



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102731001 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201210258735. 5

CN 1312234 A, 2001. 09. 12,

(22) 申请日 2012. 07. 25

审查员 聂稻波

(73) 专利权人 广西鹿寨凯浩鹿宝新型建材有限公司

地址 545600 广西壮族自治区柳州市鹿寨县中心工业园七巷一号

(72) 发明人 刘晓刚 易伟 朱中彩

(74) 专利代理机构 广西南宁公平专利事务有限责任公司 45104

代理人 杨立华

(51) Int. Cl.

C04B 11/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4935211 A, 1990. 06. 19,

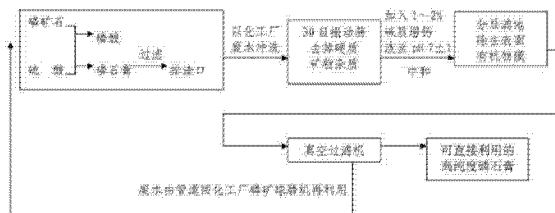
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

磷石膏复合预处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种磷石膏复合预处理工艺, 直接从化工企业的排渣口取磷石膏渣, 排入 30 目振动筛分选, 同时以化工企业的工业废水冲洗磷石膏渣, 去掉硬质矿物杂质, 冲洗后得到的磷石膏浆液中加入占磷石膏质量 1%~2% 的碱质增钙液调节 pH 值至 7±1, 然后送入分层滤池搅拌、静置, 除去表层有机物膜及可溶性杂质, 将分层净化的磷石膏浆液排入真空过滤机进行真空过滤, 得滤渣和滤水。该工艺在化工企业排放端口直接利用磷石膏渣提取高纯度低杂质优质的磷石膏, 节约了堆放场地、减少了运输成本, 原料来自三废而又不产生二次污染, 中间产品硬质矿物杂质可直接商用, 水也循环使用, 极大地提高了磷石膏的综合利用率, 实现了环境、经济、社会效益的有机统一。



1. 一种磷石膏复合预处理工艺,其特征在于直接从化工企业的排渣口取磷石膏渣,排入 30 目振动筛分选,同时以化工企业的工业废水冲洗磷石膏渣,去掉硬质矿物杂质,冲洗后得到的磷石膏浆液中加入占磷石膏质量 1%~2%的碱质增钙液调节 pH 值至 7 ± 1 ,然后送入分层滤池搅拌、静置,除去表层有机物膜及可溶性杂质,将分层净化的磷石膏浆液排入真空过滤机进行真空过滤,得滤渣和滤水。

2. 根据权利要求 1 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述化工企业是磷酸、磷肥或合成洗涤剂生产企业。

3. 根据权利要求 1 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述工业废水来自化肥厂磷矿球磨或磷酸水洗工艺产生的废水。

4. 根据权利要求 1 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述碱质增钙液由化工企业烧碱生产排放的电石渣、糖厂排放的糖渣、造纸厂排放的增钙碱渣或石灰稀释搅拌而成,其 pH 值在 12~14。

5. 根据权利要求 1 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述滤渣为高纯度磷石膏。

6. 根据权利要求 5 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述高纯度磷石膏含水 10%以下, pH 值 7 ± 1 , SO_3 达 43%以上, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 90%以上,可溶解磷 0.01%以下,总磷 0.05%以下,杂质 1%以下。

7. 根据权利要求 1 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述硬质矿物杂质直接用于混凝土生产。

8. 根据权利要求 1 所述的磷石膏复合预处理工艺,其特征在于:所述滤水由管道流回化工企业磷矿球磨机再利用。

磷石膏复合预处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及再生资源环保技术领域,尤其是一种磷石膏复合预处理工艺。

背景技术

[0002] 磷石膏是磷酸或磷肥工业及某些合成洗涤剂产业排放的工业废渣,主要成分是水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),但是还含有未分解的磷矿、未洗涤干净的磷酸、氟化钙、氟化钠、铁铝化合物、酸不溶性有机质以及泥质杂物等多种危害人体健康及生物增长,而且影响石膏制品品质的杂质。其中,可溶性磷使半水石膏的凝结时间延长、强度降低;以 NaF 形式存在的可溶氟可使水化产物二水石膏晶体粗放,晶体间结合度减少,结构力削弱;有机物使熟石膏表面稠度增大,胶结时需用水量增加,凝结时间延长,并削弱二水石膏晶体的接合,使硬化体结构松散,强度降低;钾、钠盐会使石膏制品表面出现盐析,富含酸性水堆放时很容易进入环境,对水体和土壤产生不良影响。一般地说,化工企业排放的磷石膏固体杂质含量在 10% 以上,总磷达 1.5% -2%,pH 值 1-2, SO_3 含量低于 35%,含酸性水 30 左右,二水硫酸钙总量不到 70%,并含少量有机物、磷酸根离子、硫酸根离子,影响石膏制品,特别是排放堆存对地表水、地下水、作物生长、人居环境会产生极大危害。如不进行处理任意排堆,不仅占用大量土地,而且酸性水的渗漏、氟的逸散和某些放射性元素极易造成环境污染,也妨碍了磷石膏的综合利用,只有去掉或降低磷石膏中的有害杂质,才能使其成为可利用的二次资源。因此,必须对磷石膏进行预处理,以大幅提高磷石膏利用率、变废为宝,从而实现保护生态、造福社会。

[0003] 目前国内外对磷石膏进行预处理有物理、化学及物理化学方法,包括有水洗法、中和法、分级法、湿筛旋流法、闪烧法、浮选法、球磨法等,但它们各有优缺点。水洗净化处理方法虽然可除去大量杂质和有机物,但是耗水量大易造成二次污染,而且废水处理设备易产生结垢现象。中和改性法对磷石膏中 P_2O_5 影响显著,但是对其它杂质作用有限,而且成本较高。Cerphos 纯化工艺(分级法)主要处理粒径在 16 μm -25 μm 之间的杂质,湿筛旋流法则主要溶解粒度在 10-15 μm 的磷石膏和富集的有机物及晶格中的磷酸盐。闪烧法过程中会产生有害气体,浮选法对可溶性杂质去除效果不显著且浮选设备易侵蚀,球磨法属水洗工艺,对磷石膏的预处理大都在磷石膏堆场取料,此时磷石膏已对环境造成污染。

[0004] 综上所述,磷石膏杂质越少品质越好就越容易被利用,因此,对磷石膏的提纯预处理是解决磷石膏综合利用的首要问题。然而,当前尚无较好的磷石膏预处理工艺,从而导致对磷石膏的利用率极低。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种合理、先进、经济的磷石膏复合预处理工艺,以提取高纯度低杂质优质的磷石膏,从而实现高效综合利用磷石膏,既能保护环境又可固废利用的目的。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:磷石膏复合预处理工艺,直接从

化工企业的排渣口取磷石膏渣,排入 30 目振动筛分选,同时以化工企业的工业废水冲洗磷石膏渣,揉入了水洗和分选的提纯净化方法,筛选时可去掉 10%左右粒径较粗的硬质矿物等杂质;冲洗后得到的磷石膏浆液中加入占磷石膏质量 1%~2%的碱质增钙液调节 pH 值至 7 ± 1 ,然后送入分层滤池搅拌、静置,运用浮选方法除去表层有机物膜及可溶性杂质,同时充分运用了中和法原理改变磷石膏的 pH 值,可有效避免对净化设备的侵蚀;将分层净化的磷石膏浆液排入真空过滤机进行真空过滤,得滤渣和滤水。

[0007] 化工企业是磷酸、磷肥或合成洗涤剂生产企业,只要有磷石膏排放端口的企业即可应用本工艺。

[0008] 工业废水来自化肥厂磷矿球磨或磷酸水洗工艺产生的废水。

[0009] 碱质增钙液由化工企业烧碱生产排放的电石渣、糖厂排放的糖渣、造纸厂排放的增钙碱渣或石灰稀释搅拌而成,其 pH 值在 12~14,加入的目的是中和磷石膏的 pH 值至中性。属于工业固废利用,相对于传统以石灰中和处理的方法,一是无扬尘污染,不产生有害气体,二是节约了净化成本,更注重了经济效益。

[0010] 滤渣为高纯度磷石膏。

[0011] 高纯度磷石膏含水 10%以下, pH 值 7 ± 1 , SO_3 达 43%以上, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 90%以上,可溶解磷 0.01%以下,总磷 0.05%以下,杂质 1%以下。

[0012] 硬质矿物杂质直接用于混凝土生产,直接产生经济效益。

[0013] 滤水由管道流回化工企业磷矿球磨机再利用,确保了在不形成水污染的情况下,实现了可用磷的再回收,水的有效利用和磷的高效回收带来了显著的经济效益。

[0014] 化工企业的传统做法是直接将磷石膏渣排至渣坝堆存,此时粉尘散落、酸水渗漏等污染现象已发生,当磷石膏将被利用时,再由渣坝转运至处理场地进行净化、加工,如此多次运输一则增加了成本,二是破坏了环境。为此,本发明直接从化工企业排渣口取磷石膏,在磷石膏尚未对生态环境造成污染前进行复合预处理,极大减少磷石膏堆存对生态环境的影响。发明人采用物理化学方法对磷石膏渣进行提纯,去除了大部分杂质或将杂质含量降至较低程度,获取了高纯度磷石膏,可直接运至水泥缓凝剂和轻质石膏墙材生产场地堆存,分筛提取的硬质矿物杂质则可用于商品混凝土。本发明整个工艺流程不排放有害固废和有毒气体,杜绝了二次污染,解决了磷石膏任意排放占用土地、浪费硫资源、污染环境、危害生态的问题,同时保证了以优质磷石膏为原料的下游产品的质量,高纯度磷石膏可应用于生产高品位磷石膏制水泥缓凝剂和 α 、 β 石膏,实现了环境效益、经济效益、社会效益的有机统一。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明磷石膏复合预处理工艺的流程图。

具体实施方式

[0016] 图 1 显示了本发明磷石膏复合预处理工艺的流程图,其中磷石膏取自化工企业工艺流程末端的排渣口,以下结合实施例进一步说明本发明。

[0017] 实施例 1

[0018] 原料来源

[0019] 磷石膏渣——广西鹿寨化肥有限公司生产排放端口,磷石膏渣中含 30 左右酸性水、15%固体杂质、35%的 SO_3 、70%的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{pH}=2$,颗粒不均,呈灰黑色。

[0020] 工业废水——某化肥厂磷矿球磨车间废水。

[0021] 碱质增钙液——周边石灰厂生产的石灰调成的浆液, pH 值 12 左右。

[0022] 工艺流程

[0023] 直接从化工企业的排渣口取磷石膏渣,排入 30 目振动筛分选,同时以工业废水冲洗磷石膏渣,去掉 10%左右粒径较粗的硬质矿物杂质,冲洗后得到的磷石膏浆液中加入占磷石膏质量 2%的碱质增钙液调节 pH 值至 7 ± 1 ,然后送入分层滤池搅拌、静置,除去表层有机物膜及可溶性杂质,将分层净化的磷石膏浆液排入真空过滤机进行真空过滤,得滤渣和滤水。滤渣为高纯度磷石膏,运输堆存。滤水由管道流回化工企业磷矿球磨机再利用。

[0024] 实施例 2

[0025] 原料来源

[0026] 磷石膏渣——同实施例 1。

[0027] 工业废水——某化肥厂磷酸水洗工艺流程废水。

[0028] 碱质增钙液——由柳州化工厂烧碱生产排放的电石渣稀释搅拌而成,其 pH 值在 14 左右。

[0029] 工艺流程

[0030] 加入 1%的碱质增钙液调节 pH 值至 7 ± 1 ,其他参照实施例 1。

[0031] 实施例 3

[0032] 原料来源

[0033] 磷石膏渣——同实施例 1。

[0034] 工业废水——某化肥厂磷矿球磨车间废水。

[0035] 碱质增钙液——由广西凤糖纸业排放的增钙碱渣稀释搅拌而成,其 pH 值在 13 左右。工艺流程

[0036] 加入 1.5%的碱质增钙液调节 pH 值至 7 ± 1 ,其他参照实施例 1。

[0037] 经检测,实施例 1 至 3 的高纯度磷石膏含水 10%以下, pH 值 7 ± 1 , SO_3 达 43%以上, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 90%以上,可溶解磷 0.01%以下,总磷 0.05%以下,杂质 1%以下,具体见表 1。

[0038] 表 1 实施例 1 至 3 高纯度磷石膏的组分及性能

[0039]

| | CaSO ₄ · 2H ₂ O | SO ₃ | 附着水 | 总磷 | 水溶氟 | 不溶物 | AL ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | pH |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----|------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----|
| 实施例 1 | 95.5 | 44.42 | 10 | 0.04 | 0.01 | 0.84 | 0.86 | 0.65 | 6.4 |
| 实施例 2 | 95.0 | 44.19 | 8.6 | 0.04 | - | 0.93 | 0.61 | 0.41 | 7.2 |
| 实施例 3 | 95.8 | 44.59 | 9.2 | 0.05 | 0.01 | 0.81 | 0.57 | 0.51 | 6.3 |
| 国家标准 GB/T23456-2009 | ≥85 | | ≤25 | ≤0.8 | ≤0.50 | | | | |

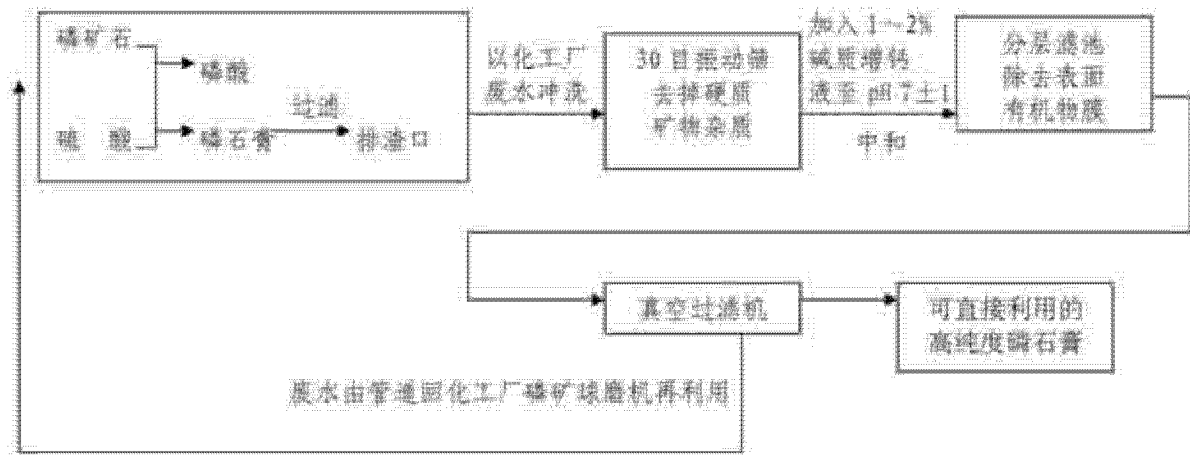


图 1