

金属镁生产工艺进展

韩继龙^{1,2}, 孙庆国¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 简要介绍了工业上镁的生产方法——热还原法和电解法; 对热还原法和电解法的优缺点进行了讨论; 概述了皮江法和电解法在改进方面所取得的新进展。

关键词: 镁; 熔盐电解法; 热还原法

中图分类号: TF821

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2008)04—0059—07

1 镁的应用前景及发展趋势

镁是 21 世纪最具前景的轻金属, 它的密度仅为 $1.74 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 是不锈钢的 1/4 甚至比目前应用最广泛的轻金属铝轻 1/3。随着科技的发展, 能源的枯竭, 航空、航天和汽车等大型耗能机器的轻量化成为节能的主题。据科学计算, 汽车每应用 100 kg 镁, 车重可减轻 500 kg。镁合金制造的汽车零部件, 除减轻汽车自重外, 还可提高燃料利用率, 减少环境污染。镁合金应用于航天器基本结构和各种零部件, 对于提高航天器的飞行性能, 减少发射成本, 节省能量都具有非常重要的意义。军事上, 镁合金制造的飞机、导弹、飞船、卫星、轻武器等重要武器装备零部件, 可大幅度提高武器射程、命中率和飞行器机动性能。生活上, 随着人民生活水平的提高, 日常生活中各种金属制品轻便、简单成为社会的需要, 这就给镁的应用提供了更加广阔的空间。此外金属镁合金具有比强度和比刚度高、导电导热性能较好、阻尼减震和电磁屏蔽性能良好、易于加工成型、废料容易回收等优点。随着电子技术日趋精密化, 镁还将广泛应用于电子技术、光学器材、精密机械等领域。采用镁合金制造手机、笔记本电脑和数码相机等数字

产品的外壳, 具有强度高、美观及电磁屏蔽等优点。由于镁及镁合金具有众多优点, 因此镁及镁合金被誉为“21 世纪绿色工程材料”^[1-5]。

金属镁从发现到现在已经有了 200 年历史 (1808~2008 年), 工业生产的年代已有 120 年的历史 (1886~2008 年), 在这 120 年的发展与生产实践中, 完备了以各种镁矿为原料 (菱镁矿、海水、盐湖卤水、蛇纹石、光卤石) 的脱水、氯化及电解制镁的理论与实践。20 世纪 80 年代至今, 在各种镁冶炼的方法上 (电解法与硅热法) 出现了许多高新技术, 世界镁业也发生了巨大的变化, 尤其是镁合金材料工业的迅速发展, 进一步推动了镁工业的发展。由于镁及其合金在众多领域的拓展, 从 20 世纪 90 年代开始, 在全球范围内, 镁的用量已连续 10 年保持年增长率大于 20%。1988 年世界镁产量为 24.12 万 t, 与 1987 年的 23.03 万 t 相比较, 增长 5%; 1991 年世界镁产量与 1988 年相比, 增长 41.5%; 2000 年世界镁产量与 1991 年相比, 增长 34.8%。由于镁的需求量日益增加, 镁生产技术得到了广泛发展^[6]。

2 镁的生产方法

生产金属镁的方法主要有热还原法和电解

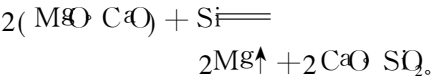
收稿日期: 2008—07—29 修回日期: 2008—09—05

作者简介: 韩继龙 (1982—), 男, 在读硕士生, 主要从事熔盐电解法制备金属镁及镁合金的研究。

法。

2.1 热还原法炼镁

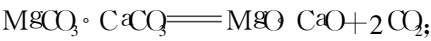
即硅热法炼镁工艺,其原理如下:硅(一般用 75% Si-Fe合金)在高温(1 100~1 250 ℃)和真空(13.3~133.3 Pa)条件下,还原白云石中的氧化镁制得金属镁,化学反应可以用下式表示:



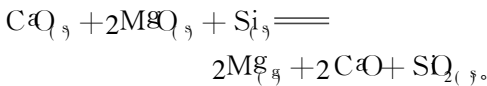
传统的硅热还原法,按照所用设备装置不同,可分四种:皮江法(Pidgeon Process)、巴尔札诺法(Balzano Process)、玛格尼法(Magnethem Process)法和 MTMP法。

2.1.1 皮江法

皮江法是 1940 年左右发展起来的一种炼镁方法,是我国金属镁冶炼其最具代表性、应用最广泛的硅热还原法工艺。到目前为止,皮江法仍是我国主要生产金属镁的方法。该工艺过程可分为白云石煅烧、原料制备、还原和精炼四个阶段。将煅烧后的白云石和硅铁按一定配比磨成细粉,压成团块,装在由耐热合金制成的还原罐内,在 1 150~1 200 ℃及 1.33~10 Pa条件下还原得到镁蒸气,冷凝结成固态镁,反应式是:



然后经研磨与硅铁粉(含硅量 75%)和萤石粉(氟化钙 95%)混合制球(制球压力 9.8~29.4 MPa),送入耐热钢还原罐内,在 1 190~1 210 ℃的温度及 1.33~10 Pa真空条件下,还原制成粗镁,反应过程是:



然后经过熔剂精炼、铸锭、表面处理,产出金属镁锭。其工艺流程如图 1 所示。

皮江法生产方式为间歇式的,每个生产周期大约为 10 h 可分为 3 个步骤:(1)预热期。装料后,预热炉料,排除炉料中的二氧化碳与水分;(2)低真空加热期。盖上蒸馏罐的盖子,在低真空条件下加热;(3)高真空加热期。罐内真空度保持 13.3~133.3 Pa,温度达 1 200 ℃左右,时间保持 9 h 左右。

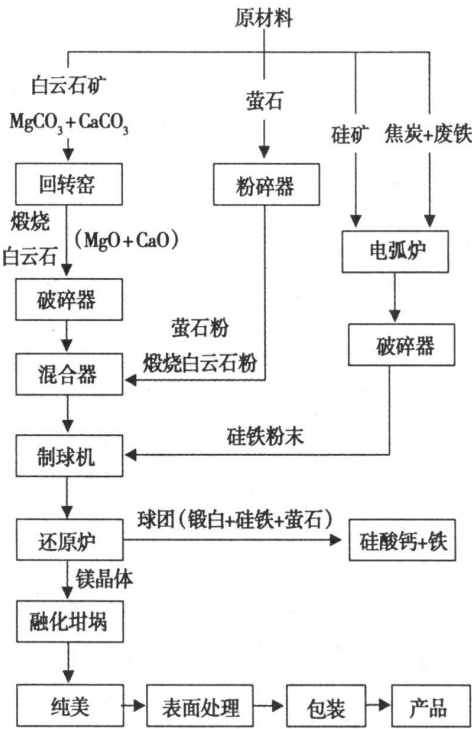


图 1 皮江法生产工艺流程图

Fig 1 Pidgeon process flow chart

由于外面水箱的冷却作用,钢套的温度大约 250 ℃,镁蒸气冷凝在钢罐中的钢套上。最终,切断真空将盖子打开,取出冷凝着镁的钢套。蒸馏后的残余物为二钙硅酸盐渣和铁^[7-8]。

2.1.2 巴尔札诺法

巴尔札诺法起源于意大利 Bolzano 镇附近一个小型镁加工厂里,如今它已经被巴西 Brasmag 公司采用。此法从皮江法演化而来,加大了真空罐的尺寸,内部采取电加热,所用的原料同皮江法一样。它不同于其它热还原法的特点在于反应器中煅烧后的白云石与硅铁被压制成团块,电加热器直接对团块加热,而不是整个反应器,反应温度为 1 200 ℃,压力为 3 Pa。能量消耗比其他热还原法低很多,炉子内部消耗仅为 7~7.3 kW/h/kg 镁,其他生产参数和皮江法极为相似。

2.1.3 玛格尼法

这种方法是在 1960 年前后由 Pechiney 铝业公司发展起来,不久就成为美国西北部制取镁合金的主要方法。它的主要特点是在反应炉

中采取电加热, 反应器内温度范围在 1 300 ~ 1 700 ℃, 炉内所有的物质都为液态。之所以采用这么高的温度, 主要有两方面原因。首先是进行还原反应的需要; 其次, 为了保持反应器内部在较大的进料情况下, 仍能具有真空度为 0. 266 ~ 13. 3 kPa。反应过程中还要不时地加菱镁矿来提高反应温度。玛格尼法生产周期为 16 ~ 24 h 镁蒸气以气态或者液态富集在冷凝装置中。根据装置大小, 生产能力有所不同, 一般为日产 3 ~ 8 t, 而每生产 1 t 镁需要消耗 7 t 原料。工艺流程如图 2 所示^[9-10]。

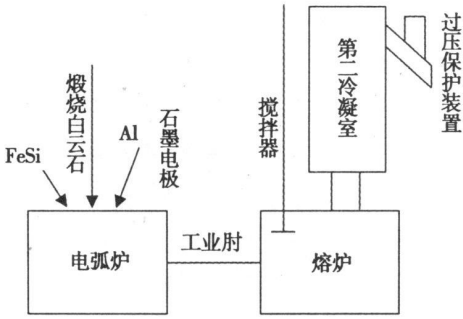


图 3 MIMP法生产工艺简图
Fig 3 MIMP process diagram

通过阀门控制进料配比大约为 10. 7% Fe 5. 5% Al 83. 8% 白云石, 进料速度平均为 525 kg/h 电弧炉温度在 1 000 ~ 1 100 ℃。原料经过反应炉还原产生镁蒸气, 镁蒸气通过工业肘冷却成液态镁, 富集在熔炉中, 熔炉下有开口定期提出金属镁。熔炉上设置二次富集装置以使制取的金属镁纯度更高^[11]。

2. 2 电解法

电解法具有工艺先进, 能耗较低的优点, 是一种极具发展前景的炼镁方法。目前, 发达国家 80% 以上的金属镁是通过电解法生产。

电解法炼镁是在高温下电解熔融氯化镁制备金属镁。高温情况下水对熔盐性质的影响是致命的, 因此, 高纯度的无水氯化镁是电解法制镁关键所在。如何简单、有效、经济地脱除 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体中所含的结晶水成为镁生产工业急需克服的难题。 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 脱水过程如下^[12]:

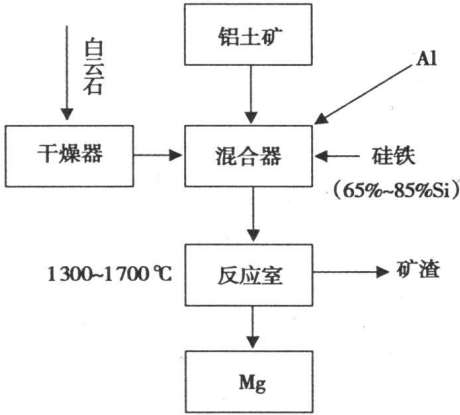
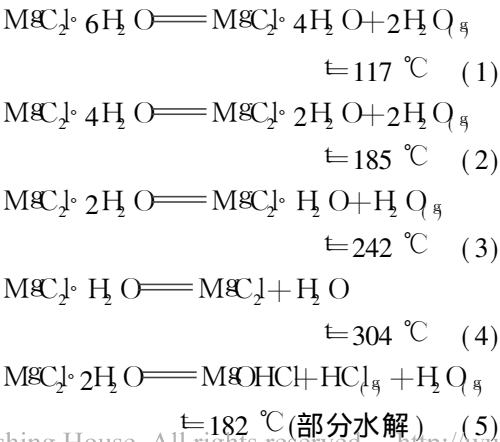
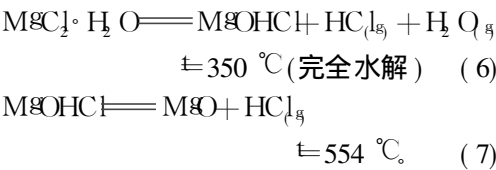


图 2 玛格尼法生产工艺简图
Fig 2 Magenj Process diagram

2. 1. 4 MIMP法

20 世纪 80 年代, Mintel 针对更加连续的热还原制取镁技术展开研究, 发明了一种 MIMP 法。它是在电弧炉中提取白云石或者氧化镁中的镁, 利用硅铁作还原剂, 反应温度为 1 700 ~ 1 750 ℃, 镁蒸气以液态形式在冷凝室内富集。反应采取标准大气压, 允许瞬间排放废渣, 以达到连续性生产的目的。

2000 年以来, MIMP 法得到了进一步优化, 早期的 MIMP 法生产镁品质虽然达到 80%, 但存在不能及时取镁的弊端, 致使生产的部分环节间歇性工作。2004 年 10 月, 一种新的冷凝装置应用到 MIMP 法中, 使生产周期延长到 8 d 这种冷凝装置包括工业肘、熔炉、第二冷凝室、搅拌器、清理颗粒的活塞。MIMP 法工艺流程如图 3 所示。



电解法的原理是电解熔融的无水氯化镁，使之分解成金属镁和氯气。依据所用原料及处理原料的方法不同，可细分为以下具体的方法：道乌法、氧化镁氯化法、光卤石法、AMC法、诺斯克法。

2.2.1 道乌法

由道乌公司开发这种电解镁生产方法是世界唯一的，它以海水和石灰乳为原料，提取 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，然后与盐酸反应，生成氯化镁溶液，氯化镁溶液经提纯与浓缩后得到 $[\text{MgCl}_2 \cdot (1 \sim 2) \text{H}_2\text{O}]$ ，用作电解的原料，在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 左右电解制备金属镁。道乌法的独特之处在于省去了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (脱水过程中脱出最后两个结晶水的困难过程，对工业生产节省能源、节省成本具有重大意义，其生产流程如图 4 所示^[13]。

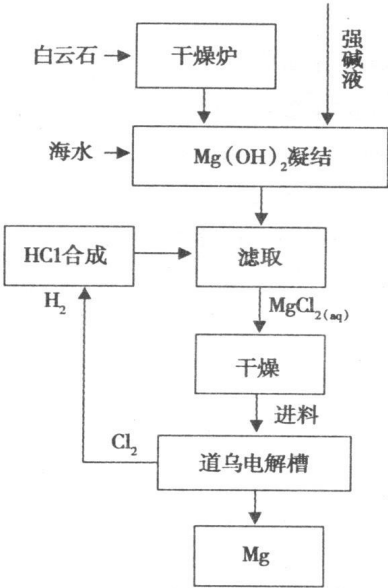


图 4 道乌法生产工艺流程图
Fig 4 Daowu process diagram

2.2.2 氧化镁氯化法

利用天然菱镁矿，在 $700 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧，得到活性较好的轻烧氧化镁。80%氧化镁的粒度要小于 $0.144\text{ }\mu\text{m}$ ，然后与碳素混合制团，团

块炉料在竖式电炉中氯化，制得无水氯化镁，直接投入电解槽，最后电解得金属镁。制备 MgCl_2 的反应方程式为

$$2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2 + \text{C} \xrightarrow{\quad} 2\text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$$

工艺流程如图 5 所示^[14-16]。

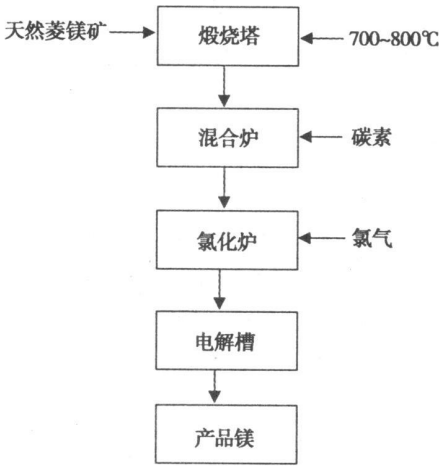


图 5 氧化镁氯化法工艺流程图
Fig 5 Chloridizing magnesite process flow chart

2.2.3 光卤石法

将光卤石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 脱水后，直接电解制取金属镁。光卤石脱水时水解反应不像 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 那样严重，但也有一定的水解，因而在无水化的处理过程中，也需要氯化过程。由于加入了 KCl 需要经常清理电解槽。工艺流程如图 6 所示^[10]。

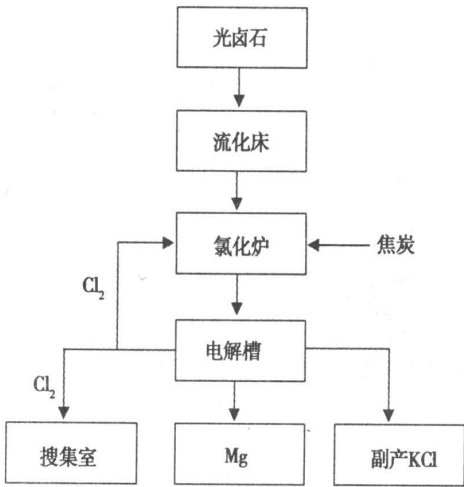
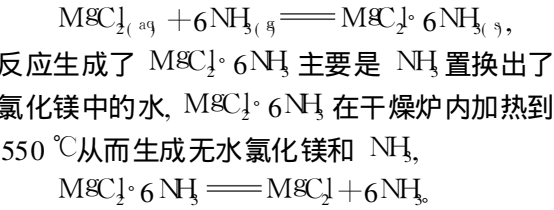


图 6 光卤石法生产工艺流程图
Fig 6 carnallite process flow chart

2.2.4 AMC法

AMC公司发明了一种独特的电解氯化镁方法, 显著解决了氯化镁脱水过程伴随水解反应的问题。该方法在完成脱水过程中加入了气态氨, 在有机溶剂乙二胺-乙烯溶液中进行脱水反应, 反应方程式如下:



这一过程不同于水氯镁石脱水, 整个过程都不会发生水解反应。 NH_3 冷却后回收利用, 无水氯化镁加入电解槽进行电解制备镁。工艺过程如图 7 所示^[9]。

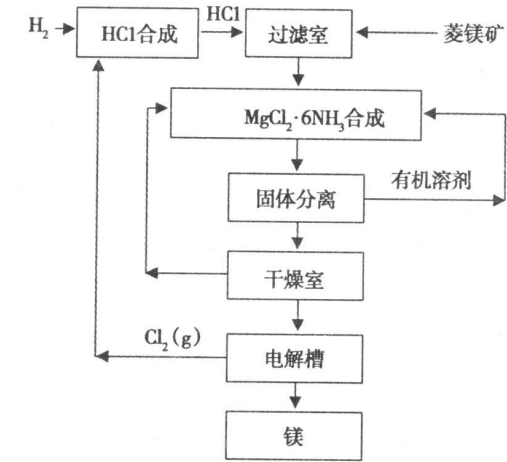


图 7 AMC法生产工艺流程图
Fig. 7 AMC process flow chart

2.2.5 诺斯克法

挪威诺斯克水电公司利用德国制钾工业的卤水废液 (其中含有氯化镁), 利用高压干燥的 HCl 气体带走氯化镁结晶水, 制取固态颗粒状无水氯化镁, 然后电解制备金属镁。诺斯克法是唯一不使用氯化反应器制备无水氯化镁的方法^[10]。

3 热还原法与电解法的比较

热还原法应用最广泛的是皮江法。皮江法生产工艺简单, 产品质量高, 生产过程不产生有

毒气体, 投资成本低, 建厂快。中国丰富的白云石资源、相对廉价的劳动力是皮江法在中国发展的潜在优势。但是, 皮江法炼镁在技术方面存在很大的缺陷, 有很大的技术提升空间。皮江法炼镁在工艺、设备、生产自动化及环保治理上亦存在较大不足, 如白云石原料耗量大、能耗高、还原效率低、硅铁耗量大、还原周期长、还原罐耗量大、粗镁质量不稳定和部分杂质 (Mn 、 Si 、 Al 、 N) 含量偏高等。我国金属镁生产以皮江法炼镁为主, 存在规模较小、部分企业产品质量不稳定、生产过程环境污染较严重等缺陷。皮江法最大问题是严重的环境污染和巨大的能量消耗。据 Ramakrishnan 计算, 从开采出白云石矿石到金属镁锭出厂, 每生产 1 kg 的金属镁大约释放出 $37\sim47\text{ kg}$ 的 CO_2 是炼铝的 1.6 倍, 耗能为 354.5 MJ/kg ^[17]。

电解法炼镁具有节能、产品均匀性好、易于大规模工业化生产、生产过程连续、生产成本比皮江法低等优点, 是新型能源密集型产业。但是, 电解法所需原料无水氯化镁制备困难, 在氯化镁的脱水过程中, 由一水氯化镁脱水制取结晶氯化镁的过程极易水解, 产生碱式氯化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}]$ 和氧化镁, 生产工艺较难控制; 在 HCl 气氛下, 水氯镁石脱水需要较高的温度 (一般约为 $450\text{ }^\circ\text{C}$), 能耗大, 设备腐蚀严重。在金属镁的生产成本中, 大约 50% 的费用用于 MgCl_2 脱水。电解法生产过程还会产生有毒气体——氯气, 其废水、废气和废渣处理任务重, 费用大^[18]。

4 镁生产技术的发展方向

4.1 皮江法的改进

劳动密集型的皮江法炼镁, 所用能源主要是煤炭, 热利用率低、还原罐寿命短。解决的办法是改进还原罐结构、采用新型保温材料、切断热短路、提高内部介质的综合导热系数、改变升华和结晶路径、改进炉型等。同时, 采用现代化的控制技术, 采用机械化装卸料设备, 可以使这种状况得到改善。

维恩克公司对炉型做了改进, 采用水煤浆

对还原罐底部加热,同时还附带余热换热器。实际操作证明,这种新型的还原炉,不但使炉内传热好,还原罐受热也更加均匀,还原罐之间的温差能得到保证,同时产生的余热通过回收来预热水煤浆,余热得到了有效的利用,提高能源综合利用。

Timminco Metals公司通过采用大型还原罐、新型隔热材料及新型烧嘴,在降低能源消耗 38%的情况下,镁产量提高 20%,销售成本下降 9.6%。该公司镁还原炉安装了双床式 (TWNBED)蓄热烧嘴,燃料用天然气。通过一对烧嘴交替换向,快速周期性的工作。在 20 秒内,蓄热、燃烧交换工作一次。利用蓄热床的蓄热预热空气能将助燃空气温度预热到烟气温度的 85%~95%,使炉膛温度稳定在 1 200 ℃,而进入烟囱的烟气温度大幅度降低,从而减少了燃料的消耗。

国内部分金属镁生产企业实现了炼焦—金属镁生产联营,不仅使原来放空的焦炉煤气得到回收利用,减少了环境污染;而且与直接燃煤相比,可节省标准煤 40%,节能减排效果突出 [19—21]。

4.2 电解法的改进

电解法主要问题在于无水氯化镁的制备和能耗。无水氯化镁的制备有气体保护加热脱水法、有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法、氯化镁复盐及络合物分解脱水法等先进工艺。这些方法生产无水氯化镁用于电解生产镁,生产成本高。道乌法、氧化镁氯化法、光卤石法、AMC法、诺斯克法旨在避开水合氯化镁脱除最后两个结晶水的困难工艺,节省生产成本,降低能耗,但 these 方法存在设备腐蚀严重、生产工艺复杂、生产条件难控制等缺点。如何节能、环保、优质地电解生产金属镁成为世界镁工业高度重视的问题。随着科技的发展,新的生产工艺必将解决电解镁生产的不足,以满足世界镁行业的需求。

节约能耗方面,加拿大贝坎科镁厂通过将电解的原材料由粒状氯化镁经过无水氯化氢脱水转变为水球氯化镁,使原料准备阶段的能耗由 15 kW h/kg 降到了 10 kW h/kg,从而实现了镁电解的总能耗降到 18 kW h/kg。Langseth 采

用第三代脱水电解工艺,改善电解槽内的炉料准备工作,将总能耗由 33 kW h/kg 降到 8 kW h/kg^[22]。

5 结 语

镁资源极其丰富,镁及镁合金质轻、环保、节能,应用前景广阔,金属镁 70%~80%用于制备镁合金,其中最主要的是镁—铝合金。镁—铝合金由于具有较高的抗蚀性、良好的焊接性及良好的塑性,在国民经济中得到了广泛的应用。镁的生产工艺存在环保和能耗等问题,热还原法和电解法仍需不断改进,以满足不断增长的镁市场需求。

随着科技进步和劳动生产率进一步提高,产品成本会进一步降低,质优价廉的镁产品将在国民经济各个领域中的应用,镁市场前景广阔。

致谢:感谢科学院知识创新工程重要方向项目——青海盐湖不完全脱水氯化镁电解制备新型稀土镁合金 (kzcxjyw-115)和国家十一五科技支撑项目——卤水资源综合利用技术研究 (2006BAE09B03)课题组给予的大力支持。

参考文献:

[1] 于旭光,邱竹贤. 镁工业生产及应用的现状和展望 [J]. 材料与冶金学报, 2003 2(3): 189—192.
[2] 柯淑琴. 我国镁工业的回顾与展望 [J]. 轻金属, 1996 (1): 37—41.
[3] 钟皓,刘培英,周铁涛. 镁及镁合金在航空航天中的应用及前景 [J]. 航空工程与维修, 2002(4): 41—42.
[4] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: Properties, application, potential [J]. Materials Science Engineering A, 2001, 302 (1): 37—45.
[5] 刘闯,江丽炜. 镁合金在汽车上的应用现状和前景分析 [J]. 黑龙江科技信息, 2007(03): 2.
[6] 徐日瑶. 金属镁生产工艺学 [M]. 长沙:中南大学出版社, 2002: 1—3.
[7] 李大庆,黄宪章. 硅热法炼镁原理及工艺研究 [J]. 化学世界, 1997 38(7): 372—374.
[8] 冷举顺,李相增. 皮江法炼镁技术发展现状 [J]. 轻金属, 1995(11): 34—38.
[9] Ashwin E, Golub G. Production Technologies of Magnesium [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006: 29—62.
[10] 曹大力,邱竹贤,徐长伟. 金属镁制备中存在的问题及

对策[J]. 矿冶工程, 2006 26(3): 53—56.

[11] Abdelatif M. Pilot Plant Demonstration of the Minterk Thermal Magnesium Process[J]. Montreal Magnesium technology in the global age, 2006 68—80.

[12] 陈荣, 田忆凯. 高纯度无水氯化镁生产工艺评述[J]. 江苏化工, 2001, 29(6): 30—32.

[13] 张永健. 镁电解生产工艺学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006 375—377.

[14] Cathro K J, Deutscher R L, Shama R A. Electrowinning magnesium from its oxide in a melt containing neodymium chloride[J]. Journal of applied electrochemistry, 1997, 27(4): 404—413.

[15] 沙录昌, 蔡安洪. 氧化镁直接电解制取金属镁的槽型和工艺研究[J]. 轻金属, 1994(8): 41—45.

[16] Shama R A. Method for producing magnesium metal from magnesium oxide. United states Patent, 5279716[P]. 1994.

[17] 阎守义. 我国皮江法炼镁的现状与分析[J]. 轻金属, 2005(6): 37—40.

[18] 孟奇. 电解镁生产中的氯气处理[J]. 轻金属, 1998(6): 38—40.

[19] 刘金平, 杨雪春, 谢水生, 等. 皮江法炼镁技术的缺陷及改进途径[J]. 冶金能源, 2005, 24(5): 21—23.

[20] 朱祖武, 曹黎华. 国内皮江法炼镁技术的缺陷及改进途径[J]. 南昌高专学报, 2007, 22(2): 92—94.

[21] 赵武壮. 限制皮江法金属镁生产发展将是国家基本政策取向[J]. 世界有色金属, 2007(5): 10—11.

[22] 陈远望. 国外镁金属研究现状[J]. 世界有色金属, 2003(2): 46—49.

Progress of Magnesium Production Process

HAN Jilong², SUN Qingguo¹

(1 Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The fused salt electrolysis and ferrosilicon thermal reduction process of magnesium production were briefly introduced, and the merits and drawbacks of both the processes were discussed. The improvement of Pidgeon process and electrolysis process was summarized.

Key words: Magnesium; Fused salt electrolysis process; Ferrosilicon thermal reduction process

(上接第 36页)

参考文献:

[1] 青海省地质调查院. 柴达木盆地一里坪凹陷开采方法及找矿方向研究报告[R]. 西宁: 青海省地质调查院, 2007.

[2] 高世扬, 宋彭生, 夏树屏, 等. 盐湖化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.

[3] 曹文虎, 吴婵, 等. 卤水资源及其综合利用技术[M]. 北京: 地质出版社, 2004.

Research on Natural Evaporation of Brine in Yiliping Mining Area

LI Junde¹, SHI Tancheng¹, WANG Yingxi¹, WU Chan², FU Jianlong²

(1 Geological Survey Institute of Qinghai Province, Xining, 810012, China;
2 Qinghai Science and Technology Department, Xining, 810000, China)

Abstract: Based on Qinghai Province tackling key project, the mining method and ore prospecting orientation in Yiliping depression of Qaidam basin (2005—G—131), the authors have done the natural evaporation research of brine which containing lithium, boron and potassium.

Key words: Brine; Natural evaporation; Yiliping mining area