

光碟片製造業氟化醇 廢水處理技術之研究

◎執筆 / 李茂松 · 賴慶智 · 黃耀輝

摘要

光碟片製造業製程中產生難處理之氟化醇廢水，本研究以 $C_3H_4OF_4$ 配置氟化醇人工廢水，探討 Fenton 法、電解還原 Fenton 法與流體化床結晶法處理氟化醇廢水之可行性。研究結果顯示電解還原 Fenton 法添加適量硫酸亞鐵及雙氧水，利用電場解離有機物，可將 COD 分析濃度由 1,583~1,818 mg/L (相當於氟化醇濃度 3,570~4,140 mg/L) 降低至 159~261 mg/L。以電解還原 Fenton 法可有效地破壞氟化醇有機物的碳—碳鍵及碳—氟鍵，並游離出大量氟離子，使得氟離子濃度由 0.4 mg/L 增加至 1,485~1,686 mg/L。電解還原 Fenton 法處理後，廢水中之氟離子則利用流體化床結晶法，在藥劑與廢水 $Ca/F = 1$ 莫耳比的條件下操作，產生 CaF_2 結晶而去除氟離子，使得廢水中之氟離子濃度降低至 12 mg/L，符合放流水法規標準。因此，電解還原 Fenton 法與流體化床結晶法之組合技術，對於解決氟化醇廢水最為有效，並具備鐵污泥減量及氟化鈣晶體回用的特點。

關鍵字

電解、Fenton、流體化床、結晶

前言

光碟片製造業 2000 年全球 CD-R 產量 36 億 7 千萬片，台灣產量約佔 74%，而每生產一片 CD-R 將排放 0.5-0.7 g VOC^[1]，估計 2000 年台灣 CD-R 產業 VOC 排放量為 1,360 至 1,900 公噸/年，但國內外均無使用污染防制設備之經驗，因此需要設法尋求適用之處理技術。光碟片製造業主要污染物為氟化醇、丙酮、2-丁酮及乙二醇醚，其中以醇類為最大宗，醇類中又以氟化醇最難處理。氟化醇處理方法分成兩種：1. 濕式洗滌廢水處理法：由於氟化醇廢氣易溶於水，液體沸點 109°C 不易揮發，利用水洗塔將氣相中氟化醇經過水洗步驟轉換至水相，再進行廢水處理。2. 濃縮焚化洗滌處理法：採行濃縮吸附脫附技術，利用活性碳及合成樹脂進行吸附，然後以氮氣進行熱脫附冷凝回收或焚化，之後尾氣再串聯濕式洗滌處理。

本文將介紹以濕式洗滌法所產生之

氟化醇廢水處理技術。

含氟化醇廢水處理方法建議如圖 1 所示，先以化學氧化法破壞氟化醇的 C-F 鍵及 C-C 鍵，處理後之大部分洗滌液與補充水仍回到洗滌塔，少部分廢水則進行結晶法處理，將游離的氟離子去除^[2]，假使氧化效率不能符合放流水 COD 標準時，則需要再搭配生物處理法。本文針對濕式洗滌法所產生之含氟化醇廢水，探討其配合 Fenton 法或電解還原 Fenton (Fered-Fenton) 法^[3]作為氧化處理單元，與流體化床結晶法作為除氟單元之可行性。

研究材料與方法

1. 含氟化醇人工廢水之配置

本章節目的為以實驗方法模擬圖 1 濕式洗滌塔所產生之氟化醇廢水濃度，由於圖 1 之廢氣處理流程尚未實際執行於工廠，故無法取得氟化醇廢水之真實樣品。含氟化醇人工廢水配置之實驗裝

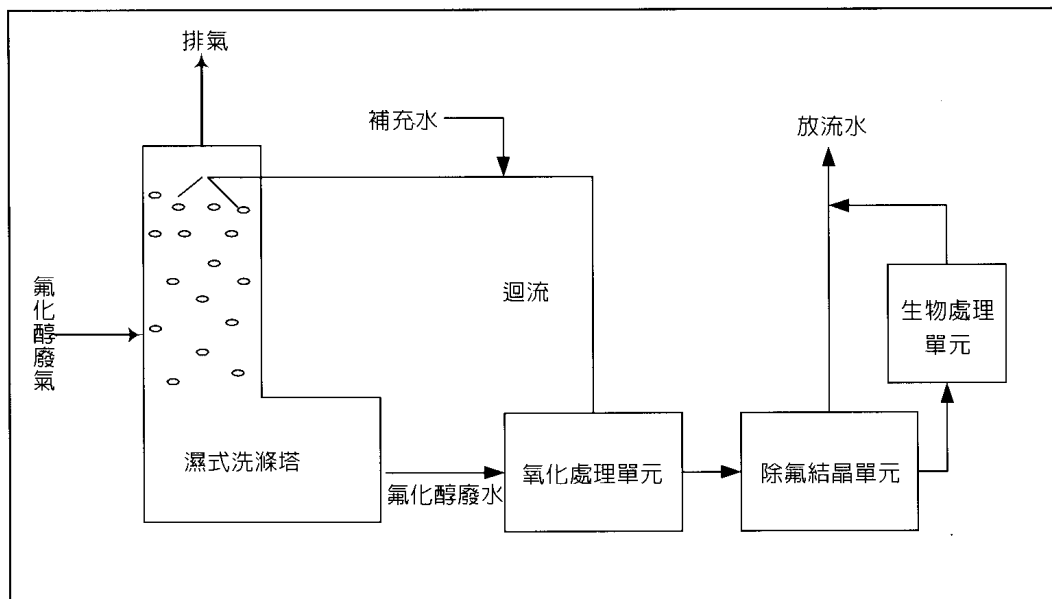


圖 1 氟化醇廢氣濕式洗滌氧化除氟法之處理流程

置如圖 2 所示，將氟化醇液體加熱至 150~155°C 揮發成氣體，再將氣體（氟化醇濃度 26~40 ppm）通入自來水中，連續操作約 3 小時，一直到氣液相達平衡，以氣相層析儀連續偵測進出定量瓶氣相濃度。由於光碟片製造業所產生之氟化醇廢氣濃度約數拾 ppm，以濕式洗滌塔處理後所能產生之氟化醇最大濃度將與本模擬人工廢水類似。

2. Fenton 法與 Fered-Fenton 法

Fenton 法是以 97% 的氟化醇（試藥級）配製成 500 ml 水溶液，分別加入 5% 的 FeSO_4 及 50% 的 H_2O_2 ，再調整廢水 pH 值，經過 0.5 及 1 小時攪拌反應，分別取樣分析。

Fered-Fenton 法為了方便觀察，反應器採用圓形透明壓克力材質，配合電源供應整流器，如圖 3 所示反應器內以 97% 氟化醇配製成 10 公升水溶液，再調整 pH 值，並添加 FeSO_4 及 H_2O_2 ，經過 1~4 小時反應，分別取樣分析。

3. 流體化床結晶法

本研究流體化床結晶槽擔體採用容

易取得且便宜的矽砂，平均粒徑 0.38mm，反應槽則為透明玻璃管，處理流程示意圖如圖 4 所示，於圓柱型結晶槽中添加矽砂擔體，藉由水流使擔體呈現流體化現象，利用金屬鹽具有低溶解度及穩態晶體的特性，控制溶液中低飽和度與適當酸鹼值，使氟離子於流體化床中的擔體上結晶，達到除氟效果。

結果與討論

1. 含氟化醇人工廢水之配置

由圖 2 所得之人工廢水 COD 為 $2,242 \pm 222$ mg/L，由於考量廢水中可能有氟離子干擾 COD 測定，本研究加入較多量硫酸汞，以生成複鹽排除氟離子干擾^[4]。其他項目分析結果為 BOD_5 濃度 8 mg/L、pH 8.09 及氟離子濃度 0.81 mg F/L。此外，由於氟化醇部分化學鍵無法完全氧化（COD 化學反應： $2\text{C}_3\text{H}_4\text{OF}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{F}^-$ ），如表 1 所示 COD 實際分析濃度約小於理論濃度 21~37%。

2. Fenton 法

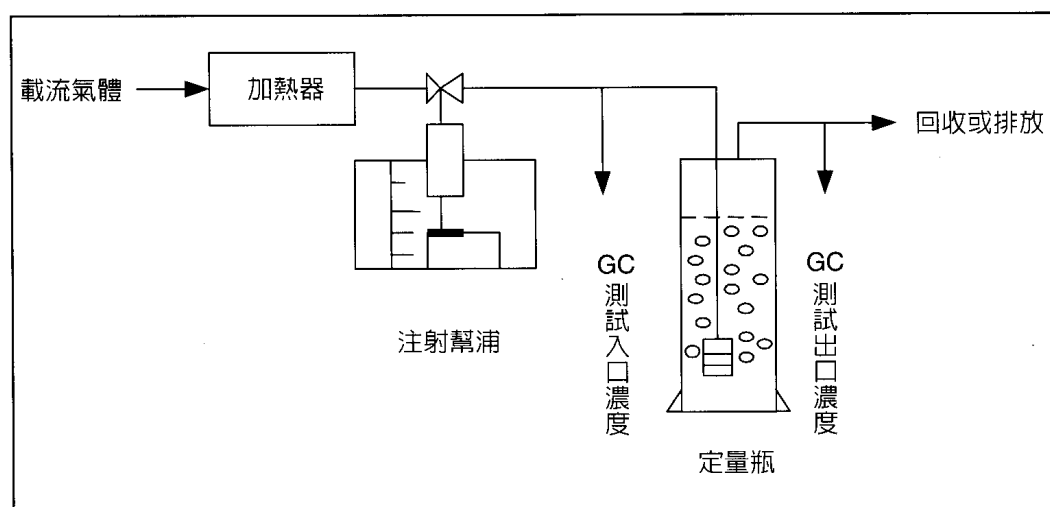


圖 2 含氟化醇人工廢水之模擬裝置圖

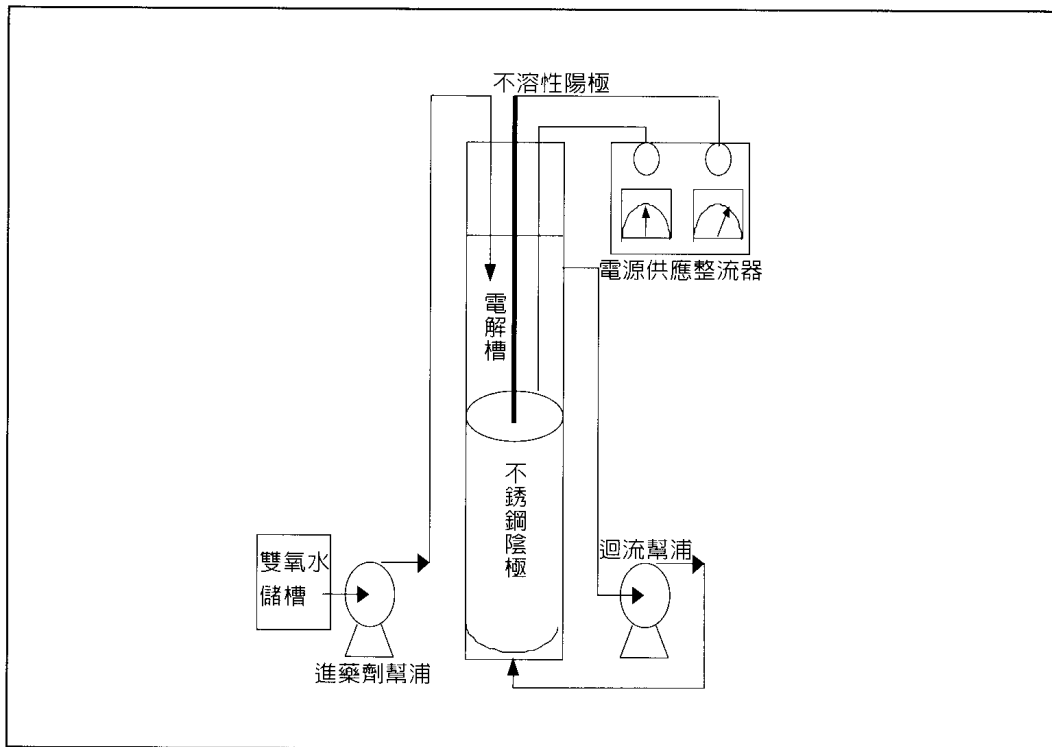


圖 3 Fered-Fenton 法處理裝置圖

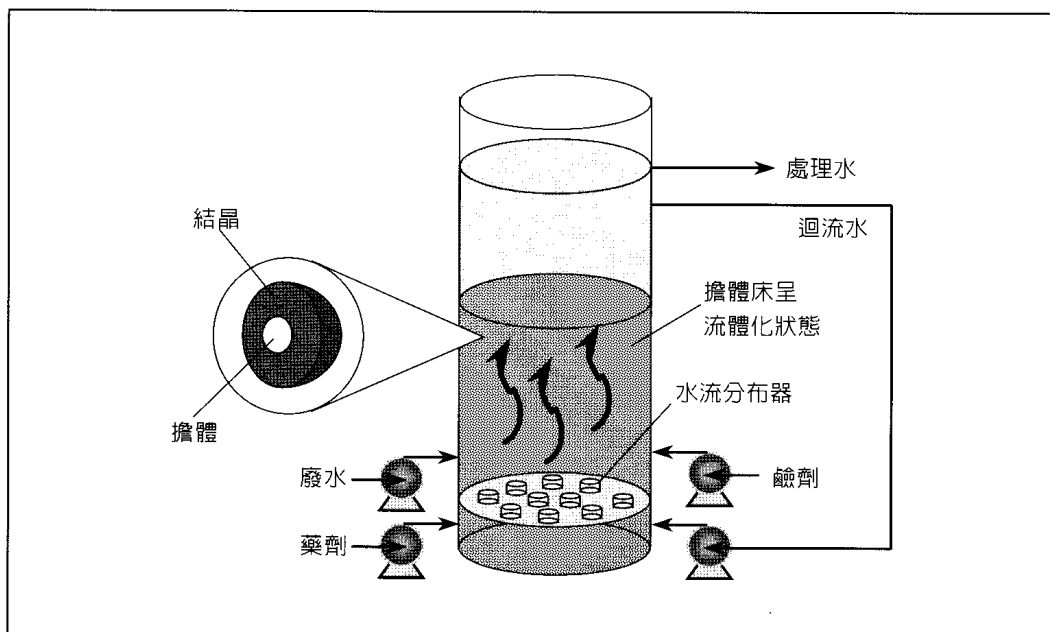


圖 4 流體化床結晶法處理流程圖

表 1 氟化醇 COD 分析濃度與配製濃度對照值

氟化醇配製濃度 (mg/L)	COD 理論濃度 (mg/L)	COD 分析濃度 (mg/L)	COD 分析濃度 ÷ COD 理論濃度
5,708	3,459	2,737	0.79
3,805	2,306	1,614	0.70
2,854	1,730	1,251	0.72
2,283	1,384	908	0.66
1,903	1,153	727	0.63
1,142	692	463	0.67

Fenton法實驗結果如表2 所示，發現 COD 濃度從空白組試驗瞭解會隨時間增加而減小，表示氟化醇經攪拌會自動逸散空氣中。COD 濃度去除與 F 斷鍵釋放及時間無關，卻與 H_2O_2 加藥量有關，當 $H_2O_2/C_3H_4OF_4$ 莫耳比 2 時，反應時間 0.5 小時 F 濃度增加 258 mg/L，與 1 小時相同，COD 去除率則分別為 34% 及 30%。

3.Fered-Fenton 法

取樣 33ml 之 97% 氟化醇人工廢水加自來水稀釋至 10 公升，分析 COD 濃度為 1,818 mg/L，再添加硫酸調整至 pH 值小於 2，並添加 $FeSO_4$ 濃度配置 2g Fe/L， H_2O_2 用量為理論 COD 的 1.3 倍。以 Fered-Fenton 法處理結果如表 3 和圖 5 所示，COD 濃度隨反應時間之進行而明

表 2 Fenton 法處理氟化醇廢水結果

	$H_2O_2/C_3H_4OF_4$ 莫耳比											
	Blank			1			2			4		
50% H_2O_2 添加量 (ml)	0			0.72			1.44			2.88		
97%氟化醇 添加量 (ml)	1.65			1.65			1.65			1.65		
5% $FeSO_4$ 添加量 (ml)	0			6.43			12.86			25.72		
反應時間 hr	pH	F (mg/L)	COD (mg/L)	pH	F (mg/L)	COD (mg/L)	pH	F (mg/L)	COD (mg/L)	pH	F (mg/L)	COD (mg/L)
0.0	—	0.27	1,580	3.5	—	—	3.5	—	—	3.5	—	—
0.5	5.72	0.27	1,519	3.03	163	1,313	2.92	258	996	3.00	299	982
1.0	5.29	0.30	1,335	3.02	158	993	2.92	258	936	3.00	301	879

表 3 氟化醇廢水 Fered-Fenton 法操作條件和處理結果

反應時間 (hr)	操作條件			實驗結果			
	pH	電流 (A)	電壓 (V)	COD (mg/L)	CODr (%)	F (mg/L)	H ₂ O ₂ 殘餘量 (mg/L)
0	1.96	6.1	6	1818	0	0.4	0
1	2.01	6.1	6	876	52	242	232
2	1.61	6.1	5	494	73	640	243
3	1.39	6.1	4	281	85	1215	340
4	1.33	6.1	4	159	91	1485	289

備註：實驗起始條件：

氟化醇起始濃度 4,140 mg/L；FeSO₄ 起始濃度：2g Fe/L；H₂O₂ 起始濃度：1.3 理論 COD。

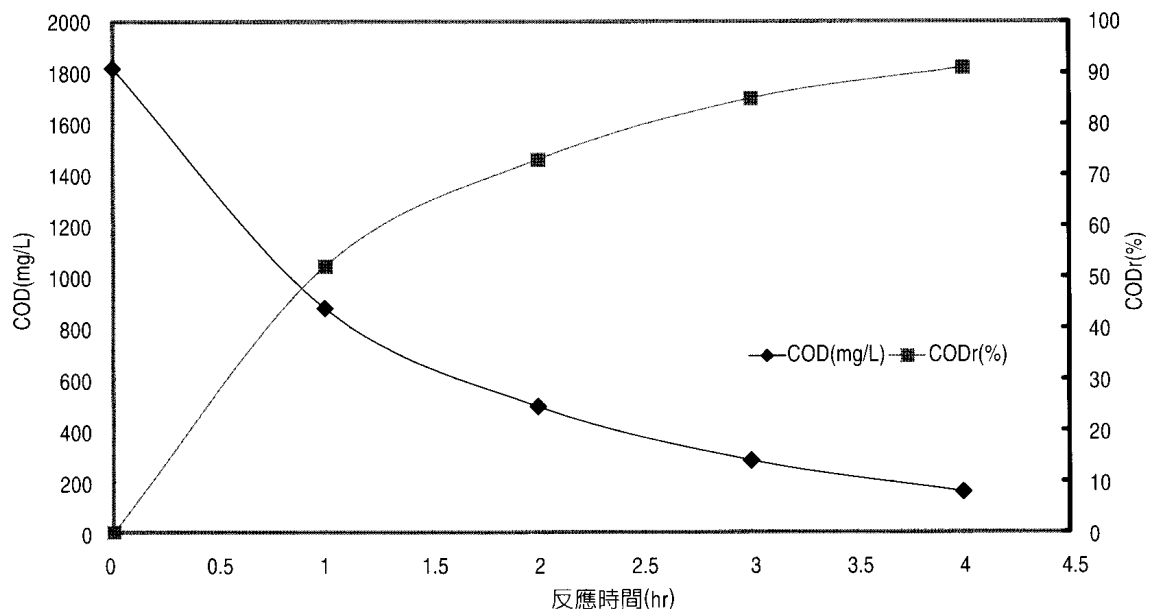


圖 5 氟化醇廢水 Fered-Fenton 法處理結果

顯降低，當反應時間 4 小時後 COD 去除率達 91%，且 F⁻ 離子濃度增加至 1,485 mg/L，此時以本實驗條件推算每噸 (m³) 廢水操作成本如下：藥品費用包括 H₂O₂ 152 元、鐵 56.4 元、鹼 38.5 元，其他尚有電費 22 元及後段單元污泥處理費 10.3 元，合計 279 元/m³。

由表 3 和圖 5 可看出氟化醇廢水經

Fered-Fenton 處理，反應 1 小時以後 52% 的 COD 被去除率，此時曲線斜率最大，效率最佳，而氟離子濃度僅由 0.4 mg/L 上升到 242 mg/L，判斷大部分是 C-C 鍵斷鍵，反應到 2、3、4 小時，COD 去除率分別由 73%，爬升到 85% 及 91%，其中 2 到 3 小時之間，氟離子濃度由 640 mg/L 上升到 1,215 mg/L，上升速率最

快，判斷大部分是 C-F 鍵斷鍵，雖然經驗上 COD 去除率達 40% 以上即可提升 BOD/COD 比值，利於後續生物處理，但因反應 1 小時大部分的 C-F 鍵仍未斷鍵，故此時廢水不適合進行生物處理。

4. 流體化床結晶處理法

將兩批經 Fered-Fenton 化學處理已經去除 COD 的第一段處理水混和，經過 pH 調整到 9，並添加微量高分子助凝劑，進行固液分離去除鐵污泥得到第二段處理水，分析氟離子濃度為 1,580 mg/L，添加不同量鈣離子在流體化床結晶槽中試驗，pH 值並控制在 8.2，氟離子去除率如表 4 所示，實驗操作條件面積負荷介於 0.5~1kg F/m²·h 之間；Ca/F 莫耳比介於 1 到 1.2 之間，處理水在面積負荷 0.5kg F/m²·h 下，氟離子去除率皆大於 99% 且濃度都可低於 15 mg/L 以下(放流水標準)，設計上可選擇面積負荷 0.5kg F/m²·h 及 Ca/F 莫耳比 1.0 為之。

5. 經濟評估

經濟評估項目包含設備初設成本及單位時間操作成本。

(1) Fered-Fenton 氧化法

· 操作成本(不含人工成本)

由表 3 實驗條件計算當反應時間設計為 4 小時，其每噸(m³)廢水操作成本：H₂O₂ 藥品費用 152 元、鐵藥品費 56.4 元、鹼藥品費 38.5 元、電費 22 元及污泥處理費 10.3 元，合計 279 元。COD 濃度自 1,818 降至 159 mg/L，COD 處理量相當於 1.659 kg/m³，去除每公斤 COD 之操作成本為 168 元。

· 初設成本

依據實廠經驗，每天處理 30 kg COD 約需 100 支電極，設備初設成本規模約 500 萬元，就更大的規模而言，除了電解槽之外，週邊設備的費用不再增加，綜合估價結果如表 5，若以濕式洗滌塔單元洗滌循環水量 24 m³/hr，風車風量 800CMM、平均 THC 濃度 200 ppm as methane 規模設計，則可洗下之水中氟化醇濃度約 480 mg/L，理論 COD 值約 290 mg/L，COD 污染量約為 170 kg/day，初設成本約 1,000 萬元。

(2) 流體化床結晶法

· 操作成本(不含人工成本)

由表 4 實驗條件推算，當面積負荷設計為 0.5kg F/m²·h 及 Ca/F 莫耳比設計為 1.0 時，處理氟離子濃度 1,580 mg/L，水量 32CMD，污染量約 50kg F/

表 4 氟化醇廢水經 Fered-Fenton 處理後去氟結晶試驗

編號	操作條件		試驗結果		
	面積負荷 (kg F/m ² h)	Ca/F 莫耳比 (mole/mole)	F ⁻ (mg/L)	Ca (mg/L)	pH
1	0.5	1	12	404	8.29
2	0.5	1.2	13	471	8.22
3	1.0	1	28	455	8.29
4	1.0	1.2	38	501	8.24

備註：氟離子起始濃度：1,580 mg/L

表 5 Fered-Fenton COD 氧化單元初設成本經驗值

污染量 (kg COD/d)	初設成本 (萬元)	單位造價 (萬元/kg COD)
30	500	16.7
60	850	14.2
360	1,100	3.1

表 6 流體化床處理氟廢水實廠建造總成本

氟污染量 (kg F/d)	初設成本 (萬元)	單位造價 (萬元/kg F.d)
10	500	50
100	1,100	11
500	2,600	5.2

表 7 兩種氧化法處理氟化醇廢水之效果比較

方法 \ 分析項目	平均 COD 去除率 (%)	平均氟離子增加率 (%)
Fenton 法	28	14
Fered-Fenton 法	88	81

d，所需費用為：氯化鈣及氫氧化鈉藥品費合計 3,116 元/d，電費(40HP)1,217 元/d，晶體處理費 57 元/d，擔體補充費 6 元/d，合計 4,396 元/d，處理每公噸廢水約需 137 元，去除每公斤氟離子約需 88 元。

• 初設成本

3 個不同大小污染量的實廠經驗值如表 6 所示，推估處理污染量 50kg F/d 之初設成本約需 800 萬元。

結語

1. 氟化醇廢氣建議處理流程：濕式洗滌塔→Fered-Fenton 法→流體化床結晶法。

2. 比較 Fenton 法及 Fered-Fenton 法如表 7 所示，其中以 Fered-Fenton 法效果較佳，COD 去除率可達 88%，且氟離子增加率可達 81%。

3. 若採用 Fered-Fenton 法，可去除 COD 170 kg/day，初設成本約 1,000 萬元，操作成本 2.86 萬元/天，相當於 168 元/kg COD。

4. 若採用流體化床結晶法，可去除氟離子 50 kg/day，初設成本約 800 萬元，操作成本 0.44 萬元/天，相當於 88 元/kg COD。

參考資料

1. 賴慶智、吳信賢、李茂松(2001)，

- 「電子產業及特定行業空氣污染改善輔導示範推廣及管制標準研訂專案工作計畫」，行政院環境保護署委託研究期末報告 (EPA-90-FA12-03-A024)。
2. Mao-Sung Lee, Hsin Shao, Chi-Chung Liao, Huey-Song You and Chung-Fan Chion (1997), The Reclamation by Crystallization Technology for Semiconductor Fluoride - Containing Wastewater Treatment, 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Seoul, Korea, 573-579.
3. Huang Y. H., Huang G. H. and Chou S. (2000), Comparison of a novel electro-Fenton method with Fenton's reagent in treating a highly contaminated wastewater, 1st World Congress of the International Water Association, Paris.
4. 王碧、江木泳 (1985), 「水中化學需氧量檢驗法—重鉻酸鉀迴流法」, 水質檢驗法, 行政院衛生署環境保護局, 方法 515.1。

作者簡介

李茂松—

現職：工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心環科組污防室研究員
 學歷：中原大學化學研究所碩士、交通大學環境工程研究所博士進修
 經歷：飛利浦電子廠化學工程師、工研院助理研究員、副研究員、研究員
 專長：水 / 廢水處理技術研發及結晶資源化技術

賴慶智—

現職：工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心環科組清潔生產室經理
 學歷：清華大學化學工程研究所博士
 經歷：工研院研究員
 專長：空氣處理技術研發及廢棄物處理

黃耀輝—

現職：成功大學化學工程系助理教授
 學歷：成功大學化學工程研究所博士
 經歷：工研院環安中心環科組污防室研究員、成功大學化工系助理教授
 專長：廢水處理技術研發及 Fenton 家族技術