

# 利用水菱镁石制备 $MgO-CaO-Fe_2O_3$ 砂

李国华 陈树江 田琳 张鑫博

辽宁科技大学 高温材料与镁资源工程学院 辽宁鞍山 114051

**摘要:** 在分析水菱镁石化学矿物组成、显微结构和热分解特性的基础上,在 900 °C 保温 3 h 煅烧水菱镁石制成轻烧  $MgO$  粉,按铁鳞和轻烧  $MgO$  粉的质量分数分别为 8% 和 92% 配料,经球磨、液压成型、1 600 °C 3 h 煅烧后,制备了  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  砂,检验了合成  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  砂的各项理化性能,并与 YB/T 101—2005 《电炉炉底用  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  系合成料》中 DHL-81 牌号合成料的性能进行了对比。结果表明:利用水菱镁石制备的  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  砂的各项性能指标都达到 DHL-81 牌号  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  合成砂的要求。

**关键词:** 水菱镁石;  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  砂; 电炉底捣打料

中图分类号: TQ175.73

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2013)05-0377-03

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2013.05.015

虽然我国菱镁石储量约占世界总储量的 1/4,居世界第一位<sup>[1-3]</sup>,但由于前些年的过度开发,高品位矿藏越来越少。

近年来在西藏班戈湖一带新发现了一种水菱镁石,其主要成分为  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ,另外含有  $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$  等少量杂质,实际储量超过 1 亿 t,但由于地域、交通等原因一直没有开发利用<sup>[4]</sup>。

在本试验中,首先分析了水菱镁石的化学矿物组成、显微结构和热分解特性,然后将其轻烧制成轻烧  $MgO$  粉,最后在轻烧  $MgO$  粉中加入铁鳞,经高温煅烧制备了  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  砂,并检验了  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  砂的各项理化性能。

## 1 水菱镁石分析

从外观上看,水菱镁石质地较轻、较软,结构疏松,孔隙大,颜色较白。对水菱镁石进行了 XRD、SEM、TG-DTA 分析及化学分析,结果见图 1—图 3 和表 1。

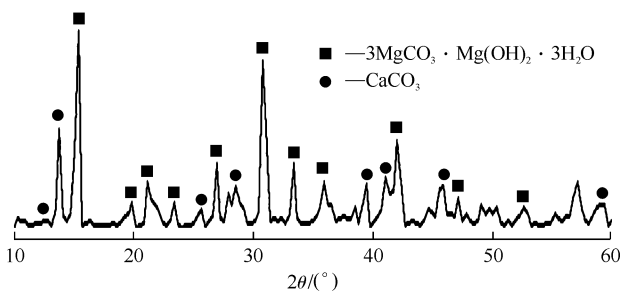
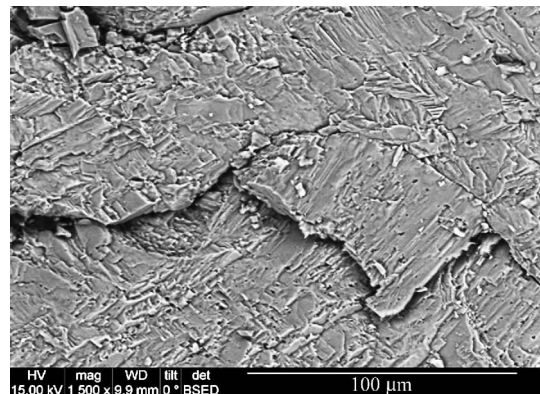
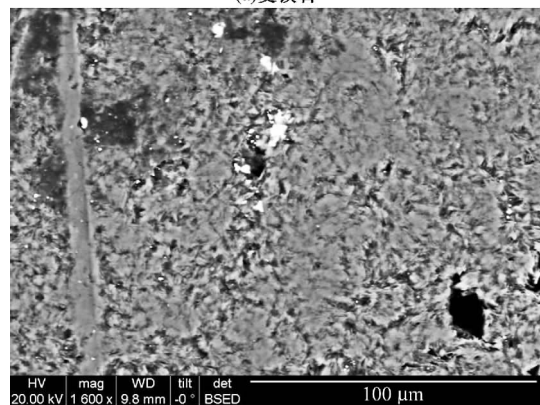


图 1 水菱镁石的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD of hydromagnesite



(a) 菱镁石



(b) 水菱镁石

图 2 菱镁石和水菱镁石的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photographs of magnesite and hydromagnesite

\* 李国华:女,1976 年生,硕士,讲师。  
E-mail: liguohuagui97@163.com  
收稿日期:2012-12-28

编辑:黄卫国

从图 1 的 XRD 图谱可以看出,水菱镁石的主要物相为  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和方解石型  $\text{CaCO}_3$ 。

从图 2 的 SEM 照片可以看出,与菱镁石相比,水菱镁石气孔较多,晶粒尺寸较小,并含有方解石(见图中白色物质)。

从图 3 的 TG 曲线可以看出:室温 ~ 328.33 °C 区间的质量损失率为 16.61%,这是游离水以及部分结晶水失去所致; 328.33 ~ 503.89 °C 段的质量损失率为 50.27%,这是结晶水全部失去以及  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  部分分解所致; 503.89 ~ 688.24 °C 段的质量损失率为 4.53%,这是  $\text{MgCO}_3$  不完全分解以及  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  完全分解所致; 688.24 °C 之后质量损失率仍有所增加,这是  $\text{MgCO}_3$  完全分解所致。

从图 3 的 DTA 曲线可以看出:在 292.45 °C 处有一强吸收峰,这应该对应水菱镁石中结晶水的脱去;在 426.21 和 481.32 °C 处的吸收峰分别对应  $\text{MgCO}_3$  的开始分解和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的完全分解;在 663.07 °C 处有一个吸收峰,对应  $\text{MgCO}_3$  的明显分解温度。

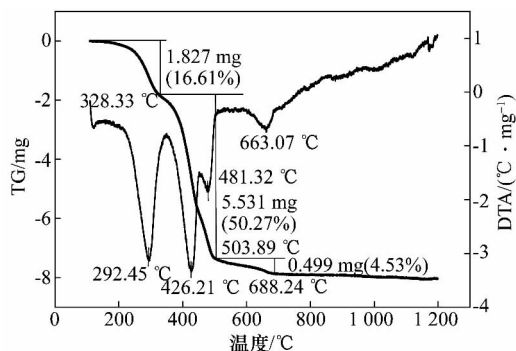


图 3 水菱镁石的 TG-DTA 曲线  
Fig.3 TG-DTA curves of hydromagnesite

表 1 水菱镁石和菱镁石的化学组成

Table 1 Chemical composition of hydromagnesite and magnesite

原料	w / %					灼减
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
水菱镁石	0.60	3.29	42.8	0.17	0.27	52.87
菱镁石	0.36	0.74	46.66	0.25	0.17	50.93

从表 1 的化学组成可以看出,与菱镁石相比,水菱镁石的最大特点是 CaO 含量高。以 C、A、F、S 分别表示水菱镁石中 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 的质量分数,由表 1 计算水菱镁石的石灰饱和系数为  $KH = (C - 1.65A - 0.35F) / 2.8S = 1.66 > 1$ ,铝率为  $A/F = 1.59 > 0.64$ ,则以由水菱镁石生产的镁砂的平衡物相组成为:  $w(\text{C}_4\text{AF}) = 3.04F = 0.52\%$ ,  $w(\text{C}_3\text{S}) = 3.80S = 2.28\%$ ,  $w(\text{C}_3\text{A}) = 2.65(A - 0.64F) = 0.43\%$ ,  $w(\text{CaO}) = C - 1.4F - 2.8S - 0.42 = 1.19\%$ ,  $w(\text{MgO}) = 100\%$

$$-w(\text{C}_4\text{AF}) - w(\text{C}_3\text{S}) - w(\text{C}_3\text{A}) - w(\text{CaO}) = 95.58\%$$

由于水菱镁石的游离 CaO 含量达 1.19% (w),因此不适合生产烧结镁砂、电熔镁砂等(否则游离 CaO 遇水水化后使制品开裂),只适合生产含 CaO 质耐火材料及电炉底用 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成料。

## 2 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的制备及性能检测

将水菱镁石破碎成 ≤ 10 cm 颗粒料,分别在 800 和 900 °C 保温 3 h 煅烧制备轻烧 MgO 粉。结果表明:虽然在 800 °C 轻烧制得的 MgO 粉活性较大,与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应合成 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的反应活性高,但其灼减较大,在合成 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂时收缩较大。最终选择在 900 °C 保温 3 h 煅烧制备轻烧 MgO 粉。

按 w(铁鳞) = 8% μ(轻烧 MgO 粉) = 92% 配料,在球磨机中细磨 12 h 后,在 200 t 液压机上以 600 kN 压力将混合料成型为 φ50 mm × 50 mm 的圆柱体(经测定其密度为 2.5 g · cm<sup>-3</sup>),在 1600 °C 保温 3 h 煅烧,制成 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂后,按 YB/T 101—2005 《电炉炉底用 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系合成料》检测其化学组成和体积密度,结果见表 2。可以看出,利用水菱镁石制备的 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的化学组成和体积密度都符合 YB/T 101—2005 中 DHL-81 牌号 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成料的要求。

表 2 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的化学组成和体积密度  
Table 2 Chemical composition and bulk density of MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clinker

项目	DHL-81	MgO-CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 砂
w(MgO) / %	≥81	83.04
w(CaO) / %	6~9	6.89
w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / %	5~9	8.32
w(SiO <sub>2</sub> ) / %	≤1.5	1.35
w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / %	≤0.5	0.40
体积密度 / (g · cm <sup>-3</sup> )	≥3.25	3.30

以 C、A、F、S 分别表示 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂中 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 的质量分数,由表 2 计算 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的石灰饱和系数为  $KH = (C - 1.65A - 0.35F) / 2.8S = 0.88 < 1$ ,铝率为  $A/F = 0.05 < 0.64$ ,则 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的平衡物相组成为:  $w(\text{C}_4\text{AF}) = 4.77A = 1.91\%$ ,  $w(\text{C}_3\text{S}) = 3.80(3KH - 2)S = 3.28\%$ ,  $w(\text{C}_2\text{F}) = 1.70(F - 1.57A) = 13.08\%$ ,  $w(\text{C}_2\text{S}) = 8.61(1 - KH)S = 1.39\%$ ,  $w(\text{MgO}) = 100\% - w(\text{C}_4\text{AF}) - w(\text{C}_3\text{S}) - w(\text{C}_2\text{F}) - w(\text{C}_2\text{S}) = 80.34\%$ 。

由于生成了低熔点的 C<sub>4</sub>AF(熔点 1415 °C)和 C<sub>2</sub>F(熔点 1435 °C),用其制作电炉底捣打料能够快速烧结,使炉底形成一体。

MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂的 SEM 照片见图 4, 其中的灰色部分为方镁石, 白色部分为方钙石, 亮白色部分为铁酸二钙。可以看出, 合成 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂晶粒尺寸较大, 并且晶粒分布比较均匀。

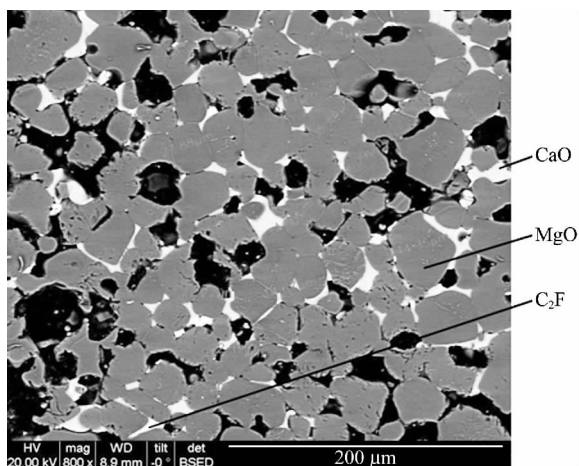


图 4 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂 SEM 照片  
Fig. 4 SEM photograph of MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clinker

将合成 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂破碎、筛分, 制成粒度分别为 5~3、3~1、≤1 的颗粒料和 ≤0.088 mm 的粉料, 然后按 5~3、3~1、≤1、≤0.088 mm 料的质量分数分别为 20%、25%、35%、20% 的组成配料, 混练均匀后按 YB/T 101—2005 制样, 检测其在 1 300 和 1 600 °C 煅烧后的线变化及常温耐压强度, 结果见表 3。可以看出: 试样在 1 300 和 1 600 °C 煅烧后均表现为收缩, 收缩率符合 YB/T 101—2005 中 DHL-81 牌号 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成料的要求; 1 300 °C 煅烧后

的常温耐压强度远高于 YB/T 101—2005 中 DHL-81 牌号 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成料的要求, 1 600 °C 煅烧后的常温耐压强度与 YB/T 101—2005 中 DHL-81 牌号 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成料的要求相近。

表 3 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 捣打料的物理性能  
Table 3 Physical properties of MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ramming mix

项 目		DHL-81	MgO-CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 砂
常温耐压	1 300 °C 3 h	≥10	22.34
强度/MPa	1 600 °C 3 h	≥30	30.16
烧后	1 300 °C 3 h	-0.2 ~ -0.5	-0.42
线变化/%	1 600 °C 3 h	-2.0 ~ -3.0	-1.58

### 3 结论

以水菱镁石在 900 °C 保温 3 h 煅烧得到的轻烧 MgO 粉和铁鳞为原料, 在 1 600 °C 保温 3 h 煅烧制成的合成 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂, 其各项理化性能均符合 YB/T 101—2005 中 DHL-81 牌号 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成料的要求。

### 参考文献

- [1] 赵海鑫. 辽宁菱镁石资源现状及发展意见[J]. 耐火材料, 2009, 45(4): 291-293.
- [2] 张国栋, 袁政禾, 游杰刚. 辽宁省菱镁矿及镁质耐火材料产业的发展战略[J]. 耐火材料, 2008, 44(3): 219-222.
- [3] 李志坚. 对辽宁省镁质耐火原料的思考[J]. 耐火材料, 2011, 45(5): 382-385, 389.
- [4] 胡庆福, 宋丽英, 胡晓湘. 水菱镁石开发与利用[J]. 无机盐工业, 2005, 46(11): 44-46.

Preparation of MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clinker from hydromagnesite/Li Guohua, Chen Shujiang, Tian Lin, Zhang Xinbo//Naihuo Cailiao. -2013, 47(5): 377

Abstract: Based on the analysis on mineral composition, microstructure and thermal decomposition characteristics of hydromagnesite, hydromagnesite was calcined at 900 °C for 3 h to prepare light burnt MgO powder. MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clinker was synthesized by mixing 92% light burnt MgO powder and 8% iron scale, ball milling, pressing at the hydraulic press, calcining at 1 600 °C for 3 h. Chemical compositions and physical properties of synthesized MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clinker were determined, and compared with those of DHL-81 materials specified in YB/T 101—2005 MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthetic materials for electrical furnace bottom. It is found that the properties of synthetic MgO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clinker from hydromagnesite meet the requirements in YB/T 101—2005.

Key words: hydromagnesite; magnesia-calcia-ferric oxide clinker; ramming mix for electrical furnace bottom

First author's address: School of High Temperature Materials and Magnesium Resources Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China