

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

提升半導體業氟系廢水處理效能之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2622-E-002-008-CC3

執行期間：92 年 06 月 01 日至 93 年 05 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

計畫參與人員：官文惠助理教授、胡景堯、李永德

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 93 年 8 月 18 日

國科會補助提升產業技術及人才培育研究計畫成果精簡報告

學門領域：廢水處理

計畫名稱：提升半導體業氟系廢水處理效能之研究

計畫編號：NSC - 92 - 2622 - E - 002 - 008 - CC3

執行期間：92/06/01~93/05/31

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

主 持 人：駱尚廉 教授

參與學生：

姓 名	年 級 (大學部、碩士班、博士班)	已發表論文或已申請之專利 (含大學部專題研究論文、碩博士論文)	工作內容
李勇德	碩士班	碩士論文：十二烷基硫酸鈉對電膠羽浮除法處理含氟廢水之效能探討	實驗進行及結果分析

合作企業簡介

合作企業名稱：誠加科技股份有限公司

計畫聯絡人：林淵博

資本額：1000 萬元

產品簡介：空調、潔淨室工程、環保工程

網址：電話：(03) 5618717

研究摘要(500 字以內)：

關鍵詞：電膠羽浮除法、鈣鹽沈澱法、氟離子

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 (Buffle et al., 1985; Parthasarathy et al., 1986)，造成水中的硬度大量增加，而若要精確控制鈣鹽的加藥量，則需在進流端裝設氟偵測電極，以掌握進流水之氟濃度。但由於進流水氟濃度太高，會腐蝕氟偵測電極，因此實廠處理時大多都未裝設。在無法確定進流水之氟濃度的情形下，只有依經驗值過量加藥以確保出流水氟濃度小於園區的納管標準。過量加藥不但增加藥品成本，殘餘的過量鈣離子會大量增加水的硬度，影響回收利用的可行性。化學沉降中的混凝劑氫氧化鋁具有吸附氟離子的效果 (Lui et al., 1983; Hao and Huang, 1986;)，但其處理氟系廢水末端殘餘氟離子的效果並不顯著。電膠羽法可用來去除氟離子，其卻除效果較傳統混凝沈澱法高 (Lui et al., 1983; Mameri et al., 1998;

Mollah et al., 2000; Shen et al., 2003; Hu et al., 2003), 若其能同時去除氟化鈣顆粒, 則不失為一種處理氟系廢水的好方法。

本研究群利用電膠羽浮除法結合鈣鹽沉降法處理人工合成的氟系廢水, 在加入適當濃度的陰離子界面活性劑 (SDS) 後, 已證明能達到比傳統化學沉降法更好的處理效果。而實廠廢水的實驗後現可以進流水的 pH 值及氫氟酸的解離常數計算出適當的鹼度加藥比例, 以利電膠羽浮除法進行。另外在連續流實驗時則發現由於浮除法的膠羽太輕, 在浮除槽容易因被掃出, 因此建議以批式反應的方式進行處理。

人才培育成果說明：本研究培育環境工程學碩士 1 名。

技術研發成果說明：

本研究群結合電膠羽浮除法與鈣鹽沉降法處理氟系廢水, 研究發現 SS 的去除率會隨著陰離子界面活性劑 (SDS) 的濃度增加而迅速升高 (如圖 1)。再沒有加入陰離子界面活性劑的系統中, SS 的去除率不到 60%, 而當 $[SDS] = 5\text{mg/L}$, SS 的去除率接近 100%。其主要的原因為氟化鈣顆粒的表面帶正電 (Huang and Liu, 1999; Chuang et al., 2002), 氫氣泡為疏水性物質, 陰離子界面活性劑的疏水端可與氫氣泡結合, 親水端則與氟化鈣顆粒結合, 因此陰離子界面活性劑可成為氟化鈣顆粒與氫氣泡之間的橋樑, 使氟化鈣顆粒能被穩定浮除 (Matis et al, 1991; Lin and Liu, 1996; Huang and Liu, 1999; Chuang et al., 2002)。

圖 2 為連續流系統流量對 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, 流量應與停留時間成反比。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電浮除系統最高可承受的氣液比。氣液比太高會使得反應槽內的流道被氫氣泡阻塞, 使水流產生不連續的現象, 進而造成電壓因導電面積減少而大幅增加, 使整個系統無法維持運作。

由上述的結果可知, 在連續流的系統中流量有上下限。相對的, 系統的電荷負荷 (電荷負荷 = 電流/流量) 也有上下限。這使得處理時的彈性大為減少。在批式反應系統中, 當殘餘氟離子濃度或 SS 太高時, 可藉由增加增加電荷負荷的方式加以改善, 但由於連續流系統的電荷負荷無法無限增加, 這會造成使用上相當大的不便。另外雖然連續流系統在加入陰離子界面活性劑 SS 的去除率可達 90% 以上, 但由於浮渣太輕, 當浮渣在浮除槽中累積

到一定厚度時很容易被下層水流掃出。因此後序的研究還是以批式反應系統為主。

圖 3 為酸度對電膠羽浮除法處理含氟廢水效率的影響圖。由圖可知當酸度小於 2.0mM 時，電膠羽浮除法皆可有效處理含氟廢水。表一為實場廢水的主要污染物成分表。由表一可知實場廢水的主要污染物為氫氟酸，因此當鈣鹽加藥量的當量濃度等於氟離子當量濃度時，所需的鹼度加藥量可以下式推估：

$$\gamma_{theo} = \frac{[H^+]}{K_{HF} + [H^+]} \tag{1}$$

式中 γ_{theo} ：鹼度加藥量與鈣鹽加藥量的莫耳比

K_{HF} ：氫氟酸的解離常數

$[H^+]$ ：氫離子濃度

圖 4 為處理實場廢水時，鹼度加藥量對電膠羽浮除法處理含氟廢水效率的影響圖。由於圖可知公式 1 所計算出的理論值在其最佳去除率範圍之內，證明公式 1 可用來推估所需的鹼度加藥量。

表一 實場廢水的主要污染物成分表

水質分析項目	濃度
pH 值	2.52
SS(mg/L)	12
F ⁻ (mg/L)	806
NO ₃ ⁻ (mg/L)	31
NH ₃ -N(mg/L)	3
導電度 (μs/cm)	134
Na(mg/L)	328
Ca(mg/L)	13.9
K(mg/L)	5.03
Mg(mg/L)	3.93
Pb(mg/L)	0.957
Ti(mg/L)	0.522
In(mg/L)	0.46
Zn Mn Cu Ag Al (mg/L)	ND

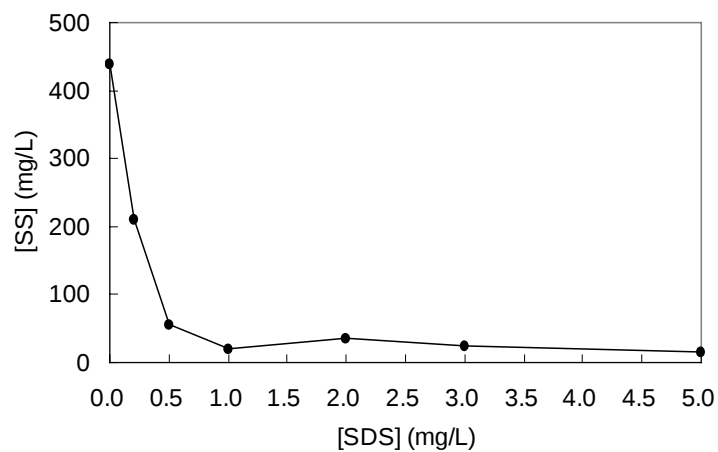


圖 1 SDS 濃度與 SS 殘餘濃度變化圖（電流 = 0.4A，停留時間 5 分鐘）

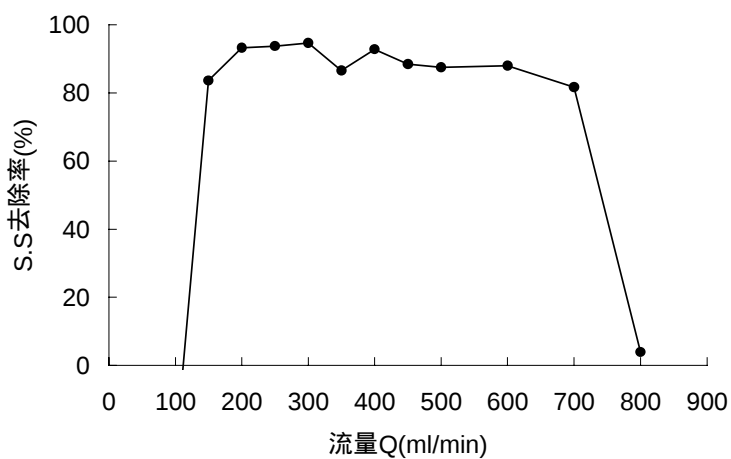


圖 2 連續流系統流量對 SS 去除效果的影響圖

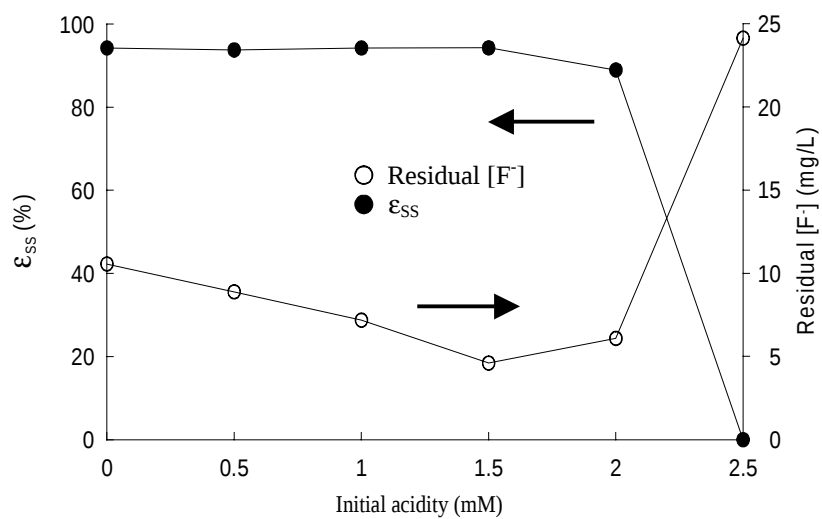


圖 3 酸度對電膠羽浮除系統處理效率影響圖

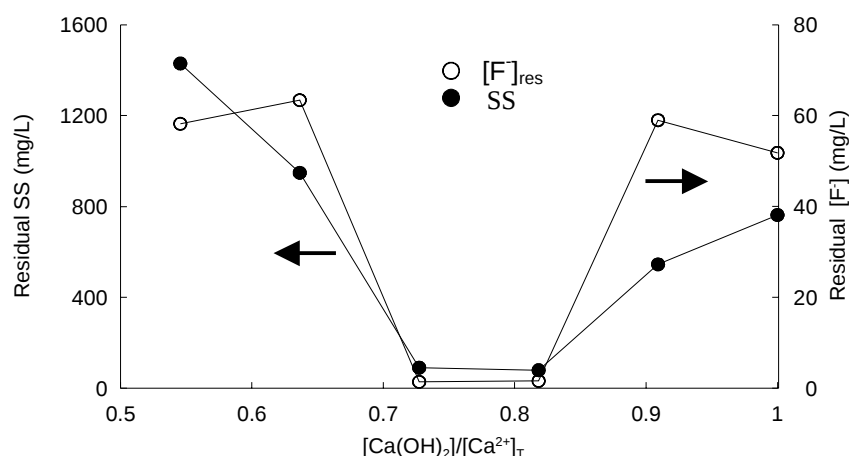


圖 4 鹼度加藥量對電膠羽浮除法處理含氟廢水效率影響圖

參考文獻

- 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 wastewater. *Water Res.*, **19**, 7-23.
- 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.
- Hao O. J. and Huang C. P. (1986) Adsorption Characteristics of fluoride onto hydrous alumina. *J. Environ. Eng.*, **112**, 1054-1069.
- 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.
- Huang C. J. and Liu J. C. (1999) Precipitation flotation of fluoride-containing wastewater from semi-conductor manufacture. *Water Res.*, **33**, 3403-3412.
- 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.
- 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.
- Mameri N., Yeddou A. R., Lounici H., Belhocine D., Grib H. and Bariou B. (1998) Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electro-coagulation

Process Using Bipolar Aluminium Electrode. Water Res., 32, 604-612.

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

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.

Parthasarathy N., Buffle J. and Haerdi W. (1986) Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters. Water Res., 20, 443-448.

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

技術特點說明：

1. 以氟化氫之解離常數與進流水之 pH 值估計鈣鹽沈澱法處理氟系廢水時所需的鹼度及鈣鹽加藥量。
2. 以界面活性劑增加電膠羽浮除法的浮除效果，使氟化鈣顆粒能在短時間內被去除。

可利用之產業及可開發之產品：

本研究的結果可運用於所有需要處理氟系廢水的相關產業，如半導體製造業、玻璃製造業、電鍍業、鋼鐵業及映像管製造業等。

推廣及運用的價值：

本研究的結果可直接運用於處理氟系廢水，由於電膠羽浮除停留時間較短（4min），因此可大幅降低反應槽所需之體積。另外，還有兩點附加價值。

本研究第一特點所得之結果可用於以鈣鹽沈澱法處理氟系廢水時鹼度及鈣鹽加藥量的計算。若能精確計算進流水所需之鹼度及鈣鹽，則可大幅節省加藥成本。

本研究第二特點所得之結果可用於其他電膠羽浮除系統，只要能瞭解廢水中顆粒的電性，就能選用適當的界面活性劑，增強電膠羽系統的浮除效果。