

Research on Determination of Iron Content in Slag Tailings by Titanium Trichloride-Potassium Reichroite Capacity Method

Yanyan Shi Chao Li Qiangkun Tian Linjuan Yang

Chuxiong Central Yunnan Nonferrous Metals Co., Ltd., Chuxiong, Yunnan, 675099, China

Abstract

The titanium trichloride potassium dichromate volumetric method is used to determine the iron content in slag dressing tailings. The method principle is as follows: Decompose the sample with potassium fluoride and sulfur phosphorus mixed acid, reduce a large amount of ferric iron to divalent iron with stannous chloride, use sodium tungstate as indicator, use titanium trichloride to reduce a small amount of ferric iron to low price to produce "tungsten blue", then oxidize with potassium dichromate until the blue disappears, use sodium diphenylamine sulfonate as indicator, and titrate with potassium dichromate standard titration solution to the end point, Determination of iron content in slag tailings, determination of iron content in slag tailings. Compared with the ammonia separation method, the experimental results are not obviously systematic. The method has good precision, high accuracy and fast analysis speed. It is suitable for the determination of iron content in slag separation tailings.

Keywords

titanium trichloride; potassium dichromate; slag separation tailings; iron

三氯化钛-重铬酸钾容量法测定渣选尾矿中铁含量的检测分析

施艳艳 李超 田强坤 杨琳娟

楚雄滇中有色金属有限责任公司, 中国·云南 楚雄 675099

摘要

采用三氯化钛-重铬酸钾容量法测定渣选尾矿中铁含量, 其方法原理: 氟化钾、硫磷混合酸分解试样, 用氯化亚锡将大量三价铁还原成二价铁, 以钨酸钠为指示剂, 用三氯化钛将少量三价铁还原成低价至生成“钨兰”, 再用重铬酸钾氧化至蓝色消失, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至终点, 测定渣选尾矿中铁含量。实验结果与氨分离法比对, 无明显系统性, 该方法具有良好的精密性, 准确度高, 分析速度快, 适用于渣选尾矿中铁含量的测定。

关键词

三氯化钛; 重铬酸钾; 渣选尾矿; 铁

1 引言

渣选尾矿可用于水泥等其他建筑材料, 有一定经济价值, 笔者所在厂渣选尾矿中铜含量在 0.2%~0.3%, 铁含量在 40%~45% 一般情况而言, 含铜物料中铁含量的测定均采用氨分离法, 与铜分离, 消除铜对铁的干扰, 其方法参考 GB/T3884.15—2014 铜精矿化学分析方法第 15 部分: 铁量的测定重铬酸钾滴定法, 该方法准确度高, 但分析过程长, 导致分析结果时效性差, 生产流程指导不及时, 因笔者所在厂渣选尾矿中铜含量不高, 因此试验不采用氨分离法, 直接测定渣选尾矿中铁含量具有可行性。

【作者简介】施艳艳 (1985-), 女, 中国云南楚雄人, 工程师, 从事分析检测研究。

2 试验部分

2.1 主要试剂

- ①盐酸 (1+1): 100mL 浓盐酸溶于 100mL 水中、混匀。
- ②三氯化钛溶液 (1+9): 取一份三氯化钛溶液 (15%~20%) 与 9 份盐酸 (1+9) 混匀, 加一层石蜡液保护。
- ③硫磷混合酸 (1+1): 1 份浓硫酸与 1 份浓磷酸等体积, 混匀。
- ④氟化钾溶液 (250g/L)。
- ⑤氯化亚锡溶液 (60g/L): 称取 6g 氯化亚锡溶于 20mL 浓盐酸中, 用水稀释至 100mL, 混匀。
- ⑥钨酸钠溶液 (250g/L): 称取 25g 钨酸钠溶于 50mL 水中, 加入 5mL 浓磷酸, 用水稀释至 100mL, 混匀。
- ⑦二苯胺磺酸钠溶液 (10g/L): 将 1g 二苯胺磺酸钠溶于少量水中, 稀释至 100mL。

⑧其中，重铬酸钾标准滴定溶液： $T(K_2Cr_2O_7/Fe) = 0.003000 \text{ g/mL}$ 。

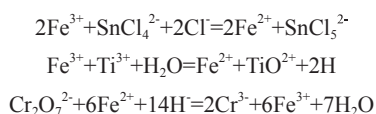
2.2 试验方法

称取渣选尾矿试料 0.3g (精确至 0.0001g) 置于 250mL 锥形瓶中，加入 5mL 氟化钾溶液 (250g/L)，摇动锥形瓶使试样分散，再加 15mL 硫磷混合酸 (1+1)，放在已加热至 400℃~450℃电炉上，加热至锥形瓶内蒸发冒烟至瓶口，取下，冷却至室温^[3]。用少量水吹洗瓶口，加 10mL 盐酸 (1+1)，滴加氯化亚锡溶液 (60g/L) 至浅黄色，用少量水沿瓶口吹洗锥形瓶内壁后，加水 50mL，放置在低温电炉上加热至微沸，并保持 5min，取下，迅速冷却至 40℃~60℃。立即加入 10 滴钨酸钠溶液 (250g/L)，滴加三氯化钛溶液 (1+9) 至浅蓝色，用水沿瓶口吹洗锥形瓶内壁，再滴加重铬酸钾溶液 (浓度为标准滴定液的 1/3) 至浅蓝色刚好消失，加 3 滴二苯胺磺酸钠指示剂 (10g/L)，用重铬酸钾标准溶液滴定至紫色 (稳定时间不少于 30s) 为终点，随后做空白试验。

3 结果与讨论

3.1 反应式

发生的主要化学反应如下：



3.2 样品分解时长的控制

采用硫磷混酸溶样时间不能太长，以硫酸盐充满瓶颈时取下为宜，试样分解时间长，会生成焦磷酸盐，包裹试样，使结果偏低。渣选尾矿中含大量硅酸铁，难以分解，运用硫酸的高沸点性 (硫酸沸点：384℃) 加快氟化钾对硅酸铁的分解速率。分解时长控制的试验：分别采用本法对 TWZ 1~9 号试样按照以下两种方法进行分解时长控制的试验，进行结果比对。方法 1 是溶至硫酸烟充满瓶颈。方法 2 是溶至硫酸烟充满瓶颈 +3min。测定结果列于表 1^[2]。

表 1 样品分解时长控制的结果比对

样品名称	Fe%		
	方法 1	方法 2	差值
GSBH30001-97	54.11	53.77	-0.34
TWZ-1	40.29	39.75	-0.54
TWZ-2	43.59	43.21	-0.38
TWZ-3	37.23	36.89	-0.34
TWZ-4	49.67	49.23	-0.44
TWZ-5	37.72	37.39	-0.33
TWZ-6	38.55	38.75	+0.20
TWZ-7	36.68	36.39	-0.29
TWZ-8	40.78	40.93	+0.15
TWZ-9	39.87	39.66	-0.21

由表 1 可见，方法 2 结果的系统性偏低。

3.3 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺ 的控制

Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺ 采用两步还原：氯化亚锡、三氯化钛，

两者用量此消彼长。采用氯化亚锡还原时必须还原大量的 Fe³⁺ 离子，否则会导致三氯化钛用量增加，大量的三氯化钛在滴定中会水解生成白色沉淀物，影响滴定终点的观察。用氯化亚锡还原时，滴定至溶液呈淡黄色为止，再进行下一步操作^[3]。

三氯化钛还原时，用流水迅速冷却至 40℃~60℃，立即用三氯化钛还原立即滴定，中间不能放置，否则由于空气氧化后使结果偏低。Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺ 控制的试验：分别采用本法按以下两种方法对 TWZ 1~9 号试样进行 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺ 控制的测定，进行结果比对。方法 1 是用流水迅速冷却至 40℃~60℃，立即用三氯化钛还原立即滴定。方法 2 是用流水迅速冷却至 40℃~60℃，中间放置 2min，再用三氯化钛还原后滴定^[1]。测定结果列于表 2。

表 2 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺ 控制的结果比对

样品名称	Fe%		
	方法 1	方法 2	差值
GSBH30001-97	54.11	53.67	-0.44
TWZ-1	40.29	39.70	-0.59
TWZ-2	43.59	43.79	+0.20
TWZ-3	37.23	36.76	-0.47
TWZ-4	49.67	49.15	-0.52
TWZ-5	37.72	37.22	-0.50
TWZ-6	38.55	38.18	-0.37
TWZ-7	36.68	37.04	+0.36
TWZ-8	40.78	40.33	-0.45
TWZ-9	39.87	39.49	-0.38

由表 2 可见，方法 2 是用流水迅速冷却至 40℃~60℃，中间放置 2min，再用三氯化钛还原后滴定，结果系统性偏低。

3.4 重铬酸钾标准溶液标定

标定重铬酸钾的标准物质有纯铁丝 (99.99%) 和 Fe₂O₃ (光谱纯)。纯铁丝易氧化，不易保存，建议采用 Fe₂O₃ 进行标定，Fe₂O₃ 使用前需进行前处理，处理方法如下^[3]：

将 Fe₂O₃ 置于瓷坩埚中，在马弗炉中于 1000℃ 下灼烧一小时后取出，放在干燥器中冷至室温，备用。按需求准确称取前处理后的 Fe₂O₃ 于烧杯中，加入 20mL 盐酸，盖上表皿，于低温电炉上分解完全后取下，冷至室温，以下同样品分析方法。

3.5 精密度与准确度的考察

3.5.1 精密度试验

取 2 个不同的试样，各试样分别按试验方法独立地进行 6 次测定，试验结果列于表 3。

表 3 精密度试验

样品名称	Fe%						RSD
	1	2	3	4	5	6	
TWZ-1	40.26	40.41	40.49	40.28	40.31	40.56	0.302
GSBH30001-97	53.84	54.01	53.88	54.14	53.97	53.79	0.237

由表 3 可见，本方法的精密度高，重现性和稳定性好。

3.5.2 准确度试验

分别采用氨分离法和本法对 TWZ 1~9 号试样进行测定,测定结果列于表 4。

表 4 准确度试验

样品名称	Fe%		
	本方法	氨分离法	差值
GSBH30001-97	54.11	53.97	+0.14
TWZ-1	40.29	40.41	-0.12
TWZ-2	43.59	43.48	+0.11
TWZ-3	37.23	37.15	+0.08
TWZ-4	49.67	49.78	-0.11
TWZ-5	37.72	37.49	+0.23
TWZ-6	38.55	38.75	-0.20
TWZ-7	36.68	36.79	-0.11
TWZ-8	40.78	40.93	-0.15
TWZ-9	39.87	39.66	+0.21

由表 4 可见,用本方法与氨分离法通过 10 件样品比对,均在允差范围内,通过误差统计,本方法与氨分离法之间方法系统误差 +0.146%,在可接受范围内。

3.6 回收试验

为了考察本法的准确度,在 GSBH30001-97 和 TWZ-01 号试样中加入不同含量的铁标准进行加标回收试验,测试方法与样品分析方法一致,结果列于表 5。

由表 5 可见,在本法的试验条件下,回收率在 99.75%~102.81%,符合常量分析要求^[4]。

表 5 加标回收试验

试样编号	加入铁量 / mg	实测的铁含量 / mg	回收铁量 / mg	回收率 / %
GSBH30001-97	0.00	162.33	—	—
	150.00	312.03	149.70	99.80
	300.00	468.22	305.89	101.96
TWZ-01	0.00	120.87	—	—
	150.00	275.09	154.22	102.81
	300.00	420.11	299.24	99.75

4 结语

试验证明,采用三氯化钛-重铬酸钾滴定法测定渣选尾矿中铁含量,试验方法精密度高、准确度高、稳定性好,方法的操作要点在样品分解时长的控制,Fe³⁺还原为 Fe²⁺的控制、重铬酸钾标准滴定溶液的标定。铜含量在 0.2%~0.3% 范围内对铁的测定没有影响,采用本法直接测定渣选尾矿中铁含量是可行的,无需进行铜铁分离^[5]。

参考文献

- [1] 徐修平,海冰,曾申进.GB/T6730.5—2007 铁矿石全铁含量的测定三氯化钛还原法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 薛明浩,王俊秀,张小燕,等.测定铁矿石中T_{Fe}的重铬酸钾滴定法改进实验[J].山东冶金,2009,31(2):49-53.
- [3] 曹胜利.有色冶金分析手册[M].北京:冶金工业出版社,2008,1(2):225-231.
- [4] GB/T3884.15—2014.铜精矿化学分析方法第15部分:铁量的测定重铬酸钾滴定法[S].
- [5] GB/T601—2002 化学试剂标准滴定溶液的制备[S].