

# 硅铁还原菱镁矿制镁的热力学分析与实验研究

高枫<sup>1,2</sup>, 冯乃祥<sup>1</sup>, 任保轶<sup>1,2</sup>, 孙怀宇<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料与冶金工程学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳化工学院化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 对硅铁还原氧化镁进行了热力学分析, 计算出硅铁还原氧化镁的化学反应自由能和临界反应温度, 表明造渣反应和真空条件可使临界反应温度由 3846 K 降到 1358 K. 实验得出还原温度 1473 K、10.13 Pa 真空度、还原时间 1 h 及 CaO/MgO 摩尔比 1.4 时, 镁还原率达 94.42%, 还原金属镁纯度达 98.36%, 渣团物相主要为 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub>.

**关键词:** 氧化镁; 真空还原; 热力学分析; 还原温度; 还原时间

**中图分类号:** TF822 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)06-1137-05

## 1 前言

镁是一种质轻的金属材料, 密度  $1.74 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , 是铝的 2/3. 镁导电性能好, 刚度大, 有延展性, 是制造轻金属合金、球墨铸铁和某些化学试剂不可缺少的原料, 镁铝合金在航空、航天、汽车制造业、日用轻化工品等方面应用范围日益广泛. 金属镁作为材料科学、能源科学和宇宙航空工业的基础材料, 日益受到重视. 近年来, 世界对镁的需求量以每年 5%~6% 的速度递增, 2003 年需求量为 48 万 t, 2007 年达 60 万 t<sup>[1]</sup>. 我国是世界最大的原镁生产国家, 产量占全球的 2/3, 近年来的出口量占产量的 80%~85%<sup>[2]</sup>.

目前金属镁制备主要有熔盐电解法和硅热法. 熔盐电解法能耗大, 生产过程中采用氯化物电解, 产生 Cl<sub>2</sub> 及 HCl 气体, 对设备腐蚀严重. 硅热法生产过程中不产生有毒、腐蚀性气体, 不排放酸性废水, 投资小, 在我国得到较快发展. 文献中硅热法炼镁侧重于以白云石为原料的应用和实用技术方面, 基础性研究相对偏少, 以菱镁石为原料的硅热法炼镁未见报道. 李金文<sup>[3]</sup>分析了煅烧过程中各因素对白云石活性度的影响; 徐劲之等<sup>[4]</sup>采用实验方法分析了硅热法炼镁过程中白云石煅烧温度等因素对产品质量的影响, 得出优化条件, 镁还原率达 80%~85%; 徐远志等<sup>[5]</sup>对硅热法炼镁煅白质量和蒸镁效率影响的各控制参数进行了讨论; Brooks 等<sup>[6]</sup>采用碳热法还原白云石制备金属镁.

我国菱镁石资源丰富, 目前已累计探明储量 31 亿 t, 保有储量 30 亿 t, 约占世界总储量的 1/4, 居世界首位<sup>[7]</sup>. 本工作在热力学分析的基础上, 采用辽宁海城菱镁石为原料探讨真空还原反应过程, 并进行金属镁制备实验研究, 对产物进行 EDS 成分分析和 XRD 物相分析,

探寻一种新原料制备金属镁的途径, 以期对生产实践有借鉴意义.

## 2 热力学分析

### 2.1 还原反应临界温度

MgO 熔点为 3981 K, CaO 熔点为 3133 K<sup>[8]</sup>, FeSi (75% Si) 熔点为 1573 K<sup>[9]</sup>. 由于压力对熔点影响不大, 由此可以判定 1473 K 时 MgO, CaO 和 FeSi 均以固相形式存在. Mg 的熔点为 924 K, 在 1473 K 为蒸汽状态.

Si 还原 MgO 的反应方程式为

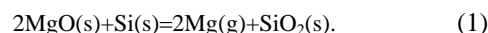


表 1 是一些化学反应的吉布斯自由能.

表 1 反应吉布斯自由能  
Table 1 Standard Gibbs free energy of chemical reactions

Reaction equation	Standard Gibbs free energy (J/mol)
$2\text{Mg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{MgO}(\text{s})$	$\Delta G = -1428800 + 387.47T^{[10]}$
$\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s})$	$\Delta G = -902070 + 173.647T^{[11]}$
$2\text{MgO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	$\Delta G = -63260^{[11]}$
$2\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	$\Delta G = -126357 - 5.02T^{[11]}$

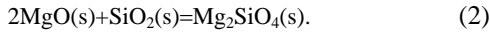
由表 1 可计算出式(1)的吉布斯自由能:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\text{Mg}}^{\circ} - RT \ln p_{\text{Mg}}^2 = \Delta G_{\text{SiO}_2}^{\circ} - \Delta G_{\text{MgO}}^{\circ} - RT \ln p_{\text{Mg}}^2 \\ &= 526730 - 213.76T - 2RT \ln p_{\text{Mg}}, \end{aligned}$$

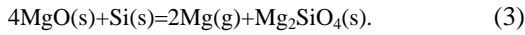
只有  $\Delta G_{\text{Mg}} \leq 0$ , 反应(1)才能进行. 计算表明, 当温度高于 3846 K 时, 用 Si 还原 MgO 的反应才能进行. 实验中, 金属镁还原的实际温度不高于 1473 K, 分析认为, 降低还原反应温度主要途径有两条: 一是发生造渣反应, 产物中的 SiO<sub>2</sub> 与炉料中的氧化物进一步反应生成稳定性更高的盐类; 二是改变还原条件, 使还原过程在真空条件下进行, 反应物质偏离标准状态, 反应温度降低<sup>[11]</sup>.

2.2 造渣反应降低还原反应临界温度

2.2.1 反应产物为 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的造渣反应



常压下通过造渣反应生成更稳定的化合物 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 将硅热法基本反应式(1)和造渣反应式(2)合并, 得



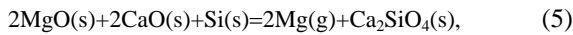
该反应的吉布斯自由能  $\Delta G_3 = \Delta G_3^\circ - RT \ln p_{\text{Mg}}^2 = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ - RT \ln p_{\text{Mg}}^2 = 463470 - 213.76T - 2RT \ln p_{\text{Mg}}$ , 由  $\Delta G_3 \leq 0$  计算出临界反应温度  $T \geq 3384 \text{ K}$ , 即  $\Delta G_3$  比  $\Delta G_1$  小, 还原反应驱动力增大, 反应临界温度降低 462 K.

2.2.2 反应产物为 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的造渣反应

式(3)通过造渣反应生成了 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 有利的一面是降低了还原反应温度, 不足之处是炉料中 MgO 进入炉渣中, 降低了 MgO 的有效利用率. 若炉料中添加活性 CaO, 则



将反应方程式(1)与造渣反应式(4)合并, 得



该反应的吉布斯自由能  $\Delta G_5 = \Delta G_5^\circ - RT \ln p_{\text{Mg}}^2 = \Delta G_1^\circ + \Delta G_4^\circ - RT \ln p_{\text{Mg}}^2 = 400373 - 141.99T - 2RT \ln p_{\text{Mg}}$ , 由  $\Delta G_5 \leq 0$  计算出临界反应温度  $T \geq 2820 \text{ K}$ , 还原反应温度降低了 1026 K. 结果表明, 当 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 结合生成 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 后, 其  $\Delta G-T$  曲线位于 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 曲线下方, 因而 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 比 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 更稳定, 因此若还原炉料中有 CaO 存在, 用 Si 还原 MgO 生成的 SiO<sub>2</sub> 优先与 CaO 作用生成 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 造渣反应方程式如下,  $\Delta G-T$  曲线如图 1 所示.

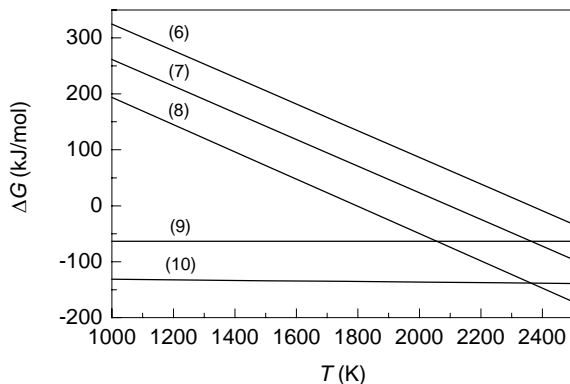
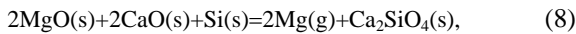
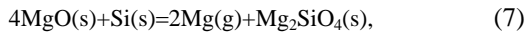
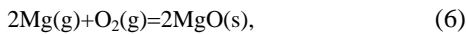
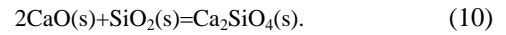


图1 造渣反应 $\Delta G-T$ 曲线  
Fig.1  $\Delta G-T$  curves of the oxidative slugging reactions



2.3 真空状态降低还原反应临界温度

当 Mg 蒸汽压为 101330, 10130, 1013, 101.3, 10.13 Pa 时(图 2),  $\Delta G-T$  曲线下降幅度较大, 说明真空状态对降低临界反应温度效果显著, 同时真空环境能有效防止还原剂和镁蒸汽在高温下被氧化.  $\Delta G_5 < 0$  时对应的反应临界温度分别为 2820, 2221, 1832, 1561, 1358 K.

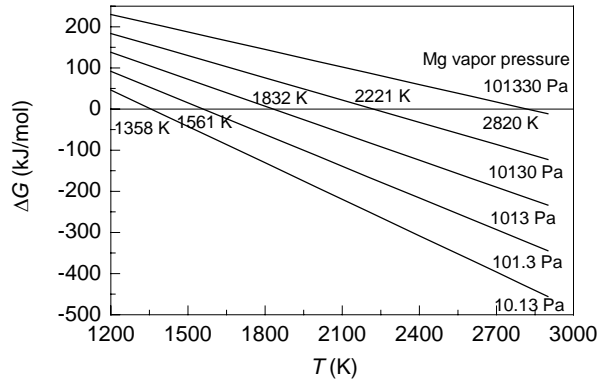


图2 Mg 蒸汽压对还原反应 $\Delta G-T$ 曲线的影响  
Fig.2  $\Delta G-T$  curves at different Mg vapor pressures

3 实验研究

3.1 实验原料

实验采用辽宁海城菱镁石为原料, 辽宁本溪石灰石

表2 原料化学成分

Raw material	Content (% , $\omega$ )				
	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnesite	47.36	0.5	51.74	0.32	0.08
Limestone	2.00	52.0	45.64	0.20	0.36

表3 还原剂成分

Element	Chemical composition of ferrosilicon						
	Si	Fe	Al	P	S	Ca	C
Content (% , $\omega$ )	75.1	22.326	1.55	0.038	0.019	0.95	0.017

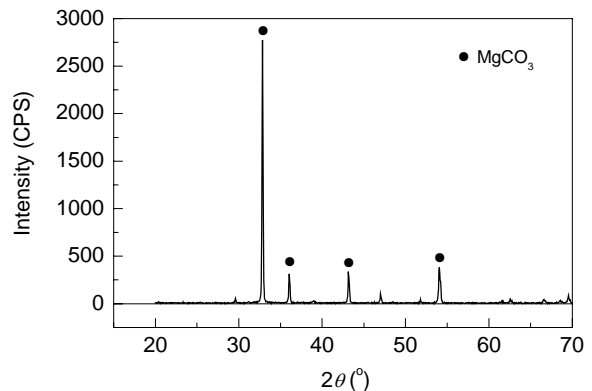


图3 菱镁石的 X 射线衍射图  
Fig.3 XRD pattern of magnesite

为添加剂, 内蒙古包头硅铁为还原剂, 化学成分见表 2 和 3, 实验中矿化剂  $\text{CaF}_2$  为分析纯. 用德国 Bruker X 射线衍射仪分析原料成分, 其主要物相为碳酸镁, 见图 3.

### 3.2 工艺流程

金属镁还原工艺如图 4 所示, 粒径 5 mm 的菱镁石在 800 °C 煅烧 70 min 制得活性 MgO, 与石灰石在 1050 °C 煅烧 80 min 制得活性 CaO. 还原剂 FeSi 和矿化剂  $\text{CaF}_2$  分别经粉碎机粉碎, 按一定比例混合, 炉料细度 100% 过 100 目(150  $\mu\text{m}$ ) 筛. 在压力 250 MPa 下制得球团, 装入还原罐, 真空还原(1473 K, 10.13 Pa, 1 h) 得金属镁蒸汽, 经水冷凝得到粗制金属镁.

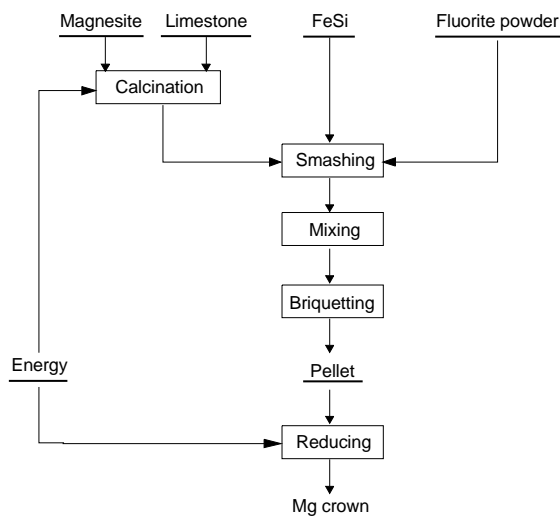


图 4 金属镁还原工艺流程图  
Fig.4 Flow sheet of Mg reduction

金属镁制备在图 5 所示的装置中进行, 实验装置主要由温控系统、还原系统和真空系统组成. 实验采用 Cr25Ni20 钢作为还原炉炉体, 硅碳棒加热, 通过 CKW-3100 温度控制器(北京市朝阳区自动化仪表厂)控温, 采用镍铬-镍硅热电偶测温. 真空系统由 ZJP-70 罗茨真空泵(成都南光机器有限公司)和 2X-15 旋片式真空泵(上海真空泵厂)组成真空机组, 采用 ZZ-1 电阻真空计

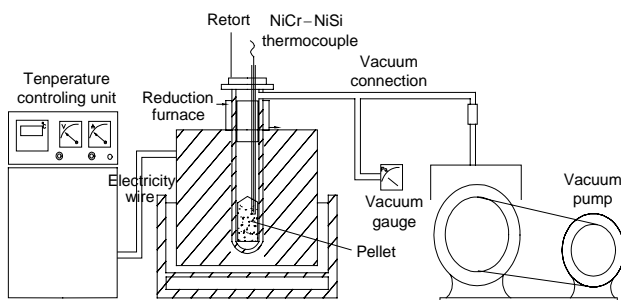


图 5 还原炉及控制系统  
Fig.5 Reduction furnace and control system

(沈阳真研真空科技有限责任公司)测量还原罐内真空度. 金属镁还原率  $\eta = m_1/m_2 \times 100\%$ ,  $m_1$  为结晶金属镁块质量(g),  $m_2$  为炉料中镁质量(g).

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 温度对还原率的影响

由图 6 可知, 镁蒸汽压力 10.13 Pa、反应时间 1 h 条件下, 反应温度在 1273~1473 K 都可以制得金属镁. 随着反应温度提高, 镁还原率逐步增加, 1273 K 时镁还原率为 8.17%; 当温度升高到 1473 K, 镁还原率达 87.16%. 原因可能是温度升高促使固相物质内能增大, 晶格质点振动增强, 体系趋于不稳定, 加速了固相反应过程; 同时还原温度升高, 反应平衡蒸汽压急剧增大, 因而镁还原率增高.

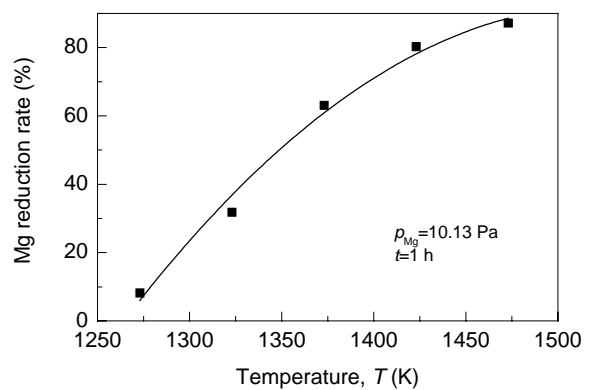


图 6 温度对 Mg 还原率的影响  
Fig.6 Effect of temperature on Mg reduction rate

#### 3.3.2 反应时间对还原率的影响

还原温度 1473 K, 镁蒸汽压力 10.13 Pa, 添加 CaO 量与 MgO 摩尔比 1.2, Mg 还原率与还原时间的关系如图 7 所示. 随反应时间延长, Mg 还原率逐渐增加. 反应时间为 0.5 h 时, 镁还原率为 74.67%, 反应时间为 3 h 时, 镁还原率达 93.63%.

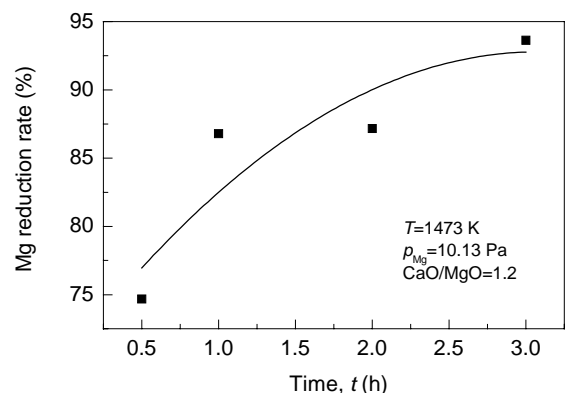


图 7 时间对 Mg 还原率的影响  
Fig.7 Effect of time on Mg reduction rate

### 3.3.3 CaO 添加量对 Mg 还原率的影响

如图 8 所示, 由于活性石灰的增加,  $\text{SiO}_2$  优先与 CaO 形成炉渣  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 降低了真空还原反应温度, 同时提高了镁还原率, 降低了镁损失率. 但随 CaO 增加到一定量, 还原剂 Si 和煅白 MgO 颗粒接触面积较小, 硅原子的扩散路程增长, 镁还原率开始降低. 实验得出, 未加活性 CaO 时, 镁还原率为 13.0%, 当  $\text{CaO}/\text{MgO}=1.4$  (mol) 时, 镁还原率最大达 94.42%, 当  $\text{CaO}/\text{MgO}=1.6$  (mol) 时, 镁还原率降低为 92.64%.

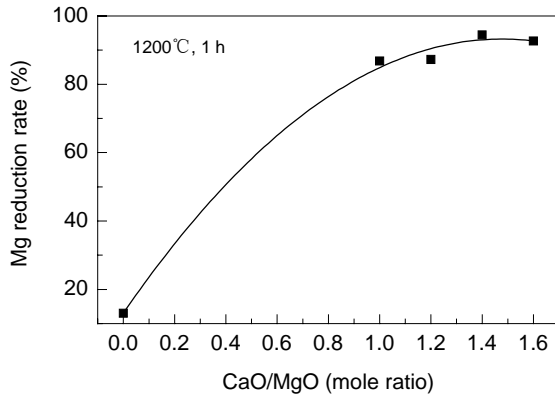


图 8 CaO 添加量对 Mg 还原率的影响  
Fig.8 Effect of CaO addition on Mg reduction rate

### 3.3.4 成分分析

采用 Thermo Electron 公司 Quest Level II 能谱仪对产品进行化学成分分析, 如图 9 所示, 金属 Mg 纯度达 98.36% ( $\omega$ ), O 元素主要来源是实验后镁金属放置空气中自身氧化和分析过程中激光照射金属镁表面引起的氧化<sup>[12]</sup>.

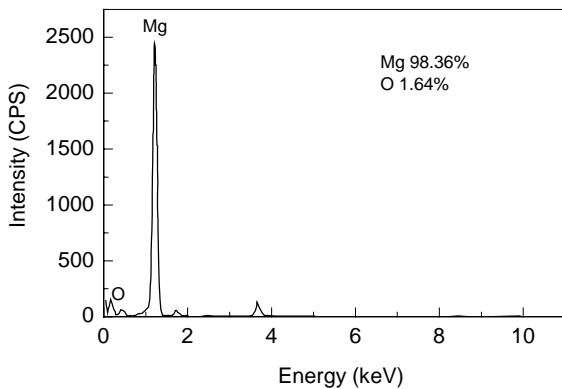


图 9 金属 Mg 的能谱分析图  
Fig.9 EDS spectrum of Mg

对反应物炉渣进行物相分析, 结果见图 10, 渣相为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{SiO}_2$ , 未检出  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  的存在.

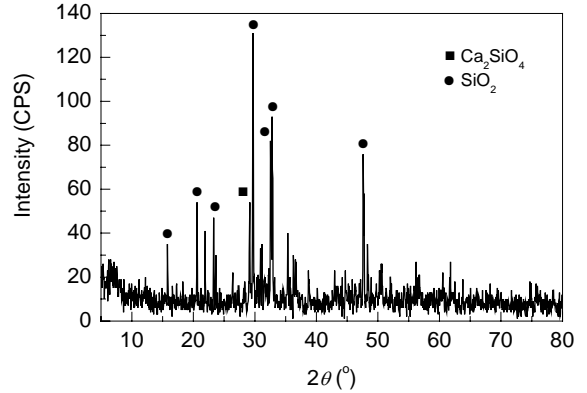


图 10 残渣的 X 射线衍射图  
Fig.10 XRD pattern of residue

## 4 结论

(1) 根据热力学计算, 用 Si 还原 MgO, 当温度高于 3846 K 时, 还原反应才能进行. 还原过程中添加活性 CaO 可降低还原反应温度 1026 K, 并减少镁的损失, 发生如下反应  $2\text{MgO}(\text{s})+2\text{CaO}(\text{s})+\text{Si}(\text{s})=2\text{Mg}(\text{g})+\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ . 改变反应条件, 在真空状态下可明显降低还原反应临界温度, 真空度为 10.13 Pa 时, 反应临界温度为 1358 K.

(2) 反应温度增加或反应时间延长, 还原剂 Si 晶格质点振动加强, 体系趋于不稳定, 加速反应进程, Mg 还原率提高, 在 1473 K 下还原 3 h, Mg 还原率为 93.63%.

(3) 适量添加 CaO 使还原温度降低, MgO 损失减少, 但 CaO 过量会使还原剂 Si 扩散路程增长. 1473 K 及 10.13 Pa 真空度下还原 1 h, 当  $\text{CaO}/\text{MgO}=1.4$  (mol) 时, 镁还原率最大达 94.42%.

(4) 1473 K 下  $\text{CaO}/\text{MgO}=1.2$  (mol)、还原 1 h 的条件下, 反应产物金属 Mg 纯度达 98.36%. 炉渣中主要为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{SiO}_2$ , 未检出  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  的存在.

### 参考文献:

- [1] 徐日瑶. 硅热法炼镁生产工艺学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 7-8, 43.
- [2] 章津, 章宗和. 镁合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1-2.
- [3] 李金文. 硅热法炼镁中煅烧白云石的活性度 [J]. 轻金属, 1990, (7): 37-39.
- [4] 徐劲之, 万方, 徐日瑶. 硅热法炼镁炉料中吸湿性的研究 [J]. 轻金属, 1995, (5): 40-44.
- [5] 徐远志, 杨刘祥. 硅热法炼镁实验研究 [J]. 四川有色金属, 1997, (4): 24-27.
- [6] Brooks G, Trang S, Witt P, et al. The Carbothermic Route to Magnesium [J]. Applied and Social Sciences Magazine, 2006, 58(5): 51-55.
- [7] 邱素梅. 我国菱镁矿资源及市场 [J]. 非金属矿, 2001, 24(1): 5-7.

- [8] 何培. 铸造材料化学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1981. 76.
- [9] 周进华. 铁合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 129.
- [10] 郭清富. 以菱镁矿为原料的铝热法炼镁实验研究 [J]. 轻金属, 1997, (1): 39–42.
- [11] 于金, 蒋建清, 方峰, 等. 真空铝热还原法制备 Sr 的热力学分析及实验研究 [J]. 金属学报, 2005, 41(8): 824–828.
- [12] 李秋霞, 陈为亮, 戴永年. 真空低价氟化铝歧化分解制备铝 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1550–1554.

## Thermodynamic Analysis and Experimental Study on Reduction of Mg from Magnesite with Ferrosilicon

GAO Feng<sup>1,2</sup>, FENG Nai-xiang<sup>1</sup>, REN Bao-yi<sup>1,2</sup>, SUN Huai-yu<sup>2</sup>

(1. Northeastern University, Material and Metallurgy Academy, Shenyang, Liaoning 110004, China;

2. College of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China)

**Abstract:** Based on thermodynamic analysis, the Gibbs free energy and critical temperature of deoxidization of MgO with ferrosilicon were calculated. The analysis showed that the slagging reaction and vacuum could make critical temperature decrease from 3846 K to 1358 K below. Corresponding experimental result showed that Mg metal reduction rate of 94.42% was achieved under the conditions of reduction temperature 1200 °C, 10.13 Pa vacuum, and reaction time 1 h in the reactor with a molar ratio of CaO to MgO of 1.4, and pure metallic magnesium (98.36%) was prepared, the main compounds in the slag were Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>.

**Key words:** MgO; vacuum reduction; thermodynamic analysis; reduction temperature; reduction time