

TF8-7C₃

40357

控制氧化铝生产的 简易分析方法

北京大学化学系分析教研室
北京国营氧化铝厂中心实验室 編
冶金部有色金属研究院分析室

冶金工业出版社

UDC 66-76.3

154.015.1

控制氧化铝生产的 简易分析方法

北京钢铁学院教授 曹瑞麟 编

冶金部钢铁研究所 冶金部设计院 编

冶金部钢铁研究所 冶金部设计院 编

冶金工业出版社

控制氧化鋁生产的簡易分析方法

北京大学化学系分析教研室

北京国营氧化鋁厂中心實驗室 編

冶金部有色金屬研究院分析室

冶金工业出版社

控制氧化鋁生产簡易分析方法

*

冶金工业出版社出版 (北京市灯市口甲45号)

北京市书刊出版业营业许可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印

新华书店发行

*

1959年4月第一版

1959年4月北京第一次印刷

印数9,000册

开本 787×1092·1/32·50,000字·印张2 $\frac{14}{32}$

*

統一書号 15062·1481 定价0.24元

TF-8

出版說明

在党的总路綫光輝照耀下，我国銅鋁工业繼鋼鐵工业之后，也正在一日千里地飞跃发展着。根据国务院大力发展銅鋁工业的指示和大中小企业相結合的方針，各地正在大办生产氧化鋁的工厂。要生产氧化鋁，必須解决指导生产的控制分析。为此冶金工业部特請北京大学化学系分析教研室会同北京国营氧化鋁厂中心實驗室、冶金部有色金属研究院分析室共同編寫了这本小冊子。书中介紹的分析方法操作簡易，所需設備簡單，即使不具备分析天平，也能进行分析，不致影响生产。因此特別适用于新建的中小型氧化鋁厂的試驗室使用。但因本书是在短時間內編寫出版的，某些方法尚待改进，希望各地化驗工作者給予指正。

目 录

第一章 分析項目及其說明.....	1
第二章 試样的制备.....	5
第三章 矾土矿及粘土的分析.....	8
第一节 二氧化硅的測定.....	8
第二节 氧化鋁的測定.....	14
第三节 氧化鉄的測定.....	20
第四章 石灰石的分析.....	32
第一节 氧化鈣的測定.....	32
第二节 氧化鈣和氧化鎂的測定.....	35
第五章 芒硝的分析（三氧化硫的測定）.....	39
第六章 生料的分析.....	43
第一节 氧化鈣的測定.....	43
第二节 氧化鈉的測定.....	44
第三节 三氧化硫的測定.....	47
第七章 熟料的分析.....	48
第一节 二氧化硅的測定.....	48
第二节 氧化鋁的測定.....	48
第三节 氧化鉄的測定.....	49
第四节 氧化鈣的測定.....	49
第五节 氧化鈉的測定.....	50
第六节 三氧化硫的測定.....	51
第八章 鋁酸鈉溶液的分析.....	55
第一节 全碱的測定.....	55
第二节 氧化鋁的測定.....	56
第三节 二氧化硅的測定.....	58

第四节	碳酸鈉的測定.....	59
第九章	成品的分析.....	63
第一节	水份的測定.....	63
第二节	灼烧減重的測定.....	64
第三节	二氧化硅的測定.....	65
第四节	氧化鉄的測定.....	66
第五节	氧化鈉的測定.....	68
附錄	金屬鋁的分析.....	70
第一节	鉄的測定.....	70
第二节	硅的測定.....	72
第三节	銅的測定.....	73

第一章 分析項目及其說明

1. 矿石：矾土矿、粘土等。分析 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。
2. 石灰石：燒結用。分析 CaO, MgO 。
3. 芒硝：即硫酸鈉。分析 SO_3 。
4. 生料：在碱石灰法中，为燒結前由矾土矿、石灰石（或石灰）和碱按比例配成的原料，分析 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$ 。在芒硝石灰法中，为由矾土矿、石灰石（或石灰）和硫酸鈉配成的原料，分析 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3$ 。
5. 熟料：生料通过加热燒結所得的燒結块。分析 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3$ 。
6. 赤泥：熟料經過溶出后分离出来的残渣。分析 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$ 。
7. 硅渣：粗液經過脫硅过滤后的残渣。分析 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$ 。
8. 粗液：熟料經過溶出过滤后的滤液。分析全碱， $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O} (\text{CO}_2)$ 。
9. 精液：粗液經過脫硅过滤后的滤液。分析全碱， $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O} (\text{CO}_2)$ 。
10. 分解液：精液經過碳酸化分解后的溶液。分析全碱， $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} (\text{CO}_2)$ 。
11. 成品：氢氧化鋁：分析灼燒減重， $\text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ 。

氧化鋁：分析水份，灼燒減重， $\text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ 。

分析上述項目，是為了以下目的：

一、在生產氧化鋁過程中，前階段的配料及後階段溶液成分必須嚴格控制，才能使生產順利進行。

配料比例是決定熟料溶出率即氧化鋁產率高低的重要因素之一。採用鹼石灰燒結法或芒硝石灰燒結法時，原料中氧化鈉用以與氧化鋁及氧化鐵結合成鋁酸鈉及鐵酸鈉，因此在一般條件下要求其間量的比例適合于：

$$\frac{\text{Na}_2\text{O (總)}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.0 \text{ (分子比)}$$

要求準確到 ± 0.05 ，即從0.95到1.05之間。氧化鈣用以與二氧化矽結合成硅酸鈣，要求其間量的比例適合于：

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ (分子比)}$$

要求準確到 ± 0.1 ，即從2.1到2.3之間。

鋁酸鈉溶液（包括粗液，精液，分解液）的成分必須使之適合于苛性比。苛性比是決定溶液安定性的重要因素，苛性比過低，則溶液水解析出氫氧化鋁，這在脫矽前是不能允許的，苛性比太大，溶液過於安定，需消耗更多的 CO_2 氣。

為了使配料適合于上述比例，所以：

在原料中必須分析 SiO_2 ， Al_2O_3 ， Fe_2O_3 ， CaO ， Na_2O （芒硝石灰燒結法尚要分析 SO_3 ）。

在生料中再分析一次上述項目，是為了核對配料比例，因為在大型生產中，用量很大，實際操作中不能準確符合計算時所要求的成分，因此在過濾焙燒前必須再分析一次，如不符合配料比例，就適當的調整以使之符合。考慮到小型生產

中这問題不一定很大,可以考慮不分析,或不一定經常分析。

在熟料中又分析一次上述項目,这除了下面所講的关于溶出率的計算而外,也是为了核对比例。因在大型連續生产中虽然生料經過分析,仍有时不符合比例,为了进一步核对比例,就需要再分析。在小型生产中如生料不分析,这次分析的意义就更大。但是也可以考慮不必經常分析。

在硅渣中分析各个項目是因为硅渣必須返回作配料用,所以是必需的,但不必經常进行。

为了使鋁酸钠溶液成分符合技术条件,必須在粗液、精液、分解液中分析苛性比,如不适合,可适当調节以求达到。苛性比 $\alpha_K = \frac{\text{Na}_2\text{O (苛)}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$,其中 $\text{Na}_2\text{O (苛)}$ 是由全碱(以 Na_2O 計)減去 Na_2CO_3 (以 Na_2O 計)而求得,計算公式:-

$$\alpha_K = \frac{\text{全碱} - \text{Na}_2\text{O}(\text{CO}_2)}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{分子比}) \quad \text{或}$$

$$\frac{\text{全碱} - \text{Na}_2\text{O}(\text{CO}_2)}{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 1.65 \quad (\text{重量比})。$$

二、为了考核生产工作及保証产品质量,日常生产中必須通过分析考核下列指标。

氧化鋁的溶出率:是衡量配料,燒結及溶出过程好坏的重要标志。为了得到氧化鋁的溶出率,必須在熟料及赤泥中分析氧化鋁(熟料中的氧化鋁表示加入氧化鋁的总量,赤泥中的氧化鋁表示未被溶出的部分,即棄去的氧化鋁的量,两者相減即为溶出的氧化鋁的量),同时以氧化鈣为准来計算氧化鋁的溶出率(因为在溶解过程中,氧化鈣不被溶出,它在熟料与赤泥中的量应不变)。所以在熟料和赤泥中必須分析 Al_2O_3 、 CaO 。

$$\text{氧化铝的溶出率} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{熟料}) - [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{赤泥}) \times \frac{\text{CaO}(\text{熟料})}{\text{CaO}(\text{赤泥})}]}{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{熟料})}$$

氧化钠的溶出率：其意义与氧化铝的溶出率相同。因此也必須在熟料及赤泥中分析 Na_2O , CaO 。

$$\text{氧化钠的溶出率} = \frac{\text{Na}_2\text{O}(\text{熟料}) - [\text{Na}_2\text{O}(\text{赤泥}) \times \frac{\text{CaO}(\text{熟料})}{\text{CaO}(\text{赤泥})}]}{\text{Na}_2\text{O}(\text{熟料})}$$

三氧化硫的轉化率：是芒硝石灰法中衡量燒結过程好坏的标志之一，可衡量硫酸鈉被还原的多少。所以要分析生料与熟料中的 SO_3 ，而以 CaO 为准計算之。

$$\text{三氧化硫的轉化率} = \frac{\text{SO}_3(\text{生料}) - [\text{SO}_3(\text{熟料}) \times \frac{\text{CaO}(\text{生料})}{\text{CaO}(\text{熟料})}]}{\text{SO}_3(\text{生料})}$$

硅量指数：为了保証产品质量，必須根据精液 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量来确定分解率，硅量指数是指溶液中 Al_2O_3 与 SiO_2 的重量比。

氧化铝的分解率：是指精液經碳酸化后析出氢氧化铝的多少，而以全碱为准計算之（因为在碳酸化过程中只是氢氧化鈉变成碳酸鈉，而氢氧化鈉与碳酸鈉之和即全碱是不变的）。

$$\text{氧化铝的分解率} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{精液}) - [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{分解液}) \times \frac{\text{全碱}(\text{精液})}{\text{全碱}(\text{分解液})}]}{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{精液})}$$

三、成品的檢驗：分析成品中杂质的多少。

注：在实际生产过程中，各工序所回收的溶液需返回配制生料或配溶出液，因此須分析全碱与 Al_2O_3 。分解液蒸发結晶出来的硫酸鈉或碳酸鈉用来配料也必須分析（也可考虑配成生料后再分析）。

第二章 試样的制备

取样工作对生产过程中原材料和产品的检查具有重要的意义，它关系到冶炼过程的进行和产量的提高，因此取样时应特别注意物料的各种情况，如矿粒的粗细、运输工具和堆存情况等。如果错误地随便取出一份试样，那末无论化学分析进行得如何准确，分析的结果也就无法表示出矿石的真正化学组成，这样就失去了取样的意义。

矿石的取样是从料堆或运输容器中用铁锤或其他用具攫取一定数量的样品。采取的样品分别装入麻袋或木箱，编好号码，送制样室制样。取样时必须按下列原则进行。

1. 取样的数量：为了正确代表矿石组成的成分并减轻制样的繁重操作，依一般规定取样数量是由千分之一到万分之三。矿石极不均匀时有时采取五百分之一，由 500 公斤矿石中取出一公斤或五百吨矿石中取出一吨。

2. 试样的构成：化验试样系从整堆或者若干批矿石中取得许多小份的试样合并组成一个化验试样，有的按一班 8 小时取 1—2 个化验试样，通常以 100—150 吨作为一个化验单位，从其中取一个试样，但中小型厂矿可结合具体情况来决定。

3. 小份试样的采取：用铁锤从矿堆或运输容器中在一定位置锤取适当重量的试样，一般每份小样最多为 6 公斤，最少为 300 克；如矿块过大则用铁锤打碎，取出适当重量。

4. 取样的位置：如矿石系平堆，堆面积不大于 500 平

方米，料高不超过2米，則于堆面确定取样点，点的位置可用縱橫划直綫計算而得，点深达300毫米。如堆体不大，¹⁰可以縱橫隔半米划直綫，在綫的交叉点为一取样点，点深为10—20毫米。如矿石系尖堆（指单堆），則从离堆底250毫米起把堆划成四等分，在等分綫上于不同的方向分別确定一取样点。如系相連堆，則划成三等分，在每堆不同方向确定一取样点，但由第二堆起相隔一堆取尖頂一次。如矿石系在运输容器中（指一吨矿石以下），則每一容器为一取样点，或者相隔一定数量的容器为一取样点。有时第一次从容器中取左前位置，第二次取右前位置，第三次取中央，第四次取左后，第五次取右后（循环取样法）。这些方法可視具体情况决定。

取样所需工具一般用鉄鏟，鉄錘，麻袋或木箱等。

制样工具：

1. 鉄鏟。
2. 鋼板或硬質鉄板。
3. 鋼錘或硬質鉄錘。
4. 篩子（25毫米，15毫米，10毫米，4毫米，1毫米，60篩孔，100篩孔或120篩孔）。
5. 光滑油布或牛皮紙。
6. 棕刷，牛角匙。
7. 台秤（500公斤）及粗天平（500克）或其他秤亦可。

制样过程：

試样加工由三个主要作业流程組成：即破碎，混勻，縮分。破碎一般采用机械，如无机械設備則將取得試样置于鋼

板或硬質鉄板上，用錘砸碎，但不得棄失。如試樣重量超過 120 公斤，則使全部試樣通過 25 毫米篩子，用錘平鋪于鋼板或硬質鉄板上混勻三次，最後堆成尖堆進行縮分一次。縮分時採用錐形四分法，將尖頂用錘壓平，通過圓心用錘等分成四份。任意取出相對兩份棄去，留下兩份繼續破碎縮分；如試樣超過 45 公斤，則使全部通過 15 毫米篩子，同上法混勻縮分一次；如試樣超過 20 公斤，則使全部通過 10 毫米篩子，同上法混勻縮分一次，亦即 10 毫米以下粗粒試樣不得少於 10 公斤，然後通過 4 毫米篩子，篩上物繼續砸碎直至全部通過，用錘平鋪混勻縮分一次，最後將 5 公斤以上試樣放置在光滑油布上，取油布相對角來回混勻多次，使試樣全部集中在油布中央，從油布對角綫把試樣等分四份，取出相對兩份棄去，余下試樣再通過 1 毫米篩子，篩上物細心砸細至全部通過為止，然後于油布上充分混勻，用對角綫四分法縮分試樣，但不得少於 300 克，再通過 60 篩孔篩子，篩上物用錘于鋼板或硬質鉄板上研細至全部通過為止。于油布上充分混勻，用折法把試樣等分成八小堆，用牛角匙在不同位置取出 20—30 克試樣，其餘留下保存，然後用錘研細，使全部通過 100—120 篩孔，送去化驗分析。

注：1. 在設備有困難的情況下，可將原始試樣放在鉄板上（最好是鋼板）用錘砸碎至極細顆粒，然後用錘在鉄板上研磨至用手指摩擦不覺有粗粒為止。在砸礦樣之前，用磚頭或砂紙將鉄板上的銹磨去，再砸礦樣，棄去最初兩次砸碎的粉末，取第三次礦樣的粉末作為化驗樣品。

2. 生料、熟料、赤泥、硅渣、鋁酸鈉溶液及成品可按生產的情況參考上述礦石取樣方法取出有代表性的平均試樣。

第三章 矾土矿及粘土的分析

第一节 二氧化硅的测定

A. 氯化铵快速重量法

(一) 方法要点

试样用氢氧化钠熔融后，用水浸取，浸取液用盐酸酸化加热蒸发至近干，并加氯化铵使二氧化硅脱水，过滤，灼烧，称量二氧化硅沉淀的重量，从二氧化硅的重量可算出试样中二氧化硅的含量。

(二) 试剂

1. 氢氧化钠： NaOH ，固体。
2. 盐酸溶液(2 : 98)：将二体积浓盐酸（比重1.19）与98体积水混合。
3. 甲基橙指示剂（0.1%）：0.1克甲基橙溶于100毫升水中。
4. 盐酸：浓，比重1.19。
5. 氯化铵： NH_4Cl ，固体。
6. 硝酸银溶液-(4%)：将2克硝酸银 AgNO_3 加0.5毫升浓硝酸，加水稀释到50毫升。

(三) 测定方法

称取0.5克（称准到小数点后第三位）研细烘干的试样于镍坩埚中，混入3~4克固体氢氧化钠，先用小火加热烤去水份，逐渐加大火至红热，使坩埚内容物熔化，继续熔融

10分鐘。用坩埚鉗將坩埚鉗住，使紅熱的坩埚底浸入一杯清潔的冷水中使坩埚驟冷（這樣處理之後，易于浸取）。將坩埚放到帶柄蒸發皿*中，加20~30毫升水，加熱使可溶鹽溶解，並將坩埚內容物用攪棒攪出，將塊狀物壓碎，用2:98鹽酸洗滌坩埚內部一次，再用水洗滌數次，洗滌液併入帶柄蒸發皿中，取出坩埚。加2~3滴甲基橙指示劑，逐滴加入濃鹽酸至溶液由黃變紅，再加10毫升過量，在水浴上加熱蒸發至溶液中鹽類析出，呈現濕潤狀（還未干涸），加入0.5克固體氯化銨及5毫升濃鹽酸，水浴加熱並不斷攪拌，30分鐘後取下。用約30毫升熱2:98鹽酸沖洗蒸發皿壁，繼續加熱攪拌至鹽類完全溶解，立刻用定量濾紙過濾，用熱2:98鹽酸洗滌沉淀及帶柄蒸發皿數次，再用熱水洗至濾液中無氯離子（取出0.5毫升濾液，加硝酸銀溶液無白色混濁表示無氯離子。此部份濾液棄去）。濾液及洗滌液合併裝入250毫升容量瓶中供測定氧化鋁、氧化鐵及氧化鈣之用。將濾紙連同二氧化矽沉淀放入已恒重的鉑坩埚或瓷坩埚中，先用小火加熱烤去水份并使濾紙灰化，逐漸加大火灼燒（950°~1000°C），在紅熱狀態保持20分鐘，滅火後，稍冷（鉑坩埚冷卻十數秒，瓷坩埚冷卻一分鐘），放入干燥器中，冷卻（若用鉑坩埚冷卻20分鐘，若用瓷坩埚冷卻45分鐘），在感量為0.1毫克的天平上稱重。再灼燒，冷卻及稱量直到恒重。

（四）計 算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{沉淀重量(克)}}{\text{試樣重(克)}} \times 100$$

注：使坩埚恒重的操作見第64頁。

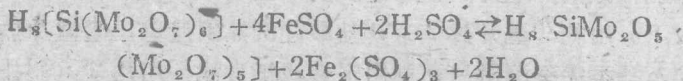
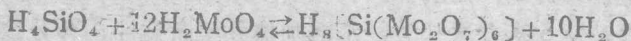
* 若無帶柄蒸發皿，可用250毫升燒杯代替。

B. 比色法

当没有条件进行氯化铵快速重量法测定二氧化硅，而对准确度要求不太高时，可用比色法测定高含量试样中的二氧化硅。相对误差在 $\pm 5\%$ 左右。

(一) 方法要点

试样用氢氧化钠分解*，在适当酸度下加钼酸铵使显硅钼黄，然后加硫酸亚铁溶液还原成硅钼蓝，与用标准试样显色的硅钼蓝进行目视比色。



(二) 试剂

1. 氢氧化钠NaOH：粒状或棒状。
2. 氢氧化钠NaOH溶液(0.5%)：0.5克氢氧化钠溶于100毫升水中。
3. 硫酸 H_2SO_4 溶液(1N)：将浓硫酸(比重1.84)28毫升徐徐倒入约100毫升水中，然后用水稀释至1升。
4. 钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(5%)：称5克研细的钼酸铵溶于95毫升热水中。如混浊则过滤。
5. 草酸硫酸混合酸：称4克草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于约100毫升水中。另取67毫升浓硫酸(比重1.84)徐徐倒入200—300毫升水中。将两份溶液混合，加水稀释到1000毫升。
6. 硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液：称8克

* 本法可以测定矾土矿、粘土及生料中的二氧化硅。在测定熟料、赤泥及硅渣中的二氧化硅时，试样称出后，加浓硫酸2~3毫升，加热至冒完三氧化硫的白烟，以降低试样的硬度，再加氢氧化钠熔融。