

含镁材料生产现状与在环保中的应用

郭如新

(天津碱厂, 天津 300450)

摘要: 对含镁材料生产现状及其在环保领域中的应用进行了评述。包括轻烧氧化镁、合成氢氧化镁、水镁石、水菱镁石——斜方云石和菱镁矿等的生产能力, 含镁材料在烟气脱硫工业废水处理, 工业液体排放物中重金属离子、非金属离子、有机物和相关着色物质的脱除, 矿物型镁质阻燃剂, 二氧化碳固定封存以及其他方面的应用。探讨了发展前景。

关键词: 含镁材料; 轻烧氧化镁; 烟气脱硫; 废水处理; 镁质阻燃剂; 二氧化碳固定; 环境保护; 评述

Production of Mg-containing materials and research progress on the applications in environmental protection

Guo Ru-xin

(TianJin Soda Works, TianJin 300450, China)

Abstract: A review on the production status of magnesium-containing materials and its applications in environmental protection is given in this paper. Production capacities of caustic calcined magnesite, synthetic magnesium hydroxide, brucite, hydromagnesite-huntite and magnesite are introduced. Applications of magnesium-containing materials in flue gas desulfurization (FGD), industrial wastewater treatment, reoval of heavy metal ions, nonmetal ions, organic and colored matter in industrial emission liquors, mineral-type magnesium flame retardant and sequestration of carbon dioxide as well as others are reviewed. Their development foreground was prospected.

Key words: Mg-containing materials; caustic calcined magnesite; FGD; wastewater treatment; magnesite flame retardant; CO₂ sequestration; environmental protection; review

含镁材料分天然、合成两大类, 前者资源丰富、分布广泛, 是应用于环保领域的主要品种, 包括菱镁矿及其加工产品——轻烧氧化镁、水镁石、水菱镁石和斜方云石; 后者包含氢氧化镁、氧化镁和碱式硫酸镁, 此类材料组成稳定、质地纯净, 主要应用于一些要求较高的环保项目, 诸如实施自动控制的大型镁法烟气脱硫作业。众多的研发与应用实践表明, 含镁材料在环保领域中应用具有资源易得、环境友好、性价比高的特点。与此同时, 有弱碱性特征的含镁材料还具有缓冲性、吸附性、作业安全、产物无害等独特优势。因此, 其在环保领域中应用的步伐日趋加快、扩展。本文根据近期文献对含镁材料生产现状以及在环保领域中应用研究进展略作归纳整理。

1 含镁材料生产现状

Roskill 公司认为各种含镁材料的广泛应用是驱动镁产品行业发展的原动力。世界各国有关企业

在产品结构调整过程中均将含镁材料排居首位, 在近期规划发展项目中, 也把含镁材料作为发展重点。

2012 年美国地质调查局 Kramer^[1] 汇总了世界范围内有关菱镁矿、重烧氧化镁 (DBM)、轻烧氧化镁 (CCM) 生产统计资料, 详见表 1~2。O'Driscoll^[2~3] 列出了一张含镁材料 (包括 DBM) 近期新建、扩建规划发展项目清单及其分布, 见表 3。氢氧化镁、水镁石、水菱镁石和斜方云石有关数据见表 4~6。

据近期报导^[4], 2012 年辽宁共有各类镁质原料及制品生产企业 500 余家, 菱镁矿年开采量 2000 万 t, 生产镁质耐火材料 500 万 t。

2 含镁材料环保应用

据美国 Stanford 研究所提供的数据, 环境保护是 CCM 和氢氧化镁等含镁材料的主要应用领域, 单以氢氧化镁计约占其总消耗量的 58%, 按区域划

收稿日期: 2013-11-08

作者简介: 郭如新 (1935-), 男, 高级工程师。

表1 2008~2011年世界各国菱镁矿产量

万 t/a

国 别	2008	2009	2010	2011	排序 (2011)
中 国	1560	1300	1400	1450	1
俄 罗 斯	120	100	120	120	2
土 耳 其	60.8	86.1	100	100	3
奥 地 利	83.7	54.5	75.7	76	4
斯 洛 伐 克	80.7	47.8	65.0	60.0	5
巴 西	42.1	41.0	48.4	48.4	6
西 班 牙	46.0	46.0	46.0	46.0	7
印 度	35.0	34.0	34.5	35.0	8
希 腊	36.1	25.0	30.0	30.0	9
加 拿 大	14.0	14.0	15.0	15.0	10

表2 2008~2011年从菱镁矿生产的 DBM 和 CCM 产能

kt/a

	2008		2009		2011		排 序
	DBM	CCM	DBM	CCM	DBM	CCM	
中 国	2270	430	2270	430	2740	1440	1
澳 大 利 亚	120	78	120	78	110	218	2
俄 罗 斯	2400	100	2400	100	2400	150	3
西 班 牙	70	140	70	140	70	150	4
美 国	—	140	—	140	—	140	5
加 拿 大	—	50	—	50	—	100	6
希 腊	100	120	100	120	110	90	7
奥 地 利	405	70	405	70	325	76	8
巴 西	320	66	326	60	325	76	9
土 耳 其	404	20	404	20	434	50	10

注: 排序以 2011 年 CCM 产量排列。

表3 近期新建扩建规划发展项目

kt/a

国家	公 司 名 称	地 址	规 划 能 力	备 注
加 拿 大	Baymag(与德国 Refractech 合资)	Exshaw, Alberta	50(CCM), 14(FM)	新建能力为 50kt/a CCM 用多床炉(MHF), 计划于 2009 年下半年完成
美 国	Martin Marietta	Manistee, Michigan	275[CCM+DBM +Mg(OH) ₂]	2009 年水合法装置能力将进一步扩增
	Primier Chemicals	Gabbs, Nevada	150[CCM+Mg(OH) ₂]	Gabbs 厂第 3 台 Herrshoff 煅烧炉近期投产
	Primier Chemicals	Port St. Joe, Florida	75[Mg(OH) ₂]	
墨 西 哥	Quimica de Rey	Coahuila	84(CCM+DBM), 15[Mg(OH) ₂], 0.5(FM)	2009 年 CCM 扩增至 60kt/a, 新建 1750t/aFM 项目, 2008 年投产

续表 3

国家	公司名称	地址	规划能力	备注
中国	Liaoning RHI-Jinding Magnesite Co., Ltd., (RHI 80%, Jinding 20%)	大石桥	100(DBM)	项目包括选矿和生产两部分。直径为 8m 多床式煅烧炉 18 台,是目前世界上在 DBM 生产中最大的窑炉
	青海西部镁业公司	青海	50 (DBM), 20 [Mg(OH) ₂], 10[FR 级 Mg(OH) ₂]	2009 年 8 月动工兴建。总投资 4.8 亿元。卤水-氨-石灰法
	青海中信国安科技公司	青海	100(MgO)	2009 年 8 月试生产。氯化镁热解法
澳大利亚	Queensland Magnesia Pty Ltd.	Rockhampton	120(DBM), 60(CCM), 30(FM)	2010 年扩增至 325kt/a 其中 DBM135kt/a, CCM160kt/a, FM30kt/a
土耳其	Trabzon Mining & Metals Corp.	Askale, Anatolia	100(DBM)	2010 年中期投产
	Bommag Ltd. (原称 Calmag)	Tavsanli	12(DBM), 7.2(CCM)	2009 年春, CCM + DBM 总能力将达到 35kt/a, FM 能力估计在 7.5 ~ 15.0kt/a
	Kumas-Kutahya Magnesite Works Corp.	Kutahya	180(DBM)	新建 DBM 用窑炉
以色列	Magnesia Products SBU-DSP	Mishor Rotem	35[CCM + Mg(OH) ₂ + MgCO ₃]	以提钾后富镁卤水为原料,采用热解法生产。新建 2 台 Aman 热解炉。2009 年中期完工
西班牙	Magnesitas de Rubian SA	Monte Castelo, Lugo	75(CCM), 5[Mg(OH) ₂], 40(MgCO ₃)	新建能力为 180kt/a CCM 煅烧炉, 扩增其生产能力
巴西	Magnesita Refratarios SA	Brumado, Bahia	320[DBM (94% MgO)], 180 [DBM (95% ~ 98% MgO)], 60 (CCM), 34 (FM)	2010 年 3 种不同规模 DBM 产品总能力将达到 590kt/a
俄罗斯	Magnezit Group	Satka, Chelyabinsk	800(CCM+DBM), 20(FM)	150t/d 立窑已在 Satka 投产; 2009 年增设 300t/d MHF 2 台; 2010 年 FM 扩增至 60kt/a

注: DBM 重烧氧化镁; CCM 轻烧氧化镁; FM 电熔氧化镁; FR 阻燃剂级; MHF 多床煅烧炉。

表 4 2011 年主要企业氢氧化镁生产能力

万 t/a

国家	公司名称	地址	产能
美国	Martin Marrietta	Manistee MI	22.5
	Premier Chemicals	Port St. Joe FL	7.5
日本	Ube Materials	Ube	16~18.0
以色列	Magnesia Products	Mishor Rotem	3.5
中国	青海西部镁业	青海	4.0
	青海中信国安	青海	10(Mg(OH) ₂ + DBM + CCM)

表5 主要企业水镁石生产能力

万 t/a

公司名称	地址	产能	备注(MgO/%)
丹东永丰矿业	宽甸	10.0	块状(60~65)
丹东青林矿产	凤城	14.0	块状(64~67)
丹东欣达矿产	凤城	10.0	块状煅烧品(90~95)
丹东鑫阳采矿	凤城	10.0	块状(64)
营口菱镁矿化工	大石桥	11.0	块状一级(>62)
(俄)Russian Mining Chemical Co	Kuldur	15.0	块状二级(60);煅烧品(92)
(美)Applied Chemical Magnesia	VanHorn	2.5	2009年停产

表6 国外水菱镁石-斜方云石生产企业

kt/a

国别	公司名称	地址	产能
土耳其	Mas Madencilik	burdur	7.0
土耳其	Likya Minelco	Fethiye	14.0
希腊	White Minerals	Konani	12.0
希腊	Microfine Minerals	Gianitsa	40.0
瑞士	Incemin AG	Schaden	—
英国	Minelco Specilities	Derby	—
荷兰	Ankerpoort NV	—	—

分, 欧洲 86%, 日本 61%, 美国 60%, 加拿大 48%。含镁材料环保应用由来已久, 早在 20 世纪 70 年代, 日、美两国率先用于烟气脱硫, 并建有多套工业装置。随着各国环境立法的日趋完善, 特别是美国环保署《清洁水条例》(1972) 的出台, 为具有缓冲作用的弱碱性含镁材料取代各种强碱进而大规模应用铺平了道路。鉴于含镁材料所具有的吸附性能, 进而又被用来脱除各种液体排放中重金属离子和其他有害离子, 以及诸多有机物和各种着色物质。近年, 一些以含镁材料为基础的复合性吸附处理剂也应运而生。被称为“绿色安全中和剂”的各种含镁材料, 在全球范围内获得广泛应用, 一些潜在的应用领域也有待开拓扩展。

2.1 烟气脱硫

截止 2012 年 11 月, 国内共有 12 套镁法脱硫装置建成投产, 装置规模以 225×2MW 居多。^[5,6] 并公布了好几件专利, 披露了有关这一领域的研发活动和相关成果。应用领域涉及电厂、企业自备电站和有色金属烧结用窑炉等。运行实践表明, 用含镁材料 (CCM, 合成氢氧化镁) 作脱硫剂进行烟气脱硫, 具有技术成熟、脱硫率高 (>95%)、投资

省 (比钙法降低 20%~30%)、作业稳健 (无石膏结疤)、副产物可回收利用 (硫酸镁可作含硫镁肥)、镁资源丰富和价格低廉等特点。

在我国以钙法脱硫一统天下的今天, 镁法脱硫更彰显其技术经济、环境和资源优势, 其装置数仅次于目前已广泛应用的氨法技术。

目前, 国内对镁法技术总的评价是: 技术可行、经济合理、资源丰富, 环境友好; 作业稳健, 安全可靠。还是基于这一理念, 有关该领域的研发和工业实践活动日趋扩展并向纵深发展, 诸如包括镁法在内的湿法技术经济比较^[7,8]与可行性分析^[9], 相关设备造型^[10], 大型高效脱硫塔的研发与应用^[11], 以及以水镁石为脱硫剂的镁法脱硫系统^[12]和镁法系统中硫酸镁热解回收氧化镁进而循环利用等。^[13]

总之, 国内镁法技术目前正处于一个初期工业应用、稳健发展和逐步完善的阶段。在我国资源丰富的辽宁、山东两省发展镁法技术, 更具有地域优势。

日本是镁法脱硫技术较成熟的国家之一, 其拥有的工业装置多达 50 套以上, 年耗用脱硫剂——料浆状氢氧化镁 (含固量 33%~35%) 在 80 万 t 左右。

提供镁法技术和装备的公司有石川岛桥磨重工 (IHI)、东洋工程和三菱重工, 其中以 IHI 提供的装置数最多, 达 20 多套。由 IHI 开发的技术经过不断改进创新日趋完善, 无论从脱硫效果、除尘效率、运行特点以及废水处理方式都卓有成效, COD、SS、pH 值均符合环保要求。近年来镁法技术得到不断提升和完善, 通过优化组合和先进的系统控制技术的应用, 使过程更加适合大型化 (吸收塔高 10m, 氧化塔高 5m, 液体循环量 4500m³/h) 发展的需要^[14]。由九州大学开发的一种用于系统

的所谓 PID 控制装置以及由 Dai-iChi 工程公司开发的一种 Onda 吸收装置在镁法脱硫作业中得到应用。^[15]

在美国,一套装机容量为 6500MW、年耗用轻烧氧化镁 2300t 的大型脱硫装置于 2009 年在 Cromby and Eddyton 燃煤电厂投入运行,这是美国 Exeler 电力公司所属电厂中规模最大的一套。Fortier 称,该公司将利用产自加拿大的镁资源进一步扩大其应用范围。^[3]

含镁材料在燃煤电厂燃烧系统中另一项应用是在“选择性催化还原”(Selective Catalytic Reduction-SCR)系统中作中和处理剂,日本中和由三氧化硫与水蒸汽反应生成的硫酸,以避免在高温条件下含硫化合物与硅铝氧化物产生陶瓷类有害物质。预计到 2015 年,美国和加拿大将有超过 200 套装置投入运行。一台装机容量为 1300MW 的电

厂,以使用含硫为 3% 的燃料计,每年需消耗轻烧氧化镁 1kt。^[3]

2.2 重金属离子污染治理

有很多场合重金属离子和其他有害离子的脱除,以及大量含有金属离子的酸性工业排放的处理,是环保领域的一项重要课题,涉及诸如工业废水处理、矿业生产排放物整治、污染土壤修复等众多领域。由于氧化镁、氢氧化镁比表面积大,具有良好的吸附性能,多数情况下符合 Langmuir 等温吸附规律,与其他碱类物质比较,以用含镁材料处理沉降速率最快、密实度最大,其顺序为 $Mg(OH)_2 > NaOH > Ca(OH)_2$ 。利用这一特性处理各种含有重金属离子的酸性废水、不同产业部门排放的液体以及在其他方面的应用均取得较好效果,且不断扩展与深化。有关近期研究与应用情况汇集于表 7。

表 7 氧化镁、氢氧化镁脱除重金属离子的研究与应用

应用领域	处理剂	脱除离子	条件、效果	文献
工业废水	$Mg(OH)_2$	$Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}$	pH=8~9,重金属、着色物质和 COD 脱除率分别为 97%~99%,97.5%和 80%	16
工业废水	MgO $Mg(OH)_2$	$Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$	进水重金属离子含量为 75mg/L,出水 10 μ g/L。Cd 以 $CdCO_3$ 形式沉淀, Ni 以氢氧化物形式脱除	17
酸性废水	$Mg(OH)_2$	重金属离子	在 pH=6~8.5,充气氧化,在 pH=8.5 完成处理作业。提高了金属氢氧化物的密实度,减少了沉淀物体积	18
酸性废水	水镁石	重金属离子	吸附顺序是 $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$ 。吸附能力是沸石的 8~10 倍	19
酸性废水	“Akvamag”(水镁石)	$Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$	水镁石粉料为 0.045~0.30mm。对由各种无机酸形成的酸性均适用	20
酸性废水	“Aquamag”(水镁石)	重金属离子	效果显著,作业简易	21
铸造厂废水	$MgO, Mg(OH)_2$	$Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	用 20~30 μ m 物料处理,以合成法产品效果最好	22
工业污水	$Mg(OH)_2$	Cd^{2+}, Ni^{2+}	研究了氢氧化镁用量、作业温度、搅拌时间、沉降条件对脱除效率影响	23
酸洗废液	$Mg(OH)_2$	Cr^{6+}	Cr^{6+} 、浊度、COD、悬浮物脱除率分别为 100%,86%~87%,44%~48%和 88%	24
制革废水	MgO	Cr^{6+}	pH=8~9。比较了以烧碱、消石灰和氧化镁三种处理方法,以后者效果最好	25
核电站冷却水	MgO	Cr^{6+}	对于 Cr^{6+} MF5-2 ^① 效果大于 MF5-1;对于 Cr^{3+} 效果较差。研究了竞争性吸附特点	26
污染土壤	MgO	Cu^{2+}, Ni^{2+}	用做重金属离子稳定化处理剂	27

注:①以氧化镁为主体的复合型处理剂。

来自煤矿和金属采矿场堆存的矿场排放物(AMD)中的酸类物质,通常是由硫化物矿物(FeS_2)经氧化形成,而这一过程又由于硫杆菌

(Thiobacillus)和亚铁离子的存在而加速,致使从尾矿排出的废水酸性很强。据 Alpers 报告,其中一例 pH=0.1~2.1,金属离子浓度甚至高达

200g/L。Eger 曾用氢氧化镁、消石灰和烧碱治理 AMD, 并做了详细研究, 三种碱类都有效, 但从环境角度考虑以氢氧化镁效果最好, 中和产物 pH 值仅为 9.5, 而其他两种碱类 pH 值均高于 12。

还可用水镁石和菱镁矿作处理剂, 治理硫铁矿场废渣堆集坑及其排放的废水。在堆集坑施用水镁石或菱镁矿 (1920mg/kg 土壤) 可提供足够的碱度, 以中和 AMD 一类的酸性物质。这项技术曾在美国内华达州 Santa 铁矿应用。

在治理被重金属污染的土壤方面, 既可单独使用氧化镁、氢氧化镁和碳酸镁或是其中一种与磷酸盐的混合物如过磷酸钙或其他磷酸盐。后一种处理

方式对被 Zn、Pb 污染的土壤十分有效。含镁材料的使用在于中和酸性浸出液, 同时具有缓冲性能以维持稳定的 pH 值。磷酸盐则使重金属离子形成不溶性的磷酸铅、锌一类的沉淀物, 从而防止金属离子的生成和向周边区域地下水渗透。^[43]

2.3 非金属离子与有机物脱除

利用不同的含镁材料还可脱除工业废水和各种排放液中的非金属离子与各种有机物。在脱除铵、氮、磷等非金属离子时, 副产物多数以磷酸铵镁、少数以白磷镁石形式予以回收作为肥料。对多种有机物和由有机物引起的着色物质的脱除也相当有效。见表 8~9。

表 8 氧化镁、氢氧化镁脱除非金属离子的研究与应用

应用领域	处理剂	脱除离子	条件、效果	文献
工业废水	Mg(OH) ₂	As ³⁺	砷浓度在 0.5~100mg/L 之间, t=25℃, pH=3, Mg(OH) ₂ 投加量 0.5~49mg/L, 作用时间 1h。脱除率 99% 以上	28
废液	Mg(OH) ₂	As ⁵⁺ , As ³⁺	As ⁵⁺ 脱除率为 90%~95%, As ³⁺ 仅为 50%	29
城市用水	MgO	B	脱除率为 95%	30
稀土生产废水	水镁石	NH ₄ ⁺	pH=8.5~9.5, 水镁石用量为 47.2g/L, NH ₄ ⁺ 浓度从 4535mg/L 降至 239~317mg/L。产物为 MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	31
煤焦厂废水	MgCO ₃	NH ₄ ⁺	生成 MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O 予以脱除	32
含铵浸出液	MgCO ₃	NH ₄ ⁺	含 NH ₄ 2700mg/L, P 43mg/L。用菱镁矿 (含 MgCO ₃ 98%) 代替氯化镁生成磷酸铵镁, 成本降低 18%	33
电解铝厂废水	MgO	PO ₄ ³⁻	用纯 MgO 和低品位 MgO (LG-MgO) 作处理剂, 后者活性较低, 但较经济。产物为白磷镁石 [bobierite, Mg ₃ (PO ₄) ₂]·8H ₂ O 和磷酸氢镁 (MgHPO ₄ ·3H ₂ O), 可作肥料	34
污水、废水	Mg(OH) ₂	H ₂ S	pH=8.5~9.0。可抑制硫酸盐还原细菌 (SRB) 的生成并可消除异味。适合低浓度 (3~16mg/L) H ₂ S 污水处理	35
贮水地淤泥	Mg(OH) ₂	H ₂ S, Me ₂ S	pH=8.5~9.0。投加量 350g/m ² , H ₂ S 和甲基硫化物 (Me ₂ S) 脱除率分别为 95% 和 90%	36

表 9 氧化镁、氢氧化镁脱除有机物的研究与应用

应用领域	处理剂	脱除离子	条件、效果	文献
含萘废水	Mg(OH) ₂	萘	脱除率 95%, COD>85%	37
含酚废水	水镁石, MgO	酚、硝基苯、苯胺	成本低廉, 过程简单, 效果显著	38
含酚废水	半煨烧水镁石	酚、硝基苯、苯胺	工艺简单, 成本低廉, 无二次污染, 应用广泛	39~40
染料工业废水	Mg(OH) ₂	活性红	脱色率为 97%	41
染料工业废水	水镁石	Billiant red X-3B	通过催化氧化予以脱除。X-3B 可降解 89%, COD 可脱除 32%	42

2.4 矿物型镁质阻燃剂

天然含镁矿物水菱镁石 ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$)、水菱镁石与斜方云石 ($3MgCO_3 \cdot CaCO_3$) 其生矿混合物作为环境友好型镁质阻燃剂近年来备受关注^[43~46]。由于是矿产资源,且质地纯净、加工简易、成本低廉、性价比高、阻燃效果显著,在经济方面远优于氢氧化镁。因此,在不同高聚合物中获得了广泛的应用,且应用领域在不断扩展。

拥有此类资源的国家是土耳其、希腊、加拿大

和中国。目前从事开采加工和生产的仅有前两者。在资金和技术方面参与此项目的则有英国 Minelco, 瑞士 Incemin, 德国 Rhoinische Kalk-steinwerk 和荷兰 Ankerpoort 等多家外国企业。

目前,包括阻燃剂、填充剂、中和处理剂在内的多种产品的总生产能力已突破 80kt/a,其中以土耳其与英国合资的 Likya-Minelco 公司规模最大、品种最多,具有代表性。该公司所用原料资源、阻燃剂级规格标准以及作为产品的“Ultracarb”相关参数见表 10~12。

表 10 土耳其水菱镁石、斜方云石化学组成 %

项 目	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	LOI (1000℃)
水菱镁石	47.17	1.04	0.84	0.12	0.05	0.01	0.01	54.25
斜方云石	34.20	15.62	0.20	0.04	0.09	0.01	0.01	45.90

表 11 阻燃剂级水菱镁石、斜方云石规格 %

项 目	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	LOI (1000℃)
水菱镁石	44~47	1.0~1.5	1.0	0.20	0.10	45.0~55.0
斜方云石	33~35	15~17	0.50	0.05	0.10	45.0~50.0

表 12 “Ultracarb”物性参数与化学组成^①

物 性 参 数					
密 度	吸油率 (g/g)	折射指数	比表面积 (m ² /g)	硬 度	松装密度 (g/mL)
2.5	0.2~0.4	1.56	11~17	2.5	0.2~0.3
化 学 组 成 /%					
MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	LOI ^② (1000℃)
36.0~39.0	6.0~9.0	0.1~0.2	0.05	0.10	51.0~54.0

注: ①m(水菱镁石) : m(斜方云石) = 60 : 40; ②LOI= 烧失量。

我国青藏高原盐湖蕴藏有丰富的水菱镁石资源,仅班戈湖一处资源总量超过 100Mt,但尚未开发利用,相关的研发工作刚刚起步。最近,希腊雅典工业大学 Stamatakis 就利用加拿大 British Columbia 省 Atlin 盐湖水菱镁石生产镁质阻燃剂进行了评估,并提出可行性研究报告,认为 Atlin 资源不含斜方云石,是用来生产无钙镁质阻燃剂的理想原料。这一点对我国盐湖同类资源的开发具有借鉴作用。

2.5 二氧化碳固定

由化石燃料燃烧和人类活动产生的 CO₂ 是造成大气污染、气候变暖的主要原因,因此,降低温

室气体排放,固定封存 CO₂ 已引起社会的广泛关注。如今,“碳捕集与储存”(Carbon Capture and Storage)已成为环保领域中一项重要议题。

一些含镁材料如水镁石、镁橄榄石有可能用于这一目的。其主要优势是: ①水镁石与 CO₂ 作用,再现了自然界中 CO₂ 被矿物吸收的过程,进而生成在热力学上更加稳定的碳酸盐矿,从而实现 CO₂ 的永久性固定; ②除水镁石外,镁橄榄石、蛇纹石也可应用,此类矿物在自然界亦较丰富,可提供充足的资源; ③可因地制宜在 CO₂ 排放源就地固定封存。因此,研究水镁石对 CO₂ 的固定封存的方法和技术,对实现 CO₂ 的减排和水镁石资源的深

度利用具有重要意义。

美国 Arizona (该州 Kingman 和 Mohave 两地蕴藏有丰富的水镁石资源) 大学 Berat 从 2002 年开始关注这一课题, 并于 2004 年发表了一份长达 212 页的学术论文, 详细地论述了利用水镁石进行 CO₂ 固定的诸多理论以及方法技术等相关问题^[47]。我国两岸学者对此亦相当关注^[48,49]。该项技术一旦达到商业水平, 无论是对环境的改善还是资源的利用, 都会起到积极的促进作用。

含镁材料在其他环保领域中的应用, 还包括用水镁石消除核废料堆存洞穴由铜系元素所造成的污染^[50]; 用氢氧化镁控制并消除近海海域赤潮^[51]; 控制水产养殖场污泥中由 SRB 产生的 H₂S 而导致的渔业病害的发生^[52] 以及城市下水道由污泥引起的异味等^[53]。

3 结束语

我国含镁原料资源丰富, 分布广泛, 品种繁多。菱镁矿、水镁石、水菱镁石、白云石和盐湖镁资源丰富, 储量分别为 3200Mt、30Mt、100Mt、4000Mt 和 MgSO₄ 3100Mt + MgCl₂ 1670Mt。可为生产不同的含镁材料和镁化学制品提供丰富廉价的原料资源。对东部和中部地区而言, 多数情况下可就地、就近取材, 便于推广应用。

在我国, 目前可供普遍应用的主要品种为矿产品轻烧氧化镁和水镁石, 且以前者为主。合成法氢氧化镁在纯度、活性、反应速率等物化参数以及为系统作业提供优化、稳健、顺畅的运行条件方面远优于轻烧氧化镁。不过, 合成法氢氧化镁产量有限、成本高昂, 用于一般性环保项目似有“细粮粗吃”之嫌。在我国, 目前可提供大量合格轻烧氧化镁前提下, 宜将氢氧化镁用于高端、高纯、高附加值功能化学品领域。

水菱镁石既可生产阻燃剂, 又可用做填料和弱碱性中和剂, 前者国外早已工业化。目前国内的工作是加强研发, 储备技术。

多年来含镁材料在环保领域中的研发与应用实践表明, 其充分显示了资源节约、环境友好、经济合理、作业安全等特点。随着研发工作的日益深入和应用领域的不断拓展, 作为“绿色安全中和剂”的弱碱性含镁材料的优势日益彰显, 其在环保领域及其他方面的应用也必将进一步扩展深化。

致谢: 承天津经济技术开发区泰达图书馆信息服务部提供有关文献, 特表示感谢。

参考文献

- [1] Kramer D A. Magnesium compounds [Advance Release] in 2011 Minerals Yearbook [M]. USA: U. S. Geological Survey, 2012: 46. 1-46. 11.
- [2] O' Driscoll M. Magnesite ignites [J]. Industrial Minerals, 2008 (492): 28-45.
- [3] O' Driscoll M. Magnesia make over [J]. Industrial Minerals, 2009 (503): 26-41.
- [4] 许嘉龙. 辽宁省镁质耐火材料的行业现状、存在问题及发展建议 [J]. 耐火材料, 2013, 41 (1): 70-73.
- [5] 郭如新. 镁法烟气脱硫国内应用与研发近况 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2010 (3): 16-20.
- [6] 周勤奋. 氧化镁湿法脱硫技术在工业加热炉上的应用 [J]. 中外能源, 2010, 15 (11): 103-105.
- [7] 唐志刚, 苏强. 镁法脱硫技术应用的影响因素探讨 [J]. 能源研究与应用, 2009 (1): 17-20.
- [8] 赵蔚. 辽宁地区电厂烟气脱硫方案优选分析 [J]. 环境保护与循环经济, 2008 (11): 32-34.
- [9] 马致远. 常减压蒸馏装置实施镁法烟气脱硫可行性分析 [J]. 炼油技术与工程, 2010, 40 (12): 23-26.
- [10] 杜春霞, 时雨荃, 王珉. 某电厂 3×130t/h 锅炉氧化镁湿法烟气脱硫关键技术点的设计 [J]. 化学工业与工程, 2009, 26 (2): 161-164.
- [11] 徐辉, 梁燕, 董翠香, 等. 大型烟气脱硫除尘系统 [P]. CN101507895, 2009-08-19.
- [12] 杜云贵, 隋建才, 聂华, 等. 镁法脱硫系统 [P]. CN102019139, 2011-04-20.
- [13] 亢万忠, 沈志刚, 周彦波, 等. 湿式镁法烟气脱硫副产物 MgSO₄ 热解回收 MgO [J]. 化工环保, 2012, 32 (1): 57-60.
- [14] Oka Junichi, Yoshida Arisa, Matsukuma Yosuke, *et al.* Optimization and system control of a wet flue gas desulfurization system [J]. Kagaku kogaku Ronbunshu, 2007, 33 (6): 544-552.
- [15] Takahashi Nobuyoshi, Shimoi Yoichi. Application of on-damodol in gasabsorption and desulfurization [J]. Kagaku Sochi, 2007, 49 (11): 259-263.
- [16] 王路明, 谢立平. 氢氧化镁吸附性能研究 [J]. 无机盐工业, 2012, 44 (12): 46-47.
- [17] Roetting T S, Cama J, Ayora, *et al.* Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel and cobalt from water in passive treatment system column experiments [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (20): 6438-6443.
- [18] Seung Jun Kyum, Kim Hyun Su, Kim Joo Yong, *et al.* Method treating acidic wastewater for effectively treating metals included in acidic wastewater while minimizing generation sludge [P]. KR 741529, 2007-07-20.
- [19] Anon. The brucite of kuldur deposit [Z]. Russian Mining Chemical Company, 2011, 12.
- [20] Belevtsev A N, Baikova S A, Zhavoronkova V I, *et al.* Effectiveness of Aquamag ground brucite in water treatment processes [J]. Metallurgist, 2007, 51 (5-6): 295-297.

- [21] Belevtsev, A N, Baikova S A, Zhavoronkova V I, *et al.* Estimation of efficiency of use of the ground brucite[®] Aquamag[®] technologies of the water treatment [J]. Gornyi Zhurnal, 2008 (4): 108-110.
- [22] Stanforth R. Method of reducing cadmium and lead in hazardous waste from a foundry or steel mill using micronized particulate reactive magnesium oxide on magnesium hydroxide having high surface area [P]. US 2009 163760, 2009-06-25.
- [23] Sum Yong-ming, Li Deng-hao, Chen Chun-ping, *et al.* The removal of nickel and cadmium from sewage by magnesium hydroxide [J]. 淮阴工学院学报, 2007, 16 (3): 69-71.
- [24] Yi Shou-zhi, Zhong Su-hong, Tang Peng, *et al.* Study on the neutralization of pickling waste liquor with magnesium hydroxide slurry [J]. 天津科技大学学报, 2007, 22 (1): 5-7, 10.
- [25] Esmaeili Abass, Mesdaghinia Alireza, Vazirinejad Reza. Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process [J]. Journal of Applied Science 2005, 2 (10): 1471-1473.
- [26] Gasser M S, Morad G A, Aly H F. Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal from waste solutions using synthetic adsorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142 (1-2): 118-129.
- [27] Ono Hiroyuk, Wada Shinichiro. Effects of active silica on stabilization reaction of copper and nickel by magnesia [J]. Clay Science, 2007, 13 (4-5): 149-157.
- [28] 陈思光, 王劲松, 杨金辉, 等. 氢氧化镁对水中 As³⁺ 的吸附作用 [J]. 环境工程学报, 2011, 5 (10): 2252-2255.
- [29] Stamadova N, Matejkova D. Arsenic and nickel from water resources by adsorption [J]. Chemical Abstracts, 2006, 144 (19): 356946.
- [30] Dela Fuente, Garciasoto M. Boron removal by means of adsorption by magnesium oxide [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 48 (1): 36-44.
- [31] Hung H M, Xiao X M, Yang L P, *et al.* Removal of ammonium from rare-earth wastewater using nature brucite as a magnesium source of struvite precipitation [J]. Water Science & Technology, 2011, 63 (3): 468-474.
- [32] Chen T, Huang X, Pan M, *et al.* Treatment of coking waste-water by manganese and magnesium ores [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168 (4): 843-847.
- [33] Gunay A, Karadag D, Tosun I, *et al.* Use of magnesite as a magnesium source for ammonium removal from leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156 (1-3): 619-623.
- [34] Chimenos J M, Fernandes A I, Hernandez A, *et al.* Optimization of phosphate removal in anodizing aluminum wastewater [J]. Water Research, 2006, 40 (1): 137-143.
- [35] Jefferson B, Hurst A, Stuetz R, *et al.* A comparison of chemical methods for the control of odors in wastewater [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2002, 80 (B2): 93-99.
- [36] 郭如新. 用氢氧化镁脱除硫化氢的应用研究与进展 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2011 (2): 10-16.
- [37] 路平, 陈采军, 夏宇鹏, 等. 硫酸镁处理萘系列工业废水 [J]. 工业水处理, 2009, 29 (11): 43-45.
- [38] He Kun, Dong Yu Ming, Li Zhen, *et al.* Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159 (2-3): 587-592.
- [39] Yin Lin, He Kun, Dong Yuming, *et al.* Application of semicalcined brucite as catalyst for ozonation degradation of organic pollutants in wastewater [P]. CN101157494, 2008-04-09.
- [40] He Kun, Dong Yuming, Li Zhen, *et al.* The decomposition of phenol in water under catalytic ozonation with natural brucite and magnesia [J]. 矿物岩石地球化学通讯, 2007, 26 (2): 155-159.
- [41] Zhu Hong-tao. Study on decoloration of reactive red by magnesium hydroxide [J]. 化学工程师, 2007, 21 (3): 55-57.
- [42] Dong Yuming, He Kun, Zhao Bo, *et al.* Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite [J]. Catalysis Communications, 2007, 8 (11): 1599-1603.
- [43] Shand M A. Acid mine drainage and remediation applications in the chemistry and technology of magnesia [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006: 172-173, 194-195.
- [44] Hollinberg L A, Hull T R. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite-A review [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95 (10): 2213-2225.
- [45] Hollinberg L A, Hull T R. The fire retardant effects of huntite in natural mixtures with hydromagnesite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97 (4): 504-512.
- [46] 郭如新. 水菱镁石——斜方云石镁质阻燃剂近况 [J]. 塑料助剂, 2012 (1): 10-14.
- [47] Berat H U. Minerals sequestration of carbon dioxide: Enhancing carbonation reactivity of brucite and forsterite [D]. Arizona State University, 2004: 212.
- [48] Zhao Liang, Sang Liqin, Chen Ju, *et al.* Aqueous carbonation of nature brucite: Relevance to CO₂ sequestration [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (1): 406-411.
- [49] Lin Pao-chung, Huang Cheng-wei, Hsiao Ching-ta, *et al.* Magnesium hydroxide extracted from a magnesium-rich minerals for CO₂ sequestration in a gas-solid system [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (8): 2748-2752.
- [50] Shand M A. Nuclear waste disposal in the chemistry and technology of magnesia [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006: 196.
- [51] Maeda Hiroto, Kinoshita Hiromi, Hirai Tomoka. Red-tide occurrence prevention method using magnesium hydroxide [P]. JP 2008 239516, 2008-10-09.
- [52] Nishino N, Kouchi T. The improvement technology of sediment and water quality by magnesium hydroxide sprinkling [J]. Yosui to Haisui, 2003, 45 (11): 1085-1091.
- [53] Stouffer M R. Adsorbents for H₂S other odor causing compounds and acid gases from streams and methods for producing and using these adsorbents [P]. US 2007385, 2007-01-04.