

白云石煅烧分解产物组成及活性转变研究

袁碧隆^{1, 2}, 段思雨¹, 刘宝¹, 曹大力¹

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110142;

2. 斯达半导体有限公司, 浙江嘉兴 314000)

摘要: 通过煅烧白云石原矿制备其在不同温度下的分解产物, 采用TG-DTA、XRD、FTIR和SEM对白云石煅烧分解产物进行表征, 研究了白云石分解过程中产物组成及活性的变化, 探究了白云石在煅烧过程中晶体结构的变化。结果表明: 在10 °C/min煅烧条件下, 白云石分解分为MgCO₃分解、CaCO₃少量分解和CaCO₃大量分解三个阶段, 800 °C左右白云石开始分解, 其分解产物为MgO和CaCO₃, 煅烧产物中MgO的活性含量随煅烧温度的升高而增加, 其活性含量可达15.78%; CaCO₃少量分解阶段, 分解产物为MgO、CaCO₃和少量的CaO, 分解产物的活性含量为20.0%~23.78%; CaCO₃大量分解后, 分解产物中活性含量急剧升高, 其活性氧化物含量大于50%, 最后白云石逐渐完全分解为CaO和MgO。

关键词: 白云石; 热分解; 活性MgO; CaCO₃; 晶体结构

中图分类号: TG221 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 01-0041-06

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0007

作者简介:

袁碧隆(1998-), 男, 硕士, 研究方向为镁质胶凝材料。E-mail: 1473977885@qq.com

通信作者:

曹大力, 男, 博士, 副教授。E-mail: caodali2008@163.com

基金项目:

辽宁省国家级大学生创新创业训练计划项目(202510149070)。

收稿日期:

2025-06-11 收到初稿,
2025-09-30 收到修订稿。

引用格式:

袁碧隆, 段思雨, 刘宝, 等. 白云石煅烧分解产物组成及活性转变研究[J]. 铸造, 2026, 75(1): 41-46.
YUAN Bilong, DUAN Siyu, LIU Bao, et al. Study on composition and activity transformation of dolomite calcination decomposition products[J]. Foundry, 2026, 75(1): 41-46.

白云石的主要成分为CaMg(CO₃)₂, 我国白云石资源丰富, 分布广泛^[1-2], 几乎每省都有优质的白云石资源, 其开发价值极高, 广泛应用于农业^[3]、石油化工^[4-5]、建材^[6-7]、冶金、耐火材料^[8]、铸造^[9-10]等领域。白云石在铸造方面的应用主要有: 制备镁钙砖和镁钙碳砖, 用于洁净钢的熔炼; 制成呋喃树脂砂型铸造球墨铸铁件的铸型表面防渗疏涂料^[9]; 铸造厂车间烟气净化等^[11-13]。

传统白云石需要在910~1 200 °C煅烧后获得含活性MgO和CaO的白云石熟料, 但白云石完全分解为MgO和CaO, 要释放大量的CO₂, 并消耗大量能源。若将白云石分解为MgO和CaCO₃, 可充分利用白云石中的MgO取代菱镁矿中的MgO, 可以节约大量的能源, 并极大地推动白云石制品的开发, 保护我国珍稀的菱镁矿资源^[14-15]。

基于此, 作者研究了煅烧温度对白云石分解产物的组成及分解产物活性含量的影响, 探究白云石在分解过程中的结构变化, 为拓宽白云石在铸造等领域的应用提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

试验所用原材料为辽宁中镁高温材料有限公司提供的白云石原矿[CaMg(CO₃)₂], 其主要成分及含量为MgO(21.18%)、CaO(30.72%)、CO₂(47.44%)和其他(0.66%)。

所用相关仪器设备有: 热重分析仪(TG-DTA), Pyris Diamond型, 美国PE公司; X射线衍射仪(XRD), Bruker D8 Advance型, 德国布鲁克公司, Cu-K α 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$); 扫描电子显微镜(SEM), JSM-7900F型, 日本JEOL公司; 傅里叶变换显微红外光谱仪(FTIR), 赛默飞世尔公司。

1.2 试验方法

1.2.1 白云石分解试验方法

通过破碎、研磨得到粒径分别为0.15 mm、0.60 mm和3.00 mm大小的白云石，利用热重分析仪对不同粒径的白云石进行热分析试验，温度范围30~1 000 ℃，升温速率为10 ℃/min，N₂气氛，气体流量为50 mL/min。

根据TG-DTA曲线，将块状（直径为3~8 cm）白云石置于升温速率为10 ℃/min的马弗炉中，快速煅烧并于800 ℃开始每隔10 ℃取出样品进行X射线扫描和SEM分析。

1.2.2 分解产物中活性氧化物含量测试

将煅烧所得产物和坩埚分别放入烘箱中于105 ℃保温0.5 h后，用坩埚准确称取2 g轻烧白云石（G₁），加入10 mL蒸馏水，搅拌均匀后放入70 ℃烘箱内保温1 h，再升温到150 ℃，直至烘干。待降到室温时，称量剩余固体的质量（G₂）。计算活性物质含量的公式如下^[6]：

$$\omega = \frac{G_2 - G_1}{0.45G_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： ω 是活性物质含量，%；G₁、G₂分别是轻烧白云石分解产物水化前后的质量，g。

2 白云石的热分解结果及分析

2.1 白云石的热分解结果

2.1.1 白云石热分解的TG-DTA分析结果

图1是不同粒径白云石热分解的TG-DTA曲线。将白云石失重2.00%时的温度记为开始分解温度T₀；将白云石中碳酸镁理论上完全分解，即失重达23.30%时对应的温度记为T₁。从图1（a）TG曲线可知，白云石粒径为0.15 mm时，T₀为608 ℃，T₁为740 ℃；粒径为

0.60 mm时，T₀为645 ℃，T₁为760 ℃；粒径为3.00 mm时，T₀为685 ℃，T₁为805 ℃，即随着粒径增加，白云石开始分解温度T₀和碳酸镁理论完全分解温度T₁均升高。

从图1（b）DTA曲线及吸热峰局部放大图可知，白云石在DTA曲线上存在两个吸热峰，说明分解过程为两个阶段。粒径为0.15 mm时，两个吸热峰顶温度分别为758 ℃和770 ℃，吸热峰之间温差为12 ℃；粒径为0.60 mm时，两个吸热峰顶温度分别为763 ℃和790 ℃，吸热峰之间温差为27 ℃；粒径为3.00 mm时，两个吸热峰顶温度分别为776 ℃和822 ℃，吸热峰之间温差为46 ℃。

由此可以看出，随着粒径增大，白云石分解温度升高，两个吸热峰的温差增大，因此，可以通过粒径控制白云石的分解，得到尽可能多的氧化镁和尽可能少的氧化钙。

2.1.2 白云石分解过程产物的XRD分析结果

图2为白云石分解过程产物的XRD图，可以看出750 ℃时，白云石没有分解，主晶相为CaMg（CO₃）₂；800 ℃时，主晶相为CaMg（CO₃）₂，同时出现了CaCO₃和MgO相；800~840 ℃时，CaMg（CO₃）₂衍射峰强度降低，MgO和CaCO₃相的衍射峰显著增加；850 ℃时，开始出现CaO相，且850~890 ℃时，分解产物为MgO、CaCO₃和少量CaO；温度升至950 ℃时白云石完全分解为MgO和CaO。

白云石是CaCO₃和MgCO₃的复盐^[17-18]，结合图1和图2可知：白云石粒径为3.00 mm时，当煅烧到776 ℃时，白云石中有17.39%的失重，当煅烧到800 ℃时，有22.46%的失重，与理论值23.30%相近，白云石经过800 ℃煅烧后出现MgO，776 ℃对应的吸热峰应该是

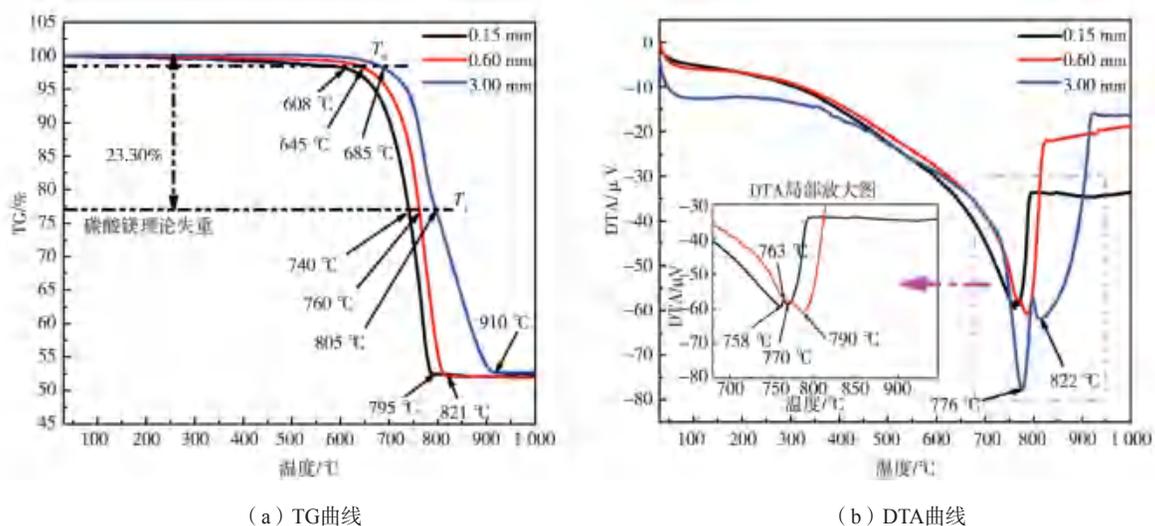


图1 不同粒径白云石热分解的TG-DTA曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of thermal decomposition of dolomite with different particle sizes

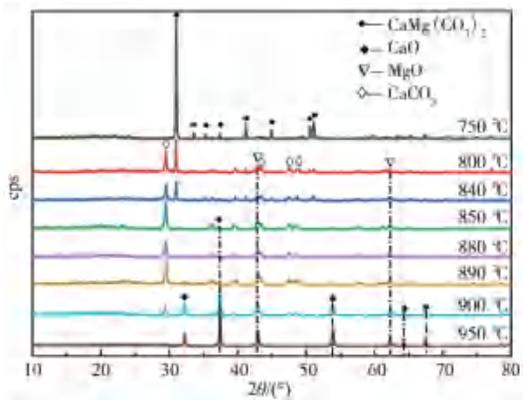


图2 白云石分解过程产物的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of dolomite decomposition products

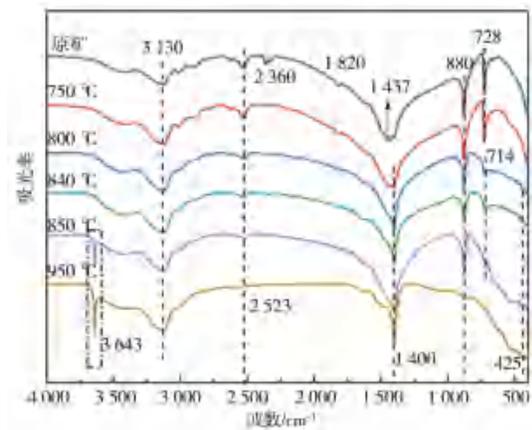
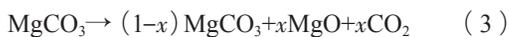
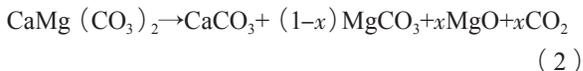


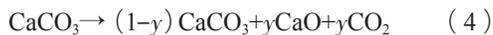
图3 白云石分解过程产物的FTIR图

Fig. 3 FTIR patterns of dolomite decomposition products

MgCO₃分解, 其分解方程为:



同理, 白云石中822 °C对应的吸热峰是CaCO₃分解, 其分解方程式为:



式中: x 、 y 均为从0到1。

DTA曲线中MgCO₃的分解峰值温度为776 °C, CaCO₃的分解峰值温度为822 °C, 然而XRD测试的结果是MgCO₃分解成MgO是在800~850 °C, 而CaCO₃分解成CaO是在850~950 °C, 这是因为白云石分解是受CO₃²⁻扩散控制的影响。TG-DTA测试采用的白云石粒径较小, CO₃²⁻的扩散较快, 反之制作白云石分解煅烧样品为较大块状, 其CO₃²⁻的扩散较慢, 因此可通过控制白云石原矿的颗粒调节白云石分解温度。

2.1.3 白云石分解过程产物的FTIR分析结果

图3为白云石分解过程产物的红外吸收光谱。经过对比轻烧白云石产物特征峰^[19-21], 白云石原矿的主要特征峰为1 437 cm⁻¹、880 cm⁻¹和728 cm⁻¹, 分别为白云石内部的CO₃²⁻对应C-O键的反对称伸缩振动、面外弯曲振动和面内弯曲振动, 1 820 cm⁻¹、2 523 cm⁻¹分别代表CO₃²⁻振动的合频峰。从图3可以看出, 经过750 °C煅烧白云石的特征峰和原矿相同; 煅烧温度在800~850 °C范围内, 由于白云石分解为CaCO₃和MgO, 使得728 cm⁻¹处白云石的CO₃²⁻面内弯曲振动峰消失, 714 cm⁻¹处出现CaCO₃中CO₃²⁻的弯曲振动峰, 425 cm⁻¹处出现Mg-O的弯曲振动特征峰。

结合图1、图2可知, 白云石经过800 °C煅烧时, 产物为MgO、CaCO₃和未分解的白云石, 产物中CO₃²⁻特征峰向右移了14 cm⁻¹, 这可能是MgO相对含量的增加以及在加热过程中CaCO₃发生晶型转变, 使CO₃²⁻在

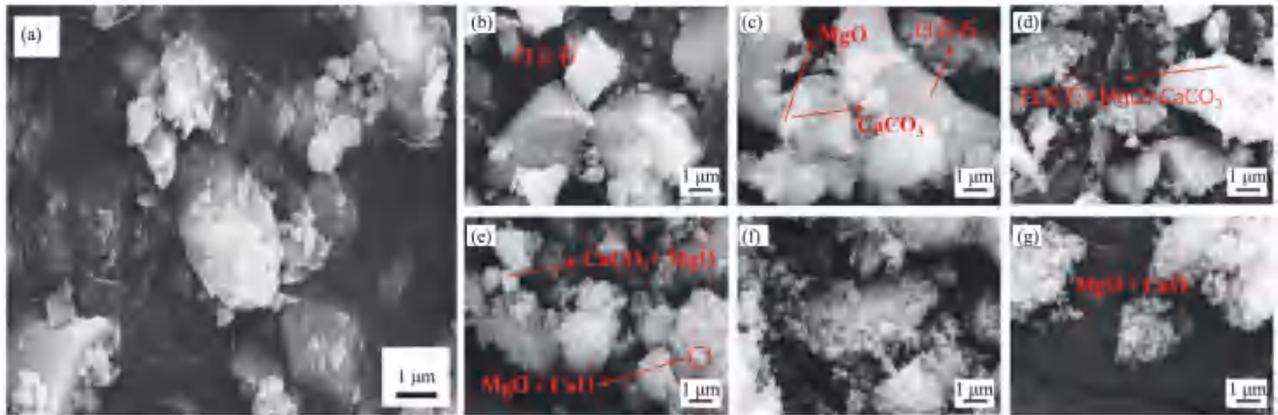
728 cm⁻¹的吸收峰向低波数方向移动至714 cm⁻¹; 850 °C和950 °C时开始出现3 643 cm⁻¹处-OH的特征峰, 可能是产物MgO和CaO的水化产物, 但800~850 °C没有出现-OH的特征峰, 说明3 643 cm⁻¹处-OH是活性氧化钙冷却到室温吸水形成Ca(OH)₂。950 °C时白云石完全分解, 880 cm⁻¹和714 cm⁻¹处的CO₃²⁻特征峰完全消失, 表明此时产物中不含有CaCO₃和白云石, 产物为CaO和MgO。

2.1.4 白云石分解过程产物的SEM分析结果

图4为白云石分解过程产物的SEM图, 如图4(a)所示, 白云石原矿结构呈菱面体状, 表面光滑, 结构致密且边界清晰; 图4(b)为经过750 °C煅烧后, 白云石结构基本没有变化; 图4(c)、4(d)分别为800 °C、840 °C煅烧后, 白云石发生分解, 表面出现离散的MgO+CaCO₃颗粒; 图4(e)和4(f)为白云石经过850 °C和900 °C煅烧后, 致密、菱面体状的白云石被结构疏松的MgO、CaO和CaCO₃替代; 由图4(g)可以看出, 经950 °C煅烧后, 白云石完全转变成类似多孔海绵结构的MgO和CaO颗粒。

Fang等^[22]研究表明, 白云石分解过程中, 白云石随温度升高逐步分解, 碳酸根离子向外扩散, 形成孔隙, 然而TEM结果显示晶体结构没有发生变化, 分解产物仍保持原来形态。由图4同样可以看出, 白云石在800~950 °C分解过程中逐渐由致密转向疏松, 但其总体外观结构仍保持菱面体状。

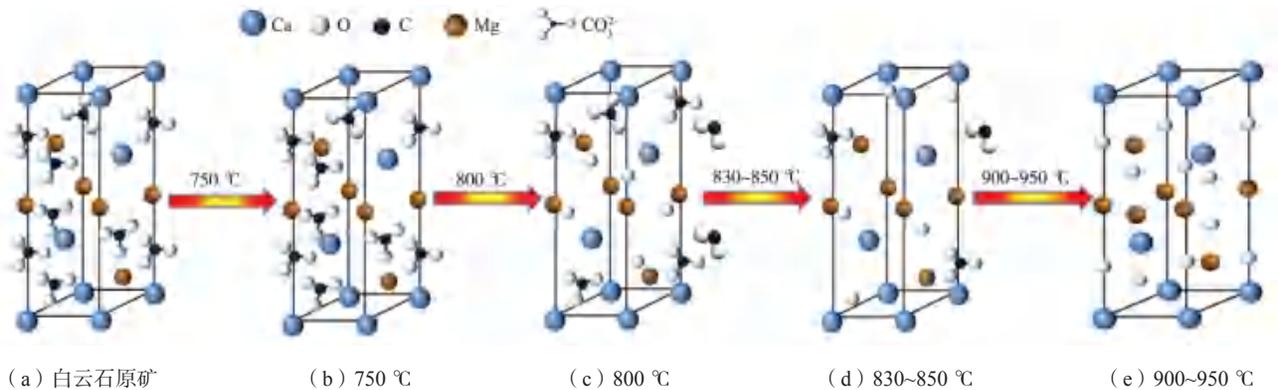
图5是白云石热分解过程结构转变示意图。白云石的空间点群为R-3C, 晶体结构呈菱面体状^[23], 如图5(a)所示, Ca²⁺和Mg²⁺与六个O²⁻配位, Ca²⁺和Mg²⁺交替占据MO₆层, 垂直于c轴, 共面CO₃²⁻基团堆积也在垂直于c轴的平面上。如图5(b)所示, 加热到750 °C时, 白云石结构没有发生变化; 如图5(c)所示, 加热到800 °C时, 白云石中的部分MgCO₃分解, 释放出部分CO₂; 如图5(d)所示, 加热到850 °C时, 白云石



(a) 白云石原矿; (b) 750 °C; (c) 800 °C; (d) 840 °C; (e) 850 °C; (f) 900 °C; (g) 950 °C

图4 白云石分解过程产物的SEM图

Fig. 4 SEM images of dolomite decomposition products



(a) 白云石原矿

(b) 750 °C

(c) 800 °C

(d) 830~850 °C

(e) 900~950 °C

图5 白云石热分解过程中结构转变示意图

Fig. 5 Schematic diagram of structure transformation during dolomite thermal decomposition

中 MgCO_3 完全分解, 部分 CaCO_3 分解, 释放出 CO_2 ; 如图5 (e) 所示, 加热到950 °C时, 白云石完全分解成为 MgO 和 CaO 。

因为白云石分解是发生于界面附近的离子扩散反应, 原矿颗粒外表面逐渐分解剥离, 受 CO_3^{2-} 的扩散控制。当 MgCO_3 慢慢分解成 MgO 和 CO_2 后, 白云石晶格没有发生变化, CaCO_3 分解为 CaO 和 CO_2 后, CO_2 沿着 MgO 的晶格向外扩散, 使白云石形成高表面活化能的结构^[24]。在整个分解过程中, 白云石不断释放出 CO_2 , 逐渐由致密变得疏松, 但其仍保持菱面体状晶体结构, 这种变化称为白云石假象。

2.2 白云石分解过程中产物水化活性

图6为白云石800~950 °C快速煅烧后分解产物的活性含量与煅烧温度关系曲线, 由图6可以看出, 800~840 °C煅烧后白云石分解产物活性含量为7.1%~15.78%; 850~890 °C时, 活性含量为20%~23.78%, 900 °C时活性含量出现最大值, 为

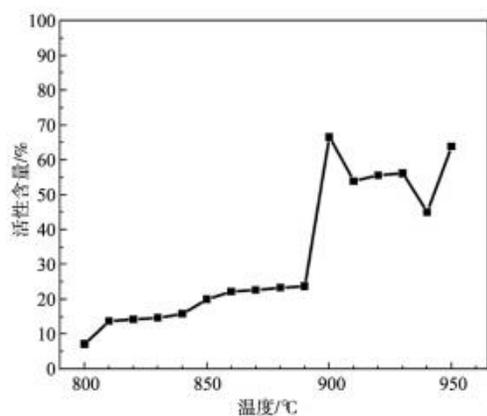


图6 白云石分解过程中产物水化活性

Fig. 6 Hydration activity of products during dolomite decomposition

66.66%, 910~940 °C时, 活性含量略有降低, 950 °C完全分解时其活性含量为65%。

这是因为在煅烧白云石过程中, 800~840 °C白云石分解成为 MgO 和 CaCO_3 , 且随着温度的升高, MgO 分解的含量增加, 其理论值为21%左右, 这表明840 °C白

云石中的 $MgCO_3$ 尚未完全分解, 850 °C开始, 白云石中分解出CaO, 850~890 °C分解产物中氧化物的活性含量保持在20%~23.78%, 说明在此温度范围内, CaO的分解含量不多; 900 °C后, 白云石分解产物活性含量急剧增加, 主要是因为 $CaCO_3$ 大量分解, 产物中CaO含量急剧增多。但是随着温度的继续升高, MgO晶粒部分过烧, 因此活性含量略有下降, 950 °C完全分解后产物活性含量为65%。

3 结论

(1) 白云石热分解是碳酸镁和碳酸钙依次释放

CO_2 的过程, 分解温度和粒度有关, 粒度越大, 分解温度越高, 其所含的碳酸镁和碳酸钙的分解温差越大。

(2) 在10 °C/min的煅烧条件下, 粒径为3~8 cm的白云石在800~840 °C时, 分解产物为 $MgO+CaCO_3$ +残余白云石, 活性氧化物含量为7.1%~15.78%; 850~890 °C时, 分解产物为 $MgO+CaCO_3$ +少量CaO, 活性氧化物含量为20%~23.78%; 900~940 °C时, 分解产物为 $MgO+CaCO_3$ +大量CaO, 活性氧化物含量最高为66.66%; 950 °C时, 分解产物为 $MgO+CaO$, 活性氧化物含量为65%。

参考文献:

- [1] 蒋斌. 镁合金产业的现状与未来 [C]// 2018年青洽会盐湖资源综合利用论坛, 2018.
- [2] SADIK C, MOUDDEN O, BOUARI E A, et al. Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2016, 4 (3): 219-233.
- [3] 钟菊文. 白云石镁肥的加工与应用推广 [J]. 江西农业, 2017 (10): 40.
- [4] 周昭志, 池涌, 汤元君, 等. 钙基添加剂对生活垃圾热解过程含氯污染物排放的影响 [J]. 现代化工, 2020, 40 (9): 121-125.
- [5] 李怡冰, 陈平, 丁雅楠. 载体诱导HAP沉淀处理含 PO_4^{3-} 废水效果分析 [J]. 现代化工, 2022, 42 (2): 142-145.
- [6] 谢晓丽, 严云, 胡志华. 轻烧白云石对硅酸盐水泥性能的影响研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012 (5): 36-40.
- [7] 蒋为, 蒋述兴. 苛性白云石与菱苦土复合镁质胶凝材料的制备及其应用 [J]. 桂林理工大学学报, 2012, 32 (4): 588-595.
- [8] 王少阳, 祁欣, 罗旭东, 等. 白云石的应用进展 [J]. 耐火材料, 2022, 56 (1): 88-92.
- [9] 邓超, 郑志斌, 房敏, 等. 新型防渗硫复合涂料在球墨铸铁件生产中的应用 [J]. 铸造, 2022, 71 (5): 619-624.
- [10] 许建华, 李远才, 万鹏, 等. 球墨铸铁用咪喃树脂砂醇基阻硫涂料的研究 [J]. 铸造, 2012, 61 (1): 32-39.
- [11] BASLAYICI S, BUGDAYCI M, TURAN A, et al. Flue gas desulfurization by using calcined dolomite [C]// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019, 614 (1): 012015.
- [12] STANIENDA-PILECKI K J. The use of limestones built of carbonate phases with increased Mg content in processes of flue gas desulfurization [J]. Minerals, 2021, 11 (10): 1044.
- [13] SHEN Q K, YU Q C, ZHANG J H, et al. Numerical simulation of the dolomite in-situ desulfurization in molten iron [J]. Materials Research Express, 2023, 10: 016512.
- [14] 唐祁峰, 高家诚, 陈小华, 等. 万盛白云石热分解行为及影响因素 [J]. 轻金属, 2011 (3): 47-51.
- [15] 白璇, 钟怡江, 黄可可, 等. 白云石重结晶作用及其地质意义 [J]. 岩石矿物学杂志, 2022, 41 (4): 804-817.
- [16] 张颖, 王晓龙, 李春山. 轻烧白云石活性测定方法的研究 [J]. 冶金分析, 2006, 26 (4): 72-74.
- [17] HUANG Q, WEI K, XIA H D. A novel perspective of dolomite decomposition: elementary reactions analysis by thermogravimetric mass spectrometry [J]. Thermochimica Acta, 2019, 676: 47-51.
- [18] 刘金平, 杨雪春, 徐河, 等. 煅烧白云石质量的影响因素分析与控制 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2006 (6): 26-28.
- [19] 朱莹, 黎晏彰, 鲁安怀, 等. 方解石-白云石-菱镁矿的中远红外光谱学特征研究 [J]. 地学前缘, 2022, 29 (1): 459-469.
- [20] 王旭. 纳米氧化镁红外吸波性能实验研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [21] 于欣, 张振. 改性氧化钙在催化羟醛缩合反应中的应用评价 [J]. 天津化工, 2019, 33 (4): 13-16.
- [22] FANG Q F, ZHANG H W, GUO Y. Thermal decomposition of dolomite [J]. Advanced Materials Research, 2010, 177: 617-619.
- [23] HAWTHORNE F C. Refinement of the crystal structure of berzeliite [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1976, 32 (5): 1581-1583.
- [24] MAKÓ É. The effect of quartz content on the mechanical activation of dolomite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (2): 535-540.

Study on Composition and Activity Transformation of Dolomite Calcination Decomposition Products

YUAN Bi-long^{1,2}, DUAN Si-yu¹, LIU Bao¹, CAO Da-li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Starpower Semiconductor Co., Ltd., Jiaxing 314000, Zhejiang, China)

Abstract:

The thermal decomposition products of dolomite at different temperatures were obtained by calcining raw dolomite. Through characterizing the decomposition products of dolomite by using of TG-DTA, XRD, FTIR and SEM, the changes of product composition and activity during the decomposition process of the dolomite were studied, and the crystal structure transition of the dolomite during calcining process was investigated. The results show that the decomposition of dolomite can be divided into MgCO₃ decomposition, small amount of CaCO₃ decomposition and a great deal of CaCO₃ decomposition stages under the calcination condition of 10 °C /min. The decomposition of dolomite begins at about 800 °C , and the decomposition products are MgO and CaCO₃, the active content of MgO in decomposition products increases with the increasing of calcination temperature, and the active MgO content can reach 15.78%. In the stage of small amount of CaCO₃ decomposition, the decomposition products are MgO, CaCO₃ and a small amount of CaO, and the active contents of the decomposition products are about 20%-23.78%. After a great quantity of CaCO₃ is decomposed, the active contents in the decomposition products increase sharply, and the active oxide content can be more than 50%, finally the dolomite is completely decomposed into CaO and MgO.

Key words:

dolomite; thermal decomposition; active MgO; CaCO₃; crystal structure