

有色金属总论

有色金属提取冶金

铜镍钴

锌镉铅钨

手册

锡锑汞

铝

A HANDBOOK
FOR EXTRACTIVE METALLURGY
OF NONFERROUS METALS

镁

锂铍

钨钼铋

钛锆钨

钒铌钽

稀土金属

贵金属

镁

冶金工业出版社

现代化设备

能源与节能

有色金属提取 冶金手册

镁

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

本卷主编 徐日瑶

冶金工业出版社

(京)新登字036号

内 容 提 要

本书为《有色金属提取冶金手册》第六卷,较全面地介绍了镁的性质、矿物资源、生产方法及生产工艺中反应机理、设备、过程的物理化学、热化学、电化学诸方面的有关资料,并叙述了氯化物熔盐的二元系、三元系、四元系的物理化学和电化学性质,列出了其相图,还收集了近10年来主要产镁国家镁生产的技术经济指标。

本书可供从事镁冶金和氯化物熔盐电化学方面的生产、科研、设计、教学人员参考。

有色金属提取冶金手册

镁

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

本卷主编 徐日瑤

责任编辑 刁传仁

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩颐院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 10.375 字数 271千字

1992年12月第一版 1992年12月第一次印刷

印数00,001~2,000册

ISBN 7-5024-1007-4

TF·232 定价12.50元

《有色金属提取冶金手册》

编辑委员会

主 任：赵天从

副主任：傅崇说 何福煦 梅 炽 郑蒂基

委 员：（依姓氏笔划为序）

龙远志 卢宜源 任鸿九 陈文修

汪锡孝 李洪桂 何福煦 杨重愚

杨济民 林振汉 夏忠让 郑蒂基

钟海云 赵天从 赵秦生 唐帛铭

莫似浩 徐日瑶 宾万达 梅 炽

傅崇说 彭容秋 潘叶金

秘 书：卢宜源 (兼) 任鸿九 (兼) 江绍策

总 序 言

《有色金属提取冶金手册》是为有色金属工作者编写的一套较全面的工具书和参考书。凡从事有色金属提取冶金方面的生产、科研、设计、情报等科技人员都可从中找到简明扼要的现代资料。这套手册也可作为有色冶金专业教师、研究生及高年级学生的辅助教材，并可供需要了解有色冶金历史、现状及今后发展动向的企业经营管理人员参考。在不大的篇幅内系统介绍各种主要有色金属的生产是本手册的特点。

这套手册介绍了10种重金属、4种轻金属、9种高熔点稀有金属、全部稀土金属及金银铂钯等贵金属的发展史略，介绍了这些金属的提取冶金有关的物理化学、工业矿物原料、冶炼和精炼方法、工艺技术参数、现代化生产设备，有色金属提取冶金的能源与节能等，内容叙述详略适当，数据翔实可靠。

这套手册分为14卷陆续出版。

参加这套手册的编写人员主要为中南工业大学有色冶金系的教授和副教授。各卷的书名及其主编人如下：

- | | |
|-----------|-------------|
| 1. 有色金属总论 | 赵天从 何福煦 |
| 2. 铜镍钴 | 夏忠让 |
| 3. 锌镉铅铋 | 彭容秋 |
| 4. 锡铋汞 | 赵天从 汪 健 |
| 5. 铝 | 杨重愚 龙远志 杨济民 |
| 6. 镁 | 徐日瑶 |
| 7. 锂铍 | 汪锡孝 |
| 8. 钨钼铌 | 李洪桂 |
| 9. 钛锆铪 | 莫似浩 林振汉 |
| 10. 钒铌钽 | 赵秦生 钟海云 |

- | | |
|-----------|---------|
| 11. 稀土金属 | 潘叶金 |
| 12. 贵金属 | 卢宜源 宾万达 |
| 13. 现代化设备 | 陈文修 梅 炽 |
| 14. 能源与节能 | 唐帛铭 |

在收集素材的过程中，得到了校内外不少同志的大力支持，特此致谢。

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会

1990年10月

本卷序言

近年来,随着科学技术的飞速发展,有色金属的需求量日益增多。镁工业与其它有色金属工业一样,正在加速发展,我国“七五”计划中明确提出优先发展铝工业。根据铝的生产与消费状况,我国要求镁铝比为2%(国外镁铝比为3~4%)。编写本卷的目的,旨在向我国从事镁冶金的生产、科研、设计、教学人员提供有关镁的各种资料,以促进我国镁工业的发展。

本卷较全面收集了镁的性质、矿物资源、生产方法及生产过程的物理化学、热化学、电化学方面的有关资料,并收集了近10年来主要产镁国家镁生产的技术经济指标,介绍了生产工艺中的反应机理和氯化物熔盐($MgCl_2$ 、 KCl 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $LiCl$)二元系、三元系、四元系的物理化学及电化学性质。

本书可供从事氯化物熔盐电化学方面的工程技术人员参考。由于编者水平以及资料的局限性,手册中的数据可能出现差错,敬请读者指正。

编 者

1991年3月

目 录

第一章 概 论	1
第二章 镁的性质、产量与应用	3
第一节 镁的性质	3
一、镁的物理性质	3
二、镁的化学性质	3
三、镁的机械性质	3
第二节 镁的生产、产量与消费	7
一、镁的生产	8
二、镁的产量	9
三、镁的消费	10
第三节 镁的应用	11
第四节 镁的价格	12
第三章 镁的矿物原料及生产方法	14
第一节 镁矿资源	14
一、镁矿物及其分布	14
二、中国和苏联主要镁矿的组成	15
三、海水中的镁资源	17
第二节 镁的生产方法	18
一、中国从菱镁矿生产镁的工艺	18
二、美国从海水和盐湖水产生产镁的工艺	18
三、挪威从海水-白云石或卤水产生产镁的工艺	18
四、苏联从光卤石或光卤石-菱镁矿生产镁的工艺	23
五、日本从白云石或石灰石-海水生产镁的工艺	23
六、法国马利纳半连续热还原法炼镁工艺	25
七、炭热还原法生产镁的工艺	25
八、碳化物热还原法生产镁的工艺	25

第四章 氧化镁和碱式碳酸镁的制取	28
第一节 氧化镁的制取	28
一、以天然菱镁矿制取氧化镁	28
二、以海水与白云石为原料制取氧化镁	28
三、以卤水与氨作用制取氧化镁	29
四、以海水(卤水)与石灰石为原料制取氧化镁	30
五、以卤水热解制取氧化镁	31
第二节 碱式碳酸镁的制取	31
一、以菱镁矿制取碱式碳酸镁	32
二、以白云石制取碱式碳酸镁	34
三、以海水制取碱式碳酸镁	34
第三节 氧化镁的物理化学性质	36
第五章 氧化镁的氯化	39
第一节 氧化镁氯化	39
一、氧化镁的氯化反应	39
二、氯化过程中各种物质的热力学数据	51
三、氧化镁氯化时的平衡条件	51
四、各种氧化物氯化时的 $\Delta G^\circ-T$ 图	53
五、氧化镁氯化反应后气相组成的计算	56
第二节 氧化镁氯化工艺	56
一、氯化炉料的制备方法	56
二、各种炉料的氯化性能	57
三、氯化炉结构及废气净化设备	61
四、氯化炉的操作与控制	61
第六章 氯化镁水合物脱水	65
第一节 氯化镁的水合物	65
一、氯化镁水合物的制取	65
二、 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系相图	65
三、氯化镁水合物的结构及物理性质	67
四、氯化镁水合物的热力学数据	68
五、氯化镁和其它氯化物在水中的溶解度	68
第二节 氯化镁水合物脱水	72
一、氯化镁水合物的脱水反应	72

二、氯化镁水合物的分解压	73
三、氯化镁水合物脱水反应的 ΔH 、 ΔG° 、 $\lg p_{H_2O}$ 和 p_{H_2O} 值	73
第三节 氯化镁水合物的水解	76
一、氯化镁水合物的水解反应	76
二、氯化镁水合物水解反应的 ΔH 、 ΔG° 、 $\lg p_{H_2O}$ 和 p_{H_2O} 值	78
第四节 在 $HCl-H_2O$ 气氛下 $MgCl_2-MgO$ 的相图	82
第五节 氯化镁水合物的脱水工艺	84
一、脱水工艺	84
二、含水 HCl 气体的再生	85
三、一次脱水料在氯气流中熔融氯化脱水	89
第七章 光卤石、铵光卤石脱水	92
第一节 光卤石脱水	92
一、光卤石水合物的制取	92
二、光卤石的脱水反应与水解反应	95
三、光卤石脱水反应的 ΔG° 和 $\lg p_{H_2O}$ 值	97
四、光卤石的生成热(ΔH°)和热容(c_p)	97
五、光卤石的脱水速度与温度的关系	97
第二节 光卤石脱水的工艺	99
一、光卤石一次脱水的工艺及条件	99
二、光卤石二次脱水的工艺及条件	102
第三节 铵光卤石脱水	105
一、铵光卤石的合成	106
二、铵光卤石液的脱水工艺及脱水反应	107
三、低水铵光卤石的氨化脱水	108
第八章 无水氯化镁熔体的电解	111
第一节 氯化镁熔体系的物理化学性质	111
一、电解氯化镁熔体的熔体系	111
二、熔盐的结构	111
三、氯化物熔盐的熔度	111
四、氯化物熔盐的密度	126
五、氯化物熔盐的粘度	143
六、氯化物熔盐的表面张力	153

七、氯化物熔盐的蒸汽压	178
八、氯化物熔盐的电导率	181
第二节 氯化镁熔体系的电化学	198
一、熔盐中离子的迁移数	198
二、金属在熔盐中的电极电位	199
三、氯化物熔体的分解电压	200
四、氯化物熔体中 MgCl_2 离子的活度	202
第三节 镁和氯在氯化物熔体中的溶解度	204
一、镁的溶解	204
二、氯的溶解	208
第四节 镁电解的工艺条件与电流效率的关系	209
一、电解质组成与电流效率的关系	209
二、电解温度与电流效率的关系	209
三、电流密度、极距及阳极工作高度与电流效率的关系	213
四、电解质的物理化学性质与电流效率的关系	215
五、电解质中的杂质与电流效率的关系	215
六、氟盐对电解过程的影响	224
第五节 镁电解槽结构	224
一、镁电解槽结构	224
二、有隔板镁电解槽与无隔板镁电解槽的工艺指标	224
第六节 镁电解槽的设计计算	236
一、电解槽生产能力的计算	236
二、单位电耗的计算	237
三、电解槽电压平衡计算	239
四、电解槽结构计算	244
五、电解槽的物料平衡计算	246
六、电解槽的能量平衡计算	247
第九章 热还原法炼镁	263
第一节 热还原法炼镁的分类	263
一、热还原法炼镁的特点	263
二、热还原法炼镁的分类	263
第二节 金属热还原法炼镁	264

一、氧化物热还原的热力学	264
二、氧化镁热还原的反应机理	264
三、氧化镁还原过程的平衡蒸气压	270
四、还原过程的技术条件及其设备	274
第三节 炭热法炼镁	292
一、炭热法的物理化学原理	292
二、炭热法的反应速度与炉料性质的关系	294
三、炭热法炼镁的技术作业	297
第四节 碳化物热法炼镁	300
第十章 镁的精炼	301
第一节 粗镁中的杂质	301
第二节 镁的精炼方法	303
一、熔剂精炼	303
二、添加金属或其它化合物的精炼方法	304
三、升华精炼法	306
四、电解法精炼	308
五、各种精炼方法获得的精镁中的杂质含量	309
第三节 镁的铸锭	310
第四节 镁锭的表面处理	311
第十一章 几个主要产镁国家近10年来镁生产中的技 术指标	314
第一节 原苏联镁工业生产技术	314
一、CKH炉及氯化器的主要指标	314
二、原苏联有隔板电解槽与无隔板电解槽的技术指标	314
第二节 美国道屋化学公司镁电解技术指标	316
第三节 法国半连续还原炉硅热法炼镁技术指标	317
第四节 日本皮江法硅热还原炼镁技术指标	318
主要参考文献	318

第一章 概 论

镁的生产方法大体可分为电解法和热还原法^[1]。电解法因采用的原料和制备氯化镁方法的不同而有不同的方法：用菱镁矿生产镁采用氯化-电解法；用白云石或海水生产氧化镁采用氯化-电解法；用卤水或盐湖水生产镁、用人造钾光卤石生产镁和用铵光卤石生产镁均采用脱水-电解法；用海水制取 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的电解法，等等。热还原法有炭热法、硅热法和碳化物热法等。本世纪70年代以来，世界镁的产量正在加速增长，镁的生产技术有了很大突破，工艺技术不断更新，设备结构不断改进并向大型化发展。在当今世界的镁工业中，苏联、美国、挪威和法国具有先进的生产工艺，且特点各异。

苏联^①的钾光卤石炼镁工艺^[2~4]：人造钾光卤石经沸腾炉（生产能力为200~250t/d）和氯化器（产量为150t/d）分别进行一次、二次脱水，工艺过程实现了机械化和自动化。脱水产出的熔融无水光卤石料，加入无隔板电解槽（电流强度为150kA）中电解制取金属镁，再经连续精炼炉（产量为70~80t/d）精炼获得商品镁。其技术指标为：直流电耗12800~13500kW·h/t镁，氯气回收2.85t/t镁，回收氯气浓度为95%。为了利用生产过程中的氯气，建立了镁钛联合企业。

美国道屋（Dow）化学公司的海水炼镁工艺^[5]：以含 MgCl_2 0.25%的海水和海岸积聚的贝壳（代替石灰石）制取 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，再加入用天然气外加热式的电解槽（电流强度为90kA）电解制取金属镁。其技术指标为：直流电耗18500~19000kW·h/t镁，电流效率78~80%。近几年来道屋化学公司研究成功一种新的电解质： MgCl_2 5~25%， LiCl 70~90%。这种电解质导电性良好，密度小，可保证镁沉入槽底，以防止镁氧化和二次反

① 本书中“苏联”均指“原苏联”。

应损失, 电流效率可达90%。这种电解质已在180kA新型结构的电解槽上应用。该公司最近又宣称研究成功新的制镁方法, 其能耗为老法的一半(总电耗为14190kW·h/t镁)。

挪威诺斯克·希德罗公司的镁生产工艺^[5]: 采用白云石和海水为原料生产合成氧化镁, 经氯化炉(产量18~20t/d)氯化生成氯化镁, 再将熔融氯化镁加入I.G型电解槽(电流强度为60kA)中提取金属镁。70年代后期又采用卤水在HCl气氛下沸腾脱水生产无水氯化镁颗粒料, 将其连续加入电解槽(电流强度为250kA)电解的新工艺, 其技术指标为: 直流电耗14000kW·h/t镁, 氯气回收2.9t/t镁, 回收氯气浓度为95%。1984年将原有的I.G槽改为电流强度为300kA的大型无隔板电解槽, 成为目前世界上电流强度最大的镁电解槽。

法国半连续硅热法炼镁工艺^[1]: 白云石经煅烧后直接加入真空还原矿(产镁7.5t/d), 用硅铁(Si75%)作还原剂, 产出的粗镁经精炼即得商品镁。其技术指标为: 还原电耗(交流电)11500kW·h/t镁, 硅铁消耗量1.15t/t镁, 劳动生产率30t/(a·人)。

中国镁工业的生产工艺^[6]: 将破碎后的菱镁矿与石油焦加入氯化炉(产量8~9t/d)氯化生成氯化镁, 加入I.G型有隔板电解槽(电流强度为64kA)电解生成金属镁, 其技术指标为: 直流电耗17000~18000kW·h/t镁, 电流效率88%。近两年来在64kA的无隔板槽中进行了工业性试验, 获得了较好的技术指标, 直流电耗为14420kW·h/t镁, 回收氯气浓度在90%以上, 电流效率85~91%。

根据以上情况可知, 80年代以来, 金属镁的生产工艺与技术装备水平在不断发展与提高, 预计今后世界各产镁国将根据本国资源的特点并依靠科学技术的进步以更高的速度发展并开拓镁生产的新道路。

第二章 镁的性质、产量与应用

第一节 镁的性质^[7]

镁属于轻金属，是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，293.15K时密度为 1.74g/cm^3 ，熔点(924.15K)时为 1.572g/cm^3 。镁的晶格是密集的六方晶系。有三个镁的自然同位素，其质量分别为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%。

一、镁的物理性质

镁的物理性质列于表2-1至表2-3。

二、镁的化学性质

镁的化学性质列于表2-4、表2-5和图2-1。

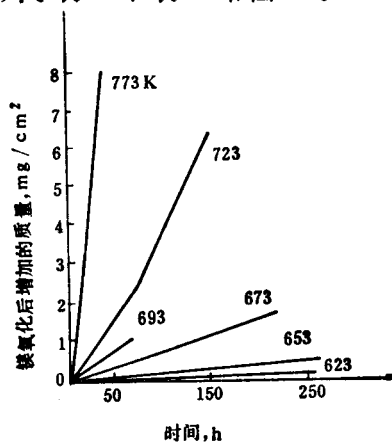


图 2-1 在不同温度下的湿空气中镁的氧化速度曲线

三、镁的机械性质

镁的机械性质列于表2-6、表2-7。

表 2-1 镁的物理化学性质数值^[7]

名 称	单 位	数 值
原子序数	—	12
原子价数	—	2
原子量	—	24.305
原子体积	m ³ /mol	13.99
原子半径	m	1.6×10^{-10}
离子半径	m	0.74×10^{-10}
密度: 293.15K时 (纯度Mg99.9%)	kg/m ³	1.74×10^3
924.15K时 (熔点)	kg/m ³	1.572×10^3
973.15K时 (液态)	kg/m ³	1.544×10^3
沸点	K	1380.15
熔化潜热 (Mg99.93%)	J/mol	8786.4 ± 418.4
蒸发潜热: 1380.15K时	J/mol	127612 ± 6276
298.15K时	J/mol	140582.4 ± 8386
升 华 热: 924.15K时	J/mol	142256 ± 6276
298.15K时	J/mol	146440 ± 8368
298.15K时的焓	J/mol	32.22
293.15K时的导热率	W/(m·K)	1.55×10^{-2}
液态时体积膨胀系数(924.15~1073.15K)①	—	380×10^{-6}
293.15K时的导电率	Ω/cm^3	22.9×10^{-4}
电阻温度系数	—	386×10^{-5}
标准电位	V	-2.38
电化当量	g/(A·h)	0.453
结晶收缩率	%	$3.97 \sim 4.2$
收缩率 (924.15~293.15K)	%	2
表面张力 (924.15K)	J/cm ²	563×10^{-7}
泊松比	—	0.33
弹性模数	Pa	4.48×10^{10}
极限强度 (铸件)	MPa	80~120
屈服点 (铸件)	MPa	30
相对延伸率 (铸件)	%	8
布氏硬度 (铸件)	—	300
切变模数	MPa	18.2×10^3

① 镁的线膨胀值与温度的关系方程:

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

表 2-2 镁的热容 (c_p)、热函 ($H_T - H_{298}$) 和熵(S)
变化与温度的关系

温度, K	$c_p^\ominus$, J/(mol·K)	$H_T - H_{298}$ J/(mol·K)	S , J/(mol·K)
298.15	24.81	—	32.1
400.15	26.32	2594.1	40.67
700.15	29.71	10983	55.86
900.15	32.72	17183.7	63.51
1100.15	34.06	32702.1	79.96
1300.15	36.11	39609.93	94.56
1350.15	36.91	—	—

① 原子热容量与温度的关系式为:

$$c_p = (5.33 + 2.45 \times 10^{-3} T - 0.103 \times 10^{-5} T^{-2}) \times 4.184$$

(273.15~294.15K)

表 2-3 镁的蒸发自由焓、饱和蒸气压的变化与温度的关系⁽⁷⁾

温度, K	$\Delta G^\ominus$, kJ/mol	$p^\ominus$, Pa
600	81.34	138.6×10^{-4}
900	45.94	221.3
924	45.56	350.6
1000	38.03	1160.1
1200	19.75	17982.2
1300	7.7	54306.4
1380	0	101308

① 570~924K时, 镁蒸气压与温度的关系式为:

$$\lg p = (3.27 - 2.95 \times 10^{-3} T - 7.64 \times 10^{-5} T^{-1} + 8.74 \times 10^{-7} T^2 + 2.5 \lg T) \times 133.3, \text{ Pa}$$

924~1380K时, 镁蒸气压与温度的关系式:

$$\lg p = (11.61 - 7.61 \times 10^{-3} T^{-1} - 1.02 \lg T) \times 133.3, \text{ Pa}$$