

發明專利說明書

200412331

(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：92125304

※ 申請日期：92.9.12

※IPC 分類：C02F01/44
B01D61/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

移除水中有機雜質之方法

METHOD OF REMOVING ORGANIC IMPURITIES FROM WATER

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

化學處理私人有限公司 / CHEMITREAT PTE. LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章)

阿威吉特 戴伊 / DEY, AVIJIT

葛瑞茲 胡格 湯瑪斯 / THOMAS, GARETH HUGH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新加坡 639243 圖厄斯大道 28 號 8 室

28 Tuas Avenue 8, Singapore 639243

國 籍：(中文/英文)

新加坡 / Singapore

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中文/英文)

阿威吉特 戴伊 / DEY, AVIJIT

住居所地址：(中文/英文)

新加坡 649810 公司路 450 號帕克展望大樓 02-01 室

450 Corporation Road, #02-01 Parc Vista, Singapore 649810

國 籍：(中文/英文)

印度 / Indian

2.姓 名：(中文/英文)

葛瑞茲 胡格 湯瑪斯 / THOMAS, GARETH HUGH

住居所地址：(中文/英文)

新加坡 259719 布奇特提瑪路 341 號檀香山大樓 15-02 室
341 Bukit Timah Road, #15-02 Honolulu Towers, Singapore
259719

國 籍：(中文/英文)

英國 / British

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. 美國；2002/09/12；10/242,479

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。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係有關高純水中三鹵甲烷(THMs)之移除。更詳言之，本發明係有關(但並非專指)藉由強化薄膜除氯器的操作移除 THMs。

【先前技術】

本發明之背景

由於若干理由，因此氯常用於水處理法中。氯係作為消毒劑，能去除氯及其他含氯有機化合物，氯也可以控制水的味道、氣味和顏色，而且還能去除黏液和藻類。然而當氯和水中存在的腐植酸、黃酸及其他天然有機物(Natural Organic Material, NOM)反應時會產生三鹵甲烷(THMs)。

三鹵甲烷

THMs 為存在於大部分都市用水中的最大類消毒副產物(Disinfection by-products, DBP)。四種常見的 THMs 為氯仿(CHCl_3)、二溴一氯甲烷(CHBr_2Cl)、二氯一溴甲烷(CHCl_2Br)及溴仿(CHBr_3)。總三鹵甲烷(TTHM)係以此四種成分的總濃度進行測量。此四者為 B 組致癌物質(顯示會導致實驗動物的癌症)。氯仿顯然是大部分水系統中最常見的。二溴一氯甲烷為具有最嚴重的癌症風險者，接著按順序為溴仿、氯仿及二氯一溴甲烷。已經有使人聯想到 TTHM 與

特別是膀胱癌及可能性結腸癌和直腸癌之間關聯的研究。

表 1 係表示 THM 化合物的物理性質。

表 1：THM 化合物的物理性質

化合物	化學式	分子量	沸點,°C
氯仿	CHCl_3	119.38	61.0
二溴一氯甲烷	CHBr_2Cl	208.29	119.5
二氯一溴甲烷	CHCl_2Br	163.83	87.0
溴仿	CHBr_3	252.75	150.5

在數種工業中，已逐漸形成對於具有特定性質之高純水的要求。半導體工業的水純度要求為所有工業中最嚴格的。高純水處理步驟及實施此等步驟所需之設備既複雜又昂貴。1991 年 6 月授予 Mahmud 之美國專利第 5,024,766 號中所示的一種這類方法係以使用去離子水的純化單元為論點。此專利係強調減少有機污染物。高純水處理設備係採用各種技術以達到次 ppb 級的總有機碳 (Total Organic Carbon, TOC) 濃度。在電子工業中，存在於清洗用水中的有機化合物會影響裝置良率和電特性。有機物和導致“混濁”有關。不規則的閘極氧化層密度歸因於清洗用水中的有機雜質。電子和半導體工業的現行超純水標準係規定在處理過程中與晶圓表面接觸的去離子水中 TOC 含量低於 1 ppb。重要的是應注意 THM 為欲處理之 TOC 中最難揮發的有機成分。

三鹵甲烷係歸類為揮發性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC)。VOC 的分離，尤其是在微量等

級下移除，係對於無法容許此種雜質的電子工業提出挑戰。用於連續移除揮發性有機鹵化物之裝置係已知於例如美國專利第 4,892,664；5,004,484；5,470,478；和 5,490,941 號。

水中的 THMs 和其他鹵化有機物濃度可用高碘價的 GAC 過濾器吸收使其降低至限制範圍內。其低分子量使其能自由通過逆滲透 (Reverse Osmosis, RO) 薄膜。用來減少高純水系統中的 TOC 所常用的 UV 185nm 技術亦無法使氯仿改質生成能離子交換移除的離子體。含溴之 THM 係藉由 UV 輻射作用分解。其沸點相當接近水，以至於特別是在微量等級下，使其難以藉由蒸餾而自水中分離。真空除氯對於較輕的 THMs (具有較少溴原子者) 相當可行，但是對於其較重的類似物則較不可行。

PCT/US00/21422/ (WO 01/12559) (Coca-Cola 公司) 中揭示一種水處理 (亦即移除微生物污染、碳酸氫鹽硬度、VOCs/THMs、氯、濁度和重金屬) 之合併方法，其係藉由加熱破壞水中的碳酸氫鹽硬度使其成為可過濾沈澱物並且排出水中氣體，以便收集在超出水接觸密封障壁的上部空隙中。在此實例中，水能通過該薄膜，因此氣體無法藉由該薄膜選擇性地移除 (不涉及任何氣體的薄膜分離)。

真空除氯

藉由真空除氯移除 THMs 和溶氧之方法係示於 2001 年 8 月授予 Halder 等人之美國專利第 6,277,175 號。使用薄

膜接觸器對高純水除氣係如同揭示於例如美國專利第 5,264,171；5,352,361；5,938,922；和 6,402,818 號；日本專利第 2,725,311；2,743,419；和 2,949,732 號；及以商品名 Separel，RTM 中空纖維薄膜除氣模組(Dainippon Ink and Chemicals 股份有限公司，Tokyo, Japan)和 Liqui-Cel RTM 薄膜接觸器(Celgard 股份有限公司，Charlotte, N. C.)販售之市售產品所已知者。然而，薄膜接觸器在習知的操作條件下係提供非常少的 THMs 移除。

【發明內容】

本發明之目的

本發明之目的係提供移除水中三鹵甲烷之改良方法，附加或替代性地克服部分上述缺點，及附加或替代性地至少提供公用的有利替代方案。

本發明之摘述

根據本發明之第一觀點，係提供一種移除水系統中 THMs 之方法，其包括或包含下列步驟：

- 使該水系統與氣體輸送接觸器薄膜接觸，同時
- 對該薄膜施加壓差，以經由該薄膜排出該水系統之水中的 THMs，
- 回收該純化水，

其中該水在與該薄膜接觸之前已進行去離子，且其中該水在與該薄膜接觸之前以及在去離子之後已加熱至高於環境溫度及低於該薄膜分解之溫度。

較佳為該水已加熱至 30°C 和 50°C 之間的範圍內；更佳為加熱至實質為 45°C。

較佳為該壓差係分別或合併使用真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來施加於該薄膜上。

較佳為該薄膜孔徑係容許溶解氣體通過但卻防止水通過者。該薄膜較佳為疏水性聚丙烯薄膜。

較佳為該薄膜包含或包括複數個中空纖維，每個纖維實質上具有管腔，其中每個管腔實質上能和該真空及/或惰性氣源相通，其中該壓差係藉由在該中空纖維管腔內部分別或合併施加真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來進行施加。

該氣體較佳為氮氣，更佳為純度高於 99.995%之氮氣。

該真空較佳為介於 100 mmHg 和 50 mmHg 的絕對壓力之間。

較佳為該纖維係利用中央擋板配置成纏繞於分配管之陣列，作為接觸器薄膜單元。

較佳為可存在一個接觸器薄膜單元。或者，可存在一個以上的接觸器薄膜單元，其可用串聯或並聯配置。

較佳為該水系統通過該接觸器薄膜單元之流率可控制在 5 至 30gpm 之間；更佳為該流率係實質上為 7gpm。

較佳為藉由和該薄膜接觸所移除的一種 THMs 為氯仿及離開該薄膜單元之水系統之水中的氯仿含量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 18%。

較佳為離開該薄膜單元之水系統之水中的總有機量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 21%。

較佳為離開該薄膜單元之水系統之水中的溶氧量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 0.01%。

較佳為在去離子之前，已經使該水系統之水中有機物及/或氯及/或其他雜質的量降低。

較佳為該有機物及/或氯及/或其他雜質的量已通過一或多個活性碳過濾器加以降低。

較佳為在離子交換去離子之前，已經使該水系統之水中有機物及/或離子雜質(包括鹼金屬或鹼土金屬離子、碳酸氫根、碳酸根、硫酸根、氯離子、硝酸根、氟離子或氧化矽之任何一種)及/或重金屬及/或微生物污染物及/或其他雜質的量降低。

較佳為該離子雜質及/或重金屬及/或微生物污染物及/或有機物及/或其他雜質的量已通過逆滲透系統加以降低。

該逆滲透系統較佳為二次通過操作(two-pass)的逆滲透系統。

較佳為在離子交換去離子之前，已進一步使該水系統之水中有機污染物的量降低。

較佳為該有機污染物的量已進一步藉由通過 UV 總有機量減量器加以降低。

較佳為該水系統的水在與該薄膜接觸之前已使用連續式電去離子器及/或混合床去離子器之其中一種或兩者進行去離子。

較佳為該水系統的水在去離子之後以及在與該薄膜接觸之前已通過浸沒加熱器進行加熱。

根據本發明之第二觀點，係提供一種水純化之方法，包括或包含下列操作：

- 使該水進行去離子，
- 加熱該水，
- 降低該水中 THMs 的量，

其中降低該水中 THMs 的量之操作係藉由使加熱的去離子水與氣體輸送接觸器薄膜接觸，同時對該薄膜施加壓差，以經由該薄膜排出該水系統之水中的 THMs 而達成，

及其中該水係加熱至介於環境溫度與該薄膜分解溫度之間的溫度。

較佳為該水已加熱至 30°C 和 50°C 之間的範圍內；更佳為加熱至實質為 45°C。

較佳為該壓差係分別或合併使用真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來施加於該薄膜上。

較佳為該薄膜包含或包括複數個中空纖維，每個纖維實質上具有管腔，其中每個管腔實質上能和該真空及/或惰性氣源相通，其中該壓差係藉由在該中空纖維管腔內部分別或合併施加真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來進行施加。

該氣體較佳為氮氣，更佳為純度高於 99.995% 之氮氣。

該真空較佳為介於 100 mmHg 和 50 mmHg 的絕對壓力之間。

該纖維較佳為中空聚丙烯纖維，更佳為利用中央擋板配置成纏繞於分配管之陣列，作為接觸器薄膜單元。

較佳為可存在一個接觸器薄膜單元。或者，可存在一個以上的接觸器薄膜單元，其可用串聯或並聯配置。

較佳為該水系統通過該接觸器薄膜單元之流率可控制在 5 至 30gpm 之間；更佳為該流率實質上為 7gpm。

較佳為藉由和該薄膜接觸所移除的一種 THMs 為氯仿及離開該薄膜單元之水系統之水中的氯仿含量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 18%。

較佳為離開該薄膜單元之水系統之水中的總有機量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 21%。

較佳為離開該薄膜單元之水系統之水中的溶氧量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 0.01%。

較佳為該加熱操作係藉由使該水系統的水通過浸沒加熱器。

較佳為該去離子操作係使用連續式電去離子器及/或混合床去離子器之其中一種或兩者。

較佳為該水純化之方法可包括在使水去離子之前的一或多個下列操作：

- 通過一種活性碳過濾器，
- 通過一種逆滲透系統，
- 通過一種 UV 總有機量去除器，

較佳為該水純化之方法可包括在與該薄膜接觸之後的一或多個下列操作：

- 通過一種 UV 總有機量去除器，
- 通過一種精煉迴路。

較佳為該水純化之方法係如第 1 圖所說明者。

根據本發明之第三觀點，係提供實質上根據上述方法所製備之純化水。

【實施方式】

發明之詳細說明

本發明係設計為使用操作在高於環境之溫度下，較佳為在大約 45°C 之溫度下的熱薄膜接觸器來移除 THMs。吾人已發現利用薄膜接觸器在習知操作條件下不但會提高 THM 的移除效率而且可實現比目前為止更高的溶氧(dissolved oxygen, DO)和總有機碳移除。

第 1 圖說明包含本發明之方法的整體高純水系統之一具體實例。第 8 圖說明習知先前技術之高純水系統，其中重要的是欲純化 THMs 的水並未加熱至高於環境之溫度。在第 8 圖中，水通過二次通過操作的逆滲透系統 6、7 至滲透液儲存槽 8，通過初級 UV TOC 減量器 9 使水中有機物含量降低，接著至初級薄膜除氣器 13 以移除溶氧和 THMs。隨後，水通過連續式電去離子器(continuous electro-deioniser, CEDI)單元 10，接著通過初級混合床去離子器 11 使水中的離子雜質減少。該 CEDI 單元 10 和初級混合床去離子器 11 不能操作在提升溫度下。

參考第 1 圖說明較佳具體實例。第 1 圖係顯示原水儲存槽 1、管線中的靜態混合器 2、多介質過濾器 3、活性碳

過濾器 4、1 微米標稱尺寸筒式過濾器 5、第一次通過 (first pass) 的逆滲透薄膜過濾器 6、第二次通過 (second pass) 的逆滲透薄膜過濾器 7、滲透液儲存槽 8、初級 UV TOC 減量器 9、連續式電去離子器 (CEDI) 10、初級混合床去離子器 11、去離子水加熱器 12、初級薄膜除氣器 13、去離子水儲存槽 14、板式熱交換器 15、二級 UV TOC 減量器 16、犧牲精煉混合床去離子器 17、二級薄膜除氣器 18、UV 消毒單元 19、0.1 微米絕對尺寸筒式過濾器 20、超濾膜 21、回流管線中的 UV 消毒單元 22 及泵 P1 至 P5。

此具體實例之必需構成元件為存在及定位連續式電去離子器 (CEDI) 10、初級混合床去離子器 11、去離子水加熱器 12 和初級薄膜除氣器 13。該初級薄膜除氣器 13 之較佳形式係如第 2 圖所說明者。應了解除第 1 圖以外，熟習此項技術者還能設想到純化系統的許多不同具體實例，但此等具體實例均落入本發明之範疇內。

第 1 圖之具體實例的操作係由下列實驗敘述加以說明：

實驗配置

將都市用水接收在原水儲存槽 1 中，利用多段立式離心泵 P1 汲取，使其通過多介質過濾器 3 以減少懸浮固體。在多介質過濾器 3 之前添加凝聚劑 (PAC) 以凝聚懸浮固體，提供管線中的靜態混合器 2 以確保凝聚劑和水適當混合。多介質過濾器 3 的過濾水係通過活性炭過濾器 4 以移除有機物和殘氯。在活性炭過濾器 4 之前提供亞硫酸氫鈉用劑

以移除游離氯和溶氧。然後將活性碳過濾器 4 之處理過的水輸送至 1 微米筒式過濾器 5 以移除細微固體。

二次通過操作之 RO 系統係由高壓溢流吸入多段立式離心泵 P2 和 P3、第一通過的逆滲透薄膜過濾器 6 及第二次通過的逆滲透薄膜過濾器 7 所組成。在雙通道之間添加苛性鈉，以便於第二通道逆滲透薄膜過濾器 7 中提高該薄膜過濾器排除弱離子化之氧化矽、硼和有機物的效能。1986 年 3 月 4 日針對逆滲透系統授予 Pittner 之美國專利第 4,574,049 號係揭示在串聯操作的兩個逆滲透單元之間使用化學處理劑，例如氫氧化鈉。1999 年 7 月 20 日針對高效率逆滲透(high efficiency reverse osmosis, HERO)操作授予 Debasish Mukhopadhyay 之美國專利第 5,925,255 號係藉由將給水的 pH 值提高至大約 10.5 來達到弱離子化物種(例如硼、氧化矽和 TOC)的高排除效果。此專利係揭示一種獨特的預處理法，其係使用弱酸陽離子交換器去除硬度及非氫氧化物之鹼度。螺旋纏繞聚醯胺複合物逆滲透薄膜係用於 6 和 7 之中。第二次通過的逆滲透薄膜過濾器 7 的排除物流係循環回到第一次通過的進料流。雙通道逆滲透系統的滲透液係輸送至滲透液儲存槽 8。藉由多段立式離心泵 P4 從滲透液儲存槽 8 汲取水，使其通過初級 UV TOC 減量器 9 以降低水中的有機物含量。來自初級 UV TOC 減量器 9 的水係通過 CEDI 單元 10，接著通過初級混合床去離子器 11 使水中的離子雜質減少。最後使該水通過初級薄膜除氣器 13 以移除溶氧和 THMs。

從潔淨處理迴路將水輸送至去離子水儲存槽 14。此槽 14 為氮氣包覆以確保此槽內部的水不會受到外面空氣的污染。藉由高壓溢流吸入多段立式離心泵 P5 汲取水，使其通過熱交換器 15 以降低溫度，然後通過二級 UV TOC 減量器 16 以移除有機物。此二級 UV TOC 單元 16 出口的水係通過犧牲精煉混合床去離子器 17，接著通過二級薄膜除氣器 18。該犧牲精煉混合床去離子器 17 中的樹脂為犧牲型。來自第二薄膜除氣器 18 的水係通過 UV 消毒單元 19，接著通過 0.1 m 絕對尺寸筒式過濾器 20。超過濾 (Ultrafiltration, UF) 單元 21 為精煉迴路中的最終設備，連續監測此 UF 單元 21 之生成水的流量、壓力、溫度、電阻、粒子數、TOC 和溶氧。來自使用點 (Point-of-Use, POU) 的回水係經由回程 UV 消毒單元 22 送回去離子水儲存槽 14。

去離子水浸沒電熱器 12 通常為耐腐蝕的電拋光不銹鋼 316 L 結構。含 THM 的去離子水在大約 25°C 下進入加熱器，而加熱至大約 45°C 的溫度。初級薄膜除氣器 13 為美國專利第 5,352,361 號所示的擋板裝置，如第 2 圖所示。在此設計中，中空纖維 23 為氣體輸送薄膜之一實例，其係編織成織物陣列。該織物係纏繞在中央分配管 24。將擋板 25 放在纖維束中央。水進入多孔中央分配管 24，藉由擋板 25 迫使其以徑向方式向外通過該纖維，然後收集在收集管 26 中。此種涉及纖維束外部但垂直於纖維束流動的幾何形狀會提供較快的質量傳送。在操作過程中，去離子水會流過

該中空纖維之殼側。純氮氣或真空係分別或合併施加於該中空纖維之腔側上。由於中空纖維的疏水性，因此該薄膜係作為可容許氣相和液相之間密切接觸而不具分散效果的情性支撐體。藉由對去離子水流施加比氮氣流更高的壓力而使界面固定在孔隙處。當去離子水流過該纖維外部時，氮氣和真空會在該中空纖維內部逆向流動。其結果為溶解氣體及揮發性有機物會從該液相快速擴散轉移出來或是快速擴散轉移至該液相。

較佳之初級薄膜除氣器 13 的細部係提供於表 2 中：

表 2—薄膜除氣器細部

設計流率	11.0gpm
供應商	Hoechst Celanese 公司(13800 South Lakes Drive, Charlotte, North Carolina 28273)
型號	Liqui-Cel® 4×28
纖維種類	X-40 微孔 PP 中空纖維
有效薄膜表面積	19.5 m ²
有效面積/單位體積	3600 m ² /m ³
薄膜纖維有效長度	62.48 cm
薄膜纖維外徑	300 μm
壁厚	25 μm
分配/收集管徑	1 吋
串聯的接觸器數目	二(2)
設計溫度	25°C
設計真空度	50.0 mmHg 的絕對壓力
每個接觸器的氮氣掃掠速率	0.066 scfm@60°F, 14.7 psig
最大可容許進料壓力	106.27 psig
氮氣純度	99.995 %

實驗細節

以包含 THMs 的有機物濃度計，本發明之實驗研究所使用之新加坡市用水的典型特徵如下，係示於表 3 中：

表 3—實驗之水內容物

平均總有機碳(TOC)	3.0 ppm
平均氯仿	70 ppb
平均二溴一氯甲烷	20 ppb
平均二氯一溴甲烷	40 ppb
平均溴仿	<5 ppb

由於在活性碳過濾器 4 之前添加亞硫酸氫鈉，因此在初級薄膜除氣器 13 之入口處的實際溶氧濃度遠低於其飽和度。在初級薄膜除氣器 13 之入口處的實際 TOC 和 THMs 濃度係遠低於都市用水中所發現的濃度。在較佳具體實例中的下列單元操作係涉及在初級薄膜除氣器 13 之前移除包含 THMs 的有機物：

- 活性碳過濾器 4
- 第一次通過的逆滲透薄膜過濾器 6
- 第二次通過的逆滲透薄膜過濾器 7
- 初級 UV TOC 減量器 9
- 連續式電去離子器 (CEDI) 10
- 初級混合床去離子器 11

使用上述較佳具體實例，在初級薄膜除氣器 13 附近，於各種溫度、所施加之通量率和真空度下進行一連串的實驗。每個接觸器的氮氣掃掠速率固定保持在 0.066 scfm。

觀測到在初級薄膜除氣器 13 之入口處的二溴一氯甲烷、二氯一溴甲烷和溴仿的濃度恆低於 0.5 ppb 的儀器偵測極限。初級薄膜除氣器 13 的入口氯仿濃度介於 14.0 和 17.0 ppb 之間。

在吾人的實驗中已發現溫度、所施加之通量率和真空度會強烈影響初級薄膜除氣器 13 對氯仿的移除。此初步試驗單元的操作結果可參考第 3 至 7 圖而得到更好的瞭解。

第 3 圖說明在初步試驗設備中，歷時一個月期間，於 7 gpm 的流率下之薄膜接觸器產物流中的氯仿濃度。第 4 至 7 圖分別說明在初步試驗設備中，歷時一個月期間，於 8.5、10、12 和 14 gpm 的流率下之薄膜接觸器產物流中的氯仿濃度。這些濃度係以試驗單元中的算術平均氯仿濃度為基準。在較低通量率及較高溫度和真空度下對於移除氯仿的改善可歸因於和初級薄膜除氣器 13 中的質傳操作效率有關的排出效果。在本發明的實驗研究中觀測到給水溫度和所施加之真空度的效應比通過初級薄膜除氣器 13 之通量率對於氯仿移除效率的影響更大。因此，建議施加高溫(45 °C 或更高)和高真空度(-700 mmHg 的錶壓力或更高)以脫除水流中的氯仿。然而，降低通過該單元之通量率也能使初級薄膜除氣器 13 的氯仿移除效率提高至相當大的程度。

THMs 的量測係藉由用於 THMs 在 5 ppb 級以上的沖洗捕捉之 GC-MS 系統及用於 THMs 在 0.5 至 5.0 ppb 範圍內的沖洗捕捉之 GC-ECD 系統在離線下進行。沖洗捕捉之 GC-MS 系統係由 HP 6890 GC 所組成，其配備有受 HP Chemstation

軟體控制的 HP 5973 MSD。此系統使用氦作為載體及沖洗氣體。沖洗捕捉之 GC-ECD 系統係由 HP 6890 GC 所組成，其配備有受 HP Chemstation 軟體控制的 HP-ECD 偵測器。此系統亦使用氦作為載體及沖洗氣體。

在本發明的實驗研究過程中，初級薄膜除氣器 13 的入口 TOC 濃度介於 10.0 和 18.0 ppb 之間。在本發明的實驗中，已發現溫度、所施加之通量率和真空度會強烈影響初級薄膜除氣器 13 對 TOC 的移除。在較低通量率及較高溫度和真空條件下對於移除 TOC 的改善可歸因於和初級薄膜除氣器 13 中的質傳操作效率有關的排出效果。在本發明的實驗研究中觀測到給水溫度和所施加之真空度的效應比通過該單元之通量率對於 TOC 移除效率的影響更大。因此，建議施加高溫(45°C 或更高)和高真空度(-700 mmHg 的錶壓力或更高)以脫除水流中的有機物。然而，降低通過該單元之通量率也能使初級薄膜除氣器 13 的有機物移除效率提高至相當大的程度。Anatel A 1000 XP 線上 TOC 分析儀係於初級薄膜除氣器 13 附近進行 TOC 的量測。

實施例

本發明係利用下列實施例進一步加以敘述和說明，並教示如何使用本發明。然而，此等實施例並不意圖以任何方式限制或限定本發明之範疇且此等實施例不應視為專門為了實施本發明所必須採用的規定條件、參數或數值。

實施例 1

根據本發明在 7 gpm 的去離子水給水流率下，於上述初步試驗設備進行試驗。所施加之真空度固定保持在 -700 mmHg。經此處理過之去離子水的分析結果係列於下列表 4 中。

表 4：在 7 gpm 的流率下串聯的兩個 4 吋接觸器之效能

參數	溫度, °C	給水	處理過的水	% 移除
氯仿, ppb	25.0	16.9	7.5	55.6
	35.0	15.7	6.3	59.9
	45.0	14.0	2.5	82.1
TOC, ppb	25.0	11.3	4.9	56.6
	35.0	16.8	6.6	60.7
	45.0	13.7	2.9	78.8
溶氧, ppb	25.0	2730	2.0	99.93
	35.0	3010	0.6	99.98
	45.0	3280	0.4	99.99

實施例 2

根據本發明在 10 gpm 的去離子水給水流率下，於上述初步試驗設備進行試驗。所施加之真空度固定保持在 -700 mmHg。經此處理過之去離子水的分析結果係列於下列表 5 中。

表 5：在 10 gpm 的流率下串聯的兩個 4 吋接觸器之效能

參數	溫度, °C	給水	處理過的水	% 移除
氯仿, ppb	25.0	15.2	8.2	46.0
	35.0	14.8	7.4	50.0
	45.0	16.6	5.5	66.9
TOC, ppb	25.0	14.3	7.9	44.8
	35.0	17.8	9.1	48.9
	45.0	11.5	3.9	66.1
溶氧, ppb	25.0	2590	6.1	99.76
	35.0	2910	2.0	99.93
	45.0	2740	0.9	99.97

實施例 3

根據本發明在 14 gpm 的去離子水給水流率下，於上述初步試驗設備進行試驗。所施加之真空度固定保持在 -650 mmHg。經此處理過之去離子水的分析結果係列於下列表 6 中。

表 6：在 14 gpm 的流率下串聯的兩個 4 吋接觸器之效能

參數	溫度, °C	給水	處理過的水	% 移除
氯仿, ppb	25.0	14.1	10.9	22.7
	35.0	15.4	11.7	24.0
	45.0	14.6	9.9	32.2
TOC, ppb	25.0	12.4	9.7	21.8
	35.0	16.1	12.4	22.9
	45.0	10.2	7.3	28.4
溶氧, ppb	25.0	2810	26.1	99.07
	35.0	2620	8.9	99.66
	45.0	3340	6.1	99.82

【圖式簡單說明】

本發明係參考圖式加以說明，其中：

第 1 圖說明本發明之較佳的水純化整體系統；

第 2 圖說明本發明之方法中所使用之較佳的薄膜除氣器；

第 3 圖說明在 7gpm 的給水流率下之氯仿移除率對真空度；

第 4 圖說明在 8.5gpm 的給水流率下之氯仿移除率對真空度；

第 5 圖說明在 10gpm 的給水流率下之氯仿移除率對真空度；

第 6 圖說明在 12gpm 的給水流率下之氯仿移除率對真空度；

第 7 圖說明在 14gpm 的給水流率下之氯仿移除率對真空度；

第 8 圖說明典型先前技術的水純化系統。

【元件符號說明】

- 1 原水儲存槽
- 2 靜態混合器
- 3 多介質過濾器
- 4 活性碳過濾器
- 5 筒式過濾器
- 6 第一次通過的逆滲透薄膜過濾器
- 7 第二次通過的逆滲透薄膜過濾器
- 8 滲透液儲存槽
- 9 初級 UV TOC 減量器
- 10 連續式電去離子器
- 11 初級混合床去離子器
- 12 去離子水加熱器
- 13 初級薄膜除氣器
- 14 去離子水儲存槽
- 15 板式熱交換器

- 16 二級 UV TOC 減量器
- 17 犧牲精煉混合床去離子器
- 18 二級薄膜除氣器
- 19 UV 消毒單元
- 20 筒式過濾器
- 21 超濾膜
- 22 回流管線中的 UV 消毒單元
- 23 中空纖維
- 24 中央分配管
- 25 擋板
- 26 收集管
- P1、P2、P3、P4、P5 泵

伍、中文發明摘要：

除了涉及健康之外，三鹵甲烷(trihalomethanes, THMs)係對於無法容許此種雜質的電子工業提出挑戰。提供一種移除電子工業所使用之高純水中 THMs 之方法。本發明之方法包括使高純水與薄膜除氣器接觸，較佳為在超過 45 °C 之溫度下操作。

陸、英文發明摘要：

In addition to health implications, trihalomethanes (THMs) poses a challenge to the electronic industry where such impurities cannot to be tolerated. A process is provided for removing THMs from high-purity water used in the electronic industry. The method of the invention comprises contacting the high-purity water with a membrane degassifier, preferably operating at a temperature exceeding 45 °C.

拾、申請專利範圍：

1. 一種移除水系統中 THMs 之方法，其包括或包含下列步驟：

- 使該水系統與接觸器薄膜接觸，同時
- 對該薄膜施加壓差，以經由該薄膜排出該水系統之水中的 THMs，
- 回收該純化水，

其中該水在與該薄膜接觸之前已進行去離子，且其中該水在與該薄膜接觸之前以及在去離子之後已加熱至高於環境溫度及低於該薄膜分解之溫度。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水已加熱至 30°C 和 50°C 之間的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該水已加熱至實質為 45°C。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該壓差係分別或合併使用真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來施加於該薄膜上。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該薄膜孔徑係容許溶解氣體通過但卻防止水通過。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該薄膜為疏水性聚丙烯薄膜。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該薄膜包含或包括複數個中空纖維，每個纖維實質上具有管腔，其中每個管腔實質上能和該真空及/或惰性氣源相通，其中該壓

差係藉由在該中空纖維管腔內部分別或合併施加真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來進行施加。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該氣體為氮氣。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氣體為純度高於 99.995% 之氮氣。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該真空介於 100 mmHg 和 50 mmHg 的絕對壓力之間。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該纖維係利用中央擋板配置成纏繞於分配管之陣列，作為接觸器薄膜單元。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中係存在一個接觸器薄膜單元。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中係存在一個以上的接觸器薄膜單元，該單元係串聯或並聯配置。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之方法，其中該水系統通過該接觸器薄膜單元之流率可控制在 5 至 30gpm 之間。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該流率更實質上為 7gpm。

16. 如上述申請專利範圍中任一項之方法，其中藉由和該薄膜接觸所移除的一種 THMs 為氯仿及離開該薄膜單元之水系統之水中的氯仿含量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 18%。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中離開該薄膜單元之水系統之水中的總有機量係實質上低於或等於進入

該薄膜單元者的 21%。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中離開該薄膜單元之水系統之水中的溶氧量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 0.01%。

19. 如上述申請專利範圍中任一項之方法，其中在離子交換去離子之前，可進行與沈澱有關的純化方法，使該水系統與該接觸器薄膜接觸之步驟的特徵為沈澱並非 THMs 移除法的一部分。

20. 如申請專利範圍第 18 或 19 項之方法，其中在去離子之前，已經使該水系統之水中的有機物及/或氯及/或離子雜質及/或重金屬及/或微生物污染物及/或其他雜質的量降低。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該有機物及/或氯及/或其他雜質的量已通過一或多個活性碳過濾器加以降低。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該離子雜質及/或重金屬及/或微生物污染物及/或有機物及/或其他雜質的量已通過逆滲透系統加以降低。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該逆滲透系統為二次通過(two-pass)的逆滲透系統。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該有機污染物的量已進一步藉由通過 UV 總有機量減量器加以降低。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該水系統的水在與該薄膜接觸之前已使用連續式電去離子器及/或混

合床去離子器之其中一種或兩者進行去離子。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該水系統的水在去離子之後以及在與該薄膜接觸之前已通過浸沒加熱器進行加熱。

27. 一種水純化之方法，包括或包含下列操作：

- 使該水進行去離子，
- 加熱該水，
- 降低該水中 THMs 的量，

- 其中降低該水中 THMs 的量之操作係藉由使加熱的去離子水與氣體輸送接觸器薄膜接觸，同時對該薄膜施加壓差，以經由該薄膜排出該水系統之水中的 THMs 而達成，

及其中該水係加熱至介於環境溫度與該薄膜分解溫度之間的溫度。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該水係加熱至 30°C 和 50°C 之間的範圍內。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該水係加熱至實質為 45°C

30. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該壓差係分別或合併使用真空及/或惰性或無反應性氣體之正壓來施加於該薄膜上。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該薄膜包含或包括複數個中空纖維，每個纖維實質上具有管腔，其中每個管腔實質上能和該真空及/或惰性氣源相通，其中該壓差係藉由在該中空纖維管腔內部分別或合併施加真空及

/或惰性或無反應性氣體之正壓來進行施加。

32.如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該氣體實質為純氮氣。

33.如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該真空介於 100 mmHg 和 50 mmHg 的絕對壓力之間。

34.如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該纖維為中空聚丙烯纖維，更佳為利用中央擋板配置成纏繞於分配管之陣列，作為接觸器薄膜單元。

35.如申請專利範圍第 34 項之方法，其中係存在一個接觸器薄膜單元。

36.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中係存在一個以上的接觸器薄膜單元，該單元係串聯或並聯配置。

37.如申請專利範圍第 35 或 36 項之方法，其中該水系統通過該接觸器薄膜單元之流率係控制在 5 至 30gpm 之間。

38.如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該水系統通過該接觸器薄膜單元之流率係實質上控制在 7gpm。

39.如申請專利範圍第 38 項之方法，其中藉由和該薄膜接觸所移除的一種 THMs 為氯仿及離開該薄膜單元之水系統之水中的氯仿含量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 18%。

40.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中離開該薄膜單元之水系統之水中的總有機量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 21%。

41.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中離開該薄膜

單元之水系統之水中之溶氧量係實質上低於或等於進入該薄膜單元者的 0.01%。

42. 如申請專利範圍第 41 項之方法，其中該加熱操作係藉由使該水系統的水通過浸沒加熱器。

43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該去離子操作係使用連續式電去離子器及/或混合床去離子器之其中一種或兩者。

44. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中該水純化之方法可包括在使水去離子之前的一或多個下列操作：

- 通過一種活性碳過濾器，
- 通過一種逆滲透系統，
- 通過一種 UV 總有機量去除器，

及/或在與該薄膜接觸之後的一或多個下列操作：

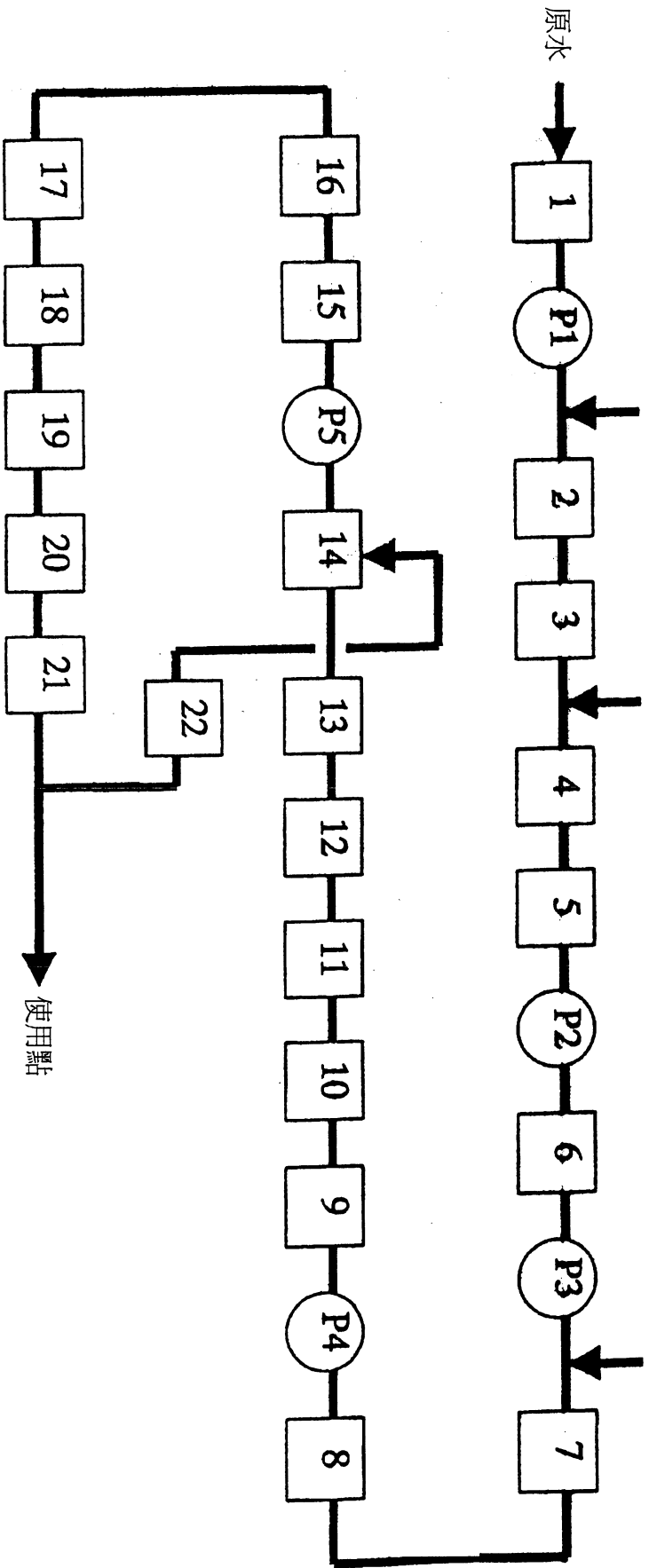
- 通過一種 UV 總有機量去除器，
- 通過一種精煉迴路。

45. 如申請專利範圍第 44 項之方法，其中該水純化之方法係實質上如第 1 圖所說明者。

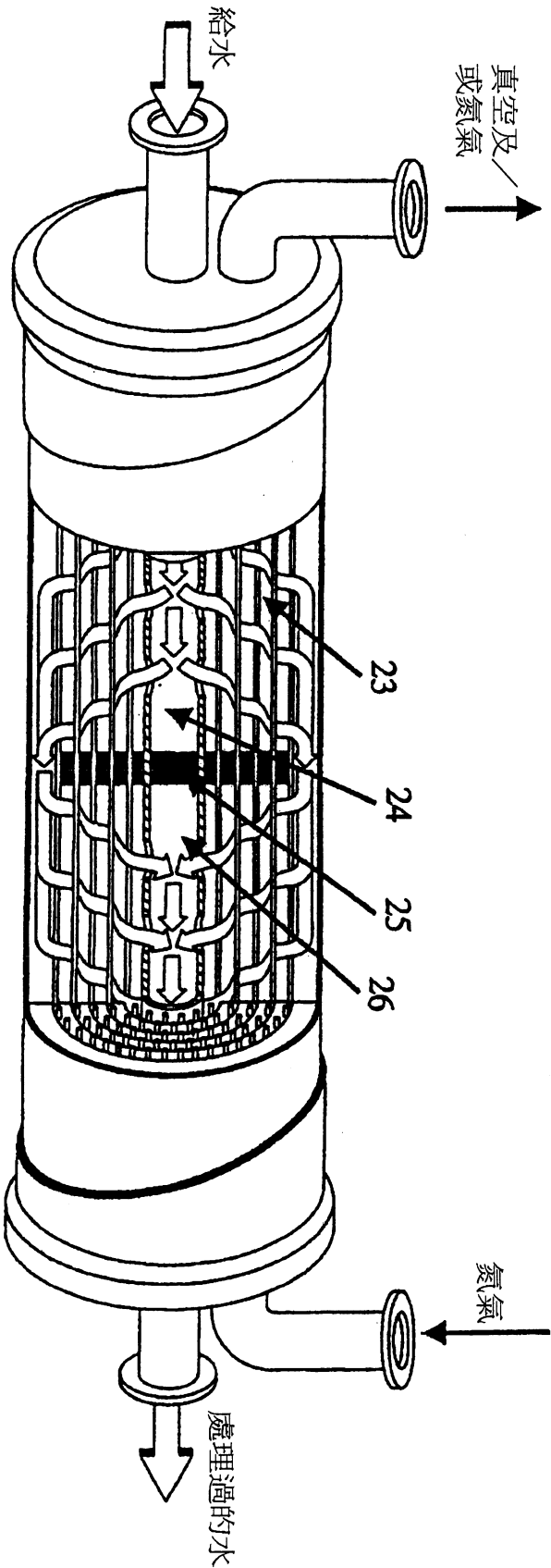
46. 一種純化水，實質上係根據申請專利範圍第 27 至 45 項中任一項之方法所製備。

拾壹、圖式：

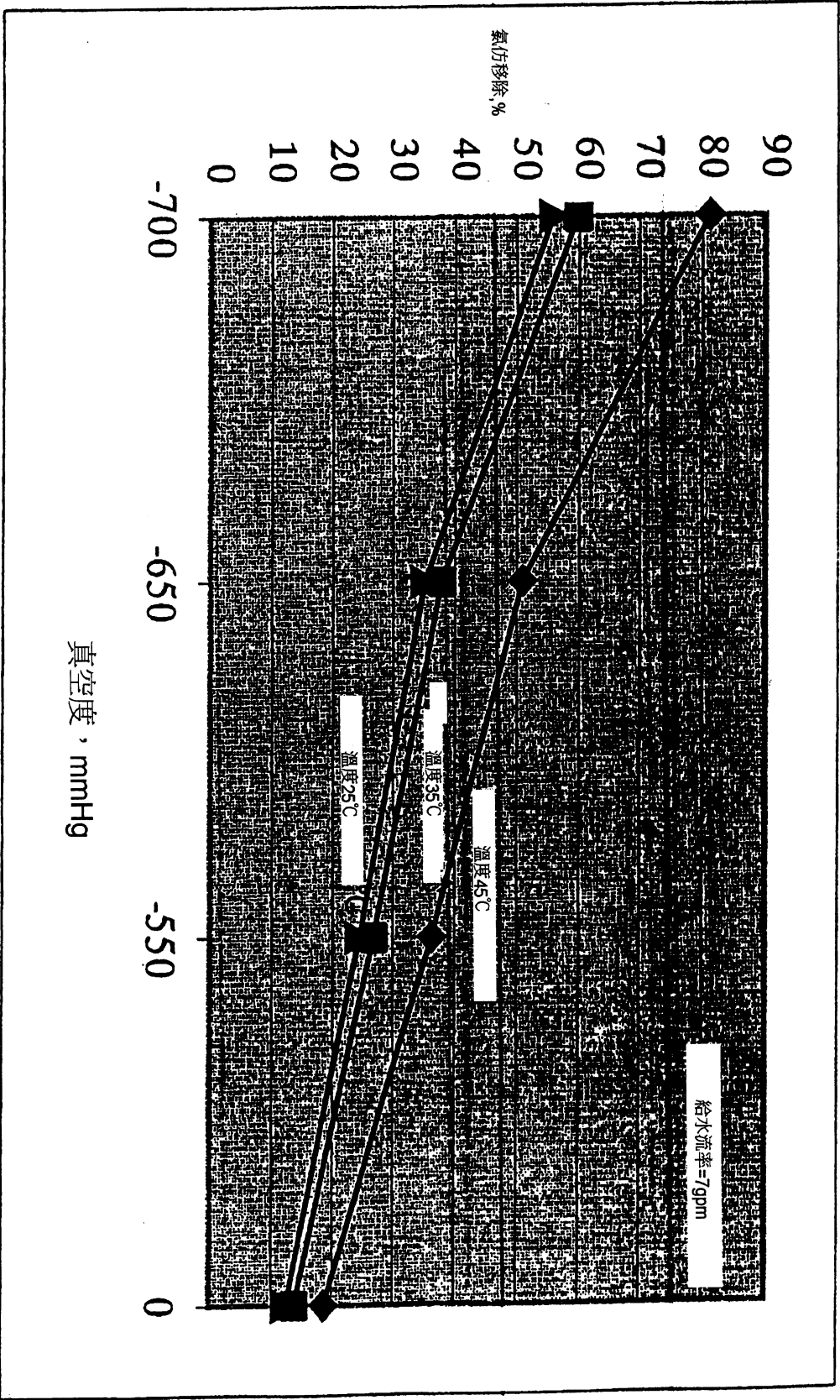
如次頁。



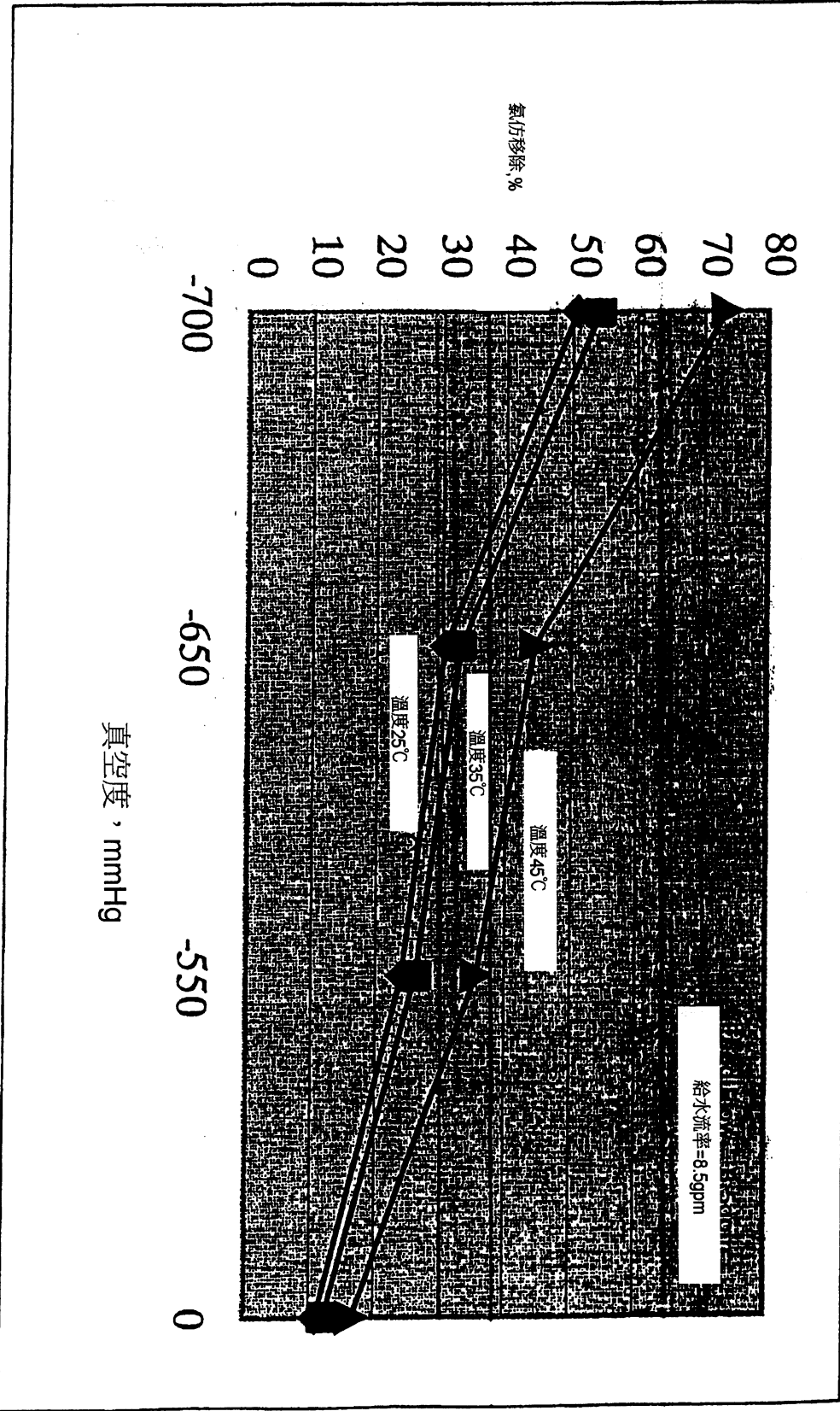
第 1 圖：高純水系統



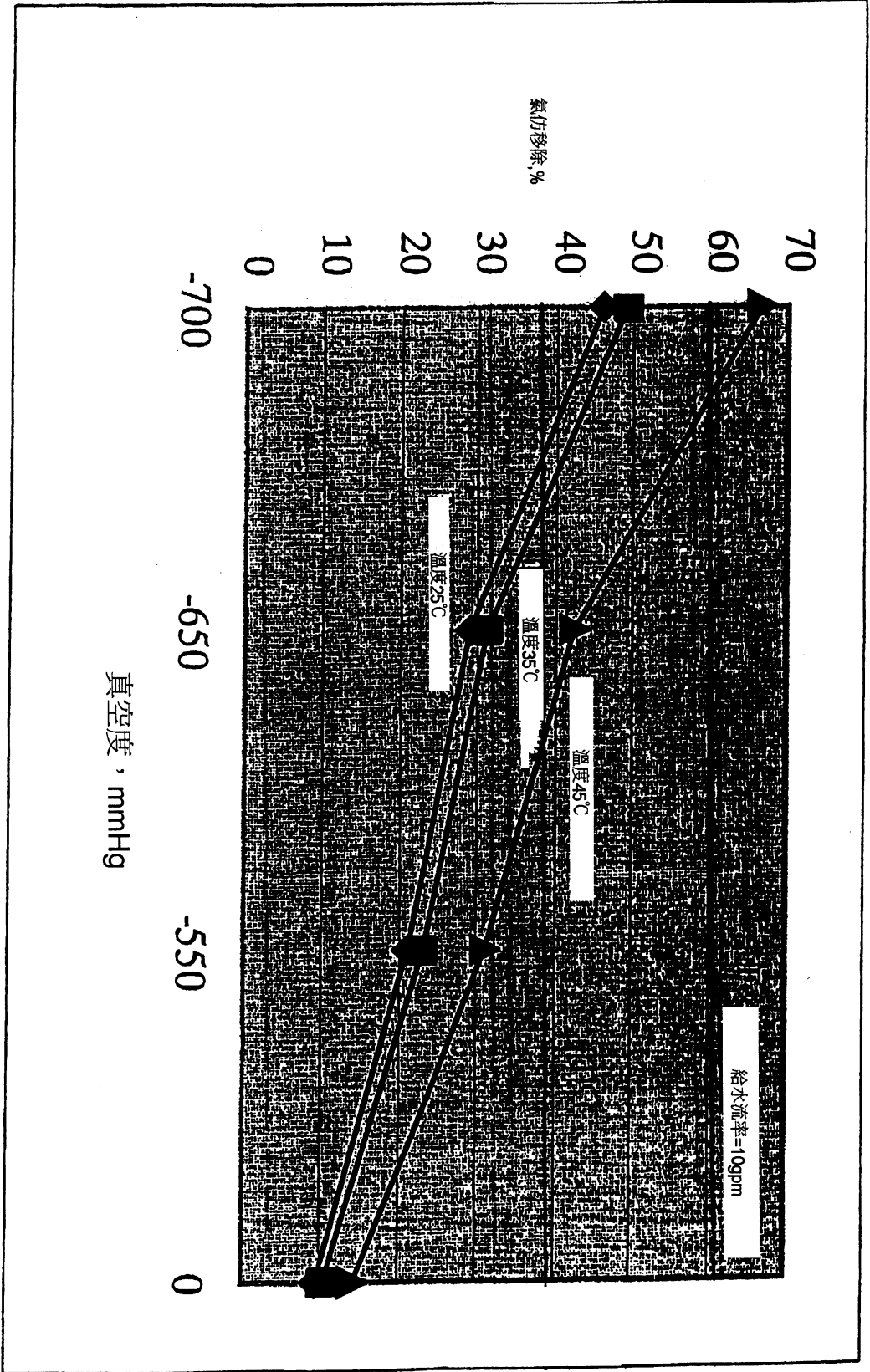
第 2 圖



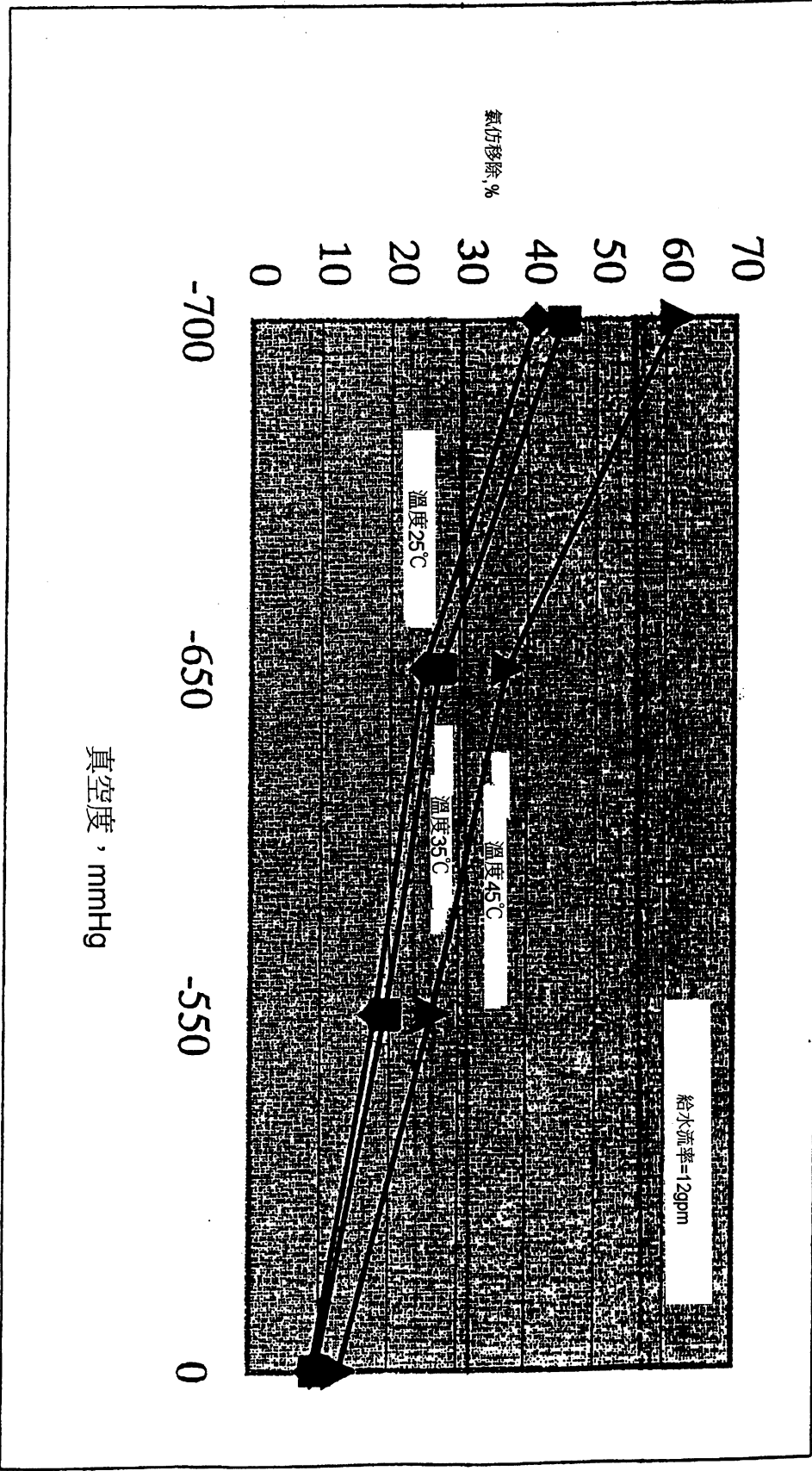
第 3 圖



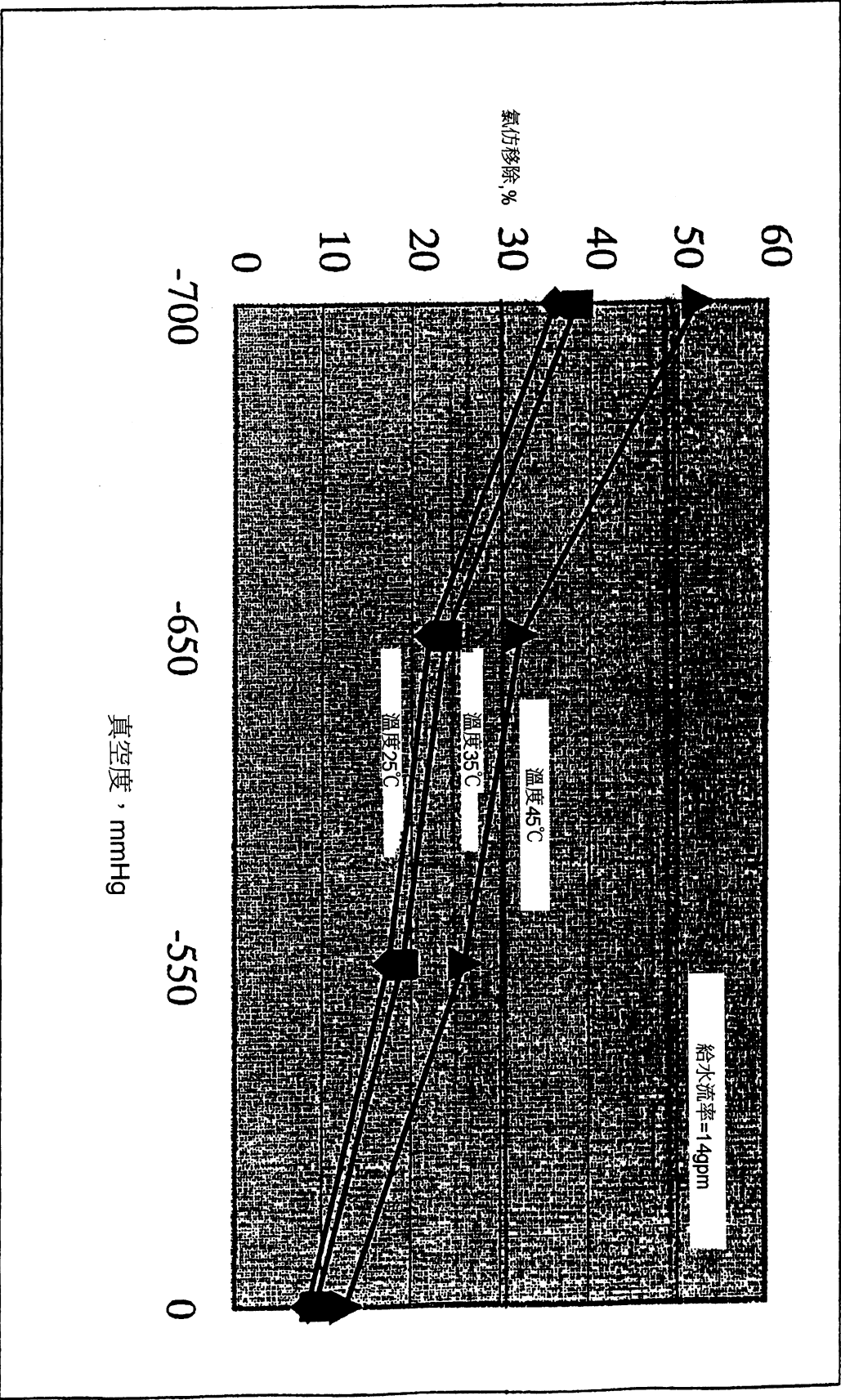
第 4 圖



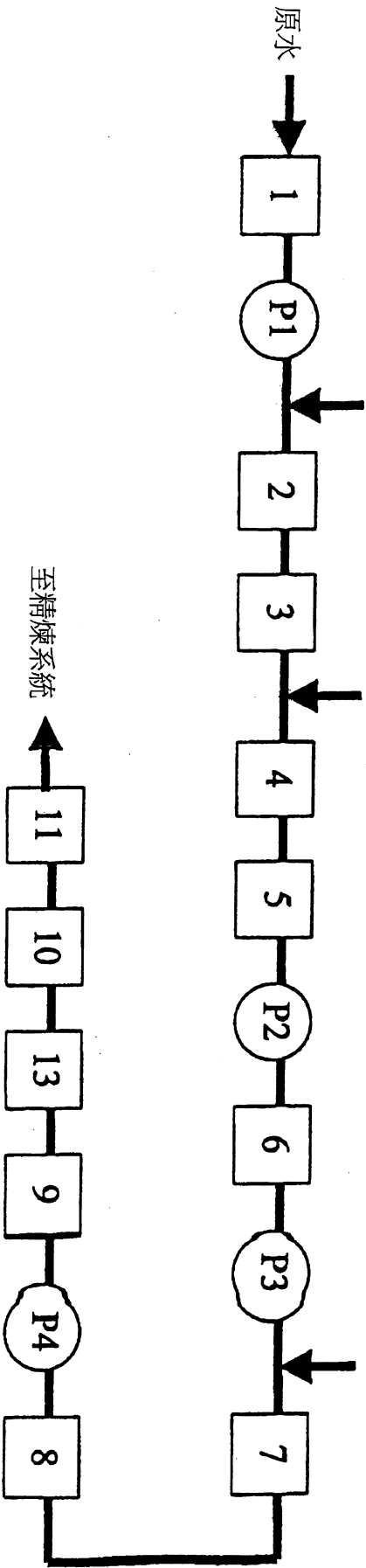
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖：習知高純水潔淨系統

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：

- 1 原水儲存槽
- 2 靜態混合器
- 3 多介質過濾器
- 4 活性碳過濾器
- 5 筒式過濾器
- 6 第一次通過的逆滲透薄膜過濾器
- 7 第二次通過的逆滲透薄膜過濾器
- 8 滲透液儲存槽
- 9 初級 UV TOC 減量器
- 10 連續式電去離子器
- 11 初級混合床去離子器
- 12 去離子水加熱器
- 13 初級薄膜除氣器
- 14 去離子水儲存槽
- 15 板式熱交換器
- 16 二級 UV TOC 減量器
- 17 犧牲精煉混合床去離子器
- 18 二級薄膜除氣器
- 19 UV 消毒單元
- 20 筒式過濾器
- 21 超濾膜
- 22 回流管線中的 UV 消毒單元
- P1、P2、P3、P4、P5 泵

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式

:

無