

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-75 <hr/> 0885-01
	Tlenek nikławy techniczny	Zamiast BN 67/0885-01
		Grupa katalogowa III 56

### 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest tlenek nikławy techniczny otrzymywany przez prażenie węglału nikławego.

**1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy.** Tlenek nikławy techniczny stosowany jest w hutnictwie żelaza i stali przy produkcji stali stopowych, zawierających nikiel jako materiał nikłodajny zamiast niklu metalicznego.

### 2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

**2.1. Podział.** Tlenek nikławy techniczny produkuje się w jednym gatunku.

**2.2. Przykład oznaczenia tlenku nikławego technicznego:**

TLENK NIKŁAWY TECHNICZNY BN-75/0885-01

### 3. WYMAGANIA

**3.1. Wygląd zewnętrzny.** Tlenek nikławy techniczny powinien mieć postać proszku o barwie szarobrunatnej, powinien być jednorodny i wolny od zanieczyszczeń mechanicznych. Występujące grudki powinny się łatwo rozsypywać.

**3.2. Skład chemiczny - wg tablicy.**

Wymagania	
a) Tlenku nikławego w przeliczeniu na Ni, %, co najmniej	50
b) Miedzi w przeliczeniu na CuO, %, najwyżej	0,5
c) Siarczanów w przeliczeniu na SO <sub>3</sub> , %, najwyżej	0,4
d) Wilgotność, %, najwyżej	3
Pozostałość do 100% stanowi głównie Fe w postaci Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i niewielkie ilości kobaltu w postaci CoO oraz śladowe ilości tlenków innych metali.	

### 4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

**4.1. Pakowanie.** Tlenek nikławy techniczny pakuje się do worków papierowych lub pojemników blaszanych. Masa tlenku nikławego technicznego w opakowaniu nie powinna przekraczać 50 kg. Na każdym worku lub pojemniku powinien znajdować się

napis zawierający co najmniej:

- nazwę lub znak wytwórcy,
- nazwę produktu,
- numer partii.

Zamiast napisu dopuszcza się stosowanie przywieszek zawierających wymienione dane.

**4.2. Przechowywanie.** Tlenek nikławy techniczny przechowuje się w pomieszczeniach krytych i suchych.

**4.3. Transport.** Tlenek nikławy techniczny przewozi się krytymi środkami transportowymi z zachowaniem obowiązujących przepisów w transporcie kolejowym lub samochodowym.

### 5. BADANIA

#### 5.1. Rodzaje badań

- sprawdzenie wyglądu zewnętrznego (3.1),
- sprawdzenie zawartości tlenku nikławego (3.2a),
- sprawdzenie zawartości miedzi (3.2b),
- sprawdzenie zawartości siarczanów (3.2c),
- sprawdzenie zawartości wilgoci (3.2d).

**5.2. Partia.** Partię stanowi tlenek nikławy techniczny przedstawiony jednorazowo do badań. Masa partii nie powinna przekraczać 4 t.

#### 5.3. Pobieranie i przygotowanie próbek

**5.3.1. Probki do sprawdzenia wyglądu zewnętrznego.** Sprawdzeniu wyglądu zewnętrznego podlegają wszystkie opakowania wchodzące w skład partii.

**5.3.2. Probki do sprawdzenia składu chemicznego** pobiera się i przygotowuje wg PN-58/C-04400.

Probki jednostkowe pobiera się z każdego opakowania wchodzącego w skład partii.

Wielkość średniej próbki laboratoryjnej nie powinna być mniejsza niż 200 g.

#### 5.4. Opis badań

##### 5.4.1. Postanowienia ogólne

**5.4.1.1. Czystość odczynników.** Jeżeli nie podano inaczej w szczegółowych zestawieniach odczynników, należy stosować odczynniki o stopniu czystości, cz.d.a. Do sporządzania roztworów i

Zgłoszona przez Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych METALE

Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE dnia 18 sierpnia 1975 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i metod badań od dnia 1 lipca 1976 r. (Dz. Norm. i Miar nr 23/1975 poz. 82)

przebiegu analizy należy stosować wodę destylowaną.

5.4.1.2. Dokładność ważenia. Jeżeli nie podano inaczej, należy ważyć:

do 2 g - z dokładnością do 0,0002 g,  
 powyżej 2 do 5 g - z dokładnością do 0,001 g,  
 powyżej 5 do 10 g - z dokładnością do 0,005 g.

5.4.1.3. Wykreślanie krzywej wzorcowej. Przy przeprowadzaniu analizy metodą fotometryczną krzywą wzorcową należy wykreślać w układzie osi współrzędnych, odkładając na osi odciętych odpowiednie zawartości oznaczanego składnika w gramach, a na osi rzędnych - zmierzona absorpcję odpowiednich roztworów wzorcowych.

5.4.2. Sprawdzenie wyglądu zewnętrznego przeprowadza się nieuzbrojonym okiem.

5.4.3. Oznaczanie zawartości tlenku niklowego

5.4.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w roztworach kwasu solnego i kwasu azotowego, wydzielenie niklu w obecności kwasu winowego i wagowe oznaczenie w postaci dwumetylogliksanianu niklowego.

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18), roztwór 1+1,
- Kwas azotowy (1,40), roztwór 1+1.
- Kwas winowy, roztwór 10-procentowy.
- Amoniak (0,91), roztwór 1+3 i 0,5-procentowy (5 cm<sup>3</sup> amoniaku (0,91) rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm<sup>3</sup>).
- Dwumetylogliksym, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.
- Oranż metylowy, roztwór wodny 0,1-procentowy.

5.4.3.3. Wykonanie oznaczania. 1 g tlenku niklowego technicznego umieścić w zlewce pojemności 400 ÷ 600 cm<sup>3</sup> rozpuścić na gorąco w 30 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), 2 ÷ 3 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+1) i odparować do sucha. Rozpuścić osad soli w 100 ÷ 150 cm<sup>3</sup> wody, dodając 3 ÷ 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przesączyć przez suchy sączek do suchej zlewki pojemności 400 cm<sup>3</sup>, odrzucając pierwsze 30 ÷ 40 cm<sup>3</sup> przesączu. Odmierzyć pipetą 25 cm<sup>3</sup> przesączu, przenieść do zlewki pojemności 400 ÷ 600 cm<sup>3</sup> i rozcieńczyć wodą do objętości 200 ÷ 250 cm<sup>3</sup>. Dodać 20 ÷ 25 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu winowego, ogrzać roztwór do temperatury 60 ÷ 70°C, dodać 50 cm<sup>3</sup> alkoholowego roztworu dwumetylogliksymu. Następnie dodawać kroplami roztwór amoniaku (1+3) do uzyskania odczynu zasadowego wobec oranżu metylowego i dodać 10 cm<sup>3</sup> nadmiaru. Roztwór z wytrąconym osadem pozostawić na łaźni wodnej w temperaturze 50 ÷ 60°C przez 30 ÷ 40 min. Wydzielony osad odsączyć przez szklany tygiel z dnem porowatym 6-3, uprzednio wysuszony do stałej masy w temperaturze 120°C. Osad w tyglu przemyć 5 ÷ 6 razy 0,5-procentowym roztworem amoniaku i 3 ÷ 4 razy gorącą wodą. Tygiel z osadem wysu-

żyć w temperaturze 120°C do stałej masy i po ochłodzeniu w eksykatorze, zważyć.

5.4.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku niklowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 0,2585}{m} \cdot 100$$

w którym:

- b - masa osadu dwumetylogliksanianu niklowego, g,
- 0,2585 - zawartość tlenku niklowego w 1 g dwumetylogliksanianu niklowego,
- m - odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranego do analizy, g.

5.4.3.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać 0,5%.

5.4.4. Oznaczanie zawartości miedzi

5.4.4.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasach i oznaczenie miedzi metodą ekstrakcyjno-fotometryczną przez pomiar absorpcji chloroformowego roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu miedzi przy długości fali 435 nm.

5.4.4.2. Aparatura. Fotometr z pełnym wyposażeniem.

5.4.4.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.
- Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+1.
- Amoniak (0,91) i roztwór 1+1.
- Cytrynian amonowy, roztwór 40-procentowy; wymieszać 410 cm<sup>3</sup> amoniaku (0,91) z 300 cm<sup>3</sup> wody, następnie dodać porcjami 400 g kwasu cytrynowego i mieszać do rozpuszczenia. Dodać amoniaku (0,91) do uzyskania pH = 8,0 ÷ 8,5 (sprawdzić przy użyciu pehametru). Roztwór przelać do rozdzielacza pojemności 1 dm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, 20 cm<sup>3</sup> chloroformu i wykstrahować ślady miedzi. Ekstrakcję chloroformowym roztworem dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym należy prowadzić porcjami aż do zupełnego zaniku jonów miedziowych (bezbarwny ekstrakt chloroformowy). Pozostałość chloroformu odpędzić przez wygotowanie roztworu przez 3 ÷ 5 min, następnie roztwór ochłodzić, przesączyć i rozcieńczyć wodą do objętości 1 dm<sup>3</sup>.
- Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór 0,1-procentowy: 0,5 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego rozpuścić w 300 ÷ 400 cm<sup>3</sup> wody, dodać kroplami roztwór amoniaku (1+1) do ustalenia pH = 8,0 ÷ 8,5 i dopełnić wodą do objętości 500 cm<sup>3</sup>. Roztwór przechowywany w ciemnej butelce jest trwały przez kilka tygodni.
- Wersenian dwusodowy, roztwór 10-procentowy.
- α-naftol-ftaleina, roztwór 0,1-procentowy w 70-procentowym alkoholu etylowym.
- Chloroform.
- Siarczan sodowy, bezwodny.
- Wzorcowe roztwory miedzi:  
Roztwór A: 0,1 g miedzi o zawartości minimum 99,97% Cu rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azo-

towego (1+1) i odparować do sucha. Suchą pozostałość rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1) i ponownie odparować do sucha, powtarzając tę operację jeszcze dwa razy.

Osad soli rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego A zawiera 0,1 mg miedzi.

Roztwór B: 100 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup>, dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

1 dm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego B zawiera 0,01 mg miedzi.

5.4.4.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 7 rozdzielaczy pojemności 150÷200 cm<sup>3</sup> odmierzyć kolejno 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego B i rozcieńczyć wodą do objętości 25 cm<sup>3</sup>. Dodać kolejno (mieszając zawartość rozdzielacza po wprowadzeniu każdego roztworu odczynnika) po 5 cm<sup>3</sup> roztworu cytrynianu amonowego, 10 cm<sup>3</sup> roztworu wersenianu sodowego, 2÷3 krople roztworu  $\alpha$ -naftol-ftaleiny, a następnie amoniaku (0,91) do zmiany zabarwienia z żółtego na niebieskie i 5 cm<sup>3</sup> roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Wymieszać zawartość rozdzielaczy, dodać po 10 cm<sup>3</sup> chloroformu i wytrząsać przez 2÷3 min. Po rozdzieleniu się warstw, warstwy chloroformowe przenieść do kolb pomiarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>. Ekstrakcję powtórzyć jeszcze dwukrotnie, dodając za każdym razem po 5 cm<sup>3</sup> chloroformu.

Zawartość kolb dopełnić chloroformem do kreski i wymieszać. W celu osuszenia ekstraktów chloroformowych przesączyć je przez suche sączi średniej gęstości, albo dodać do kolb 0,5÷1 g odpowiedniej grubości i wykonać pomiar absorpcji roztworów przy długości fali 435 nm w odniesieniu do roztworu otrzymanego przy ślepej próbie.

5.4.4.5. Wykonanie oznaczania. 1 g lub 0,5 g tlenku niklowego technicznego umieścić w zlewce pojemności 400÷600 cm<sup>3</sup>, dodać 25÷30 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), 3÷5 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (1+1) i odparować do sucha. Do suchej pozostałości dodać 10÷15 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1) i ponownie odparować do sucha, powtarzając tę operację jeszcze raz. Rozpuścić osad soli w 50÷60 cm<sup>3</sup> wody i 3÷5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Do oznaczania fotometrycznego odmierzyć współmierną część roztworu próbki zawierającą 0,01÷0,1 mg miedzi, przenieść ją do rozdzielacza pojemności 150÷250 cm<sup>3</sup> i rozcieńczyć wodą do objętości 25 cm<sup>3</sup>. Dodawać kolejno roztwory odczynników, mieszając zawartość rozdzielacza - 5 cm<sup>3</sup> roztworu cytrynianu amonowego, 10 cm<sup>3</sup> roztworu wersenianu sodowego, 2÷3 krople roztworu  $\alpha$ -naftol-ftaleiny, amo-

niaku (0,91) - do zmiany zabarwienia z żółtego na niebieskie i 5 cm<sup>3</sup> roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Dodać 10 cm<sup>3</sup> chloroformu i 2÷3 min energicznie wstrząsnąć. Po rozwarstwieniu się cieczy zlać chloroformowy ekstrakt do kolby pomiarowej pojemności 25 cm<sup>3</sup>.

Powtórzyć jeszcze dwukrotnie ekstrakcję, używając za każdym razem po 5 cm<sup>3</sup> chloroformu. Ostatni ekstrakt powinien być bezbarwny. Jeśli jest zabarwiony, to oznaczanie fotometryczne należy powtórzyć, odmierzając mniejszą część współmierną roztworu próbki. Zebrane w kolbie ekstrakty dopełnić do objętości 25 cm<sup>3</sup> czystym chloroformem i wymieszać. Roztwór chloroformowy przesączyć przez suchy sącze średniej gęstości albo dodać 0,5÷1 g bezwodnego siarczanu sodowego w celu osuszenia od pozostałej wody.

Następnie zmierzyć absorpcję roztworu, stosując kuwetę odpowiedniej grubości i filtr o maksymalnej przepuszczalności 435 nm.

Jako porównawczy należy stosować ekstrakt zawierający wszystkie użyte do analizy odczynniki.

5.4.4.6. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi ( $X_1$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{b \cdot 1,2518}{m} \cdot 100$$

w którym:

- $b$  - ilość miedzi odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- 1,2518 - mnożnik przeliczeniowy z Cu na CuO,
- $m$  - odważka próbki odpowiadająca odmierzonej części roztworu, g.

5.4.4.7. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartościach tlenku miedziowego:

- do 0,25% - 0,01%,
- powyżej 0,25% do 0,5% - 0,05%.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń.

#### 5.4.5. Oznaczanie zawartości siarczanów

5.4.5.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, strącenie jonów siarczanowych w postaci osadu siarczanu baru, wyprażenie i zważenie.

#### 5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18), roztwory 1+1 i 5+95.
- b) Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+9.
- c) Chlorek barowy, roztwór 10-procentowy.
- d) Oranż metylowy, roztwór wodny 0,1-procentowy.
- e) Wodorotlenek sodowy, roztwór 10-procentowy.
- f) Azotan srebrny, roztwór 1-procentowy zakwaszony (1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+9) na 100 cm<sup>3</sup> roztworu).
- g) Roztwór do przemywania osadu siarczanu barowego: 10 cm<sup>3</sup> 10-procentowego roztworu chloru barowego i 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,18) dopełnić wodą do objętości 1 dm<sup>3</sup>.

5.4.5.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki umieścić w zlewce pojemności 600÷800 cm<sup>3</sup> i rozpuścić na gorąco w 70÷80 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1). Po rozpuszczeniu próbki roztwór odparować do sucha. Osad soli rozpuścić w 35÷40 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1) i ponownie odparować do sucha, powtarzając tę czynność jeszcze raz. Rozpuścić na gorąco suchą pozostałość w 10÷15 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1) i 10÷150 cm<sup>3</sup> wody, przesączyć przez sączek średniej gęstości z miazgą sączkową i przemyć 5÷6 razy gorącym roztworem kwasu solnego (5+95), a następnie 3÷4 razy gorącą wodą. Osad z sączkiem odrzucić.

Do przesączu dodać kilka kropli roztworu oranżu metylowego i roztworu wodorotlenku sodowego do odczynu zasadowego, unikając nadmiaru. Następnie dodać roztworu kwasu solnego (1+1) do odczynu słabo kwaśnego i nadmiar po 2 cm<sup>3</sup> tego kwasu na każdej 100 cm<sup>3</sup> roztworu próbki. Roztwór ogrzać do wrzenia, dodać 20÷25 cm<sup>3</sup> gorącego roztworu chloru barowego, umieścić w łaźni wodnej na 30 min, a następnie pozostawić w temperaturze pokojowej przez 1÷2 godz. Roztwór z wytrąconym osadem przesączyć przez gęsty sączek z niewielką ilością miazgi sączkowej i przemyć osad 5÷6 razy roztworem do przemywania, a następnie wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Około 5 cm<sup>3</sup> przesączu nie powinno dawać zmętnienia z roztworem azotanu srebrowego. Następnie umieścić sączek z osadem w tyglu porcelanowym lub platynowym, wysuszyć, spalić sączek, wyprażyć osad w temperaturze 900°C do stałej masy.

Tygiel z otrzymanym osadem siarczanu barowego ochłodzić w ekcykatorze i zważyć.

5.4.5.4. Obliczanie wyników. Zawartość siarczanów ( $X_2$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{b \cdot 0,3430}{m} \cdot 100$$

w którym:

- $b$  - masa osadu siarczanu barowego, g,
- 0,3430 - zawartość SO<sub>3</sub> w 1 g siarczanu barowego,
- $m$  - odważka próbki, g.

5.4.5.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 0,03%.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń. Dopuszcza się stosowanie innych metod zapewniających wymaganą dokładność.

#### 5.4.6. Oznaczanie zawartości wilgoci

5.4.6.1. Zasada oznaczania polega na wysuszeniu próbki w suszarce do stałej masy w temperaturze 105°C i zważeniu.

5.4.6.2. Aparatura. Suszarka elektryczna z regulacją temperatury.

5.4.6.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki odważyć z dokładnością do 0,0005 g w naczynku wagowym uprzednio wysuszonym i zważonym, następnie suszyć w temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy. Naczynko z wysuszoną próbką przykryć, ochłodzić w ekcykatorze i zważyć.

5.4.6.4. Obliczanie wyników. Zawartość wilgoci ( $X_3$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{(m - b)}{m} \cdot 100$$

w którym:

- $m$  - odważka próbki, g,
- $b$  - masa próbki po wysuszeniu, g.

#### 5.5. Ocena wyników badań

5.5.1. Ocena wyników sprawdzenia wyglądu zewnętrznego. Jeśli wyniki sprawdzenia wyglądu zewnętrznego nie odpowiadają wymaganiom wg 3.1, partię należy uznać za niezgodną z normą.

5.5.2. Ocena wyników sprawdzenia składu chemicznego. Jeśli wyniki sprawdzenia składu chemicznego nie odpowiadają wymaganiom wg 3.2, partię należy uznać za niezgodną z normą.

5.6. Atest. Do każdej partii tlenku niklowego technicznego należy dołączyć atest wg BN-74/0809-01, p.2.2.

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych METALE - CBON.

2. Normy związane

PN-58/C-34400 Pigmenty. Pobieranie próbek

BN-74/0809-01 Metale nieżelazne. Zaświadczenie jakości i atest

3. Autorzy projektu normy - inż. Zdzisław Czupryna - Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych METALE oraz inż. Roman Kril - Huta Miedzi GŁOCÓW.