

试验研究

高炉出铁沟料中 SiC、Al₂O₃的系统分析

傅士刚,王俊秀,张小燕,魏新晖,王艳芹

(山东鲁丽钢铁有限公司,山东 寿光 262724)

摘要:利用 SiO₂、单质 Si、Al₂O₃ 易溶于氢氟酸、硝酸,而 SiC 不溶于氢氟酸、硝酸的特性,用氢氟酸、硝酸溶样,过滤的不溶物连同滤纸在瓷坩埚中灰化、灼烧,用重量法测定铁沟料中的 SiC 量。于滤液中加高氯酸蒸发冒烟除去残余氟离子对 Al₂O₃ 分析的影响,用强碱沉淀分离、氟盐置换、EDTA 滴定法分析 Al₂O₃ 量。测定结果准确可靠,RSD:SiC<0.134%,Al₂O₃<1.438%。

关键词:出铁沟料;SiC;Al₂O₃;重量法;EDTA 滴定法

中图分类号:O655.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2014)01-0044-02

1 前言

高炉出铁主沟料及支沟料是由碳化硅及少量铝质耐火材料配制而成的混合物,其主要化学成分为 SiC、Al₂O₃ 及少量 C、SiO₂、Si、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO 等。利用样品中 SiC、游离碳不溶解于氢氟酸、硝酸的特性^[1],参阅相关文献^[2-5],样品用氢氟酸、硝酸溶解处理后, SiO₂、Si 与氢氟酸形成 SiF₄ 挥发分离,以滤纸过滤不溶物 SiC、游离碳,灼烧后,用重量法测定 SiC 量。然后于过滤分离后的滤液中加高氯酸蒸发冒烟,消除残余氟离子对 Al₂O₃ 分析的影响,用强碱沉淀分离、氟盐置换、EDTA 滴定法测定 Al₂O₃ 量。借此实现高炉出铁主沟料及支沟料中 SiC、Al₂O₃ 的系统分析,实验结果均令人满意。

2 实验部分

2.1 分析试剂

硝酸,ρ=1.42 g/mL;氢氟酸,ρ=1.15 g/mL;高氯酸,ρ=1.67 g/mL;盐酸(1+3)及 5% 盐酸;固体氢氧化钠;酚酞指示剂:0.4% 乙醇溶液。

乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH 值为 4.5):称取 77 g 无水乙酸铵于 500 mL 烧杯中,加少量水溶解后,加 60 mL 冰乙酸,用水稀释至刻度,混匀;15% 氟化铵溶液;PAN 指示剂:0.2% 乙醇溶液;EDTA 标准溶液(0.007 162 mol/L);铜标准溶液(0.003 842 mol/L):称取 1.220 7 g 纯铜(含铜量>99.95%)于 150 mL 锥形瓶中,加 25 mL 硝酸(1+3),在低温电炉上加热溶解后,煮沸驱除氮氧化物,取下冷却,用水稀释至 5 000 mL,混匀。

2.2 分析步骤

2.2.1 重量法测定碳化硅

称取 0.500 0 g 试样于聚四氟乙烯烧杯(或铂金

皿)中,加 8 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸于垫有石棉网的低温电炉上加热溶解并蒸发至近干。取下稍冷,再加 5 mL 硝酸、5 mL 氢氟酸,摇匀,再于低温电炉上加热蒸发至干。取下稍冷,加 30 mL 盐酸(1+3)溶解盐类,沿杯壁加水约 20 mL,加热煮沸,取下,用中速定量滤纸过滤于 250 mL 锥形瓶中,用热盐酸(5%)洗涤烧杯,并用带橡胶管头的玻璃棒擦洗净烧杯,或用塑料棒及定量滤纸擦洗净烧杯。然后用热盐酸(5%)洗涤沉淀及滤纸 3~5 次(滤液保留供测定 Al₂O₃ 用)。将 SiC 沉淀及滤纸移入已知重量的瓷坩埚中,先低温灰化,然后移入 750 °C 高温炉中灼烧 45 min,取出稍冷却,放入干燥器中冷却至室温,称量沉淀及坩埚重量。

按下式计算碳化硅的质量分数(%):

$$w(\text{SiC}) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

式中:m₁为灼烧后 SiC 沉淀及坩埚重量,g;m₂为空坩埚重量,g;m 为称取试样重量,g。

2.2.2 EDTA 滴定法测定 Al₂O₃

采用强碱沉淀分离—氟盐置换、EDTA 滴定法测定 Al₂O₃。于滤液(2.2.1)中加 8 mL 高氯酸,加热蒸发冒烟至溶液体积约 3 mL 时,取下稍冷,沿瓶壁加 10 mL 盐酸(1+3),加热煮沸溶解盐类,取下冷却,称入 500 mL 容量瓶中,以水冲洗净锥形瓶,用水稀释至刻度,摇匀为母液。

移取 50 mL 母液于 250 mL 烧杯中,加 30 mL 水,5 g 氢氧化钠溶解后,加热煮沸,取下用脱脂棉过滤于 500 mL 锥形瓶中,用水洗涤氢氧化铁等沉淀及脱脂棉 5~7 次,弃去脱脂棉及沉淀物。于滤液中加入酚酞指示剂 3 滴,用盐酸(1+3)调节试液至红色消失并过量 1 滴,加 20 mL EDTA 标准溶液,20 mL 乙酸—乙酸铵缓冲溶液,加热煮沸 3 min,取下以流水冷却至室温,加 10 mL 乙酸—乙酸铵缓冲溶液,PAN 指示剂 10 滴,用铜标准溶液滴定至玫瑰红色(不计量),

收稿日期:2013-06-27

作者简介:傅士刚,男,1967年生,山东鲁丽钢铁有限公司总经理,高级工程师,从事生产及质量管理工作。

加10 mL 氟化铵溶液,煮沸3 min,取下用流水冷却至室温,加PAN指示剂2滴,再用铜标准溶液滴定至玫瑰红色突变为终点。

按下式计算Al₂O₃的质量分数(%):

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T \times V}{m \times 50 / 500} \times 100\%$$

式中:T为每mL铜标准溶液相当于Al₂O₃的滴定度,g/mL;V为滴定试液时所消耗铜标准溶液的体积,mL。

3 实验结果与讨论

按实验方法对样品进行测定,分析结果见表1。

表1 高炉出铁沟料中SiC及Al₂O₃的测定结果 %

样品	组分	本法测定值(n=6)	平均值	SD	RSD
主沟料 2011-3	SiC	88.64, 88.59, 88.52, 88.49, 88.49, 88.73	88.58	0.096	0.108
	Al ₂ O ₃	4.73, 4.89, 4.86, 4.80, 4.72, 4.83	4.80	0.069	1.438
主沟料 2011-9	SiC	79.76, 79.59, 79.79, 79.59, 79.67, 79.61	79.67	0.088	0.110
	Al ₂ O ₃	9.14, 9.22, 9.24, 9.20, 9.16, 9.14	9.18	0.043	0.468
支沟料 2011-5	SiC	81.44, 81.56, 81.49, 81.60, 81.73, 81.67	81.58	0.109	0.134
	Al ₂ O ₃	6.14, 6.20, 6.15, 6.24, 6.22, 6.18	6.19	0.039	0.630
支沟料 2011-7	SiC	78.96, 78.85, 78.79, 78.72, 78.90, 78.94	78.86	0.092	0.117
	Al ₂ O ₃	8.09, 8.13, 8.17, 8.19, 8.17, 8.15	8.15	0.036	0.442

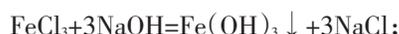
1) 试样用硝酸、氢氟酸溶解,样品中的游离Si、SiO₂与氢氟酸中的氟形成SiF₄气体蒸发除去,SiC、游离碳不被溶解。以稀盐酸溶解盐类,用滤纸过滤不溶解的SiC、游离碳沉淀与Fe、Al等元素分离。

2) SiC与游离碳沉淀灰化后在750℃高温炉中灼烧,消除C、H₂O的影响,求得SiC含量。但灼烧温度不应高于750℃,否则SiC开始分解导致SiC分析结果偏低。

3) 过滤分离SiC和游离碳后的滤液中因可能存在着少量氟离子,需加入比氢氟酸沸点高的高氯酸蒸发冒烟以除去氟离子对测定Al₂O₃的影响。

4) 蒸发冒烟除净氟离子的试液中尚有Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、MnO及少量CaO、MgO等金属离子。试液中的Fe₂O₃、TiO₂、MnO、CaO、MgO等金属离子干扰Al₂O₃的测定,需加入过量氢氧化钠将Fe、Ti、Mn、Ca、Mg等干扰元素沉淀分离,而氢氧化铝则溶于过量的氢氧化钠,形成偏铝酸钠(NaAlO₂)存留于溶液中,其

化学反应式如下:



用脱脂棉过滤氢氧化铁等干扰元素沉淀与铝分离,偏铝酸钠留在滤液中,用盐酸调节pH值后,在pH值为4.5的乙酸—乙酸铵缓冲溶液介质中,以PAN为指示剂,用EDTA滴定法测定Al₂O₃含量。

5) 用盐酸(1+1)中和调节滤液pH值时,若溶液浑浊,表明加入EDTA量不足,可用氢氧化钠调节至碱性后,补加一定量EDTA标准溶液再进行操作。

6) 本方法适用于高炉出铁落铁点耐火材料中SiC、Al₂O₃的分析。

4 结语

1) 由于碳化硅具有较高的抗热性和化学稳定性,不溶解于硫酸、盐酸、硝酸及氢氟酸,即使加热煮沸也不被溶解或侵蚀,其晶体内部的杂质很少。利用碳化硅的上述特性可以进行碳化硅表面杂质的测定。

2) 因高炉出铁主沟料及支沟料是由碳化硅及少量铝质耐火材料配制而成的混合物。为此本方法套用文献[3]重量法测定碳化硅含量,并利用测定碳化硅后的滤液,用氟盐置换EDTA滴定法测定Al₂O₃的含量,实现了SiC、Al₂O₃的系统分析,方法测定结果具有准确、可靠、简便、快速的特点。

参考文献:

- [1] 洛阳耐火材料研究所.耐火材料化学分析[M].北京:冶金工业出版社,1984.
- [2] 耐火材料标准汇编编写组.耐火材料标准汇编[S].2版.北京:中国标准出版社,2003.
- [3] 薛明浩,王俊秀,王际祥.碳化硅的测定[C]//中国分析仪器学会.第三届全国高速分析学术交流论文集.2009:156-159.
- [4] 王俊秀,薛明浩,张小燕,等.钢芯铝块中铁铝比例和铝纯度的测定[J].山东冶金,2008,30(2):58-59.
- [5] 鞍钢钢研所.实用冶金分析[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1990.

Systematic Analysis of the SiC and Al₂O₃ in the Refractory for BF Lander

FU Shigang, WANG Junxiu, ZHANG Xiaoyan, WEI Xinhui, WANG Yanqin

(Shandong Luli Iron and Steel Co., Ltd., Shouguang 262724, China)

Abstract: Utilizing the characteristic that SiO₂, elemental Si, Al₂O₃ are soluble in hydrofluoric acid and nitric acid but SiC is insoluble in them, the sample was dissolved in hydrofluoric acid and nitric. The ashing and filtering non melt matter together with the filter paper was incinerated and burned. The SiC content in lander material was determined by gravimetric method. Perchloric acid was added into the filtrate. By evaporating smoking, the residual fluoride ion effecting the measurement of the Al₂O₃ was removed. The Al₂O₃ content was analyzed by strong alkali separation, villiumite replacement and EDTA titration method. The determination result is accurate and reliable and the relative standard deviations: SiC<0.134% and Al₂O₃<1.438%.

Key words: refractory for BF lander; SiC; Al₂O₃; gravimetric method; EDTA titration method