

# 钢渣中游离氧化镁含量的测定

张 杰<sup>1</sup> 田秀梅<sup>2</sup> 戚淑芳<sup>1</sup> 王 莹<sup>1</sup>

(1 鞍钢股份技术中心; 2 鞍钢股份质检中心, 辽宁 鞍山 114009)

**摘 要** 研究和提出了以硝酸铵-乙醇作为提取剂提取活性氧化镁(即游离氧化镁)的分析方法。通过正交实验, 选取了最佳的提取条件。样品平行测定的相对标准偏差在 0.51%~2.13% 之间, 回收率实验结果为 98.2%~99.0%, 表明该实验的精密度和准确度均较好。采用硝酸铵-乙醇作为提取剂提取游离氧化镁的分析方法, 实现了钢渣中游离氧化镁的快速、准确测定, 为钢渣的回收再利用提供了依据。

**关键词** 钢渣; 游离氧化镁(f MgO); 硝酸铵

中图分类号: O655.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)02-0054-04

## Determination of Free Magnesium Oxide in the Slag

ZHANG Jie<sup>1</sup>, TIAN Xiumei<sup>2</sup>, QI Shufang<sup>1</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>

(1. Technology Center of Ansteel Co., Ltd.;

2. Quality Inspection Center of Ansteel Co., Ltd., Anshan 114009, China)

**Abstract** A new analytical method was investigated and proposed for determination of active magnesium oxide (free magnesium oxide) in the slag using ammonium nitrate-ethanol as the extraction reagent. Through the orthogonal design experiments, the optimized working conditions were found. The parallel testing gave the RSDs of 0.51%~2.13%, the recoveries of 98.2%~99.0%, indicating good precision and accuracy of the method. The method provides a technical solution for the slag recovery by allowing rapid and accurate determination of free magnesium oxide in the slag.

**Keywords** slag; free magnesium oxide (f MgO); ammonium nitrate

## 1 引言

钢渣是金属冶炼高温过程中酸性氧化物和碱性氧化物相互作用生成的副产物, 它包括高炉钢渣、转炉钢渣、电炉钢渣等。分析、掌握钢渣的化学成分是冶金生产中减缓钢渣的侵蚀, 提高冶金炉和高温热加工设备的使用寿命, 降低耐火材料和制品的消耗, 研制高强度的耐火材料和制品以及发展钢渣综合利用的重要环节<sup>[1]</sup>。

钢渣中存在的未化合的游离氧化镁和游离氧化钙, 遇水发生反应生成氢氧化镁和氢氧化钙, 体积分别膨胀为 148% 和 97.9%<sup>[2]</sup>。目前, 钢渣主要有三

个应用领域: 用于肥料、循环利用材料及建筑工艺的骨料。若将游离氧化钙和游离氧化镁含量高的钢渣直接用于建筑工程回填, 则会造成建筑物破坏, 因此钢渣在使用前必须经充分消解以消除其膨胀。所以, 钢渣中游离氧化镁和游离氧化钙的含量测定, 直接影响到钢渣的再利用。目前, 游离氧化钙的测定已有报道<sup>[3,5]</sup>, 但钢渣中游离氧化镁的测定国内未见报道, 只有一些关于水泥中游离氧化镁的测定方法的报道<sup>[6,8]</sup>。本实验选取了硝酸铵作为提取剂测定游离氧化镁, 实现了钢渣中游离氧化镁的快速、准确测定。

收稿日期: 2010-12-16 修回日期: 2011-03-23

作者简介: 张杰, 男, 硕士, 工程师, 主要从事钢铁冶金原料化学分析方面的研究。E-mail: littlejie1106@163.com.

## 2 实验部分

### 2.1 主要实验试剂与仪器

#### (1) 试剂

氢氧化钾溶液(200 g/L): 贮于塑料瓶中, 配制后需放置过夜使用; 三乙醇胺(1+1); 钙指示剂: 取1 g 钙指示剂与100 g 氯化钠研磨, 混匀; 酸性铬蓝K溶液(5 g/L): 用三乙醇胺(1+1) 配制; 萘酚绿B溶液(5 g/L): 用三乙醇胺(1+1) 配制; 硝酸铵乙醇溶液(1+99): 硝酸铵(AR) 在干燥器内干燥7 d, 以排除水分; pH=10的缓冲溶液: 将67.5 g 氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl) 溶于水中, 加入570 mL 氨水, 加水稀释至1000 mL; 氧化镁标准溶液: 称取0.5000 g 预先于950~1000 °C灼烧1 h, 并冷却至室温的高纯氧化镁(不低于99.99%), 置于250 mL 烧杯中, 加约100 mL 水, 盖上表皿。缓慢加入15 mL 盐酸(1+1) 至试剂溶解, 加热煮沸, 取下, 冷至室温。移入1000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液1.00 mL 含0.50 mg 氧化镁; EDTA(乙二胺四乙酸二钠) 标准溶液[c(EDTA)=0.01 mol/L]: 称取3.72 g 乙二胺四乙酸二钠于500 mL 的烧杯中, 加约300 mL 水, 低温加热, 不断搅拌, 待试剂全部溶解后, 冷却至室温, 移入1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

#### (2) EDTA 标准溶液对氧化镁滴定度的标定

移取20.00 mL 氧化镁标准溶液三份, 分别置250 mL 锥形瓶中, 加50 mL 水、5 mL 三乙醇胺、10 mL pH=10的缓冲溶液, 再滴加2滴酸性铬蓝K溶液及6~7滴萘酚绿B溶液, 用EDTA标准溶液滴定至溶液由暗红变为蓝绿色为终点。三份氧化镁标准溶液所消耗EDTA标准滴定溶液毫升数的极差不超过0.05 mL, 取其平均值。

按式(1) 计算EDTA标准滴定溶液对氧化镁的滴定系数:

$$T_{MgO} = \frac{C \times V}{V_1} \quad (1)$$

式中:  $T_{MgO}$  — 与1.00 mL EDTA标准滴定溶液相当氧化镁的质量, mg/mL;

$C$  — 氧化镁标准溶液的浓度, mg/mL;

$V$  — 所取氧化镁标准溶液的体积, mL;

$V_1$  — 滴定所消耗EDTA标准滴定溶液体积的平均值, mL。

#### (3) 仪器

501型超级恒温水浴; ZD-810型振荡器; 酸式

滴定管。

### 2.2 实验方法

准确称取0.5000 g 试样于干燥的250 mL 锥形瓶中, 加入80 mL 硝酸铵-乙醇(1+99) 溶液, 将锥形瓶置于振荡器上振荡30 min, 然后在超级恒温水浴上于95 °C加热30 min。待锥形瓶中溶液冷却至室温, 用双层定量滤纸过滤于250 mL 容量瓶中, 并用无水乙醇(每次2~3 mL) 洗涤滤渣及锥形瓶2~3次, 然后用经煮沸并冷却的去离子水稀释至刻度, 混匀。

移取25.00 mL 上述试液2份, 于一份试液中加入5 mL 三乙醇胺、15 mL 氢氧化钠溶液、少许钙指示剂, 用EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为纯蓝色为终点( $V_1$ )。于另一份试液中加入5 mL 三乙醇胺、氯化铵-氨水缓冲溶液、少许铬黑T指示剂, 用EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为纯蓝色为终点( $V_2$ )。按式(2) 计算fMgO的含量, 以质量分数表示:

$$w_{MgO} / \% = \frac{T_{MgO} \times (V_2 - V_1)}{m \times 10^3} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $w_{MgO}$  — 氧化镁的质量分数, %;

$V_1$  — 滴定氧化钙消耗EDTA标准滴定溶液的体积, mL;

$V_2$  — 滴定钙镁含量消耗EDTA标准滴定溶液的体积, mL;

$m$  — 试样的质量, g。

## 3 结果与讨论

### 3.1 测定工作条件优化实验

以 $L_{16}(4^5)$  拟定实验方案, 设计正交实验, 选取了最佳的提取条件。表1为因素水平表, 表2为正交实验表。

表1 因素水平表

Table 1 Factor level analysis data

| 水平 | 振荡时间<br>(A) / min | 加热温度<br>(B) / °C | 乙醇用量<br>(C) / mL | 加热时间<br>(D) / min | 硝酸铵量<br>(E) / g |
|----|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 1  | 30                | 85               | 40               | 10                | 0.25            |
| 2  | 50                | 90               | 60               | 20                | 0.50            |
| 3  | 70                | 95               | 80               | 30                | 0.75            |
| 4  | 90                | 100              | 100              | 40                | 1               |

从极差值的大小可知, 影响本实验的因素主次关系由主到次为: 加热时间、硝酸铵、乙醇用量、振荡时间、加热温度。本实验的最佳条件是 $D_2E_4C_3A_1B_2$ , 即振荡时间30 min, 加热温度90 °C, 乙醇用量80 mL, 加热时间20 min, 硝酸铵量1 g。

经实验验证: 加热时间为主要影响因素, 硝酸铵和乙醇用量为次要因素, 振荡时间和加热温度对实验结果影响不大。

表 2 正交实验表

Table 2 The orthogonal design experiments

| 实验号            | A/ min     | B/ °C          | C/ mL          | D/ min         | E/ g           | fMgO/ %        |
|----------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1              | 1(30)      | 2(90)          | 3(80)          | 2(20)          | 3(0.75)        | 0.7661         |
| 2              | 3(70)      | 4(100)         | 1(40)          | 2(20)          | 2(0.50)        | 0.7258         |
| 3              | 2(50)      | 4(100)         | 3(80)          | 3(30)          | 4(1.00)        | 0.7225         |
| 4              | 4(90)      | 2(90)          | 1(40)          | 3(30)          | 1(0.25)        | 0.6451         |
| 5              | 1(30)      | 3(95)          | 1(40)          | 4(40)          | 4(1.00)        | 0.7093         |
| 6              | 3(70)      | 1(85)          | 3(80)          | 4(40)          | 1(0.25)        | 0.6532         |
| 7              | 2(50)      | 1(85)          | 1(40)          | 1(10)          | 3(0.75)        | 0.6290         |
| 8              | 4(90)      | 3(95)          | 3(80)          | 1(10)          | 2(0.50)        | 0.6532         |
| 9              | 1(30)      | 1(85)          | 4(100)         | 3(30)          | 2(0.50)        | 0.6774         |
| 10             | 3(70)      | 3(95)          | 2(60)          | 3(30)          | 3(0.75)        | 0.7419         |
| 11             | 2(50)      | 3(95)          | 4(100)         | 2(20)          | 1(0.25)        | 0.6290         |
| 12             | 4(90)      | 1(85)          | 2(60)          | 2(20)          | 4(1.00)        | 0.7419         |
| 13             | 1(30)      | 4(100)         | 2(60)          | 1(10)          | 1(0.25)        | 0.6290         |
| 14             | 3(70)      | 2(90)          | 4(100)         | 1(10)          | 4(1.00)        | 0.6532         |
| 15             | 2(50)      | 2(90)          | 2(60)          | 4(40)          | 2(0.50)        | 0.6725         |
| 16             | 4(90)      | 4(100)         | 4(100)         | 4(40)          | 3(0.75)        | 0.6048         |
| T <sub>1</sub> | 水平 1 含量平均值 | 0.6955         | 0.6754         | 0.6773         | 0.6411         | 0.6391         |
| T <sub>2</sub> | 水平 2 含量平均值 | 0.6633         | 0.6842         | 0.6963         | 0.7157         | 0.6822         |
| T <sub>3</sub> | 水平 3 含量平均值 | 0.6935         | 0.6834         | 0.6988         | 0.6967         | 0.6855         |
| T <sub>4</sub> | 水平 4 含量平均值 | 0.6613         | 0.6705         | 0.6411         | 0.6600         | 0.7067         |
|                | 极差         | 0.034          | 0.014          | 0.058          | 0.075          | 0.068          |
|                | 优水平        | A <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | D <sub>2</sub> | E <sub>4</sub> |

### 3.2 样品分析

对 6 个钢渣样品进行了测定, 计算标准偏差及

相对标准偏差, 其 RSD 介于 0.51% ~ 2.13%, 结果

见表 3。

表 3 实际样品测定结果

Table 3 The fMgO results

| 样品             | fMgO 含量/ % |      |      |      |      |      |       | 平均值/ % | 相对标准偏差 RSD / % |
|----------------|------------|------|------|------|------|------|-------|--------|----------------|
| 1 <sup>#</sup> | 0.47       | 0.51 | 0.48 | 0.48 | 0.50 | 0.49 | 0.488 | 1.47   |                |
| 2 <sup>#</sup> | 0.55       | 0.55 | 0.57 | 0.57 | 0.56 | 0.56 | 0.560 | 1.61   |                |
| 3 <sup>#</sup> | 0.38       | 0.37 | 0.37 | 0.37 | 0.37 | 0.39 | 0.375 | 2.13   |                |
| 4 <sup>#</sup> | 0.78       | 0.78 | 0.78 | 0.79 | 0.78 | 0.78 | 0.782 | 0.51   |                |
| 5 <sup>#</sup> | 0.84       | 0.82 | 0.83 | 0.84 | 0.83 | 0.84 | 0.836 | 0.60   |                |
| 6 <sup>#</sup> | 0.69       | 0.69 | 0.70 | 0.70 | 0.69 | 0.69 | 0.693 | 0.72   |                |

### 3.3 方法准确度

用实验确定的条件及分析方法, 在 6 个钢渣样品中加入活性氧化镁, 测定其加标回收率, 结果见表 4。结果表明, 回收率在 98.2% ~ 99.0%, 准确度能满足分析要求。

表 4 样品回收率

Table 4 The percent recovery data

| 样品             | MgO 加入量/ mg | 回收 MgO 量/ mg | 回收率/ % |
|----------------|-------------|--------------|--------|
| #              | 10          | 9.82         | 98.2   |
| 2 <sup>#</sup> | 10          | 9.90         | 99.0   |
| 3 <sup>#</sup> | 10          | 9.86         | 98.6   |
| 4 <sup>#</sup> | 10          | 9.88         | 98.8   |
| 5 <sup>#</sup> | 10          | 9.84         | 98.4   |
| 6 <sup>#</sup> | 10          | 9.87         | 98.7   |

## 4 结论

本实验样品平行测定的相对标准偏差在 0.51% ~ 2.13% 之间, 回收率实验结果为 98.2% ~ 99.0%, 表明该实验的精密度和准确度均较好。能快速、准确测定样品。

### 参考文献

- [1] 武映梅, 宋兆华. EDTA 容量法测定钢渣中 CaO、MgO 时干扰元素的消除[J]. 南方冶金, 2004, 14(5): 30-34.
- [2] 中冶集团建筑研究总院. YB/T 801, 工程回填料钢渣[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [3] 于京华, 吴瑕. 游离氧化钙、氧化镁连续测定的电导法研

- 究[J]. 分析化学, 1998, 26(9): 1075-1077.
- [4] 国家能源部电力环境保护研究所. DL/T 498 1992, 粉煤灰游离氧化钙测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- [5] 孙育斌. 水泥熟料 F CaO 测定液中乙二醇、乙醇和水的分离及应用[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(12): 24-26.
- [6] 许超. 快速测定耐热混凝土中游离氧化镁[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, (12): 9-11.
- [7] 全国化学标准化技术委员会无机化工分会. GB/T 176-1996, 水泥化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [8] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1981.

## “第四届中国在线分析仪器应用及发展国际论坛暨展览会”征文通知

仪器仪表是战略性新兴产业,“十二五”期间国家将会更加重视科学仪器的应用与发展,也会加大对科学仪器的扶持力度。由于各种直接测量新技术的应用和分析采样技术的逐步完善,使得在线分析仪器在各行业中获得更广泛的关注,为质量更可靠、生产更安全方面作出了新的贡献。

现定于 2011 年 11 月 9 日至 10 日在北京国际会议中心,召开“第四届中国在线分析仪器应用及发展国际论坛暨展览会”,论坛会将继承发扬前三届的专业特色和学术风格,继续围绕“节能、减排、安全、环保”的主题来开展论坛活动。我们衷心希望广大从事分析仪器工作人员踊跃参与、积极投稿。论文作者将优先参加本届论坛的各项活动。欢迎在线分析仪和环境监测仪器厂商组织本企业产品应用论文或与用户合作前来投稿,提供实际应用范例和解决方案。目前学会正推荐优秀论文在专业刊物上发表的工作。

### 1 征文范围

1.1 我国在线分析仪器和环境监测仪器应用的现状和前景的综述;在国民经济各领域全过程质控系统中的应用和行业的解决方案;

1.2 我国“十二五”对分析仪器和环境监测仪器行业发展规划;

1.3 关于在线分析仪器和环境监测仪器行业标准;

1.4 在线分析测量的新原理、新技术、新元件、新装置、新材料、新工艺的应用与研究,和设计工艺和选型等经验交流;

1.5 在线分析仪器和低碳;

1.6 在线分析仪器仪表可靠性设计、质量和环境适应性技术以及成功的采样系统经验介绍;

1.7 在线分析仪器在食品、医疗、安全方面的应用;

1.8 在线分析仪器仪表和环境监测仪的维护应用经验和故障分析技术;

1.9 在线仪分析和环境监测仪器与自动化信息系统的集成技术,在过程优化和环境保护过程中的应用;以及总线和无线技术等的应用;

1.10 在线分析仪器仪表和环境监测仪的集成技术与各行业的应用范例等相关内容。

### 2 征文要求

2.1 论文主题突出,文字通顺。未正式发表的论文全文不得超过 5000 字(特邀专题报告除外),并需附 500 字左右摘要、作者简历以及一寸彩色照片。

2.2 参考文献要精选,请不要列入未公开发表的资料。其格式为:作者、刊名、卷号、页码、年份。

2.3 字体要求:标题(黑体标准 2 号);作者姓名(黑体标准 5 号);工作单位(宋体标准 5 号);邮编放在( )内;正文(宋体标准 5 号)。

注:论文收稿截止日期:2011 年 8 月 30 日

### 3 其他事项

3.1 论文投寄:论文电子版通过 E-mail: ciaoae@vip.163.com 或打印稿(A4 纸)2 份寄至:北京中关村南大街甲 8 号威地科技大厦 11 层(邮编:100081;电话/传真:010-62121180),联系人:于健 13439755593、范忠琪 1312669966、刘长宽 13801120901、曹乃域 18601143120,投稿时务必提供联系人的详细通信地址、单位、邮政编码、电话和 E-mail 地址。

3.2 欢迎对在线分析仪器及环境监测技术感兴趣的各界人士报名参加论坛活动(可以不提交论文)。

3.3 欢迎相关仪器厂商到会参加展会和产品推广或赞助论坛相关活动,联系电话:010-58561248/58561249,联系人:于健 13439755593。

欢迎登录学会网站: www.fxsh.org.cn

欢迎登录论坛暨展览会网站: www.ciaoae.com.cn

中国仪器仪表学会分析仪器分会 中国仪器仪表行业协会分析仪器分会