

人造石油分析法之一

頁岩灰、煤灰組成分析法

石油工業部撫順研究所編

石油工業出版社

內 容 提 要

为了判定可燃性矿产在工艺上的应用价值，以及取得干餾爐設計及研究工作所需的一些数据，必須对可燃性矿物灰份做詳細的分析。这本小册子詳細的介紹了頁岩灰、煤灰各种成分的分析方法，其中包括方法原理，試剂的配制以及分析的操作方法。另外書中还介紹了标准溶液之配制，以及对使用鉑金器皿时之注意事項。

本書可供分析頁岩灰、煤灰以及粘土、矾土、高嶺土等硅酸盐方面的化驗員閱讀，也可供化工学校的教师和学生參考。

統一書号：15037·749

人造石油分析法之一

頁岩灰、煤灰組成分析法

石油工业部撫順研究所編

*

石油工业出版社出版（社址：北京六部坑石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第085號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張1 $\frac{1}{2}$ * 30千字 * 印1—3,000册

1959年6月北京第1版第1次印刷

定价（10）0.22元

目 录

一、应用范围及目的	1
二、方法概要	1
三、方法原理	1
四、试验前的准备工作	2
五、系统分析	3
(一) 二氧化硅之快速测定法(动物胶法)	3
(二) 二氧化硅之测定(脱水法)	7
(三) 铁、铝、钛等氧化物含量之测定(重量法)	12
(四) 氧化铁之测定(容量法)	15
(五) 氧化钛之测定(比色法)	19
(六) 氧化钙之测定(容量法)	24
(七) 氧化镁之测定(容量法)	28
(八) 三氧化硫之测定(重量法)	31
(九) 五氧化二磷之测定(比色法)	33
(十) 氧化钾、氧化钠含量之快速测定(重量法)	35
六、测定结果的容许误差范围	37
七、标准溶液之配制方法	38
八、使用铂金器皿之注意事项	44

一、应用范围及目的

本方法适用于粘土、矾土、高岭土等一般硅酸盐的系统分析。

本方法的目的是鑑定可燃性矿物灰分中无机物的含量，判定可燃性矿产在工艺上的应用价值，从灰分的化学組成直接地判断出无机物的含量，供設計干餾炉处理量及研究工作的补充数据。

二、方法概要

灰分的基本成分是 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , P_2O_5 , SO_3 以及成为 Na_2O 及 K_2O 碱金屬的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}$ ，因其在灰分中含量不多，普通都以計算的差值来表示，如特別要求精确，則須分別測定含量或含量。灰分中 SiO_2 , SO_3 , K_2O , Na_2O 及鉄鋁含量是采用重量法， Fe_2O_3 , CaO , MgO 是采用容量法， TiO_2 及 P_2O_5 是采用比色法。而 Al_2O_3 是用差量法間接計算的，因硅酸盐大部分的含量很高，用比色法，除費時間外，仪器也缺乏，所以采用了古典方法：要采用的方法以容量法及重量法为主，重量法也尽量采用快速法，並且在保証質量和提高工作效率的基础上，經過試驗及参考其他单位的分析方法及分析書籍而制定的試驗方法。

三、方法原理

本方法采用熔融法，用碳酸鉀鈉在鉗坩堝內混熔試料，在 850°C 熔融一小时，用鹽酸抽出熔块，用动物胶分离出 SiO_2 ，其濾液分別用重量法測定 R_2O_3 , SO_3 ，用容量法測定

Fe_2O_3 , CaO , MgO , 用比色法測定 TiO_2 及 P_2O_5 。

Na_2O 及 K_2O 之定量为另取試料, 所得結果为 K_2SO_4 及 Na_2SO_4 的合量。

四、試驗前的准备工作

1. 需用仪器

- (1) 粗天秤: 100—200克;
- (2) 称量瓶: 直径40毫米, 高30毫米;
- (3) 瑪瑙乳鉢: 直径90—110毫米;
- (4) 高温炉: 附高温計, 最高温度1000—1200°C;
- (5) 烘箱: 200°C;
- (6) 灰皿: 长70毫米, 寬50毫米, 高25毫米;
- (7) 牛角匙、玻璃棒(細)或白金絲。

2. 試样的准备

取通过 0.2×0.2 毫米篩孔粒度的頁岩灰或煤灰、半焦等10—15克, 放在灰皿內鋪平, 其厚度不应超过10毫米, 然后把灰皿放在高温炉中(頁岩半焦及灰在850°C, 根据实际情况酌加温度至1000°C灼烧1小时, 煤半焦在1000°C下灼烧1—3小时)烧至恆重(沒有炭粒, 两次重量差0.1克), 取出冷却后, 放在瑪瑙乳鉢內研細至全部通过150—200号篩孔的篩子(即用手指摸无顆粒感觉), 放入磨口的称量瓶中, 在 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 干燥1小时后, 取出放在干燥器內备用。

五、系統分析

(一) 二氧化硅之快速測定法 (动物膠法)

1. 方法原理及一般介紹

用碱熔剂將試料熔融分解，然后用盐酸和动物胶使 SiO_2 沉淀。为了使 SiO_2 能沉淀完全，必須加适当浓度的盐酸和动物胶，因 SiO_2 单与盐酸作用时生成胶溶体，悬浮在溶液中，不易沉降，因此需用动物胶凝聚該胶体轉化为胶凝体。在加动物胶时，須注意溶液中盐酸的浓度不小于30%，温度在60—70℃，在上述条件下同时在常温長時間放置或經短時間加热煮沸沉淀始能完全，在采用后者时，在未过滤前必須放置相当時間。

2. 需用仪器及試剂

仪器

- (1) 白金坩堝，容量25—30毫升；
- (2) 白金头坩堝鉗子；
- (3) 高温炉，自动控制，附高温計，最高温度1000°—1200℃；
- (4) 烧杯，300毫升，2个，50—100毫升1个；
- (5) 洗瓶，500毫升1个，200毫升1个；
- (6) 表面皿，直径90毫米及60—70毫米各2个；
- (7) 帶橡皮头玻璃棒，若干根；
- (8) 水浴，附100℃温度計；
- (9) 量筒，10毫升及50毫升各1个；

- (10) 电炉;
- (11) 定量滤纸中等致密滤纸 (5B, 5A, №6等);
- (12) 容量瓶, 250毫升 2个;
- (13) 漏斗, 长颈, 直径60毫米, 角度60°, 颈长120毫米;
- (14) 洗壶, 容量100毫升;
- (15) 粗天秤, 100克或200克;
- (16) 小玻璃匙、牛角匙;
- (17) 磁坩埚, 25—30毫升, 6个;
- (18) 精密天秤, 1/10000克, 1台。

试剂

- (1) 盐酸, 化学纯, 比重1.19;
- (2) 盐酸, 6N, 于50毫升之盐酸 (比重1.19) 中加50毫升蒸馏水;
- (3) 氟氢酸, 40%化学纯;
- (4) 硫酸 (1:1) 化学纯, 于同体积蒸馏水中加入同体积比重1.84的硫酸;
- (5) 无水碳酸钾钠, 化学纯, 或无水碳酸钠 (熔融时为1000°C);
- (6) 动物胶, 纯白色, 1%溶液新鲜配制。1克动物胶溶于100毫升蒸馏水中, 加热至70°C;
- (7) 硝酸银 1%溶液, 1克硝酸银溶于100毫升蒸馏水中, 贮于茶色瓶中;
- (8) 盐酸 (5:95) 于95毫升蒸馏水中加入5毫升 (比重1.19) 盐酸。

3. 試驗方法

称取 1 克試样于鉑坩堝中，与 6 倍重量的无水碳酸鉀鈉混合均匀，並另加 2 克碳酸鉀鈉鋪盖其上，放入高温炉中，从低温逐漸升至 850—900℃，熔融 1 小时，取出稍冷却，把熔块慢慢敲打使与坩堝壁脱离，移置于 100 毫升烧杯中，先用少量（10 毫升）6NHCl 放入白金坩堝內，加热溶解，移入放熔块的烧杯中（事先將烧杯盖以表面皿），从縫中徐徐加入 20 毫升、比重为 1.19 的 HCl，在水浴上（或低温电炉上）另加热到熔块完全分解，至无 CO_2 逸出，用玻璃棒研細其块，洗滌表面皿和烧杯周壁，取下表面皿（如风櫥中有灰尘时不取下表面皿），放在水浴上蒸发到潤湿的盐类为止（不必干涸）。

向盐类烧杯周壁 慢慢地加入 30 毫升比重为 1.19 的 HCl，並充分攪拌放置过夜，若須立即沉淀硅酸时，則需加过液盐酸的溶液煮沸 10 分鐘（註 1）。

將烧杯置于水浴上（不論是过夜的或煮沸的）加热至 70—80℃，使烧杯的液面浸入水浴的水平下少許，当杯中液体达到水浴温度时，加入新配制 1% 动物胶 10 毫升，用玻璃棒剧烈攪拌 4—5 分鐘，在水浴上加热 10 分鐘（70—80℃），然后將烧杯取出，待其完全冷却，並經過 10 分鐘后，用中等致密定量滤紙过滤硅酸沉淀，滤液收集在 250 毫升容量瓶中，沉淀先用 5:95 的 HCl 洗滌至无鉄离子，然后用热水洗到无 Cl^- 反应为止（用 1% AgNO_3 試驗）。

滤液到达室温后，稀释到容量瓶頸部的标綫处，經充分振盪后，保存备用。用小片滤紙小心地擦淨残留在烧杯壁上

的硅酸顆粒，並把它放入沉淀一起，濾紙連同沉淀置于烘箱中烘干（ $105^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ），移入已知重量的磁坩堝中，坩堝加蓋，在低溫下灰化濾紙，在 1000°C 溫度下燒灼1小時至恆重，取出冷卻後，放入干燥器中，冷卻40—60分鐘至室溫，然後稱量。

4. 計 算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{SiO}_2\text{重(克)}}{\text{試樣重(克)}} \times 100.$$

5. 如做精確分析時按以下步驟進行

把濾紙連同硅酸沉淀置于烘箱中烘干，移入已知重量的鉑坩堝中，在高溫爐中低溫炭化濾紙，逐漸升高溫度至 1000°C ，燒至恆重（1小時）取出冷卻，坩堝中殘渣用（少量）水潤濕，加數滴比重1.84硫酸及5—10毫升HF，放在電爐上蒸發至干，干燥的殘渣放入高溫爐中在 1000°C 燒灼半小時，取出冷卻40—60分鐘，稱量後按下式計算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{(A-B)}{H} \times 100.$$

式中 A——硅酸加鉑坩堝重（克）；

B——用HF及 H_2SO_4 處理後的坩堝和殘渣重（克）；

H——試樣重（克）。

將坩堝中殘渣加入以下測定的 R_2O_3 內，或用少量硫酸氫鉀或同碳酸鉀鈉熔融，熔塊用熱水處理，用鹽酸酸化，所得溶液與分離了硅酸之後的濾液合併在同一容量瓶中，溶液用

水稀釋至頸部標綫，小心混合均勻。溶液供測定 R_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 及 SO_3 之用。

註：

(1) 若放置过夜所得結果更准确；

(2) 鉄及鋁易由極稀的熱氯化物內水解沉淀，而與硅酸並存，所以應先用稀鹽酸沖洗二氧化硅沉淀；

(3) 用1% $AgNO_3$ 試驗 Cl^- 取濾液數毫升，加 $AgNO_3$ 數滴，振盪後視有無白色混濁沉淀，如無白色混濁沉淀時，即証明已無 Cl^- 存在；

(4) 二氧化硅含量低時，因其含量很少，遺漏於溶液中之量愈多，應採用脫水法為佳；

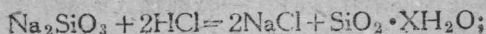
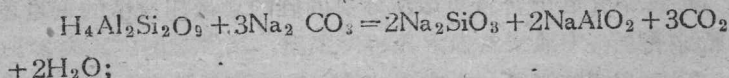
(5) 配製動物膠溶液時，水的溫度不應超過 $80^{\circ}C$ ，避免動物膠成溶膠減低其效力；

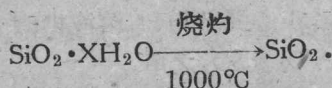
(9) 使用 HF 時不能用玻璃量筒，同時要帶口罩及橡皮手套，以免中毒。

(二) 二氧化硅之測定 (脫水法)

1. 方法原理和一般介紹

為了測定硅酸中二氧化硅的总量，有必要對礦石中的所有硅酸都完全了解，通常使用無水碳酸鉀鈉混合劑使礦石進行全熔融來達到目的。將獲得的熔塊用鹽酸處理，此時一部分硅酸沉淀出來，一部分硅酸成為膠質狀態殘留在溶液中，進行的反應可用下列方程式表示（以高嶺土為例）。



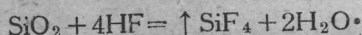


硅酸可变成胶体溶液，在浓盐酸中硅酸的胶溶体比较容易变成胶凝体。为了使胶溶体完全变成胶凝体可采用蒸发和在 $105-110^\circ\text{C}$ 烘干的脱水法，或采用前述动物胶凝聚的办法。

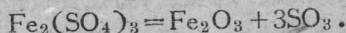
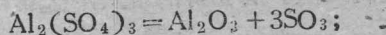
采用脱水法要在更高的温度下进行烘干，特别是在矿石中含有相当数量的 MgO 时是不恰当的，因为这会导致生成硅酸镁，以后用盐酸处理时，硅酸镁便很容易溶解，这时，硅酸又能再成为胶体状态。

如上述所获得的沉淀常常混杂有少量的铁铝及其他的元素。当含有钛化合物和氯化铁的溶液蒸干时，磷酸会和它们组成不溶解的化合物，这些化合物也和二氧化硅一起留下来。

考虑到从沉淀所得的二氧化硅中含有杂质，这些杂质必须用氟氢酸和硫酸来处理沉淀，这样处理时全部硅酸都照下列方程式以四氟化硅的形态挥发除去：



在此作用之后所留下来的杂质可以在保证已将硫酸盐转变成氧化物的条件下进行称量，例如：



二氧化硅的含量可以从分离的硅酸总量和残渣的重量差而求得。

当用氟氢酸处理二氧化硅时，一般都加入硫酸，这是为了在蒸发完了时能更好地分解氟化物，并可避免由于四氟化

硅的水解作用而导致二氧化硅的不能挥发完全。

2. 需用仪器及试剂

仪器

除前列动物胶法所需用的仪器外，並应准备下列仪器：

- (1) 偏头玻璃棒，带橡皮头 2 根；
- (2) 烘箱（能恒温 $105^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ）；
- (3) 磁蒸发皿，直径 130—150 毫米，容量 120—150 毫升；
- (4) 表面皿，直径 130—150 毫米。

试剂

- (1) 盐酸，6N，配制方法与动物胶法同；
- (2) 硝酸银，1%，与动物胶法同；
- (3) 硫酸（1:1）配制方法与动物胶法同；
- (4) 无水碳酸钾或无水碳酸钠；
- (5) 盐酸（5:95）配制方法与动物胶法同；
- (6) 氟氢酸 40%，化学纯。

3. 試驗方法

称取 1 克试样于铂坩埚中，分批加入 6 倍试样重的无水碳酸钾，用玻璃匙搅拌均匀，並另加 2 克碳酸钾鋪盖其上。將铂坩埚加盖，放入高温炉中，从低温逐渐升到高温，並在 850°C — 900°C 熔融一小时。取出稍冷，用手輕輕敲打坩埚，使熔块与坩埚壁脱离，把熔块移入大磁蒸发皿中，加上表面皿。铂坩埚先用 6N 的 HCl 10 毫升左右加热洗淨，用热水冲洗，將洗液合併在蒸发皿中，然后向蒸发皿中小心注入 6N 的 HCl

40—50毫升，使大部分熔块分解。將蒸发皿放在水浴上加热，並用偏头玻璃棒經常攪拌，直到熔块完全分解和无 CO_2 逸出为止，取下表面皿，並用热水洗淨，洗液合併于磁皿中，然后在水浴上蒸发干。蒸发时須經常用偏头玻璃棒攪拌，以加速干涸，小心搗碎内容物，使呈粉末状，並繼續蒸发到无盐酸气味为止。盖上表面皿，移于烘箱內在 $105^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 烤烘1小时，以使硅酸脱水。取出磁蒸发皿冷却后加6N的 HCl 20毫升，及沸水50—80毫升，使盐类充分溶解后，趁热迅速过滤，滤液收集在250毫升容量瓶中，用中等致密滤紙过滤，沉淀先用5:95 HCl 洗滌到无 Fe^{++} 色。用热水洗至无 Cl^- 反应，烘干，並將沉淀和滤紙一並移入已知重量的磁坩堝內，上面加盖，在低温下灰化滤紙，並在 1000°C 灼热到恆重，取出冷却，放入干燥器中冷却至室温（約40—60分鐘）然后称重，滤液供分析 R_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等元素用。

4. 計 算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{SiO}_2 \text{重(克)}}{\text{試样重(克)}} \times 100.$$

5. 做精确分析时的操作方法

把烘干的 SiO_2 移入已知重量的鉑坩堝中，低温灰化滤紙，逐漸升高温度到 1000°C ，烧灼1小时，取出冷却至恆重，用少量水润湿，加几滴1:1的 H_2SO_4 和5—10毫升 HF ，放在电炉上蒸发到干涸，干燥的残渣放入高温炉中在 1000°C 烧灼半小时，取出冷却40—60分鐘，称量后按下式計算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{(A-B)}{H} \times 100.$$

式中 A—— SiO_2 加坩堝重(克)；

B——用HF及 H_2SO_4 处理后坩堝及残渣重(克)；

H——試样重(克)。

將坩堝中残渣重加入以后进行测定的 R_2O_3 內,或用少量硫酸鉀或碳酸鉀鈉熔融,熔块用热水溶解,盐酸酸化,所得溶液和分离了硅酸之后所得的滤液合併同一个容量瓶中,溶液用水稀释至标綫,小心混合均匀,所得溶液供测定 R_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , P_2O_5 , SO_3 之用。

註:

(1) 脫水溫度不可太高, 不能超过 110°C 。

(2) 二氧化硅的燒灼溫度須在 1000°C 以上, 如果溫度过低时, 沉淀会含有一个可测量的水分[$0.1-0.5\%$ (絕對值)]。

(3) 在測定二氧化硅时, 也常常由于沒有將沉淀中的碱金屬、氯化物完全洗滌干淨而产生誤差, 如果有这样的現象, 所获得的沉淀便会形成固体凝块, 这种沉淀常常由于有燒不尽的濾紙炭質而帶有暗黑灰色。这个現象的发生是由于一部分炭質被包裹在硅酸中, 空气不能进去, 炭質便不能燒尽而产生的。

(4) 在洗滌不干淨时, 由于沉淀中混有碱金屬, 直接称量沉淀便会得到偏高的結果, 經用氟氢酸处理后, 由于硅酸盐和氯化物都变成硫酸盐, 便会得到偏低的結果, 如果在高溫下燒灼, 碱金屬盐类的一部分又会揮发而去, 所以一定要洗至无 Cl^- 。

(5) 二氧化硅沉淀中如混有磷酸, 由于用硫酸蒸发时一部分磷酸会揮发, 因而会导致結果偏高。

(6) 必要时应回收濾液中漏損的硅酸, 而將第一次脫水的二氧化

硅濾液和洗液合併一起，放在磁蒸发皿中，蒸发到干涸，操作如前。

第二次脫水后所得之二氧化硅按下式計算之：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{(A+B)}{H} \times 100.$$

式中 A——第一次脫水后所得二氧化硅重（克）；

B——第二次脫水后所得二氧化硅重（克）；

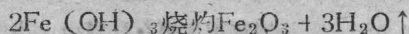
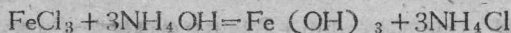
H——試样重（克）。

(7) 第二次回收的二氧化硅一般可以忽略不計。故第二次回收濾液中損失的 SiO_2 的方法在要求 SiO_2 分析值高度精確时才采用。

(三) 鉄、鋁、鈦等氧化物含量之測定(重量法)

1. 方 法 和 原 理

从測定二氧化硅所得的濾液及洗液加氨水使鉄鋁等盐类生成氢氧化物沉淀，从而可把这些元素从溶液中分离出来，这些氢氧化物經燒灼后便变成氧化物。以鉄为例其反应步驟如下：



2. 需用仪器及試剂

仪器

(1) 移液管：100毫升；

(2) 燒杯：400毫升；

(3) 电炉；

(4) 烘箱：200°C；

(5) 洗壺：100毫升；

- (6) 带胶皮头玻璃棒;
 (7) 洗瓶: 500毫升;
 (8) 高温炉: 1000° — 1200°C 附自动控制器;
 (9) 精密天秤: $\frac{1}{10000}$ 克。

試剂

(1) 过氧化氢 3%, 取含30% H_2O_2 溶液 1 毫升加9毫升新煮沸冷却后的蒸馏水;

(2) 氢氧化铵 6N, 按 2:3 体积比配制, 氨水(比重0.9, 28%) 2份与3份蒸馏水;

(3) 盐酸, 6N, 配制法如前述;

(4) 硝酸铵, 2%, 取2克硝酸铵溶于98毫升水中, 向溶液中加入几滴甲基橙指示剂, 用 NH_4OH 中和直到溶液呈中性;

(5) 硝酸银, 1%, 配制法如前述, 在碱性溶液检验 Cl^- 时須加几滴硝酸。

3. 試驗方法

用移液管吸取滤去二氧化硅后所得的滤液100毫升, 放在400毫升烧杯中, 加3% H_2O_2 2—3滴或加饱和溴水1毫升, 用蒸馏水稀释到250—350毫升(視鉄、鋁含量之多少而定), 經充分攪拌后盖上表面皿, 放在电炉上加热煮沸5分鐘, 稍冷后用6N的 NH_4OH 沉淀鉄鋁。加入 NH_4OH 时应特別小心地逐漸加入, 並不断攪拌, 到溶液微有氨味为止; 再煮沸(煮沸时应注意不使其飞溅), 使氢氧化鋁充分沉淀, 靜止片刻, 待沉淀下沉后用中等致密滤紙过滤, 沉淀用2%热硝酸铵洗滌

到无 Cl^- 反应，烘干后把滤纸连同沉淀物一併放入已知重量的磁坩堝内，低温灰化滤纸，並在 950°C — 1000°C 烧灼至恆重为止。

4. 計 算

$$\text{R}_2\text{O}_3 = \frac{\text{R}_2\text{O}_3 \text{重(克)}}{\text{試样重(克)} \times \frac{2}{5}} \times 100.$$

5. 精确测定三氧化物含量时做二次沉淀的操作法

当沉淀下沉后过滤，沉淀用热2%硝酸铵洗2—3次，用玻璃棒把大部分沉淀移入原烧杯中，用6N热盐酸15—20毫升洗滌，溶解滤纸上的沉淀，用5:95HCl洗到无 Fe^{+++} ，最后用热水充分洗净滤纸，然后把烧杯放在电炉上，加热使沉淀完全溶解，稀释至150—200毫升，重新加入6N NH_4OH （但不加3% H_2O_2 ），沉淀过程如前。前后两次滤液合併加热蒸发至150毫升以备测定鈣、鎂之用。沉淀用2% NH_4NO_3 洗至无 Cl^- 为止，然后将沉淀烘干，烧灼称重，按下式計算：

$$\text{R}_2\text{O}_3\% = \frac{(A+B)}{H} \times 100.$$

式中 A—— R_2O_3 重(克)；
B——用HF处理后残渣重(克)；
H——試料重(克)。

必要时，把經HF处理后所剩余的残渣，用硫酸氢鉀或碱酸鉀鈉再在高温炉上熔融，並制成溶液与滤除二氧化硅后所得的滤液合併，以备测定三氧化物及其他元素分析使用。