

水菱镁石和斜方云石的开发与应用

郭如新

(天津碱厂, 天津 300450)

摘 要: 对水菱镁石 ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和斜方云石 ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) 的开发与应用做了评述。内容包括简史、物化性能和开采加工, 以及在氧化镁、重质碱式碳酸镁和镁质阻燃剂制取方面的应用, 并展望了开发前景。

关键词: 水菱镁石; 斜方云石; 氧化镁; 镁质阻燃剂; 评述

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2009)03—0063—06

1 前 言

水菱镁石是一种稀贵的含镁矿物, 质地纯净, 色泽洁白, 杂质含量低。斜方云石 (huntite $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) 是一种含钙高镁矿物, 镁含量介于菱镁矿和白云石之间, 以色泽洁白著称, 在国外有“snow-white”(雪花白)和“white flower”(白花)之称, 对此类矿物的开发有近 40 年的历史, 并在众多部门获得广泛的应用。

我国青藏高原盐湖有多处蕴藏有水菱镁石矿床, 诸如察尔汗、一里坪、大浪滩、大柴旦以及扎布耶等盐湖^[1]。在富产硼菱镁石资源的班戈湖, 水菱镁石储量在 1×10^8 以上, 具有工业开发价值。有关斜方云石的资源情况, 国内尚未见报导。

由于水菱镁石和斜方云石在某种特定条件下共生, 因此国外在加工此类产品时, 既有水菱镁石单体又有两者的混合物。本文拟就有关水菱镁石和斜方云石的历史概况、产品开发、加工过程以及在诸多领域中的应用一并加以讨论。

2 历史简述

在 20 世纪初 Melb 的专著中, 首次记载了

水菱镁石 (hydromagnesite) 矿物; Wachoneister 等人作了组成分析, 确定由 MgCO_3 和 H_2O 组成, 其比例为 4:3:4 或 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 俗称天然 *Magnesia alba* 以与合成品碱式碳酸镁相区别。

1915 年 Young 对发现于加拿大 British Columbia Atlin 的大型水菱镁石矿床作了详细报导, 称其是一种白色软质矿物, 经干燥即形成细粉状物质。后来在 BC 的 Cariboo 高原众多盐湖中有多个盐湖发现有水菱镁石矿床^[2]。另一种由 Smith 和 Brush 发现于 Sillimar 称为 *lan-casterite* 的矿物则是由水菱镁石和水镁石组成的混合物。不过, 迄今为止对此类矿床均无开采加工的报导。

20 世纪 70 年代以来, 在土耳其 Antalya 西北部的 Burdur 和希腊北部 Kozani 均发现有大型水菱镁石矿床, 后者与斜方云石共生。目前均大规模开发且建有多套工业生产装置^[3-4]。

3 物化性能

兹将水菱镁石性能参数、化学组成与热行为简要记述如下。

表 1 水菱镁石性能参数
Table 1 Property parameters of hydromagnesite

项 目	参 数
化学式	$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
分子量	365.31
密 度	2.236
折射指数	1.524
硬度 / 摩氏	3.5
结晶结构	单斜晶体
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	730
溶解度 / (g/100mL)	0.04(冷水), 0.011(热水), 溶于酸和铵盐

表 2 产于西藏的水菱镁石的化学组成
Table 2 Chemical composition of hydromagnesite from Tibet

项 目	含 量 / %
MgO	41.45
CaO	2.50
Fe_2O_3	0.04
Al_2O_3	0.30
SiO_2	0.16
SO_4^{2-}	0.16

水菱镁石在 300 ~ 340 $^{\circ}\text{C}$ 首先释出结晶水, 在 450 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 结构水全部脱出, 在 730 ~ 740 $^{\circ}\text{C}$ 二氧化碳和水全部释出, 分解产物为氧化镁。

由于水菱镁石和斜方云石加工过程关系到生产过程的经济性, 因此有关两种矿物及其混合物的热行为研究颇受国外学者的关注, 其中以 Ingelhorpe^[5]、Rab^[6]、Sawad^[7] 的工作具有代表性。

4 开采加工

4.1 土耳其

土耳其 MasMadencilik 公司利用产于该国 Burdur 的水菱镁石资源生产镁质阻燃剂, 是目前世界上仅有的一家开采、加工、生产水菱镁石产品的公司。公司拥有 4 处采矿点, 也是该国唯一拥有水菱镁石开采权的企业。矿石在厂区附近经干燥、筛选、磁力分离、粉碎并用有机活性物质表面处理制得产品。加工工艺简单易行, 从 1997 年开始生产。通过研发改进和现场应用, 公司认为加工过的水菱镁石具有很好的

阻燃效果, 可与合成氢氧化镁相媲美。正是基于这一点, 目前产品已大量向欧洲地区出口^[3]。

MasMadencilik 公司的产品规格如下: 主含量 99.5%, 粒状 0 ~ 12 mm 干燥品, 集装袋 1 t 包装; 粉状 < 20 μm 96%, 25 k 袋装。

在土耳其 Saldı 盐湖和 Kayadibi 地区亦发现有此类矿床, 前者为水菱镁石, 后者为水菱镁石—斜方云石—白云石的共生体。对此类矿床目前尚无工业开发的报导^[8-9]。

不过, 鉴于土耳其拥有丰富的水菱镁石和斜方云石资源及其重要的工业应用价值, 有关两矿浮选技术的研发活动相当活跃, 并不断取得改进和提高, 在文献中有详细的描述^[10-13]。

4.2 希腊

1970 年在希腊北部 Kozani 地区首次发现水菱镁石—斜方云石共生矿床, 1978 年开始进行有关两矿混合物的开采、加工、生产以及工业应用方面的研发工作。不久在矿源产地 Kozani 附近建立了两座加工厂, 生产能力分别为 $7.0 \times 10^3 \text{ t/a}$ 和 $5.0 \times 10^3 \text{ t/a}$ 。1988 年开始产品向欧洲其它国家出口。由于逐步看到这种产品的潜在价值, 1995 年成立了一家名为 White Mineral SA (白色矿物) 的合资公司。该公司在矿石产地进行采矿、分选和加工作^[14]。

斜方云石原矿为 0 ~ 300 mm, 水分含量约为 27%, 加工后物料 (干燥粉碎后) 白度为 95 ~ 99, 细度 < 10 μm 的为 97% ~ 99%, 小于 2 μm 的为 90% ~ 98%, 小于 1 μm 的为 85% ~ 98%。片状物料约占 1/40 用于产品的原料配比是水菱镁石 10 斜方云石 6 ~ 8。1996

年实际产量已超过 13×10^3 t, 出口量为 7 146 t。
1996年 Georgades等^[15] 在第 12届工业矿物国际会议上详细地介绍了水菱镁石—斜方云石共生矿的地质学特征、性能特点、开采加工、生产作业以及在不同工业领域中的应用现状和前景。

鉴于水菱镁石、斜方云石在经济上的诱惑力, 英国 Microfine Minerals公司的子公司 Microfine Hellas投资在希腊西北部的 Ganitsa建设了另一座加工厂, 生产填料级产品, 能力为 40×10^3 t/a。瑞士 Incemin AG也参与了希腊两矿加工过程中在技术方面的合作。

5 应用领域

由于水菱镁石、斜方云石质地纯净、色泽洁白、加工简易、性价比高, 国外特别是欧洲地区已经在不同的工业部门广泛应用。国内在青海、西藏盐湖中已发现多处水菱镁石资源, 且储量丰富, 逐步引起相关部门的关注, 研发活动相继开展。现仅就水菱镁石和斜方云石的应用领域加以分述。

5.1 氧化镁

Zhou等^[16] 开发了从水菱镁石制取硅钢级氧化镁的技术, 包括如下步骤: 1) 水菱镁石在 $700 \sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 燃烧 1.5~2.0 h; 2) 燃烧产物经水合制得含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 15~20 g/l 的料浆; 3) 在 $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、0.4~0.6 MPa 条件下, 用二氧化碳进行料浆的碳酸化, 获得碳酸氢镁溶液 (碳酸化过程中碳化液 pH 值达到 7 视为终点); 4) 碳酸氢镁溶液在 $90 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行热解, 制得碱式碳酸镁; 5) 将碱式碳酸镁在 $850 \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧约 30~60 min, 制得氧化镁产品。采用该工艺水菱镁石中镁的提取率高达 80%, 产品可达到硅钢级指标。流程见图 1。

天然水菱镁石经分离、粉碎至 <100 目, 在 $450 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 0.5~0.2 h 磨细至 325 目, 可制得活性氧化镁, 该产品吸碘值可达 $80 \sim 120\text{ mg/g}$ ^[17]。接近美国 Martin Marietta 公司 Magchem 125 产品。

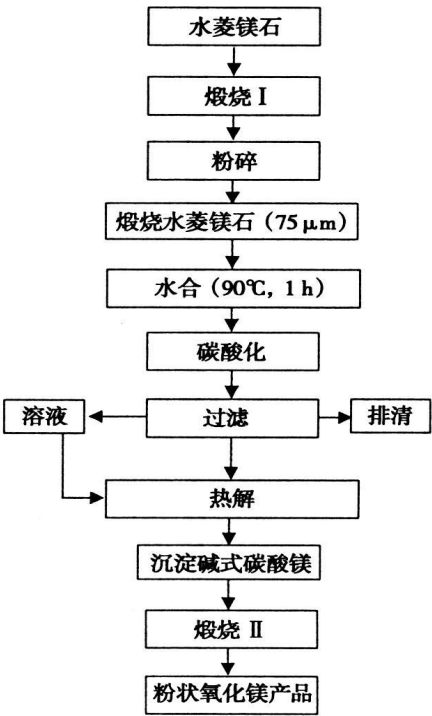


图 1 从水菱镁石制取氧化镁流程图
Fig 1 The flow chart of producing MgO from hydromagnesite

5.2 重质碱式碳酸镁

鉴于水菱镁石主含量高、杂质少、分解产物为 CO_2 和 H_2O 少量 CaO 、 SiO_2 和 R_2O_3 等杂质对一般性应用也不会产生太大的影响, 可以直接将水菱镁石通过选取矿、预处理分离杂质、粉碎、细磨, 以及用有机表面活性剂做表面改性处理一系列措施, 制取重质碱式碳酸镁^[18]。还可用水菱镁石制取正碳酸镁^[19]。

5.3 阻燃剂^[20-21]

用水菱镁石、水菱镁石和斜方云石的混合物作高聚物的阻燃剂, 以代替价格昂贵的氢氧化镁, 可能是两种矿物研发最早、规模最大、效果亦较显著的一大领域。如今, 产自土耳其、希腊两国的产品产量与出口量逐年增长, 瑞士、德国和英国的一些厂家及其研发部门也介入这一领域, 可见其受世人关注的程度。

用水菱镁石、水菱镁石和斜方云石加工处

理制成的矿粉可广泛用于 PVC、PO 和 PP 等高聚物的阻燃剂,并用于电线、电缆制造。其特点是与氢氧化镁比较,无论在机械性能还是在阻燃性能方面均与氢氧化镁相当,而性价比还高于氢氧化镁,是氢氧化镁阻燃剂的理想代用品。与氧化锑相比可减少烟雾和腐蚀性气体的产生。

在矿粉用于 PVC 的混炼加工过程中,由于其较均匀的粒径分布和晶体形状,可提供较好的流变性能。

产于希腊的水菱镁石和斜方云石矿床资源引起瑞士 Incan in 公司的高度关注(该公司是最早从我国进口水菱石生产氢氧化镁阻燃剂的厂家,产品销往世界多个国家)。Kirschbaum 的研究发现单独使用斜方云石没有阻燃效果,只有两者联用才具有阻燃性能,并可与氢氧化镁和氢氧化铝相媲美,这一点已在对众多的高聚物应用的研究中得到证实。此外,由于两矿均具有高纯度、高白度,且为粒度均匀的微细粉末,因此特别适用于以 PVC 为基料的电线、电缆阻燃配方。

Tourel^[22]按 40% 的斜方云石和 60% 水菱镁石的比例制成的矿粉用作乙烯—丙烯—共聚物(EPC)的阻燃剂,并考察了对燃烧特点和机械性能等方面的影响,证实该种阻燃剂可明显降低烟雾排放量。

纯净水菱镁石单体、水菱镁石和斜方云石混合物和斜方云石均可作为 PP 用阻燃剂,前两者效果最好,单独使用斜方云石效果不明显^[23]。

日本 Furukawa^[24]电器公司在热塑性高聚物中使用水菱镁石和斜方云石的混合物作阻燃剂,得到了一个典型实例。100 份热塑性高聚物,30~200 份水菱镁石与斜方云石的混合物,水:斜配比为 (50~20)/(50~80),含少量氢氧化镁和氢氧化铝,0.5~10.0 硅烷偶联剂。经混炼可得到氧指数为 30,具有很好阻燃性能和机械强度的物料。在该领域 Furukawa 公司有多件专利发表^[25-26]。

法国研究人员用希腊产的水、斜两矿做填充剂(商品名称为 Porakarb),并与三氧化二锑和十溴联苯醚复配作 PP—PE 共聚物阻燃剂,

以观察其对阻燃能力和力学性能的影响。结果表明,用斜方云石 40% 和水菱镁石 60% 与后两者复配,通过热差分析、热重量分析和燃烧试验,均获得良好结果,这种填充阻燃剂效果十分显著。

用水—斜矿粉作阻燃剂还有其它配方。PVC100 斜方云石 25 水菱镁石 25 氢氧化镁 50 用少量硬脂酸和盐硫酸铅处理。用此种阻燃剂制成的电缆护套抗张强度为 2.0 kg/mm²,延伸率 290%,氧指数 30。

高聚物 30%~80%,斜方云石和水菱镁石的混合物 20%~70% (斜方云石和水菱镁石的配比是 1:1~3:1) 可直接使用。

据 Kirschbaum^[27]估计,2002 年西欧国家对斜方云石/水菱镁石阻燃剂的需求量约为 12.0×10^3 t/a,略低于氢氧化镁(包括天然与合成, 14.0×10^3 t/a)。

澳大利亚也取得利用水菱镁石和斜方云石制取无卤阻燃剂的专利^[28]。

5.4 其他方面

水菱镁石与斜方云石共生矿还可通过加工生产涂料用填充剂,以部分代替钛白粉。水菱镁石燃烧品(氧化镁)可用做动物饲料添加剂,以补充草原牧区由于牧草缺镁而引发的牛羊动物群体牧草眩晕症(Grass tetany 或称 Grass staggers)。

6 结束语

高原盐湖蕴藏水菱镁石矿床比较普遍,在一些国家除发现有水菱镁石外还有水菱镁石和斜方云石的共生矿床。因此,称“西藏班戈湖水菱镁石是世界上仅有的独特天然碱式碳酸镁”,以水菱镁石为原料生产镁质材料国内外更未见报导的提法^[18]值得商榷。

根据国外的研发成果和应用现状,利用水菱镁石生产环境友好型镁质阻燃剂,在经济上远优于合成法氢氧化镁。目前在国内橡塑行业由于经济原因采用合成法氢氧化镁作阻燃剂的规模和数量还很有限,而水菱镁石路线一旦取得成果,将是对我国镁质阻燃剂领域的一项贡

献。

不过, 水菱镁石资源在青藏地区缺乏本地市场, 在经济较发达的东部地区推广亦有相当的难度, 笔者认为目前的工作是做好研发, 储备技术。

西部开发是我国的发展战略, 盐湖资源的开发利用是其重要组成部分, 应从小项目入手逐渐做大做强, 水菱镁石的成功利用将是对青藏地域经济发展的一大贡献。

参考文献:

- [1] 吴良士, 白鸽, 袁忠信. 矿产原料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 56—57
- [2] Renaut R W. Recent carbonate sedimentation and brine evolution in the saline lake basins of the Cariboo Plateau, British Columbia, Canada [J]. *Hydrobiologia*, 1990 (197): 67—81
- [3] Housa O E. Turkey's mineral resources [J]. *Industrial Minerals* 1999 (379): 21—47
- [4] Stamatakis M G. Occurrence and genesis of huntite—hydromagnesite assemblages, Kozanji, Greece—important new white fillers and extenders [J]. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. B* 1995 (104): 179—186
- [5] Inglethorpe S D, J. Stamatakis M G. Thermal decomposition of natural mixtures of hydromagnesite and huntite from Kozanji, northern Greece [J]. *Oryktos Phivos* 2003 (126): 7—18
- [6] Rao R T, Chohan V S. Kinetics of thermal decomposition of hydromagnesite [J]. *Chem. Eng. Technol.* 1995 18 (5): 359—363
- [7] Sawada Y. New information by TG—MS thermal decomposition of basic magnesium carbonate [J]. *Mater. Integr.* 1999 12 (12): 65—68
- [8] Braithwaite C J T, Zedef V. Hydromagnesite from oolites and sediments in an alkaline lake, Sakla Golu, Turkey [J]. *J. Sediment. Res.* 1996 66 (5): 991—1002
- [9] Kanisoglu T, Maral M, Kepekli A. Saturation index characteristics and crystallization mechanism of hydromagnesite and huntite in Sakla Lake, Turkey [J]. *Progress in Mining and Oilfield Chemistry* 2003 (5): 393—404
- [10] Kangal Q, Firat C, Gueney A. Flotation properties of unusual carbonates: huntite and hydromagnesite [J]. *Minerals Engineering* 2005 18 (6): 631—634
- [11] Kangal Q, Sirkeci A A, Gueney A. Flotation behaviour of huntite $Mg_3Ca(CO_3)_4$ with anionic collectors [J]. *International Journal of Mineral Processing* 2005 (Publ. 2004), 75 (1—2): 31—39
- [12] Kangal Q, Gueney A. Flotation characteristics of magnesite and huntite [J]. *Minerals & Metallurgical Processing* 2006 23 (3): 171—176
- [13] Kangal Q, Gueney A. Effects of modifying reagents on huntite flotation [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2007 28 (2): 117—126
- [14] Hatjilazarklou K. Greek industrial minerals: current status and trends [J]. *Industrial Minerals* 1998 (369): 45—63
- [15] Larsson B, Georgiades G, Pust G. Huntite—hydromagnesite production and applications [G] // 12th International Congress 1996, Chicago: 57—61
- [16] Zhou X Y, Li S N, Li J et al. Preparation of special silicon steel grade MgO from hydromagnesite [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing* 2007 14 (3): 225—230
- [17] Dong G, Wang J. Method for preparing active magnesia from natural hydromagnesite [J]. 2005—05—11: 6
- [18] 胡庆福, 宋丽英, 胡晓湘. 水菱镁石开发与利用 [J]. *无机盐工业* 2005 37 (11): 44—46
- [19] Sandengen K, Kristian J, Leif Q. Simple method for synthesis of magnesite ($MgCO_3$) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008 47 (4): 1002—1004
- [20] Kirschbaum G S. The benefits of using huntite—hydromagnesite in plastics [J]. *Industrial Minerals* 1999 (384): 83—87
- [21] Kirschbaum G S. Huntite/hydromagnesite—mineral flame retardants as alternative and complement to metal hydroxides [J] // *Flame Retard' 98 Proc. Conf.* 8th 1998: 151—161
- [22] Toure B, Lopez-Cuesta J, Benhassine A. The combined action of huntite and hydromagnesite for reducing flammability on an ethylene-propylene copolymer [J]. *Int. J. Polym. Anal. Character.* 1996 2 (3): 193—202
- [23] Clemens M L, Doyle M D, Lees G C et al. Non-halogenated flame retardant for polypropylene [C] // *Flame Retard' 94 Proc. Conf.* 6th 1994: 1993—202
- [24] Nakayama K. Fire-resistant resin compositions and fire proofed cables [J]. *JP 02 255843* [P]. 1990—10—16: 7
- [25] Nakayama K. FR thermoplastic resin composition with excellent mechanical strength [J]. *JP 02 150436* [P]. 1990—06—08: 6
- [26] Morii A, Fujimura S, Nakayama K. Powdered Mg—compounds mixture FR and FR resin compositions [EP 393813] [P]. 1990—10—24: 12
- [27] Kirschbaum G. Minerals on fire: flame retardants look to mineral solution [J]. *Industrial Minerals* 2001 (9): 61—67
- [28] Mater H A, Hamsworth B K, Cooper K G. Halogen-free flame retardant polymeric compositions [WO 02 26879] [P]. 2002—04—04: 36

Development and Application of Hydromagnesite and Huntite

GUO Ru xun

(Tianjin Soda Works Tianjin 300450 China)

Abstract Development and application of hydromagnesite($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and huntite ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) are reviewed in the paper including brief history physical and chemical properties mining and processing as well as application for manufacture of magnesium oxide heavy basic magnesium carbonate and magnesian flame retardants. Their foreground are also prospected

Key words: Hydromagnesite, Huntite, Magnesium oxide, Magnesian flame retardants, Review

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有 94—95年、96—97年、98—99年、2000年、2001—2002年、2003年、2004—2005年、2006—2007年合订本,每年册仅收取工本费 90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话: 0971—6301683