

M

电解法制镁

冶金工业出版社

电 解 法 制 镁

〔苏〕X.П.斯特雷列茨 著

韩 薇 霍光庶 宫常福 等译

6255/12

冶金工业出版社

857801

内 容 简 介

本书是根据苏联冶金出版社出版的X.Л.斯特雷列茨 (Стрелец) 著《Электрод-литическое получение магния》1972年版译出。

本书叙述了电解法制镁原料的特性, 研讨了氯化镁脱水和电解过程的理论基础及其工艺流程, 介绍了镁的性质、粗镁的精炼方法, 还简介了镁合金及其应用范围。

本书可供冶金部门的专业人员和有关部门的工程技术人员、科研工作者、高等院校师生使用。

参加本书翻译的有霍光庶 (第一章~第八章), 韩薇、李福祥 (第九章~第十一章), 宫常福、赵桂兰 (第十二章~第十八章)。全书最后由韩薇、霍光庶校对。

电 解 法 制 镁

〔苏〕X.Л.斯特雷列茨 著

韩薇 霍光庶 宫常福 等译

*

冶金工业出版社出版

(北京市灯市口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 12 字数 314 千字

1981年10月第一版 1981年10月第一次印刷

印数 00,001~1,500 册

统一书号: 15062·3708 定价 1.50 元

序

目前,在苏联和世界其它国家,镁的生产正在快速发展。近十年来,苏联镁工业已发展成为一个较大的有色冶金部门。因此,从事这方面冶金的专家也有了显著的增多,自然,他们对所取得的技术成果和积累的技术情报资料也就要求定期地交流,以取得更新的成就。

苏联的镁100%和世界其它国家的镁95%以上是用电解法生产的。但是,尽管这种生产镁的方法在工业中已应用五十多年,到目前为止,在苏联和世界其它国家中专门阐述电解法生产镁的书籍却出版得不多。许多问题在Х.Л.斯特雷列茨 (Стрелец), А.Ю.泰依茨 (Тайц) 和Б.С.古良尼斯基 (Гуляницкий) 合著的《镁冶金学》(1950年出版,1960年再版)一书中阐述得不够充分。虽然在Ю.В.巴依玛柯夫 (Баймаков) 和М.М.维丘柯夫 (Ветюков) 合著的《熔盐电解》(1966年出版)一书中和М.А.埃捷壮 (Эйдензон) 所著的《镁》(1969年出版)一书中对电解法生产镁的问题给予了较大的注意,但是这些书籍都是作为冶金系大学生的教材出版的,自然就不会包括在工业部门工作的工程师们所要了解的全部问题。本书试图汇总电解生产镁的主要科学技术资料,包括电解原料的准备和原镁的初步加工等问题。

在本书最后校订原稿过程中,承蒙乌斯基-卡缅诺戈尔斯克镁钛联合企业总工程师,技术科学博士М.К.巴依别柯夫 (Байбеков) 提出宝贵意见和指正,以及在本书原稿准备过程中,技术科学博士В.А.依里切夫 (Ильичев), И.Л.雷兹尼柯夫 (Резников), А.А.玛里特斯 (Мауритс), А.Б.卡尔保夫 (Карпов), Н.В.班达连科 (Бондаренко), А.С.契斯诺柯夫 (Чесноков), Л.К.库兹涅佐娃 (Кузнецова), Н.М.朱耶夫 (Зуев), А.Ю.泰依茨 (Тайц), Б.Н.保佐洛夫 (Подзоров) 及全苏铝镁设计研究院 (ВАМИ) 的其它同事给予了帮助,作者在这里向他们表示谢意。

目 录

序

引 言	1
第一章 镁的性质	3
第二章 镁的生产和应用	9
第三章 含镁碳酸盐	13
1. 菱镁矿	14
2. 白云石	15
第四章 含镁氯化物和硫酸盐	17
1. 矿物盐	17
2. 天然镁盐溶液	17
3. 化工生产残料——氯化镁碱液	20
第五章 氯化含氧化镁混合料制取无水氯化镁	21
1. 氯化用的氧化镁的制取	21
2. 氧化镁氯化过程的物理化学原理	32
3. 氯化炉料的制备	42
4. 氧化镁氯化用炉子结构	50
5. 氯化工艺	52
第六章 光卤石和氯化镁结晶水合物的制取	59
1. 人造光卤石的制取	59
2. 用氯化镁碱液和氯化钾制取合成光卤石	64
3. 天然光卤石的机械选矿法	64
4. 氯化镁结晶水合物的制取	67
第七章 氯化镁和光卤石脱水的理论基础	75
1. 概述	75
2. 氯化镁脱水	79
3. 氯化镁水解	85
4. 光卤石脱水	87

第八章 氯化镁脱水的一些工艺流程·····	92
1. 氯化镁溶液的蒸发·····	92
2. 用氯化镁溶液生产低结晶水氯化镁水合物·····	94
3. 加入碱金属氯化物制取无水氯化镁或氯化镁熔体 ····	105
第九章 光卤石一次脱水的生产实践 ·····	116
1. 光卤石在回转窑中脱水 ·····	117
2. 光卤石在沸腾炉中脱水 ·····	130
3. 光卤石脱水沸腾炉的物料平衡与热平衡 ·····	137
4. 往燃烧室中通入含氯气体时光卤石的脱水过程 ·····	141
5. 收尘 ·····	144
第十章 光卤石二次脱水的生产实践 ·····	148
1. 光卤石熔融脱水用连续生产电炉结构 ·····	149
2. 光卤石电炉脱水工艺 ·····	152
3. 氯化器的结构 ·····	154
4. 氯化器脱水工艺 ·····	157
5. CKH炉和氯化器的工艺指标·····	161
6. 光卤石渣的氯化 ·····	161
第十一章 电解 电解质的物理化学性质 ·····	166
1. 电解质的熔度 ·····	166
2. 电解质和镁的密度 ·····	180
3. 电解质的粘度 ·····	194
4. 电解质的表面张力 ·····	206
5. 电解质对钢表面的湿润边界角 ·····	218
6. 电解质成分的蒸汽压 ·····	221
7. 电解质的电导率 ·····	221
8. $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 KCl 和 $CaCl_2$ 熔体的分解电压 ·····	239
9. 镁电解槽电解质中离子的迁移和 $MgCl_2$ 的活度 ·····	244
10. 镁和氯在电解质中的溶解度 ·····	247
第十二章 电解质组成和性质对电解过程的影响 ·····	261
1. $MgCl_2$ 浓度对电解过程的影响 ·····	262

2. KCl、NaCl、CaCl ₂ 和BaCl ₂ 的浓度对电解过程的影响	264
3. 电解质中杂质对电解过程的影响	276
第十三章 镁电解槽结构	290
1. 电解槽结构概述	290
2. 槽壳和内衬	296
3. 阳极供电和阳极盖的结构	297
4. 阴极结构	301
5. 阳极室和阴极室排气设施结构及其维护	303
6. 电解槽母线	306
第十四章 极距、电极尺寸、电流密度和温度对电流效率的影响	307
1. 电解槽以光卤石供料时, 极距和阳极高度对电流效率的影响	307
2. 电解槽以光卤石供料时, 电流密度对电流效率的影响	311
3. 电解槽以氯化镁供料时, 极距、阳极高度和电流密度对电流效率的影响	313
4. 阳极到隔板距离对电流效率和氯气损失的影响	315
5. 电解质温度对电流效率的影响	316
6. 电解时镁损失的机理	318
第十五章 电解槽生产能力和电解时的单位电耗	323
1. 电解槽生产能力	323
2. 单位电耗	326
第十六章 电解槽的能量平衡和物料平衡	332
1. 电压平衡	333
2. 物料平衡	337
3. 能量平衡	340
第十七章 电解工艺	344
1. 电解槽启动	344

2. 电解制度	346
3. 电解槽出镁	348
4. 电解槽出渣	350
5. 电解槽排气	351
6. 阴极室和集镁室的排气设施	352
7. 电解的流水作业工艺	353
第十八章 镁的熔化和精炼	354
1. 熔剂法精炼	355
2. 向镁中添加某些金属及其它化合物的精炼方法	359
3. 镁的其它精炼方法	360
4. 镁及其合金的铸锭	362
5. 镁及其合金的保护处理	364
参考文献	367

引 言

19世纪初，格·戴维首次从氧化镁分离出镁。在他以后，布西、里必赫、戴维里、科伦等人用钾或钠蒸汽作用于氯化镁制取了镁。

在上一世纪六十年代，英国和美国开始用化学法（用钠还原氯化镁）生产镁。在电解制镁法被研究出来以后，这种化学法生产就终止了。

1830年，M.法拉第首先用电解熔融氯化镁的方法制取了镁。

1852年，P.本生用电解氯化镁的方法生产出了数量较多（在当时来说）的镁。此后，这种方法被许多研究者进行了进一步的研究。

在19世纪末，首先在德国开始用电解法工业性生产镁。1909年，“电子”镁基合金（这种合金可做结构材料使用）的发明，对镁生产的发展产生了重大影响。1914~1918年，镁的产量一年才几百吨。而在战争时期，镁的需要量增长，镁的年产量已上千吨。战后，镁的生产缩减了，只是在二十年代中期镁的生产才又重新发展。第二次世界大战前，1938年，资本主义国家生产了约2.5万吨镁。这些镁几乎全是用电解法生产的。在这期间人们开始研究掌握镁的热法生产。

在第二次世界大战的年代里镁的生产量有了显著的增长。1943年，整个资本主义国家生产镁23万吨以上。美国镁生产量最高（17万吨）。战争末期德国年产镁量达3万吨以上。

在战争期间，除了电解法而外，热法制镁也投入了工业规模生产。第二次世界大战期间，美国镁厂总生产能力当中有23%属于硅热法，4%属于碳热法。但是，电解法仍然是主要的（占总产能的73%）。德国全部的镁是用电解法生产的。

战争结束以后，镁生产大幅度下降。但是，从五十年代起，又

开始回升，并继续快速增长。

尽管热法制镁有了很大改进，生产镁的主要工业方法还仍然是电解法。目前，大约有85~90%的镁是用电解法生产的。这是因为电解法也有了很大改进，氯化镁原料数量多而又价廉，从而电解法制得镁的成本不断下降。与此同时，还建设了一些规模不大的硅热法镁厂，这是为了满足某些特殊的需要，例如，必须生产高纯镁，其纯度要求高于电解氯化镁制镁法所能达到的纯度。但是，近来研究出了一些非常简单而又有效的电解镁的提纯法。这样也能够满足某些专门用户提出的最高质量要求。

下述这些氯盐可以用来做为电解法生产镁的原料，它们是：光卤石、天然盐水，氯化镁碱液（处理各种镁-钾矿生产氯化钾和硫酸钾肥料时，以及用天然盐水生产食盐、硫酸钠和其它化学产品时得到的氯化镁碱液）。某些国家还用从海水中提取的氯化镁做为生产镁的原料。

众所周知，苏联的学者和工程技术人员对镁冶金的发展做出了重大贡献。还是在1914年的俄国时期，П.П.费道契耶夫（Федотьев）在彼得格勒工业化学研究所就开始从事电解制镁的理论研究和科学实验工作。二十年代末、三十年代初，在国立应用化学研究所（列宁格勒市），以及在乌拉尔化学与冶金科学研究所（斯维尔得洛夫市）开展了对含镁原料脱水工艺的研究工作。1931年，列宁格勒镁试验厂开始投入实验研究工作。在这个试验厂，以及在全苏铝镁设计研究院研究和掌握了生产电解用无水氯化镁、镁的铸造和精炼的工艺流程，并为我国第一批镁厂研究设计出了相应的成套设备。在苏联，工业规模生产镁是从1935年开始。全苏铝镁设计研究院、乌拉尔化学与冶金科学研究所、列宁格勒加里宁工业大学、莫斯科加里宁有色金属与黄金学院及其它一些院所曾做了大量旨在改进镁生产的研究和设计工作；在这方面苏联各镁厂的职工也都做出了重大贡献。

由于上述单位共同努力的结果，促进了苏联镁工业的快速发展并使苏联镁冶金工艺发展达到了较高的水平。

第一章 镁的性质

镁属于轻金属。它比铁轻九分之七，比铝轻三分之一。在Д.И.门捷列夫元素周期表中镁是第二族化学元素。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等于78.6; 10,11和11.20%。平均原子量等于24.32。镁的物理-化学常数如下：

原子序数	12
原子价数	2
原子量	24.32
原子体积，厘米 ³ /摩尔原子	13.99
原子半径，Å	1.6
离子半径，Å	0.74
密度，克/厘米 ³	
20°C时（纯度99.9%）	1.74
熔点时（690°C）	1.572
700°C时（液态）	1.544
熔点，°C	651
沸点，°C	1107
熔融潜热（99.93%），卡/摩尔原子	2100±100
蒸发潜热，卡/摩尔原子	
1107°C时	30500±1500
25°C时	33600±2000
升华热，卡/摩尔原子	
651°C时	34000±1500
25°C时	35000±2000
25°C时的熵，卡/摩尔原子	7.7
20°C时的热导率，卡/（厘米·秒·度）	0.37
液态时的体积膨胀系数（651~800°C）10 ⁻⁶	380

20°C × 10 ⁻⁴ 时的电导率, 欧姆/厘米 ³	229
电阻温度系数 (100°C以下)10 ⁻⁵	386
标准电位, 伏	-2.38
电化当量, 克/安·小时	0.454
结晶缩率, %	3.97~4.2
收缩率 (65~20°C)%	2
681°C时的表面张力, 尔格/厘米 ²	563
泊松比	0.33
弹性模数, 公斤/厘米 ²	4.57 × 10 ⁵
布氏硬度, 公斤/毫米 ²	30

镁的线膨胀值与温度的关系可用如下方程表示^[1]:

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 + 24.8 \times 10^{-6} t + 0.95 \times 10^{-8} t^2)$$

原子热容量与温度的关系可用如下方程式表示^[2]:

$$C_P = 5.33 + 2.45 \times 10^{-3} T - 0.103 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (273 - 924^\circ \text{K})$$

在0~650°C温范内、原子热容 C_P 、比热容 c_P 与温度的关系示于表 1。

热容(C_P)、热函($H_T - H_{298}$)和熵(S^0)

变化与温度的关系^[5]

表 1

温 度, °K	C_P 卡/摩尔原子·度	$H_T - H_{298}$ 卡/摩尔原子	S^0 卡/摩尔原子·度
298.16	5.93	—	7.67
400	6.29	620	9.72
700	7.10	2625	13.35
900	7.82	4107	15.18
1100	8.14	7816	19.11
1300	8.63	9467	22.60
1350	8.82	—	—

液态镁比热容是8.10卡/摩尔原子·度, 气态镁比热容是4.97卡/摩尔原子·度。

在 570~924°K 内, 镁蒸汽压与温度的关系可用如下方程式表示^[3]:

$$\lg P (\text{毫米汞柱}) = 3.27 - 2.95 \times 10^{-3} T - 7.64 \times 10^3 T^{-1}$$

$$+ 8.74 \times 10^{-7} T^2 + 2.50 \lg T$$

在924~1380°K温度范围内，方程式〔4〕是：

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

镁蒸发自由能和饱和镁蒸汽压变化与温度关系的数据列于表2。镁的机械性质列于表3和表4。

在常温下，镁在空气中的化学性相当稳定。当温度高于350°C时，镁的耐氧化性明显下降〔8,9〕。

在400°C下，镁在空气中的化学活性明显增长，并随着温度的升高而快速增长。在湿空气中，镁在各种温度条件下的氧化速度曲线示于图1。

镁蒸发自由能、饱和蒸汽压的变化与
温度的关系〔5〕

表 2

温 度 °K	ΔF° 卡/摩尔原子	P 毫米汞柱
600	19440	1.04×10^{-5}
900	10980	1.66
924	10890	2.63
1000	9090	8.71
1200	4720	134.9
1300	1840	407.4
1380	0	760.0

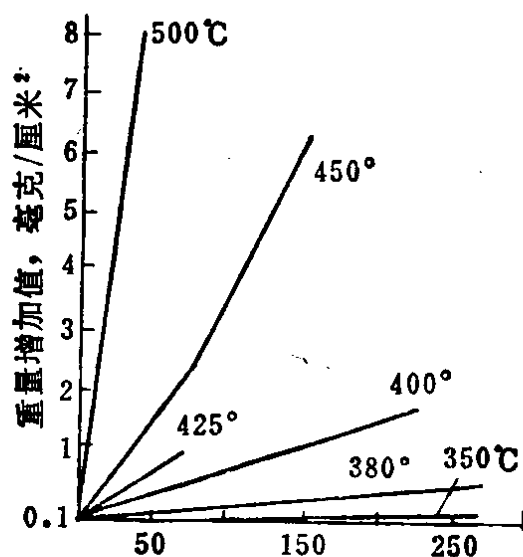


图 1 在湿空气中镁在各种温度条件下的氧化速度曲线

20°C时镁的机械性质^[4,6,7]

表 3

物 料 状 态	屈 服 点	强度极限	相对延伸率	相对收缩率	布氏硬度
	公斤/毫米 ²	公斤/毫米 ²	%	%	公斤/毫米 ²
铸	2.5	11.5	8.0	9.0	30
变 形	9.0	20.0	11.5	12.5	36

高温下镁的机械性质^[4,6,7]

表 4

温 度 t	铸 镁		变 形 镁				冲击韧性 公斤·米/厘米 ²
	强度极限 公斤/毫米 ²	相 对 延伸率 %	强度极限 公斤/毫米 ²	相 对 延伸率 %	屈 服 点 公斤/毫米 ²	相 对 收缩率 %	
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

固体镁不易燃烧。它在熔体状态和接近熔点温度条件下燃烧。镁屑和镁粉更易于燃烧。在 300°C 时，镁明显地与氮发生反应；在 670°C 时，镁的氮化反应进行得异常迅速。在高温下镁可以分解二氧化碳和二氧化硫。在沸水中镁分解析出氢。在海水和矿水中，在盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等溶液中、镁会被损坏。镁耐氟氢酸和铬酸。

卤盐（氟盐除外）水溶液，以及硫化物水溶液、多种的氮化物、碳酸氢钠溶液对镁都有侵蚀作用。镁在苛性碱液中、碳酸钠溶液中、二硫化碳中、干燥的碳氢化合物中、有机卤素衍生物中，无水酒精和矿物油中是稳定的。有机酸能损坏镁。镁能将许多氧化物和氯化物还原。它能与许多金属配成合金。

由于镁的化学活性较高，易于被杂质污染，因此在设计镁生产工艺时应当特别注意这个问题。

电解生产的镁中总是含有氯盐，以及氧化镁、氮化镁（Mg₃N₂）、碳化镁、硅化镁（Mg₂Si）。电解时镁中可能进入多种金属杂质（钠、钾、钙、铁、铝、锰等）。杂质对镁的耐腐

蚀强度影响很大。特别是氯盐的作用很有害〔3〕，它们与湿空气相互作用时产生水解。此时生成的盐酸与镁激烈反应并损坏镁。

铁在液态镁中的溶解度与温度的关系〔4,10〕 表 5

温 度	铁 溶 解 度	温 度	铁 溶 解 度
℃	%	℃	%
650~655	0.025~0.026	800	0.10~0.12
660~670	0.026~0.027	850	0.16
665~675	0.028	900	0.186~0.201
680~690	0.033~0.034	950	0.22~0.24
700	0.035~0.040	1000	0.32
725	0.045	1100	0.56
750	0.050~0.051	1200	0.84

苏联及国外生产的镁锭化学组成〔11~14〕，% 表 6

杂 质 名 称	苏 联		国 际 镁标准	美国道屋 化学公司	挪 威 诺 斯 科 希 得 罗 公 司	日 本 大 阪 钛 公 司
	ГОСТ 804-62	ТУ 05-9-66				
	不 大 于					
铁	0.04	0.005	0.05	0.030	0.035	0.02~0.03
硅	0.01	0.005	0.05	0.002	0.001	0.002~0.004
铜	0.005	0.002	0.02	0.002	0.002	0.001
铝	0.02	0.006	0.05	0.005	0.015	0.002
镍	0.001	0.002	0.002	0.0005	0.0005	—
锰	0.04	0.005	0.1	0.060	0.020	0.003
氯	0.005	0.003	—	—	0.05	0.02
钙	未 规 定		—	0.0015	0.002	—
锌	同 上		—	0.003	0.001	0.003
限定杂质总量	0.121	0.028	0.272	0.0995	0.1235	0.051~0.063
镁(按差值计)不少于	99.879	99.972	99.728	99.9005	99.8765	99.94

注：限定杂质总量中没有包括钙和锌杂质量。

虽然铁在镁中的溶解度非常小，而铁含量对镁的耐腐蚀性能影响却很大。500℃时铁在镁中的溶解度才仅仅是0.001%〔12,13〕。铁在液态镁中的溶解度与温度的关系示于表 5。750℃ 时铁的溶

解度是0.05%，就这样已使镁严重腐蚀。为了避免镁严重腐蚀，其中铁含量不应超过0.02%。镍、铜、钾和钠也会严重地降低镁的耐腐蚀性能。添加锰对增加镁的耐腐蚀性能有良好的作用。非金属杂质会降低镁的机械性能。镁中最有害杂质的含量限定标准示于表 6。

第二章 镁的生产和应用

镁是一种比较年轻的金属。镁生产发展史的一些特点在前言中已经谈及。表 7 所列数据表明了近年来镁生产的特点。镁生产规模经历了激烈的波动。第二次世界大战期间镁的生产飞速发

世界各国镁产量, 千吨(不包括苏联)^(15,16)

表 7

国 家	年									
	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969
美 国	40.1	40.7	68.9	75.8	79.5	81.4	79.8	88.4	89.2	90.6
加 拿 大	7.3	7.6	8.2	8.9	9.4	10.1	6.8	7.9	9.0	9.5
法 国	2.4	2.3	2.3	1.9	1.1	3.1	3.8	4.1	4.5	4.4
西 德	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.2	0.2	—	—
意 大 利	6.0	6.2	6.3	6.1	6.6	6.9	7.2	7.2	6.6	6.4
挪 威	11.4	16.0	16.4	22.7	24.3	29.1	30.0	33.0	31.3	35.1
英 国	4.1	5.8	5.6	5.2	5.5	6.0	4.1	3.8	3.5	2.9
日 本	2.4	2.5	2.3	2.7	5.7	8.8	11.6	11.6	11.4	9.4
总 计	74.0	81.5	110.4	123.8	132.7	145.9	143.5	156.2	155.5	158.3

原 镁 消 费 量, 千吨^(15, 16)

表 8

国 家	年				
	1 9 6 0	1 9 6 5	1 9 6 6	1 9 6 7	1 9 6 8
美 国	33.7	63.2	75.0	89.1	92.0
加 拿 大	2.0	4.1	4.7	4.6	4.6
英 国	8.2*	12.0*	12.5*	6.3	6.3
意 大 利	—	1.1	1.7	1.8	1.8
挪 威	0.5	1.3	1.4	1.0	1.0
法 国	2.4	3.8	4.3	5.2	5.2
西 德	27.8	49.0	56.0	38.0	44.0
日 本	—	8.6	11.4	13.7	11.7
总 计	74.6	143.1	167.0	161.1	166.6

* 包括二次镁。