

鼓风炉渣中氧化钙的测定方法改进

符永际

(湖南东港锑品有限公司, 湖南 永州 425900)

摘要 在参照 DHF83-B 多元素快速分析仪法测定炉渣中氧化钙的基础上, 对鼓风炉渣中氧化钙的测定方法进行了改进。用盐酸(1+1) 溶样, 三乙醇胺掩蔽残留的铁、铝、锰等元素, 以钙指示剂作指示剂, 于 pH 值大于 12 时用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙。EDTA 滴定法分析结果的相对标准偏差 RSD 为 2.82%, 与 DHF83-B 多元素快速分析仪法比较, 其结果基本一致。该方法具有准确度高、快速简便等优点, 适用于冶炼炉渣中氧化钙含量的测定。

关键词 鼓风炉渣; 氧化钙; EDTA 滴定法

中图分类号: O655.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0055-03

Improving the Analytical Method for Determination of Calcium Oxide in Blast Furnace Slag

FU Yongji

(Antimony Products Co., Ltd. Hunan East, Yongzhou, Hunan 425900, China)

Abstract Based on the methodology of DHF83-B high speed multi-element analysis instrument, we improved the analytical method for determination of calcium oxide in blast furnace slag. We used (1+1) hydrochloric acid to dissolve sample, and use triethanolamine as the masking agents for the residual elements including iron, aluminum, manganese and so on. At pH bigger than 12, EDTA standard solution was used to titrate calcium oxide using calcium indicator as the titration indicator and the content of calcium oxide was determined. Relative standard deviation (RSD) of the EDTA titrimetric method is 2.82%, and the analytical results are basically consistent with those obtained according to the DHF83-B methodology. It concluded that our method is accurate, fast and simple and is suitable for application in determination of calcium oxide in melt furnace slag.

Keywords blast furnace slag; calcium oxide; EDTA titrimetric method

1 引言

鼓风炉渣是各种脉石和焦炭灰分氧化物与少量的金属硫化物和金属等物质组成的熔融体。而炉渣中主要化学成分是 SiO_2 、 FeO 、 CaO 三种氧化物, 一般占炉渣量的 90%, 同时还含有 1%~2% 的锑以及少量的 Al_2O_3 、 MgO 等其它氧化物。锑鼓风炉渣要求产出的渣量少, 且渣含锑低, 这样才能保证有较低

的燃料消耗和较高的回收率, 降低渣含锑就等于提高回收率^[1]。硅、铁、钙量的测定对于提高回收尤其重要。

大部分化验室对鼓风炉渣中硅、铁、钙量的测定一直采用高温灼烧成氧化钙, 以盐酸溶解, 再测定。该方法有操作繁琐、分析时间长、使用试剂多, 分析成本高等缺点。将溶样方法进行改进, 用三乙醇胺掩蔽残留的铁、铝、锰等干扰元素, 用 EDTA 标准溶

收稿日期: 2011-05-26 修回日期: 2011-06-28

作者简介: 符永际, 男, 工程师, 主要从事对有色金属的分析及技术管理工作。E-mail: Fuyongji1314@sina.com

液在 pH 值大于 12 时滴定试样中氧化钙含量,其测定结果与 DHF83-B 多元素快速分析法基本吻合,且操作快速、简便,适合于炉渣中氧化钙的快速测定。

2 实验部分

2.1 主要试剂

盐酸(1+1),三乙醇胺溶液(1+1);氢氧化钠溶液(20%)。

钙指示剂:将 0.5 g 钙指示剂与 25 g 氯化钠混匀,储存于磨口棕色瓶中。

氧化钙标准溶液:称取碳酸钙基准试剂 3.5696 g 于 200 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(1+1)和 35 mL 水,煮沸溶解冷却后,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

EDTA 标准溶液(0.01 mol/L)^[2-3]: (称取 3.7400 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠)置于烧杯中,加水溶解后,用水稀释至 1 L。

所有实验用水均为二次去离子水。

2.2 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

吸取 25.00 mL 氧化钙标准溶液三份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水、5 mL 三乙醇胺、10 mL 氢氧化钠(20%),0.1 g 钙指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至纯蓝色,即为终点。

按式(1)计算 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定系数:

$$T_{CaO} = \frac{CV}{V_1} \quad (1)$$

式中: T_{CaO} ——与 1.00 mL EDTA 标准滴定溶液相当的氧化钙的质量, mg/mL;

C ——氧化钙标准溶液的浓度, mg/mL;

V ——所取氧化钙标准溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值, mL。

2.3 实验方法

准确称取 0.2 g(精确到 0.0001 g) 鼓风炉渣于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(1+1),加入 35 mL 水,于电炉上煮沸 4~5 min,取下冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

用移液管移取 25 mL 溶液于 250 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 三乙醇胺,加水至 150 mL,用 20% 氢氧化钠调节至 pH=12,并过量 2 mL,加入约 0.1 g 钙指示剂,用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定,溶液颜色由紫红变成纯蓝色,并放置 30 s,不褪色为终

点。

2.4 氧化钙含量计算

根据公式(2)计算鼓风炉渣中氧化钙的含量:

$$\omega(\text{CaO})/\% = \frac{T_{CaO} V}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中

T_{CaO} ——与 1.00 mL EDTA 标准滴定溶液相当的氧化钙的质量, mg/mL;

V ——滴定氧化钙所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

m ——称样量, g。

3 结果与讨论

3.1 溶样方法选择

称取一定量的炉渣按 EDTA 滴定法和 DHF83-B 多元素快速分析法进行实验。其分析结果如表 1 所示。

表 1 溶样方法选择

溶样方法	分析结果	$\omega/\%$
EDTA 滴定法	16.75, 16.80	
DHF83-B 多元素快速分析法	16.82, 16.80	
		16.90

由表 1 可见,两种溶样方法的分析结果均满足分析要求,但改进溶样方法分析时间短、成本低、准确度高、操作简便,故实验时选用改进溶样方法。

3.2 酸度对滴定结果的影响

实验过程中滴定酸度 pH 值应大于 12,若 pH 值小于 12 时,滴定终点不稳定,无法指示终点。滴定时加入 10 mL 氢氧化钠(20%),pH 值大于 12,终点稳定。

3.3 共存元素的影响

鼓风炉渣中主要共存元素为铁、锰、铝等,它们的存在对分析结果有影响,采用盐酸(1+1)溶样,加入 5 mL 三乙醇胺掩蔽即可消除铁、锰、铝等元素对氧化钙测定的影响。

3.4 精密度与准确度

用 EDTA 滴定法与 DHF83-B 多元素快速分析法(简称分析法)对管理样进行分析测定,方法相对标准偏差分别为 2.82% 和 1.73%,两种分析方法测定结果基本一致,如表 2 所示。

3.5 样品分析

采用 DHF83-B 多元素快速分析法及 EDTA

滴定法对鼓风炉渣进行测定, 结果见表3所示。

表2 精密度与准确度($n=4$)

Table 2 Precision and accuracy $\omega/\%$

方法	标准值	测定值	平均值	相对标准 偏差/ %
EDTA 滴定法	17.65	17.55, 17.60	17.60	2.82
		17.65, 17.60		
分析仪法	17.60	17.62, 17.65	17.61	1.73
		17.54, 17.60		

表3 EDTA 滴定法与分析仪法测定
氧化钙的结果对照

Table 3 Comparison of the EDTA titrimetric method
with the DHF83-B method for determination of calcium
oxide in blast furnace slag $\omega/\%$

样品名称	测定方法	CaO		
鼓风炉渣 1#	分析仪法	21.30	21.25	21.26
	EDTA 容量法	21.25	21.20	21.30

(上接第52页)

表5 光谱分析结果与化学分析结果的比对

Table 5 Comparison of spectrometric data with
chemical analysis data $\omega/\%$

样品	元素	光谱 分析	化学 分析	同化学 分析差值	允许临界 差 CD	结论
样品 1	Si	2.54	2.60	-0.06	0.12	符合要求
	P	0.040	0.034	+0.006	0.013	符合要求
	Mn	0.36	0.34	+0.02	0.02	符合要求
	Mg	0.05	0.05	0.00	0.02	符合要求
样品 2	Si	2.80	2.92	-0.12	0.12	符合要求
	P	0.076	0.071	+0.005	0.019	符合要求
	Mn	0.60	0.58	+0.02	0.03	符合要求
样品 3	Mg	0.03	0.04	-0.01	0.01	符合要求
	Si	1.92	2.02	-0.10	0.10	符合要求
	P	0.023	0.022	+0.001	0.01	符合要求
	Mn	0.22	0.21	+0.01	0.01	符合要求
	Mg	0.03	0.04	-0.01	0.01	符合要求

从表5可以看出, 经淬火热处理后的球墨铸铁的光谱分析结果与化学分析结果基本一致。能够满足分析要求。

7 结语

通过对球墨铸铁制品试样进行淬火热处理, 改变它的表面组织为半白口化状态, 结构致密, 从而可以进行直读光谱分析。激发后, 被激发的样品表面出现有黑晕的正常激发点, 可以读取准确的数据, 大大提高了检测速度和效率。常规元素的分析结果稳

4 结语

从实验中可以看出 EDTA 滴定法测定鼓风炉渣中的氧化钙具有准确度高, 精密度高等特点, 完全能取代 DHF83-B 多元素快速分析仪法, 且分析一批样品只需要 10 min, 节约时间, 节省电能, 操作简便, 适合于冶炼炉渣及实验室中推广应用。

参考文献

- [1] 贾箐华. 降低鼓风炉渣含锡的生产实践[J]. 江西有色金属, 2009(2): 31-33
- [2] 廖静波, 李文梅. 锡鼓风炉渣中硅酸盐与锡的快速测定[J]. 湖南有色金属, 2007(5): 52-55.
- [3] 张杰, 田秀梅, 戚淑芳, 等. 钢渣中游离氧化镁含量的测定[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 54-57.

定性、准确性均较理想, 可以用于成品球墨铸铁的日常分析。

参考文献

- [1] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 24234-2009 铸铁 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [2] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 20123-2006 钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.46-1989 钢铁及合金化学分析方法 火焰原子吸收分光光谱法测定镁量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [4] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.59-2008 磷含量的测定 钼磷钼蓝分光光度法和钼磷钼蓝分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.60-1997 钢铁及合金化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [6] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.63-1988 钢铁及合金化学分析方法 高碘酸钠(钾)光度法测定锰量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- [7] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度(准确度与精密度) 第六部分: 准确度值的实际应用[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 2-3.