

磷石膏中金属杂质铝镁锶的浸出动力学

眭滢, 曾楚雄, 王永杰, 刘楚峰, 管青军*

(湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以云南磷化集团磷石膏为研究对象,用硫酸、盐酸、硝酸在不同温度条件下对磷石膏中杂质元素 Al, Mg, Sr 进行浸出,通过对不同动力学方程的对比确定了最接近浸出过程的动力学模型.研究表明:分别使用 1.65 mol/L H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , 固液比为 1 : 10, 搅拌速度 100 r/min, 温度 30, 60, 80 °C 对 Al, Mg, Sr 进行浸出时,在使用 1.65 mol/L 硝酸, 80 °C 条件下, Al, Mg 的最大浸出率分别为 42.90%, 96.86%, 而 Sr 的最大浸出率 99.99% 在使用硝酸浸出, 60 °C 就能达到.对比扩散控制动力学模型、化学反应控制动力学模型及界面传质与扩散联合控制动力学模型发现硫酸、盐酸、硝酸浸出磷石膏中 3 种金属杂质 Al, Mg, Sr 的浸出过程均符合界面传质与扩散联合控制动力学模型.

关键词:磷石膏; 金属杂质; 浸出动力学

中图分类号: X754

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2022)02-0068-07

Leaching Kinetics of Metallic Impurities Al, Mg, Sr in Phosphogypsum

SUI Ying, ZENG Chuxiong, WANG Yongjie, LIU Chufeng, GUAN Qingjun

(School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The leaching of impurity elements Al, Mg and Sr from Yunnan Phosphorus Chemical Group's phosphogypsum is carried out by using sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid at different temperatures, and the closest kinetic model to the leaching process is determined by comparing different kinetic equations. Results show that when Al, Mg and Sr are leached using 1.65 mol/L H_2SO_4 , HCl and HNO_3 respectively. With a solid to liquid ratio of 1 : 10, stirring speed of 100 r/min and temperatures of 30, 60, 80 °C, the maximum leaching rates of Al and Mg are 42.90% and 96.86% respectively when using 1.65 mol/L nitric acid at 80 °C. In contrast, the maximum leaching rate of 99.99% for Sr is achieved using nitric acid leaching at 60 °C. Comparison of the diffusion through the product layer kinetic model, the surface chemical reaction kinetic model and the combined interfacial transfer and diffusion-controlled kinetic model reveal that the leaching processes of the three metal impurities Al, Mg and Sr from phosphogypsum leached with sulphuric acid, hydrochloric acid and nitric acid are all consistent with the combined interfacial transfer and diffusion across the product layer.

Keywords: phosphogypsum; metal impurities; leaching kinetics

磷石膏,是浓硫酸与磷矿反应生产磷酸工艺中的主要固体副产物,每生产 1 t 磷酸就会产生约 4.5 ~ 5.0 t 的磷石膏^[1-2].全球每年产生的磷石膏约为 100~280 Mt^[3-4],2018 年我国磷石膏产量约为 78.0 Mt,预测 2022 年综合利用率在 43%左右^[5].现阶段对磷石膏的处置手段仍以堆存为主^[6].然而,石膏的大量堆积不仅占用大量土地资源,同时会造成堆存地周围环境的污染^[7-10].此外其主要的资源化途径是用于制备混

收稿日期:2021-05-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51904104);湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5174);中国博士后科学基金资助项目(2019M662780);湖南省大学生创新创业训练计划一般项目(2021-2843)

*通信作者, E-mail: guanqingjun1@126.com

凝土胶结材料、建筑板材等建材领域材料,此途径对磷石膏原材料消耗量大,转化成品需求途径多而受到较大关注.磷石膏还可以用来制备化工产品、土壤改良剂等^[8,11].另外提取磷石膏中的价值物也是值得探索的资源化途径,例如提取其中的稀土元素等.

磷石膏中除其主要组分 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 外还含有磷、氟、有机物、重金属等,这些杂质会对磷石膏性能产生不利影响,阻碍后续对其进行再利用^[12].例如,影响磷石膏所制备建筑材料的品质与性能.另外,磷石膏制品受潮后,其含有的碱金属离子沿硬化体孔隙迁移至表面,水分蒸发后在表面析晶,从而产生粉化、泛霜的问题^[13-15].现阶段,对阻碍磷石膏再利用的杂质——磷、氟等的研究较多,但对磷石膏中 Al, Mg, Sr 等金属杂质的研究较少.由于磷矿石湿法冶金包含多种无机酸工艺,因此在稀土回收时,常采用硫酸、硝酸、盐酸等进行浸出^[16-17],而金属元素常常和稀土一起浸出,不仅降低了浸出液的纯度,而且对后续稀土提取造成干扰.

本文研究了磷石膏中的金属杂质 Al, Mg, Sr 在不同浸出温度下的硫酸、盐酸和硝酸中的浸出过程,通过实验数据与相关动力学模型的线性拟合,发现 3 种金属元素的浸出过程均符合产物层界面传质与扩散联合控制的动力学模型.

1 材料与实验步骤

1.1 材料

磷石膏原料来自云南磷化集团,用烘箱在 60 °C 恒温下烘干至恒重后使用.消解及浸出所使用溶液皆为分析纯:硫酸质量分数为 95%~98%,盐酸质量分数为 36%~38%,硝酸质量分数为 65%~68%,氢氟酸质量分数 $\geq 40\%$,高氯酸质量分数为 70%~72%.

1.2 实验步骤

浸出金属元素试验在温度为 30, 60, 80 °C, 搅拌速度为 100 r/min 的条件下分别使用 1.65 mol/L 的硫酸、盐酸、硝酸溶液进行浸出,浸出总时长为 3 h.每次试验中,将 300 mL 浸出液添加至三颈圆底烧瓶中,整体置于油浴恒温锅中加热,溶液温度由插入其中的温度计反映,待溶液温度上升至试验预设温度后,加入 30 g 磷石膏样品.整个过程加磁石用磁力电动搅拌机搅拌,并使用蛇形冷凝管冷凝.在 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180 min 时取一定量浸出液,使用 0.8 μm 尼龙针筒式过滤器过滤,再用 1 mol/L HNO_3 溶液稀释 3 倍,随后用 ICP-OES 测定溶液中浸出的金属质量浓度,通过计算得到浸出率.计算公式如式(1).

$$\alpha = \frac{C_j V}{\omega_0 m} \times 100\%. \quad (1)$$

式中: C_j 为浸出液中轻金属的质量浓度, mg/L; V 为浸出液体积, L; ω_0 为磷石膏原样中轻金属的质量分数, mg/kg; m 为浸出实验加入的磷石膏质量, kg.

1.3 样品分析

样品的结构通过德国布鲁克 X 射线衍射(XRD, D8 Advanced)确定,扫描速率为 5(°)/min,扫描 2θ 范围为 5°~70°;采用荷兰飞纳 Phenom ProX 型场发射扫描电子显微镜结合 X 射线能谱仪(SEM/EDS)分析固体样品的微观形貌和元素构成.根据 HJ 781—2016《固体废弃物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》,用王水、氢氟酸和高氯酸组合消解磷石膏固体样品后用美国珀金埃尔默 AvioTM 500 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进行分析.

2 结果与讨论

2.1 磷石膏分析结果

SEM 分析表明,PG 样品主要呈菱片状,同时混有碎片状,如图 1 所示.图 2 为 PG 样品的 XRD 图谱,分析可知有 3 种主要成分:石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和石英(SiO_2).表 1 列出了消解后由 ICP-OES 测定的 PG 样品中的金属杂质的质量分数.磷石膏原样中 Al, Mg, Sr 这 3 种金属元素的质量分数分别为 2 494, 350, 450 mg/kg.

表 1 磷石膏样品中部分金属质量分数

	表 1 磷石膏样品中部分金属质量分数						mg/kg
元素	K	Na	Al	Mg	Sr	Ca	稀土
质量分数	3 097	917	2 494	350	450	2.09×10^5	208



图1 磷石膏原样扫描电镜图像

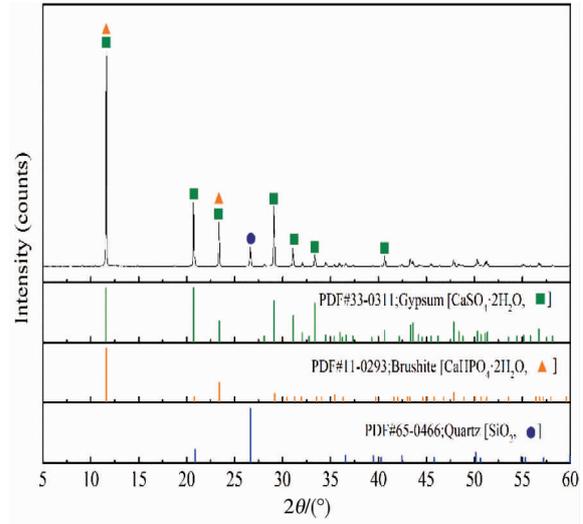


图2 XRD 图谱

2.2 金属杂质 Al, Mg, Sr 的浸出效果

在试验条件下, Al, Mg, Sr 这3种元素的浸出率与浸出时间的关系如图3~图5所示. 由图3~图5可知, 在3 h的浸出过程中, 3种无机酸在不同温度下对磷石膏中 Al, Mg, Sr 的浸出过程大致相同, 可分为3个阶段: 浸出率快速增加阶段, 浸出率增加速度放缓阶段和浸出率趋于平衡阶段.

对于 Al 而言, 随着试验温度的升高, 最大浸出率也随之增大, 且在3种浸出剂中, 硝酸对 Al 的浸出效果最好. 因此可得出结论: 在 80 °C、使用 1.65 mol/L HNO₃ 浸出时, Al 可达到最大浸出率, 为 42.90%. 与 Al 元素相似, Mg 的最大浸出率也在相同条件下达到, 为 96.86%. 而对 Sr 而言, 虽然浸出量最多的溶液是硝酸溶液, 但是在 80 °C 下的浸出率比 60 °C 下的浸出率小约 30%, 分别为 99.99% 与 67.82%, 另外, Sr 的浸出结果表明, HCl 对 Sr 的浸出效果与 HNO₃ 相近, 都超过了 99%, 几乎能完全浸出所有磷石膏中的 Sr. 但是综合 Al, Mg 在这2种溶液中的浸出情况, 硝酸对全部3种元素的浸出效果更好.

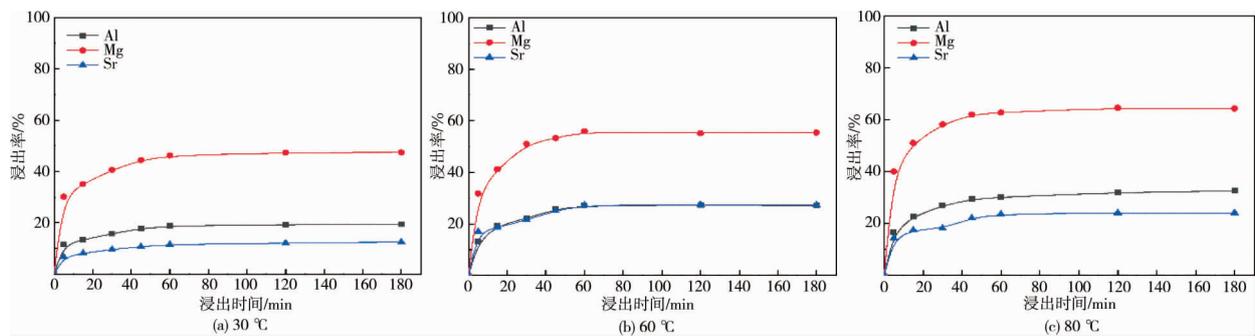


图3 30, 60, 80 °C 硫酸浸出金属杂质浸出率随时间变化曲线

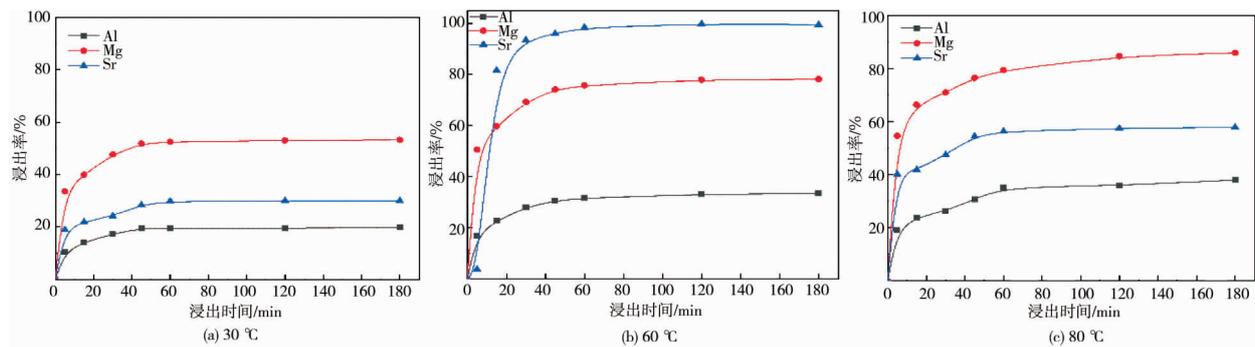


图4 30, 60, 80 °C 盐酸浸出金属杂质浸出率随时间变化曲线

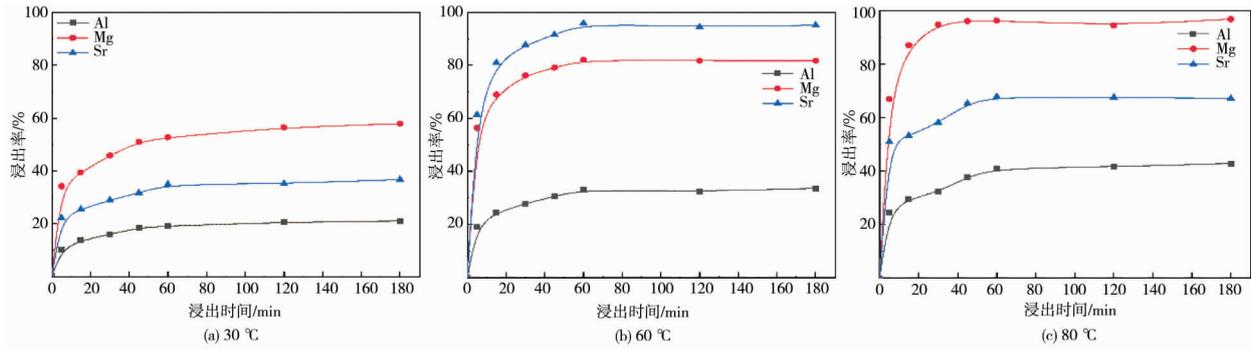


图 5 30,60,80 ℃ 硝酸浸出金属杂质浸出率随时间变化曲线

2.3 浸出动力学

2.3.1 浸出动力学模型

磷石膏浸出金属元素铝镁锶的过程属于固-液两相反应,浸出反应过程中磷石膏颗粒不断变小符合缩核模型,如图 6 所示.该模型指出,在浸出过程中,化学反应发生在颗粒未反应部分的核心和生成产物层的界面处,在浸出过程中,未反应颗粒一直保持球形,浸出步骤主要包含以下过程^[18]:(1)外扩散过程,浸出液扩散至磷石膏颗粒表面;(2)内扩散过程,浸出液穿过外表面进入内核;(3)化学反应过程,浸出液与磷石膏固体中的金属杂质反应;(4)生成的不溶性产物附着在颗粒表面,可溶性产物从内核向外扩散;(5)外扩散过程,可溶性产物向溶液中扩散.

下列式(2)到式(4)分别描述了浸出速率受外扩散控制、内扩散控制和化学反应控制的规律:

$$\alpha = kt; \tag{2}$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_c t; \tag{3}$$

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{sd} t. \tag{4}$$

式中: α 随时间的浸出率; k 为外扩散速率常数; t 为时间; k_c 为表面化学速率常数; k_{sd} 为核内扩散速率常数.

1999 年,有研究者提出了一种新型的缩核模型.在该种模型中,化学反应过程受产物层界面传质与扩散混合控制^[19],其方程式如式(5)所示.

$$1/3 \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha)^{-1/3} - 1 = k_v t. \tag{5}$$

式中: k_v 代表表观速率常数.

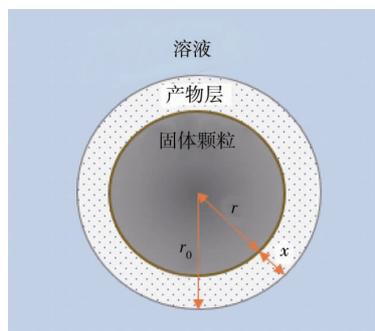


图 6 球状颗粒浸出

2.3.2 浸出动力学分析

磷石膏金属杂质浸出的动力学模型确定主要通过实验数据与各动力学方程的拟合度来分析.通过图 3~图 5 可以看出浸出率与时间并不呈线性关系,即不符合外扩散控制模型,因此进一步分析另外 3 个动力学模型.由于在 3 h 的浸出实验中,浸出率在 1 h 左右达到平衡,因此后续分析只使用前 1 h 的浸出数

据 Al, Mg, Sr 这 3 种元素的试验数据与内扩散控制方程和化学反应控制方程、界面传质和扩散联合控制动力学的拟合数据如表 2~表 4 所示。

表 2 Al 与动力学模型的拟合数据

Al		内扩散控制模型		化学反应控制模型		混合控制模型	
试剂	温度/℃	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		$1-(1-\alpha)^{1/3}$		$1/3\ln(1-\alpha)+(1-\alpha)^{-1/3}-1$	
		$k_{sd}/(\times 10^{-3})$	R^2	$k_c/(\times 10^{-3})$	R^2	$k_v/(\times 10^{-3})$	R^2
HSO ₄	30	0.082 06	0.942 9	1.39	0.855 1	0.046 64	0.950 1
	60	0.176 20	0.966 2	2.05	0.886 9	0.106 90	0.974 2
	80	0.235 60	0.942 1	2.39	0.865 3	0.147 50	0.952 6
HCL	30	0.094 57	0.947 5	1.49	0.871 1	0.054 28	0.953 3
	60	0.256 30	0.951 7	2.50	0.874 6	0.161 40	0.968 3
	80	0.287 30	0.969 3	2.64	0.884 9	0.185 60	0.978 5
HNO ₃	30	0.867 50	0.957 3	1.43	0.874 8	0.049 51	0.963 3
	60	0.272 40	0.947 6	2.58	0.863 0	0.173 90	0.960 7
	80	0.426 20	0.953 8	3.26	0.868 0	0.292 30	0.969 5

表 3 Mg 与动力学模型的拟合数据

Mg		内扩散控制模型		化学反应控制模型		混合控制模型	
试剂	温度/℃	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		$1-(1-\alpha)^{1/3}$		$1/3\ln(1-\alpha)+(1-\alpha)^{-1/3}-1$	
		$k_{sd}/(\times 10^{-3})$	R^2	$k_c/(\times 10^{-3})$	R^2	$k_v/(\times 10^{-3})$	R^2
HSO ₄	30	0.601 3	0.930 1	3.92	0.849 5	0.439 7	0.951 8
	60	0.939 3	0.947 0	4.98	0.874 9	0.772 6	0.968 5
	80	1.320 0	0.921 3	6.03	0.852 5	1.210 0	0.951 6
HCL	30	0.835 6	0.931 2	4.68	0.856 1	0.662 9	0.951 4
	60	2.120 0	0.933 3	7.90	0.864 1	2.460 0	0.982 1
	80	2.400 0	0.921 5	8.52	0.853 8	3.030 0	0.974 1
HNO ₃	30	0.815 7	0.937 7	4.62	0.857 7	0.643 9	0.962 3
	60	2.690 0	0.917 5	9.15	0.854 2	3.690 0	0.972 8
	80	5.250 0	0.905 3	14.41	0.869 6	17.640 0	0.972 0

表 4 Sr 与动力学模型的拟合数据

Sr		内扩散控制模型		化学反应控制模型		混合控制模型	
试剂	温度/℃	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		$1-(1-\alpha)^{1/3}$		$1/3\ln(1-\alpha)+(1-\alpha)^{-1/3}-1$	
		$k_{sd}/(\times 10^{-3})$	R^2	$k_c/(\times 10^{-3})$	R^2	$k_v/(\times 10^{-3})$	R^2
HSO ₄	30	0.029 51	0.949 4	0.825 7	0.860 8	0.015 91	0.953 5
	60	0.173 60	0.950 7	2.040 0	0.861 5	0.105 20	0.960 9
	80	0.129 80	0.942 2	1.750 0	0.855 6	0.076 47	0.950 9
HCl	30	0.219 80	0.939 0	2.310 0	0.852 5	0.136 60	0.951 2
	60	5.350 00	0.960 4	14.630 0	0.941 5	23.060 00	0.966 6
	80	0.949 10	0.924 9	5.020 0	0.845 6	0.783 80	0.954 0
HNO ₃	30	0.301 40	0.937 9	2.720 0	0.851 1	0.195 20	0.953 0
	60	5.390 00	0.821 7	14.700 0	0.796 7	18.490 00	0.955 5
	80	1.520 00	0.909 0	6.530 0	0.835 3	0.775 00	0.951 2

从表 2 可以看出 Al 元素采用内扩散控制模型的拟合度在 95%左右, 而用化学反应控制模型的拟合度

均未超过 90%,相比之下,Al 与界面传质和扩散联合控制动力学模型的拟合度均超过了 95%,因此可以得出用硫酸、盐酸、硝酸浸出 Al 的过程均符合界面传质和扩散联合控制动力学模型.而在不同浸出剂与温度条件下,Mg 的浸出率采用内扩散控制模型的拟合度在 93%左右波动,化学反应扩散模型的拟合度在 85%左右,界面传质和扩散联合控制动力学模型的拟合度都超过 95%,故同样也符合界面传质和扩散联合控制动力学模型.Sr 对 3 种模型的拟合度情况与前两种元素相似,因此 3 种元素在不同浸出液和不同温度下的浸出过程均符合界面传质和扩散联合控制动力学模型,拟合曲线如图 7~图 9 所示.

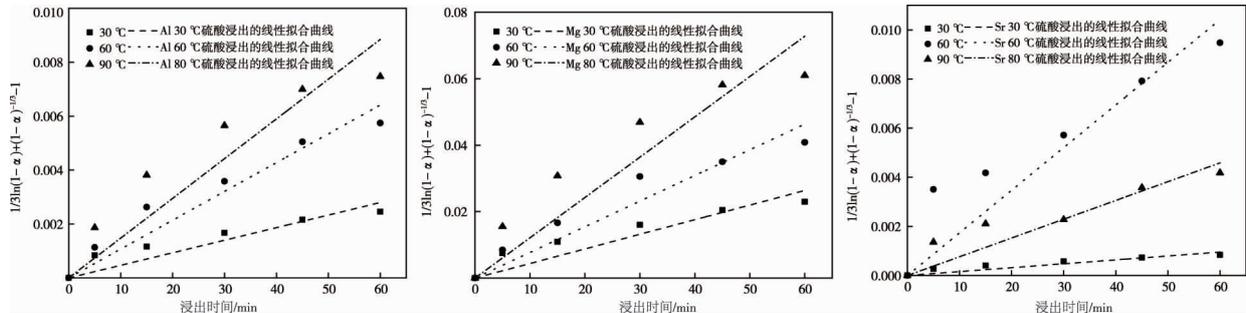


图 7 Al,Mg,Sr 在 30,60,80 °C 用硫酸浸出时的线性拟合曲线

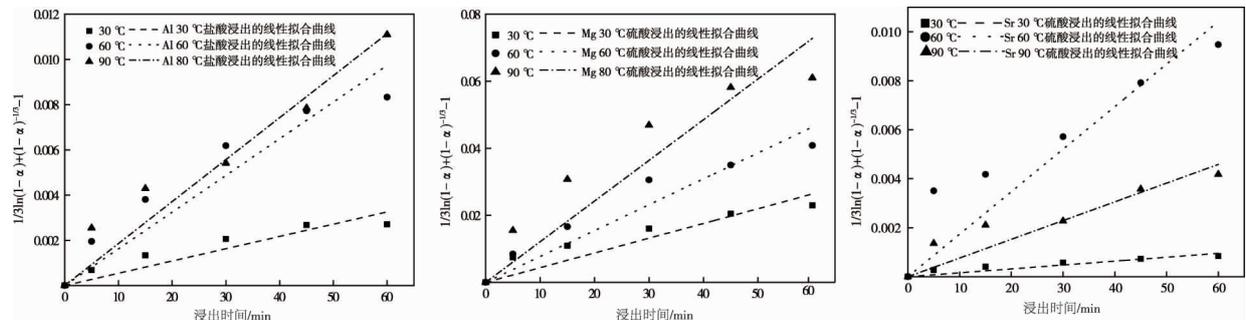


图 8 Al,Mg,Sr 在 30,60,80 °C 用盐酸浸出时的线性拟合曲线

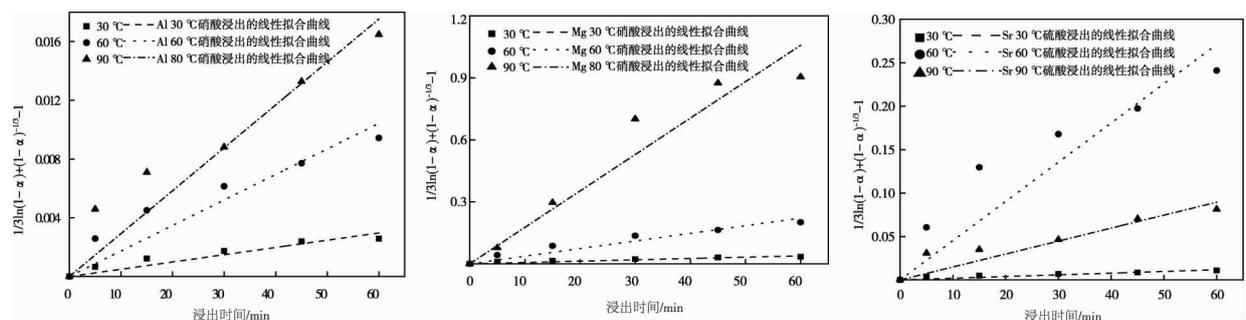


图 9 Al,Mg,Sr 在 30,60,80 °C 用硝酸浸出时的线性拟合曲线

3 结论

1)使用 1.65 mol/L 硝酸,温度为 80 °C 时,Al,Mg 达到最大浸出率分别为 42.90%,96.86%;使用 1.65 mol/L 盐酸和硝酸溶液,温度为 60 °C 时,Sr 的浸出率均能达到 99% 以上,而在 80 °C 时,Sr 的浸出率分别为 58.39% 和 67.82%.

2)3 种金属元素 Al,Mg,Sr 的浸出过程均符合产物层界面传质与扩散联合控制的动力学模型.

参考文献:

[1] GUAN Q, SUI Y, ZHANG F, et al. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from industrial by-product gypsum: a review

- [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2021, 57(1):168-181.
- [2] 朱志伟,何东升,陈飞,等.磷石膏预处理与综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):19-25.
- [3] PARREIRA A B, KOBAYASHI A R K, SILVESTRE O B. Influence of Portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129(10): 956-960.
- [4] YANG J, LIU W, ZHANG L, et al. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(2): 687-693.
- [5] 李逸晨.石膏行业的发展现状及趋势[J].硫酸工业,2019(11):1-7.
- [6] 李纯,薛鹏丽,张文静,等.我国磷石膏处置现状及绿色发展对策[J].化工环保,2021,41(1):102-106.
- [7] GUAN Q J, SUN W, HU Y H, et al. Simultaneous control of particle size and morphology of α -CaSO₄ · 1/2H₂O with organic additives[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(5): 2440-2450.
- [8] 管青军,孙伟,官长平,等.煅烧-水化处理提高脱硫石膏转化为 α -半水石膏的相变活性(英文)[J].Journal of Central South University,2019,26(12):3213-3224.
- [9] 管青军,孙伟,余伟健,等.苹果酸和甘油作用下 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控研究[J].矿产保护与利用, 2019,39(4):1-8.
- [10] RUTHERFORD P M, DUDAS M J, SAMEK R A. Environmental impacts of phosphogypsum [J]. Science of the Total Environment, 1994, 149(1/2): 1-38.
- [11] SAADAOU E, GHAZEL N, BEN ROMDHANE C, et al. Phosphogypsum: potential uses and problems-a review [J]. International Journal of Environmental Studies, 2017, 74(4): 558-567.
- [12] 孙志立.中国磷石膏资源化利用的展望与思考[J].硫酸工业,2016(1):55-58.
- [13] TAYIBI H, CHOURA M, LOPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of environmental management, 2009,90(8): 2377-2386.
- [14] 彭家惠,万体智,汤玲,等.磷石膏中杂质组成、形态、分布及其对性能的影响[J].中国建材技,2000(6):31-35.
- [15] 徐爱叶,李沪萍,罗康碧.磷石膏中杂质及除杂方法研究综述[J].化工科技,2010,18(6):59-64.
- [16] WU S, WANG L, ZHAO L, et al. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes-A critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 774-800.
- [17] 余伟健,管青军,眭滢,等.硫酸浸出磷石膏中稀土的动力学研究[J].有色金属科学与工程,2021,12(5):110-118.
- [18] LEVENSPIEL O. Chemical reaction engineering[M]. Hoboken:John Wiley and Sons, 1999.
- [19] DICKINSON C, HEAL G. Solid-liquid diffusion controlled rate equations [J]. Thermochemica Acta, 1999, 340: 89-103.