



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I574923 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：105110725

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : C02F9/04 (2006.01)

C01F11/22 (2006.01)

(71)申請人：百德光電有限公司 (香港地區) BRIGHTMAN OPTOELECTRONICS CO., LIMITED.  
(HK)

臺北市內湖區基湖路 35 巷 16 號 3 樓之 4

(72)發明人：陳阿發 CHEN, A FA (TW)

(74)代理人：陳豫宛

(56)參考文獻：

TW 201604144A

CN 103241758A

CN 103373708A

CN 104071820A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

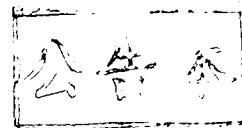
一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法

METHOD FOR PRODUCING CALCIUM FLUORIDE BY WASTEWATER COMPRISING  
HYDROFLUORIC ACID, HEXAFLUORO SILICATE AND HEXAFLUORO ALUMINATE

(57)摘要

本發明為一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法，其特徵在於：添加氟化鉀於包含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水，在藉由氨水、氫氧化鈣、及絮凝劑等藥劑輔助，經沉澱過濾之過程，以生產純度良好之氟化鈣，並特別可用於處理廢 LCD 面板玻璃蝕刻液以生產氟化鈣。

A method for producing calcium fluoride by wastewater comprising hydrofluoric acid, hexafluoro silicate, and hexafluoro aluminate, which is characterized in adding potassium fluoride in a wastewater comprising hydrofluoric acid, hexafluoro silicate, and hexafluoro aluminate; using ammonia, calcium hydroxide, and flocculants as assistant additives; and through the process of precipitation and filtration to produce high purity of calcium fluoride. The said method is especially used to treat waste LCD panel glass etching liquid.



# 發明摘要

※ 申請案號：105110725

※ 申請日：105.4.6.

※ I P C 分類：C02F9/04(2006.01)  
C01F11/22(2006.01)

## 【發明名稱】（中文/英文）

一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法/  
Method for Producing Calcium Fluoride by Wastewater Comprising  
Hydrofluoric Acid, Hexafluoro Silicate and Hexafluoro Aluminate

## 【中文】

本發明為一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法，其特徵在於：添加氟化鉀於包含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水，在藉由氨水、氫氧化鈣、及絮凝劑等藥劑輔助，經沉澱過濾之過程，以生產純度良好之氟化鈣，並特別可用於處理廢LCD面板玻璃蝕刻液以生產氟化鈣。

## 【英文】

A method for producing calcium fluoride by wastewater comprising hydrofluoric acid, hexafluoro silicate, and hexafluoro aluminate, which is characterized in adding potassium fluoride in a wastewater comprising hydrofluoric acid, hexafluoro silicate, and hexafluoro aluminate; using ammonia, calcium hydroxide, and flocculants as assistant additives; and through the process of precipitation and filtration to produce high purity of calcium fluoride. The said method is especially used to treat waste LCD panel glass

etching liquid.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法/  
Method for Producing Calcium Fluoride by Wastewater Comprising  
Hydrofluoric Acid, Hexafluoro Silicate and Hexafluoro Aluminate

## 【技術領域】

**【0001】** 本發明為一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法，特別係可用於廢LCD面板玻璃蝕刻液生產氟化鈣之領域。

## 【先前技術】

**【0002】** 一般玻璃減薄之方法中會使用氫氟酸對玻璃進行蝕刻作減薄處理，而玻璃蝕刻所產生的廢固體及廢水通常會經回收處理。目前，常見的玻璃含氟廢水回收方法係將含鈣藥劑溶解成液體後，在機械攪拌下投入廢水中，使廢水之氟離子與鈣離子反應，形成不溶於水的氟化鈣懸浮顆粒，接著靜置分層後，將上部之澄清液流出，下部沉澱物送至壓濾系統進行壓濾處理，另外，也有使用鈣鹽、鹼液、及絮凝劑作混合進行氫氟酸之處理。

**【0003】** 在中國專利公開第CN 1504419A號之發明專利申請案(美國專利公告第US7311799號)揭示一種氫氟酸廢水處理方法及裝置，其係利用氫氟酸蒸發濃縮、氫氟酸蒸汽溶解水、鹼中和、及脫氫氟酸後之蒸汽冷凝之方法，針對含有氫氟酸之廢水處理。而中國專利公開第CN 1559931A號之發明專利申請案揭示一種氫氟酸之處理系統與方法，其使用兩個處理槽進行二次鈣鹽以處理氫氟酸，該方法會產生可排放的廢水和可掩埋的廢棄

物。然而，前揭之公開專利在處理低濃度、或少量氫氟酸廢水時可能有效，但對大量高濃度之氫氟酸的廢水處理，則不夠經濟實用。

**【0004】** 針對高濃度氫氟酸廢水之處理，在中國專利公告第CN202072566U號之實用新型專利公告案揭示一種含高濃度氫氟酸廢水處理系統，用於處理不銹鋼鈍化酸洗、太陽能光伏新能源等產業，在生產過程中所產生的含高濃度氫氟酸廢水，該系統之一體化反應設備內設有空氣混合裝置且無需機械攪拌，在該一體化反應設備之上部設有伸入反應設備內部的pH檢測裝置、氟離子檢測裝置以及熟石灰、氯化鈣、混凝劑投放裝置，在該一體化反應設備底部則設有出水口，該出水口通過管道經提升泵連接壓濾裝置；雖然，該系統係使用直接投加乾料，以省去藥劑溶解之輸送環節，降低能耗，有效地解決藥劑投加管路堵塞問題，然而，該系統仍有不足之處：1. 廢酸處理後所產生的氟化鈣純度低，通常只可作為一般廢棄物作填埋，無法作為資源再利用，造成氟資源的巨大浪費；2. 直接投加乾料，會造成沉澱反應快、溶解過程慢，產生包晶反應，需要投入過多的乾料而產生浪費，大大增加原料之用量和生產成本。

**【0005】** 本發明人在中國專利公開第CN 104071820A號之發明專利申請案揭示一種由廢LCD面板玻璃蝕刻液生產氟化鈣的方法，主要係利固體氟化鈉與廢水反應後，在藉由氨水、氫氧化鈣、及絮凝劑等藥劑輔助，經沉澱過濾之過程，以產生純度良好之氟化鈣。

### 【發明內容】

**【0006】** 本發明人基於欲進一步改良前揭之專利申請公開案，因此創作本發明。本發明之目的在於克服目前現有技術中存在的問題，提供一種

由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法，其特徵在於利用氟化鉀作為主要藥劑，以製得高純度之氟化鈣，該氟化鈣可作為金屬冶煉的助熔劑及生產氫氟酸之原料，使不可再生性的含氟資源可綜合利用。

【0007】 即，本發明第一方面係提供一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法，其特徵包含以下步驟：(1)將該廢水及氟化鉀溶液以重量比1:0.1~1.5混合反應後，獲得混合液A；(2)在該混合液A加入氨水，使該混合液A及氨水之重量比為1:0.01~0.15充分混合反應後，獲得混合液B；(3)將該混合液B靜止沉澱後，過濾沉澱物，使濾液回流至沉降上清液後，獲得溶液C；(4)在攪拌條件下，加入氫氧化鈣懸浮液至該溶液C，直到pH為4.5~5.5後停止加入該氫氧化鈣懸浮液，持續攪拌反應獲得混合液D；(5)於攪拌條件下，加入氫氧化鈣懸浮液至該混合液D，直到氟離子濃度為低於20mg/L後停止加入該氫氧化鈣懸浮液，持續攪拌反應獲得混合液E；(6)在該混合液E中加入凝聚劑溶液，使該混合液E及凝聚劑溶液之重量比為1:0.001~0.020，攪拌反應獲得混合液F；(7)將該混合液F靜置沉降，並過濾取得氟化鈣。

【0008】 於本發明之較佳實施例中，其中該廢水為LCD面板玻璃蝕刻廢水。

【0009】 於本發明之較佳實施例中，其中該氟化鉀溶液為25.0~45.0重量%。

【0010】 於本發明之較佳實施例中，其中該氫氧化鈣懸浮液之濃度為20~40重量%。

【0011】 於本發明之較佳實施例中，其中該氫氧化鈣之純度為90%以

上，粒徑大小為20~50微米。

**【0012】** 於本發明之較佳實施例中，其中該氨水為20.0~35.0重量%。

**【0013】** 於本發明之較佳實施例中，該步驟(1)之反應溫度為5~60°C，反應時間為0.5~5小時，該步驟(2)之反應溫度為5~55°C，反應時間為0.5~3小時。

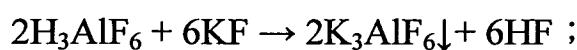
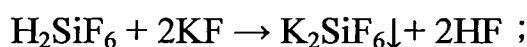
**【0014】** 於本發明之較佳實施例中，其中該凝聚劑為聚丙烯醯胺溶液，且濃度為0.01~0.5重量%。

**【0015】** 於本發明之較佳實施例中，其中該聚丙烯醯胺溶液為非離子型或陰離子型，分子量為100~5000萬。

**【0016】** 於本發明之較佳實施例中，其中該廢水包含氫氟酸15.0~20.5重量%、六氟矽酸15.0~25.0重量%及六氟鋁酸5.0~15.0重量%。

**【0017】** 本發明相對於現有技術，具有以下之優異效果：

(1) 玻璃減薄後，其廢玻璃蝕刻液中含有高濃度廢氫氟酸，以及六氟矽酸和六氟鋁酸雜質，如果直接加入氫氧化鈣處理，沉澱物中除了含有氟化鈣外，還會有較多六氟矽酸鈣和六氟鋁酸鈣等雜質，從而降低主產品氟化鈣之純度及使用價值。因此，本發明先向廢玻璃蝕刻液中加入氟化鉀溶液，使六氟矽酸與氟化鉀完全反應生成六氟矽酸鉀及氫氟酸，使六氟鋁酸及氟化鉀完全反應生成六氟鋁酸鉀及氫氟酸，反應式如下：



由於六氟矽酸鉀及六氟鋁酸鉀為沉澱物，經此反應可以先將廢氫氟酸中的六氟矽酸和六氟鋁酸雜質除去；氟化鉀溶解度高，分子量小，且反應生成

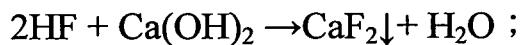
物溶解度非常低，有利於提高氟化鈣的純度；

(2) 由於反應生成的六氟矽酸鉀及六氟鋁酸鉀之沉澱顆粒小、沉降速度慢；在加入不足量的氨水後，因六氟矽酸鉀的活性較比六氟鋁酸鉀強，氨水不足量之情況之下，氨水會優先與六氟矽酸鉀反應，約10%六氟矽酸鉀會反應，反應式如下：

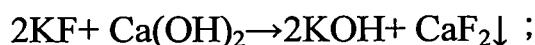


其所生成之二氧化矽調節膠體電荷，會加速六氟鋁酸鉀及剩餘之六氟矽酸鉀沉澱，可用以迅速去除雜質；

(3) 除去雜質後，溶液中則主要含有高濃度之氫氟酸及少量的氟化鉀、氟化氫銨，因此，先加入氫氧化鈣懸浮液中和至pH約為5後停止，以保證氫氧化鈣反應完生成氟化鈣，反應式如下：



(4) 因溶液中會殘留少量氫氟酸，因此，再加入氫氧化鈣懸浮液至氟離子濃度低於20mg/L時，使剩餘的氫氟酸反應完。另外，氟化鉀、氟化氫銨分別與氫氧化鈣反應進一步生成氟化鈣，以提高了氟化鈣的生成量，反應式如下：



此方法利於掌握準確的反應終點，減少除主產品以外的物質殘留；

(5) 接著加入絮凝劑溶液，使氟化鈣迅速團聚沉降，過濾得到濾餅後清洗，再烘乾得到氟化鈣固體，並使用GB/T 5195.1-2006方法測定氟化鈣的含量可達到97%以上：即，此高純度的氟化鈣，可以作為金屬冶煉的助熔劑

和生產氫氟酸的原料，使不可再生性的含氟資源得到綜合利用。

### 【圖式簡單說明】

【0018】無

### 【實施方式】

【0019】於本發明之方法中，該廢水之氫氟酸之濃度為15~20.5重量%，如15重量%、15.5重量%、16.5重量%、17.5重量%、18.5重量%、19.5重量%、20.5重量%，且以14.5~20.0重量%為較佳，以16.5~18.5重量%為最佳；該廢水之六氟矽酸之濃度為15~25重量%，如15.0重量%、17.0重量%、20.0重量%、22.0重量%、25.0重量%，且以17.0~25.0重量%為較佳，以20~22重量%為最佳；該廢水之六氟鋁酸之濃度為5.0~15.0重量%，如5.0重量%、8.0重量%、9.0重量%、10重量%、13重量%、15重量%，且以5.0~13重量%為較佳，以8~9重量%為最佳。

【0020】本發明之方法中，該氟化鉀溶液之濃度為25.0~45.0重量%，如25.0重量%、30.0重量%、35.0重量%、40.0重量%、45.0重量%，且以30~40重量%為較佳，以35重量%為最佳。

【0021】本發明之方法中，該氫氧化鈣懸浮液之濃度為20~40重量%，如20.0重量%、25.0重量%、30.0重量%、35.0重量%、40.0重量%，且以25~35為較佳，以30重量%為最佳。

【0022】本發明之方法中，該氫氧化鈣之純度為90%以上，如90%、93%、95%、97%、99%、100%，且以95%以上為較佳，99%以上為最佳；該氫氧化鈣之粒徑大小為20~50微米，如20微米、25微米、30微米、35微米、40微米、45微米、50微米，且以23~45微米為最佳。

【0023】本發明之方法中，該氨水之濃度為20.0~35.0重量%，如20.0重量%、24.0重量%、27.0重量%、30.0重量%、33.0重量%、35.0重量%，且以24~30重量%最較佳，以27.0重量%為最佳。

【0024】本發明之方法中，該步驟(1)之反應溫度為5~60°C，如5°C、10°C、15°C、20°C、25°C、30°C、35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、60°C，且以15~55°C為最佳；該步驟(1)之反應時間為0.5~5小時，如0.5小時、1.0小時、1.5小時、2.0小時、2.5小時、3.0小時、3.5小時、4.0小時、4.5小時、5.0小時，且以0.5~4小時為最佳。

【0025】本發明之方法中，該步驟(2)之反應溫度為5~55°C，如5°C、10°C、15°C、20°C、25°C、30°C、35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、，且以10~50°C為最佳；該步驟(2)之反應時間為0.5~3小時，如0.5小時、1.0小時、1.5小時、2.0小時、2.5小時、3.0小時，且以0.5~2小時為最佳。

【0026】本發明之方法中，該凝絮劑包含但不限於聚丙烯醯胺、聚丙烯酸鈉、水合硫酸鋁、硫酸鋁、聚合氯化鋁、鐵鹽、石灰、活性矽、澱粉、明膠、海藻酸鈉或其等之組合，且以聚丙烯醯胺為最佳；其中，該凝絮劑之濃度為0.01~0.5重量%，如0.01重量%、0.03重量%、0.05重量%、0.09重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%，且以0.03~0.3為較佳，以0.05~0.2重量%為最佳；其中，該聚丙烯醯胺包含非離子型或陰離子型，分子量之範圍為100~5000萬，且以200~3000萬為佳，300~2000萬為最佳。

【0027】在下文中，將利用範例特別描寫本發明所揭示之內容。然而，本發明所揭示之內容不限制於下列範例。

**【0028】 [實施例一] 利用本發明之方法製得氟化鈣**

(1) 一定量之廢LCD面板玻璃蝕刻液(以下簡稱廢水)，測定該廢水之氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之含量：該氫氟酸為16.5重量%，該六氟矽酸為20重量%，該六氟鋁酸為8%。

(2) 向該廢水中加入35%氟化鉀溶液，使重量比為廢水：氟化鉀溶液=1:0.6，並充分攪拌，使反應溫度控制在15°C，反應時間在0.5小時，反應後得到膠體狀之混合液A。

(3) 向該混合液A中加入氨水，該氨水中之NH<sub>3</sub>為27重量%，使重量比為混合液A：氨水=1：0.08，反應溫度控制在10°C，反應時間在0.5小時；氨水與混合液A中的部分六氟矽酸鉀和氫氟酸反應生成二氧化矽、氟化鉀和氟化氫銨；而二氧化矽調節膠體電荷，加速六氟鋁酸鉀和剩餘的六氟矽酸鉀的分子團聚，使六氟鋁酸鉀和剩餘的六氟矽酸鉀迅速沉降，得到混合液B。

(4) 將該混合液B靜置0.5小時，過濾沉澱物除去濾餅，使濾液回流至沉降上清液中，得到溶液C，溶液C中主要含有高濃度的氫氟酸和部分氟化鉀、氟化氫銨。

(5) 配製30重量%之氫氧化鈣懸浮液兩份，氫氧化鈣的純度為99%，粒度為23微米。

(6) 在攪拌條件下，將該溶液C加入該氫氧化鈣懸浮液中，溫度控制在30°C，直到pH=5停止加入該溶液C，繼續攪拌並反應0.5小時，使氫氧化鈣完全與溶液C中的氫氟酸反應生成氟化鈣，得到混合液D。

(7) 在攪拌條件下，向該混合液D中加入該(5)之氫氧化鈣懸浮液，邊加入邊測定氟離子濃度，直至氟離子濃度為18mg/L時停止加入氫氧化鈣懸浮

液，再繼續反應0.5小時，使剩餘的氫氟酸基本反應完，且混合液D中的氟化鉀、氟化氫銨分別與氫氧化鈣反應生成氟化鈣，得到混合液E。

(8) 向該混合液E中加入0.05重量%的聚丙烯醯胺溶液，該聚丙烯醯胺為非離子型或陰離子型，分子量為300萬，使重量比為混合液D：聚丙烯醯胺溶液=1：0.005，緩慢攪拌10秒。

(9) 將該步驟(8)之混合液靜置沉降0.5小時，將下部沉澱物過濾並清洗濾餅，最後進行烘乾得到氟化鈣固體，並使用GB/T 5195.1-2006方法測定氟化鈣的含量達到97.1%。

#### 【0029】 【實施例二】利用本發明之方法製得氟化鈣

(1) 一定量之廢水，測定該廢水之氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之含量：該氫氟酸為17.6重量%，該六氟矽酸為21重量%，該六氟鋁酸為8.4%。

(2) 向該廢水中加入35%氟化鉀溶液，使重量比為廢水：氟化鉀溶液=1:0.7，並充分攪拌，使反應溫度控制在35°C，反應時間在2小時，反應後得到膠體狀之混合液A。

(3) 向該混合液A中加入氨水，該氨水中之NH<sub>3</sub>為27重量%，使重量比為混合液A：氨水=1：0.09，反應溫度控制在30°C，反應時間在1小時，得到混合液B。

(4) 將該混合液B靜置0.8小時，過濾沉澱物，使濾液回流至沉降上清液中，得到溶液C。

(5) 配製30重量%之氫氧化鈣懸浮液兩份，氫氧化鈣的純度為99%，粒度為35微米。

(6) 在攪拌條件下，將該溶液C加入該氫氧化鈣懸浮液中，溫度控制在

45°C，直到pH=5停止加入該溶液C，繼續攪拌並反應1小時，使氫氧化鈣完全及溶液C中的氫氟酸反應生成氟化鈣，得到混合液D。

(7) 在攪拌條件下，向該混合液D中加入該(5)之氫氧化鈣懸浮液，邊加入邊測定氟離子濃度，直至氟離子濃度為19mg/L時停止加入氫氧化鈣懸浮液，再繼續反應0.5小時，使剩餘的氫氟酸基本反應完，得到混合液E。

(8) 向該混合液E中加入0.1重量%的聚丙烯醯胺溶液，該聚丙烯醯胺為非離子型或陰離子型，分子量為300萬~2000萬，使重量比為混合液D：聚丙烯醯胺溶液=1：0.01，緩慢攪拌20秒。

(9) 將該步驟(8)之混合液靜置沉降0.8小時，將下部沉澱物過濾並清洗濾餅，最後進行烘乾得到氟化鈣固體，並使用GB/T 5195.1-2006方法測定氟化鈣的含量達到97.6%。

### 【0030】 [實施例三] 利用本發明之方法製得氟化鈣

(1) 一定量之廢水，測定該廢水之氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之含量：該氫氟酸為18.5重量%，該六氟矽酸為22重量%，該六氟鋁酸為9%。

(2) 向該廢水中加入35%氟化鉀溶液，使重量比為廢水：氟化鉀溶液=1:0.8，並充分攪拌，使反應溫度控制在55°C，反應時間在4小時，反應後得到膠體狀之混合液A。

(3) 向該混合液A中加入氨水，該氨水中之NH<sub>3</sub>為27重量%，使重量比為混合液A：氨水=1：0.1，反應溫度控制在50°C，反應時間在2小時，得到混合液B。

(4) 將該混合液B靜置1小時，過濾沉澱物，使濾液回流至沉降上清液中，得到溶液C。

(5) 配製30重量%之氫氧化鈣懸浮液兩份，氫氧化鈣的純度為99%，粒度為45微米。

(6) 在攪拌條件下，將該溶液C加入該氫氧化鈣懸浮液中，溫度控制在65°C，直到pH=5停止加入該氫氧化鈣，繼續攪拌並反應2小時，使氫氧化鈣完全及溶液C中的氫氟酸反應生成氟化鈣，得到混合液D。

(7) 在攪拌條件下，向該混合液D中加入該(5)之氫氧化鈣懸浮液，邊加入邊測定氟離子濃度，直至氟離子濃度為20mg/L時停止加入氫氧化鈣懸浮液，再繼續反應0.5小時，使剩餘的氫氟酸基本反應完，得到混合液E。

(8) 向該混合液E中加入0.2重量%的聚丙烯醯胺溶液，該聚丙烯醯胺為非離子型或陰離子型，分子量為2000萬，使重量比為混合液D：聚丙烯醯胺溶液=1：0.015，緩慢攪拌30秒。

(9) 將該步驟(8)之混合液靜置沉降1小時，將下部沉澱物過濾並清洗濾餅，最後進行烘乾得到氟化鈣固體，並使用GB/T 5195.1-2006方法測定氟化鈣的含量達到98.2%。

#### 【0031】 [實施例四] 利用本發明之方法製得氟化鈣

(1) 一定量之廢水，測定該廢水之氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之含量：該氫氟酸為17.5重量%，該六氟矽酸為21重量%，該六氟鋁酸為8.6%。

(2) 向該廢水中加入35%氟化鉀溶液，使重量比為廢水：氟化鉀溶液=1:0.6，並充分攪拌，使反應溫度控制在55°C，反應時間在4小時，反應後得到膠體狀之混合液A。

(3) 向該混合液A中加入氨水，該氨水中之NH<sub>3</sub>為27重量%，使重量比為混合液A：氨水=1：0.10，反應溫度控制在50°C，反應時間在0.5小時，得到

混合液B。

(4) 將該混合液B靜置1小時，過濾沉澱物，使濾液回流至沉降上清液中，得到溶液C。

(5) 配製30重量%之氫氧化鈣懸浮液兩份，氫氧化鈣的純度為99%，粒度為40微米。

(6) 在攪拌條件下，將該溶液C加入該氫氧化鈣懸浮液中，溫度控制在30°C，直到pH=5停止加入該溶液C，繼續攪拌並反應2小時，使氫氧化鈣完全及溶液C中的氫氟酸反應生成氟化鈣，得到混合液D。

(7) 在攪拌條件下，向該混合液D中加入該(5)之氫氧化鈣懸浮液，邊加入邊測定氟離子濃度，直至氟離子濃度為20mg/L時停止加入氫氧化鈣懸浮液，再繼續反應0.5小時，使剩餘的氫氟酸基本反應完，得到混合液E。

(8) 向該混合液E中加入0.09重量%的聚丙烯醯胺溶液，該聚丙烯醯胺為非離子型或陰離子型，分子量為1000萬，使重量比為混合液D：聚丙烯醯胺溶液=1：0.015，緩慢攪拌10秒。

(9) 將該步驟(8)之混合液靜置沉降0.5小時，將下部沉澱物過濾並清洗濾餅，最後進行烘乾得到氟化鈣固體，並使用GB/T 5195.1-2006方法測定氟化鈣的含量達到97.4%。

**【0032】** 緒上所述，本發明之實施例一至四之氟化鈣含量分別為97.1%、97.6%、98.2%、97.4%，其與本創作人在中國專利公開第CN 104071820A號之發明專利申請案所揭示之一種由廢LCD面板玻璃蝕刻液生產氟化鈣的方法所得之氟化鈣含量（其實施例1~4分別揭示為95.6%、95.8%、96.1%、95.9%）相比，即，本案之氟化鈣純度明顯為更高；因此，

本案由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水生產氟化鈣之方法，相較於先前技術，具有更好之進步性。

**【0033】** 以上所述僅為本發明之較佳可行實施例而已，非因此局限本發明的專利保護範圍。除上述實施例外，本發明還可以有其他實施方式。凡採用等同替換或等效變換形成的技術方案，均落在本發明要求的保護範圍內。本發明未經描述的技術特徵可以通過或採用現有技術實現，在此不再贅述。

#### ● 【符號說明】

**【0034】** 無。

#### 【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

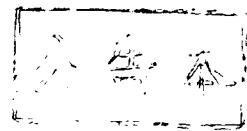
國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

#### ● 【序列表】(請換頁單獨記載)

無。

# 申請專利範圍



1. 一種由含氫氟酸、六氟矽酸及六氟鋁酸之廢水 生產氟化鈣之方法，其特徵包括以下步驟：

- (1) 將該廢水及氟化鉀溶液以重量比 1:0.1~1.5 混合反應後，獲得混合液 A；
- (2) 在該混合液 A 加入氨水，使該混合液 A 及氨水之重量比為 1:0.01~0.15 充分混合反應後，獲得混合液 B；
- (3) 將該混合液 B 靜止沉澱後，過濾沉澱物，使濾液回流至沉降上清液後，獲得溶液 C；
- (4) 在攪拌條件下，加入氫氧化鈣懸浮液至該溶液 C，直到 pH 為 4.5~5.5 後停止加入該氫氧化鈣懸浮液，持續攪拌反應獲得混合液 D；
- (5) 於攪拌條件下，加入氫氧化鈣懸浮液至該混合液 D，直到氟離子濃度為低於 20mg/L 後停止加入該氫氧化鈣懸浮液，持續攪拌反應獲得混合液 E；
- (6) 在該混合液 E 中加入凝聚劑 溶液，使該混合液 E 及凝聚劑溶液之重量比為 1:0.001~0.020，攪拌反應獲得混合液 F；
- (7) 將該混合液 F 靜置沉降，並過濾取得氟化鈣。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該廢水為 LCD 面板玻璃蝕刻廢水。
3. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該氟化鉀溶液為 25.0~45.0 重量%。
4. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該氫氧化鈣懸浮液之濃度為 20~40 重量%。

5. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該氫氧化鈣之純度為 90%以上，粒徑大小為 20~50 微米。
6. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該氨水為 25.0~45.0 重量%。
7. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中，該步驟(1)之反應溫度為 5~60°C，反應時間為 0.5~5 小時，該步驟(2)之反應溫度為 5~55°C，反應時間為 0.5~3 小時。
8. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該凝聚劑為聚丙烯醯胺溶液，且濃度為 0.01~0.5 重量%。
9. 如請求項 8 所述之方法，其中該聚丙烯醯胺溶液為非離子型或陰離子型，分子量為 100~5000 萬。
10. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該廢水包含氫氟酸 15.0~20.5 重量%、六氟矽酸 15.0~25.0 重量%及六氟鋁酸 5.0~15.0 重量%。