碳化硅中游离硅(Si_f)的测定

徐本平

(攀枝花钢铁研究院)

摘 要 在前人工作的基础上,用NaOH浸取碳化硅提温剂中游离硅(Si_f),用比色法测定硅的含量,取得了满意的效果。测定范围:Si_f=0.1%~1.0%,相对标准偏差0.03%。

关键词 游离硅 碳化硅 测定

DETERMINATION OF FREE SILICON IN SILICONCARBIDE

Xu Benping

(Panzhihua Iron & Steel Research Institute)

Abstract Based on the documented research work, tests were conducted to selectively separate the free silicon from the siliconcarbide with NaOH. Then the content of Si_f was determined using the colorimetric method. Good results were obtained as the relative standard deviation of determination for 0.1%~1.0% Si_f reached 0.03%.

Key Words freesilicon, siliconcarbide, determination

1 引言

随着炼钢、连铸工艺水平的不断提高[1],对脱氧、提温提出了更高的要求。由于碳化硅中含有SiC,Si_f,具有优良的脱氧放热性能,在炼钢过程中取代硅铁得到日益广泛的应用。冶金碳化硅中主要成分是SiC,Si_f,同时还含有SiO_2,Al_2O_3,Fe_2O_3,CaO,MgO等,所以掌握SiC,Si_f,SiO_2的含量对其应用和研究是至关重要的。本文对Si_f的测定进行了研究。

国外资料介绍[2,3]采用氢氧化钠煮沸浸泡可与Si_f定量反应放出氢气,通过测量氢气体积来间接测定Si_f的含量,这些方法设备要求复杂,分析难度大,分析时间长,在生产中难以推广应用。还有资料介绍[4]采用HNO_3-HF分离Si_f,SiO_2,用H_2SO_4-HF只分离SiO_2的方法来对Si_f的进行测定,但该法由于串相严重,操作严格而难以实现。国家标准[5]介绍用AgF对Si_f进行置换反应,用硫氰酸钾滴定过量的Ag^+来达到测定Si_f的目的。但银的卤化物极不稳定,见光就分解,故难以制备。因为Si_f可以和NaOH反应:

$$Si_f+2NaOH+H_2O=Na_2SiO_3+2H_2$$

利用此性质可以定量分离Si_f。根据资料介绍[6,7],结合目前攀钢所使用的新型提温剂(TFG)进行了系统的条件实验,设计出了用NaOH水浴分离Si_f,以硅钼兰比色法测定Si_f含量的方案,经过试验,确立了方法并取得良好的实用效果。

2 条件实验

2.1 仪器与试剂

721型分光光度计;盐酸(1+1),钼酸氨(5%),硫酸亚铁氨(6%),草-硫酸(3.5%:20%)。

2.2　实验方法

称取 0.0100g Si_f 样品于塑料烧杯中，用 NaOH 溶液水浴加热浸取，过滤，以热水清洗沉淀，并定容于 200mL 容量瓶中，分取 5mL 试液于 100mL 容量瓶中（预先加入 40mL H_2O，10mL 乙醇），加入 1.5mL HCl 酸化，加 5mL 钼酸氨（5%）稳定 15～30min 加入 15mL 草-硫酸，10mL 硫酸亚铁氨（6%），在 721 分光光度计上（λ=680nm，1cm 比色皿）比色，测出含量。

2.3　条件实验

2.3.1　NaOH 浓度与 Si_f 浸取率的关系

在沸水浴 1 h 条件下，加入 100mL 不同浓度的 NaOH 对 Si_f 的浸取率结果见表 1。

表 1　NaOH 浓度与 Si_f 浸取率的关系

NaOH 浓度，%	Si_f 称样量，g	浸取率，%
0.50	0.01	87.2
1.00	0.01	90.3
2.00	0.01	92.0
3.00	0.01	92.0
4.00	0.01	89.8

由表 1 可见，当 NaOH 浓度达 1%以上时其 f_{Si} 的浸取率为 90%以上，本实验取 NaOH 的浓度为 1%。

2.3.2　加热时间对浸取 Si_f 的影响实验

用 1%的 NaOH 100mL 沸水浴加热浸取 Si_f，其结果见表 2。

表 2　加热时间对浸取 Si_f 的影响

沸水浴时间，min	Si_f 称样量，g	浸取率，%
5	0.01	96.7
30	0.01	99.4
45	0.01	99.6
60	0.01	97.7

实验结果 NaOH（1%）在沸水浴条件下浸取 30min 为宜。

2.3.3　NaOH 的用量

在上述最佳条件下，不同用量的 NaOH（1%）对 Si_f 的浸取率结果见表 3。

表 3　不同用量的 NaOH（1%）对 Si_f 的浸取结果

NaOH 用量，mL	Si_f 称样量，g	浸取率，%
30	0.01	93.7
50	0.01	97.7
100	0.01	99.5
150	0.01	97.9

由表 3 结果可知，NaOH（1%）用量以 100mL 为佳。

2.3.4　Si_f 的不同浸取量条件实验

在以上所选择的条件下，试验不同量的 Si_f 的浸取率。根据理论计算，称取 0.5000g 样品中含 Si_f 最多为 10mg，结果见表 4。

表 4　不同量的 Si_f 浸取率

Si_f 称样量，g	浸取率，%
0.01	99.7
0.03	97.9
0.05	96.3
0.10	69.3

由表 4 可见，当 Si_f 在 0.050g 以上时浸取率下降，即当 Si_f 的含量大于 10%时，则 NaOH 对 Si_f 的浸取不彻底。

2.3.5　NaOH 对 α-SiO_2 和 SiC 的浸取率

在所选择的条件下，NaOH 对 α-SiO_2 和 SiC 的浸取结果见表 5。

表 5　对 α-SiO_2 和 SiC 的浸取结果

NaOH 浓度，%	SiC 称样量，g	SiC 浸取率，%	SiO_2 称样量，mg	SiO_2 浸取率，%
0.5	0.25	0.050	97.06	0.14
1.0	0.25	0.071	97.06	0.23
2.0	0.25	0.100	97.06	0.41
3.0	0.25	0.100	97.06	0.60
4.0	0.25	0.140	97.06	1.05

从表 5 中可以看出，1%的 NaOH 对 SiC 的浸取率为 0.07%，而对 α-SiO_2 的平均浸取率为 0.23%，而同样条件下对 Si_f 的浸取率为 99.0%，故在 Si_f、SiC、SiO_2 混杂的体系中，完全可以用 NaOH 将 Si_f 同 SiC、SiO_2 分离出来，达到分相测定的目的。通过 X 衍射分析查明实际样品中 SiO_2 的结构主要是 α-

SiO_2，故此分离方法可以用于实际样品分析。

2.3.6 合成试样的试验

合成试样试验结果见表 6。

表 6 合成试样试验结果

Si_f 称，样量，g	SiO_2 加入量，mg	SiC 加入量，g	Si_f 测定值，g	Si_f 回收率，%
0.010	97.06	0.250	0.0102	102.82
0.020	97.06	0.250	0.0206	102.82
0.030	97.06	0.250	0.0305	101.79
0.040	97.06	0.250	0.0410	102.82
0.050	97.06	0.250	0.0499	99.71

由表 6 可见，因为有少量的 SiO_2，SiC 被浸取下来，使 Si_f 的平均浸取率为 101.99%，基本符合要求。

2.3.7 样品的回收试验

样品回收试验结果见表 7。

表 7 样品回收试验结果

1#样称样量，g	1#样中 Si_f 量，g	Si_f 加入量，g	Si_f 回收量，mg	Si_f 回收率，%	Si_f 平均回收率，%
0.5000	0.0034	0.0100	9.957	99.57	
0.5000	0.0034	0.0200	19.305	96.52	
0.5000	0.0034	0.0300	29.276	97.58	
0.5000	0.0034	0.0400	39.247	98.12	
0.5000	0.0034	0.0500	49.218	98.12	98.05

由表7可以看出，Si_f的平均回收率为98.05%，这对于实际样品的分析影响不大，结果是可靠的。

2.3.8 样品分析的重现性实验

样品分析的重现性实验结果见表 8。

由表 8 可见重现性良好。

表 8 样品分析的重现性实验结果

样品编号	称量 g	Si_f 测定 10 次的结果 %					平均值 %	标准偏差 %
1#	0.5000	0.598	0.623	0.598	0.611	0.611	0.633	0.0356
		0.636	0.611	0.673	0.673	0.698		
2#	0.5000	0.735	0.772	0.772	0.748	0.748	0.748	0.0327
		0.798	0.735	0.748	0.748	0.673		

实际样品的分析结果与 X 衍射半定量分析的结果相符，证明该分析结果可靠。

3 分析步骤

称取 0.5000g 的样品于 250mL 塑料烧杯中，加入 100mL NaOH(1%)并搅拌均匀，在沸水浴上加热 30min，取下过滤于 200mL 容量瓶中，用热水洗净沉淀，冷却定容。

从 200mL 容量瓶中分取 5mL 试液于 100mL 容量瓶中(预先加入 40mL H_2O，10mL 乙醇)，加入 1.5mL(1+1)盐酸酸化，加入 5mL 钼酸氨(5%)，稳定 15～30min 再加入 15mL 草-硫酸，10mL 硫酸亚铁氨(6%)，在 $\lambda=680nm$，用 1cm 比色皿在 721 分光光度计上比色分析，由标准曲线查得 SiO_2 的含量换算成 Si_f 的量。

标准曲线的绘制：分取$SiO_2$0.1，0.2，0.3，0.4，0.5mg，操作同上，测出消光值，绘出含量与消光值的曲线。

$$Si_f\% = (W_{Si})/G \times 100\%$$

式中 W_{Si}—比色法测得硅量，g；

G—称样量，g。

4 结语

(1)在前人资料的基础上，采用 NaOH 浸取分离，比色法测定 TFG 中 Si_f 的方法，通过大量的实验优化了测定条件并证明了该法快速、简便，结果可靠，特别适合于冶金碳化硅中 Si_f 的测定，在生产实际中应用取得良好效果。在没有标样验证的情况下，对实际样品 Si_f 的回收率平均可达 98.05%，其标准偏差为 0.03%，从而满足了科研生产分析的需要。

(2)Si_f 的物相分析虽然有许多方法，但采用 NaOH 选择性分离是当今较为普遍使用的方法。由于化学物相分析本身的局限性，故不可避免地会带来串相的干扰。因此，严格控制分离条件，对操作的每一环节严格掌握就显得非常重要，所以在分析过程中操作要严谨，否则就会得出错误的结果。

参 考 文 献

1 戈文荪. 冶金碳化硅浅析. 攀钢技术,1991(1):32
2 Shinkai S,Fapan. Analyst. 1953(2):433
3 Bastin-MerRman M J and Goffaux. R. Bullsoc. CHM. France,1963. 93
4 Serrini G and Leyender W. MET. Ital,1972(64):129
5 中华人民共和国国家标准 GB3045—82
6 洛阳耐火材料研究所. 耐火材料化学分析. 北京:冶金工业出版社,1984. 8
7 冶金部钢铁研究总院化学室. 钢铁冶金物料分析. 1978. 12

(上接第 57 页)

参 考 文 献

1 李国栋等. 石灰基渣系铁水同时脱磷、硫条件研究. 首届全国冶金工艺理论学术会议论文集,1990
2 董元麓等. CaO 基熔剂对铁水同时脱磷的应用研究. 首届全国冶金工艺理论学术会议论文集,1990
3 钱家澍等. 用碳酸钠吹氧法预处理含钒铁水半钢氧气底吹转炉无渣炼钢,钢铁钒钛,1982(2):1～12
4 攀枝花钢铁研究院. 含钒铁水氧化钠化处理同时去除钒、磷、硫的研究. 1981
5 杜德信等. 罐内用合成渣精炼钢液. 钢铁钒钛,1988,9(3):17～21
6 李炳源等. 宝钢铁水脱硫用复合粉剂的应用研究. 首届全国炉外处理学术会议论文集,1992
7 顾坤良等. 钢水炉外脱硫效果的分析和评价. 首届全国炉外处理学术会议论文集,1992
8 曲 英编. 炼钢学原理. 北京:冶金工业出版社,1980. 166

(上接第 62 页)

参 考 文 献

1 Perkin Elmer. DSC7 Kinetics Software. U. S. A. ,C. T. 1986
2 Mcnaughtow J L & Mortimer C T. Differential Scanning Calorimeter. London,Bufferworths,1975. 10
3 陈厚生. 五氧化二钒焙烧工艺研究. 攀枝花钢铁研究院
4 李国良. 六聚钒酸铵的溶解性. 钢铁钒钛,1982(4):78
5 王常珍等. 冶金物理化学研究方法. 北京:冶金工业出版社,1982. 165
6 王 旷,刘庆国. 冶金过程动力学. 北京钢铁学院,1980. 7
7 武汉大学等. 无机化学. 北京:人民教育出版社,1979. 120