

廠務技術演討會

化學過氧沉澱法結合鋁矽 酸鹽除硼技術之應用

Removal of boron by chemical oxo-
precipitation & aluminium silicate

矽品/黃任榆

2016/11/22

CONTENTS



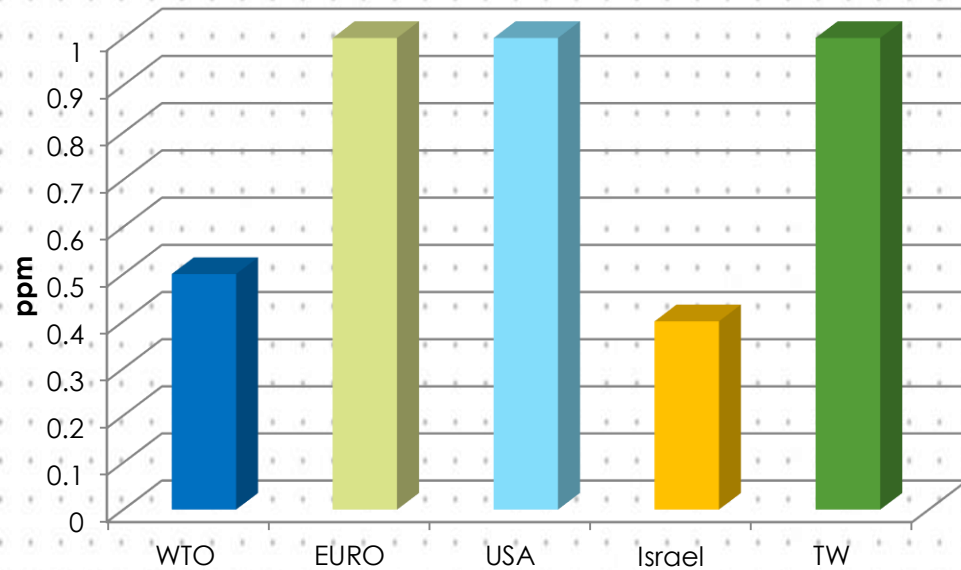
Boron

- 01 PART ONE 前言
- 02 PART TWO 除硼方法簡介
- 03 PART THREE 實驗結果
- 04 PART FOUR 實廠操作與結論

1 前言

前言 - 硼的管制標準

近年來台灣環保意識抬頭，國家環保法規也越趨嚴謹，科技業有時因製程關係使用到高濃度硼原料，常導至廢水中之硼濃度無法符合法規 (B<1ppm)。



上圖為各國硼管制標準
EURO為飲用水
USA為海淡標準
ISRAEL為放流水
TW為放流水

WHO建議B<0.5ppm
EURO B<1.0ppm
USA B<1.0ppm
ISRAEL B<0.4ppm
TW B<1.0ppm

硼對植物的影響

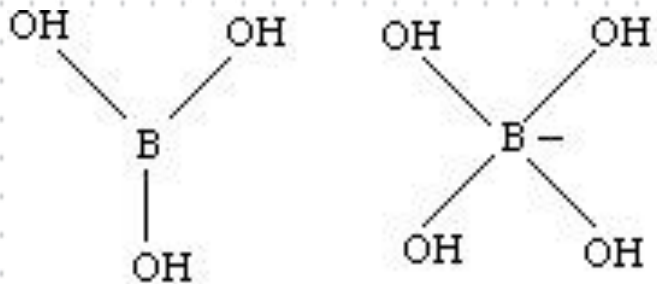
目前已知在水體中，硼 $>0.5\text{ppm}$ 時對植物細胞壁有過度增生的效果，導至植物無法吸收養分，生長減緩，或枯萎，最終使植物死亡。

右圖為桑樹吸收過多硼後導至枯萎的結果。
(www.salinitymanagement.org)

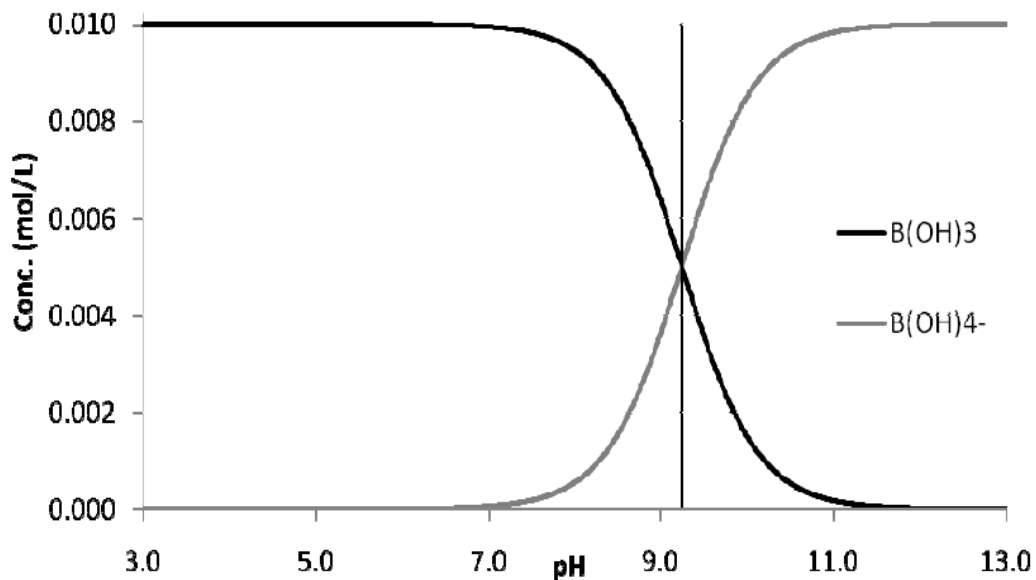


2 除硼方法簡介

硼與pH之關係



硼在自然界中通常以硼酸、硼酸鹽類及硼矽鹽類存在，硼在水溶液中多以游離硼 $B(OH)_3$ 存在，但也可藉由pH的調整形成 $B(OH)_4^-$



上圖為硼水溶液與pH之關係 (Imran Rahman 2009)

硼本身缺電子之特性，容易與二羥基的化合物結合，故這種特性也決定了它的分離方式(李光中 2014)。

除硼方法簡介(1/3)

硼選擇性交換樹脂

硼與樹脂之螯合作用吸附硼離，並透過酸洗，使硼還原成硼酸，優點為可快速有效處理硼廢水，缺點為但再生廢液難以處理。

99%

- 適用於
B < 50ppm

反滲透法

反滲透法多用於地下水、海水淡化，因反滲透法對 $B(OH)_4^-$ 去除率高於 $B(OH)_3$ ，所以反滲透法在高pH有較好之成效，但地下水、海水硬度都高，在高pH時容易形成 $Mg(OH)_2$ 等沉澱物，對膜的傷害不小，導至設備成本過高

99%

- 適用於
B < 50ppm

化學沉澱法 (CP)

硼可與部分金屬氧化物形成酸鹽類沉澱，如 $Ca(OH)_2$ ，在水中帶正電荷 Ca^{2+} ，且水溶液為鹼性時與 $B(OH)_4^-$ 形成礦化物沉澱
($xCaO \cdot yB_2O_3 \cdot nH_2O$) ↓
故pH與CP之效率息息相關

70%

- 適用於
B > 1000ppm

除硼方法簡介(2/3)

化學過氧沉澱法(COP)

COP為近年來新推出之技術，利用氧化劑將水中之硼，氧化成偏硼酸，形成偏硼酸後，帶兩個負電荷，將與礦化物(Me^{2+})反應沉澱，COP一般使用 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Ba^{2+} 做為礦化物，其對硼去除率為 $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

99%

□ 適用於
B>300ppm

COP程序

1. 氧化

以雙氧水將廢水中之硼氧化成偏硼酸



2. Me^{2+}

加入氯化鋇做為礦化劑



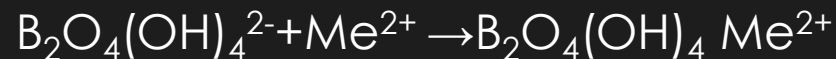
3. 調整pH

調整pH使其形成偏硼酸鋇



4. 沉澱

偏硼酸鋇沉澱後
上澄液<30ppm



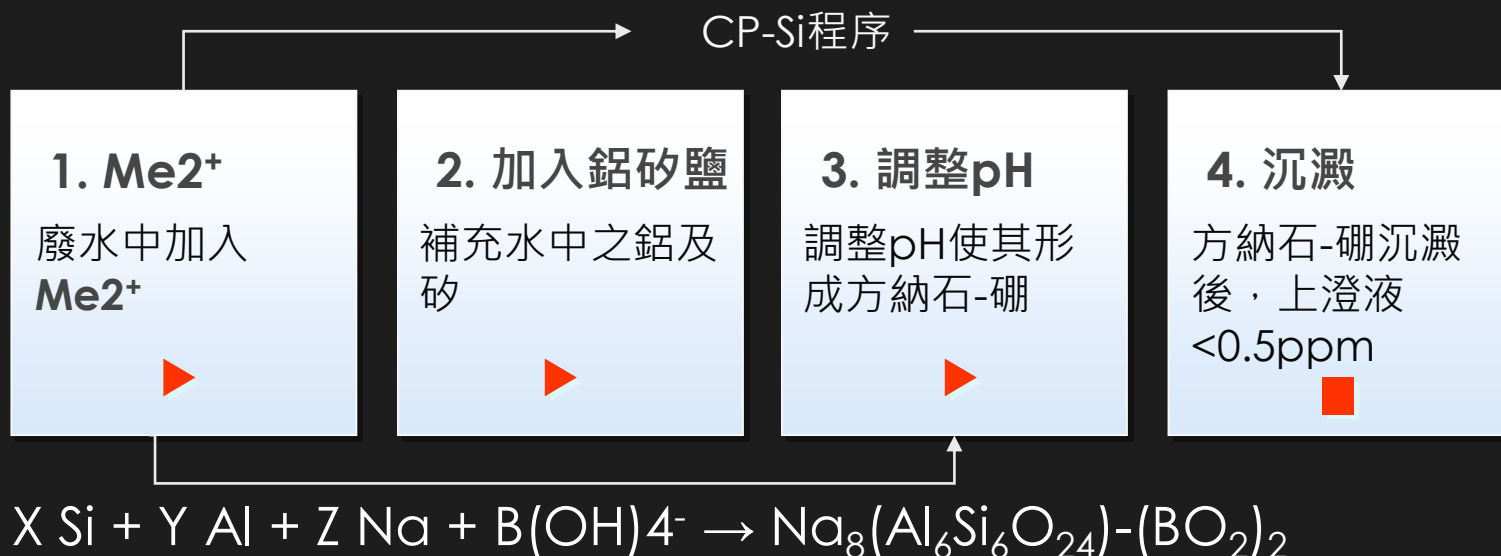
除硼方法簡介(3/3)

鋁矽鹽沉澱法(CP-Si)

CP-Si，與CP類似，差別再於CP形成硼酸鈣後，通常加入polmer做為膠凝劑（通常為聚丙烯酰胺），本方法則是加入鋁矽鹽類，CP-Si在pH=10~11之間時，硼酸鹽類與鋁矽鹽類會形成複雜的共沉澱，以XRD分析共沉澱之化合物，發現硼以方鈉石之型態沉澱。

97%

□ 適用於
B < 30ppm



3 實驗結果

實驗方法

本研究採用 H 酸法分析廢水中之硼濃度並配合硼標準品及ICP做為硼濃度分析方法之校正依據，凝後之污泥及晶體以XRD分析元素。

▲ Jar test

本研究採用兩段式化混jar test，第一段採用COP，第二段採用CP-Si。

▲ H-acid

此方法是利用H 酸與環氫氧醛物質反應，而硼則為此反應之催化劑，水溶液將呈黃色而可以410 nm 之波長進行吸光值之量測，其吸光值與硼含量成正比。

▲ XRD

XRD主要係利用X射線照射在規則排列之晶體上時，其所產生之繞射(diffraction)波其角度受晶體原子之排列型態影響，故可根據繞射光譜來決定晶體種類。

實驗流程

實驗流程

* 原水硼濃度 = 1000ppm

COP & CP-Si jar test

1. 原水分析

原水來自封測製程中產生之廢水



分析原水
硼濃度及COD

2. 第一段化混

COP後之上澄液做為第二段化混之原水



COP上澄液
硼濃度
污泥XRD

3. 第二段化混

採用CP-Si



CP-Si上澄液
硼濃度
污泥XRD

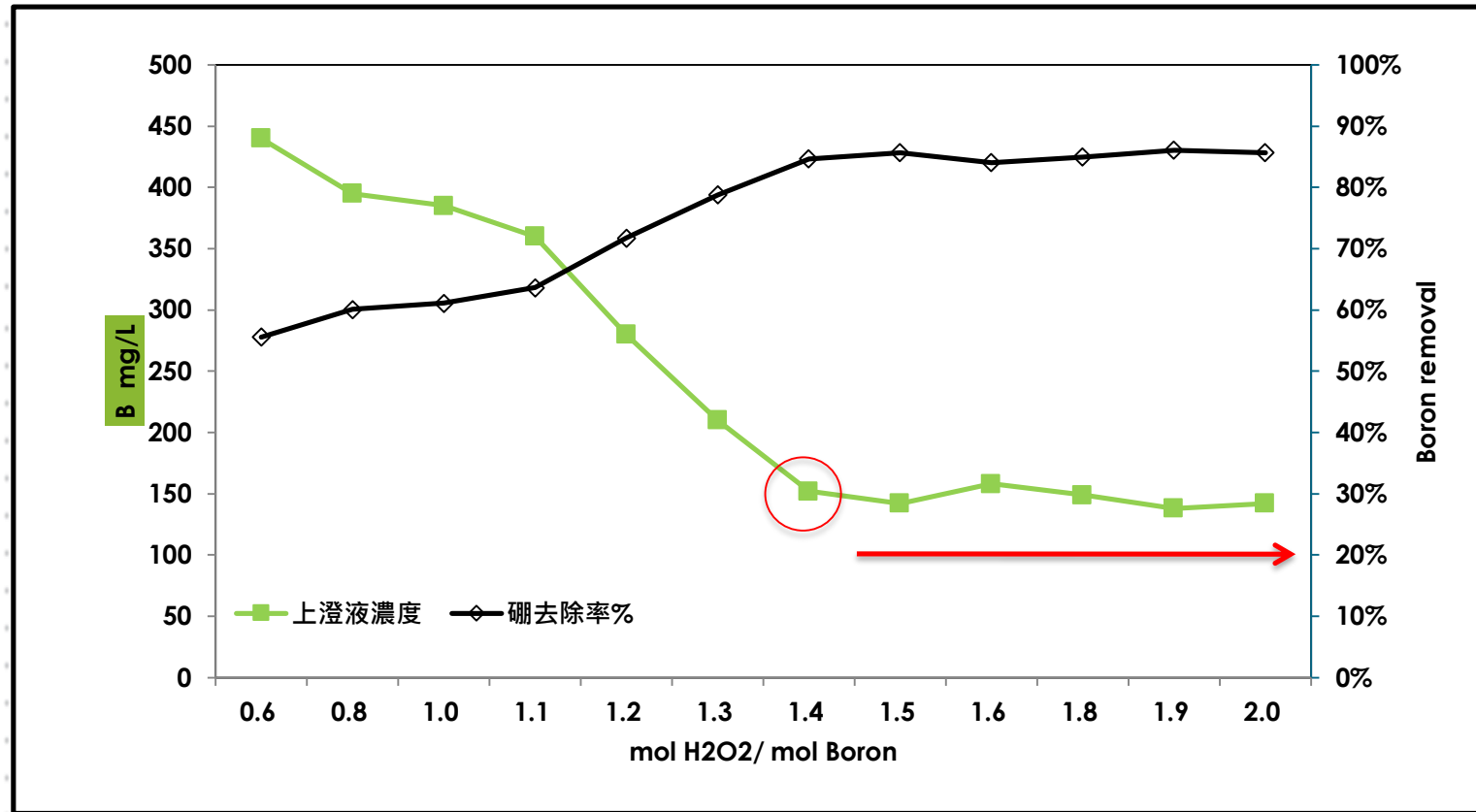
4. 結果分析

最佳操作參數
最佳加藥參數

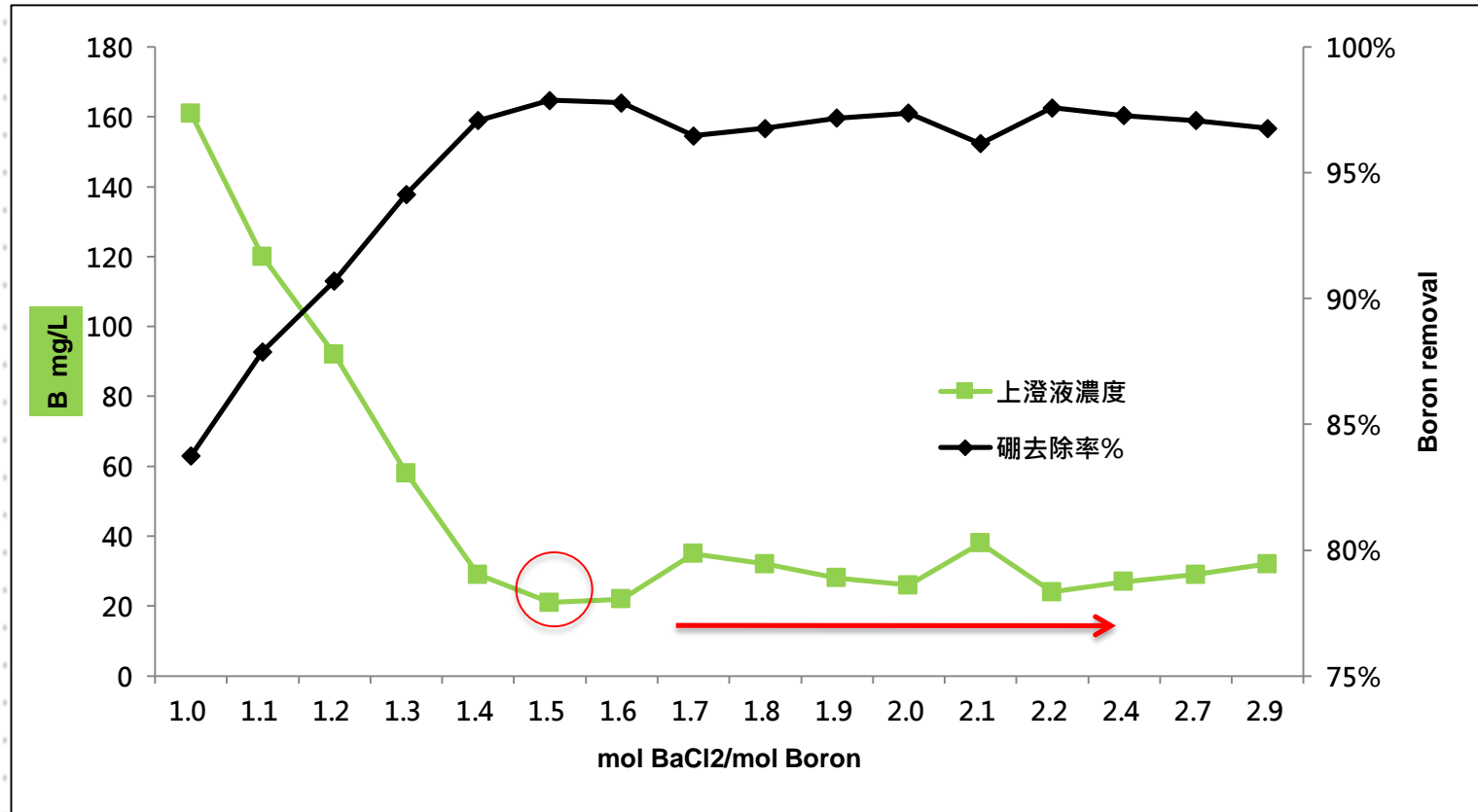


分析項目

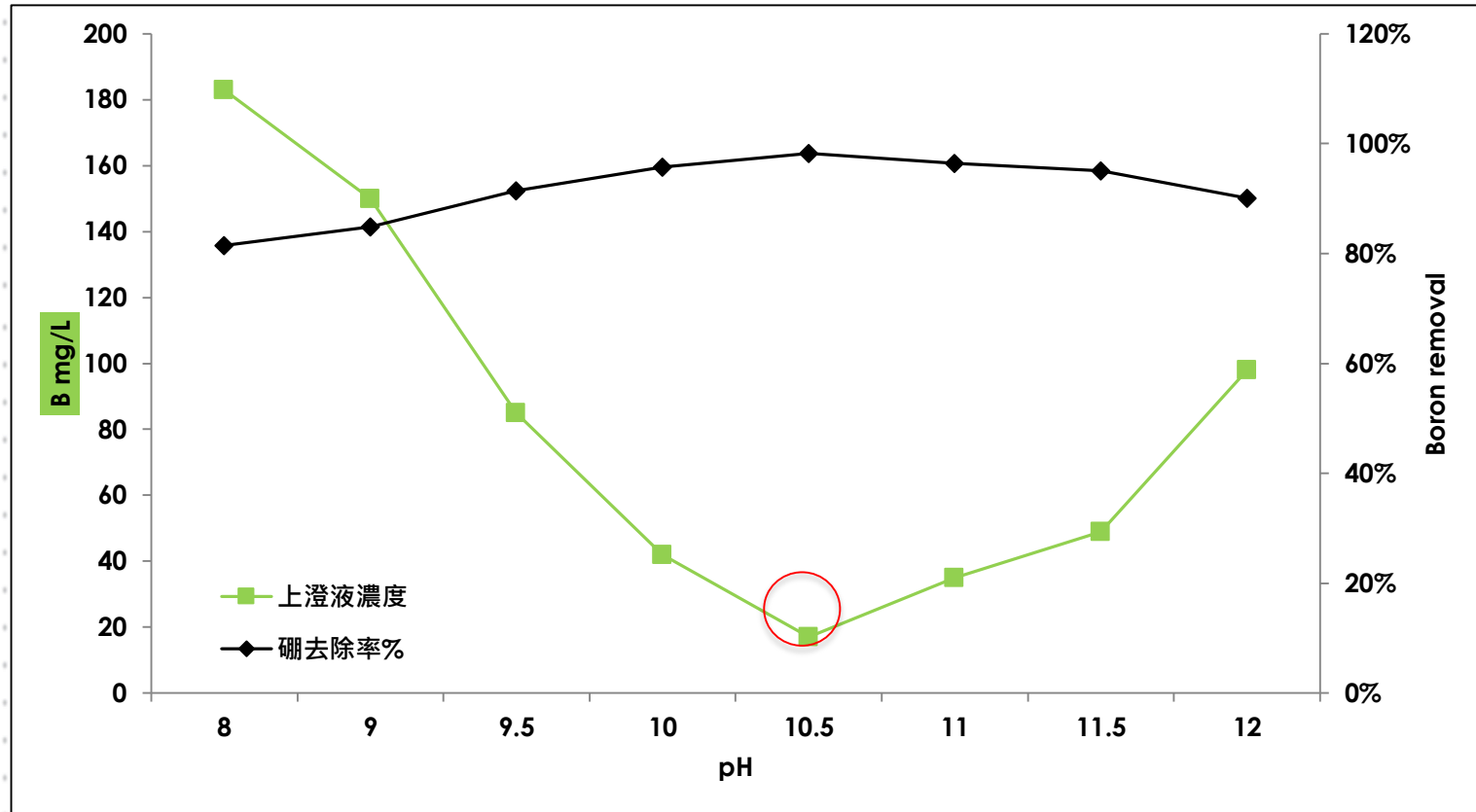
實驗結果(1/6)



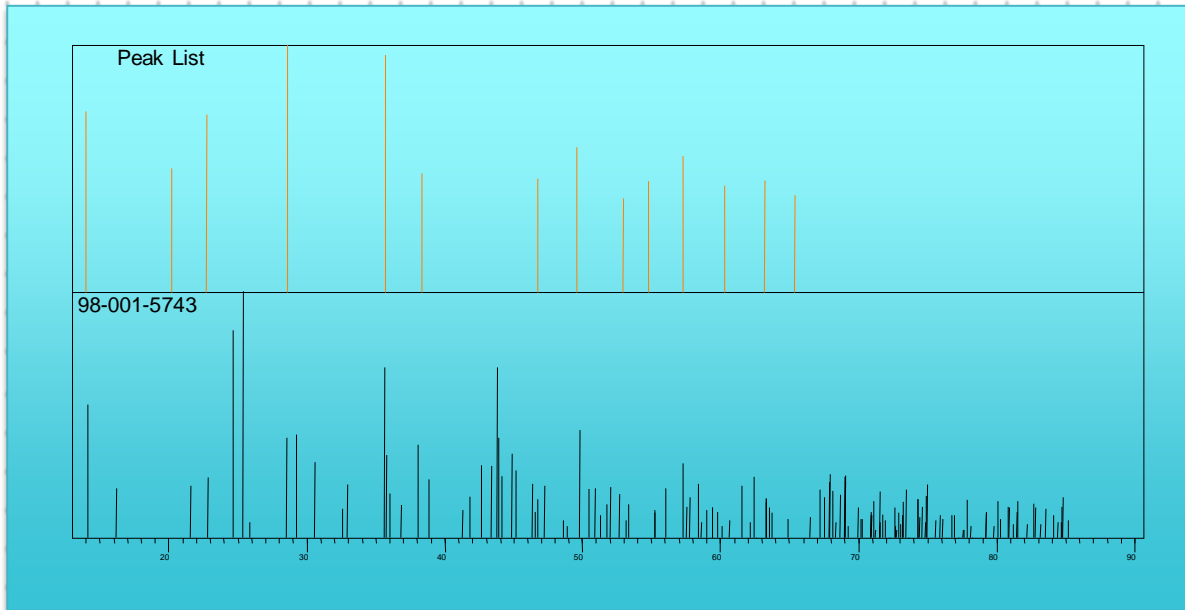
實驗結果(2/6)



實驗結果(3/6)

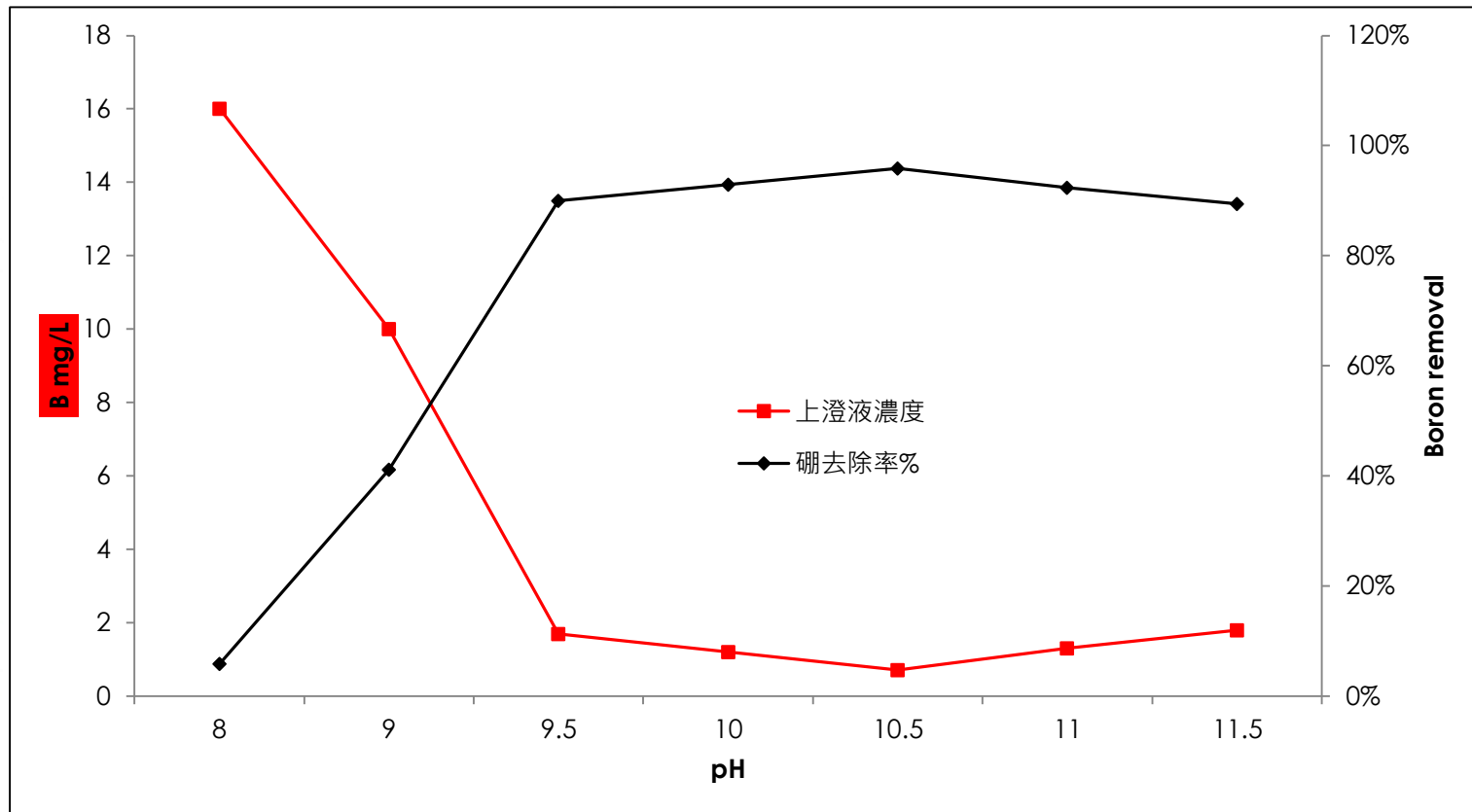


實驗結果(4/6)

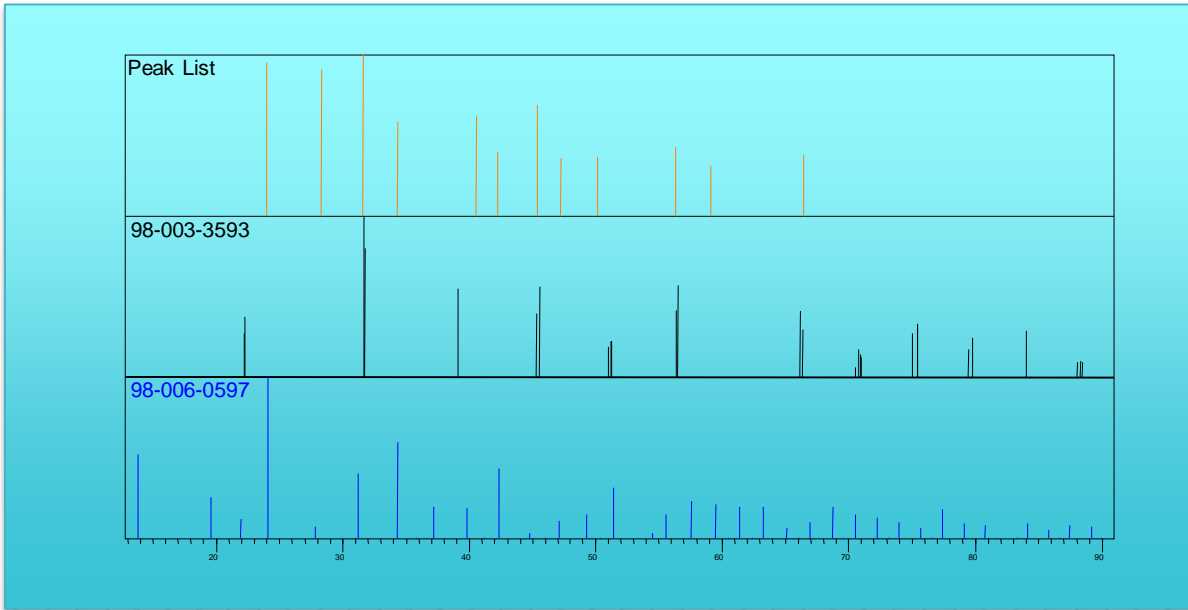


Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
98-001-5743	Barium Diborate - Alpha	B ₂ BaO ₄

實驗結果(5/6)



實驗結果(6/6)



Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
98-003-3593	Barium Calcium Titanate	Ba _{0.905} Ca _{0.08} O ₃ Ti
98-006-0597	Sodalite	H ₈ A ₁₆ B ₂ Na ₈ O ₃₂ Si ₆

Jar test 總結

98%

COP

pH=10 removal B =95%
PH=10.5 removal B=98%



初始Boron=1000ppm
mol H₂O₂ / mol Boron=1.4
mol BaCl₂ /mol Boron=1.6

96%

CP-Si

pH=10 removal B =92%
pH=10.5 removal B =96%



初始Boron=17ppm
Si-Al =15g/L

99.9%

COP & CPSi

兩段式化混合併
Removal B=99.9%



COP汙泥為Ba(BO₂)₂
CP-Si汙泥為
Na₈(Al₆Si₆O₂₄)-(BO₂)₂

4 實廠操作與結論

實廠礪系統現場

實廠礪系統共分成礪批次反應槽、汙泥濃縮槽、脫水機、汙泥乾燥機

批次反應槽



汙泥濃縮槽



脫水機



汙泥乾燥機



硼系統操作程序



批次反應槽

$H_2O_2=1.4$

$BaCl_2=1.6$

加藥反應

COP



批次反應槽

$Si-Al = 15g/L$

$BaCl_2=1.6$

加藥反應

CP-Si

$1m^3$

排泥

$1.5m^3$

排泥

硼廢水放流

$10m^3$

$10m^3$ 硼廢水產生約
 $1m^3$ 汙泥

$9m^3$

$9m^3$ 硼廢水產生約
 $1.5m^3$ 汙泥

$7.5m^3$

汙泥濃縮槽



汙泥濃縮槽



$2.5m^3$

脫水機



實廠現場測試結果

編號	原水硼 濃度	COP		CP-Si		總去除率
		處理後 硼濃度	硼去除率	處理後 硼濃度	硼去除率	
1	1360	38	97%	4.5	88%	99.7%
2	730	20	97%	1	95%	99.9%
3	740	40	95%	4.8	88%	99.4%
4	1190	6.3	99%	0.8	87%	99.9%
5	830	24	97%	0.9	96%	99.9%
6	1050	31	97%	1.9	94%	99.8%
8	900	13	98%	0.9	93%	99.9%
9	900	30	97%	2.1	93%	99.8%

COP
Removal B
Avg. 97%



CP-Si
Removal B
Avg. 92%



Removal B
↑ 99%

THANK YOU
FOR WATCHING

矽品/黃任榆

E-mail :jankochin@gmail.com
huangjenyu@spil.com.tw