



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113996639 A

(43) 申请公布日 2022.02.01

---

(21) 申请号 202111296494.9

(22) 申请日 2021.11.03

(71) 申请人 贵州省化工研究院

地址 550002 贵阳市南明区晒田坝  
路5号

(72) 发明人 周昌平 陈文兴 代应会 熊艳林  
王瑶

(74) 专利代理机构 北京中仟知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11825

代理人 田江飞

(51) Int.Cl.

B09B 3/38 (2022.01)

B09B 3/70 (2022.01)

B09B 5/00 (2006.01)

---

权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种钡渣和磷石膏协同无害化处理方法

(57) 摘要

本发明涉及固废处理技术领域，尤其是一种钡渣和磷石膏协同无害化处理方法，经钡渣、磷石膏在特定质量比混合，且以500r/min搅拌特定时间后，陈化特定时间而完成，简化了钡渣、磷石膏协同无害化处理工艺流程，缩短了工艺，降低了无害化处理成本，使得钡离子浸出毒性<25mg/L，且pH介于6-8，降低了无害化处理后的酸碱腐蚀性。

1. 一种钡渣和磷石膏协同无害化处理方法，其特征在于，经混合-搅拌-陈化工艺完成，且所述混合是将钡渣与磷石膏混合；所述搅拌是将钡渣与磷石膏混合后搅拌均匀；所述陈化是在搅拌混合均匀后静置堆放；所述磷石膏是直接从磷化工工艺中排出的固体废弃物；且所述钡渣是直接从钡盐化工工艺中排出的固体废弃物。

2. 如权利要求1所述钡渣和磷石膏协同无害化处理方法，其特征在于，所述混合是将钡渣与磷石膏按照1:0.15-0.5质量比混合拌匀；所述搅拌是利用500r/min搅拌速度持续搅拌至少10min；所述陈化是在搅拌混合完成后静置堆放处理至少30min。

3. 如权利要求1或2所述钡渣和磷石膏协同无害化处理方法，其特征在于，所述磷石膏和/或所述钡渣中加入有改性剂，且所述改性剂加入量以磷石膏与钡渣混合后的总质量计为1-45%。

4. 如权利要求3所述钡渣和磷石膏协同无害化处理方法，其特征在于，所述改性剂，在加入到所述钡渣中时，选用的是半水磷石膏和/或无水磷石膏；所述改性剂，在加入到所述磷石膏中时，选用的是硫酸和/或硫酸盐。

5. 如权利要求4所述钡渣和磷石膏协同无害化处理方法，其特征在于，所述硫酸盐选自硫酸钠。

6. 一种磷石膏钡渣复合物，其特征在于，利用如权利要求1-5任一项所述方法制备而得；所述磷石膏钡渣复合物pH为6-8，且钡离子毒性浸出浓度<25mg/L。

7. 如权利要求6所述的磷石膏钡渣复合物在建筑材料助剂制备中的应用。

8. 如权利要求7所述的应用，其特征在于，所述的建筑材料助剂为矿化剂、胶凝材料中的一种。

## 一种钡渣和磷石膏协同无害化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固废处理技术领域,尤其是一种钡渣和磷石膏协同无害化处理方法。

### 背景技术

[0002] 磷石膏是湿法磷酸生产工艺过程中,经硫酸浸出所产生的固体废渣,主要成分为 $\text{CaSO}_4$ 。在磷石膏中,含有游离磷酸、氟化物、五氧化二磷、磷酸盐等物质,在排放堆存过程中,将会给生态环境带来极其严重的危害,因此,磷石膏的无害化处理与资源化利用得到了快速发展,使得磷石膏在建筑材料等领域得到了大范围的应用。目前,对于磷石膏无害化处理方法主要有:水洗净化,浮选净化和中和处理。水洗净化能够去除磷石膏中可溶性磷、氟等可溶性杂质成分;浮选净化能够去除磷石膏有机物;中和处理利用酸碱中和,加入碱性改性材料,与磷石膏中可溶磷、氟反应,转化成难溶的惰性物质。这些方法,均能够满足对磷石膏的无害化处理,实现磷石膏的资源化利用;可是,其也存在着诸多弊端,例如:磷石膏工业化无害化处理设备成本高,造成磷石膏工业化应用率低。

[0003] 钡渣是重晶石生产碳酸钡所排放出来的固体废弃物,含有酸溶性钡和水溶性钡成分,呈强碱性,具有毒性,属于危险固废,长期堆放,不仅占用大量土地资源,而且还会给环境带来污染。目前,钡渣无害化处理方法主要有:采用硫酸、硫酸盐或稀硝酸、稀盐酸进行无害化处理,例如:王海峰等在《硫酸钠对钡渣无害化效果研究》.广州化工.2020年第四期中公开了:采用过量硫酸钠加入,且加入一定量水后,对钡渣作用2h以后,钡渣中钡离子毒性浸出浓度得到明显降低,且钡离子去除率达到96%,能够满足GB5085.3-2007中对钡离子毒性鉴别的标准限值(<100mg/L),实现了对钡渣中钡离子的固化降低,但是钡渣量较大,使得需要大量的硫酸或硫酸盐,造成处理成本较高,使得无法实现产业化无害化处理钡渣;再例如:专利公布号为CN110883060A中公开了钡渣无害化处理方法,采用钡渣磨细后,加入浓度为12-18%的稀硝酸或盐酸反应,反应产生的气体经引入克劳斯法尾气处理装置生产硫磺,且反应产生的反应液进行过滤,滤液沉降后进入反应釜反应,澄清,分离,得到硝酸钡或氯化钡产品,实现了对钡渣中钡离子的回收利用,实现了钡渣中钡离子的资源化、高附加值利用,但是,在该法中需要引入较高成本的设备,整个工艺流程长,对钡渣处理量有限,导致大量堆存的钡渣难以得到快速的无害化处理。

[0004] 鉴于上述磷石膏、钡渣无害化处理量和利用率均较低的技术现状,研究团队结合对磷石膏特性、钡渣特性的了解与分析,利用“以废治废”的研究思路,将磷石膏、钡渣等的无害化处理工艺进行协同化:磷石膏固废与钡渣固废相互混合制备成混合渣,达到对磷石膏、钡渣无害化处理的目的,并立项“磷石膏、钡渣协同无害化处理与资源化利用”研究,且在开展立项研究之前,对磷石膏、钡渣协同无害化处理相关技术文献进行检索了解,得知:将磷石膏与钡渣协同无害化处理技术已经有所出现。

[0005] 例如:专利号为2017108893380公开了利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,采用钡渣粉碎-研磨-得50目钡渣-注水至含水量15-17%,得注水钡渣;采用磷石膏粉碎-研磨-得50目磷石膏-注水至含水量为3-4.2%,得注水磷石膏;注水钡渣与注水磷石膏按照质量比

为10:1-20搅拌混合20min,超声振动棒振动30min,再经脱水处理,得到混合渣,使得混合渣pH介于8.5-9.7,且钡离子毒性浸出浓度<2mg/L。可见,该法充分利用钡渣中水溶性和酸溶性钡离子,在磷石膏作用下,与硫酸根离子反应生成难溶性的硫酸钡,实现对钡渣、磷石膏中有害离子的固化,但是,该法需要采用研磨机、搅拌机、超声振动棒和脱水机进行处理,使得磷石膏、钡渣协同无害化处理的能耗较大,成本较高;需要注水、脱水,使得大量的水资源消耗;需要受到多台设备联合运转,达到磷石膏与钡渣的混合作用,导致磷石膏、钡渣处理量受限,极大程度限制了对钡渣、磷石膏的消纳量,造成该法难以产业化应用。

[0006] 基于该现有技术存在的技术缺陷,研究团队充分考虑磷化工生产过程的磷石膏排出特性以及钡渣排放特性,利用直接拌合-陈化工艺进行磷石膏、钡渣协同无害化处理研究,以避免磷石膏、钡渣无害化处理所受到的设备、工艺局限,导致产业化应用成本较高的技术缺陷,为磷石膏、钡渣协同无害化处理提供了新思路。

## 发明内容

[0007] 为了解决现有技术中存在的上述技术问题,本发明提供一种钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,该方法中所采用的磷石膏是直接从磷化工工艺中排出的固体废弃物;且所采用的钡渣是直接从钡盐化工工艺中排出的固体废弃物,实现了磷石膏、钡渣的直接混合无害化处理,降低了磷石膏、钡渣协同无害化处理成本,简化了无害化处理工艺流程。

[0008] 具体是通过以下技术方案得以实现的:

[0009] 本发明创造的目的之一在于提供钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,将钡渣与磷石膏按照1:0.15-0.5质量比拌匀混合,且利用500r/min搅拌速度持续搅拌至少10min后,陈化至少30min,即可。经该无害化处理方法进行处理,使得混合处理所得复合物的pH值为6-8,且钡离子毒性浸出浓度<21mg/L。降低了腐蚀性,实现了钡离子的浸出毒性无害化处理,满足了GB5085.3-2007标准规定;相比专利号为2017108893380所公开的磷石膏无害化处理钡渣的技术手段来说,避免了对磷石膏、钡渣粉碎、研磨、注水、超声、脱水处理,降低磷石膏、钡渣无害化处理成本,有助于加大对磷石膏、钡渣的无害化处理量,更加易于产业化应用。

[0010] 优选,所述磷石膏和/或所述钡渣中加入有改性剂,且所述改性剂加入量以磷石膏与钡渣混合后的总质量计为1-45%。加入到钡渣中的改性剂选用的是半水磷石膏和/或无水磷石膏;加入磷石膏中的改性剂选用的是硫酸和/或硫酸钠。

[0011] 本发明创造的目的之二在于提供上述方法处理所得的磷石膏钡渣复合物以及该磷石膏钡渣复合物在建筑材料助剂制备中的应用。

[0012] 本发明创造所述的建筑材料助剂包括但不仅限于矿化剂、胶凝材料等,其中所述矿化剂是在水泥生产过程中,必须要在水泥生料中所添加,再经煅烧制成水泥熟料;而传统的水泥制造工艺中,采用的矿化剂多为萤石和石膏组成氟硫矿化剂,由于萤石资源有限,价格高,造成水泥生产成本高;而本发明创造利用磷石膏、钡渣协同无害化处理所得产物作为水泥生产过程作矿化剂,有助于降低成本,改善水泥熟料品质,加大对磷石膏、钡渣无害化处理、资源化利用。所述胶凝材料是在生产建筑材料时,作为胶凝材料成分添加利用,例如:保温砌块生产过程中,代替水泥等胶凝材料。

[0013] 与现有技术相比,本发明创造的技术效果体现在:

[0014] 简化了磷石膏无害化处理钡渣的工艺流程,降低了磷石膏、钡渣无害化处理成本,使得直接将磷石膏、钡渣经特定质量比混合,经搅拌特定时间拌匀后,陈化一定时间,实现了钡渣、磷石膏无害化处理,使得腐蚀性(pH)降低,钡离子浸出毒性<21mg/L以下,满足了GB5085.3-2007标准规定。

## 附图说明

- [0015] 图1为本发明创造工艺流程图。
- [0016] 图2为本发明创造对钡渣改性处理的工艺流程图。
- [0017] 图3为本发明创造对磷石膏改性处理的工艺流程图。
- [0018] 图4为本发明创造研究者试验过程所得样品的检测报告。

## 具体实施方式

[0019] 下面结合具体的实施方式来对本发明的技术方案做进一步的限定,但要求保护的范围不仅局限于所作的描述。

[0020] 本发明创造采用的磷石膏是直接从磷化工工艺中排出的固体废弃物,主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,且含有:氟化物、五氧化二磷、磷酸盐、 $\text{CaSO}_4$ 、游离酸以及未被分解的磷矿;采用的钡渣是直接从钡盐化工工艺中排出的固体废弃物,通常是将重晶石经煅烧转化成BaS,然后再用水浸取还原产物,使得BaS水解分离之后所得到的残渣,主要成分含有: $\text{BaSO}_3$ 、 $\text{BaS}$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 及未完全反应的 $\text{BaSO}_4$ 成分。

[0021] 具体在某些实施例中,钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,将钡渣与磷石膏按照1:0.15-0.5质量比拌匀混合,且利用500r/min搅拌速度持续搅拌至少10min后,陈化至少30min,即可。使得磷石膏中酸根离子能够对钡渣中的钡离子进行固化,实现降低磷石膏酸性和钡渣碱性,达到降低腐蚀性(pH)和钡离子浸出毒性目的,满足GB5085.3-2007标准规定。在本实施例中,严格控制磷石膏与钡渣的质量比,搅拌速度、搅拌时间和陈化时间,充分利用搅拌过程的废渣相互之间摩擦,促进对钡离子固化和腐蚀性改善,使得经陈化30min后,pH值为6-8,且钡离子浸出毒性<21mg/L。在本发明创造中,对于搅拌时间、陈化时间越长,将会更加有利于物料混合,实现对钡渣中水溶性钡、酸溶性钡的固化,对磷石膏中酸根离子中和,降低腐蚀性和浸出毒性,但是为了均衡搅拌混合过程能耗以及腐蚀性、浸出毒性的降低,对于搅拌混合时间以及陈化时间应当控制在恰当的范围内,本研究团队在研究过程中,采用搅拌混合10min,且搅拌混合完成后陈化30min,将有助于保障无害化处理成本更低,且浸出毒性、腐蚀性均得到大幅度的降低。当然,采用搅拌30min,1h,1.5h等均可,同理,采用陈化1h,1.5h,2h等的操作也可。

[0022] 在某些实施例中,所述磷石膏和/或所述钡渣中加入有改性剂,且所述改性剂加入量以磷石膏与钡渣混合后的总质量计为1-45%。利用向磷石膏中加入改性剂(例如:硫酸、硫酸盐),使得能够向磷石膏中补充酸根离子,有助于实现对水溶性、酸溶性钡离子进行固化,降低钡离子浸出毒性,且改善磷石膏的物化性质,使得磷石膏与钡渣拌合均匀难度更低,提高对腐蚀性、浸出毒性的改善,使得处理之后的钡离子浸出毒性<11mg/L,且pH值<7.5。利用向钡渣中加入改性剂(例如:半水磷石膏、无水磷石膏),使得能够向钡渣中补充吸水剂,充分利用半水磷石膏、无水磷石膏能够吸收水分,水化形成二水磷石膏,实现晶体结

构转变,降低钡渣含水率,保障与磷石膏的物混过程更加容易,且在半水石膏、无水磷石膏加入到钡渣中后,经水化形成二水石膏过程,也能够将水溶性钡、酸溶性钡胶结在一起,实现固化。当然,对于半水磷石膏、无水磷石膏加入过程可以在钡渣与磷石膏混合后,再加入实现水化胶结过程,也能够达到固化钡离子目的,然而,对于钡渣直接从钡盐化工排出来之后,其黏度较高,造成磷石膏与钡渣搅拌混合时的难度较大,而先利用无水石膏、半水石膏等作为改性剂添加改性处理,能够使得钡渣含水率降低,达到改善黏度的作用,使得搅拌混合更加容易,能耗更低。经研究发现,对钡渣中加入改性剂处理,能够使得搅拌混合时的能耗降低约10%左右,且磷石膏与钡渣混合更加均匀,使得钡离子浸出毒性更低,达到5mg/L以下,且pH介于6-8之间。

[0023] 试验研究:研究团队在贵州宏泰化工有限公司开展如下相关研究,并将所得样品供贵州省化工研究院检验检测研究中心进行检测,具体情况如下:

[0024] 原料钡渣钡离子浸出毒性、腐蚀性检测:

[0025] (1) 检测方法

[0026] 待处理钡渣腐蚀性检测:

[0027] 腐蚀性检测参照:GB/T 15555.12-1995,以pH计检测。

[0028] 待处理钡渣钡离子浸出毒性检测:

[0029] 钡(mg/L)浸出毒性检测参照:GB5085.3-2007。

[0030] 水分含量检测参照:HJ/T 299-2007。

[0031] (2) 检测结论

[0032] 对待处理钡渣按照上述检测方法进行检测,结果如下表1所示:

[0033] 表1

检测指标	腐蚀性	钡(mg/L)	水分(%)
钡渣	11.63	1843.6	26.1

[0035] 磷石膏成分检测:

[0036] (1) 检测方法

[0037] 五氧化二磷、总氟检测参照:C/T 2073-2011;二水硫酸钙检测参照:GB/T 23456-2018;三氧化硫、二氧化硅检测参照:GB/T5484-2012;

[0038] (2) 检测结论

[0039] 对采样磷石膏按照上述方法进行成分分析,结果如下表2所示:

[0040] 表2

检测指标	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	总氟(%)	二水硫酸钙(%)	S0 <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
磷石膏	2.58	0.33	81.56	44.21	1.25

[0042] 试验1:无害化处理工艺研究

[0043] 在现有磷石膏、钡渣协同无害化处理技术上,研究团队根据立项设计的“以废治废”研究思路,简化现有钡渣与磷石膏无害化处理工艺流程,如图1所示,将直接从钡盐化工工艺中排出来的固体废弃物与直接从磷化工工艺中排出来的固体废弃物按照等质量比混合拌匀(500r/min搅拌时间10min),陈化30min,对拌匀之后的混合物与陈化后的混合物按照GB5085.3-2007标准检测钡离子浸出毒性和检测腐蚀性(pH),其结果如下表3所示:

[0044] 表3

[0045]

	陈化前	陈化后
钡离子浸出毒性 (mg/L)	85.23±2.16	24.48±8.32
腐蚀性 (pH)	8.6±0.3	5.1±0.1

[0046] 综上可知,将钡渣与磷石膏协同无害化处理时,将钡渣与磷石膏混合拌匀,再经陈化,实现钡离子浸出毒性、腐蚀性降低目的的操作方案是可行的,使得钡渣与磷石膏混合之后的钡离子浸出毒性<100mg/L,满足GB5085.3-2007标准规定。该方案相对现有技术(2017108893380)来说,其工艺流程更加简化,且无需制备成注水磷石膏和注水钡渣,降低水资源消耗,更无需脱水操作步骤,避免采用脱水机脱水,降低了能耗,降低了磷石膏、钡渣协同无害化处理成本;相较于现有技术来说,其更加容易实现产业化应用。且经工程造价核算钡渣与磷石膏协同无害化处理成本,可得知:本发明创造相对现有技术(2017108893380)来说,能够降低至少约30%的经济成本,却能够保障无害化处理之后的腐蚀性降低效果更加,且钡离子浸出毒性满足GB5085.3-2007标准规定,对于磷化工、钡盐化工企业来说,有着显著的经济效益。

[0047] 试验2:磷石膏加入钡渣量试验研究

[0048] 实施例1

[0049] 如图1所示,钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,将从钡盐化工工艺中排出来的固体废弃物与从磷化工工艺中排出来的固体废弃物按照1:0.15质量比混合拌匀,且利用500r/min搅拌速度持续搅拌10min后,陈化30min。

[0050] 检测得知:无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性≤20.8mg/L,pH为7.8。可见,经过无害化处理之后,其钡离子浸出毒性能够满足《GB5085.3-2007》的要求,且pH倾向于中性,酸性腐蚀、碱性腐蚀的改善效果均较优。

[0051] 实施例2

[0052] 如图1所示,钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,将从钡盐化工工艺中排出来的固体废弃物与从磷化工工艺中排出来的固体废弃物按照1:0.5质量比混合拌匀,且利用500r/min搅拌速度持续搅拌10min后,陈化30min。

[0053] 检测得知:无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性≤20.8mg/L,pH为6.7。可见,经过无害化处理之后,其钡离子浸出毒性能够满足《GB5085.3-2007》的要求,且pH倾向于中性,酸性腐蚀、碱性腐蚀的改善效果均较优。

[0054] 实施例3

[0055] 如图1所示,钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,将从钡盐化工工艺中排出来的固体废弃物与从磷化工工艺中排出来的固体废弃物按照1:0.25质量比混合拌匀,且利用500r/min搅拌速度持续搅拌10min后,陈化30min。

[0056] 检测得知:无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性≤20.7mg/L,pH为7.3。可见,经过无害化处理之后,其钡离子浸出毒性能够满足《GB5085.3-2007》的要求,且pH倾向于中性,酸性腐蚀、碱性腐蚀的改善效果均较优。

[0057] 实施例4

[0058] 如图1所示,钡渣和磷石膏协同无害化处理方法,将从钡盐化工工艺中排出来的固体废弃物与从磷化工工艺中排出来的固体废弃物按照1:0.05质量比混合拌匀,且利用500r/min搅拌速度持续搅拌10min后,陈化30min。

[0059] 检测得知:无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 21.2\text{mg/L}$ , pH为9.8。可见,经过无害化处理之后,其钡离子浸出毒性能够满足《GB5085.3-2007》的要求,但腐蚀性的改善效果不理想。

[0060] 试验3:无害化改性处理工艺研究

[0061] 本研究团队在研究过程中,经过对现有技术的工艺进行改进,简化了磷石膏、钡渣协同无害化处理工艺,降低能耗,降低成本,保障能够实现产业化推广应用的基础上,本研究团队还重点考虑了如何对无害化工艺进行改进,能够实现腐蚀性降低的同时,能够更大程度的降低钡离子浸出毒性,如图2和/或图3所示,本研究团队采用了对混合前钡渣中添加改性剂和/或在混合前磷石膏中添加改性剂的研究方法,在对磷石膏改性时,采用硫酸钠加入,在对钡渣改性时,采用半水磷石膏、无水磷石膏添加,具体试验研究过程是在实施例2基础上按照如下实施例操作的。

[0062] 实施例5

[0063] 如图2所示,称取钡渣5.00kg,磷石膏2.50kg,半水石膏2.25kg,将半水石膏加入到钡渣中拌合均匀,随后,将磷石膏加入拌合均匀,以500r/min搅拌速度搅拌10min后,陈化30min,测得无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 3.0\text{mg/L}$ , pH为7.4。

[0064] 实施例6

[0065] 如图2所示,称取钡渣5.00kg,磷石膏2.50kg,无水石膏0.75kg,将无水石膏加入到钡渣中拌合均匀,随后,将磷石膏加入拌合均匀,以500r/min搅拌速度搅拌10min后,陈化30min,测得无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 2.2\text{mg/L}$ , pH为7.1。

[0066] 实施例7

[0067] 如图2所示,称取钡渣5.00kg,磷石膏2.50kg,无水石膏0.75kg,半水石膏0.75kg,将半水石膏和无水石膏加入到钡渣中拌合均匀,随后,将磷石膏加入拌合均匀,以500r/min搅拌速度搅拌10min后,陈化30min,测得无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 2.4\text{mg/L}$ , pH为6.8。

[0068] 实施例8

[0069] 如图3所示,称取钡渣5.00kg,磷石膏2.50kg,硫酸钠0.075kg,将硫酸钠加入到磷石膏中拌合均匀,随后,将钡渣加入拌合均匀,以500r/min搅拌速度搅拌10min后,陈化30min,测得无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 10.4\text{mg/L}$ , pH为6.5。

[0070] 实施例9

[0071] 如图3所示,称取钡渣5.00kg,磷石膏2.50kg,硫酸钠0.35kg,将硫酸钠加入到磷石膏中拌合均匀,随后,将钡渣加入拌合均匀,以500r/min搅拌速度搅拌10min后,陈化30min,测得无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 10.8\text{mg/L}$ , pH为6.1。

[0072] 实施例10

[0073] 如图2和图3所示,称取钡渣,向钡渣中加入质量百分比计为10%的半水石膏拌合均匀,得改性钡渣;称取磷石膏,向磷石膏中加入质量百分比计为1%的硫酸拌合均匀,得改性磷石膏;将改性钡渣与改性磷石膏混合,以500r/min搅拌速度搅拌10min后,陈化30min,测得无害化处理所得的混合渣钡离子浸出毒性 $\leq 1.6\text{mg/L}$ , pH为7.2。

[0074] 本发明创造从以下两个角度充分考虑“以废治废”构思:

[0075] ①考虑到钡渣所体现的碱性较强,通常pH值达到11以上,且水溶性和酸溶性钡含

量达到900mg/L以上,使得其成为危险废物,需要对其进行无害化处理,以降低pH值,达到降低碱腐蚀性目的,且降低水溶性和酸溶性钡浸出量,使得满足《GB5085.3-2007》标准规定,满足环保排放要求。

[0076] ②考虑到磷石膏所体现出来的酸性较强,通常pH值维持在3.2-4之间,且含有大量水溶性磷、硫成分,通常水溶性磷成分达到200mg/L,水溶性硫成分达到550mg/L以上,使得其排放环境,极易造成环境污染,因此在排放时,也需要对其进行无害化处理,以提高pH值,达到降低酸腐蚀性的目的。

[0077] 基于上述两点考虑,故而通过直接将钡渣、磷石膏经过合理的质量比控制,恰当的搅拌混合、陈化处理工艺,以达到对钡渣、磷石膏协同无害化处理目的,同时在保障对钡渣、磷石膏协同无害化处理效果的基础上,降低钡渣、磷石膏协同无害化处理成本。虽然,现有技术中存在钡渣、磷石膏协同无害化处理工艺,可是,现有技术中无害化处理之后的混合渣的碱腐蚀性依然较强,pH>8.5,导致对磷石膏、钡渣无害化处理效果依然不理想,而且处理能耗较高,工艺复杂,设备较多,导致处理成本较高,难以实现产业化。

[0078] 本发明创造经过磷石膏、钡渣协同无害化处理能够得到磷石膏钡渣复合物,无害化处理方法是:直接经混合-搅拌-陈化工艺完成,且所述混合是将钡渣与磷石膏混合;所述搅拌是将钡渣与磷石膏混合后搅拌均匀;所述陈化是在搅拌混合均匀后静置堆放;所述磷石膏是直接从磷化工工艺中排出的固体废弃物;且所述钡渣是直接从钡盐化工工艺中排出的固体废弃物;其工艺流程短,操作简单,所需设备较少,设备运行能耗低,使得磷石膏、钡渣协同无害化处理成本低,易于产业化推广。所得磷石膏钡渣复合物经浸出毒性分析得知,钡离子浸出<25mg/L,且pH为6-8,酸碱腐蚀性得到降低。该磷石膏钡渣复合物适用于水泥生产工艺中作矿化剂,能够完全替代传统水泥生产中所用的由萤石和石膏混合而成的氟硫矿化剂,降低水泥生产成本,且将有助于改善水泥熟料的物理化学性能,提高水泥熟料质量。除此之外,还能够适应于替代胶凝材料制备保温砌块等材料,尤其是将钡渣采用改性剂改性之后再与磷石膏协同无害化处理所得的复合物,其胶凝性能更优,能够替代保温砌块生产过程所需要的水泥等胶凝材料,降低生产成本。

[0079] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。且本发明创造上述未尽事宜,本领域技术人员可以根据其所掌握的公知常识、常规技术手段以及现有技术中所公开的技术方案加以实施。

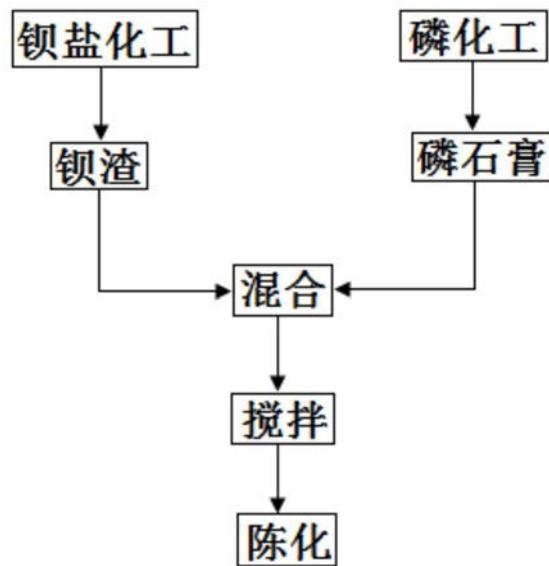


图1

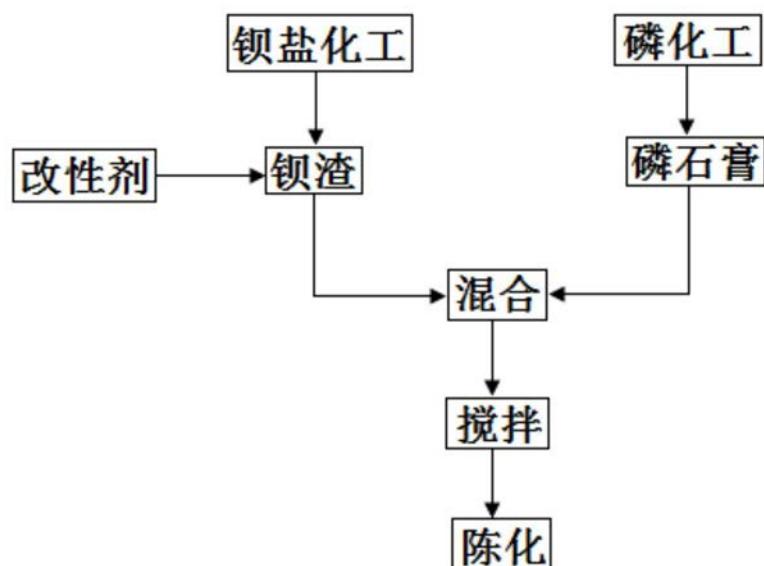


图2

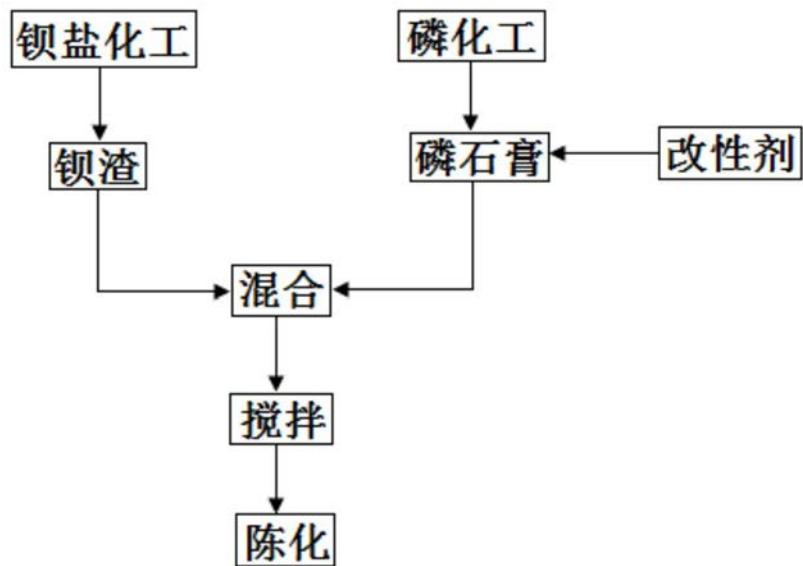


图3

# 检 测 报 告

【黔】科检 第 (2021) 0004 号

项目名称: 钡渣  
委托单位: 贵州宏泰化工有限公司  
检测类别: 委托检测  
报告日期: 2021 年 8 月 27 号

贵州省化工研究院检验检测研  
骑缝专用

贵州省化工研究院检验检测研究中心



贵州省化工研究院检验检测研究中心 检测报告		页号 编号	第1页 共3页 【黔】科检 第(2021)0004号
样品名称	钡渣样品	数量	11袋
型号/规范	袋装	样品类别	固废
样品信息及检测指标			
实验室编号		检测指标	
钡渣原样		水分、钡、腐蚀性	
5%处理样品			
15%处理样品			
25%处理样品			
50%处理样品			
混合处理样品 1			
混合处理样品 2			
混合处理样品 3			
混合处理样品 4			
混合处理样品 5			
混合处理样品 6			
样品描述	黑褐色湿润固体颗粒物，所有样品用均用自封袋盛装		
检测日期	2021年8月9日-2021年8月26日		
检测地点	贵阳市南明区晒田坝路5号贵州省化工研究院检验检测研究中心		
备注	本报告仅作为科研、教学或内部质量控制参考用; 实验室编号： 1 钡渣原样：直接从钡盐化工工艺中排出的固体废弃物； 2 5%处理样品：钡渣中加 5%磷石膏； 3 15%处理样品：钡渣中加入 15%磷石膏； 4 25%处理样品：钡渣中加入 25%磷石膏； 5 50%处理样品：钡渣中加入 50%磷石膏； 6 混合处理样品 1：钡渣+50%磷石膏+45%半水石膏； 7 混合处理样品 2：钡渣+50%磷石膏+15%无水石膏； 8 混合处理样品 3：钡渣+50%磷石膏+15%半水石膏+15%无水石膏； 9 混合处理样品 4：钡渣+50%磷石膏+1.5%硫酸钠； 10 混合处理样品 5：钡渣+50%磷石膏+7%硫酸钠； 11 混合处理样品 6：（钡渣+10%半水石膏）+（磷石膏+1%硫酸钠）。		

内页  
立手

贵州省化工研究院检验检测研究中心 检测报告		页号 编号	第 2 页 共 3 页 【黔】科检 第 (2021) 0004 号	
类别	检测项目	检测方法	检测仪器	检出限
固体废物	腐蚀性	固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法 GB/T 15555.12-1995	PHS-3E pH 计	—
	浸出毒性	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB 5085.3-2007	A3AFG-13 原子吸收分光光度计	0.1 mg/L
	水分	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸 法 HJ/T 299-2007	101-AB 电热鼓风干燥箱	—

贵州省化工研究院检验检测研究中心

## 检测报告

页号	第 3 页 共 3 页
编号	【黔】科检 第 (2021) 0004 号

实验室编号	检测结果		
	水分 (%)	钡含量 (mg/L)	腐蚀性 (以 pH 计)
钡渣原样	26.1	1843.6	11.63
5%处理样品	26.0	21.2	9.80
15%处理样品	24.8	20.8	7.80
25%处理样品	25.3	20.7	7.30
50%处理样品	24.8	20.8	6.70
混合处理样品 1	25.4	3.0	7.40
混合处理样品 2	24.7	2.2	7.10
混合处理样品 3	24.5	2.4	6.80
混合处理样品 4	25.4	10.4	6.50
混合处理样品 5	25.6	10.8	6.10
混合处理样品 6	24.9	1.6	7.20

以下空白

The following is blank

结果仅对来样负责

The test report is only responsible for the tested samples.

主检: 代应会

审核: 之强

批准: 陈国华



图4