doi：10. 12068/j. issn. 1005－3026. 2026. 20240178

CO_2气氛下菱镁矿分解反应动力学参数研究

程道宽[1,2]，徐寒露[2]，张志军[1]，董　辉[2]
（1. 东北大学 机械工程与自动化学院，辽宁 沈阳　110819；
2. 辽宁省流程工业节能与绿色低碳技术工程研究中心，辽宁 沈阳　110819）

摘　　要：采用热重实验研究了纯N_2和纯CO_2气氛中菱镁矿分解反应行为及动力学参数. 首先，通过TG-DTG曲线分析发现CO_2对菱镁矿分解有抑制作用，对应分解温度区间较N_2提高了50~100 K；同时，样品中$CaCO_3$杂质的分解受CO_2的影响而与主要反应分离，在TG-DTG曲线上以单独的失重阶段出现. 其次，使用联合动力学分析法计算动力学参数，发现CO_2气氛中菱镁矿分解反应的活化能为307. 93 kJ/mol，显著高于N_2条件. 最后，基于动力学参数建立动力学表达式并估计不同温度条件下菱镁矿分解所需时间. 结果表明，当温度低于1 000 K时，为使CO_2气氛下分解时间接近N_2条件，反应温度应提高40~80 K；当温度高于1 000 K时，两种气氛的分解时间则相对接近.

关　键　词：二氧化碳；反应动力学；菱镁矿；热解；热重分析
中图分类号：TQ 132.2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-3026(2026)03-0073-08

Study on Kinetic Parameters of Magnesite Decomposition Reaction in CO_2 Atmosphere

CHENG Dao-kuan[1,2], *XU Han-lu*[2], *ZHANG Zhi-jun*[1], *DONG Hui*[2]
（1. School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Liaoning Engineering Research Center of Process Industry Energy Saving and Low-Carbon Technologies, Shenyang 110819, China. Corresponding author: DONG Hui, E-mail: dongh@mail.neu.edu.cn）

Abstract: Magnesite decomposition reaction behaviors and kinetic parameters in pure N_2 and pure CO_2 atmospheres were investigated by conducting thermogravimetric experiments. Firstly, by analyzing the TG-DTG curves, it was found that CO_2 exerted an inhibitory effect on the magnesite decomposition, and the corresponding decomposition temperature range increased by 50~100 K in a CO_2 atmosphere compared to that in N_2. Meanwhile, affected by CO_2, the decomposition of $CaCO_3$ impurities in the sample was separated from the primary reaction, manifesting as a distinct weight loss stage in the TG-DTG curves. Furthermore, by using the combined kinetic analysis method to calculate kinetic parameters, it was revealed that the activation energy for the magnesite decomposition reaction in a CO_2 atmosphere was 307. 93 kJ/mol, which was significantly higher than that in N_2. Finally, the kinetic expression was established based on kinetic parameters, and the magnesite decomposition time was estimated under various temperature conditions. The results show that for temperatures below 1 000 K, an increase in the temperature by 40~80 K is required to make the decomposition time in a CO_2 atmosphere close to that in N_2. Conversely, for temperatures above 1 000 K, the decomposition time in two atmospheres is relatively close.

Key words: carbon dioxide; reaction kinetics; magnesite; pyrolysis; thermogravimetric analysis

轻烧氧化镁是菱镁矿经煅烧分解的产物，是菱镁行业的最基本产品[1-2]. 近年来，随着“碳达峰”与“碳中和”目标的提出，轻烧氧化镁生产所带来的大量碳排放成为制约菱镁行业发展的因

收稿日期：2024-10-08
基金项目：国家重点研发计划项目（2020YFC1909303）；辽宁省揭榜挂帅项目（202102180136）.
作者简介：程道宽（1997—），男，安徽淮南人，东北大学博士研究生.
通信作者：董　辉，E-mail：dongh@mail.neu.edu.cn.

素之一[3].在轻烧氧化镁的生产过程中,菱镁矿的热分解所产生的CO_2是碳排放的主要组成部分.相关研究表明[4],轻烧氧化镁的碳足迹范围为1.440~2.221 kg CO_2-eq/kg,其中菱镁矿分解所带来的碳足迹占总量的60%~67%,显著高于天然气燃烧部分(26%~31%).然而,在实际生产中,这部分CO_2被直接排放到环境中,导致菱镁矿的资源浪费和大量碳排放[5].

为推动菱镁行业绿色健康发展,必须采取相应的减排措施以降低轻烧氧化镁生产环节的碳排放.近年来有研究者提出了一种基于CO_2自循环的菱镁矿焙烧工艺[6],旨在实现MgO和高纯CO_2的同时生产.相比现有工艺,该工艺的最大特点在于采用循环的热CO_2气体而非燃料燃烧产生的烟气为焙烧菱镁矿提供热量.考虑到CO_2是菱镁矿分解的气体产物,它的存在对菱镁矿分解反应本身产生抑制作用,这也导致现有的菱镁矿焙烧工艺参数难以直接用于指导新工艺.因此,为了给新工艺的参数设计提供指导,有必要针对菱镁矿在CO_2气氛中的热分解行为和动力学参数展开研究.

热重法(thermogravimetric)[7-8]是研究化学反应动力学最常用的方法之一.通过分析热重实验得到的TG-DTG曲线,可以确定样品在反应过程中的质量变化情况,并根据曲线求解动力学参数[9-10].目前,菱镁矿在氮气[11-17]或空气气氛[17-21]中分解的反应动力学已经得到了相对充分的研究.总结这些研究后发现,对于当前工业生产中使用的微米级菱镁矿粉料,其分解反应的活化能分布在150~230 kJ/mol的范围内.一些学者研究了气氛对菱镁矿反应的影响:姜微微等[17]分别在N_2和空气气氛中进行了菱镁矿的热分解实验,发现空气中的氧气对菱镁矿的分解并未产生明显的影响.Samtani等[14]在CO_2气氛中进行了菱镁矿分解的热重实验,并通过与白云石和石灰石的热重实验结果对比,发现由于菱镁矿中存在石灰石杂质,其TG-DTG曲线呈现出两个失重阶段.然而,文献[14]未做进一步的参数分析.综上,目前仍然缺乏有关CO_2对菱镁矿分解反应参数影响的详细研究.

新工艺对菱镁矿焙烧工艺的技术需求明确了研究CO_2气氛中菱镁矿分解反应行为和动力学参数的必要性.因此,本文采用4种线性升温速率的非等温实验方案,分别在N_2和CO_2气氛中进行菱镁矿分解反应的热重实验,比较了两种气氛中菱镁矿的分解行为.在此基础上,采用联合动力学分析(combined kinetic analysis,CKA)方法以及Šesták等[22]和Sánchez-Jiménez等[23]提出的经验关联式,求解了两种气氛中菱镁矿分解反应的活化能、指前因子以及动力学模型函数.最后,利用反应动力学方程初步估算了两种气氛下菱镁矿完成反应需要的时间.这项研究可以为新工艺中菱镁矿的焙烧温度和焙烧时间的确定提供初步的科学依据.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验所使用的样品为来自辽宁省大石桥市某轻烧企业生产现场采集的菱镁矿粉料.样品粒径小于100 μm.图1为样品以及不同气氛下样品热解产物的XRD图谱,可以发现样品的最主要成分为碳酸镁($MgCO_3$),分解产生的固体产物为氧化镁(MgO),且这一产物不受反应气氛的影响.

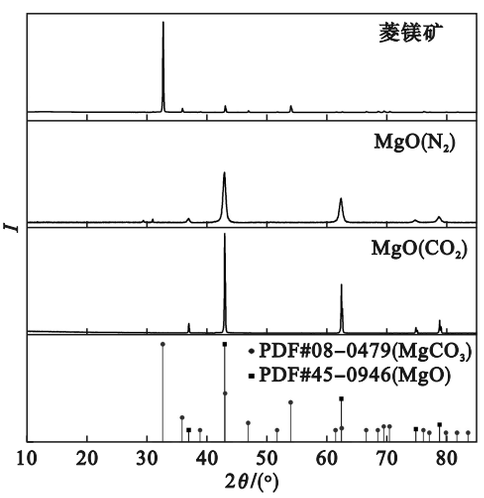


图1 菱镁矿样品及热解产物的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of magnesite sample and pyrolysis products

采用X射线荧光光谱(XRF)技术对样品进行化学成分分析,结果详见表1.样品烧失量为51.09%,与纯碳酸镁的理论烧失量(52.38%)非常接近.为了排除可能存在于样品中的水分对实验结果的影响,实验前将样品在473 K下干燥2 h.

表1 菱镁矿样品的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of magnesite sample (mass fraction) %

MgO	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
46.01	1.23	0.23	0.48	0.07

1.2 实验方法

采用NETZSCH-STA-449-F5型同步热重分析仪记录分解过程中样品的质量变化数据.使用

无盖氧化铝坩埚盛放样品，以尽可能减少菱镁矿分解产生的CO_2气体在坩埚内的聚集.

实验气氛为N_2和CO_2，气体纯度为99.99%.设置吹扫气体流量为200 mL/min.升温速率为线性升温，升温速率分别设置为5，10，15和20 K/min.为了尽可能减少样品内部导热过程对实验结果的影响，进行了预实验以确定合适的样品质量.预实验的条件及结果如图2所示.从图中可以看出，随着样品质量的减少，样品的TG−DTG曲线向低温区域移动，这也验证了样品料层内导热过程的影响[24].当样品质量低于5 mg时，曲线在大量信噪比的影响下失真，而5和7.5 mg样品质量对应的曲线几乎重合.这说明对于本研究使用的样品和测量设备，5 mg的样品质量可以有效排除导热对结果的影响.因此，最终选取5 mg作为后续热重实验的样品质量.

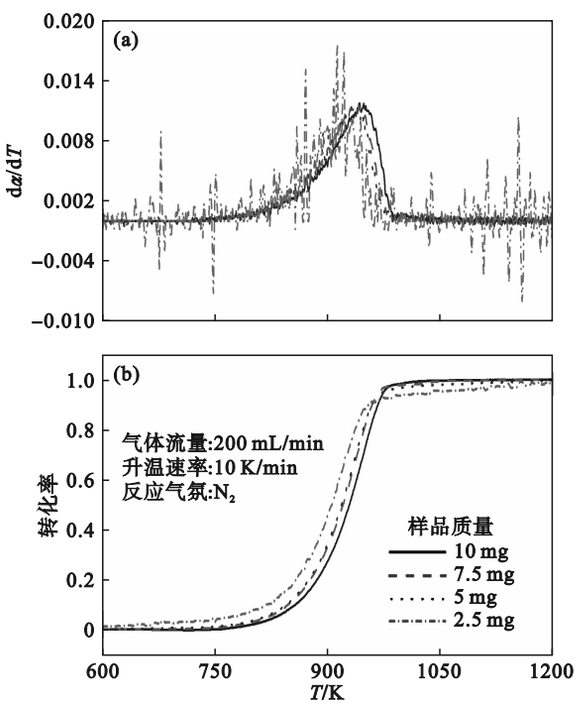


图2　预实验中不同样品质量的TG−DTG曲线

Fig. 2　TG−DTG curves of different sample masses in preliminary experiment

(a)—DTG曲线；(b)—TG曲线.

1.3　动力学分析方法

菱镁矿的主要成分为碳酸镁($MgCO_3$)，在高温条件下分解生成MgO和CO_2.在热重实验中，样品质量随着CO_2的逸出而不断降低，热重分析仪通过连续监测样品的剩余质量得到TG曲线.在计算动力学参数时，通常采用如式(1)所示的动力学方程[25−26].对于采用线性升温程序的热重实验数据，也可以采用式(2)形式的动力学方程.

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha), \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha). \tag{2}$$

式中：E为活化能，J/mol；R为理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；A为指前因子，s^{-1}；$f(\alpha)$为动力学模型函数；t为时间，s；T为温度，K；α为转化率；β为线性升温速率，K/s.其中，转化率的定义[27−28]为

$$\alpha=\frac{m_0-m_t}{m_0-m_\infty}. \tag{3}$$

式中：m_0为样品的初始质量，g；m_∞为样品完全分解后的剩余质量，g；m_t为试验过程中某时刻样品的质量，g.

研究采用CKA方法计算菱镁矿分解反应的动力学参数.该方法能够同时计算得到活化能、指前因子以及动力学模型函数，无需进行动力学补偿计算和逐个拟合动力学模型函数的操作.在研究中，采用Šesták等[22]和Sánchez−Jiménez等[23]提出的经验关联式作为动力学模型函数，如式(4)所示.其中，m和n为常数.通过不同的(m，n)组合，该函数可以表征大部分现有的动力学模型函数.式(5)由式(1)和式(4)移项取对数得到，其形式表明：通过确定适当的m和n，方程左侧与$-1/T$将呈现出线性关系，斜率即为活化能，截距为指前因子.CKA方法通过直接将$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$和$T$的实验数据分别代入式(5)左右两侧，以使数据最贴近线性关系为寻优目标，进而获得最合适的m和n的组合.在进行寻优时，使用Pearson相关系数来评估线性相关程度.Pearson相关系数越接近1，实验数据越接近正向的线性相关.

$$f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n, \tag{4}$$

$$\ln\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{1}{\alpha^m(1-\alpha)^n}\right]=\ln A-\frac{E}{RT}. \tag{5}$$

由于$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$数据是通过对$\alpha-T$曲线微分得到的，这会为数据引入噪声，因此需要对数据进行平滑处理[7].考虑到平滑处理对计算结果的影响，为了确保得到的动力学参数的可靠性，本文将CKA方法得到的活化能与传统等转化率方法求解得到的活化能进行对比.采用AIC(advanced iso-conversional)方法[29−30]计算分解反应的活化能，如式(6)所示.该方法属于积分等转化率方法，可以在指前因子以及动力学模型函数未知的情况下求得活化能.同时，与传统积分方法如Ozawa−Flynn−Wall方法和Kissinger−Akahira−Sunose方法相比，AIC方法通过对温度或时间进行分段积分(如式(7)所示)，显著减小了活化能在整个反应

区间内保持恒定这一假设带来的系统误差.

$$\Phi(E_\alpha)=\left|\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{I(E_\alpha,T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha,T_{\alpha,j})\beta_i}-n(n-1)\right|, \quad (6)$$

$$I(E_\alpha,T_\alpha)=\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T. \quad (7)$$

式中:N为线性升温热重实验的组数;下标α为给定的转化率;下标i和j分别代表不同升温速率的热重实验数据;$I(E,T)$为温度积分,本文采用Farjas等[31]提出的高精度温度积分近似公式进行计算.

与其他等转化率方法相同,AIC方法假设反应参数独立于升温速率[32].不同升温速率热重实验的温度积分理论上存在如式(8)所示的关系.因此,对于N组线性升温速率的实验,式(6)理论上应当等于0.然而,由于实验数据测量及处理带来的系统误差,这种关系是不可能实现的.AIC方法通过将某一转化率α对应的温度T_α的实验值以及升温速率β_i代入式(6),求解得到使式(6)右侧取值最小的E_α,最终确定该转化率对应的活化能.

$$\frac{I(E_\alpha,T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha,T_{\alpha,j})\beta_i}=1. \quad (8)$$

2 实验结果与讨论

2.1 菱镁矿分解反应行为

图3a和图3b为菱镁矿在N_2气氛中分解的TG和DTG曲线.菱镁矿在N_2气氛中分解的TG-DTG曲线呈现一个失重阶段,这与已有的研究结果是一致的.不同升温速率条件下样品的平均失重率为(51.91±1.16)%,这与样品的理论烧失量非常接近.随着升温速率的增加,TG曲线整体向高温区域移动.菱镁矿分解的温度区间为700~1 000 K.以菱镁矿的分解率达到0.1和0.9为基准,4种升温速率实验曲线上对应的温度(单位:K)分别为(802,902),(819,927),(824,942)以及(834,949).

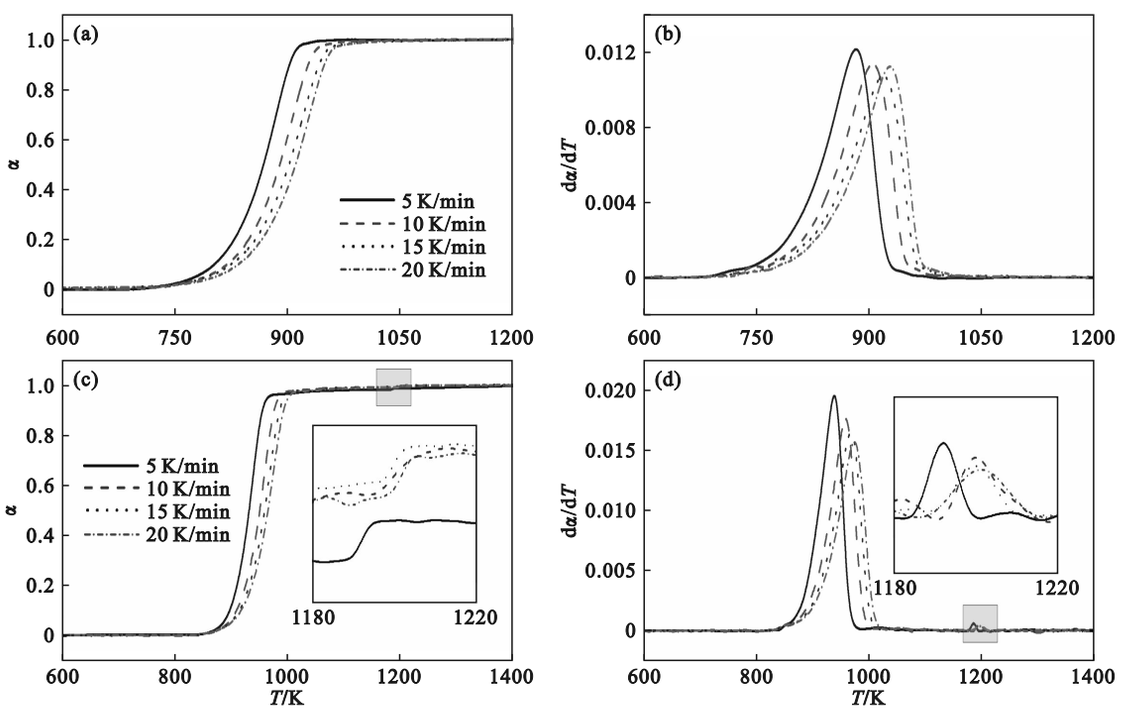


图3 菱镁矿在N_2和CO_2气氛中分解的TG-DTG曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of magnesite decomposition in N_2 and CO_2 atmospheres

(a)—TG曲线,N_2气氛;(b)—DTG曲线,N_2气氛;(c)—TG曲线,CO_2气氛;(d)—DTG曲线,CO_2气氛.

图3c和图3d为菱镁矿在CO_2气氛中分解的TG和DTG曲线.相比N_2气氛,菱镁矿在CO_2气氛中的反应曲线整体向高温区域移动,反应主要在800~1 050 K区间内进行.不同升温速率下菱镁矿样品分解率达到0.1和0.9对应的温度(单位:K)分别为(897,955),(909,976),(914,986)以及(917,993),均高于N_2气氛下对应的实验结果.这表明CO_2的存在抑制了菱镁矿的分解反应,导致该反应需要更高的温度才能发生.与N_2气氛条件下的测量结果明显不同的是,在样品分解的主要失重阶段后还额外存在一个失重阶段,主要集中在1 180~1 220 K的温度范围内.在TG曲线中,该失重过程微小到难以观察,但DTG曲线相对清晰地展示了这个失重阶段.这一现象与Samtani等[14]的实验结果是一致的,即菱镁矿中存在的碳酸钙杂质受到CO_2的抑制作用,其分解反应脱离菱镁矿整体分解

反应过程向更高温度区域移动.两个失重阶段的平均失重率分别为(50.86±1.14)%和(0.67±0.22)%.为了提供进一步的证据,在CO_2气氛中对纯度为99.5%的碳酸镁样品进行了热重实验,其失重曲线如图4所示.可以发现,纯度较高的样品的失重曲线中并未出现明显的双阶段失重现象.

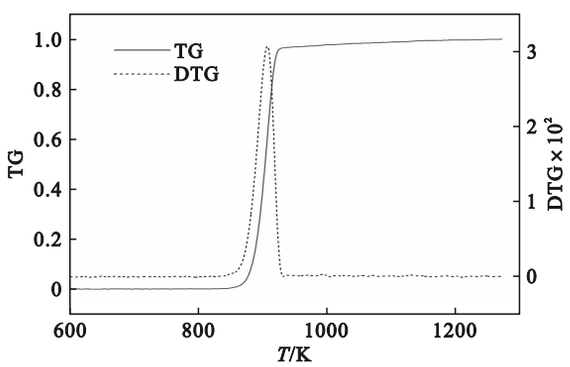


图4　CO_2气氛中99.5%碳酸镁TG-DTG曲线

Fig. 4　TG-DTG curves of 99.5% magnesium carbonate in CO_2 atmosphere

2.2　菱镁矿分解动力学参数求解

相比主要失重阶段,碳酸钙杂质对应的分解失重率在数量上可以忽略不计,在进行动力学参数计算时并不作单独分析.考虑到热重实验数据的相对误差在转化率较低和较高时较大,因此在进行动力学分析时,仅考虑转化率在0.1~0.9范围内的情况[7].图5为AIC方法计算的活化能结果,其中$\Delta\alpha$=0.02.通过图5可以发现,随着转化率α的增加,两种气氛中菱镁矿分解反应的活化能均呈现单调递减的趋势.经计算,菱镁矿在N_2和CO_2气氛中分解的平均活化能分别为203.47 kJ/mol和325.35 kJ/mol.图6为基于CKA方法得到的两种气氛下菱镁矿分解反应动力学分析结果.图6a和图6b为CO_2气氛中菱镁矿分解反应的活化能和指前因子的分布情况,其中横坐标和纵坐标分别为式(4)中的系数m和n.可以发现,不同(m,n)取值下CKA方法获得的活化能与指前因子变化非常大,甚至出现了负值这一与已有研究结果完全相悖的情况(参考图6d中N_2气氛条件下的反应活化能分布).因此,为保证CKA方法结果的可靠性,在计算时以AIC方法获得的活化能上下波动10%的范围来限制m和n的取值,其有效范围在图6中也进行了突出显示.图6c则为CO_2气氛中不同(m,n)组合对应的Pearson相关系数.图6c展示了在(m,n)的有效取值范围内存在一个最优解(−0.27,0.68).通过这个最优解可以在图6a和图6b中确定CO_2气氛中菱镁矿分解反应的活化能(E)和指前因子(ln$A$)分别为307.93 kJ/mol以及33.68 s^{-1}.可以发现,CKA方法求解得到的活化能数据(307.93 kJ/mol)与AIC方法的结果(325.35 kJ/mol)非常接近.N_2气氛下菱镁矿分解动力学参数求解过程与CO_2气氛相同,其活化能、指前因子以及对应的Pearson相关系数分布由图6d~图6f给出.CO_2和N_2两种气氛中菱镁矿分解反应的动力学参数结果总结如表2所示.得到的动力学方程如式(9)和式(10)所示.

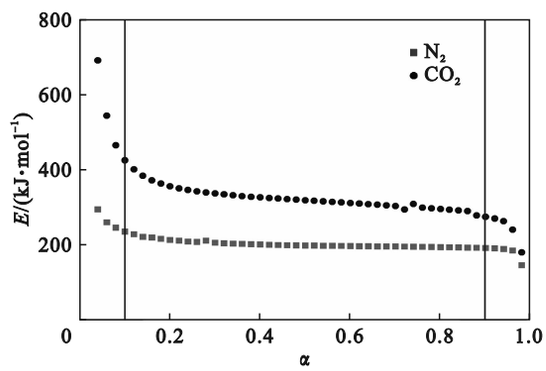


图5　菱镁矿在N_2和CO_2气氛中分解反应的活化能

Fig. 5　Activation energy of magnesite decomposition reaction in N_2 and CO_2 atmospheres

表2　不同气氛中菱镁矿分解反应动力学参数拟合结果

Table 2　Fitting results of kinetic parameters for magnesite decomposition reaction under different atmospheres

气氛	m	n	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$/s^{-1}	R^2
CO_2	−0.01	0.95	307.93	33.68	0.999 1
N_2	−0.27	0.68	196.07	20.42	0.998 7

$$\frac{d\alpha}{dt}=4.24\times10^{14}\exp\left(-\frac{307\,930}{RT}\right)\alpha^{-0.01}(1-\alpha)^{0.95},\quad(9)$$

$$\frac{d\alpha}{dt}=7.38\times10^{8}\exp\left(-\frac{196\,070}{RT}\right)\alpha^{-0.27}(1-\alpha)^{0.68}.\quad(10)$$

采用龙格-库塔方法对动力学参数进行重建,并将重建数据与未参与动力学分析的实验数据(25 K/min)的温度值进行比对,如图7所示.当α在0.1至0.9范围内时,重建值与实验值之间的均方根误差显著小于实验温度范围(800~1 000 K),这表明动力学参数具有较高的可靠性.

2.3　菱镁矿分解时间预测

借鉴文献[26]的思路,本文依据动力学参数计算了等温条件下菱镁矿分解率由0.1上升到0.9所需的时间,如图8a所示.两种气氛下,菱镁矿分解所需的时间随着温度的升高显著降低,特别是在CO_2气氛条件下,菱镁矿分解所需的时间随温度升高而减小的幅度更为明显.观察图8a也

可以发现,在相同等温条件下,菱镁矿在CO_2气氛条件下完成分解需要的时间长于N_2气氛,且随着温度的升高,两者的差距逐渐减小.图8b为菱镁矿在两种气氛中不同温度条件下分解所需时间的比值.可以发现,当温度低于1 000 K时,为使CO_2气氛下菱镁矿的分解时间接近N_2条件下的分解时间,对应的温度条件应当提高40~80 K;而当温度高于1 000 K时,菱镁矿在两种气氛条件下完成分解所需时间则变得相对接近.

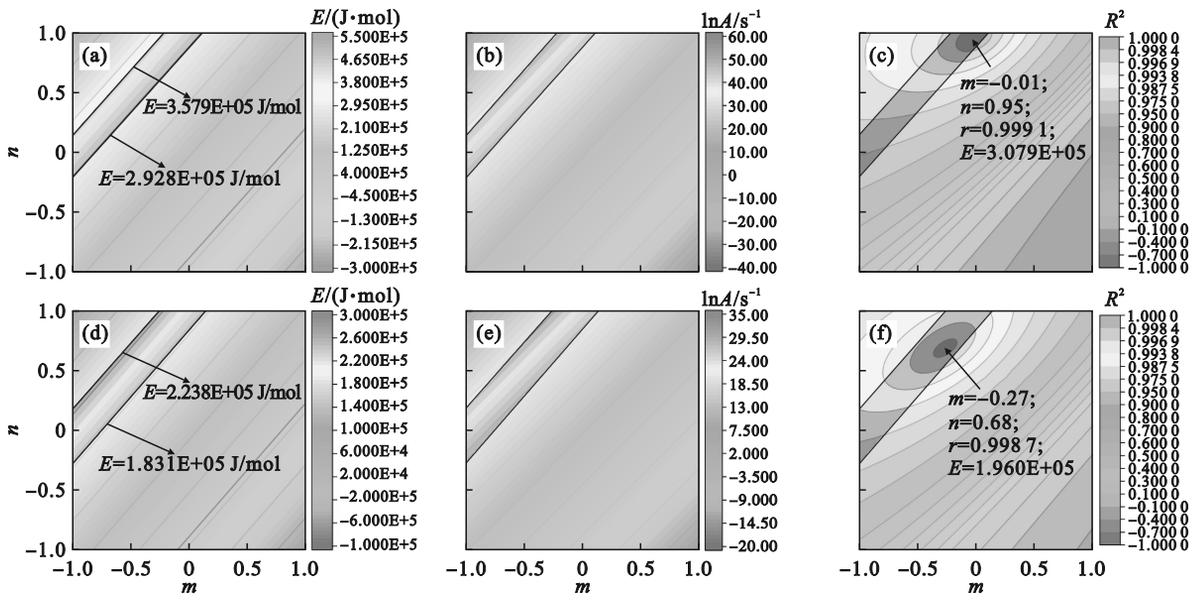


图6 CKA方法计算结果

Fig. 6 Calculation results of CKA method

(a)—活化能,CO_2;(b)—Pearson相关系数,CO_2;(c)—计算结果,CO_2;(d)—活化能,N_2;(e)—Pearson相关系数,N_2;(f)—计算结果,N_2.

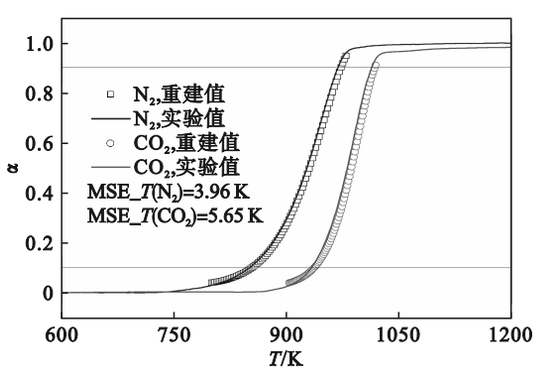
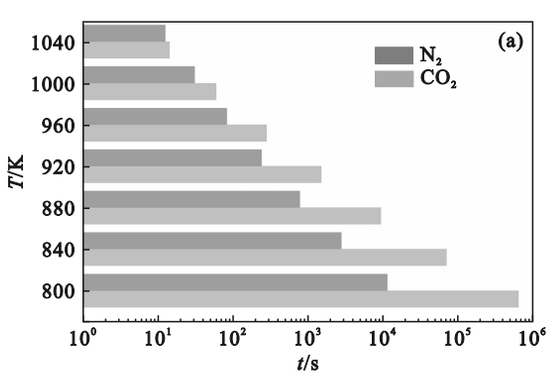


图7 基于龙格-库塔方法的动力学方程重建结果

Fig. 7 Reconstruction results of kinetic equations based on Runge-Kutta method



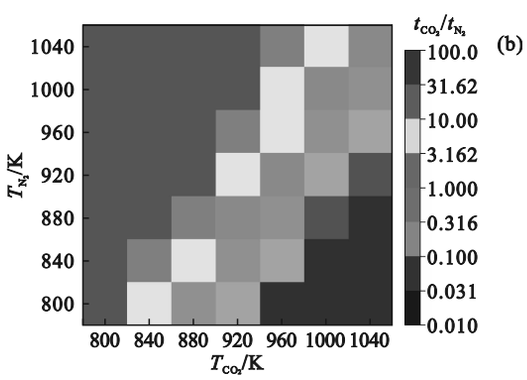


图8 两种气氛下菱镁矿在不同温度下的分解时间

Fig. 8 Magnesite decomposition time at different temperatures in two atmospheres

(a)—分解时间绝对值;(b)—t_{CO2}/t_{N2}热力图.

3 结 论

1) 热重实验得到的TG-DTG曲线显示,CO_2气氛下菱镁矿的分解温度区间相比N_2气氛下提升了50~100 K,表明CO_2对分解过程存在抑制作用.此外,样品中碳酸钙杂质的分解受到CO_2的影响与主要反应分离,导致CO_2气氛对应的TG-

DTG曲线在主要失重阶段后出现一个微小的失重过程，而N_2气氛对应的曲线只呈现一个失重阶段.

2）应用CKA方法确定了两种气氛下菱镁矿分解反应的动力学参数，发现CO_2气氛下菱镁矿分解反应的活化能（307.93 kJ/mol）显著高于N_2气氛（196.07 kJ/mol）.此外，分别构建了两种气氛中菱镁矿分解反应的动力学表达式（9）和式（10）.

3）基于动力学参数建立的动力学表达式估算了两种气氛下菱镁矿在不同温度下的分解所需时间.结果表明，两种气氛下菱镁矿的分解时间均随着温度的升高而快速减少，且在CO_2气氛下减少幅度更大.比较两种气氛下的分解时间发现，当温度低于1 000 K时，CO_2气氛下对应的温度应当提高40~80 K以接近N_2气氛下的分解时间；当温度高于1 000 K时，在两种气氛条件下的分解时间相对接近.

参考文献：

[1] An P, Han Z N, Wang K J, et al. Energy-saving strategy for a transport bed flash calcination process applied to magnesite [J]. *Carbon Resources Conversion*, 2021, 4: 122−131.

[2] Guo T J, Geng Y, Song X Q, et al. Tracing magnesium flows in China: a dynamic material flow analysis [J]. *Resources Policy*, 2023, 83: 103627.

[3] Huang Q, Zheng W X, Dong J M, et al. Influences of different bischofite on the properties of magnesium oxychloride cement [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 57: 104923.

[4] Zhao L, Feng J S, Dong H. Analysis of carbon footprint and reduction approach of magnesia production in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 334: 130194.

[5] Baldauf-Sommerbauer G, Lux S, Aniser W, et al. Reductive calcination of mineral magnesite: hydrogenation of carbon dioxide without catalysts [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(11): 2035−2041.

[6] 董辉，王德喜，张继宇. 烟气自循环热解制备轻烧氧化镁并富集二氧化碳的装置：CN202021746223.X[P]. 2021−02−09.
（Dong Hui, Wang De-xi, Zhang Ji-yu. A gas self-circulating pyrolysis device for the production of light calcined magnesite and the enrichment of carbondioxide: CN202021746223.X[P]. 2021−02−09.）

[7] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1/2): 1−19.

[8] Vyazovkin S, Chrissafis K, Di-Lorenzo M L, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 590: 1−23.

[9] Khawam A, Flanagan D R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals [J]. *ChemInform*, 2006, 37(47): 200647223.

[10] Koga N, Sakai Y, Fukuda M, et al. Universal kinetics of the thermal decomposition of synthetic smithsonite over different atmospheric conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(2): 1384−1402.

[11] Liu X W, Feng Y L, Li H R, et al. Thermal decomposition kinetics of magnesite from thermogravimetric data [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 107(1): 407−412.

[12] Maitra S, Mukherjee S, Saha N, et al. Non-isothermal decomposition kinetics of magnesite [J]. *Cerâmica*, 2007, 53(327): 284−287.

[13] Hurst H J. The thermal decomposition of magnesite in nitrogen [J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 189(1): 91−96.

[14] Samtani M, Dollimore 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: 135−145.

[15] Tian L, Tahmasebi A, Yu J L. An experimental study on thermal decomposition behavior of magnesite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118(3): 1577−1584.

[16] Erşahan H, Ekmekyapar A, Sevim F. Flash calcination of a magnesite ore in a free-fall reactor and leaching of magnesia [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1994, 42(1/2): 121−136.

[17] 姜微微，郝文倩，刘雪景，等. 微型流化床内菱镁矿轻烧反应特性及动力学[J]. 化工学报，2019, 70(8): 2928−2937.
（Jiang Wei-wei, Hao Wen-qian, Liu Xue-jing, et al. Characteristic and kinetics of light calcination of magnesite in micro fluidized bed reaction analyzer [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(8): 2928−2937.）

[18] 彭强，郭玉香，曲殿利. 菱镁矿热分解的动力学研究[J]. 硅酸盐通报，2017, 36(6): 1886−1890.
（Peng Qiang, Guo Yu-xiang, Qu Dian-li. Thermal decomposition kinetics analysis of magnesite [J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(6): 1886−1890.）

[19] 周宝余，李志坚，吴锋，等. 块状菱镁矿分解机理及动力学方程的建立[J]. 人工晶体学报，2017, 43(7): 1823−1828.
（Zhou Bao-yu, Li Zhi-jian, Wu Feng, et al. Thermal decomposition mechanism and establishment of kinetic equations of block magnesite [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 43(7): 1823−1828.）

[20] 张强，何宏平，陶奇. 基于热重分析的菱镁矿分解动力学解析[J]. 岩石矿物学杂志，2014, 33(2): 391−396.
（Zhang Qiang, He Hong-ping, Tao Qi. Decomposition kinetics of magnesite deduced from thermogravimetric analysis [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2014, 33(2): 391−396.）

[21] 刘欣伟，冯雅丽，李浩然. 菱镁矿热分解微分方程的建立[J]. 无机盐工业，2011, 43(11): 15−18.
（Liu Xin-wei, Feng Ya-li, Li Hao-ran. Establishment of differential equations of magnesite thermal decomposition [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2011, 43(11): 15−18.）

[22] Šesták J, Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures [J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 3(1): 1−12.

[23] Sánchez-Jiménez P E, Perejón A, Criado J M, et al. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) [J]. *Polymer*, 2010, 51(17): 3998−4007.

[24] Hotta M, Tone T, Favergeon L, et al. Kinetic parameterization of the effects of atmospheric and self-generated carbon dioxide on the thermal decomposition of calcium carbonate [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(18): 7880−7895.

[25] Ming X, Xu F F, Jiang Y, et al. Thermal degradation of

food waste by TG-FTIR and Py-GC/MS: pyrolysis behaviors, products, kinetic and thermodynamic analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118713.

[26] Xu H L, Dong H, Zhao L, et al. Isoconversional kinetic analysis of the pyrolysis of Salt Lake industrial waste bischofite with isothermal reaction time predictions [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 169: 725-735.

[27] Shao Y, Guizani C, Grosseau P, et al. Thermal characterization and kinetic analysis of microfibrillated cellulose/lignosulfonate blends [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 124: 25-34.

[28] Yamamoto Y, Favergeon L, Koga N. Thermal dehydration of lithium sulfate monohydrate revisited with universal kinetic description over different temperatures and atmospheric water vapor pressures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(22): 11960-11976.

[29] Cao H Q, Jiang L, Duan Q L, et al. An experimental and theoretical study of optimized selection and model reconstruction for ammonium nitrate pyrolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 539-547.

[30] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(18): 1515-1532.

[31] Farjas J, Roura P. Isoconversional analysis of solid state transformations: a critical review. part I. single step transformations with constant activation energy [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 105(3): 757-766.

[32] Vyazovkin S, Wight C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data [J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 340/341: 53-68.