



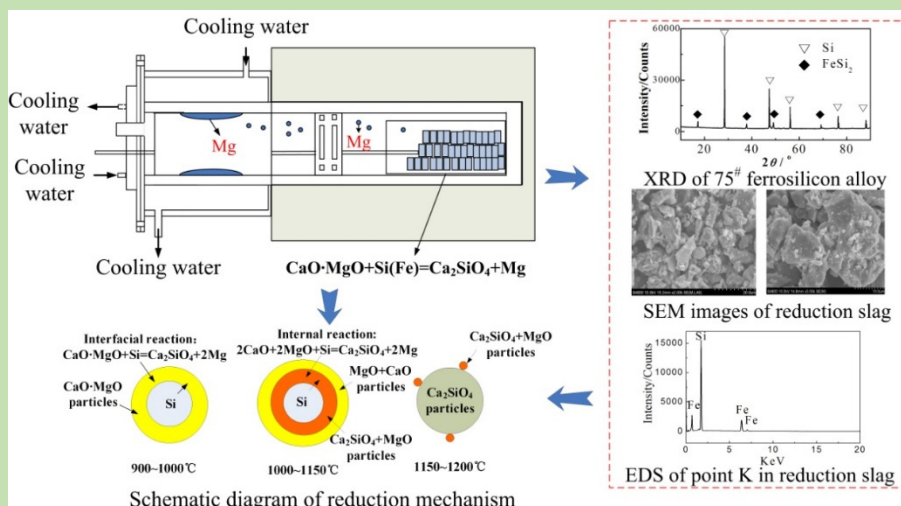
Reduction mechanism of Pidgeon process of magnesium metal

Jing YOU^{1*}, Yaowu WANG²

1. Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi, Liaoning 117004, China

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China

Abstract: Pidgeon process using dolomite as materials and using ferrosilicon as reductant is the main method of magnesium metal production, and the low reduction rate of MgO is one of the main problems for this method. Some experiments of Pidgeon process were carried out in this work. The phase compositions of reductant and ferrosilicon alloy were analyzed. XRD and SEM-EDS were used to study the phases and



the distribution of phases in reduction slag obtained at different reduction temperatures. The reduction mechanism of Pidgeon process was explored by studying the diffusion process of silicon, magnesium and calcium element. The reason for low reduction rate of MgO was investigated by studying the existent form of ferrosilicon in reduction slag and conversion of ferrosilicon in reduction process. The results showed that the reduction process of Pidgeon was a simple solid-solid reaction process, and the initial reduction temperature of MgO by silicon was about 900~950 °C. The reduction rate of MgO was very low when the reduction temperature was lower than 1000 °C, and the reduction rate was accelerated when the reduction temperature was over 1050 °C. The reaction was carried out at the interface of CaO·MgO particles and silicon particle, and the MgO was reduced to magnesium vapor which escapes from the reaction layer and condenses on crystallizer, then silicon diffuse outwards crossed the reaction layer and continued to reduce MgO. In reduction process, all the silicon in the form of simple substance took part in the reduction reaction of MgO and reacted with CaO to form Ca₂SiO₄, but only part of FeSi₂ decomposed to FeSi and Si. The reduction temperature of FeSi and Fe₂Si₃ which obtained by the reaction of FeSi with FeSi₂ was higher and they were difficult to reduce MgO at industrial reduction temperature, so they remained in the reduction slag which lead to lower utilization of silicon and low reduction rate of MgO in Pidgeon process.

Key words: Pidgeon process; calcium silicate; vacuum-thermal reduction; magnesium; reduction mechanism

收稿: 2018-08-16, 修回: 2018-09-27, 网络发表: 2018-11-18, Received: 2018-08-16, Revised: 2018-09-27, Published online: 2018-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51704150; 51674076)

作者简介: 尤晶(1978-), 女, 辽宁省沈阳市人, 博士, 副教授, 有色金属冶金专业, E-mail: youjiyun_ok@163.com.

引用格式: 尤晶, 王耀武. 皮江法炼镁还原机理. 过程工程学报, 2019, 19(3): 560-566.

You J, Wang Y W. Reduction mechanism of Pidgeon process of magnesium metal (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 560-566, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218236.

皮江法炼镁还原机理

尤晶^{1*}, 王耀武²

1. 辽宁科技学院, 辽宁 本溪 117004

2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819

摘 要: 用 XRD 和 SEM-EDS 对不同还原温度下所得皮江法炼镁还原渣的主要物相与分布规律进行分析, 分析了镁、硅与钙的扩散过程, 探讨了皮江法炼镁的还原机理。结果表明, 以硅铁合金为还原剂的还原炼镁过程是简单的固-固反应, Si 还原 MgO 的起始温度为 900~950 °C, 还原反应主要在高于 1050 °C 时进行, 温度低于 1000 °C 时 MgO 还原率很低。还原反应首先在 CaO·MgO 颗粒与 Si 颗粒的交界面进行, 反应生成的镁蒸汽从反应区域逸出并在结晶区结晶, 未反应的 Si 向外扩散穿过反应区域继续还原 MgO。还原过程中, 以单质存在的 Si 全部参与反应, 与 CaO 结合生成 Ca₂SiO₄, FeSi₂ 在还原反应过程中部分分解为 FeSi 和 Si, 而 FeSi、FeSi₂ 及 Fe₂Si₃(FeSi 与 FeSi₂ 的混合物)中的 Si 还原 MgO 的温度较高, 较难参与还原反应, 造成 Si 损失, 是硅铁还原 MgO 还原率较低的主要原因。

关键词: 皮江法; 硅酸钙; 真空热还原; 镁; 还原机理

中图分类号: TF131.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)03-0560-07

1 前言

金属镁及其合金具有比强度高、导热和电导性能好、阻尼减震、电磁外屏蔽、易机械加工和易回收等优点, 应用十分广泛, 已成为仅次于钢铁和铝的第三大金属工程材料^[1-3], 2017 年世界金属镁产量已超过 120 万吨。我国是世界产镁大国, 产量占世界总产量的 85% 以上, 金属镁全部采用皮江法生产。皮江法是以白云石为原料、以含 75% 硅的硅铁合金(75#硅铁)为还原剂的真空热还原炼镁技术, 自诞生以来已有 70 多年的历史, 在我国获得工业应用也已超过 40 年。经过几十年的发展, 特别是近十几年来蓄热式还原炉的应用, 能耗已从生产 1 t 镁消耗标煤 10 t 降至 4~5 t^[4-6], 但如果加上还原剂硅铁的能耗, 皮江法炼镁技术的综合能耗仍高达 8 t 标煤以上, 单位能耗甚至超过金属铝, 是单位能耗最高的有色冶金行业之一^[7], 其中一个最主要的原因是还原过程中 MgO 还原率较低, 目前约为 80%, 未有较大提高^[8,9]。多年来, 有关还原条件及还原工艺对皮江法炼镁还原率的影响研究较多^[10-12], 但缺乏对还原过程机理的研究。本工作主要从微观角度对皮江法炼镁过程的反应机理进行探讨, 对还原过程中导致氧化镁还原率低的原因进行了分析。

2 实验

2.1 材料

白云石(产自辽宁省大石桥)主要化学成分如表 1 所示, 物相由 MPDDY2094 型 X 射线衍射仪(XRD, 兰飞利浦电子公司)分析, 结果见图 1。由图可以看出, 白云

石的主要物相为 CaCO₃·MgCO₃, 含少量 MgCO₃, 杂质相主要为 SiO₂(主要以硅石形式存在)。在白云石煅烧过程中, SiO₂ 会与煅烧生成的 CaO 反应生成 Ca₂SiO₄。

表 1 白云石的主要成分

Table 1 The main composition of dolomite					
Component	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Content/wt%	23.62	0.22	0.10	0.12	29.86

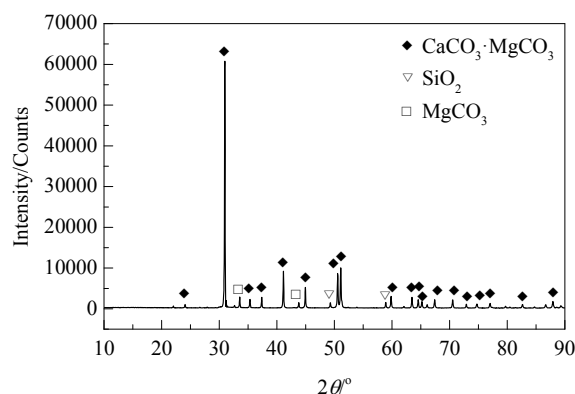


图 1 白云石的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD pattern of dolomite

2.2 还原剂硅铁

铁和硅可形成任意比例的合金, 合金中可存在 Fe₃Si、Fe₅Si₃、FeSi、FeSi₂ 和 Fe₂Si₃ 等 5 种组成固定的硅铁化合物^[13]。按照高温熔体的自由结晶过程, 75#硅铁合金中的主要物相应为 FeSi₂ 和 Si, 且两者含量应基本相等, 但二者共存时的高温形态为 ξ 相, Si 均质范围为 53.5%~56.5%。冷却时, ξ 相共析分解成 Si 和低温硅化物变体 FeSi₂, 使体积显著膨胀, 引起含硅量大于 48% 的硅铁合金分解。在高硅硅铁合金的实际生产中, 常用

加水快速冷却的方法减少或限制这种转变和分解,因此生产的 75#硅铁合金中的主要物相为单质 Si,而少量 Si 和大部分 Fe 则主要是以亚稳状态 ξ 相存在^[14,15]。快速冷却并不能完全杜绝 FeSi_2 相生成,但其含量相对较少。本实验用 75#硅铁合金的物相如图 2 所示。

75#硅铁合金中的单质硅在基体组织中以薄片或带状存在,而 FeSi_2 相则以条状存在于单质硅形成的带状缝隙或镶嵌于单质硅的晶体中,尺寸较小^[16]。粉碎后 FeSi_2 相与金属硅完全分离。粉碎的 75#硅铁细粉中主体为金属硅相,为大颗粒,而 FeSi_2 相均为小颗粒,分布在大颗粒硅相周围。用日本日立公司生产的 S550 扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)分析实验用 75#硅铁合金的形貌及物相,结果如图 3 所示,大颗粒(B)为硅相,硅相表面分布的小颗粒(A)为 FeSi_2 相。

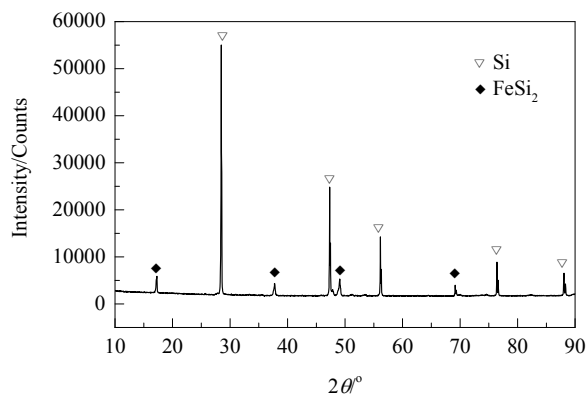


图 2 工业生产的 75#硅铁合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of 75# ferrosilicon alloy

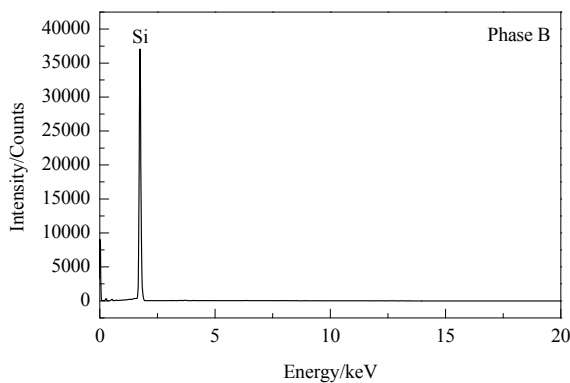
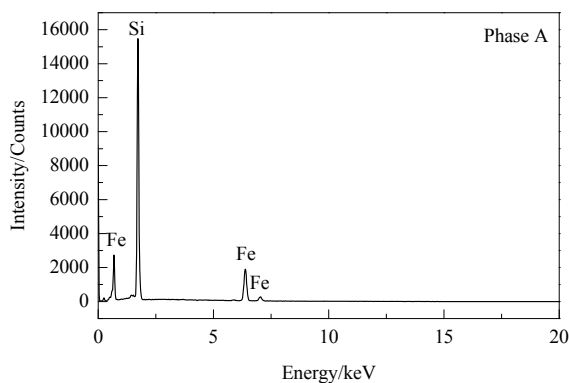
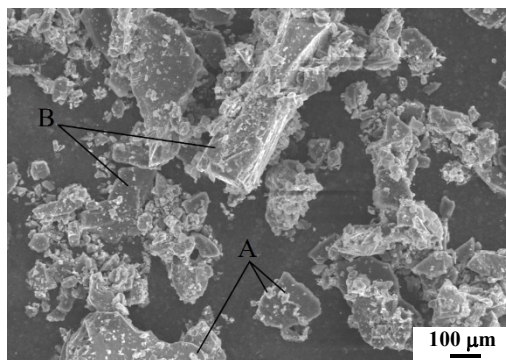


图 3 硅铁合金粉的扫描电镜照片及能谱

Fig.3 SEM image and EDS spectra of 75# ferrosilicon alloy

2.3 实验方法

实验在一个外部加热、横放于自制电阻炉内的真空管式还原罐内进行,还原罐分为还原区和结晶区,与目前工业上应用的卧式皮江法真空还原罐结构相同。

煅烧后的白云石粉碎,与一定量硅铁合金粉和 CaF_2 混合制团,所制团块放入真空还原罐内进行真空热还原,还原罐内剩余压力为 1~4 Pa。真空热还原后,称取结晶

器上所得金属镁的质量 m ,根据白云石加入量和镁含量计算还原物料中所含镁的总质量 m_0 , MgO 还原率 η 由下式计算:

$$\eta = m/m_0 \times 100\%$$

对不同还原温度下所得还原渣进行物相和扫描电镜分析,探讨还原机理。

3 硅铁合金还原炼镁的反应过程分析

3.1 还原温度对氧化镁还原率的影响

工业皮江法炼镁过程中还原罐存在传热过程,罐内物料温度逐渐上升, MgO 的还原率随温度上升逐渐增加。在实验室还原条件下,还原 2 h 可使物料中的 MgO 反应完全,超过 2 h 后 MgO 还原率基本不变。还原时间为 2 h,还原罐内剩余压力为 2 Pa,硅铁添加量为理论量时, MgO 还原率与还原温度的关系见图 4。由图可以看出,硅还原炼镁的初始温度在 900~950 $^{\circ}\text{C}$,但低于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时还原反应速率很慢,1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上时反应速率加快。硅还原 MgO 是固-固反应,900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 下硅还原 MgO 生成 Ca_2SiO_4 的反应主要集中于 Si 和 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ 颗粒的交界处,硅向 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ 颗粒内部扩散速率较慢,反应率较低,随温度升高,硅的扩散速率增加, MgO 还原率快速增加。

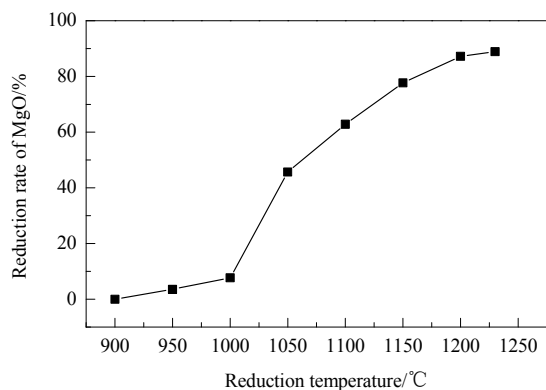


图4 还原温度对 MgO 还原率的影响

Fig.4 Effect of reduction temperature on reduction rate of MgO

3.2 硅铁还原氧化镁的反应过程分析

为研究硅铁合金还原炼镁的反应过程,对不同还原温度下所得还原渣的物相及微观形貌进行 XRD 和 SEM-EDS 分析。由图 5 可大致分析出硅铁合金真空热还原 MgO 的反应过程:950 $^{\circ}\text{C}$ 时渣相中只有原料中的 FeSi_2 , Si, CaO 和 MgO ,表明反应刚开始进行,生成的 Ca_2SiO_4 量很少;1000 $^{\circ}\text{C}$ 时有少量 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 生成。随温度上升,渣相中的 Ca_2SiO_4 量逐渐增多,同时出现较多的 Ca_3SiO_5 ;反应进一步进行,生成的 SiO_2 量增加,前期生成的部分 Ca_3SiO_5 会转变成为 Ca_2SiO_4 ,而 FeSi_2 相由于含量较少,难以判断其是否参与了反应。温度达 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时,还原渣中还有部分 Ca_3SiO_5 及未反应的 MgO ,表明硅铁合金作为还原剂真空热还原炼镁,在该温度下不能完全反应。

图 6 为不同温度下所得还原渣的扫描电镜图,图中各点能谱分析结果如表 2 所示。

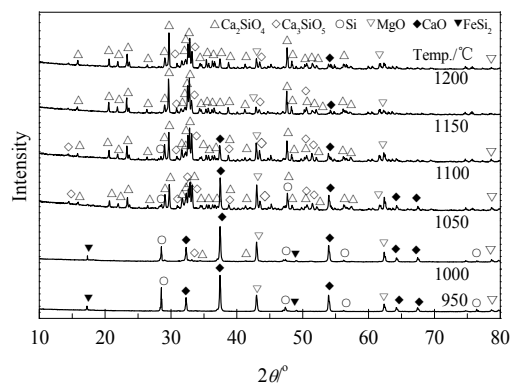


图5 不同温度下皮江法炼镁还原渣的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of reduction slag at different temperatures

根据上述分析结果,可以得出如下结论:

(1) 反应前,煅烧后白云石中的 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ 颗粒是细小颗粒聚集体,而硅颗粒较大,被 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ 小颗粒包裹。

(2) 还原温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 时,煅烧后白云石中的 MgO 基本不会被还原,只在与硅颗粒接触的部分发现了反应产物,其它部位未发现有反应迹象;还原温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,物料中大部分的颗粒不参与反应,只有少部分发生反应,生成了致密的较大颗粒,主要为 Ca_2SiO_4 ;还原温度达 1050 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应生成的 Ca_2SiO_4 颗粒增加,且大部分反应物被部分还原,颗粒中均含 Si 元素,还原产物 Ca_2SiO_4 粒度长大;还原温度达 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时,镁被还原,还原率达 70%,还原生成的以 Ca_2SiO_4 为主的颗粒进一步长大,与和其接触的未反应物料进一步反应,此时尽管还存在未反应的 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ 颗粒,但其主要处于 Ca_2SiO_4 大颗粒的表面;还原温度达 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时,大部分 MgO 已被还原为 Ca_2SiO_4 ,但 Ca_2SiO_4 中仍含未完全还原的 MgO ;1200 $^{\circ}\text{C}$ 时 Ca_2SiO_4 颗粒中未完全反应的 MgO 大部分被还原,只有很少量未完全还原的颗粒粘附在 Ca_2SiO_4 颗粒表面。

(3) 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的还原渣中存在未反应的硅铁合金(图 7,根据其摩尔比,颗粒中铁与硅组成的物相应为 Fe_2Si_3 ,为 FeSi 与 FeSi_2 的混合物),未发现单质硅,表明还原过程中 FeSi_2 中的部分硅参与反应生成了 FeSi [式(1)],而以 FeSi_2 和 FeSi 形式存在的硅,特别是以 FeSi 形式存在的硅还原 MgO 的温度较高, FeSi_2 和 FeSi 还原 MgO [式(2), (3)]的初始温度比硅还原 MgO 的初始温度分别高 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上和 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上,因此 FeSi 中的硅在工业生产条件下基本不会参与还原反应,这无疑降低了还原剂中硅的利用率和 MgO 的还原率,这是目前皮江法炼镁 MgO 还原率较低的一个主要原因。

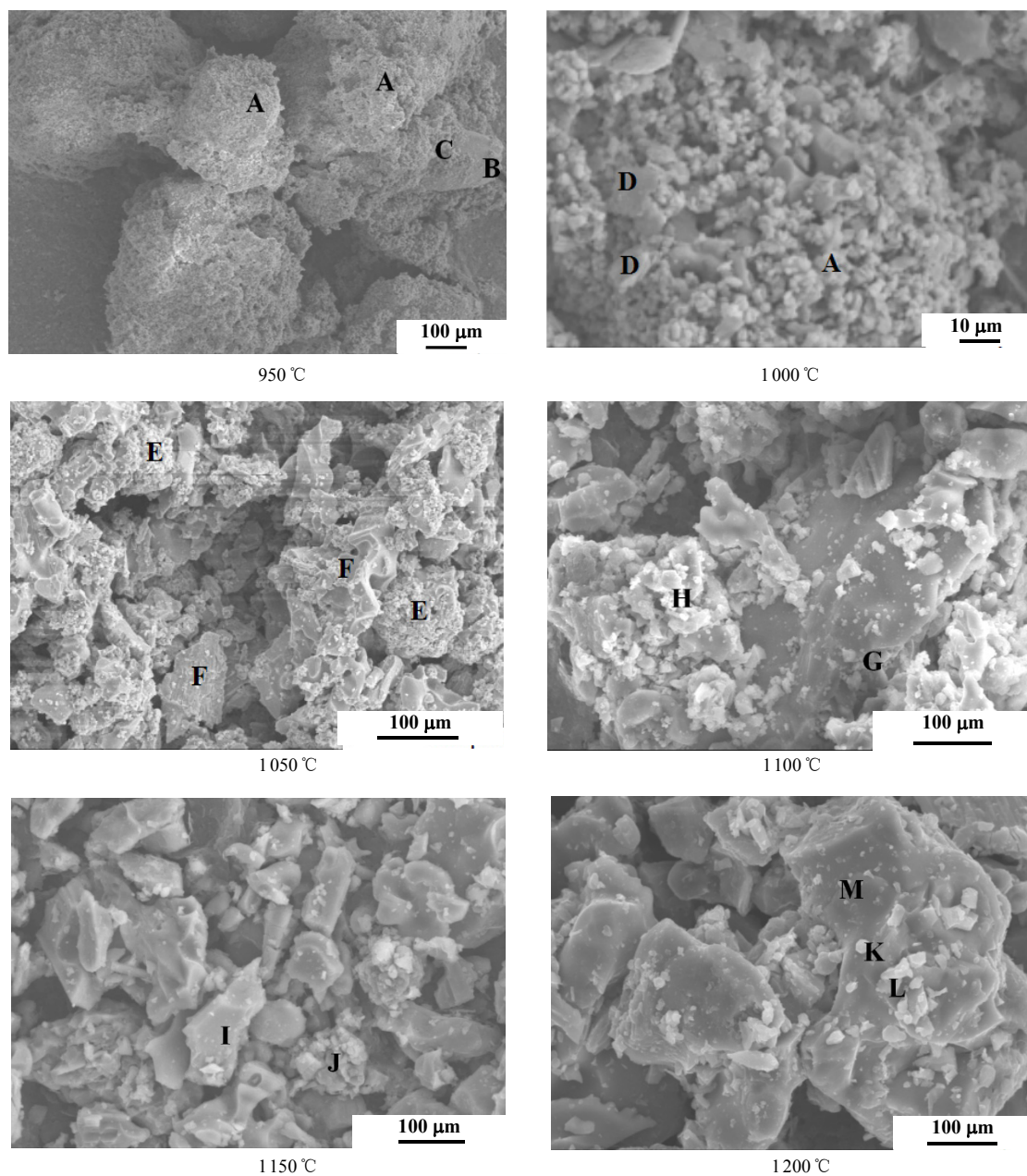


图 6 不同还原温度下硅铁还原渣的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of reduction slag obtained at different temperatures

表 2 图 6 中各点的能谱分析结果

Table 2 The compositions of reduction slag of different points in Fig.6

Reduction temperature/°C	Point	Content/mol%				Main phase composition
		Ca	Si	Mg	O	
950	A	25.62	0.50	22.75	52.13	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{CaO}$
950	B	37.98	4.75	7.32	49.52	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{CaO}$
950	C	0	100	0	0	Si
1000	D	16.46	9.56	2.03	64.84	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$
1050	E	15.91	3.62	22.33	57.39	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$
1050	F	29.72	14.35	3.91	52.01	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$
1100	G	19.42	10.81	0.95	63.89	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$
1100	H	11.94	1.29	20.97	70.18	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{MgO}$
1150	J	17.64	10.53	1.65	70.18	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$
1150	I	30.02	11.92	0.85	55.16	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$
1200	M	27.29	13.67	0.00	59.04	Ca_2SiO_4
1200	L	27.73	7.73	5.61	41.59	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} \cdot \text{MgO}$

Note: Some of the particles contain a small amount of iron, aluminum, carbon and other elements, so the total element content is not 100%.

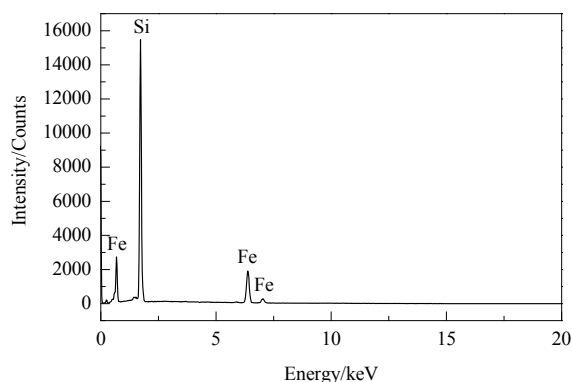


图7 图6中K点的能谱

Fig.7 EDS spectrum of point K in Fig.6



$$\Delta G^\theta = 474530 - 273.2T \quad (1)$$



$$\Delta G^\theta = 1030500 - 545.2T \quad (2)$$

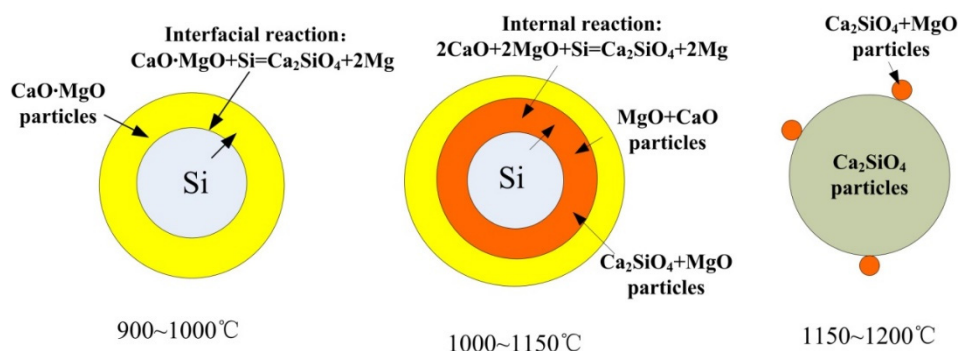
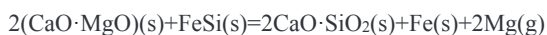


图8 硅热还原反应示意图

Fig.8 Schematic diagram of reduction mechanism

4 结论

对不同还原温度下皮江法炼镁还原渣的主要物相和硅、钙、镁元素的分布规律进行了研究,分析了硅热还原MgO的反应过程,探讨了皮江法炼镁MgO还原率较低的原因,得出如下结论:

(1) 以硅铁合金为还原剂的还原炼镁过程是简单的固-固反应,反应最先发生于CaO·MgO颗粒与Si颗粒的接触部位,生成一层含Ca₂SiO₄和MgO的颗粒层,随还原反应进一步进行,Si通过该颗粒层向外扩散,而颗粒层外部未反应的CaO·MgO向内扩散,还原反应在颗粒内部或颗粒表面发生,生成的Ca₂SiO₄会与已生成的Ca₂SiO₄颗粒合并,使含Ca₂SiO₄的颗粒粒度增大,且颗粒中Ca₂SiO₄含量越高,其粒径越大,当物料中的MgO基本被还原后,形成致密的大块纯Ca₂SiO₄颗粒,未反

$$\Delta G^\theta = 5559700 - 272.0T \quad (3)$$

通过以上分析得出硅铁还原煅烧后白云石的反应过程:硅热还原炼镁是一个逐步反应的过程。白云石中的CaCO₃·MgCO₃颗粒经煅烧后形成疏松的海绵状细小CaO·MgO颗粒的聚集体^[17],在制团过程中将硅铁中的硅颗粒包裹起来。还原反应首先在Si颗粒与CaO·MgO颗粒的界面处发生,生成一层含Ca₂SiO₄和MgO的颗粒;随还原温度升高,还原反应进一步进行,Si通过颗粒层向外扩散,而外层未反应的CaO·MgO向内扩散,还原反应在颗粒内部或颗粒表面发生,反应生成的Ca₂SiO₄会与开始生成的Ca₂SiO₄颗粒合并,使颗粒粒度增大(即Ca₂SiO₄和MgO颗粒层变厚),且颗粒中SiO₂含量增加,MgO含量降低,逐渐形成以Ca₂SiO₄为主要物相的颗粒。当物料中的MgO基本被还原后,形成致密的大块纯Ca₂SiO₄颗粒,未反应的含CaO·MgO颗粒主要以小颗粒分布在Ca₂SiO₄颗粒周边。反应过程示意图如图8所示。

应的含CaO·MgO颗粒主要以小颗粒分布在Ca₂SiO₄颗粒周边。

(2) 以硅铁合金为还原剂炼镁过程中,由于部分硅以FeSi₂形式存在,其在还原反应过程中部分分解为FeSi和Si,而FeSi、FeSi₂及Fe₂Si₃中的硅还原MgO的温度较高,很难参与还原反应,造成硅损失,导致以硅铁合金为还原剂还原炼镁过程中MgO还原率降低。

参考文献

- [1] 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, 16(8): 1456-1461.
Gao F, Nie Z R, Wang Z H, et al. Resource depletion and environmental impact analysis of magnesium produced using Pidgeon process in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1456-1461.
- [2] Kulekei M K. Magnesium and its alloy applications in automotive industry [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2008, 39: 851-865.

- [3] Holywell G C. Magnesium: the first quarter millennium [J]. JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2005, 57(7): 26–33.
- [4] Minić D, Manasijević D, Đokić J, et al. Silicothermic reduction process in magnesium production [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(2): 411–415.
- [5] Wang Y W, Feng N X, You J, et al. Study on extracting aluminum hydroxide from reduction slag of magnesium smelting by vacuum aluminothermic reduction [C]//Lindsay S J. Light Metals of TMS Annual Meeting. San Diego: John Wiley & Sons, Inc., 2011: 205–209.
- [6] 申明亮. 电解法与皮江法炼镁的效益比较及分析 [J]. 有色冶金节能, 2009, 25(5): 6–15.
Shen M L. Benefit comparison and analysis on magnesium smelting by electrolytic method with Pidgeon method [J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2009, 25(5): 6–15.
- [7] Cherubini F, Raugei M, Ulgiati S. LCA of magnesium production technological overview and worldwide estimation of environmental burdens [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52: 1093–1100.
- [8] Wang Y W, You J, Peng J P, et al. Production of magnesium by vacuum aluminothermic reduction with magnesium aluminate spinel as a by-product [J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2016, 68(6): 1728–1732.
- [9] 左铁镭. 我国原镁工业发展循环经济的潜力与对策 [J]. 再生资源与循环经济, 2008, 1(9): 1–6.
Zuo T Y. Potential and countermeasures to develop recycling economy in the original magnesium industry of China [J]. Renewable Resources and Recycling Economy, 2008, 1(9): 1–6.
- [10] 李波, 褚丙武. 高硅白云石皮江法炼镁实验 [J]. 有色矿冶, 2015, (6): 32–35.
Li B, Chu B W. High silica dolomite Pidgeon smelt magnesium experiment [J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2015, (6): 32–35.
- [11] 付俊伟, 马幼平, 杨蕾, 等. 复合添加剂对皮江法炼镁还原体系的影响 [J]. 轻金属, 2015, (1): 45–48.
Fu J W, Ma Y P, Yang L, et al. Influence of composite additive on reduction system of Pidgeon process [J]. Light Metals, 2015, (1): 45–48.
- [12] 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 Y. 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.
- [13] Li B, Chen J H, Jiang P, et al. Reaction behavior of trace oxygen during combustion of falling FeSi75 powder in a nitrogen flow [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(8): 959–963.
- [14] 陈俊红, 孙加林, 薛文东, 等. FeSi75 铁合金显微结构与氮化性能的研究 [J]. 铁合金, 2004, (3): 18–20.
Chen J H, Sun J L, Xue W D, et al. Research of the microstructure and nitriding capability of ferrosilicon [J]. Ferro-Alloys, 2004, (3): 18–20.
- [15] 郑锋. 机械合金化技术制备 Fe-Si 磁粉芯的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2006: 26–28.
Zheng F. Study on preparation of Fe-Si magnetic cores by mechanical alloying [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006: 26–28.
- [16] Fu D X, Feng N X, Wang Y W. Study on the kinetics and mechanism of grain growth during the thermal decomposition of magnesite [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012, 33(8): 2483–2488.
- [17] Fu D X, Wang Y W, Peng J P, et al. Mechanism of extracting magnesium from mixture of calcined magnesite and calcined dolomite by vacuum aluminothermic reduction [J]. Transactions of the Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2677–2686.