

钒页岩晶格特性及钒迁移配位转化机理研究

郑秋实^{1,2,3}, 张一敏^{1,2,3,4}, 薛楠楠^{1,2,3,4}, 胡方尧^{1,2,3}

1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;
3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;
4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

[摘 要] 页岩钒以类质同象的形式受到了铝硅酸盐矿物的强晶格束缚,提取释放非常困难,其转化释放规律已成为困扰钒页岩行业技术开发的重要科学问题之一。本论文聚焦这一科学问题,采用了密度泛函理论从原子尺度深入研究了页岩钒的晶格特性和钒迁移配位转化过程,确定了钒原子的占位取代规律,模拟分析了湿法酸浸过程阴阳离子对云母界面的作用过程,阐明了氢氟离子协同强化云母四面体和八面体溶解破坏机制;同时对比火法焙烧过程高温活化钒原子释放差异,揭示了云母脱羟基结构畸变强化结构氧骨架脱除和钒原子配位溶出机制。研究成果将为钒页岩新一代全湿法技术的开发提供一定的理论指导。

[关键词] 钒页岩; 钒占位; 云母溶解; 高温畸变; 钒迁移释放; 酸浸; 焙烧; 湿法冶炼

[中图分类号] TF841.3; TF801; TF803 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0018-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.002

钒页岩是我国特有的优势含钒资源,其开发利用具有重要的战略意义^[1-3]。受国际形势影响,钒被美国、欧盟等列入“关键矿物清单”,限制出口,同时国内产业正向高质量发展转型,钒的内需不断扩大,进一步推动页岩提钒的快速发展。我国钒页岩多以原生型为主,其中钒主要以类质同象形式取代云母晶格中的铝原子^[4],稳固的云母层状结构阻碍钒的释放^[5-7]。针对这类难处理的云母型钒页岩,目前提高钒浸出率的方法有湿法助浸强化和火法焙烧氧化等手段,强化酸浸过程钒的释放^[8]。前期研究表明,湿法浸出过程中,氟离子助浸介质的添加使原生型钒页岩的钒浸出率提高40%以上,从热力学角度明确氟离子的介入显著降低云母溶解的吉布斯

自由能^[9]。流化焙烧能够活化含钒矿物,降低浸出酸耗的同时再次提高钒浸出率,最高提升16.83%,表明焙烧后的含钒矿物价键结构发生改变,更容易被溶解破坏^[10]。页岩提钒的核心目标是破坏含钒云母较强的晶格束缚,活化钒原子价键结构,实现钒氧键的快速有效断裂,进而加快钒的释放溶出。

页岩钒转化释放规律是钒页岩行业技术开发的重要科学问题,然而钒原子在矿物晶格中的准确晶格占位仍不明确,钒原子取代环境的差异直接影响提钒的难易程度。针对湿法浸出过程,助浸介质对含钒矿物结构弛豫是晶格钒到溶液钒配位溶出的关键步骤,而助浸氟离子对云母界面的溶解作用机制以及氟离子与其他阴离子的竞争配位关系尚不明确。针对火法焙烧过程,含钒矿物转变及高温结构畸变作用是高温活化强化晶格钒释放的关键反应,而焙烧后含钒云母晶格参数以及化学键环境变化尚未量化,同时云母结构畸变对酸浸氢氟离子溶解作用影响机制缺乏深入研究。因此,本研究系统开展了页岩钒矿物晶格准确占位、湿法助浸介质弛豫提钒以及火法高温畸变活化提钒的机理研究,建立页岩提钒关键技术的基础理论体系,推动页岩钒资源高效清洁提取技术的发展。

[收稿日期] 2023-05-06 [修订日期] 2023-06-22

[录用日期] 2023-06-25 [出版日期] 2023-10-28

[作者简介] 郑秋实(1993—),男,湖北襄阳人,博士,讲师。

[通信作者] 张一敏(1954—),男,河南许昌人,教授,博导。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52104311),湖北省科技创新人才及服务专项项目(2022EJ0002)。

[引用格式] 郑秋实,张一敏,薛楠楠,等. 钒页岩晶格特性及钒迁移配位转化机理研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 18-24.

1 钒页岩基本性质

钒页岩主要物相有石英、云母、方解石和黄铁矿(图1),其中钒主要赋存于云母晶格中。因此,矿物结构模拟对象为云母层状晶体结构,详细研究钒原子晶格占位以及含钒云母界面反应过程。

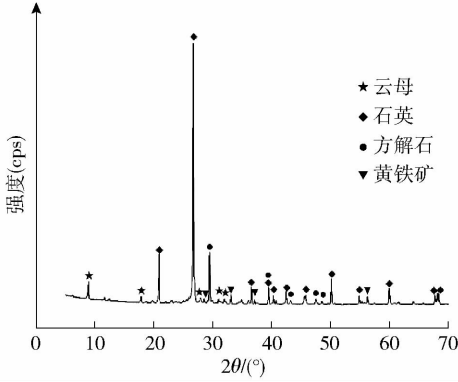


图1 钒页岩 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of vanadium-bearing shale

2 结构模拟方法

矿物晶体结构和反应界面模型基于云母单胞晶体结构 $2 \times 1 \times 1$ 扩胞而成,如图2所示。晶格结构的优化和相关电子性能的模拟通过 VASP 软件包^[11-12]实现,其中交换关联能采用广义梯度近似(GGA, Generalized Gradient Approximation)方法的 PBE(Periodic Boundary Embedding)泛函处理,同时采用投影缀加波(PAW, Projected Augmented Wave)方法^[13-14]对电子相互作用进行描述。本研究采用 800 eV 的动能截断能,对不同结构采用对应的网格大小,同时计算过程考虑偶极矩修正和范德华力修正。所有计算的能量和力的收敛标准分别为 10^{-5} eV 和 0.05 eV/Å。所有模型的结构优化计算过程中不考虑结构的对称性,即空间群为 P1,同时允许原子弛豫。界面反应的结构优化通过固定最下面 2 层原子来模拟内层原子对表面原子的作用。

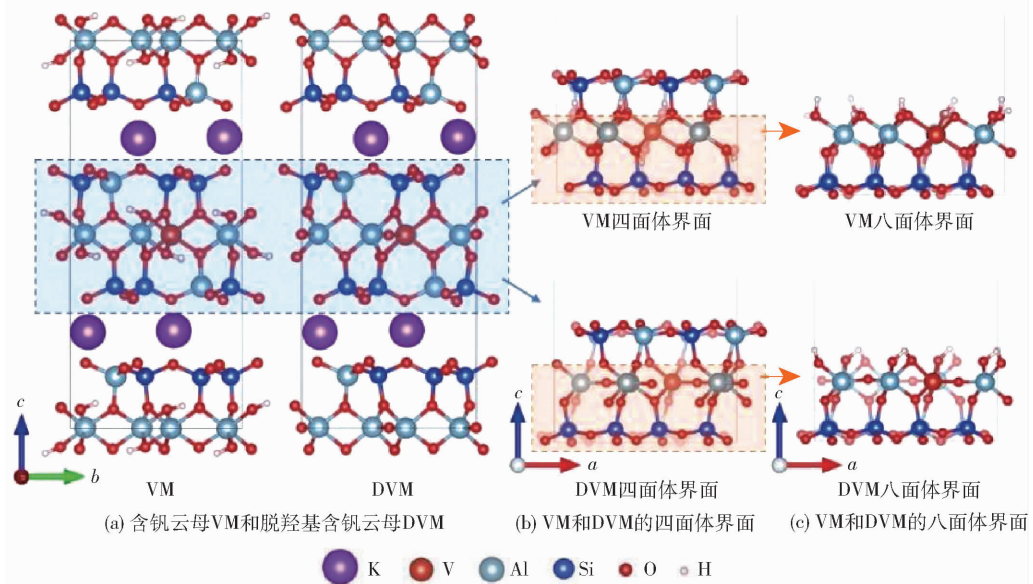


图2 初始结构模型

Fig.2 Initial structure model

钒原子取代反应发生的取代能 E_{sub} 计算方法见式(1)。

$$E_{\text{sub}} = E_{\text{T}[\alpha]} - E_{\text{T}} + E_{\alpha} - E_{\text{V}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{T}[\alpha]}$ 表示矿物不同取代位发生钒原子取代后的体系能量; E_{T} 表示未发生取代的初始矿物结构体系能量; E_{α} 表示被取代原子 α 的基态能量; E_{V} 表示

钒原子的基态能量。

云母溶解过程各反应步骤的体系相对势能 $E_{\text{p},n}$ 计算方法见式(2)。

$$E_{\text{p},n} = E_{\text{Mn}} - E_{\text{M}_0} + iE_{\text{H}_2\text{O}} - 2iE_{\text{H}^+} - jE_{\text{F}^-} \quad (2)$$

式中: E_{Mn} 表示第 n 步反应后体系能量; E_{M_0} 表示初始体系能量; $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示水分子的能量; E_{H^+} 、 E_{F^-} 分别表

示氢、氟离子的能量; i 表示结构氧原子脱除的数量; j 表示参与反应的氟离子数量。

3 结果与讨论

3.1 页岩钒的矿物晶格占位

钒原子在页岩矿物晶格中的准确取代位置是页岩提钒研究的前提基础。钒页岩中主要物相有石英、长石、云母和方解石等,钒主要存在铝硅酸盐矿物中,需要对比石英、长石和云母 3 种矿物中发生钒取代的可能性,通过对比不同矿物各取代位的取代

能大小以及结构畸变程度来明确最可能的钒赋存位点(图 3,表 1)。如图 3 所示,石英晶格中能够发生钒取代的位点有 1 种,即 Si—O 四面体;长石晶格中能够发生钒取代的位点有 3 种,即 Si—O 四面体、Al—O 四面体、K 离子;根据八面体的晶格结构差异,云母分为二八面体云母以及三八面体云母,云母能够发生钒取代的位点有 4 种,即 Si—O 四面体、Al—O 四面体、Al/Mg—O 八面体、K 离子。本研究分别考察二八面体的白云母和三八面体的金云母。

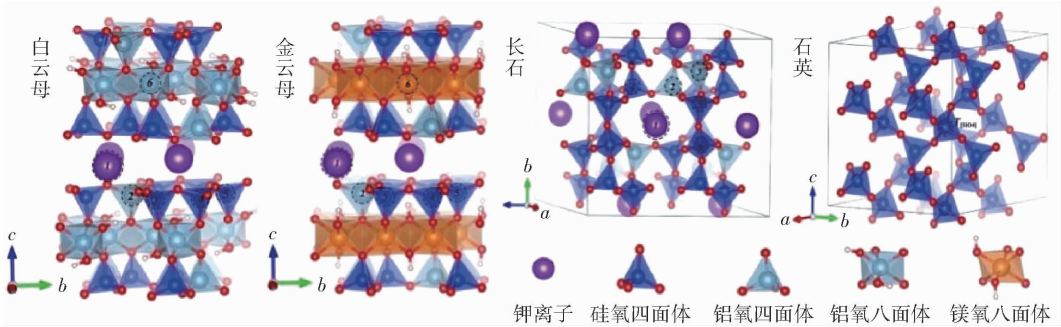


图 3 各矿物不同取代位结构畸变

Fig. 3 Structural distortion of different substituents of minerals

表 1 各矿物不同取代位的取代能和结构变化

Table 1 Substitution energy and structure change of different substituents of minerals

取代能及键长/键角变化	矿物结构	钾离子	四面体	八面体
取代能	白云母	0.08 eV	-0.34 ~ -0.52 eV	-1.23 eV
	金云母	-0.31 eV	-0.51 ~ -0.69 eV	-2.31 eV
	长石	-0.20 eV	-0.35 ~ -0.38 eV	—
	石英	—	-0.40 eV	—
键长/键角变化	白云母	—	0.12 ~ 0.17 Å, 2.2 ~ 8.3°	<0.11 Å, <1.3°
	金云母	—	0.13 ~ 0.18 Å, 1.2 ~ 4.7°	<0.02 Å, <0.7°
	长石	—	0.11 ~ 0.17 Å, 2.1 ~ 8.0°	—
	石英	—	0.16 Å, 3.5 ~ 4.4°	—

从钒原子取代能的角度对比发现,云母八面体的取代能比四面体和钾离子的取代能低,其中金云母的取代能最低,达到 -2.31 eV;从钒原子取代畸变程度对比发现,同样是金云母八面体畸变最小,其键长变化小于 0.02 Å,键角变化小于 0.7°。综上,从量子化学角度明确了页岩钒的准确晶格占位,即云母八面体更能够兼容钒原子的存在,是钒原子的最优取代位置,其中金云母八面体更容易发生钒取代。

3.2 湿法助浸介质弛豫提钒

页岩提钒主流技术中关键步骤是湿法酸浸过程,也是影响全流程钒回收率的主要环节。含氟助浸剂加入的目的是借助氟离子介质强配位能力,强化含钒云母的溶解破坏,实现晶格钒的高效释放。试验发现,在酸浓度较低时氟离子介质的添加仍然不能有效破坏云母结构,钒浸出率较低^[9],表明氢离子和氟离子存在协同强化作用,需从原子层面揭示氢、氟离子对云母界面的溶蚀作用机制。

云母酸溶过程元素溶解规律表明,钾离子优先铝离子和硅离子溶出,表明氢离子优先发生层间钾离子置换反应。通过对氢离子取代层间钾离子的云母晶体模型进行结构优化,发现氢离子从层间中心位置偏移向四面体层表面,并落位于 Al—O 四面体的未饱和氧原子上形成—OH 键,如图 4 所示。该羟基结构的形成使相邻的 Si—O 和 Al—O 键的键长分别增长了 0.09 Å 和 0.13 Å,同时 Si—O—Al 键角减小了 1.34°,表明氢离子置换钾离子形成的羟基使结构氧原子向外拉扯,有利于结构氧原子脱除。前期关于云母界面羟基脱除过程的模拟研究表明^[15],结构氧原子的脱除需要 2 个氢原子的参与,羟基脱除过程主要分为结构水的形成和结构水的脱除 2 个步骤,其中结构水形成反应能垒为 1.16 eV,结构水脱除反应所需能量为 1.73 eV。

当氟介质介入酸浸过程时,氢离子浓度和氟离子浓度对钒浸出率存在交互作用,其中氢离子脱除结构氧原子后裸露出四面体或八面体中心原子,该带正电的缺陷结构促使氟离子配位成键,氢离子和氟离子交替作用于云母界面,破坏结构骨架,实现云母晶格的弛豫溶解。氟离子参与云母

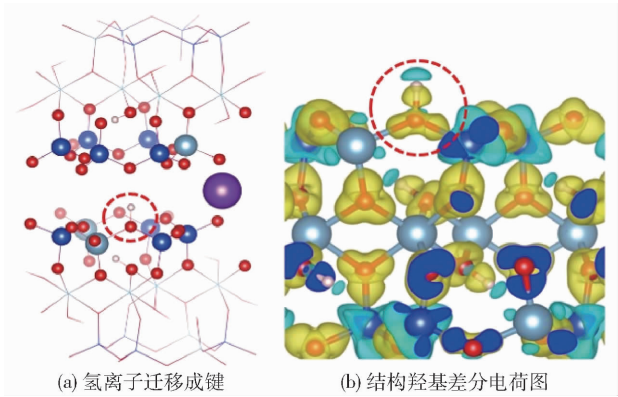
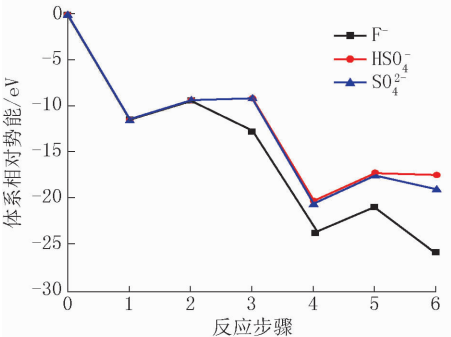


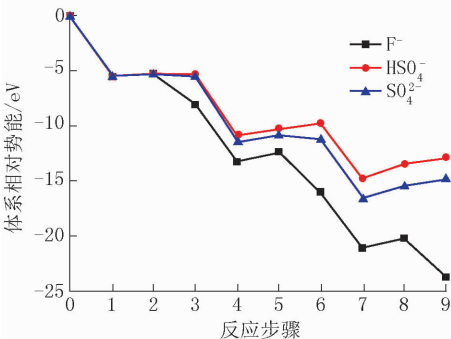
图 4 氢离子释钾结构优化结果

Fig.4 The structural optimization results of the replacement of potassium ion by hydrogen ion

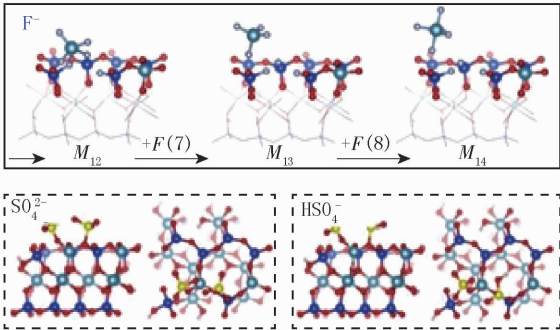
四面体和八面体溶解反应,同时与溶液中的 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 存在竞争关系。通过模拟 F^- 、 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 3 种阴离子环境下的云母四面体和八面体溶出机制(图 5),结果发现,在足够的 F^- 参与反应时 F^- 均能够配位结合云母四面体和八面体中心原子,使其被完全拉扯释放,而 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 由于较大的离子半径使吸附位点存在空间位阻效应,无论是四面体还是八面体与中心原子发生二元配



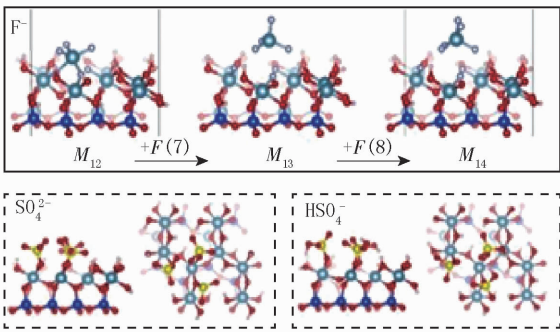
(a) 四面体溶解体系相对势能变化



(c) 八面体溶解体系相对势能变化



(b) 四面体界面离子配位结合过程



(d) 八面体界面离子配位结合过程

图 5 3 种阴离子在云母界面的竞争配位过程

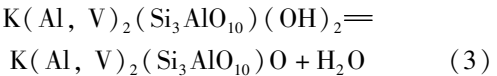
Fig.5 The competitive coordination process of three anions at the mica interface

位,与 F^- 相比, HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 脱除中心原子的效率更低。从结构氧原子脱除的体系相对势能对比发现, F^- 参与反应过程的能量均低于 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} ,表明 F^- 比 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 更具有竞争配位优势。综上,从原子层面明确了氢离子与氟离子协同破坏云母结构以及阴离子竞争配位过程,揭示了湿法含氟助浸介质强化钒弛豫释放机制。

3.3 火法高温畸变活化提钒

适宜温度的焙烧过程能够有效提高钒的浸出率,降低酸耗,其主要目的是高温预活化含钒云母结构,增加晶格应力畸变,使云母在酸浸过程中更容易破晶溶解。前期研究焙烧前、后钒页岩的化学键变化,发现在 $700 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,云母羟基伸缩振动峰($\nu-\text{OH}$)和摆动峰($\rho-\text{OH}$)消失,同时云母铝氧八面体伸缩振动峰($\nu-\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}$)也消失,证明焙烧过

程钒页岩中含钒云母发生了脱羟基反应^[10]。页岩中钒主要以类质同象的形式取代云母结构中的八面体,因此含钒云母的脱羟基反应过程必然改变含钒云母晶格结构,化学反应见式(3)。



云母的脱羟基反应中相邻八面体共用的一对羟基易发生脱水缩合,在含钒云母优化结构的基础上,模拟钒原子所在八面体层的脱羟基反应。对比钒云母不同程度脱羟基结构的晶胞参数和脱羟基反应体系相对势能(表2)发现,随着脱羟基程度的加深,所需要的能量逐渐增多,同时晶胞体积都发生明显的膨胀,在 b 方向最为显著,晶格参数增大 $0.20\text{ }\text{\AA}$,表明高温焙烧发生的云母脱羟基反应增大了云母晶格应力,有利于浸出过程钒的释放。

表2 钒云母不同程度脱羟基结构的晶胞参数和脱羟基反应体系相对势能

Table 2 Cell parameters and relative potential energy of dehydroxylation reaction of vanadium-bearing mica with different degrees of dehydroxylation

晶格参数	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$	晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	$\Delta E/\text{eV}$
VM	10.49	9.11	20.66	90.03	95.68	89.99	1 963.38	—
VM/-1H ₂ O	10.50	9.13	20.68	90.04	95.58	89.92	1 972.75	1.18
VM/-2H ₂ O	10.50	9.16	20.64	90.10	95.37	89.90	1 977.23	2.54
VM/-3H ₂ O	10.51	9.18	20.65	90.06	95.35	89.72	1 984.60	3.60
VM/-4H ₂ O	10.51	9.21	20.63	90.18	95.36	89.50	1 989.49	4.46
DVM (VM/-8H ₂ O)	10.53	9.31	20.70	89.99	95.07	89.97	2 020.29	8.36

基于含钒云母(VM)与脱羟基含钒云母(DVM)的晶体结构差异,对2种含钒云母的四面体和八面

体结构溶解过程进行对比(图6),发现DVM和VM的四面体结构氧原子的脱除均需跨过反应能垒,且

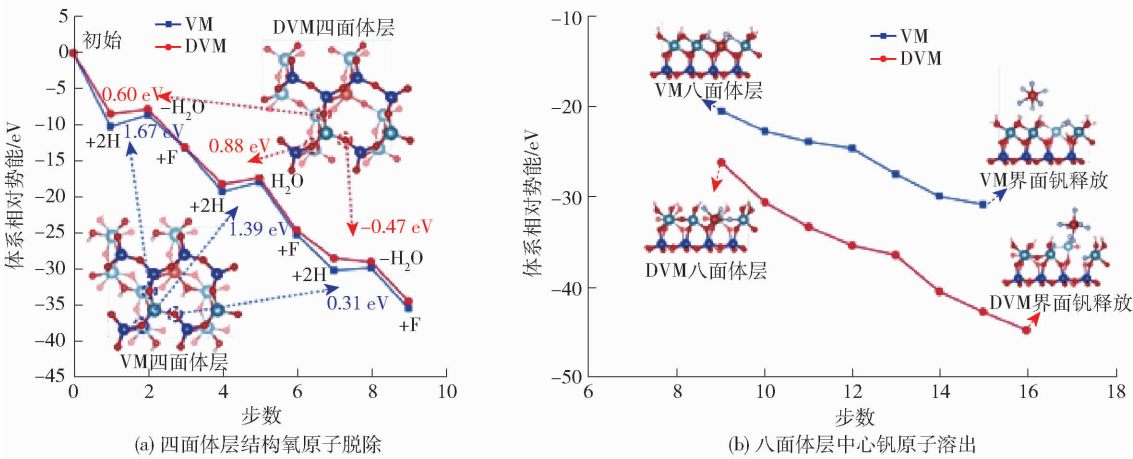


图6 脱羟基含钒云母和含钒云母溶解过程的体系相对势能变化差异
Fig. 6 The relative potential energy variation of dehydroxylated vanadium-bearing mica and vanadium-bearing mica

DVM 四面体结构氧原子脱除的反应能垒为 0.60 eV、0.88 eV 和 -0.47 eV, 分别均低于 VM 的四面体结构氧原子脱除的反应能垒 1.67 eV、1.39 eV 和 0.31 eV, 特别是 DVM 第 3 个结构氧原子的脱除能够自发进行。在氟离子配位结合八面体中心原子过程中, DVM 的体系相对势能显著低于 VM, 最大相差 11.93 eV, 表明在氟离子作用下 DVM 的钒原子相比 VM 更容易配位溶出。综上, 焙烧后的云母脱羟基结构能够降低四面体结构氧原子脱除反应能垒, 加快氟离子对八面体中心钒原子的配位反应, 揭示火法高温晶格畸变与活化钒溶出机制。

4 结论

页岩晶格钒迁移配位转化过程是页岩钒高效利用技术开发的重要理论基础, 本研究围绕页岩钒晶格占位-结构畸变-配位弛豫全过程, 从原子层面开展了详细的模拟研究。

1) 对比硅铝酸盐矿物中钒取代差异, 明确了钒最可能赋存于云母晶格的八面体结构中。

2) 针对湿法酸浸过程, 通过含氟介质体系中云母四面体层和八面体层溶解过程模拟, 阐明了氢离子脱除结构氧骨架和氟离子竞争配位溶出钒原子的协同助浸作用机制。

3) 针对火法焙烧过程, 模拟云母脱羟基反应以及脱羟基云母界面溶解差异, 发现高温过程云母八面体脱羟基导致晶格膨胀畸变, 进而降低云母四面体结构氧原子脱除以及八面体中心钒原子配位溶出的反应能垒。

[参考文献]

- [1] 张一敏. 钒页岩分离化学冶金 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
ZHANG Yimin. Vanadium shale separation chemical metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [2] Huang Jen How, Huang Fang, Evans Les, et al. Vanadium: Global (bio) geochemistry [J]. Chemical Geology, 2015, 417: 68–89.
- [3] Dai Shifeng, Zheng Xue, Wang Xibo, et al. Stone coal in China: a review [J]. International Geology Review, 2017, 60 (5): 736–753.
- [4] Zhang Yimin, Bao Shenxu, Liu Tao, et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: history, current status and future prospects [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109 (1–2): 116–124.
- [5] 叶国华, 张爽, 何伟, 等. 石煤的工艺矿物学特性及其与提钒的关系 [J]. 稀有金属, 2014, 38: 146–157.
YE Guohua, ZHANG Shuang, HE Wei, et al. Process mineralogy characteristics of stone coal and its relationship to vanadium extraction [J]. Chinese journal of rare metals, 2014, 38: 146–157.
- [6] Li Minting, Wei Chang, Fan Gang, et al. Extraction of vanadium from black shale using pressure acid leaching [J]. Hydrometallurgy, 2009, 98 (3–4): 308–313.
- [7] 刘涛, 胡鹏程, 张一敏, 等. 含钒石煤微波焙烧提钒试验研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2015 (1): 46–49, 53.
LIU Tao, HU Pengcheng, ZHANG Yimin, et al. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015 (1): 46–49, 53.
- [8] 包申旭, 陈波, 张一敏. 我国钒页岩提钒技术研究现状及前景 [J]. 金属矿山, 2020 (10): 20–33.
BAO Shenxu, CHEN Bo, ZHANG Yimin. Research status and prospect of vanadium extraction technology for vanadium-bearing shale in China [J]. Metal Mine, 2020 (10): 20–33.
- [9] Zheng Qiushi, Zhang Yimin, Liu Tao, et al. Vanadium extraction from black shale: Enhanced leaching due to fluoride addition [J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 141–148.
- [10] Zheng Qiushi, Zhang Yimin, Xue Nannan. Enhancing effect of vanadium releasing efficiently from lattice in black shale by thermal activation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129773.
- [11] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6 (1): 15–50.
- [12] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals [J]. Physical Review B, 1993, 48 (17): 13115–13118.
- [13] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50 (24): 17953–17979.
- [14] Kresse G J, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59 (3): 1758–1775.
- [15] Zheng Qiushi, Zhang Yimin, Liu Tao, et al. Removal process of structural oxygen from tetrahedrons in muscovite during acid leaching of vanadium-bearing shale [J]. Minerals, 2018, 8 (5): 208.

Mechanism study on lattice properties of vanadium-bearing shale and vanadium migration and coordination transformation

ZHENG Qiushi^{1,2,3}, ZHANG Yimin^{1,2,3,4}, XUE Nannan^{1,2,3,4}, HU Fangyao^{1,2,3}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

Abstract: Vanadium in shale is strongly bound by the crystal lattice of aluminosilicate minerals in the form of isomorphism, and its extraction and release are very difficult. The law of vanadium conversion and release has become one of the most important scientific problems in the technology development of vanadium shale industry. Focusing on this scientific problem, this paper uses density functional theory to deeply study the lattice properties of vanadium in shale and the process of vanadium migration and coordination transformation at atomic scale, determine the law of the occupying substitution of vanadium atoms, and simulate the action of anions and cations on mica interface during wet acid leaching process. The mechanism of synergistic enhancement of tetrahedral and octahedral dissolution of mica by hydrogen ions and fluorine ions was elucidated. Meanwhile, the mechanism of oxygen skeleton removal enhanced by structural distortion and vanadium atom coordination dissolution of mica was revealed by comparing the difference of vanadium atom release caused by high temperature activation during roasting. The research results would provide some theoretical guidance for the development of the new generation of all-wet method of vanadium-bearing shale.

Key words: vanadium-bearing shale; vanadium occupation; mica dissolution; high temperature distortion; vanadium migration and dissolution; acid leaching; roasting; hydrometallurgy

国内有色金属行业运行发展向好

产业方面,有色金属行业生产平稳,各主要金属品种受宏观经济因素影响震荡上行。经季节调整后,8月份,十种有色金属产量为629.3万t,同比增长6.1%,其中,精炼铜产量111.7万t,同比增长16.3%,原铝产量360.2万t,同比增长2.9%。9月份,LME铜价整体震荡趋弱运行,除9月11日当周有所上涨,多数时间均处于下滑态势,虽然月末出现回弹,但整体重心仍有下移。市场方面,铜铝等主要有色金属价格三季度以来普遍上行,但碳酸锂等金属价格出现大幅下滑。

未来有色金属工业生产、投资有望继续保持增长势头,主要有色金属价格也将维持震荡微升态势、规模以上有色金属企业效益将进一步改善。未来有色金属行业应着力扩大国内需求,加快有色金属行业建设现代化产业体系,深化改革开放,激发经营主体活力,扩大有色金属产品的国内需求,积极促进产品出口,推动有色金属产业经济运行持续好转,努力实现质的有效提升和量的合理增长。

综上所述,可以认为,近期有色金属景气指数有望在“正常”区间继续缓慢上升。

(资料来源:中国有色金属报)