



(12) 发明专利申请

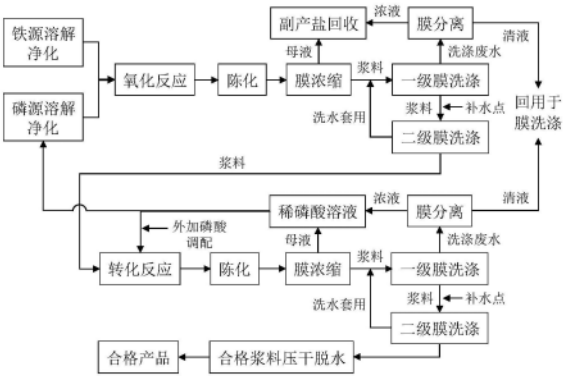
(10) 申请公布号 CN 116750737 A
(43) 申请公布日 2023. 09. 15

(21) 申请号 202310535656.2
(22) 申请日 2023.05.12
(71) 申请人 上海安赐环保科技股份有限公司
地址 201201 上海市浦东新区金唐路145号
2幢B座
(72) 发明人 杨积志 李海波 黄磊 张仁
(74) 专利代理机构 上海硕力知识产权代理事务
所(普通合伙) 31251
专利代理师 周梦娜
(51) Int.Cl.
C01B 25/37 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称
一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺

(57) 摘要
本发明涉及一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,包括将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液与亚铁净化液分别连续均布至氧化釜内发生氧化反应,氧化液进入第一陈化釜中进行连续陈化,生成的磷酸铁黄料经黄料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后进行输送;将以上输送的磷酸铁黄料与适宜浓度的磷酸溶液分别连续均布至转化釜内发生转化反应,混合浆料进入第二陈化釜中进行连续陈化,生成的磷酸铁白料经白料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后得到合格白料;本发明采用特殊设计的反应装置,实现反应原料的均匀分布和连续反应,并且通过多级膜洗涤装置,实现磷酸铁粉体的连续高效洗涤,省去传统的打浆工序,降低洗涤能耗和水耗,实现磷酸零流失,提高产品品质和稳定性。



1. 一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,包括:

黄料磷酸铁反应及洗涤步骤:将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液与亚铁净化液分别连续均布至氧化釜内发生氧化反应,所得氧化液进入第一陈化釜中进行连续陈化,生成的磷酸铁黄料经黄料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后进行输送;

白料磷酸铁反应及洗涤步骤:将以上输送的磷酸铁黄料与适宜浓度的磷酸溶液分别连续均布至转化釜内发生转化反应,所得混合浆料进入第二陈化釜中进行连续陈化,生成的磷酸铁白料经白料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后得到合格白料。

2. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

维持所述氧化釜内的反应液温度为 $40\sim 65^{\circ}\text{C}$ 进行氧化反应;

维持所述第一陈化釜内的料液温度为 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$, pH值为 $2.5\sim 3.0$,进行沉淀结晶,确保进入的氧化液在第一陈化釜内的停留时间为 $0.5\sim 2.5$ 小时,得到磷酸铁黄料;和/或,

维持所述转化釜内的料液温度为 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ 进行转化反应;

维持第二陈化釜内混合浆料的温度为 $95\sim 98^{\circ}\text{C}$ 进行陈化,确保进入的混合浆料在第二陈化釜内的停留时间为 $1.5\sim 3.5$ 小时,得到磷酸铁白料。

3. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

所述氧化釜内置中空布料管、动态碟片膜组件及第一搅拌组件,

所述动态碟片膜组件包括一中空转轴及间隔分布在中空转轴上的多个中空膜片,所述中空膜片与中空转轴连通,所述中空转轴与外置的驱动设备连接;

所述第一搅拌组件包括设于所述中空膜片上下两侧的搅拌轮,相邻搅拌轮之间位于中空膜片的上下两侧设有所述中空布料管的布料口;

将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液通过中空转轴从中空膜片的内部向外部连续均匀分布到氧化釜中;将亚铁净化液通过中空布料管的布料口连续加入到氧化釜中;搅拌轮随着中空转轴进行旋转搅拌,使得两种原料液均匀混合进行氧化反应。

4. 根据权利要求3所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

所述亚铁净化液和磷源净化液的摩尔浓度范围分别为 $1.6\sim 2.8\text{mol/L}$ 和 $1.1\sim 3.0\text{mol/L}$;所述亚铁净化液与磷源净化液和氧化剂溶液的混合液的进料速度范围分别为 $120\sim 235\text{L/h}$ 和 $157\sim 300\text{L/h}$;和/或,

所述亚铁净化液的铁源为硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁及草酸亚铁中的至少一种;所述磷源净化液的磷源为磷酸、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐及中性磷酸盐中的至少一种;所述氧化剂为双氧水。

5. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

所述转化釜内置第一布料管、第二布料管及第二搅拌组件,所述第二搅拌组件包括搅拌桨,所述搅拌桨设于第一、第二布料管之间;

将连续化洗涤后的磷酸铁黄料与适宜浓度的磷酸溶液分别通过第一、第二布料管连续加入到搅拌桨附近,搅拌桨进行旋转搅拌,使得两种物料均匀混合进行转化反应。

6. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

所述第一陈化釜和第二陈化釜的釜底分别设有膜曝气组件,所述膜曝气组件包括压缩气进管和与之连通的曝气膜片;釜顶分别安装有除雾器;

氧化液均布进入第一陈化釜中进行连续陈化,混合浆料进入第二陈化釜中进行连续陈

化,通过釜底的压缩气进管和曝气膜片,产生气浮效果,降低固体颗粒物的沉积;曝气产生的气体经釜顶的除雾器脱除液滴后排出。

7. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

所述黄料多级膜洗涤装置包括黄料多级膜洗涤单元、第一膜分离单元及副产盐回收单元,

生成的磷酸铁黄料顺次进入黄料多级膜洗涤单元,下一级黄料膜洗涤单元的洗涤废水回用至上一级黄料膜洗涤单元,黄料首级膜洗涤单元的洗涤废水进入第一膜分离单元,第一膜分离单元的浓液进入副产盐回收单元,清液进入黄料末级膜洗涤单元。

8. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

所述白料多级膜洗涤装置包括白料多级膜洗涤单元、第二膜分离单元及稀磷酸回收单元,

生成的磷酸铁白料顺次进入白料多级膜洗涤单元,下一级白料膜洗涤单元的洗涤废水回用至上一级白料膜洗涤单元,白料首级膜洗涤单元的洗涤废水进入第二膜分离单元,第二膜分离单元的浓液进入稀磷酸回收单元,清液进入白料末级膜洗涤单元,回收的稀磷酸溶液回用至转化釜中用于转化反应,或者回用于磷源溶解工段。

9. 根据权利要求1所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

生成的磷酸铁黄料先进入黄料膜浓缩单元进行浓缩后进入黄料多级膜洗涤装置,并回收浓缩母液中的副产盐;

生成的磷酸铁白料先进入白料膜浓缩单元进行浓缩后进入白料多级膜洗涤装置,并回收浓缩母液中的稀磷酸溶液。

10. 根据权利要求9所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,其特征在于,

生成的磷酸铁黄料先进入黄料缓存罐,后输入至所述黄料膜浓缩单元进行浓缩并回收副产盐;

生成的磷酸铁白料先进入白料缓存罐,后输入至所述白料膜浓缩单元进行浓缩并回收稀磷酸溶液。

一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺

技术领域

[0001] 本发明属于磷酸铁制备技术领域,尤其涉及一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺。

背景技术

[0002] 磷酸铁是一种重要的化工原料,近年来,其作为合成锂电池正极材料磷酸铁锂的前驱体而被广泛应用。目前,磷酸铁正逐渐取代其它前驱体,成为磷酸铁锂的核心前驱体。国内报道的专利大部分采用的是间歇法制备磷酸铁,产品为批次生产,无法保证各批次间产品的稳定性和一致性;并且间歇生产设备,反应釜数量多、占地面积大、人工成本高。

[0003] 专利CN107337189A公开了一种磷酸铁连续化生产系统及连续化生产磷酸铁的方法,该系统采用4个串联的反应釜,反应釜数量多且均为传统的桨式搅拌釜,第一级的沉淀反应釜中,液碱直接通过计量泵一次性加入到原液中进行沉淀反应,会出现局部浓度过高,分布不均匀的问题,从而影响产物形貌的一致性和稳定性;另外,该系统中产物的洗涤由板框压滤机和洗涤釜组成,存在跑料的风险,并且洗涤去离子水用量为产物量的10倍,洗涤水耗较大。

[0004] 专利CN106379877A公开了一种磷酸铁的连续制备装置,通过螺杆加料器将铁盐、磷酸盐分别加入连续管道反应器中加水溶解成溶液,两种溶液按比例依次进入连续管道反应器1和连续管道反应器2中进行反应,一方面由于硫酸铁在水中是微溶的盐类,而且溶解速度缓慢,另外还存在缓慢的水解,形成氢氧化铁胶体。所以在管道反应器中容易造成未溶固体堵塞,导致进料不稳,局部浓度过高,无法得到性质稳定的产品;另一方面对于有固体产物生成的反应,可能会发生管道反应器堵塞导致生产无法连续进行的问题。

发明内容

[0005] 针对以上技术问题,本发明的目的在于提供一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,采用特殊设计的反应装置,实现了反应原料的均匀分布和连续反应,利用陈化装置实现浆料的连续陈化,并且通过多级膜洗涤装置,实现磷酸铁粉体的连续高效洗涤,省去传统的打浆工序,降低了洗涤能耗和水耗,实现磷酸的零流失,提高了产品的品质和稳定性。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,包括:

[0008] 黄料磷酸铁反应及洗涤步骤:将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液与亚铁净化液分别连续均布至氧化釜内发生氧化反应,所得氧化液进入第一陈化釜中进行连续陈化,生成的磷酸铁黄料经黄料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后进行输送;

[0009] 白料磷酸铁反应及洗涤步骤:将以上输送的磷酸铁黄料与适宜浓度的磷酸溶液分别连续均布至转化釜内发生转化反应,所得混合浆料进入第二陈化釜中进行连续陈化,生成的磷酸铁白料经白料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后得到合格白料。

[0010] 一些技术方案中,维持所述氧化釜内的反应液温度为40~65℃进行氧化反应;

[0011] 维持所述第一陈化釜内的料液温度为65~75℃,pH值为2.5~3.0,进行沉淀结晶,

确保进入的氧化液在第一陈化釜内的停留时间为0.5~2.5小时,得到磷酸铁黄料;和/或,

[0012] 维持所述转化釜内的料液温度为85~90℃进行转化反应;

[0013] 维持第二陈化釜内混合浆料的温度为95~98℃进行陈化,确保进入的混合浆料在第二陈化釜内的停留时间为1.5~3.5小时,得到磷酸铁白料。

[0014] 一些技术方案中,所述氧化釜内置中空布料管、动态碟片膜组件及第一搅拌组件,

[0015] 所述动态碟片膜组件包括一中空转轴及间隔分布在中空转轴上的多个中空膜片,所述中空膜片与中空转轴连通,所述中空转轴与外置的驱动设备连接;

[0016] 所述第一搅拌组件包括设于所述中空膜片上下两侧的搅拌轮,相邻搅拌轮之间位于中空膜片的上下两侧设有所述中空布料管的布料口;

[0017] 将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液通过中空转轴从中空膜片的内部向外部连续均匀分布到氧化釜中;将亚铁净化液通过中空布料管的布料口连续加入到氧化釜中;搅拌轮随着中空转轴进行旋转搅拌,使得两种原料液均匀混合进行氧化反应。

[0018] 一些技术方案中,所述亚铁净化液和磷源净化液的摩尔浓度范围分别为1.6~2.8mol/L和1.1~3.0mol/L;所述亚铁净化液与磷源净化液和氧化剂溶液的混合液的进料速度范围分别为120~235L/h和157~300L/h;和/或,

[0019] 所述亚铁净化液的铁源为硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁及草酸亚铁中的至少一种;所述磷源净化液的磷源为磷酸、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐及中性磷酸盐中的至少一种;所述氧化剂为双氧水。

[0020] 一些技术方案中,所述转化釜内置第一布料管、第二布料管及第二搅拌组件,所述第二搅拌组件包括搅拌桨,所述搅拌桨设于第一、第二布料管之间;

[0021] 将连续化洗涤后的磷酸铁黄料与适宜浓度的磷酸溶液分别通过第一、第二布料管连续加入到搅拌桨附近,搅拌桨进行旋转搅拌,使得两种物料均匀混合进行转化反应。

[0022] 一些技术方案中,所述第一陈化釜和第二陈化釜的釜底分别设有膜曝气组件,所述膜曝气组件包括压缩气进管和与之连通的曝气膜片;釜顶分别安装有除雾器;

[0023] 氧化液均布进入第一陈化釜中进行连续陈化,混合浆料进入第二陈化釜中进行连续陈化,通过釜底的压缩气进管和曝气膜片,产生气浮效果,降低固体颗粒物的沉积;曝气产生的气体经釜顶的除雾器脱除液滴后排出。

[0024] 一些技术方案中,所述黄料多级膜洗涤装置包括黄料多级膜洗涤单元、第一膜分离单元及副产盐回收单元,

[0025] 生成的磷酸铁黄料顺次进入黄料多级膜洗涤单元,下一级黄料膜洗涤单元的洗涤废水回用至上一级黄料膜洗涤单元,黄料首级膜洗涤单元的洗涤废水进入第一膜分离单元,第一膜分离单元的浓液进入副产盐回收单元,清液进入黄料末级膜洗涤单元。

[0026] 一些技术方案中,所述白料多级膜洗涤装置包括白料多级膜洗涤单元、第二膜分离单元及稀磷酸回收单元,

[0027] 生成的磷酸铁白料顺次进入白料多级膜洗涤单元,下一级白料膜洗涤单元的洗涤废水回用至上一级白料膜洗涤单元,白料首级膜洗涤单元的洗涤废水进入第二膜分离单元,第二膜分离单元的浓液进入稀磷酸回收单元,清液进入白料末级膜洗涤单元,回收的稀磷酸溶液回用至转化釜中用于转化反应,或者回用于磷源溶解工段。

[0028] 一些技术方案中,生成的磷酸铁黄料先进入黄料膜浓缩单元进行浓缩后进入黄料

多级膜洗涤装置,并回收浓缩母液中的副产盐;

[0029] 生成的磷酸铁白料先进入白料膜浓缩单元进行浓缩后进入白料多级膜洗涤装置,并回收浓缩母液中的稀磷酸溶液。

[0030] 一些技术方案中,生成的磷酸铁黄料先进入黄料缓存罐,后输入至所述黄料膜浓缩单元进行浓缩并回收副产盐;

[0031] 生成的磷酸铁白料先进入白料缓存罐,后输入至所述白料膜浓缩单元进行浓缩并回收稀磷酸溶液。

[0032] 本发明采用以上技术方案至少具有如下的有益效果:

[0033] 1. 本申请采用特殊设计的氧化釜和转化釜实现物料的均匀分布和连续化反应,采用内置曝气膜片的陈化釜实现浆料的连续陈化,采用膜浓缩和多级膜洗涤装置实现反应浆料的连续化洗涤,整个工艺流程连续进料和出料,能够提升自动化水平和产品的稳定性,单位产值高,投资小;

[0034] 2. 本申请将整个反应过程分为氧化沉淀反应和转化反应,并且在氧化沉淀反应和转化反应的中间添加膜浓缩和膜洗涤工序,沉淀浆料洗涤合格后直接送入转化釜进行转化反应,可以明显的降低产物中杂质元素的含量,提高产品的品质;

[0035] 3. 本申请利用膜浓缩和膜洗涤技术替代传统的压滤滤饼洗涤技术,固体颗粒截留率高,省去了打浆工序,洗涤过程中浆料由上到下顺流而下,洗水由下到上逆流而上,实现连续化的多级膜洗涤,降低能耗和水耗,减小占地面积,全封闭运行,污染小;

[0036] 4. 本申请转化反应过程中使用的磷酸,通过膜浓缩母液和膜分离浓液进行回收,回收得到的杂质含量较低的稀磷酸溶液,一部分回用于转化反应,一部分回用于磷源溶解,基本实现磷酸的零流失。

附图说明

[0037] 为了更清楚的说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图及其标记作简单的介绍,显而易见地,下面描述的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域的普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0038] 图1为本发明实施例所述的磷酸铁连续化反应及洗涤系统结构示意图;

[0039] 图2为本发明实施例所述的磷酸铁连续化反应及洗涤工艺流程示意图。

[0040] 图中标注符号的含义如下:

[0041] 1—氧化釜,101—中空转轴,102—中空膜片,103—驱动设备,104—金属片,105—搅拌轮,106—中空布料管,107—喷嘴;

[0042] 2—第一陈化釜,201—多孔板分布器,202—曝气膜片,203—除雾器;

[0043] 3—黄料膜浓缩单元,4—黄料一级膜洗涤单元,5—黄料二级膜洗涤单元,6—副产盐回收单元,7—第一膜分离单元,8—补水点;

[0044] 9—转化釜,901—第一布料管,902—第二布料管,903—搅拌桨,10—第二陈化釜,11—白料膜浓缩单元,12—白料一级膜洗涤单元,13—白料二级膜洗涤单元,14—稀磷酸回收单元,15—第二膜分离单元。

具体实施方式

[0045] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对照附图说明本发明的具体实施方式。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图,并获得其他的实施方式。

[0046] 为使图面简洁,各图中只示意性地表示出了与发明相关的部分,它们并不代表其作为产品的实际结构。另外,以使图面简洁便于理解,在有些图中具有相同结构或功能的部件,仅示意性地绘示了其中的一个,或仅标出了其中的一个。在本文中,“一个”不仅表示“仅此一个”,也可以表示“多于一个”的情形。

[0047] 还应当进一步理解,在本申请说明书和所附权利要求书中使用的术语“和/或”是指相关联列出的项中的一个或多个的任何组合以及所有可能组合,并且包括这些组合。

[0048] 在本文中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0049] 另外,在本申请的描述中,术语“第一”、“第二”等仅用于区分描述,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0050] 实施例1

[0051] 请参阅图1,示出一种磷酸铁连续化反应及洗涤系统,包括多级磷酸铁反应及洗涤模块,任一级磷酸铁反应及洗涤模块均包括沿进料方向顺次连接的反应装置、陈化装置及多级膜洗涤装置,相邻两级磷酸铁反应及洗涤模块之间,上一级磷酸铁反应及洗涤模块的多级膜洗涤装置与下一级磷酸铁反应及洗涤模块的反应装置连通。

[0052] 本申请可实现磷酸铁反应步骤的连续化进程,并且在相邻反应步骤中间添加多级膜洗涤工序,可以明显降低各步骤产物中杂质元素的含量,提高产品的品质。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例在实施例1的基础上,将磷酸铁制备的整个反应过程划分为氧化沉淀反应过程和转化反应过程,并具体的,包括顺次相接的黄料磷酸铁反应及洗涤模块、白料磷酸铁反应及洗涤模块。

[0055] 其中,黄料磷酸铁反应及洗涤模块包括顺次连接的氧化釜1、第一陈化釜2及黄料多级膜洗涤装置,黄料多级膜洗涤装置包括黄料多级膜洗涤单元、第一膜分离单元7及副产盐回收单元6。

[0056] 白料磷酸铁反应及洗涤模块包括顺次连接的转化釜9、第二陈化釜10及白料多级膜洗涤装置,白料多级膜洗涤装置包括白料多级膜洗涤单元、第二膜分离单元15及稀磷酸回收单元14,回收的稀磷酸溶液回用至转化釜9中用于转化反应,或者回用于磷源溶解工段。

[0057] 本申请将磷酸铁合成反应过程分为氧化沉淀反应过程与转化反应过程,并且中间添加有多级膜洗涤工序,以实现各段产物的净化,提高产品的品质;在氧化沉淀反应过程中,能够回收产物中的副产盐类,在转化反应过程中,能够回收杂质含量较低的稀磷酸溶

液,一部分回用于转化反应,一部分回用于磷源溶解,基本实现磷酸的零流失。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例在实施例2的基础上,对氧化釜1与转化釜9进行改进,以实现物料的统一分布和连续化反应,具体的:

[0060] 氧化釜1包括内置的中空布料管106、动态碟片膜组件及第一搅拌组件,该中空布料管106与氧化釜1的第一物料输入口连通,用于将物料A连续均布至氧化釜1中;动态碟片膜组件包括一中空转轴101及间隔分布在中空转轴101上的多个中空膜片102,中空膜片102与中空转轴101连通,中空转轴101与反应装置的第二物料输入口连通,用于将物料B经由中空膜片102内部向外部连续均布至氧化釜1中;第一搅拌组件包括设于中空膜片102上下两侧的搅拌轮105,相邻搅拌轮105之间位于中空膜片102的上下两侧设有中空布料管106的布料口,即喷嘴107,中空转轴101与外置的驱动设备103连接,以带动中空膜片102和搅拌轮105旋转,进而均混物料A和物料B。

[0061] 具体的,物料A为亚铁净化液,物料B为磷源净化液和氧化剂溶液的混合液,亚铁净化液的铁源可选自硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁及草酸亚铁中的至少一种;磷源净化液的磷源可选自磷酸、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐及中性磷酸盐中的至少一种;氧化剂可选择双氧水。

[0062] 在一较佳的实施方式中,该动态碟片膜组件还包括安装在中空转轴101首末端的金属片104,用于氧化釜1内的流型控制,增加中空膜片102周围的径向流动,防止物料返混。

[0063] 转化釜9包括内置的第一布料管901、第二布料管902及第二搅拌组件,第二搅拌组件包括搅拌桨903,搅拌桨903设于第一布料管901、第二布料管902之间,第一布料管901和第二布料管902的末端朝向搅拌桨903设置若干布料口,搅拌桨903在动力驱动下进行旋转搅拌,使得第一布料管901、第二布料管902输入的两种物料均匀混合进行转化反应。

[0064] 其中,第一布料管901与黄料多级膜洗涤装置的合格黄料出口连通,以连续输入洗涤合格的磷酸铁黄料;第二布料管902与磷酸供应单元连通,以连续输入适宜浓度的磷酸溶液。

[0065] 本申请通过特殊设计的氧化釜1和转化釜9结构,实现物料的统一分布和连续化反应,可显著提升产物品质和生产效率。

[0066] 需要说明的是,本申请中氧化釜1和转化釜9的具体设计可以基于以上改进结构进行多种组合,即氧化釜1和转化釜9统称为反应装置,该反应装置设有第一进料组件和第二进料组件,第一进料组件和第二进料组件可以分别是中空布料管与动态碟片膜组件,也可以都是中空布料管。

[0067] 实施例4

[0068] 本实施例在实施例2的基础上,对陈化釜进行改进,以实现浆料的连续陈化,具体为:

[0069] 第一陈化釜2和第二陈化釜10的釜底分别设有膜曝气组件,膜曝气组件包括压缩气进管和与之连通的曝气膜片202;釜顶分别安装有除雾器203。氧化液均布进入第一陈化釜2中进行连续陈化,混合浆料进入第二陈化釜10中进行连续陈化,通过釜底的压缩气进管和曝气膜片202,产生气浮效果,降低固体颗粒物的沉积;曝气产生的气体经釜顶的除雾器203脱除液滴后排出。具体的,除雾器203选择疏松纤维床除雾器。

[0070] 在一较佳的实施方式中,第一陈化釜2和第二陈化釜10的上部侧面设有进料口,进料口下方安装有多孔板分布器201,用于将反应装置中的产物均布至陈化装置中。

[0071] 实施例5

[0072] 本实施例在实施例2的基础上,对多级膜洗涤装置进行设计,以实现产物洗涤与资源回用,具体为:

[0073] 黄料多级膜洗涤装置包括黄料多级膜洗涤单元、第一膜分离单元7及副产盐回收单元6,相邻两级黄料膜洗涤单元之间,上一级黄料膜洗涤单元的浆料出口与下一级黄料膜洗涤单元的浆料进口连接,下一级黄料膜洗涤单元的洗涤废水出口与上一级黄料膜洗涤单元的补水点8连接;黄料首级膜洗涤单元的洗涤废水出口与第一膜分离单元7连接,第一膜分离单元7的浓液出口与副产盐回收单元6连接,第一膜分离单元7的清液出口与黄料末级膜洗涤单元的补水点8连接。

[0074] 白料多级膜洗涤装置包括白料多级膜洗涤单元、第二膜分离单元15及稀磷酸回收单元14,相邻两级白料膜洗涤单元之间,上一级白料膜洗涤单元的浆料出口与下一级白料膜洗涤单元的浆料进口连接,下一级白料膜洗涤单元的洗涤废水出口与上一级白料膜洗涤单元的补水点8连接;白料首级膜洗涤单元的洗涤废水出口与第二膜分离单元15连接,第二膜分离单元15的浓液出口与稀磷酸回收单元14连接,第二膜分离单元15的清液出口与白料末级膜洗涤单元的补水点8连接。

[0075] 较佳的,黄料多级膜洗涤单元包括黄料一级膜洗涤单元4和黄料二级膜洗涤单元5,黄料一级膜洗涤单元4的洗涤废水出口与第一膜分离单元7连接,第一膜分离单元7的浓液出口与副产盐回收单元6连接,第一膜分离单元7的清液出口与黄料二级膜洗涤单元5的补水点8连接,黄料二级膜洗涤单元5的洗涤废水出口与黄料一级膜洗涤单元4的补水点8连接。

[0076] 白料多级膜洗涤单元包括白料一级膜洗涤单元12和白料二级膜洗涤单元13,白料一级膜洗涤单元12的洗涤废水出口与第二膜分离单元15连接,第二膜分离单元15的浓液出口与稀磷酸回收单元14连接,第二膜分离单元15的清液出口与白料二级膜洗涤单元13的补水点8连接,白料二级膜洗涤单元13的洗涤废水出口与白料一级膜洗涤单元12的补水点8连接。

[0077] 一些实施方式中,还包括串接至第一陈化釜2和黄料一级膜洗涤单元4之间管路上的黄料膜浓缩单元3,黄料膜浓缩单元3的浓缩母液出口与副产盐回收单元6连接;以及串接至第二陈化釜10和白料一级膜洗涤单元12之间管路上的白料膜浓缩单元11,白料膜浓缩单元11的浓缩母液出口与稀磷酸回收单元14连接。

[0078] 在一优选示例中,还包括串接至第一陈化釜2和黄料膜浓缩单元3之间管路上的黄料缓存罐;以及串接至第二陈化釜10和白料膜浓缩单元11之间管路上的白料缓存罐。

[0079] 本申请通过在氧化沉淀反应和转化反应的中间添加膜浓缩和膜洗涤工序,沉淀浆料洗涤合格后直接送入转化釜9进行转化反应,可以明显的降低产物中杂质元素的含量,提高产品的品质。

[0080] 利用膜浓缩和膜洗涤技术替代传统的压滤滤饼洗涤技术,固体颗粒截留率高,省去了打浆工序,洗涤过程中浆料由上到下顺流而下,洗水由下到上逆流而上,实现连续化的多级膜洗涤,降低能耗和水耗,减小占地面积,全封闭运行,污染小。

[0081] 本申请一级膜洗涤单元的首次洗涤水采用新鲜软水,后续洗涤水采用后一级膜洗涤废水的套用洗涤。膜洗涤级数根据物料和洗涤要求来决定。

[0082] 需要指出的是,本申请的任意膜浓缩单元和膜洗涤单元均包含内置的分离组件,该分离组件包括一转动轴,间隔分布至转动轴上的多个内部中空的分膜片,该分膜片与转动轴连通并可使液体穿透表面进入内腔,转动轴用于汇聚排出分离后母液或洗涤废水。

[0083] 实施例6

[0084] 请参阅图2,本实施例进一步提供一种磷酸铁连续化反应及洗涤工艺,基于以上任一实施例或几组实施例之间的组合结构进行设计。具体的,包括步骤:

[0085] 黄料磷酸铁反应及洗涤步骤:将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液与亚铁净化液分别连续均布至氧化釜1内发生氧化反应,所得氧化液进入第一陈化釜2中进行连续陈化,生成的磷酸铁黄料经黄料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后进行输送。

[0086] 白料磷酸铁反应及洗涤步骤:将以上输送的磷酸铁黄料与适宜浓度的磷酸溶液分别连续均布至转化釜9内发生转化反应,所得混合浆料进入第二陈化釜10中进行连续陈化,生成的磷酸铁白料经白料多级膜洗涤装置的连续化洗涤后得到合格白料。

[0087] 在一具体工艺中,将磷源净化液和氧化剂溶液的混合液通过中空转轴101从中空膜片102的内部向外部连续均匀分布到氧化釜1中;将亚铁净化液通过中空布料管106的布料口,即喷嘴107连续加入到氧化釜1中;搅拌轮105随着中空转轴101进行旋转搅拌,搅拌转速为0~1000r/min,使得两种原料液均匀混合进行氧化反应,通过氧化釜1外部设置的加热夹套维持氧化釜1内的反应液温度为40~65℃;亚铁净化液和磷源净化液的摩尔浓度范围分别为1.6~2.8mol/L和1.1~3.0mol/L;亚铁净化液与磷源净化液和氧化剂溶液的混合液的进料速度范围分别为120~235L/h和157~300L/h。

[0088] 氧化液均布进入第一陈化釜2中进行连续陈化,通过釜底的压缩气进管和曝气膜片202,产生气浮效果,降低固体颗粒物的沉积,其中,压缩气进管的进气压力为0~5bar;曝气产生的气体经釜顶的除雾器203脱除液滴后排出;维持第一陈化釜2内的料液温度为65~75℃,pH值为2.5~3.0,进行沉淀结晶,确保进入的氧化液在第一陈化釜2内的停留时间为0.5~2.5小时,得到磷酸铁黄料。

[0089] 其中,利用氨水溶液、碳酸钠溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或者尿素溶液中的一种或几种来调节第一陈化釜2内的料液pH值。

[0090] 生成的磷酸铁黄料顺次进入黄料一级膜洗涤单元4、黄料二级膜洗涤单元5,黄料二级膜洗涤单元5的洗涤废水回用至黄料一级膜洗涤单元4,黄料一级膜洗涤单元4的洗涤废水进入第一膜分离单元7,第一膜分离单元7的浓液进入副产盐回收单元6,清液进入黄料二级膜洗涤单元5。

[0091] 将洗涤合格的磷酸铁黄料与2%~10%浓度的磷酸溶液分别通过第一布料管901、第二布料管902连续加入到转化釜9中搅拌桨903附近,搅拌桨903进行旋转搅拌,搅拌转速为0~200r/min,使得两种物料均匀混合进行转化反应,控制转化釜9内的固含量为5%~35%,维持转化釜9内的料液温度为85~90℃进行转化反应。

[0092] 经过转化反应得到的混合浆料进入第二陈化釜10中进行连续陈化,维持第二陈化釜10内混合浆料的温度为95~98℃进行陈化,确保进入的混合浆料在第二陈化釜10内的停

留时间为1.5~3.5小时,得到磷酸铁白料。

[0093] 生成的磷酸铁白料顺次进入白料一级膜洗涤单元12、白料二级膜洗涤单元13,白料二级膜洗涤单元13的洗涤废水回用至白料一级膜洗涤单元12,白料一级膜洗涤单元12的洗涤废水进入第二膜分离单元15,第二膜分离单元15的浓液进入稀磷酸回收单元14,清液进入白料二级膜洗涤单元13,回收的稀磷酸溶液回用至转化釜9中用于转化反应,或者回用于磷源溶解工段。

[0094] 在一较佳工艺中,还包括:

[0095] 生成的磷酸铁黄料先进入黄料膜浓缩单元3进行浓缩后进入黄料多级膜洗涤装置,浓缩母液进入副产盐回收单元6;

[0096] 生成的磷酸铁白料先进入白料膜浓缩单元11进行浓缩后进入白料多级膜洗涤装置,浓缩母液进入稀磷酸回收单元14。

[0097] 在又一较佳的工艺中,还包括:

[0098] 生成的磷酸铁黄料先进入黄料缓存罐,后输入至黄料膜浓缩单元3进行浓缩并回收副产盐;

[0099] 生成的磷酸铁白料先进入白料缓存罐,后输入至白料膜浓缩单元11进行浓缩并回收稀磷酸溶液。

[0100] 实施例7

[0101] 本实施例提供实施例6的一具体示例。

[0102] 本实施例中以磷酸二氢铵为磷源、以硫酸亚铁为铁源、以双氧水为氧化剂,用氨水溶液调节pH值合成电池级磷酸铁。有关工艺参数和实施过程如下。

[0103] 1、备料:利用上游净化工段(附图未给出)设备,对硫酸亚铁和磷酸二氢铵溶液进行净化,得浓度为1.64mol/L的硫酸亚铁净化液(物料A)和浓度为2.93mol/L的磷酸二氢铵净化液,向磷酸二氢铵溶液中加入浓度为35%的双氧水混合均匀得物料B,其中双氧水的加入比例为100kg固体磷酸二氢铵加入35%双氧水50kg。

[0104] 2、连续装置开车及运行过程:

[0105] 1) 确认氧化釜1及第一陈化釜2为排空状态下,开启驱动设备103,转速设定为200r/min。关闭氧化釜1底部阀门,打开氧化釜1顶部排气阀。

[0106] 2) 向氧化釜1内部泵入黄料反应母液约100L(如无母液,可使用pH为2.5的热水配置),保证液位超过中空膜片102。

[0107] 3) 从氧化釜1的中空膜片102内侧泵入物料B,同时从氧化釜1的中空布料管106泵入物料A开始氧化反应,控制氧化釜1的温度为50~55℃,等待氧化釜1充满。

[0108] 4) 在氧化釜1溢流前预先开启第一陈化釜2底部压缩气进管,进气压力约为2.5bar,气体从曝气膜片202喷出。

[0109] 5) 氧化釜1充满后立即打开其顶部溢流阀门,关闭排气阀,使氧化液物料通过氧化釜1顶部的溢流管路连续进入第一陈化釜2,同时向第一陈化釜2中加入氨水溶液,调节氧化液pH值为2.8;控制第一陈化釜2的温度为65℃。

[0110] 6) 继续进料使第一陈化釜2充满,充满到规定液位后浆料自底部排液口和排液管路排出至开车暂存釜(附图未给出)。待初始的100L料浆排出到暂存釜完毕后,从排液管路每隔10min取样一次,测试母液中的铁含量,当铁含量达到稳定后,浆料从暂存釜切换至黄

料膜浓缩单元3。

[0111] 7) 当黄料膜浓缩单元3和黄料一级膜洗涤单元4、黄料二级膜洗涤单元5中的液位达到规定值时陆续启动浓缩和洗涤单元,调节每个单元的出口流量使得各液位保持恒定。

[0112] 8) 从黄料二级膜洗涤单元5出来的合格黄料连续输入转化釜9,同时以一定的速度比向转化釜9加入5%稀磷酸溶液,转速设定为100r/min,控制釜内固含量大约12%,控制反应温度为90℃进行转化反应。

[0113] 9) 从转化釜9上部溢流出的料浆连续进入第二陈化釜10,控制第二陈化釜10温度为95℃。第二陈化釜10及后续白料膜浓缩单元11、白料一级膜洗涤单元12和白料二级膜洗涤单元13过程的控制和操作与黄料的处理过程类似。装置稳定运行后应有白色浆料从第二陈化釜10底部流入到白料膜浓缩单元11。

[0114] 10) 从白料二级膜洗涤单元13流出的洗涤后的合格白料陆续进入后续的浓缩、压滤、干燥、脱水烧结单元,最后得到脱水磷酸铁。

[0115] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

[0116] 本领域技术人员应当理解,虽然本发明是按照多个实施例的方式进行描述的,但是并非每个实施例仅包含一个独立的技术方案。说明书中如此叙述仅仅是为了清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体加以理解,并将各实施例中所涉及的技术方案看作是可以相互组合成不同实施例的方式来理解本发明的保护范围。

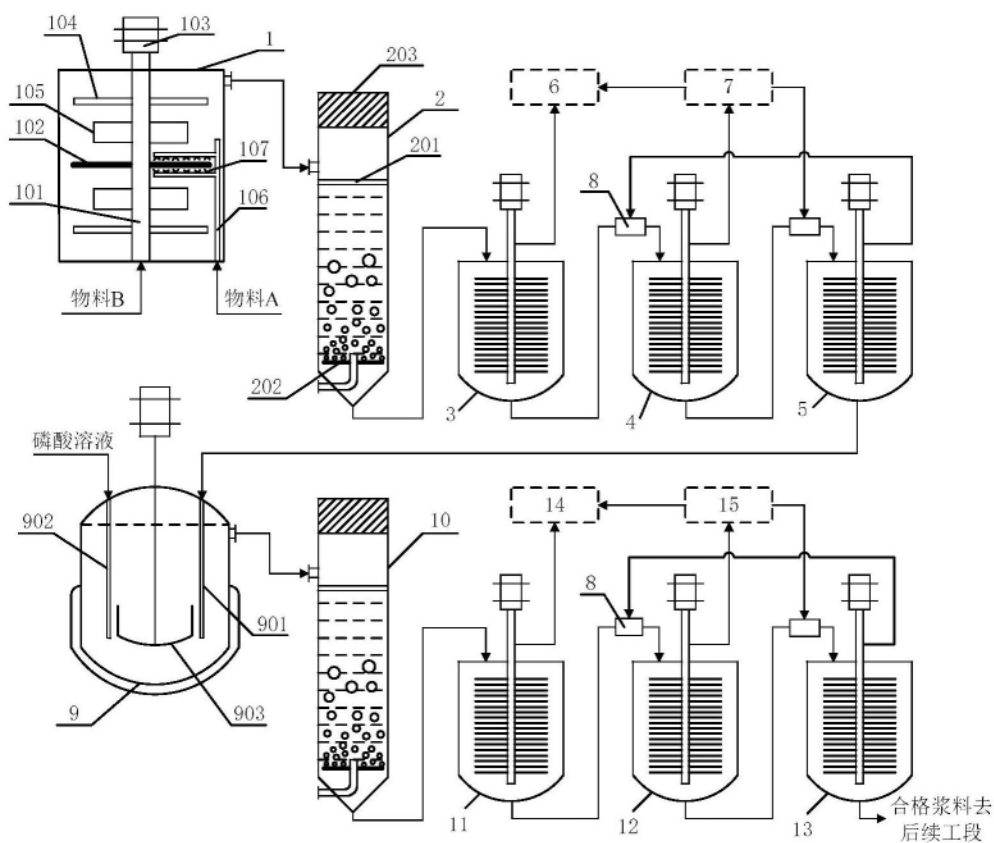


图1

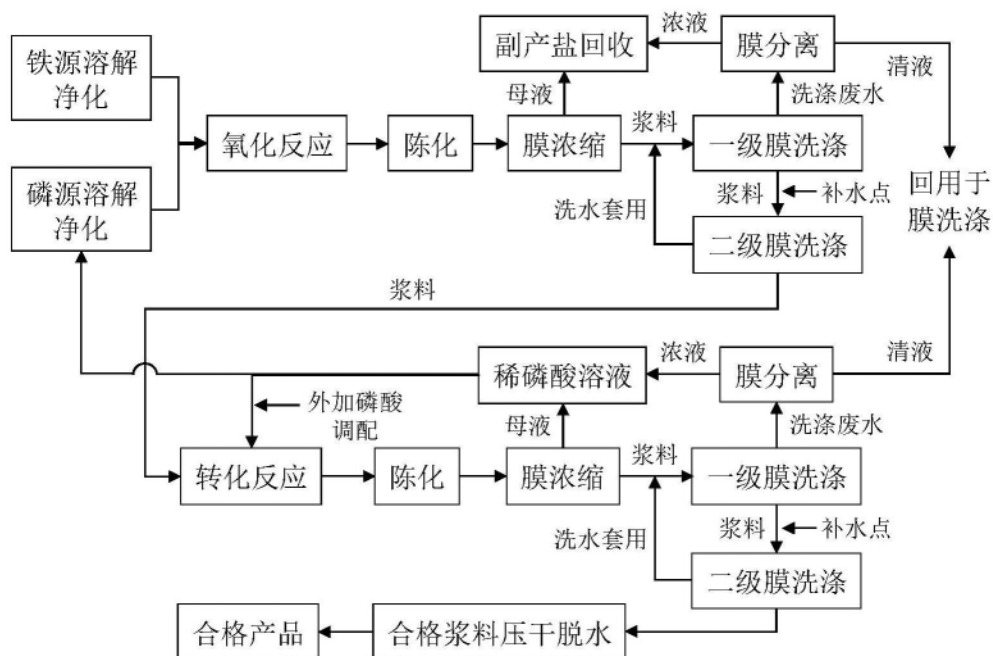


图2