

DSC 高速定碳定硫仪测试原理及其在含碳耐火材料分析中的应用

李永刚 娄海琴 谭丽华 邵昕 蔚晓敏

洛阳安特利尔仪器公司 洛阳 471039

摘要 主要介绍了 DSC 高速定碳定硫仪的结构及测试原理,并与目前常用的 DTY 型定碳仪的测试结果进行了比较。结果显示:该仪器的测试范围较大,能准确分析碳含量(质量分数,下同)在 0.5%~40%、硫含量在 0.2%~2% 的耐火材料中的碳、硫含量,而目前常用的 DTY 型定碳仪仅可测碳含量在 5%~40% 的耐火材料中的碳含量;而且该仪器的分析时间非常短,仅需 2 min,大大提高了工作效率。

关键词 DSC 高速定碳定硫,重量法,碳含量,硫含量,含碳耐火材料,滴定法

在质量控制和研究中,确定 MgO-C 砖、SiC、Al₂O₃-MgO-C、Al₂O₃-ZrO₂-C、Al₂O₃-C、高炉出铁沟料、炮泥料等含碳或炭素耐火材料中的碳含量是非常重要的。对于工业中大量使用的硅微粉、粉煤灰等,亦需要同时对含碳、硫含量进行分析。

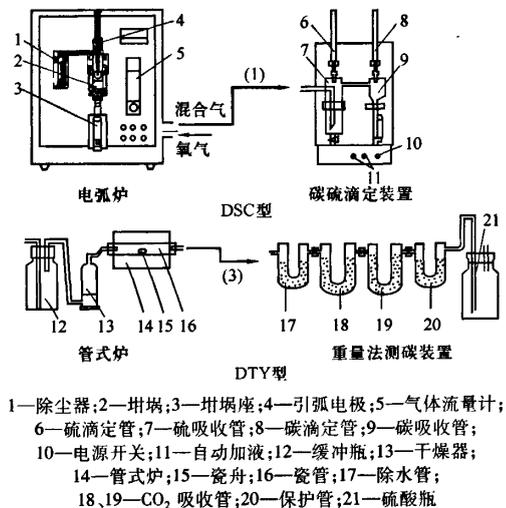
关于碳、硫的分析方法,长期以来一直多种多样,其中以重量分析法为主,兼有气体容量法等许多分析方法^[1],如:GB/T 13245-91《含碳材料化学分析方法——燃烧重量法测定总碳》^[2]和 YB/T 190.7-2001《连铸保护渣化学分析方法——燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量》^[3]。燃烧重量法(DTY 型定碳仪)常用管式电阻炉加热,要确保加热和燃烧充分需要较长时间,至少在 1 h 以上,且仅能分析碳含量在 5%~40% 的含碳耐火材料。为了提高试验效率,扩大测试范围,提高测试精度,开发了采用电弧燃烧、滴定法测碳硫含量的 DSC 高速定碳定硫仪。

1 仪器构造及其试验原理

1.1 仪器特点及构造

图 1 为 DSC 型高速定碳定硫仪的结构原理示意图。与目前分析耐火材料碳含量常用的仪器 DTY 型定碳仪(采用管式炉加热,见图 1)相比,DSC 型定碳仪的结构简洁、美观。其仪器结构主要分为燃烧和分析 2 大部分。

DSC 型高速定碳定硫仪的燃烧系统主要采用电弧瞬时高温发热,使试样中碳和硫快速富氧燃烧,燃烧过程仅需 5 s 左右,克服了管式炉加热时间较长的缺点。放置试样时,只需把坩埚放进坩埚座上,扳动手柄就能很好地密闭整个燃烧系统,然后轻按引弧开



1—除尘器;2—坩埚;3—坩埚座;4—引弧电极;5—气体流量计;
6—硫滴定管;7—硫吸收管;8—碳滴定管;9—碳吸收管;
10—电源开关;11—自动加液;12—缓冲瓶;13—干燥器;
14—管式炉;15—瓷舟;16—瓷管;17—除水管;
18、19—CO₂ 吸收管;20—保护管;21—硫酸瓶

图 1 DSC 型和 DTY 型定碳定硫仪结构简图

关即可完成燃烧操作。由于试样中的碳、硫能否被完全氧化是分析精度的关键因素,通过大量的试验尝试,最后确定了采用试样、铁粉、锡粒和硅粉助燃或防止试样飞溅,并进一步确定了各粉粒的放置顺序和质量比例关系。

分析装置分为气体吸收和滴定 2 部分。2 个气体吸收容器可以确保对产生的 CO₂ 和 SO₂ 气体的同步吸收,CO₂ 吸收容器设计了环形回旋结构,使得气体有更长时间被充分吸收。吸收液是根据气体特点专门配置的不同液体,可以保证 CO₂ 和 SO₂ 分别被完全吸收。在滴定过程中采用白光灯照明,可清晰观察吸收液颜色变化。在试验前,可对 2 个滴定管通过自

* 李永刚,男,1963 年生,高级工程师。
收稿日期:2007-07-03

动加液阀自动加液,滴定管零刻度处设计了回流管,可确保加液过程中液面自动调零,操作非常简单。

1.2 试验原理

测试时,试样被完全氧化后产生的混合气体由氧气作为载体从电弧炉后控电磁阀出口进入分析系统,通过滴定测试得出测量值,然后按照一定方法计算出试样的碳或硫含量。

1.2.1 非水滴定法分析碳

试样在通有氧气流的电弧炉内燃烧生成的 CO_2 气体被含有百里香酚酞指示剂的乙醇-乙醇胺-丙三醇-氢氧化钾混合液吸收,根据碱性非水标液的消耗量,计算出碳的百分含量。该法测碳的主要原理是乙醇溶解 CO_2 和乙醇胺吸收 CO_2 反应的产物用氢氧化钾的乙醇溶液中和滴定,滴定过程中需保持滴定液始终为淡蓝色,至淡蓝色不再变化为滴定终点。

1.2.2 酸碱滴定法测硫

试样经引弧燃烧后产生的 SO_2 气体被含有一定浓度的 H_2O_2 水溶液充分吸收后,利用 NaOH 溶液滴定含有混合指示剂的硫吸收液,使吸收液颜色由酒红变为亮绿,到达滴定终点。

2 试验方法

若采用滴定法测碳、硫含量,首先将添加剂和耐火材料试样按顺序放入坩埚中,再将坩埚小心放置到坩埚座上,合上坩埚座,依次打开电弧炉开关以及前氧和后控开关,调节氧流量,然后引弧。先滴定碳吸收液,至淡蓝色不再变化;再滴定硫吸收液,使其由酒红色变亮绿色到终点;最后分别根据消耗的不同滴定液量来计算碳、硫含量。

在滴定法分析装置中,碳吸收液(KOH 混合液)的配制对试样碳含量的分析至关重要。由于混合气体被碳吸收液吸收后将直接排出,故混合气体在排出之前 CO_2 应被完全吸收,这就需要滴定管中时刻保持有滴定液,但为了保证读数准确,滴定过程中不能加液。另外,碳吸收液与碳滴定液为同一溶液,为了达到滴定效果,需要试样燃烧时产生的 CO_2 气体消耗完吸收液后仍有剩余来进行滴定。因此,在碳滴定过程中,必须满足:被 CO_2 气体所消耗的混合液总体积必须在 25~50 mL 之间,其中碳吸收液为 25 mL。

为了使试样中碳、硫充分燃烧,需将试样磨制成细粉,但试样质量不能过大,碳含量的高低也直接影响吸收液中 KOH 的浓度。综合诸因素,得出碳吸收液和滴定液中 KOH 的浓度(C_{KOH})、试样的质量(m_0)

和试样中碳含量(C_c)三者之间应满足公式:

$$\frac{m_0 \cdot C_c}{C_{\text{KOH}}} \in (5.36, 10.7]$$

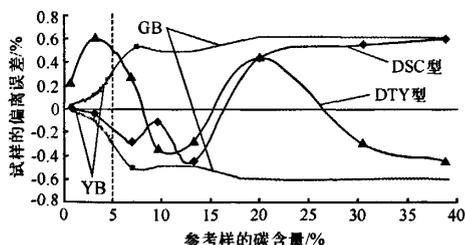
试样质量一般小于 0.2 g,但为了确保材料中的碳、硫充分燃烧,大多情况下选择 m_0 为 0.1 g,再根据碳含量的大致范围可确定出 C_{KOH} ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的值。

3 DSC 型定碳定硫仪在含碳耐火材料中的应用

为了验证该仪器对含碳材料的分析准确性,分别用 DSC 型和 DTY 型定碳定硫仪做了对比测试,并对 DSC 型仪器分析结果的重复性做了分析。本试验取样采用国家耐火材料质检中心作参考样。所取样品为国家耐火材料质量检测中心提供的红外法测碳硫含量的试样,种类有 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{C}$ 砖、 $\text{MgO} - \text{C}$ 砖、粉煤灰、硅微粉、捣打料、 SiC 料等,其碳含量 0.5%~40%,硫含量 0.2%~2.0%。

3.1 含碳材料的测试结果及分析

为了更直观地对比试样采用 DSC 型与 DTY 型仪器的测试结果,采用它们与国家耐火材料质量检测中心的红外法分析结果(是用美国 LECO 公司生产的红外碳硫分析仪测的,其精度较同类产品高,检测结果具有一定的可参比性)的偏离误差曲线图来直观显示,同时还与相应标准中的允许偏差进行对比,具体结果见图 2。由于目前 GB/T 13245 标准仅对碳含量高于 5% 的含碳耐火材料碳分析做了规定,故在碳含量低于 5% 时,与 YB/T 190.7-2001 标准做对比。



曲线 GB 和 YB 分别表示 GB/T 13245 和 YB/T 190.7-2001 中规定的碳含量允许误差

图 2 DSC 型与 DTY 型仪器所测碳含量的偏离误差曲线图

图 2 显示:碳含量低于 5% 时,用 DSC 型可以很好地满足 YB/T 190.7-2001 的允许误差要求;当碳含量高于 5% 时,也在 GB/T 13245 允许范围内。可见,该仪器均可对低碳和高碳的耐火材料进行碳含量测试,而 DTY 型定碳仪仅能对高碳材料进行碳分析,不能满足碳含量在 5% 以下的材料。所以,与目前耐火材料行业常用的 DTY 型定碳仪相比,DSC 型定碳仪拓宽了材料碳含量分析的范围。

3.2 含碳、硫材料的测试结果及分析

采用 DSC 定碳定硫仪主要对硅微粉、粉煤灰等材料的碳、硫含量做了分析,并与该试样的红外法测定结果做了对比,示于表 1。表 1 显示,采用滴定法可以同时准确地对同一试样进行碳、硫含量的同步分析,分析结果均在标准允许误差范围内,尤其是硫分析的误差远低于标准允许误差。原因是采用一定浓度的 H_2O_2 水溶液作为硫吸收液能很好地吸收 SO_2 气体;另外是采用灵敏度很高的混合指示剂能准确显示滴定终点,使滴定误差在 0.2 mL 以内,这些条件确保了硫含量的精确测定。可见,该方法亦能很好地满足同时测碳、硫的要求。

表 1 滴定法碳、硫分析结果(w) %

试样	碳含量				硫含量			
	DSC 实测值	红外法 测试值	偏离 值	YB	DSC 实测值	红外法 测试值	偏离 值	YB
硅微粉	2.08	2.05	+0.03	0.035	0.465	0.48	-0.015	0.04
粉煤灰	3.12	3.16	-0.04	0.12	0.218	0.206	+0.012	0.04
粉煤灰 A	-	-	-	-	0.778	0.8	-0.022	0.04
粉煤灰 B	-	-	-	-	1.523	1.546	+0.023	0.15
粉煤灰 C	-	-	-	-	1.728	1.8	-0.072	0.15

3.3 DSC 定碳定硫仪分析结果的重复性

本试验采用具有代表性的含有碳、硫的硅微粉和粉煤灰原料,以及含碳较高的镁碳砖做重复性试验,4 次测试的结果见表 2。表 2 显示,不论是同时测碳硫含量,还是单独测碳含量,最大偏离误差均在标准允许误差之内,有的甚至远低于允许偏离误差值。可见,DSC 型定碳定硫仪的测试重复性完全能满足标准要求。

表 2 4 次重复试验的碳、硫含量分析结果(w) %

试样	测量结果	4 次结果的最大偏离值		允许偏离值
		碳含量	硫含量	
硅微粉	碳含量	2.08	2.07	0.08
	硫含量	0.475	0.483	0.014
粉煤灰	碳含量	3.15	3.14	0.02
	硫含量	0.225	0.221	0.018
镁碳砖	碳含量	20.02	19.54	0.52

4 结论

DSC 型定碳定硫仪与目前含碳耐火材料常用的 DTY 型定碳仪相比,具有结构简单,操作方便的特点,尤其是节省了大量的测试时间,拓宽了测量范围:DTY 型测碳含量至少需要 1 h,而采用该方法仅需不到 2 min;传统方法仅能测碳含量在 5% ~ 40% 的试样,而该方法可以测碳含量在 0.5% ~ 40% 之间的试样,又可同时测量硫含量。可见,该仪器在耐火材料上的应用可以降低测试成本,也大大提高了工作效率。

致谢:本工作在取参考样时受到了国家耐火材料质检中心化学室主任郭红丽高工的热情帮助,在试验中得到了曾宪舜高工的热心指导。在此表示深深的感谢。

参考文献

- [1] 桂明玺,译.含碳耐火材料中碳的定量分析技术.国外耐火材料,2002,27(6):23-29
- [2] 含碳材料化学分析方法——燃烧重量法测定总碳.耐火材料标准汇编(下).北京:中国标准出版社,2003:684-688
- [3] 连铸保护渣化学分析方法——燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量.耐火材料标准汇编(下),2000:810-814

· 专利信息 ·

一种刚玉耐火材料的生产方法

俄罗斯专利:0002271345 C1

本发明涉及一种以莫来石刚玉为结合相的刚玉质耐火材料的生产方法。这种刚玉质耐火材料可以用于不同工业领域的高温设备内衬。其生产方法包括:混合料的制备,其方法是将活性莫来石添加物放入工业木素磺酸盐水溶液中制成悬浮液,然后加入到刚玉颗粒料中搅拌,使其润湿,再加入细磨刚玉粉搅拌;将搅拌好的泥料半干法成型,生坯干燥后经 1 200 ~ 1 500 °C 烧成。本发明的工艺效果与现行的刚玉产品生产方法相比,由于烧成温度下降了 200 ~ 500 °C,降低了生产刚玉耐火材料的能源消耗,但制品的性能仍保持不变,而且制品的烧成废品率也有所下降。

(程庆先 编译)

用

作者: [李永刚](#), [娄海琴](#), [谭丽华](#), [邵昕](#), [蔚晓敏](#)
作者单位: [洛阳安特利尔仪器公司, 洛阳, 471039](#)
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2008, 42(1)

参考文献(3条)

1. [桂明玺](#) 含碳耐火材料中碳的定量分析技术[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2002(06)
2. [含碳材料化学分析方法—燃烧重量法测定总碳](#) 2003
3. [连铸保护渣化学分析方法—燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量](#) 2000

本文读者也读过(10条)

1. [宋希文](#), [刘国齐](#), [苏有权](#), [王峰](#), [安胜利](#) 含碳耐火材料的热扩散系数[期刊论文]-[耐火材料](#)2007, 41(6)
2. [赵晓玲](#), [潘丽杰](#) 镁铝质、铝镁质、镁碳质耐火材料中MgO的快速检测[期刊论文]-[四川冶金](#)2001, 23(4)
3. [唐庆海](#) 谢米鲁基耐火材料厂镁碳质耐火材料的开发[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2001, 26(5)
4. [郭宝贵](#), [宋希文](#), [赵文广](#), [安胜利](#) 添加锰粉对铝碳耐火材料抗侵蚀性的影响[期刊论文]-[包头钢铁学院学报](#) 2003, 22(3)
5. [秦福平](#) 低碳MgO-C砖的开发[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2002, 27(5)
6. [于景坤](#), [刘承军](#) 镁碳耐火材料表面MgO致密层的形成机理[期刊论文]-[耐火材料](#)2002, 36(3)
7. [张伟刚](#) 纤栅式传感系列器件的设计及技术研究[学位论文]2002
8. [李林](#), [洪彦若](#), [孙加林](#), [彭小艳](#), [贺智勇](#), [于力](#), [刘开琪](#), [孟宪平](#) 超高功率电弧炉出钢口用耐火材料的改进[期刊论文]-[钢铁](#)2004, 39(2)
9. [李有奇](#), [柯昌明](#), [侯世喜](#), [韩兵强](#), [李楠](#), [LI You-qi](#), [KE Chang-ming](#), [HOU Shi-xi](#), [HAN Bing-qiang](#), [LI Nan](#) 碳热法还原攀钢高钛高炉渣工艺研究[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2007, 26(3)
10. [祝斌](#), [陈华圣](#) 镁碳砖在铝镇静低碳钢中的分解[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2007, 32(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200801024.aspx