

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

電膠羽浮除法去除水中氟離子之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90 - 2211 - E - 002 - 043 -

執行期間： 90年08月01日至 91年07月31日

計畫主持人：駱尚廉 教授

共同主持人：

計畫參與人員：官文惠、胡景堯、朱象熙、朱嘉慧

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中 華 民 國 年 月 日

電膠羽浮除法去除水中氟離子之研究

計畫編號：NSC 90-2211-E-002-043

執行期限：90 年 8 月 01 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：駱尚廉 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：官文惠、胡景堯、朱象熙、朱嘉慧

一、中英文摘要

本研究以電膠羽浮除法結合化學沉降法處理高濃度的含氟廢水，初步實驗結果顯示，在批式實驗中，當總鋁添加量小於 3mM 時，共沈澱系統的氟離子去除率明顯優於吸附系統，且可以系統中總鋁添加量與氟離子與鹼度相加量的比例 γ_{OH+F} 為主要的控制因子。在電動力學實驗中，硫酸根離子的存在會對電膠羽浮除系統造成最大的影響， γ_{OH+F} 亦可作為主要的控制因子；當氟離子為系統中主要離子時，氟離子去除效率完全受電流所控制。當氟離子不再為系統中主要離子時，氟離子去除效率仍會受電流所控制。

關鍵詞：電膠羽浮除法、化學沉降法、氟離子

Electrocoagulation and calcium precipitation are combined to treat high fluoride containing wastewater. Results indicate that the rate of fluoride removal in coprecipitation system was better than that in adsorption system when the total aluminum concentration was less than 3mM in batch experiment. A new parameter, the molar ratio of aluminum and the sum of fluoride and alkalinity (γ_{OH+F}), is the key parameter of the fluoride removal efficiency. In electric kinetic experiment, the results indicate γ_{OH+F} can also be used as the key parameter and sulfate affected the system most. The rate of fluoride removal is only controlled by current when fluoride is the dominating anion in system. The rate is also affected by current when fluoride is not the dominating anion in system.

Keywords: electrocoagulation, calcium precipitation, fluoride

二、緣由與目的

少量的氟離子具有預防齲齒的功效，但過量的氟離子卻可能對牙齒、骨骼造成傷害[1,2,3]。水中最佳之氟離子濃度約在 0.5~1.0 mg/L 之間，長期飲用超過 1.5 mg/L 會造成氟化物症 (fluorosis)，更高濃度的氟離子則會抑制酵素而造成立即的毒性。目前我國放流水標準中對氟離子濃度的規定為不得超過 15 mg/L。

飲用水中過量氟離子的來源可分為自然存在及人為污染兩種，人為的氟離子污染主要來自半導體製造業、玻璃製造業、電鍍業、鋼鐵業及映像管製造業等工業，這些產業因製作過程需要，其廢水、廢氣中常含大量的氟離子。近年來，台灣的半導體製造業蓬勃發展，氟的使用量及排放量亦越來越大，如何有效的處理這些高濃度的含氟離子廢水，已成為一個值得環工界重視的問題。

目前台灣的半導體製造業主要是以傳統的化學沉降法作為高濃度的含氟離子廢水的處理單元，其常用沉降劑為石灰、氯化鈣等含鈣鹽類，但由於化學沉降後所產生的氟化鈣晶體非常細小，故通常須以鋁鹽混凝後，才能有效的以沉澱法去除[4]。此外，由於氟化鈣仍有一定的溶解性 (K_{sp} 為 4.0×10^{-11})，因此在高離子強度下，通常都須加入過量的鈣鹽 (2 倍氟當量， $[Ca^{2+}]/[F^-]=1$) 才能得到較佳的去除率[5]。處理後殘餘的鈣離子會大量增加水的硬度，影響其回收利用的可行性。

電膠羽浮除法 (electrocoagulation process) 為一種高效率之固液分離法，可藉由電場所造成電濃縮作用濃縮氟離子，以增加氫氧化鋁去除氟離子的效果，且其反應槽的體積較沈澱法小，可節省用地面積，在寸土寸金的台灣地區更能發揮其價值。故本研究嘗試利用電膠羽浮除法去除高濃度的含氟離子廢水，先加入 1 倍氟當量的鈣鹽 (避免廢水硬度增加) 使氟離子

與其形成氟化鈣晶體，再以電解時，陰極產生之氫氣泡將氟化鈣晶體浮除，並利用陽極產生之氫氧化鋁膠羽去除剩餘的溶解性氟離子，希望能達到比傳統化學沉降法更佳的處理效果。但由於影響電膠羽浮除法去除效率的操作參數眾多（電流、電壓、pH 等），且彼此之間會互相影響，因此必須對其幾何特性、水質特性與電學特性等分別加以探討，以求得最佳的操作條件。

由上述可知，電膠羽浮除法去除氟離子的方式有三，一是如同傳統化學沉降法加入鈣鹽使氟離子形成氟化鈣晶體，再由陰極產生之氫氣泡將其浮除。二是以氫氧化鋁膠羽去除剩餘的溶解性氟離子。三是利用電場所造成電濃縮作用濃縮氟離子，以增加氫氧化鋁去除氟離子的效果。為比較電膠羽浮除法與直接加入鋁鹽的混凝沈澱法的差異及釐清氫氧化鋁膠羽對氟離子的去除機制，本研究將以批次實驗的方式加入鋁鹽，與電膠羽浮除法所得的結果進行比較。

三、結果討論

本研究目前已完成部分批次實驗及電動力學實驗中水質特性及電學特性，其結果分述如下：

1. 批次實驗

由實驗結果可知（圖 1）當水中之氫氧根加上氟離子與鋁離子的莫耳濃度比值 γ_{OH+F} 接近於 3 時，可得到最佳的去氟效果。當 γ_{OH+F} 值大於 3 時，氟離子的去除率快速降低，這表示氟離子無法與氫氧根離子競爭鋁離子。此外，當系統中氟離子與鋁離子的比值 γ_F 超過一定值時，最佳氟離子去除率便開始降低。這意味著在鋁-氟-氫氧根錯合沈澱物的結構中，需要一定比例的氫氧根離子，才能形成沈澱物。

2. 水質特性實驗

在水質特性實驗中，考量的因子為水中共存陰離子的種類、濃度與 pH 值。表 1 為不同陰離子存在時，所得之結果。由表可知沒有其他陰離子存在時，電膠羽去氟反應系統的去氟效率接近 100%；加入氯離子或硝酸根離子後去氟效率明顯降低至 85%；加入硫酸根離子後，去氟效率只有

32.6%。在氯離子或硝酸根離子的系統中，共存陰離子濃度對氟離子去除率並沒有太大的影響，但在硫酸根離子的系統中，硫酸根離子的濃度卻對氟離子去除率有非常大的影響。

由於從批次實驗發現 γ_{OH+F} 為影響氟離子去除效果最主要的因子，因此將變因由 pH 改為酸的添加量。圖 2 為當氯離子濃度固定在 5mM 時，不同的鹽酸添加濃度對氟離子去除效果的影響圖，雖然各種不同濃度的鹽酸添加量在 9 分鐘的反應過後都可得到良好的結果，但仍可明顯看出當鹽酸添加濃度為 1mM 及 1.3mM 時，在最初 3 分鐘就可達到非常低的氟離子濃度，而當鹽酸添加濃度為 0mM 及 2mM 時，則需要大於 2 倍的時間（6 分鐘）才能達到近似的效果。特別值得注意的是當鹽酸添加濃度為 1.3mM 時，其鹽酸添加濃度恰好等於氟離子濃度，此時會有最佳的去除效果，此系統即為批次實驗中 $\gamma_{OH+F} = 3$ 之點。過去的學者[6,7]皆主張控制進流水或出流水的 pH 以達到最佳氟離子去除效果，但此最佳 pH 只能以實驗推求，若以 γ_{OH+F} 為控制因子，則只需計算水中之鹼度或酸度，再添加一定的酸鹼，不但節省時間與加藥量，更可更精確的得到最佳氟離子去除效果。

3. 電學特性實驗

在電學特性實驗中，目前已完成的部分為電流對氟離子去除效果的影響。圖 3 為當氟離子為系統中主要離子時，不同電流對氟離子去除效果的影響圖，圖中的直線是取氟離子濃度大於 3.8mg/L ($2 \times 10^{-4}M$) 的點（小於此值氟離子就非系統中主要離子）所作的線性迴歸線，由圖可發現各直線的負斜率與電流幾乎成完全的正相關，可見當氟離子為系統中主要離子時，其氟離子去除效率完全受電流所控制，且可以 1mg/min/A 比例計算。當氟離子不再為系統中主要離子時，氟離子去除效率仍會受電流所控制，但無法得到前述的數學關係，但可用 Martinez 等[8]的變階反應動力模式（variable order kinetic model, VOK Model, Eq. 1）來描述。

$$-d[F] / dt = k_1 k_2 [F] / (1 + k_2 [F]) \quad (1)$$

[F]：氟離子濃度(mg/L)

k_1 ：氟-氫氧根-鋁的錯合沈澱物中的鋁氟莫爾比

k_2 ：極限濃度之倒數

其結果如圖 4 所示。

要達到一定氟離子去除率所需之反應時間 (t_N)，可由 1 式的積分式 2 式表示。

$$t_N = \left\{ \frac{[F]_0 - [F]_e}{k_1} + \ln \left\{ \frac{[F]_0}{[F]_e} \right\} \right\} / (k_1 k_2) \quad (2)$$

$[F]_0$ ：初始氟離子濃度 (mg/L)

$[F]_e$ ：期望達到之氟離子濃度 (mg/L)

在工程應用上，2 式可用來進行反應槽設計及操作電流調整等工作。

四、計畫成果自評

本計畫計畫完成的時程為兩年，目前第一年的工作以大致完成，其內容亦與原計畫沒有太大的出入。本計畫第一部份批式實驗所得之成果極具實用價值，可直接應用於現行處理技術上。

本計畫部分相關之結果已發表於「第一屆高科技工業環保技術及安全衛生學術及實務研討會」及「第二十七屆廢水處理技術研討會」，題目分別為「共存陰離子對電膠羽混凝法去除水中氟離子影響之研究」及「鹼度對鋁鹽去除氟離子效果之影響」。另外計畫發表 3 篇國際期刊論文，已投出一篇於 water research，題目為「A variable order kinetic (VOK) model to describe the reaction of electrocoagulation defluoridation process」，目前在審閱中。

五、參考文獻

- [1] Brown W. E., Gregry J. M., Chow L. C., (1977) Effects of fluoride on emanal solubility and cariostasis. *Caries Res.*, **11**, 118-141.
- [2] Lynch C. F., (1987) Relationship of fluorine in drinking waters to other drinking waters parameters. *Arch. Environ. Health.*, **42**, 5-13.
- [3] Nell J. A. and Livanos G., (1988) Effects of fluoride concentration in seawater on growth and fluoride accumulation by Sydney rock oyster (*Saccostrea*

commercialis) and flat oyster (*Ostrea angasi*) spat. *Water Res.*, **22**, 749-753.

- [4] Buffle J., Parthasarathy N., and Haerdi W., (1985) Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from waste water. *Water Res.*, **19**, 7-23.
- [5] Huang C. J. and Liu J. C., (1999) Precipitation flotation of fluoride-containing wastewater from semi-conductor manufacture. *Water Res.*, **33**, 3403-3412.
- [6] Lui M., Sun R. Y., Zhang J. H., Bina Y., Wei L., Lui P. and Keichero F., (1983) Elimination of excess fluoride in potable water with coarcervation by electrolysis using aluminum anode. *Fluoride*, **20**, 54-63.
- [7] Mameri N., Yeddou A. R., Lounici H., Belhocine D., Grib H. and Bariou, (1998) Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electro-coagulation Process Using Bipolar Aluminum Electrode. *Water Res.*, **32**, 604-612.
- [8] Martinez S. A., Rodriguez M. G. and Barrera C., (2000) A kinetic model that describes removal of chromium from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes. *Water Sci & Tech.*, **42**, 55-61.

表一 各系統之氟離子去除率 (ϵ_F)、鋁離子釋放量 (m_{Al})、電流效率 (ϵ_c)、最初及最終 pH 值 (pH_i & pH_f) 與導電度 (S_i & S_f) 比較表

system	[F]	[F]+[Cl]	[F]+[NO ₃]	[F]+[SO ₄ ²⁻]
ϵ_F (%)	100	87.1	85.0	32.6
m_{Al} (mg)	120.3	146.8	141.9	35.2
ϵ_c (%)	99.5	125.4	117.4	29.1
pH_i	7.21	5.23	5.78	5.39
pH_f	9.64	8.98	9.16	8.72
S_i (mS/cm)	0.138	0.725	0.697	1.229
S_f (mS/cm)	0.119	0.713	0.679	1.232

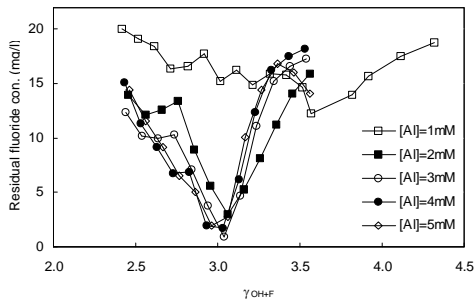


圖 1 不同 γ_{OH+F} 共沈澱系統去除氟離子效果比較圖 ($[F]_0=25\text{mg/L}$)

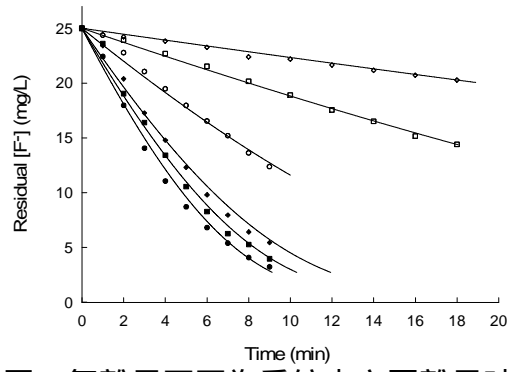


圖 4 氟離子不再為系統中主要離子時不同電流對氟離子去除效果的影響圖

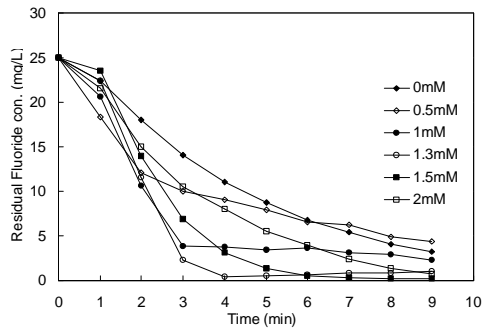


圖 2 不同的鹽酸添加濃度對氟離子去除效果的影響圖

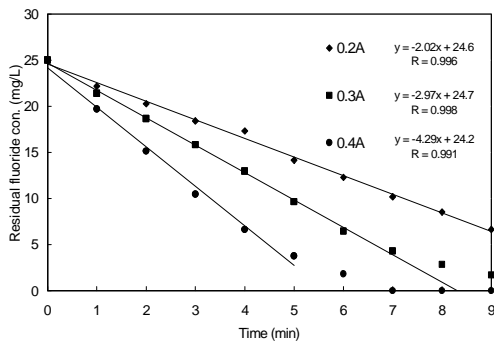


圖 3 氟離子為系統中主要離子時，不同電流對氟離子去除效果的影響圖

