

# 硝酸分解磷矿过程中重金属及氟的迁移规律研究

晋艳茹<sup>1,2</sup>, 史鑫<sup>1,2</sup>, 王学文<sup>1,2</sup>, 杜令攀<sup>1,2</sup>, 黄永丽<sup>1,2</sup>, 杜雄雁<sup>1,2</sup>, 符义忠<sup>1\*</sup>

(1. 云南磷化集团有限公司, 云南昆明 650600;

2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南昆明 650600)

**摘要:**研究了硝酸法生产磷酸过程中反应时间、硝酸浓度、液固比、反应温度对重金属及氟在气液固三相中迁移规律的影响。Design-Expert 优化结果显示,液固比对 As、Ni、Zn 迁移率影响最大,硝酸浓度对 Cr、Cu、Pb、F 迁移率影响最大。当反应时间为 1.5 h、硝酸浓度为 35%、液固比为 12、反应温度为 65℃ 时,As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率分别为 82.51%、80.34%、80.39%、50.12%、86.88%、63.62%、81.75%,此时重金属及氟在气液固三相中的分布率分别为 0%、78.74%、21.14% 和 13.43%、86.14%、0.43%。

**关键词:**硝酸法;分解磷矿;重金属;氟;迁移;响应曲面法

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)S2-0119-08

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.026

## Study on migration law of heavy metals and fluorine during decomposition of phosphate rock by nitric acid

JIN Yan-ru<sup>1,2</sup>, SHI Xin<sup>1,2</sup>, WANG Xue-wen<sup>1,2</sup>, DU Ling-pan<sup>1,2</sup>,

HUANG Yong-li<sup>1,2</sup>, DU Xiong-yan<sup>1,2</sup>, FU Yi-zhong<sup>1\*</sup>

(1. Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China; 2. State Engineering and

Technical Research Center for Development and Utilization of Phosphorus Resources, Kunming 650600, China)

**Abstract:** The effects of reaction time, the concentration of nitric acid, liquid-solid ratio and reaction temperature on the migration law of heavy metals and fluorine in gas, liquid and solid phases are studied in the process of producing phosphoric acid by nitric acid method. Design-Expert optimization results show that the liquid-solid ratio has the greatest impact on the mobility of As, Ni and Zn, and the concentration of nitric acid has the greatest impact on the mobility of Cr, Cu, Pb and F. The mobility values of As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and F are 82.51%, 80.34%, 80.39%, 50.12%, 86.88%, 63.62% and 81.75%, respectively when the reaction lasts for 1.5 h, the concentration of nitric acid is 35%, the liquid-solid ratio is 12 and the reaction temperature remains at 65℃. Meanwhile, the distribution rates of heavy metals and fluorine in gas-liquid-solid phases are 0%, 78.74%, 21.14%, and 13.43%, 86.14%, 0.43%.

**Key words:** nitric acid method; decomposing phosphate rock; heavy metals; fluorine; migration; response surface method

硝酸法工艺作为一种磷酸清洁生产技术,具有不产生磷石膏、副产品硝酸钙容易利用、可通过进一步的纯化分离得到精制磷酸盐产品等优点,在处理低品位磷矿方面具有优势<sup>[1]</sup>。目前针对硝酸分解磷矿工艺过程中重金属离子及氟在固、液、气三相中的分布规律的研究未见报道,这不利于重金属离子及氟的高效回收利用。响应曲面法<sup>[2-3]</sup>能将因素与响应的关系函数化,对各因素及其交互作用进行评

价,从而可快速有效地确定多因素系统的最佳因素水平。因此本文利用响应曲面法研究了酸解过程中反应时间 0.5~2.5 h、硝酸浓度 35%~55%、液固比 10~14、反应温度 25~65℃ 时对重金属及氟迁移规律的影响,考察了重金属及氟在气液固三相中的迁移分布,为硝酸法生产磷酸过程中重金属离子及氟的高效回收提供了切实可行的技术支撑。

收稿日期:2022-03-23;修回日期:2022-05-29

基金项目:国家重点研发计划“非常规湿/热法加工副产物有害组分迁移转化规律研究”(2018YFC1900203-1)

作者简介:晋艳茹(1993-),女,硕士,助理工程师,研究方向为固废资源化利用,365951921@qq.com;符义忠(1992-),男,硕士,助理工程师,研究方向为固废资源化利用,通讯联系人,1084249021@qq.com。

## 1 原料、试剂与仪器

本实验所用磷矿样品是云南一化工厂经过预处理的精矿浆,重金属及氟成分见表 1。

表 1 磷矿中重金属、氟的成分及含量

|        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 组分     | As     | Cd     | Co     | Cr     | Cu     |
| 质量分数/% | 0.0021 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0029 | 0.0026 |
| 组分     | Ni     | Pb     | Zn     | F      |        |
| 质量分数/% | 0.0149 | 0.0381 | 0.0197 | 2.77   |        |

浓硝酸,分析纯,质量分数 65%~68%。

瑞士梅特勒电子分析天平( $d=0.0001\text{ g}$ ),SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,JJ-6 数显直流恒速搅拌器,DHG-9101-OA 电热恒温鼓风干燥箱。

## 2 单因素实验

按照图 1 所示工艺流程,采用单因素法研究不同条件下(时间、温度、硝酸浓度、液固比)硝酸分解磷矿后重金属以及氟的迁移分布规律。

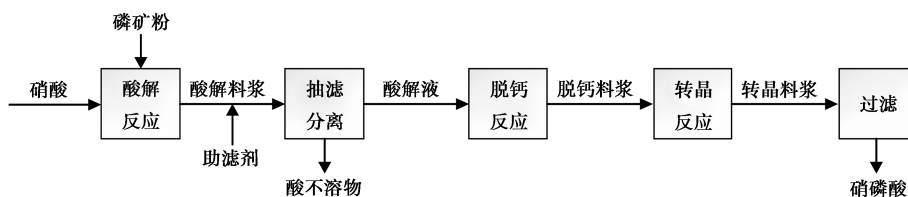
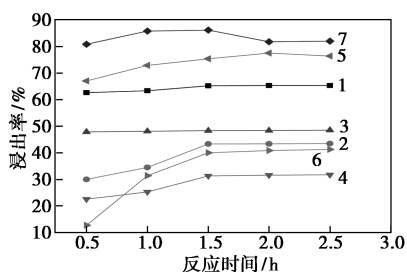


图 1 硝酸分解磷矿工艺流程图

### 2.1 反应时间对重金属、氟迁移率的影响

保持温度为 25℃、液固比为 12:1、硝酸浓度  $\omega(\text{HNO}_3)=40\%$ 、搅拌速度为 400 r/min,对酸解液进行称重并分析计算不同反应时间下重金属和氟迁移率,结果如图 2 所示。



1—As;2—Cr;3—Cu;4—Ni;5—Pb;6—Zn;7—F

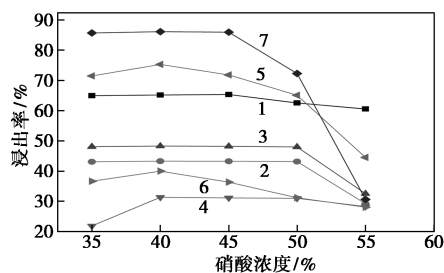
图 2 反应时间对重金属、氟迁移率的影响

由图 2 可以看出,随着反应时间的增加,重金属、氟的迁移率逐渐增加,磷矿中的重金属、氟不断迁移到酸解液中。反应 0.5 h 时,磷矿中重金属、氟的迁移率较小,因为反应初期磷矿粉与硝酸的接触时长较短,导致反应不充分;当反应时间为 0.5~1 h 时,酸矿已经充分接触混合,故重金属、氟的迁移率明显增大,且速度较快;1~1.5 h 时,重金属、氟的迁移率持续增大;1.5~2.5 h 时,磷矿粉与硝酸已经充分反应,重金属的迁移率基本趋于稳定但氟的迁移率有所下降,造成这种现象的原因是持续搅拌让酸解液中的氟发生逃逸。考虑到氟的逃逸以及磷矿的分解效率,选择最佳反应时间为 1.5 h,此时 As、Cr、

Cu、Ni、Pb、Zn、F 的迁移率分别是 65.2%、43.3%、48.3%、31.33%、75.32%、39.98%、86.14%。

### 2.2 硝酸浓度对重金属、氟迁移率的影响

保持反应时间为 1.5 h、温度为 25℃、液固比为 12:1、搅拌速度为 400 r/min,对酸解液进行称重并分析计算不同硝酸浓度下重金属和氟迁移率,结果如图 3 所示。



1—As;2—Cr;3—Cu;4—Ni;5—Pb;6—Zn;7—F

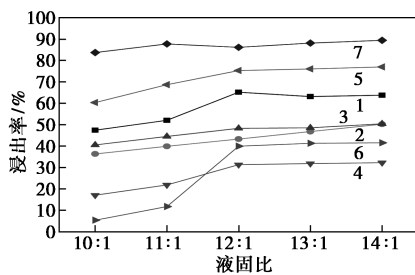
图 3 硝酸浓度对重金属、氟迁移率的影响

由图 3 可以看出,随着硝酸浓度的增加,重金属、氟的迁移率呈现先增加后减小的趋势。硝酸浓度为 35% 时,  $\text{H}^+$  浓度较低,因此磷矿中重金属、氟的迁移率较小;逐渐增加硝酸的浓度,  $\text{H}^+$  浓度变大,促进了磷矿的分解反应,当硝酸浓度达到 40% 时,磷矿中 Pb、Zn 的迁移率达到最大;浓度超过 40% 后,磷矿中 As、Cr、Cu、Ni、F 的迁移率在趋于稳定之后逐渐降低,可能是因为硝酸浓度增大导致反应料浆黏度增加,进而阻碍了硝酸与磷矿的反应。因此选

择最佳硝酸浓度为40%,此时As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F的迁移率分别是65.2%、43.3%、48.3%、31.33%、75.32%、39.98%、86.14%。

### 2.3 液固比对重金属、氟迁移率的影响

保持硝酸浓度 $\omega(\text{HNO}_3) = 40\%$ 、反应时间为1.5 h、温度为25℃、搅拌速度为400 r/min,对酸解液进行称重并分析计算不同液固比下重金属和氟迁移率,结果如图4所示。



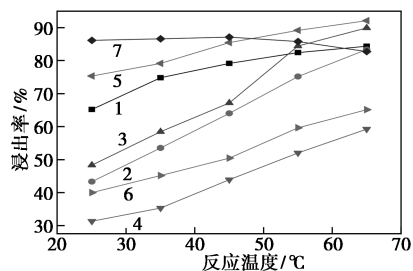
1—As;2—Cr;3—Cu;4—Ni;5—Pb;6—Zn;7—F

图4 液固比对重金属、氟迁移率的影响

由图4可以看出,随着液固比的增大,磷矿中重金属、氟的迁移率持续增大。液固比从10:1到12:1时,由于硝酸量逐渐增多,与磷矿粉进行了充分的混合,导致磷矿中重金属、氟迁移出的量较多。液固比从12:1到14:1时,磷矿中重金属、氟的迁移量逐渐趋于稳定。当液固比为14:1时,As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F的迁移率分别是63.77%、50.24%、50.43%、32.27%、77%、41.51%、89.40%。

### 2.4 温度对重金属、氟迁移率的影响

从节能降耗和节约成本的角度出发,保持液固比为12:1、硝酸浓度 $\omega(\text{HNO}_3) = 40\%$ 、反应时间为1.5 h、搅拌速度为400 r/min,对酸解液进行称重并分析计算不同反应温度下重金属和氟迁移率,结果如图5所示。



1—As;2—Cr;3—Cu;4—Ni;5—Pb;6—Zn;7—F

图5 温度对重金属、氟迁移率的影响

由图5可以看出,25℃时,由于温度低,磷矿与酸的运动速率较慢,从而反应较慢,进而导致重金属和氟的迁移率低。当反应温度由25℃上升至65℃时,反应温度的升高加快了磷矿与酸的运动速率,有利于硝酸分解磷矿,因此磷矿中重金属的迁移率持续增大,但同时温度的升高也加剧了氟的逃逸,导致氟的迁移率呈现先升高后下降的趋势。当反应温度为45℃时,磷矿中As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F的迁移率分别是79.15%、64.02%、67.15%、43.89%、85.44%、50.46%、87.12%;当反应温度为65℃时,磷矿中As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F的迁移率分别是84.36%、83.37%、89.92%、59.23%、92.08%、65.1%、82.75%。从能耗和氟资源的回收综合考虑,选择适宜的反应温度为65℃。

通过单因素实验确定反应条件为:反应时间1.5 h、硝酸浓度 $\omega(\text{HNO}_3) = 40\%$ 、液固比12:1、反应温度65℃,此时迁移率的大小顺序为Pb>Cu>As>Cr>F>Zn>Ni。

## 3 响应曲面法优化实验

### 3.1 响应曲面法实验设计

由于时间的改变对于重金属、氟的迁移率影响较小,在单因素实验的基础上,通过响应曲面实验进一步详细探讨硝酸浓度、液固比以及反应温度对重金属及氟的迁移率的影响。运用Design-Expert中的Box-Behnken进行3因素3水平实验设计,共17个实验点<sup>[4]</sup>。实验因素水平如表2所示。

表2 实验因素水平

| 因素       | 控制水平 |    |    |
|----------|------|----|----|
|          | 低    | 中  | 高  |
| A 硝酸浓度/% | 35   | 45 | 55 |
| B 液固比    | 10   | 12 | 14 |
| C 温度/℃   | 25   | 45 | 65 |

### 3.2 建立回归模型

对表3中数据进行处理,利用Design-Expert软件对实验结果进行三元二次回归拟合,分别得到重金属、氟的迁移率(Y)与各因素的二次多项回归模型方程式(1)~式(7)。

表 3 响应曲面设计实验与结果

| 序号 | A<br>硝酸浓度/% | B<br>液固比 | C<br>温度/°C | As 迁移率/<br>% | Cr 迁移率/<br>% | Cu 迁移率/<br>% | Ni 迁移率/<br>% | Pb 迁移率/<br>% | Zn 迁移率/<br>% | F 迁移率/<br>% |
|----|-------------|----------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 1  | 35.00       | 12.00    | 25.00      | 64.97        | 43.09        | 48.06        | 21.87        | 71.49        | 36.65        | 85.72       |
| 2  | 35.00       | 10.00    | 45.00      | 62.14        | 54.85        | 58.15        | 25.87        | 65.66        | 30.85        | 83.27       |
| 3  | 45.00       | 12.00    | 45.00      | 77.31        | 63.95        | 67.06        | 43.716       | 81.96        | 46.826       | 85.87       |
| 4  | 45.00       | 12.00    | 45.00      | 77.99        | 64.55        | 67.56        | 44.23        | 82.16        | 47.13        | 86.26       |
| 5  | 55.00       | 12.00    | 25.00      | 60.58        | 29.25        | 32.54        | 28.26        | 44.52        | 28.04        | 30.62       |
| 6  | 35.00       | 12.00    | 65.00      | 82.13        | 80.15        | 80.68        | 50.77        | 86.26        | 63.77        | 81.33       |
| 7  | 55.00       | 10.00    | 45.00      | 55.76        | 42.01        | 41.62        | 32.76        | 41.35        | 22.74        | 36.44       |
| 8  | 45.00       | 12.00    | 45.00      | 78.18        | 67.62        | 67.83        | 44.58        | 82.53        | 47.69        | 86.08       |
| 9  | 45.00       | 14.00    | 65.00      | 83.39        | 84.23        | 83.97        | 61.98        | 90.28        | 64.15        | 88.14       |
| 10 | 45.00       | 10.00    | 65.00      | 67.75        | 70.66        | 77.08        | 48.16        | 71.23        | 45.33        | 84.44       |
| 11 | 45.00       | 10.00    | 25.00      | 46.59        | 36.27        | 38.45        | 20.85        | 57.87        | 20.78        | 82.56       |
| 12 | 45.00       | 14.00    | 25.00      | 64.93        | 45.16        | 48.35        | 35.08        | 71.2         | 39.07        | 89.53       |
| 13 | 55.00       | 12.00    | 65.00      | 78.75        | 68.31        | 70.16        | 57.49        | 63.29        | 55.54        | 37.23       |
| 14 | 35.00       | 14.00    | 45.00      | 76.49        | 68.75        | 67.05        | 37.74        | 82.91        | 51.26        | 84.24       |
| 15 | 45.00       | 12.00    | 45.00      | 79.32        | 65.78        | 68.88        | 45.66        | 83.55        | 48.76        | 86.22       |
| 16 | 55.00       | 14.00    | 45.00      | 72.11        | 52.90        | 51.52        | 43.76        | 57.03        | 42.04        | 41.14       |
| 17 | 45.00       | 12.00    | 45.00      | 78.81        | 65.43        | 68.51        | 45.18        | 83.35        | 48.45        | 86.1        |

$$Y_{As} = 78.32 - 2.32A + 8.09B + 9.37C + 0.50AB + 0.25AC - 0.68BC - 2.88A^2 - 8.82B^2 - 3.84C^2 \quad (1)$$

$$Y_{Cr} = 65.47 - 6.80A + 5.91B + 18.70C - 0.75AB + 0.50AC + 1.17BC - 7.36A^2 - 3.48B^2 - 2.91C^2 \quad (2)$$

$$Y_{Cu} = 67.97 - 7.26A + 4.45B + 18.06C + 0.25AB + 1.25AC - 0.75BC - 8.74A^2 - 4.64B^2 - 1.37C^2 \quad (3)$$

$$Y_{Ni} = 44.67 + 3.25A + 6.37B + 14.04C - 0.22AB + 0.082AC - 0.10BC - 5.78A^2 - 3.86B^2 + 0.71C^2 \quad (4)$$

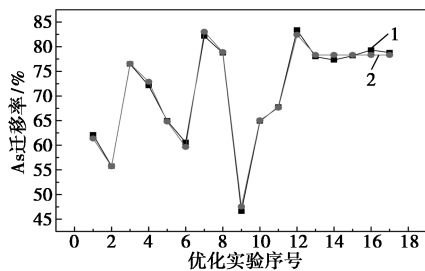
$$Y_{Pb} = 82.71 - 12.52A + 8.16B + 8.25C - 0.39AB + 1.00AC + 1.43BC - 13.61A^2 - 7.36B^2 - 2.71C^2 \quad (5)$$

$$Y_{Zn} = 47.77 - 4.27A + 9.60B + 13.03C - 0.28AB + 0.095AC + 0.13BC - 3.69A^2 - 7.36B^2 + 1.92C^2 \quad (6)$$

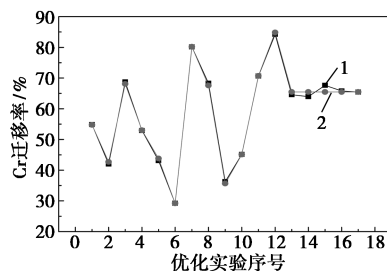
$$Y_F = 86.16 - 23.64A + 2.04B + 0.34C + 0.93AB + 2.75AC - 0.82BC - 26.14A^2 + 1.30B^2 - 1.24C^2 \quad (7)$$

### 3.3 模型检验与分析

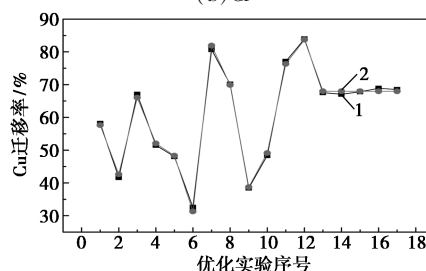
As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率二次多项回归模型的预测值与实验值的对比如图 6 所示。由图 6 可见,预测值与实验值的拟合均良好。因此,采用响应曲面法优化硝酸法分解磷矿过程中重金属及氟的迁移率具有可行性。



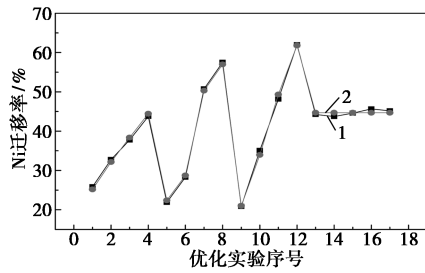
(a) As



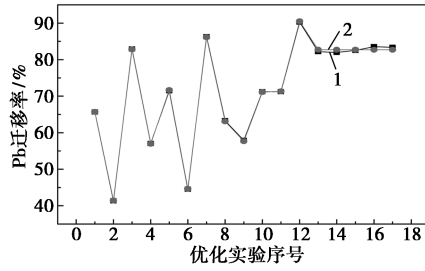
(b) Cr



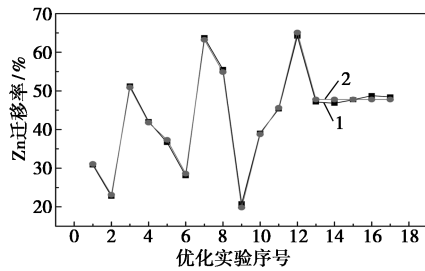
(c) Cu



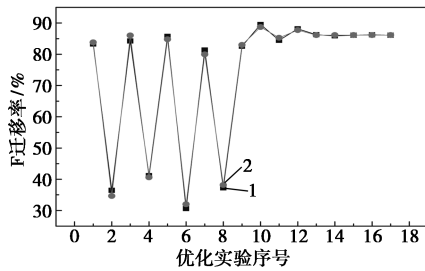
(d) Ni



(e) Pb



(f) Zn



(g) F

1—实验值;2—预测值

图 6 重金属与氟迁移率模型预测值与优化实验值对比

由表 4 可见,As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率回归模型的  $P < 0.0001$ , 具有显著性, 表明该模型可信度高, 模拟精确度高。As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的模型失拟项  $P$  值均大于 0.05, 不具有显著性, 表明没有其他未控制的、不可忽视的影响因素; 氟的模型失拟项  $P < 0.0001$ , 具有显著性, 表明存在其他未控制的、不可忽视的影响因素, 可能是因为酸解反应时密封性不佳所致。模型的复相关系数 ( $R^2$ ) 和修正决

定系数 ( $R^2_{Adj}$ ) 都比较高, 可见该模型与实际情况拟合度较高, 实验误差小<sup>[5]</sup>。

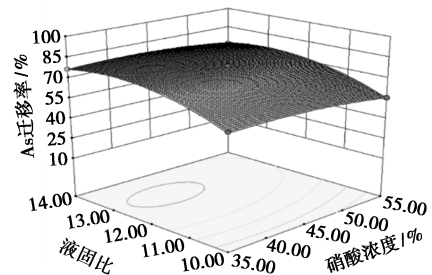
表 4 迁移率二次多项回归模型的方差分析

| 项目       | F 值     | 模型 P 值  | 失拟项 P 值 | $R^2$  | $R^2_{Adj}$ |
|----------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| As 迁移率模型 | 188.27  | <0.0001 | 0.1842  | 0.9959 | 0.9906      |
| Cr 迁移率模型 | 279.14  | <0.0001 | 0.7280  | 0.9972 | 0.9936      |
| Cu 迁移率模型 | 309.11  | <0.0001 | 0.0933  | 0.9975 | 0.9943      |
| Ni 迁移率模型 | 223.95  | <0.0001 | 0.1595  | 0.9965 | 0.9921      |
| Pb 迁移率模型 | 1217.85 | <0.0001 | 0.9378  | 0.9994 | 0.9985      |
| Zn 迁移率模型 | 293.77  | <0.0001 | 0.2668  | 0.9974 | 0.9940      |
| F 迁移率模型  | 404.13  | <0.0001 | <0.0001 | 0.9981 | 0.9956      |

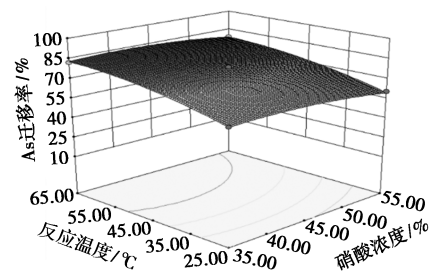
### 3.4 因素作用分析

As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率二次多项回归模型的响应曲面图如图 7~图 13 所示。模型的响应曲面形状能够反映因素变量对响应值的影响和因素之间交互作用的显著性, 即曲面越陡因素的影响越显著; 等高线形状为椭圆形或曲面曲率越大时, 因素之间的交互作用越明显<sup>[5-7]</sup>。

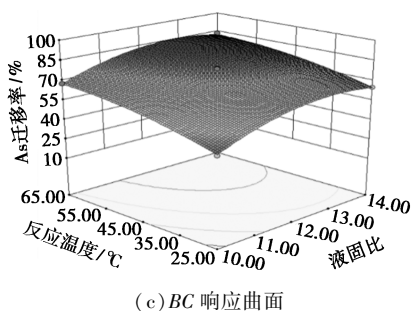
由图 7(a) 与 7(c) 可见, 液固比对应的曲面相对较陡, 说明液固比对 As 迁移率的影响较反应温度与硝酸浓度显著。由图 7(b) 可见, 反应温度对应的曲面相对较陡, 说明反应温度对 As 迁移率的影响较硝酸浓度显著。综合 As 迁移率回归模型的方差分析可知, 液固比、反应温度、硝酸浓度对 As 迁移率的影响依次减弱。



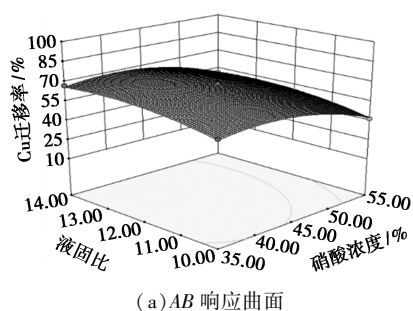
(a) AB 响应曲面



(b) AC 响应曲面



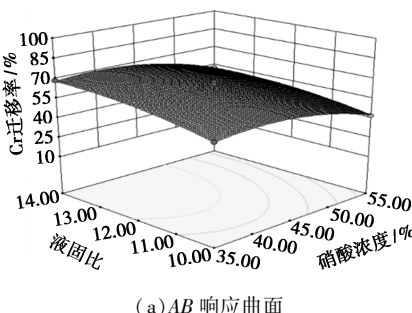
(c) BC 响应曲面



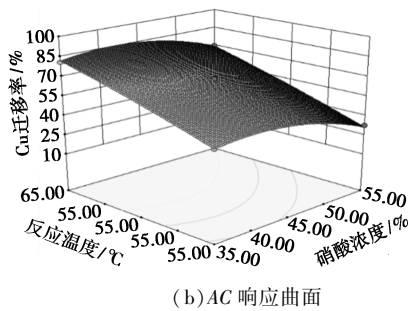
(a) AB 响应曲面

图 7 As 迁移率的响应曲面图

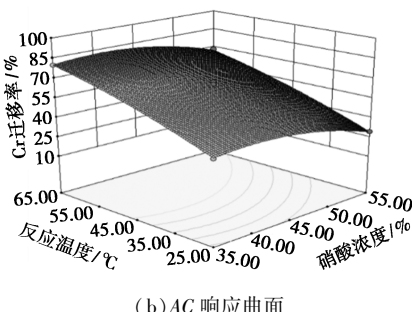
同理,综合分析 Cr 迁移率回归模型的方差与响应曲面图(图 8)可知,3 个因素同样对 Cr 迁移率具有显著影响,硝酸浓度、液固比、反应温度对 Cr 迁移率的影响依次减弱。



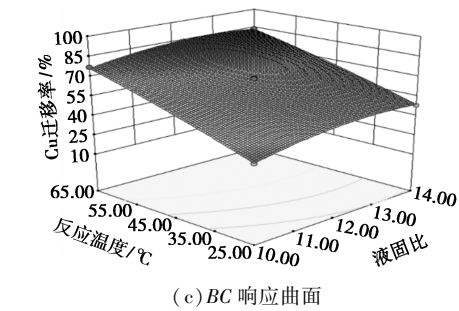
(a) AB 响应曲面



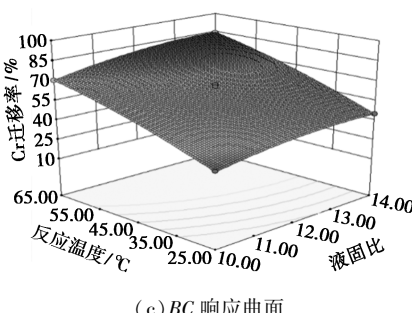
(b) AC 响应曲面



(b) AC 响应曲面



(c) BC 响应曲面



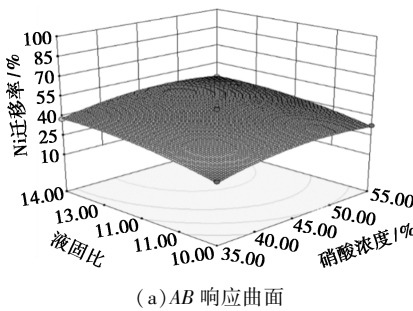
(c) BC 响应曲面

图 8 Cr 迁移率的响应曲面图

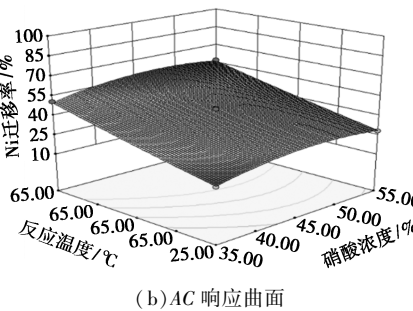
综合分析 Cu 迁移率回归模型的方差与响应曲面图(图 9)可知,3 个因素同样对 Cu 迁移率具有显著影响,硝酸浓度、液固比、反应温度对 Cu 迁移率的影响依次减弱。

图 9 Cu 迁移率的响应曲面图

综合分析 Ni 迁移率回归模型的方差与响应曲面图(图 10)可知,3 个因素同样对 Ni 迁移率具有显著影响,液固比、硝酸浓度、反应温度对 Ni 迁移率的影响依次减弱。



(a) AB 响应曲面



(b) AC 响应曲面

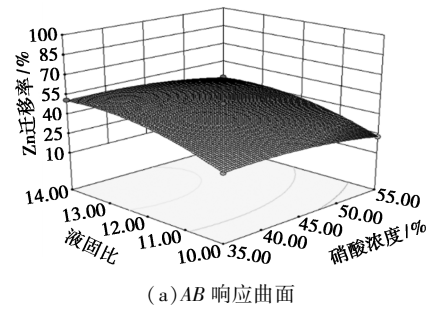
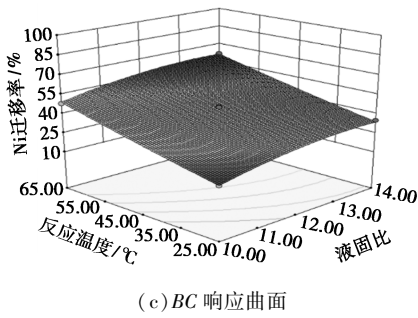


图 10 Ni 迁移率的响应曲面图

综合分析 Pb 迁移率回归模型的方差与响应曲面图(图 11)可知,3 个因素同样对 Pb 迁移率具有显著影响,硝酸浓度、液固比、反应温度对 Pb 迁移率的影响依次减弱。

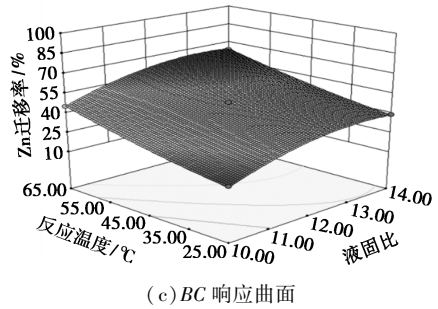
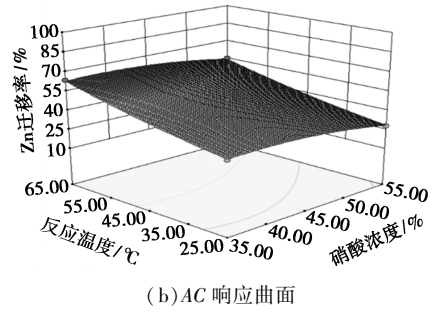
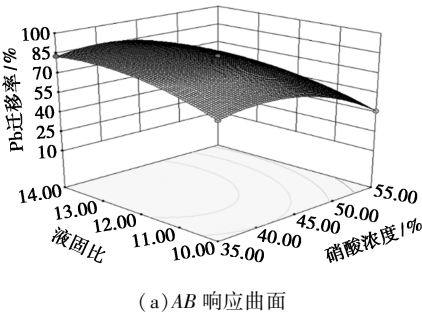


图 12 Zn 迁移率的响应曲面图

综合分析 F 迁移率回归模型的方差与响应曲面图(图 13)可知,3 个因素同样对 F 迁移率具有显著影响,硝酸浓度、反应温度、液固比对 F 迁移率的影响依次减弱。

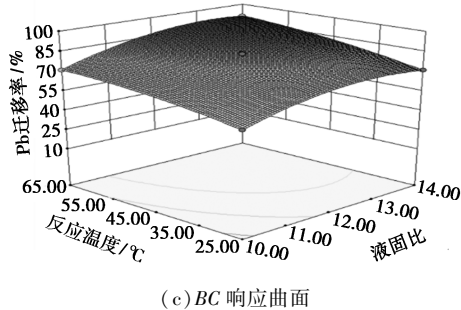
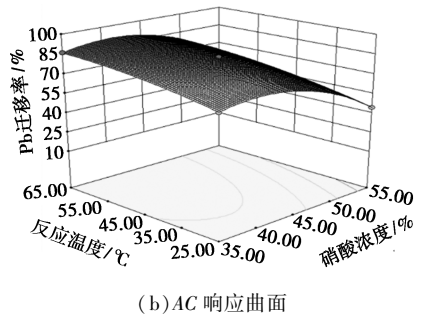
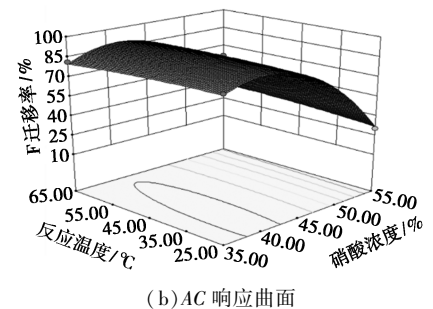
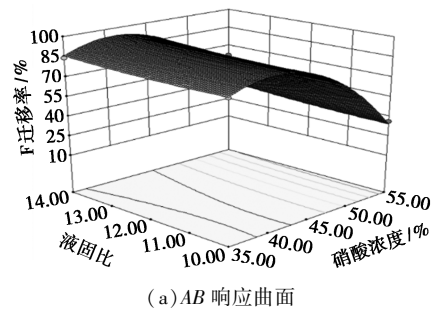


图 11 Pb 迁移率的响应曲面图

综合分析 Zn 迁移率回归模型的方差与响应曲面图(图 12)可知,3 个因素同样对 Zn 迁移率具有显著影响,液固比、硝酸浓度、反应温度对 Zn 迁移率的影响依次减弱。



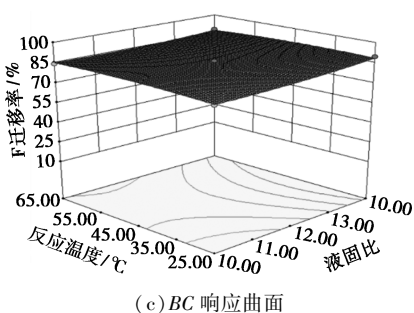


图 13 F 迁移率的响应曲面图

综合以上可知,硝酸法生产磷酸过程中液固比对 As、Ni、Zn 迁移率显著性影响最大,硝酸浓度对 Cr、Cu、Pb、F 迁移率显著性影响最大。

### 3.5 最佳工艺条件验证实验

通过 Design-Expert 软件优化分析,得到最佳工艺参数为:反应时间为 1.5 h、硝酸浓度为 35%、液固比为 12、反应温度为 65℃。在最优条件下 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率的模型预测值为 82.13%、80.15%、80.68%、50.77%、86.26%、63.77%、81.33%。为了验证 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率回归模型的准确性,进行了 3 组验证实验,结果如表 5 所示。由表 5 可见,最佳工艺参数下 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率的值为 82.51%、80.34%、80.39%、50.12%、86.88%、63.62%、81.75%,与模型预测值的偏差很小,说明模型预测与优化的可信度高。

表 5 验证实验结果

| 序号    | As 迁移率/% | Cr 迁移率/% | Cu 迁移率/% | Ni 迁移率/% | Pb 迁移率/% | Zn 迁移率/% | F 迁移率/% |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 1     | 83.39    | 80.83    | 80.97    | 50.28    | 87.08    | 64.15    | 82.14   |
| 2     | 81.66    | 79.92    | 79.88    | 49.71    | 86.89    | 63.47    | 81.89   |
| 3     | 82.47    | 80.26    | 80.33    | 50.36    | 86.66    | 63.25    | 81.22   |
| 平均值   | 82.51    | 80.34    | 80.39    | 50.12    | 86.88    | 63.62    | 81.75   |
| 模型预测值 | 82.13    | 80.15    | 80.68    | 50.77    | 86.26    | 63.77    | 81.33   |

### 3.6 最佳工艺条件下重金属、氟的迁移分布规律研究

在反应时间为 1.5 h、硝酸浓度  $\omega(\text{HNO}_3) = 35\%$ 、液固比为 12:1、反应温度为 65℃ 条件下,对滤液、酸浸渣进行称重并分析其中的重金属及氟含量,结果如表 6 所示。

表 6 硝酸分解磷矿时的重金属、氟平衡

| 实验组 | 名称  | 质量/g   | 重金属/%   | 氟/%  | 重金属分布/% | 氟分布/% |
|-----|-----|--------|---------|------|---------|-------|
| 反应前 | 磷矿  | 50.00  | 0.08070 | 2.77 | —       | —     |
| 反应后 | 酸解液 | 627.88 | 0.00506 | 0.19 | 78.74   | 86.14 |
|     | 酸浸渣 | 14.81  | 0.05760 | 0.04 | 21.14   | 0.43  |
|     | 气相  | 4.93   | —       | —    | —       | 13.43 |

酸解液、酸浸渣及反应气三相中重金属、氟的分布情况如下:

#### (1) 重金属分布

固相(酸浸渣):  $0.0576\% \times 14.81 / (0.0807\% \times 50) = 21.14\%$

液相(酸解液):  $0.00506\% \times 627.88 / (0.0807\% \times 50) = 78.74\%$

气相: 约为 0

#### (2) 氟分布

固相(酸浸渣):  $0.04\% \times 14.81 / (2.77\% \times 50) = 0.43\%$

液相(酸解液):  $0.19\% \times 627.88 / (2.77\% \times 50) = 86.14\%$

气相: 13.43%

从以上结果可知,硝酸分解磷矿中重金属、氟主要存在于液相中,液相中含氟较高的原因是反应温度在 65℃ 时仅有少部分氟以 HF 气体的形式溢出。

## 4 结论

(1) 硝酸分解磷矿时,反应时间、硝酸浓度、液固比、反应温度对重金属和氟的迁移率有很大影响,当反应时间为 1.5 h、硝酸浓度  $\omega(\text{HNO}_3) = 40\%$ 、液固比为 12:1、反应温度为 65℃ 时,磷矿中重金属、氟的迁移率达到最大,As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 的迁移率分别是 84.36%、83.37%、89.92%、59.23%、92.08%、65.1%、82.75%。

(2) 采用响应曲面法进一步详细探讨了硝酸浓度、液固比以及反应温度对重金属及氟迁移率的影响,并利用 Design-Expert 对优化实验结果进行多项回归拟合,建立反映硝酸浓度、液固比、反应温度及三者之间的交互作用对重金属、氟迁移率影响的二次多项回归模型;模型的方差分析结果表明模型的可信度高,模拟精确度高,实验误差小。

(下转第 131 页)

## 4 结论

本项目制备甲壳素基微球的方法简单易行,且产品主要应用于环保卫生用品。按照不同的甲壳素与季铵化甲壳素的质量比例制备了不同的可生物降解甲壳素基微球 Qc1~Qc6,这些产品都具有很强的吸水能力和良好的生物相容性;其中 Qc3 的粒径为 7 334.12 nm,大小适中,分散性也相对较小,约为 0.337,而且有着很强的抑菌效果,其溶胀后质量会增大 20 倍左右,可为开发尿不湿新型填料并进一步研究其机械性能和生物活性奠定基础。

### 参考文献

- [1] 张西标,李涛,路文学.高吸水性树脂市场和技术发展近况[J].山东化工,2020,49(17):85-86,95.
- [2] Ding B B, Huang S S, Shen K, *et al.* Natural rubber bio-nanocomposites reinforced with self-assembled chitin nanofibers from aqueous KOH/urea solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225(C):115230.
- [3] Zhao Y, Li J Z, Leng F, *et al.* Degradable porous carboxymethyl chitin hemostatic microspheres[J]. Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition, 2020, 31(11):1369-1384.
- [4] Chen B, Wu S Q, Ye Q F. Fabrication and characterization of biodegradable KH560 crosslinked chitin hydrogels with high toughness and good biocompatibility [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 259:117707.
- [5] Kritchenkov A S, Kletskoy A V, Egorov A R, *et al.* New water-

soluble chitin derivative with high antibacterial properties for potential application in active food coatings [J]. Food Chemistry, 2021, 343:128696.

- [6] Chen A J, Pan F, Zhang T, *et al.* Characterization of chitin-glucan complex from tremella fuciformis fermentation residue and evaluation of its antibacterial performance [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 186:649-655.
- [7] Chang C Y, Chen S, Zhang L N. Novel hydrogels prepared via direct dissolution of chitin at low temperature: Structure and biocompatibility [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:3865-3871.
- [8] 褚春莹.季铵化壳低聚糖的合成及性能研究[D].青岛:中国海洋大学,2003.
- [9] 常春雨.新型纤维素、甲壳素水凝胶的构建、结构和性能[D].武汉:武汉大学,2011.
- [10] Pei X L, Li Y, Deng Y, *et al.* Chitin microsphere supported Pd nanoparticles as an efficient and recoverable catalyst for CO oxidation and Heck coupling reaction [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251:117020.
- [11] 吴启静,王怡仁,周彤,等.高透明度 $\beta$ -甲壳素纳米纤维薄膜的制备与性能[J].包装工程,2021,42(9):79-85.
- [12] Shang Y, Ding F Y, Xiao L, *et al.* Chitin-based fast responsive pH sensitive microspheres for controlled drug release [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102:413-418.
- [13] Gao H M, Zhong Z B, Xia H Y, *et al.* Construction of cellulose nanofibers/quaternized chitin/organic rectorite composites and their application as wound dressing materials [J]. Biomaterials Science, 2019, 7(6):2571-2581.
- [14] Peng N, Ai Z Y, Fang Z H, *et al.* Homogeneous synthesis of quaternized chitin in NaOH/urea aqueous solution as a potential gene vector [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 150:180-186. ■

(上接第 126 页)

(3) 硝酸浓度、液固比以及反应温度对重金属及氟的迁移率均有显著影响,液固比对 As、Ni、Zn 迁移率显著性影响最大,硝酸浓度对 Cr、Cu、Pb、F 迁移率显著性影响最大。

(4) 通过 Design-Expert 软件优化分析,得到最佳工艺参数为:反应时间 1.5 h、硝酸浓度 35%、液固比 12、反应温度 65℃。在最优条件下 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、F 迁移率的模型预测值为 82.13%、80.15%、80.68%、50.77%、86.26%、63.77%、81.33%;3 组验证实验的迁移率平均值分别为 82.51%、80.34%、80.39%、50.12%、86.88%、63.62%、81.75%,与模型预测值的偏差很小,说明模型预测与优化的可信度高。

(5) 在最佳工艺参数条件下,重金属及氟在气液固三相中的分布率分别为 0、78.74%、21.14%和

13.43%、86.14%、0.43%。

### 参考文献

- [1] 贾旭宏,李军.硝酸法制备工业净化磷酸[J].无机盐工业,2015,(8):56-59.
- [2] 何为,唐斌,薛卫东.优化试验设计方法及数据分析[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [3] Mo X, Li X, Wen J. Optimization of bioleaching of fluoride-bearing uranium ores by response surface methodology [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 321(1):579-590.
- [4] 李莉,张赛,何强,等.响应面法在试验设计与优化中的应用[J].实验室研究与探索,2015,34(8):41-45.
- [5] 刘伟,刘子龙,刘畅.响应曲面法优化低品位铜铅矿生物浸出工艺[J].中南大学学报(自然科学版),2021,52(9):3111-3120.
- [6] 杨臻昊,陈为亮,张栋,等.响应曲面法优化铜阳极泥选择性浸出砷锑工艺[J].有色金属工程,2020,10(9):41-49.
- [7] Peng H, Wang F, Li G, *et al.* Highly efficient recovery of vanadium and chromium optimized by response surface methodology [J]. ACS Omega, 2019, 4(1):904-910. ■