

硅热法炼镁生产工艺学

徐日瑶 主编

Mg

中南大学出版社

76.82

硅热法炼镁生产工艺学

徐日瑶 主编

中南大学出版社

硅热法炼镁生产工艺学

徐日曜 主编

☐ 责任编辑 秦瑞卿

☐ 出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

☐ 经 销 湖南省新华书店

☐ 印 装 长沙市芙蓉区育华学校校办工厂印刷厂

☐ 开 本 850×1168 1/32 ☐ 印张 12.25 ☐ 字数 301 千字

☐ 版 次 2003 年 7 月第 1 版 ☐ 2003 年 7 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 7-81061-717-6/TF·023

☐ 定 价 20.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 提 要

本书是根据我国硅热法炼镁生产实践编写的。全面系统地介绍了硅热炼镁的生产方法、原理、设备与操作技术,以及硅热法炼镁原料及产品的化学分析。反映了近几年来我国在硅热法炼镁上的新成就与生产经验;也反映了作者近年来的研究成果,并对生产中的问题(150 问)作了解答。

本书适用于教学、科研、设计及生产技术人员参考。

前 言

硅热法(即皮江法)炼镁在我国得到了较大的发展,近几年来全国已有百余家硅热法炼镁厂建立投产。建厂规模从年产数千吨到万吨不等。在白云石煅烧设备上,有的采用回转窑,有的采用竖窑,还原炉有用原煤、重油、发生炉煤气、半水煤气作为热源的 16 个单排还原罐,也有用 14~22 个双排还原罐。粗镁的精炼炉既有采用电加热的电阻炉,也有采用煤、半水煤气加热的坩埚炉。总之,各厂在建设中都是按当地的资源条件因地制宜的建立起来的。在生产技术上较我国 20 世纪 80 年代兴建的热法炼镁厂有较大的提高。例如还原炉还原罐采用扒渣机;废罐实现了重熔再制并开发了新的材质;还原罐产镁每周期大罐($\phi_{\text{内}} 320 \times 390$)为 40 kg,小罐($\phi_{\text{内}} 260 \times 320$)产镁为 19~20 kg,料镁比为:5.7~6.3;精镁质量达 99.95%。可是在这百多家镁厂的发展中是不平衡的,有的镁厂在技术力量上较为薄弱,工程技术人员仅仅掌握硅热法炼镁的一般基本理论与实践知识,生产指标偏低。为了使我国所建的硅热法炼镁厂能在技术上取得进步,作者在 1996 年主编的《硅热法炼镁理论与实践》的基础上,于 2002 年 4 月重新修订并更名为《硅热法炼镁生产工艺学》。该书的内容增加了近年来的生产发

展情况与科研成果,理论与实践知识确切与完整,可作为从事硅热法炼镁的研究与生产的工程技术人员、生产工人、镁冶炼专业学生学习用书。

本书由中南大学徐日瑶(第一、五、十、十一、十三章)、刘宏专(第三、八、九章)、徐劲之(第四、六、七章)、万方(第二、十二章)编写,由徐日瑶主编。由于编者水平所限,书中错误与缺点恳请读者指正。

徐日瑶

2002. 4

目 录

第一章 概 论	(1)
1.1 镁的发展史与镁工业现状	(1)
1.1.1 镁的发展史	(1)
1.1.2 镁工业的现状和我国镁工业	(2)
1.2 镁的应用及镁的价格	(7)
1.2.1 镁的应用	(7)
1.2.2 镁的价格	(13)
1.3 镁的物理化学性质	(14)
1.3.1 镁的物理性质	(14)
1.3.2 镁的化学性质	(16)
1.4 镁矿资源及其生产方法	(17)
1.4.1 镁矿资源	(17)
1.4.2 镁的生产方法	(20)
第二章 硅热法炼镁的原料及燃料	(28)
2.1 硅热法炼镁的原料	(28)
2.1.1 白云石	(28)
2.1.2 硅铁	(32)
2.1.3 萤石	(34)

2.2 硅热法炼镁用燃料	(35)
2.2.1 重油	(35)
2.2.2 煤气	(36)
2.2.3 无烟煤	(38)
2.2.4 烟煤	(38)
 第三章 硅热法炼镁的基本原理	 (40)
3.1 硅热法炼镁的热力学原理	(40)
3.1.1 氧化镁还原的热力学原理	(40)
3.1.2 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 还原的热力学原理	(42)
3.1.3 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 真空还原的热力学原理	(45)
3.2 反应机理及宏观动力学研究	(47)
3.2.1 硅热法还原煅烧白云石的反应机理	(47)
3.2.2 还原反应宏观动力学	(50)
3.3 反应的平衡蒸气压、镁蒸气的冷凝与结晶	(54)
3.3.1 氧化镁还原过程的平衡蒸气压	(54)
3.3.2 镁蒸气的冷凝与结晶	(58)
 第四章 白云石的煅烧	 (62)
4.1 白云石煅烧热离解	(62)
4.1.1 白云石煅烧的基本原理	(62)
4.1.2 煅烧条件对煅白质量的影响	(64)
4.2 煅烧设备的结构	(80)
4.2.1 回转窑与冷却机的结构	(80)
4.2.2 竖窑的结构	(87)
4.2.3 隧道窑的结构	(90)

4.3 煅烧窑的操作	(90)
4.3.1 回转窑的操作	(90)
4.3.2 竖窑的操作	(94)

第五章 炉料的细磨、配料与压形

5.1 炉料的细磨	(100)
5.1.1 炉料细磨的作用及工艺	(100)
5.1.2 炉料细磨设备	(102)
5.1.3 球磨机的操作	(103)
5.2 炉料的配料	(104)
5.2.1 炉料配料的原则	(104)
5.2.2 炉料配料比的计算	(105)
5.3 炉料的压形	(109)
5.3.1 炉料压形的作用	(109)
5.3.2 球团压形设备	(110)
5.3.3 压球机的操作及故障处理	(112)

第六章 球团炉料的真空热还原

6.1 球团炉料的真空热还原	(114)
6.1.1 还原过程的特点	(114)
6.1.2 球团填充层的有效导热系数	(116)
6.1.3 球团还原时镁的还原效率和硅利用率的数学模型	(118)
6.1.4 影响还原效率及硅利用率的各种因素	(120)
6.2 硅热法炼镁宏观动力学模型分析	(136)
6.2.1 还原反应过程分析	(136)

6.2.2	综合速率方程	(138)
6.3	还原炉的结构与操作	(143)
6.3.1	用煤气或重油燃料的还原炉结构	(143)
6.3.2	用煤燃料的还原炉结构	(147)
6.3.3	还原炉的操作	(148)
6.4	还原罐材质及应用	(151)
6.4.1	还原罐材质	(151)
6.4.2	还原罐使用及其失效原因	(155)

第七章 还原炉真空管路设计与真空设备的配置

及污油处理

(160)

7.1	还原炉的真空工程	(160)
7.1.1	真空工程	(160)
7.1.2	真空管道设计	(162)
7.2	真空机组的选择与配置	(164)
7.2.1	预抽泵的选择	(164)
7.2.2	主机泵的选择	(165)
7.2.3	真空系统的设计与计算	(170)
7.3	蒸汽喷射泵的真空系统	(173)
7.3.1	余热蒸汽喷射真空系统的组成	(173)
7.3.2	蒸汽喷射真空泵	(174)
7.4	真空系统中的其他装备	(177)
7.4.1	真空过滤器	(177)
7.4.2	真空计	(178)
7.5	真空系统的安装与检漏	(179)
7.5.1	真空系统的安装	(179)
7.5.2	真空系统的检漏	(181)

7.6	真空系统的油污处理	(186)
7.6.1	用活性白土处理真空泵废油的方法	(186)
7.6.2	用酸、碱中和处理真空泵废油的工艺	(188)
第八章 粗镁精炼及镁锭表面处理		(190)
8.1	概述	(190)
8.1.1	国内外镁锭质量标准简介	(190)
8.1.2	结晶镁中的杂质	(196)
8.2	结晶镁精炼时的熔剂	(202)
8.2.1	结晶镁精炼对熔剂的要求	(202)
8.2.2	熔剂熔盐的物理化学性质	(205)
8.3	粗镁除杂的机理	(208)
8.3.1	非金属杂质的除去	(208)
8.3.2	金属杂质的除去	(209)
8.4	氟化盐在熔剂精炼中的作用	(215)
8.4.1	氟化盐在熔剂精炼中的作用机理	(215)
8.4.2	不同种类氟化盐对镁汇聚的作用	(217)
8.5	结晶镁精炼的设备及操作	(219)
8.5.1	结晶镁精炼的设备	(219)
8.5.2	粗镁精炼操作	(220)
8.6	镁锭的表面处理及质量分析	(222)
8.6.1	镁锭腐蚀的原因及其特点	(222)
8.6.2	镁锭表面处理的方法	(223)
8.6.3	镁锭铬酸盐钝化后含铬废水的处理	(227)
8.6.4	镁锭的质量检验	(228)

第九章 回转窑与还原炉的热平衡计算 (230)

9.1 回转窑的热平衡计算 (230)

9.1.1 热平衡计算依据 (230)

9.1.2 煤气消耗量计算 (230)

9.1.3 回转窑的热平衡计算 (232)

9.1.4 生产一吨镁煅烧过程燃料消耗量 (237)

9.1.5 降低白云石煅烧过程燃料消耗的途径 (237)

9.2 还原炉的热平衡计算 (238)

9.2.1 热平衡计算依据 (238)

9.2.2 燃料燃烧计算 (239)

9.2.3 还原炉的热平衡计算 (240)

9.3 硅热法炼镁的能耗分析 (249)

第十章 硅热法炼镁还原炉的节能 (251)

10.1 影响硅热法炼镁的节能因素 (251)

10.2 还原炉的节能 (253)

10.2.1 低空气系数燃烧及燃料节约率 (253)

10.2.2 全热风燃烧及燃料节约率 (256)

10.2.3 改善炉体结构及其节能效果 (259)

10.3 高温远红外涂料 (259)

10.3.1 高温远红外涂料的节能机理 (259)

10.3.2 红羹耐温精的节能机理 (261)

10.3.3 新型节能材料的节能效果 (262)

10.3.4 新型节能材料的使用方法 (263)

第十一章 硅热法炼镁吨镁物料平衡计算及生产成本估算 (264)

- 11.1 生产一吨镁的物料平衡计算 (264)
 - 11.1.1 物料平衡计算时的原始数据 (264)
 - 11.1.2 生产一吨精镁的物料平衡计算 (265)
 - 11.1.3 生产一吨金属镁物料流量 (274)
- 11.2 生产一吨金属镁的生产成本估算 (275)
 - 11.2.1 生产成本的估算依据 (275)
 - 11.2.2 成本估算 (277)

第十二章 硅热法炼镁原料及产品化学分析..... (279)

- 12.1 常用标准溶液的配制和标定 (279)
 - 12.1.1 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)标准溶液的配制与标定 (279)
 - 12.1.2 NaOH 标准溶液的配制和标定 (280)
 - 12.1.3 0.25 mol/L 硫酸标准溶液的配制和标定 ... (281)
 - 12.1.4 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定 (281)
 - 12.1.5 0.1 mol/L 硝酸汞溶液的配制与标定 (282)
 - 12.1.6 各种指示剂的配制方法 (282)
- 12.2 白云石、煅烧白云石的分析 (284)
 - 12.2.1 吸附水的测定 (284)
 - 12.2.2 灼减的测定 (285)
 - 12.2.3 盐酸不溶物的测定 (285)
 - 12.2.4 SiO_2 的测定(硅钼蓝光度法) (286)
 - 12.2.5 Fe_2O_3 的测定(邻二氮光度法)..... (287)

12.2.6	Al_2O_3 的测定(铬天青-S光度法)	(288)
12.2.7	MgO 、 CaO 的测定(EDTA容量法)	(289)
12.2.8	煅白水化活性度的测定	(290)
12.3	硅铁合金的分析	(291)
12.3.1	硅的测定	(291)
12.3.2	铁的测定	(292)
12.3.3	铝的测定	(295)
12.4	萤石的快速分析	(298)
12.4.1	水分的测定	(298)
12.4.2	SiO_2 的测定(硅钼蓝光度法)	(298)
12.4.3	碳酸钙的测定(EDTA容量法)	(300)
12.4.4	氟化钙的测定(EDTA容量法)	(301)
12.5	粗镁精炼用熔剂分析	(303)
12.5.1	MgO 的测定(中和法)	(303)
12.5.2	熔剂中 BaCl_2 的测定(硫酸钡重量法)	(304)
12.5.3	熔剂中的 NaCl 的测定(火焰光度法)	(305)
12.5.4	熔剂中 KCl 的测定(季铵盐容量法)	(306)
12.5.5	MgCl_2 、 CaCl_2 的测定(EDTA容量法)	(308)
12.5.6	覆盖熔剂中硫的分析	(310)
12.6	精镁的全分析	(311)
12.6.1	铝的测定	(311)
12.6.2	氯的测定	(314)
12.6.3	铜的测定(新铜试剂光度法)	(317)
12.6.4	铁的测定(邻二氮菲光度法)	(318)
12.6.5	锰的测定(高锰酸钾氧化光度法)	(320)
12.6.6	镍的测定(α -糠偶酰二肼光度法)	(321)
12.6.7	硅的测定(硅钼蓝光度法)	(323)
12.6.8	钾、钠的测定(火焰光度法)	(324)

第十三章 生产中问题解答..... (326)

13.1 白云石煅烧 (326)

13.2 炉料的配料、细磨与压形 (337)

13.3 球团的真空热还原 (346)

13.4 粗镁精炼 (361)

参 考 文 献..... (373)

第一章 概 论

1.1 镁的发展史与镁工业现状

1.1.1 镁的发展史

金属镁从发展到现在经历了 194 年的历史(即 1808 ~ 2002 年),工业生产的年代已有 116 年(1886 ~ 2002 年)的历史,在这 116 年中镁的发展可分为三个阶段^[1]。

1. 第一阶段——化学法

19 世纪初(1808 年)英国科学家 H·戴维从氯化镁中分离出了镁。1929 年法国科学家 A·布西用钾或钠的蒸气还原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。

2. 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。20 世纪 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。

3. 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 90 年的历史。第一次用硅作还原剂还原氧化镁是 1924 年由 Л. X. 安吉平和 A. 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 5000 t 金属镁的硅热法炼镁厂。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 年法国着手研究了半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 t 的半连续硅热法镁厂(半连续还原炉日产镁 3.5 t)。1971 年扩建为年产镁 9000 t(半连续还原炉日产镁 6.5 t)。半连续法炼镁(即熔渣导电半连续还原炉)成为当今镁工业生产中具有先进水平的工艺方法之一。

1.1.2 镁工业的现状和我国镁工业

1. 国外镁工业

20 世纪 50 年代以前,它的发展依赖于军事工业,50 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,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。回顾 20 世纪 90 年代世界镁业发生了巨大变化,总的趋势是在激烈的市场竞争中,世界镁业不断发展,并推动着消费量的显著增长,如表 1-1 所示。^[2]