

萤石检验中取样和化验方法的改进

李刚, 孔元, 张金花

(张店钢铁总厂, 山东 淄博255007)

摘要: 萤石有多种颜色, 一批萤石中不同颜色的块矿 CaF_2 含量相差较大, 小批量散装萤石检验中存在不均匀的问题。为此, 结合张钢实际情况, 提出了目测法与实际取样相结合的方法, 同时改进萤石 CaF_2 化验方法, 利用硼酸-盐酸混合酸加热溶解并测定钙量, 利用钙指示剂取代钙黄绿素、百里香酚酞和无水硫酸钾混合指示剂, 结果快速准确, 分析时间约为0.5 h。

关键词: 萤石; CaF_2 ; 取样; 化验

中图分类号: P578.3+1; 0655.2

文献标识码: B

文章编号: 1004-4620 (2007) 04-0083-02

1 前言

萤石 (Fluorite), 又称氟石, 化学成分为氟化钙 (CaF_2)。萤石具有能降低难熔物质的熔点, 促进炉渣流动, 使渣和金属很好分离, 在冶炼过程中脱硫、脱磷, 增强金属的可锻性和抗张强度等特点。因此, 它作为助熔剂被广泛应用于钢铁冶炼及铁合金生产、化铁工艺和有色金属冶炼。冶炼用萤石矿石一般要求氟化钙含量大于65%。根据矿物的共生组合、构造条件、围岩特征, 并结合加工性能, 萤石矿床可分为单一型萤石矿床和“伴生”型萤石矿床。其中单一型萤石矿床矿石组成以萤石、石英为主, 并有少量的方解石、重晶石、高岭石、黄铁矿、冰长石、钾长石、微量的金属硫化物和含磷矿物, 此类矿石可以作为冶金萤石块矿。由于萤石块矿是从天然矿脉中用爆破方法开采出来的原矿石, 再经人工挑选整理而成一批批货品。其品质随矿脉本身和产地加工情况而有不同, 有的产地到货品质比较均匀, 有的到货粒度不匀, 块与块之间品位差异很大, 因此在萤石检验工作中, 取样的代表性与化验方法是否良好至关重要。为提高萤石检验水平, 张钢对萤石的取样和化验进行了一系列的试验改进工作。

2 萤石的取样

2.1 取样现状

由于炼铁用萤石粒度较大, 张钢合同要求进厂萤石粒度在10~50 mm, 10 mm以下的粉矿需控制在5%以内, 因此给取样的代表性带来一定的困难。对同一批萤石按照常规物料取样方法进行了多次取样, 每次沿料堆中线布5点, 使用取样铲取样, 每点取样量约3 kg。在同样条件下, 按照同一方法化验 CaF_2 含量, 取样4次的 CaF_2 化验结果分别为43.97%、66.59%、20.65%、42.88%。

萤石有多种颜色, 按常见颜色可划分出绿、紫、蓝等品种, 为调查情况, 对一批萤石中不同颜色的块矿进行分类, 见图1。



白色非晶体

白色晶体

绿色晶体

紫色绿色晶

图1 萤石按颜色不同分类

对图1所示的4种块矿单独取样并化验, CaF_2 含量分别为: 白色非晶体9.29%, 白色晶体4.20%, 绿色晶体80.52%, 紫色绿色晶体74.32%。

从以上结果可以看出, 绿色晶体 CaF_2 含量最高, 紫色绿色晶体也在标准要求以上, 而白色非晶体或晶体 CaF_2 含量均极低, 分析认为是共生的石英。

按照GB2008-1987《散装氟石取样、制样方法》中规定, 最少总取样量为100 kg, 品质波动大的要在400 kg以上。张钢萤石一批到货量一般为1、2车, 取样100~400 kg以上, 不仅造成一定的浪费, 而且取样量多也造成样品运送困难、制样流程长的问题。

另外由于张钢货场比较紧张, 进厂货物卸车时间紧, GB/T2008-1987中规定的按时间间隔或分层取样难以做到, 当前取样一般为卸车后取样, 因此需要根据现场情况, 制定相应的取样方式。

2.2 取样方法改进

2.2.1 目测现场情况 当萤石进厂后, 取样人员首先对该批萤石各种颜色所占的比例进行目测观察, 并记录现场情况。样品经检验得到结果后, 与现场目测情况进行对照, 如相差较大, 则应适当增加取样点和取样量进行复验。

2.2.2 三线布点取样 进厂萤石采取车车取样, 卸车后, 卸车面与滑坡面均成坡形, 一般采取顶部、卸车面中线与滑坡面中线3线取样。1) 列运萤石卸车后, 滑坡面较大, 卸车面相对较小。滑坡面中线均匀布5点, 卸车面中线均匀布4点, 顶部均匀布3点, 取样前应首先在取样点位置去掉10~20 cm的表皮, 每点取样量不少于4 kg, 每车取样量不少于50 kg。2) 汽运萤石由于单车量比火车少, 卸车后整体堆形较小, 滑坡面与卸车面形状相差不大, 因此在分线布点时一般滑坡面中线均匀布3点, 卸车面中线均匀布3点, 顶部均匀布2点, 取样前首先在取样点位置去掉10~20 cm的表皮, 每点取样量不少于6 kg, 每车取样量不少于50 kg。3) 对粒度大于50 mm的大块萤石采取砸碎后取样。将布点位置半径20 cm的圆周范围内的大块萤石砸至20~30 mm, 取其能代表大块品质的部分碎块样品。注意在取粒度样品时, 需要单独取样, 不能使用砸取样。

3 萤石的化验

萤石的传统的化验方法是将碳酸钙和氟化钙分离后, 再进行测定, 这种方法准确度高, 但分析周期长, 不应当前的工业生产需要。张钢采用硼酸—盐酸混合加热溶解分析萤石氟化钙, 其化学反应方程式为:

$$2\text{CaF}_2 + 4\text{HCl} + \text{H}_2\text{BO}_3 = 2\text{CaCl}_2 + \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$
 经过试验证明, 该法准确快速。

3.1 试剂

三乙醇胺溶液: 1:1; 氢氧化钠溶液: 20%; 钙指示剂: 0.5 g钙指示剂与50 g干燥的氯化钠研细混匀, 储存于试样瓶中备用; EDTA标准溶液: 0.02 mol/L, 称取EDTA基准试剂5.58 g用于适量水中, 溶解后, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度。

3.2 分析步骤

准确称取0.5 g样品于干燥的250 mL高形烧杯中, 加硼酸1.0 g, 浓盐酸10 mL, 用玻璃棒搅匀, 加热溶解, 浓缩至糖浆状(约10 min), 加水60 mL, 煮沸, 趁热用紧密滤纸滤于250 mL容量瓶中, 洗烧杯3次, 洗残渣4次, 冷至室温, 并稀释至刻度。

移取试液25.0 mL于250 mL锥形瓶中, 加水70 mL, 三乙醇胺溶液3 mL, 氢氧化钠溶液15 mL, 钙指示剂少许, 用EDTA标准溶液滴定至纯蓝色为终点^[1]。计算公式:

$$\text{CaF}_2\% = \text{标样标准含量} / \text{标样滴定毫升数} \times \text{试样滴定毫升数}。$$

3.3 分析结果

按照该方法对多个萤石标样进行分析，以标样BH0121-2W (CaF₂=87.33%)为参照物，计算所得结果见表1。

表1 萤石标样分析结果 %

标样编号	标准含量	化验结果	误差	国标允许差
YSB14793-02	76.79	77.07	0.28	±0.40
GBW07251	90.87	90.90	0.03	±0.50
BH0121-9W	90.55	90.75	0.20	±0.50
BH0121-11W	88.54	88.26	-0.28	±0.40

通过标样对照结果，误差在GB 5195.1-85《氟石化学分析方法—EDTA容量法测定氟化钙量》规定的允许误差范围内，说明该方法准确度较好。

该方法利用硼酸-盐酸混合酸加热溶解并测定钙量，虽然其中同时溶有少量碳酸钙，但由于一般萤石中碳酸钙含量在0.4%以内，可以不予考虑。另外利用钙指示剂取代GB 5195.1-85中的钙黄绿素、百里香酚酞和无水硫酸钾混合指示剂，简单易行，终点明显。该方法整个分析时间约为0.5 h，简便快捷，可满足生产检验需要。

参考文献：

[1] 范春华. 萤石中CaF₂的快速分析[J]. 理化检验：化学分册，2002，9：468.

[返回上页](#)