

# 模拟 SO<sub>2</sub> 烟气提取磷尾矿中镁元素的研究

张慧芳,张冬冬\*,宁平,李鹏毅,谭波,冯天彦,沙成豪,杨志杰  
(昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明650500)

**摘要:**针对磷尾矿中镁资源浪费问题,以模拟 SO<sub>2</sub> 烟气为提取剂提取磷尾矿中的镁元素。通过单因素试验和正交试验考察反应温度、磷尾矿浆固液比、反应 pH、烟气中 SO<sub>2</sub> 质量浓度、烟气流速对 SO<sub>2</sub> 烟气提取磷尾矿中镁元素的影响,得各因素影响大小为:固液比>气体流速>反应温度>pH>进口 SO<sub>2</sub> 质量浓度,并确定了较适宜的反应条件:矿浆固液比为 1%、反应 pH 为 5、气体流速为 600 mL/min、进口烟气中 SO<sub>2</sub> 质量浓度为 8 500 mg/m<sup>3</sup>、反应温度为 50℃。在该条件下反应 120 min 后,镁元素的浸出率可达 97.74%。此外,通过强化研究发现,热处理及加入添加剂能有效提高磷尾矿中镁元素的浸出效率。

**关键词:**磷尾矿;SO<sub>2</sub> 烟气;镁元素提取;资源化利用

**中图分类号:**X75

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)09-0111-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.023

## Study on extraction of magnesium from phosphorus tailings by simulated flue gas containing SO<sub>2</sub>

ZHANG Hui-fang, ZHANG Dong-dong\*, NING Ping, LI Peng-yi, TAN Bo, FENG Tian-yan, SHA Cheng-hao, YANG Zhi-jie

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Simulated flue gas containing SO<sub>2</sub> is used to extract magnesium from phosphorus tailings, in order to save magnesium resource. Influences of reaction temperature, solid-liquid ratio, reaction pH, SO<sub>2</sub> concentration in flue gas and the flow speed of flue gas on the extraction of magnesium from phosphate tailings are studied through single factor experiment and orthogonal test. The results show that solid-liquid ratio shows the biggest influence, followed by gas flow rate, reaction temperature, reaction pH and SO<sub>2</sub> concentration in flue gas. The optimum reaction conditions are determined as follows: solid-liquid ratio is 1%, pH=5, gas flow speed is 600 mL·min<sup>-1</sup>, SO<sub>2</sub> concentration in flue gas is 8 500 mg·m<sup>-3</sup>, and reaction temperature maintains at 50℃. Under the optimum conditions, the leaching rate of magnesium can reach 97.74% in 120 min of reaction. In addition, it is found through intensive experiment that both calcination and the addition of additives can effectively improve the leaching rate of magnesium from phosphorus tailings.

**Key words:** phosphorus tailings; flue gas containing SO<sub>2</sub>; extraction of magnesium; recycling utilization

我国磷矿资源丰富,但大多为中低品位磷矿,每年由选矿所产生的尾矿量近 700 万 t<sup>[1]</sup>。大部分磷尾矿作为工业废弃物堆放于尾矿库中,不仅危害环境、占用大量的土地资源,而且尾矿大量堆积会造成泥石流、矿山坍塌等一系列的地质灾害<sup>[2-3]</sup>。此外,磷尾矿中含有多种金属元素,如镁、钠、铁、钾、钙等,其中镁元素的质量分数较高<sup>[4]</sup>,其附加值高且经济效益大。目前对磷尾矿的再利用研究集中在两个方面:一是利用磷尾矿制备其他材料<sup>[5-6]</sup>;二是回收其中的金属元素。现有大量关于尾矿中镁元素回收利用的研究大多采用硫酸<sup>[7]</sup>、盐酸<sup>[8]</sup>等无机酸对其进行酸浸,以达到镁提取的目的。而关于含 SO<sub>2</sub> 烟气

提取磷尾矿中镁元素的研究鲜有报道。SO<sub>2</sub> 作为一种酸性大气污染物,早已有学者<sup>[9-11]</sup>利用其作为提取剂浸提软锰矿中的锰,且取得了较好的成果。因此,笔者利用含 SO<sub>2</sub> 烟气作为提取剂提取矿物中的金属元素,从尾矿中提取金属元素的同时也处理了 SO<sub>2</sub> 烟气污染物。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

所用磷尾矿取自云南昆阳磷矿某浮选厂,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析磷尾矿中的主要元素及其质量分数,结果如表 1 所示。其中

收稿日期:2019-12-02;修回日期:2020-07-05

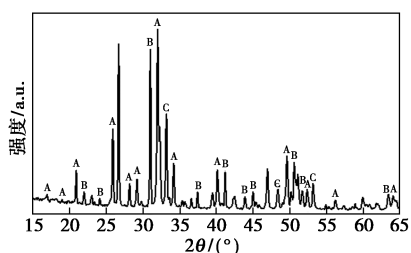
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21507050);昆明理工大学分析测试基金资助项目(2018M20172107027,2018M20172207061,2018T20120053)

作者简介:张慧芳(1994-),女,硕士研究生,研究方向为大气污染控制,821713931@qq.com;张冬冬(1982-),男,博士,副教授,研究方向为环境污染控制与修复,通讯联系人,zddkmust@163.com。

镁元素质量分数为 8.27%；X 射线衍射仪 (XRD) 测试结果如图 1 所示，镁元素主要是以  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  的形式存在。

表 1 磷尾矿中主要元素及其质量分数

主要元素	质量分数/%	主要元素	质量分数/%
Ca	24.5	Fe	0.28
Mg	8.27	Al	0.23
P	2.02	Mn	0.08
Si	1.63	Na	0.06



A— $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ; B— $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; C— $\text{Fe}_2\text{O}_3$

图 1 磷尾矿的 XRD 谱图

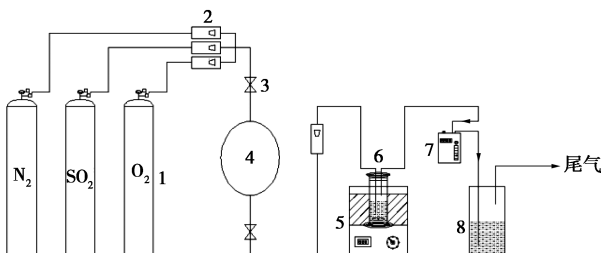
## 1.2 实验仪器与方法

实验仪器如表 2 所示。

表 2 实验仪器

仪器	型号
玻璃反应器	内径 25 mm, 高 200 mm
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101S
大气采样仪	601 QC7-1S
转子流量计	LZB-3WB
循环水式真空泵	SHZ-D III
烟气分析仪	J2KN pro
电子天平	ESJ200-4B
pH 计	PHS-3C
火焰原子吸收光谱仪	AA320N
马弗炉	1200℃ 节能箱式电炉

装置流程如图 2 所示。称取一定量的磷尾矿加



1—气体钢瓶;2—转子流量计;3—截止夹;4—气袋;5—集热式恒温磁力搅拌器;6—反应器;7—大气采样仪;8—尾气吸收液

图 2 实验流程图

入放有磁性转子的反应器中,按所需固液比加入去离子水,调节 pH;反应器中通入模拟  $\text{SO}_2$  烟气,在一定温度、一定转速的集热式恒温磁力搅拌器中反应一段时间后,抽滤,收集滤液,用火焰原子吸收光谱仪测定滤液中镁元素的浓度。

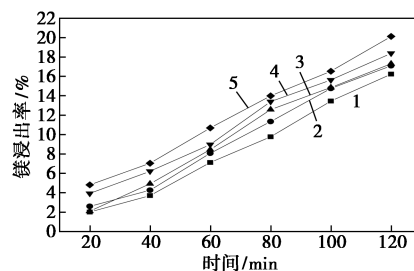
采用静态配气法模拟工业  $\text{SO}_2$  烟气<sup>[12]</sup>,为避免配置好的混合模拟烟气中  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  发生缓慢氧化反应,所需气体现配现用。反应后的尾气经碱液吸收处理后排空。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 反应温度对镁元素浸出率的影响

在烟气流量为 300 mL/min、进口  $\text{SO}_2$  质量浓度为 6 000  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、固液比为 5%、pH 为 6 条件下,考察反应温度对镁元素浸出率影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,浸出率随着反应温度的升高而升高,在反应 120 min 后,反应温度为 45℃ 时的浸出率最高。原因是随着反应体系温度的升高,降低了液相黏度和离子扩散阻力,分子热运动更加剧烈,反应体系中活性分子的比例增加,单位时间内参与反应的分子数量增多,反应速率加快<sup>[13-14]</sup>。但由于二氧化硫在溶液中的溶解度随着温度的升高而降低,因此,温度对镁元素的浸出影响较小。

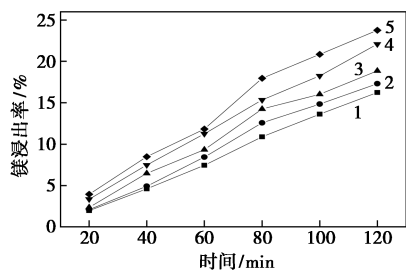


1—25℃;2—30℃;3—35℃;4—40℃;5—45℃

图 3 反应温度对镁浸出率的影响

#### 2.1.2 进口 $\text{SO}_2$ 质量浓度对镁元素浸出率的影响

在烟气流速为 300 mL/min、反应温度为 35℃、固液比为 5%、pH 为 6 的条件下,考察进口  $\text{SO}_2$  质量浓度对镁元素浸出率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着进口烟气中  $\text{SO}_2$  质量浓度的升高,浸出率逐渐增高,当进口质量浓度为 9 000  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,反应 120 min 后,浸出率最高,为 23.76%。原因是进口  $\text{SO}_2$  质量浓度升高可增加吸收过程的传质推动力<sup>[15]</sup>,加快液相中  $\text{OH}^-$  的消耗,使得 pH 下降速度加快,从而促进镁元素的浸出反应<sup>[16]</sup>。

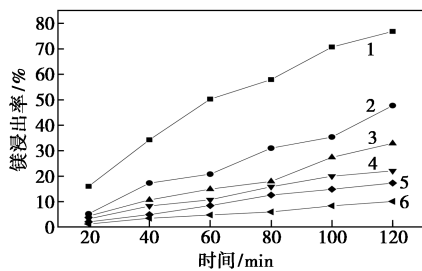


1—5 000 mg/m<sup>3</sup>; 2—6 000 mg/m<sup>3</sup>; 3—7 000 mg/m<sup>3</sup>;  
4—8 000 mg/m<sup>3</sup>; 5—9 000 mg/m<sup>3</sup>

图4 进口 SO<sub>2</sub> 质量浓度对镁浸出率的影响

### 2.1.3 固液比对镁元素浸出率的影响

在烟气流速为 300 mL/min、反应温度为 35℃、SO<sub>2</sub> 进口质量浓度为 6 000 mg/m<sup>3</sup>、pH 为 6 条件下,考察磷尾矿浆固液比对镁元素的浸出率的影响,结果如图 5 所示。从图 5 中可知,浸出率随固液比的增加而降低,当固液比从 1% 升至 10% 时,浸出率迅速下降,反应 120 min 后,浸出率分别为 76.77% 和 10.10%。原因是当固液比升高,浆液黏度增加,降低 SO<sub>2</sub> 在反应体系中的扩散速率,不利于反应的进行,且浆液的固液比过高时,体系中的溶剂量降低,磷尾矿溶解能力下降<sup>[17]</sup>。此外,在相同反应时间,随着固液比的升高,镁元素浸出的绝对量增大,但其增加率远低于体系中镁元素质量分数的增加率,因此浸出率下降。



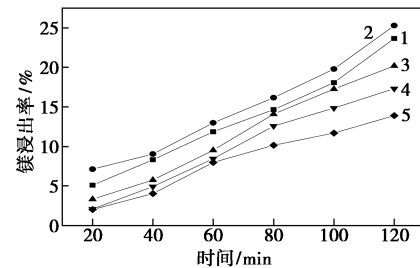
1—1%; 2—2%; 3—3%; 4—4%; 5—5%; 6—10%

图5 固液比对镁浸出率的影响

### 2.1.4 pH 对镁元素浸出率的影响

在烟气流速为 300 mL/min、反应温度为 35℃、SO<sub>2</sub> 进口质量浓度为 6 000 mg/m<sup>3</sup>、磷尾矿浆固液比为 5% 的条件下,考察 pH 对镁元素的浸出率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,在相同的反应时间,pH=4 时的浸出率最大,反应 120 min 后,浸出率为 25.29%;当 pH 继续升高,浸出率下降。这是由于酸性条件下有利于镁元素的浸出,但当 pH=3 时,浸出率有所下降。原因是当介质中的酸浓度持续增加,磷尾矿的溶解速率增大,钙元素大量

溶出,与镁元素争夺体系中的 H<sup>+</sup>,单位时间内与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 结合的镁元素量减少。此外,钙元素与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反应会在尾矿颗粒周围形成难溶性固体膜层 CaSO<sub>4</sub>,使得磷尾矿的溶解过程减慢,从而降低了镁元素的浸出率<sup>[18]</sup>。

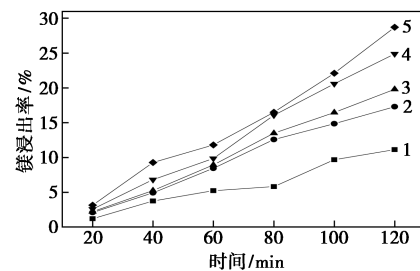


1—pH=3; 2—pH=4; 3—pH=5; 4—pH=6; 5—pH=7

图6 pH 对镁浸出率的影响

### 2.1.5 气体流速对镁元素浸出率的影响

在反应温度为 35℃、SO<sub>2</sub> 进口质量浓度为 6 000 mg/m<sup>3</sup>、pH 为 6、磷尾矿浆固液比为 5% 条件下,考察气体流速对镁元素的浸出率的影响,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着气体流速的升高,浸出率明显升高,当流速为 600 mL/min 时,反应 120 min 时,镁的浸出率为 28.72%,而流速为 200 mL/min 时的浸出率仅为 11.14%。原因是随着烟气流速的增大,单位时间溶解于浆液中的 SO<sub>2</sub> 增加,提高了 SO<sub>2</sub> 单位时间内的质量浓度,降低反应体系的 pH,有利于镁元素浸出反应的进行<sup>[19]</sup>。此外,较高的气体流速,能使浆液的湍动加剧,加快磷尾矿的溶解,促进镁元素的浸出。



1—200 mL/min; 2—300 mL/min; 3—400 mL/min;  
4—500 mL/min; 5—600 mL/min

图7 气体流速对镁浸出率的影响

## 2.2 正交试验

单因素试验结果表明,反应温度、进口 SO<sub>2</sub> 质量浓度、磷尾矿浆固液比、反应体系 pH 以及气体的流速对镁元素的浸出率均有一定影响。因此,以磷尾矿中镁元素的浸出率为考察指标,采用 L16(4<sup>5</sup>) 标准正交表以考察含 SO<sub>2</sub> 烟气提取磷尾矿中镁元素的

较佳反应条件。正交试验的因素和水平如表 3 所示,正交试验结果与极差分析如表 4 所示。

表 3 正交试验因素及水平表

水平	固液比 (A)/%	pH (B)	气体流速 (C)/(mL·min <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub> 质量浓度 (D)/(mg·m <sup>-3</sup> )	反应温度 (E)/°C
1	1	3	400	8000	40
2	2	4	500	8500	45
3	3	5	600	9000	50
4	4	6	700	9500	55

表 4 正交试验结果

试验号	A	B	C	D	E	120 min 镁离子 浸出率/%
1	1	1	1	1	1	77.76
2	1	2	2	2	2	90.64
3	1	3	3	3	3	96.27
4	1	4	4	4	4	84.30
5	2	1	2	3	4	62.16
6	2	2	1	4	3	68.09
7	2	3	4	1	2	74.67
8	2	4	3	2	1	77.77
9	3	1	3	4	2	53.83
10	3	2	4	3	1	52.43
11	3	3	1	2	4	49.09
12	3	4	2	1	3	56.10
13	4	1	4	2	3	48.40
14	4	2	3	1	4	44.09
15	4	3	2	4	1	44.71
16	4	4	1	3	2	44.89
K <sub>1</sub>	87.24	60.54	59.96	63.15	63.17	
K <sub>2</sub>	70.67	63.81	63.40	66.48	66.01	
K <sub>3</sub>	52.86	66.18	67.99	63.94	67.23	
K <sub>4</sub>	45.52	65.76	64.95	62.73	59.91	
极差 R	41.72	5.64	8.03	3.75	7.31	

通过对正交试验结果进行分析可得出:各因素对镁元素浸出率影响的大小顺序为:固液比>气体流速>反应温度>pH>进口 SO<sub>2</sub> 质量浓度;优化水平组合为 A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>E<sub>3</sub>,即较佳反应条件为矿浆固液比为 1%、反应 pH=5、气体流速为 600 mL/min、进口烟气中 SO<sub>2</sub> 质量浓度为 8 500 mg/m<sup>3</sup>、反应温度为 50°C。在该反应条件下反应 120 min 后,镁元素浸出率为 97.74%

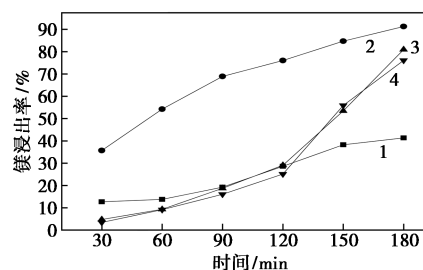
## 2.3 强化试验

由上述试验结果可知,SO<sub>2</sub> 烟气能提取磷尾矿中的镁元素,但短时间内浸出率较低。在较优反应条件下,浸出率虽较为理想,但固液比低,增加了浸出液的处理难度,因此有必要对其进行强化研究。

热处理能使尾矿中的碳酸盐分解为氧化物,反应活性大大提高。添加剂可不改变原有反应设备而达到强化目的,且操作流程简单,因此热处理及添加剂是强化研究中常用的 2 种方法。

### 2.3.1 热处理强化

将磷尾矿分别在 700、800°C 和 900°C 下煅烧 2 h 后,进行镁元素的提取试验,试验结果如图 8 所示。经煅烧后,镁的浸出率显著提升,700°C 下煅烧的磷尾矿,反应 180 min 后,浸出率为 91.27%,未煅烧的尾矿浸出率为 41.36%,浸出率提高 49.91%。而在 800°C 和 900°C 下煅烧的尾矿,在反应前 120 min,浸出率都低于未煅烧的尾矿;在 120 min 后,浸出率迅速上升,反应 180 min 后,浸出率分别为 80.97% 和 76.08%。原因为:由 XRD 分析可知,磷尾矿中的镁元素主要是以 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的形式存在,在煅烧初期 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 就离解为 CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>,随着温度的升高,分解出的 MgCO<sub>3</sub> 能迅速分解为 MgO 和 CO<sub>2</sub>。到 700°C 时,MgCO<sub>3</sub> 已完全分解为 MgO<sup>[20]</sup>,此时镁元素以氧化物的形式存在,反应活性大,有利于镁的浸出。而 CaCO<sub>3</sub> 在 600°C 时才能分解出 CaO,因此煅烧温度为 800°C 和 900°C 时,磷尾矿中氧化物质量分数较高,加入去离子水后,溶液呈碱性,因此在反应前期,镁元素主要是以难溶沉淀物的形式存在于反应体系中,随着反应的进行,溶液 pH 降低,沉淀物溶解,镁元素进入溶液中,从而浸出率迅速提高。综合考虑,最佳煅烧温度为 700°C。



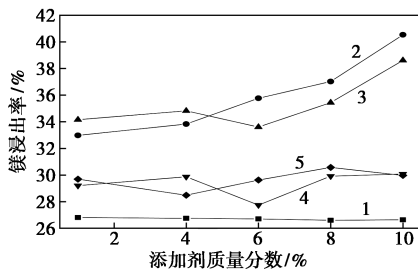
1—未煅烧;2—700°C;3—800°C;4—900°C

图 8 煅烧对镁浸出率的强化

### 2.3.2 添加剂对磷尾矿中镁元素浸出影响实验

选取己二酸、柠檬酸、柠檬酸钠和氯化钠为添加剂,考察添加剂质量分数对浸出率的影响,结果如图

9所示。由图9中可以看出,反应150 min后,同种添加剂,质量分数为10%时的浸出率最高,强化效果从高到低依次为己二酸>柠檬酸>氯化钠>柠檬酸钠。虽然4种添加剂对镁元素的浸出均有一定的强化作用,但己二酸强化效果最好,为40.54%,比不加添加剂提高13.89%。原因是加入己二酸和柠檬酸后,颗粒沉降速度降低,增加气液有效传质面积,提高浆液对SO<sub>2</sub>的吸收容量,使得浆液中H<sup>+</sup>浓度增大,增加磷尾矿的溶解速率,从而提高镁元素的浸出率<sup>[21]</sup>。柠檬酸钠电离生成的柠檬酸根与溶液中的H<sup>+</sup>结合,生成柠檬酸,加大SO<sub>2</sub>吸收的推动力,促进矿石溶解。氯化钠的强化作用则是由于酸性体系下Cl<sup>-</sup>的引入能破坏尾矿颗粒表面的钝化膜,且Cl<sup>-</sup>能与过量的H<sup>+</sup>结合形成盐酸-硫酸双酸体系,加速矿物颗粒的腐蚀,从而提高镁元素的浸出效率。



1—未添加;2—己二酸;3—柠檬酸;4—柠檬酸钠;5—氯化钠

图9 添加剂对镁浸出率的强化

### 3 结论

(1) 反应温度、进口SO<sub>2</sub>质量浓度、矿浆固液比、pH和气体流速对磷尾矿中镁离子的浸出率都有一定的影响,影响顺序为:固液比>气体流速>矿反应温度>pH>进口SO<sub>2</sub>质量浓度。

(2) 含SO<sub>2</sub>烟气提取磷尾矿中镁元素的较适宜反应条件为:矿浆固液比为1%、反应pH为5、气体流速为600 mL/min、进口烟气中SO<sub>2</sub>质量浓度为8 500 mg/m<sup>3</sup>、反应温度为50℃,在该反应条件下反应120 min后,镁元素浸出率为97.74%

(3) 煅烧及加入添加剂对含SO<sub>2</sub>烟气提取磷尾矿中镁元素都具有一定的强化作用,但煅烧强化效果更为明显。将磷尾矿在700℃下煅烧2 h后进行反应,浸出率提高49.91%。对于添加剂强化,加入10%己二酸时效果较好,浸出率提高13.89%。

### 参考文献

[1] 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,(5):57-62.

[2] 田兴.反浮选磷尾矿的综合利用[D].武汉:武汉工程大学,2013.

[3] 王剑平.基于磷尾矿自保温砌块制备与节能效果研究[D].广州:广州大学,2017.

[4] 王政.硫酸法回收磷尾矿中磷和镁及其动力学研究[D].贵阳:贵州大学,2009.

[5] Moukannaa S, Loutou M, Benzaazoua M, et al. Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 185: 891-903.

[6] Yang Yonghao, Wei Zuoran, Chen Yulong, et al. Utilizing phosphate mine tailings to produce ceramsite [J]. Construction and Building Materials, 2017, 155: 1081-1090.

[7] Luo Zheng, Yang Jing, Ma Hongwen, et al. Recovery of magnesium and potassium from biotite by sulfuric acid leaching and alkali precipitation with ammonia [J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 188-193.

[8] Karidakis T, Agatzini-Leonardou S, Neou-Syngouna P. Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(1): 105-114.

[9] 张昭,刘立泉,彭少方.二氧化硫浸出软锰矿[J].化工冶金, 2000,(1):103-107.

[10] 魏汉可,刘咏,谭秀民,等.用SO<sub>2</sub>从软锰矿中还原浸出锰的试验研究[J].湿法冶金, 2015, 34(6): 458-460.

[11] Jan D Miller, Wan Rongyu. Reaction kinetics for the leaching of MnO<sub>2</sub> by sulfur dioxide [J]. Hydrometallurgy, 1983, 10(2): 219-242.

[12] 李创,张冬冬,宁平,等.无机、有机添加剂对磷矿浆脱硫强化的影响[J].环境工程学报, 2018, 12(7): 1996-2003.

[13] 郑宇,邓志敢,樊刚,等.二氧化硫还原分解铁酸锌及锌浸渣工艺[J].中国有色金属学报, 2019, 29(1): 170-178.

[14] 孙维义,丁桑岚,苏仕军,等.二氧化硫液相浸取低品位软锰矿的动力学[J].四川大学学报(工程科学版), 2011,(s1): 199-203.

[15] 黄明,张俊丰.氧化锌烟灰去除废气中二氧化硫[J].化工进展, 2007,(5): 720-724.

[16] Dubois L, Thomas D. Comparison of various alkaline solutions for H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>-selective absorption applied to biogas purification [J]. Chemical Engineering & Technology, 2010, 33(10): 1601-1609.

[17] Mine Özdemir, Dilek Çakır, İlker Kıpçak. Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching solution by evaporation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 209-212.

[18] Oral Laçın, Bünyamin Dönmez, Fatih Demir. Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 75(1): 91-99.

[19] 能子礼超.湿式脱除燃煤烟气中SO<sub>2</sub>和NO研究[D].成都:成都信息工程学院,2013.

[20] 黄芳.高镁磷尾矿回收利用磷、镁的应用基础研究[D].昆明:昆明理工大学,2010.

[21] 禾志强,周鹏,张铭,等.有机酸添加剂在石灰石-石膏法脱硫中应用的试验研究[J].中国电机工程学报, 2011, 31(23): 34-40. ■