

# 热还原制备金属镁的反应热力学与工艺过程评价

刘玉芹, 马鸿文, 邓鹏, 蒋芸

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:**真空热还原法是原镁生产的主要方法, 中国是世界上最大的原镁生产国。通过对皮江法、铝热还原氧化镁、碳热还原氧化镁三种制备金属镁方法的热还原反应的热力学计算, 综合考虑一次性资源和能源消耗量、温室气体排放量和固体废物排放量、工艺过程的环境相容性等因素, 得出结论为: 真空铝热还原法制备金属镁的工艺具有一性资源消耗量低、固体废物排放量和温室气体排放量小的优点。结合白云岩钙镁分离过程, 可以实现利用白云岩资源制取金属镁过程的清洁化生产。

**关键词:**镁冶炼; 热还原; 反应热力学; 过程评价

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2013.03.009

中图分类号: TD873+.4 TF111.13 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)03-0039-06

目前, 镁冶炼的方法主要有氯化镁电解法和硅热还原法。氯化镁电解法的原理是, 电解熔融的无水氯化镁, 使之分解成金属镁和氯气。其工艺包括氯化镁的生产及电解制镁两大过程。该工艺的主要问题是无水氯化镁制备困难, 其生产成本几乎占镁电解生产成本的一半。特别是氯化镁的脱水过程中, 一水氯化镁极易水解生成碱式氯化镁和氧化镁, 生产工艺较难控制。同时, 该工艺的生产设备腐蚀严重, 经常发生氯化氢和氯气的跑、冒、漏, 对人体及环境造成严重危害<sup>[1]</sup>。

硅热还原法的典型代表是皮江法, 我国目前约95%以上的原镁是由皮江法生产的。皮江法将白云灰(煅烧白云岩)和硅铁按一定配比磨粉, 压成团块, 在高温和真空条件下, 使白云灰中的氧化镁还原为镁蒸气, 然后冷凝结晶为粗镁, 再经精炼制得镁锭。皮江法的最大问题是能耗高、温室气体和固体废物排放量大、资源利用率低和环境污染严重<sup>[2]</sup>。

我国的优质白云岩资源丰富, 为发展金属镁工业提供了良好条件。探寻金属镁冶炼的新工艺是我国镁资源利用和深加工技术革新和产业升级的要求, 也是提高我国镁行业参与全球市场竞争能力, 把我国由金属镁生产和出口的大国地位转变成强国地位的要求<sup>[3]</sup>。最近, 马鸿文等<sup>[3]</sup>提出了白云岩综合利用新工艺, 即通过钙镁分离过程, 使白云岩中的氧化钙制成轻质碳酸钙产品, 氧化镁制成轻质氧化镁

产品, 再通过铝热还原或碳热还原制备金属镁。本文计算了皮江法、铝热还原氧化镁、碳热还原氧化镁三种热还原法制备金属镁过程中热还原工段的反应热力学、物料消耗和能量消耗, 在此基础上, 对上述三种工艺过程进行了评价。

## 1 热力学基本原理

### 1.1 反应吉布斯自由能计算<sup>[4-6]</sup>

对于恒温恒压下进行的化学反应, 当各反应组分均处于标准态时, 单位反应的 Gibbs 自由能之差称为标准反应吉布斯自由能  $\Delta_r G^\ominus$ 。当反应是在非标准状态下进行时, 反应吉布斯自由能变化用  $\Delta_r G$  表示:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1)$$

式中,  $\nu_i$  为化学反应中组分  $i$  的计量系数,  $a_i$  为组分  $i$  的活度。对于组分为气相的化学反应, 若气相可以简化为理想气体, 则相应的活度可以用其分压代替。由式(1)可判断实际条件下化学反应自发进行的趋势。

### 1.2 反应能耗计算

反应物由室温加热至反应温度所吸收的热量可由物质的热容来计算:

$$Q = \sum_i \nu_i \Delta H(\text{反应物}) = \sum_i \nu_i \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2)$$

物质间反应所消耗的反应热量可由盖斯定律求

收稿日期: 2012-10-19; 改回日期: 2012-11-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助(2-9-2012-35); 中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室开放基金

作者简介: 刘玉芹(1971-), 女, 主要从事矿物综合利用技术研究以及材料热力学、动力学相关理论研究。

解,即:

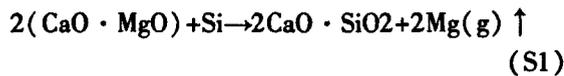
$$\Delta_r H = \sum v_i \Delta_f H_i \quad (3)$$

由式(3)计算化学反应的反应热,再与由式(2)计算的反应物吸收热量相加之和,即为该反应完成所需要的总热量(总能耗)。

## 2 热还原反应热力学

### 2.1 皮江法

皮江法是加拿大科学家 L. M. Pidgeon 发明的硅热还原炼镁工艺<sup>[7]</sup>。皮江法炼镁的化学反应见(S1):



(S1)式反应吉布斯自由能变化可表示为:

$$\Delta_r G_{(\text{S1})} = \Delta_r G_{(\text{S1})}^0 + RT \ln \left[ \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right)^2 \frac{a_{2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}} \right] \quad (4)$$

其中,  $a_i$  为组分  $i$  的活度,  $P_{\text{Mg}}/P_0$  为镁蒸气的分压。气相简化为理想气体,  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  和  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  按纯物质处理。皮江法炼镁的还原剂硅铁中 Si 含量为 75%, 根据 Fe-Si 二元相图, 75% Si 的硅铁实际是由游离硅和  $\text{FeSi}_2$  组成<sup>[8]</sup>, 由于铁在游离硅中的溶解度很低, 硅铁中硅的活度近似按等于 1 处理, 式(4)可简化为:

$$\Delta_r G_{(\text{S1})} = \Delta_r G_{(\text{S1})}^0 + 2RT \ln \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right) \quad (5)$$

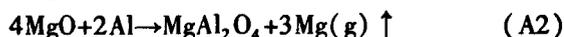
不同温度和压力下反应(S1)的  $\Delta_r G$  计算结果见表 1。标准状态下, 反应(S1)需在温度高达 1600℃ 才能进行。然而, 由于反应产物中有气相生成, 根据式(5)可知, 降低体系压力可以使  $\Delta_r G$  减小。当体系压力为 10Pa 时, 反应(S1)在 900℃ 时就可以进行。而在实际生产过程中, 皮江法的还原温度为 1150 ~ 1200℃ 时, 镁还原率较高, 反应进行比较彻底<sup>[9]</sup>。

表 1 不同温度和压力下反应(S1)的反应吉布斯自由能计算结果  
Table 1 The calculated Gibbs free energy changes for the reaction(S1)

温度/℃	$\Delta_r G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
		$10^4 \text{Pa}$	$10^3 \text{Pa}$	100Pa	10Pa	1Pa
800	188.38	147.06	105.98	64.90	23.82	-17.26
900	162.68	117.51	72.60	27.69	-17.22	-62.14
1000	136.44	87.42	38.68	-10.06	-58.80	-107.54
1100	110.24	57.37	4.80	-47.76	-100.33	-152.90
1200	84.07	27.35	-29.05	-85.44	-141.84	-198.24
1300	57.91	-2.66	-62.89	-123.12	-183.34	-243.57
1400	31.73	-32.69	-96.74	-160.80	-224.85	-288.91
1500	7.66	-60.61	-128.50	-196.38	-264.26	-332.15
1600	-16.38	-88.50	-160.21	-231.92	-303.63	-375.35
1700	-40.39	-116.36	-191.90	-267.44	-342.98	-418.53
1800	-64.37	-144.20	-223.57	-302.94	-382.31	-461.68

### 2.2 铝热还原氧化镁

以金属铝为还原剂, 在真空条件下还原氧化镁可能发生的化学反应如下:



(A1) 的反应吉布斯自由能变化可以表示为:

$$\Delta_r G_{(\text{A1})} = \Delta_r G_{(\text{A1})}^0 + RT \ln \left[ \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right)^3 \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{MgO}}^3 \cdot a_{\text{Al}}^2} \right] \quad (6)$$

由于反应是在真空条件下进行的, 气相简化为理想气体。MgO、Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  按纯物质简化处理, 式(6)可写为:

$$\Delta_r G_{(\text{A1})} = \Delta_r G_{(\text{A1})}^0 + 3RT \ln \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right) \quad (7)$$

(A2) 的反应吉布斯自由能变化可表示为:

$$\Delta_r G_{(\text{A2})} = \Delta_r G_{(\text{A2})}^0 + 3RT \ln \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right) \quad (8)$$

不同温度和压力下反应(A1)的  $\Delta_r G$  计算结果见表 2。标准状态下, 反应(A1)得以进行的温度高达 1500℃。相同温度下, 降低体系压力,  $\Delta_r G$  降低。当压力降低至 10Pa 时, 反应(A1)在温度低至 800℃ 就可以进行。实验研究表明, 当还原温度为 1200℃ 时, 镁还原率较高, 反应进行比较彻底<sup>[10]</sup>。

表2 不同温度和压力下反应(A1)的反应吉布斯自由能计算结果  
Table 2 The calculated Gibbs free energy changes for the reaction(A1)

温度/℃	$\Delta_r G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
		$10^4 \text{Pa}$	$10^3 \text{Pa}$	$100 \text{Pa}$	$10 \text{Pa}$	$1 \text{Pa}$
800	201.68	139.70	78.06	16.43	-45.20	-106.83
900	171.27	103.51	36.13	-31.24	-98.62	-165.99
1000	141.10	67.57	-5.55	-78.67	-151.79	-224.91
1100	111.16	31.85	-47.01	-125.87	-204.73	-283.59
1200	81.44	-3.65	-88.26	-172.86	-257.47	-342.07
1300	51.91	-38.96	-129.30	-219.65	-310.00	-400.35
1400	22.56	-74.08	-170.17	-266.26	-362.35	-458.44
1500	-6.60	-109.02	-210.85	-312.68	-414.52	-516.35
1600	-35.60	-143.79	-251.36	-358.94	-466.52	-574.10
1700	-64.43	-178.39	-291.71	-405.03	-518.36	-631.68
1800	-93.10	-212.84	-331.90	-450.97	-570.03	-689.09

不同温度和压力下反应(A2)的  $\Delta_r G$  计算结果见表3。标准状态下,反应(A2)得以进行的温度高达1500℃。相同温度下,降低体系压力,  $\Delta_r G$  降低。

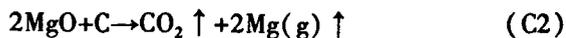
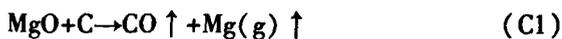
当压力降低至10Pa时,反应(A2)在温度低至800℃就可进行。

表3 不同温度和压力下反应(A2)的反应吉布斯自由能计算结果  
Table 3 The calculated Gibbs free energy changes for the reaction(A2)

温度/℃	$\Delta_r G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
		$10^4 \text{Pa}$	$10^3 \text{Pa}$	$100 \text{Pa}$	$10 \text{Pa}$	$1 \text{Pa}$
800	187.91	125.92	64.29	2.66	-58.98	-120.61
900	157.22	89.46	22.09	-45.29	-112.67	-180.04
1000	126.76	53.22	-19.90	-93.01	-166.13	-239.25
1100	96.49	17.18	-61.68	-140.54	-219.40	-298.26
1200	66.40	-18.68	-103.29	-187.89	-272.50	-357.10
1300	36.47	-54.40	-144.74	-235.09	-325.44	-415.79
1400	6.67	-89.97	-186.06	-282.15	-378.24	-474.33
1500	-23.01	-125.42	-227.26	-329.09	-430.92	-532.76
1600	-52.57	-160.76	-268.34	-375.92	-483.49	-591.07
1700	-82.04	-196.01	-309.33	-422.65	-535.97	-649.29
1800	-111.41	-231.16	-350.22	-469.28	-588.35	-707.41

2.3 碳热还原氧化镁

以碳为还原剂,在真空条件下还原氧化镁可能发生的化学反应如下:



反应(C1)的  $\Delta_r G_{(\text{C1})}$  可表示为:

$$\Delta_r G_{(\text{C1})} = \Delta_r G_{(\text{C1})}^0 + RT \ln \left[ \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right) \left( \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} \right) \frac{1}{a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{C}}} \right] \quad (9)$$

$\text{MgO}$ 、 $\text{C}$  按纯物质简化处理 ( $a_{\text{MgO}} = 1, a_{\text{C}} = 1$ )。

用  $P_s$  表示体系压力,有

$$P_{\text{Mg}} = P_{\text{CO}} = 1/2P_s \quad (10)$$

由此可得体系压力下反应(C1)的  $\Delta_r G_{(\text{C1})}$ :

$$\Delta_r G_{(\text{C1})} = \Delta_r G_{(\text{C1})}^0 + 2RT \ln \left( \frac{P_s}{2P_0} \right) \quad (11)$$

反应(C2)的  $\Delta_r G_{(\text{C2})}$  用式(12)表示,

$$\Delta_r G_{(\text{C2})} = \Delta_r G_{(\text{C2})}^0 + RT \ln \left[ \left( \frac{P_{\text{Mg}}}{P_0} \right)^2 \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} \right) \frac{1}{a_{\text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{C}}} \right] \quad (12)$$

$$P_{\text{Mg}} = 2P_{\text{CO}_2} = 2/3P_s \quad (13)$$

$$\Delta_r G_{(\text{C2})} = \Delta_r G_{(\text{C2})}^0 + RT \ln \left[ 4/27 \left( \frac{P_s}{P_0} \right)^3 \right] \quad (14)$$

不同温度和压力下反应(C1)的  $\Delta_r G$  计算结果见表4。标准状态下,当反应温度高达1800℃时,反

应(C1)仍不能向右进行。降低体系压力  $\Delta_r G$  降低。 1100℃ 就可以进行。李志华等的实验研究结果表  
 当压力降低至 10Pa 时, 反应(C1)在温度低至 明, 控制反应温度 1500℃, 镁还原率达 89.1%<sup>[11]</sup>。

表 4 不同温度和压力下反应(C1)的反应吉布斯自由能计算结果  
 Table 4 The calculated Gibbs free energy changes for the reaction(C1)

温度/℃	$\Delta_r G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
		10 <sup>4</sup> Pa	10 <sup>3</sup> Pa	100 Pa	10 Pa	1 Pa
800	306.07	252.38	211.30	170.22	129.14	88.05
900	276.12	217.43	172.52	127.61	82.70	37.79
1000	246.34	182.65	133.91	85.17	36.43	-12.31
1100	216.72	148.03	95.46	42.89	-9.68	-62.24
1200	187.26	113.56	57.16	0.76	-55.63	-112.03
1300	157.93	79.23	19.01	-41.22	-101.45	-161.67
1400	128.75	45.04	-19.01	-83.07	-147.12	-211.18
1500	99.69	10.98	-56.90	-124.78	-192.67	-260.55
1600	70.76	-22.95	-94.66	-166.37	-238.08	-309.79
1700	41.96	-56.75	-132.29	-207.83	-283.38	-358.92
1800	13.28	-90.44	-169.81	-249.18	-328.55	-407.92

不同温度和压力下反应(C2)的  $\Delta_r G$  计算结果 当压力降低至 10Pa 时, 反应(C2)在温度低至 1400  
 见表 5。标准状态下, 当反应温度高达 1800℃ 时, 反 °C 就可以进行。  
 应(C2)仍不能向右进行。降低体系压力  $\Delta_r G$  降低。

表 5 不同温度和压力下反应(C2)的反应吉布斯自由能计算结果  
 Table 5 The calculated Gibbs free energy changes for the reaction(C2)

温度/℃	$\Delta_r G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
		10 <sup>4</sup> Pa	10 <sup>3</sup> Pa	100 Pa	10 Pa	1 Pa
800	629.66	550.64	489.01	427.37	365.74	304.11
900	587.18	500.80	433.42	366.05	298.67	231.30
1000	544.95	451.21	378.09	304.97	231.85	158.73
1100	502.95	401.84	322.98	244.12	165.26	86.40
1200	461.17	352.70	268.09	183.49	98.88	14.28
1300	419.60	303.76	213.41	123.06	32.71	-57.63
1400	378.22	255.02	158.93	62.84	-33.25	-129.34
1500	337.04	206.47	104.64	2.80	-99.03	-200.86
1600	296.04	158.11	50.53	-57.05	-164.62	-272.20
1700	255.22	109.92	-3.40	-116.72	-230.04	-343.36
1800	214.57	61.92	-57.15	-176.21	-295.27	-414.34

### 3 工艺过程评价

#### 3.1 资源消耗量

以生产 1.00t 金属镁为标准, 计算了皮江法、铝热还原氧化镁、碳热还原氧化镁三种工艺真空热还原工段的一次性资源消耗量, 计算过程中, 镁还原率按理想还原率的 90% 计算, 结果见表 6。

皮江法(反应 S1), 生产 1.00t 金属镁, 资源消

耗量为 4.41t 白云灰和 0.86t 硅铁合金, 同时产生固体废渣 4.27t。

铝热还原(反应 A1), 生产 1.00t 金属镁, 资源消耗量为 1.84t 氧化镁和 0.82t 金属铝, 产生 1.66t 固体废渣。铝热还原(反应 A2), 生产 1.00t 金属镁, 资源消耗量为 2.46t 氧化镁, 0.73t 金属铝, 产生 2.19t 固体废渣。

碳热还原(反应 C1), 生产 1.00t 金属镁, 资源

消耗量为 1.84t 氧化镁和 0.55t 碳,排放 CO 废气 1.15t 和固体废渣 0.24t。碳热还原(反应 C2),生产 1.00t 金属镁,资源消耗量为 1.84t 氧化镁和 0.27t 碳,排放 CO<sub>2</sub> 温室气体 0.91t 和固体废渣 0.21t。

以生产 1.00t 金属镁为标准,铝热还原法(反应 A1)和碳热还原法(反应 C1),处理物料总量和一次性资源消耗量分别只有皮江法的 50.5% 和 45.4%。

### 3.2 能源消耗量

以生产 1.00t 金属镁为标准,不同热还原工艺热还原工段的能耗折合为标准煤耗的计算结果见表 6。计算过程中,标准煤的燃烧热为  $3.0 \times 10^4$  kJ/kg,工业生产的热效率为 40% 计算。需要指出的是,实际工业生产的热效率差别较大,我国皮江法炼镁热还原工段的热效率只有 8% 左右<sup>[12]</sup>,采用内电

阻硅热式还原炉,热效率可达 50%<sup>[13]</sup>。

皮江法(反应 S1),热还原工段吨镁的总能耗为  $15.975 \times 10^6$  kJ,折合标准煤 1.33t。

铝热还原(反应 A1),热还原工段吨镁的总能耗为  $11.13 \times 10^6$  kJ,折合标准煤 0.93t,和皮江法相比减少了 30.1%。铝热还原(反应 A2),热还原工段吨镁的总能耗为  $11.72 \times 10^6$  kJ,折合标准煤 0.98t,和皮江法相比减少了 26.3%。

碳热还原(反应 C1),热还原工段吨镁的总能耗为  $29.99 \times 10^6$  kJ,折合标准煤 2.50t,和皮江法相比,增加了 88.0%。碳热还原(反应 C2),热还原工段吨镁的总能耗为  $25.96 \times 10^6$  kJ,折合标准煤 2.16t。和皮江法相比,增加了 62.4%。

表 6 热还原法制备金属镁热还原工段的物耗、能耗和三废排放计算结果

Table 6 The calculated resources and energies consumption as well as wastes discharges for the different magnesium production processes

反应	吨镁配料消耗/t	吨镁物料总量/t	温度/℃	加热能耗/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	单位反应能耗/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	总能耗/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	吨镁标准煤耗/t	吨镁资源总耗/t	吨镁三废排放/t
(S1)	CaO · MgO/ 4.41 硅铁/0.86	5.27	1200	CaO · MgO/ 118.03 硅铁/29.89	469.52	735.47	1.33	6.60	固体废渣:4.27t CO <sub>2</sub> :3.46t
(A1)	MgO/1.84 Al/0.82	2.66	1200	MgO/57.58 Al/45.99	517.88	782.61	0.93	3.59	固体废渣:1.66 CO <sub>2</sub> :2.42
(A2)	MgO/2.46 Al/0.73	3.19	1200	MgO/57.58 Al/45.99	508.50	830.80	0.98	4.17	固体废渣:2.19 CO <sub>2</sub> :2.55
(C1)	MgO/1.84 C/0.55	2.39	1500	MgO/73.76 C/29.88	613.72	717.36	2.50	4.89	固体废渣:0.24 CO <sub>2</sub> :6.50 CO:1.15
(C2)	MgO/1.84 C/0.27	2.11	1500	MgO/73.76 C/29.88	1065.64	1243.04	2.16	4.27	固体废渣:0.21 CO <sub>2</sub> :6.53

### 3.3 三废排放量

以生产 1t 金属镁为标准,选择不同的还原工艺时的三废排放量(含燃煤燃烧排放的 CO<sub>2</sub> 气体,按 1t 标准煤燃烧排放温室气体 CO<sub>2</sub> 量 2.6t 计算)计算结果见表 6。

和皮江法相比,铝热还原(反应 A1)排放的温室气体 CO<sub>2</sub> 量减少了 30.1%,固体废渣量减少了 61.1%。铝热还原(反应 A2)排放的温室气体 CO<sub>2</sub> 量减少了 26.3%,固体废渣量减少了 48.7%。碳热还原(反应 C1)排放的温室气体 CO<sub>2</sub> 量增加了 87.9%,固体废渣量减少了 94.4%。碳热还原(反应 C2)排放的温室气体 CO<sub>2</sub> 量增加了 88.7%,固体废渣量减少了 95.1%。

### 3.4 环境相容性

由表 6 可知,皮江法炼镁热还原工段吨镁的一次性资源消耗总量为 6.60t,同时排放 4.27t 的固体废渣和 3.46t 的温室气体 CO<sub>2</sub>,如果加上白云石煅烧过程,其能量消耗和温室气体 CO<sub>2</sub> 排放量更高<sup>[14]</sup>。

以白云石为原料,通过钙镁分离过程,使白云石中的氧化钙制成轻质碳酸钙产品,氧化镁制成轻质氧化镁产品,再通过铝热还原或碳热还原法生产金属镁。其中,白云岩钙镁分离过程工艺过程简单,容易控制,除氢氧化镁煅烧过程以外,不需要高温加热,加工过程反应放热即可满足生产过程能量需求<sup>[15]</sup>。铝热还原氧化镁的资源总消耗量最低,同时排放的固体废渣量远小于皮江法,且固体废渣的主

要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 其附加值远远高于皮江法产生的  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。铝热还原的缺点是还原剂铝的成本高于硅铁, 可以考虑采用工业回收的废铝以降低成本。

碳热还原氧化镁制备金属镁的优点是固体废渣的排放量很低, 但其温室气体排放量较大。

## 4 结 论

通过对皮江法、铝热还原氧化镁、碳热还原氧化镁三种制备金属镁方法的热还原反应热力学计算, 综合考虑资源和能源消耗量、温室气体排放量和固体废弃物排放量、工艺过程的环境相容性等因素, 可以得出: 真空铝热还原法制备金属镁的工艺具有一次性资源消耗量低、固体废物排放量和温室气体排放量小的优点。结合白云岩钙镁分离过程, 可以实现利用白云岩资源制取金属镁过程的清洁化生产。

### 参考文献:

- [1] 曹大力, 邱竹贤, 徐长伟, 等. 金属镁制备中存在的问题及对策[J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 53-56.
- [2] 高峰, 聂祚仁, 王志宏, 等. 中国皮江法炼镁的资源消耗和环境影响分析[J]. 中国有色金属学报, 2006, (8): 1456-1461.
- [3] 马鸿文, 曹瑛, 蒋芸, 等. 中国金属镁工业的环境效应与可持续发展[J]. 现代地质, 2008, 22(5): 829-837.
- [4] Landolt-Börnstein. Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) [M]. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999.
- [5] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman. Thermochemical properties of inorganic substances [M]. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [6] I. Barin. Thermochemical Data of Pure Substances [M]. VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.
- [7] 谢水生. 皮江法炼镁工艺在清洁生产上的进展[J]. 有色金属再生与利用, 2005(12): 11-12.
- [8] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [9] 高自省, 张新海, 苏秋丽. 镁冶金生产技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [10] Peng Deng, Yuqin Liu, Dajian Ma, Hongwen Ma. Effects of reaction temperature and time on the aluminothermic reduction of magnesia, Advanced Materials Research [J]. 2012, 538-541; 2236-2239.
- [11] 李志华, 戴永年, 薛怀生. 真空碳热还原氧化镁的热力学分析及实验验证[J]. 有色金属, 2005, 57(1): 56-59.
- [12] 任虎奎, 任建勋. 我国金属镁冶炼技术现状与发展趋势[J]. 陕西煤炭, 2011(1): 36-37, 69.
- [13] 高枫, 冯乃祥, 徐向光, 等. 皮江法炼镁节能技术探讨[J]. 节能, 2010(3): 16-18.
- [14] 沈万霞, 高峰, 王志宏, 等. 原镁及镁合金生产的环境影响分析[J]. 轻金属, 2011(1): 43-47.
- [15] 姚文贵, 马鸿文, 姜晓谦, 等. 白云岩酸解法制备轻质氧化镁和碳酸钙实验研究[J]. 现代地质, 2011, 25(1): 151-156.

## Thermodynamic Analysis and Processing Evaluation of Magnesium Preparation by Thermal Reduction Method

LIU Yu-qin, MA Hong-wen, DENG Peng, JIANG Yun

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing, China)

**Abstract:** China is the largest producer of magnesium in the world. The vacuum-thermal reduction method is the main one for the preparation of magnesium. In this paper, the Gibbs free energy changes for the reaction in the Pidgeon process, aluminothermic reduction of magnesia and carbothermic reduction of magnesia were calculated over at different temperatures and pressures. The consumption of resources and energies, the discharges of the greenhouse gas and solid wastes, the environmental compatibility of the three thermal reduction processes were studied. It was revealed that aluminothermic reduction of magnesia offers advantages of the lower resource and energy consumption as well as lower discharges of greenhouse gas and solid waste. A potential technique for the clean utilization of the dolomite is the separation of the magnesia component and calcia component to obtain magnesia and calcium carbonate, followed by the thermal reduction of magnesia to obtain magnesium.

**Key words:** Magnesium metallurgy; Thermal reduction; Reaction thermodynamics; Process evaluation