

BIULETYN INSTYTUTU TECHNOLOGII KRZEMIANÓW W WARSZAWIE

DODATEK DO CZASOPISMA „CEMENT — WAPNO — GIPS“

Rocznik

GRUDZIĘŃ 1952 r.

Nr 3

Mgr Mieczysław Musialik

546.41:545.2:666.94.017

Pospieszne oznaczanie tlenku wapnia w cementach i surowcach cementowych

Przemysł cementowy jest stosunkowo młodym przemysłem i wskutek tego nie rozporządza do chwili obecnej dużą ilością pośpiesznych metod oznaczania poszczególnych składników w swej kontroli produkcji.

Kontrolę takiego surowca jakim jest szlam oparto przede wszystkim na oznaczaniu zawartości CaO. Składnik ten występuje w cemencie w największej ilości i, między innymi, od jego stosunku ilościowego do pozostałych składników zależy jakość cementu oraz jego własności. Składnik ten w analizie chemicznej cementu i surowców cementowych oznaczany jest zwykle po oddzieleniu innych składników jak: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Ta konieczna kolejność często niepotrzebnie przedłuża pracę, wyznaczwszy bowiem zawartość CaO w znanych cementach łatwo możemy wydedukować przybliżone ilości pozostałych składników.

Narzuca się więc konieczność wypracowania takiej metody, która pozwalałaby na ilościowe oznaczanie CaO bezpośrednio z próbki cementu, klinkru cementowego, czy też mączki surowej, bez uciekania się do ilościowych oddzielań krzemionki oraz tlenku glinu i tlenku żelaza. Poszukiwania mogły iść w dwóch kierunkach: albo przez znalezienie odczynnika selektywnego, pozwalającego na wyodrębnienie tego składnika z roztworu niezależnie od obecności innych, albo przez znane wytrącenie wapnia jako szczawianu a zatrzymanie pozostałych składników w roztworze, przez związanie ich w rozpuszczalne związki kompleksowe.

Postawione wymagania oznaczania CaO są dość specyficzne dla przemysłu cementowego i nie mają znaczenia dla innych przemysłów; nie więc dziwnego, że produkowane odczynniki selektywne nie odpowiadają naszym żądanom. Zarówno 1 p-nitrofenylo-3-metylo-4-nitro-5-pyrazolon (1), jak i 8-oksychinolina (2) pozwalają na oznaczenie CaO tylko w obecności jonów magnezu i metali alkalicznych. Znalezienie takiego odczynnika selektywnego, zależnie od przypadku, mogłoby być szybko rozwiązane lub też przeciągnąć się w nieskończoność.

Druga możliwość wiązania pozostałych składników w połączenia kompleksowe wydała się bardziej prostą i szybciej prowadzącą do celu. Znana właściwość tworzenia związków kompleksowych metali trójwartościowych z oksykwasami organicznymi, takimi jak kwas cytrynowy i winowy (3), przy dużej bierności chemicznej kwasu krzemowego, czy też uwodnionych jego tlenków, rokowała jak najlepsze nadzieje na szybką realizację zamierzeń, przy założeniu, że wapiń oznaczać należy manganometrycznie.

Dość silne własności redukujące kwasu cytrynowego dyskwalifikowały go od razu dla przeprowadzenia prób. Pozostał więc kwas winowy, a ponieważ ma on również własności redukujące, więc dodawana jego ilość powinna się ograniczyć do koniecznej dla związania jonów żelaza i glinu.

Przeprowadzono więc następujące badania: próbę cementu po rozpuszczeniu w kwasie solnym zadawano różnymi ilościami kwasu winowego od 1 g do 0,2 g i z amoniakalnego roztworu wytrącano wapiń szczawianem amonu. Dla tej samej próbki cementu oznaczono CaO wg normy PN/B-04301 — Cement Portlandzki — Analiza chemiczna. Najcharakterystyczniejsze ilościowe wyniki zebrano w tabeli I.

Tabela I

L. p.	Dodatek kwasu winowego	Warunki przeprowadzania oznaczenia	CaO %
1.	—	wg PN/B — 04301	64,14
2.	1,00	Próbka rozpuszczona w HCl 1 : 5	63,13
3.	1,00	Próbka rozpuszczona w HCl 1 : 5	63,48
4.	1,00	Próbka rozpuszczona w HCl 1 : 5	64,12
5.	1,00	Próbka rozpuszczona w HCl stężonym	63,00
6.	1,00	Próbka rozpuszczona w HCl stężonym	63,27
7.	0,20	Próbka rozpuszczona w HCl stężonym	63,48
8.	0,20	Próbka rozpuszczona w HCl stężonym	64,01

Tłustym drukiem podano wyniki otrzymane wg przepisu zawartego w normie PN B-04301.

Zawartości CaO oznaczone w obecności kwasu winowego bez oddzielania krzemionki nie są zgodne, różnice między poszczególnymi oznaczeniami dochodzą do 1%. Przede wszystkim osad zawierający krzemionkę i szczawian wapnia źle sączy się i przemywa, a po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym przy miareczkowaniu nadmanganianem trudno jest uchwycić moment końcowy, ponieważ różowe zabarwienie, spowodowane nadmiarem nadmanganianu, bardzo szybko znika.

Z powodu wymienionych wad metoda ta nie nadaje się nie tylko jako metoda pośpieszna, ale w ogóle jako metoda ilościowa. Znajduje to zresztą potwierdzenie w literaturze. (Chemisches Zentralblatt I 3805, 1940).

Następnie przeprowadzono oznaczanie CaO metodą podaną przez A. S. T. M. (American Society for Testing Materials, Biuletyn 1940 nr 103, s. 29; 4 str.), oddzielając krzemionkę metodą Maczkowskiej, a wapiń wytrącono szczawianem amonu w obecności jonów glinu i żelaza.

Część wyników zebrano w tabeli II.

Tabela II

L. p.	Warunki przeprowadzania oznaczenia	CaO %
1.	wg PN/B — 04301	64,14
2.	Przesącz po oddzieleniu SiO_2 zobojętniony bardzo dokładnie wobec czerwieni metylowej	64,08
3.	Przesącz po oddzieleniu SiO_2 zobojętniony bardzo dokładnie wobec czerwieni metylowej	64,20
4.	Przesącz po oddzieleniu SiO_2 zobojętniono amoniakiem do wyraźnego zapachu	63,60
5.	Przesącz po oddzieleniu SiO_2 zobojętniono amoniakiem do wyraźnego zapachu	63,98

Mimo zgodności niektórych wyników z zawartością CaO wyznaczoną wg PN/B-04301, metoda ta nie budzi zaufania, a z drugiej strony oddzielanie krzemionki przedłuża wykonanie oznaczenia i jest sprzeczne z postawionym założeniem.

Prrowadzono więc próbę modyfikacji tej metody w następujący sposób: próbkę cementu rozpuszczono w kwasie

solnym i nie oddzielając krzemionki ani jonów glinu i żelaza, zadano szczawianem amonu, a następnie wodą amoniakalną; wytrącony osad sączono i miareczkowano nadmanganianem potasu.

Wyniki zebrano w tabeli III z podaniem uwag.

Tabela III

L. p.	Warunki przeprowadzania oznaczenia	CaO %	Uwagi
1.	wg PN B — 04301	64,14	
2.	Szczawian wapnia wytrącony z amoniakalnego roztworu	62,60	Po rozp. osadu w H ₂ SO ₄ roztwór bardzo zielony.
3.		62,95	W przesączu po oddziel. Ca ⁺⁺ b. małe ślady Fe ⁺⁺⁺
4.		63,05	
5.		63,13	W przypadku dod. nadmiaru NH ₄ OH przy zobojętnieniu roztworu przed strącaniem szczawianów, roztwór bardzo
6.	Szczawian wapnia wytrącony z roztworu zobojętnionego wobec czerwieni metylowej	63,22	złe się sączy, przesącz
7.		63,24	mętny. Roztwór po rozp. osadu zielony, intensywność zabarwienia
8.		63,32	odwrotnie prop. do znalezionej ilości CaO.
9.		63,44	Zabarwienie zielone
10.		63,56	w czasie miareczkowania znik.
11.		63,61	
12.		63,63	
13.		63,77	
14.		63,77	
15.		63,74	
16.		63,83	
17.		63,85	
18.		63,86	
19.		63,88	

Wytrącony osad również źle sączy się i przemywa a po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym roztwór przybiera barwę zielonkawą, której intensywność jest odwrotnie proporcjonalna do znalezionej ilości CaO.

Zarówno wymienione wady jak i rozbieżności w liczbowych wynikach dyskwalifikują zmodyfikowaną metodę jako pośpieszną.

Przewidziany założeniami tok badań musiał ulec całkowitej zmianie. Literatura podaje, że szczawian wapnia jest nierozpuszczalny w roztworze kwasu octowego (Treadwell, Lehrbuch d. Analytischen Chemie I, 89, 1949).

Nierozpuszczalność szczawianu wapnia w roztworze kwasu octowego nasuwa myśl, że jony glinu i żelaza pozostaną w roztworze, mimo obecności jonów kwasu szczawowego, a krzemionka nie będzie miała tendencji do tworzenia koloidalnych roztworów, przez co osad szczawianu wapnia, łącznie z ewentualnie wydzieloną krzemionką, będzie sączył się dobrze. Ażeby uniknąć przy zobojętnianiu nadmiaru kwasów mineralnych, powstawania wodorotlenków, przed zobojętnieniem roztworu dodawano szczawianu amonu, po czym zobojętniano roztwór węglanem so-

Tabela IV

L. p.	Warunki przeprowadzania oznaczenia	CaO %
1.		64,14
2.		64,01
3.		64,15
4.		64,16
5.		64,17
6.		64,17
7.		64,18
8.		64,19
9.	wg PN/B — 04301	64,20
10.	Próbka rozpuszczona w HCl stężonym rozcieńczona wrzącą wodą. Po dodaniu gorącego szczawianu amonu roztwór zobojętniony węglanem sodu a następnie zakwaszony kwasem octowym	64,20
11.		64,20
12.		64,21
13.		64,22
14.		64,22
15.		64,24
16.		64,27
17.		64,32
18.		64,33
19.		64,45
20.		64,46

dowym wobec czerwieni metylowej i następnie roztwór zakwaszono kwasem octowym. Otrzymane wyniki oznaczenia CaO wg powyższych założeń zebrano w tabeli IV.

Zgodność równoległych oznaczeń była zupełnie zadawalająca. Przeprowadzono więc w podobny sposób oznaczenie CaO w ośmiu próbkach różnych cementów, a wyniki zebrano, porządkując wg wzrastających wartości w tabeli V.

Procentowa zawartość CaO

Tabela V

Lp.	Cement murarski 150	Cement budowlany 250	Cement budowlany 250	Cement budowlany 250
1.	56,07	62,05	59,88	62,00
2.	56,27	62,13	56,93	62,24
3.	56,00	62,20	60,19	62,04
4.	56,23	62,21	60,19	62,06
5.	56,31	62,22	60,20	62,20
6.	56,31	62,27	60,20	62,20
7.	56,34	62,37	60,22	62,20
8.	56,34	62,57	60,25	62,26
9.	56,36	62,64	60,25	62,11
10.	56,38	62,69	59,98	61,95

Lp.	Cement hutniczy 250	Cement portlandzki 250	Cement portlandzki 250	Cement portlandzki 250
1.	56,49	61,82	62,26	60,23
2.	56,57	62,03	62,31	60,30
3.	56,32	61,82	62,53	59,05
4.	56,36	61,87	62,54	60,55
5.	56,41	61,95	62,54	60,56
6.	56,42	61,97	62,54	60,59
7.	56,43	61,97	62,55	60,66
8.	56,50	62,00	62,64	60,68
9.	56,51	62,06	62,66	60,79
10.	56,52	62,25	62,66	60,93

Wyniki pisane tłustym drukiem odnoszą się do oznaczeń wykonanych metodami klasycznymi.

Otrzymane wartości są porównywalne z wynikami otrzymanymi wg PN/B-04301, aczkolwiek są nieco wyższe. W wyniku badań ustalono następujące warunki wykonania oznaczenia: odważoną próbkę cementu w ilości około 0,5 g rozpuścić w 10 ml kwasu solnego (1,19) w zlewku o pojemności 800 ml dodając około 0,5 g stałego chlorku amonu. Zawartość zlewki wymieszać, rozbijając przecikiem szklanym ciemne grudki i ogrzewać aż do zagotowania. Następnie dodać wrzącej wody do objętości około 400 ml, roztwór zagotować i dodać 30 ml wrzącego szczawianu amonu (4% roztwór) i kilka kropel czerwieni metylowej. Nie przerywając wrzenia roztworu, dodawać kroplami 10% roztworu węglanu sodu aż do zmiany barwy roztworu z czerwonej na żółtą, a następnie, kroplami 80% roztworu kwasu octowego do zmiany barwy roztworu z żółtej na czerwoną, dodając 1 ml nadmiaru kwasu. Zlewkę z roztworem pozostawia się na łaźni wodnej do opadnięcia osadu, po czym sączy się

Tabela VI

Procentowa zawartość CaO

L. p.	Kamień wapienny	Margiel	Margiel
1.	53,80	37,10	25,12
2.	53,85	37,10	25,13
3.	54,90	37,15	25,10
4.	54,00	37,46	24,43
5.	54,10	37,46	24,62
6.	54,11	37,47	24,81
7.	54,12	37,48	24,93
8.	54,12	37,52	24,93
9.	54,15	37,54	24,94
10.	54,17	37,56	25,01
11.	54,21	37,58	25,08

Wyniki pisane drukiem tłustym odnoszą się do oznaczeń wykonanych metodami klasycznymi.

Procentowa zawartość CaO

L. p.	Miareczkowo kwasem solnym	Miareczkowo nadmanganianem potasu
1.	43,57	44,10
2.	43,50	44,10
3.	43,50	44,10
4.	43,50	44,05
5.	44,80	45,56
6.	46,60	47,34
7.	45,40	46,61
8.	45,50	46,51
9.	44,20	45,14
10.	46,20	46,61
11.	45,00	45,88
12.	45,90	46,61
13.	45,90	46,61
14.	44,74	45,04
15.	43,06	44,53

osad i przemywa gorącą wodą. Po przemyciu osad przemieść do zlewki z której sączono, dodać 250 ml gorącego kwasu siarkowego (5%) i miareczkować mianowanym roztworem 0,2 n nadmanganianu potasu do trwałego różowego zabarwienia.

Oznaczanie CaO w surowcach ściśle wg opracowanego przepisu tylko w nielicznych przypadkach mogło prowadzić do rzetelnych wyników we wszelkiego rodzaju marglach i glinach, ponieważ część CaO pozostaje w tzw. złożu, które nie rozpuszcza się w kwasie solnym i wyniki oznaczania CaO są za niskie. Dlatego przeprowadzano próbki w roztwór przez stopienie z sodą i wylugowanie stopu kwasem solnym, a następnie postępowano wg opracowanej poprzednio metody. Wyniki zebrano w tab. VI.

Otrzymane wartości procentowe CaO w kamieniu wapiennym są nieco wyższe od wartości otrzymanych metodami klasycznymi, a dla margli o niskiej zawartości CaO, wyniki uzyskane nową metodą są niższe i o większej rozbieżności.

W jednej z cementowni przeprowadzono oznaczenia zawartości CaO w mączce surowej przez rozpuszczenie próbki w mianowanym roztworze 0,5 n kwasu solnego i następnie odmiareczkowanie nadmiaru 0,5 n roztworu ługu potasowego oraz równoległe wg metody opracowanej w niniejszej pracy.

Równoległe wyniki zebrano w tabeli VII.

Rozbieżności między wynikami otrzymanymi jedną i drugą metodą należy tłumaczyć tym, że nie wszystkie związki wapnia rozpuszczały się w 0,5 n kwasie solnym, natomiast przez stopienie z sodą cała ilość obecnego w mączce surowej wapnia została przeprowadzona w roztwór i następnie wytrącona szczawianem amonu.

Zestawienie pracochłonności poszczególnych czynności przy oznaczaniu CaO w surowcach:

1. Odważanie próbki i wykonanie stopu	50 minut
2. Rozpuszczanie stopu w kwasie solnym	10 „
3. Strącanie szczawianu wapnia	15 „
4. Odstanie osadu	30 „
5. Sączenie i przemywanie osadu	35 „
6. Rozpuszczanie osadu w kwasie siarkowym i miareczkowanie	10 „
Razem:	150 minut

Najważniejszą zaletą nowej metody jest skrócenie czasu wykonania oznaczenia przez:

1. Ominięcie oddzielania krzemionki.
2. „ „ wodorotlenków glinu i żelaza.

Nowa metoda jest metodą techniczną dostosowaną do potrzeb przemysłu cementowego, zarówno dla kontroli technicznej jak i dla potrzeb laboratoriów ruchomych.

Badania laboratoryjne analityczne dla niniejszej pracy wykonałem w Centralnym Laboratorium Przemysłu Cementowego w Sosnowcu przy współudziale asystentów tego Laboratorium, Stanisławy Błach i Marii Chmielewskiej.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Flagg: Organic Regents used in Gravimetric and Volumetric Analysis 217—229 (1948).
2. R. Berg: Analytische Verwendung von 0-oxychinolin und seiner Derivate. 40 — (1938).
3. Treadwell: Lehrbuch d. analytischen Chemie I 119 (1948).