

磷尾矿湿式镁法烟气脱硫联产高品质氢氧化镁和硫酸钙工艺研究

张澜曦¹, 张富强¹, 张钦^{1,2}, 卢玉莲¹, 韩瑜¹, 张娇¹

(1. 贵州省化工研究院, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州盛源新材料股份有限公司, 贵州 瓮安 550400)

[摘要] 磷尾矿是磷矿石经选矿富集后产生的固体废弃物, 其资源化利用已成为磷化工产业发展的关键瓶颈。以磷尾矿为原料开展湿式镁法烟气脱硫及高值化利用工艺实验研究, 成功制备了高品质氢氧化镁及硫酸钙。实验结果表明: 氢氧化镁纯度高达99%, 白度超过95%; 硫酸钙纯度达99%以上, 白度超过98%; 磷精矿 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 超过27%, $w(\text{MgO}) \leq 0.5\%$ 。该研究通过将磷矿选矿产生的大量废弃磷尾矿特有的Ca-Mg特性与脱硫系统进行整合, 实现了对烟气脱硫的环保处理, 并巧妙地将宝贵的磷资源回收利用, 形成了以氢氧化镁及硫酸钙为核心产品的高附加值产品组合, 通过以“废”治“废”助力煤电与磷化工行业的绿色可持续发展。

[关键词] 磷尾矿; 烟气脱硫; 硫酸钙; 氢氧化镁

[中图分类号] TQ132.2; X781 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 11-0023-05

Study on the process of co-production high-quality magnesium hydroxide and calcium sulfate via wet magnesium-based flue gas desulfurization using phosphorus tailings

ZHANG Lanxi¹, ZHANG Fuqiang¹, ZHANG Qin^{1,2}, LU Yulian¹, HAN Yu¹, ZHANG Jiao¹

(1. Guizhou Chemical Institute, Guiyang 550002, China; 2. Guizhou Shengyuan New Material Co., Ltd., Weng'an 550400, China)

Abstract: Phosphorus tailings are solid waste produced after the beneficiation and enrichment of phosphate rock. Their resource utilization has become a key bottleneck in the development of the phosphorus chemical industry. Experimental research on wet magnesium-based flue gas desulfurization and high-value utilization processes is conducted using phosphorus tailings as raw materials, and high-quality magnesium hydroxide and calcium sulfate are successfully prepared. The experimental results show that: The purity of magnesium hydroxide reaches as high as 99% with a whiteness exceeding 95%; The purity of calcium sulfate is over 99% with a whiteness of more than 98%; The phosphate concentrate contains more than 27% of $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ and $\leq 0.5\%$ of $w(\text{MgO})$. This study integrates the unique Ca-Mg characteristics of the large amount of waste phosphorus tailings generated from phosphate rock beneficiation with the desulfurization system, realizing the environmental protection treatment of flue gas desulfurization. It also ingeniously recovers and utilizes valuable phosphorus resources, forming a high-value-added product combination with magnesium hydroxide and calcium sulfate as core products. By means of “treating waste with waste”, it promotes the green and sustainable development of the coal-fired power and phosphorus chemical industries through the approach of treating “waste” with “waste”.

Key words: phosphorus tailings; flue gas desulfurization; calcium sulfate; magnesium hydroxide

0 引言

磷尾矿是磷矿石经选矿富集后产生的固体废弃物, 化学组成主要包括氧化钙、氧化镁、五氧化二磷、二氧化硅等, 还含有少量的铁、铝、锰等有价值元素, 但有价元素回收经济性差, 长期处于堆存状态。近年来, 随着工业进程加快, 大量磷矿资源被开采和消耗, 导致磷矿资源贫化加重, 磷尾矿的形成更加频繁, 产量逐年递增。因环保政策的严格限制以及新增尾矿库堆存量受限, 尾矿资源利用难,

导致大量磷尾矿堆积, 既造成磷钙镁等资源浪费,

[收稿日期] 2025-09-09

[作者简介] 张澜曦(1991-), 女, 吉林辽源人, 高级工程师, 从事磷化工艺及工程技术研究。

[通信作者] 张富强(1969-), 男, 高级工程师, 从事磷化工艺及工程技术研究。

[基金项目] 贵州省科技计划项目(黔科合成果[2022]重点004); 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2023]3号); 贵州科学院青年科学基金(黔科院丁字[2023]9号); 贵州科学院青年基金(黔科院丁字[2024]24号)

又存在巨大的环境隐患。磷尾矿资源化利用已成为磷化工产业发展的关键瓶颈^[1]。与此同时我国工业烟气脱硫也面临诸多挑战。主流的石灰石-石膏法通过石灰石浆液吸收烟气中的SO₂，生成脱硫石膏，脱硫效率可达95%以上，广泛应用于煤电、钢铁等高硫煤燃烧场景^[2]。但存在投资与运行成本高、脱硫副产石膏利用困难、对燃煤硫含量要求严苛致使中高硫煤难以利用等问题，高成本运行致使煤电企业长期亏损^[3]。

在此背景下，本研究应用贵州省化工研究院磷尾矿综合利用专利技术开展从磷尾矿中获取粗氢氧化镁进行湿式镁法烟气脱硫实验，以及脱硫产物深加工获得高附加值氢氧化镁和硫酸钙工艺研究实验。旨在通过新的脱硫技术和磷尾矿利用相结合，获得磷精矿以及高品质氢氧化镁和硫酸钙，实现烟气环保脱硫、磷尾矿综合利用、杜绝低值脱硫石膏产生，脱硫产物高附加值精深加工，助力以贵州为代表的具有独特资源优势 and 可靠磷尾矿资源保障的地区充分利用堆存的大量磷尾矿，实现以“废”治“废”，形成独特的燃煤烟气脱硫-“钙、镁、硫、磷”资源综合高值化利用技术典范。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用磷尾矿取自贵州某选矿厂，其主要化学组成见表1。

表1 磷尾矿主要化学组成
Table 1 The main chemical components of phosphorus tailings %

<i>w</i> (P ₂ O ₅)	<i>w</i> (CaO)	<i>w</i> (MgO)	<i>w</i> (Fe ₂ O ₃)	<i>w</i> (Al ₂ O ₃)	<i>w</i> (F)
10.6	38.2	16.8	0.27	0.56	0.88

1.2 实验过程

磷尾矿湿式镁法烟气脱硫联产高品质氢氧化镁和硫酸钙工艺流程见图1。其采用贵州省化工研究院磷尾矿综合利用专利技术对磷尾矿进行脱钙预处理^[4-6]，过滤分离得到Ca(NO₃)₂溶液及氟磷灰石(Ca₅F(PO₄)₃)和氢氧化镁混合物，混合物用水调浆后送入工业烟气脱硫模拟装置与烟气混合反应脱除烟气中的SO₂，经过滤分离得到MgSO₄溶液，滤出渣为脱除大量钙镁的优质磷精矿；将Ca(NO₃)₂溶液与MgSO₄溶液搅拌反应，过滤分离得到Mg(NO₃)₂溶液，滤饼经洗涤、烘干得高品质硫酸钙；Mg(NO₃)₂

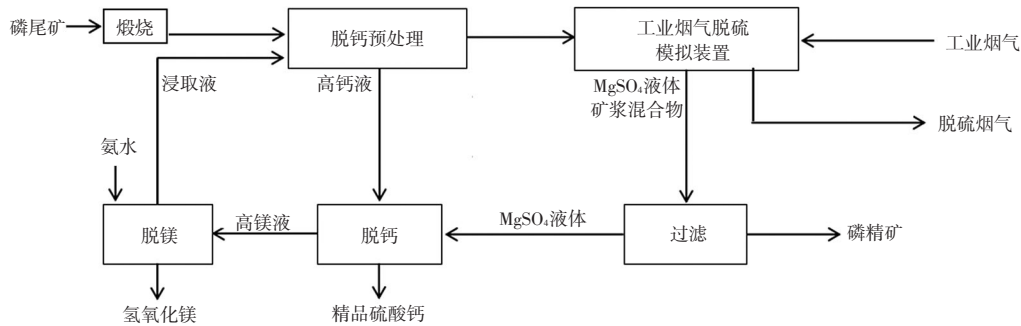


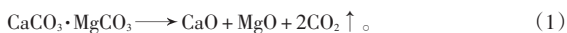
图1 工艺流程

Fig. 1 Process flow

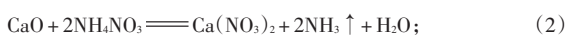
溶液加入氨水反应，经过滤、洗涤、烘干得到高纯氢氧化镁。

1.3 反应原理

磷尾矿中的CaCO₃·MgCO₃在900℃高温煅烧反应方程式：



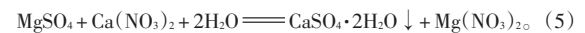
煅烧后的磷尾矿与硝酸铵浸取反应方程式：



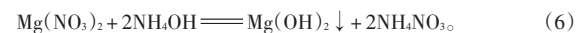
模拟湿式镁法工业烟气脱硫过程反应方程式：



高品质石膏制取反应方程式如下：



高纯氢氧化镁制取反应方程式如下：



2 实验结果与分析

2.1 磷尾矿脱钙预处理结果与分析

采用贵州省化工研究院专利技术对磷尾矿进行脱钙预处理后，通过化验检测分析，得到以下结果。

脱钙效率：每100g磷尾矿中含钙（以CaO计）为38.2g，每100g磷尾矿预处理后烘干混合物中CaO质量降至24g，剩余钙大部分以氟磷灰石

(Ca₅F(PO₄)₃)的形式存在,无法脱除。生成的Ca(NO₃)₂溶液纯度较高,其中Ca²⁺质量浓度为50~70 g/L,杂质(如Fe³⁺、Al³⁺)质量浓度均低于0.1 g/L,说明脱钙过程中钙与其他元素实现了有效分离。

混合物成分:脱钙预处理过滤后得到的氟磷灰石(Ca₅F(PO₄)₃)与氢氧化镁(Mg(OH)₂)混合物,其主要成分含量见表2。

表2 混合物主要化学组成

<i>w</i> (P ₂ O ₅)	<i>w</i> (CaO)	<i>w</i> (MgO)
20.14	35.5	22.88

分析:游离钙脱除率达80%左右,剩余非游离CaO大部分以氟磷灰石(Ca₅F(PO₄)₃)形式存在,无法脱除,且不参与后续反应,说明专利技术能有效去除磷尾矿中的碳酸盐型钙杂质,避免钙在后续脱硫过程中生成硫酸钙包裹镁源,影响脱硫效率;同时,Ca(NO₃)₂溶液纯度较高,可直接用于后续硫酸钙制备,减少提纯成本。

2.2 烟气脱硫及磷精矿回收结果与分析

将氟磷灰石与氢氧化镁混合物用水调浆(固液质量比1:5)后送入工业烟气脱硫模拟装置(入口烟气SO₂质量浓度(3 000±50) mg/m³,流速1.2 m³/h)^[7-9],反应后结果如下。

脱硫效率:系统稳定运行时,出口SO₂质量浓度降至35 mg/m³以下,脱硫效率达98.8%,满足燃煤电厂超低排放标准要求(GB 13223—2011)。连续运行24 h后,脱硫效率仍保持在98%以上,表明混合物中的Mg(OH)₂具有持续反应活性,抗衰减能力较强。

产物分离:脱硫后过滤得到的MgSO₄溶液中ρ(Mg²⁺)为32~35 g/L,ρ(SO₄²⁻)为110~115 g/L,杂质(如F⁻、PO₄³⁻)质量浓度均低于0.5 g/L,纯度满足后续反应需求。滤出渣经检测为脱除大量钙镁的磷精矿,其中*w*(P₂O₅)从原磷尾矿的10.6%提升至28.0%(见表3),MgO总质量分数降至0.5%以下,达到磷矿加工利用的工业标准,且为优质低镁磷精矿。

分析:高脱硫效率证明磷尾矿中的镁资源经预处理后可作为高效脱硫剂,替代传统氧化镁/氢氧化镁,实现以“废”治“废”;同时,磷精矿品位提升至2倍以上,说明脱硫过程同步完成了磷资源的富集,为磷尾矿资源化提供了额外价值渠道,不仅实现了磷尾矿这一固废资源的高值化利用,更针对磷精矿镁杂质含量低、适配性好的优势形成技术突破。在湿法磷酸生产中镁是导致湿法磷酸过滤酸黏度升高的关键杂质(Mg²⁺会与磷酸形成Mg(H₂PO₄)₂,增加酸液流动性阻力)。该磷精矿制备的过滤酸黏度可大幅度降低,直接制*w*(P₂O₅)达45%~50%的磷酸,对传热效率提升,蒸汽消耗减少,同时避免因黏度高导致的浓缩器结垢、清理周期缩短等问题都有积极影响。

表3 磷精矿主要化学组成

<i>w</i> (P ₂ O ₅)	<i>w</i> (CaO)	<i>w</i> (MgO)
28.0	51.2	0.5

化镁,实现以“废”治“废”;同时,磷精矿品位提升至2倍以上,说明脱硫过程同步完成了磷资源的富集,为磷尾矿资源化提供了额外价值渠道,不仅实现了磷尾矿这一固废资源的高值化利用,更针对磷精矿镁杂质含量低、适配性好的优势形成技术突破。在湿法磷酸生产中镁是导致湿法磷酸过滤酸黏度升高的关键杂质(Mg²⁺会与磷酸形成Mg(H₂PO₄)₂,增加酸液流动性阻力)。该磷精矿制备的过滤酸黏度可大幅度降低,直接制*w*(P₂O₅)达45%~50%的磷酸,对传热效率提升,蒸汽消耗减少,同时避免因黏度高导致的浓缩器结垢、清理周期缩短等问题都有积极影响。

2.3 高品质硫酸钙制备结果与分析

将预处理阶段得到的Ca(NO₃)₂溶液与脱硫阶段产生的MgSO₄溶液按计量比(*n*(Ca²⁺):*n*(SO₄²⁻)=1:1)搅拌反应(温度60 ℃,时间1 h),过滤后滤饼经洗涤、烘干(80 ℃)得到硫酸钙产品^[10]。

硫酸钙产品纯度(见表4):分析显示硫酸钙纯度(以CaSO₄·2H₂O计)超过99%,其中Cl⁻、F⁻质量分数分别为0.07%、0.012%,远低于建筑石膏一级品标准(*w*(Cl⁻)≤0.1%,*w*(F⁻)≤0.05%)。

表4 二水硫酸钙主要化学组成

<i>w</i> (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	<i>w</i> (Cl ⁻)	<i>w</i> (F ⁻)	<i>w</i> (Mg ²⁺)	<i>w</i> (Na ⁺)
99.6	0.07	0.012	0.002	0.008

硫酸钙产品物理性能:所得硫酸钙白度为98%,比表面积大、分散性好、晶型规整呈针状结构(见图2),粒径分布均匀(*d*₅₀=50 μm),符合高端产品(如建材添加剂、纸张填料与涂层等)的

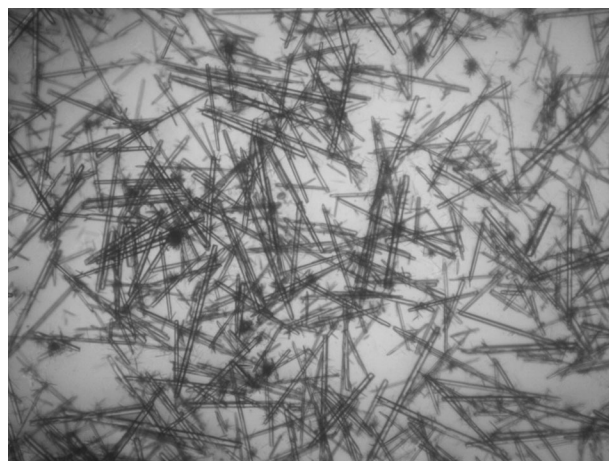


图2 石膏显微镜特征图

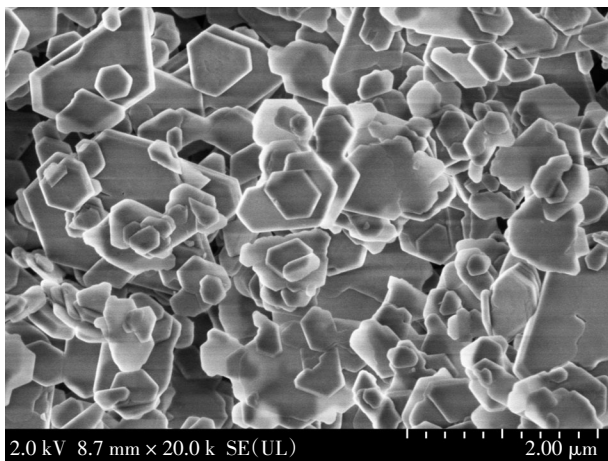
Fig. 2 Microscopic characteristic image of gypsum

原料要求,尤其适合对材料分散性、强度或精细结构有要求的场景。

分析: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 MgSO_4 的复分解反应充分,且杂质含量极低,说明前期脱钙和脱硫过程的净化效果显著;高白度和规整晶体形态表明产品可突破传统脱硫石膏的低端应用(如水泥缓凝剂),可广泛应用于造纸、塑料、医药、食品及新能源等领域。例如造纸行业对填料的白度、分散性及留着率要求极高,高品质硫酸钙可作为“功能性填料”或“纤维增强剂”,用于文化纸、包装纸及特种纸,缓解木浆资源短缺与钛白粉成本高的行业痛点,实现高值化利用。

2.4 高品质氢氧化镁制备结果与分析

在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入质量分数25%的氨水



($n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.0 : 2.5$, 温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌转速 300 r/min), 反应生成氢氧化镁沉淀, 经过滤、洗涤、烘干($105\text{ }^\circ\text{C}$)后得到产品^[11]。

氢氧化镁产品纯度(见表5): 分析显示氢氧化镁纯度达99.21%, 其中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等杂质总质量分数 $\leq 0.5\%$, 远超工业级氢氧化镁一等品标准(HG/T 3607—2007)。

表5 氢氧化镁主要化学组成

Fig. 5 The main chemical composition of magnesium hydroxide

magnesium hydroxide					%
$w(\text{Mg}(\text{OH})_2)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SO}_4^{2-})$	$w(\text{Cl}^-)$	
99.21	0.06	0.005	0.18	0.001	

氢氧化镁产品微观形貌: SEM观察显示产品为片状晶体, 分散性良好, 结晶度高(见图3)。

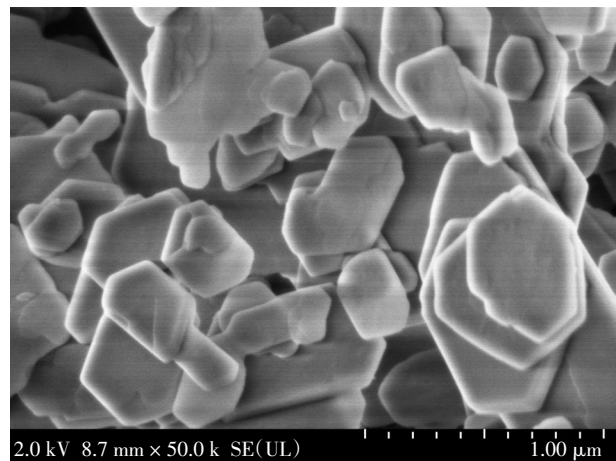


图3 氢氧化镁扫描电镜图

Fig. 3 SEM image of magnesium hydroxide

分析: 氨水沉淀法能有效将 Mg^{2+} 转化为高纯度氢氧化镁, 且杂质含量低, 得益于前期脱硫液的高纯度; 所得高结晶度且纯度 $\geq 99\%$ 的氢氧化镁, 凭借其独特的片状结构、优异的分散性、化学稳定性及低毒性, 不同于普通氢氧化镁(多为无定形或不规则颗粒、纯度低), 可应用于高分子材料、医药、环保、电子及新能源等领域, 作为高值功能材料进一步提升副产物经济价值。

2.5 对现有电厂脱硫技术改进可行性分析

在现有石灰石-石膏法脱硫装置主体结构不作大幅改动的前提下, 增加脱钙预处理及脱镁装置, 将脱硫剂替换为从磷尾矿中提取的粗氢氧化镁(该脱硫剂由磷尾矿深加工获得, 电厂无需直接支付其采购成本, 相关成本计入后续副产品生产成本), 可实现多重技术优势: 一是脱硫效率显著提升, 实测脱硫率高达98%以上, 满足超低排放要求; 二是

解决传统石灰石脱硫系统易结垢堵塞的行业痛点, 降低设备运维成本; 三是反应动力学性能优化, 脱硫反应速度大幅提升, 同时脱硫剂单位消耗量降低, 直接推动脱硫运行成本显著下降。脱硫反应生成的硫酸镁浆液可作为高附加值产品的核心原料, 生产过程中可充分利用电厂富余蒸汽, 实现能源梯级利用。本技术方案采用贵州省化工研究院与贵州盛源新材料股份有限公司联合研发的专利技术, 通过建设硫磷钙镁资源综合利用装置, 可实现磷尾矿与脱硫副产物的全组分高值化转化。

该技术路径将磷尾矿资源化利用与火电厂烟气脱硫需求有机结合, 既解决了磷尾矿堆存的环保难题, 又为电厂提供了低成本、高效率的脱硫解决方案, 同时通过副产物高值化实现了环保治理与经济效益的协同统一。此举对推动磷矿资源“富矿精开、贫矿利用”, 培育绿色化工领域新质生产力具

有重要的现实意义和推广价值。

3 结论

该工艺通过磷尾矿预处理-烟气脱硫-产物高值化的协同设计,不仅实现了高效脱硫,还能回收高品质氢氧化镁、硫酸钙和磷精矿,实现了资源循环利用,具有较高的经济效益与环境效益:

资源循环利用:磷尾矿中的钙与工业烟气中的SO₂(转化为硫酸钙)、镁(转化为氢氧化镁)、磷(转化为磷精矿)均实现资源化利用,元素总回收率高,形成“尾矿-脱硫-高值产品”的闭环产业链。

经济效益:以处理磷尾矿1 t计,可脱除烟气中SO₂约0.26 t,联产硫酸钙0.71 t($w(\text{CaSO}_4) > 99.0\%$,白度 $> 98.0\%$,价格每吨1 200元以上)、氢氧化镁0.23 t(质量分数 $> 99\%$,产品优于现行国家相关标准,可填补我国高纯氢氧化镁空白,价格每吨4 000元以上)、磷精矿0.35 t($w(\text{P}_2\text{O}_5) > 27\%$,价格每吨600元以上)。以贵州某2×330 MW电厂烟气脱硫为例进行经济测算,采用磷尾矿作为脱硫剂,技改总投资约5亿元,年利用磷尾矿约60万t,副产磷精矿、高品质硫酸钙和高纯氢氧化镁,每年将产生净利润3.5亿元以上,同时有偿使用电厂富余副产蒸汽约140万t(有利于电厂调节负荷),经济效益较传统湿法脱硫工艺(负经济效益)有显著提升。

环境效益:避免磷尾矿堆存导致的土地占用和污染风险,同时减少脱硫过程对天然镁矿的依赖,降低固废和碳排放压力,符合“双碳”与“无废城市”政策导向。

该技术一种磷尾矿用于燃煤烟气脱硫并且同时制取富集磷精矿、高品质硫酸钙和氢氧化镁的方法已获得国家知识产权局授予发明专利权^[12],在技术可行性、资源利用率和经济环保效益方面均表现优异,为磷尾矿与煤电厂烟气的协同治理提供了可推广的技术路径。

[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,2019,48(8):

68-71.

LU Y L, ZHANG Q, ZHANG F Q, et al. Application prospect of integrated technology for efficient and clean utilization of mid-low grade phosphate ore and phosphate tailings[J].Industrial Minerals & Processing,2019,48(8):68-71.

- [2] 孔海涛.石灰石-石膏湿法烟气脱硫效率影响因素分析[J].电器工业,2024(5):71-74,82.
- [3] 武春锦,吕武华,梅毅,等.湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析[J].化工进展,2015,34(12):4368-4374.
- WU C J, LÜ W H, MEI Y, et al. Application and running economic analysis of wet flue gas desulfurization technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2015,34(12):4368-4374.
- [4] 张娇,卢玉莲,张富强,等.烟气脱硫石膏过滤困难与其赋存形态关联的研究[J].磷肥与复肥,2020,35(8):47-49.
- ZHANG J, LU Y L, ZHANG F Q, et al. Study on the relationship between the filtration difficulty of FGD gypsum and its occurrence state[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020,35(8):47-49.
- [5] 贵州省化工研究院.一种磷尾矿加工及生产含镁碳酸钙的方法:201510891431.6[P].2018-09-07.
- [6] 贵州省化工研究院.一种提高中低品位磷矿品质及回收钙镁的处理方法:201510226308.2[P].2017-09-05.
- [7] 李鹏毅,张冬冬,宁平,等.磷尾矿脱除二氧化硫的实验研究[J].现代化工,2020,40(8):93-97.
- LI P Y, ZHANG D D, NING P, et al. Experimental study on removal of sulfur dioxide by phosphorus tailings [J]. Modern Chemical Industry, 2020,40(8):93-97.
- [8] 祁崇标.氧化镁法与石灰石-石膏法湿法烟气脱硫技术及工艺比较[J].硅谷,2010(9):58.
- [9] 崔可,柴明,徐康富,等.回收法氧化镁湿法烟气脱硫机理和工艺基础研究[J].环境科学,2006(5):846-849.
- CUI K, CHAI M, XU K F, et al. Mechanism and Technology of Recovery Flue Gas Desulphurization with Magnesium Oxide [J]. Environmental Science, 2006(5):846-849.
- [10] 杨文.脱硫石膏在水热法体系下晶体取向生长行为的实验研究[D].沈阳:东北大学,2021.
- YANG W. Experimental study on crystal orientation growth behavior of desulfurized gypsum in hydrothermal system [D]. Shenyang:Northeastern University, 2021.
- [11] 李三喜,任晓宇,王松.用轻烧氧化镁粉制备高纯氢氧化镁的研究[J].无机盐工业,2015,47(9):31-34.
- LI S X, REN X Y, WANG S. Study on preparation of high purity magnesium hydroxide from light magnesia powder [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015,47(9):31-34.
- [12] 贵州省化工研究院,贵州盛源新材料股份有限公司.一种磷尾矿用于燃煤烟气脱硫并且同时制取富集磷精矿、高品质硫酸钙和氢氧化镁的方法:202411417539.7[P].2025-01-28.