

## 真空硅热法炼锶的热力学分析与实验

汪守诚<sup>1,2</sup>, 谢卫东<sup>1,2</sup>, 彭晓东<sup>1,2</sup>, 李蕾<sup>1,2</sup>, 徐小科<sup>1</sup>

(1. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030;  
2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

**摘要:** 采用热力学方法计算并分析真空硅热法炼锶的反应自由能和临界还原温度。结果表明, 造渣反应和真空工艺可有效降低反应自由能, 并将反应临界温度由标准状态下的 2 876 K 降低到 1 100 K 以下。通过真空硅热法炼锶实验获得纯度(质量分数)为 98.53%的金属锶, 锶的收得率为 55%。经 XRD 技术分析, 反应后残留渣团的主要成分为 2SrO·SiO<sub>2</sub>, 并掺有少量的 SrO·SiO<sub>2</sub>。

**关键词:** Sr; 真空硅热法; 热力学; 造渣反应; 应用性

**中图分类号:** TF 803.13; TF 827.2      **文献标识码:** A

## Thermodynamic analysis and experiment of production of Sr by vacuum silicothermic reduction

WANG Shou-cheng<sup>1,2</sup>, XIE Wei-dong<sup>1,2</sup>, PENG Xiao-dong<sup>1,2</sup>, LI Lei<sup>1,2</sup>, XU Xiao-ke<sup>1</sup>

(1. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400030, China;  
2. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** The Gibbs free energy and critical reduction temperature of vacuum silicothermic reduction producing metallic strontium were calculated and analyzed by thermodynamics. The results show that the slagging reactions and vacuum technique can lower the Gibbs free energy of the reduction reactions obviously and the critical temperature decreases from 2 876 K to below 1 100 K. Through the experiment of vacuum silicothermic reduction producing metallic strontium, the pure metallic Sr (98.53%, mass fraction) is obtained and the metal yield is 55%. Through XRD analysis, the main compound in the reaction slag is 2SrO·SiO<sub>2</sub>, accompanied by a little amount of SrO·SiO<sub>2</sub>.

**Key words:** Sr; vacuum silicothermic reduction; thermodynamics; slagging reaction; applicability

Sr 是一种化学活性非常高的碱土金属, 广泛应用于电子、化工、冶金、光学和医药等各个领域。金属 Sr 作为一种较强的还原剂是冶金工业中有效的脱氧、硫和磷的添加剂<sup>[1]</sup>, 此外还被大量用于铸造铝合金和在 Mg-Sr 系镁合金等轻金属材料中作合金元素、长效变质剂及晶粒细化剂<sup>[2-7]</sup>。Sr 及其化合物也是一类特殊的功能材料, 可用于制备高温超导体、永磁体以及高档电容和电阻元器件等<sup>[8]</sup>。同时, 金属 Sr 也是制备

含锶合金和锶化合物的基础材料。

目前, 公开资料报道的金属 Sr 生产方法为真空铝热法<sup>[9-11]</sup>。此法以 SrCO<sub>3</sub> 粉为原料, 经高温煅烧分解成 SrO; 在真空条件下用工业铝粉高温还原制得金属 Sr。此法用金属 Al 粉作还原剂, 价格昂贵, 致使金属 Sr 冶炼成本较高, 不但影响金属 Sr 冶炼企业的经济效益, 而且影响其推广应用及下游产业的发展, 因此有必要研究开发生产成本更低的金属 Sr 生产工艺。

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613702); 重庆市科技攻关计划资助项目(CSTC, 2006AA4012); 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC, 2008BB4323)

**收稿日期:** 2008-07-04; **修订日期:** 2009-03-08

**通讯作者:** 谢卫东, 副教授, 博士; 电话: 023-65106774; E-mail: wdxie@cqu.edu.cn

本文作者借鉴真空铝热法炼锶及真空硅热法炼锶<sup>[12-13]</sup>的思路, 将两种工艺交叉, 探索真空硅热法炼锶的理论可行性和实践可操作性, 以寻求生产成本低、经济效益显著的金属 Sr 制备新途径。

## 1 真空硅热法炼锶热力学分析

### 1.1 Si 和 Sr 的氧化还原能力

图 1 所示为 SrO 和 SiO<sub>2</sub> 的标准吉布斯自由能( $\Delta G^\ominus$ )与温度的曲线。从图 1 可看出, 当温度低于 2 876 K 时, 生成 SrO 的 $\Delta G^\ominus-T$ 曲线位于 SiO<sub>2</sub> 的 $\Delta G^\ominus-T$ 曲线下方, 说明在低温时 SrO 比 SiO<sub>2</sub> 稳定; 当温度高于 2 876 K 后, 生成 SrO 的 $\Delta G^\ominus-T$ 曲线位于 SiO<sub>2</sub> 的 $\Delta G^\ominus-T$ 曲线上方, 说明高温时 SiO<sub>2</sub> 的稳定性超过 SrO, Si 可作为 SrO 的还原剂, 将 SrO 还原成金属 Sr。

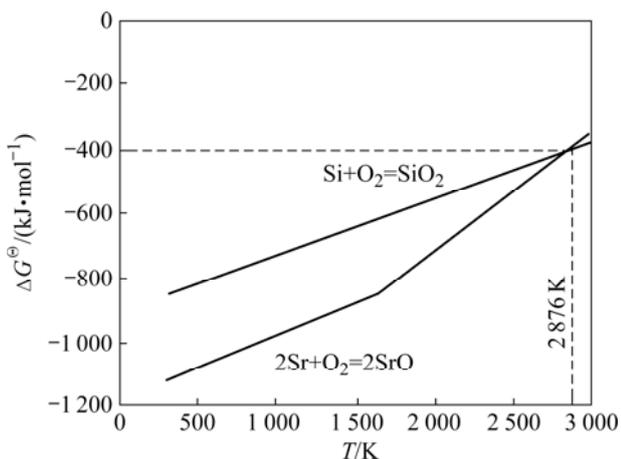


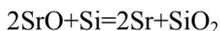
图 1 SrO 和 SiO<sub>2</sub> 标准吉布斯自由能与温度的曲线

Fig.1  $\Delta G^\ominus-T$  curves of SrO and SiO<sub>2</sub>

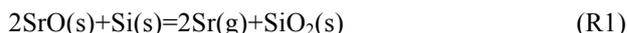
### 1.2 真空硅热法炼锶的基本反应

#### 1.2.1 基本反应式的确定

硅热法炼锶的基本还原反应式为



进行还原反应的热力学计算首先需要确定反应物和生成物的状态。Si 的熔点为 1 685 K; SrO 的熔点为 2 693 K; SiO<sub>2</sub> 的熔点为 1 996 K。由于压力对熔点几乎无影响, 可以判断, 在 1 373 K、0.015 kPa 的状态下, Si、SrO 和 SiO<sub>2</sub> 均为固态。Sr 的熔点为 1 041 K, 沸点为 1 650 K; 根据蒸气压随温度变化的关系, 可计算出  $T=1\ 373\ \text{K}$  时, Sr 的饱和蒸气压  $p=13.3\ \text{kPa}$ <sup>[9]</sup>。因此确定在 1 373 K、0.015 kPa 的状态下, Sr 为气态。为此, 基本还原反应式可以进一步表达为



#### 1.2.2 标准状态下反应的吉布斯自由能和还原反应临界温度

式(R1)可拆分为如下两个反应式<sup>[14]</sup>:



这两个反应的标准吉布斯自由能分别为

$$\Delta G_1^\ominus = -905\ 840 + 175.73\ T$$

$$\Delta G_2^\ominus = -1\ 470\ 216 + 372\ T$$

基本还原反应式(R1)的标准吉布斯自由能( $\Delta G_{\text{R1}}^\ominus$ )可由下式表达:

$$\Delta G_{\text{R1}}^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus = 564\ 376 - 196.27\ T$$

由  $\Delta G_{\text{R1}}^\ominus \leq 0$ , 计算出反应式(R1)正向进行的条件为  $T \geq 2\ 876\ \text{K}$  (图 2)。反应温度较高, 难于工业实施。

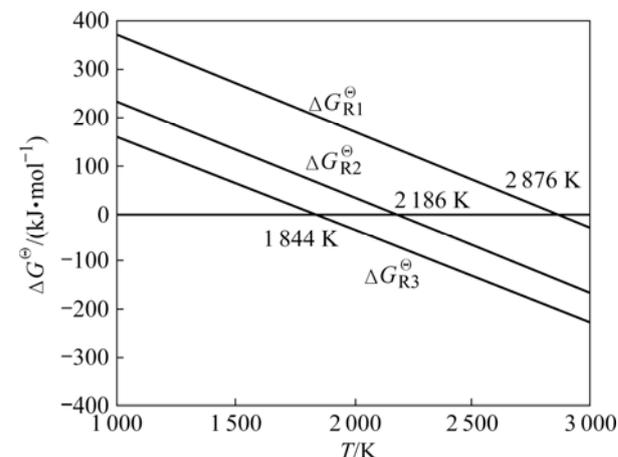


图 2 硅热还原法制备金属 Sr 还原反应 $\Delta G^\ominus-T$ 曲线

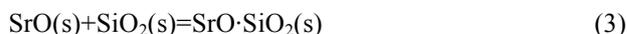
Fig.2  $\Delta G^\ominus-T$  curves of silicothermic reduction producing metallic strontium

#### 1.3 造渣反应对标准吉布斯自由能和临界反应温度的影响

硅热法炼锶中, 反应物 SrO 与生成物 SiO<sub>2</sub> 间可通过造渣反应形成 SrO·SiO<sub>2</sub> 和 2SrO·SiO<sub>2</sub> 等渣相<sup>[6]</sup>。

##### 1.3.1 反应产物为 SrO·SiO<sub>2</sub> 的造渣反应

造渣反应:



经计算, 该反应的标准吉布斯自由能为<sup>[14]</sup>

$$\Delta G_3^\ominus = -133\ 052 - T$$

将硅热法炼锶的基本还原反应式(R1)和造渣反应

式(3)合并,有

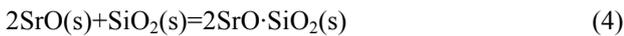


$$\Delta G_{\text{R2}}^{\ominus} = \Delta G_{\text{R1}}^{\ominus} + \Delta G_3^{\ominus} = 431\,324 - 197.27T$$

由  $\Delta G_{\text{R2}}^{\ominus} \leq 0$ , 计算出反应式(R2)正向进行的条件为  $T \geq 2\,186\text{ K}$  (图2), 其临界温度比反应式(R1)的低  $690\text{ K}$ 。

### 1.3.2 反应产物为 $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ 的造渣反应

造渣反应:



经计算, 该反应的标准吉布斯自由能为<sup>[14]</sup>

$$\Delta G_4^{\ominus} = -212\,957 + 5.68T$$

将硅热法炼锶的基本还原反应式(R1)和造渣反应式(4)合并,有



$$\Delta G_{\text{R3}}^{\ominus} = \Delta G_{\text{R1}}^{\ominus} + \Delta G_4^{\ominus} = 351\,419 - 190.59T$$

由  $\Delta G_{\text{R3}}^{\ominus} \leq 0$ , 计算出反应式(R3)正向进行的条件为  $T \geq 1\,844\text{ K}$  (图2), 其临界温度比反应式(R1)的低  $1\,032\text{ K}$ , 比反应式(R2)的低  $342\text{ K}$ 。

综上所述, 在相同温度下, 还原反应式 R1)、(R2)、和(R3)的  $\Delta G^{\ominus}$  依次减小。因此, 造渣反应能降低硅热炼锶反应的临界温度, 改善反应条件。

### 1.4 真空对反应吉布斯自由能和临界反应温度的影响

由于反应式(R3)的  $\Delta G^{\ominus}$  最小, 重点分析其在非标准状态下的热力学行为:

$$\Delta G_{\text{R3}} = \Delta G_{\text{R3}}^{\ominus} + RT \ln \left( \frac{p_{\text{Sr}}}{p^0} \right)^2 \cdot \frac{a_{2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{SrO}}^4}$$

反应(10)中, Si、SrO 和  $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  均为固态, 取其活度为 1, 有:

$$\Delta G_{\text{R3}}^{\ominus} = 351\,419 - 190.59T + 38.27T \lg(p_{\text{Sr}}/p^0)$$

不同 Sr 的蒸气压下的  $\Delta G_{\text{R3}}-T$  曲线如图 3 所示, 其对应的临界温度列于表 1 中。由表 1 可见, 真空可显著降低硅热法炼锶反应的临界温度, 改善反应条件。

## 2 实验

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 实验设备

本研究的实验装置如图 4 所示, 整个装置由真空

电阻炉、温度检测与控制系统和真空系统三部分组成。实验选用石墨坩埚, 坩埚内径  $32\text{ mm}$ 、外径  $40\text{ mm}$ 、内高  $40\text{ mm}$ 。

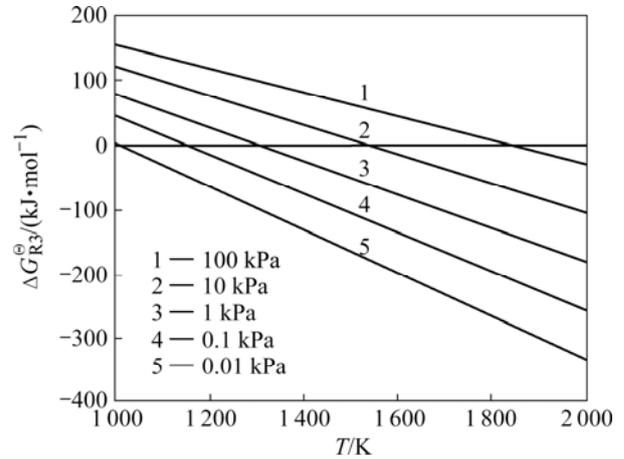


图3 反应(R3)的  $\Delta G_{\text{R3}}-T$  曲线

Fig.3  $\Delta G_{\text{R3}}-T$  curves of reaction (R3)

表1 不同真空度下的临界温度

Table 1 Critical temperatures under different vacuum degrees

Vacuum degree/kPa	Critical temperature/K
100	1 844
10	1 536
1	1 361
0.1	1 151
0.01	<1 041

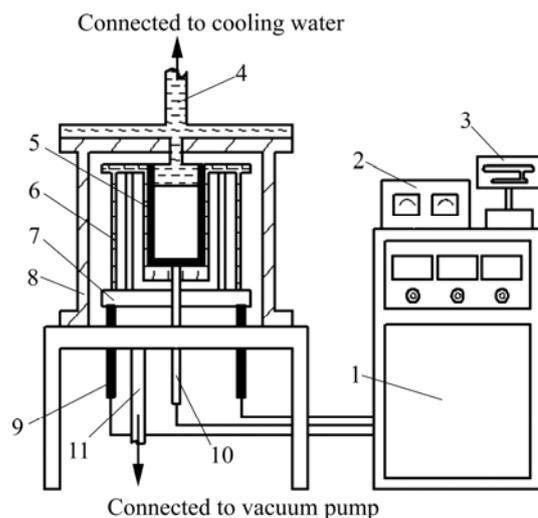


图4 实验装置示意图

Fig.4 Sketch map of experimental equipment: 1—Silicon rectifying equipment; 2—Temperature measurer; 3—Vacuum gauge; 4—Condenser; 5—Graphite crucible; 6—Thermal shield; 7—Heating element; 8—Vacuum furnace; 9—Electrode; 10—Thermocouple; 11—Air exhaust pipe

### 2.1.2 原材料及其预处理方法

**SrO:** 通过焙烧  $\text{SrCO}_3(\text{AR})$  制备<sup>[15-16]</sup>, 经过检测, 其中  $w(\text{SrO}) \geq 98.5\%$ ,  $w(\text{SrCO}_3) \leq 1.25\%$ 。

**还原剂:** 符合 GB2277—87 的工业用 FeSi75-A 型 75 硅铁。

**预处理方法:** 先将 SrO 和 75 硅铁粉碎至 106  $\mu\text{m}$  以下, 然后将 SrO、75 硅铁、 $\text{CaF}_2(\text{AR})$  按质量比 80.83:6.21:2.96 混合均匀后压团, 得到直径约 20 mm, 厚约 5~10 mm 的圆柱形物料(见图 5 和 6)。



图 5 粉末压块用模具

Fig.5 Model for pressing powder to briquettes



图 6 压制成型的团块

Fig.6 Briquettes by powder pressured

### 2.1.3 工艺方法

称取一定质量的压制成型团块, 将其放入石墨坩埚内; 将石墨坩埚放入立式还原蒸馏罐内, 在 1 373 K, 0.015 kPa 的还原条件下还原蒸馏; 反应产出的 Sr 蒸汽进入蒸馏罐顶部的冷凝端, 在水冷结晶器上凝固结晶长大成 Sr 块; 其它反应产物成渣团仍残留在石墨坩埚中。

### 2.1.4 检测与表征

采用 AFFS 法检测制备的金属 Sr 的化学成分, 采用 AFFS 及 XRD 分析渣团成分及物相。Sr 产率( $k$ )按照下式计算:

$$k = \frac{m_{\text{Sr}}}{m_{\text{SrO}}} \times 100\% \quad (14)$$

式中  $m_{\text{Sr}}$  为还原蒸馏所得金属 Sr 的质量;  $m_{\text{SrO}}$  为原料 SrO 中 Sr 的质量。

## 3 结果与分析

实验获得的金属 Sr 的纯度(质量分数)达到 98.53%, 与铝热法相当。

图 7 所示为反应产物渣团的 XRD 谱, 渣相为  $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$  的两相混合物。进一步结合对渣相的化学分析结果可知, 其中  $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$  所占比例大。XRD 谱中未见单纯的  $\text{SiO}_2$  相。

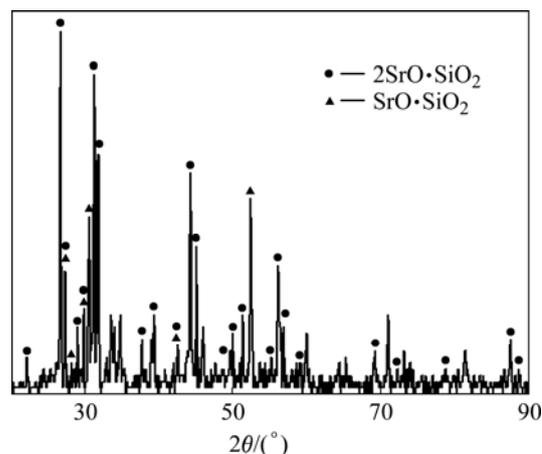


图 7 反应残渣的 XRD 谱

Fig.7 XRD pattern of reaction slag

经分析和计算, Sr 产率约为 55%。Sr 产率反映了原料 SrO 中 Sr 被还原的程度。基本还原反应式(R1)原料 SrO 中 Sr 全部得以还原利用, 理论 Sr 产率为 100%。还原反应式(R2)中有 1/3 的 SrO 被消耗到渣中生成  $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ , 理论 Sr 产率为 67%; 还原反应式(R3)中有 1/2 的 SrO 被消耗到渣中生成  $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ , 理论 Sr 产率仅为 50%。

反应产物渣团的相组成和 55% 的 Sr 产率表明, 实际反应为反应式(R2)和(R3)且以式(R3)为主反应。

综合分析真空硅热法炼锶的热力学分析和实验研究结果可以认为, 真空硅热法炼锶在 1 373 K、0.015 kPa 的条件下具有理论可行性和实践可操作性。

## 4 真空硅热法炼锶应用性分析

与现有的真空铝热法炼锶相比,真空硅热法炼锶主要有以下两个特点:

1) 还原反应具有相似的热力学条件。二者均具备在 1 373 K、0.015 kPa 的条件下将 SrO 还原从而制备出金属 Sr 的热力学可行性<sup>[9]</sup>。同时,二者的还原反应的热力学条件也与真空硅热炼镁相似<sup>[12]</sup>。

2) 锶收得率相近,还原剂消耗量相近,原料成本更低,经济效益显著。表 2 列出了两者的还原剂消耗量(均只考虑主反应)。由表 2 可清楚地看出,真空硅热法炼锶的还原剂成本比真空铝热法炼锶的还原剂成本降低了 57.1%,经济效果十分可观。

表 2 两种炼锶方式的还原剂消耗量

Table 2 Reducing agent consumption of two techniques for producing Sr

Production method	Consumption of pure reducing agent per ton Sr/kg	Excess coefficient/%	Consumption of industrial grade reducing agent/kg
M1	160 (Si)	20	256(FeSi75-A)
M2	205 (Al)	1.4	219(95%, <88 μm)

Production method	Market price of industrial grade reducing agent/(RMB Yuan·t <sup>-1</sup> )*	Cost of industrial grade reducing agent per ton Sr/(RMB Yuan·t <sup>-1</sup> )*	Rate of cost fall by M1
M1	8 250	2 112	57.1%
M2	22 500	4 928	

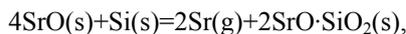
M1 — vacuum silicothermic reduction; M2 — vacuum aluminothermic reduction; \* — Average price in Shanghai (2007.01–2008.06)

综上所述,真空铝热法炼锶及真空硅热炼镁的工业设备和操作工艺可以直接或稍加改造后用于真空硅热法炼锶,可明显降低了企业在技术和产品转型时的设备及技术投资,易于推广应用;同时,还原剂成本的下降压缩了金属 Sr 的生产成本,可获得良好工艺经济性。

## 5 结论

1) 硅热法炼锶时,造渣反应可降低还原反应的吉布斯自由能,减低还原温度,其反应过程中同时存在

两个反应:



其中,前者的热力学驱动力大,为主反应;后者的热力驱动力相对较小,为次反应。

2) 真空工艺可显著降低还原反应吉布斯自由能,从而大大降低还原反应临界温度。当真空度从 100 kPa 依次降低为 10、1、0.1 和 0.01 kPa 时,相应的反应临界温度从 1 844 K 依次降低为 1 536、1 316 和 1 151 K 及 Sr 熔点以下。

3) 造渣反应和真空工艺相结合可有效降低硅热法炼锶的反应临界温度,使还原反应在 1 373 K、0.015 kPa 时顺利还原 SrO 得到金属 Sr。

4) 实验获得的金属 Sr 纯度可达 98.53%, Sr 产率约为 55%,约有 45% 的 Sr 被消耗到渣团中生成 SrO·SiO<sub>2</sub> 或 2SrO·SiO<sub>2</sub>。

5) 真空硅热法炼锶可采用真空硅热法炼镁或真空铝热法炼锶的现有冶炼设备和操作工艺,并且生产金属 Sr 的原料成本显著下降,工程应用前景较好。

## REFERENCES

- [1] 李玉强. 硅钡铝锶复合脱氧剂在炼钢炉上的应用[J]. 热加工工艺, 2002(6): 56–57.  
LI Yu-qiang. The application of Si-Ba-Al-Sr compound deoxidizer in steel making[J]. Hot Working Technology, 2002(6): 56–57.
- [2] OVRELID E, FLOISTAD G B, ROSENQVIST T, BAKKE P, ENGH T A. The effect of Sr addition on the hydrogen solubility and hydride formation in pure Mg and the alloy AZ91[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1998, 27: 133–140.
- [3] 董光明, 孙国雄, 廖恒成. 锶在铸造铝硅合金中的变质行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(3): 146–149.  
DONG Guang-ming, SUN Guo-xiong, LIAO Heng-cheng. Modification of cast Al-Si alloy with Sr[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(3): 146–149.
- [4] PEKGULERYUZ M O, BARIL E. Development of creep resistant Mg-Al-Sr alloys[C]// HRYN J. Magnesium Technology 2001. New Orleans, Louisiana: Metals and Materials Society 2001: 119–125.
- [5] 王慧源, 刘生发, 徐萍, 黄尚宇. 锶在镁及其合金中的作用[J]. 铸造, 2005, 54(11): 1121–1123.  
WANG Hui-yuan, LIU Sheng-fa, XU Ping, HUANG Shang-yu. The effect of Sr addition on magnesium and its alloys[J]. Foundry, 2005, 54(11): 1121–1123.
- [6] 李升, 孙宏伟, 赵晓燕, 陈彩霞, 高永龙. 稀土和锶在铝轮毂材料中的应用[J]. 汽车工艺与材料, 2000(3): 24–25.  
LI Sheng, SUN Hong-ei, ZHAO Xiao-yan, CHEN Cai-xia, GAO

- Yong-long. Application of rare-earth and strontium in aluminum hub materials[J]. *Automobile Technology & Material*, 2000(3): 24-25.
- [7] 白晶, 孙扬善, 强立峰, 诸天柏. 锶和钙在镁-铝系合金中的应用及研究进展[J]. *铸造*, 2006, 55(1): 1-5.  
BAI Jing, SUN Yang-shan, QIANG Li-feng, ZHU Tian-bai. Application and progress of research of strontium and calcium in Mg-Al based alloys[J]. *Foundry*, 2006, 55(1): 1-5.
- [8] 王树轩. 浅谈锶的应用及青海天青石资源开发优势[J]. *青海科技*, 2006(6): 15-16.  
WANG Shu-xuan. Preliminary discussion on the application of Sr and the develop advantage of celestite resources in Qinghai[J]. *Qinghai Science and Technology*, 2006(6): 15-16.
- [9] 于金, 蒋建清, 方峰, 董岩, 谈荣生, 吴三斌. 真空铝热还原法制备金属Sr的热力学分析及实验研究[J]. *金属学报*, 2005, 41(8): 824-828.  
YU Jing, JIANG Jian-qing, FANG Feng, DONG Yan, TANG Rong-sheng, WU San-xie. Thermodynamic analysis and experimental research on production of Sr using vacuum aluminothermic reduction[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(8): 824-828.
- [10] 张明杰, 李继东, 郭清富. 真空铝热还原法生产金属锶[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2004, 25(12): 1176-1178.  
ZHANG Ming-jie, LI Ji-dong, GUO Qing-fu. Preparation of strontium by vacuum aluminothermy reduction[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2004, 25(12): 1176-1178.
- [11] 曹大义. 真空铝热还原法制取金属钙钡锶[J]. *有色金属*, 2001(6): 42-44.  
CAO Da-yi. Preparation of metallic Ca, Ba and Sr using vacuum aluminothermic reduction[J]. *Nonferrous Metals*, 2001(6): 42-44.
- [12] 徐日瑶. 金属镁生产工艺学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 288-296.  
XU Ri-yao. The production technology of metallic magnesium [M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 288-296.
- [13] 李华清, 谢水生, 吴朋越, 黄国杰. 硅热还原炼镁工艺的发展探讨[J]. *轻金属*, 2005(9): 47-50.  
LI Hua-qing, XIE Shui-sheng, WU Peng-yue, HUANG Guo-jie. Discussing on the development of dolomite-ferrosilicon thermal reduction process for the production of magnesium[J]. *Light Metals*, 2005(9): 47-50.
- [14] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.  
YE Da-lun, HU Jian-hua. The practical thermodynamics data book of inorganic substances[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [15] 刘相果, 彭晓东, 谢卫东, 魏群义. SrCO<sub>3</sub>的热分解动力学及其影响因素[J]. *材料研究学报*, 2005, 19(3): 287-292.  
LIU Xiang-guo, PENG Xiao-dong, XIE Wei-dong, WEI Qun-yi. Decomposition kinetics and its influencing factors of SrCO<sub>3</sub> with high purity[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2005, 19(3): 287-292.
- [16] 李金丽, 张明杰, 郭清富. 真空铝热还原法生产金属锶—SrCO<sub>3</sub>热分解[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2002, 23(8): 776-778.  
LI Jin-li, ZHANG Ming-jie, GUO Qing-fu. Production of Sr using vacuum thermal reduction of aluminum—Thermal decomposition of SrCO<sub>3</sub>[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2002, 23(8): 776-778.

(编辑 何学锋)