

水泥熟料全分析

水泥熟料分析—预习思考题

- 1. 如何分解水泥熟料试样? 分解后被测组分以什么形式存在?
- 2. 重量法测定 SiO_2 含量的方法原理是什么?
- 3. 洗涤沉淀的操作应注意些什么? 怎样提高洗涤的效果?
- 4. 滴定 Fe^{3+} 时 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等的干扰用何种方法消除?
- 5. Fe^{3+} 的滴定应控制在什么温度范围? 为什么?
- 6. 如 Fe^{3+} 的测定结果不准确, 对 Al^{3+} 的测定结果有什么影响?
- 7. EDTA滴定 Al^{3+} 时, 为什么要采用返滴定法? 还能采用别的滴定方式? 在 $\text{pH}=4.3$ 条件下滴定 Al^{3+} 离子, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会不会有干扰?
- 8. 测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时加入三乙醇胺的目的是什么? 为什么要在加入 KOH 之前加三乙醇胺?

一、水泥的原料及生产过程

原料：石灰石(CaCO_3)、粘土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、铁粉(Fe_2O_3) (称为**生料**)

↓ 1400℃ 煅烧

熟料：硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、铁铝酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)等

↓ 石膏和矿渣

水泥

二、水泥熟料的主要成分

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
18~24%	2.0~5.5%	4.0~9.5%	60~67%	<4.5%

MgO有害成分(会引起水泥体积的变化, 造成开裂等)

通过对水泥熟料的分析, 可以检验水泥的质量——
过程分析

三、水泥熟料分析的基本原理

(一) 试样分解——强酸分解

60%以上是碱性氧化物，因此可以用HCl分解。

与HCl作用时，生成可溶性的 MCl_x 和难溶性硅酸($SiO_2 \cdot nH_2O$)

实验时加入少量硝酸，其目的是使铁以 Fe^{3+} 形式存在

(二) 重量分析法测定 SiO_2 的含量

—— NH_4Cl 脱水法

硅酸(H_2SiO_3)在水中易聚合成链状，生成水溶胶，以 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 表示。

问题1: NH_4Cl 的作用是什么？

问题2: 无定形沉淀的条件是什么？

(三) 铁、铝、钙、镁含量测定 —— 配位滴定法

1、Fe³⁺、Al³⁺的分步滴定

$$\lg K_{\text{Fe(III)Y}}=25.1, \lg K_{\text{Al(III)Y}}=16.3, \Delta \lg K > 6$$

(1) pH 2~2.5, 以磺基水杨酸为指示剂, EDTA直接法滴定Fe³⁺, 终点时:



(2) pH 4, 返滴定法Al³⁺



终点时变化: 黄色 → 绿色 → 蓝紫色



问题3: 为什么要用返滴定测定铝?

2、Ca²⁺、Mg²⁺含量测定

$$\lg K_{\text{Ca(II)Y}}=10.7, \lg K_{\text{Mg(II)Y}}=8.7$$

(1) pH 10, 以KB为指示剂, EDTA直接法测定**钙镁总量**
三乙醇胺、柠檬酸等掩蔽铁铝。

(2) pH ≥ 13, 以CMP为指示剂, 测定Ca²⁺量,
终点时: 绿色荧光消失、溶液变紫红色

问题4: CMP的组成是什么? 各起什么作用?

四、水泥熟料分析的实验步骤

1、试样分解

0.45~0.50 g试样于100mL 干净干燥小烧杯→2g NH_4Cl ，混匀→2mL浓盐酸+1d浓硝酸→低温加热至近干→10 mL 3% HCl 热溶液，搅拌溶解→倾泻法过上清（中速滤纸、做水柱），滤液收集至250 mL的容量瓶中→3% HCl 热溶液洗涤沉淀3~4次→再用热水洗至无 Cl^- 溶液（注意热洗涤沉淀要少量多次，否则变冷！）。

注意：称取水泥试样一定要称在干燥的小烧杯中，加入固体 NH_4Cl 后一定要用玻棒搅匀，直至看不到 NH_4Cl 的白色颗粒。加 HCl 和 HNO_3 后也要搅匀（在通风橱中进行），然后在电热板上进行干涸（近干），电热板的温度不要太高。

3% HCl ：97 mL水加入3滴管的浓盐酸（注意安全，不要长久加热）。

四、水泥熟料分析的实验步骤

2、0.01 mol/L EDTA标液的配制及标定500 mL（不做）P229。 CaCO_3 为基准物；CMP为指示剂（注意：标定方法同试样中钙的测定，取25.00mL）

（做！）0.05mol/L EDTA标液的稀释：取50mL于250 mL容量瓶中，加水、定容、摇匀。

3、EDTA与 CuSO_4 的体积比测定

准确放出约15 mL 0.01M EDTA于400 mL烧杯
200 mL → 15 mL pH4的 HAc-NaAc →煮沸2m
→0.01 M CuSO_4 至亮紫色



实验中的有关注意事项:

本实验分两周完成。

第一周的任务:

1、水泥试样的分解和 SiO_2 的分离（非常重要！！）。

- 称取水泥试样一定要称在干燥的小烧杯中，加2g固体的 NH_4Cl 一定要用玻棒搅匀，看不到 NH_4Cl 的白色颗粒。加 HCl 和 HNO_3 后也要搅拌均匀（在通风橱中进行），然后在电热板上进行干涸（近干），电热板的温度不要太高。
- SiO_2 过滤时，漏斗要做水柱；滤液过滤到容量瓶中，下周待用。 SiO_2 可定量转移到滤纸上，先灰化，不灼烧。样品酸不溶物较多，过滤时沉淀物呈灰色。

2、EDTA的稀释

3、体积比测定

4、坩埚的恒重

5、沉淀的包裹及灰化

补充：坩埚及沉淀的灼烧和恒重

- **坩埚**：800℃灼烧30min，取出稍冷，放入干燥器约40 min，称量 m_1 ；再800℃灼烧30min，取出稍冷，放入干燥器约40 min，称量 m_2 。直至2次称量不相差0.3mg。（第一周，直接烧1小时）
- **沉淀**：包裹后的沉淀放入已恒重的坩埚内，盖盖（露一角）先在明火电炉上灰化，直到滤纸变成黑色灰；（第一周）

注意：稍冷和干燥器内冷却时间均要相同；称量干燥器每组1个（组长负责时间、召集



第二周实验内容:

1、灰化后的坩埚（内有沉淀）恒重

800℃灼烧60min，取出稍冷5 min，放入干燥器约40 min，称量 m_1 ；再800℃灼烧30min，取出稍冷5 min，放入干燥器约40 min，称量 m_2 。直至2次称量不相差0.3mg。（第二周，直接烧1小时）

第二周实验内容:

2、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的分步测定

25.00 mL 试样溶液于400mL烧杯中→75 mL H_2O → 2d 溴甲酚绿（pH<3.8黄色，pH>5.4绿色）→滴加1:1氨水至绿色→滴加1:1盐酸至黄色，再过量3滴，pH≈2 → 加热至60~70℃ → 6~8d Sal→0.01M EDTA滴定（由紫红色变为亮黄色）（注：橙色后稍放置即变为亮黄色），记下 V_1 （量很小），计算 Fe_2O_3 含量。

→准确加入约20 mL 0.01M EDTA →加水稀释至200 mL → 15 mL pH4 的 HAc-NaAc → 煮沸2min → 4d 0.3% PAN → 0.01 M CuSO_4 滴定（由黄色变为亮紫色），记录 V_2 ，计算 Al_2O_3 含量。



3、Ca含量的测定

10.00 mL试样溶液于400mL烧杯中→90 mLH₂O → 5mL三乙醇胺→CMP少许→加入20%KOH 7mL，产生绿色荧光→0.01M EDTA滴定至绿色荧光消失、稳定的红色，记录体积V₃，计算CaO含量。(注意：从烧杯上方观察，烧杯内壁上出现绿色荧光；终点时，从上方看，烧杯内壁周围绿色消失，但从外面看，绿色还有)



4、Ca、Mg总量测定

10.00 mL试样溶液于400mL烧杯中→90 mLH₂O → 1mL10%酒石酸钠→ 5mL三乙醇胺→搅拌1min→15 mL pH10氨缓冲溶液→KB少许 → 0.01M EDTA滴定（由红色变为纯蓝色），记录体积V₄，计算MgO含量

➤ 滴定铁的终点比较明显，注意滴定时溶液酸度和温度的控制。试验表明，溶液的酸度控制的不恰当对测定铁的结果影响很大。在pH≤1.5时结果偏低，pH>3时，Fe³⁺开始形成红棕色的氢氧化物，往往无滴定终点。滴定时溶液的温度以60~70℃为宜，当温度高于75℃，Al³⁺离子亦可能与EDTA配合，使Fe₂O₃的测定结果偏高，而Al₂O₃的结果偏低。当温度低于50℃时，反应的速度缓慢，不易得到准确的终点。

➤ 返滴定测定铝时，加入EDTA的体积20mL最合适，终点是黄--红橙--亮紫。

➤ Ca的测定按实验教材进行，加入三乙醇胺后，加入大米粒大小CMP指示剂后就会出现绿色的荧光，再加入7mL KOH溶液，用EDTA滴定，终点较明显。

➤ 滴定钙镁总量的终点：酒红 -- 紫红-- 蓝，滴到紫红时要慢滴快摇，否则易滴过头。

数据结果:

1. 实验数据要进行认真处理;
2. 各组分含量以氧化物的百分含量表示
3. 注意有效数字。