

试验研究

# 碳镁球团复合脱氧脱硫剂中CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>的测定

曹玉红,高卓成,王慧卿,刘春阳  
(山钢股份莱芜分公司,山东 莱芜 271104)

**摘要:**试样用碱熔剂熔融,稀盐酸浸取酸化、定容。移取部分试液,通过调节控制分析时各元素的酸度,利用钙镁与EGTA络合常数的对数相差5.8,在镁存在的情况下,用EGTA直接滴定钙,以EGTA掩蔽钙后,用CyDTA直接滴定镁,再用硅钼蓝光度法测定SiO<sub>2</sub>量,实现了CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>同一母液联合快速分析。应用本法对碳镁球团中的MgO、CaO、SiO<sub>2</sub>进行测定,结果满意,RSD分别≤0.24%、2.82%和2.93%。

**关键词:**碳镁球团;络合滴定法;光度法;CaO;MgO;SiO<sub>2</sub>

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2013)04-0041-03

## 1 前言

碳镁球团是近年来研制的新型复合脱氧脱硫去气剂,含有大量的镁元素。为了保证炼钢脱氧脱硫效果,需要对碳镁球团中的氧化镁和氧化钙含量做出准确测定。目前还没有标准测定方法,也没用现成的企业标准分析方法可循,为此,在前人工作的基础上,参考有关文献<sup>[1-5]</sup>,用络合滴定方法实验测定了碳镁球团中的氧化镁和氧化钙,以满足当前冶炼生产的需要。

用EDTA络合滴定法测定镁和钙虽然已经被广泛应用,但方法本身仍存在许多问题,如:如何更好地掩蔽干扰元素,提高络合滴定法的选择性,如何消除钙、镁的相互干扰,选用什么样的指示剂及标准滴定剂等,其中最主要的是消除钙、镁的相互干扰。因为氧化钙和氧化镁的测定以往是采用EDTA络合滴定法分别测定氧化钙和钙镁含量,再利用差减法分别计算钙和镁的含量,因此滴定钙所产生的误差,直接影响镁含量的准确度,特别当试样中干扰元素较多时,使钙的滴定终点不易辨别,对镁的影响比较严重<sup>[3]</sup>。

为了消除EDTA络合滴定法测定钙镁所产生的不良影响,试样用碱熔剂熔融,经盐酸酸化、定容、移取部分试液,采用三乙醇胺、酒石酸钾钠、半胱氨酸和铜试剂等多种掩蔽剂,对铁、铝及其他重金属等干扰元素掩蔽后,用氢氧化钾调pH值为12.5~13时,利用钙镁与EGTA的络合稳定常数相差较大( $\lg K_{CaY^{2-}}=11.0$ , $\lg K_{MgY^{2-}}=5.20$ )的特性,以较灵敏的钙黄绿素作指示剂,并改用EGTA标准溶液滴定钙量,同时又能用EGTA掩蔽钙以消除对滴定镁时的

影响。用氨水调节pH值为10,以酸性铬蓝K—萘酚绿B为指示剂,改用CyDTA直接滴定镁量则能克服上述弊病<sup>[2-3]</sup>。采用这种分析方法可提高钙镁测定结果的准确度。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

**碱性熔剂:**称取无水碳酸钠3份,硼砂2份,无水碳酸钾1份,混合研细、烘干、冷却后保存于磨口瓶中备用;**盐酸**( $\rho=1.19$  g/mL);**氨水**( $\rho=0.88$  g/mL);**3%钼酸铵溶液**;草硫混酸:4%草酸4份与硫酸(1+3.5)1份混合;6%硫酸亚铁铵溶液:称取60 g硫酸亚铁铵,溶解于预先加有5 mL硫酸(1+1)的少量水中,再用水稀释至1 000 mL混匀;三乙醇胺(1+3);20%氢氧化钾溶液;1%半胱氨酸溶液;5%酒石酸钾钠;2%铜试剂溶液;0.2%达旦黄溶液;钙黄绿素—百里香酚酞混合指示剂:取0.20 g钙黄绿素和0.12 g百里香酚酞与20 g氯化钾混匀研细、烘干、冷却后盛于棕色磨口瓶备用;**酸性铬蓝K—萘酚绿B混合指示剂:**称0.25 g酸性铬蓝K和0.4 g萘酚绿B与100 g氯化钾混匀研细、烘干、冷却后盛于棕色磨口瓶中备用;**EGTA标准溶液**(0.01 mol/L):精确称取3.803 5 g乙二醇二乙醚二胺四乙酸(基准试剂)于250 mL烧杯中,加2 g氢氧化钾,以少量水溶解后移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;**CyDTA标准溶液**(0.01 mol/L):精确称取3.463 6 g环乙烷二胺四乙酸(基准试剂)于250 mL烧杯中,加2 g氢氧化钾,以少量水溶解后移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

### 2.2 操作步骤

1)试样溶液的制备。称取0.250 0 g试样于瓷坩埚中,置于高温炉中,在950 ℃左右的温度灼烧15 min,以除尽样品中的碳。取出冷却后,用毛刷扫入

收稿日期:2013-05-31

**作者简介:**曹玉红,女,1972年生,1995年毕业于鞍山钢铁学院工业分析专业。现为山钢股份莱芜分公司炼铁厂原料质检站质量工程师,从事冶金分析工作。

预先盛有3 g碱性熔剂的铂金坩埚中,混匀,再覆盖1 g碱性熔剂,盖上铂盖;置于950~1 000 °C的高温炉内熔融6~8 min;取出稍冷却,置于盛有100 mL热水的250 mL烧杯中;加20 mL盐酸,在低温电炉上加热浸出熔块并至溶液清亮,取出坩埚及盖并用水冲净;冷至室温,将溶液移入500 mL容量瓶中,以水冲洗净烧杯,稀释至刻度,摇匀为母液(供测定SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO用)。

2)硅钼蓝光度法测定SiO<sub>2</sub>。移取5 mL母液于100 mL容量瓶中,加10 mL钼酸铵溶液,摇匀,置于沸水浴中加热30 s;取出以流水冷却至室温,加25 mL草硫混酸,混匀,立即加5 mL硫酸亚铁铵溶液,用水稀释至刻度,摇匀。适宜的比色皿,于波长680 nm处,以水为参比液测定吸光度。用含SiO<sub>2</sub>量相近的镁石标样按同样分析方法操作测定吸光度以换算SiO<sub>2</sub>的含量。

3)EGTA络合滴定法测定CaO。移取50 mL母液于500 mL锥形瓶中,加50 mL水,一滴达旦黄溶液,10 mL三乙醇胺,2 mL半胱氨酸溶液,20 mL氢氧化钾溶液,加约0.1 g钙黄绿素—百里香酚酞混合指示剂,用EGTA标准溶液在黑色背景下滴定,自上而下观察终点。当绿色荧光消失而呈现紫红色时为终点(读数为V<sub>1</sub>)。

4)CyDTA络合滴定法测定MgO。移取50 mL母

液于500 mL锥形瓶中,加50 mL水,加5 mL酒石酸钾钠溶液,10 mL三乙醇胺,加入EGTA标准溶液(其加入量等于滴定钙时所消耗的mL并过量0.5 mL),加12 mL氨水,2 mL铜试剂溶液,酸性铬蓝K—萘酚绿B混合指示剂少许,用CyDTA标准溶液滴定至试液由紫红色转变至蓝绿色为终点(读数为V<sub>2</sub>)。

5)按下式计算CaO和MgO的质量分数(%):

$$\text{CaO} = \frac{C_1 \times V_1 \times 56.08 / 1000}{m \times 50 / 500} \times 100; \quad (1)$$

$$\text{MgO} = \frac{C_2 \times V_2 \times 40.31 / 1000}{m \times 50 / 500} \times 100。 \quad (2)$$

式中:C<sub>1</sub>为EGTA标准溶液的摩尔浓度,mol/L;C<sub>2</sub>为CyDTA标准溶液的摩尔浓度,mol/L;V<sub>1</sub>为滴定CaO时消耗EGTA标准溶液的体积,mL;V<sub>2</sub>为滴定MgO时消耗CyDTA标准溶液的体积,mL;56.08为CaO的摩尔质量,g/mol;40.31为MgO的摩尔质量,g/mol;m为称取试样量,g。

### 3 实验结果与讨论

因没有碳镁球团标准样品,用含量近似的镁石标样及碳镁球团试样,按照本方法分别测定各组分的含量,并对实验结果进行分析对比,计算标准偏差和相对标准偏差,以验证分析方法的准确度,实验结果见表1。

表1 标样及试样各组分测定结果 %

样品	组分	标准值	本法测定值(n=6)	平均值	标准偏差	RSD
鞍钢	SiO <sub>2</sub>	1.86	1.82, 1.78, 1.84, 1.82, 1.88, 1.80	1.82	0.035	1.92
	CaO	0.80	0.82, 0.86, 0.84, 0.82, 0.88, 0.88	0.85	0.024	2.82
427镁石	MgO	46.19	46.24, 46.09, 46.06, 46.28, 46.12, 46.32	46.18	0.109	0.24
	SiO <sub>2</sub>	1.23	1.27, 1.21, 1.29, 1.24, 1.21, 1.21	1.23	0.036	2.93
428镁石	CaO	0.80	0.88, 0.82, 0.86, 0.86, 0.84, 0.84	0.85	0.021	2.56
	MgO	47.23	47.19, 47.29, 47.34, 47.22, 47.19, 47.36	47.26	0.076	0.16
012—6	SiO <sub>2</sub>		3.72, 3.76, 3.64, 3.60, 3.68, 3.78	3.70	0.031	1.23
碳镁球团	CaO		1.72, 1.75, 1.69, 1.77, 1.74, 1.72	1.73	0.028	1.62
	MgO		46.29, 46.40, 46.32, 46.24, 46.34, 46.29	46.31	0.054	0.12
012—7	SiO <sub>2</sub>		2.59, 2.44, 2.59, 2.50, 2.54, 2.44	2.52	0.036	0.76
碳镁球团	CaO		2.56, 2.52, 2.49, 2.46, 2.50, 2.52	2.51	0.034	1.35
	MgO		48.04, 48.09, 47.96, 48.19, 48.24, 48.12	48.11	0.101	0.21
012—8	SiO <sub>2</sub>		4.76, 4.68, 4.64, 4.86, 4.80, 4.72	4.74	0.030	0.81
碳镁球团	CaO		2.09, 2.04, 2.02, 2.07, 2.05, 2.04	2.06	0.028	1.36
	MgO		50.92, 50.82, 50.72, 20.72, 50.86, 50.72	50.8	0.079	0.16

由表1可以看出,按照本方法测定标样及试样中SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO的相对标准偏差分别≤2.93%、2.82%、0.24%,结果有较好的重现性。

方法的测定原理及注意事项分析如下:

1)三乙醇胺、半胱氨酸、酒石酸钾钠等是掩蔽剂,因三乙醇胺等掩蔽剂与铁、铝等金属离子形成的络合物比钙、镁离子与EGTA、CyDTA生成的络合物更稳定,因此起掩蔽作用,能消除对钙镁滴定时

的干扰<sup>[2]</sup>。

2)少量的重金属离子封闭钙镁指示剂,使络合滴定法滴定钙镁时终点拖长或滴定不出终点,可加半胱氨酸及铜试剂消除之<sup>[3-4]</sup>。

3)钠盐的存在能使钙黄绿素指示剂滴定钙达到终点时残余荧光增强,使滴定终点拖长或导致不出现滴定终点,钾盐则无此现象,所以只能用氢氧化钾调节pH值。

4)用EGTA滴定钙时加达旦黄,是为了使绿色荧光消失后呈现的紫红色滴定终点更为清晰<sup>[4]</sup>。

5)用CyDTA滴定镁时,用浓氨水代替氨性缓冲溶液,能使重金属离子与铜试剂形成的络合物色泽减弱,并能使指示剂颜色到达终点时有明显的变化,同时还能使酒石酸钾钠、三乙醇胺对铁铝掩蔽效力增强<sup>[3]</sup>。

6)在滴定钙时,加入氢氧化钾后必须按操作步骤立即进行滴定。实验证明,加入氢氧化钾后的试液在空气中放置时间越久,所测定的结果越低。原因是氢氧化钾吸收空气中二氧化碳,与试液中的钙离子形成部分碳酸钙沉淀析出,所以滴定接近终点时,要不断用力摇动锥形瓶,使可能形成的少量碳酸钙沉淀转化为络合物。此时溶液出现绿色荧光,要继续滴定至呈现稳定的紫红色为终点。

7)EGTA和CyDTA标准溶液的浓度最好用钙标准溶液和镁标准溶液标定,也可用含钙含镁量相近的镁石标样按同样分析方法操作标定之,这样可消除试剂空白的影

## 4 结 语

用碱熔酸化的分析方法处理碳镁球团试样,用同一母液对MgO、CaO、SiO<sub>2</sub>等组分进行测定,减少了试样单独处理的过程,大大缩短了分析周期,降低了化验成本,取得了令人满意的分析结果。本实验测定方法可用于炼钢企业精炼剂、进厂炼钢辅料检验及异议仲裁测定。

### 参考文献:

- [1] 国家机械工业委员会.工业分析(高级工业化学分析工培训教材)[M].北京:机械工业出版社,1990:205-206.
- [2] R·浦希比.实用络合滴定法[M].李焕然,译.广州:中山大学出版社,1987:420-421.
- [3] 王际祥,马淑华,李玉梅. EGTA、CyDTA络合滴定法测定白云石、石灰石中氧化钙和氧化镁的试验报告[J].山东冶金,1993(1):42-43.
- [4] 王际祥.用半胱氨酸作测定钙的掩蔽剂[J].山东冶金,1985(2):41-42.
- [5] 鞍钢钢研所.实用冶金分析[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1990:556-557.

## Determination of CaO, MgO and SiO<sub>2</sub> in Carbon-magnesia Pellet Composite Deoxidizing and Desulfurizing Agent

CAO Yuhong, GAO Zhuocheng, WANG Huiqing, LIU Chunyang

(Laiwu Breach Company, Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China)

**Abstract:** The sample is melt by alkaline flux, then leached and acidized by diluted hydrochloric acid and constant volume. A part of testing solution is taken, and the acidity of each element is controlled by regulation during analysis. By the logarithm difference of 5.8 between calcium/magnesium and EGTA complex constant, in the presence of Mg, the content of Ca may be titrated by EGTA to shelter Ca at the same time, then CyDTA is used to titrate Mg, then the content of SiO<sub>2</sub> is determined by silicon molybdenum blues photometry, realizing the fast analysis of MgO, CaO and SiO<sub>2</sub> by the same mother solution. By this method, the determination of MgO, CaO and SiO<sub>2</sub> in carbon-magnesia pellet is carried out, and the result is satisfactory and the RSDs are less than 0.24% (MgO), 2.82% (CaO) and 2.93% (SiO<sub>2</sub>) respectively.

**Key words:** carbon-magnesia pellet; compleximetry; photometry; CaO; MgO; SiO<sub>2</sub>

(上接第38页)

## 4 结 论

12Cr2Mo1R钢变形抗力在较低的温度和较高的变形速率下,变形抗力增加显著;在同一下变形程度下,随温度的升高,变形抗力降低。变形温度在

800~1050℃、变形速率在1~15s<sup>-1</sup>时,12Cr2Mo1R钢变形抗力最大值为290MPa,此时,变形温度为800℃,变形速率为15s<sup>-1</sup>;变形抗力最小值为110MPa,此时,变形温度为1050℃,变形速率为1s<sup>-1</sup>。

### 参考文献:

- [1] 崔忠圻.金属学与热处理[M].北京:机械工业出版社,1999.

## Study on the Deformation Resistance of 12Cr2Mo1R Steel

XIA Maosen

(The Customer Application Technology Center of Jinan Iron and Steel Group Corporation, Jinan 250101 China)

**Abstract:** Based on the thermal simulation test, the influence of deformation temperature, deformation rate and deformation degree on the deformation resistance of 12Cr2Mo1R steel was studied. The results showed that under lower temperature and higher deformation rate, the deformation resistance of 12Cr2Mo1R steel increased significantly; under the same deformation degree, with the increasing of temperature, the deformation resistance decreased. The deformation temperature is 800℃ and the deformation rate is 15s<sup>-1</sup>, the maximum value of deformation resistance is 290MPa; the deformation temperature is 1050℃ and the deformation rate is 1s<sup>-1</sup>, the minimum value of deformation resistance is 110MPa.

**Key words:** 12Cr2Mo1R steel; deformation resistance; deformation temperature; deformation rate; deformation degree