



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113336356 A

(43) 申请公布日 2021.09.03

(21) 申请号 202110501702.8

(22) 申请日 2021.05.08

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

(72) 发明人 张莉 许瑞

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 刘洋 崔友明

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

C02F 103/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种磷石膏渗滤液资源化处理利用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,向磷石膏渗滤液内投加氢氧化物调节pH值至4~5之间,搅拌反应去除溶液中的部分金属离子及杂质,过滤去除沉淀;向所得滤液中投加草酸,并用氢氧化物调节溶液的pH值至6,搅拌反应使钙离子与草酸反应生成草酸钙,过滤去除沉淀;将所得滤液进入流化床诱导结晶反应器,用氢氧化物溶液调节pH值至8-10,加入氨氮废水以及氧化镁反应,过滤、烘干即得为高纯度的磷酸铵镁晶体;将所得滤液在经过膜处理去除氟元素;所得滤液与中药渣吸附材料进行搅拌反应去除砷元素;所得滤液进行尾水处理,使其达到排放标准。

1. 一种磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 磷石膏渗滤液的预处理:向磷石膏渗滤液内投加氢氧化物调节pH值至4~5之间,搅拌反应去除溶液中的部分金属离子及杂质,过滤去除沉淀;向所得滤液中投加草酸,并用氢氧化物调节溶液的pH值至6,搅拌反应使钙离子与草酸反应生成草酸钙,过滤去除沉淀;

2) 磷的资源化利用:将步骤1所得滤液进入流化床诱导结晶反应器,用氢氧化物溶液调节pH值至8-10,加入氨氮废水以及氧化镁反应,过滤、烘干即得为高纯度的磷酸铵镁晶体;

3) 氟元素的去除:将步骤2所得滤液在经过膜处理去除氟元素;

4) 砷元素的去除:将步骤3所得滤液与中药渣吸附材料进行搅拌反应去除砷元素;

5) 尾水处理:将步骤4所得滤液进行尾水处理,使其达到排放标准。

2. 如权利要求1所述磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于步骤1所述的氢氧化物为30wt%的氢氧化钠溶液。

3. 如权利要求1所述磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于步骤1除金属离子及杂质阶段的反应过程为常温下搅拌反应10~20min;除钙阶段的反应过程为常温下搅拌反应20~30min。

4. 如权利要求1所述磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于步骤2)所述,氢氧化物为质量分数30wt%的氢氧化钠溶液;所述氨氮废水中氨氮浓度为3000-3100mg/L;控制反应体系中N:Mg:P摩尔比为1.1:1.2:1。

5. 如权利要求1所述磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于步骤2所述氨氮废水来自间歇式制备半水煤气的氨氮循环废水。

6. 如权利要求1所述磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于步骤2中常温下在流化床诱导结晶反应器反应20~40min。

7. 如权利要求1所述磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,其特征在于步骤4搅拌反应时间为1.5-2.5h;中药渣吸附材料的制备过程如下:取中药渣于 FeCl_3 溶液中,搅拌,过滤,烘干备用。

一种磷石膏渗滤液资源化处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程技术领域,具体涉及一种磷石膏渗滤液资源化处理方法。

背景技术

[0002] 磷石膏渗滤液是由湿法生产磷酸工艺过程中产生的副产物磷石膏经堆积渗滤而形成,其渗滤液来源主要可以分为两部分,一部分为磷石膏放置在堆场时自身带有的水分,另一部分则为自然降雨导致,其渗滤液主要特征为酸性强,并含有磷、氟化物、硫酸、钙、镁以及重金属砷、铅等,易对地表水、地下水、土壤等环境造成严重的污染。目前针对磷石膏渗滤液的处理主要为中和沉淀法、化学混凝法以及封闭循环利用法,化学法处理容易产生大量的固体废弃物,产生二次污染,而渗滤液的封闭循环利用则会腐蚀管道设备,同时循环的氟、砷、铅等造成磷酸品质下降。

发明内容

[0003] 本发明目的在于提供一种磷石膏渗滤液资源化处理方法,实现磷石膏中的磷元素的资源化利用;本发明另一目的在于同时处理掉渗滤液中的有害元素氟和砷,使最终的水体达到排放标准并进行回用。

[0004] 为达到上述目的,采用技术方案如下:

[0005] 一种磷石膏渗滤液资源化处理方法,包括以下步骤:

[0006] 1) 磷石膏渗滤液的预处理:向磷石膏渗滤液内投加氢氧化物调节pH值至4~5之间,搅拌反应去除溶液中的部分金属离子及杂质,过滤去除沉淀;向所得滤液中投加草酸,并用氢氧化物调节溶液的pH值至6,搅拌反应使钙离子与草酸反应生成草酸钙,过滤去除沉淀;

[0007] 2) 磷的资源化利用:将步骤1所得滤液进入流化床诱导结晶反应器,用氢氧化物溶液调节pH值至8-10,加入氨氮废水以及氧化镁反应,过滤、烘干即得为高纯度的磷酸铵镁晶体;

[0008] 3) 氟元素的去除:将步骤2所得滤液在经过膜处理去除氟元素;

[0009] 4) 砷元素的去除:将步骤3所得滤液与中药渣吸附材料进行搅拌反应去除砷元素;

[0010] 5) 尾水处理:将步骤4所得滤液进行尾水处理,使其达到排放标准。

[0011] 按上述方案,步骤1所述的氢氧化物为30wt%的氢氧化钠溶液。

[0012] 按上述方案,步骤1除金属离子及杂质阶段的反应过程为常温下搅拌反应10~20min;除钙阶段的反应过程为常温下搅拌反应20~30min。

[0013] 按上述方案,步骤2)所述,氢氧化物为质量分数30wt%的氢氧化钠溶液;所述氨氮废水中氨氮浓度为3000-3100mg/L;控制反应体系中N:Mg:P摩尔比为1.1:1.2:1。

[0014] 按上述方案,步骤2所述氨氮废水来自间歇式制备半水煤气的氨氮循环废水。

[0015] 按上述方案,步骤2中常温下在流化床诱导结晶反应器反应20~40min。

[0016] 按上述方案,步骤4搅拌反应时间为1.5-2.5h;中药渣吸附材料的制备过程如下:

[0017] 取中药渣于 FeCl_3 溶液中,搅拌,过滤,烘干备用。

[0018] 本发明具有的有益效果如下:

[0019] 本发明所述磷石膏渗滤液脱氟除重磷资源利用方法利用磷石膏堆场的渗滤液为原料进行化学反应,充分利用了渗滤液中的磷,同时去除渗滤液中对环境有危害的砷、氟元素,降低了对地表水、地下水、土壤环境的污染。

[0020] 本发明贯彻“以废治废”的理念,通过氨氮废水和磷石膏渗滤液反应实现有价元素磷的资源化利用,同时除砷工艺中运用到废气的中药渣,减少了固体废物的排放,具有很大的环保效益。

[0021] 本发明所述的方法工艺简单,成本较低,对磷有较高的利用率,对污染元素有较高的去除率,为该行业提供了一种实用可靠的处理工艺。

附图说明

[0022] 图1:本发明磷石膏渗滤液资源化处理利用工艺流程图。

具体实施方式

[0023] 以下实施例进一步阐释本发明的技术方案,但不作为对本发明保护范围的限制。

[0024] 本发明磷石膏渗滤液资源化处理利用方法,参照附图1所示:

[0025] 1) 磷石膏渗滤液的预处理:在中和调节池内向磷石膏渗滤液内投加氢氧化物调节pH值至4~5之间,搅拌反应去除溶液中的部分金属离子及杂质,过滤去除沉淀;在沉淀池内向所得滤液中投加草酸,并用氢氧化物调节溶液的pH值至5-6,搅拌反应使钙离子与草酸反应生成草酸钙,过滤去除沉淀;

[0026] 2) 磷的资源化利用:将步骤1所得滤液进入流化床诱导结晶反应器,用氢氧化物溶液调节pH值至8-10,加入氨氮废水和氧化镁反应,过滤、烘干即得为高纯度的磷酸铵镁晶体;氢氧化物为质量分数30wt%的氢氧化钠溶液;所述氨氮废水中氨氮浓度为3000-3100mg/L;控制反应体系中N:Mg:P摩尔比为1.1:1.2:1。

[0027] 3) 氟元素的去除:将步骤2所得滤液在经过膜处理去除氟元素;膜处理工艺采用的是DTR0碟管式反渗透膜为核心的过滤设计,渗滤液通过膜堆与外壳之间的间隙后通过导流通道进入底部导流盘中,被处理的液体以最短的距离快速流经过滤膜,然后180°逆转到另一膜面,再从流入到下一个过滤膜片,从而在膜表面形成由导流盘圆周到圆中心,再到圆周,再到圆中心的切向流过滤,从而达到高效除氟脱盐的效果。

[0028] 4) 砷元素的去除:将步骤3所得滤液与中药渣吸附材料进行搅拌反应去除砷元素;中药渣吸附材料的制备过程如下:取中药渣于 FeCl_3 溶液中,搅拌,过滤,取中药渣烘干备用;搅拌时间为12h,搅拌温度为40℃,烘干温度为80℃,烘干时间为5h。

[0029] 5) 尾水处理:将步骤4所得滤液进行尾水处理,使其达到排放标准。

[0030] 本发明具体实施例中所用磷石膏渗滤液主要成分是磷(以 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 型态存在)、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ,同时渗滤液中可能存在较难溶的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 或共晶磷、氟(主要有可溶性NaF和难溶性 CaF_2 、 Na_2SiF_6 两类氟化物)、碱金属盐(磷矿中碱金属化合物和硫酸反应形成新的硫酸盐化合物)以及部分特有元素(如类金属元素As和放射性元素镭等)和不溶性的颗粒

物。

[0031] 实施例1

[0032] 1) 向磷石膏渗滤液中加入适量的30%浓度的氢氧化钠溶液以去除部分杂质,调节溶液pH值至4~5之间,搅拌反应时间10-20min,反应温度为常温,待反应结束后,过滤,保留滤液。

[0033] 2) 向所得滤液中投加草酸,投加量为草酸与钙的摩尔比为1.3:1,在常温下进行搅拌反应,同时用氢氧化钠溶液调节溶液的pH值至5~6,搅拌反应的时间为20-30min,反应结束后,过滤,并得草酸钙与滤液。

[0034] 3) 流化床诱导结晶反应器中向所得滤液中投加氨氮废水和氧化镁,投加量为控制在N:Mg:P=1.1:1.2:1,同时用30%的氢氧化钠溶液将PH值调节至8~10之间,常温下搅拌反应20-40min,待反应结束后,对沉淀产物进行烘干即得磷酸铵镁。

[0035] 4) 将所得滤液经过设定好的DTR0膜反应器,得到反应后的清水。

[0036] 5) 取改性后的中药渣加到上述反应后的清水中,搅拌反应2h,将反应后的溶液过滤。

[0037] 6) 将上述过滤的溶液进行尾水处理,最终流向回水池进行回用。

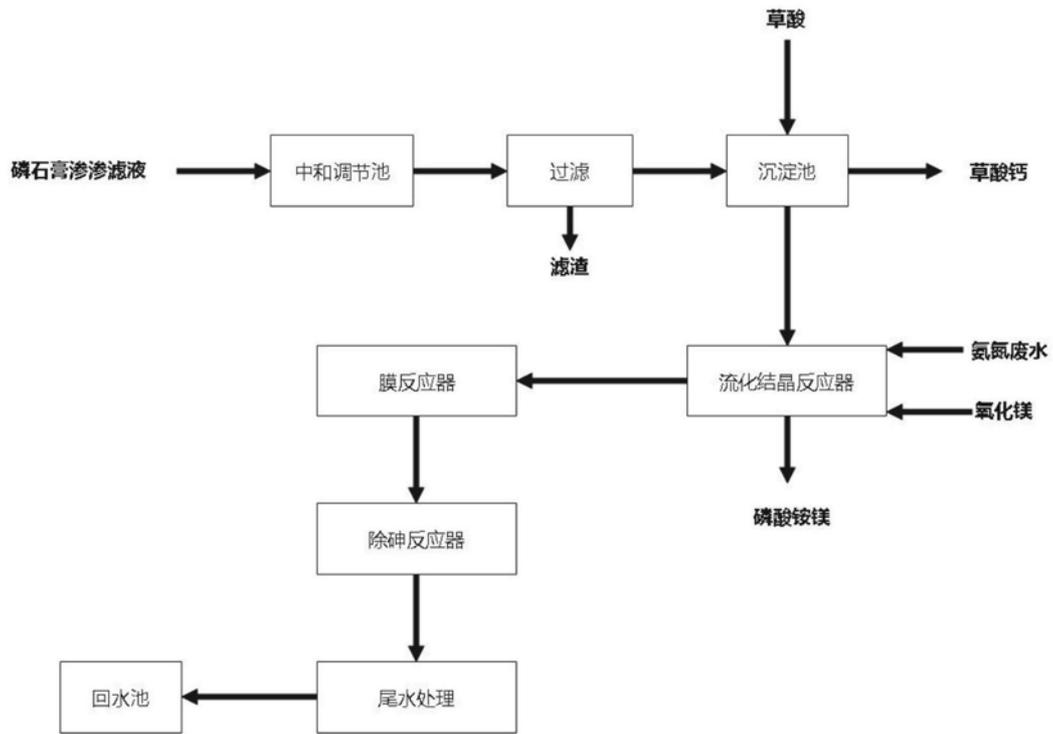


图1