

第一章 前言

1.1 研究緣起

近年來台灣地區對水資源的需求日漸增加，不僅民生用水需求提高，工業發展帶動國內整體產業經濟起飛，隨著全球不斷的資訊化革命下，對於半導體的需求每日愈增，特別是半導體產業已成為台灣最具全球競爭力之產業。但就高科技產業用水而言，科學工業園區用水量單日就高達數十萬噸，尤其在晶圓製造過程中需要消耗大量超純水，隨著製程技術的進步，晶圓面積的增大、線寬縮小，元件積集度不斷提升等，需要耗用的純水量隨之倍增，其中60~70%的超純水是用於洗滌程序（依據國內經濟部技術處估計，六吋晶圓平均用水量為1 Ton/Wafer，而八吋晶圓為2.5~3 Ton/wafer，若提升至12吋晶圓則用水量將增至7~10 Ton/Wafer），此外製程中所用的化學品藥量也大幅提高，清洗後所排放的廢水也相對增加，都將加重整個實廠處理上的負荷。

現今對於含氟廢水之處理已發展出很多方法，除了傳統上較常採用混凝沉澱法，後來也陸續發展其他技術，像是吸附法、沉澱浮除、離子交換、薄膜法、流體化床等等，可因應不同條件或環境下所選擇的處理方式，都具有很高的處理效率，一般來說在氟離子濃度較高、濃度變化大之情況選擇混凝沉澱法是比較彈性的處理方式，目前國內半導體廠含氟廢水大部分選擇混凝沉澱法處理，先以氯化鈣與氟離子結合形成氟化鈣顆粒後，再以後續混凝沉澱程序將氟化鈣顆粒帶下沉降。現今有些半導體廠也會選擇流體化床方式處理，或是流體化床和混凝沉澱法兩者皆採用的情況。

含氟廢水在半導體製程中來源很多，包括晶圓的洗淨、蝕刻、爐管清洗、Local scrubber洗滌氫氟酸氣等，常見成份包含HF、NH₄F、NaF、Na₂SiF₆。其來源管道非常的複雜，甚至有工廠將少量有機廢液或酸鹼和CMP廢水單獨或一併納入含氟廢水系統中，不僅造成含氟廢水處理時之加藥控制問題，且影響處理水質。一般來說半導體廠內含氟廢水濃度變化很大，濃度高可達數千mg/L，濃度低則數百mg/L，加上水量變動大因素造成處理上難以掌握準確的加藥量，如果能將進流含氟廢水之高、低濃度分流處理，將有助去氟效率提升。含氟廢水pH值約2~5左右，經常伴隨其他酸液如硫酸、磷酸等不同比例之混合廢酸存在，而在處理這些廢水時廢水內其他陰離子將會和氟離子一起競爭鈣鹽，造成鈣鹽被消耗而嚴重影響去氟效率。

混凝沉澱法處理過程中，通常廢水中形成之氟化鈣顆粒因為過於細小故不易沉澱，造成顆粒去除上一大問題，然而實廠含氟廢水因為性質非常複雜，添加鈣鹽後形成之顆粒物會有不同之成長變化，因此，若能找出有助於氟化物顆粒成長的條件，將有利顆粒成長以及後續沉澱效果之提升。

1.2 研究目的

為了尋找廢水中氟化物顆粒成長較佳的條件，本實驗藉由不同的 pH 值及鈣鹽加藥量研究其顆粒成長的情況，同時也針對離子強度條件進行討論。此外，實驗過程中採用的實廠廢水除了氟離子外，還有大量的硫酸根，因此針對本股廢水特性，一併探討硫酸根和氟離子共存下與鈣鹽之間的競爭關係，希望藉由實驗更深入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。





第二章 文獻回顧

2.1 氟化物性質與污染危害

2.1.1 氟化物性質與來源

氟化物占地殼中組成成分 0.1%，順位為第 13 位豐富的元素，特性相當活潑，電負度強，因此在自然界很少以離子或元素狀態存在。一般地下水氟濃度在 2 mg/L 以下，但是在天然情況下氟化物會累積於地下水和土壤中，在美洲西岸水中會有 5 到 15 mg/L。根據世界健康組織(WHO, 1984)規定暖帶地區氟離子小於 1 mg/L，寒冷地區氟離子小於 1.2 mg/L；我國則規定飲用水中氟離子濃度上限為 0.8 mg/L，放流水標準中規定廢水排放時氟濃度上限為 15 mg/L。

飲用水中過量氟離子來源可分為自然存在和人為污染兩類。其中海水之氟離子濃度約 1.4 mg/L，在乾燥地區之氟離子濃度可高達 50 mg/L。在自然界中主要氟化物有氟石、冰晶石、氟磷酸鈣等，火山活動也會釋出一些氫氟酸氣體，因此溫泉也是自然界的氟離子排放源之一。人為污染方面則來自半導體製造業、電線電纜業、玻璃製造業、鋼鐵業、電鍍業、鋁版印刷業、陶瓷業及磷肥、火箭原料、映像管製造、殺蟲劑、氟化合物製造、肥皂、牙膏、電子零件製造業等等，據統計指出，每年含氟污染量在 2,000 噸以上。(Buffle et al., 1985 ; Parthasarathy et al., 1986 ; Huang and Liu, 1999)

2.1.2 氟化物對人體之危害及環境影響

氟對人體是有害的物質，若長期使用過量含氟的飲用水將會引起牙齒及骨骼的氟化物症(Fluorosis)，即氟中毒現象。氟中毒是一種由

於長期攝取含高氟濃度的飲用水引發的慢性疾病，會導致牙齒斑點、軟骨症、韌帶的鈣化，也會引起神經性損害，通常飲用水含氟濃度超過 5~10 mg/L 就會發生疾病。胡(2005)說明了氟中毒出現症狀有氟斑牙和氟骨症兩種，前者牙齒表面會失去光澤、粗糙，有些可能出現黃褐色沉著；後者會有四肢骨骼全身痠痛、全身乏力等症狀，嚴重會有肢體功能障礙、關節變形甚至癱瘓之地步。氟與腫瘤(Tumor)有密切關係，在常見的 16 類惡性腫瘤中有 11 類與飲用水中氟化物成正相關。因此，在世界各國家都謹慎考量規定飲用水氟濃度，台灣方面在飲用水標準規定水中氟離子濃度上限為 0.8 mg/L，當濃度小於 0.5 mg/L 會導致齲齒，大於 1 mg/L 就可能造成氟中毒，因此對於氟化物的攝取一定要控制在適量範圍才能避免危害人體。

在自然環境中氟化物也會被動、植物吸收，間接攝取進入人體，也可由植物葉片吸收經由食物鏈進入人體或動物體內，對於兒童影響比成年人還大，主要會造成成長遲緩，侵蝕牙齒之法瑯質產生黃斑牙，會使若干與代謝有關之酵素系統受抑制，以及改變骨質發展、延遲女性經期等。(行政院環保署，1995)

2.1.3 氫氟酸之應用及傷害

氫氟酸(Hydrogen Fluoride, HF)，自 1931 年開始用於商業量產方面，具有除銹、玻璃蝕刻、石油精鍊、製革、染洗等多種用途。氣態時為強腐蝕性、毒性、非可燃氣體；在溼氣時呈白色煙霧狀，會感覺刺激性及酸性氣味，因此可能會藉由皮膚、眼睛或吸入途徑進入人體而產生毒性。氫氟酸由於其氫離子對氟離子親和力強、解離度較低，所以在稀薄溶液中游離氫離子較少，當接觸到氫氟酸時不會馬上

感到疼痛，因為其對表面組織刺激性較弱，會導致患者沒有明顯症狀而延誤治療良機。^(高偉峰，1999)

針對氫氟酸傷害處理，基本要先除去污染的衣物，並用大量的水沖洗患部至少 30 分鐘。初步處理後使用氟離子結合劑，例如葡萄糖酸鈣或是氧化鎂鈣成份之軟膏，塗抹患部至少 30 分鐘以上，並維持直到疼痛消除 15 分鐘以上才可停止。對於大面積的接觸，在送醫途中要將患部浸泡在含鈣或鎂的溶液或乳膠中。至於口服氫氟酸者，不可以催吐而是給予牛奶、含鈣溶液、鈣片或含鎂胃乳等，以結合氟離子降低傷害。



2.2 過飽和與平衡濃度

過飽和度是晶體成核及成長的驅動力，對於可溶物系常以(2-1)式來定義飽和比(S)。

$$S = S_c = C/C_s \quad (2-1)$$

而可溶物系之相對過飽和度表示如下：

$$= S_c - 1 = C/C_s - 1 \quad (2-2)$$

對於微溶物系而言，溫度對於平衡濃度的影響很小，故一般調整pH值、反應初始濃度來控制過飽和度。但由於微溶系中飽和度不能像可溶系直接測得，因此Nielsen(1984)定義微溶物系之相對過飽和度如下：

$$= (IP/K_{sp})^{1/n} - 1 \quad (2-3)$$

IP：離子積 (ionic product)

K_{sp} ：溶解度積 (solubility product)

n：電荷之總價數，對 A_nB_m，n = +

在電解質的結晶動力學方面，Nielsen(1984)提出基本的成長動力可分為線性、拋物線性和指數型三種，分別對應到吸附、表面螺旋式成長和表面成核之速率決定機制，其中表面成核包括多核成長情況，認為可溶性鹽類之成長一般符合線性速率定律；較難溶解的物質如AgCl、BaSO₄、CaCO₃、CaC₂O₄和Ag₂C₂O₄等大致上符合拋物線性速率定律，即成長速率正比於過飽和度的平方。對於微溶物系，其過飽和範圍較廣，因此涉及的成長機構也較複雜，認為二價氟化鹽的晶體成長是由表面程序控制，當過飽和度較高時適用指數型的速率定律，當過飽和較低時拋物線性速率定律才適用。Parthasarathy *et al.* (1985)

嘗試在過飽和溶液中加入晶種發現可以促進無機物之沉澱，認為在沉澱過程中氟化鈣形成為結核反應。



2.3 半導體含氟廢水簡介

2.3.1 半導體含氟廢水來源

氟系廢水在半導體製程中來源很多，包括晶圓的洗淨、蝕刻、爐管清洗、Local scrubber 洗滌氫氟酸氣等，包括 HF、NH₄F、NaF、Na₂SiF₆ 等，詳細說明如下：(科學園區管理局，2002)

1. 晶片清洗：

通常晶片的清洗是在每一個製程步驟所須之必要程序，去除對象有微粒、有機物、金屬離子等雜質，此外，閘層氧化的微粗糙及自然氧化物的清除亦在洗淨製程的範疇，而氫氟酸主要用來清除金屬微粒和氧化層。

2. 蝕刻 (Etching)：

蝕刻是將材質整面均勻移除或是有圖案的選擇性部份移除的技術，可分為乾式(Dry Etching)和濕式蝕刻(Wet Etching)兩種方式。通常濕式蝕刻較常採用，主要是利用一些化學溶液如硝酸、氫氟酸、磷酸等先將尚未被光阻覆蓋部分給予蝕刻分解後，轉成為可溶於此類的化合物。濕式蝕刻是等向性(Isotropic)的，會有側向的蝕刻而產生切底(Undercut)的現象，導致元件線寬失真。因此，濕式蝕刻逐漸被乾式蝕刻所取代，但是乾式清洗技術仍無法取代濕式清洗程序，除非在製程程序上有重大改革。以下是各股廢水源及其所包含化學物質列示如下：

(1) 去光阻廢液：二甲苯、乙酸乙酯、甲苯、ABS

(2) 晶片清洗廢水：H₂SO₄、H₂O₂、HF、NH₄OH、HCl

- (3) 濕式蝕刻廢水：HF、NH₄F、HNO₃、H₂O₂、HCl、H₂SO₄、HAC、H₃PO₄、HBr、Al、Si
- (4) 洗爐管廢水：HF
- (5) 純水設備再生廢水：NaOH、HCl、H₂O₂
- (6) 濕式洗滌塔廢水：洗滌廢氣所含的污染質。

濕式蝕刻製程可分為二：

(1) Si 的蝕刻



硝酸與矽先反應生成 SiO₂，HF 再溶解 SiO₂

(2) SiO₂ 的蝕刻



需加入緩衝劑 NH₄F，以補充氟離子在溶液中因蝕刻反應的消耗。

2.3.2 半導體含氟廢水基本性質

一般來說半導體廠內含氟廢水濃度變化很大，濃度高可達數千 mg/L，濃度低則數百 mg/L，加上水量變動大因素造成處理上難以掌握準確的加藥量，如果能將高、低濃度分流處理，將有助去氟效率提升。含氟廢水 pH 值約 2~5 左右，經常伴隨其他酸液如硫酸、磷酸等不同比例之混合廢酸存在，而在處理這些廢水時廢水內其他陰離子將會和氟離子一起競爭鈣鹽，造成鈣鹽被消耗以硫酸鈣和磷酸鈣等產生，嚴重影響去氟效率。

針對某半導體廠含氟廢水之機臺排水和混合槽水質分析(如表 2.1)，發現進流含氟廢水濃度變化很大，表 2.2 為園區某半導體廠之機臺採樣，約有 20 部機臺，主要是依據自動採樣器連續 24 小時採樣(如

圖2.1)，間隔為每小時取樣一次，由於機臺排水不連續，因此採水的體積會和流量成正比，最後將24小時採樣的全部體積作充份混合後即為分析需要之水樣，依照此種採樣程序之水樣分析更具有代表性。從機臺排水水質分析來看可知機臺端進流之含氟廢水濃度變化差異大，濃度高可達到數萬mg/L，濃度低則僅有數十mg/L，其中有一、二個機臺排水主要是排放硫酸，其濃度達一千mg/L以上，可知此股含氟廢水中混合一部分為硫酸排放。



圖 2.1 自動採樣器

表2.1 園區半導體廠氟系廢水混合槽水質資料 (謝，2006)

	pH	F ⁻ (mg/L)	conductivity (μ s/cm)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
FW 中間槽-1	1.9	6,454	7,940	20.3	335
FW 中間槽-2	1.8	3,429	7,790	18.5	575
L/S 排水槽-1	3.1	123	198	2.7	0
L/S 排水槽-2	3.1	374	333	0.3	7
再生廢水	11.8	71	4,560	2.7	13
FW 原水槽-1	9.7	334	4,780	24.4	835
FW 原水槽-2	2.8	750	4,010	2.93	475

表2.2 園區半導體廠機臺排水水質資料 (謝，2006)

機台	pH	F ⁻ (mg/L)	conductivity (μ s/cm)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
WBT52	3.5	30	41	0.9	0
WDS51	1.8	10,322	10,890	1.8	21
WED52	2.6	833	872	1.1	1
WFT51	5.3	27,260	37,800	9.9	49
WHZ51	1.5	292	1,518	33.2	1,550
WID51	3.3	684	1,306	3.9	173
WKZ51	2.1	459	277	0.4	14
WKZ71	1.9	275	330	0.2	57
WMS71	3.0	322	644	1.3	40
WMT54	2.7	179	1,756	0.8	18
WOD51	8.7	27	17	0.3	0
WOT51	3.1	486	745	1.8	55
WRM51	2.9	158,026	111,900	2.5	10
WRO51	2.8	74	371	4.7	3
WRP51	2.6	23,921	10,990	2.6	19
WVZ51	1.0	1	51,200	41.2	78,200
WWT54	2.6	388	410	0.3	11

2.3.3 含氟廢水處理系統操作策略

以目前園區的含氟廢水處理流程設計，是由廢水儲槽液位來控制泵浦及系統的起停，以固定的進流流量輸送至處理單元後，再添加鈣鹽去除氟離子，因此廢水在處理系統之停留時間是固定的，氯化鈣加藥控制會根據每個廠有不同設計條件，一般來說當系統入口或出口的氟濃度較高時會增加氯化鈣藥量，當系統入口或出口的氟濃度較低時會減少氯化鈣藥量。

當廢水在處理系統的停留時間一定，在相同鈣鹽加藥比下，高濃度的含氟廢水添加氯化鈣反應，依照勒沙特列原理表示其形成氟化鈣趨勢是比在處理低濃度含氟廢水時大，因此欲達到相同的處理效果時，高氟濃度需要添加之鈣氟比會比低氟濃度為低。圖 2.2 為處理氟離子所對應鈣氟比之趨勢。(謝, 2006)

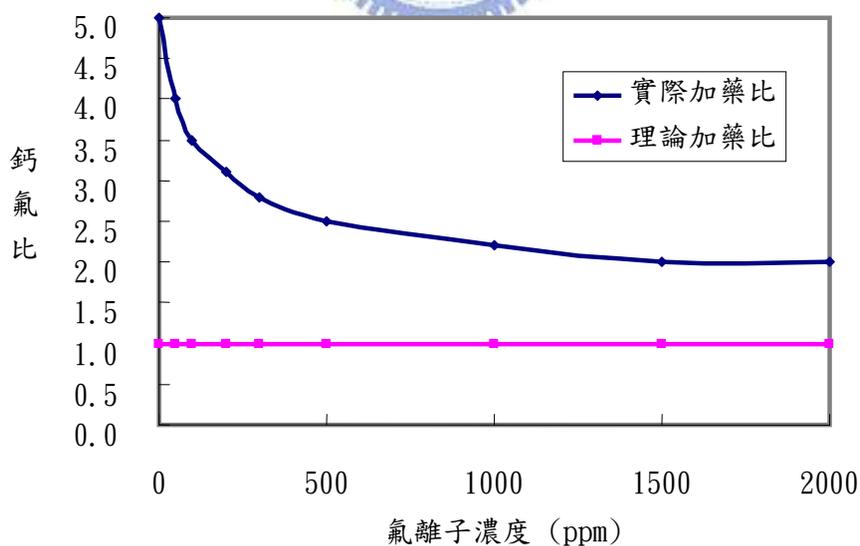


圖 2.2 進流氟離子濃度對添加氯化鈣加藥比之趨勢

2.3.3.1 線上氟電極分析儀

針對園區來說，較舊的半導體廠含氟廢水處理設計時，會將分析進流水的氟離子電極放在第一反應槽廢水入口處，而第一反應槽都會添加氯化鈣以及進行 pH 調整，所以氟離子電極放在第一反應槽常常會有結垢現象而必須更換。一般來說氟離子電極操作必須在規定條件下測定才會準確，就 pH 值之範圍為 5~9，當進流廢水 pH 變化大時，氟離子電極是否能準確分析廢水中氟離子濃度是一大問號。因此，將電極放置於第一反應槽其壽命會很短，而氟離子電極本身非常昂貴且無法準確分析氟離子濃度，所以廠內很少將電極裝設在進流廢水前端。

近年來新設的含氟廢水處理設施，在前端氟離子偵測部分有新的方案，目前各廠採用的方案有二，方案一是將處理系統前端增設一個小型廢水採樣槽，將少量廢水導入小型採樣槽後調整 pH 至 5~9，再以氟離子電極分析濃度，此種作法可避免電極在第一反應槽產生結垢問題，且能控制分析水樣的 pH 值。方案二是使用氟離子分析儀，分析儀會自動添加醋酸緩衝溶液，將 pH 調整至 5~5.5 最佳分析範圍，且儀器會定期清洗或酸洗電極，可延長電極壽命。準確量測氟離子濃度除了可以掌握氯化鈣加藥量，相對來說實廠整體運轉成本也會明顯減少。

2.3.3.2 線上氯化鈣加藥控制

線上氯化鈣加藥控制可分為前饋控制及回饋控制兩種模式^(謝，2006)，(1) 前饋控制是指氟酸廢水在進入反應槽之前同步測得氟離子濃度，藉由氟離子濃度來決定氯化鈣加藥量。(2) 回饋控制是指含氟廢水和氯化鈣反應後測得之氟離子濃度來決定需要再次添加的氯化

鈣藥量，即用來彌補反應中不足的加藥量。

在傳統的含氟廢水系統中，氯化鈣加藥主要是受第三反應槽(即混凝槽)出口的氟離子濃度所控制，當出流的氟濃度升高會增加氯化鈣藥量，反之氟濃度降低則減少氯化鈣藥量，但是這種回饋性加藥控制是非常不精準的，在維持正常排放下是很過量的一種加藥控制模式。倘若採取前饋控制及回饋控制並行方式進行，由前端所監測的氟濃度來控制固定鈣鹽加藥比，而由後端測得之氟濃度來微調鈣鹽加藥比是最佳的加藥策略。



2.4 氟化物處理技術

關於廢水之氟化物處理的方法有許多種，常見的有鈣鹽先固定再凝方式，近年來已陸續發展其他技術，例如吸附法、凝浮除、離子交換、薄膜法、流體化床等等，都具備很高的去除效率，各種去氟方法之優缺點比較整理如表 2.5 所示，現將詳述各種處理技術：

1. 吸附 (Adsorption)：

近年來許多學者利用許多吸附劑處理氟離子，像 Sinha *et al.* (2003)以活性碳作為吸附劑去氟；Mjengera *et al.*(2003)研究在 Tanzania 地區利用 bone-char 填充於管柱中作為基質吸附氟離子，將 12 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下。

Lopez *et al.*(2006)探討氟離子在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{aqueous}$ 表面的吸附，說明當溫度上升時 pH_{pzc} 會下降表示有質子從 Al 表面脫附，此脫附現象符合 Langmuir-type 機制，通常在表面之 OH 基和氟離子之間發生離子交換，因此受到溫度、pH 值以及初始氟濃度等參數影響。當溫度從 10 度 C 上升到 40 度 C 時，由於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面失去質子形成 OH 基會較穩定，故會降低氟的吸附密度。

Liang *et al.*(2006)探討一種含有 2 個 OH 的複合物質 (Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides ，又簡稱為 Mg-Al-CO₃-LDH)，經過不同溫度下鍛燒後對於氟離子去除的影響，發現最佳除氟效率是 pH 控制 6、時間 6 hr，能將初始氟濃度 50 mg/L 降至 1 mg/L，去除率達 98 % 以上。

Sujana *et al.* (1998)探討以鋁污泥作為吸附劑，因其具有高金屬成份，可替代較貴的吸附劑，但具有部分毒性因為含有高酸性且成份複

雜。表面鋁污泥為單層吸附氟離子，最大吸附量在 pH 6，pH 大於 6 以後之吸附量開始下降，這可能是因為 OH⁻開始競爭緣故。其吸收法主要優點是相對沉澱法處理效率較高，可降至 1 mg/L 以下，缺點則是有許多吸附氟離子的藥劑如活性鋁、離子交換、螯合劑等都有使用，可以重複使用不會有污泥產生，但這些吸附劑之容量都比 Al(OH)₃ 差，且費用高、壽命短，故在今日無法廣泛使用。

2. 化學沉澱 (Precipitation)

(1) 鈣鹽沉澱法：

化學沉澱法是利用化學藥劑與溶解性離子作用產生不可溶性之沉澱物，含氟廢水即是利用鈣離子和氟離子產生不可溶性之氟化鈣顆粒而去除。通常添加石灰(Ca(OH)₂)或是氯化鈣(CaCl₂)於含氟廢水中產生氟化鈣沉澱，可降到 10 mg/L 以下，理論上最低極限可降至 2 mg/L，由於達成平衡所需時間很久所以實際上很難達到。在鈣鹽選擇上，由於加入 Ca(OH)₂ 處理後之出流水 pH 值會提高至 11-12，需要另外處理，因此漸漸被氯化鈣取代。

鈣鹽沉澱法主要反應式如下：



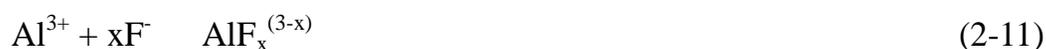
(2) 鋁鹽沉澱法

鋁離子在水中除了會與水分子及氫氧根形成多種水合錯合物外，也會與多種無機、有機陰離子進行配位反應。此外，除了單核配位體外，鋁離子會在水中形成多核聚合物，使其化學性質更加複雜。

在許多鋁離子之水合物種當中，以 Al_{13} 聚合物最受環境學者的重視，除了本身對於植物具有毒性外，主要是由於其帶有高強度之正電荷，會對水中陰離子有極強之吸引力 (Buffle *et al.*, 1985)，更進一步指出 Al_{13} 聚合物對氟離子之反應活性遠大於一般的氫氧化鋁，且兩者間的反應速率亦較一般鋁離子的水合物種還快。

在水中所有無機的陰離子當中，氟離子是除了氫氧基外與鋁離子配位性最強的陰離子 (Nordstrom and May, 1989)。由於氟離子與氫氧基有相同的價數與相似的離子半徑因此其配位反應很相似。Michard (1981) 說明有 Al-F complex 形成如 AlF_3 、 $AlOHF_3^-$ 、 $Al(OH)_2F_2^-$ 等鋁氟複合物存在，當 pH 大於 8 時會以 Al-OH 複合物呈現。Matijevic *et al.* (1985) 研究 $AlF_n^{(3-n)}$ 複合物形成有很大的穩定性，其含水物種之吸附力比不含水時更強，pH 大於 4 之後 Al 會開始水解，並有機會和氟離子配位產生複合物，當 pH 大於 9 之後 Al 會和 OH 基接合，此時就不會與氟結合。

其配位反應及平衡常數可分別由下兩式表示：



$$K_{F,x} = (AlF_x^{(3-x)}) / (Al^{3+})(F^-)$$

文獻中建議之 $K_{F,x}$ 值如表 2.3 所示，總共有 6 種 Al-F complex 呈現，並且可發現氟離子與鋁離子之配位反應平衡常數皆小於氫氧基與鋁離子之配位反應平衡常數，說明在同樣濃度下氟離子無法與氫氧基

競爭鋁離子。Couturier(1986)測出混合配位體之平衡常數如表 2.4 所示，顯示在鋁離子、氟離子以及氫氧基存在下可能有沉澱物存在。盧等人(2000)以鋁鹽作為混凝劑直接去氟，認為離子交換和膠體吸附是主要兩個作用方式，其研究發現氯化鋁中之單體型態比聚合鋁型態更有利於去氟，因此總體除氟效果比 PACl 好。

(3) 鈣鹽加鋁鹽

通常含氟廢水以兩階段處理，首先加入鈣鹽形成氟化鈣沉澱，接著以鋁鹽例如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 去吸附剩下的氟離子。添加鋁鹽主要是作為氟化鈣之聚集劑，同時是氟離子的有效吸附劑。Arata & Taira (2000)將 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附劑以再回收方式迴流重複利用達到污泥減量功效。

表 2.3 鋁離子與氟離子配位反應平衡常數

反應	$K_{F,x}$	$\text{Log}K_{F,x}$
$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow \text{AlF}^{2+}$	$K_{F,1}$	7.0
$\text{Al}^{3+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_2^+$	$K_{F,2}$	12.7
$\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_3$	$K_{F,3}$	16.8
$\text{Al}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_4^-$	$K_{F,4}$	19.4
$\text{Al}^{3+} + 5\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_5^{2-}$	$K_{F,5}$	20.6
$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$	$K_{F,6}$	20.6

參考資料：Nordstrom and May (1989)

表 2.4 鋁離子與氟離子、氫氧基離子配位平衡常數

反應	$\text{Log}K$
$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})\text{F}^+$	6.13
$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$	10.36
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{F}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\text{F}^- + \text{OH}^-$	-3.73

參考資料：Couturier (1986)

3. 電混凝-浮除法 (Electrocoagulation-flotation, ECF)

前面提及鋁鹽可作為吸附劑和混凝劑兩種功用去除氟離子，在電混凝過程中以適量的鋁鹽加入含氟廢水會有下列兩種反應發生：



利用電混凝(EC)方法電流流經鋁電極板時會同時放出 Al^{3+} 和 H_2 ，氟化鈣顆粒可藉由 Al^{3+} 混凝作用以及氫氣浮除達到去除效果，而自由氟離子也能經 Al^{3+} 直接混凝而被去除，此外，電混凝過程中也會產生 OH-F-Al 膠羽來收集氟化鈣顆粒。Hu *et al.* (2005) 研究中另外添加介面活性劑(SDS)會吸附在氟化鈣表面，因為靜電作用關係，因此增加氟化鈣表面疏水性幫助浮除，並認為電混凝去氟效率比混凝高，電混凝處理適合操作 pH 值為 6。

在溫度方面也會有影響，Mameri *et al.* (1997) 研究當溫度從 20 °C 上升到 50 °C 其去氟效率下降，這是因為 Al-F 聚合物發生脫附現象，故高溫下會破壞 Al-F 聚合物。其缺點為當初始酸度超過適當值 SS 去除率會下降很快，因為不能形成穩定的 OH-F-Al 膠羽(其溶解度會漸漸提高)。

4. 沉澱浮除 (Precipitation-flotation)

浮除在廢水處理應用上有離子浮除法、沉澱浮除法以及膠體吸附浮除法。其中沉澱浮除法是加入某種無機物使水中污染物生成低溶解性沉澱物後，再用氣泡將顆粒帶走從水中分離。

Huang & Liu.(1999)和莊(2000)利用沉澱浮除法主要是先形成氟化鈣顆粒後再以氣泡浮除將顆粒去除，並探討硫酸根存在下、離子強

度提高等皆會造成顆粒浮除效果變差，而 SDS 濃度提高將有效改善浮除現象。

5. 離子交換 (Ion exchange)

離子交換法主要為液體和固體之間進行離子之間交換，將廢水中有害離子置換出達到出流水無害之目的，可再生並具有再利用特性。當管柱吸收氟離子的容量達飽和需要規律性的再生程序，隨再生頻率增加相對處理費用也增加，因此不推薦於高氟濃度(大於 10 ppm)的處理。離子交換法的主要缺點為初始安裝費用高，調節管柱再生程序會使整個處理過程中斷。

6. 薄膜法 (Membrane)

RO 薄膜流程是因應近年來飲用水質提升之重要途徑，跟傳統方法比較後者有處理極限的問題。RO 薄膜是利用物理方式施加壓力逆向使水通過半滲透膜，可依照薄膜的大小以及電荷關係阻隔不要的離子。

應用上主要有兩種形式的薄膜可以去除氟離子：奈米過濾薄膜 NF 和逆滲透膜 RO。NF 相對於 RO 操作在較低的壓力下，主要去除較大的溶解性固體物，RO 則以較高壓力下操作並阻隔所有的溶解性固體物。許多學者研究以 RO 薄膜之去除氟效率高達 98 % 以上。

近年來由於水質污染更趨嚴重，飲用水質標準提升，使得薄膜科技日漸取代傳統技術成為水質純化之主力需求。加上科技進步成果，促使薄膜價格降低且吸附容量也提高。

7. 流體化床 (Fluidized bed)

流體化床可用來處理水質軟化，氟磷的去除，重金屬回收等，使

廢棄物再生、污泥體積減量，因此可減少污染問題並降低操作費用。結晶床體(Crystallizer)主要為圓柱狀的容器，填充一部份適當的晶種物質例如濾砂，槽中表面速度維持一定高速使顆粒懸浮在流體化狀態。溶液的過飽和必須控制在一個介穩的區域下去操作，由於過飽和通常是不穩定狀態。少數溶解性鹽類的成長速率會和溶液特性有相關，如離子強度、pH 值、活性比等。

Aldaco *et al.* (2005)探討過飽和以及再迴流情況之下控制去氟之效果，發現高過飽和下會降低氟去除率因為形成小顆粒，水中反應槽會有二次成核現象，因此為了減少小顆粒形成控制過飽和顯得非常重要。

Tai *et al.* (2006)研究出結晶成長速率主要決定於氟離子的消耗速率。在晶種方面，添加氟化鈣為晶種之結晶成長率會比細砂為晶種更好，另外隨著添加晶種顆粒較大其成長速率也增加，並且證明廢水中雜質並不會影響反應速率階級。

Aldaco *et al.* (2006)研究在流體化床反應槽中氟離子在表面細砂產生結晶去除，處理過程可達 80 % 去除率且氟化鈣含量大於 97 %，然而過飽和會影響一次結核機制，導致小顆粒形成降低回覆效率。

8. 碳酸鈣處理 (CaCO₃)

Yang *et al.* (1999)以碳酸鈣填充固定床處理含氟廢水其濃度介於 25~3000 ppm 範圍，研究顯示出流氟濃度主要決定於出流水鈣濃度，即兩者之間有密切關係和溶解度積關係類似。其處理過程會受硫酸根有某程度影響，而磷酸根則是明顯抑制處理效果。在溫度方面認為低溫下處理產生之出流氟濃度較高。利用碳酸鈣處理氟離子其主要反應如下：



氟離子取代碳酸根和鈣作用，氟離子電極可以測到 $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-F}$ 物種。

Reardon & Wang (2000)其反應槽在第一管柱功用是將 CaCO_3 溶解釋出 Ca^{2+} ，以增加 Ca^{2+} 活性和氟離子作用生成 CaF_2 沉澱；接著在第二管柱時負責將溶解的 CaCO_3 再次沉澱下來供重複使用。這個方法處理原始廢水氟濃度 109 mg/L 降低到 4 mg/L 以下，進入整個反應槽停留時間為 2 hr。進入 35 分後氟濃度已從 109 mg/L 降到 8 mg/L；主要優點為不需要一直添加藥劑。

前人研究認為氟離子在 CaCO_3 溶液中去除機制是沉澱反應，後來 Fan *et al.* (2003)發表一篇期刊認為氟離子吸附在 CaCO_3 上有此種現象產生。Turner *et al.* (2005)以不同 pH 值下探討在已知的沉澱發生情況下吸附作用存在的證據。探討石灰石去除氟現象，利用精密科技例如 AFM、XPS 和界達電位等，確定有沉澱反應之外，還有氟離子吸附現象發生，研究顯示氟離子吸附在 CaCO_3 表面，而氟化鈣沉澱則發生在 CaCO_3 邊緣，且在此處測到的鈣離子濃度最高。

9. 生物

Cox.(1999)提出氟化物對於細菌作用有一新機制，氟對鏈球菌具有殺傷力，使細菌無法在細胞表面結合 glucan-binding lectin (GBLs)，達到抗菌、抗蛀牙效果。

表 2.5 各種去氟方法之優缺點比較 (本研究整合而成)

方法	優點	缺點
吸附法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 處理費用符合經濟 2. 去氟效率高達 90 % 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 操作受 pH 值影響，適用範圍 5-6 2. 其他陰離子存在下會造成吸附競爭 3. 吸附容量低且不完善，並需要先經過前處理 4. 每經一段時間需再生，且每次再生後吸附氟效率減少
離子交換	<ol style="list-style-type: none"> 1. 保留水質原來味道及色度 2. 去氟效率高達 90-95 % 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 其他陰離子存在下會降低去除效率 2. 樹脂再生會導致氟濃縮液廢棄物，需要再加以處理才能丟棄 3. 樹脂、前處理以維持出流水 pH 值、再生等費用高 4. 出流水 pH 很低且含有大量的 Cl⁻
混凝沉澱	<ol style="list-style-type: none"> 1. 處理彈性大，處理迅速 2. 去除效率高 3. 適用高濃度含氟廢水處理 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 花費過多藥品，污泥含水量過高 2. 處理過程只有 18-33 % 為沉澱物 3. 廢水水質會隨時間變動、隨季節變動 4. 污泥後續乾燥需大量空間
薄膜法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 操作 pH 值範圍廣 2. 不會受其他離子干擾 3. 可確保一定之水質 4. 去氟效率相當高 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 會去除一些成長所需之微量元素 2. 比較其他方法費用相對較高 3. 耗用大量水成為鹽水 4. 出流水質偏酸需要再調整 pH
流體化床	<ol style="list-style-type: none"> 1. 污泥含水率低且氟化鈣含量很高 2. 廢棄物可減量、資源化 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 過飽和會影響一次結核機制，導致小顆粒形成降低回覆效率



第三章 研究方法與實驗材料設備

3.1 研究架構與方法

3.1.1 研究架構

本研究主要目的是利用傳統混凝沉澱方法，添加鈣鹽前處理與含氟廢水中氟離子結合形成氟化物顆粒後再給予沉澱，本實驗主軸放在前段鈣鹽處理部份，因此針對廢水中所形成之氟化物顆粒進行一系列之探討，詳細的研究架構如圖 3.1 所示。

首先，先研究實廠廢水在基本操作 pH 與鈣氟莫耳比對於殘餘氟離子及鈣離子之影響，再來是探討硫酸根在廢水中與氟離子競爭鈣鹽之關係。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。

3.1.2 實驗方法

實驗主題一共分四個部份，如同研究架構所示，依序為(1)含氟廢水水質分析 (2)鈣鹽加藥混凝實驗 (3)氟化物顆粒特性探討 (4)顆粒組成分析。

第一部份主要採取半導體實廠廢水作為廢水來源，由於實驗會改變不同 pH 值，在溶液經過加藥過程其 pH 值會下降，因此在一開始加藥前必須將溶液 pH 值先提高，以期加藥反應後 pH 值降到所需要的 pH 範圍，稱為最終 pH 值(Final pH, pH_f)。

在鈣鹽加藥實驗部份，分別以少量、足量以及過量鈣鹽加藥條件下，並調整 pH 值範圍在 4~9 之間進行操作，選擇適合氟化物成長的條件，轉速 60 rpm 混合 20 分鐘，待攪拌時間完成後立即進行顆粒粒徑分析以及界達電位量測。待沉澱一段時間達到固液分離，將上澄液以 0.2 μm 濾膜過濾(由於廢水中部分形成之氟化物顆粒小於 0.45 μm ，因此用 0.2 μm 濾膜過濾較完善)，分析濾液之鈣離子、氟離子和硫酸根濃度。

在顆粒組成分析部分，將實驗完成之下層顆粒物和上層懸浮態顆粒物分別以重力沉降法收集後，經過冷凍乾燥形成固體樣品，經由 X 射線粉末繞射分析儀和 X 射線光電子能譜分析，以了解顆粒物本身之結晶型態，以及顆粒物表面之元素組成和化學狀態，幫助確認顆粒物質組成之情況。



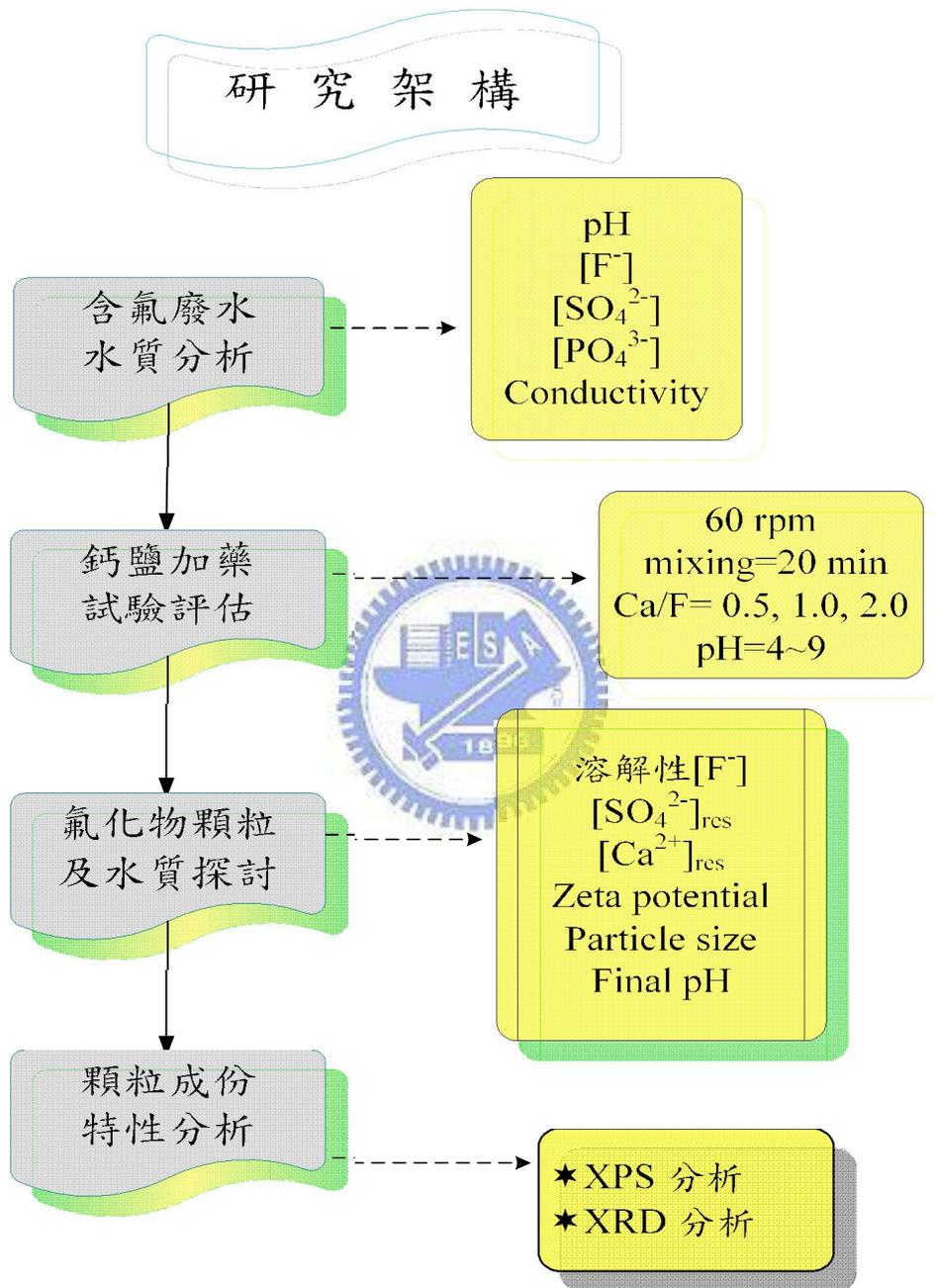


圖 3.1 研究架構

3.2 分析方法

實驗過程所要分析的水質項目包含有 pH、氟離子、導電度、硫酸根、磷酸根等。現將各分析方法介紹如下：

(1) pH值：電極法 (NIEA W424.50A)

(2) 氟離子分析方法：

實驗室採用環檢所公告之「水中氟鹽檢測方法(氟選擇性電極法)，NIEA W413.52A」去偵測氟離子濃度，由於氟電極長期接觸酸性溶液下會加速損耗電極壽命，因此電極應該要定期做保養維護的動作，通常電極的使用期限約一年左右，針對電極部份更需要週期性校正電極，以維持氟電極之準確性。另外搭配陰離子層析法(IC)測量氟離子，作為確認電極量測值之參考依據。

(3) 鈣離子分析方法：電極法

(4) 導電度：導電度計法 (NIEA W203.51B)

導電度是用來測定水體中電解質含量的多寡，原理為將電流通過 1 cm^2 截面積，長 1 cm 之液柱時電阻之倒數。在每次測定前必須先以 0.01 N 之標準氯化鉀溶液校正之，再以去離子水將電極洗淨後進行測量，單位為 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

(5) 硫酸根分析方法：濁度法 (NIEA W430.51C)

將水樣加入緩衝溶液後，再加入氯化鋇(BaCl_2)使其生成懸浮態硫酸鋇沉澱，以分光光度計於 420 nm 測量吸光度並由檢量線定量之。

緩衝溶液：溶解 30 g 氯化鎂 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 5 g 醋酸鈉 ($\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、 1.0 g 硝酸鉀 (KNO_3) 及 20 ml 醋酸 (CH_3COOH) 於約 500 ml 蒸餾水中，並稀釋至 1 L 。

(6) 磷酸根分析方法：分光光度計法 (NIEA W427.52B)

水樣以硫酸、過硫酸鹽消化處理，使其中之磷轉變為正磷酸鹽之型式存在後，再加入鉬酸銨、酒石酸銻鉀，使其與正磷酸鹽作用生成一雜多酸-磷鉬酸(phosphomolybdic acid)，經維生素丙還原為藍色複合物鉬藍(molybdenum blue)，以分光光度計於波長 880 nm 處測定吸光度定量之。水樣如果未經消化處理，所測得僅為正磷酸鹽之含量。



3.3 實驗材料

(1) 氯化鈣溶液

將固體氯化鈣溶在純水中調配成 37 % 的濃度，在實驗中以 37 % 液態氯化鈣溶液做為固定氟離子之來源，Panreac。

(2) 氟離子標準液

氟標準液濃度 100 mg/L，用於校正氟電極，Merck，99 %。

(3) 離子強度調節緩衝劑 (TISAB)

取約 500 ml 的試劑水加入 57 ml 的冰醋酸、58 g 氯化鈉以及 4 g 的 1,2-環己烯二胺四醋酸(1,2-Cyclohexyl enediaminetetracetic acid 簡稱 CDTA)，溶解攪拌後緩慢加入 6 N 的氫氧化鈉，調到 pH 值為 3.5~5.5，最後倒入 1 L 量瓶內定量至 1 L。

(4) pH 調整溶液

實驗過程中用 0.1 N 和 3 N 的 HCl 及 0.1 N 和 3 N 的 NaOH 溶液來調整反應槽中水樣的 pH 值至所需要之範圍內。

(5) 鈣離子標準液

鈣標準液 1000 mg/L，配製鈣電極檢量線之用，Merck，99 %。

(6) 鈣電極緩衝液 (ISAB)

主要作為鈣電極量測時調整溶液中鈣離子，避免干擾。

(7) 氟化鈉

在實驗中用來調配所需氟離子濃度，Merck，99%。

(8) 硫酸鈉

在實驗中用來配製硫酸根濃度，Merck，99%。

(9) 氯化鈉

作為配製水中離子強度之用，Merck，99%。

3.4 實驗設備

(1) 濁度計

使用HACH型號RATIO/XR。有三個channel可適用於0.2~2000 NTU 濁度範圍的監測。

(2) 導電度計 (conductivity meter)

使用WTW公司製造型號為Multi Level 1之儀器，可同時測導電度與pH。

(3) 瓶杯試驗機 (Jar tester)

使用Phipps & Bird 型號PB-700之瓶杯試驗機，最大的轉速為300 rpm，最小轉速為20 rpm，漿板長為7.6 cm寬1.7 cm 之單片長方形，每批次可以同時操作六個水樣，每批次實驗採用1L的塑膠燒杯。

(4) 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀 (Zetasizer nano series)

為英國Malvern公司製造、型號為Zetasizer nano ZS的顆粒粒徑/界達電位及分子量量測儀。主要用來測量水樣中顆粒的界達電位值及粒徑分佈情形，此量測儀適用於顆粒濃度較低的水樣，可偵測的粒徑範圍為0.6 nm~6 μm，而界達電位所能分析的粒徑範圍為3 nm~10 μm。

(5) 分光光度計 (UV-VIS spectrophotometer)

使用HITACHI公司生產、型號U-3010的UV-VIS分光光度計，將波長設定420 nm，用來測定SO₄²⁻的濃度。

(6) 桌上型氟離子電極測定計

為HACH/U.S.A公司生產、型號SENSION 4的儀器，可接氟離子電極(model 51928)，另外具有量測pH值的功能。實驗室採用之氟離子電極為複合電極，形式為crystal membrane，最高濃度可偵測19900 mg/L，最低濃度可偵測到0.02 mg/L，水樣在偵測氟離子之前須先將水樣pH值調整在5~9範圍進行量測才準確。

(7) 顆粒粒徑分析儀

Mastersizer 2000為Malvern公司生產，其原理為利用氬氬紅光雷射配合藍光雷射射穿過一組反傅立葉鏡頭，再透過樣品粒子，經過多角度偵測器量測出粒徑分佈範圍，其最大特色是利用此法將量測範圍向下延伸至0.02 μm ，最高可達2000 μm 。

(8) IC (DIO NEX-DX-120)

離子層析法是指用離子交換樹脂分離和決定離子而有效的方法，在實驗中用來分析氟離子。經轉換後之待測陰離子會流經電導度偵測器，可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

(9) pH meter

使用HACH/U.S.A公司製造，型號51935-88之pH計。

(10) 鈣離子電極

使用SENTEK/England公司製造之鈣電極。

(11) 濾紙

為MFS公司生產的混合醋酸纖維薄膜，其直徑為47 mm，孔隙大小有兩種，分別為0.45 μm 和0.2 μm ，用來收集顆粒以及過濾上澄液。

(12) X 射線粉末繞射分析儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRD)

將樣品經過冷凍乾燥後處理過後進行 X-ray 粉末繞射分析，是一種鑑定物質結晶型態的方法，可以測量粉末及多晶材料之型態。由光譜上的繞射角，根據布拉格繞射原理，算出結晶中所有組面的垂直距離，另外，結晶上各面原子密度不同，則各面繞射時的強度也不同，因此由粉末繞射光譜中，經由光譜線的強弱和位置，就可以鑑定某一結晶物質的存在。若樣品是很多種結晶性物質的混合物，各成分的繞射光譜均可觀察的到。在應用上主要有二種功能：

- a. 判別結晶物質中原子的間隔與排列，對金屬、高分子物質和其他固體物理性質有更清晰的了解。
- b. 定性鑑定結晶化合物：因為每種物質的 X-射線繞射線都很特別，如果一未知樣品的繞射線與已知標準樣品相符，就可認定它們化學成分上相同。

(13) X 射線光電子能譜 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

主要是利用能量較低的 X 射線源作為激發源，透過分析樣品發射出來的具有特徵能量的電子，實現分析樣品化學成分目的的一種表面分析技術。不僅電子可以用來激發原子的內層電子，能量足夠高的光子也可以作為激發源，透過光電效應產生出具有一定能量的光電子。XPS 技術目前已廣泛地應用在表面科學和材料科學，主要用於分析表面元素組成和化學狀態，以及分子的電子架構，其能量範圍是 100 eV~10 keV。

(14) 掃描式電子顯微鏡分析 & X 射線能量散佈分析儀

(Scanning Electronic Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer, SEM & EDS)

掃描式電子顯微鏡分析原理是電子束集中在薄膜樣品的某一小

塊面積上，然後利用一組偏向線圈，使電子束的集中點緩慢移動而照遍整個樣品。凡是被電子束照射的部份，就會在陰極射線管上被放大而且顯示出來，因此將薄膜樣品所放出的電子加以收集並加強後，使其電流通過掃描線圈，再通過陰極射線管上的偏向線圈，就可以用來調整陰極射線管上的明亮點。簡單來說，其成像原理即是利用一束具有 5~30 KV 之電子束掃描試片表面，並將表面產生的訊號加以收集經過放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管，顯示試片圖形之影像。利用 SEM 時由於其樣品本身不具有導電性，需要電鍍上一層金來作為導電層，採用捷克 Vega©公司的 Tescan-51316LS 來觀測薄膜表面之微觀型態。

電子顯微技術中，電子束的放射會激發第二層電子，也就是所謂的歐傑電子(Auger electrons)，因此理論上定性的 X-光照射，同樣可以用來分析在 SEM 照片上觀察到的樣品相關特性。X 射線能量散佈分析儀(EDS)則是利用 SEM 觀測技術時所打出的 X 光射線電子束來撞擊薄膜樣品後，使各不同源子層的光電子被激發出來，再根據被激發出來的電子強度高低，顯示出一能量散佈圖譜。定性分析元素是尋求波峰所對應的元素，以軟體搜尋比較，必須完全符合元素中所該存有的峰值。EDS 除了定性之外，亦能做到半定量的技術，在實驗中於 SEM 觀察時同步進行 EDS 分析，可以了解氟化物顆粒形成之表面型態以及成長特性。

第四章 結果與討論

4.1 廢水水質特性

含氟廢水主要來自科學園區內某一半導體廠，該廠含氟廢水進流水包含了製程廢水、再生廢水、local scrubber 排水、center scrubber 排水等，其中以 local scrubber 排水之廢水水量占最大比例。半導體廠之含氟廢水濃度變化很大，表 4-1 為四次採樣之水質分析資料，可以看出廢水主要呈酸性，有時會因為其他製程排放鹼性廢水而拉高 pH 值，廢水氟濃度約在 300~1500 mg/L 不等，導電度約 4 ms/cm，其中參雜大量硫酸根，範圍約在 500~1200 mg/L，以及少許的磷酸根，水中硫酸根含量有時會比氟離子還高，因此針對硫酸根需要作一探討。

關於原水槽之廢水主要是由機臺端排放廢水收集至中間槽，再和其他管道廢水例如洗滌塔排水槽(local scrubber, L/S)、再生廢水一同匯入到原水槽中，詳細流程可參考圖 4.1，因此中間槽的含氟濃度相當高、濃度變化較劇烈，經由其他不同性質廢水一起排入進到原水槽後，在原水槽偵測到的濃度變化較平緩。

此股廢水匯合機臺排放水及其他製程排水，主要是添加氫氟酸和硫酸及大量超純水清洗晶圓，因此廢水性質相當複雜且離子強度很高，針對半導體廠之含氟廢水，每天排放之廢水水量相當大且氟濃度變化很大，通常半導體廠採用鈣鹽前處理形成氟化鈣顆粒後再進行混凝沉澱程序，首當其要是將出流水氟離子降低至 15 mg/L，即符合放流水標準再行排放，但是由於有一部分顆粒很小在水中不易沉澱，即使透過氟離子電極測量也是得到離子性氟濃度的資料，對於那些細小的顆粒性氟化物透過電極並無法測得，當排放後匯入酸鹼廢水時，又

會因為廢水水質過酸而使小顆粒懸浮性顆粒物再度溶解，造成後續處理時氟離子濃度又升高之情況。表 4.1 為在四次不同時間下原水槽水樣之水質資料，雖然得到的分析數據有些差異，但其導電度、磷酸根、硫酸根等濃度變化仍然屬於同一等級範圍。



表 4.1 科學園區含氟廢水水質分析

	pH	F ⁻ (mg/L)	conductivity (μ s/cm)	PO ³⁻ (mg/L)	SO ²⁻ (mg/L)
FW原水槽(1)	2.8	1,500	4,010	2.9	475
FW原水槽(2)	3.2	750	4,680	12.0	675
FW原水槽(3)	3.0	535	4,790	5.9	1,175
FW原水槽(4)	9.7	234	4,780	24.4	835

4.2 不同 pH 及加藥比之測試

4.2.1 不同 pH 及加藥比下對殘餘氟濃度、鈣濃度之影響

針對含氟廢水在傳統上是採用鈣鹽加藥，使之形成氟化鈣顆粒物再進一步將顆粒去除。因此我們深入探討在不同加藥比下處理之效果，在鈣鹽添加量方面是以 Ca/F 表示，代表鈣離子和氟離子之莫耳比。

由圖 4.2 可看出當 Ca/F 為 0.5 時，殘餘氟濃度都在 100 mg/L 以上，和理論上去除氟離子所需鈣鹽添加莫耳比 0.5 不符合。這可能是因為實廠廢水性質複雜，且含有其他陰離子，造成鈣鹽不夠完全與氟離子作用。當 Ca/F 為 1.0，殘餘氟濃度已降到 15 mg/L 以下，隨著 Ca/F 持續增加至 1.5 和 1.8，殘餘氟離子之降低曲線漸平緩無明顯變化。

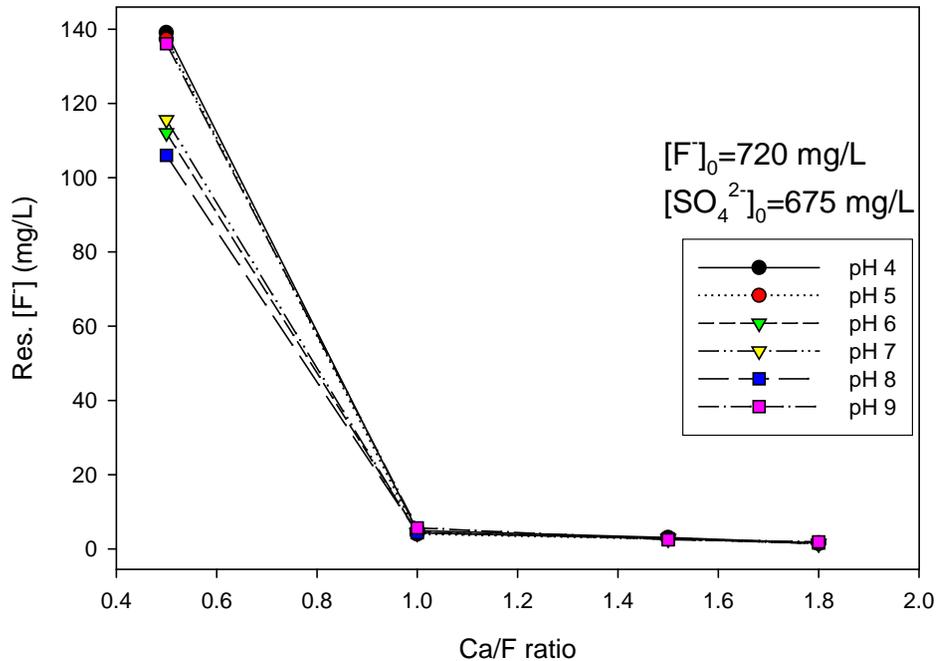


圖 4.2 不同鈣氟比對殘餘氟離子濃度之影響

就操作 pH 來看(圖 4.3)，當 Ca/F 為 0.5(不足量)時，發現 pH 在 6~8 之殘餘氟濃度較低，說明 pH 在中性時氟離子與鈣鹽結合情況較好；當操作 pH 在 9 其殘餘氟濃度又上升，這是因為 pH 在偏鹼性環境下 OH 較高，會與鈣離子作用形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，因而殘餘氟離子濃度又逐漸偏高。因此，處理含氟廢水之操作 pH 範圍 6~8 較為適宜。隨著 Ca/F 持續增加至 1.0 之後，看出殘餘氟離子已降低至 15 mg/L 以下，鈣鹽持續增加對殘餘氟濃度降低幅度很微小，而此時 pH 之影響相對不重要。

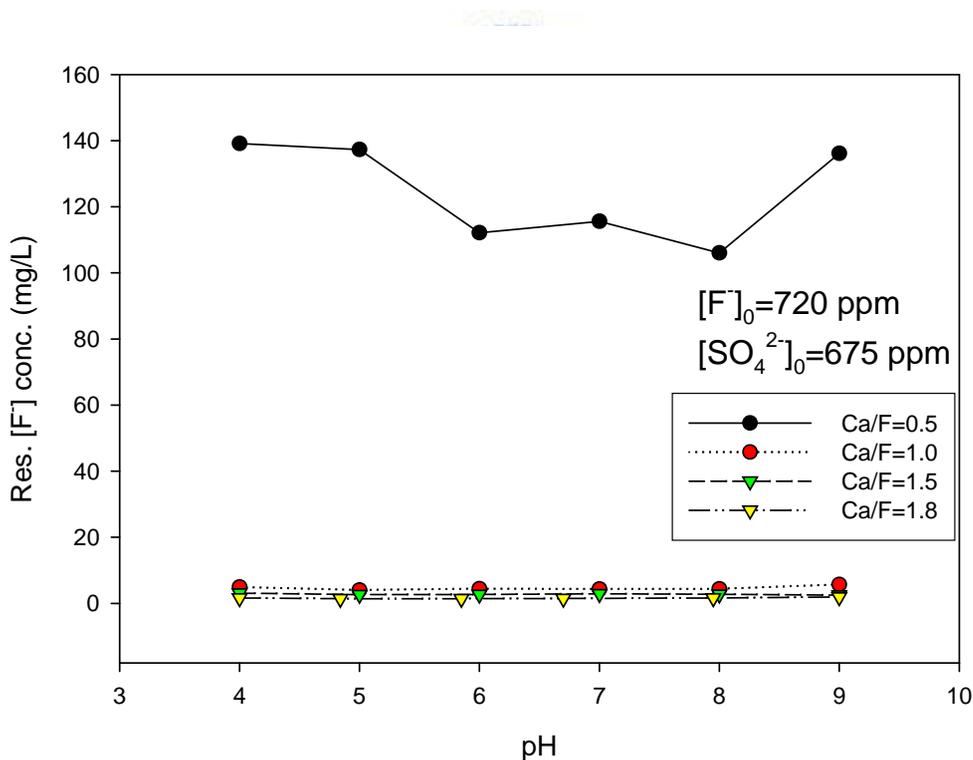


圖 4.3 不同鈣鹽添加在操作 pH 下對殘餘氟離子濃度之影響

Huang and Liu.(1999)研究認為當 pH 小於 5 時氟化鈣溶解度上升，且氟離子會水解形成 HF，因此造成氟濃度漸升情況。從實驗結果得知 pH 值控制在 5 以上氟化鈣形成情況較佳，因為在酸性條件下氟離子容易與氫離子形成 HF，由於氫鍵結合力較大所以不容易與鈣離子結合。

Tai *et al.* (2006)以流體化床研究氟化鈣成長結晶之動力學，發現隨鈣鹽增加會造成其相對過飽和度增加，而 pH 值改變卻沒有影響。從實驗結果看出當鈣氟比大於 1 時，即鈣鹽添加足量後，大量氟離子會和鈣離子形成氟化鈣固體顆粒，而 pH 值改變並不會影響反應的情況，所以鈣鹽增加後使得操作 pH 值改變對其顆粒形成影響不大，並可知道在顆粒形成過程中控制鈣鹽加藥量比控制 pH 值更重要。

圖 4.4 所示為不同操作 pH 值下殘餘鈣離子濃度，當 Ca/F 在 0.5 時殘餘鈣濃度幾乎為零，代表添加之鈣鹽幾乎被耗用完；當添加比例為 1.0 時，殘餘鈣濃度約剩 700~800 mg/L，比較殘餘氟濃度來看，可知氟濃度降低至 15 mg/L 以下，達到去除效果；當 Ca/F 繼續添加至 1.5 和 1.8 時，殘餘氟濃度已無明顯降低，反之剩下的鈣濃度卻增加，即成為無效用的鈣，並不會和其他陰離子作用，且從圖中得知殘餘鈣濃度並不隨 pH 值變化影響，意即 pH 值改變並不會影響鈣離子反應的情況。因此，對於氟離子之去除添加 Ca/F 為 1 即可。

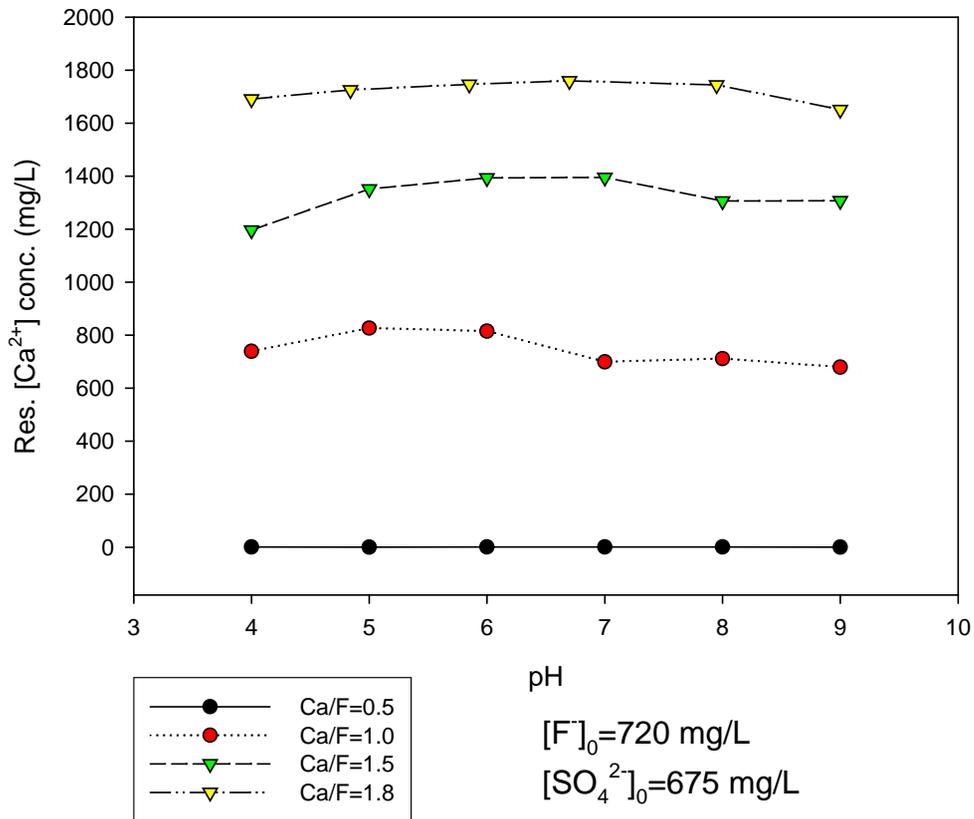


圖 4.4 不同鈣鹽添加在操作 pH 下對殘餘鈣離子濃度之影響

4.2.2 不同 pH 及加藥比下對殘餘硫酸根濃度之影響

由實驗過程中可以發現影響氟離子去除因素有鈣鹽加藥量以及操作 pH 值，從 4.2.1 節所述當 Ca/F 在 1 以上有很好去除率，但是與理論值 0.5 有些差異，推測廢水中其他陰離子會造成干擾而影響氟離子去除率，在此部份則進行不同操作 pH 值及鈣鹽加藥量對於硫酸根去除之影響。

圖 4.5 為廢水 A 其初始濃度為 675 mg/L，得知 Ca/F 在 0.5 時整體之殘餘硫酸根濃度降低至 500 mg/L 左右，代表有少量鈣離子與之作用，同時殘餘氟濃度也偏高；比較 Ca/F 增加至 1.0 其殘餘硫酸根濃度有再下降；當 Ca/F 大於 1 之後殘餘硫酸根下降趨勢平緩，其中 Ca/F 在 1.8 之殘餘硫酸根濃度平均較 1.5 稍微偏高，但就整體趨勢來看殘餘硫酸根濃度變化不大。另外，觀察不同 pH 值變化下硫酸根濃度變化似乎也不大，代表 pH 值改變對硫酸根參與反應沒有太大影響。比較另一股廢水 B 其硫酸根初始濃度為 1175 mg/L，在不同 pH 下加藥後殘餘硫酸根之情形(圖 4.6)，同樣地可看出當 Ca/F 為 0.5 時殘餘硫酸根濃度相對較高，Ca/F 增加至 1.0 和 2.0 之殘餘硫酸根濃度差異不大，顯示和廢水 A 有相似的結果。由於廢水中氟離子和硫酸根同時存在下，勢必會一起競爭鈣離子，根據文獻指出氟離子與金屬之鍵結力比硫酸根與金屬之鍵結力更強，因此加入鈣鹽後會先與氟離子反應，少量鈣鹽會與硫酸根反應。當 Ca/F 增加至 1 之後，大量氟離子已與鈣離子結合成氟化鈣顆粒，從結果得知殘餘鈣離子濃度很多卻沒有和硫酸根作用，因此認為當鈣鹽持續增加時，硫酸根與鈣離子之間只有一定的量參與作用而不是繼續作用，根據此結果推測原因有兩種，第一種可能和溶解度積有關，溶液中形成硫酸鈣固體後會需要一段時間達到平衡，因此沉澱作用會呈飽和狀態不再繼續作用，導致

殘餘硫酸根濃度沒有持續下降。第二種可能為溶液中主要先形成氟化鈣顆粒後，硫酸根則吸附在氟化鈣顆粒表面，由於廢水之氟離子濃度一定，當鈣鹽添加過量後，形成氟化鈣顆粒總量會一定而不再增加，因此硫酸根吸附在顆粒表面之量也會接近，所以 Ca/F 增加後殘餘硫酸根濃度沒有降低。從實驗結果來看，鈣鹽添加足量時，殘餘硫酸根濃度約 450 mg/L，相對其殘餘鈣濃度約 1600 mg/L，計算兩者之溶解度積約 1.87×10^{-5} ，和理論值 CaSO_4 之溶解度積 4.93×10^{-5} 結果相近，說明有硫酸鈣沉澱反應發生，因此硫酸根濃度減少主要是因為產生硫酸鈣沉澱物。

Hao *et al.* (1986)描述隨著硫酸根和其他陰離子的增加，由於陰離子對鋁有較強的親和力所以會減少鋁離子對氟的吸附量，即競爭效應會導致氟去除率下降。Hu *et al.* (2003)研究以電混凝法去除氟離子，在 F 和 Cl^- 或 NO_3^- 離子共同存在下，除氟效率約為 80-90%；在 F (25 mg/L) 和 SO_4^{2-} (10 mg/L) 共同存在下除氟效率只有 20-60%，顯示 Cl^- 或 NO_3^- 對除氟影響不大，而 SO_4^{2-} 對除氟效率有很大影響。並針對陰離子對金屬離子的親和力作一排序為 $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ，因此 SO_4^{2-} 是較有可能取代 F 和金屬離子配位。由本實驗結果顯示當鈣氟比為 0.5 時硫酸根對於氟離子去除率確實有影響，因為在少量鈣鹽添加之下陰離子之間有競爭關係，導致氟離子去除率差；當鈣氟比達 1.0 以上殘餘氟離子濃度已降低至 15 mg/L 以下，因此硫酸根影響不大。

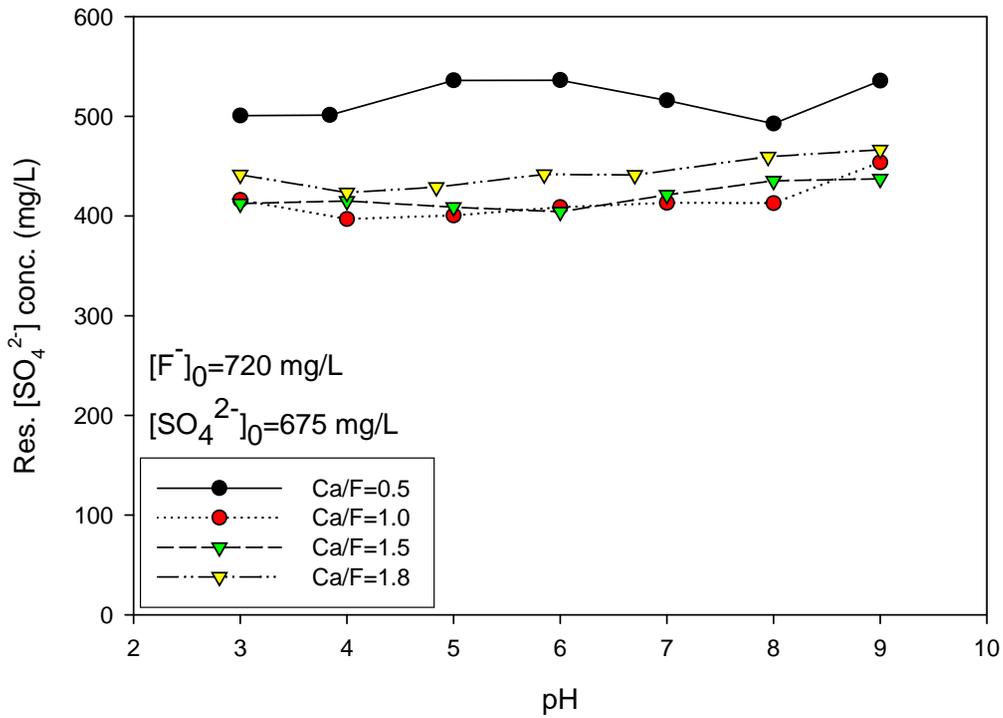


圖 4.5 實廠廢水 A 在不同 pH 下及加藥比例之殘餘硫酸根濃度

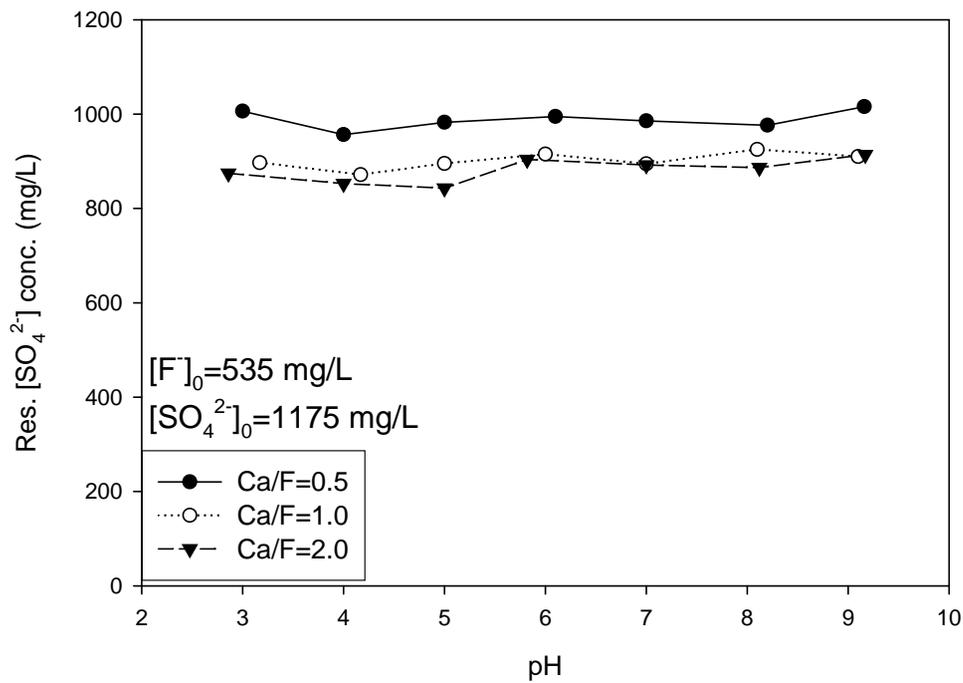


圖 4.6 實廠廢水 B 在不同 pH 下及加藥比例之殘餘硫酸根濃度

4.3 氟化物顆粒形成之粒徑探討

在氟系廢水中添加鈣鹽後會形成氟化物顆粒，由於廢水成分複雜且離子強度高，除了氟離子之外還有大量的硫酸根，因此深入探討廢水中添加鈣鹽後氟化物顆粒成長之情形並瞭解顆粒組成。

在實驗過程中藉以改變 pH 值和鈣氟莫耳比去探討廢水中氟化物顆粒之粒徑變化，圖 4.7(a)為 Ca/F 在 0.5 時之顆粒粒徑分布，明顯看出有兩種顆粒粒徑分布情形，其中 pH 在 7 和 8 時大顆粒成長最明顯，pH 在 4、5 和 6 有小顆粒出現，並可看出中間有一小部分之顆粒成長範圍約在 1~10 μm 左右，顯示此範圍顆粒正在成長階段，針對大顆粒之粒徑範圍約在 1000 μm ，小顆粒之粒徑範圍約在 0.1~1 μm 左右，所以 Ca/F 為 0.5 時顯示顆粒主要分成三種粒徑範圍之成長情況。圖 4.7(b)為 Ca/F 在 1.0 之顆粒粒徑分布，從分析強度可看出 pH 在 7 和 8 時大顆粒成長情況最好，pH 在 5、6 和 8 時仍存在小顆粒，其小顆粒出現比例和 Ca/F 在 0.5 時差異不大，表示加入足量鈣鹽後會有小顆粒形成，同樣也發現有一小部份顆粒成長範圍在 1~10 μm 左右，此可能為顆粒成長階段，因此可知當 Ca/F 為 1.0 時成長過程較慢所以仍有部份顆粒屬於成長階段。圖 4.7(c)為 Ca/F 在 2.0 之顆粒粒徑分布，可看出在不同 pH 值下幾乎都成長為大顆粒，且小顆粒出現比例減少，表示顆粒成長情況很好。整體上從鈣鹽添加量來看，隨著鈣氟莫耳比提高至 2.0，氟化物顆粒成長趨勢已經由小顆粒、中顆粒成長並漸漸偏向大顆粒，因此鈣氟莫耳比提高有助於大顆粒成長情況較佳。就 pH 值來看，當 Ca/F 小於 1 時 pH 值在 7 之大顆粒形成比例較高。

另一股廢水其氟離子濃度為 535 mg/L，圖 4.8(a)所示 Ca/F 在 1.0 之顆粒粒徑分布，可看出 pH 在 7 時大顆粒成長情況較好，相對的其他 pH 條件下都有小顆粒形成，並可看出中間有一小部分之顆粒成長範圍約在 1~10 μm 左右，表示此範圍顆粒處於成長階段；圖 4.8(b)是 Ca/F 為 2.0 之顆粒粒徑分布，看出 pH 在 7、8 和 9 時大顆粒成長情況較好，並可看出中間有一小部分之顆粒成長範圍約在 10~100 μm 左右，相較於 1.0 之中間部份顆粒粒徑明顯有成長現象。就此股廢水而言鈣氟莫耳比提高至 2.0，大顆粒成長情況明顯較佳，操作 pH 值在 7~8 大顆粒成長情況也較好。

由上述結果可以發現無論改變 pH 值或者鈣氟莫耳比，大部分產生之顆粒都落於此兩種粒徑範圍，即不是產生大顆粒就是小顆粒，其中會有一小部分顆粒成長是落在中間顆粒範圍，表示此範圍顆粒處於成長階段，主要是由左邊較小的顆粒成長而來。Ca/F 小於 1.0 時小顆粒出現比例普遍較高，Ca/F 提高至 2.0 之大顆粒成長情況明顯較佳，所以相對降低小顆粒之形成比例，因此鈣鹽加量有助於顆粒成長速率較快，當氟化物形成較大顆粒時，將有助於氟化物顆粒在進入沉澱程序中性去除。所謂的小顆粒其粒徑介於 0.1~1 μm 左右，莊(2000)和林(2003)在含氟廢水實驗中曾提及氟化鈣粒徑介於 0.1~1 μm ，此範圍粒徑之顆粒很細小，在水中呈懸浮態且不容易沉澱，需要藉助後續之混凝程序將其顆粒放大以幫助沉澱。另外，可以看出 pH 值改變對顆粒成長之影響，整體來看操作 pH 在 7~8 產生大顆粒情況速率較快故較有利於顆粒成長，當 pH 偏酸性時顆粒成長狀況較不穩定，因此有時顆粒長的大或小之機率不一。

Tai *et al.* (2006)以流體化床研究氟化鈣成長結晶之動力學，針對 pH 值影響作一探討，發現在高 pH 下溶液中之溶質會累積沉澱在結晶表面，因而提高成長速率，另外在提供晶種方面認為添加氟化鈣為晶種時其成長速率高於以細砂為晶種，另外研究結果顯示 Ca/F 大於 1 和 Ca/F 小於 1 之成長速率顯示不同之成長動力數，當 Ca/F 大於 1 時成長速率比 Ca/F 小於 1 更高。由實驗結果同樣印證顆粒成長在 pH 值較高條件下大顆粒形成情況較佳，當 Ca/F 提高為 2.0 時也會幫助大顆粒物成長情況較好。

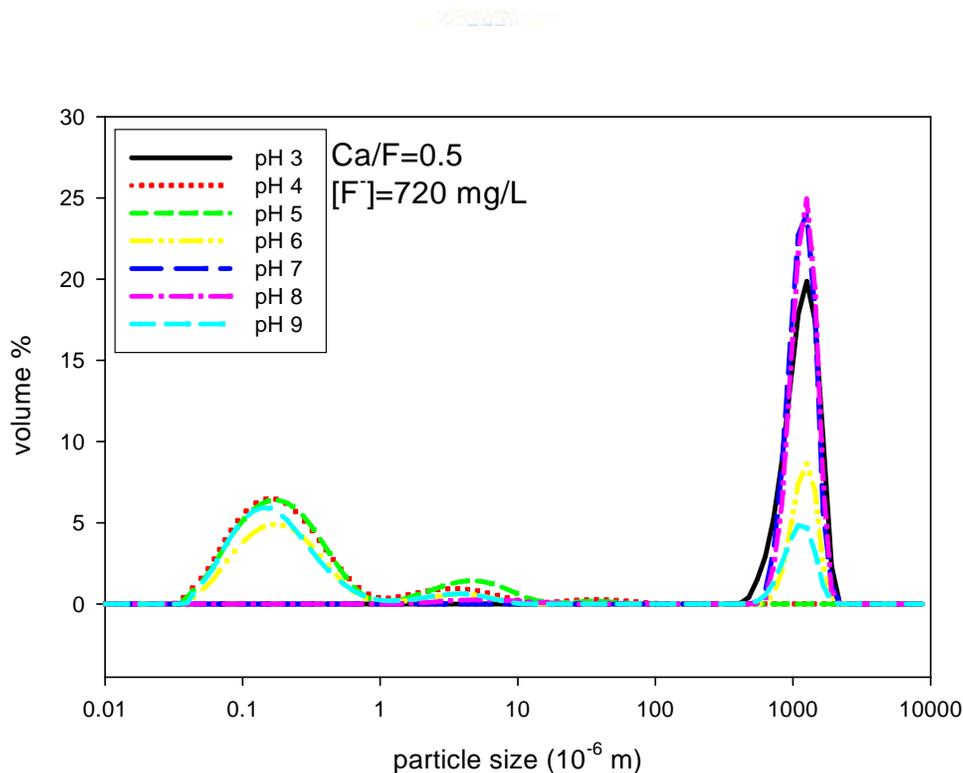


圖 4.7(a) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=0.5)

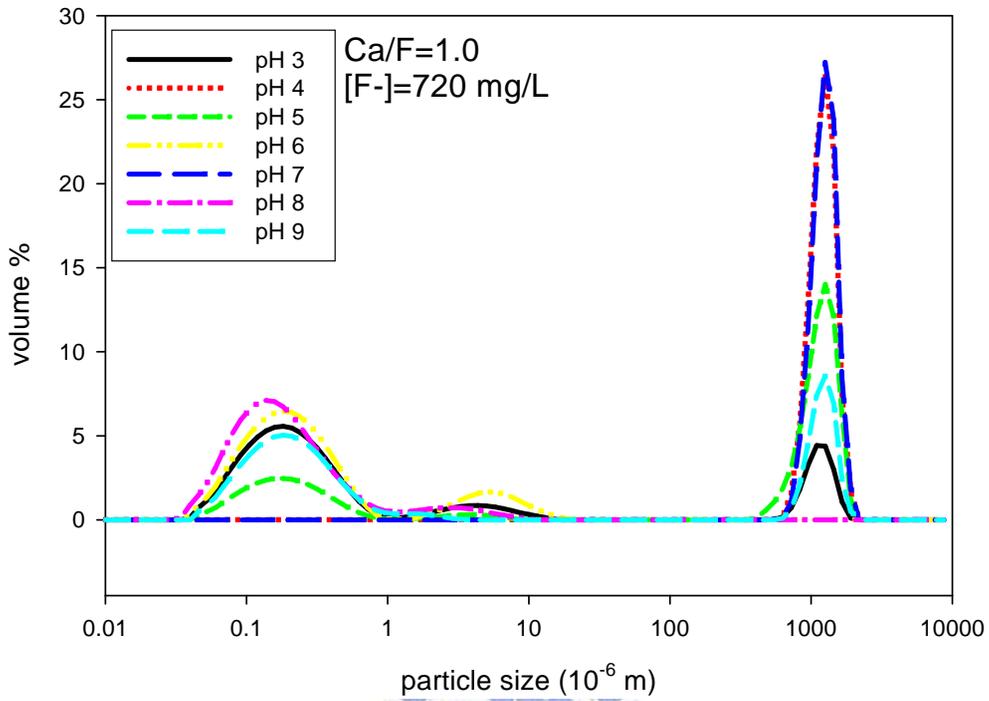


圖 4.7(b) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=1)

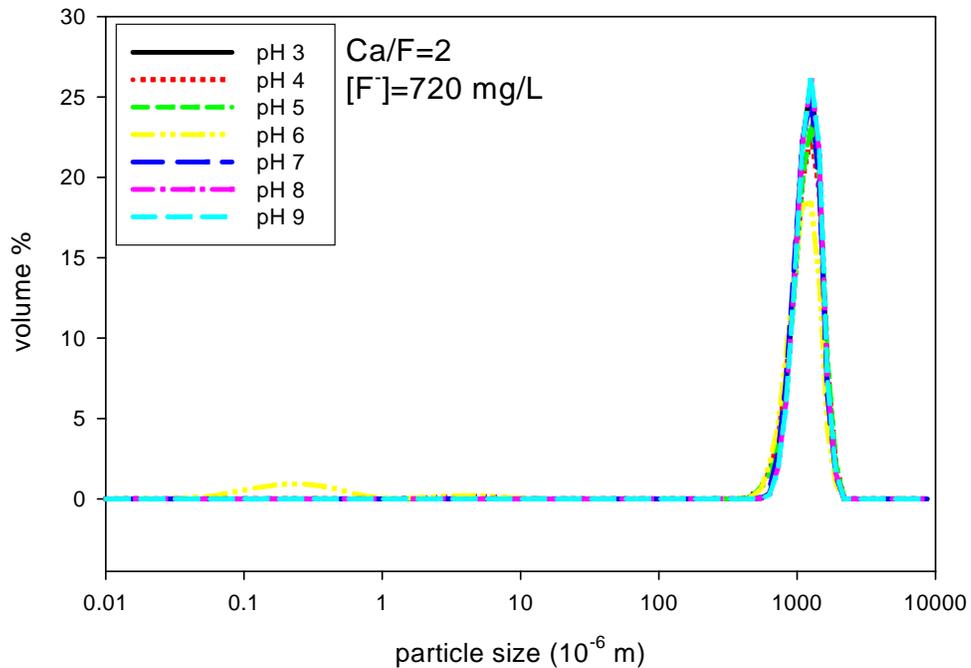


圖 4.7(c) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=2)

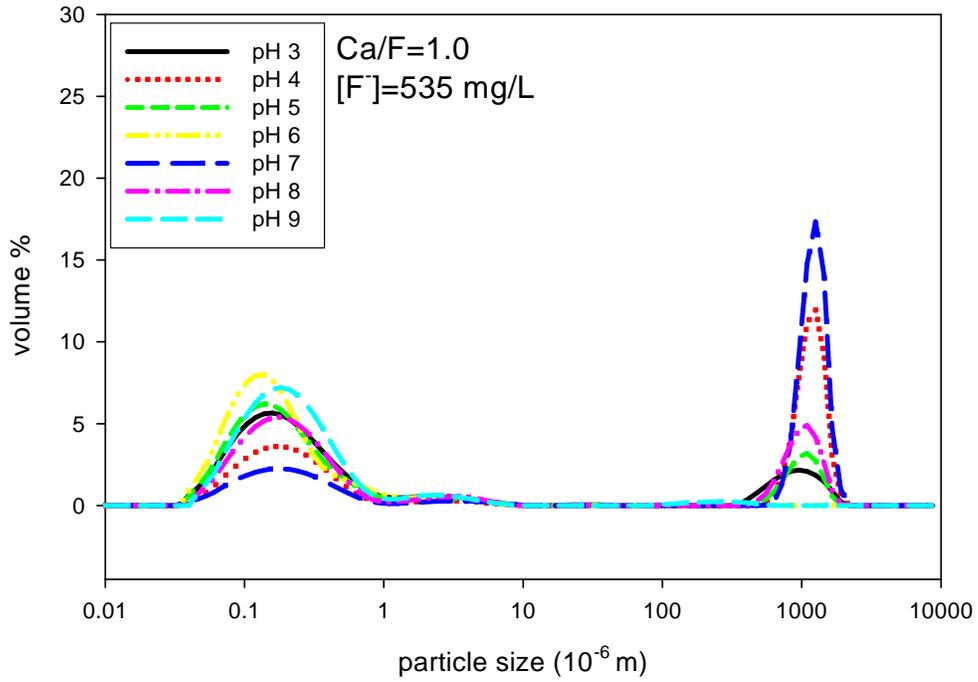


圖 4.8(a) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=1)

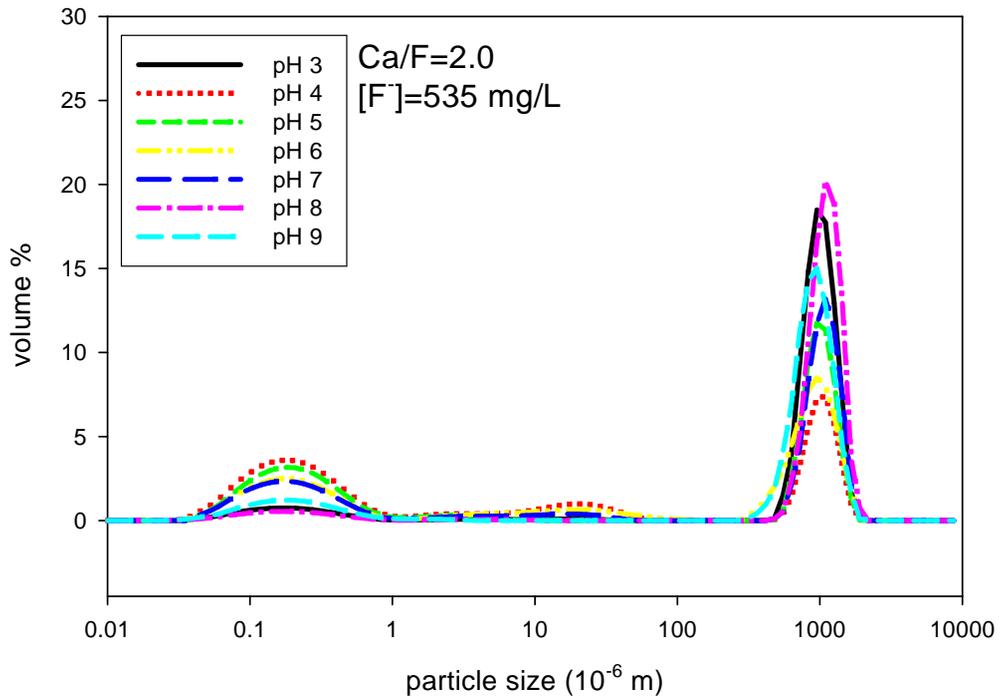


圖 4.8(b) 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布 (Ca/F=2)

圖 4.9 為固定氟離子濃度下添加鈣鹽後反應之顆粒粒徑分布，可看出隨著鈣鹽增加明顯有助於顆粒長大情形，並發現當初始氟離子濃度較高時其顆粒成長情況明顯較好。在氟離子濃度較低情況下添加較多鈣鹽量(Ca/F=2)可促進大顆粒成長，並可看到大顆粒成長之比例提高；而在較高氟離子濃度情況下添加鈣鹽(Ca/F=0.5)就會有少量大顆粒形成。這是因為當氟離子濃度較低時鈣鹽參與作用也相對較少，所以顆粒成長情況會較差，當鈣鹽增加後可促進氟化物顆粒之成長。至於氟離子濃度較高情況下參與作用的鈣離子會相對增加，造成形成顆粒物較多，其聚集條件較佳，因此漸漸會有大顆粒的產生。

圖 4.10 為在不同氟離子濃度下添加不同鈣鹽後反應所測得之氟化物顆粒粒徑分布，可看到隨著初始氟濃度提高，加入鈣鹽後產生之顆粒也趨長大，尤其大顆粒成長比例有明顯提高。這是因為氟離子增加可參與反應之總量相對提高，有利於氟化物顆粒形成，因此幫助顆粒成長。Yang *et al.* (1999)研究發現在高氟濃度下較容易達到過飽和狀態，氟離子去除率主要是決定於鈣鹽加藥量以及初始氟濃度，當氟離子少於 50 ppm 時很難以合理之鈣鹽加藥處理。就實驗結果來看，鈣鹽加藥量提高以及初始氟濃度增加均有利於氟化物顆粒成長。

另外，在圖 4.9 中從離子強度間接觀察出，隨著離子強度提高，也有助於大顆粒形成之比例增加。為了更瞭解離子強度對於顆粒成長之影響，採用人工配製氟離子濃度固定為 600 mg/L，且調整不同離子強度下進行實驗，結果如圖 4.11 所示，當 Ca/F 在 0.5 時，離子強度從 2.82 ms/cm 提高至 3.96 ms/cm 之範圍其顆粒主要呈現小顆粒的情況，當離子強度提高至 4.58 ms/cm 時才明顯看出顆粒有部分逐漸成長為大顆粒；然而 Ca/F 在 1.0 時離子強度同樣提高之情況下，顆粒成長逐漸有大顆粒生成，但是離子強度的改變相對在此較不明顯，

這可能是因為鈣鹽在提供足量情況下會增加溶液中離子強度，進而改變原本添加的離子強度，所以顆粒成長為大顆粒之比例相對增加卻無法判斷其趨勢；而 Ca/F 在 0.5 時因為添加鈣鹽不足量情況下，不會改變本身之離子強度，所以可以看出在不同離子強度下顆粒成長之趨勢。

Majima & Takatsuki (1987)提及在低離子強度之廢水難以處理。Kralj & Brecevic (1990)發現離子強度在 0.015~0.115 M 時，對於 CaCO_3 成長速率有些微影響，高離子強度下之成長速率比低離子強度下高出約 15 %。同樣 Tai *et al.* (2006)之研究也符合相同情形，當 CaF_2 在低離子強度下(0.001 M)其活性係數約 0.98，符合理想溶液之活性，在如此稀釋溶液中其電雙層厚度不變。在離子強度介於 0.001~0.005 M 下其電雙層厚度分別為 6.26 nm 和 3.98 nm，當添加 0.5 M 時其電雙層厚度為 0.4 nm。由本實驗結果也發現廢水在低離子強度下顆粒成長主要為小顆粒物，當離子強度提高至 4.58 ms/cm 時 (0.02 M)，才有大顆粒生成之情況，這說明離子強度需要提升至一定較高的範圍才會有利於小顆粒成長為大顆粒，因為在高離子強度下電雙層可能被壓縮，因此在高離子強度下會使晶型成長，而相對小幅度的提升離子強度對於顆粒的成長趨勢是不明顯的。

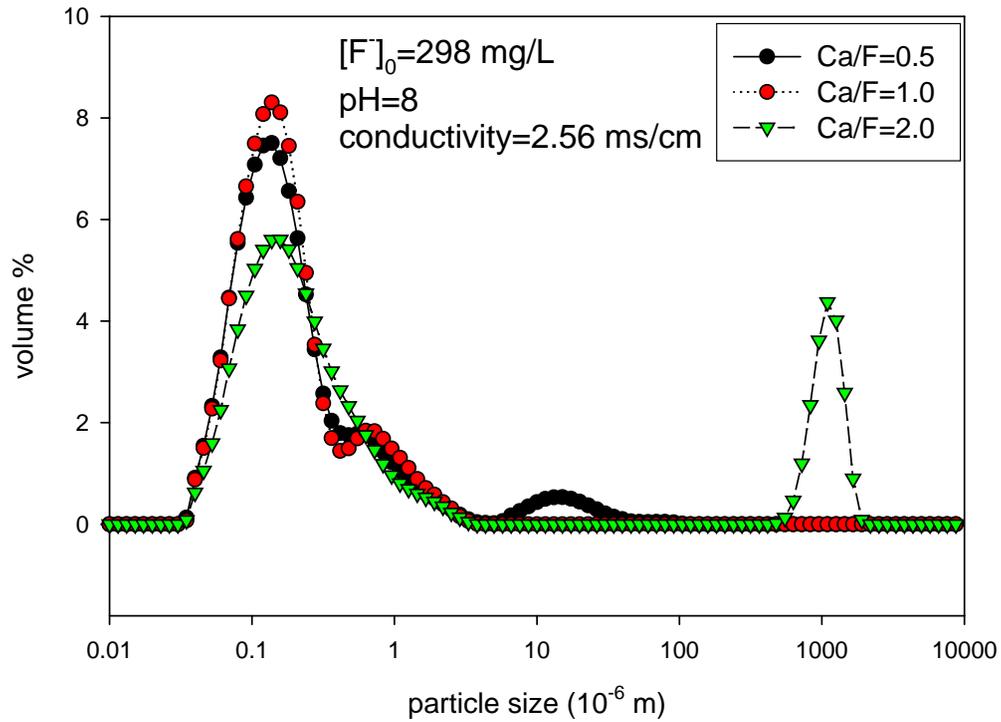


圖 4.9(a) 不同鈣鹽添加量之氟化物粒徑分布 ($[F]_0 = 298 \text{ mg/L}$)

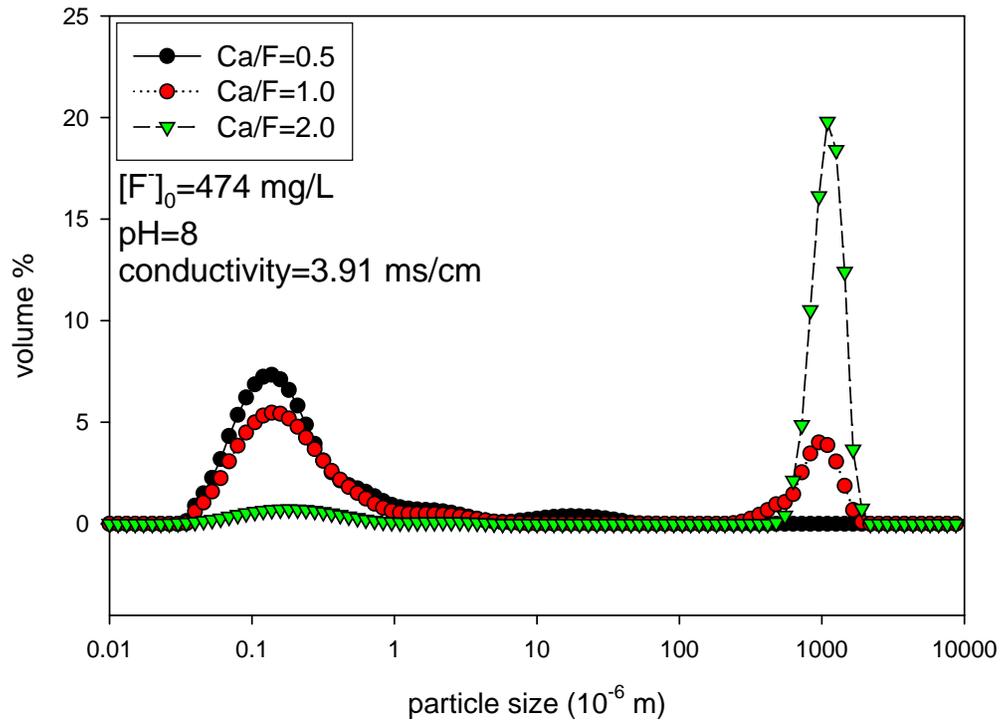


圖 4.9(b) 不同鈣鹽添加量之氟化物粒徑分布 ($[F]_0 = 474 \text{ mg/L}$)

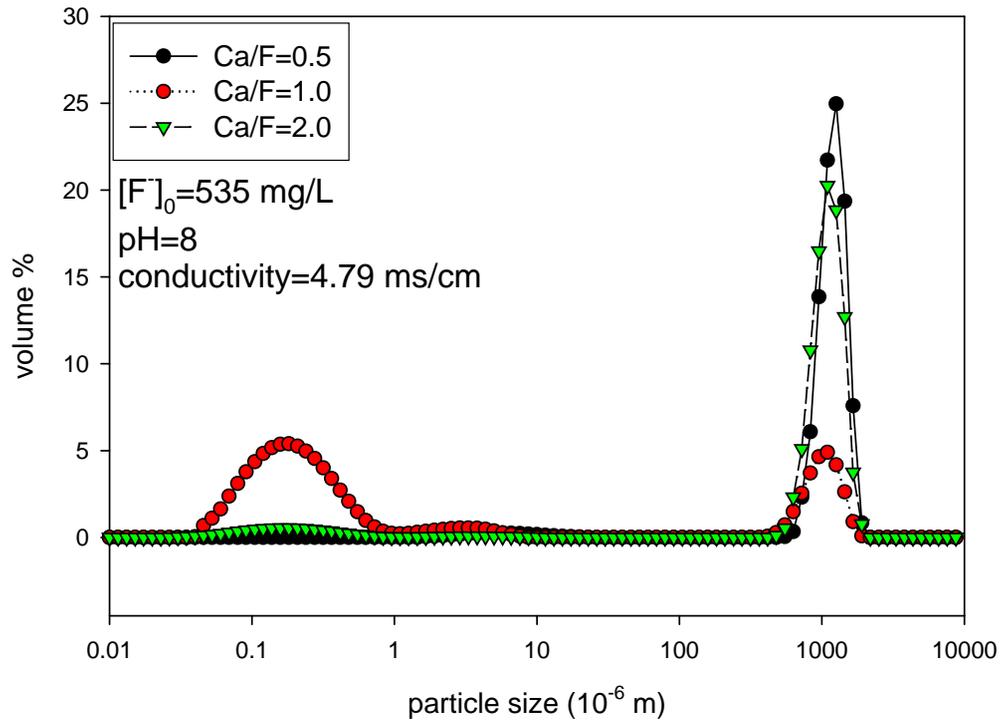


圖 4.9(c) 不同鈣鹽添加量之氟化物粒徑分布 ($[F]_0=535$ mg/L)

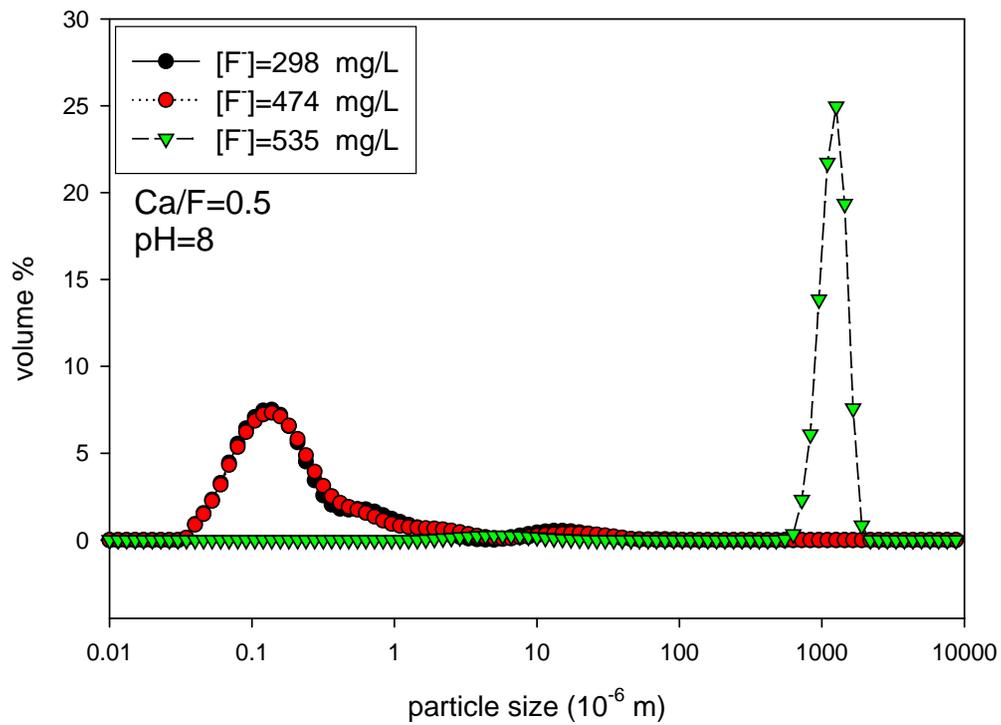


圖 4.10(a) 不同氟濃度之氟化物粒徑分布 (Ca/F=0.5)

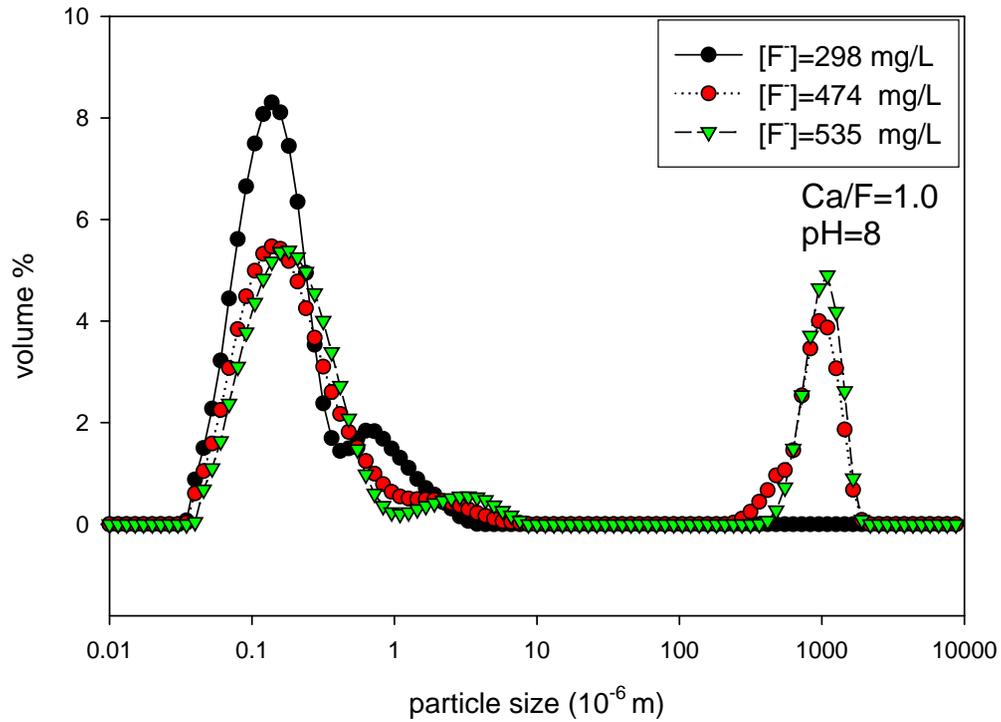


圖 4.10(b) 不同氟濃度之氟化物粒徑分布 (Ca/F=1.0)

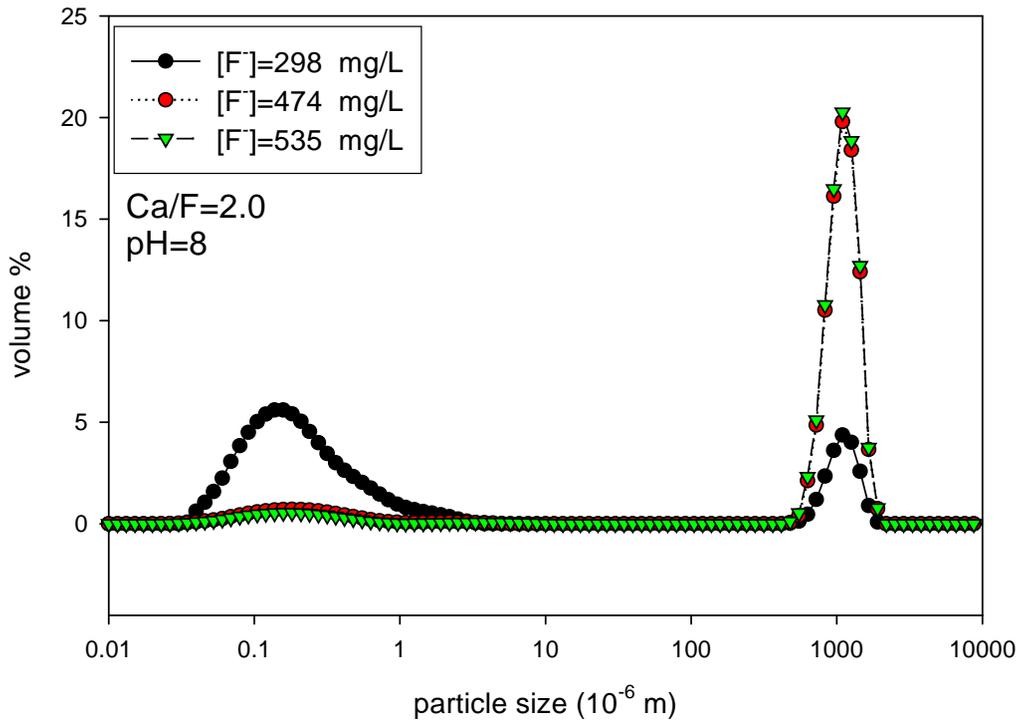


圖 4.10(c) 不同氟濃度之氟化物粒徑分布 (Ca/F=2.0)

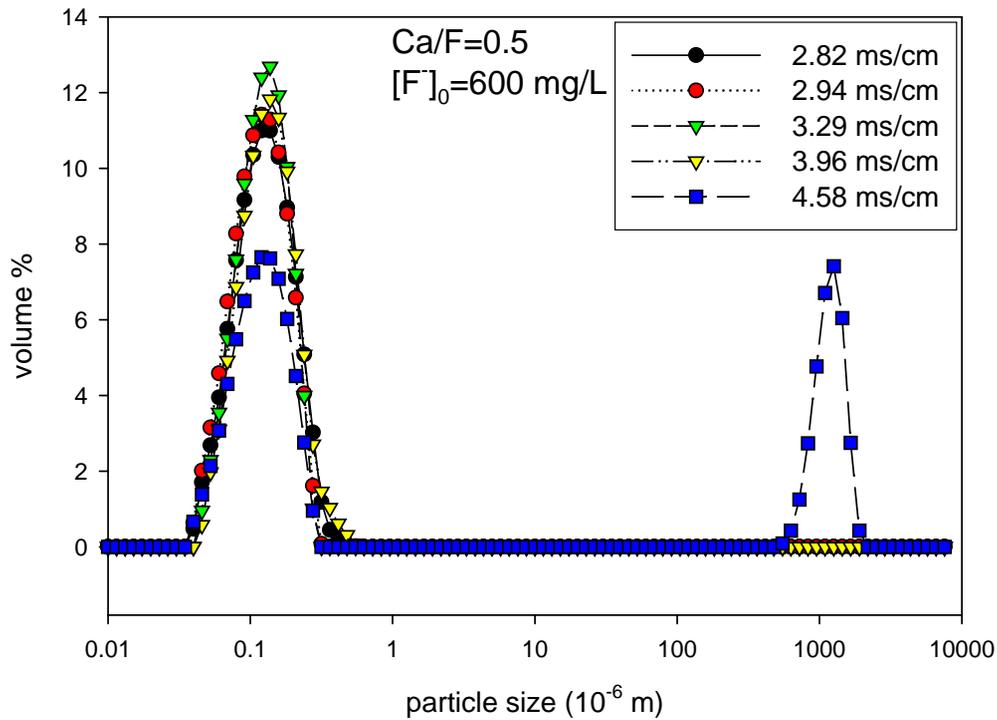


圖 4.11(a) 不同離子強度下之顆粒粒徑分布 (Ca/F=0.5)

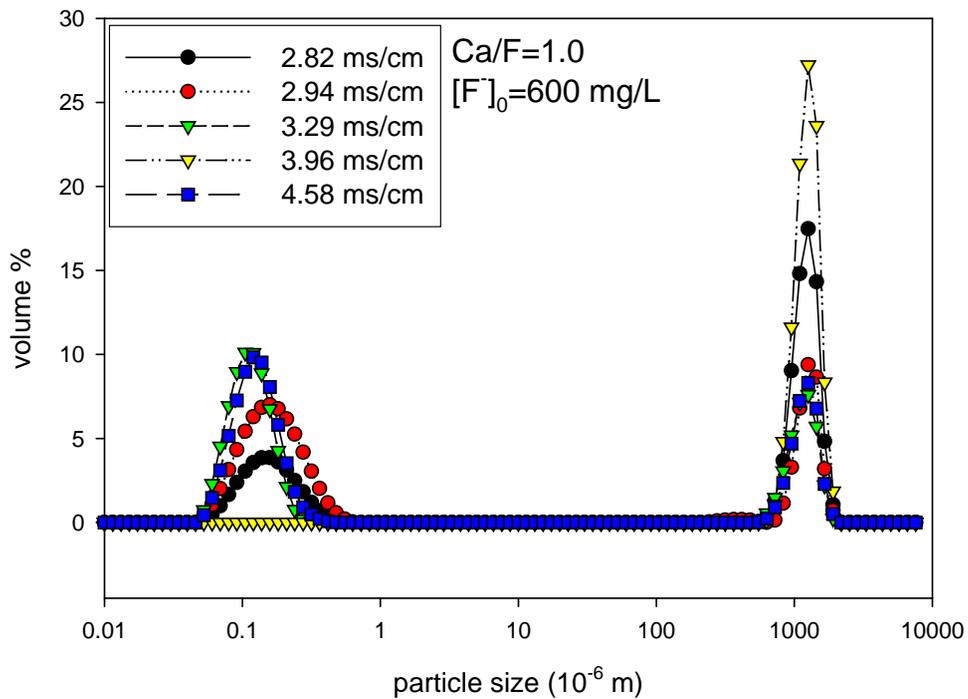


圖 4.11(b) 不同離子強度下之顆粒粒徑分布 (Ca/F=1.0)

4.4 氟系廢水顆粒物界達電位之變化

在含氟廢水中加入鈣鹽後會產生氟化物，由之前粒徑分析可知包含兩種不同範圍粒徑之顆粒，為了更清楚氟化物顆粒在水中的形成，藉由界達電位量測來幫助判斷顆粒物之特性。

圖 4.12 為不同 pH 值下氟化物在水中之電位，可看出氟化物在水中皆呈正電，並不隨 pH 值增加而改變電性，因此水中氟化物顆粒形成過程中不會受 pH 值影響。此外，隨著鈣鹽增加，所產生之氟化物顆粒電位也提高，表示鈣鹽增加形成之顆粒物數量變多，由於實驗室所用之界達電位儀分析之粒徑範圍在 3 nm~10 μm，因此我們所能偵測之顆粒主要代表是小顆粒之電性。

Pommerenk & Schafran (2005)說明氟離子吸附在氫氧化鋁上但界達電性無明顯改變，因為其表面價數沒有改變。CaF₂ 形成過程中參與反應離子是 Ca²⁺和 F⁻為決定電位之離子(potential determining ions, PDIs)，和 H⁺、OH⁻無關，因此 pH 變化不影響顆粒表面電位。

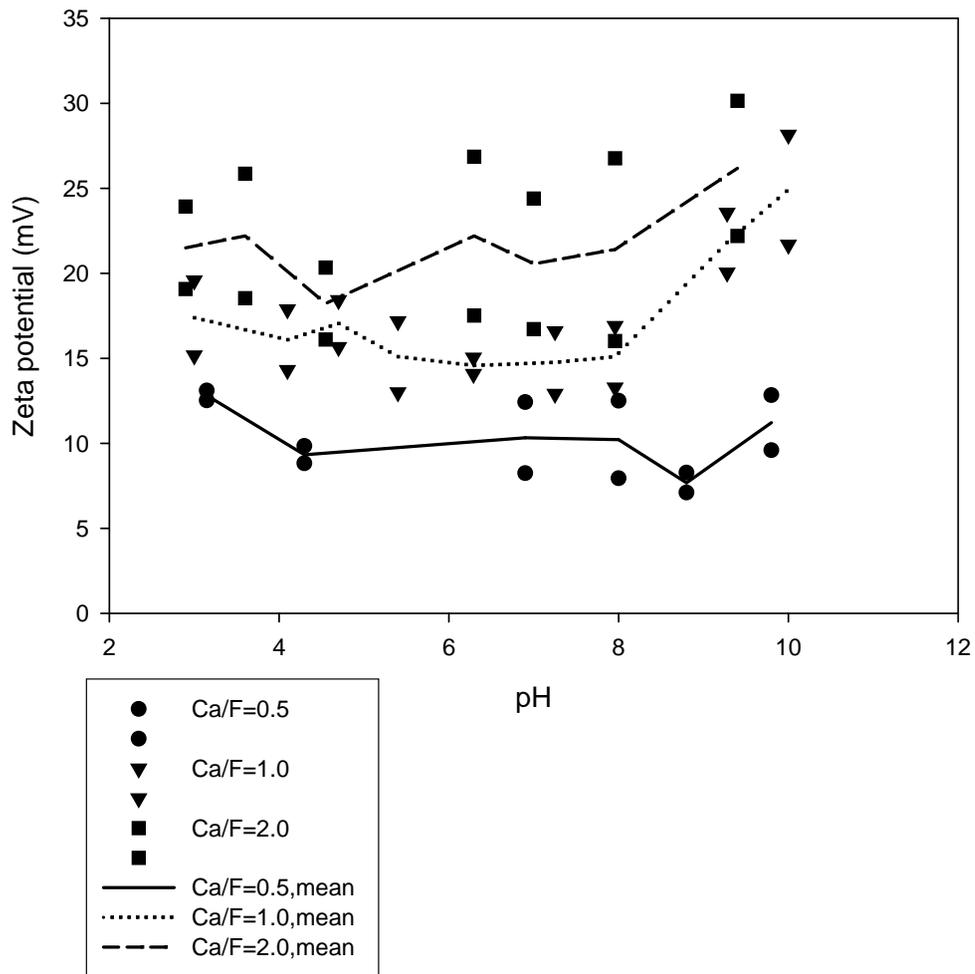


圖 4.12 不同 pH 值下氟化物顆粒在水中之界達電位

4.5 硫酸根對殘餘氟濃度去除率之影響

半導體製造晶圓在蝕刻過程中，必須混合數種化學藥品(HF、NH₄F、NaF、H₂SO₄)來達到所要求的效果，因此含氟廢水中多少會有其他陰離子存在，在此針對硫酸根對於氟離子去除率之影響做一探討。

就圖 4.13 來看，當 Ca/F 提高至 1.0 時，無論初始氟濃度為何，氟離子去除率皆高達 99 %，而硫酸根去除率明顯較低，這和初始硫酸根濃度有關，當初始硫酸根濃度較高時，硫酸根去除率只有 26 %，初始濃度較低情況下其去除率有 40 %，可知硫酸根去除只有一定的量，不會因為初始濃度較高而有較高之去除率，也映證出硫酸根和氟離子共同存在下競爭鈣離子明顯弱於氟離子，只有當鈣鹽不足情況下(Ca/F=0.5)，硫酸根離子才會明顯和氟離子競爭鈣鹽，一旦添加過量鈣鹽後就可避免陰離子造成之干擾，同時氟離子去除率也提高。

以 A 廢水來看，當 Ca/F 為 1.0 時，鈣離子用掉 52 %，氟離子去除率約 99 %，硫酸根去除率約 40 %，因此可得到[Ca²⁺]:[F⁻]:[SO₄²⁻]莫耳比約為 0.25 : 1 : 0.08；以 B 廢水來看，當 Ca/F 為 1.0 時，鈣離子用掉 60 %，氟離子去除率約 99 %，硫酸根去除率約 21 %，因此得到[Ca²⁺]:[F⁻]:[SO₄²⁻]莫耳比約為 0.29 : 1 : 0.04。相對的，當鈣鹽不足時(Ca/F=0.5)，以 A 廢水來看，鈣離子用掉 99 %，氟離子去除率約 80 %，硫酸根去除率約 20 %，因此可得到[Ca²⁺]:[F⁻]:[SO₄²⁻]莫耳比約為 0.6 : 1 : 0.05；以 B 廢水來看，鈣離子用掉 97 %，氟離子去除率約 90 %，硫酸根去除率約 17 %，因此可得到[Ca²⁺]:[F⁻]:[SO₄²⁻]莫耳比約為 0.52 : 1 : 0.04。

從鈣離子和氟離子比例可知添加莫耳比為 0.5 情況下，兩者之間莫耳比為 0.5~0.6，代表鈣鹽已被用盡。當 Ca/F 為 1.0 時，兩者之間比例為 0.25~0.3，表示鈣鹽用掉比例約 25~30%，說明此為鈣鹽添加足量的情況。

因此，從以上研究結果發現，當鈣鹽添加不足時，其 $[F^-]:[SO_4^{2-}]$ 兩者之間關係約為 1:0.04，相對的當鈣鹽添加足量時，其 $[F^-]:[SO_4^{2-}]$ 兩者之間關係為 1:0.06，因此可得知只有非常少量硫酸根會參與作用，大部份皆和氟離子作用，證明了硫酸根對氟離子去除率影響很微小。

此外，林(2003)比較氟化鈣 K_{sp} 值 5.3×10^{-9} 和硫酸鈣 K_{sp} 值 4.93×10^{-5} ，認為在鈣離子、氟離子和硫酸根結合過程中，鈣會先和氟離子結合成氟化鈣固體物，當超過理論值 0.5 後才有可能與硫酸根結合。從實驗結果來看，當鈣鹽添加不足時，硫酸根仍有去除，顯示會與氟離子競爭鈣鹽；當鈣鹽添加足量時，硫酸根去除率仍然低，顯示在廢水處理過程中產生的硫酸鈣沉澱物確實不多。

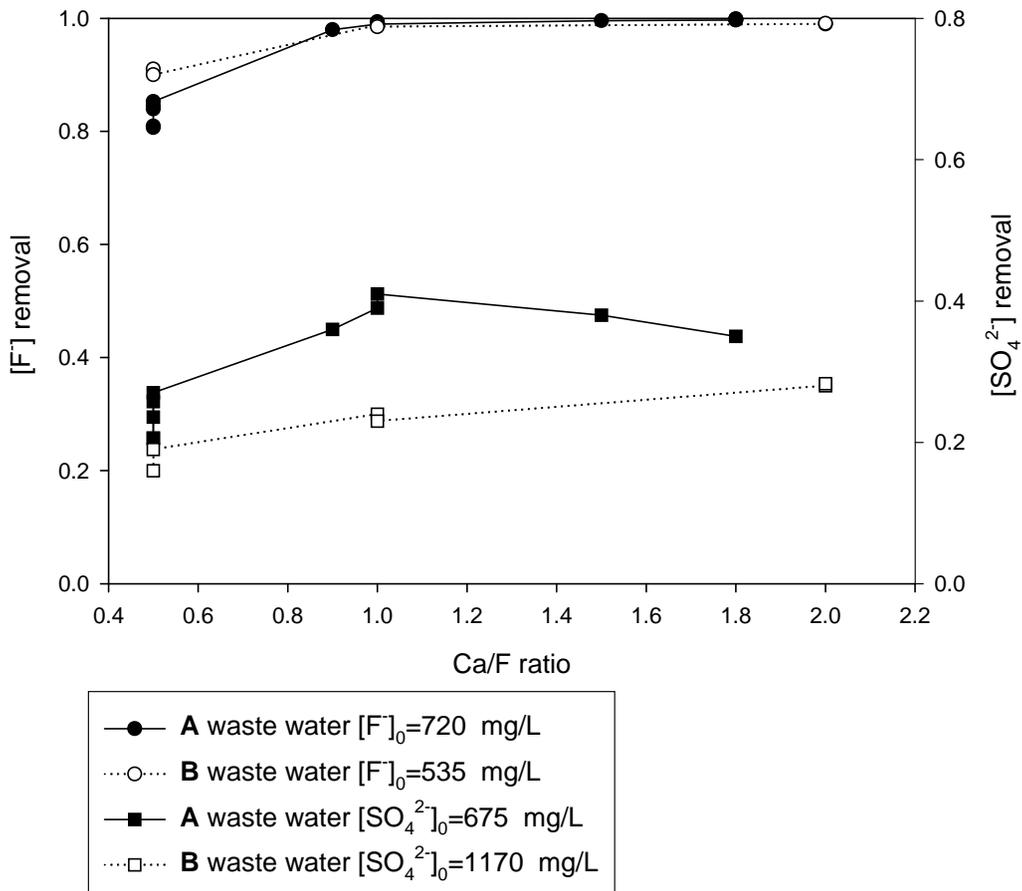


圖 4.13 實廠廢水之氟離子與硫酸根之去除率比較

4.6 氟化物顆粒物種分析

4.6.1 XRD 分析

首先，將實驗完成之顆粒物沉澱 30 分鐘後，取底下層之沉澱物以 0.45 μm 濾膜過濾後所得之顆粒為大顆粒物，而上層主要為懸浮態顆粒物將其收集以 0.2 μm 濾膜過濾後所得為小顆粒，分別進行冷凍乾燥至水份完全去除，隨後獲得的固體樣品進行 XRD 分析。從 XRD 分析結果(如圖 4.14 所示)得知大顆粒物主要為氟化鈣結晶，卻沒有發現硫酸鈣結晶。至於懸浮態小顆粒物因為過於微量，無法分析其物質為何，但可以斷定含氟廢水中加入鈣鹽後形成之顆粒物主要為氟化鈣。



4.6.2 XPS 分析

樣品同樣先經過沉澱 30 分鐘後，取底下層之沉澱物以 0.45 μm 濾膜過濾後進行冷凍乾燥至水份完全去除再進行 XPS 分析。從 XPS 分析光譜可以決定元素的存在和化學狀態，用 X 射線作為入射束打到樣品表面後，將原子內殼層電子激發電離，過程中只有電子會從原子表面放射出來，其電子逃逸不會損失能量，因此 XPS 技術在表面分析是非常靈敏的。圖 4.15 所示為實廠廢水 A 之 XPS 分析結果，得知顆粒物有 Ca、F、O、S 等元素，其中 Ca 和 F 元素之相對定量比例較高，表示固體物中主要含量為 Ca 和 F 元素，S 元素則佔微量(如圖 4.16)，此也映證廢水中顆粒物組成主要為 Ca 和 F，而硫酸根之競爭力明顯弱於氟離子。圖 4.17 為實廠廢水 B 之 XPS 分析，從圖得知有 K、Ca、F、O 等元素，和廢水 A 分析結果不同，廢水 B 中含 K 元素

比例較高，相對的 Ca 和 F 含量較低，推測廢水 B 是以 KF 清洗晶圓且原水本身氟離子濃度較低，其中與廢水 A 不同的是沒有出現 S 元素，可能是因為微量硫酸根吸附在氟化鈣表面後造成顆粒表面電性降低，使其他的帶正電的氟化鈣顆粒又與之結合，造成硫酸根被包覆於內，或是硫酸根與鈣離子作用產生硫酸鈣沉澱又被氟化鈣包覆，因此在表面上偵測不到。

Fan *et al.* (2003) 探討氟離子在碳酸鈣上之吸附反應，認為在低氟濃度且氟化鈣沉澱不會發生前提下會有吸附情形，當考慮在較高氟濃度時，則會同時存在吸附和沉澱機制。從實驗結果顯示，顆粒物主要晶相為氟化鈣而沒有發現硫酸鈣結晶，這是因為氟離子與鈣離子之親和力較強，容易產生氟化鈣固體物，相對的硫酸根與鈣離子產生之沉澱物佔較少量，因此從 XRD 分析上看不出來，另一方面從 XPS 分析得知顆粒物主要是由 Ca 和 F 組成，並偵測到微量的 S，說明硫酸根少量參與反應，主要產生氟化鈣，因此在固體物上偵測硫含量較少。

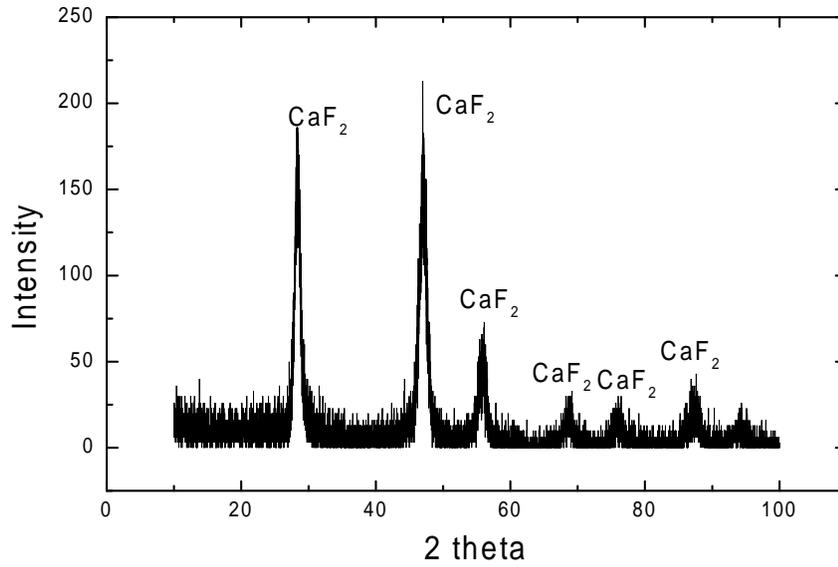


圖 4.14 氟化物顆粒之 XRD 圖譜

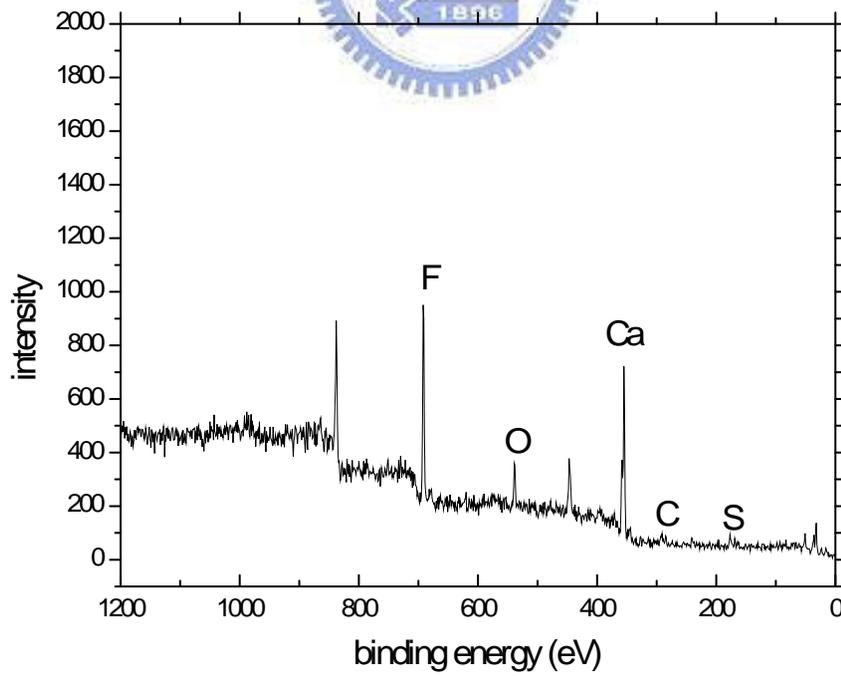


圖 4.15 實廠廢水 A 顆粒物之 XPS 圖譜

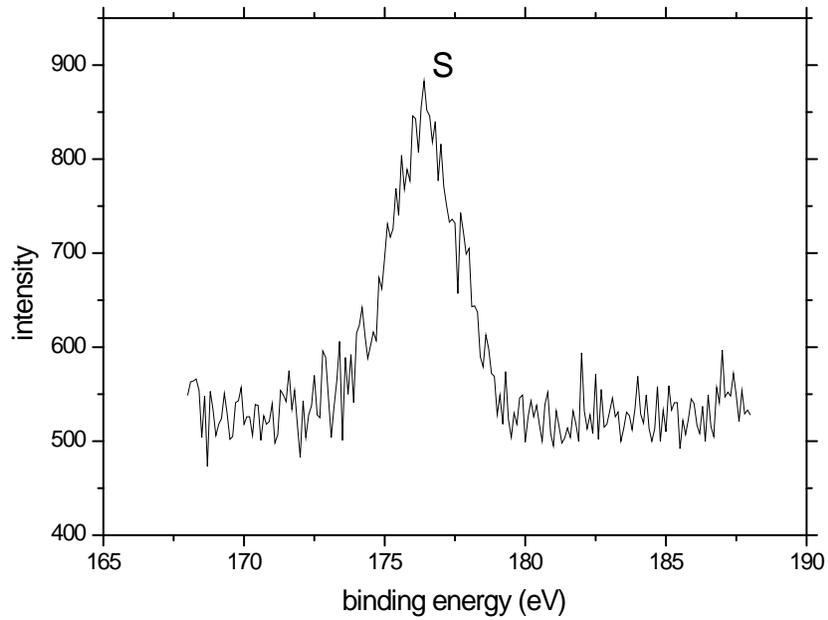


圖 4.16 實廠廢水 A 顆粒物之 XPS 圖譜(硫成份)

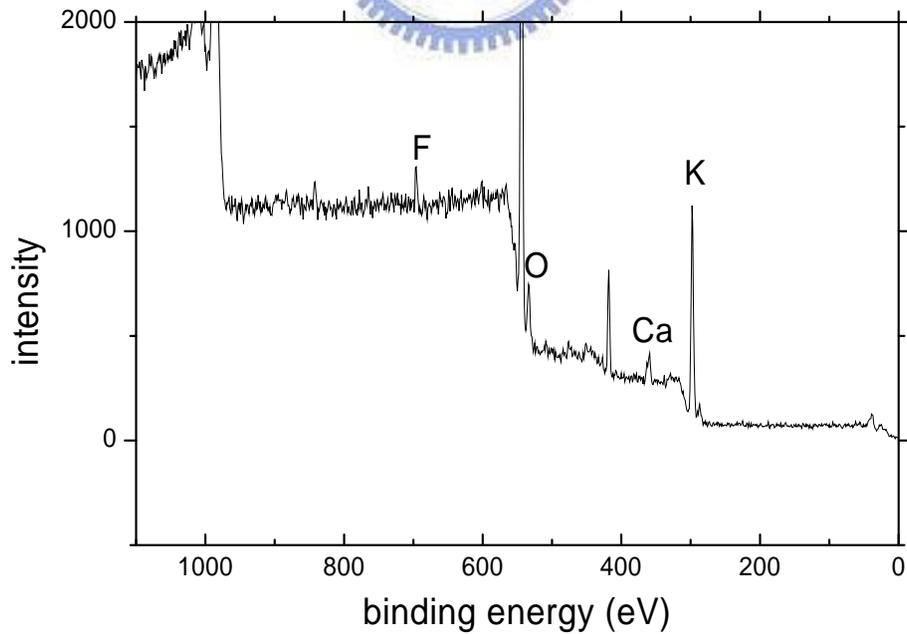
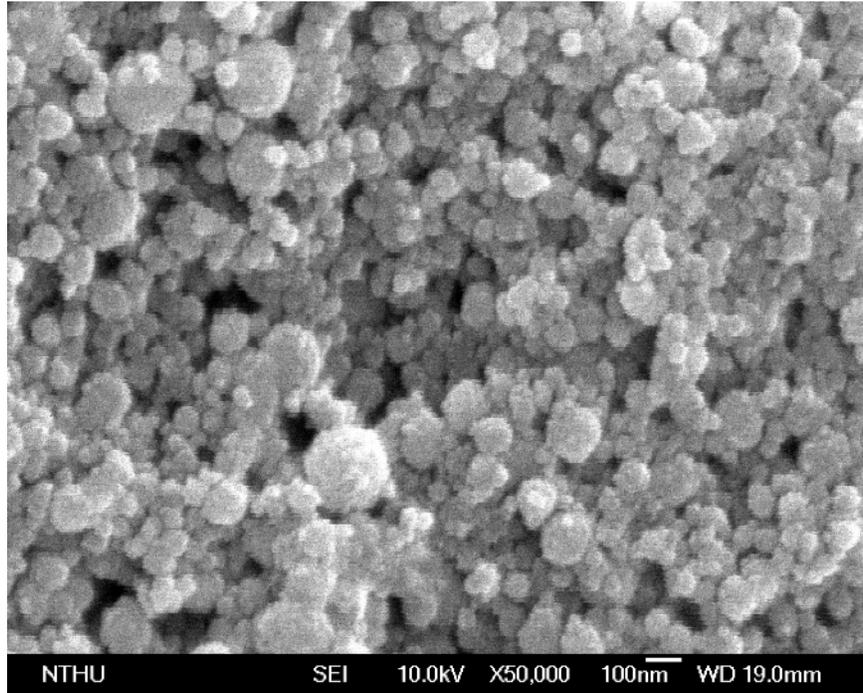


圖 4.17 實廠廢水 B 顆粒物之 XPS 圖譜

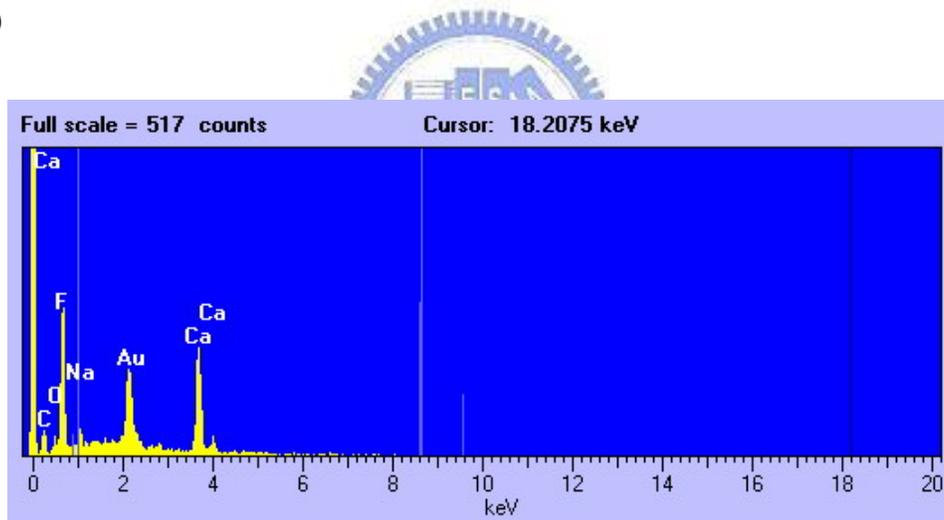
4.6.3 SEM & EDS 分析

為了瞭解氟化物顆粒形成及成長特性，藉由 SEM 分析結果如圖 4.18 所示，當鈣氟比為 0.5 時，氟化物顆粒明顯呈現兩種分佈 (50,000 倍率)，明顯看出有大顆粒形成為一大球的畫面，另外看出許多小顆粒形成為一小球形狀，並有許多小球聚集成為一團的情形，或是小球依附在大顆粒表面形成聚集的現象，表示氟化物顆粒有聚集情形發生，並可知道顆粒的沉降除了因為本身會形成大顆粒物之外，由於小顆粒之間的聚集作用也使顆粒放大而達到沉澱效果，同時由 EDS 分析顆粒其成份非常均一，主要為 Ca、F 以及少量的 Na。

另外，當鈣氟比為 1.0 時，在較低倍率下 (20,000 倍率) 其顆粒成長明顯較大，表示顆粒聚集的能力更強，由於鈣鹽在添加足量的情況之下，氟化物顆粒明顯與鈣離子作用更甚，以及大量氟離子參與作用，因此顆粒成長數量更多，進而使得顆粒聚集作用提升。由此可知，當鈣鹽增加後，不僅促進氟化物顆粒形成，並提高聚集能力使顆粒成長密不可分，更能達到顆粒絆除效果。



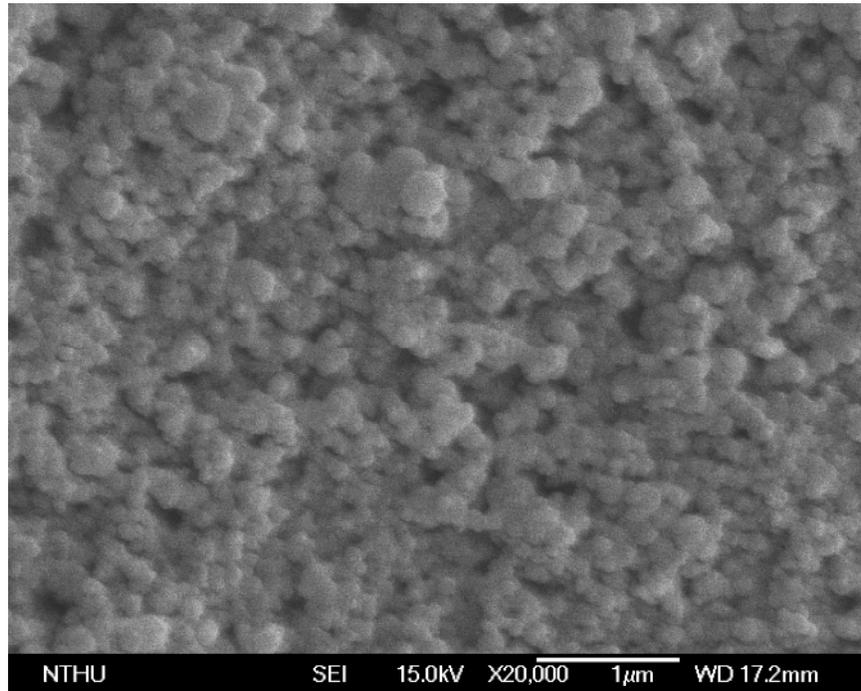
(a)



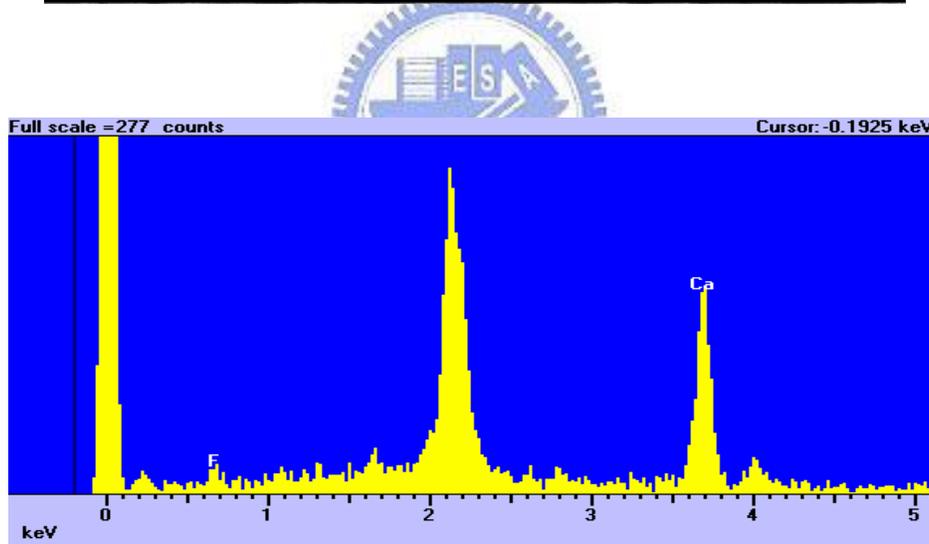
(b)

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



(a)



(b)

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

第五章 結論與建議

5.1 結論

從實驗結果得知，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(Ca/F 大於 1)，改變 pH 值對氟離子去除影響不大。另外，當鈣鹽添加足量時，持續增加藥量對殘餘氟濃度降低幅度很微小，因此最適添加鈣氟比為 1；當鈣氟比大於 1 時殘餘鈣離子濃度成為無效用之鈣，且不會受到 pH 值影響，因此在顆粒形成過程中控制鈣鹽加藥量比控制 pH 值更重要。

根據不同 pH 值和加藥比實驗發現，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。針對顆粒成份之探討方面，從 XRD 和 XPS 分析結果顯示，顆粒物大部分晶相為氟化鈣，硫酸鈣則佔少量，主要是由 Ca 和 F 組成，並偵測到微量的 S，說明少量硫酸根參與反應，因此固體物分析中 S 含量較少。

至於氟化物顆粒探討部分，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，氟化物形成為大顆粒將有助於顆粒直接沉澱而去除。另外，隨著初始氟離子濃度的提高以及離子強度增加至一定範圍，均有助於顆粒成長較好。而隨著鈣氟比改變時，其殘餘濃度分析結果顯示 $[F^-] : [SO_4^{2-}]$ 兩者關係約為 1 : 0.04~0.06，因此只有非常少量硫酸根會參與作用，大部份皆和氟離子作用，證明了硫酸根對氟離子去除率影響很小。

5.2 建議

1. 可以嘗試不同混凝劑去除氟離子，探討氟化物顆粒成長情況，或是搭配薄膜過濾方式研究對小顆粒之阻塞程度。
2. 廢水依據批次式實驗最佳鈣氟比為 1.0，若應用實際處理必須進一步探討連續式之處理效果。
3. 可探討其他陰離子對於氟系廢水去除之效益，如磷酸根和氟離子共同存在下對於氟離子去除之影響。



參考文獻

Valdivieso, A. Lopez, Bahena, J. L., Song, Reyes S. and Urbina, R. Herrera. (2006). Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the $\text{-Al}_2\text{O}_3$ /aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 298 : 1-5

Toyoda, arata and Taira, tsutomu. (2000). A new method for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, Vol. 13 : 305-309

Turner, Breet D., Binning, Philip and Stipp, S. L. S. (2005). Fluoride Removal by Calcite : Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39 : 9561-9568

Couturier, Y. (1986). Contribution al'etude des complexes mixtes de l' aluminum (III) avec les ions fluorure et hydroxide. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Vol. 2 : 171

Tai, Clifford Y. (1999). Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 206 : 109-118

Huang, C. Jane and Liu., J. C. (1999). Precipucate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 16 : 3403-3412

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.*, Vol. 37 : 4513-4523

Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H. and Lee, Y. D. (2005). Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation -flotation. *Wat. Res.*, Vol. 39 : 895-901

Hu, C. Y., Lo, S. L. and Kuan, W. H. (2005). Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, Vol. 283 : 472-476

Tai, Clifford Y., Chen, P. C. and Tsao, T. M. (2006). Growth kinetics of CaF_2 in a pH-stat fluidized-bed crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 290 : 576-584

Kralj, D. and Brecevic, L. (1990). Vaterite growth and dissolution in aqueous solution. I. Kinetics of crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 104 : 793-800

Matijevic, Egon, Kratochvil, Stanka and Stickels, Jon. (1985). Counterion complexing and sol stability. . Coagulation effects of aluminum salts in the presence of fluoride ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 564-570

Reardon, Eric J. and Wang, Yanxin. (2000). A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34 : 3247-3253

Fan, X., Parker, D. J. and Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Res.*, Vol. 37 : 4929-4937

Hao, OJ and Huang, CP. (1986). Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. *J Environ Eng*, Vol. 112 : 1054-69

Mjengera, H. and Mkongo, G. (2003). Appropriate defluoridation technology for use in flourotic areas in Tanzania. *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol 28 : 1097-1104

Yeager, Jerry L., Miller, Michael D. and Ramanujachary, Kandalam V.. (2006). Determination of total fluoride content in electroslog refining fluxes using a fluoride ion-selective electrode. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45 : 4525-4529

Lv, Liang, He, Jing, Wei, Min, Evans, D.G. and Duan, Xue. (2006). Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, B133 : 119-128

G., Michard (1981). *Equilibres Chimiques dans les Eaux Naturelles*. Ed. Publisud, Paris.

T., Majima and H., Takatsuki (1987). Fluoride removal from smoke-washing wastewater by using CaF_2 separating method. *Water Purification*

Liquid Wastes Treatment, Vol. 28, No. 7 : 433-443

Sujana, M. G., Thakur, R. S. and Rao, S. B. (1998). Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 206 : 94-101

Yang, Min, Hashimoto, Takayuki, Hoshi, Nobuyuki and Myoga, Haruki. (1999). Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 16 : 3395-3402

Nielsen, A. E. and Toft, K. M. (1984). Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 67 : 278

Parthasarathy, N., Buffle, J. and Aerdi, W. H.. (1985). Combined use of calcium salts and polymeric aluminum hydroxide for defluoridation of waste waters. *Wat. Res.*, Vol. 20, No. 4 : 443- 448

Nordstrom, D. K. and May, H. M. (1989). Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Sposito, G., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL.

Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. and Bariou B. (1997). Defluoridation of septentrional sahara water of north africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes. *Water Res.*, Vol. 32, No. 5 : 1604-1612

Pommerenk, Peter and Schafran, Gary C. (2005). Adsorption of inorganic and organic ligands onto hydrous aluminum oxide : evaluation of surface charge and the impacts on particle and NOM removal during water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39 : 6429-6434

Aldaco, R., Irabien, A., and Luis, P. (2005). Fluidized bed reactor for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 107 : 113-117

Aldaco, Ruben, Garea, Aurora, and Irabien, Angel. (2006). Fluoride Recovery in a Fluidized Bed : Crystallization of Calcium Fluoride on Silica Sand. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45 : 796-802

Cox, S. D., Lassiter, M. O., Miller, Brian S. and Doyle, R. J. (1999). A new mechanism of action of fluoride on streptococci. *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1428 : 415-423

Sinha, Sarita, Pandey, Kavita, Mohan, Dinesh, and Singh, Kunwar P. (2003). Removal of fluoride from aqueous solutions by Eichhornia crassipes biomass and its carbonized form. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42 : 6911-6918

World Health Organization, (1984). Guidelines for drinking water quality, 1-2, Geneva.

行政院環保署，「台灣地區氟的污染分佈及其對人體牙齒及健康影響之研究」，1995。

高偉峰、鄧昭芳、李建賢，「半導體工業最重要的毒性物質：氫氟酸中毒」，1999。

盧建杭，劉維屏，鄭魏，鋁鹽混凝去除氟離子的作用機理探討，環境科學學報，2000。

新竹科學園區半導體及光電製造業廢水設施績效提昇輔導-II，科學園區管理局，2002。

曹志明，氟化鈣結晶動力學，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文，1994。

莊子傑，以溶解空氣浮除法處理半導體製造業含氟廢水之研究，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文，2000。

林昌隆，半導體含氟廢水化學處理及 MF 薄膜過濾：提升去除效率之策略，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，2003。

胡景堯，電膠羽浮除法去除廢水中氟離子之研究，國立台灣大學環境工程研究所博士論文，2005。

謝政宏，晶圓廠含氟廢水加藥模式之探討，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，2006。