

真空下碳热还原氧化铝的热力学

冯月斌^{1,2}, 杨 斌¹, 戴永年¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 理学院, 昆明 650093)

摘 要: 对真空条件下碳热还原氧化铝进行热力学研究。结果表明: 在 1 643~1 843 K 的温度范围内, 真空碳热还原氧化铝生成气体产物, 该气体在温度降低时发生二次反应形成冷凝物, 反应过程中体系压力保持在 5~150 Pa。热力学分析表明: 当体系压力为 1~100 Pa 时, 在 1 200~1 900 K 的温度范围内, 碳热还原氧化铝生成 Al_2O 、Al 和 CO; 生成 Al_2O 的初始反应温度低于生成 Al 的初始反应温度, 但反应温度高于一定值时, 更易生成 Al 气体, 该温度取决于体系的压力; 当 CO 的分压分别为 1、10 和 100 Pa 时, Al_2O 稳定存在的温度分别高于 1 462、1 560 和 1 674 K, Al 气体稳定存在的温度分别高于 1 514、1 635 和 1 777 K。

关键词: 氧化铝; 碳; 碳热还原; 热力学

中图分类号: TF 131; TF 8

文献标志码: A

Thermodynamics of carbothermal reduction of alumina in vacuum

FENG Yue-bin^{1,2}, YANG Bin¹, DAI Yong-nian¹

(1. National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The thermodynamics of the carbothermal reduction of alumina in the vacuum was investigated. The experimental results show that the reduction of alumina with carbon generates gaseous products at a temperature ranging from 1 643 to 1 843 K, and then the gaseous products react to form condensates at lower temperatures, in which the pressure is ranged from 5 to 150 Pa. Thermodynamic analysis indicates that the carbothermal reduction of alumina leads to the generation of Al_2O , Al and CO gas at a temperature ranging from 1 200 to 1 900 K and a pressure ranging from 5 to 100 Pa. The initial temperature of the formation of Al_2O is lower than that of the formation of Al. However, the formation of Al is easier than that of Al_2O when the reaction temperature is higher than a certain value that is determined by the pressure of the system. When the pressure of CO is 1, 10 and 100 Pa, Al_2O is stable above 1 462, 1 560 and 1 674 K, and Al is stable above 1 514, 1 635 and 1 777 K, respectively.

Key words: alumina; carbon; carbothermal reduction; thermodynamics

碳热还原氧化铝在铝冶金中的应用研究持续了 100 多年, 目前, 电解法炼铝工艺日臻完善, 但碳热还原炼铝法仍然具有取代电解法的潜力^[1]。碳热还原炼铝法分为氧化铝的直接碳热还原和碳热还原-卤化

-歧化法^[2-4]。另一方面, 随着氧化铝及铝化合物在陶瓷材料中的应用越来越广泛, 碳热还原氧化铝的反应也逐渐被材料工作者关注, 如采用碳热还原氧化铝法制备 AlN 陶瓷材料^[5] 和 Al_4C_3 ^[6]。人们对碳热还原氧

化铝体系中各化合物已进行了较为深入的研究,已经获得了相应的热力学数据^[7-9],但反应机理仍然没有得到统一的认识。刘新宽等^[10]和李亚伟等^[11]评述了氮气气氛下碳热还原氧化铝反应机理的研究进展及固-固相反应机理和气相反应机理。袁海滨等^[12-14]认同固-固相反应机理,认为氧化铝与碳发生固-固相反应首先生成 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$,在更高的温度下生成 Al_4C_3 。YU 等^[15]则认为氧化铝与碳的固-固相反应有限,氧化铝碳热还原反应通过 CO 进行,生成 Al、 Al_2O 和 AlO 气体。

随着真空技术的发展,王平艳等^[16]和李秋霞等^[17]进行了真空碳热还原氧化铝的应用研究。本文作者从热力学角度研究真空下碳热还原氧化铝的反应,为其工业应用提供理论基础。

1 实验

将氧化铝(分析纯)和石墨(纯度为 99.8%)以摩尔比 1:3 进行配比,混匀后,在压力为 2 MPa 下压成直径为 20 mm 圆柱状料块,每块料的质量约为 5 g。

将反应物料置于真空炉内的石墨坩埚中,升至一定温度后保持该温度 30 min。反应过程中真空炉内的压力保持在 5~150 Pa。检查反应后的物料,采用 X 射线衍射仪(D/max-3B)分析残留物和冷凝物的物相,采用扫描电镜(XL30ESEM-TMP)检测其微观结构。实验温度范围为 1 643~1 843 K。

2 结果与讨论

2.1 反应后物料的外观

图 1 所示为在不同温度下反应 30 min 后的物料在坩埚中的照片。由图 1 可以看出,上层料块及坩埚壁上粘附着冷凝物。当反应温度较高时,如图 1(d)和(e)所示,冷凝物将反应料块完全覆盖,很容易认为反应物部分熔融,本文作者在前期总是把冷凝物与残留物一起作为残留物进行分析。在不同温度下反复实验后才发现,反应后坩埚内的物料由冷凝物与残留物两部分组成。因为坩埚上段的温度低于中、下段的温度,所以,位于上层的料块反应程度低,且在上面形成冷凝物。

根据反应后的物料外观可以推测:石墨还原氧化铝生成气体产物,该气体产物发生二次反应形成冷凝物。

2.2 残留物和冷凝物分析

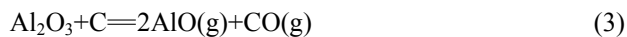
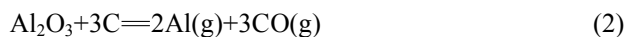
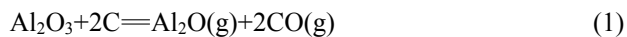
图 2 所示为氧化铝和石墨在 1 743 K 反应 30 min 得到的残留物和冷凝物的 XRD 谱。由图 2 可知,不同反应温度下的残留物都由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 C 组成,冷凝物都由 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 、C、 Al_4C_3 和 Al_2O_3 组成。

图 3 所示为氧化铝和石墨在 1 743 K 反应 30 min 得到的残留物和冷凝物的 SEM 像。由图 3 可见,残留物和冷凝物的形貌完全不同。

物相分析和 SEM 像分析证实:石墨与氧化铝反应主要生成气体产物,该气体产物在温度降低时发生二次反应形成含 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 、C、 Al_4C_3 和 Al_2O_3 的冷凝物。

2.3 真空下碳热还原氧化铝的热力学分析

据报道, Al_2O_3 气化的主要气体成分为 Al、 Al_2O 和 AlO^[18];碳在温度高于 1 273 K 的气化产物主要为 CO。因此,碳热还原氧化铝的气体产物可能由 Al、 Al_2O 、AlO 和 CO 组成,可能的反应如下:



2.3.1 碳热还原氧化铝反应的吉布斯自由能与温度和压力的关系

利用 HSC 热力学软件中的数据,得到反应(1)~(3)的标准吉布斯自由能与温度的关系,如图 4 所示。由图 4 可见,在 1 200~1 900 K 的温度范围内,反应(1)~(3)的标准吉布斯自由能均为正值,因此,常压下反应不可能正向进行。

反应(1)~(3)为增容反应,减压有利于反应的进行。根据文献[19]的方法,推导出在 1 200~1 900 K 的温度范围内反应(1)~(3)的吉布斯自由能与温度和压力的关系式分别如下:

$$\Delta G = 1\,228\,358 - 850.140T + 57.438T \lg p \quad (4)$$

$$\Delta G = 1\,957\,149 - 1\,313.823T + 95.730T \lg p \quad (5)$$

$$\Delta G = 1\,680\,591 - 835.590T + 38.292T \lg p \quad (6)$$

根据式(4)~(6)得到不同压力下吉布斯自由能与温度之间的关系如图 5 所示。由图 5 可以看出:反应(1)~(3)的吉布斯自由能在 1 200~1 900 K 的温度范围内随温度的升高和压力的降低而降低,说明升高温度和降低压力有利于反应的进行。从图 5(a)和(b)可知,当系统压力为 1、10 和 100 Pa 时,反应(1)和(2)的初始反应温度均低于 1 900 K;从图 5(c)可知,当温度低于 1 900 K 时,反应(3)不可能发生。本实验研究的温度范围为 1 643~1 843 K、压力范围为 5~150 Pa,即在本实验条件下,可以不考虑 AlO 的形成。



图1 在不同温度下反应 30 min 后的物料在坩埚中的照片

Fig.1 Photographs of samples in crucible after reacted at different temperatures for 30 min: (a) 1 643 K; (b) 1 693 K; (c) 1 743 K; (d) 1 793 K; (e) 1 843 K

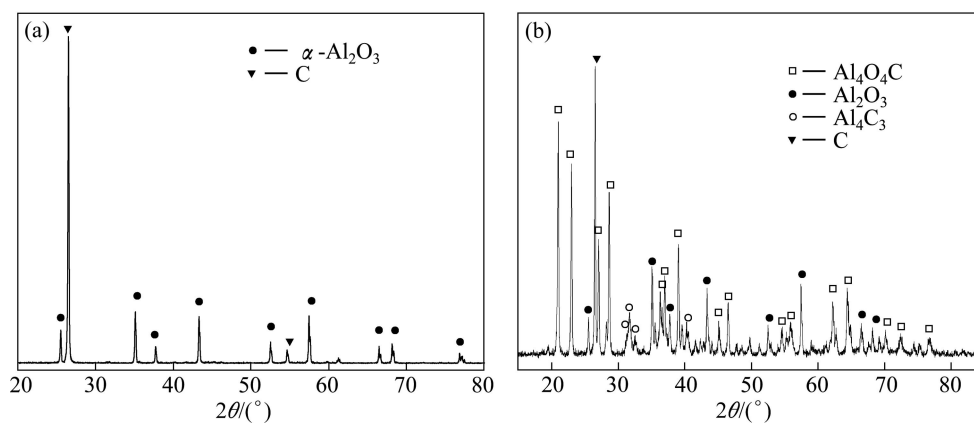


图2 氧化铝和石墨在 1 743 K 反应 30 min 后残留料与冷凝物的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of residues (a) and condensates (b) produced by reaction of alumina with graphite at 1 743 K for 30 min

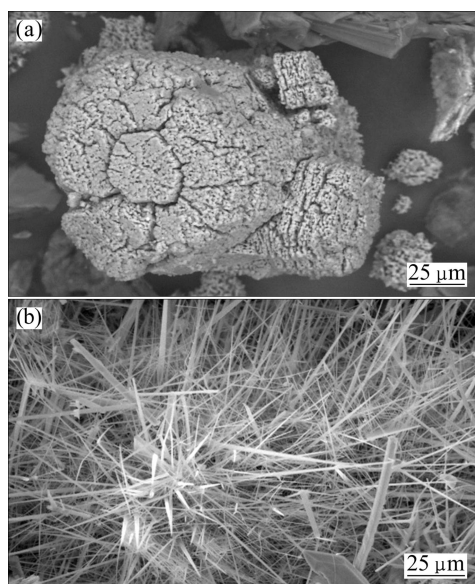


图 3 氧化铝和石墨在 1743 K 反应 30 min 后残留料与冷凝物的 SEM 像

Fig.3 SEM images of residues (a) and condensates (b) produced by reaction of alumina with graphite at 1743 K for 30 min

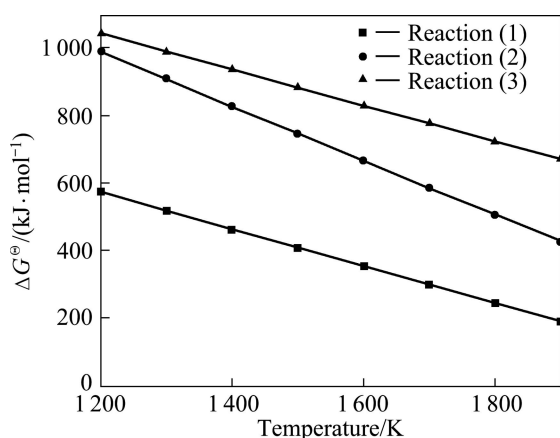


图 4 反应(1)~(3)的标准吉布斯自由能与温度的关系

Fig.4 Relationship between $\Delta G^\ominus$ and temperature for reactions (1)~(3)

2.3.2 碳热还原氧化铝的初始反应温度

$\Delta G=0$ 时的温度为反应的初始温度。根据式(4)和(5)可以分别得到反应(1)和(2)初始反应温度与系统压力的关系,如图 6 所示。由图 6 可知,在相同的体系压力下,反应(2)的初始反应温度高于反应(1)的,且体系压力越高,二者的初始反应温度相差越大。

2.3.3 碳热还原氧化铝反应的吉布斯自由能比较

图 7 所示为不同压力下碳热还原氧化铝反应(1)和(2)吉布斯自由能与温度的关系。由图 7 可知,反应(2)

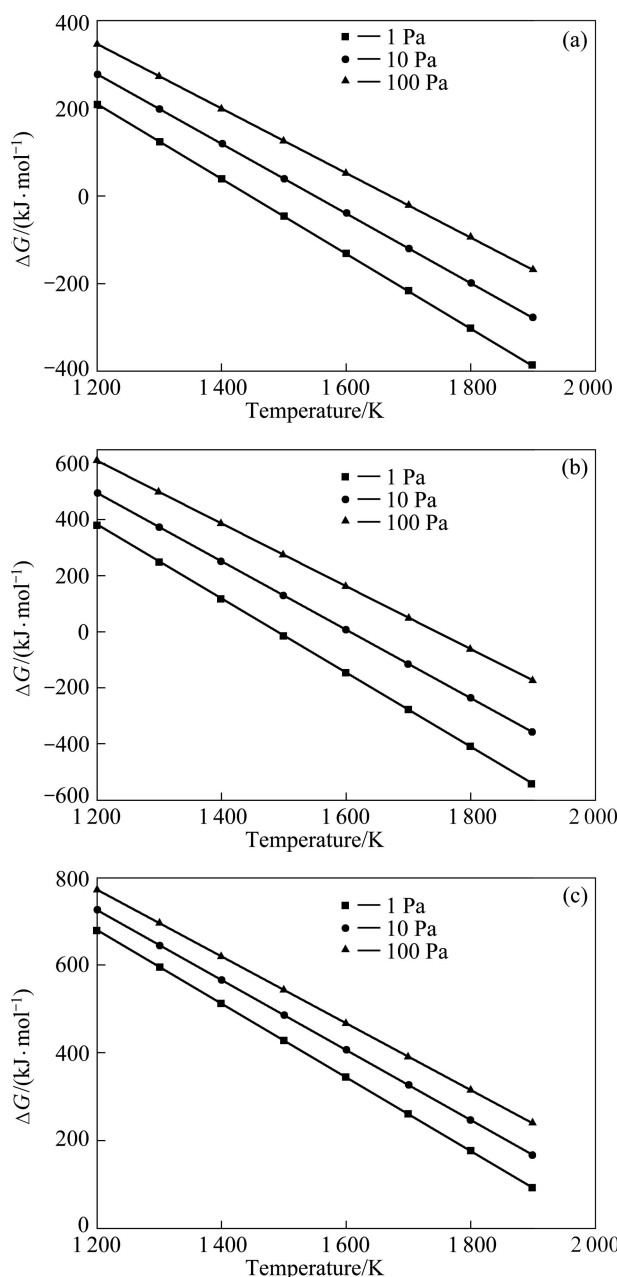


图 5 不同压力下反应(1)~(3)的吉布斯自由能与温度的关系

Fig.5 Relationship between ΔG and temperature for reactions (1)~(3) at different pressures: (a) Reaction (1); (b) Reaction (2); (c) Reaction (3)

的初始反应温度高于反应(1)的,但反应(2)的吉布斯自由能随温度的升高而下降的趋势更大,使两个反应的吉布斯自由能与温度的关系曲线相交。交点温度时,两个反应的吉布斯自由能相等。高于交点温度时,反应(2)的吉布斯自由能小于反应(1)的,反应(2)应优先发生。1、10 和 100 Pa 压力下的交点温度分别约为 1560、1710 和 1890 K,即高于此温度时,优先生成 Al 气体;低于此温度时,优先生成 Al_2O 气体。

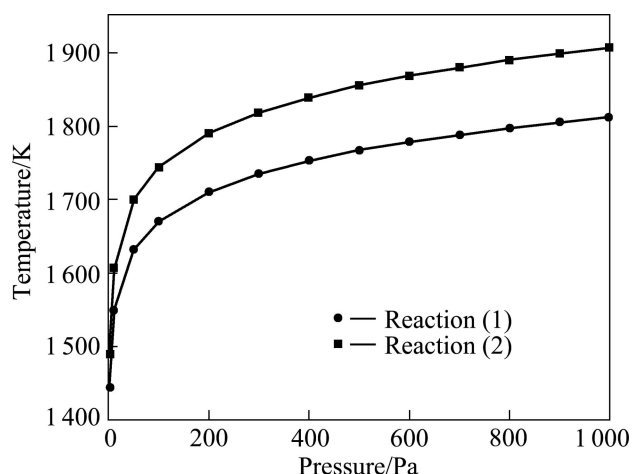


图 6 反应(1)和(2)初始反应温度与系统压力的关系

Fig.6 Relationship between initial temperatures of reactions (1) and (2) and pressure of system

当反应(1)和(2)的吉布斯自由能与温度的关系曲线相交时,其吉布斯自由能相等,即式(4)与式(5)相等。由此推导出体系压力与两条曲线交点温度的关系式如下:

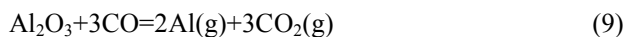
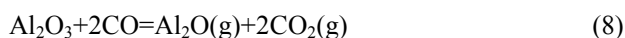
$$\lg p = 12.11 - \frac{19\,032.46}{T} \quad (7)$$

根据式(7)绘制交点温度与体系压力的关系曲线,如图 8 所示。由图 8 可知,交点温度随系统压力的升高而升高,在曲线的左上方区域,反应(2)的吉布斯自由能高于反应(1)的,优先生成 Al; 曲线右下方区域的情况则相反,优先生成 Al_2O 。

2.3.4 真空下碳热还原氧化铝反应的平衡图

当采用固体还原剂 C 还原金属氧化物、且温度高于 1 273 K 时,还原反应由如下两步完成^[20]: 1) CO 还原氧化物, $\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2$; 2) CO_2 与 C 反应生成 CO, $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 。

当采用固体还原剂 C 还原氧化铝、且温度为 1 273~1 900 K 时,体系内发生以下反应:



反应(1)和(2)分别由反应(8)和(9)与反应(10)组成。根据 $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K_p$, 反应平衡时, $\Delta G = 0$ 。利用 HSC 中的热力学数据推导出平衡气相分压与温度的关系式。假设反应体系为封闭体系,固定一种气相成

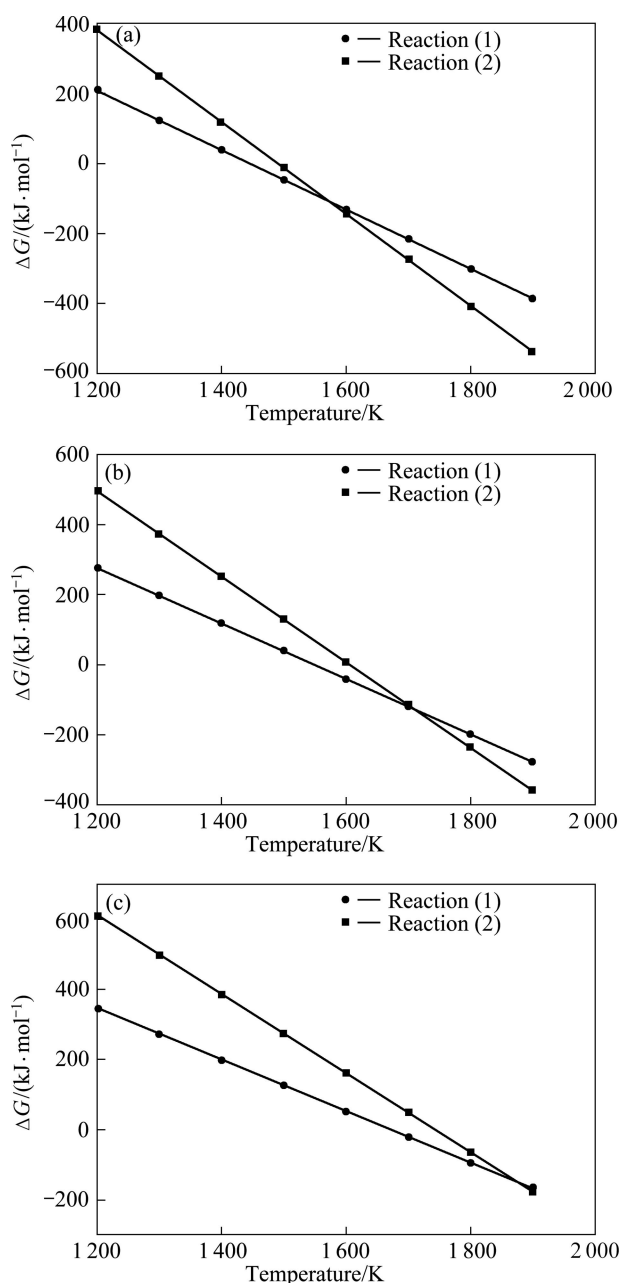


图 7 不同压力下反应(1)和(2)吉布斯自由能与温度的关系

Fig.7 Relationship between ΔG and temperature for reactions (1) and (2) at different pressures: (a) 1 Pa; (b) 10 Pa; (c) 100 Pa

分的分压,即可导出 CO_2 和 CO 分压比与温度的关系。

对于反应(8),令 $p(\text{CO})=1\text{ Pa}$, $p(\text{Al}_2\text{O})=0.5\text{ Pa}$,有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = -\frac{23\,470.2}{T} + 8.03 \quad (11)$$

令 $p(\text{CO})=10\text{ Pa}$, $p(\text{Al}_2\text{O})=5\text{ Pa}$,有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = -\frac{23\,470.2}{T} + 7.53 \quad (12)$$

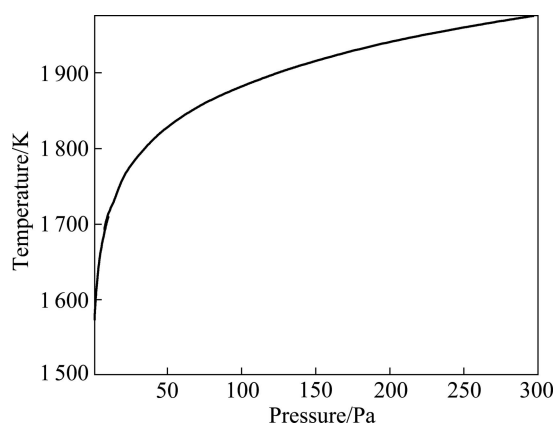


图 8 反应(1)与(2)的吉布斯自由能相等时温度与体系压力的关系

Fig.8 Relationship between temperature at which ΔG of reaction (1) equals that of reaction (2) and pressure of system

令 $p(\text{CO})=100 \text{ Pa}$, $p(\text{Al}_2\text{O}_3)=50 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = -\frac{23\,470.2}{T} + 7.03 \quad (13)$$

对于反应(9), 令 $p(\text{CO})=1 \text{ Pa}$, $p(\text{Al})=0.67 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = -\frac{25\,465.56}{T} + 8.68 \quad (14)$$

令 $p(\text{CO})=10 \text{ Pa}$, $p(\text{Al})=6.7 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = -\frac{25\,465.56}{T} + 8.01 \quad (15)$$

令 $p(\text{CO})=100 \text{ Pa}$, $p(\text{Al})=67 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = -\frac{25\,465.56}{T} + 7.34 \quad (16)$$

对于反应(10), 令 $p(\text{CO})=1 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{8\,608.5}{T} - 13.91 \quad (17)$$

令 $p(\text{CO})=10 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{8\,608.5}{T} - 12.91 \quad (18)$$

令 $p(\text{CO})=100 \text{ Pa}$, 有

$$\lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{8\,608.5}{T} - 11.91 \quad (19)$$

根据式(11)~(19)可作出体系压力不同下反应的平衡曲线, 如图 9 所示。由图 9 可知, 当采用 CO 还原氧化铝时, 反应(8)平衡曲线的右上方区域为 Al_2O_3 的稳定区, 反应(9)平衡曲线的左下方为 Al 的稳定区域,

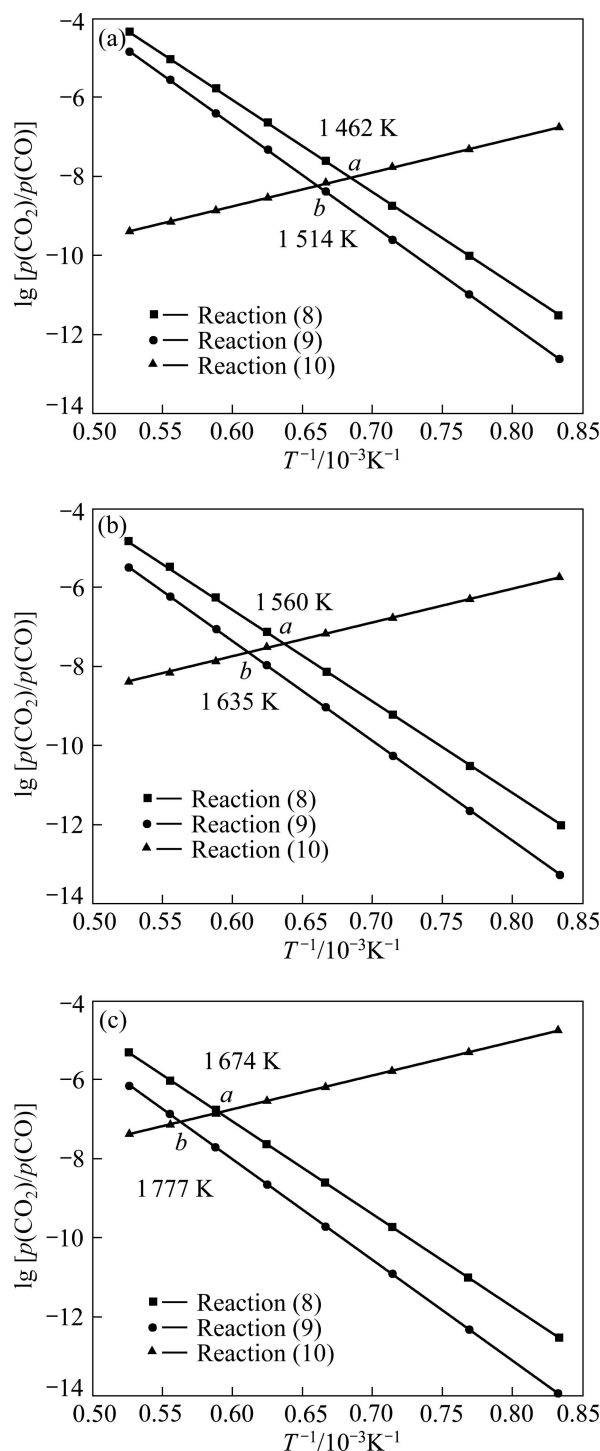


图 9 氧化铝还原的平衡曲线

Fig.9 Equilibrium curves for reductions of alumina: (a) $p(\text{CO})=1 \text{ Pa}$; (b) $p(\text{CO})=10 \text{ Pa}$; (c) $p(\text{CO})=100 \text{ Pa}$

反应(8)和(9)的平衡曲线之间的区域为 Al_2O_3 的稳定区域。当有固体碳存在时, 气化反应(10)与氧化铝的还原反应(8)和(9)分别相交于 a 和 b 点, 高于 a 点温度时, Al_2O_3 稳定存在, 高于 b 点温度时, Al 稳定存在。当 CO 的分压分别为 1、10 和 100 Pa 时, a 点温度分

别为 1 462、1 560 和 1 674 K, b 点温度分别为 1 514、1 635 和 1 777 K。

在实际反应条件下, 体系内可能存在残留的外界气体, 所以, 实际的反应情况可能与理论计算之间存在一定差异。

3 结论

1) 真空下碳热还原氧化铝时, 压力越低、温度越高, 反应越容易进行。当温度为 1 643~1 843 K、系统压力为 5~150 Pa 时, 碳热还原氧化铝生成 Al_2O_3 、Al 和 CO 气体。该气体产物在温度降低时发生二次反应, 形成含 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 、C、 Al_4C_3 和 Al_2O_3 的冷凝物。

2) 在 1 200~1 900 K 的温度范围内, 碳热还原氧化铝生成 Al_2O_3 的初始温度低于生成 Al 气体的, 但生成 Al 气体反应的吉布斯自由能随温度升高而降低的趋势更大, 使得两个反应吉布斯自由能与温度的关系曲线相交, 高于交点温度时, 优先生成 Al 气体, 低于交点温度时, 优先生成 Al_2O_3 。交点温度随系统压力的升高而升高。

3) 当 CO 分压分别为 1、10 和 100 Pa 时, Al_2O_3 稳定存在的温度分别高于 1 462, 1560 和 1 674 K, Al 气体稳定存在的温度分别高于 1 514, 1 635 和 1 777 K。

REFERENCES

- [1] HALMANN M, FREI A, ATEINFELD A. Carbothermal reduction of alumina: Thermochemical equilibrium calculation and experimental investigation[J]. *Energy*, 2007, 32(12): 2420–2427.
- [2] BRUNO M J. Aluminum carbothermic technology[R]. DOE/ID/13900. Pennsylvania: 2004.
- [3] STROUP P T. Carbothermic smelting of aluminum[J]. *Transaction of Metallurgical Society of Aime*, 1964, 230(3): 355–372.
- [4] 冯月斌, 戴永年, 王平艳. 歧化法生产和精炼铝的研究概况[J]. *轻金属*, 2009(3): 12–15.
FENG Yue-bin, DAI Yong-nian, WANG Ping-yan. Research of the production and refining of aluminum by disproportionation[J]. *Light Metals*, 2009(3): 12–15.
- [5] XI Sheng-qi, LIU Xin-kuan, LI Peng-liang, ZHOU Jing-gen. AlN ceramics synthesized by carbothermal reduction of mechanical activated Al_2O_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457(1/2): 452–456.
- [6] JOO H U, JUNG W S. Conversion of basic dicarboxylate Al(III) complexes to aluminum carbide under a flow of argon[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1/2): 265–268.
- [7] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al_2O_3 - Al_4C_3 system. I: Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2 100 K[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(3): 633–642.
- [8] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al_2O_3 - Al_4C_3 system. II: Free energies of mixing, solid solubilities and activities[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(3): 643–647.
- [9] LIHRMANN J M. Thermodynamics of the Al_2O_3 - Al_4C_3 system. III: Equilibrium vapour pressures and activation energies for volatilization[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(3): 649–656.
- [10] 刘新宽, 马明亮, 周敬恩. 碳热还原法制备氮化铝反应机制的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 1999(1): 35–39.
LIU Xin-kuan, MA Ming-liang, ZHOU Jing-en. Review of mechanisms of carbothermal reduction nitridation reactions[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1999(1): 35–39.
- [11] 李亚伟, 李楠, 袁润章. Al_2O_3 -C- N_2 系统反应热力学初步探讨[J]. *硅酸盐通报*, 2001(4): 3–8.
LI Ya-wei, LI Nan, YUAN Run-zhang. Thermodynamical discussion of the reaction evolution in Al_2O_3 -C- N_2 system[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2001(4): 3–8.
- [12] YUAN Hai-bin, YANG Bin, YU Qing-chun, XU Bao-qiang, ZHU Yu-yan, FENG Yue-bin, DAI Yong-nian. Reaction mechanism of AlCl generated by carbothermic chloride to produce aluminum in vacuum[C]//*Proceedings of the 9th Vacuum Metallurgy and Surface Engineering Conference*. 2009: 39–45.
- [13] 袁海滨, 冯月斌, 杨斌, 郁青春, 徐宝强, 王鹏程, 戴永年. 氧化铝在低价氯化铝法炼铝过程中的行为[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 777–783.
YUAN Hai-bin, FENG Yue-bin, YANG Bin, YU Qing-chun, XU Bao-qiang, WANG Peng-cheng, DAI Yong-nian. Thermal behavior of alumina in process of carbothermic reduction and chloride to produce aluminum[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 777–783.
- [14] 袁海滨, 冯月斌, 徐宝强, 杨斌, 郁青春, 戴永年. 低价氯化铝法从氧化铝直接碳热还原炼铝的机理分析[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(3): 259–264.
YUAN Hai-bin, FENG Yue-bin, XU Bao-qiang, YANG Bin, YU Qing-chun, DAI Yong-nian. Direct extraction of aluminum from alumina by carbothermic reaction-chlorination and possible mechanisms[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(3): 259–264.
- [15] YU J K, UENO S, LI H X, HIRAGUSHI K. Improvement of

- graphitization of isotropic carbon by Al_2O_3 formed from aluminum chelate compound[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(16): 2843–2848.
- [16] 王平艳, 刘谋胜, 戴永年. 真空碳热还原氯化法从铝土矿炼铝[J]. *真空科学与技术学报*, 2006, 26(5): 377–380.
- WANG Ping-yan, LIU Mou-sheng, DAI Yong-nian. Vacuum metallurgy of Al from bauxite by carbothermic reaction-chlorination[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2006, 26(5): 377–380.
- [17] 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.
- LI Qiu-xia, CHEN Wei-liang, DAI Yong-nian. Preparation of aluminum by disproportionation of sub-fluoride in vacuum[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(8): 1550–1554.
- [18] KATSOV D A, SHTEPAN A M, GRINSHTEIN I L, PUPYSHEV A A. Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption analysis[J]. *Spectrochimica Acta B*, 1992, 47(8): 1023–1041.
- [19] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 278–345.
- DAI Yong-nian, YANG Bin. Vacuum metallurgy for nonferrous metal material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 278–345.
- [20] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 51–74.
- FU Chong-yue. Principle of non-ferrous metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 51–74.

(编辑 陈卫萍)