



金属镁生产新工艺研究现状与进展

车玉思^{1,2}, 杜胜敏², 宋建勋^{1,2}, 何季麟^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001;

2. 郑州大学 河南省资源与材料工业技术研究院, 郑州 450001)

摘要: 镁是地壳中含量较为丰富的金属元素, 可用于助剂、添加剂与结构功能材料, 有广阔的应用潜力。金属镁进入工业化生产, 主要经历了电解法与热还原法, 并分别衍生出各种电解法工艺与热还原法工艺。本文综述近20年国内外镁冶炼技术的研究现状, 详细介绍一些典型的新型镁冶炼技术工艺, 其中部分工艺方法已进入中试与产业化示范阶段, 为我国原镁冶炼技术的发展起到了示范引领作用。最后, 针对主流生产工艺存在的问题以及当前新工艺的研究现状, 提出原镁冶炼技术发展的建议与思路。

关键词: 镁冶炼; 硅热法; 碳热法; 镁音速

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1719-15

中图分类号: TF822

文献标志码: A

引文格式: 车玉思, 杜胜敏, 宋建勋, 等. 金属镁生产新工艺研究现状与进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1719–1733. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36724

CHE Yu-si, DU Sheng-min, SONG Jian-xun, et al. Research status and progress of novel technology for magnesium production[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1719–1733. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36724

镁及镁合金因其具有高比强、高比模、高阻尼、减振性好、电磁屏蔽好以及优异的铸造、切削加工性能和易于回收等优点, 广泛应用于汽车、航空航天、军事装备、医疗、3C产品等领域^[1-6], 被誉为“21世纪绿色工程材料”^[7]。镁在自然界分布广泛, 地壳中储量约2.08%, 我国镁资源丰富, 有菱镁矿、白云石矿及广阔的盐湖资源, 储量位居世界第一^[8], 可谓“取之不尽、用之不竭”。

金属镁自1886年开始工业化生产, 至今已经有135年历史, 主要经历了电解法与热还原法^[9]。电解法在镁冶炼史上有着重要的地位, 大多数国家都选用该工艺生产过金属镁, 而热还原法主要在二战时期兴起^[10]。热还原法根据加热方式分为内热法和外热法。皮江法是典型的外热法, 而波尔扎诺

法^[11]、马格尼特法^[12]、MTMP法^[13]、朱里阿尼法^[14]等都属于内热法。根据还原剂的不同通常也可分为硅热法、碳热法、碳化物法、铝热法与钙热法等。其中, 皮江法、波尔扎诺法与马格尼特法发展相对成熟, 均进行了工业化生产, 而且都是在真空条件下使用煅后白云石作为原料, 以硅铁作还原剂, 主要是具体的工艺参数不同, 如反应温度、真空度、加热方式与炉体材料等。关于这三种工艺的详细介绍可参考文献[15–17], 本文不再赘述。

中国自1998年一跃成为全球最大金属镁生产国, 而且主要采用皮江法工艺生产。中国镁工业飞速发展, 逐步成为了世界镁工业中心, 国际上从事原镁冶炼研究的国家以及学者相对较少, 近些年主要以中国为主。本文将详细综述近些年国内外出现

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(92062223)

收稿日期: 2021-06-15; **修订日期:** 2021-10-25

通信作者: 何季麟, 教授级高工; 电话: 18737172937; E-mail: hejilin@zzu.edu.cn

的一些典型新型镁冶炼技术,有些方法已经进入了中试阶段,还有一些仍处于实验室研究阶段,这些新方法为镁冶炼的发展提供了很好的研究思路 and 方向。

1 新工艺方法概述

1.1 大型连续式电内热法炼镁

王晓刚教授团队^[18-19]提出一种多热源电内热法炼镁的方法,研发了大型竖式炉炼镁新工艺,其核心装置如图1所示。该工艺基于波尔扎诺法开发,增加了加料仓、贮料仓与冷渣仓,三个仓配合5台进料与卸料真空阀,可实现无需解除真空就能连续化加料出渣。

该工艺所用的原料与皮江法工艺相同,把煅后

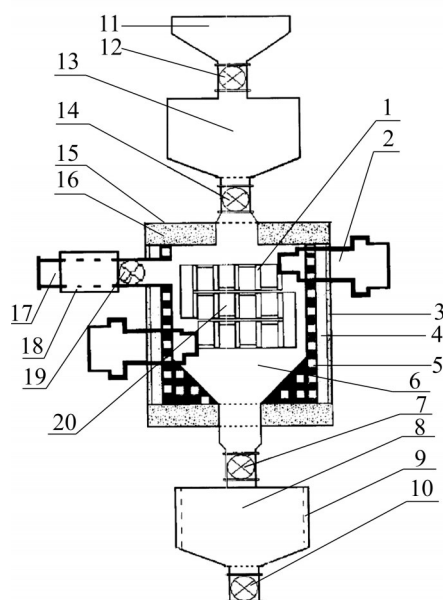


图1 多热源电内热法炼镁装置^[18-19]

Fig. 1 Multi-heat source electrothermal magnesium smelting device^[18-19]: 1—Plate heating element; 2—Electrode; 3—Furnace mantle; 4—Insulating layer; 5—Flame retardant coating; 6—Hot slag warehouse; 7—First stage vacuum valve for slag discharge; 8—Cold slag warehouse; 9—Cooling water jacket for slag bin; 10—Second stage vacuum valve for slag discharge; 11—Feed bins; 12—First stage feed vacuum valve; 13—Stock bin; 14—Second stage feed vacuum valve; 15—Furnace lid; 16—Thermal-protective coating; 17—Magnesium crystallizer; 18—Crystallizer cooling water jacket; 19—Magnesium vacuum valve; 20—Reaction bin

白云石、硅铁与萤石按一定比例混合磨粉、制球后装入电炉内进行反应。炉内发热体将电能转换成热能并传递给球团,使物料的温度升高至1100~1700℃,炉内真空度保持在100 Pa,还原时间约为5 h。反应结束后,操作相应的真空阀门,在保持炉内真空度基本不变的情况下取出结晶镁,卸掉还原渣,再次加料进入下一个循环。

该团队通过理论计算和模拟^[21-22],利用温度场叠加原理、动态表面负荷等理论,设计出温度场均匀的竖式电炉^[23-24],可提高热能效率;结合理论分析,进行了多种规格反应器的优化与设计,并进行了连续化工艺试验^[25],取得了较好的工业化指标。相对于皮江法,电热法使用的是清洁能源,不存在CO₂、CO、SO₂等温室气体和有害气体的排放,将卧式改成竖式更加有利于机械化操作,提高劳动效率。还原出的粗镁组织致密^[26],纯度为99.32%~99.91%;吨镁电耗8000~10000 kW·h;还原时间5~6 h,还原率85%~93%;料镁比小于6.0;还原渣中MgO残余量为2%~5%;粗镁成本约12000元/t^[27]。

该工艺目前已在陕西省建成单炉装料量6 t、年产1500 t镁的示范生产线^[28],将在业内进行大规模推广与应用。

1.2 碳热还原法炼镁

1928年,奥地利科学家哈士吉(Hausgirtl)^[29-31]在其维也纳私人实验室里首次开发出了碳热法炼镁的工艺。1935年,在美国实业家、匹兹堡钢铁公司(Pittsburgh Steel)创始人之一埃米尔·温特(Emil Winter)的资助下,他在奥地利的拉登泰因(Radenthein)建造了一座试验工厂。随后,Hausgirtl博士在英国、德国、奥地利、日本、苏联和美国等多个国家申请了专利。尽管碳热还原在工艺技术上存在很大的困难,但由于战时对镁的需求量爆增,导致二战期间碳热法炼镁就已经工业化应用。1935~1938年,在朝鲜科南(Konan)和英国斯旺西(Swansea)分别建立了两个年产1500 t碳热法炼镁的工厂。1941年,在美国加利福尼亚州柏门能特(Permanente)建了年产11000~12000 t的工厂,还原过程是在电弧炉内完成,得到镁产品主要是镁粉。

已建立的常压碳热法炼镁工厂均在二战结束前后因成本及安全性问题而停产。1972~1976年, R·温纳德(Winand)对真空碳还原氧化镁进行了研究, 小型实验取得了成功, 但扩大实验因喷料阻塞等问题以失败告终, 未能实现真空碳热法炼镁工业化生产^[32-33]。

苏联科学家斯特雷列兹(Стрелед)等^[34]在其20世纪50年代的著作中总结出关于碳热法炼镁的发展方向: 1) 反应产物中加入中性气体进行稀释; 2) 将反应产物急剧冷却到逆反应不会进行的温度; 3) 还原反应在真空中进行; 4) 用某种其他的熔融金属来吸收已被还原的金属蒸气。

昆明理工大学戴永年院士团队选择了第三种方法, 自20世纪90年代开始就致力于真空碳热法提取金属镁的研究。钟胜等^[35]对氧化镁真空碳热还原进行了研究, 得到了一些重要的实验数据, 为后续的研究奠定了基础。李志华等^[36-38]为了解决真空条件下炉内的喷料问题, 使用煤与氧化镁进行反应, 利用煤的结焦性能, 提出了真空焦结工艺; 在1500℃的高温与15~20 Pa真空条件下, 镁蒸气冷凝后得到结晶形态较好的结晶镁; 结合前面的研究结果, 开发了真空碳热还原氧化镁制取金属镁实验装置^[39]。该团队还研究了从菱镁石煅烧到用碳质还原剂还原炼镁^[40], 深入研究了真空碳热法提取金属镁的热力学与动力学过程^[41-43], 发明了一种半连续真空感应加热镁还原炉^[44], 如图2所示。该装置使用感应加热, 相对于皮江法的罐外加热方式, 热效率明显提高。上加料、下出渣可有效实现机械化、

自动化操作。随着研究的不断深入, 为实现工业化应用, 开展了碳热法还原氧化镁与煅后白云石的工艺研究^[45-46], 并对还原过程中的每一个科学问题进行了大量的理论分析与深入的实验研究。为了更高效地提高镁的收率, 深入研究了镁蒸气与一氧化碳在特定条件下的逆反应过程, 以及镁蒸气在真空条件下的凝结行为^[47-51], 发现逆反应对镁的结晶形态有一定的影响, 进而采用第一性原理对镁蒸气与一氧化碳相互作用的机理进行了模拟计算和实验研究, 旨在为有效抑制逆反应提供理论指导和改进方案^[52-54]。

随着中国镁工业的飞速发展, 寻找低成本、环境友好型的新工艺是解决镁生产工艺发展瓶颈的重要途径。皮江法工艺中还原剂硅铁的成本约占总冶炼成本的50%~60%, 所以探索廉价的还原剂替代硅铁是降低镁生产成本的有效方法。因此, 尽管碳热法在工艺上有很大的困难, 逆反应的控制研究工作从20世纪30年代延续至今, 堪称“世纪难题”, 但廉价碳质还原剂代替硅铁在成本上巨大的优势, 使得碳热法炼镁的研究又重新回到了研究人员的视野。重庆大学谢卫东教授也对碳热法制镁进行了研究^[55], 在碳还原剂中增加了碳的合金, 将原有固-固反应变成了固-液反应, 可有效提高反应过程中的传热传质过程, 并据此提出一种碳还原制镁的方法^[56]。

尽管学者们已经做了大量的研究工作, 但是碳热法炼镁距离工业化生产仍有一段距离, 这些研究工作将为以后的工业化应用奠定了坚实的基础。

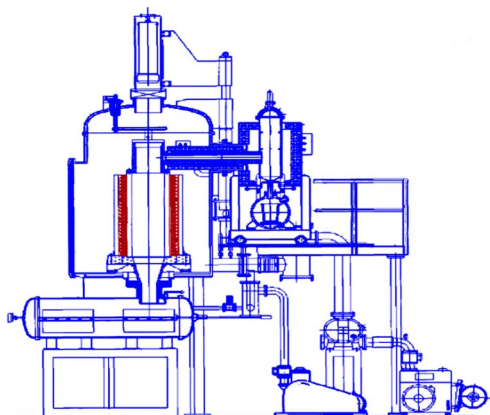


图2 半连续真空感应加热镁还原炉^[44]

Fig. 2 Semi-continuous vacuum induction heating magnesium reduction furnace^[44]

1.3 煅烧-还原一体化炼镁新技术

东北大学张延安教授团队多年来从基础理论着手, 研究了预制球团煅烧条件对球团密度的影响, 发现假晶的形成和破坏是导致球团密度变化的主要原因^[57]; 通过数值仿真方法研究了高温条件下预制球团、预制球团填充层的有效导热系数与球团在还原罐内的传热规律^[58-62], 以及白云石球团生球的成形特性, 考察了影响球团成形的影响因素^[63-64]; 通过实验研究了预制球团在高温条件下的反应机理, 得出该反应的动力学模型^[65]; 基于深入的基础理论与实验研究, 得到基本的工艺参数^[66-67], 开发了煅

烧-还原一体化炼镁技术工艺^[68],并研发出了成套装置^[69],如图3所示。

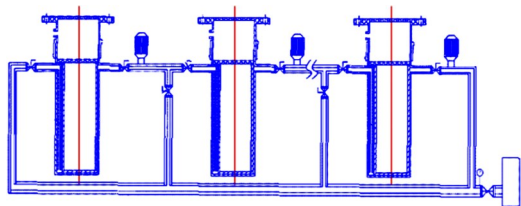


图3 煅烧-还原一体化炼镁装置^[69]

Fig. 3 Calcination-reduction integrated magnesium smelting plant^[69]

该工艺与皮江法最大的不同是白云石不用经过煅烧,直接与硅铁、萤石按一定的比例混合,然后添加3%~5%的黏结剂,使用圆盘造球机制备成直径为5~20 mm的生球团。球团的煅烧与还原均在同一还原罐中完成,不同罐之间由管路连接,并利用煅烧过程产生的高温气体对另外罐中的生球团进行预热,气体最终将通过余热锅炉后进行收集,改善了传统工艺中白云石煅烧后需要降温后才能使用而造成的能量浪费。该装置包括还原炉及多个反应罐复合而成,各反应罐构成一个反应罐组,罐体上开设有充气管道和排气管道,相邻反应罐通过管道连续,并设有阀门与管道泵,汇集于支气管道,所有支气管道汇总在总管道上,并与收集罐相连。

该工艺解决了现有皮江法炼镁技术无法连续生产、人工劳动强度大、污染重、生产效率低的问题,还原周期由8~12 h缩短到1~1.5 h,镁的综合回收率大于90%,吨镁能耗由 1.47×10^{11} J降低至 1.03×10^{11} J,减排CO₂量10 t,实现高效清洁连续化生产。该项目技术获得第47届日内瓦国际发明展大奖^[70]。2019年,东北大学与陕西投资集团秦龙电力股份有限公司在西安签订了“一罐出清洁绿色炼镁”项目合作框架协议^[71],标志着该项镁冶炼新技术开始走出实验室,迈向工业化示范道路。

同时,该团队在原镁冶炼技术长期研究探索的基础上,提出以金属的平衡蒸气压为基准的“相对真空”概念,突破了以大气压为基准的真空概念的局限,发明了连续炼镁技术与装备^[72],有望实现原镁的连续化生产,并为镁冶炼技术的发展提供了一种新思路。

1.4 镁音速(CSIRO's Magsonic™ Process)

澳大利亚最大的国家级科研机构澳大利亚联邦科学与工业研究组织(Commonwealth scientific and industrial research organisation, CSIRO)自2003年开始研究碳热法炼镁,提出一种控制逆反应的新方法,并将该方法命名为镁音速^[73](Magsonic)。还原剂与含镁原料在高温条件下发生反应,使生成的镁蒸气与一氧化碳的混合气体以4倍于音速的速度通过超音速喷嘴,镁蒸气瞬间凝结,冷凝成固态镁,一般情况下呈粉状。这种超音速喷嘴是一个类似火箭发动机喷嘴的装置,也叫拉瓦尔喷管,其工作原理如图4所示。

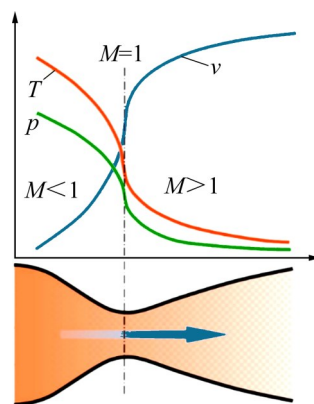


图4 拉瓦尔喷管工作原理^[73]

Fig. 4 Working principle of Laval nozzle^[73]

拉瓦尔喷管是一段渐缩渐扩喷管,根据工作原理图可知,在渐缩段内, $M < 1$ (M 为流速与声速的比值),气体的流速随着截面的变小而变大;当 $M = 1$ 时,即在喷管的喉部,流速达到音速;当 $M > 1$ 时,流速随着截面的变大而增大,气体的体积膨胀,压力降低,温度也迅速下降。CSIRO的镁音速工艺正是利用拉瓦尔喷管的绝热降温特性,让镁蒸气快速冷凝。

图5和6所示分别为镁音速工艺的实验装置与工艺路线图^[74-77],原料球团在高于1700℃的高温炉内进行反应,生成的镁蒸气与一氧化碳混合气体经过超音速喷管体积膨胀,喷管的外壁再附加冷却设施,这样可以使得混合气体的温度降低至200~300℃,在此过程中,冷却的最高速率可达 10^6 K/s。混合气体快速冷却后,镁蒸气完全凝固成固态镁粉,从而达到了阻止镁蒸气与一氧化碳的逆

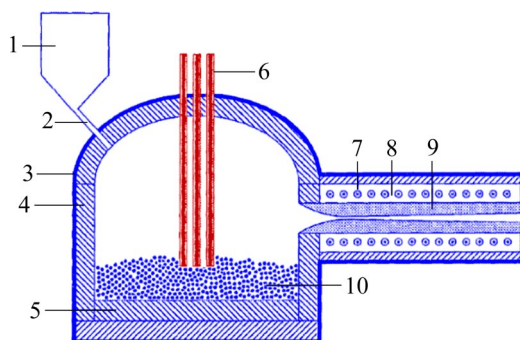
图5 镁音速工艺装置图^[74-75]

Fig. 5 Magsonic process device principle^[74-75]: 1—Hopper; 2—Feed pipe; 3—Steel shell; 4—Refractory material; 5—Furnace material; 6—Electrode; 7—Induction coil; 8—Coated refractory; 9—Laval nozzle; 10—Reactant

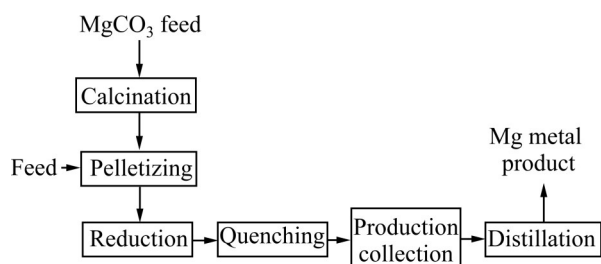
图6 镁音速工艺路线流程图^[77]

Fig. 6 Magsonic process route flow chart^[77]

反应^[78]。

澳大利亚联邦科学与工业研究组织2016年7月对外宣布, 该技术可节省 80% 能源, 并减少 60% 一氧化碳排放, 有望为澳大利亚乃至全球金属镁制造行业带来革命性变革。目前为止, 还未看到关于该工艺成功工业化的报道。

1.5 韩国浦项制铁-连续炼镁生产工艺

2017年, 在新加坡召开的世界镁业大会上, 韩国浦项产业研究院(RIST)在现有皮江法的基础上研发出一种新型内热式连续化镁冶炼工艺, 简称 CTRP 工艺, 如图 7 所示。该工艺采用电内热的加热方式, 用球团箱装料球, 并将多个球团箱放置在托盘上, 依次经过第 1 预热区、第 2 预热区、热还原区, 可缩短球团箱的还原时间和球团的连续分布, 从而实现产业的工业化、智能化生产。

第 1 预热区收集还原区与冷却区余热加热球团 3 h, 温度升到 400 ℃; 第 2 预热区加热 1.5 h, 温度

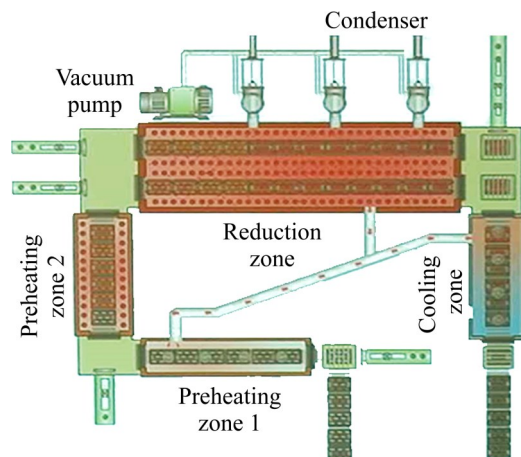


图7 CTRP 工艺

Fig. 7 CTRP process

升到 800 ℃; 还原区用时 4.5 h, 反应温度为 1200 ℃, 真空度小于 10 Pa。与皮江法工艺相比, 加热效率明显提高 10%, 生产效率提高 30%, 生产成本降低 30%, 还原率高于 95%, 余热的回收率提高 5%。

RIST 创新炼镁工艺有望在真空条件下实现原镁连续化生产, 如果产业化成功, 将会显著降低成本, 改变现有的冶炼工艺。关于该工艺的研究性文献较少, 目前未见有成功工业化的报道。韩国浦项制铁 2009 年引进中国竖式还原罐技术进行金属镁的生产, 产量约 10000 t/a, 但 2017 年以后停产, 不再生产原镁。

1.6 青海盐湖金属镁一体项目

我国盐湖镁盐资源丰富, 主要分布于西藏北部与青海柴达木盆地。尤其是察尔汗盐湖蕴藏着丰富的镁资源, 氯化钾储量 5.4 亿 t, 氯化镁储量 40.6 亿 t, 氯化锂储量 1204 万 t, 均占全国首位, 盐湖中还有硼、溴、碘、铷等元素。同时, 由于青海盐湖集团是我国最大的钾肥生产商, 每年生产氯化钾 350 多万 t, 排出氯化镁废料 3500 多万 t。可见, 盐湖资源的开发和综合利用具有广阔的前景。早年利用盐湖资源开发钾盐和锂盐等时产生的卤水大量排回盐湖, 使得湖中镁盐不断富集, 破坏了周边的生态平衡, 这也使得盐湖镁源的综合开发成为利国利民的大事, 势在必行。经过国内专家组反复考察和论证, 并结合青海省盐湖资源的优势, 最终决定在青

海建设我国镁工业基地。

2010年青海盐湖集团引进挪威海德鲁公司“诺斯克电解法”工艺与全套电解装备，其主要工艺由卤水精制、脱水干燥、电解、铸造四个工序，工艺流程图如图8所示。一期建成年产10万t金属镁的装置，于2017年开始全线联动试运行。

金属镁一体化项目依托柴达木盆地丰富的矿产资源，以生产氯化钾所产生的大量“废液”老卤为原料、以金属镁为核心、以钠资源利用为副线、以氯气平衡为前提、以煤炭为支撑、以天然气为辅助，生产出市场前景好、附加值高的金属镁、聚丙烯、聚氯乙烯等系列产品。在察尔汗盐湖地区构筑“主体鲜明、特色突出”的循环经济产业链，实现盐化工、煤基化工、天然气化工、有色及冶金多产

业融合发展^[79]。项目分为主项目和11个子项目，总规模规划为年产40万t金属镁、240万t甲醇及MTO制烯烃、200万t聚氯乙烯(PVC)、200万t纯碱、240万t焦炭、200万t电石及配套热电。项目产业链示意图如图9所示^[80]。

历经8年的艰苦建设，青海盐湖金属镁一体化项目于2016年12月成功生产出无水氯化镁颗粒，使氯化镁结晶水含量从6个结晶水脱至0.25个结晶水，达到合格标准。2017年1月使用无水氯化镁粒料成功电解出了纯度为99.96%镁锭。金属镁一体化项目的核心装置——10万t金属镁装置打通全部生产工艺，实现了资源综合利用和绿色生产^[80]。从目前的运行状况来看，尽管整个生产过程实现了机械化、自动化，但最大的问题是成本过高，约为皮

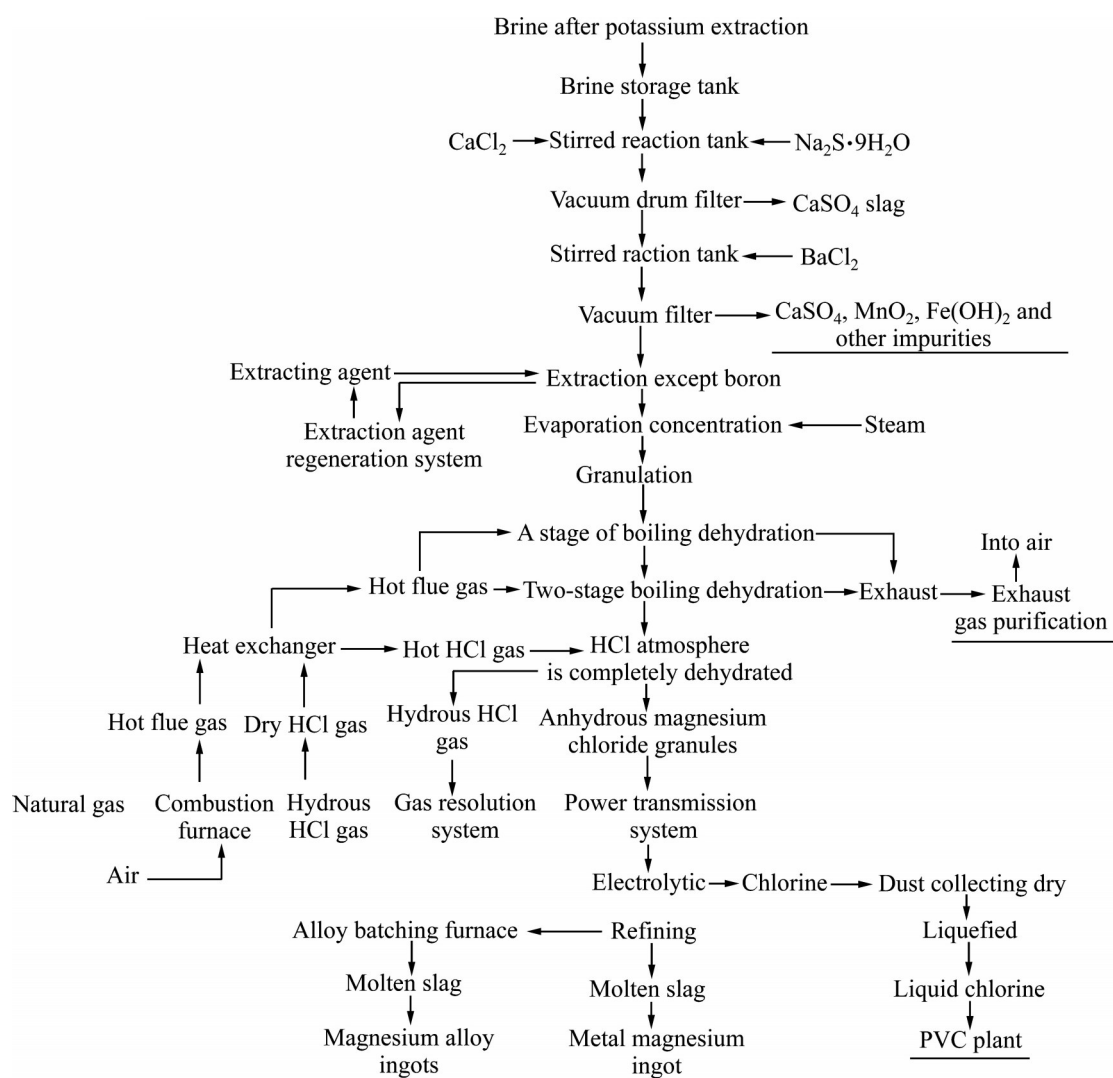
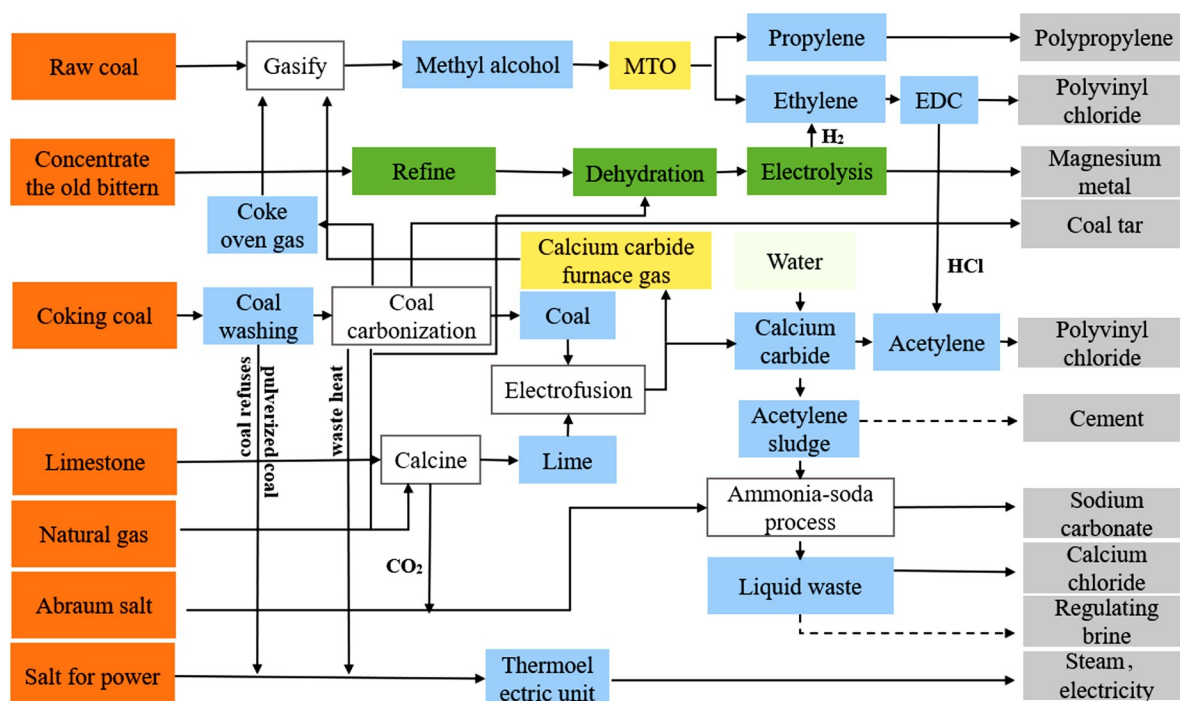


图8 盐湖电解工艺流程图^[79]

Fig. 8 Flow chart of salt lake electrolysis process^[79]

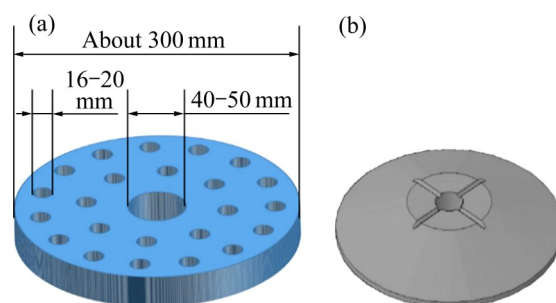
图9 青海盐湖金属镁一体化项目产业^[80]Fig. 9 Qinghai salt lake metal magnesium integration project industry^[80]

江法的10倍。另外,由于整个系统复杂,相互牵制,运行稳定性还需验证,工艺水平仍有较大提升空间^[81]。

1.7 其他新工艺技术

吴永^[82-83]基于皮江法炼镁工艺提出采用蜂窝煤式盘料取代传统桃核状团料的改良技术及配套改进措施,球团外形如图10(a)所示。通过数值计算的方法对蜂窝煤式盘料在皮江法工艺中的热还原反应进行了分析,结果表明较传统皮江法用球团可明显缩短还原时间,有效提高单罐装料量,改善罐内物料的传热过程,从而达到降低成本,提高效率的目的。冯俊小等^[84]采用了相似的研究思路,深入分析皮江法工艺中球团在还原罐内的传热特性与温度分布特性,研发了一种新型镁冶炼用料块改进了布料方式,料块如图10(b)所示,并应用实验与数值模拟研究了料块在高温条件下的传热过程与还原特性。结果表明,新料块布料方法可有效提高单罐产量,降低能耗。

郭烈锦团队^[85-87]提出了一步新法镁冶炼工艺。该工艺用白云石作原料、75硅铁作还原剂与萤石作

图10 蜂窝煤式盘料与新型料块^[82-84]Fig. 10 Honeycomb coal plate(a) and new block(b)^[82-84]

矿化剂磨粉后压制成球团在还原罐内进行反应,其工艺条件与皮江法基本相同,在温度的控制上有一些区别。该团队通过实验与数值模拟相结合的方法进行了深入研究,结果表明,该工艺从原理上可行,与皮江法相比,减少了白云石煅烧工艺,有较大的节能潜力。该工艺与前面提到的煅烧-还原一体化炼镁新技术相近,区别是球团的制备工艺有所不同,该工艺采用直接模压成型,前述工艺通过增加黏结剂用圆盘造球机进行团球。另外,两种工艺的所需的反应温度不同。

彭建平教授等^[88-90]用碳化钙作还原剂来还原氧化镁,从热力学角度进行了分析,当真空度降低至

1~2 Pa时,还原温度可从1800℃降低至1150℃,与皮江法相比,同等条件下还原效率高于用硅铁作还原剂的皮江法工艺;但因碳化钙活性低又极易吸潮变质,该工艺工业化应用价值不大。夏德宏等^[91]提出了一种使用液体钙与氧化镁在常压下反应制取金属镁的方法,并通过热力学分析与实验验证;该工艺从原理上可行,且可选用多种矿石作为原料;反应体系为固液反应,反应速率优于皮江法的固固反应;无需真空条件,可实现工艺的连续化生产;无需耐热钢制还原罐,节省生产成本。

蒋汉祥等^[92~93]提出使用微波加热代替传统燃料加热或电加热来进行白云石的煅烧及氧化镁的高温还原。由于微波是一种将电磁能转化为热能的加热方式,并且球团内外同时加热,升温速率大,受热均匀,这使得无论是白云石煅烧还是氧化镁还原均比皮江法工艺升温速率快,周期短。如果将微波工艺实现工业化应用,首先需要研究大功率的微波设备,开发吸波性能良好的还原罐与隔热性能优异的保温层。也有研究者^[94~98]开发了利用微波加热来冶炼金属镁的工艺与装置,还原剂可以是硅铁、碳等,但均没有研究性论述与工业化试验进展报道。

华西能源工业股份有限公司与西安交通大学单智伟教授联合开发了一种利用惰性气体吹气及内外联合加热的微正压连续炼镁还原炉系统^[99]。该系统采用外部热源间接加热与还原罐内部高温惰性气体直接加热的联合加热方式,将高温惰性气体通入到炼镁还原罐中,通过惰性气体与原料发生对流换热,可在非真空条件下实现原镁的高效连续生产,缩短还原时间,提高生产效率,实现自动化、连续化。该工艺原理与前述相对真空炼镁较为相近,均在微正压环境下实现还原反应。

2 结语与展望

近30年来,我国镁工业飞速发展,原镁产量持续攀升,出口量与消费量整体也呈现出上升趋势。2018年,国内消费量首次超越出口量,标志着我国镁工业已逐步摆脱国外市场的依赖,生命力正在变得顽强。尽管中国皮江法工艺已经代表着当前世界镁冶炼的最高水平,但与其他金属品种相比

较,皮江法工艺仍属于国家限制类发展领域,存在能耗高、污染大、效率低,以及还原罐寿命短、间歇式生产、机械化程度低、单罐产量低等问题。目前,生产1 t镁的能耗约为 1.32×10^9 J, CO_2 排放量为16.28~17.74 t,还原时间约12 h,还原罐寿命约3个月,单罐产量为20~30 kg。

针对金属镁生产存在的问题与研究现状,本文提出以下研究思路:

1) 用廉价的碳替代硅铁进行热还原,可以大幅降低还原剂的成本,但碳还原存在两个问题需要重点关注,一是碳热还原的理论能耗(不考虑硅铁生产能耗)明显高于硅热法;二是生成的镁蒸气与一氧化碳在冷凝阶段会发生可逆反应,造成镁的收率大幅降低。

2) 基于“碳中和”与“碳达峰”的时代需求,金属镁生产过程中减少 CO_2 的排放势在必行。白云石煅烧阶段研究开发 CO_2 高效回收技术,避免直排大气。另外,研究开发以蛇纹石为原料的新型炼镁工艺。

3) 开发非真空炼镁技术,实现连续化生产,该项技术需要考虑惰性气体的预热方式、对反应物料的强化换热、以及合理的气体压力与流量等关键参数;其次是凝结性气体与非凝结性气体混合后的冷凝收集。另外,还需要重视高温气体参数调控技术及所用耐高温阀门管件的研发。

4) 开发抗高温蠕变性能优良的长寿命还原罐,如陶瓷罐体、复合罐体等,减少吨镁罐耗,降低镁冶炼成本。

5) 装备大型化是提高生产效率的有效途径,而提高硅热法原料球团的传热传质效率是装备大型化的前提,开发强化传热传质技术是研究的重点,而内热法是强化换热的有效技术措施。

6) 盐湖资源的开发和综合利用具有广阔的前景,青海盐湖金属镁一体化项目需进一步开发高效脱水方法,优化工艺系统,降低生产成本。

REFERENCES

- [1] 王渠东,丁文江. 镁合金研究开发现状与展望[J]. 世界有色金属, 2004(7): 8~11.
WANG Qu-dong, DING Wen-jiang. Present situation and

- prospect of magnesium alloy research and development[J]. World Nonferrous Metals, 2004(7): 8-11.
- [2] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys—A critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2): 88-113.
- [3] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 36-45.
- DING Wen-jiang, WU Yu-juan, PENG Li-ming, et al. Research and application development of advanced magnesium alloys[J]. Materials China, 2010, 29(8): 36-45.
- [4] 龙思远, 徐绍勇, 查吉利, 等. 镁合金应用与汽车节能减排[J]. 资源再生, 2011(3): 48-50.
- LONG Si-yuan, XU Shao-yong, ZHA Ji-li, et al. Application of magnesium alloy is conducive to the vehicle “energy saving”[J]. Resource Recycling, 2011(3): 48-50.
- [5] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
- WU Guo-hua, CHEN Yu-shi, DING Wen-jiang. Current research, application and future prospect of magnesium alloys in aerospace industry[J]. Manned Spaceflight, 2016, 22(3): 281-292.
- [6] YIN Zheng-zheng, QI Wei-chen, ZENG Rong-chang, et al. Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 42-65.
- [7] 彭立明. 镁: 21 世纪的绿色工程材料[J]. 世界科学, 2012(6): 44-45.
- PENG Li-ming. Magnesium: A green engineering material for the 21st century[J]. World Science, 2012(6): 44-45.
- [8] 胡庆福, 刘景泽, 宋丽英, 等. 中国镁资源优势及镁质化工材料发展方向[J]. 无机盐工业, 2006(9): 13-16.
- HU Qing-fu, LIU Jing-ze, SONG Li-ying, et al. Advantages of magnesium resources and development direction of magnesium chemical materials in China[J]. Inorganic salt industry, 2006(9): 13-16.
- [9] 徐日瑶. 硅热法炼镁生产工艺[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 374.
- XU Ri-yao. Production process of magnesium smelting by silicon thermal process[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 374.
- [10] 孟树昆. 中国镁工业进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- MENG Shu-kun. Progress of magnesium industry in China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [11] 高齐富, 张书贤. 内热法炼镁产业化可行性探讨[C]//第七届镁业分会年会暨2004年全国镁行业信息交流会议论文集. 北京: 中国有色金属工业协会, 2004: 47-51.
- GAO Qi-fu, ZHANG Shu-xian. Discussion on the industrialization feasibility of magnesium smelting by internal heat method[C]//The 7th annual meeting of magnesium industry association and the proceedings of 2004 National Magnesium industry information exchange Conference. Beijing: China Non-ferrous Metals Industry Association, 2004: 47-51.
- [12] BOWMAN K A, 柯淑琴. 用 Magnetherm 法生产镁: 工艺过程中的杂质及熔盐精炼[J]. 轻金属, 1988(7): 35-38, 16.
- BOWMAN K A, KE Shu-qin. Magnesium production by the Magnetherm process: Impurities in the press and molten salt refining[J]. Light Metals, 1988(7): 35-38, 16.
- [13] ABDELLATIF M. Review of development work on the Mintek Thermal Magnesium Process (MTMP)[J]. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2011, 111(6): 393-399.
- [14] 苏鸿英. 先进的镁金属生产新技术[J]. 中国有色金属, 2007(8): 82.
- SU Hong-ying. Advanced magnesium metal production technology[J]. China nonferrous Metals, 2007(8): 82.
- [15] 邓军平, 王晓刚, 田欣伟, 等. 热还原法炼镁的技术现状及进展[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(5): 15-18.
- DENG Jun-ping, WANG Xiao-gang, TIAN Xin-wei, et al. Current status and development of thermal reduction process for magnesium smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006, 35(5): 15-18.
- [16] 唐祁峰, 高家诚, 陈小华. 热法制镁工艺的发展概况[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(1): 149-154, 98.
- TANG Qi-feng, GAO Jia-cheng, CHEN Xiao-hua. Progress in thermal reduction process in magnesium production[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2011, 29(1): 149-154, 98.
- [17] 刘勇, 龙思远, 曾聪, 等. 镁冶炼新技术概况[J]. 机械工程材料, 2012, 36(11): 5-8.
- LIU Yong, LONG Si-yuan, ZENG Cong, et al. Overview for new technology in magnesium production[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(11): 5-8.
- [18] 王晓刚, 梁磊, 杨建森. 多热源-电热法冶炼镁装置及工艺: 中国, 200610104550.3[P]. 2007-03-14.
- WANG Xiao-gang, LIANG Lei, YANG Jian-sen. Multi-heat source electrothermal smelting device and process of magnesium: China, 200610104550.3[P]. 2007-03-14.
- [19] 王晓刚. 内热式-多热源-电热法金属镁还原炉: 中国, 200964433Y[P]. 1970-01-15.

- WANG Xiao-gang. Internal heat-multiple heat source-electric heating method magnesium metal reducing furnace: China, 200964433Y[P]. 1970-01-15.
- [20] 王晓刚, 樊子民, 牛立斌, 等. 大型连续式电内热法竖式炉炼镁及合金化新技术[C]//2015年中国有色金属工业协会镁业分会第十八届年会暨全国镁行业大会论文集. 北京: 中国有色金属工业协会, 2015: 104-120.
- WANG Xiao-gang, FAN Zi-min, NIU Li-bin, et al. New technology of magnesium smelting and alloying in large continuous electric internal heat vertical furnace[C]//2015 China Non-ferrous Metals Industry Association Magnesium Branch of the 18th Annual Meeting and National Magnesium Industry Conference Proceedings. Beijing: China Non-ferrous Metals Industry Association, 2015: 104-120.
- [21] 梁磊, 强军锋, 王晓刚, 等. 皮江法炼镁工艺还原罐内温度场研究[J]. 轻金属, 2006(10): 58-61.
- LIANG Lei, QIANG Jun-feng, WANG Xiao-gang, et al. Study on deoxidizing pot interior temperature field by the silicothermic method refining magnesium technique[J]. Light Metals, 2006(10): 58-61.
- [22] 邓军平, 沈晶鑫, 王晓刚, 等. 内热式金属镁冶炼真空炉温度机理研究[J]. 材料导报, 2007, 21(5A): 402-404.
- DENG Jun-ping, SHEN Jing-xin, WANG Xiao-gang, et al. Study on temperature mechanism of internal-heated vacuum furnace for magnesium smelting[J]. Material Review, 2007, 21(5A): 402-404.
- [23] 樊子民, 王晓刚. 新型竖式电内热法半连续炼镁炉的研发[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(4): 49-51.
- FAN Zi-min, WANG Xiao-gang. Development of new shaft semi-continuous magnesium smelting furnace with internal electro-thermal process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(4): 49-51.
- [24] 易大伟, 王晓刚, 樊子民, 等. 新型半连续电内热法竖式炼镁炉的研制[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(5): 57-59, 82.
- YI Da-wei, WANG Xiao-gang, FAN Zi-min, et al. Development of new shaft semi-continuous magnesium smelting furnace with internal electro-thermal method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(5): 57-59, 82.
- [25] 邓军平, 王晓刚. 内热式炼镁工艺实验研究[J]. 材料导报, 2014, 28(S2): 179-181, 204.
- DENG Jun-ping, WANG Xiao-gang. Experimental research on the inner thermal magnesium reduction process[J]. Materials Review, 2014, 28(S2): 179-181, 204.
- [26] 牛立斌, 王晓刚, 樊子民, 等. 内热式竖式炉炼镁冷凝产物形态的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(1): 27-29.
- NIU Li-bin, WANG Xiao-gang, FAN Zi-min, et al. Morphology study of Mg condensation produced by inner-heating vertical furnace[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(1): 27-29.
- [27] 王晓刚. 大型竖式炉炼镁新工艺实现升级换代[J]. 中国粉体工业, 2016(2): 49-50.
- WANG Xiao-gang. The new technology of magnesium smelting in large vertical furnace has been upgraded[J]. China Powder Industry, 2016(2): 49-50.
- [28] 王晓刚. 开发高效清洁的快速炼镁技术势在必行[N]. 中国有色金属报, 2017-02-21(3).
- WANG Xiao-gang. It is imperative to develop efficient and clean rapid magnesium smelting technology[N]. China Nonferrous Metals News, 2017-02-21(3).
- [29] FRITZ H. Production of metallic magnesium: US, 1884993[P]. 1932-10-25.
- [30] FRITZ H. Production of metallic magnesium: US, 2025740[P]. 1935-12-31.
- [31] FRITZ H. Process of producing substantially pure magnesium: US, 2022282[P]. 1935-11-26.
- [32] WINAND R, GYSEL M, FONTANA A, et al. Production of magnesium by vacuum carbothermic reduction of calcinated dolomite[J]. Genome Biology & Evolution, 1990.
- [33] 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.
- DAI Yong-nian, YANG Bin. Vacuum metallurgy of nonferrous metal materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [34] 斯特雷列兹. 炼镁学[M]. 北京: 重工业出版社, 1955: 246.
- STRELEZ. Magnesium smelting[M]. Beijing: Heavy Industry Press, 1955: 246.
- [35] 钟胜. 氧化镁真空碳热还原研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1998.
- ZHONG Sheng. Study on vacuum carbothermal reduction of magnesium oxide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1998.
- [36] 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. The research of magnesia reduction by coal in vacuum[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2004.
- [37] 李志华, 薛怀生, 戴永年. 真空法直接炼镁工艺中的煤烧结研究[J]. 冶金能源, 2004, 23(2): 20-22, 35.
- LI Zhi-hua, XUE Huai-sheng, DAI Yong-nian. Study on coal-caking of direct magnesium vacuum production[J]. Energy for

- Metallurgical Industry, 2004, 23(2): 20–22, 35.
- [38] 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.
- LI Zhi-hua, DAI Yong-nian, XUE Huai-sheng. Thermodynamical analysis and experimental test of magnesia vacuum carbothermic reduction[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(1): 56–59.
- [39] 刘红湘. 真空碳热还原氧化镁制取金属镁实验装置的研发及实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- LIU Hong-xiang. Research and development of an experimental device for producing magnesium by vacuum carbothermal reduction of magnesium oxide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [40] 李一夫. 真空碳热还原菱镁矿制取金属镁的实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- LI Yi-fu. Experimental study on preparation of magnesium from magnesite by vacuum carbothermal reduction[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [41] 郁青春, 杨斌, 马文会, 等. 氧化镁真空碳热还原反应动力学研究[C]//中国真空学会2008年学术年会论文摘要集. 北京: 中国真空学会, 2008: 37.
- YU Qing-chun, YANG Bin, MA Wen-hui, et al. Study on the kinetics of vacuum carbothermic reduction of Magnesium oxide[C]//Proceedings of the Annual Conference of Chinese Vacuum Society 2008. Beijing: China Vacuum Society, 2008: 37.
- [42] 郁青春, 杨斌, 马文会, 等. 氧化镁真空碳热还原行为研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(S1): 68–71.
- YU Qing-chun, YANG Bin, MA Wen-hui, et al. Study of carbothermic reduction of magnesia in vacuum[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(S1): 68–71.
- [43] 王昱超, 田阳, 杨成博, 等. 真空碳热还原煅白的热力学分析[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(11): 1144–1150.
- WANG Yu-chao, TIAN Yang, YANG Cheng-bo, et al. Thermodynamic analysis of Mg extraction from calcined dolomite by carbothermic reduction in vacuum[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(11): 1144–1150.
- [44] 曲涛, 杨斌, 田阳, 等. 一种半连续真空感应加热镁还原炉: 中国, 201020655488.9[P]. 2011–08–24.
- QU Tao, YANG Bin, TIAN Yang, et al. The utility model relates to a semi-continuous vacuum induction heating magnesium reduction furnace: China, 201020655488.9[P]. 2011–08–24.
- [45] 田阳, 刘红湘, 杨斌, 等. 氧化镁真空碳热还原法炼镁的工艺研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(4): 306–311.
- TIAN Yang, LIU Hong-xiang, YANG Bin, et al. Magnesium extraction from magnesia by carbothermic reduction in vacuum[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(4): 306–311.
- [46] 田阳, 王昱超, 杨成博, 等. 真空碳热还原煅白制取金属镁的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2296–2301.
- TIAN Yang, WANG Yu-chao, YANG Cheng-bo, et al. Process of magnesium production by calcined dolomite carbothermic reduction in vacuum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2296–2301.
- [47] 杨成博, 田阳, 曲涛, 等. 真空碳热还原煅白制取金属镁的冷凝实验研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(10): 1051–1056.
- YANG Cheng-bo, TIAN Yang, QU Tao, et al. Vapor condensation of magnesium in vacuum carbothermic reduction of calcined dolomite[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(10): 1051–1056.
- [48] YANG Cheng-bo, TIAN Yang, QU Tao, et al. Magnesium vapor nucleation in phase transitions and condensation under vacuum conditions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 561–569.
- [49] YANG Cheng-bo, TIAN Yang, QU Tao, et al. Analysis of the behavior of magnesium and CO vapor in the carbothermic reduction of magnesia in a vacuum[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 2(1): 50–58.
- [50] 刘海, 田阳, 杨斌, 等. 真空碳热还原氧化镁法制备金属镁过程中可逆反应对金属镁冷凝的影响[C]//第十二届国际真空冶金与表面工程学术会议论文(摘要)集. 沈阳: 沈阳《真空》杂志社, 2015: 184–185.
- LIU Hai, TIAN Yang, YANG Bin, et al. Effect of reversible reaction on condensation of magnesium during preparation of magnesium by vacuum carbon thermal reduction of magnesium oxide[C]//Proceedings of the 12th International Conference on Vacuum Metallurgy and Surface Engineering (Abstract). Shenyang: Shenyang Vacuum Magazine, 2015: 184–185.
- [51] 刘海, 田阳, 杨斌, 等. 真空碳热法制备金属镁过程中可逆反应对镁蒸气冷凝的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(7): 748–752.
- LIU Hai, TIAN Yang, YANG Bin, et al. Negative influence of reverse reactions on magnesium condensation in vacuum carbothermic reduction[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2016, 36(7): 748–752.

- [52] 李 康. CO气氛下镁蒸冷凝的机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- LI Kang. Study on the mechanism of magnesium evaporation and condensation in CO atmosphere[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [53] XIONG Neng, TIAN Yang, YANG Bin, et al. Results of recent investigations of magnesia carbothermal reduction in vacuum[J]. Vacuum, 2019, 160: 213–225.
- [54] XIONG Neng, TIAN Yang, CHEN Xiu-min, et al. Dynamic simulation and experimental study of magnesia formed between magnesium vapor and CO under vacuum[J]. JOM, 2019, 71(8): 2791–2797.
- [55] 陈 杰, 胡发平, 潘 佳, 等. 白云石-碳体系热分解及热还原的热力学分析[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 306–311.
- CHEN Jie, HU Fa-ping, PAN Jia, et al. Thermodynamics analysis for thermal decomposition and thermal reduction of dolomite-carbon hybrid system[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(2): 306–311.
- [56] 谢卫东, 胡发平, 张 玺, 等. 一种碳热还原制镁方法: 中国, 103205583A[P]. 2013–07–17.
- XIE Wei-dong, HU Fa-ping, ZHANG Xi, et al. Method for preparing magnesium through carbon thermal reduction: China, 103205583A[P]. 2013–07–17.
- [57] 傅大学, 王耀武, 彭建平, 等. 菱镁石和白云石的煅烧条件对球团密度及还原过程的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(1): 60–67.
- FU Da-xue, WANG Yao-wu, PENG Jian-ping, et al. Improvements of Mg-extraction from magnesite and dolomite by aluminothermic reduction in vacuum[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(1): 60–67.
- [58] 傅大学, 张延安, 豆志河, 等. 炼镁用预制球团填充层的有效导热系数研究[J]. 材料与冶金学报, 2016, 15(4): 260–266.
- FU Da-xue, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, et al. Effective thermal conductivity of pre-prepared pellet packed bed for magnesium extraction by silicothermic process[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2016, 15(4): 260–266.
- [59] FU Da-xue, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, et al. Numerical study of magnesium production by Pidgeon process and pre-prepared pellets silicothermic process: Comparison of heat transfer[C]//SOLANKI K N, ORLOV D, SINGH A, et al. Magnesium Technology 2017. Heidelberg: Springer International Publishing, 2017: 107–111.
- [60] 文 明. 预制球团热还原制取金属镁的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- WEN Ming. Basic study on preparation of magnesium metal by thermal reduction of prefabricated pellets[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [61] 傅大学, 关录奎, 豆志河, 等. 球团预制-硅热还原炼镁的球团传热性研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(9): 1274–1279.
- FU Da-xue, GUAN Lu-kui, DOU Zhi-he, et al. Study on heat transfer of pre-prepared pellets for Mg Extraction by silicothermic process[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2017, 38(9): 1274–1279.
- [62] 傅大学, 张延安, 豆志河, 等. 球团预制-硅热还原炼镁还原罐内传热[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 643–648.
- FU Da-xue, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, et al. Heat transfer in a retort for Mg-extraction by pre-prepared pellet silicothermic process[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018, 39(5): 643–648.
- [63] 文 明, 张延安, 豆志河, 等. 硅热法炼镁预制球团的实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(10): 1460–1463.
- WEN Ming, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, et al. Experimental study on the preparation of magnesium pellets by silicon thermal process[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2014, 35(10): 1460–1463.
- [64] 文 明, 张延安, 豆志河. 硅热法炼镁预制球团成球过程的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(7): 960–963.
- WEN Ming, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he. Experimental study on pelletizing process of prepared pellets for silicothermic magnesium production[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2016, 37(7): 960–963.
- [65] GUAN Lu-kui, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, et al. Thermal decomposition kinetics of dolomite in pre-prepared pellets for magnesium production[C]//SOLANKI K N, ORLOV D, SINGH A, et al. Magnesium Technology 2017. Heidelberg: Springer International Publishing, 2017: 215–223.
- [66] 文 明, 张延安, 豆志河, 等. 硅热法炼镁用白云石球团制备及煅烧工艺研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(11): 1242–1245.
- WEN Ming, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, et al. Two-stage calcination of dolomite pellets for Mg-extraction by silicothermic reduction in vacuum[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(11): 1242–1245.

- [67] FU Da-xue, ZHANG Ting-an, GUAN Lu-kui, et al. Magnesium production by silicothermic reduction of dolime in pre-prepared dolomite pellets[J]. JOM, 2016, 68(12): 3208–3213.
- [68] 张延安, 豆志河, 张子木, 等. 一种预制球团真空热还原炼镁的方法: 中国, 201210550492.2[P]. 2013–03–13.
- ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, ZHANG Zi-mu, et al. The invention relates to a method of magnesium smelting by vacuum thermal reduction of prefabricated pellets: China, 201210550492.2[P]. 2013–03–13.
- [69] 张延安, 豆志河, 傅大学, 等. 一种集煅烧与还原于一体的热还原炼镁装置及方法: 中国, 104946906B[P]. 2017–01–25.
- ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, FU Da-xue, et al. Thermal reduction magnesium smelting device and method integrated with calcination and reduction: China, 104946906B[P]. 2017–01–25.
- [70] 中国日报网. 东北大学三项成果获第47届日内瓦国际发明展大奖[Z]. 2019.
- China Daily website. Three of Northeastern University's achievements won prizes at the 47th Geneva International Invention Fair[Z]. 2019.
- [71] 王祝堂. 陕投集团建绿色清洁炼镁法厂[J]. 轻金属, 2020(4): 22.
- WANG Zhu-tang. Shaanxi Tou Group to build a green and clean magnesium smelting plant[J]. Light Metals, 2020(4): 22.
- [72] 张延安, 豆志河, 张子木, 等. 一种快速连续炼镁的方法: 中国, 104120282A[P]. 2014–10–29.
- ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, ZHANG Zi-mu, et al. Method for smelting magnesium quickly and continuously: China, 104120282A[P]. 2014–10–29.
- [73] 澳科学家开发出金属镁冶炼新技术[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(5): 33.
- Australian scientists develop new technology for smelting magnesium metal[J]. China nonferrous metallurgy, 2016, 45(5): 33.
- [74] TASSIOS S, BARTON T R D, NAGLE M W, et al. Production process: PCT/WO/2010/012042[P]. 2010–02–04.
- [75] TASSIOS S, BARTON T R D, NAGLE M W, et al. Production process: US,20150368752[P]. 2015–12–24.
- [76] TASSIOS S, BARTON T R D, NAGLE M W, et al. Production process: US,9822427[P]. 2017–11–21.
- [77] BROOKS G, TRANG S, WITT P, et al. The carbothermic route to magnesium[J]. JOM, 2006, 58(5): 51–55.
- [78] PRENTICE L H, NAGLE M W, BARTON T R D, et al. Carbothermal production of magnesium: Csiro'sMagsonic™ process[M]. MATHAUDHU S N, LUO A A, NEELAMEGGHAM N R, et al. Berlin: Springer International Publishing, 2012: 127–131.
- [79] 王祝堂. 青海盐湖金属镁一体化项目启动, 可成为世界最大镁基地[J]. 轻金属, 2011(9): 26.
- WANG Zhu-tang. Qinghai Salt Lake metal magnesium integration project launched, can become the world's largest magnesium base[J]. Light metals, 2011(9): 26.
- [80] 张晓龙, 李积满. 废水在金属镁一体化项目中的综合利用[J]. 化工管理, 2021(23): 25–26.
- ZHANG Xiao-long, LI Ji-man. Comprehensive utilization of wastewater in magnesium metal integration project[J]. Chemical management, 2021(23): 25–26.
- [81] 林如海, 孙 前. 走向新时代的中国镁工业[J]. 中国有色金属, 2019(3): 38–41.
- LIN Ru-hai, SUN Qian. China's magnesium industry heading for a new era[J]. China Nonferrous Metals, 2019(3): 38–41.
- [82] 吴 永. 皮江法炼镁工艺的一种改良技术及其宏观动力学模型分析[J]. 轻金属, 2016(7): 39–47.
- WU Yong. An improved shrinking core model synthesis method of Pidgeon magnesium smelting process and its macro kinetic model analysis[J]. Light Metals, 2016(7): 39–47.
- [83] 吴 永. 一种改良皮江法炼镁工艺: 中国, 103602833B[P]. 2015–02–25.
- WU Yong. Improved Pidgeon process magnesium refining process: China, 103602833B[P]. 2015–02–25.
- [84] 冯俊小, 张志远. 镁还原罐内强化换热研究[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(7): 830–835.
- FENG Jun-xiao, ZHANG Zhi-yuan. Enhancement of heat transfer a in magnesium reduction retort[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(7): 830–835.
- [85] 张 超, 楚化强, 顾明言. 一种用于冶炼金属镁的球团及其制备方法: 中国, 2017103210819[P]. 2017–08–18.
- ZHANG Chao, CHU Hua-qiang, GU Ming-yan. The invention discloses a pellet for smelting magnesium and a preparation method thereof: China, 2017103210819[P]. 2017–08–18.
- [86] 张 超. 硅热法炼镁化学反应动力学实验和数值模拟及一步新法的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2016.
- ZHANG Chao. Kinetic experiment and numerical simulation of chemical reaction of magnesium smelting by silicon thermal process and study of a new one-step method[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2016.

- [87] ZHANG Chao, WANG Chao, ZHANG Shao-jun, et al. Experimental and numerical studies on a one-step method for the production of Mg in the silicothermic reduction process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(36): 8883–8892.
- [88] 彭建平, 冯乃祥, 陈世栋, 等. 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, et al. Experimental and thermodynamical studies of MgO reduction with calcium carbide[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(6): 637–640.
- [89] 彭建平, 冯乃祥, 陈世栋, 等. 碳化钙真空还原镁热力学分析及试验[J]. 真空, 2009, 46(3): 15–17.
- PENG Jian-ping, FENG Nai-xiang, CHEN Shi-dong, et al. Study on vacuum thermal reduction of Mg by calcium carbide[J]. Vacuum, 2009, 46(3): 15–17.
- [90] 彭建平, 陈世栋, 武小雷, 等. 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, et al. Study on thermal reduction of calcined dolomite by calcium carbide[J]. Light Metals, 2009(3): 47–49.
- [91] 夏德宏, 尚迎春. 以液态钙为还原剂的金属镁生产新工艺的热力学分析[J]. 工业加热, 2008, 37(2): 9–11.
- XIA De-hong, SHANG Ying-chun. Thermodynamic analysis on new magnesium reduction process deoxidizing by liquid calcium[J]. Industrial Heating, 2008, 37(2): 9–11.
- [92] 蒋汉祥, 梁莉, 林琳, 等. 微波加热白云石与金属镁制备研究[C]//2009(重庆)中西部第二届有色金属工业发展论坛论文集. 重庆: 重庆市科学技术协会, 2009: 164–173.
- JIANG Han-xiang, LIANG Li, LIN Lin, et al. Preparation of dolomite and magnesium by microwave heating[C]//2009 (Chongqing) the second Midwest non-ferrous Metal Industry Development Forum proceedings. Chongqing: Chongqing Science and Technology Association, 2009: 164–173.
- [93] 梁莉, 蒋汉祥. 微波加热白云石生产煅白的实验研究[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(4): 38–42.
- LIANG Li, JIANG Han-xiang. Study on heating dolomite product burnt dolomite by microwave[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(4): 38–42.
- [94] 于洪喜, 何叶青, 李华梅. 微波加热炼镁炉: 中国, 201420170346.1[P]. 2014–08–20.
- YU Hong-xi, HE Ye-qing, LI Hua-mei. Microwave heating magnesium smelting furnace: China, 201420170346.1[P]. 2014–08–20.
- [95] 于洪喜, 何叶青, 李华梅. 微波加热炼镁技术: 中国, 103882247A[P]. 2014–06–25.
- YU Hong-xi, HE Ye-qing, LI Hua-mei. Magnesium smelting technique by microwave heating: China, 103882247A[P]. 2014–06–25.
- [96] 苏杭. 金属镁冶炼微波还原炉: 中国, 204594220U[P]. 2015–08–26.
- SU Hang. Microwave reducing furnace is smelted to magnesium metal: China, 204594220U[P]. 2015–08–26.
- [97] 吴用, 于洪喜, 李华梅. 微波碳法炼镁炉: 中国, 105571314A[P]. 2016–05–11.
- WU Yong, YU Hong-xi, LI Hua-mei. Microwave carbon process magnesium smelting furnace: China, 105571314A[P]. 2016–05–11.
- [98] 于洪喜, 吴用, 李华梅. 微波碳法炼镁工艺: 中国, 105567969B[P]. 2018–06–08.
- YU Hong-xi, WU Yong, LI Hua-mei. Magnesium smelting process with microwave carbon method: China, 105567969B[P]. 2018–06–08.
- [99] 蒋聪敏, 单智伟, 杨炜, 等. 一种利用惰性气体吹气及内外联合加热的微压连续炼镁还原炉系统: 中国, 110273071A[P]. 2019–09–24.
- JIANG Cong-min, SHAN Zhi-wei, YANG Wei, et al. Micropressure continuous magnesium smelting reduction furnace system utilizing blowing of inert gas and internal and external combined heating: China, 110273071A [P]. 2019–09–24.

Research status and progress of novel technology for magnesium production

CHE Yu-si^{1,2}, DU Sheng-min², SONG Jian-xun^{1,2}, HE Ji-lin^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Magnesium is a rich metal element in the earth's crust, which can be used as additives and structural functional materials. The industrial production of magnesium mainly has experienced electrolysis and thermal reduction, and various electrolysis and thermal reduction processes were derived. This paper summarized the research status of magnesium production technology at home and abroad in recent 20 years, and introduced some typical new magnesium production technologies in detail. Some processes have entered the pilot and industrial demonstration stage, which plays a leading role in the development of original magnesium smelting technology in China. In view of the problems existing in the mainstream production process and the current research status of the new process, the suggestions and ideas for the development of the magnesium production were put forward for reference.

Key words: magnesium production; silicothermic process; carbothermic process; magsonic process

Foundation item: Project(92062223) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-06-15; **Accepted date:** 2021-10-25

Corresponding author: HE Ji-lin; Tel: +86-18737172937; E-mail: hejilin@zzu.edu.cn

(编辑 李艳红)