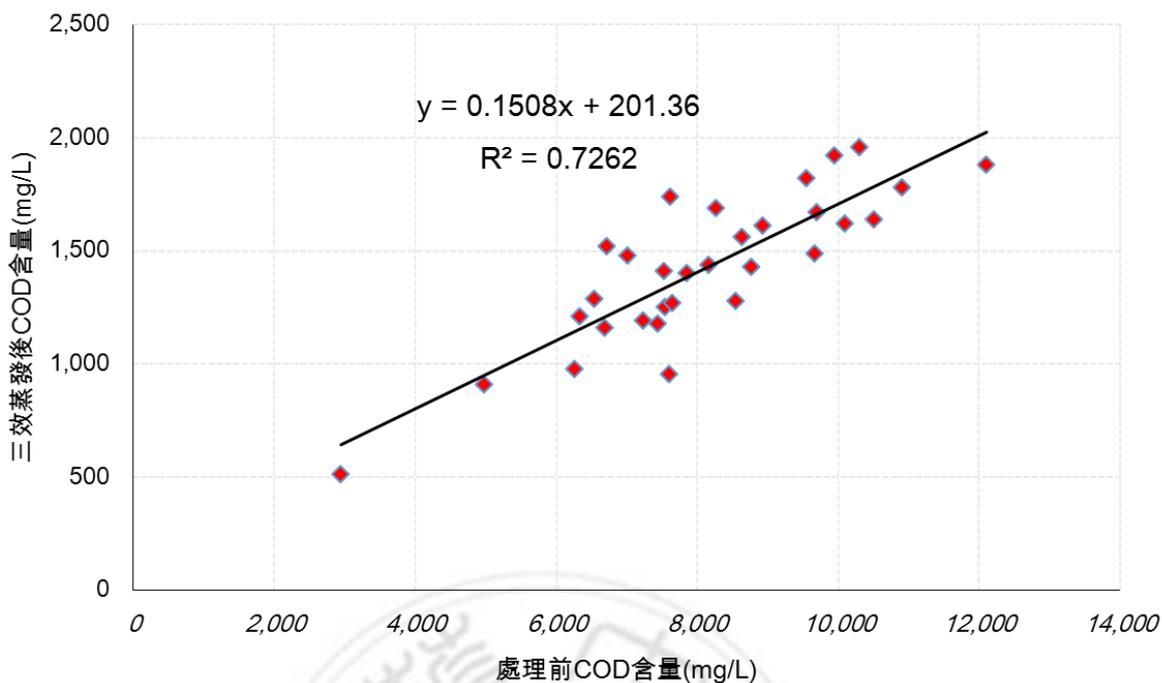


圖 4.9 三效蒸發處理單元對 COD 變化線性迴歸

三、光芬頓處理單元對於 COD 去除效率相關性

本研究取 30 個水樣分析三效蒸發處理程序前後廢水中 COD 含量，本光芬頓處理前 COD 含量介於 515~1,960 mg/L，處理後 COD 含量介於 52~227 mg/L，利用單一線性迴歸分析，其迴歸公式為：

$$y=0.1334x$$

式中；y 為光芬頓處理後廢水中 COD 含量(mg/L)

x 為光芬頓處理前廢水中 COD 含量(mg/L)

其決定係數為 R^2 (相關係數的平方)為 0.8236，顯示光芬頓處理程序對於廢水 COD 降解具有顯著相關，如圖 4.10 所示。

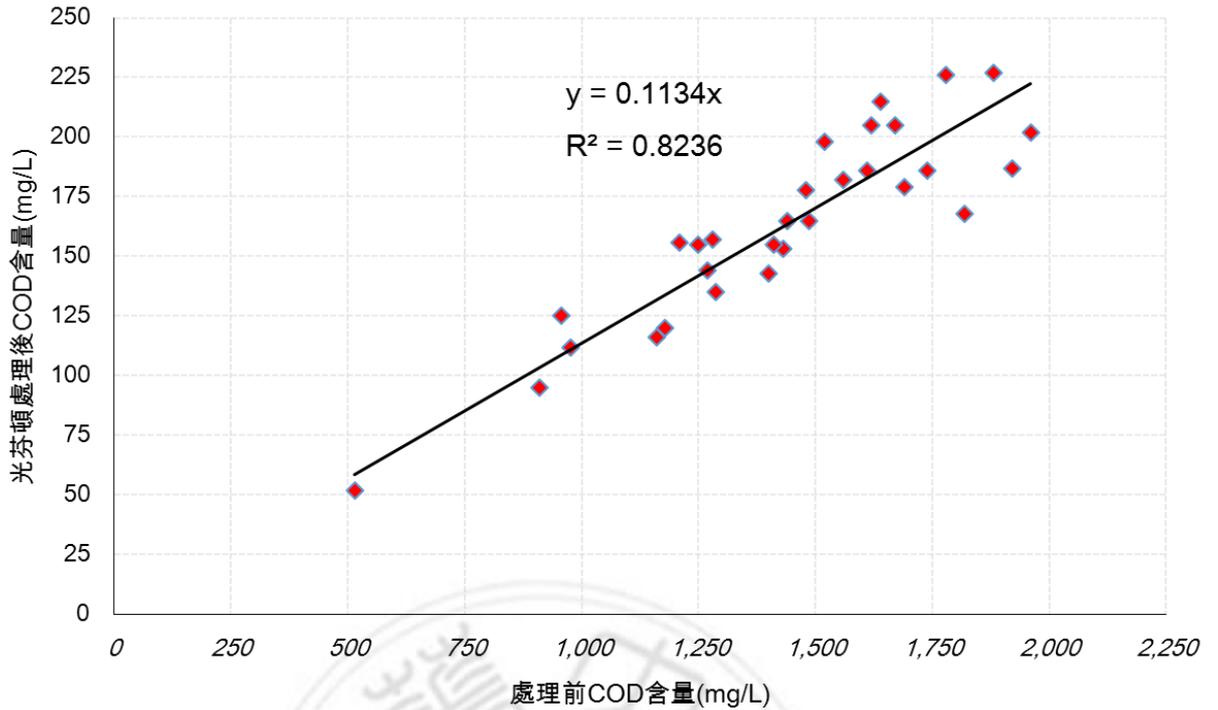


圖 4.10 光芬頓處理單元對 COD 變化線性迴歸

4.3.2 聯合處理單元對於 COD 去除率顯著性分析

一、UV/H₂O₂ 結合三效蒸發理程序對於 COD 去除效率相關性

本研究取 30 個水樣分析「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理程序前後廢水中 COD 含量，其中「UV/H₂O₂」處理程序前廢水中 COD 含量稱為「處理前」，三效蒸發後廢水中 COD 含量稱為「處理後」，處理前 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，處理後 COD 含量介於 515~1,880 mg/L，利用單一線性迴歸分析，其迴歸公式為：

$$y=0.1458x$$

式中；y 為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理後廢水中 COD 含量(mg/L)

x 為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理前廢水中 COD 含量(mg/L)

其決定係數為 R^2 (相關係數的平方)為 0.7298，顯示「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理程序對於廢水 COD 降解具有正相關，如圖 4.11 所示。

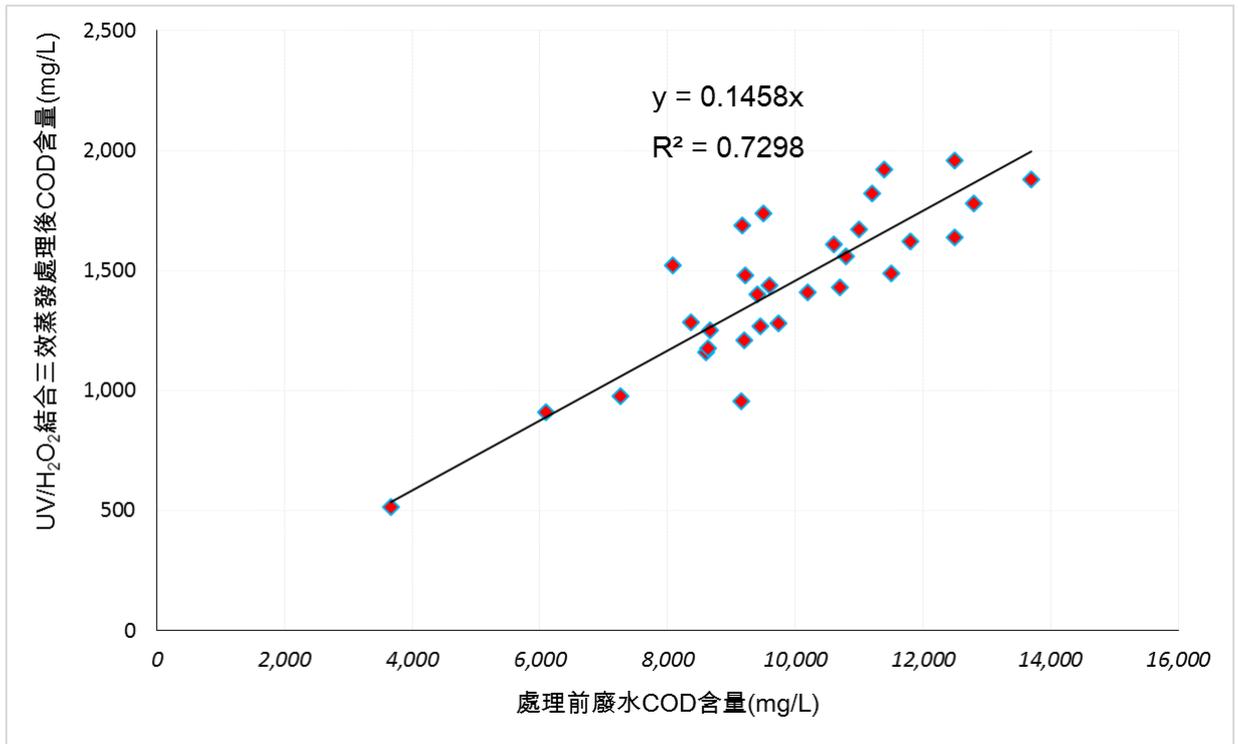


圖 4.11 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發處理程序對 COD 變化線性迴歸

一、UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓對 COD 去除效率相關性

本研究取 30 個水樣分析「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理程序前後廢水中 COD 含量，其中「UV/H₂O₂」處理程序前廢水中 COD 含量稱為「處理前」，經光芬頓後廢水中 COD 含量稱為「處理後」，處理前 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，處理後 COD 含量介於 515~1,880 mg/L，利用單一線性迴歸分析，其迴歸公式為：

$$y=0.0165x$$

式中；

y 為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理後廢水中 COD 含量(mg/L)

x 為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理前廢水中 COD 含量(mg/L)

其決定係數為 R^2 (相關係數的平方)為 0.827，顯示「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理程序對於廢水 COD 降解具有顯著相關，如圖 4.11 所示。

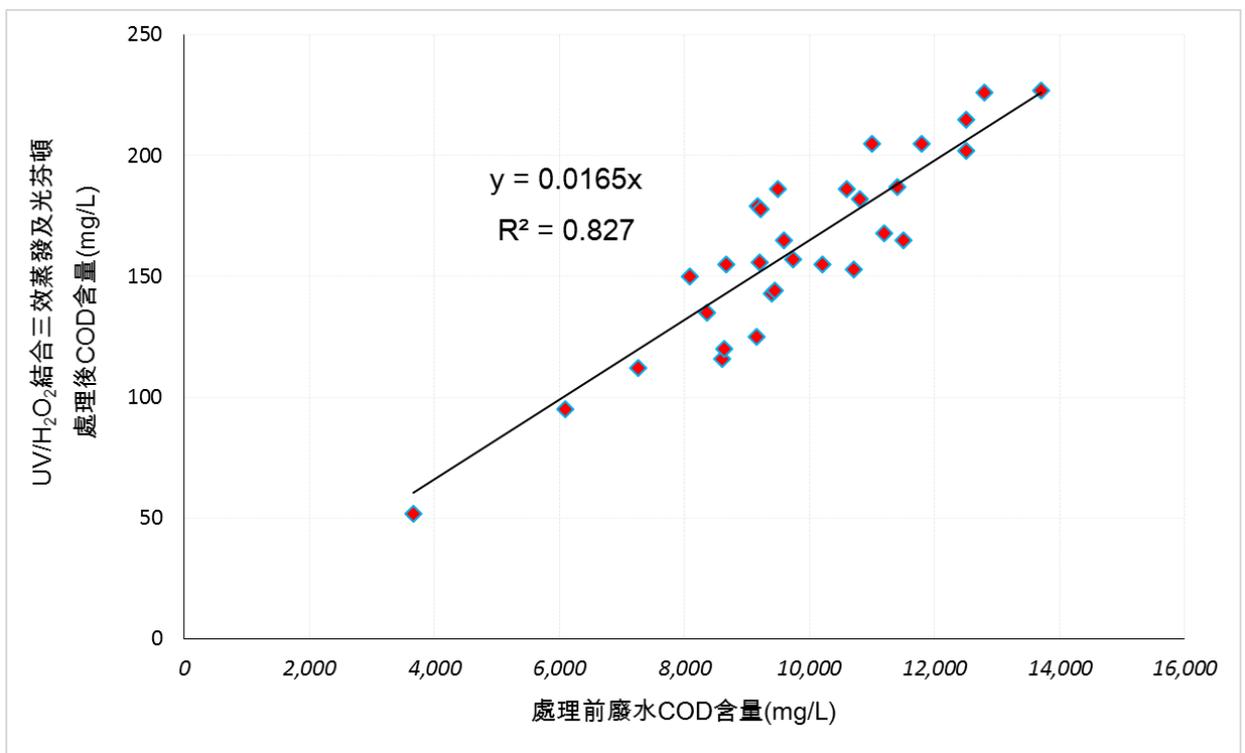


圖 4.12 UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓對 COD 變化線性迴歸

4.4 高濃度 COD 廢水處理效率探討

4.4.1 各處理單元對於 COD 去除率探討

由前節各處理單元 UV/H₂O₂、三效蒸發及三效蒸發及光芬頓對於 COD

去除率分別為 16.45%、83.35%及 88.23%，即別處理單元對於 COD 去除率大小順序為光芬頓 > 三效蒸發 > UV/H₂O₂，如圖 4.13 所示。

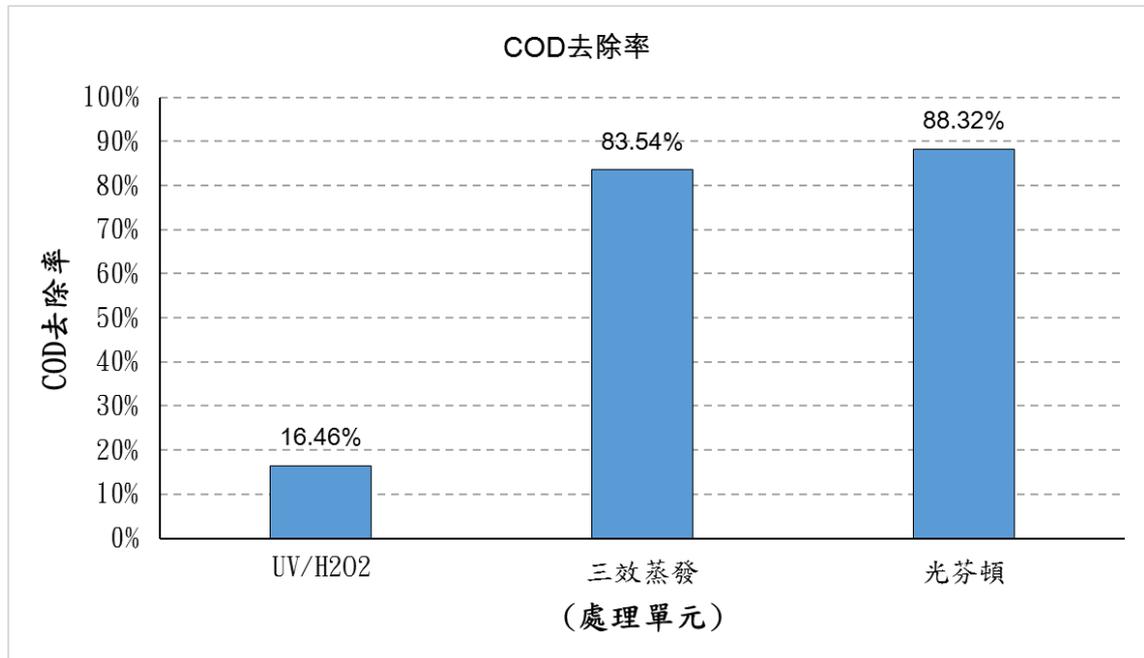


圖 4.13 各處理單元對 COD 去除率柱狀圖

邱品嘉(2014)以 Fenton 法及 Photo-Fenton 法降解含磺胺甲基噁唑之廢水研究結果顯示 UV/H₂O₂、Fenton 及 Photo-Fenton 對於 COD 去除率分別為 10%、44.4%及 60%。其中 UV/H₂O₂法於 COD 去除率與本研究成果類似，Photo-Fento 對於 COD 去除率最高且原大於 UV/H₂O₂法，也與本研究成果相同。

本研究顯示雖然UV/H₂O₂處理程序對於COD去除率低於光芬頓及三效蒸發法，但UV/H₂O₂處理程序之最大優勢在於沒有沉澱物產生，亦即無污泥量，在相對短的反應時間內能有效降低COD且操作容易(Schrank et al., 2007)。由於UV/H₂O₂程序和其他高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)一樣可形成具強氧化力的氫氧自由基(OH·)，H₂O₂受到紫

外光照射後分解成氫氧自由基，當氫氧自由基產生量足夠，可將大部分有機物質礦化成 CO_2 、 H_2O 及無機物，無污泥且不產生有害物質，而且該程序之進行為污染物的破壞而非相的轉移 (Yeber et al., 1999)。顏幸苑等人(2010)研究顯示UV/ H_2O_2 程序可有效地將人工都市污水有機物氧化成小分子量有機物或更進一步礦化成 CO_2 及 H_2O 。

本研究顯示 UV/ H_2O_2 法對於 COD 去除率最低，推估其原因為處理前廢水中 COD 含量高(COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，平均值約 8,659 mg/L)、氫氧自由基的生成量不足夠礦化高含量有機物質及 pH 過高，陳進揚(2006)研究結果顯示 Fenton 適合在酸性條件(pH=2)，UV/ H_2O_2 系統適合在中性條件(pH=8)操作，本研究採用 pH 值 9~11 之間高於前人研究條件。

本研究顯示 Photo-Fenton(光芬頓法)對於 COD 去除率遠大於 UV/ H_2O_2 ，其原因除 UV/ H_2O_2 處理前廢水中 COD 含量高於 Photo-Fenton 外，推估主要原因為氫氧自由基的生成量的差異，依據李奇旺等人(2004)以 Photo-Fenton 及 Fenton 程序處理人工染料廢水研究結果顯示之氫氧自由基(OH•)生成量高於 Fenton 程序，且 Fenton 程序之 OH•生成量約為 Photo-Fenton 程序的 76%。OH•生成量及降解速率隨 Fe^{2+} 及 H_2O_2 加藥量增加而增加，並以 H_2O_2 加藥量較為重要，Photo-Fenton 程序對染料脫色效果可達到 95%高於礦化效果的 17%。

在 Photo-Fenton 程序中氫氧自由基(OH•)發生量隨 Fe^{2+} 及 H_2O_2 加藥量加藥量之增加而提高，欲增加氫氧自由基之生成量，則以增加 H_2O_2 加藥量較為明顯(李奇旺等人，2004)。本研究 Photo-Fenton(光芬頓法)系統 pH 值介於 2.6~3.3， Fe^{2+} 及 H_2O_2 加藥量隨廢水中 COD 而異，本實驗加藥量比例為 $COD:FeSO_4:H_2O_2 = 1:8:500ppm$ ，實驗結果顯示 COD 去除率高達

88%，顯示本實驗加藥量比例尚稱合理。

4.4.2 結合處理程序對於 COD 去除率探討

本研究之聯合處理程序包含「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」、「三效蒸發結合光芬頓」及「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」，依上三種處理程序對於 COD 去除率分別為 86.25%、98.08% 及 98.39%，即聯合處理程序對於 COD 去除率大小順序為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」>「三效蒸發結合光芬頓」>「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」，如圖 4.14 所示。

本研究採用「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」及「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」等兩種聯合處理程序，其處理前水質中 COD 含量介於 3,670~13,700 mg/L，平均值約 8,659 mg/L，處理後廢水中 COD 含量平均值分別為 1,425 mg/L 及 139 mg/L，兩者相差約 10.25 倍，顯示「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」較適合處理較高 COD 含量的廢水。

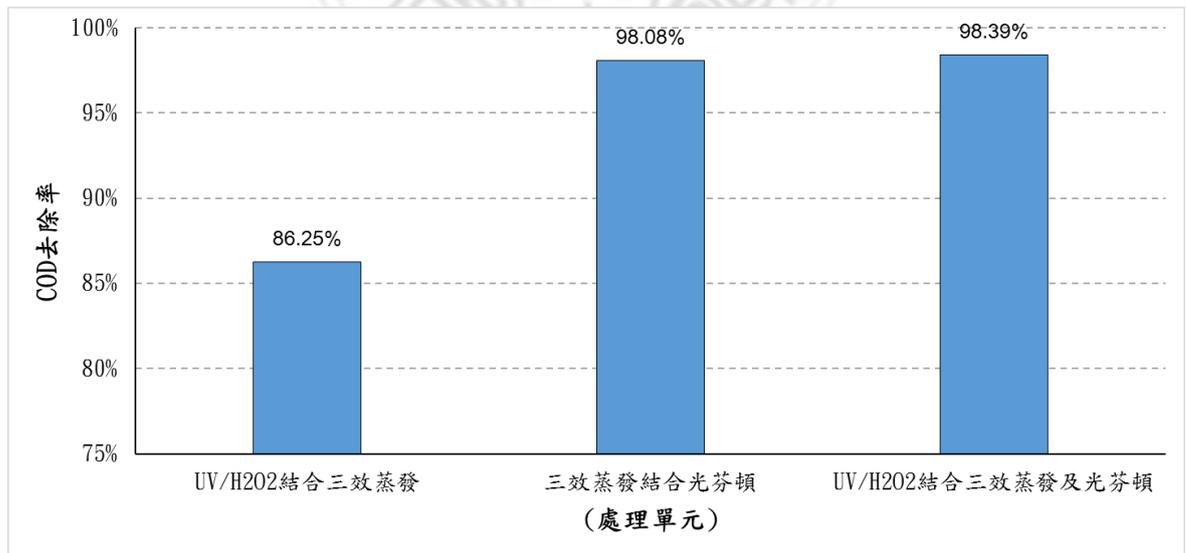


圖 4.14 聯合處理程序對 COD 去除率柱狀圖

原綜合廢水中 COD 平均含量約 8,659mg/L，經過「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理程序後廢水中 COD 平均含量約 1,191mg/L，雖然 COD 去除率高達 98.08%，但仍未符合排入工業區污水下水道限值 600 mg/L 之規定。原綜合廢水中經過「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理程序後廢水中 COD 去除率高達 98.39%，且 COD 平均含量約僅剩 139mg/L，雖然已符合排入工業區污水下水道限值之規定，但仍然不能符合現行放流水標準(108 年)，如「印刷電路板製造業」流水標準為 120 mg/L 及「光電材料及元件製造業」、「化工業」及「金屬基本工業、金屬表面處理業、電鍍業」等放流水標準 100 mg/L 之規定。

本研究成果顯示高濃 COD 含量廢水以 UV/H₂O₂ 為前處理，可將廢水中 COD 含量由 13,700 mg/L 降解為 12,100 mg/L，再經三效蒸發以高溫 85 °C~95°C 氧化有機物質，其 COD 含量由 12,100 mg/L 降解為 1,880 mg/L，雖然還達到工業區污水下水道納管限值 600 mg/L 之規定，但經過 UV/H₂O₂ 及三效蒸發等前處理程序已能降解 86% 之 COD 含量，再經 Photo-Fenton 處理後廢水中 COD 含量僅為 227 mg/L 符合工業區污水下水道納管限值規定，故本研究成果顯示「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理程序可有效處理高濃 COD 含量有機廢水且能符合排入工業區污水下水道限值標準。

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 本實驗累計取 30 天原綜合廢水樣量測水溫、酸鹼值及實驗室分析 COD 含量，水溫介於 19.4~24.3°C，平均溫度為 21.09°C。水樣 pH 值介 8.4~9.8，平均值約 9.27。廢水中 COD 含量介於 3,670~13,700mg/L，平均值約 8,659 mg/L，即本實驗廢水屬鹼性且具有高濃度 COD 含量。
2. 本廢水處理廠採用串接式高級氧化處理技術以處理高濃度 COD 含量有機廢水，處理單元包含 UV/H₂O₂、三效蒸發及光芬頓等，本廢水處理廠每日 8 小時處理量約 2.5~3.5m³。
3. 處理單元 UV/H₂O₂、三效蒸發及三效蒸發及光芬頓對於 COD 去除率分別為 16.45%、83.35% 及 88.23%，即各別處理單元對於 COD 去除率大小順序為光芬頓 > 三效蒸發及 > UV/H₂O₂。
4. 聯合處理程序包含「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」、「三效蒸發結合光芬頓」及「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」，以上三種聯合處理程序對於 COD 去除率分別為 86.25%、98.08% 及 98.39%，即各聯合處理程序對於 COD 去除率大小順序為「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」>「三效蒸發結合光芬頓」>「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」。
5. 原綜合廢水中 COD 平均含量約 8,659mg/L，經過「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」處理程序後廢水中 COD 平均含量約 1,191mg/L，雖然 COD 去除率高達 98.08%，但仍未符合排入工業區污水下道限值 600 mg/L 之規定。

6. 原綜合廢水中經過「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理程序後廢水中 COD 去除率高達 98.39%，且 COD 平均含量約僅剩 139mg/L，雖然已符合排入工業區汙水下道限值之規定，但仍然不能符合現行放流水標準(108 年)，如「印刷電路板製造業」流水標準為 120 mg/L 及「光電材料及元件製造業」、「化工業」及「金屬基本工業、金屬表面處理業、電鍍業」等放流水標準 100 mg/L 之規定。
7. 利用線性迴歸分析顯示 UV/H₂O₂、三效蒸發及三效蒸發及光芬頓等處理程序對於廢水中 COD 去除率皆呈現顯著正相關，其相關係數 R^2 分別為 0.94、0.72 及 0.82。
8. 聯合處理程序包含「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」及「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」，實驗顯示以上三種聯合處理程序對於廢水中 COD 去除率皆呈現顯著正相關，其相關係數 R^2 分別為 0.72 及 0.82。

5.2 建議

1. 本實驗成果顯示綜合廢水中 COD 含量低於 3,700 mg/L 以下時利用「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」法，其處理後廢水中 COD 含量約 515mg/L 尚能符合排入工業區汙水下道限值 600 mg/L 之規定。故建議當廢水中 COD 含量低於 3,000 mg/L 以下採用「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發」法以減少光芬頓處理程序及節省操作成本。
2. 本實驗成果顯示綜合廢水中 COD 含量高達 13,700 mg/L 以「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」處理，處理後廢水中 COD 含量低於 515mg/L，符合排入工業區汙水下道限值 600 mg/L 規定。故建議當廢水中 COD 含量低於 13,000 mg/L 以下採用「UV/H₂O₂ 結合三效蒸發及光芬頓」法。

參考文獻

1. 丁紹蘭、李鄭坤、王睿，2010，染料廢水處理技術綜述，水資源保護，第 26 卷，第 3 期，第 73-78 頁。
2. 刁仁康、蔡宜宸，2016，節能蒸發技術於廢水零排放應用，工業污染防治第 136 期。
3. 王利平、蔡華、陳毅忠、汪亞奇，2010，Fenton 試劑深度處理印染廢水的研究，中國給水排水，第 26 卷，第 7 期，第 90-92 頁。
4. 司洪濤、呂冠霖、黃香玫，2002，氧化技術在高濃度 COD 廢水處理之應用。
5. 吳采芳，2012，超音波結合芬頓程序處理廢水中難分解有機物：以化工廠廢水為例，交通大學環境工程學研究所碩士論文。
6. 李奇旺、游非庸、康世芳、林志麟、楊孟怡，2004，Photo-Fenton 程序氫氧自由基生成定量化及脫色之研究(2/2)，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告。
7. 宋欣真、鄭仁川、徐國雄、朱昱學，1995，台灣區電鍍業廢水污染防治現況，工業污染防治第 54 期。
8. 邱品嘉，2014，以 Fenton 及 Photo Photo 法降解含磺胺甲基噁唑之廢水，中興大學環境工程學系碩士論文。
9. 高思懷、林奮宏、張芳淑，1995，Fenton 反應中無機鹽之影響，第二十屆廢水處理技術研討會論文集，第 122-126 頁。
10. 高麗麗、張琳、杜明照，2012，MVR 蒸發與多效蒸發技術的能效對比分析研究，現代化工，第 32 卷第 10 期。
11. 馬英石、曹佳茹、李雅婷、施易衡，2011，Fenton 及 Photo-Fenton 程序應用於玫瑰紅染料廢水脫色反應之探討，2011 區域與環境資源永續發展研討會論文。
12. 陳進揚，2006，以 Fenton 法及 UV/H₂O₂ 結合 Ferrite Process 處理印刷電路板廢水之研究，中興大學環境工程學系碩士論文。
13. 陳昱峰、劉新校、李中光，2011，Fenton 法處理樹脂廢水之研究，2011 區域與環境資源永續發展研討會論文。

14. 吳於軒，2015，腐植酸對於芬頓法降解水中抗生素之影響，明志科技大學環境與資源工程研究所碩士論文。
15. 郭文旭，2009，太陽能在光電業有機廢水處理上之應用研究，聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士論文。
16. 黃耀輝、周珊珊、黃國豪，2001，Fenton 家族廢水高級氧化處理技術，產業環保工程實務技術研討會。
17. 楊英賢、盧明俊，廖志祥、蔡宜宏，1997，結合 Fenton 法與活性污泥法處理染整廢水，第二十二屆廢水處理技術研討會論文集，台中，第 810~813 頁
18. 鄭成輝，2005，利用高級氧化程序(AOP)處理半導體工業放流水中 COD 之研究，淡江大學水資源及環境工程學系碩士論文。
19. 蔡宏志，2005，Photo-Fenton 法處理反應性偶氮染料 Black B 與酚之研究，國立成功大學碩士論文。
20. 蔡國鈞，2004，造紙廢水處理的問題與對策，工業污染防治，第 91 期。
21. 顏幸苑、康世芳、方建志，2010， H_2O_2/UV 程序處理人工合成都市污水反應動力之研究，中華民國環境工程學會 2010 廢水處理技術研討會論文。
22. 鐘佳君，2006， UV/H_2O_2 分解染料之動力學，大同大學碩士論文。
23. Balmer M.E., and Sulzberger B., 1999, Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate System: Effects of pH and Oxalate, Environmental Science and Technology, 33 (14), 2418-2424.
24. Elmorsi T. M., Riyad Y. M., Mohamed Z. H., Hassan M.H., and Bary A., E., 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H_2O_2/UV and photo-Fenton treatment. Journal of Hazardous Materials, 174, 352-358.
25. Liao, C. H., Kang, S. F., and Wu, F. A., 2001. Hydroxyl radical scavenging role of Chloride and Bicarbonate ions in the UV/H_2O_2 process. Chemosphere, 44, 1193-1200.
26. Gong, J., Liu, Y. and Sun, X., 2008. O_3 and UV/O_3 oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. Water research, 42(4-5), 1238-1244.
27. Kang S. F., Liao C. H. and Po S. T., 2000. Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology. J. Chemosphere 41, 1287-1294.

28. Kang F.S., H.C. Liao, C.M. Chen, 2002. Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process, *Chemosphere*, Vol.46, 923-928.
29. Kang, S.F., Yen, H.Y. Liao, C.H. and Yao, Y.C., 2010. Decolorization and mineralization of textile effluent by H₂O₂/Ultraviolet processes, *Environmental Engineering Science*, 27(4), 357-363.
30. Kavitha, V. and Palanivelu, K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 55, 1235.
31. Kositzi, M., Poulios, I., Malato, S., Caceres, J. and Campos, 2004. A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water research*, 38(5), 1147-1154.
32. Liao C.H. and Gurol M.D., 1995. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 29, 3007-3014.
33. Liao C.H. and Gurol M.D., 1995. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 29, 3007-3014.
34. Lindsey M. E. and Tarr M., 2000, Quantiation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide *Chemosphere*, Vol. 41, pp.409-417.
35. Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D., and Nickel, U., 2000. Degradation of photographic developers by Fenton reagent: Condition optimization and kinetics for metol oxidation. *Water Research*, 34(6), 1791-1802.
36. Mihaela. I. S., Aitlen, R. H., and James, R. B., 1996. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 30, 2382-2390.
37. Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J., 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the Total Environment*. 409 (20), 4141-4166.
38. Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., and Pulgarin, C., 2002. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 151,129–135.

39. Seller, R.M., 1980. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate, *Analyst*, Vol.105, No. 10, pp. 950-954.
40. Schrank, S.G., Santos, J.N.R.d., Souza, D.S. and Souza, 2007, E.E.S. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *Journal of Photochemistry & Photobiology A*, 186(2-3), 125-129.
41. Simon S., Parsons, 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA, Publishing, 4.
42. Sun, J., Sun, S., Sun, J., Sun, R., Qiao, L., Guo, H. and Fan, M., 2007. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 761-766.
43. Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabbane, A. and AioIchou, Y., 2008. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Separation and Purification Technology*, 103-108.
44. Yeber, M., Rodriguez, J., Freer, J., Baeza, J., Duran, N. and Mansilla, H., 1999. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere*, 39(10), 1679-1688.
45. Yonar, T., Kestioglu, K. and Azbar, N., 2006. Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Applied Catalysis B*, 67(3-4), 223-228.
46. Zuo, Y. and Hoigne, J., 1992. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalate complexes. *Environmental Science & Technology*, 26, 1014-1022.