

碳酸钠-氧化锌半熔分解的改进及其应用

张志勇 陈述 周海波 李子尚 杨林 黄宝贵

(长沙矿冶研究院,湖南长沙410012)

摘要 重晶石难溶于酸,硫酸钡重量法测定含重晶石矿物中的硫含量一直都是岩矿分析的难点。文中以几种典型重晶石样品,采用碳酸钠-氧化锌半熔分解法测定重晶石样品中总硫的回收率。通过优化实验参数,使重晶石中的硫转化浸出彻底,总硫的回收率达到99.5%,实验RSD低于1%,改变了前人普遍认为的碳酸钠-氧化锌半熔方法不适用于含重晶石和元素硫的样品含硫量测定的认识,大大拓宽了碳酸钠-氧化锌半熔分解法的适用范围。

关键词 重晶石;半熔分解;碳酸钠-氧化锌;应用

中图分类号:O652 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2013)S0-0056-04

0 前言

重晶石是钡的最常见矿物,它的主要成分为硫酸钡,属于正交(斜方)晶系的硫酸盐矿物。重晶石比重大,硬度低,化学性质稳定,几乎不溶于水和酸,无毒,无磁性,能吸收X-射线和 γ -射线,是重要的工业原料^[1]。自然界中硫酸钡是硫元素的一种重要存在形式。在重晶石矿开发利用及含重晶石成分的萤石矿、铜矿、铅矿、锌矿、铁矿、锰矿等矿产资源开发利用时,硫酸钡含量、氧化钡含量及总硫(或三氧化硫)的含量都是必须检测的成分指标,研究重晶石的半熔分解对选冶工艺有着重要的指导作用。重晶石不溶于酸,含重晶石矿物的分解一直是这类岩矿样品分析的难点,普遍认为碳酸钠-氧化锌半熔方法不适用于重晶石、元素硫及含锡矿样中硫的测定^[2]。目前,通常认为最有效的方法是在铂坩锅中用碳酸钠在1000℃马弗炉中熔融使硫酸钡中的钡转化成碳酸钡而与硫酸根分离。该分解方案需用到的铂坩锅价格昂贵,一般的实验室可能不具备条件,而且每熔一次样会有1mg左右铂的损失,且当样品中含有Hg,Pb,Au等金属及非金属(S,Se,Te,P,As,Sb,B,C)时,能与铂形成低熔点合金,极易损坏铂坩锅^[3]。此外,样品中的锡等干扰元素也易随之分解进入溶液,干扰后续测定。因此探索出一条干扰少,

操作简便,分析成本低,适用于各类含重晶石矿样的实验方案具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用的重晶石和含重晶石样品分别来自湖南省矿产测试利用研究院、酒泉钢铁公司及重晶石标准样品,其主要成分见表1。

实验中所用主要试剂及来源见表2。

碳酸钠-氧化锌混合熔剂:将碳酸钠在碾钵内磨至粒度小于200 μm ,再与氧化锌按3:2混合。

碳酸钠洗液(20g/L)、**盐酸**(1+1)、**氯化钡**(100g/L)、**硝酸银**(10g/L)。

实验中使用的主要仪器设备见表3。

1.2 实验方法

1.2.1 半熔分解浸出提取

称取0.2000~0.5000g试样于一底部铺有一层4~5mm厚的碳酸钠-氧化锌混合熔剂的30mL瓷坩锅中,仔细混匀后再覆盖3~4mm厚的一层碳酸钠-氧化锌混合物,将坩锅先放在马弗炉边缘上数分钟,以除去水分,然后于750~800℃半熔1~1.5h。

取出冷却后,将坩锅移入300mL烧杯中,加100~150mL水在沸水浴中或者电磁搅拌下浸出40~60min浸取熔块中的硫酸根离子。

表 1 实验样品主要化学成分

样品	BaSO ₄	BaO	S	TFe	Sn
重晶石-福建	98.47	-	13.75	-	-
重晶石-标样 GBW07811	42.41	-	6.37	-	-
重晶石-标样 GBW07812	98.47	65.40	13.75	-	-
重晶石-酒钢	-	48.80	10.40(国标测定值)	-	-
酒钢铁矿石-CK14	-	10.54	2.21	36.13	-
酒钢铁矿石-CK36	-	3.4	0.76	39.69	-
酒钢铁矿石-7401	-	4.74	1.04	39.00	-
酒钢铁矿石-7402	-	18.25	3.92	33.59	-
酒钢镜铁	-	21.67	4.50	30.38	-
酒钢烧结矿 018-3	-	-	0.084	46.75	-
硫磺-1	-	-	98.26(国标测定值)	-	-
硫磺-2	-	-	99.89(国标测定值)	-	-
铜精矿 YSS029-2006	-	-	31.50	-	-
铅精矿 BY0111-1	-	-	1.13	10.68	3.48
云南某含锡矿	-	-	-	-	11.90

表 2 实验主要试剂及来源

名称	品级	产地
碳酸钠	分析纯	国药
氧化锌	分析纯	天津科密欧
盐酸	分析纯	成都
氯化钡	分析纯	汇虹
甲基橙	分析纯	天津科密欧

表 3 实验主要仪器设备

仪器设备名称	型号	生产厂家
电子天平	AG135	梅特勒
马弗炉	SX-5-12	天津泰斯特仪器公司
磁力加热搅拌器	79-1	金坛市中大仪器厂

1.2.2 分离与测定

用热的碳酸钠(20 g/L)洗液洗出坩埚,浸取出硫酸根离子后的溶液用倾泻法过滤,以热碳酸钠(20 g/L)溶液洗涤烧杯 5~6 次,洗涤漏斗 7~8 次。

滤液收集于 500 mL 烧杯中,往滤液中滴加 2 滴甲基橙溶液,用盐酸(1+1)调至溶液恰呈红色后过量 5 mL,用水稀释至 250~300 mL,滴加 5 滴过氧化氢,将溶液煮沸至无大气泡,取下。用水洗杯壁,在不断搅拌下,滴加 10 mL 热的氯化钡(100 g/L)溶液,溶液在低温电热板上保温 30 min 再静置 4 h 或过夜。

用慢速定量滤纸过滤,用热水洗涤沉淀至无氯离子反应(用 10 g/L 硝酸银溶液检验)。将滤纸连同沉淀放入已恒重的铂金坩埚中,灰化后,于 750~800 °C 灼烧 30 min,灼烧温度不能高于 850 °C,否则将导致硫酸钡分解^[4]。取出,置于干燥器中冷却后称至恒重。与试样分析同时进行空白实验。

1.2.3 计算

按下式计算硫的含量:

$$S/\% = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4) \times 0.1374}{m}$$

式中, m_1 ——铂坩埚与其硫酸钡质量和, g;

m_2 ——铂坩埚质量, g;

m_3 ——空白实验铂坩埚与硫酸钡质量和, g;

m_4 ——空白实验铂坩埚, g;

m ——称样量, g。

2 结果与讨论

2.1 熔剂粒度及浸出方式的影响

平行称取重晶石-福建样品,按方法 1.3 进行实验,一组探究熔剂粒度对重晶石半熔效果的影响;一组探究试样半熔分解后,不同浸出方式对浸出硫酸根的影响效果。实验结果见表 4。

表 4 混合熔剂粒度及浸出方式对浸出转化率的影响

分组	条件	浸出转化率			平均值
熔剂粒度	未研磨	88.04	88.50	88.37	88.30
	研磨	98.90	99.61	100.20	99.57
浸出方式	室温静置 3 h	85.96	85.74	85.09	85.60
	电磁搅拌 40 min	99.65	99.85	100.35	99.95
	沸水浴 40 min	99.26	98.48	99.45	99.06
	直接煮沸 40 min	100.23	99.04	100.54	99.94

从表 4 的数据可知,使用充分研磨混匀的混合熔剂熔样可使转化率基本都达到 99.5% 以上,而未研磨熔剂的转化率只有 88.3%。因为半熔分解反应是界面反应,熔剂与试样的颗粒度越小,其接触的面积越大,反应越充分。

从数据上看,除了室温静置,电磁搅拌、沸水浴及直接加热煮沸都能达到本实验的浸取要求,浸取率可达 99% 以上。但是直接煮沸浸出,易使溶液飞溅,影响实验结果;沸水浴可以避免烧杯中溶液溅出,可中途不时搅拌,并且能耗较大。因此,电磁搅拌是比较理想的浸出方式。

2.2 熔样时间和温度的选择

取研磨充分的碳酸钠-氧化锌(3:2)混合试剂作为熔剂,一组实验在熔样温度为800℃下,熔样时间30~80 min,以10 min为梯度;另一组实验在熔样时间为60 min时,分别在700~850℃,以25℃为梯度,半熔样品。均按照实验方法1.3进行实验,实验结果分别见图1,2。

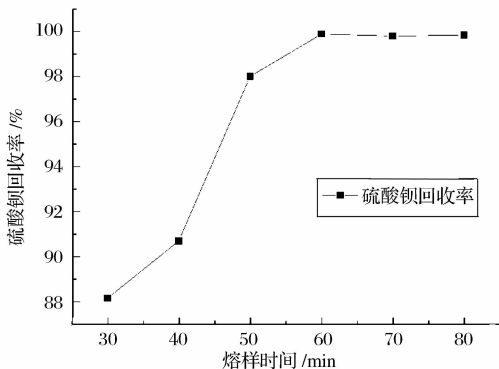


图1 熔样温度为800℃时,熔样时间与硫酸钡回收率的关系

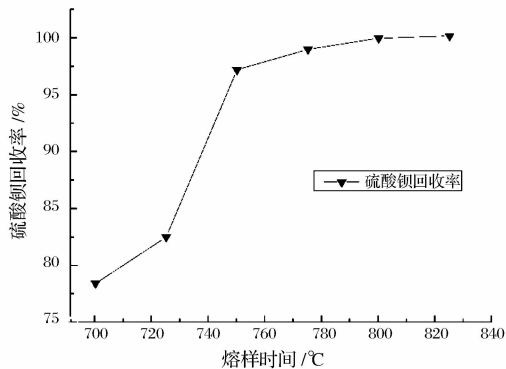


图2 熔样时间为60 min时,熔样温度和硫酸钡回收率的关系

实验结果表明,800℃下,熔样时间在50~70 min,实验结果理想。半熔60 min时,最适熔样温度在775~800℃。熔样时间太短及熔样温度低均导致反应进行不完全。实验中还发现,熔样温度高于820℃时,样品结块明显,后续浸出时困难,容易引入坩埚中的杂质。

2.3 沸水浴浸出时间及电磁搅拌浸出时间优化

考虑到沸水浴浸出和电磁搅拌浸出均是较为理想的浸出方式,所以对这两种不同浸出方式的浸出时间进一步优化,结果(图3)表明,在沸水浴浸出时间为40 min时,浸出率可达99.88%;电磁搅拌40 min后,浸出率也达到99.89%。

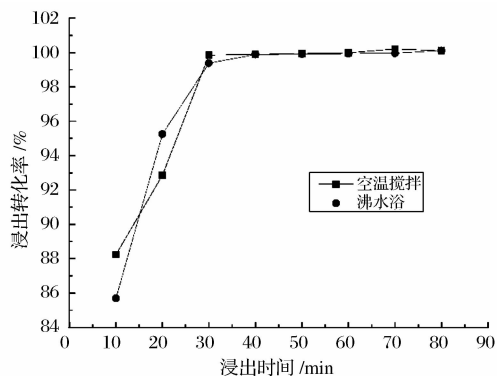


图3 沸水浴浸出与室温电磁搅拌浸出的实验结果

2.4 与国家标准的对比实验

在最佳实验条件下,取重晶石-福建样和重晶石标样-GBW07812,按照本实验方法1.3与国家标准——铁矿石化学分析方法硫酸钡重量法测定硫量方法实验,进行实验结果对比,详见表5。

表5 本方法与GB 6730.16—1986方法的对比实验

样品	本方法测定结果(以S计)			平均值(以S计)	国标测定结果(以S计)			平均值(以S计)	理论值(以S计)
	10.38	10.41	10.39		10.51	10.35	10.37		
重晶石-酒钢	10.38	10.41	10.39	10.39	10.51	10.35	10.37	10.41	10.40
重晶石-福建	13.63	13.66	13.67	13.65	13.69	13.64	13.71	13.68	13.75

2.5 精密度实验

按照规定实验操作,测定重晶石-福建和重晶石-酒钢样品中的含硫量,平行6次实验,结果平行性好,相对标准偏差RSD均低于1%,精密度高,见表6。

表6 精密度实验

样品	理论硫含量	测定结果			平均值	RSD
		13.81	13.58	13.60		
重晶石-标样	13.75	13.81	13.58	13.60	13.68	0.72
		13.65	13.71	13.75		
重晶石-酒钢	10.37(标准方法测定值)	10.42	10.46	10.36	10.40	0.82
		10.29	10.54	10.31		

2.6 干扰元素分离实验

天然矿物中常含有硅、钙、铁等元素还可能夹杂锑、铋、锡、铅、锰等元素,这些元素易与硫酸钡形成共沉淀,导致结果偏高。在碳酸钠-氧化锌半熔后,以上元素均能通过浸取过滤除去。实验分析了碳酸钠-氧化锌半熔分解方法对锡元素的分离效果。半熔产物浸出后,溶液用倾泻法过滤于200 mL容量瓶中。取定容后的滤液用ICP-AES法分别测定锡的含量。干扰元素锡的分离情况见表7。

表 7 干扰元素锡的分离实验

样品	样品含锡量/mg	滤液 Sn 含量/mg	Sn 分离比率/%
铅精矿 BY0111-1	7	0.70	90%
云南某含锡矿	12	0.96	92%

结果表明,采用碳酸钠-氧化锌半熔法分解样品,锡的平均分离比率达 91%,一般含锡铁矿样品经碳酸钠-氧化锌半熔分解浸出后的滤液含锡均少于 1 mg,能有效地消除元素锡对硫酸钡重量法测定

硫的干扰。

2.7 方法应用实验

对含重晶石的各种铁矿样、硫磺矿及工艺复杂矿样依照 1.3 实验方法进行实验,所得实验结果见表 8。从表中可以看出,各样品实测平均值与理论硫含量基本吻合。结果表明,此实验方法适用于各种含硫量水平矿样的测定,而且所得结果准确度高,重现性好。

表 8 应用实验

样品	理论硫含量	实测硫含量			平均值	偏差
重晶石-标样	6.37	6.29	6.30	6.33	6.31	0.06
酒钢铁矿石-CK14	2.21	2.28	2.26	2.24	2.26	0.05
酒钢铁矿石-CK36	0.76	0.82	0.82	0.80	0.81	0.05
酒钢铁矿石-7401	1.04	1.02	1.01	1.03	1.02	0.02
酒钢铁矿石-7402	3.92	3.96	3.99	4.01	3.99	0.07
酒钢镜铁	4.50	4.50	4.57	4.52	4.53	0.03
酒钢烧结矿-018-3	0.084	0.071	0.090	0.082	0.081	0.003
硫磺-1	98.26(国标测定值)	99.29	98.09	98.16	98.51	0.25
硫磺-2	99.89(国标测定值)	100.51	99.45	99.66	99.87	0.02
锡矿 20%-铁矿 50%-重晶石 20%	2.80(理论值)	2.84	2.85	2.78	2.82	0.02
铜精矿 YSS029-2006	31.50	31.42	31.55	31.39	31.47	0.03
铅精矿 BY0111-1	1.13	1.12	1.15	1.14	1.14	0.01

3 结语

通过探究重晶石的半熔分解,改进的碳酸钠-氧化锌半熔分解方法并优化实验方案,解决了原半熔方法不适用含重晶石矿样中硫分解转化不完全的问题,大大拓宽了碳酸钠-氧化锌半熔分解法的适用性。同时,实验结果表明,本实验方法操作简单,精密度、准确度高,重复性好,分析成本低,有利于干扰元素的分离,适用于不同层次硫含量的各种复杂矿样的测定,适合推广使用。

参考文献

- [1] 符斌,李华昌. 有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2004:258.
- [2] 秦定慧. 非金属矿工业手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1992.
- [3] 李家熙等. 岩石矿物分析:第 1 册[M]. 第四版. 北京:地质出版社,2011:44.
- [4] 李凤贵,张西春. 铁矿石检验技术[M]. 北京:中国标准出版社,2005:427.