



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107597801 B

(45)授权公告日 2019.07.26

(21)申请号 201710889338.0

审查员 初帅

(22)申请日 2017.09.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107597801 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550000 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 王宁 顾汉念 郭腾飞 代杨

(74)专利代理机构 东莞市中正知识产权事务所

(普通合伙) 44231

代理人 张萍

(51)Int.Cl.

B09B 3/00(2006.01)

B09B 5/00(2006.01)

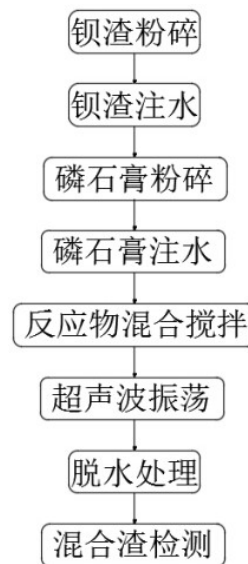
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法

(57)摘要

本发明提出了一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,包括以下步骤:S1)钡渣粉碎:钡渣投入到研磨机中,得到目数为50的钡渣。S2)钡渣注水:向S1)中研磨好的钡渣中注水,使得研磨好的钡渣含水量为15.0%~17.0%;利用磷石膏无害化处理钡渣成本低,操作简单,磷石膏来源广,为钡渣的堆存处理提供基础;实现钡渣中钡盐的固定,同时也降低了磷石膏中可溶性磷的溶出溶度,实现了以废治废的效果;钡渣中可溶性钡主要是硫化物或硫化物的形式存在,利用磷石膏中可溶性的硫和磷(硫酸根和磷酸根),沉淀固化可溶性的钡,既实现钡的浸出毒性无害化,又实现腐蚀性(pH)的降低,以及可溶性磷浓度的降低。



1. 一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1) 钡渣粉碎:钡渣投入到研磨机中,得到目数为50的钡渣;
 - S2) 钡渣注水:向S1)中研磨好的钡渣中注水,使得研磨好的钡渣含水量为15.0%-17.0%;
 - S3) 磷石膏粉碎:磷石膏投入到研磨机中,得到目数为50的磷石膏;
 - S4) 磷石膏注水:向S3)中研磨好的磷石膏中注水,使得研磨好的磷石膏含水量为3.0-4.2%;
 - S5) 反应物混合搅拌:将注水后的钡渣和注水后的磷石膏按照质量比为10.0:1.0-20.0的比例投入到搅拌机,搅拌机工作20min;
 - S6) 超声波振荡:搅拌机停止工作后,将超声波振动棒放入到搅拌机中的混合物内,且超声波振动棒工作30min;
 - S7) 脱水处理:将经超声波振动棒处理后的混合物放入到脱水机进行脱水处理得到混合渣;
 - S8) 混合渣检测:对S7)中所得无害化处理后的混合渣按《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)进行溶液pH测定、毒性浸出分析。
2. 根据权利要求1所述的一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,其特征在于:注水研磨好的钡渣PH为11.7-12.5,含有的水溶性钡和酸溶性钡的含量分别在1000mg/L以上。
3. 根据权利要求1所述的一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,其特征在于:注水后研磨好的磷石膏pH在2.8-3.4,含有水溶性磷368-402mg/L和水溶性硫602-655mg/L。
4. 根据权利要求1所述的一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,其特征在于:无害化处理后混合渣钡离子毒性浸出浓度小于2mg/L。
5. 根据权利要求1所述的一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,其特征在于:无害化处理后混合渣钡离子pH为8.5-9.7。

一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及利用磷石膏无害化处理钡渣的方法技术领域,具体为一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法。

背景技术

[0002] 我国生产了世界上75%的碳酸钡,因此,我国也是钡渣的排放大国,每年钡渣的排放量约100万吨。大量排放的钡渣主要采用堆存处理,不仅占用土地增加维护成本,而且会对环境有重大威胁。尤为重要的是,钡渣属于危险固体废弃物,即是《国家危险废物名录》明令列入的危险废物。危险废物的储存、运输、使用都是有严格限制的。因此,钡渣的无害化是非常重要的。钡渣之所以属于危险废物,一是因为其pH大于达到12.5,具有腐蚀性;二是因为其浸出毒性中Ba²⁺浓度超过标准的10倍以上,普遍具有浸出毒性。

[0003] 目前工业上主要采用硫酸钠或硫酸亚铁处理钡渣的方法,缺点是成本较高。中国专利(申请号201611046282.4)提出采用锰渣来处理钡渣,但是锰渣不够普遍,且锰渣对钡渣的中和效果较差,钡渣的pH一般在12以上,锰渣的pH在6-7,处理后钡渣pH仍然较高。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有的缺陷,提供一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,钡渣中可溶性钡主要是硫化物或硫氢化物的形式存在,利用磷石膏中可溶性的硫和磷(硫酸根和磷酸根),沉淀固化可溶性的钡,既实现钡的浸出毒性无害化,又实现腐蚀性(pH)的降低,以及可溶性磷浓度的降低。可以有效解决背景技术中的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提出:一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,包括以下步骤:S1)钡渣粉碎:钡渣投入到研磨机中,得到目数为50的钡渣。

[0006] S2)钡渣注水:向S1)中研磨好的钡渣中注水,使得研磨好的钡渣含水量为15.0%-17.0%。

[0007] S3)磷石膏粉碎:磷石膏投入到研磨机中,得到目数为50的磷石膏。

[0008] S4)磷石膏注水:向S3)中研磨好的磷石膏中注水,使得研磨好的磷石膏含水量为3.0-4.2%。

[0009] S5)反应物混合搅拌:将注水后的钡渣和注水后的磷石膏按照质量比为10.0:1.0-20.0的比例投入到搅拌机,搅拌机工作20min。

[0010] S6)超声波振荡:搅拌机停止工作后,将超声波振动棒放入到搅拌机中的混合物内,且超声波振动棒工作30min。

[0011] S7)脱水处理:将经超声波振动棒处理后的混合物放入到脱水机进行脱水处理得到混合渣。

[0012] S8)混合渣检测:对S7)中所得无害化处理后的混合渣按《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)进行溶液pH测定、毒性浸出分析。

[0013] 作为本发明的一种优选技术方案:注水研磨好的钡渣pH为11.7-12.5,含有的水溶

性钡和酸溶性钡的含量分别在1000mg/L以上。

[0014] 作为本发明的一种优选技术方案:注水后研磨好的磷石膏pH在2.8-3.4,含有水溶性磷368-402mg/L和水溶性硫602-655mg/L。

[0015] 作为本发明的一种优选技术方案:无害化处理后混合渣钡离子毒性浸出浓度小于2mg/L。

[0016] 作为本发明的一种优选技术方案:无害化处理后混合渣钡离子pH为8.5-9.7。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:成本低,操作简单,磷石膏来源广,为钡渣的堆存处理提供基础;实现钡渣中钡盐的固定,同时也降低了磷石膏中可溶性磷的溶出溶度,实现了以废治废的效果;钡渣中可溶性钡主要是硫化物或硫化物的形式存在,利用磷石膏中可溶性的硫和磷(硫酸根和磷酸根),沉淀固化可溶性的钡,既实现钡的浸出毒性无害化,又实现腐蚀性(pH)的降低,以及可溶性磷浓度的降低。

附图说明

[0018] 图1为本发明磷石膏无害化处理钡渣的流程图。

具体实施方式

[0019] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0020] 请参阅图1,本发明提供以下技术方案:

[0021] 实施例一:

[0022] 一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,包括以下步骤:S1)钡渣粉碎:钡渣投入到研磨机中,得到目数为50的钡渣。

[0023] S2)钡渣注水:向S1)中研磨好的钡渣中注水,使得研磨好的钡渣含水量为15.0%。

[0024] S3)磷石膏粉碎:磷石膏投入到研磨机中,得到目数为50的磷石膏。

[0025] S4)磷石膏注水:向S3)中研磨好的磷石膏中注水,使得研磨好的磷石膏含水量为4.2%。

[0026] S5)反应物混合搅拌:将注水后的钡渣和注水后的磷石膏按照质量比为10.0:1.0的比例投入到搅拌机,搅拌机工作20min。

[0027] S6)超声波振荡:搅拌机停止工作后,将超声波振动棒放入到搅拌机中的混合物内,且超声波振动棒工作30min。

[0028] S7)脱水处理:将经超声波振动棒处理后的混合物放入到脱水机进行脱水处理得到混合渣。

[0029] S8)混合渣检测:对S7)中所得无害化处理后的混合渣按《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)进行溶液pH测定、毒性浸出分析,无害化处理后混合渣钡离子pH为9.7,无害化处理后混合渣钡离子毒性浸出浓度小于2mg/L。

[0030] 注水研磨好的钡渣pH为12.5,含有的水溶性钡和酸溶性钡的含量分别在1000mg/L以上。

- [0031] 注水后研磨好的磷石膏pH在2.8,含有水溶性磷402mg/L和水溶性硫655mg/L。
- [0032] 实施例二:
- [0033] 一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,包括以下步骤:S1)钡渣粉碎:钡渣投入到研磨机中,得到目数为50的钡渣。
- [0034] S2)钡渣注水:向S1)中研磨好的钡渣中注水,使得研磨好的钡渣含水量为15.9%。
- [0035] S3)磷石膏粉碎:磷石膏投入到研磨机中,得到目数为50的磷石膏。
- [0036] S4)磷石膏注水:向S3)中研磨好的磷石膏中注水,使得研磨好的磷石膏含水量为3.8%。
- [0037] S5)反应物混合搅拌:将注水后的钡渣和注水后的磷石膏按照质量比为10.0:5.0的比例投入到搅拌机,搅拌机工作20min。
- [0038] S6)超声波振荡:搅拌机停止工作后,将超声波振动棒放入到搅拌机中的混合物内,且超声波振动棒工作30min。
- [0039] S7)脱水处理:将经超声波振动棒处理后的混合物放入到脱水机进行脱水处理得到混合渣。
- [0040] S8)混合渣检测:对S7)中所得无害化处理后的混合渣按《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)进行溶液pH测定、毒性浸出分析,无害化处理后的混合渣钡离子pH为9.3,无害化处理后的混合渣钡离子毒性浸出浓度小于2mg/L。
- [0041] 注水研磨好的钡渣pH为12.2,含有的水溶性钡和酸溶性钡的含量分别在1000mg/L以上。
- [0042] 注水后研磨好的磷石膏pH在3.0,含有水溶性磷395mg/L和水溶性硫632mg/L。
- [0043] 实施例三:
- [0044] 一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法,包括以下步骤:S1)钡渣粉碎:钡渣投入到研磨机中,得到目数为50的钡渣。
- [0045] S2)钡渣注水:向S1)中研磨好的钡渣中注水,使得研磨好的钡渣含水量为16.0%。
- [0046] S3)磷石膏粉碎:磷石膏投入到研磨机中,得到目数为50的磷石膏。
- [0047] S4)磷石膏注水:向S3)中研磨好的磷石膏中注水,使得研磨好的磷石膏含水量为3.5%。
- [0048] S5)反应物混合搅拌:将注水后的钡渣和注水后的磷石膏按照质量比为10.0:15.0的比例投入到搅拌机,搅拌机工作20min。
- [0049] S6)超声波振荡:搅拌机停止工作后,将超声波振动棒放入到搅拌机中的混合物内,且超声波振动棒工作30min。
- [0050] S7)脱水处理:将经超声波振动棒处理后的混合物放入到脱水机进行脱水处理得到混合渣。
- [0051] S8)混合渣检测:对S7)中所得无害化处理后的混合渣按《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)进行溶液pH测定、毒性浸出分析,无害化处理后的混合渣钡离子pH为8.8,无害化处理后的混合渣钡离子毒性浸出浓度小于2mg/L。
- [0052] 注水研磨好的钡渣pH为11.9,含有的水溶性钡和酸溶性钡的含量分别在1000mg/L以上。
- [0053] 注水后研磨好的磷石膏pH在3.2,含有水溶性磷372mg/L和水溶性硫623mg/L。

[0054] 实施例四：

[0055] 一种利用磷石膏无害化处理钡渣的方法，包括以下步骤：S1) 钡渣粉碎：钡渣投入到研磨机中，得到目数为50的钡渣。

[0056] S2) 钡渣注水：向S1) 中研磨好的钡渣中注水，使得研磨好的钡渣含水量为17.0%。

[0057] S3) 磷石膏粉碎：磷石膏投入到研磨机中，得到目数为50的磷石膏。

[0058] S4) 磷石膏注水：向S3) 中研磨好的磷石膏中注水，使得研磨好的磷石膏含水量为3.0%。

[0059] S5) 反应物混合搅拌：将注水后的钡渣和注水后的磷石膏按照质量比为10.0:20.0的比例投入到搅拌机，搅拌机工作20min。

[0060] S6) 超声波振荡：搅拌机停止工作后，将超声波振动棒放入到搅拌机中的混合物内，且超声波振动棒工作30min。

[0061] S7) 脱水处理：将经超声波振动棒处理后的混合物放入到脱水机进行脱水处理得到混合渣。

[0062] S8) 混合渣检测：对S7) 中所得无害化处理后的混合渣按《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 进行溶液pH测定、毒性浸出分析，无害化处理后混合渣钡离子pH为8.5，无害化处理后混合渣钡离子毒性浸出浓度小于2mg/L。

[0063] 注水研磨好的钡渣pH为11.7，含有的水溶性钡和酸溶性钡的含量分别在1000mg/L以上。

[0064] 注水后研磨好的磷石膏pH在3.4，含有水溶性磷368mg/L和水溶性硫602mg/L。

[0065] 钡渣是钡盐(硫酸钡、碳酸钡等)生产过程中排放的一种碱性工业废渣。具体的，重晶石矿石与煤粉(还原剂)在1100℃下进行固相反应，重晶石($BaSO_4$)经煅烧被碳还原成BaS；然后再用水浸取还原产物，BaS水解生成 $Ba(HS)_2$ 并进入溶液相，分离后得到的不溶性残渣即为钡渣。钡渣的主要成分包括反应不完全的 $BaSO_4$ 、 $BaSO_3$ 、BaS以及原矿重晶石伴生矿物，如 SiO_2 、 $CaSO_4$ 等。

[0066] 磷石膏是一种排放量较大的固体废弃物，一般pH小于3，磷石膏的利用率都较低，大规模的露天堆放，既占用大量土地，而且对环境和生物体造成威胁。本发明以低成本无害化处理钡渣为出发点，采用以废制废的思路，提出使用磷石膏中和固化钡渣，最终实现钡渣的无害化。

[0067] 本发明好处：成本低，操作简单，磷石膏来源广，为钡渣的堆存处理提供基础；实现钡渣中钡盐的固定，同时也降低了磷石膏中可溶性磷的溶出溶度，实现了以废治废的效果；钡渣中可溶性钡主要是硫化物或硫氢化物的形式存在，利用磷石膏中可溶性的硫和磷(硫酸根和磷酸根)，沉淀固化可溶性的钡，既实现钡的浸出毒性无害化，又实现腐蚀性(pH)的降低，以及可溶性磷浓度的降低。

[0068] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变形，本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

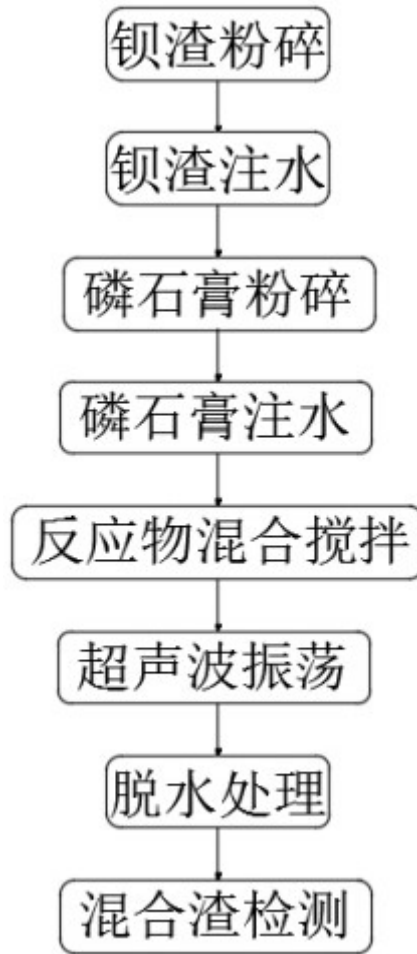


图1