

含钒磷铁矿物分析

刘叶凤^{1,2,3}, 李廷芬¹, 李恒刚⁴, 廖萌¹, 罗浩¹

(1. 四川理工学院化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 3. 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 4. 永兴县安全生产监督管理局, 湖南 郴州 423300)

摘要:以含钒磷铁矿物为例,介绍了复杂矿物的矿物分析过程及其方法,为从事矿物冶金相关行业的工程师和相关研究人员提供可借鉴的经验。同时也系统性的提供了含钒磷铁矿物分析方面的数据和分析结果,以供含钒磷铁相关研发人员借鉴使用。采用X射线荧光分析、X射线衍射分析、综合热分析等手段对含钒磷铁的矿相组成、元素组成、物相组成和综合热变化进行详细分析,结果表明:含钒磷铁矿由钒磷铁矿和磷铁矿两种矿相组成;其元素组成比较复杂,金属元素总含量超过检出元素的70%;含钒磷铁矿物中主要为各种合金,有部分单质磷等非金属单质,也有少量矿物;在加热过程中,含钒、磷、铁矿物中的钒、锰、铌、铬、铁等容易同时发生反应而混杂在一起,很难只通过控制温度实现钒、铬、铁三种元素的分离。

关键词:矿相;物相;元素

中图分类号:P574

文献标志码:A

引言

钒是一种过渡金属元素,也是一种重要的战略资源,在冶金、国防、化工、电子、轻工等领域有着广泛的应用^[1-11]。它来源于各种含钒矿物的提取。近年来,由于各种原因,含钒磷铁矿物已成为我国一种重要的提钒资源,一部分研发人员对其提钒工艺及粗略资源化利用进行了研究,甚至部分厂家已采用含钒磷铁矿物作为原料,开始了提钒试生产^[12-20]。

众所周知,矿物分析是采矿及对相关矿物中的某些元素或物质进行提纯的前提和基础。国际上 Jaiswal s

等人^[21-29]对多种物质的矿物分析过程、方法、设备及其应用进行了介绍,具有广泛的借鉴价值;国内黎湘红等人^[30-34]对岩石的矿物分析的方法、技术、基本流程及误差控制的办法进行了比较深入的介绍,提供了大量研究经验。虽然含钒磷铁矿物的研究及试生产工作已如火如荼地进行,但未见含钒磷铁矿物分析的系统性报道,仅有含钒磷铁原料的少量测试与粗略分析的报道^[16,20],尤其缺乏其物相组成等方面的相关分析。为了避免含钒磷铁矿物提钒及其资源化利用工作误入歧途,提高工作效率,节约研发人员的研究时间和资金投入,本文可供借鉴参考。

收稿日期:2017-09-06

基金项目:国家留学基金项目(201508515017);四川矿产资源研究中心项目(SCKCZY2016-YB07);四川省教育厅科研项目(17ZA0284);四川理工学院项目(2014RC20);过程装备与控制工程四川省高校重点实验室项目(GK201406)

作者简介:刘叶凤(1982-),男,湖南邵阳人,讲师,博士,主要从事矿物利用与化工工艺方面的研究,(E-mail)yfengliu@tju.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 材 料

含钒磷铁原矿呈铁黑色。原矿由中国某钒矿企业提供,块状固体,有金属光泽,质硬而易破碎。将矿石经粉碎机粉碎后,再经球磨机磨碎,通过 100 目筛子过筛,粗颗粒留待下次磨矿用;然后将过筛后的细矿粉经干燥后多次混合均匀用于实验与分析。

1.2 实验仪器

万能粉碎机(B型,江阴市海鑫药化机械制造有限公司制造);全方位行星式球磨机(QXQM-4,长沙天创粉末技术有限公司制造);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A型,成都一恒科技有限公司生产);X射线荧光光谱仪(S4 Explorer型,德国 Bruker AXS 公司制造);X射线衍射仪(Bruker/D2 PHASER型,德国布鲁克 AXE 公司制造);综合热分析仪(STA 409PC型,德国耐驰公司制造)。

1.3 方 法

1.3.1 分析流程

欲进行矿物分析,首先要对待分析的矿物的色泽、结构、质地进行观察研究。然后进行矿相分析,考察其可能有哪些矿相组成。接着进行元素分析,尽量进行全元素分析,考察它由哪些元素组成。然后再进行物相分析等,分析其可能由哪些物相组成。最后进行综合热分析,分析该矿物在特定气氛加热时,其重量变化和吸放热变化情况,并结合其物相组成,分析其过程变化特征、规律(图1)。



图1 矿物分析流程

1.3.2 X射线荧光光谱分析(XRF)

使用德国 Bruker AXS 公司生产的 S4 Explorer 型 X 射线荧光光谱仪,75 μm 端窗,Rh 靶光管;40 kV 高压发生器,电流 40 mA,样品室和光谱室自动真空,双向准直器转换器,IAI 人工智能分析,内部水冷系统,SPECTRA plus 分析软件及专家系统,交互及自动寻峰以及元素识别。

1.3.3 X射线衍射分析(XRD)

使用德国布鲁克 AXE 公司生产的 Bruker/D2 PHASER 型 X 射线衍射仪,标准化陶瓷 X 光管,Cu 靶 3. LynxEyeTM林克斯一维阵列探测器($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA。矿粉常规分析的扫描范围为 $7^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° ,每步停留时间 8 s,扫描速度为 $2.4^\circ/\text{min}$ 。

1.3.4 综合热分析

使用德国耐驰公司生产的 STA 409PC 型综合热分析仪。空气气氛,升温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围: $30^\circ\text{C} \sim 1.4 \times 10^3^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 矿相分析

当完成待分析矿物色泽、结构、质地的预分析之后,进行矿相分析,主要任务是完成矿相组成及分布分析。常采用扫描电子显微镜(SEM)并结合电子探针 X 射线微区分析仪(EPMA)进行分析。根据显微镜下的反射(或散射)色的差异可判断矿物种类多少,根据电子探针波谱或能谱可知道各不同矿物微区大概的元素组成,从而判断各微区所属矿物种类。

如冯振平^[16]发现某一含钒磷铁矿样品在扫描电子显微镜下出现两种不同反射(或散射)色,确定矿样中由两种矿物组成,两者相互夹杂,为柱状、颗粒状或块状,且矿样中存在裂缝(图2)。将不同类型的矿物微区分别标号后(如将图2中灰色微区标为1;灰黑色区域标为2),进行电子探针波谱分析,得到各微区所代表矿物大概的元素组成,经对比后,确认含钒量较高的为钒磷铁矿,含钒量较低的为磷铁矿(表1)。由表1可知,钒磷铁矿与磷铁矿相比,主要在于 V、P、Ni 等元素的差异,前者含磷量较低,含金属元素总量较高,电子传导性更好,这也许是其反射(散射)色更明亮的主要原因。

2.2 元素分析

矿相分析能得知矿样由哪些矿物构成、大概的元素有哪些,但仍然不够,还需要对其进行全元素分析。元素分

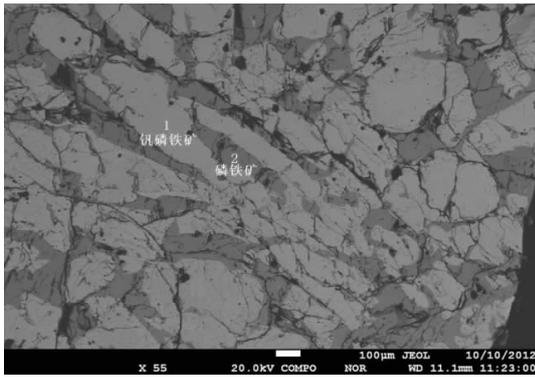


图 2 含钒磷铁电子探针背散射图

表 1 含钒磷铁矿样电子探针波谱分析结果

微区编号	矿物名称	化学成分及含量/%							
		Fe	P	V	Cr	Ni	Co	Ti	Total
1	钒磷铁矿	53.12	21.0	15.29	6.46	1.77	0.05	0.76	98.47
2	磷铁矿	53.40	33.45	4.08	6.96	0.37	0.13	0	98.40

由表 2 可知,含钒磷铁矿样中铁元素含量最多,其次为磷,钒,铬、硅、镍、铜等元素的含量也较高,其它元素含量较低。金属元素总含量超过了检出元素的 70%。该实验测试结果与文献结果有一定差别,不同文献中的结果也有一定差异,说明不同来源的含钒磷铁矿样,其化学元素含量及元素种类有一定差异,本实验测试所得磷含量与文献中差异较大的可能原因是:

析的方法包括化学分析、X 射线荧光光谱分析、原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析、等离子质谱分析等^[35-37],各有优缺点,且光谱分析误差相对较大,部分元素不能分析,光谱半定量分析只对于含量在 2% 以下的元素相对准确,常需光谱分析与化学分析结合。倘若条件允许,尽量做所有元素的分析。如向秋林等人^[16,20]先采用 X 射线荧光光谱进行半定量分析,然后结合化学分析,对含量较多的元素含量进行校正,得到含钒磷铁矿样的化学元素组成(表 2)。

原矿粉较潮湿,在烘箱中加热干燥时部分磷单质挥发或氧化升华,加之矿物中本来就有钒磷铁和磷铁两种矿相,这两种不同矿相的组成差异是导致矿样中化学元素含量和种类变化的主要因素之一。为了使矿样具有代表性,从每一批矿石获得的每一批次矿粉要混合均匀后再取样,否则会出现样品中的钒含量不稳定等现象。

表 2 含钒磷铁矿样化学元素组成

	Fe/%	P/%	V/%	Cr/%	Si/%	Ni/%	Cu/%	Ti/%	Mn/%	Mo/%	Co/%	Ca/%
Exp	60.81	13.7	9.16	5.328	2.53	1.83	0.759	0.63	-	0.218	-	4.511
Ref 16	57*	25.6*	10*	3.6*	-	1.3*	0.6	0.9	0.12	0.1	0.017	1.36
Ref 20	60.12	23.3*	8.12*	3.865*	2.43*	2.31	0.99	0.49	0.25	0.22	0.06	0.05
	Mg/%	Al/%	Nb/%	Nd/%	S/%	Ce/%	Ag/%	Cl/%	U/%	Zn/%	Na/%	K/%
Exp	-	0.22	0.02	-	0.092	-	-	-	-	-	-	0.137
Ref. 16	0.03	0.106	0.9	-	-	-	0.0015	-	-	-	0.519	0.083
Ref 20	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-

注: * :化学分析结果,其余为半定量光谱分析结果。Ref:文献,Exp:实验测试数据,-:未检测到。

2.3 物相分析

物相分析是矿物分析的关键,只有进行了物相分析才能知道待测矿物的物相组成。然后以各物相的物理化学性质为基础,才能找出矿物的特性,拟定较好的提纯、利用工艺。只有在进行了元素分析的基础上,才能

较准确的进行物相分析。进行物相分析的通常手段为 X 射线衍射分析。通过 X 射线衍射分析仪采集数据,然后采用专业的数据分析软件,如 MDI Jade、X'Pert High Score Plus 等,结合元素分析的结果,与标准卡片进行对比,从而分析出矿物中的物相组成(图 3)。

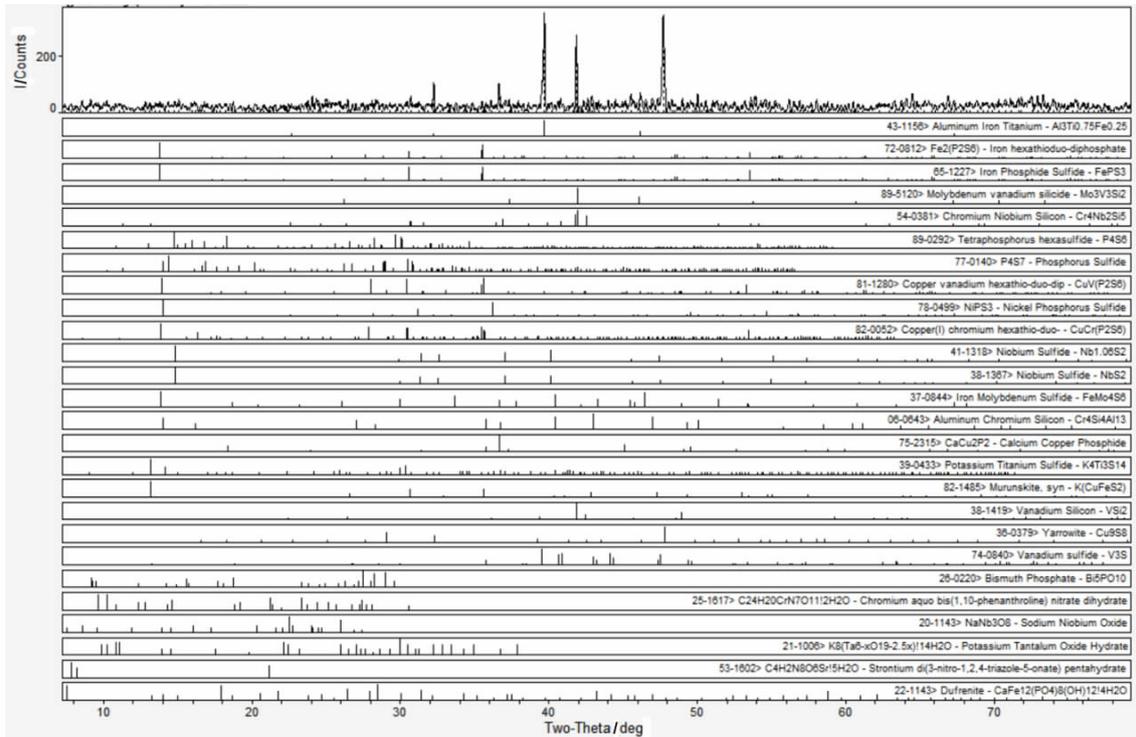
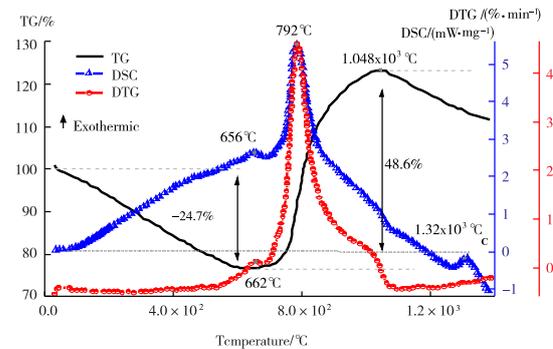


图3 含钒磷铁矿样 X 射线粉末衍射分析图

由图3可知:所检测的含钒磷铁矿样中物相组成相当复杂,主要以 $\text{Al}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{S}_6)$ 、 $\text{Mo}_3\text{V}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{Cr}_4\text{Nb}_2\text{Si}_5$ 、 P_4S_6 、 CaCu_2P_2 、 $\text{CuV}(\text{P}_2\text{S}_6)$ 、 FeMO_4S_6 、 $\text{Cr}_4\text{Si}_4\text{Al}_{13}$ 、 $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$ 、等合金形式存在,有部分硫化物、硅化物等,也有少量矿物,没有检测到金属单质,结合元素分析,原矿石中应该还含有部分磷单质。当矿样来源不同时,元素种类和含量会存在一定差异,从而会导致合金的种类和含量等存在一定的差异。

2.4 综合热分析

由含钒磷铁矿样的物相组成,对其物理化学性质有了大致的掌握。但还需知道其在加热过程中质量变化和吸放热的规律,便于选择合适的反应温度。由于含钒磷铁矿样以合金为主,在无氧或无其它物质加入的条件下,其反应会相对较少,吸放热会相对平缓。应重点关注其在有氧条件下的变化,可以对比分析含钒磷铁矿样在有氧和无氧条件下矿样随加热的变化。研究表明,与无氧条件相比,在有氧条件下,含钒磷铁矿样放热更剧烈,放热峰更尖锐,放热峰面积更大,放热量更大^[16]。值得注意的是,进行热分析时一定要以基线为基准进行分析,否则很可能出现错误(图4)。



(TG:重量损失曲线;DSC:热流随温度变化曲线;
DTG:重量损失速率曲线)

图4 含钒磷铁矿样综合热分析图

由图4中TG曲线可知,其重量变化主要历经3个阶段。第一阶段,30℃~662℃,其重量减少约24.7%,与前面元素分析中磷元素含量接近。对应着矿粉中吸附水的挥发和单质磷、部分非金属合金,以及合金中部分磷、硫的氧化。此过程中其重量变化速率曲线(DTG曲线)变化较平缓,几乎成一条直线,只在662℃左右才出现一个小峰;对应的热变化曲线(DSC曲线)也几乎成一条直线,只在656℃左右才出现一个小峰,说明该过程反应速率主要受气氛中的氧含量影响。第二阶段,662℃~ 1.048×10^3 ℃,该阶段样品重量先缓慢增加后

急剧增加再缓慢增加,对应的重量变化曲线为一个尖锐的峰,在792℃左右达到峰顶;对应的热变化曲线也表现为一个尖锐的峰,在792℃左右达到峰顶。对应的是先是钾、钙、钠、镁、铝、钛等含量较少元素的氧化,尔后是含量较多的钒、铬、铁及含量较少的锰、铌等的氧化。热变化曲线没出现多个峰,表明钒、铬、铁等在加热条件下开始氧化反应的温度比较接近,在加热处理含钒磷铁矿粉时,钒、锰、铌、铬、铁等容易同时发生反应而混杂在一起。很难只通过控制温度实现钒、铬、铁三种元素的分离。加热反应提取钒的温度应在720℃~1.05×10³℃之间。第三阶段,1.048×10³℃~1.40×10³℃,样品重量几乎成直线下降,对应的重量变化速率曲线(DTG曲线)也几乎成直线,但热变化曲线(DSC曲线)却先放热,后吸热,并在1.32×10³℃左右完成第一次吸热后再继续第二次吸热。对应着钴等含量较少元素的氧化和部分前述氧化反应所得化合物的分解、镍和铜的熔融、挥发等。

3 结 论

本文对含钒磷铁的矿样分析过程及其方法进行了详细的阐述,得出如下结论:

(1) 含钒磷铁矿样由钒磷铁矿和磷铁矿两种矿相组成。

(2) 含钒磷铁矿样中元素组成较复杂,依次为Fe、P、V、Cr、Ni、Ti等,金属元素总含量超过检出元素的70%,不同来源或批次的含钒磷铁矿样元素种类和含量会有所差异。

(3) 含钒磷铁矿样中主要为各种合金,有部分单质磷等非金属单质,也有少量矿物。

(4) 含钒磷铁矿样在加热过程中先是磷、硫等非金属元素被氧化,然后是各种金属元素氧化;钒、锰、铌、铬、铁等容易同时发生反应而混杂在一起,很难只通过控制温度实现钒、铬、铁三种元素的分离;加热反应提取钒的温度应在720℃~1.05×10³℃之间。

本文将为含钒磷铁相关矿样及类似矿样的研究提供指导和借鉴意义,将促进钒和含钒磷铁相关产业的健康、快速发展。

参 考 文 献:

- [1] 李廷芬,刘叶凤,罗浩,等.提钒技术研究进展[J].化工进展,2016,35(S1):223-229.
- [2] 姚利珍,孔德生,杜玖瑶,等.表面钒修饰对 α -Fe₂O₃材料光电化学性能的增强作用[J].物理化学学报,2015,31(10):1895-1904.
- [3] 赵海燕.钒资源利用概况及我国钒市场需求分析[J].矿产保护与利用,2014(2):54-58.
- [4] 马锐,黄凤林.钒对FCC催化剂脱除噻吩类硫化物性能的影响[J].化学工程,2013,41(4):69-73.
- [5] 陈向阳,兰新哲,李林波,等.从石煤酸浸液中萃取钒的实验研究[J].化学工程,2010,38(10):146-149.
- [6] REHDER D. Bioinorganic Vanadium Chemistry [M]. Manhattan: John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- [7] SU A Q, WANG N F, LIU S Q, et al. Modification of Carbon Paper Electrode via Hydrothermal Oxidation Applied in the Vanadium Redox Battery [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(6): 1387-1392.
- [8] GONG Q, WANG H, LIAO X Z, et al. Electrochemical Performance of Vanadium Modified LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(1): 100-104.
- [9] 刘坚,赵震,王宏宣,等.担载钒氧化物催化剂对丙烷选择氧化性能[J].物理化学学报,2011,27(11):2659-2664.
- [10] 刘坚,赵震,张哲,等.SBA-15介孔分子筛担载的钒基氧化物催化剂对乙烷选择氧化性能[J].物理化学学报,2009,25(12):2467-2474.
- [11] 梁继然,胡明,王晓东,等.纳米二氧化钒薄膜的制备及红外光学性能[J].物理化学学报,2009,25(8):1523-1529.
- [12] 刘叶凤,李廷芬,黄廷洪,等.一种含钒磷铁提钒的方

- 法[P].中国专利:105063379,2015-11-28.
- [13] 云徕,胡玉贵.一种含钒磷铁专用风熔炉和以风能熔化原料提钒的方法[P].中国专利:104120208,2014-10-29.
- [14] 袁守谦,冯振平,黄祥萍.一种连续冶炼含钒磷铁的方法[P].中国专利:103614564,2014-03-05.
- [15] 冯振平,袁守谦,许宏安,等.含钒磷铁提钒工艺研究综述[J].中国有色冶金,2014,43(6):38-41.
- [16] 冯振平.含钒磷铁提钒冶炼实验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2014.
- [17] 孙玉龙,蔡明哲,刘永浩.含钒磷铁富集钒的方法[P].中国专利:101892396,2010-11-24.
- [18] 孙玉龙,蔡明哲,刘永浩.含钒磷铁提钒的方法[P].中国专利:101684525,2010-03-31.
- [19] 阳云徕,王勇军.从含钒磷铁中提取五氧化二钒的方法[P].中国专利:101550492,2009-10-07.
- [20] 向秋林,李培佑,宋克祥.从含钒磷铁中提取钒[J].湿法冶金,2008,27(3):162-166.
- [21] JAISWAL S,FENG R,SAMMYNAIKEN R,et al.Synchrotron Based High Throughput Screening Method for Mineral Analysis in Cereal and Pulse Grains Meal[J].Microchemical Journal,2016,126:509-514.
- [22] GALLELLO G,OROZCO T,PASTOR A,et al.Regional Provenance of Dolerite Prehistoric Objects through Mineral Analysis [J]. Microchemical Journal,2016,124:167-174.
- [23] YUAN R M,ZHANG B L,XU X W,et al.Microstructural and Mineral Analysis on the Fault Gouge in the Coseismic Shear Zone of the 2008 M (W) 7.9 Wenchuan Earthquake[J].International Journal of Earth Sciences,2015,104(5):1425-1437.
- [24] SOLA-SUNDAY F,CARCASS C.Proximate Composition and Mineral Analysis of African Giant Snail (*Archachantina Marginata*)[J].Revista Ecorfan,2015,6(14):2235-2242.
- [25] SINGH N.Preliminary Phytochemical and Mineral Analysis of Different Genotypes of *Stevia Rebaudiana* (Bertoni)-a Natural Sweetener [J].Advances in Plant Sciences,2014,27(1):73-74.
- [26] NIUY S,SUN F Y,XU Y H,et al.Applications of Electrochemical Techniques in Mineral Analysis[J].Talanta,2014,127:211-218.
- [27] NEUWALD D A,SESTARI I,KITTEMAN D,et al.Can Mineral Analysis Be Used as a Tool to Predict 'Braeburn' Browning Disorders (Bbd) in Apple in Commercial Controlled Atmosphere (Ca) Storage in Central Europe? [J].Erwerbs-Obstbau,2014,56(1):35-41.
- [28] BOKHARI T H.Antioxidant,Antimicrobial and Mineral Analysis Studies of *Corchorus Depressus* Stem[J].Oxidation Communications,2014,37(3):895-895.
- [29] MALHO P,SANSOM J,JOHNSON P,et al.Canine Dacryolithiasis:A Case Description and Mineral Analysis[J].Vet Ophthalmol,2013,16(4):289-296.
- [30] 黎湘红.岩石矿物分析[J].城市地理,2016(2):60.
- [31] 张文跃.浅谈矿物分析的误差控制办法[J].科技风,2016(7):121.
- [32] 刘琦.浅谈岩石矿物分析的基本流程[J].地球,2016(2):207.
- [33] 孙海涛.Bj kf-1 型便携式近红外矿物分析仪在宝玉石鉴定中的应用[J].岩矿测试,2008,27(6):418-422.
- [34] 谢海云.云南思茅地区铜锌硫化矿工艺矿物学分析[J].岩矿测试,2014,33(3):345-352.

- [35] 袁存光,祝优珍,田品,等.现代仪器分析[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [36] 李华昌.常见矿石分析手册[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [37] 黄运显.常见元素化学分析方法[M].北京:化学工业出版社,2008.

Mineral Analysis of Ferro-phosphorous Containing Vanadium

LIU Yefeng^{1,2,3}, LI Yanfen¹, LI Hengang⁴, LIAO Meng¹, LUO Hao¹

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China;

3. Sichuan Provincial Key Lab of Process Equipment and Control, Zigong 643000, China;

4. Production Safety Supervision and Administration Bureau of Yongxing County, Chenzhou 423300, China)

Abstract: Taking Ferro-phosphorous containing vanadium as an example, the mineral analysis process and methods of complex minerals were described, and the useful experience was provided to engineers and research staffs of the related industries engaged in mineral metallurgical. At the same time, the data and analysis results of mineral analysis of Ferro-phosphorous containing vanadium were also systematically provided, which can be learnt and used by related research and development personnel. By describing the mineral analysis process and methods of Ferro-phosphorous containing vanadium in detail, a detailed analysis of mineral phase composition, elemental composition, phase composition and integrated thermal changes of it were completed, by means of X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction analysis, comprehensive thermal analysis, etc. The results showed that there are two kinds of main mineral phase in Ferro-phosphorous containing vanadium: vanadium phosphorus iron ore and phosphorus iron ore. Its element is very complex, and the total content of the metal element exceeds seventy percent of the elements. There are a variety of alloys in Ferro-phosphorous containing vanadium, including some elemental phosphorus and other nonmetallic substance, and also a small amount of mineralization. During the heating process, the vanadium, manganese, niobium, chromium and iron in it are so easy to react simultaneously and then mixed together. So it is difficult to separate the three elements vanadium, chromium, and iron by just controlling the temperature.

Key words: mineral phase; phase; element