

真空碳热还原煅白制取金属镁的工艺

田 阳^{1,2,3,4}, 王昱超^{1,2,3,4}, 杨成博^{1,2,3,4}, 杨 斌^{1,2,3,4}, 曲 涛^{1,2,3,4},
刘大春^{1,2,3,4}, 戴永年^{1,2,3,4}, 刘红湘^{1,2,3,4}

- (1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650093;
3. 昆明理工大学 云南省复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室(培育基地), 昆明 650093;
4. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用物料氧化镁还原率、XRD、SEM 等手段与方法研究真空条件下煅白碳热还原温度、物料配比、碳热还原保温时间等对碳热还原煅白制取金属镁工艺的影响。结果表明: 在 30~100 Pa 时, 碳热还原温度高于 1 623 K 后, 氧化镁的还原率明显增加, 有利于碳热还原反应的进行。随着焦煤还原剂与氧化镁摩尔比的增大以及碳热还原时间的延长, 碳热还原反应反应速率加大, 还原率提高, 当碳热还原温度为 1 623 K、还原时间为 4 h、配碳比为 1.6 时, 氧化镁还原率超过 99%。因此, 选择适当的焦煤还原剂与氧化镁摩尔比值以及碳热还原时间, 在温度高于 1 623 K 条件下, 将有利于碳热还原法炼镁过程的顺利进行与氧化镁还原率的提高。

关键词: 煅白; 碳热还原; 金属镁; 真空冶金

中图分类号: TF131; TF822

文献标志码: A

Process of magnesium production by calcined dolomite carbothermic reduction in vacuum

TIAN Yang^{1,2,3,4}, WANG Yu-chao^{1,2,3,4}, YANG Cheng-bo^{1,2,3,4}, YANG Bin^{1,2,3,4}, QU Tao^{1,2,3,4},
LIU Da-chun^{1,2,3,4}, DAI Yong-nian^{1,2,3,4}, LIU Hong-xiang^{1,2,3,4}

- (1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. State Key Laboratory Breeding Base of Complex Nonferrous Metal Resources Clear Utilization in Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
4. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The temperature of calcined dolomite carbothermic reduction, molar ratio and carbothermic reaction time by calcined dolomite carbothermic reduction in vacuum were investigated by MgO reduction rate, XRD and SEM. The results show that the reduction rate of MgO clearly increases when temperature is higher than 1 623 K at 30~100 Pa, which is beneficial to MgO carbothermic reaction. The carbothermal reduction reaction rate increases with the increase of the molar ratio of coking coal reductant and magnesium oxide and carbon thermal reduction time at the carbon thermal reduction temperature of 1 623 K, the reduction time of 4 h and carbon ratio of 1.6, the magnesium oxide reduction

rate is over 99%. Therefore, selecting the appropriate molar ratio of coking coal reductant and magnesium oxide and carbon thermal reduction time is beneficial to carbothermal reduction process for magnesium smelting going smoothly and magnesium oxide reduction rate increasing at the temperature higher than 1 623 K.

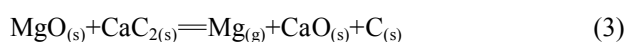
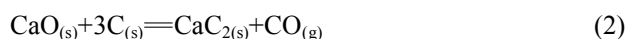
Key words: calcined dolomite; carbothermic reduction; metal magnesium; vacuum metallurgy

镁是仅次于钢铁和铝的第三大金属结构材料,也是工程应用迄今最轻的金属结构材料。密度仅相当于铝的 64%, Zn 的 25%, 钢的 23%, 金属镁及镁合金被誉为 21 世纪的绿色工程材料^[1]。2011 年中国原镁产量达到 67 万 t, 占全球镁产量的 86%, 出口镁锭及镁相关产品共计约 40.02 万 t, 专家预期在今后 10 年将进一步扩大增长^[2]。目前, 世界上 80% 以上的金属镁是由皮江法生产的, 但皮江法炼镁能耗高、原料消耗量大, 温室气体和废渣排放量大^[3-4]。此外, 由于还原剂活性不足, 导致还原阶段周期较长, 一般在 12 h 左右, 还原过程受原料 SiO₂ 含量影响较大, 生产效率较低^[5-7]。考虑到使用碳作为还原剂在成本等诸多方面具备的潜在优势, 从 19 世纪 30 年代开始, 国外很多学者分别在常压和真空两种条件下对碳热还原法制取金属镁进行了一系列的大中小型研究^[8-10], 不过由于技术上的一些难题, 至今仍没有实现工业化生产。近 20 年来, 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室对氧化镁真空碳热还原法炼镁开展了较多细致深入的研究工作^[11-13], 分析氧化镁真空碳热还原的热力学、动力学机理, 并开展了一系列的中小型实验, 取得了良好的效果, 对氧化镁的碳热还原过程有了深入的了解。然而, 实际炼镁工艺中使用的原料是煅白, 对于煅白的碳热还原过程的研究还不够深入。为此, 本文作者就各因素对真空条件下碳热还原煅白制取金属镁的工艺影响进行系统考察, 以期对碳热还原法提取金属镁工艺应用提供基础理论数据。

1 实验

1.1 实验原理

煅白真空碳热还原法炼镁过程按如下步骤进行:



1.2 实验原料及方法

实验原料: 山西某厂提供的煅白(其成分见表 1)、

焦煤(C 含量 $\geq 63.58\%$, 质量分数)、氟化钙(CaF₂ 化学分析纯)。具体步骤如下: 实验前, 称取一定摩尔比($n(\text{MgO}):n(\text{C})$ 为 1:1~1:2)的焦煤和氧化镁磨细至 $<74\ \mu\text{m}$, 再称取焦煤与氧化镁总质量的 5% CaF₂(质量分数), 混合均匀, 在 2~12 MPa 的压力下制成 $d\ 20\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ 团块。实验时, 将配好的团块准确称量后放入石墨坩埚中, 将盛有物料的坩埚放入真空炉, 待真空炉密封后, 打开各冷却水开关, 开真空泵抽真空, 当炉内压强降至 30 Pa 以下时通电升温, 控制升温速率为 11 K/min 左右, 先升温至最佳焦结温度(800 °C)并保温一段时间后(20 min), 再继续升温至 1 473~1 873 K 的设定温度并开始计时保温, 在恒温条件下保温 2~5 h 进行真空热还原反应, 使还原出来的金属镁蒸气在冷凝器上冷凝结晶。待保温时间结束后停电降温, 待炉温降至室温时关闭水冷系统, 开炉取样并称取质量, 记录后取样送分析。

表 1 煅白的化学成分

Table 1 Chemical compositions of calcined dolomite (mass fraction, %)

MgO	SiO ₂	CaO
41.98	1.43	56.8

1.3 分析方法

采用 Rigaku D/max-3B 型 X 射线衍射仪分析反应残渣与冷凝产物的物相, Cu K α 辐射源, 扫描区间为 10°~100°, 管电压为 50 kV, 管电流为 100 mA。采用 Philips XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜观察冷凝产物的形貌, 用能谱仪(EDAX 产 PHOENIX™)分析冷凝产物表面元素含量。采用 EDTA 滴定法检测反应残渣中镁的含量。根据金属镁的还原率 β 来考察各因素对氧化镁碳热还原过程的影响:

$$\beta = \frac{m_0 w_a - m_1 w_b}{m_0 w_a} \times 100\% \quad (4)$$

式中: β 表示还原率, %; m_0 表示反应前物料质量, g; m_1 表示反应后物料质量, g; w_a 表示反应前物料中的 MgO 含量, %; w_b 表示反应后残料中的 MgO 含量, %。

2 结果与讨论

2.1 煅白真空碳热还原温度对氧化镁还原率的影响

在 30~100 Pa 的系统压力, $n(\text{C})/n(\text{MgO})$ 为 1.6, 2~5 h 的还原保温时间条件下, 考察了 1 523~1 723 K 的煅白碳热还原温度对氧化镁还原率的影响, 结果如图 1 所示。

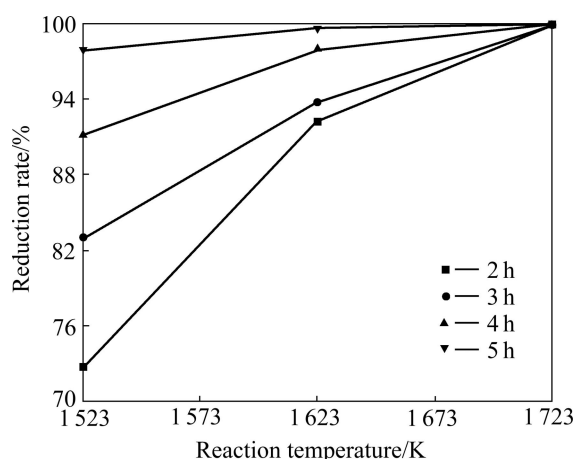


图 1 碳热还原温度与氧化镁还原率关系

Fig. 1 Relationship between reduction temperature and reduction rate

由图 1 可知, 碳热还原保温时间选取 2~5 h, 随着还原温度的升高, 氧化镁还原率均增加; 当还原温度仅为 1 523 K, 还原保温时间为 2 h 时, 氧化镁还原率仅为 72%, 碳热还原反应进行不充分。当还原温度达到 1 723 K 时, 不同还原保温时间条件下, 氧化镁还原率均明显增加, 数值均达到 98%, 说明反应进行剧烈, 有利于碳热还原反应的进行。结合实际实验结果, 还原温度选为 1 723 K 反应进行充分, 物料还原率达到 98%。

2.2 碳热还原保温时间以及 $n(\text{C})/n(\text{MgO})$ 对氧化镁还原率的影响

分别考察 1 523、1 623 以及 1 723 K 的碳热还原温度条件下, 不同还原保温时间与 $n(\text{C})/n(\text{MgO})$ 对氧化镁还原率的影响。设定碳热还原温度为 1 523、1 623 和 1 723 K 以及系统压力 30~100 Pa、物料成型压力 8 MPa。选取 $n(\text{C})/n(\text{MgO})$ 为 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 和 2, 还原保温时间为 2、3、4 和 5 h。还原剂摩尔比对氧化镁还原率在不同反应时间下的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知, 在保温时间相同的情况下, 随着配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)的增加, 氧化镁还原率逐渐增加。碳热还原保温时间的改变并不影响还原率随配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)的增加而增加。从动力学角度分析,

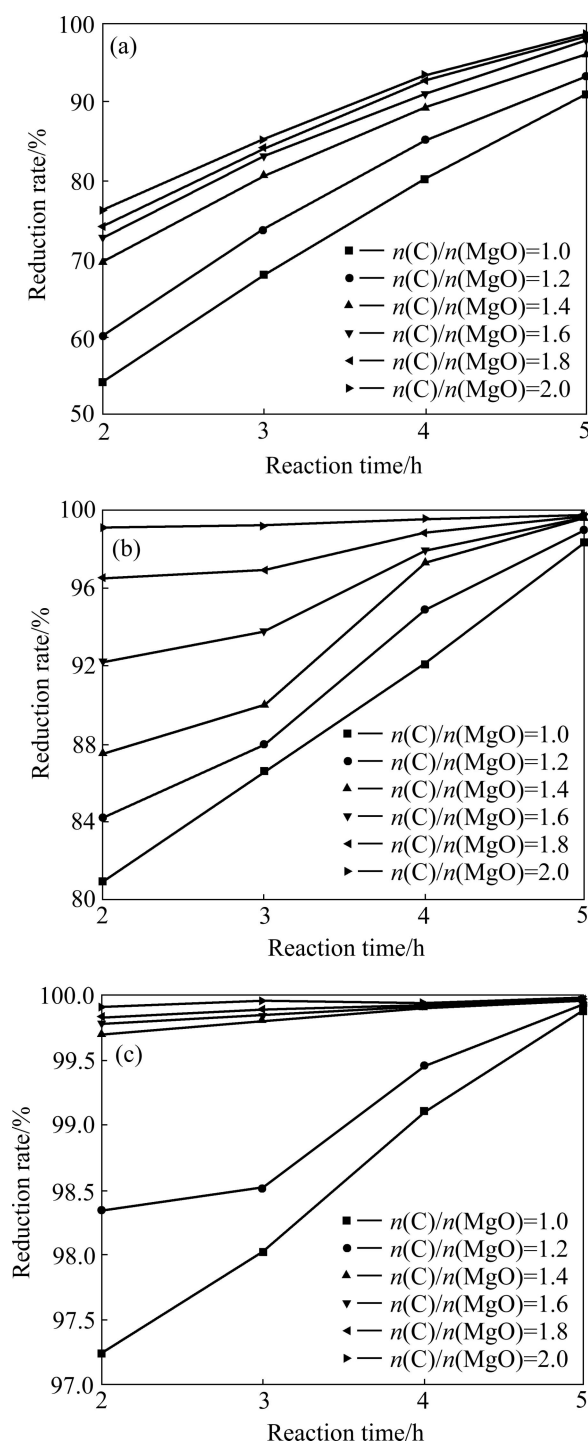


图 2 不同还原温度不同焦煤与氧化镁摩尔比时还原率与反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between reduction rate and reduction time under different temperatures and molar ratio of C to MgO: (a) 1 523 K; (b) 1 623 K; (c) 1 723 K

随着配入的还原剂碳过量, 还原剂与煅白中氧化镁的界面接触更紧密, 有利于固-固相反应的进行, 使氧化镁还原率增加。因此, 还原剂的过量有利于碳热法还原煅白制取金属镁。

由图 2(b)可知, 与 1 523 K 条件下的还原率变化规律一致, 在保温时间相同的情况下, 随着配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)的增加, 氧化镁还原率也逐渐增加。同样, 在相同配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)条件下, 随着还原时间的延长, 氧化镁还原率增加。当配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)值大于 1.6 以后, 氧化镁还原率均超过 90%, 还原反应进行充分。

由图 2(c)可知, 氧化镁还原率的增加规律与前面两个温度条件下的实验结论是一致的, 但是由于还原温度较高, 除了有利于碳还原氧化镁的反应进行以外, 碳还原氧化镁生成碳化钙的反应也同样进行充分, 这样生成的碳化钙也参与到氧化镁的还原过程中, 使得氧化镁还原反应进行得充分、彻底。从图中还可以看出, 当配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)值等于 1、还原时间仅为 2 h 时, 氧化镁还原率超过 97%, 当配碳比($n(\text{C})/n(\text{MgO})$)值大于 1.4 时, 氧化镁还原率均超过 99%, 物料中氧化镁几乎被全部还原, 还原反应进行彻底。

2.3 还原渣及冷凝物的 X 射线衍射分析

对添加 5% CaF_2 、 $n(\text{C})/n(\text{MgO})=2$ 的物料, 在不同还原温度、不同保温时间的条件下, 反应后坩埚内剩余还原渣进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3 所示。

由图 3(a)可以看出, 煅白碳热还原反应结束后坩埚内剩余物主要为钙的化合物, 主衍射强峰及其他几个次衍射强峰对应的是煅白中含有的 CaO , 其他还有 CaO 在反应过程中生成的硅酸盐化合物以及水解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 除此之外, 还有还原过程中未反应的还原剂 C 、煅白中的 MgO 、生成的硅酸镁以及添加的催化剂 CaF_2 。对比不同保温时间条件下的 XRD 衍射峰可以看出, 随着保温时间的延长, 还原反应进行充分, 保温时间超过 4 h 后, 还原渣中 MgO 及硅酸镁的衍射峰峰减弱, 局部消失。

由图 3(b)可以看出, 煅白碳热还原反应结束后坩埚内剩余物主要也是钙的化合物、主衍射强峰及其他几个次衍射强峰对应的是煅白中含有的 CaO , 其他还有 CaO 在反应过程中生成的硅酸盐化合物以及水解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 除此之外, 还有还原过程中未反应的还原剂 C 以及添加的催化剂 CaF_2 。结合前面分析可知, 由于还原温度的升高有利于碳热还原反应的进行, MgO 被充分还原, 故还原渣中检测不到 MgO 及硅酸镁。对比不同保温时间条件下的 XRD 衍射峰可以看

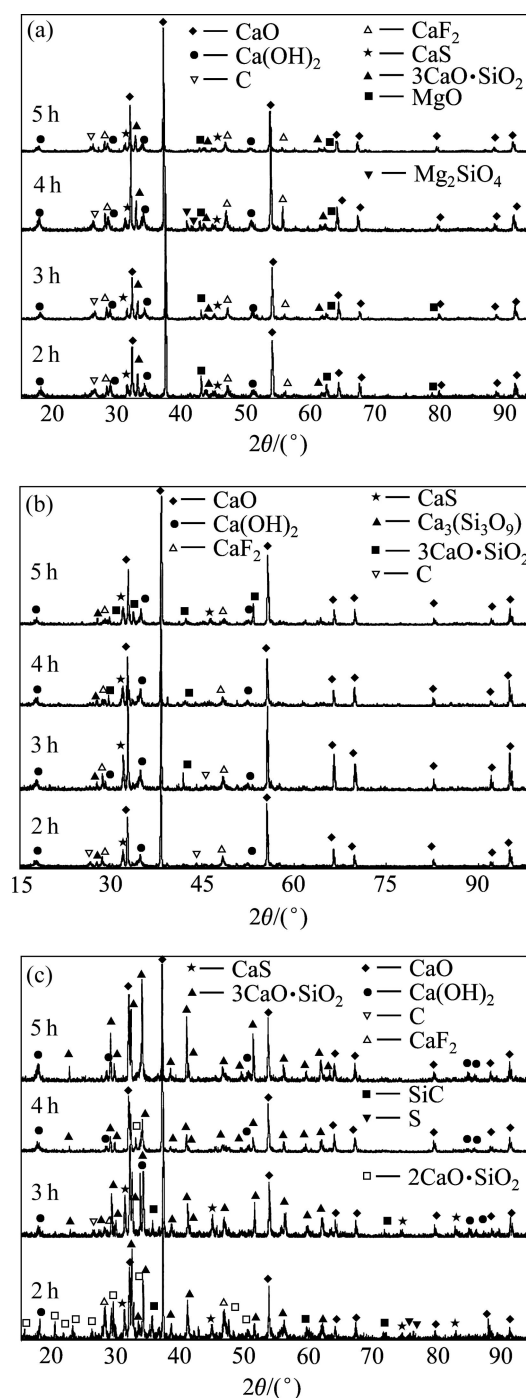


图 3 不同还原温度、反应时间下还原渣的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of reduction residual under condition of different reduction temperatures and reaction times: (a) 1 523 K; (b) 1 623 K; (c) 1 723 K

出, 随着保温时间的延长, 有利于 C 的还原, 保温时间超过 4 h 后, 坩埚内剩余物中检测不到 C , 还原反应充分。

由图 3(c)可以看出, 煅白碳热还原反应结束后坩埚内剩余物同样主要是钙的化合物, 主衍射强峰及其

他几个次衍射强峰对应的是煅白中含有的 CaO ，其他还有 CaO 在反应过程中生成的硅酸盐化合物以及水解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，除此之外，还有还原过程中添加的催化剂 CaF_2 ，少量 SiC 的生成是由于高温条件下的碳热还原反应过程中，还原剂 C 与煅白中 SiO_2 反应生成的。结合前面分析可知，由于还原温度的升高，有利于碳热还原反应的进行， MgO 充分被还原，故还原渣中检测不到 MgO 、 C 以及硅酸镁的衍射峰。

图 4 所示为反应后得到的冷凝物的照片。由图 4 可知，物料经过碳热还原反应后，生成的金属镁蒸气在冷凝区结晶冷凝，得到了较大的块状金属镁冷凝物。从外观形貌可以看出，冷凝物结构致密，成型较好。

图 5 所示为冷凝物的 XRD 谱。由图 5 可以看出，冷凝盘内收集到的冷凝物主要为金属 Mg ，各衍射强峰几乎都是金属 Mg 的衍射峰，说明 MgO 经过碳热还原，生成金属镁蒸气在冷凝区得到有效收集，还原效果良好。通过衍射峰看出冷凝物中有 MgO 存在，这是由于金属 Mg 与 CO 蒸气发生可逆反应重氧化生成



图 4 反应后得到的冷凝物照片

Fig. 4 Photograph of condensation product after reaction

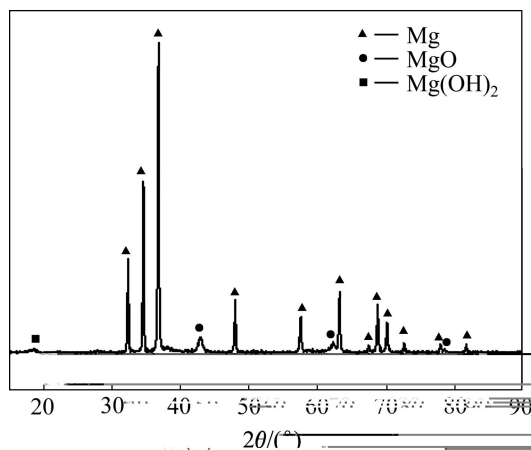


图 5 冷凝物的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of condensation products

的^[14]。另外，冷凝物中检测到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，这是由于逆反应生成的 MgO 在冷凝区温度降低冷却过程中吸水潮解生成的。

图 6 所示为煅白真空碳热还原温度 1 623 K，还原时间 3 h 条件下得到冷凝物的 SEM 像。从图 6 中可以看出， Mg 呈块状结晶，形貌较好，结构致密。经 EDS 分析，冷凝物中含 Mg 97.78%、 O 2.22%(质量分数)，金属 Mg 纯度较高，由于冷凝条件控制良好，冷凝物中并未发现 K 、 Na 等杂质，金属 Mg 与其他金属杂质得到了有效的分离。

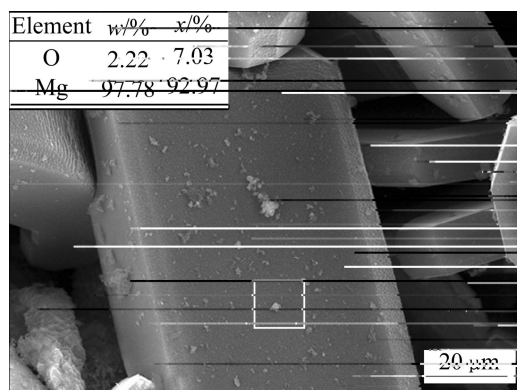


图 6 冷凝产物的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of condensation products

3 结论

1) 通过对煅白真空碳热还原工艺的研究表明：在系统压力 30~100 Pa 条件下，还原温度的升高有利于煅白中 MgO 的还原，温度达到 1 723 K 时，煅白中 MgO 几乎全部还原。保温时间的延长以及还原剂碳的配碳比的增加均有利于碳热还原反应的进行。结合 XRD 分析与煅白中氧化镁的还原率，可以判断还原温度高于 1 623 K、保温时间达到 4 h 以上、配碳比为 1.6 时，碳热还原反应进行彻底， MgO 还原率超过 99%。

2) 从外观形貌可以看出，冷凝收集到的冷凝物的结构致密，成型较好。通过对冷凝物的 X 射线衍射及扫描电镜分析可知，在冷凝盘得到的金属为 Mg ，且纯度较高。而由于金属镁与 CO 发生可逆反应生成的 MgO ，需通过进一步处理，才能有效分离。

REFERENCES

- [1] MORDIKE B L, EBEN T. Magnesium properties-application-potential[J]. Materials Science Engineering A, 2001, 302: 37-45.

- [2] 田 阳. 氧化镁真空碳热还原法炼镁基础理论与实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
TIAN Yang. Basic theory and experimental research on magnesia carbothermal reduction in vacuum[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.
- [3] 彭建平, 冯乃祥, 陈世栋, 狄跃忠, 武小雷, 胡文鑫. CaC_2 还原 MgO 热力学分析与实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(6): 637–640.
PENG Jian-ping, FENG Nai-xiang, CHEN Shi-dong, DI Yue-zhong, WU Xiao-lei, HU Wen-xin. Experimental and thermodynamical studies of MgO reduction with calcium carbide[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(6): 637–640.
- [4] MINIC D, MANASIJEVIC D, DOKIC J, ZIVKOYIC D, SILICOTHERMIC Z Z. Silicothermic reduction process in magnesium production[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(2): 411–415.
- [5] 熊呈辉, 周天瑞, 徐 河, 谢水生. 我国硅热法炼镁现状及发展趋势[J]. 轻金属, 2005(11): 49–51.
XIONG Cheng-hui, ZHOU Tian-rui, XU He, XIE Shui-sheng. The status quo and developmental tendency of smelting magnesium by means of heating silicon in china[J]. Light Metals, 2005(11): 49–51.
- [6] 李晓波, 殷建华. 利用碳还原法生产镁与氧化铝的新工艺研究[J]. 世界有色金属, 2007(1): 53–55.
LI Xiao-bo, YIN Jian-hua. Studies on new craft of manufacturing magnesium and alumina by carbon reduction method[J]. World Nonferrous Metals, 2007(1): 53–55.
- [7] 窦韶旭, 游国强, 李爱听, 龙思远, 章宗和. 采用热力学分析白云石中二氧化硅对硅热法炼镁的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3129–3136.
DOU Shao-xu, YOU Guo-qiang, LI Ai-ting, LONG Si-yuan, ZHANG Zong-he. Thermodynamics analysis effect of silicon dioxide in dolomite on magnesium production by silicothermic process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3129–3136.
- [8] BROOKS G, NAGLE M, TASSIOS S, TRANG S. The physical chemistry of the carbothermic route to magnesium in magnesium technology[C]// TMS Annual Meeting. San Diego: The Minerals, Metals and Materials Society, 2006: 25–31.
- [9] PRENTICE L, NAGLE M. Mechanism and kinetics of reduction of magnesium oxide with carbon in magnesium technology[C]// TMS Annual Meeting. San Francisco: The Minerals, Metals, and Materials Society, 2009: 35–39.
- [10] PRENTICE L. Psuedo-steady-state control of high temperature gas-solid reaction in Chemeca2011[C]// TMS Annual Meeting. Sydney, Australia: Engineers Australia, 2011: 1–9.
- [11] 李志华. 真空中煤还原氧化镁的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.
LI Zhi-hua. Study on MgO reduction by coal in vacuum[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2004.
- [12] 钟 胜. 氧化镁真空碳热还原研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1999.
ZHONG Sheng. Study on magnesia carbothermal reduction in vacuum[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1999.
- [13] 刘红湘. 真空碳热法冶炼金属镁的实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
LIU Hong-xiang. Study on the method of carbothermal reduction making magnesium in vacuum[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [14] BROOKS G, TRANG S, WITT P, KHAN M N H, NAGLE M. The carbothermic route to magnesium[J]. JOM, 2006, 58(5): 51–55.

(编辑 李艳红)