

971970

• 高等学校教学用书 •

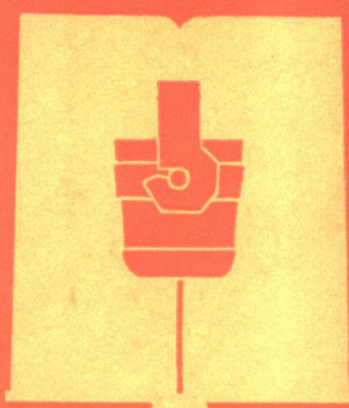
TF822
2861E2

镁冶金学

(修 订 版)



GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

镁冶金学

(修订版)

中南工业大学 徐日瑤 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书

镁冶金学

(修订版)

中南工业大学 徐日瑶 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

河北省三河市印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 10.375 字数 273千字

1993年11月第一版 1993年11月第一次印刷

印数 1~1100册

ISBN 7-5024-1213-1

TF·285 (课) 定价4.85元

修订版前言

本书是在1981年冶金工业出版社出版的《镁冶金学》的基础上进行修改编写的。全书共分十章。主要内容包括：镁矿资源及其生产方法；氧化镁、碱式碳酸镁及轻质氧化镁的生产；氯化镁水合物、光卤石、铵光卤石的脱水理论及工艺；菱镁矿直接氯化制取无水氯化镁及氯化镁熔体的电解理论及工艺；镁电解槽的设计计算；硅热法炼镁的理论及工艺；粗镁精炼方法及镁锭表面处理等方法等。

本书除保持了原版的系统性外，进一步反映了近十年来镁冶金过程的新理论与新技术，如用各种镁矿生产金属镁的方法及其特点，以及用含镁矿物生产轻质碳酸镁与轻质氧化镁的新方法与新技术；用CO气体作还原剂氯化菱镁矿的氯化进程与机理；无水氯化镁电解的新工艺及镁电解槽能量平衡的计算原理；硅热法炼镁过程的技术控制；含钛熔剂精炼粗镁的新工艺以及镁锭腐蚀机理及其防护的处理方法等内容。

本书由中南工业大学徐日瑶（第一、二、三、四、五章）、梁世芬（第六、八章）、张永健（第七章）、东北工学院邸柏林（第九、十章）编写，由徐日瑶任主编。

本书为高等院校冶金专业教学用书，亦可供从事科研、设计及生产的冶金工程技术人员参考。由于编者水平所限，书中错误与缺点请读者指正。

编 者

1992.4.

EAC5740

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

- 第一节 镁及其化合物的物理化学性质…………… (1)
- 第二节 镁冶金的发展概况…………… (7)
- 第三节 镁的应用…………… (10)

第二章 矿产资源及其生产方法

- 第一节 镁矿资源…………… (14)
- 第二节 镁的生产方法…………… (18)

第三章 镁化合物的生产

- 第一节 氧化镁的生产…………… (28)
- 第二节 碱式碳酸镁和轻质氧化镁的生产…………… (34)

第四章 氯化镁水合物脱水

- 第一节 氯化镁水合物…………… (40)
- 第二节 氯化镁水合物的脱水与水解…………… (44)
- 第三节 氯化镁水合物脱水过程的物理化学分析…………… (57)
- 第四节 卤水的一次脱水与低结晶水氯化镁水合物的二次脱水…………… (64)

第五章 光卤石和铵光卤石的脱水

- 第一节 光卤石脱水…………… (83)
- 第二节 铵光卤石脱水…………… (105)

第六章 菱镁矿(氧化镁)氯化生产无水氯化镁

- 第一节 氧化镁氯化的基本原理…………… (110)
- 第二节 炉料的活性…………… (117)
- 第三节 各种因素对氯化过程的影响…………… (121)
- 第四节 氯化过程的生产工艺…………… (126)
- 第五节 以CO作还原剂的菱镁矿氯化…………… (136)

第七章 氯化镁电解

- 第一节 镁电解质的物理化学性质..... (142)
- 第二节 氯化镁电解过程的基本原理..... (170)
- 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..... (191)
- 第四节 镁电解生产的工艺..... (204)

第八章 镁电解槽的设计计算

- 第一节 电解槽参数的选择和结构计算..... (221)
- 第二节 镁电解槽的物料平衡计算..... (225)
- 第三节 镁电解槽的能量平衡计算..... (229)
- 第四节 镁电解槽的电压计算..... (262)

第九章 热还原法炼镁

- 第一节 概述..... (269)
- 第二节 金属热还原法的理论基础..... (271)
- 第三节 硅热法炼镁工艺..... (285)

第十章 镁的精炼与铸锭

- 第一节 粗镁中的杂质..... (309)
- 第二节 镁的精炼方法..... (309)
- 第三节 镁锭的表面处理..... (317)

- 参考文献 (323)

第一章 概 论

第一节 镁及其化合物的物理化学性质

一、镁的物理化学性质

镁是Д.И.门捷列夫元素周期系第二族化学元素。其晶格是密集的六方晶系。镁的自由原子的电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ，所以镁通常为两价(Mg^{2+})，但是在电解熔融盐中也存在一价镁离子(Mg^+)。镁有三个自然同位素，其质量数分别为23.99，24.99和25.99。在自然界的混合物中同位素含量分别为78.6%，10.11%和11.20%。镁的物理化学性质如表1-1所示。

表1-1 镁的物理化学性质^[1]

名 称	单 位	数 值
原子序数		12
原 子 量		24.305
原子体积	cm^3/mol	13.99
原子半径	nm	0.16
离子半径(Mg^{+2})	nm	0.074
密 度, 20°C时 ($Mg99.9\%$)	kg/m^3	1.74
熔点温度时 (651°C)		1.57
液体状态时 (710°C)		1.54
熔点温度	°C	651
沸腾温度, ($p=0.1MPa$)	°C	1107
熔融潜热, (99.93% Mg)	J/mol	8786.4 ± 418.4

续表 1-1

名 称	单 位	数 值
蒸发潜热, 1107°C时	kJ/mol	127.6 ± 6.3
25°C时		140.6 ± 8.4
升 华 热, 651°C时	kJ/mol	142.3 ± 6.3
25°C时		146.4 ± 8.4
焓, 25°C时	J/mol	32.2
导 热 率, 20°C时	$\text{J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$	1.55
液态时体积膨胀系数, 651~800°C	—	380×10^6
电 导 率, 20°C时	$\Omega \cdot \text{cm}^{-3}$	22.9×10^{-4}
电阻温度系数 0~100°C	—	386×10^{-5}
标准电位	V	-2.38
电化当量	$\text{g/A} \cdot \text{h}$	0.453
电 离 势	eV	7.65和15.31
结晶收缩率	%	3.97~4.2
收 缩 率, 651~20°	°C	2
极限强度 铸 造 的	MPa	80~120
变 形 的		200
屈 服 点 铸 造 的	MPa	30
变 形 的		90
相对延伸率 铸 造 的	%	8
变 形 的		9
布氏硬度 铸 造 的		HB300
变 形 的		HB360
法向弹性模数	MPa	45000
切变模数	MPa	18200

镁的蒸气压相当高,627℃时为215.95Pa,727℃时为1037.1 Pa, 因此镁极易挥发。镁的蒸气压与温度的关系可用下式表示:

$$\lg p (\text{Pa}) = 435.9 - 394.6 \times 10^{-3} T - 1018.4 \times 10^{-3} T^{-1} \\ + 116.5 \times 10^{-6} T^2 + 333.3 \lg T \quad (570 \sim 924\text{K})$$

$$\lg p (\text{Pa}) = 1547.6 - 1014.4 \times 10^3 T^{-1} - 136 \lg T \\ (924 \sim 1380\text{K})$$

纯镁是柔软可锻的金属,铸镁的抗拉强度约为8kg/mm²,而锻镁则为20kg/mm²,其延伸率相应为6%和8%,布氏硬度为30和35kg/mm²,如表1-2、1-3所示。

表1-2 20℃时镁的机械性质

物料状态	屈服点 (kg/mm ²)	强度极限 (kg/mm ²)	相对延伸率 (%)	相对收缩率 (%)	布氏硬度 (kg/mm ²)
铸 镁	2.5	11.5	8.0	9.0	30
变形镁	9.0	20.0	11.5	12.5	36

表1-3 高温下镁的机械性质

温 度 (℃)	铸 镁		变 形 镁				
	强度极限 (kg/mm ²)	相对延伸率 (%)	强度极限 (kg/mm ²)	相对延伸率 (%)	屈服点 (kg/mm ²)	相对收缩率 (%)	冲击韧性 (kg·m/cm ²)
100	9.3	18	—	—	—	—	—
200	5.6	28	6	42.5	2.5	36.5	2.3
300	2.5	58	2	58.5	1.6	95.5	12.5
400	0.85	80	1	60.0	0.5	93.5	10.3

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。镁与铝、铜、锰、锌、锆、钍等金属可构成合金，这些合金的机械性能比纯镁优良。镁与铁、铍、钾、钠等金属不能构成合金。

镁合金分铸造合金、变形合金二种，如按机械性能分，又可分为高强度合金、热强度合金和耐腐蚀合金等等。而这些合金的性质，取决于配加合金元素的名称和含量。表1-4~1-5为某些合金的化学成分和机械性能。

表1-4 某些镁合金的化学成分

合金牌号		化 学 成 分, %					
		Al	Zn	Zr	Cd	Mn	稀有金属
铸 造 合 金	5	7.5~9	0.2~0.8	—	—	0.15~0.5	—
	6	—	5.5~6.6	0.7~1.1	0.2~0.8	—	—
	10	—	0.1~0.7	0.4~1.0	2.2~2.8	—	—
	11	—	0.2~0.7	0.3~1.0	—	—	2.5~4La
	12	—	4~5	0.6~1.1	—	—	—
	15	—	4~5	0.7~1.1	—	—	0.6~1.2Ce
变 形 合 金	2	3.8~1.5	0.8~1.5	—	—	0.3~0.7	—
	8	—	—	—	—	1.3~2.2	0.15~0.35La
	14	—	5~6	0.3~0.9	—	—	—
	15	—	2.5~3	(0.45~0.9 Li)	1.2~2	—	0.7~1.1La
	18	0.5~1.0	2~2.5	10~11	—	0.1~0.4	0.15~0.35Ce

注：剩下的为Mg。

表1-5 变形和铸造合金镁的机械性能 [2]

合金牌号	合金的主要成分	机 械 性 能			极限工 温 (°C)
		$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	δ (%)	
变 形 合 金	1 Mg-Mn	130~140	240~260	5~6	150
	8 Mg-Mn	120~150	240~260	7~12	200
	2 Mg-Al-Zn-Mn	160~180	260~280	10~12	150
	3 Mg-Al-Zn-Mn	240	300	12	150
	5 Mg-Al-Zn-Mn	220	210	8	150
	14 Mg-Zn-Zr	290~300	340~350	9~10	125
	19 Mg-Zn-Zr	330~360	380~400	5~8	150
	11 Mg-P ₃ M	130	260	9.5	250
	12 Mg-P ₃ M	140	280	14	250
	21 Mg-Li	180~200	230~250	14~20	100
铸 造 合 金	18 Mg-Li	110~170	150~220	15~40	<0
	Mg-Y	350~370	400~420	3~5	<0
	4 Mg-Al-Zn	—	160	3	150
	6 Mg-Al-Zn	—	150	1	150
	8 Mg-Zn-Zr	—	280	4	150
	12 Mg-Zn-Zr	—	230	5	200
	9 Mg-P ₃ M-Zr	—	250	6	250
	11 Mg-P ₃ M-Zr	—	160	3	250
	19 Mg-P ₃ M-Zr	—	250	5	300

二、镁及其化合物的化学性质

作为典型的 s^2 —元素的镁，是很活泼的金属，常温下能与卤素反应，能被硫、氮、氧所氧化，生成 MgS ， Mg_3N_2 和 MgO 。只是形成了比较致密的反应固体薄膜后才阻碍氧化反应的继续进

行。由于这个原因，镁同冷水反应时因生成 $Mg(OH)_2$ 层，其反应速度很慢：

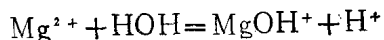
$Mg(晶) + 2H_2O(液) = Mg(OH)_2(晶) + H_2(气)$
与 HF 、 H_3PO_4 、 H_2CrO_4 和 $NaOH$ 、 KOH 作用其反应速度也很慢。镁同 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 反应，特别是与稀 HCl 、 HNO_3 和 H_2SO_4 作用，其反应速度很大。氯化镁和氯化钙对镁的侵蚀性最大，能强烈地腐蚀镁。与镁构成固溶体的金属杂质，可增加镁的抗腐蚀性。反之，不与镁构成固溶体的杂质，则使镁的抗腐蚀性降低。

大多数镁盐可溶于水，而 $Mg_3(PO_4)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 MgF_2 在水中的溶解度却很低。

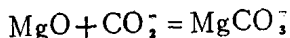
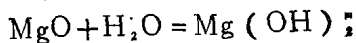
25℃时，水中镁盐饱和溶液的浓度很高，如：

溶解度 ($mol/kg-H_2O$)： $MgF_2—1.3 \times 10^{-3}$ ， $MgCl_2—7$ ， $MgBr_2—5.6$ ， $Mg(NO_3)_2—5.0$ ； $Mg(ClO_4)_2—4.5$ ， $MgSO_4—4.8$ ； $MgCO_3—1.1 \times 10^{-2}$ ； $Mg(OH)_2—2.0 \times 10^{-4}$ 。

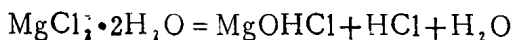
离子 Mg^{2+} 水化性极强。 Mg^{2+} 同水强烈反应，导致了镁盐水解趋势的增大，如：



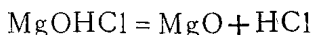
$Mg(OH)_2$ 几乎不溶于水，是中强度碱。 MgO 是难熔的无色结晶物质 ($t_{MgO熔点} = 2800^\circ C$)。与水反应生成 $Mg(OH)_2$ ，吸收 CO_2 生成 $MgCO_3$ 。 MgO 易溶于酸 (HCl ， HNO_3)。



$MgCl_2$ 在熔融状态时能导电，强烈吸水。 $MgCl_2$ 有 $MgCl_2 \cdot H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ 等六种水合物，在 $-3 \sim 117^\circ C$ 的范围内，只有 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 水合物是稳定的，随着温度的升高，高水合物的氯化镁向低水合物的氯化镁转化，温度高于 $100 \sim 150^\circ C$ 时脱水，伴随有氯化镁水解反应的发生，生成碱式氯化镁($MgOHC1$)：



碱式氯化物受热时不稳定，温度高于300℃时分解成MgO和HCl：



第二节 镁冶金的发展概况

一、镁的发展史

金属镁从发现到现在经历了184年的历史(即1808~1992年)，工业生产的年代已有106年的历史(即1886~1992年)。在这105年中镁的发展可分为三个阶段。

第一阶段——化学法 19世纪初(1808年)英国科学家H.戴维从氧化镁中分离出了镁。1829年法国科学家A.布西用钾或钠的蒸气去作用熔融氯化镁得到了金属镁。到了19世纪60年代，英国和美国才开始用化学法得到了多一点的镁。此阶段经历了78年(1808~1886年)，但没有形成工业生产的规模。

第二阶段——熔盐电解法 1830年英国科学家M.法拉第首先用电解熔融氯化镁的方法制得了纯镁。1852年P.本生在实验室范围内对此法进行了较详细的研究，直到1886年在德国开始镁的工业生产。1886年以后，镁的需求量增加，1909年由于“电子”镁基合金(作结构材料)的发明和使用，对镁生产的发展产生了重大的影响，才奠定了电解氯化镁作为工业生产镁的方法。70年代以来，含水氯化镁在HCl气体中脱水-电解法为当今具有先进水平的工艺方法。

第三阶段——热还原法 由于镁的需求量越来越大，光靠电解法生产镁不能满足镁的需求，所以许多科学家在化学法的基础上，研究了热还原法炼镁。氧化镁真空热还原法炼镁是1913年开始的，到现在已有77年的历史，第一次用硅作还原剂还原氧化镁是1924年由П.Ф.安吉平和А.Ф.阿拉贝舍夫实现的。1932年安吉

平、阿拉贝舍夫用铝硅合金作还原剂还原氧化镁。1941年加拿大Toronto大学教授L.M.皮江在渥太华建立了一个以硅铁还原煅烧白云石炼镁的试验工厂，并获得了成功。1942年加拿大政府在哈雷白云石矿建立了一个年产5000t金属镁的硅热法炼镁厂。自此以后皮江法炼镁成为工业炼镁的第二大方法。

第二次世界大战以后，1947年法国着手研究了连续生产的硅热法炼镁工艺流程，1950年建立了扩大试验炉，1959年第一台日产镁2.0t半工业炉投产，经过长期的研究试验，1969年建成年产4500t镁的半连续硅热法镁厂（半连续还原炉日产镁3.5t）。1971年扩建到9000t/年·镁（半连续还原炉日产镁6.5t）。半连续硅热法炼镁的研究成功，不仅改变了法国镁工业状态，而且使该法成为当今镁工业生产中具有先进水平的工艺方法之一。

二、镁工业的现状和我国镁工业

国外镁工业：50年代以前，它的发展依附于军事工业，60年代以后，由于金属镁在民用市场和空间技术的应用得到发展，于是推动了镁的平稳增长。近几年来世界镁的生产及消费动向朝着有利的方向发展，镁的消费在逐年上升，自由世界的镁工业在北美及其它地区显示出镁的消费增长迅速，镁的市场非常活跃，呈现出消费、生产上升的好势头。

1988年世界镁产量为24.12万吨/年，与1987年的23.03万吨/年比较，增长5%，生产运转率为94.6%。北美生产呈增长势头，欧洲的生产由于环境保护问题产量有所下降，如表1-6所示。

世界各国镁厂家为解决消费增长超过生产增长的状况，各大镁厂家都在积极增加生产，1987年以前国外已建成投产的镁厂总产量为38.6万吨。

1988年末，美国道屋化学公司自由港镁厂的生产能力达到9万吨。阿玛克斯（Amax）镁公司1988年在犹他州的克诺斯已建成年产3.6万吨的新镁电解槽系列的建设工程。1988年挪威诺斯克·希德罗公司在加拿大贝坎库尔建设一个年产金属镁6万吨的镁

表1-6 世界各地区原镁产量(单位：万吨)

年	地 区				
	美国和加拿大	拉丁美洲	西 欧	亚洲及大洋洲	总 计
1984	15.28	0.1	7.16	0.67	23.21
1985	14.29	0.2	8.08	0.82	23.39
1986	13.07	0.37	8.14	0.81	22.39
1987	13.32	0.52	8.4	0.79	23.03
1988	14.96	0.58	7.62	0.96	24.12

厂。1988年4月加拿大MPLC公司在阿尔伯塔建设的高河镁厂年产镁6.25万吨，1993年完成全部工程。该厂镁电解槽采用的加料新工艺将促进镁工业有重大的发展。

日本宇部兴产株式会社产原镁7500t,1989年增产到9000吨，日重化学公司将恢复年产5000t镁的规模。

1988年世界镁的消费量为25.12万吨，是创新记录的一年，比1987年的23.60万吨增长6.5%，世界各地区原镁消费量如表1-7所示。

表1-7 世界各地区镁的消费量(万吨)

年	地 区						
	美国、加拿大	拉丁美洲	西 欧	非洲和中东	亚洲和大洋洲	其它	合计
1983	9.86	0.96	6.04	0.24	3.34	—	20.40
1984	11.01	0.8	6.68	0.16	2.95	—	21.60
1985	10.24	0.94	7.22	0.24	3.84	—	22.48
1986	10.33	1.13	7.36	0.32	3.50	—	22.64
1987	11.37	0.83	6.69	0.52	2.87	1.32	23.60
1988	12.50	1.17	7.06	0.38	3.38	0.62	25.12

近10年来镁的消费量不断增加，如表1-8所示。预测镁的供需情况，1993年为36.6万吨，运转率为81%。

我国镁工业：1938年日本在东北抚顺建立了一个镁车间，抗日战争胜利后，这个镁车间未恢复生产。1957年在原苏联专家的帮助下，在原来的基础上，采用菱镁矿干团炉料氯化生产 MgCl_2 ，再电解熔融氯化镁生产金属镁的方法建成了年产3000t金属镁的车间（即抚顺铝厂镁分厂）。

1986年我国着手将青海民和镁厂的半连续硅热法炼镁工艺改造为年产4000t镁的电解法镁厂，已于1987年10月投产。1985年以来我国地方上为了满足镁的需求，兴建了许多中、小型镁厂，绝大部分都是按皮江法来生产金属镁。如果能提高工厂的管理水平和技术水平，我国的金属镁产量不仅能满足国内市场需求，部分还可远销国际市场。

第三节 镁的应用

由于镁的比重小，合金性能强，可与其它金属构成机械性能优异、化学稳定性高、抗腐蚀力强的高强度轻合金，所以在现代工业中应用较广。镁的应用主要在如下几方面。

1. 作为生产难熔金属的还原剂 如Ti、Zr、Hf等，也可作为生产铍、硼的还原剂（ $\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgF}_2$ ， $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 2\text{B} + 3\text{MgO}$ ）。

2. 作为生产球墨铸铁的球化剂 生铁中加镁，可使铁中鳞片状石墨体球化，生铁的机械强度增加1~3倍，它的液体流动性增加0.5~1倍。

3. 作为生产优质钢的脱硫剂 用颗粒镁脱去高炉生铁中的硫，不仅工艺简单，而且效果好。镁也可用于铅和锡的脱铋（生成 Bi_2Mg_3 ）。用镁脱硫不仅改善了钢的可铸性、延性、焊接性和冲击韧性，而且降低了结构质量。