

高镁磷尾矿中磷和镁在硫酸中的溶解动力学

黄芳^{1,2}, 王华¹, 李军旗², 陈义², 王政²

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 对高镁磷尾矿中磷和镁在硫酸中的溶解动力学进行了研究, 考察了固膜产物的物相形态变化及搅拌强度、反应温度和硫酸质量分数对溶解过程的影响. 结果表明, 包含自阻化因素的德罗兹多夫方程能较好地描述 P_2O_5 和 MgO 的溶解过程, 且二者溶解的阻缓系数均大于 1.6, 其表观活化能分别为 14.881 和 11.908 kJ/mol, 为固膜内扩散控制.

关键词: 高镁磷尾矿; 溶解; 动力学; 活化能

中图分类号: TQ013.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)06-1121-06

1 前言

我国磷矿资源日渐匮乏, 且趋于贫化. 目前, 磷肥和磷化工行业已经进入资源为主的时代, 未来将面临严峻的磷矿石原料危机, 国土资源部已将其列入 2010 年后不能满足国民经济发展需求的 20 种矿种之一, 列为不可再生的战略资源^[1]. 贵州瓮福磷矿是我国目前最大的磷矿基地之一, 在贵州省乃至全国占有重要地位^[2]. 对其开发利用采用反浮选工艺, 但 400 万 t/a 原矿开采后产生的 100 万 t 尾矿尚未得到很好利用, 造成资源浪费、占用土地及对环境的污染. 经分析, 其主要物相为 $CaMg(CO_3)_2$ 及 $Ca_5F(PO_4)_3$, P_2O_5 含量为 5%~9%(ω), MgO 含量达 16%~18%(ω). 根据磷灰石开采方式、选矿难易程度、共生矿生产(组分)综合利用及矿肥结合等因素考虑, 一般边界品位 $P_2O_5 \geq 5\%$, 工业品位 P_2O_5 9%~11%^[3]. 与原矿相比, 尾矿的镁含量极高, 而磷含量仍在上述工业指标范围内, 因此综合回收尾矿中的镁和磷具有经济和社会价值.

纵观中低品位磷矿综合利用发展的历史, 以硫酸作为酸性物质来源显然具有无可比拟的优点, 是最有实用价值的方法. 已有文献^[4,5]只对尾矿中磷的溶解动力学做了一些研究, 未涉及其中相当丰富的镁. 王政等^[6]对贵州瓮福磷矿浮选后的高镁磷尾矿的酸浸工艺条件作了一些研究, 但需进一步了解浸出过程各阶段磷和镁的溶解行为及其溶解速率控制步骤, 这可为综合回收利用磷尾矿中的镁和磷提供理论依据.

本工作研究了贵州瓮福磷尾矿中 P_2O_5 和 MgO 在硫

酸中的溶解动力学, 以便认识二者在溶解过程中的行为及速率控制步骤, 并结合对反应固体产物形貌的表征, 探讨其溶解机理.

2 实验

2.1 原料

实验所用原料取自贵州瓮福磷矿选矿厂. 由于尾矿是经反浮选后产生的, 在组成、粒度、表面状况等方面与原矿有一定差异.

用筛析法对尾矿样进行混合粒级和各粒级范围的粒度组成及化学成分分析, 结果见表 1. 由表可知, 尾矿粒度很细, $<44 \mu m$ 的颗粒占 67%; 尾矿各粒级的化学成分与混合粒级的分析结果都较接近, 可按同一成分处理. 在以下的浸出率计算中, 皆可按混合粒级的化学成分处理.

表 1 尾矿样的筛析结果

Table 1 Sieving results of tailing samples

Size distribution (μm)	Mass fraction (%)	Content (% ω)	
		P_2O_5	MgO
<44	66.81	6.63	17.57
74~44	11.04	6.84	17.56
97~74	8.63	6.89	17.41
124~97	3.54	6.64	16.78
178~124	7.99	7.04	18.01
>178	1.99	8.65	15.91
Admixture granularity		6.74	17.53

尾矿物相成分的 X 射线衍射分析结果见表 2. 由表可知, 镁主要以大量白云石 $CaMg(CO_3)_2$ 物相存在, 磷主要以少量氟磷灰石 $Ca_5F(PO_4)_3$ 物相存在.

表 2 矿样的物相组成

Table 2 The mineralogical composition of phosphorite sample

Mineral	Fluorapatite	Dolomite	Calcite	Quartz	Limonite	Montmorillonite	Non-crystalline phase
Content (% ω)	8.56	87.14	1.00	2.21	0.18	1.23	Nibble

收稿日期: 2009-07-10, 修回日期: 2009-08-17

基金项目: 贵州省科学技术基金资助项目(编号: 黔科合 J 字[2007]2182 号)

作者简介: 黄芳(1975-), 女, 贵州省贵阳市人, 博士研究生, 副教授, 冶金物理化学专业, E-mail: hfcy_215@163.com.

2.2 实验方法

多相化学反应速率与固体的表面积、搅拌强度、反应温度、液相浓度等因素有关。为了避免各因素之间的交互作用,对实验条件进行如下选择:(1)液固比.采用高液固比(20:1)操作,以保证反应体系中硫酸质量分数恒定;(2)粒度.使矿样粒度均匀,固体表面恒定,接近单粒级,实验中矿样取 300 μm 的筛下物;(3)反应温度.采用自动恒温系统,以避免温度波动造成的影响;(4)反应时间.反应时间选择为 2 h,可使磷尾矿基本分解完全.取样时间间隔为非均匀设置,反应初期取样间隔时间短,为 5, 10, 15, 30 min 时取样,随后的时间间隔为 30 min;(5)搅拌强度.消除液膜扩散的影响,具体方法如下:取 500 mL 一定质量分数的硫酸注入反应器中,然后置于自动电热恒温水浴锅中恒温并以恒定速度进行搅拌,待硫酸温度恒定后,称取 25 g 尾矿样快速加入反应器中,同时开始计时.取样前先开动真空泵,

反应一定时间后用取样器取出反应料浆立即注入玻璃砂漏斗中,迅速抽滤,水洗浸出渣,然后按文献[7]的方法分析渣中 P_2O_5 , MgO 含量,计算 P_2O_5 , MgO 的浸出率,并对渣进行形态特征及物相研究.

3 结果与讨论

3.1 尾矿溶解反应固相产物及其表面形貌特征

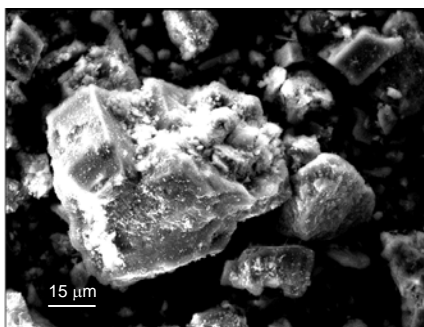
对尾矿溶解反应得到的浸出渣作物相分析,以分析溶解反应的固相产物变化情况.表 3 为尾矿在浸出温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、硫酸质量分数为 12%条件下,反应 15 和 120 min(反应终结)时,固相反应产物的 XRD 检测结果.由表可知,随着溶解反应进行,矿样颗粒的物相成分发生极大变化,说明矿样溶解迅速,并有新物质烧石膏、石膏、硬石膏依次生成.

采用扫描电镜、电子探针观察和检测磷尾矿不同反应时期表面的变化,如图 1 所示.可见不同反应时期的

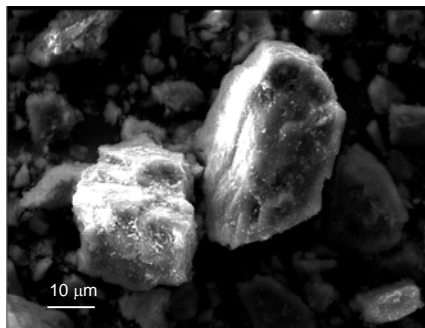
表 3 尾矿颗粒的物相组成

Table 3 The mineralogical composition of tailing particles (% , ω)

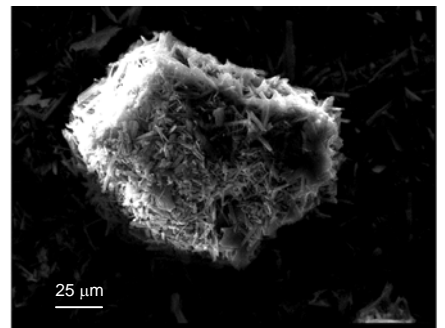
Time (min)	Anhydrite	Assanite	Plaster	Quartz	Dolomite	Montmorillonite	Illite
15	—	86.51	2.78	4.36	5.24	0.76	0.35
120	63.09	4.24	27.30	3.24	—	0.86	0.95



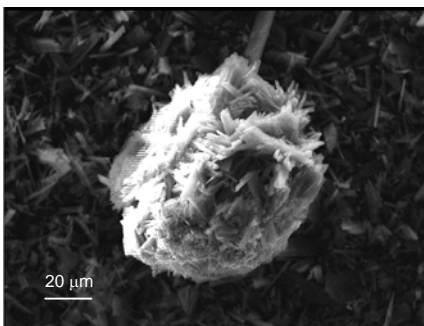
(a) Dolomite particles in phosphate tailings before reaction



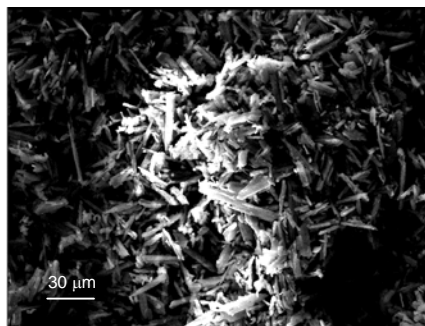
(b) Phosphorite particles in phosphate tailings before reaction



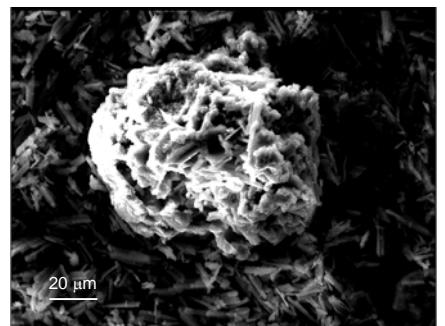
(c) Residual dolomite particles after 15 min reaction



(d) Residual phosphorite particles after 15 min reaction



(e) Dolomite particles reacted completely after 120 min reaction



(f) Residual nibble phosphorite after 120 min reaction

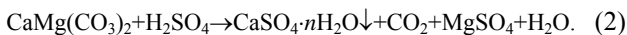
图 1 磷尾矿颗粒表面的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of the surface of tailing particles

尾矿其颗粒表面同反应前相比已大为改观. 尾矿反应前表面平整致密, 经短时间的酸浸处理, 表面酸溶物进入溶液, 有新物质烧石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)结晶生成并覆盖于磷尾矿颗粒表面, 且在反应进行 15 min 后磷矿颗粒表面有大量(86.51%)烧石膏生成, 并出现少量石膏, 表面结晶体细碎短小呈针状; 反应终结(120 min)时, 有大量(63.09%)硬石膏生成, 表面结晶体明显变大、变粗, 以短柱状为主. 结果表明, 随着酸解反应的进行, 固体反应产物膜的变化为烧石膏 \rightarrow 石膏 \rightarrow 硬石膏, 其生成、大小、形貌等均会影响尾矿中磷和镁的溶解.

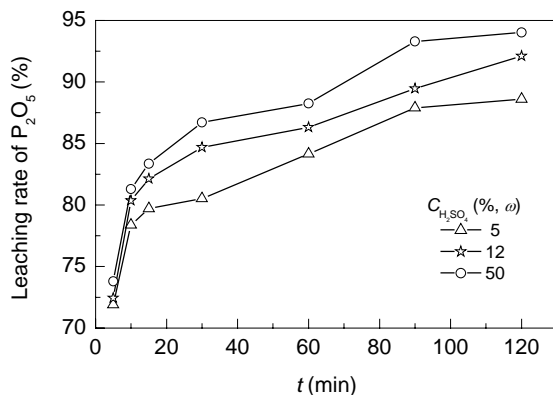
3.2 溶解动力学模型的选择

尾矿中的主要矿物是白云石和氟磷灰石, 与硫酸溶液的反应是典型的液-固反应, 主要反应方程式为



由式(1), (2)可知, 尾矿与硫酸溶液反应过程中有 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 固相产物生成. 对于流-固相非催化反应, 根据固相的不同结构提出了许多物理模型, 主要有收缩未反应芯模型、整体反应模型、有限厚度反应区模型、微粒模型、单孔模型和破裂芯模型、分段分形模型、扩散界面模型、分数维模型等^[8]. 除了上述动力学模型外, 在磷矿酸解的动力学模型中还有一个重要的包含了自阻化因素的德罗兹多夫方程^[9]. 考虑到尾矿在不同浓度硫酸中的溶解动力学曲线表现出明显自阻化特征, 其动力学模型可选用德罗兹多夫方程描述:

$$\{\ln[1/(1-x)] - \beta x\} / t = k, \quad (3)$$



式中, t 为反应时间(min), x 为尾矿中 P_2O_5 或 MgO 的浸出率(%), β 为阻缓系数, k 为反应速率常数(min^{-1}).

3.3 搅拌速度对尾矿中 P_2O_5 和 MgO 浸出率的影响

在浸出时间 60 min、反应温度 80°C 及 H_2SO_4 浓度分别为 5%, 12%, 50%(ω)的条件下, 改变搅拌强度, 得到相应的 P_2O_5 和 MgO 浸出率. 当搅拌速度低于 300 r/min 时, 提高搅拌速度, P_2O_5 和 MgO 的浸出率逐渐增加, P_2O_5 浸出率分别由 100 r/min 时的 78.56%, 84.38%, 85.11% 提高到 300 r/min 时的 88.65%, 94.37%, 94.56%. 当搅拌速度提高到 300 r/min 以上时, P_2O_5 浸出率未发生明显变化, 700 r/min 时 P_2O_5 浸出率为 95.12%. 表明此时反应过程已消除外扩散对浸出过程的限制作用. 因此, 实验采用搅拌速度为 400 r/min.

3.4 硫酸浓度对尾矿中 P_2O_5 和 MgO 浸出率的影响

在浸出温度 80°C 、搅拌速度 400 r/min、不同反应时间条件下, 不同 H_2SO_4 浓度的溶解动力学曲线如图 2 所示. 可以看出, 在整个分解过程中 P_2O_5 和 MgO 转化率随硫酸浓度变化的规律基本相似, 均随硫酸浓度增加而增大, 分解速率随硫酸浓度增加而减慢; 一个明显的特征是动力学曲线的初期部分明显变陡, 表明初期矿粒表面反应速率很快, 扩散阻力可忽略, 受硫酸浓度的影响不大; 随着反应的进行, 动力学曲线都有不同程度的整体上移趋势, 硫酸浓度增大不能无限地增大反应速率, 溶液粘度的增大和致密覆盖膜的生成导致扩散阻力增大, 制约了反应速率的增加. 另外, 还可发现, 随着硫酸浓度的增加, 尾矿中 MgO 分解速率较 P_2O_5 明显增大, 增大扩散推动力的效果较明显.

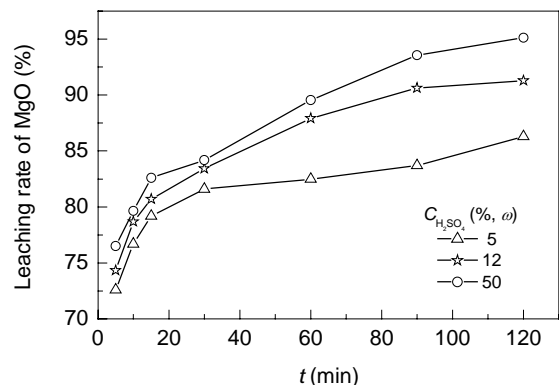


图 2 不同硫酸浓度下溶解动力学曲线

Fig.2 Plots of dissolution kinetics under different H_2SO_4 concentrations

3.5 温度对尾矿中 P_2O_5 和 MgO 浸出率的影响

在 H_2SO_4 浓度为 12%(ω)、搅拌速度 400 r/min 的条件下, 考察了不同温度下 P_2O_5 和 MgO 的浸出率随反应

时间的变化情况, 结果如图 3 所示. 可以看出, 当酸浓度一定时, 由于化学本征反应非常快, 总体上扩散过程为控制步骤, 温度效应较小, 表现为 4 个温度下的动力

学曲线相离不远,随温度的提高而略有上移,70和80℃时P₂O₅反应动力学曲线在反应前60min近乎重合,随着反应的进行,P₂O₅转化率受温度影响逐渐变大;而70和80℃时MgO反应动力学曲线在反应前30min近乎重合,随反应的进行,MgO转化率受温度的影响逐渐变大,程度略高于P₂O₅。另外还可看出,P₂O₅和MgO在整个分解过程中随温度变化的反应规律相似,即动力学曲线的初期部分明显变陡,表明初期尾矿反应速率很快,扩散阻力可忽略,分解迅速,随后逐渐降低。二者的转化率均随温度升高而增加。反应前15min,反应速

率很快,反应受温度的影响较大,但高温(80~90℃)时不明显;随后,反应速率提高缓慢,在实验温度范围内,最低温度与最高温度时P₂O₅的转化率相差不到10%,而MgO的变化略高,说明磷尾矿中MgO的分解受温度影响较P₂O₅大,但整体来说都不明显,说明尾矿的分解反应对温度不甚敏感。另外,后期除了较低温度(60℃)下尾矿中的MgO会继续溶解外,较高温度(60℃以上)下尾矿中的P₂O₅和MgO都近乎停止反应,最高温度(90℃)时,两者的转化率还出现负增长,说明随反应时间的推移及温度的升高反应受硫酸钙的影响更加显著。

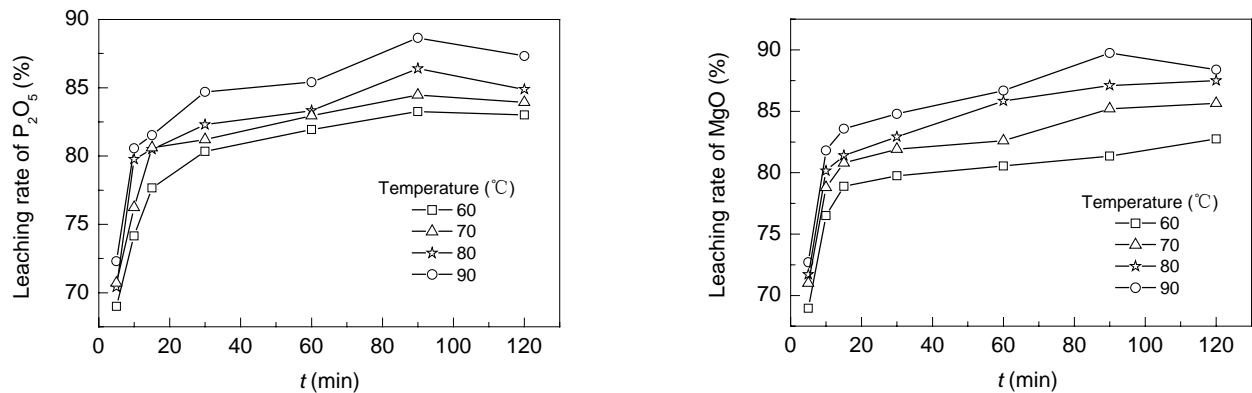


图3 不同温度下的溶解动力学曲线

Fig.3 Plots of dissolution kinetics under different temperatures

3.6 反应速率常数 k 及阻缓系数 β

由式(3)可以看出, $\ln[1/(1-x)]/t$ 与 x/t 呈线性关系,直线的斜率为阻缓系数 β ,直线的截距即为反应速率常数 k 。因此将上述各条件下测得的反应时间 t 与对应的P₂O₅和MgO的浸出率 x 用式(3)进行拟合,以 $\ln[1/(1-x)]/t$ 对 x/t 作图,由直线截距得速率常数 k ,由直线斜率得阻缓系数 β ,计算结果列于表4。

表4 磷尾矿在不同硫酸浓度及温度下反应的 k , β 和 R 值
Table 4 The values of k , β and R at different H₂SO₄ concentrations and temperatures

Component	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ conc. (%)	k	β	R
P ₂ O ₅	60	12	0.41526	1.67743	0.99875
	70	12	0.46263	1.74369	0.99648
	80	12	0.56334	2.09794	0.99855
	90	12	0.6374	1.7434	0.99583
	80	5	0.1392	1.92601	0.99997
	80	50	0.65395	1.71417	0.99994
MgO	60	12	0.41426	1.69682	0.99740
	70	12	0.49401	1.74108	0.99703
	80	12	0.59209	2.16364	0.99936
	90	12	0.57677	1.75379	0.99666
	80	5	0.19627	1.92664	0.99995
	80	50	0.56582	1.82215	0.99976

从表4可以看出,实验数据对该动力学方程进行直线拟合的相关系数 R 都在0.99以上,说明所选的动力学模型与实验结果能较好吻合,可较好地描述磷尾矿中P₂O₅和MgO在硫酸溶液中的溶解动力学。因此,磷尾矿中P₂O₅和MgO的酸解过程可用磷酸解动力学模型—德罗兹多夫方程来描述,表明磷尾矿可看作是低品位磷矿。阻缓系数 β 的数值较大,且在实验条件范围内变化较大,说明硫酸分解磷尾矿时存在较明显的表面包裹。

3.7 反应的表现活化能 E_a

由测得的不同温度下的速率常数 k ,即可按阿伦尼乌斯公式计算溶解过程的表现活化能 E_a (kJ/mol):

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A, \quad (4)$$

式中, R 为通用气体常数[8.314 J/(mol·K)], T 为绝对温度(K), A 为频率因子(min⁻¹)。

由式(4)可知, $\ln k$ 与 T^{-1} 呈线性关系。以 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图,如图4所示。直线的斜率为 $-E_a/R$,截距为 $\ln A$,即可求出 E_a 和 A 。

尾矿中P₂O₅和MgO溶解的 $\ln k$ 与 T^{-1} 关系的拟合直线线性相关系数 R 均在0.95以上,拟合度较好,表

明 $\ln k$ 和 T^{-1} 呈良好的线性关系, 实验结果符合 Arrhenius 方程. 经计算, 尾矿中 P_2O_5 溶解的表观活化能 $E_a=14.881$

kJ/mol , 频率因子 $A=88.252 \text{ min}^{-1}$; MgO 溶解的表观活化能 $E_a=11.908 \text{ kJ/mol}$, 频率因子 $A=15.154 \text{ min}^{-1}$.

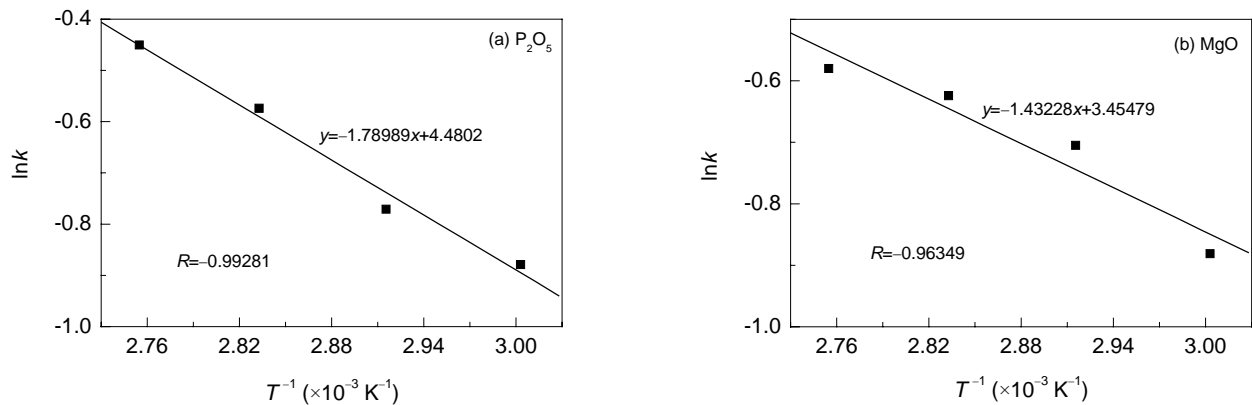


图4 P_2O_5 及 MgO 浸出的 $\ln k$ 与 T^{-1} 关系
Fig.4 The $\ln k-T^{-1}$ plot for leaching of P_2O_5 and MgO

根据文献^[10,11], 活化能可作为判断多相反应控制步骤的重要参数, 一般活化能小于 13 kJ/mol 属扩散控制, 在 $20\sim 34 \text{ kJ/mol}$ 间属混合控制, 大于 40 kJ/mol 是化学反应控制. 另外, 尾矿中 P_2O_5 及 MgO 溶解反应的阻缓系数较大 ($\beta > 1.6$), 表明存在较明显的表面包裹. 鉴于此, 尾矿中 P_2O_5 及 MgO 的溶解反应为固膜内扩散控制过程.

3.8 尾矿浸出过程机理

通过以上对反应产物的分析, 结合动力学实验结果, 可得出瓮福磷尾矿酸解反应机理包括以下3个主要过程: (1) 反应物硫酸向磷尾矿颗粒表面扩散; (2) 在磷尾矿颗粒界面上发生化学反应, 反应产物依次为烧石膏 $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 、石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和硬石膏 $CaSO_4$; (3) 反应产物向反应主体扩散, 不溶性反应产物 $CaSO_4 \cdot nH_2O$ 沉积于尾矿颗粒表面形成固体膜, 可溶性反应产物 ($MgSO_4$, H_3PO_4 等) 通过固态产物膜扩散进入液相主体.

4 结论

以贵州瓮福磷矿经浮选后产生的高镁磷尾矿为研究对象, 研究了其中 P_2O_5 和 MgO 在硫酸中的溶解动力学及速率控制步骤, 并结合反应固相产物的矿物组成变化及其表面形貌特征, 探讨了溶解过程机理, 得到以下结论:

(1) 在硫酸浸出过程中, 当搅拌速度提高到 400 r/min 以上时, 可消除外扩散阻力对浸出过程的影响.

(2) 磷尾矿中 P_2O_5 和 MgO 的溶解动力学可用磷矿酸解动力学模型中的德罗兹多夫方程 $\{\ln[1/(1-x)] - \beta x\} / t$

$=k$ 较好地描述, 阻缓系数 $\beta > 1.6$.

(3) 磷尾矿中 P_2O_5 溶解反应的表观活化能为 14.881 kJ/mol , MgO 溶解反应的表观活化能为 11.908 kJ/mol , 二者的溶解反应为固膜内扩散控制过程.

(4) 固体反应产物膜的生成、大小、物相和形态严重影响尾矿的溶解及过滤性能.

参考文献:

- [1] 尹丽文. 最新世界磷矿资源开发利用概况 [EB/OL]. http://www.lrn.cn/zjtg/academicPaper/200804/t20080411_218381.htm, 2008-04-11.
- [2] 高志炜. 贵州省磷化工现状及发展前景 [J]. 贵州化工, 1995, (2): 8-10.
- [3] 刘颐华. 我国与世界磷资源及开发利用现状 [J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(5): 1-5.
- [4] 谭志斗, 刘燕. 高镁磷尾矿在硫酸中的溶解动力学 [J]. 化工矿物与加工, 2006, 35(10): 1-3.
- [5] 谭志斗, 谷晋川, 吴焕理, 等. 高镁磷尾矿在磷酸中的溶解动力学 [J]. 化工矿物与加工, 2007, 36(4): 1-3.
- [6] 王政, 李军旗, 黄芳, 等. 硫酸浸出瓮福高镁磷矿的工艺条件研究 [J]. 贵州化工, 2008, 33(5): 7-9.
- [7] GB1871-1995. 磷精矿和磷矿石中磷铁铝钙镁含量的分析方法 [S].
- [8] 莫鼎成. 冶金动力学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 193.
- [9] 李成蓉, 钟本和, 张允湘, 等. 金河磷矿在硫酸混酸中的溶解动力学 [J]. 化工学报, 1998, 49(3): 336-341.
- [10] 姜志新. 湿法冶金分离工程 [M]. 北京: 原子能出版社, 1993. 16-29.
- [11] 熊家林, 刘钊杰, 贡长生. 磷化工概论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 93.

Dissolution Kinetics of P and Mg in Phosphate Tailings with High Magnesium Content in Sulfuric Acid

HUANG Fang^{1,2}, WANG Hua¹, LI Jun-qi², CHEN Yi², WANG Zheng²

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming Univ. Sci. Technol., Kunming, Yunnan 650093, China;

2. Materials and Metallurgical College, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: The dissolution kinetics of phosphate tailings with high magnesium content in sulfuric acid was studied. The effects of reaction temperature and sulfuric acid concentration on acid digestion process of P and Mg were discussed. The Drozdov equation taking into account of the self-impeding effect was selected to simulate the dissolution kinetics of P_2O_5 and MgO. The results showed that reaction rate constant k changed with reaction temperature and sulfuric acid concentration, and retardancy coefficient β of MgO was higher than that of P_2O_5 . Activation energy of P_2O_5 dissolution was 14.881 kJ/mol and that of MgO 11.908 kJ/mol, the effects of phase and morphology of solid film on dissolution of P and Mg were important, which indicated that the reactions of tailing dissolved by sulfuric acid were controlled by diffusion.

Key words: phosphate tailings with high magnesium content; dissolution; kinetics; activation energy