

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 25/32 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810233454.8

[43] 公开日 2009年3月11日

[11] 公开号 CN 101381077A

[22] 申请日 2008.10.17

[21] 申请号 200810233454.8

[71] 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路253号

[72] 发明人 苏毅 李国斌 夏举佩

[74] 专利代理机构 昆明正原专利代理有限责任公司

代理人 金耀生

权利要求书1页 说明书3页

### [54] 发明名称

一种黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法

### [57] 摘要

本发明是一种黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法。该方法采用湿法磷酸浸提黄磷炉渣，然后经分离、含磷酸钙盐的浸出液经净化脱砷、重金属，浓缩结晶脱除氟等杂质后，中和得到磷酸氢钙产品。湿法磷酸浸提工艺条件为：温度为室温，磷酸浓度为25~40%，浸提时间0.5~2.0小时，搅拌速度为200~500转/分，固液比为1:5~10，黄磷炉渣的粒度全部过100目。本发明不仅可以充分利用工业废弃物黄磷炉渣，为黄磷炉渣的利用开发一条新的应用途径，变废为宝，降低环境污染，而且可以降低磷酸氢钙的生产成本，节约资源。

1. 一种黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法，其特征是：用湿法磷酸配制成磷酸浓度为 25~40% 的溶液，在常温不断搅拌的条件下加入经研细至 -100 目的黄磷炉渣，每 100ml 磷酸溶液加入 10~20g 黄磷炉渣，在自然温度条件下搅拌反应 0.5~2.0 小时后，过滤，滤液在 50~90℃、搅拌速度 200~500rpm 的条件下加入硫化物沉淀剂反应 1.0~2.0 小时，每 100ml 湿法磷酸溶液加入硫化物沉淀剂 0.01~0.1 克，然后过滤，滤液在真空度为 0.06~0.07MPa 的条件下真空浓缩至原液体积的 40~60% 后，冷却分离，分离得到的结晶物用水再次溶解后，升温至 30~50℃，在不断搅拌的条件下用碳酸钙、氢氧化钙悬浊液中和至 PH 为 6.0 左右时，过滤，洗涤，于 40~50℃ 干燥得磷酸氢钙产品。

2. 根据权利要求 1 所述的黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法，其特征在于黄磷炉渣是指工业上采用高温电炉法生产黄磷时产生的、经水淬得到的固体废渣。

3. 根据权利要求 1 所述的黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法，其特征在于所述的湿法磷酸是指采用硫酸萃取磷矿得到的湿法磷酸。

4. 根据权利要求 1 所述的黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法，其特征在于硫化物为硫化氢、硫化钠、五硫化二磷。

## 一种黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法

### 技术领域

本发明属化工行业中固体废弃物利用的技术领域，具体地说是一种采用黄磷炉渣制取磷酸氢钙产品的方法。

### 背景技术

黄磷炉渣是电炉法采用磷矿石、硅石、焦炭等原料生产黄磷时产出的固体废弃物，工业上每生产1吨黄磷可产出8~10吨炉渣，根据我国目前黄磷的生产现状，我国黄磷企业每年产出黄磷炉渣约600~700万吨。黄磷炉渣从电炉中排放时经过水淬，粒度在0.5~1.5mm之间，而黄磷企业大多分布在地广人稀与磷矿山较接近的地区，坡度大，雨水集中，遇有暴雨，大量的磷渣随雨水而流至低洼河流形成沉淀，带来阻碍河流、提高河床等危害。同时，黄磷炉渣中含有P、F、Fe、Al、Mg等有害元素，很容易造成对地表水资源及河流水资源的污染，危及径流地区群众、牲畜的生命安全。目前，黄磷炉渣主要用于生产硅钙肥、水泥、砖等，利用率低，产品价值低。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种利用黄磷炉渣生产目前市场需求很大的具有较高价值的化工产品磷酸氢钙的方法，实现了废物利用，循环经济、节能减排。

黄磷炉渣富含CaO和SiO<sub>2</sub>，可用于生产含钙和含硅产品，本发明的黄磷炉渣制取磷酸氢钙的方法如下：

在烧杯中加入浓度为25%或40~45%的湿法磷酸并配制成磷酸浓度为25~40%的溶液，在常温不断搅拌的条件下加入经研细至-100目的黄磷炉渣，每100ml磷酸溶液加入10~20g黄磷炉渣，在自然温度条件下搅拌反应0.5~2.0小时后，过滤，滤液在50~90℃、搅拌速度200~500rpm的条件下加入硫化物沉淀剂反应1.0~2.0小时，每100ml湿法磷酸溶液加入硫化物沉淀剂0.01~0.1克，然后过滤，滤液在真空度为0.06~0.07MPa的条件下真空浓缩至原液体积的40~60%后，冷却分离，分离得到的结晶物用一定量的水再次溶解后，升温至30~50℃，在不断搅拌的条件下用碳酸钙（石粉）、氢氧化钙悬浊液中和至PH为6.0左右时，过滤，洗涤，于40~50℃干燥得磷酸氢钙产品。

其中，黄磷炉渣是指工业上采用高温电炉法生产黄磷时产出的、经水淬得到的固体废渣；湿法磷酸是指采用硫酸萃取磷矿得到的未经浓缩或浓缩到40~45%的湿法磷酸；硫化物沉淀剂为硫化氢、硫化钠、五硫化二磷。

本发明采用湿法磷酸浸出黄磷炉渣，以磷酸二氢钙的形式从黄磷炉渣中分离钙后，由

于黄磷炉渣和湿法磷酸均含有大量杂质如氟、砷、铁等，在浸出过程中，这些杂质大部分将进入浸出液（要得到合格的磷酸氢钙产品，必须净化除去），浸出液采用硫化物沉淀等方法脱出浸出液中的砷、重金属、氟等杂质，可得到含氟量达到 HG2636—2000 饲料级磷酸氢钙产品的质量要求，同时滤渣可副产白炭黑产品。本发明不仅可以充分利用工业废弃物黄磷炉渣，为黄磷炉渣的利用开发一条新的应用途径，变废为宝，降低环境污染，而且可以降低磷酸氢钙的生产成本，节约资源。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

在烧杯中加入浓度为 25%的湿法磷酸 300ml，在常温不断搅拌的条件下加入经研细至—100 目的黄磷炉渣 50 克，在自然温度和搅拌速度 400rpm 的条件下搅拌反应 1.0 小时后，过滤，分离得到的浸出液在 60℃、搅拌速度 300rpm 的条件下加入硫化钠沉淀剂 0.1 克，反应 1.0 小时后，过滤，滤液在真空度为 0.06MPa 的条件下真空浓缩至原液体积的 50%后，冷却分离（分离后的母液返回浸出阶段循环利用），分离得到的结晶物用水再次溶解，升温至 40℃，在不断搅拌的条件下用碳酸钙（石粉）和氢氧化钙悬浊液中和至 PH 为 6.0 左右时，过滤，于 45℃干燥得磷酸氢钙产品。该样品经分析，含 As0.00012%、F0.12%、P17.56%、Ca22.69%。

#### 实施例 2:

在烧杯中加入浓度为 45%的湿法磷酸 150ml，加水稀释到 250ml 后，在常温不断搅拌的条件下加入经研细至—100 目的黄磷炉渣 50 克，在自然温度和搅拌速度 300rpm 的条件下搅拌反应 0.5 小时后，过滤进行固液分离（浸出渣可进一步处理得到白炭黑产品），分离得到的浸出液在 50℃、搅拌速度 300rpm 的条件下加入硫化氢沉淀剂 0.2 克，反应 1.5 小时后，过滤，滤液在真空度为 0.06MPa 的条件下真空浓缩至原液体积的 40%后，冷却分离，分离得到的结晶物用水再次溶解后，升温至 30℃，在不断搅拌的条件下用碳酸钙（石粉）和氢氧化钙悬浊液中和至 PH 为 6.0 左右时，过滤，于 40℃干燥得磷酸氢钙产品。该样品经分析，含 As0.00018%、F0.15%、P17.21%、Ca21.97%。

#### 实施例 3:

在烧杯中加入浓度为 40%的湿法磷酸 250ml，在常温不断搅拌的条件下加入经研细至—100 目的黄磷炉渣 50 克，在自然温度和搅拌速度 400rpm 的条件下搅拌反应 1.5 小时后，过滤进行固液分离，分离得到的浸出液在 70℃、搅拌速度 400rpm 的条件下加入五硫化二磷沉淀剂 0.05 克，反应 2.0 小时后，过滤，滤液在真空度为 0.07MPa 的条件下真空浓缩至原液体积的 60%后，冷却分离，分离得到的结晶物用水再次溶解后，升温至 45℃，在不断搅拌的条件下用碳酸钙（石粉）和氢氧化钙悬浊液中和至 PH 为 6.0 左右时，过滤，洗

涤，于 50℃干燥得磷酸氢钙产品。该样品经分析，含 As0.00012%、F0.10%、P17.43%、Ca22.18%。

#### 实施例 4:

在烧杯中加入 45%的湿法磷酸 200ml，加水稀释到 250ml 后，在常温不断搅拌的条件下加入经研细至-100 目的黄磷炉渣 50 克，在自然温度和搅拌速度 500rpm 的条件下搅拌反应 1.0 小时后，过滤进行固液分离，分离得到的浸出液在 90℃、搅拌速度 400rpm 的条件下加入五硫化二磷沉淀剂 0.1 克，反应 2.0 小时后，过滤，滤液在真空度为 0.06MPa 的条件下真空浓缩至原液体积的 40%后，冷却分离，分离得到的结晶物用水再次溶解后，升温至 50℃，在不断搅拌的条件下用碳酸钙（石粉）和氢氧化钙悬浊液中和至 PH 为 6.0 左右时，过滤，于 50℃干燥得磷酸氢钙产品。该样品经分析，含 As0.0001%、F0.08%、P16.95%、Ca21.86%。