

轻烧氧化镁的微观特征及其活性

高云琴¹, 王嘉玮¹, 田晓利², 杨彦龙¹, 侯 星¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 无机非金属材料国家级实验教学示范中心, 西安 710055;

2. 濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司, 河南 濮阳 457100)

摘 要: 活性是轻烧氧化镁的主要应用特性, 它与轻烧氧化镁的微观结构密切相关。将新疆某粗晶菱镁矿粉在 700~1 100 °C 煅烧制得轻烧氧化镁, 对不同温度轻烧氧化镁的晶胞参数、晶粒尺寸、结晶度、比表面积、孔径分布、比孔容、平均孔径、活性和显微结构等进行表征, 利用 TG 结合非等温反应动力学理论研究轻烧氧化镁的微粒结构, 分析该微粒结构随温度变化的机理及其对轻烧氧化镁活性的影响。结果表明: 从 700 °C 至 1 100 °C, 轻烧氧化镁晶胞参数 a_0 缩小并趋于稳定, 晶粒尺寸逐渐增大, 比表面积逐渐减小, 但其活性变化并不遵从这一规律, 在 800 °C 时活性最高; 粗晶菱镁矿粉的热分解受相界面上的化学反应所控制, 分解产物—轻烧氧化镁“假象”微粒由氧化镁微晶和贯通的气孔网络结构组成; 随煅烧温度升高, 氧化镁微晶的烧结影响轻烧氧化镁“假象”微粒结构, 进而影响其活性; 800 °C 轻烧试样晶粒尺寸较小, 结晶度较低, 比孔容较大, 且由于晶格调整使其平均孔径最大, 大的孔径有利于溶液进入微粒内部, 促进反应进行, 因此其活性最高。

关键词: 粗晶菱镁矿; 轻烧氧化镁; 活性

中图分类号: TQ132.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1572-11

网络出版时间: 2023-05-15



Microscopic Characteristics and Activity of Light-Burned Magnesia

GAO Yunqin¹, WANG Jiawei¹, TIAN Xiaoli², YANG Yanlong¹, HOU Xing¹

(1. National Experimental Teaching Demonstration Center for Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 2. Puyang Refractories Group Co., Ltd., Puyang, 457100, Henan, China)

Abstract: Activity is a main application characteristic that is closely related to the microstructure of light-burned magnesia. The light-burned magnesia was obtained via calcining macrocrystalline magnesite powder at 700–1 100 °C. The cell parameter, grain size, crystallinity, specific surface area, pore diameter distribution, specific pore volume, average pore diameter, activity and microstructure of light-burned magnesia at different temperatures were characterized. The particulate structure of light-burned magnesia was investigated by thermogravimetry based on the non-isothermal reaction kinetics theory, and the mechanism of the particulate structure evolution with temperature and its influence on the activity of light-burned magnesia were further analyzed. The results show that the cell parameter a_0 of light-burned magnesia firstly reduces and then becomes stable, and the grain size increases while the specific surface area decreases gradually when the calcination temperature increases from 700 °C to 1 100 °C. However, the activity of light-burned magnesia does not comply with this rule, and reaches the maximum value at 800 °C. The thermal decomposition of macrocrystalline magnesite powder is controlled via the chemical reaction at the phase interface. The decomposition product, i.e., the light-burned magnesia ‘pseudo’ particles, is composed of magnesia microcrystals and connected a pore network structure. The sintering of magnesia microcrystals affect the “pseudo” particle structure of light-burned magnesia as the calcination temperature increases, thus affecting its activity. The sample light-burned at 800 °C has a smaller grain size, a lower crystallinity, a larger specific pore volume, and a largest average pore size due to the lattice adjustment, which is conducive to the penetration of the reactant solution into the particles and accelerates the reaction progression, leading to the maximum activity.

Keywords: macrocrystalline magnesite; light-burned magnesia; activity

收稿日期: 2023-02-14。 修订日期: 2023-02-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52272027)。

第一作者: 高云琴(1972—), 女, 硕士, 高级工程师。

Received date: 2023-02-14. Revised date: 2023-02-26.

First author: GAO Yunqin (1972—), female, Master, Senior Engineer.

E-mail: gaoyunqin@xauat.edu.cn

轻烧氧化镁由天然菱镁矿(MgCO_3)、海水或盐湖中提取的镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 在 700~1 100 °C 温度下煅烧(轻烧)制得^[1-3], 广泛应用于化工、农业、轻工、环保、钢铁冶金等行业^[4-7]。在轻烧氧化镁的使用过程中, 活性是其主要应用特性^[8-13]。轻烧氧化镁的活性与原料特性、煅烧方式、煅烧温度、保温时间等密切相关, 其中, 温度是最重要的影响因素。对于不同煅烧温度下处理的轻烧氧化镁, 一般认为其活性在超过 MgCO_3 的分解温度后随温度升高而降低^[14]。这个观点符合隐晶质菱镁矿, 但对粗晶质菱镁矿似乎并不准确。Guo 等^[15] 采用 TG 法测定辽宁某粗晶质(60~100 μm)和西藏某隐晶质(2~4 μm)菱镁矿分解完全时的温度分别为 712 °C 和 690 °C, 测得隐晶质菱镁矿在 700 °C 煅烧后活性最高, 而粗晶菱镁矿在 800 °C 煅烧后活性最高; 付晓莉^[16]测定西藏某粗晶质和隐晶质菱镁矿均在 800 °C 保温 2 h 时分解完全, 测得隐晶质菱镁矿在 800 °C 煅烧后活性最大, 而粗晶质菱镁矿在 900 °C 煅烧后活性最大; 彭强等^[17]采用悬浮态煅烧大石桥某厂粗晶菱镁矿, 发现在 750 °C 煅烧 180 s 即可实现 MgCO_3 的完全分解, 但在 850 °C 煅烧 180 s 所制备出的 MgO 活性最高。上述研究表明, 粗晶质菱镁矿在高于其完全分解温度约 100 °C 条件下煅烧后活性最大。

文献[18-19]研究发现, 煅烧温度影响轻烧氧化镁的比表面积和结晶尺寸, 随着煅烧温度提高, 对于粗晶质和隐晶质菱镁矿, 均有比表面积减小和方镁石晶粒尺寸增大的趋势, 这个趋势使得隐晶质菱镁矿的烧后活性随温度升高趋于降低, 但却不能解释粗晶质菱镁矿烧后活性的变化规律。李广垠等^[20]在不同温度煅烧大石桥菱镁矿, 发现在 850 °C 时方镁石颗粒结构疏松, 随温度的升高逐渐变得致密, 在高于 1 050 °C 后方镁石晶粒迅速长大, 晶粒与晶粒靠拢拉近, 并聚合成尺寸较大的晶粒聚集体, 这说明煅烧温度除了影响轻烧氧化镁的比表面积和结晶尺寸外, 还会影响其微观结构。由此推断, 粗晶质菱镁矿在不同温度煅烧后的活性与其微观结构必然有重要关系, 但关于这一点, 在目前的文献中鲜见深入探讨。

基于上述背景和分析, 本工作将新疆某粗晶菱镁矿粉在不同温度下煅烧制得轻烧氧化镁, 对其进行 XRD 分析并利用 Rietveld 全谱拟合法测量方镁石的晶胞参数、晶粒尺寸和结晶度, 通过柠檬酸中和法测定不同温度轻烧氧化镁的活性, 采用 BET 法测定所得轻烧氧化镁的比表面积、比孔容和孔径, 研

究不同温度轻烧氧化镁的微粒结构, 分析该微粒结构随温度变化的机理及其对活性的影响, 以为轻烧氧化镁的实际生产和应用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

原料为新疆某矿产粗晶菱镁矿, 菱镁矿晶粒粗大, 粒径 5~10 mm。其化学组成为: MgO 44.97%(质量分数, 下同), CaO 1.99%, SiO_2 0.43%, Al_2O_3 0.13%, Fe_2O_3 0.58%, 灼减 51.95%。其 XRD 谱见图 1。由图 1 可见, 原料中主要矿物相为菱镁石(MgCO_3), 另含微量白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)。

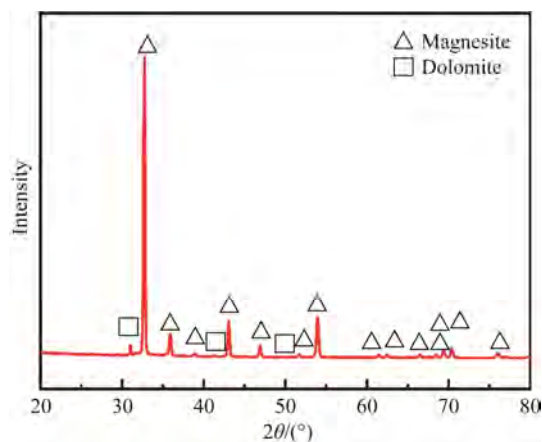


图 1 菱镁矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of magnesite

菱镁矿经破碎、磨细、过筛, 得到粒度不大于 0.074 mm 的菱镁矿细粉。称取 100 g 菱镁矿细粉, 采用 SGM2884H 型箱式电阻炉分别在 500、600、700、800、900、1 000 °C 和 1 100 °C 煅烧, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 保温时间 3 h, 冷却后得轻烧氧化镁。

1.2 样品表征

按照 YB/T 4019—2020《轻烧氧化镁化学活性测定方法》, 采用柠檬酸中和法测定轻烧氧化镁的活性。实验原理为将 1.70 g 轻烧氧化镁粉在 200 mL 柠檬酸溶液(0.07 mol·L⁻¹)中进行反应, 根据溶液(事先加 4 滴酚酞指示剂)显色时间来表征轻烧氧化镁的活性, 显色时间越短, 活性越高。采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪对轻烧氧化镁进行 XRD 分析(Cu 靶, K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 0.02 (°)/s)。应用 MDI Jade 9.0 程序, 选用 Pseudo-Voigt(PV)拟合函数, 对获得的数字衍射谱进行全谱拟合及 Rietveld 精修, 测定轻烧氧化镁的晶胞参数、晶粒尺寸和结晶度。采用 ASAP2460 型全自动比表面积与孔隙度分析仪(吸附质 N_2 , 液氮温

度-195.85°), 以 BET 氮气吸附法测定轻烧氧化镁的比表面积、孔径分布、比孔容和孔径。采用 SU6600 型场发射扫描电子显微镜对轻烧氧化镁进行 SEM 分析(加速电压 15 kV, 工作距离 9.7~10.2 mm), 观察轻烧氧化镁的显微形貌。采用 NETZSCH STA-449F3 型同步热分析仪对菱镁矿细粉进行热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析(空气气氛, 升温速率分别为 5、10、15、20 和 25 °C·min⁻¹, 测试温度范围为室温~1 200 °C)。利用非等温反应动力学理论, 采用等转化率法研究菱镁矿的分解反应过程。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 2 为菱镁矿分别经 500、600、700、800、900、1 000 °C 和 1 100 °C 保温 3 h 煅烧后所得试样的 XRD 谱。由图 2 可见, 500 °C 和 600 °C 烧后试样的物相组成仍为菱镁石和白云石, 但相对于 500 °C 的轻烧试样, 600 °C 的试样中菱镁石衍射峰强度降低, 白云石的衍射峰强度相对增大, 说明从 500 °C 至 600 °C, 菱镁石的分解反应正在进行, 而白云石分解反应还未开始, 因分解出的方镁石为无定形态而没有其衍射峰存在; 当煅烧温度达 700 °C 时方镁石的衍射峰出现, 菱镁石和白云石衍射峰均消失, 说明此时菱镁石已分解完全; 由于白云石的分解分 2 阶段进行^[21], 其中 CaCO₃ 的分解温度为 900 °C, 因此至 1 000 °C 才出现方钙石的衍射峰。

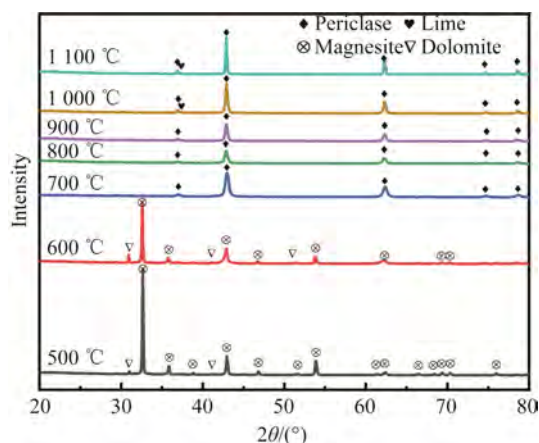


图 2 不同温度轻烧氧化镁的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of light-burned magnesite at different temperatures

2.2 晶胞参数 a_0 及晶粒尺寸

利用实测 XRD 数据谱, 对菱镁石分解完全的 700、800、900、1 000 °C 和 1 100 °C 的轻烧试样进行

全谱拟合及 Rietveld 精修, 测定轻烧氧化镁的晶胞参数 a_0 和晶粒尺寸, 结果见图 3。由图 3a~图 3e 中实测 X 射线衍射谱(圆点线)、计算谱(实线)和差谱(最下部短点线)可见, 计算值和实验值吻合良好, 拟合后 R_p 均小于 5%。从精修结果(图 3f)可见, 700 °C 轻烧试样中 MgO 的晶胞参数 a_0 较大 (0.421 6 nm), 至 800 °C 时 MgO 晶胞参数 a_0 缩小 (0.421 2 nm), 随着温度继续升高, MgO 的晶胞参数 a_0 不再发生变化, 这说明在 700~800 °C 温度区间 MgO 晶体处于格子重建过程, 至 800 °C 后晶体结构趋于稳定; 从测得的晶粒尺寸大小可见, 随着煅烧温度提高, 晶粒尺寸逐渐增大, 但在 700~900 °C 温度区间晶粒尺寸增长较小, 说明此阶段 MgO 晶体生长缓慢。

2.3 孔径分布、比表面积、孔容和孔径

图 4 为不同温度轻烧氧化镁的 N₂ 吸附-脱附等温线及 BET 分析结果。由图 4a~图 4e 可见, 各不同温度轻烧试样的等温线均出现回滞环, 属于 IV 型等温线, 表明样品为介孔结构。由图 4a~图 4e 内嵌的孔径分布图可见, 700 °C 轻烧试样中孔径分布比较集中, 主要位于 12~28 nm 之间, 最可几孔径为 17 nm, 大于 30 nm 的孔含量极少; 800 °C 轻烧试样的孔径分布图的形状和 700 °C 试样的相近, 但位置整体向大孔方向微量平移, 最可几孔径增大到 23 nm, 大于 30 nm 的孔略有增加; 从 900 °C 至 1 100 °C, 各试样中最可几孔径始终保持在 23 nm, 但随着温度提高, 最可几孔的含量逐渐减小, 同时大孔含量逐渐增加, 其中以 1 100 °C 轻烧试样的大孔含量增加最为明显。由图 4f 可见, 随着煅烧温度提高, 轻烧试样比表面积减小, 变化规律为: 700~800 °C 明显减小, 800~1 000 °C 微量减小, 1 000~1 100 °C 剧烈减小; 同时轻烧试样比孔容也减小: 700~900 °C 缓慢减小, 900~1 000 °C 减小略有加剧, 1 000~1 100 °C 剧烈减小; 而轻烧试样中气孔的平均孔径呈起伏变化: 700~800 °C 明显增大, 800~1 000 °C 逐渐减小, 1 000~1 100 °C 又开始增大, 800 °C 轻烧试样中平均孔径最大。

以上分析表明, 煅烧温度对轻烧氧化镁的孔径分布、气孔含量、孔径大小和比表面积均有显著影响。

2.4 活性

采用柠檬酸中和法测定不同温度轻烧氧化镁的活性指标见表 1。由表 1 可见, 800 °C 轻烧试样显色时间最短, 活性最大; 700 °C 和 900 °C 轻烧试样活

性略小于 800 °C 轻烧试样; 从 800 °C 至 1 000 °C, 随温度升高轻烧试样活性逐渐降低; 1 100 °C 轻烧试样活性急剧降低。由图 3f 和图 4f 可知, 从 700 °C 至 1 100 °C 随着煅烧温度提高, 方镁石晶体长大, 试样比表面积减小, 理论上说试样活性应逐渐降低,

但实际测得结果是 800 °C 轻烧试样活性最大, 这个活性随温度变化的规律与 Guo 和付晓莉等^[15-17]的研究结果完全一致, 因此除了晶粒尺寸和比表面积外, 必然还有其他因素影响粗晶菱镁矿烧后试样的活性。

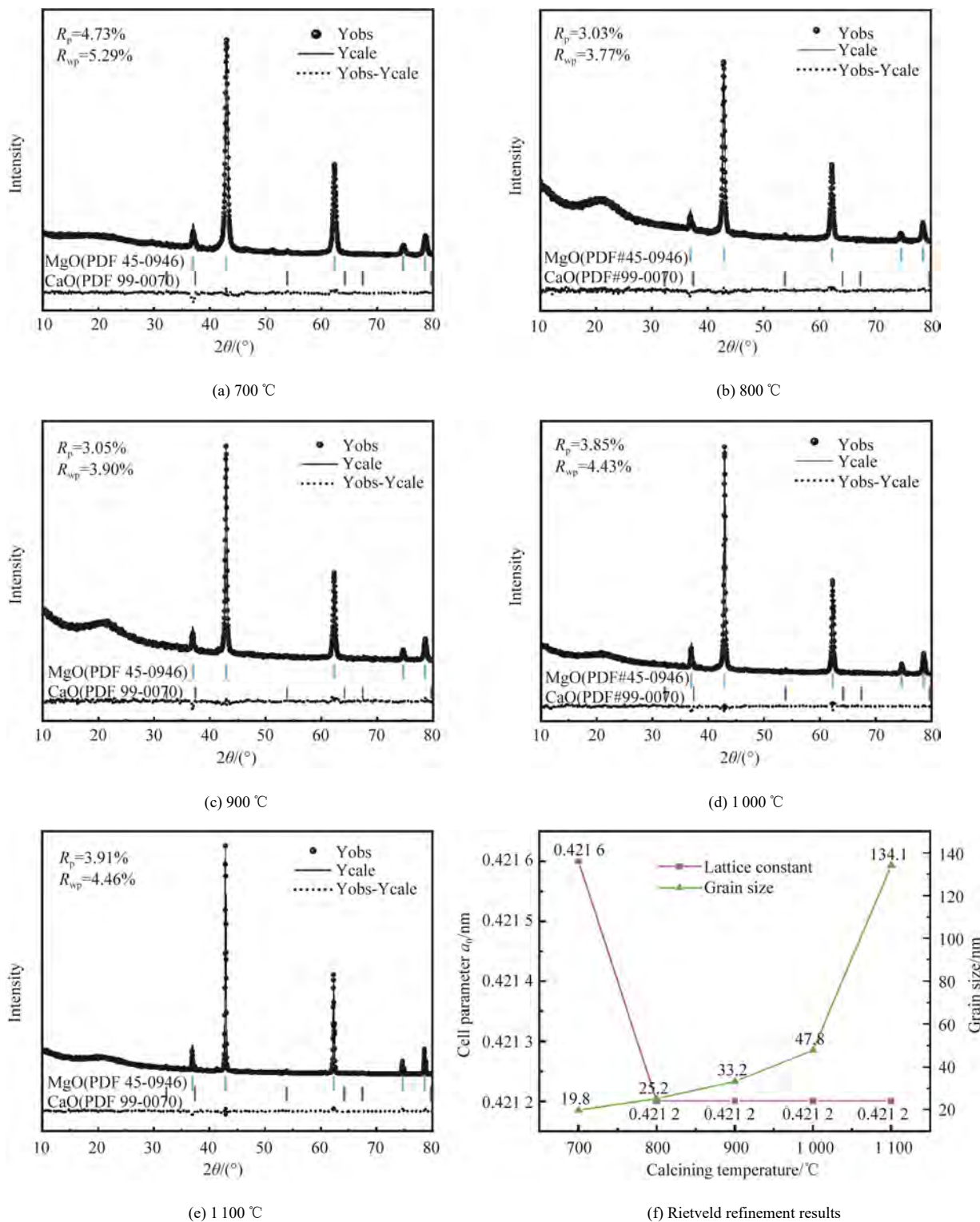


图 3 不同温度轻烧氧化镁的 Rietveld 全谱拟合精修结果

Fig. 3 Rietveld whole patterns fitting results of light-burned magnesia at different temperatures

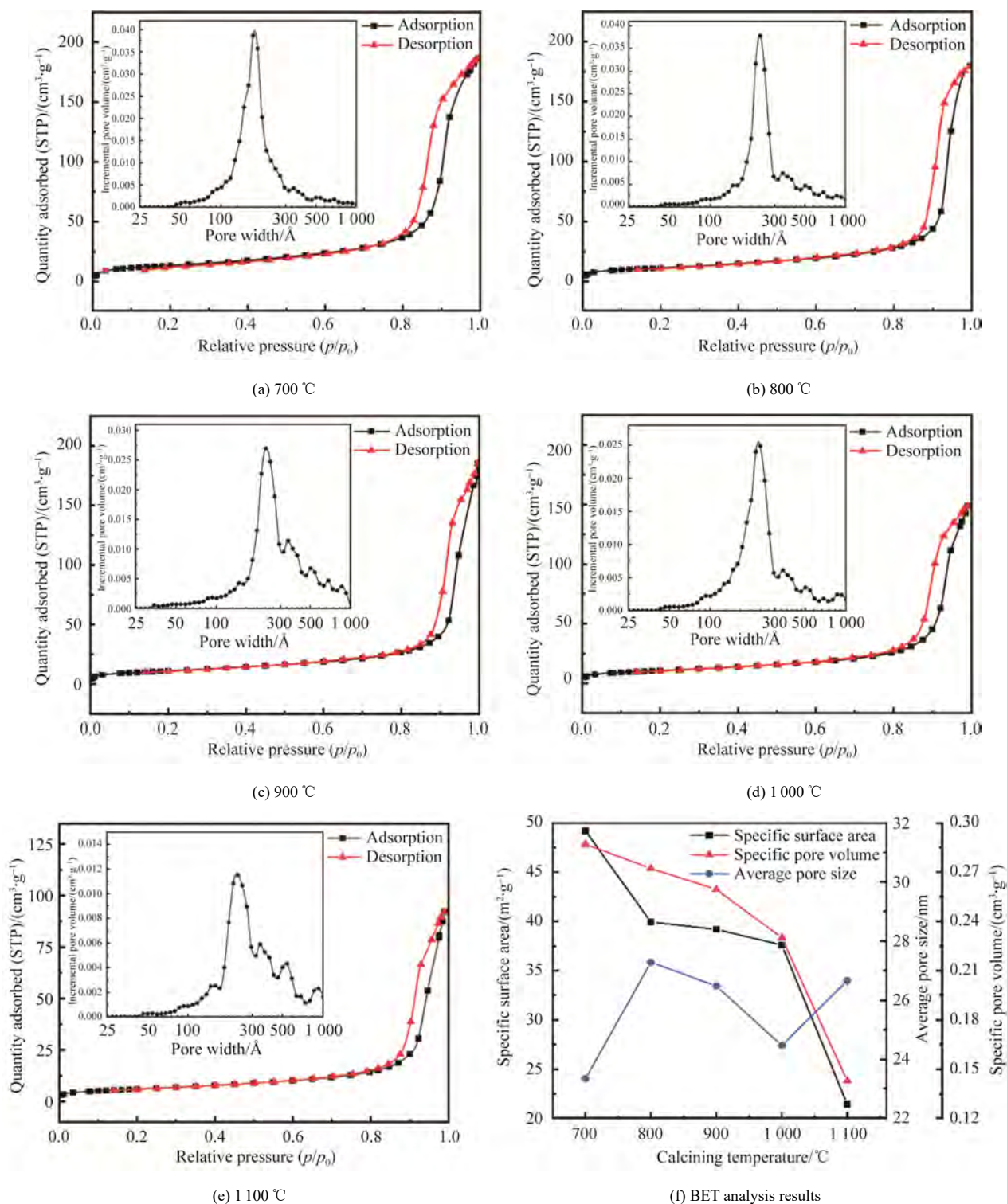
图 4 不同温度轻烧氧化镁的 N₂ 吸附-脱附等温线及 BET 分析结果

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and BET analysis results of light-burned magnesia at different temperatures

表 1 轻烧氧化镁活性指标

Table 1 Activity index of light-burned magnesia

Calcination temperature/°C	700	800	900	1000	1100
Color development time/s	66	51	67	113	436

2.5 微观特征

图 5 为不同温度轻烧氧化镁粉的 SEM 照片。由图 5a~图 5e 可见, 700 °C 烧后试样中方镁石晶粒细小, 晶粒互相孤立, 晶间多气孔; 相对于 700 °C 试样, 800 °C 烧后试样中方镁石晶粒有所长大, 同

时晶粒间间隙变大; 900 °C 烧后试样中方镁石晶粒比 800 °C 试样略有增大, 但是晶粒间隙明显变小; 1 000 °C 烧后试样中方镁石晶粒长大较为明显, 晶粒间更趋于紧密, 部分晶粒间开始形成颈部; 而 1 100 °C 烧后试样中方镁石晶体快速融合长大, 颈间

烧结作用明显, 晶体已具有晶棱, 结构趋于规则, 但晶粒间形成了明显的大气孔。图 5a~图 5e 所示各试样晶粒尺寸和晶粒间隙大小随温度的变化与前述 Rietveld 精修(图 3f)和 BET 法(图 4f)测定的结果完全一致。

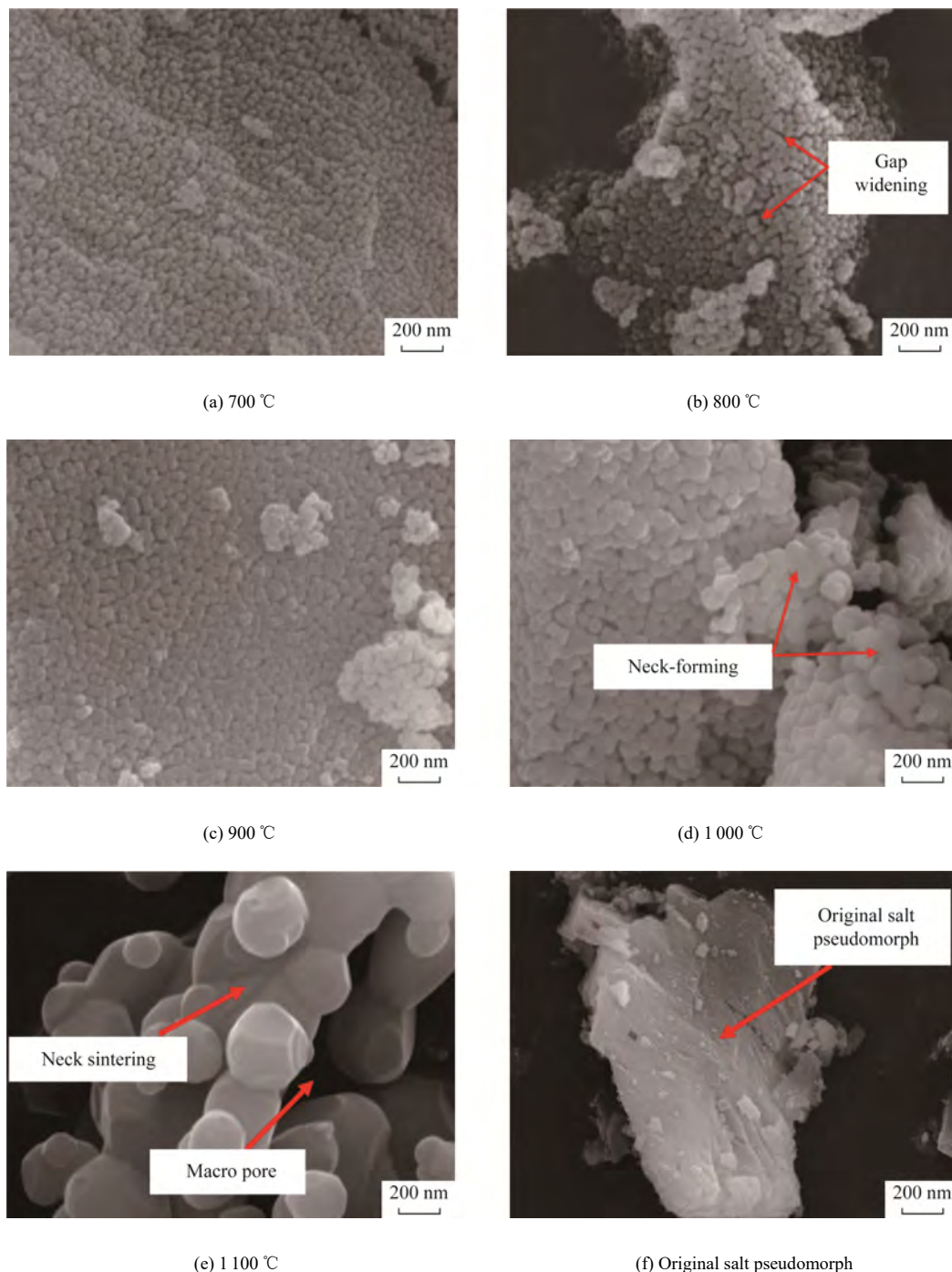


图 5 不同温度轻烧氧化镁的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of light-burned magnesia at different temperatures

2.6 讨论

众所周知, 在菱镁矿加热分解时, 生成的微晶氧化镁仍聚集在一起形成一个保持原菱镁矿颗粒外

形的氧化镁微晶团聚体, 即所谓“假象”, 如图 5f 所示。图 5a~图 5e 实际均为不同温度轻烧氧化镁的“假象”微粒, 微粒内包含有氧化镁微晶及微气孔, 因此

不同温度轻烧氧化镁显微结构的变化实际上是“假象”微粒结构随温度的变化。

“假象”微粒属于硬团聚体^[22]，硬团聚体不同于由静电引力、van der Waals 力等粘附而形成的软团聚体，它具有一定的强度，一般外力作用难于拆开，由“假象”微粒(硬团聚体)组成的粉体，其结构及性质不同于其它普通粉体。由前述研究结果已知，随着煅烧温度的提高，实验所得轻烧氧化镁粉的 MgO 晶格缩小，晶体长大，比表面积减小，而活性变化并不遵从这一规律，在 800 °C 时有最大值。可以推论：对于由粗晶菱镁矿粉分解形成的轻烧氧化镁“假象”微粒，其活性与其团聚体结构必然有密切关系。这是因为当大的团聚体存在时，粉体的活性除了与其表面能有关外，反应物溶液还必须进入团聚体内部才能充分反应。由前述 SEM 和 BET 法分析结果可知，800 °C 轻烧氧化镁“假象”微粒的晶粒间隙最大，平均孔径最大，这时流动传质阻力小，反应物迁移速度快，因而反应速度快，活性大。

为了证明上述推论的成立，需要证实“假象”微粒内外贯通的气孔网络结构，并解释该微粒结构随温度变化的机理。

1) 轻烧氧化镁“假象”微粒内的气孔网络结构

从菱镁矿热分解动力学角度证实“假象”微粒内外贯通的气孔网络结构。

根据非等温反应动力学理论，在线性升温条件下 MgCO₃ 分解的动力学方程积分式^[23]为：

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (1)$$

式中： α 为 MgCO₃ 转化为 MgO 的转化率，%； A 为指前因子，min⁻¹； β 为升温速率，K·min⁻¹； T 为热力学温度，K； E 为活化能，kJ·mol⁻¹； R 为气体常数(8.314×10⁻³ kJ·mol⁻¹·K⁻¹)； $f(\alpha)$ 为扫描控制的机理函数。

采用等转化率法，即 Flynn-Wall-Ozawa 法^[24]，对式(1) 进行解析得到升温速率、活化能以及转化率关系的 Ozawa 方程：

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

由式(2)可见，在不同的升温速率 β 下，选择相同的转化率 α ，则 $G(\alpha)$ 为一个恒定值，这时 $\lg \beta - 1/T$ 呈线性关系，根据斜率 k 就能求出活化能 E ：

$$E = -kR/0.4567 \quad (3)$$

取菱镁矿粉在不同升温速率下进行 TG 分析，采用的升温速率分别为 5、10、15、20 和 25 °C·min⁻¹，

得到 TG 曲线如图 6 所示。由图 6 可见，菱镁矿的主要热分解温度区间为 450~700 °C，不同升温速率的 TG 曲线变化趋势相同，质量损失率在 50.84%~51.10%之间，计算 MgCO₃ 热分解理论质量损失率为 52.38%，说明至 700 °C 时原料均已基本分解完全。

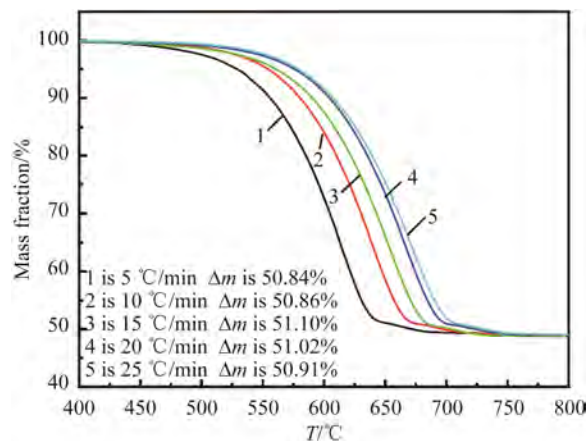


图 6 不同升温速率时菱镁矿的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of magnesite at different heating rates

为计算活化能，选取转化率 α 值分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9，根据 TG 数据，得到不同升温速率 β 在不同转化率 α 时的温度，对 $\lg \beta - 1000/T$ 作图，得到 $\lg \beta - 1000/T$ 关系曲线如图 7 所示。由图 7 可见，不同转化率时的 $\lg \beta - 1/T$ 曲线几乎完全平行，即不同转化率时的曲线斜率相等，也即活化能不随转化率改变而改变。根据曲线斜率求得菱镁矿原料分解反应活化能为 (174.95 ± 6.17) kJ·mol⁻¹。

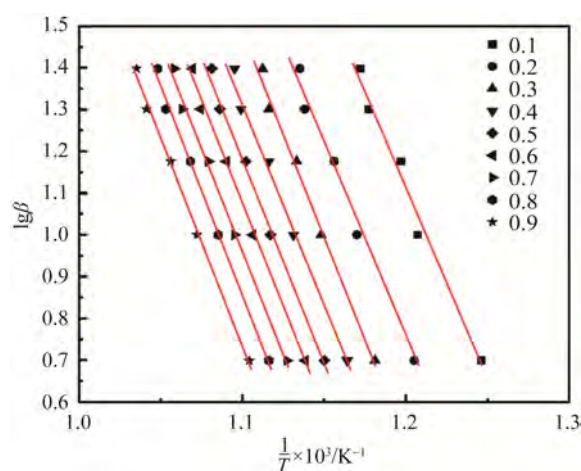


图 7 $\lg \beta - 1/T$ 关系曲线

Fig. 7 Relationship between $\lg \beta$ and $1/T$

根据多重扫描速率的非等温法动力学理论，通过比较不同 α 下的 E 值可以核实反应机理在整个反

应过程中一致性^[25]。图 7 为 $\lg\beta-1/T$ 相互关系曲线。由图 7 可见, 在几乎所有转化率的范围($0.1 < \alpha < 0.9$) 内, 反应活化能基本相等, 说明在菱镁矿细粉的整个分解过程中, 控制反应速率的机制不发生改变, 即遵循同一个反应机理。王嘉玮^[26]已研究证明该菱镁矿的热分解属于幂级数法则的相边界反应。

固相反应一般由相界面上的化学反应和固相内的物质迁移 2 个过程构成^[27]。由上述计算和分析可知, 菱镁矿的热分解受相界面上的化学反应所控制, 不受反应产物 CO_2 的扩散影响, 且整个分解过程遵循同 1 个反应机理, 这说明随着菱镁矿的分解, 形成的轻烧氧化镁产物层内气孔贯通, CO_2 从反应层逸出通畅, 且在整个分解过程中这种气孔结构保持稳定(否则会影响 CO_2 扩散, 进而影响反应机制)。由此证明轻烧氧化镁“假象”微粒内贯通的气孔网络结构的形成。

2) 轻烧氧化镁“假象”微粒结构随温度的变化

菱镁矿的煅烧包括 2 个阶段: 菱镁矿的分解以及所得到的氧化镁粉体在非压块情况下的自由烧结^[22]。由图 2 和图 6 分析可知, 菱镁矿在 700 °C 前为分解阶段, 生成的“假象”微粒内形成了贯通的气孔网络结构, 当温度高于 700 °C 以后, 菱镁矿分解结束, 开始“假象”微粒内微晶氧化镁的烧结。Li^[28]根据表面积降低动力学模型研究菱镁矿煅烧过程中 MgO 晶体的烧结, 认为“假象”微粒内 MgO 晶体的烧结可以分为 3 个阶段: ① MgO 晶体的结构调整阶段; ②蒸发-凝结和/或表面扩散影响的 MgO 晶体生长阶段; ③体积扩散和/或晶界扩散影响的 MgO 晶体生长阶段。本实验将菱镁矿在不同温度保温, 其 MgO 晶体的烧结过程也应遵循上述 3 个阶段, 但煅烧温度不同, 3 个阶段的进行程度也必不相同。

在 MgO 晶体的烧结过程中, 伴随有“假象”微粒内气孔的孔径分布、比孔容和孔径等的不同变化(图 4)。为了更明确表征轻烧氧化镁微粒结构的变化, 利用式(4)计算不同温度煅烧后试样的体积收缩率:

$$V_c = \frac{V_{mt} - (V_m + V_p)}{V_{mt}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: V_{mt} 为生成 1 g 氧化镁所需菱镁矿体积, 根据菱镁矿密度($3.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和平均烧失率(50.95%)计算得到; V_m 为 1 g 氧化镁所占体积, 氧化镁的密度根据不同温度轻烧氧化镁的晶胞参数计算得到; V_p 为不同温度轻烧试样比孔容。计算结果见图 8。由图 8 可见, 700 °C 轻烧试样相对于母盐菱镁矿发生了 16.3% 的体积收缩, 在 700~900 °C 温度区间试样烧后

体积收缩率缓慢增加, 至 1 000 °C 收缩略有加快, 至 1 100 °C 则发生显著收缩, 收缩率达到 37.6%。

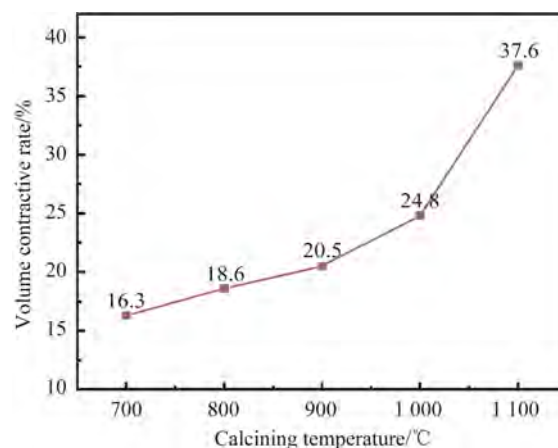


图 8 不同温度轻烧试样的体积收缩率

Fig. 8 Volume contractive rate of samples light-burned at different temperatures

表 2 为不同温度轻烧氧化镁的晶格常数、晶粒尺寸、比表面积、比孔容、平均孔径等微结构数据和烧后体积收缩率数据。由表 2 并结合图 5 分析轻烧氧化镁“假象”微粒结构随温度的变化机理如图 9 所示, 具体如下:

700~800 °C, 氧化镁晶胞参数 a_0 由 0.421 6 nm 缩小到 0.421 2 nm, “假象”微粒的烧结以氧化镁晶体的晶格调整为主。此阶段晶体生长缓慢, 但晶格缩小使得轻烧氧化镁粉的比表面积由 $49.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 明显减小到 $39.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时在比孔容和烧结体积收缩相对变化不大的情况下, 所有晶体晶格的同时缩小使得晶粒间的平均孔径由 23.3 nm 增大到 27.3 nm, 产生了图 4a~图 4b 中所示的孔径分布整体向大孔方向平移的现象。

800~900 °C, 氧化镁晶胞参数 a_0 不再变化, 晶格趋于稳定, 此时氧化镁晶体均保持相互独立的状态, 因此“假象”微粒的烧结处于蒸发-凝结和/或表面扩散影响的 MgO 晶体生长阶段。此阶段晶体生长仍较缓慢, 因此比表面积相对变化不大, 但持续的烧结体积收缩使得比孔容和平均孔径缓慢减小。

1 000 °C 时, 大部分氧化镁晶体仍保持相互独立, “假象”微粒的烧结仍以蒸发-凝结和/或表面扩散机制影响的 MgO 晶体生长为主, 但局部氧化镁晶粒间开始形成颈部, 开始了体积扩散和/或晶界扩散影响的 MgO 晶体生长。这时晶体生长加快, 烧结收缩加剧, 因此比表面积、比孔容和平均孔径均明显减小。

1 100 °C 时, 氧化镁晶体互相融合生长, 颈部扩

大,“假象”微粒的烧结处于体积扩散和/或晶界扩散影响的 MgO 晶体生长阶段。由于晶体生长和烧结体积收缩显著加快,因此比表面积和比孔容急剧

减小,但晶体的体积扩散和/或晶界扩散生长使得晶粒间的小气孔逐步融合成为大气孔,因此平均孔径增大。

表 2 不同温度轻烧氧化镁“假象”微粒结构数据

Table 2 "Pseudo" particle structure data of light-burned magnesia at different temperatures

Calcination temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Cell parameter a_0/nm	Grain size/nm	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Specific pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm	Volume contractive rate/%
700	0.421 6	19.8	49.2	0.29	23.3	16.3
800	0.421 2	25.2	39.9	0.27	27.3	18.6
900	0.421 2	33.2	39.2	0.26	26.5	20.5
1 000	0.421 2	47.8	37.6	0.23	24.5	24.8
1 100	0.421 2	134.1	21.4	0.14	26.6	37.6

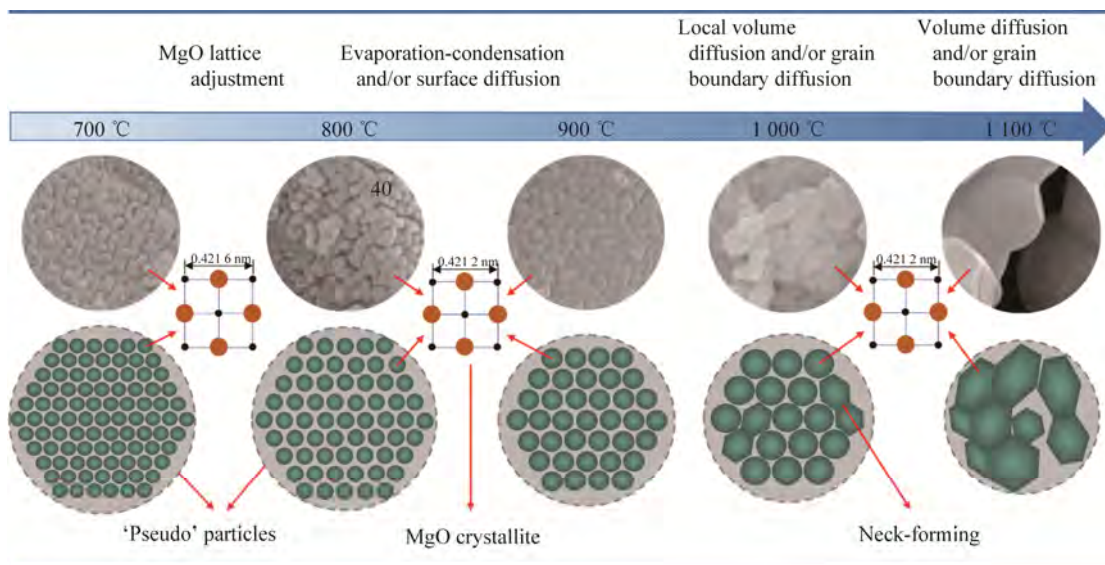


图 9 “假象”微粒结构随温度变化机理

Fig. 9 Mechanism of "pseudo" particle structure evolution with temperatures

3) 轻烧氧化镁“假象”微粒结构对活性的影响

MgO 的活性是指 MgO 参与化学或物理化学过程的能力^[29]。因此当 MgO 晶体晶粒较小, 晶格畸变, 缺陷较多时, 其活性较高; 反之, 当 MgO 晶粒较大, 晶格完整时, 其活性较低。结晶度体现了晶体生长的完美程度, 可以间接反应材料的化学活性。

图 10 为不同温度轻烧氧化镁的结晶度与其活性指标相互关系曲线。由图 10 可见, 700 °C 轻烧试样结晶度极低, 仅为 7%; 800 °C 轻烧试样结晶度开始增高, 达到 20%; 900 °C 轻烧试样结晶度相比于 800 °C 试样略有增高; 1 000 °C 和 1 100 °C 轻烧试样结晶度急剧增高, 分别达到 94% 和 98%。理论上, 图 10 中的结晶度曲线和活性指标曲线应该具有相同的变化趋势, 即结晶度最低的 700 °C 轻烧试样, 其 MgO 晶体晶格缺陷多, 活性最高, 与柠檬酸溶液反应的显色时间应该最短; 但实际测定结果是

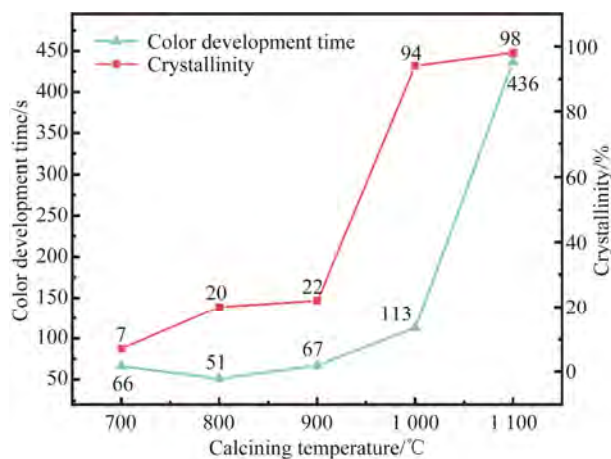


图 10 不同温度轻烧氧化镁的结晶度与活性指标相互关系曲线

Fig. 10 Correlation curve of crystallinity and activity index of light-burned magnesia at different temperatures

800 °C 轻烧试样显色时间最短, 即 800 °C 轻烧试样中 MgO 晶体的活性并不最高, 但试样本身活性更

高。由此即证实了前述推论: 轻烧氧化镁活性与其“假象”微粒(团聚体)结构密切相关, 这是因为轻烧氧化镁并不由众多单独的 MgO 晶体组成, 而是由“假象”微粒所组成, 这时其活性由“假象”微粒的活性决定, 而“假象”微粒的活性除了受 MgO 微晶体的活性影响外, 必然也受微粒结构的影响。

综合前述分析可知, 煅烧温度影响轻烧氧化镁晶粒尺寸、结晶度和比表面积, 同时影响轻烧试样“假象”微粒结构, 进而影响其活性: $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧后, 菱镁矿刚分解完全, 氧化镁晶粒尺寸小、晶胞参数 a_0 大, 结晶度低, “假象”微粒比表面积大、比孔容大, 因而试样活性较大; $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧后, 氧化镁晶格缩小, 由此导致“假象”微粒内气孔的平均孔径变大, 此时氧化镁晶粒尺寸相对于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 试样略有增大, 但仍为晶格缺陷多、结构不稳定、结晶度较低的微晶, 而大的晶间孔隙有利于柠檬酸溶液进入微粒内部, 增大反应接触面积, 促进反应进行, 因此试样活性增大; $900\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧后, 氧化镁晶胞参数 a_0 不再变化, 而晶粒持续长大, 晶体结晶度增高, 轻烧氧化镁“假象”微粒比表面积减小, 同时由于烧结体积收缩导致比孔容和平均孔径减小, 因此试样活性逐渐减小; $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧后, 晶体开始具有晶棱, 结构趋于规则, “假象”微粒比表面积和比孔容急剧减小, 虽然这时晶间气孔融合长大, 但结构稳定的、高结晶度的大颗粒晶体使试样活性急剧降低。

3 结论

1) 新疆某粗晶菱镁矿粉在 $700\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧获得轻烧氧化镁, 随温度升高, 轻烧氧化镁晶胞参数 a_0 缩小至趋于稳定, 晶粒尺寸逐渐增大, 比表面积逐渐减小, 但其活性变化并不遵从这一规律, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 轻烧试样活性最高。

2) 粗晶菱镁矿粉的热分解受相界面上的化学反应所控制, 分解产物—轻烧氧化镁“假象”微粒由 MgO 微晶和贯通的气孔网络结构组成。随温度继续升高, MgO 晶体的烧结影响“假象”微粒内气孔的孔径分布、比孔容和孔径大小, 在不同的温度阶段形成不同的“假象”微粒的结构。

3) 轻烧氧化镁的活性受其晶粒大小、结晶度、比表面积和其“假象”微粒结构所共同影响。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 轻烧试样晶粒尺寸较小, 结晶度较低, 比孔容较大, 且由于晶格调整使其平均孔径最大, 大的孔径有利于溶液进入微粒内部, 促进反应进行, 因此其活性最高。

参考文献:

- [1] 李红霞. 耐火材料手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [2] 高陟, 马北越, 任鑫明, 等. 利用菱镁矿制备先进镁质材料的研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(1): 88–92.
GAO Zhi, MA Beiyue, REN Xinming, et al. Refractories (in Chinese), 2020, 54(1): 88–92.
- [3] 曹雨桐, 马北越, 田家龙, 等. 添加氧化铈对反应烧结制备镁铝尖晶石材料性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(1): 21–26.
CAO Yutong, MA Beiyue, TIAN Jialong, et al. J Iron Steel Res (in Chinese), 2022, 34(1): 21–26.
- [4] 丁怡, 李军生, 王凤, 等. 中国菱镁产业发展现状及趋势[J]. 佛山陶瓷, 2021, 31(11): 1–5.
DING Yi, LI Junsheng, WANG Feng, et al. Foshan Ceram (in Chinese), 2021, 31(11): 1–5.
- [5] 房志浩. 用轻烧氧化镁—粉煤灰复合材料去除砷污染废水的技术研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2017.
FANG Zhihao. Use light burned magnesite-fly ash composite materials to remove arsenic waste water technology research (in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2017.
- [6] 魏春新. 轻烧氧化镁球在炼钢生产中的应用[J]. 鞍钢技术, 2016(6): 49–52.
WEI Chunxin. Angang Technol (in Chinese), 2016(6): 49–52.
- [7] 颜文斌, 石爱华, 高峰, 等. 轻烧菱镁矿制备高纯纳米氧化镁[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 110–113.
YAN Wenbin, SHI Aihua, GAO Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(1): 110–113.
- [8] 王梓涵. 高活性氧化镁制备水化硅酸镁水泥应用基础研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021.
WANG Zihan. Preparation of hydrated magnesium silicate cement with high activity magnesium oxide (in Chinese, dissertation). Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021.
- [9] 郭玉香, 彭强, 曲殿利, 等. 轻烧氧化镁活性对镁砂烧结性能及显微结构的影响[J]. 耐火材料, 2018, 52(3): 176–179.
GUO Yuxiang, PENG Qiang, QU Dianli, et al. Refractories (in Chinese), 2018, 52(3): 176–179.
- [10] 李振国, 余四文, 刘同海, 等. 活性 MgO 含量对碱式硫酸镁水泥强度及水化产物的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(7): 2259–2262.
LI Zhenguo, YU Siwen, LIU Tonghai, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(7): 2259–2262.
- [11] KHALIL A, CELIK K. Optimizing reactivity of light-burned magnesite through mechanical milling[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 22821–22828.
- [12] 宋强, 胡亚茹, 王倩, 等. MgO 活性和养护温度对 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 220–227.
SONG Qiang, HU Yaru, WANG Qian, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(2): 220–227.
- [13] 葛绍进, 张旭, 王红宁, 等. 高活性 MgO 对低温氯氧镁水泥水相及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 865–873.
GE Shaojin, ZHANG Xu, WANG Hongning, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 865–873.
- [14] MA B Y, REN X M. Effects of key factors on the densification and grain growth behaviour of sintered magnesite from magnesite[J]. Ceram Int, 2022, 48(23): 35525–35535.
- [15] GUO Z Q, MA Y, RIGAUD M. Sinterability of macrocrystalline and cryptocrystalline magnesite to refractory magnesite[J]. Int J Ceram Eng Sci, 2020, 2(6): 303–309.

- [16] 付晓莉. 高活性轻烧氧化镁的制备与研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2014.
FU Xiaoli. Preparation and study of high-activity light burned magnesite (in Chinese, dissertation). Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2014.
- [17] 彭强, 郭玉香, 曲殿利, 等. 悬浮态煅烧菱镁矿制备高活性轻烧氧化镁[J]. 耐火材料, 2017, 51(4): 264–267.
PENG Qiang, GUO Yuxiang, QU Dianli, et al. Refractories (in Chinese), 2017, 51(4): 264–267.
- [18] LIU B, THOMAS P S, RAY A S, et al. A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesite[J]. J Therm Anal Calorim, 2007, 88(1): 145–149.
- [19] HUANG L M, YANG Z H, WANG S F. Influence of calcination temperature on the structure and hydration of MgO[J]. Constr Build Mater, 2020, 262: 120776.
- [20] 李广垠, 李志坚, 郭玉香, 等. 煅烧温度对轻烧镁粉显微结构与活性的影响[J]. 耐火材料, 2016, 50(5): 367–369.
LI Guangyin, LI Zhijian, GUO Yuxiang, et al. Refractories (in Chinese), 2016, 50(5): 367–369.
- [21] 张雅浩, 王玺堂, 郑逸民, 等. 天然白云石合成镁钙砂新工艺的研究[J]. 耐火材料, 2012, 46(2): 107–110.
ZHANG Yahao, WANG Xitang, ZHENG Yimin, et al. Refractories (in Chinese), 2012, 46(2): 107–110.
- [22] 李楠, 陈荣荣. 菱镁矿煅烧过程中氧化镁烧结与晶粒生长动力学的研究[J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(1): 64–69.
LI Nan, CHEN Rongrong. J Chin Ceram Soc, 1989, 17(1): 64–69.
- [23] NIU S L, HAN K H, LU C M, et al. Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate[J]. Appl Energy, 2010, 87(7): 2237–2242.
- [24] 郑瑛, 陈小华, 周英彪, 等. CaCO_3 分解机理和动力学参数的研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2002, 30(12): 86–88.
ZHENG Ying, CHEN Xiaohua, ZHOU Yingbiao, et al. J Huazhong Univ: Sci Technol (in Chinese), 2002, 30(12): 86–88.
- [25] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 10–11.
- [26] 王嘉玮. 新疆和静菱镁矿基本性能及合成 $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 砂工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
WANG Jiawei. Study on basic properties of Xinjiang Hejing magnesite and synthesis process of $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ sand (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2022.
- [27] 马爱琼, 任耘, 段锋. 无机非金属材料科学基础[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2020: 234–266.
- [28] NAN L. Formation, compressibility and sintering of aggregated MgO powder[J]. J Mater Sci, 1989, 24(2): 485–492.
- [29] 郭玉香, 曲殿利, 孙艳粉. 轻烧氧化镁的活性研究[J]. 耐火材料, 2007, 41(增刊): 177–178.
GUO Yuxiang, QU Dianli, Sun Yanfen. J Refractories (in Chinese), 2007, 41(Suppl): 177–178.