

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電膠羽浮除法去除水中氟離子之研究(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-027-

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：駱尚廉

共同主持人：官文惠

計畫參與人員：胡景堯、李啟旻、歐信宏

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 4 日

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 91 - 2211 - E - 002 - 027 -

執行期間： 91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

計畫主持人：駱尚廉 教授

共同主持人：官文惠

計畫參與人員：胡景堯、李啟旻、歐信宏

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：91 年 8 月 01 日至 92 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、李啟旻、歐信宏

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，實驗結果顯示，在批式實驗中發現， γ_{OH+F} 為鋁鹽去氟主要的控制因子，當 $\gamma_{OH+F} = 3$ ， $\gamma_{OH} > 2.4$ 時，氟離子去除率接近 100%，此結果同時適用於在電膠羽浮除反應。硫酸根及其他多價陰離子的存在會增加鋁電極之陽極過電位，會對電膠羽浮除系統造成最大的影響。另外，亦會降低浮除效果。電膠羽浮除反應中之氟離子的去除反應可以「變階反應模式」模擬。結合鈣鹽沈澱法後，SS 及氟離子去除效果在添加適量的 SDS 後均有良好的去除率。

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 sum of the molar ratio of hydroxide to aluminum and the molar ratio of fluoride to aluminum (γ_{OH+F}) governs the defluoridation with aluminum salts. In electric kinetic experiment, the results indicate γ_{OH+F} can also be used as the key parameter and sulfate or other multi-valence anions influenced the system most because they rise the anodic over-potential. A variable order kinetic model can be used to simulate the defluoridation in EC. The flotation of SS in EC is successful with adding appreciate amounts of SDS.

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

本年度研究結果如下：

1. 批次實驗

由去年的實驗結果可知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。今年的實驗則證實，當系統中氟離子與鋁離子的比值 γ_{OH} 低於過一定值（2.4）後， γ_{OH+F} 接近於 3 時的氟離子去除率便開始快速降低（圖 1）。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. 電膠羽混凝實驗

由去年的實驗結果可知：在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。

本年度針對上述結果進行探討，發現在鋁離子釋出量的減少，為硫酸根離子存

在時氟離子去除率下降的主因。此現象主要是由於陽極過電位(anodic over-potential)的升高（圖 2），進而導致短流（by pass current）的出現而造成的。此外，值得注意的是在只有氟離子存在的系統中也有發生類似的現象，但由於該系統導電度相當低，因此不會有短流現象發生。

3. 模式推導

去年的研究已證實電膠羽混凝除氟系統中的反應可用 Martinez 等[8]提出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

本年度的研究則發現 k_1 會隨著系統的 pH 值而改變，在 pH 值 6~7 之間存在一最大值。 k_2 則維持定值。其 k_1 與系統的 pH 值的關係則如表 1 所示。

4. 浮除實驗

浮除實驗的結果可歸納成下列點：(1) 懸浮微粒去除效果主要受界面活性劑濃度（圖 3）與總消耗電量（圖 4）的影響，但在達到一定的界面活性劑濃度及停留時間後懸浮微粒的去除效果即趨於穩定，去除率均維持在 95% 以上。(2) 殘餘氟離子濃度隨總消耗電量增加而降低（圖 5），但其去除效果較電膠羽混凝實驗所得的結果為低，主要是因為氟化鈣仍有一定的溶解度，當氟離子濃度因氫氧化鋁的吸附降低時，氟離子會由氟化鈣中釋出。(3) 懸浮微粒及氟離子的處理效果均會受硫酸根、磷酸根及碳酸氫根離子濃度的影響（表 2）。一般而言，濃度越高則去除率越低。在懸浮微粒的去除方面，去除率的降低應該是由於這些陰離子與界面活性劑競爭氟化鈣表面的吸附位置的關係，應可藉由增加界面活性劑濃度的方式加以改善；在氟離子的去除方面，則可能是這些陰離子與與氟離子競爭鈣離子的關係，可藉由增加鈣離子的方式加以改善。(4) 最佳酸鹼值亦為 γ_{OH+F} 接近於 3 時（圖 6），與批次實驗的結果相符。

四、計畫成果自評

本計畫計畫完成的時程為兩年，目前工作都已完成，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可直接應用於現行的鋁鹽混凝的處理技術上。電膠羽混凝實驗及浮除實驗的成果則需要再進行連續流反應實驗及模廠實驗才能夠實際應用於含氟廢水的處理上。

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」。另外已投出二篇英文論文，其中一篇的題目為「Effects of Co-existing Anions on Fluoride Removal in Electrocoagulation (EC) Process Using Aluminum Electrodes」，已經被 water research 接受。另一篇題目為「Kinetics of defluoridation using an electrocoagulation process」，目前在 Journal of Environmental Engineering 審閱中。此外，另計畫投出二篇英文論文，題目分別暫訂為「Effects of the Molar ratio of Hydroxide and Fluoride to Al (III) on Fluoride Removal by Coagulation and Electro-coagulation」及「Fluoride removal by Electro-coagulation-flotation process with SDS」。

五、參考文獻

- [1] Brown W. E., Gregry J. M., Chow L. C., (1977) Effects of fluoride on enamel 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] Hu, C. Y., Lo, S. L., and Kuan, W. H., (2003) Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Res.*, **37**, 4513-4523.
- [6] Huang C. J. and Liu J. C., (1999) Precipitation flotation of fluoride-containing wastewater from semi-conductor manufacture. *Water Res.*, **33**, 3403-3412.
- [7] 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 coarservation by electrolysis using aluminum anode. *Fluoride*, **20**, 54-63.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G. (2003) Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical engineering Science*, **58**, 987-993.

表 1 不同初始酸度系統之 k_1 、 k_2 最初及最終 pH 值 (pH_i & pH_f) 與比較表

Initial acidity (mM)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
$k_1(\mu M s^{-1})$	4.81	6.36	8.66	9.70	6.69
$k_2(M^{-1})$	1520	1520	1520	1520	1520
pH_i	5.2	3.3	2.8	2.6	2.4
pH_f	9.0	8.4	8.0	6.9	5.0

表 2 不同陰離子濃度對 SS 及殘餘氟離子濃度之影響比較表

濃度 (M)	硫酸根		碳酸根		磷酸根	
	SS	[F ⁻]	SS	[F ⁻]	SS	[F ⁻]
0.001	20.4	56	104	22.6	456	41.3
0.01	129	332	484	36.4	560	115
0.1	93.2	188	1008	182	1264	162

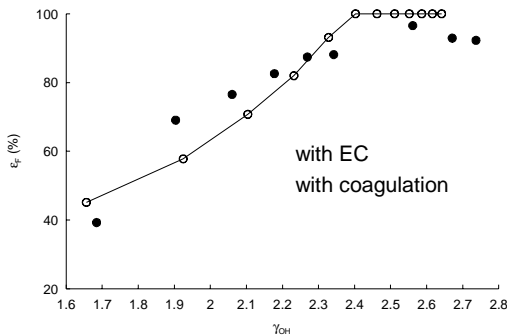


圖 1 當 $\gamma_{OH+F}=3$ 時, γ_{OH} 對去除氟離子效果比較圖 ($[F^-]_0=25mg/L$)

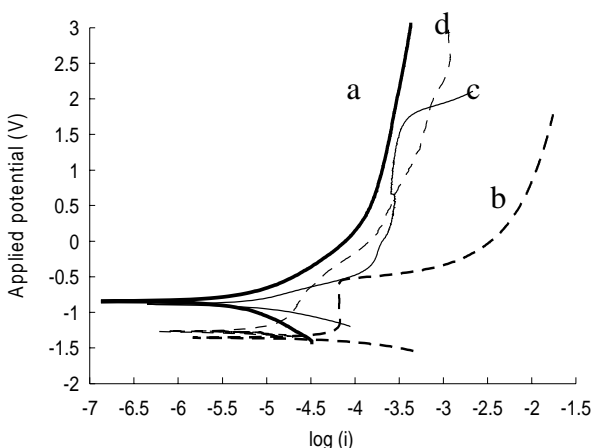


圖 2 不同陰離子對電聚福處系統之陽極過電位之影響比較圖 (a) without co-existing anion, (b) with F⁻ and Cl⁻ ions, (c) with F⁻ and NO₃⁻ ions, (d) with F⁻ and SO₄²⁻ ions

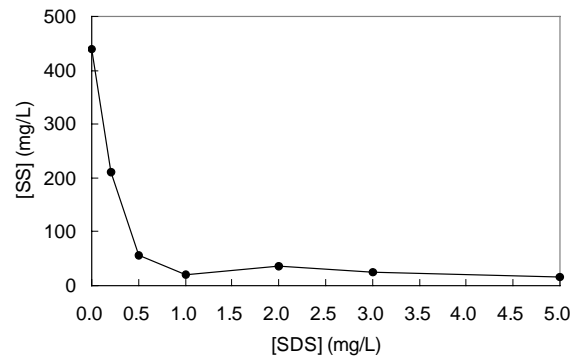


圖 3 SDS 濃度與 SS 殘餘濃度變化圖 (電流 = 0.4A, 停留時間 5 分鐘)

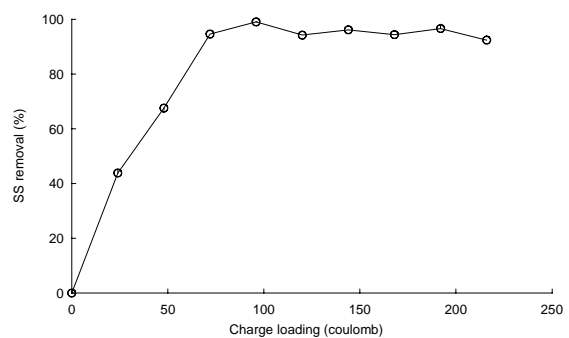


圖 4 耗電量與 SS 去除率關係圖

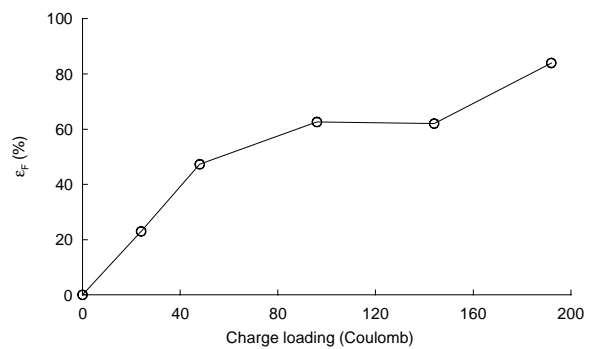


圖 5 耗電量與氟離子去除率關係圖

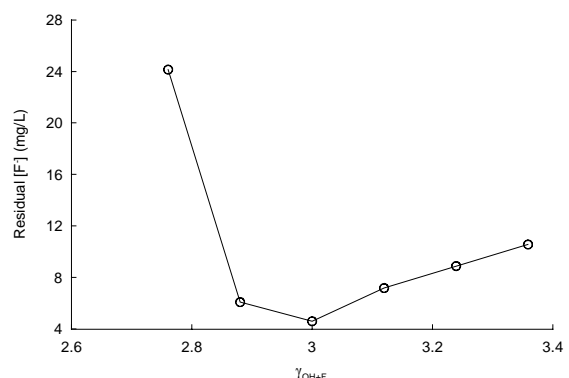


圖 6 不同 γ_{OH+F} 對殘餘氟離子濃度之影響圖

