

镁冶金学



084077

高 等 学 校 教 学 用 书

镁 冶 金 学

中南矿冶学院 徐日瑶 主编

冶 金 工 业 出 版 社

高等学校教学用书
模 冶 金 学
中南矿冶学院 徐日璠 主编

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 8 1/2 字数 222 千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷

印数00,001~2,000册

统一书号: 15062·3776 定价1.10元

前 言

本书是根据1977年冶金工业部高等院校教材会议制订的有色冶金专业教学计划和《镁冶金学》教学大纲编写的。全书共分八章。其主要内容包括：氧化镁生产；氯化镁水合物脱水理论及工艺；菱镁矿直接氯化的理论；无水氯化镁熔体的电解理论及工艺；镁电解槽的设计计算；热还原法炼镁的理论基础及工艺；粗镁的精炼等。

本书力求反映镁冶金过程中的新理论，如氯化镁水合物脱水、水解反应的热力学方程、在 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 气氛下 $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ 的相图及脱水过程的物理化学分析、 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-CaCl}_2$ 系熔体的物理化学性质及镁电解过程、热还原法炼镁的热力学原理等。书中还介绍了 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 混合气体用氯盐解吸的方法制取高浓度 HCl 气体的新工艺以及无隔板镁电解槽等内容。

本书由中南矿冶学院钟侃如（第一章）、徐日瑶（第三章）、张永健（第五章）、梁世芬（第六章），东北工学院邸柏林（第二、四章）、张曰强（第七、八章）编写，由徐日瑶任主编。

本书为高等院校有色冶金专业教学用书，亦可供冶金专业师生和从事科研、设计及生产的冶金工程技术人员参考。由于编者水平所限，书中错误和缺点在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1981.2.

目 录

第一章	概论	1
第一节	镁的物理化学性质及用途	1
第二节	镁矿资源	5
第三节	镁的生产方法	8
第四节	镁冶金的发展情况	13
第二章	氧化镁生产	16
第一节	氧化镁的生产方法	16
第二节	菱镁矿、白云石的热分解	18
第三章	氯化镁水合物脱水	24
第一节	氯化镁的水合物	24
第二节	氯化镁水合物的脱水	28
第三节	氯化镁水合物的水解	35
第四节	在 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 气氛下, $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ 的相图	44
第五节	氯化镁水合物脱水过程的物理化学分析	49
第六节	卤水的一次脱水	50
第七节	一次脱水料在氯化氢气流中脱水	54
第八节	一次脱水料在氯气流中熔融氯化脱水	63
第九节	光卤石脱水	65
第十节	铵光卤石脱水	67
第四章	氧化镁氯化制取无水氯化镁	74
第一节	氧化镁氯化过程的基本原理	74
第二节	氯化炉及氯化过程	77
第三节	诸因素对氯化过程的影响	82
第四节	氯化过程的生产工艺	92
第五章	氯化镁电解	99
第一节	镁电解质的物理化学性质	99
第二节	氯化镁电解过程的基本原理	126
第三节	镁电解的电流效率、电能效率和各种因素对它们的影响	144

第四节	镁电解生产的工艺	156
第六章	镁电解槽的设计计算	172
第一节	电解槽参数的选择和结构计算	172
第二节	镁电解槽的物料平衡计算	176
第三节	镁电解槽的能量平衡计算	179
第四节	镁电解槽的电压计算	209
第七章	热还原法炼镁	216
第一节	热还原法炼镁概述	216
第二节	金属热还原法炼镁	218
第八章	镁的精炼	255
第一节	粗镁中的杂质	255
第二节	镁的精炼方法	257
第三节	镁锭的表面处理	261
参考文献		262

第一章 概 论

第一节 镁的物理化学性质及用途

一、镁的物理化学性质及机械性能

镁是Д.И.门捷列夫周期系的第二族化学元素。原子序数为12，原子量为24.305。纯镁为银白色，20°C时的比重为1.74克/厘米³，熔点时(651°C)的比重为1.572克/厘米³。

镁的结晶格子是密集的六方晶格。由于镁原子的电子层结构特点(1s²2s²2p⁶3s²)，镁通常是两价的(Mg²⁺)，但是在熔融盐中也存在一价镁离子(Mg⁺)。镁的离子半径为0.74Å。

镁的蒸气压相当高，627°C时为1.62毫米汞柱，727°C时为7.78毫米汞柱，因此镁极易挥发。镁的蒸气压与温度的关系可用下式表示：

$$\lg P (\text{毫米汞柱}) = 3.27 - 2.95 \times 10^{-3} T - 7.64 \times 10^{-3} T^{-1} \\ + 8.74 \times 10^{-7} T^2 + 2.50 \lg T \\ (570 \sim 924\text{K})$$

$$\lg P (\text{毫米汞柱}) = 11.61 - 7.61 \times 10^3 T^{-1} - 1.02 \lg T \\ (924 \sim 1380\text{K})$$

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而锻镁则为20公斤/毫米²，其延伸率相应为6%和8%，布氏硬度为30和35公斤/毫米²。

镁中所含的杂质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。

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，含钙约为0.45%时，镁的塑性显著提高。含铝1%左右能增加镁的硬度和机械强度。铜在1%以下时不使镁的机械强度发生变化。

表 1-1 纯镁的主要物理常数⁽¹⁾

名 称	单 位	数 值
原子序数	—	12
价 数	—	2
原 子 量	—	24.305
原子体积	厘米 ³ /克原子	13.99
原子半径	Å	1.6
比 重	克/厘米 ³	
20℃时(Mg99.9%)		1.74
熔化温度时(651℃)		1.572
液体状态时(700℃)		1.544
熔化温度	℃	651
沸腾温度	℃	1107
熔融潜热 (Mg99.93%)	卡/克原子	2100 ± 100
蒸发潜热	卡/克原子	
1107℃时		30500 ± 1500
25℃时		33600 ± 2000
升 华 热	卡/克原子	
651℃时		34000 ± 1500
25℃时		35000 ± 2000
25℃时的焓	卡/克原子	7.7
20℃时导热率	卡/厘米·秒·℃	0.37
液体时体积膨胀系数 (651~800℃)	—	380 × 10 ⁻⁶
20℃时的比电导	欧姆/厘米 ²	22.9 × 10 ⁻⁴
电阻温度系数 (0~100℃)	—	386 × 10 ⁻⁵
标准电位	伏	-2.38
电化当量	克/安培·小时	0.453
结晶收缩率	%	3.97~4.2
收缩率(651~20℃)	%	2
651℃时的表面张力	尔格/厘米 ²	563
弹性模量	公斤/厘米 ²	4.57 × 10 ⁵
布氏硬度	公斤/毫米 ²	30

注：1卡 = 4.1840焦耳。

镁与铝、铜、锰、锌、铅、钍等金属可构成合金，这些合金与纯镁比较，其机械性能更为优良，是很好的各种构件材料。镁与铁、铍、钾、钠等不能构成合金。

镁的线性膨胀系数与温度的关系可用下式表示：

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 + 24.8 \times 10^{-6} t + 0.96 \times 10^{-8} t^2)$$

固体镁的原子比热 C_P 与温度的关系可用下式表示：

$$C_P = 5.33 + 2.45 \times 10^{-3} T - 0.103 \times 10^{-5} T^2 \quad (0 \sim 651^\circ\text{C})$$

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，表1-1、表1-2和表1-3为镁的物理常数。

表 1-2 不同温度下镁的比热

比 热	温 度 (°C)								
	0	20	100	200	300	400	500	600	650
卡/克原子·°C	5.86	5.93	0.17	6.44	6.70	6.95	7.20	7.46	7.58
卡/克原子·°C	0.241	0.248	0.254	0.265	0.275	0.286	0.296	0.306	0.312

表 1-3 镁的比热 (C_P) 热效应 ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) 和熵^[1]

°C	C_P (卡/克原子·°C)	$H_T - H_{298}$ (卡/克原子)	S° (卡/克原子·°C)
25	5.93	—	7.67
127	6.29	620	9.72
427	7.10	2625	13.35
627	7.82	4107	15.18
827	8.14	7816	19.11
1027	8.63	9467	22.60
1077	8.82	—	—

二、镁的化学性质

镁具有强烈的氧化性，银白色的金属镁在空气中会被氧化变暗，形成一层氧化薄膜，此氧化膜可保护镁不再被氧化。粉状和薄带状的镁易于燃烧，燃烧时发出耀眼的火焰。镁锭与镁制件是

不会引起燃烧的。镁的氧化与其细碎程度和温度有关,颗粒愈细愈

易氧化,镁粉的爆炸极限浓度为30毫克/升,温度愈高愈易氧化。不同温度时镁在湿空气中氧化后的增加重量如图1-1所示。

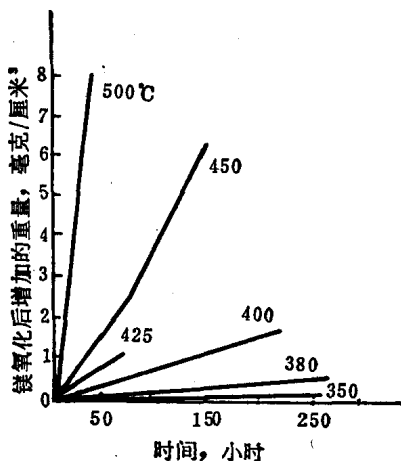


图 1-1 不同温度时镁在湿空气中的重量变化

镁除生成氧化物 (MgO) 外,还可以生成氮化物 (Mg_3N_2) 和碳化物 (MgC_2)。稀酸特别能使镁溶解。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,强烈地腐蚀镁。与镁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,则使镁的抗腐蚀性降低。

镁对铬酸、氢氟酸、氟化物以及煤油、汽油、矿物油在化学上是稳定的。蒸馏水在室温下也几乎对镁不起作用,但沸水会对镁发生强烈作用,生成氢和氢氧化镁。

三、镁的用途

由于镁具有比重小,与氧的化学活性强,能与其它金属构成高强度的合金等性质。因此它在宇宙技术,冶金、化学、交通、军工等现代工业的各个方面都得到了广泛的应用。

镁的用途大致可分为如下三个方面。

(1) 结构材料方面主要用于航空工业、宇宙工业、导弹、原子能工业和汽车制造工业。

(2) 在化工、冶金方面可作为难还原金属(钛、锆、铀、钼、铪等)的还原剂;作为球墨铸铁的球化剂、钢及有色金属铸造时的脱氧剂、炼钢时的脱硫剂;作为酒精、苯胺等有机物的脱水剂以及利用镁的有机化合物合成复杂的有机制剂。

(3) 在军事工业方面, 镁除了以结构材料应用于军事工业外, 镁粉及细薄镁条可作为人造光源应用于军事工业。

第二节 镁 矿 资 源

镁是自然界中分布最广的元素之一, 居第八位, 约占地壳重量的2.35%, 如表1-4所示。

表 1-4 地壳中分布最广的化学元素的含量

元 素	含 量〔%(重量)〕	元 素	含 量〔%(重量)〕
氧	49.13	钙	3.25
硅	26.00	钠	2.40
铝	7.45	钾	2.35
铁	4.20	镁	2.35

由于镁具有很强的化学活性, 在自然界它仅能以化合物状态存在。镁的化合物种类繁多, 约有200多种, 分布广的碳酸盐类有菱镁矿(MgCO_3)、白云石($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$); 硅酸盐类有橄榄石($\text{MgFe}_2 \cdot \text{SiO}_4$)、滑石($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、蛇纹石($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 硫酸盐类有硫酸镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、泻利盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、钾镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水钾镁矾($2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$); 氯化物盐类有水氯镁石($\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。但目前炼镁工业上使用的原料多为菱镁矿、白云石、光卤石以及海水、盐湖水中所含的氯化镁。表1-5为镁矿物及其分布。

菱镁矿 菱镁矿是碳酸盐矿物, 分子式为 MgCO_3 , 理论上含 MgO 47.82%, CO_2 52.18%。矿物有结晶形与无定形两种。结晶形菱镁矿属于六方晶系, 具有玻璃光泽, 而无定形菱镁矿则没有光泽, 并成角质断口。一般菱镁矿多为白色或淡黄色, 由于常含有碳酸钙、碳酸铁、碳酸锰、二氧化硅等杂质, 因此其颜色也有各种各样, 如橙黄色、灰色和褐色等。菱镁矿的硬度约为3.5~4.5, 比重2.8~3.1。无定形菱镁矿中二氧化硅的含量常高于结

晶形。

表 1-5 镁矿物及其分布

矿 物	分 子 式	含镁量 [% (重量)]	主要分布国家
硅酸镁:			
蛇纹石	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.3	苏联、加拿大
橄榄石	$(\text{MgFe}_2)\text{SiO}_4$	34.6	意大利、挪威
滑 石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.2	美国、西班牙
碳酸镁:			
菱镁矿	MgCO_3	28.8	中国、苏联、挪威、意大利
白云石	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	13.2	中国、苏联、美国、英国、法国、加拿大、意大利、澳大利亚、日本
氯化镁:			
水氯镁石	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.0	中国、苏联、美国、
光卤石	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.8	西班牙
硫酸镁:			
硫酸镁石	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.6	苏联、中国
钾镁矾石	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.8	
杂 卤 石	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.0	
无水钾镁矾	$2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	11.7	
白钠镁矿	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.0	中国

菱镁矿几乎许多国家都有，如中国、苏联、挪威、印度、意大利等。世界上最大的菱镁矿矿床是在我国辽宁省东南部。

世界上开采的菱镁矿约90%用于耐火材料工业，炼镁工业还居于次要地位。炼镁工业中的菱镁矿主要用于电解法，其MgO含量最好不少于46%，CaO不大于0.8%，SiO₂不大于1.2%。

白云石 白云石是碳酸镁与碳酸钙的复盐，分子式为 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ，理论上含MgO21.8%，CaO30.4%，CO₂48.8%。CaO与MgO的重量比为1.39%。大多数天然白云石中CaO与MgO的重量比为1.4~1.7。白云石有结晶形与无定形两种，结晶形白云石属于六方菱形晶系，硬度约为3.5~4.0，比重

为2.86。白云石因所含杂质不同，而具有不同的颜色。白云石分布最广，几乎各国都有。某些没有菱镁矿的国家，就用白云石作为生产镁的主要原料，如法国、加拿大、美国等。我国白云石资源较为丰富，几乎各省都有。白云石主要用于热法炼镁，也可以与卤水（或海水）一起先制成 MgO ，再氯化成氯化镁，用于电解法炼镁。硅热法生产镁用的白云石，要求 CaO 与 MgO 的重量比大于1.54， $R_2O_3 + SiO_2$ 的含量不大于2.5%，碱金属氧化物不大于0.3%。

光卤石 光卤石是氯化镁与氯化钾的含水复盐，分子式为 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 。理论上含 $MgCl_2$ 34.5%， KCl 26.7%， H_2O 38.8%。 $MgCl_2$ 与 KCl 的分子比等于1。光卤石属于斜方晶系。天然光卤石中含有氯化钠、溴化钠、硫酸镁、硫酸铁等杂质。纯的光卤石呈白色，但由于杂质不同和配制情况不同，颜色变化不一，通常有粉红色、黄色、灰色、褐色等，有苦咸的味道，强烈吸水。光卤石的硬度为1~2，比重为1.62。世界上最大的光卤石矿床在苏联的乌拉尔和东德的埃利贝区，我国西北盐湖亦有大量光卤石，质量优异。我国西北盐湖及苏联索利卡姆矿床与东德斯塔斯富尔特矿床的光卤石平均成分如表1-6所示。

表 1-6 我国西北盐湖、苏联索利卡姆矿床
与东德斯塔斯富尔矿床的光卤石成分

矿 床	含 量(%)						
	$MgCl_2$	KCl	$NaCl$	$CaCl_2$	$MgSO_4$	H_2O	不溶物
我国西北盐湖	30.75	24.98	9.77	—	—	34.55	—
苏联索利卡姆矿床	26.10	19.70	23.90	—	—	28.5	1.8
东德斯塔斯富尔矿床	21.30	15.70	21.60	0.3	13.0	26.1	2.0

由于光卤石中含有各种氯化物和溴化物，因此必需在经过预先处理，提取副产品氯化钠、氯化钾（钾肥）、溴与溴盐之后，才能作为生产金属镁的原料。

海水、盐湖水 海水、盐湖水中所含的 $MgCl_2$ 经过富集，除

去杂质后，即可作为生产金属镁的原料。在自然界中以可溶性状态存在的镁盐数量很大，1公斤海水中平均含3.8克 MgCl_2 ，1.7克 MgSO_4 与0.1克 MgBr_2 。海水中大约含有 2.3×10^{15} 吨镁。海水中可溶性镁盐是取之不尽，用之不竭的源泉。美国镁矿资源不多，其金属镁大部分是以海水为原料制取的。我国海岸线很长，沿海各地提取食盐后副产大量卤水，这是生产金属镁的重要原料。

盐湖中所含可溶性镁盐比海水浓得多，而且这种盐湖数目很多，如我国柴达木盆地的达布逊湖、协作湖；苏联克里木的萨克湖、塞瓦什湖、卯地尔湖；美国大盐湖等。美国盐湖水的成分为： MgCl_2 3.0%， NaCl 14.0%， CaCl_2 9.0%， NaBr 0.2%，其余为 H_2O 。

第三节 镁的生产方法

镁的生产方法分为两大类，氯化镁熔融盐电解法和热还原法。根据原料的不同，熔融盐电解法又可分为以菱镁矿为原料的无水氯化镁的电解法、以海水或盐卤为原料制取无水氯化镁的电解法，以及低水料电解法。热还原法又分为硅热法、碳化物热法及炭热法，但后两者目前在工业上较少采用。

一、熔融盐电解法

1. 以菱镁矿为原料的无水氯化镁的电解法(又称IG法)
采用此法生产金属镁时，可将菱镁矿、石油焦、沥青混合制团，也可将菱镁矿、石油焦直接加入氯化炉，通氯气进行氯化，制成无水氯化镁，然后送去电解制成金属镁，其流程如图1-2所示。

此法的优点是：流程简单；物料流量少；电流效率高；电解槽寿命长。其缺点是：氯化炉生产能力低，氯化效率不高。

2. 卤水或盐湖水为原料经脱水后制取无水氯化镁的电解法
卤水或盐湖水经蒸发浓缩，除去钾盐、钠盐、溴、硼、硫酸盐等以后，经喷雾(或喷雾造粒)脱水制得含水较低的固体氯化镁，再经熔融氯化(或通氯化氢)彻底脱水制得无水氯化镁，送

去电解制取金属镁。图1-3为美国铅公司罗莱镁厂炼镁工艺流程；图1-4为挪威诺斯克希德罗公司普斯格龙新厂卤水炼镁流程。

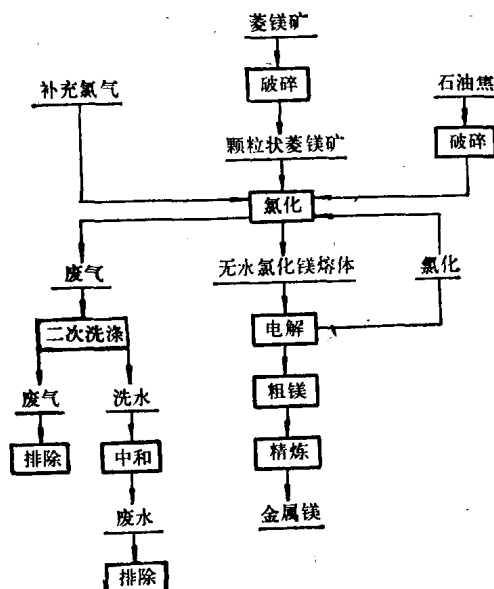


图 1-2 菱镁矿氯化生产金属镁的工艺流程

此法优点是氯化镁质量好，含氯化镁高，含水少 ($\text{MgCl}_2 > 94\%$, $\text{MgO} 0.18 \sim 0.29\%$, $\text{H}_2\text{O} 0.2 \sim 0.4\%$)；环境污染少，每小时排出的 $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ 气体仅有1公斤（而挪威的老厂为130公斤）。

3. 以海水为原料经脱水后得低水料的电解法（又称DOW法）此法以海水贝壳为原料，用电解镁的副产品盐酸进行处理，制成氯化镁水溶液，再经干燥脱水制成 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，然后在外加热的电解槽中生产镁。此法为美国道屋化学公司自由港镁厂所采用。该法的缺点是由于原料带水；电解时石墨阳极消耗高，电流效率低（77~78%），电耗高（在天然气外加热的情况下），电解直流电耗仍是17600~19000度/吨·镁，副产大量盐酸，且对环境污染严重。其流程如图1-5所示。

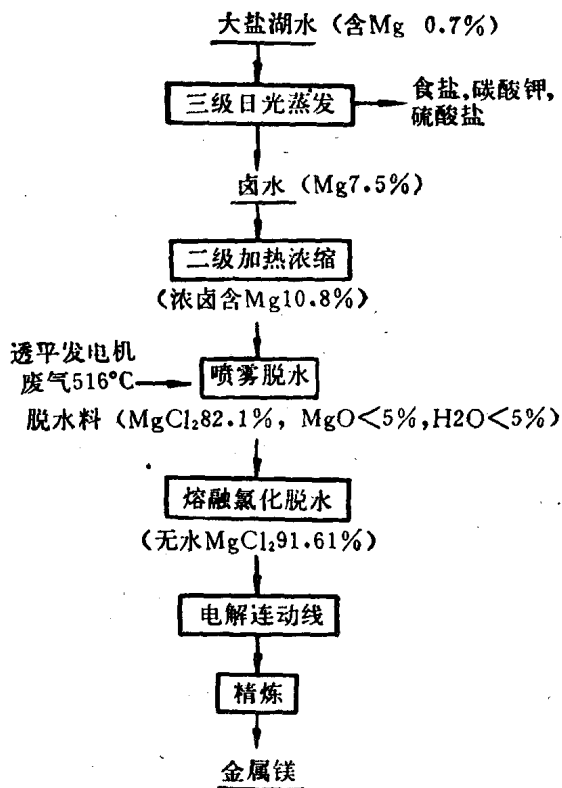


图 1-3 美国铅公司罗莱镁厂炼镁工艺流程

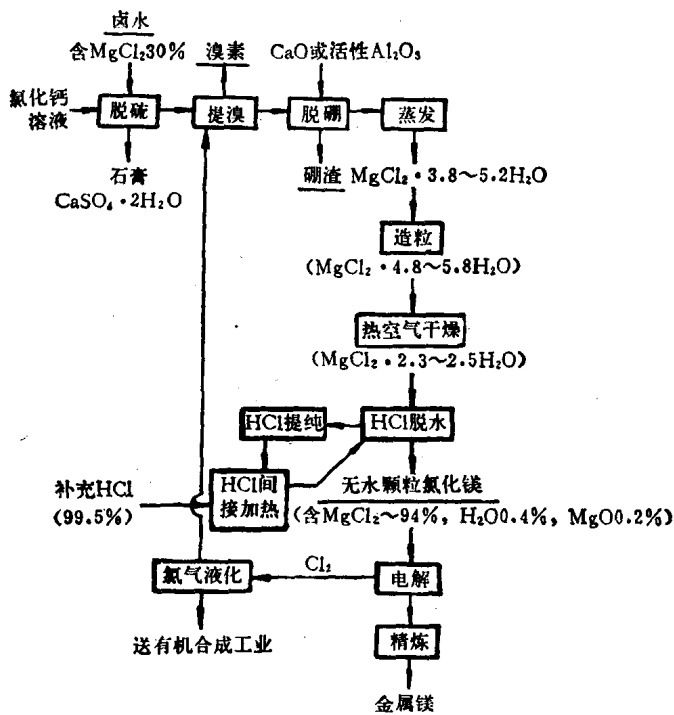


图 1-4 挪威诺斯克希德罗公司普斯格龙新厂卤水炼镁工艺流程

二、热还原法

1. 硅热法 此法又名皮江法 (Pidgeon), 用硅铁在真空 (约0.1毫米汞柱) 和高温 (1200°C) 的条件下还原煅烧白云石, 直接制取金属镁。此法优点是投资省, 建厂快, 产品质量高; 缺点是间断生产, 劳动生产率低, 并且需要优质的镍铬钢作还原罐, 因此镁的成本高。