



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108502861 B

(45)授权公告日 2019.02.22

(21)申请号 201810658279.0

审查员 付佳

(22)申请日 2018.06.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108502861 A

(43)申请公布日 2018.09.07

(73)专利权人 中化重庆涪陵化工有限公司

地址 408000 重庆市涪陵区黎明路2号

(72)发明人 李兵 王建秋

(74)专利代理机构 重庆天成卓越专利代理事务
所(普通合伙) 50240

代理人 谭春艳

(51)Int.Cl.

C01B 25/228(2006.01)

C01F 11/46(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法及助晶剂

(57)摘要

本发明提供了一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法及助晶剂,按如下方法制备:(1)、在萃取槽中加入低品位磷矿和P₂O₅含量为30%-40%的浓磷酸,反应使磷矿溶解得到料浆I;(2)、将35%-60%的料浆I送入结晶槽I与98%浓硫酸反应得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽;(3)、将剩余的40%-65%的料浆I过滤,滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II中加入稀硫酸和助晶剂反应得到料浆III;将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为P₂O₅含量为38-44%成品浓磷酸,滤饼经洗涤干燥后得到α-半水石膏晶须;(4)、过滤机I得到的固体和过滤机I洗涤用水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸反应得到料浆IV,将料浆IV过滤,洗涤后得到二水石膏。成本低。



CN 108502861 B

1. 一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于,按如下方法制备:

(1)、在萃取槽中加入低品位磷矿和 P_2O_5 含量为30%-40%的浓磷酸,反应使磷矿溶解得到料浆I;

(2)、将35%-60%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入98%浓硫酸与料浆I进行 $CaSO_4$ 结晶反应,使结晶充分长大,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应;

(3)、将剩余的40%-65%的料浆I送入过滤机I过滤,将过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II中加入20%-50%的稀硫酸和助晶剂反应得到料浆III,所述助晶剂由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按质量比1:0.1-1:0.5-1.5配制而成;

将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为38-44%成品浓磷酸,滤饼经洗涤干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须;

(4)、过滤机I得到的固体和过滤机I洗涤用水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸反应得到料浆IV,将料浆IV送入过滤机III过滤,得到的固体经洗涤后得到含磷量低于0.4%的二水石膏。

2. 根据权利要求1所述利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于:步骤(1)中,低品位磷矿的含水率为8%-18%。

3. 根据权利要求2所述利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于:步骤(1)中反应时间为30-150min,反应过程中控制萃取槽液相中CaO含量在1%-3%,萃取温度为60-100℃。

4. 根据权利要求3所述利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于:步骤(2)中,料浆I在结晶槽I中的停留时间为60-240min,反应时控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量为1%-4%,温度为50-100℃。

5. 根据权利要求4所述利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于:步骤(3)中,助晶剂加入量占滤液I质量的0.002%-0.02%,反应时所述结晶槽II控制指标为 SO_4^{2-} 的质量浓度为1-5%,温度为60-120℃。

6. 根据权利要求5所述利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于:步骤(4)中,加入浓硫酸反应的时间为50-180min,反应时控制转晶槽制指标为 SO_4^{2-} 的质量浓度为5-10%,温度30-80℃。

7. 一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须用的助晶剂,其特征在于:由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按质量比1:0.1-1:0.5-1.5配制而成。

利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法及助晶剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,本发明还涉及助晶剂,属于磷矿开发利用与应用领域。

背景技术

[0002] 我国每生产1t磷酸要排放4.5~5t磷石膏。磷石膏分为二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$),以含两个水的石膏居多。目前,世界湿法磷酸年总产量大约2.7亿t(以 P_2O_5 计),副产磷石膏大约1.5亿t,利用率仅4.3%~4.6%。我国磷石膏年排放量超过2000万t,这其中利用率只有5%左右。磷石膏的自然堆放为主要处理方法,这不仅需耗费大量资金、占据大量土地,而且长时间堆放容易因风蚀、雨蚀造成大气、地下水系及土壤的持续污染。因此,为了实现磷肥化工的绿色可持续循环发展,如何有效的处理磷石膏以避免污染成为了亟待解决的问题。在现阶段,以磷石膏制硫酸联产水泥是磷石膏综合利用的有效途径,但是该方法需要投入巨大的资金且耗能高、污染大、产品的品质不稳定,并且在技术上也存在一些瓶颈使其推广受阻。将磷石膏应用于建筑材料、土壤改良剂和筑路等领域也还存在二次污染和产品附加值低等难题,因此需要开发出高附加值的产品,逐渐减少磷石膏排放并最终达到零排放,以实现湿法磷酸工业的可持续发展,同时降低环境污染。

[0003] 磷石膏晶须的生产是一种低成本高附加值的磷石膏处理方法。晶须是指具有固定的横截面形状、完整的外形、完善的内部结构、长径比高达5-1000的纤维状单晶体。石膏晶须是指半水或无水硫酸钙的纤维状单晶体,是一种性能优良、价格低廉的新型功能材料。它具有极高的抗拉强度和弹性模量,是一种高价值的工业材料,树脂、橡胶、涂料、造纸中作增强剂或功能型填料,也可用于摩擦材料、建筑材料、密封材料、保温及阻燃材料等。目前磷石膏晶须的生产方法中主要都是以湿法磷酸排放的磷石膏为原料(即先得到磷石膏,再利用磷石膏转化成石膏晶须),生产成本大约在800-1900元/吨,如果能在湿法磷酸生产过程中直接生成石膏晶须,其生产成本必然大幅下降,有极为广阔的发展前景。

发明内容

[0004] 本发明旨在解决现有技术中存在的技术问题,特别创新地提出了一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法。本发明还提供两种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须用的助晶剂。

[0005] 为了实现本发明的上述目的,本发明提供了一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须的方法,其特征在于,按如下方法制备:

[0006] (1)、在萃取槽中加入低品位磷矿和 P_2O_5 含量为30%-40%的浓磷酸,反应使磷矿溶解得到料浆I;

[0007] (2)、将35%-60%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入98%浓硫酸与料浆I进行 CaSO_4 结晶反应,使结晶充分长,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继

续反应；

[0008] (3)、将剩余的40%–65%的料浆I送入过滤机I过滤,将过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II中加入20%–50%的稀硫酸和助晶剂反应得到料浆III;

[0009] 将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为P₂O₅含量为38–44%成品浓磷酸,滤饼经洗涤干燥后得到高纯度高白度的α-半水石膏晶须;

[0010] (4)、过滤机I得到的固体和过滤机I洗涤用水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸反应得到料浆IV,将料浆IV送入过滤机III过滤,得到的固体经洗涤后得到含磷量低于0.4%的二水石膏。

[0011] 在上述方案中:所述助晶剂由硫酸铵:十二烷基苯磺酸钠按质量比1:1–10配制而成。有利于晶须的生长。

[0012] 在上述方案中:所述助晶剂由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按质量比1:0.1–1:0.5–1.5配制而成。有利于晶须的生长。

[0013] 在上述方案中:步骤(1)中,低品位磷矿的含水率为8%–18%。有利于反应进行。

[0014] 在上述方案中:步骤(1)中反应时间30–150min,反应过程中控制萃取槽液相中CaO含量在1%–3%,萃取温度为60–100℃。有利于反应进行。

[0015] 在上述方案中:步骤(2)中,料浆I在结晶槽I中的停留时间为60–240min,反应时控制结晶槽I液相中SO₄²⁻含量为1%–4%,温度为50–100℃。有利于结晶充分长,方便过滤。

[0016] 在上述方案中:步骤(3)中,助晶剂加入量占滤液I质量的0.002%–0.02%,反应时所述结晶槽II控制指标为SO₄²⁻的质量浓度为1–5%,温度为60–120℃。有利于晶须的生长。

[0017] 在上述方案中:步骤(4)中,加入浓硫酸反应的时间为50–180min,反应时控制转晶槽制指标为SO₄²⁻的质量浓度为5–10%,温度30–80℃。

[0018] 本发明的第二目的是这样实现的:一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须用的助晶剂,其特征在于:由硫酸铵:十二烷基苯磺酸钠按照质量比1:1–10配制而成。有利于α-半水石膏晶须的生长。

[0019] 一种利用低品位磷矿生产浓磷酸联产半水石膏晶须用的助晶剂,其特征在于:由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按质量比1:0.1–1:0.5–1.5配制而成。有利于α-半水石膏晶须的生长。

[0020] 有益效果:本发明具有以下优点:

[0021] (1)本方法在湿法磷酸的生产过程中,能直接生产高品质α-半水石膏晶须,无需二水石膏转半水石膏晶须环节,成本低廉,半水石膏晶成本仅为100–300元/吨,具有极大的市场竞争力。

[0022] (2)、本方法产生的磷酸、α-半水石膏晶须能够实现全部利用,产生的优质二水石膏也能大量用于建材生产,实现了磷矿资源多方向多渠道利用,解决了传统湿法磷酸生产中磷石膏处理难的问题。

[0023] (3)本方法各个环节密切联系,生产水循环利用,利用率达到100%,无废水产生。

[0024] (4)、本方法在萃取环节,采用萃取结晶循环流程,形成的料浆中,石膏结晶粗大,利于过滤,提高了过滤生产能力和操作的连续性,节约了能耗,同时提高了整个流程的生产能力和连续性。

附图说明

[0025] 图1是本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步描述。

[0027] 实施例1

[0028] 步骤1、在萃取槽中加入含水率为8%的低品位磷矿(P_2O_5 含量为30.8%, MgO 含量为1.0%)和 P_2O_5 含量为30%的浓磷酸,反应30min,反应时控制萃取槽液相中 CaO 含量(质量浓度)在1%,萃取温度为 $60^\circ C$,得到料浆I。

[0029] 步骤2、将60%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入质量浓度98%的浓硫酸与料浆I进行 $CaSO_4$ 结晶反应,停留60min,使得 $CaSO_4$ 晶体充分长大(有利于过滤机I过滤),反应时控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量(质量浓度)为1%,温度为 $50^\circ C$,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应。

[0030] 步骤3、将剩余40%的料浆I送入过滤机I过滤,过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II加入质量浓度为20%的稀硫酸和助晶剂反应30min得到料浆III,助晶剂由硫酸铵:十二烷基苯磺酸钠按1:1的质量比配制而成。助晶剂加入量占滤液I质量的0.002%,结晶槽II反应时控制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为1%,温度为 $60^\circ C$ 。

[0031] 反应完后将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为38%成品浓磷酸,滤饼经洗涤后得到固体II,固体II经干燥机干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须;

[0032] 步骤4、把过滤机I得到的固体和过滤机洗涤水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸(质量浓度为98%的浓硫酸)反应50min,得到料浆IV,反应过程中控制转晶槽制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为5%,温度 $30^\circ C$;将料浆III送入过滤机III,过滤得到的滤液III作为过滤机II初级洗水,得到的固体III经洗涤后得到含磷量低于0.4%的优质二水石膏。

[0033] 实施例2

[0034] 步骤1、在萃取槽中加入含水率为18%的低品位磷矿(P_2O_5 含量为30.8%, MgO 含量为1.0%)和 P_2O_5 含量为40%的浓磷酸,反应150min,反应时控制萃取槽液相中 CaO 含量(质量浓度)在3%,萃取温度为 $100^\circ C$,得到料浆I。

[0035] 步骤2、将35%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入质量浓度98%的浓硫酸与料浆I进行 $CaSO_4$ 结晶反应,停留240min,使得 $CaSO_4$ 晶体充分长大(有利于过滤机I过滤),控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量为4%,温度为 $100^\circ C$,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应。

[0036] 步骤3、将剩余65%的料浆I送入过滤机I过滤,过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II加入质量浓度为50%的稀硫酸和助晶剂反应120min得到料浆III,助晶剂由硫酸铵:十二烷基苯磺酸钠按1:10的质量比配制而成。助晶剂加入量占滤液I质量的0.02%,结晶槽II反应时控制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为5%,温度为 $120^\circ C$ 。

[0037] 反应完后将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为44%成品浓磷酸,滤饼经洗涤后得到固体II,固体II经干燥机干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须。

[0038] 步骤4、把过滤机I得到的固体和过滤机洗涤水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸(质量浓度为98%的浓硫酸)反应180min,得到料浆IV,反应过程中控制转晶槽制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为10%,温度80℃;将料浆III送入过滤机III,过滤得到的滤液III作为过滤机II初级洗水,得到的固体III经洗涤后得到含磷量低于0.4%的优质二水石膏。

[0039] 实施例3

[0040] 步骤1、在萃取槽中加入含水率为12%的低品位磷矿(P_2O_5 含量为30.8%, MgO 含量为1.0%)和 P_2O_5 含量为35%的浓磷酸,反应70min,反应时控制萃取槽液相中 CaO 含量在1%,萃取温度为80℃,得到料浆I。

[0041] 步骤2、将50%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入质量浓度98%的浓硫酸与料浆I进行 CaSO_4 结晶反应,停留120min,使得 CaSO_4 晶体充分长大(有利于过滤机I过滤),控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量为2%,温度为60℃,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应。

[0042] 步骤3、将剩余50%的料浆I送入过滤机I过滤,过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II加入质量浓度为30%的稀硫酸和助晶剂反应30min得到料浆III,助晶剂由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按1:0.1:0.5的质量比配制而成。助晶剂加入量占滤液I质量的0.008%,结晶槽II反应时控制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为2.5%,温度为80℃。

[0043] 反应完后将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为40%成品浓磷酸,滤饼经洗涤后得到固体II,固体II经干燥机干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须;

[0044] 步骤4、把过滤机I得到的固体和过滤机洗涤水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸(质量浓度为98%的浓硫酸)反应100min,得到料浆IV,反应过程中控制转晶槽制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为8%,温度50℃;将料浆III送入过滤机III,过滤得到的滤液III作为过滤机II初级洗水,得到的固体III经洗涤后得到含磷量低于0.4%的优质二水石膏。

[0045] 实施例4

[0046] 步骤1、在萃取槽中加入含水率为14%的低品位磷矿(P_2O_5 含量为30.8%, MgO 含量为1.0%)和 P_2O_5 含量为36%的浓磷酸,反应80min,反应时控制萃取槽液相中 CaO 含量在1.5%,萃取温度为70℃,得到料浆I。

[0047] 步骤2、将55%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入质量浓度98%的浓硫酸与料浆I进行 CaSO_4 结晶反应,停留100min,使得 CaSO_4 晶体充分长大(有利于过滤机I过滤),控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量为2.2%,温度为70℃,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应。

[0048] 步骤3、将剩余45%的料浆I送入过滤机I过滤,过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II加入质量浓度为30%的稀硫酸和助晶剂反应60min得到料浆III,助晶剂由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按1:1:1.5的质量比配制而成。助晶剂加入量占滤液I质量的0.01%,结晶槽II反应时控制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为2.8%,温度为82℃。

[0049] 反应完后将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为40%成品浓磷酸,滤饼经洗涤后得到固体II,固体II经干燥机干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须;

[0050] 步骤4、把过滤机I得到的固体和过滤机洗涤水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫

酸(质量浓度为98%的浓硫酸)反应102min,得到料浆IV,反应过程中控制转晶槽制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为6%,温度55℃;将料浆III送入过滤机III,过滤得到的滤液III作为过滤机II初级洗水,得到的固体III经洗涤后得到含磷量低于0.4%的优质二水石膏。

[0051] 实施例5

[0052] 步骤1、在萃取槽中加入含水率为14%的低品位磷矿(P_2O_5 含量为30.8%, MgO 含量为1.0%)和 P_2O_5 含量为36%的浓磷酸,反应80min,反应时控制萃取槽液相中 CaO 含量在1.5%,萃取温度为70℃,得到料浆I。

[0053] 步骤2、将55%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入质量浓度98%的浓硫酸与料浆I进行 CaSO_4 结晶反应,停留100min,使得 CaSO_4 晶体充分长大(有利于过滤机I过滤),控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量为2.2%,温度为70℃,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应。

[0054] 步骤3、将剩余45%的料浆I送入过滤机I过滤,过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II加入质量浓度为30%的稀硫酸和助晶剂反应60min得到料浆III,助晶剂由三聚磷酸钠:硝酸钾:硫酸铵按1:0.5:1.0的质量比配制而成。助晶剂加入量占滤液I质量的0.01%,结晶槽II反应时控制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为2.8%,温度为82℃。

[0055] 反应完后将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为40%成品浓磷酸,滤饼经洗涤后得到固体II,固体II经干燥机干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须;

[0056] 步骤4、把过滤机I得到的固体和过滤机洗涤水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸(质量浓度为98%的浓硫酸)反应102min,得到料浆IV,反应过程中控制转晶槽制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为6%,温度55℃;将料浆III送入过滤机III,过滤得到的滤液III作为过滤机II初级洗水,得到的固体III经洗涤后得到含磷量低于0.4%的优质二水石膏。

[0057] 实施例6

[0058] 步骤1、在萃取槽中加入含水率为18%的低品位磷矿(P_2O_5 含量为30.8%, MgO 含量为1.0%)和 P_2O_5 含量为40%的浓磷酸,反应150min,反应时控制萃取槽液相中 CaO 含量(质量浓度)在3%,萃取温度为100℃,得到料浆I。

[0059] 步骤2、将35%的料浆I送入结晶槽I,在结晶槽I中加入质量浓度98%的浓硫酸与料浆I进行 CaSO_4 结晶反应,停留240min,使得 CaSO_4 晶体充分长大(有利于过滤机I过滤),控制结晶槽I液相中 SO_4^{2-} 含量为4%,温度为100℃,得到料浆II,用泵将料浆II送入萃取槽与磷矿、浓磷酸继续反应。

[0060] 步骤3、将剩余65%的料浆I送入过滤机I过滤,过滤机I得到的滤液I送入结晶槽II,同时在结晶槽II加入质量浓度为50%的稀硫酸和助晶剂反应120min得到料浆III,助晶剂由硫酸铵:十二烷基苯磺酸钠按1:5的质量比配制而成。助晶剂加入量占滤液I质量的0.02%,结晶槽II反应时控制指标为 SO_4^{2-} 质量浓度为5%,温度为120℃。

[0061] 反应完后将料浆III送入过滤机II进行液固分离,得到滤液II即为 P_2O_5 含量为44%成品浓磷酸,滤饼经洗涤后得到固体II,固体II经干燥机干燥后得到高纯度高白度的 α -半水石膏晶须。

[0062] 步骤4、把过滤机I得到的固体和过滤机洗涤水送入转晶槽,在转晶槽中加入浓硫酸(质量浓度为98%的浓硫酸)反应180min,得到料浆IV,反应过程中控制转晶槽制指标为

SO_4^{2-} 质量浓度为10%，温度80℃；将料浆Ⅲ送入过滤机Ⅲ，过滤得到的滤液Ⅲ作为过滤机Ⅱ初级洗水，得到的固体Ⅲ经洗涤后得到含磷量低于0.4%的优质二水石膏。

[0063] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，本领域的普通技术人员可以理解：在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

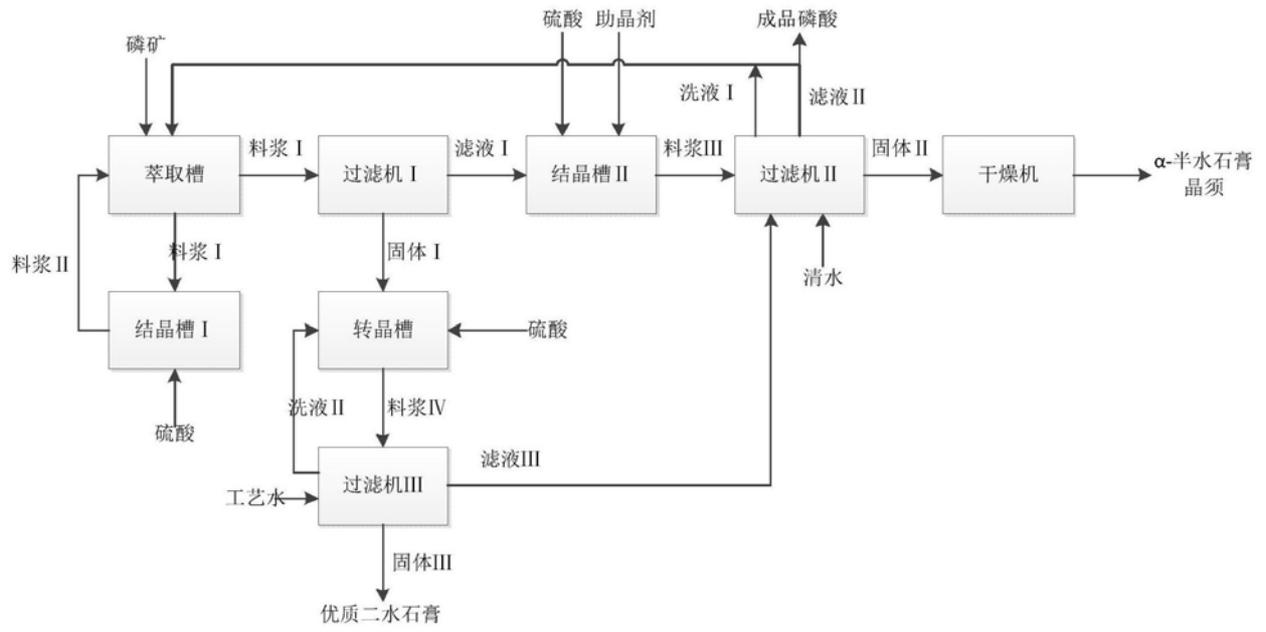


图1