



## 磷尾矿酸解及产品晶化本科生综合实验

吉俊懿, 王冰, 田文\*, 黄艳萍, 吴潘, 蒋炜

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 基于原子经济性的固废综合利用思想, 将利用固废生产高附加值产品这种“变废为宝”的产业应用概念引入本科生实验教学中, 基于磷尾矿酸解综合实验进行改进, 设计开展了磷尾矿酸解及产品晶化综合实验。该综合实验包括尾矿选择性酸浸取分解、分离结晶、晶体取向生长等主要化工过程, 并借助扫描电子显微镜研究材料晶须长径比等微纳结构以及分析元素组成等内容, 锻炼学生的动手能力和实验设备操作、分析能力, 了解大精仪器的操作原理及结果分析方法, 实现本科-研究生阶段的衔接。同时, 强化本科生的科研创新意识, 丰富实验教学理论知识体系, 融入课程思政元素, 从而达到综合实验的教学目的。

**关键词:** 磷尾矿; 产品晶化; 本科综合实验; 固废综合利用

中图分类号: TQ442.9

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220036

## Comprehensive Experiment on Acidolysis and Product Crystallization of Phosphorus Tailing for Undergraduate Students

Ji Junyi, Wang Bing, Tian Wen\*, Huang Yanping, Wu Pan, Jiang Wei

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Based on the scientific research concept of atomic economy and comprehensive utilization of solid waste, the production of high value-added products by “turning waste into treasure” based on the solid waste is introduced into the undergraduate’s experiment. Based on the comprehensive experiment of acidolysis of phosphorus tailings, the experiment of acidolysis and product crystallization of phosphorus tailings is designed. The comprehensive experiment includes chemical engineering process of selective tailings acid leaching decomposition, filtration and crystallization, and oriented crystal growth. Moreover, with the aid of scanning electron microscope (SEM), the micro-structure and length/diameter ratio of the whisker and the elemental content analysis are also determined. These contents can train the practical ability, experimental equipment operation skill and analytical ability of the undergraduates, and learn about the operation principle of the instruments and results analysis method, thus realizing the connection between undergraduate and postgraduate stages. Based on the experimental design, the scientific research innovation consciousness and the theoretical knowledge system of the students are highly improved, and the ideological and political theories are integrated in the teaching process, which achieve the teaching aims of comprehensive experiment.

**Key words:** phosphorus tailings; product crystallization; undergraduates comprehensive experiment; solid waste utilization

磷元素在农业、化学工业、食品医药及国防工程等领域均具有重要的意义。我国磷资源位居世界第二, 但约 90% 属于中低品位磷矿, 平均品位约为 17%。因此化学提磷前须采用选矿的方式获取精矿, 而选矿过程中会产生大量的尾矿<sup>[1]</sup>。尾矿中除了含有少量的  $P_2O_5$  外, 主要含有镁、钙、硅等金属/非金属化合物。早期尾矿通常以丢弃堆放的形式处理, 但随着对环保问题的重视程度的

提升, 近些年, 利用磷尾矿进行资源化利用的研究越来越多<sup>[2-4]</sup>。从 2014 年起, 依托学校化学工程学院磷化工特色研究方向和本科专业实验平台, 开设了磷尾矿浸取综合实验, 旨在将资源综合利用的可持续思想与科研意识扎根到本科生的思想中, 实验内容主要围绕着磷尾矿的浸取和钙、镁离子的分离为主要内容<sup>[5]</sup>。随着科技的发展进步, 从资源化综合利用到高附加值产品生产的

收稿日期: 2022-01-12; 修回日期: 2023-01-01

作者简介: 吉俊懿(1986-), 男, 博士, 教授, 主要从事电极材料制备方面的研究。

\* 通信作者: 田文(1987-), 女, 博士, 高级实验师, 主要从事传质强化及反应器研究。E-mail: tianwen591@scu.edu.cn

科研成果不断涌现,如磷尾矿中的钙镁元素通常可用于生产建筑材料、肥料和微晶玻璃等,也可用于制备晶须材料等高附加值材料<sup>[6-8]</sup>。其中,硫酸钙晶须是一种绿色环保、性能好、价格低廉的新型晶须材料<sup>[9]</sup>。磷尾矿制备硫酸钙晶须不仅可以实现尾矿中高丰度钙元素的资源化利用,更能有效地制备高附加值产品。本科生实验教学也应与时俱进、不断改进以达到培养高水平科技创新人才的教学目的。因此,如何将科研与教学相结合,提高本科实验设计水平,实现本科-研究生衔接式人才培养成为当前值得思考的问题<sup>[10-12]</sup>。基于此,依托学院公用仪器设备及实验平台的建设,重新设计规划和改进了磷尾矿的综合化利用实验。在原有磷尾矿浸取实验的基础上,引入元素资源化与材料高值化利用的概念,将以浸取分离为主的实验调整为以制备硫酸钙晶须为主要目标的资源化+高值化综合性实验。同时,硫酸钙晶须的制备过程中涉及化工和材料相关专业知识的交叉运用,有较多的专业知识设计点,有助于在课程上进行知识的灌输与思政元素的融入。该实验设计学时为 12 学时,内容包括尾矿选择性酸浸取分解、分离结晶、对比水热合成法<sup>[13]</sup>和常压酸化法<sup>[14-15]</sup>对硫酸钙晶须生长质量的影响,并利

用扫描电子显微镜研究晶须长径比等微纳结构,以及分析元素组成等内容,提升了实验结果处理和分析难度,是集培养实验操作能力、数据分析能力及科研创新思维能力为一体的综合性实验。

## 1 实验流程及步骤

### 1.1 实验仪器及药品

蒸馏水、磷尾矿、硝酸(分析纯)、硫酸钠(分析纯)、硫酸钙(分析纯)、盐酸(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、甘油(分析纯)。

浸取槽、沉淀槽、隔膜真空泵、电热磁力搅拌器、电子天平、水热反应釜。

### 1.2 实验分析仪器

扫描电子显微镜(JSM-7610F,日本电子)。

### 1.3 实验流程及步骤

如图 1 所示,实验主要包含酸浸取—沉淀—过滤—结晶过程,属于非连续性过程,实验前需要学生充分预习,了解实验中每一步操作的原理及实验设备使用注意事项,实验过程中需要有团队合作意识,合理分工才能较好地完成实验。因此,本实验过程是对学生团队合作能力、逻辑思维能力和实验动手能力的综合训练。

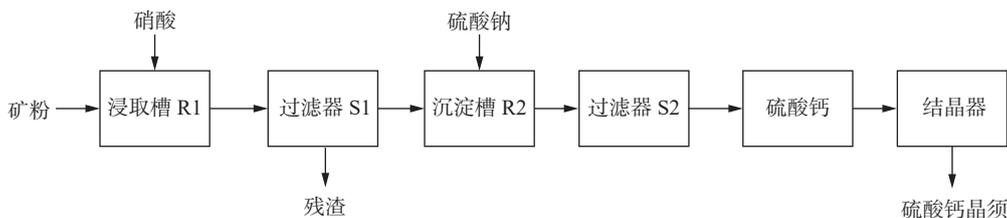


图 1 实验流程图

实验包含了以下 4 步。

#### 1) 磷矿尾矿准备

使用胶体磨将磷矿尾矿磨至 100 目大于 70%,进行筛分。

#### 2) 硝酸分解磷矿

取 1 mol/L 硝酸,硝酸用量不小于钙元素浸出理论用量的 120%。称取磷尾矿 60 g 左右、硝酸 50 mL,水 950 mL,将硝酸与水充分混合后转移进反应釜中,将反应器预热至 80 ℃,缓慢投入磷矿粉(由于反应放出气体,需边加边搅拌,控制加料速度防止反应剧烈)。完全加入矿粉后将反应温度控制在 80 ℃,继续反应 40 min。反应完成后,

将浆料过滤,滤饼用 500 mL 水洗涤,滤饼烘干后称重。

#### 3) 酸浸液中钙镁的沉淀分离

各取 300 mL 酸浸液,在搅拌下加入无水硫酸钠 30 g,继续搅拌 5 min 静置 20 min 后过滤,滤饼用大量水洗至中性,烘干后称取滤饼总质量待用。

#### 4) 硫酸钙晶须的生长

常压酸化法:称取一定量的硫酸钙样品与盐酸溶液混合均匀(固液比为 1:10;其中溶液为盐酸:去离子水的体积比为 1:2,总溶液用量 15 mL)后置于水热反应釜中,在 70 ℃ 下反应 2~4 h 后趁

热过滤, 滤饼用大量水洗涤至中性后, 100 °C 烘干, 称取产品质量。

水热合成法: 称取一定量的硫酸钙样品与反应溶液混合均匀(固液比为 1 : 10; 其中溶液为甘油 : 去离子水的体积比为 1 : 4, 总溶液用量 60~80 mL)后置于水热反应釜中, 将水热釜密封后 140 °C 反应 2 h(升温速率 5 °C/min)。待反应完成, 将反应釜移出保温夹套, 并置于磁力搅拌器持续搅拌冷却至常温后, 将晶须溶液过滤并用大量乙醇和去离子水清洗, 100 °C 烘干, 称取产品质量。

#### 1.4 结果分析方法

1) 磷尾矿酸浸取率可表示为:

$$X = 1 - \frac{m_A}{m_B} \quad (1)$$

式中,  $X$  为浸取率,  $m_A$  为滤渣质量(g),  $m_B$  为原矿质量(g)。

2) 制备无水硫酸钙的纯度采用扫描电镜配套能谱仪(EDS)分析。

3) 硫酸钙晶化产率可表示为:

$$Y = \frac{m_C}{m_D} \quad (2)$$

式中,  $Y$  为硫酸钙晶化产率,  $m_C$  为硫酸钙晶体质量(g),  $m_D$  为加入硫酸钙质量(g)。

4) 采用扫描电子显微镜(SEM)对硫酸钙原样、常压酸化法与水热合成法制备的硫酸钙晶须的形貌结构进行表征。观察晶化前后硫酸钙粉体材料的微纳结构的变化规律, 以及两种晶须制备方法对晶须尺寸、长径比的影响。

5) 采用 X 射线衍射仪(XRD)对酸解沉淀原样、酸化法和水热合成法制备的产物进行分析。

## 2 实验结果与分析

随机抽取 10 组学生的实验结果通过尾矿浸取率、硫酸钙晶化产率及晶须的长径比等结果进行

横向对比, 通过学生的实验结果分析该综合实验设计的合理性与可重复性。

### 2.1 磷矿尾矿酸浸取率

10 组学生实验的尾矿浸取率的统计如图 2 所示。从图中可以看出, 通过硝酸分解磷尾矿的浸取率多数在 60% 左右, 这与文献 [5] 所报道的 95% 的浸取率有一定的差距。在设计本实验时, 通过降低硝酸的浓度和浸取时间, 实现了尾矿中钙元素的选择性浸出, 从而得到富钙离子溶液, 为后续的硫酸钙晶须的合成提供了较高纯度的原料。因为镁元素被留在了矿渣中, 从而导致了浸取率的降低。第三组学生因未称取浸取后的滤饼质量, 没有获得浸取率的相关实验数据。

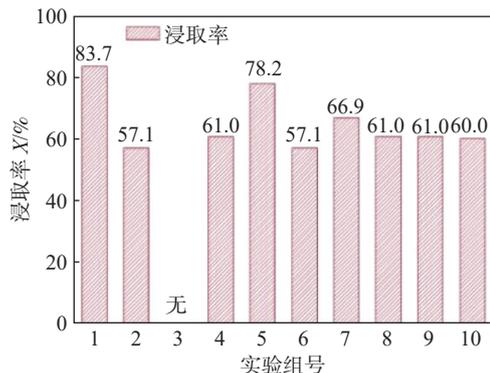


图 2 10 组学生的尾矿浸取率对比

### 2.2 浸取液中钙镁沉淀分离

依据实验步骤 3 通过无水硫酸钠沉淀后过滤获得的硫酸钙晶体原样滤饼质量如表 1 所示, 并通过 EDS 对滤饼的元素进行分析, 判断镁离子和钙离子是否得到有效分离。随机选取了 4 组学生的 EDS 能谱图, 汇总结果如图 3 所示。EDS 元素分析表明滤饼主要为 O、C、Ca 和 S, 没有镁元素存在, 表明通过选择性浸取与无水硫酸钠沉淀后, 有效地实现了钙镁离子的分离, 滤饼的主要成分为硫酸钙晶体。

表 1 无水硫酸钠沉淀后滤饼质量

组号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
质量/g	5.957	7.180	10.419	10.220	9.169	8.800	5.624	10.254	10.446	7.622

### 2.3 常压酸化法和水热合成法获取硫酸钙晶须的对比

1) 产物的 XRD 分析

对酸解沉淀原样、酸化法和水热合成法制备

的产物进行 XRD 分析, 从图 4 中可以看出, 酸解沉淀后的产品主要为利用率较低的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 而通过常压酸化法和水热合成法进行处理后的产品均为具有高强度、高硬度  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。结果

表明，学生实验设计合理，通过以上两种方法均成功制备了具有高附加值的  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  产品。在实验报告中设计了相关部分的开放思考题，让学生通过查阅资料，结合所得实验结果，详细阐述两者间的差异，强化学生“变废为宝”的创新思维。

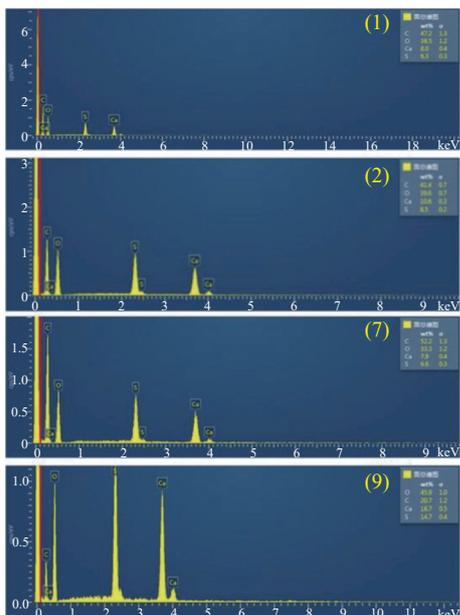


图 3 4 组学生所获沉淀后产品的 EDS 能谱分析

### 2) 晶化产率对比

选取了 10 组学生的实验结果，对比了常压酸化法和水热合成法对硫酸钙晶须产率的影响，实验结果如表 2 和图 5 所示。有结果可知，通过水热合成法制备的硫酸钙晶须的产率大部分能达到 50% 以上，其中第 5 组的产率高达 97.8%；而通过常压酸化法获取的硫酸钙晶须的产率除个别组外均低于 30%，有 5 组的产率在 10% 以下，这可能是由于高酸性环境下硫酸钙的溶解度增高造成的。从学生实验结果可知，采用水热合成法制备的硫酸钙晶须的产率远高于常压酸化法。

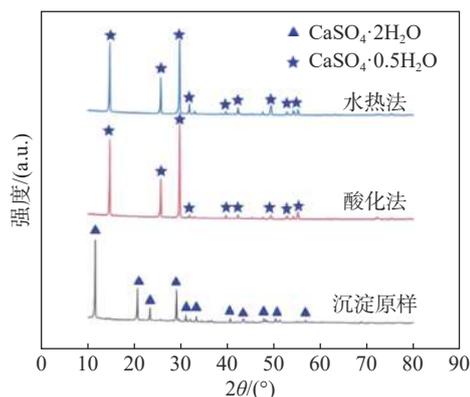


图 4 沉淀、酸化法及水热合成法产物的 XRD 分析

表 2 常压酸化法和水热合成法晶化产率对比

单位：%

方法	组号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
常压酸化法	5.1	14.0	26.9	33.4	21.5	41.3	5.1	5.1	9.7	7.4
水热合成法	50.2	66.7	65.5	85.3	97.8	64.6	57.7	72.6	68.1	35.4

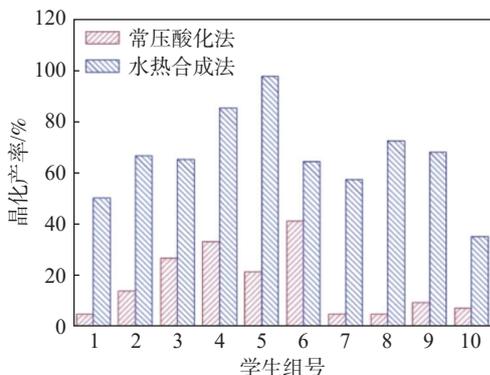


图 5 常压酸化和水热合成硫酸钙晶化产率对比

### 3) 晶须长径比对比

硫酸钙晶须的长径比是判断其机械性能的关键指标之一，尺寸均匀且长径比较大的晶须能够有效提升产品的附加值。因此，通过 SEM 对两种

硫酸钙晶须进行表征，获取结构均匀性及长径比作为判断实验结果的主要指标，其对比结果如图 6 和表 3 所示。选取 10 组学生对比采用两种方法制备的硫酸钙晶须的长径比，从表 3 结果可知，除少部分学生实验外，通过水热合成法制备的晶须的长径比均远高于常压酸化法，有 5 组学生通过水热合成法制备的硫酸钙晶须的长径比高于 30；而通过常压酸化法获取的硫酸钙晶须的长径比均较低。实验中硫酸钙沉淀原样与两种方法制备的硫酸钙晶须的典型形貌结构如图 7 所示，通过磷矿尾矿酸浸-沉淀后得到的硫酸钙原样是呈不规则块状，这是由于快速结晶过程造成的不规则成型；通过常压酸化法制备的晶须短且粗，而通过水热合成法制备的晶须呈现细长状态，这是

由于在较高能量场下晶体进行取向生长形成更为规则的晶须结构。与此同时,在实验结果分析中针对不同实验结果让学生进行差异化分析:对于实验成功的小组需要结合两种生长方式的结晶机理,分析产生不同形貌差异的原因;而对于未成功生长晶须的小组(如第10组常压酸化法未成功制备),需要结合实验过程全面分析问题所在,从而通过分析讨论锻炼学生从实验原理、实验操作中挖掘原因的能力,锻炼学生的独立思考能力和问题解决能力。

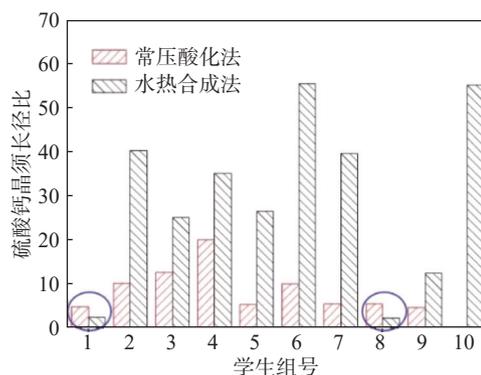


图6 常压酸化法和水热合成法硫酸钙晶须长径比

表3 常压酸化法和水热合成法硫酸钙晶须的长径比对比

方法	组号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
常压酸化法	4.80	10.2	12.5	20.0	5.3	10.0	5.5	5.5	4.7	/
水热合成法	2.38	40.2	25.0	35.0	26.4	55.3	39.5	2.2	12.3	55

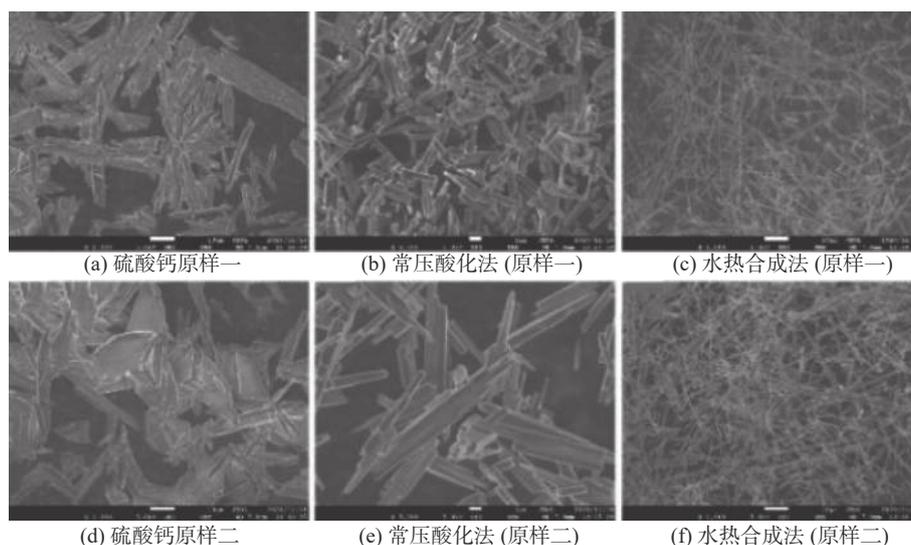


图7 两组典型硫酸钙原样及晶须 SEM 对比图

### 3 结束语

磷尾矿酸解及产品晶化综合实验是指导学生利用反应工程、热力学和结晶工程等化工基本知识理论体系,将化学工业实际工艺流程进行适当的组合,对我国磷矿选矿后的尾矿矿渣进行选择性酸浸分解,再进一步将金属离子沉淀分离后,以之为原料制备高附加值晶须材料。通过本实验的学习,能够促进学生对我国常用的湿法磷酸工艺的理解、根植矿产资源综合利用及循环经济的理念,实验过程应用的先进科研设备有助于实现本科-研究生衔接式人才培养模式。后期实验建

议,可以通过采用不同的工况条件,对比不同实验条件对硫酸钙晶须品质的影响规律。同时,对于硫酸钙晶须,除长径比外,产品的白度和纯度也是判断产品质量的重要指标,在实验学时数允许的前提下,可以增加相关部分的产品检查。

### 参考文献

- [1] 卢玉莲,张钦,张富强,等.中低品位磷矿及磷尾矿高效清洁利用集成技术应用前景展望[J].化工矿物与加工,2019(8): 68-71.
- [2] 赵泽阳,陈慧,刘鑫,等.低温正反浮选回收低品位宜昌磷矿重选磷尾矿[J].现代矿业,2021,5(5): 150-152.

- [3] 张晋, 贺爱平, 李国栋, 等. 钙镁质磷矿选矿尾矿综合利用技术现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2021, 4(2): 199-203.
- [4] 苗俊艳, 王艳语, 许秀成. 中低品位磷矿及磷尾矿的综合利用现状[J]. *硫磷设计与粉体工程*, 2019(6): 11-13.
- [5] 田文, 吉俊懿. 磷矿尾矿资源化利用综合性实验[J]. *实验技术与管理*, 2017, 34(11): 182-186.
- [6] 张伟, 代佳雨. 磷尾矿综合利用现状及展望[J]. *化工矿物与加工*, 2015(9): 52-55.
- [7] 黎继永, 童雄, 韩彬, 等. 磷尾矿综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2015, 10(5): 57-62.
- [8] 陈佳伟, 张华丽, 张家鑫, 等. 磷矿浮选尾矿循环酸浸制备硫酸钙晶须[J]. *化工矿物与加工*, 2019(7): 68-71.
- [9] 徐卫华. 硫酸钙晶须制备及应用概况[J]. *腐蚀与防护*, 2018, 39: 247-249.
- [10] 沈利荣, 沈蓉, 李小平, 等. 将科研成果向本科生实验教学转换的具体实践[J]. *实验技术与管理*, 2020, 37(12): 199-204.
- [11] 刘玉琳, 徐双满, 霍凯. 科教融合创新指导下的本科生实验项目开发[J]. *实验技术与管理*, 2018, 35(8): 31-34.
- [12] 王应强, 赵红霞. 以科研平台为依托的应用型地方本科院校大学生创新能力提升路径探析[J]. *大学教育*, 2018(7): 155-158.
- [13] 朱鹏程, 彭操. 磷石膏水热法制备硫酸钙晶须试验研究[J]. *云南化工*, 2021, 48(3): 49-51.
- [14] 刘存成, 贺方杰, 孙顺平, 等. 常压酸化法从磷钾伴生矿酸浸液中制备硫酸钙晶须[J]. *化学研究*, 2017, 28(4): 432-438.
- [15] 谢晴, 蒋美雪, 彭同江, 等. 磷石膏常压酸化法制备无水硫酸钙晶须的实验研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(6): 1060-1066.

编辑 张俊

(上接第 53 页)

- [5] 冯玉婷, 腾先锋, 郭玉堂. 迁移学习在Web图像内容审核中的应用研究[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(3): 42-49.
- [6] 刘书伦, 王东霞. 基于PaddlePaddle的股票预测深度学习模型[J]. *南京工程学院学报(自然科学版)*, 2020, 18(2): 76-80.
- [7] 辛娇娇. 优化CNN网络模型在高分辨率遥感图像场景分类算法中的研究与实现[D]. 西安: 长安大学, 2020.
- [8] 百度. PaddleHub模型[EB/OL]. (2016-12-15) [2021-06-08]. <https://www.paddlepaddle.org.cn/hublist>.
- [9] 王颜. 面向图像识别的深度卷积网络结构研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [10] CHEN Y, WANG X. Fine-tuning for natural language processing: A survey of recent advances and future directions[J]. *Journal of Machine Learning Research*, 2019(1): 5387-5473.
- [11] 唐心雨, 陈霜霜, 路鹏, 等. 基于PaddleHub的人脸口罩识别系统[J]. *海南师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 34(2): 177-184.
- [12] 卢旻昊, 张超. 基于数据增强的路侧高杆图像车辆识别优化方法[J]. *电子质量*, 2021(10): 97-102.

编辑 钟晓