

Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater to Synthesize Cryolite

Yu-Chi Chang, Chu-Chin Hsieh*, Kuan-Yu Lin

Department of Safety Healthy and Environmental Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Yunlin Taiwan
Email: hsiehcc@yuntech.edu.tw

Received: Jul. 3rd, 2017; accepted: Jul. 23rd, 2017; published: Jul. 26th, 2017

Abstract

The issue of fluoride pollution recently has attracted much attention. Beside that the popularity of 3C products, the treatment of fluoride wastewater from semiconductor industry is worthy to be studied and discussed. In this study, the fluoride-containing solution was treated with cryolite crystallization method. The fluoride was removed by the addition of aluminum salts and sodium hydroxide to produce valuable cryolite by-product. Several parameters of process such as fluorine and aluminum molar ratio, pH, and different initial concentrations of fluoride might affected the composite of cryolite and fluoride removal efficiency, which was investigated in batch experiments. Then, different aluminum salts to removal efficiency were investigated with imitative semiconductor wastewater. Finally, the properties of material were analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The results showed that adjusting fluorine and aluminum molar ratio in theoretical stoichiometry of cryolite and controlling pH could recycle fluoride ion validly and produce cryolite successfully at room temperature. The initial fluoride concentration experiments demonstrated that the fluoride removal efficiency was improved as the initial fluorine concentration was increased, and the addition of excessive amounts of sodium salt had a positive effect as well. From the result of different aluminums in the imitative semiconductor wastewater, we could know that aluminum nitrate had a better removal efficiency than other aluminum salts.

Keywords

Aluminum Salt, Sodium Salt, Crystallization

去除半导体废水中氟化物以合成冰晶石之研究

张郁琪, 谢祝钦*, 林宽昱

国立云林科技大学环境与安全卫生工程学系, 台湾 云林

*通讯作者。

Email: hsiehcc@yuntech.edu.tw

收稿日期: 2017年7月3日; 录用日期: 2017年7月23日; 发布日期: 2017年7月26日

摘要

氟污染的议题近年来备受关注, 再加上3C产品的普及使得半导体业所产生之高浓度含氟废水的处理成为一值得研究探讨之议题, 因此本研究以冰晶石结晶法处理含氟溶液, 藉由铝盐与氢氧化钠的添加去除水中氟化物, 并合成出具经济价值之产物。实验中以批次式实验方式探讨氟/铝莫耳比、pH值、不同初始氟浓度对冰晶石的合成与氟去除率的影响, 接着于仿半导体废水中进行不同铝盐对除氟效率之比较, 最后利用X光绕射光谱仪(XRD)、扫描式电子显微镜(SEM)了解材料之特性。结果显示: 调整氟/铝莫耳比为冰晶石的理论化学计量、pH在一定范围内, 可在室温环境中有效去除水中氟离子并合成出冰晶石, 接着由不同初始氟浓度实验得知初始氟浓度渐增, 除氟效率随之提升, 而过量钠盐的添加对除氟效率亦有正向影响。于仿半导体废水中比较不同铝盐, 结果可得知硝酸铝之除氟效率略优于其他铝盐。

关键词

铝盐, 钠盐, 结晶

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

氟污染被认为是重要的环境问题之一, 氟化物存在于地球环境之空气、水、土壤中, 会危害自然生态与人体健康, 而许多工业活动皆会排放出高浓度含氟废水, 如: 玻璃与陶瓷制造业、半导体产业、电镀业、燃煤发电厂、炼铝业等[1]。随着3C产品的普及, 半导体产业蓬勃发展, 其制程会产生大量的高浓度含氟废水, 因此如何去除水中氟离子、降低氟污染是半导体制程必须解决的问题之一。目前常见的含氟废水处理方法包含吸附法、混凝沉淀法、薄膜法、电化学法等, 对于半导体厂含氟废水处理方式目前大多使用钙盐混凝的方式, 但此方法易产生大量的污泥, 再加上产生的 CaF_2 颗粒细小不易沉淀, 在处理过程中通常需另外添加其他混凝剂促使 CaF_2 沉淀, 进而提高成本, 且产物之杂质含量高导致商业价值低、不易再利用。虽然Maleki and co-workers [2]与Aoudjandco-workers [3]的研究中指出以电化学法可有效去除半导体废水中的氟化物, 但处理过程耗能且不易大规模处理, 因此有研究利用铝盐以结晶的方式处理含氟废液并合成出冰晶石, 如Lee and co-workers [4]将氯化铝加入含氟废水中进行反应, 其除氟效率达96%并合成出冰晶石; Wang and co-workers [5]利用硫酸铝、氟化铝处理氟碳铈矿冶炼之含氟废水, 其冰晶石得率可达90%以上。本文利用常见于污泥酸化回收的铝盐混合含氟液体, 在室温下以结晶法去除水中氟离子并合成具经济价值之冰晶石, 以解决氟污染与污泥弃置的问题且达到资源再利用之目的。

2. 冰晶石结晶法

冰晶石(Cryolite)是一种天然存在的矿物, 主要成分为六氟铝酸钠(Na_3AlF_6), 具有双钙钛矿(Perovskite)结构, 铝离子(Al^{3+})占据面心立方(face-centered cubic, FCC)的晶格, 且每个铝离子由六个氟离子(F^-)包围

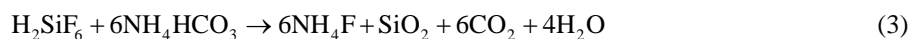
形成 AlF_6 八面体, 而部分钠离子(Na^+)也会形成 NaF_6 八面体, AlF_6 与 NaF_6 两种八面体以共角的方式构成简单立方, 其余的钠离子则位于八面体间的空隙中[6] [7]。冰晶石于工业上的用途广泛, 可作为铝电解的助熔剂、搪瓷乳化剂、玻璃遮光剂、耐磨添加剂、钢铁熔剂、农药与杀虫剂等[8], 然而自然界中的冰晶石储量不多, 一般工业上使用之冰晶石主要来自于人工合成。目前冰晶石之价格每吨约 USD \$1100 元。

2.1. 冰晶石的合成

冰晶石合成方法中, 参与反应的各种物质依照原料来源不同、元素存在形式不同而有各自适当的合成路径, 按原料来源分类, 常见的合成方法有萤石法、磷肥副产法等。萤石法是藉由硫酸与萤石(CaF_2)反应生成氟化氢, 之后再利用氟化氢合成冰晶石。其化学反应式如下[9]:



磷肥副产法则是利用磷肥制造过程中易产生的氟硅酸或氟硅酸钠进一步合成冰晶石, 其反应过程如下[10]:



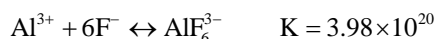
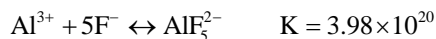
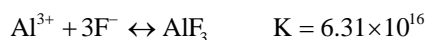
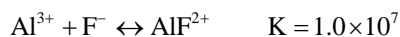
2.2. 冰晶石结晶法除氟

冰晶石结晶法去除水中氟离子之化学反应如式(5)所示:



目前已有研究使用此方法去除水中氟化物, 如 Jiang *et al.* [11]使用反应与固液分离一体化装置(reaction-separation integrated reactor)处理高浓度的含氟废水并产出冰晶石。

冰晶石结晶法除氟机制会因使用的原料、合成的路径不同而有所差异, 若以氢氟酸为反应之原料, 当投入铝源后, 铝离子与氟离子可能发生下列的错合反应[9] [12]:



氟、铝两组份的含量及溶液的 pH 值是主要影响氟铝错合物型态的因子, He *et al.* [13]的研究显示当 pH 值低于 7 时, 会形成 Al-F 错合物, 此外, 也有研究指出溶液中以 AlF_6^{3-} 形式存在之错合物可能以 Na_3AlF_6 的形式沉淀析出[14], 由上方所列之反应式及生成常数可知, 在有足够反应物(氟)之情况下, 反应物易生成 AlF_6^{3-} 之错合物, 而于 Wang and co-workers [5]与 Chen and co-workers [15]的研究亦显示, 铝/氟莫耳比与 pH 值的控制是合成冰晶石的关键。

3. 研究方法

本研究探讨不同操作条件(F/Al 莫耳比、初始反应浓度)下, 对于冰晶石结晶法除氟的影响, 接着参考 Lee and co-workers [4]之半导体废水组成调配仿半导体废水并探讨不同铝盐的除氟效率。实验方法主要

参考 Chen and co-workers [15], 利用冰晶石结晶法处理水中氟化物, 实验步骤如图 1 所示。

3.1. 氟去除冰晶石得率计算

本研究藉由分析得知初始氟浓度与经反应后滤液的浓度求得除氟效率, 计算公式如下:

$$\text{氟去除率}(\%) = \frac{\text{反应后氟浓度}(\text{mg/L})}{\text{初始氟浓度}(\text{mg/L})} \times 100\%$$

冰晶石的得率则是先计算出冰晶石理论产量, 再由秤重的方式得知实际冰晶石的产量以求得冰晶石得率, 计算方法如下:

$$\text{冰晶石得率}(\%) = \frac{\text{实际冰晶石产量}(\text{g})}{\text{理论冰晶石产量}(\text{g})} \times 100\%$$

3.2. HYDRA/MEDUSA 程序

HYDRA/MEDUSA 程序是由瑞典皇家理工学院(Royal Institute of Technology, KTH)所研发的水化学平衡程序, 其主程序包含 HYDRA 及 MEDUSA [16]。HYDRA 为研发团队所建立的水化学平衡常数数据库(Hydrochemical Equilibrium-Constant Database), 可藉由主画面化学元素周期表, 选择欲绘制平衡图之相关元素。MEDUSA 是根据 HYDRA 选择之化学平衡系统进行计算及绘图, 水化学平衡图的型式包括优势区分布图、浓度对数图、分布系数图等。

化学平衡系指在反应系统中正逆反应达动态平衡的状态。平衡常数 K 为生成物浓度乘积与反应物浓度乘积的比值, 平衡常数取决于温度、压力、离子强度等, 而化学平衡图基于平衡常数的值、相应反应的化学计量系数等绘出。

4. 结果与讨论

4.1. F 与 Al 莫耳比对除氟效率与冰晶石产率的影响

F 与 Al 莫耳比是影响冰晶石合成之重要因子, 铝、氟的含量会影响氟铝络合物的型态[14], 进而影响冰晶石的生成。冰晶石结晶法除氟的过程中须添加铝盐以提供合成冰晶石所需的铝源, 若可减少铝盐的添加量, 则可降低此方法之成本, 因此本研究在氟浓度为 25%、pH 为 5 的条件下分别探讨 F 与 Al 莫耳比为 6、8、12 之除氟效率及冰晶石得率。在不同 F 与 Al 莫耳比条件下, 氟化物的去除率随着 F 与 Al

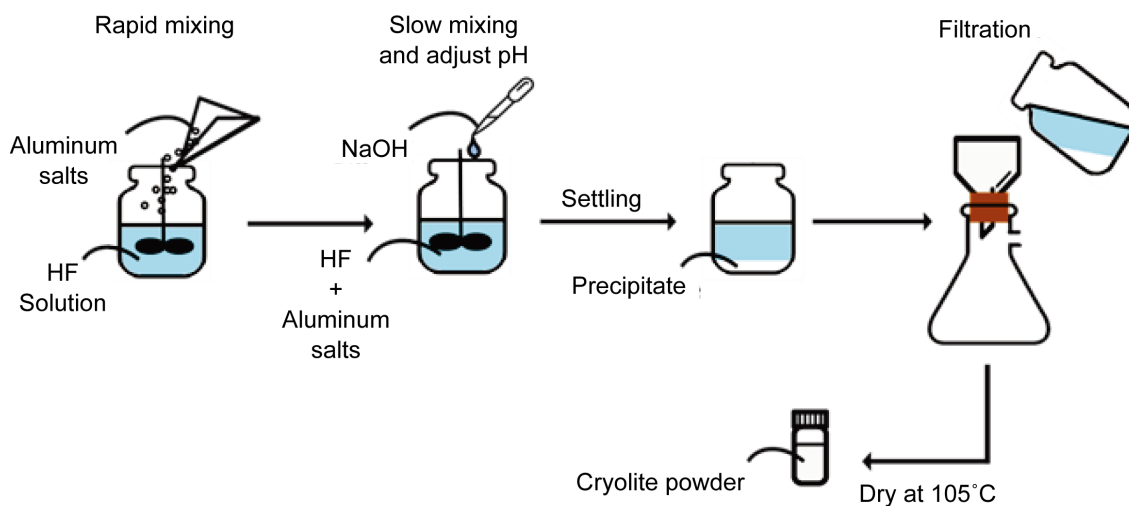


Figure 1. Experimental process of fluoride removal by Cryolite Crystallization Method in this study

图 1. 冰晶石结晶法去除氟化物之实验流程示意图

莫耳比的增加而逐渐下降, F 与 Al 莫耳比 6、8、12 时之氟去除率分别为 99.5%、96.2% 及 93.7%, 而冰晶石得率分别为 110.3%、109.5%、68.3%, 由此得知在 $F/Al = 12$ 时, 冰晶石得率明显下降, 这是因为合成冰晶石之理论 F 与 Al 莫耳比为 6, 而当 $F/Al > 6$ 时, 氟已过量, 使得部分的氟无法与铝发生错合反应, 导致氟去除率、冰晶石得率下降。

本研究冰晶石得率大于 100% 超过理论冰晶石的量是由于本研究以氢氟酸为原料合成实验所需的高浓度含氟溶液, 其 pH 值极低, 若要调整 pH 值至设定值 5 时, NaOH 的添加量会超过合成冰晶石所需的理论钠含量, 进而导致一些过量的钠离子与其他离子反应形成沉淀, 因此使本研究冰晶石的得率大于理论值。过量的 NaOH 添加在反应体系中可能产生 NaF、 $NaAlF_4$ 、 $Na_5Al_3F_{14}$ 、 Na_2SO_4 沉淀。

4.2. pH 值对除氟效率的影响

本研究以氢氧化钠调节溶液之 pH 值, 在 pH 为 3~8 的条件下, 氟化物去除率皆大于 98%, 显示在此区间内的 pH 值对于溶液中的氟化物皆有良好的去除率, 此结果与 Chen *et al.* [15] 使用化学平衡模式 (Mineql+) 模拟之结果相符。另外, 再藉由 HYDRA/MEDUSA 程序进一步了解反应进行时铝氟错合物型态分布情形, 由图 2 可得知加药量在氟/铝比为 6 时, 溶液中氟铝错合物的型态主要为 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} , 在 pH 为 3 之后 AlF_6^{3-} 之分配比率逐渐上升, 显示在 pH 3~8 的条件下均容易产生冰晶石(Na_3AlF_6)。

4.3. 初始浓度对除氟效率的影响

初始浓度会影响反应时溶液的过饱和度、成核速率与晶核生长等, 且为了了解冰晶石结晶法除氟是否可应用于各种浓度之含氟溶液, 因此本研究分别以氟初始浓度为 0.5%、1%、5% 及 25% 之含氟溶液在氟、铝比为 6、pH 为 5 的操作条件下进行实验, 其除氟效率、残留氟浓度如图 3 所示。结果显示以冰晶石结晶法于室温下可有效的去除各种不同初始氟浓度之溶液中的氟化物, 氟去除率可达 90% 以上, 且随着初始氟浓度的增加, 除氟效率亦随之提升, 这可能是因为: 1) 氟浓度增加, 溶液中氟离子、铝离子与钠离子间的碰撞机会增加, 使得反应更充分、除氟效率增加。2) 初始氟浓度影响初始溶液之 pH 值, 当初始氟浓度愈高, 初始溶液之 pH 值愈低, 若要调整 pH 至较佳条件 $pH = 5$ 时, 需添加较多的 NaOH, 进而造成过量的钠盐与氟离子反应形成其他化合物(如: NaF、 $Na_5Al_3F_{14}$)沉淀, 因此提升除氟效率。

另外由图 3 结果可得知初始氟浓度在 0.5%~25% 经冰晶石结晶法处理含氟溶液后, 溶液中之残留氟浓度仍高于放流水标准, 因此使用冰晶石结晶法去除大部分之氟化物后, 可再搭配其他除氟程序去除剩余较低浓度的氟化物, 以达法规订定之放流水浓度。

4.4. 不同铝盐对氟去除率的影响

参考 Lee and co-workers [4] 的半导体废水合成本研究之仿半导体废水, 其浓度调配是以 25% HF 为基准, 其他化合物浓度根据文献之半导体废水成分的比例进行调配, 浓度比例分别为 8.67% NH_3 、0.08% SiO_2 、11.9% HNO_3 。所使用的铝盐分别为硫酸铝、硝酸铝及氯化铝, 实验条件为 $F/Al = 6$ 、 $pH = 5$ 。由实验结果可得知硫酸铝、硝酸铝、氯化铝对半导体含氟废水之氟离子去除率分别为 97%、99.2%、98%, 其中以硝酸铝的除氟效率 99.2% 较佳。

最后由表 1 统整出本研究中各参数之除氟效率。

4.5. 材料特性分析

本研究使用 XRD 分析各样品之晶相结构, 并与 Na_3AlF_6 标准图谱进行比对, 藉此确认材料是否为冰晶石结构。图 4 为不同 F 与 Al 莫耳比条件下产生沉淀物之 XRD 分析图, 由图中可观察到在 F/Al 为 12 的条件下, 有明显的杂相($NaHF_2$)产生, 这是由于在反应的过程中, 氟离子的含量远大于铝离子的量, 使

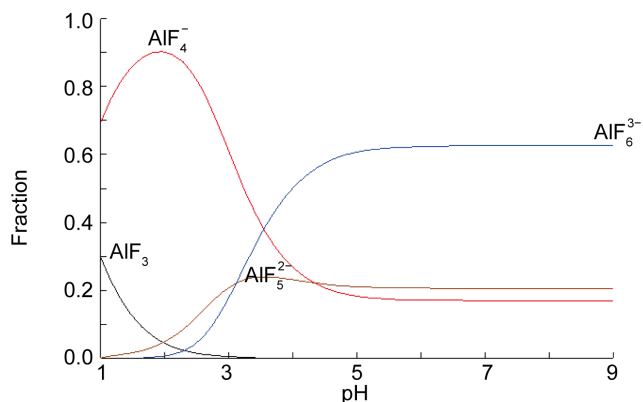


Figure 2. Effect of pH on the type-distribution diagram of Al-F coordination complex ($[F^-] = 13.16 \text{ M}$, $[Al^{3+}] = 2.19 \text{ M}$)

图 2. 不同 pH 值下氟铝络合物之型态分布图($[F^-] = 13.16 \text{ M}$, $[Al^{3+}] = 2.19 \text{ M}$)

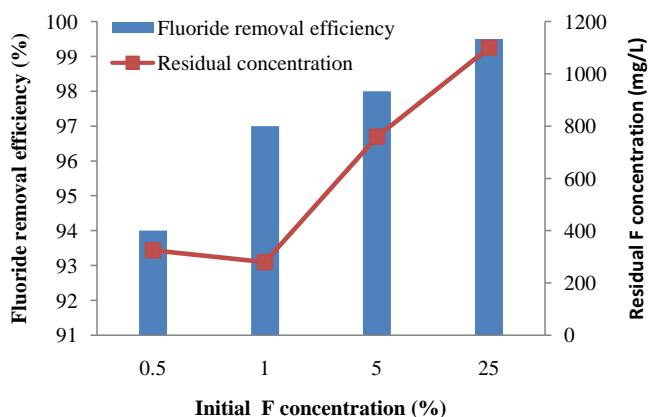


Figure 3. Effect of initial fluoride concentration on fluoride removal efficiency

图 3. 初始氟浓度对氟去除的影响

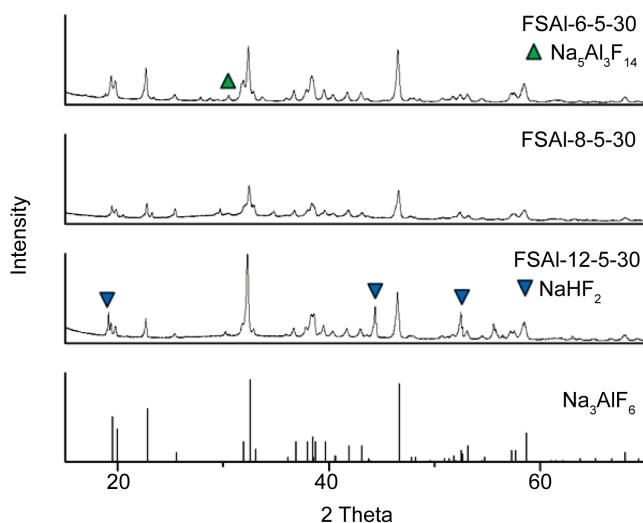
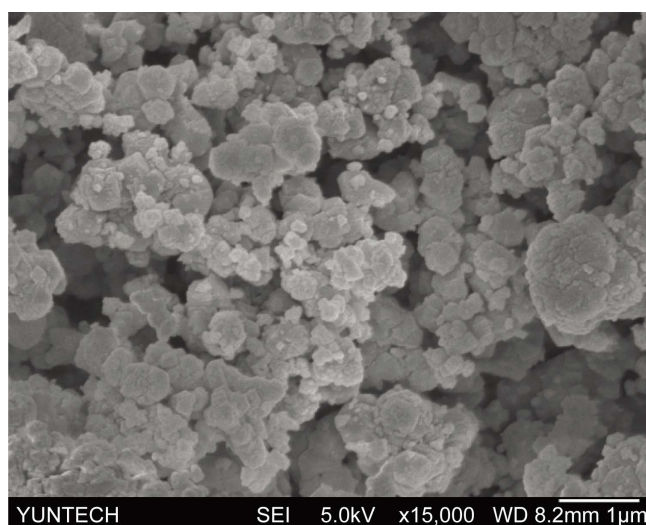


Figure 4. XRD analysis of precipitates at various Al and F ratios

图 4. 不同 F/Al 条件下产生沉淀物之 XRD 分析图

Table 1. The fluoride removal efficiency of each parameter**表 1.** 各参数之除氟效率

F/Al	pH	F 浓度(%)	铝盐	化合物添加	除氟效率(%)
6	5	25	硫酸铝		99.5
8	5	25	硫酸铝		96.2
12	5	25	硫酸铝		93.7
6	3	25	硫酸铝		98.2
6	4	25	硫酸铝		98.9
6	6	25	硫酸铝		99.5
6	7	25	硫酸铝		99.3
6	8	25	硫酸铝		99.0
6	5	0.5	硫酸铝		94.4
6	5	1	硫酸铝		95.2
6	5	5	硫酸铝		98.0
6	5	25	硫酸铝	v	97.0
6	5	25	硝酸铝	v	99.2
6	5	25	氯化铝	v	98.0

**Figure 5.** SEM images of cryolite**图 5.** 冰晶石之 SEM 图

得部分的氟离子无法与铝离子发生错合反应形成 AlF_6^{3-} ，所以后续添加钠盐后，部分无法结晶成冰晶石的结构，形成 NaHF_2 沉淀。另外，在 F/Al 为冰晶石理论莫耳比 6 时(FSAI-6-5-30)，峰值强度较大，表示有较佳的冰晶石结构，虽然有些为杂项($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)产生，但峰值强度不明显，因此不影响冰晶石的整体结构。而杂项亚冰晶石($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)的产生应为第 3.1. 节中所提之添加过量钠源所致。

冰晶石依其物理特性可分为砂状、粒状、粉状冰晶石，沙状冰晶石之特点为熔点低、熔化速度快、含水率低、氟损失少、利于输送；粒状冰晶石之颗粒约为 1~10 mm，适合应用于电解铝业的机械化投料制程；粉状冰晶石之分子比可达 1.75~2.5，有较好的操作性，且能满足特殊行业的要求[8]。本研究藉由 SEM 分析了解合成之冰晶石的表面型态。由图 5 观察本研究所合成出之冰晶石形状皆呈不规则型态，其

粒径大部分小于 1 μm , 但大多会相互团聚形成较大的颗粒, 依其粒径大小可得知本研究所合成之冰晶石属粉状冰晶石。

5. 结论

本研究于室温下以冰晶石结晶法去除水中氟化物并合成冰晶石。由实验结果可得知在冰晶石理论 F 与 Al 莫耳比为 6 时, 除氟效率 99.5% 较佳, 且有较佳之冰晶石结构, 而本研究冰晶石得率大于 100% 超过理论冰晶石的量是由于为调整 pH 值而添加较多的 NaOH, 使得钠含量超过合成冰晶石所需的理论量, 导致一些过量的钠离子与其他离子反应形成沉淀; 藉由 HYDRA/MEDUSA 程序可了解到在 pH 3 之后氟铝错合物 AlF_6^{3-} 型态的占比逐渐增加, 显示其容易产生冰晶石(Na_3AlF_6); 通过不同初始氟浓度对除氟效率之结果得知当初始氟浓度渐增, 除氟效率随之提升。另外, 于仿半导体废水中进行不同铝盐之实验, 其结果显示以硝酸铝之除氟效率(99.2%)较佳。

参考文献 (References)

- [1] Khatibikamal, V., Torabiana, A., Janpoora, F. and Hoshyaripour, G. (2010) Fluoride Removal from Industrial Wastewater Using Electrocoagulation and Its Adsorption Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.089>
- [2] Maleki, A., Mahvi, A.H., Daraei, H., Rezaie, R., Meihami, N., Mohammadi, K. and Zandi, S. (2015) Influence of Selected Anions on Fluoride Removal in Electrocoagulation/Electroflotation. *Fluoride*, **48**, 37-47.
- [3] Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N. and Hecini, M. (2015) Removal of Fluoride and Turbidity from Semiconductor Industry Wastewater by Combined Coagulation and Electroflotation. *Journal of Desalination and Water Treatment*, **57**, 18398-18405. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1095120>
- [4] Lee, M.T., Li, C.W. and Liu, J.C. (2015) Recovery of Fluoride as Perovskite-Like Minerals from Industrial Wastewater. *Separation and Purification Technology*, **156**, 1057-1063. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.058>
- [5] Wang, L., Wang, C., Yu, Y., Huang, X., Long, Z., Hou, Y. and Cui, D. (2012) Recovery of Fluorine from Bastnasite as Synthetic Cryolite By-Product. *Journal of Hazardous Materials*, **209-210**, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.069>
- [6] Foy, L. and Madden, P.A. (2006) Ionic Motion in Crystalline Cryolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 15302-15311. <https://doi.org/10.1021/jp062563o>
- [7] Leblanc, M., Maisonneuve, V. and Tressaud, A. (2014) Crystal Chemistry and Selected Physical Properties of Inorganic Fluorides and Oxide-Fluorides. *Chemical Reviews*, **115**, 1191-1254. <https://doi.org/10.1021/cr500173c>
- [8] 丁慧萍. 冰晶石产品的生产技术及市场状况[J]. 云南冶金, 2004, 33: 64-69.
- [9] 张琳. F^- 、 Al^{3+} 、 CaF_2 错合平衡在废液制冰晶石中的应用[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 山东科技大学环境工程系, 2010.
- [10] 刘晓红, 王贺云, 李建敏, 甘文华. 由磷肥副产氟硅酸制取冰晶石的新工艺研究[J]. 轻金属, 2006(8): 17-21.
- [11] Jiang, K., Zhou, K., Yang, Y. and Du, H. (2013) A Pilot-Scale Study of Cryolite Precipitation from High Fluoride-Containing Wastewater in a Reaction-Separation Integrated Reactor. *Journal of Environmental Sciences*, **25**, 1331-1337. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60204-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60204-6)
- [12] Lisbona, D.F. and Steel, K.M. (2008) Recovery of Fluoride Values from Spent Pot-Lining: Precipitation of an Aluminium Hydroxyfluoride Hydrate Product. *Separation and Purification Technology*, **61**, 182-192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.012>
- [13] He, Z., Lan, H., Gong, W., Liu, R., Gao, Y., Liu, H. and Qu, J. (2016) Coagulation Behaviors of Aluminum Salt towards Fluoride: Significance of Aluminum Speciation and Transformation. *Separation and Purification Technology*, **165**, 137-144. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.017>
- [14] 姜科. 诱导结晶法回收和去除氟化盐工业废水中的氟[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学环境科学与工程系, 2014.
- [15] Chen, J.Y., Lin, C.W., Lin, P.H., Li, C.W., Liang, Y.M., Liu, J.C. and Chen, S.S. (2014) Fluoride Recovery from Spent Fluoride Etching Solution through Crystallization of Na_3AlF_6 (Synthetic Cryolite). *Separation and Purification Technology*, **137**, 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.019>
- [16] Puigdomenech, I. (2004) Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. KTH-Royal Institute of Technology, Stockholm. <https://www.kth.se/en/che/medusa>