

Improved Method of Determining Total Iron in Iron Ore by Potassium Dichromate Volumetric Method

Shaobo Yang

Minmetals Mining Holdings Limited, Lu'an, Anhui, 056000, China

Abstract

When determining the total iron content of iron ore, it is mainly for the detection of total iron including complex silicate containing iron. In actual application, iron ore decomposition needs to combine the characteristics of iron ore, separate the interference factors, and select the method of acid decomposition or alkali fusion. Usually, sodium peroxide is used to melt decomposition is a more common method. The iron ore can also be used in the hydrochloric acid method or phosphate-dissolved ore. In the acid decomposition sample, titanium trichloride or tin dichloride can be used to achieve trivalent iron reduction, and potassium dichromate titration can be used to determine iron content Method to detect. In this study, titanium trichloride was used to improve the original method by potassium dichromate volumetric method. According to different conditions including temperature indicator and engineering particles, the experimental method was optimized through experimental comparison. The standard deviation of the final result of the method is 0.16%, which is basically consistent with the national standard test results.

Keywords

potassium dichromate; volumetric method; iron ore; total iron

重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁的方法改进

杨少波

五矿矿业控股有限公司, 中国·安徽 六安 056000

摘要

在测定铁矿石全铁含量时, 主要是针对铁含量包括含铁复杂硅酸盐进行检测。铁矿石分解在实际应用中需要结合铁矿石的特点, 分离干扰因素, 选用酸分解或者碱熔融的方式, 通常采用过氧化钠进行熔融分解是比较常用的方法, 对于不含复杂硅酸盐的铁矿也可以采用盐酸法或者磷酸溶矿的方式, 在酸分解样品中可使用三氯化钛或二氯化锡实现三价铁还原, 而测定铁含量时可采用通过重铬酸钾滴定法进行检测。在本研究中利用三氯化钛通过重铬酸钾容量法的方式对原有的方法进行改进, 根据包括温度指示剂、工程粒子的不同条件, 通过实验对比进行实验方法优化分析, 研究发现利用的方法最终测出的结果标准偏差为 0.16%, 与国标检测结果基本符合。

关键词

重铬酸钾; 容量法; 铁矿石; 全铁

1 引言

近年来随着中国经济的发展, 建筑行业也得到了显著提高, 随着建筑工程施工规模的扩大对于钢铁需求量逐渐提高, 且钢铁行业检测要求也越来越高。钢铁企业为满足社会需求不断提高生产能力, 在钢铁行业中铁矿石是基础原材料。当前中国拥有丰富的铁矿石矿藏, 但无法适应当前快速发展的经济需求, 对铁矿石的庞大需求量, 因此部分还需要根据进口需要导致中国铁矿石进口量逐年增加。尤其是在口岸检查以及铁矿石生产中, 相关的检测技术已经获得了快速发展, 也从一定程度上提高了对于元素检测的准确度。当前在铁矿

石检测中使用矿物分析技术进行铁矿石品位监控具有十分重要的作用。当前中国在铁矿石全铁检测中的方法较多, 而近年来在全铁测定过程中常使用的方法为重铬酸钾容量法, 该方法原理简单, 而且操作便捷, 但操作条件掌握难度较高, 很容易由于操作失误导致出现结果偏差问题, 因此对原有的方法进行改进能够使溶解速度时间以及分析精确度显著提升。

在测定铁矿石中的全铁含量中近年来常使用汞法作为标准方法, 适用于矿石、合金等全铁含量的测定, 但该方法需要使用盐酸分解铁矿石, 而且在高温盐酸溶液中测试会形成铁离子络合剂, 以氯化汞作为还原剂, 将铁离子还原为亚铁离子利用氯化汞去除过量氯化酚生成白色沉淀的方法具有

较高的准确度，酸性强，但由于氯化汞毒如果将氯化汞排入下水道之后会导致出现慢性病毒事件，且对于长期接触二氯化汞的检测人员来说也是十分不利的，而且汞排放可通过多种循环途径沉浸在水质和土壤中，导致严重的污染物质，无汞检测已经成为当前全铁含量特定的主要方法。针对近年来多种无汞测定法获得了快速部分，且已经列为国家标准。本研究主要针对三氯化碳-重铬酸钾-中性指示剂容量法进行分析，对原有检测方法进行改进，能够对不实验条件进行比较分析，优化全铁测定的方法。^[1]

2 实验部分

2.1 实验器材

滴定管、铁架台。

2.2 实验试剂

盐酸、硝酸：购自上海宜鑫化工有限公司，分析纯。

中性红指示剂：中性红。称取 0.5 克中性红，用水稀释至 100ml 融解并摇匀。

硫磷混酸：硫酸，磷酸按 1：1 配制。

重铬酸钾标准溶液的配制：称取 3.5119g 重铬酸钾之后，将其置于 150 摄氏度烘箱内烘烤两小时，溶解之后转移到 1L 的容量瓶中。

本研究以二次去离子水作为实验用水。

3 使用原理与操作

铁矿石是一种难分解的矿物，且分解速度较慢，在样品分析过程中首先将样品通过 200 目筛，使其粒度低于 0.074mm。同时铁矿石能够被盐酸在低温电炉中加热分解，最终为白色残渣，表明样品经酸解之后如果残渣为黑色或其他颜色，主要是由于铁中含有硅酸盐能够溶于盐酸中，可使用氟化氢或者氢氟酸再次加热，使样品完全分解。磁铁矿分解速度也比较慢，可以在高温炉中加入硫磷混合酸进行分热促进分解，但加热时间应当合理控制，不能较长以防形成焦磷酸盐。部分铁矿石样品很难开展酸分解，因此可以采用碱熔法方式进行样品分解，常使用的溶剂包括氢氧化钠，碳酸钠，过氧化钠等，碱熔之后需要再使用盐酸浸取。^[2]

所使用的样品经过盐酸和硫磷混酸分解之后，用二氯化锡还原铁离子，最终能够生成三价铁离子和二价亚铁离子，以

钨酸钠作为指示剂，利用三氯化碳能够将三氯化铁离子化为还原为二价铁离子，最后以二苯胺磺酸钠作为指示剂，在磷酸和硫酸条件下使用重铬酸钾进行滴定，能够使铁离子氧化为三价铁离子。根据所消耗的重铬酸钾体积进行铁含量的计算。

从使用步骤上来看，称取 0.2g 样品将其置于 250 毫升的锥形瓶中，加入部分水溶解之后，摇匀，使样品与瓶底分离，加入 15 毫升硫磷混合酸之后，将其置于电炉中加热煮沸，此时加入 2 毫升硝酸溶解之后会形成三氯化硫白烟。

4 结果

4.1 温度与时间的影响

在熔矿的过程中中应当提高温度，如果温度较低则无法观察到白烟产生或者白烟形成不明显，所需时间较长，尤其是溶样不完全。温度较高时不仅能够缩短熔矿时间，同时还能提高熔矿能力，能够观察到三氯化硫白烟的产生，且不会产生焦磷酸盐白色沉淀。当温度达到一定条件之后，采用不同的溶样时间测定，结果也存在一定差异，其结果是存在一定差异的。根据该结果可以发现，选择 20 分钟作为溶样时间是比较合适的。

4.2 硫酸浓度的影响

在本研究中所使用的反应式如下 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。通过该化学公式可以看出，在酸性条件下进行滴定反应时，该研究结果表明当盐酸使用量低于 5 毫升时，会使还原终点有一定程度的迟缓，当盐酸加入量高于 15 毫升时最终滴定终点现象不明显。根据实验发现，选取 10 毫升作为盐酸滴定量，将溶液的酸度控制在 10%~15% 之间是比较合适的。

4.3 共存物的影响

由于扩样品中含有有机物以及硫化物等物质，将样品置于 550 摄氏度的高温炉中能够去除有机物以及去除其他含硫物质，如果矿样中 Ti 和砷的含量高于 0.5 毫克时，需要进行干扰因素测定，将样品至于 600 摄氏度的高温炉中去除。如果当矿物量中铜含量高于 1 毫克，钒含量高于 0.8 毫克，钼含量高于 1 毫克，锡和钨的含量高于 60 毫克，这种情况下，也需要开展干扰因素测定。采用碱熔分离的方法进行去除，如果镍钴铬金属含量较高，由于离子本身存在颜色，因此在还原三价铁离子的过程中很难观察实验现象，可以在溶液中加入

入过量氨水能够使铁生成氢氧化物沉淀,进而使其与镍钴钨金属离子有效分离。当存在大量的偏硅酸时会包裹铁离子,将其吸附到铁离子表面,使三价铁离子还原不完全,进而使最终的滴定结果数值偏低,这种情况下可以使用硫酸和氢氟酸进行样品分解,以消除不良因素影响。

4.4 其他因素影响

在实验过程中其他因素也会影响最终的滴定结果:第一,反复使用烧瓶很容易使烧瓶外部形成黑色物质,影响颜色判断。第二,三氯化钛在处于磷酸条件下会形成磷酸钙白色沉淀,影响最终决定结果观察。三氯化钛 - 三氯化铁进行三价铁还原之后,如果放置时间较久很容易被氧化,此时会使溶液呈现蓝绿色,无法再次滴加三氯化钛将其还原,再使用重铬酸钾氧化过量三氯化钛时蓝绿色为终点。针对这种情况下应当使用蒸馏水稀释,滴定还原之后的三价铁离子在处于磷酸条件下很容易被氧化,放置时间较久会使最终滴定结果偏低,因此需要立即开展滴定实验。此外,可以加入硝酸,在溶液过程中加入硝酸能够促进样品溶解,以消除反应过程中硫化物对实验结果产生的影响。加入双氧水之后,在氯化亚锡还原三价铁的过程中使最终颜色为淡黄色,但这种颜色很难把握,甚至会出现滴定过量的问题,由于加入氯化亚锡过多导致结果偏高,为防止这种问题的产生,尤其对于低含量样品出现氯化亚锡过量的问题,可以先使溶液保持红色,再使用双氧水将其氧化为淡黄色。合理选择溶样酸,在滴定过程中硫酸能够促进分解,提高分解温度,抑制焦磷酸盐的产生,提高分解能力,加入磷酸之后经脱水缩合产物较正磷酸,具有较强的配位能力和酸性能力,因此磷酸也被认为是矿石分解的有效溶剂。硫酸和磷酸的比例为 1:1 会形成白色沉淀,影响滴定,且最终的分析结果不稳定,而当磷酸和硫酸的比例为 2:1 时,此时有白色沉淀产生,且平均结果数值偏高,当磷酸和硫酸的加入比例为 5:2 时白色沉淀产生具体结果较为准

确。因此在本实验中可以选择磷酸和硫酸,加入比例为 5:2。针对样品在实验过程中要求提前将样品置于干燥箱中进行烘干,使温度控制在 105 摄氏度,完成烘干之后还需要将其置于干燥器中,冷却到室温进行测定^[1]。烘干主要是能够提高测试结果准确度,避免由于实验样品中含有水分,导致最终测定结果不准确,针对空白测定由于试剂纯度以及水质等多种因素的影响,存在部分杂质会使最终滴定结果偏高,因此需要开展空白测定。

5 样品分析

如表 1 所示,进行国家一级标准样品结果测定以及推荐值比较,参考中石国金比对,结果 z 比分数低于 2,该结果较为准确。

表 1 3 种标准样品测定结果与推荐值比较

测试项目 Test items	样品 Sample	实验结果 Experiment results	稳健平均值 Robust mean	稳健标准偏差 Robust standard deviation	Z 比分数 Z-score
TFe	锌精矿 12-1 Zinc concentrate	5.89	5.75	0.41	0.34
TFe	多金属矿 12-1 Multi-metal ore	36.05	35.54	0.54	0.94
TFe	铁矿石 Iron ore	67.43	66.95	0.25	1.9

6 结语

本研究采用三氯化钛 - 重铬酸钾 - 中性指示剂法进行全铁含量测定,利用该方法进行不同条件下的比较优化,最终获得较为合理的全铁含量测定法,避免外界因素的干扰,使滴定结果更加准确。

参考文献

- [1] 杜晶. 测定铁矿石中全铁含量的三种氧化还原法的对比研究 [J]. 福建分析测试, 2018(4):60-62.
- [2] 王振宇. 无汞、快速重铬酸钾容量法测铁的方法研究 [J]. 甘肃冶金, 2018(3):81-82.
- [3] 蒋孝明. 铁精粉全铁含量精准测定中的操作细节 [J]. 现代矿业, 2017,33(11):256.