酸溶 - 燃烧气体容量法测定提温剂中碳化硅

卢艳蓉,张素兰,周春玲

(内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 将试样在800℃左右灼烧除去游离碳,经酸溶解碳酸盐,过滤、洗涤后以燃烧 - 气体容量法测定提温剂中碳化硅含量 w(SiC)。对测定条件如碳化硅开始分解温度、碳化硅完全分解温度、预热时间及称样量的选择进行了探讨,并选出最佳工作条件。确定本方法的测定范围: w(SiC) 在1.00% ~45.00%。用本方法分别对4类提温剂样品进行11次测定,其相对标准偏差(*RSD*)分别为0.952%、0.446%、0.590%、0.490%。本方法与其它方法对照,结果一致。

关键词: 燃烧气体容量法; 提温剂; 碳化硅; 分解温度; 测定

中图分类号: O655.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2018)05 - 0075 - 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.05.021

Determine Silicon Carbide in Warming Agent with Acid Dissolution - Combustion Gas Volumetric Method

Lu Yan - rong, Zhang Su - lan, Zhou Chun - ling

(*Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, it is introduced the content of silicon carbide in warming agent was determined with the combustion gas volumetric method by burning the sample at about 800 ℃ to remove the free carbon, dissolving carbonate with acid, filtration and washing. The determination conditions such as the temperatures of starting decomposition and complete decomposition for silicon carbide, preheating time and selection of sample weights are discussed as well as the optimum working conditions are found out. The measurement range of content of silicon carbide with this method was 1.00% ~ 45.00%. 11 times of determination were carried out with 4 types of warming agent samples and the relative standard deviation (RSD) were 0.952%, 0.446%, 0.590% and 0.490% respectively. Compared with other methods, the results were the same.

Key words: combustion gas volumetric method; warming agent; silicon carbide; decomposition temperature; determine

以碳化硅为主体的提温剂作为炼钢提温的一种原料,其化学指标直接影响炼钢过程的提温效果。因此检测提温剂中碳化硅含量 w(SiC),对于指导炼钢生产有着重要的作用。目前,对于碳化硅等耐

收稿日期: 2018 - 01 - 12

作者简介: 卢艳蓉(1972 -),女,内蒙古包头市人,高级工程师,主要从事钢铁及原辅料中元素分析工作。

中国知网 https://www.cnki.net

火材料中 $w(SiC)$ 的测定已有燃烧气体容量法国家标准[1]，此标准是分别测定试样中总碳、游离碳后，差减得出 $w(SiC)$；红外吸收法也用于测定碳化硅、脱氧剂中碳化硅[2-3]。可是对含微量可溶于酸的碳化物、镁盐、铝盐、钙盐的提温剂等碳－碳化硅材质的分析却未见报道。碳化硅的测定有直接法和间接法两种。直接法只适合于碳化硅原料及低结合剂碳化硅制品。间接法分别以测硅为检测对象，通过测硅换算成碳化硅[4]；另一类以测碳为检测对象，国内外有通过测游离碳和总碳，换算成碳化硅[5]。由于提温剂试样属于高结合剂，而且含少量可溶于酸的碳化物，此类碳化物低于900 ℃不易分解。本文利用碳化硅不溶于稀盐酸的特性，提出先灼烧游离碳，酸溶解去除碳化物－燃烧气体容量法测定提温剂中 $w(SiC)$，针对碳化硅难分解，释放 CO_2 慢的特点，主要进行了碳化硅开始分解温度、碳化硅完全分解温度、预热时间及称样量的选择等试验，方法分析过程简便快速，结果稳定、准确性好，分析成本低，测定结果满足日常分析的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

气体容量法定碳装置；

氧气：纯度99.5%以上；

管式高温电阻炉：最高温度可达1 350 ℃；

高温马弗炉：最高温度可达1 100 ℃；

洗气瓶：内装氢氧化钠至瓶高1/3处；

洗气瓶：装硫酸至瓶高1/3处；

干燥塔：上层装碱石棉，下层装无水氯化钙，中间隔玻璃棉；

瓷舟：使用前须在1 200～1 300 ℃灼烧，冷却后置于干燥器中备用；

助熔剂：五氧化二钒，紫铜，锡粒；

酸洗石棉：在900 ℃灼烧2 h冷却后置于干燥器中备用，使用前用高纯水浸泡4 h。

1.2 实验方法

称取提温剂试样于瓷舟中，将装有试样的瓷舟置于高温马弗炉中通氧灼烧后，将试样置于250 mL烧杯中，加入40 mL盐酸(1+1)，盖上表皿，低温加热溶解，溶解后加热水50 mL，煮沸5 min，趁热用铺有酸洗石棉(0.1～0.2 g)的带孔瓷片漏斗过滤。用盐酸(5+95)洗5～6次，并全部洗入石棉上，再用热水(70～80 ℃)洗至中性，用镊子将沉淀连同石棉一起置于瓷舟，随同试样做空白。将瓷舟置于烘箱中，在110～115 ℃烘干1.0～1.5 h，加入助熔剂后，再推入管式高温电炉内高温处，预热后通氧气燃烧使碳氧化成二氧化碳，以氢氧化钾溶液吸收二氧化碳。重复吸收两次，记下读数，再按同样的方法通氧吸收至无吸收，记下读数，将前后几次读数相加。

按式(1)计算碳化硅的质量分数。

$$w(SiC) = A \cdot k \cdot X \cdot f/m \times 3.339 \quad (1)$$

式中：A——16 ℃，101.32 kPa，单位体积二氧化碳中 $w(C)$，以酸性水为封闭液，A值为0.000 500 0 g/mL；

k——单位标尺读数 $w(C)$ 换算成二氧化碳的体积(mL)的系数，通常取20；

X——量气管标尺读数，$w(C)$；

f——温度与压力校正系数，可根据封闭液类型表查出；

m——试样量，g；

3.339——碳换算成碳化硅的系数。

2 结果与讨论

2.1 碳化硅分解温度

2.1.1 碳化硅开始分解温度

在瓷舟中称取相同质量(100 mg)的高纯碳化硅(GSB02－1344－2001，C－1)标样若干份，不加任何助熔剂，以不同温度在管式高温电阻炉中预热20 min，通氧燃烧15 min，用燃烧气体容量法测定 $w(SiC)$ 见表1。

表1 不同温度下碳化硅的分析结果

温度/℃	950	1 000	1 030	1 050	1 100
$w(SiC)$ /%	<0.010	<0.010	<0.010	0.350	0.700

从试验结果得出，碳化硅在温度大于1 030 ℃时开始分解。

2.1.2 碳化硅完全分解温度的确定

在瓷舟中分别称取高纯碳化硅标样GSB02－1344－2001，C－1($w(SiC)$ =98.73%)与提温剂试样，将游离碳灼烧除去后，加入0.5 gCu助熔剂，分别于1 200 ℃、1 230 ℃、1 250 ℃、1 280 ℃管式高温电阻炉中预热10 min，通氧燃烧5 min测定 $w(SiC)$ 见表2。

中国知网 https://www.cnki.net

表 2　加入助熔剂后碳化硅的分析结果

样品名称	取样量/mg	w(SiC) 测定值 /%				
		1 200 ℃	1 220 ℃	1 250 ℃	1 280 ℃	1 300 ℃
碳化硅 GSB02 – 1344 – 2001,C – 1	50	89.55	93.34	98.50	98.47	98.65
提温剂 1#	100	17.40	18.79	21.38	21.21	21.32
提温剂 1#	200	17.79	18.62	21.29	21.34	21.26

结果表明,在助熔剂作用下,1 200 ℃和 1 220 ℃标准样品及提温剂试样测定结果均较低;而在 1 250 ℃、1 280 ℃、1 300 ℃所测定结果基本一致,标准样品的测定值与标准值符合。同时考虑电阻炉硅碳棒使用寿命,试样分解温度可设定为(1 280 ±20) ℃。

2.2　灼烧游离碳的温度及时间

提温剂中含有较高的游离碳,在适当的温度下灼烧,试样中的游离碳生成 CO_2 挥发除掉。

分别称取 1.000 g 的提温剂 1#、4#试样若干份于已灼烧、恒重的瓷舟中,分别在 700 ℃,750 ℃,800 ℃,850 ℃的高温马弗炉中灼烧,游离碳分析结果(见表 3)。

表 3　不同温度及时间下游离碳分析结果

温度/℃	试样编号	游离碳测定值(质量分数) /%				
		60 min	75 min	90 min	105 min	120 min
700	1#	31.18	33.46	33.58	33.82	34.07
	4#	35.52	37.60	38.15	38.72	39.58
750	1#	33.79	34.24	34.78	34.75	34.81
	4#	38.53	39.84	40.09	40.15	40.12
800	1#	34.75	34.78	34.72	34.82	34.75
	4#	40.19	40.13	40.14	40.07	40.11
850	1#	34.73	34.80	34.69	34.78	34.73
	4#	40.12	40.08	40.10	40.15	40.11

从上述结果看出,提温剂试样在 700 ℃通氧灼烧 2 h 时游离碳测定值较低,说明游离碳没燃烧完全;在 750 ℃通氧灼烧 1.5 h,在 800 ℃、850 ℃通氧灼烧 1.0 h,游离碳测定值比较稳定,说明游离碳燃烧完全。综合试样中游离碳含量的不同,确定提温剂中游离碳在(800 ±10) ℃通氧灼烧 1.5 h 作为理想处理温度,而此温度碳化硅不分解。

2.3　助熔剂加入量的选择

碳化硅性质稳定、难分解,在管式高温电阻炉中燃烧较困难,必须借助合适的助熔剂。加入助熔剂的目的是为了降低样品的熔点,使样品在较短时间内氧化,释放出 CO_2,提高 CO_2 的回收率。本方法试验了锡粒、紫铜、V_2O_5 作助熔剂分解试样。结果表明:单纯使用锡粒、紫铜、V_2O_5 作助熔剂,结果偏低;使用紫铜、V_2O_5 混合助熔剂,试样可以充分燃烧、氧化,回收率高;但是,助熔剂加入量大,燃烧时飞溅严重,而且易损坏燃烧管,因此分析样品时助熔剂的最佳用量为 0.5 gCu + 0.1 g V_2O_5,以紫铜打底,加入样品,再覆盖 V_2O_5 后进行测定。

2.4　预热时间及称样量的实验

通过实验得出,称样量在 0.150 0 g 以上时,预热时间为 1 ~ 2 min,需做两次通氧燃烧、吸收;而预热时间为 3 ~ 4 min,只需做一次通氧燃烧、吸收。所以,预热时间应该定为 3 min 即可。

w(SiC) 在 20% 以上,试样称样量在 0.100 0 g、0.150 0 g、0.200 0 g 测定时,吸收读数小于 1.500 0;而称样量为 0.2500 g,吸收读数大于 1.500 0,由于定碳装置的量气管所标出读数在 1.500 0 以下准

中国知网　https://www.cnki.net

确,读数1.500 0以上结果误差较大,所以称样量设定(见表4)。

表4 称样量的确定

w(SiC)/%	称样量/g
≤15.00	0.250 0
>15.00~20.00	0.200 0
>20.00~25.00	0.150 0
≥25.00	0.100 0

2.5 碳化物的处理

由于提温剂试样属于高结合剂,而且含少量可溶于酸的碳化物,此类碳化物低于900 ℃不易分解,本文提出使用将装有试样的瓷舟置于高温马弗炉中通氧灼烧后,加入盐酸(1+1)低温加热溶解处理,同一试样处理后比不进行处理测定结果低0.5%~2.0%。

2.6 方法的检出限及测定上限

按实验方法制备11份试剂空白进行测定,计算得出本方法的检测下限为:w(SiC)=1.0%。

结合量气管的精确读数及称样量,进行样品回收率测定,确定本方法的测定上限为:w(SiC)=45.00%

3 样品分析

3.1 不同方法比对

采用去除游离硅后,测硅换算成碳化硅的方法(二氧化硅重量法)以及本方法对同一提温剂试样进行测定比对(见表5)。

表5 测定结果比对(n=3)(质量分数) %

样品	二氧化硅重量法测定值	本方法测定值
提温剂2#	19.93	20.17
提温剂3#	20.05	20.09
提温剂2#加入10%高纯SiC	30.05	30.02
提温剂3#加入20%高纯SiC	39.88	40.14

试验结果表明,用本方法测定提温剂中碳化硅与除游离硅后二氧化硅重量法测定结果一致,所以用酸溶-燃烧气体容量法测定提温剂中w(SiC)结果稳定可靠。

3.2 精密度的实验

分别对提温剂5#、6#、7#、8#样品,按照本方法进行平行测定11次,相对标准偏差(*RSD*)分别为0.952%、0.446%、0.590%、0.490%(见表6)。

表6 精密度试验结果

样品	样品平均值(质量分数)/%	相对标准偏差 *RSD*/%
5#	21.15	0.952
6#	24.44	0.446
7#	41.65	0.590
8#	29.05	0.490

4 结论

(1)由于提温剂等耐火材料含有少量的碳酸盐,所以采用在(800±10)℃通氧燃烧除去游离碳后,酸溶-燃烧气体容量法进行测定提温剂中w(SiC)。

(2)对于不同w(SiC)的提温剂样品进行测定,*RSD*均小于1%,且方法快速、简便,准确度高。

参 考 文 献

[1] GB/T 16555.2—1996,燃烧气体容量法[S].

[2] 商英,王彬果.高频感应-红外吸收法测定碳化硅中的SiC含量[J].广东化工,2011,(38):138-139.

[3] 韩鹏.脱氧剂碳化硅含量的分析方法[J].山东工业技术,2015,(11):64.

[4] 刘继先,胡望美.含碳化硅耐火材料中碳化硅的测定[J].钢铁研究,1999,(1):37-38.

[5] 何新峰.含碳材料中碳化硅的测定[J].理化检验-化学分册,2000,36(3):131.

中国知网 https://www.cnki.net