

矿石试金分析

魏振久 編著

冶金工业出版社

56.85
845
C2

矿石試金分析

魏振久 編 著

(ZKS14/32)

ZKS14/24

冶金工业出版社

本書敘述矿石的各种試金分析方法，对配料、灰吹过程、分金、計算及試金设备等作了簡明扼要的敘述，並列有实际配料数据。可供从事試金分析的工作人員参考。

矿石試金分析

魏振久 編著

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45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 1 月第一版

1960年 1 月北京第一次印刷

印数 5,020 册

开本 787×1092 • 1/32 • 48,600字 • 印张 2 $\frac{20}{32}$ •

—— * ——

統一書号15062 • 2117 定价0.31 元

目 录

前言.....	6
第一章 概說.....	7
一、試金分析定义.....	7
二、酸和碱.....	8
三、氧化与还原.....	9
四、爐渣硅酸度的計算.....	15
五、試剂.....	20
第二章 配料.....	26
一、面粉法.....	26
1. 方法概述.....	26
2. 硅酸盐矿样的配料.....	26
3. 盐基性矿样的配料.....	30
4. 鋁土矿样的配料.....	32
5. 氧化矿样的配料.....	33
二、鉄丁法.....	35
1. 方法概述.....	35
2. 鉄丁法的化学变化.....	35
3. 鉄丁法配料实例.....	36
4. 鉄丁法配料时各种試药的加入量.....	37
三、硝石法.....	39
1. 方法概述.....	39
2. 矿石还原力預查試驗和确定.....	39
3. 硝石法試金試剂用量.....	42

02598

4. 硝石法中含銅矿的配料	45
5. 硝石法試金中方鉛矿的配料	46
6. 硝石法試金中閃鋅矿的配料	47
7. 各类矿石的配料步骤	48
第三章 熔融	52
一、試金爐	52
二、燃料	52
1. 电	53
2. 煤气	53
3. 柴油	53
4. 焦炭	56
三、坩堝及爐前工具	57
四、熔融产物	59
1. 鉛銀	59
2. 熔渣	59
3. 复盖层	60
4. 冰銅	61
5. 砷渣	61
6. 熔融操作	62
第四章 灰吹	65
一、灰吹目的	65
二、骨灰皿	65
三、灰吹的温度与羽状氧化鉛的生成	66
四、灰吹过程中金銀的损失	68
五、灰吹法之进行	69
六、灰吹后灰皿之状态	72

第五章 分金	73
一、酸的浓度	73
二、酸的溫度	74
三、合粒中金与銀的比例	74
四、加銀法	75
五、分金時間	76
六、接触面积	76
七、分金	76
八、分金注意事項	77
第六章 秤量与計算	79
一、概論	79
二、試金天平	79
三、測定重量法	80
四、使用天平時注意事項	82
五、計算	83
参考書籍	83

前 言

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，我国的各項建設事业都在飞跃的向前发展。黄金的生产，几年来在党和政府的正确领导下不論地質勘探和矿石的选冶方面，我們都取得了輝煌的成就。充当这些部門的眼睛的化驗分析工作也有很大的发展和提高。但目前試金分析的書籍仍感缺乏。因此个人願将仅有的一点点資料加以整理出版，以供从事矿石試金分析工作的同志参考。由于个人知識有限，在本書內可能还有不妥之处。我誠懇地接受同志們提出的批評和指正。并預先致以衷心的感謝。

魏振久

一九五九年九月

第一章 概 說

一、試金分析定义

試金分析是指測定一般矿石及冶煉产品中的金屬。

干式試金是定量分析的一个分枝。是利用加热及干的試剂，对矿物及冶煉产品中的金屬进行測定。这个方法現在主要是用以測定金、銀及某些鉑族元素。

本書所講述的干式試金分析，就是測定矿石中金銀含量的方法。其基本原理，就是矿石試样与干的試剂在高溫下共熔，金銀等貴金屬有极大的溶解度。它存于已熔化的鉛中，而不溶于矿渣中。

鉛与矿渣这两种液体（指在高溫时）因比重上的不同，在冷却后易于分离。

然后在多孔的骨灰皿上，于高溫下处理所得之鉛，使鉛脫淨而与金、銀等貴金屬分离，这叫做灰吹法。

用重量法測定金、銀，系根据銀在硝酸中极易溶解，而金則完全不溶的性質来分別求得其含量。

根据以上所述，整个干式試金操作过程，可分为以下几个步驟。即：

1. 作鉛 包括配料和熔融两个阶段。配料就是根据不同性質的矿石，采取适当的方法，調配合适的試剂。在高溫下熔融，使全部金、銀集中于一定量的鉛中。

2. 灰吹 在前一步驟里所获得的鉛鉛，吸收了試样中几乎全部的金、銀。而在这一操作里，就是要脫掉鉛中所

有的鉛分，使金、銀殘留在一起稱為金銀合粒。此項操作需一定的溫度下，于特制的骨灰皿內進行。

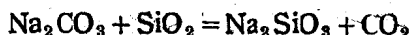
3. 分金 如需同時測定金、銀時，將灰吹後所得之金銀合粒溶于硝酸中。銀極易溶解而金則完全不溶，它們就完善的分開。

二、酸 和 碱

在干式試金中的酸和碱与一般湿法分析中的酸和碱有很大的差别。在普通化学中所遇到的酸其定义是：所有酸都含有氢，它們大多能溶于水，它們的水溶液有酸味，能使指示剂变色等等。而在干式試金中酸就不具备这些化学性質，也不适合普通酸的化学定义，因为干式試金中的酸并不含氢。但有一个性質是共同的，那就是酸与碱作用生成盐。如碳酸鈉与硫酸的中和反应是：



当二氧化硅（在干式試金中称为强酸）与碳酸鈉在高温下熔融时，也有完全类似的反应：



以上两个反应式唯一的差别就是后者沒有生成水。但可以看出，二氧化硅与硫酸一样的起了酸的作用。产物几乎是一样的，在两个反应里都发生二氧化碳，生成的化合物也很相似。硫酸鈉是一种盐，硅酸鈉是一种矿渣，也可以認為它是一种盐。

在干式試金中的碱，主要是金属元素的氧化物如：碳酸鈉、碳酸鉀、氧化鉛、石灰等。

在干式試金中的酸，既可以是金属氧化物，又可以是非

金屬氧化物。它們之中最主要的是 SiO_2 ，其次是 B_2O_3 、 P_2O_5 、 As_2O_5 、 Sb_2O_5 、 WO_3 、 V_2O_5 、 SO_3 及 TiO_2 等。在這些酸類里面，只有不揮發的酸酐才是在干式試金中最重要之酸。

三、氧化与还原

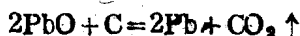
氧化与还原在干式試金中最为常見。列如鍛燒法（析取法）試金，是氧化熔融。以空气做为氧化剂。硅質矿石的坩堝法試金是还原性熔融，以酒石、小麦粉、炭粉等作为还原剂。在干式試金中所謂还原力，意指矿石或物質一克与过量的氧化鉛共熔时，能还原成金屬鉛的量。例如我們用 5 克矿石与过量的氧化鉛共熔后，生成 15 克金屬鉛，則此矿石的还原力为：

$$\frac{15.5}{5.0} = 3.30。$$

所謂氧化力，意指矿石或物質一克，在熔融时能使金屬鉛氧化的克数。或者若干鉛当量的还原剂或矿石能被一克矿石所氧化。

还原反应

任何含有碳的物質都是有还原力的，均可充当还原剂。在試金分析中常用的还原剂有木炭、酒石、小麦粉等。木炭还原鉛时按下式反应：



从反应式中可以看出，一克純炭應該还原鉛的克数为：

$$\frac{2 \times 207}{12} = 34.5 \text{ 克。}$$

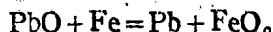
但因木炭是不能完全是純粹的，所以實驗中，一克木炭的还原力在 25—30 克之間。

酒石酸的还原力为 5.5 克（指一克酒石酸）：



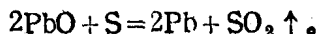
$$\frac{10\text{PbO}}{2\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} = \frac{10 \times 207}{376} = 5.5 \text{ 克}.$$

除上述炭質外，尚有許多其它物質和元素也能从氧化鉛中还原出金屬鉛来。其中重要的有金屬鉄、硫黄和金屬的硫化物。鉛被金屬鉄还原的反应如下：



由此得知鉄的还原力是 $\frac{207}{56} = 3.70$ 克。

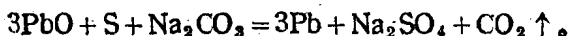
硫及其金屬硫化物之还原力随碱金屬碳酸盐存在量的多寡而改变。列如設有碱金屬碳酸盐存在时，鉛按下式反应被硫还原，



在此种情况下硫之还原力为：

$$\frac{2 \times 207}{32} = 12.9.$$

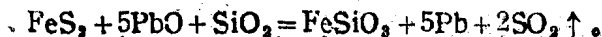
若有足量的碱金屬碳酸盐存在，硫被氧化为三氧化硫，然后再与碱化合成硫酸盐。其反应如下：



从这里可以看出，在这种情况下硫的还原力是：

$$\frac{3 \times 207}{32} = 19.4.$$

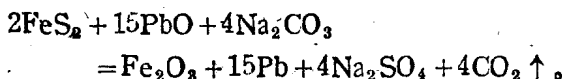
同理，金屬硫化物的还原力亦随着碱金屬碳酸盐存在的量而改变。如沒有碱金屬碳酸盐存在，有少量二氧化硅的情况下，黄鉄矿与氧化鉛之間的反应：



在这种条件下，一克黄铁矿的还原力，

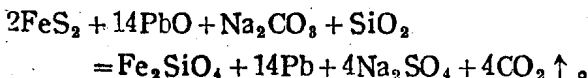
$$\frac{5\text{Pb}}{\text{FeS}_2} = \frac{5 \times 207}{120} = 8.6。$$

当有碱金属碳酸盐存在，而无二氧化硅时，硫被氧化成三氧化硫，铁则呈高铁状态。反应如下：



这样得到的还原力 $\frac{15\text{Pb}}{2\text{Fe}_2\text{S}} = \frac{3150}{240} = 12.9$ 克。

若有少量二氧化硅存在，铁仍保持低价状态。反应如下：



这个反应较为合适，在此种条件下，一克黄铁矿的还原力为： $\frac{14\text{PbO}}{2\text{FeS}_2} = \frac{14 \times 207}{2 \times 120} = 12.07$ 克。

所有上述各反应在熔融中可同时发生，故知黄铁矿的还原力随碱金属之碳酸盐、氧化铅、二氧化硅等的存在量而不同。但黄铁矿的任何还原力，必在8.6—12.90之间。这是由于很难控制在熔融过程中硫的氧化。因此欲得其一定重量的金属铅也颇为不易。一般取两数中间值或做还原力预查试验。

下表列出几种常见硫化矿物的还原力，其数值由硫氧化为二氧化硫或三氧化硫来计算。

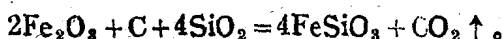
下表最后一行之实际数值是纯矿物的还原力。所用之配料为：碳酸钠35克，氧化铅80克，二氧化硅2克，和大约能还原25克铅钨之纯矿石。

硫化矿物的还原力

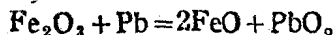
矿物名称	分子式	計 算		实际取数
		S-SO ₂	S-SO ₃	
方鉛矿.....	PbS	2.60	3.46	3.41
硫銅矿.....	Cu ₂ S	3.90	5.20	
硫砷鉄矿.....	FeAsS	5.70	6.96	8.18
輝錫矿.....	Sb ₂ S ₃	5.50	7.35	6.75
黃銅矿.....	CuFeS ₂	6.20	8.44	7.85
閃鋅矿.....	ZnS	5.37	8.50	7.85
磁黄鉄矿.....	Fe ₇ S ₈	7.35	9.90	10.00
黄鉄矿.....	FeS ₂	8.60	12.07	11.05

氧化反应

某些金屬，如較常見的有：鉄、錳、銅、鉛、砷及銻等，有两种氧化物存在。当与还原剂共熔时，这些金屬的高价氧化物被还原为低价氧化物而消耗了还原剂。故矿石若含有此等金屬之高价氧化物者即具有氧化力。在干式試金中，氧化力之測定均以鉛表示之。例如在一試金融体里含有高价氧化鉄之矿石，加碳及适当的二氧化硅，使其成硅酸盐，其反应如下：

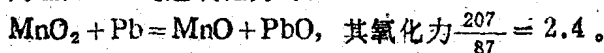


从上式可以看出，一克三氧化二鉄还原为氧化鉄时需，0.037 克 碳，若以鉛表示之，其关系如下：



故知 Fe_2O_3 之氧化力为： $\frac{207}{160} = 1.31$ 克。

同理， MnO_2 之氧化力为：



也就是說，一克 MnO_2 在含有 PbO 及還原劑的融體中，能阻止2.4克鉛還原。因此對含有氧化力之礦石，在配料時應考慮計算之。

含硫量高的礦石試金，在配料中常常需要加入一些氧化劑，阻止還原出更大的鉛鉍。鉛鉍之大小與吸收貴金屬有關係，一般鉛鉍以25—28克為宜。此已足夠吸收礦石中之金銀。鉛鉍過大，延長灰吹時間系額外損失。因此礦石試料本身若能還原鉛鉍大於28克者，應另加入氧化劑如 KNO_3 ，使還原多餘之鉛經氧化後進入礦渣中。硝石為常用之氧化劑，它與碳之反應如下：



從上式可以知道，一克硝石可令0.18克之碳氧化。假設取純碳之還原力為34.5克（以鉛計），則硝石之氧化力也以鉛表示之，應為： $0.18 \times 34.5 = 5.17$ 克。此數值為硝石理論氧化力，實際上應比此數小。其原因：①普通硝石不純，即無100%之 KNO_3 ；②在熔融時有一部分氧氣逸出，不起作用。氧的損失隨着配料酸性增加而增加，同時坩堝內物料的厚度、熔融的速度，溫度等亦有影響。

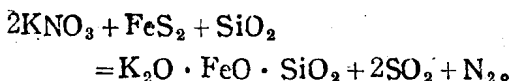
在硫化礦試金熔融中，硝石的氧化力介於3.7~4.7之間。前者相當於在配料中含有二氧化矽及硼砂相當多而氧化鉛甚少的情況。後者相當於沒有二氧化矽及硼砂，但存在過量之碳酸鈉及氧化鉛的情況。

硫化物的還原力與硝石之氧化力，二者不獨隨碳酸鈉、氧化鉛、硼砂及二氧化矽之比例不同而變，且與溫度變化也有關係。故用硝石法配料欲得一適當之鉛鉍，頗為不易。

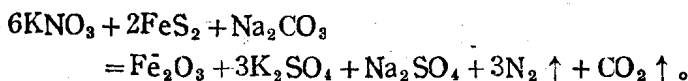
硝石與黃鐵礦之反應中有無碳酸鈉和二氧化矽存在，也

有关系，其反应如下：

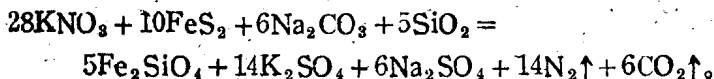
1. 有硅石而无碳酸钠者，硫仅氧化为二氧化硫。如：



2. 有过量碳酸钠及氧化铅，而无硅石或仅有微量硅石存在者，铁与硫氧化为高价物。反应如下：



試金渣中之成分不需要高价氧化物，故应避免阻止铁变成高价铁，应加足够之硅石，使其成低价铁进入渣中。其反应如下：



硝石之氧化力

还原剂	硝石之氧化力，以鉛計（克）
黄铁矿.....	4.73
木炭.....	5.15
小麦粉.....	5.09
酒石.....	4.76

由此表可以看出硝石之氧化力随还原剂而改变。如果配料中含有二氧化硅或硼砂则上表所列数值不准确，因为此种物质可以使硝石中之氧游离。其游离量之多少与随熔融温度、速度等条件有关。

四、爐渣硅酸度的計算

爐渣之硅酸度是以盐基物質之氧原子数，与酸根中氧原子数之比例来确定。在試金中之分类如下表。

硅酸盐之价

硅 酸 度	氧 之 原 子 数		两属中氧原子数之比	化 学 式
	酸 属 中	盐基属中		
$\frac{1}{2}$	1	2	$\frac{1}{2} : 1$	$4RO : SiO_2$
1	1	1	$1 : 1$	$2RO : SiO_2$
$\frac{3}{2}$	6	4	$1\frac{1}{2} : 1$	$4RO : 3 SiO_2$
2	2	1	$2 : 1$	$RO : SiO_2$
3	6	2	$3 : 1$	$2RO : 3 SiO_2$

一般認為硅酸盐之价愈高，混合物之融化愈难。又含盐基質較多之混合物比其含量少的容易熔化，但也有例外，如有时二价硅酸盐、三价硅酸盐之熔点反較相当一价硅酸盐为低。盐基性質对于硅酸盐之熔点亦有影响。例如氧化鉛、氧化鈉、氧化鉀所成之硅酸盐甚易熔化，氧化鉄、氧化錳所成之硅酸盐尚易熔化，惟氧化铝、氧化鈣、氧化鎂所成之硅酸盐則难熔化。

上述諸盐基性氧化物，或多或少常存在于各矿石中，故欲得一易熔化之渣必須掌握下列原則，矿石若为盐基性者，熔渣宜成二价硅酸盐，方能使矿石完全分解。若矿石近酸性，則熔渣宜成一价硅酸盐或低于一价。所以試金配料一般控制硅酸度通常介于1~2之間。

試金渣之配合

化 學 式	硅 酸 度	溫 度	配 料 計 算						
			SiO ₂	Na ₂ O	PbO	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇
1. 2Na ₂ O·SiO ₂	1	1070	1	2.07					
2. Na ₂ O·SiO ₂	2	1090	1	1.03					
3. 2PbO·SiO ₂	1	1030	1	—	7.36				
4. PbO·SiO ₂	2	1050	1	—	3.68				
5. Na ₂ O·FeO·SiO ₂	1	1070	1	1.03	—	1.20			
6. Na ₂ O·FeO·2SiO ₂	2	1070	1	0.52	—	0.60			
7. PbO·FeO·SiO ₂	1	1100	1	—	3.68	1.2			
8. Na ₂ O·PbO·SiO ₂	1	1020	1	1.03	3.68				
9. Na ₂ O·PbO·2SiO ₂	2	1030	1	0.52	1.84				
10. 2(PbO·FeO·CaO)·3SiO ₂	1	1110	1	—	2.45	0.8	0.62		
11. Na ₂ O·PbO·FeO·CaO·2SiO ₂	1	1030	1	0.52	1.84	0.60	0.47		
12. Na ₂ O·PbO·FeO·CaO·4SiO ₂	2	1100	1	0.26	0.92	0.30	0.23		
13. 2(Na ₂ O·PbO·CaO)·3SiO ₂	1	1090	1	0.69	0.45	—	0.62		
14. 2(Na ₂ O·FeO·CaO)·3SiO ₂	1	1150	1	0.69	—	0.8	0.62		
15. 2(Na ₂ O·PbO·FeO)·3SiO ₂	1	1030	1	0.69	0.45	0.8	—		
16. PbO·4SiO ₂ ·Na ₂ B ₄ O ₇	590	1	—	0.98	—	—	—	0.81	
17. PbO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·Na ₂ B ₄ O ₇	740	1	—	0.61	—	—	—	0.28	0.56

硅酸度之計算

當計算二价硅酸盐时所需二氧化硅之量，可先計算一价硅酸盐所需之量，以2乘之即得。其它各价之硅酸盐以此类推，或乘或除之即可。

例如，設有矿石其含有成分为：

Al₂O₃ 20%，CaCO₃ 20%，SiO₂ 50%，MgO 10%。若取試样30克时，則含：

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.20 \times 30 = 6 \text{ 克}$$