

临桂白云石的工艺矿物学研究^{*}

蒋述兴^{1,2}, 王锋^{1,2}

(1. 桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室; 2. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林, 541004)

摘要:对临桂县白云石矿石的化学成分和物相进行了分析, 得出临桂县白云石中 MgO 的平均含量为 21.1%, 接近白云石的理论组成。属于晶质的白云石类型, 单晶体常呈菱面体, 集合体常呈粗粒至细粒状, 结构致密。经过适当温度(750~800℃)煅烧后, 所得苛性白云石的活性氧化镁含量可达到 27% 左右, 是生产苛性白云石的较好原料。

关键词:白云石; 煅烧; 苛性白云石; 工艺矿物学; 活性氧化镁

中图分类号: TD973⁺.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2010)06-0026-04

Study on Technological Mineralogy of Dolomite Ore from Lingui County Area

JIANG Shu-xing, WANG Feng

(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The chemical composition and mineral phase of the dolomite ore from Lingui county area in Guangxi province have been analyzed. The average content of MgO in the dolomite was 21.1%, which approaches the theoretical composition of the dolomite. The dolomite is crystalline. Its monocrystal presents rhombohedron surface. Its mass is composed of the thick grains to small particles and the texture is compact. The dolomite can be calcined as the magnesia cementitious material which contains the active magnesia of 27% or so under the temperature condition from 750℃ to 800℃. The dolomite is a better raw ore to produce the caustic dolomite.

Key words: dolomite; calcination; caustic dolomite; technological mineralogy; active magnesia

白云石为碳酸钙和碳酸镁的复盐 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 。以白云石矿石为原料, 首先将其在适宜温度下煅烧一定时间, 然后粉磨成苛性白云石镁质胶凝材料, 再将其与菱苦土按一定比例搅拌均匀, 可以构成复合型镁质胶凝材料。白云石煅烧的基本反应即为碳酸盐的加热分解反应。不同产地和含有不同杂质矿物的白云石, 其合适的煅烧温度是不同的。白云石的结构愈密实, 则需要的煅烧温度愈高。生产苛性白云石时应考虑白云石的成分变化很大, 须取

样做工艺试验, 以便确定适当的煅烧温度, 即使碳酸镁完全分解而碳酸钙尽量少分解的煅烧温度。过高的温度, 将使烧得成品含有大量的能消解的游离氧化钙而影响镁质水泥的体积安定性。同时须创设条件使碳酸镁在尽可能短的时间内分解。过长的煅烧时间将使部分氧化镁转化为结晶的方镁石而失去活性。不同矿石的结构构造特别是杂质矿物的差异可能引起镁质胶凝材料中氧化镁的活性差异^[1]。关于白云石的热分解行为已有不少报道, Haul 等人分

* 收稿日期: 2010-07-20; 修回日期: 2010-08-31

作者简介: 蒋述兴(1953-), 男, 广西灌阳县人, 教授, 工学博士, 研究方向为电子级高纯超细硅微粉材料。

别进行了白云石单晶体分解的 X 射线研究及在不同恒定 CO₂ 压力下差热分析研究,并利用失重法研究了各种温度及 CO₂ 压力下白云石的热分解^[2~5]。但是,在生产中,白云石的煅烧往往在空气中进行,因此,研究空气条件下块状白云石的热分解才具有实用意义。研究临桂县白云石的一些工艺矿物学性质,可以为选择烧制苛性白云石的工艺方案提供依据。

1 临桂县白云石矿成分及物相分析

1.1 白云石矿石的化学成分

临桂县白云石的化学成分分析结果见表 1。对于作为生产苛性白云石镁质胶凝材料用的白云石,对其质量的要求目前尚没有统一标准。从表 1 分析结果来看,与其它产地白云石的化学成分^[6]相比,杂质成分含量不算很高,而 MgO 和 CaO 的含量均接近白云石的理论组成。因此,该产地的白云石质量较好。

表 1 临桂县白云石矿石的化学成分及含量

样品 编号	各成分含量						
	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	烧失
1	21.27	30.41	1.45	0.12	0.24	0.37	45.70
2	20.70	30.30	0.50	0.06	0.12	0.29	46.88
3	21.26	29.52	1.17	0.18	0.37	0.41	47.07
4	21.19	30.47	1.36	0.48	0.48	0.35	46.19
5	21.58	31.19	0.50	0.40	0.08	0.37	46.00
6	20.64	29.83	0.54	0.37	0.44	0.39	47.19
平均	21.10	30.28	0.92	0.27	0.29	0.36	46.51

1.2 白云石矿石的 X 射线粉晶分析

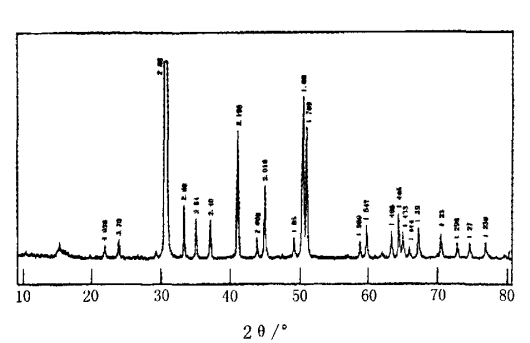


图 1 临桂县白云石 X 射线粉晶分析谱图

图 1 是临桂县白云石的 X 射线粉晶分析谱图。从图 1 可以看出,临桂县白云石矿石中的主要矿物成分为白云石,其它杂质矿物含量很低,均小于 3%^[7]。

表 2 是标准白云石样品的 X 射线粉晶分析数据。从图 1 和表 2 可以看出,两种数据非常吻合,说明临桂县白云石的结晶程度很好。

表 2 标准白云石 X 射线粉晶数据

I	d	I	d	I	d	I	d
2	4.05	2	2.06	1	(1.530)	1	1.200
3	3.70	4	2.013	3	1.463	4	1.168
4	(3.18)	2	(1.970)	1	1.440	1	1.142
10	2.88	3	1.850	2	1.429	2	1.123
1	(2.80)	7	1.808	1	1.410	5	1.112
2	2.70	7	1.785	4	1.387	1	(1.103)
4	2.67	2	(1.700)	3	1.333	2	1.097
3	2.54	1	(1.610)	2	1.298	1	1.068
5	2.41	2	1.565	2	1.270	4	1.008
7	2.19	3	1.545	3	1.237	5	1.001

2 白云石矿石特征

临桂县白云石的颜色一般为灰色,有的微带浅黄色。属于晶质的白云石类型,单晶体常呈菱面体,集合体常呈粗粒至细粒状,结构致密,解理平行菱面体完全。从薄片看,常具自形晶的菱形截面,并呈环带构造,明显可见两组交叉的解理缝,见图 2 和图 3。遇冷稀盐酸反应微弱,加热盐酸起泡。用 0.2 ~ 0.5 cm 大小的矿物碎粒,置于 1% 铬蓝黑 C₂₀H₁₃O₃SN₂ 的强碱性(10% NaOH)溶液中煮沸 10 min,将矿物碎粒冲洗,白云石被染成紫红色^[8]。

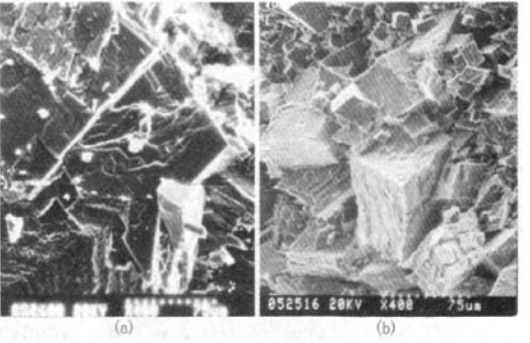


图 2 临桂县白云石 SEM 照片 (×400)

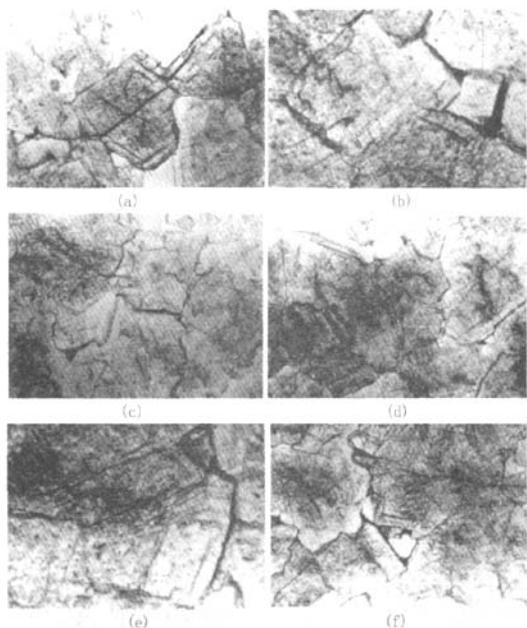


图3 临桂县白云石的显微镜下照片(×100,单偏光)

3 白云石的热分析结果

将白云石磨细到 0.074 mm 后,用上海天平仪器厂生产的 CRY-2P 型高温差热分析仪在空气气氛下进行 DTA 分析,结果见图 4。从图 4 看出,在空气下(少量试样)不能把 MgCO_3 和 CaCO_3 的热分解反应彼此分开,白云石中 MgCO_3 的分解温度应在 716 ~ 860℃ 之间。

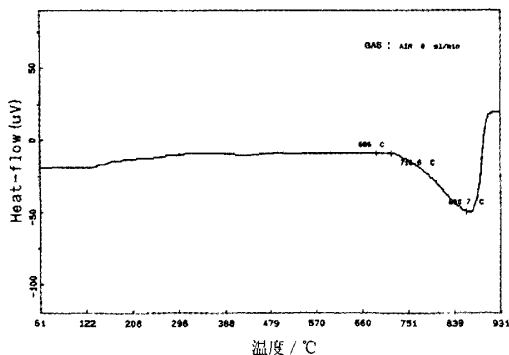


图4 临桂县白云石在空气气氛下的 DTA 分析曲线 1

将白云石用日本岛津公司生产的差热分析仪(Shimadzu 牌 DT-40 Thermal Analyzer)进行 DTA 分析,结果见图 5。从图 5 可以看出,白云石中 MgCO_3 的分解温度大致在 500 ~ 747℃。

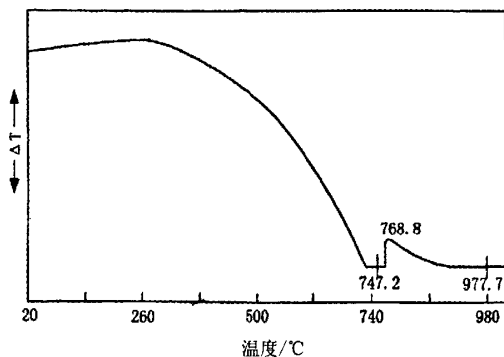


图5 临桂县白云石在空气气氛下的 DTA 分析曲线 2

另用 WRT-3P 型热天平在空气环境下进行 TG-DTG 分析,结果见图 6,根据这一分析结果,白云石中 MgCO_3 的分解温度应为 708℃ 以上,而不高于 868℃。

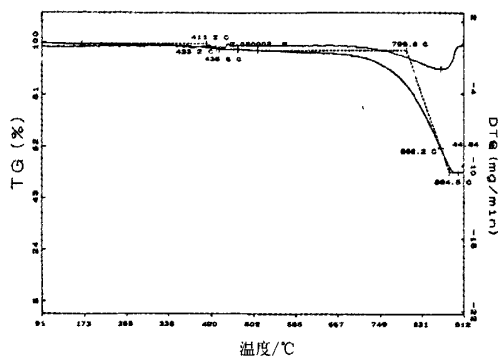


图6 临桂县白云石 TG-DTG 分析曲线

因矿石所含杂质不同,结晶状态不同, MgCO_3 差热分析的分解温度则不同。并由于受到煅烧窑炉的种类不同及煅烧窑内传热情况不同以及矿石粒度大小不同等因素的影响,实际生产煅烧温度都要高于差热分析的温度,一般控制在 750 ~ 850℃ 的范围内^[9-11]

4 白云石最大允许烧失量的确定

从表 1 可知,临桂县白云石中 MgO 的平均含量为 21.1%, CaO 的平均含量为 30.28%。通过换算可知:临桂县白云石的平均质量化学组成为 MgCO_3 43.61%、 CaCO_3 54.04%、 CO_2 46.52%。因为 1 摩尔 MgCO_3 的质量为 84.3 g,而 1 摩尔 MgCO_3 中有 CO_2 44 g,则 43.61 g MgCO_3 中有 22.76 g CO_2 ,如 MgCO_3 全部分解,则 100 g 白云石中烧失 22.76 g

CO₂,即临桂县白云石的最大允许烧失量(或临界烧失量)为22.76%。苛性白云石中允许的最大活性MgO的含量为:

$$21.1/77.24 \times 100\% = 27.32\%$$

只要苛性白云石中的活性MgO含量不超过27.32%,就不会有游离氧化钙。若CaCO₃分解,烧失量超过22.76%,则苛性白云石中MgO的含量提高,这种提高是不需要的。由此也可得知,将临桂县白云石煅烧成苛性白云石以后,其活性氧化镁的含量仅为菱苦土中的1/3左右。理论上,白云石的最大允许烧失量为23.91%,苛性白云石中的理论活性氧化镁最大含量为27.99%;相比之下,理论烧失量仅差1.15%,苛性白云石中的活性氧化镁含量仅差0.67%,可见,临桂县白云石的质量是相当好的。

5 结语

(1)临桂县白云石中MgO的含量接近白云石的理论组成,经过适当温度下煅烧后,所得苛性白云石的活性氧化镁含量可达到27%左右,是生产苛性白云石的较好原料。

(2)用临桂县白云石生产苛性白云石时,适宜的煅烧温度范围是750~800℃,此温度下煅烧成的苛性白云石镁质胶凝材料,其中的MgO水化活性较大。煅烧温度过低,使白云石中碳酸镁完全分解所需要的时间太长,不利于提高苛性白云石的产量和

降低生产成本;煅烧温度太高,虽然白云石中碳酸盐的分解速度加快,但不利于控制苛性白云石中游离氧化钙的含量。

参考文献:

- [1] 崔崇,等.影响菱镁矿煅烧氧化镁粉活性的因素[J].武汉工业大学学报,1993,15(3):42-48.
- [2] Haul R A W, Heyetek H. Am Minerralogist[J]. 1952,35:166-172.
- [3] Haul R A W, Wilador H. Nature[J]. London,1951,167:945.
- [4] Haul R A W, Markus J. J Appl Chem[J]. 1952,2:298.
- [5] 王佩玲,张国新,刘胜利,等.白云石热分解行为的研究[G].镁水泥物化基础及特征(论文选集),1990:4-11.
- [6] 程良管.白云岩的选矿和深加工技术[J].矿产保护与利用,1992(4):23-28.
- [7] 陈允魁.仪器分析[M].上海:上海交通大学出版社,1992.259-260.
- [8] 陈武,季寿元.矿物学导论[M].北京:地质出版社,1985.
- [9] 朱玉杰.菱苦土煅烧程度与菱镁制品质量的相关性[J].北京建材,1993(1):26-30.
- [10] 涂平涛.氯氧镁胶凝材料的组成与性能的相关性[J].新型建筑材料,1994(6):24-27.
- [11] 林豫辉,等.影响氯氧镁水泥制品质量的因素[J].福建建材,1995(2):29-31.