

耐火材料文集

第四輯

冶金工业出版社

耐火材料文集

第四辑

江苏工业学院图书馆
藏书章

冶金工业出版社

耐火材料文集 第四辑

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华书店发行

— * —

1960 年 1 月第一版

1960 年 1 月北京第一次印刷

印数 3,520 册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ • 80,000 字 • 印张 $3 \frac{6}{32}$ •

— * —

统一书号 15062·2019 定价 0.43 元

編者的話

我国冶金工业，在社会主义建設总路綫的光輝照耀下，正在突飞猛进地发展着。

耐火材料工业是冶金工业的先鋒。过去几年来，特别是1958年和1959年，随着冶金工业的发展，首先是钢铁工业的发展，我国耐火材料工业工厂和企业取得了許多成就。耐火材料工业工作者們从世界上各个工业发达的国家，尤其是从苏联介紹了一些有关生产工艺和科学研究的成果和先进技术。但是，由于国内目前还没有一种全国性的专业杂志，所以仅仅发表的一些資料多半分散在一些其他刊物上，讀者参考时頗感不便。因此，我社正在和繼續將国内外有关耐火材料工业方面的文献資料，按內容性質汇集成冊陸續出版，以弥补上述缺陷。

本輯就是为上述目的而編輯出版的，主要介紹了有关耐火材料物理化学分析方法方面的一部分方法，其中包括鈣鎂快速分析法，火焰光度計測定法及其他。本輯主要选自杂志“分析檢驗簡报”、“钢铁工厂試驗室”、“矽酸盐”、“Огнеупоры”和“Забзодская лаборатория”。在編选过程中，我社在文字上和內容上作了一些修改。

因为这个編輯工作我們刚开始做，一定会有很多缺点，希望讀者提出意見，並且希望广大的耐火材料工作者給予支持，使得这一工作能做得更好。

目 录

粘土快速分析方法試驗.....	1
火焰光度計測定硅石中的鉀鈉.....	12
火焰光度計測定粘土中的鉀鈉.....	23
火焰光度法測定硅石及鎂砂中的鈣.....	32
鈣鎂的特里龙 B 快速測定法.....	45
硷性耐火材料中氧化鈣和氧化鎂的快速測定法.....	54
用氨羧絡合剂Ⅲ測定耐火材料与硷性爐渣中的鈣鎂...57	
白云石中氧化鈣氧化鎂的快速分析法.....	64
純橄欖岩和鎂橄欖石耐火材料中 SiO_2 和 MgO 的快速測定方法	68
硅酸盐中硷含量的簡易測定方法.....	74
硅酸盐制品及原料中 Fe_2O_3 含量的測定.....	79
白云石和硅砖中杂質的光譜測定.....	89

35030

粘土快速分析方法試驗

谷榮、潘玉夏

(鋼鐵研究院)

按現行部頒標準，粘土及其制品化學成份 (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO) 的分析方法，都採用重量法（鐵是容量法）。其準確度雖較高，但操作繁複，費時較長，而且五個元素是由一份溶液順序操作下來，而不單項分析。如果只要求 CaO , MgO 的結果，也必須由 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 順序下來的溶液進行，因此不能滿足生產上的要求。

為了適應工作的需要，我們選擇了文獻中費時較少而且具有一定準確度的快速方法加以試驗，並根據試驗當中的經驗，將原方法的某些地方略加修改。

本方法試驗包括快速熔樣，動物膠法測定 SiO_2 ，濾液分別用容量法測定 Al_2O_3 ，比色法測定 Fe_2O_3 和 TiO_2 （尚待試驗）， CaO 仍用草酸銨沉淀（草酸鈣以容量法測定）但改變了草酸鈣的沉淀條件， MgO 用達旦黃比色法測定。

此五個元素穿插進行操作， SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 為一部份及 CaO , MgO 為一部份，此二部分各以三份計算，一個人可於九小時內報出結果。

茲將我們試驗中的情況介紹於後，時間上雖非十分快速，但求對耐火材料的快速分析方法方面起到拋磚引玉的作用，不恰當之處，尚希提出寶貴意見。

(一) 二氧化硅——動物膠法

1. 分析方法：取 0.5000 克研細的粘土或粘土磚試樣（曾在 105°C 烘干的），放在鉑坩堝內，加 2 克碳酸鈉混勻，在已經熱

到 1000°C 的馬弗爐中熔融 10 分鐘，取出，待充分冷却后，將熔融物脫落在 250 毫升燒杯內，用 30 毫升 1:4 熱鹽酸分解（燒杯可放在電熱板上，并用有杵的玻棒把不溶物輕輕壓碎）。待完全分解后，加 25~30 毫升濃鹽酸（比重 1.19），使溶液的酸度至少在 6 N 以上。然後將燒杯置于近乎沸騰的（約 95°C 左右）水浴上，并使燒杯中的液面低於水浴中的水面，這樣保溫 10~15 分鐘，當杯中液體達到 70~75°C 的溫度時，即加 10 毫升 2% 新鮮配制的同樣溫度的動物膠，強烈攪拌 4~5 分鐘，再把燒杯放在上述溫度的水浴上保溫 20~25 分鐘后，取下燒杯，稍冷，用緊密濾紙過濾（加些紙漿），濾液收集在 500 毫升容量瓶中，沉淀用熱 2% 鹽酸洗滌十數次，再用熱水洗兩次即可（洗液和濾液一起保留）。

濾紙和硅酸沉淀放在預先稱至恒重的鉑坩堝內烘干，充分灰化，在 1000°C 馬弗爐中灼燒 10 分鐘，繼續灼燒至恒重，計算 SiO_2 的含量。

2. 試驗結果

Ⅱ 号粘土磚

按部頒標準方法結果	按動物膠方法結果
54.61%	53.70%
	53.80%
	54.27%
	54.32%
	54.72%
	54.78%
	54.82%
	54.88%

Ⅰ 号粘土磚

按部頒標準方法結果	按動物膠方法結果
53.40%	52.84%
	52.62%
	53.10%
	53.22%
	53.26%
	53.16%
	53.70%
	53.76%

0017 石鋼粘土磚

按部頒標準方法結果	按動物膠方法結果
51.94%	51.94%
	51.98%

3. 討論:

(1) 粘土及其制品采用快速熔样, 其試样粒度必須細 (过 200 号篩或用手指捻之无甚感觉)。

(2) 熔样时最好用未变形的鉑坩堝, 則熔融物冷却后极易脫落。

(3) 当酸度調好后, 加动物胶时, 应十分注意溫度, 攪拌和保溫的时间, 否則会使 SiO_2 結果偏低, 有时甚至低 1~2%。

(二) 三氧化二鋁

利用鋁盐在某些盐类同时存在时, 能与酒石酸或其盐类产生代替作用, 酒石酸分子氢氧基上的氢被鋁原子所代替, 放出定量的氢游子, 用标准 NaOH 滴定之, 借以求出鋁的含量。

因此在这个方法中取甲、乙两份等量試液, 在甲份試液中加中性草酸鉀溶液, 用以阻止当用 NaOH 滴定时的氢氧化物的生成, 以測定試液本身的酸度。乙份試液是測定总酸度, 从总酸度中減去試液本身的酸度, 就是鋁盐与酒石酸鉀鈉产生代替作用后所放出氢游子的量, 由此計算氧化鋁的含量。

1. 所需試剂:

- ① 中性草酸鉀溶液 (40%)。
- ② 酒石酸鉀鈉溶液 (30%)。
- ③ 氯化鈣溶液 (30%)。
- ④ 混合指示剂:

(I) 將研細的 100 毫克溴 (代) 麝香草酚蓝溶于 1.6 毫升 0.1N NaOH 溶液中, 用水稀釋至 100 毫升。

(Ⅰ) 将研細的 200 毫克酚紅，溶于 5.7 毫升 0.1N NaOH 溶液中，用水稀释至 200 毫升把 (Ⅰ)(Ⅱ) 两溶液混合即为混合指示剂。

⑤ 酚酞指示剂。

2. 分析方法：将分离 SiO_2 后的滤液用約 25~30 毫升 12N NaOH 調整酸度，当加入 NaOH 最后一滴时有少量的白色沉淀发生，一搖即逝，此时酸度即合适，然后用水稀释至刻度。

从 500 毫升容量瓶中，分別吸取甲、乙两份溶液各 50 毫升于 250 毫升烧杯中，按照下述方法进行滴定。

(1) 于甲溶液中加入 10 毫升 40% 中性草酸鉀溶液和 3 毫升混合指示剂，立刻用 0.1N 标准 NaOH 溶液滴定到深紅色中略显茄皮紫色为終点。所用去的 NaOH 量为甲毫升。

(2) 于乙溶液中加 10 毫升 30% 酒石酸鉀鉀溶液，加三、四滴酚酞指示剂，用同一标准 NaOH 溶液滴定至淡紅色，即加入适量 30% CaCl_2 溶液，攪盪之，淡紅色即行消失，繼續滴定到淡紅色終点，先后共用去 NaOH 量为乙毫升。

(3) 同样做空白試驗：空白試驗(乙—甲)毫升数为丙毫升。

3. 計算公式：

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{[(\text{乙毫升} - \text{甲毫升}) - \text{丙毫升}] \times N_{\text{NaOH}} \times 0.017 \times 100}{\text{原样品重量} \times \frac{1}{10}}$$

式中 0.017——三氧化二鋁的毫克当量数。

4. 試驗結果：

Ⅱ 号粘土磚

按部頒标准方法結果	容 量 法 結 果
41.14%	41.71%
	41.52%
	41.48%
	41.33%
	41.32%
	40.89%
	41.73%

I 号粘土砖

按部頒标准方法結果、	容 量 法 結 果
42.70%	43.12%
	43.12%
	42.79%
	42.79%
	42.46%
	42.45%
	42.22%

5. 討論:

(1) 本方法測定粘土及其制品中的氧化鋁不但操作簡便, 時間快, 且可節約電力, 減輕工作人員的體力勞動, 其結果尚稱準確。

(2) 本方法主要存在問題是甲份溶液滴定終點顏色初次分析者不易觀察掌握, 因为这个滴定終點的 pH 变化甚小, 所以用混合指示剂 (酚紅和溴 (代) 麝香草酚藍), 当用 NaOH 滴定时其終點顏色初为深紅色, 此时可把烧杯傾側 (不宜垂直觀察液面), 繼續再滴数滴, 沿液面邊緣略显出茄皮紫色即达到終點。

(3) 滴定乙份試液时加一定量, CaCl_2 溶液以降低溶液的 pH 值, 繼續用 NaOH 滴定即可得到穩定的終點顏色。

(三) 三氧化二鐵

其原理基于三价鐵与磺基水楊酸生成絡合物, 此絡合物在硷性溶液中具有极深的且与鐵含量成比例的黃色, 顏色穩定, 可于数月內不起变化。

1. 所需試剂:

- ① 磺基水楊酸溶液 (30%)。
- ② 氨水 (1:1)。
- ③ 鐵盐标准溶液: 將 0.6049 克鐵矾溶解于水, 加入 HCl 毫升, 然后将溶液移入 1000 毫升量瓶中加水至刻度, 用重量法

測定溶液的滴定度。取出溶液两份，每份 100 毫升，加热至沸，以氨水沉淀氢氧化铁，直至呈弱氨味，过滤沉淀，洗涤，灼烧并称重。

2. 繪制标准曲綫：取鉄标准溶液 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 毫升分別盛于 100 毫升量瓶內，分別加入 10 毫升磺基水楊酸 (30%) 加氨水至呈固定的黄色，加水至刻度搖勻，进行比色，繪制标准曲綫 (1 毫升标准溶液相当于 0.0001 克 Fe_2O_3)。

3. 分析方法：自盛 SiO_2 滤液的量瓶中吸取 20 毫升試液，注入 100 毫升容量瓶中，加 10 毫升 30% 磺基水楊酸，然后逐滴加入氨水至溶液呈現黄色不变，最后再多加入 1~2 毫升氨水，用水稀释至刻度，用浅蓝色滤光片进行比色 (同时作一空白試驗)。所得結果与标准曲綫比較計算。

4. 試驗結果：

Ⅰ号粘土磚

按部頒标准方法結果	按 比 色 法 結 果
1.45%	1.41%
	1.42%
	1.42%
	1.39%
	1.38%

Ⅱ号粘土磚

按部頒标准方法結果	按 比 色 法 結 果
1.39%	1.31%
	1.30%
	1.31%
	1.26%

(四) 氧化鈣

按古典方法在 100 毫升溶液中分离 0.2 毫克以下的 CaO 是不可能的^①。但体积小且在酒精溶液中草酸鈣能迅速沉淀，而其溶解度可以减少到最小的限度。

1. 所需試剂:

- (1) 碳酸鈉。
- (2) 过氧化氢 (3%)。
- (3) 盐酸 (比重 1.19)。
- (4) 氨水 (比重 0.91)。
- (5) 甲基紅 (0.1%)。
- (6) 氯化銨洗液 (2%)。
- (7) 草酸銨飽和溶液。
- (8) 乙醇 (96%)。
- (9) 乙醇 (1:3)。
- (10) 0.03N 标准高錳酸鉀溶液。

2. 分析方法: 称取試样 0.5 克 (曾在 105°C 烘干的試样) 于鉑坩堝內, 灼烧并与 2 克碳酸鈉混匀, 然后移入馬弗爐內在 1000°C 熔融 10 分鐘, 取出坩堝冷却后, 将熔块溶于少量水与 5 毫升浓 HCl 中 (于 250 毫升烧杯中进行), 加入几滴 3% 过氧化氢, 若試样中含有錳, 則必須时时加入更多的 H_2O_2 , 因为煮沸的过程中 H_2O_2 迅速的被消耗。逐滴加入浓氨水以沉淀 R_2O_3 , 用中等濾紙过滤。

将沉淀移入原烧杯內, 加入 5 毫升浓盐酸溶解, 将溶液体积稀释至 50 毫升, 煮沸, 按上法再沉淀一次, 过滤, 用 2% 的 NH_4Cl 热溶液洗滌該沉淀 4 次, 合併两次滤液用 HCl 稍酸化,

① Rune Hedén: "Colorimetric methods for Rapid analysis of Silicated materials", P.76.

然后在电热板上浓缩，冷却后移入 100 毫升量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀。

取出溶液 80 毫升①于 250 毫升烧杯内，并将其浓缩至 50 毫升，冷却后加入 25 毫升饱和草酸铵溶液，二滴甲基红指示剂，然后用氨中和，并搅拌至草酸钙析出，加入 25 毫升 96% 乙醇，放置 10 分钟后，加热至沸，趁热过滤，沉淀用 1:3 乙醇洗至无草酸根的反应。将滤纸连同沉淀量原烧杯内，在 105°C 烘 15 分钟以除去酒精用 5% H_2SO_4 溶解沉淀，将溶液加热到 70~80°C 用 0.03N $KMnO_4$ 标准溶液滴定，并计算结果。

3. 试验结果:

I 号粘土砖

按部颁标准方法结果	快速方法结果
0.23%	0.21%
	0.22%
	0.22%
	0.23%
	0.23%
	0.22%

0070 号耐火砖

按部颁标准方法结果	快速方法结果
3.32%	3.40%
	3.40%
	3.40%
	3.47%
	3.33%
	3.33%
	3.33%

① 用 20 毫升的吸液管，先从量瓶内吸出少量溶液作为冲洗该吸液管，并冲洗两三次，冲洗液管后的溶液移入 250 毫升烧杯内，然后取出 20 毫升移入另一 100 毫升量瓶内，作为定 MgO 用，剩下的溶液全部倒杯内。

4. 討論。

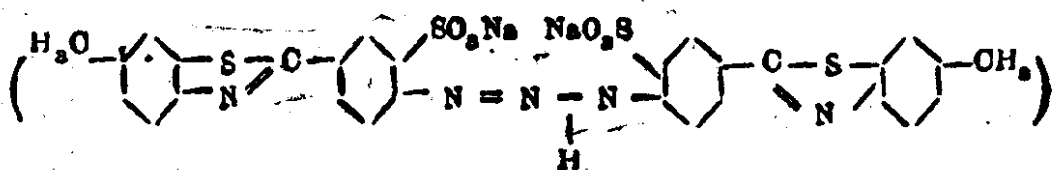
(1) CaO 含量較高時，例如 0.5% 以上，可从 100 毫升溶液中取出 50 毫升定 CaO，这样可以省去濃縮手續。

(2) 過濾草酸鈣溶液時保持溫熱，可避免因體積小，鉍鹽或砷金屬鹽多而引起析出沉淀。

(3) 用酒精溶液洗滌沉淀可以防止沉淀溶解。

(五) 氧化鎂

在鹼性溶液中 $Mg(OH)_2$ 能与达旦黃形成紅色的吸附化合物



(或称沉淀色素)。这种吸附化合物是不稳定的，但在保护胶体(例如阿刺伯胶，淀粉等)存在时能增加它的稳定性并能存留在溶液中。因而，可以用比色法测定少量的 MgO 。

Ca 能促进吸附化合物的形成及增加它的稳定性。但过多的 Ca 在强鹼性溶液中能析出 $Ca(OH)_2$ 的悬浮粒子，使溶液混浊而影响测定。若溶液中加入适量的蔗糖使其生成不解离的蔗糖鈣，則可得到清彻的溶液。

Al, Mn 等元素干扰测定，必須在测定前把它分离。太多的鉍鹽也干扰测定，因 NH_4^+ 的存在会降低溶液的 pH，因而阻碍 $Mg(OH)_2$ 的完全沉淀。

1. 所需試剂:

(1) 氢氧化鈉 (1 N)。

(2) 达旦黃溶液：將 200 毫升达旦黃溶于 1000 毫升水中，此溶液应保存于暗色瓶中。

(3) 混合試剂：將 15 克蔗糖，0.5 克阿拉伯胶，5 克盐酸羟胺和 0.1 克 CaO (不含鎂的分析純 CaO) 两次沉淀成 CaC_2O_4 。

并灼烧)溶于500毫升水中。

(4) Mg 标准溶液: 精确称取 0.0604 克純鎂粉, 溶解于少量浓 HCl 中, 溶液稀释至 1000 毫升則 1 毫升溶液含 MgO 为 0.0001 克 (亦可用氯化鎂等試剂并經過校正)。

2. 繪制标准曲綫: 取 Mg 标准溶液 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 毫升分別盛于 100 毫升量瓶中, 分別加入 10 毫升混合試剂, 35 毫升 1 N NaOH 溶液和 10 毫升达旦黄溶液, 然后用水稀释至刻度, 搖匀, 30 分鐘后用光电比色計比色, 所得結果繪制标准曲綫。

3. 分析方法: 取定 Ca 所制备的試液 20 毫升 (視 MgO 的含量而定, 若 MgO 較高, 則取 5 毫升) 盛入 100 毫升量瓶中, 加入 10 毫升混合試剂, 35 毫升 1 N NaOH 溶液 (注), 最后加入 10 毫升达旦黄溶液, 然后用水稀释至刻度, 搖匀, 30 分鐘后用光电比色計比色, 所得結果与标准曲綫比較計算結果。

4. 試驗結果:

II 号粘土磚

按部頒标准方法結果	比 色 法 結 果
0.31%	0.28%
"	0.29%
"	0.29%
"	0.29%
"	0.30%
"	0.28%
"	0.27%

(注) 若取 5 毫升溶液, 則加入 20 毫升 1 N NaOH 溶液, 繪制标准曲綫时亦应和測定試样所加入的 NaOH 量一致。

与測定試样同时进行空白試驗, 前后加入 HCl 各 4 毫升 (除去消耗于 Fe, Al 等的 HCl 量, 这样可使試样溶液和空白溶液保持相近的銨盐)。

■ 号粘土砖

按部頒标准方法結果	比 色 法 結 果
0.25%	0.27%
	0.26%
	0.27%
	0.27%
	0.26%
	0.26%
	0.26%

(原文載于“分析檢驗簡報”，第7期，1957年)

火焰光度計測定硅石中的鉀鈉

胡樹芬 盛筱仁

(鋼鐵研究院)

I 前 言

硷金屬或硷土金屬受火焰热能激发后,产生其固有的輻射綫,此輻射綫透过一定波长范围的干扰滤镜,投射到光电池上,而产生光电流使与之连接的悬鏡式电流計发生偏斜,所产生光电流的强弱又与各种被激发元素所产生的輻射綫的强度成比例,亦即与該元素的浓度成比例。根据此原理,可先用不同含量的标准溶液作出工作曲綫,然后按同样操作測定該元素在分析液中的含量。应用火焰光度計測定耐火材料或矿石中的鉀鈉(或鈣),远較經典的化学分析方法为方便。本文为应用火焰光度計測定各种耐火材料中鉀鈉的一部份。

II 仪器部份

所用仪器为 Zeiβ 火焰光度計 Modell III。

1. 仪器装置:

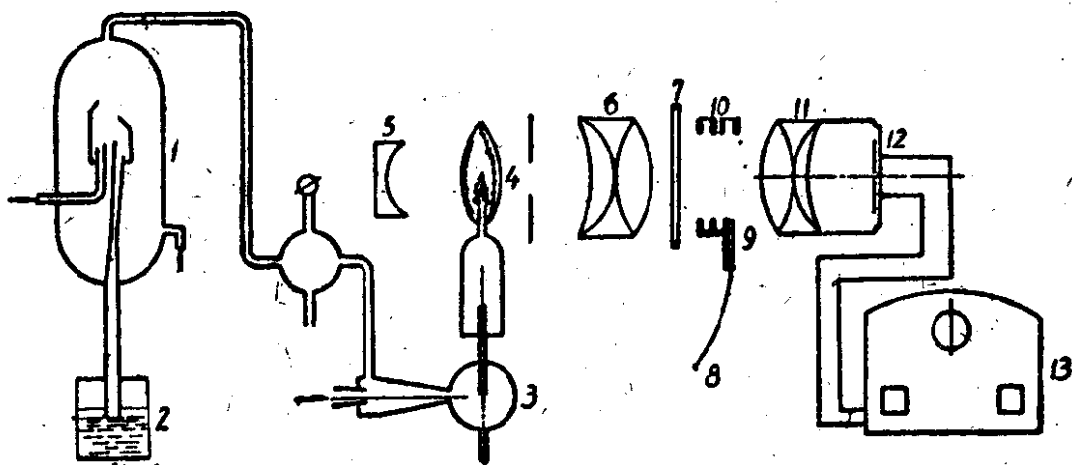


图 1

1—噴霧器; 2—溶液皿; 3—混合器; 4—火焰; 5—凹鏡; 6, 11—多透鏡; 7—濾光片; 8—快門(开关); 9—开关; 10—光圈改变棒; 12—光電池; 13—电流計