

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.01.007

# 菱镁矿煅烧制备氧化镁及其活性检测的研究进展

汪衢<sup>1</sup>, 白丽梅<sup>1</sup>, 马玉新<sup>1</sup>, 刘杰<sup>2</sup>, 陈晓龙<sup>2</sup>

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063200;

2. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 氧化镁是一种重要且需求很大的无机化工原料, 是制备高附加值镁质产品的原材料, 其来源之一就是由菱镁矿经过高温煅烧获取。通过控制菱镁矿颗粒的粒径、煅烧方式、是否掺入添加剂、菱镁矿内部组分杂质含量、新的煅烧工艺等来优化煅烧流程, 最终制取高活性的氧化镁产品。另外, 氧化镁的制备与活性检测是分不开的, 从菱镁矿的煅烧方式, 以及氧化镁活性检测两方面进行了综述, 对其工艺的改进提出了展望与建议。

**关键词:** 菱镁矿; 煅烧; 氧化镁; 活性检测

**中图分类号:** TD989

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7545(2022)01-0036-09

## Research Progress on Preparation of Magnesia by Calcination of Magnesite and Its Activity Detection

WANG Qu<sup>1</sup>, BAI Li-mei<sup>1</sup>, MA Yu-xin<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, CHEN Xiao-long<sup>2</sup>

(1. School of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063200, Hebei, China;

2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Magnesium oxide is an important inorganic chemical raw material with great demand and is the raw material for preparing high value-added magnesium products. One of its sources is obtained by calcining magnesite at high temperature. High activity magnesia products were prepared by optimizing calcination process, i. e., controlling particle size of magnesite particles, calcination mode, with/without additives addition, controlling impurity content of magnesite internal components, and application of new calcination process. The preparation and activity detection of magnesia are inseparable. Calcination modes of magnesite and activity detection of magnesia were summarized. Prospects and suggestions for improvement of process were put forward.

**Key words:** magnesite; calcination; magnesium oxide; activity detection

氧化镁作为一种重要的无机化工材料, 具有良好的化学活性、分散性、胶凝性能, 因而用途广泛。其来源之一就是菱镁矿高温煅烧制取<sup>[1-2]</sup>。高纯度与高活性的氧化镁是制备镁质水泥、氢氧化镁阻燃剂的重要原料<sup>[3]</sup>。目前世界已探明的菱镁矿储量约

为 130 亿 t<sup>[4-6]</sup>。其中, 我国菱镁矿资源储量位列世界第一, 占比 24%, 其次是朝鲜占 23%, 俄罗斯占 17%。根据《中国矿产资源报告(2020)》发布的信息, 我国菱镁矿有 27 个大型矿区, 其中以辽宁省营口至大石桥再到海城一带的储藏量最为丰富<sup>[7-8]</sup>, 占

收稿日期: 2021-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51504078)

作者简介: 汪衢(1995-), 男, 江苏南通人, 硕士研究生; 通信作者: 白丽梅(1979-), 女, 河北唐山人, 教授

我国菱镁矿资源的89%，山东、青海、新疆的菱镁矿储量也较为可观，占我国菱镁矿资源的7%。这为我国煅烧菱镁矿制备高活性轻烧镁质产品提供了强有力的资源保障<sup>[9-10]</sup>。

## 1 菱镁矿煅烧制备活性氧化镁

利用菱镁矿制备活性氧化镁的方法目前主要有两大类。一是化学反应法，包括酸浸法、铵浸法、碳化法；二是煅烧处理法。菱镁矿深加工的必须步骤就是煅烧，它直接影响轻烧氧化镁的活性。目前我国菱镁矿的煅烧还是以简单、粗放、高耗的煅烧工艺为主，资源浪费严重，限制了其高附加值利用。因此研究煅烧因素对产物MgO性能的影响有着重大意义<sup>[11]</sup>。

菱镁矿中的MgCO<sub>3</sub>是晶质的，经过煅烧排出CO<sub>2</sub>后，变为多孔结构的白色粉末状颗粒—氧化镁。其微观形貌呈现为均匀分布的树杈细棍状结构，棍状颗粒中的间隙分明有序分布。氧化镁的物化性能较为活跃，可与水反应生成氢氧化镁<sup>[12]</sup>。各地区产出的菱镁矿由于结晶形态、杂质成分、化学组成的不同导致它们制备氧化镁所需要的煅烧方式与工艺都有所不同。

菱镁矿制备活性氧化镁的工艺中，施加影响的因素分别有：煅烧温度、保温时间、升温速率、菱镁矿的粒径、是否掺加添加剂。相关影响因素及其工艺如图1所示。为提高轻烧镁质产品的性能，摸索出最佳的煅烧工艺，建立起菱镁矿煅烧工艺与MgO物化性能、微观形貌、晶体结构之间的联系，实现菱镁矿煅烧获取氧化镁的可控制备，是该领域研究者必不可少的研究方向之一。

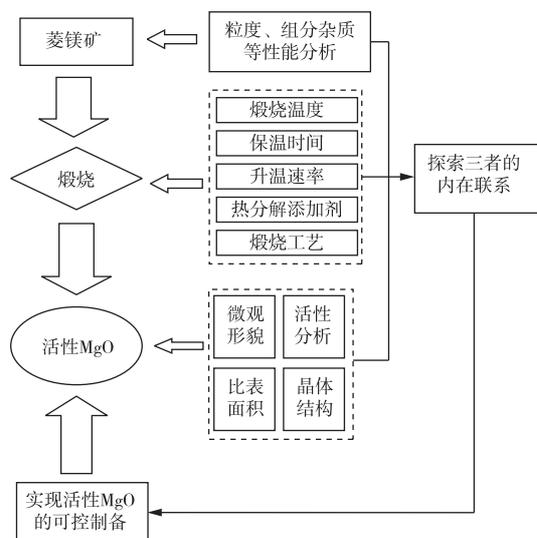


图1 菱镁矿煅烧制备氧化镁工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of magnesia calcined from magnesite

### 1.1 煅烧温度、保温时间对菱镁矿煅烧制备MgO的影响

煅烧温度与保温时间在菱镁矿煅烧制备MgO的工艺中占据主导地位，对菱镁矿的分解率、产物MgO晶体结构与活性有着很大的影响。

菱镁矿的分解与MgO的生长是同步进行的，但在煅烧初期主要以菱镁矿的分解为主。随着菱镁矿不断分解为MgO，产物活性会整体上升。但在后期，随着煅烧温度上升或者保温时间的延长，MgO晶体结构不断生长，分解率小于晶体生长的速度，因此随着分解率的继续上升，MgO活性反而会下降。白丽梅等<sup>[13]</sup>利用菱镁矿为原料，在常压下进行煅烧，重点考虑菱镁矿分解率和MgO活性之间的关系，结果表明，煅烧过程的进行会导致菱镁矿分解率的持续上升，活性也相应得到提高，但继续延长保温时间，活性又会降低，最佳煅烧条件为菱镁矿在600℃保温9h，此时分解率可达98%以上。孙永明<sup>[14]</sup>通过试验发现，菱镁矿的煅烧温度过高或者保温时间过长都会导致MgO的活性降低；煅烧温度过低或者保温时间较短时，虽然MgO活性较好，但是此时MgCO<sub>3</sub>还未完全分解，最佳的煅烧工艺为750℃保温1.5h，MgO活性较好。

另外，有研究者通过将煅烧温度、保温时间与MgO结构、活性之间建立起联系，来探索出最佳的煅烧工艺。张伟党等<sup>[15]</sup>利用柠檬酸法、水化法、以及XRD分析菱镁矿的煅烧方式对氧化镁活性与晶体结构的影响，研究发现，在煅烧过程中，MgO晶体颗粒尺寸会随着温度提高与保温时间延长而变大，晶体的结晶度也愈发完整，经活性检测表明，MgO晶粒尺寸较小时活性较好，菱镁矿在750℃保温1.5h的晶粒尺寸为18.37nm，此时活性最佳。钱海燕等<sup>[16]</sup>利用差热分析确定了菱镁矿的煅烧温度区间，再经由X射线衍射分析菱镁矿的最佳煅烧工艺为750℃保温1.5h，此时产物氧化镁活性较好。

在菱镁矿煅烧过程中，从晶体结构来说，煅烧温度过高会使菱镁矿分解后非晶质MgO进一步向晶质MgO转变，产物MgO的晶粒尺寸变大，结晶度越来越完整，晶体畸变程度低，活性变差<sup>[17]</sup>；煅烧温度低的时候，一般制备的MgO为非晶质，排列疏松，晶体畸变程度大，活性较好。另外，在微观形貌上，煅烧温度较低时往往会出现母盐假象，这是因为，菱镁矿分解产生的轻烧氧化镁颗粒附着在未分解的块状MgCO<sub>3</sub>上，随着温度继续升高，MgCO<sub>3</sub>

分解较为全面,产生了更多的 MgO,活性变好。此外,在合理的煅烧温度下,保温时间以短为宜。保温时间短,MgO 晶粒小,结构松散活性高。但时间过短会造成菱镁矿分解不完全;保温时间过长会导致菱镁矿的分解率小于 MgO 晶体生长速率,使得氧化镁晶体内部发生烧结,活性降低<sup>[18]</sup>。因此,在菱镁矿煅烧过程中,要着重抓好煅烧温度保温时间与菱镁矿分解率以及 MgO 晶体结构、微观形貌、活性之间的关系,实现能耗的合理化与菱镁矿资源利用的最大化。

### 1.2 升温速率对菱镁矿煅烧制备 MgO 的影响

升温速率对菱镁矿的分解以及 MgO 的物化性能也会产生显著影响。任康伟等<sup>[19]</sup>重点研究了升温速率对菱镁矿分解率以及产物 MgO 活性的影响,在煅烧温度一定时,菱镁矿的热分解程度随着升温速率的提高而降低,菱镁矿的热分解温度随着升温速率的增加而提高。升温速率过大则可能会导致矿石出现欠烧现象,升温速率过小可能会导致矿石出现过烧现象,最佳升温速率为 5 °C/min,煅烧温度为 800 °C,保温时间为 120 min,得到的 MgO 活性较强。

王小娟等<sup>[20]</sup>采用辽宁海城的非晶质菱镁矿为原料,考虑了煅烧温度、保温时间、升温速率等因素,测定了菱镁矿的分解率、MgO 的比表面积对产物活性的影响,结果表明,菱镁矿在升温速率 10 °C/min,达到 700 °C 保温时间 1.5 h 后,此时的菱镁矿内部受热均匀分解较为彻底,得到了比表面积大、活性较好的 MgO。

由此可知,升温速率的影响也是非常大的,速率过高会导致菱镁矿分解开始温度与结束温度都很高,煅烧时矿石内外温差大,从而影响菱镁矿的分解;另外,由于菱镁矿内部存在很多的气体孔隙,倘若升温速率过高,则会导致其分解过程中产生的气体无法及时排出,从而可能产生爆裂的现象。因此,在升温速率较高的情况下,适当延长保温时间可使其能够充分分解;升温速率过低时菱镁矿虽然分解较为彻底,但是往往会出现过烧现象,造成氧化镁晶体结构生长完整,活性降低。因此合理的升温速率对菱镁矿煅烧制备氧化镁是必不可少的。

### 1.3 菱镁矿粒径对菱镁矿煅烧制备 MgO 的影响

由于菱镁矿自身脆性较大,容易在运输或者破碎过程中产生粒径大小不均的颗粒,对其煅烧会出现小颗粒过烧或者是大颗粒欠烧的现象。因此,在考虑了煅烧的温度、保温时间、升温速率这些因素后,还需要探明菱镁矿粒径对煅烧制备 MgO 所产生的影响。

孙聪等<sup>[21]</sup>除了考虑煅烧条件,还重点研究了菱镁矿粒径对矿石分解率、MgO 活性的影响,研究发现,在相同煅烧条件下,菱镁矿的粒径越小则矿石颗粒的气固传热速率增加,比表面积增大,使得分解过程中对 CO<sub>2</sub> 的抑制作用得到了减弱,促进了 CO<sub>2</sub> 扩散到颗粒外部,降低了反应活化能,进一步提高了 MgCO<sub>3</sub> 的分解速率。菱镁矿粒度在 106~74 μm 经煅烧分解较为全面,可制备高活性的氧化镁产品。

刘欣伟等<sup>[22]</sup>利用正交试验考察了煅烧温度、保温时间、菱镁矿原矿粒度这三个因素对轻烧氧化镁活性的影响,研究表明,粒径与其他因素相比影响较弱,但如若菱镁矿粒径越小,则在煅烧过程中矿石内部传热效果就越好,菱镁矿分解就较为彻底,MgO 的活性就越高,得到的最佳条件是,选用粒度为 1 mm 的矿石在煅烧温度为 700 °C 下保温 1 h。

李志勋等<sup>[23]</sup>利用粒径在 1~0.5 mm 的微晶菱镁矿为原料,在 700 °C 下保温 2 h 后获得了活性较好的 MgO。李兆恒等<sup>[24]</sup>分析了菱镁矿的粉磨粒度、煅烧温度、保温时间对 MgO 活性的影响,经激光粒度检测发现,菱镁矿在球磨机粉磨 20 min 后中位径为 11.89 μm,比表面达到了 491.3 m<sup>2</sup>/kg,粉磨后的菱镁矿颗粒热处理过程中能够得到更加充分的煅烧,轻烧氧化镁的活性也显著提高。

以上研究者在考虑了煅烧因素的同时都重点探索了矿石粒径对菱镁矿受热分解以及产物 MgO 物化性能的影响。研究表明,煅烧产物性能的均质化是保证其性能稳定的关键。菱镁矿的粒度过大会引起矿石内部受热分解程度不统一;粒度分布不均时会产生煅烧温度场边壁效应,这样会对轻烧氧化镁的活性产生影响。经过适当粉磨后的菱镁矿粒度组分会更加均匀,受热分解时内部 CO<sub>2</sub> 分压小,分解程度更好,由此制备的 MgO 的物化性能和微观形貌都会显著提高。

### 1.4 添加剂对菱镁矿煅烧制备 MgO 的影响

菱镁矿受热分解会产生大量的 CO<sub>2</sub>,这些气体会对分解过程产生抑制作用,从而影响煅烧的效果。添加剂在煅烧中会高温挥发,对正在分解的菱镁矿起到加热介质与气浴的作用,可以弱化这部分的抑制<sup>[25]</sup>。另一方面添加剂可以均衡煅烧温度,加速菱镁矿的分解,有效促进煅烧进行,并得到高活性的煅烧产物<sup>[26]</sup>。另外添加剂本身也不会对产物的品位与纯度造成污染。

菱镁矿中的 MgCO<sub>3</sub> 与 CaCO<sub>3</sub> 的分解温度不同,所以选择恰当的煅烧温度与保温时间可以达到

钙镁分离的预期。单琪堰等<sup>[27]</sup>分别研究了菱镁矿的直接煅烧法以及添加剂混合焙烧法工艺对菱镁矿分解率和产物 MgO 活性的影响,结果表明,相较于直接煅烧法,分别加入 1% MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、1% NaCl、1% CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 作为添加剂,能够有效降低煅烧温度,节约能耗成本,提升产品的活性。其中添加 1% 的 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 在 650 °C 下与菱镁矿混合焙烧 2 h,可使 MgCO<sub>3</sub> 的分解率达到 98.6%。而且煅烧产物主要为 MgO 以及微量的 CaCO<sub>3</sub>,从而实现了 Ca 与 Mg 的分离。而作为添加剂的 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 在高温煅烧下最终的产物为 MgO,因此添加剂的加入并不会对最终的产物造成污染,影响 MgO 的品位。

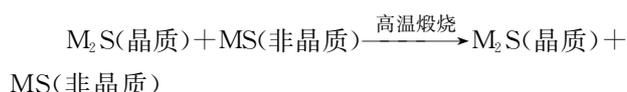
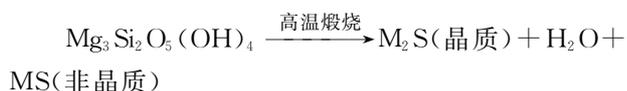
张晨阳等<sup>[28]</sup>通过在菱镁矿中加入 MgCl<sub>2</sub> 混合焙烧,研究 MgCl<sub>2</sub> 对煅烧过程以及最终产品的影响。研究表明,MgCl<sub>2</sub> 可与菱镁矿中的 Ca<sup>2+</sup> 反应,达到了钙镁分离的目的,另外 MgCl<sub>2</sub> 中的氯离子可促进菱镁矿中的 CaCO<sub>3</sub> 的分解。当菱镁矿与添加剂 MgCl<sub>2</sub> 的质量比为 1 : 1.8,煅烧温度为 650 °C,保温 1 h,产物中 MgO 含量高达 99.3%。

在这类添加剂中,含有结晶水的 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 与 CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O,在与菱镁矿高温焙烧下产生的水蒸气会对 CO<sub>2</sub> 进一步起到协同分压的作用,尤其是氯化镁可以渗透到菱镁矿内部,起到隔断的作用,能够有效增加比表面积,降低煅烧的温度,有效节约了能源。

### 1.5 组分杂质对菱镁矿煅烧制备 MgO 的影响

菱镁矿的热分解效率和 MgO 的产出都受到菱镁矿内部组分杂质的影响。倘若杂质的种类与数目繁多,则菱镁矿的分解能力受到阻碍,并且煅烧所需要的能耗也就越大,生成的 MgO 晶体结构发育程度差、活性较低,性能无法符合标准要求。菱镁矿中主要杂质为白云石、蛇纹石、绢母石,另外少部分的 Fe 杂质主要以类质同晶的形式均匀存在于碳酸镁中,硅元素则是存在于石英、蛇纹石中。这些杂质在菱镁矿煅烧制备氧化镁的工艺中会带来不利影响。

菱镁矿的晶体形貌与内部所含的杂质会对其煅烧后制备的 MgO 活性产生影响。于艳敏<sup>[29]</sup>通过试验发现,菱镁矿内部的杂质蛇纹石在高温焙烧下会产生 M<sub>2</sub>S(镁橄榄石)以及 MS(顽火辉石),顽火辉石会与氧化镁反应生成镁橄榄石,从而使活性氧化镁的含量减少,影响了产物整体性能。具体反应如下:



周相廷等<sup>[30]</sup>研究了邢台大河菱镁矿中的杂质 Fe 在菱镁矿煅烧分解过程中的行为以及对产物 MgO 的不利影响。试验表明,菱镁矿中的 FeCO<sub>3</sub> 在高温煅烧下分解产生 FeO,随后氧化成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后与 MgO 反应生成 MgFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,这样就造成了氧化镁含量减少,氧化镁活性降低。

另外周相廷等<sup>[30]</sup>对菱镁矿进行了热重-差热分析,发现菱镁矿在流动 CO<sub>2</sub> 气氛下的热分解与静态空气下的热分解中,菱镁矿的 DTA 曲线存在一个较大的吸热峰与一个放热峰。对此研究者认为,最后出现的这个放热峰可能是由于 MgO · MgCO<sub>3</sub> 的形成,或者是因为菱镁矿中的杂质 Fe 氧化放热造成的;亦或是 MgO 进一步结晶放热造成的。针对这个问题,周相廷等<sup>[30]</sup>将菱镁矿粉磨成不同的粒径,分别对他们进行 DTA 分析。DTA 曲线显示,随着菱镁矿粒径变小,曲线上的放热峰趋向于平坦且越来越小,而且将放热峰前后的物质经过 XRD 分析,得到两者均为 MgO,后者的结晶度要显著大于前者。这就说明了放热峰的产生是 MgO 的进一步结晶放热造成的,而且随着粒度的降低,这种结晶放热的能力就愈加困难,这就是菱镁矿的粒度越低放热峰的曲线越不明显的原因。因此菱镁矿的粒径越小,在煅烧过程中 MgCO<sub>3</sub> 分解生成 MgO 的晶体间距就越大,MgO 重结晶就更困难,活性就能够显著提高。更进一步验证了菱镁矿的粒径对其热分解以及 MgO 各项性能指标有很大的影响。

### 1.6 新工艺对菱镁矿煅烧制备 MgO 的影响

目前在工业上轻烧氧化镁的煅烧制备还在大规模沿用传统的反射窑焙烧工艺。采用这种方法虽然工艺流程简单,但是能耗较大,资源存在不合理的利用现象,产物 MgO 的物化性能较差。大大限制了该行业的发展。

悬浮态煅烧菱镁矿制备活性 MgO 的工艺近年开始兴起。该工艺可以使菱镁矿以单颗粒的形式悬浮在高温煅烧气氛中,具有传热面积大、综合传热系数大、传递动力大、煅烧速度快、热效率高的特点。彭强等<sup>[31]</sup>采用悬浮态技术,可使菱镁矿在 850 °C 下保温 3 min 后制备出高活性的 MgO。悬浮态技术相较于传统的煅烧技术可使矿石颗粒悬浮分散在高温煅烧环境中,煅烧效率高,耗时非常短。

## 2 氧化镁活性检测方法

氧化镁的活性是其自身的一种本质属性,活性的强弱主要来源于氧化镁表面价键的不饱和度。倘若氧化镁表面结构缺陷较多,晶体畸变程度大,则氧化镁活性较高;反之,倘若氧化镁晶体结构完整、结构紧密,则活性较差。活性也表达了氧化镁的物理化学活跃程度,以及与其他物质反应快慢的能力<sup>[32]</sup>。

自从氧化镁活性这个概念被提出来之后,研究者们想出了很多的表征方法来测量其活性强弱。由于影响氧化镁活性的因素很多,如菱镁矿的产地、菱镁矿粒度、热处理方式等,造成了氧化镁活性表征方法各有各的适用范围与局限性,很难用一个通用的标准来衡量,只能在特定的环境下,根据其自身的物理化学性质,通过特定的反应变化来衡量活性的强弱。根据氧化镁自身的物理化学特性,目前有几类普遍使用的活性表征方法:第一类是依据氧化镁自身的物理特性。由于高活性的氧化镁具有孔隙率大,且对碘或氮气具有吸附的能力,因此可通过吸附量来表征氧化镁的活性强弱,此类方法中有比表面积法;第二类是根据氧化镁表面的参与化学反应的活性基团与其他物质反应的能力,观察反应的剧烈程度来表征氧化镁的活性。此类方法有柠檬酸法(动力学分析法)、物相分析法、热分析法。此外,还可以通过XRD检测氧化镁的晶体结构,计算氧化镁的晶粒大小,测定氧化镁的晶体畸变程度与结晶度来判断活性强弱<sup>[33-34]</sup>。

### 2.1 水化法测定氧化镁的活性

YB/T 4019—2006《轻烧氧化镁化学活性测定方法》规定标准水化法的测定条件与实际环境固化条件类似,且操作过程较为简易,可行性好;弊端在于测定过程中需要水化静置24 h,耗时过长,不利于快速实用的原则。因此该方法有待于进一步改进完善。董金美等<sup>[35]</sup>通过正交试验优化了标准水化法的测定步骤,取消了标准水化法中需要静置24 h的步骤,水化时间也缩短为6 h,蒸馏水的用量控制为15 mL,烘箱的烘干时间缩短为3 h。大大节约了水化法检测所需的时间。经优化后的水化法测定结果与标准水化法的测定结果相比:相对误差小于3.00%,绝对误差为+2.27%,小于菱镁行业要求的误差小于±3.00%的要求,测定结果准确可行。

在后续的研究中,董金美等<sup>[36]</sup>对YB/T 1019《菱镁矿制品用轻烧氧化镁》与JC/T 449《镁质胶凝

材料用原料》两种标准中的水化法进行了比较研究。发现在WB水化法中,MgO加入到蒸馏水中后需要静置水化24 h,测定结果较为准确,但是耗时过长并不符合实际生产过程中的需求;JC水化法的测定大大缩短了水化时间,活性测定流程总耗时不到2 h,但导致了MgO的水化过程不够充分,检测结果严重偏低。为了在两种标准间找到一个水化平衡点,补充各自的不足,研究者探索了水化时间对MgO活性的影响,并与WB水化法、JC水化法进行比较<sup>[36]</sup>。研究发现,在其他条件不变的情况下,控制水化时间在3 h后,MgO已经完全水化,与WB水化法的平均相对误差只有1.31%,然而与JC水化法的平均相对误差达到了-19.85%,远远超过菱镁行业要求的误差小于±3.00%的要求,由此突出了JC水化法的不足,并且建议修订WB水化法的水化时长为3 h,活性测定结果更准确。

在某些条件下,利用水化法表征活性的试验过程中,需要对MgO与蒸馏水水化反应后的悬浮液进行静置过滤,这样会导致一部分纳米级别的Mg(OH)<sub>2</sub>穿过滤纸到废液中去了,导致最终的水化活性计算结果有所偏差。孙永明<sup>[14]</sup>在氧化镁活性检测的操作中,将一定量的氧化镁与去离子水混合配制成悬浮液,然后放置于70℃的恒温水浴中水化反应1 h,之后对溶液进行过滤并用乙醇进行洗涤。将水化产物装入烘箱中,在105℃烘干至恒重,记录下此时的质量( $m_1$ )。最后将烘干后的产物装入坩埚,推入马弗炉中,在500℃煅烧2 h,使Mg(OH)<sub>2</sub>充分分解为MgO,取出冷却、干燥,并称量记录此时的质量( $m_2$ ),代入公式计算:

$$\text{MgO}\% = \frac{m_1 - m_2}{0.45m_1} \times 100\%$$

此方法有效避免了在水化反应后对溶液进行过滤过程中部分Mg(OH)<sub>2</sub>流失的问题,大大提高了计算的准确率。

### 2.2 柠檬酸法测定氧化镁的活性

柠檬酸是一种弱酸,可以有效溶解活性MgO,但对晶格完整、活性较差的MgO几乎不反应,因此MgO在柠檬酸中的溶解与其活性是呈正相关的。在传统柠檬酸法中,将MgO加入到事先滴有酚酞的柠檬酸溶液,然后使用磁力搅拌机恒温恒速率搅拌,通过观察柠檬酸显紫红色的时间长短来判断MgO的活性优劣。

吴福飞等<sup>[37]</sup>发现,在传统柠檬酸法中,并未明确交代试验中所需要的水是否为中性水、MgO的添

加量、磁力搅拌机的搅拌速率、加热温度、酚酞指示剂的滴加量等一些列因素对柠檬酸法检测 MgO 活性的影响。为此通过一系列试验,研究者发现,MgO 的添加量应在 1.65~1.7 g;柠檬酸法所需要的水为蒸馏水;磁力搅拌机的搅拌速率在 600~650 r/min;加热温度为 32~34 °C;酚酞的滴加量为 3~4 滴。另外,通过研究 YB/T 4019—2006《轻烧氧化镁化学活性测定方法》发现,把 MgO 与蒸馏水、柠檬酸溶液同时加入到烧杯中混合,再滴加酚酞的步骤会大大影响 MgO 的水化反应,导致活性测定不准确。据此改进了 MgO 以及各种溶液试剂的添加方式:将 MgO 加入到蒸馏水中后,放置于磁力搅拌机上恒温恒转速加热到 40 °C,同时将柠檬酸溶液放置于水浴锅上加热到 40 °C,待两者溶液温度都加热到 40 °C 时,立刻将柠檬酸溶液加入到 MgO 悬浮液中,继续恒温搅拌,并滴加酚酞试剂,观察溶液的显色时间,结果更为准确。

吴福飞等<sup>[37]</sup>与 YB/T 4019—2006 标准的柠檬酸法中 MgO 的投放量都是 1.7 g 为佳。而张秋丽等<sup>[38]</sup>的研究给出的 MgO 添加量为 1.5 g,造成这种差异的原因可能是,张秋丽等只考虑了 MgO 的添加量为 1.0、1.5、2.0 g 时,置于温度为 30 °C 或 40 °C 的恒温磁力搅拌器上的影响,而对于其他的影响因素并未加以考虑,故得出 MgO 的添加量应为 1.5 g。考虑到称量过程中存在人为因素导致的误差,因此,氧化镁的添加量应为 1.65~1.70 g。

本课题组在用柠檬酸法对 MgO 进行活性测定过程中发现,同一煅烧温度不同的保温时间下制备的 MgO 显色时间总是会有一定的误差,而且重现性较差,但是总体的显色时间快慢趋势是大致相同的。因此,我们可以初步使用柠檬酸显色法得到大概的活性优劣情况,有利于我们下一步试验的进行。

### 2.3 热分析法测定氧化镁的活性

热分析法测定 MgO 的活性是根据  $Mg(OH)_2$  热重曲线的分解起始温度与差热曲线的峰高定性说明 MgO 与水反应生成  $Mg(OH)_2$  的难易程度,从而判断出 MgO 的活性强弱。孙世清等<sup>[39]</sup>利用热重-差热分析法(TG-DTA)研究了测定 MgO 活性的热分析法。根据 TG 曲线与 DTA 曲线的规律发现,曲线的峰高、曲线峰面积、峰值温度、TG 曲线的失重起始温度都可以间接反应出 MgO 活性大小。研究者发现,经过 800~850 °C 煅烧的样品,曲线峰高大,峰面积大,峰值温度低,TG 曲线失重起始温度低,说明此条件下煅烧制备的 MgO 吸水量大,反应

易于进行,活性较高。

热分析法测定氧化镁活性这方面研究相对较少,通过氧化镁制备的  $Mg(OH)_2$  进行热分析来判断 MgO 活性,本身还是从理论分析上来进行的,并没有一个较为直观的测定过程,因此这方面的测定方法还有待研究与完善。

### 2.4 比表面积法测定氧化镁的活性

在 MgO 物理性质研究中,研究者发现,氧化镁是由众多 MgO 晶粒组成,在微观形貌中,活性 MgO 颗粒间存在大量的微细孔隙,孔隙率高的 MgO 往往具有良好的吸附性,尤其是对氮气吸附能力较强。因此可以根据 MgO 吸附氮气的量来表征 MgO 的活性。通过对惰性气体氮气( $N_2$ )的吸附量换算得到 MgO 的比表面积,间接地表征出其活性强弱。

通过比表面积测定 MgO 的活性是较为准确的。活性较好的 MgO 晶体颗粒以棍状的形态规则地排列着,晶粒之间的间隙也是较为整齐规则的,孔隙率与表面积较大,活性较好。但是比表面积法测定的耗时较长,一个样品的测试时间达到 3~4 h,过高的时间成本不利于大批量的样品检测。

### 2.5 物相分析法测定氧化镁的活性

物相分析法(柠檬酸溶解-EDTA 络合滴定法)的基本原理是:活性 MgO 与柠檬酸反应生成了游离的二价镁离子,再利用三乙醇胺、盐酸、氨-氯化铵缓冲溶液调整 pH,用铬黑 T 做指示剂,将滴定液滴定至蓝色即为终点。

李广垠<sup>[40]</sup>采用控制变量法逐步确定了柠檬酸滴定法中 MgO 添加量、试样粒度、柠檬酸浓度、搅拌时间等影响因素的最佳测定条件。结果表明,滴定法的最佳测定条件为:MgO 添加量 1 g、MgO 粒度—0.074 mm、柠檬酸溶液用量 200 mL、搅拌时间 5 min。并将滴定法测得的 MgO 含量与行业标准水合法进行了比较,测定结果与行业标准水合法基本一致。

李维翰等<sup>[41]</sup>选择柠檬酸作为溶剂来研究 MgO 的活性。用乙二醇、乙二醚、二胺四乙酸掩蔽钙,并且以 CYDTA 滴定法测出镁离子的含量。考察了柠檬酸用量、提取温度、搅拌时间对滴定结果的影响。测定过程操作简单可行,标准偏差为 1.0%。

滴定法通过测定  $Mg^{2+}$  的含量,较为直观地测定出了 MgO 的活性,测定结果较为准确与可信。但是滴定法的前期准备工作较为繁琐,包括需要配制各式溶液,对溶液进行标定,最终的滴定过程也较为漫长,对试验者的素养有一定的要求。滴定法与

比表面积法类似,结果显现的时间成本较长,不利于大批量样品的测定。

### 3 结语

我国菱镁矿巨大的储藏量为活性氧化镁的制取奠定了良好的物质基础。氧化镁物美价廉,具有极大的市场开发价值。因此重点研究氧化镁的煅烧制备方式、优化煅烧流程与工艺、产出符合活性鉴定检测标准的高质量轻烧镁质产品成为未来我国相关领域研究者重点研究的方向,推动我国建立起更加完整的轻烧镁产业生态链。但在菱镁矿煅烧制备氧化镁的发展历程中我们还需要注意以下几方面问题:

1)在现有的研究成果上进一步完善菱镁矿煅烧动力学,细化煅烧过程中的每一个影响因素,加强彼此之间的理论联系。形成完善的菱镁矿煅烧制备活性氧化镁工艺理论。

2)目前工业上对菱镁矿煅烧制备镁质产品大部分还局限于简陋单一的能量传输操作上,造成能耗的不合理浪费以及镁质产品性能低下的局面。因此,在煅烧工艺上需要进一步研究新的煅烧工艺,例如悬浮态煅烧,或者是多段控温阶梯式煅烧,通入合适的煅烧气氛来降低能耗,并且提高产品自身的附加价值。

3)氧化镁的活性对其自身产品价值有着至关重要的影响。现有的测定氧化镁活性的方法有很多,但是能够准确而且快速测定氧化镁活性的测定技术目前还是寥寥无几。在现有的活性测定方法基础上,精益求精,完善并规范出一种新的、快速便捷、结果准确、重现性较好的活性测定方法,对研究氧化镁活性来说是重中之重,并且可以借此进一步提高镁质产品的经济价值。

#### 参考文献

- [1] 黄翀. 中国菱镁矿供需格局及产业发展研究[D]. 北京:中国地质大学,2015.  
HUANG C. Chinese magnesite supply and demand structure and industrial development research [D]. Beijing:China University of Geosciences,2015.
- [2] 鲍荣华,郭娟,许容,等. 中国菱镁矿开发居世界重要地位[J]. 国土资源情报,2012(12):25-30.  
BAO R H, GUO J, XU R, et al. China's magnesite development occupies an important position in the world[J]. Land and Resources Information,2012(12): 25-30.
- [3] 于德全. 关于镁行业结构调整的构思[J]. 辽宁城乡环  
境科技,2004(4):3-4.  
YU D Q. Conception of structural adjustment of magnesium industry[J]. Environmental Protection and Circular Economy,2004(4):3-4.
- [4] 李承元. 国内外菱镁矿资源开发应用现状及展望[J]. 世界有色金属,1997(12):27-31.  
LI C Y. Present situation and prospect of development and application of magnesite resources at home and abroad [J]. World Nonferrous Metals, 1997 (12): 27-31.
- [5] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(5):6-8,23.  
WANG Z M. Present situation and development trend of magnesite in China[J]. China Non-metallic Minerals Industry,2006(5):6-8,23.
- [6] 邸素梅. 我国菱镁矿资源及市场[J]. 非金属矿,2001, 24(1):5-6,39.  
DI S M. Magnesite resources and market in China[J]. Non-Metallic Mines,2001,24(1):5-6,39.
- [7] 赵海鑫. 辽宁菱镁矿资源现状及发展意见[J]. 耐火材料,2009,43(4):291-293.  
ZHAO H X. Present situation and development suggestions of magnesite resources in Liaoning [J]. Refractories,2009,43(4):291-293.
- [8] 李志锋. 辽宁低品位菱镁矿的综合利用研究[J]. 国土资源,2008(增刊1):78-79.  
LI Z F. Study on comprehensive utilization of low grade magnesite in Liaoning province[J]. Land & Resources, 2008(S1):78-79.
- [9] 邓立佳. 利用海城菱镁矿制备高纯氧化镁研究[D]. 辽宁鞍山:辽宁科技大学,2016.  
DENG L J. Research of making of high-purity magnesium oxide prepared with Haicheng magnesite[D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology,2016.
- [10] 张庆铭. 大石桥某低品位菱镁矿选矿工艺技术研究[D]. 辽宁阜新:辽宁工程技术大学,2013.  
ZHANG Q M. Research on mineral processing technology of Dashiqiao's low grade magnesite[D]. Fuxin:Liaoning Technical University,2013.
- [11] LIU B, THOMAS P S, RAY A S, et al. A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry,2007,88(1):145-149.
- [12] BIRCHAL V, ROCHA S, CIMINELLI V. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration[J]. Minerals Engineering,2000,13(14/15): 1629-1633.
- [13] 白丽梅,韩跃新,印万忠,等. 菱镁矿制备优质活性镁技

- 术研究[J]. 有色矿冶, 2005, 21(增刊1): 47-48.
- BAI L M, HAN Y X, YIN W Z, et al. Study on preparation of high quality active magnesium from magnesite[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2005, 21(S1): 47-48.
- [14] 孙永明. 菱镁矿煅烧氧化镁水化制备高纯超细氢氧化镁[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
- SUN Y M. Magnesium hydroxide of high grade and extra fine obtained by hydration of light-burned magnesia calcined from magnesite [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005.
- [15] 张伟党, 钱海燕, 孔庆刚. 菱镁矿制备活性氧化镁研究[J]. *非金属矿*, 2007, 30(5): 9-11, 68.
- ZHANG W D, QIAN H Y, KONG Q G. Preparation of active magnesia with magnesite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2007, 30(5): 9-11, 68.
- [16] 钱海燕, 邓敏, 张少明. 菱镁矿煅烧活性氧化镁实验研究[J]. *非金属矿*, 2004, 27(6): 1-2.
- QIAN H Y, DENG M, ZHANG S M. Experimental study on calcining active magnesia from magnesite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2004, 27(6): 1-2.
- [17] AKSEL C, KASAP F, SESVER A. Investigation of parameters affecting grain growth of sintered magnesite refractories [J]. *Ceramics International*, 2005, 31(1): 121-127.
- [18] BAI L M, MA Y X, ZHAO W Q, et al. Optimization and mechanism in preparing active magnesium oxide from magnesite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2): 1103-1109.
- [19] 任伟康, 刘百宽, 田晓利. 新疆和静菱镁矿热分解特性及轻烧工艺研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(11): 3556-3561, 3568.
- REN W K, LIU B K, TIAN X L. Thermal decomposition and light burning process of Xinjiang Hejing magnesite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(11): 3556-3561, 3568.
- [20] 王小娟, 任爽, 武艳妮, 等. 煅烧非晶质菱镁矿对氧化镁活性的影响[J]. *盐业与化工*, 2010, 39(1): 7-10.
- WANG X J, REN S, WU Y N, et al. Effect of calcining non-crystal magnesite on the activity of magnesia[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2010, 39(1): 7-10.
- [21] 孙聪, 闫博威, 蔡长庸, 等. 菱镁矿输送床轻烧过程反应与产物微观结构特性[J]. *化工学报*, 2020, 71(12): 5735-5744, 5352.
- SUN C, YAN B W, CAN C Y, et al. Characteristics of reaction and product microstructure during light calcination of magnesite in transport bed[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(12): 5735-5744, 5352.
- [22] 刘欣伟, 冯雅丽, 李浩然, 等. 菱镁矿制备轻烧氧化镁及其水化动力学研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(12): 3912-3917.
- LIU X W, FENG Y L, LI H Y, et al. Preparation of light-burned magnesia from magnesite and its hydration kinetics [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(12): 3912-3917.
- [23] 李志勋, 田晓利, 冯润棠, 等. 微晶菱镁矿制备活性氧化镁的工艺研究[C]//第十六届全国耐火材料青年学术报告会论文集. 辽宁 营口: 耐火材料杂志社, 2018: 372-376.
- LI Z X, TIAN X L, FENG R T, et al. Preparation of active magnesia from microcrystalline magnesite[C]// *Proceedings of the 16th National Youth Symposium on Refractories*. Yingkou: Refractories, 2018: 372-376.
- [24] 李兆恒, 杨永民, 蔡杰龙, 等. 煅烧工艺对 MgO 反应活性及微观结构的影响[J]. *广东水利水电*, 2017(3): 17-23.
- LI Z H, YANG Y M, CAI J L, et al. Effects of calcine process to reactivity and microstructure of MgO[J]. *Guangdong Water Resources and Hydropower*, 2017(3): 17-23.
- [25] HARTMAN M, TRNKA O, VESELY V, et al. Predicting the rate of thermal decomposition of dolomite [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(23): 5229-5232.
- [26] RASCHMAN P. Leaching of calcined magnesite using ammonium chloride at constant pH[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56(1): 109-123.
- [27] 单琪堰, 张悦, 杨合, 等. 低品位菱镁矿煅烧的新工艺[J]. *非金属矿*, 2011, 34(3): 15-18.
- SHAN Q Y, ZANG Y, YANG H, et al. Novel calcining process of low-grade magnesite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2011, 34(3): 15-18.
- [28] 张晨洋, 陈建铭, 宋云华. 菱镁矿混合氯化镁焙烧制备高纯氧化镁[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(12): 27-31.
- ZHANG C Y, CHEN J M, SONG Y H. Preparation of high purity magnesia from calcining magnesite mixed magnesium chloride[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(12): 27-31.
- [29] 于艳敏. 节能环保型分段控制菱镁矿煅烧工艺研究[D]. 辽宁 鞍山: 辽宁科技大学, 2016.
- YU Y M. Study of the calcination of magnesite process with the environment-protecting and energy-saving[D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2016.

- [30] 周相廷,刘百年,汤集刚.菱镁矿热分解过程研究[J].无机盐工业,1992,24(4):10-12.  
ZHOU X T, LIU B N, TANG J G. Study on thermal decomposition process of magnesite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 1992, 24(4): 10-12.
- [31] 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 Q, GUO Y X, QU D L, et al. Preparation of high activity light calcined magnesia by calcining suspended state magnesite [J]. Refractories, 2017, 51(4): 264-267.
- [32] ZHANG S Y. The study of determination method in magnesia activity[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1994(3): 114-117.
- [33] JOST H, BRAUN M, CARIUS C. The role of reactivity in syntheses and the properties of magnesium oxide[J]. Solid State Ionics, 1997, 101-103 (Part 1): 221-228.
- [34] YE X S, SHA J, JIAO Z K, et al. Size effect on structure and infrared behavior in nanocrystalline magnesium oxide[J]. Nanostructured Materials, 1997, 8(7): 945-951.
- [35] 董金美,余红发,张立明.水合法测定活性 MgO 含量的试验条件研究[J].盐湖研究,2010,18(1):38-41.  
DONG J M, YU H F, ZHANG L M. Study on experimental conditions of hydration methods of determining active magnesium oxide content [J]. Journal of Salt Lake Research, 2010, 18(1): 38-41.
- [36] 董金美,余红发,李颖,等.活性 MgO 定量分析标准方法的比较研究[J].盐湖研究,2011,19(2):29-33.  
DONG J M, YU H F, LI Y, et al. Study on contrast of quantitative analysis standard method of active magnesium oxide[J]. Journal of Salt Lake Research, 2011, 19(2): 29-33.
- [37] 吴福飞,邓洪刚,董双快,等.轻烧 MgO 活性的影响因素研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2018,36(1):96-100.  
WU F F, DENG H G, DONG S K, et al. The study on influencing factors of light burned MgO activity determination [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2018, 36(1): 96-100.
- [38] 张秋丽,王中原,宋宝华.轻烧氧化镁活性测定方法的研究[J].环境工程,2009,27(增刊1):441-442.  
ZHANG Q L, WANG Z Y, SONG B H. Research on determination method of activity of light-burned magnesium oxide [J]. Environmental Engineering, 2009, 27(S1): 441-442.
- [39] 孙世清,谢维章.用热分析方法研究 MgO 的活性[J].硅酸盐学报,1986,14(2):226-232.  
SUN S Q, XIE W Z. Study on the activity of MgO by thermal analysis [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1986, 14(2): 226-232.
- [40] 李广垠.定量测定轻烧氧化镁的活性及活性对烧结镁砂性能的影响[D].辽宁鞍山:辽宁科技大学,2018.  
LI G Y. Quantitative determination of light burned magnesia activity and its effect on properties of sintered magnesia[D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2018.
- [41] 李维翰,尚红霞.轻烧氧化镁粉活性测定的方法[J].硅酸盐通报,1987(6):45-51.  
LI W H, SHANG H X. Method for determination of activity of lightly burned magnesium oxide powder[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1987(6): 45-51.