

# 近代物理方法在白云石制备镁钙砂时确定其轻烧温度的应用

张汪年, 付蒙蒙, 王子言, 韦能晔, 马斌斌, 王亚飞

(九江学院 机械与材料工程学院, 九江 332005)

摘要: 随着科学技术的进步, 越来越多的物理方法应用到材料科学领域, 本文以天然白云石制备镁钙砂为列, 阐述了差热分析、X 衍射分析等现代物理方法在材料科学领域的应用。

关键词: 镁钙砂; 差热分析; X 衍射

中图分类号: TQ174.71 文献标识码: B 文章编号 1001-9642 (2014) 4-0039-3

## Application of Modern Physical Methods for Preparing the Calcium Magnesium Dolomite in Light Burning Sand Temperature

ZHANG Wangnian, FU Mengmeng, WANG Ziyang, WEI Nengye, MA Binbin, WANG Yafei

(Jiujiang Institute of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang, 332005, China)

Abstract: With the development of technology, there are many physical methods used in the materials. On the based of through dolomite making magnesium calcium, the paper elaborate these physical methods such as the different heat analysis, XRD analysis and so on which used in materials.

Key Words: Magnesium calcium, Crystal structure, Lattice constant

### 0 前言

随着科学技术的进步, 人们对材料的研究已经进入微观领域, 宏观观测已经满足不了研究要求。为此, 现代物理方法在材料科学研究中起到重要的作用。通过物理方法, 人们可以观测到纳米甚至更细小级别微观粒子<sup>[1]</sup>。物理方法的发展, 也对材料科学的发展起到巨大推动作用。

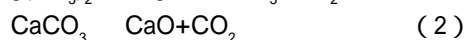
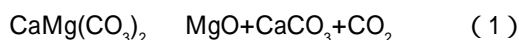
镁钙砂耐火材料具有热力学稳定性好、抗碱性渣侵蚀性强和独特的净化钢水能力, 是冶炼特殊钢, 尤其是洁净钢的优质耐火材料, 一直是国内外倍受关注的高性能耐火材料<sup>[2-4]</sup>。到目前为止天然白云石制备镁钙砂一般通过二步煅烧工艺, 其工艺路线为:

天然白云石 破粉碎 细磨 轻烧 消化 压样 煅烧

轻烧温度系白云石二步煅烧工艺中关键因素之一, 一般选择在碳酸盐结构被破坏, 而 CaO, MgO 结晶尚未集聚长大的温度范围内<sup>[5]</sup>。

### 1 通过数学计算预测轻烧温度

天然白云石轻烧过程中反应基本过程如下所示:



轻烧温度的确定是根据反应 (1) (2) 的  $G < 0$  来确定。我们知道:

$$G_T = H_{T_0} - T \Delta S \quad (3)$$

式中:  $G_T$  — 标准反应吉布斯自由能, J;

$H_{T_0}$  — 标准反应热效应, J

$\Delta S$  — 反应吉布斯自由能函数,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

其中  $H_{T_0} = H_{\text{生成物}, 298\text{K}} - H_{\text{反应物}, 298\text{K}}$ ,  $T_0=298\text{K}$ , 通过相关查阅相关数据<sup>[6]</sup>, 求得反应 (1) 的  $H_{T_0}=-124892\text{J}$ ; 反应 (2) 的  $H_{T_0}=178867\text{J}$

为了获得  $G_T$  的表达式, 采用回归法, 令:

$$G_T = A + BT$$

式中: A、B 分别为系数, 为了求得 A、B, 分别求出 T 为 400 K、600 K、800 K、1000 K、1200 K 下的  $G_T$  和  $\Delta S$ , 反应 (1) (2) 计算结果如下表 1 所示。

通过回归分析, 求得反应 (1)、(2) 的  $G_T$  和温度关系式分别如下:

$$\text{反应 (1): } G_T = -36046245 + 45000T \quad (4)$$

$$\text{反应 (2): } G_T = -2188721 + 1912T \quad (5)$$

反应 (1) (2) 能自动进行, 热力学条件为  $G < 0$ , 即通过 (4) (5) 分别计算出反应 (1) (2) 能自动进行的温度为:  $T_1 = 801\text{K}$ ,  $T_2 = 1144\text{K}$ 。即通过数学理论计算, 可以预测天然白云石制备镁钙砂轻烧温度为 801 K 到 1144 K 之间。那么按照人为设计实验时, 轻烧温度定在 800 左右。

### 2 通过物理方法确定白云石轻烧温度

#### 2.1 天然白云石性能分析

为了更具体的阐述现代物理方法在材料科学领域的

表1 不同温度下反应1、2的热力学常数  
Tab.1 Thermodynamic constants of reaction 1,2 at different temperatures

T(K)	反应1		反应2	
	$\Delta\phi_T(J\cdot K^{-1})$	$\Delta G_T^0(J)$	$\Delta\phi_T(J\cdot K^{-1})$	$\Delta G_T^0(J)$
400	211.541	40275	164.421	113098
600	212.706	-2731	65.453	139595
800	213.854	-46191	47.895	140551
1000	214.577	-89685	31.308	147559
1200	214.819	-132891	16.064	159590

表2 白云石的化学成分  
Tab.2 Chemical component of natural dolomite

项 目	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	I.L.
含 量 /%	0.19	0.21	0.11	31.90	20.52	46.20

应用。以下以某地天然白云石制备镁钙砂为列，通过一些现代物理来确定天然白云石制备镁钙砂轻烧温度，主要有差热分析法、X衍射分析法以及扫描电子显微镜等。表2列出白云岩的化学分析结果。

根据表2中的数据可以近似计算出白云石中含白云石约93%以上、杂质含量<3%；而且CaO/MgO = 1.55 > 1.39，为高纯钙质白云岩。

下图1为白云石X射线衍射，X射线衍射分析结果也表明，原料主要组成为白云石相，纯度很高。

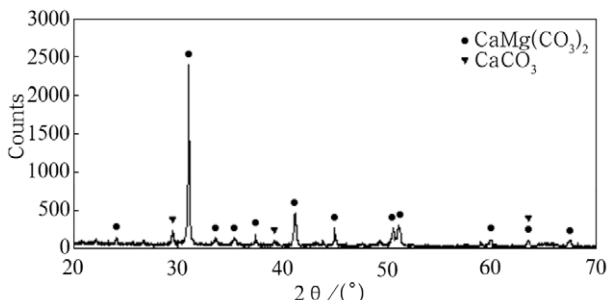


图1 白云石原矿X射线衍射谱  
Fig.1 XRD pattern of dolomite

### 2.2 差热分析法确定白云石轻烧温度

白云石的热分解曲线如图2所示。由图可知，白云石热分解时出现两个吸热峰，分别为739和821，在900之前已经完全分解，可以预测天然白云石制备镁钙砂时轻烧温度在750~900之间，这与前面通过热力学计算结果相符合。

### 2.3 X衍射分析法确定白云石轻烧温度

为了进一步验证白云岩的热分解行为，对不同温度

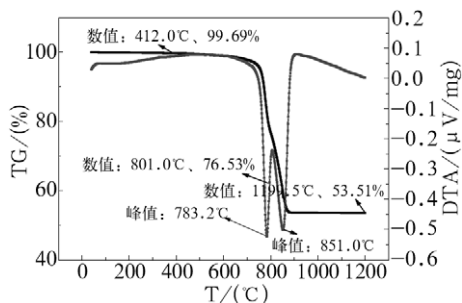


图2 白云石差热分析曲线  
Fig.2 DTA-TG pattern of dolomite

下轻烧的试样做了XRD衍射，分析结果如图3和图4所示。

从图3中可以看出，白云石在750轻烧后，开始出现CaO和MgO特征峰，但还存在白云石的特征峰，表明白云石开始分解，但没有完全分解。轻烧温度升高到850后，白云石峰消失，说明白云石在850已经分解完全。

通过以上物理方法分析，白云石轻烧时，在850时已经完全分解，与前面数学理论计算结果相吻合。

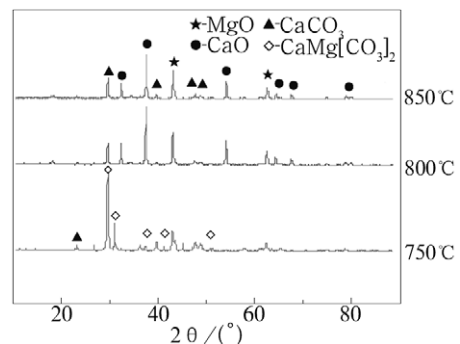


图3 750~850轻烧试样的XRD图谱  
Fig.3 XRD pattern of samples Calcined at 750~850

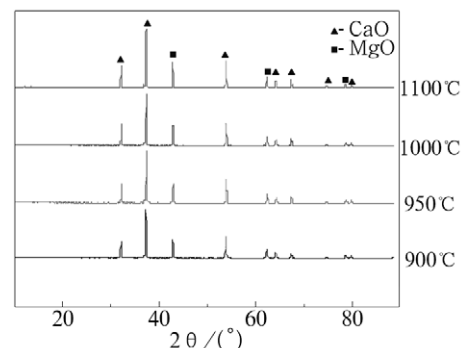


图4 900~1100轻烧试样的XRD  
Fig.4 XRD pattern of samples Calcined at 900~1100

### 2.4 实验确定白云石轻烧温度

通过前面理论计算及XRD、DTA方法，预测天然白云石制备镁钙砂的温度范围为700~1000之间。选取白云石的轻烧温度为750、800、850、900、950和1000做烧结实实验。

物料经不同温度体积密度和气孔率随轻烧温度的变化如图5所示。

由图5可以看出，白云石轻烧温度在850，再经高温烧结后，体积密度最大，显气孔率最低。同时，由图6知道，白云石轻烧温度为850，再经高温烧结制备的镁钙砂抗水化性能最好。说明白云石轻烧温度为850最合适。

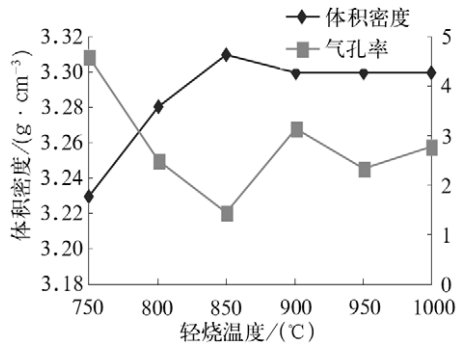


图5 白云石烧结性能

Fig.5 The sintered properties of dolomite clinker

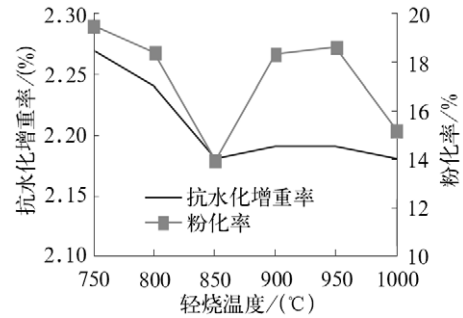


图6 烧结白云石抗水化性能

Fig.6 The properties of resist hydrate of dolomite clinker

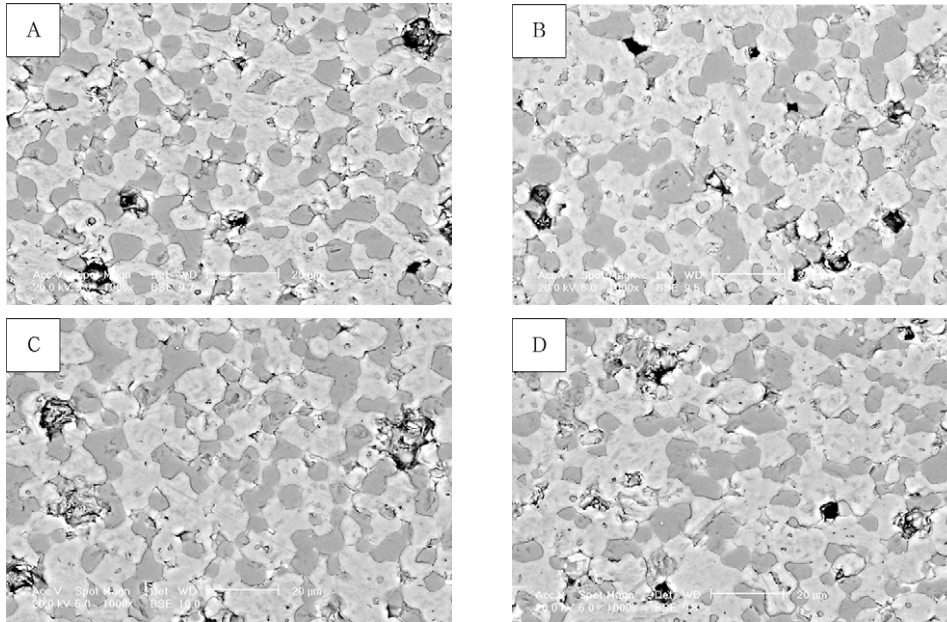


图7 不同轻烧温度烧结白云石显微结构 (A:750 , B: 850 , C: 900 , D: 1000 )

Fig.7 SEM microstructure of dolomite clinker

图7为不同轻烧温度烧结白云石的显微结构。图A为轻烧温度850时的图片，由图可以看出CaO(浅灰色)、MgO(深灰色)发育充分，晶粒都发育完好，并互相连接，形成网状，这样使得CaO与H<sub>2</sub>O接触反应的可能性降低降低<sup>[7]</sup>，同时，CaO、MgO相互分布的网状结构，也有效阻止H<sub>2</sub>O，向试样内部的连续渗透，从而它的抗水化性能要好<sup>[8]</sup>。而当轻烧温度升高到900(C图)、1000(D图)时，CaO、MgO晶粒发育较小。

### 3 小结

通过以上数学计算、现代物理分析方法以及实际实验结果，可以确定白云石制备镁钙砂轻烧温度为850，同时，也可以发现，现代物理方法在材料科学中具有广泛的应用。

### 参考文献：

[1] 汪涛, 齐国权. 煤炭固体废弃物制备莫来石材料研究进展[J]. 中国陶瓷 :2007,2011,43(12):5-8.  
 [2] V. D. Barbanyagrè and L. E. Zubakova. The water-

resistant dolomite briquette with free CaO produced from the Lis'egorskoe deposit dolomite[J]. Ogneup. Tekh. Keram., 1998,10:12-14.

[3] G. I. Antonov, V. P.Nedosvitii, A. S. Kulik, and O. M. Semenko.Stabilized dolomite periclase refractories[J]. Ogneup. Tekh.Keram,2004,2,8-12.  
 [4] S. A.Suvorov, M. I.Nazmiev, A. P.Baranov, and A. A. Dmitrienko. A high-density water-resistant magnesia-lime material based on dolomite[J]. Refractories and Industrial Ceramics,2005,3(46):217-219.  
 [5] 顾华志, 洪彦若. 镁钙材料抗水化性能的研究发展[J]. 炼钢 :2002,4(8):31-35.  
 [6] 池至铄, 林星泵. 利用白云石生产低温釉下彩[J]. 中国陶瓷 :2007,43(10):43-45.  
 [7] 于燕文, 杨正方, 等. 锆英石加入物对高钙MgO-CaO材料结构与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程 :2010,4(8):62-65.  
 [8] 顾华志, 洪彦若. 镁钙材料抗水化性能的研究发展[J]. 炼钢 ,2002,4(8):31-35.