



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102620300 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201110370550. 9

0002、0005-0010 段, 附图 1.

(22) 申请日 2011. 11. 18

JP 2000178014 A, 2000. 06. 27, 说明书第
0002、0005-0010 段, 附图 1.

(66) 本国优先权数据

201110035803. 7 2011. 01. 31 CN

CN 1208717 A, 1999. 02. 24, 说明书第 1-5
页 .

(73) 专利权人 浙江新安化工集团股份有限公司

CN 1384051 A, 2002. 12. 11, 全文 .

地址 311600 浙江省杭州市建德市新安江街
道新安东路 555 号

JP S5486500 A, 1979. 07. 10, 全文 .

CN 2423491 Y, 2001. 03. 14, 全文 .

(72) 发明人 王伟 周曙光 任不凡 揭少卫

审查员 倪晨辉

秦龙 叶世胜 陈军 孙惠芬

姜胜宝 余慧玲 祝小红 华瑛

朱建民 史国华 魏晓红

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限
公司 11285

代理人 唐铁军 苏萌

(51) Int. Cl.

F23G 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000178014 A, 2000. 06. 27, 说明书第

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

一种处理磷工业生产废料的方法及由该方法
得到的产物

(57) 摘要

本发明涉及一种处理磷工业生产废料并从中
回收磷的方法, 包括在 250°C -1200°C 的温度下通
过使所述磷工业生产废料与含氧气体接触而将该
废料高温氧化, 然后回收所得固体产物。通过本发
明的方法, 可以避免了使用昂贵的药剂, 而且不会
产生难以处理的二次废物。含磷农药生产废液可
转变为焦磷酸盐、聚磷酸盐、偏磷酸盐以及正磷酸
盐等物质。这些物质可用于其他化工生产, 以实现
磷元素的回收利用。

1. 一种处理磷工业生产废料并从中回收磷的方法，所述方法包括，在250℃—1200℃的温度下通过使所述磷工业生产废料与含氧气体接触而将该废料高温氧化，然后回收所得固体产物，所述固体产物的主要成分为正磷酸盐、聚磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐中的一种或几种，所述方法还包括在进行所述高温氧化之前将所述磷工业生产废料进行预处理以降低其他不含磷物质的含量的步骤。

2. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述磷工业生产废料为黄磷生产过程中所产生的含磷废料、磷酸盐生产过程中所产生的含磷废料、磷酸及其衍生物生产过程中所产生的含磷废料、亚磷酸衍生物生产过程中所产生的含磷废料、磷化氢或膦生产过程中所产生的含磷废料、膦酸或次膦酸衍生物生产过程中所产生的含磷废料。

3. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述磷工业生产废料为黄磷生产过程中的含黄磷固体废料或废液、磷酸盐生产过程中的结晶母液、或磷酸和亚磷酸衍生物及膦化物。

4. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述含氧气体为空气、氧气或其混合气体。

5. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述高温氧化进行至少5分钟。

6. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述高温氧化进行至少15分钟。

7. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述高温氧化在焚烧装置中进行。

8. 权利要求7所述的方法，其特征在于，在含氧气体注入的条件下使进入焚烧装置的气体和/或液体和/或固体燃料燃烧，将进入该装置的所述磷工业生产废料高温氧化。

9. 权利要求7所述的方法，其特征在于，所述焚烧装置选自立式焚烧炉、卧式焚烧炉、箱式炉、回转窑、炉排焚烧炉、流化床焚烧炉、沸腾炉中的任一种或这些装置的组合。

10. 权利要求7所述的方法，其特征在于，所述焚烧装置选自炉排焚烧炉、流化床焚烧炉、沸腾炉、箱式炉中的任一种或这些装置的组合。

11. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述高温氧化在高温氧化装置中进行，所述高温氧化装置选自固定床、流化床、沸腾床、搅拌床、回转窑等反应器中的一种或这些装置的组合。

12. 权利要求11所述的方法，其特征在于，所述高温氧化装置为流化床或沸腾床。

13. 权利要求7或11所述的方法，其特征在于，液体废料以分散状态引入所述高温氧化装置或焚烧装置；固体废料或固-液混合物废料由液体夹带或气体夹带引入或机械分散引入至所述高温氧化装置或焚烧装置；或将液体废料或固-液混合物废料先进行干燥和/或造粒后均匀加入高温氧化装置或焚烧装置；或将固体废料均匀填装到高温氧化装置或焚烧装置。

14. 权利要求13所述的方法，其特征在于，液体废料以喷雾形式进入所述高温氧化装置或焚烧装置。

15. 权利要求1所述的方法，其特征在于，所述高温氧化在一个或多个串联的高温氧化装置和/或焚烧装置中进行。

16. 权利要求15所述的方法，其特征在于，高温氧化时间在5min以上。

17. 权利要求15所述的方法，其特征在于，高温氧化时间在15min以上。

18. 权利要求15所述的方法，其特征在于，当使用焚烧装置作为第一高温氧化装置时，在其后再串联一个或多个焚烧装置或高温氧化装置。

19. 权利要求8所述的方法，其特征在于，所述的液体燃料或气体燃料是煤气、水煤气、

天然气、液化石油气、轻质油、重质油、甲醇、乙醇、甲缩醛或甲醛等中的一种或两种以上物质的混合物，所述固体燃料选自煤、木炭、木材中的一种或几种。

20. 权利要求 8 或 11 所述的方法，其特征在于，使来自高温氧化装置或焚烧装置的尾气进入尾气高温氧化装置进行尾气高温氧化。

21. 权利要求 20 所述的方法，其特征在于，使用飞灰收集器收集尾气高温氧化装置产生的尾气中的灰分，随后将该灰分返回至所述高温氧化装置或焚烧装置进一步进行高温氧化。

22. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过预处理将所述磷工业生产废料中的氯离子含量降低至 5 重量% 以下、硫酸根离子降低到 13 重量% 以下、硝酸根离子降低到 9 重量% 以下。

23. 权利要求 22 所述的方法，其特征在于，所述的预处理包括氧化、浓缩、沉淀、过滤处理方式中的一种或其组合。

24. 权利要求 23 所述的方法，其特征在于所述的氧化处理通过将气体鼓泡或者加入氧化剂进行，用于鼓泡的气体是空气或氧气或任何其他氧化性气体；所述氧化剂为双氧水、双氧水 + 臭氧、Fenton 试剂、二氧化氯、氯酸钠、高锰酸钾、钯碳、铂碳或其他已知氧化剂。

25. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在高温氧化之前调整所述废料中磷与金属离子的比例。

26. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，调整所述废料中磷与金属离子的比例的步骤在预处理后进行。

27. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值高于 2.4 且低于 5.0，从而使形成的固体产物中以正磷酸盐为主。

28. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值高于 2.0 且低于 2.4，从而使形成的固体产物中以焦磷酸盐为主。

29. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值高于 1.2 且低于 1.6，从而使形成的固体产物中以聚磷酸盐为主。

30. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值高于 0.8 且低于 1.2，从而使形成的固体产物中以偏磷酸盐为主。

31. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 2.4 ~ 5.0 范围内，且控制高温氧化温度为 400~1200℃，从而使形成的固体产物中以正磷酸盐为主。

32. 权利要求 31 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 2.5 ~ 5.0 范围内。

33. 权利要求 31 所述的方法，其特征在于，控制高温氧化温度为 600~1200℃。

34. 权利要求 25 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 1.6 ~ 2.4 范围内，且控制高温氧化温度为 600~1200℃，从而使形成的固体产物中以焦磷酸盐为主。

35. 权利要求 34 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 1.7 ~ 2.4 范围内。

36. 权利要求 34 所述的方法，其特征在于，使 (金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷

摩尔数的比值在 1.7 ~ 2.3 范围内。

37. 权利要求 34 所述的方法,其特征在于,控制高温氧化温度为 700-1200℃。

38. 权利要求 25 所述的方法,其特征在于,使(金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 1.2 ~ 2.0 范围内,且控制高温氧化温度为 250-600℃,从而使形成的固体产物中以聚磷酸盐为主。

39. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,使(金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 1.2 ~ 1.9 范围内。

40. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,使(金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 1.3 ~ 1.9 范围内。

41. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,控制高温氧化温度为 300-550℃。

42. 权利要求 25 所述的方法,其特征在于,使(金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 0.8 ~ 1.2 范围内,且控制高温氧化温度为 400-900℃,从而使形成的固体产物中以偏磷酸盐为主。

43. 权利要求 42 所述的方法,其特征在于,使(金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 0.9 ~ 1.2 范围内。

44. 权利要求 42 所述的方法,其特征在于,使(金属离子摩尔数 * 金属离子价位) : 磷摩尔数的比值在 0.9 ~ 1.1 范围内。

45. 权利要求 42 所述的方法,其特征在于,控制高温氧化温度为 500-900℃。

46. 权利要求 25-45 所述的方法,其特征在于,还包括将所述固体产物重结晶以纯化产品的步骤。

一种处理磷工业生产废料的方法及由该方法得到的产物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理磷工业生产废料的方法及由该方法得到的产物,更具体而言,涉及一种将磷工业生产废料高温氧化处理,并回收磷资源的方法。

背景技术

[0002] 基于资源和环境两个方面的压力,自上世纪 90 年代末以来,人们开始研究从含磷废弃物中除去和回收磷的技术,并已取得了一定进展。

[0003] 目前,国内外应用较多、除磷效果相对较好的是生物法和化学法。其中生物法占地面积大,且通常需要使用化学除磷法进行预处理,该方法对于含磷量高和含有机磷的物料的除磷效果不够理想,对磷资源的回收利用也不够彻底。

[0004] 中国专利 CN200510018747 提出了黄磷工业废水处理新工艺,该工艺采用精制分离槽进行沉淀分离,废水中的浮磷、磷泥逐渐沉积,把沉积物用泵抽到精制锅再利用;废水抽到污水处理器,进一步沉积,然后返回到循环水分配槽再循环使用,定期清除沉积物中的磷进行再利用。

[0005] 中国专利 CN201010123176 公开了一种黄磷精制脱砷废液的利用方法。该方法是将含有亚磷酸和正磷酸的工业黄磷精制脱砷废液经硫化物脱砷后,中和至 pH 为 7~9,通过双氧水氧化使废液中的亚磷酸转变为正磷酸,然后浓缩结晶、分离得到正磷酸盐产品,产品达到工业磷酸盐产品质量要求。

[0006] 然而,上述现有技术中的方法只能处理特定来源的磷工业废料,而且专利 CN200510018747 中对黄磷工业废水的处理不彻底;专利 CN201010123176 中浓缩结晶、分离得到正磷酸盐产品后的浓缩废水仍有待进一步处理。

发明内容

[0007] 为克服现有技术中存在的上述问题,本发明提供一种处理磷工业生产废料并从中回收磷的方法。

[0008] 所述方法包括,在 250°C ~1200°C 的温度下通过使所述磷工业生产废料与含氧气体接触而将该废料高温氧化,然后回收所得固体产物。

[0009] 通过本发明的方法,可以高效率地处理各种磷工业生产废料,并避免了成本较高的化学试剂的使用。经过本发明方法的处理,各种磷工业生产废料中的磷元素被转变为正磷酸盐、焦磷酸盐、聚磷酸盐和 / 或偏磷酸盐或其混合物。该产物可直接或经简单分离提纯后用于工、农业生产,在处理废料的同时实现磷元素的充分回收利用,不但明显降低所述废料的处理成本,而且基本不产生二次废料。

具体实施方式

[0010] 本发明的处理磷工业生产废料的方法包括,在 250°C ~1200°C 的温度下通过使所述磷工业生产废料与含氧气体接触而将磷工业生产废料高温氧化,然后回收所得固体产

物。

[0011] 所述磷工业生产废料是指各种无机磷和 / 或非农药有机磷生产过程中所产生的含磷废料及其中间体生产过程中产生的含磷废料或副产物, 例如废水、固体或液 - 固混合的含磷废料等。例如可为: 黄磷生产过程中所产生的含磷废料、磷酸盐生产过程中所产生的含磷废料、磷酸及其衍生物生产过程中所产生的含磷废料、亚磷酸衍生物生产过程中所产生的含磷废料、磷化氢或膦生产过程中所产生的含磷废料、膦酸或次膦酸衍生物生产过程中所产生的含磷废料。本发明的方法尤其适用于黄磷生产过程中的含黄磷固体废料或废液、磷酸盐生产过程中的结晶母液、或磷酸和亚磷酸衍生物及膦化物等非农药有机磷生产过程中所产生的残液或废水。

[0012] 除磷之外, 所述磷工业生产废料还可以含有其它可高温氧化去除的物质和 / 或盐类。

[0013] 所述高温氧化可按如下方式进行: 将含氧气体通入高温氧化装置中, 与所述磷工业生产废料接触, 进行氧化反应。其中, 可以通过向所述高温氧化装置中通入高温气体而使所述高温氧化装置内达到所需温度, 也可采用其它任何已知的加热方式、如电加热或磁场加热或热场加热等加热方式对高温氧化装置及 / 或物料进行直接加热。使用所述高温气体时, 其可以与含氧气体分别通入高温氧化装置, 或者与含氧气体混合后通入高温氧化装置。

[0014] 所述含氧气体可为例如空气、氧气或其混合气体等。

[0015] 所述的高温氧化装置可以是选自固定床、流化床、沸腾床、搅拌床、回转窑等反应器中的一种或几种装置的组合, 优选流化床或沸腾床。

[0016] 所述高温氧化也可按下述焚烧方式进行: 在含氧气体注入的条件下使进入焚烧装置的液体和 / 或气体和 / 或固体燃料燃烧, 将进入该装置的所述磷工业生产废料高温氧化。焚烧可使用液体燃料、气体燃料或煤、木炭、木材等任意一种或几种固体燃料 (其中液体燃料和 / 或固体燃料可任选事先与所述废料混合)、或同时还将在电加热、磁场加热或热场加热等其它方式加热产生的高温气体一起通入焚烧装置, 以充分焚烧。

[0017] 所述焚烧装置可以是选自立式焚烧炉、卧式焚烧炉、箱式炉、回转窑、炉排焚烧炉、流化床焚烧炉、沸腾炉中的任一种或这些装置的组合, 优选为炉排焚烧炉、流化床焚烧炉、沸腾炉、箱式炉。

[0018] 所述的液体燃料或气体燃料可以是任何已知的液体或气体燃料, 例如, 煤气、水煤气、天然气、液化石油气、轻质油、重质油、甲醇、乙醇、甲缩醛或甲醛等中的一种或两种以上物质的混合物。

[0019] 液体废料可以分散状态引入所述高温氧化装置或焚烧装置, 优选以喷雾形式引入。固体或液 - 固混合的废料可以由液体或气体夹带引入或机械分散引入至所述高温氧化装置或焚烧装置。也可将含磷废液或液 - 固混合废料先进行干燥和 / 或造粒, 然后均匀填装到高温氧化装置或焚烧装置中。所述干燥和 / 或造粒温度可以为 80 ~ 600°C。被直接引入至所述高温氧化装置或焚烧装置的固体废料或液 - 固混合废料中固体物料的粒径、或者含磷废液或液 - 固混合废料经干燥和 / 或造粒后所得固体的粒径, 优选为 10 μm 至 5000 μm, 从而有利于废料在较短时间内被充分氧化。

[0020] 所述高温氧化可以在一个高温氧化装置或焚烧装置中进行, 也可以在两个或更多个串联的高温氧化装置和 / 或焚烧装置中进行。在两个或更多个串联的高温氧化装置和 /

或焚烧装置中进行时，其中任意一个或多个可为所述高温氧化装置或为所述焚烧装置。如果将废料首先加入立式焚烧炉，则优选在其后再串联一个焚烧装置或高温氧化装置，以确保高温氧化充分进行。

[0021] 所述高温氧化可以间歇式、连续式或半连续式的方式进行。

[0022] 使来自高温氧化装置或焚烧装置的尾气进入尾气处理系统进行处理。所述尾气处理系统可为尾气高温氧化装置、飞灰收集器、余热利用装置、尾气除硫装置、急冷装置和/或除尘装置等。优选所述尾气处理为：使来自高温氧化装置或焚烧装置的尾气进入尾气高温氧化装置，例如二次燃烧室、高温室、补氧室等，从而对尾气进行高温氧化。还可使用飞灰收集器收集从尾气高温氧化装置排出的尾气中的灰分，优选随后将该灰分返回至所述高温氧化装置或焚烧装置进一步进行高温氧化。从飞灰收集器排出的尾气可进入换热器进行热能回收，如进入余热锅炉以生产蒸汽；最后可使用活性炭和消石灰及除尘器对经过热能回收后的尾气进行处理。

[0023] 所述高温氧化时间以所述废料被充分氧化为限，优选至少 5 分钟，更优选至少 15 分钟。

[0024] 所得固体产品主要成分为正磷酸盐、聚磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐中的一种或几种。

[0025] 所述正磷酸盐、聚磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐或其混合物的总含量占所述固体产品的重量的 20 ~ 99%，优选 40 ~ 95%。所述的正磷酸盐、聚磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐为钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、铜盐、铝盐、锌盐、锡盐等的一种或几种。所述的聚磷酸盐为三聚磷酸盐或其他聚磷酸盐及其混合物。所述的偏磷酸盐为三偏磷酸盐、四偏磷酸盐或六偏磷酸盐及其混合物。

[0026] 本发明中，含量以重量百分比表示，除非另行指出。

[0027] 本发明中，为简明计，提及正磷酸盐的具体物质时，简称为磷酸盐，如磷酸钠。

[0028] 本发明的方法优选包括在所述高温氧化前对磷工业生产废料进行预处理。

[0029] 所述预处理包括降低其他不含磷物质例如无机盐的含量，和/或提高所述废料中磷的浓度，和/或将单质磷转化为磷酸根或亚磷酸根，和/或将含磷物质转化为固体形态进行高温氧化。

[0030] 优选通过预处理将所述废料中的阴离子、例如氯离子含量降低至 5 重量% 以下、硫酸根离子降低到 13 重量% 以下、硝酸根离子降低到 9 重量% 以下。

[0031] 如为固体或液-固混合的含磷废料，进行上述预处理前，需将其中的固体物料转化为液态含磷物料，所述转化可通过例如下述方法进行：

[0032] 所述固体或液-固混合废料中的可溶性含磷固体，可通过加水溶解的方式将该含磷物质转移到液体中、然后对液体进行上述预处理。

[0033] 所述固体或液-固混合的废料中的难溶或不溶含磷固体（如单质磷），可通过加氧化剂氧化，或加入酸或碱将其转化为可溶性含磷物质，废料中原含有的不溶性非含磷杂质随后通过例如过滤等已知方法除去。

[0034] 例如，所述黄磷、磷酸、亚磷酸、磷化氢等生产过程中所产生的含单质磷的废液可以采用双氧水、双氧水/臭氧、Fenton 试剂以及其他常用氧化剂将单质磷氧化为亚磷酸根和/或磷酸根，并除去其他不溶性不含磷物质。

[0035] 当所述固体或液 - 固混合的废料同时含有可溶性含磷物质和难溶或不溶含磷物质时, 可通过先加水将可溶性含磷物质溶解转移到液体中, 进行固液分离后再按照上述方法对剩余难溶或不溶的含磷物质进行处理; 也可先通过加氧化剂氧化或加入酸或碱将难溶或不溶含磷物质转化为可溶性含磷物质, 再一起进行处理。

[0036] 所述预处理可以通过氧化、浓缩、沉淀、分离处理中的一种或几种的组合进行。

[0037] 所述氧化用于将链长较长的有机物分子转化为链长较短的有机物分子, 从而有效降低液体粘度, 使得在与浓缩方法组合使用时, 能提高浓缩倍率, 并且更加易于除去无机盐。

[0038] 氧化可通过将气体鼓泡或者加入氧化剂来实现。

[0039] 所述用于鼓泡的气体可以是空气或氧气或任何其他氧化性气体。

[0040] 所述氧化剂可以选自二氧化氯、氯酸钠、高锰酸钾、活性炭、铂碳、钯碳以及其他常用氧化剂。

[0041] 例如, 对于所述膦、膦酸、次膦酸及其衍生物和 / 或磷酸、亚磷酸的衍生物生产过程中所产生的含有机磷的废液, 可采用所述氧化的方法将链长较长的有机磷分子转化为链长较短的有机磷分子。

[0042] 所述浓缩可以提高磷元素浓度、降低水分含量和 / 或除含磷盐以外的其它盐类含量, 从而降低后续处理中的能耗, 使得后续处理得到的产品纯度更高。

[0043] 浓缩可例如通过蒸发或其它合适的方法进行。如果采用蒸发浓缩, 则可以是单效浓缩或多效浓缩或热泵技术浓缩。

[0044] 所述浓缩也可通过膜分离方法进行, 所述膜分离产生磷含量较高而其他无机盐含量较低的溶液(富磷溶液)和磷含量较低而其它无机盐含量较高的溶液, 随后可对富磷溶液进行其他预处理或直接进行高温氧化。

[0045] 所述膜选自任何能达到所述浓缩效果的适合的已知微滤和超滤膜, 如渗透膜、离子膜、超滤膜、反渗透膜、真空纤维膜、纳滤膜、微孔过滤器等。

[0046] 可以采用钙、镁、铜、锡、铁等金属离子或其它任何已知方法将废料中的无机磷沉淀下来, 并可进行进一步的洗涤, 然后对所得固体进行上述高温氧化处理。

[0047] 例如, 所述磷酸盐生产过程中所产生的含磷酸盐的废液可以采用浓缩或沉淀的方法提高含磷浓度或将磷转移至固体物料中, 并对所得固体进行高温氧化。

[0048] 如果需要, 还可以加入酸或碱调节废料的 pH, 以降低处理时对设备的腐蚀。

[0049] 本发明还提供由上述方法得到的以正磷酸盐、焦磷酸盐、聚磷酸盐或偏磷酸盐为主, 或为其混合物的产物。

[0050] 如需要生产以正磷酸盐、焦磷酸盐、聚磷酸盐或偏磷酸盐中的一种为主的产品, 可在高温氧化之前调整所述废料中磷与金属离子的比例。如同时使用, 该处理与上述预处理的顺序并无限制; 优选先经过预处理后, 再调整所述废料中磷与金属离子的比例。

[0051] 所述磷元素与金属离子的比例可通过向含磷废料中添加含金属离子的物质和 / 或含磷物质来调整。

[0052] 所述金属离子可以为钠离子、钾离子、钙离子、镁离子、铜离子、铝离子、锌离子、锡离子、铁离子中的一种或几种。

[0053] 所述含磷物质可以为磷酸、亚磷酸、磷酸盐、亚磷酸盐中的一种或几种。

[0054] 所述磷酸盐和亚磷酸盐优选为钾盐、钠盐、铜盐、钙盐和 / 或镁盐。

[0055] 根据废料中磷元素与金属离子的比例，高温氧化后可得到不同含量的正磷酸盐、聚磷酸盐、焦磷酸盐或偏磷酸盐。

[0056] 在本发明方法的一些优选实施方案中，

[0057] 使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值高于 2.4 且低于 5.0，从而使形成的固体产物中以正磷酸盐为主；

[0058] 使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值高于 2.0 且低于 2.4，从而使形成的固体产物中以焦磷酸盐为主；

[0059] 使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值高于 1.2 且低于 1.6，从而使形成的固体产物中以聚磷酸盐为主；

[0060] 使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值高于 0.8 且低于 1.2，从而使形成的固体产物中以偏磷酸盐为主。

[0061] 本发明中，表述“以物质 A 为主”表示形成的产物中物质 A 含量最高，例如“以正磷酸盐为主”，系指产物中正磷酸盐含量最高。该含量优选高于 50%，更优选在 70% 以上，最优选在 80% 以上，尤其优选在 85% 以上。在形成的固体产物中含量最高的产物也称为主产物。

[0062] 本发明方法中，还可通过调整（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值并控制高温氧化温度来获得所需主产物。

[0063] 在本发明方法的一个优选实施方案中，使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值在 2.4 ~ 5.0 范围内，优选在 2.5 ~ 5.0 范围内，且控制高温氧化温度为 400~1200℃，优选为 600~1200℃，从而使形成的固体产物中以正磷酸盐为主。

[0064] 在本发明方法的另一个优选实施方案中，使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值在 1.6 ~ 2.4 范围内，优选在 1.7 ~ 2.4 范围内，更优选在 1.7 ~ 2.3 范围内，且控制高温氧化温度为 600~1200℃，优选为 600~900℃，从而使形成的固体产物中以焦磷酸盐为主。

[0065] 在本发明方法的另一个优选实施方案中，使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值在 1.2 ~ 2.0 范围内，优选在 1.2 ~ 1.9 范围内，更优选在 1.3 ~ 1.9 范围内，且控制高温氧化温度为 250~600℃，优选 300~550℃，从而使形成的固体产物中以聚磷酸盐为主。

[0066] 在本发明方法的另一个优选实施方案中，使（金属离子摩尔数 * 金属离子价位）：磷摩尔数的比值在 0.8 ~ 1.2 范围内，优选在 0.9 ~ 1.2 范围内，更优选在 0.9 ~ 1.1 范围内，且控制高温氧化温度为 400~900℃，优选为 500~900℃，从而使形成的固体产物中以偏磷酸盐为主。

[0067] 需指出的是，以上就某一种主产物所列举的各种比值范围与高温氧化温度范围可以任意组合，所得到的实施方案均为本发明的内容。

[0068] 还需指出的是，本发明中，“高温氧化温度”指的是最终阶段的高温氧化的温度，例如高温氧化在两个或更多个串联的高温氧化装置和 / 或焚烧装置中进行时，“高温氧化温度”指最后一个装置中的温度。

[0069] 高温氧化所得的固体产物经粉碎后可以直接用于工、农业生产或其它用途，也可

以根据需要进一步分离纯化，例如通过重结晶获得纯度更高的产物。

[0070] 以下通过实施例进一步说明本发明。

[0071] 实施例 1：

[0072] 将磷酸二氢钾生产过程中所产生的结晶残余母液使用氢氧化钾调节钾摩尔数：磷摩尔数为 2.0。然后将所得母液喷入立式焚烧炉，同时通入空气和天然气进行燃烧氧化，控制焚烧温度为 700–800℃，在焚烧炉底得到固体物。将该固体物通过空气夹带进入炉排焚烧炉，同时通入天然气进一步燃烧氧化，控制温度为 600–700℃。废料在焚烧炉中停留的总时间为 15min。最后得到焦磷酸钾含量 90% 左右的白色固体物。

[0073] 实施例 2

[0074] 将磷酸二氢钠生产过程中所产生的结晶残余母液使用氢氧化钠调节钠摩尔数：磷摩尔数 = 1.7。然后将所得母液喷入立式焚烧炉，同时通入空气和天然气进行燃烧氧化，控制焚烧温度为 600–700℃，在焚烧炉底得到固体物。将该固体物转入炉排焚烧炉，喷入天然气点燃同时通入空气进行进一步燃烧氧化，控制温度为 400–500℃，废料在焚烧炉中停留的总时间为 45min。最后得到三聚磷酸钠含量 90% 左右的白色固体物。

[0075] 实施例 3

[0076] 将亚磷酸生产过程中所产生亚磷酸残液，使用氢氧化钠调节钠摩尔数：磷摩尔数为 1.5，形成亚磷酸盐的固液混合物，控制其中固体的平均粒径小于 200 μm（大于该数值时需通过破碎或研磨等已知方式将粒径值降低至该数值以下）。然后将所得混合物与燃料废甲醇混合，形成均质流体，喷入立式焚烧炉，同时通入空气，并点燃，控制焚烧温度为 600–700℃，在焚烧炉底得到固体物。将该固体物转入炉排焚烧炉，在喷入天然气点燃同时通入空气的情况下进行进一步氧化，控制温度为 350–450℃，废料在两个焚烧炉中停留的总时间为 30min。最后得到三聚磷酸钠含量 88% 左右的白色固体物。

[0077] 实施例 4

[0078] 将黄磷生产过程中所产生的液 – 固体混合废料，使用氢氧化钠调节钠摩尔数：磷摩尔数为 3.5，其中固体的粒径为 10 μm 至 200 μm（大于该数值时需通过破碎或研磨等已知方式将粒径值降低至该数值以下）。然后将所得混合物与燃料废甲醇混合，形成均质流体，喷入到作为焚烧装置的回转窑，同时通入空气并点燃，控制焚烧温度为 800–1000℃，焚烧的时间为 60min。最后得到磷酸钠含量 80% 左右的固体物。

[0079] 实施例 5

[0080] 将磷酸酯生产过程中所产生的废液，在温度 80–100℃、常压的条件下，加入氧化剂氯酸钠和酸调节剂盐酸充分氧化反应 2h，然后蒸发浓缩，除去结晶出的 NaCl，得到浓含磷废液。

[0081] 使用氢氧化钠调节钠摩尔数：磷摩尔数为 1.9，然后将所得废液喷入到作为焚烧装置的流化床焚烧炉，同时喷入天然气点燃，并通入空气，控制焚烧温度为 600–700℃，焚烧的时间为 45min。在焚烧炉底得到焦磷酸钠含量 90% 左右的白色固体物。

[0082] 实施例 6

[0083] 将磷酸酯生产过程中所产生废液，直接使用氢氧化钠调节钠摩尔数：磷摩尔数为 1.1，然后蒸发浓缩。将所得浓缩废液喷入到作为焚烧装置的流化床焚烧炉，同时喷入天然气点燃，并通入空气，控制焚烧温度为 700–800℃，焚烧的时间为 60min。在焚烧炉底得到三

偏磷酸钠含量 80%左右的白色固体物。

[0084] 实施例 7

[0085] 将磷酸盐生产中所产生的废水,加入硫酸铜,使之生成沉淀,并进行固液分离,所得固体的粒径为 10 μm 至 200 μm (大于该数值时需通过破碎或研磨等已知方式将粒径值降低至该数值以下)。再用磷酸调节固体混合物的(铜摩尔数 *2) : 磷摩尔数为 1.8, 混合均匀后装入高温氧化装置流化床,通入空气并控制氧化温度为 800–900°C, 焚烧的时间为 90min。最后得到焦磷酸铜含量 90%左右的固体物。

[0086] 实施例 8

[0087] 将磷酸盐生产中所产生的含磷固体废料破碎为粒径为 30 μm 至 2000 μm 的颗粒, 使用氢氧化钠调节钠摩尔数: 磷摩尔数为 3.5, 进行均质化后, 加入回转窑焚烧装置, 同时通入空气和天然气进行燃烧氧化, 控制焚烧温度为 800–1000°C, 焚烧的时间为 120min。最后得到磷酸钠含量 30%左右的固体物。

[0088] 实施例 9

[0089] 将磷酸酯生产过程中所产生的废液,使用盐酸调节 pH 值为 0.5, 在温度 80–100°C, 常压的条件下, 加入氧化剂氯酸钠充分氧化反应 2h, 然后浓缩, 除去 NaCl, 得到浓含磷废液。

[0090] 对所得预处理后的浓含磷废液使用磷酸调节钠摩尔数: 磷摩尔数为 1.7, 然后将所得废液喷入立式焚烧炉, 同时通入空气和天然气进行燃烧氧化, 控制焚烧温度为 600–700°C。在焚烧炉底得到固体物, 将该固体物加入炉排焚烧炉, 喷入天然气点燃同时通入空气进行进一步氧化并控制温度为 400–500°C。控制炉内总平均停留时间 10min 以上, 得到三聚磷酸钠含量 85%左右的灰色固体物。

[0091] 焚烧尾气通入作为尾气高温氧化装置的二次燃烧室, 二次燃烧室产生的尾气经飞灰收集器收集尾气高温氧化固体产物后, 剩余的尾气经余热锅炉、除硫装置和布袋除尘器, 达到尾气排放标准后排放, 收集的固体产物则循环至所述立式焚烧炉, 与新的废液一起加入焚烧炉中进行焚烧。

[0092] 实施例 10

[0093] 将黄磷生产过程中所产生的含有浮磷、磷泥等固体的废水, 在温度 50–60°C, 常压的条件下, 加入氧化剂双氧水和 pH 值调节剂氢氧化钠, 调节 pH 为 9–11 并充分氧化反应 4h, 然后过滤, 除去不溶固体, 滤液再经过浓缩, 得到浓含磷废液。

[0094] 所得预处理后的浓含磷废液, 使用磷酸调节钠摩尔数: 磷摩尔数为 2.2, 然后将所得废液喷入立式焚烧炉, 并同时通入空气和天然气进行燃烧氧化, 控制焚烧温度为 700–800°C。在焚烧炉底得到固体物, 将该固体物加入炉排焚烧炉进行进一步氧化, 喷入天然气点燃、通入空气并控制温度为 600–700°C。总平均停留时间 18min, 得到焦磷酸钠含量 80%左右的灰白色固体物。

[0095] 焚烧尾气通入作为尾气高温氧化装置的二次燃烧室, 二次燃烧室产生的尾气经飞灰收集器收集尾气高温氧化固体产物后, 剩余的尾气经余热锅炉、除硫装置和布袋除尘器, 达到尾气排放标准后排放, 收集的固体产物则循环至所述炉排焚烧炉, 与来自立式焚烧炉的固体一起加入炉排焚烧炉中进行高温氧化。

[0096] 实施例 11

[0097] 将磷酸衍生物生产过程中所产生的废液，在温度 140-160℃，压力 0.6MPa 以上的条件下，通入空气进行 8h 氧化反应，然后蒸发浓缩，得到浓含磷废液。

[0098] 向经过上述预处理的浓含磷废液中加入氢氧化钠，使钠摩尔数：磷摩尔数为 1.1。然后将所得废液喷入到作为焚烧装置的流化床焚烧炉中，同时喷入天然气点燃，并通入空气，控制焚烧温度为 600-700℃，平均停留时间 20min 以上，得到三偏磷酸钠含量 80% 左右的白色固体物。

[0099] 以上仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以作出若干改进，这些改进也应视为本发明的保护范围。