

# 氟系廢水中加鈣去氟之顆粒形成影響因子研究

研究生：黃淑芬

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

現今對於氟系廢水之處理已發展出很多技術，目前國內半導體廠含氟廢水排放流量大且濃度高，其氟離子濃度介於數百至數千 mg/L，濃度變化非常大，其中包含大量硫酸根，主要選擇混凝沉澱法處理較為彈性。因此針對此股廢水探討硫酸根與氟離子共同存在下，藉由實驗瞭解不同條件下顆粒形成和成長之趨勢，以及硫酸根在含氟廢水中扮演的角色。

本研究首先探討在操作 pH 值與鈣氟莫耳比對於殘餘氟離子及鈣離子之影響，再來探討硫酸根與氟離子競爭鈣鹽之關係，了解硫酸根對氟離子去除之影響。此外，對於廢水中所形成之氟化物顆粒，藉由改變不同的 pH 值及鈣鹽加藥量探討其顆粒成長的情況，並針對離子強度作一探討。希望找出有利於顆粒成長較佳的條件，以改善一般在傳統上氟化鈣不易沉澱之困擾。

研究結果顯示，當鈣鹽添加量不足時，pH 值對氟離子去除會有影響，pH 在 6~8 去除率較高；當鈣鹽添加足量時，pH 值對氟離子去除影響不大，就整股廢水之最適添加鈣氟比為 1.0。從粒徑分析結果顯示，鈣氟比增加為 2.0 有助於氟化物顆粒成長速率較快，在 pH 方面 7~8 (偏中性)較有利於大顆粒成長。另外，隨著初始氟離子濃度的提高以及離子強度的增加，顆粒成長速率也較快。在硫酸根部份，結果顯示鈣氟比大於 1 之後其殘餘硫酸根濃度差異不大，維持一定比例且不會受 pH 值影響，從 XRD 和 XPS 分析結果顯示，顆粒物主要晶相為氟化鈣，顆粒主要是由 Ca 和 F 組成，並偵測到微量的 S。

關鍵字：氟化物、鈣鹽沉澱法、硫酸根、顆粒粒徑

# Characteristics of fluoride particles formed in the fluoride-containing wastewater treatment

Student : Sue-Fen Huang

Advisor : Chih-Pin Huang

Institute of Environmental Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

There has been much development of technology for the removal of fluorine in wastewater treatment recently. Semiconductor plants in Taiwan discharge large amounts of wastewater with high concentration of fluorine. The wastewater contains several thousand of fluorine ion and other anionic ions such as the sulfate and phosphate. They are normally treated by coagulation and precipitation. The goal of this study is to investigate the formation process and growth of fluoride under the condition of co-existing with sulfate and fluoride ion. Another goal is to understand the role of sulfate on the removal of fluorine.

The research discusses operating pH and the calcium to fluoride molecular ratio regarding the effect of residual fluoride and calcium concentration. It discusses the competing anions (sulfate and fluoride) by adding calcium salts, and the effect of sulfate on the removal of fluoride. The research discusses the particle growth by changing the pH and the calcium dosage which fluoride particles form in the wastewater. The research also discusses ion strength. The purpose is to attempt to find the condition beneficial to particle growth, trying to improve methods used to precipitate calcium fluoride.

The results show that pH value has influence on fluoride removal when calcium dosages are insufficient. When the pH is 6~8 it has a higher removal rate. When the calcium dosages are sufficient, pH value has little influence on fluoride removal. The optimal molar ratio of calcium to fluoride ( $[Ca^{2+}]/[F^-]$ ) for wastewater is 1.0. Particle size analysis shows when the Ca/F ratio increases to 2.0, it brings fluoride particles to a greater growing rate. A pH of 7~8 is helpful to the growth of larger particles. The growing rate of fluoride particle is also faster with higher initial concentration of fluoride and the increase of ion strength. There is no significant variation of residual sulfate concentration when Ca/F is greater than 1.0. The sulfate concentration is maintained at a constant proportion and is not affected by pH. The XRD and XPS analysis results show that the major crystal of particles is calcium fluoride. Particles are composed of calcium and fluoride with very little sulfur.

Keywords : Fluoride, Calcium precipitation, Sulfate, Particle size

## 致 謝

韶光荏苒，兩年研究所的生涯即將劃上休止符。研究所期間承蒙恩師黃志彬 教授及袁如馨 教授在學術上與待人處事方面的教導，在此致上學生由衷的感謝。論文口試期間要特別感謝李篤中 教授及劉志成 教授給予的指導與建議，使學生的論文能更趨完整。

研究期間非常感謝給予我幫助的人，感謝學長 志麟、文彬、育俊對我的關懷與教導，尤其從志麟學長身上學到除了學問之外做人處事、人際相處的態度與道理，並且適時給予鼓勵與讚美，讓我的 EQ 提升許多，在此致上最誠摯的感激！另外感謝學姊 靖宜適時的給我加油打氣，使我克服困難也能努力向前，學姊的熱情深深感化我的心。此外也感激茂松學長對我的幫助與指教，及惠玲學姊的日常關懷。同學 文善日常的關心扶持以及昭瑩的噓寒問暖，感謝實驗室同學們彼此之間的加油打氣與幫助，讓我倍感溫馨。還要感謝學弟 奕甫平常的搞笑紓解了我的壓力與幫忙提水等瑣事減輕我的負擔，以及靜逸的幽默，讓我半知半解中哈哈大笑；可愛的嘉玲學妹以及高人一等的璧如適時的關心。另外要感謝侯同學 傑耀對於實驗上的勞心幫助，才使我的論文可以完成更順利。

最後我最感激的是我父母多年辛苦的栽培及養育之恩，他們總是給予無限支持、關懷與鼓勵，讓我有勇氣與毅力去完成理想及目標，並給予我很大的自由去做自己想做的事，在此要特別感謝你們，願將一切榮耀獻給你們！

黃淑芬 謹誌

丁亥盛夏 于竹塹

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 氟化物性質與污染危害.....	5
2.1.1 氟化物性質與來源.....	5
2.1.2 氟化物對人體之危害及環境影響.....	6
2.1.3 氫氟酸之應用及傷害急救.....	7
2.2 過飽和與平衡濃度.....	8
2.3 半導體氟系廢水簡介.....	10
2.3.1 半導體含氟廢水來源.....	10
2.3.2 半導體含氟廢水基本性質.....	11
2.3.3 含氟廢水處理系統操作策略.....	14
2.3.3.1 線上氟電極分析儀.....	15
2.3.3.2 線上氯化鈣加藥控制.....	15
2.4 氟化物處理技術.....	17
第三章 研究方法與實驗材料設備.....	27
3.1 研究架構與方法.....	27

3.1.1 研究架構.....	27
3.1.2 實驗方法.....	27
3.2 分析方法.....	30
3.3 實驗材料.....	32
3.4 實驗設備.....	33
第四章 結果與討論.....	37
4.1 廢水水質特性.....	37
4.2 不同 pH 及加藥比之測試.....	39
4.2.1 不同 pH 及加藥比下對殘餘氟濃度、鈣濃度之影響.....	39
4.2.2 不同 pH 及加藥比下對殘餘硫酸根濃度之影響.....	43
4.3 氟化物顆粒形成之粒徑探討.....	46
4.4 氟系廢水顆粒物界達電位之變化.....	57
4.5 硫酸根對殘餘氟濃度去除率之影響.....	59
4.6 氟化物顆粒物種分析.....	62
4.6.1 XRD 分析.....	62
4.6.2 XPS 分析.....	62
4.6.3 SEM & EDS 分析.....	66
第五章 結論與建議.....	69
5.1 結論.....	69
5.2 建議.....	70
參考文獻.....	71

## 圖目錄

圖 2.1 自動採樣器.....	12
圖 2.2 進流氟離子濃度對添加氯化鈣加藥比之趨勢.....	14
圖 3.1 研究架構.....	29
圖 4.1 園區半導體廠含氟廢水流程順序.....	38
圖 4.2 不同鈣氟比對殘餘氟離子濃度之影響.....	39
圖 4.3 不同鈣鹽添加在操作 pH 下對殘餘氟離子濃度之影響.....	40
圖 4.4 不同鈣鹽添加在操作 pH 下對殘餘鈣離子濃度之影響.....	42
圖 4.5 實廠廢水 A 在不同 pH 下及加藥比例之殘餘硫酸根濃度.....	45
圖 4.6 實廠廢水 B 在不同 pH 下及加藥比例之殘餘硫酸根濃度.....	45
圖 4.7(a) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=0.5).....	48
圖 4.7(b) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=1).....	49
圖 4.7(c) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=2).....	49
圖 4.8(a) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=1).....	50
圖 4.8(b) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=2).....	50
圖 4.9(a) 不同鈣鹽添加量之氟化物粒徑分布 ( $[F^-]_0=298$ mg/L).....	53
圖 4.9(b) 不同鈣鹽添加量之氟化物粒徑分布 ( $[F^-]_0=474$ mg/L).....	53
圖 4.9(c) 不同鈣鹽添加量之氟化物粒徑分布 ( $[F^-]_0=535$ mg/L).....	54
圖 4.10(a) 不同氟濃度之氟化物粒徑分布 (Ca/F=0.5).....	54
圖 4.10(b) 不同氟濃度之氟化物粒徑分布 (Ca/F=1.0).....	55
圖 4.10(c) 不同氟濃度之氟化物粒徑分布 (Ca/F=2.0).....	55
圖 4.11(a) 不同離子強度下之顆粒粒徑分布 (Ca/F=0.5).....	56
圖 4.11(b) 不同離子強度下之顆粒粒徑分布 (Ca/F=1.0).....	56
圖 4.12 不同 pH 值下氟化物顆粒在水中之界達電位.....	58
圖 4.13 實廠廢水之氟離子與硫酸根之去除率比較.....	61

圖 4.14 氟化物顆粒之 XRD 圖譜.....	64
圖 4.15 實廠廢水 A 顆粒物之 XPS 圖譜.....	64
圖 4.16 實廠廢水 A 顆粒物之 XPS 圖譜(硫成份) .....	65
圖 4.17 實廠廢水 B 顆粒物之 XPS 圖譜.....	65
圖 4.18 鈣氟比 0.5 之氟化物顆粒表面型態 (a) 50,000 倍率；(b) 顆粒 表面之元素分析圖譜.....	67
圖 4.19 鈣氟比 1.0 之氟化鈣顆粒表面型態 (a) 20,000 倍率；(b) 顆粒 表面之元素分析圖譜.....	68



## 表目錄

表2.1 園區半導體廠氟系廢水混合槽水質資料.....	12
表2.2 園區半導體廠機臺排水水質資料.....	13
表2.3 鋁離子與氟離子配位反應平衡常數.....	20
表2.4 鋁離子與氟離子、氫氧基離子配位平衡常數.....	20
表2.5 各種去氟方法之優缺點比較.....	25
表4.1 科學園區含氟廢水水質分析.....	38

