



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679038 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200880008838. 8

C02F 11/00(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 04

C05F 1/00(2006. 01)

C05F 7/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

0700698-4 2007. 03. 19 SE

(56) 对比文件

郭杰等. 结晶法磷回收工艺在废水处理中的应用. 《水处理技术》. 2006, 第 32 卷 (第 10 期), 1-4.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 09. 18

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/SE2008/050010 2008. 01. 04

审查员 黄学光

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/115121 EN 2008. 09. 25

(73) 专利权人 易开采瑞典有限公司

地址 瑞典乌普萨拉

(72) 发明人 Y·科亨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

C01B 25/234(2006. 01)

B01J 49/00(2006. 01)

C01B 25/222(2006. 01)

C02F 1/42(2006. 01)

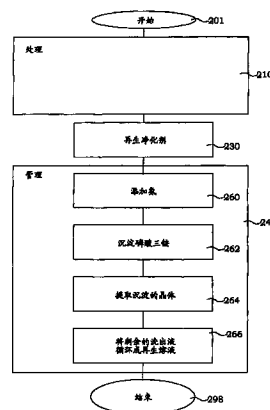
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 7 页

(54) 发明名称

磷的回收

(57) 摘要

在净化剂的再生 (230) 过程中, 通过吸附净化剂中的磷离子并通过将磷离子释放到洗出液中来从溶液中提取 (210) 磷离子。通过氨进行再生 (230)。当引入 (260) 过量的氨时, 以磷酸三铵的形式沉淀 (262) 磷酸盐阴离子。重新使用 (266) 在磷酸三铵沉淀之后剩余溶液中的氨来再生净化剂。



1. 用于回收磷的方法,其包括以下步骤:
提供含磷酸盐离子的进料溶液;
使对磷酸盐离子有亲和力的净化剂暴露于所述进料溶液,所述净化剂具有通过离子缔合或溶剂化机理吸收磷酸盐的性质,由此将所述磷酸盐离子吸收到所述净化剂中;以及
通过具有碱性 pH 的再生溶液再生所述净化剂,由此将所述磷酸盐离子洗脱到由所述再生溶液形成的洗出液中,其特征在于进一步的步骤:
向所述洗出液中添加铵离子以超过磷酸三铵的溶解度浓度;
从所述洗出液沉淀磷酸三铵晶体;
从所述洗出液中提取所述磷酸三铵晶体;以及
将沉淀之后的剩余的洗出液溶液的至少一部分回收为用于随后的再生步骤的所述再生溶液。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述净化剂是离子交换净化剂。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述离子交换净化剂是部分离子化的弱碱性阴离子交换净化剂,由此所述再生步骤包括电荷中和反应。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述弱碱性阴离子交换净化剂包括作为弱碱性官能性物质的伯胺、仲胺和叔胺中的至少一种。
5. 根据权利要求 2 到 4 中任一项所述的方法,其特征在于所述离子交换净化剂是固体离子交换树脂。
6. 根据权利要求 2 到 4 中任一项所述的方法,其特征在于所述离子交换净化剂是液体离子交换提取剂。
7. 用于回收磷的装置,其包括:
输入设备,其用于接收含有磷酸盐离子的进料溶液;
容器,其连接至所述输入设备,所述容器包含对磷酸盐离子具有亲和力的净化剂,所述净化剂具有通过离子缔合或溶剂化机理吸收磷酸盐的性质;以及
再生装置,其提供用于再生所述净化剂的具有碱性 pH 的再生溶液,具有用于由所述再生溶液形成的磷酸盐离子洗出液的出口,其特征在于
装置,其用于从所述洗出液沉淀含磷酸盐的物质并提取所述沉淀的物质;
用于从所述洗出液沉淀含磷酸盐的物质并提取所述沉淀的物质的所述装置包括添加设备,所述添加设备用于添加铵离子以超过磷酸三铵的溶解度浓度,由此形成磷酸三铵晶体;以及
回收装置,其包括至所述再生装置的溶液回收连接件并被设置成将沉淀之后的剩余的溶液回收为再生溶液。
8. 根据权利要求 7 所述的装置,其特征在于所述净化剂是离子交换净化剂。
9. 根据权利要求 8 所述的装置,其特征在于所述离子交换净化剂是部分离子化的弱碱性阴离子交换净化剂,由此所述再生装置包括用于进行电荷中和反应的设备。
10. 根据权利要求 9 所述的装置,其特征在于所述弱碱性阴离子交换净化剂包括作为弱碱性官能性物质的伯胺、仲胺和叔胺中的至少一种。
11. 根据权利要求 8 到 10 中任一项所述的装置,其特征在于所述离子交换净化剂是固体离子交换树脂。

12. 根据权利要求 8 到 10 中任一项所述的装置,其特征在于所述离子交换净化剂是液体离子交换提取剂。

13. 根据权利要求 12 所述的装置,其特征在于所述液体离子交换提取剂包括伯胺、仲胺和叔胺中的至少一种。

磷的回收

技术领域

[0001] 本发明一般涉及离子的回收,且尤其涉及通过使用离子交换技术和沉淀技术的磷的回收。

[0002] 背景

[0003] 磷是重要的元素,并且对生命而言是确实必不可少的。然而,磷释放到地表水及其随之促成富氧化作用引起越来越多的对水质的关注。因此,全世界都实施对策,通过施行从家庭废水和工业废水中去除磷的技术来降低进入地表水中的磷的水平。

[0004] 磷资源是有限的,并且,如果通过目前认为经济的方法进行开采的话,磷资源将维持约 100 年。这一知识激起了对有利于存在于例如农业废产品中的磷的回收和有益的重新利用的技术的兴趣。

[0005] 由于下水道污泥含有重金属和有机污染物,所以越来越多的国家正在逐渐禁止用其进行施肥。焚烧被认为是降低处置过的下水道污泥的体积的一种解决办法。

[0006] 焚烧的下水道污泥的灰包含约 8wt% -14wt% 的 P,这类似于磷酸盐岩中的 P 的浓度(如,13wt% 的 P)。灰通常包含存在于下水道中的超过 90% 的 P。焚烧的 MBM(肉骨粉)的灰包含高达 18% 的 P。焚烧的家禽废料的灰包含约 10% 的 P,并且,气化的猪粪的灰中的磷含量报道为 13% 的 P。由于与钙、铁或铝结合,存在于灰中的磷是不溶于水的。因此,灰的 P 肥效值低。而且,重金属富集在灰中并限制灰再循环到耕地。现今通常堆积灰。

[0007] 通过用酸或碱溶解可以将磷从灰中提取到水相中。

[0008] 总之,在各种工业过程中且通过溶解灰和矿物形成了一些含磷的流出物。流出物通常是稀的且被金属污染。

[0009] 存在从这样的流出物中回收磷的需要。回收磷的目的在于其应该用于耕种。

[0010] 已开发出几种技术来从家庭流出物和工业流出物中以及从灰浸出液中提取磷。这些技术主要是基于磷沉淀为不同的化合物。然而,大多数这样的沉淀化合物具有非常低的溶解度且其肥效值低。

[0011] 然而,在如美国专利第 2,850,358 号、美国专利第 1,879,204 号、美国专利第 1,835,441 号、英国专利第 410,731 号或苏联专利第 1450266 号的摘要的翻译中,知道磷酸三铵或多或少地不溶于浓缩氨水中。那么,过量的氨可以用于将磷沉淀为磷酸三铵,而磷酸三铵可以容易地加工成高质量的肥料。

[0012] 然而,为了用过量的氨来有效地沉淀磷,初始磷浓度通常必须高。而且,需要大大过量的氨。因此,磷酸三铵沉淀之后剩余的溶液包含大量的氨,这些氨必须例如通过氨汽提进行处理。

[0013] 因此,不可能以有成本效益的方式通过磷酸三铵沉淀来从稀的含磷溶液中回收磷。

[0014] 在另一种方法中,通过使用排除金属阳离子的阴离子交换可以将磷与金属分离。公开的 PCT 专利申请 WO 00/50343 描述了用于使用离子交换从灰浸出溶液中回收磷的方法。

[0015] 公开内容 WO 00/50343 中提供的方法具有许多严重的不足。总效率有限,工艺控制复杂,以及所使用的再生溶液(盐酸)没有给最终的磷产物带来附加值。

[0016] 使用 WO 00/50343 中提议的离子交换技术的主要局限之处在于,再生过程中回收的溶液仍具有远低于溶度积的相对低的浓度。浓缩的再生溶液只占据了离子交换床的小体积,并且因而被存在于离子交换床中的溶液稀释。将再生溶液移出离子交换床需要另一种溶液,由此这另一种溶液再一次稀释洗出液。因而,尽管再生溶液的初始浓度高,但是所获得的最大洗出液浓度通常仍极其低而没有商业价值。

[0017] 美国专利第 3,579,322 号描述了使用连续离子交换(CIX)来从在磷酸岩的工业处理过程中形成的废流出物中回收磷。CIX 可以获得的洗出液浓度比可能用固定床离子交换的高。然而,CIX 是复杂的工艺,在此工艺中,树脂的移动导致树脂磨蚀,这缩短了树脂寿命。而且,用此技术可以获得的最大的磷浓度是有限的。

[0018] 概述

[0019] 本发明的一般目的是提供用于磷的回收的资源有效的方法和装置。本发明的进一步的目的是提供一种用于回收没有被金属污染的磷的方法。本发明的另一个目的是提供可以容易地用于施肥目的的形式的回收的磷离子。

[0020] 通过根据所附专利权利要求的方法和装置实现了上述目的。一般来说,通过对磷酸盐离子有亲和力的净化剂中吸附磷离子并通过在净化剂的再生过程中将磷离子释放到洗出液中来从溶液中提取磷离子。通过氨进行再生。当引入过量的氨时,以磷酸三铵的形式沉淀磷酸盐阴离子。重新使用在磷酸三铵沉淀之后剩余在溶液中的氨来再生净化剂。

[0021] 本发明提供了用于以环境友好的且有成本效益的方式,来从工艺流中提取以诸如含 NP 肥料的高质量产物的形式的磷。根据本发明,可以将磷回收成浓缩的、水溶性的、高质量的(即对植物/动物来说,高的磷利用度)、较少的重金属污染物的无机产物和余量的营养组合物。本发明还适用于从矿物和工业流出物中提取溶解的磷。本发明的另一个优势在于其能够重新使用在磷酸三铵沉淀之后剩余在溶液中的氨,而不会另外需要诸如氨汽提的处理。

[0022] 附图简述

[0023] 通过参考下面结合附图的描述可以更好地理解本发明连同其进一步的目的和优势,附图中:

[0024] 图 1 是离子交换装置的一个实施方案的主要部件的示意性图示;

[0025] 图 2 是离子交换工艺的一个实施方案的主要步骤的流程图;

[0026] 图 3 是离子交换装置的另一个实施方案的主要部件的示意性图示;

[0027] 图 4 是离子交换工艺的另一个实施方案的主要步骤的流程图;

[0028] 图 5 是总的离子交换装置的一个实施方案的示意性框图;

[0029] 图 6 是根据本发明的方法的一个实施方案的主要步骤的流程图;以及

[0030] 图 7 是在本发明的一个实施方案中使用的沉淀装置的一个实施方案的主要部件的示意性图示。

[0031] 详细描述

[0032] 为了合适地理解本发明的优势,本发明的公开内容将以简要介绍一些离子交换原理开始。

- [0033] 本公开内容中的一些经常使用的术语解释如下：
- [0034] 反洗 - 水或溶液向上流过离子交换床以去除异物、重新分类床以及减轻床的收缩。
- [0035] 净化剂 - 通过离子缔合或溶剂化机理对溶质物质例如吸附离子的材料具有亲和力的材料。此术语包括不同种类的离子交换树脂以及包含在溶剂中的提取剂。
- [0036] 离子交换树脂 - 在离子交换工艺中、通常是在离子交换柱中使用的离子交换材料。
- [0037] 溶剂 - 液相,通常是有机,其优先溶解可从水溶液中提取的溶质物质。
- [0038] 提取剂 - 使得能够进行提取的溶剂中的一种活性组分,通常是有机。
- [0039] 稀释剂 - 一种液体,通常是有机,提取剂和改性剂溶解在其中以形成溶剂。
- [0040] 改性剂 - 一种物质,其被添加到溶剂中以增大提取剂、提取剂的盐、或由提取或汽提得到的离子物质的溶解度。其还被添加以抑制乳液形成。
- [0041] 溶剂提取 (液体液体提取) - 通过在不混溶相之间进行质量转移而将一种或多种溶质与混合物分离,其中至少一相通常是有机液体。
- [0042] 洗出液 - 作为从离子净化剂去除离子的结果,在再生过程中从洗提工艺得到的溶液。
- [0043] 耗尽 - 当净化剂完全负载了从被处理的液体中去除的离子时,净化剂被认为是耗尽的。
- [0044] 部分离子化的净化剂 - 具有弱酸性或弱碱性官能性的净化剂。
- [0045] 再生 - 从净化剂转移由工艺溶液中去除的离子以使净化剂准备好用于工作循环。
- [0046] 洗提 - 通过再生溶液从离子净化剂去除离子的工艺,形成了洗出液。在负载溶剂的情况下包括“汽提”。
- [0047] 汽提 - 从负载的溶剂洗提。
- [0048] 再生溶液 - 用于从净化剂转移由工艺溶液中去除的离子的溶液。
- [0049] 洗涤 - 在汽提之前,选择性地从负载溶剂中去除杂质。
- [0050] 冲洗 - 溶液 (水) 通过离子交换树脂床以冲掉再生溶液。
- [0051] 工作循环 (运行) - 通过离子交换从进料溶液去除离子的步骤。
- [0052] 进料溶液 - 通过离子交换床进行处理的液体。
- [0053] 提余液 - 已经通过提取从其中去除了溶质的一种水相。
- [0054] 氨汽提 - 从水溶液中去除氨。
- [0055] 本发明中界定的离子交换包括固体离子交换以及分为溶剂提取或液体液体提取 (liquid liquid extraction) 的液体离子交换。下面简要介绍固体离子交换和液体离子交换的原理。
- [0056] 固体离子交换是可逆反应,其中溶液中的离子与附着到静止的固体颗粒上的同样电荷的离子进行交换。固体离子交换材料是天然存在的无机矿物,如沸石,或合成产生的有机树脂。现在主要使用合成的有机树脂,这是因为诸如高容量和高化学稳定性的优良特征。合成的有机离子交换树脂包括具有可以与周围介质交换离子的正或负官能团的高分子量聚合电解质。通常使用烃聚合网,如苯乙烯 - 二乙烯基苯、丙烯酸二乙烯基苯等。
- [0057] 离子交换树脂被分成交换带正电荷的离子的阳离子交换剂和交换带负电荷的离

子的阴离子交换剂。阴离子树脂和阳离子树脂都是由相同的碱性有机聚合物产生的。连接到这些聚合物上的官能团决定了树脂的化学行为。从广义上说,可将树脂分成强酸性或弱酸性阳离子交换剂,或者强碱性或弱碱性阴离子交换剂。

[0058] 强酸性阳离子交换剂和强碱性阴离子交换剂是高度离子化的。容易获得用于在宽 pH 范围内进行交换的可交换离子,即强酸性树脂和强碱性树脂的交换容量几乎与溶液的 pH 无关。强酸性官能团的示例是磺酸,而强碱性官能团的示例是季胺。

[0059] 相比之下,弱酸性树脂和弱碱性树脂的离解极大地受到了溶液 PH 的影响。典型的弱酸性树脂在 pH 低于 6 时具有有限的容量,而弱碱性树脂在 pH 高于 8 时具有有限的容量。弱酸性官能团的示例是羧酸,而弱碱性官能团的示例是伯胺、仲胺和叔胺。

[0060] 图 1 阐释了典型的固体离子交换装置 10。柱 12 包含离子交换树脂 14。离子交换的大多数工业应用因固定床柱系统的简单性且成本低而将其用作离子交换树脂 14 的容器。然而,用于容纳离子交换树脂 14 的其他容器也是可以的。柱设计必须包含离子交换树脂 14 且通常具有用于支撑树脂床的装置 11。此外,存在用于均匀分布通过树脂床的主流和再生流的装置 15 并提供空间以在反洗过程中使树脂流动。大多数离子交换设备是基于圆柱形钢制容器的,但是也使用钢筋混凝土、玻璃和塑料。

[0061] 在所阐释的实施方案中,离子交换装置 10 包括用于进料溶液 20 的进料入口 (feed inlet) 16。进料入口 16 受到阀装置 18 的控制。在离子交换操作之前,通常通过在过滤器装置 19 中进行过滤来对进料溶液 20 进行预处理以去除悬浮固体以及不同的溶解组分,以便增加树脂寿命。设置了进料出口 22 以收集在柱 12 中被处理的溶液 26,以便输送到存储器和 / 或管理 (manage) 处理过的溶液 26。流受到阀装置 24 的控制。

[0062] 在再生过程中,柱 12 在许多情形下通过将洗涤液 40 输送通过受阀 42 控制的洗涤入口 44 以及将洗涤液 49 提取通过受阀 48 控制的出口 46 而被反洗或排空。在洗涤之后,发生了实际的再生。通过受阀装置 32 控制的再生入口 28 将再生溶液 30 提供到柱 12。使从进料溶液中去掉的离子移到再生溶液中以形成洗出液 36。通过受阀装置 38 控制的再生出口 34 收集洗出液 36,用于进一步处理和 / 或存储。

[0063] 图 2 的流程图阐释了典型的通过使用固体离子交换树脂的一般的离子交换过程。此工艺以步骤 200 开始。步骤 210 是处理步骤,其中将进料溶液中的离子交换至离子交换树脂处的可获得的离子。步骤 210 是所描述的两个子步骤的示例。在步骤 212 中,提供了进料溶液。此步骤可以包括对进料溶液进行的任何预处理,如溶解离子、过滤等。在步骤 214 中,发生了离子交换树脂对进料溶液的实际的暴露。所得到的流出物溶液在步骤 220 中受到管理。这种管理的示例可以是存储流出物、进一步处理流出物、分配流出物等。

[0064] 在已经通过树脂将进料溶液处理到这样的程度以致树脂变成耗尽的且不能完成任何进一步的离子交换之后,必须再生树脂。这发生在再生步骤 230 中。在目前的实例中,再生步骤 230 又采用了许多分步骤。在步骤 232 中,用溶液反洗柱以去除在工作循环过程中由床收集的悬浮固体以及消除在此循环过程中可能已经形成的通道。在步骤 234 中,使树脂床与再生溶液接触,再生溶液通常是用于阳离子交换的酸和用于阴离子交换的碱。在步骤 236 中,冲洗树脂床以去除再生溶液。由再生步骤 230 得到的洗出液在步骤 240 中受到管理。这种管理可以包括存储、进一步的处理、分配等。

[0065] 然后,将柱重新恢复到工作态,即再一次通过柱来处理进料溶液。这由箭头 250 来

阐释。此过程以步骤 299 结束。

[0066] 很清楚,根据本发明的原理,适合于进行固体离子交换操作的各种工程技术和装备都可以用于进行上述回收工艺。固体离子交换的可能的技术方案的一些示例包括但不限于,填充(固定)床、流化床、膨胀床、顺流再生、逆流再生,诸如移动床的连续操作,依据多柱技术的模拟移动床、连续柱(级联)等。

[0067] 液体离子交换包括在不混溶相之间,通常是在水相与包含液体离子交换材料的有机相之间选择性地转移溶质。先将这两种不混溶相充分混合以便促进溶质的转移,并且然后将它们分离。与固体离子交换类似,液体离子交换材料,即液体离子净化剂的官能性可以被分成强酸性和弱酸性材料或强碱性和弱碱性材料。弱碱性液体提取剂通常是伯胺、仲胺和叔胺。这些提取剂具有低的水溶解度和与低成本溶剂的良好混溶性。液体离子交换系统内的交换速率极其高。此工艺理想地适合于可适应多种工程技术和装备的连续的逆流操作。

[0068] 磷酸盐净化剂材料可以是许多类型,有机的和非有机的。目前,有机材料被优选用于依据离子缔合或溶剂化机理从溶液中吸收磷酸盐。示例是醇和磷酸三丁酯,它们是可以使用的非弱碱性净化剂。弱碱性净化剂的示例是胺、具有胺官能度的苯乙烯-二乙烯基苯以及具有胺官能度的丙烯酸二乙烯基苯。

[0069] 关于用于离子交换的提取剂的使用,通常选择具有连接到通常含有超过七个脂肪族碳原子或芳族碳原子的有机大分子上的氮原子的弱碱性有机胺。有机胺在有机溶剂(稀释剂)中是高度溶解的,而在水中几乎不溶。与含酸的溶液接触后,胺碱与酸反应形成与酸的阴离子缔合的质子化正电荷。

[0070] 此外,有机胺通过中性酸物种的溶剂化提取的酸比每官能团的酸的化学计量比多。惰性稀释剂中的高浓度的胺可以聚合形成第三、不需要的、分离的相。然而,可以通过向稀释剂中添加改性剂,通常是另一种强路易斯碱(如,辛醇、异十二醇、磷酸三丁酯)来避免此形成。

[0071] 因而,使用用于酸提取的胺提取剂比常规的溶剂提取更有效,溶剂提取只基于酸的溶剂化。液体离子交换中涉及的分配系数高于常规的溶剂提取中遇到的分配系数,这意味着获得相同程度的提取所需要的步骤的数目通常较少。而且,惰性稀释剂(含有合适的改性剂)中的胺提取剂的酸负载(acid loading)通常高于诸如磷酸三丁酯的纯的其他酸提取剂的酸负载。因而,胺提取剂适于从高度浓缩的磷酸流中以及从高度稀释的磷酸流中提取磷酸盐。此外,胺提取剂对阴离子是选择性的且不会结合带正电荷的金属,这意味着金属污染物通过保留在水溶液中而与提取的酸分离开。

[0072] 为了回收磷酸盐离子,可以使用液体/液体提取工艺,其中包含磷酸盐离子的进料水溶液暴露于有机相。由此,将磷酸盐离子提取到有机相中。

[0073] 也正如下面讨论的,发现弱碱性液体离子交换具有能够通过离子缔合从稀释的水溶液中去磷酸盐阴离子的特别的优势。之后,用含氨的溶液汽提磷酸盐阴离子,由此通过包括电荷中和在内的反应将磷酸盐从有机相转移至水相。

[0074] 利用上述原理,可以获得具有高浓度磷酸铵的水溶液。

[0075] 图 3 阐释了典型的液体离子交换装置 10。与图 1 相比,功能类似的部件未必重新描述。提取单元(extraction unit)17 包括混合体积 27,在其内混合进料溶液 20 与液体离

子净化剂 29。相互不溶解的相进入提取单元 17 的不同部件中。在本发明的实施方案中，再生的净化剂 25 在底部进入，而进料溶液 20 在顶部进入。彻底混合各相且离子（在此特定的应用中是磷酸盐离子）结合到净化剂 29。设置了进料出口 22 以收集在提取单元 17 中被处理的溶液 26，以便输送到存储器和 / 或管理处理过的溶液 26。从提取单元 17 的顶部提取完全或部分耗尽的净化剂 23 以便进一步再生。

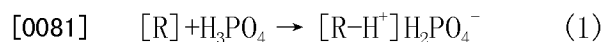
[0076] 再生（在液体净化剂的情形下，也表示为汽提）发生在汽提单元 21 中。而且此处，在混合体积 27 内混合两个不溶解的相，在此情形中是至少部分耗尽的净化剂 23 与再生溶液 30。现在，将最初从进料溶液中去掉的离子移至再生溶液中以形成洗出液 36。通过受阀装置 38 控制的再生出口 34 收集洗出液 36，用于进一步处理和 / 或存储。从汽提单元 17 的顶部提取再生的净化剂 25，以便进一步用于提取过程中。

[0077] 图 4 通过流程图阐释了典型的通过使用液体净化剂的一般的离子交换过程。与图 2 阐释的工艺一样的工艺步骤没有再次描述。此处理步骤 210 是所描述的三个子步骤的示例。步骤 212 类似于图 2 中的。在步骤 215 中，发生了净化剂对进料溶液的实际的暴露，以及在步骤 217 中，净化剂与流出物被分离开。

[0078] 在再生步骤 230 中，在分步骤 233 中，将部分或完全耗尽的净化剂提供至汽提单元，以及接着是步骤 234。在再生之后，在步骤 237 中分离洗出液与再生的净化剂。

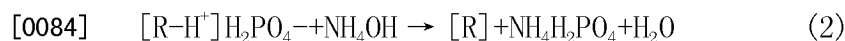
[0079] 为了回收磷酸盐离子，可以采用固体或液体的离子交换工艺，其中使含有磷酸盐离子的进料溶液暴露于离子交换净化剂。由此，磷酸盐离子被吸收到离子交换净化剂中。当净化剂耗尽时，即完全负载磷酸盐离子时，由再生溶液来处理离子交换净化剂。由此，将磷酸盐离子洗出到洗出液中，并管理洗出液。

[0080] 发现弱碱离子交换工艺呈现出特别的优势。上述优势背后的原理是使用弱碱性阴离子交换净化剂从进料溶液中去掉磷酸盐阴离子和相伴的阴离子。离子交换净化剂是部分离子化的离子交换净化剂，这意味着净化剂内的离子交换工艺是基于电荷中和反应的。



[0082] 与离子交换反应（ $[R^+]A^- + B^- \leftrightarrow [R^+]B^- + A^-$ ）相反，这些反应并不受平衡控制且吸附基本上持续至完成。

[0083] 之后，用包括氨的再生溶液再生净化剂，因而形成含磷酸盐的洗出液。再生溶液具有碱性 pH，用于驱动如下的电荷中和反应：



[0085] 此反应也不受平衡控制且基本上持续至完成。

[0086] 这些措施提供了洗出液，其与离子浓缩过程结合使用的可能性高。而且，洗出液可以用作肥料。洗出液已经具有固有吸引力的低重金属含量的植物营养组合物。此外，氨是便宜的化学品，且其最终直接变成肥料产品的一部分，因而增大了肥料产品的价值。

[0087] 本发明优选使用弱碱性净化剂，其中洗出液中的交换离子并不会反吸附到净化剂上。现有技术的强碱性树脂通常降低了再生容量，这是因为再生过程是基于离子交换平衡的，该平衡并不能容易地通过将添加剂添加到再生溶液中来调整。

[0088] 通过电荷中和反应而不是离子交换反应来进行弱碱性净化剂的再生。净化剂的容量是依赖 pH 的。可以容易地对 pH 进行化学调节，使得净化剂可以释放其电荷，且因而释放吸附的离子。那样，离子静电反吸附到净化剂上是非常受限制的。

[0089] 而且,这还开发了在进一步的再生循环中以有效的方式重新使用先前回收的洗出液。然而,这需要调节先前回收的洗出液的 pH。

[0090] 以下,详细描述了用于从焚烧的下水道污泥的灰中回收磷的离子交换工艺的实施方案。然而,本发明并不限于从焚烧的下水道污泥中回收磷酸盐,而是在提供磷酸盐离子的许多不同的系统内都是适用的。可以使用稍微改动的类似的工艺,如用于从矿物、富 P 的尾矿、其他诸如焚烧的动物副产物的灰、污水处理厂内的富 P 的流、工业流出物等中提取磷。

[0091] 通过在溶解器装置中将焚烧的下水道污泥的灰溶解在酸中来制备溶液。优选的酸是硫酸,这是因为其成本低且以浓缩的形式被提供。在灰溶解过程中,发现硫酸的最佳浓度是约 $52\text{g H}_2\text{SO}_4\text{升}^{-1}$ 。较高的浓度导致降低的磷溶解的效率,这主要是因为灰骨料周围溶解了另外的金属氧化物并形成石膏,而较低的浓度导致降低的磷溶解的效率。将灰溶解在酸中的优选方式是先将灰与水混合以获得约 1 : 6 的固体 / 液体比,且然后通过以受控的方式连续添加浓硫酸来维持低 pH ($\text{pH} \leq 2$)。在本实施方案中,磷酸盐溶解的反应时间是在室温下,在 30-120 分钟之间。在溶解过程中,所要求的 pH 水平是灰组成的函数且对每一种灰来说是特定的。获得了约 0.75eq 升^{-1} 的磷酸盐阴离子浓度和约 0.45eq 升^{-1} 的硫酸盐阴离子浓度。在阳离子中,主要是铝和 H^+ ,以及少量贡献的 Na^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 。通过沉降、过滤或离心去除了灰的不溶性部分,主要是硅酸盐、不溶解的金属氧化物和石膏。

[0092] 在可选择的实施方案中,通过溶解其他包含磷的材料来制备浸出液。这种材料的非唯一的示例是,除了上述焚烧的下水道污泥的灰之外,如焚烧的动物副产物的灰、尾矿、工业污泥和矿石。

[0093] 之后,在固定床离子交换设备中处理含磷的浸出液,根据本发明来设置该设备的阴离子去除部分。

[0094] 使由上述工艺获得的溶液穿过离子交换装置。使此溶液穿过包含强酸阳离子交换树脂的柱,如来自 Dow 的 Dowex Marathon C 或其他等同物,交换金属阳离子与质子。来自强酸阳离子交换单元的流出物由磷酸和硫酸的混合物组成。对使用的下水道污泥焚烧器灰(来自 Mora, sweden)来说,获得了约 1 的硫 / 磷比。一般而言,硫 / 磷比应该优选低于 5,即至少 17% 的磷酸盐离子。如果获得了较高的比,那么应该通过在低 pH 水平下,用钙沉淀硫酸盐来降低硫酸盐含量以防止磷酸盐沉淀。

[0095] 强阳离子交换树脂用盐酸或硫酸来再生。再生水平是约每升 $40\text{gH}_2\text{SO}_4$ 或 HCl 。所获得的洗出液主要由与硫酸盐或氯化物阴离子缔合的铝或铁阳离子组成。通过将重金属沉淀成金属硫化物而使其与洗出液分离。如果洗出液主要由硫酸铝或氯化铝组成,那么将硫化钠或硫化氢添加到洗出液存储物中。重金属沉淀成硫化物,而铝留在溶液中。在洗出液主要由硫酸铁或氯化铁组成的情形中,在洗提过程中将重金属与铁的主要部分分离,并将洗出液分成两部分。接着,由一种洗出液部分将重金属沉淀成硫化物。通过在过滤单元中进行过滤 / 离心来去除重金属沉淀物后,处理过的洗出液可以在污水处理厂中用作磷沉淀试剂且处置重金属。

[0096] 整个强酸阳离子交换装置可以被看作为用于将含磷酸盐的进料溶液提供至弱碱阳离子交换工艺而进行的预处理。

[0097] 由磷酸和硫酸的混合物组成的来自强酸阳离子交换单元的流出物因而根据本发明作为进料溶液进入弱碱阴离子交换装置中。柱内的弱碱性阴离子交换树脂在本发明的实

施方案中呈自由碱的形式,如来自 Purolite 的 Purolite A 835 或其他等同物,吸附磷酸盐和硫酸盐作为主要的一价阴离子。

[0098] 来自弱碱性阴离子交换树脂的流出物是去离子水且可以通过将其重新使用在工艺中而被管理。

[0099] 用氨,优选氨水来再生弱碱性阴离子交换树脂,形成了由磷酸铵和硫酸铵的混合物组成的洗出液。如对于来自 Mora, Sweden 的灰获得的这种洗出液的组成如下:N:P:S 为 15:18:16,以%干重计。

[0100] 由管理装置管理洗出液。正如稍后在本公开内容中描述的,将磷沉淀成固体的磷酸三铵并从溶液中提取。通过循环连接件,将剩余的洗出液溶液的至少一部分提供为用于随后的再生的再生溶液。

[0101] 在分离磷酸盐之后,剩余的溶解的硫酸盐可以通过将氨压入到溶液中来回收。已知硫酸铵的溶解度从水中的 700g kg^{-1} 降低至浓氨水(29wt%)中的 115g kg^{-1} 。在 50psi 氨时,溶解度进一步降低至 39g kg^{-1} 。在分离硫酸铵晶体之后,剩余的氨可以被重新使用在此工艺中。

[0102] 在根据本发明的方法中,由于此工艺是去离子工艺且可以通过测量传导率来控制,所以此工艺控制是简单的。质量平衡计算显示出在根据本发明的方法中,每吨灰的化学药品需要量小于,如根据 WO 00/50343 所需要的量。每吨灰的化学品的成本也是低的。而且,在根据本发明的方法中,存在用于使树脂再生的氨的成本收益,因为氨是肥料成分并增大了肥料产品的价值。根据本发明的方法是去离子工艺,形成了作为流出物的去离子水。在此工艺中也重新使用水。

[0103] 下面,详细描述用于从磷灰石矿物中回收磷的工艺。

[0104] 根据已知的方法,用硫酸来对通过开采的磷酸盐岩的选矿获得的磷灰石浓缩物进行消化。优选的工艺方案包括半水合物重结晶工艺和半二水合物工艺(hemi-dihydrate process)。

[0105] 在半水合物重结晶工艺或半二水合物单步骤过滤工艺中,在石膏沉淀为半水合物的条件下操作第一反应器。在有利于半水合物石膏再水合成二水合物石膏的条件下操作随后的反应器。在再水合或重结晶之后,将石膏与酸分离并彻底洗涤石膏。可以共混过滤后的磷酸和石膏洗涤水,从而将稀磷酸进料提供至下述离子交换法。

[0106] 可选择地,可以应用半二水合物工艺,并且可以直接产生浓磷酸,而并不要求通过水蒸发来浓缩。在此工艺中,在石膏沉淀成半水合物的条件下发生此反应。在重结晶成二水合物石膏之前,通过过滤来分离半水合物石膏和产物酸。之后,将半水合物石膏重结晶成二水合物形式,以及将其过滤并彻底洗涤。将来自二水合物石膏的过滤和洗涤的溶液作为进料提供至上述离子交换法。

[0107] 半水合物工艺在消化过程中释放了来源于磷灰石的大部分氟化物,并使用现有方法来捕集氟。

[0108] 上述酸消化和石膏处理可以被看作将稀磷酸进料提供至,如液体/液体提取工艺而进行的预处理。

[0109] 如果使用有机提取剂来应用液体/液体提取,那么可以使用诸如叔胺,如由 Henkel 制造的 Alamine 336 的弱碱性离子交换剂。可能的稀释剂是煤油且可能的改性剂是

异癸醇。根据进料磷酸和提取系统的特征来选择提取剂、稀释剂和改性剂的浓度。对高磷酸浓度来说,高达 50% 的体积可以是 Alamine 336,而 25% 的体积是异癸醇。

[0110] 至于稀磷酸,将酸供给到以上述有机相为特征的液体 / 液体提取工艺中。当混合含水的磷酸与有机相时,将磷酸从水相转移到有机相中。

[0111] 通过弱碱离子交换从水相中去除磷酸增大了 pH 并导致金属杂质的沉淀。

[0112] 之后,分离水相与有机相。

[0113] 残液中的磷酸盐耗尽,进一步处理残液以去除金属沉淀物。残液随后可以用于磷灰石溶解或石膏洗涤。

[0114] 任选地,洗涤负载磷的有机相以去除共提取的杂质,且之后用含氨的溶液汽提。

[0115] 用于从有机相中去除磷酸盐的汽提溶液优选是具有在 5 重量百分比和 25 重量百分比之间的浓度的氨的氨水。此溶液优选通过将气态氨溶解在水中来形成。

[0116] 当负载 P 的有机相与汽提溶液混合时,从提取剂中去除磷酸盐且主要形成磷酸二氢一铵。氨与酸之间的中和是导致热产生的放热反应。然而,使用稀氨水能够在低于溶剂沸点的温度下,将磷酸盐从有机相转移至水相。一般而言,所得到的主要含有磷酸一铵的水相的 pH 应被控制在低于 7。可以控制并优化 N/P 摩尔比、有机 / 水体积比、氨浓度、温度等,以便获得浓缩含水磷溶液而不会形成沉淀物,这使得容易、连续的操作汽提过程。

[0117] 在汽提过程中,形成了两个相:贫磷的有机相和含磷酸盐的水相。将这两个相分离。

[0118] 连续循环汽提过的有机相,以便从进料溶液中提取磷酸。

[0119] 进一步处理含磷酸铵的水相。在下面的处理过程中,将优选呈气体或含水形式的氨添加到水溶液中,由此主要形成磷酸三铵。由于在氨过量中磷酸三铵的溶解度迅速降低,所以磷酸三铵晶体沉淀。磷酸三铵的沉淀是选择性的且形成纯磷酸盐。借助于过滤、沉降、离心等使沉淀物与溶液分离开。

[0120] 去除了磷酸三铵之后的剩余的水溶液具有高的氨含量。如果需要的话,处理溶液以去除杂质。随后,循环处理过的溶液以从负载的有机相中汽提更多的磷酸盐。

[0121] 可以容易地用最低程度的处理将磷酸三铵沉淀转化成高质量产物。该化合物可以通过干燥来稳定、通过添加酸或在热溶液中分解来稳定,且可以重新使用释放的氨。由此,产生稳定的纯磷酸氢二铵和 / 或磷酸一铵。

[0122] 从上面两个实施例看,很明显,固体离子交换和液体离子交换都可以根据本发明的原理用于许多应用。本发明并不限于此公开内容概括的实例,而是适合于含有磷酸盐离子的许多不同的系统。可以使用较少改动的类似过程,如用于从矿物、含 P 的尾矿、铁矿石、来自焚烧的动物副产物的灰、污水处理厂内的含 P 的流、工业流出物等中提取磷。

[0123] 图 5 显示了一般的阐释。将原材料 52 提供到消化单元 60 中。提供溶解液体例如酸 58,以便向离子交换装置 10 提供进料溶液 20。此装置可以利用固体离子交换或液体离子交换。离子交换装置 10 返回流出物 26,流出物 26 通常在流出物管理器 56 中受到管理,且流出物的部分 54 例如水成分可以在消化工艺中再次被重新使用。离子交换装置 10 输出洗出液 36,洗出液 36 在管理装置 69 中受到管理。正如下面进一步描述的,经由输出设备 91 提供磷酸三铵晶体,而剩余的洗出液 89 的至少一部分被循环且连同额外的新鲜再生溶液 31 一起被用作再生溶液 30。

[0124] 使用现有技术的基于离子交换的磷离子交换技术的一个重要的局限在于,再生过程中回收的溶液仍具有远低于溶度积的相对低的浓度。现有技术中可以利用许多用于增大一般离子交换洗出液的浓度的方法。来自弱碱性阴离子交换净化剂的洗出液优选是浓缩的。通过与弱碱性阴离子交换树脂相容的任何现有技术都可以进行这样的离子浓缩。

[0125] 利用上述原理,可以提供高浓度的磷离子溶液。在本发明中,进一步处理来自离子交换工艺的洗出液。在此处理中,氨用作 pH 调节剂。过量地添加氨以洗提由含磷酸铵的溶液组成的部分。

[0126] 已知磷酸铵的溶解度随氨浓度的增大而降低。氨的浓度增加至 $4.5\text{mol l}^{-1}(\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{OH})$ 时,溶解度从磷酸氢二铵时的 4.35mol l^{-1} 降低至磷酸三铵时的 0.2mol l^{-1} 。氨水的浓度为 $10.5\text{mol l}^{-1}(\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{OH})$ 时,磷酸三铵的溶解度进一步降低至 0.05mol l^{-1} 。磷酸三铵溶解度的降低能够以高达 99% 的效率来沉淀磷。

[0127] 因而,在过量的氨中磷酸三铵的溶解度迅速降低并形成磷酸三铵晶体。可以容易地将沉淀物与液相分离。可以容易地用最低程度的处理将磷酸三铵转化成高质量的肥料。通过添加酸例如硫酸,将磷酸三铵转化成磷酸氢二铵和硫酸铵可以稳定磷酸三铵。可选择地,通过干燥可以稳定磷酸三铵且可以重新使用释放的氨。

[0128] 将磷沉淀成磷酸三铵与先前描述的离子交换结合对从工艺流中提取磷特别有用。使用弱碱性离子交换净化剂,然后在用氨再生的过程中,将磷回收成浓缩的磷酸铵溶液,就从工艺溶液中去除了磷。随后,通过进一步添加氨,由洗出液沉淀磷酸三铵。

[0129] 根据本发明,沉淀之后剩余在溶液中的氨被重新用于再生净化剂。将在过量的氨中沉淀磷酸三铵应用于来自先前描述的离子交换工艺中的洗出液得到了非常明显的协同优势。通过使氨循环回到净化剂的再生工艺中,产生含氨液体的沉淀工艺的固有特性转变成优势。

[0130] 因此,增大氨浓度造成了磷酸三铵溶解度的显著降低,由此可以沉淀磷酸三铵且剩余的溶液可以重新用作再生溶液。在图 6 中,阐释了根据本发明的此方面的方法的实施方案的主要步骤。用于离子交换回收磷的方法以步骤 201 开始。步骤 210 是正如上面进一步描述的处理步骤,其中进料溶液中的离子被交换成在净化剂处可以得到的离子。在步骤 230 中,通过具有碱性 pH 的再生溶液使净化剂再生。由此,通过电荷中和反应将磷酸盐离子洗提到洗出液中。在步骤 260 中,将氨添加到包含磷离子的洗出液中以超过磷酸三铵的溶解度浓度。在步骤 262 中,沉淀磷酸三铵晶体,以及在步骤 264 中,从溶液中提取沉淀的磷酸三铵。最后在步骤 266 中,在沉淀之后,将剩余的洗出液溶液的至少一部分循环为用于随后的再生步骤的再生溶液。此过程结束于步骤 298。

[0131] 从前面的公开内容看,应理解,优选的实施方案是基于本发明的不同部分方面的特别协作。借助于弱碱性离子交换树脂提取磷,通过包含氨的溶液再生,这些都可以通过施用浓缩过程而容易地进一步改善。而且,由于氨已经用在离子交换过程中,所以磷酸盐沉淀成磷酸三铵确实变得非常合适,因为最终产物是有价值的肥料且剩余的溶液可以再次重新进入离子交换过程或沉淀过程。因而,总的构想将产生有价值的最终产物,且管理剩余产物的需要非常低。于是,这样的总构想就获得了重要的协同效应。

[0132] 在图 7 中,阐释了用于沉淀来自洗出液 36 的呈含磷酸盐的物质的形式的磷酸盐离子的装置 92。装置 92 还被设置为用于提取沉淀的物质。此装置 92 是通过利用图 5 的由虚

线框 69 标示的管理设备 69 的全部或一部分。装置 92 包括用于接收含有磷酸盐离子的洗出液 36 的输入设备 93。输入设备 93 连接至罐 94, 洗出液被收集在罐 94 中。氨供应源 95 通过阀装置 96 连接至罐 94。由此, 氨供应源 95 和阀装置 96 构成了用于将铵离子添加到罐 94 内的溶液中的设备。添加的氨的量超过了磷酸三铵的溶解度浓度, 由此在溶液中形成磷酸三铵晶体。溶液流经过滤器 97, 从溶液中去除了磷酸三铵晶体, 以及经由输出设备 91 提供了固体磷酸三铵。而且, 被设置成用于添加铵离子的添加器和被设置成从溶液中去除了磷酸三铵晶体的去除器的其他设计也是可行的。一种可选择去除器装置是利用沉降室, 其中允许磷酸三铵只通过重力或通过离心力加强来沉降。将剩余的氨溶液存储在氨存储器 98 内, 以供根据上面提供的构想进一步使用。为此, 通过包括溶液循环连接件的循环装置 89 将剩余的洗出液溶液 88 的至少一部分提供为再生溶液。

[0133] 上述各实施方案应被理解成本发明的一些示例性的示例。本领域的技术人员将会理解, 可以对各实施方案做出不同的修改、组合和变化而并不偏离本发明的范围。具体地, 不同实施方案中的不同部分的溶液可以按其他构型组合, 如果技术上可行的话。然而, 本发明的范围由所附权利要求界定。

[0134] 文献

[0135] US 2, 850, 358

[0136] US 1, 879, 204

[0137] US 1, 835, 441

[0138] GB 410, 731

[0139] 苏联专利 1450266 的摘要的翻译

[0140] WO 00/50343

[0141] US 3, 579, 322

[0142] GB 2, 060, 430

[0143] EP 0399803

[0144] GB 1, 101, 863

[0145] DE 1 442 500

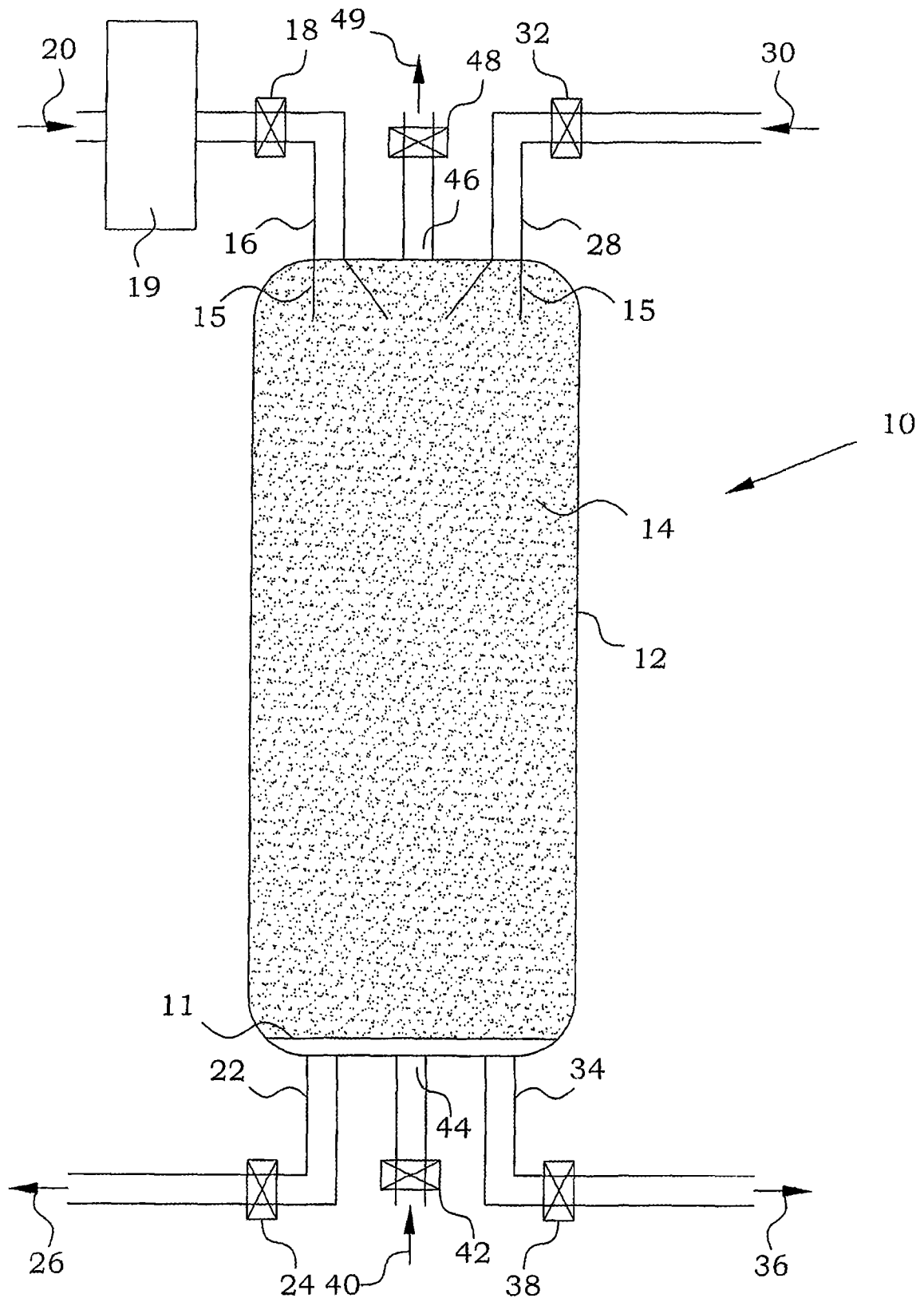


图 1

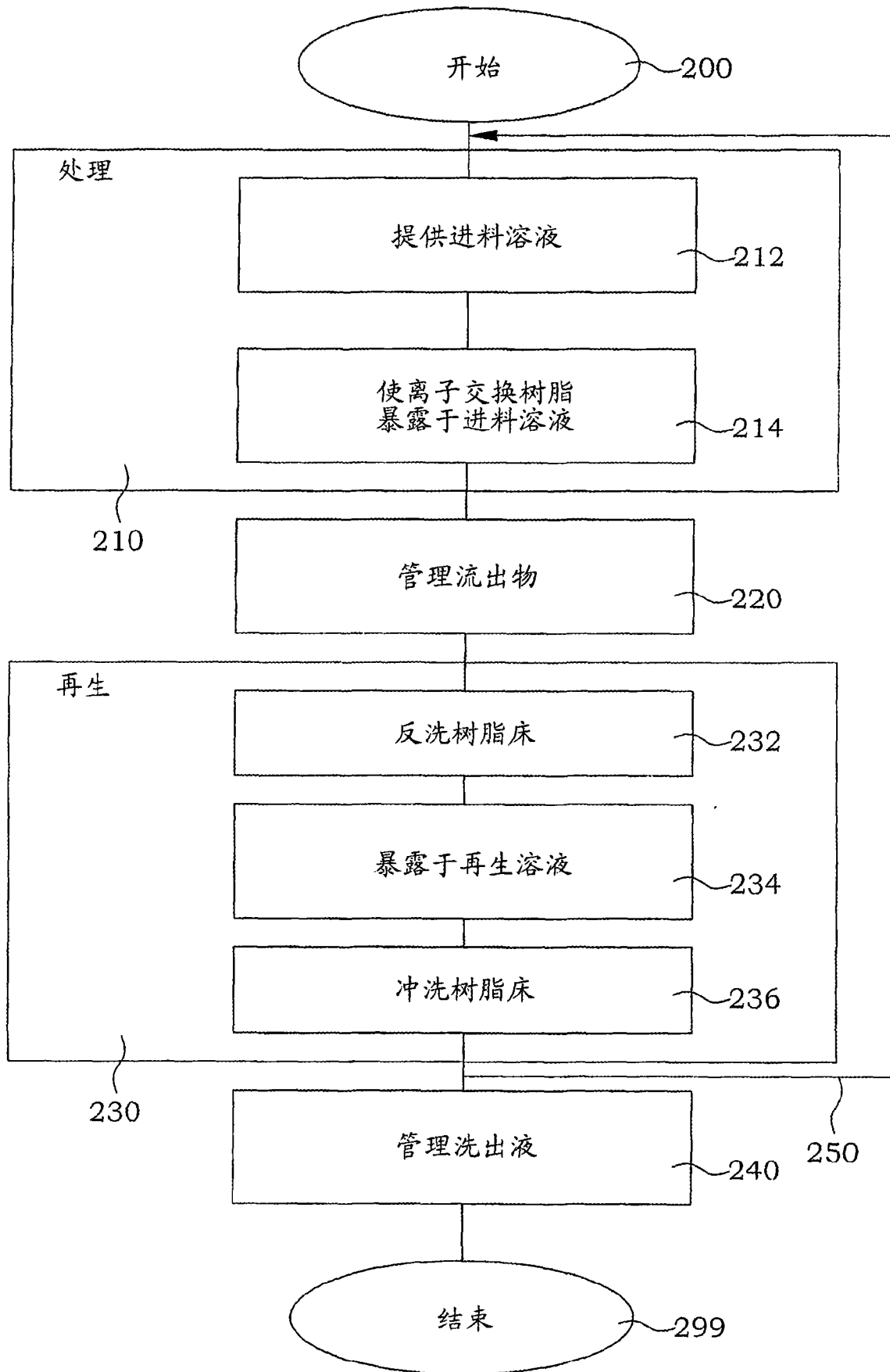


图 2

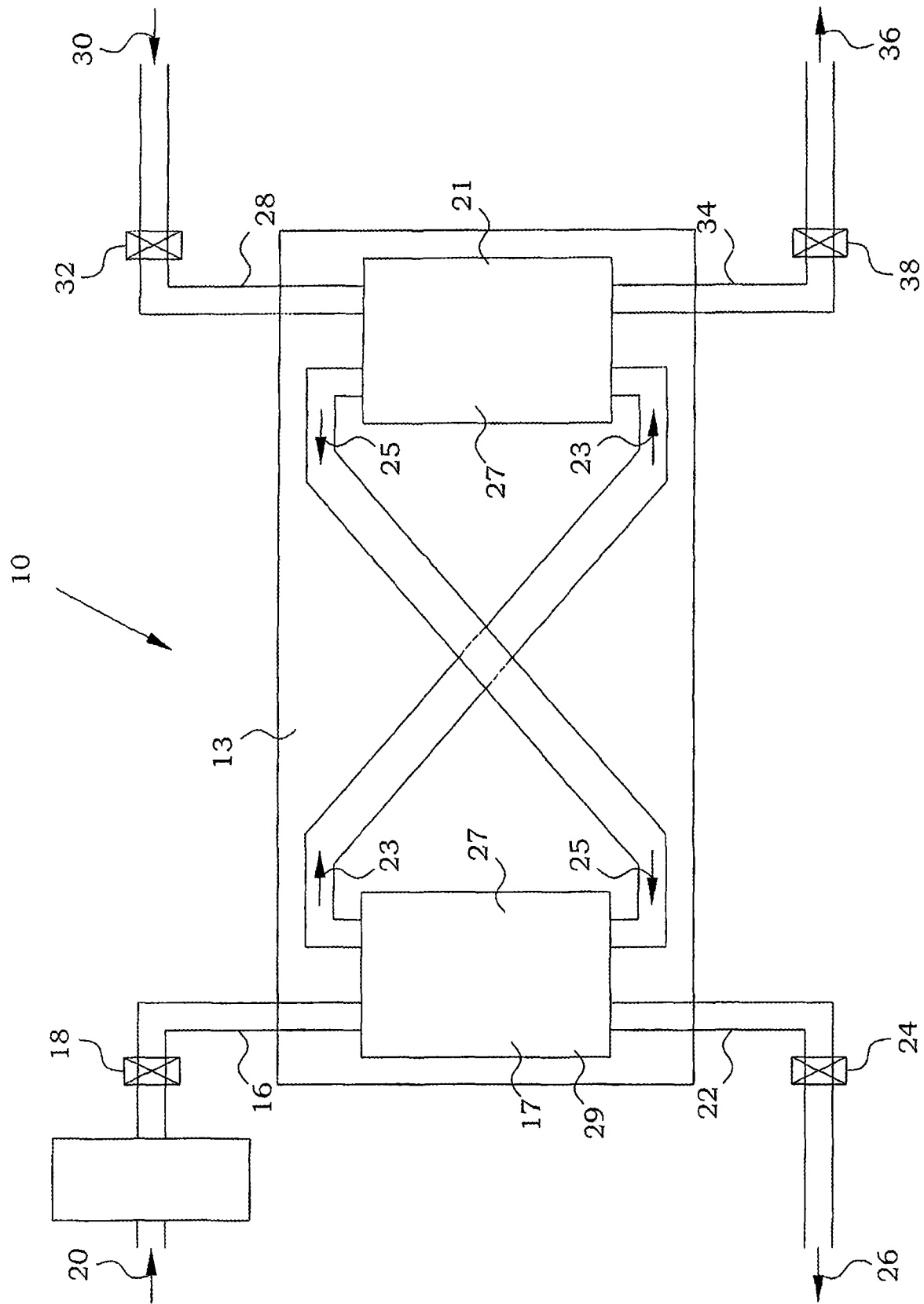


图 3

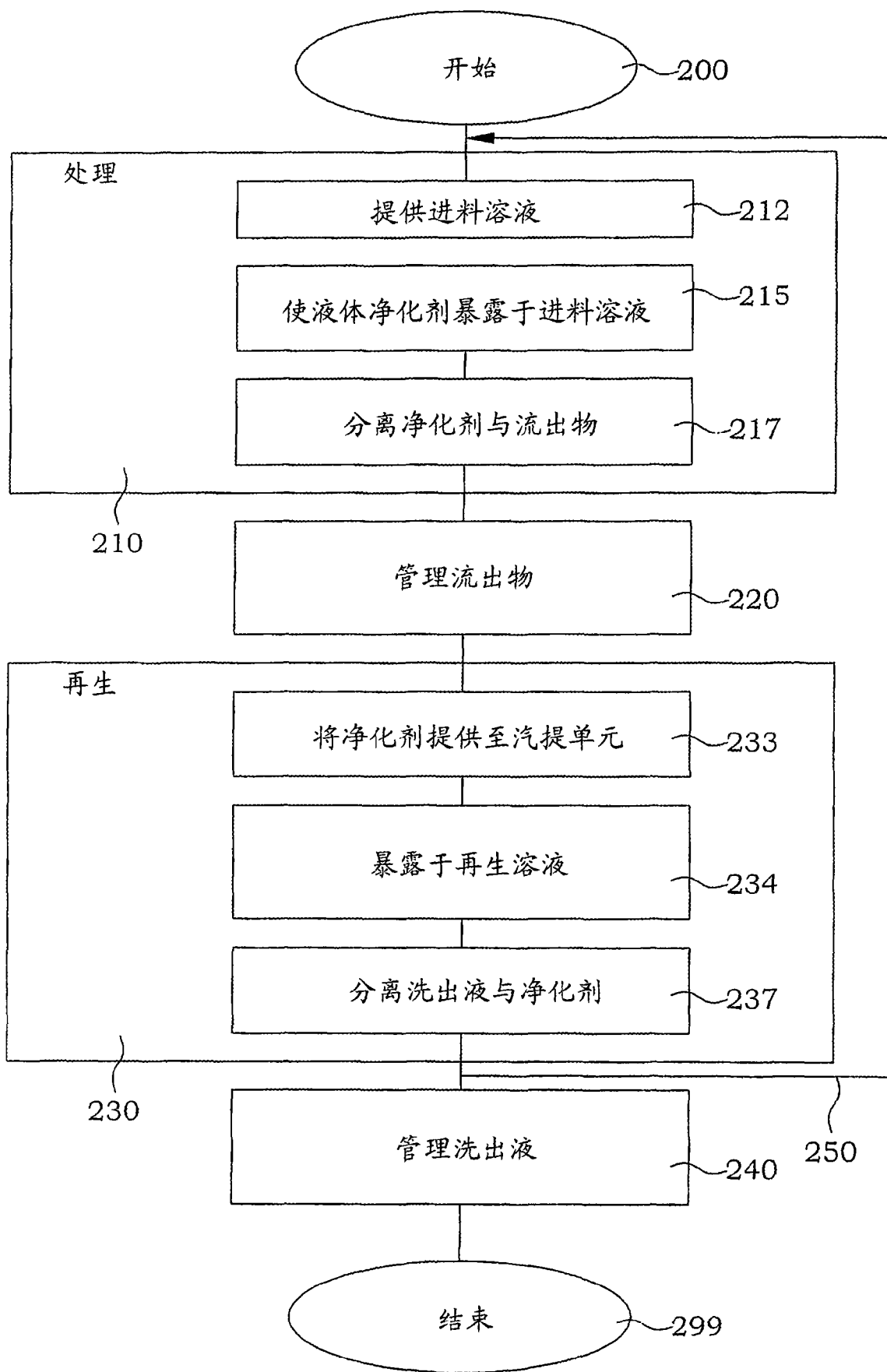


图 4

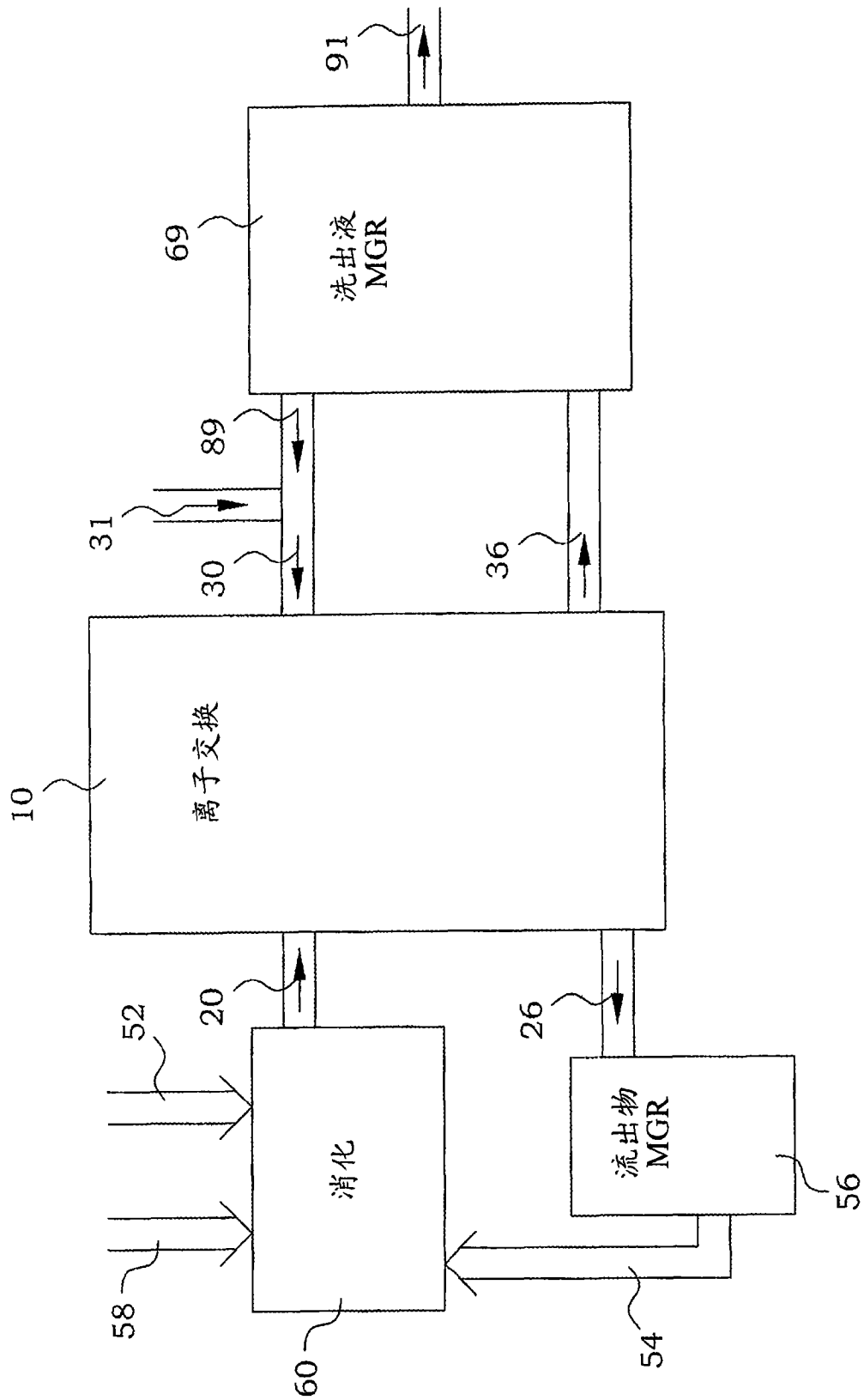


图 5

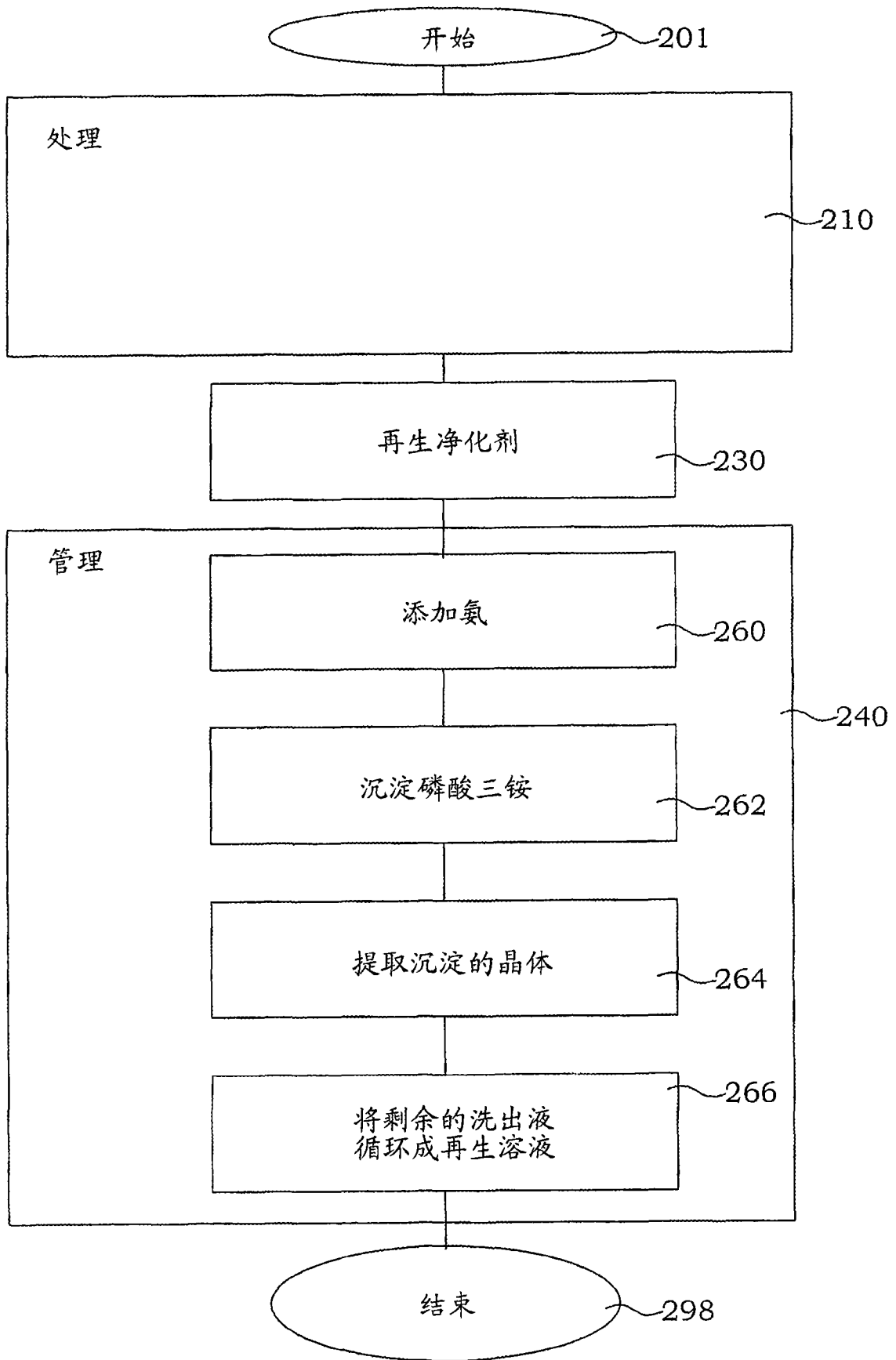


图 6

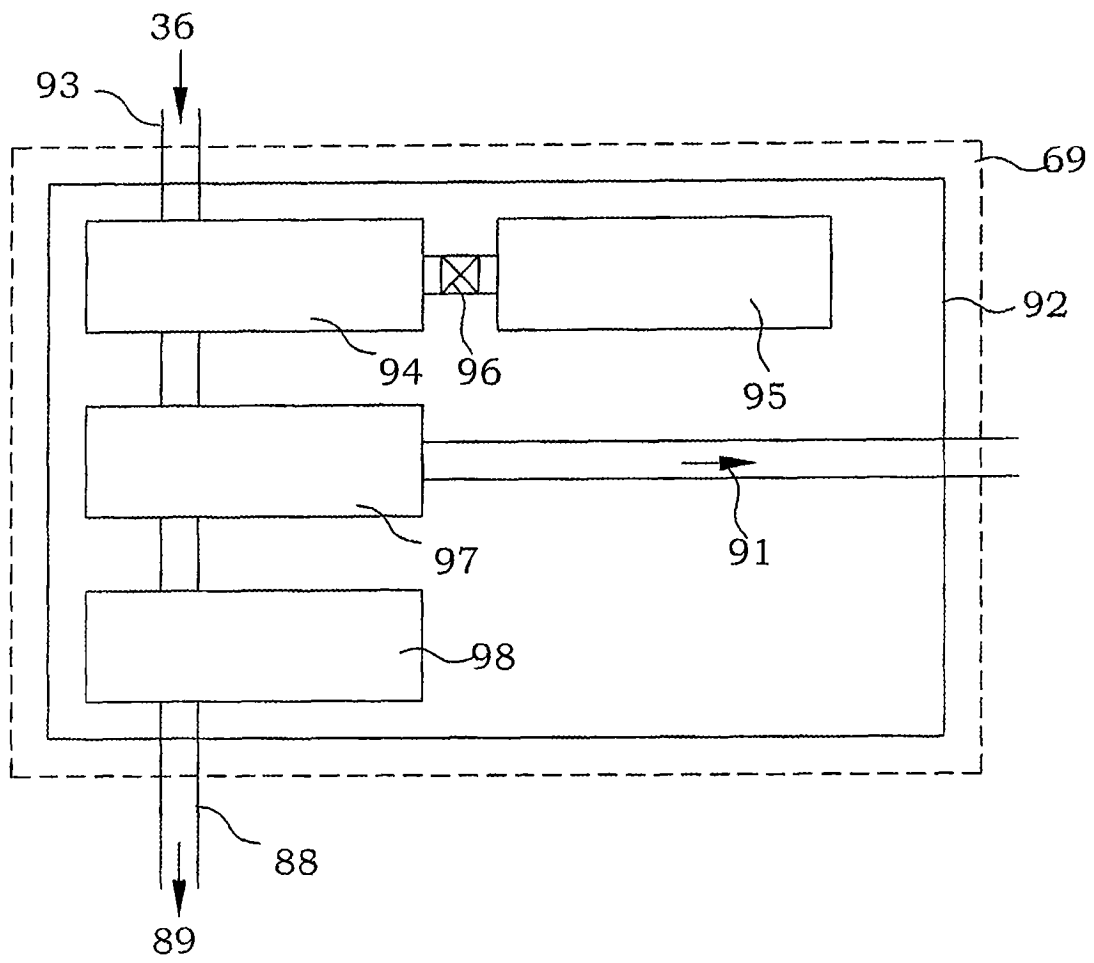


图 7