

PVC 聚合廠廢水回收再利用新技術

張敏超*、洪仁陽*、張王冠*、邵信*、莊順興**

摘要

當一個工廠決定將工廠廢水回收再利用時，首先必須要考慮到回收水用途如何及其所需要之水質如何，尤其更重要的是要深切了解欲回收廢水之水質及廢水量。然後依廢水中污染物之類型來組合不同類型之分離技術而達到所需要之回收水水質。

上述污染物之去除可利用不同方式進行。不可溶之懸浮性物質可用過濾方式去除。可溶性物質也可利用化學反應或分解之方式變成不可溶物後再用過濾方式去除。這些方法包括混凝法、氧化還原法、吸附、離子交換法等。

本研究則報告一種 PVC 聚合廠聚合成品乾燥所排放之廢水利用 PU 泡綿材料當作生物濾材進行廢水回收再利用之研究。回收水質能用作冷卻水塔補充水水質，此種新技術與傳統方式比較，具有操作簡單，成本低之優點。

【關鍵字】

- 1.生物處理(biological process)
- 2.容積負荷(volumetric capacity)
- 3.調勻程度(equalization)

*工業技術研究院化學工業研究所

**朝陽科技大學環境管理系助理教授

一、前　　言

當環保法令愈趨嚴格的時候，工廠主管就必須與他的工作伙伴討論他們的廢水處理場如何因應，一般解決之方法不外(1)降低水之消耗 (2)提昇廢水處理系統功能 (3)改善廠內生產流程 (4)停掉造成大污染之生產線。由於前二者之方法對於整個工廠生產作業影響較小，因此，當嚴格法令開始執行時，是一般業者最先且常使用之方法。

降低水的消耗量及廢水量，最直接且有效方式就是廢水的回收再利用。對於工廠而言，水回收再利用不但可降低廢水處理量，且在使用適當之回收技術下，廢水可回收成製程用水或其他工廠用水而減低用水成本。

提昇廢水處理系統功能最先考慮的方式是改善廢水處理場之生物處理方式或步驟，必要時再採用化學氧化處理或活性碳吸附等高級處理方法。

然而，無論決定採用上述兩種方式之一種，都必須考慮成本¹。而透過適當之回收技術使廢水處理場之處理量減低，不但可降低水或廢水處理成本及能源成本，同時，可改善廢水處理之生物處理(biological process)效能。因為，在原有廢水處理場容積負荷(volumetric capacity)不變下，廢水處理量降低，相對地會增加廢水置留時間及使廢水獲得較佳之調勻程度(equalization)而可改善原廢水處理場生物處理效能，甚至曝氣時之動力消耗也可降低。

工業廢水之回收再利用，在現階段之台灣工業環境下也有其積極意義。台灣工業呈高度發展，工業用水快速增加。但面對水資源一定且水質受污染不斷惡化且可能供應量受限之際，業者亦應積極進行工業廢水回收再利用，以減少原水用量而能達到企業永繼發展。

二、理論背景

2.1 工業廢水回收再利用技術之考慮²

當一個工廠決定將工廠廢水回收再利用時，首先必須要考慮到回收水用途如何及其所需要之水質如何，尤其更重要的是要深切了解欲回收廢水之水質及廢水量。

◎ 本刊所登載之論文，其內容與觀點，均為作者個人之見解，與編輯室無涉。

然後依廢水中污染物之類型來組合不同類型之分離技術而達到所需要之回收水水質。

從廢水回收再利用之觀點來看，污染物可歸納為①無機性，如金屬離子②有機性化合物如油脂及大部份含碳之合成化學品。③溶解性物質，指分散或溶解於水中且小於膠體粒子(約 $0.1 \mu m$)之污染物④懸浮性(不可溶)物質，這些通常是指溶液中粒徑大於 $0.1 \mu m$ 以上部份，可以經由過濾程序去除。⑤生物性物質，如細菌、藻類物。於工業廢水裡，除非回收生物處理過之廢水，否則，不易有此類東西。

上述污染物之去除可利用不同方式進行。不可溶之懸浮性物質可用過濾方式去除。可溶性物質也可利用化學反應或分解之方式變成不可溶物後再用過濾方式去除，圖 1 是常見之化學處理方法。

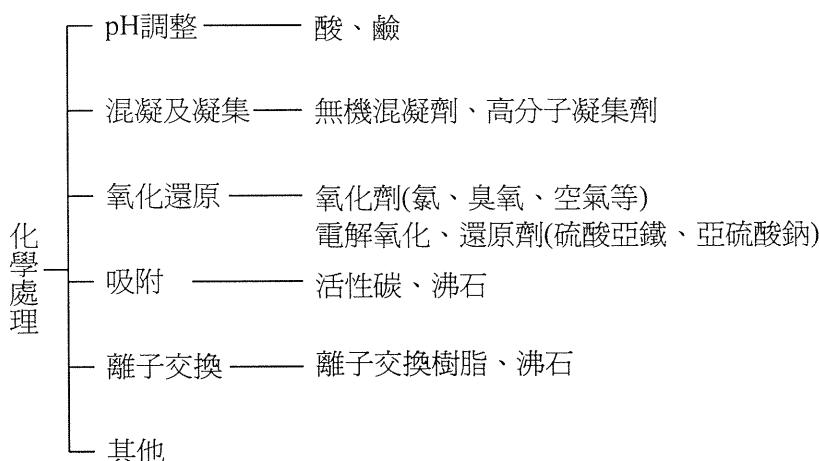
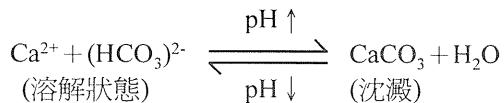


圖 1 常見之化學處理方法

使用 pH 調整方法將可溶物變成不溶物，大都用在金屬離子方面之去除，例如鐵或鋁之氫氧化物在某個 pH 範圍內溶解度相當低而可將其分離。原水或廢水中硬度之去除是利用 pH 調整法產生不溶物之最佳例子。原水中加入石灰而改變 pH 值，則產生下列反應而產生碳酸鈣沈澱。



混凝／凝集是利用混凝劑或高分子凝集劑將廢水中之小粒子或膠體粒子凝集成大粒子而易於分離之方法。氧化處理是將溶解在水中之污染物(如氯化物、金屬化合物及各種有機物)轉變為水不可溶之氧化物或者氧化分解成無毒物。

活性碳吸附方法則用外加不可溶之吸附材料去除水或廢水中之可溶性有機污染物。

離子交換樹脂則用固態離子性樹脂來去除水中之金屬離子或氯離子等。

2.2 PU 泡綿在廢水處理方面的應用

長久以來，由於其對有機物或無機物具有吸附(adsorption)能力³，同時對污染粒子具有攔截作用⁴，多孔性 PU 泡綿(PU, polyurethane foam)常應用於固液或固氣分離程序中。因此自然而然地被應用於混合生長生物基質之生物廢水處理系統中當做生物載體。

多孔性 PU 泡綿是以異氰酸鹽(isocyanates)和多元醇(polyol)加入適量之發泡劑及界面活性劑及反應觸媒在適當之操作條件反應而得。異氰酸鹽大都使用 TDI (Toluene diisocyanate)，多元醇可為聚醚類(polyether type)或聚酯類(polyester type)。但是，考慮到耐水解性，多孔性 PU 泡綿多使用多醚類多元醇如聚丙醇(polypropylene glycol)類多元醇。

多孔性 PU 泡綿可為軟質性，如用於座椅墊者；硬質泡綿則做隔熱材料。用於廢水生物處理系統之生物載體則屬於多孔性軟質 PU 泡綿。從相關研究結果及相關文獻整理，可知使用多孔性軟質 PU 泡綿具有幾項特點⁵：

1. 由於採用多孔性材料載體，可提高懸浮體物攔截效果，且有助於水流流況穩定。
2. 多孔性載體物可提供廣大表面積供微生物附著、增殖，累積大量生物膜微生物，能更有效地去除各污染物。

因此，自從美國 EPA 之委託研究開始，即有許多這方面技術研究與建立⁶。如英國曼徹斯特科技學院開發，而由 Simon-Hartley 公司商業化之 Capotor Process 及

德用 Linde AG 公司開發出之 Linpor Process。此兩種 process 皆於曝氣槽中加 PU 泡綿粒，但是泡綿粒大小不同及操作結構不同。

由於反應槽中加入 PU 泡綿，可提高系統中微生物量，因此有許多工業廢水生物處理方面之研究。Deguchi 等⁷深入探討含 PU 泡綿生物處理之硝化脫氮功能，研究顯示污泥硝化及脫氮速率皆有增加。工業技術研究院化學工業研究所過去幾年來亦以多孔性 PU 泡綿作為微生物附著及成長之擔體進行工業廢水處理技術研究及應用於自來水受污染水源之前處理、去除有機物、氨氮及硝酸氮之研究。(此技術名稱為 BioNET® 技術)。BioNET® 技術曾評估煉焦廢水硝化作用，結果顯示，在 HRT 為 27 小時及氨氮體積負荷在 0.03~0.45kgNH₃-N/m³/天之間，出流水硝酸氮濃度範圍為 0~200mg/l 之間，系統內硝化菌增殖累積，硝化效果有明顯增加趨勢。應用 BioNET® 技術處理化工業廢水二級處理排放水，可有效地提昇出流水水質。化學工業研究所，近年來之研究更指出 PU 泡綿非常適合於低污染負荷之廢水處理⁸。

三、研究目的及內容

本文為探討一種 PVC 聚合廠聚合成品乾燥所排放之廢水利用 PU 泡綿材料當作生物濾材進行廢水回收再利用之研究。回收水質能用作冷卻水塔補充水水質。

由於 PVC 製程廢水回收後，目標是希望能夠作為冷卻水塔補充水，故針對一般冷卻水塔補充水水質之考慮加以說明。通常冷卻水所引發的操作問題，主要包括
1.腐蝕(corrosion)：不同或相同金屬存在電位差時，產生電化學反應，而造成金屬的耗損。
2.結垢(scale)：水中鈣鎂等無機鹽類在過飽和的情況下，在金屬表面形成結晶沈積物。
3.積垢(fouling)：水中腐蝕產物或懸浮物質沈積於金屬表面。
4.菌藻困擾(slime)：微生物滋生所引發的問題，包括生物積垢及生物腐蝕等問題。

由於上述操作問題的產生原因和種類，與冷卻水之水質特性有關，因此欲加以回收利用冷卻水，必須審慎地考量冷卻水水質所產生的影響。如表 1 中所示，為冷卻水中較重要的水質項目的水質與上述操作問題之關係。

表 1 冷卻水水質之影響

影響之水質項目	腐蝕	結垢	積垢	菌藻困擾
溶氧	×	-	-	◆
氨	×	-	-	×
氯離子	×	-	-	-
硫酸根	×	-	-	
磷酸根	◆	×	-	
懸浮固體物	◆	-	×	
鈣鎂硬度	●	×	-	○
二氧化矽	-	×	-	○
低 pH 值	×	●	-	○
高 pH 值	●	×	-	○
鹼度	●	×	-	○
高溫	×	×	-	○
低溫	○	○	-	○
高流速	×	○	○	○
低流速	-	-	×	◆

×：主要影響 ◆：次要影響 ●：主要抑制效果

○：次要抑制效果 -：無明顯之影響

四、實驗設備與方法

本研究包括有化學混凝、氧化法(雙氧水、Fenton 法)及生物處理等單元技術評估，化學混凝實驗使用實驗設備如圖 2 中所示為瓶杯試驗機(Jar test)。

基於 PVC 製程廢水特性及上述處理程序篩選原則，生物處理方面決定採用生物網膜 (BioNET) 反應槽做為生物處理主要單元。BioNET 反應槽內之填充材料係由適當大小之多孔性 PU 泡綿組裝而成，在啟動初期可將植種污泥快速攔截在 PU 泡綿之上，達到快速啟動之目的。另外，BioNET 反應槽與一般固定膜生物系統一樣除可去除溶解性污染物外，對於廢水中含有固體物亦有相當好攔截效果。圖 3 是生物網膜反應槽示意圖。



圖 2 Jar tester 之外觀

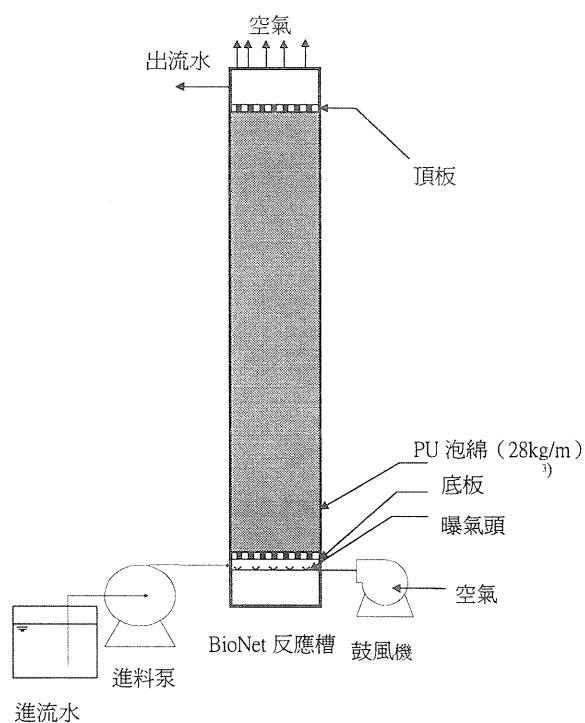


圖 3 生物網膜反應槽示意圖

五、結果與討論

一般 PVC 樹脂合成工廠之 PVC 產品雖有 suspension PVC (S-PVC), high impact PVC(HIP-PVC)及 emulsion PVC(E-PVC)等三種型式。但是就廢水產量而言，製造 S-PVC 時所產生之廢水佔絕大部份，生產 1 噸 S-PVC 會產生 2 噸以上廢水。因此，本研究以 S-PVC 部份為主之廢水回收利用研究為主。

表 2 是 S-PVC slurry 離心後廢液水質分析數據。而表 3 中所列為常見冷卻水塔水質建議值。比較表 2 及表 3，可以看出廢水中 COD 值及 SS 值遠大於 20~30mg/L 及 3mg/L，同時亦出現 Cl⁻及 NH₃-N 等。因此，離心後廢液必須進行處理以降低 COD 及 SS，才有回收再利用機會。其中 COD 及 SS 之來源是聚合過程中殘留分散劑如纖維素之衍生物(cellulose derivatives)、界面活性劑或其他有機添加物。

表 2 S-PVC 廢水水質分析

項目	單位	批 次			
		1	2	3	4
pH		3.1	3.1	4.5	3.3
導電度	μs/cm	294	298	260	231
CODt	mg/L	404	381	2394	344
CODs	mg/L	243	235	759	196
SS	mg/L	413	383	1223	223
VSS	mg/L	350	327	1217	183
Na ⁺	mg/L	4.3	4.4	5.1	49.5
Ca ²⁺	mg/L	4.3	3.5	22.7	3.7
Mg ²⁺	mg/L	0.5	0.4	0.9	0.9
NH ₃ -N	mg/L	0.6	0.5	0.7	6.7
Cl ⁻	mg/L	7.4	6.8	9.9	13.9
NO ³⁻	mg/L	ND	ND	ND	ND
PO ₄ ²⁻	mg/L	ND	ND	ND	ND
SO ₄ ²⁻	mg/L	70.3	71.4	46.4	79.4
TOC	mg/L	130.1	118.1	235.6	82.2

表 3 冷卻水塔水質建議值

項目	單位	建議值
pH		6.5~8.0
鈣離子	mg/L(as CaCO ₃)	50~250
SiO ₂	mg/L	<50
鐵離子	mg/L	<0.5
Bacteria	organism/ml	<100
SO ₄ ²⁻	mg/L	<200
PO ₄ ³⁻	mg/L	<1
COD	mg/L	<100
SS	mg/L	<100

製程廢水水回收處理程序進行評估，分為生物處理評估及物化處理評估兩項。如前所述其中，生物處理部份選定生物網膜(BioNET)反應槽處理系統；而物化處理技術方面則涵蓋有化學混凝、氧化法、雙氧水、Fenton 法等單元技術評估。水回收處理程序篩選原則除重視一般廢水處理程序重視其去除效果外，更強調下列幾點：(1)將溶解性污染物轉換成非溶解性固體物，以利去除、(2)將微細固體物變成粗大固體物，以便固液分離及(3)儘量避免化學藥品添加，以免增加回收水導電度。廢水回收處理亦要強調簡單可行、成本低，因此本研究先從物化處理方式進行。

5.1 自然沈澱及化學混凝處理效果

S-PVC 廢水最初 COD 濃度為 344mg/L，經過兩小時沈降後 COD 濃度降為 268mg/L，COD 去除率為 22%，之後隨時間增加並無明顯去除效果。

S-PVC 廢水中含有之 SS，若純粹以沈降方式進行固液分離，對於 COD 去除效果並不理想，主要係經離心後殘餘 PVC 粉其顆粒大小非常微細，不易經由物理沈澱方式加以去除，遂進行化學混凝評估，以瞭解對 S-PVC 廢水中 COD 去除效果。表 4 中所示為 S-PVC 廢水化學混凝實驗，結果顯示化學混凝可將 COD 從 533mg/L 降至 257mg/L 至 151mg/L 之間。隨混凝劑用量增加，COD 去除效率越高，可從 52% 增加至 72%，COD 去除效果良好。但是在混凝過程中，除了添加硫酸鋁之混凝劑外，尚需添加液鹼以調整 pH 值至中性附近，因此處理水導電度從 260μs/cm 增加 1,000μs/cm。就水回收觀點而言，增加處理水中導電度，對於水回收利用價值極為

不利，雖然有良好 COD 及 SS 去除效果，但在水回收處理程序選擇上則不是最佳選擇方案。

表 4 S-PVC 廢水化學混凝實驗之結果

編號	1	2	3	4	5	6	7
pHinf.	---	3.46	3.32	3.3	3.29	3.28	3.28
導電度 inf. ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	---	280	295	261	262	262	262
Alum(mg/L)	0	100	200	300	400	500	1,000
Polymer (mg/L)	0	2	2	2	2	2	2
pHeff	---	6.19	6.39	6.45	6.62	6.5	6.34
導電度 eff ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	---	---	518	688	897	946	1045
COD(mg/L)	533(290)	257	236	204	182	163	151
CODr(%)	---	51.8	55.7	61.7	65.9	69.4	71.7
SS(mg/L)	1,572	445	293	98	103	60	20

括符內之值為上澄液之 COD 濃度。

5.2 化學氧化處理效果

本研究除了進行 PVC 廢水化學混凝評估外，亦進行雙氧水(H_2O_2)、Fenton 法，以瞭解氧化劑對 PVC 廢水中 COD 去除效果。表 5 中所列為 H_2O_2 處理 S-PVC 原廢水之結果，表中顯示在各種不同 H_2O_2 劑量下，發現對 COD 並無去除效果，反而隨著 H_2O_2 劑量增加而增加廢水中 COD 濃度，主要原因係添加 H_2O_2 殘存在廢水中造成 COD 濃度增加。

5.2 化學氧化處理效果

本研究除了進行 PVC 廢水化學混凝評估外，亦進行雙氧水(H_2O_2)、Fenton 法，以瞭解氧化劑對 PVC 廢水中 COD 去除效果。表 5 中所列為 H_2O_2 處理 S-PVC 原廢水之結果，表中顯示在各種不同 H_2O_2 劑量下，發現對 COD 並無去除效果，反而隨著 H_2O_2 劑量增加而增加廢水中 COD 濃度，主要原因係添加 H_2O_2 殘存在廢水中造成 COD 濃度增加。

表 5 H_2O_2 處理 S-PVC 原廢水之結果

編號	單位	批 次				
		原廠水	1	2	3	4
H_2O_2	mg/L	0	50	100	200	400
pH		3.72	10.8	11.31	11.67	11.96
導電度	$\mu s/cm$	238	415	273	270	259
COD	mg/L	212	221	239	281	342
						373

備註：反應時間為 1 小時

Fenton 法係利用亞鐵離子(Fe^{2+})當催化劑，促使雙氧水產生氫氧自由基(OH^-)，由於該自由基氧化能力極強，故可應用在各種廢水處理。表 6 中所示，為 pH 值在 3.5 左右，反應時間為 30 分鐘及 H_2O_2/Fe^{2+} 為 0.5 之操作條件下，對 S-PVC 廢水中 COD 去除效果。實驗結果顯示，原廢水 COD 濃度為 174 mg/L 經過 Fenton 處理後，COD 濃度均低於 100 mg/L，在 H_2O_2 劑量為 300 mg/L 時，COD 濃度為 51 mg/L 最低，COD 去除率可達 70%，但隨著 H_2O_2 劑量增加，COD 濃度會有增加情形發生，表示廢水中有 H_2O_2 殘留，而造成 COD 濃度升高。雖然 Fenton 法對 S-PVC 廢水 COD 有良好去除效果，但在氧化過程中添加許多化學藥品，造成處理水導電度從 $260 \mu s/cm$ 增加至 $1,000 \mu s/cm$ 以上，則不利於水回收再利用。

表 6 Fenton 法處理 S-PVC 原廢水之結果

編號	單位	批 次				
		原廠水	1	2	3	4
H_2O_2	mg/L	0	100	200	300	400
Fe^{2+}	mg/L	0	200	400	600	800
pH inf.		3.37	-	-	-	-
導電度 inf.	$\mu s/cm$		228	221	218	211
$pHeff1.$			2.94	2.94	2.83	2.77
導電度 eff.	$\mu s/cm$		1178	1927	1302	3220
CODinf.	mg/L	174	-	-	-	-
CODEff.	mg/L		94	60	51	72
CODr	%		46	66	70	59

備註：

1.反應終止，未添加 polymer 助凝，直接靜置直接取上澄液分析。

5.3 BioNET 反應槽處理效果

經過一週馴養後，開始用化學混凝後 PVC 廠製程廢水進料，此為第一階段操作，操作 HRT=24 小時。由於進料 PVC 廉水已經經過化學混凝處理，故其 COD 濃度較低範圍 90mg/L 至 210mg/L 之間，經過處理後，其結果如圖 4 中所示，COD 濃度範圍介於 30mg/L~70mg/L 之間，處理效果良好。接著進行第二階段試程，進料廢水為 S-PVC 原廢水取代先前經化學混凝後 PVC 綜合廢水，故其 COD 濃度較高，範圍介於 150mg/L 至 250mg/L 之間，而 HRT 縮短為 12 小時，經處理後 COD 濃度範圍為 60mg/L 至 120mg/L 之間，COD 去除率約 50%左右。由於處理水計畫作為冷卻塔補充水，故儘量避免化學藥品添加之原則下，將 pH 為 2~3 原廢水直接進入 BioNET，處理水 pH 值可升至 6~7 之間，主要原因為廢水中含有磷酸，可被生物所利用，故處理水 pH 值上升至中性左右，不需額外添加液鹼。第三階段將 HRT 由 12 小時縮短至 6 小時，瞭解 BioNET 反應槽對 COD 去除效果，由圖 4 中得知，出流水 COD 濃度逐漸升高至 150mg/L-200mg/L 之間，COD 去除率僅有 15-20%之間，處理效果不佳，且此期間出流水 pH 值維持在 4-5 之間，無法如第二階段中 pH 值達到中性左右情況，推測其原因可能是 HRT 太短，殘留在廢水中污染物如磷酸未被完全利用之緣故，而造成 pH 值無法達到中性左右。由於此階段效果一直無明顯改善效果，故將 HRT 由 6 小時增回至第二階段 12 小時，出流水 COD 濃度即有明顯降低情形。表 7 列出 S-PVC 原廢水與經過適當操作條件下 PU 泡綿生物網膜處理過之水質與冷卻水塔水質建議值之比較。

從表 7 中可看出原廢水質除了 COD 及懸浮性物質(SS)外，其他項目皆符合冷卻水塔水質要求，因此必須再處理 COD 及 SS。利用 PU 泡綿生物網膜程序可有效去除 SS 及大部份之 COD。經過 PU 泡綿生物網膜處理後之回收水可定比例與原水混合使用當作冷卻水塔之冷卻水或可再以簡單之砂濾及消毒處理而單獨用作冷卻水塔之冷卻水用。

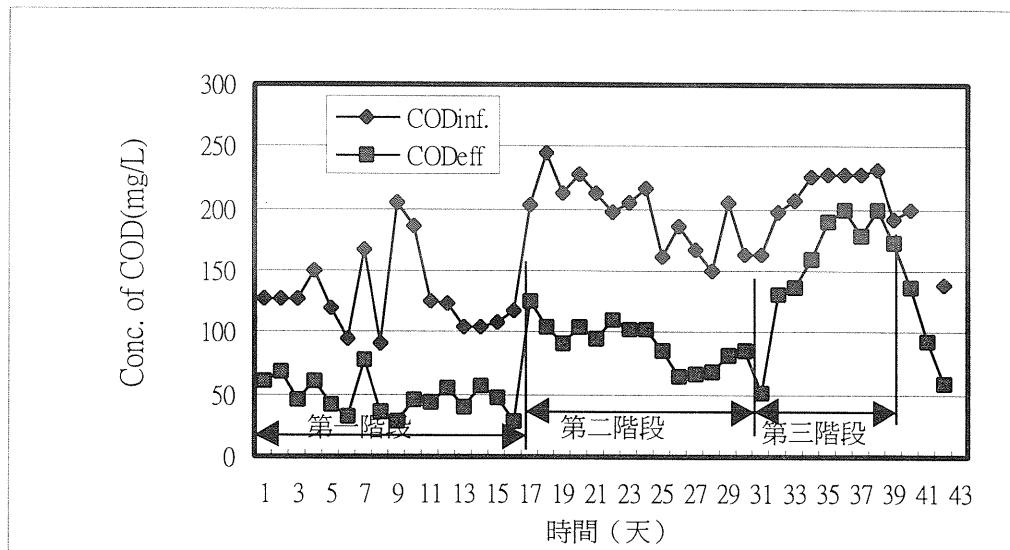


圖 4 BioNET 反應槽對 PVC 製程廢水 COD 去除效果

表 7 原廢水與經過多孔性 PU 泡綿生物網膜(bionet)之水質相關數據

	廢水	bionet 處理後	冷卻水塔水質建議值
PH	3.1	7.9	6.5~8.0
導電度, $\mu\text{s}/\text{cm}$	294	313	< 500
Ca^{++} 離子, ppm	4.3	4.0	50~250
鐵離子, ppm	未測	0.02	< 0.5
SO_4^{2-} , ppm	70.3	< 4	< 200
PO_4^{3-} , ppm	N.D	1.3	< 1
SiO_2 , ppm	未測		< 50
Cl^- , ppm	7.4	1.8	< 500
COD, ppm	243	80-101	< 100
S.S, ppm	413	N.D	< 100

六、結論

- 1.PVC 聚合廠聚合成品中 S-PVC 廢水具有水回收潛力，
- 2.化學混凝處或 Fenton 法對於 PVC 製程廢水有其一定處理效果，但由於添加化學藥品，造成處理水中導電度增加，不利於水回收再利用。
- 3.選擇 PU 填充質之 BioNET 反應槽同時具有去除溶解性 COD 及懸浮固體物之優點，在 HRT 為 12 小時操作條件下，溶解性 COD 去除率可達 50%左右。
- 4.實驗室評估果發現，在不調整 pH 值情況下，pH 值為 2 至 3 原廢水經過 BioNET 反應槽處理後，pH 值會上升 6 至 7，除可避免液鹼添加造成處理導電度增加外，亦可經由 pH 值變化作為 BioNET 反應槽處理性能之初期參考指標。
- 5.PVC 聚合廠合成品乾燥所排放之廢水可利用 PU 泡綿材料當作生物濾材進行廢水回收再利用。回收水質能用作冷卻水塔補充水水質，此種新技術與傳統方式比較，具有操作簡單，成本低之優點。

七、參考資料

1. Abraham Reife, Harold S. Freeman; *Environmental Chemistry of Dyes And Pigments*, John Wiley & Sons Inc. New York p.191~237 1996.
2. Donald R. Rowe, Isam Mohammed Abdel-Magid; *Handbook of Wastewater Reclamation And Reuse*, Lewis Publishers, 1995.
3. T.Braun, Polyurethane Foams as solid sorbents in Separation Science: Recent Advances. *Cellular Polymers* vol.13. P.81(1984)
4. R.Gimkel and A. Nahrstedt, Removal of Different Kinds of Particles in Deep Bed Filters Consisting of Permeable Synthetic Collectors (PSC), *Wat. Sci. Tech* ,vo1.36 No.4. P249 (1997)
5. I. Pascik, Modified Polyurethane Carriers for Biochemical Waste Water Treatment, *Wat. Sci. Tech.* vo1.22, No.1/2 P.33(1990)
6. S.W.Givens and W. A. Sack, Evaluation of Carbon Impregnated Polyurethane Foam Media for Biological Removal of Carbon and Nitrogen from Chemical Industry Wastewater, 42 nd Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, p93
7. H.Deguchi and M.Kashiwava, Study on Nitrified Liquor Recycling Process Operations Using Polyurethane Foam Sponge Cubes As Biomass Support Medium, *Wat. Sci. Tech.* vo1.30.No.6 P143(1994)
8. 張王冠、張敏超、彭明鏡等，Bionet 擔體改質研究 89 年度經濟部科技專案報告。