

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

結合鈣鹽沈澱法與電膠羽浮除法去除廢水中氟離子-連續式 反應系統之建立(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-002-028-

執行期間：92年08月01日至93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、孫凱政、吳珮佳

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 27 日

結合鈣鹽沈澱法與電膠羽浮除法去除廢水中氟離子-連續式反應系統之建立(1/3)

計畫編號：NSC 92-2211-E-002-028

執行期限：92年8月01日至93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、孫凱政、吳珮佳

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。批式實驗之結果顯示：(1)系統之電荷負荷應維持在500庫崙/升以上。(2)磷酸根太高會大幅影響系統對SS及氟離子的處理效率。(3)當初始酸度接近氟離子濃度時去除氟離子的效果最佳。

連續式反應實驗之結果顯示：(1)SDS的濃度需在30mg/L以上。(2)流量需在200~600 ml/min之間。(3)磷酸根離子的濃度及pH值仍對系統有非常大的影響。

關鍵詞：電膠羽浮除法、化學沉降法、氟離子

Electrocoagulation and calcium precipitation processes are combined to treat high fluoride containing wastewater. Results from the batch experiments indicate: (1) the charge loading applied of the system should be over 500 coulomb/L to have a idea treatment efficiency, (2) high phosphate concentration leads to low removal of SS and [F], (3) the optimum acidity is equal to the initial fluoride concentration.

The results from the continuous system indicate: (1) the concentration of SDS should be over 30mg/L to have a idea treatment efficiency; (2) the flow rate should be in the range of 200 ~600 ml/min; (3) the phosphate and pH also influence significantly on the removal of SS and F.

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。

目前工業界以鈣鹽沈澱法作為高濃度含氟廢水的處理單元，但因其需加入過量的鈣鹽才能得到較佳的去除率，造成水中的硬度大量增加，而影響其處理水回收利用的可行性。化學沉降中的混凝劑氫氧化鋁具有吸附氟離子的效果，但其處理氟系廢水末端殘餘氟離子的效果並不顯著。

電膠羽浮除法為一種高效率的固液分離法，其特點為水力停留時間短，處理效率高，且可藉由電場所造成電濃縮作用的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。因此本研究嘗試利用電膠羽浮除法結合鈣鹽沈澱法去除高濃度的含氟廢水，希望能達到比傳統的鈣鹽沈澱法更經濟的處理效果。

三、研究方法

在過去的研究中，主要是以批式反應槽進行批式實驗，本年度則增添了連續流的反應槽進行連續流系統的相關實驗。主要偵測的水質項目為氟離子濃度、SS、pH等，均以US EPA所訂之標準方法進行實驗。

四、結果討論

本年度研究結果如下：

1.批式實驗

在電膠羽浮除法的系統中，系統之電荷負荷可定義如下式 (Eq. 1)

$$Q_e = \frac{nIt}{V} \quad (1)$$

氫氣與鋁離子的產生量皆可以電荷負荷加以計算 (Eq. 2 & 3)

$$V_{H_2} = \frac{VRTQ_e}{ZFP} \quad (2)$$

$$[Al^{3+}] = \frac{Q_e}{ZF} \quad (3)$$

圖 1 為懸浮微粒與氟離子的去除效果與系統之電荷消耗量 (電荷負荷) 的關係圖。由圖可知當電荷負荷在 500 庫崙/升以上時，懸浮微粒與氟離子的去除效果都可維持在 90% 以上。

在陰離子干擾的實驗部分 (圖 2~4) 可發現當加入與陰離子等當量的鈣鹽均可使殘餘氟離子濃度下降至 10(mg/L) 以下，而除了磷酸根之外，當 SDS 之濃度增加至 20mg/L 後均能使 SS 的處理效率達到 90% 以上。但磷酸根存在的系統則需將 SDS 之濃度增加至 50mg/L 後才能使 SS 的處理效率達到 80% 左右。推測可能是因為磷酸根與鋁板產生化學反應所致，此部分有待進一步研究。

由過去的實驗結果可知在傳統的鋁鹽混凝系統中，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。今年的實驗則證實此現象亦適用於添加鈣鹽之後的電浮除系統 (圖 5)。

2. 連續式反應實驗

圖 6 為連續式反應系統中 SDS 濃度對 SS 去除效果的影響圖。由圖中可發現連續式反應系統所需要的 SDS 濃度 (30mg/L) 大於批式反應系統 (5mg/L)。這可能是由於兩者之停留時間相差很大 (連續式約 1.5min; 批式 9min)，導致連續式反應系統的「鋁氟比」過低，使得在連續式反應系統的 SDS 的濃度需增加以有效捕集 CaF_2 顆粒。

圖 7 為流量對 SS 去除效果的影響圖。由圖可知在此系統理想的流量需在 200~600 ml/min 之間。由於反應槽體積固定，流量應予停留時間成反比。因此流量上限代表所需的最小停留時間。另外由於電浮

除是在系統中產生氫氣作為浮除氣體，若氣體與水的體積比過高會使兩者無法均勻混合，而流量下限就代表了系統最高可承受的氣液比。

此外本研究並針對酸度與其他陰離子對連續流系統的影響進行探討，發現其結果與批式反應系統十分相似。

五、計畫成果自評

本計畫計畫完成的時程為三年，目前第一年的工作都已完成，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已與前一個計畫的結果整合投出一篇英文論文至 water research，題目為「Removal of Fluoride from Semi-conductor Wastewater by Electrocoagulation-Flotation (ECF)」，連續流實驗的成果也將於近期內整理投稿。

六、下年度研究方向

下年度將進行長期操作可行性評估及模型相似性驗證等相關的實驗，根據目前所得之研究成果，長期操作可行性評估的部分主要的研究方向為不同陰離子濃度及 pH 的條件下鋁極板腐蝕速率的推求，以及操作電壓的估計方法。而模型相似性驗證方面則將集中探討最佳流量範圍與反應器大小比例之間的關連性。

七、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) Pre-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 coagulation by electrolysis using aluminum anode. *Fluoride*, **20**, 54-63.

[8] Mameri N., Yeddou A. R., Lounici H., Belhocine D., Grib H. and Bariou, (1998) Defluorination of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electro-coagulation Process Using Bipolar Aluminum Electrode. *Water Res.*, **32**, 604-612.

[9] Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G. (2003) Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical engineering Science*, **58**, 987-993.

[10] Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R. and Cocke D. L. (2001) Electro-coagulation (EC) – science and applications. *J. Hazardous Materials*, **B84**, 29-41.

[11] Chuang T. C., Huang C. J., and Liu J. C. (2002) Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation. *J. Environ. Eng.*, **128**, 974-980.

[12] Jiang J. Q., Graham N., Andre C., Kelsall G. H. and Brandon N. (2002) Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Res.*, **36**, 4064-4078.

[13] Matis K. A. and Mavros P. (1991) Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solution. *Sep. Purif. Methods*, **20**, 1-48.

[14] Lin M. C. and Liu J. C. (1996) Adsorbing colloid flotation of As(V) – Feasibility of utilizing steaming current detector. *Sep. Sci. Technol.* **31**, 1629-1641.

[15] Hao O. J. and Huang C. P. (1986) Adsorption Characteristics of fluoride onto hydrous alumina. *J. Environ. Eng.*, **112**, 1054-1069.

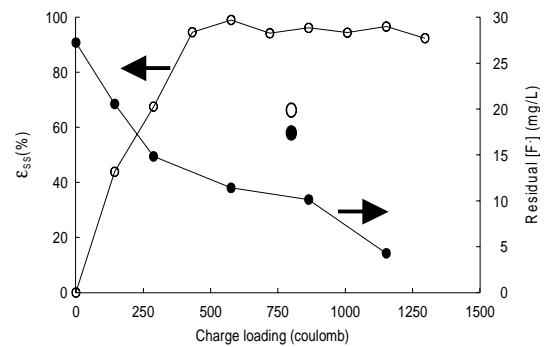


圖 1 電荷負荷與 SS 及殘餘氟離子濃度變化圖

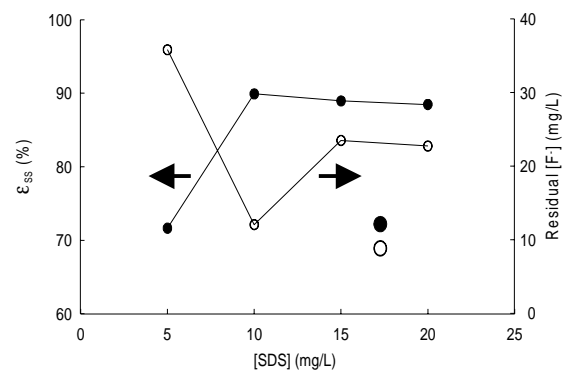


圖 2 在硫酸根離子存在的系統中 SDS 濃度對 SS 去除率及殘餘氟離子濃度影響圖

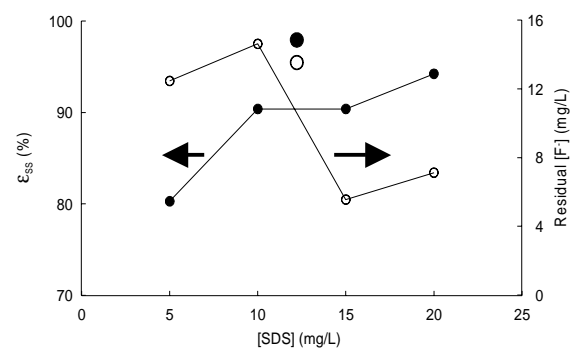


圖 3 在碳酸根離子存在的系統中 SDS 濃度對 SS 去除率及殘餘氟離子濃度影響圖

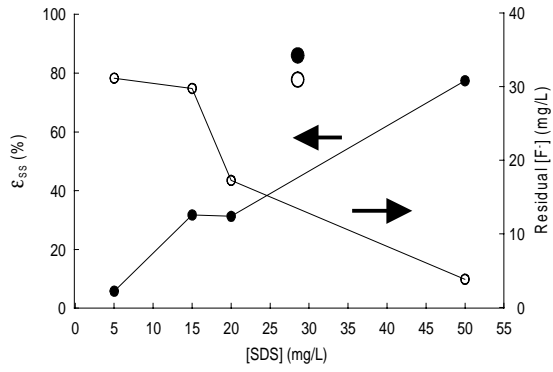


圖 4 在磷酸根離子存在的系統中 SDS 濃度對 SS 去除率及殘餘氟離子濃度影響圖

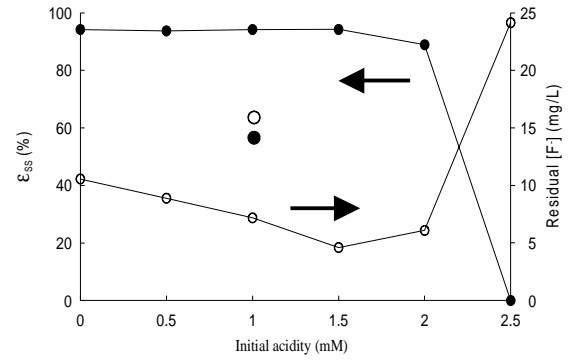


圖 5 初始酸度對 SS 去除率及殘餘氟離子濃度影響圖 (initial [F⁻]=1.5mM)

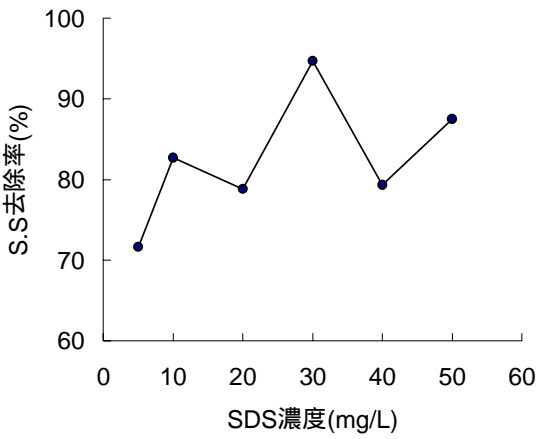


圖 6 連續流系統 SDS 濃度對 SS 去除效果的影響圖

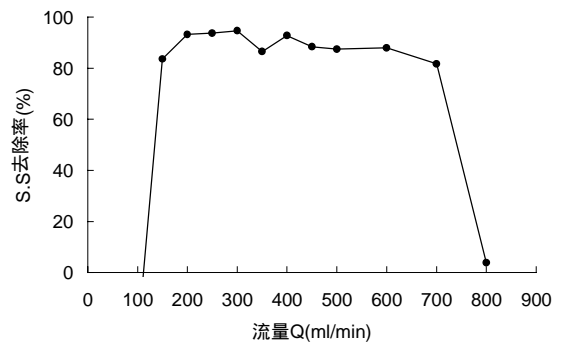


圖 7 連續流系統流量對 SS 去除效果的影響圖

