

文章编号: 0254 - 5357(2010)06 - 0707 - 04

X 射线衍射法分析水镁石煅烧制备的镁砂物相组成

储刚¹, 蒋晓光², 林忠², 李卫刚²

(1. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001;

2. 鲅鱼圈出入境检验检疫局, 辽宁营口 115007)

摘要: 采用 X 射线衍射技术(XRD)对水镁石原矿和不同工艺条件生产的出口镁砂产品进行了物相组成分析,水镁石原矿粉中主相 $Mg(OH)_2$ 含量达到 85.9%, 杂质主要是 $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ 、 $CaCO_3$ 和 $CaMg(CO_3)_2$; 轻烧镁砂中的 $Mg(OH)_2$ 大部分已经分解为 MgO , 但还有 12.3% 的 $Mg(OH)_2$ 未分解, 并在低温煅烧的情况下生成了微量的新相 Mg_2SiO_4 ; 重烧镁砂中的 $Mg(OH)_2$ 已经完全分解为 MgO , 杂质主要存在形式是 Mg_2SiO_4 和 $CaCO_3$, 占总量的 18.5%。实验结果将成为提高水镁石矿煅烧生产的镁砂品质而改进提纯工艺的参考依据。

关键词: 煅烧水镁石; 镁砂; X 射线衍射; 物相分析

中图分类号: O614.33; P575.5 文献标识码: B

Analysis of Phase Composition of Magnesite Clinker from Calcinated Brucite by X-ray Diffraction

CHU Gang¹, JIANG Xiao-guang², LIN Zhong², LI Wei-gang²

(1. School of Chemistry and Material Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Bayuquan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yingkou 115007, China)

Abstract: The X-ray diffraction (XRD) has been used to analyze phase composition of magnesite clinker from calcinated brucite with different process conditions. The major phase of raw brucite powder is $Mg(OH)_2$ with content up to 85.9% and major impurities are $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$, $CaCO_3$ and $CaMg(CO_3)_2$. Most of $Mg(OH)_2$ are decomposed into MgO under light calcined condition (700 ~ 1 000 °C) during the calcination at low temperature and about 12.3% of un-decomposed $Mg(OH)_2$ forms new phase of Mg_2SiO_4 . $Mg(OH)_2$ in brucite is completely decomposed into MgO under dead-burned condition (1 400 ~ 1 800 °C) and the impurities are Mg_2SiO_4 and $CaCO_3$ with total content of 18.5%. The results provide the guidance for reforming purification process and improving the quality of magnesite clinker.

Key words: calcinated brucite; magnesite clinker; X-ray diffraction; phase analysis

镁砂由菱镁石矿、水镁石矿或从海水中提取的氢氧化镁经高温煅烧而成,抗水化能力强,是菱镁矿等镁质原料经高温处理达到烧结程度的产物的统称。用竖窑、回转窑等高温设备一次煅烧或二步煅烧工艺,以天然菱镁矿为原料烧制的镁砂称为烧结镁砂;以菱镁矿等为原料经电弧炉熔炼达到熔融

状态冷却后形成的称为电熔镁砂;从海水中提取氧化镁制成的称为海水镁砂^[1-5]。用焦炭在 1400 ~ 1800 °C 烧成的氧化镁称作重烧镁砂(或重烧水镁石),以煤炭或煤气在 700 ~ 1000 °C 烧成的氧化镁称为轻烧镁砂(或煅烧水镁石)。水镁石化学组成为氢氧化镁,分子式 $Mg(OH)_2$;煅烧后的主要成分

收稿日期: 2010-02-24; 修订日期: 2010-06-24

作者简介: 储刚(1963 -),男,江苏宜兴市人,博士,教授,从事无机非金属材料研究。E-mail: chugang@126.com。

为 MgO , 次要成分和痕量成分为 Mg_2SiO_4 、 $CaCO_3$ 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等^[6-8]。

镁砂是耐火材料最重要的原料之一,用于制造镁砖、镁铝砖、捣打料、补炉料等;含有杂质较多的镁砂,用于铺筑炼钢炉底等。镁砂是一种制造耐火材料、军工产品的矿产资源,主要用于冶炼及军工行业,是国家重要的战略资源。这种矿产资源在我国辽宁的探明储量占世界首位。随着世界钢铁、建材等行业的不断扩产,拉动了对耐火材料行业的需求增长,促使国外对我国镁砂的进口依存度越来越高。我国镁砂出口量约占全球市场份额的80%以上。

中档镁砂是以 MgO 含量为97%的轻烧氧化镁为原料,经压球、高温竖窑煅烧等工艺生产而成。产品烧结程度好,结晶致密,是生产中档镁质耐火制品的优质原料。我国出口的镁砂以中、初级镁砂为主,产品杂质含量较高,附加值低。本文用X射线衍射法(XRD)对辽宁地区水镁石原矿和不同工艺条件生产的出口镁砂产品进行物相组成分析,其结果将成为提高镁砂品质而改进提纯工艺的参考依据。

1 实验部分

1.1 样品的制备

水镁石原矿和轻、重煅烧产品取自辽宁省内几个大型镁砂生产企业,分别用玛瑙研钵将其研细至0.045 mm(300目)。将研磨好的样品尽可能均匀地装入样品框中,用载玻片把粉末压紧、压平、压实,置于X射线衍射仪样品室的样品台上待测。

1.2 测试条件和方法

使用 Rigaku D/max - RB 转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)测定衍射强度, $Cu K\alpha$ 辐射, 闪烁计数器前加石墨弯晶单色器, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 测角仪半径 185 mm, 光栏系统为 DS(发射狭缝) = SS(防散射狭缝) = 1° , RS(接收狭缝) = 0.15 mm。采用 $\theta - 2\theta$ 连续扫描方式, 步长 0.02° (2θ), 扫描速度为 $2^\circ(2\theta)/min$ 。用 MDI Jade 5.0 软件包(USA Materials Data Inc)对测试的 XRD 谱图进行定性分析, XRD 全谱拟合法对定性的主要物相进行定量相分析^[9]。

2 物相分析

2.1 水镁石原矿和其镁砂产品的 XRD 组成分析

由图1的水镁石原矿和其轻烧镁、重烧镁的镁砂产品的 XRD 谱图可见,水镁石原矿中的主要谱峰

对应的物相为 $Mg(OH)_2$, 尚有许多属于杂质相弱峰;轻烧镁砂中的主要谱峰对应的物相为 MgO , 同样存在有许多属于杂质相的弱峰和未完全分解的 $Mg(OH)_2$ 相的谱峰,轻烧镁的 MgO 特征峰峰形较宽化,其粒度为纳米级,通过 XRD 的谢乐公式计算,其晶粒度在 40 nm 左右,轻烧镁具有纳米尺寸的特性,其被称为活性 MgO , 具有更广泛的应用领域,可作为氯丁橡胶和氟橡胶的促进和活化剂,用于黏合剂、塑料、油漆和纸张的填料,也可作为陶瓷、玻璃、高级保温材料及氧化镁水泥等原料。重烧镁砂中,除了 MgO 主相和杂质相外, $Mg(OH)_2$ 已经完全分解,而 MgO 的 XRD 特征谱峰已经变得尖锐,已经失去其活性,主要用于制造耐火材料等。对水镁石原矿和其镁砂产品的杂质相的定性和定量分析,其结果有助于提高镁砂品质而改进提纯工艺。

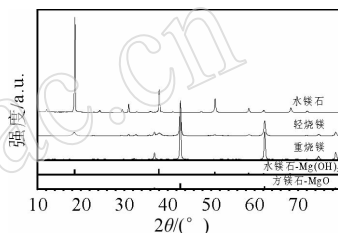


图1 水镁石和镁砂的 XRD 定性分析

Fig. 1 XRD qualitative analysis patterns of brucite and magnesia

水镁石原矿和其轻烧镁、重烧镁的镁砂产品的物相组成的 XRD 定性分析如图2~图4所示。定量分析采用 XRD 多谱峰匹配强度比定量相分析方法^[9], 在较宽的范围选取待测样品的全部衍射线, 结合 JCPDS 卡(或以实测的各物相相对强度分布数据建立的新数据库)中的各相标准谱峰的相对强度分布数据进行最小二乘法回归分析, 得到各相的匹配强度比(强度分配/%) , 并用其代替绝热法中的单线强度比。由于水镁石及其煅烧产品中各物相结晶程度高, 非晶态物相可忽略不计, 所以可采用 XRD 绝热法上述样品进行定量相分析, 而各物相用于定量分析的参比强度(K 值)可用 JCPDS 卡中的 K 值 (I/I_0), 对于一个物相对应多个卡号的情况, 选取对应物相卡号的原则是尽量选取质量高的和近几年更新的, 这类卡中提供了可用于定量分析的 K 值, 水镁石原矿和其轻烧镁、重烧镁的镁砂产品的物相含量组成的 XRD 定量相分析结果见表1~表3。

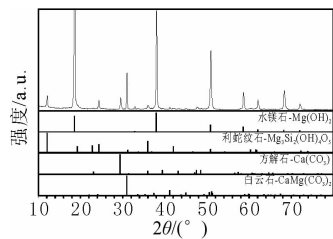


图 2 水镁石原矿粉的 XRD 定性分析
Fig. 2 XRD qualitative analysis patterns of brucite

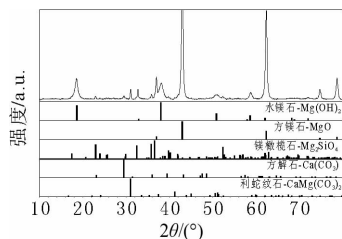


图 3 水镁石原矿粉轻烧镁砂的 XRD 定性分析
Fig. 3 XRD qualitative analysis patterns of light-burned magnesia

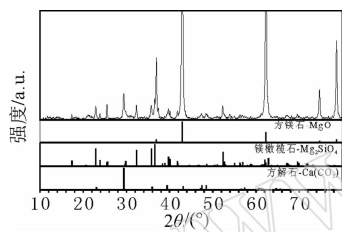


图 4 水镁石原矿粉重烧镁砂的 XRD 定性分析
Fig. 4 XRD qualitative analysis patterns of dead-burned magnesia

表 1 水镁石原矿粉的 XRD 定量物相分析
Table 1 XRD Quantitative analysis results of brucite

物相	JCPDS 卡号	强度分配/%	参比强度	质量分数 $w_B/\%$
$Mg(OH)_2$	83-0114	84.4	2.22	85.9
$Mg_3Si_2(OH)_4O_5$	73-1336	2.6	1.68	3.3
$CaCO_3$	83-1762	4.4	3.25	3.1
$CaMg(CO_3)_2$	75-1655	8.6	2.50	7.7

表 2 水镁石原矿粉轻烧镁砂的 XRD 定量物相分析
Table 2 XRD Quantitative analysis results of light-burned magnesia

物相	JCPDS 卡号	强度分配/%	参比强度	质量分数 $w_B/\%$
$Mg(OH)_2$	83-0114	10.4	2.22	12.3
MgO	87-0652	80.1	3.04	71.6
Mg_2SiO_4	85-1364	2.9	0.75	9.6
$CaCO_3$	83-1762	2.8	3.25	2.5
$CaMg(CO_3)_2$	75-1655	3.8	2.50	4.0

表 3 水镁石原矿粉重烧镁砂的 XRD 定量物相分析

Table 3 XRD quantitative analysis results of shallow interior of dead-burned magnesia

物相	JCPDS 卡号	强度分配/%	参比强度	质量分数 $w_B/\%$
MgO	87-0652	90.9	3.04	81.5
Mg_2SiO_4	85-1364	4.0	0.75	14.4
$CaCO_3$	83-1762	5.1	3.25	4.1

2.2 水镁石原矿的差热-热重分析

由图 5 差热-热重分析结果可见,在 400 °C 附近的减重,说明其是水镁石向镁砂转相的相变点,是水镁石脱出 OH^- 的起始温度点,对应该点是一个强吸热峰谷。

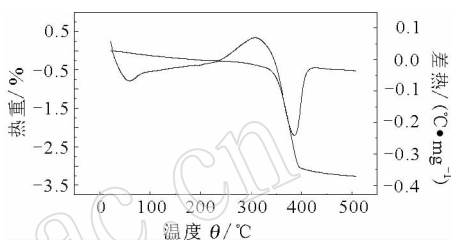


图 5 $Mg(OH)_2$ 的 TG-DTA 曲线
Fig. 5 The TG-DTA curves of $Mg(OH)_2$

3 结果与讨论

用于测试的样品取自不同批次的原料矿和镁砂产品,样品间不存在上下游的对应关系,但其物相含量间的变化规律可为选择提高镁砂品质的提纯工艺方案提供参考。由于 XRD 检测限的限制,样品中可能存在微量相(小于 1%)或非晶相时,无法对其进行 XRD 定性和定量相分析^[10-13],但 XRD 测试和分析通常给出的物相组成基本可以满足常规矿物相的鉴定,而且 XRD 分析技术给出的是待测样品所含元素的存在形式即物相,是矿物深加工除杂工艺选择的参考依据,是其他分析手段只能给出元素信息所无法替代的^[14-15]。从图 2 ~ 图 4 和表 1 ~ 表 3 的分析结果中看出,水镁石原矿粉中主相 $Mg(OH)_2$ 占 85.9%,杂质主要是 $Mg_3Si_2(OH)_4O_5$ 、 $CaCO_3$ 和 $CaMg(CO_3)_2$,原矿石呈灰白色,属低 Fe 水镁石矿,其 XRD 谱中也未见含 Fe 物相特征峰;轻烧镁砂中的 $Mg(OH)_2$ 大部分已经分解为 MgO ,但还有 12.3% 的 $Mg(OH)_2$ 未分解,杂质主要是 Mg_2SiO_4 、 $CaCO_3$ 和 $CaMg(CO_3)_2$;重烧镁砂中的 $Mg(OH)_2$ 已经完全分解为 MgO ,但其 MgO 含量只有 81.5%,杂质主要存在形式是

Mg_2SiO_4 和 $CaCO_3$,占总量的18.5%。说明测试的重烧镁砂只是初级品质的产品,要提高其品质,必须对煅烧用原水镁石矿粉进行提纯除杂处理、脱硅和钙及未检测出的其他杂元素物相。

4 结语

(1) 水镁石原矿粉中主相水镁石 $[Mg(OH)_2]$ 达到85.9%,杂质主要是白云石 $[CaMg(CO_3)_2]$ 、方解石($CaCO_3$)和温石棉 $[Mg_3Si_2(OH)_4O_5]$ 。

(2) 轻烧镁砂中的 $Mg(OH)_2$ 大部分已经分解为 MgO ,但还有12.3%的 $Mg(OH)_2$ 未分解,并在低温煅烧的情况下生成了微量的新相 Mg_2SiO_4 。

(3) 重烧镁砂中的 $Mg(OH)_2$ 已经完全分解为 MgO ,而且轻烧产物中存在的羰基相的羰基也已经完全脱出,杂质主要存在形式是 Mg_2SiO_4 和 $CaCO_3$,占总量的18.5%。

5 参考文献

- [1] 杜高翔,赵纪新,郑水林.我国水镁石产品的开发利用与研究现状[J].中国非金属矿工业导刊,2004(Z1):28-31.
- [2] 白云山,肖艳,林书玉,刘振.菱镁矿制备高活性氧化镁及其活性递变规律研究[J].非金属矿,2005,28(4):13-14.
- [3] 崔鑫,邓敏.氧化镁制备方法、活性与水化测定方法综述[J].硅酸盐通报,2008,27(1):136-141.
- [4] 张秋艳,郭如新.水镁石研究开发与应用近况[J].国土资源,2002(7):58-59.
- [5] 侯翠红,张保林,赵乐,许可,王光龙.由菱镁矿制备高纯纳米氧化镁的新工艺[J].河南化工,2008,25(12):18-19.
- [6] 徐徽,蔡勇,石西昌,皮光华.水镁石制取高纯氧化镁的研究[J].湖南师范大学自然科学学报,2006,29(1):52-55.
- [7] 茹宗玲,张长松.菱镁矿生产轻质氧化镁除杂(铁、铝)工艺的研究[J].安阳工学院学报,2005,16(4):11-13.
- [8] 蒋晓光,李卫刚,储刚.XRD法鉴别煅(重)烧水镁石和轻(重)烧镁的研究[J].非金属矿,2005,28(6):13-14.
- [9] 储刚,翟秀静,符岩,毕诗文.X射线衍射多谱峰匹配强度比定量相分析方法[J].分析测试学报,2004,23(1):48-51.
- [10] 吴建鹏,黄剑锋,贺海燕,羊俊.X射线衍射物相定量分析内标法标准曲线库的建立[J].岩矿测试,2006,25(3):215-218.
- [11] 洪汉烈,陈建军,杨淑珍,赵曼曲.水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J].分析测试学报,2001,20(2):5-8.
- [12] 何泽能,李振山,斯永敏.微量相X射线衍射定量分析的一种简便方法[J].岩矿测试,2005,24(2):81-86.
- [13] 房俊卓,张霞,徐崇福.实验条件对X射线衍射物相定量分析结果的影响[J].岩矿测试,2008,27(1):60-62.
- [14] Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1975,8(1):17-19.
- [15] 储刚.含非晶样品的X射线衍射增量定量相分析方法[J].物理学报,1998,47(7):1143-1145.