

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

去除半導體產業中老化溼式洗滌水中之氟化物及其再利用
之探討(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-025-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：張慶源

共同主持人：蔣本基

計畫參與人員：張瓊芬 林珮萱 邱求三

報告類型：精簡報告

報告附件：國際合作計畫研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 23 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

去除半導體產業中老化濕式洗滌水中之氟化物及其再利用之探討
(1/2)

Removal of Fluoride from Aged Scrubbing Water in
Semiconductor Manufacturing Industries and Its Reuse (1/2)

計畫編號：NSC 91-2211-E-002-025-

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：張慶源、蔣本基教授

台灣大學環境工程學研究所

研究人員：張瓊芬、林珮萱、邱求三

摘要

活性礬土(Activated alumina)之主要成分為氧化鋁(Al_2O_3)，乃是一具多孔隙之吸附劑材料，被廣泛的使用於水溶液中氟離子的去除，並可經由再生劑(如：鹽酸、硫酸、明礬或苛性鈉等)進行脫附，而達到吸附劑再生使用及廢水中氟離子濃縮之雙重目的。本研究是以商業用之活性礬土及自行開發合成之吸附劑(MCM-41-Zr)來去除半導體產業中老化溼式洗滌水之氟化物，並針對影響處理效率之因子如：氟離子之初始濃度、pH值及其他因子進行探討，以期找出最適之處理操作條件。實驗結果顯示：Langmuir等溫吸附方程式可有效的模擬氟離子吸附在氧化鋁表面之行為。比較溶液初始pH值(3.5、4.5及5.5)之吸附容量顯示，當溶液之初始pH值(pH_0)為3.5時，其吸附氟之能力最強，應是表面具有帶正電之官能基(AlOH^{2+})有效的增加，促進提升對氟離子的吸附容量。比較不同離子強度之結果顯示，在 pH_0 為4.5與5.5時，離子強度較高可有效的壓縮帶正電表面之電雙層，促進吸附容量的提升。在實驗範圍之內(初始pH值為4且氟離子初始濃度介於7~36 mg/L)，吸附管柱貫穿實驗無法得到一氟離子完全貫穿之曲線。此結果顯示氧化鋁具有緩衝之特性，並使溶出之 Al^{3+} 可以持續生成氫氧化鋁膠羽，而達到氟吸附去除之目的。吸附行為應可分為氧化鋁之吸附及氫氧化鋁膠羽之吸附，後者作用最顯著的地方應於高原遲緩期(plateau)處。使用0.01 N之NaOH進行已吸附飽和之氧化鋁再生程序，並使用pH=4之硝酸進行中和程序，以進行多次之吸附實驗。實驗結果顯示：此再生程序有效的將吸附劑中之氟離子脫附，並且不因高pH所造成之 Al^{3+} 溶出而降低氧化鋁對氟離子之吸附容量。

關鍵詞：氧化鋁、氟離子、MCM-41-Zr、等溫吸附、吸附管柱

一、緣由與目的

積體電路(Integrated circuit, 以下簡稱IC)製造商之年產值居台灣全工業之冠，為我國高度發展的重點工業之一。半導體(semiconductor)為IC不可或缺之組件之一，其中以矽晶圓(silicon wafer)材料因矽元素存量豐富、無毒性、能量差較寬、及最經濟的量產製程等優點而在諸多

半導體材料中脫穎而出而成為超大型積體電路(ULSI)元件之基本材(張俊彥, 1997)。

全氟化物(Perfluorinated compounds, PFCs)係指 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、及 NF_3 等六種氣體之總稱，為溫室效應氣體之一，主要應用於半導體製造業中乾蝕刻(dry etching)及化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)機台的清洗程序等

製程。熱處理方式如燃燒、電漿、觸媒裂解等破壞結構穩定之全氟化物為目前最成熟經濟有效之方式。然而伴隨而來的是局部洗滌設備 (local scrubber reclaim system, LSR) 所排放之含氟洗滌水廢液。此股含氟濕式洗滌廢液較傳統氟化氫 (HF) 清洗液性質單純,因此具回收再利用之價值 (陳其華和李弘, 2001)。

目前常用的氟化物廢水處理技術有化學沉澱法、離子交換法、吸附法及電化學程序法等。化學沈澱法主要用於處理高氟濃度的工業廢水,可將水中的氟離子降低至10~20 mg/L。但由於氟化鈣的晶體非常細小,通常還須以鋁鹽混凝後才能有效去除。且因氟化鈣仍具有一定的溶解度,因此在高離子強度下,通常都會加入過量的鈣鹽求得較佳的去除率,因而大量增加了水的硬度,影響其回收利用的可行性 (Tokunaga et al., 1995; Huang and Liu, 1999)。電膠羽浮除法是一種利用電化學反應產生氫氣與氫氧化物膠羽,可同時進行混凝浮除的廢水處理技術。此技術具備反應時間短、反應槽體積小與不需外加化學藥劑等優勢 (Lee and Chou, 1994)。然而目前的電化學技術尚未成熟至實際的應用於工業廢水之處理上。

吸附法/離子交換法可應用於水溶液中氟離子之去除,經由適當的設計條件之下,可完全去除水溶液中之氟離子。活性礬土之主要成分為氧化鋁 (Al_2O_3),乃是一具多孔隙之吸附劑材料,被廣泛的使用於水溶液中氟離子的去除。曾有研究建議公共給水中最有潛力之除氟方法乃是活性礬土填充床 (Benfield et al., 1982)。使用氧化鋁作為除氟之吸附劑並經由再生劑 (如:鹽酸、硫酸、明礬或苛性鈉等) 進行脫附,可達到吸附劑再生使用及廢水中氟離子濃縮之雙重目的。此方法除了可使高濃度之含氟廢液可更經濟的使用化學沈澱法處理之外,且經由吸附方式去氟處理過之廢水,亦具有再利用之價值。

本研究之目的是以商業用之活性礬土及自行開發合成之吸附劑來去除半導體產業中老化溼式洗滌水之氟化物。研究中並針對影響處理效率之因子如:氟離子

之初始濃度、pH值及其他因子進行探討,以期找出最適之處理操作條件。此外,本研究亦對此吸附程序之等溫吸附行為、表面反應、質量傳送機制及其吸附、再生條件做一全面性的了解並評估其商業化之可行性。

二、研究方法與步驟

2.1 氧化鋁吸附劑物理化學特性分析

氧化鋁之物理特性如比表面積、孔體積、及孔隙度乃採用比表面積分析儀 ASAP2010 (Micromeritics 出品) 分析。真密度 (Particle true density) 則使用 Accupyc 1330 (Micromeritics 出品) 來量測。氧化鋁之表面電位分析則使用酸鹼滴定法 (0.1 M HClO_4 及 NaOH) (Hao and Huang, 1986)。此外,粒徑分析使用光學雷射分析儀 LS 203 Fluid Module (Beckman Coulter 出品) 進行分析。

2.2 MCM-41-Zr 吸附劑之合成

分別準備均勻溶液 A (4.25 g TMABr + 30 g H_2O ; TMA: trimellitic anhydride, $\text{HOCC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O}$)、及溶液 B (2.13 g TPABr + 30 g H_2O ; TPA: terephthalic acid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$), 並混合溶液 A 及 B 為溶液 C 攪拌 30 分鐘,再加入 5.33 g 的水玻璃及 15 g 的 H_2O , 混合攪拌均勻。此時,加入 ZrOCl_2 溶液,以硫酸調整 pH 值至 9.5~10,並以 373 K 進行水熱 7 天。之後冷卻至室溫,以去離子水流洗中間產物至流洗液電導度與去離子水相同之後烘乾之。將中間產物置入高溫爐並以加溫速率 1.5 K/min 將溫度升至 833 K,並恆溫鍛燒 6 小時,冷卻後,即可得到 MCM-41-Zr 吸附劑 (林弘萍, 1997)。

2.3 吸附行為之探討

吸附行為乃使用瓶杯試驗及吸附管柱試驗兩種分方式進行等溫吸附及吸附貫穿行為之探討。

2.3.1 瓶杯試驗

燒杯中置入適量配比之吸附劑及氟溶液。氟溶液主要成分為NaF，並以NaNO₃控制離子強度。試驗時固定攪拌轉速，並於不同時間點採樣，並量測樣品之濃度。其中氟離子使用電極法量測，金屬離子（鋁離子）採用感應耦合電漿法（ICP-AES）量測濃度。

2.3.2 吸附管柱試驗

取適量之吸附劑以去離子水洗淨並浸泡於去離子水溶液中抽真空，以去除孔洞中之氣體。之後裝填經前處理後之吸附劑至吸附床中，並於吸附床上方使用玻璃珠固定。注意避免氣泡於吸附床及管線中產生。分別於設定操作條件之下導入固定初始濃度之含氟溶液（向下流）、再生劑（向上流）、及中和劑（向上流）。於不同時間點採樣並分析樣品濃度。其中氟離子使用電極法量測，金屬離子（鋁離子）採用感應耦合電漿法（ICP-AES）量測濃度。

三、結果與討論

3.1 氧化鋁吸附劑物理化學特性

氧化鋁之物理特性如表1及圖1、和2所示。原始、經由硝酸酸化(A)及氫氧化鈉鹼化(B)前處理之氧化鋁，其BET比表面積分別為189、193及184 m²/g，孔隙直徑分別為75、77及78 Å，顆粒粒徑分別為104、130.8及144.4 μm。分析結果顯示：經由酸、鹼洗前處理可洗去較小顆粒使得顆粒之平均粒徑變大，但是對於吸附劑之比表面積及孔洞結構並未具有顯著的影響。圖1吸附曲線說明此三種吸附劑均屬於中孔結構（mesopore）屬於BDDT(Brunauer, Deming, Deming, Teller; Brunauer et al., 1940)分類中之Type IV(Lowell and Shields, 1991)。且由其吸脫附之遲滯迴路（hysteresis loop）分析來看，其孔洞結構應屬於deBore氏分類中之Type B為寬口狀（wide-mouth），即具有相當一致之孔洞開口，但卻具有直徑大小

不同之孔洞結構。此外，化學滴定之結果顯示經由酸、鹼前處理之pH_{PZC}（零電位點）分別為7及8.5，說明酸前處理可以使氧化鋁之表面化性改變，促使表面官能基荷正電之比例增加，應可有效增加對陰離子氟之去除。

3.2 氟與鋁離子溶出與吸附之空白試驗

因實驗過程使用玻璃燒杯，因此在吸附實驗之前，先測試燒杯對氟離子及鋁離子之溶出與吸附。實驗結果顯示：玻璃燒杯對於氟及鋁離子的吸附影響，在初始pH值（pH₀）= 3.5~5.5及離子強度(I) = 0.01~0.1 M NaNO₃之實驗條件下，影響不顯著。因此在後續實驗中，玻璃燒杯對實驗的影響可忽略不計。

3.3 氧化鋁吸附氟之等溫吸附方程式

Langmuir等溫吸附方程式曾經被證實可以用來描述氟離子被氧化鋁吸附的機制（Wu and Nitya, 1979）。其吸附方程式如下：

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

其中，q_e及C_e為固相及液相之吸附平衡濃度，q_L為單層飽合吸附容量，K_L為平衡常數。

將1/q_e vs. 1/C_e做圖，即可得到該方程式之常數與相關係數如表2及圖3所示。結果顯示：Langmuir等溫吸附方程式可有效的模擬氟離子吸附在氧化鋁表面之行為。比較不同pH值之吸附容量顯示，當溶液之初始pH值（pH₀）為3.5時，其吸附氟之能力最強，應是表面具有帶正電之官能基（AlOH²⁺）有效的增加，促進提升對氟離子的吸附容量。而比較pH₀ = 4.5及5.5的結果而言，單層飽和吸附容量並沒有太大的差別。因此在pH₀ = 4.5及5.5時，推測初始pH值對單層飽和吸附容量沒有太大的影響，但較低pH值會促進吸附速率。比較不同離子強度之結果顯示，在pH₀為4.5與5.5時，離子強度較高可有效的壓縮帶正電表面之電雙層，促進吸附容量的提升。然而，針對pH₀ = 3.5之數據，在氟離子濃度30~100 mg/L之間，離子強度的影響不大。

吸附實驗中鋁離子溶出與初始pH值的關係，如圖4所示。實驗結果顯示：於 $pH_0 = 3.5$ 且氟離子濃度初始值為 100 mg/L 之實驗條件下，鋁離子之溶出濃度為最高約 5 mg/L ，其餘鋁離子溶出濃度約在 1 mg/L 以下。比較相同 pH_0 為 3.5 之數據，發現當溶液中有氟離子存在時，會造成大量的鋁離子溶出，可能是因為氟離子具有很強之親和力，不僅可以取代去除未鍵結（nonbridged）之 OH^- 離子，同時也可以打斷內部 Al-OH-Al 之鍵結，破壞氧化鋁之表面結構，造成鋁離子之溶出（Dixon and Weed; 1989）。但是對於 $pH_0 = 4.5$ 及 5.5 之溶液可能僅有取代去除反應產生，而未有破壞表面結構之機制，因此溶出量並沒有因為氟離子的存在而大量提高。然而，值得注意的是，鋁離子在水溶液中具有多種錯合物型態，且達平衡時間長，在 $\text{pH } 3.5$ 以上也可能在水溶液中形成氫氧化鋁沈澱，機制頗為複雜，值得進一步探討。雖然 $pH_0 = 3.5$ 之實驗條件對氟離子去除具有較高之吸附容量，但是因低 pH 值所導致鋁離子溶出量卻比 $pH_0 = 4.5$ 及 5.5 高出許多，使得放流水含約 5 mg/L 之鋁離子濃度（放流水水質標準為 15 mg/L ）。因此，若考慮使用低 pH 值（ $pH_0 = 3.5$ ）之實驗條件來去除水溶液中之氟離子，必須考量鋁離子溶出所造成的問題。

3.4 吸附管柱試驗

吸附管柱貫穿實驗，乃模擬實際操作情形而進行吸附、反洗、再生及中和等四個步驟進行。吸附實驗之結果如圖5所示。在實驗範圍之內（氟離子進口濃度介於 $7\sim 36 \text{ mg/L}$ ），無法得一氟離子完全貫穿曲線。其可能原因為：溶液之進口 pH 值為 4 ，進流水會將氧化鋁表面之 Al^{3+} 溶出（濃度約在 5 mg/L ），而在流動相中有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠體形成。此部分在實驗進行中所形成之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠體也會對溶液中之氟離子進行吸附，而使得氟離子在水溶液中之濃度減少，而無法得一完全貫穿曲線。因此，吸附到達高原遲緩期（plateau），出流溶液之 pH 值也上升至 8 左右而維持不變。顯示氧化鋁具有緩衝之特性，並使溶出之 Al^{3+} 可

以持續生成氫氧化鋁膠羽（Sposito, 1996），而達到氟吸附去除之目的。故吸附行為之探討應可分為兩個部分，一為氧化鋁之吸附，另一為氫氧化鋁膠羽之吸附。前者為主要吸附去除之機制，而後者則依溶液之性質而定，但與前者之吸附容量相比，佔總去除量較少。

使用 0.01 N 之 NaOH 進行已吸附飽和之氧化鋁之再生程序，其流洗液氟濃度與流洗液體積之關係如圖6所示。氧化鋁再生完成之後使用 $\text{pH}=4$ 之硝酸進行中和程序，以進行第二次之吸附實驗。實驗結果顯示：本實驗進行同一批氧化鋁至第三次實驗（run），其吸附貫穿曲線與前二次一致，說明了此再生程序有效的將吸附劑中之氟離子脫附並且不因高 pH 值所造成之 Al^{3+} 溶出，而降低氧化鋁對氟離子之吸附容量。

3.5 MCM-41-Zr之吸附實驗

鋁可有效的吸附氟離子，而達到去除水溶液中之氟（Babu et al., 1993）。鋁與氧化鋁做比較，較不因溶液具低 pH 值而有金屬離子溶出之現象（Tokunaga, et al., 1995）。合成之MCM-41-Zr吸附劑應為六角型堆積結構，且活性中心位置為鋁（Zr）。初步合成之MCM-41-Zr對氟離子之吸附結果如圖7所示。結果顯示：Langmuir等溫吸附方程式可成功的應用於描述氟離子在MCM-41-Zr之吸附行為。其單層飽和吸附容量（ q_L ）為 38.6 g/kg ，吸附平衡常數（ K_L ）為 $0.007 \text{ m}^3/\text{g}$ 。比較其與相同離子強度之氧化鋁吸附氟離子之數據，兩者去除效果近似。因此，本研究合成之MCM-41-Zr吸附劑應具有實際應用之可行性。

四、結論與建議

4.1 結論

1. 以商業用之活性礬土及自行開發合成之吸附劑（MCM-41-Zr）來去除半導體產業中老化溼式洗滌水之氟化物，其實驗結果皆可以Langmuir等溫

吸附方程式有效的模擬氟離子吸附在吸附劑表面之行為。

- 比較溶液初始pH值（3.5、4.5及5.5）之吸附容量顯示，當溶液之初始pH值（ pH_0 ）最低時，其吸附氟之能力最強，應是表面具有帶正電之官能基（ $AlOH^{2+}$ ）有效的增加，促進提升對氟離子的吸附容量。
- 離子強度對吸附行為之實驗結果顯示，在 pH_0 為4.5與5.5時，離子強度較高可有效的壓縮帶正電表面之電雙層，促進吸附容量的提升，而在 pH_0 為3.5其影響較不明顯。
- 在溶液之初始pH值為4且氟離子初始濃度介於7~36 mg/L之實驗條件之下，吸附管柱貫穿實驗之結果無法得到氟離子完全貫穿之曲線。顯示氧化鋁具有緩衝之特性，並使溶出之 Al^{3+} 可以持續生成氫氧化鋁膠羽，而達到氟吸附去除之目的。
- 吸附行為應可分為氧化鋁之吸附及氫氧化鋁膠羽之吸附，後者作用最顯著的地方應於高原遲緩期（plateau）處。
- 使用0.01 N之NaOH進行已吸附飽和之氧化鋁再生程序，並使用 $pH=4$ 之硝酸進行中和程序，以進行多次之吸附實驗。實驗結果顯示：此再生程序有效的將吸附劑中之氟離子脫附，並且不因高pH所造成之 Al^{3+} 溶出，而降低氧化鋁對氟離子之吸附容量。

4.2 建議

宜繼續進行之研究分述如下：

- 持續研究氧化鋁對氟離子吸附之最適操作條件，及操作因子（如溶液之初始pH值、）之影響。
- 持續研究MCM-41-Zr對氟離子吸附及其合成之最適操作條件。
- 模擬實際廢液中其他陰、陽離子對氧化鋁吸附氟離子之影響。
- 研究合成新穎磁性顆粒之方法、步驟及於氟離子去除之應用。
- 發展或使用模式描述管柱之吸、脫附行為，以利將來實廠之應用。

五、參考文獻

Babu, C. A., Ayengar, B., Lal, K. B. and Amallraj, R. V., "Removal of Fluoride From Pickling Waste with Zirconium," *Waste Management*, **13**, 279, (1993).

Benfield, L.D., Judkins, J.F. and Barron L.W., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 1982.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. and Teller, E., "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).

Dixon, J.B. and Weed, S.B., co-editors, Dinauer, R.C., senior managing editor, *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1989.

Hao, O.J. and Huang, C.P., "Adsorption Characteristics of Fluoride onto Hydrous Alumina," *J. Environ. Eng.*, ASCE, **112**, 1054 (1986).

Huang, C.J. and Liu, J.C., "Precipitation Flotation of Fluoride-containing Wastewater from Semi-conductor Manufacture," *Water Res.*, **33**, 3403-3412 (1999).

Lee, H.C. and Chou, T.C., "Electrochemical Techniques in Industrial Wastewater Management – A Review," *J. Chin. I. Ch. E.*, **25**, 239-245 (1994).

Lowell, S. and Shields, J.E., *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd Ed., Chapman & Hall, New York, USA, 1991.

Sposito, G, ed., *The Environmental Chemistry of Aluminum*, 2nd ed., Lewis Publishers, New York, 1996.

Tokunaga, S., Haron, M.J., Wasay, S.A., Wong, K. F., Laosangthum K. and Uchiumi A., "Removal of fluoride ion from aqueous solutions by multivalent metal compounds,"

Intern. J. Environ. Studies, **48**, 17-28 (1995).

Wu, Y. C. and Nitya, A., "Water Defluoridation with Activated Alumina," *J. Environ. Eng., ASCE*, **105**, EE2, 357 (1979).

張俊彥主編，「積體電路製程及設備技術手冊」，經濟部技術處，台北，1997。

林宏萍，「中孔洞沸石的合成及其晶體形狀的研究」，博士論文，台灣大學化學研究所(1997)。

陳其華、李弘，「以LSR處理回收半導體業全氟化物衍生含氟廢液實例介紹」，2001產業環保工程實務研討會論文集(2001)。

Table 1. Characteristics of active aluminum by nitrogen gas adsorption at 77 K.

Al ₂ O ₃		Original	A ^a	B ^b	
Surface Area	Langmuir (A _L)	189	193	184	
	M ² /g	BET (A _B)	136	139	133
Pore volume	Total (V _t)	0.255	0.268	0.259	
	Micro- (V _i)	NA ^d	NA ^d	NA ^d	
	Meso- ^c (V _e)	0.211	0.241	0.246	
	Macro- ^c (V _a)	0.044	0.014	0.009	
Average particle diameter ^e , Å		75	77	78	
Particle true density ^f , g/cm ³		3.94 ^g	3.30	3.28	
Apparent density, g/cm ³		1.97	1.75	1.77	
Particle porosity		0.50	0.47	0.46	
Average particle size ^h , μm		104	130.8	144.4	

- a. Aluminum pre-treated by 1 N HNO₃ at constant pH of 5.
- b. Aluminum pre-treated by 1 N NaOH at constant pH of 11.
- c. Calculated by using $V_t - V_i = V_e + V_a$, with Barrett, Joyner, and Hanlenda (BJH) adsorption pore distribution, which gives the proportions of mesopore to macropore volumes.
- d. NA: not available.
- e. Calculated by using $4V_i / A_B$.
- f. Analyzed by Accupyc 1330, Micromeritics.
- g. Data from Merck.
- h. Analyzed by LS 203 Fluid Module.

Table 2. Values of Langmuir isotherm parameters and correlation coefficients.

	q _L , g kg ⁻¹	K _L , m ³ g ⁻¹	r ²
I= 0.05 M NaNO ₃			
pH=3.5 (○)	39.06	0.02	0.9943
pH=4.5 (□)	3.97	0.12	0.9831
pH=5.5 (△)	3.79	0.06	0.9774
I= 0.1 M NaNO ₃			
pH=3.5 (●)	35.46	0.03	0.9868
pH=4.5 (■)	11.19	0.03	0.9944
pH=5.5 (▲)	10.78	0.02	0.9761

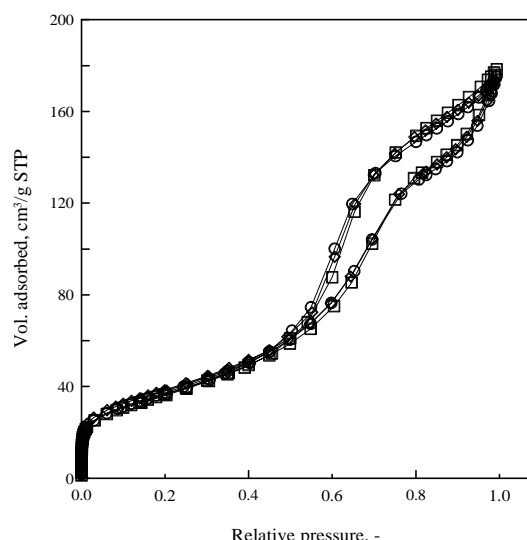


Figure 1. Adsorption and desorption isotherms of N₂ at 77 K of Alumina. ○, ◇, and □: the experimental data of original, acidic pretreatment, and basic pretreatment.

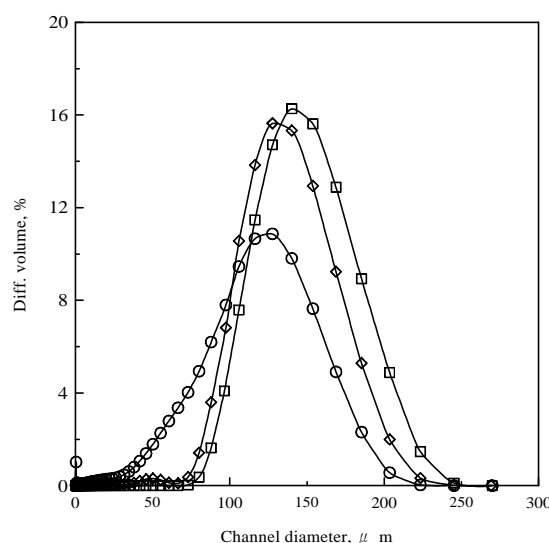


Figure 2. The relationship between the channel diameter and differential volume. ○, ◇, and □: the experimental data of original, acidic pretreatment, and basic pretreatment alumina.

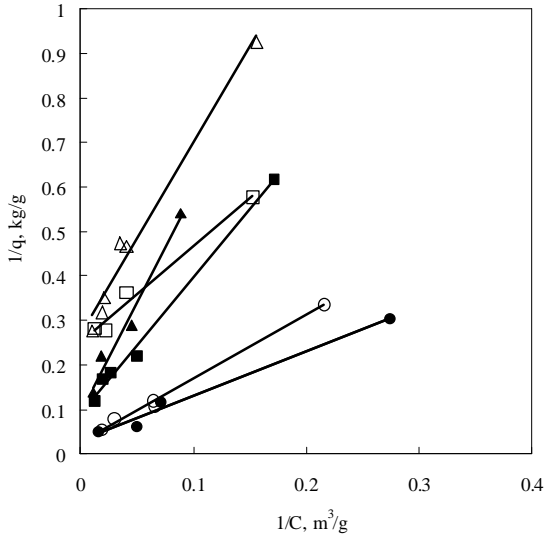


Figure 3. Description of equilibrium data by the Langmuir isotherm under various pH values and ionic strengths. \circ \square \triangle : data at initial pH = 3.5, 4.5 and 5.5. The hollow and solid symbols represent ionic strengths of 0.05 and 0.1 M NaNO_3 .

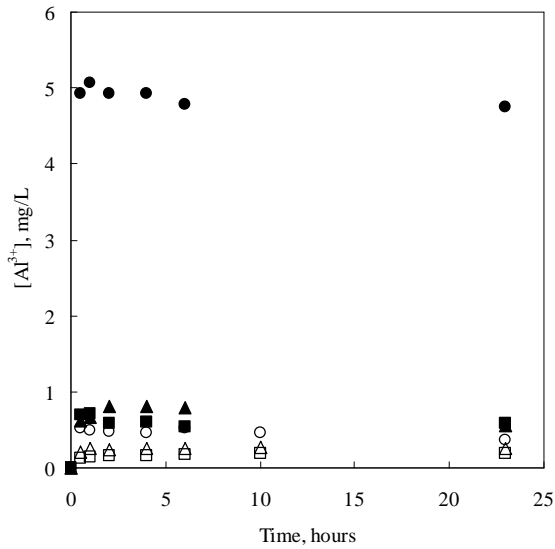


Figure 4. The relationship between the leached aluminum concentrations ($[\text{Al}^{3+}]$) and adsorption time. \circ \square \triangle : data at initial pH = 3.5, 4.5 and 5.5 under the ionic strength of 0.1 M NaNO_3 . The hollow and solid symbols represent the initial fluoride concentrations of 0 and 100 mg/L.

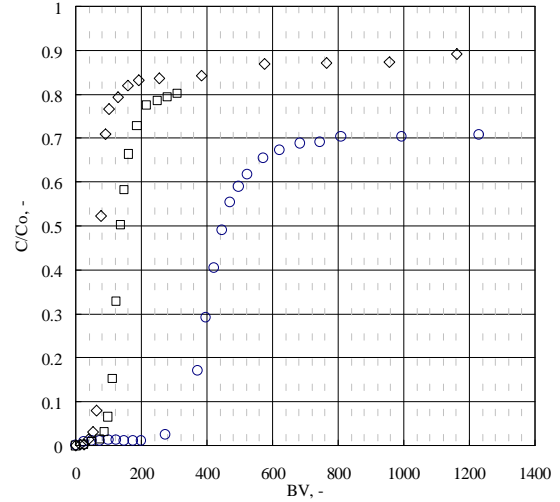


Figure 5. The breakthrough curves of the adsorption of fluoride on Al_2O_3 under initial pH value of 4 and the ionic strength of 0.1 M NaNO_3 . \circ , \square , \diamond : experimental data of inlet fluoride concentrations (C_0) of 7, 20 and 38 mg/L, respectively. BV = bed volume.

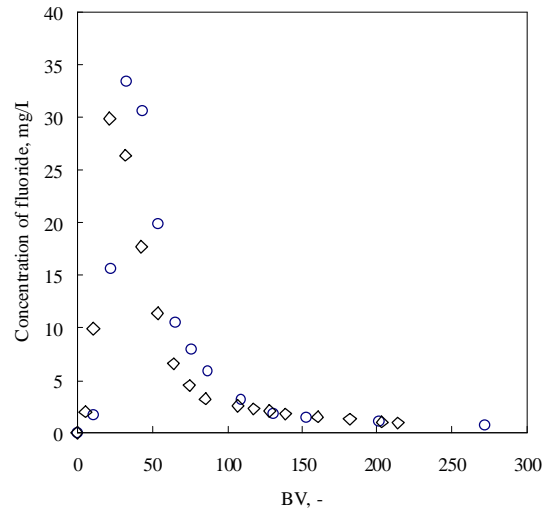


Figure 6. Dependence of bed volume (BV) and the concentration of fluoride produced in the regeneration process. \circ and \diamond : the experimental data of first and second runs of regeneration process by 0.01 N NaOH solution.

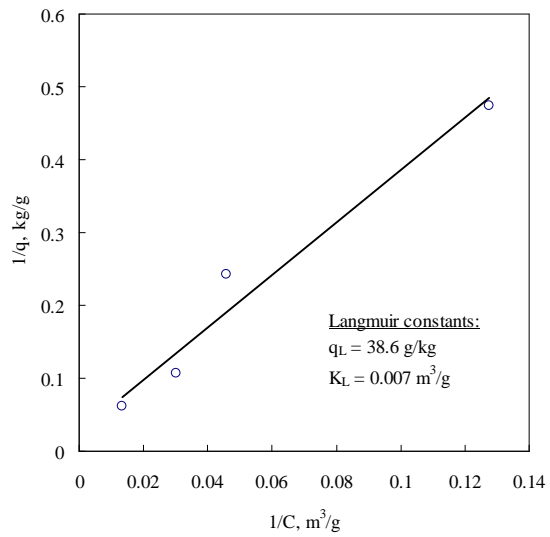


Figure 7. Description of equilibrium data by the Langmuir isotherm under initial pH value of 3.5 and the ionic strength of 0.1 M NaNO_3 . \circ : experimental data. -: curve fitting by Langmuir isotherm with correlation coefficient of 0.99.