



(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 I856221 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109143842

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C01F11/46 (2006.01)** **C22B7/04 (2006.01)**
 B09B3/00 (2022.01) **C09D7/61 (2018.01)**
 C02F1/52 (2023.01)

(71)申請人：環創源科技股份有限公司 (中華民國) ENVIRO-INNOVATE TECH. (TW)

苗栗縣頭份市日新街 42 號

豐韜有限公司 (中華民國) FENG WAY CO., LTD. (TW)

桃園市龜山區文德二路 138 巷 7 號 1 樓

(72)發明人：陳柏宇 CHEN, BOYU (TW)；曾堯宣 TSENG, YAO-HSUAN (TW)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201835337A

CN 105483816A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 17 頁

(54)名稱

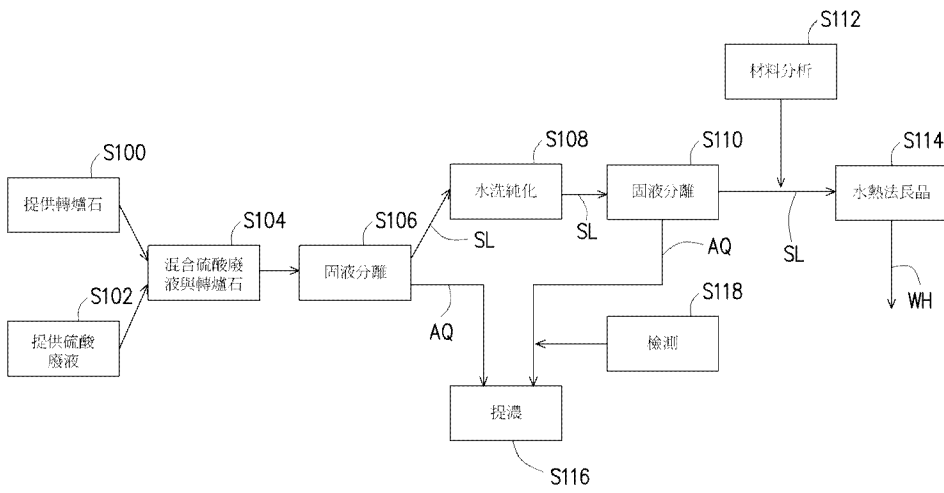
硫酸廢液與轉爐石的處理方法

(57)摘要

本揭露提供一種硫酸廢液與轉爐石的處理方法，包括：進行混合步驟，以混合硫酸廢液與轉爐石，其中所述硫酸廢液包括硫酸，所述轉爐石包括氧化鈣，且所述硫酸與所述氧化鈣在所述混合步驟期間反應生成硫酸鈣固體；對所述硫酸廢液與所述含鈣副產物的混合液進行固液分離步驟，以分離出包括所述硫酸鈣固體的第一固態產物；以及進行水熱法長晶步驟，而藉由水熱法使所述硫酸鈣固體進行長晶，以形成硫酸鈣晶鬚。

A method for processing waste sulfuric acid and basic oxygen furnace slag is provided. The method includes performing a mixing step, to mix a waste sulfuric acid solution and the basic oxygen furnace slag. The waste sulfuric acid solution includes sulfuric acid, the basic oxygen furnace slag includes calcium oxide, and the sulfuric acid and the calcium oxide react to form solid calcium sulfate during the mixing step. The method also includes: performing a solid-liquid separation step on a mixing solution of the waste sulfuric acid solution and the calcium-containing product, to obtain a first solid product including the solid calcium sulfate; and performing a hydrothermal crystal growth step, such that the solid calcium sulfate is subjected to crystal growth, in order to form crystal whisker of calcium sulfate.

指定代表圖：



符號簡單說明：

AQ:液態產物

SL:固態產物

S100、S102、S104、

S106、S108、S110、

S112、S114、S116、

S118:步驟

WH:硫酸鈣晶鬚

【圖1】



I856221

【發明摘要】

【中文發明名稱】 硫酸廢液與轉爐石的處理方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PROCESSING WASTE

SULFURIC ACID AND BASIC OXYGEN FURNACE SLAG

【中文】

本揭露提供一種硫酸廢液與轉爐石的處理方法，包括：進行混合步驟，以混合硫酸廢液與轉爐石，其中所述硫酸廢液包括硫酸，所述轉爐石包括氧化鈣，且所述硫酸與所述氧化鈣在所述混合步驟期間反應生成硫酸鈣固體；對所述硫酸廢液與所述含鈣副產物的混合液進行固液分離步驟，以分離出包括所述硫酸鈣固體的第一固態產物；以及進行水熱法長晶步驟，而藉由水熱法使所述硫酸鈣固體進行長晶，以形成硫酸鈣晶鬚。

【英文】

A method for processing waste sulfuric acid and basic oxygen furnace slag is provided. The method includes performing a mixing step, to mix a waste sulfuric acid solution and the basic oxygen furnace slag. The waste sulfuric acid solution includes sulfuric acid, the basic oxygen furnace slag includes calcium oxide, and the sulfuric acid and the calcium oxide react to form solid calcium sulfate during the mixing step. The method also includes: performing a solid-liquid separation step on a mixing solution of the

waste sulfuric acid solution and the calcium-containing product, to obtain a first solid product including the solid calcium sulfate; and performing a hydrothermal crystal growth step, such that the solid calcium sulfate is subjected to crystal growth, in order to form crystal whisker of calcium sulfate.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

AQ:液態產物

SL:固態產物

S100、S102、S104、S106、S108、S110、S112、S114、S116、

S118:步驟

WH:硫酸鈣晶鬚

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硫酸廢液與轉爐石的處理方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PROCESSING WASTE

SULFURIC ACID AND BASIC OXYGEN FURNACE SLAG

【技術領域】

【0001】 本揭露是有關於一種硫酸廢液與含鈣副產物的處理方法，且特別是有關於一種硫酸廢液與轉爐石渣的處理方法。

【先前技術】

【0002】 硫酸是工業上一種重要的化學品，其用途相當廣泛，如製造肥料、非鹼性清潔劑、護膚品、以及油漆添加劑與炸藥等。近年來，硫酸也被運用於晶圓製造業。舉例而言，硫酸可被運用於晶圓清洗。由於晶圓製造業的蓬勃發展，硫酸廢液的產量變得相當可觀，硫酸廢液的處理方法也成為相關領域的重要課題之一。

【0003】 另一方面，含鈣副產物例如是利用轉爐冶煉法煉鋼所排出的轉爐石（basic oxygen furnace slag）。轉爐石的主要成分為氧化鈣與氧化鐵，且可包括其他例如是矽、鎂、鋁、錳等元素的氧化物。轉爐石經加工後可作為水泥、塗料、瀝青、油漆等的填料。然而，作為填料的轉爐石具有易吸水膨脹而造成破損、粉化等問題，且機械性質與耐高溫性也有待改善。

【發明內容】

【0004】 本揭露提供一種硫酸廢液與含鈣副產物的處理方法，其能夠一併處理硫酸廢液與含鈣副產物，並能夠產出具有強化機械性質與良好高溫特性的含鈣填料。

【0005】 根據本揭露的一些實施例，硫酸廢液與含鈣副產物的處理方法包括：進行混合步驟，以混合硫酸廢液與含鈣副產物，其中所述硫酸廢液包括硫酸，所述含鈣副產物包括氧化鈣，且所述硫酸與所述氧化鈣在所述混合步驟期間反應生成硫酸鈣固體；對所述硫酸廢液與所述含鈣副產物的混合液進行固液分離步驟，以分離出包括所述硫酸鈣固體的第一固態產物；以及進行水熱法長晶步驟，而藉由水熱法使所述硫酸鈣固體進行長晶，以形成硫酸鈣晶鬚。

【0006】 在一些實施例中，所述硫酸廢液更包括過氧化氫。

【0007】 在一些實施例中，所述氧化鈣在所述混合步驟期間與所述過氧化氫反應生成氫氧化鈣，且所述氫氧化鈣在所述混合步驟期間與所述硫酸反應生成所述硫酸鈣固體。

【0008】 在一些實施例中，所述含鈣副產物更包括氧化鐵。

【0009】 在一些實施例中，所述氧化鐵在所述混合步驟期間與所述硫酸反應生成硫酸鐵溶液。

【0010】 在一些實施例中，所述固液分離步驟更分離出包括所述硫酸鐵溶液的第一液態產物。

【0011】 在一些實施例中，在所述固液分離步驟之後且在所述水

熱法長晶步驟之前，更包括：進行水洗純化步驟，以對所述第一固態產物進行水洗。

【0012】 在一些實施例中，在所述水洗純化步驟之後且在所述水熱法長晶步驟之前，更包括：進行額外固液分離步驟，以將所述水洗純化步驟得到的混合液分離出包括所述硫酸鈣固體的第二固態產物以及包括水的第二液態產物。

【0013】 在一些實施例中，所述第二液態產物更包括硫酸鐵溶液。

【0014】 在一些實施例中，更包括：對所述第一液態產物與所述第二液態產物的混合液進行提濃步驟，以至少部分地去除包括所述第一液態產物與所述第二液態產物的所述混合液中的水。

【0015】 基於上述，本揭露的硫酸廢液與轉爐石的處理流程能夠一併處理硫酸廢液與轉爐石。不但如此，更可將硫酸廢液與轉爐石轉變為具有高經濟價值的塗層填料以及工業廢水的絮凝劑。特別來說，此塗層填料包括硫酸鈣晶鬚。相較於含有氧化鈣的轉爐石，硫酸鈣晶鬚不易與水汽反應，故不易產生吸水膨脹而造成破損、粉化等問題。因此，可延長塗層的使用壽命。再者，基於硫酸鈣晶鬚錯綜排列而形成網狀結構，可大幅加強塗層的機械強度。除此之外，相較於顆粒狀的硫酸鈣晶體，硫酸鈣晶鬚的一維形狀使得其比表面積（**specific surface area**）大幅降低。因此，相較於顆粒狀的硫酸鈣晶體，硫酸鈣晶鬚可具有更高的熔點。據此，硫酸鈣晶鬚可具有較佳的熱穩定性以及防火性。

【圖式簡單說明】**【0016】**

圖 1 是依照本揭露一些實施例的硫酸廢液與含鈣副產物的處理方法的流程圖。

圖 2 示出硫酸鈣晶鬚的掃描式電子顯微鏡影像。

【實施方式】

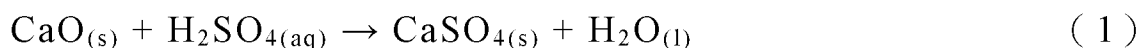
【0017】 圖 1 是依照本揭露一些實施例的硫酸廢液與含鈣副產物的處理方法的流程圖。以下將以轉爐石作為含鈣副產物的範例來說明上述處理方法的各個步驟。

【0018】 請參照圖 1，進行步驟 S100，以提供轉爐石。轉爐石為生產鋼鐵之鐵礦原料所含有的黏土雜質與石灰石助熔劑在高溫熔爐中反應所產生的熔渣。具體而言，一般煉鋼製程所產出的爐石可包括高爐石 (blast furnace slag) 與轉爐石 (basic oxygen furnace slag)。由高爐產生的鐵水運送至轉爐，以進行轉爐吹煉。藉由轉爐吹煉形成鋼液時，須加入石灰石等助熔劑，以去除鐵水中的雜質。此過程中的熱熔渣經冷卻後形成轉爐石。轉爐石的主要成分為氧化鈣與氧化鐵，且可包括其他例如是矽、鎂、鋁、錳等元素的氧化物。在一些實施例中，可先將塊狀的轉爐石敲碎至顆粒狀，之後進行粗篩與研磨，而得到轉爐石粉。在其他實施例中，也可使用顆粒狀的轉爐石進行後續處理步驟。

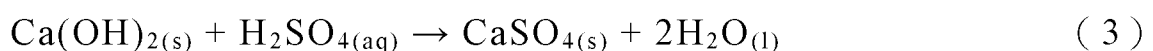
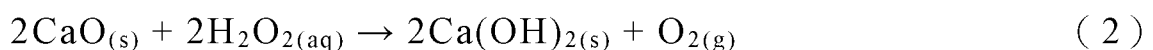
【0019】 進行步驟 S102，以提供硫酸廢液。在一些實施例中，硫

酸廢液為晶圓製造過程中所產生的硫酸廢液。在晶圓製造過程中，硫酸可被運用於晶圓清洗。在此些實施例中，硫酸廢液含有硫酸以及過氧化氫，且可能包括微量的其他金屬與酸根離子。舉例而言，硫酸廢液中的硫酸佔約 50 wt%；過氧化氫佔約 4 wt%；其他金屬與酸根離子約佔 0.1 wt%。

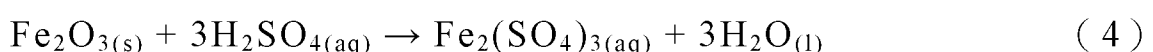
【0020】 隨後，進行步驟 S104，以混合轉爐石與硫酸廢液。在一些實施例中，可在常溫常壓下於攪拌器中進行攪拌。如式（1）所示，硫酸廢液中的硫酸會與轉爐石中的氧化鈣反應，而生成硫酸鈣與水。硫酸鈣在常溫常壓下幾乎不溶於水。舉例而言，在攝氏 20 度、1 大氣壓下，硫酸鈣在水中的溶解度約為 0.24 g/100 mL。



【0021】 如式（2）所示，在硫酸廢液中含有過氧化氫的實施例中，硫酸廢液中的過氧化氫可能會與轉爐石中的氧化鈣反應而生成固態的氫氧化鈣。如式（3）所示，氫氧化鈣可與硫酸反應生成硫酸鈣與水。在此些實施例中，基於過氧化氫作為強氧化劑的作用，可顯著地加速由氧化鈣轉變為硫酸鈣的反應速度。



【0022】 另一方面，如式（4）所示，硫酸廢液中的硫酸會與轉爐石中的氧化鐵反應，而生成硫酸鐵與水。在常溫常壓下，硫酸鐵可溶於水，故以水溶液的型態作為反應生成物。



【0023】 在硫酸廢液中含有過氧化氫的實施例中，硫酸廢液中的過氧化氫會加速與轉爐石中的氧化鐵之反應，而生成溶於水的硫酸鐵。在此些實施例中，基於過氧化氫作為強氧化劑的作用，可顯著地加速由氧化鐵轉變為硫酸鐵的反應速度。

【0024】 進行步驟 S106，以對混合液進行固液分離。前一步驟所形成的包括硫酸鈣固體與硫酸鐵溶液的混合液可在此步驟中進行固液分離。在一些實施例中，藉由離心分離法、板框過濾法或其類似者對上述的混合液進行固液分離。所分離出的固態產物 SL 可包括硫酸鈣，而所分離出的液態產物 AQ 可包括硫酸鐵溶液。在一些實施例中，分離出的固態產物 SL 更可包括轉爐石中未與硫酸反應的固態雜質，例如是包括矽、鋁、鎂、錳或其氧化物。

【0025】 進行步驟 S108，以對於前一步驟所分離出的固態產物 SL 進行水洗純化。如上所述，前一步驟（亦即步驟 S106）所分離出的固態產物 SL 主要包括硫酸鈣。然而，此些固態產物 SL 更可能附著有一些硫酸鐵溶液。在當前步驟（亦即步驟 S108）中，以水洗製程將可能附著於這些固態產物 SL 上的硫酸鐵溶液洗除。如此一來，可純化此些主要包括硫酸鈣的固態產物 SL。

【0026】 進行步驟 S110，以再次進行固液分離。前一步驟（亦即步驟 S108）將水與固態產物 SL 混合，以使可能附著於固態產物 SL 上的硫酸鐵溶液溶於水中。在當前步驟中（亦即步驟 S110），將可能含有硫酸鐵的水溶液與前述的固態產物 SL 分離，以得到液態產物 AQ 與固態產物 SL。需注意的是，此步驟（亦即步驟 S110）

分離出的液態產物 AQ 的硫酸鐵濃度可能低於步驟 S106 所分離出的液態產物 AQ 的硫酸鐵濃度。然而，以簡潔起見，兩步驟所得的液態產物均標示為液態產物 AQ。在一些實施例中，藉由離心分離法、板框過濾法或其類似者進行固液分離處理。

【0027】 選擇性地進行步驟 S112，以對於經水洗純化的固態產物 SL 進行材料分析。材料分析可包括成分分析以及結晶相分析。在一些實施例中，成分分析的方法包括 X 光螢光（X-ray fluorescence，XRF）分析以及感應耦合電漿質譜儀（inductively coupled plasma optical emission spectrometry，ICP-OES）分析。藉由進行成分分析，可確認附著於這些固態產物 SL 上的包含硫酸鐵的溶液是否低於預設標準。若是，則可對這些固態產物 SL 進行後續步驟。若否，則可再次進行步驟 S108 的水洗純化處理以及步驟 S110 的固液分離處理。另一方面，結晶相分析可例如是 X 光繞射（X-ray diffraction，XRD）分析。藉由進行此結晶相分析，可取得上述固態產物 SL 進行後續的長晶處理之前的起始結晶狀態。

【0028】 進行步驟 S114，以使經水洗純化的固態產物 SL 進行長晶。具體而言，固態產物 SL 中原本可能是顆粒狀或塊狀的硫酸鈣可在當前步驟中成長為硫酸鈣晶鬚 WH。在一些實施例中，以水熱法進行硫酸鈣的長晶處理。在此些實施例中，上述的固態產物 SL 經加水後輸入至蒸汽反應釜中，以使固態產物 SL 中的硫酸鈣在高溫高壓環境下進行長晶。舉例而言，長晶條件可控制在約攝氏 90 度至約攝氏 130 度的範圍中，而長晶的壓力可控制在約 0.1 MPa

至約 0.3 MPa 的範圍中。在高溫高壓環境下，可迫使硫酸鈣溶於水，且結晶析出為晶體。除此之外，可將助長劑與催化劑加入蒸汽反應釜中。助長劑在水中可溶解出離子，且因此會基於同離子效應而提高硫酸鈣在水中的溶解度。再者，此些離子可能會附著於硫酸鈣晶核周圍，進而增大晶核在特定方向上的表面能，而使硫酸鈣晶體能夠單向生長而形成晶鬚。舉例而言，助長劑可包括硫酸鈉溶液與氧化鈣溶液，且更可包括氯化鎂溶液、氯化銨溶液、硫酸銅溶液或硫酸錳溶液。另一方面，催化劑可促進硫酸根離子與鈣離子在硫酸鈣晶核上結晶。舉例而言，催化劑可包括亞氯酸鈉溶液或過錳酸鉀溶液。再者，蒸汽反應釜更可連通於加酸管路。加酸管路經配置以將酸性溶液加入至蒸汽反應釜中，以調整蒸汽反應釜中的 pH 值。在一些實施例中，蒸汽反應釜中的 pH 值經控制在約 3 至 4 的範圍中。在形成硫酸鈣晶鬚 WH 之後，可進行脫水處理，而將硫酸鈣晶鬚 WH 分離出來。

【0029】 圖 2 示出硫酸鈣晶鬚 WH 的掃描式電子顯微鏡影像。

【0030】 請參照圖 2，硫酸鈣晶體大致上朝單一方向生長，而形成硫酸鈣晶鬚 WH。此外，多條沿不同方向生長的硫酸鈣晶鬚 WH 可錯綜堆疊而形成網狀結構。在一些實施例中，硫酸鈣晶鬚 WH 的直徑約 1 μm 至 2 μm ，長度可達到約 100 mm。相似於轉爐石的應用，硫酸鈣晶鬚 WH 也可應用於水泥、塗料、瀝青、油漆等的填料。相較於含有氧化鈣的轉爐石，硫酸鈣不易與水汽反應，故不易產生吸水膨脹而造成破損、粉化等問題。因此，可延長塗層

的使用壽命。再者，基於硫酸鈣晶鬚 WH 錯綜排列而形成網狀結構，可大幅加強塗層的機械強度。除此之外，相較於顆粒狀的硫酸鈣晶體，硫酸鈣晶鬚 WH 的一維形狀使得其比表面積（specific surface area）大幅降低。因此，相較於顆粒狀的硫酸鈣晶體，硫酸鈣晶鬚 WH 可具有更高的熔點。據此，硫酸鈣晶鬚可具有較佳的熱穩定性以及防火性。舉例而言，顆粒狀的硫酸鈣晶體的熔點約為攝氏 1200 度，而硫酸鈣晶鬚 WH 的熔點可達約攝氏 1450 度。此外，作為測試，硫酸鈣晶鬚 WH 在攝氏 1800 度下兩小時僅失重 0.75%。

【0031】 另一方面，進行步驟 S116，以對於步驟 S106 與步驟 S110 的固液分離處理所得到的液態產物 AQ 進行提濃處理。在當前步驟（亦即步驟 S116）中，去除液態產物 AQ 中的水，以提高硫酸鐵的濃度。在一些實施例中，藉由蒸發器或多效蒸發管來進行提濃處理（亦即除水處理）。經提濃的液態產物 AQ 具有相對高濃度的硫酸鐵溶液，且可作為處理工業鹼性廢水的絮凝劑。

【0032】 在一些實施例中，在進行步驟 S116 之前，可選擇性地進行步驟 S118，以對即將進行提濃處理的液態產物 AQ 進行檢測。在一些實施例中，檢測可包括 pH 值檢測與成分分析。pH 值檢測可能是為了確認液態產物 AQ 是否符合絮凝劑的需求。另外，成分分析可用於檢測液態產物 AQ 中的硫酸鐵的濃度。在一些實施例中，成分分析的方法包括感應耦合電漿質譜儀（inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES）分析。

【0033】至此，已完成根據一些實施例的硫酸廢液與轉爐石的處理流程，其能夠一併處理硫酸廢液與轉爐石。不但如此，更可將硫酸廢液與轉爐石轉變為具有高經濟價值的塗層填料以及工業廢水的絮凝劑。特別來說，此塗層填料包括硫酸鈣晶鬚。相較於含有氧化鈣的轉爐石，硫酸鈣晶鬚不易與水汽反應，故不易產生吸水膨脹而造成破損、粉化等問題。因此，可延長塗層的使用壽命。再者，基於硫酸鈣晶鬚錯綜排列而形成網狀結構，可大幅加強塗層的機械強度。除此之外，相較於顆粒狀的硫酸鈣晶體，硫酸鈣晶鬚的一維形狀使得其比表面積（specific surface area）大幅降低。因此，相較於顆粒狀的硫酸鈣晶體，硫酸鈣晶鬚可具有更高的熔點。據此，硫酸鈣晶鬚可具有較佳的熱穩定性以及防火性。

【0034】在其他含鈣副產物並非為轉爐石的實施例中，含鈣副產物可能包括氧化鈣而並未包括氧化鐵。在此些實施例中，可省略與氧化鐵有關的步驟（例如是包括步驟 S116 與步驟 S118），或者對應於含鈣副產物的原料而將上述步驟更改為其他步驟。

【符號說明】

【0035】

AQ:液態產物

SL:固態產物

S100、S102、S104、S106、S108、S110、S112、S114、S116、

S118:步驟

WH:硫酸鈣晶鬚

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種硫酸廢液與轉爐石的處理方法，包括：

進行混合步驟，以混合硫酸廢液與所述轉爐石，其中所述硫酸廢液包括硫酸，所述轉爐石包括氧化鈣與氧化鐵，且所述硫酸與所述氧化鈣在所述混合步驟期間反應生成硫酸鈣固體以及硫酸鐵溶液；

對所述硫酸廢液與所述轉爐石的混合液進行固液分離步驟，以分離出包括所述硫酸鈣固體的第一固態產物以及包括硫酸鐵溶液的第一液態產物；

進行水熱法長晶步驟，而藉由水熱法使所述硫酸鈣固體進行長晶，以形成硫酸鈣晶鬚；以及

對所述第一液態產物進行提濃步驟而形成絮凝劑。

【請求項2】 如請求項1所述的硫酸廢液與轉爐石的處理方法，其中所述硫酸廢液更包括過氧化氫。

【請求項3】 如請求項2所述的硫酸廢液與轉爐石的處理方法，其中所述氧化鈣在所述混合步驟期間與所述過氧化氫反應生成氫氧化鈣，且所述氫氧化鈣在所述混合步驟期間與所述硫酸反應生成所述硫酸鈣固體。

【請求項4】 如請求項1所述的硫酸廢液與轉爐石的處理方法，在所述固液分離步驟之後且在所述水熱法長晶步驟之前，更包括：

進行水洗純化步驟，以對所述第一固態產物進行水洗。

【請求項5】 如請求項4所述的硫酸廢液與轉爐石的處理方法，在所述水洗純化步驟之後且在所述水熱法長晶步驟之前，更包括：

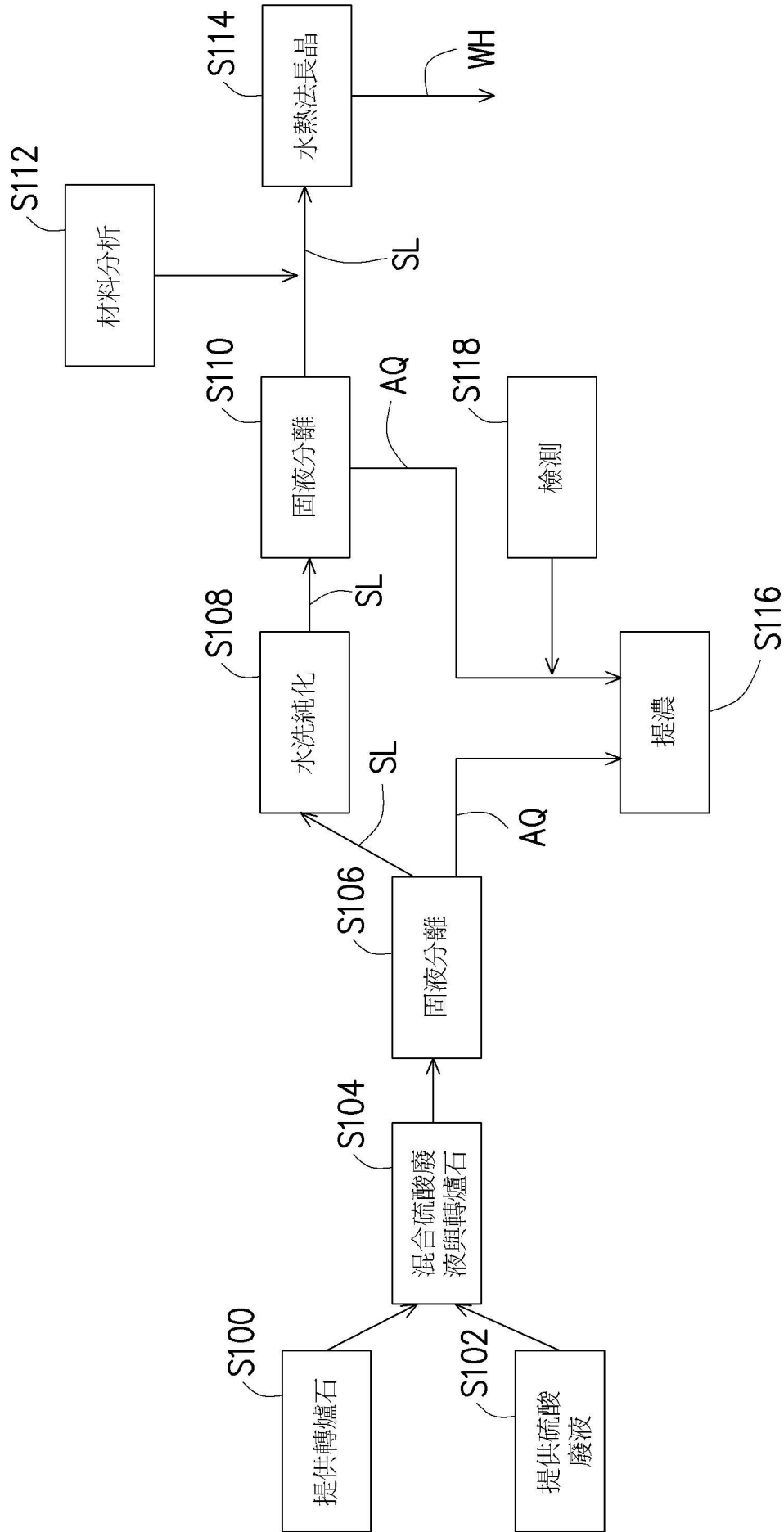
進行額外固液分離步驟，以將所述水洗純化步驟得到的混合液分離出包括所述硫酸鈣固體的第二固態產物以及包括水的第二液態產物。

【請求項6】 如請求項5所述的硫酸廢液與轉爐石的處理方法，其中所述第二液態產物更包括硫酸鐵溶液。

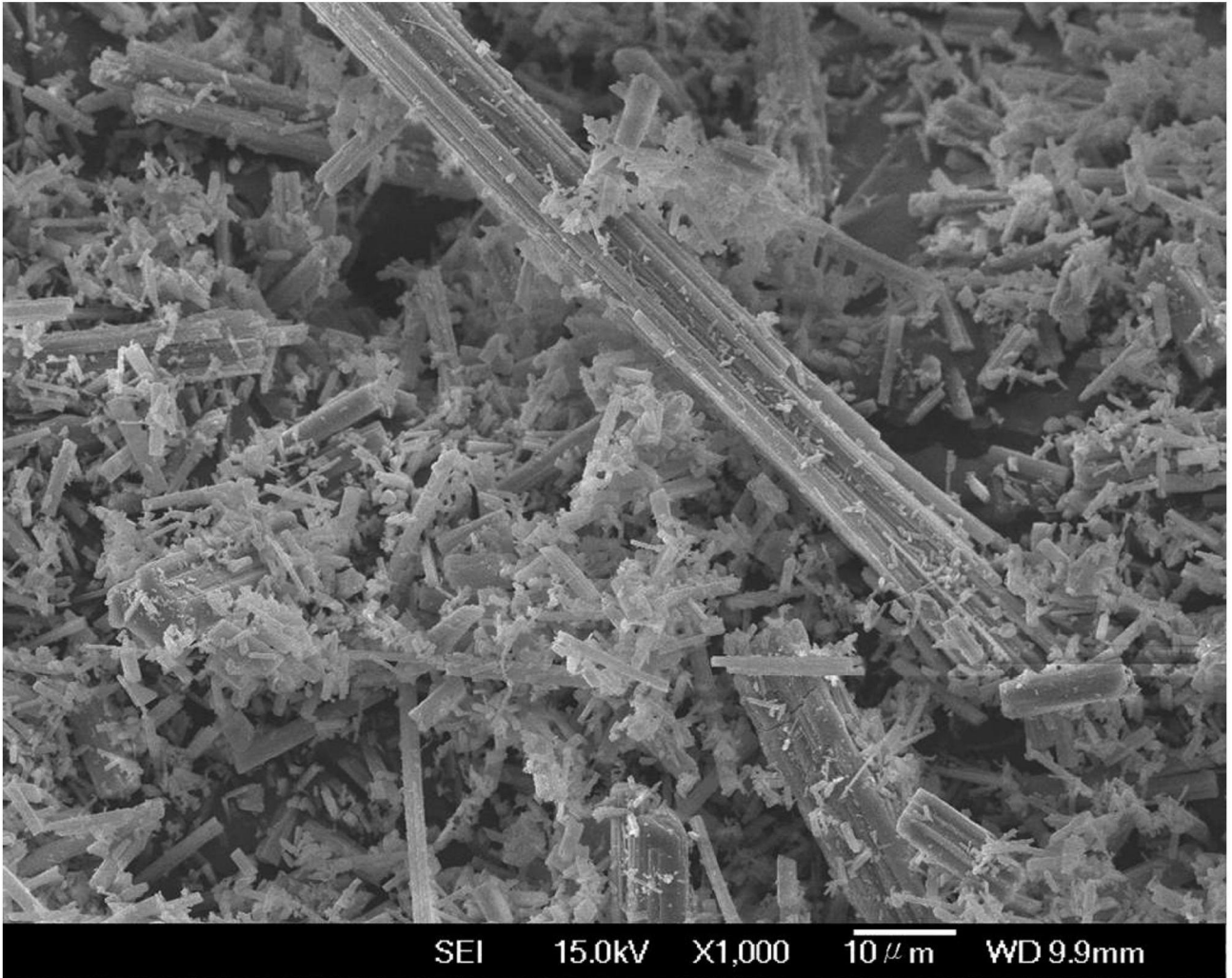
【請求項7】 如請求項5所述的硫酸廢液與轉爐石的處理方法，其中形成所述絮凝劑包括：

對所述第一液態產物與所述第二液態產物的混合液進行所述提濃步驟。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】