冶金工业部选矿研究院　编



鉴矿石的分析方法

冶金工业出版社

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

56.85
241.6
C2

鉄矿石的分析方法

冶金工业部选矿研究院　编

冶金工业出版社



China

"鉄矿石的分析方法"是选矿研究院专为結总各种不同鉄矿石的溶矿方法而編写成的。書中比較詳細地叙述了易溶于盐酸的鉄矿石、含砂酸盐鉄矿石、含硫化鉄鉄矿石及难溶于酸的鉄矿石等的溶矿方法，同时还介紹了鉄矿石中常见元素的一般分析方法，其中有些方法在实际操作上亦作了一些改进。

鉄矿石的分析方法

冶金工业部选矿研究院　編

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲46号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印　　新华書店发行

——*——

1960 年 4 月第一版

1960 年 4 月北京第一次印刷

印数 6,025 册

开本 787×1092 • 1/32 • 41,000字 • 印张 $1\frac{30}{32}$

——*——

統一書号 15062・2135　　定价 0.25 元

China

目　录

序言……4
第一章　铁矿石概論……5
第二章　铁矿石的分解方法……8
第三章　铁矿石中几种主要元素的分析方法……16
　第一节　鉄的測定……16
　第二节　亚鉄和全鉄的連續測定……21
　第三节　鉄矿中二氧化硅的測定……23
　第四节　含氟鉄矿石中氟的測定……25
　第五节　氧化鋁的測定……29
　　（甲）磷酸鋁重量法……29
　　（乙）EDTA容量法……32
　第六节　鉄矿中氧化鈣和氧化鎂的測定……35
　　（甲）高錳酸鉀容量法測定鈣……35
　　（乙）磷酸銨鎂重量法測定鎂……37
　　（丙）EDTA容量法測定鈣鎂……39
　第七节　硫的測定……42
　　（甲）硫酸鋇重量法……42
　　（乙）燃燒法……44
　第八节　磷的測定……48
　　（甲）比色法……48
　　（乙）容量法……50
　第九节　錳的測定……53
第四章　鉻鉄矿中几种元素的測定……56
　第一节　鉻鉄矿中鉻的快速測定……56
　第二节　鉻鉄矿中亚鉄的測定……57
第五章　鈦鉄矿中鈦鉄的連續測定……60

03161

China

序　言

在以鋼为綱，全面跃进的口号下，我国冶金工业正在一日千里地向前飞跃，矿石分析是冶金生产中重要的一环，尤其是鉄矿石的分析。从去年全民炼鋼运动以来，各单位在这方面都有很大的进展，这些經驗都需要进行交流，互相学习，取长补短，共同提高。

本書就是根据我院分析室在鉄矿石分析方面所采用的分析方法汇編而成。

本書除叙述了鉄矿石中一般元素的分析方法及其注意事項外，特别对各种鉄矿石的溶矿方法，就我們工作中所积累的經驗作了較詳細的介紹。

本書可供厂矿实驗室参考使用。同时还可供中等技术专科学校教学时参考。

由于我們的水平还很差，經驗不足，錯誤之处在所难免，希望讀者多多指正。

編者

一九五九年九月

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

第一章　鉄矿石概論

鉄是自然界中分布极广的元素。在我們的研究所能及的地壳部分中，鉄占 4.2%。所形成之含鉄矿物很多，但能适用于目前工业上提炼鉄的矿石和矿物并不很多，主要有以下几种。

矿物类别	化学成份	含鉄量，%	矿石类别	含鉄量，%
磁鉄矿	Fe_3O_4	72.4	磁鉄矿石	56—60%
赤鉄矿	Fe_2O_3	70.0	赤鉄矿石	56—58%
褐鉄矿	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	43—63	褐鉄矿石	40—50%
菱鉄矿	$FeCO_3$	48.3	菱鉄矿石	30—35%
含鈦鉄矿	$FeTiO_3$	36.8	鈦鉄矿石	20—25%

兹将上述矿石中之主要矿物分述如下：

（1）磁鉄矿（Fe_3O_4 或 $FeO \cdot Fe_2O_3$）常含 Ti、Mn、Mg、V 等杂質，为一种黑色具有磁性之金屬光泽矿物，普通多为块状、薄片状、細粒状及砂状等，但偶而也有在岩石中成浸染体状的。其硬度为 5.5—6.5，比重 4.9—5.2，磁鉄矿含鉄 72.4% 左右含鈦高者名鈦磁鉄矿，另外有鎂磁鉄矿、鎳磁鉄矿、錳磁鉄矿等。

（2）赤鉄矿（Fe_2O_3）常含 Ti、Mg 等杂質为鉄黑色或淡紅色之金屬状矿物，是炼鉄最重要的原料，其含鉄量常为50～65%，硬度 5—6，比重 5—5.3。常見的赤鉄矿是致密块状，亦有成片状、条带状、鱗状等，含有化合水的赤鉄矿叫做水赤鉄矿。

（3）褐鉄矿（$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$）为非晶質褐黑色之半

China

金属状矿物，形状各有不同，有纖維状、葡萄状、乳房状、节結状、蜂窩状、致密状及土状等。硬度1—5.5，比重3.4—4.4。褐鉄矿因含杂質較多，故炼鉄都不宜用，其不含磷者亦可供制上等鉄之原料。

（4）菱鉄矿（$FeCO_3$），这种矿物按照其生成的条件可有由淡黄色到黑色的各种顏色，硬度4，比重3.9，含鉄量48%。菱鉄矿通常为致密状，有时成为球状的。菱鉄矿之储量大且有害杂質（S）极少时，亦为炼鋼鉄之材料，其含錳較多者亦可供炼錳鉄之用。

（5）黄鉄矿（FeS_2）为黄銅色之金属状矿物，硬度6.5，比重4.9—5.2。常見者为浸染状及致密块状矿物，黄鉄矿含鉄45%，自然形态的黄鉄矿不宜作黑色冶金冶炼上用，但它們却被广泛用于化学工业制造硫酸，由硫酸厂得来的并含有少量残余硫份的炼渣可用作鉄矿的代替品。

除了以上提到的鉄矿之外，自然界还有其它一些矿物在作为冶金原料来說，并无独立意义的，这些矿物中最普遍的是矽酸鉄 $FeSiO_3$ 和磷酸鉄 $FePO_4$。

鉄矿的性質及其工业用途主要是以鉄、二氧化矽、硫、磷及某些其他杂質的含量作为先决条件的，这些含量是决定冶炼过程和冶炼結果的因素。

鉄：矿石中的鉄大都以高鉄 Fe^{+3} 和亚鉄 Fe^{+2} 的形态存在，很少遇見金属鉄，但在制备分析試样的过程中可能会掺杂一些鉄进去，这是应該加以考虑的。矿石中鉄的含量范围为20—70%。进行矿石化学分析时，平常只測定全鉄，但在特别分析中則測定亚鉄和矽酸鉄。

矽：在矿石中矽主要以石英（SiO_2）矿物出現，矿石中

二氧化矽的含量为3～15%，在进行鉄矿石分析时往往只测定不溶性余渣，因为这一数值已足够鑑定矿石的性質。

硫：硫化物的硫以黄鉄矿或其他硫化物的形态存在于矿石中，硫酸根的硫則以石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 或其他形态存在于矿石中，作鉄矿石分析时在大部份情况下只測定全硫、全硫含量为0.01～5%。

磷：磷通常以鈣、鋁、鉄及其他元素的磷酸盐形态存在于矿石中，通常鉄矿中磷的含量为0.005～0.1%。在褐鉄矿类型的矿石中磷的含量会特别增高，最高可达2.5%。

其他如鋁、錳、鉻、釩、鈦等元素亦以不同的含量存在于鉄矿石中。

第二章　鉄矿石的分解（溶解）* 方法

由于矿物是自然界化学反应的产物，矿物中各种元素的結合形式与矿物的溶解現象看来很簡单而实际上是很复杂的問題。

矿物的溶解現象，从总的方面来看应該受两种因素的控制，一种是外因，另一种是內因。溶矿时使用溶剂的种类、数量、浓度、矿物的粒度以及溫度、压力和时間等屬于外部因素，而矿物的化学組成，結晶构造以及矿物中各种元素的結合力等为內部因素，决定矿物的溶解与否主要是取决于內部的因素。

一般鉄矿石的分解可先以浓盐酸加热分解，不溶残渣經过滤后置于鉑坩堝中，加碳酸鈉熔融，冷却后将熔块浸入濾液中。这样的处理虽然分解完全，但主要缺点是所需时間很长。根据我們的实践总結如下几种矿石的分解方法。

1. 易溶于盐酸的鉄矿

在我們实际所进行的分析工作中，发現大部分的磁鉄矿、赤鉄矿直接可用浓盐酸来溶解。在这一类鉄矿石中，从矿物鑑定上可以看出主要的有用金屬矿物是磁鉄矿 Fe_3O_4 或是赤鉄矿 Fe_2O_3，在矿物中占有率大都在 95% 以上，其次是褐鉄矿 $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ 等，其中含有的脉石主要是大量的石英 SiO_2 和少量的长石 $KAlSi_3O_8$、白云母 $H_2KAlSi_3O_{12}$、透輝石 $CaMg(SiO_3)_2$。这些脉石矿物的本身都不含有鉄（有时仅有极少量的鉄矿物与脉石的共生体）。只因这类矿石的

* 这里介紹的几种溶矿方法仅对定鉄而言，对其他測定仅作参考。

China

组成矿物比较简单，故磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿等可以用盐酸分解很完全。

从酸溶矿样的器皿中，用肉眼观察可以看出，酸所不溶物是呈现白色颗粒，从残渣颜色中可以判断铁的矿物已完全溶解，有时因矿石内含有极少量的铁的矽酸盐（铁矿物与石英的共生体）在残渣中会出现少量带有黑色的颗粒，则可加入少量氟化钠助溶，以分解石英使铁矿物溶解。

在选矿工业上，由于选矿为“机械分离作业”，首要的条件是使矿物与脉石分离开(即矿物呈单体分离存在)，但是矿物嵌布是大小不一的，在磨碎矿石中也不可能磨细至完全单体分离。这样难以用选矿方法获得純的矿物，像铁矿物与脉石的共生体用磁选的方法就难免要混进带有磁性的矿物中。

表 1　经过选矿后酸溶法测定铁的结果

	标　类　法，Fe%	酸　溶　法，Fe%	
精矿	53.69	53.58*	53.42*
		53.17	53.07
	59.68	59.32*	59.43*
		59.27	59.20
原矿	32.53	32.36	
		32.43	
	34.51	34.28*	34.36*
		34.27	34.32
尾矿	18.95	18.67*	18.35*
		18.70	18.65
	11.68	11.41*	11.62*
		11.63	11.63

注有〔*〕者加入NaF助溶。

标类法指残渣用碳酸钠回溶最后用重铬酸钾容量法测定。

从化学分析结果（表 1）可以看出，凡是对于鉄贯石英岩一般可用酸直接溶解，其结果与标类法基本上相符，但在精矿中加入氟化钠比酸溶法能有所增高，这种现象推断是鉄

China

矿物与脉石的共生体經磁选后同样进入了精矿之故。从矿物組成鑑定中鉄矿物与脉石关系上記載着这种共生体的存在，同时这种現象与选矿实际情况是一致的。

2. 含矽酸盐鉄矿石的分解

在火成岩成因的鉄矿物中，矽酸盐类的矿物占着一定的地位，这类鉄矿石用盐酸来溶解时，不能完全分解或几乎不溶。

例如：

1. 普通輝石　$Ca(Mg, Fe, Al)[(SiAl)_2O_6]$
2. 透輝石　$Ca(Mg, Fe)(SiO_3)_2$
3. 古銅輝石　$(Mg, Fe)SiO_3$
4. 斜方角閃石　$(Mg, Fe)_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
5. 角閃石　Ca, Mg, K, Na, Fe, Al 矽酸盐
6. 綠泥石　$Al_2(Mg, Fe)_5(OH)_8Si_3O_{10}$
7. 綠帘石　$HCa_2(Al, Fe)_3Si_3O_{13}$
8. 黑云母　$(H,K)_2(Mg, Fe)_2Al_2Si_3O_{12}$
9. 阳起石　$Ca(Mg, Fe)_3(SiO_3)_4$
10. 栢榴子石　$(Mg, Fe, Ca, Mn)_3(Al, Fe, Cr)_2[SiO_4]_3$

矿样經酸溶后，这些酸不溶物可观察出带有暗綠色、黃綠色、綠黑色和肉色等小顆粒粘附在瓶底上，通常过滤后将酸不溶物置鉑坩堝中用碳酸鈉熔融，使“酸不分解”的矽酸盐成为“酸分解”的矽酸盐，即使矽酸盐中之金屬元素被强碱性之 Na_2CO_3 中鈉元素所替代，这样的处理方法所耗时間很多。

用碳酸鈉熔烧法（半熔法）能很快地分解含鉄質矽酸盐

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

的矿物。

溶样的方法：称取通过 120 网目的矿样 0.5 克，置于鎳坩埚或磁坩埚中，加入經研磨过的无水 Na_2CO_3 0.3 克，攪匀，迅速放在 900° 馬弗爐中焙烧 2 分鐘，取出（这时不应是熔化），然后再用 HCl 溶解。这样的处理，看起来碳酸鈉和高溫的作用很可能是使矽酸盐微粒松解，并把它們轉变成为可溶状态。

采用焙烧法溶样的优点：（1）可大大縮短矿样分解的时間，若有 50 个試样測定鉄，采用鉑坩埚处理方法耗費时間須两天，而采用本法不到一天就可以完成。（2）測定結果可与标类法一致。（3）采用鎳或瓷坩埚成本較低，而且鉑坩埚在高溫能受强碱的侵蝕。

表 2

含矽酸盐鉄質鉄矿石測定鉄的結果

标　类　法，Fe%	焙　烧　法，Fe%	
37.24	37.29	37.30
13.49	13.38	13.43
41.19	40.96 40.96	41.19
59 55	59.65 59.56	59.51

注：SiO_2 含量都在 35% 左右。

应用上法的几点体会：

（1）碳酸鈉的加入量可根据矿物内矽酸盐的多少而适当的加入，但不应超过 0.3 克。

（2）掌握焙烧时的溫度和时間这一关很重要，焙烧以后矿样和碳酸鈉結成疏松的块，而不应熔化。

China

（3）焙烧时坩埚应放在炉中心温度較高的地方。

含矽酸盐較高的鉄矿石，就难以作为冶炼原料用，冶炼部分对每一种类型的矿石就要求为技术条件所規定下来的一定的金屬品位。为了利用这类矿石进行黑色金屬生产，就必須加以处理（选矿）处理矿石的結果，通常得到两种或更多的产品：主要是含脉石矿物的尾矿，和一种或更多种的精矿。

含鉄質的矽酸盐矿物大多数是不能从中提炼出金屬，經选矿处理后則留于含脉石矿物的尾矿中，本法对尾矿的处理更为适宜。

3. 含硫化鉄鉄矿石的分解

黃鉄矿在各种类型的热液矿床中以伴生矿物广泛分布着，并且和多种矿物共生，在鉄矿矿床中一般都有黃鉄矿等的結核，存在的量有多有少。

我們所遇到的含有硫化鉄的磁鉄矿中，其中硫化鉄呈浸染状或星点状均匀的分布着，嵌布在磁鉄矿里边，部分嵌布在脉石里边，有的呈自形晶或他形晶較均匀的嵌嵌在磁鉄矿中，也有部分呈細状充塡在磁鉄矿的裂隙中。

在此磁鉄矿中除黃鉄矿外，其他金屬硫化物有磁黃鉄矿 $Fe_{x-1}Sn$ 及黃銅矿 $CuFeS_2$ 共生在一起。

硫化鉄等的存在会給分析时处理試样带来一定的麻煩，当用浓盐酸来溶解試样时，絕大多数的鉄矿物能被盐酸所溶解，但浓盐酸不能溶解黃鉄矿等硫化物，肉眼可以观察出不溶物是淡黃銅色的顆粒。

含有黃鉄矿等的鉄矿石，有些文献上介紹用氯酸鉀或1：2盐酸性的溴溶液来氧化硫，但我們試驗結果氧化不完全。最

后我們采用以下两个方法能使硫化物分解比較完全。

第一酸溶法：矿样先經灼烧然后用酸溶。将試料称入磁坩堝中，把坩堝放在已經热至750～800℃馬弗爐中灼烧15～20分鐘，使 FeS_2 可以完全轉变为能溶于盐酸的氧化鉄 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4，$4FeS_2+11O_2\rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$，从显微鏡下观察与实际所得到的是一致的。灼烧时間延长至3～4小时亦不影响其在盐酸中的溶解。灼烧完毕，取出，冷却，将試样移入烧杯中用盐酸溶解。

第二酸溶法：試样用盐酸先溶解絕大部分的鉄矿物，不溶之硫化物加硝酸来氧化而使其溶解之，当測定鉄时，可加入硫酸蒸发至冒烟而除尽硝酸为止，然后冷却，用水溶解盐类。

在采用第二法溶样測定鉄时，我們发現冒烟后之硫酸盐用1:1盐酸来溶解，然后按照定鉄步驟还原滴定，測得的結果有不規律的偏离現象。这是因为溶液中有还原性物質的存在，我們推断可能是溶矿时所生成亚硝醯硫酸 $H(NO)SO_4$ 的存在。在滴定中同时被重鉻酸鉀所氧化，因此結果偏离。当我們发現此現象以后，改为冒烟后之硫酸盐类先用水溶解，加热近沸用高錳酸鉀溶液先氧化还原物質，当溶液紫紅色不退时，滴入二氯化錫溶液数滴至紫色退去，再加入盐酸，还原等，这样的处理結果才正确（見表3）。

对測定此类矿物中的鉄时我們認为采用第一法較第二法易掌握，另外第二法中硝酸如不除尽，能影响以后的还原和滴定。

在选矿部門为了使有用矿物与脉石矿物分离，像这类矿物常采用浮选和磁选流程，浮选所得之精矿大多为硫化物如

China

硫化铁 FeS_2、磁黄铁矿 $Fe_{n-1}S_n$、黄铜矿 CuFeS 以及磁铁矿与硫化物之连生体。磁选一般磁性较强的铁矿物为精矿，如磁铁矿 Fe_3O_4、磁黄铁矿 $Fe_{x-1}S_n$。脉石矿物尾矿中常是石英、方解石、绿泥石、云母之类。

在某一级产品中若含有硫化物和含铁硅酸盐矿物同时存在，可以先低温灼烧分解硫化物，然后在高温 900°C 酸碳酸钠熔进行联合分解。

表 3

含硫化铁铁矿中铁的测定结果

标类法，Fe%	灼烧法，Fe%	酸溶法，Fe%	
43.65	43.24 43.44	44.16* 44.57*	43.65** 43.63**
41.70	41.49 41.49	42.01 42.11	41.80 41.60 41.70
44.77	44.67 44.67 44.77	45.08 45.08	44.88 44.88

注 S 含量由10—40%。*未經 $KMnO_4$ 氧化；**先經 $KMnO_4$ 氧化。

4. 难溶于酸的铁矿石的分解

一般用酸难以溶解的铁矿石，有钛铁矿、钒钛铁矿、铬铁矿等，这些矿物组成大部分是由氧化铁和钛或铬的氧化物紧密结合类型的矿石。常采用碱(Na_2O_2)或焦硫酸钾熔融分解，用焦硫酸钾处理试样，溶解并不十分完全，同时分解出之 SO_3 ↑白烟对人体健康有很大影响，故不适宜作大批操作。

用过氧化钠在镍坩埚或磁坩埚中熔融分解是众所周知的一种很好的溶解方法。近来采用磷酸在 250°C 时来溶解钛铁

China

矿等能很快的溶解，形成可溶性的鉄、鋁、鈦、鉻稳定的无色絡盐，郭承基先生在研究磷酸的过程中，发現它具有很强的溶解能力，能溶解絕大部分的矿物，甚至在其他酸中不溶解的矿物在磷酸中亦可以溶解。我們在工作中遇到一些难溶于盐酸的鉄矿石如鉻鉄矿、鉄質矽酸盐矿物、菱錳矿等用磷酸来溶解，結果令人滿意。

磷酸溶样方法：称取通过150～200网目0.5克試样置于錐形瓶中，加入10～15毫升85%磷酸，数毫升硝酸，在250°C左右在电爐上加热溶解，当溶解完全后瓶内出現稀薄白烟，表示已除尽硝酸，取下，稍待冷却加水使糊状物溶解，加入盐酸等即可按常法进行鉄的測定。

第三章 鉄矿石中几种主要元素的分析方法

第一节 鉄 的 测 定

(甲) 重鉻酸鉀容量法

I、方法要点：

用本法测定鉄，預先将矿样用盐酸溶解，在足够浓度盐酸的热溶液中，用氯化亚錫将三价鉄还原成二价，$2Fe^{+++} + Sn^{++} + 6Cl^- = 2Fe^{++} + SnCl_6^=$。过量之氯化亚錫用氯化汞氧化，$Sn^{++} + 4Cl^- + 2HgCl_2 = SnCl_6^= + Hg_2Cl_2\downarrow$。还原后的二价鉄以二苯胺磺酸鈉作指示剂，用标准重鉻酸鉀溶液滴定（氧化）。

$$6Fe^{++} + Cr_2O_7^= + 14H^+ = 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O。$$

在溶液中微量鉑的存在（用鉑坩堝处理时混入溶液中）会妨碍测定，鉑离子被亚錫还原成金屬状态而造成稳定性的有色胶体溶液（褐色或黃色），在滴定时 1 毫克鉑的存在約消耗 0.7 毫升 0.1 N 重鉻酸鉀标准液。

溶液中大量鈒的存在被亚錫还原到四价状态，若溶液中 V^{+5}/V^{+4} 系还原电势很大，能使二苯胺磺酸鈉的氧化合物退色。

溶液中有銅存在 $>1\%$ 时，很难得到精确的結果，因有銅作触媒，将还原了的二价鉄使其很快被空气中的氧所氧化。

鉬和鎢也能被还原成低价化合物使鉄的結果增高。一般

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com