

微细菱镁矿热分解过程及动力学

白丽梅^{1,2}, 邓玉芬², 韩跃新¹, 赵文青²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063009)

摘 要: 采用 TG-DSC 热分析技术, 在不同升温速率下对高纯微细菱镁矿进行热分解动力学研究. 结果表明: 随着升温速率的增大, 菱镁矿分解速率不断增大且最大分解速率也向高温区偏移. 首先使用 Hu-Gao-Zhang 方程对不同升温速率的 TG 数据进行计算, 确定了热分解机理函数的唯一性和活化能. 进而采用双等双步法和产品形貌分析, 确定其最概然机理函数为 $f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{1/2}$, 热分解沿解理面向内进行, 属于典型的相边界反应. 最后利用 Flynn-Wall-Ozawa 方程求得指前因子, 建立了微细菱镁矿的热分解动力学方程. 用两组不同升温速率的 TG 数据对所建立方程进行验证, 方程合理.

关 键 词: 菱镁矿; 热分解; 动力学; 分解机理; 热重分析

中图分类号: TQ 132.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)03-0398-06

Thermal Decomposition Process and Kinetics of Micro-fine Magnesite

BAI Li-mei^{1,2}, DENG Yu-fen², HAN Yue-xin¹, ZHAO Wen-qing²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Thermal decomposition kinetics of highly pure micro-fine magnesite particles was studied by TG-DSC techniques at varying heating rates. The results indicate that with increase of heating rate, decomposition rate of magnesite increases gradually and maximum decomposition rate shifts to the high-temperature zone. Firstly, TG experimental data obtained at different heating rates were calculated with Hu-Gao-Zhang equation, which determined uniqueness and activation energy value of thermal decomposition mechanism function of magnesite. And then double equal-double steps method combined with morphological analysis on calcined products were adopt to determine differential form for most probable mechanism function of thermal decomposition, it is $f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{1/2}$, and the outside-in (i. e. from cleavage surfaces to the interior of crystal) thermal decomposition of particles is a typical phase boundary reaction. Finally the pre-exponential factor was calculated by Flynn-Wall-Ozawa equation, and thermal decomposition kinetics equation of micro-fine magnesite is established. Two sets of TG data with different heating rates were used to verify the established equation and prove it is reasonable equation.

Key words: magnesite; thermal decomposition; kinetics; decomposition mechanism; thermogravimetric analysis

2011 年勘查结果显示, 世界菱镁矿的储量为 28.49 亿 t, 中国占世界总储量的 21.94%, 储量仅次于俄罗斯, 居世界第二^[1]. 我国菱镁矿经加工

后主要用于耐火材料, 出口量居世界首位^[2]. 此外, 还应用在冶金、建材、化工等行业^[3-8]. 菱镁矿在这些行业应用的首要步骤是煅烧, 而我国以简

单、粗放、高耗的煅烧工艺为主,不仅菱镁矿资源浪费严重,也制约了其高附加值利用,因此研究煅烧条件对菱镁矿产品性能的影响具有重要意义^[9-11].菱镁矿的热分解主要研究其分解过程和分解机理,建立菱镁矿的热分解动力学方程并探索其热分解的内部规律^[12-16].Demir 等^[15]采用单个升温速率法分别研究菱镁矿颗粒粒度对活化能的影响,认为随着菱镁矿颗粒的减小,活化能不断降低.Samtani 等^[16]也采用单个升温速率法研究白云石热分解动力学,发现煅烧气氛对白云石活化能 E 和指前因子 A 没有明显影响.由于在单个升温速率下需同时确定机理函数 $f(\alpha)$ 、活化能 E 和指前因子 A ,因计算过程中 E 和 A 可以相互补偿 ($\ln A = aE + b$; a, b 是常数),使得很多机理函数满足计算结果,无法确定最概然机理函数.因此采用多个升温速率求解动力学因子越来越受到青睐.周宝余等^[17]利用多个升温速率对不同粒度菱镁矿进行分析,认为在一定粒度范围内活化能与粒度成线性关系,因其在确定机理函数之前不能确定指前因子,使其计算在理论上存在一定的缺陷.因煅烧条件与颗粒粒度有直接关系,为了利用微细粒菱镁矿低温煅烧制备高附加值活性氧化镁,本文采用热重 - 差示扫描量热方法 (TG - DSC) 并结合形貌分析手段研究细粒级 (- 0.074 μm) 菱镁矿制备轻烧氧化镁的热分解过程,建立动力学方程.

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用的菱镁矿产自辽宁岫岩,原矿经人工挑选后用颚式破碎机、盘式破碎机破碎,再用陶瓷磨磨至 - 0.074 μm .在 X 射线荧光分析的基础上进行了化学分析和 X 射线衍射 (XRD) 分析,分析结果 (质量分数,%) 为: MgO 47.11, CaO 0.64, Fe_2O_3 0.33, SiO_2 0.02, 烧失量 51.87. XRD 图谱见图 1.

由图 1 可知,峰形尖锐,结晶度好,且菱镁矿的峰对应的 2θ 值 (32.6°, 35.8°, 42.99°, 46.8°, 53.88° 等) 和标准 PDF 卡片 (No. JCPDS08 - 0479) 相对应,为显晶质菱镁矿,并无其他杂质峰,结合化学分析结果可知此样品纯度可达 98.5%.

1.2 实验方法

实验采用德国 NETZSCHSTA44 - 1178 - M 综合热重分析仪,每次称取约 5 mg 菱镁矿,在氩

气气氛中分别以 5, 10, 15, 20, 25 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将试样从室温加热至 850 $^\circ\text{C}$, 获得热重 - 差示扫描量热分析 (TG - DSC) 曲线. 首先根据 TG 曲线确定菱镁矿的活化能及判断菱镁矿煅烧热分解机理函数的唯一性; 其次确定最概然机理函数 $f(\alpha)$, 结合煅烧前后菱镁矿样品的形貌变化确定其热分解机理; 然后求解菱镁矿的热分解动力学方程; 最后用实验数据验证所建动力学方程的正确性.

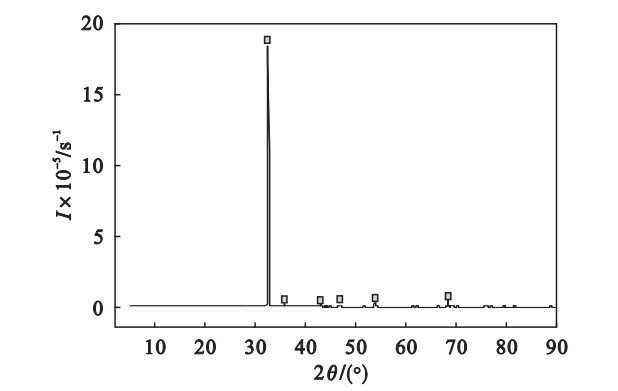


图 1 菱镁矿 XRD 衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of magnesite

2 结果与讨论

2.1 菱镁矿热分解的 TG - DSC 曲线

菱镁矿主要成分是 MgCO_3 , 在高温下分解为 MgO 和 CO_2 , 化学式为

$$\text{MgCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (1)$$

菱镁矿在不同升温速率下的 TG 曲线和 DSC 曲线见图 2. 由图 2a 可知, 菱镁矿的主要热分解出现在 550 ~ 700 $^\circ\text{C}$. 不同升温速率的 TG 曲线变化趋势相同, 失重率在 50.61% ~ 51.18% 之间, 而根据式 (1) 计算 MgCO_3 热分解失重率的理论值为 52.38%, 说明热分解反应基本完成. 随着升温速率的增大, TG 曲线向高温区偏移, 说明随着升温速率的逐渐增大, 得到相同失重率所需的煅烧温度也逐渐升高. TG 曲线上仅有的一个失重台阶及其对应的一个吸热峰, 表明菱镁矿热分解应为一步反应^[18]. 由图 2b 可知, 在 550 ~ 700 $^\circ\text{C}$ 之间, 不同的升温速率下菱镁矿在各温度吸收的热量均不同, 随着升温速率的增大, 吸收热量的速率逐渐增大且最大吸收热量的速率向高温区偏移, 说明菱镁矿热分解速率逐渐增大且最大分解速率向高温偏移. DSC 曲线在 750 ~ 850 $^\circ\text{C}$ 出现第二个小峰谷, 这是由 CaCO_3 分解造成的.

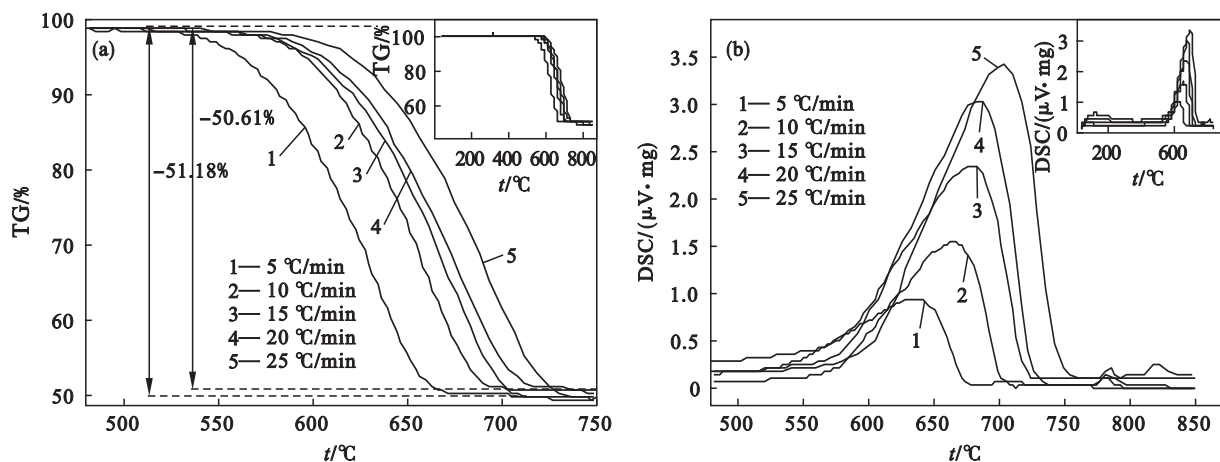


图2 菱镁矿在不同升温速率下的 TG - DSC 曲线

Fig. 2 TG and DSC curves of magnesite at different heating rates

(a)—TG 曲线; (b)—DSC 曲线.

2.2 活化能的确定

根据非等温反应动力学理论,描述菱镁矿固相热分解动力学问题通常采用式(2):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(\alpha). \quad (2)$$

式中: α 为菱镁矿热分解过程中的转化率; β 为升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; T 为温度, K; R 为摩尔气体常数; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $f(\alpha)$ 为热分解动力学机理函数. 其中 A , E 和 $f(\alpha)$ 称为动力学三因子.

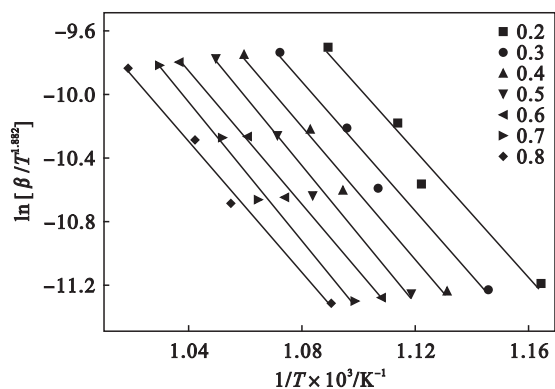
对式(2)进行理论推导得到升温速率、活化能以及转化率的 Hu - Gao - Zhang 方程式:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T^{1.882}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{RG(\alpha)} + 3.986 - 1.882nE \right] - 1.002 \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

其中, n 为反应级数. 由式(3)可知, 在转化率相同时右端的第一项为常数, 对 $\ln[\beta/T^{1.882}] \sim 1/T$ 作图得到 1 条直线, 活化能 E 可由直线的斜率求出, 且与机理函数 $G(\alpha)$ 无关^[19]. 应用 Hu - Gao - Zhang 方程在主转化率 ($0.2 < \alpha < 0.8$) 范围内, 活化能的数值如果保持不变, 则该分解反应可以用单一的动力学机理进行描述.

根据失重率 TG 数据, 得到不同升温速率 β ($10, 15, 20, 25 ^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 在转化率 α 分别为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 和 0.8 时的温度, 并利用式(3)对 $\ln[\beta/T^{1.882}] \sim 1/T$ 作图 (见图 3).

由图 3 可以看出, 在主转化率范围内所得 7 条直线几乎完全平行, 因此活化能 E 不随转化率改变而改变, 其值为 $(172.735 \pm 8.738) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明菱镁矿煅烧热分解遵循单一的动力学机理.

图3 $\ln[\beta/T^{1.882}]$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 3 Relationship between $\ln[\beta/T^{1.882}]$ and $1/T$

2.3 机理函数的确定

为了推出菱镁矿热分解的最概然机理函数, 本研究采用双等双步法, 即将 Flynn - Wall - Ozawa 方程(4)移项整理得到双等双步法方程(5):^[19]

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}; \quad (4)$$

$$\lg G(\alpha) = \left[\lg \left(\frac{AE}{R} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \right] - \lg \beta = b + k \lg \beta. \quad (5)$$

$G(\alpha)$ 是函数 $f(\alpha)$ 的积分形式:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}.$$

为了确定反应机理函数, 先预设一个机理函数, 将同一温度不同升温速率下的转化率 α 和预设的机理函数代入式(5), 对 $\lg G(\alpha) \sim \lg \beta$ 作图. 由线性关系可求得直线斜率 k 和相关系数 r^2 , 直线斜率 k 越接近 -1 且相关系数 r^2 越接近 1, 说明预设的机理函数为实验条件下的最概然机理

函数.

因为菱镁矿的热分解机理函数 $G(\alpha)$ 是唯一的,即任选一个温度用双等双步法可求解最概然机理函数. 为了减少偶然误差,本文选取分解率均在 0.2 ~ 0.8 范围的 3 个温度点,即 639, 644, 649 $^{\circ}\text{C}$, 求出该温度下升温速率 β 分别为 10, 15, 20, 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转化率 α , 代入预设的机理函数 $G(\alpha)$, 利用式(5)求得 $\lg G(\alpha) \sim \lg \beta$ 直线斜率 k 和相关系数 r^2 . 预设反应机理函数 $G(\alpha)$ (微分形式为 $f(\alpha)$) 的数学表达式和计算结果见表 1. 由

表 1 可以看出,所有的机理函数中 4[#], 5[#] 和 6[#] 机理函数的相关系数 r^2 相同且最接近 1, 同时斜率 k 最接近 -1, 均值分别为 -1.12, -1.02, -1.08. 因此由双等双步法方程认为 5[#] 机理函数 $2(1 - \alpha)^{1/2}$ 是菱镁矿热分解的最概然机理函数, 即菱镁矿的热分解属于幂级数法则的相边界反应.

为进一步确定菱镁矿的热分解机理, 分别采用光学显微镜和电子显微镜对菱镁矿原矿和煅烧产品进行形貌分析, 见图 4.

表 1 预设机理函数 $G(\alpha)$ 和计算结果
Table 1 Preinstall mechanism function $G(\alpha)$ and corresponding caculation results

序号	方程名称	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	r^2			k		
				639 $^{\circ}\text{C}$	644 $^{\circ}\text{C}$	649 $^{\circ}\text{C}$	639 $^{\circ}\text{C}$	644 $^{\circ}\text{C}$	649 $^{\circ}\text{C}$
1 [#]	Mampl 单行法则	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	0.988	0.989	0.990	-1.23	-1.22	-1.20
2 [#]	Avrami - Eroféev 方程	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$2/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/2}$	0.988	0.989	0.990	-0.82	-0.81	-0.80
3 [#]	反应级数 ($n=2$)	$1-(1-\alpha)^2$	$1/2(1-\alpha)^{-1}$	0.947	0.935	0.921	-0.69	-0.62	-0.54
4 [#]	反应级数 ($n=\frac{1}{4}$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$	0.989	0.990	0.992	-1.14	-1.12	-1.09
5 [#]	幂级数法则	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	0.989	0.990	0.992	-1.06	-1.03	-0.98
6 [#]	幂级数	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	0.989	0.990	0.992	-1.12	-1.09	-1.05
7 [#]	Jander 方程	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	0.988	0.990	0.992	-0.53	-0.51	-0.49
8 [#]	Valensi 方程	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	0.986	0.987	0.990	-2.09	-1.93	-1.82
9 [#]	3/2 级	$(1-\alpha)^{-1/2}$	$2(1-\alpha)^{2/3}$	0.852	0.851	0.848	-0.35	-0.41	-0.49

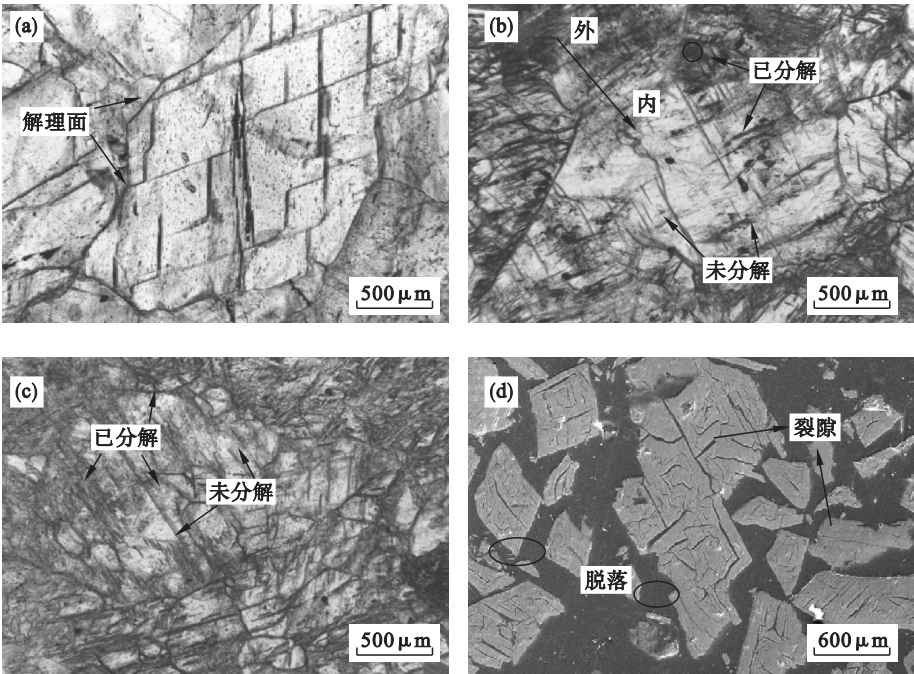


图 4 菱镁矿热分解前和分解后的产品照片

Fig. 4 Photos of magnesite before and after thermal decomposition

(a)—菱镁矿光学照片; (b)—650 $^{\circ}\text{C}$, 1.5 h 光学照片; (c)—650 $^{\circ}\text{C}$, 2.5 h 光学照片; (d)—650 $^{\circ}\text{C}$, 2.5 h SEM 照片.

由图 4a 可知,热分解前菱镁矿为它形晶,呈 菱形解理,且发育完整,无孔隙和孔洞. 图 4b 表明

650 ℃煅烧 1.5 h 后,菱镁矿部分发生热分解反应转化为氧化镁,菱镁矿的分解反应由外向内逐渐进行,且沿解理面边缘向内部逐渐推进.因此菱镁矿会沿着解理面由外向内呈纹理状分解.由图 4c 可知,在 650 ℃煅烧条件下,煅烧时间增加到 2.5 h 后,菱镁矿的分解反应仍由外向内继续进行,菱镁矿含量逐渐降低,结晶粒度也逐渐减小,并且颗粒内部裂纹增多,反应界面逐渐向菱镁矿内部推进.由图 4d 可以看出,放大后颗粒表面的裂纹(CO₂ 气体从颗粒内部溢出的通道)较多,且分解后生成的氧化镁颗粒会沿裂纹脱落,这是由于反应界面收缩速率明显低于气态产物的传质速率所造成的.由此可以看出菱镁矿热分解属于典型的相边界反应.

2.4 指前因子的确定

由式(4)可知,在转化率相同时右端的第一项为常数,对 $\lg \beta \sim 1/T$ 作图得到 1 条直线,由直线的截距可计算出指前因子 A. 本文将不同升温速率下转化率 α 为 0.7 时的温度代入 $\lg \beta \sim 1/T$, 线性拟合结果如图 5 所示.

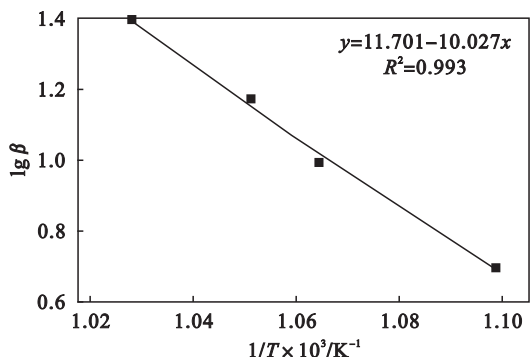


图 5 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $\lg \beta$ and $1/T$

将拟合直线的截距数据代入式(4),可求得菱镁矿热分解的动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{9.144}}{\beta} \exp\left[-\frac{179.725}{RT}\right] \times 2(1-\alpha)^{1/2}. \quad (6)$$

2.5 动力学方程的验证

对式(6)进行移项、积分,得

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{1/2}} = \frac{2 \times 10^{9.144}}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{179.725}{RT}} dT. \quad (7)$$

对式(7)等号左边的转化率进行积分,得

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{1/2}} = \frac{1 - (1-\alpha)^{1/2}}{1/2}. \quad (8)$$

利用 Agrawal 公式,对式(7)等号右边的温度积分函数进行变换,可得

$$\frac{2 \times 10^{9.144}}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{179.725}{RT}} dT =$$

$$\frac{2 \times 10^{9.144} \times R}{179.725\beta} \left[\frac{1 - 2(RT/179.725)}{1 - 5(RT/179.725)^2} \right] e^{-\frac{179.725}{RT}}. \quad (9)$$

根据式(9)左右近似相等,由式(8)和式(9)整理后得

$$1 - (1-\alpha)^{1/2} = \frac{10^{9.144} \times R}{179.725\beta} \times \left[\frac{1 - 2(RT/179.725)}{1 - 5(RT/179.725)^2} \right] e^{-\frac{179.725}{RT}}. \quad (10)$$

将分解率 $\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_\infty)$ 代入式(10),得

$$1 - \left(1 - \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \right)^{1/2} = \frac{10^{9.144} \times R}{179.725\beta} \times \left[\frac{1 - 2(RT/179.725)}{1 - 5(RT/179.725)^2} \right] e^{-\frac{179.725}{RT}}. \quad (11)$$

其中: w_0 为初始质量分数,% ; w_∞ 为分解完的质量分数,% ; w_t 为分解 t 时刻的质量分数,% . 根据式(11)可以推理得到菱镁矿热分解 t 时刻时质量与温度的关系,即理论 TG 曲线. 显然,理论 TG 曲线与实测 TG 曲线的重合度可以验证动力学方程(6)的正确性.

本文以参与计算的 20 ℃·min⁻¹ 和未参与计算的 5 ℃·min⁻¹ 进行验证,用 Origin 软件绘出理论 TG 曲线与实验 TG 曲线进行比较,结果见图 6. 由图 6 可知,理论 TG 曲线与实验 TG 曲线重合

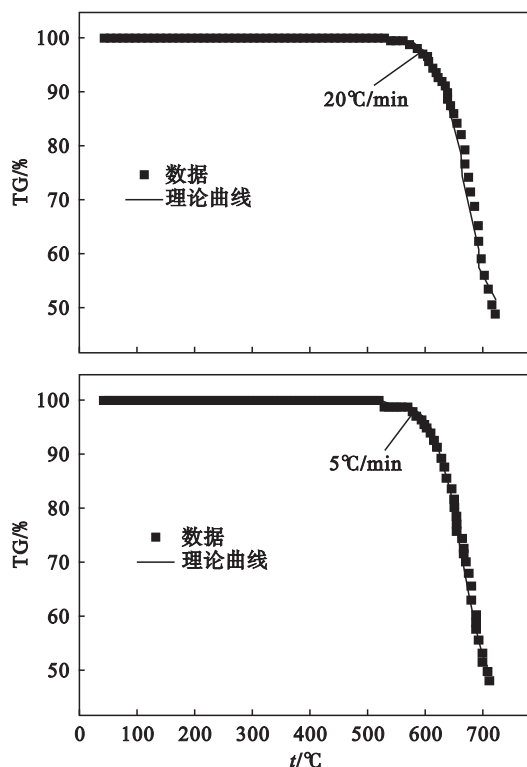


图 6 菱镁矿理论和实测 TG 曲线

Fig. 6 Theoretical and measured TG curves of magnesite 较好,据此说明所推出的动力学方程是合理的,同时也验证了动力学三因子不受升温速率的影响.

3 结 论

1) 根据 TG 曲线分析可知,菱镁矿主要热分解区间为 550 ~ 700 ℃;并随着升温速率的增大,得到相同失重率所需的温度也逐渐升高. 根据 DSC 曲线分析可知,随着升温速率的增大,菱镁矿热分解速率逐渐增大且最大分解速率向高温区偏移.

2) 应用 Hu – Gao – Zhang 法确定细粒级菱镁矿活化能 E 为 $(172.735 \pm 8.738) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且热分解过程可用唯一的机理函数描述. 根据双等双步法计算结果和产品形貌分析,菱镁矿最概然机理函数为 $f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{1/2}$,分解反应沿解理面边缘向内部逐渐进行,分解后颗粒内部有气体溢出的裂纹,并且氧化镁颗粒会沿裂纹脱落,因此菱镁矿的热分解属于典型的相边界反应.

3) 根据活化能、指前因子和机理函数确定细粒级菱镁矿热分解的动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{9.144}}{\beta} \exp\left[-\frac{179.725}{RT}\right] \times 2(1 - \alpha)^{1/2}$,分别用升温速率 $20, 5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (未参与计算)的 TG 数据对所建方程进行验证,理论计算与实验曲线基本吻合,所建方程合理.

参考文献:

[1] 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,2012,25(12):25 – 30.
(Bao Rong-hua, Guo Juan, Xu Rong, et al. Development of Chinese magnesite important position in the world [J]. *Land and Resources Information*, 2012, 25(12): 25 – 30.)

[2] 陈庆明,魏同. 中国镁质耐火原料的发展现状和展望 [J]. 耐火材料,2013,47(3):210 – 214.
(Chen Qing-ming, Wei Tong. Status and prospect of China's magnesia raw materials [J]. *Refractories*, 2013, 47(3): 210 – 214.)

[3] Zhao Y, Zhu G. A technology of preparing honeycomb-like structure MgO from low grade magnesite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 126(10): 35 – 40.

[4] Kipcak I, Ozdemir M. Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 189/190(1): 68 – 74.

[5] Wang N, Chen M, Li Y, et al. Preparation of MgO whisker from magnesite tailings and its application [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(9): 2061 – 2065.

[6] Du G, Wang B. Preparation of plate-shape nano-Mg(OH)₂ powder from magnesite tailing [J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(4): 142 – 145.

[7] Liu X W, Feng Y L, Li H R, et al. Preparation of light-burned magnesia from magnesite and its hydration kinetics [J]. *Journal of Central South University (Science Technology)*, 2011, 42(12): 3912 – 3917.

[8] Gao Q J, Wei G I, Jiang X, et al. Characteristics of calcined magnesite and it's application in oxidized pellet production [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2014, 21(4): 408 – 412.

[9] Birchall V S S, Rocha S D F, Ciminelli V S T. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration [J]. *Mineral Engineering*, 2000, 13(14/15): 1629 – 1633.

[10] 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 and Calorimetry*, 2007, 88(1): 145 – 150.

[11] Sasaki K, Moriyama S. Effect of calcination temperature for magnesite on interaction of MgO-rich phases with boric acid [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1651 – 1660.

[12] Tian L, Arash T, Yu J L. An experimental study on thermal decomposition behavior of magnesite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118(3): 1577 – 1882.

[13] Liu X, Feng Y, Li H, et al. Thermal decomposition kinetics of magnesite from thermogravimetric data [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 107(1): 407 – 411.

[14] Sheila D. Thermal analysis studies on the decomposition of magnesite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1993, 37(2): 73 – 88.

[15] Demir F, Dönmez B, Okur H, et al. Calcination kinetic of magsensite from thermogravimetric data [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2003, 81(6): 618 – 622.

[16] Samtani M, Dollimore I D, Alexander K S. Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 392/393(9): 135 – 145.

[17] 周宝余,李志坚,吴锋,等. 块状菱镁矿热分解机理及动力学方程的建立 [J]. 人工晶体学报, 2014, 43(7): 1823 – 1828.
(Zhou Bao-yu, Li Zhi-jian, Wu Feng, et al. Calcination process kinetic analysis of block magnesite [J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2014, 43(7): 1823 – 1828.)

[18] 吴耀杰. MgCO₃ (菱镁矿)热分析动力学及其结构研究 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2015.
(Wu Yao-jie. The thermal analytical kinetics and crystal structure of MgCO₃ from magnesite [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2015.)

[19] 胡荣祖,高胜利,赵凤起. 热分析动力学 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 57 – 176.
(Hu Rong-zhu, Gao Sheng-li, Zhao Feng-qi. Thermal analysis kinetics [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008: 57 – 176.)