

I293065

公告本

# 發明專利說明書

96.2.08

修正  
補充

(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：9231979

※申請日期：92.11.14

※IPC 分類：C02F<sup>1/60</sup>, C02F<sup>1/58</sup>

壹、發明名稱：(中文/英文)

含氟廢水之處理方法/Process for Fluorine Wastewater Treatment

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

代表人：(中文/英文) 張俊彥

住居所或營業所地址：(中文/英文) 新竹市大學路 1001 號

國籍：(中文/英文) 中華民國

參、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 江萬豪/ Jiang W.H.

2. 黃志彬/ Huang Chih-pin

3. 林昌隆/ Lin Chang-long

住居所地址：(中文/英文)

1. 台北縣中和市水源路 101 之 1 號 2 樓

2. 新竹市民享一街 8 巷 18 號

3. 雲林縣古坑鄉棋盤村興園 84 號

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國

2. 中華民國

3. 中華民國

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

**伍、中文發明摘要：**

本發明是在提供一種含氟廢水之處理方法，係在進流之含氟廢水中提供碳酸根離子，如此可在提供鈣離子時，於反應槽中形成「氟化鈣-碳酸鈣」之共沉降，後續可視需求加入鋁鹽混凝，可進一步令廢水顆粒自數微米放大至數百甚至上千微米。

**陸、英文發明摘要：**

The present invention processes a treatment of fluorine wastewater. Carbonate ions are provided when fluorine wastewater flows in so that a co-precipitate of "calcium fluoride - calcium carbonate" ( $\text{CaF}-\text{CaCO}_3$ ) is formed in the reaction tank. And aluminum salts can be added later for a solidification according to actual requirements. Furthermore, granules in the wastewater can be grown from several micrometers to hundreds even thousands of micrometers.

**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種含氟廢水之處理方法，尤指一種可使含氟廢水中提供碳酸根離子，如此可於反應槽中形成「氟化鈣-碳酸鈣」之共沉降，後續可視需求加入鋁鹽混凝，可進一步令廢水顆粒自數微米放大至數百甚至上千微米。

### 【先前技術】

按，一般處理氟系廢水之技術，多以鈣鹽行化學固定後再行固液分離，若殘餘氟濃度不符要求，則進一步加入金屬鹽類以吸附水中氟離子，常見的有鋁鹽、鐵鹽，亦有用鎂鹽者。至於固液分離的技術，不外乎重力沉降、薄膜分離等等。至於採用樹脂塔吸附者，只能應用在低濃度氟廢水，對中、高濃度含氟廢水並不適用。

目前絕大多高科技產業之含氟廢水處理仍然採用傳統之化學固定→混凝→膠凝→重力沉降(如第3圖)，氟化鈣顆粒原為奈米級顆粒，因氟化鈣與鋁鹽及鐵鹽膠羽在 pH 8 以下皆帶正電，故混沉效果極差，使廠務人員不得不加入過量混凝劑以去除其中懸浮微粒，不僅產生大量污泥，且花費大量金錢在購買鋁鹽、鐵鹽膠凝劑上，平白增加產業成本。

目前的瓶頸在於，純以吸附法去除水中溶解氟成本太高，所需加藥量要極高方有效果；若以鈣鹽固定後再行固液分離，其所形成之氟化鈣奈米微米粒徑則橫跨數十奈米至兩百奈米，重力沉降效果不佳；若採薄膜行固液分離，則需極

佳之前處理先行放大顆粒後，方能有良好的處理效果；若欲加入混凝劑放大氟化鈣顆粒，因氟化鈣表面達電位為正，常用之鋁鹽、鐵鹽在 pH 8 以下電性亦為正，因此混凝效果不彰，故常有混凝劑加藥過量的情事，導致加藥浪費，成本上升，即便如此，迄今仍有 92.6% 的廠商採用傳統的混沉處理方法，由科管局 91 年園區半導體及光電製造業廢水處理設施績效提升輔導報告提供之園區含氟廢水處理方法統計表，如下表一所示：

| 廠家總數：27 家（僅計有氟系廢水且有處理者） |                         |                   |
|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| 氟系廢水處理方式                |                         | 廠商數目<br>(及其所佔百分比) |
| 流體化床結晶法                 |                         | 2 (7.4 %)         |
| 混<br>沉<br>處<br>理        | 氟化鈣→聚氯化鋁→膠凝劑            | 14 (51.9 %)       |
|                         | 氫氧化鈣→聚氯化鋁→膠凝劑           | 1 (3.7 %)         |
|                         | (氫氧化鈣+氟化鈣)<br>→聚氯化鋁→膠凝劑 | 1 (3.7 %)         |
|                         | 氟化鈣→硫酸鐵→膠凝劑             | 1 (3.7 %)         |
|                         | 氟化鈣→氯化鐵→膠凝劑             | 1 (3.7 %)         |
|                         | 氟化鈣→鋁酸鈉→膠凝劑             | 1 (3.7 %)         |
|                         | 氟化鈣→膠凝劑                 | 6 (22.2 %)        |

表一

由表一可知，僅有兩家採用流體化床結晶法，對於那些因經費限制而不願意在硬體上作大變動的廠家，本發明提供了極佳的方案改善其處理效率，減少加藥過量，降低加藥成本，大大增加後續固液分離單元的效率。

而相關之專利如下：

美國專利部分：

1. 第 4734200 號之「Process for removal of fluoride and

phosphorus-type contaminants from acidic wastewater」專利；該案係以強鹼性離子交換樹脂交換廢水中的  $\text{SiF}_6^{-2}$  和  $\text{PO}_4^{-3}$ 。但離子交換法僅適用中低濃度，且樹脂消耗費用及再生恢復容量是兩大問題。

2. 第 4965061 號之「Process for removing fluoride from a wastewater and producing hydrofluoric acid therefrom」專利其係將  $\text{SiF}_6^{-2}$  和  $\text{NH}_4^+$  結合，形成  $\text{NH}_4\text{SiF}_6$  ↓ 固液分離後再溶解之，與  $\text{NH}_4\text{OH}$  反應後產生  $\text{Si}(\text{OH})_4$  固體和  $\text{NH}_4\text{F}$ ，再進行固液分離…最後回收氟酸，此法單元步驟太多，回收成本跟著上升，且回收氟酸之純度不足以供高科技產業製程再利用。

3. 第 5531903 號之「Fluoride removal from metal sulfate solution and a method of waste utilization」專利，其係將含氟廢液混入廢污泥後移除氟，並回收重金屬。本篇重點在回收重金屬，混入廢污泥吸附氟離子一法並無法有效處理中高濃度之氟系廢水，反而要擔心出流水之懸浮微粒濃度值(Suspended Solid)超過園區納管標準。

4. 第 5824227 號之「Method for removing fluoride from water」專利，其係用鋁鹽污泥吸附氟離子。純用鋁鹽吸附氟離子只對數十 ppm 濃度的含氟廢水有效，高科技產業蝕刻製程下的含氟廢水多在數百至上千 ppm，故本法只能適用於低濃度氟廢水。

5. 第 5910251 號之「Wastewater treatment process and apparatus for high flow fluoride removal」專利，其

係用鋁鹽混凝後用 PAA, Epi-DMA 和 DADMAC 等膠凝劑慢混後再用薄膜分離，本法可有效放大顆粒，但純用鋁鹽吸附的缺點如前所述，即「加藥量甚大」，其所加入之膠凝劑亦甚多，此即其缺點。

6. 第 6210589 號之「Process for removing fluoride from wastewater」(即 ROC Patent 00453978)以及第 6235203 號之「Crystallization process for removing fluoride from wastewater」專利(即 ROC Patent 00495487)，其主要原理為兩段式流體化床鈣鹽固定法加上鋁鹽吸附法，流體化床以  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  固定  $\text{F}^-$  離子形成  $\text{NaAlF}_6(\text{s})$ ，並以第二段鈣鹽加藥降低殘餘砂，其污泥含水率可小於 10%，此法為工研院所研發，其優點在於污泥純度高可資源化，唯需添購新設備且需大幅變更硬體配置。
7. 第 6261456 號之「Waste water treatment method and waste water treatment equipment capable of treating wastewater containing fluorine, nitrogen and organic matter」專利，其係以碳酸鈣和厭氧活性污泥混合以移除氟、氮、有機物，本篇對中高濃度氟廢水適用性差，厭氧活性污泥也並不容易取得。
8. 第 6296773 號之「Removal of boron and fluoride from water」專利，其係用鎂鹽在鹼性下的沉澱物來吸附氟離子和硼離子，鎂鹽要形成氫氧化鎂沉澱 pH 要到 11，耗費太多鹼劑是一個問題，另一個問題在於對中高濃度氟，吸附處理並不經濟。



9. 第 6312601 號之「Silica precipitate」專利，其係用化學吸附法同時移除矽、氟。本專利與 US Patent 5910251 的方法非常類似，作者群也都屬於同一家公司 (Microbar, Inc., CA, USA)，因同一種配方對 Silica 的移除也有效，所以他們稍改寫之後，又申請了一篇，其缺點如前所述，依舊是加藥量過大的問題，雖有效但不經濟。
10. 第 6355221 號之「Process for removing soluble fluoride from a waste solution containing the same」專利，係用鈣鹽固定氟離子且導入迴流之  $\text{CaF}_2$  顆粒植種讓顆粒放大；此法確實可放大原奈米級之氟化鈣顆粒，但因需迴流，處理量即縮減，水力停留時間變長，且放大的程度，即以重力式固液分離而言，仍嫌不足。
11. 第 6613230 號之「Method for simultaneous removal of arsenic and fluoride from aqueous solutions」(即 ROC Patent 00548243) 專利，其係以鈣鹽固定氟離子後再以鐵鹽或鋁鹽吸附，此法亦為美商 Microbar 公司研發群之作品，基本上即非針對純氟系廢水設計，砷酸鈣就沉降性而言確實比氟化鈣好沉，因此，砷酸鈣與氟化鈣共存在於廢水或許有助沉降，但這麼一來，卻會使污泥從一般污泥變有害污泥而其處理費用及污染都相當可觀，僅就此點，即難以在市場競爭。
12. 第 6235203 號之 Crystallization process for removing fluoride from wastewater (即 ROC Patent 00495487) 專利，係主要以兩段式流體化床鈣鹽固定法加上鋁鹽吸附

法，流體化床以  $\text{Na}^+$ ， $\text{Al}^{3+}$  固定氟離子形成  $\text{NaAlF}_6(\text{s})$ ，並以第二段鈣鹽加藥降低殘餘砂，其污泥含水率可小於 10%，但須額外購置設備且需重新配置硬體，因此其成本相當昂貴。

中華民國專利部分：

1. 公告第 453978 號之「含氟廢水結晶處理方法」，其內容及缺點係同美國專利第 6210589 號之專利。
2. 公告第 495487 號之「含氟廢水處理方法」，其內容及缺點係同美國專利第 6235203 號之專利。
3. 公告第 548243 號之「由水溶液中同時移除砷及氟化物之系統及方法」，其內容及缺點係同美國專利第 6613230 號之專利。
4. 公告第 534894 號之「含氟水之處理方法」，其係以氟廢水通過碳酸鈣顆粒並配合過濾膜過濾移除 SS。此法之缺點除需大幅硬體變動外，另外亦需購買配套之薄膜過濾配備，所費不貲。

#### 【發明內容】

因此，本發明之主要目的係在於，首在放大含氟廢水中之奈米級氟化鈣顆粒，且能令其原有之表面電性趨近於零，如此，後續不論採用何種固液分離單元皆能有極高的效率。本發明之另一目的在於，可在不更動現有硬體設備狀況下大幅提升含氟廢水處理效能。

本發明之再一目的在於，可解決氟化鈣顆粒過小難以固

液分離的問題(不論是重力式抑或是薄膜分離)，同時可解決其表面電位為正而令混凝劑加藥過量的問題，即能維持殘餘氟在法規標準以下，又能節省加藥。

本發明之又一目的在於，令廢水中產生「氟化鈣-碳酸鈣」之共結晶，在適當之 pH 及碳酸鹽劑量控制下，可將此共結晶粒徑放大至數十甚至數百微米以上，若再加入少量之混凝劑，即可放大廢水中之膠羽平均粒徑至 1,000  $\mu\text{m}$  左右，採重力分離則可快速沉降，採薄膜分離則水通量大且不易堵塞。

為達上述之目的，本發明係一種含氟廢水之處理方法，主要是在含氟廢水中提供適量碳酸根離子，並在混合均勻之鈣鹽加藥反應槽中，在鈣鹽加藥前，調整 pH 於適當範圍，加入適量碳酸鹽後，加入所需鈣鹽，可產生「氟化鈣-碳酸鈣」之共沉物，有效放大顆粒，待反應完畢後。視所需處理效率可選擇直接進入沉澱式固液分離槽，或進入以鋁鹽混凝之混凝槽中，進一步混凝放大顆粒，可有效放大顆粒至 mm 級，其後可自由選擇採重力式固液分離或薄膜固液分離。

#### 【實施方式】

請參閱『第 1、2 圖』所示，係本發明不同碳酸根離子提供量對人工含氟廢水處理殘餘濁度之影響圖、及 500 mg/L 之人工含氟廢水採本發明加入不同碳酸鈉及聚氯化鋁後之形成顆粒粒徑分佈圖。如圖所示：本發明係一種含氟廢水之處理方法，其應用極廣，凡產業含有氟廢水，或有氟酸蝕刻

製程者均能應用，如 IC 業、LED 業及 LCD 業 . . . 等，且本發明之主要目的，首在放大含氟廢水中之奈米級氟化鈣顆粒，且能令其原有之表面電性趨近於零，如此，後續不論採用何種固液分離單元皆能有極高的效率；若再添加混凝劑，因氟化鈣表面電性趨零的緣故，只要少量即可有良好的凝聚效果，毋需大量加藥；後續採重力式沉降或採薄膜分離者，皆可有良好之處理效率。本發明係包括以下步驟：

- a. 在含氟廢水中提供適量碳酸根離子，該碳酸根離子之提供可以碳酸鈉或碳酸氫鈉為之，且該碳酸根之最適加藥量隨進流氟濃度而變，其劑量莫耳比為  $F:CO_3 = 1:0.15\sim0.4$ ；
- b. 在反應槽中調整 pH 於適當範圍，並加入適量碳酸鹽後，再依所需加入混合均勻之鈣鹽，而加入鈣鹽時之適當 pH 範圍在 7-10；
- c. 待上述反應完畢後，視所需可選擇直接進入沉澱分離槽，或進入具有混凝劑混凝槽，進一步混凝放大顆粒，而該混凝劑採用鋁鹽，以適當劑量加入後進行慢混，即可有效放大顆粒至 mm 級，而該後續加入之鋁鹽混凝劑其劑量範圍為 10-30 mg/L as Al；
- d. 進行重力式固液分離或薄膜分離；

如是，藉由上述之步驟可使鈣鹽加藥能因此產生「氟化鈣-碳酸鈣」之共沉物，有效放大顆粒，此法可因應後續固液分離需要，再加入少量之鋁鹽或之前即提供較多之碳酸根離子，可使廢水中膠羽顆粒之平均粒徑放大至 mm 級。

而本發明於運用時（如第 1 圖所示）係以氟酸模擬不同

濃度之氟廢水，並加入不同劑量之碳酸鹽（此處採用碳酸鈉），氟系廢水只加鈣鹽固定時，給予一小時的沉澱時間，其上澄液濁度仍然高達 180-230 NTU，但只要提供碳酸鹽，形成「氟化鈣-碳酸鈣」共沉降，便可大幅增加沉降效益，不論何種初始氟濃度，上澄液在同樣操作條件及沉澱時間下，其濁度即可大幅降至 20 NTU 左右。

請再參閱第 2 圖所示，為提供碳酸根及混凝劑之廢水粒徑分佈比較圖，明顯發現，若沒有提供碳酸根，以 12 mg/L 的 PACl 進行混凝可說毫無作用（水中氟化鈣顆粒原始粒徑即為 50-300 nm），此肇因於鋁鹽所形成之膠羽與氟化鈣表面同帶正電荷之故，提供碳酸根後粒徑明顯放大，但仍留有平均 600-700 nm 之尾峰，單單增加碳酸根的加藥莫耳比至 0.36，即可有效消除尾峰並提高平均粒徑至 40-60 nm，若不增加碳酸根加藥量，加入 12 ppm PACl 亦有同樣的顆粒放大效果，最後，若同時增加碳酸鹽消除尾峰，且加入 16 ppm 之 PACl，顆粒平均粒徑可放大至 1000 micron。（此處 PACl 的加藥量，均以另外之瓶杯試驗找出其利於沉澱之沉澱之最佳劑量定之。）

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍；故，凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，係本發明不同碳酸根離子提供量對人工含氟廢水處理殘餘濁度之影響圖。

第 2 圖，係本發明 500 mg/L 之人工含氟廢水加入不同碳酸鈉及聚氯化鋁後之形成顆粒粒徑分佈圖。

第 3 圖，係習用之典型氟系廢水處理流程示意圖。

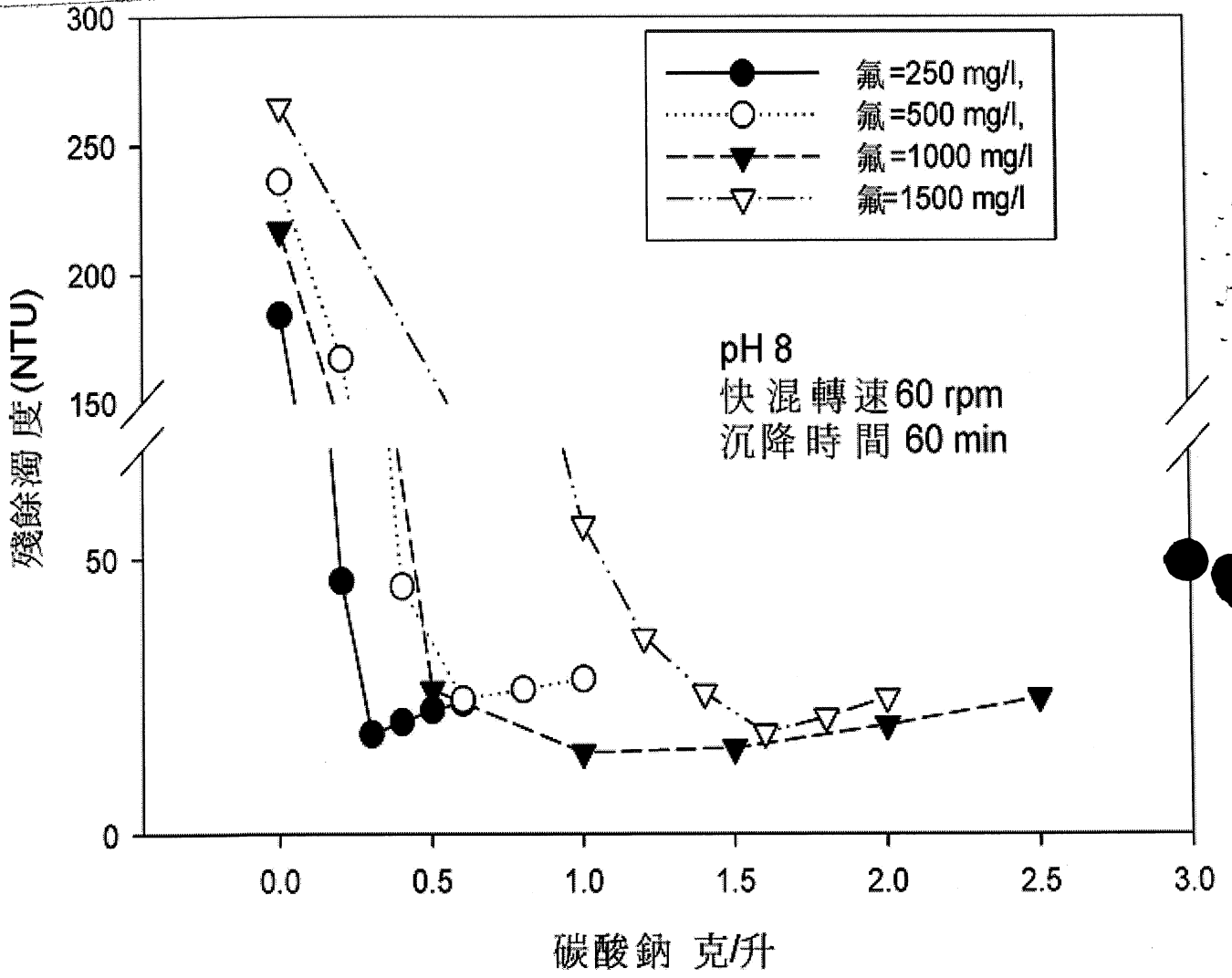
## 申請專利範圍：

1. 一種含氟廢水之處理方法，包括以下步驟：

- a. 在含氟廢水中提供適量碳酸根離子；
- b. 在反應槽中調整 pH 於適當範圍，並加入適量碳酸鹽後，再依所需加入混合均勻之鈣鹽；
- c. 待上述反應完畢後，視所需可選擇直接進入沉澱分離槽，或進入加混凝劑之快混槽，進一步混凝放大顆粒，而該混凝劑採用鋁鹽，以適當劑量加入後進行慢混，即可有效放大顆粒至 mm 級；以及
- d. 進行重力式固液分離或薄膜分離；

其中，步驟 a 之碳酸根離子之最適加藥量隨進流氟濃度而變，其劑量莫耳比為  $F : CO_3 = 1 : 0.15 \sim 0.4$ ，而步驟 b 加入鈣鹽時之適當 pH 範圍在 7-10，然而步驟 c 所加入之鋁鹽混凝劑其劑量範圍為 10-30 mg/L as Al。

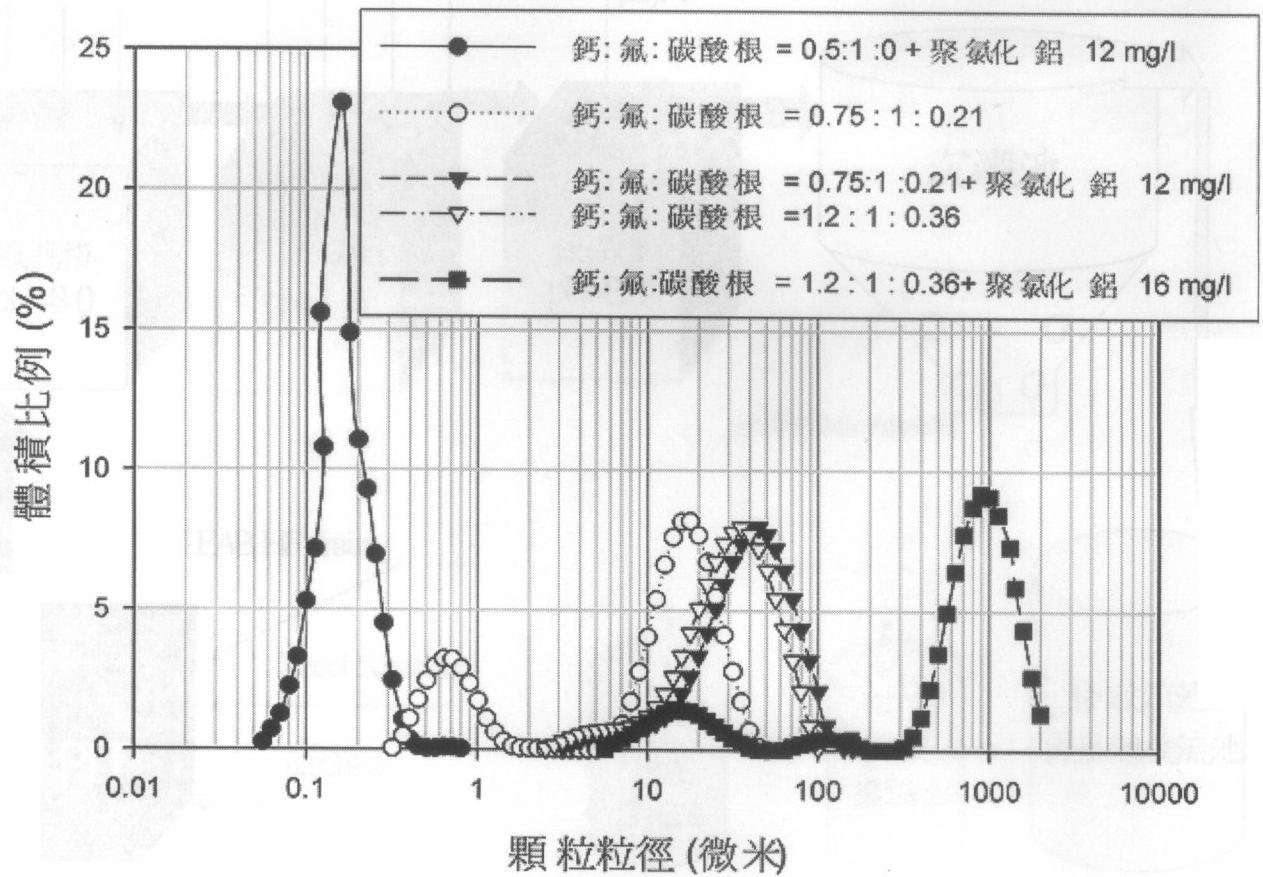
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之含氟廢水之處理方法，其中，該碳酸根離子之提供可以碳酸鈉或碳酸氫鈉為之。



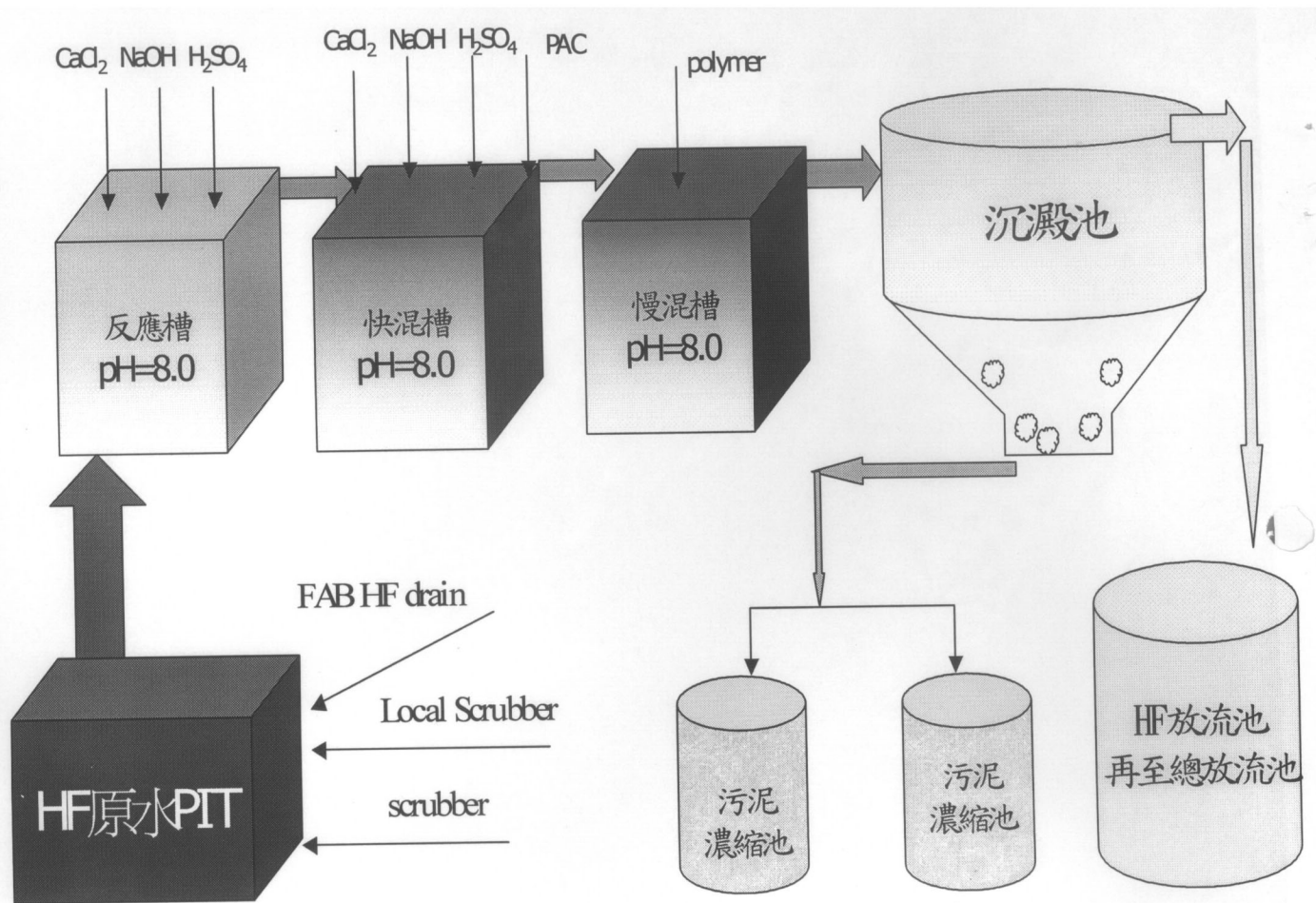
第1圖



粒徑分佈



第2圖



第3圖  
(前案)