

[开发利用]

白云石制备纳米碳酸钙和纳米碳酸镁概述

薛靖华, 韩敏芳, 王增峰

(中国矿业大学北京校区, 北京 100083)

[摘要] 白云石是地球上重要的钙镁资源, 储量丰富。分子式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 是碳酸钙和碳酸镁的复盐。轻质碳酸钙和轻质碳酸镁有着非常广泛的应用, 在很多领域使用, 而纳米材料作为一种新型的功能材料, 受到越来越多的重视, 纳米轻质碳酸钙和纳米轻质碳酸镁在普通轻钙和轻镁的基础上, 又增加了许多特殊的性能, 因而必将有更为广阔的市场前景。本文综述了利用白云石制备纳米轻质碳酸钙和纳米轻质碳酸镁的研究方法, 并对河北省鹿泉市的白云石进行了实验研究。

[关键词] 白云石; 纳米碳酸钙; 纳米碳酸镁

[中图分类号] P578.61; TD985

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-9386(2004)增刊-0067-02

1 白云石简介

白云岩又称苦灰石, 是以白云石为主要组成的碳酸盐岩, 由碳酸钙和碳酸镁组成的复盐。作为地球上重要的钙、镁资源, 白云岩在形成过程中由于受到不同地质作用和环境的影响, 主要成分为白云石, 其次有方解石、粘土矿物及陆源碎屑(石英、长石和云母), 有时也有少量的石膏、硬石膏、天青石、重晶石、黄铁矿、有机质等。白云岩矿床属沉积矿床, 其成因类型又分为海相白云岩矿床和泻湖相白云岩矿床。中国白云岩矿床分布在碳酸盐岩岩系中, 时代愈老的地层赋存的矿床愈多, 且多集中于震旦系地层中。白云岩资源丰富, 已探明的储量能够满足经济建设的需要。在我国20多个省、区、直辖市均有分布, 它是一种用途非常广泛的非金属矿产。各矿床多已开发利用, 但总体来说开发利用程度很低, 目前大部分矿山仅靠出售原矿, 价格为每吨几十元。

纯白云石的化学分子式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 理论含量 CaO 30.41%、 MgO 21.86%、 CO_2 47.73%。其晶体结构为三方晶系, 晶形为菱面体形态。颜色为灰白色, 有时为浅黄、浅褐、浅绿、肉红色。玻璃光泽, 解理完全, 莫氏硬度3~4, 密度 $2.8\sim 2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。滴入盐酸后不发泡, 只受侵蚀。

白云岩煅烧至 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 时, 失去 CO_2 , 成为氧化钙及氧化镁的混合物, 称苛性或轻烧白云石, 其机械强度小, 化学活性高, 且气孔率大, 结构疏松, 在大气中极易水化。将它煅烧至 $1\,500^\circ\text{C}$ 时, 氧化钙转化为 $\alpha\text{-CaO}$, 氧化镁变为方镁石, 抗水性

强, 有较高的耐火度($2\,300^\circ\text{C}$), 且结构致密, 对炉渣的侵蚀抵抗力强。

2 利用白云石生产纳米碳酸钙和纳米碳酸镁技术进展

利用白云石生产纳米碳酸钙和纳米碳酸镁, 主要是以白云石为主要原料, 先将白云石在高温下煅烧成白云石灰, 再加水将白云石灰消化成白云石灰乳, 最后通入二氧化碳气体, 将白云石灰乳碳化, 得到碳酸钙沉淀和碳酸氢镁(轻质碳酸镁), 最后高温分解碳酸氢镁得到轻质碳酸镁的过程。主要化学反应过程如下:

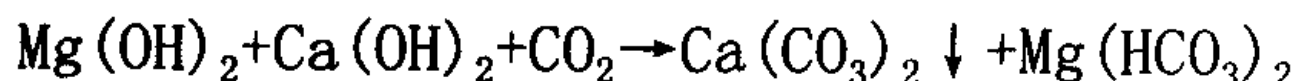
首先将白云岩在 $900\sim 1\,000^\circ\text{C}$ 下煅烧:



全煅烧白云石消化:



然后通入 CO_2 气体进行碳化, 生成 $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 沉淀:



经过滤洗涤后, 煅烧 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 成 MgCO_3 :



文献资料表明^[1-4], 利用白云石制备轻质碳酸钙和轻质碳酸镁或氧化镁的工艺均是首先将白云石煅烧成白云石灰, 再用水或卤水将白云石灰消化成白云石灰乳, 最后通入二氧化碳使其碳化, 通过控制工艺得到不同的产物。

徐旺生^[1]等由白云石制备透明碳酸镁的时候, 首先将白云石煅烧, 获得活性较高的白云石灰, 然

[收稿日期] 2004-06-05

[作者简介] 薛靖华, 女, 22岁, 硕士。

后在带有内循环装置的快速消化槽中进行消化反应，通过120目筛筛分后得到质量较高的白云石灰乳，在35~50℃的条件下进行碳化处理，二氧化碳压力在0.5~0.8MPa的条件下，碳化反应在0.5~1h内即完成。最后处理所得重镁水使其分解得到透明碳酸镁。实验过程中得出白云石应在975℃~1 050℃下煅烧，此时生成的白云石灰活性高，消化速度快。

郑荣光等^[2]利用白云石循环法生产氧化镁的过程中，也是首先将白云石在1 000℃下煅烧生成主要成分为MgO和CaO的白云石灰，再加水消化成Mg(OH)₂、Ca(OH)₂，最后碳化得到浆状氢氧化镁，煅烧生成氧化镁。

方裕勋等人^[3]的研究过程中则是将白云石破碎成直径为30~60mm的小块后，在1 000℃下煅烧2h成白云石灰，再加70℃热水消化成白云石灰乳，然后用卤水消化继续反应。

王强等^[4]的研究是将白云石粉碎成2cm左右的小块，在950℃下煅烧1h成熟灰，再加入70℃以上热水消化，然后进行碳化，最后得到所需产品。

3 实验研究

在总结他人经验的基础上，确定实验方案如下：从室温加热到950℃或1 000℃下煅烧，然后加水分别在室温和加水浴的条件下进行消化，最后通入二氧化碳进行碳化，同样也在常温和加水浴的条件下分别进行。

实验采用的是河北省鹿泉市的白云石，原料的成分分析为：MgO20.38%，CaO29.40%，碳酸钙和碳酸镁的总含量为95.04%，样品杂质以氧化硅和氧化铝为主，分别占1.93%和0.86%，其他微量杂质较少。

将白云石原矿磨成粉末，煅烧达到烧失率稳定的时间随着样品质量的增加而增加。100g以上的物料煅烧时间均在3h以上才能达到稳定。烧失率在45%左右。粉末状样品比块状样品所需的煅烧时间要短。

加水对煅烧所得白云石灰进行消化，分别在室温、加70~80℃热水及水浴加热条件下进行，试验产物与理论计算结果出入较大。对得到的产物进行X-射线衍射分析，结果如图1；消化后主要产物为MgO和Ca(OH)₂，并未得到Mg(OH)₂。初步推断是煅烧白云石温度偏高，使得MgO过烧，活性较低，不能参与消化反应。

为此对消化产物继续通入纯度为99.99%的二氧化碳气进行碳化反应，试验分别在常温和40℃水浴的条

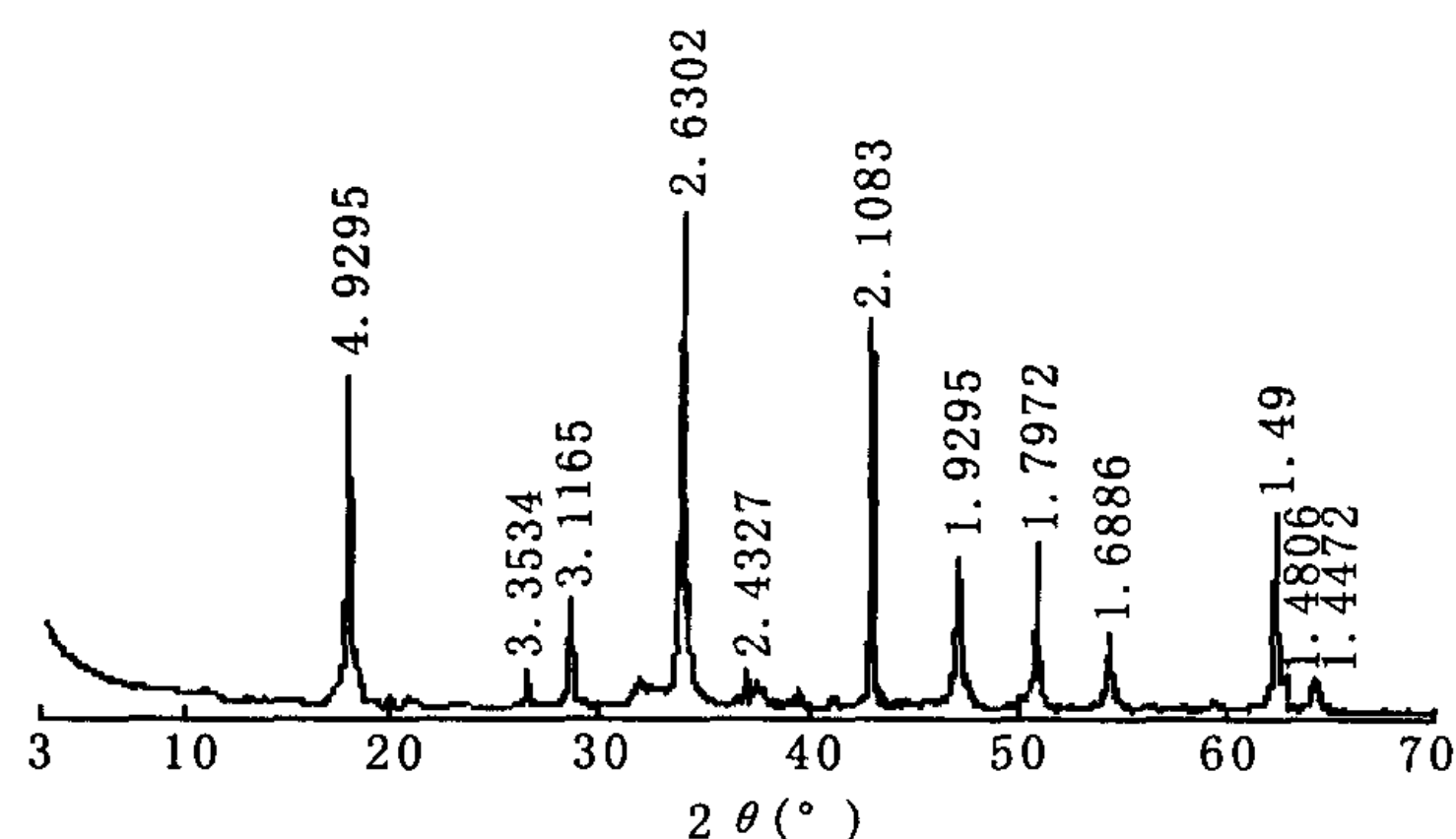


图1 消化产物的X-射线衍射分析

件下进行，将反应的终点控制在pH值为7.4~7.5之间。结果在酸性的反应条件下未生成Mg(HCO₃)₂或MgCO₃，X-射线衍射分析如图2，主要产物为CaCO₃。碳化工序也未能激发MgO活性，因此推断是在高温煅烧的过程中使氧化镁失活。实验也采用约2mm的白云石小块进行，结果类似。

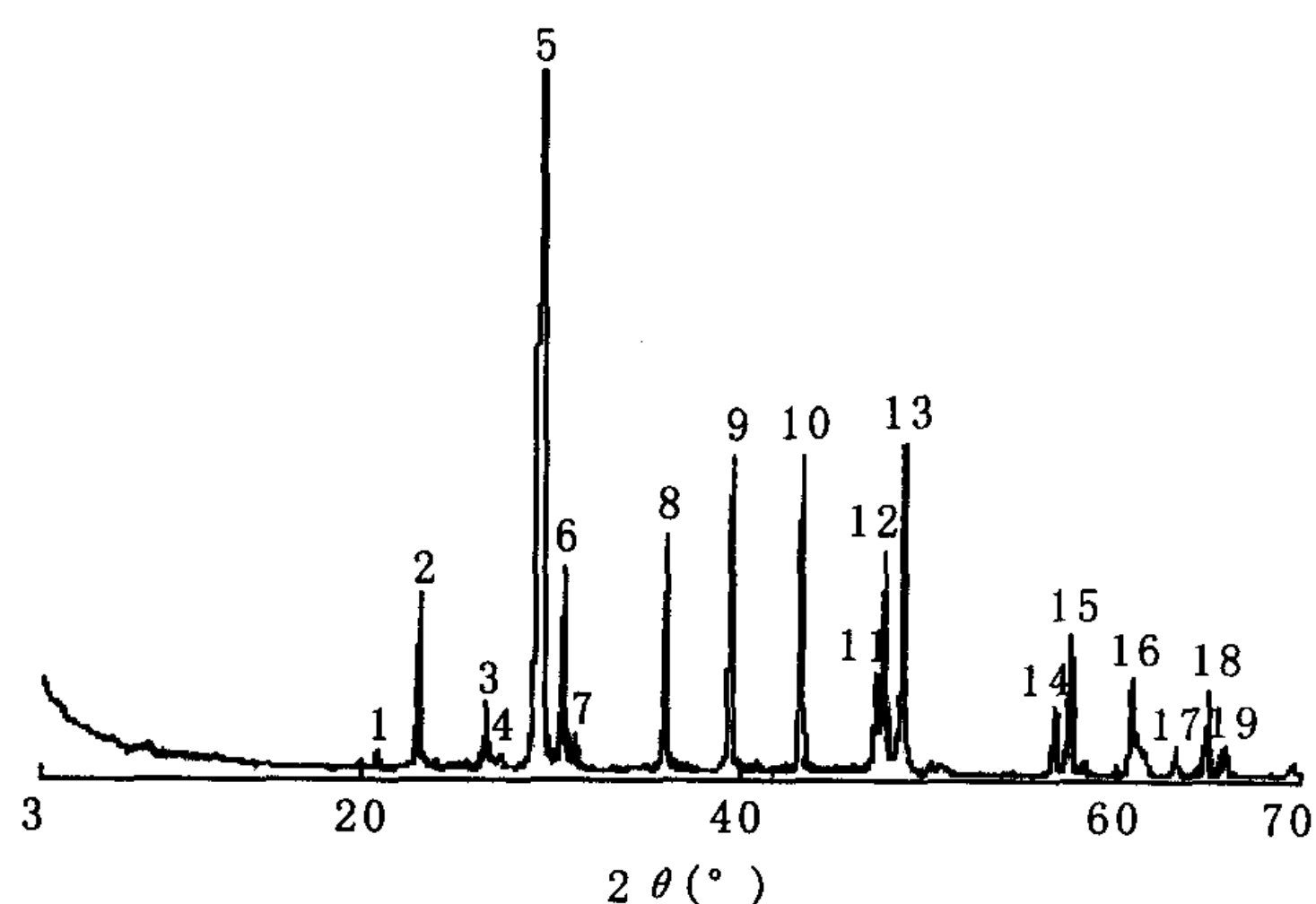


图2 碳化产物的X-射线衍射分析

4 结论

河北鹿泉白云石在900℃以上的高温条件下煅烧后，未能得出具有很高活性的白云石灰，因而也未能得到轻质碳酸镁。分析原因可能是由于产地不同、原料不同导致最终结果不同。具体影响因素仍有待进一步的探讨研究。需采取降低煅烧温度、改变消化、碳化条件等措施继续研究。

【参考文献】

- [1] 徐旺生，宜爱国. 由白云石制备透明碳酸镁工艺研究[J]. 吉林化工学院学报，2002，17(3)：18-20.
- [2] 郑荣光，方裕勋，罗明标，等. 白云石循环法生产氧化镁新工艺的研究[J]. 华东地质学院学报，1999，22(2)：175-179.
- [3] 方裕勋，罗新. 卤水—白云石法氢氧化镁沉淀过程试验和研究[J]. 无机盐工业，1998，30(2)：9-11.
- [4] 王强，单承湘. 白云石的灰乳碳酸化工艺条件初探[J]. 化工矿物与加工，2002，(3)：1-3.

【编辑 杨越】