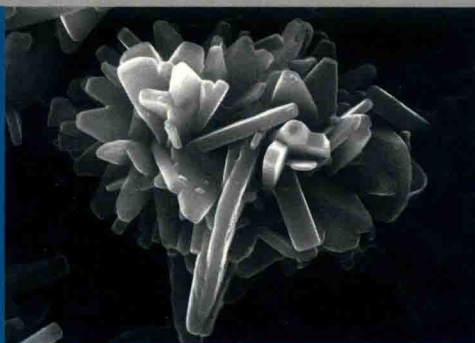


钒页岩分离化学冶金

Separation Chemical Metallurgy
of Vanadium Shale



张一敏 著

钒页岩分离化学冶金

张一敏 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统介绍钒页岩分离化学冶金过程的基础理论和技术基础理论。内容涉及钒页岩的结构化学、高温固相反应、溶液化学、杂质元素的分离调控,以及页岩钒化学冶金和高纯钒化合物制备等。重点总结作者及团队在钒页岩资源领域的重要理论研究成果,为钒页岩的高效清洁利用提供科学理论与技术依据。

本书可供矿物加工、化工、冶金、环境及材料等工程技术领域的科研人员,以及高等院校相关专业师生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

钒页岩分离化学冶金/张一敏.著—北京:科学出版社,2019.3
ISBN 978-7-03-060820-8

I. ①钒… II. ①张… III. ①钒-页岩-分离-化学冶金
IV. ①TF841.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第045995号

责任编辑:刘 畅 / 责任校对:董艳辉
责任印制:彭 超 / 封面设计:苏 波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉中远印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

开本:787×1092 1/16

2019年3月第 一 版 印张:18 1/4

2019年3月第一次印刷 字数:400 000

定价:168.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

稀有金属钒在发展新兴产业、国防军工和传统产业升级中具有不可替代的重要作用，是各发达国家竞相竞争的战略储备资源。中国的钒产品占全球钒产品总量的 80%，是世界最大的钒生产、供应和消费国。“十一五”以来，国家在钒的研究领域，特别是在复杂低品位钒页岩资源的开发与利用上给予了持续科技投入和扶植，使其科学技术水平得到了长足进步。

这一时期的科研工作，重点瞄准钒页岩领域普遍存在的回收率低、资源无序消耗严重、高污染排放等重大问题，针对不同钒页岩类型，开发出回收率高、运行成本低、环境友好的页岩钒生产工艺及装备，并借此建成了一批具有高起点、高配置水平的标志性页岩钒工程，实现了我国钒技术的整体跨越。

“十二五”以来，随着钒页岩利用技术的不断发展，越来越强烈地显现出基础理论与技术快速发展的不对称性，许多实际生产中的现象难以得到合理解释和正确认识。这一状况，已经或正在严重影响着钒产业的发展进程。令人遗憾的是，目前还没有一本专门描述钒页岩分离化学冶金的基础理论和技术基础理论，以完善和建立理论体系为成书目的，试图对其实现重新认识和理论突破。

全书包括钒页岩特性及结构化学，钒页岩高温固相反应与溶液化学，页岩钒富集和杂质分离调控，高纯钒化物的制备等，并对页岩钒分离化学冶金形成的新工艺和技术进行适当篇幅描述。

作者及团队长期的研究成果积累，为本次成书打下坚实基础，而钒页岩分离化学冶金所体现出的多学科交叉融合，无疑给本书的理论构建提供宽广支撑，使得它充实、新颖，具有活力。毋庸讳言，钒页岩利用是一个十分复杂的过程，一定还有很多需要攻克和解决的问题，这本书的出版绝不是最后和唯一。尽管作者在成书过程中力图完美、无误，但仍有顾此失彼之感。奉献此书，以飨读者的同时，供大家批判、赐教与斧正。

本书得到国家“十二五”科技支撑计划重点项目（2011BAB05B00）、国家“十二五”863 计划项目（2012AA063104）和国家自然科学基金项目（51474162，51404177，51404174，51874222，51804226，51804225）的资助。

在成书过程中，薛楠楠、胡鹏程、刘红、郑秋实、袁益忠、蔡震雷、张国斌等博士参与了全书的基础研究工作。薛楠楠对全书初稿统校做出了贡献。此外，刘涛、包申旭教授和黄晶副教授，以及师启华、韩静利等亦有重要贡献，在此一并致以谢意。

张一敏

2018 年 10 月于武汉

目 录

第 1 章 钒页岩的结构化学	1
1.1 钒页岩的特性	1
1.1.1 页岩中钒的赋存状态	1
1.1.2 云母型钒页岩的矿物特性	4
1.2 云母中钒原子的占位	9
1.2.1 云母的晶体结构	9
1.2.2 云母中钒的取代	14
1.3 钒原子占位引起的局部结构畸变	15
1.3.1 不同取代位的晶格变化	16
1.3.2 不同取代位的键长键角变化	16
1.4 钒氧键的价键特性	18
1.5 云母的晶格瓦解	19
1.5.1 云母的溶解破坏规律	20
1.5.2 四面体结构氧的脱除	22
1.5.3 四面体结构铝的脱除	25
参考文献	28
第 2 章 钒页岩高温固相反应	30
2.1 低温玻璃相硅束缚	30
2.1.1 硅束缚的成因	30
2.1.2 反应组分体系对硅束缚形成的影响	38
2.2 钒云母长石化相变	48
2.2.1 含钒云母的高温晶相重构	49
2.2.2 钒的迁移行为	50
2.2.3 钒的解离—氧化—转化关系	54
2.3 钒页岩高温反应热力学	57
2.3.1 钒的氧化与钒酸盐的生成	57
2.3.2 共生矿物相关反应对钒氧化转化的影响	59
2.4 钒页岩高温反应动力学	64
2.4.1 片状结构矿物高温反应动力学模型的建立	64
2.4.2 无焙烧介质参与的钒页岩高温反应动力学	67
2.4.3 焙烧介质参与的钒页岩高温反应动力学	70
参考文献	72

第 3 章 钒页岩的溶液化学	74
3.1 酸性体系钒云母溶解行为	74
3.1.1 常压酸浸体系	74
3.1.2 氧压酸浸体系	77
3.2 体系反应热力学	83
3.2.1 常压酸性体系反应热力学	83
3.2.2 氧压酸性体系反应热力学	95
3.3 介质激发下钒的溶出	100
3.3.1 含氟介质激发的钒低温溶出	100
3.3.2 硫酸盐介质激发的钒高温溶出	104
3.4 介质激发下钒浸出的表观活化能	115
3.4.1 含氟介质浸出体系	116
3.4.2 硫酸盐介质浸出体系	119
3.5 云母结构的界面弛豫	121
3.5.1 云母结构弛豫的一般过程	121
3.5.2 云母中 Si/Al 原子化学环境	123
3.5.3 介质激发的云母晶格点阵畸变	125
参考文献	127
第 4 章 钒页岩杂质元素的分离调控	129
4.1 溶液体系中钒与杂质离子的存在形态	129
4.1.1 V (IV) 在酸浸液中的存在形态	129
4.1.2 Fe (II) 在酸浸液中的存在形态	131
4.1.3 Fe (III) 在酸浸液中的存在形态	132
4.1.4 Al (III) 在酸浸液中的存在形态	134
4.2 介质激发下杂质元素的固相迁移	137
4.2.1 含氟介质激发 Fe 的固相迁移	137
4.2.2 硫酸盐介质激发 Al、Fe 的固相迁移	141
4.3 有机酸体系选择性清洁提钒	152
4.3.1 有机酸体系钒的选择性浸出	152
4.3.2 有机酸体系选择性提钒机制	153
4.4 含钒酸性体系的杂质离子分离	156
4.4.1 基于离子交换法的钒杂离子分离机理	156
4.4.2 基于溶剂萃取法的钒杂离子分离机理	162
4.5 碱性体系钒的一步还原沉淀	176
4.5.1 钒的氢还原沉淀热力学	176
4.5.2 氢还原沉钒的控制因素	178
4.5.3 杂质元素对氢还原沉钒的影响	178
参考文献	184

第 5 章 页岩钒化学冶金	186
5.1 循环氧化提钒	186
5.1.1 循环氧化提钒机理	186
5.1.2 循环氧化提钒特点	202
5.2 沸腾氧化提钒	202
5.2.1 沸腾氧化提钒机理	202
5.2.2 沸腾氧化提钒特点	213
5.3 低温酸化焙烧提钒	214
5.3.1 低温酸化焙烧提钒机理	214
5.3.2 低温酸化焙烧提钒特点	218
5.4 介质激发下的压力浸出提钒	218
5.4.1 压力浸出提钒机理	219
5.4.2 压力浸出提钒特点	224
5.5 外场微波提钒	225
5.5.1 外场微波提钒机理	225
5.5.2 外场微波提钒特点	237
5.6 有机酸体系提钒	237
5.6.1 有机酸体系提钒原理	238
5.6.2 有机酸体系提钒特点	243
参考文献	244
第 6 章 高纯钒化物制备	247
6.1 酸性净化富集体系制备超高纯钒氧化物	247
6.1.1 杂质离子对酸性铵盐沉钒的影响机理	247
6.1.2 杂质离子的化学沉淀去除机制	252
6.1.3 酸性净化富集体系制备超高纯钒氧化物的特点	256
6.2 高压氢还原无铵沉钒制备高纯钒氧化物	257
6.2.1 氢还原沉钒过程的控制因素	257
6.2.2 氢还原沉钒过程的相变机制	260
6.3 钒氮合金的短流程制备	262
6.3.1 氮化钒形成的控制因素	262
6.3.2 前驱体结构与性质	267
6.3.3 氮化钒形成的前驱体促进机理	270
参考文献	279
附表 1 V-H ₂ O 体系 V(II)-V(V)溶解反应热力学数据	280
附表 2 V-H ₂ O 体系钒价态转化的 E _h -pH 关系式	281
附表 3 V-S-H ₂ O 体系 V(II)-V(V)溶解反应热力学数据	282
附表 4 V-S-H ₂ O 体系钒价态转化的 E _h -pH 关系式	283

第 1 章 钒页岩的结构化学

钒页岩由无机和有机组分组成,具有早古生代腐泥煤特征,以大量矿物杂质为主体,碳质碎片呈浸染状均匀分布于矿物杂质之中。无机组分主要有硅质、泥质、粉砂质、钙质等,如石英、长石、方解石、黏土矿物、黄铁矿等;有机组分均已碳化为碳质物,呈凝胶基质和腐泥基质,其中常见有生物结构的有机形态物质,如藻丝体、菌类体、胶质体、超微生物等。化学成分主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 SO_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 TiO_2 、 MnO 、 BaO 和 MoO_3 等组成,其中 SiO_2 质量分数多为 60%~75%,其次是 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , MgO 、 P_2O_5 和 K_2O 的质量分数为 1%~2%。

页岩中的钒主要赋存于云母类矿物的晶格中,而不同地区的云母类型不尽相同,主要取决于页岩的成矿环境,如湖北通山地区的钒页岩中钒主要赋存在具有二八面体结构的云母类矿物中,江西修水地区的钒页岩中钒则主要赋存在具有三八面体结构的云母类矿物中。在实际页岩钒生产过程中,提钒的核心在于破坏云母结构来实现钒的释放。在现有关于页岩提钒的文献报道中,云母中钒原子占位的解释较为宏观,钒在云母结构中的具体位置尚未明确,造成云母结构中钒释放的微观机理解释受到局限。目前公认的是钒以类质同象的形式取代八面体中心原子而存在于云母中,但由于两种类型的云母结构具有不同的八面体中心原子,二者晶体结构存在差异,通过研究两类云母结构中钒原子占位与价键特性对揭示不同类型页岩钒释放机理具有重要的指导作用。由于天然钒云母嵌布粒度细且分布不均匀,难以得到有效富集,且结晶度差,故通过直观的实验和检测手段来确定钒原子的精确占位难度较大。近年来,基于周期性边界条件和赝势的密度泛函理论已经被广泛用于铝硅酸盐的晶体结构、弹性和热力学性质的研究。其中在层状铝硅酸盐的表面吸附与改性方面的研究尤为显著。而量子化学模拟计算的引入不仅能够从原子层面分析钒在云母中的精确占位,探明含钒云母的局部结构与电子特性,而且可以通过模拟固液界面反应过程,揭示页岩浸出过程中含钒云母结构的破坏机理。

1.1 钒页岩的特性

1.1.1 页岩中钒的赋存状态

钒页岩主要形态有两种,一种是存在于地表下的碳质钒页岩(又称原生型云母钒页岩),呈黑色,具有半亮光澤,含碳量相对较高,一般为 10%~20%,有一定的燃烧值,硬度较高;另一种是露出地表层,经长期的风化、淋滤后的钒页岩(又称氧化型钒页岩),颜色暗淡,呈灰褐色或浅黄色,其含碳量较低,一般在 10%以下,燃烧值极低或无燃烧值,质软易磨。由于易开采的浅层氧化型钒页岩锐减,钒资源 90%转入原生型云母钒页岩。因此,我国具有代表性的钒页岩绝大部分为原生型云母钒页岩。

钒具有从二价到五价的一系列氧化态,在自然界中有三种稳定的氧化态,即 V(III) 、

V (IV) 和 V (V)。钒在页岩中可以 V (III)、V (IV) 和 V (V) 三种价态存在, 价态的具体分布与钒页岩形成过程中的氧化还原环境关系密切。表 1-1 是不同地区钒页岩中钒价态的分布。由于钒页岩主要形成于还原性环境, 因此钒页岩中钒仍主要以 V (III) 价态存在, 少数钒页岩经过长期的风化、淋滤和受熔岩的侵蚀作用才会产生相对较多的 V (IV) 和 V (V)。

表 1-1 不同地区钒页岩中钒价态的分布 (李远虑, 1982)

地 区	不同价态钒所占比例/%		
	V (III)	V (IV)	V (V)
湖北通山	63.00	37.00	0.00
湖北杨家堡	93.80	6.20	0.00
湖北崇阳	98.77	1.23	0.00
湖南岳阳	98.70	1.30	0.00
江西皈大	64.50	34.50	0.00
四川广旺	68.50~92.60	7.40~31.50	0.00
浙江鸬鸟块状样	98.40	1.60	0.00
浙江鸬鸟风化粉状样	46.49	27.39	26.12
浙江塘坞	94.90	5.10	0.00

钒页岩通常主要是由石英、碳质、云母类矿物和黏土类矿物组成的, 其次还有少量的黄铁矿、方解石和石榴石, 其他少量或微量矿物种类繁多, 各地相差较大。由于 V (III) 和 Al (III) 具有相同的配位数、相近的离子半径和相似的电负性, V (III) 易以类质同象取代云母类矿物中八面体结构的中心原子, 并伴有少量 V (IV) 共存, 钒页岩中 V (IV) 可能以二氧化钒 (VO_2)、氧钒离子 (VO^{2+}) 和亚钒酸盐形式存在。因此, 钒页岩中除以类质同象形式存在的 V (III) 外, 经长期自然风化后 V (III) 能够被氧化成 V (IV) 和 V (V), 以游离氧化物形式稳定地吸附在钒页岩中铁氧化物和黏土矿物的表面, 这类钒主要存在于氧化型钒页岩中; 此外, 在钒页岩成矿过程中部分钒还可与有机质结合, 形成钒的有机络合物形式, 在钒页岩中发现的钒卟啉可证明这一观点。钒卟啉含有四个吡咯环, 是一种杂环螯合物, 由四个“ =CH- ”基相连形成共轭体系, 通常每个吡咯环的 3、4 位可被各种取代基 (R) 取代, 形成卟啉系螯合物, 该有机化合物十分稳定, 经过漫长的地质年代, 现仍可完整地存在于钒页岩中。钒还可以形成独立矿物存在于钒页岩中, 如钙钒榴石、硫钒锡铜矿、橙钒钙石、含钒锆石等, 但这类钒所占的比例极小。

有关学者对钒页岩中与钒相关的矿物进行了研究, 结果见表 1-2。虽然不同地区钒页岩中的钒赋存形态复杂多样, 但大多数钒主要以类质同象赋存于云母类矿物中。

表 1-2 中国部分地区钒页岩中钒的赋存状况 (许国镇, 1984)

钒页岩产地	含钒矿物		矿石中矿物 质量分数/%	矿物中 V_2O_5 质量分数/%	V_2O_5 分配率/%
	有机质	沥青 A			
湖北 杨家堡	有机质	沥青 A	—	17.450 0	15~17
	铝硅酸盐类矿物	伊利石	—	7.000 0	50.000 0
		含钒云母		1.980 0	1.000 0

续表

钒页岩产地	含钒矿物		矿石中矿物 质量分数/%	矿物中 V ₂ O ₅ 质量分数/%	V ₂ O ₅ 分配率/%
湖北 杨家堡	硅酸盐类矿物	钛钒石榴石	—	16.000 0	16~18
		铬钒石榴石		21.538 0	
	硫化物类矿物	砷硫钒铜矿	—	6.590 0	2.000 0
		锗石		9.370 0	
水溶性盐类		—	—	2.000 0	
吸附态	钒阳离子		—	—	2.000 0
	钒铬阴离子		—	—	10.000 0
湖北 广石崖	含钒水云母		12.550 0	3.970 0	89.290 0
	碳质		53.020 0	—	6.700 0
	石英		17.160 0	0.006 0	0.210 0
	长石		2.130 0		
	霞石、方解石、白云石		6.810 0	0.005 0	0.050 0
	黄铁矿		3.330 0	0.003 0	0.020 0
浙江诸暨	含钒云母		17.000 0	5.660 0	89.900 0
	含钒高岭石		1.200 0	6.500 0	7.400 0
	含钒石榴石		0.500 0	3.600 0	1.700 0
浙江安仁	钒云母		1.000 0	12.850 0	16.400 0
	黏土		20.400 0	3.280 0	83.600 0
浙江塘坞	伊利石		41.200 0	3.340 0	100.000 0
浙江鸬鸟	破碎风化石状样	橙钒钙石	1.000 0	59.600 0	20.800 0
		钙钒榴石	0.500 0	24.860 0	4.500 0
		钒铁矿	2.900 0	49.500 0	50.300 0
		黏土	33.700 0	1.480 0	17.400 0
	块状钒页岩	钙钒榴石	2.100 0	24.860 0	57.700 0
		钒钛矿	1.000 0	33.660 0	37.100 0
黏土		31.200 0	0.610 0	5.400 0	
湖南岳阳	高岭石为主的硅铝酸盐		—	—	70.000 0
	游离氧化物		—	—	10~20
	碳质		—	—	少量
江西皈大	钒云母		0.780 0	37.500 0	33.910 0
	含钒水白云母		8.530 0	4.410 0	43.520 0
	含钒钡水云母		17.010 0	0.650 0	12.850 0
	磷铝石		0.730 0	0.900 0	0.810 0
	褐铁矿		5.210 0	0.260 0	1.620 0
	石英		51.650 0	0.007 5	0.460 0
	碳质		5.220 0	0.650 0	3.940 0

续表

钒页岩产地	含钒矿物	矿石中矿物 质量分数/%	矿物中 V ₂ O ₅ 质量分数/%	V ₂ O ₅ 分配率/%
甘肃方口山	含钒高岭石	2.000 0	2.790 0	10.900 0
	含钒氧化铁矿物	6.000 0	0.480 0	
	含钒云母类矿物	10.000 0	5.500 0	79.600 0
	含钒电气石	1.000 0	8.420 0	9.500 0

钒页岩中钒的四种赋存形式为：①钒主要以 V (III) 类质同象取代云母类矿物的八面体中心原子，分散于云母类矿物中；②钒以吸附态存在于铁氧化物胶体和黏土矿物的表面；③呈金属有机络合物形式存在；④钒以单矿物形式存在。钒的赋存形式直接影响页岩提钒的方法和难易程度。如果钒主要以吸附状态的游离态形式存在，则可用酸或碱溶液直接浸出，或者加入氧化性或还原性物质辅助浸出，使其以各种钒酸根离子形式溶解在溶液中。如果钒主要以类质同象形式存在于硅酸盐矿物晶格中，要将其中的三价或四价钒浸出，首先必须破坏晶体结构，使晶格钒释放出来。中国大部分钒页岩中的钒以类质同象形式存在于云母类、电气石类、石榴石类硅酸盐矿物晶格中。

1.1.2 云母型钒页岩的矿物特性

表 1-3 为湖北地区某钒页岩矿的矿石化学组分分析，原矿主要成分为 SiO₂，其质量分数达 49.28%；目的元素 V₂O₅ 质量分数仅为 0.71%，属低品级钒页岩；杂质元素铝、铁、钙、镁、钾质量分数较高，同时还含有少量的磷、钛、锰。钒页岩的主要矿物组成为云母、石英、方解石、黄铁矿（图 1-1）和少量的长石，含钒矿物为含钒云母和碳质物（图 1-2）。

表 1-3 湖北地区某钒页岩矿的矿石化学组分分析

化学成分	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO
质量分数/%	0.71	49.28	8.91	6.26	4.99	3.02	2.18
化学成分	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	S	C	P ₂ O ₅	LOI*
质量分数/%	0.38	0.03	0.48	3.86	13.44	0.48	17.82

注：*烧失量（loss on ignition, LOI）

1. 含钒矿物

含钒云母（图 1-2）：晶粒细小，为隐晶质和微晶质体，呈细小鳞片状和不规则状，晶体粒度多为 0.005 mm 以下，少量可达 0.01 mm。在较粗的矿粒中可见云母鳞片沿页理平行定向分布。矿物多与石英、碳质物和黄铁矿紧密交生，少量呈单体出现。由于矿石中碳质物含量高，微细粒云母多污染呈黑色，偏光镜下只有稍粗颗粒的云母光学特征较为明显，且部分细小鳞片状钒云母（S，彩色）定向分布在石英（Q）中。扫描电镜下观察到钒云母呈片状结构，V 元素与云母特征元素（K、O、Al 和 Si）呈明显的同步分布。

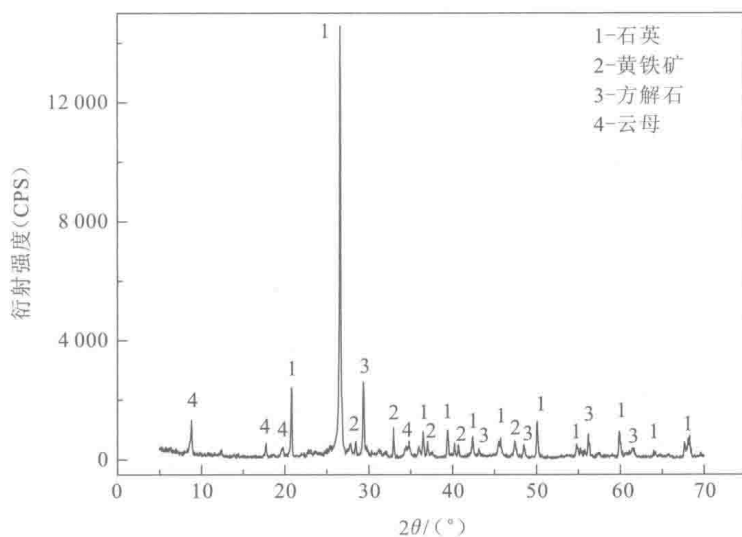


图 1-1 钒页岩的物相组成

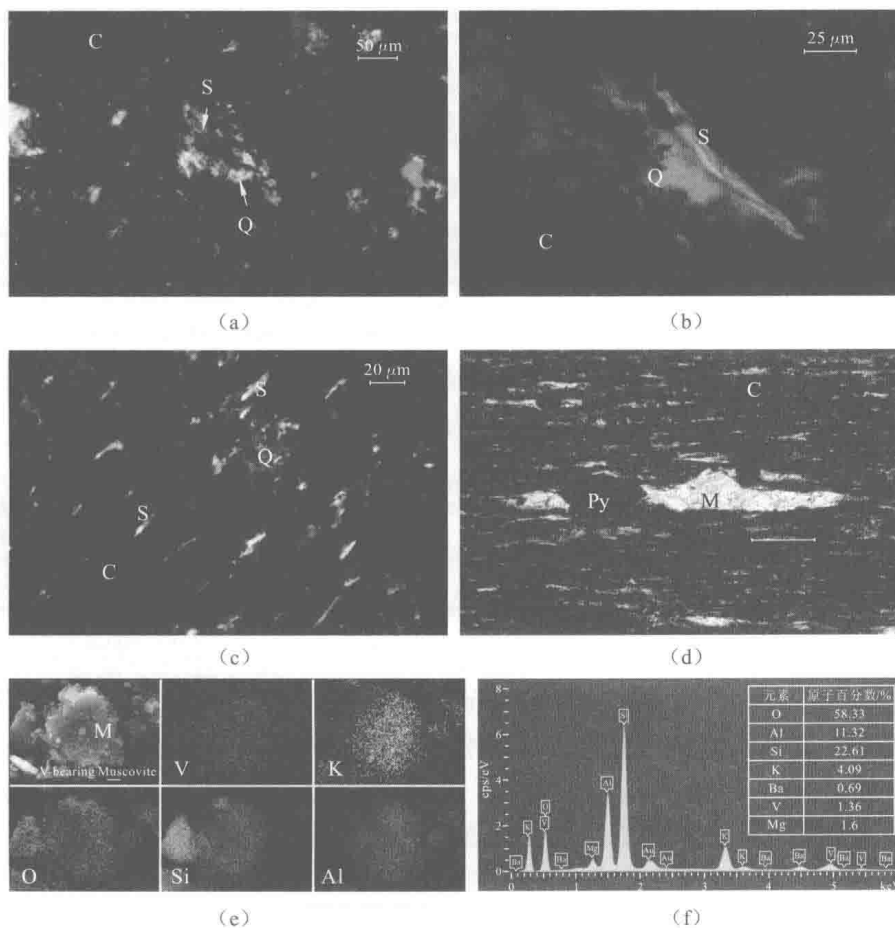


图 1-2 原矿偏光显微镜照片和 SEM-EDS 分析 (C-碳质物)

(a) 细小鳞片状钒云母 (S) 与石英 (Q) 及碳质物紧密嵌布; (b) 片状钒云母 (S) 与石英 (Q) 及碳质物混杂交生, (c) 细小鳞片状钒云母 (S) 定向分布在石英 (Q) 中; (d) 粒状黄铁矿 (Py) 与白云母 (M) 嵌连; (e) ~ (f) 含钒云母颗粒元素分布

碳质物（图 1-3）：结晶较差，主要为游离碳，与非晶质可燃煤的碳质混合物相似。在矿样中含量较多，总体分布较均匀。碳质物以微细粒不规则状或碳质污染物形式出现，粒度细小，主要为 0.01 mm 以下的微粒；较集中者形成碳质物团块，团块粒度一般为 0.02~0.15 mm。碳质物在矿物表面、间隙中存在，并与细粒石英、钒云母及细粒泥质物和黄铁矿混杂分布。由于碳质物高度的分散性，其中的钒随之吸附于不同矿物表面和间隙。

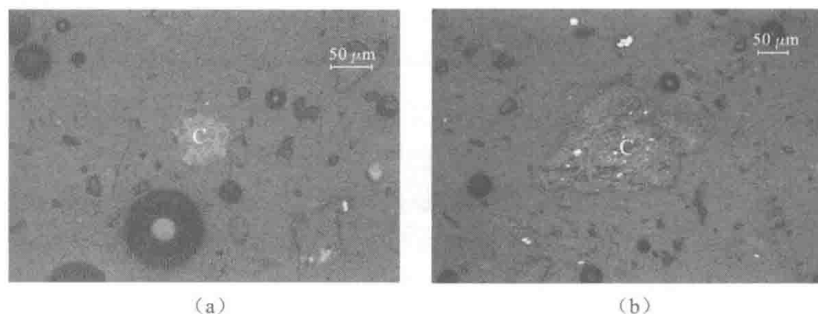


图 1-3 原矿偏光显微镜照片（C-碳质物）

(a) 局部富集的团块状碳质物集合体；(b) 粗粒碳质物集合体中嵌布细小硅酸盐类矿物和黄铁矿颗粒

显微镜下统计，可推算得原矿所含各矿物的质量分数，如表 1-4 所示。钒页岩中质量分数最大的矿物是石英，其次是碳质物，然后是白云母、长石、黄铁矿和高岭石。

表 1-4 钒页岩主要矿物种类及质量分数

矿物名称	石英	白云母	碳质	方解石	长石	黄铁矿	高岭石	其他
质量分数/%	37	15	13	11	10	7	5	2

采用分步溶样和电位滴定法对页岩中钒价态分布进行测定，表 1-5 显示该页岩中无 V (V)，V (IV) 分布率仅为 21.53%，大部分钒以 V (III) 形式存在。

表 1-5 页岩中钒的价态分析

钒价态	V (III)	V (IV)	V (V)
分布率/%	78.47	21.53	0.00

根据矿物的溶解性差异，分析页岩中钒的化学物相（表 1-6），其中 88.11% 的钒分布于硅酸盐矿物中，结合 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）分析硅酸盐矿物主要为白云母。钒在游离氧化物和有机碳质两物相中仅分别占 10.03% 和 1.86%。该类页岩主要以 V (III) 形式赋存于云母类矿物晶格中，属于典型的云母型含钒页岩。与风化程度高的吸附型钒页岩相比，此类页岩中钒的提取难度极大。

表 1-6 页岩中钒化学物相分析

含钒物相	硅酸盐矿物	游离氧化物	有机碳质
分布率/%	88.11	10.03	1.86

钒页岩原矿各点电子探针显微分析（electron probe micro-analyzer, EPMA）所对应的背散射图像如图 1-4 所示，各点电子探针显微分析结果列于表 1-7 中。目的元素 V 主

要赋存于铝硅酸盐矿物白云母、黑云母和伊利石中，石英、方解石、黄铁矿和长石矿物中几乎不含钒。以白云母为主的铝硅酸盐矿物是含钒目的矿物，后续焙烧浸出的主要任务是破坏此类矿物结构，使钒从稳定的晶格中释放。

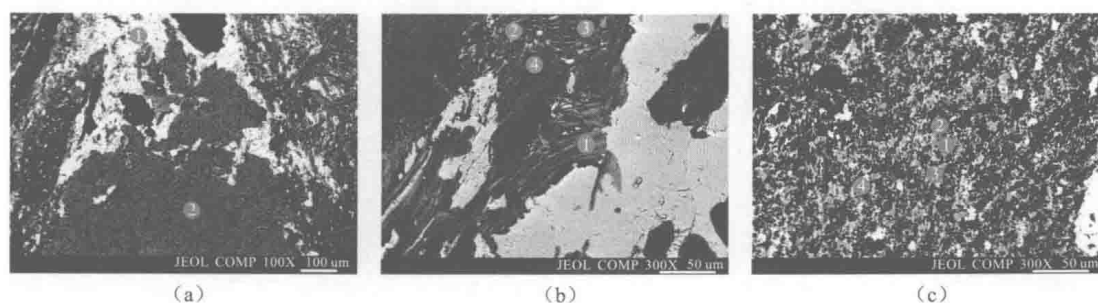


图 1-4 钒页岩原矿电子探针显微分析对应的背散射图像

表 1-7 图 1-4 中钒页岩主要矿物的电子探针显微分析结果 [单位：% (质量分数)]

测试点	SiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	矿物组成
(a) -1	0.03	0.00	0.00	0.00	0.07	0.55	63.44	0.00	方解石
(a) -2	97.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	石英
(b) -1	33.69	1.29	17.97	2.94	1.64	25.18	0.13	0.00	黑云母
(b) -2	33.63	2.96	18.57	6.11	0.22	1.59	0.04	0.02	伊利石
(b) -3	33.69	1.06	17.97	2.94	1.64	25.18	0.13	0.00	黑云母
(b) -4	0.20	0.00	0.07	0.00	56.69	0.00	0.00	0.00	黄铁矿
(c) -1	56.94	0.00	25.25	0.98	0.00	0.10	6.51	6.82	斜长石
(c) -2	73.57	0.14	13.54	6.82	0.00	0.00	0.21	0.64	石英和白云母的集合体
(c) -3	54.77	2.57	27.75	8.88	0.03	2.62	0.00	0.04	白云母
(c) -4	49.43	0.11	6.92	0.99	0.08	0.40	0.21	1.97	钠长石

白云母和伊利石具有相似的晶体结构和化学式。它们基本单元层结构的端面呈负电性，侧面的电性由溶液的 pH 决定。Al—O 键能为 7 201~7 858 kJ/mol，Si—O 键能为 13 012~13 146 kJ/mol，Al—O 键比 Si—O 键更易断裂。含钒白云母中，由于 V 以类质同象的形式取代 Al，故 V 的化学环境与 Al 相似。

2. 脉石矿物

石英(图 1-2)：主体脉石矿物。矿物粒度十分细小，嵌布粒度一般在 0.02 mm 以下，个别稍粗者为 0.05 mm 左右。在矿石中与钒云母和碳质物混杂交生出现，表面及间隙中多有黑色碳质物污染和充填，定向分布特征不甚明显。

泥质物：黏土矿物蒙脱石、高岭石及长石和部分云母等微细硅酸盐矿物的混合体，其中多有碳质物污染。由于矿物粒度微细，因碳质物污染界限不清，呈泥质混合体出现。

方解石(图 1-5)：矿物结晶较好，不规则粒状。多与石英、碳质物镶嵌产出。粒度较石英略粗，粒度一般为 0.01~0.1 mm。

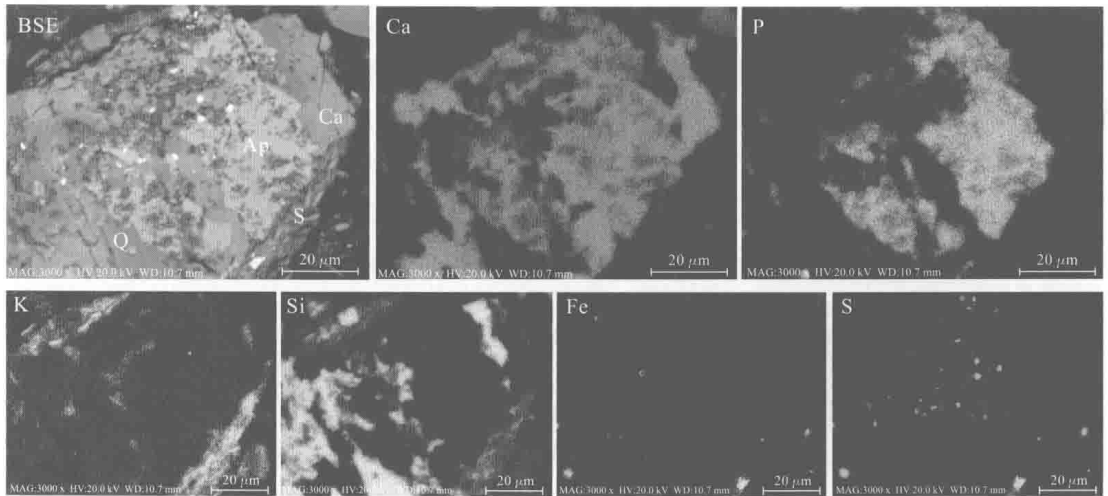


图 1-5 不规则粒状磷灰石 (Ap) 与石英 (Q)、方解石 (Ca) 和云母 (S) 紧密镶嵌

磷灰石 (图 1-5): 分布不均匀, 在部分矿粒中集中出现, 多与方解石、石英镶嵌分布。矿物成分以 CaO 和 P₂O₅ 为主, 晶粒极为细小, 多在 0.02 mm 以下, 主要以无定形集合体形态产出, 其中包裹细粒石英及硅酸盐。

黄铁矿 (图 1-6 和图 1-7): 由于粒度细小, 在矿石中广泛分布。形态呈半自形或不规则粒状, 为矿石中的主要硫化物。粒度变化范围较宽, 粒度稍粗者多呈单体出现, 细粒者与石英、硅酸盐、碳质物、方解石等不同矿物均有嵌连。

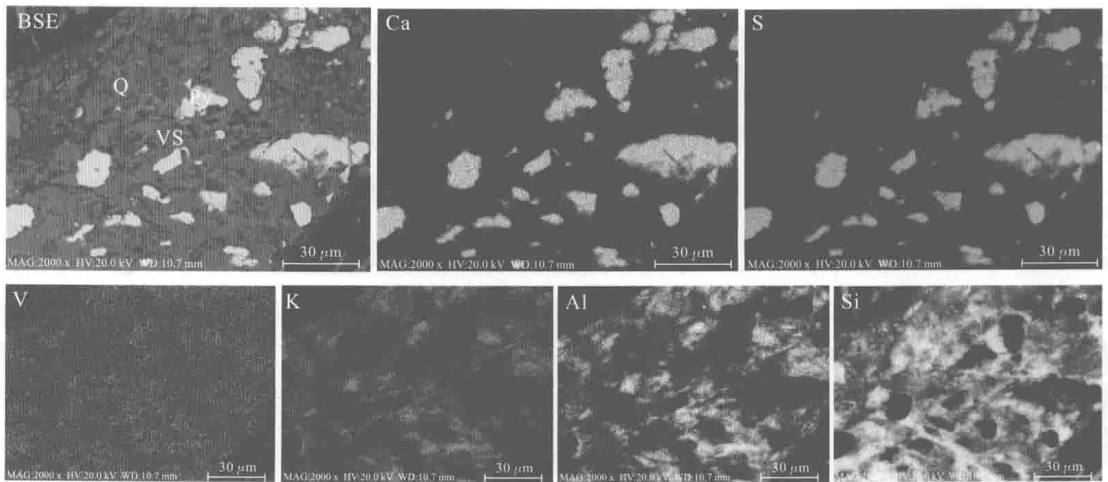


图 1-6 粒状黄铁矿 (Py) 浸染分布在由石英 (Q) 和钒云母 (VS) 组成的基底中

云母型钒页岩的矿物特点以及杂质元素分布:

- (1) 主要矿物为石英、云母、碳质物, 其次有长石、黄铁矿、方解石、磷灰石等;
- (2) V 主要赋存于云母类矿物中, 其次存在于游离氧化物和碳质物中;
- (3) Si 主要赋存于石英及铝硅酸盐矿物中, Al 主要赋存于云母类矿物、长石及高岭石中, Mg 主要赋存于云母类矿物中, K 主要赋存于云母类矿物及长石中;
- (4) Fe 主要赋存于黄铁矿中, Na 则主要赋存于长石中, 少量夹杂在云母中, P 和 Ca 主要赋存于磷灰石中。

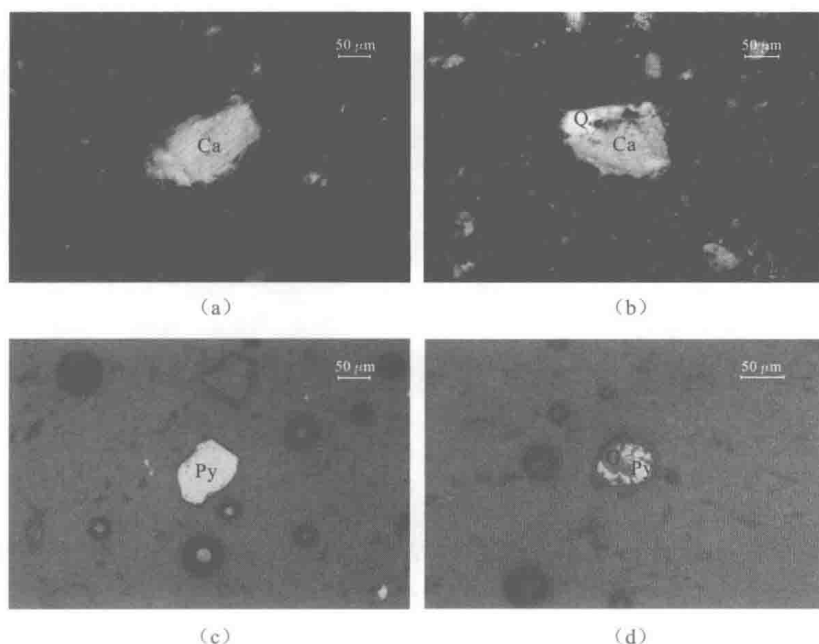


图 1-7 原矿偏光显微镜照片

(a) 粒状方解石 (Ca), 黑色为碳质物; (b) 粒状方解石 (Ca) 与石英 (Q) 嵌连, 黑色为碳质污染物;

(c) 单体粒状黄铁矿 (Py); (d) 细小粒状黄铁矿 (Py) 与硅酸盐类矿物 (G) 嵌连

1.2 云母中钒原子的占位

1.2.1 云母的晶体结构

研究钒原子的占位前需要搭建合理的云母结构模型, 只有在了解云母的原子排布和结构特点的基础上全面考虑钒原子可能存在的所有取代环境, 才能确定其最佳占位。

云母属于层状硅酸盐矿物, 该类结构的晶胞是层状结构沿 c 轴方向堆叠而成, 其基本单元是由双四面体层 (T) 夹八面体层 (O) 所组成的 TOT 层。T 层中的四面体通过底部三角面的氧原子相互连接, 其中六个四面体形成六元硅氧烷的环状结构, 环与环相连形成无限延伸的平面。由于 T 层中的硅氧四面体有四分之一被三价铝原子取代, 导致整个 T 层带负电, 并以层间的钾离子为补偿电荷来保持整个体系呈电中性。O 层多面体的中心原子与周围的氧原子以六配位的形式结合形成一个八面体, 其中四个氧原子作为 O 层八面体与 T 层四面体的桥氧原子, 另外两个氧原子是由位于六元硅氧烷空腔内的羟基提供。白云母 $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2]$ 与金云母 $[\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2]$ 的区别在于白云母的八面体中心原子是铝原子, 且六元环孔道下的三个八面体空腔中只有两个被铝原子填充 (图 1-8), 而金云母的八面体中心原子为镁原子, 且三个八面体空腔全部被镁原子填充 (图 1-9)。

为了能够用精确的云母结构模型研究钒的取代, 需考虑铝原子在四面体层的位置分布, 确定一个固定铝原子分布且体系能量相对稳定的云母原子排布。Palin 等 (2001) 采

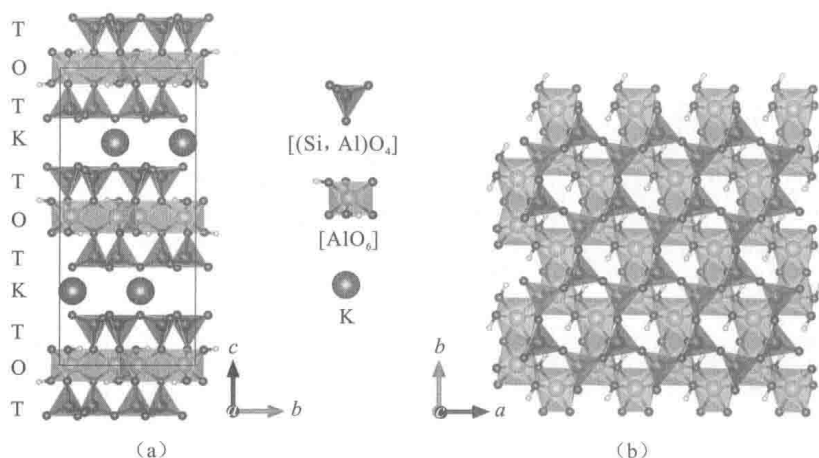


图 1-8 白云母的晶体结构

(a) 沿 a 轴的投影，结构中 TOT 层沿 c 轴堆垛，层间是 12 次配位的 K 离子；(b) 沿 c 轴的投影，结构中 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接成层

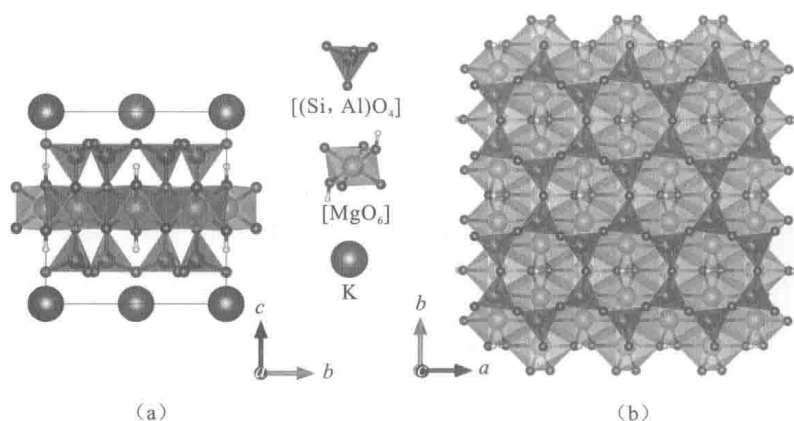


图 1-9 金云母的晶体结构

(a) 沿 a 轴的投影；(b) 沿 c 轴的投影，结构中 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体连接成层

用蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟计算方法尝试确定白云母四面体层的铝原子排布规律，并与核磁共振 (MAS-NMR) 结果进行对比。他们先后研究了铝原子的二维和三维有序排布，即 TOT 层中单一四面体层的铝原子排布和整个白云母晶胞的所有四面体层中铝原子的排布。在铝原子二维有序排布中考察了以下 4 种铝原子分布情况 (图 1-10)：① 相邻 (J_1)；② 相间 (J_2)；③ 相对 (J_3)；④ 远离 (J_4)。对比它们的相对交换能 (表 1-8) 发现铝原子按 J_3 排布最可能发生，此时铝原子在周期性单胞内呈最远距离分布。

表 1-8 白云母四种铝原子分布的原子间距和相对交换能

铝原子排布	J_1	J_2	J_3	J_4
铝原子距离/Å	2.97~3.08	5.22	5.96~6.05	7.92~8.04
相对交换能/eV	1.00	0.23	0.00	0.13