



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414319 B

(45)授权公告日 2019.06.07

(21)申请号 201580030796.8

的德意志联邦共和国

(22)申请日 2015.06.11

(72)发明人 J·斯特曼 C·亚当 L·赫尔曼

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106414319 A

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(43)申请公布日 2017.02.15

代理人 谭冀

(30)优先权数据
102014108199.4 2014.06.11 DE

(51)Int.Cl.
C01B 25/26(2006.01)
C05B 1/04(2006.01)
C05B 13/00(2006.01)
C05B 13/04(2006.01)
C05B 7/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/063062 2015.06.11

(56)对比文件
GB 513744 A,1939.10.20,说明书第1页第35-92行.
GB 473520 A,1937.01.22,全文.
US 3713803 A,1973.01.30,全文.

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/189333 EN 2015.12.17

(73)专利权人 奥图泰(芬兰)公司
地址 芬兰埃斯波
专利权人 由联邦材料研究和检测机构主席所代表的经济与能源部长所代表

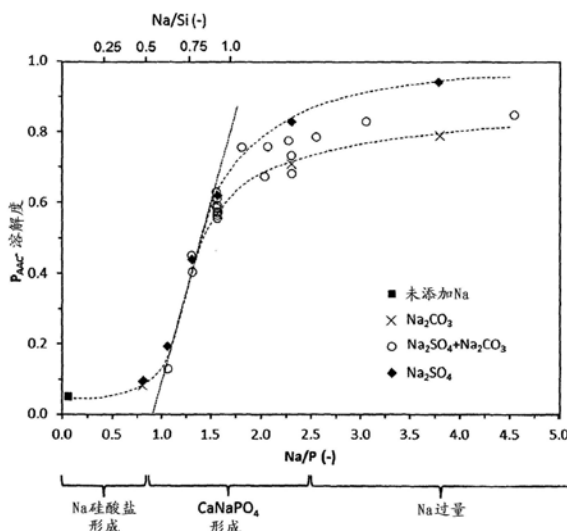
审查员 顾明杰
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

通过煅烧二次磷酸盐来源与钠含硫化物制备枸溶性磷酸盐

(57)摘要

提出了煅烧方法,其包含:提供包含白磷钙石Ca₉(Mg,Fe²⁺)[PO₃(OH)|(PO₄)₆]、和/或磷酸铁FePO₄、和/或磷酸铝AlPO₄和/或氟磷灰石Ca₅(PO₄)₃F的原材料;提供碱性含硫化物作为添加剂;和煅烧原材料与添加剂的混合物以获得包含枸溶性磷酸盐化合物的产品。此外,描述了由含P原材料获得的枸溶性磷酸盐化合物,使用所述产品和使用枸溶性磷酸盐化合物例如作为肥料的方法,以及用于获得肥料的方法。



1. 一种用于煅烧污水污泥灰的方法,其包含:
 - 提供包含白磷钙石 $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH}) | (\text{PO}_4)_6]$ 、和/或磷酸铁 FePO_4 、和/或磷酸铝 AlPO_4 的污水污泥灰;
 - 提供碱性含硫化合物作为添加剂,其中所述碱性含硫化合物选自钠-含硫化合物;
 - 提供碳质还原剂作为第二添加剂;
 - 煅烧污水污泥灰与包含碱性含硫化合物的还原活化的添加剂的混合物;
 - 获得产品,其中所述产品包含枸溶性磷酸盐化合物,其中所述枸溶性磷酸盐化合物包含 CaNaPO_4 , CaNaPO_4 是所述产品的主磷酸盐相,其中使提供碱性含硫化合物适合于在混合物中获得1.1-1.8的Na:P摩尔比,以及0.2-0.8的Na:Si摩尔比,所述方法进一步包含:
 - 在煅烧过程中和/或在冷却过程中相对于氧浓度对气氛进行控制,其中在产品中硫的含量对应于在混合物中硫的含量。
2. 根据权利要求1的方法,其中使提供碱性含硫化合物适合于在混合物中获得1.3-1.6的Na:P摩尔比。
3. 根据权利要求1的方法,其中使提供碱性含硫化合物适合于在混合物中获得0.3-0.5的Na:Si摩尔比。
4. 根据权利要求1的方法,其中煅烧在800-1100°C的温度下的还原条件下进行。
5. 根据权利要求1的方法,其中煅烧在850-1000°C的温度下的还原条件下进行。
6. 根据权利要求1的方法,其中第一碱性含硫化合物至少部分地被包含另一种碱金属的第二碱性含硫化合物代替,和/或至少部分地被碱金属碳酸盐代替,和/或至少部分地被碱金属氢氧化物代替。
7. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述碳质还原剂包含选自干燥的污水污泥的含磷材料,其中一部分的所述碳质还原剂包含含磷材料并且是占优势的质量部分。
8. 根据权利要求7的方法,其中污水污泥灰完全被干燥的污水污泥代替。
9. 根据权利要求1的方法,其中至少部分地通过与氧化气氛接触温和地氧化所述产品使硫的含量为水可溶的。
10. 根据权利要求1的方法,其中至少部分地通过与氧化气氛接触温和地氧化所述产品使硫的含量为水可溶的,所述氧化气氛是在300-700°C的降低温度下的空气。
11. 根据权利要求1的方法,其中至少部分地通过与氧化气氛接触温和地氧化所述产品使硫的含量为水可溶的,所述氧化气氛是在400-550°C的降低温度下的空气。
12. 根据权利要求1-6和8-11任一项的方法,其进一步包含:
 - 通过还原的重金属物质的气化和升华来去除在污水污泥灰中含有的重金属,其包含Pb、Cd和Hg。
13. 根据权利要求12的方法,其中通过以下来实现重金属物质的还原:
 - 添加10-20%的含磷碳质还原剂并且由此去除30-50%的Pb、Cd及Hg含量;或
 - 添加25-75%的含磷碳质还原剂并且由此去除40-70%的Pb、Cd及Hg含量。
14. 根据权利要求1-6、8-11和13任一项的方法,其中所述碱性含硫化合物选自:
 - 从人造纤维制备、浆料制造、纸张制造选择的工业工艺的副产物;
 - 生物质、污泥、垃圾衍生燃料和废物焚烧;

-处理气体、废水、电池用酸的产物,或选自人造纤维制备,其中处理气体包含与污水污泥、生物质、垃圾衍生燃料和/或废物焚烧炉的污染控制系统相关的脱硫。

15. 根据权利要求1-14任一项的方法的用途,其用于制备含磷酸盐的肥料和/或用于污水污泥利用。

16. 用于通过施加根据权利要求1-14任一项的煅烧方法由污水污泥灰获得含磷酸盐的肥料的方法。

17. 用于获得由污水污泥灰获得的枸溶性磷酸盐化合物的方法,所述污水污泥灰包含选自白磷钙石 $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH}) | (\text{PO}_4)_6]$ 、和/或磷酸铁 FePO_4 、和/或磷酸铝 AlPO_4 的P相,所述方法包含工艺:

-确定在污水污泥灰中的Na/Si摩尔比和Na/P摩尔比;

-基于所确定的摩尔比确定钠-含硫化合物的数量;

-在还原条件下将污水污泥灰与确定数量的钠-含硫化合物一起煅烧以获得枸溶性磷酸盐化合物,

其中确定数量包含:

-确定通过煅烧污水污泥灰而通过P相的转化来获得枸溶性磷酸盐化合物 CaNaPO_4 所需要的钠数量;并且

-计算对应于所确定的钠数量的钠-含硫化合物的量,其中所述钠-含硫化合物选自 Na_2S 、 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 或其混合物,

其中根据下式确定添加至污水污泥灰的钠数量

$$n_{\text{Me}} = x \cdot n_{\text{P}+\text{Y}} \cdot n_{\text{Si}}$$

其中 n_{Me} 为以摩尔表示的钠的量, n_{P} 为以摩尔表示的污水污泥灰中磷的量, n_{Si} 为以摩尔表示的污水污泥灰中氧化硅的量,然而x和y是表示在煅烧过程中碱金属消耗反应中碱金属的消耗的系数,

其中x选自0.8-1.8;并且y选自0.25-0.6,

并且其中柠檬酸盐溶解度采用含水柠檬酸铵测定并且包含35-100%的总P含量;

所述工艺进一步包含:

-在煅烧过程中和/或在冷却过程中相对于氧浓度对气氛进行控制。

18. 根据权利要求17的方法,其中x选自1.0-1.7。

19. 根据权利要求17的方法,其中x选自1.2-1.6。

20. 根据权利要求17的方法,其中x选自1.5-1.8。

21. 根据权利要求17的方法,其中y选自0.3-0.5。

22. 根据权利要求17的方法,其中y选自0.4-0.45。

23. 根据权利要求17的方法,其中柠檬酸盐溶解度采用含水柠檬酸铵测定并且包含40-95%的总P含量。

24. 根据权利要求17的方法,其中柠檬酸盐溶解度采用含水柠檬酸铵测定并且包含70-90%的总P含量。

25. 根据权利要求17的方法,其中使所述控制适合于:

防止硫铁矿型铁硫化合物 Fe_7S_8 的积累;

防止所述硫铁矿型铁硫化合物 Fe_7S_8 的完全燃烧;和/或

获得具有硫酸钠作为主相的水可溶的含硫化合物。

26. 根据权利要求17-25任一项的方法所获得的枸溶性磷酸盐化合物的用途,其用于磷酸盐回收和/或用于制备含磷肥料。

通过煅烧二次磷酸盐来源与钠含硫化物制备枸溶性磷酸盐

[0001] 本发明涉及肥料及肥料制备。特别地，本发明涉及磷回收以及由二次原材料，尤其由污水污泥制备的磷肥料，并且因此涉及废物处理。

[0002] 污水污泥处理和处置的已知方法包括焚烧和/或燃烧。因为产生的灰包含用于磷回收的主要废物流，所以重金属消除是重要的任务。

[0003] 例如在W02013/190116中描述用于从这样的灰去除重金属的两步工艺。在抽出燃烧气体的第一反应器内将灰加热至700°C和1100°C之间的温度。随后将起始材料转移至添加碱金属和碱土金属的氯化物的第二反应器。虽然有效地去除所形成的重金属氯化物，但是产生的磷酸盐化合物的柠檬酸盐溶解度被限制为约30-40%。

[0004] 根据报道的两步工艺的改进，将碱性碳酸盐或氢氧化物或者碱土碳酸盐或氢氧化物（例如碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾和氢氧化钾）优选苏打灰（ Na_2CO_3 ）添加至第二反应器中。此外，添加碳质还原剂来调节还原气氛以便去除挥发性二价重金属。虽然重金属去除不太有效，但是实现磷酸盐化合物的高柠檬酸盐溶解度（70-100%）。然而，提到的添加剂不利地共享低效率和高 CO_2 足迹（footprint）。

[0005] GB 473520描述针对通过加热磷酸岩、碱金属硫酸盐（芒硝或硫酸钾）和碳质还原剂的混合物制备改进的碱土碱性肥料的工艺。该工艺限制于磷酸岩。另外，芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）将大量的水引入至热工艺并且因此需要相当更多能量导致相似的环境足迹。此外，芒硝没有碳酸钠有效率。可想得到的替代物“干燥的”硫酸钾（ K_2SO_4 ）比苏打灰甚至更缺少反应性并且更贵。

[0006] 考虑到以上，根据权利要求1提出煅烧方法，根据权利要求23提出该方法的用途，根据权利要求24提出含磷酸盐肥料，根据权利要求25提出枸溶性磷酸盐化合物，根据权利要求31和32提出枸溶性磷酸盐化合物的用途，并且根据权利要求34提出用于获得肥料的方法。

[0007] 根据一个实施方案提出煅烧方法，其包含：

[0008] -提供包含白磷钙石 $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH}) | (\text{PO}_4)_6]$ 、和/或磷酸铁 FePO_4 、和/或磷酸铝 AlPO_4 和/或氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的原材料；

[0009] -提供碱性含硫化物作为添加剂；

[0010] -煅烧原材料与添加剂的混合物以获得包含枸溶性磷酸盐化合物的产品。

[0011] 有利地，此方法允许将原材料转化成与白磷钙石、磷酸铁、磷酸铝和氟磷灰石相比容易释放磷酸盐的产品。特别地，通过施加提出的方法使所指出的原材料的磷酸盐为生物可用的。例如通过制备肥料能够在农业中使用所述产品用于改进土壤肥力。有利地，此方法与其他的不同，不需要第二反应器。

[0012] 根据提出的方法的实施方案，枸溶性磷酸盐化合物包含 CaNaPO_4 。

[0013] 有利地， CaNaPO_4 充分地可溶于包含柠檬酸盐的水溶液中，其表明磷的植物可用性。

[0014] 根据提出的方法的实施方案，煅烧在800-1100°C、优选地850-1000°C的温度下在还原条件下进行。

[0015] 有利地,存在能够在所提出的温度下程式化地操作的工业设备,例如热反应器或炉。

[0016] 根据一个实施方案,CaNaPO₄是产品中的主磷酸盐相。

[0017] 有利地,这样能够使在原材料中固定的主要量的磷运动,即转化成容易释放磷酸盐的化合物。在CaNaPO₄中的磷对植物是生物可用的。

[0018] 根据提出的方法的实施方案,碱性含硫化合物选自钠含硫化合物和/或钾含硫化合物。能够混合不同的碱性含硫化合物。

[0019] 有利地,钠含硫化合物的硫部分和钾含硫化合物的钾-含硫部分作为有价值的大量营养物保持在煅烧产物中。

[0020] 根据提出的方法的实施方案,碱性含硫化合物的量与原材料中磷的含量和硅的含量有关。特别地,钠含硫化合物与在原材料中磷的含量和硅的含量有关。下面给出进一步的细节。

[0021] 有利地,其允许考虑将被硅酸盐截留的离子的量并且因此不会有助于化学反应。特别地,这样的离子可以较少有助于所需要的化学反应,例如存在于原材料中的含磷矿物的转化。

[0022] 根据提出的方法的实施方案,其使提供碱性含硫化合物适合以便在混合物中获得在从1.0至1.8或1.1-1.8的范围内、优选地在从1.2至1.6或1.3-1.6的范围内的钠/磷摩尔比即Na:P,和0.2-0.8、优选地0.3-0.5的钠/硅摩尔比即Na:Si。这样的摩尔比有利地对应应在混合物中10重量%至40重量%的混合物的碱性含硫化合物的量,优选地对应20重量%至36重量%的混合物的量。

[0023] 有利地,这样的摩尔比和/或量提供充分的钠化合物以获得富含CaNaPO₄的产品。

[0024] 根据提出的方法的实施方案,第一碱性含硫化合物至少部分地被包含另一种碱金属的第二碱性含硫化合物代替。碱性含硫化合物能够至少部分被碱金属碳酸盐、和/或碱金属氢氧化物代替。因此,钠含硫化合物至少部分地被包含钾的含硫化合物、碱金属碳酸盐、和/或碱金属氢氧化物代替。

[0025] 有利地,这样的含硫化合物是以低成本或负成本而可商购的。

[0026] 根据一个实施方案,提出的煅烧方法进一步包含提供碳质还原剂作为添加剂。

[0027] 有利地,能够降低碱性含硫化合物的活化温度至经济上可行的范围。

[0028] 根据上面的此实施方案的改进,所述碳质还原剂包含选自污水污泥或生物质的含磷材料。

[0029] 有利地,污水污泥和生物质含有磷。因此它们作为添加剂的存在允许通过灰使产物的稀释最小化。因此,能够增加工艺的效率。

[0030] 根据一个实施方案,一部分碳质还原剂包含含磷材料并且是在煅烧方法中使用的全部部分的主要质量部分。特别地,含有磷的碳质还原剂与原材料相比并且与碱性含硫添加剂相比包含更大质量。

[0031] 有利地,获得了磷的高再循环比率和污水污泥的有效利用。

[0032] 根据该方法的进一步改进,含有白磷钙石(Ca₉(Mg,Fe²⁺)[PO₃(OH)|(PO₄)₆])、和/或磷酸铁(FePO₄)、和/或磷酸铝(AlPO₄)、和/或氟磷灰石(Ca₅(PO₄)₃F)的原材料包含污水污泥灰。这样的灰能够完全被包含含磷材料的碳质还原剂代替。有利地,在煅烧工艺自身过程

中,特别地在初始时期过程中,制备原材料。因此,根据此实施方案,原材料包含碳质还原剂,其中所述碳质还原剂包括含磷材料。

[0033] 有利地,改进了该方法的能量效率。

[0034] 根据一个实施方案,提出的煅烧方法进一步包含在原材料加工过程中,尤其是在煅烧过程中和/或在冷却过程中在煅烧过程中或之后,控制相对于氧浓度的气氛。所述控制允许防止硫的损失和重金属的去除。作为控制的结果,在焚烧过程中产品中硫的含量基本上对应于混合物中硫的含量。

[0035] 有利地,对于废气脱硫,发生最小的成本或没有发生成本。

[0036] 根据一个实施方案,至少部分地通过与氧化气氛接触温和地氧化产品使硫含量为水可溶的。通过在300°C-700°C的降低温度下,优选地在400°C-550°C的温度下注入空气可以产生这样的气氛。

[0037] 有利地,硫渗透混合物并且均匀地分布,从而允许有效的转化。

[0038] 根据一个实施方案,在800-1100°C、优选地850-1000°C的温度下进行煅烧。

[0039] 有利地,其允许采用已经可用的设备的有效工艺操作。

[0040] 根据提出的方法的实施方案,原材料为选自污水污泥灰或生物质灰的灰。

[0041] 需要安全地处置这样的灰。描述的工艺因此允许由废水和生物质使磷再循环。

[0042] 根据提出的方法的实施方案,其进一步包含通过还原的重金属物质的气化和升华来去除在原材料中含有的重金属并且通过随后在热的气体过滤器中气相的冷凝和保留将它们从产物中分离。

[0043] 有利地,因此能够使有毒金属的释放最小化。

[0044] 根据提出的实施方案,实现重金属特别地Hg、Pb和Cd的去除。特别地,通过维持还原气氛能够去除在提出物中30-90%的Hg、Pb和Cd的含量。更具体地,通过添加10-20%的含磷碳质还原剂实现重金属的还原。由此去除30-50%的Pb、Cd和Hg含量。

[0045] 有利地,使还原气氛适应于重金属去除需要的量级。通过较高比率的含磷碳质还原剂比实现较高的去除率。有利地,通过添加10-20重量%的含磷碳质还原剂维持还原气氛。在此情况下,实现30-50%的Pb、Cd和Hg的去除。

[0046] 在需要较高的重金属去除的情况下,通过维持上面限定的Na:P比能够添加25-75重量%的较高的或者甚至非常高的比率的含磷碳质还原剂。在此情况下能够去除40-70%的所述重金属。如果需要非常高的重金属去除,通过维持上面限定的Na:P比由含磷碳质还原剂完全代替污水污泥灰。在此情况下能够从产物去除50-90%的重金属。有利地,能够有效地从原材料去除与生态毒性最相关的重金属Cd、Hg和Pb。

[0047] 根据提出的方法的实施方案,碱性含硫化合物选自从人造纤维制备、浆料制造、纸张制造选择的工业工艺的副产物。此外,通过生物质或污泥或垃圾衍生燃料或废物的焚烧获得的灰能够用作碱性含硫化合物。

[0048] 通过所指出的副产物的焚烧制备灰。需要处置这样的灰。有利地,通过利用甚至能够使它们再循环。典型地,这样的副产物和/或灰含有已知量的碱性含硫化合物。进一步,这些副产物和/或灰可以是以负成本可得的。

[0049] 根据一个实施方案,所述碱性含硫的化合物选自人造纤维制备。

[0050] 有利地,这样的产物是以负成本可得的。

[0051] 根据一个实施方案,处理气体,即气体的处理包含焚烧炉,特别地适用于污水污泥、生物质、垃圾衍生燃料和/或废物的焚烧的焚烧炉的污染控制系统中的脱硫步骤。

[0052] 有利地,能够设计使成本最小化的工艺循环。特别地,如果提出的方法与所指出的焚烧并行运行,则能够使存储容量最小化。

[0053] 根据一个实施方案,使用上面描述的方法来获得含磷酸盐的肥料和/或用于污水污泥利用,即再循环。

[0054] 有利地,通过将磷转化成为有效的磷肥料能够安全地由主二次来源回收磷。与此同时通过采用环境无害的手段再循环能够利用污水污泥和/或污水污泥灰。

[0055] 根据一个实施方案,提出通过施加根据上面和下面描述的工艺的煅烧方法由污水污泥灰获得的含磷酸盐的肥料。

[0056] 益处对应于已经提到的益处。

[0057] 根据一个实施方案,提出从包含P相的含P原材料(例如白磷钙石 $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH}) | (\text{PO}_4)_6]$ 、磷酸铁 FePO_4 、磷酸铝 AlPO_4 和氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)获得的枸溶性磷酸盐化合物。用来获得包含枸溶性磷酸盐的磷酸盐化合物的工艺包括以下工艺步骤:

[0058] -确定在原材料中的Na/Si摩尔比和Na/P摩尔比;

[0059] -基于所确定的摩尔比确定钠含硫化合物的数量;

[0060] -在还原条件下将原材料与确定数量的钠含硫化合物一起煅烧以获得枸溶性磷酸盐化合物。

[0061] 所述工艺允许从富含以下任一项的污水污泥的P回收:白磷钙石、 FePO_4 和/或 AlPO_4 。已经提到并且下面进一步标出益处。

[0062] 根据一个实施方案,确定用于获得所述化合物的数量包含:

[0063] -确定对于通过煅烧含P原材料来获得枸溶性磷酸盐 CaNaPO_4 所需要的钠数量,其中通过转化P相例如白磷钙石、磷酸铁、磷酸铝和/或氟磷灰石来制备 CaNaPO_4 ;并且

[0064] -煅烧对应于确定的钠数量的一定量的钠含硫化合物,其中所述钠含硫化合物选自 Na_2S 、 Na_2SO_3 和/或 Na_2SO_4 。

[0065] 有利地,可能的反应物的整个知识允许设计用于磷转化(例如由所指出的矿物转化为可提取的和/或生物可用的磷酸盐)的优化的反应条件。

[0066] 根据所述实施方案,在煅烧工艺中使用的以获得 CaNaPO_4 的钠数量根据下式确定:

$$[0067] \quad n_{\text{Me}} = x \cdot n_{\text{P}} + y \cdot n_{\text{Si}}$$

[0068] 其中 n_{Me} 为以摩尔表示的钠的量, n_{P} 为以摩尔表示的原材料中磷的量, n_{Si} 为以摩尔表示的原材料中氧化硅的量,然而 x 和 y 是表示在煅烧过程中碱金属消耗反应中碱金属的消耗的系数。

[0069] 有利地,通过施加这样的式能够使工艺适用于包含不同组成的不同原材料,即不同浓度的氧化硅和磷。

[0070] 根据所述实施方案的说明,式中 x 选自0.8-1.8、优选地选自1.0-1.7、特别地选自1.2-1.6或1.5-1.8;并且 y 选自0.25-0.6、优选地选自0.3-0.5、特别地选自0.4-0.45。其中柠檬酸盐溶解度采用含水碱性柠檬酸铵或中性柠檬酸铵测定并且包含35-100%、优选地40-95%、特别地70-90%的总P含量。

[0071] 有利地,能够将所述式适用于任何原材料。

[0072] 根据上面实施方案的说明,通过进一步包含以下步骤的工艺获得所述化合物:

[0073] -在煅烧过程中和/或在冷却过程中控制相对于氧浓度的气氛。

[0074] 有利地,能够使反应物尤其是硫化合物的损失最小化。

[0075] 根据说明,这样的控制特别地适用于防止硫铁矿型铁硫化物 Fe_7S_8 的积累、适用于防止硫铁矿型铁硫化物 Fe_7S_8 的完全燃烧和/或适用于获得具有金属硫酸盐作为主相的水可溶的含硫化合物。

[0076] 有利地,改进了所需要的产品的产量。

[0077] 根据进一步的实施方案,使用上面描述的化合物用于磷酸盐回收。

[0078] 其中,磷酸盐回收能够在环境条件下进行,即通过土壤或另一种用于植物生长的基材中的生物活性。此外,回收能够在提取技术工艺中进行。考虑到磷作为自然中基本但是有限的元素,益处是明显的。特别地,能够容易地由获得的枸溶性磷酸盐化合物,即由描述的煅烧方法的产品提取磷。

[0079] 因此,在又一个实施方案中提出使用所述枸溶性磷酸盐化合物来获得含磷肥料。

[0080] 这样的肥料中的磷不是水可溶的并且因此与基于磷酸的肥料对比更缓慢地被释放。产生的含磷肥料尤其适合于有机农业。

[0081] 根据另一个实施方案,将含氮组分添加至枸溶性磷酸盐化合物。所述含氮组分能够选自例如固体盐或溶液。典型地,所述含氮组分包含铵阳离子和/或尿素。将其添加至枸溶性磷酸盐化合物以获得含磷肥料。能够将获得的混合物进一步加工例如研磨。

[0082] 至于枸溶性磷酸盐组分(即提出的焚烧工艺的产物)的化学组成,其特征是高硫含量。由于在过去几十年中较低的大气硫沉积,含硫肥料是越来越重要的二次肥料。所述产品还含有少量的Mg作为二次肥料。所述产品含有痕量营养物如Zn和Cu。所述产品进一步含有磁铁矿、赤铁矿、铁硫化物和氧化铝。通过添加CaO,能够制备钙硅磷酸盐。因此,可获得的肥料包含至少NPKS-肥料、NPKCaS-肥料、NPKSCu-肥料、NPKMgCu-肥料和NPKCaSCu-肥料。

[0083] 关于获得的磷酸盐化合物的精细结构,进行下列观察:与磷酸岩对比,污水污泥灰不含有氟磷灰石。因此,与Rhenania工艺相比在煅烧过程中能够施加较低的温度,因为不需要抽出HF。因此在工艺过程中不形成熔体。所述产品因此包含在工艺中经轻微烧结而仅轻微成块的小颗粒。因此,能够容易地将产品粉碎至由欧洲肥料法规要求的所需颗粒尺寸。

[0084] 根据另一个实施方案,提出方法以获得含磷肥料。所述方法包含:

[0085] -提供根据权利要求25-30的枸溶性磷酸盐化合物或根据权利要求1-22的产品;

[0086] -研磨即破碎和/或碾磨所述枸溶性磷酸盐化合物;

[0087] -将含有铵阳离子和/或尿素的含氮组分添加至所述枸溶性磷酸盐化合物以获得混合物;

[0088] -将所述混合物粒化至特定晶粒尺寸。

[0089] 特别地,彻底混合添加至混合物中的全部组分,关于组分使混合物均质化。有利地,获得了有价值的肥料。通过分析由提出的焚烧工艺产生的产品的化学组成(即如果已知关于这样的元素(例如Cu、Mg)的枸溶性磷酸盐化合物的元素组成)能够添加微量营养物至混合的材料用于获得有价值的肥料。

[0090] 上面描述的实施方案能够自由地相互组合。

[0091] 考虑到废水并且因此污水污泥为主要的磷载体,它们用于磷去除的处理引起注

意。在污水污泥灰中的磷主要以白磷钙石 ($\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH}) | (\text{PO}_4)_6]$)、磷酸铁 (FePO_4) 和磷酸铝 (AlPO_4) 存在,然而在磷酸岩中磷主要作为氟磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) 存在。然而,来自这些来源的磷的生物可用性是有限的。因此,直接使用污水污泥灰或磷酸岩作为肥料是无效率的。此外,由于高含量的重金属,直接使用灰作为肥料受到限制。

[0092] 为了评价磷对植物的生物可用性,使用了磷在考虑中的样品的柠檬酸铵溶液提取物中的浓度,其中高柠檬酸盐溶解度表明耕地上的高植物可用性。

[0093] 基于 CaNaPO_4 (出于其在柠檬酸铵溶液中的优异溶解度) 可被认为是由灰制备的理想磷肥料的假设,作为原材料使用的给出的灰的元素组成的整体认识能够提供对达到其所需要的添加剂的理解。

[0094] 在 GB 473520 中碱金属 (Me) 被磷酸岩的消耗规定作为关于磷酸盐含量的摩尔比。与磷酸岩不同,除了含有磷的化合物以外,污水污泥灰还含有相当大的部分的 Fe、Al 和 Si 的氧化物。它们的浓度取决于废水的来源和水处理技术而在宽的范围内变化。

[0095] 考虑到以上,关于摩尔 Na/Si 含量、摩尔 Na/P 含量和在柠檬酸铵溶液中的磷的溶解度分析不同来源的污水污泥灰。

[0096] 为了更好地理解在原材料中元素平衡的影响,将用各种不同的量的碱金属即钠组分强化充分限定的污水污泥灰。特别地,以 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 任一或两者添加钠并且在还原条件下处理混合物。在图 1 中表示对应的实验数据。在其中以还原样品即典型的灰混合物的磷在含水的碱性氨柠檬酸盐中的溶解度 (P_{AAC}) 相对 Na:Si 摩尔比 (Na/Si) 和 Na:P 摩尔比 (Na/P) 作图。

[0097] 观察到磷溶解度线性增加的区域 (参见图 1)。而且此区域对应于通过 XRD 分析证实的与典型化合物 CaNaPO_4 相同或相似的磷化合物的形成。曲线拟合揭示了对于反应所需要的碱金属 (Me) 的总量能够表示为

$$n_{\text{Me}} = x \cdot n_{\text{P}+\text{Y}} + y \cdot n_{\text{Si}} \quad (1)$$

[0099] 其中 n_{Me} 是为了实现完全柠檬酸盐溶解度所需要的碱金属的量 (mol), n_{P} 是在污水污泥灰中 P 的量 (mol), n_{Si} 是在污水污泥灰中 Si 的量 (mol), 然而 x 和 y 是表示在两个碱金属消耗反应中碱金属的消耗的系数。

[0100] 因此,发现用于完全柠檬酸盐溶解度的优选值在 $x=0.8-1.8$ 的范围内,优选地在 $x=1.0-1.7$ 的范围内,特别地在 $x=1.2-1.6$ 的范围内,甚至在从 $x=1.5-1.8$ 的范围内;并且对于 $y=0.25-0.6$,优选地在 $y=0.3-0.5$ 的范围内,特别地在 $y=0.4-0.45$ 的范围内。

[0101] 考虑到以上,基于上面的假设,碱金属消耗与污水污泥灰的 Si 和 P 含量两者的相关性构成所确定的第一技术特征。其允许预计用于去除磷的大范围的对污水污泥灰、其他生物质灰和相关的原材料的还原处理的添加剂的消耗。

[0102] 为了研究硫对 CaNaPO_4 形成的影响,对给出的灰样品使用不同的碱金属硫酸盐。所述样品由以下组成:16.5 重量% Fe、13.7 重量% Si、12.2 重量% Ca、7.1 重量% P、3.4 重量% Al。因此,1kg 的此灰包含大约 4.8mol 的 Si 和 2.3mol 的 P。

[0103] 因此关于在灰中的 Si 含量,添加 1.2-2.9mol 之间、优选地 1.4-2.4mol 之间并且特别地 1.9-2.2mol 之间的 Na, 和关于在灰中的 P 含量,添加 1.8-4.1mol 之间、优选地 2.3-3.9mol 之间并且特别地 2.8-3.7mol 之间、以及甚至 3.5-4.1mol 的 Na, 并且因此向 1kg 的灰添加共计 3.0-7.0mol 之间、优选地 3.7-6.3mol 之间并且特别地 4.7-5.9mol 之间、以及甚至

5.4-6.3mol的Na。

[0104] 考虑使用 Na_2S 作为碱性含硫化合物,会需要添加117-273g之间、优选地144-246g之间并且特别地183-230g之间、以及甚至211-246g的 Na_2S 以便达到生物可用的磷酸盐。

[0105] 考虑使用 Na_2SO_3 作为碱性含硫化合物,对每千克的原始灰会需要添加189-441g之间、优选地233-397g之间、并且特别地296-372g之间以及甚至341-397g的 Na_2SO_3 以便达到生物可用的磷酸盐。

[0106] 考虑使用 Na_2SO_4 作为碱性含硫化合物,对每千克的原始灰会需要添加213-497g之间、优选地263-447g之间、并且特别地334-419g之间以及甚至384-447g的 Na_2SO_4 以便达到生物可用的磷酸盐。

[0107] 将相似的比率施加至等价的钾化合物,即 K_2S 、 K_2SO_3 和 K_2SO_4 。

[0108] 实验显示为了达到>85%柠檬酸盐溶解度,如果使用优选的碱性来源苏打灰,则每mol的P需要3.5-4mol的Na,其对应于40-50重量%的平均磷起始材料。如果苏打灰被碱性含硫化合物代替,在相当地较低的Na:P比下同样达到>85%柠檬酸盐溶解度。

[0109] 然而,使用一些钠含硫化合物作为添加剂呈现需要碳质添加剂以便降低活化温度至经济上可行的范围的缺点。例如,如果没有添加还原剂,采用硫酸钠在1000°C下没有发生枸溶性磷酸盐的形成。因此,硫酸盐或亚硫酸盐的还原活化对于启动用于与硅酸盐和磷化合物的反应的碱金属的反应性是强制性的。

[0110] 尽管如此,在污水污泥灰中含有的金属氧化物部分(例如 Fe_2O_3)同样对用于碱金属的硫酸盐或亚硫酸盐的活化所需要的还原剂的量有影响。因此,同样不得不对调节还原剂的消耗至给出的原材料(例如污水污泥灰)组成。

[0111] 然而,使用碳质添加剂例如固态化石燃料作为还原剂可以通过用由还原剂产生的灰稀释来减少在产生的肥料中的P含量。因此,根据本发明提出含磷还原剂作为例如污水污泥。优选地,将还原剂干燥或除湿。污水污泥灰的使用因此表示第二技术特征以便维持在产品中的高P含量。

[0112] 污水污泥和污水污泥灰含有相当大的部分的重金属。为了作为肥料使用,产品应当遵守法定界限值。重金属耗尽还对产品的其他用途是重要的。在处理工艺中,将重金属转移至气相并且能够从产品中分离。这通过用还原剂、所述重金属的蒸发或升华和用气相提取重金属将重金属氧化物还原至它的单质形式来实现。需要去除的重金属的部分取决于在污水污泥和/或污水污泥灰中重金属的浓度。

[0113] 通过较高的温度或增加的还原剂浓度任一能够去除较高部分的重金属。然而,在使用的转炉中材料的结块限制可施加的最大温度。取决于污水污泥灰组成、碱金属化合物及其质量部分,发现850-1000°C的温度来实现对于重金属去除和稳定的操作两者最好的结果。

[0114] 考虑到上面的观察,提出至少部分地通过干燥的钠含硫化合物例如 Na_2S 、 Na_2SO_3 或 Na_2SO_4 替换苏打灰或芒硝。优选地作为来自工业工艺(例如人造纤维制备)的副产物或作为基于 NaHCO_3 或 NaOH 的气体脱硫工艺的反应产物获得这些干燥的钠含硫化合物。提出的干燥的钠含硫化合物的使用构成本发明的第三技术特征。

[0115] 与芒硝不同,提出的含硫化合物作为干燥的材料是可用的,因此节省蒸发能量和碳质还原剂。另外,由 Na_2S 、 Na_2SO_3 或 Na_2SO_4 释放的 SO_2 与游离的CaO结合。因此,与以前使用的

苏打灰不同,提出使用钠含硫化合物以便在低得多的Na/mol P的摩尔比下制备完全枸溶性磷酸盐化合物。如果作为废材料可得,所述钠含硫化合物的成本相当低。

[0116] 有利地,甚至以负成本可得钠含硫化合物。

[0117] 根据提出的工艺的实施方案,可以在两个阶段执行磷的起始材料与钠含硫反应物和碳质还原剂的热处理:还原阶段后接氧化阶段。

[0118] 还原阶段对于引起化学反应是必要的,由该化学反应起始化合物分解并且形成所需要的磷酸盐化合物。然而,在还原条件下硫以几乎不可溶的硫铁矿型铁硫化合物(Fe_7S_8)引入。

[0119] 根据本发明提出在相同的反应器中引进在还原阶段后的氧化阶段用于获得水可溶的含硫化合物,该含硫化合物具有硫酸钠作为主相。另外,提出的工艺具有优点:避免分开的后燃烧室来氧化在反应器(即窑)的还原阶段中形成的CO。

[0120] 有利地,仔细地在氧浓度方面控制氧化阶段以便避免硫铁矿型铁硫化合物的完全燃烧。能使用供应空气或氧至反应器中。这样会引起 SO_2 至气态相的不利释放和它与废气的夹带。

[0121] 在热反应器中,优选地在转窑中在700-1100°C、优选地850-1000°C的温度下执行所述工艺。以起始材料的10-40重量%、优选地20-36重量%的量添加含有钠含硫化合物的材料。确切的量取决于待达到的柠檬酸盐溶解度(70-100%)和根据上面的式(1)的起始材料的化学组成(特别是P和Si浓度)。

[0122] 描述的实施方案的实施例包含:

[0123] 1.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物来将植物可用性差的磷酸盐化合物白磷灰石 $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH}) | (\text{PO}_4)_6]$ (作为污水污泥和生物质灰中的主P相)以及氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (作为磷酸岩中的主P相)转化成具有 CaNaPO_4 作为主磷酸盐相的枸溶性磷酸盐化合物。

[0124] 2.一种煅烧工艺,其使用特征为旨在不同材料(例如人造纤维)制备的工业工艺的副产物的钠含硫化合物。

[0125] 3.一种煅烧工艺,其使用特征为用基于钠的反应物(例如但不限于 NaOH 或 NaHCO_3)的气体脱硫的反应产物的钠含硫化合物。

[0126] 4.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于在污水污泥和生物质焚烧炉的空气污染控系统中产生该钠含硫化合物。

[0127] 5.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于将该钠含硫化合物与根据进行的实施例的另一种碱性来源和如上面引用的文件中描述的另一种基于钠或钾的碱性来源混合。

[0128] 6.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于其中添加该钠含硫化合物的量与污水污泥灰中的磷和硅含量相关。

[0129] 7.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于:以1.0-1.8、优选地1.2-1.6的Na:P摩尔比添加且此外以0.2-0.8、优选地0.3-0.5的Na:Si摩尔比添加该钠含硫化合物,对应于10至40重量%、优选地20-36重量%的量的原材料二次磷酸盐来源。

[0130] 8.一种煅烧工艺,其中添加至污水污泥水中的碱金属化合物的量与根据实施例5的污水污泥灰中磷和硅含量相关并且以如实施例6中陈述的摩尔比计,并且那里钠含硫化合

合物完全地或部分地被另一种碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐或碱金属氢氧化物(例如但不限于 K_2SO_4 、 K_2SO_3 、 KOH 、 Na_2CO_3)代替。

[0131] 9.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于将该钠含硫化合物与碳质还原剂组合添加以便既去除重金属又活化该钠含硫化合物。

[0132] 10.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于将该钠含硫化合物与含磷碳质还原剂例如干燥的污水污泥组合添加。

[0133] 11.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于通过控制贯穿煅烧工艺并且特别是在冷却工艺过程中的气氛来使它的硫含量完全保持在产物中。

[0134] 12.一种煅烧工艺,其使用钠含硫化合物,特征在于通过二次温和氧化步骤部分地使它的硫含量为水可溶的,其中使产物与氧化气氛(其可以是在 $300-700^{\circ}C$ 、优选地 $400-550^{\circ}C$ 的降低温度下的空气)接触。

[0135] 13.一种煅烧工艺,其在 $800-1100^{\circ}C$ 、优选地 $850-1000^{\circ}C$ 下操作,该温度为避免转炉中的产物烘干的最大稳定操作温度。

[0136] 虽然前述详细的说明已经描述本发明的优选实施方案,但是应理解上面的说明仅是说明性的并且不是对所公开的发明的限制。本领域技术人员将意识到其他替代性实施方案并且全部这样的实施方案被视为落入本发明的范围内。因此,应仅由以下阐述的权利要求来限制本发明。

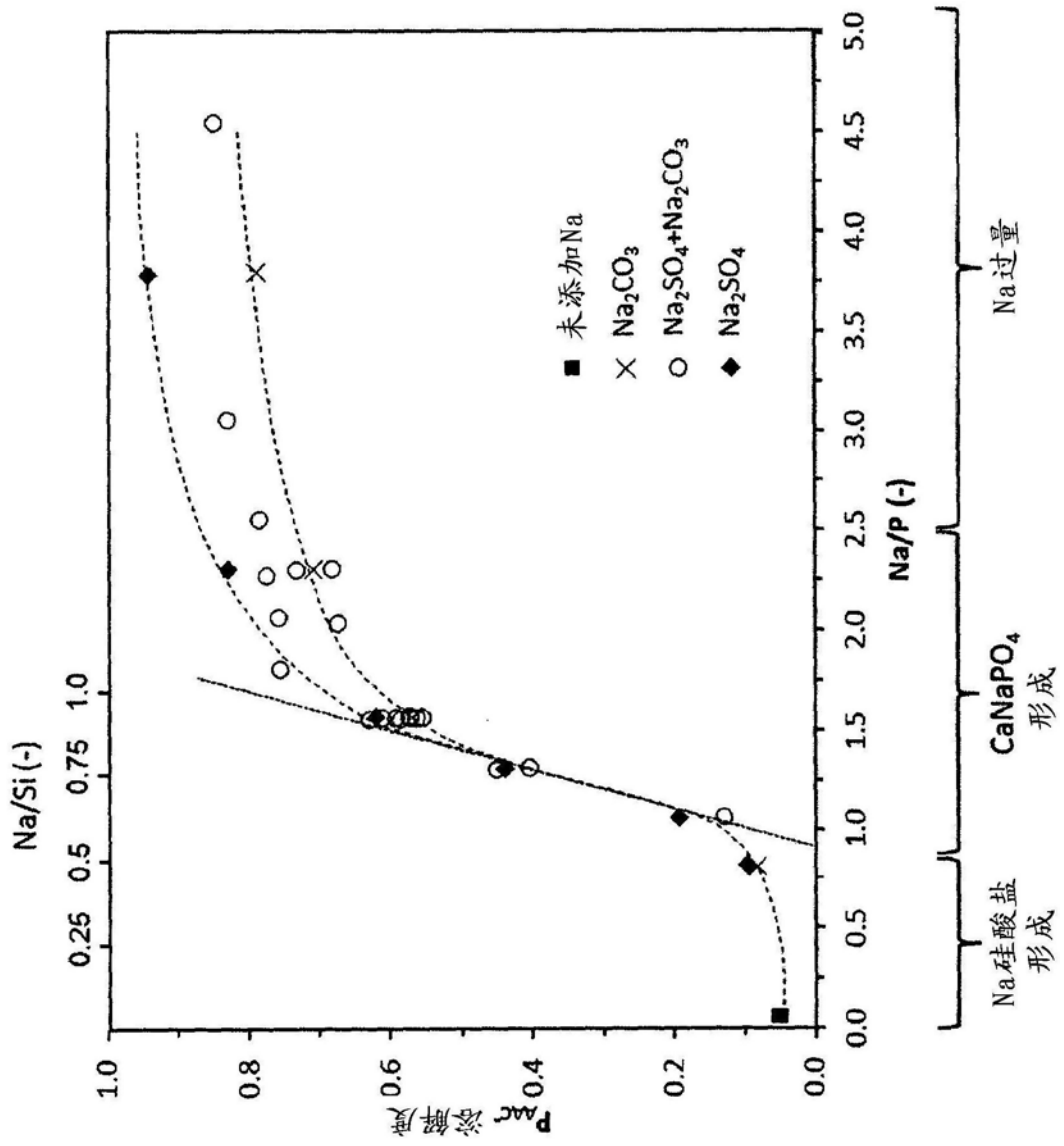


图1