

有色金属工人技术理论教材

镁 冶 炼

(试 用)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

有色金属工人技术理论教材

镁 冶 炼

陈丽霓 主编

(陈丽霓 高殿清 编)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年

前 言

为进一步贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，适应当前工人技术补课和开展中级技术理论教育的需要，我们组织编写了有色金属工业二十九专业（工种）技术工人的技术理论教材，供有色金属工业企业职工培训试用，内部发行。

这套教材的内容是以一九八三年中国有色金属工业总公司组织编印的有关专业（工种）的工人初级、中级技术理论教学计划、教学大纲所规定的范围和深度为依据的。教材的主要读者是具有初中文化程度的青壮年工人。以这些教材为课本，通过有组织的讲授和自学，丰富他们的专业基础知识和技术理论，把已有的实践经验和基础技术理论结合起来，以提高操作水平，提高产品质量和劳动生产率。

各专业（工种）的初级工和中级工教材都分别合编为一本，深度以中级工人大纲为准，但包括了初级工大所要求的内容。在讲授时，要根据不同对象，按初、中级工人大纲的不同要求合理取舍；同时必须注意结合本单位的生产实际，在不降低培训要求的前提下，对教学内容和教学课时可做适当调整。培训所需的文化课和专业基础课教材，可借用有关技校或中专教材，适当增删，也可自编讲义。

编写这套教材，得到各地区公司、有关企业、学校、科研单位的领导、工程技术人员和教师的支持、指导和帮助，在此致以衷心的感谢。

本书是根据《有色镁冶炼工人初、中级技术理论教学计划和教学大纲》编写的，主要内容：镁矿资源，氧化镁生产；无水氯化镁生产原理及工艺；无水氯化镁熔体的电解理论及工艺；镁电解槽的设计计算；热还原法炼镁的基础理论及工艺；粗镁精炼，镁锭腐蚀机理及保护；镁工

业生产的环境污染及其防治。

本书是主编单位抚顺铝厂编写的工人技术理论教材之一，由沈阳大学陈丽霓主编，抚顺铝厂高殿清参加了编写（第一、二、三、四章），中南工业大学徐曰瑶副教授终审。本书可作为镁冶金工艺工人技术理论教材，亦可供有关工程技术人员，工人自学和参考。

由于编写时向仓促，调查研究不够，加之编写经验不足，书中缺点错误在所难免。我们恳切地希望各单位在试用过程中注意总结经验，提出意见，以便再版时修正。

中国有色金属工业总公司·职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

目 录

第一章	概论	1
第一节	镁的性质及用途	2
一、	镁的物理性质与机械性质	2
二、	镁的化学性质	5
三、	镁的用途	7
第二节	镁的生产方法及其工艺流程	10
一、	电解法	10
二、	热还原法	16
第二章	镁矿资源	21
第一节	镁在自然界存在的状况	21
第二节	镁矿石	23
一、	菱镁矿	23
二、	白云石	23
三、	光卤石	24
四、	水卤镁石	24
第三章	氯化镁水合物脱水制取氯化镁	26
第一节	氯化镁水合物脱水与水解的理论基础	27
第二节	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 脱水过程的平衡常数	30
第三节	卤水脱水	34
一、	卤水的一次脱水	34
二、	卤水第二阶段脱水	37
第四节	光卤石脱水	40

第五节 铵光卤石脱水·····	44
一、铵光卤石脱水化学反应原理·····	44
二、铵光卤石脱水的工艺流程·····	44
第四章 氧化镁氯化制取无水氯化镁·····	49
第一节 生产的主要原料·····	49
一、氧化镁·····	49
二、石油焦·····	52
三、氯 气·····	53
第二节 配料生产的主要机械设备·····	54
一、颞式破碎机·····	54
二、对辊破碎机·····	56
三、锤式破碎机·····	59
四、球磨机·····	61
第三节 氯化炉料的准备·····	66
一、自然凝固法制取塑列尔水泥炉料·····	66
二、菱镁矿干团炉料·····	73
三、颗粒炉料·····	79
四、三种炉料的对比·····	82
五、炉料含炭系数计算·····	83
第四节 无水氯化镁生产·····	87
一、氧化镁氯化过程的基本原理·····	87
二、氯化炉及氯化过程·····	89
三、诸因素对氯化过程的影响·····	93
四、氯化过程的技术操作与控制·····	99
五、氯化炉废气的净化处理·····	120

六、氯化物料平衡计算.....	121
七、氯化炉热平衡计算.....	130
第五章 电解制镁.....	140
第一节 镁电解生产的基本理论知识.....	140
一、电学的理论知识.....	140
二、电化学的基础知识.....	145
第二节 镁电解质的物理化学性质.....	153
一、电解质的熔度.....	154
二、电解质的粘度.....	154
三、电解质的密度.....	157
四、电解质的表面张力.....	159
五、电解质的蒸气压.....	163
六、电解质的导电度.....	164
七、镁在电解质中溶解度.....	165
八、氯在电解质中的溶解度.....	167
九、电解时镁的损失.....	168
十、电解质的分解电压.....	170
第三节 各种因素对镁电流效率的影响.....	171
一、电解质成份对电流效率的影响.....	171
二、电解质的温度对电流效率的影响.....	172
三、电解质中的杂质对电解过程的影响.....	173
四、氧化镁的影响.....	175
五、电流密度、极距、阳极插入深度对电流效率 的影响.....	175
第六章 镁电解槽的构造.....	178

第一节	简述镁电解槽构造及特性	178
一、	道屋式电解槽	178
二、	有隔板电解槽	179
三、	无隔板电解槽	183
四、	双极电解槽	187
第二节	镁电解槽安装	188
第七章	镁电解工艺	190
第一节	镁电解生产过程简述	190
第二节	镁电解厂房概况	192
第三节	镁电解工艺操作制度	194
一、	电解槽启动	194
二、	电解槽供料和排除废电解质	195
三、	电解槽出镁	196
四、	电解槽出渣	197
五、	电解槽气体排出	198
六、	电解槽接触点处理	199
七、	电解槽工作故障及其处理	200
八、	镁电解生产安全技术的基本要求	202
第八章	镁的精炼	203
第一节	粗镁精炼原理	203
一、	粗镁中的杂质及其影响	203
二、	粗镁精炼	205
第二节	精炼设备的选择和构造	211
一、	坩埚电炉的构造	211
二、	坩埚电炉供电系统	214

三、连续铸造机·····	215
第九章 镁锭的表面处理·····	217
第一节 镁锭的腐蚀机理·····	217
第二节 镁锭表面腐蚀的几种状况·····	220
第三节 镁锭表面的防腐方法·····	221
一、化学氧化法·····	221
二、电阳极氧化法·····	225
三、有机化学法·····	227
第四节 镁锭表面处理缺陷及排除方法·····	230
第十章 镁生产烟气净化及污水处理·····	233
第一节 镁生产烟气净化意义·····	233
第二节 氯气净化生产概述·····	233
第三节 我国镁厂对含氯气废气的处理·····	338
第四节 含铬废水的处理·····	241
第十一章 镁电解槽的设计计算·····	243
第一节 电解槽结构计算·····	243
第二节 电解槽物料计算·····	249
第三节 电解槽的电压平衡计算·····	255
第四节 电解槽的能量平衡计算·····	260
第十二章 热法还原炼镁·····	282
第一节 金属热还原法炼镁的理论基础·····	283
第二节 硅热法生产镁的工艺·····	287

第一章 概 论

金属镁生产，是一个比较新的工业部门。它的发展历史大致可分为三个阶段：以金属钾、钠还原镁的化合物、熔融盐电解和热还原。

十七世纪末首次发现了镁的化合物。1695年英国的物理学家葛留在埃蒲荪的矿泉中发现了硫酸镁。十九世纪初代维里、布西等人开始用钾蒸气还原氧化镁和氯化镁制取金属镁的方法，以后又以钠还原熔融氯化镁及镁的化合物的方法制取金属镁，并生产了一段时间。但由于金属钾、钠较昂贵，后来被电解法所代替。

1830年法拉第首先用电化学的方法，电解熔融氯化镁获得了金属镁。1852年本生在试验室范围内对此法进行了较详细的研究，并生产出数量较多的镁。1885年建立了工业电解槽。后来代维里等许多科学家研究了电解质、阳极和阴极材料、添加剂、水分及硫酸盐等杂质对电解过程的影响。1897年贝尔达乌在英国取得了电解熔融氯化镁与氯化钠的混合物制取金属镁的专利权。1899年格梅林根取得了用电解天然钾、钠光卤石制取金属镁的专利权。19世纪末，在德国首先用电解法工业性生产镁。在电解熔融氯化物制取镁的过程中，主要是在工艺和设备方面，进行一系列的改进。直到目前为止，电解法仍然是生产金属镁的主要工艺方法。

从本世纪三十年代开始，炭热还原法及金属热还原法很受重视，特别是硅热法炼镁，由于它具有建厂快、投资省等优点，所以已成为工业生产镁的一种不可忽视的方法。目前世界产镁量约有80%是电解法生产的，20%是热还原法生产的。

金属镁由于80~90%用于军事工业，所以在五十年代前其产量

波动很大。第一次世界大战前仅有少数国家产镁，战争期间镁成为禁运的战略物质，迫使不少国家兴起镁厂。战后产量又下降，直到第二次世界大战前，世界总产镁量只有3.2万吨，战争期间猛增至24.85万吨，战后产量又下降。

镁自五十年代以来，由于科学技术水平的不断提高，镁的应用范围扩展到新兴的材料工业、冶金工业、航空、宇宙飞船、导弹、原子能和汽车制造等方面以后，镁的产量才稳步上升。世界镁的平均增长率，五十年代为16%，六十年代为13.6%，七十年代为4.4%，根据1983年的资料，国外有18个镁厂生产金属镁，其产量为3%5万吨。

我国解放前，没有镁工业，解放后在1957年建成以菱镁矿为原料，用熔融氯化镁电解法生产金属镁的车间——抚顺铝厂、镁车间。以后又进行了白云石硅热法炼镁、半连续硅热法炼镁以及卤水炼镁等试验研究。近年来在无隔板工业镁电解槽的试验上，也取得了较大的进展，为电解法炼镁做出贡献。

第一节 镁的性质及用途

一、镁的物理性质与机械性质

镁是И. И. 门捷列夫元素周期表中第二族化学元素。原子序数是12，原子量是24.305。镁的特殊优良性质是很轻，属于轻金属。它比铁轻九分之七，比铝轻三分之一，它的比重在固态时为1.738克/厘米³，在熔融状态时（熔化温度）则为1.572克/厘米³。随着温度的增加而比重变小，其主要原因是晶格距离随温度上升而增大之故。镁的温度与比重的关系如表1—1所示。

镁的温度与比重关系

表 1-1

物 态	固 态				液 态		
温度 (°C)	0	20	100	560	651	700	780
比重(克/厘米 ³)	1.770	1.738	1.725	1.646	1.572	1.530	1.450

镁通常是两价的 (Mg^{2+})，但是在熔融盐中也可能存在着镁的一价离子 (Mg^+)。

镁在液体时的比热为 8.1 卡/克原子·°C。在气体时的比热为 4.97 卡/克原子·°C。而固体时镁的比热如表 1-2 所示。

不同温度下镁的比热

表 1-2

比 热	温 度 (°C)								
	0	20	100	200	300	400	500	600	650
卡/克原子 °C	5.86	5.93	6.17	6.44	6.70	6.95	7.20	7.46	7.58

纯镁是柔软可锻的金属。铸镁的抗拉强度约为 8 公斤/毫米²，延伸率 6%，布氏硬度为 30 公斤/毫米²。而锻镁的抗拉强度则为 20 公斤/毫米²，延伸率 8%，布氏硬度为 35 公斤/毫米²。其主要物理常数见表 1-3。

纯镁的主要物理常数

表 1—3

名 称	单 位	数 值
原 子 序 数	—	12
价 数	—	2
分 子 量	—	24.305
20℃时 (Mg99.9%) 比重	克/厘米 ³	1.740
液体状态 (700℃) 时比重	克/厘米 ³	1.544
熔 化 温 度	℃	651
液体时体积膨胀系数	—	380×10^{-6}
电阻温度系数 (0—100℃)	—	386×10^{-3}
电 化 当 量	克/安培·小时	0.453
收缩率 (651 ~ 20℃)	%	2
燃 烧 热	卡/克原子	32840
沸 点	℃	1107
固体镁的平均比热 (0~100℃)	卡/克·℃	0.2466
熔融镁的平均比热 (650~750℃)	卡/克·℃	0.2466

镁中所含的杂质，绝大多数对镁的机械性能有不良影响。MgO超过0.1%时会降低镁的机械性能。钠的含量超过0.01%或者钾的含量超过0.03%时，也会大大降低镁的抗拉强度及其它的机械性能。但同时含钠达0.07%和含钾达0.01%时，镁的机械强度并不降低，而只降低其塑性。

但是，也有些元素的含量对镁的物理性能有所改善。如杂质硅能使镁的抗拉强度增大。钙能使镁的晶粒细化，含钙约0.45%时，镁的塑性显著提高。铝含1%左右能增加镁的硬度和机械强度。铜在1%以下

时不致使镁的机械强度发生变化。

镁能与铝、铜、锰、锌、铅、钍等金属构成合金。而合金比纯镁的机械性能优良，是很好的各种构件材料，应用非常广泛。但是镁与铁、铍、钾、钠等金属不能构成合金。

二、镁的化学性质

镁是一种银白色金属。它对氧有极大的亲和力，在空气中易被氧化，表面生成一层致密的氧化镁薄膜，使颜色失去光泽变暗。这层氧化膜保护镁不再被氧化，但保护程度远远赶不上铝表面之氧化膜。当温度高于 450°C 时，这层薄膜开始破裂，温度再升高时（ 850°C ）镁就直接燃烧发出耀眼的白光。镁对氧的亲和力是随着镁的细碎程度的增加和加热温度的提高而强烈地增长着。

镁锭或镁铸件是不会引起燃烧的。危险的是散碎的镁和镁粉，它能像煤粉或铝粉一样燃烧，熔体状的镁不与空气隔绝也易发生燃烧。镁粉的爆炸极限浓度为30毫克/升。

镁可以生成氮化物（ Mg_3N_2 ）、碳化物（ MgC_2 ）和硅化物（ Mg_2Si ）等。镁特别能溶解在稀酸中， NH_4Cl 溶液也能使镁溶解。浓硫酸以及浓硫酸与发烟硝酸的混合物，在低温条件下不与镁发生反应。镁在汽油、煤油和矿物油中化学性能稳定，纯水对镁一般不起作用。但是镁与沸水反应析出氢，生成氢氧化镁胶状沉淀。

氯化镁和氯化钙对镁的侵蚀性最大，镁锭表面上的这些盐类夹杂物，因空气中的水分而发生水解，生成盐酸强烈的腐蚀镁。

镁中含的金属杂质，凡与镁能构成固溶体的金属杂质，可增加镁的抗腐蚀性。反之，不与镁构成固溶体的杂质，便使镁的抗腐蚀性降低。例如：熔体镁中铁含量的多少，对镁的耐腐蚀性影响甚大。 500°C 时铁在镁中的溶解度仅仅是0.001%，而 750°C 时铁的溶解度便是0.005%，使镁严重腐蚀。为避免这一影响，应控制镁中铁的含量不超过0.02%。

熔体镁中铁的含量与温度有关，具体情况如表 I—4 所示。

铁在熔体镁中的溶解度与温度的关系

表 I—4

温 度 (°C)	650	660	665	680	700	725	750	800	850	900	950	1000	1100	1200
铁的溶解 度 (%)	0.025 ~ 0.026	0.026 ~ 0.027	0.028 ~ 0.034	0.033 ~ 0.040	0.035 ~ 0.045	0.050 ~ 0.051	0.10 ~ 0.12	0.16 ~ 0.20	0.186 ~ 0.22	0.32 ~ 0.36	0.56 ~ 0.60	0.84 ~ 0.88	1.12 ~ 1.16	1.44 ~ 1.48

其他钾、钠、铜、镍等也会严重地降低镁的耐腐蚀性能。只有金属锰能提高镁的耐腐蚀性能。

三、镁的用途

镁由于本身比重轻，化学性活泼，化学活度大，能与其他金属（铝、锌、锰等）构成合金，并具有机械强度大、化学稳定性高和抗腐蚀等优良性能，在现代工业的各个方面都得到了广泛的应用。

1. 纯镁的应用

(1) 作为难熔金属和稀有金属的还原剂

镁可作为生产金属钛、锆、铀、铍、钪等的还原剂。如在钛的镁热法生产中，用镁作钛的还原剂，从四氯化钛中还原钛。因此，由于钛生产的发展，镁的需用量在不断地增加。其次，在锆的镁热法生产过程中，用液体镁与气态四氯化锆（ $ZrCl_4$ ）在氩气介质中作用，还原出金属锆。同理，以镁还原四氟化铀（ UF_4 ）和氟化铍（ BeF_2 ）制取金属铀和铍。

(2) 作为炼钢的脱硫剂

用镁作炼钢脱硫剂是七十年代镁工业上的一大发展。镁作为炼钢工业脱硫剂是从一九七四年用于工业生产的。用镁脱硫的方法要比过去一般采用的碳化钙法脱硫，在质量上、经济上、环保上以致安全上都好。因此美、苏等国在镁厂中设置镁粒车间或另建镁粒制造工厂，以适应这方面之需要。目前采用的工艺方法有：镁——焦法、石炭——镁法、纯镁粒法以及镁合金法等。

苏联采用一种生铁脱硫工艺：将镁粒吹入生铁抬色，可使生产中的含硫量降至 0.005%，成为制造煤气、石油管道的优质钢。

德国用镁——焦法脱硫后的生铁，铸锭前经真空处理，得到组织细密强度高的钢板，可用于海洋结构和原子能工业上。

(3) 作为钢及有色金属铸造的脱氧剂

镁对氧的活性很大，可用于炼钢和有色金属铸造的脱氧剂。因为溶解在钢中的氧化亚铁，对于钢的技术性能有极大不良影响。而在炼钢时加入镁可夺取氧化亚铁中的氧。其化学反应如下：



生成的MgO成浮渣除去。

(4) 作为球墨铸铁的球化剂

镁可作为球墨铸铁的球化剂，每吨生铁中加入几公斤镁或镁钍合金，可使铁中的鳞片状石墨体结合成球状，使之成为有延展性的铸铁。用于机械制造工业，如柴油机的铸件和曲轴，可以节省大量的钢材。

(5) 其他

镁粉和细薄的镁条，易着火并能燃烧成耀眼的白光，可作为快速摄影的人造光源。

镁粉在燃烧时不仅能发出很烈的光，还产生很高的温度。军事工业利用这些特点，制造照明弹、信号弹、曳光枪弹和曳光炸弹，以及燃烧弹和空投炸弹等。

2. 镁合金的应用

镁与很多金属构成合金，如镁锰合金、镁铝锰合金、镁铝锌锰合金等。不论是铸造或锻造镁合金，都具有较好的机械性能，很容易压延锻造、轧制及其他形式的压力加工。除此以外它还具有重量轻、没有磁性冲击和摩擦时不产生火花，这些特点为镁合金的应用开避了广阔的前景。

镁合金是制造飞机和航空器械部件的主要材料。如：10—型区域性直升飞机“西柯尔斯基955”的机身几乎全部是用镁合金制造的。“道格拉斯·斯凯德罗基特”飞机用的板材几乎全部是用镁合金生产的。喷气式歼击机“洛克希德F—80”的机翼也是用镁合金制作的。由于采用了镁合金板，使结构零件的数量从1644个减少到508个，固定零件

~8~