

菱镁矿尾矿综合利用研究进展

张亚峰¹, 安路阳¹, 崔晓东², 杨爽¹

1. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 辽宁 鞍山 114044;
2. 鞍山市工业和信息化局, 辽宁 鞍山 114002

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0128-13
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.034

摘要 我国菱镁矿储量、产量和出口量均居世界首位,同时菱镁矿开采加工过程中会产生大量尾矿。在概述菱镁矿尾矿矿物组成和化学成分的基础上,重点阐述菱镁矿尾矿在建筑材料(水泥、混凝土及膨胀剂、墙体材料、微晶玻璃)、耐火材料(镁砂、镁橄榄石、溅渣护炉改质剂)、化工产品(氧化镁、氢氧化镁、镁盐)和环保药剂(水处理剂、烟气净化剂、土壤修复剂)领域综合利用研究现状,指出菱镁矿尾矿综合利用领域存在的问题并针对未来发展提出建议。

关键词 菱镁矿尾矿;综合利用;建筑材料;耐火材料;镁质化工产品;环保药剂

菱镁矿是我国优势矿产资源,其储量、产量和出口量均居世界首位^[1]。据报道,我国菱镁矿主要分布在辽宁和山东两省,其中辽宁省 2011 年探明储量 34 亿 t,约占全国总储量的 90% 和世界储量的 25%^[2]。上世纪改革开放以来,镁质耐火材料需求猛增和初级原料加工准入门槛低,促使菱镁矿开采和加工业发展突飞猛进,但开采及加工过程中存在严重乱挖滥采和“采富弃贫”、加工技术落后及产品技术含量低等弊端^[3-4],长期呈现“一等原料,二等加工,三等产品,四等价格”状态^[5],导致菱镁矿综合利用率极低,从而产生大量工业固体废物菱镁矿尾矿。目前,国内外采用堆积及填埋法^[6-7]处理菱镁矿尾矿,因此不仅浪费矿产资源、缩短矿山服务年限,而且侵占大量土地资源、破坏生态环境^[8-9],故菱镁矿尾矿综合利用研究迫在眉睫。鉴于此,梳理国内外菱镁矿尾矿综合利用相关报道,以期菱镁矿尾矿综合利用研究及应用提供参考和启发。

1 菱镁矿尾矿基本特征

菱镁矿(亦称菱镁石,化学式 $MgCO_3$)属方解石族碳酸盐矿物,常与白云石 $[CaMg(CO_3)_2]$ 、方解石 $(CaCO_3)$ 、滑石 $[Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2]$ 、蛇纹石 $[Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8]$ 、绿泥石 $[Y_3(Z_4O_{10})(OH)_2 \cdot Y_3(OH)_6]$ (Y 代表 Mg、Fe、Al, Z 代表 Si、Al)和石英 (SiO_2) 等矿物共生或伴生,其化学组成主要为 MgO 及少量 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等杂质,相应形成硅/钙/铝/铁菱镁矿等^[10]。据

悉,菱镁矿开采加工过程中约产生 50% 的尾矿^[11]。菱镁矿及其尾矿一般呈白色、白灰色或浅灰色^[10,12]。从定性角度而言,菱镁矿尾矿和菱镁矿矿物组成及化学成分相似;从定量角度而言,菱镁矿尾矿和菱镁矿矿物组成中各矿物占比及各化学成分含量相差较大。例如,我国辽宁海城和山东莱州菱镁矿尾矿矿物组成为菱镁矿及少量脉石矿物白云石、方解石、绿泥石和滑石等,土耳其^[7]和印度^[6]菱镁矿尾矿矿物组成亦为菱镁矿及少量脉石矿物白云石、方解石和石英。表 1 为国内外不同产地菱镁矿尾矿化学组成。由表 1 知,不同地区菱镁矿尾矿主要化学成分均为 MgO 、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,但不同地区 MgO 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 含量迥异,如我国菱镁矿尾矿中 MgO 含量显著高于而 SiO_2 含量显著低于土耳其和南非菱镁矿尾矿,该特征符合我国菱镁矿优质特征。

2 菱镁矿尾矿综合利用研究现状

迄今为止,国内外菱镁矿尾矿综合利用报道较少。笔者基于“中国知网”“ScienceDirect”和“SpringerLink”数据库,利用关键词“菱镁矿尾矿”和“magnesite tailings”检索菱镁矿尾矿综合利用相关科技文献,简单分析汇总于图 1。由图 1 知,菱镁矿尾矿综合利用领域整体趋势如下:始于 20 世纪但研究极少,2010—2012 年间研究显著增加,之后则回落并保持平稳趋势,表明该领域研究起步晚且进展较缓

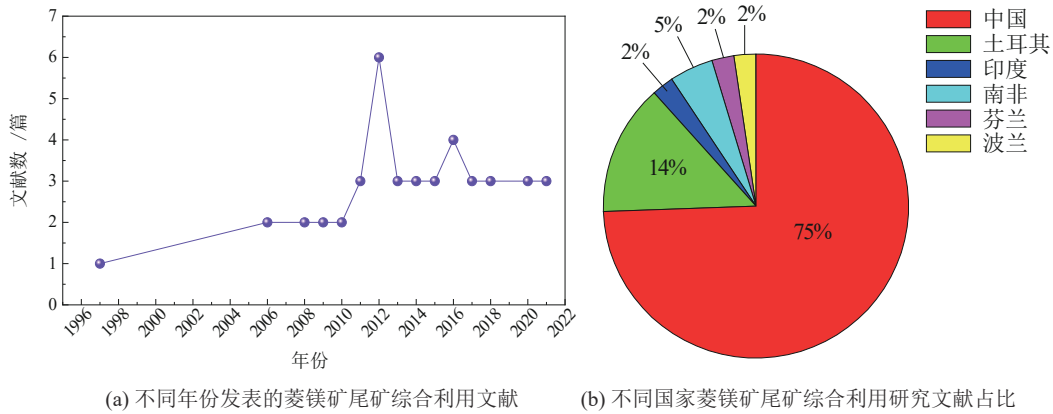
表 1 不同地区菱镁矿尾矿主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of magnesite tailings from various regions

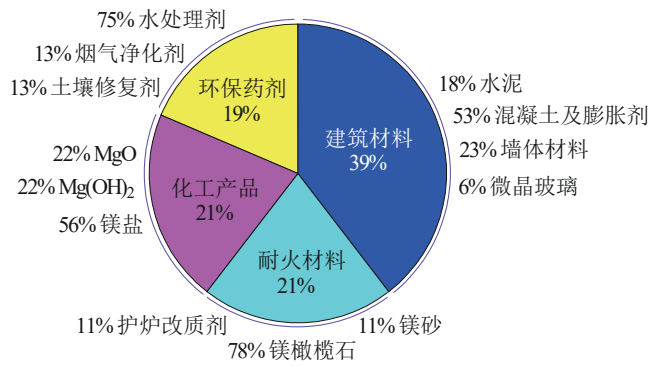
菱镁矿尾矿产地	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	烧失量	总量	文献
中国海城	42.70	6.10	4.85	0.75	0.52	44.32	99.24	[13]
中国莱州	41.67	5.67	3.91	2.45	0.93	45.13	99.76	[13]
土耳其	37.80	11.17	6.25	0.13	0.77	43.70	99.82	[7]
南非	20.56	43.32	3.74	3.99	11.43	13.70	96.74	[14]

慢。我国是世界上菱镁矿尾矿综合利用研究最广泛的国家,符合我国菱镁矿储量和产量居世界首位的资源禀赋事实。目前,菱镁矿尾矿综合利用研究主要面向四大领域:建筑材料(水泥、混凝土及膨胀剂、墙体材料、微晶玻璃)、耐火材料(镁砂、镁橄榄石、溅渣

护炉改质剂)、化工产品(MgO、Mg(OH)₂、镁盐)、环保药剂(水处理剂、烟气净化剂、土壤修复剂),其中建筑材料领域关注度最高,其次是耐火材料和化工产品领域,再次之环保药剂领域。



(a) 不同年份发表的菱镁矿尾矿综合利用文献 (b) 不同国家菱镁矿尾矿综合利用研究文献占比



(c) 菱镁矿尾矿综合利用研究文献面向领域占比

注: (a) 仅针对菱镁矿尾矿综合利用文献以客观反映该领域研究现状,但后文涉及部分菱镁矿在相关领域研究以为菱镁矿尾矿综合利用提供借鉴; (b) “75%”指第一作者为中国的文献占文献总数 75%,其他国家类似; (c) “建筑材料 39%”指建筑材料领域文献占文献总数 39%,“18% 水泥”指建筑材料领域水泥相关文献占建筑材料领域文献总数 18%,其他类似。

图 1 国内外菱镁矿尾矿综合利用研究概况

Fig. 1 General situation of comprehensive utilization of magnesite tailings at home and abroad

2.1 建筑材料

菱镁矿尾矿主要化学成分与一些建筑材料原料组成相似,这为菱镁矿尾矿在建筑材料领域应用提供了先决条件。Shanmugasundaram 等^[6]以印度 Salem 菱镁矿尾矿为研究对象,系统表征其物理(粒度分布、密度、硬度、热阻率和电阻率等)、化学(pH、活性、浸出毒性)、矿物学(矿物组成、元素组成、微观形貌)和力学(剪切强度、破碎强度、冲击强度、抗磨性、安定性)

性质,并与河砂和传统粗骨料相关性对比,表明菱镁矿尾矿作建筑材料(水泥原料和混凝土骨料、制砖和保温板、路堤/隔热填料等)可行。Sibanda 等^[14]亦表征并评估南非 Nyala 菱镁矿尾矿能够作为建筑工程基础及筑路填料并代替河砂。Shanmugasundaram 等^[6]采用毒性特征浸出法测试菱镁矿尾矿中 As、Cd、Cr、Pb 和 Hg 等重金属浸出毒性,率先从环境风险角度评估菱镁矿尾矿作建筑材料的环境安全性。目前,菱镁矿

尾矿在建筑材料领域综合利用研究主要涉及代替传统建筑材料(制水泥和墙体材料、代替水泥砂浆和混凝土骨料及膨胀剂)和制新型建筑材料(微晶玻璃)。

2.1.1 水泥

水泥是建筑行业消耗量较大的基础原材料,随着全球城市化进程加快及我国“一带一路”倡议实施,全球水泥需求量与日俱增。菱镁矿尾矿中 MgO、SiO₂ 和 CaO 等化学成分亦是水泥的主要成分。鉴于此,刘永杰等^[9]基于 M-C-S(即 MgO-CaO-SiO₂)三相图理论和定比规则,利用菱镁矿尾矿和熟石灰作原料,控制配料点 C/S 在 2~3、原料 M/S 比 2.1~2.56,在 1 450 °C 烧成 1 h,制成主晶相为方镁石及次晶相为硅酸二钙和硅酸三钙的镁硅酸盐水泥。俞景林^[15]进一步以菱镁矿尾矿、熟石灰和工业级 γ -Al₂O₃ 为原料,控制三者用量依次为 20.23%、26.83%、52.93%,在 1 500 °C 烧成 3 h,制成主矿物组成为镁铝尖晶石和铝酸一钙的含镁铝酸盐水泥。该水泥密度约 3.5 g/cm³,凝结时间合理(初凝不早于 0.5 h,终凝不迟于 6 h),力学性能良好,砂浆抗折强度达国际标准;浇注料最高抗压强度和抗折强度分别达 48 MPa 和 22 MPa,抗渣性能随镁铝尖晶石含量升高而增强,但热震稳定性较差。与此同时,Ismailov 等^[16]焙烧芬兰典型铁菱镁矿尾矿获得 MgO,控制 MgO 与 KH₂PO₄ 摩尔比 6、水胶比 0.26,并添加 0.86% H₃BO₃ 作缓凝剂,制成磷酸镁钾水泥。研究表明,铁菱镁矿尾矿中高含量硅酸盐和铁等杂质使 MgO 结构致密化、活性降低及水泥强度较低;最佳焙烧温度为 700~1 150 °C,此时可制成强度 13.8 MPa 和主要化学成分为 MgKPO₄·6H₂O 的水泥。此外,Liu 等^[17]以菱镁矿、白云石和卤水为原料制氯氧镁水泥,研究发现其工程性能(流动性、耐水性、力学强度、抗弯强度)良好,提出参数 K₁ 和 K₂ 评估水泥中各成分(MgO、MgCl₂·H₂O)对水泥性能的影响,并指出上述参数对氯氧镁水泥混凝土设计至关重要。Xu 等^[18]和陈后维等^[19]更进一步研究发现,纳米稻壳灰、聚丙烯纤维、普通废弃陶瓷等能够有效改善低品位菱镁矿所制氯氧镁水泥耐水性及力学性能。

综上所述,利用菱镁矿尾矿及其他配料制水泥不仅拓宽了水泥原料来源、降低水泥生产成本、减缓石灰石矿产资源开发强度;而且水泥生产工艺容纳性强,能够利用菱镁矿尾矿中 MgO、SiO₂ 和 CaO 等多种成分;同时水泥市场需求旺盛,故菱镁矿尾矿作原料制水泥为其规模化综合利用提供了有效途径,这将创造良好经济效益、环境效益和社会效益。然而,当前菱镁矿尾矿所制水泥种类(镁硅酸盐/镁铝酸盐/磷酸镁钾/氯氧镁水泥)较少,且集中考察菱镁矿尾矿用量对水泥常规指标影响而忽视 MgO 高温耐火特性,故应充分利用菱镁矿尾矿中 MgO 该特性开发有耐高温功

能的多元化水泥。

2.1.2 混凝土及膨胀剂

混凝土是土木工程中用量最大和用途最广的建筑材料,其在建筑、公路、桥梁和隧道工程、水利及特种结构建设领域发挥着不可替代作用。菱镁矿尾矿中含有配制混凝土所需大量硅质原料,故理论上菱镁矿尾矿可代替混凝土中骨料河砂或砂砾。洪雷^[20]研究菱镁矿尾矿代替 C25 和 C30 混凝土中细骨料(河砂)和水泥之可行性,发现菱镁矿尾矿对河砂取代率不大于 15% 时,混凝土抗压强度、抗折强度、抗冻性和 Cl⁻ 扩散系数无明显变化;但取代部分水泥后混凝土强度及 Cl⁻ 扩散系数显著下降,故菱镁矿尾矿能够取代混凝土中部分细骨料但不宜取代水泥。然而,余万增等^[21]研究发现,C30 混凝土中掺入水泥质量 4% 的菱镁矿尾矿粉有效改善了混凝土抗压强度、耐久性和体积稳定性。张畅^[22]较系统研究了掺菱镁矿尾矿粉对水泥砂浆和混凝土强度及收缩性能等的影响,发现掺 8%~12% 的砂浆在 28 d 抗压强度和抗折强度最大(较未掺者分别提高 43% 和 44%);不同龄期砂浆干燥收缩速率影响因素大小为尾矿粉粒度>激发剂用量>尾矿粉掺量>水胶比,最优条件为粒度 0.30 mm、掺量 9%、激发剂 Na₂SO₄ 用量 0.4%、水胶比 0.4。同时,混凝土掺 8% 菱镁矿尾矿时,不同龄期抗压强度均达最大;菱镁矿尾矿粉水化作用可显著补偿混凝土体积收缩并提高抗冻融能力。因此,实际工程应用中合理控制菱镁矿尾矿掺量,便可利用菱镁矿尾矿取代混凝土中细骨料,并显著提高水泥砂浆和混凝土各方面性能,达到综合利用菱镁矿尾矿和改善水泥砂浆及混凝土性能双重目标。

在外界环境影响下,混凝土结构硬化时体积收缩开裂,继而降低结构强度和耐久性^[23]。掺入膨胀剂是目前混凝土防裂、抗裂的有效方法,MgO 膨胀剂(MEA)因水化需水量少、水化产物 Mg(OH)₂ 性质稳定、膨胀过程可调控设计等优点而广泛应用于现代混凝土制备中^[13]。刘子源等^[8,23]焙烧海城菱镁矿尾矿制成 MEA,发现其在 1 000 °C 以上焙烧 1 h 完全分解为 MgO;升高温度(800~1 500 °C),晶粒尺寸增大(14.7~187.3 nm),活性降低(70.8%~3.3%);1 000 °C 时活性最高且水化时间最短。无独有偶,黄明喜等^[11]焙烧海城菱镁矿尾矿制备高活性 MEA 时,亦发现该尾矿在 1 050 °C 焙烧 1 h 完全分解为 MgO,此时活性最高;晶粒尺寸(20.7~39.6 nm)随温度升高(850~1 150 °C)而增大,晶粒尺寸增大导致活性降低。一般而言,焙烧温度越高、焙烧时间越长,MgO 因烧结成块而使晶粒尺寸变大、活性降低,故选择适宜的焙烧温度和时间对 MEA 晶粒尺寸和活性至关重要。MEA 活性最终体现在其水化率,水化率又决定水泥砂浆膨胀性能。

为此,刘成龙等^[13]对比研究海城和莱州菱镁矿尾矿在950℃焙烧1h所制MEA性质及其取代部分水泥后对砂浆膨胀性能和强度影响的规律。海城MEA(HMEA)较莱州MEA(LMEA)活性高、水化快,而高活性MEA水化速率通常快于低活性MEA,故前者早期膨胀更快而后者具有更佳后期延时膨胀效果。在相同条件下,掺HMEA砂浆的膨胀率大于掺LMEA砂浆;同时在砂浆养护过程中,升温促进MEA水化而增大砂浆膨胀率;但粉煤灰抑制砂浆膨胀且抑制作用随掺量增加或养护温度升高而减小。此外,掺8%HMEA砂浆90d抗压和抗折强度较未掺者分别提高5.84%和1.12%,而掺8%LMEA砂浆则分别提高1.84%和4.24%。因此,同一地区菱镁矿尾矿在不同温度焙烧或不同地区菱镁矿尾矿在相同条件下焙烧,MEA晶粒尺寸、活性、水化速率及其对水泥砂浆膨胀性能和强度的影响不同,实际工程应用中可复掺不同MEA以兼顾高活性MEA早期膨胀及低活性MEA后期膨胀功效并提高砂浆强度,从而避免混凝土结构收缩开裂。

综上所述,菱镁矿尾矿取代混凝土骨料研究主要集中在取代细骨料,控制较小菱镁矿尾矿掺量能提高混凝土抗压强度、抗折强度、抗冻融能力、耐久性、体积稳定性等性能;控制焙烧条件制取不同活性MEA、复掺不同活性MEA能够防止混凝土收缩开裂。然而,尚未有菱镁矿尾矿取代混凝土中粗骨料的研究,而粗骨料在混凝土中起着骨架和密实作用,可显著影响混凝土的性能,故后续研究可将菱镁矿尾矿通过造球和烧制制成粗骨料以取代混凝土中粗骨料碎石生产不同强度等级混凝土,以拓宽菱镁矿尾矿在混凝土中应用并减少天然石料资源开采,但需平衡好经济成本与产品性能之间的关系。

2.1.3 墙体材料

长期以来,我国墙体材料以黏土烧结砖为主。2004年,国家明确规定禁止使用实心黏土砖,推广应用新型墙体材料^[24]。菱镁矿尾矿属碳酸盐类矿物,易发泡(与酸反应生成CO₂),兼之菱镁矿浮选尾矿粒度细,故菱镁矿浮选尾矿是生产墙体保温材料的理想原料。王玉斌^[23]以菱镁矿浮选尾矿为主原料,采用“配料—搅拌—调浆—浇注—蒸养—切割—养护”工艺制成导热系数、重量分别为黏土砖20%~25%和30%,体积密度600 kg/m³、强度3.5 MPa的保温砌块,这种保温隔热性能良好、质轻、抗破坏力高的新型墙体材料可代替传统黏土砖。姜庄园等^[25]利用菱镁矿尾矿代替混凝土中砂石骨料制空心砌块和砌体,发现空心砌块抗压强度满足《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2002)中MU15抗压强度要求;砌体抗压强度和抗剪强度均与砂浆强度正相关,其导热

系数0.103 W/(m·K),保温性能符合标准。与此同时,李静等人^[26]发明一种利用菱镁矿尾矿和铁矿粉制蓄热砖的方法,该法所制镁质蓄热砖耐压强度50~60 MPa、体积密度2.5~4 g/cm³、蓄热能力强,但要求菱镁矿尾矿中MgO含量介于40%~47%。陶冶^[27]则采用高温焙烧联合水热固化工艺,将菱镁矿尾矿和硅灰制成力学强度达16.75 MPa的镁质固化体,其性能满足建筑结构施工要求。此外,菱镁矿尾矿呈白色或浅灰色,据此可制成建筑涂料,粉刷美化外墙体^[12]。

综上所述,菱镁矿尾矿制新型墙体材料不仅符合国家政策,而且所制新型墙体材料(蓄热砖、保温砌块、空心砌块和砌体等)的体积密度、力学强度、导热系数等指标满足要求,适用于不同建筑场景。这一综合利用途径显著扩大了墙体材料原料来源、降低了墙体材料制造成本、可减少建筑领域黏土使用、保护耕地资源并推动传统墙体材料更新换代,后续应利用菱镁矿尾矿耐高温、质轻等特征开发具有耐火阻燃、吸音隔音、防潮等功能的新墙体材料,提高菱镁矿尾矿在建材领域综合利用产品附加值。

2.1.4 微晶玻璃

微晶玻璃(亦称玻璃陶瓷)是一种兼具玻璃和陶瓷双重特性的独特新型材料,不仅能够替代传统玻璃或陶瓷材料,而且广泛用于建筑材料、能源、电子、生物医学等领域,被赞誉为跨世纪综合材料^[28]。前已述及,菱镁矿尾矿主要化学成分为MgO、SiO₂、CaO和Al₂O₃,而这些成分又是制备微晶玻璃的主要原料。雷岩等人^[29]针对辽宁地区铁尾矿高硅、菱镁矿尾矿中MgO含量高且其他杂质成分少的特征,结合MgO-Al₂O₃-SiO₂系玻璃相图确定微晶玻璃制备原料菱镁矿尾矿、铁尾矿和铝矾土质量配比为27%、54%、19%,选择5%化学纯TiO₂为晶核剂,采用熔融法在最佳热处理制度下(600℃退火5h、800℃核化2h、1150℃晶化2h)成功制备了以 α -堇青石为主晶相且晶粒形貌为条状堇青石基微晶玻璃。Aşkın等^[30]基于MgO-Al₂O₃-SiO₂三相图确定废菱镁矿、高岭石、石英质量配比为19.5%、59.9%、20.6%,采用烧结工艺(1300℃烧结0.5h、升温速率3℃/min)成功制得体积密度1.64 g/cm³、孔隙率36.5%和吸水率22.5%单相堇青石,该研究为菱镁矿尾矿制微晶玻璃及高级陶瓷提供了数据参考。

综上所述,菱镁矿尾矿制微晶玻璃有熔融法和烧结法,尽管两者在菱镁矿尾矿制微晶玻璃方面研究极少,但前者在微晶玻璃领域应用广泛且制品组成均匀、无气孔等缺陷,后者无需晶核剂且可制有特殊性能的制品。鉴于微晶玻璃是国家综合利用行动的环保治理重点和战略发展重点^[28]以及微晶玻璃制备工艺对菱镁矿尾矿利用率高达70%^[29],因此无论熔融法还是烧结法均具有巨大应用潜力和市场空间,同时这也是

菱镁矿尾矿在建筑材料领域实现高附加应用的重要技术途径。

2.2 耐火材料

2.2.1 镁砂

菱镁矿主要用于生产轻烧氧化镁(亦称轻烧镁砂)、烧结镁砂(包括重烧/中档/高纯镁砂)、电熔镁砂等耐火原料。镁砂系指菱镁矿等镁质原料经高温处理达到烧结程度的产物的统称,主要化学成分为 MgO , 其作为耐火材料的最重要原料,广泛用于制造各种镁砖、镁铝砖、补炉料、捣打料等^[2],市场需求巨大。王政等人^[31]针对菱镁矿生产高纯镁砂所产菱镁矿粉状尾矿,提出“尾矿精制—压球—轻烧”工艺制镁砂,研究发现球团坠落冲击强度随压制压强、轻烧温度上升和轻烧时间延长而增大,但活性和烧失率却随之下降;精制时加入添加剂 BGMGT4 可增大球团强度,避免轻烧过程中球团粉化而堵塞炉窑并可显著改善球团抗坠落冲击强度。当球团压强 40 MPa、0.5% 添加剂、1 150 °C 轻烧 30 min 时,制得坠落冲击强度达 10 次、活性低于 230 s 且烧失率小于 0.1% 的合格轻烧镁砂。周宝余等^[32]针对菱镁矿加工所产废弃碎矿,破碎后与轻烧镁砂为原料,采用“破碎—混料—压球—煅烧”工艺制烧结镁砂,发现控制碎矿与轻烧镁粉质量比 95 : 5,外加 4% 复合黏结剂($MgCl_2$ 溶液与纸浆废液),在 250 MPa 下压球成型并于 1 800 °C 煅烧 5 h,可制成密度 $3.29 g/cm^3$ 且理化指标满足国标中 MS96 牌号要求的烧结镁砂。上述报道均采用较为简单的“混料—成型—煅烧”传统工艺,难以制取高纯镁砂。鉴于此,徐徽等人^[33]采用新工艺“煅烧— NH_4Cl 循环浸出—氨法沉镁—两步煅烧(轻烧、重烧)”从低品位菱镁矿中成功制取密度 $3.41 g/cm^3$ 且纯度 99.97% 的高纯镁砂,该工艺兼具镁砂纯度高以及 NH_4Cl 循环利用和镁回收率高(浸出率逾 90%)双重优势。

综上所述,利用传统工艺能够从菱镁矿尾矿中制取轻烧氧化镁和烧结镁砂中中档镁砂,采用新工艺可制取烧结镁砂中高纯镁砂。鉴于优质菱镁矿资源日趋减少和镁砂市场大,轻烧氧化镁、烧结镁砂、电熔镁砂纯度及附加值依次提高,以及轻烧氧化镁经压球煅烧或压球电熔可制成各种品位烧结镁砂或电熔镁砂,应根据不同来源菱镁矿尾矿具体特征,选择传统工艺或开发新工艺或有机结合两种工艺制取不同种类、纯度镁砂(轻烧氧化镁、烧结镁砂、电熔镁砂),从而实现菱镁矿尾矿在耐火材料领域中大规模综合利用。

2.2.2 镁橄榄石

镁橄榄石(Mg_2SiO_4)是一种弱碱性耐火材料,常用作酸性材料和碱性材料间的优良过渡材料,因耐火

度高、导热率低、荷重软化温度高及不水化等优点^[34]而广泛应用于冶金、铸造和玻璃等领域^[35]。目前,镁橄榄石普遍采用固相反应法合成^[34]。张斯博等^[36]基于固相反应法,以菱镁矿尾矿、高硅型铁尾矿和轻烧镁粉为主原料及 6% 硅微粉为黏结剂,制备镁橄榄石轻质隔热耐火材料。研究表明,控制主原料最优配比为 5 : 3 : 2, 1 450 °C 烧成的镁橄榄石抗压强度和抗折强度最佳,但其主要矿物为镁橄榄石、镁铁橄榄石和偏硅酸镁,故而纯度不高。为此,刘锡俊等^[37]以菱镁矿尾矿和石英粉为主原料合成高纯镁橄榄石,着重考察原料配比、焙烧温度对镁橄榄石体积密度和显气孔率的影响并观察镁橄榄石微观结构,发现控制配料中 MgO 和 SiO_2 依次为 63% 和 32% 并于 1 670 °C 煅烧能够合成石化完全且较致密的镁橄榄石。丁达飞等^[38]以菱镁矿尾矿、硅石粉和滑石粉为原料及纸浆废液为黏结剂,在 1 580 °C 煅烧 5 h 合成体积密度大、晶体发育完善且晶粒尺寸 $10 \mu m$ 的高纯镁橄榄石。

然而,现阶段固相反应法烧结温度高、资源需求大,故如何在保证镁橄榄石性能的前提下降低烧结温度成为研究热点。郭玉香等^[35,39]和李振^[34]直接以菱镁矿尾矿和石英砂为主原料及 5% 聚乙烯醇溶液为黏结剂合成(1 550 °C 烧结 3 h)镁橄榄石,Luo 等^[40-42]则将低品位菱镁矿焙烧成 MgO 后与天然硅石为主原料及 5% 聚乙烯醇溶液为黏结剂合成(1 500 °C 烧结 2 h)镁橄榄石,研究了添加剂(B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 Al_2O_3 和 ZrO_2)对镁橄榄石晶相组成、晶体结构及烧结性能(体积密度、显气孔率等)的影响。结果表明:镁橄榄石中除主晶相镁橄榄石外,出现添加剂相关晶相(如 $CaMgB_2O_5$ 、 $MgFe_2O_4$ 等);添加剂或促进结晶结构形成缺陷或促使顽火辉石($MgSiO_3$)、透辉石 [$CaMg(SiO_3)_2$] 等高温液相形成而降低烧结温度,加快离子交换扩散速度,促进固相反应及镁橄榄石相形成;但添加剂种类及用量对镁橄榄石晶体结构及性能影响复杂(表 2),主要与添加剂晶型结构、化学性质及烧结过程中所形成晶体种类和数量等有关。由表 2 知,添加剂以金属氧化物为主;随 B_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CeO_2 用量增加,体积密度增加、显气孔率降低,表明镁橄榄石结构更加致密化;耐压强度随 CeO_2 和 Al_2O_3 用量增加而显著增大,更利于作耐火材料。

综上所述,利用菱镁矿尾矿及其他配料通过固相反应法合成镁橄榄石过程中,原料配比、烧成温度和时间、黏结剂是影响镁橄榄石纯度和性能的主要工艺参数,优化工艺参数是合成高纯度、优良性能镁橄榄石的关键;同时合成过程中选择适宜添加剂可促进菱镁矿尾矿合成镁橄榄石过程并改善镁橄榄石烧结性能,但需严格控制添加剂种类及用量,否则会降低镁橄榄石纯度、合成率及性能。

表 2 添加剂对镁橄榄石晶体结构及烧结性能影响

Table 2 Effects of additives on crystal structure and sintering properties of forsterite

添加剂	晶胞参数	晶胞体积	体积密度	显气孔率	吸水率	耐压强度	文献
B ₂ O ₃	↓	↓	↑	↓	—	—	[35]
Fe ₂ O ₃	↑	↑	↑	↓↓	—	—	[39]
CeO ₂	↓	↓	↑	↓↓	↓	↑↑	[40]
Al ₂ O ₃	↑	↑	↑	—	—	↑↑	[41]
ZrO ₂	↓	↓	↓	↑↑	↑↑	↑	[42]

注: ↓、↓↓、↑、↑↑表示指标随添加剂用量增加呈下降、显著下降、上升、显著上升趋势; —表示未报道。

2.2.3 溅渣护炉改质剂

溅渣护炉技术属于转炉炼钢重大新技术。基本原理是转炉出钢后加入改质剂以使其中 MgO 与炉渣反应生成高熔点物质, 经高压 N₂ 吹溅而黏附于炉衬内壁并冷却凝固成坚固溅渣保护层。溅渣层作为可消耗耐火材料层, 既抑制炉衬砖表面氧化脱碳并减轻高温炉渣侵蚀冲刷炉衬砖, 保护炉衬砖并降低耐火材料损耗速度; 又提高炉衬使用寿命和转炉作业率, 降低生产成本, 减轻工人劳动强度^[43]。然而, 我国中小型转炉冶炼低碳钢或超低碳钢时因出钢温度偏高, 致使炉渣过热度升高, 多次倒炉导致终渣中 FeO 含量升高, 渣稀且 MgO 含量达不到饱和值, 不宜直接溅渣护炉, 故需对炉渣进行改质处理。齐晓峰等^[44]将菱镁矿尾矿轻烧后复配白云石和无烟煤粉, 制备含碳镁球作转炉炉渣改质剂, 研究改质剂配比对改质剂熔化时间、改质后炉渣熔点及黏度的影响。结果发现, 改质剂最优配比为菱镁矿尾矿 68.9%、白云石 9.4%、无烟煤粉 21.7%; 改质后炉渣中 MgO 含量达到饱和状态, 炉渣熔点从 1 361 °C 显著升至 1 438 °C 且黏度达 0.075 Pa·s, 各项指标均满足溅渣护炉要求; 改质后炉渣与转炉镁碳砖接触面结合紧密, 几乎无气囊存在。黄文博^[45]研究发现, 在转炉吹炼前期直接加入菱镁矿使之快速分解提高炉渣中 MgO 含量; 同时分解所产 CO₂ 加快熔池搅拌可促进转炉快速成渣; 终渣中 MgO 含量和碱度满足工艺要求且终渣流动性良好, 转炉炉衬及转炉工况无明显变化, 表明菱镁矿能够代替白云石和轻烧白云石造渣且成本更低。由于钢铁产业是国民经济重要支柱产业, 而转炉又是炼钢核心设备, 故将廉价易得的菱镁矿尾矿直接或间接用作转炉炉渣改质剂, 充分利用其中 MgO 改善炉渣熔点、黏度、碱度等性能来延长转炉耐火层使用寿命, 进而有助于降低炼钢生产成本并服务炼钢生产, 因此菱镁矿尾矿作转炉溅渣护炉改质剂这一综合利用途径同样具有良好经济效益和市场空间。

2.3 化工产品

镁质化工产品绝大多数源自菱镁矿, 而菱镁矿尾

矿中镁含量较高, 故采用冶金及化工技术(如煅烧、浸出; 沉淀、过滤、洗涤)从中回收镁资源, 制取传统镁质产品(氧化镁、氢氧化镁、镁盐)及其新型功能材料(纳米氧化镁、纳米氢氧化镁等)成为提高菱镁矿资源利用率、制取镁质化工产品、实现菱镁矿尾矿综合利用的重要技术途径。

2.3.1 氧化镁

MgO 作为重要无机化工产品, 广泛用于提炼金属镁、耐火材料、纸浆制造、提铀、建材、肥料、橡胶、塑料、黏合剂及环保等领域^[46]。栾澈等人^[47]采用“煅烧—CaCl₂ 浸出—氨法沉淀—煅烧”工艺从低品位高钙型菱镁矿中提取纯度 90.6% 的 MgO 且镁回收率达 80.6%, 该工艺采用 CaCl₂ 作浸提剂且浸出过程中通 CO₂, 巧妙地将菱镁矿中 CaO 转化为 CaCO₃ 沉淀而去; 陈可可^[48]采用类似工艺从低品位菱镁矿中提取纳米级 MgO。上述研究为菱镁矿尾矿特别是高钙型菱镁矿尾矿提取 MgO 及纳米级 MgO 提供极大借鉴。与此同时, MgO 晶须作为高附加值镁质产品^[49]和高科技材料, 广泛用作高温超导体、高分子材料、水泥等复合材料改性剂^[50]。Wang 等^[49, 51]采用“菱镁矿尾矿煅烧—水碳酸化—热分解—二次煅烧”工艺制 MgCO₃ 晶须并以前驱体制 MgO 晶须(图 2)。该工艺中水碳酸化滤饼循环利用提高镁回收率。需要说明的是, 添加剂显著影响热分解产物 MgCO₃ 沉淀形貌进而影响晶须。无添加剂时, 沉淀呈片/棒状; 添加 KH₂PO₄ 时呈花瓣状, 添加 (NH₄)₂CO₃ 时呈球状; 添加溶解性镁盐可获得长度 10~60 μm、长径比 10~20 的 MgCO₃ 晶须。同时, 二次煅烧升温速率显著影响 MgO 晶须形貌, 升温过快使前驱体破碎无法得到 MgO 晶须; 控制升温速率为 1 °C/min, 前驱体完整转变为长度 10~40 μm 的 MgO 晶须。类似地, Zhao 等^[52]以低品位菱镁矿为研究对象, 采用图 2 相似工艺流程(主要区别在于无添加剂)制备蜂窝状结构 MgO, 其主要优化“水碳酸化—热分解”两单元工艺参数, 发现控制固液比 10 g/L、碳酸化 45 min、CO₂ 流速 0.08 m³/h, MgO 碳酸化转化率达 93%; 控制 Mg²⁺浓度 8 g/L、搅拌速率 600 r/min、50 °C 热分解 60 min, Mg(HCO₃)₂ 溶液热分解率达 88%,

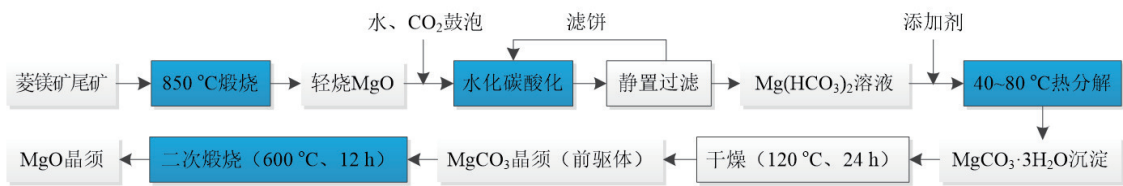


图2 菱镁矿尾矿制备 MgO 晶须工艺流程

Fig. 2 Process flowsheet for preparing MgO whiskers from magnesite tailings

在此基础上成功制备直径约 15 μm 、纯度 99% 的蜂窝状结构 MgO 产品。

综上所述,在利用菱镁矿尾矿制取 MgO 系列产品方面,目前存在以氨法、碳酸化法为显著特征的两种工艺,前者主要制取常规 MgO 产品,后者制取新型功能性 MgO 产品(晶须、蜂窝状等);当前氨法所制产品纯度不高,难以实现产品高附加值应用;碳酸化法未深入研究影响功能性产品结构的因素(如添加剂),故应优化氨法工艺以提高产品纯度,同时重点发展碳酸化工艺以开发具有高附加值的多种新型功能性 MgO 产品。

2.3.2 氢氧化镁

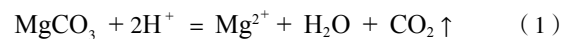
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有良好缓冲性、活性、吸收性和安全性,近年来较 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等强碱更受关注^[53];尤其是作为性能优良的无机阻燃剂愈受到青睐^[54]。高翔等人^[55-56]利用菱镁矿尾矿制备纳米级片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。该工艺分为两步:(1)制 MgSO_4 溶液:菱镁矿尾矿 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧成轻烧 MgO,配浆并与 H_2SO_4 反应生成 MgSO_4 ,过滤获得 MgSO_4 溶液;(2)制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品:加 NaOH 与 MgSO_4 溶液反应形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,同时以钛酸酯偶联剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行原位表面改性,经过滤、洗涤得到产品。当溶液中 Mg^{2+} 浓度 22.75 g/L、50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 5 min、钛酸酯偶联剂用量 1.5% 时,产品表观粒度最小且分散性最佳,片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粉体片径 100 nm、片厚 10 nm、纯度 96.6%。该工艺控制 MgSO_4 生成反应体系 pH 5~6,避免 MgO 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并防止其中杂质生成 CaSO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,利于提高产品纯度;但要求 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀体系 pH 达 13,由此导致沉淀剂 NaOH 消耗量较大。Qian 等^[53]在 750 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧低品位菱镁矿 2 h 获得轻烧 MgO,再以 MgO 水合法(溶解—沉淀—超声分散—水浴搅拌—过滤分离—洗涤干燥)合成超细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒,着重考察沉淀剂(NaOH 和尿素)及其浓度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微观结构影响,发现不同沉淀剂所提供 OH 在 MgO 水合过程中具有重要作用,其中低浓度尿素溶液较 NaOH 溶液更利于合成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,最终合成了片径 100~200 nm 的片状超细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒。

综上所述,菱镁矿尾矿煅烧后再采用表面改性等技术或水合法均可制得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品,但两者皆存在沉淀剂消耗量较大之共性问题,尤其前者所用沉淀剂 NaOH 价格较高且会产生强碱性废水,进而出现废水

处理难题、增加工艺成本;后者所用沉淀剂尿素在水热过程中会释放 NH_3 ,可将其冷凝为氨水作沉淀剂以实现循环利用,如此解决 NH_3 释放问题并降低工艺成本;同时前者工艺较后者相对繁琐,精细化控制难度较大,故应重点开发以廉价尿素为沉淀剂的水合法。

2.3.3 镁盐

镁盐是现代工业生产中不可或缺的重要化工产品,酸浸菱镁矿尾矿回收镁盐成为菱镁矿尾矿综合利用重要技术途径。菱镁矿尾矿酸浸原理^[57-58]见式(1)。Özdemir 等^[57]采用盐酸浸提联合蒸发工艺从菱镁矿尾矿中提取了纯度 91.0% 的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,发现菱镁矿尾矿粒度和搅拌转速对回收率影响不明显,升高温度、延长时间、提高盐酸浓度、减小固液比能显著提高回收率;当菱镁矿尾矿粒径 100 μm 、盐酸 1.0 mol/L、温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 60 min、固液比 10 g/L、转速 1 250 r/min 时,回收率达 92.0%。滕青等人^[58]利用硫酸浸提菱镁矿尾矿中镁,发现当菱镁矿尾矿粒度小于 0.074 mm、硫酸浓度 1.5 mol/L、温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 2 h、液固比 3 mL/g 时,浸出率达 84%。该研究将菱镁矿尾矿中镁转化为 MgSO_4 浸出液,辅以蒸发可提取 MgSO_4 产品。然而,无机酸选择性差、腐蚀性强,而有机酸选择性强、可生物降解。研究人员采用有机酸(醋酸^[59-60]、乳酸^[61]、葡萄糖酸^[62]、柠檬酸^[63]、甲酸^[64]和琥珀酸^[65])浸提菱镁矿或焙烧后菱镁矿中镁,着重考察浸出工艺参数对浸出率的影响并研究浸出动力学,为酸浸菱镁矿尾矿回收镁盐提供了数据支持和借鉴。



上述研究均在菱镁矿尾矿酸浸基础上回收菱镁矿尾矿中镁资源。田玉海^[66]和张作诗等^[67]则将菱镁矿尾矿煅烧生产国际优等品级 MgCO_3 产品,核心工艺为“煅烧—研磨—消化—碳解—沉降—热解—过滤干燥”,实质是先将菱镁矿尾矿焙烧为 MgO,再水化碳酸化为 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$,最后热分解为 MgCO_3 产品。同时,采用前述图 2 工艺亦可从菱镁矿尾矿中制取纯度 99.6% 的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产品^[49,51]。

综上所述,基于菱镁矿尾矿酸浸联合蒸发工艺可回收 MgCl_2 和 MgSO_4 等无机镁盐以及醋酸镁等有机镁盐,基于消化和碳解等化工技术的碳酸化工艺可回收高纯度 MgCO_3 产品;前者需消耗大量酸、产生酸性

废水并可能浸出菱镁矿尾矿中其他杂质,但工艺技术简单成熟、产品多样化;后者需消耗大量能源、工艺流程长且产品单一,但适用性强、产品纯度高,故应根据镁盐市场需求选择不同工艺路线,有针对性地菱镁矿尾矿中回收镁盐产品。

2.4 环保药剂

利用菱镁矿尾矿制建筑材料、耐火材料和化工产品的技术途径,通常存在工艺复杂、经济成本高等特点。目前,菱镁矿尾矿在环保行业综合利用通常是预处理(粉碎、筛分等)后直接用于环境污染治理(水处理、烟气治理和土壤修复),这是一种相对简单、经济成本极低的综合利用技术途径。

2.4.1 水处理剂

毋庸置疑,矿产资源是人类生存和发展的重要物质基础,其开发利用为人类社会创造了巨大经济效益,但同时也产生了严重的环境污染问题。菱镁矿尾矿主要化学成分为 $MgCO_3$, 其焙烧产物 MgO 在水环境中水化为 $Mg(OH)_2$, 能够与水中酸性物质和金属离子发生中和反应和化学沉淀反应,故可用于处理酸性废水和重金属污染废水。金属(尤其金属硫化物)矿山酸性排水(AMD)排放量大、酸性强($pH < 3$)、重金属和硫酸盐浓度高,处理成本高。Masindi 等^[68] 率先提

出菱镁矿尾矿中和 AMD 并去除其中重金属离子和硫酸盐新技术。研究表明,当菱镁矿尾矿用量 10 g/L 、接触时间 30 min 、搅拌转速 250 r/min 时,金属离子(Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等)和硫酸根去除率分别大于 99% 和 80% ;处理后主要水质指标达到南非农业灌溉水质标准。显然,该技术本质是利用菱镁矿尾矿焙烧后遇水形成 $Mg(OH)_2$ 使 AMD 呈强碱性($pH > 10$),继而使金属离子和硫酸根转化为氢氧化物、硫酸盐沉淀等沉淀物而被去除。

矿山酸性排水是典型重金属污染废水。吸附法是去除废水中重金属离子最有效、最经济的技术^[69],但因商用吸附剂价格高昂而应用受限,而尾矿一般具有粒度细、比表面积大、表面活性点位多等特征,故以廉价易得的尾矿作吸附剂去除废水中重金属引起学术界广泛关注^[7]。为此,科技工作者^[7,69-72]将菱镁矿尾矿预处理后作为吸附剂,吸附去除水中 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属离子,相关报道见表 3。此类研究基本均围绕吸附影响因素、吸附等温线、吸附动力学和热力学研究展开,辅以 XRD 和 SEM 等技术分析菱镁矿尾矿吸附前后矿物组成、微观形貌变化,指出菱镁矿尾矿能够吸附重金属离子的原因在于其表面羟基等官能团及碳酸盐、氧化硅和氧化铁等成分与重金属离子发生物理或化学吸附。

表 3 菱镁矿尾矿吸附水中金属离子

Table 3 Adsorption of metal ions in water by magnesite tailings

污染物	菱镁矿尾矿预处理	吸附影响因素	饱和吸附量/($mg \cdot g^{-1}$)	吸附等温线	吸附动力学	文献
Cd^{2+}	破碎、研磨、筛分 ($75 \mu m$), $100 \text{ }^\circ C$ 干燥 5 h	pH、吸附剂用量、接触时间、温度	38.46	Langmuir	准二级动力学方程	[69]
Ni^{2+}	破碎、研磨、筛分 ($75 \mu m$)	pH、吸附剂用量、接触时间、温度	5.48	Langmuir	准二级动力学方程	[7]
Cu^{2+}	破碎、研磨、筛分 ($75 \mu m$), $100 \text{ }^\circ C$ 干燥 5 h	pH、初始浓度、吸附剂用量、接触时间、温度	12.18	Langmuir	准二级动力学方程	[71]
Zn^{2+}	破碎、研磨、筛分 ($75 \mu m$), $100 \text{ }^\circ C$ 干燥 5 h	pH、初始浓度、吸附剂用量、接触时间、温度、	30.77	Langmuir	准二级动力学方程 颗粒内扩散方程	[72]
B^{3+}	破碎、研磨、筛分 ($75 \mu m$), $100 \sim 1000 \text{ }^\circ C$ 焙烧 1 h	焙烧温度、pH、吸附剂用量、接触时间、温度	65.79	Langmuir	准二级动力学方程	[70]

由表 3 知,菱镁矿尾矿吸附水中金属离子过程基本均遵循 Langmuir 等温线和准二级动力学方程,但对不同污染物饱和吸附量存在较大差异,尤以 B^{3+} 最显著,分析其原因在于吸附 B^{3+} 的菱镁矿尾矿经焙烧处理使比表面积从 $23.02 \text{ cm}^2/g$ 骤增至 $392.21 \text{ cm}^2/g$ 。综上所述,利用菱镁矿尾矿通过中和、化学沉淀及吸附技术处理重金属废水(尤其 AMD)真正实现以废治废,这一综合利用途径具有成本低廉、环境友好和技术可实施性强等优势,但需深入研究如何妥善处理/处置废水处理过程中产生的重金属沉淀物及废吸附剂,同时应

加强菱镁矿尾矿预处理或改性研究以提高废水中污染物去除率。

2.4.2 烟气净化剂

众所周知,火力发电目前在全球电力结构中居主导地位,同时火力发电因燃煤产生大量烟气。菱镁矿尾矿本身及焙烧产物 MgO 呈碱性,能够吸收/吸附烟气中 SO_2 等酸性气体。镁法烟气脱硫不仅建设投资和运行费用低,而且脱硫效率高及脱硫剂 MgO 可循环利用^[73]。连娜等人^[74]以菱镁矿浮选尾矿浆液作火电

厂烟气脱硫剂,研究其对模拟烟气中 $5\ 004\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 的 SO_2 脱除性能。结果表明:10%脱硫剂在 $60\ ^\circ\text{C}$ 脱硫10 min,脱硫效率达85%;脱硫剂中加入 $3.5\ \text{mmol}/\text{L}$ 有机酸(柠檬酸和乙二酸)可将脱硫效率分别提升至96%和90%。该研究对菱镁矿尾矿应用于湿法脱硫具有启发意义;但菱镁矿尾矿中镁以水溶性较差的 MgCO_3 形式存在,故菱镁矿尾矿经焙烧等处理后用于烟气脱硫或更科学合理。与此同时,Zhang等针对石灰石/石膏湿法烟气脱硫副产物 CaSO_4 易结垢及堵塞管道等缺点,焙烧菱镁矿制 MgO 吸附剂并用于干法脱硫,发现焙烧温度是影响吸附剂比表面积和吸附量等性能的关键因素, $650\ ^\circ\text{C}$ 焙烧1 h所得吸附剂比表面积($69.6\ \text{m}^2/\text{g}$)和吸附量($140.7\ \text{mg}/\text{g}$)均最大;脱硫机制是 SO_2 化学吸附在吸附剂表面形成 MgSO_3 和 MgSO_4 ,吸附后可用 N_2 在 $435\ ^\circ\text{C}$ 解吸再生。类似地,Yang等^[75]焙烧菱镁矿制 MgO 吸附剂并去除模拟湿烟气中体积分数为10%的 CO_2 。研究发现,焙烧温度和时间影响吸附剂比表面积和吸附量;在吸附温度 $60\ ^\circ\text{C}$ 和烟气压力 $0.4\ \text{MPa}$ 下, $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧4 h所得吸附剂对 CO_2 吸附量达 $80.08\ \text{mg}/\text{g}$;该吸附剂能够吸附—解吸(N_2 , $550\ ^\circ\text{C}$ 、4 h)循环利用8次,此时吸附量仍达 $42.24\ \text{mg}/\text{g}$;吸附过程中兼具化学吸附与物理吸附但以前者为主。综上所述,菱镁矿尾矿在实验室烟气湿法/干法脱硫技术可行并实现脱硫剂循环利用,兼之镁法烟气脱硫已有工业化应用及我国镁矿资源储量丰富优势,应加强菱镁矿尾矿烟气脱硫工业化试验研究,开发具有中国特色的菱镁矿尾矿烟气脱硫技术。此外,菱镁矿尾矿能够去除烟气中 CO_2 等其他有害成分,因此这也为“双碳”背景下利用菱镁矿尾矿固定温室气体 CO_2 提供了创新性思路。

2.4.3 土壤修复剂

在土壤修复领域,无论是工业场地修复还是农田土壤修复,土壤修复剂举足轻重。菱镁矿尾矿的较强碱性能够在酸性土壤环境中水解中和土壤中 H^+ ,改善土壤酸碱性环境;同时其中含有植物生长必需的营养元素Mg、Ca、Fe和Mn等,可改善土壤微量元素失衡状况,提高土壤肥力^[76]。姜勇等人^[76]发明一种菱镁矿尾矿土壤改良剂,主要解决设施菜田土壤酸化和盐渍化问题。该土壤改良剂包括90%~95%菱镁矿尾矿粉、2%~5%石灰氮(氰胺化钙)和2%~5%沸石粉,制备方法如下:先粉碎菱镁矿尾矿并过 $0.425\ \text{mm}$ 筛,再与粉状或颗粒状石灰氮及过 $0.250\ \text{mm}$ 筛的沸石粉混合,搅拌混匀即制成土壤改良剂。Huang等^[77]在退化强酸性马尾松林地开展七年田间试验,发现投加菱镁矿确实显著提高酸化林地土壤pH并促进地面植被生物量及马尾松松针中镁含量增加,从而缓解土壤酸化对植被的危害。由于在农业/林业生产中,广泛使用

硝酸盐等化肥造成大面积土壤酸化和板结,而菱镁矿尾矿具有平衡土壤酸碱度^[3]和补充微量元素等功效,故可将菱镁矿尾矿制成土壤修复剂并用于解决农田/林地土壤酸化和盐渍化及微量元素失衡问题,但须长期评估菱镁矿尾矿中伴生重金属对植物和土壤质量以及周边生态环境的影响,避免重金属元素迁移造成二次污染并危害人体健康和生态环境。

3 结语

菱镁矿尾矿综合利用是保护矿产资源和生态环境、实现“建设资源节约型、环境友好型社会”战略目标的重要举措和有效途径,因此菱镁矿尾矿综合利用具有广阔发展前景和潜在巨大市场空间。诚然,科技工作者为菱镁矿尾矿综合利用奠定了一定基础,但目前研究仍存在以下问题:(1)综合利用技术多处于实验室研究阶段,缺乏成熟的可推广技术;(2)综合利用产品(如传统建材水泥、环保药剂)附加值不高、综合利用率低。笔者针对上述问题及未来菱镁矿尾矿综合利用领域发展提出以下建议:

(1)贯彻分级利用理念。现有报道较少区分菱镁矿尾矿中 MgO 含量,存在低效利用不良弊端。菱镁矿尾矿综合利用过程中应分级或阶梯利用,如利用低 MgO 含量菱镁矿尾矿制传统建材、水处理剂和土壤改良剂等低档产品;利用高 MgO 含量菱镁矿尾矿制耐火材料或提取镁质化工产品等相对高档产品。

(2)加强镁资源回收。矿产资源是不可再生资源且我国菱镁矿尾矿中 MgO 含量普遍较高。应结合菱镁矿尾矿矿物学特征,采用浮选、热选^[4]等传统选矿技术及微生物预处理协同浮选^[78]等先进高效选矿技术,回收菱镁矿尾矿中镁资源,提高菱镁矿全生命周期利用率。

(3)鼓励开发高附加值产品。利用菱镁矿尾矿制传统建材附加值低、制环保药剂无法解决大宗菱镁矿尾矿利用问题。建材行业是能够大量消纳大宗工业固体废物的重点行业,应采取政策扶持和创新激励等措施,鼓励菱镁矿尾矿综合利用向大宗新型高附加值或功能产品(如微晶玻璃)方向发展,真正实现菱镁矿尾矿资源化利用。

(4)制定综合利用技术和产品标准、规范。目前尚无菱镁矿尾矿综合利用相关标准和规范,严重制约综合利用技术研究和产品开发。应出台菱镁矿尾矿综合利用技术及产品标准和规范,明确综合利用技术要求及产品质量标准,引导和促进菱镁矿尾矿综合利用领域健康发展。

(5)建立大型综合利用开发基地。菱镁矿尾矿综合利用涉及的行业和学科专业(矿物加工、土木、冶金、材料、环境、化工、农业等)广泛,兼之我国菱镁矿尾矿资源高度集中于辽宁省,建立大型菱镁矿尾矿

综合利用开发基地有利于实现菱镁矿尾矿综合利用向专业化、高效化、规模化、集约化发展。

参考文献:

- [1] 邱素梅. 我国菱镁矿资源及市场[J]. *非金属矿*, 2001, 24(1): 4-6.
DI S M. Magnesite resources and market in China[J]. *Non-Metallic Mines*, 2001, 24(1): 4-6.
- [2] 何勇, 姜明. 我国菱镁矿资源的开采利用现状及存在的问题[J]. *耐火与石灰*, 2012, 37(3): 25-28.
HE Y, JIANG M. Present situation of mining and utilization and existing problems of magnesite resource of our country[J]. *Refractories & Lime*, 2012, 37(3): 25-28.
- [3] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006(5): 6-9.
WANG Z M. Present situation and development trend of magnesite in China[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 2006(5): 6-9.
- [4] 张兴业. 提高我国菱镁矿资源利用率的途径[J]. *矿产保护与利用*, 2008(4): 23-25.
ZHANG X Y. Ways of improving utilization level of magnesite resource in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2008(4): 23-25.
- [5] 李振. 菱镁矿尾矿与硼泥合成橄榄石研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2013.
LI Z. Magnesite tailings with boron mud synthetic peridot research[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2013.
- [6] SHANMUGASUNDARAM V, SHANMUGAM B. Characterisation of magnesite mine tailings as a construction material[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(33): 45557-45570.
- [7] EROL S, ÖZDEMİR M. Removal of nickel from aqueous solution using magnesite tailing[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(13): 5810-5820.
- [8] 刘子源. 焙烧菱镁尾矿对水泥砂浆膨胀及抗碳化性能研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2020.
LIU Z Y. Study on the impact of calcined magnesite tailings on the expansion and carbonation resistance performance of cement mortar[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2020.
- [9] 刘永杰, 孙杰璟, 孟庆凤. 利用菱镁矿尾矿制备镁硅酸盐水泥的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(6): 1126-1130.
LIU Y J, SUN J J, MENG Q F. Study on magnesite tailing for preparing magnesium silicate cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(6): 1126-1130.
- [10] 李承元. 国内外菱镁矿资源开发应用现状及展望[J]. *世界有色金属*, 1997(12): 30-34.
LI C Y. Present situation and prospect of magnesite resources development and application at home and abroad[J]. *World Nonferrous Metals*, 1997(12): 30-34.
- [11] 黄明喜, 薛建军, 高培伟, 等. 菱镁矿尾矿制备高活性MgO的性能表征[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(4): 1315-1319.
HUANG M X, XUE J J, GAO P W, et al. Preparation and properties of high-active MgO from magnesite tailings[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(4): 1315-1319.
- [12] 王玉斌. 菱镁矿浮选尾矿及废水的再利用[J]. *山东冶金*, 2011, 33(5): 165-166.
WANG Y B. Recycle of magnesite flotation tailings and wastewater[J]. *Shandong Metallurgy*, 2011, 33(5): 165-166.
- [13] 刘成龙, 邓敏, 莫立武, 等. 用菱镁矿尾矿制备的MgO膨胀剂对砂浆强度与膨胀性能的影响[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(6): 26-31.
LIU C L, DENG M, MO L W, et al. Effects of MgO expansive agents from magnesite tailings on expansion and strength of mortars[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2018, 40(6): 26-31.
- [14] SIBANDA Z, AMPONSAH-DACOSTA F, MHLONGO S E. Characterization and evaluation of magnesite tailings for their potential utilization: A case study of Nyala magnesite mine, Limpopo province of South Africa[J]. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2013, 8(8): 606-613.
- [15] 俞景林. 利用菱镁矿尾矿制备含镁铝尖晶石胶凝材料的研究[D]. 济南: 济南大学, 2014.
YU J L. Study on preparation of spinel contained cementitious material using magnesite tailings[D]. Ji'nan: University of Ji'nan, 2014.
- [16] ISMAILOV A, MERILAITA N, SOLISMAA S, et al. Utilizing mixed-mineralogy ferroan magnesite tailings as the source of magnesium oxide in magnesium potassium phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 231: 1-11.
- [17] LIU Z, WANG S, HUANG J, et al. Experimental investigation on the properties and microstructure of magnesium oxychloride cement prepared with caustic magnesite and dolomite[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 85: 247-255.
- [18] XU K, XI J, GUO Y, et al. Effects of a new modifier on the water-resistance of magnesite cement tiles[J]. *Solid State Sciences*, 2012, 14(1): 10-14.
- [19] 陈后维, 章祥林, 李曼, 等. 聚丙烯纤维及废弃陶瓷对低品级菱镁矿制氯氧镁水泥性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(4): 1165-1170.
CHEN H W, ZHANG X L, LI M, et al. Influence of polypropylene fiber and ceramic waste on the properties of magnesium oxychloride cement made by low-grade magnesite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(4): 1165-1170.
- [20] 洪雷. 菱镁尾矿在混凝土中应用研究[J]. *混凝土*, 2012(11): 54-56.
HONG L. Application and research of magnesia tailings in concrete[J]. *Concrete*, 2012(11): 54-56.
- [21] 于万增, 赵海翰. 菱镁矿粉对混凝土性能影响的试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(12): 45-47.
YU W Z, ZHAO H H. Experimental study on the effect of magnesite powder on concrete performance[J]. *New Building Materials*, 2017, 44(12): 45-47.
- [22] 张畅. 磷石膏与菱镁矿尾矿粉对砂浆及混凝土收缩性能的影响[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2020.
ZHANG C. Effect of phosphogypsum and magnesite tailing powder on shrinkage of mortar and concrete[D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2020.
- [23] 刘子源, 毕万利, 关岩, 等. 焙烧菱镁尾矿制MgO膨胀剂对水泥砂浆膨胀性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(3): 466-472.
LIU Z Y, BI W L, GUAN Y, et al. Impact of expansive agent from calcinating magnesite tailings on expansion performance of cement mortar[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(3): 466-472.
- [24] 国家发展和改革委员会, 国土资源部, 建设部, 等. 关于印发进一步做好禁止使用实心粘土砖工作的通知[EB/OL]. [2004-02-13]. https://www.ndrc.gov.cn/fggz/hjzy/zyzhly/200509/t20050912_1135548.html.code=&state=123.
National Development and Reform Commission, Ministry of Land and Resources, Ministry of Housing and Urban-Rural Development, et al. Notice on issuing the opinions on further improving the work of

- prohibiting the use of solid clay bricks[EB/OL]. [2004-02-13]. https://www.ndrc.gov.cn/fggz/hjzy/zyzhly/200509/t20050912_1135548.html. code=&state=123.
- [25] 姜庄园, 高华国, 刘春阳, 等. 菱镁矿尾矿空心砌块及砌体力学与保温性能研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2021, 44(4): 151-157.
JIANG Z Y, GAO H G, LIU C Y, et al. Study on mechanics and thermal insulation properties of magnesite tailings hollow block and masonry[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2021, 44(4): 151-157.
- [26] 李静, 汪琦, 路艳国. 一种菱镁石尾矿生产蓄热砖的方法: CN102603337A[P]. 2012-07-25.
LI J, WANG Q, LU Y G. A method for producing heat storage brick from magnesite tailings: CN102603337A[P]. 2012-07-25.
- [27] 陶冶, 赵竹玉, 李晓, 等. 低品位菱镁矿尾矿的水热固化工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2018(1): 92-95.
TAO Y, ZHAO Z Y, LI X, et al. Study on the hydrothermal solidification of low grade magnesite tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(1): 92-95.
- [28] 吕长征, 彭康, 杨华明. 尾矿制备微晶玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2236-2242.
LV C Z, PENG K, YANG H M. Research progress on preparation of tailings glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(9): 2236-2242.
- [29] 雷岩, 汪琦, 刘焕春, 等. 铁尾矿、菱镁石尾矿制备微晶玻璃的研究[J]. 矿产综合利用, 2011(2): 41-44.
LEI Y, WANG Q, LIU H C, et al. Experimental research on preparing glass-ceramics by using iron and magnesite tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(2): 41-44.
- [30] AŞKIN A, TATAR İ, KILINÇ Ş, et al. The utilization of waste magnesite in the production of the cordierite ceramic[J]. Energy Procedia, 2017, 107: 137-143.
- [31] 王政, 冯爱玲, 赵磊, 等. 利用菱镁矿粉状尾矿制备氧化镁工艺研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(5): 55-57.
WANG Z, FENG A L, ZHAO L, et al. Study on preparation process of magnesium oxide from pulverous magnesite tailings[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(5): 55-57.
- [32] 周宝余, 李志坚, 吴锋, 等. 用菱镁矿碎矿生产烧结镁砂的试验研究[J]. 耐火材料, 2015, 49(2): 137-139.
ZHOU B Y, LI Z J, WU F, et al. Experimental study on producing sintered magnesia from crushed magnesite[J]. Refractories, 2015, 49(2): 137-139.
- [33] 徐徽, 蔡勇, 陈白珍, 等. 用低品位菱镁矿制取高纯镁砂[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(4): 698-702.
XU H, CAI Y, CHEN B Z, et al. Preparation of high purity magnesia from low-grade magnesite[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2006, 37(4): 698-702.
- [34] 李振, 曲殿利, 郭玉香, 等. 菱镁矿尾矿与硼泥合成橄榄石研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2): 248-252.
LI Z, QU D L, GUO Y X, et al. Research on forsterite material prepared from magnesite tailing and boron mud[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(2): 248-252.
- [35] 郭玉香, 曲殿利, 李振, 等. 氧化硼对菱镁矿尾矿合成镁橄榄石晶体结构与性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 48(5): 55-57.
GUO Y X, QU D L, LI Z, et al. Effect of boron on crystal structure and properties of forsterite synthesized from magnesite tailings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 48(5): 55-57.
- [36] 张斯博, 汪琦. 用铁尾矿和菱镁石尾矿制备镁橄榄石轻质隔热耐火材料工艺方法[J]. 科技信息, 2009(3): 132-133.
ZHANG S B, WANG Q. Process method for preparing forsterite lightweight heat-insulating refractory material from iron tailings and magnesite tailings[J]. Science & Technology Information, 2009(3): 132-133.
- [37] 刘锡俊, 徐琳琳, 刘昭, 等. 以菱镁矿尾矿合成镁橄榄石研究[C]//2017年全国耐火原料学术交流会议论文集, 1-3.
LIU X J, XU L L, LIU Z, et al. Study on synthesis of forsterite from magnesite tailings[C]//Proceedings of 2017 National Symposium on Refractory Materials, 1-3.
- [38] 丁达飞, 李志坚, 栾旭. 用菱镁石尾矿合成高纯镁橄榄石[J]. 耐火材料, 2015, 49(S3): 538-540.
DING D F, LI Z J, LUAN X. Synthesis of high-purity forsterite from magnesite tailings[J]. Refractories, 2015, 49(S3): 538-540.
- [39] 郭玉香, 曲殿利, 李振. Fe₂O₃对菱镁矿尾矿合成镁橄榄石材料晶体结构与性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(2): 412-416.
GUO Y X, QU D L, LI Z. Effects of Fe₂O₃ on crystal structure and properties of forsterite synthesized from magnesite tailings[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(2): 412-416.
- [40] LUO X, QU D, XIE Z, et al. Effect of CeO₂ on the crystalline structure of forsterite synthesized from low-grade magnesite[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2013, 54(4): 291-294.
- [41] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋, 等. Al₂O₃对低品位菱镁矿与天然硅石合成制备镁橄榄石的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(2): 496-501.
LUO X D, QU D L, ZHANG G D, et al. Effects of alumina on synthesis of forsterite from low-grade magnesite and natural silica[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(2): 496-501.
- [42] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋, 等. 氧化锆对低品位菱镁矿制备镁橄榄石的影响[J]. 无机盐工业, 2013, 45(6): 11-14.
LUO X D, QU D L, ZHANG G D, et al. Effects of zirconia on synthesis of forsterite from low-grade magnesite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(6): 11-14.
- [43] 李小明, 王冠甫, 杨军. 转炉溅渣护炉技术的发展及现状[J]. 铸造技术, 2007, 28(8): 1140-1143.
LI X M, WANG G F, YANG J. Progress and status of BOF protection technology by slag splashing[J]. Foundry Technology, 2007, 28(8): 1140-1143.
- [44] 齐晓峰, 李静, 闰欣, 等. 利用菱镁石尾矿优化渣渣护炉改质剂[J]. 中国稀土学报, 2012(30): 756-760.
QI X F, LI J, RUN X, et al. Experimental study on optimization of slag splashing modifiers with magnesite tailings[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012(30): 756-760.
- [45] 黄文博. 菱镁矿在转炉炼钢的应用实践[J]. 中国金属通报, 2018(6): 280-281.
HUANG W B. Application practice of magnesite in converter steelmaking[J]. China Metal Bulletin, 2018(6): 280-281.
- [46] 王亚芳, 仲剑初, 刘霁斌, 等. 由菱镁矿制备高纯氧化镁的工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2005(6): 17-20.
WANG Y F, ZHONG J C, LIU J B, et al. Preparation of high-purity magnesia from magnesite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2005(6): 17-20.
- [47] 栾澈, 朱世玲, 杨合, 等. 由低品位菱镁矿提取氧化镁[J]. 材料与冶金学报, 2013, 12(2): 89-102.
LUAN C, ZHU S L, YANG H, et al. Extraction of magnesia from a low-grade magnesite[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2013, 12(2): 89-102.
- [48] 陈可可. 低品位菱镁矿制备纳米氧化镁的工艺优化研究[J]. 新乡学院学报(自然科学版), 2013, 30(5): 342-345.
CHEN K K. Preparation nanometer magnesia from low-grade

- magnesite[J]. *Journal of Xinxiang University (Natural Science Edition)*, 2013, 30(5): 342–345.
- [49] WANG N, CHEN M, LI Y Y, et al. Preparation of MgO whisker from magnesite tailings and its application[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(9): 2061–2065.
- [50] 臧月龙. 氧化镁晶须的研究进展[J]. *广东微量元素科学*, 2009, 16(10): 24–28.
- ZANG Y L. Research progress of magnesium oxide whisker[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2009, 16(10): 24–28.
- [51] WANG N, LI Y Y, NI H W. Preparation of magnesium carbonate whisker by using magnesite tailings[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 654/655/656: 2022–2024.
- [52] ZHAO Y, ZHU G. A technology of preparing honeycomb-like structure MgO from low grade magnesite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 126: 35–40.
- [53] QIAN H, DENG M, ZHANG S, et al. Synthesis of superfine Mg(OH)₂ particles by magnesite[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2007, 445/446: 600–603.
- [54] 姜玉芝, 韩跃新, 印万忠, 等. 利用菱镁矿制备氢氧化镁[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(6): 694–697.
- JIANG Y Z, HAN Y X, YIN W Z, et al. Preparation of magnesium hydroxide from magnesite[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2006, 27(6): 694–697.
- [55] 杜高翔, 王柏昆. 利用菱镁矿尾矿制备纳米级片状氢氧化镁[J]. *地学前缘*, 2008, 15(4): 142–145.
- DU G X, WANG B K. The preparation of plate-shape nano-Mg(OH)₂ powder from magnesite tailing[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(4): 142–145.
- [56] DU G, WANG B. Preparation of plate-shape nano-Mg(OH)₂ powder from magnesite tailing[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(4): 142–145.
- [57] ÖZDEMİR M, ÇAKIR D, KIPÇAK İ. 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.
- [58] 滕青, 冯雅丽, 马英. 菱镁矿尾矿酸浸动力学研究[J]. *金属矿山*, 2017(11): 189–193.
- TENG Q, FENG Y L, MA Y. Acid leaching kinetics of magnesite tailings[J]. *Metal Mine*, 2017(11): 189–193.
- [59] LAÇIN O, DÖNMEZ B, DEMİR F. Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 75(1/2): 91–99.
- [60] DÖNMEZ B, DEMİR F, LAÇIN O. Leaching kinetics of calcined magnesite in acetic acid solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(6): 865–869.
- [61] BAKAN F, LAÇIN O, BAYRAK B, et al. Dissolution kinetics of natural magnesite in lactic acid solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 80(1): 27–34.
- [62] BAYRAK B, LACIN O, BAKAN F, et al. Investigation of dissolution kinetics of natural magnesite in gluconic acid solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 117(2): 109–115.
- [63] DEMİR F, DÖNMEZ B. Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2008, 87(1/2): 60–64.
- [64] RAZA N, ZAFAR Z I, NAJAM-UL-HAQ M. Utilization of formic acid solutions in leaching reaction kinetics of natural magnesite ores[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 183–188.
- [65] RAZA N, ZAFAR Z I, NAJAM-UL-HAQ, et al. Leaching of natural magnesite ore in succinic acid solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 139: 25–30.
- [66] 田玉海, 李延波. 谈谈如何开发利用菱镁尾矿[C]//2006年中国镁盐行业年会暨新技术、新产品、新设备推介会论文集, 沈阳, 77–82.
- TIAN Y H, LI Y B. Discussion on how to develop and utilize magnesite tailings[C]//Proceedings of the 2006 China Magnesium Salt Industry Annual Conference and New Technology, New Products and New Equipment Promotion Conference, Shenyang, 77–82.
- [67] 张作诗, 田玉海, 于清泉, 等. 一种利用菱镁尾矿生产轻质碳酸镁的方法: CN1789133A[P]. 2006-06-21.
- ZHANG Z S, TIAN Y H, YU Q Q, et al. A method for producing light magnesium carbonate from magnesite tailings: CN1789133A[P]. 2006-06-21.
- [68] MASINDI V. A novel technology for neutralizing acidity and attenuating toxic chemical species from acid mine drainage using cryptocrystalline magnesite tailings[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 10: 67–77.
- [69] EROL S, ÖZDEMİR M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on Cd(II) removal from aqueous solution by magnesite tailing[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2018, 25: 246–254.
- [70] KIPÇAK İ, ÖZDEMİR M. Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 189/190: 68–74.
- [71] KIPÇAK İ, İSIYEL T G. Magnesite tailing as low-cost adsorbent for the removal of copper (II) ions from aqueous solution[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(8): 1634–1641.
- [72] KIPÇAK İ. Removal of zinc ions from aqueous solution by sorption onto magnesite tailing[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2012, 21(8c): 2459–2465.
- [73] 董广前, 王洁. 镁法烟气脱硫技术与应用前景展望[J]. *无机盐工业*, 2005, 37(1): 11–12.
- DONG G Q, WANG J. The prospect on technology and application of FGD by magnesium oxide scrubbing[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2005, 37(1): 11–12.
- [74] 连娜, 陈树江, 田琳, 等. 菱镁矿浮选尾矿浆液的烟气脱硫性能[J]. *化工环保*, 2014, 34(1): 81–83.
- LIAN N, CHEN S J, TIAN L, et al. Flue gas desulfurization capability of magnesite flotation tailings slurry[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(1): 81–83.
- [75] YANG N, NING P, LI K, et al. MgO-based adsorbent achieved from magnesite for CO₂ capture in simulate wet flue gas[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 86: 73–80.
- [76] 姜勇, 张玉革, 陈欣. 一种利用菱镁尾矿的设施菜田土壤改良剂及其制备方法: CN101781564A[P]. 2010-07-21.
- JIANG Y, ZHANG Y G, CHEN X. A soil conditioner for facility vegetable field using magnesite tailing and its preparation method: CN101781564A[P]. 2010-07-21.
- [77] HUANG Y, KANG R, MA X, et al. Effects of calcite and magnesite application to a declining Masson pine forest on strongly acidified soil in Southwestern China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 481: 469–478.
- [78] GAWEL J, MALISZEWSKA I, SADOWSKI Z. The effect of biopretreatment on the flotation recovery of magnesite tailings[J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(8): 813–824.

Advances in Comprehensive Utilization of Magnesite Tailings

ZHANG Yafeng¹, AN Luyang¹, CUI Xiaodong², YANG Shuang¹

1. Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-Energy Co. Ltd, Anshan 114044, Liaoning, China;

2. Agency of Industry and Information Technology of Anshan, Anshan 114002, Liaoning, China

Abstract: The reserves, production and exports of China's magnesite rank first in the world, and thus producing a large amount of magnesite tailings during the development and utilization of magnesite mining. The mineral and chemical composition of magnesite tailings were introduced in outline, and the comprehensive utilization of magnesite tailings was summarized in detail, including building materials (cement, concrete, expansion agents, wall materials and glass-ceramics), refractories (magnesia, forsterite and converter protecting modifier for slag splashing), chemical products (magnesium oxide, magnesium hydroxide and magnesium salts), and environmental agents (water treatment agents, flue gas purifying agents and soil remediation agents). Furthermore, the existing problems were pointed out in the comprehensive utilization of magnesite tailings, and suggestions for its future development were put forward accordingly.

Keywords: magnesite tailings; comprehensive utilization; construction materials; refractories; magnesium chemical products; environmental agents

引用格式: 张亚峰, 安路阳, 崔晓东, 杨爽. 菱镁矿尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 128-140.

ZHANG Yafeng, AN Luyang, CUI Xiaodong, YANG Shuang. Advances in comprehensive utilization of magnesite tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 128-140.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn