

引用格式: 单智伟, 杨博, 郑芮, 等. 制约原镁产业发展的若干痛点问题、解决思路及科学难题[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1053–1062.

SHAN Z W, YANG B, ZHENG R, *et al.* Pain Points, Potential Solutions and Scientific Challenges in the Development of Primary Magnesium Industry[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1053–1062.

特约专栏

制约原镁产业发展的若干痛点问题、 解决思路及科学难题

单智伟, 杨博, 郑芮, 王悦存, 方华靖,
刘博宇, 卢思颖, 杨唯一

(西安交通大学材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 从 21 世纪初, 中国已成为世界第一大原镁生产国和镁锭出口国, 但近年来我国的原镁产业技术进步放缓、新技术匮乏, 难以满足国家日益收紧的节能环保政策要求, 面临着前所未有的生存困境。为推动我国原镁工业可持续发展, 亟需国家层面的政策引导与支持, 加大研发资金的投入, 吸引一批高水平的研究队伍, 发起新一轮的颠覆性技术革新。梳理了目前原镁冶炼工艺中的一系列关键痛点问题: 白云石煅烧能耗高、效率低, 硅热法宏量还原装备缺乏, 还原剂生产成本、能耗高, 精炼工序效率低、环境恶劣, 以及镁锭成分检测准确性不足等。通过深入剖析上述问题的起源, 进而提出了相应的创新解决思路, 包括研发白云石粉体的悬浮态高效煅烧工艺、墙式宏量还原系统、光伏固废硅泥还原剂、全惰性气氛保护下的压力精炼技术及低含量纯镁标准样品等, 并凝练了其背后的高价值科学难题, 描绘出一幅高效节能、绿色低碳的硅热法炼镁工艺新蓝图。

关键词: 原镁; 悬浮煅烧; 硅热法还原; 宏量制备; 硅泥; 标准样品

中图分类号: TF822 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)12-1053-10

Pain Points, Potential Solutions and Scientific Challenges in the Development of Primary Magnesium Industry

SHAN Zhiwei, YANG Bo, ZHENG Rui, WANG Yuecun, FANG Huajing,
LIU Boyu, LU Siying, YANG Weiyi

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: China has become the world's largest primary magnesium producer and magnesium ingot exporter since the beginning of 21st century. However, in recent years, the technological progress of primary magnesium industry has slowed down and there has been a lack of new technologies, making it difficult to meet the country's increasingly tightened energy conservation and environmental protection policies, and facing an unprecedented survival crisis. To promote the sustainable development of China's primary magnesium industry, an increase in research and development funding is urgently needed from the state so as to attract high-level research teams and initiate novel and disruptive technological innovations. A series of key

issues in existing primary magnesium production processes have been identified in this article, like low efficiency and high energy consumption of dolomite calcination, the lack of large-scale reduction equipment for the silicothermic process, high costs and energy consumption of reducing agents, low efficiency and poor environment of refining process and inaccurate composition detection of magnesium ingots. Through in-depth analysis of the origin of the above issues, corresponding innovative solutions are put forward,

收稿日期: 2024-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52342101, 52031011);
陕西省科技厅中试基地建设类项目(2023ZSJD-05);
陕西省高校联合重点研发计划资助项目(2023GXLH-029)

第一作者: 单智伟, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师,
Email: zwshan@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202412003

such as the high-efficiency suspension calcination process for dolomite powder, a wall-type large-scale reduction system, photovoltaic solid waste silicon sludge reducing agents, pressure refining technology under a fully inert atmosphere protection, and pure magnesium reference samples with low content, *etc.* It also highlights high-value scientific problems of these ideas and sketches a new blueprint for an efficient, energy-saving, green and low-carbon silicothermic magnesium smelting process.

Key words: primary magnesium; suspension calcination; silicothermic reduction; mass production; silicon sludge; reference sample

1 我国原镁产业现状

通过引进、推广和不断改进真空硅热法炼镁工艺(皮江法)^[1,2],我国自 2000 年起成为了世界第一大原镁生产国和镁锭出口国^[3],并持续引领了全球近 20 年的原镁产量快速增长。其间,得益于冶炼技术的进步和环保政策的倒逼,我国原镁产业在节能降耗、效率提升等方面取得了显著的进步。根据《中国镁工业进展》一书公布的数据^[1],相比于 1988 年,我国 2011 年硅热法炼镁吨镁能耗从 16~18 t 标煤下降至 4.5~5.0 t 标煤,降幅达 70% 以上。此外,吨镁的白云石消耗量从 14~18 t 下降至 10.4~10.8 t,硅铁(还原剂)消耗量从 1.4~2.0 t 下降至 1.04~1.06 t。相关原料消耗指标已经达到甚至超越了国外使用同类方法生产原镁的代表性镁厂(加拿大蒂明克和日本宇部),技术进步显著!

然而,近 10 余年来,我国原镁冶炼领域的技术进步有所放缓。2020 年,工业和信息化部在调研了国内原镁行业的实际技术水平后,制定并施行了新的《镁行业规范条件》,其中要求吨镁的综合能耗不高于 4.5 t 标煤,吨镁白云石和硅铁消耗量分别不高于 10.5 和 1.05 t,与 10 年前行业的统计数据差异不大。需要特别指出的是,上述国家要求的指标数值远未达到其理论极限^[4],意味着我国原镁企业的技术水平仍有巨大提升空间。此外,我国主要原镁产区生产的原镁也常年处于国家标准中的低水平品级,普遍存在有害杂质种类多、含量波动大等痼疾^[3],极大地影响了金属镁的高端应用和推广。

近年来,随着国际和国内形势的变化,国家能耗和环保政策日益趋严,基于硅热法炼镁的原镁产业正在经历前所未有的困境。2021 年 9 月下旬,受年度“能耗双控”影响,原镁产能占全国一半的府谷县关停了辖区内的大部分原镁冶炼企业。原镁的供不应求导致镁价奇高,严重冲击了镁行业的下游企业生态,部分海绵钛生产厂(使用金属镁作还原剂)与合金加工企业不得不减产、甚至停产^[5,6]。2023 年 5 月起,为落实解决中央生态环境保护督察组指出的淘汰兰炭落后产能不力问题,府谷地区近 50% 的原镁冶炼企业经历了长达半年的全面停产,进行了配气工段的改造升级。根据 2023 年中国有色金属工业协会镁业分会发布的最新报告,近两年来府谷地区的原镁产量减幅高达 30%^[7]!

综上所述,目前的中国原镁产业比历史上任何时期都更需要变革。相关举措包括但不限于:从现有工艺改良出发,提升品质、降低能耗、减少污染排放,在等量能耗条件下,生产出数量更多、质量更好的镁,以积极的技术革新实践,争取政府在政策上的支持。与此同时,政府应该主动发挥主导作用,在政策和资金上,大力扶植预期有优秀经济指标、能耗指标和环保指标的高潜力新型炼镁技术的小试、中试及工业化试验,鼓励关联新技术研发,鼓励现有成熟技术整合,并在整套方案合理性论证后,分批逐步建设一系列具有一定规模的生产示范线,最终实现原镁产业的涅槃重生。

2 原镁领域基础研究资助匮乏

推动我国原镁工业完成上述技术变革迫切需要一批高水平的研究队伍。然而,目前绝大多数原镁生产企业尚未有成建制的研发队伍,对颠覆性技术革新的研发投入也缺乏积极性。另一方面,从国家层面看,对原镁冶炼领域的基础研究资助同样捉襟见肘。若将整个金属镁产业链划分为 4 个关键环节:原镁生产、合金设计和制备加工、性能测试与分析表征、功能开发与应用,调研数据表明,国家自然科学基金委的资金投入主要集中在后 3 个环节,对原镁生产这一基础环节的资助微乎其微。如图 1 所示,“十五”计划以来(2001~2023 年),国家自然科学基金委对镁相关研究的累计支持资金约为 2.7 亿元,其中超过 2.6 亿元投向了下游的 3 个环节,而上游的原镁生产环节仅获得 1050 万元,占比仅为 2.6%。近 3 年(2021~2023 年),尽管中下游相关研究的支持力度大幅上升,但原镁冶炼方向的研发却愈加边缘化,3 年之中没有检索到任何基金委新立项目。

尽管我国是绝对的原镁生产大国,但截至目前原镁生产依然面临单位能耗高、生产污染严重、产品质量不稳定等痼疾,这与基础研究的严重匮乏密切相关。上述事实凸显了我国在镁产业的源头上亟需国家层面的高度重视,通过增大研发资金的投入,引导高水平研究团队的深入参与,从而推动原镁冶炼技术的根本性革新。进一步地,还需要基于对产业现状的精准认知,精确甄别和遴选出制约金属镁产业发展的关键科学问题,探讨值得资助的重要研究方向,进而引导全国范围内的高水平研究团队开展针对性的科学研究。为此,本文首先梳理

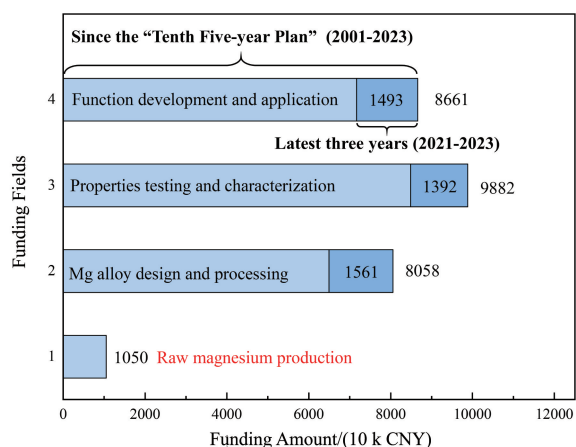


图 1 金属镁产业链 4 个主要环节“十五”计划以来和近 3 年以来获得的国家自然科学基金委的立项金额

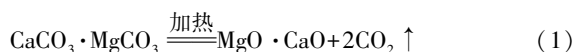
Fig. 1 Funding support for the four main aspects of the metallic magnesium industry chain by National Natural Science Foundation of China since the "Tenth Five-Year Plan" and in the latest 3 years

了原镁产业的痛点问题,提出了系列可行的解决新方案,最后凝练了新方案背后具有挑战性但极具研究价值的科学难题。

3 产业痛点、解决思路与科学难题

3.1 痛点 1: 白云石煅烧效率低、能耗高

白云石(CaCO_3 和 MgCO_3 的复盐)的高温煅烧是皮江法炼镁的第一步,煅烧产物质量的好坏将直接影响金属镁的还原效率和品质。煅烧白云石本质上是碳酸盐在高温下发生分解反应,形成相应的氧化物(俗称“煅白”),并释放 CO_2 的过程(式(1)):



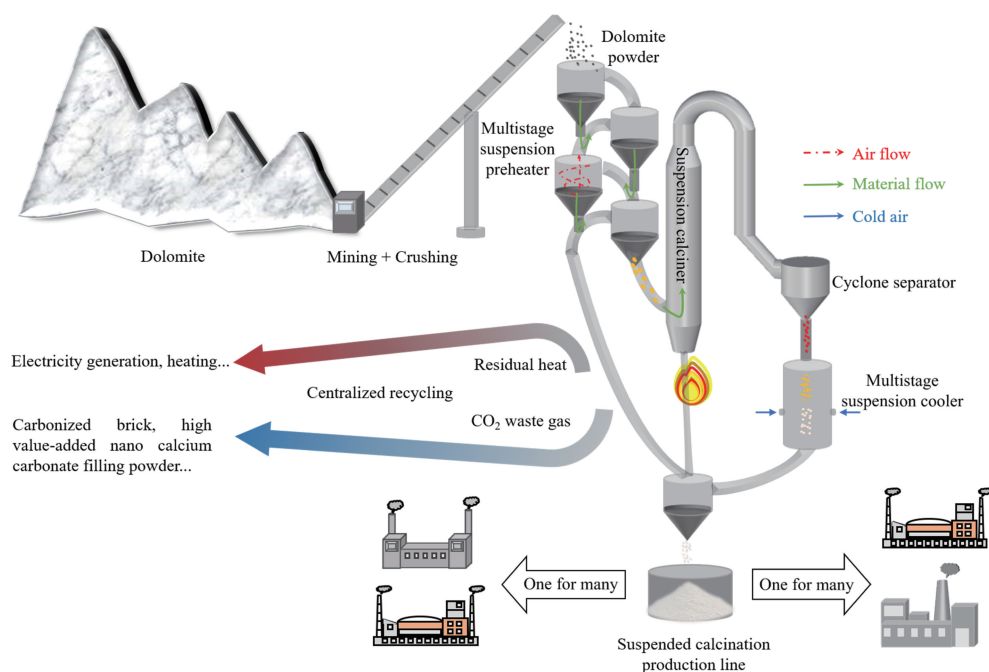
回转窑煅烧是目前最成熟、应用最广的白云石煅烧工艺路线。将按尺寸筛分后的白云石块料从窑尾加入,在回转窑的倾角和回转运动的作用下,白云石一边翻转一边向窑头运动。燃料(煤气或煤粉)从窑头喷入燃烧,高温烟气与块体白云石相向运动,对白云石进行加热。白云石的分解反应主要在窑头的高温区进行,窑头最高温度约为 1200°C 。由于白云石块料在窑内不断翻转运动,不同料块的受热情况基本一致,因此煅白块料间的均一性相较静态煅烧的传统竖窑更优^[8]。但若以单个白云石块体(粒径通常在 $20\sim 40\text{ mm}$)为研究对象,根据传热学基本原理,其径向的升温 and 分解是不同步的,总是外部温度高、分解快,心部温度低、分解慢,甚至外部已经过烧而心部仍是欠烧状态。根据文献报道,使用回转窑生产煅白的欠烧率与过烧率之和在 $8\%\sim 17\%$ ^[9]。除了正烧率低之外,传统的回转窑煅烧白云石还存在热效率低、能耗高、碳排高、占地面积大、单线产能低、尾

气 CO_2 含量低难利用等问题^[10],难以满足新一代原镁冶炼工艺对高质高效、节能降碳、绿色环保的新型煅烧技术的要求,亟需进行技术革新。

悬浮煅烧是一种新型煅烧技术,其基本工作原理是借助燃料产生的高温热流使细小的粉体物料(通常为微米级颗粒)形成悬浮状态并对它进行加热。粉体物料的温度达到临界值后,迅速发生化学反应,完成煅烧。然后高温气流携带煅烧产物颗粒逐步冷却,并通过旋风分离器实现产物颗粒与尾气的快速分离。基于上述原理,悬浮煅烧相较传统回转窑理论具有显著的技术优势。

首先,正烧率高。粉体物料在煅烧时受到燃烧形成的高温热流作用,处于相对均匀分散的悬浮状态,不同颗粒的受热状态基本一致。同时由于作用对象是微小的粉体物料,因此对单一颗粒而言,内外温差小,温度场均匀。有研究表明,当平均粒径小于 $500\text{ }\mu\text{m}$ 时,颗粒内外温差近乎于零^[11]。因此,在工艺参数合理的情况下,悬浮煅烧理论上正烧率可达 100% ,获得高活性煅白。其次,悬浮煅烧所需的煅烧温度低、换热速率快、作用时间短、能耗低。传统回转窑煅烧块状物料需要 1200°C 的煅烧温度和 1 h 左右的煅烧时间,热交换速率为 $5\sim 45^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[11]。而悬浮煅烧在煅烧温度为 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 时,粉末物料仅几秒内就可以完成分解,换热效率大幅提高^[12]。经测算,悬浮煅烧相对回转窑煅烧,吨煅白节能 $30\%\sim 50\%$ ^[11]。第三,悬浮煅烧装置没有运动部件,系统紧凑、占地面积小,可在占地面积减少 $40\%\sim 60\%$ 的情况下,单线煅白日产能轻松达到普通回转窑的 $8\sim 10$ 倍^[10]。第四,悬浮煅烧的尾气 CO_2 浓度高,容易回收利用^[13]。

基于上述优势,悬浮煅烧技术在石灰石(CaCO_3)^[14]等多个行业已得到广泛应用,装备和工艺均已趋于成熟。在白云石的煅烧上,科研人员采用悬浮煅烧技术也开始尝试和试验。如果将悬浮煅烧技术用于集成化的煅白生产,将可能颠覆整个镁产业的矿石原料供给模式^[10]。考虑到悬浮煅烧产量大、节能环保的特点,可以将这样的悬浮煅烧产线建在白云石产地,向周围几百公里范围内的镁厂供给煅白,实行“一供多”,节省了镁厂单独建立煅烧工段、大型回转窑占地与相关设备投资等系列成本(图 2)。这种规模化、集成化煅烧有利于余热及 CO_2 的回收与再利用,可以进一步降低能耗与污染,使得悬浮煅烧的优势更加突出。通过文献调研,目前已有部分公开专利涉及到了白云石的悬浮煅烧^[12, 15, 16]。有研究人员对白云石、硅铁、萤石的混合粉料进行悬浮煅烧后,测得灼减率 $\leq 0.5\%$,水化活性度 $\geq 29\%$,已经初步满足了硅热法炼镁的要求^[16]。既然悬浮煅烧的优势显著,且装备、技术等方面都是可行的,那么为什么仍没有获得推广呢?

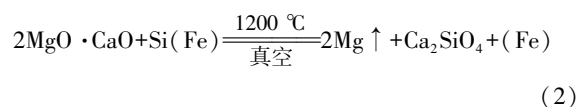
图 2 绿色集成化白云石悬浮煅烧生产路线构想^[10]Fig. 2 Conception of an environment-friendly integrated dolomite suspension calcining route^[10]

就技术层面而言, 要将悬浮煅烧在原镁生产中推广, 还存在如下三个方面的不确定: 其一, 是否能够在工业条件下稳定获得正烧高活性粉末煅白, 即能否“烧好”的问题。其二, 是否能够有效存储和运输易吸湿的粉末煅白, 即能否“存好”的问题。其三, 粉末煅白是否能够在后续还原环节中发挥与块体煅白相同乃至更好的效能, 即能否“用好”的问题。在三个“不确定”的背后, 本质上是关于悬浮煅烧白云石在烧、存、用 3 个关键环节上仍有关键科学难题尚待澄清: ① 悬浮煅烧过程中影响煅白品质的关键因素(温度场、粒度、气体流速、CO₂分压等)及相互作用规律; ② 存放环境对粉态煅白活性的关键影响因素及作用机制; ③ 悬浮煅烧法制备的粉态煅白的硅热还原反应效能及关键影响因素。

上述关键科学问题的解决, 可为厘清白云石颗粒热分解反应影响因素, 建立优质煅白粉制备、存储、使用全链条参数库提供重要支撑, 进一步加速推进悬浮煅烧在原镁生产上的应用!

3.2 痛点 2: 缺乏硅热法宏量还原装备及工艺

白云石煅烧成煅白后, 需要与硅铁、萤石按照一定比例磨制并混合均匀, 形成的粉末混合物再被压制成桃核大小的料球, 作为还原工序的原料。还原工序是硅热法炼镁的核心工序, 其本质上是硅作为还原剂, 将煅白中的氧化镁在 1200 ℃ 以上的高温 and 真空条件下还原为镁蒸气, 同时形成硅酸二钙的还原渣^[17](式(2)):



当前还原工序的特征是现有还原罐的单罐产量低、还原周期长。目前工业界主要有横罐和竖罐 2 类构型的还原罐, 其中横罐的单罐产量普遍仅为 30~40 kg, 还原周期为 10~12 h^[2]。竖罐的单罐产量主流为 120~150 kg, 还原周期约 18 h。目前公开报道的竖罐单罐产量最高记录是宝武镁业的 500 kg, 但还原时间未公开。

受限于单罐产量低、还原周期长, 形成规模化的原镁生产需要数量惊人的重复单元。若以年产 30 万吨原镁为例, 采用当前横罐技术, 需要超过 12 000 支还原罐并行作业, 而采用较优的竖罐技术也需超过 5000 支还原罐。即使在技术高度发展的今天, 要同时实现如此庞大数量和复杂工况下高温重复单元的机械化与自动化, 研发难度和运维成本都极高。此外, 由于还原装备无法大型化, 污染源分散, 进一步增加了环保治理的难度。综上, 现有还原装置单罐生产效率低下的技术瓶颈, 已成为阻碍原镁冶炼迈向大型化、机械化、自动化及绿色环保发展的核心障碍。

然而, 与生产实际截然不同的, 大量的实验证据已经证明, 在 1250 ℃、10 Pa 左右的高温真空条件下, 单个料球仅需 2 h 即可接近完全反应^[18]。上述研究表明还原效率低下并非硅热还原反应的本质特征, 当前单罐产量受限、生产周期漫长必定另有原因。

目前主流使用的横式还原罐可简化为厚壁圆管，轴向截面为圆环形(图 3a)。其加热方式主要为外加热，即燃料燃烧产生的热量首先加热罐壁，然后热量沿罐壁的径向向心部传输。若将还原罐轴向截面上距离圆心相等的一圈料球视为一个料球层(三维空间为圆柱面)，则靠近罐壁的料球层屏蔽了绝大部分来自罐壁的热辐射。由于罐内抽真空，因此，料球主要以导热和层间热辐射传递热量^[19]。然而，料球的热导率很低，约为 $1.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[20]。当某一层料球达到硅热反应温度时，需要吸收大量的反应热^[21]，从而影响了心部料球的升温。而反应完全的渣球热导率更低，仅为 $0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[22]，进一步限制了热量的向内传递。已有的数值模拟研究表明^[23]，工业条件下还原罐中的料球几乎是由外向内逐层反应的，且越往内传热越困难，所需的反应时间越长。

从上述分析可以推理得出，加热条件和料球传热能力确定时，理论上有最适于工业生产的堆料层厚度范围(传热最佳厚度)。假设还原罐内仅有一层料球，此时的反应时间最短、还原率最高，但产镁量低，不适用于工业生产。反之，如果堆积了过厚的料球层，虽然产镁总量可以提升，但反应时间需要延长。远离热源的料球层还原率很低，增产所带来的正收益无法弥补低效还原所造成的负收益，也不适用于工业生产。正因如此，竖罐并非横罐的简单放大，而是需要在其中增加一根中心管^[24]，仅在还原罐和中心管之间的区域放置料球，并且还原罐的尺寸越大、中心管的尺寸也必须随之放大(图 3a)。

在传质效率方面，如果作为反应产物的镁蒸气不能及时逸出反应体系，体系的实际镁分压升高，也会抑制反应速率^[4]。因此，使用横罐炼镁时，不能将料球填满，需要在上方留下一条蒸气通道。竖罐的中心管除了可控制料层厚度，也有作为镁蒸气通道的作用^[25]。但需要指出的是，无论是横罐还是竖罐，镁原子从单个料球表面逸出后，均需要扩散通过堆积料球之间曲折的缝隙，才能进入上述蒸气通道(图 3b)。根据流体力学的基本原理，堆积料球的孔隙率越低、料球层越厚，扩散阻力越大，镁蒸气分压越大，对反应的抑制作用越大。因此，与传热角度的分析类似，原料形态及其堆积方式决定了传质上最佳的料层厚度。

综上所述，要想扩大单罐产量、缩短还原时间，就必须同时从传热和传质角度考虑，突破现有的堆料层厚度限制。基于此，本文提出了一种全新的“墙式”还原思路(图 3c)。该思路的结构简单，即将热源设置为一组平行的“墙面”，反应原料也被制作成带有序孔的物料墙，置于热源墙之间。相比于传统的横罐或竖罐，该结构具有 4 个方面的优势：① 加热方式由原来的单向加热改为双向加热，可突破最大料层厚度限制，或在相同料球层厚

度下缩短反应时间；② 原料形态由原来的堆积料球改为带有有序孔的物料墙，既可以提高物料的传热能力，又可以通过有序孔的设计使传质路径通畅；③ 在几何匹配上，无论是横罐还是竖罐都只能做成独立单元，但“墙式”还原具有可周期排布的集成优势；④ 理论上，墙式还原的生产周期可以通过改变物料墙的厚度进行调控。

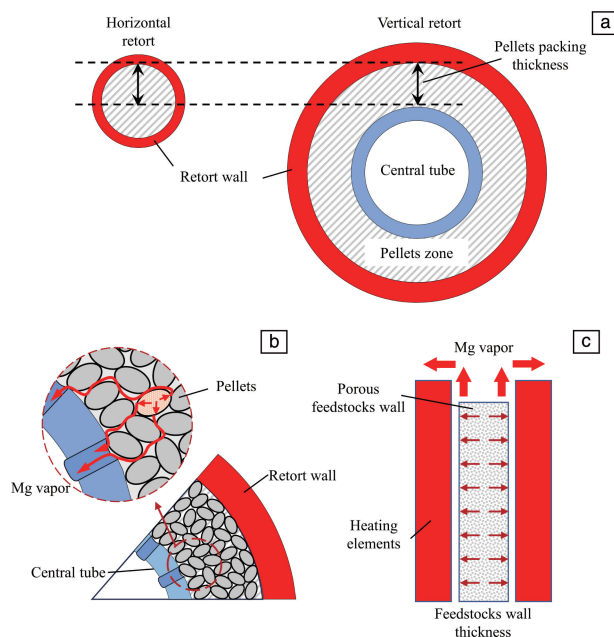


图 3 传统与新型的金属镁还原罐设计示意图：(a) 典型横罐和竖罐的截面结构，(b) 传统还原罐的传热传质过程，(c) 墙式高效传热传质新设计

Fig. 3 Schematic diagrams of traditional and novel design of magnesium reducing retort: (a) typical cross-section structure of horizontal and vertical retorts, (b) heat and mass transfer process in traditional reducing retort, (c) wall-style new design for efficient heat and mass transfer

基于上述的“墙式”还原思路，我们构想了一套宏量级、高效率的新型硅热法还原系统(图 4)。该系统主要由预热、反应、镁收集和还原渣预热利用 4 个功能区块构成。预热区、反应区、还原渣余热利用区并排布局，相邻区域之间分别设有舱门隔断。反应区的上方设有镁收集区。预热区中采用墙式结构加热，对插入其间的还原物料进行墙加热。预热区主要有 3 个功能：① 预热原料，缩短原料在高温反应区内的停留时间；② 预先除去原料中的水汽与 CO_2 ，使后续反应区的真空度可以快速达标；③ 钾、钠、锌等杂质元素的形成温度低于镁的还原温度，因此可以通过控制预热参数提前去除杂质元素。经过预热后的物料通过舱门被直接推进反应区，反应区同样采用墙式加热结构。真空还原生成的镁蒸气进入收集区，可以考虑通过气-固或气-液转变 2 个路线来进行收

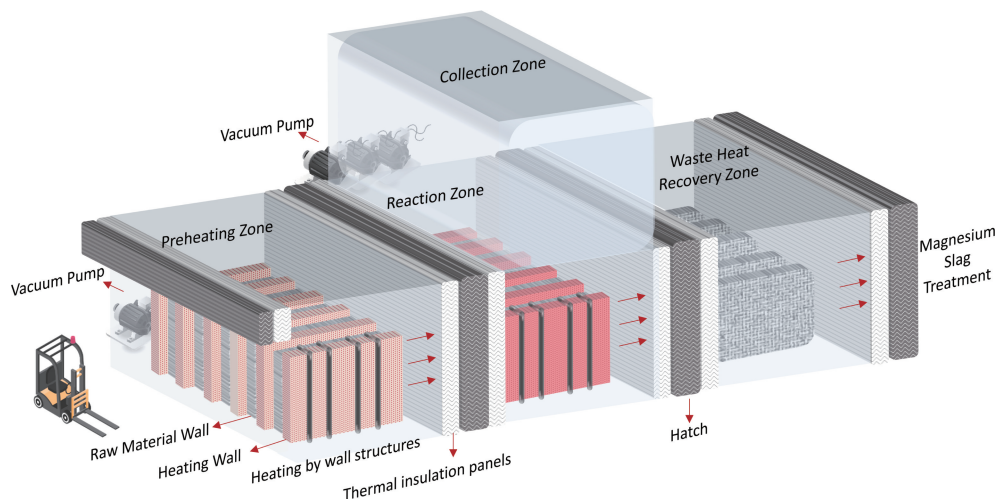


图 4 宏量级、高效率的新型硅热还原系统构想

Fig. 4 Conception of a novel silicothermic reduction system with macroscale and high efficiency

集。反应结束后,还原渣墙通过舱门被推入余热利用区。向高温还原渣中通入 CO_2 可以同时实现固碳、回收热量和调节还原渣 pH 等无害化处理^[26]。

综上所述,该构想提出了一种大型化、机械化、自动化、绿色环保的硅热还原工程化蓝图。其中,原料预热、墙式加热、镁液收集和热渣固碳等方面均有极大的研究价值,其中主要包含以下科学问题:① 原料预热时,高蒸气压、低熔点杂质的去除机理及其影响因素;② 原料和加热元件的几何匹配对还原效率的影响机理;③ 镁蒸气液态收集的关键影响因素及其相互作用规律;④ 热渣固碳的关键影响因素及其相互作用规律。

3.3 痛点 3: 现有还原剂能耗高、成本高

工业 75#硅铁(硅含量 75%左右,质量分数)作为目前原镁冶炼广泛使用的还原剂,存在生产能耗高、成本高的痼疾。根据 Tian 等^[27]的统计数据和原镁生产企业提供的资料,硅铁能耗占硅热法炼镁总能耗的 52%,硅铁的成本占原料总成本的 65%。由于能耗高,原镁冶炼在国家发展和改革委员会 2011 年发布的《产业结构调整目录》中就被列为“限制类”项目^[28]。

光伏硅泥是光伏用硅在切割时产生的损耗,被视为光伏行业的固废^[29, 30]。近年来,随着我国光伏行业的快速发展,硅泥的产量也逐年上升。根据中国光伏行业协会公布的数据,2023 年全国范围内生产的固废硅泥(含水)总量将达到 57.4 万吨,并预测未来年复合增长率超过 10%。将硅泥变废为宝,能够减少环境污染,提高资源的利用率,但目前尚无杀手铜级回收利用方案。

经深入调研及实验研究,我们发现硅泥有望成为原镁冶炼的新一代还原剂。硅泥的物相为单质硅,颗粒表面含有非晶二氧化硅层,总硅量约占 90%^[31, 32]。只要能

够有效控制二氧化硅含量,硅泥中可以被有效利用的硅比 75#硅铁更高。作为固废,硅泥的价格也相对低廉,目前硅泥(含水 50%)的售价约为 2500 元/吨。因此,将光伏硅泥应用于原镁还原,既给硅泥的变废为宝找到了大量级的回收利用方案,同时又为镁行业的低能耗、低成本发展提供了新的契机。

硅泥炼镁的技术思路目前已经完成了实验室量级的可行性验证。根据实验室最新获得的数据^[28],在其他条件相同的前提下,相比于硅铁,硅泥作为还原剂的用量降低 28%,成本降低 36%,还原剂能耗大幅降低 88%。

尽管硅泥炼镁在实验室已经获得了良好的成效,但要在工业上实际应用,还需要解决以下 3 个方面的问题:含水硅泥的大规模、低氧化、低成本干燥;工业条件下硅泥配比、制球压力等工艺参数的优化;硅泥的使用对原镁产品纯度的影响。基于上述问题,硅泥炼镁还有如下的关键科学问题待深入研究:① 硅泥的低能耗、低氧化率脱水的机理探索及其应用;② 硅泥的制球配比、制球压力等对还原效率的影响及其机理;③ 硅泥/硅铁成分差异对结晶镁中杂质成分及含量的影响及其机制。

3.4 痛点 4: 粗镁精炼工序环境恶劣、效率低下

硅热还原工序生产的镁为结晶态,含有较多的非金属夹杂,被称为“粗镁”,无法直接使用。粗镁需要在熔剂(目前最常用的是复合氯盐)的作用下熔化,并去除其中非金属夹杂和部分金属杂质之后,才能被铸成商品镁锭^[17]。上述粗镁的纯净化方法被称为熔剂精炼法,上述过程被称为精炼工序。

早在 30 多年前,研究人员就已经对粗镁的熔剂精炼做了大量的研究,主要涉及可选取的熔剂种类范围、熔剂的纯净化机制、精炼影响因素等^[33-35]。但深入多家原

镁工厂一线的调研表明, 现有精炼工序在实际生产中仍然存在较为严重的问题, 无法满足现代化工业生产对效率、环保以及产品质量的要求。

首先, 粗镁的熔化速率极慢, 精炼工序约有 60% 的时间用于熔化物料, 显著影响了整体效率; 其次, 开放式熔炼下的镁熔体易燃烧, 氧化烧损严重; 第三, 工作环境恶劣、污染严重, 包括镁熔体燃烧的烟气污染、保护精炼环节的覆盖剂挥发污染以及保护铸锭环节的 SO_2 污染等^[36, 37]; 第四, 人工小单元作业, 强烈依赖工人经验, 导致镁锭品质不稳定。针对上述痼疾, 我们需要从基本科学原理出发剖析其根本原因, 进而提出针对性的解决策略。

对比研究发现, 在其他条件一致的前提下, 粗镁(结晶态)的熔化速率远远低于高纯镁(结晶态), 且其熔体流动性极差。由此可以推测, 可能是由于粗镁表面已经形成了较厚的氧化壳, 高熔点的氧化壳阻碍了粗镁的熔化和流动。如果能够破开粗镁的氧化壳, 其熔化速率能够大大加快。由此, 本文提出一种基于外加压力的新型熔化方法(图 5), 即在高温加热的同时, 通过外力的作用使氧化壳破裂, 使得其中的高温熔体能够迅速流出。该方法已完成了百克级验证实验, 粗镁的熔化时间缩短了 50%。

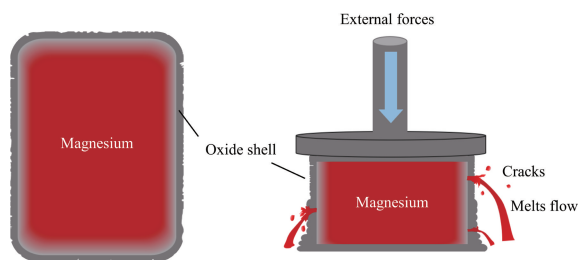


图 5 有和无外力作用下的带氧化壳粗镁熔化示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of the melting of crude magnesium encapsulated in oxide shells with and without external force

进一步分析可知, 精炼工序中发生的镁熔体烧损、覆盖剂挥发和二氧化硫烟气污染, 都是源于镁熔体的化学性质活泼、易被氧化^[38]。针对此, 结合前述外加压力熔化方法, 本文提出一种全惰性气体保护下的新型粗镁精炼系统构想(图 6)。

该系统分为进料过渡舱、惰性气氛保护精炼舱和出镁过渡舱。进料过渡舱负责在不破坏精炼舱保护气氛的前提下, 向熔炼锅中投入粗镁锭。接着使用外加压力辅助的方法, 实现粗镁的快速熔化, 进而大幅提高粗镁精炼工艺环节的生产效率。精炼完成后, 洁净的镁熔体被平稳地输送至保温坩, 然后自动连续浇铸成锭。凝固的镁锭通过工业机器人码垛, 成批地通过出镁过渡舱输出。

得益于精炼舱的全惰性气氛环境, 该新型精炼系统从源头上杜绝了镁熔体氧化烧损, 避免了任何熔体覆盖剂和硫磺粉的使用, 可以极大地节约环保治理的投入。同时, 该新型精炼系统完全实现机械化、自动化的大批量生产, 通过固化生产工艺能够稳定镁锭品质。

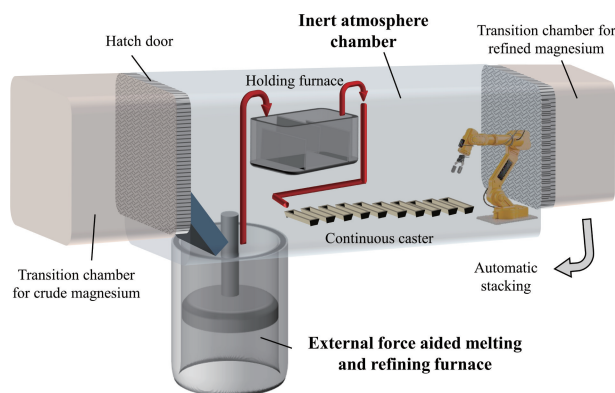


图 6 全惰性气氛保护舱下的外力辅助粗镁自动精炼铸锭系统设想

Fig. 6 Conception of an external force aided automatic refining and casting system for crude magnesium installed in inert atmosphere chamber

上述构想理论上能够实现绿色环保、高效率、高品质的粗镁精炼。但能否在工业上成功应用, 还有诸多科学和技术问题有待解决, 包括粗镁的压力熔化和全惰性气氛环境的氧控等方面的关键科学问题: ① 压力熔化时的氧化壳开裂机理及其关键影响因素(温度和压力等); ② 氧分压对粗镁结晶、镁熔体氧化及燃烧行为的影响机制。

3.5 痛点 5: 原镁成分检测准确性不足

对产出镁锭进行化学成分检测, 是划分产品等级、保证产品质量的关键。火花光源光谱分析仪因具有操作简便、分析速度快、工作稳定、多种元素同时分析等特点^[39], 成为原镁企业进行镁锭成分检测的主流方法。

近年来, 我国的原镁纯度明显提升, 同时也出现了对原镁中低含量杂质检测准确性不足的问题。例如, 将同一批原镁产品送至 3 家不同企业使用直读光谱仪进行检测。企业 A 测得该批产品中, 杂质铁元素含量低于 20 ppm(满足 Mg9998 要求)的占比高达 81%, 属品质优秀; 企业 B 测得的达标率仅有 22%; 而在企业 C 测得所有样品的铁元素含量均高于 20 ppm, 即达标率为 0。这样的检测偏差会造成显著的产品等级错判, 既影响产品销售, 又干扰生产管理, 更会严重伤害下游用户对高品质原镁的信任。查阅相关资料发现, 直读光谱仪设备本身的检测极限可以满足上述要求^[40], 因此出现上述问题另有原因。

标准样品(“标样”)又称“实物标准”,是一类目标元素含量已知,且在样品中均匀分布的特殊样品。使用直读光谱仪测定未知样品的杂质含量时,需要借助由已知各元素含量的标准样品预先标定的工作曲线。因此,要准确测定低含量目标元素,也需要相应的低含量标准样品。目前国内仅有 2 套原镁标准样品,分别是 2005 年西南铝业有限责任公司研制的 E 系列(GSB 04-2006-2006)和 2009 年中国铝业股份有限公司郑州研究院制作的 G 系列(GSB 04-2608-2010),缺少关键元素(如 Al, Mn, Si, Fe)在低含量范围(10 ppm 左右)的覆盖。

由于缺少低目标元素含量的标准样品,实际测试高纯度原镁元素含量时只能从高含量向低含量外推工作曲线,这往往就会造成明显的正/负偏差。需要指出的是,高纯度原镁允许的杂质波动范围远小于普通原镁,因此,同样的检测偏差更容易造成高品质原镁的品级错判。由此可见,现有的原镁标准样品已经无法满足新时期高品质原镁稳定生产的需要,急需研制新一代元素种类全、含量下限低的系列纯镁标准样品。

“熔剂精炼+半连续铸造”是现在常用的镁及镁合金标准样品熔铸方法,已经成功应用于多种镁及镁合金标准样品的研制^[41]。但该技术对目前急需的低元素含量纯镁标准样品的研制而言,存在两个方面问题:一是低含量目标元素无法精准添加。该方法需要使用大量熔剂来隔绝空气(覆于表面)和净化熔体(吸附沉淀),但覆盖表面的熔剂会扩散污染熔体,加入内部的熔剂在去除夹杂物的同时也会去除部分目标元素^[41],这均会造成熔体的实际成分偏离设计要求。这种偏离对高元素含量的普通标准样品而言往往可以忽略,但却给低元素含量(10 ppm 量级)纯镁标准样品的成分精准控制带来极大的困难。二是铸造成分和组织不均匀。传统“半连续铸造”的工作原理决定该方法在凝固时存在下凹的液穴(深度与装备尺寸有关,通常为分米级)^[42],铸锭同一横截面总是边缘先凝固,心部后凝固,形成一定程度的径向成分偏析,这种特征显然不利于实现元素的高均匀分布。

综上所述,研制新一代纯镁化学成分标准样品的关键难题在于如何实现纯镁熔体中 10 余种目标元素(国标要求)低至 10 ppm 量级的精确添加;以及抑制铸锭的成分宏观偏析和组织不均匀性,确保 ppm 级目标元素的高均匀分布。此难题的突破将助力新一代纯镁标准样品的成功研制,填补国内针对高品质原镁的光谱分析用标准样品的空白,对原镁产品的质量控制产生积极作用。

4 结 语

近年来,我国原镁工业面临国家能耗和环保政策日

趋严格的双重压力,技术进步迟缓。但已有的调研分析和经验教训告诉我们,仅靠简单的装备改造和工艺优化难以破解我国原镁工业目前所面临的困局,需要开发颠覆性的原镁冶炼技术。

本文描绘了一幅基于硅热法制镁的全新蓝图。首先,通过悬浮煅烧技术实现白云石的规模化煅烧,在提高煅烧质量的同时,大幅降低能耗,并实现排放的高浓度二氧化碳的集中处理。然后,将悬浮煅烧获得的粉末态煅白与光伏产业固废硅泥制成的还原剂混合(无需破碎球磨等过程),制作成有序孔物料墙,放入“墙式”宏量还原系统中高效还原。利用“墙式”还原系统设计在传热和传质上的优势,大幅提高单炉产量并缩短还原时间。该系统理论上不仅提高了金属镁的还原率,还能够降低还原渣中的氧化镁含量,有利于镁渣向水泥、高值建材等领域的二次利用。接着,将还原产生的粗镁置于全氟气舱中,通过压力辅助的新型精炼炉实现快速重熔和全自动精炼铸锭,确保了产品在整个过程中不被二次氧化,保证了产品的品质与稳定性。此外,通过新一代纯镁标准样品的研发来进一步提升对优质产品的品控能力。

上述美好蓝图在工业上的实现需要国家政策层面的大力支持,引导高水平研究队伍的倾情投入和工程化队伍的积极跟进,打通从原理验证到小试、中试和工业示范的技术熟化路径。随着上述蓝图目标的实现,中国的镁产业必定会迎来新的高速增长期,继续引领世界镁产业的高质量发展。

致谢 感谢国科镁业科技(河南)有限公司、府谷泰达煤化有限责任公司等对调研的大力支持。

参考文献 References

- [1] 孟树昆. 中国镁工业进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
MENG S K. The Progress of China's Magnesium Industry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [2] 车玉思, 李玉哲, 宋建勋, 等. 世界有色金属[J], 2021(16): 5-9.
CHE Y S, LI Y Z, SONG J X, *et al.* World Nonferrous Metals[J], 2021(16): 5-9.
- [3] 杨博, 刘博宇, 杨灏, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(7/8): 576-584.
YANG B, LIU B Y, YANG H, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(7/8): 576-584.
- [4] 郑芮, 杨博, 王安, 等. 中国有色金属学报[J], 2023, 33(7): 2347-2355.
ZHENG R, YANG B, WANG A, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2023, 33(7): 2347-2355.
- [5] 安仲生, 陈岩, 赵巍. 钛工业进展[J], 2023, 40(2): 40-48.
AN Z S, CHEN Y, ZHAO W. Titanium Industry Progress[J], 2023, 40(2): 40-48.

- [6] 安仲生, 陈岩, 赵巍. 钛工业进展[J], 2022, 39(4): 34-43.
AN Z S, CHEN Y, ZHAO W. Titanium Industry Progress[J], 2022, 39(4): 34-43.
- [7] 中国有色金属工业协会镁业分会. 2023 年中国镁工业发展报告[R]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2023.
China Magnesium Association. 2023 Development Report on China's Magnesium Industry. Beijing: China Non-Ferrous Metals Industry Association, 2023.
- [8] 徐祥斌, 罗序燕, 曹慧君, 等. 轻金属[J], 2010(9): 55-59.
XU X B, LUO X Y, CAO H J, *et al.* Light Metals[J], 2010(9): 55-59.
- [9] 史金东. 铝镁通讯[J], 2007(3): 37-40.
SHI J D. Aluminum and Magnesium Communications[J], 2007(3): 37-40.
- [10] 单智伟, 王悦存, 王鹏飞, 等. 中国材料进展[J], 2024, 43(1): 46-53.
SHAN Z W, WANG Y C, WANG P F, *et al.* Materials China[J], 2024, 43(1): 46-53.
- [11] 高原. 煤系高岭土悬浮煅烧技术的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2005.
GAO Y. Research of Suspension Calcination Technology of Coal Kaoline [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2005.
- [12] 汤升亮, 沈军, 赵小亮, 等. 一种金属镁的制备方法: CN113621832A[P]. 2021-11-09.
TANG S L, SHEN J, ZHAO X L, *et al.* A Preparation Method for Metallic Magnesium: CN113621832A[P]. 2021-11-09.
- [13] 姜彩荣, 卢忠远, 刘广儒. 化工环保[J], 2004(S1): 283-285.
JIANG C R, LU Z Y, LIU G R. Environmental Protection of Chemical Industry[J], 2004(S1): 283-285.
- [14] 时继明. 耐火与石灰[J], 2024, 49(1): 50-52.
SHI J M. Foreign Refractories[J], 2024, 49(1): 50-52.
- [15] 李晓峰, 张林进, 胡勇, 等. 一种降低白云石灼减率的煅烧装置: CN117469972B[P]. 2024-04-16.
LI X F, ZHANG L J, HU Y, *et al.* A Calcination Device for Reducing the Ignition Loss Rate of Dolomite: CN117469972B[P]. 2024-04-16.
- [16] 杨晓东, 许文斌, 徐铭威, 等. 两步法重烧白云石生产系统: CN215757076U[P]. 2022-02-08.
YANG X D, XU W B, XU M W, *et al.* Two-Step Burned Dolomite Production System: CN215757076U[P]. 2022-02-08.
- [17] 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 R Y. Production Technology of Magnesium Smelting by Silicothermic Process[M]. Changsha: Central South University Press, 2003.
- [18] 尤晶, 王耀武. 过程工程学报[J], 2019, 19(3): 560-566.
YOU J, WANG Y W. The Chinese Journal of Process Engineering [J], 2019, 19(3): 560-566.
- [19] 刘勇, 游国强, 刘榆, 等. 轻金属[J], 2012(2): 52-55.
LIU Y, YOU G Q, LIU Y, *et al.* Light Metals[J], 2012(2): 52-55.
- [20] 刘宏专, 徐日瑶. 轻金属[J], 1995(10): 40-43.
LIU H Z, XU R Y. Light Metals[J], 1995(10): 40-43.
- [21] 杨康定, 陈群, 任建勋. 清华大学学报(自然科学版)[J], 2009, 49(5): 4.
YANG K D, CHEN Q, REN J X. Journal of Tsinghua University(Science and Technology)[J], 2009, 49(5): 4.
- [22] 张超, 付瑾. 化工进展[J], 2019, 38(9): 4155-4163.
ZHANG C, FU J. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2019, 38(9): 4155-4163.
- [23] 李荣斌, 成雪, 钟晶晶, 等. 轻金属[J], 2020(12): 34-39.
LI R B, CHENG X, ZHONG J J, *et al.* Light Metals[J], 2020(12): 34-39.
- [24] 刘勇, 游国强, 黄彦彦. 轻金属[J], 2011(6): 45-49.
LIU Y, YOU G Q, HUANG Y Y. Light Metals [J], 2011(6): 45-49.
- [25] 陈毛, 张少军, 李荣斌, 等. 郑州大学学报(工学版)[J], 2023, 44(4): 88-93.
CHEN M, ZHANG S J, LI R B, *et al.* Journal of Zhengzhou University(Engineering Science)[J], 2023, 44(4): 88-93.
- [26] 郑芮, 马昱旻, 杨博, 等. 中国有色金属学报[J], 2023, 33(10): 3386-3397.
ZHENG R, MA Y Y, YANG B, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2023, 33(10): 3386-3397.
- [27] TIAN Y, WANG L P, YANG B, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(3): 697-706.
- [28] 冯雪楠, 方华靖, 邓浩, 等. 中国有色金属学报[J], 2024, 34(3): 899-907.
FENG X N, FANG H J, DENG H, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2024, 34(3): 899-907.
- [29] LI X F, LV G Q, MA W H, *et al.* Journal of Hazardous Materials [J], 2022, 424: 127389.
- [30] WEI K X, YANG S C, WAN X H, *et al.* JOM[J], 2020, 72(7): 2633-2647.
- [31] YANG S C, WAN X H, WEI K X, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2022, 358: 131961.
- [32] YANG F, YU W Z, RAO Z T, *et al.* Journal of Environmental Management[J], 2022, 317: 115424.
- [33] 徐日瑶, 诸天柏. 轻金属[J], 1994(6): 38-42.
XU R Y, ZHU T B. Light Metals[J], 1994(6): 38-42.
- [34] 徐日瑶, 诸天柏. 轻金属[J], 1994(7): 39-43.
XU R Y, ZHU T B. Light Metals[J], 1994(7): 39-43.
- [35] 徐日瑶, 诸天柏. 轻金属[J], 1994(8): 37-40.
XU R Y, ZHU T B. Light Metals[J], 1994(8): 37-40.
- [36] 周鹏, 刘磊, 袁彦婷, 等. 有色金属(冶炼部分)[J], 2020(6): 24-29.
ZHOU P, LIU L, YUAN Y T, *et al.* Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)[J], 2020(6): 24-29.
- [37] 周鹏, 马德彭, 袁彦婷. 环境影响评价[J], 2021, 43(5): 53-57.
ZHOU P, MA D P, YUAN Y T. Environmental Impact Assessment

- [J], 2021, 43(5): 53-57.
- [38] ИВАНОВ А И, 韩薇. 轻金属[J], 1981(6): 41-45.
ИВАНОВ А И, HAN W. Light Metals[J], 1981(6): 41-45.
- [39] 林江海, 何华. 光电光谱分析技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.
LIN J H, HE H. Photoelectric Spectral Analysis Technology and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2022.
- [40] 高宏斌. ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术[M]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
GAO H B. ATC 002 Spark-Source Atomic Emission Spectrometry Technology[M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2012.
- [41] 朱学纯, 胡永利, 易传江, 等. 铝、镁合金标准样品制备技术及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
ZHU X C, HU Y L, YI C J, *et al.* Preparation Technology and Application of Standard Samples for Aluminum and Magnesium Alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011.
- [42] 潘冬, 许庆彦, 叶小刚, 等. 清华大学学报(自然科学版)[J], 2009, 49(2): 206-209.
PAN D, XU Q Y, YE X G, *et al.* Journal of Tsinghua University (Science and Technology)[J], 2009, 49(2): 206-209.
- (编辑 费蒙飞)