

237277

# 无机盐译文集

第二集



化学工业出版社

# 无机盐译文集

## 第二集

天津化工研究院技术经济室组织翻译

化学工业出版社

本书汇集了无机盐方面的文献 20 篇，由俄、英、德、日、法、意等文字译出。其中对铬化物、硼化物、氟化物、过氧化物、钼盐等生产原理、生产方法、生产设备的最新探讨作了介绍，另外还有两篇锂化物、铬化物三元系统相图的研究。

本书可供我国从事无机盐生产、科研、设计人员以及化工院校有关专业师生参考。

## 无机盐译文集

### 第二集

天津化工研究院技术经济室组织翻译

\* \* \*

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 120 号

人民大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

---

开本: 850 × 1168 毫米	1/32	1966 年 1 月北京第 1 版
印张: 5 $\frac{1}{2}$		1966 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷
字数: 134,000		印数: 1—1,254
定价: (科六) 0.85 元		书号: 15063·1043

## 目 录

鉻鉄矿在氧化焙燒炉中进行某些反应的热力学研究 .....	1
鉻鉄矿炉料氧化焙燒过程中反应物料相組成的某些变化的 研究 .....	6
鉻矿石比表面的大小对生产重鉻酸盐的炉料氧化焙燒过程的 影响 .....	12
鉻鉄矿、鉻鎂物质和耐火材料中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的快速測定方法.....	17
由硬硼鈣石制硼酸 .....	20
由硬硼鈣石制硼砂 .....	34
氢氟酸制造 .....	46
关于氟化氢—水体系的研究 .....	55
論用碳还原重晶石 .....	74
碳酸鋇的連續真空过滤 .....	89
制备二硫化碳的連續反应器 .....	91
生产尼特綸纖維用的硫氰酸鈉的制造 .....	101
生产純度为 99.9999% 硝酸銀的新工厂 .....	112
以鉑为阳极生成过氧化合物 .....	115
簡單合成法制造特殊耐火材料——一氮化硼 .....	123
高純度联氨的制备及儲藏稳定性 .....	127
氯化磷腈的合成反应 .....	130
鈉、鉀、鈣的多磷酸盐的研究——多磷酸鈉的研究 .....	138
$\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度多温綫 .....	152
$\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的反应 .....	158

## 鉻鉄矿在氧化焙燒炉中进行某些 反应的热力学研究

在氧化焙燒炉中鉻酸鈉的生成机理研究还不够充分。可以指出，与鉻鉄矿相互作用的純碱是炉料中最易于反应的組份。曾提出一种看法，认为与此反应进行的同时，也很有可能发生矿石和石灰的反应，并生成鉻酸-亚鉻酸鈣  $9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>①</sup>。該化合物很容易和純碱反应，最后生成鉻酸鈉。

本文研究这些反应的热力学。为了从热力学上論証每个可能进行的反应，計算了等压-等溫位，根据此值的大小可判断反应进行的可能性。計算中主要是利用了 Rossini 表中的数据。在文献中未获得有关鉻酸-亚鉻酸鈣的数据。因此，其生成热及热容与溫度的关系，是由实验确定的。

表 1 列出了計算时所取的各项反应物质的生成热与等压位。

表 1 参加反应的各物质的生成热和等压位

物 质	$\Delta H^\circ_{298^\circ}$ (任卡/克分子)	参考文献	$\Delta Z^\circ_{298^\circ}$ (任卡/克分子)	参考文献
$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	—	—	-817.7	[2]
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	—	—	-250.4	[2]
$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	—	—	-291.3	[3]
$\text{CaO}$	-151.9	[2]	-144.4	[2]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	-177.1	[2]
$\text{CO}_2$	—	—	-94.25	[2]
$\text{CaCrO}_4$	-329.6	[2]	-305.3	[2]
$9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	-2316.0 <sup>①</sup>	—	-2186.1 <sup>①</sup>	—

① 实验数据

## 鉻酸-亞鉻酸鈣的生成熱和熱容的測定法及 等壓-等溫位的計算

用 Bepr 提出的熱譜法，測定鉻酸-亞鉻酸鈣的生成熱<sup>[4]</sup>。該法的實質是：在同一曲線上具有若干熱效應的情況下，每個反應的反應熱正比於效應面積。這可用方程式  $Q_2:Q_1=k(S_2:S_1)$  表示，式中  $k$ —係數，與反應的溫度差有關。這樣，就可選定一個反應熱已知的效應面積為基準，通過比較面積的方法相當準確地測得同一曲線上用另一效應面積表示的反應熱。

根據假二元體系  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  <sup>[5]</sup> 的狀態圖，在  $800^\circ\text{C}$  以上煅燒鉻酸鈣與過量氧化鈣的混合物時，可能生成鉻酸-亞鉻酸鈣，其反應為：

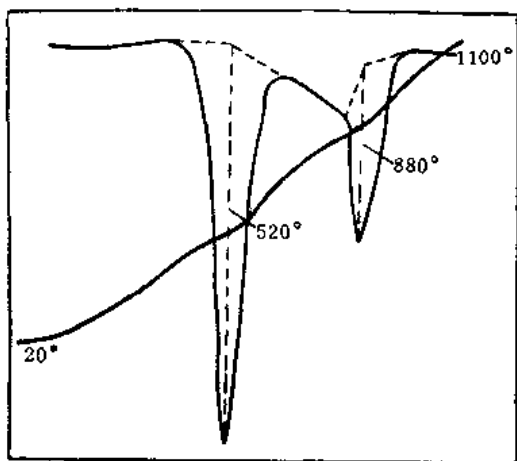
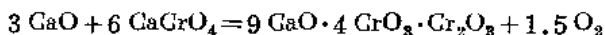


圖 1  $\text{CaCrO}_4$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  混合物的加熱曲線

X 射線法証實了，當加熱到  $880^\circ\text{C}$  時<sup>①</sup>，在所研究的混合物中鉻

例如用氫氧化鈣作為含鈣物質，則其水化熱就可作為測定用上述化合物生成鉻酸-亞鉻酸鈣時生成熱的標準。

圖中繪出了  $\text{CaCrO}_4$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  混合物的熱譜。第一效應相當於  $520^\circ\text{C}$  下石灰的脫水，第二效應相當於  $880^\circ\text{C}$  下鉻酸-亞鉻酸鈣的生成。用

① X 射線研究是由 T. H. Житкова 完成的。

酸-亚铬酸钙是存在的。

实验数据列于表 2 中，反应热的平均值为 9.4 仟卡/克分子。所得到的精确度完全满足计算要求。

表 2 反应  $3 \text{CaO} + 6 \text{CaCrO}_4 = 9 \text{CaO} \cdot 4 \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{O}_2$  的热效应

效应面积 (毫米 <sup>2</sup> )		$S_2/S_1$ 面积比	反应的热效应 (仟卡/克分子)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 脱水, $S_1$	$9 \text{CaO} \cdot 4 \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的 生成, $S_2$		
5060	2170	0.43	7.70
3650	2350	0.64	11.50
1035	590	0.57	10.20

表 3 不同温度下铬酸-亚铬酸钙与铬酸钙的热容

温 度	$\text{CaCrO}_4$ 的热容		$9 \text{CaO} \cdot 4 \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的热容	
	卡/克·度	卡/克分子·度	卡/克·度	卡/克分子·度
100	0.412	64.31	0.388	403.6
200	0.426	66.40	0.393	411.9
300	0.473	73.83	0.397	416.2
400	0.491	76.64	0.410	420.4

为了求得标准条件下由元素生成铬酸-亚铬酸钙的生成热，必须知道此物质及铬酸钙的热容随温度变化的数据。按  $\text{Грца-Роб}^{[6]}$  测定了不同温度下的热容。表 3 中列出了所求得的热容值。根据实验数据求得热容与温度的关系式，对于铬酸钙  $C_p = 71.7 + 13.2 \times 10^{-3} T - \frac{17.9 \times 10^6}{T^2}$ ，对于铬酸-亚铬酸钙  $C_p = 415 + 0.016 \times 10^{-3} T - \frac{26.3 \times 10^6}{T^2}$ 。将这些近似方程式用于较高温度下，求得了  $880^\circ\text{C}$  ( $1153^\circ\text{K}$ ) 铬酸钙的生成热。

$$\Delta H_{1153}^\circ = -264.56 \text{ 仟卡/克分子。}$$

进而又求得 1153°K 和 298°K 时由元素生成铬酸-亚铬酸钙的生成热:

$$\Delta H_{1153}^{\circ} = -1997.79 \text{ 仟卡/克分子};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -2346.0 \text{ 仟卡/克分子}.$$

由元素生成铬酸-亚铬酸钙等压-等温位, 可用下式计算:

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T \Delta S_T.$$

因为在文献中没有由元素生成铬酸-亚铬酸钙的熵值, 故可将它近似看为组成该化合物的各个氧化物熵<sup>①</sup>的总和进行计算<sup>[7]</sup>:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 537.93 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}.$$

按 Истмен<sup>[8]</sup>的数据  $\Delta S_{298}^{\circ} = 519.7 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}$ .

通常是取平均值进行计算:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 528.86 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}.$$

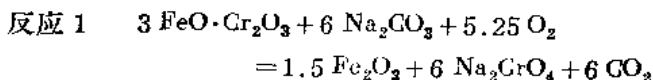
所以

$$\begin{aligned} \Delta Z_{298}^{\circ} &= -2346.0 + 298 \times 537.9 \times 10^{-8} \\ &= -2188.4 \text{ 仟卡/克分子}. \end{aligned}$$

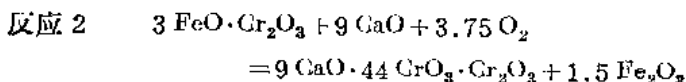
### 反应的等压位的计算

反应的等压位, 可由参加反应的各物质的等压位数值计算求出来。

为了比较各个反应的热力学几率, 应以相同数目的铬离子来计算。



$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 123.45 \text{ 仟卡/克分子}$$



$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 197.00 \text{ 仟卡/克分子}$$

① 组成铬酸-亚铬酸钙的各元素的熵值, 选自 K. П. Минченко 和 A. A. Ра-вдель<sup>[7]</sup>主编的物理化学简明手册中的数值。



这两个反应在热力学上都是可能的。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] М. В. Киреева и А. А. Солощенко, ЖПХ, XXXIII 1, 43 (1960)
- [ 2 ] F. D. Rossini и др., Nat. Bur. Stand., 500 (1952).
- [ 3 ] Я. Е. Вильянский, А. А. Боровских, Тр. УИИХИМ, VII (1958).
- [ 4 ] Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде. Термография. М.- Л. (1944).
- [ 5 ] W. F. Ford, W. F. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc., 47, 6, 207 (1948).
- [ 6 ] М. Ш. Ягфаров, ДАН СССР, 127, 3 (1959).
- [ 7 ] Краткий физико-химический справочник. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя (1955).
- [ 8 ] М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика Госхимиздат (1953).

译自 “Журнал Прикладной Химии”, 1963, Том 36, № 9,  
2079—2082.

## 鉻鉄矿炉料氧化焙燒过程中反应物料 相組成的某些变化的研究

文献[1],[2]中报导了氧化焙燒鉻鉄矿、白云石、純碱配成的炉料所得到的燒結物的相組成。曾从焙燒炉出口取样进行研究,在氧化焙燒过程中反应物料的中間状况,只能根据实验室的研究工作来判断。

我們所研究的样品,是从35公尺长的管式炉中在其运转时直接从距炉料入口21、26、31、35公尺处取出的。在研究时,焙燒炉是在高載荷下运转的,所用的炉料是含51—52%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的鉻鉄矿,加入炉料中的純碱量为使炉料中氧化鉻全部轉化成鉻酸鈉的理論需要量的80%。我們在室溫下对所取样品进行了研究。利用带有盖革(гейгера)計数器的УРС-50 И型仪器;以及利用德拜法在УРС-70裝置的 $\phi$  57.3毫米的PKД室中,对样品№1进行了X射綫分析。結果表明(图1a、表1),在所研究过程的条件,白云石与在其他情况下一样,分解为 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{CO}_2$ 。取自于21公尺处反应物所制成的薄片,經显微分析証明其中有很細小无色的各向同性粒子存在,粒子的折光率为1.733,这与 $\text{MgO}$ 的折光率相符<sup>[3]</sup>。方鎂石的一些粒子已被进入其中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 染为微紅色。在反射光下用显微分析发现有鉻鉄矿和赤鉄矿存在,赤鉄矿是由于尖晶石鉻矿的鉄被氧化的結果<sup>[4,6,7]</sup>。

在透射光下进行显微分析証明,在样品№1中,有各向异性粒子、有时是透紅光的稜晶粒子。根据外形和測得的光学常数( $N_o=2.45-2.50$ ,  $N_e=2.30-2.35$ ),这种矿物属于鉄酸-鈣。在样品№1中也有鎂鉄矿 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,这是用X射綫分析法发

現的(见图 1 和表 1), 在显微镜下发现,  $MgO \cdot Fe_2O_3$  是一种稀疏的各向同性暗紅色圓粒。

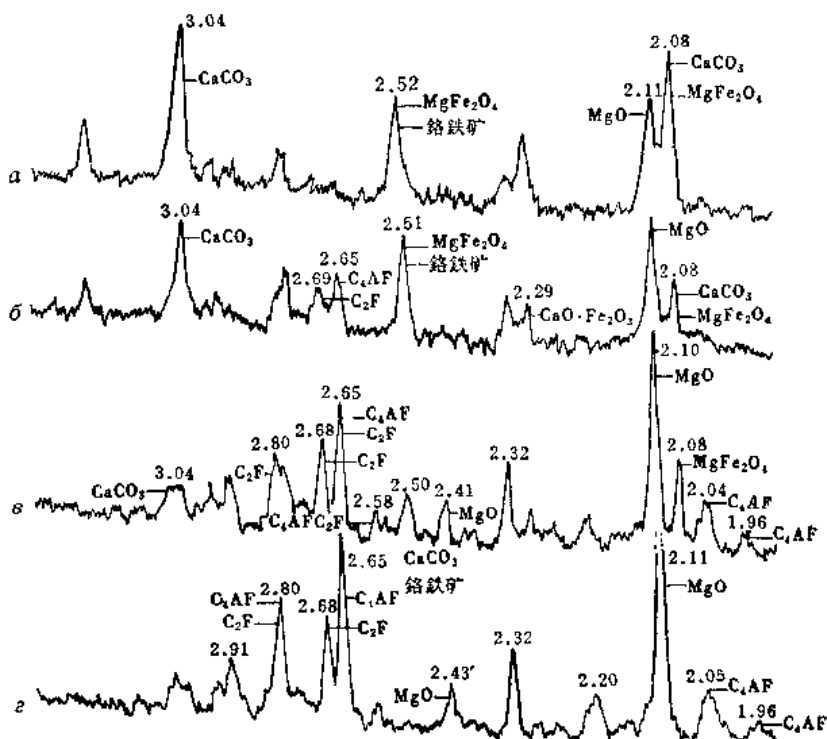


图 1 取自工厂管式炉的反应物料样品之 X 照象

样品 № 2 与样品 № 1 不同, 在显微镜下发现有鉄酸二鈣在鉄鋁酸四鈣中的固溶体的各向异性粒子。这些新的矿物相(对样品 № 1 而言), 同样也是通过 X 射綫分析发现的(图 1、表 1)。在某些样品 № 2 中, 我們曾在显微镜下观察到无定形的各向异性粒子和淡紅色与紅色的鉻酸鈉聚集体。这就說明了在反应物中有鉄酸盐相存在, 該相是由溶解鉄酸鈉的鉻酸鈉熔体冷却时生成的<sup>[8]</sup>。

样品 № 3 和 № 4 的研究表明, 在 1000—1100°C 的溫度范围内,  $CaFe_2O_4$  的量急剧减少; 在显微镜下可观察到, 自炉内排出的物料中, 仅有很少各向异性紅色鉄酸一鈣晶体。X 射綫分析

表 1 平面之間的距離測量表

位 置 名 稱	样品 № 1		样品 № 2		样品 № 3		样品 № 4		文 献 数 据						
	I	d	I	d	I	d	I	d	MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgO	2 CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	鉻铁矿	
1	—	—	1	4.76	—	—	6	4.17	—	—	—	—	—	—	—
2	5	3.29	—	—	—	—	1	3.67	—	—	—	—	—	—	—
3	3	3.04	3	3.04	3	3.04	2	3.05	—	3.33	—	—	—	—	—
4	10	2.99	2	2.90	2	2.91	3	2.90	5	2.96	—	—	—	—	—
5	3	2.73	2	2.74	5	2.76	6	2.79	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	5	2.66	5	2.64	7	2.66	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	9	2.51	2	2.50	2	2.55	10	2.52	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	3	2.43	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	2	2.33	4	2.31	5	2.32	—	—	—	—	—	—	—
10	2	2.26	2	2.26	—	—	2	2.24	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	2	2.19	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	2	2.14	—	—	—	—	—	—	—
13	10	2.10	10	2.09	10	2.10	9	2.10	7	2.08	10	2.01	—	—	—
14	—	—	—	—	2	2.04	3	2.03	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	2	1.982	2	1.984	—	—	—	—	—	—	—
16	3	1.906	5	1.924	3	1.928	8	1.921	—	—	—	—	—	—	—
17	3	1.863	5	1.874	3	1.861	3	1.861	8	1.812	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	3	1.812	4	1.809	9	1.869	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	1	1.742	2	1.742	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	1	1.702	—	—	—	—	—	—	—

續表

位 置	样品.差1		样品.差2		样品.差3		样品.差4		文 献 数 据													
	I	d	I	d	I	d	I	d	MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaCO <sub>3</sub>		MgO		2 CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		I	d		
									I	d	I	d	I	d	I	d	I	d			I	d
21	5	1.611	2	1.640	4	1.647	6	1.636	8	1.609	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	10	1.5943	4	1.599	1	1.591	6	1.577	—	—	6	1.601	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	1	1.541	5	1.538	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	1	1.516	1	1.516	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	5	1.479	6	1.488	9	1.486	10	1.484	10	1.479	—	—	10	1.485	—	—	—	—	—	—	—	—
26	10	1.461	6	1.467	3	1.464	3	1.462	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	—	—	—	—	—	—	3	1.418	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	1	1.391	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	1	1.371	1	1.364	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	1	1.336	3	1.338	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	—	—	—	—	2	1.313	5	1.317	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	1	1.267	—	—	1	1.270	5	1.266	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	1	1.237	1	1.208	5	1.214	8	1.213	—	—	—	—	6	1.268	—	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	—	1	1.168	—	—	—	—	8	1.213	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	3	1.154	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	—	—	—	—	1	1.127	1	1.129	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	—	—	—	—	—	—	1	1.101	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	1	1.078	1	1.109	1	1.080	1	1.073	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	—	1	1.042	6	1.052	—	—	—	—	6	1.054	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	1	1.083	5	1.037	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(图 16, e, 表 1) 表明, 在高温区, 鉄酸二鈣和鋁鉄酸四鈣很快生成并进行結晶。在此温度范围内, 鎂鉄矿实际上已經完全消失。在显微镜下未能发现样品 № 4 中有它的晶体。从 X 射綫照象 (图 16, e) 和从表 1 的数据中可以看出, 在样品 № 3 和 № 4 中发现有方解石结构的相。在 1100—1200°C 时,  $\text{CaCO}_3$  的存在是不大可能的, 因此, 可推測到方解石结构的出現是由于  $\text{CaO}$  按照  $\text{CaCO}_3$  的结构排列所造成的假象。但是, 在某些样品 № 3 中, 定性分析发现有少量碳酸鈣。

由炉內排出的物料中, 含有大量游离氧化鎂, 从 X 射綫照象可以看出, 在样品 № 4 中  $\text{MgO}$  最为清晰。如过去所指出<sup>[1, 2]</sup> 那样, 氧化鎂在从炉內排出的焙烧物料中, 几乎均以方鎂石的形式出現, 我們証明确实也是如此。这是因为在炉料中加入了  $\text{CaO}$  (以白云石的形式), 其数量足够用以将氧化鉛、二氧化硅、氧化

表 2

白炉料入口 处起沿炉长 的取样位置	炉料入口	离入口 23 公尺	离入口 26 公尺	离入口 31 公尺	35 公尺 处, 焙烧 物的出口
反应物料的外 形	松散状灰 色炉料	灰綠色的 粒状物质, 冷却后有些 地方覆盖有 鎂酸盐黄色 薄膜	覆盖有鎂 酸盐黄色薄 膜的暗灰綠 色粒状和块 状物	个别地方 盖有鎂酸盐 黄色薄膜的 黑色和暗灰 色粒状和块 状物	
取样处的物 料温度, °C	—	780—820	850—900	1100—1200	950—1000
$\text{Cr}^{3+}$ 氧化为 $\text{Cr}^{6+}$ 的氧化率		12—14%	40—42%	78—79%	81—83%
反应物料相 組成的某些数 据	鎂鉄矿、 白云石、純 碱	鎂鉄矿、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 赤鉄矿、鎂 酸鈉	鎂鉄矿、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2 \text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $1 \text{CaO}$ 、 $1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 鎂酸鈉、鉄酸 鈉和	$\text{MgO}$ 、 $2 \text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4 \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以及 少量的 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 鎂鉄矿和鎂 酸鈉	$\text{MgO}$ 、 $2 \text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4 \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以及 少量的鎂鉄 矿和鎂酸鈉

鐵完全結合成为鋁酸鹽、硅酸鹽、鐵酸鹽及鋁硅酸鈣和鋁鐵酸鈣。

生产重鉻酸鹽的焙燒爐運轉情況証明，在氧化焙燒含有  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等組份的鉻鐵礦爐料的过程中，鐵酸鈣和鋁鐵酸鈣的生成溫度，比在只是由構成這些化合物的氧化物所組成的體系中为低<sup>[9]</sup>。这是因为在比較低的溫度下，爐內的反應物中出現含陽離子  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的液相而造成的。

我們研究的主要結果已列入圖 1 和表 2 中；在表 1 的數據中，有的是我們提出的，同時也有參考資料。根据這些數據可以斷定在生产重鉻酸鹽的爐內，反應物料的組份中有上述合成礦物存在。

### 參 考 文 獻

- [1] Н. Н. Хайдукова, А. Э. Заярный, Е. П. Подтымченко, Тр. Уральск. н.-н. хим. инст., 4, 24 (1957).
- [2] О. И. Пудовкина, М. В. Кирсева, Э. М. Моргулова, ЖПХ, 32, № 3 (1959).
- [3] А. Н. Винчелл, Оптика и микроскопия искусственных минералов (1933).
- [4] Л. И. Карякин, П. Д. Пятикол, ДАН, 102, № 3 (1955).
- [5] П. Д. Пятикол, ДАН, 136, № 3 (1961).
- [6] В. А. Рябин, Металлургич. и хим. пром. Казахстана, № 1 (1962).
- [7] В. А. Рябин, Ю. Д. Ткачев, Металлургич. и хим. пром. Казахстана, № 3 (1962).
- [8] Я. Е. Вильнянский, О. И. Пудовкина, ЖПХ, 22, № 7 (1949).
- [9] П. П. Будников, А. С. Бережной, Технология керамики и огнеупоров, (1955).
- [10] Я. Е. Вильнянский, О. И. Пудовкина, ЖПХ, 20, № 8 (1947).

譯自“Доклады АН СССР”, 1963, Том 149, № 3, 652—655.

## 鉻矿石比表面的大小对生产重鉻酸盐 的炉料氧化焙烧过程的影响

如所周知，鉻铁矿炉料的氧化焙烧过程的动力学，在一定程度上决定着焙烧炉的生产能力，它与一系列的工艺因素，如被加工矿石（鉻铁矿）的化学組成、粉碎度、焙烧温度、炉料成分等有关。本文仅就上述諸因素中的粉碎度加以探討。

过去曾表明<sup>[1]</sup>，焙烧純碱-白云石炉料时，矿石顆粒不应大于0.07毫米。这样大小的顆粒就能保証达到工业上所需的氧化速度。因此，工厂里用筛析法来控制矿石的細度。工厂里工作人员发现，两种不同矿石在同样的筛析情况下，比表面大的矿石，其鉻的氧化率較高。

如果认为，粉矿表面的大小具有重要的意义，那么根据存留在控制筛（重鉻酸盐工厂用的是4900孔/厘米<sup>2</sup>的筛子）上的矿石粒度来衡量研磨細度，就会得出錯誤的結論。在这种情况下，有必要来测量粉矿比表面的大小。

烏拉尔第一重鉻酸盐工厂，将頓河矿区的五种矿石加以粉碎，在生产中研究了鉻的氧化率与矿石比表面的关系。做了筛析，并测定了矿石的比表面（表1）。

用两种方法测定了比表面，即在液氮的温度下用氮吸附法（БЭТ法）<sup>[2]</sup>和使稀薄空气通过被研究的矿样过滤法（Дерягин法）<sup>[3]</sup>。用前一种方法测定的是包括矿粉表面与孔隙表面的全部比表面；用后一种方法测定的是顆粒的外表面。

每一种炉料都由矿石、純碱和白云石（含Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17%及按化学理論量100%地生成鉻酸钠所需的純碱量）所組成。炉料在1000°C下分别焙烧10、20、30和40分钟之后，用普通方法测定



表 1 所研究的矿石的特性

矿样 编号	筛 析 (%)			比表面 (米 <sup>2</sup> /克)		矿石中氧 化铬含量 (%)	
	筛余物与每 1 厘米 <sup>2</sup> 的孔数			通过 10000 孔/厘米 <sup>2</sup> 筛 的矿粉量	用 БЭТ 法测量		用 Дерягин 法测量
	4900	6400	10000				
1	1.06	1.27	3.26	93.56	7.1	0.95	52.3
2	1.62	2.61	12.14	83.53	4.2	0.37	56.1
3	1.62	2.19	8.33	87.67	6.6	0.95	54.5
4	0.31	0.74	5.30	93.65	11.0	1.40	53.3
5	1.57	2.30	9.34	86.48	3.9	0.70	54.2

烧結料中铬的氧化率。所得結果列于表 2 和图 1、图 2 中。

在用同样的方法粉碎和筛析不同的矿石时，其比表面是各不相同的。外比表面的大小远小于总比表面，这說明铬铁矿具有多孔性。在氧化铬含量大致相同的条件下，铬的氧化率随矿石的总比表面的

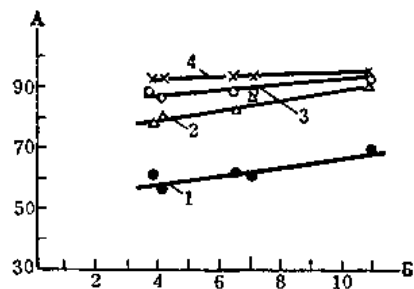


图 1 铬的氧化率 (A, %) 与矿石总比表面大小 (B, 米<sup>2</sup>/克) 的关系  
焙烧时间(分): 1—10, 2—20, 3—30, 4—40

增大而提高。比表面較大的矿石，其铬的氧化速度也較快(图 2)。

还应当指出，在工厂的条件下粉碎的矿石，其細度是很大的(通过 10000 孔/厘米<sup>2</sup> 筛的矿粉占 83% 以上)，因此，显然沒有必要再增大細度。由于矿石顆粒有聚結作用，再度粉碎反而会导致比表面的减小。

表 3 所列系 13 种铬矿样的实验数据。該实验数据是用对比分析法加以整理的。在此基础上，求出了比表面的大小与矿石中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量間的关系；算出了总比表面大小的理論值。图 3 繪出