

新型磁选装置的研制及其应用于分离超贫磁铁矿中的磁性铁

黄瑞成¹, 肖洁^{1,2}, 魏灵巧^{1,2}, 罗磊¹, 付胜波¹

(1. 湖北省地质局第六地质大队, 湖北 孝感 432000;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 磁性铁是超贫磁铁矿勘查中的基本分析项目之一, 为准确测定磁性铁的含量, 首先需要实现磁性铁的定量分离。目前常用的手工内磁选法由于所用磁铁的有效磁场强度难以保证, 而且受人为操作的影响较大, 导致分析结果的重现性差。本文应用 50 mL 滴定管、电磁铁和三相异步电动机, 研制了一种新型磁选装置——电磁式磁性铁分选装置, 实现了超贫磁铁矿中磁性铁与非磁性铁的定量分离, 结合重铬酸钾容量法建立了超贫磁铁矿中磁性铁的分析方法。在选定的磁选条件下(电流 2.5 A, 磁选管运动频率 40 r/min, 磁选时间 5 min)分析铁矿石标准物质, 磁性铁的测定值与标准值的相对误差小于 1.0%; 分析采自实际矿区的超贫磁铁矿样品, 磁性铁的测定结果与手工内磁选法一致, 且相对标准偏差(RSD, $n=5$)小于 1.0%, 优于手工内磁选法的精密度。本方法采用的电磁式磁性铁分选装置有效地控制了磁场强度的强弱, 避免永磁铁出现磁损失, 同时可以量化磁性铁分离的参数, 提高了磁性铁的分析精度。

关键词: 超贫磁铁矿; 磁性铁; 电磁式磁性铁分选装置; 重铬酸钾容量法

中图分类号: O655.2

文献标识码: A

超贫磁铁矿是一个较新的概念^[1], 《超贫磁铁矿勘查技术规范》(DB13/T 1349—2010)规定超贫磁铁矿为达不到现行铁矿地质勘查规范边界品位(TFe < 20%)要求, 但其磁性铁边界品位达到 6%、工业品位达到 8% 以上, 在当前技术经济条件下, 通过选矿富集可以开发利用的含铁岩石的总称。我国超贫磁铁矿资源储量丰富, 其中河北省、辽宁省的超贫磁铁矿预计储量均超过 10 亿吨^[2]。超贫磁铁矿的开发利用能够有效地缓解铁矿石后备资源的不足, 同时拓宽传统铁矿资源的概念, 对认识和开发非传统矿产资源具有重要的意义^[3]。

磁性铁是超贫磁铁矿勘查中的基本分析项目之一, 准确测定超贫磁铁矿中磁性铁的含量对于圈定矿体、划分矿石类型及进行资源储量估算具有重要作用。在测定超贫磁铁矿中的磁性铁时, 首先要定量分离其中的磁性铁。磁性铁分析属于化学物相分析, 相关研究比较少^[4], 而且目前国内外尚无铁矿石中磁性铁分析的标准方法。在磁性铁的分析中, 目前应用较多的分离方法是磁选法, 包括手工内磁

选法、手工外磁选法、WFC 型磁选仪法等。手工内磁选法由于操作简便, 已被广泛应用于铁矿石中磁性铁的测定, 也有学者建议将其作为测定磁性铁的基准方法^[5], 但是所用磁铁的有效磁场强度难以保证, 而且受人为操作的影响较大, 使得分析结果的准确度和精密度较差。手工外磁选法的适用性较差, 不能分离被严重氧化的磁铁矿石中的磁性铁, 此外, 在使用该方法时, 还应先与手工内磁选法的结果进行对比, 无系统误差后才能使用^[5], 限制了该方法的实际应用。WFC 型磁选仪法在一定程度上可以降低人为操作因素的影响, 提高了铁矿石中磁性铁分析结果的重现性^[6-7], 但是操作相对繁琐, 而且 WFC 型磁选仪使用的是永磁铁, 其磁场强度一旦发生变化, 永磁铁与磁选管之间的距离就需要仔细调整, 目前已很少使用。此外, 班俊生等^[8]借鉴《选煤用磁铁矿粉试验方法》(GB/T 18711—2002)中磁性物含量的测定方法(磁选管法)对磁铁矿样品进行磁选分离, 分析结果与手工内磁选法无明显差异, 然而磁选管法所需样品的用量大、操作相对复杂, 不适

收稿日期: 2014-10-21; 修回日期: 2015-03-05; 接受日期: 2015-03-08

基金项目: 中国地质大调查项目——地质实验测试技术研发示范与应用(12120113014300, 12120113015800)

作者简介: 黄瑞成, 硕士, 助理工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: hailiehao@126.com。

合应用于大批量地质样品的分析实验。

本文设计了一种新型磁选装置——电磁式磁性铁分选装置,可以有效地控制磁场强度的强弱及有无,通过对电磁式磁性铁分选装置的工作条件进行优化,实现了超贫磁铁矿中磁性铁与非磁性铁成分的定量分离,结合重铬酸钾容量法,建立了准确测定磁性铁含量的分析方法。

1 电磁式磁性铁分选装置

电磁式磁性铁分选装置主要由电磁铁、50 mL 滴定管和三相异步电动机组成,实验所用的磁选装置如图1所示。用50 mL 滴定管作为磁选管,通过夹子固定,由三相异步电动机带动在垂直方向做往复运动;电磁铁磁极的间距固定为14.5 mm,通过改变电流的大小来调整磁选强度的强弱。电流越大,电磁铁产生的磁场强度越大。

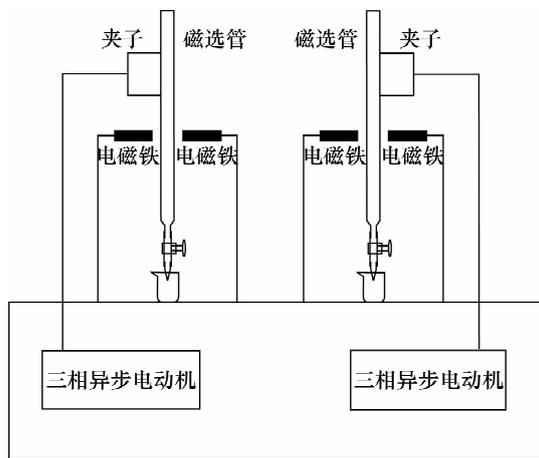


图1 电磁式磁性铁分选装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electromagnetic separation device

与WFC型磁选仪的工作原理类似,磁选管装在电磁铁的两极之间,并在垂直方向做往复运动。当磁选管中的试样通过磁场区时,磁性铁即附着于管壁,非磁性铁在机械运动中由于重力作用逐渐下沉,从而实现了磁性铁与非磁性铁的分选。

WFC型磁选仪使用的是永磁铁,在永磁铁的周围会长期存在一定强度的磁场,使得磁选结束后需要取下磁选管远离永磁铁后才能转移管内的磁性铁矿物,此外,永磁铁在长期使用过程中会出现不同程度的磁损失而导致磁场强度减弱,进而影响分离。因此在WFC型磁选仪的基础上,以电磁铁替代永磁铁,断电即消磁,磁选结束后无须将磁选管取下即可进行磁性铁矿物的转移,提高了工作效率。该装置

拥有两套独立的激磁和传动系统,工作时互不干扰。

2 磁选铁的分选和滴定分析方法

2.1 磁性铁的分选

向磁选管中注水至2/3管长处,打开磁选装置开关;准确称取0.2000 g或0.5000 g样品(视样品含量而定)于10 mL烧杯中,加水使样品混合均匀,转移至磁选管中开始磁选;磁选5 min后结束,用水冲洗磁选管3~5次,取下橡胶管,断电,用水将吸附在管壁上的磁性铁转移至250 mL锥形瓶中。

2.2 磁性铁的滴定

2.2.1 滴定分析仪器及主要试剂

铁矿石物相分析标准物质:GBW 07271~GBW 07276。

重铬酸钾标准溶液(2 mg/mL):准确称取3.5119 g在150℃烘干2 h的基准物质重铬酸钾,加水溶解后移入2000 mL容量瓶中。此溶液1 mL相当于2 mg铁。

钨酸钠溶液(30 g/L):称取3 g钨酸钠溶于适量水中,然后稀释至100 mL。

三氯化钛溶液(75 g/L):将50%的盐酸和三氯化钛溶液等体积混合,现配现用。

硫酸铜溶液(20 g/L):将2 g硫酸铜溶于适量水中,然后稀释至100 mL。

二苯胺磺酸钠溶液(8 g/L):将4 g二苯胺磺酸钠溶于适量水中,然后稀释至500 mL。

50%的盐酸:将浓盐酸与去离子水等体积混合,现配现用。

除特别注明外试剂均为分析纯,水为去离子水。

2.2.1 磁性铁的滴定分析

向锥形瓶中加入50%的盐酸25 mL,盖上表面皿,置于电热板上低温加热至磁性铁全部溶解,取下冷却至室温后加入1 mL钨酸钠溶液,快速滴加三氯化钛溶液至溶液刚好变为蓝色,滴加1滴硫酸铜溶液,加水至100 mL左右,振摇锥形瓶至蓝色褪去,加入2滴二苯胺磺酸钠溶液,用重铬酸钾标准溶液滴定至紫色出现为终点。

3 结果与讨论

3.1 磁性铁测定方法的选择

磁性铁的测定方法与铁矿石中全铁含量的测定方法相同,通常是样品溶解后先用氯化亚锡溶液还原,再用三氯化钛溶液还原,最后用重铬酸钾标准溶液滴定^[9-10]。为简化实验步骤,直接用三氯化钛溶

液还原铁(Ⅲ→Ⅱ),加入Cu(Ⅱ)盐催化试液中的溶解氧以及空气中的游离氧等氧化少量的过量Ti(Ⅲ),继而用重铬酸钾标准溶液滴定^[11-13]。

3.2 磁性铁分离条件的优化

影响电磁式磁性铁分选装置分离效果的因素主要有电流(磁场强度)、磁选管运动频率以及磁选时间。磁性铁矿物的比磁化系数大于 $3000 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$,非磁性铁矿物的比磁化系数通常不超过 $300 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ^[6,14]。在适当的电流下,电磁铁产生的磁力只能够吸住磁性铁矿物从而实现磁性铁与非磁性铁矿物的定量分离。样品通过磁选管时,磁性铁矿物在磁极附近聚集,因此必须使磁选管运动,才有利于加速磁性铁矿物的分离。此外,磁选时间的长短影响磁性铁矿物是否彻底分离。

3.2.1 磁场强度的确定

按照实验方法,考察了电流强度在0.5~3.0 A范围内铁矿石物相分析标准物质GBW 07271中磁性铁(磁性铁标准值为10%)的分离效果。从表1可以看出,随着电流的增大,分离出的磁性铁的含量逐渐增大。当电流强度为2.5 A时,分离出的磁性铁的含量为10.03%,相对误差为0.28%,低于《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.1—2006)所规定的磁性铁分析的相对误差允许限(4.36%),表明磁性铁基本分离完全。当电流强度为3.0 A时,分离出的磁性铁的含量为10.58%,相对误差为5.79%,高于《规范》所规定的相对误差允许限,这可能是因为此时电磁铁所产生的磁场强度过强,而GBW 07271为磁铁赤铁矿石^[15],含有氧化程度不等的半假象赤铁矿,其中部分的比磁化系数在 $500 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间的半假象赤铁矿也被吸附在管壁上,导致分析结果偏高。因此,本文确定磁场强度为2.5 A进行后续的实验研究。

3.2.2 磁选管运动频率的确定

按照实验方法,考察了磁选管运动频率在0~80 r/min范围内GBW 07271中磁性铁的分离情况。从表1可以看出,当磁选管静止时,分离出的磁性铁的含量远远高于标准值,这是因为磁选管静止时不能对吸附的磁性铁进行清洗,造成样品大量聚集从而形成夹带作用,导致分析结果偏高;当磁选管开始运动时,在20~80 r/min范围内,分离出的磁性铁的含量随着运动频率的增大而减小,但变化幅度不大,其相对误差(0.68%~3.87%)小于相应的相对误差允许限(4.36%),符合《规范》要求。考虑到低频率运行有利于减小装置的损耗,本文确定磁选管

运动频率为40 r/min进行后续的实验研究。

3.2.3 磁选时间的确定

按照实验方法,考察了磁选时间在1~6 min范围内GBW 07271中磁性铁的分离情况。从表1结果可以看出,磁选时间在5 min以上时磁性铁基本分离完全,相对误差为0.57%~0.75%,小于相应的相对误差允许限(4.36%),符合《规范》要求。本文选择磁选时间为5 min。

表1 电流强度、磁选管运动频率和磁选时间对磁性铁分离的影响

Table 1 Effect of current intensity, magnetic tube's motion frequency and magnetic separation time on separation of magnetic iron

电流强度 (A)	磁性铁测定值 (%)	相对误差 (%)	磁选管运动频率 (r/min)	磁性铁测定值 (%)	相对误差 (%)	磁选时间 (min)	磁性铁测定值 (%)	相对误差 (%)
0.5	4.88	51.17	0	33.97	239.67	1	12.25	22.48
1.0	7.74	22.63	20	10.39	3.87	2	11.29	12.89
1.5	8.40	15.99	40	10.07	0.68	3	10.64	6.35
2.0	8.95	10.47	60	9.89	1.12	4	10.56	5.55
2.5	10.03	0.28	80	9.68	3.19	5	10.07	0.75
3.0	10.58	5.79				6	9.94	0.57

3.3 方法准确度和精密度

在优化的实验条件下,对GBW 07274和GBW 07275平行分析11次,结果列于表2。磁性铁分析的相对误差分别为0.63%和0.49%,相对标准偏差(RSD)分别为1.2%和0.7%,表明本分析方法能满足超贫磁铁矿中磁性铁测定的要求。

表2 方法准确度和精密度

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	磁性铁含量 (%)	磁性铁含量 (%)		平均值	相对误差 (%)	相对误差允许限 (%)	RSD (%)	
		标准值	11次分次测定值					
GBW 07274	0.80		0.81 0.81 0.80		0.63	10.07	1.2	
			0.80 0.79 0.80					
			0.83 0.80 0.80					
			0.81 0.81					
GBW 07275	18.50		18.52 18.20 18.47	18.41	0.49	3.23	0.7	
			18.24 18.51 18.29					
			18.59 18.43 18.40					
			18.38 18.46					

4 实际矿区磁铁矿样品分析

按照优化的实验方法,对我国某矿区的3个超贫磁铁矿样品进行5次平行分析,并将结果与手工内磁选法进行对比。从表3可以看出,本方法的测定值与手工磁选法基本吻合,而且精密度优于手工

内磁选法,相对标准偏差(RSD, $n=5$)小于1.0%,说明该方法满足实际样品的分析要求。

表3 本法与手工内磁选法的分析结果对比

Table 3 A comparison of analytical results of magnetic iron in ultra-low-grade magnetite samples using this method and artificial magnetic separation method

样品 编号	本法		手工内磁选法		相对偏差 (%)	相对偏差 允许限 (%)
	磁性铁测定 平均值(%)	RSD (%)	磁性铁测定 平均值(%)	RSD (%)		
样品1	7.88	0.2	7.52	3.6	2.35	6.89
样品2	11.14	0.4	11.39	1.3	1.13	5.85
样品3	15.09	0.9	14.88	1.5	0.72	5.10

5 结语

采用电磁式磁性铁分选装置分离超贫磁铁矿中的磁性铁,能够有效地控制磁场强度,避免永磁铁在使用过程中出现磁损失的情况,实现了低含量磁性铁的定量分离。相比于传统的手工内磁选法,本研究方法量化了分离磁性铁的参数,降低了人为因素的影响,提高了分析结果的准确性和重现性,为规范磁性铁的分析流程、促进铁矿石中磁性铁标准分析方法的建立提供了一定的参考。今后需要进一步提高磁选装置的自动化程度,以期能够更加快速、准确地测定磁性铁的含量。

6 参考文献

[1] 谢承祥,张晓华,王少波,等.承德市超贫(钒钛)磁铁矿特征[J].矿床地质,2006,25(增刊):487-490.
Xie C X, Zhang X H, Wang S B, et al. Characteristics of the Extremely Poor Vanado-Titanomagnetite Deposit in Chengde City, Hebei Province [J]. Mineral Deposits, 2006, 25 (Supplement): 487-490.

[2] 李厚民,王瑞江,肖克炎,等.中国超贫磁铁矿资源的特征.利用现状及勘查开发建议——以河北和辽宁的超贫磁铁矿资源为例[J].地质通报,2009,28(1):85-90.
Li H M, Wang R J, Xiao K Y, et al. Characteristics and Current Utilization Status of Ultra-low-grade Magnetite Resource, and Suggestion on Its Exploration and Development [J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28 (1): 85-90.

[3] 周红春,刘传权,李中明,等.河南嵩县南岭超贫磁铁矿的地质特征与找矿模式[J].现代地质,2010,24(1):89-97.
Zhou H C, Liu C Q, Li Z M, et al. Geological Characteristics and Prospecting Pattern of Nanling Ultra Poor Magnetite in Songxian, Henan [J]. Geoscience, 2010, 24 (1): 89-97.

[4] 徐书荣,王毅民,潘静,等.关注地质分析文献,了解分析技术发展——地质分析技术应用类评述论文评介[J].地质通报,2012,31(6):994-1016.
Xu S R, Wang Y M, Pan J, et al. Paying Attention to the Literature of Geoanalysis and Gaining Knowledge of the Development of Analytical Techniques—Assessment of Commentary Papers on Geoanalysis Application [J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31 (6): 994-1016.

[5] 龚美菱.铁矿石物相分析法[J].冶金分析,1982,2(2):31-34.
Gong M L. Phase Analysis Method of Iron Ore [J]. Metallurgical Analysis, 1982, 2 (2): 31-34.

[6] 唐肖玫.铁矿石中磁性铁的测定方法研究——应用WFC-1型物相分析磁选仪快速分离磁性铁[J].冶金分析,1982,2(2):9-13.
Tang X M. Study on Determination Method of Magnetic Iron in Iron Ore—Application of WFC-1 Phase Analysis Magnetic Separator in Fast Separation of Magnetic Iron [J]. Metallurgical Analysis, 1982, 2 (2): 9-13.

[7] 曾波,段清国,张玉滨,等.铁矿石中磁性铁的测定方法研究[J].冶金分析,2005,25(3):58-60.
Zeng B, Duan Q G, Zhang Y B, et al. Research of Determination Method of Magnet Iron Content in Iron ore [J]. Metallurgical Analysis, 2005, 25 (3): 58-60.

[8] 班俊生,任金鑫,刘桂珍,等.磁铁矿中磁性物成分的测定及可选性评价[J].岩矿测试,2013,32(3):469-473.
Bang J S, Ren J X, Liu G Z, et al. Determination of the Magnetic Material Composition in Magnetite Ore and Processability Evaluation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (3): 469-473.

[9] 芮李竹.一般铁矿石的物相分析[J].福建分析测试,2010,19(1):64-67.
Rui L Z. General Phase Analysis of Iron Ore [J]. Fujian Analysis & Testing, 2010, 19 (1): 64-67.

[10] 顾庆香,张晋祥.磁性铁含量测定方法的探讨[J].云南冶金,2012(6):60-63.
Gu Q X, Zhang J X. The Discuss on Determination Method of Magnetic Iron [J]. Yunnan Metallurgy, 2012 (6): 60-63.

[11] 赵怀颖,温宏利,夏月莲,等.无汞重铬酸钾-自动电位滴定法准确测定矿石中的全铁含量[J].岩矿测试,2012,31(3):473-478.
Zhao H Y, Wen H L, Xia Y L, et al. Accurate Determination of Total Iron in Ores by Automatic Potentiometric Titration without Potassium Dichromate [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (3): 473-478.

[12] 李玉茹,吴爱华,喻星,等.铬铁矿中铁的快速测定方法研究[J].中国无机分析化学,2012,2(1):17-21.
Li Y R, Wu A H, Yu X, et al. Method Development for Rapid

- Determination of Iron in Chromite [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(1): 17-21.
- [13] 闵红,任丽萍,秦晔琼,等. 铁矿石中全铁含量分析的研究进展[J]. 冶金分析, 2014, 34(4): 21-26.
Min H, Ren L P, Qin Y Q, et al. Research Progress of Total Iron Analysis in Iron Ore [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(4): 21-26.
- [14] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京:地质出版社, 2011: 738-740.
- The Edition Commission of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 738-740.
- [15] 郭茂生,唐肖玫,王峰,等. 铁矿石物相分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 1996, 15(4): 311-318.
Guo M S, Tang X M, Wang F, et al. A Study on Preparation of Standard Iron Ores for Chemical Phase Analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 15(4): 311-318.

Development of A New Magnetic Separation Device and Its Application in Separation of Magnetic Iron in Ultra-low-grade Magnetite

HUANG Rui-cheng¹, XIAO Jie^{1,2}, WEI Ling-qiao^{1,2}, LUO Lei¹, FU Sheng-bo¹

(1. The Sixth Geological Brigade of Hubei Geological Bureau, Xiaogan 432000, China;

2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: The content of magnetic iron is one of the basic analyses in ultra-low-grade magnetite exploration. In order to accurately determine the content of magnetic iron, quantitative separation of magnetic iron is very important. There is no standard method for the analysis of magnetic iron in iron ore, and the reproducibility of common artificial magnetic separation is poor due to the human factors and the difficulty of guaranteeing effective magnetic field intensity. A new magnetic separation device (electromagnetic separation device) was developed by using 50 mL burette, electromagnet and a three-phase asynchronous motor. Magnetic iron and nonmagnetic iron in ultra-low-grade magnetite was quantitatively separated by optimizing the working conditions. Determination of magnetic iron was proposed by combining the potassium bichromate titrimetric method with a magnetic separation technique. When the current was 2.5 A, the motion frequency of the magnetic tube was 40 times/min, and the time of magnetic separation was 5 min. The relative error was lower than 1.0% for the reference material. For the practical samples, the analysis results completed by the proposed method were in agreement with those determined by artificial magnetic separation with the RSD of the proposed method being lower than 1.0%, which was an improvement over the precision of artificial magnetic separation. For the new method, the magnetic field intensity was effectively controlled, the parameters for the separation of magnetic iron were quantized, and the measurement accuracy was improved for magnetic iron.

Key words: ultra-low-grade magnetite; magnetic iron; electromagnetic separation device; potassium bichromate titrimetric method