

文章编号: 0254-5357(2010)02-0169-06

铁矿石化学物相分析中硅酸铁的分离测定方法述评

黄宝贵

(长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012)

摘要: 对铁矿石化学物相分析中硅酸铁的分离测定方法进行了简要述评。介绍了测定硅酸铁矿物相的重要性、硅酸铁的分离和测定方法研究进展等;通过验证实验和测试数据对比,进一步介绍了化学分离测定方法中的亚铁加合计算法的重要意义和实际应用价值。引用文献 55 篇。

关键词: 硅酸铁; 铁矿石化学物相分析; 亚铁加合计算法; 述评

中图分类号: P578.12; O655.6

文献标识码: A

Review on Separation and Determination Methods for Iron Silicate in Chemical Phase Analysis of Iron Ores

HUANG Bao-gui

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

Abstract: A review is presented on the development of separation and determination methods for iron silicate in chemical phase analysis of iron ores. The importance of determination of iron silicate and recent research development in phase separation and determination methods were introduced. The significance and application value of the ferrous weighted sum calculation method in chemical separation and determination methods were also discussed in detail by the verification experiments and analytical data comparison with the reference materials. 55 references were cited.

Key words: iron silicate; chemical phase analysis of iron ore; ferrous weighted sum calculation method; review

铁矿石中伴生的硅酸铁,是含铁硅酸盐矿物的总称。因其在自然界的分布极广、种类繁多,所以在常见的各种类型的铁矿床中普遍伴生含铁的硅酸盐矿物,其量从千分之几到百分之几、十几甚至几十不等^[1]。硅酸铁在目前虽然仍属于不可用的含铁矿物;但因科研与生产实际的特殊需要,显示出对其进行检测的重要性^[2-5],所以硅酸铁矿物相成为铁矿石化学物相分析中的必测项目之一。然而,由于硅酸铁矿物共生组合的复杂性和化学性质的明显差异性,故给对其进行检测的方法试验研究带来了难度。因此,早在铁矿石化学物相分析方法研制之初,已有作者对硅酸铁的分离测定方法进行探索性研究^[6]。本文拟对铁矿石半个多世纪以来的主要研究进展予以简要介绍;同时,通过笔者的验证实验和铁矿石物相分析标准样品测试数据对

比,进一步介绍化学分离测定方法中亚铁加合计算法的重要意义和实际应用价值。

1 测定铁矿石中硅酸铁矿物相的重要性

硅酸铁(Si-Fe)在矿物加工工艺和冶金生产过程中,都被称为“脉石矿物”,它在工业上不仅不便利用,而且尚属有害成分之一。原来人们对这类含铁硅酸盐矿物的共生组合关系和化学特性分类等的认识还是比较模糊的。如当年我国依据国外的模式制定的铁矿地质勘探规范中,并未提及直接测定 Si-Fe 的问题,其中规定的基本测试项目只有全铁(TFe)、可溶性铁(SFe)和氧化亚铁(FeO),即“三铁分析”^[2-3]。由于当时都误认为 SFe 就是工业可用铁(磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿等,简称工业铁),故将 TFe 与 SFe 之差视为 Si-Fe。但研究表

收稿日期: 2009-05-14; 修订日期: 2009-09-01

作者简介: 黄宝贵(1934-),男,河南新密市人,教授,研究方向为化学物相及价态分析。

E-mail: hbg8248@gmail.com.

明,由差减法所得的 Si-Fe 量,仅只代表以两种不同类型共生的含铁硅酸盐矿物中的难溶性 Si-Fe 量(如铁闪石、阳起石等),并不代表另一类大量存在的易溶性 Si-Fe 量(如铁橄榄石、绿泥石、蛇纹石、云母等)。因后者在测定 SFe 的条件下(6 mol/L HCl 作溶剂)几乎都能全部溶解,故都被误认为工业可用铁,从而导致矿床评价、矿体圈定和储量计算上的错误^[2-3,5]。

原规范中要求测定 FeO 的主要目的是计算磁性率(FeO/TFe),以便划分铁矿石的工业类型;但由于铁矿石中不仅磁铁矿(M-Fe)含有 FeO,而且易溶性 Si-Fe 及碳酸铁(C-Fe)等都是含 FeO 的矿物,均直接参与磁性率的计算,从而使某些甚至不含 M-Fe 的铁矿石也计算出其具有较高的“磁性率”。这种假象导致划分矿石工业类型出现失误。如东北某地铁矿(一个典型的以铁橄榄石为主的铁矿床),其中所含 TFe 量约 30%,SFe 量几乎等于 TFe 量,但建厂后选矿指标却很差。经化学物相分析查明,其主要原因是共存的 Si-Fe 的影响[Fe 与(Si-Fe)质量比 > 17%];又如华东某地铁矿也是由于 Fe 与(Si-Fe)质量比约 50% 而无法利用^[3]。对于上述问题,我国化学物相分析工作者早在 20 世纪 70 年代就已给予了关注。如原冶金部分析情报网化学物相分析专业组提出了对原铁矿地质勘探规范进行修改的建议,并提出用化学物相分析方法代替三铁分析,即以检测 Si-Fe 代替检测 SFe,检测磁性铁(MFe)代替检测 FeO,并用 MFe 占有率(MFe/TFe)代替磁性率(FeO/TFe)等。该分析专业组推荐的“铁矿石化学物相分析方法”^[7]被纳入当年修订的《铁矿地质勘探规范》颁布实施^[8],同时也被纳入了近期制定的地质矿产行业标准^[9]之中。这一成果是铁矿床类型划分上的一大进步。

尚应指出的是,在铁矿石的开发利用及选矿加工工艺研究过程中,含铁硅酸盐矿物的走向是评价工艺流程选别效果的重要技术指标之一,因此在生产实践中对铁矿石进行化学物相分析时, Si-Fe 矿物相的分离测定与其他工业铁矿物相的测定同样重要,都必须同步进行^[1,10-11]。

2 硅酸铁的分离和测定方法研究进展

在 Si-Fe 的测定中,人们不仅对传统的溶剂选择溶解分离法(化学法)进行过深入探讨,而且对移植选、冶工艺中的焙烧技术于含铁硅酸盐矿物相的分离(物理法)及实际应用问题等,也进行了广泛研究。

2.1 化学分离方法

早期用化学法分离 Si-Fe,多采用 HCl 作溶剂,选择溶解非磁性部分的其他工业铁矿物,对其在滤

渣中的含量进行测定(包括黄铁矿[FeS₂(S-Fe)],故需差减);虽然 HCl 选择性欠佳(绿泥石等易溶性 Si-Fe 矿物也被大量溶解)^[6],但陆续仍有用 HCl 浸取分离工业铁矿物并于余渣中测定(即 Si-Fe)的报道^[12-16]。原因之一是当时没有较好的选择性溶剂可供筛选;另一原因是所检测的试样比较特殊(例如,其中只有某一种类型的 Si-Fe 矿物存在等);再者是因为 HCl 对工业铁矿物的溶解作用具有特效性。人们仍希望能够寻找到改进该溶剂的有效途径^[1,7,17-19]。如相继推出了 HCl-SnCl₂ 溶液室温浸取法^[17-18]、HCl-SnCl₂-NaCl 溶液低温(<10℃)浸取法^[1,7]和 HCl-SnCl₂-AlCl₃-MgCl₂ 溶液室温浸取法^[19]等改进方法,对试样中 Si-Fe 的测定都有一定的效果。HCl-SnCl₂-AlCl₃-MgCl₂ 溶液室温浸取法,是根据某地区新余式铁矿的共生组合特征及其 Si-Fe 矿物系以绿泥石为主的特点,证明在 HCl-SnCl₂ 溶液中添加适量的与绿泥石矿物成分相应的离子 Al(Ⅲ)和 Mg(Ⅱ),用以浸取分离工业铁矿物,即可抑制其对绿泥石的溶解反应(绿泥石的溶失率已降至 5.9%),保留于滤渣中的绿泥石(包括 S-Fe 等)可用 NH₄HF₂-(NH₄)₂S₂O₈ 溶液选择性溶解,S-Fe 等不干扰。但这种方法的主要问题是其应用的局限性较大。如 HCl 和 SnCl₂ 虽然控制了反应温度,但仍不适于易溶性 Si-Fe 含量较高的试样^[1,7,17-18],而添加 Al(Ⅲ)和 Mg(Ⅱ)的方法又不适于难溶性 Si-Fe 含量较高的试样^[19],因此有作者提出了一种分步分离的测定方法^[20-22]:对于一般铁矿石试样,用 HAc 分离非磁性部分中的 C-Fe, HAc-H₂O₂ 分离 S-Fe, 10% 的 HNO₃ 分离并测定易溶性 Si-Fe, HCl-SnCl₂ 溶液分离赤铁矿、褐铁矿,在最终余渣中测定难溶性 Si-Fe,二者相加即 TSi-Fe^[20]。对于含碳、硫量甚微的试样,则采用 1 mol/L HNO₃ 浸取非磁性部分中的易溶性 Si-Fe,在滤液中进行测定;再用 HCl 浸取分离与难溶性 Si-Fe 一起留于滤渣中的赤铁矿、褐铁矿,并在最后余渣中测定难溶性 Si-Fe,两次所得结果相加即 TSi-Fe^[21]。当试样不含赤铁矿、褐铁矿而含有 C-Fe、S-Fe 时,则采用 4% 的 HNO₃-10 g/L EDTA 浸取已分离 C-Fe 的滤渣中的易溶性 Si-Fe 和大部分 S-Fe,在滤液中测定其含量;再用 Br₂-SnCl₂ 溶液分离上渣中的 M-Fe,于最终滤渣中测定难溶性 Si-Fe 和另一部分 S-Fe 含量,两次含量相加再与另取试样测得的 TS-Fe 进行差减,即得 TSi-Fe^[22]。采用分步分离法测定 Si-Fe^[23]或在测定工业铁时,对 Si-Fe 干扰的分步分离等类似研究,相继都有报道^[24-26];但存在的主要问题仍然是易溶性 Si-Fe 的溶解反应不易控制。因此,当用化学分离法测定 Si-Fe 时,必

须对易溶性 Si-Fe 的易溶性有所认识,否则测定结果偏低。如文献[27]用 HBr-SnCl₂ 溶液预先浸取分离氧化铁矿物,再用饱和氯水浸取分离滤渣中的 S-Fe,并在最终滤渣中测定 Si-Fe,这种方法显然也是忽略了易溶性 Si-Fe 的损失问题,故该方法只适用于以难溶性 Si-Fe 为主的铁矿石中 Si-Fe 的测定。又如刘松等^[28]报道的铁的单相浸取法,由于是移植前已介绍过的溶剂和条件预分离氧化铁矿物的操作程序^[1,7],故其弊端同在。

为了在酸性溶剂体系中实现 Si-Fe 与赤、褐铁矿的分离,且又可降低易溶性 Si-Fe 矿物(鲕绿泥石等)的溶失率,王辉等^[29]推荐了 HAc-AlCl₃-SnCl₂ 混合溶剂,在超声波的作用下,于 45℃ 水浴中浸取致密包裹着 Si-Fe 矿物的赤铁矿,使二者分离,并于滤渣中测定 Si-Fe 含量,效果较好。

通过分析 Si-Fe 矿物中 Fe 的存在价态,文献[30-33]在此基础上提出了一种分步分离测定 Si-Fe 的方法,使化学分离测定法得到改进。已经证明,易溶性 Si-Fe 矿物中的 Fe 主要是 Fe(II),Fe(II) 量占 TFe 的 80% 以上。王宏元等^[30]利用这一原理对湘东某地铁矿石中的易溶性 Si-Fe(铁绿泥石)进行了测定,并指出用同矿区铁绿泥石纯矿物的 Fe(II)/TFe 值计算结果,可消除少量高价铁 Fe(III) 的影响。唐肖玫等^[31]提出的分步分离测定 Si-Fe 的方法是用 6 mol/L HCl 于沸水浴中浸取已分离 C-Fe 的试样中非磁性部分,于滤液中测定 Fe(II) 即得易溶性 Si-Fe,滤渣为难溶性 Si-Fe,两次结果相加即 TSi-Fe。同时指出,由于易溶性 Si-Fe 中尚有少量铁以 Fe(III) 存在,无法回收,所以该法结果偏低 0~12%。张菊嫻等^[32]对上述方法做了改进:用 10% HCl-330 g/L AlCl₃-450 g/L MgCl₂ 溶液于沸水浴中浸取测定 Si-Fe(II),可使难溶性 Si-Fe 的少量溶解反应得到抑制;作者也指出了少量 Fe(III) 无法回收的问题。

针对与易溶性 Si-Fe 矿物共生的少量 Fe(III) 无法回收的问题,沈曾明等^[33-34]进行了专门研究,结果表明,用 1.15 [TFe/Fe(II)] 作为校正系数,即可使少量的 Fe(III) 得到有效回收,因此推荐如下测定方法:用 6 mol/L HCl 微沸加热 15~20 min,常法测定 TFe(II);另取试样分别测定 Fe(II)/C-Fe 和 Fe(II)/M-Fe,与 TFe(II) 差减后再乘以 1.15 即得易溶性 Si-Fe。将滴定 TFe(II) 后的试液过滤,滤渣中 Fe 的测定值(减去 S-Fe 的 Fe 量)即难溶性 Si-Fe,二者相加为 TSi-Fe。这种新型分步分离测定方法[易溶性 Si-Fe(II) 与难溶性 Si-Fe 加合计算法],终使 HCl 作为选择性溶剂,在 Si-Fe 测定中能够发挥重要作用。

2.2 物理分离方法

本文为了区别溶剂选择溶解法(化学分离方法),提出了物理分离方法。这种源于选、冶工艺技术的分离方法主要特征是控温焙烧,其中又分为金属化还原焙烧、磁化还原焙烧和氧化焙烧等。还原焙烧程序是根据工业铁矿物在一定的温度条件下及适宜的还原气氛中易被还原成金属铁(Fe⁰)或 MFe,而含铁硅酸盐矿物的 Fe 均不被还原的原理设计的。前人对此进行了广泛的实验研究。

2.2.1 金属化还原焙烧法

由于缺乏有效的选择性溶剂,首先提出化学分离法的作者^[6]推荐了控温焙烧-氢还原法^[35]。其主要程序是:将盛有试样的瓷舟送入经过改装的管式炉内,通入氢气,然后升温至 600℃ 并保持 4 h,以使工业铁矿物中的 Fe 还原至 Fe⁰,自然冷却后移出瓷舟,用铜盐置换法测定,所得结果与 TFe 差减即得 Si-Fe。本法虽已成为测定 Si-Fe 的经典方法;但不足之处较多,如测试周期较长,每次只能检测两个试样,二次测定误差比较大,且使用存在诱导副反应影响因素的铜盐置换方法^[36]等。文献[10,37]提出的改进是减少检测程序:在分离去除还原产物(Fe⁰)的余渣中直接测定 Si-Fe,以克服两次测定的误差。黄正海等^[38]对氢还原法进行了深入研究并做了全面改进:用改装的箱式电阻炉代替管式炉,一次可还原 12 个试样,还原完成后可将还原管移出炉外冷却,速度快。同时对还原时间的试验结果证明,在 600℃ 条件下,1 h 即可使 0.10 g 工业铁矿物的还原率达到 99% 以上(如果试样中 S-Fe 含量高时,则应在 700℃ 预焙烧 30 min)。分离 Fe⁰ 的选择性溶剂是 100 g/L Na₂SO₃-7% HAc 溶液,室温振荡浸取后于滤渣中测定 Si-Fe。作者认为 C-Fe 不影响测定。这一改进不仅克服了原方法^[35]中存在的缺点,而且提升了其实际应用的价值^[1,7-8,11,39]。但龚美菱^[39]指出,仅是低含量的 C-Fe(Fe<2%) 不影响测定;否则应对试样在 650~800℃ 焙烧预处理使其分解,或采用测定 C-Fe 相的方法将其分离,滤渣经炭化后再进行还原。也有作者对使用氧化焙烧法预处理 S-Fe 时温度的影响问题进行了研究,表 1 实验数据证明,在 500~550℃ 焙烧,既能使 S-Fe 基本分解完全,又能使易溶性 Si-Fe 保持较低的还原率^[40]。

孙厚阶等^[41]的实验结果与表 1 基本一致,并指出于 500℃ 预氧化焙烧即可保证 S-Fe 完全分解,且易溶性 Si-Fe 的还原率比较低,如黑柱石在 500℃ 焙烧后的还原率为 2.83%,700℃ 时还原率升至 22.17%。这些数据都证明严格控制焙烧预处理温度的必要性。也有人认为,若试样中有易溶

性 Si - Fe (如铁绿泥石等) 共存时, 不宜采用焙烧氧化预处理程序^[42]; 但由于没有提供具体的实验数据, 在最新的资料^[43] 中这一观点没有得到认同。

表1 含铁硅酸盐和硫铁矿在600℃用氢还原4 h的还原率^[40]
Table 1 Reduction rate for silicates containing iron and iron sulfides by using H₂ as reductant (600℃, 4 h)^[40]

矿物	不经氧化 焙烧	不同温度下氧化焙烧的还原率/%		
		500℃	550℃	600℃
黄铜矿	15.8	87.5	99.7	100.0
磁黄铁矿	39.9	98.8	99.7	100.0
黄铁矿	24.0	97.0	97.2	98.4
角闪石 2203	2.7	4.2	7.5	10.5
角闪石 2234	1.7	3.7	8.1	8.2

2.2.2 磁化还原焙烧法

分离测定 Si - Fe 的磁化还原法分为高温 (600℃) 炭粉还原法^[44] 和低温 (350℃) 氢还原法^[45] 两种。其原理与金属化还原法基本相似, 还原条件有所不同, 产物也不相同, 前两者还原为 MFe, 而后者还原为 Fe⁰, 故可将其统称为选择还原法。

炭粉还原法是我国学者的研究成果^[44], 其主要检测程序是: 0.10 g 试样于 20 mL 瓷坩埚中与 0.5 g 炭粉混匀后再覆盖 0.5 ~ 1.0 g 炭粉, 加盖后置于 600℃ 马弗炉中焙烧 30 min, 于干燥器中冷却至室温并用湿法磁选, 非磁性部分即 Si - Fe (试样中含有 C - Fe 和 S - Fe 时, 应于 600 ~ 700℃ 焙烧预处理 20 min 后再磁化焙烧)。该方法具有创新性, 简单方便, 勿需特殊设备, 适于大批量操作^[1,7-8,11,39]。炭粉磁化还原法与金属化还原法^[38] 均被纳入铁矿地质勘探规范^[8] 和地质矿产行业标准^[9] 中。一些研究人员对此进行了相应改进。如王庭三等^[46] 认为还原温度控制在 650 ~ 700℃ 较好; 低于 650℃ 时还原不完全, 易使结果偏高; 高于 700℃ 时则由于易溶性 Si - Fe 部分被还原而使结果偏低。张惠斌^[47] 指出, 磁选所用磁铁块的场强提高至 $7.958 \times 10^4 \sim 9.549 \times 10^4$ A/m 为宜, 低于 7.958×10^4 A/m 时结果偏高; 炭粉还原法只适于 Si - Fe 含量较高、单体解离较好的样品分析, 对于矿物间共生组合关系复杂、嵌布粒度细小的矿物, 均使测定结果产生较大偏差。杨春惠^[48] 在引用该方法时将焙烧预处理 C - Fe 和 S - Fe 的温度增至 850 ~ 900℃, 并用 8 种不同含铁量的 C - Fe 和 S - Fe 纯矿物进行了验证, 磁选的回收率为 91% ~ 100%。王忠贤等^[49] 建议对含菱铁矿和铁白云石的试样, 应先分离 C - Fe 后再磁化还原; 对易氧化的铁蛇纹石含量较高的试样, 氧化和还原的温度都应控制在 500 ~ 600℃ 为宜; 以褐铁矿为主的氧化矿以及风化较严重的细粒赤铁矿等, 还原产物的磁选效果都不理想, 结果均易偏高。

磁化氢还原法^[45] 与金属化氢还原法^[38] 的唯一区别是还原温度 (350℃ 与 600℃)。作者认为, 由于还原温度较低 (350℃), 绿泥石被还原的几率也最小; 但此法受非标准加工还原设备组装和还原产物需磁选分离等因素制约。故其直至最近, 方见有作者为了与炭粉还原法^[44] 的测试结果比对而予以引用的根据^[27]。

2.2.3 选择氧化法

使用选择氧化法的目的只是为了检测平炉渣中的游离氧化亚铁 (fFeO)^[50], 平炉渣试样在氧气流中于 600℃ 焙烧, 只有 fFeO 被氧化, 故可将氧化前后测得的 TFeO 与 FeO 差减即得 fFeO 量。文献^[51] 报道用选择氧化法测定 Si - Fe (II), 通过一系列验证实验, 在 400 ~ 900℃ 条件下, 不同时间内氧气流中焙烧氧化不同粒度的 Fe₃O₄、fFeO、铁橄榄石和某地产出的烧结矿, 同时在 600℃ 用氢气对后二者进行金属化还原作为比对。该项实验虽然指出并不存在氧化的选择性, 但对选择氧化法却给予了充分肯定。作者认为选择氧化法与选择还原法是相似的、有用的; 对于特征性物料中铁绿泥石类 Si - Fe (II) 的测定, 选择氧化法具有简单、快速、准确、安全的优点。

2.3 其他分离测定方法

为寻找分离测定 Si - Fe 的新方法, 文献^[52] 借鉴工艺矿物学中单矿物的提纯技术, 推荐了重液分离法。铁矿物 (除 C - Fe 和褐铁矿外) 的密度一般都大于 4.0 g/cm³, 而含铁硅酸盐矿物 (除铁铝榴石外) 的密度均小于 4.0 g/cm³。因此选择密度为 4.1 ~ 4.2 g/cm³ 的重液 (蚁酸铊 - 丙二酸铊混合液, 又称克列里奇重液) 可使铁矿物与含铁硅酸盐矿物分离。褐铁矿和 C - Fe 及 Si - Fe 一起留于轻级部分, 经浸取分离 C - Fe 后的余渣于 550℃ 焙烧使褐铁矿脱水转型, 密度增大, 再用重液分离, 即得 Si - Fe。方法经纯矿物组合样品回收试验和不同类型铁矿石样品检测, 效果良好。姜滋华^[53] 通过验证和引用, 认为可行。

Si - Fe 测定方法的应用研究, 近期相关报道较少。王洪艳等^[54] 提出的多目标约束遗传算法在铁矿石物相分析中的应用有一定新意, 作者借助前人对铁矿石各相态分离过程中筛选出的大量、有效的选择性溶剂研究的基本条件参数, 确定了各相态在不同浸取剂的浸取率常数, 建立了相态浓度和各相态一次性浸取总量的数学定量关系, 从而将相态分析问题转化为求多目标约束的最优化解的数学问题, 以克服传统的溶剂选择溶解或选择保留的相分析操作程序中串相影响的弊端, 介绍了一种铁矿石的相态分析方法, 并用其对 3 个铁矿石物相分析标准物质 (GBW 07271、GBW 07273、GBW 07274)

进行了分析,其中 Si - Fe 的计算结果的相对误差符合化学物相分析误差的要求(6.15%、1.43%和 -9.31%),值得进一步研究、实践和完善。

2.4 亚铁加合计算法的重要意义和实际应用价值

Si - Fe 的分离测定方法各有不足之处,其中常用的化学方法存在问题最多,争议也最大。文献[15]认为一般不宜选用选择溶解的方法分离 Si - Fe。笔者研究小组对化学分离测定 Si - Fe 的方法进行了筛选和验证,认为沈曾明等^[34]研究的易溶性 Si - Fe(Ⅱ) - 难溶性 Si - Fe 含量计算法(简称亚铁加合计算法)值得特别推荐。该方法最早以铁矿石物相分析内容之一推出^[33],后来以选择溶解法测定 Si - Fe 的专题研究报告形式发表^[34],历时较久,但其学术意义和实际应用价值未能引起关注。

沈曾明等^[34]深入探讨了含铁硅酸盐矿物中铁的存在价态及其分布规律,研究了易溶性 Si - Fe 纯矿物中 TFe 量与 Fe(Ⅱ)量之间的存在规律和比例关系[$TFe/Fe(Ⅱ)$];根据 119 个纯矿物(绿泥石 56 个、云母 22 个,闪石、辉石、橄榄石及蛇纹石等 41 个)的 TFe 量和 Fe(Ⅱ)量的测试数据、TFe 与 Fe(Ⅱ)比例的计算值及其相对误差的统计结果指出,除辉石和蛇纹石的 $TFe/Fe(Ⅱ)$ 比值 >1.2 之外,其他矿物的平均比值都非常接近 1.13 ± 0.02 ,特别是绿泥石和云母的 $TFe/Fe(Ⅱ)$ 比值的相对误差均 $<11\%$ ($9.6\% \sim 10.6\%$),完全符合一般铁矿石物相分析的误差要求^[11]。作者认为选定 1.15 作为 Fe(Ⅲ)的校正系数是比较合理的,具有一定的代表性和科学性;同时还证明了难溶于 HCl 的 Si - Fe 矿物(即难溶性 Si - Fe)的 Fe,主要是以三价状态存在,且其在 HCl 中的溶失率一般均 $<10\%$,加之难溶性 Si - Fe 矿物在一般铁矿石中含量都比较低,故其溶解量的影响也比较小。

笔者在生产实际中引用了该方法,并用铁矿石物相分析标准样品对其进行验证。从表 2 可看到,该方法的测定值与标准值比较接近,且均在铁矿石物相分析规定的允许误差范围之内^[11],值得推荐应用。该方法不仅从理论到实践方面都改观了化学分离测定 Si - Fe 的方法,而且勿需特殊设备、操作简单方便、成本低廉,具有较高的实用价值^[55]。

3 结语

亚铁加合计算法是具有学术意义和实际应用价值的方法,尤其适用于各类化验室;氢还原法虽然已被公认为测定硅酸铁的经典方法,但因非标准加工设备的不可替代而成为其普遍推广应用的瓶颈(目前国内只有几家实验室配制了这种设备);炭粉还原法虽然倍受关注,但因还原产物必

表 2 铁矿石物相分析标样中 Si - Fe 的测试结果对照

Table 2 Comparison of analytical results of Si-Fe in the standard reference materials of phase analysis for iron ores

标准物质 编号	参加测定数 据范围(个)	标准值 (参考值)	应用分析对照 ^[11]		亚铁加合计算法结果		
			北京 矿院	大冶 铁矿	平行测定	平均值	
GBW 07271	0.86~1.59(8)	1.3 (1.31)	1.64	1.60	1.48	1.59	1.54
GBW 07272	0.63~0.89(9)	0.8 (0.78)	1.19	0.73	0.79	0.91	0.85
GBW 07273	0.51~0.90(9)	0.7 (0.74)	1.14	0.85	0.77	0.84	0.81
GBW 07275	4.18~5.20(8)	4.8 (4.78)	6.32	-	5.11	5.38	5.25
GBW 07276	1.04~1.99(9)	1.3 (1.31)	1.53	-	1.34	1.50	1.42

须经过磁选分离程序而决定了其可适用的物料范围的局限性较大。展望分离测定硅酸铁的方法试验研究工作,笔者认为,对已有方法进行改进,如亚铁加合计算法的应用模式、氢还原法中所用还原炉的商品化、炭粉还原法中磁选的分选程序以及鲜有报道的选择氧化法应用等,都是值得重视的。

致谢: 本文得到长沙矿冶研究院分析检测中心化学物相分析专业组同事们的大力支持,提供了铁矿石物相分析标准样品的测试对比数据;尤其是张志勇同志协助做了大量工作,在此一并表示感谢。

4 参考文献

[1] 张惠斌. 矿石和工业产品化学物相分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1992:142 - 146.

[2] 刘世庆,刘连汉. 关于修改铁矿石基本分析项的建议[J]. 地质与勘探,1977(8):62 - 65.

[3] 王忠贤,高鹏义. 试论在铁矿资源开发利用过程中应用三铁分析存在的问题[J]. 金属矿山,1982(3):42 - 44,24.

[4] 黄宝贵. 中国化学物相分析的进展[J]. 分析化学,1991,19(10):1215 - 1222.

[5] 黄宝贵. 第七届全国化学物相分析学术年会议内容简介[J]. 岩矿测试,1997,16(3):233 - 234.

[6] 多利伏 - 多布洛沃尔斯基 B B,柯利门科 IO B. 矿石物相分析[M]. 陈树元,唐肖玫,译. 北京:冶金工业出版社,1956:160 - 165.

[7] 冶金分析情报网物相分析专业组. 铁矿石物相分析法[J]. 冶金分析,1982,2(2):31 - 34.

[8] 中华人民共和国地质部,冶金部. 铁矿地质勘探规范(试行)[S]. 北京:地质出版社,1981:43 - 45.

[9] DZ/T 0200—2002,铁锰铬矿地质勘查规范[S].

[10] 北京矿冶研究院. 化学物相分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1979:138 - 147.

[11] 郭茂生,唐肖玫,王峰,王加恩. 铁矿石物相分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试,1996,15(4):311 - 318.

[12] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)

- [M]. 2版. 北京:地质出版社, 1974:265-266.
- [13] 魏书云. 我省某地铁矿的物相分析[J]. 四川地质实验, 1977(2):72-74.
- [14] 马鞍山矿山研究院. 黑色金属矿石分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1977:163-167.
- [15] 张珏. 岩石矿物分析[M]. 北京:地质出版社, 1986:146-150.
- [16] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社, 1991:294-295.
- [17] 四川省地质局矿产综合利用研究所, 华北地质研究所. 矿物原料分析方法[M]. 北京:地质出版社, 1972:95-99.
- [18] 王庆如. 铁矿石中硅酸铁的测定[J]. 西北冶金地质, 1981(1):58-71.
- [19] 曾昭炳. 杨家桥新余式铁矿中硅酸铁相分离方法的研究[J]. 冶金分析, 1985, 5(1):41-43.
- [20] 株洲冶炼厂. 铜铅锌冶金分析[M]. 长沙:湖南人民出版社, 1973:429-431.
- [21] 张金良, 刘敬东. 湖北某地铁矿石物相分析[J]. 湖北地质实验, 1975(3):36-40.
- [22] 卢运钊. 含微细颗粒磁铁矿的铁矿石物相分析[J]. 广西地质实验, 1979(1):45-53.
- [23] Попова М И. Определение минеральных форм железа в окисленных железистых кварцитах и продуктах и переработки[J]. Зав Лаб, 1988, 54(9):19-23.
- [24] Попова М И. Определение гематита в гематито-магнетитовых кварцитах[J]. Зав Лаб, 1984, 50(11):16-19.
- [25] Попова М И. Определение гидроксидов железа и гематита в окисленных железистых кварцитах[J]. Зав Лаб, 1986, 52(2):14-16.
- [26] Костоусова Т И. Определение оксида железа (II) вюститита в тонкодисперсных шлаках[J]. Зав Лаб, 1988, 54(12):21-23.
- [27] 柳凯明, 徐显斌. 某地铁矿石物相分析报告[J]. 黑龙江国土资源, 2007(6):40-41.
- [28] 刘松, 王洪艳, 马成有, 程金平. 珲春金铜矿中铁的单相浸取方法研究[J]. 世界地质, 2000, 19(1):91-94.
- [29] 王辉, 訾炳涛, 金建文. 首钢赤铁矿中铁硅酸盐的化学物相分析[J]. 矿冶, 2006, 15(Z1):126-129.
- [30] 王宏元, 熊玉英, 邓益勤. 铁矿石物相分析[J]. 湖南冶金, 1974(3):78-81.
- [31] 唐肖玫, 张菊娟. 铁矿物相分析中酸溶法测定硅酸铁方法的改进[J]. 冶金地质科技情报, 1975(1):25-32.
- [32] 张菊娟, 张英盛. 某地铁矿中铁的物相分析[J]. 湖北冶金地质, 1976(1):33-43.
- [33] 沈曾明, 李幼民. 铁矿石物相分析[G]//化学物相分析国内文摘汇编, 1983(1):72-73.
- [34] 沈曾明. 化学物相分析研究论文集[C]. 西安:陕西科学技术出版社, 1996:233-236.
- [35] Клименк Ю В, Федорова М Н. Фазовый анализ железных руд[J]. Зав Лаб, 1951, 17(7):789-796.
- [36] 黄宝贵. 铜盐置换反应过程中的诱导反应及其对化学物相分析之影响[J]. 分析化学, 1987, 15(3):229-232.
- [37] Осокина Г И. Определение минеральных форм в марганцевых рудах[J]. Зав Лаб, 1978, 44(2):138-140.
- [38] 黄正海, 杨春惠. 氢还原法测定铁矿石中硅酸铁方法的改进[J]. 分析化学, 1982, 10(6):356-358.
- [39] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京:地质出版社, 1994:32-44.
- [40] Крошкина А Б, Бессонова С М. Определение сульфидного железа в ходе фазового анализа железных руд[J]. Зав Лаб, 1978, 44(10):1197-1198.
- [41] 孙厚阶, 郭三鸣, 何汝洪. 氢还原法测定福建马坑铁矿中硅酸铁[J]. 地质实验室, 1986, 2(3):204-206.
- [42] 王淑珍, 王洪娟, 赵卫东. 铁矿石的物相分析[J]. 黑龙江冶金, 1997(2):31-34.
- [43] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 2版. 北京:地质出版社, 2007:46-48.
- [44] 蒋月瑾. 炭粉磁化焙烧法测定铁矿石中硅酸铁[J]. 冶金分析, 1982, 2(2):14-16.
- [45] 陈其凤. 用低温氢还原法分离测定铁矿石中的硅酸铁[J]. 冶金分析, 1987, 7(6):35-37.
- [46] 王庭三, 王凤仙. 铁矿石中硅酸铁及碳酸铁的测定[J]. 山东冶金学院学报, 1981(1):44-46.
- [47] 张惠斌. 关于炭粉还原法测定硅酸铁[G]//化学物相分析国内文摘汇编, 1983(1):44.
- [48] 杨春惠. 炭粉还原法测定硅铁试验总结[G]//化学物相分析国内文摘汇编, 1983(1):52.
- [49] 王忠贤, 张琼芬. 对炭粉还原法测定硅酸铁若干问题的探讨[G]. 化学物相分析国内文摘汇编, 1983(1):59-60.
- [50] Усатенко Ю И. Изучение свойств мартеновского шлака и разработка метода определения в нем «свободного» закисного железа[J]. Зав Лаб, 1952, 18(2):155-161.
- [51] Васютинский Н А. О применении метода селективного окисления для определения силикатного железа[C]. Спектральные и химические методы анализа материалов (сборник методик). Москва:Издательство Металлургия, 1964:183-188.
- [52] 张泽邦, 韩桂芳. 重液分离-铁矿石半微量系统物相分析研究[C]//一九八〇年全国岩矿分析经验交流会论文集. 北京:地质出版社, 1982:566-568.
- [53] 姜滋华. 应用重液分离法测定硅酸铁和碳酸铁[G]//化学物相分析国内文摘汇编, 1983(1):54.
- [54] 王洪艳, 杨兵. 多目标约束遗传算法在地质样品相态分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1):19-23, 28.
- [55] 黄宝贵. 我国化学物相分析的进展[J]. 分析化学, 1999, 27(12):1254-1261.