



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114920417 B

(45) 授权公告日 2024.03.05

(21) 申请号 202210742022.X

C02F 101/10 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.28

C02F 101/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C02F 101/30 (2006.01)

申请公布号 CN 114920417 A

C02F 103/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.08.19

C02F 1/48 (2023.01)

(73) 专利权人 中化云龙有限公司

C02F 1/66 (2023.01)

地址 650000 云南省昆明市寻甸回族彝族自治县金所乡工业园区

C02F 1/00 (2023.01)

C02F 1/52 (2023.01)

(72) 发明人 盛勇 熊柏年 陈少华 于艳敏

赵飞 耿明 王开珍 康建姣

方睿

(56) 对比文件

CN 103303884 A, 2013.09.18

CN 113336356 A, 2021.09.03

CN 209113637 U, 2019.07.16

CN 207130082 U, 2018.03.23

CN 110627177 A, 2019.12.31

CA 1118122 A, 1982.02.09

(74) 专利代理机构 成都市鼎宏恒业知识产权代理事务所(特殊普通合伙)
51248

专利代理师 彭静思

审查员 张玉云

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

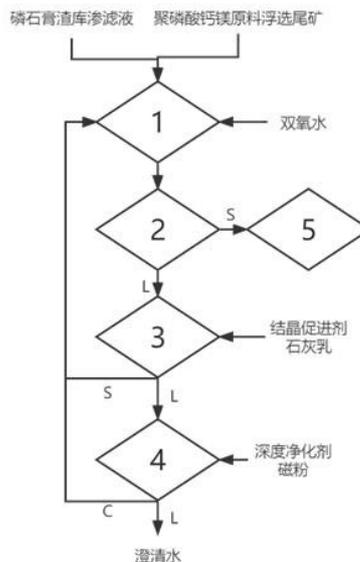
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的设备及方法

(57) 摘要

本发明公开了磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的设备及方法,在分析和总结磷石膏渣库渗滤液组分及其特点的基础上,将传统的两段石灰乳中和化学沉淀处理法、结晶流化床和磁混凝等技术进行耦合,通过全新的药剂组合,实现磷石膏渣库渗滤液的深度净化。所涉处理工艺独立于磷酸生产系统,为无法回用磷石膏渣库渗滤液至生产系统的磷化工企业提供一条投资省、运行费用低的渗滤液深度净化处理路径。通过本发明方法净化处理后的水相满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中Ⅲ类地表水要求的同时,有效降低聚磷酸钙镁生产过程中的磷酸消耗,为企业带来理想的社会、经济、环境效益。



1. 一种磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的方法,其特征在于,采用了磷石膏渣库渗滤液深度净化处理设备对磷石膏渣库渗滤液进行深度净化处理,所述磷石膏渣库渗滤液深度净化处理设备包括依次连接的再浆槽、固液分离器、结晶流化床和磁混凝设备,所述磁混凝设备包括依次连通的矾花反应区、酸碱调节区和沉降分离区,其中矾花反应区与结晶流化床的液相出口连接,沉降分离区上设置有澄清水出口、沉降分离区底部设置有絮凝沉淀出口,而磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的具体步骤包括:

步骤A,将磷石膏渣库渗滤液、聚磷酸钙镁原料浮选尾矿和双氧水置于再浆槽中,再浆后对混合物进行固液分离,其中液固质量比为2-6:1,再浆时间0.5-4h,再浆温度20-80℃,再浆液pH4-5.5,渗滤液与H₂O₂体积比为950-1200:1;

步骤B,将步骤A得到的液相转移至结晶流化床,向液相中加入结晶促进剂,用石灰乳调节pH至5.5-6.5,去除结晶物的液相转移至磁混凝设备,所述结晶促进剂为黄土、陶粒或硅藻土,进入结晶流化床中液相的量与结晶促进剂加入质量比例为1400-1700:1;

步骤C,向磁混凝设备中加入深度净化剂和磁粉,调节pH至6.5-9.0,之后进入带斜管填料的沉降分离区实现固液分离,得到澄清水,所述深度净化剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铁或硫酸铝,磁混凝设备中,Al:(P+F)摩尔比为1-9:1或Fe:(P+F)摩尔比为4.5-7.5:1,反应时间为20-80 min,搅拌速度25-40r/min。

2. 根据权利要求1所述的磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的方法,其特征在于:所述结晶流化床从上至下依次设置有澄清区、分离区、造粒区,所述固液分离器的液相出口连接于结晶流化床的底部,所述造粒区底部还设置有结晶促进剂加入口,所述造粒区连接有粒状结晶物储罐,所述液相出口设置在澄清区上。

3. 根据权利要求1所述的磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的方法,其特征在于:所述沉降分离区内设置有斜管填料,斜管填料安装角度45-55°,斜管填料布置面积与沉降分离区横截面积比为0.4-0.6:1,斜管填料的管径Φ为50-80mm。

4. 根据权利要求1所述的磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的方法,其特征在于:磁粉与深度净化剂质量比为1:4-1:7。

5. 根据权利要求1所述的磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的方法,其特征在于:所述步骤B和/或步骤C得到的固相,转移到再浆槽重复步骤A。

磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的设备及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工污水处理技术领域,特别是磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的设备及方法。

背景技术

[0002] 磷石膏是利用硫酸萃取分解磷矿生产磷酸过程中的副产物,每生产1吨磷酸(以100% P_2O_5 计)约副产5吨干基磷石膏。

[0003] 由于磷石膏含有约10%的磷、氟化合物以及有机质等有害杂质,严重限制了其应用途径,所以磷石膏的通用处理方式是采用渣库堆存。

[0004] 在堆存过程中,由于磷石膏本身含有水分、磷石膏蠕变挤出水份因素,磷石膏渣库会产生渗滤液,其主要成分为含磷、氟、镁化合物、有机物等,pH 2-3,呈酸性。通常处理方法为渗滤液由浊水管收集引流至集液池,再回用至磨矿、浮选等工段,如中国文献《磷石膏渣场回水在湿法磨矿中的应用》和《磷石膏渣场水在湿法磷酸生产回用过程中的处理方法》,但是渗滤液本身含有较多杂质且呈酸性,会带来设备腐蚀加剧和磷酸中杂质累积等系列问题,以致影响后续产品品质。其它处理方法如依靠集液池自然蒸发或喷淋蒸发,由于其蒸发量有限,难以实现水平衡且大量酸性渗滤液长期存储于集液池,存在泄漏的环保风险。

[0005] 中国专利《一种尾矿废水循环利用系统》(申请号:201810128375.4)是将尾矿废水通过反应器初步除杂,再经浓密机澄清后,清液返回在部分工段作补水使用。该方法采用絮凝剂+沉淀法处理尾矿废水,不能深度净化废水,处理后的回用水用于对水硬度要求不高的生产工段。该方法处理后的水相依然含有镁、氟、有机质等杂质,回用过程中会降低磷酸和下游产品品质,另一方面,该方法也不适用于如渣库距离企业较远,废水无法回用至生产系统的情况。

[0006] 中国专利《净化磷石膏堆场渗透液的处理方法及其系统》(申请号:201811214534.9)利用碱性物两级调节pH并辅以膜处理和生化处理两个单元,脱除渗透液中的磷、氟、氨氮,使处理后的磷石膏堆场渗透液达到《综合污水排放标准》(GB8978-1996)的相关要求。但是该方法采用石灰分段调pH处理渗滤液中的磷元素,并加入聚丙烯酰胺保证其悬浮物SS值,再采用膜过滤处理氨氮,首先渗滤液中的磷元素全部采用石灰沉淀处理,无疑会消耗大量石灰,导致生产成本过高,而聚丙烯酰胺的加入也会新增原料成本,膜过滤处理工艺一直存在着易堵塞,运行维护费用高的顽疾。而且经以上方法处理后的直排水磷、氟指标依然高达0.5mg/L和5mg/L,难以实现真正意义上的深度净化处理。

[0007] 聚磷酸钙镁为一种富含钙、镁、硫等中微量元素,具有缓释性,随着时间推移,缓慢释放出正磷酸盐,以满足作物需求,是目前较有前景的新型磷肥产品。中国专利《一种以磷酸和磷尾矿为原料制备的聚磷酸钙镁肥料及其制备方法》(申请号:201810281139.6)是采用磷酸和浮选尾矿为原料,在200-600℃条件下煅烧生成聚磷酸钙镁,该方法中与浮选尾矿反应的磷来源于 P_2O_5 含量 $\geq 15\%$ 的湿法磷酸,此规格磷酸可以直接采用二段中和法或浓缩法制备工业级磷酸盐产品,由此该发明专利公布的方法也变相降低了磷酸以及下游工段

磷酸盐产能。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的设备及方法。

[0009] 本发明的目的通过以下技术方案来实现:

[0010] 磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的设备,包括依次连接的再浆槽、固液分离器、结晶流化床和磁混凝设备,所述磁混凝设备包括依次连通的矾花反应区、酸碱调节区和沉降分离区,其中矾花反应区与结晶流化床的液相出口连接,沉降分离区上设置有澄清水出口、沉降分离区底部设置有絮凝沉淀出口。

[0011] 作为优选的,所述结晶流化床从上至下依次设置有澄清区、分离区、造粒区,所述固液分离器的液相出口连接于结晶流化床的底部,所述造粒区底部还设置有结晶促进剂加入口,所述造粒区连接有粒状结晶物储罐,所述液相出口设置在澄清区上。

[0012] 作为优选的,所述沉降分离区内设置有斜管填料,斜管填料安装角度 $45-55^{\circ}$,斜管填料布置面积与沉降分离区横截面积比为 $0.4-0.6:1$,斜管填料的管径 Φ 为 $50-80\text{mm}$ 。

[0013] 一种磷石膏渣库渗滤液深度净化处理的方法,包括:

[0014] 步骤A,将磷石膏渣库渗滤液、聚磷酸钙镁原料浮选尾矿和双氧水置于再浆槽中,再浆后对混合物进行固液分离;

[0015] 步骤B,将步骤A得到的液相转移至结晶流化床,去除结晶物的液相转移至磁混凝设备;

[0016] 步骤C,向磁混凝设备中加入深度净化剂和磁粉,调节pH至 $6.5-9.0$,之后进入带斜管填料的沉降分离区实现固液分离,得到澄清水。

[0017] 作为优选的,步骤A中液固质量比为 $2-6:1$,再浆时间 $0.5-4\text{h}$,再浆温度 $20-80^{\circ}\text{C}$,再浆液pH $4-5.5$,渗滤液与 H_2O_2 体积比为 $950-1200:1$ 。

[0018] 作为优选的,步骤B中,向液相中加入结晶促进剂,用石灰乳调节pH至 $5.5-6.5$ 。

[0019] 作为优选的,所述结晶促进剂为黄土、陶粒或硅藻土,进入结晶流化床中液相的量与结晶促进剂加入质量比例为 $1400-1700:1$ 。

[0020] 作为优选的,所述深度净化剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铁或硫酸铝,磁混凝设备中, $\text{Al}:(\text{P}+\text{F})$ 摩尔比为 $1-9:1$ 或 $\text{Fe}:(\text{P}+\text{F})$ 摩尔比为 $4.5-7.5:1$,反应时间为 $20-80\text{min}$,搅拌速度 $25-40\text{r}/\text{min}$ 。

[0021] 作为优选的,磁粉与深度净化剂质量比为 $1:4-1:7$ 。

[0022] 作为优选的,所述步骤B和/或步骤C得到的固相,转移到再浆槽重复步骤A。

[0023] 磷石膏渣库渗滤液如何有效利用,一直以来是磷化工企业面临的共性难题,由于磷石膏渣库渗滤液中的 P_2O_5 一般在 0.5% 以下,很难以传统稀酸二段中和法直接进行利用,而回用至萃取槽或磷酸浓缩工段会降低酸浓和增加浓缩蒸汽单耗量,所以大多数企业将磷石膏渣库渗滤液直接用于磨矿、浮选工段或处理后的固相添加进入低端磷肥产品,水相直接外排,稍加分析不难发现以上方法都是依赖于现有磷酸生产系统,但是实际上很多磷化工企业的磷石膏渣场与磷酸生产系统相距甚远,难以回用且随着磷石膏渣库使用年限到期,新渣场投入使用,磷酸生产系统再难消化旧渣库渗滤液,所以越来越多的企业转而对磷石

膏渣库渗滤液进行净化处理外排或作为地表补充水实现水平衡,而后者将渗滤液深度净化达到地表补充水标准无疑是磷化工企业最期望达到的效果。所以,很多磷化工企业已经在寻求更为经济、更为环保且独立于磷酸生产系统以外的磷石膏渣库渗滤液处理方法,本专利技术正是为有效解决此问题而提出。

[0024] 浮选尾矿是磷矿浮选过程中的副产物,由于其 P_2O_5 %含量一般在5%-12%之间,现有工艺直接利用难度较大,大部分磷化工企业采用与磷石膏类似的堆存方式加以处理。近年,有企业提出以浮选尾矿为原料与磷酸混合反应后,煅烧生成聚磷酸钙镁,但是此种方法会消耗大量磷酸,变相减产了以磷酸为原料的其它磷化工产品。本专利采用浮选尾矿预先和磷石膏渣库渗滤液再浆反应,通过调节液固比、pH、反应时间、反应温度,尾矿中的 $CaMg(CO_3)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 等碱性物与渗滤液中的磷酸、氟硅酸反应生成磷酸盐和氟化钙等沉淀,将磷石膏渣库渗滤液中大部分磷、氟净化去除的同时,不但能有效降低渗滤液处理的净化药剂消耗,也能减少聚磷酸钙镁生产过程中磷酸消耗量。本发明专利指出了利用磷石膏渣库渗滤液降低生产聚磷酸钙镁过程中的磷酸消耗量,但是对于没有配套聚磷酸钙镁生产线,浮选尾矿只能堆存的企业同样适用,如直接将磷石膏渣库渗滤液渗透通过浮选尾矿床层或再浆洗涤、固液分离后浮选尾矿再进行堆存,也能大幅降低渗滤液后续净化处理消耗费用。

[0025] 磷酸氢镁和磷酸氢钙都属于溶度积较小的磷酸盐类,最优沉降pH在5.5-6.2,利用此特性可采用沉淀法进行生产,但是只使用传统的沉淀法,固液分离后水相的磷、镁指标并不能满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的Ⅲ类地表水要求,本发明采用结晶流化床并加入结晶促进剂并辅以控制系统pH,以此强制结晶磷酸氢镁,同时流化床上部清液经溢流进入安有在线磷、镁、钙监测仪的中转储罐,如相关指标未完全达标,水相再次返回至结晶流化床底部进行二次结晶,以此保证水相的磷、镁、钙达到基本脱除目的。本发明采用结晶流化床是集结晶、造粒、固液分离一体的设备,相比传统的固液分离设备如板框压滤机和离心分离机,具有占地少、设备和人工投资省的优点,结晶流化床底部排出的粒装磷酸氢镁、磷酸氢钙烘干后可作为生产聚磷酸钙镁原料,避免杂质镁元素再次进入磷酸生产系统。

[0026] 磁混凝技术为近年较受关注的水处理技术,主要应用于污水处理厂,目前尚未有直接用于磷石膏渣库含磷渗滤液处理相关报道,本专利以将磷石膏渣库渗滤液深度净化处理至满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的Ⅲ类地表水为结果导向,将磁混凝各功能区整合为一体化成套设备,具有美观、占地面积小、方便检维修等优点,该成套设备结合化学沉淀+磁混凝双重优势,优选聚合硫酸铁作为深度净化药剂确保水相中 $P < 0.2\text{mg/L}$, $F < 1\text{mg/L}$,结合磁混凝技术,不但能清除水相中各种重金属,也能使絮体比重增大,达到快速沉降,强化固液分离效果,不必再新增膜过滤设备或传统固液分离设备如板框压滤机或离心机,从而有效节约设备投资和场地使用面积,同时,微小磁粉作为晶核,更易形成矾花,从而大幅节约药剂使用量。

[0027] 本发明是在分析、总结现有水处理技术的基础上,结合磷石膏渣库渗滤液指标特征,整合结晶流化床和磁混凝沉淀技术,深度净化后的磷石膏渣库渗滤液满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的Ⅲ类地表水的同时,相比现有技术能有效降低渗滤液处理费用的同时也降低了聚磷酸钙镁的磷酸消耗量,为企业带来理想的社会、经济、环境效益。

[0028] 本发明具有以下优点：

[0029] 1、磷酸石膏渣库渗滤液经浮选尾矿预处理，能将渗滤液中大部分磷、氟净化去除，大幅降低了采用传统化学沉淀法处理费用，同时有效减少生产聚磷酸钙镁产品的磷酸消耗量，具有“以废制废”特色。

[0030] 2、本发明以结晶流化床为载体强制结晶磷酸氢镁、磷酸氢钙，进一步降低渗滤液中磷、镁、钙杂质元素，也为聚磷酸钙镁生产提供有用元素，结晶流化床是集结晶、造粒、固液分离一体的设备，不需新增传统固液分离设备和造粒机，具有占地少、设备和人工投资省的优点。

[0031] 3、本发明采用磁混凝沉降技术深度净化处理磷石膏渣库渗滤液，首先优选聚合硫酸铁作为深度净化药剂，结合磁混凝技术，使絮体比重增大，达到快速沉降，强化矾花反应和固液分离效果，同时，微小磁粉作为晶核，更易形成矾花，从而大幅节约药剂使用量，最终确保经磁混凝处理后水相中 $P < 0.2\text{mg/L}$ ， $F < 1\text{mg/L}$ ，同时采用磁混凝技术不必再新增固液分离设备，有效节约生产成本。经以上深度净化处理后的磷石膏渣库渗滤液满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的Ⅲ类地表水指标要求。

[0032] 4、本申请中通过选择合适的深度净化剂，并向其中加入磁粉，通过调整深度净化剂和磁粉的用量控制絮凝产物的颗粒大小，避免斜管填料发生堵塞。

[0033] 5、为了对液相进行净化，先后向反应体系中加入了结晶促进剂、深度净化剂和磁粉，这些组分最终全部或部分转移到聚磷酸钙镁生产线，使得聚磷酸钙镁生产时能够以相对较低的能耗得到平均聚合率更高的聚磷酸钙镁，用于肥料中缓释性能更好。

[0034] 6、本发明所涉处理工艺独立于磷酸生产系统，避免了将磷石膏渣库渗滤液中的有机质、镁、氟等杂质重新导入磷酸或下游产品系统，降低其品质，更适用于磷石膏渣库与企业生产场地相距较远或渣库使用年限到期，企业无法再消化，渗滤液需单独处理的情况，对广大磷化工企业针对磷石膏渣库渗滤液处理有着重要参考意义。

附图说明

[0035] 图1本发明磷石膏渣库渗滤液深度净化处理方法的流程图。

[0036] 图2结晶流化床处理步骤A水相工序示意图。

[0037] 图3磁混凝成套设备处理步骤B水相工序示意图。

[0038] 其中，1-再浆槽；2-固液分离器；3-结晶流化床；4-磁混凝设备；5-聚磷酸钙镁生产线；31—造粒区；32—分离区；33—澄清区；6—废水调节池；7—中转储罐；8—粒状结晶物储罐；41—矾花反应区；42—酸碱调节区；43—沉降分离区；44—回收泵；9—磁分离机；10—螺杆泵；11—调节池。

具体实施方式

[0039] 为使本发明实施方式的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施方式中的附图，对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施方式是本发明一部分实施方式，而不是全部的实施方式。通常在此处附图中描述和示出的本发明实施方式的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

[0040] 因此，以下对在附图中提供的本发明的实施方式的详细描述并非旨在限制要求保

护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施方式。基于本发明中的实施方式,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式,都属于本发明保护的范围。

[0041] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施方式及实施方式中的特征可以相互组合。

[0042] 应注意到:相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项,因此,一旦某一项在一个附图中被定义,则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。

[0043] 本申请中磷石膏渣库渗滤液深度净化处理包括:

[0044] A、磷石膏渣库渗滤液溢流或由泵送入聚磷酸钙镁原料浮选尾矿预处理工段,渗滤液与浮选尾矿分别计量后进入再浆槽,同时一并加入 H_2O_2 去除有机物。再浆过程中液固比在2-6:1,再浆时间0.5-4h,再浆温度20-80℃,再浆液pH4-5.5,渗滤液处理量与 H_2O_2 加入量比例为950-1200:1,再浆洗涤后采用板框压滤机或离心机固液分离,固相S送入聚磷酸钙镁生产工段Ⅲ与磷酸通过煅烧生成聚磷酸钙镁产品,液相L进入脱镁工序;

[0045] B、步骤A的液相L经渗滤液调节池由底部进入结晶流化床,结晶促进剂一并进入结晶流化床底部,石灰乳根据水相中pH进行调节加入。步骤B水相经结晶流化床的造粒区、分离区后实现固液分离,固相为粒状磷酸氢镁、磷酸氢钙混合物经结晶流化床底部排出,该固相直接回用至步骤A的浮选尾矿中和工段用于生产聚磷酸钙镁。液相L经由结晶流化床顶部溢流至深度净化工序。经石灰乳调节后的步骤B液相pH5.5-6.5,结晶促进剂采用黄土或陶粒或硅藻土,进入结晶流化床水量与结晶促进剂加入量比例为1400-1700:1;

[0046] C:步骤B的液相L进入磁混凝深度净化工序,该工序由磁混凝成套设备实现,成套设备由矾花反应+磁粉助凝区、氢氧化钠调节pH区、沉降固液分离区以及磁分离机构成。矾花反应+磁粉助凝区分别加入步骤液相和深度净化剂聚合氯化铝或聚合硫酸铁或硫酸铝以及磁粉,其中Al:(P+F)摩尔比控制为1-9:1或Fe:(P+F)摩尔比控制为1-8.5:1,反应时间为5-90min,搅拌速度20-80r/min,其中加入磁粉不但能增强矾花絮凝体反应效果同时也使生成的絮凝体被磁粉吸附沉降于底部,有效降低悬浮物SS值,磁粉加入量与聚合氯化铝或聚合硫酸铁或硫酸铝加入量比例为1:2.5-1:10,反应后的固液混合物经氢氧化钠溶液调节至pH6.5-9,之后进入带斜管填料的沉降分离区实现固液分离,其中斜管填料安装角度40-85°,材质为PP或PE或PVC,布置面积与沉降分离区截面积比为0.3-0.8:1,斜管填料的管径 Φ 为50-80。液相10溢流进入成品水罐区作为地表补充水或作为工艺水回用至生产工序,底层固相为稠浆C,由螺杆泵送入磁分离机,回收磁粉重新加入磁粉助凝区,少量稠浆C送回至聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工段。

[0047] 实施例1:

[0048] 取磷石膏渣库渗滤液,其相关检测指标如下:

分析项目 检测样	P mg/L	F mg/L	Mg mg/L	pH	有机物 mg/L
[0049] 磷石膏渣库渗滤液	2569	176	132	2.3	392

[0050] 以上磷石膏渣库渗滤液由泵送入浮选尾矿再浆槽,同时加入浮选尾矿和双氧水,

再浆过程中液固比控制在2:1,再浆时间1h,再浆温度25℃,再浆液pH4,渗滤液处理量与H₂O₂加入量比例为990:1,再浆洗涤后采用板框压滤机固液分离,固相与磷酸通过煅烧生成聚磷酸钙镁产品,液相进入流化床结晶工序。

[0051] 与浮选尾矿再浆洗涤后的液相与Ca(OH)₂质量浓度为4%的石灰乳进入渗滤液调节池,液相pH为5.9,由进水泵自底部进入结晶流化床,结晶促进剂黄土一并进入结晶流化床底部,进入结晶流化床水量与结晶促进剂加入量比例为1400:1。加入结晶促进剂的水相经结晶流化床的造粒区、分离区后实现固液分离,固相为粒状结晶物(磷酸氢镁、磷酸氢钙)经结晶流化床底部排出,经储罐后进入聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工段,液相经由结晶流化床顶部溢流经中转储罐去深度净化工序。

[0052] 来自结晶工序水相进入调节池,以保证水相指标稳定,再由进水泵送入磁混凝成套设备,成套设备由矾花反应+磁粉助凝区、氢氧化钠调节pH区、沉降固液分离区以及磁分离机构成。矾花反应药剂加入聚合硫酸铁,Fe:(P+F)摩尔比控制为4.8:1,反应时间为20min,搅拌速度28r/min,磁粉加入量与聚合硫酸铁加入量比例为1:4,反应后的固液混合物经氢氧化钠调节至pH7.4,之后进入带斜管填料的沉降分离区实现固液分离,其中斜管填料安装角度45°,材质为PP,布置面积与沉降分离区截面积比为0.4:1,斜管填料的管径Φ为50mm。深度净化处理液相溢流进入成品水罐区作为地表补充水,底层稠浆,由螺杆泵送入磁分离机,回收磁粉重新加入磁粉助凝区,少量稠浆送回至聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工段。经磁混凝成套设备深度净化处理水相,相关检测核心指标如下:

分析项目 检测样	P mg/L	F mg/L	Mg mg/L	pH	有机物 mg/L
	外排水	0.18	0.95	4.3	7.4

[0054] 实施例2:

[0055] 取磷石膏渣库渗滤液,其相关检测指标如下:

分析项目 检测样	P mg/L	F mg/L	Mg mg/L	pH	有机物 mg/L
	磷石膏渣库渗滤液	2839	169	125	2.2

[0057] 以上磷石膏渣库渗滤液由泵送入浮选尾矿再浆槽,同时加入浮选尾矿和双氧水,再浆过程中液固比控制在4:1,再浆时间0.8h,再浆温度40℃,再浆液pH5,渗滤液处理量与H₂O₂加入量比例为1000:1,再浆洗涤后采用板框压滤机固液分离,固相与磷酸通过煅烧生成聚磷酸钙镁产品,液相进入流化床结晶工序。

[0058] 与浮选尾矿再浆洗涤后的液相与Ca(OH)₂浓度为5.5%的石灰乳进入渗滤液调节池,液相pH为6.1,由进水泵自底部进入结晶流化床,结晶促进剂黄土一并进入结晶流化床底部,进入结晶流化床水量与结晶促进剂加入量比例为1620:1。加入结晶促进剂的水相经结晶流化床的造粒区、分离区后实现固液分离,固相为粒状结晶物(磷酸氢镁、磷酸氢钙)经结晶流化床底部排出,经储罐后进入聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工段,液相经由结晶流化床顶部溢流经中转储罐去深度净化工序。

[0059] 来自结晶工序水相进入调节池,以保证水相指标稳定,再由进水泵送入磁混凝成套设备,成套设备由矾花反应+磁粉助凝区、氢氧化钠调节pH区、沉降固液分离区以及磁分离机构成。矾花反应药剂加入聚合硫酸铁,Fe:(P+F)摩尔比控制为6:1,反应时间为40min,搅拌速度26r/min,磁粉加入量与聚合硫酸铁加入量比例为1:5,反应后的固液混合物经氢氧化钠调节至pH7.0,之后进入带斜管填料的沉降分离区实现固液分离,其中斜管填料安装角度48°,材质为PP,布置面积与沉降分离区截面积比为0.5:1,斜管填料的管径 Φ 为60mm。深度净化处理液相溢流进入成品水罐区作为地表补充水,底层稠浆,由螺杆泵送入磁分离机,回收磁粉重新加入磁粉助凝区,少量稠浆送回至聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工段。经磁混凝成套设备深度净化处理水相,相关检测核心指标如下:

[0060]	分析项目 检测样	P mg/L	F mg/L	Mg mg/L	pH	有机物 mg/L
	外排水	0.14	0.86	3.8	7.0	14

[0061] 实施例3:

[0062] 取磷石膏渣库渗滤液,其相关检测指标如下:

[0063]	分析项目 检测样	P mg/L	F mg/L	Mg mg/L	pH	有机物 mg/L
	磷石膏渣库渗滤液	2362	173	147	2.4	376

[0064] 以上磷石膏渣库渗滤液由泵送入浮选尾矿再浆槽,同时加入浮选尾矿和双氧水,再浆过程中液固比控制在6:1,再浆时间4h,再浆温度80℃,再浆液pH5.3,渗滤液处理量与H₂O₂加入量比例为1200:1,再浆洗涤后采用板框压滤机固液分离,固相与磷酸(w(P2O5)20-25%,)按照质量比1:3.5混合反应1h,固液分离得到固相后在260℃煅烧3h,得到聚合率为81.3%的聚磷酸钙镁产品,液相进入流化床结晶工序。

[0065] 与浮选尾矿再浆洗涤后的液相与Ca(OH)₂浓度为8%的石灰乳进入渗滤液调节池,液相pH为6.3,由进水泵自底部进入结晶流化床,结晶促进剂黄土一并进入结晶流化床底部,进入结晶流化床水量与结晶促进剂加入量比例为1700:1。加入结晶促进剂的水相经结晶流化床的造粒区、分离区后实现固液分离,固相为粒状结晶物(磷酸氢镁、磷酸氢钙)经结晶流化床底部排出,经储罐后进入聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工段,液相经由结晶流化床顶部溢流经中转储罐去深度净化工序。

[0066] 来自结晶工序水相进入调节池,以保证水相指标稳定,再由进水泵送入磁混凝成套设备,成套设备由矾花反应+磁粉助凝区、氢氧化钠调节pH区、沉降固液分离区以及磁分离机构成。矾花反应药剂加入聚合硫酸铁,Fe:(P+F)摩尔比控制为7.3:1,反应时间为80min,搅拌速度40r/min,磁粉加入量与聚合硫酸铁加入量比例为1:7,反应后的固液混合物经氢氧化钠调节至pH7.2,之后进入带斜管填料的沉降分离区实现固液分离,其中斜管填料安装角度55°,材质为PP,布置面积与沉降分离区截面积比为0.6:1,斜管填料的管径 Φ 为80mm。深度净化处理液相溢流进入成品水罐区作为地表补充水,底层稠浆,由螺杆泵送入磁分离机,回收磁粉重新加入磁粉助凝区,少量稠浆送回至聚磷酸钙镁原料浮选尾矿中和工

段。经磁混凝成套设备深度净化处理水相,相关检测核心指标如下:

[0067]	分析项目 检测样	P mg/L	F mg/L	Mg mg/L	pH	有机物 mg/L
		外排水	0.12	0.64	3.7	7.2

[0068] 对比例:

[0069] 与实施例3的区别仅在于,未向结晶流化床内加入结晶促进剂、采用板框压滤机固液分离而未采用磁分离设备,且步骤C中未加入磁粉,将步骤A板框压滤机分离的固相与磷酸(w(P₂O₅) 20-25%,)按照质量比1:3.5混合反应1h,固液分离得到固相后在260℃煅烧3h,得到聚合率为76.7%的聚磷酸钙镁产品。

[0070] 尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

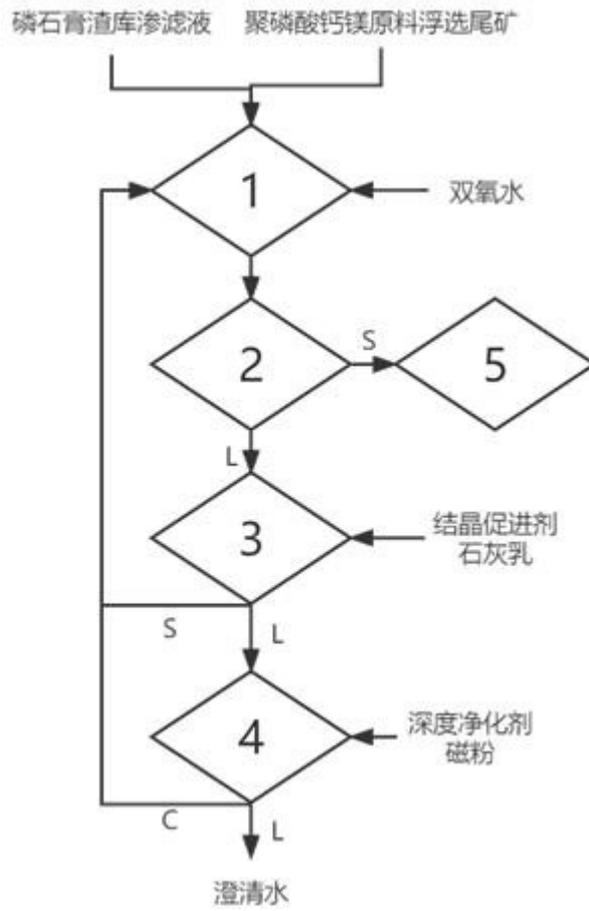


图 1

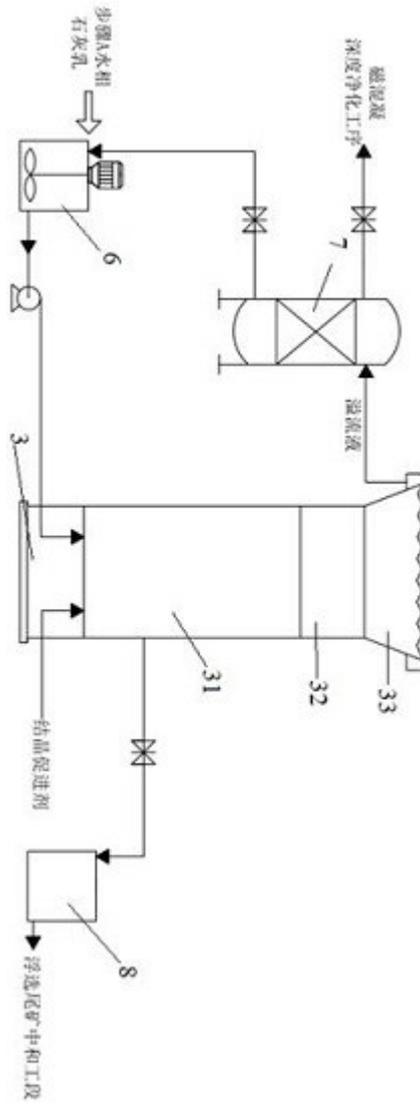


图 2

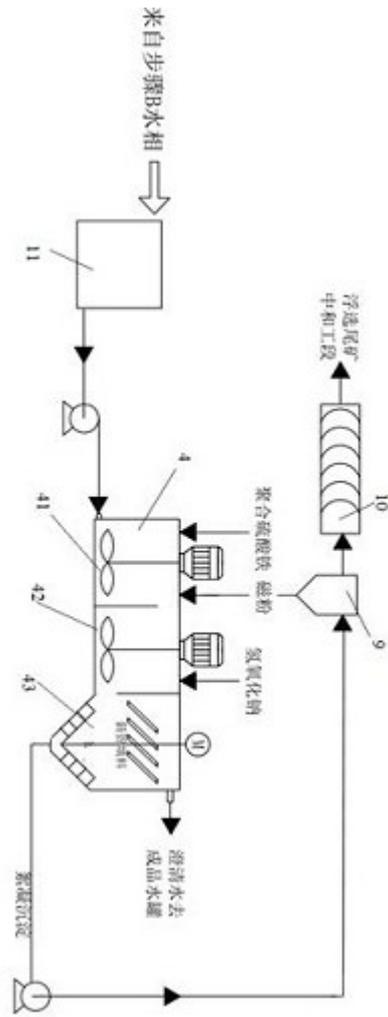


图 3