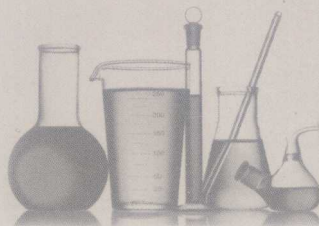


MEIYEJIN
FENXI

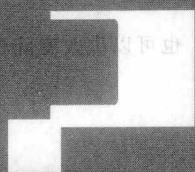
镁冶金分析

全面系统地介绍了镁冶金过程中主要原料、精炼剂和覆盖剂、原生镁锭、镁合金和高纯镁的化学分析方法。所选择方法都是日常分析检测中采用的，编排方式与操作规程一致，增加了分析方法说明，具有很高的实用价值

◎ 孟福海 张树朝 主编



化学工业出版社



MEIYEJIN
FENXI

镁冶金分析

◎ 孟福海 张树朝 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

（此处有模糊文字，可能是地址或电话）

（此处有模糊文字，可能是地址或电话）

本书根据多年的科研和分析工作实践而编写,全面系统地介绍了镁冶金过程中主要原料、精炼剂和覆盖剂、原生镁锭、镁合金和高纯镁的化学分析方法。所选择方法都是日常分析检测中采用的,编排方式与操作规程一致,增加了分析方法说明,具有很高的实用价值。

本书可作为从事分析化学研究的科技工作者、分析测试部门的检测人员阅读,也可以供大专院校相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

镁冶金分析/孟福海,张树朝主编. —北京:化学工业出版社,2013.1

ISBN 978-7-122-15775-1

I. ①镁… II. ①孟…②张… III. ①镁-轻金属冶金-分析 IV. ①TF822

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 260328 号

责任编辑:窦臻
责任校对:周梦华

文字编辑:向东
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张21 字数560千字 2013年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

近十年来,我国镁工业经历了跨越式发展,金属镁产量、出口量和消费量均已跃居世界第一。2011年,我国金属镁产量71.44万吨,创历史新高,镁合金规模化应用显现出良好势头。镁工业科技人员坚持自主创新、不断跨越,使皮江法炼镁技术持续改进,镁合金应用领域不断扩大,对我国经济社会发展做出了重要贡献。为了满足镁工业持续发展对镁冶金分析技术提出的更高要求,创新镁冶金分析技术和不断提高从事分析检测人员的素质对推动镁工业的科学发展具有极其重要的意义。

中国铝业郑州研究院(郑州轻金属研究院)是中国轻金属专业领域唯一的大型科研机构,是我国铝镁工业重大、关键和前瞻性技术的研发基地,取得了一批具有显著经济社会效益的科技成果。依托研究院成立的国家轻金属质量监督检验中心在镁及镁合金的分析检测技术方面积累了大量经验,中心分析工作者根据多年的科研和分析工作实践,参阅了国内外大量资料,编写了国内第一部系统介绍镁冶金分析技术的专著——《镁冶金分析》。该专著具有以下特点:一是专著总结了长期分析实践中每一个方法的操作要点,增加了分析方法说明,使分析人员更加容易解决日常分析过程中出现的疑难问题,突出了分析方法的实用性;二是专著中介绍的白云石、萤石、硅铁等分析方法是经过大量试验修改完善后编写的,选用了更加有效的指示剂、隐蔽剂,分析结果更加稳定可靠,突出了分析方法的可靠性;三是镁及镁合金分析方法国家标准将原生镁锭和镁合金中各元素的分析方法归并在一起,专著中把镁和镁合金分析方法分别进行阐述,并增加了10项镁合金分析方法,突出了分析方法的针对性;四是专著提供的方法能够使镁冶金分析人员分析操作更加规范,突出了分析方法的有效性;五是专著附录中系统汇集了镁冶金分析中相关数据资料,非常方便分析人员在工作中查阅,且对常用的标准分析方法中多处易引起歧义或错误的地方进行了修正,避免了分析人员误用,突出了分析方法的准确性。

本书编写坚持以先进性和实用性相结合,力求反映我国镁冶金分析技术现状和技术水平,全面系统地介绍了镁冶金过程中主要原料、精炼剂和覆盖剂、原生镁锭、镁合金等化学分析方法,具有很好的实用价值。所介绍的技术方法不仅结合国家、行业最新的相关标准、规范,而且突出新技术、新方法和先进仪器设备的应用,既有实际操作,又有理论简述,是我国系统介绍镁冶金分析的权威专著。孟福海教授倾其毕生的心血成就的这部镁冶金分析专著,不但对镁冶炼及镁合金企业从事分析检测的人员和新产品研究开发的科技工作者及大专院校相关专业人员有所裨益,而且是对中国镁工业科学发展的巨大贡献。

国家铝冶炼工程技术研究中心主任
国家轻金属质量监督检验中心主任
中国铝业郑州研究院 院长、博士生导师



2012年8月31日

我国是镁资源大国,储量居世界首位,我国镁冶金工业已有 50 多年的历史,20 世纪 90 年代随着市场需求的快速增长,我国镁冶金工业得到了突飞猛进的发展。自 1998 年以来,我国以皮江法炼镁为主的原生镁锭的产量居世界第一位,市场份额在逐步扩大。我国镁冶炼及加工企业有 100 多家,形成了从原材料到深加工的完整产业链、产业群,以及从基础研究到产品开发的完整研发体系,镁工业正在成为我国具有竞争力的可持续发展的优势行业。

本书根据多年的科研和分析工作实践,参考有关国家标准分析方法,并广泛吸收了有关单位的宝贵经验编写而成。本书共分十七章,第一章为概论,介绍了与分析检验有关的镁的物理化学性质及应用,镁的生产、精炼及合金化,镁冶金分析进展,镁冶炼产品及原辅材料化学分析方法的总则及一般规定;第二章至第十一章是皮江法炼镁的原辅材料:白云石、硅铁、萤石、精炼剂和覆盖剂原料、精炼熔剂、覆盖剂、煤、煤气以及炉料、镁锭酸洗液、表面镀膜液的分析方法;第十二章至第十七章是原生镁锭、镁合金化学分析方法;镁粉、铝镁合金粉理化性能的测定方法;镁及镁合金光电直读原子发射光谱分析方法;镁及镁合金电感耦合等离子体原子发射光谱分析方法;高纯镁化学分析方法。本书以化学分析方法为主,突出了测定方法的范围、方法提要、试剂配制、试样处理、分析步骤、分析结果计算、允许差及分析方法说明,便于读者对分析方法的了解和掌握。推荐的分析方法力求先进、可靠、简明、实用。书末附有分析实验室一般知识、化学分析中常用的数据资料。本书可作为从事分析化学研究的科技工作者、分析测试部门的科技人员的常备参考书,企业及厂矿分析检测人员的实用操作工具书,也可以供大专院校相关专业人员阅读参考。

本书由孟福海、张树朝主编,参加编写的人员有褚丙武、石磊、李跃平、张英。

本书在编写过程中得到了中国铝业股份有限公司郑州研究院领导和国家轻金属质量监督检验中心分析工作者的大力支持,在此表示感谢!本书参考了大量文献资料,在此也向这些文献资料的作者表示感谢!

限于编者的学术水平和掌握的资料有限,同时分析检测技术也在不断发展,书中疏漏和不足之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2012 年 8 月

I 目录 I

I CONTENTS I

Page 001

第一章 概论

I. 镁的物理化学性质及应用	1
II. 镁的生产、精炼与合金化	2
III. 镁的冶金分析进展	6
IV. 镁冶炼产品及原辅材料化学分析方法的总则及一般规定	10

Page 013

第二章 白云石、煅烧白云石化学分析方法

I. EDTA 滴定法测定氧化钙和氧化镁量	14
II. EGTA-CyDTA 滴定法测定氧化钙和氧化镁量	20
III. 硅钼蓝分光光度法测定二氧化硅量	24
IV. 邻菲罗啉分光光度法测定氧化铁量	27
V. 氧化铝量的测定	29
VA. 铬天青 S 分光光度法	29
VB. EDTA 置换滴定法	31
VI. 高碘酸钾氧化分光光度法测定氧化锰量	34
VII. 火焰原子吸收光谱法测定锌量	37
VIII. 氧化钾、氧化钠量的测定	39
VIII A. 火焰原子吸收光谱法	39
VIII B. 火焰光度法	40
IX. 灼烧减量的测定	42
X. 水解法测定煅烧白云石的活性度	43
XI. 煅烧白云石耐磨指数、细粉率的测定	44

Page 046

第三章 硅铁化学分析方法

I. 强碱分离-氟盐置换-硝酸锌滴定法测定铝量	47
II. 铬天青 S 分光光度法测定铝量	49
III. 高氯酸脱水重量法测定硅量	52
IV. 氟硅酸钾沉淀-氢氧化钠滴定法测定硅量	54
V. 直接飞硅法测定硅量	57
VI. 重铬酸钾滴定法测定铁量	58

VII. 高碘酸钾氧化分光光度法测定锰量	61
VIII. 氨水分离-EDTA 滴定法测定钙量	63
IX. 火焰原子吸收光谱法测定钙量	65

Page 068

第四章 萤石化学分析方法

I. 重量法测定水分	68
II. EDTA 滴定法测定碳酸钙量	69
III. EDTA 滴定法测定氟化钙量	72
IV. 硅钼蓝分光光度法测定二氧化硅量	74
V. 邻菲罗啉分光光度法测定氧化铁量	77

Page 080

第五章 精炼熔剂和覆盖剂原料的化学分析方法

I. 氯化钠中 NaCl 量的测定	80
II. 氯化钾中 KCl 量的测定	81
III. 无水氯化钙中 CaCl_2 量的测定	82
IV. 无水氯化镁中 MgCl_2 量的测定	84
V. 无水氯化钡中 BaCl_2 量的测定	85
VI. 低钠无水光卤石中 MgCl_2 、 CaCl_2 、KCl、NaCl 量的测定	86
VII. 工业硫黄中硫量的测定	87

Page 089

第六章 精炼熔剂化学分析方法

I. 水分的测定	89
II. 水不溶物的测定	90
III. 盐酸不溶物的测定	91
IV. 氧化镁和氟化钙量的测定	92
V. 氯化钡量的测定	93
VI. 氯化镁和氯化钙量的测定	94
VII. 氯化钾、氯化钠量的测定	95
VIII. 氯化钾量的测定 (四苯硼钾重量法)	96
IX. 精炼渣的分析	97
IX A. 金属镁量的测定	97
IX B. 氧化镁和氟化钙的测定	100
IX C. 水不溶物、盐酸不溶物、氯化钡、氯化镁、氯化钙、氯化钾、氯化钠的测定	102
IX D. 二氧化硅、氧化铁、氧化铝的测定	102

第七章 覆盖剂化学分析方法

第八章 煤的工业分析方法

I. 水分的测定	105
II. 灰分的测定	106
III. 挥发分的测定	108
IV. 碳酸盐二氧化碳含量的测定	110
V. 固定碳的计算	113
VI. 空气干燥基煤样换算为其他基	113
VII. 收到基煤样中全水分的测定	114
VIII. 发热量的计算	116

第九章 煤气的工业分析方法

第十章 炉料化学分析方法

I. 炉料中硅和二氧化硅量的测定	127
II. 炉料中铁和氧化铁量的测定	129
III. 炉料中氧化镁、氧化钙量的测定	130
IV. 炉料中氧化铝量的测定	131
V. 还原炉渣的分析	132

第十一章 镁锭酸洗液和表面镀膜液化学分析方法

I. 酸洗液中硝酸浓度的测定	133
II. 表面镀膜液中重铬酸钾浓度的测定	134
III. 表面镀膜液中氯化铵浓度的测定	135
IV. 表面镀膜液中硝酸浓度的测定	136

第十二章 原生镁锭化学分析方法

I. 邻菲罗啉分光光度法测定铁量	137
II. 硅钼蓝分光光度法测定硅量	139
III. 新亚铜灵萃取分光光度法测定铜量	142
IV. 高碘酸钾氧化分光光度法测定锰量	144
V. 镍量的测定	147
VA. α -糠偶酰二肼分光光度法	147
VB. 丁二酮肟分光光度法	149
VI. 铝量的测定	151
VI A. 8-羟基喹啉萃取分光光度法	151
VI B. 铬天青 S 分光光度法	154
VI C. 铬天青 S-氯化十四烷基吡啶分光光度法	156
VII. 氯化银浊度法测定氯量	158
VIII. 二安替比林甲烷分光光度法测定钛量	160
IX. 钾、钠量的测定	162
IX A. 火焰光度法	162
IX B. 火焰原子吸收光谱法	163
X. PAN 分光光度法测定锌量	164
XI. 火焰原子吸收光谱法测定钙量	167
XII. 火焰原子吸收光谱法测定铅量	169
XIII. 邻苯二酚紫分光光度法测定锡量	171

第十三章 镁合金化学分析方法

I. 火焰原子吸收光谱法测定银量	177
II. 铝量的测定	179
II A. 8-羟基喹啉重量法	179
II B. EDTA 滴定法	182
II C. 8-羟基喹啉分光光度法	184
II D. 铬天青 S 分光光度法	187
III. 依莱铬氰蓝 R 分光光度法测定铍量	190
IV. 火焰原子吸收光谱法测定钙量	194
V. 氯化银浊度法测定氯量	197
VI. 铜量的测定	199
VI A. 新亚铜灵萃取分光光度法	199
VI B. 双环己酮草酰二脲分光光度法	202
VI C. 火焰原子吸收光谱法	205
VI D. 新亚铜灵水相分光光度法	207
VII. 铁量的测定	209

VII A. 邻菲罗啉分光光度法	210
VII B. 火焰原子吸收光谱法	213
VIII. 火焰原子吸收光谱法测定钾量和钠量	215
IX. 火焰原子吸收光谱法测定锂量	216
X. 锰量的测定	219
XA. 高碘酸钾氧化分光光度法(含锆、稀土、钽和银)	220
XB. 高碘酸钾氧化分光光度法(不含锆、稀土、钽和银)	221
XC. 火焰原子吸收光谱法	225
XI. 镍量的测定	227
XI A. 丁二酮肟分光光度法	227
XI B. α -糠偶酰二肟分光光度法	230
XII. 稀土量的测定	233
XII A. 草酸盐重量法	233
XII B. 三溴偶氮胂分光光度法	237
XIII. 硅钼蓝分光光度法测定硅量	239
XIV. 偶氮胂 III 分光光度法测定钽量	242
XV. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钇量	246
XVI. 铈量的测定	248
XVI A. 火焰原子吸收光谱法	248
XVI B. MIBK 萃取-EDTA 滴定法	250
XVI C. PAN 萃取分光光度法	253
XVII. 铈量的测定	256
XVII A. 二甲酚橙分光光度法	256
XVII B. EDTA 滴定法	260

第十四章 镁粉、铝镁合金粉理化性能的测定方法

I. 气体容量法测定镁粉和铝镁合金粉中的活性镁及活性铝镁量	263
II. EDTA 滴定法测定铝镁合金粉中的铝量	267
III. 干燥失重法测定镁粉和铝镁合金粉中的水分	269
IV. 重量法测定镁粉中的盐酸不溶物量	270
V. 干筛分法测定镁粉和铝镁合金粉粒度组成	271
VI. 斯科特容量法测定镁粉松装密度	272

第十五章 镁及镁合金光电直读原子发射光谱分析方法

第十六章 镁及镁合金电感耦合等离子体原子发射光谱分析方法

第一章

概论

I. 镁的物理化学性质及应用

镁是元素周期表中第二主族元素，原子序数为 12，其相对原子质量为 24.305，纯镁为银白色金属，20℃时的密度为 1.738g/cm³，熔点时的密度为 1.584g/cm³，熔点为 651℃，沸点为 1107℃。镁有三种同位素：²⁴Mg (78.99%)、²⁵Mg (10.00%)、²⁶Mg (11.01%)。纯镁晶体为密排六方结构，具有延展性和中等硬度，由于镁原子的电子层结构为 (1s²2s²2p⁶3s²)，镁离子通常是两价，但是在氯化镁熔融盐中也存在一价镁离子。镁的蒸汽压相当高，627℃时为 216Pa，熔点时为 350Pa，超过熔点后蒸气压急剧升高，1107℃时达到 101.3kPa，因此镁极易挥发。

镁在室温下很容易被空气氧化而失去金属光泽，表面生成一层很薄的暗色氧化膜，这种薄膜多孔疏松，脆性较大，远不及铝和铝合金的氧化膜坚实致密，耐蚀性较差，在潮湿的大气中镁表面会发生剧烈的腐蚀。镁粉和薄带状镁易于在空气中燃烧，燃烧时发出耀眼的火焰，放出含紫外线的白光，在燃烧的同时生成氧化镁和一些氮化镁 (Mg₃N₂)。镁与冷水作用相当缓慢，因在金属表面瞬间形成一层难溶的氢氧化镁，阻止镁与水进一步作用，与沸水发生微弱的反应，生成氢氧化镁和氢： $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{煮沸}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$ ，镁与热的水蒸气作用生成氧化镁和氢： $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} (\text{高温气}) \longrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2 \uparrow$ 。

镁易溶于盐酸、稀硫酸，生成相应的盐类，并释放出氢气。镁易溶于硝酸，镁与不同浓度的硝酸作用时，生成硝酸镁，并释放出不同的气体。

当镁与极稀的硝酸作用时，释放出氢气： $\text{Mg} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2 \uparrow$ ；

当镁与很稀的硝酸作用时，释放出氧化亚氮 (笑气)： $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3 \longrightarrow 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ；

当镁与稀硝酸作用时，释放出氧化氮： $3\text{Mg} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ；

当镁与浓硝酸作用时，释放出二氧化氮： $\text{Mg} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

镁与浓硫酸作用释放出硫化氢： $4\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 4\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

镁不与铬酸、氢氟酸、氟化物、煤油、汽油、矿物油发生化学反应。

镁能直接与卤素作用生成卤化镁 (MgX_2 , $\text{X}_2 = \text{F}_2$ 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 , 与 Br_2 作用时需加热, 在 873K 时镁与碘蒸气作用)。

在高温下镁与硫、氮、碳、硅和磷作用, 生成相应的硫化镁 (MgS)、氮化镁 (Mg_3N_2)、碳化镁 (MgC_2)、硅化镁 (Mg_2Si)、磷化镁 (Mg_3P_2 , 873K, 密闭管)。

在高温 (843K) 及高压 (20.3MPa) 下, 以 MgI_2 为催化剂, 金属镁与氢直接作用生成氢化镁 (MgH_2), 镁与硼共熔生成硼化镁 (Mg_3B_2)。

在高温下镁能将 Cr_2O_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ag_2O 、 PbO 还原成相应的金属; 在氩气气氛中, 镁在高温下能将 TiO_2 还原成钛。

镁能与铝、硅、锰、锌、钙及许多其他金属形成合金, 镁与稀土作用生成组成不同的金属间化合物。

金属镁的应用范围很广泛, 主要在以下几个方面。

(1) 生产镁合金 工业纯镁由于晶粒粗大、塑性差、强度低, 不能作结构材料, 在工程领域应用比较少, 世界上有一半以上的原生镁锭用于制造镁合金。金属镁与一些金属, 如铝、锌、锰、稀土、锆、银等合金化后可形成一系列镁合金, 广泛用于国防、航空航天、汽车、摩托车、自行车、轮椅、船舶、电子电器等领域, 用于牺牲阳极的镁合金以每年 20% 的速度增加。镁合金是当今世界发展应用最快的轻合金, 被材料专家誉为 21 世纪最具开发和应用潜力的绿色工程材料。

(2) 生产铝合金 世界上 30% 以上的原生镁锭用于制造铝合金, 铝合金中加入金属镁, 使合金更轻、强度更大, 抗腐蚀能力更好。

(3) 生产难熔金属的还原剂 用镁还原四氯化钛、四氯化锆、四氯化铪, 制备高熔点稀有金属钛、锆、铪, 所生成的副产品氯化镁经电解生成金属镁后循环使用。另外金属镁也可作为生产铍、硼的还原剂 ($\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgF}_2$; $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 2\text{B} + 3\text{MgO}$)。

(4) 钢铁脱硫的脱硫剂 由于镁具有对硫的亲合力好的独特性质, 在钢铁生产中用镁作为钢铁脱硫剂, 钢铁脱硫后含硫量可降至 0.001%~0.005%, 提高了钢铁的可铸性、延展性、焊接性和冲击韧性。

(5) 球墨铸铁的球化剂 镁在球墨铸铁中起着球化作用, 可以提高铸件强度和延展性。

(6) 烟火 镁在早期用来制造烟火。含铝量超过 30% 的镁铝合金粉末燃烧时会产生耀眼的白光, 该白光比自然光更适合于摄影。镁粉和铝镁合金粉还用于烟火剂、礼花、军用信号弹、照明弹、燃烧弹的制造。

(7) 化学工业 作为乙醇、苯胺等有机物的脱水剂, 利用镁的有机化合物 (格氏试剂) 合成复杂的有机化合物。

II. 镁的生产、精炼与合金化

镁的生产方法分为两大类: 熔盐电解法和硅热还原法。根据原料的不同, 熔盐电解法又可分为以菱镁矿为原料的无水氯化镁的电解法和以卤水为原料制取无水氯化镁的电解法。硅热还原法又分为皮江法和马格尼特法。

1 熔盐电解法

1.1 以菱镁矿为原料的无水氯化镁电解法

世界上最大的菱镁矿矿床位于我国辽宁省东南部。该方法将菱镁矿、石油焦、沥青混合

制团，加入氯化炉中（也可将菱镁矿、石油焦直接加入氯化炉中），通氯气进行氯化，制成无水氯化镁，然后电解制取金属镁。

此方法的优点是：流程简单，物料流量少，电流效率高，电解槽寿命长。缺点是：氯化炉生产能力低，氯化效率不高。

1.2 卤水（卤块）或盐湖水为原料制备无水氯化镁的电解法

卤水或盐湖水经蒸发浓缩，除去钾盐、钠盐、溴、硼、硫酸盐等以后，可以获得高纯度的水氯镁石（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。我国是世界上少数几个现代盐湖发育的国家之一，西部地区盐湖分布广泛，尤其是青海察尔汗盐湖区由于特殊的干旱条件和赋存的卤水体系特性，老卤经过盐田蒸发即可方便地获得取之不尽、用之不竭的水氯镁石。水氯镁石经喷雾（或喷雾造粒）脱水制得含水较低的固体氯化镁，再经过熔融氯化（或通氯化氢），彻底脱水制得无水氯化镁，然后电解制取金属镁。

此方法优点是氯化镁质量好，氯化镁含量高，含水量低，环境污染小。

为了降低氯化镁水合物彻底脱水时的水解率，也可将氯化镁水溶液和氯化铵水溶液合成铵光卤石（ $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），再进行脱水，制备无水氯化镁。

氯化镁与氯化钾生成的复盐称为钾光卤石，从含氯化镁和氯化钾的水溶液中蒸发浓缩结晶可获得六水钾光卤石（ $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。我国西北盐湖有大量的钾光卤石，钾光卤石脱水与水氯镁石脱水过程基本相同，制得无水钾光卤石后经电解制取金属镁。

由于电解法生产镁受环境污染和成本诸因素影响，我国电解法生产的镁锭的产量日趋减少，有些厂已经停产。

2 硅热还原法

2.1 皮江法

1941年加拿大科学家皮江（L. M. Pidgeon）发明了用硅铁还原煅烧白云石炼镁的方法，该方法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中，在高温（1423~1473K）及真空（<13Pa）条件下还原得到镁蒸气，冷凝结晶成固态镁（通常称结晶镁或粗镁），再熔成镁锭。硅热法炼镁工艺流程见图1-1。

该方法投资少，建厂快，产品质量高，但不能连续生产。我国很多企业采用硅热法生产金属镁，使原生镁锭的产量急剧增加，占全国原生镁锭总产量的95%以上，所以后面各章原材料、燃料和炉料的化学分析方法以硅热法为主。

2.2 马格尼特法

马格尼特（Magnetherm）法起源于法国，中国和日本使用过该方法。此方法仍然是用硅铁还原煅烧白云石，直接制取金属镁。其特点是配料中添加煅烧铝土矿，降低熔渣的熔点，利用熔渣通电产生的热量来加热炉料，并使炉内温度保持在1723~1773K，此方法采用连续加料、间断排渣和出镁，故称为熔渣导电半连续热还原法。

该方法设备生产能力大，不污染环境，但产品质量较差，粗镁中含硅量较高，而且对白云石的理化性能要求较高。

3 粗镁的精炼

硅热法炼镁获得的粗镁中含有蒸气压较高的钾、钠、锌等金属杂质以及来自炉料的非金属杂质，如氧化镁、氧化钙、氧化铁、二氧化硅、氧化铝等。粗镁中的钾、钠、锌是由于白云石中的氧化钾、氧化钠、氧化锌被硅还原，在还原的初期滞留在冷凝器中所造成的，如白云石中锌含量为0.006%时，则粗镁中锌含量可达0.02%~0.03%；粗镁中的硅、铁是球团中的硅铁粉末，在封罐、开罐阶段飞扬进入粗镁所造成的；粗镁中的锰是硅铁中一部分锰被

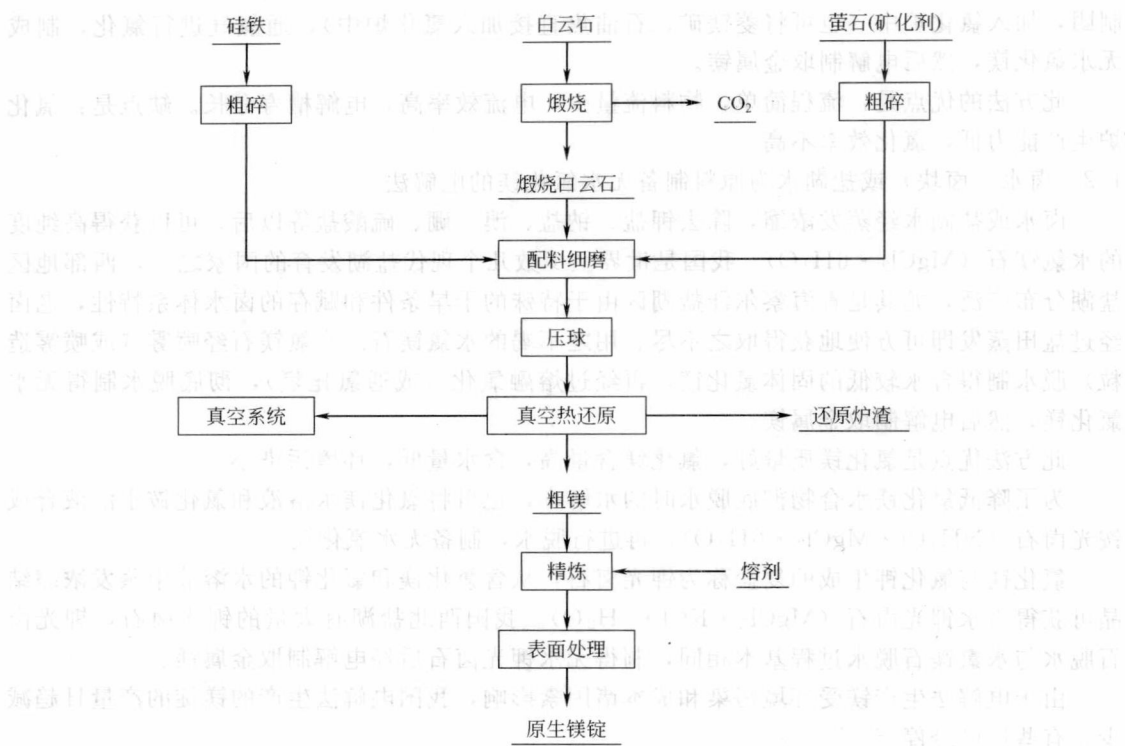


图 1-1 硅热法炼镁工艺流程

蒸馏而进入粗镁造成的，白云石中的锰难以被还原，一般认为不可能向粗镁中转移；粗镁中的铝、铜，其行为与锰相似，认为是从硅铁中转移而造成的。因此，为了保证产品质量，首先要控制好原材料中的杂质含量，尤其是硅铁中的杂质含量，其次要控制整个生产环节，严格执行各工序操作规程。

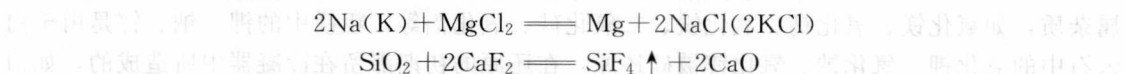
粗镁由于体积大、疏松、杂质含量高而且不易保管、运输，一般需用熔剂精炼制成精镁锭（原生镁锭）后，才可作为商品出售。我国常用的精炼熔剂见表 1-1。

表 1-1 我国常用的精炼熔剂

熔剂名称	熔剂成分/%
基础熔剂(2#熔剂)	$\text{MgCl}_2: 38 \pm 3; \text{KCl}: 37 \pm 3; \text{NaCl}: 8 \pm 3; \text{CaCl}_2: 8 \pm 3; \text{BaCl}_2: 9 \pm 3; \text{MgO}: \leq 2.0$
精炼熔剂	(90%~94%的基础熔剂) + (10%~6%的萤石)
撒粉熔剂(覆盖熔剂)	(75%~80%的基础熔剂) + (25%~20%的硫黄粉)
推荐熔剂	$\text{MgCl}_2: 47.67; \text{KCl}: 37.33; \text{NaCl}: 5; \text{BaCl}_2: 7.5; \text{CaF}_2: 2.5\%$ 。初晶温度: 500°C ，在 $720 \sim 740^\circ\text{C}$ 使用

精炼熔剂能去除粗镁中的非金属杂质（如氧化镁、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氮化镁等）及碱金属（如钾、钠），其反应机理如下。

(1) 精炼熔剂与镁中杂质起化学反应，将杂质带入熔剂中：



(2) 精炼熔剂汇集、吸附悬浮在粗镁中的非金属杂质（如氧化镁、氧化钙等），与之形成配合物而进入精炼熔剂中：



精炼熔剂一般不能除去粗镁中的金属杂质：锰、锌、铁、硅、钙、铝、铜、镍等。粗镁中铁、硅、铝可用钛或锆等除杂剂除去，但锰、镍很难除去。粗镁的精炼工艺流程见图1-2。在精炼时或升温、静置时，镁易着火燃烧，需用撒粉熔剂阻止镁的燃烧。

粗镁还可通过升华、蒸馏、电解等方法精炼，电解精炼由于成本高，工业上很少采用。

金属镁是比较活泼的金属，易受腐蚀。针对此种特点与镁锭要长期存放的要求，通常要对镁锭表面进行防腐处理。对于很快就使用的镁锭可不进行表面处理，或用碳酸钠溶液（20~50g/L）洗去表面的盐类，再浸入稀硝酸中洗涤，最后用冷水清洗，干燥，直接包装入库。对于长期贮存的镁锭应用机械方法清理表面，然后用清水洗涤，浸入稀硝酸（40g/L）中清洗，除去镁锭表面的杂质和化合物，经酸洗后的镁锭浸入镀膜液〔槽液成分为：K₂Cr₂O₇（20±5）g/L，HNO₃（30±5）g/L，NH₄Cl（1.5±0.25）g/L。温度：50~70℃，镀膜时间：30~120s〕中镀膜，水洗并真空干燥。对用户提出的特殊要求，还需涂油并用蜡纸包裹。

我国先后发布了4个原生镁锭的技术标准。YB 86—1960《镁分类及技术条件》，按化学成分将镁锭的品位分为三个品位：一号镁（Mg-1，Mg含量不小于99.95%）、二号镁（Mg-2，Mg含量不小于99.92%）、三号镁（Mg-3，Mg含量不小于99.85%）。GB/T 3499—1983《重熔用镁锭技术条件》，按化学成分将镁锭分为三个级别：一级（Mg99.95）、二级（Mg99.90）、三级（Mg99.80）。GB/T 3499—1995《重熔用镁锭》，按化学成分将镁锭分为四个级别：特级（Mg99.96）、一级（Mg99.95）、二级（Mg99.90）、三级（Mg99.80）。以上三个标准中规定钠的含量不大于0.01%，钾的含量不大于0.005%，但不计入杂质总和。GB/T 3499—2003《原生镁锭》，按化学成分将镁锭分为四个牌号：Mg9998（Mg含量不小于99.98%）、Mg9995（Mg含量不小于99.95%）、Mg9990（Mg含量不小于99.90%）、Mg9980（Mg含量不小于99.80%）。与以前标准相比，此标准将粗镁精炼提纯后生产的精镁锭命名为原生镁锭，在定义上比国际标准“重熔用镁锭”更准确；取消了级别，直接以牌号表示镁锭的质量；取消了“杂质总和”，增加了“其他单个杂质”。此标准与国际标准、国外先进标准接轨，基本上能满足国内外市场的需求。

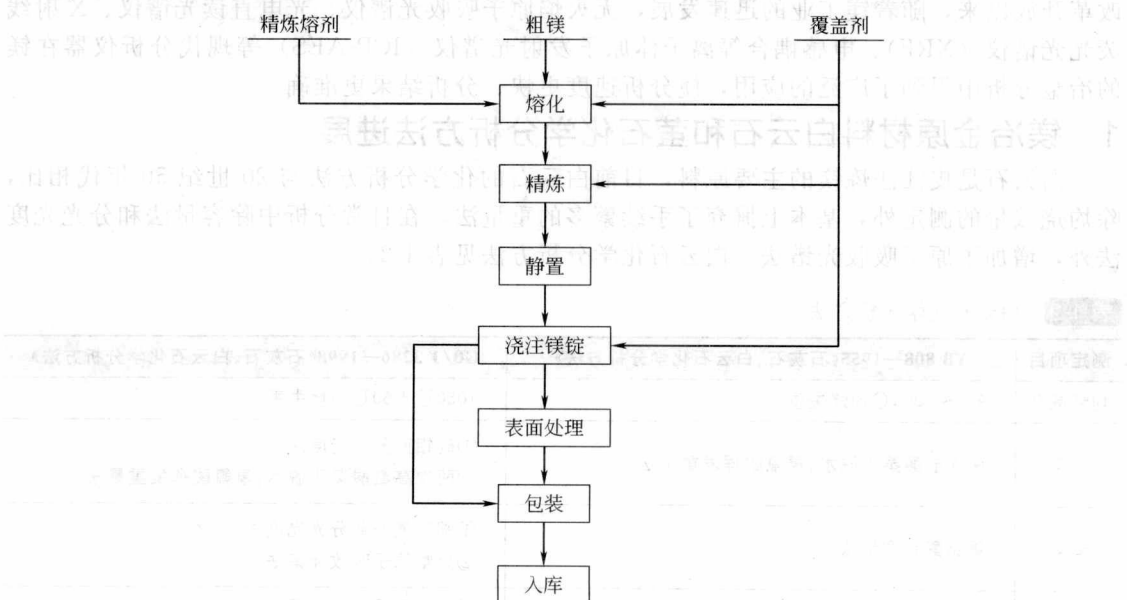


图 1-2 粗镁精炼工艺流程

4 镁的合金化

纯镁的优点很多，但是力学性能较低，不能直接用作结构材料。镁与一些金属元素，如铝、锌、锰、稀土、锆、银、钇等合金化后得到的高强度轻质合金可用作结构材料，这些合金元素主要是通过固溶强化、析出强化和弥散强化来提高材料的强度、耐热性、耐蚀性。根据实际需要，人们已经开发出了牌号众多的镁合金。按形成工艺镁合金可分为铸造镁合金和变形镁合金两大类。

我国有关镁合金的技术条件先后发布了 YB 627—1966《镁加工产品化学成分》、GB/T 5153—2003《变形镁及镁合金牌号和化学成分》、GB/T 1177—1991《铸造镁合金》、GB/T 19078—2003《铸造镁合金锭》、GB/T 17731—2004《镁合金牺牲阳极》。另外还先后颁布了 GB/T 5149.1—2004《镁粉 第 1 部分 铣削镁粉》、GB/T 5150—1985《铝镁合金粉》、GB/T 5150—2004《铝镁合金粉》等标准。

Ⅲ. 镁的冶金分析进展

分析检验工作在镁的工业生产和科研工作中起着不可替代的重要作用，它为原材料、产品的质量鉴定和生产工艺流程的控制提供准确可靠的数据，保证了镁的工业生产和科研工作的正常进行，被视为生产和科研的“眼睛”。分析检验工作在生产和科研发展的推动下，取得了很显著的进步。

我国镁的冶金分析检验工作经历了一个迅速发展的过程。新中国成立前我国没有自己的镁工业，更谈不上镁的冶金分析。20 世纪 50 年代中期，我国初步建成了镁工业体系，镁的冶金分析也得到了蓬勃的发展，在此期间所采用的分析检验方法主要是以化学分析（重量法、容量法、分光光度法等）、极谱分析和发射光谱分析为主。后两种仪器分析当时并不普遍，只是在科研单位和较大的厂矿才有应用，并且仪器大多是进口的。到 60 年代以后，仪器分析有了迅速的发展，原子吸收光谱分析以其快速、准确、灵敏和仪器价格低廉等特点迅速成为一种常规的分析仪器，在许多分析检测工作中替代了分光光度法、光谱法和极谱法。改革开放以来，随着镁工业的迅速发展，无火焰原子吸收光谱仪、光电直读光谱仪、X 射线荧光光谱仪（XRF）、电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES）等现代分析仪器在镁的冶金分析中得到了广泛的应用，使分析速度更快、分析结果更准确。

1 镁冶金原材料白云石和萤石化学分析方法进展

白云石是皮江法炼镁的主要原料，目前白云石的化学分析方法与 20 世纪 50 年代相比，除灼烧减量的测定外，基本上摒弃了手续繁多的重量法。在日常分析中除容量法和分光光度法外，增加了原子吸收光谱法。白云石化学分析方法见表 1-2。

表 1-2 白云石化学分析方法

测定项目	YB 808—1955《石灰石、白云石化学分析方法》	GB/T 3286—1998《石灰石、白云石化学分析方法》
灼烧减量	950~1000℃灼烧失重	1050℃±50℃灼烧失重
SiO ₂	两次盐酸蒸干脱水，氢氟酸挥发重量法	①硅钼蓝分光光度法 ②两次高氯酸蒸干脱水，氢氟酸挥发重量法
Fe ₂ O ₃	重铬酸钾容量法	①邻二氮杂菲分光光度法 ②火焰原子吸收光谱法
Al ₂ O ₃	由重量法测定三氧化物(R ₂ O ₃)总量减去 Fe ₂ O ₃ 含量	①铬天青 S 分光光度法 ②EDTA 滴定法

测定项目	YB 808—1955《石灰石、白云石化学分析方法》	GB/T 3286—1998《石灰石、白云石化学分析方法》
CaO	草酸钙沉淀-高锰酸钾滴定法	①EDTA 滴定法 ②EGTA 滴定法
MgO	磷酸铵镁重量法	①EDTA 滴定 CaO、MgO 含量减去 CaO 含量 ②CDTA 滴定法
MnO		高碘酸钾氧化分光光度法

注：只列出了镁冶金分析中常见的测定项目。

萤石是皮江法炼镁的添加剂，其化学分析方法见表 1-3。

表 1-3 萤石化学分析方法

测定项目	YB 322—1965《萤石化学分析方法》	GB/T 5195—2006《萤石化学分析方法》
水分	105~110℃烘干失重法	105~110℃烘干失重法
CaCO ₃	EDTA 滴定法	①EDTA 滴定法 ②酸碱滴定法
CaF ₂	①三氯化铝溶样，草酸钙沉淀，高锰酸钾滴定法 ②EDTA 容量法 ③稀乙酸溶解 CaCO ₃ ，氢氟酸挥发 SiO ₂ ，重量法	①盐酸-硼酸-硫酸溶样 EDTA 滴定法 ②蒸馏-电位滴定法
SiO ₂	氢氟酸挥发重量法	①硅钼蓝分光光度法 ②重量法 ③还原型硅钼蓝分光光度法
Fe ₂ O ₃		邻菲罗啉分光光度法

注：只列出了镁冶金分析中常见的测定项目。

2 镁及镁合金化学分析方法进展

1960 年冶金部发布了由抚顺铝厂起草的 YB 87—1960《镁锭化学分析方法》，1976 年经抚顺铝厂修订起草的 YB 87—1976《镁化学分析方法》，代表了当时原生镁锭化学分析的水平，分析方法见表 1-4。

表 1-4 原生镁锭化学分析方法

测定项目	YB 87—1976《镁化学分析方法》	测定范围/%
Al	8-羟基喹啉萃取分光光度法	0.002~0.05
Cl	氯化银浊度法	0.001~0.006
Cu	新亚铜灵萃取分光光度法	0.001~0.03
Fe	邻菲罗啉分光光度法	0.01~0.1
Mn	高碘酸钾氧化分光光度法	0.004~0.08
Ni	α -萘偶酰二肼萃取分光光度法	0.0002~0.002
Si	硅钼蓝分光光度法	0.002~0.04
K、Na	火焰光度法	<0.05

1978 年冶金部发布了由东北轻合金加工厂起草的 YB 903—1978《变形镁合金化学分析方法》，代表了当时我国变形镁合金化学分析的水平，分析方法见表 1-5。