

菱镁矿石的分选提纯及材料制备研究进展

徐勇强,张真兴,白雪杰,师吉兰,王海锋

中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116

中图分类号:TD973⁺.9;TD985 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)02-0107-07
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.014

摘要 菱镁矿是我国重要的优势矿产之一,随着菱镁矿资源的不断开发利用,优质菱镁矿石开始短缺,而大量低品位菱镁矿石被丢弃,加强低品位菱镁矿石的分选提纯,以及对其高附加值产品的开发十分必要。综述了浮选法、化学处理法两种菱镁矿分选提纯方法,尤其详细阐述了浮选药剂、浮选工艺、化学处理方法等研究进展,介绍了国内外利用菱镁矿制备优质耐火材料、新型建筑材料、精细化工材料等的研究进展,为菱镁矿高效利用提供参考。

关键词 菱镁矿;提纯工艺;浮选;耐火材料;精细化工材料;研究进展

引言

菱镁矿是一种重要的战略性非金属矿产,因具有较高的耐火性、黏结性被广泛应用于耐火材料、建材和化工等领域^[1]。我国菱镁矿储量约36亿t,主要集中于辽宁省(约占我国总探明储量的86%)^[2-3]。同时,我国也是全球菱镁矿消费量最多的国家,菱镁矿消费总量占全球总消费量的66%~70%。随着菱镁矿资源的不断开发利用,由于采富弃贫,高品位菱镁矿开始短缺,而占我国菱镁矿储量1/3的低品位菱镁矿,未得到合理利用,造成了资源的严重浪费。加强低品位菱镁的分选提纯可以提高菱镁矿资源利用率。

我国菱镁矿主要用于生产镁质耐火材料原料和制品,其在菱镁矿的消费结构中占比达90%,其余用于建材、化工等领域^[4]。与国外主要用于生产高档镁质耐火材料、新型建筑材料、精细化工材料相比,我国菱镁矿产品附加值较低。因此,探索高端镁质材料制备方法,对菱镁矿资源的利用具有重要意义。本文综述了当前菱镁矿分选提纯的主要方法,阐述了国内外高端镁质材料制备研究进展,为菱镁矿的高效利用提供参考。

1 浮选法

菱镁矿脉石矿物主要包括石英、白云石、方解石

等^[5]。目前菱镁矿的提纯方法主要有浮选法、化学处理法等^[6]。浮选法是我国菱镁矿分选应用最多的方法,菱镁矿与主要脉石矿物石英可浮性差异较大,易于分离,与白云石、方解石可浮性相近,难于分离。在晶体结构上,菱镁矿与石英晶体结构不同,菱镁矿为方解石型结构,石英为架状结构,在水中Si-O键断裂会在新产生的表面形成SiO⁻区域,石英表面带负电,使用胺类捕收剂浮选时,可以有效脱除石英。菱镁矿与白云石晶体结构相似,菱镁矿晶体中Ca²⁺和白云石中Mg²⁺可以相互替换,表面性质趋同,因此,菱镁矿与白云石的分离是浮选的难点。为让菱镁矿有更好的分选效果,科研工作者对影响菱镁矿浮选的主要因素浮选药剂、浮选工艺进行了大量研究。

1.1 浮选药剂

1.1.1 捕收剂

捕收剂通过选择性吸附于目的矿物表面,提高矿物的可浮性。目前常用的捕收剂主要有胺类捕收剂、脂肪酸类捕收剂和新型捕收剂。胺类捕收剂和脂肪酸类捕收剂的研究是最早开始的,已经得到广泛应用,近年来,新型捕收剂的研究也越来越多,有很好的浮选效果,但目前还应用较少。胺类捕收剂解离后产生带有疏水烃基的胺盐,可有效捕收硅酸盐脉石矿物。常用

收稿日期:2021-12-02

基金项目:国家自然科学基金(51674257)

作者简介:徐勇强(1997-),男,河南周口人,硕士研究生,主要从事细颗粒矿物静电分选方面的研究,E-mail:xyqumt@126.com。

通信作者:王海锋(1978-),男,河北衡水人,博士,教授,主要从事细颗粒矿物静电分选、流态化分选方面的研究,E-mail:whfcm@126.com。

的胺类捕收剂主要有十二胺、多元胺、组合胺等。

刘文宝^[7]用十二胺作捕收剂对低品质菱镁矿进行选矿提纯研究,在单矿物浮选过程中,十二胺可有效地捕收硅酸盐类脉石矿物,白云石回收率 78.33%,菱镁矿回收率 24.68%。印万忠等^[8]以十二胺为捕收剂对石英含量较高的低品级菱镁矿进行脱硅试验,在十二胺用量为 150 g/t 的最佳条件下,得到了 MgO 含量为 47.13%、SiO₂ 含量为 0.18% 的高品位菱镁矿精矿。十二胺对矿物组成简单、硅含量较高的菱镁矿分选效果较好,但成本较高,易受矿浆酸碱度的影响,对脉石矿物组成复杂、矿泥含量高的菱镁矿选择性低,分选效果差。

与十二胺相比,多元胺、组合胺提高了选择性,有效改善了起泡性差、易受矿泥影响等缺点。Sun Haoran 等^[9]以正十六烷基三甲基胺 (HTAC) 为反浮选捕收剂,研究了菱镁矿和石英的浮选行为,研究表明,HTAC 主要吸附在石英表面,与菱镁矿相比,HTAC 对石英具有更强的捕收能力和更高的选择性,从而能够有效地去除菱镁矿中的石英。付泳贺等^[10]采用 N-牛脂丙撑二胺和碳十醇醚胺组合胺捕收剂为反浮选捕收剂,可有效脱除难选菱镁矿中的石榴石、角闪石、白云石等杂质,精矿产率为 65.99%, MgO 含量为 47.42%。

脂肪酸类捕收剂极性基与 CO₃²⁻ 性质相近,易发生离子交换吸附,对于脱除碳酸盐脉石有一定分选效果。油酸钠是最常用的脂肪酸类捕收剂,但存在耐低温性差、中性和酸性介质中选择性差等缺点。而烷基磷酸盐类捕收剂可以有效提高酸性介质中的选择性。李彩霞等^[3]以油酸钠为捕收剂研究菱镁矿和白云石的浮选行为,结果表明:在中性条件下,菱镁矿和白云石的可浮性相近,较难分离,碱性条件下,菱镁矿和白云石可以有效分离。Tang Y 等^[11]对菱镁矿和白云石与十六烷基磷酸钾 (PCP) 浮选关系的分子动力学模拟研究表明,PCP 在菱镁矿表面的吸附具有选择性,PCP 的化学吸附和优先吸附有助于菱镁矿疏水性和电负性的提高。

新型捕收剂通过提高起泡性、选择性、耐低温性等,有效提高了分选效率,减少药剂使用量,节约成本,获得了很好的分选效果。于连涛等^[12]以新型药剂 LKD 为捕收剂对某低品位菱镁矿进行浮选试验研究,在同等条件下,以 LKD 为捕收剂获得的精矿指标优于以十二胺作捕收剂获得的精矿指标。朱一民等^[13]采用新型捕收剂 DYM-1 对菱镁矿、白云石、石英单矿物进行浮选试验,结果表明 DYM-1 对菱镁矿表现出很好的捕收性,对白云石的捕收性能次之,对石英的捕收性能较差,DYM-1 用量为 80 mg/L 时,菱镁矿回收率可达 98%,白云石回收率为 73%,而石英回收率仅为 21%。

目前,组合胺类、油酸钠、烷基磷酸盐类捕收剂种类多,具有一定的捕收效果,在菱镁矿浮选中应用较多。新型捕收剂通过提高选择性、减少药剂使用量等,降低了成本,具有很好的分选效果,但种类较少,还未能得到大规模应用。应加快新型药剂的研发和推广,以提高菱镁矿分选效率。

1.1.2 抑制剂

菱镁矿与白云石的可浮性相近,一直是浮选分离的难点,抑制剂的加入可以减少捕收剂在白云石上的吸附,使菱镁矿与白云石能够有效分离。常用的抑制剂主要有水玻璃、六偏磷酸钠等。

水玻璃是通过硅酸根离子吸附,提高矿物表面亲水性,对硅酸根离子吸附能力强的矿物抑制效果好,吸附能力差的矿物几乎不受抑制。与水玻璃相比,六偏磷酸钠抑制效果更好,所有碳酸盐矿物都可以被六偏磷酸钠吸附,在配合捕收剂油酸钠使用时,对菱镁矿分选效果更好。

钟文兴等^[14]对水玻璃和聚丙烯酸在细粒菱镁矿反浮选中的抑制作用进行了系统研究,聚丙烯酸能有效地减少细粒菱镁矿的夹带行为,对细粒菱镁矿的抑制效果比水玻璃更好。通过基于密度泛函理论的计算可知,当聚丙烯酸与菱镁矿、石英三者共存时,会优先与菱镁矿发生吸附,选择性地抑制菱镁矿。Sun Haoran 等^[15]以六偏磷酸钠 (SHMP) 作为抑制剂,使用乙二醇-双(β-氨基乙醚)-N,N,N',N'-四乙酸 (EGTA) 增强六偏磷酸钠的作用。结果表明,在添加 SHMP 之前添加 EGTA 可以增加菱镁矿和白云石之间的可浮性差异,EGTA 和 SHMP 的组合比单独使用 SHMP 更具选择性,XPS 和红外光谱分析进一步表明,EGTA 是一种钙选择性螯合剂,可以首先吸附在白云石的钙吸附位点上,并与 SHMP 协同作用,增强对白云石的抑制作用。Yang B 等^[16]采用 Na₂ATP 作为新型抑制剂对菱镁矿和白云石进行泡沫浮选分离。在 Na₂ATP 存在下,以油酸钠为捕收剂在 pH 10 左右实现了两种矿物的有效分离,菱镁矿回收率 86.22%,Na₂ATP 的加入抑制了白云石表面油酸钠的吸附,对菱镁矿影响很小。

菱镁矿浮选抑制剂的研究与捕收剂相比相对较少,常用抑制剂水玻璃、六偏磷酸钠等对菱镁矿和白云石的分离具有一定的分选效果,但仍存在选择性差、抑制作用不稳定等问题。复合抑制剂、新型抑制剂虽在选择性上有所提高,未能解决药剂存在有毒性危害健康的问题,未来应将绿色环保型抑制剂作为研究的重点方向。

1.2 菱镁矿浮选工艺

菱镁矿浮选工艺也是影响浮选效果的重要因素之一,目前最常用的浮选工艺有单一反浮选工艺、反浮

选—正浮选工艺、反浮选—正浮选—磁选联合工艺。反浮选工艺的研究开始最早,对菱镁矿中的硅杂质有很好的脱除效果。印万忠等^[17]对大石桥菱镁矿进行反浮选脱硅试验研究,在最佳条件下,MgO 含量由原矿的 45.2% 提升至 46.3%,SiO₂ 含量由 1.88% 降至 0.4%。王玉斌等^[18]采用反浮选工艺对莱州菱镁矿进行提纯试验研究,将反浮选尾矿进行再选,得到产率为 70.6%、MgO 含量为 46.8% 的菱镁矿精矿。

与单独正浮选或反浮选工艺相比,反浮选—正浮选联合工艺大幅度提高了菱镁矿的品位和回收率,是目前使用最多的浮选工艺。代淑娟等^[19]对高硅菱镁矿进行脱硅研究,先采用反浮选将硅含量降低至 0.35%,对反浮选精矿再采用正浮选,得到含硅为 0.28% 的最终精矿。董庆国等^[20]采用反浮选—正浮选工艺对低品位菱镁矿进行提纯试验研究,正浮选采用一次粗选、两次精选的流程,MgO 品位由原矿的 32.13% 提升至 42.25%,杂质 SiO₂ 和 CaO 含量分别降至 0.19% 和 6.73%,获得较好的提纯效果。

反浮选—正浮选—磁选联合工艺是在反正浮选的基础上增加了磁选,能够有效脱除菱镁矿中的铁杂质,进一步提高菱镁矿品位。于传敏^[21]对浮选流程进行改进,采用一段磁选除铁、两段反浮选脱硅、两段正浮选提镁的工艺流程,同时在全开路的试验流程基础上增加一段扫选,使 MgO 回收率得到了大幅提高。

2 化学处理法

化学处理法用于处理白云石包体呈微细浸染或以类质同象存在的菱镁矿。先通过浸出剂对菱镁矿进行浸出,然后再用不同方法将杂质沉淀分离出去。根据浸取液的不同可以分为酸浸法、铵盐法和碳化法^[22-25]。

无机酸浸出的优点在于反应时间短,提纯效率较高,缺点是在浸出过程中会明显溶解一些铁等杂质,并且废液不易处理。与无机酸相比,有机酸通常更具选择性,但由于有机酸的沸点和分解温度较低,不能在高温下使用。Demir F 等^[26]以柠檬酸作浸取剂,对煅烧后 MgO 含量为 92.14%、SiO₂ 含量为 3.99% 的低品位菱镁矿进行酸浸研究,通过蒸发获得纯度为 91% 的六水氯化镁。孙文瀚等^[27]以盐酸为浸出剂,开展了菱镁矿酸浸脱钙研究,浸出过程中菱镁矿表面的 CO₃²⁻ 和 Mg²⁺ 向溶液中同步迁移,而白云石表面的 CO₃²⁻ 和 Ca²⁺ 迁移不同步,白云石的浸出速度大于菱镁矿,可以通过对菱镁矿反浮选精矿进行酸浸实现脱钙的目的。

铵盐法浸出具有工艺流程短、环境污染小等优点,但铵盐法提纯需要高浓度的反应原料,同时需要在高温下进行反应,能耗高、生产成本低。李鹏程等^[28]用氯化铵溶液作浸出剂,研究了氯化铵用量、氯化铵浓度、浸出时间、浸出温度、搅拌速度与浸出率的关系,在

最佳浸出条件下,对轻烧氧化镁的浸出率为 88.5%。Wang J 等^[29]开发了一种在氯化铵溶液中用煅烧低品位菱镁矿生产高纯氧化镁的新工艺,该工艺是基于 NH₄Cl - MgCl₂ - NH₃ - H₂O 体系的相平衡设计的,研究了 NH₄Cl 浓度、煅烧菱镁矿粒度、固液比等因素对镁萃取程度的影响,建立了镁萃取的经验动力学模型。在 10 min 的浸出时间内,可得到高 Mg/Ca 摩尔比的渗滤液。通过中间产物 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O 的分解,生成纯度为 99.09% 的 MgO。

碳化法具有选择性强、不具腐蚀性、易于控制等优点,但存在钙镁分离不完全、生产工艺流程长等问题。易小祥等^[30]采用碳化法处理巴盟菱镁矿,以煅烧制得的轻烧镁为原料,经碳化、浸出和煅烧后,可获得 MgO 品位大于 99.41% 的高纯活性产品。Amer A M^[31]对低品位菱镁矿采用碳化法制备高纯氧化镁的工艺进行了研究,在煅烧温度 700 °C、浸取温度 50 °C、二氧化碳压力 600 KPa、浸出时间 120 min 的条件下,可以提取 90% 以上的镁。

菱镁矿三种化学选矿法中盐酸法和铵盐法研究较多,碳化法研究较少。酸浸法目前主要以无机酸为浸取剂,而选择性更好、更环保的有机酸还未能很好应用;与酸浸法相比,铵盐法虽工艺流程短,废液易于处理,但反应能耗高,生产成本低;碳化法虽提高了选择性,但生产工艺流程长,分选效率低。因此,今后应加大研发可回收利用的有机浸取剂,同时发展生物化学法等,既可节约生产成本,又能保护环境。

3 菱镁矿石的材料制备研究现状

菱镁矿在国民经济建设中有着重要作用,我国菱镁矿主要用于生产耐火材料,在耐火材料方面的消费量占总消费量的 90%。但主要产品低附加值低,高档镁质产品仍需从国外进口,资源未能得到有效利用,为了提高菱镁矿综合利用率,近年来研究人员在菱镁矿制备优质耐火材料、新型建筑材料、精细化工材料方面进行了大量研究。

3.1 优质耐火材料

耐火材料作为最早开始的镁应用领域,发展最为迅速。通过菱镁矿与高岭土、铝矾土、铝灰、石英等混合料制备堇青石、镁铝尖晶石、镁橄榄石等耐高温性好、耐腐蚀性强的优质耐火材料,成为高温行业最重要的原料,促进了优质耐火材料的快速发展。

Thomaidis E 等^[32]利用菱镁矿和高岭土制备堇青石材料,在 1 350 °C 条件下制得孔结构均匀、体积密度为 1.43 g/cm³、常温抗压强度和抗折强度分别为 29 和 31 MPa 的堇青石质多孔耐火材料。

罗旭东等^[33]先将菱镁矿和工业铝灰湿磨,干燥后加入聚乙烯醇溶液结合剂,成型后经 1 400 °C 煅烧制

得镁铝尖晶石材料,同时还研究了氧化镧和二氧化钛对菱镁矿制备的镁铝尖晶石组成结构的影响,主晶相镁铝尖晶石的晶胞常数随着氧化镧、二氧化钛加入量的增加而增大,氧化镧 0.8%、二氧化钛 1.6% 时,镁铝尖晶石晶胞常数的增加趋势有所减弱^[34-35]。Wang F 等^[36]以铝土矿和菱镁矿为原料,在 1 100 ~ 1 400 °C 的不同温度下通过反应烧结制备了多孔镁铝尖晶石,研究了烧结温度对镁铝尖晶石孔结构、抗弯强度和耐化学腐蚀性能的影响,在 1 300 °C 下制备的镁铝尖晶石孔结构均匀、抗弯强度高(35.6 MPa)、耐化学腐蚀性好。

Manni A 等^[37]以菱镁矿、白云石、蛭石为原料,经过烧结,制备出了镁橄榄石材料,蛭石中石英和 Fe₂O₃ 可提高镁橄榄石的抗弯强度和耐高温强度。罗旭东等^[38]以轻烧后的低品位菱镁矿和硅石为原料,经高温煅烧制备镁橄榄石材料,在烧结反应过程中加入氧化铬促进了镁橄榄石烧结,提高镁橄榄石的致密度和常温强度。

目前,我国优质耐火材料技术水平已有很大提升,致密定形耐火材料、不定形耐火材料、保温隔热耐火材料的出口持续增长,但仍存在行业集中度低、中小企业多、低品质耐火材料产能过剩、高品质耐火材料技术难以转化等问题,未来应提高行业集中度,淘汰较为落后的低品质制品,对不定形耐火材料和节能环保型耐火材料进行更多研究。

3.2 新型建筑材料

菱镁矿在建材领域应用广泛,主要有镁质凝胶材料、镁质空心砌块、建筑装饰材料等。陈后维等^[39]先将轻烧后的菱镁矿与粉煤灰和有机硅防水剂、磷酸等添加剂混合均匀,然后加入氯化镁溶液搅拌,成型脱模后制备出了耐水氯氧镁凝胶材料,结果表明改性过的镁质材料具有优良的耐水性能。Gao H 等^[40]以低品位菱镁矿为原料制备了镁质空心砌块,研究了用水量、水灰比、砂率和建筑石膏对试块抗压强度的影响,在最佳配比下,镁质空心砌块抗压强度远高于传统砌块。吕志道等^[41]利用菱镁矿制备建筑装饰材料。以轻烧菱镁矿为原料,加入玻璃纤维布提高复合材料的强度;加入氧化铝粉末提高复合材料的硬度,加入填料和改性剂进一步提高菱镁矿复合材料的密实度、抗拉强度和防火性能。

镁质新型建筑材料经过近年来不断的研究已经开发出了具有优良的耐水性能的镁胶凝材料、具有良好保温和隔音性能的建筑装饰材料、玻璃纤维复合材料等,产品种类较为完整。

3.3 精细化工材料

菱镁矿精细化工虽然发展较晚,但技术含量高,产

品多应用于高端行业,是最具活力的新材料领域之一。菱镁矿在精细化工领域的应用主要有纳米氢氧化镁、纳米氧化镁、硫酸镁、水处理剂、添加剂等。

纳米氢氧化镁和纳米氧化镁具有比表面积大、活性高、阻燃性好等特性,是高功能精细材料、纳米复合材料、光学材料的重要原料。目前,主要制备方法是以菱镁矿轻烧、酸浸除杂后的镁溶液为原料,并通过反应条件、工艺流程的改变制备多种形态的纳米氢氧化镁和纳米氧化镁。凌观爽等^[42]以微晶菱镁矿为原料,在水化温度 80 °C、水化时间 90 min、固液比 1 : 10 的条件下,可以制备得到“卡房”状纳米片状氢氧化镁;轻烧氧化镁用量为 20% ~ 30%、4% PVP 作分散剂条件下,可以得到稍厚片状纳米氢氧化镁;在水化一煅烧—水热制备路径下可制得六角厚片状氢氧化镁。刘振^[43]以菱镁矿轻烧粉、盐酸和尿素为原料,聚乙二醇作为成胶剂,采用溶胶—凝胶法制备了纳米氧化镁,研究发现,聚乙二醇相对分子质量过小不能形成纳米氧化镁,相对分子质量过大会使体系产生不同的团聚现象,添加适当剂量的分散剂,可以使纳米氧化镁很好地分散,在聚乙二醇相对分子质量 10 000、PVT-1 分散剂质量分数 1.5% 条件下,可获得纯度 98.5%、平均粒径小于 100 nm 的纳米氧化镁。

Ngulube T 等^[44]研究了利用煅烧隐晶质菱镁矿和埃洛石纳米黏土制备的复合材料对去除水溶液中亚甲基蓝(MB)的影响。结果表明,MB 吸收迅速,最大吸附量为 0.65 mg/g,最大去除率为 99.66%。再生结果表明,复合材料可重复使用,在第 4 次再生循环中,去除率为 35%,获得了较好的处理效果。Vhahangwele 等^[45]以隐晶质菱镁矿为水处理剂,对其除氟能力和吸附机理进行了研究,菱镁矿对氟的吸附与 pH 无关,在接触时间为 20 min、用量为 20 g/L、氟化物浓度为 60 mg/L 时,对氟的去除率 > 99%,获得了较好的处理效果。动力学研究表明,吸附过程是通过化学吸附在吸附剂层上进行的。Bekeshev A Z^[46]以菱镁矿为添加剂和填料,研究它对环氧复合材料物理化学性能的影响,研究发现,将菱镁矿添加到环氧复合材料中,会使环氧复合材料的耐热性从 132 °C 提高到 148 ~ 216 °C,增加了材料的热稳定性,此外,还提高了炭化成品率,从而防止挥发性热解产物释放到气相中,降低了环氧复合材料的易燃性。

菱镁矿在精细化工领域的发展较为迅速,在制备纳米氢氧化镁和纳米氧化镁方面取得了一定的成效,与国外通过氯化镁等试剂制备相比,成本得到了显著降低,对我国镁产业的发展具有十分重要的意义。但在镁化学试剂、阻燃剂、水处理剂等方面的应用,仍与国外有很大差距。因此,未来应提升工艺水平,提高镁化合物产品精细化率,让精细化工产品应用到更多的领域。

4 结语

(1)浮选法是低品位菱镁矿资源分选提纯研究的重点,在低品位菱镁矿资源的分选中取得了一定的分选效果,但存在对浮选抑制剂的研究较少、新型药剂的应用率低、选矿废水污染环境等问题,未来新药剂的研发在提高应用率的同时应向环保、可重复利用方向发展。化学选矿法废液不易处理,今后应加大研发可回收利用的有机浸取剂,同时发展生物化学法等,既可节约生产成本,又能保护环境。

(2)在材料制备方面,优质耐火材料作为我国高端镁制品主要消费领域,技术水平已有很大提升,但仍存在行业集中度低、高品质耐火材料新技术难以转化等问题,未来应推动资源整合优化,对不定形耐火材料和节能环保型耐火材料等重要新技术进行更多研究;新型建筑材料具有优异的力学性能,但还无法解决城镇化快速发展中产生的大量建筑垃圾问题,应加快对可再生、环保、节能型建筑材料的研究;镁精细化化工材料的发展较为迅速,但由于发展时间短,与国外差距最大,且工业应用较少,纳米氧化镁的制备仍是今后的重要研究方向,同时提升工艺水平,提高镁化合物产品精细化率。让菱镁矿资源得到充分利用,对我国菱镁矿产业发展有十分重要的战略意义。

参考文献:

- [1] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿业导刊, 2006(5): 6-8.
WANG Z M. Status and development trend of magnesite in China [J]. China Non - Metallic Minerals Industry, 2006(5): 6-8.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告[M]. 北京:地质出版社, 2021: 6-7.
Ministry of Natural and Resources of the People's Republic of China. Mineral resources report of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2021: 6-7.
- [3] 李彩霞, 刘高全, 白阳, 等. 油酸钠体系中菱镁矿-白云石浮选试验研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(4): 77-79.
LI C X, LIU G Q, BAI Y, et al. Experimental study on flotation of magnesite-dolomite in sodium oleate system [J]. Non - metallic Mines, 2018, 41(4): 77-79.
- [4] 张永奎. 我国菱镁矿的开发利用现状及前景分析[J]. 科技信息, 2013(5): 424-425.
ZHANG Y K. Status and prospect analysis of development and utilization of magnesite in China [J]. Science and Technology Information, 2013(5): 424-425.
- [5] SUN W, DAI S, LIU W, et al. Effect of Ca (II) on anionic/cationic flotation of magnesite ore [J]. Minerals Engineering, 2021, 163(10): 106778.
- [6] WANG Q Q, LI X A, WEI D Z, et al. The application of magnesite processing technics [J]. Applied Mechanics & Materials, 2011, 71/78: 2323-2326.
- [7] 刘文刚, 姚广铮, 卢位, 等. 十二胺体系中金属离子对菱镁矿和白云石浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 66-70.
LIU W G, YAO G Z, LU W, et al. The effect of metal ions on the flota-

- tion behavior of magnesite and dolomite in dodecylamine system [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 66-70.
- [8] 付亚峰, 印万忠, 肖烈江, 等. 辽宁海城某低品级菱镁矿脱硅脱钙除铁试验[J]. 现代矿业, 2013, 29(7): 21-25.
FU Y F, YIN W Z, XIAO L J, et al. The desilication, debacing and iron removal tests of low - grade magnesite in Haicheng, Liaoning province [J]. Modern Mining, 2013, 29(7): 21-25.
- [9] SUN H, YIN W, YANG B, et al. Efficiently separating magnesite from quartz using N - hexadecyltrimethylammonium chloride as a collector via reverse flotation [J]. Minerals Engineering, 2021, 166(5): 106899.
- [10] 付泳贺, 姜永良, 苏拓宇, 等. 难选菱镁矿分析及组合胺捕收剂的应用[J]. 非金属矿, 2020, 43(6): 77-79.
FU Y H, JIANG Y L, SU T Y, et al. Analysis of refractory magnesite and application of combined amine collector [J]. Non - Metallic Mines, 2020, 43(6): 77-79.
- [11] TANG Y, YIN W, K S. Molecular dynamics simulation of magnesite and dolomite in relation to flotation with cetyl phosphate [J]. Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 610: 125928.
- [12] 于连涛, 李晓安, 刘文刚, 等. 捕收剂 LKD 对某低品位菱镁矿的浮选效果影响[J]. 矿业研究与开发, 2015, 35(9): 32-35.
YU L T, LI X A, LIU W G, et al. Effect of collector - LKD on flotation effect on low - grade magnesite [J]. Mining Research and Development, 2015, 35(9): 32-35.
- [13] 朱一民, 孙升, 黄玉梅. 新型捕收剂 DYM - 1 对菱镁矿浮选试验[J]. 金属矿山, 2019(2): 125-128.
ZHU Y M, SUN S, HUANG Y M. Experimental study on flotation of magnesite with a new collector DYM - 1 [J]. Metal Mine, 2019(2): 125-128.
- [14] 钟文兴, 印万忠, 姚金, 等. 聚丙烯酸在细粒菱镁矿反浮选中的选择性抑制作用[J]. 金属矿山, 2021(2): 96-102.
ZHONG W X, YIN W Z, YAO J, et al. The selective inhibition of polyacrylic acid in reverse flotation of fine magnesite [J]. Metal Mine, 2021(2): 96-102.
- [15] SUN H, HAN F, YIN W Z, et al. Modification of selectivity in the flotation separation of magnesite from dolomite [J]. Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects, 2020: 125460.
- [16] YANG B, SUN H, WANG D, et al. Selective adsorption of a new depressant Na₂ATP on dolomite: Implications for effective separation of magnesite from dolomite via froth flotation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117278.
- [17] 印万忠, 王星亮, 韩跃新. 菱镁矿反浮选脱硅试验研究[C]//中国无机盐工业协会专家委员会扩大工作会议暨节能减排研讨会论文集. 北京: 中国无机盐, 2007.
YIN W Z, WANG X L, HAN Y X, et al. Study on antitest of magnesite [C]//Expansion work Conference of Expert Committee of China Inorganic Salt Industry Association and Seminar on Energy Conservation and Emission Reduction. Beijing: inorganic salt in China, 2007.
- [18] 王玉斌, 李宗英. 菱镁矿浮选工艺改造试验及降低后序加工能耗探讨[J]. 山东冶金, 2008(2): 25-27.
WANG Y B, LI Z Y. Study of flotation process and reducing energy consumption [J]. Shandong Metallurgy, 2008(2): 25-27.
- [19] 李晓安, 代淑娟, 周凌嘉, 等. 辽宁某高硅低品位镁矿浮选提纯试验研究[J]. 中国矿业, 2012, 21(2): 63-67.
LI X A, DAI S J, ZHOU L J, et al. Study on flotation of high - silicon magnesium mine in LIAONING [J]. China Mining Industry, 2012, 21(2): 63-67.
- [20] 董庆国, 白阳, 吴清峰, 等. 辽宁某低品位菱镁矿浮选除杂试验研究

- [J]. 非金属矿, 2018, 41(3): 100-102.
- DONG Q G, BAI Y, WU Q F, et al. Study on a low-grade magnesite in LIAONING [J]. *Non-metallic Mines*, 2018, 41(3): 100-102.
- [21] 李银水, 于传敏. 低品位菱镁矿选矿脱杂研究[J]. *轻金属*, 2012(8): 8-11.
- LI Y W, YU C M. Study on mineral ation of low grade magnesite [J]. *Light Metal*, 2012(8): 8-11.
- [22] BUNYAMIN, DONMEZ. Leaching kinetics of calcined magnesite in acetic acid solutions[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2009, 15(6): 865-869.
- [23] 郑水林. 非金属矿加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- ZHENG S L. *Nonmetallic mineral processing and application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [24] PAVEL RASCHMAN. Leaching of calcined magnesite using ammonium chloride at constant pH[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56(1): 109-123.
- [25] SHEILA D, SANKARAN C, KHANGAOKA P R. Studies on the extraction of magnesia from low grade magnesites by carbon dioxide pressure leaching of hydrated magnesia[J]. *Minerals Engineering*, 1991, 4(1): 79-88.
- [26] DEMIR F, ORAL LACIN. Leaching kinetics of calcined magnesite in citric acid solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(4): 1307-1311.
- [27] 孙文瀚, 代淑娟, 罗娜, 等. 基于矿石溶解性差异的菱镁矿酸浸脱钙[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(8): 1733-1739.
- SUN W H, DAI S J, LUO N, et al. Magnesite acid oleaching calcium based on differences in ore solubility [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(8): 1733-1739.
- [28] 李鹏程, 代淑娟, 邓立佳, 等. 海城某低品位菱镁矿石浸出试验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2018(7): 11-14.
- LI P C, DAI S J, DENG L J, et al. Experimental study on leaching of a low-grade magnesite mine in HAICHENG [J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2018(7): 11-14.
- [29] WANG J F, LI Z B, PARK AHA et al. Thermodynamic and kinetic studies of the $MgCl_2 - NH_4Cl - NH_3 - H_2O$ system for the production of high purity MgO from calcined low-grade magnesite[J]. *AICHE Journal*, 2015, 61(6): 1933-1946.
- [30] 易小祥, 杨大兵, 李亚伟. 碳化法处理巴盟隐晶质菱镁矿[J]. *矿业工程*, 2008(4): 63-65.
- YI X X, YANG D B, LI Y W. Carbonization treatment of the hidden crystalline magnesite [J]. *Mining and metallurgy Engineering*, 2008(4): 63-65.
- [31] AMER A M. Hydrometallurgical processing of low grade egyptian magnesite[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2010, 44: 5-12.
- [32] THOMAIDIS E, KOSTAKIS G. Synthesis of cordieritic materials using raw kaolin, bauxite, serpentinite/olivinite and magnesite[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 9701-9707.
- [33] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋. 二氧化钛对菱镁矿风化石制备镁铝尖晶石组成结构的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(5): 1151-1154.
- LUO X D, QU D L, ZHANG G D. Effect of titanium dioxide on the composition structure of magnesite wind fossil preparation of magnesite aluminum spinel [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(5): 1151-1154.
- [34] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋. 氧化镧对菱镁矿风化石制备镁铝尖晶石组成结构的影响[J]. *稀土*, 2012, 33(4): 59-63.
- LUO X D, QU D L, ZHANG G D. Effect of lanthanum oxide on the composition and structure of magnesia alumina spinel prepared from magnesite wind fossil [J]. *Chinese Rare Earth*, 2012, 33(4): 59-63.
- [35] 钟鑫宇, 罗旭东, 张国栋, 等. 低品位菱镁矿与工业铝灰制备镁铝尖晶石[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(12): 32-35.
- ZHONG X Y, LUO X D, ZHANG G D, et al. Preparation of magnesia alumina spinel from low-grade magnesite and industrial aluminum ash [J]. *Inorganic salt industry*, 2012, 44(12): 32-35.
- [36] WANG F, YE J K, HE G, et al. Preparation and characterization of porous $MgAl_2O_4$ spinel ceramic supports from bauxite and magnesite [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 7374-7380.
- [37] MANNI A, HARRATI A, HADDAR A E, et al. Effects of lizardite addition on technological properties of forsterite-monticellite rich white ceramics prepared from natural magnesite and dolomite[J]. *Journal of Construction Research*, 2020, 2(1): 9-20.
- [38] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋, 等. 氧化铬对镁橄榄石材料结构及性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(1): 21-25.
- LUO X D, QU D L, ZHANG G D, et al. Effect of chromium oxide on the structure and properties of forsterite [J]. *Transactions of material heat treatment*, 2013, 34(1): 21-25.
- [39] 陈后维, 章祥林, 靳廷甲, 等. 低品级菱镁矿制耐水氯镁胶凝材料的研制[J]. *安徽建筑大学学报*, 2015, 23(1): 48-51.
- CHEN H W, ZHANG X Q, JIN T Q, et al. Development of water-resistant magnesium oxychloride cementitious material made from low-grade magnesite [J]. *Journal of Anhui Jianzhu University*, 2015, 23(1): 48-51.
- [40] GAO H, JIAO C, HAN Y, et al. Experimental study on mix proportion and the strength of low-grade magnesite hollow block[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2019, 304: 052026.
- [41] 吕志道, 李超奇, 等. 一种菱镁复合材料及其制备方法: CN108383481A[P]. 2018.
- LV Z D, LI C Q, et al. A magnesite composite material and its preparation method: CN108383481A[P]. 2018.
- [42] 凌观爽, 宗俊. 影响微晶质菱镁矿制备纳米氢氧化镁的工艺研究[J]. *盐科学与化工*, 2021, 50(9): 11-16.
- LING G S, ZONG J. Study on the process affecting the preparation of nano magnesium hydroxide from microcrystalline magnesite [J]. *Journal of Salt Science and chemical industry*, 2021, 50(9): 11-16.
- [43] 刘振. 溶胶-凝胶法由菱镁矿制备纳米氧化镁[J]. *应用化工*, 2012, 41(5): 837-839.
- LIU Z. Preparation of nano magnesium oxide [J]. *Applied chemical industry*, 2012, 41(5): 837-839.
- [44] NGULUBE T, GUMBO J R, MASINDI V, et al. Preparation and characterisation of high performing magnesite-halloysite nanocomposite and its application in the removal of methylene blue dye[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1184: 389-399.
- [45] VHAHANGWELE, MASINDI, WILSON, et al. Kinetics and equilibrium studies for removal of fluoride from underground water using cryptocrystalline magnesite [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2015, 5(3): 282-292.
- [46] BEKESHEV A Z, MOSTOVOY A S, KADYKOVA Y A. Study of the magnesite effect on the physicochemical and mechanical properties of modified epoxy composites[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2021, 94(5): 666-673.

Research Progress on Purification and Material Preparation of Magnesite

XU Yongqiang , ZHANG Zhenxing, BAI Xuejie, SHI Jilan, WANG Haifeng

School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

Abstract: Magnesite is one of the important advantageous minerals in China. With the continuous development and utilization, high-quality magnesite ore began to be in shortage, and a large number of low-grade magnesite ores were discarded. Therefore, it is necessary to enhance the separation and purification of low-grade magnesite ores and develop methods for their high-value-added products. This paper summarizes two methods for magnesite purification, namely flotation and chemical beneficiation. In particular, the research progresses of flotation reagent, flotation process and chemical treatment are described in detail. Besides, this paper also reviews the research progress of application of magnesite in high-quality refractories, new building materials and fine chemical materials at home and abroad. This paper could provide a reference for a new way of efficient utilization of magnesite.

Keywords: magnesite; separation process; flotation; refractory materials; fine chemical materials; research progress

引用格式:徐勇强,张真兴,白雪杰,师吉兰,王海锋.菱镁矿石的分选提纯及材料制备研究进展[J].矿产保护与利用,2022,42(2):107-113.

XU Yongqiang, ZHANG Zhenxing, BAI Xuejie, SHI Jilan, WANG Haifeng. Research progress on purification and material preparation of magnesite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 107-113.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn