

试验研究

三氯化钛还原-重铬酸钾滴定法测定球团矿中TFe

王际祥¹,李西忠¹,董丙成¹,王成林¹,吴 诚²

(1 莱芜钢铁集团有限公司,山东 莱芜 271104;2 上海材料研究所,上海 200437)

摘 要:采用碱混合熔剂熔融试样,熔融物以热水浸取盐酸酸化后,用 $\text{SnCl}_2\text{-TiCl}_3$ 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,以钨酸钠为指示剂指示还原终点;在硫磷混酸介质中,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准溶液滴定球团矿中TFe含量。该法测定TFe的绝对误差 $<0.15\%$,避免了用重铬酸钾氧化褪去钨蓝色泽时易引入的误差。

关键词:重铬酸钾滴定法;球团矿;TFe;碱混合熔剂

中图分类号:O655.23

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2011)02-0052-02

由于膨润土的存在,球团试样用硫磷混酸冒烟溶解,以重铬酸钾滴定法测定全铁时,测定结果往往偏低。究其原因发现有少量白色粒状样品粘结于溶样瓶底部,盐酸加入后加热也不溶解转化为 FeCl_3 。经过用球团矿标样多次实验,证明分析全铁结果普遍偏低 $0.30\% \sim 0.47\%$ 。由于球团矿中二氧化硅和三氧化二铝含量较高,而且其中的黏结性物质不易被酸溶解完全,夹杂少量铁粘结于瓶底,导致铁的结果偏低^[1-2]。

关于重铬酸钾滴定法测定TFe的方法,国标法是将试样先用盐酸酸解,过滤、回收残渣,残渣以氢氟酸处理,焦硫酸钾熔融、浸取、酸化后,用重铬酸钾滴定法测定全铁^[3]。此法操作繁琐、分析周期长,不适合快速炼铁分析需要。鉴于此,参考有关文献^[3-7],以碱混合熔剂熔融试样,水浸取盐酸酸化,先用氯化亚锡将大部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,再以钨酸钠为指示剂,用三氯化钛继续将剩余的 Fe^{3+} 定量还原。过量的三氯化钛影响铁的测定,在硫酸铜催化剂作用下,用空气中的氧将其氧化为 TiCl_4 。以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准溶液滴定TFe量,取得了令人满意的结果。本方法改用硫酸铜催化,以水中的溶解氧及空气中游离氧氧化过量的三氯化钛,与钨酸钠形成钨蓝色泽氧化褪去,避免了用重铬酸钾氧化褪去钨蓝色泽时易引入的误差。

1 实验部分

1.1 试剂

碱混合熔剂(碳酸钠+硼砂=3+2);盐酸(1.19 g/mL);6%氯化亚锡溶液:称取6 g氯化亚锡溶解于20 mL热盐酸中,用水稀释至100 mL;20%钨酸钠溶液:称取20 g钨酸钠于烧杯中,加90 mL水溶解后,

加10 mL磷酸混匀;三氯化钛溶液:移取三氯化钛溶液(15%~20%)1份,加9份盐酸(1+3)混匀;0.5%硫酸铜溶液;硫磷混酸:将150 mL硫酸(1.84 g/mL)在搅拌下缓慢注入700 mL水中,冷却后再加入150 mL磷酸(1.70 g/mL),混匀;0.2%二苯胺磺酸钠指示剂;0.008 333 mol/L重铬酸钾标准溶液:称取2.451 5 g预先在150 °C烘干1 h的重铬酸钾(基准试剂)溶解于少量水中,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀;0.05 mol/L硫酸亚铁铵溶液:称取19.7 g硫酸亚铁铵溶解于硫酸(5+95)中,移入1 000 mL容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

1.2 实验方法

称取0.200 0 g试样于预先盛有碱混合熔剂3 g的铂金坩埚中,混匀,再覆盖1 g碱混合熔剂,盖上坩埚盖,于950~1 000 °C高温炉内熔融5 min,取出稍冷却后,置于盛有70 mL热水的250 mL烧杯中,加20 mL盐酸,在低温电炉上加热至熔融物完全溶解,移入500 mL锥形瓶中,用水冲洗净铂金坩埚和烧杯(试液备用)。

将500 mL锥形瓶中试液加热近沸,滴加氯化亚锡溶液至浅黄色,取下水稀释试液使体积约180 mL左右,加1 mL钨酸钠溶液,滴加三氯化钛溶液呈显蓝色,加硫酸铜溶液3滴,摇动3~5 s使蓝色褪去,用流水冷却至室温,加入20 mL硫磷混酸,加二苯胺磺酸钠指示剂4滴,用重铬酸钾标准溶液滴定至试液呈稳定的紫红色为终点。

1.3 空白实验

与试样同时操作,在加硫磷混酸之前,加入5 mL硫酸亚铁铵溶液,用重铬酸钾标准溶液滴定至终点(标准溶液消耗量 V_1 , mL);再加5.0 mL硫酸亚铁铵溶液,以重铬酸钾标准溶液滴定至终点(标准溶液消耗量 V_2 , mL),前后滴定消耗重铬酸钾标准溶液量之差 V_0 即为空白值($V_0 = V_1 - V_2$)。

按下式计算全铁的质量分数(%):

收稿日期:2010-09-02

作者简介:王际祥,男,1938年生,原莱钢技术中心高级工程师,长期从事钢铁、铁合金、矿石原材料及冶金辅助材料分析方法的试验研究与修订工作。

$$w(\text{TFe}) = (V - V_0) \times 0.002\ 792\ 5/m \times 100.$$

式中: V 为滴定试样溶液消耗重铬酸钾标准溶液的量, mL; 0.002 792 5为1 mL 0.008 333 mol/L重铬酸钾标准溶液相当的铁量, g; m 为称取试样量, g。

2 实验结果与讨论

2.1 样品预处理方法的选择

分别用国家标准法、碱混合熔剂熔样法、硫磷混合酸冒烟溶解样品法对球团矿标样进行处理, 结果表明, 本法与国家标准法的误差相近, 并且低于硫磷混合酸冒烟溶解样品法的测定误差, 但本法比国家标准法操作简便、省时。

2.2 准确度实验

选用不同含铁量的球团矿标样进行准确度实验, 每个标准样品测定3次, 取其平均值, 国标法和本法测定铁结果误差均在国家标准允许误差范围内。唯有硫磷混合酸冒烟溶解试样测定铁结果普遍偏低, 且超出国标允许误差($\pm 0.30\%$), 结果见表1。

表1 球团矿标样测定TFe结果对照($n=3$) %

样品号	标准值	国标法		本法		硫磷混酸法	
		实测	误差	实测	误差	实测	误差
GSBH31001-96	62.68	62.74	-0.06	62.60	0.08	62.28	0.40
W-88307	61.97	61.87	0.10	61.89	0.12	61.50	0.47
W-88307a	65.54	65.60	-0.08	65.48	-0.08	65.04	0.50
BH0101-6W	58.65	58.54	0.06	58.50	0.15	58.12	0.53
93-34	63.42	63.50	-0.08	63.52	-0.10	62.91	0.51
93-35	62.04	62.14	-0.10	62.24	-0.08	61.60	0.44

注: 93-34和93-35球团矿的测定结果由山东鲁丽钢铁有限公司技术中心提供。

球团矿中含有一定量的膨润土, 利用硫磷混合酸冒烟溶解试样, 不易使其溶解完全。本法通过酸溶和碱熔实验, 找出了最佳实验方法。此方法操作简单, 测定结果稳定, 铁的回收率几乎达到100%, 分析铁结果与国标法测定结果吻合, 满足了快速炼铁生产和进厂球团矿质量把关的要求。

2.3 氯化亚锡的作用

实验先用氯化亚锡还原大部分 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , 是为了减少三氯化钛用量, 防止钛盐水解浑浊影响滴定终点的观察。若氯化亚锡溶液加入过量, 则应滴加3%高锰酸钾溶液氧化, 使试液回复黄色后, 再用氯化亚锡溶液还原至浅黄色。

2.4 钨酸钠的作用

当试液中 Fe^{3+} 定量被还原为 Fe^{2+} 后, 过量的三氯化钛溶液可使指示剂钨酸钠中的六价钨还原为蓝色的五价钨化合物。故实验加入钨酸钠氧化还原指示剂, 可用于判别 Fe^{3+} 是否被三氯化钛还原完全以及确定过量的三氯化钛被氧化的终点。所以用三氯化钛还原 Fe^{3+} 时钨蓝色泽出现即为 Fe^{3+} 已经完全被还

原, 此时应控制三氯化钛溶液过量1滴为好, 过量太多钨蓝色泽褪去缓慢。

2.5 硫酸铜的作用

过量的三氯化钛影响铁测定的结果。以往的方法多采用重铬酸钾氧化过量的还原剂 TiCl_3 , 易引入测定误差。用文献[3]法测定TFe时, 遇到含铜量 $> 0.1\%$ 时, 当用三氯化钛还原剩余 Fe^{3+} 后, 发现溶液显钨蓝色泽很快褪去。为此, 实验在滴加三氯化钛溶液后加入少量硫酸铜溶液, 在硫酸铜的催化作用下, 摇动3~5 s, 用空气中游离氧将三氯化钛氧化为四氯化钛使蓝色褪去, 该法测定铁的绝对误差 $< 0.15\%$, 避免了用重铬酸钾氧化褪去钨蓝色泽时易引入的误差。

2.6 硫磷混酸的作用

磷酸的作用是调节试液酸度使氧化还原反应速率加快, 磷酸的作用是使滴定过程中产生的 Fe^{3+} 转化为稳定的无色的 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ 。一方面, 消除了 Fe^{3+} 黄色的干扰, 便于观察滴定终点; 另一方面, 磷酸同 Fe^{3+} 形成了络合物, 降低了 Fe^{3+} 的浓度, 因而降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位。这样在到达滴定终点时, 不仅能使电位突跃部分增大(突跃开始时的电位降低了), 而且可避免二苯胺磺酸钠指示剂($E_0=0.85\text{ V}$)被 Fe^{3+} 氧化而过早地改变颜色, 消除终点提前现象。

2.7 钨酸钠指示剂中加磷酸的作用

配制钨酸钠指示剂时, 加入少量磷酸可避免析出钨酸沉淀, 影响效果。加入磷酸后, 使其生成磷钨杂多酸就不易生成沉淀。

3 结论

碱混合熔剂熔融试样对球团矿中TFe的测定结果和国家标准分析方法测定TFe结果吻合, 分析误差均在国家标准方法允许误差范围之内。本法在GB/T 6730.5-1986方法^[3]的基础上, 改用硫酸铜催化代替重铬酸钾, 在硫酸铜催化作用下, 以水中溶解氧及空气中游离氧将过量的 TiCl_3 与钨酸形成的钨蓝色泽氧化褪去, 避免了用重铬酸钾氧化褪去钨蓝色泽时易引入的分析误差。方法简便、快捷, 结果准确, 有利于球团矿生产TFe指标的控制。

参考文献:

- [1] 吴诚. 金属材料化学分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2004.
- [2] 汪文生. 矿物表面润湿性对冷固球团强度的影响[J]. 烧结球团, 1996(4): 29-30.
- [3] 冶金工业信息标准研究院冶金标准化研究所, 中国标准出版社第五编辑室. 矿产品、原料及其试验方法标准汇编[S]. 2版. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] 王际祥, 李玉梅, 马淑华. 三氯化钛无汞法测定铁矿石中铁[J]. 山东机械, 1989(6): 43-44.

(下转第56页)

炉内煤气流分布也相应发生变化,煤气利用率降低。据理论计算,高炉的炉顶煤气成分中CO₂每升高1%,可降低焦比20~25 kg/t,6#高炉因护炉需要,长期低冶炼强度操作,冷风流量只有正常的80%。高炉车间在保持下部鼓风参数稳定的前提下,提出“炉顶压力与回旋区工作状态、布料矩阵与冶炼强度”二个关系,适当调整炉顶压力和布料角度,达到“冷却壁温度波动小,风口回旋区活跃,中心气流有

力”的目的,把煤气利用率一直稳定在47%~48%,使得燃料比一直控制在510 kg/t左右。

3 结 语

莱钢炼铁厂6#高炉低成本护炉生产技术的应用,不仅保证了高炉的安全生产和长期稳定顺行,而且降低了高炉的生产成本,各项经济技术指标明显提高,见表2。

表2 2009年莱钢6#高炉主要经济技术指标

月份	利用系数/(t·m ⁻³ ·d ⁻¹)	焦比/(kg·t ⁻¹)	煤比/(kg·t ⁻¹)	燃料比/(kg·t ⁻¹)	[Si]/%	风温/°C	铁水温度/°C	富氧率/%
1	2.712	325.7	184.9	510.6	0.53	1 173	1 481	2.27
2	2.669	325.0	185.1	510.1	0.59	1 172	1 481	2.16
3	2.707	295.0	208.5	503.5	0.57	1 184	1 480	2.61
4	2.570	300.3	200.6	500.9	0.57	1 186	1 480	2.98
5	2.656	299.1	197.6	496.7	0.52	1 192	1 478	2.57
6	2.600	307.4	192.6	500.0	0.54	1 194	1 478	2.45
7	2.655	304.1	198.2	502.3	0.57	1 178	1 479	2.89
8	2.585	310.4	193.3	503.7	0.55	1 181	1 476	2.44
9	2.226	332.2	178.0	510.3	0.62	1 171	1 477	2.53
10	2.322	337.7	166.4	504.1	0.55	1 176	1 480	2.39
11	2.514	338.1	167.2	505.3	0.54	1 173	1 477	2.35
12	2.586	334.1	172.2	506.3	0.56	1 175	1 476	2.32

由表2可知,莱钢炼铁厂6#高炉2009年全年煤比平均187.87 kg/t,月煤比最高达到208 kg/t,较2008年高出4.77 kg/t;全年平均燃料比为507.3 kg/t,连续5个月煤比≤500 kg/t,较2008年低8.97 kg/t。

低成本护炉技术的关键在于低冶炼强度下如何

维持炉缸的工作状态和安全护炉生产的平衡点,主要影响因素是原燃料的质量,当原燃料质量变化时,高炉对各项操作制度及时调整,避免安全护炉生产和炉况顺行发生冲突。目前,莱钢炼铁厂已在2#高炉和5#高炉推广应用低成本护炉技术,效果良好。

Low-cost Furnace Maintenance Techniques for Laiwu Steel's 1 000 m³ BF

ZHANG Gu-jian, XU Chun-ling, LIU Wei-guo

(The Ironmaking Plant of Laiwu Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China)

Abstract: In order to reduce production cost, Laiwu Steel Ironmaking Plant took a series of measures for No.6 1 000 m³ blast furnace, such as furnace maintenance by titanium balls, adding bush in the tuyere, strengthening the material and fuel management and taphole maintenance, monitoring slag-making process, adjusting air supply system timely, controlling coal ratio reasonably and increasing gas utilization efficiency. Therefore, the blast furnace realized the safe production and stable smooth operation for long time. The coal ratio reached 187.87 kg/t, and average fuel ratio was 507.3 kg/t.

Key words: blast furnace; low-cost; furnace maintenance; gas utilization; material and fuel management

(上接第53页)

- [5] 王际祥,王继新,李爱华.普碳钢轧钢氧化铁粉中全铁的测定[J].山东冶金,2007,29(5):52-53.
[6] 鞍钢钢研所.实用冶金分析[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,

1990.

- [7] 薛明浩,王俊秀,王际祥.测定铁矿石中TFe重铬酸钾滴定法改进实验[J].山东冶金,2009,31(2):49-50.

Determination of Total Iron in Pellet by Titanium Trichloride Reduction and Potassium Dichromate Titration

WANG Ji-xiang¹, LI Xi-zhong¹, DONG Bing-cheng¹, WANG Cheng-lin¹, WU Cheng²

(1 Laiwu Iron and Steel Group Corporation, Laiwu 271104, China;

2 Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract: The sample was treated with alkali mixed flux fusion, dissolved with hot water and hydrochloric acid. The Fe³⁺ was reduced to Fe²⁺ by stannous chloride-titanium trichloride with sodium tungstate as indicator to indicate the end. In the H₂SO₄-H₃PO₄ medium, the total iron in pellet was titrated by potassium dichromate standard solution with sodium diphenylamine sulfonate as indicator. The absolute error of determination TFe is less than 0.15%, avoiding introduced error by using potassium dichromate oxidation for fading tungsten blue.

Key words: potassium dichromate titration; pellet; total iron; basic mixed flux