НИИЖБ ГОССТРОЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ШЛАМА-ОТХОДА МЕТИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

МОСКВА 1983

gost.e-ecolog.ru

Госстрой СССР

Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
бетона и железобетона (НИИЖБ)

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ШЛАМА - ОТХОДА МЕТИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Утверждены
директором НИИЖБ
13 сентября 1982 г.

Москва 1983

УДК 666.924.5:666.9.014

Рекомендованы к изданию решением секции по коррозии, спецбетонам и физико-химическим исследованиям НТС НИИЖБ Госстроя СССР от 30 марта 1982 г.

Методические рекомендации по проведению химического анализа шлама - отхода метизного производства. М., НИИЖБ Госстроя СССР, 1983, с.20.

Методические рекомендации содержат описание полного химического анализа и ускоренного метода анализа (определение двух основных компонентов) шлама - отхода метизного производства.

Предназначены для инженерно-технических работников предприятий стройиндустрии и могут быть использованы при проведении научных исследований и анализе арбитражных проб.

Ил.1.

© Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт бетона и железобетона, 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость в разработке методики возникла в связи с установленной целесообразностью использования шлама – отхода метизного производства – в качестве добавки – химического активатора тверде – ния цемента в бетонах. В настоящее время в отвалах предприятий метизного производства его скопилось значительное количество. Данные о химическом составе шлама позволят не только уточнить оптимальные дозировки его в бетонах, но также расширить область использования шлама в народном хозяйстве.

Шлам – отход метизного производства – образуется при нейтрали – зации технологического раствора сульфата железа (двухвалентного) гидроксидом кальция. Основными компонентами шлама являются сульфат кальция, присутствующий преимущественно в виде гипса, а также гидроксиды и оксиды железа различной степени окисления.

Методические рекомендации содержат полный и ускоренный химический анализ шлама.

Полный химический анализ шлама включает: определение нерастворимого остатка железа, алюминия, кальция, магния, сульфатов и карбо – натов и позволяет рассчитать фазовый состав шлама.

Ускоренная методика химического анализа включает определение только основных компонентов (соединений железа и сульфатов) и позволяет установить содержание в шламе гипса. Эта методика проста, нетрудоемка и может быть выполнена не только в специализированных лабораториях, но и лабораториях заводов ЖБИ и других предприятий стройиндустрии.

Рекомендации разработаны НИИЖБ Госстроя СССР (канд. хим. наук И.И.Курбатова, инж. М.Г.Бугрина, канд.техн.наук В.Н.Ярмаковский и инж. В.В.Ремнев).

Замечания и предложения по содержанию Методических рекомендаций просим направлять в НИИЖБ по адресу: 109389, Москва, 2-я Институт – ская ул., д.6.

Дирекция НИИЖБ

I. ПОЛНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШЛАМА - ОТХОДА МЕТИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Общие положения

I.I. Шлам - отход метизного производства - хорошо растворим в соляной кислоте; поэтому при проведении полного химического анализа для перевода его в раствор применяют кислотное разложение.

Содержание влаги в шламе может колебаться в широком интервале (от 5 до 50 %). Кроме того, в нем содержится сульфат кальция, в виде его кристаллогидратов (преимущественно $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) из молекулы которого $1{,}5H_2O$ удаляются при температуре I80 °С, а полностью кристаллизационная вода удаляется при 600 °С. При сушке точной навески анализируемого шлама при I05 °С (температура, обычно рекомендуемая при определении влаги) из нее одновременно с влагой частично удаляется кристаллохимическая вода, что приводит к искажению результатов анализа. Поэтому результаты анализа рассчитывают на навеску, высушенную до постоянного веса при температуре I80 °С.

Полному химическому анализу шлама предшествует проведение качественной пробы на наличие в нем сульфата железа. Эта соль присутствует в отдельных неполностью нейтрализованных партиях шлама. Если она обнаружена, то дополнительно количественно определяют содержание ее из водной вытяжки.

I.2. На полный химический анализ берется одновременно четыре точные навески: на определение потери массы при высушивании и прокаливании при I80 °С ($H_2O_{\ I80}$) и при 600 °С (ппп); на определение карбонатов; на определение нерастворимого остатка, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, SO_3; на определение FeO, так как в шламе могут быть соединения двухвалентного железа[x/].

Качественное определение сульфата железа (трехвалентного)

I.3. Небольшое количество пробы шлама (I г) помещают в пробирку или маленький стакан, заливают 20-30 мл воды, интенсивно перемешивают в течение 5-I0 мин и отфильтровывают. К фильтрату приливают 2-3 мл роданида аммония, который является качественным реагентом на ионы Fe^{3+} и образует с ними растворимый в воде роданид железа

---

x/ В шламе могут присутствовать соединения калия и натрия (до 0,5 %), которые, при необходимости, определяют пламенно-фотометрическим методом (см: И.И.Курбатова. Современные методы химического анализа строительных материалов. М., I972).

(Ш)– $Fe(SCN)_3$ – кроваво-красного цвета. Появление такой окраски указывает на присутствие в растворе сульфата железа (Ш), и в этом случае его определяют количественно.

Определение потери массы при высушивании и прокаливании при температурах 180 и 600 °С

1.4. Точную навеску шлама (1 г) помещают в фарфоровый тигель, предварительно прокаленный при 600 °С, и ставят его в сушильный шкаф, где высушивают до постоянной массы при 180 °С. Затем тигель переносят в муфельную печь, где прокаливают при температуре 600 °С до постоянной массы.

Потерю массы при высушивании (H_2O_{180}) и при прикаливании (ппп), %, соответственно рассчитывают по следующим формулам:

$$H_2O_{180} = \frac{C_1 - C_2}{C} \cdot 100 ; \qquad (1)$$

$$ппп = \frac{C_2 - C_3}{C_{180}} \cdot 100 , \qquad (2)$$

где С – исходная навеска шлама, г; C_1 – исходная масса тигеля с навеской шлама, г; C_2 – масса тигеля с навеской шлама после высушивания при 180 °С, г; C_3 – масса тигеля с навеской после прокаливания при 600 °С, г; C_{180} – масса навески шлама, пересчитанная на высушенную при 180 °С, г.

Пересчет навески на высушенную при 180 °С проводят по формуле

$$C_{180} = \frac{C \ (100 - H_2O_{180})}{100} . \qquad (3)$$

Определение содержания закисного (двухвалентного) железа

1.5. Количественный анализ следует начинать с определения содержания закисного (двухвалентного) железа, поскольку под воздействием кислорода воздуха оно легко переходит в трехвалентное. Метод основан на кислотном разложении шлама в токе углекислого газа с последующим титрованием двухвалентного железа перманганатом калия.

Реактивы, растворы и аппаратура.

1.6. Кислота серная по ГОСТ 4204-66, раствор 1:4.

Перманганат калия по ГОСТ 4527-65, 0,I н. титрованный раствор (приготавливают из фиксанала).
Соляная кислота по ГОСТ 3118-67, раствор I:3.
Мраморная крошка или известняк.
Аппарат Киппа. В нем получают углекислый газ действием раствора соляной кислоты на мраморную крошку или известняк.

Проведение анализа и расчет

I.7. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают I00 мл серной кислоты. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены стеклянные трубки, согнутые под прямым углом. Одна из трубок (по ходу газа) доходит до дна колбы, вторая кончается под пробкой. Длинную трубку присоединяют к аппарату Киппа с углекислым газом. Открыв кран у аппарата, пропускают ток углекислого газа через колбу в течение 3 мин. В это время отвешивают на сухом часовом стекле I-I,5 г шлама. Приоткрыв пробку быстро всыпают шлам в колбу, не прекращая тока газа; взвешивают стекло и по разности определяют навеску. Содержимое колбы кипятят 30 мин, пропуская все время ток углекислого газа. Затем снимают колбу с плитки и, не прекращая тока газа, охлаждают содержимое колбы. После чего отсоединяют колбу от прибора Киппа, прибавляют I50 мл прокипяченной холодной воды и титруют 0,I г. раствором перманганата калия до розового окрашивания, не исчезающего в течение 20-30 с.

Количество закиси железа , %, рассчитывают по формуле

$$FeO = \frac{V \cdot 0{,}007184}{C_{I80}} \cdot I00, \qquad (4)$$

где V - объем 0,I н. раствора перманганата калия, пошедший на титрование, мл; 0,007184 - количество закиси железа, соответствующее I мл точно 0,I н. раствора перманганата калия, г; C_{I80} - исходная навеска шлама, пересчитанная на высушенную при I80 °С, г.

Пересчет навески на высушенную производят по формуле (3).

Разложение пробы и определение нерастворимого осадка

Реактивы, растворы

1,8 Соляная кислота по ГОСТ 3118-67, плотностью I,I9, раствор I:3;
Азотная кислота по ГОСТ 4461-67, плотностью I,4.

I.9. Точную навеску шлама (0,5 г) помещают в стакан вместимостью 150 мл, добавляют 40 мл раствора соляной кислоты и 6-7 капель азотной кислоты. Содержимое стакана хорошо размешивают, ставят на электрическую плитку и кипятят при помешивании. По истечении 10-15 м и н фильтруют через неплотный фильтр (белая лента) и промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Осадок на фильтре помещают в прокаленный при 1000 °С и взвешенный тигель, озоляют на плитке, затем прокаливают при 1000 °С до постоянной массы и вычисляют, %, по формуле

$$Н.О. = \frac{C_2 - C_1}{C_{180}} \cdot 100 , \qquad (5)$$

где Н.О. - нерастворимый остаток; C_2 - масса тигля с осадком, г;
C_1 - масса пустого тигля, г; C_{180} - навеска пробы шлама, пересчитанная на высушенную при 180 °С, г.

Определение железа и алюминия

I.10. Количество общего железа и алюминия определяют комплексометрическим титрованием.

Реактивы и растворы

I.11. Кислота соляная по ГОСТ 3118-76, плотностью 1,19 и раствор 1:3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-64.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-67, плотностью 1,4.

Сульфосалициловый индикатор, готовят следующим образом: навеску (10 г) сульфосалициловой кислоты по ГОСТ 4478-68 растворяют в 50 мл воды, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до изменения синей окраски бумажки конго на сиреневую и разбавляют водой до 100мл.

Уротропин, 20%-ный раствор.

Бумага конго (индикатор) по ТУ 6-09-3104-73.

Трилон Б по ГОСТ 10652-63 0,05 М титрованный раствор. Титр трилона Б для определения железа устанавливается по хлориду железа (Ш), а для определения алюминия по раствору алюмокалиевых квасцов.

Хлорид железа (Ш) по ГОСТ 4147-65, титрованный раствор.

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ по ГОСТ 4329-68, титрованный раствор.

Ацетатный буферный раствор; готовят следующим образом: навеску плавленного ацетата натрия (165 г) по ГОСТ 199-68 растворяют

в 300–400 мл воды, отфильтровывают, добавляют 60 мл ледяной уксусной кислоты, разбавляют до I л и хорошо перемешивают.

Проведение анализа и расчет

I.I2. Фильтрат после отделения нерастворимого остатка ставят на плитку, добавляют 5 капель азотной кислоты, доводят до кипения и кипятят I–2 мин, после чего нейтрализуют аммиаком до окрашивания бумаги конго в красный цвет. Затем добавляют раствор соляной кислоты до изменения окраски бумаги конго до сиреневой и приливают I5 мл раствора уротропина. Дают постоять на выключенной плитке I0 мин для коагуляции осадка. Затем ставят стакан с раствором в кристаллизатор с холодной водой, охлаждают до температуры 20 °С и переводят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 мл. Ополаскивают стакан и воронку и сливают в ту же колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют в коническую колбу вместимостью 300 мл через неплотный складчатый фильтр. Когда жидкость отфильтрована, фильтр с воронкой осторожно снимают и переносят в стакан, в котором первоначально находился фильтрат. В фильтрате определяют CaO, MgO, SO_3. Осадок заливают I0–I5 мл концентрированной соляной кислоты, дают постоять 5–I0 мин. Мерную колбу обмывают небольшим количеством раствора соляной кислоты, затем водой и выливают их в стакан с осадком. Стакан ставят на плитку, доводят до кипения и кипятят 5 мин.

В горячем растворе титруют железо комплексометрическим методом. Перед титрованием устанавливают необходимую среду следующим образом: доводят ее аммиаком до щелочной реакции по бумажке конго, затем соляной кислотой (раствор I:3) – до нейтральной (бумажка конго должна иметь фиолетовую окраску) и дают избыток кислоты (I5 капель). Добавляют 6–7 капель сульфосалицилового индикатора и горячий раствор титруют трилоном Б до исчезновения фиолетового окрашивания раствора.

Количество общего железа, в пересчете на Fe_2O_3, %, вычисляют по формуле

$$Fe_2O_{3общ} = \frac{V \cdot T_{Fe_2O_3}}{C_{I80}} \cdot I00, \qquad (6)$$

где V – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл; Т – титр раствора трилона Б по Fe_2O_3, г/мл; C_{I80} – навеска шлама, пересчитанная на высушенную при I80 °С, г.

Оттитровав железо, добавляют из бюретки трилона Б в таком количестве, чтобы избыток его после образования комплекса составлял 10мл или немного больше.

Раствор нагревают до кипения, охлаждают до 60 °С, нейтрализуют буферным раствором до изменения синей окраски бумажки конго в красный и еще вводят 10 мл буферного раствора, а затем титруют раствором хлорида железа (Ш) до появления устойчивой бурой окраски, не исчезающей в течение 1–2 мин. Количество алюминия, %, рассчитывают по формуле

$$Al_2O_3 = \frac{(V_0 - V_1 K)\, T_{Al_2O_3}}{C_{180}} \cdot 100 , \qquad (7)$$

где V_1 – объем хлорида железа (Ш), пошедший на обратное титрование, мл; V_0 – объем раствора трилона Б, добавляемого после определения Fe_2O_3, мл; $T_{Al_2O_3}$ – титр трилона Б по Al_2O_3, г/мл; C_{180} – навеска шлама, пересчитанная на высушенную при 180 °С, г.

Определение кальция и магния

1.13. Кальций и магний определяют комплексометрическим титрованием в аликвотной части раствора после отделения элементов группы полуторных окислов уротропином.

Реактивы и растворы

1.14. Трилон Б по ГОСТ 10652-63 0,05 М титрованный раствор. Титр его устанавливают: для определения кальция – по карбонату кальция, а для определения магния – по сульфату магния.

Карбонат кальция по ГОСТ 4530-66.

Сульфат магния (приготавливают из фиксанала).

Гидроксид калия по ГОСТ 4203-65, 20%-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-67, плотностью 1,19.

Мурексид (индикатор), сухая смесь; готовят следующим образом: навеску мурексида (1 г) хорошо перемешивают с 99 г высушенного хлористого калия по ГОСТ 4234-69, помещают в банку с притертой крышкой. Аммиачный буферный раствор; готовят следующим образом: растворяют 70 г хлорида аммония в 200 мл воды, фильтруют, прибавляют 570 мл 25%-ного раствора аммиака, доводят до 1 л водой и хорошо перемешивают.

Кислотный хром – темно-синий, готовят следующим образом: перемешивают путем растирания 1 г индикатора и 99 г безводного хлорида натрия и сохраняют в боксе или банке с крышкой.

Проведение анализа и расчет

I.I5. В коническую колбу вместимостью 300 мл отбирают 50 мл раствора, разбавляют его водой до объема I00 мл, на кончике шпателя вносят мурексид, прибавляют раствор гидроксида калия доокрашивания содержимого колбы в ярко-малиновый цвет и титруют трилоном Б до перехода окраски в фиолетовую. Раствор оставляют для определения магния. Количество кальция, %, рассчитывают по формуле

$$CaO = \frac{T_{CaO} \cdot V}{C_{I80}} \cdot I00, \qquad (8)$$

где V – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл; T_{CaO} – титр раствора трилона по CaO, г/мл; C_{I80} – навеска шлама, в пересчете на высушенную при I80 °С, г.

I.I6. Раствор после титрование CaO нейтрализует соляной кислотой до разрушения окраски мурексида. В бесцветный раствор помещают бумажку конго. Если она окрасилась в синий цвет, то аммиачно-буферным раствором нейтрализуют до красной окраски индикаторной бумажки и еще цают избыток I0 мл. Затем добавляют сухой хром темно-синий и титруют трилоном Б до перехода окраски раствора из малиновой в синюю.

Количество магния, %, рассчитывают по формуле

$$MgO = \frac{T_{MgO} \cdot V}{C_{I80}} \cdot I00, \qquad (9)$$

где V – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл; T_{MgO} – титр раствора трилона Б по MgO, г/мл; C_{I80} – навеска шлама, в пересчете на высушенную при I80 °С, г.

Определение сульфатов

I.I7. Содержание сульфатов определяют весовым методом.

Реактивы и растворы

I.I8. Соляная кислота по ГОСТ 3II8-67, плотностью I,I9.

Хлорид бария по ГОСТ 4I08-65, I0%-ный раствор.

Метиловый красный (индикатор)) по ГОСТ 5853-64, 0,2%-ный спиртовый раствор.

Проведение анализа и расчет

I.I9. Аликвотную часть раствора (50 мл) после отделения элементов группы полуторных окислов отбирают в стакан вместимостью 300 мл, разбавляют водой до объема 200 мл, подкисляют соляной кислотой по метиловому красному и дают избыток кислоты (5 мл). Нагревают раствор до кипения и приливают I5 мл кипящего раствора хлорида бария. Раствор кипятят на плитке в течение 5 мин при постоянном помешивании и оставляют стоять на 3–5 ч. Затем осадок фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Осадок с фильтром переносят во взвешенный, предварительно прокаленный фарфоровый тигель, слегка подсушивают на плитке, озоляют и прокаливают в муфельной печи в течение 30 мин при температуре 800 °С. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Содержание сульфатов в пересчете на SO_3, %, вычисляют по формуле

$$SO_3 = \frac{0{,}343 \cdot C_I}{C_{I80}} \cdot 100, \qquad (10)$$

где C_I – масса прокаленного осадка, г; C_{I80} – навеска шлама, пересчитанная на высушенную при I80 °С, г; 0,343 – коэффициент пересчета сульфата бария на SO_3

Определение карбонатов

I.20. Метод основан на весовом определении CO_2, который выделяется при разложении карбонатов соляной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \qquad (11)$$

Образующуюся при этом углекислоту пропускают через систему поглотительных трубочек. По увеличению веса трубочек оценивают количество CO_2 в пробе.

Реактивы, растворы и аппаратура

I.2I. Серная кислота по ГОСТ 4204-66, плотностью I,84 и раствор I:3.

Хлорид кальция, безводный; получают в результаты высушивания зернистого хлорида кальция в сушильном шкафу при температуре 200–250 °С в течение I ч; хранят в банке с притертой крышкой.

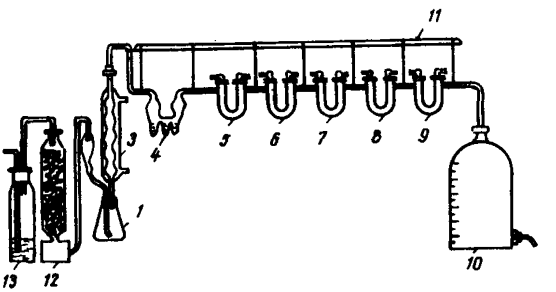
Измельченная пемза: кусочки пемзы кипятят в течение несколько минут в насыщенном растворе медного купороса, затем сливают

раствор, а кусочки пемзы переносят в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 150–175 °С, пока они не побелеют, что обусловлено обезвоживанием медного купороса. Полученный препарат сохраняют в склянке с притертой пробкой.

Натронная известь: размельченную натронную известь прокаливают для удаления воды и двуокиси углерода при температуре 450–500°С в течение 1 ч. Затем ее просеивают через сито. Зерна диаметром 1–2 и 3–5 мм отбирают. Перед заполнением в трубки натронная известь должна быть слегка влажной, поскольку сухая известь менее активна. Для испытания на влажность кладут немного натронной извести в пробирку и слегка подогревают. Если при этом на стенках пробирки будет мало влаги, известь увлажняют из пульверизатора. Хранят натронную известь в банке с притертой пробкой.

Аскарит, активность которого почти в 4 раза больше, чем натронной извести, более целесообразно использовать, так как по мере насыщения углекислым газом он меняет свою окраску. Изменение окраски служит указанием на необходимость его замены свежей порцией.

Прибор для определения CO_2 (см.рисунок).



Прибор для определения CO_2

1 – коническая колба; 2 – капельная воронка; 3 – холодильник; 4 – кали-аппарат; 5–9 – -образные трубки; 10 – аспиратор; 11 – металлический стержень; 12 – колонка Фрезениуса; 13 – дрексель

Проведение анализа и расчет

I.22. Содержание CO_2 определяют с помощью прибора, который состоит из конической колбы (I) вместимостью 200–250 мл с хорошо подогнанной каучковой пробкой, имеющей два отверстия. В одно из них вставлена капельная воронка (2), трубка которой доходит до дна колбы, причем конец ее загнут кверху, чтобы в трубку не попадали пузырьки CO_2. В другое отверстие вставлен короткий змеевековый или шариковый холодильник (3), длиной не более 20 см. Нижний конец его выступает из-под пробки не более чем на 5–8 мм, а верхний соединен при помощи каучука со стеклянной, дважды согнутой под прямым углом, трубкой. Последняя соединена каучуком с кали-аппаратом (4), содержащим серную кислоту, которую используют для высушивания двуокиси углерода.

К кали-аппарату последовательно присоединено пять поглотительных трубок (5–9). Трубка (5) заполнена кусочками пемзы. Ее назначение – улавливать хлористый водород и сероводород, получающийся в результате разложения кислотой сульфитов, которые могут присутствовать в пробе. Трубка (6) содержит хлорид кальция для поглощения следов влаги. Так как в хлориде кальция нередко может присутствовать немного гидроксида кальция, который будет поглощать CO_2, необходимо перед употреблением насытить хлорид кальция углекислым газом, а затем пропустить сухой воздух, чтобы удалить избыток CO_2.

Трубки (7–8) служат для поглощения CO_2, выделяющегося из анализируемой пробы. Они наполнены на 2/3 высоты натронной известью или аскаритом и на I/3 хлоридом кальция. Для заполнения трубок применяют мелкозернистую натронную известь (I–2 мм). Трубка (9) служит для защиты трубок от водяных паров и CO_2 воздуха со стороны аспиратора. Эта трубка наполовину заполнена аскаритом, а наполовину – хлоридом кальция.

Трубки (7 и 8) повернуты к колбе коленом, наполненным аскаритом, а защитная трубка (9) с аскаритом – к аспиратору. К последней присоединен аспиратор (I0) с винтовым зажимом для регулирования тока воздуха, просасываемого через прибор.

Все поглотительные трубки должны иметь хорошо пришлифованные краны. Чтобы трубки не ломались, их прикрепляют крючками из проволоки к металлическому или деревянному стержню (II), закрепленному в штативе.

Для очистки от CO_2 просасываемой через прибор воздух перед подачей в колбу с анализируемой пробой пропускают через колонку Фрезени-

уса (I2) с натронной известью или аскаритом и дрексель (I3) с серной кислотой. Колонки Фрезениуса и последнюю поглотительную трубку заполняют натронной известью, зерна которой имеют 3–5 мм.

Смонтированный прибор проверяют на герметичность: открывают кран капельной воронки и винтовой зажим аспиратора, пропускают воздух через кали-аппарат со скоростью I пузырька в секунду, и закрывают кран. Если прибор герметичен, вода из аспиратора не вытекает. После этого через него пропускают в течение I ч воздух со скоростью два пузырька в секунду, закрывают краны, отсоединяют поглотительные трубки от прибора и взвешивают каждую в отдельности (перед взвешиванием краны открывают на I с, чтобы выровнять давление внутри трубок с атмосферным). Снова трубку присоединяют к прибору и после повторного продувания воздуха в течение I ч взвешивают. Когда вес поглотительных трубок будет постоянным, начинают определять содержание CO_2.

Для этого в колбу прибора отвешивают I–5 г измельченной сухой пробы, приливают такое количество воды, чтобы конец капельной воронки оказался погруженным в воду. Отсоединяют от прибора поглотительные трубки и через него пропускают воздух в течение 20–25 мин. Одновременно, чтобы конденсировать пары воды, подключают холодильник. После пропускания воздуха присоединяют к прибору взвешенные поглотительные трубки, наливают в капельную воронку I5–20 мл соляной кислоты, открывают краны всех поглотительных трубок и из капельной воронки добавляют в колбу по капле соляную кислоту.

Чем меньше карбонатов в анализируемой пробе, тем быстрее приливают соляную кислоту. Однако, скорость прохождения CO_2 через кали-аппарат во всех случаях не должна превышать двух-трех пузырьков в секунду. Когда скорость выделения газа заметно уменьшится, а вся кислота будет переведена в колбу, закрывают кран воронки и содержимое колбы медленно нагревают до непрерывного кипения. Затем открывают кран воронки, регулируя винтовым зажимом скорость прохождения выделяемого газа (два пузырька в секунду). После I5–20 мин кипения нагревание прекращают, пропускают воздух в течение 30–40 мин, закрывают все краны, поглотительные трубки отсоединяют от прибора и взвешивают.

Количество CO_2 в шламе, %, рассчитывают по формуле

$$CO_2 = \frac{C_2 - C_I}{C_{I80}} \cdot I00 , \qquad (I2)$$

где C_I – первоначальная масса поглотительных трубок до определения

CO_2, г; C_2 – масса поглотительных трубок после определения CO_2, г; C_{180} – исходная навеска шлама, пересчитанная на высушенную при 180 °С, г.

Пересчет навески на высушенную производят по формуле (3).

Количественное определение сульфатов железа

1.23. Сульфат железа (III) хорошо растворим в воде, поэтому его определяют из водной вытяжки (1:10). Оксиды и гидроксиды железа в воду не переходят.

Определение выполняют в том случае, если качественная проба на сульфат железа – положительная.

Водную вытяжку приготавливают следующим образом: берут навеску 10 г и заливают 100 мл воды, хорошо все перемешивают в течение 10мин и отфильтровывают осадок. На анализ берут 50 мл фильтрата и оттитровывают железо комплексометрическим методом, как указано в п.1.12 настоящих Методических рекомендаций.

1.24. Количество $Fe_2(SO_4)_3$, %, вычисляют по формуле

$$Fe_2(SO_4)_3 = \frac{2,5 \cdot V \cdot T_{Fe_2O_3} \cdot 100}{V_0 \cdot C_{180}} \cdot 100 , \qquad (13)$$

где 2,5 – коэффициент пересчета Fe_2O_3 на $Fe_2(SO_4)_3$; V – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл; V_0 – объем водной вытяжки, взятой на титрование, мл; $T_{Fe_2O_3}$ – титр раствора трилона Б по Fe_2O_3, г/мл; C_{180} – исходная навеска шлама, пересчитанная на высушенную при 180 °С, г.

2. УСКОРЕННАЯ МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ШЛАМА

2.1. По ускоренной методике в шламе – отходе метизного производства – определяют только количество сульфатов, соединений железа и потерю массы при высушивании при 180 °С. На анализ одновременно берется две навески шлама: одна – на определение потери массы при высушивании при 180 °С, другая – на определение сульфатов и соединений железа. Результаты анализа рассчитывают на навеску, высушенную при 180 °С.

Определение потери массы при высушивании при 180 °С

2.2. Точную навеску шлама (1 г) помещают во взвешенный, предварительно высушенный при 180 °С бюкс и ставят в сушильный шкаф с температурой 180 °С на 3 ч. Затем его помещают в эксикатор, охлаждают

и взвешивают, снова ставят в сушильный шкаф и сушат до тех пор, пока проба не достигнет постоянной массы.

Потерю массы при 180 °С, %, рассчитывают по формуле

$$H_2O_{180} = \frac{C_1 - C_2}{C} \cdot 100 , \qquad (14)$$

где C_1 - масса бюкса с навеской шлама до высушивания, г; C_2 - масса пустого бюкса, высушенного при 180 °С, г; С - навеска шлама, г.

Определение соединений железа

Реактивы и растворы

2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-67, плотностью 1,19 и ее раствор 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-67, плотностью 1,4.

Сульфосалициловый индикатор, готовят следующим образом: навеску (10 г) сульфосалициловой кислоты по ГОСТ 4478-68 растворяют в 50 мл воды, нейтрализуют аммиаком до изменения синей окраски бумажки конго на сиреневую и разбавляют водой до 100 мл.

Аммиак водный по ГОСТ 37-60-64 25%-ный раствор.

Метиловый красный (индикатор) по ГОСТ 5853-64, 0,2%-ный спиртовой раствор.

Бумажка конго (индикатор) по ТУ 6-09-3104-73.

Трилон Б по ГОСТ 10652-63, 0,05 М титрованный раствор.

Проведение анализа и расчет

2.4. Точную навеску шлама, массой 0,5 г, помещают в стакан вместимостью 300 мл, заливают 50 мл раствора соляной кислоты, добавляют 6-7 капель азотной кислоты, хорошо размешивают, ставят стакан на плитку и кипятят при помешивании в течение 10-15 мин. Затем осаждают элементы группы полуторных окислов раствором аммиака в присутствии 1-2 капель метилового красного до перехода окраски раствора в желтую и появления у него слабого запаха аммиака. Стакан ставят на 10 мин на горячую выключенную плитку. Затем осадок отфильтровывают через неплотный фильтр (белая лента), промывают теплой водой, содержащей 4-5 капель аммиака на 1 л. Промытый осадок переносят с фильтром в стакан, где проводилось осаждение элементов группы полуторных окислов, растворяют его горячей соляной кислотой, ставят на плитку и кипятят 1-2 мин. Раствор нейтрализуют аммиаком до красного окрашивания

бумажки конго, добавляют раствор соляной кислоты до изменения окраски бумажки конго в фиолетовую и добавляют еще 15 капель избытка той же кислоты. Горячий раствор титруют трилоном Б в присутствии 6-7 капель сульфосалициловой кислоты до исчезновения фиолетовой окраски раствора.

Количество соединения железа, в пересчете на , %, определяют по формуле

$$Fe_2O_3 = \frac{V \cdot T_{Fe_2O_3}}{C_{180}} \cdot 100, \qquad (15)$$

где V – объем раствора $T_Б$, пошедший на титрование, мл;
титр раствора трилона Б по Fe_2O_3, г/мл; C_{180} – навеска шлама, пересчитанная по формуле (3) на высушенную при 180 °С, г.

Определение сульфатов

Реактивы и растворы

2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-67, плотностью 1,19.
Хлорид бария по ГОСТ 4108-65, 10%-ный раствор.
Нитрат серебра по ГОСТ 1277-63, 1%-ный раствор.

Проведение анализа и расчет

2.6. Определение содержания сульфатов производят в фильтрате после отделения элементов группы полуторных окислов. Раствор подкисляют по метиловому красному соляной кислотой до красного цвета раствора и еще дают избыток ее 5 мл. Нагревают раствор до кипения и осаждают сульфаты 15 мл кипящего раствора хлорида бария. Раствор кипятят на плитке в течение 5-10 мин при постоянном помешивании, затем оставляют стоять на 3-5 ч, после чего осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента) и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Осадок с фильтром переносят во взвешенный, предварительно прокаленный фарфоровый тигель, слегка подсушивают на плитке, озоляют и прокаливают в муфельной печи в течение 30 мин при температуре 800 °С. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Количество сульфатов, в пересчете на SO_3, %, рассчитывают по формуле

$$SO_3 = \frac{0{,}343 \cdot C_I}{C_{180}} \cdot 100, \qquad (16)$$

где C_I – масса прокаленного осадка, г; 0,343 – коэффициент пересчета на SO_3

C_{180} – навеска шлама, в пересчете на высушенную при 180 °С, г;

Если необходимо знать количество в шламе гипса, %, то расчет производят по формуле

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \frac{0{,}737 \cdot C_I}{C_{180}} \cdot 100 , \qquad (17)$$

где 0,737 – коэффициент пересчета на $CaSO_4$

Приложение

РАСЧЕТ ФАЗОВОГО СОСТАВА ШЛАМА – ОТХОДА МЕТИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Пример I. Шлам содержит сульфат железа (Ш).

При проведении химического анализа шлама по пп.I и 2 настоящих Методических рекомендаций были получены следующие данные, %:

Н.О.	$ппп_{600}$	$Fe_2O_{3\,общ}$	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$Fe_2(SO_4)_3$	FeO	CO_2
I,23	0,58	29,9I	0,58	23,92	0,4	38,44	I,5	I,20	0,0I

Из результатов анализа следует, что в анализируемой пробе шлама железо содержится в виде: сульфата железа (Ш) – I,5 %; оксида железа(П) – I,2 % и оксида железа (Ш). Чтобы установить количество последнего, надо из $Fe_2O_{3\,общ}$ вычесть количество железа, входящего в состав FeO и $Fe_2(SO_4)_3$, в пересчете на Fe_2O_3. Для пересчета FeO и $Fe_2(SO_4)_3$ на Fe_2O_3 пользуются соответственно коэффициентами I,II и 0,4. Таким образом, оксида железа (Ш), %, в пробе шлама будет:

$$\%\,Fe_2O_3 = \%\,Fe_2O_{3\,общ} - (I,II.\%\,FeO + 0,4.\%\,Fe_2(SO_4)_3) \qquad (I8)$$

После подставления численных значений имеем:

$$Fe_2O_3 = 29,9I - (I.II.I,2 + 0,4.I,5) = 27,98\ \%$$

Сульфаты содержатся в шламе в виде сульфатов железа (Ш) и кальция. Общее количество сульфатов $(SO_{3\,общ})$ устанавливается химическим анализом.

Количество сульфатов в составе $CaSO_4$ и количество $CaSO_4$, %, вычисляют по следующим формулам:

$$\%\,SO_3 = \%\,SO_{3\,общ} - 0,6.\%\,Fe_2(SO_4)_3 \qquad (I9)$$

$$\%\,CaSO_4 = I,7.\%\,SO_3\ , \qquad (20)$$

где 0,6 и I,7 – коэффициенты пересчета, соответственно $Fe_2(SO_4)_3$ на SO_3 и SO_3 – на $CaSO_4$

В рассматриваемом случае после подставления численных значений, имеем:

$$SO_3 = 38,44 - 0,6.I,5 = 37,54\ \%$$

$$CaSO_4 = I,7.37,54 = 63,82\ \%.$$

Таким образом, путем расчетов по данным химического анализа, установлен следующий фазовый состав шлама, %:

$CaSO_4$ – 63,82; $Fe_2(SO_4)_3$ – I,5; FeO – I,2; Fe_2O_3 – 27,98.

Пример 2. Шлам не содержит сульфата железа (Ш).

При проведении качественной пробы на сульфат железа (Ш) по п.I.3 настоящих Методических рекомендаций было установлено в шламе этой соли. Поэтому химический анализ выполняли только по п.I, а количественного определения $Fe_2(SO_4)_3$ по п.2 настоящих Методических Рекомендаций не проводили.

Результаты химического анализа следующие:

Н.О.	ппп$_{600}$	Fe_2O_3 общ	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	FeO	CO_2
0,66	I0,74	28,I6	0,62	29,20	0,60	29,46	I,II	6,03

По формуле (I8), подставляя в нее данные химического анализа, находим количество оксида железа (Ш)

$$Fe_2O_3 = 28,I6 - I,II.0,8 = 27,27\ \%$$

Сульфаты в данной партии шлама присутствуют только в виде сульфата кальция, количество которого вычисляют по формуле (20)

$$CaSO_4 = I,7.29,46 = 50,08\ \%$$

Химический анализ шлама указывает, что в нем содержится также карбонат кальция. Количество его рассчитывают по формуле

$$\%\ CaCO_3 = 2,27.\%\ CO_2 , \qquad (21)$$

где 2,27 – коэффициент пересчета CO_2 на $CaCO_3$

Подставляя в формулу (2I) численные значения, находим количество карбоната кальция:

$$CaCO_3 = 2,27.6,03 = I3,69\ \%$$

Таким образом, путем расчета по данным химического анализа установлен следующий фазовый состав шлама, %:

$CaSO_4$ – 50,08; Fe_2O_3 – 27,27; FeO – 0,8; $CaCO_3$ – I3,69.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Полный химический анализ шлама - отхода метизного производства	4
2. Ускоренная методика химического анализа шлама	I5
Приложение. Расчет фазового состава шлама - отхода метизного производства	I9

Методические рекомендации по проведению химического анализа шлама - отхода метизного производства

Отдел научно-технической информации НИИЖБ
I09389, Москва, 2-я Институтская ул., д.6

Редактор Т.А.Кириллова

Л- 9I666 Подписано в печать 27.0I.83 г. Заказ № 151
Формат 60x84/I6 Печ.л.I,3 Т - 500 экз.
Цена 20 коп.

Типография ПЭМ ВНИИИС Госстроя СССР
I2I47I, Москва, Можайское шоссе, д. 25

gost.e-ecolog.ru