

综 合 评 述

白云石的应用进展^{*}

张巍

(派力固(大连)工业有限公司, 辽宁 大连 116600)

摘 要:白云石是一种碳酸盐矿物,具有表面吸附作用、可提供镁钙源、耐火度高、较大的比表面积、良好的隔热和保温效果等特征,广泛应用于冶金、建材、农业、林业、玻璃、陶瓷、化工和环保等领域。根据近年来白云石在吸附剂、原料制备、耐火材料、陶瓷、催化剂、密封传压介质等领域应用的相关报道文献加以汇总,系统地介绍了白云石矿物材料的应用进展情况。

关键词:白云石;吸附剂;原料制备;耐火材料;陶瓷;催化剂;传压密封介质

中图分类号:TD873⁺.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2018)02-0130-15

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.02.024

Application Progress of Dolomite

ZHANG Wei

(Plibrico(Dalian) Industries Co., Ltd, Dalian 116600, China)

Abstract: Dolomite, as a carbonate mineral, has the characteristics of surface adsorption, providing magnesium and calcium resources, high refractoriness, large specific surface area, favorable heat insulation and heat preservation effect, etc. Dolomite is widely used in the fields of metallurgy, building materials, agriculture, forestry, glass, ceramics, chemical industry and environmental protection. According to the latest findings of dolomite used in absorbent, raw material preparation, refractories, ceramics, catalyst, pressure and hermetical-medium, the application progress of dolomite is systematically introduced in this paper.

Key words: dolomite; absorbent; raw material preparation; refractory material; ceramics; catalyst; pressure-transfer and sealing medium

前言

白云石是一种碳酸盐矿物,化学式为 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,理论组成为 $w(\text{CaO}) = 30.4\%$, $w(\text{MgO}) = 21.7\%$, $w(\text{CO}_2) = 47.9\%$,常含 Fe、Si 和 Mn 等杂质。白云石的密度为 $2.8 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$,硬度为 $3.5 \sim 4$,分解温度 $730 \sim 900^\circ\text{C}$,在 $730 \sim 790^\circ\text{C}$ 分解为游离 MgO 和 CaCO_3 , 900°C 左右 CaCO_3 分解^[1]。白云石属三方晶系,晶体呈弯曲

马鞍状之菱面体,集合体呈结晶粒状和致密块状,常与方解石、黏土、燧石和菱镁矿等共生。自然界中白云石分布广泛,任何国家和地区都有,我国主要分布在东北、湖北、西南等地区。白云石具有表面吸附作用、可提供镁钙源、耐火度高、较大的比表面积、良好的隔热和保温效果等特征,被广泛应用于冶金、建材、农业、林业、玻璃、陶瓷、化工和环保等领域^[2,3]。本文根据近年来白云石在吸附剂、原料制备、耐火材料、陶瓷、催化剂、密封传压介质等领域应用的相关

* 收稿日期:2017-12-20

作者简介:张巍(1982-),男,吉林省吉林市人,硕士,工程师,主要从事无机非金属材料的研究, E-mail: cnzhangwei2008@126.com。

报道文献加以汇总,系统地介绍了白云石矿物材料的应用进展情况。

1 吸附剂等环保领域

白云石具有表面吸附作用、孔道的过滤性作用、矿层间的离子交换作用等基本性能,可作为环境矿物材料应用于吸附剂领域,具有成本低廉且无二次污染等优点。

1.1 重金属

重金属污染是当今世界最严重的环境污染之一,具有易累积和毒性大等特点,且不能被生物降解,严重威胁着人类的健康和生存环境,因此研究重金属离子的吸附具有现实意义。陈森等^[4]研究了白云石吸附废水中的 Cd^{2+} ,指出白云石对初始浓度为 3.2 mg/L 的 Cd^{2+} 的去除率为 95.42% ,且吸附率随初始浓度的增加而减小,酸性条件下 Cd^{2+} 的去除率较低,最大吸附量为 10.546 mg/g 。不同解吸剂对白云石吸附的 Cd^{2+} 解吸率均较低,说明 Cd^{2+} 能被白云石稳固地吸附,不易重新释放到环境中。倪浩等^[5]研究了白云石吸附水溶液中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,发现吸附达到平衡时白云石对 Pb^{2+} 的吸附量大于 Cu^{2+} , Pb^{2+} 的去除率接近 100% , Cu^{2+} 的去除率约为 90% 。溶液的 pH 值为 $6 \sim 7$ 时的吸附效果最佳,高温可促进吸附,吸附为单分子层吸附,白云石对 Cu^{2+} 的吸附主要为物理吸附,而对 Pb^{2+} 的吸附低温下主要为物理吸附,但随着温度的升高,物理吸附和化学吸附同时发生。肖利萍等^[6]以白云石和膨润土为原料制备出复合颗粒吸附剂,研究了吸附剂处理煤矿排出的含 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的酸性矿山废水的性能,结果表明,白云石释放的碱度与吸附的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 反应发生化学沉淀,以及白云石中含有的 CO_2 、 SiO_3^{2-} 与吸附的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 生成 FeCO_3 、 FeSiO_3 、 MnCO_3 和 MnSiO_3 表面络合沉淀等,使颗粒表面的吸附点位得到再生,白云石起到了强化膨润土吸附 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的效果。复合吸附剂释放的总碱度达 118.39 mg/g (以 CaCO_3 计),可以中和酸性矿山废水,并且可实现固液分离。Wang 等^[7]以白云石、蒙脱石和玉米秸秆为原料,以 $5:3:1$ 质量比制成球形复合吸附剂,其对 Cr^{6+} 的去除率达 86% ,溶液中的阳离子对吸附有较小的影响,而阴离子的影响较大,表现为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。吸附为单层吸附,吸附剂的表面电荷分布均匀。该复合吸附

剂不仅提高了单一材料的吸附性能,而且增强了对环境的适应性,还能有效利用农业废弃物,是一种具有应用价值的吸附剂。上述研究结果可为白云石矿物处理工况废水及土壤环境中的重金属提供理论依据。

1.2 磷

磷污染主要来自含磷的农药化肥和洗涤剂等,磷可加速湖泊特别是近郊湖泊的水体富营养化的进程。干方群等^[8]以白云石质凹凸棒石黏土(凹凸棒石 $50\% \sim 60\%$,白云石 $25\% \sim 35\%$)吸附溶液中的磷,当磷浓度为 0.4 mg/L 时,白云石质凹凸棒石黏土对磷的吸附率约为 40% ,与活性炭对磷的吸附率相当,优于单独的天然凹凸棒石黏土,且白云石质凹凸棒石黏土对磷的吸附能力随白云石含量的增加而提高。白云石质凹凸棒石黏土含有大量的白云石,白云石中的钙易与磷形成钙磷化合物,因此具有较好的磷吸附能力,吸附属于不均匀介质的多分子层吸附。白云石质凹凸棒石黏土与同比例凹凸棒石黏土/白云石复混材料的磷吸附能力相当,而两者均高于单独凹凸棒石黏土与白云石的比例加和。梅翔等^[9,10]采用以白云石为填料的钙镁溶出系统,研究了其从污泥厌氧消化液中回收磷的工艺,指出在最佳条件下厌氧消化液磷的回收率达 97.35% 、氨氮回收率为 12.97% 。该法原理是利用白云石缓慢溶于冷稀盐酸的特性,在盐酸酸化厌氧消化液降低碳酸盐的同时,使白云石中的钙镁缓慢溶出,用于从厌氧消化液中回收磷。从城市污水污泥中回收磷,不仅能解决磷污染问题,同时又能实现磷资源的可持续利用,且利用白云石可以有效地回收污泥厌氧消化液中的磷和部分氮,回收产物含磷率高、杂质少。

1.3 硼

硼污染主要来自硼工业生产排放的废水及残渣,不仅污染环境,而且对人畜可造成神经系统、上呼吸道和消化器官中毒,还会对农作物的生长和产量造成影响,因此研究废水中硼的去除具有重要意义。魏尊莉等^[11]采用轻烧白云石吸附废水中的硼,在最佳条件下白云石对废水中硼的去除率大于 90% ,处理后废水中硼浓度达到生活饮用水标准。溶液的 pH 值对吸附有重要影响,当溶液的 $\text{pH} < 9.2$ 时,白云石对硼的吸附作用甚微;当 $9.2 < \text{pH} < 12$ 时, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 被吸附到白云石表面,吸附机理为

外层络合模式,且硼是以硼氧四面体的络合结构形式吸附于白云石表面;当 $\text{pH} > 12$ 时,白云石表面带负电,无静电吸附作用。

1.4 印染废水

印染废水是加工棉、麻、化学纤维及其混纺产品为主的印染厂排出的废水,具有有机污染物含量高、碱性大和水质变化大等特点。在处理低 C/N 废水时,传统的异养反硝化工艺需要外加碳源,造成成本增加和二次污染等问题。对此,潘永月等^[12]采用硫/白云石(质量比 1:1)自养反硝化脱氮工艺对实际工业印染废水处理厂二级出水进行处理,该法在温度为 25~30℃ 时对浓度为 7~20 mg/L 的 TN 的去除率为 43.8%。该法具有成本低、无需外加碳源和污泥产量少等优点。

1.5 剩余污泥

剩余污泥经过厌氧水解酸化后可形成大量的多糖、蛋白质和挥发性脂肪酸等有机质和氮、磷等营养元素,为了回收这些有机质和营养元素,梅翔等^[13]以白云石为原料提供钙镁源,构建白云石-水解酸化液溶出体系,第 1 阶段氮、磷的回收率分别为 10.24% 和 95.89%,第 2 阶段氮、磷的回收率分别为 14.60% 和 83.91%,回收产物由无机养分和有机物组成,重金属含量极少。利用白云石提供钙镁源能经济有效地回收剩余污泥水解酸化液中的氮、磷等营养元素和有机质,回收产物品质符合《有机-无机复混肥料》(GB18877—2009)中 I 型肥料要求。

1.6 二氧化碳

CO_2 的排放主要来自燃煤电站等,可引起温室效应。房凡等^[14]研究发现,白云石可以有效地吸收烟气中的 CO_2 ,且白云石的循环稳定性优于石灰石。傅旭峰等^[15]研究了白云石循环煅烧/碳酸化吸收 CO_2 的特性,指出煅烧及碳酸化阶段,水蒸气可促进白云石对 CO_2 的吸收,白云石在高温长时间烧结的工况下比石灰石表现出更佳的抗烧结性,在试验条件范围内,白云石比石灰石对 CO_2 的整体循环吸收能力更强。胡辉等^[16]研究了白云石吸附生物质热解燃气中高浓度的 CO_2 ,发现以白云石为前驱物制备的吸附剂对 CO_2 的单次吸附性能优于以 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为前驱物制备的吸附剂,其对 CO_2 的循环吸附性能也最佳,最高吸附量为 0.298 1 g CO_2 /g 吸附剂,5 次循环后可保持 84.5% 的吸附量。

1.7 其他

此外,罗国菊等^[17]研究了大肠杆菌在白云石表面的吸附,发现在矿浆浓度为 10 g/L、细胞悬浊液浓度为 0.5 g/L、pH 值为 7.04、吸附时间为 20 min 的条件下,大肠杆菌在白云石表面的最大吸附率为 55.13%,大于其在磷灰石表面的最大吸附率 22.44%。庆承松等^[18]研究了白云石对垃圾渗滤液厌氧消化的影响,利用矿物-微生物交互作用提高了垃圾渗滤液有机污染物厌氧转化效率。研究指出白云石矿物在垃圾渗滤液中有机物的厌氧消化过程中可以起到促进作用,添加了白云石和褐铁矿的反应器中 COD 去除率可达 80% 以上,而未添加的 COD 去除率仅为 50%。

2 原料制备领域

白云石中 CaO 和 MgO 的含量高,CaO 的理论质量分数为 30.4%,MgO 的理论质量分数为 21.7%,因此白云石成为重要的镁源和钙源,可作为生产含镁或钙物质的原料。

2.1 MgO 的制备

高纯 MgO 是指 MgO 含量大于 98% (w) 的产品,具有导热性好、热膨胀系数大、光透过性好、高温下耐碱性和电绝缘性好等特点。以往,高纯 MgO 的生产多以菱镁矿为原料,但由于多年的过度开采导致矿石品位不断下降,已很难生产出纯度大于 98% 的产品。目前,以白云石为原料生产 MgO 的方法有碳化法、酸浸法、铵浸法,但各法均存在不足,其中碳化法对钙镁分离不彻底,且对设备要求高;酸浸法成本高且工艺较复杂;铵浸法容易污染环境等。对此,张华等^[19]以白云石为原料,经煅烧、消化、硫酸酸浸、过滤制得 MgSO_4 溶液,用氨水沉淀法制得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中间体,再经煅烧制备出高纯氧化镁。该工艺可通过控制硫酸浸液的 pH 分离 Ca 并除去 Fe、Mn 等大部分杂质,流程相对简单、重复性好,制得的 MgO 纯度可达 99.0% 以上。曹占芳等^[20]虽以白云石为原料,采用碳化法制备出 MgO,但纯度仅为 96.69%。为了进一步提高传统碳化法制备 MgO 的纯度,郭小水等^[21]以轻烧白云石粉料为原料,利用碳化法,通过在重镁水热解过程中加入乙醇的工艺,制备出纯度大于 99.7% 的 MgO (CaO 含量最大为 0.25%),该法为碳化法制备高纯 MgO、提高碳化法

的工业应用价值、提高白云石矿的利用效率提供了科学依据。付睿^[22]以白云石为原料,采用碳化一次法制备出纯度为99.2%的高纯MgO。夏冬等^[23]利用硫酸法钛白生产过程中产生的废硫酸从白云石中提取MgO,将钛白废酸的处理与MgO的生产相结合,制得纯度为99.48%的高纯MgO。

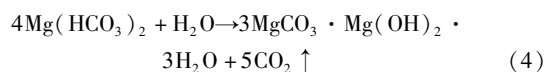
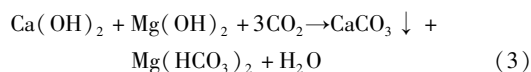
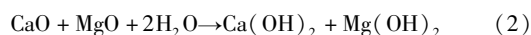
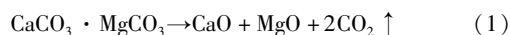
纳米MgO有着不同于非纳米材料的光、电、热、磁和化学性能,纳米MgO在陶瓷、耐火材料、环境净化、医药和催化等领域均具有广泛的应用^[24,25]。刘宝树等^[26]首次以白云石为原料,采用碳化法制得分散性好、粒度分布均匀、一次粒子平均粒径 ≤ 100 nm的球形纳米MgO。肖文^[27]以白云石为镁源,采用均匀沉淀法制备出分散性好、晶体粒子分布均匀、结晶度高的平均粒径为12.5 nm的MgO。任爽等^[28]以白云石和卤水为原料,添加适量表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵,采用卤水-白云石法,制得平均粒径为50 nm、立方晶型、纯度高、分散性好的MgO,该法经济环保、工艺简单,在沉淀卤水中镁的同时也实现了白云石自身的钙镁分离,从两种资源中得到镁,对工业化生产具有一定参考价值。尹荔松等^[29]以白云石为原料,首次采用普通的化学法(二次酸浸、EDTA-氨水络合法)制备了花瓣状的二维菱面片层结构的纳米MgO微片,其前驱体Mg(OH)₂分子呈外延辐射状均匀生长,前驱体经550~650℃煅烧后制得的MgO单晶保留了前驱体的外延辐射状生长特征,生长均匀,为立方晶系结构,其厚度约为10~20 nm,最大面积约为1 μm^2 。郭利丹等^[30]以白云石为原料,采用硫酸铵法与水热处理相结合,经改性处理和水热处理后制备出平均粒径为40 nm的MgO,该法成本较低、流程简单,对纳米MgO的规模化生产具有指导意义。传统的铵浸法制备纳米MgO是将白云石在高温下完全分解为MgO和CaO,再用铵盐进行镁的提取,该法最大的缺点是需耗费大量的原料和能源,且产生的氨气对环境易造成污染,对此,黄春晖等^[31]对铵浸法做出工艺改进,先将白云石在较低温度800℃煅烧,分解得到化学成分为MgO和CaCO₃的轻烧白云石,加水消化后用(NH₄)₂SO₄浸出法分离得到MgSO₄溶液,产生的气体用水吸收作为Mg²⁺的沉淀剂,得到的前驱体经煅烧制备出管状纳米MgO。该法既可降低煅烧过程中的能耗和生产成本,又能避免环境污染,对传统的铵浸法做出了有效的改进。

2.2 Mg(OH)₂的制备

Mg(OH)₂可作为一种无机阻燃剂产品,具有阻燃性好和环保等特点,与其他无机阻燃剂相比,具有成本低、热稳定性好、生产和使用过程中不产生有毒物质、能中和燃烧过程中产生的酸性物质等特性,在高分子材料等领域得到越来越多的应用。针对传统工艺制备Mg(OH)₂中存在的产物纯度低、工艺过程复杂、难以实现工业化等不足^[32],常江等^[33]以白云石为原料,采用卤水沉淀法,制得纯度大于98%的片状Mg(OH)₂,可用作添加型阻燃剂。该法与传统的卤水法相比,具有成本低、工艺简单、参数容易控制、环境友好、产品杂质含量较低等特点,具有一定的工业化应用价值。任爽^[34]采用白云石碳化-氨法,制备出片层较薄、生长均匀的类花簇状晶体的菱面片层Mg(OH)₂,为依赖于表面形貌的阻燃级Mg(OH)₂的制备找到一种新工艺。该法具有原料易得、成本较低、工艺简单、产品纯度高、环境友好等优点。高卿^[35]以白云石和氯化铵为原料,通过直接沉淀合成出纯度为98.61%的Mg(OH)₂,并通过循环工艺制得高纯度CaCO₃。该法实现了工艺全封闭,无任何原材料浪费,使白云石最大化程度被利用,解决了传统工艺存在的污染。在纳米Mg(OH)₂制备方面,刘凤娟^[36]以白云石为原料,采用碳化法制得纯度较好、分散性较好的片状Mg(OH)₂,厚度为20.4~27.2 nm。许楠等^[37]以白云石为原料、氨水为沉淀剂,制备出平均粒径为16 nm的Mg(OH)₂,其结构为近似六边形的薄片状,加入适量表面活性剂聚乙二醇或十二烷基硫酸钠可改善Mg(OH)₂的分散性。

2.3 碱式碳酸镁的制备

碱式碳酸镁是一种多用途的无机化工产品,可作为高纯镁砂和镁盐系列产品的原料,也可作为橡胶、绝缘材料、高级玻璃、药物和食品等的添加剂和改良剂。葛鹤松等^[38]以白云石为原料制备出碱式碳酸镁,反应原理如式(1~4),通过试验得出合理的碳化工艺条件。



郑利娜等^[39]以白云石为原料,以碳化法为基础,在

碳化过程中加入乙酰丙酮并控制体系的 pH 值,得到一种改良的新钙镁分离方法,制备出高纯碱式碳酸镁,其中 $\text{MgO} > 41.00\%$ 、 $\text{CaO} < 0.63\%$ 、 $\text{Fe} \leq 0.05\%$ 。

2.4 金属 Mg 和 Ca 的制备

金属 Mg 的制备方法主要有电解法和热还原法,但都存在能耗大、成本高和污染严重等问题。为了提高热还原制 Mg 的还原率,降低生产成本,简化工艺,利于环保,汪浩^[40]以白云石为原料,以廉价的碳为还原剂,采用真空碳热还原法,研究了一种新的金属 Mg 的制备方法。结果表明:在 10 ~ 100 Pa 的系统压强下,白云石与碳分解时, MgCO_3 和 CaCO_3 的分解温度比常压下单纯 MgCO_3 和 CaCO_3 的分解温度分别低 85 °C 和 412 °C,该法与白云石传统高温煅烧工艺相比具有明显的经济优势。提高温度、延长时间、减小压强、添加 CaF_2 等均能提高还原反应速度和还原率,还原率可达 83.7%,制得的金属 Mg 呈片状和针杆状等,其中片状镁的 Mg 含量约 95%,为较好冷凝条件下核生长,针杆状镁的 Mg 含量为 44.33%,表层被氧化。唐祁峰等^[41]对以煅烧白云石为主要原料的液态炉渣进行熔融还原,通过在煅烧白云石中加入 SiO_2 和 Al_2O_3 来助熔,在高温下形成液态炉渣,然后用液态 Si 还原炉渣中的 MgO。研究指出成分为 $w(\text{煅烧白云石}) = 53.35\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 33.95\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) = 9.7\%$ 和 $w(\text{CaF}_2) = 3.0\%$ 的液态炉渣与 Si 在真空下 1 600 °C 熔融还原反应 1 h, MgO 还原率达 91.4%。该技术是一种新的冶金技术,反应发生在液液或气液两相间,传质较固相中更容易,反应速度更快。Fu 等^[42,43]以白云石和菱镁石为原料,采用真空铝热还原法炼镁,指出还原过程为三个阶段,第一阶段 Al 分别与白云石和菱镁石反应,产物为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,还原速率受化学反应的控制;第二阶段的还原速率受 Ca^{2+} 伴随熔融铝的扩散和化学反应速度控制,此阶段主要产物为 CA 相;第三阶段反应速率受 Ca^{2+} 扩散控制,主要产物为 CA_2 。Hu 等^[44]以白云石和菱镁石为原料、铝粉为还原剂、氟盐(CaF_2 和 MgF_2)为添加剂,采用真空铝热还原法制备出纯度为 98.8% 的金属 Mg, Mg 还原率达 94.9%。陈杰等^[45]提出了白云石与碳的混合物一次装料后先后完成热分解和热还原,获得金属 Mg、Ca 的新方法,指出碳热还原 MgO、CaO 的临界反应条件差异较大,可通

过调控适宜的温度、真空度及其组合,创造仅获得 Mg、先获得 Mg 再获得 Ca、同时获得 Mg 和 Ca 的反应条件,实现白云石资源的合理、高效利用。

传统的皮江法炼镁要求原料白云石中 SiO_2 的含量必须小于 0.5%,因为 SiO_2 在高温下与 MgO 反应生成一种会使白云石烧结的低熔点化合物 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$,导致白云石无法达到炼镁要求或降低镁的收率。对此,李波等^[46]以高硅白云石($w(\text{SiO}_2) = 4.51\%$)为原料,采用皮江法炼镁,指出按照传统的配料进行还原试验,镁回收率仅为 70.0%,无法满足工业生产的需要。但通过添加石灰石,可使镁回收率提高至 87.0%,满足了工业生产的需要。此研究具有重要意义,不仅颠覆了传统理论,还使高硅白云石采用皮江法炼镁成为可能。

2.5 CaCO_3 的制备

随着 CaCO_3 的超细化、结构的复杂化及表面改性技术的发展,纳米超细碳酸钙作为一种新型超细固体材料得到广泛的应用。曹菱等^[47]以白云石为原料,采用碳化法制备出平均粒度为 5 μm 的超细 CaCO_3 。童孟良^[48]以白云石为原料,采用二次碳化法制备出平均直径约 150 nm、平均长度 1 μm 、平均长径比为 6 ~ 8 的 CaCO_3 纳米棒,最佳二次碳化工工艺为:二次碳化温度 20 °C、 $w(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6\%$ 、 $w(\text{晶型控制剂}) = 2\%$ 、选用聚乙烯醇作为分散剂。白云山等^[49]以白云石为原料,采用铵浸法制备出球形和立方体形的 CaCO_3 ,粒径为 80 ~ 100 nm,纯度可达 99.5% 以上。张胜男^[50]以白云石为原料,采用相转移-碳化法制备出轻质碳酸钙,平均粒径约为 800 nm,纯度为 98.5%,白度达 99%。

2.6 CaSO_4 (石膏) 的制备

此外,陈洋等^[51]对以白云石为原料,采用硫酸铵水溶液法制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 过程中得到的滤渣(主要成分为 CaSO_4)加以回收利用,将其制备成建筑石膏。该法工艺简单、成本低、洗涤水不含有害物质、不造成二次环境污染;产品质量好,可替代天然石膏。

3 耐火材料领域

由于白云石经 1 500 °C 煅烧时,氧化镁成为方镁石,氧化钙转变为结晶 α -氧化钙,结构致密、耐火性强,耐火度高达 2 300 °C,因此白云石常作为耐

火材料的原料使用。

3.1 镁钙砖

镁铬砖因在使用时产生铬污染,其已逐渐被其他耐火材料所替代。 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 耐火材料具有耐火度高、抗渣性和抗热震性好等优点,可作为易污染环境的 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 耐火材料的替代品。同时, $\text{MgO}-\text{CaO}$ 耐火材料中的游离 CaO 可与钢水中含 P 、 S 和 Al 等夹杂物发生反应,起到净化钢水的作用。但 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 耐火材料因具有难烧结和 CaO 易水化等问题,在一定程度上限制了其应用。对此,许富强等^[52]以白云石为原料,通过添加石英粉,制备出 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 耐火材料,指出提高材料的煅烧温度有利于增强材料的抗水化性,这是由于随着温度的升高,内部逐渐增多的液相包围在游离的 CaO 周围,阻碍了水化;同时,材料处于高温下的时间也更长, SiO_2 与 CaO 的反应更充分, CaO 与 MgO 间的固溶度更高,这些均利于提高材料的抗水化性。 CaO 虽然与 SiO_2 反应生成了 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,但材料中仍存在游离 CaO ,可继续起到净化钢水的作用。杨为振等^[53]通过向 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 耐火材料中引入3%~7% (质量分数)的 Al_2O_3 ,提高了镁钙砖的致密度和抗渣蚀能力。于燕文等^[54]在镁钙耐火材料中加入锆英石,可提高材料的抗水化性能和抗热震性能,但降低了材料的耐压强度。刘忠宝^[55]研究发现制备白云石砖的过程中,在煅烧白云石熟料时加入矿化剂 Fe_2O_3 ,使其与 CaO 反应生成的低共熔物 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ca}_4\text{FeAlO}_7$ 可包裹在方镁石和 CaO 周围,从而可减少 CaO 水化,提高材料的抗水化性能。但 Fe_2O_3 的加入量不易过多,否则会因生成的液相过多导致材料的机械性能下降,最佳加入量 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.8\%$ 。袁聪等^[56]也研究表明铁红(Fe_2O_3)的引入可提高白云石的抗水化性能。Farshad等^[57]在白云石耐火材料中分别添加纳米尺寸的三价氧化物(Fe_2O_3 、 Al_2O_3)和四价氧化物(ZrO_2 、 TiO_2)来提高白云石耐火材料的抗水化性能,研究表明纳米尺寸的三价氧化物和四价氧化物的添加分别通过液相烧结机理和固相烧结机理提高了白云石耐火材料的致密度和抗水化性能,且四价氧化物比三价氧化物有更佳的抗水化性能,表现为 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$ 。郭睿^[58]则指出 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 复合添加时能更有效地改善白云石的抗水化性能,白云石的烧结性也得到改善。在此基础上,再

引入第三组分 ZrO_2 可与 CaO 反应形成 CaZrO_3 ,可进一步提高镁钙耐火材料的抗水化性能。针对目前 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 耐火材料广泛采用天然白云石二步煅烧技术存在的工艺复杂、成本较大等弊端,张汪年等^[59]采用二步煅烧工艺,研究了 NiO 对白云石烧结性能的影响,发现高温烧结后 NiO 完全固溶到 MgO 晶格中,改变了 MgO 晶格常数,导致 MgO 晶格畸变,降低晶粒生长活化能,促进了白云石的烧结。当烧结温度为 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 时,添加0.75% (质量分数) NiO 的白云石熟料与未添加 NiO 的白云石熟料相比,体积密度由 $3.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ 提高至 $3.33\ \text{g}/\text{cm}^3$,显气孔率由3.4%降低为2.7%, MgO 晶粒尺寸由 $3.26\ \mu\text{m}$ 增加到 $3.54\ \mu\text{m}$ 。不同与上述的直接以微粉形态加入添加剂,郭正等^[60]采用菱镁矿制备活性 MgO 微粉,并将不同活性的菱镁矿分解产物 MgO 加入煅烧的白云石矿中,发现活性 MgO 粉在 CaO 晶粒表面形成薄膜,起到抑制 CaO 水化的作用,宏观上表现为镁钙耐火材料抗水化性能提高,且 MgO 粉活性越高,镁钙耐火材料抗水化性能越好。

3.2 镁钙碳砖

高心魁^[61]指出以白云石砂、镁钙砂、镁砂和石墨为原料制备的不烧 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{C}$ 砖除了具有 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 砖的特性外,与 $\text{MgO}-\text{C}$ 砖相比还具有更好的真空稳定性和抗热震性。 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{C}$ 砖中 CaO 含量越高,耐火砖的抗剥落性越好,净化钢水的效果越好; C 含量越高,抗渣侵蚀和抗剥落性越强。当应用于VOD炉时,耐用性优于 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 砖。

3.3 镁钙砂

镁钙砂是一种碱性耐火原料,可用于制造镁钙砖等耐火材料。张汪年等^[62]以白云石为原料,采用二步煅烧法制备出镁钙砂,并研究了消化工艺条件和成型压力对镁钙砂的烧结性能和抗水化性能的影响,指出随着消化时间的延长,镁钙砂的体积密度减小、气孔率增加、抗水化性能变差,最佳的消化时间为1 h,消化水用量为3:1,成型压力对镁钙砂的烧结性能和抗水化性能的影响不大。Yeprem^[63]指出采用一步煅烧法煅烧白云石时,适量 Fe_2O_3 的引入可以增加体积密度、降低显气孔率和提高镁钙砂的抗水化性能。不同于以往的单种添加剂,陈树江等^[64]采用一种新型铁钛复合添加剂提高了合成镁钙砂的抗水化性能,研究指出 Fe 与 CaO 生成低熔

物 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 通过液相促进镁钙砂烧结; Ti 则与 CaO 生成固溶体, 产生钙空位, 通过离子扩散促进烧结, 提高了材料的抗水化性。刘永杰等^[65]指出 La-CrO_3 可与 CaO 形成固溶体, 减小 CaO 晶粒生长的活化能, 从而增加 CaO 晶粒的生长速率, 但对 MgO 晶粒生长的影响较小, 导致镁钙砂抗水化性能的提高。

3.4 尖晶石-铝酸钙耐火材料

尖晶石具有熔点高、热膨胀小、抗化学侵蚀性好等特点, 被广泛应用于钢铁、水泥、玻璃等行业。印度的研究人员^[66]以白云石废料和煅烧氧化铝为原料制备合成料, 再以新合成料制备铝工业用尖晶石-铝酸钙耐火砖, 该砖具有热导率低、不被润湿的优点, 可以替代现有的磷酸盐结合的硅酸铝砖。

4 陶瓷领域

白云石不仅可用于传统陶瓷的生产, 用作坯料和釉料的原料, 还可以用来制备新型结构陶瓷和功能陶瓷。

4.1 多孔陶瓷球

白云石是生物质热裂解过程中常见的一种催化剂, 具有催化效率高、不易结焦、成本低等优点, 但同时存在机械强度低和容易破碎等缺点。对此, 毕冬梅等^[67]以白云石和石英砂为骨料, 碳粉为造孔剂, 硼酸锌为助溶剂, 羧甲基纤维素为黏结剂, 采用添加造孔剂法制备出生物质催化热裂解用的多孔陶瓷球, 研究发现具有催化活性的白云石分散在多孔陶瓷球的外表面及孔隙内表面上, 使之具有很大的比表面积; 以白云石和石英砂为骨料的陶瓷骨架耐高温、耐冲击、耐磨损, 热膨胀系数小, 保证了多孔陶瓷球在高温生物质热裂解气流中能承受较强的冲击和长期的振动。Miao 等^[68]针对焦油催化分解净化生物质气化产生的气体过程, 以白云石、羧甲基纤维素和黏土为原料, 研制出一种可提高焦油热解的高强度多孔陶瓷球, 多孔陶瓷球的机械强度达 15 N, 气孔率为 $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔的尺寸为 $0.06 \sim 200 \mu\text{m}$, 99.7% 的醋酸可被多孔陶瓷球分解, 优于天然白云石颗粒的分解率 36.5%。

4.2 无机陶瓷膜

无机陶瓷膜具有耐酸碱腐蚀、机械强度高、寿命长等优点, 但也存在脆性大、成本高、材质单一等缺点。为了开发低成本和性能好的陶瓷膜, Liu 等^[69]

以白云石和工业废弃物粉煤灰为原料, 通过原位反应烧结工艺制备出钙长石-堇青石基多孔陶瓷膜, 研究指出白云石不仅能在煅烧过程中产生大量 CO_2 , 同时可抑制粉煤灰的烧结, 合成出具有良好热性能的钙长石和堇青石。当添加量 $w(\text{白云石}) = 28.43\%$ 时, 陶瓷膜的相组成为 $w(\text{钙长石}) = 84\%$ 、 $w(\text{堇青石}) = 16\%$, 平均孔径为 $1.1 \mu\text{m}$, 开孔孔隙率为 $(38.8 \pm 0.8)\%$ 。

4.3 红柱石基陶瓷

目前, 塔式太阳能热发电系统中主要采用低合金耐热钢管输送热流, 但合金材料在使用过程中存在使用寿命低、成本高等问题, 阻碍了太阳能热发电高效规模化发展。对此, 徐瑜^[70]以红柱石、氧化锆、苏州土为原料制备了红柱石基太阳能热发电陶瓷输热管, 在此基础上通过引入白云石降低了红柱石基陶瓷的烧结温度, 其机理为白云石的分解产物由于具有活性易与苏州土中的 Al_2O_3 和 SiO_2 生成钙长石和印度石, 加速了烧结过程。当烧结温度大于 1000°C 时, 随着熔体的增加, CaO 和 MgO 作为助溶剂可使熔体产生缺位, 导致熔体的黏度减低, 有利于苏州土分解产物的熔解和莫来石晶体的生长和发育, 因此降低了烧结温度。

5 催化剂领域

白云石具有较大的比表面积, 不仅自身可以作为催化剂, 而且还是一种较好的催化剂载体。

生物质快速催化热解制取生物油是一种有价值的热化学转化技术, 可将能量密度低的生物质转化为能量密度相对较高的生物油, 但生物油成分复杂, 具有热值低、腐蚀性较强、酸度和黏度大等不足, 需采用催化剂对生物质热解蒸汽进行在线处理, 以降低生物油的含氧量, 并有助于改变生物油中各组分的含量^[71]。许美丽等^[72]以玉米秸秆粉为原料, 以白云石作为碱性催化剂, 原料与催化剂的比例为 2:1 (质量比), 研究了白云石对生物油的产率和成分的影响, 指出白云石对生物油起到了降酸的作用, 并且有利于酚类物质的生成。反应后催化剂有新的物质 CaCO_3 生成, 这是催化热解的生物油中酮类物质增加的主要原因, 白云石对生物油的产率、含水率和热值影响不明显。Correia 等^[73]研究了白云石作为非均相催化剂在生物柴油生产中的催化活性, 指出白云石可作为催化剂对菜籽油和葵花油进行提质

制备生物柴油,最大转化率菜籽为 $(98.81 \pm 0.02)\%$ (w)、葵花为 $(96.52 \pm 0.43)\%$ (w)。在利用生物油脂生产生物柴油过程中,副产约10%的甘油,如果不对其加以利用则会产生巨大浪费。目前,利用甘油催化重整制氢是发展可再生能源的一条重要途径,大量研究集中在催化剂的制备上。刘少敏等^[74]以白云石为载体、Ni和Mo为催化剂的活性成分,采用共沉淀法制备出甘油重整制氢催化剂。研究指出白云石载体负载Ni后能减缓碳的沉积速率,再向Ni/白云石催化剂中添加 MoO_3 和 MgO ,可使催化剂的活性得到改善,进一步降低碳的沉积速率,提高甘油重整制氢产率,气体产物中 H_2 含量大于74%。该催化剂较其它的 $\text{Pt}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PtNi}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni/MgO 、 Ni/TiO_2 、 Ni/CeO_2 等甘油重整制氢催化剂^[75,76]具有活性高、成本低的特点。Algoufi等^[77]以白云石为催化剂,利用生产生物柴油的副产物甘油合成出碳酸甘油酯,甘油转化率可达97%、碳酸甘油酯的产率达94%。该催化剂经4次循环反应使用后,甘油转化率为84%、碳酸甘油酯的产率为79%,说明该催化剂具有较好的可重复使用的催化活性。此外,Choi等^[78]指出白云石可以显著降低废轮胎热裂解油中的硫含量。

生物质作为一种可再生能源,利用气化技术可以生成 H_2 、 CO 和 CH_4 等富氢燃气,不仅可以减少环境污染,还能提高利用效果,对环保和能源的可持续利用具有重要意义^[79]。生物质气化可分为空气气化、水蒸气气化、空气-水蒸气气化和氧气-水蒸气气化等,其中水蒸气气化因具有产气中气化质量好、氢体积分数高、设备要求不高等优点,是生物质制取富氢燃气的一种有效方法,但该法也存在着产生较多焦油和气化效率不高等不足。对此,在生物质水蒸气气化过程中可使用催化剂降低反应活化能,从而降低焦油产生量,调整产气成分,提高产气质量与品位,并最终提升生物质利用效率。白云石经过800℃以上高温煅烧后会发生分解释放出 CO_2 而形成 CaO 和 MgO 或者 $\text{CaO} - \text{MgO}$,其能够降低热解气化气中的焦油活化能^[80],同时还对裂解后的碳氢化合物与 H_2O 和 CO_2 发生重整反应有促进作用。Hellgren等^[81]在对比白云石主要成分比例对催化效率影响时发现 $\text{CaO}/\text{MgO} = 1.5$ 时最为合适。Wang等^[82]在对比不同产地的白云石催化效果时发现白云石中间含有 Fe_2O_3 时,焦油催化转化效率会增加。

薛俊等^[83]通过添加Ni改善了多孔白云石颗粒对生物质气化焦油裂解的催化能力,多孔Ni/白云石颗粒上苯蒸汽重整的气体收率可达83.0%,积炭率为4.5%,积炭失活的多孔Ni/白云石颗粒再生后对苯蒸汽重整的催化能力与新鲜的多孔Ni/白云石颗粒相同。马承荣^[84]以稻草为生物质原料、水蒸气为介质、白云石为催化剂,研究了白云石对稻草水蒸气气化特性的影响。结果表明:白云石有助于生物质水蒸气气化、催化裂解、 CO_2 重整和水蒸气重整等反应进行,当白云石粒径为5~10 mm、白云石床高为1 000 mm和煅烧白云石为100%时,产气中氢体积分数最大为53.18%,产氢率最大为 $0.92 \text{ m}^3/\text{kg}$,产气率最大为 $1.72 \text{ m}^3/\text{kg}$,气化效率最大为99.93%,水蒸气近似分解率最大为51.28%。

煤气化是高效并清洁的利用煤炭资源的有效途径之一,与其它煤气化途径相比,煤催化气化工艺具有降低气化温度和加速气化反应速率等优势。高松^[85]以 CO_2 为气化剂、白云石为催化剂,研究了煤的催化气化,发现以白云石作为催化剂的催化效果受煅烧温度和时间、颗粒粒径、循环煅烧次数等影响。白云石煅烧温度越高,越有利于大孔的形成,利于气化剂扩散,催化效果越好;白云石粒径越小,催化剂与煤焦的接触面积越大,催化效果越佳;白云石的最佳煅烧时间为2~4 h,过长会因催化剂烧结而失去部分活化中心,从而导致催化效果变差;白云石循环煅烧碳酸化2次最佳。

6 密封传压介质领域

白云石具有良好的隔热、保温效果。与叶蜡石或高岭石相比,白云石不含结晶水,在高温高压下可保持物相的稳定,没有碳酸盐类物质的分解,因此白云石适合作为密封传压介质材料。但由于白云石的内摩擦系数较小,不宜做密封材料,可作为传压材料套在密封材料内部。白云石的热膨胀率高于叶蜡石的,在高温高压下可以弥补合成腔内由于叶蜡石相变体积收缩产生的降压^[86]。

叶蜡石作为传压介质材料因具有良好的传压、密封、隔热和绝缘等性能,已在高温高压合成中得到广泛的应用^[87,88]。但是,在高温高压合成过程中,叶蜡石不断脱水,且叶蜡石中的二氧化硅变成柯石英,产生体积收缩,密度变大,导致在叶蜡石块的内部形成相变层,呈“鼓状”。随着时间的延长,稳定

的物理环境遭到破坏,降低了晶体的质量。对此,常采用复合块技术,即相变层采用白云石管代替,由于白云石在高温高压下具有较好的稳定性,可在一定程度上阻碍相变层的产生。郭桦等^[89]研究指出在不改变原叶蜡石传压介质立方块尺寸和合成腔体直径的条件下,增加白云石矿物内衬或白云石矿物+其他矿物材料内衬,不仅不影响密封性,还提高了保温和保压性。纯叶蜡石立方块合成的金刚石晶体大、杂质多、颜色差,用白云石作内衬合成出的金刚石晶体小、杂质少、颜色好。邓福铭等^[90]发现白云石套管虽然不能完全阻止叶蜡石的相变,但白云石套管的使用可以有效地提高合成金刚石腔体的稳定性和保温性。徐跃等^[91]指出适当的白云石套管壁厚可以阻止过多高硬度蓝晶石新相的形成,从而提高合成金刚石的质量。杨炳飞等^[92,93]研究发现以高岭石为密封材料、内套一传压材料白云石套环的传压介质与传统叶蜡石质介质效果相当,合成的金刚石晶形好,合成过程稳定,可在一定程度上缓解我国当前合成金刚石用叶蜡石资源短缺的问题。尹斌华等^[94]尝试用常温常压下保温性能优于白云石的珍珠岩替换白云石套管,试图进一步提高腔体温度,但研究发现珍珠岩在高温高压下的保温性能并不如白云石,不宜作为合成金刚石用的传压、保温材料。

7 其他

除了上述应用领域外,白云石还可应用于造纸、农业、化工、冶金、建材和玻璃等行业。

7.1 造纸填料

白云石矿经拣选、破碎和磨细后可制得白云石粉,对其进行表面改性后可作为填料应用于造纸行业。车元勋等^[95]以白云石为原料制备出造纸填料,指出采用湿法研磨工艺制备的白云石粒径分布均匀,粒径小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的微粒达 66.2%,满足造纸填料的要求。刘银等^[96]研究了纳米包覆白云石在造纸中的应用,通过在 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ 体系中加入一定量的 1 000 目白云石超细粉体,采用纳米包覆技术实现表面改性。研究发现白云石经纳米包覆后,其颗粒棱角钝化、分散均匀,表面性能得到改善,纳米包覆的白云石粉体能够提高纸张的物理性能,起到提高纸张的抗张指数、耐破指数、撕裂指数、耐折度和留着率等。采用白云石替代碳酸钙作为造纸填料,不仅可以改善纸张性能,而且能降低成本。

7.2 农业

我国由于钾肥产量无法满足农业生产,每年需要进口大量的钾肥。利用不溶性含钾岩石生产钾钙肥是解决我国钾肥短缺的一个重要途径。刘阳等^[97]以钾长石和低品质白云石为原料制备出有效成分含量符合 Q/XYF001—2005 要求的钾钙肥,钾长石与白云石最佳的质量比为 1:1, K_2O 的转化率为 94%、 MgO 的转化率为 98%,该法实现了钾长石与低品质白云石的综合利用。

针对植烟土壤中强酸性土壤较多、影响烟叶质量提高的问题,贾晏等^[98]采用施用白云石粉对土壤酸度进行调控,指出施用白云石粉可以提高土壤的 pH 值、改变酸性土壤的理化性质、养分和微生态环境,有利于烟株生长,进而可提高烟叶产量。

7.3 涂料

白云石粉可作为颜料填充剂用于涂料工业中,具有改善涂料耐候性、吸油性和抗擦洗性等作用,但无机材料的白云石粉与有机聚合物基质的表界面性质存在很大差异,直接填充时难以在聚合物基质中分散均匀,导致复合材料的性能下降。对此,徐利强等^[99]采用机械力化学法改性白云石粉体,指出硬脂酸和铝酸酯的改性效果优于钛酸酯的,经 3 种改性剂改性后的白云石粉体的活化指数分别为 94.4%、98.5% 和 74.09%。白云石经改性后呈亲油疏水性的原因是改性剂在白云石粉体表面吸附并发生了化学键合作用,改性可以增强白云石与聚合物基质的相容性和亲和性,使二者实现良好的界面结合,提高了复合材料的机械强度和综合性能。机械力化学法具有表面改性和超细粉碎一体化的功能,不仅对白云石粉体的表面进行了有机化处理,还细化了粉体粒度。徐灿校^[100]指出超细级白云石粉体应用于涂料中具有抗沉降作用,可改善涂料的悬浮稳定性;应用于乙烯基涂料中,白云石填料具有调节 pH 的作用,可以防止 pH 降低;白云石充填的涂料对于金属有防腐蚀作用。

粉末涂料是一种不含溶剂、100% 固体粉末状的新型涂料,具有无溶剂、环保、可回收和涂膜机械强度高优点。徐永华等^[101]研究指出,将以白云石为原矿生产的重质 CaCO_3 应用于聚酯粉末涂料中,涂料的加工性、漆膜光泽度、漆膜白度和对比率等性能明显优于应用小方解石和大方解石为原矿生产的

重质 CaCO_3 的聚酯粉末涂料的性能。

7.4 支撑剂

压裂技术是开采中低渗透石油、煤层气和页岩气的关键技术,而支撑剂在该技术中起着举足轻重的作用。针对国内支撑剂存在的视密度在 3.20 g/cm^3 以上,且所用铝矾土原料中 Al_2O_3 含量在 72% (质量分数) 以上的问题,刘军等^[102] 以白云石为烧结助剂,选用 Al_2O_3 含量为 67% 的铝矾土为原料制备出低密度、高强度的压裂支撑剂。研究指出白云石可以促进煅烧过程中液相的生成,从而可以降低制品的烧成温度,促进棒状莫来石晶相的发育,填充孔隙,强化晶粒间的黏结作用,导致材料的机械性能提高。当添加量 w (白云石) = 3% 时,材料性能最佳,破碎率为 2.9%,低于国内通常的 4.1%^[103];视密度为 3.12 g/cm^3 ,低于国内通常的 3.20 g/cm^3 。赵鹏飞^[104] 选用 Al_2O_3 含量为 59.9% 的三级铝矾土和黏土为原料,以白云石为添加剂,制备出一种新型刚玉/莫来石复相中密高强陶粒压裂支撑剂,指出白云石加入后出现新相 $\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{12}\text{Si}_{1.8}\text{O}_6$,最佳添加量 w (白云石) = 3%,视密度 2.73 g/cm^3 。与未添加白云石的材料相比,烧结温度下降,体积密度和视密度明显变好,但抗破碎能力下降,还有待进一步研究。

目前,制备陶粒支撑剂的主要原料是以 Al_2O_3 含量较高的铝矾土为主,而选用成本相对较低、产品性能相当的新原料来替代铝矾土成为当前的发展趋势。武雅乔等^[105] 以焦宝石为原料、白云石为熔剂性辅料,采用烧结法制备了 $425 \sim 850 \mu\text{m}$ 的超低密焦宝石陶粒。研究发现白云石的加入有助于促进方石英溶解到玻璃相中,或与 Al_2O_3 反应生成棒状莫来石晶体,从而提高陶粒的韧性和强度;同时白云石约在 950°C 分解产生 CO_2 ,当气体逸出的速率低于晶界移动的速率时,气体就会在陶粒里形成闭气孔,从而降低陶粒的体密度和视密度。

7.5 钢铁

目前,金属镁在铁水炉外脱硫中具有广泛的应用,但存在价格昂贵和蒸汽压高等不足。对此,勾力争^[106] 提出在铁水高温环境下用硅铁还原白云石原位生成镁蒸汽脱硫剂进行铁水原位脱硫的新工艺,研究发现白云石基脱硫剂对铁水最大脱硫率为 95.21%,铁水中硫含量最低为 0.021‰。增加脱硫剂的加入量和脱硫时间均可提高脱硫率,但脱硫时

间超过 15 min 时出现严重的回硫现象,加入适量 CaO 覆盖剂可有效抑制此现象。此法不仅能达到超深脱硫效果,而且还能降低脱硫剂成本,因此白云石基脱硫剂有望在铁水炉外脱硫中获得推广应用。

随着中国钢铁行业进入冰冻期,降低转炉炼钢工序成本成为降本增效的重要手段。Sun 等^[107] 以白云石代替轻烧白云石造渣技术,降低了转炉熔剂成本。陈俊孚等^[108] 研究指出半自动炼钢条件下使用白云石造渣能够满足钢种成分要求。

7.6 混凝土

混凝土在凝结硬化过程中会产生一定的体积收缩,引起的裂缝对混凝土的承载能力、工作性能和耐久性等产生不利影响。对此,王力强^[109] 在水泥中掺入一定量的白云石粉,通过试验证实白云石可与水泥中的碱(或外加碱)发生碳酸盐-碱反应,产生的体积膨胀可以抵消混凝土的体积收缩,同时还可密实混凝土结构,从而提高混凝土的抗冻、抗渗和抗碳化性能。与未掺白云石粉的混凝土相比,引入白云石粉的复合功能混凝土的抗压强度提高。

普通混凝土在遭遇碰撞冲击和摩擦作用时,可能产生火花,如果将其应用于易燃易爆地点,如油库、气体厂等,就可能发生爆炸和燃烧等事故。不发火混凝土又称防爆混凝土,是一种能经受冲击摩擦而不产生火花的特种混凝土,虽然在商品混凝土中应用不是很普遍,但在消防安全工程中被广泛使用。邬锦斌^[110] 以白云石为粗、细骨料制备出不发火砂浆和不发火混凝土,并将其应用于广州市广钢气体 GJSS180 吨冷轧项目配套扩建工程,工程竣工后,通过了不发火试验,符合消防要求。苏艺凡等^[111] 以白云石作为不发火混凝土的粗骨料、大块粗骨料破碎而成的白云砂为细骨料,成功制备出不发火混凝土。以白云石为骨料配制的中低强度混凝土的前期强度较低,但其后期强度满足要求。

7.7 水泥

谢晓丽等^[112] 指出将一定煅烧温度下制得的轻烧白云石掺入硅酸盐水泥后,其力学性能优于单掺活性氧化镁和石灰石粉的硅酸盐水泥。虽然轻烧白云石的加入降低了水泥在 3 d 龄期的强度,但在 28 d 和 90 d 龄期时,掺入轻烧白云石胶凝材料强度增加迅速,与纯水泥强度的差距逐渐缩小甚至超过纯水泥。

7.8 胶凝材料

镁质胶凝材料主要采用菱苦土作为原料,为了解决在缺乏菱镁矿的地区生产镁质胶凝材料,罗道成等^[113]先以白云石为原料煅烧加工成苛性白云石胶凝材料,再在苛性白云石胶凝材料中加入一定量的菱苦土制备出高强度的复合镁质胶凝材料,以研制的复合镁质胶凝材料可生产出优质的屋面波纹瓦和房屋内隔墙型材。采用白云石替代 50% ~ 60% (w) 的菱苦土制备镁质胶凝材料不仅可以降低成本,还能解决部分地区菱苦土原料短缺的问题。

7.9 玻璃

白云石是生产玻璃的主要原料之一,而平板玻璃对白云石的要求极为严格。徐凯^[114]研究指出优质的白云石是生产优质玻璃的前提,白云石的颗粒度需在 0.15 ~ 2 mm 范围内,且白云石的含铁量需小于 0.10%。

7.10 塑料和热塑性弹性体

在塑料和橡胶中加入填料不仅可以提高高聚物的性能,还能降低成本。贾建业等^[115]研制出一种活性白云石粉,并将其应用于塑料和热塑性弹性体中,通过测试拉伸强度、冲击强度、扯断强度、撕裂强度、疲劳强度、变形温度、硬度、伸长率和磨耗性能等表明活性白云石粉可替代轻钙应用于塑料和橡胶制品,某些方面上,活性白云石粉的性能超过轻钙。

7.11 反渗透海水淡化水

反渗透海水淡化水具有纯度高和供给稳定的优点,可解决缺水地区淡水资源贫乏的问题,但反渗透海水属于极软水,硬度、碱度较低,缺乏钙和镁等对人体有益的矿物元素;同时淡化水在运输过程中容易腐蚀管道,导致管道中的有害物质溶出,造成某些水质指标严重超标。对此,李东洋等^[116]采用溶解白云石法对反渗透海水淡化水进行矿化,研究指出反应塔出水钙镁离子含量随白云石粒径的减小而增大, NaHCO_3 比 NaOH 更适合作为白云石法淡化水后处理水质参数调节剂,产水中 Ca^{2+} 的浓度达 82.75 mg/L (以 CaCO_3 计)、 Mg^{2+} 的浓度达 19.25 mg/L,且水质稳定、不具腐蚀性。

8 结语

白云石是一种碳酸盐矿物,具有表面吸附作用、

可提供镁钙源、耐火度高、较大的比表面积、良好的隔热和保温效果等特征,在吸附剂、原料制备、耐火材料、陶瓷、催化剂、密封传压介质等领域有着应用的应用。

白云石在利用上存在的问题及今后的发展方向主要体现为:(1)吸附剂领域:许多研究是在室内静态模拟试验的基础上得到的结果,尚未将研究成果应用于实际污水的处理。而实际废水中通常含有多污染物质,有的污水甚至同时含有有机污染物质和无机污染物质,目前对单一污染物质吸附效果较好的科研成果未必在实际污水治理中取得较好的成效,因为在有其他污染物质存在的情况下可能会对目标污染物质的吸附起到阻碍作用;吸附剂的再生和循环使用方面的研究仍存不足,吸附机理尚需进一步深入。(2)原料制备领域:与传统工艺采用白云石制备含镁、钙各原料相比,各新工艺具有降低能耗和成本、利于环保等优点,今后的研究重点是如何将这些新工艺从实验室研究过渡到工业化应用,使其带来经济效益和社会价值。基础研究方面,各新工艺的反应机理尚需深入;大部分的新工艺是以镁或钙的提取率作为最佳条件的选取依据,而为了控制制备原料的粒径、提高制备原料的活性和分散性,可以在添加剂方面上加以研究。(3)耐火材料领域:以白云石为原料制备的镁钙耐火材料存在易水化等问题,引入部分添加剂后虽可改善材料的抗水化性,但会在低温下形成液相,影响耐火材料的高温使用性能;部分添加剂或因提高材料的生产成本或因造成环境污染,不利于产业化推广。因此,研究低成本、高性能、利环保的添加剂来提高镁钙耐火材料的抗水化性,仍是今后的一个研究方向。(4)陶瓷领域:传统上,白云石是作为生产白云瓷的主要原料,今后应继续拓宽白云石在其它新型结构陶瓷和功能陶瓷的应用范围。(5)催化剂领域:可以借鉴复合整体式催化剂的制备,将其它催化剂负载在白云石催化剂载体上,同时发挥两类催化剂的催化机理,可继续提高活性;也可将多种助剂、活性组分同时负载在白云石载体上,解决催化剂的多方面失活问题。(6)白云石纳米化。目前应用的白云石微粉多是微米级的,而纳米白云石会因表现出表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特点使其产品也将表现出意想不到的性能,白云石也将随之拓宽到更广阔的应用领域。

参考文献:

- [1] 蔡作乾,王琰,杨根. 陶瓷材料词典[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 李明德,秦勇. 白云石的开发与利用[J]. 矿产保护与利用,1996(5):17-19.
- [3] 江俊飞,应浩,蒋剑春,等. 生物质催化气化研究进展[J]. 生物质化学工程,2012,46(4):52-57.
- [4] 陈森,吴永贵. 两种天然碳酸盐矿物对废水中 Cd^{2+} 的吸附及解吸试验[J]. 桂林理工大学学报,2014,34(1):94-98.
- [5] 倪浩,李义连,崔瑞萍,等. 白云石矿物对水溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附的动力学和热力学[J]. 环境工程学报,2016,10(6):3077-3083.
- [6] 肖利萍,裴格,高小雨,等. 膨润土-白云石复合吸附剂对 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附性能[J]. 地球与环境,2014,42(5):669-676.
- [7] Wang Q Y, Chen N, Yu Y, et al. Chromium(VI) removal from aqueous solution using a new synthesized adsorbent[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(10):4537-4547.
- [8] 干方群,秦品珠,唐荣,等. 白云石质凹凸棒石粘土的磷吸附特性及应用浅析[J]. 矿物岩石,2015,35(2):10-14.
- [9] 梅翔,王欣,杨旭,等. 利用白云石提供钙镁源从污泥厌氧消化液中回收磷[J]. 水处理技术,2012,38(12):48-53.
- [10] 梅翔,杨旭,张涛,等. 利用白云石回收污泥厌氧消化液中的磷[J]. 环境工程学报,2012,6(11):3809-3816.
- [11] 魏尊莉,姜义营,鲁安怀,等. 轻烧白云石处理含硼废水的方法研究[J]. 矿物学报,2010,30(3):349-354.
- [12] 潘永月,周北海,马方曙,等. 印染废水处理厂二级出水的硫自养反硝化脱氮工艺[J]. 环境工程学报,2017,11(7):4073-4078.
- [13] 梅翔,毕良绣,王欣,等. 剩余污泥水解酸化液中营养元素与有机质的回收[J]. 环境污染与防治,2014,36(11):30-35.
- [14] 房凡,李振山,蔡宁生. 钙基 CO_2 吸收剂的种类和粒径对循环煅烧/碳酸化的影响[J]. 工程热物理学报,2008,29(4):698-702.
- [15] 傅旭峰,孟凡龙,黎晨,等. 石灰石/白云石循环煅烧/碳酸化捕集 CO_2 特性比较[J]. 锅炉技术,2015,46(5):68-73.
- [16] 胡辉,邹妍晖,张海旭,等. 钙基吸附剂捕集生物质燃气中的二氧化碳[J]. 环境工程学报,2013,7(2):663-667.
- [17] 罗国菊,聂光华. 大肠杆菌在磷灰石和白云石表面的选择性吸附[J]. 内蒙古煤炭经济,2016(3-4):140-141.
- [18] 庆承松,韦玲,陈天虎,等. 褐铁矿和白云石对垃圾渗滤液厌氧消化增强作用的初步研究[J]. 岩石矿物学杂志,2014,33(2):365-369.
- [19] 张华,聂鹏飞,徐春和,等. 白云石制备高纯氧化镁的工艺研究[J]. 无机盐工业,2012,44(4):22-24.
- [20] 曹占芳,钟宏,闫升,等. 贵州白云石矿制备氧化镁工艺[J]. 轻金属,2012(5):52-55,61.
- [21] 郭小水,刘家祥,李敏,等. 重镁水添加乙醇热解制备高纯氧化镁[J]. 有色金属,2009,61(1):77-80.
- [22] 付睿. 白云石一次碳化法制备高纯 MgO 研究[J]. 河北化工,2013,36(3):58-61.
- [23] 夏冬,邹敏,马光强,等. 利用钛白废硫酸为原料从白云石中提取氧化镁的研究[J]. 四川有色金属,2014(2):58-60.
- [24] 张巍,韩亚苓,吴嘉希,等. 氧化铝-锂霞石复合陶瓷在钢水中抗热震性研究[J]. 硅酸盐通报,2008,27(2):242-246,253.
- [25] 张巍,戴文勇,孙杰. 氧化镁在铝硅系耐火材料中的应用研究[J]. 无机盐工业,2010,42(7):58-60,62.
- [26] 刘宝树,胡庆福,张丽君,等. 白云石碳化法制备纳米氧化镁的微观形态[J]. 电子显微学报,2001,20(4):306-307.
- [27] 肖文. 白云石均匀沉淀法和反相微乳液法制备纳米氧化镁的方法研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [28] 任爽,王小娟,武艳妮,等. 卤水-白云石法制备纳米氧化镁的研究[J]. 无机盐工业,2010,42(4):30-32.
- [29] 尹荔松,陈敏涛,李婷,等. 白云石制备菱面片层纳米氧化镁[J]. 物理化学学报,2007,23(3):433-437.
- [30] 郭利丹,王向科,李新,等. 纳米氧化镁的制备与性能研究[J]. 广东化工,2016,43(9):28-30.
- [31] 黄春晖,徐嘉欣,颜粉鸽,等. 硫酸铵浸出法由白云石制备纳米氧化镁[J]. 盐科学与化工,2017,46(4):6-11.
- [32] 徐宝强,戴永年,杨斌. 苦卤水制备纳米氢氧化镁的研究[J]. 云南化工,2005,32(3):7-9.
- [33] 常江,范天博,李雪,等. 卤水与白云石制备阻燃剂型氢氧化镁的实验研究[J]. 沈阳化工大学学报,2014,28(1):20-23,46.
- [34] 任爽. 白云石的综合利用-纳米氧化镁和菱片状氢氧化镁的制备与分析[D]. 上海:华东师范大学,2010.
- [35] 高卿. 白云石制备氢氧化镁联产高纯碳酸钙的研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2012.
- [36] 刘凤娟. 白云石制备氢氧化镁新工艺的研究[D]. 长春:长春工业大学,2012.
- [37] 许楠,刘家祥,孙晨琛,等. 白云石制备的纳米氢氧化镁

- 的性能及其影响因素[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2024–2030.
- [38] 葛鹤松, 李舟, 蔡有兴. 浏阳白云石制轻质碳酸镁煅烧和碳化工艺研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(8): 36–38.
- [39] 郑利娜, 余红发. 白云石碳化制备碱式碳酸镁的新钙镁分离方法[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(4): 570–574.
- [40] 汪浩. 真空碳热还原白云石制镁的基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [41] 唐祁峰, 高家诚, 陈小华. 熔融还原白云石提取金属镁的理论分析与实验研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2017, 36(1): 104–107.
- [42] Fu D X, Wang Y W, Peng J P, et al. Mechanism of extracting magnesium from mixture of calcined magnesite and calcined dolomite by vacuum aluminothermic reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2677–2686.
- [43] Fu D X, Feng N X, Wang Y W, et al. Kinetics of extracting magnesium from mixture of calcined magnesite and calcined dolomite by vacuum aluminothermic reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 839–847.
- [44] Hu W X, Feng N X, Wang Y W, et al. Magnesium production by vacuum aluminothermic reduction of a mixture of calcined dolomite and calcined magnesite[J]. Magnesium Technology, 2011(3): 121–125.
- [45] 陈杰, 胡发平, 潘佳, 等. 白云石-碳体系热分解及热还原的热力学分析[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 306–311.
- [46] 李波, 褚丙武. 高硅白云石皮江法炼镁实验[J]. 有色矿冶, 2015, 31(6): 32–35, 38.
- [47] 曹菱, 安黛宗, 杨宗明, 等. 白云石制备超细碳酸钙的研究[J]. 湖北化工, 2003, 20(1): 23–25.
- [48] 童孟良. 碳酸钙纳米棒制备研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(12): 26–27, 35.
- [49] 白云山, 刘太宏, 刘振. 铵浸法由白云石制备高纯度碳酸钙和氧化镁[J]. 无机盐工业, 2005, 37(2): 27–29.
- [50] 张胜男. 由白云石制备轻质碳酸钙和氧化镁的工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [51] 陈洋, 黄孟斌, 郑浩, 等. 白云石制备“绿色安全中和剂”及联产石膏工艺研究[J]. 科技创业月刊, 2012(3): 155–157.
- [52] 许富强, 孙洪巍, 李金鹏. 煅烧温度对 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2014, 48(5): 372–374.
- [53] 杨为振, 陈树江, 韦正玲, 等. Al_2O_3 加入量对烧成镁钙砖性能的影响[J]. 鞍山科技大学学报, 2003, 26(6): 425–428.
- [54] 于燕文, 杨正方, 赵玉喜, 等. 锆英石加入物对高钙 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 材料结构与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(s1): 230–232.
- [55] 刘忠宝. Fe_2O_3 对白云石砖抗水化性能的影响[J]. 新世纪水泥导报, 2017(1): 73–75.
- [56] 袁聪, 赵惠忠, 张寒, 等. 铁红对白云石熟料烧结性和抗水化性的影响[J]. 耐火材料, 2011, 45(4): 265–267, 270.
- [57] Farshad B, Karamian E. A comparative study of the influence of trivalent and tetravalent nano-sized oxides on the performance and microstructure of dolomite factories[J]. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2017, 88: 1–7.
- [58] 郭睿. 添加剂对镁钙系耐火材料性能的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [59] 张汪年, 王玺堂, 王周福, 等. NiO 对白云石烧结性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(8): 1620–1625.
- [60] 郭正, 刘百宽, 田晓利, 等. 不同活性 MgO 对高钙镁钙耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3390–3393, 3404.
- [61] 高心魁. 镁钙系耐火材料在炉外精炼炉上的应用[J]. 耐火材料, 2012, 46(1): 9–13.
- [62] 张汪年, 邓宁, 梁伟杰, 等. 白云石制镁钙砂消化工艺及成型压力研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(3): 43–45.
- [63] Yeprem H A. Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2–3): 1651–1655.
- [64] 陈树江, 程继健, 田风仁. 铁钛复合添加剂对提高合成镁钙砂抗水化性的研究[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(2): 165–167.
- [65] 刘永杰, 尹超男, 孙杰璟, 等. LaCrO_3 对 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 材料的结晶及抗水化性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(4): 972–975.
- [66] 赵瑞. 用氧化铝和白云石反应烧结制备尖晶石-铝酸钙耐火材料[J]. 耐火材料, 2014, 48(3): 173.
- [67] 毕冬梅, 易维明, 陈汉平, 等. 热裂解多孔陶瓷球负载催化剂制备及物性研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2015, 43(12): 95–100.
- [68] Miao Y L, Xue J, Xia F J, et al. Utilization of porous dolomite pellets for the catalytic decomposition of acetic acid[J]. Biomass & Bioenergy, 2010, 34(12): 1855–1860.

- [69] Liu J, Dong Y C, Dong X F, et al. RFeasible recycling of industrial waste coal fly ash for preparation of anorthite – cordierite based porous ceramic membrane supports with addition of dolomite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(4):1059 – 1071.
- [70] 徐瑜. 用于太阳能热发电输热管道的红柱石基陶瓷的研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.
- [71] Fan Y S, Cai Y X, Li X H, et al. Regeneration of the HZSM – 5 zeolite deactivated in the upgrading of bio – oil via non – thermal plasma injection (NTPI) technology [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 111:209 – 215.
- [72] 许美丽, 王绍庆, 王丽红, 等. 碱性催化剂催化热解的生物油特性分析[J]. 山东理工大学学报:自然科学版, 2016, 30(4):15 – 19.
- [73] Correia L M, Campelo N S, Novaes D S, et al. Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269:35 – 43.
- [74] 刘少敏, 储磊, 陈明强, 等. 固定床中甘油催化重整制氢[J]. 石油化工, 2013, 42(11):1197 – 1201.
- [75] Copeland J R, Guo S F, Harrison L A, et al. In situ ATR – IR study on aqueous phase reforming reactions of glycerol over a Pt/ γ – Al_2O_3 catalyst [J]. Catalysis Today, 2013, 205(30):49 – 59.
- [76] Adhikari S, Fernando S D, To S D F, et al. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(2):1220 – 1226.
- [77] Algoufi Y T, Kabir G, Hameed B H. Synthesis of glycerol carbonate from biodiesel by – product glycerol over calcined dolomite [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 70:179 – 187.
- [78] Choi G G, Oh S J, Kim J S. Scrap tire pyrolysis using a new type two – stage pyrolyzer: effects of dolomite and olive on producing a low – sulfur pyrolysis oil[J]. Energy, 2016, 114:457 – 464.
- [79] Shen Y F, Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis – a review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 21(5):371 – 392.
- [80] 周劲松, 王铁柱, 骆仲决, 等. 生物质焦油的催化裂解研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2):144 – 148.
- [81] Hellgren R, Linblom M. High temperature pyrolysis of biomass[C]//Klass D L. Energy from biomass and wastes XV. Chicago: Institute of Gas Technology, 1991(15): 877 – 894.
- [82] Wang T J, Chang J, Lv P M. Novel catalyst for cracking of biomass tar[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(1):22 – 27.
- [83] 薛俊, 缪冶炼, 阴秀丽, 等. 多孔镍/白云石颗粒对生物质气化焦油裂解的催化性能[J]. 工业催化, 2009, 17(10): 45 – 50.
- [84] 马承荣. 白云石对稻草水蒸气气化特性的影响[J]. 生物质化学工程, 2016, 50(1):45 – 49.
- [85] 高松. 白云石对煤焦 – CO_2 气化反应特性影响的研究[D]. 北京:华北电力大学, 2011.
- [86] 杨炳飞, 刘杰. 高压合成工艺中固体密封传压介质研制探讨[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2012, 32(2):57 – 62.
- [87] 张巍. 我国叶蜡石的应用进展[J]. 矿物岩石, 2016, 36(3):15 – 28.
- [88] 张巍. 叶蜡石性能研究进展[J]. 金属矿山, 2017(8):1 – 11.
- [89] 郭桦, 李蕃, 韦家新, 等. 叶蜡石传压介质内衬材料的研究[J]. 矿产与地质, 2003, 17(6):721 – 722.
- [90] 邓福铭, 赵国强, 陈为芳, 等. 金刚石合成叶蜡石腔体不同区域相结构计算分析[J]. 超硬材料工程, 2011, 23(2):15 – 18.
- [91] 徐跃, 陈晓东, 郝兆印. 高温高压后叶蜡石相变的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007(6):76 – 79.
- [92] 杨炳飞, 刘杰. $\Phi 40$ mm 腔体高岭石质密封传压介质研制及金刚石合成扩大试验研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(4):109 – 112, 117.
- [93] 杨炳飞, 刘杰. $\Phi 42$ mm 腔体高岭石 – 白云石质传压密封介质金刚石合成扩大试验[J]. 高压物理学报, 2013, 27(1):34 – 39.
- [94] 尹斌华, 马红安, 宿太超, 等. 高温高压下珍珠岩保温性能的研究[J]. 超硬材料工程, 2007, 19(1):10 – 12.
- [95] 车元勋, 景宜, 张凤山. 白云石湿法研磨制备造纸填料的工艺研究[J]. 中国造纸学报, 2013, 28(4):18 – 22.
- [96] 刘银, 吴燕, 杨玉芬, 等. 纳米包覆白云石在造纸中的应用研究[J]. 造纸化学品, 2012, 24(5):1 – 4.
- [97] 刘阳, 张西兴, 庞世花. 利用白云石和钾长石制备钾钙肥的研究[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(11):9 – 10, 12.
- [98] 贾晏, 李顺忠, 张刚领, 等. 白云石粉对都匀烟区强酸性土壤酸度调控研究[J]. 北京农业, 2014(18):6 – 7.
- [99] 徐利强, 张俭, 严俊, 等. 机械力化学法改性白云石粉体的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2014, 17(9):20 – 23, 26.
- [100] 徐灿校. 白云石作聚合物填料的应用[J]. 矿产保护与利用, 1993(1):36 – 38.
- [101] 徐永华, 邹勇, 傅俊祥, 等. 不同重质碳酸钙在聚酯粉

- 末涂料中的应用对比研究[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(5): 41-44.
- [102] 刘军, 高峰, 吴尧鹏, 等. 白云石掺杂制备高强度压裂支撑剂及其机理探讨[J]. 功能材料, 2013, 44(s1): 138-141, 148.
- [103] 马雪, 姚晓, 陈悦. 添加锰矿低密度高强度陶粒支撑剂的制备及作用机制研究[J]. 中国陶瓷工业, 2008, 15(1): 1-4.
- [104] 赵鹏飞. 刚玉/莫来石复相中密高强陶粒支撑剂制备及性能研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2015.
- [105] 武雅乔, 王凯悦, 田玉明, 等. 白云石对焦宝石陶粒晶粒发育及性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(5): 1524-1529.
- [106] 勾力争. 白云石基脱硫剂用于铁水预处理脱硫的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- [107] Sun W, Li H Y, Kong Y J, et al. The application of raw dolomite in converter[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 401-403: 743-747.
- [108] 陈俊孚, 李丽坤, 朱万军, 等. 白云石造渣条件下半自动炼钢对钢水质量的影响研究[J]. 武钢技术, 2017, 55(3): 38-41.
- [109] 王力强. 白云石粉混凝土复合矿物掺合料的研究[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2014.
- [110] 邬锦斌. 不发火混凝土在工业气体工厂中的应用[J]. 商品混凝土, 2012(2): 66-68.
- [111] 苏艺凡, 陈茜, 徐仁崇, 等. 不发火混凝土的配制与性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2013(10): 25-27.
- [112] 谢晓丽, 严云, 胡志华. 轻烧白云石对硅酸盐水泥性能的影响研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(5): 36-40.
- [113] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰, 等. 苛性白云石和菱苦土复合镁质胶凝材料的制备及应用[J]. 新型建筑材料, 2001(12): 13-15.
- [114] 徐凯. 白云石质量对玻璃生产的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(3): 27-29.
- [115] 贾建业, 宁平, 王辅亚, 等. 活性白云石粉替代轻钙在塑料和热塑性弹性体中的应用[J]. 非金属矿, 2001, 24(1): 15-17.
- [116] 李东洋, 韩志男, 马铭, 等. 反渗透海水淡化水后处理技术[J]. 水处理技术, 2015, 41(8): 67-71, 80.

引用格式: 张巍. 白云石的应用进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(2): 130-144.

ZHANG Wei. Application progress of dolomite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(2): 130-144.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

广东河源发现世界首个超大型独立铷矿床

4月17日消息,最近在广东河源市龙川麻布岗镇天堂山探明了一个超大型独立铷矿床,经中国矿业联合会组织专家评审通过的铷储量达17.5万t(2000t以上就属大型矿)。

该矿储量已经在广东省国土资源厅储量登记,并创建了世界第一个铷矿工业指标。经多家研究机构选矿实验显示,该矿属于罕见的“较易选易取”的铷矿床。这是迄今为止世界上探明的首个独立铷矿床,这也是继稀土之后在我国探明的又一种优势矿产,标志着找矿史上的历史性重大突破。

据国土资源部信息中心2011年数据,目前我国铷储量约为29.3万t,基础储量约为43.5万t,资源量约为29.3万t,查明资源储量约179.4万t,其中伟晶岩中约148.7万t,占全国铷资源量的82.9%。

我国铷资源储量主要分布在江西、湖南两省,其中江西占全国的99%,江西宜春是我国最主要的铷供应地。

我国铷资源量以新疆居首,占全国资源量的48%,其次是江西25%,湖南10%,广东9%。

(来源: <http://www.longchuan.gov.cn/sy/zwtd/4404470.html>)