



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114275756 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 17

(21) 申请号 202111646897.1

审查员 朱欣然

(22) 申请日 2021.12.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114275756 A

(43) 申请公布日 2022.04.05

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 王敬富 胡鑫平 吴丰雪 陈敬安

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司

11901

专利代理师 袁善民

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

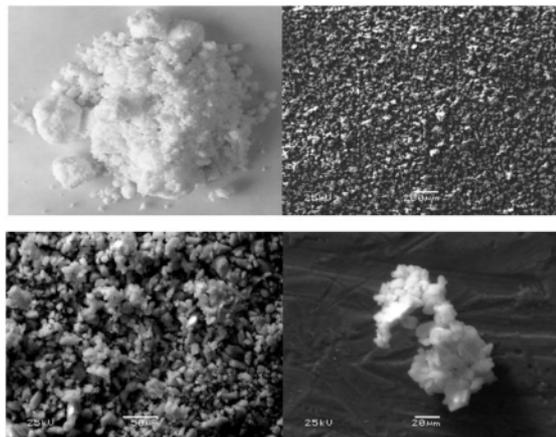
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法

(57) 摘要

本发明涉及环保技术领域,具体涉及一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法。包括,将磷石膏置于酸性溶液中震荡后过滤得到淋滤液;将氧化锆珠置于淋滤液中震荡吸附得到吸附有磷元素的氧化锆珠;将吸附有磷元素的氧化锆珠置于碱性洗脱液中震荡洗脱得到含有磷元素的洗脱液;向含有磷元素的洗脱液中加入镁盐和铵盐混匀得到反应液,搅拌反应后过滤得沉淀,所述沉淀即为磷酸铵镁。本发明基于“快速提取-选择性吸附-高效洗脱-诱导结晶”原理的磷石膏磷资源回收技术工艺。高效回收磷石膏中可溶性磷,选择性吸附材料洗脱后可循环使用,且结晶终产物具有较高经济价值,工艺简单、成本低廉。



1. 一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将磷石膏置于酸性溶液中震荡后过滤得到淋滤液;

(2) 将氧化锆珠置于淋滤液中震荡吸附得到吸附有磷元素的氧化锆珠;

(3) 将吸附有磷元素的氧化锆珠置于碱性洗脱液中震荡洗脱得到含有磷元素的洗脱液;

(4) 向含有磷元素的洗脱液中加入镁盐和铵盐混匀得到反应液,搅拌反应后过滤得沉淀,所述沉淀即为磷酸铵镁;

所述步骤(1)中,酸性溶液为pH值为1的盐酸溶液,所述磷石膏和pH值为1的盐酸溶液的料液比为1g:10mL,震荡时间6h,过滤使用0.45 μ m滤膜;

所述步骤(2)中,将氧化锆珠置于淋滤液中震荡吸附前,调节淋滤液pH值至3以下,震荡时间12h;所述氧化锆珠粒径为0.1-0.2mm,氧化锆珠和淋滤液的料液比为1g:15ml;

所述步骤(3)中,所述碱性洗脱液为1M的氢氧化钠溶液,震荡时间12h;所述吸附有磷元素的氧化锆珠和碱性洗脱液的料液比为1g:15ml;

所述步骤(4)中,所述镁盐为氯化镁,所述铵盐为氯化铵,所述反应液中Mg:N:P的摩尔比为2:2:1,所述反应液pH值为9.5。

2. 根据权利要求1所述的回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法,其特征在于,所述步骤(4)中,搅拌反应条件为:转速450r/min,温度25 $^{\circ}$ C,时间3h。

3. 根据权利要求1所述的回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法,其特征在于,所述步骤(3)中震荡洗脱后的氧化锆球循环使用。

一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保技术领域,具体涉及一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法。

背景技术

[0002] 磷石膏是硫酸萃取磷矿制磷酸(湿法磷酸)的副产物,理论上每生产1吨磷酸,将会排放4.8-5.0吨磷石膏。磷石膏中含有大量可溶性磷,并且其露天堆存量巨大,不仅占用大量土地,而且雨水淋滤磷石膏堆场所形成的渗滤液会严重污染土地和水环境。

[0003] 目前针对磷石膏资源化的方式很多,包括制硫酸、制硫酸钙晶须、制硫酸铵/硫酸钾、作造纸填料/涂布颜料、制建筑原料及产品、制土壤改良剂、作肥料、作筑路充填材料、制纳米羟基磷灰石等。通过科学合理的工艺回收磷石膏中磷资源,一方面可以补充农业、工业等对磷的需求,另一方面可以大幅降低磷石膏堆放造成的环境污染。

[0004] 当前磷石膏中磷资源回收技术工艺包括:化学沉淀法、生物法、离子交换法等。这些技术工艺存在的不足是:(1)化学沉淀法产生的沉淀污泥成分复杂,并且磷酸铁、磷酸铝和磷酸钙不能以肥料的形式直接利用,沉淀污泥需要进一步的后处理工序,成本较高;当废水中磷含量较低时,沉淀效果不太明显;(2)生物法产生的富磷活性污泥量大,且含重金属等,不能直接作为肥料使用,此外目前分离和鉴定PAO仍十分困难,深入研究EBPR过程受到很大限制;(3)离子交换法成本高,树脂处理工艺复杂。除上述磷回收方法外,使用吸附材料对磷进行针对性吸附后洗脱也是常用的磷回收方法,目前磷的吸附材料主要为金属盐吸附材料或者金属氧化物,然而金属盐吸附材料适用在弱酸性、中性、碱性溶液,而磷石膏浸提液呈现强酸性、磷酸盐浓度高、杂质多的特征;而传统金属氧化物吸附材料则仅适用于吸附中低浓度磷酸盐,无法满足磷酸盐浓度较高的磷石膏浸提液的吸附要求;更重要的,磷石膏浸提液中硫酸根离子、钙离子均会影响金属盐和金属氧化物对磷酸盐的吸附,从而导致磷的吸附效率不理想。

发明内容

[0005] 基于上述内容,本发明的目的在于提供一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法。本发明基于“快速提取-选择性吸附-高效洗脱-诱导结晶”原理的磷石膏磷资源回收技术工艺。高效回收磷石膏中可溶性磷,选择性吸附材料洗脱后可循环使用,且结晶终产物具有较高经济价值,工艺简单、成本低廉。

[0006] 本发明提供的技术方案如下:

[0007] 一种回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将磷石膏置于酸性溶液中震荡后过滤得到淋滤液;

[0009] (2) 将氧化锆珠置于淋滤液中震荡吸附得到吸附有磷元素的氧化锆珠;

[0010] (3) 将吸附有磷元素的氧化锆珠置于碱性洗脱液中震荡洗脱得到含有磷元素的洗脱液;

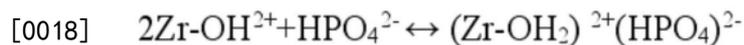
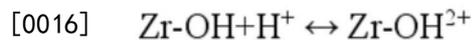
[0011] (4)向含有磷元素的洗脱液中加入镁盐和铵盐混匀得到反应液,搅拌反应后过滤得沉淀,所述沉淀即为磷酸铵镁。

[0012] 进一步地,所述步骤(1)中,所述酸性溶液为pH值为1-2的盐酸溶液,所述磷石膏和pH值为1的盐酸溶液的料液比为1g:10mL,震荡时间6h,过滤使用0.45 μ m滤膜。

[0013] 进一步地,所述步骤(2)中,将氧化锆珠置于淋滤液中震荡吸附前,调节淋滤液pH值至2,震荡时间12h;所述氧化锆珠粒径为0.1-0.2mm,氧化锆珠和淋滤液的料液比为1g:15ml。

[0014] 进一步地,所述步骤(3)中,所述碱性洗脱液为1M的氢氧化钠溶液,震荡时间12h;所述吸附有磷元素的氧化锆珠和碱性洗脱液的料液比为1g:15ml。

[0015] 控制pH值是可以得到最佳反应条件。通过实验验证,pH=1的HCl有利于浸提出磷石膏中的磷,因为磷石膏不溶于乙醇,微溶于水,能溶于酸、铵盐、甘油;酸性条件(pH=2)有利于氧化锆珠吸附淋滤液中的磷,因为锆的氧化物对磷的高效吸附特性是由于锆的水合形式可以提供氢氧根离子和水分子,通过产生四核离子和八核类物质而有利于磷酸盐交换,反应式如下:



[0019] 而洗脱氧化锆珠上的磷则是利用的1MNaOH,因为大量的OH⁻会推动反应逆向进行,使负载Zr的吸附剂将吸附的磷酸根脱附下来,反应式同上。进一步地,所述步骤(4)中,所述镁盐为氯化镁,所述铵盐为氯化铵,所述反应液中Mg:N:P的摩尔比为2:2:1,所述反应液pH值为9.5。

[0020] 随着N/P摩尔比增大,磷去除率随之增大;而Mg/P比值在1-2之间可以增加鸟粪石的过饱和度,有利于磷的去除和沉淀生成。

[0021] 进一步地,所述步骤(4)中,搅拌反应条件为:转速450r/min,温度25 $^{\circ}$ C,时间3h。

[0022] 进一步地,所述步骤(3)中震荡洗脱后的氧化锆球循环使用。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0024] 本发明以氧化锆珠材料作为吸附材料,氧化锆具有较高的选择性吸附能力(锆的氧化物对磷的高效吸附特性是因为锆的水合形式可以提供氢氧根离子和水分子,通过产生四核离子和八核类物质而有利于磷酸盐交换。),有着吸附磷效果优良、无毒、环境友好、化学性质稳定性等优点,有利于磷资源回收后氧化锆自身的循环利用。根据实验研究,氧化锆珠吸附PO₄的容量高达4948.905132ug/g。经过检测,磷石膏浸提液中氟离子浓度高达4890mg/L,因为氧化锆珠高效的选择吸附磷酸盐的特性,使得洗脱液中氟离子浓度仅为54mg/L,去除率高达98.89%。除此之外,磷石膏及浸出液中主要杂质硫酸根、钙、镁、铝、锰、铁都可以通过本发明进行去除,去除率均达95%以上。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁工艺流程图;

[0026] 图2为本发明实施例使用的氧化锆珠实物图;

- [0027] 图3为本发明实施例2不同pH条件下磷石膏淋滤液中磷的含量；
[0028] 图4为本发明实施例2不同pH条件下氧化锆珠吸附后上清液磷的含量；
[0029] 图5为本发明实施例2不同pH条件下氧化锆珠洗脱后上清液磷的含量；
[0030] 图6为本发明实施例2浸提液与洗脱液中其他离子浓度对比；
[0031] 图7为本发明实施例2制备的磷酸铵镁实物及SEM图；
[0032] 图8为本发明实施例2制备的磷酸铵镁XRD图。

具体实施方式

[0033] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0034] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0035] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0036] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0037] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0038] 图1为本发明实施例回收磷石膏中磷资源副产磷酸铵镁工艺流程图；

[0039] 图2为本发明实施例使用的氧化锆珠实物图；

[0040] 实施例1测试氧化锆珠吸附 PO_4 的容量

[0041] 称量3.9545g KH_2PO_4 溶于800ml超纯水并转移至烧杯中,摇晃均匀,再转移至1000ml容量瓶中,定容至标线,获得浓度为900ug/ml的 PO_4 溶液。取35ml配制好的 PO_4 溶液于50ml离心管中,再称量3.1458g的粒径为0.1-0.2mm的氧化锆珠投入溶液中,设置三组(pH为别2,7,13),封闭好离心管,震荡24h;同时设置三个空白对照组,除不加氧化锆珠外,其余条件相同。震荡时间结束后,取出离心管静置3h,取上清液,测试磷含量。结果显示,在pH=2时,氧化锆珠拥有最大的吸附容量4948.905132ug/g。

[0042] 实施例2

[0043] (1) 采用超纯水、1M HCl 、1M $NaOH$ 配制pH=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12的溶液备用。将块状磷石膏破碎研磨至均匀备用。按照1g磷石膏配比10ml溶液进行淋滤实验,将1g磷石膏与10ml配制的不同pH值溶液装入50ml离心管,充分振荡6h。将混合溶液通过孔径0.45 μm 的滤膜进行过滤,按照《GB11893-1989-水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》测定滤液中磷

的含量。如图3所示,结果显示,酸性条件有利于将磷石膏固体中的磷转移到溶液中,其中pH=1的HCl溶液能转移出最高含量的磷。

[0044] (2) 将经过步骤(1)中pH值为1的溶液淋洗得到的含磷溶液通过孔径0.45 μ m的滤膜进行过滤(检测pH值为1.15),然后取15ml滤液装入50ml离心管,滴入1MHCl、1MNaOH调节滤液pH=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12;将呈圆珠状的氧化锆珠(粒径介于0.1-0.2mm之间)分别装入盛有不同pH溶液的离心管中(料液比1g:15ml)。将离心管轻微震荡12h,防止震荡幅度过大氧化锆珠黏附在离心管壁上,使氧化锆珠有效吸附溶液中 PO_4 。将吸附后溶液通过孔径0.45 μ m的滤膜进行过滤,按照《GB11893-1989-水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》测定滤液中磷的含量。结果如图4所示,酸性和碱性条件下吸附后溶液中磷含量低,说明这些pH条件下氧化锆珠能有效吸附 PO_4 ,由于淋滤液pH=1.15,从经济可行性而言pH=2溶液环境是最佳吸附条件。

[0045] (3) 分别取提前配制的pH=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12和1MNaOH的溶液15ml装入离心管,将pH=1条件下淋滤、pH=2条件下吸附,粒径为0.1-0.2mm氧化锆珠放入离心管(料液比1g:15ml)。将离心管轻微震荡12h,防止震荡幅度过大氧化锆珠黏附在离心管壁上,使氧化锆珠吸附的 PO_4 洗脱转移到溶液中。将洗脱后溶液通过孔径0.45 μ m的滤膜进行过滤,按照《GB11893-1989-水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》测定滤液中磷的含量。结果如图5所示,碱性条件有利于氧化锆珠洗脱 PO_4 ,1M NaOH溶液洗脱 PO_4 效率最高。总结不同pH值洗脱液对磷石膏资源回收工艺的回收率结果见表1。

[0046] 表1

溶液 pH	淋滤液磷含量(微克)	洗脱后上清液磷含量(微克)	磷的回收率 (%)
1	1111.76 \pm 66.61	23.52 \pm 7.86	2.12%
2		23.52 \pm 7.19	2.12%
3		5.63 \pm 7.19	0.51%
4		6186.00	0.53%
5		4.9 \pm 8.28	0.44%
6		12.15 \pm 11.03	1.09%
7		8.19 \pm 8.55	0.74%
8		9.26 \pm 10.71	0.83%
9		12.02 \pm 15.45	1.08%
10		10.49 \pm 11.26	0.94%
11		13.57 \pm 14.61	1.22%
12		101.68 \pm 18.46	9.15%
1MNaOH		1071.84 \pm 66.87	96.41%

[0049] (4) 测定磷石膏浸提液(步骤(1)中pH值为1的溶液淋洗得到的含磷溶液)与洗脱液(1M NaOH溶液洗脱得到的洗脱液)中主要阴阳离子(氟离子、硫酸根离子、钙离子、镁离子、铝离子、钾离子、锰离子、铁离子)的浓度(阳离子测试用的是原子荧光光谱仪;阴离子测试用的是阴离子色谱仪),结果见图6。磷石膏浸提液中氟离子浓度高达4890mg/L,因为氧化锆

珠高效的选择吸附磷酸盐的特性,使得洗脱液中氟离子浓度仅为54mg/L,去除率高达98.89%。除此之外,磷石膏及浸出液中主要杂质硫酸根、钙、镁、铝、锰、铁都可以得到了去除,去除率均达95%以上。

[0050] (5) 将步骤(4)中1M NaOH溶液洗脱得到的洗脱液(即 PO_4 溶液)15mL转移至200mL的烧杯中,然后称量0.2415g MgCl_2 和0.135g NH_4Cl 试剂,将其分别溶解在50ml的超纯水中得到 MgCl_2 溶液和 NH_4Cl 溶液,再将 MgCl_2 溶液和 NH_4Cl 溶液分别转移至盛装有 PO_4 洗脱液的200ml烧杯中,稍加搅拌,静置,待pH值稳定,用NaOH、HCl将混合溶液pH值调节至9.5。然后在 $n\text{Mg}:n\text{N}:n\text{P}=2:2:1$, $\text{pH}=9.5$,温度为 25°C 的条件下,将混合溶液的烧杯放于电磁搅拌器上,控制搅拌速度为450r/min,反应3h。待沉淀生成后,将盛装混合液的烧杯静置,倒去上清液,将沉淀烘干,用SEM(图7)、XRD(图8)对其进行分析,并根据以下公式计算出磷酸铵镁的纯度为99.351677%。

$$[0051] \quad \text{鸟粪石纯度} = \frac{n_{\text{氮}} \times M_{\text{鸟粪石}}}{m_{\text{沉淀物}}} \times 100\% \quad (1)$$

[0052] 本发明所有实施例中所涉及的图以及表中数据磷含量均指10ml液体样品, $n=6$ 表示样本数为6。

[0053] 结论:磷石膏和 $\text{pH}=1$ 的盐酸以1g:10ml的比例进行混匀振荡6h。振荡后混合溶液采用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,取上清液。向上清液添加1M氢氧化钠溶液使溶液 $\text{pH}=2$,放入氧化锆珠,将溶液和氧化锆珠轻微震荡12h。取出氧化锆珠放入1M氢氧化钠溶液中,将溶液和氧化锆珠轻微震荡12h。取出氧化锆珠可重复循环使用,洗脱液为高浓度磷酸钠溶液。再配制 MgCl_2 和 NH_4Cl 溶液,将其加入进洗脱液中,使混合液中的 $n\text{Mg}:n\text{N}:n\text{P}=2:2:1$,控制 $\text{pH}=9.5$,温度为 25°C ,搅拌速度为450r/min,反应3h,即可得到纯度为99.351677%的磷酸铵镁($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 鸟粪石)。

[0054] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

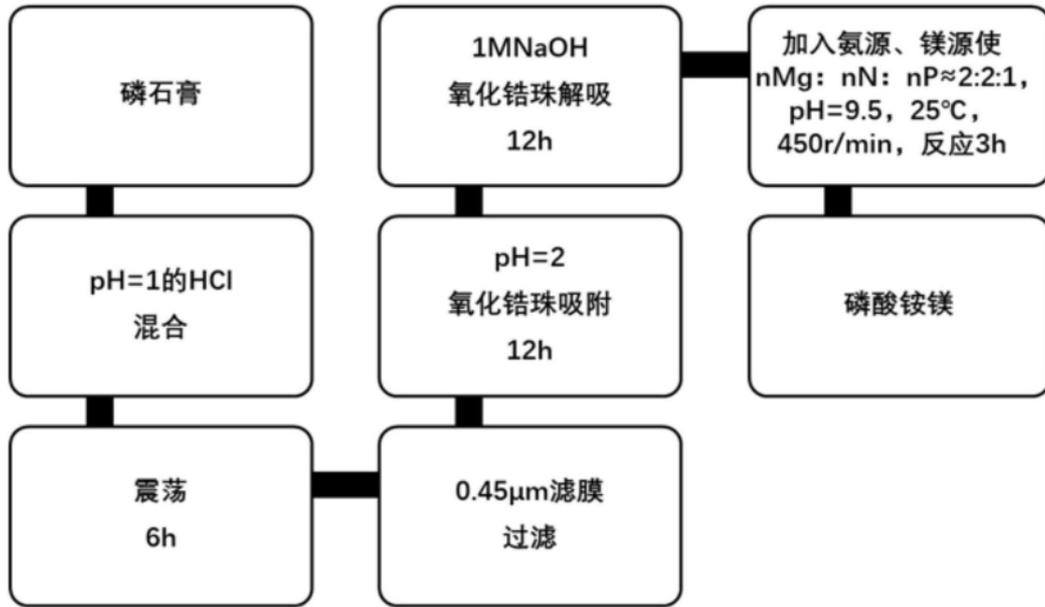


图1



图2

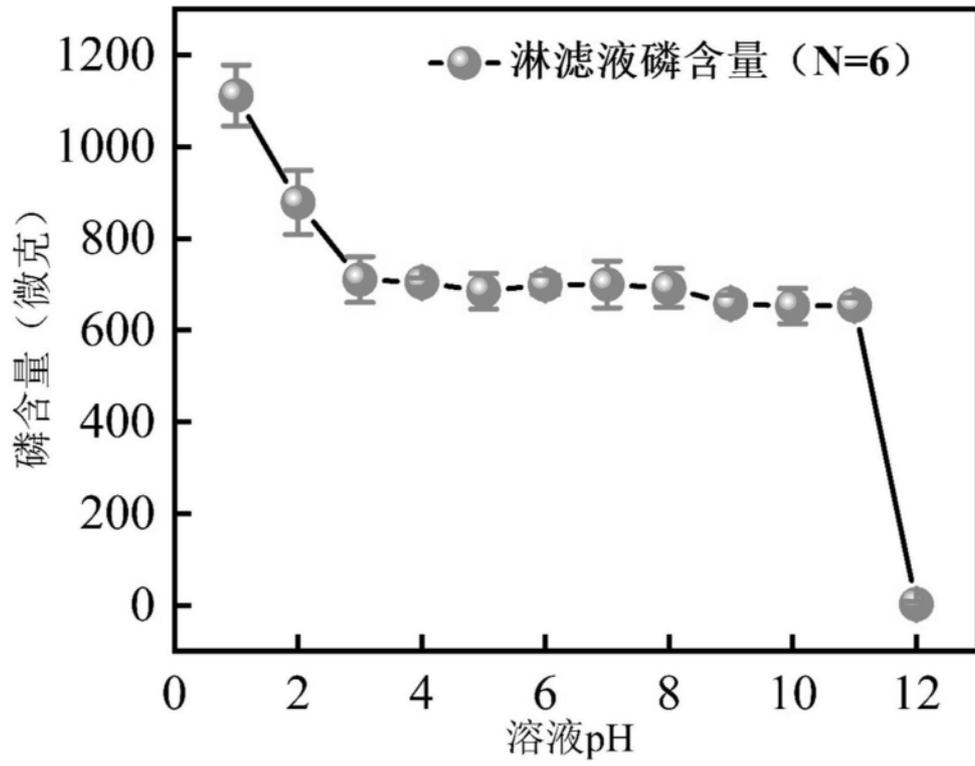


图3

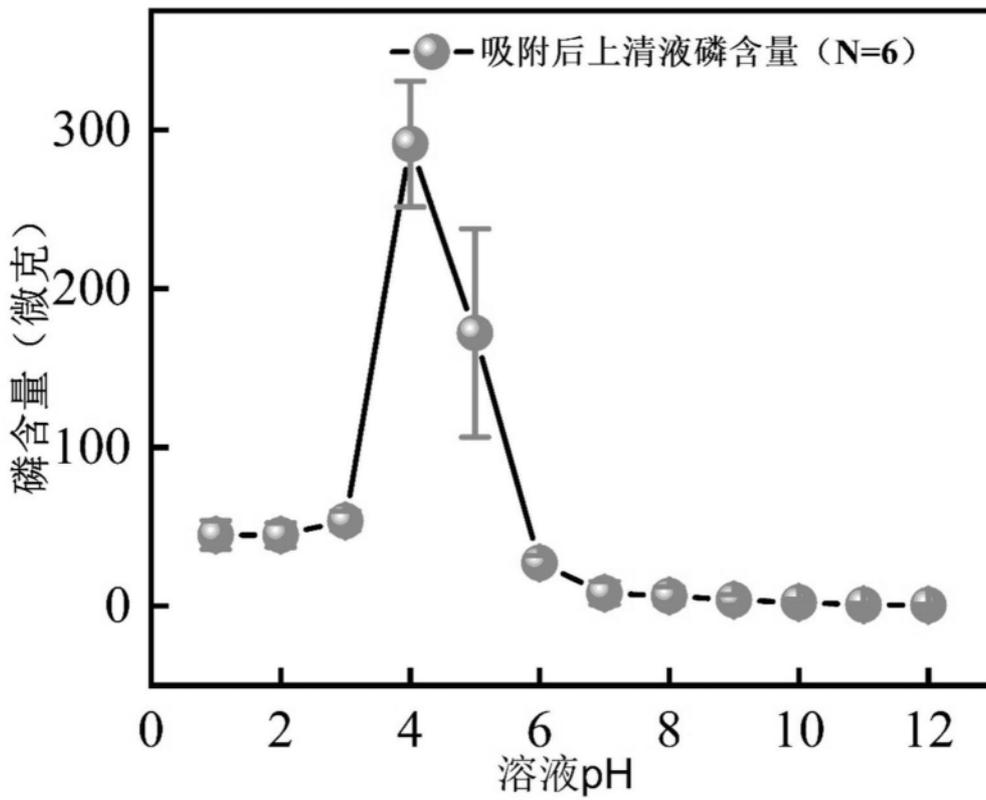


图4

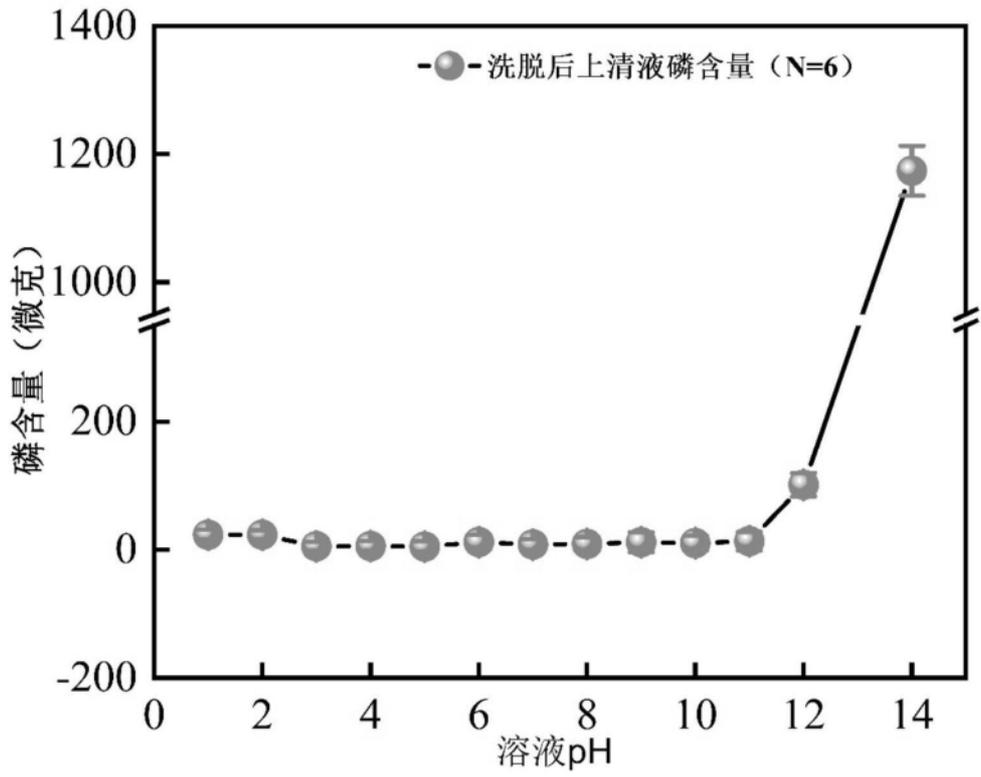


图5

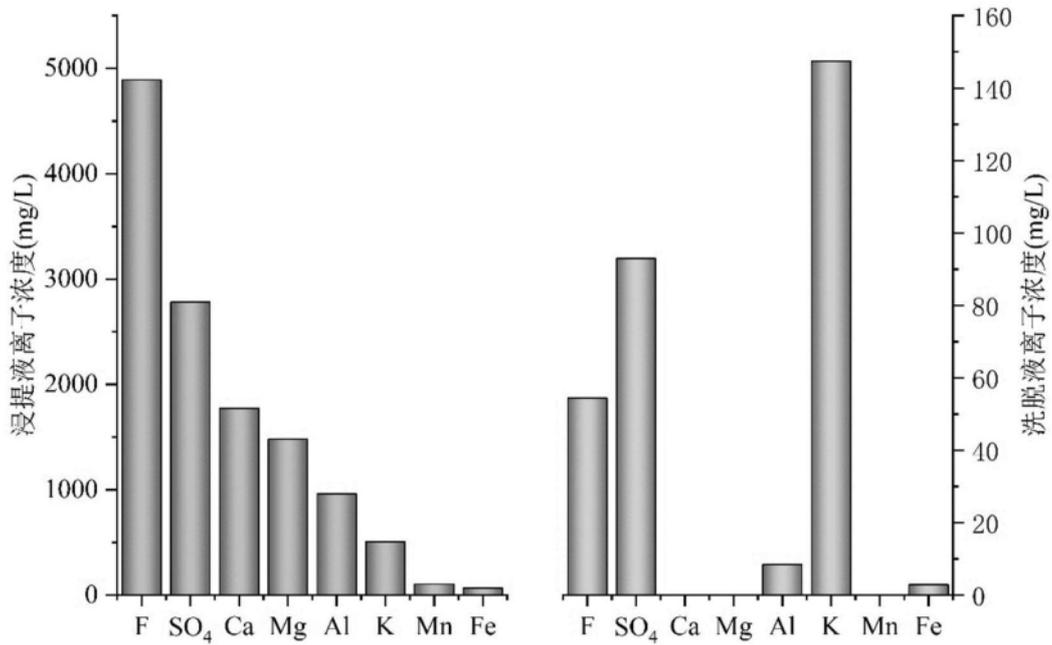


图6

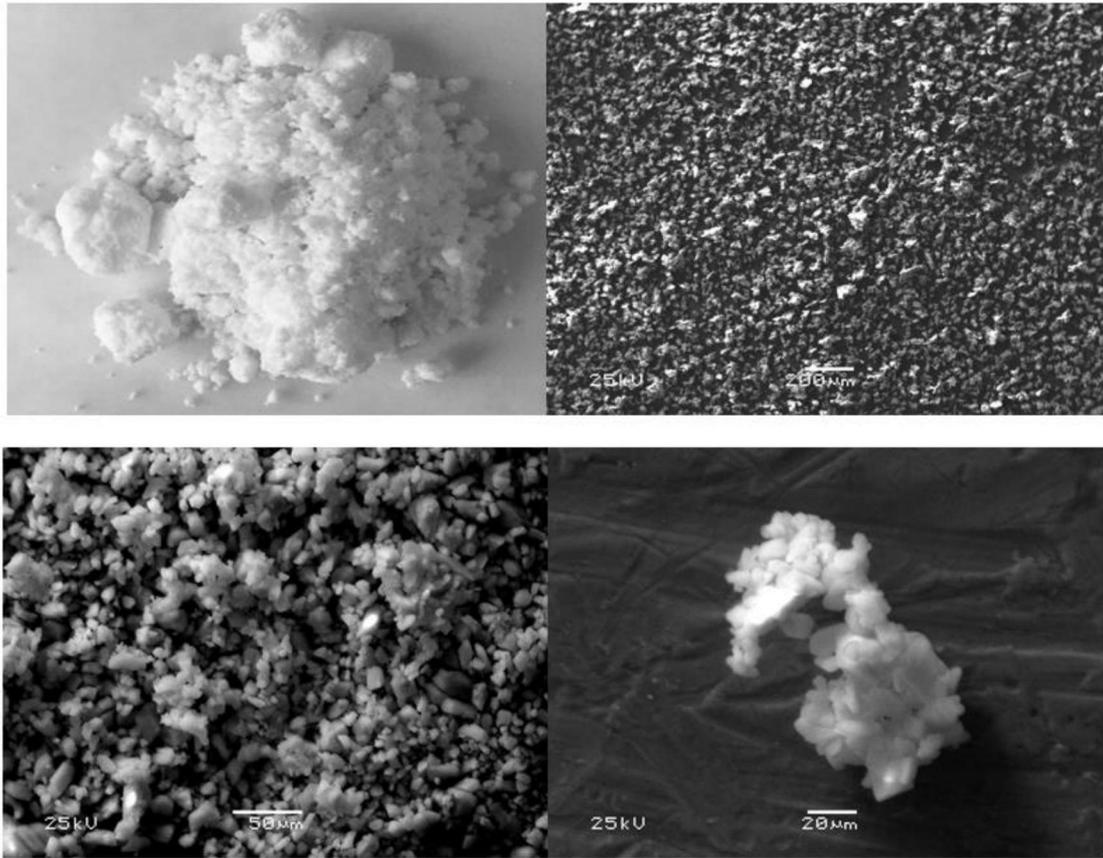


图7

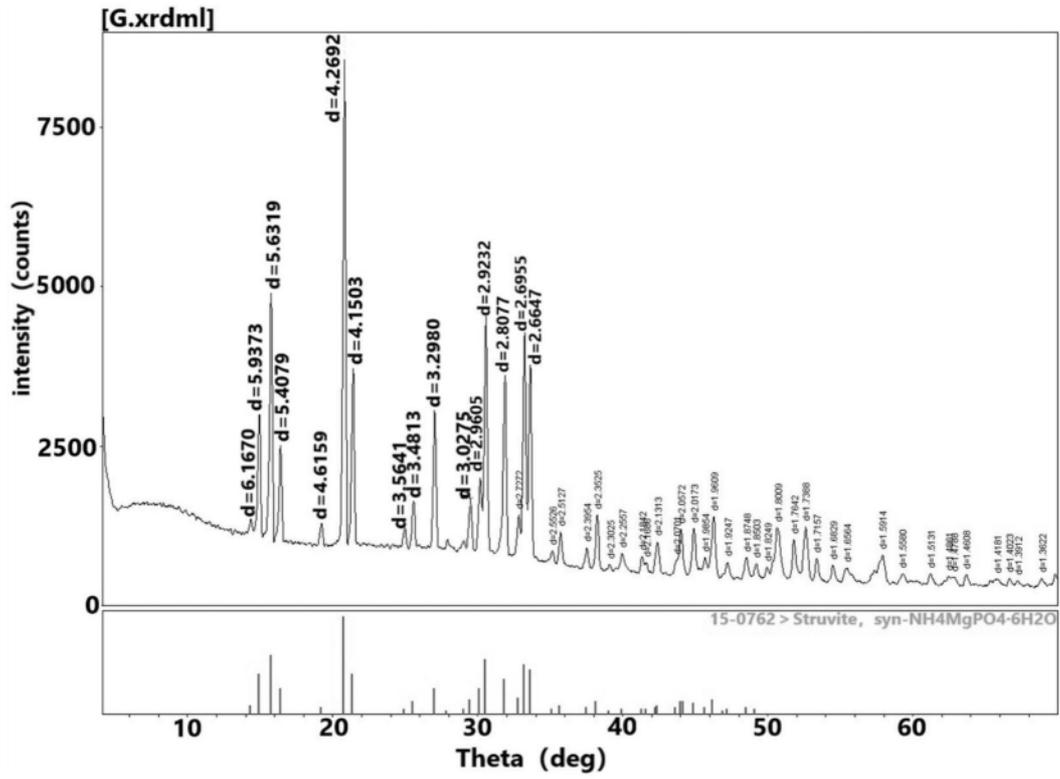


图8