



ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МАГНЕТИТА В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Г. Г. АМИГУД, Г. Н. ОСОКИНА (ОАО «Уралмеханобр»)*

Рассмотрены общие принципы количественного фазового анализа содержания железа магнетитового в рудах разнообразного состава. Отмечены основные характеристики разработанных магнитно-химических и магнитометрических методов анализа. Приведены результаты определения этими методами содержания магнетитового железа в рудах и продуктах их переработки различных железорудных месторождений России и Казахстана. Указаны основные преимущества магнитно-химического метода анализа разработанной методики, а также особенности применения магнитометрического метода анализа при использовании анализатора магнитных материалов «Satmagap». Даны рекомендации по подготовке проб к анализу и применению магнитно-химических и магнитометрических методов количественного определения содержания железа магнетита.

Ключевые слова: магнетит, железо, фазовый анализ, руда, методика, магнитно-химический метод, магнитометрический метод, степень окисленности, подготовка проб.

Для правильной оценки технологических свойств железных руд, а также при подготовке их к металлургическому переделу необходимо не только установление массовой доли полезного компонента, но и знание количественного соотношения различных его форм.

Основным рудообразующим минералом железорудных месторождений является магнетит [1]. Характерной особенностью магнетита, на которой основаны обогащение руд и методы контроля, является наличие у него ярко выраженных магнитных свойств.

Определение массовой доли железа магнетита в рудах и продуктах их переработки представляет первоочередную и часто сложную задачу. Эта характеристика используется для контроля качества технологических процессов обогатительных фабрик.

Магнетит — минерал группы оксидов железа с теоретической формулой Fe_3O_4 (или $FeO \cdot Fe_2O_3$). В различных типах руд химический состав магнетита непостоянен. Наряду со сравнительно чистыми разновидностями магнетита, отвечающими стехиометрическому соотношению двух- и трехвалентного железа, широко распространены магнетиты с изоморфными примесями. При этом ионы двухвалентного железа могут быть замещены магнием, марганцем, кальцием, цинком и другими элементами, а трехвалентного — алюминием, ванадием, хромом, титаном [2, 3].

Изменение состава магнетита приводит к изменению его физических и химических свойств. Так, изоморфное замещение железа магнием или титаном обуславливает снижение растворимости и магнитной восприимчивости минерала, а у магнетита с изоморфным замещением железа марганцем (меньше 1 %) она выше, чем у магнетита стехиометри-

ческого состава. Степень изоморфного замещения в магнетите на разных участках месторождения может быть различной, что создает дополнительные трудности при проведении анализа.

Для сравнения различных магнетитов введено понятие степени окисления ($K_{ок}$). Под ней понимается величина соотношения массовых долей общего и двухвалентного железа. Для магнетита стехиометрического состава $K_{ок} = 3,0$ [4].

Определение массовой доли железа магнетита проводится методами количественного фазового анализа [3, 5]. Существуют два основных вида анализа: химический (магнитно-химический) и физический (преимущественно магнитометрический). Возможность проведения анализа тем или иным методом, особенности проведения анализа и расчета результатов измерений связаны прежде всего с составом и свойствами самого магнетита, а также наличием и составом других минеральных форм железа в руде и ассоциаций с ними магнетита (свободные зерна магнетита или дисперсная вкрапленность его в других минералах).

В связи с ростом требований к качеству железорудного сырья и продуктов его переработки, а также вовлечением в отработку все большего количества месторождений железных руд сложного минерального состава повысились требования и к методикам фазового анализа, прежде всего анализа магнетита.

Различают химические методы фазового анализа, основанные на прямом селективном растворении магнетита, и магнитно-химические.

Обзор методик определения магнетита химическим методом дан в работе [3]. Анализ прямым селективным растворением магнетита применим только для руд простого минерального состава, при этом точность определения обычно составляет 5–20 % отн. Для сильно мартитизированных руд, а также при наличии тонкодисперсного магнетита этот метод дает недостоверные значения содержания железа магнетита.

* Амигуд Григорий Геннадьевич — заведующий лабораторией, тел. (343) 344-27-42, доб. 2135, amigud_gg@umbr.ru; Осокина Гаида Николаевна — старший научный сотрудник, тел. (343) 344-27-42, доб. 2137.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Массовая доля железа магнетита, %	Предел допустимой погрешности Δ ($p = 0,95$), %	Показатель воспроизводимости (СКО) $\sigma_{R'}$, %	Показатель повторяемости (СКО) $\sigma_{r'}$, %	Показатель внутривлабораторной прецизионности (СКО) $\sigma_{Ra'}$
От 0,5 до 1,5*	0,27	0,14	0,10	0,12
Свыше 1,5 до 5,0*	0,3	0,17	0,12	0,14
Свыше 5,0 до 10,0*	0,3	0,18	0,13	0,15
Свыше 10,0 до 20,0*	0,4	0,21	0,15	0,18
Свыше 20,0 до 30,0*	0,5	0,25	0,17	0,21
Свыше 30,0 до 45,0*	0,6	0,31	0,22	0,26
Свыше 45,0 до 72,0*	0,7	0,35	0,25	0,29

* Включительно.

Для повышения точности анализа разработан ряд методик магнитно-химического определения железа магнетита, в том числе ГОСТ для руд типа железистых кварцитов [6, 7].

Магнитно-химический метод анализа включает следующие основные этапы:

- предварительная обработка материала проб химическими растворителями, способствующими выделению более чистой фракции магнетита путем разрушения его сростков с нерудными минералами;
- магнитная сепарация с использованием различных приспособлений;
- растворение магнитной фракции и определение массовой доли железа, соответствующего магнетиту.

Измерение содержания железа магнетита в магнитной фракции может осуществляться как по общему, так и по двухвалентному железу. В последнем случае необходимо вычисление степени окисления $K_{ок}$. Этот коэффициент рассчитывается по результатам химического или рентгеноструктурного анализа магнетита, выделенного из анализируемых руд [3, 5, 9]. Правильность его расчета зависит от чистоты выделенной фракции магнетита. При выделении мономинеральной фракции магнетита могут возникать затруднения при наличии в руде сульфидов и, особенно, пирротина. В этих случаях необходимо проводить контрольный анализ выделенной фракции на наличие сульфидов химическим методом.

Существующие магнитно-химические методики применимы, главным образом, для железных руд типа железистых кварцитов, содержащих магнетит, близкий к магнетиту стехиометрического состава, и пирротин в количестве не более 1 %. При использовании этих методик для анализа руд сложного минерального состава погрешность результата может быть значительной [3, 10].

С целью повышения точности определения содержания железа магнетита в институте «Уралмеханобр» разработана магнитно-химическая методика фазового химического анализа железа магнетита, основные положения которой отражены в инструкции [11]. В 2002 году нами была переработана и вновь аттестована (в 2007 году переформулирована) усовершенствованная методика фазового химического анализа железа магнетита в титаномагнетитовых, скарновомагнетитовых, в том числе сульфидсодержащих, рудах и продуктах их переработки магнитно-химическим методом [12]. Методика применима также для анализа железистых кварцитов и любых других типов железных руд. Регламентированные значения метрологических характеристик разработанной методики приведены в табл. 1.

Практика применения методики [3, 6, 10] показала следующие ее преимущества перед ранее использованными:

- большая селективности и удобство предварительной обработки пробы уксусной кислотой;
- проведение растворения магнитной фракции до исчезновения магнитных частиц с контролем по магниту, а не до полного растворения фракции в целом;

- устранение влияния пирротина обработкой пероксидом водорода перед растворением;

- устранение влияния металлического (натертого) железа растворением в азотной и уксусной кислотах;

- более высокое качество проведения магнитной сепарации с верхним и нижним отбором магнитной фракции и применением круглого магнита, вместо магнита Сочнева, и часового стекла.

Применение магнитно-химического метода анализа железа магнетита позволяет получать правильные результаты, однако этот метод трудоемок, требует квалифицированного персонала и имеет низкую экспрессность, которая особенно важна для предприятий, анализирующих большое количество проб при входном контроле и контроле технологического процесса. В связи с этим все большее распространение при анализе рядовых проб получают физические методы определения железа магнетита, главным образом магнитометрический.

В основу магнитометрического метода анализа положена пропорциональная зависимость намагниченности насыщения материала от массовой доли магнитных компонентов. Используемые приборы основаны, главным образом, на двух принципах действия: магнитовесовые (пондемоторные) приборы определяют силу втягивания образца в неоднородное магнитное поле, а индуктивные приборы измеряют намагниченность насыщения материала пробы при намагничивании постоянным или импульсным магнитным полем [13, 14].

В институте «Уралмеханобр» для проведения магнитометрического анализа на протяжении нескольких десятилетий используются магнитовесовая установка «Магнетит-1» (предприятие «Укрчерметруда») и анализатор магнитных материалов «Satmagan» (фирма Outokumpu, Финляндия), в которых образец последовательно взвешивается в гравитационном и магнитных полях. Расчет содержания железа магнетита производится как по градуировочным графикам, построенным с использованием аттестованных стандартных образцов, так и сравнением со стандартными образцами, имеющими содержание магнетита, близкое к его содержанию в анализируемых пробах.

Градуировочные графики для магнитометрических приборов желательно строить по эталонам, при-

готовленным из мономинеральных образцов магнетита, выделенных из исследуемых руд. Такой способ снижает риск появления систематической ошибки при анализе.

Высокая точность измерений достигается правильностью градуировки приборов, учитывающей все влияющие на проведение анализа факторы, постоянным контролем стабильности работы приборов по контрольным образцам предприятий, поверкой измерительной аппаратуры и минералогическим контролем с применением магнитно-химических методов фазового анализа железа магнетита.

Периодически необходимо контролировать правильность результатов, полученных при использовании как магнитно-химических, так и магнитометрических методов, путем проведения межметодического и межлабораторного эксперимента и сопоставления результатов анализа с результатами технологического баланса.

В табл. 2 представлены некоторые результаты измерения магнитно-химическим и магнитометрическим методами [7, 12, 15] массовой доли железа магнетита в рудах и продуктах их переработки различных месторождений России и Казахстана, содержащих магнетит, близкий к магнетиту стехиометрического состава (Сарбайское, Соколовское, Качарское и Северопесчанское месторождения), магнетит с изоморфным замещением магнием (Таежное месторождение), магнетит с дефицитом двухвалентного железа, не содержащий изоморфных примесей (Хорасюрское месторождение). По группе титаномагнетитовых месторождений приведены данные для проб малотитанистых (Качарское и Гусевогорское месторождения) и высокотитанистых (Куранахское месторождение). Мартизитизированный магнетит входит в состав руды Гаринского месторождения. Сутарское месторождение состоит из существенно-магнетитовых, гематит-магнетитовых и гематит-мартиитовых руд. Кимканское месторождение характеризуется наличием железистых кварцитов с рудными прослоями гематит-магнетитового состава, сульфидно-силикатных магнетитовых кварцитов и отдельными участками сильноокисленных руд.

При оценке правильности измерений путем сопоставления результатов, полученных по разным методикам, внесена поправка $K_{ок}$, учитывающая отличие состава и свойств магнетитов от стехиометрических.

Необходимость в применении поправочных коэффициентов при анализе магнитометрическим методом в заводских лабораториях отпадает, если для построения градуировочных графиков использовать стандартные образцы,

приготовленные из проб анализируемых руд и продуктов их переработки, в которых содержание железа магнетита с достаточной степенью достоверности определено магнитно-химическим и магнитометрическими методами и проконтролировано межметодическим экспериментом.

С точки зрения особенностей фазового анализа содержания железа магнетита представляют интерес данные по Кимканском месторождении. Результаты анализа магнитно-химическим методом по железу общему здесь существенно отличаются от результатов анализа по Fe^{2+} и магнитометрии. Данные о полном фазовом составе анализируемых продуктов этого месторождения, в первую очередь железосодержащих фаз, свидетельствуют о наличии мартиита, связанного с магнетитом. Структурное срастание магнетита и мартиита не позволяет отделить последний от магнетита, в результате чего мартит и магнетит при проведении анализа переходят в раствор магнитной фракции, что завышает содержание магнетита при его определении по железу общему. При

Таблица 2
Результаты определения разными методами железа магнетита в рудах месторождений России и Казахстана и продуктах их переработки

Месторождение	Продукты	Содержание железа магнетита, %				
		Магнитно-химический метод			Магнитометрический метод	
		ГОСТ 16589—86	«Уралмеханообр» по $Fe_{общ}$	по Fe^{2+} (с учетом $K_{ок}$)	«Магнетит-1»	«Satmagan»
Таежное	Хвосты	1,49	1,43	1,53	1,33	1,28
	Руда	25,2	22,4	22,5	22,3	22,2
	Концентрат	69,0	70,1	69,9	70,1	69,7
Соколовское	Хвосты	0,46	0,31	0,47	0,57	0,51
	Руда	29,1	30,0	30,2	29,7	29,8
	Концентрат	67,6	69,6	69,4	69,9	69,4
Сарбайское	Хвосты	0,88	0,80	0,85	1,10	0,98
	Руда	37,1	38,2	38,0	38,3	38,2
	Концентрат	65,4	67,7	66,7	67,1	67,3
Качарское	Хвосты	2,22	1,99	2,25	1,95	2,10
	Руда	29,0	28,9	29,1	28,8	29,1
	Концентрат	68,1	70,0	68,7	70,2	69,5
Гусевогорское	Хвосты	3,52	3,38	3,40	3,32	3,4
	Руда	40,8	40,2	40,1	40,2	40,3
	Концентрат	68,9	67,3	69,7	68,8	69,2
Хорасюрское	Хвосты	14,1	14,5	14,7	14,6	14,3
	Руда	41,5	41,9	41,9	41,4	41,7
	Концентрат	71,3	71,8	71,3	71,8	71,2
Кимканское	Хвосты	0,70	0,75	0,65	0,80	0,74
	Руда	13,5	27,1	13,8	14,4	14,1
	Концентрат	15,5	26,2	15,0	15,1	15,0
Сутарское	Хвосты	34,8	35,7	34,9	34,5	34,7
	Руда	62,8	63,8	64,5	63,9	64,2
	Концентрат	1,64	1,75	1,70	1,66	1,68
Куранахское	Хвосты	48,6	48,5	48,1	47,5	47,8
	Руда	59,3	60,1	59,6	59,5	59,4
	Концентрат	59,3	60,1	59,6	59,5	59,4
Северопесчанское	Хвосты	1,65	1,61	1,90	1,80	1,70
	Руда	16,1	16,0	15,8	15,5	15,4
	Концентрат	30,6	30,5	30,9	30,2	30,6
Гаринское	Хвосты	4,41	4,39	4,18	4,36	4,20
	Руда	36,0	36,3	36,1	36,2	36,4
	Концентрат	63,5	64,8	65,6	65,3	65,9
Гаринское	Хвосты	2,15	2,25	2,10	1,99	2,05
	Руда	30,2	30,8	30,4	30,1	30,3
	Концентрат	55,4	55,1	55,0	54,6	54,8

анализе магнитометрическим методом эта особенность структуры не влияет на результат определения железа магнетита.

В части проб руд Сутарского месторождения наблюдается очень высокая степень окисленности магнетита ($K_{ок} > 3,6$) и большая неоднородность степени окисления, что делает неприемлемым анализ железа магнетита по железу общему.

Опыт определения содержания железа магнетита в рудах самого разнообразного состава магнитно-химическим методом показывает, что анализ по железу общему обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов, но степень их достоверности может оказаться неудовлетворительной при анализе сильно-окисленных руд и руд сложного минерального состава. Поэтому анализ по двухвалентному железу предпочтителен. Однако при анализе титаномагнетитовых руд прямой расчет содержания железа магнетита по двухвалентному железу с учетом коэффициента окисленности может быть затруднен, так как в этих рудах двухвалентное железо связано не только с магнетитом, но и с другими формами, например ильменитом, которые в силу структурных особенностей (проращание в магнетит) могут переходить в магнитную фракцию, внося погрешность в результаты анализа.

Статистическая обработка полученных данных (в лаборатории ОАО «Уралмеханобр» обобщены результаты фазового анализа на содержание железа магнетита нескольких тысяч проб руд и продуктов их переработки) показала, что все использованные методики измерения содержания железа магнетита обладают хорошей воспроизводимостью. Сопоставление параметров, характеризующих правильность методик, свидетельствует о том, что магнитометрические методики дают меньшее относительное систематическое отклонение. Кроме того, эти методики отличаются высокой производительностью, экспрессностью и низкой стоимостью анализа.

Опыт использования магнитометрических установок для анализа содержания железа магнетита в разнообразных рудах и продуктах их переработки показывает, что наиболее высокая точность и экспрессность, а также удобство работы обеспечивает анализатор магнитных материалов «Satmagan». Для его работы необходима навеска анализируемой пробы массой ~ 3,0 г с максимальной крупностью частиц ~300 мкм, продолжительность определения составляет около одной минуты (для сравнения на приборе «Магнетит-1» используется навеска массой 0,04–0,1 г, крупность — ~100 мкм, продолжительность одного определения — 10–15 мин).

С 2008 года анализатор «Satmagan» (модель 135) поставляется в Россию. В связи с этим нами разработана и аттестована методика определения на этом анализаторе магнитометрическим методом массовой доли железа магнетита в диапазоне 0,5–70 %. Методика предназначена для контроля готовой продукции, технологических процессов, исследовательских целей и установления массовой доли железа магнетита СО и СОП [15]. Значения заявленных параметров метрологических характеристик методики не превышают значений, регламентированных в ГОСТе [7]. Отметим, что экспериментально полученные

метрологические характеристики как магнитно-химической, так и магнитометрической методик могут оказаться существенно лучше регламентированных [10].

В заключение остановимся на таком важном вопросе, как влияние способа подготовки проб на результаты фазового анализа.

Подготовка проб должна быть такой, чтобы не допустить каких-либо изменений минерального состава и магнитных свойств.

Сушка продуктов при повышенных температурах приводит к окислению магнетита и получению заниженных результатов [16]. Сушку тонкоизмельченных увлажненных проб железных руд необходимо строго контролировать, соблюдая температурный режим 105–110 °С.

При разработке методик и проведении фазового анализа рекомендуется работать с материалом приблизительно одинаковой крупности. Исследования показали, что изменение крупности измельчения материала от 150 до 40 мкм практически не ведет к изменению состава магнетита ни в исходных рудах, ни в концентратах. Анализ переизмельченных (до 20 мкм и менее) проб магнитно-химическими и магнитометрическими методами дает заниженное содержание железа магнетита [17]. Необходимо также учитывать, что изменение химического состава и свойств материала может произойти уже в процессе измельчения. Например, получение тонкоизмельченного (до «пудры») материала с помощью виброистирателей сопровождается сильным разогревом проб, что может привести к мартитизации магнетита и занижению результатов его определения. Кроме того, необходимо учитывать металлургическое (натертое) железо, попадающее в пробу в процессе ее подготовки к анализу, количество которого может достигать 1–2 %.

Таким образом, при оценке содержания железа магнетита в железных рудах разнообразного состава и продуктах их переработки подход к выбору методов анализа должен быть основан на учете полного фазового состава анализируемых продуктов, свойств самого магнетита (степени окисленности, отличия от стехиометрии, структурных особенностей) и способов подготовки проб к анализу.

Для проведения массового анализа содержания железа магнетита в рудах и продуктах их обогащения рекомендуется применение магнитометрических методов с использованием магнитовесовых анализаторов.

Список литературы

1. Рудные месторождения СССР. Т. 1. М.: Недра, 1972. 328 с.
2. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 239 с.
3. Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки / М. Н. Федорова, К. С. Криводубская, Г. Н. Осокина, Т. И. Костоусова. М.: Недра, 1972. 160 с.
4. Магнетизм и минералогия природных ферритмагнетиков / Г. П. Кудрявцев, В. К. Гаранин, В. А. Жилиева и др. М.: Изд. МГУ, 1982. 294 с.
5. Сидоренко Г. А. Методические основы фазового анализа минерального сырья / ВИМС. М., 1999. № 4. 182 с.

6. Федорова М. Н., Криводубская К. С. Определение магнетита в железных рудах сложного состава // Обогащение руд. 1968. № 1. С. 61–62.
7. ГОСТ 16589—86. Руды железные типа железистых кварцитов. Метод определения железа магнетита. М.: Изд. стандартов, 1987. 5 с.
8. Французова Т. А., Прокопенко А. Д. Новый метод определения магнетита в железных рудах и концентратах // Новые методы испытания материалов. 1976. № 3. С. 27–31.
9. Михеева И. В., Карапетян Е. Т., Родина А. С. К вопросу количественного определения железа магнетита в руде // Заводская лаборатория. 1966. № 12. С. 1448–1449.
10. Шипилова Н. А., Морова М. Ю. Определение железа магнетита в рудах местных месторождений в ОАО «ММК» // Заводская лаборатория. 2007. № 2. С. 6–7.
11. Определение железа магнетита магнитно-химическим методом в железных рудах и продуктах их обогащения: Инструкция НСАМ №253-Ф. 1988. 10 с.
12. НДП 01.05.635—2007. Руды железные (титаномагнетитовые, скарно-магнетитовые, в том числе сульфидосодержащие) и продукты их переработки. Определение массовой доли железа магнетита. Магнитно-химический метод. Екатеринбург: ИСО, 2007. 8 с.
13. Потемкин К. Н., Гребнев С. К. Количественное определение магнетита весовым магнитным методом // ЖКХ. 1963. № 5. С. 981–988.
14. Марюта А. Н., Младецкий И. К., Новицкий П. А. Контроль качества железорудного сырья. Киев: Техника, 1976. С. 220.
15. НДП 03.06.192—2009. Руды железные и продукты их обогащения. Определение массовой доли железа магнетита. Магнитометрический метод. Екатеринбург: ИСО, 2009. 10 с.
16. О подготовке проб при определении железа магнетита / Г. Н. Осокина, К. С. Криводубская, Ю. Л. Шатайлов и др. // Заводская лаборатория. 1981. № 6. С. 15–16.
17. Осокина Г. Н. Подготовка проб к фазовому анализу // Разведка и охрана недр. 1987. № 7. С. 24–26.