

白云石半焙烧物中游离氧化钙的测定

董 茹¹, 王明英², 张全有², 张志宏², 常成功², 肖学英²

(1. 西宁生产力促进中心, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 介绍了一种测定白云石半焙烧物中游离氧化钙的方法, 采用氯化镁溶液将氧化钙浸取为可溶性钙盐, 进而用 EDTA 标准溶液滴定。该方法不同于传统的测定方法, 其操作简单, 分析快速, 测定准确时间短, 结果重现性好, 适合白云石焙烧控制分析。

关键词: 白云石; 氯化镁; 游离氧化钙

中图分类号: TQ172

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)02-0025-04

1 引 言

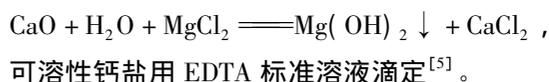
白云石半焙烧后的苛性白云石粉是制造白云石镁水泥制品的主要原料之一, 其成分是 MgO、CaCO₃、MgCO₃、游离 CaO 及酸不溶物, 其中游离氧化钙是白云石镁水泥原料质量控制的重要指标, 其含量直接影响着白云石镁水泥制品的性能。因此, 游离氧化钙的快速准确测定, 对于焙烧工艺条件的选择和苛性白云石粉质量控制有重要的应用价值。

游离氧化钙的传统测定方法有蔗糖—氯化铵混合液浸取滴定法^[1]、乙二醇—乙醇混合溶液浸取滴定法^[2]、甘油—乙醇混合溶液浸取滴定法^[3]和飞灰试验方法^[4]等。蔗糖—氯化铵混合液浸取滴定法需将浸取液放置 3 h 以上, 测定周期长, 其他方法需要加热回流, 操作繁琐, 不能及时提供结果, 不能满足生产时的控制需要。本文介绍一种用氯化镁水溶液浸取滴定的方法, 此法操作简单, 缩短了分析时间, 适合白云石焙烧控制分析。

2 实验部分

2.1 原理

在室温下, 游离氧化钙在水溶液中与氯化镁反应, 生成可溶性氯化钙而不与碳酸钙反应。反应如下:



2.2 仪器和试剂

1) 仪器: 磁力搅拌器, 金坛市医疗仪器 HJ-3; 马弗炉, 天津泰斯特 SRJX-4-13; 电热干燥箱, 天津泰斯特 202-1AB。

2) 试剂: 0.001 mol/L 的氧化锌基准溶液。称取于 800 °C ± 50 °C 的高温炉中灼烧至恒重的工作基准试剂 ZnO 0.0814 g, 用少量去离子水润湿, 逐滴加入 2 mL HCl (20%) 溶液, 不断搅拌使其完全溶解, 转入 1 000 mL 容量瓶中稀释至刻度, 摇匀备用; 0.001 mol/L 的 EDTA 标准滴定溶液。称取 0.0372 g EDTA (A. R) 溶于去离子水, 再用去离子水稀释至 1 000 mL, 其浓度用 0.001 mol/L 的 ZnO 基准溶液标定; 游离氧化钙试样。将基准 CaCO₃ 筛过 200 目标准筛, 用马弗炉在 950 °C 焙烧 4 h 后, 随炉冷却到 200 °C 时放到干燥器中, 用飞灰试验方法进行标定。

收稿日期: 2011-03-22; 修回日期: 2011-04-02

作者简介: 董 茹 (1970-), 女, 助理研究员, 主要从事科技项目研究与咨询工作。

游离氧化钙; $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液。称取 20 g 氯化铵 (A. R) 溶于去离子水, 加入 80 mL 25% 氨水 (A. R) 溶液, 再用去离子水稀释到 1 000 mL, 摇匀备用; 0.05 mol/L 的 MgCl_2 溶液。10.17 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R) 溶于去离子水中稀释至 1 000 mL; 2 mol/L 的 NaOH 溶液。80 g NaOH (A. R) 溶于去离子水中稀释至 1 000 mL; 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液。2.0 g NaOH (A. R) 溶于去离子水中稀释至 1 000 mL; 5% 的钙指示剂。5 g 钙指示剂和 95 g 氯化钠 (A. R) 在研钵中混合并研细, 贮存在棕色广口瓶中备用; 0.1% 甲基红指示剂。将 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 95% 的乙醇中; 0.2% 铬黑 T 指示剂。将 0.2 g 铬黑 T 用 10 mL 新配的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液溶解, 再用 95% 的乙醇稀释到 100 mL, 贮存于棕色瓶中备用; 0.05 mol/L 的 HCl 溶液。4.2 mL 12 mol/L HCl (A. R) 溶液与去离子水混合并稀释至 1 000 mL。

2.3 实验方法

1) EDTA 标准滴定溶液的标定 准确吸取氧化锌基准溶液 10.00 mL 到 250 mL 三角瓶中, 用氨水溶液 (10%) 调节溶液 pH 至 7~8, 加 10 mL $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液 (pH 为 10) 及 10 滴铬黑 T 指示液, 用配制好的 0.001 mol/L 的 EDTA 溶液滴定到溶液由紫色突变为纯蓝色, 同时做空白试验, 记录消耗的体积,

$$c(\text{EDTA}) = \frac{M \times V_1}{(V_2 - V_3)}$$

式中 c 为 EDTA 标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); M 为 ZnO 基准溶液的浓度, 单位为摩尔每升 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); V_1 为 ZnO 基准溶液的体积, 单位为毫升 (mL); V_2 为 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL); V_3 为空白试验 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL)。

2) 试样的分析 准确称取筛过 200 目标准筛, 在 180 °C 烘干的试样 0.2 g 左右, 置于 150 mL 烧杯加入去离子水 100 mL。放到电磁搅拌器上开机搅拌, 同时加入 0.05 mol/L 的 MgCl_2 溶液 5 mL, 继续搅拌转

化 30 min 后移至 250 mL 容量瓶中, 稀释到刻度, 摇匀。准确吸取经过滤的溶液 25 mL 到 250 mL 三角瓶中, 加入一滴 0.1% 甲基红指示剂, 用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液或 0.05 mol/L 的 HCl 溶液调节到淡黄色, 然后加入 2 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.1 g 5% 固体钙指示剂。用 0.01 mol/L 的 EDTA 标准滴定溶液滴定到溶液由紫色变为纯蓝色为终点, 记录消耗的体积。游离氧化钙按下式计算,

$$w(\text{CaO}) = \frac{MV \times 56.08}{\frac{m}{250} \times 25.00 \times 10}$$

式中 M 为 EDTA 标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL); m 为试样的质量, 单位为克 (g)。

3 结果与讨论

3.1 氯化镁加入量的影响

取筛过 200 目标准筛的白云石半焙烧物进行试验, 试验方法同 2.3 中测定游离氧化钙。其中加入不同量的 MgCl_2 溶液搅拌转化溶解为可溶性 CaCl_2 , 测定结果如图 1。

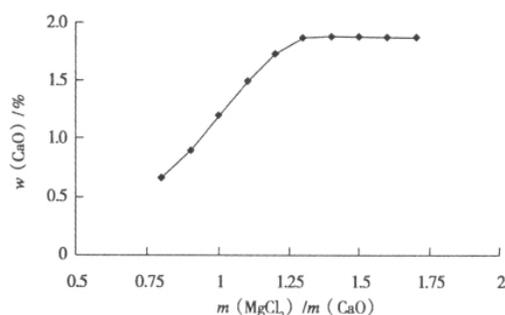


图 1 加入不同量氯化镁的测定结果

Fig. 1 Measuring results of different adding amount of magnesium chloride

由图 1 可知, MgCl_2 加入的摩尔量对游离氧化钙转化溶解为可溶性 CaCl_2 有影响。氯化镁和游离氧化钙的摩尔比在 1.3:1 前游离氧化钙转化溶解不完全, 之后能完全转化为 CaCl_2 进入液相。

因此,在测定苛性白云石粉游离氧化钙含量时,一般的称取试样 0.2 g 左右。试样中的游离氧化钙在 5% 之内时,加入 0.05 mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液 5 mL; 试样中的游离氧化钙在 5% 到 10% 时,加入 0.05 mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液 10 mL,可使游离氧化钙转化完全,准确测定其游离氧化钙的含量。

3.2 试样粒度的影响

取筛过不同目数标准筛的白云石半焙烧物进行试验,试验方法同 2.3 中测定游离氧化钙,测定结果如图 2。

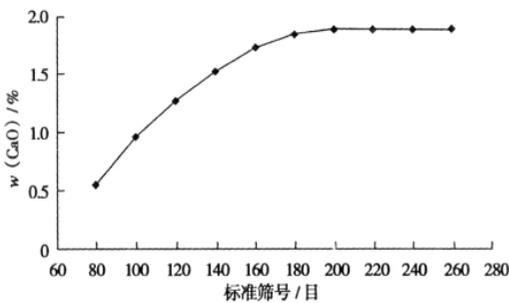


图 2 不同粒度样品测定结果

Fig. 2 Measuring results of different particle size

由图 2 可知,试样的粒度对游离氧化钙转化溶解为可溶性 $CaCl_2$ 有影响,但是试样筛过 200 目标标准筛后对测定结果没影响。

3.3 搅拌时间的影响

取筛过 200 目标标准筛的白云石半焙烧物进行试验,试验方法同 2.3 中测定游离氧化钙。其中加入 $MgCl_2$ 后搅拌转化不同时间,其测定结果如图 3。

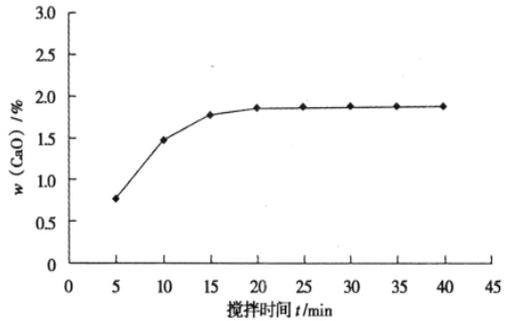


图 3 不同搅拌时间的测定结果

Fig. 3 Measuring results of different stirring time

由图 3 可知,加入 $MgCl_2$ 后搅拌时间对游离氧化钙转化溶解为可溶性 $CaCl_2$ 有影响。搅拌时间超过 30 min 时对测定不产生影响。

3.4 加标样回收试验

取适量的筛过 200 目标标准筛的白云石半焙烧物,向试样中准确加入一定量的游离氧化钙标定样进行试验,试验方法同 2.3 中测定游离氧化钙。其测定结果如表 1。

表 1 加标样回收结果

Table 1 Recovery results of adding standard

样品号	样品测值	$w(CaO)$	测值	回收率	平均回收率
1	1.88	1.62	3.48	99.43	99.42
2	1.88	1.07	2.93	99.32	
3	1.16	0.93	2.08	99.52	
4	1.16	0.49	1.64	99.39	

由表 1 可知,该种样品的其它成分对测定无干扰。其平均回收率 99.42%,说明该方法具有较高准确度。

3.5 精密度试验

取 3 个筛过 200 目标标准筛的白云石半焙烧物样品,分别进行 7 次试验,试验方法

同 2.3 中测定游离氧化钙。其测定结果如表 2。

从表 2 可知,其标准偏差分别为 0.011 5、0.008 2、0.008 2; 变异系数分别为 0.56%、0.44%、0.65% (RSD $n=7$)。采用此方法测定白云石半焙烧生产过程中游离氧化钙含量精密

度较高。

表 2 精密度测定结果
Table 2 Measuring results of accuracy

次数	样品 1		样品 2		样品 3	
	实测值 / %	误差	实测值 / %	误差	实测值 / %	误差
1	2.06	0.00	1.87	-0.01	1.27	+0.01
2	2.04	-0.02	1.88	0.00	1.26	0.00
3	2.05	-0.01	1.87	-0.01	1.26	0.00
4	2.08	+0.02	1.88	0.00	1.27	+0.01
5	2.07	+0.01	1.88	0.00	1.26	0.00
6	2.06	0.00	1.89	+0.01	1.25	-0.01
7	2.05	-0.01	1.89	+0.01	1.25	-0.01
平均值	2.06		1.88		1.26	
标准偏差	0.011 5		0.008 2		0.008 2	
变异系数 / %	0.56		0.44		0.65	

4 结 论

1) 白云石半焙烧物中的游离氧化钙可以用 $MgCl_2$ 转化溶解为可溶性 $CaCl_2$ 来测定, 加入氯化镁与游离氧化钙的摩尔比大于 1.3:1 后能得到理想的测定结果;

2) 样品粒度影响测定结果准确性, 样品过 200 目标筛后, 并搅拌转化 30 min 以上都能测得准确的结果;

3) 本方法操作简便、快速、准确。可适用于白云石半焙烧工艺游离氧化钙中间控制分析。

参考文献:

- [1] 杜秀月, 王鲁英, 翟宗玺. 白云石半焙烧物化学物相分析方法[J]. 盐湖研究, 1988, 3(3): 1-3.
- [2] DL/T498-92 粉煤灰游离氧化钙测定方法[S].
- [3] 杨萍. 游离氧化钙测定方法的改进[J]. 四川水泥, 1988(3): 39.
- [4] EN451-1: 2003, Method of testing fly ash [S].
- [5] 中科院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 52-59.
- [6] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 39-42.

Measurement for the Free Calcium Oxide in Dolomite Half Roasting Product

DONG Ru^{1,2}, WANG Ming-ying¹, ZHANG Quan-you¹, ZHANG Zhi-hong¹,
CHANG Cheng-gong², XIAO Xue-ying²

(1. Productivity Promoting Center of Xining, Xining 810001, China;

2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The paper introduced a method of measuring free calcium oxide in dolomite half roasting product by using magnesium chloride solution to leach calcium oxide as soluble calcium salt, then titrate calcium ions using EDTA standard solution. This method is different from other traditional methods, it can be easily operated and needs short analysis time, accurately and quickly, with good repeatability. It's suitable to the control analysis of dolomite roasting process.

Key words: Dolomite; Magnesium chloride; Free calcium oxide