



申請日期	87.5.21
案 號	87107931
類 別	C04B 1/60

A4
C4

440552

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	由含硫酸廢氣流中製造石膏的方法
	英 文	Process for the Production of Gypsum from Sulphuric Acid Containing Waste Streams
二、發明 人 創 作	姓 名	1.勞伯.赫斯 2.葛文J.史崔 3.佛蘭克.歐瑪漢
	國 籍	1.澳大利亞 2.澳大利亞 3.德 國
	住、居所	1.澳大利亞,維多利亞省 3207 墨爾本港,羅里姆街 676 號 2.澳大利亞,維多利亞省 3207,墨爾本港,羅里姆街 676 號 3.澳大利亞,南澳省 5013,吉爾曼市貝福街 119-121 號
	代 表 人 姓 名	
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.勞伯.赫斯 2.葛文J.史崔 3.佛蘭克.歐瑪漢
	國 籍	1.澳大利亞 2.澳大利亞 3.德 國
	住、居所 (事務所)	1.澳大利亞,維多利亞省 3207,墨爾本港,羅里姆街 676 號 2.澳大利亞,維多利亞省 3207,墨爾本港,羅里姆街 676 號 3.澳大利亞,南澳省 5013,吉爾曼市貝福街 119-121 號
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

440552

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

新加坡 國(地區) 申請專利，申請日期：1997.05.12 案號：9701492-2，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

本發明是有關於由含硫酸廢流中製造石膏，特定是一種由工業的含硫酸廢流中製造高純度石膏的方法。

從含硫酸的酸類廢流中製造石膏，通常是使用一個或是二個步驟的方法來實行，在這二種方法之間的關鍵不同處，是在石膏沈澱產生處的 pH 值。在一個步驟的方法中，酸類流的 pH 值為增加，典型是在 4 到 6 的範圍，並且經由分離及/或是過濾處理的範圍回收此石膏。產生的石膏具有低的石膏含量，典型為少於 90%，並且少於 80%也非稀奇。所製造的石膏同樣也有小的結晶大小。這些因素都使得它成為不適合在石膏或是其他較高價值產品的製造中使用。來自於此種方法的石膏，通常是使用在土壤的修復或是作為一種水泥的硬化控制劑。

在二個步驟的方法中，經由在二個不同的 pH 值下沈澱，由含硫酸廢流中回收石膏。石膏初始的回收，典型為經由添加石灰到酸類流中，增加 pH 值到 2 至 2.4 的範圍。沈澱的石膏一般為高純度，典型為大於 90%，並且具有一個使用在製造加工方法中可接受的粒子大小分佈。此方法目前是使用在由氧化鈦的製造之中所產生的廢酸流來回收石膏。所製造的石膏有足夠的純度，可使用在石膏板的製造中。

在第一個沈澱步驟之後，經由添加石灰，再次增加 pH 值，以使得流的 pH 值約為 6。在此 pH 值下所沈澱的石膏為低的純度，其含有明顯數量的鐵以及其他雜質，其同樣也存在於此酸類流中。在此第二沈澱步驟的產品，通常是稱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

長

五、發明說明(2)

之爲“紅石膏”，並且主要是使用在土壤的修復，或是作爲一種水泥的添加物。

本發明的目標是，克服或是減輕一項或是多項習知技術方法的缺點，並且提供由含硫酸廢流，增進高純度石膏的回收。

根據本發明，提供了一種由含硫酸廢流製造石膏的方法，其包括有：

(A)添加含鈣的鹼性材料到該廢流中，以使得 pH 值在約爲 2.0 至 2.7 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從廢流中回收此沈澱的石膏，以及

(B)添加鹼性材料到此廢流中，以使得 pH 值在約爲 3.0 至 3.4 的範圍之內，以沈澱出雜質，並且將沈澱出的雜質從廢流中移除，以及

(C)添加含鈣的鹼性材料到該廢流中，以使得 pH 值在約爲 4 至 6 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從廢流中回收此沈澱的石膏。

根據本發明的方法，經由包含一種中間沈澱步驟，在其中雜質可被移除，使得高純度石膏在二個階段中被回收。該雜質包括有鐵和鋁。在這二個階段所回收的石膏，同樣也具有使用在多種製造加工方法中可接受的粒子大小，例如石膏板和以石膏爲基材產品的製造，或是一種水泥的添加物。

在本文中所使用的“鹼性材料”一詞，是指任何有能力中和硫酸的鹼性材料。合適的鹼性材料例子，包括了鹼金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(3)

屬的氫氧化物，例如氫氧化鈉(NaOH)和氫氧化鉀(KOH)，鹼土金屬的氫氧化物，例如氫氧化鎂($\text{Mg}(\text{OH})_2$)和氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)，鹼性氧化物，例如氧化鈉(Na_2O)、氧化鎂(MgO)和氧化鈣(CaO)，以及碳酸鹽和碳酸氫鹽，例如碳酸鈉(Na_2CO_3)、碳酸氫鈉(NaHCO_3)和碳酸鈣(CaCO_3)。

在本文中所使用的“含鈣鹼性材料”一詞，是指一種如上面所定義其含有鈣原子或是陽離子的鹼性材料。合適的含鈣鹼性材料例子，包括了氫氧化鈣、碳酸鈣、氧化鈣和石灰，包括熟石灰和生石灰。較為適合的含鈣鹼性材料是氫氧化鈣或是石灰。

在本文中所使用的“含硫酸廢流”一詞，是指使用或是製造硫酸的任何工業加工方法所產生的一種廢流，因此，在此廢流中含有過量的或是廢棄的硫酸。該工業加工方法包括了二氧化鈦、活性膠質黏土、樹薯粉澱粉、檸檬酸、乳酸和酒石酸的製造，以及 kevlar(芳香聚醯胺纖維的商標名稱)的製造。

在本文中所使用的“高純度”和“高純的”一詞，當使用在與回收的石膏相關時，是指具有一個大於 85% 的純度。

在此方法的步驟 A 中，其較為適合的是，使得廢酸流的 pH 值在 2 到 2.4 的範圍之內。為了使回收量為最大而含有高純度，其較為適合的是使得 pH 值在約為 2.4。

為確保純石膏的最大回收量，其較為合適的是，含鈣鹼性材料在廢酸流中的停留時間，是在 30 分鐘到 2 個小時之間。它同樣也可能經由加入石膏到廢酸流中，以在石膏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

的沈澱“植入晶種”。在此方法中的植入晶種，可以增加石膏沈澱的重量，或是改變結晶的大小，或二者都有。

爲了提供更好的結晶成長，以及增加石膏的粒子大小，其較爲適合的是，鹼性材料以及/或是含鈣鹼性材料爲高度的分散。此可以經由包括研磨或是溶解之任何合適的裝置來達成。

使用在習知技術中已知的方法，例如經由過濾、澄清(淨化)或是離心作用，可以由廢酸流中將石膏回收。

在步驟 B 中，使得廢酸流的 pH 值在約爲 3.0 到 3.4 的範圍之內，以約爲 3.0 較爲適合。可以選擇較高的 pH 值，然而，此將會減少石膏的全部回收量。在某些狀態中，其可能爲有益的是，使用較高的 pH 值以移除不想要的雜質。在這點上，由二氧化鈦加工方法之含硫酸廢流中製造‘紅石膏’，通常含有明顯數量的放射性物質。爲了移除這些放射性雜質，在步驟 B 中，廢流的 pH 值可能需要高於 3.4。在某些其他的狀況下，其可能同樣也有利的是，使用較高的 pH 值，以移除不想要的雜質，雖然在步驟 C 中，較高的 pH 值降低了石膏的回收量。

在步驟 B 中，沈澱出的雜質可以使用習知技術中已知的任何合適的裝置來移除。在一個較爲適合的方法中是使用凝聚劑。此凝聚劑可能是陽離子、陰離子或是非離子。合適的凝聚劑包括有丙烯醯胺聚合物、聚氨基丙烯酸聚合物和磺化聚苯乙烯。較爲適合的凝聚劑是陰離子。一種較爲合適的陰離子凝聚劑是 Nalco 化學公司的 Nalco

修正
補充

440552

A7

B7

五、發明說明(5)

Optimer® 9960。移除雜質的其他方法，例如離心分離，同樣也可能。從酸類廢流中移除雜質，可以如同廢渣埋填來使用。假如在步驟 B 中使用一種含鈣鹼性材料，然後產品將含有石膏，也有其他雜質。也可以使用強烈地攪拌以及/或是降低額定工作性能(deration)，以促進鐵和其他雜質的氧化，藉此幫助這些雜質的移除。

在步驟 C 中，使得酸類廢流的 pH 值在約為 4 到 6 的範圍之內，以約為 6 較為適合。為了確保最大的回收量，停留時間可能需要在約二到四個小時之間。如同步驟 A，石膏的沈澱可以使用“植入晶種”，以增加回收量以及/或是調整所製造的結晶大小。如同步驟 A 的產物，在步驟 C 中回收的石膏為高純度，並且具有製造加工方法之合適的粒子大小分佈。

本發明的方法，使得由含硫酸廢流中製造石膏，其為高純度，並且具有使用在製造加工方法中可接受的粒子大小。在這點上，從步驟 A 和 C 的方法中所回收的石膏，可以具有大於 85% 的純度，以大於 90% 較為適合，並且以大於 92% 最為適合。根據本發明所製造的高純度石膏，同樣也可以具有可接受的粒子大小，使其適合使用在製造加工方法中。在這點上，石膏粒子可以具有一個平均在 20 到 120 微米之間的大小，較佳在 40 到 120 微米之間，並且最佳在 60 到 120 微米之間。

為了促進對本發明的了解，即將要提到的附加實例，敘述本發明的一個具體實施例。然而其可了解到，下面敘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

煩請委員明
本案修正後是否變更原實質內容。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

述的特定性，並不是要取代本發明在上面所敘述的一般法則。

實例

在活性膠質黏土的製造中所產生的含硫酸廢流，從其中將石膏回收。除了硫酸之外，溶液含有鐵和其他的溶解的物質。

廢酸流的 pH 值初始為 pH 1.64。在經由添加粉碎良好的氫氧化鈣而將 pH 值增加到 2.42 之前，將溶液過濾以移除殘留的固體。在過濾以移除沈澱的石膏之前，使得溶液混合 60 分鐘。從此步驟的回收量，每公升酸類廢液中有 3.5 公克，並且石膏的純度 91.7%。石膏被放置在一邊沒有清洗，以在後面的步驟中使用。

經由添加氫氧化鈣，溶液的 pH 值大概增加到 3.0，並且加入一種陰離子凝聚劑(Optimer® 9960)，以幫助離子和其他雜質的分離。在過濾之前，此溶液激烈地攪拌 60 分鐘。此步驟的回收量，在每公升廢液中為 6.1 公克。含有鐵或其他雜質的沈澱部份，對於石膏的使用上是有害的。

然後使用粉碎良好的氫氧化鈣，將過濾物中和到 pH 值為 6.15，並且加入在第一個階段中所製造之一部份石膏，以增加結晶的速率。在過濾之前，使得溶液混合 120 分鐘。從沈澱中整體的回收量，在每公升中為 18.7 公克。所製造之石膏的純度為 93.6%。乾燥的石膏顏色為乳脂色，並且具有平均的粒子大小為 53 微米。

熟悉此技術者將可理解到，在本文中所敘述的發明，

五、發明說明 (7)

有可能受到與特定敘述不同的變化和修正。其可了解到，本發明包括了所有的該變化與修正。本發明同樣也包括了在此說明書中所提及或是顯示的所有步驟和特徵，個別地或是共同地，以及任二個或是更多個該步驟或特徵之任何和全部的結合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

水

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

由含硫酸廢氣流中製造石膏的方法

本發明提供了一種由含硫酸廢流中製造石膏的方法，其包括有：

(A)添加含鈣鹼性材料到該廢流中，使得 pH 值在約為 2.0 到 2.7 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從此廢流中回收此沈澱的石膏，以及

(B)添加鹼性材料到廢流中，使得 pH 值在約為 3.0 到 3.4 的範圍之內，以沈澱出雜質，並且從此廢流中移除此沈澱的雜質，以及

英文發明摘要(發明之名稱：Process for the Production of Gypsum from Sulphuric Acid Containing Waste Streams)

This invention provides a process for the production of gypsum from a waste stream containing sulphuric acid including:

- (A) adding calcium containing basic material to said waste stream to bring pH within the range of from about 2.0 to 2.7 to precipitate gypsum, and recovering the precipitated gypsum from the waste stream, and
- (B) adding basic material to the waste stream to bring pH within the range of from about 3.0 to 3.4 to precipitate impurities, and removing the precipitated impurities from the waste stream, and
- (C) adding calcium containing basic material to said waste stream to bring pH within the range of from about 4 to 6 to precipitate gypsum, and recovering the precipitated gypsum from the waste stream.

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(C)添加含鈣鹼性材料到該廢流中，使得 pH 值在約為 4 到 6 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從此廢流中回收此沈澱的石膏。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

英文發明摘要(發明之名稱：)

六、申請專利範圍

1.一種由含硫酸廢流中製造石膏的方法，其包括有：

(A)添加含鈣鹼性材料到該廢流中，使得 pH 值在約為 2.0 到 2.7 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從此廢流中回收此沈澱的石膏，以及

(B)添加鹼性材料到廢流中，使得 pH 值在約為 3.0 到 3.4 的範圍之內，以沈澱出雜質，並且從此廢流中移除此沈澱的雜質，以及

(C)添加含鈣鹼性材料到該廢流中，使得 pH 值在約為 4 到 6 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從此廢流中回收此沈澱的石膏。

2.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 A 中，使得 pH 值約為 2.4。

3.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 B 中，使得 pH 值約為 3.0。

4.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 C 中，使得 pH 值約為 6。

5.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中含鈣鹼性材料是從氫氧化鈣、碳酸鈣、氧化鈣和石灰中所選出。

6.根據申請專利範圍第 5 項的方法，其中含鈣鹼性材料是氫氧化鈣。

7.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 B 中，沈澱出的雜質是經由凝聚來移除。

8.根據申請專利範圍第 7 項的方法，其中沈澱出的雜質是經由具有一種陰離子凝聚劑的凝聚來移除。

六、申請專利範圍

9.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 C 中，含鈣鹼性材料在廢流中的停留時間，是在約 2 到 4 個小時之間。

10.根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項的方法，其中在步驟 A 或是步驟 C 中，所製造出石膏的粒子大小為 20 到 120 微米。

11.根據申請專利範圍第 1 至第 9 項中任一項的方法，其中在步驟 A 和步驟 C 中，所製造出石膏的平均粒徑為 40 到 120 微米之間。

12.根據申請專利範圍第 1 至第 9 項中任一項的方法，其中在步驟 A 和步驟 C 中，所製造出石膏的平均粒徑為 60 到 120 微米之間。

13.根據申請專利範圍第 1 至第 9 項中任一項的方法，其中在步驟 A 和步驟 C 中，所製造出經沈澱的石膏具有大於 95%的純度。

14.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中在步驟 A 和步驟 B 中，所製造出的石膏具有大於 90%的純度。

15.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中在步驟 A 和步驟 B 中，所製造出的石膏具有大於 92%的純度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

電

修正
補充

440552

A7

B7

五、發明說明(5)

Optimer® 9960。移除雜質的其他方法，例如離心分離，同樣也可能。從酸類廢流中移除雜質，可以如同廢渣埋填來使用。假如在步驟 B 中使用一種含鈣鹼性材料，然後產品將含有石膏，也有其他雜質。也可以使用強烈地攪拌以及/或是降低額定工作性能(deration)，以促進鐵和其他雜質的氧化，藉此幫助這些雜質的移除。

在步驟 C 中，使得酸類廢流的 pH 值在約為 4 到 6 的範圍之內，以約為 6 較為適合。為了確保最大的回收量，停留時間可能需要在約二到四個小時之間。如同步驟 A，石膏的沈澱可以使用“植入晶種”，以增加回收量以及/或是調整所製造的結晶大小。如同步驟 A 的產物，在步驟 C 中回收的石膏為高純度，並且具有製造加工方法之合適的粒子大小分佈。

本發明的方法，使得由含硫酸廢流中製造石膏，其為高純度，並且具有使用在製造加工方法中可接受的粒子大小。在這點上，從步驟 A 和 C 的方法中所回收的石膏，可以具有大於 85% 的純度，以大於 90% 較為適合，並且以大於 92% 最為適合。根據本發明所製造的高純度石膏，同樣也可以具有可接受的粒子大小，使其適合使用在製造加工方法中。在這點上，石膏粒子可以具有一個平均在 20 到 120 微米之間的大小，較佳在 40 到 120 微米之間，並且最佳在 60 到 120 微米之間。

為了促進對本發明的了解，即將要提到的附加實例，敘述本發明的一個具體實施例。然而其可了解到，下面敘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

煩請委員明
本案修正後是否變更原實質內容。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1.一種由含硫酸廢流中製造石膏的方法，其包括有：

(A)添加含鈣鹼性材料到該廢流中，使得 pH 值在約為 2.0 到 2.7 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從此廢流中回收此沈澱的石膏，以及

(B)添加鹼性材料到廢流中，使得 pH 值在約為 3.0 到 3.4 的範圍之內，以沈澱出雜質，並且從此廢流中移除此沈澱的雜質，以及

(C)添加含鈣鹼性材料到該廢流中，使得 pH 值在約為 4 到 6 的範圍之內，以沈澱出石膏，並且從此廢流中回收此沈澱的石膏。

2.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 A 中，使得 pH 值約為 2.4。

3.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 B 中，使得 pH 值約為 3.0。

4.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 C 中，使得 pH 值約為 6。

5.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中含鈣鹼性材料是從氫氧化鈣、碳酸鈣、氧化鈣和石灰中所選出。

6.根據申請專利範圍第 5 項的方法，其中含鈣鹼性材料是氫氧化鈣。

7.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 B 中，沈澱出的雜質是經由凝聚來移除。

8.根據申請專利範圍第 7 項的方法，其中沈澱出的雜質是經由具有一種陰離子凝聚劑的凝聚來移除。