

试验研究

# 炼钢除尘灰中 $\text{SiO}_2$ 、P、CaO、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 联合快速测定

李凌云, 张寒, 马芳, 房思玲

(山钢股份莱芜分公司 品质保证部, 山东 莱芜 271104)

**摘要:** 试样用碱性熔剂熔融, 稀盐酸浸取酸化定容。移取部分试液, 通过调节分析时各元素的酸度, 以钼蓝光度法测定  $\text{SiO}_2$  和 P; 利用钙镁与 EGTA 络合常数的对数值相差 5.8, 在镁存在的情况下, 用 EGTA 直接滴定钙, 再以 EGTA 掩蔽钙后, 用 CYDTA 直接滴定镁; 以氟化盐置换 EDTA 滴定法测定  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。实现了  $\text{SiO}_2$ 、P、CaO、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  同一母液联合快速测定。应用本方法对炼钢除尘灰中的  $\text{SiO}_2$ 、P、CaO、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行测定, 结果满意, RSD 分别  $\leq 0.69\%$ 、 $4.78\%$ 、 $1.34\%$ 、 $2.81\%$  和  $3.21\%$ 。

**关键词:** 炼钢除尘灰;  $\text{SiO}_2$ ; P; CaO; MgO;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 熔融; 光度法; 滴定法

中图分类号: O657.32; O655.23

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2016)02-0042-03

## 1 前言

由于炼钢除尘灰中含有烧结矿需要的  $\text{SiO}_2$ 、CaO、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TFe 等组分, 将炼钢除尘灰作为烧结原料, 可降低冶炼成本, 废物再利用。除尘灰中所含化学元素量是评价除尘灰品质和配制烧结矿的重要依据, 因此炼钢除尘灰中各元素的分析具有重要意义。对于炼钢除尘灰中各元素的分析目前还没有国标及企业标准方法可循, 参考有关文献<sup>[1-4]</sup>, 通过用烧结矿标样及除尘灰样品进行实验, 制定出了炼钢除尘灰中  $\text{SiO}_2$ 、P、CaO、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的联合快速测定方法, 其准确度、可靠性和误差范围均能满足生产需要, 同时降低了分析人员的劳动强度和化验成本, 提高了分析速度。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

721B 分光光度计。

1) 碱性熔剂: 无水碳酸钠两份与硼酸 1 份混合研细, 烘干, 冷却, 盛于磨口瓶中备用; 2) 盐酸(1+1,  $\rho$  约 1.19 g/mL); 3) 2.5% 钼酸铵溶液; 4) 草硫混合酸: 4% 草酸 4 份与硫酸(1+3.5) 1 份混合; 5) 6% 硫酸亚铁铵溶液: 称取 60 g 硫酸亚铁铵溶解于预先加有 5 mL 硫酸(1+1) 的 300 mL 水中, 再用水稀释至 1 000 mL, 混匀; 6) 硫酸铜溶液: 称取 2.5 g 硫酸铜溶解于 250 mL 硫酸(2+98) 中; 8) 高氯酸( $\rho$  约 1.67 g/mL); 8) 3.5% 酒石酸钾钠溶液; 9) 1% 硝酸铋溶液: 称取 1 g 硝酸铋溶解于 100 mL 硝酸(1+3) 中; 10) 2% 抗坏血酸溶液: 称取 2 g 抗坏血酸溶解于 100 mL 乙醇(1+1) 中; 11) 硫代硫酸钠—无水亚硫酸钠溶液: 称取 0.2 g

硫代硫酸钠及 1 g 无水亚硫酸钠溶解于 100 mL 水中; 12) 三乙醇胺(1+3); 13) 1% 半胱氨酸溶液; 14) 20% 氢氧化钾溶液; 15) 钙黄绿素—百里香酚酞混合指示剂: 称取 0.10 g 钙黄绿素及 0.14 g 百里香酚酞, 5 g 氯化钾混匀研细, 盛于棕色瓶中; 16) 0.2% 达旦黄溶液; 17) 酸性铬蓝 K—萘酚绿 B 混合指示剂: 称取 0.2 g 酸性铬蓝 K 和 0.4 g 萘酚绿 B 与 100 g 氯化钾混匀研细, 烘干, 冷却后盛于棕色磨口瓶中备用; 18) 2% 铜试剂溶液; 19) 氨水(1+1); 20) EGTA 标准溶液(0.01 mol/L): 精确称取 3.803 5 g 乙二醇二乙醚二胺四乙酸(基准试剂)于 250 mL 烧杯中, 加 2 g 氢氧化钾, 以少量水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀; 21) CYDTA 标准溶液(0.01 mol/L): 精确称取 3.463 6 g 环乙烷二胺四乙酸(基准试剂)于 250 mL 烧杯中, 加 2 g 氢氧化钾, 以少量水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀; 22) EDTA 标准溶液(0.02 mol/L); 23) 硫酸铜标准溶液(0.01 mol/L): 用含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量与待测定样品相近的烧结矿标样确定对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的滴定度  $T(\text{mg/mL})$ ; 24) 酚酞指示剂为 0.2% 的乙醇溶液; 25) 乙酸—乙酸钠缓冲溶液(pH 值 4.5): 称取 50 g 无水乙酸钠于烧杯中, 加 300 mL 水溶解后, 加 60 mL 冰乙酸, 再以水稀释至 1 000 mL, 混匀; 26) 固体氟化铵; 27) PAN 指示剂为 0.2% 的乙醇溶液。

### 2.2 操作步骤

1) 试样溶液的制备。称取 0.200 0 g 试样于预先加有 3 g 碱性熔剂的铂金坩埚中, 混匀, 并覆盖 1 g 碱性熔剂, 盖上坩埚盖, 置于 950 ~ 1 000 °C 高温炉内熔融 4 min, 取出稍冷, 置于盛有 100 mL 热水的 250 mL 烧杯中, 加 20 mL 盐酸, 在低温电炉上加热浸取至熔融物全部溶解。用水冲洗净坩埚, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水冲洗净烧杯, 冷却至室温, 用水稀释至刻度, 摇匀为母液。

收稿日期: 2015-02-13

作者简介: 李凌云, 女, 1970 年生, 2009 年毕业于青岛科技大学化学工程与工艺专业。现为莱钢品质保证部工程师, 从事炼铁原燃料质量检验方法的实验研究及质量管理工作。

2) 钼蓝光度法测定SiO<sub>2</sub>。移取5 mL母液于100 mL容量瓶中,加10 mL钼酸铵溶液,摇匀,置于沸水浴中加热30 s,取出以流水冷却至室温,加25 mL草硫混酸,摇匀,立即加5 mL硫酸亚铁铵溶液,用水稀释至刻度,摇匀。1 cm比色皿,于波长680 nm处,以硫酸铜溶液为参比液测定吸光度值,从工作检量线上查得SiO<sub>2</sub>质量分数。

工作检量线的绘制。称取SiO<sub>2</sub>、P含量不同的烧结矿标准样品3~5个,与试样同样的操作步骤显色后,测量SiO<sub>2</sub>、P的吸光度值。以SiO<sub>2</sub>、P含量为横坐标,吸光度值为纵坐标绘制SiO<sub>2</sub>、P的工作检量线。

3) 钼蓝光度法测定P。移取50 mL母液于100 mL容量瓶中,加3 mL高氯酸,摇匀,加5 mL硝酸铋溶液,2 mL硫代硫酸钠—无水亚硫酸钠溶液,10 mL抗坏血酸溶液,5 mL钼酸铵溶液,2 mL酒石酸钾钠溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置5~7 min,2 cm比色皿,于波长660 nm处,以水为参比液测定吸光度值,从工作检量线上查得P质量分数。

4) EGTA络合滴定法测定CaO。移取50 mL母液于250 mL烧杯中,加100 mL水,10 mL三乙醇胺,2 mL半胱氨酸溶液,20 mL氢氧化钾溶液,摇匀。加5滴苯酚红溶液,加约0.1 g钙黄绿素—百里香酚酞混合指示剂,搅拌均匀,在玻璃棒不断搅动下,用EGTA标准溶液滴定,自上而下观察试液中至绿色荧光消失变为红色为终点(杯底需要黑色背景)。按下式计算CaO的质量分数(%):

$$\text{CaO} = \frac{C_1 \times V_1 \times 56.08 / 1000}{m \times 50 / 500} \times 100$$

式中: C<sub>1</sub>为EGTA标准溶液的浓度, mol/L; V<sub>1</sub>为滴定CaO所消耗EGTA标准溶液的体积, mL; 56.08为CaO的摩尔质量, g/mol; m为称取试样量。

5) CYDTA络合滴定法测定MgO。移取50 mL母液于500 mL锥形瓶中,加50 mL水,5 mL酒石酸钾钠溶液,10 mL三乙醇胺,加入EGTA标准溶液(其加入量等于滴定钙时所消耗的mL并过量0.5 mL),加10 mL氨水(1+1)调节试液pH值,加2 mL铜试剂溶液,加适量酸性铬蓝K—萘酚绿B混合指示剂,用CYDTA标准溶液滴定至试液由暗红色转变至蓝绿色为终点。按下式计算MgO的质量分数(%):

$$\text{MgO} = \frac{C_2 \times V_2 \times 40.31 / 1000}{m \times 50 / 500} \times 100$$

式中: C<sub>2</sub>为CYDTA标准溶液的摩尔浓度, mol/L; V<sub>2</sub>为滴定MgO所消耗CYDTA标准溶液的体积, mL; 40.31为MgO的摩尔质量, g/mol。

6) 强碱分离氟化铵置换EDTA滴定法测定Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。移取50 mL母液于250 mL烧杯中,加50 mL

氢氧化钾溶液,用玻璃棒搅拌后,加热煮沸30 s取下,用脱脂棉过滤于500 mL锥形瓶中,用热水洗涤铁等氢氧化物沉淀5~6次,弃去沉淀。于锥形瓶中加入5~7 mL DTA标准溶液,酚酞指示剂3滴,用盐酸(1+1)调节试液出现淡红色,并过量1滴,加入20 mL乙酸—乙酸钠缓冲溶液,加热煮沸3 min取下,加PAN指示剂8滴,用硫酸铜标准溶液滴定至紫红色突变(不计数)。加10 mL乙酸—乙酸钠缓冲溶液,加2 g氟化铵,加热煮沸3 min取下,加PAN指示剂3滴,立即用硫酸铜标准溶液滴定至蓝紫色突变为终点。按下式计算Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数(%):

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{T \times V_3}{m \times 50 / 500} \times 100$$

式中: T为每mL EDTA标准溶液对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的滴定度, g/mL; V<sub>3</sub>为滴定加入氟化铵置换释放出的EDTA所消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL。

### 3 实验结果与讨论

由于没有炼钢除尘灰标样,实验用与炼钢除尘灰中化学成分含量相近的烧结矿标样,按照实验方法同样操作测定SiO<sub>2</sub>、P、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结果,验证分析方法的准确度,实验结果见表1。由表1可知,按照本方法测定炼钢除尘灰中的SiO<sub>2</sub>、P、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量,相对标准偏差分别≤0.69%、4.78%、1.34%、2.81%和3.21%,结果有较好的重现性和准确度。

实验说明及注意事项:

1) 本法使用碱性熔剂在高温条件下熔融样品,借此将Si、P氧化成正硅酸、正磷酸状态,稀盐酸浸取定容后,分取试液可直接用钼蓝光度法测定Si、P。

2) 用硫酸铜溶液为参比液,可同时降低Si显色溶液吸光度值,使钼蓝光度法适用于高含量Si的测定,提高Si的分析准确度。

3) 因三乙醇胺、半胱氨酸、酒石酸钾钠等掩蔽剂与Fe、Al等金属离子形成的络合物比Ca、Mg离子与EGTA、CYDTA形成的络合物更稳定,可起掩蔽作用,能消除对Ca、Mg滴定的干扰<sup>[4]</sup>。

4) 少量的重金属离子封闭Ca、Mg指示剂,使络合滴定法测定Ca、Mg时终点拖长或滴定不出终点,可加半胱氨酸及铜试剂消除之<sup>[3]</sup>。

5) 钠盐的存在能使钙黄绿素指示剂滴定Ca达到终点时残余荧光增强,使滴定终点拖长或导致不出现滴定终点,钾盐则无此现象,所以,只能用氢氧化钾调节测定Ca的pH值。

6) 由于EGTA与Ca、Mg的络合物稳定性相差很大(lgKCa<sup>2+</sup>=11.0, lgKMg<sup>2+</sup>=5.2),因此,可以在氢氧化钾调节pH值为12.5~14时,以较灵敏的钙黄绿素作

表1 烧结矿标样及炼钢除尘灰试样实验分析结果 %

样品编号	组分	标准值	本法测定值(n=6)						平均值	标准偏差	RSD
w-88306a	SiO <sub>2</sub>	7.46	7.52	7.56	7.49	7.51	7.49	7.54	7.52	0.028	0.37
烧结矿	P	0.052	0.051	0.053	0.054	0.051	0.052	0.054	0.053	0.001	2.63
	CaO	11.87	11.58	11.94	11.98	11.92	12.03	11.88	11.89	0.16	1.34
	MgO	2.94	2.89	2.99	2.88	2.99	2.82	2.88	2.91	0.068	2.34
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.24	2.29	2.21	2.29	2.26	2.32	2.21	2.26	0.045	2.01
GBW07219	SiO <sub>2</sub>	9.03	9.06	9.07	8.99	9.01	9.09	8.99	9.04	0.044	0.48
烧结矿	P	0.028	0.027	0.029	0.027	0.026	0.029	0.029	0.028	0.001	4.78
	CaO	13.00	12.95	12.9	13.05	12.9	13.02	12.9	12.95	0.067	0.52
	MgO	3.34	3.29	3.35	3.39	3.29	3.35	3.39	3.34	0.045	1.35
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.10	2.06	2.09	2.14	2.12	2.09	2.18	2.11	0.043	2.02
93-30	SiO <sub>2</sub>	10.86	10.89	10.81	10.86	10.79	10.81	10.99	10.86	0.074	0.69
烧结矿	P	0.038	0.035	0.037	0.039	0.037	0.040	0.037	0.038	0.002	4.700
	CaO	11.95	11.99	11.87	11.89	12.04	12.04	11.87	11.95	0.083	0.69
	MgO	2.08	2.04	2.09	2.13	2.16	2.01	2.04	2.08	0.058	2.81
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18	2.26	2.20	2.29	2.12	2.16	2.29	2.22	0.071	3.21
2010-11-2	SiO <sub>2</sub>		6.99	7.08	7.05	7.02	7.02	7.05	7.04	0.031	0.45
炼钢除尘灰	P		0.059	0.056	0.058	0.06	0.058	0.056	0.058	0.002	2.77
	CaO		4.99	5.06	5.09	5.06	4.95	5.09	5.04	0.057	1.14
	MgO		3.09	3.05	3.09	3.15	3.18	3.09	3.11	0.048	1.53
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.76	5.82	5.79	5.86	5.91	5.86	5.83	0.054	0.93
2010-11-5	SiO <sub>2</sub>		8.26	8.19	8.26	8.31	8.19	8.31	8.25	0.054	0.65
炼钢除尘灰	P		0.039	0.036	0.039	0.037	0.036	0.036	0.037	0.002	3.96
	CaO		10.86	11.03	11.09	11.03	11.03	10.99	11.01	0.078	0.71
	MgO		2.76	2.83	2.83	2.79	2.69	2.86	2.79	0.062	2.20
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6.29	6.36	6.32	6.39	6.36	6.32	6.34	0.036	0.57
2010-12-9	SiO <sub>2</sub>		7.09	7.16	7.12	7.09	7.14	7.16	7.13	0.032	0.45
炼钢除尘灰	P		0.042	0.044	0.041	0.045	0.043	0.041	0.043	0.002	3.83
	CaO		9.86	9.92	9.94	9.92	9.98	9.94	9.93	0.039	0.40
	MgO		3.07	3.15	3.18	3.10	3.15	3.18	3.14	0.044	1.42
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.92	5.09	5.06	5.01	4.99	5.06	5.02	0.062	1.23

指示剂,用EGTA标准溶液滴定Ca量,同时又能用EGTA掩蔽Ca以消除对滴定Mg时的影响,用氨水调节pH值为10,以酸性铬蓝K—萘酚绿B为指示剂,用CYDTA直接滴定Mg量取得了较好的效果<sup>[4]</sup>。

7)EGTA滴定Ca时加少量达旦黄溶液是为了使绿色荧光消失后呈现的紫红色终点更清晰。

8)以氟化铵置换EDTA滴定法测定Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时,由于EDTA和Cu的络合物CuY为蓝绿色,所以用Cu<sup>2+</sup>标准溶液滴定时终点颜色不单纯是Cu—PAN的紫红色,而是蓝绿色和紫红色混合色蓝色。

## 4 结 语

将炼钢除尘灰中SiO<sub>2</sub>、P、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等组

分的单独测定,改为用碱性熔剂处理试样,用同一母液联合系统测定,经用烧结矿标样分析检验,该方法不仅可以缩短分析周期,降低分析成本,而且还有较高的准确度,分析结果完全在国标误差范围内,满足了生产检验与质量把关的需要。

### 参考文献:

- [1] 李凌云,张寒.硫酸铜催化重铬酸钾滴定法测定炼钢除尘灰中TFe[J].冶金标准化与质量,2014(6):26-28.
- [2] 鞍钢钢铁研究所.实用冶金分析[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1989.
- [3] 王际祥.用半胱氨酸作测定钙的掩蔽剂[J].山东冶金,1983(2):41-42.
- [4] R.蒲希比(Rudolf Pribil).实用络合滴定法[M].李焕然,译.广州:中山大学出版社,1987.

## Joint Rapid Determination of SiO<sub>2</sub>, P, CaO, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Steelmaking Dust

LI Lingyun, ZHANG Han, MA Fang, FANG Siling

(The Quality Assurance Department of Laiwu Branch of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China)

**Abstract:** The samples with alkaline flux melting, hydrochloric acid leaching and acidification of constant volume. Portion of the solution was treated by various elements, regulation and control analysis of the acidity, SiO<sub>2</sub> and P were determined by molybdenum blue spectrophotometric method. The use of calcium and magnesium and EGTA complexation constants on the numerical difference of 5.8, in the presence of magnesium, EGTA direct titration of calcium, and then to EGTA masking calcium, magnesium by CYDTA direct titration. In order to fluoride replacement EDTA titration to determine the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P, CaO implementation, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the same solution fast united determination. Application of this method for steelmaking dust in the SiO<sub>2</sub>, P, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were determined with satisfactory results, RSD were less than or equal to 0.69%, 4.78%, 1.34%, 2.81% and 3.21%.

**Key words:** steelmaking dust; SiO<sub>2</sub>; P; CaO; MgO; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; melting; spectrophotometry; titration