

發明專利說明書

LP526-7

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94135752

※ 申請日期：94.10.1

※IPC 分類：C02F/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

水中溶解矽酸的移除

DISSOLVED SILICA REMOVAL FROM WATER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥/CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, TAIWAN R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 黃志彬/HUANG, CHIH PIN

2. 林欣慧/LIN, HSINHUI

國籍：(中文/英文)

1.~2. 中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種利用鋁或鐵之氫氧化物在水中溶解態與固態的交替改變(以下簡稱相變)，以移除水中溶解矽酸之方法。主要以鋁或鐵之水合固態相(即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，以下簡稱膠羽)，在 pH 偏鹼之吸附反應槽對進流之矽酸進行吸附，經過固液分離裝置後，將高濃度之膠羽懸浮液濃縮迴流至反應槽，但迴流至反應槽前需經 pH 調整槽將懸浮液之 pH 再調整至極酸性或極鹼性範圍，以令膠羽溶解。本發明可同時移除水中溶解矽酸及非溶解性二氧化矽。進流原水即便含有數十 ppm 的高濃度溶解矽酸，亦可降至一滿意程度(例如：0.5-5.0 ppm)甚至更低(視系統吸附劑總濃度而定)，且系統中之膠羽可不斷循環使用。

六、英文發明摘要：

This invention uses metal hydroxides, such as $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Fe}(\text{OH})_3$, to remove dissolved silica from water. Traditionally, spent adsorbents have to be regenerated for reuse or completely discarded due to the limit of adsorption capacity. This invention applies the phase change phenomenon of Al/Fe hydroxide during pH change, which mediate the transfer of soluble SiO_2 to solid SiO_2 without saturating the adsorption sites and hence solve the problem of huge consumption of the adsorbent. The pH of the water is first adjusted to slightly alkaline for adsorption. Hence the dissolved silica can be adsorbed by flocs (the word "flocs" in this patent means the hydroxide of $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Fe}(\text{OH})_3$) and removed from the water. The mixed liquid is then transferred to a solid-liquid separation unit to reclaim the clear water. The pH of the residue is adjusted to either acidic or alkaline. The hydroxides of aluminum and iron re-dissolve in the suspension, which releases the adsorbed silicate ions from the flocs. Since the concentration of the dissolved silica is limited by the solubility product of silica, the concentration of the dissolved silica will remain at constant. After the desorption process, the pH of the mixed liquid is re-adjusted to slightly alkaline. The flocs will re-appear and be ready for the adsorption of dissolved silica. This process can reduce the dissolved silica concentration to as low as 0.5 - 5.0 ppm while the hydroxide adsorbent can be continuously recycled.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|---------------|
| 1 | 原水進流 |
| 2 | 鋁鹽或鐵鹽加藥處 |
| 3 | 矽酸吸附反應槽 |
| 4 | 薄膜分離裝置 |
| 5 | pH 調整槽 |
| 6 | 出流水 |
| 7.a | 薄膜濃縮液(未調整 pH) |
| 7.b | 薄膜濃縮液(已調整 pH) |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之技術領域係關於利用鋁或鐵之水合氫氧化物膠羽吸附水中矽酸，特別是關於利用膠羽隨 pH 相變之過程解決矽酸吸附飽和的問題，可有效降低水中矽酸至目標濃度，且不需另進行再生動作。同時，水中固體二氧化矽亦可被有效捕捉。

【先前技術】

矽酸在天然水體中的含量隨著地區的不同而有所差異，波動範圍極大。水體的總矽濃度(即 SiO_2)一般在數個 ppm 到數百個 ppm 之間，以新竹地區自來水為例，水中的矽酸濃度約在 10 個 ppm 上下。工業廢水中的矽酸濃度則隨製程而異，以半導體產業的化學機械研磨(CMP, Chemical Mechanical Polishing)製程為例，由於製程中使用大量的非晶形矽石(Amorphous Silica)，故其 CMP 廢水中溶解了大量的矽酸(約 80-140 mg- SiO_2 /L)。

眾所周知，工業用水中的冷卻水及鍋爐用水之消耗佔了一大部份，在不斷的循環及蒸發下，管壁及爐壁會形成一層厚厚的白色結垢，一般而言其係為碳酸鈣的結垢。但是，即使進流水的硬度已符合標準，白色結垢依然發生，此時則是所謂的矽石結垢(Silica scaling)，同樣的狀況，也發生在使用 RO 的純水製造廠或海水淡化廠中，溶解矽酸會在 RO 膜表面高度濃縮，進而聚合形成固體結垢(Solid Scaling)，垢餅一旦形成，想要去除是非常費力的事，因為矽石垢餅緻密

且堅硬耐酸，要用強鹼加上刮刀才清得乾淨。因此，水中的溶解矽酸濃度，大大地降低了冷卻水、鍋爐用水、RO 純水製造的「最高濃縮倍數」。若進流矽酸濃度越低，則可循環濃縮的倍數越高，反之，則極易發生阻塞的情形。

因此，目前水回收再利用在各種產業已形成共識，所處理的回收水有相大的部份是用作於循環空調冷卻用水，如能有效地降低水中矽酸的濃度，則可大幅增加水的循環利用率，化工產業的鍋爐用水亦可減少結垢的發生。

迄今，大多是使用如 Ca、Mg、Al、Fe 等的氧化物或氫氧化物來進行水中矽酸的吸附(尤其是高溫 $Mg(OH)_2$ 吸附程序)，但其矽酸的最大飽和吸附量並不高，通常需要數百 ppm 的吸附劑方能將 40-50 ppm 的矽酸進流降至 1-3 ppm 之範圍，且很快就會達到吸附飽和，此時只有更換新的吸附劑或送回原廠再生一途。再者，即使以陰離子交換樹脂塔吸附，也一樣會面臨吸附飽和的問題，因此，各種產業消耗在吸附劑更替之成本上是非常可觀的。

在相關專利文獻中，已知 US 1,860,781 係提及矽酸結垢於早期發生在鍋爐用水加熱上，且提案利用各式金屬氧化物來吸附水中矽酸，吸附飽和時需另外進行再生。在 US 4,276,180 中則已提案所使用的吸附劑需具多孔性質，也就是說利用較大的比表面積來增加吸附量。然而，亦並未提出吸附飽和時有效的解決方法。

在 US 5,904,853 中則已記載使用混凝加 MF 薄膜來過濾回收含矽酸廢水。然而所使用的混凝劑(兼吸附劑)，不僅是

過量加藥，而且並未迴流再使用，藥費所費不貲。US 5,965,027 則較上述多使用各式膠凝劑，且強調過濾的通量。US 6,428,705 則提案強調薄膜的低壓操作。然而，其均未解決關於吸附飽和的問題。

在相關文獻中，Masarwa 等人利用除硬度的程序順便去除矽酸的研究，但未觸及吸附飽和的問題 [Masarwa, A., Meyerstein, D., Daltrophe, N., and Kedem, O. (1997) Compact accelerated precipitation softening (CAPS) as pretreatment for membrane desalination: II. Lime softening with concomitant removal of silica and heavy metals, *Desalination*, 第 133 卷,第 73-84 頁]。Sugita 等人則在地熱湧泉中加入 silica 以降低矽酸濃度的研究，處理後的總矽酸濃度值仍達 200-300 ppm，惟吸附飽和的問題也未解決 [Sugita H, Matsunaga I, Yamaguchi T, Kato K, Ueda A. (2003). Silica removal performance of seed from geothermal fluids. *GEOTHERMICS*. 32 (2): 第 171-185 頁]。

Ueda 等人係研究以 CaO 和一種市售的陽離子藥劑固定水中矽酸 [Ueda A, Kato K, Mogi K, Mroczek E, Thain IA. (2003). Silica removal from Mokai, New Zealand, geothermal brine by treatment with lime and a cationic precipitant. *GEOTHERMICS* 32 (1): 47-61]。Sheikholeslami 等人則致力於各種前處理降低水中矽酸以減輕後續 RO 結垢的研究，而得知鎂和鈣對矽酸的吸附較佳。同樣地，其均並未解決吸附飽和的問題。

Ning R. Y. 係針對不同水體中矽酸的濃度，及在工業上造成的不便進行討論，也詳述了矽酸對 RO 結垢的困擾。惟，其僅為上述相關文獻之總檢討，而並未對於吸附飽和的問題提出有效之解決方法 [Ning RY. (2003). Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. *Desalination*, Vol.151, pp.67-73]。

由於水中矽酸的移除，在處理純水製造、冷卻水循環、廢水回收再利用、鍋爐用水和空調冷卻用水等各方面都非常的重要，蓋因管壁矽結垢為一非常普遍的現象，若是鍋爐結垢，則熱傳導不佳時甚至會引發工安事故。矽酸濃度的降低，不僅能避免上述熱傳導惡化，且能減輕後續歲修時的負擔。這方面的問題在 1932 年的美國專利 US 1,860,781 即經詳細討論。但時至今日，關於上述問題仍未能提出有效解決之方法。

臺灣因為不定期的旱象，使得海水淡化成為重要的議題，其中又以對外島(澎湖、金門、馬祖)等地之影響甚大；不只如此，水資源的匱乏也使得半導體業的廢水回收變得非常迫切，但不論是海水淡化還是半導體業的廢水回收，都會面臨到矽酸造成 RO 壽命減短的問題，其係起因於高濃度的矽酸將迫使薄膜濃縮倍數不得不下降，而使得產水率進而大幅降低。關於 RO 單元矽酸結垢的問題，已有相當多的學術論文從事相關的研究，可見薄膜科技的進展會引發進流水前處理的研究熱潮，並非只是台灣一地的需求而已。這一方面的討論，可參照 Ning R. Y. (2003) 所寫的 Review Paper。不

過，如前所述，吸附飽和的問題係為費用支出的主因之一，卻一直未能獲得有效的解決。所以，本發明之水中矽酸處理系統的最大利基，在於能有效解決水中矽酸吸附飽和的問題。

國內外目前無任何技術可解決矽酸吸附飽和的問題，其所使用的吸附劑不是拋棄，就是得經過再生，再生效率一般也小於 60%。在純水製造系統的 RO 系統前，水中矽酸需降至個位數 (ppm)，方不致降低 RO 純水製造率，因此前端通常以 Al_2O_3 或 $Mg(OH)_2$ 吸附塔降低 RO 進流水矽酸值，而本發明因吸附劑可重複使用，在經濟效益上亦可取代此一單元。

此外，處理後工業廢水的矽酸濃度若能小於 5.0 ppm，則可以回收至純水製造系統，而不侷限於空調冷卻用水而已。這對 CMP 廢水 (含 70-120 ppm 的溶解矽酸) 的處理回收是一大突破。在 Lita, Shon-Roy, (2000), CMP Market Trends and Technology, Solid-State Technology, 第 67-85 頁中，係已記載關於 CMP Slurry 的美國市場分析報告，由此可知隨著線寬的縮小，CMP 市場係逐年均有成長，並不隨景氣而波動。

由上可知，已有許多關於降低水中的矽酸之方法，但問題在於所使用的吸附劑若不斷地消耗的話，會大量增加企業的環保支出。本發明不僅可解決此一問題，且可同時移除水中的固態二氧化矽。

【發明內容】

本發明之領域在利用鋁或鐵之水合氫氧化物膠羽 (如

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$) 以吸附水中矽酸。並利用膠羽隨 pH 相變之過程解決矽酸吸附飽和的問題，可有效降低水中矽酸至目標濃度，而不需另外進行再生動作。同時，水中固體二氧化矽亦可被有效的捕捉。

本發明所欲解決之問題及其技術特點係在於有效降低水中矽酸濃度，且吸附劑可不斷重複使用，以解決矽酸吸附飽和的問題。

本發明的技術特點主要在結合以下三個化學性質解決矽酸飽和吸附的問題：

1. 「鐵/鋁氫氧化物隨 pH 相變(即離子、固體相互變化)」
2. 「鐵或鋁之水合物對矽酸吸附之最佳 pH 值為偏鹼」
3. 「二氧化矽飽和溶解度的先天限制」

詳而言之：

1. 由於 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分別在 pH 6-8 及 pH 7-9 有最低的溶解度(即最大之膠羽量)，一旦將 pH 調至極酸(pH 2-4)或極鹼(pH 10-13)時，鋁鹽或鐵鹽水合物將大量溶解並形成帶電離子，此時若將 pH 再調回至 6-9，則將回復至膠羽狀態。

2. 鋁及鐵的氧化物或氫氧化物吸附水中矽酸之最佳 pH 範圍為偏鹼之 7.0~9.5。

3. 不論水中總二氧化矽(Total silica)量多大，溶解矽酸(Dissolved silica)最高飽和溶解度係為定值，且水體之各種背景濃度越高，溶解矽酸的飽和溶解度會變得更低。一般而言，非晶形矽石在純水中的飽和溶解度約為 100-140

mg-SiO₂/L。

藉由應用上述三種化學性質，可在 pH 調整為 7.0-9.5 的吸附反應槽(3)中以氫氧化鋁或氫氧化鐵對進流矽酸進行吸附，隨後混合液即進入固液分離裝置(4)(例如重力沈降槽、薄膜分離單元等)，而將高濃度之膠羽懸浮濃縮液(7.a)進流至 pH 調整槽(5)，將懸浮液 pH 調整至酸性 1-4 或鹼性 10-14。如此一來，懸浮液中的鋁或鐵之氫氧化物將會溶解成離子。該水體隨後再進入吸附反應槽，而 pH 又恢復至 7.0-9.5，此時鐵和鋁的氫氧化物又將回復，再度進行吸附動作。

要特別注意的是，不論進流的矽酸使得整個系統的總二氧化矽之總量增加，溶解矽酸的量並無多大改變，仍舊在 100 ppm 上下。所以，系統中經 pH 改變所再生之鋁或鐵之水合物，真正要負責吸附的矽酸量僅為約 100 ppm 左右的矽酸。而吸附飽和的問題即可在膠羽的溶解與再生之中被有效地解決。

至於矽酸可降至多低的問題，即端視系統之鋁/鐵之總水合物量而定，以 300-400 mg/l 之 Al/Fe 的量而言，可將進流濃度 70-90 mg/L 的 SiO₂ 原水降至 1-2 mg/L 左右。當然，可視需要調高系統的總鋁或總鐵之量，以得到預期之矽酸濃度。

系統中不斷累積的矽酸將以定量的溶解態(Dissolved phase)和不斷增加的固體態(Solid phase)呈現，而固態二氧化矽亦將被高濃度的膠羽所捕捉，而不會造成處理水的濁度

問題。

本發明所使用吸附劑係為鋁或鐵之氫氧化物，其中吸附劑之加藥來源可為硫酸鋁、氯化鋁、多元氯化鋁、鋁酸鈉、氯化鐵、氯化亞鐵、硫酸鐵、硫酸亞鐵等化學藥品之任何水合態。

本發明中吸附反應槽之 pH 係控制在 7.0~9.5 之間，其中迴流途中的 pH 調整槽(5)係控制 pH 在 1~4 或 pH 10~14 之範圍。

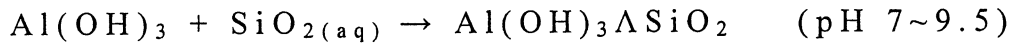
本發明所使用之固液分離裝置(4)可為重力沈降槽、傾斜板重力沈澱槽或薄膜分離單元，其中薄膜分離單元可為分離式或沈浸式。

【實施方式】

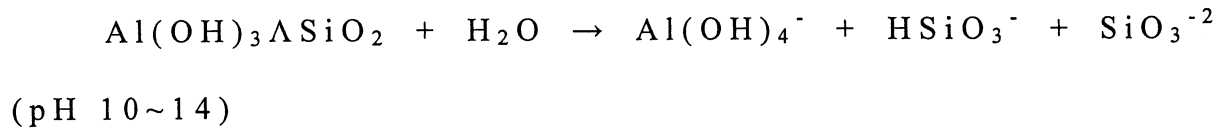
將鋁鹽或鐵鹽加入含矽酸之進流水中，在鹼性的環境下所形成之鋁鹽/鐵鹽膠羽係被所形成之鋁鹽或鐵鹽氫氧化物(即膠羽)所吸附，其反應方程式如下述方程式 1 及 4 所示，其後該混合液將進入一固液分離單元，此一單元可以是重力沈降槽亦可以是薄膜分離單元，其上沉液/濾清液即是吾人所欲回收者。至於濃縮液則進入一 pH 調整槽，以普通之酸鹼劑(如 NaOH/HCl 等)將 pH 調至極酸(1~4)或極鹼(10~14)，此時所吸附之矽酸離子將會從膠羽上脫附，其反應方程式如下述方程式 2 與 3、或方程式 5 與 6 所示，回到吸附反應槽時 pH 將再調整回 7.0~9.5，此時脫附之矽酸離子將再度被吸附到膠羽上，其反應方程式如下述方程式 1 及 4 所示，重覆此一步驟，即可反覆移除水中矽酸，而不需不斷加入吸附劑。

以下” Δ ”符號表示吸附，僅表示反應前後物種，莫耳數部分並未平衡。

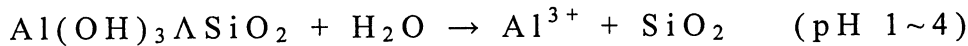
【方程式 1】鋁鹽膠羽吸附水中溶解矽酸



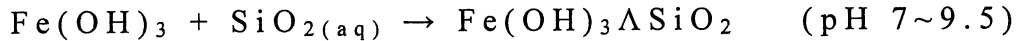
【方程式 2】已吸附矽酸之鋁鹽膠羽在鹼性環境下進行脫附行爲



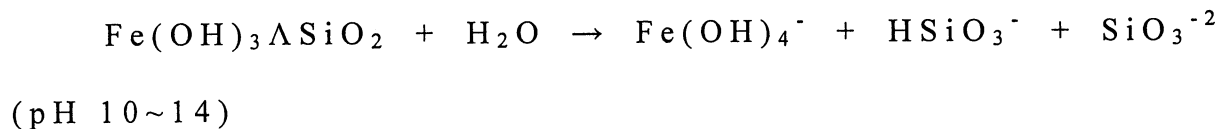
【方程式 3】已吸附矽酸之鋁鹽膠羽在酸性環境下進行脫附行爲



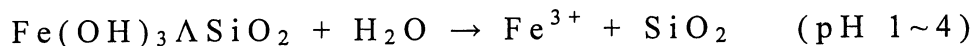
【方程式 4】鐵鹽膠羽吸附水中溶解矽酸



【方程式 5】已吸附矽酸之鐵鹽膠羽在鹼性環境下進行脫附行爲



【方程式 6】已吸附矽酸之鐵鹽膠羽在酸性環境下進行脫附行爲



此方法中鐵鹽或鋁鹽的決定，因各廠所處理之含矽酸進流水水質不同故，無法給予一固定的劑量，此處建議各廠可自行求出 Langmuir 等溫吸附方程式，以此方程式及目標矽酸濃度決定鋁鹽/鐵鹽加藥之劑量。

本發明所適用之溫度壓力皆為常溫常壓，適用溫度為 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，假如溫度及壓力過低或過高，則溶解矽酸的飽和溶解度將會改變，非在本發明涵蓋及討論之內。

本發明中所使用之酸鹼調整劑種類及濃度無特別限制，以一般工業用之氫氧化鈉、硫酸、鹽酸、硝酸即可。

【具體實施例】

如第 1 圖所示，以矽酸鈉($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)配置的廢水當作進流的原水，其溶解矽酸濃度約為 80 mg/L ，以連續矽酸原水進流的方式進行實驗，在原水(1)進流至吸附槽前加入 $400 \text{ mg as Al or Fe/L}$ 的鋁鹽或鐵鹽(2)，混和後進入吸附反應槽中(3)進行吸附反應，以 0.1N 及 3N 之 NaOH 為鹼劑、 0.1N 及 3N 之 H_2SO_4 或 HCl 為酸劑，加入吸附反應槽(3)中，調整吸附反應槽中之 pH 在 $7.0\text{-}9.5$ 間(較佳之 pH 控制於 $8.0\text{-}9.0$ 間)，並在吸附反應槽中給予充份混合攪拌(攪拌速度約為 40rpm)以利進行吸附反應進行，而水力停留時間一般至少要大於 20 分鐘以上，方能確保 98% 以上的矽酸為鋁鹽/鐵鹽膠羽所吸附。隨後將混合液進流至固液分離裝置(4)，將混和液中的膠羽及處理水分離開來，通過薄膜的即為出流水，未通過薄膜則為濃縮液，而其中的膠羽濃度很高，此部分之濃縮液將另行收集處理並迴流利用。

此處的固液分離裝置為薄膜裝置，實際上應用選擇很多，傾斜板重力沈降槽亦可，而薄膜分離裝置亦可作成沈浸式單元(Immersed Membrane Unit)。只要能使膠羽迴流，無論何種習知固液分離設施均可採用。

將薄膜濃縮後的濃縮液(7.a)送入 pH 調整槽(5)，此處的濃縮混和液以 3N 之 NaOH 及 3N 之 H₂SO₄ 或 HCl 當作酸鹼劑，將 pH 調整槽中的 pH 調整成極酸的範圍(pH 約為 1.0-4.0，較佳的 pH 為 3.0 以下)或極鹼的範圍(pH 約為 10.0-14.0，較佳的 pH 為 11.0 以上)，在實驗中分別進行探討，其結果將列於下表。隨後將已調整過的 pH 的濃縮液(7.b)再迴流至吸附反應槽(3)中，而吸附槽中之 pH 再度被 NaOH 及 HCl 或 H₂SO₄ 的酸鹼劑調回 pH 7.0 - 9.5 的範圍，如此地循環操作處理進流原水中的溶解矽酸。

鋁鹽或鐵鹽的加藥，只需在一開始「足量」加藥即可。所謂「足量」係端視所需之出流矽酸濃度而定，同時也要看進流的溶解矽酸濃度值為何。決定後只要加一次，其後膠羽便可不斷迴流使用，由於進流水水質不盡相同，建議可以等溫吸附實驗所求得之 Langmuir 公式進行用藥量推算，本實施例之進流矽酸濃度為 80 mg-SiO₂/L，出流矽酸濃度期望值為小於 5 mg/L，所採用之吸附劑為鋁鹽，劑量採用 400 mg/L。

由於固態非結晶 SiO₂ 會在系統中累積，因此，為求不妨礙固離分離裝置，應定期排放之。而作為吸附劑的鐵鹽鋁鹽可適量加入系統，此處所謂「適量」，可以原設計加藥為準。

下表一之實驗流程為進流原水矽酸濃度為 80 mg-SiO₂/L，以連續矽酸原水進流的方式，於吸附槽中加入 400 mg as Al or Fe/L 的鋁鹽/鐵鹽劑量對吸附槽中之溶解矽酸進行吸附反應，以 0.1N 及 3N 之 H₂SO₄ 或 HCl、0.1N 及

3N 之 NaOH 為酸鹼劑來調整 pH 值，將吸附反應槽之 pH 調整於 7.0-9.5 間(實驗操作中將 pH 控制在 8.0 ± 0.5 左右)，而吸附槽中之水力停留時間設計為 30 分鐘；而後將處理的混和液進流至薄膜裝置進行固液分離，經薄膜過濾後會分成兩股水，一股為濃縮液，而所產出的濃縮液導至 pH 調整槽中以 3N 之 H_2SO_4 或 HCl 為酸劑來調整 pH 值，將 pH 調整為 1.0-4.0 間(實驗操作中將 pH 調整至 3.0 ± 0.5 左右)，再予以迴流至吸附反應槽中繼續進行反應；另一股為出流水，當系統持續處理中，在穩定連續處理之 30、60、90、120、150 分鐘時抽取出流水樣進行溶解矽酸濃度分析，其薄膜出流水溶解矽酸濃度為 1.61、1.81、1.75、2.05 及 1.81 mg-SiO₂/L。

表一、出流水的溶解矽酸濃度分析(pH 調整成極酸 1.0-4.0)

出流水取樣	出流水的溶解矽酸濃度(SiO ₂ mg/L)
第 30 分鐘	1.61
第 60 分鐘	1.82
第 90 分鐘	1.75
第 120 分鐘	2.05
第 150 分鐘	1.81

下表二的實驗為濃縮液在極鹼(10.0-14.0)的 pH 調整後迴流至吸附槽中，觀察槽中的鋁鹽/鐵鹽是否仍能持續對進流矽酸進行吸附並將其水中矽酸去除。連續進流原水矽酸濃度為 80 mg-SiO₂/L，於吸附槽中加入 400 mg as Al or Fe/L 鋁鹽/鐵鹽的劑量對矽酸進行吸附反應，以 0.1N 及 3N 之 H_2SO_4 或 HCl、0.1N 及 3N 之 NaOH 為酸鹼劑，將吸附反應

槽之 pH 調整於 7.0-9.5 間(實驗操作中將 pH 控制在 8.0 ± 0.5 左右)，而水力停留時間為 30 分鐘；而後將處理的混和液進流至薄膜裝置進行固液分離，經薄膜過濾後的濃縮液導至 pH 調整槽中以 3N 之 NaOH 鹼劑，將 pH 調整至 10.0-14.0 間(實驗操作中將 pH 調整至 11.0 ± 0.5 左右)，再予以迴流至吸附反應槽中繼續進行吸附反應；另一股出流水在穩定連續處理之 30、60、90、120、150 分鐘時取樣進行溶解矽酸濃度分析，其薄膜出流水溶解矽酸濃度分析結果為 2.21、2.52、1.95、2.32 及 2.17 mg-SiO₂/L。

表二、出流水的溶解矽酸濃度分析(pH 調整成極鹼 10-14)

出流水取樣	出流水的溶解矽酸濃度(SiO ₂ mg/L)
第 30 分鐘	2.21
第 60 分鐘	2.52
第 90 分鐘	1.95
第 120 分鐘	2.32
第 150 分鐘	2.17

由表一及表二的處理效果可以得知，經 pH 調整後(不論是將 pH 調至極酸或極鹼的範圍)再迴流至吸附槽中之薄膜濃縮液中的鋁鹽/鐵鹽，仍能持續吸附進流原水中的溶解矽酸，且能維持一個很好的矽酸移除效果，其濃度約能保持在 3 mg-SiO₂/L 以下，遠低於新竹市自來水之矽酸濃度(約 10 mg-SiO₂/L)。

下表三為實驗的對照組，為薄膜分離的濃縮液不調其 pH 值即直接迴流至吸附反應槽中，觀察出流水中溶解矽酸

的濃度，並與濃縮液有經 pH 調整並迴流的結果相比較。連續進流原水矽酸濃度仍為 80 mg-SiO₂/L，於吸附槽中加入 400 mg as Al or Fe/L 鋁鹽/鐵鹽的劑量對矽酸進行吸附反應，以 0.1N 及 3N 之 H₂SO₄ 或 HCl、0.1N 及 3N 之 NaOH 為酸鹼劑，將吸附反應槽之 pH 調整於 7.0-9.5 間(實驗操作中將 pH 控制在 8.0±0.5 左右)，而水力停留時間為 30 分鐘；而後將處理的混和液進流至薄膜裝置進行固液分離，經薄膜過濾產生的濃縮液並不調整其 pH 值即直接導出並迴流至吸附反應槽中繼續進行反應，其 pH 值仍維持在 7.0-9.5 間；而薄膜出流水則在穩定連續處理之 30、60、90、120、150 分鐘時進行溶解矽酸濃度分析，其薄膜出流水溶解矽酸濃度為 2.01、79.8、80.2、80.5 及 80.3 mg-SiO₂/L。由分析結果可得知，當第 60 分鐘的出流水矽酸濃度已明顯回復至初始的進流矽酸濃度，表示迴流至吸附槽中的鋁鹽或鐵鹽已無吸附水中矽酸的能力，進而使得處理矽酸效果不佳。

表三、出流水的溶解矽酸濃度之分析(不調整 pH)

出流水取樣	出流水的溶解矽酸濃度(SiO ₂ mg/L)
第 30 分鐘	2.01
第 60 分鐘	79.8
第 90 分鐘	80.2
第 120 分鐘	80.5
第 150 分鐘	80.3

【發明功效】

本發明之水中矽酸處理系統可應用於處理冷卻循環用水、鍋爐用水合空調冷卻用水，及含二氧化矽廢水之回收處理，以及應用於薄膜純水製造、薄膜海水淡化等相關產業。

再者，本技術應用範圍極廣，只要在水的使用或回收上有矽酸結垢問題都均可應用之；例如本發明之關鍵技術亦可廣泛地應用在如 CMP 廢水之處理回收再利用，純水製造系統效能提升，冷卻循環用水及鍋爐用水使用之效能提升，NF 或 RO 膜避免矽石結垢等用途上。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明實施例之一矽酸處理系統之處理流程圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-----|---------------|
| 1 | 原水 |
| 2 | 鋁鹽或鐵鹽 |
| 3 | 吸附反應槽 |
| 4 | 固液分離裝置 |
| 5 | pH 調整槽 |
| 6 | 出流水 |
| 7.a | 薄膜濃縮液(未調整 pH) |
| 7.b | 薄膜濃縮液(已調整 pH) |

(2008 年 6 月 10 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種水中矽酸處理系統，包括吸附反應槽、固液分離裝置及 pH 調整槽，其特徵在於：

使用鋁鹽或鐵鹽之吸附劑，在 pH7.0~9.5 之吸附反應槽對進流之矽酸進行吸附，以形成鋁或鐵之水合物 ($Al(OH)_3$ 或 $Fe(OH)_3$)，經過固液分離裝置後，將鋁/鐵膠羽懸浮液迴流至反應槽，迴流至吸附反應槽前經 pH 調整槽將懸浮液之 pH 再調整至酸性或鹼性，以令膠羽溶解，使迴流至吸附反應槽時 pH 又被調回 7.0~9.5 間，膠羽即重新具有吸附效果。
2. 如申請專利範圍第 1 項之水中矽酸處理系統，其中所使用吸附劑係為鋁或鐵之氫氧化物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之水中矽酸處理系統，其中吸附劑為硫酸鋁、氯化鋁、多元氯化鋁、鋁酸鈉、氯化鐵、氯化亞鐵、硫酸鐵、硫酸亞鐵及其水合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之水中矽酸處理系統，其中固液分離裝置為重力沈降槽、傾斜板重力沈澱槽或薄膜分離單元。
5. 如申請專利範圍第 4 項之水中矽酸處理系統，其中薄膜分離單元為分離式或沈浸式。
6. 如申請專利範圍第 1 項之水中矽酸處理系統，其中 pH 調整槽之酸鹼值範圍為 pH 1.0-4.0 或 pH 10.0-14.0。

十一、圖式：

第1圖

