

文章编号:1000-582X(2011)05-065-06

熔融还原炼镁热力学分析和模拟

唐祁峰,高家诚,陈小华

(重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心;材料科学与工程学院,重庆 400044)

摘要:为了提高现有硅热还原炼镁工艺中原料之间的反应速度,提出熔融还原炼镁新技术。在煅烧白云石中添加适量的 Al_2O_3 和 SiO_2 ,使整个体系在反应时呈完全熔融状态,从而加快反应速度。通过软件模拟、热力学分析和实验验证,在适当配比下于 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 可以获得完全熔化的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系。通过对熔融还原反应的热力学计算得出,平衡状态下还原温度为 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 时,对应镁蒸汽的露点为 $870\ ^\circ\text{C}$ 。结果表明熔融还原炼镁新技术是可行的。

关键词:金属镁;硅热法;熔融还原;热力学

中图分类号:TF 131

文献标志码:A

Thermodynamical analysis and simulation of smelting reduction process in magnesium production

TANG Qi-feng, GAO Jia-cheng, CHEN Xiao-hua

(National Engineering Research Center for Magnesium Alloys; College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: In order to improve the response speed of materials in silicothermic reduction process for magnesium production, a new technology-smelting reduction process is presented. Adding an appropriate amount of Al_2O_3 and SiO_2 can make slag completely melt in whole reduction process, thus the reaction rate can be sped up. Through software simulation, thermodynamic analysis and experimental verification, it's found that completely molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag can be got at $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ with appropriate material component. The new reduction process is thermodynamically analyzed, and the results show that in equilibrium state, when the reduction temperature is $1\ 600\ ^\circ\text{C}$, the dew-point temperature of the magnesium vapor is $870\ ^\circ\text{C}$. It suggests that the new technology is feasible.

Key words: magnesium; silicothermic process; smelting reduction; thermodynamics

镁被誉为 21 世纪的绿色工程材料,已广泛应用于航空航天、汽车、摩托车、3G 电子产品和手动工具^[1]。随着镁合金需求量的增长,原镁冶炼已经成了国内经济效益突出的行业之一。但是,我国热还原镁厂主要采用皮江法,其规模小而分散、技术经济指标落后,迫切需要寻找新的炼镁新技术新工艺。

如北京科技大学的钙热还原法、东北大学的内热还原法、昆明理工大学的碳热还原法等,均是新的尝试^[2-5]。

传统的熔渣半连续还原工艺是一种较皮江法生产效率更高的炼镁方法,该工艺是以煅烧白云石、硅铁、铝土矿做原料加入到液态炉渣中,采用硅铁或者

收稿日期:2010-12-05

基金项目:重庆市科技攻关重点项目资助(CSTC,2008AB4109)

作者简介:唐祁峰(1981-),男,重庆大学博士研究生,主要从事镁热还原冶炼方面的研究。

高家诚(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)gaojch@cqu.edu.cn。

硅铝等作为还原剂^[6]。半连续法从 Artru 等提出 Magnetherm 工艺^[7]以来,引起了各国研究者对液态反应下制镁的兴趣。Avery 研究了不同成分的炉渣对半连续还原的影响^[8-11]。Avery 和 Johnston 采用了高于 Magnetherm 工艺的系统压力进行了实验,压力范围从 0.25~2 个大气压^[11-12]。在还原剂的研究上,除硅铁外,Johnston 采用了硅铝和铁硅铝作为还原剂,Christni 则用纯铝作为还原剂,而 Warren 使用了石墨作为还原剂^[12-14]。为了解决 Magnetherm 工艺在排渣、取料时需要破真空的问题,Barcza 和 Christni 等在还原设备上采用了真空电弧炉进行实验,提高实验温度,使反应能在大气压下进行^[15-16]。Marshall 还通过计算机对此方法进行了热力学分析^[17],Abdellatif 等人在此基础上开发了 MTMP 法(Mintek Thermal Magnesium Project)并进行了小批量实验,达到了连续生产镁的目的^[18-21]。Ritter 对反应过程中杂质的行为进行了热化学分析^[22]。Minic 对半连续还原渣进行了热分析和性能测试^[23]。

根据 Christni 对 Magnetherm 工艺炉渣成分相近炉渣的相平衡分析,炉渣在 1 800~2 000 °C 时全部呈液相,低于此温度熔渣中就会存在一定的固态 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,在还原温度 1 400~1 550 °C 时,固体 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 占总炉渣量的 40% 以上。其他研究者通过调整炉渣成分,在还原温度下,使炉渣中液固比例发生变化。但随着炉料的加入,渣中的固体成分也随之增多。因此,熔渣半连续法炼镁有很大一部分物料之间的反应在固-固相间或者固-液相间进行,而反应关键在于 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 MgO 边界上要有足够的液态^[24-25]。

为了进一步优化半连续还原工艺和丰富半连续工艺的发展思路,笔者提出了还原反应在完全熔融状态下的一种新工艺。Capocchi 曾用铝铁对含少量 MgO 的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元炉渣进行熔融还原,并取得成功^[26]。而笔者提出的工艺是通过在煅烧白云石中加入适量的 Al_2O_3 和 SiO_2 ,在反应温度下,形成含 MgO 量较多的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系完全熔融的炉渣,然后采用还原剂直接还原炉渣中的 MgO,制取金属镁的工艺。在有固态存在的半连续工艺中,固体中 MgO 通过扩散到达渣界面是整个反应过程的控制环节。而熔融还原工艺中整个体系在反应温度下呈熔融状态,显著地提高了物料之间的接触,使得还原反应完全在液相中进行,此时反应的控制环节应该是 MgO 和 SiO_2 在渣中的传质过程。渣中的传质一般来说比固体中物质的扩散更快。因此熔融状态能加速还原反应,从而提高

生产效率。同时由于需要添加 SiO_2 ,这种工艺也为高硅白云石炼镁提供了有效的途径。笔者通过理论分析和模拟,研究了硅浴熔融还原炼镁的可行性。

1 熔渣体系

熔融还原工艺在造渣时,为了最大限度地利用白云石做原料,炉渣中 CaO 和 MgO 的比例按煅烧白云石中的比例添加,CaO 和 MgO 的物质的量比为 1:1。由于煅烧白云石熔点很高,因此加入适量的 Al_2O_3 和 SiO_2 作为造渣剂,形成低熔点的熔渣,并且在炉料中添加少量的 CaF_2 作为助熔剂。

在 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元熔融体系中,炉渣成分应该控制在方镁石范围内,在降温过程中首先析出的是 MgO。从 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元渣系相图上看出^[27],在方镁石范围内,炉渣的熔点至少在 1 450 °C 以上。而 CaO 和 MgO 的物质的量比为 1:1 时,炉渣的熔点至少在 1 600 °C 以上。当反应温度超过 1 600 °C 会大幅度提高设备要求并给操作带来困难,因此熔融炉渣的熔点最好控制在 1 600 °C 左右,这也是常用的熔渣半连续工艺还原温度。

通过热力学计算软件 Factsage^[28],分析了造渣剂 Al_2O_3 和 SiO_2 以及真空压强对 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元熔融体系的影响。表 1 和表 2 分别是 Al_2O_3 和 SiO_2 加入量对熔融体系的影响,模拟的环境是标准大气压。从两个表中可以获知,在设定的模拟环境下,炉料 1 中有少量的 CaO 没有熔化,而未熔化的 MgO 量较多。说明 CaO 较 MgO 更容易与 Al_2O_3 和 SiO_2 形成初晶温度较低的化合物。随着 Al_2O_3 和 SiO_2 的进一步增加,熔渣中的 CaO 消失,MgO 逐渐减少。炉料 5 和炉料 9 只剩下微量的 MgO 没有熔化,熔化的物料质量达到了总物料的 98% 以上。因此这两种炉料的成分基本达到了硅浴熔融还原工艺的要求。

为了证明模拟的真实性,在高温箱式炉中对模拟结果进行了验证。通过对炉料 9 的测试,该炉料在 1 600 °C 下完全熔化,说明模拟结果与实际情况相吻合。

由于还原反应在真空下进行,因此以炉料 7 的成分为例,考察了真空压强对熔融体系的影响,如表 3 所示。当熔渣体系温度为 1 600 °C 时,压强从标准大气压降到 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$,未熔化的 MgO 始终占总炉料的 15%,没有任何改变。

由以上模拟数据可知,在熔融还原所需要的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元体系中,成分对熔融体系的影响较为明显,而真空对整个体系的影响则基本上不起作用。

表1 氧化铝对熔融体系的影响

%

编号	炉料成分的质量分数				未溶化部分占总炉料百分比	
	Al ₂ O ₃	煨白(CaO·MgO)	CaF ₂	SiO ₂	CaO	MgO
1	13	71	4	12	2	22
2	19	66	4	11	0	17
3	24	61	4	11	0	10
4	29	57	4	10	0	5
5	33	54	4	9	0	0.5

表2 二氧化硅对熔融体系的影响

%

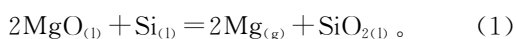
编号	炉料成分的质量分数				未溶化部分占总炉料百分比	
	SiO ₂	煨白(CaO·MgO)	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	13	71	4	12	2	22
6	16	68	4	12	0	19
7	19	65	4	12	0	15
8	25	60	4	11	0	6
9	28	58	4	10	0	2

表3 真空压强对熔融体系的影响

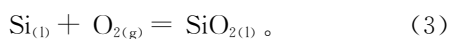
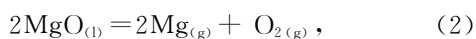
真空压强/Pa	1×10 ⁵	1×10 ⁴	1×10 ³	1×10 ²
炉料7中未溶化MgO占总炉料的质量百分数/%	15	15	15	15

2 反应的热力学计算

硅浴熔融还原工艺是以硅为还原剂,纯硅的熔点为1410℃,传统硅热还原法所采用的75%硅铁熔点为1300℃。在获得熔融炉渣的同时,还原剂已经熔化,还原反应发生在炉渣和硅铁两液相之间,其反应式为:



反应(1)是反应(2)和反应(3)的组合,即 $\Delta G_{(1)}^0 = \Delta G_{(2)}^0 + \Delta G_{(3)}^0$ 。



熔融还原反应中MgO和SiO₂均是以液相存在的,因而在计算反应(2)和反应(3)的标准吉布斯自由能时,需要先计算液态MgO和SiO₂的标准摩尔生成焓 ΔH_{298}^0 和标准摩尔熵 ΔS_{298}^0 。

经计算,液态MgO的 $\Delta H_{298(\text{MgO})}^0 = -545.345$ kJ/mol, $\Delta S_{298(\text{MgO})}^0 = 27.004$ J/(mol·K)。液态SiO₂的 $\Delta H_{298(\text{SiO}_2)}^0 = -896.796$ kJ/mol, $\Delta S_{298(\text{SiO}_2)}^0 = 50.829$ J/(mol·K)。

根据吉布斯自由能计算公式:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 \quad (4)$$

反应(2)和反应(3)的标准吉布斯自由能 $\Delta G_{(2)}^0$ 和

$\Delta G_{(3)}^0$ 的二项式可表示为:

$$\Delta G_{(2)}^0 = 1325410 - 369.617T, (1368 \sim 2500\text{K}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{(3)}^0 = -936665 + 192.777T, (1685 \sim 2500\text{K}) \quad (6)$$

因而, $\Delta G_{(1)}^0 = \Delta G_{(2)}^0 + \Delta G_{(3)}^0 = 388745 - 176.84T, (1685 \sim 2500\text{K})$ 。

由式(7)计算,当 $T \geq 2198\text{K}$ 时,反应(1)的标准吉布斯自由能 $\Delta G_{(1)}^0 \leq 0$,即在大气压下,温度要高于2198K,反应(1)才能朝右进行。

硅浴熔融还原过程是在熔渣中反应的,因此反应实际所需的吉布斯自由能:

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(1)}^0 + RT \ln K \quad (8)$$

K 为反应的平衡常数。而 K 表示为:

$$K = (P_{\text{Mg}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}) / (a_{\text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}) \quad (9)$$

式中: P_{Mg} 为炉内镁分压; a_{SiO_2} 为熔渣中SiO₂的活度; a_{MgO} 为熔渣中MgO的活度; a_{Si} 硅铁中硅的活度。

综合式(7)和式(9)代入式(8)中,得到:

$$\Delta G_{(1)} = 388745 - 176.84T + 8.314T \ln[(P_{\text{Mg}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}) / (a_{\text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Si}})] = 388745 - 176.84T + 8.314T[2 \ln P_{\text{Mg}} + (\ln a_{\text{SiO}_2} - 2 \ln a_{\text{MgO}} - \ln a_{\text{Si}})] \quad (10)$$

在熔融还原反应过程中,熔融体系在方镁石范

围内,降温时首先析出 MgO,因此 a_{MgO} 大,而 SiO_2 不易与 CaO 形成化合物,因而 a_{SiO_2} 小,则 $\ln a_{\text{SiO}_2} - 2\ln a_{\text{MgO}} - \ln a_{\text{Si}} < 0$ 。设 $\Delta G_{(1)} = \Delta G'_{(1)} + 8.314T$

($\ln a_{\text{SiO}_2} - 2\ln a_{\text{MgO}} - \ln a_{\text{Si}}$),则 $\Delta G_{(1)} < \Delta G'_{(1)}$ 。在不考虑反应物和生成物的活度情况下,表 4 是反应(1)在不同温度和压强下,吉布斯自由能 $\Delta G'_{(1)}$ 的结果。

表 4 还原反应的自由能 $\Delta G_{(1)}$ 与反应温度和系统压强的关系

还原 温度/K	$\Delta G_{(1)\text{理想}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	$P_{\text{Mg}} = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$	$P_{\text{Mg}} = 10^4 \text{ Pa}$	$P_{\text{Mg}} = 5 \times 10^3 \text{ Pa}$	$P_{\text{Mg}} = 10^3 \text{ Pa}$
1 723	64 183	18 155	-1 773	-47 863
1 773	54 765	7 400	-13 105	-60 533
1 823	45 347	-3 353	-24 438	-73 203
1 873	35 928	-14 108	-35 770	-85 873
1 923	26 509	-24 862	-47 103	-98 543
1 973	17 091	-35 616	-58 435	-111 213
2 023	7 672	-46 370	-69 768	-123 883
2 073	-1 746	-57 125	-81 100	-136 553
2 123	-11 165	-67 879	-92 432	-149 223

从表 4 中的数据可知,压强为 $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时,温度要高于 2 073K, $\Delta G'_{(1)} < 0$,当压强减少到 10^4 Pa , 1 823K 时就可以使还原反应进行。当压强继续减少到 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$,反应开始温度下降到 1 723K。实际熔融还原中,由于反应物活度的影响,反应会在更低的温度或者更高的压强下发生。

由于熔融还原工艺中还原温度控制在 1 600 °C 左右,这个温度较皮江法所采用 1 200 °C 要高很多,因此还原出来的镁蒸气不一定就直接形成固态金属镁。而镁蒸气经冷凝后成固态还是液态与露点温度有关。露点温度就是还原反应产生的 P_{Mg} 冷却至开始产生凝聚相的温度。如果露点温度在镁的熔点以上,那么冷凝后,首先获得的是液态镁,反之则是固态。

镁的饱和蒸气压 P'_{Mg} 与温度之间的关系式可以由以下 2 个公式表示^[24]:

$$\log P'_{\text{Mg}} = -7 780/T - 0.855 \log T + 13.53, \quad (298 \sim 924\text{K}), \quad (11)$$

$$\log P'_{\text{Mg}} = -7 550/T - 1.41 \log T + 14.90, \quad (924 \sim 1 380\text{K}). \quad (12)$$

根据式(10)–(12),可以计算出不同还原温度下熔融还原反应所产生的镁蒸气压和所对应的露点温度,数据如表 5 所示。

由表 5 的数据可以看出,采用仅高于纯硅熔点的 1 450 °C 作为还原温度时,对应的露点温度为 788 °C,高于纯镁的熔点(651 °C)。还原温度在 1 600 °C 时,对应的露点温度为 870 °C。说明镁蒸气首先冷凝成液态,再经冷凝可获得致密的金属镁,而不是疏松的树枝晶状或者粉状金属镁。

表 5 不同反应温度产生的 P_{Mg} 和露点温度

还原温度		P_{Mg}/Pa	露点温度	
T/K	$t/^\circ\text{C}$		T/K	$t/^\circ\text{C}$
1 723	1 450	5 373	1 061	788
1 773	1 500	7 878	1 088	815
1 823	1 550	11 310	1 116	843
1 873	1 600	15 927	1 143	870
1 923	1 650	22 034	1 171	898
1 973	1 750	29 985	1 198	925
2 023	1 800	40 187	1 225	952
2 073	1 850	53 106	1 253	980
2 123	1 900	69 262	1 280	1 007

3 还原反应模拟结果及分析

除了对熔融还原进行热力学计算外,笔者采用热力学计算软件 Factsage 模拟熔融还原反应。还原剂采用纯硅,炉渣成分为:31.6% CaO-22.6% MgO-32.7% Al_2O_3 -9.5% SiO_2 -3.6% CaF_2 ,表 6 是硅浴熔融还原在 1 600 °C 下的模拟结果。

从反应(1)得知,理论上每 1 mol Si 可以还原 2mol MgO。在反应中,还原剂 Si 的加入量越大,即 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比例越大,还原反应朝右进行的动力越大,镁的产出率也越高。从表 6 中可以看出,在大气压下进行反应时,无论怎么调整 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 配比,镁的产出率都只有 5%,Si 的利用率也很低,说明大气压下还原反应很微弱。当系统压强降到 $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 后,还原反应有了明显的改善,在 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 为 0.4 时,镁的产出率达到 36%,加入的硅 90% 以上与 MgO 发生了还原反应;当

$n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 增大到 0.8 时,镁的产出率升高到 56%,这时有 70%的 Si 与 MgO 发生反应,硅的有效利用率降低;继续增大 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比例,镁的

产出率依然保持在 56%,而 Si 的利用率持续下降,这是因为在 1 600 °C 和 $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 环境下,反应的驱动力不足。

表 6 不同压强下 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 配比与镁产出率与硅利用率的关系

$n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$	镁产出率/硅利用率						
	$P=1 \times 10^5 \text{ Pa}$	$P=1 \times 10^4 \text{ Pa}$	$P=4 \times 10^3 \text{ Pa}$	$P=3 \times 10^3 \text{ Pa}$	$P=2 \times 10^3 \text{ Pa}$	$P=1 \times 10^3 \text{ Pa}$	$P=1 \times 10^2 \text{ Pa}$
0.4	5%/13%	36%/90%	36%/90%	36%/90%	36%/90%	36%/90%	37%/93%
0.8	5%/6%	56%/70%	62%/78%	62%/78%	62%/78%	62%/78%	65%/81%
1.2	5%/4%	56%/47%	78%/65%	78%/65%	79%/66%	79%/66%	80%/67%
1.6	5%/3%	56%/35%	80%/50%	87%/54%	89%/56%	89%/56%	89%/56%
2.0	5%/3%	56%/28%	80%/40%	87%/44%	93%/47%	95%/48%	95%/48%
2.4	5%/2%	56%/23%	80%/33%	87%/36%	93%/39%	98%/41%	98%/41%

从表 4 的热力学计算结果得知,当系统压强降到 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 后,还原反应的温度降到 1 450 °C。而从表 6 中的模拟结果得知,当系统压强为 $4 \times 10^3 \text{ Pa}$,反应温度为 1 600 °C 时,在 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 为 0.4 时,镁产出率和硅利用率没有得到提高,说明硅的利用率超过 90% 后,提升的空间有限;当 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 增大到 0.8 时,镁的产出率为 62%,硅的利用率为 78%,说明在该 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 配比下,降低系统压强能使还原反应加强;当 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 增大到 1.2 时,镁的产出率进一步提高到 78%,而硅的利用率有所下降,只有 65%;继续增大 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比例,镁的产出率达到 80% 后就不再提高,硅的利用率却继续降低。

当系统压强降到 $3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时, $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 为 0.4、0.8、1.2 时,镁产出率和硅利用率没有随着系统压强的降低而升高;当 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 为 1.6 时,镁产出率和硅利用率较 $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时均有轻微的提高,分别为 87% 和 54%,再增加 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比,镁产出率没有变化。

进一步降低系统压强,只有硅在大大过量的情况下,镁产出率和硅利用率才能有少量的提高。如 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比为 2 时,系统压强为 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时,镁产出率和硅利用率分别提高到 93% 和 47%;系统压强减少为 10^3 Pa 时,镁产出率和硅利用率分别提高到 95% 和 48%;当系统压强再减少一个数量级,为 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 时,镁产出率和硅利用率已经没有提高的空间。

从表 6 的数据可以看出,使用过量 Si 还原 MgO,可以获得较高的镁产出率,但是硅的利用率低,会增加生产成本,同时还会引起硅与别的氧化物发生还原反应,带来大量的杂质。因此,硅刚刚过量较合适,即 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比为 1.2,这个比例下制

得的粗镁即使含有少量的杂质,也可以通过后续工序去除。结合表 6,得出在 1 600 °C 和 $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时,镁的产出率达到 80% 左右,基本上达到工业生产的要求。由此可见,熔融还原炼镁新技术是可行的。

4 结 论

1) 通过 Factsage 软件模拟,在煅白中加入适量的 Al_2O_3 和 SiO_2 可以在 1 600 °C 下形成 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元完全熔融炉渣。实验证明, $w(\text{CaO} \cdot \text{MgO}) = 58\%$, $w(\text{SiO}_2) = 29\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$, $w(\text{CaF}_2) = 3\%$ 的炉渣在 1 600 °C 下完全熔融,实验结果与模拟结果吻合。

2) 经热力学分析,计算出不同压强下熔融还原的反应开始温度和不同反应温度下镁蒸气的露点。还原温度在 1 600 °C 时,镁蒸气的露点将达到 870 °C,超过了纯镁的熔点(651 °C),可以获得液态凝镁。

3) 采用 Factsage 软件模拟了 $w(\text{CaO} \cdot \text{MgO}) = 54\%$, $w(\text{SiO}_2) = 10\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 33\%$, $w(\text{CaF}_2) = 3\%$ 的炉料在 1 600 °C 下不同条件下的熔融还原反应,得出了不同压强下 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 配比与镁产出率与硅利用率的关系。

4) 采用 $n(\text{Si})/n(2\text{MgO})$ 比为 1.2 时,在压强为 $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时,镁的产出率达到 80% 左右,说明熔融还原炼镁新技术是可行的。

参考文献:

- [1] 师昌绪,李恒德,王淀佐,等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报,2001,15(4):5-6.
SHI CHANG-XU, LI HENG-DE, WANG DIAN-ZUO, et al. A proposal on accelerating development of metallic magnesium industry in China[J]. Materials Review, 2001,15(4):5-6.
- [2] 李志华,薛怀生,戴永年. 真空法直接炼镁工艺中的煤

- 烧结研究[J]. 冶金能源, 2004, 23(2): 20-25.
- LI ZHI-HUA, XUE HUAI-SHENG, DAI YONG-NIAN. Study on coal-cling of direct magnesium vacuum production [J]. Energy For Metallurgical Industry, 2004, 23(2): 20-25.
- [3] 胡庆福, 宋丽英, 胡晓湘, 等. 水菱镁石开发与利用[J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 44-47.
- HU QING-FU, SONG LI-YING, HU XIAO-XIANG, et al. Study on exploitation and utilization of basic magnesite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(11): 44-47.
- [4] 夏德宏, 尚迎春. 以液态钙为还原剂的金属镁生产新工艺的热力学分析[J]. 工业加热, 2008, 37(2): 9-11.
- XIA DE-HONG, SHANG YING-CHUN. Thermodynamic analysis on new magnesium reduction process deoxidizing by liquid calcium [J]. Industrial Heating, 2008, 37(2): 9-11.
- [5] 彭建平, 冯乃祥, 王紫千, 等. 硅热法炼镁节能还原炉研究[J]. 节能, 2008, 27(8): 13-14.
- PENG JIAN-PING, FENG NAI-XIANG, WANG ZI-QIAN, et al. Saving energy test of the vacuum furnace for magnesium metallurgy [J]. Energy Conservation, 2008, 27(8): 13-14.
- [6] 徐日瑶. 金属镁生产工艺学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1993.
- [7] ARTRU J, MARCHAL J. Process of manufacturing magnesium[P]. US, 2971833, 1961-2-14.
- [8] AVERY J. Process for the production of magnesium [P]. US, 3579326, 1971-5-18.
- [9] AVERY J. Use of high-silicon as the reductant for the metallothermic production of magnesium [P]. US, 3681053, 1972-8-1.
- [10] AVERY J. Metallothermic production of magnesium [P]. US, 3698888, 1972-10-17.
- [11] AVERY J. Metallothermic production of magnesium in the presence of a substantially static atmosphere of inert gas[P]. US, 3994717, 1976-11-30.
- [12] JOHNSTON J, SANDERS R, WOOD J. Process for producing magnesium utilizing aluminum metal reductant[P]. US, 4033759, 1977-7-5.
- [13] CHRITINI R. Thermal reduction process for production of magnesium[P]. US, 4478637, 1984-10-23.
- [14] WARREN G, CAMERON A. Process for producing magnesium[P]. US, 4572736, 1986-12-25.
- [15] BARCZA N, SCHOUKENS A. Thermal production of magnesium[P]. US, 4699653, 1987-11-13.
- [16] CHRITINI R. Method of producing magnesium vapor at atmospheric pressure[P]. US, 5383953, 1995-1-24.
- [17] MARSHALL M, LIU Z K, CHRITINI R. A computational thermodynamic analysis of atmospheric magnesium production[C]//Magnesium Technology 2001, February 11-15, 2001, New Orleans, Louisiana, USA. USA: The Minerals, Metal and Material Society, 2001: 17-20.
- [18] ABDELLATIF M. Mintek thermal magnesium process (MTMP)-theoretical and operational aspects [C] // Southern African Pyrometallurgy 2006 International Conference. March 5-8, 2006, Johannesburg, South Africa. South Africa: Crown Publication Ltd, 2006: 25-31.
- [19] ABDELLATIF M. Refining testwork on crude magnesium produced in the mintek thermal magnesium process [C] // Southern African Pyrometallurgy 2006 International Conference. March 5-8, 2006, Johannesburg, South Africa. South Africa: [s. n.], 2006: 343-355.
- [20] SCHOUKENS A, ABDELLATIF M, FREEMAN M. Technological breakthrough of the mintek thermal magnesium process [C] // The Light Metals Conference-Production of Magnesium, Aluminum and Titanium in the 21st Century. October 24-25, 2005, Pretoria, South Africa. South Africa: South African Institute Mining and Metallurgy, 2006: 25-29.
- [21] ABDELLATIF M. Pilot plant demonstration of the mintek thermal magnesium process[C]//Proceedings of the International Symposium on Magnesium Technology in the Global Age. October 1-4, 2006, Montréal, Quebec, Canada. Canada: [s. n.], 2006: 67-80.
- [22] RITTER C, SADOWAY D. A thermochemical study of the behavior of impurities in the magnetherm process [C] // Proceedings of the Technical Sessions by the TMS Light Metals Committee at the 117th TMS Annual Meeting. January 25-28, 1988, Phoenix, Arizona, Slovakia; Technical University of Kosice, 1988: 799-805.
- [23] MINIC D, MANASIJEVIC D, DOKIC J, et al. Silico-thermic reduction process in magnesium production thermal analysis and characterization of the slag [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(2): 411-415.
- [24] 杨重愚. 轻金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 291-294.
- [25] CHRITINI R. Equilibria among metal, slag, and gas phases in the magnetherm process [J]. Light Metals, 1980: 981-955.
- [26] CAPOCCHI D, RAJAKUMAR V. Reduction of molten MgO-bearing slags with ferroaluminium [C] // 2000 Magnesium Technology. March 12-16, 2000, Nashville, Tennessee. [S. l.]: TMS, 2000: 53-63.
- [27] 德国钢铁工程师协会. 渣图集[M]. 王俭, 彭倩强, 毛裕, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [28] BALE W, CHARTRAND P, DEGTEROY A, et al. Factsage thermochemical software and databases [J]. Calphad, 2002, 26(2): 198-225.