

采用热力学分析白云石中二氧化硅对硅热法炼镁的影响

窦韶旭¹, 游国强^{1,2}, 李爱听¹, 龙思远^{1,2}, 章宗和²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;

2. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030)

摘 要: 采用热力学方法针对西南地区的白云石 SiO_2 含量偏高不利于硅热法炼镁的情况进行研究。对硅热法炼镁工艺的白云石煅烧过程和真空还原过程的物料体系进行热力学分析, 得到各体系中有 SiO_2 参与化学反应的 $\Delta_r G^\circ - T$ 关系。结果表明: SiO_2 对炼镁结果的影响在于其在白云石煅烧过程的最后阶段会消耗 CaO 生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 然而该过程中 SiO_2 参与的反应很复杂, 并可能生成多种硅化合物($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)。计算表明: 随着白云石中 SiO_2 的增多, 单罐镁产量急剧减少; 当 SiO_2 含量小于 4% 时, 减少量约为 SiO_2 含量的 4 倍。

关键词: 硅热法; 影响; 二氧化硅; 炼镁; 热力学分析

中图分类号: TF822

文献标志码: A

Thermodynamics analysis effect of silicon dioxide in dolomite on magnesium production by silicothermic process

DOU Shao-xu¹, YOU Guo-qiang^{1,2}, LI Ai-ting¹, LONG Si-yuan^{1,2}, ZHANG Zong-he²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The condition of high- SiO_2 dolomite unfavorable for the magnesium production at the silicothermic process by thermodynamic was investigated. The thermodynamics analysis was used to study the processes of the dolomite calcination and the magnesium production by reduction, and $\Delta_r G^\circ - T$ relations of the chemical reactions involving SiO_2 were obtained. The results show that the effect of SiO_2 is the formation of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in the final calcined dolomite, which reduce the CaO . The reactions involving SiO_2 in the calcination process are complex and several intermediate product, such as $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ form. With the increase of SiO_2 in dolomite, the magnesium output sharply decreases, and the decrease is about 4 times of the SiO_2 content when SiO_2 is less than 4%.

Key words: silicothermic process; effect; silicon dioxide; magnesium production; thermodynamics analysis

作为迄今为止最轻的商用金属材料, 镁合金在汽车制造、3C 产品、航空航天和军事工业等众多领域日益显示出重要的应用价值和广阔的应用前景^[1-3]。我国是镁产业大国, 自 1998 年至今, 镁产量及出口量均居全球首位^[4-5]。原镁的生产方法有电解法和热还原法^[6-9]两大类。硅热法炼镁(即“皮江法”)作为热还原

法的一种, 是目前最为成熟、应用最广的炼镁技术。该工艺的主要原料包括白云石、硅铁(还原剂)和萤石(矿化剂)。一般而言, 硅热法用白云石的化学成分要求如下: $w(\text{MgO})$ 19%~21%, $w(\text{CaO})$ 30%~33%, $w(\text{SiO}_2) < 0.5\%$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 0.5\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 0.5\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O}) < 0.005\%$ 、 $w(\text{K}_2\text{O}) < 0.005\%$ 、 $w(\text{Mn}) < 0.0005\%$, 其中

基金项目: 重庆市重大科技攻关项目(CSTC009AA4002); 重庆市科技攻关计划项目(CSTC2010AA4045); 中央高校基本科研业务费资助(CDJXS11132226); 重庆市国土资源和房屋管理局科技计划项目(CIGMR0908); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助(2010011507)

收稿日期: 2010-11-30; **修订日期:** 2011-04-02

通信作者: 游国强, 讲师, 博士; 电话: 13657676560; E-mail: you_cqu@yahoo.com.cn

$m(\text{CaO})/m(\text{MgO})=1.394$ 、 $n(\text{CaO})/n(\text{MgO})=1.0^{[10]}$ 。

我国西南地区白云石储量丰富，其白云石钙镁比(接近 1.39)适合炼镁，但 SiO_2 含量偏高(一般高于 0.5%，多在 1.5%~3.0%之间)对炼镁不利。为充分利用该地区的高 SiO_2 白云石发展炼镁产业，当前的关键是要研究理解 SiO_2 对硅热法炼镁的影响并开发出相应的防治技术。

有关 SiO_2 对硅热法炼镁影响的文献很少。PIDGEON 和 ALXANDER^[11]认为，在白云石中聚集成较大块状分布的 SiO_2 只起到“惰性稀释剂”的作用，而弥散分布的 SiO_2 则可能会降低煅烧白云石的反应性从而降低镁产量。近期的文献则认为， SiO_2 的危害体现在两个方面：1) 在白云石煅烧过程中，白云石中的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 杂质会生成低熔点化合物($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $m\text{CaO}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$)。这些物质的生成会降低有效 CaO 和 MgO 量；还会使煅烧白云石发生粘结，降低其水化活性；发生粘结的白云石表面会生成一种玻璃熔体，不利于其煅烧分解^[10, 12]。2) 在真空还原过程中，一方面， SiO_2 会与 CaO 反应，降低有效 CaO 的量(生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)，导致部分 MgO 参与反应 $\text{Si}+4\text{MgO}=2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2+2\text{Mg}\uparrow$ ，使还原温度增高；另一方面， SiO_2 还会与 MgO 反应降低有效 MgO 的量(生成 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)，导致镁产量降低；生成的 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 还会引起炉料粘结，影响镁蒸气的逸出，从而影响还原过程^[10]。

然而，这两种观点都值得商榷。首先，对于含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 杂质的白云石体系，最低熔点在 1 200~1 300 ℃之间的只有 $\text{CaO}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相和 $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相，并没有 $\text{MgO}\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相；其次，尽管反应 $\text{Si}+4\text{MgO}=2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2+2\text{Mg}\uparrow$ 的反应温度较高，但其在真空还原条件下是可以进行的。

为研究 SiO_2 对硅热法炼镁的危害机理，本文作者全面考查并用热力学方法分析硅热法炼镁各过程中 SiO_2 可能参与的化学反应。最后通过配料计算，给出了镁产量减少率与 SiO_2 含量的关系式。

1 白云石中硅的存在形式

考查 SiO_2 参与的化学反应，首先要明确白云石中的硅化合物是否以 SiO_2 的形式存在。白云石样品取自重庆万盛某地采矿现场，对其进行 X 射线衍射分析(XRD)和化学分析，以明确其物相和化学组成。

XRD 分析采用 Rigaku D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪，对白云石样品磨粉后检测。结果显示，白云石中硅以石英(SiO_2)形式存在(见图 1)。化学分析依照 GB 3286.1~GB 3286.12—82，结果显示， SiO_2 含量为 2.74%(见表 1)。

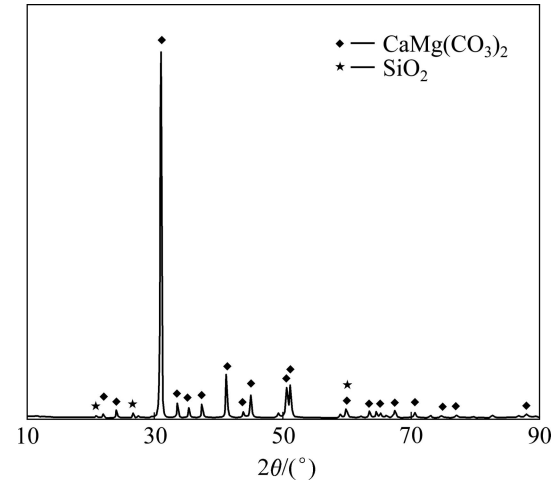


图 1 重庆某地白云石的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of dolomite sample in Chongqing

表 1 重庆某地白云石的化学组成
Table 1 Chemical compositions of dolomite in Chongqing (mass fraction, %)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
30.81	20.886	2.74	0.82
K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ignition loss
0.544	0.042	0.038	44.12

2 热力学原理和分析

2.1 热力学原理

通过计算某一反应的吉布斯自由能变 $\Delta_r G$ ，可以确定一定等温、等压、只做体积功的条件下该反应的反应趋势。某一反应在标准状态下的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G^\ominus$ 容易求得^[13]，在非标准状态下的吉布斯自由能 $\Delta_r G$ ，可以对 $\Delta_r G^\ominus$ 使用范特霍夫等温式(式(1))来求得。但是由于 $\Delta_r G$ 与实际条件有关，许多情况下对反应实际条件的分析又很复杂，故常用 $\Delta_r G^\ominus$ 代替 $\Delta_r G$ 来近似分析^[14]。 $\Delta_r G^\ominus$ 或 $\Delta_r G$ 值负值越大，反应向右自发进行的可能性越大。

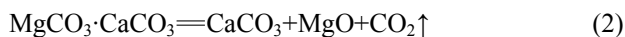
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

(1)

式中: R 为摩尔气体常数, $R=8.314$; T 为温度, K;
 Q 为实际条件下物质的压力比或活度比。

2.2 白云石煅烧过程的热力学分析

关于白云石煅烧热分解的研究已经很多, 比较一致的看法是其热分解分两个阶段: 第一阶段, 白云石首先分解为 CaCO_3 、 MgO 和 CO_2 ; 第二阶段, CaCO_3 分解为 CaO 和 CO_2 。然而, 关于这两个阶段的开始温度, 目前的文献报道存在很大差异^[12, 15-19], 这是由于不同地区的白云石在化学组成、晶体结构和岩石构造上差异很大。进一步分析发现, 热力学计算得到的 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ 热分解的第一阶段开始于 314°C (式 (2)), 这与白云石的实际分解温度 (约 750°C) 也不符。这样, 想要把白云石的热分解划分成几个温度确定的分解阶段, 并对每个阶段的物质体系分别进行热力学分析, 就显得很困难。



$$\Delta_r G^\ominus = -0.217T + 126.899 \text{ (kJ/mol)}$$

式中: T 为温度, K。

为简化问题, 对于白云石的热分解, 本研究中不考虑其实际分解温度, 只用热力学方法分析该过程的物质体系。并用 MgCO_3 的分解来代替和近似白云石的第一阶段分解, 分解温度为 729 K , 尽管白云石分解为 CaCO_3 和 MgCO_3 的步骤实际上并不存在^[15-16];

第二阶段分解用 CaCO_3 的分解来表示, 分解温度为 $1\ 130 \text{ K}$ 。热力学分析用白云石的组分为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgCO}_3):n(\text{SiO}_2)=12.05:11.36:1$ (参考表 1), 无其它杂质。

基于上面的分析和假设, 热力学分析分为 3 步: 第一步: $300 \sim 729 \text{ K}$, 白云石未分解, 考察的反应物体系为 $m\text{CaCO}_3-n\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$; 第二步: $729 \sim 1\ 130 \text{ K}$, 白云石发生第一阶段分解 ($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$), 考察的反应物体系为 $m\text{CaCO}_3-n\text{MgO-硅化合物 } \alpha$; 第三步: $1\ 130 \sim 1\ 523 \text{ K}$, 白云石发生第二阶段分解 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$), 考察的反应物体系为 $m\text{CaO-}n\text{MgO-硅化合物 } \beta$ 。若第一步结束时没有生成新的硅化合物, 则 α 为 SiO_2 ; 否则, α 为第一步结束时新生成的硅化合物。同样, 若第二步结束时没有生成新的硅化合物, 则 β 为 α ; 否则, β 为第二步结束时新生成的硅化合物。

下面就这 3 步分别进行热力学分析。

1) 第一步, $300 \sim 729 \text{ K}$ 煅烧温度内, 考察的反应物体系为 $m\text{CaCO}_3-n\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$ 且 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgCO}_3):n(\text{SiO}_2)=12.05:11.36:1$ 。该体系中 SiO_2 参与反应而可能生成的物质有: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。

这些反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 见表 2。容易看出, 在约 $300 \sim 500 \text{ K}$ 内生成 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 其 $\Delta_r G^\ominus$ 的负

表 2 $300 \sim 729 \text{ K}$ 时 $m\text{CaCO}_3-n\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$ 体系中各产物的 $\Delta_r G^\ominus$

Table 2 $\Delta_r G^\ominus$ of products in $m\text{CaCO}_3-n\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$ system during $300 \sim 729 \text{ K}$

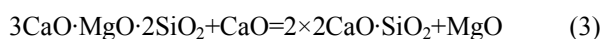
Product	$\Delta_r G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$					
	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	729 K
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	27.89	10.53	-6.67	-23.62	-40.28	-45.11
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	65.51	30.66	-3.96	-38.21	-72.00	-81.79
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	40.10	23.68	7.46	-8.54	-24.29	-28.86
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	130.57	97.21	64.28	31.82	-0.18	-9.46
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	85.15	60.20	35.56	11.27	-12.67	-19.61
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	273.05	223.17	173.85	125.11	76.96	63.00
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	77.82	43.81	10.12	-23.16	-55.99	-65.51
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	25.38	8.88	-7.41	-23.52	-39.43	-44.04
$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	66.91	40.85	15.07	-10.34	-35.34	-42.59
$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	103.61	69.17	35.12	1.54	-31.53	-41.12

值最大;在约 500~729 K 内生成 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, 其反应 $\Delta_r G^\ominus$ 的负值最大, 因此升温至 729 K 最可能得到的硅化合物为 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 。因此第一步结束时(729 K)的产物为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgCO}_3):n(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)=12.05:9.36:1$ 。

2) 第二步, 在 729~1 130 K 煅烧温度内, 考察的反应物体系为 $m\text{CaCO}_3\text{-}n\text{MgO}$ -硅化合物 α 。第二步的反应物体系可以根据第一步的结果分两种极端情况进行考虑: 第一种情况, 假设第一步中实际没有发生生成 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 的反应(反应太慢或动力学条件不满足), 则该体系为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgO}):n(\text{SiO}_2)=12.05:11.36:1$; 第二种情况, 假设第一步中生成 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 的反应充分进行, 则该体系为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgO}):n(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)=12.05:9.36:1$ 。

第一种情况下反应体系的 $\Delta_r G^\ominus$ 见表 3。在 1 100~1 130 K 时, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的反应, 其 $\Delta_r G^\ominus$ 的负值最大, 生成 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 的生成势与之很接近。再考察 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 相互转化的反应式(3)的 $\Delta_r G^\ominus$, 从表 4 容易看出, 在 729~1 130 K 时, 式(3)的 $\Delta_r G^\ominus \leq 0$, 即 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 有结合 CaO 并生

成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的趋势。因此第一种情况下, 第二步结束时(1 130 K)的产物可能为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgO}):n(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)=10.05:11.36:1$ 。



第二种情况下反应体系的 $\Delta_r G^\ominus$ 见表 5。同样可以得出, 在 1 100~1 130 K 时, 生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 的负值最大, 生成 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 与之很接近; 通过前面分析又知道, $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 有结合 CaO 并生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的趋势。因此第二种情况下, 第二步结束时(1 130 K)的产物可能为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgO}):n(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)=10.05:11.36:1$ 。

综上分析, 不论是第一种情况还是第二种情况, 即不论第一步中生成 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 的反应进度如何, 第二步结束时(1 130 K)的产物均为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgO}):n(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)=10.05:11.36:1$ 。

3) 第三步, 1 130~1 523 K 煅烧范围内, 考察的反应物体系为 $m\text{CaO}\text{-}n\text{MgO}$ -硅化合物 β 。根据第一、二步的分析, 第三步的反应体系可分 4 种极端情况分别考虑, 如图 2 所示。

表 3 729~1 130 K 时 $m\text{CaCO}_3\text{-}n\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$ 体系中各产物的 $\Delta_r G^\ominus$

Table 3 $\Delta_r G^\ominus$ of products in $m\text{CaCO}_3\text{-}n\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$ system during 729~1 130 K

Product	$\Delta_r G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				
	729 K	900 K	1 000 K	1 100 K	1 130 K
$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	-35.85	-35.09	-34.63	-34.17	-34.03
$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	-63.30	-62.94	-62.66	-62.40	-62.34
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	-28.94	-54.96	-69.91	-84.70	-89.09
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	-9.33	-62.81	-93.57	-124.18	-133.27
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-19.74	-59.43	-82.32	-104.99	-111.73
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	62.69	-17.53	-63.96	-109.96	-123.64
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	-56.20	-82.66	-97.83	-112.87	-117.35
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-39.40	-51.82	-58.98	-66.13	-68.28
$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-37.88	-65.28	-80.90	-96.34	-100.91
$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-36.39	-77.34	-100.77	-123.92	-130.79

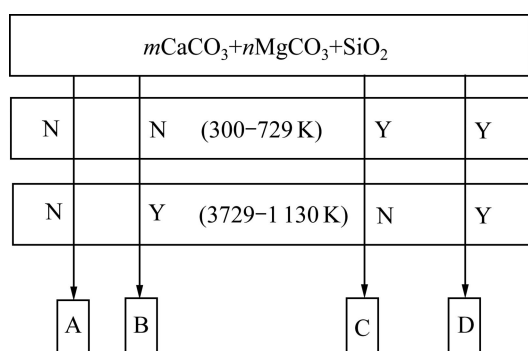
表 4 729~1 130 K 式(3)的 $\Delta_r G^\ominus$

Table 4 $\Delta_r G^\ominus$ of Eq.(3) during 729~1 130 K

T/K	729	800	900	1 000	1 100	1 130
$\Delta_r G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-6.6	-6.01	-5.29	-4.83	-4.75	-4.76

表 5 729~1 130 K 时 $m\text{CaCO}_3\text{-}n\text{MgO-M}_2\text{S}$ 体系中各反应的 $\Delta_r G^\ominus$ Table 5 $\Delta_r G^\ominus$ of reactions in $m\text{CaCO}_3\text{-}n\text{MgO-M}_2\text{S}$ system during 729~1 130 K

Product	$\Delta_r G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$					
	729 K	800 K	900 K	1 000 K	1 100 K	1 130 K
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	34.52	23.42	7.98	-7.25	-22.30	-26.75
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	53.97	31.47	0.14	-30.92	-61.77	-70.94
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	43.80	26.96	3.51	-19.66	-42.59	-49.40
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	126.47	92.60	45.41	-1.30	-47.56	-61.30
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	7.10	-4.11	-19.72	-35.17	-50.47	-55.02
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	23.91	18.58	11.12	3.68	-3.73	-5.94
$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	25.42	13.80	-2.34	-18.24	-33.93	-38.58
$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	26.91	9.63	-14.40	-38.11	-61.52	-68.46



Y—Real complete reaction; N—Real no reaction; A— $m\text{CaO}+n\text{MgO}+\text{SiO}_2$; B, D— $m\text{CaO}+n\text{MgO}+2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; C— $m\text{CaO}+n\text{MgO}+2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$

图 2 300~1 130 K 内的反应路径及其生成物

Fig.2 Reaction paths and products during 300~1 130 K

如果反应体系为 A(即 $m\text{CaO}+n\text{MgO}+\text{SiO}_2$), 从表 6 和 7 可以看出, 生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 负值最大, 生成 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 与之很接近, 且 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 有结合 CaO 并生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的趋势。如果反应体系为 B 或 D(即 $m\text{CaO}+n\text{MgO}+2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 该体系化学上很稳定, 不会继续发生反应。如果反应体系为 C(即 $m\text{CaO}+n\text{MgO}+2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), 从表 6 和 8 可以看出, 生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 的负值最大, 生成 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 为与之很接近, 且 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 有结合 CaO 并生成

表 6 1 130~1 523 K 时式(3)的 $\Delta_r G^\ominus$ 关系Table 6 $\Delta_r G^\ominus$ of Eq.(3) during 130~1 523 K

T/K	729	800	900	1 000	1 100	1 130
$\Delta_r G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-6.6	-6.01	-5.29	-4.83	-4.75	-4.76

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的趋势。

综合分析, 不论第三步的反应体系为 A、B(D)或是 C, 反应结束时(1 523 K)的产物都应该为 $n(\text{CaO}):n(\text{MgO}):n(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)=10.05:11.36:1$ 。

2.3 球团炉料真空还原过程的热力学分析

球团炉料真空还原过程是将球团炉料装入还原罐, 在约 1 200 °C 的高温和小于 13 Pa 的真空条件下发生还原反应产生镁蒸气, 镁蒸气冷凝后得到结晶镁。球团炉料由煅烧白云石、硅铁(多为 75%硅铁)和萤石(CaF_2)按一定比例混匀、压球得到。考虑该过程的煅烧白云石中硅化合物—硅铁—萤石体系, 分析煅后硅化合物对该过程产生的影响。

通过前面的分析可知, 如果煅烧过程中反应进行不彻底, 则煅烧白云石中可能同时含有 SiO_2 、 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。在真空镁还原过程中, 这些硅化合物会继续反应并最终转化为 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 这一结论可以由真空镁还原过程和白云石煅烧过程有相同的最高温度得到^[11]。

萤石(CaF_2)主要起催化剂的作用, 可提高镁还原反应的速度, 但不影响反应平衡, 本身也不发生化学反应^[10]。

硅铁中的 Fe 不参与化学反应, Si 还原煅烧白云石并生成镁蒸气和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。该过程中 Si 和 SiO_2 可能同时存在, 所以需要对反应(4)进行考虑。在 1 200~1 250 °C、13 Pa 真空条件下, 反应(4)的吉布斯自由能 $\Delta_r G \leq 0$, 热力学意义上是可以进行的。然而, 近年来研究工作者认为, 硅热法炼镁只是固-固反应, 镁还原过程中并没有 SiO 气体生成^[10]。



表 7 1 130~1 523 K 时 $m\text{CaO}-n\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 体系中各产物的 $\Delta_r G^\ominus$

Table 7 $\Delta_r G^\ominus$ of products in $m\text{CaO}-n\text{MgO}-\text{SiO}_2$ system during 1 130–1 523 K

Product	$\Delta_r G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$					
	1 130 K	1 200 K	1 300 K	1 400 K	1 500 K	1 523 K
$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	−34.03	−33.71	−33.28	−32.91	−32.51	−32.41
$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	−62.34	−62.18	−62.00	−61.86	−61.77	−61.76
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	−88.89	−88.77	−88.62	−88.49	−88.52	−88.58
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	−132.87	−133.38	−134.19	−135.10	−136.11	−136.37
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−111.43	−111.62	−111.96	−112.36	−112.83	−112.96
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	−123.04	−123.89	−125.22	−126.66	−128.23	−128.62
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	−68.18	−68.01	−67.85	−67.75	−67.71	−67.71
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−117.15	−117.26	−117.48	−117.79	—	—
$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−100.71	−101.04	−101.52	−102.01	−102.53	−102.65
$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−130.49	−130.99	−131.72	−132.47	−133.24	−133.42

表 8 1 130~1 523 K 时 $m\text{CaO}+n\text{MgO}+2\text{M}_2\text{S}$ 体系中各产物的 $\Delta_r G^\ominus$

Table 8 $\Delta_r G^\ominus$ of products in $m\text{CaO}+n\text{MgO}+2\text{M}_2\text{S}$ system during 1 130–1 523 K

Product	$\Delta_r G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$					
	1 130 K	1 200 K	1 300 K	1 400 K	1 500 K	1 523 K
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	−26.55	−26.59	−26.62	−26.63	−26.75	−26.82
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	−70.54	−71.20	−72.19	−73.23	−74.33	−74.60
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−49.10	−49.44	−49.96	−50.50	−51.06	−51.20
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	−60.71	−61.71	−63.22	−64.80	−66.46	−66.86
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	−54.82	−55.08	−55.48	−55.93	—	—
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−5.85	−5.83	−5.84	−5.89	−5.94	−5.95
$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−38.38	−38.86	−39.52	−40.15	−40.75	−40.89
$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	−68.16	−68.81	−69.72	−70.60	−71.47	−71.66

$$\Delta_r G^\ominus = -0.49 T + 694.91$$

式中： T 为温度，K。

综合分析，真空镁还原过程中主反应是 Si 还原 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ 并生成镁蒸气和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ；如果煅烧过程中反应进行不彻底，那么煅烧白云石中的非 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硅化合物会继续反应并最终转化为 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ；煅烧白云石中的硅化合物不会与硅铁和萤石反应。

2.4 白云石中 SiO_2 的量对炼镁结果的影响

如上所述，白云石中的 SiO_2 最终会结合 CaO 生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。假设白云石组分为 $n(\text{CaCO}_3):n(\text{MgCO}_3):n(\text{SiO}_2)=n:n:1$ ，则煅烧白云石的组分为 $n(\text{CaO}):$

$n(\text{MgO}):n(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)=(n-2):n:1$ 。如果配料时不添加 CaO ，还原过程中就会有 2 mol MgO 参与反应 $\text{Si}+4\text{MgO}=2\text{Mg}\uparrow+2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (热力学计算表明该反应可以进行)，1 mol MgO 不能被还原，这无疑会降低单罐镁产量。因此，配料时应根据白云石中 SiO_2 的量加入一定的 CaO 。

尽管如此， SiO_2 杂质和配料时添加 CaO 会导致还原罐装载的 MgO 减少，所以即使配料时添加 CaO ，单罐镁产量也还会在一定程度上有所减少。为了量化 SiO_2 含量对镁产量的影响，用单罐镁产量来表示炼镁效果：假定还原罐单罐装料 120 kg，白云石中 $n(\text{CaCO}_3)/n(\text{MgCO}_3)=1$ ，炉料配比计算详见文献[10]。从表 9 可看出，随着白云石中 SiO_2 的增多，单罐镁产量急剧减少。镁产量减少率与 SiO_2 含量的关系如式(5)

表 9 白云石中 SiO₂ 含量对单罐镁产量的影响

Table 9 Effect of SiO₂ content in dolomite on magnesium output per retort

w(SiO ₂)/%	Mg output/kg	Decrement of Mg output/%
0	24.60	0
0.5	24.04	2.26
1	23.51	4.43
2	22.49	8.57
3	21.54	12.44
4	20.65	16.06

所示。容易看出，白云石中 SiO₂ 含量较低(≤4%)时，镁产量减少率约为 SiO₂ 含量的 4 倍。

$$D_e = \frac{127.835w}{27.835 + w} \times 100\%$$

(5)

式中：w 为白云石中 SiO₂ 的含量，%；D_e 为白云石中 SiO₂ 的含量为 w% 时的镁产量减少率。

3 结论

- 1) SiO₂ 的影响发生在白云石煅烧阶段，使用含 SiO₂ 白云石进行硅热法炼镁，配料时应添加一定量的 CaO。
- 2) 白云石煅烧过程中，SiO₂ 参与的反应很复杂，其间可能生成多种硅化合物(2MgO·SiO₂、2CaO·SiO₂ 和 3CaO·MgO·2SiO₂)；最后得到的煅烧白云石中的硅化合物为 2CaO·SiO₂。
- 3) 随着白云石中 SiO₂ 的增多，单罐镁产量急剧减少。计算得到的镁产量减少率与 SiO₂ 含量之间的关系式表明，当白云石中 SiO₂ 含量较低(≤4%)时，镁产量减少率约为 SiO₂ 含量的 4 倍。

REFERENCES

[1] CLOW B B. Magnesium industry overview[J]. Advanced Mater Proc, 1996, 15: 33–34.

[2] EVANS R W, WILSHIRE B. Creep of metals and alloys[M]. London: Institute of Metals, 1985.

[3] RAMAKRISHNAN S, KOLTUN P. Global warming impact of the magnesium produced in China using the Pidgeon process[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 42: 49–64.

[4] 龚涛. 产品科技含量与规模效益并重是我国镁工业的立身

之本[J]. 轻金属, 2000(12): 40–44.

GONG Tao. Both technological content of the product and scale economic benefit are key to Chinese magnesium industry[J]. Light Metals, 2000(12): 40–44.

[5] 郁青春, 杨斌, 马文会, 李志华, 戴永年. 氧化镁真空碳热还原行为研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009(5): 68–71.

YU Qing-chun, YANG Bin, MA Wen-hui, LI Zhi-hua, DAI Yong-nian. Study of carbothermic reduction of magnesia in vacuum[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2009(5): 68–71.

[6] 刘红湘, 戴永年, 马文会, 李一夫. 中国镁工业研究方向探讨[J]. 轻金属, 2007(1): 46–49.

LIU Hong-xiang, DAI Yong-nian, MA Wen-hui, LI Yi-fu. The research direction of China’s magnesium industry in the future[J]. Light Metals, 2007(1): 46–49.

[7] BROOKS G, TRANG S, WITT P, KHAN M N H, NAGLE M. The carbo-thermic route to magnesium[J]. JOM, 2006, 58(5): 51–55.

[8] 彭建平, 陈世栋, 武小雷, 胡文鑫, 冯乃祥. 碳化钙热法炼镁试验研究[J]. 轻金属, 2009(3): 47–49.

PENG Jian-ping, CHEN Shi-dong, WU Xiao-lei, HU Wen-xin, FENG Nai-xiang. Study on thermal reduction of calcined dolomite by calcium carbide[J]. Light Metals, 2003(3): 47–49.

[9] YANG J, KUWABARA M, LIU Z Z, ASANO T, SANO M. In situ observation of aluminothermic reduction of MgO with high temperature optical microscope[J]. The Iron and Steel Institute of Japan, 2006, 46: 202–209.

[10] 徐日瑶. 硅热法炼镁生产工艺学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.

XU Ri-yao. Silicon-thermal reductive method in magnesium production[M]. Changsha: Central South University Press, 2003.

[11] PIDGEON L M, ALEXANDER W A. Thermal production of magnesium—Pilot-plant studies on the retort ferrosilicon process[J]. Trans Am Inst Mining Mater Eng, 1944, 159: 315–352.

[12] 熊呈辉, 周天瑞, 徐河, 谢水生. 煅烧白云石质量对还原过程的影响[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(3): 26–28.

XIONG Cheng-hui, ZHOU Tian-rui, XU He, XIE Shui-sheng. The influence of the quality of calcined dolomite on reduction process[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2006(3): 26–28.

[13] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

YE Da-lun, HU Jian-hua. The handbook of inorganic thermodynamic data[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

[14] MOORE J J. Chemical metallurgy[M]. London: Butterworths, 1981: 61–67.

[15] 翟学良, 张越. 太行山脉武安白云石热分解机理[J]. 矿物学报, 2006(6): 160–164.

- ZHAI Xue-liang, ZHANG Yue. Study of the thermal decomposition mechanism of Taihangshan dolomite[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 2006(6): 160–164.
- [16] 马保国, 崔 崇, 崔可浩, 彭长琪. 白云石热分解过程及影响因素的研究[J]. *武汉工业大学学报*, 1994, 16(2): 56–61.
- MA Bao-guo, CUI Chong, CUI Ke-hao, PENG Chang-qi. On dolomite heat decomposition and relevant factors[J]. *Journal of Wuhan university of Technology*, 1994, 16(2): 56–61.
- [17] 吴芸芸, 何明中, 赵敏伦, 许聚良. 岩峰白云岩的热分解特性研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2009, 32(5): 500–504.
- WU Yun-yun, HE Ming-zhong, ZHAO Min-lun, XU Ju-liang. Thermo-decomposition characteristics of Yanfeng dolomite[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2009, 32(5): 500–504.
- [18] 蒋汉祥, 梁 莉, 林 琳, 张延波, 李 明. 微波加热白云石生产煅白的反应机理[J]. *重庆科技学院学报:自然科学版*, 2008, 10(1): 36–39.
- JIANG Han-xiang, LIANG Li, LIN Ling, ZHANG Yan-bo, LI Ming. Reaction mechanism of heating dolomite product burnt dolomite by microwave[J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Sciences Edition*, 2008, 10(1): 36–39.
- [19] 李红霞. 耐火材料手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 146.
- LI Hong-xia. The handbook of refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 146.

(编辑 李艳红)