

水 泥 检 验

潘 积 信

衢 州 市 硅 酸 盐 学 会
衢州市华能建材技术开发中心

一 九 九 五 年 五 月

前 言

这本《水泥检验》是水泥厂化验员上岗培训的必修课,包含控制、分析、物检三个检验工种的检验方法。连同水泥工艺与质量管理、水泥水化和水泥质量统计,组成一套培训学习教材。这本书也可作水泥厂工程技术人员的参考。

本书是参照《化验室工作手册》、《水泥生产检验与控制》及衢州市建材产品质检站编的仪器设备计量校验,并结合企业实际培训要求编写的。计量单位全部采用法定计量单位,录用资料保留原计量单位。

水泥检验的目的在于了解生产过程和产品质量,提供质量管理的依据,提高产品质量为目的,而并非应付各类检查。因此,应真实反映生产状况和产品质量。

一、各工种应知:要求掌握取样的方法、仪器设备的使用、溶液的配制标定,测定方法的原理、操作步骤、结果计算及注意事项。

(一)控制分析工:

1. 了解控制点的设置、控制指标、控制意义、取样方法;
2. 了解试剂、溶液的配制,仪器的使用。分析天平的原理及使用;
3. 各控制测定项目的测定原理、操作步骤、结果计算及注意事项。

(二)化学分析工:

1. 取样及标准溶液的配制和标定;
2. 分析天平的原理及使用,容量仪器的校验;
3. 煤的工业分析的原理、方法、计算及注意事项;

4. 原料、生料、熟料各元素测定的原理、方法、计算、注意事项。

(三)物理检验工:

1. 水泥、熟料的取样及样品处理、封存、送样的方法;
2. 试验设备的工作原理、使用、维护、校验的方法;
3. 强度、标准稠度用水量、凝结时间、安定性、细度、比表面积测定的原理、方法、结果、计算及注意事项;
4. 了解影响试验结果的因素,排除方法。恒温恒湿的措施;
5. 有关国家标准及工程质量事故的处理。

二、各工种应会:应会从四方面考核:仪器设备的使用、试验分析方法、操作熟练程度、试验结果的准确性。

(一)控制分析工:考核滴定值或氧化钙及单项铁或细度的测定。从天平使用、样品处理、滴定操作、终点判断、分析结果,完成全部分析的时间来考核。

(二)化学分析工:考核生料或熟料全分析。从天平使用、故障排除、熔样操作、滴定、终点判断、分析结果,完成分析的时间来考核。

(三)物理检验工:考核水泥强度及比表面积测定。从称样、操作、仪器使用及试验结果,完成试验的时间来考核。

本书由高玉明、潘珑、罗富勤校对,在此表示感谢。

由于水平有限,编写时间较仓促,错误特点欢迎指正。

编者

一九九五年五月

目 录

前言

第一章 基本知识..... (1)

第一节 样品及处理..... (1)

一、样品的采取 (1)

二、样品的制备 (3)

三、试样的处理 (4)

第二节 仪器与检验 (10)

一、分析天平..... (10)

二、物检仪器设备..... (19)

三、仪器设备的校验..... (36)

第三节 试剂与溶液 (48)

一、化学试剂的分类..... (48)

二、溶液及溶液浓度..... (49)

第四节 分析方法 (63)

一、酸碱滴定法..... (63)

二、氧化还原滴定法..... (71)

三、络合滴定法..... (75)

四、重量分析法..... (82)

第二章 控制分析 (94)

第一节 原料生料控制分析 (94)

一、原料控制分析..... (94)

二、生料控制分析..... (96)

第二节 烧成水泥控制分析..... (102)

一、生料球控制测定 (102)

二、熟料游离钙测定	(105)
三、出磨水泥控制测定	(106)
第三章 化学分析	(108)
第一节 各组分测定	(108)
一、烧失量测定	(108)
二、二氧化硅的测定	(109)
三、氧化铁测定	(112)
四、氧化铝测定	(116)
五、氧化钙测定	(119)
六、氧化镁测定	(123)
七、氧化锰测定	(125)
第二节 分析方案	(125)
一、总则	(126)
二、分析方法	(127)
第三节 煤的工业分析	(136)
一、水分测定	(137)
二、灰分测定	(140)
三、挥发分测定	(143)
四、有关计算	(147)
第四章 物理检验	(152)
第一节 试验条件	(152)
一、养护箱	(152)
二、养护池	(153)
三、工作室	(154)
第二节 胶砂强度检验	(154)
一、成型操作	(154)

二、养护破型	(158)
三、影响试验准确性的因素	(161)
第三节 细度检验	(163)
一、筛析法测定细度	(163)
二、比表面积测细度	(166)
第四节 需水性检验	(166)
一、标准稠度用水量检验	(166)
二、胶砂流动度测定	(168)
第五节 凝时安定性检验	(171)
一、凝结时间检验	(171)
二、安定性检验	(172)
附录	(175)
一、水泥胶砂强度检验方法	(175)
二、水泥细度检验方法	(180)
三、水泥标准稠度用水量、凝结时间、 安定性检验方法	(184)
四、水泥胶砂流动度测定方法	(190)
五、水泥比表面积测定方法(T-3 型)	(191)
六、水泥比表面积测定方法(勃氏法)	(198)
七、数字修约法规则	(203)

第一章 基本知识

水泥检验所必需掌握的基本知识有：取样及样品处理、仪器及仪器校验、溶液及溶液配制和分析方法。

第一节 样品及处理

样品的代表性，是做准试验的基础。

一、样品的采取

样品是代表某一批物料的成分和性能的，必须有代表性。样品要有代表性，取样方法很重要。现将水泥企业常采用的取样方法和有关事项介绍如下：

(一)取样点的确定：确定取样点要根据所取的样品是否有代表性，取样地点是否方便和试验的目的而定。试验的目的指取样试验是为生产提供数据，还是为考核产品的质量。

(二)取样方法的选择：取样方法的选择，应使样品具有代表性，如欲控制某一设备的操作及其稳定性，必须取瞬时样（如测定出磨生料的 CaCO_3 滴定值），如欲检验某一阶段内产品的质量，则必须取连续平均样（如每天的出窑熟料和出磨水泥等）。

(三)取样方法：

1. 石灰石（粘土矿）：有拣块取样、方格取样、刻槽取样、炮眼取样法等。

(1)拣块取样：就是在掌子面爆堆上或矿体适当部位，拣石灰石块（整体矿要把表面风化层去掉）作为样品，这种方法

简单易行,但有相当的主观性。取样人员对矿山资源质量情况相当了解,经验丰富,取样才有代表性。

(2)方格取样:实际是指取样地点布置的规律性,一般在矿体划定的方格或菱形网格的各交点,采取相等的矿块,合成样品。样块大小由需要原始样品的质量而定。采样之前,需将采样处弄平扫净。此法也适用于煤堆的取样。

(3)刻槽取样:此法就是在矿体不同部位刻出规则的槽,刻槽时凿下的石灰石就作为样品,槽的断面一般是长方形,也有半圆或三角形的,在一般情况下,断面为 3×2 厘米 $\sim 10 \times 5$ 厘米。刻槽前,要将岩石表面弄平扫净。

(4)炮眼取样:是在矿山打眼时取其凿出的碎屑细粉组合成样。

矿石的这些取样方法,主要为开采和质量搭配提供资料,而生产控制要着重控制爆堆。

2. 进厂原燃材料:取样方法是在料堆的四周和顶部按一定的距离划成取样点(一般一米左右为一点),在取样点取样时将表面剥去,在 0.3—0.5 米的深处用铁铲采取 50 克左右(如果有块状物料需用铁锤砸取一小块)然后混合处理制备样品。(如果料堆表面杂质较多,使用时又不能将表层完全剥去,可考虑从表层上取几个点,以保证其代表性。)

3. 出厂水泥取样:出厂水泥可连续取样,也可在 20 个以上不同部位取等量样品,总数不少于 10 公斤。

生料、熟料、水泥、烘干料等的取样方法,各厂可根据情况选择连续样或瞬间样。需要全天混合样做试验的,每次留样必须等量,不能时多时少。

4. 取样次数的确定:取样次数的多少取决于实际需要与

质量波动情况。如为窑磨操作提供依据、稳定产品质量,则 1 小时一次,如原料成分变化大时,取样的次数应适当增加。

二、样品的制备

(一)粒状样品的破碎与缩分:将取回的原燃料、熟料等平均样,大颗粒的先经颚式破碎或铁锤破碎至 2—3 毫米后,用四分法缩分至 50 克左右,再用园盘粉碎机磨细至全部通过 0.080 毫米方孔筛,充分均匀混合后,保存于带盖的磨口瓶中或样袋内(熟料应存于带盖瓶中)待用。

(二)粉状样品的缩分:粉状样品经充分搅拌,混合均匀后,按多点法或四分法多次缩分取出所需的试样。

(三)注意的事项:

1. 在破碎样品前,每一件设备、用具都要用刷子刷净,然后用欲处理的样品洗刷 1~2 次后,就可进行正常工作。

2. 尽量防止小块的样品和粉末飞溅。

3. 磨细时应使全部样品通过 0.080 毫米方孔筛。

4. 样品制备好后,应详细填写留样单,注明试验名称、取样日期、试验项目、取样人等项,样品交试验者时应有签收手续。

(四)样品的保管:样品保存主要是为在试验有误差时再行试验、抽查和发生质量纠纷时进行仲裁,因此样品要妥善保管。标签要详细清楚,水泥、熟料等易受潮的样品应用封口铁桶和带盖磨口瓶保存,保存期除出厂水泥需保存三个月外,其它样品各厂可根据情况自行决定,一般应保存一周左右。

三、试样的处理

在硅酸盐分析中,试样处理和分析溶液的制备占有十分重要的地位。这是因为在多数情况下,硅酸盐分析是采用系统分析,制备成的试液要适应多种成分测定的需要。由于这一原因,在经典的硅酸盐分析中只能使用铂器皿进行试样熔融处理,熔剂也很少几种是可以采用的,这就限制了测定方法的选择和试样处理手段。近年来随着化学分析技术的不断提高,硅酸盐中主成分的测定方法有了很大改进,重量分析已逐步被容量分析所代替,仪器分析的比重也有很大增加,过去各元素间的垂直系统分析已逐渐成为各元素的平行测定,因而在试样的处理及溶液制备方面也有了很大发展。经化学法将试样制成均一溶液后,分取测定各元素的系统方法是当前容量分析中较为理想的步骤,在这方面已经提出了包括碱金属在内的硅酸盐全分析方法。现就水泥及其原材料分析中经常使用的几种试样处理方法简要介绍如下:

(一)酸溶解法:

1. 决定因素:

(1)二氧化硅含量与碱性氧化物含量之比,比值越小,越易被酸分解。

(2)与硅酸相结合的碱性氧化物的碱性,碱性越强,越易被分解,甚至可直接溶于水中。例如硅酸钠可溶于水中,硅酸钙可溶于酸,而硅酸铝则不能被酸完全溶解。

2. 酸的种类:在系统分析中,通常以盐酸分解试样,这是十分简便快速的处理方式,但只有少数样品是可以采用这种办法的,如水泥熟料和高炉矿渣等,由于盐酸溶解后常有大量

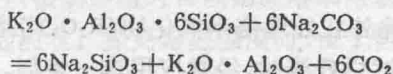
硅酸析出,因而限制了这一方面的使用范围。有时也用 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HNO_3 或 HClO_4 等来对某些矿物进行分解,以供某种元素的单独测定之用。例如常用 H_3PO_4 分解铁矿石或生料,快速测定其中铁。

对于一般较难分解的硅酸盐,常使用混合酸,如 HNO_3 与 HCl 、 H_3PO_4 与 H_2SO_4 、 HF 与 HClO_4 等等,其中 HF 与 H_2SO_4 组成的混合酸使用较为普遍,绝大部分硅酸盐矿物都能被它分解。但必须在通风效率高的通风橱中对样品进行处理,有时还需再用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 配合熔融。经过处理后的试样能用来测定二氧化硅以外的其它组分,但费时长,因此,目前在水泥分析中使用已经不多。

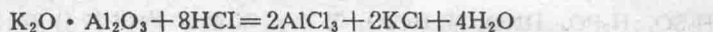
(二)熔融法:一些难为酸所直接分解的矿物岩石,常须借助熔融的方法,采用熔剂多为碱金属化合物。进行熔融的目的是为了增加碱金属氧化物的比值,使之能为酸所分解,可根据分析样品的组分和对分析的不同要求来选择适当的熔剂和熔器。

1. 用 Na_2CO_3 熔融:作熔剂用的是无水 Na_2CO_3 ,加入量一般为样品量的 4~6 倍,熔融温度通常在 $950^\circ\sim 1000^\circ$,熔融时间为 30~40 分钟。

当硅酸盐与 Na_2CO_3 一起熔融时,由于大量碱的存在,硅酸盐便分解为碱金属的硅酸盐、铝酸盐等复杂的混合物,以长石为例:



再用酸处理时,则分解为相应的盐类,并析出白色絮状胶体硅酸。



由于熔融是在白金器皿内进行,当样品中某些元素(如硫化物、磷或金属铁等)含量高时,对铂浸蚀严重,需经预处理。在用盐酸溶解熔块时会有胶状硅酸析出,因此这一熔样方法,多用于经典的重量分析。而在快速分析上则很少采用。

在工厂中采用无水碳酸钠烧结法(半熔法)进行生料分析还是比较普遍的。这时 Na_2CO_3 使用研细的粉末,加入同试样相同的重量,充分搅拌均匀后在 $950 \sim 1100^\circ$ 熔融 10~15 分钟。烧结法特点是,比一般熔融法快,脱坩容易,铂坩损失小,但适应性不强,预处理的手续较多。

2. 用 K_2CO_3 熔融:碳酸钾的吸湿性较强,由于钾盐被沉淀吸附的倾向要比钠盐大,不容易把它从沉淀中洗净,故一般在系统分析中不常用 K_2CO_3 作熔剂。但用 K_2CO_3 熔融后熔块比较易于脱坩和溶解,带入的是钾盐并非钠盐,因此在用氟硅酸钾法测定二氧化硅的容量分析中,则经常应用它来进行熔样,作二氧化硅的单独测定。

3. 焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)熔融法:焦硫酸钾熔剂用来处理酸性氧化物(例 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等)还是十分有效的,因此常用来熔融高铝矾土、钛渣、氧化铁粉及其他含酸性氧化物较高的试样,经熔融后试样中的二氧化硅,仍以石英状态存在,因此可将其滤出再以 $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 方法处理(这对含硅量不高的试样比较有效)。此外在处理倍半氧化物(R_2O_3)沉淀或经 $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 分解后的试样残渣时,经常应用这一熔剂。其主要特点是这一熔剂既可在铂皿中也可在瓷坩瓷皿或石英容器中应用。

在近 300°C 时 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 开始熔化, 约 450°C 后 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 开始分解生成 SO_3 , SO_3 与金属氧化物反应可生成可溶性的硫酸盐。在熔融时应适当调节温度, 以尽量使 SO_3 少挥发掉, 熔融过程应有良好的通风设备。在浸取熔块时为防止偏酞酸析出, 溶液以不高于 70°C 为宜, 并且要适当提高溶液酸度。

4. 用硼砂熔融: 通常将无水硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 与无水 K_2CO_3 混合研细使用, 它们的比例为 $1:1$ 。使用这一混合熔剂主要用于分解一些难熔矿物, 例如铬铁矿、矾土、刚玉等。含硅量高时不宜采用此熔剂。

熔融在铂坩埚中进行, 在 1000°C 以上熔 30 分钟左右。由于脱坩困难以水浸取缓慢, 可采用稀 HNO_3 ($1:6$) 溶液溶解。将熔块及坩同时放入微沸状况下的溶液中加速溶解。

这一熔剂虽可以处理一些难熔试样, 但由于引入了大量的硼盐, 在测定时则不能使用氟硅酸钾容量法测定二氧化硅, 以重量法测定时则需要除去硼, 手续十分繁琐。如以比色法测 SiO_2 仍然是可行的。

5. 用苛性碱熔融: 用苛性碱作熔剂进行熔融时, 熔器只能用镍、铁或银坩埚, 采用石墨坩埚亦是有效的方式。使用苛性碱作熔剂对含硅量高的试样比较适宜(如砂岩、高岭土及煤渣等)。为避免熔物在反应时溅出, 加热温度应逐渐升高。

(1) 用氢氧化钾作熔剂时, 温度在 500°C 左右, 可在小电炉上进行, 如使用镍、铁坩埚熔样可直接测定 SiO_2 , 而不能作系统分析。以银坩埚熔融时常以硝酸溶解熔块, 溶液在经过加热后也常呈混浊状。提高熔融温度时, 由于氢氧化钾大量挥发, 效果不够理想, 一般不以 KOH 作熔剂进行系统分析。

(2) 用氢氧化钠作熔剂: 近年来一些研究工作证明, 使用

氢氧化钠作熔剂进行水泥及原料分析是行之有效的,它适应性强,效果好,价格低廉。目前用氢氧化钠银坩埚熔样,络合滴定及氟硅酸钾容量法的测定系统,已成为一套不需要分离的平行的快速容量法,测定程序有很大简化,速度快准确度高。

氢氧化钠熔样时的熔融条件

表 1—1

试样名称	取样量(克)	熔剂量(克)	熔融温度 t℃	保温时间(分)	分解用浓酸量(ml)	注
粘土	0.5	7~8	650	20	HCl 30	火山灰、页岩、粉煤灰、煤矸石窑灰等均可按粘土样处理
炉渣	0.3~0.5	5~6	650	20	HCl 30	包括矿渣、钢渣、电石渣、碱渣等
铁粉	0.3	10	700—750	30以上	HNO ₃ 20 HCl 2	包括氧化铁粉、铁矿石、钛铁矿、硫酸渣等
生料	0.7	7—8	700	20	HCl 30	立窑生料(黑生料)
石灰石	0.8	3~5	650	15	HCl 20	
熟料	0.5	5	650	10	HCl 25	一般适宜于不溶物高的熟料分析

用 NaOH 作熔剂时,一般采用银坩埚作熔器,整个熔融过程是在带有温度控制器的马弗炉内进行。熔融所需的 NaOH 量与试样种类、取样多少有关。例如 0.5 克粘土的熔融约需 7 克、而当称样减至 0.25 克时只需 5 克左右。熔融温度一般在 650℃ 左右保持 20~30 分钟。熔块脱出采用热水在烧杯中浸

取。然后采用较大浓度的酸量分解熔块,这时只要有一定量的盐酸存在,由于银离子与过量的氯根形成了 $[\text{AgCl}_2]^{-1}$ 络离子,从而防止了 AgCl 析出。浸取时体积不宜过小(一般在100~150毫升),必要时可将烧杯加热,取出坩埚后应立即加酸,缩短酸化前溶液放置时间,这样浸取液虽呈强碱性,但对烧杯并无明显腐蚀现象。不需要考虑由此而引起的二氧化硅测定的空白问题。

各类试样的具体熔融条件可归纳成于表1-1供参考。

(3)试样的熔融步骤:参照上表称取一定试样,置于银坩埚中,加入固体 NaOH (按照上表用量),盖上坩埚盖(要留有较大的缝隙)。放入高温炉中,升温至所需温度,并保温一定时间(中间可摇动坩埚1~2次)取出放冷,将坩埚放入已盛有100毫升热水的烧杯中,盖上表皿(反应缓慢时可适当加热),待熔块完全被浸出后,立即取出坩埚,用水冲洗干净,盖上表皿随即加放规定的酸量(要一次迅速加入),并立即搅拌,坩埚再以少量盐酸(1:5)洗净(必要时将坩埚加热以溶解粘附的铁)。将洗液合并于原烧杯中,滴加1~2毫升硝酸(铁粉类样则不必再加),盖上表皿加热煮沸。此时溶液应澄清透明,待冷却后,移入250毫升容量瓶中稀释至刻度,摇匀备用。

(4)注意事项:

①试样称取时应采用差减法,尤其粘土类吸水性强,更要称量迅速。

②试样如事先不经烘干,则必须测定烧失量以换算干基状况下的各成分的百分含量。

③试样称好后一般应进行予烧,即在600~700℃的高温炉内灼烧10分钟左右,然后再加入 NaOH 熔融,效果更好。

④市售 NaOH 多数已吸水,高温容易溅失,因此初始温度不宜过高,可从 400℃ 升起,逐渐提高温度。

⑤熔块提取后,经酸化、煮沸,一般均能获得澄清溶液,但有时底部会出现海绵状银析出,或者在稀释过程中变混浊,这时测定并无影响,如有硅酸析出,则需重熔试样。

⑥经酸化后的溶液底部如有不溶残渣时,可采取如下步骤:将烧杯中的溶液缓缓注入容量瓶中,残渣保留在杯底,然后向杯中加入几毫升浓 HCl 及 1 毫升 HNO₃,缓慢加热,并以玻棒不断压碎残渣小颗粒直至完全溶解,继续加热将大量盐酸蒸干除去,至于涸状,然后以少量水溶解盐类与主液合并。

⑦试样细度至为重要,应通过 0.080 毫米方孔筛,难熔试样更要注意这一条件。

⑧熔块以水浸取后呈强碱性,久放对烧杯有一定浸蚀,因此在浸出后要及时酸化,在一般正常操作情况下,不会由此产生影响。

⑨溶液酸化时一般用浓 HCl 或 2 : 1 的 HCl。对铁粉类样要用 HNO₃ 和 HCl 的混酸其中 HCl(1 : 1)量不可超过 5 毫升,以防影响铁的测定。对高锰试样加入 HCl 量也应控制在 20 毫升以内。否则将对锰测定有不良影响。

第二节 仪器与校验

一、分析天平

(一)天平的设计原理、构造和使用;

1. 天平的设计原理:分析天平是根据杠杆原理设计而成的。

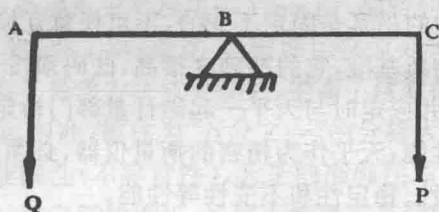
设在杠杆 ABC 中(图 1-1),B 点为支点,重点和力点分别在两端点 A 和 C 上。如果杠杆处于平衡状态,两边所悬重物分别被称为(Q)与砝码(P),则支点两边的力距相等,即:

$$Q \times \overline{AB} = P \times \overline{BC} \quad (1-1)$$

若 B 点正好是 ABC 的中点,则

$$\because \overline{AB} = \overline{BC},$$

$$\therefore Q = P \quad (1-2)$$



1-1 图等臂杠杆示意图

由上式可知,当天平两臂相等而处于平衡状态时,砝码的重量就等于被称物的重量。

2. 天平的结构和使用:分析天平的主要部件是天平梁、天平盘、升降枢等。

天平梁是天平的主要部件。梁上装有三个三棱形的玛瑙刀刃,中间一个刀刃向下,架在天平柱上的磨光的刀承(平板)上,是天平梁的支点。在梁的两端,距离支点相等处,有两个刀口向上玛瑙三棱体,上面各悬挂一个蹬,天平盘就挂在这两个