



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106430273 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610868110.9

(22)申请日 2016.09.30

(71)申请人 四川什邡市星天丰科技有限公司
地址 618400 四川省成都市什邡市经济开发
区(北区)

(72)发明人 张小东 王大为 张林 黄波
王敏

(74)专利代理机构 成都众恒智合专利代理事务
所(普通合伙) 51239
代理人 刘华平

(51)Int.Cl.
C01F 11/46(2006.01)

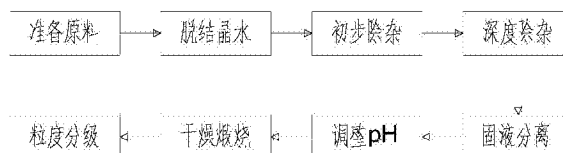
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,包括以下步骤:准备原料磷石膏、浓硫酸和氧化剂;浓硫酸、磷石膏、返酸混合后进行脱结晶水及初步除杂反应;加入氧化剂深度除杂反应;固液分离;加入石灰乳调整pH;固液分离、干燥煅烧和粒度分级。本发明方法提升了磷石膏的附加值,可生产出粒径 $<2\mu\text{m}$ 、颗粒含量 $>90\%$ 、白度 $>90\%$ 的“双90”优质功能型填料级无水硫酸钙,其原料利用率高、工艺简单,可推广应用。



1. 一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 按以下重量份数取原料:磷石膏200~220,浓硫酸80~100,氧化剂5~10;
 - (2) 将准备好的浓硫酸稀释得到硫酸溶液,再将准备好的磷石膏放入硫酸溶液中,在加热条件下搅拌,进行脱结晶水及初步除杂反应;然后再加入氧化剂,在加热条件下搅拌,进行深度除杂反应,得到无水石膏料浆;
 - (3) 对无水石膏料浆进行固液分离,得到无水石膏滤饼A和滤液A;
然后将所述无水石膏滤饼A再用清水洗涤2~5次,得到无水石膏滤饼B和再洗液;所述再洗液与滤液A混合后得到滤液B;
 - (4) 将无水石膏滤饼B进行滤饼再浆后,加入石灰乳,用以将无水石膏滤饼B的pH值调整到8~9,得到无水石膏料浆C;
 - (5) 将无水石膏料浆C进行液固离心分离,得到固体滤饼和滤液C;
 - (6) 将固体滤饼干燥、煅烧,得到段烧料;将段烧料打散后即得到无水硫酸钙填料。
2. 根据权利要求1所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,所述所述步骤(3)中的滤液A可作为返酸,循环用于步骤(2)中,与加入的浓硫酸混合得到硫酸溶液,用于对磷石膏进行脱结晶水及初步除杂反应;所述滤液A加入步骤(2)后,满足初步除杂反应中原料的液固比不超过1;所述步骤(2)中的硫酸溶液浓度不低于60%。
3. 根据权利要求1所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的浓硫酸质量浓度不低于95%;所述步骤(3)中滤液A的质量浓度不低于35%。
4. 根据权利要求2所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,在所述步骤(2)中脱结晶水及初步除杂反应步骤的温度不低于60℃、搅拌转速不低于80r/min、反应时间不低于45min。
5. 根据权利要求4所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,在所述步骤(2)中加入的氧化剂重量不低于磷石膏重量的2.0%,深度除杂反应步骤的温度不低于60℃、搅拌转速不低于80r/min、反应时间不低于100min。
6. 根据权利要求1所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,将步骤(5)中的滤液C作为母液,在所述步骤(4)中加入石灰乳之前,循环加进无水石膏滤饼B中,用于对无水石膏滤饼B进行滤饼再浆;加入的滤液C与无水石膏滤饼B的料浆比重为1.3~1.35。
7. 根据权利要求1所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,所述磷石膏中游离水率为20~25%。
8. 根据权利要求5所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,所述氧化剂是工业过硫酸钠、双氧水、工业高锰酸钾、工业重铬酸钾中的一种。
9. 根据权利要求1所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,所述步骤(3)中的无水石膏滤饼B含水率为25~30%、粒径满足 $D_{95} \leq 3.5 \mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求1所述的一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,其特征在于,所述步骤(6)中煅烧是为了去除固体滤饼中的有机杂质,其温度设置在600~700℃。

一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫酸钙填料的制备方法,具体涉及一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法。

背景技术

[0002] 湿法磷酸生产以磷矿石和浓硫酸为原料,在反应生成磷酸的同时副产大量的磷石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。生产一吨磷酸(以 P_2O_5 计),可生产副产品磷石膏约5~6吨,目前我国湿法磷酸企业年排放磷石膏量约5000万吨,则其副产品磷石膏堆存量25000~30000万吨,隐患巨大;由于磷石膏除含硫酸钙成分以外,还含有多种杂质(如磷酸及磷酸盐、共晶磷、氟化物、有机杂质及金属盐类),影响磷石膏的综合利用,因此磷酸盐企业磷石膏只能采用露天堆放处理,从而引起大量的占用土地、地下水及粉尘污染问题;据统计目前我国各省市露天堆存的磷石膏量已超过2.5亿吨。由于磷石膏成分复杂、处理难度大,净化技术有限,因此我国乃至全球对于磷石膏的综合利用仅局限于以下几个领域:水泥缓凝剂、石膏板材(如纸面石膏板、石膏纤维板)、石膏砌块、建筑石膏粉、陶瓷装饰材料、与水泥砂石混合作为路基材料等。纵观目前磷石膏的综合利用现状,其综合利用产品技术含量及产品附加值低,尚无法将磷石膏提升成高技术含量、高附加值、市场应用广泛的产品。

[0003] 随着我国人民生活水平及非金属无机填料应用技术的逐步提高,在塑料、造纸、涂料、橡胶及其他领域,无机填料的需求量正逐年递增。据统计仅2008年,轻重质碳酸钙年消费量达1600万吨,其中轻质碳酸钙消费量600万吨;水泥、建材及其他领域,硫酸钙年消费量达3600万吨。

[0004] 其中,“双90”填料级无水硫酸钙的粒径 $<2\mu\text{m}$ 、颗粒含量 $>90\%$ 、白度 $>90\%$,是一种优质无水硫酸钙填料,“双90”填料级无水硫酸钙由天然硬石膏或化学石膏经超细、提纯后获得。“双90”填料级无水硫酸钙是替代轻质碳酸钙、煅烧高岭土、立德粉及部分钛白粉用作橡胶、塑料、涂料(包括油漆)及造纸的功能型新型填料,其生成的产品在强度、刚性、表面硬度、耐酸性、耐候性、热稳定性方面较原有填料均有所提高,因此,“双90”填料级无水硫酸钙具有广阔的市场前景。

[0005] 基于以上情况亟需一种新的工艺,既可以以磷石膏作为主要原料,提高其附加值、扩展其市场应用领域,又可以制备出一种能替代轻质碳酸钙、煅烧高岭土、立德粉及部分钛白粉的利废新工艺产品,以减少生产轻质碳酸钙对天然优质钙矿的开采,减少对天然优质石膏的开采。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决上述问题,提供一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,该方法提升了磷石膏的附加值,可生产出粒径 $<2\mu\text{m}$ 颗粒含量 $>90\%$ 、白度 $>90\%$ 的优质填料级无水硫酸钙。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种用磷石膏制备无水硫酸钙填料的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 按取以下重量份数的原料:磷石膏200~220,浓硫酸80~100,氧化剂5~10;

[0010] (2) 将准备好的浓硫酸稀释得到硫酸溶液,再将准备好的磷石膏放入硫酸溶液中,在加热条件下搅拌,进行脱结晶水及初步除杂反应;然后再加入氧化剂,在加热条件下搅拌,进行深度除杂反应,得到无水石膏料浆;

[0011] (3) 对无水石膏料浆进行固液分离,得到无水石膏滤饼A和滤液A;

[0012] 然后将所述无水石膏滤饼A再用清水洗涤2~5次,得到无水石膏滤饼B和再洗液;所述再洗液与部分绿液A混合后得到滤液B,滤液B返到其它车间作为萃取原料酸使用;

[0013] 所述滤液B中含有部分磷、氟、铁、铝、镁等,返入有相似成份磷酸萃取系统,既不至于影响该系统的正常运行,也有利于本系统的杂质排出,使得本工艺能正常运行;

[0014] (4) 将无水石膏滤饼B进行滤饼再浆后,加入石灰乳,用以将无水石膏滤饼B的pH值调整到8~9,得到无水石膏料浆C;

[0015] (5) 将无水石膏料浆C进行液固离心分离,得到固体滤饼和滤液C;

[0016] (6) 将固体滤饼干燥、煅烧,得到段烧料;将煅烧料打散后即得到无水硫酸钙填料,然后将其进行粒度分级,然后进行成品包装。

[0017] 具体的,将所述步骤(3)中的滤液A作为返酸,循环用于步骤(2)中,与加入的浓硫酸混合为质量浓度不低于60%的硫酸溶液,以对磷石膏进行脱结晶水及初步除杂;所述滤液A加入步骤(2)后,满足初步除杂反应中原料的液固比不超过1。

[0018] 具体的,所述步骤(1)中的浓硫酸质量浓度不低于95%;所述步骤(3)中滤液A的质量浓度不低于35%。

[0019] 具体的,在所述步骤(2)中脱结晶水及初步除杂反应步骤的温度不低于60℃、搅拌转速不低于80r/min、反应时间不低于45min。

[0020] 具体的,在所述步骤(2)中加入的氧化剂重量不低于磷石膏重量的2.0%,深度除杂反应步骤的温度不低于60℃、搅拌转速不低于80r/min、反应时间不低于100min。

[0021] 具体的,将步骤(5)中的滤液C作为母液,在所述步骤(4)中加入石灰乳之前,循环加进无水石膏滤饼B中,用于对无水石膏滤饼B进行滤饼再浆;加入的滤液C与无水石膏滤饼B的料浆比重为1.3~1.35。

[0022] 具体的,所述磷石膏中游离水率为20~25%。

[0023] 具体的,所述氧化剂是工业过硫酸钠、双氧水、工业高锰酸钾、工业重铬酸钾中的一种。

[0024] 具体的,所述步骤(3)中的无水石膏滤饼B含水率为25~30%、粒径满足 $D_{95} \leq 3.5 \mu\text{m}$ 。

[0025] 具体的,所述步骤(6)中煅烧是为了去除固体滤饼中的有机杂质,其温度设置在600~700℃。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0027] (1) 本发明的制备方法工艺简单,通过本方法中的脱结晶水、初步除杂反应和深度除杂反应,可有效调节产品的粒径和白度,使其满足所需指标;而采用高浓度硫酸化学法脱除石膏中的结晶水可节约煅烧能源,以及高浓度硫酸酸浸分解磷石膏中的无机杂质,用600~700℃的高温煅烧无水石膏来去除无水石膏中的有机杂质,高效的脱除产品硫酸钙填料

中的几乎所有杂质；同时，本方法中原料利用率高，其制备方法中的各滤液也可分别作为返酸或母液循环使用，而多余的滤液因其含有部分磷、氟、铁、铝、镁等，还可返入有相似成份磷酸萃取系统，既不至于影响该系统的正常运行，也有利于本系统的杂质排出，使得本工艺能正常运行，保证了本方法原料的高利用率。

[0028] (2) 本发明方法是利用磷石膏作为原料，可提高其附加值、扩展其市场应用领域，同时，用磷石膏废渣来替代日益减少的高品位石膏资源制备无水硫酸钙填料，可以减少生产轻质碳酸钙对天然优质钙矿的开采，减少对天然优质石膏的开采，具有良好的经济效益和广阔的工业化应用前景。

[0029] (3) 本发明方法制备的无水硫酸钙填料是“双90”无水硫酸钙填料，即粒径 $<2\mu\text{m}$ 颗粒含量 $>90\%$ 、白度 $>90\%$ 的优质无水硫酸钙，该产品是一种可替代轻质碳酸钙、煅烧高岭土、立德粉及部分钛白粉，用作橡胶、塑料、涂料（包括油漆）及造纸的功能型新型填料，其生产的产品在强度、刚性、表面硬度、耐酸性、耐候性、热稳定性方面较原有填料均有所提高，应用前景广阔。

附图说明

[0030] 图1为本发明方法的流程简要示意图。

[0031] 图2为本发明方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图说明和实施例对本发明作进一步说明，本发明的方式包括但不限于以下实施例。

[0033] 本实施例是为了提供一种原料利用率高、工艺简单、纯度高的“双90”无水硫酸钙填料的制备方法。

[0034] 如图1所示，本方法包括以下步骤：准备原料、脱结晶水、初步除杂反应、深度除杂反应、固液分离、调整pH、干燥煅烧和粒度分级；

[0035] 如图2所示，本方法的具体操作步骤如下：

[0036] (1) 按取以下重量份数的原料：游离水率为21.8%的磷石膏200~220，质量浓度不低于95%的浓硫酸80~100，氧化剂5~10；

[0037] 其中，所述磷石膏成分如下表所示：

[0038]

名称	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	F	Na ₂ Oeq
磷石膏	19.15	8.78	1.46	0.75	25.35	0.62	42.15	0.95	0.11	0.32

[0039] 所述浓硫酸成分如下表所示：

[0040]

名称	H ₂ SO ₄	Fe
硫酸	98.16	0.02

[0041] (2) 将准备好的浓硫酸稀释得到质量浓度不低于60%的硫酸溶液，再将准备好的磷石膏放入硫酸溶液中，加热到60℃或以上，并在此温度条件下用转速不低于80r/min的搅拌器搅拌至少45min，进行脱结晶水及初步除杂反应；然后再加入重量不低于磷石膏重量

2.0%的氧化剂,然后继续加热到60℃或以上,并在此温度条件下用转速不低于80r/min的搅拌器搅拌至少100min,进行深度除杂反应,得到无水石膏料浆;

[0042] (3)对无水石膏料浆进行固液分离,得到无水石膏滤饼A和滤液A;

[0043] 所述滤液A的质量浓度不低于35%,为了物料的充分利用,将部分滤液A作为返酸,循环加入到步骤(2)中,用于与加入的浓硫酸混合为质量浓度不低于60%的硫酸溶液(在本工艺首次实施时用清水稀释浓硫酸),以对磷石膏进行脱结晶水及初步除杂;所述滤液A加入步骤(2)后,满足初步除杂反应中原料的液固比不超过1。

[0044] 将所述无水石膏滤饼A再用清水洗涤2~5次,得到含水率为25~30%、粒径 $D_{95} \leq 3.5\mu\text{m}$ 的无水石膏滤饼B和再洗液;所述再洗液与剩余部分滤液A混合后得到滤液B,滤液B返到其它车间作为萃取原料酸使用;

[0045] 所述滤液B中含有部分磷、氟、铁、铝、镁等,返入有相似成份磷酸萃取系统,既不至于影响该系统的正常运行,也有利于本系统的杂质排出,使得本工艺能正常运行;

[0046] (4)将无水石膏滤饼B进行滤饼再浆后,加入石灰乳,用以将无水石膏滤饼B的pH值调整到8~9,得到无水石膏料浆C;

[0047] (5)将无水石膏料浆C用泵送至全自动离心机进行液固离心分离,得到固体滤饼和滤液C;

[0048] 所述滤液C作为循环母液,在加入石灰乳之前加入到步骤(4)的无水石膏滤饼B中,并与无水石膏滤饼B混合均匀,用于对无水石膏滤饼B进行滤饼再浆;加入的滤液C与无水石膏滤饼B的料浆比重为1.3~1.35。

[0049] (6)将固体滤饼送入回转煅烧物料换热器中进行换热烘干脱水,然后进入温度为600~700℃的回转煅烧炉进行煅烧去除有机杂质;将经煅烧冷却后的物料送入气流式打散机打散后,即得到无水硫酸钙填料,再将该无水硫酸钙填料放入气流式粒度分级机进行分级,最后进行产品的包装入库得到包装好的无水硫酸钙填料产品。

[0050] 按上述步骤,分别进行了以下4个实例:

[0051] 所述步骤(2)中,4个实施例中加入的氧化剂成分如下表:

[0052]

编号	名称	主含量
实施例1	过硫酸钠	99%
实施例2	双氧水	35%
实施例3	高锰酸钾	99%
实施例4	重铬酸钾	99%

[0053] 所述4个实施例实施过程中的数据如下表(按重量份数计):

[0054]

配方 编号	磷石膏	返酸	硫酸	过硫酸钠	双氧水	高锰酸钾	重铬酸钾
实施例 1	4500	2400	2100	180	0	0	0
实施例 2	4500	2400	2100	0	240	0	0
实施例 3	4500	2400	2100	0	0	180	0
实施例 4	4500	2400	2100	0	0	0	180

[0055] 所述4个实施例中,步骤2的操作条件表如下:

[0056]

条件 编号	初步除杂反应温度(°C)	初步除杂反应时间(min)	初步除杂反应搅拌转速(r/min)	深度除杂反应温度(°C)	深度除杂反应时间(min)	深度除杂反应搅拌转速(r/min)
实施例 1	60	45	80	60	100	80
实施例 2	65	50	82	65	120	82
实施例 3	70	55	85	70	110	85
实施例 4	75	60	88	75	115	88

[0057] 所述4个实施例的产品质量情况表:

[0058]

名称	Loss	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	F	As	Pb	Cd	D90	白度
实施例1	0.35	0.52	0.38	40.32	0.05	57.70	0.01	500	5	8	0.7	1.92	91.25
实施例2	0.32	0.48	0.33	40.40	0.05	57.81	0.01	420	5	8	0.7	1.90	93.81
实施例3	0.35	0.50	0.32	40.29	0.06	57.48	0.01	550	5	9	0.7	1.90	91.22
实施例4	0.35	0.51	0.40	40.34	0.06	57.52	0.01	510	5	9	0.7	1.95	92.10

[0059] 注:以上F、As、Pb、Cd的单位是ppm,粒度D90的单位是um,其余按重量百分比计。

[0060] 由上述实施例可知,使用本发明方法可制备得到粒径<2 μ m、颗粒含量>90%、白度>90%的优质填料级无水硫酸钙产品。且本方法中,脱结晶水及初步除杂反应工序是本发明方法的关键控制点,粒径和白度由本工序工艺指标调节。通过本方法中的脱结晶水、初步除杂反应和深度除杂反应,可有效调节产品的粒径和白度,使其满足所需指标;而采用高浓度硫酸化学法脱除石膏中的结晶水,以及酸浸分解磷石膏中的无机杂质,用600~700°C的高温煅烧无水石膏来去除无水石膏中的有机杂质,高效的脱除产品硫酸钙填料中的几乎所有杂质。

[0061] 上述实施例仅为本发明的优选实施方式之一,不应当用于限制本发明的保护范围,但凡在本发明的主体设计思想和精神上作出的毫无实质意义的改动或润色,其所解决

的技术问题仍然与本发明一致的,均应当包含在本发明的保护范围之内。

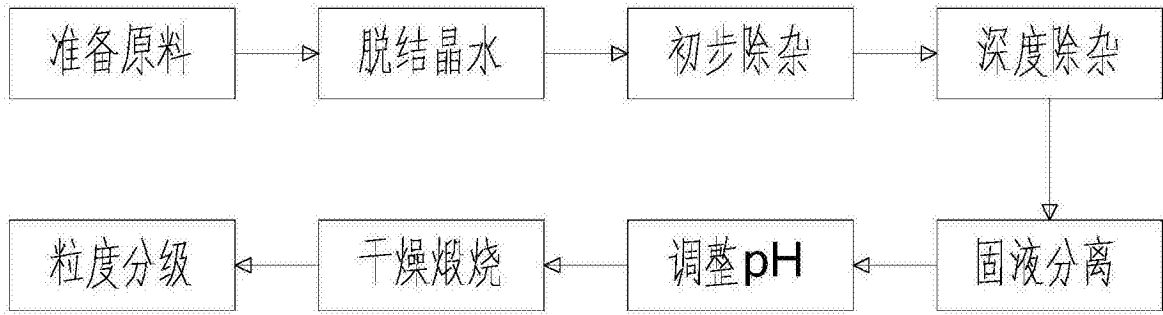


图1

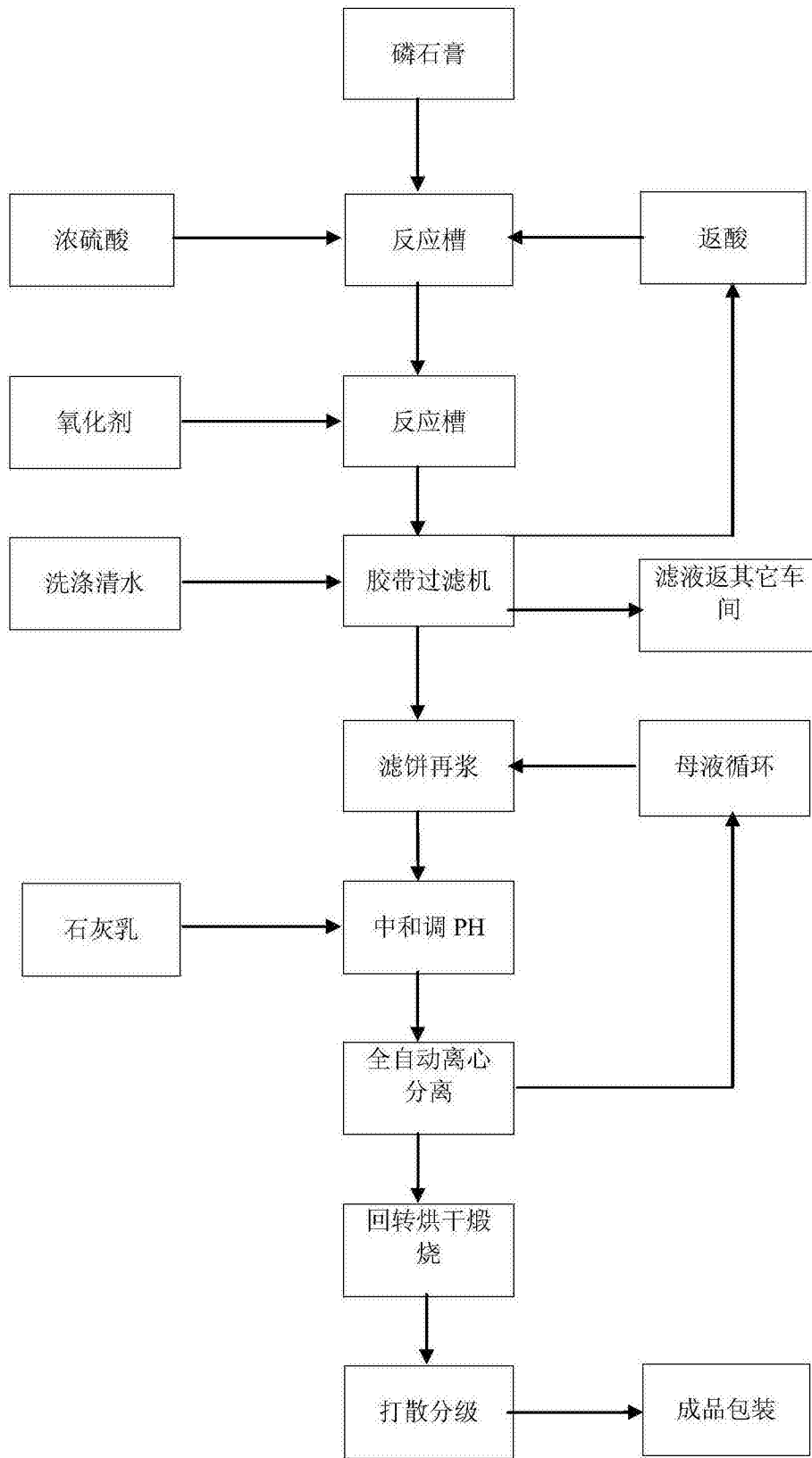


图2