

钒页岩资源全产业链利用研究现状及发展

张一敏^{1,2,3}, 薛楠楠^{1,2,3}, 郑秋实^{1,2,3}, 刘涛^{1,2,3}, 王露瑶^{1,2,3}, 张刘洪^{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. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;

3. 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)

[摘要] 由于钒页岩组分的复杂多变性特点,在分选预处理方面仍存在效率低、适应性差等问题;在高纯钒提取及深加工方面,降耗、增效、减少金属损失率等仍有较大上升空间。本文以产业链视角,系统综述钒页岩资源分选预处理、钒提取主体工艺(包括:高温氧化、湿法浸出、单金属分离等)、高端钒材链接适配等方面开展的研究工作,重点介绍了钒页岩资源利用最新技术进展,并展望了今后技术发展方向。通过源头高效提取、过程精细控制和高端钒材制造的全产业链技术研发,推动钒页岩利用产业化集成建设,支撑钒页岩资源绿色可持续发展。

[关键词] 钒页岩; 高效提取; 高端钒材; 全产业链利用; 分选; 分离富集; 富钒液; 钒电解液

[中图分类号] TF841.3; TG146.4 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0002-16

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.001

0 引言

钒页岩(俗称石煤)是我国优势钒资源,储量占国内钒资源总量的87%^[1]。通常由浅海相沉积物在还原环境下经高温和压力作用形成^[1-2]。国外仅美国、澳大利亚、俄罗斯、瑞典等少数国家有储量偏低的页岩类钒资源。与钒钛磁铁矿资源相比,钒页岩因低铁、铜、铬、锰等含量特性,已成为生产钒产品的重要来源。

中国是全球最大的钒生产和供应国,国际钒技术委员会公布2021年中国钒产品产量达到了25.55万t。当前,我国V₂O₅等基础钒工业产品的占比约70%,高端钒系产品占比达到20%以上^[3]。随着海洋工程、航空航天、新能源、新材料等新兴产业的投入提速,极大带动了高端钒系产品的需求。钒资源

高效清洁提取与高端制造已成为我国钒资源健康可持续发展的重要方向。

1 钒页岩资源利用全产业链

我国钒页岩产业经历了从常规低效生产到全产业链利用的快速发展,业内已形成集采选-提取-材料制造为一体的完整产业链(图1),页岩钒产品约占国内高端钒制品总量的40%。在钒页岩源头高效提取、单金属高效分离和高端适配链接制造等方向形成系列创新性成果,取得了长足进步。

2 钒页岩分选预处理

钒页岩中的钒含量通常为0.5%~1.2%,较低的钒品位导致提钒过程原矿处理量偏高^[4]。所含有的方解石、硫化物、磷灰石等耗酸脉石矿物,也进一步增加后续提钒药剂成本和钒分离难度。通过选矿方法,实现钒的源头预富集或脉石的预先抛尾,能够提高钒品位,在一定程度上减少后续浸出矿石处理量和酸耗量。各类型钒页岩选矿预富集技术对比见表1。

[收稿日期] 2023-09-21

[第一作者] 张一敏(1954—),男,河南许昌人,教授,博导,主要研究方向为洁净矿物加工、提取冶金、资源综合利用。

[引用格式] 张一敏,薛楠楠,郑秋实,等.钒页岩资源全产业链利用研究现状及发展[J].中国有色冶金,2023,52(5):2-17.

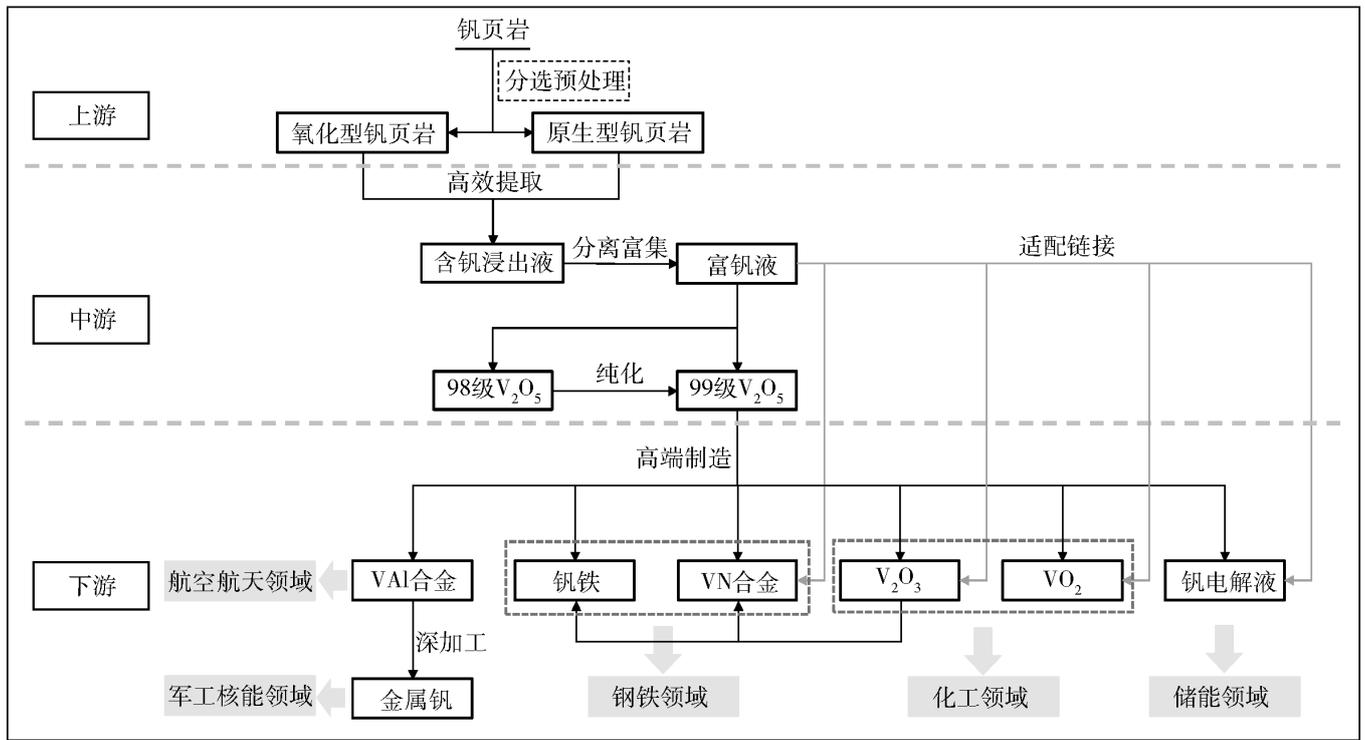


图1 钒页岩利用全产业链

Fig.1 Entire industry chain of vanadium shale utilization

表1 钒页岩分选预处理技术对比

Table 1 Comparison among pre-treatment technologies for vanadium shale sorting

工艺	特点	工艺流程	指标	文献
重选	原生型钒页岩, 含钒云母与脉石矿物密度差异大	粗选-扫选	抛尾率为 28.9%; 钒回收率达 90.3%	文献[5-6]
磁选	钒主要存在于钒褐铁矿和钙钒榴石等磁性矿物中	强磁选 磁化焙烧-强磁选	钒品位由 0.72% 提高至 14%; 钒总回收率 >91%	文献[7-8]
浮选	赋存状态复杂、嵌布粒度细的钒页岩	反浮选-脱药-正浮选	钙脱除率可达 50%; 钒品位富集至 1.14% 以上	文献[9-15]
擦洗	以吸附态形式存在的黏土型钒页岩	分级-擦洗-分级-沉降	抛尾率达 70% 左右	文献[11, 16-17]
联合	组分复杂、钒以多种形式存在的钒页岩	擦洗-磁选/重选/浮选; 磁选-重选/浮选; 重选-浮选	钒品位从 0.97% 提升至 4%; 钒回收率达 97%	文献[7, 18-21]

2.1 钒页岩重选及强磁分选预富集工艺

钒页岩资源主要分为氧化型和原生型。氧化型钒页岩由于受到外部强烈的风化侵蚀作用,钒受到的晶格束缚力弱,可直接采用提取技术回收;而原生型钒页岩中的钒多分布在硬度较小的云母及黏土类矿物中,脉石矿物多为硬度较大的石英、黄铁矿、重晶石、磷灰石和长石等。根据矿物之间密度、形状或粒度等差异,采用超极限螺旋溜槽“粗选-扫选”重选工艺流程对钒页岩进行抛尾,粗粒级和细粒级含钒矿物分别在粗选和扫选的精矿中富集^[5]。经“一粗一扫”两段分选工艺流程,脱碳后的钒页岩中石

英、黄铁矿和磷灰石等脉石矿物的抛尾率为 28.9%,钒回收率可达 90.3%, V_2O_5 品位由 0.81% 提高至 1.02%^[6]。当页岩中钒赋存于钒褐铁矿和钙钒榴石等磁性矿物中时,直接采用强磁选取得较好富集效果^[7]。但大部分钒页岩矿石中磁性物质含量极低,往往需要将含钒物相转变为磁性物质才能进行磁选,如以 Fe_2O_3 为钒富集载体,通过焙烧获得磁性钒负载相 Fe_2VO_4 ,最后通过强磁分选工艺预富集钒,钒品位由 0.72% 显著提高至 14%,钒回收率达 91% 以上^[8]。

2.2 钙质和碳质钒页岩预富集分选工艺

浮选主要应用于赋存复杂、细粒嵌布的钒页岩

预富集研究中^[9]。根据脉石矿物含量的不同,钒页岩还可分为钙质钒页岩、碳质钒页岩和高碳高钙钒页岩。钙质钒页岩富含碳酸盐脉石矿物,通常采用“反浮选-脱药-正浮选”工艺流程进行脱钙浮钒,从而降低耗酸脉石矿物,提高钒品位。以湖北某高钙云母型钒页岩为例,该矿经一段反浮选+一粗一扫正浮选工艺,钙脱除率达50%,获得产率53.82%、钒品位1.14%、回收率73.66%的钒精矿^[10]。碳质钒页岩因碳质对矿物的细脉浸染而不利于后续浸出提钒,利用碳的天然可浮性进行浮选脱碳,采用“粗选-扫选”工艺将含碳量降低至6%以下^[11],使碳含量达到后续工艺要求。高钙高碳钒页岩则采用“焙烧脱碳-浮选”工艺^[12],相比于浮选脱碳,焙烧脱碳消除了碳质对药剂的优先吸附,提高药剂的选择性,浮选效果明显优于浮选脱碳^[13-14],并缩短了浮选工艺流程^[15]。

2.3 联合预富集分选工艺

研究表明,钒页岩组成的复杂性,使单一预富集工艺难以满足高品位和高回收率的要求。一些学者根据矿石特性开展了联合工艺研究,主要有擦洗-磁选/重选/浮选、磁选-重选/浮选、重选-浮选等。当钒以吸附态和类质同象等多种形式存在时,主要采用擦洗-磁选/重选/浮选,先通过擦洗工艺富集吸附态钒,再根据剩余钒的存在形式及与脉石矿物的性质差异选择相应的工艺进行富集回收。擦洗-磁选工艺对含有磁性矿物的钒页岩选择性较强,以陕西某低品位黏土钒页岩为例,该钒主要以吸附状态存在于石英、褐铁矿、黏土等矿物颗粒孔洞或裂隙,其他部分钒存在于褐铁矿中,研究^[18]表明,采用“两段加药擦洗-磁选”工艺,可获得钒品位2.71%和回收率79.31%的钒精矿,矿石处理量减少了77.96%。当含钒矿物与脉石矿物密度、形状或粒度等差异较大时,擦洗-重选工艺是最经济的富集技术,操作方便且流程简单。若含钒矿物嵌布粒度较细,通过调控与脉石矿物的可浮性差异,擦洗-浮选工艺可以取得较好效果^[19]。但大部分钒页岩中钒主要类质同象存在于云母或伊利石等硅酸盐矿物中,往往同时伴生含钙矿物和石英,因此需要采用重选-浮选或浮选-重选联合工艺将碳酸盐和石英等脉石矿物抛掉,实现预富集^[20-21]。

3 钒页岩源头清洁高效提取

钒页岩中钒大多以V(III)为主,赋存于云母类

矿物的晶格结构中,V(IV)和V(V)含量较低,主要以吸附态形式存在^[22]。由于云母类矿物的结构稳定,摆脱来自结构中 $[AlO_6]^{9-}$ 和 $[SiO_4]^{4-}$ 的晶格束缚,使低价钒向高价钒转变,实现晶格弛豫与钒的高效溶出,是页岩钒源头清洁提取的关键。存在的公认难题是:①复杂高温工艺(两步焙烧、钠盐焙烧)产生的低温软熔玻璃相导致“硅束缚”,阻碍V(III)的解离,钒转价率低,过程排放有毒有害气体;②高酸浸出工艺钒释放速率缓慢,杂质离子竞争溶出,提钒效率低、酸耗量高,废水氨氮排放大幅超标。针对上述制约钒页岩资源可持续发展的关键技术和突出环境问题,相继开展了基于源头污染控制的页岩钒清洁提取技术研发。

3.1 高温氧化焙烧技术

钒页岩的氧化焙烧是利用高温结构破坏和氧化转价的方式使原矿中低价态钒转化为高价态可溶性钒,实现钒的解离释放。我国60%的钒页岩企业采用复杂的中温焙烧脱碳,高温焙烧转价两步提钒工艺。为了促使钒的转价,需要添加占物料总量20%的焙烧添加剂,直接导致钒工艺性损失增大10%,回收率低至65%~70%,同时有害气体及粉尘成分复杂,颗粒物、 SO_2 、 NH_3 、 Cl_2 、 HCl 等典型污染物源头排放量增大(占总排量的90%以上),造成环境污染加剧^[23]。

随着环保要求的不断提升,行业已淘汰钠盐焙烧工艺,相继开发出钙盐、钡盐等新型焙烧添加剂。高钙云母型钒页岩通过采用 CaO/CaF_2 复合钙盐添加剂进行焙烧, CaF_2 破坏云母结构有利于氧化气氛中低价钒向高价钒的转化,同时 CaO 与V反应生成溶于酸不溶于水的偏钒酸钙,钒浸出率达到86.74%^[24]。采用 $BaCO_3/CaO$ 复合添加剂对钒页岩进行焙烧,硅酸盐矿物与添加剂反应生成 $BaSi_4O_9$ 和 $Ca_2Al_2SiO_7$,强化云母晶格的破坏,促进页岩钒的提取过程,钒浸出率达到81.07%^[25]。添加剂焙烧过程高温相变反应非常关键,当温度大幅波动或反应不均一时,极易引起过烧而产生软融玻璃相和难溶性钒酸盐产物(图2),造成钒损失,这对高温转价控制方式及装备提出了更高的要求。

针对添加剂焙烧过程相变控制难题,武汉大学率先研发出“氧化型钒页岩双循环高效氧化提钒技术”及“温控变径转价窑”专用装备,通过窑内钒酸铁一次循环氧化和二次自催化循环氧化,使反应温度由950~1000℃降至700~850℃,实现钒转

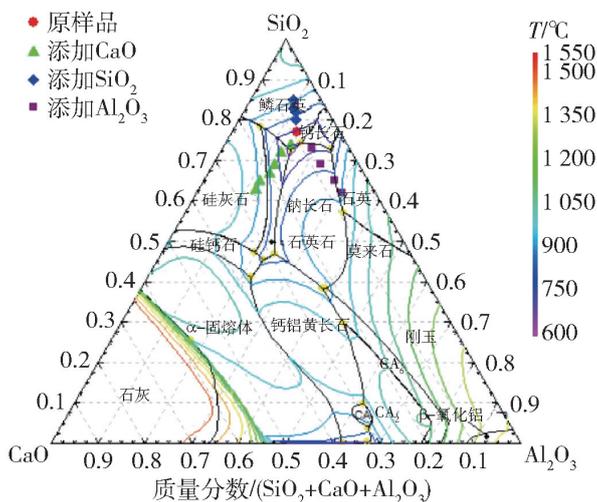


图2 复合盐类添加剂体系下不同CaO、SiO₂、Al₂O₃组成液相生成温度^[26]

Fig. 2 Liquid phase generation temperature of different CaO-SiO₂-Al₂O₃ compositions in compound salt additive system

价率大于92%，全流程钒回收率达80%以上。高温原位法焙烧过程物相变化的研究证明，反应过程中发生了含钒云母长石化相变。在600~850℃温度段，云母特征衍射峰消失，长石类矿物的特征衍射峰出现，在恒温阶段和降温阶段，物相种类未发生明显变化。对比两类矿物结构确定，含钒云母发生了化学键大面积断裂，重新构建新结构，且在重建式转变时钒发生解离，从晶格态转变为游离态而被氧化^[26]，实现了低价钒的循环氧化回收。

与氧化型钒页岩不同的是，原生型云母钒页岩中硅酸盐相低价钒含量占比达90%以上，须以更多的焙烧添加剂和更高的反应温度才能破坏矿物晶格。但大多数钒页岩对温度敏感，焙烧过程中硅酸盐相会发生一定程度的软融而产生非晶相。通过大量研究分析，发现非晶相形成后，钒以化学结合和机械包裹两者共存的形式存在，其中化学结合方式为O—Al—V的化合键，这种化学结合使V不溶于水和稀酸。当大量加入多种添加剂时，钒页岩中的硅酸盐矿物会在更低温度下过早熔融，形成早期表面覆盖，产生大量以O—Al—V的稳定化学结合存在的钒，引发“硅束缚”^[27]。为避免添加剂引入，针对原生型钒页岩采用先脱碳后直接与浓硫酸混匀，在100~200℃下熟化反应10h以上，该拌酸熟化工艺能有效破坏硅酸盐矿物晶格，强化钒的氧化溶出，但是存在酸雾污染和连续化生产困难等问题。

由武汉大学建立的“一步法沸腾氧化提钒技术”及专用反应炉有效解决了上述问题。一步法技术将中温脱碳、高温转价合为一步，杜绝所有添加物，实现一步短流程提取，在650~750℃对页岩进行富氧流化焙烧氧化，促进云母结构畸变活化（图3），降低了钒浸出反应能垒，钒浸出率可达83%^[28]。反应炉高温烟气经余热锅炉产生蒸汽，循环用于浸出和沉钒作业，与常规高温工艺相比，余热利用率大于92%。该方法从根本上消除有害气体源头污染，解决了原生型钒页岩云母中低价钒难以氧化转价的难题。

此外，微波外场技术的引入可加快页岩低价钒的转价效率。微波辐照能够选择性加热钒页岩中黄铁矿、碳质等吸波物质，加快还原性物质的氧化，同时利用吸波差异带来的热应力促使页岩颗粒产生丰富的裂纹与空隙，强化传质及氧化反应过程。针对含钒物相，微波的非热效应能够选择性增强含钒云母中八面体层的结构畸变，使Al—O(OH)和V—O(OH)键间距增加，促进云母脱羟基反应，提高钒的反应活性^[29]。研究表明，在微波场中矿物颗粒表面形成高温“热点”，加速破坏矿物结构、细化矿物粒度、剥离云母层状结构^[30]，增加含钒矿物新生表面，从而提升钒浸出率和缩短反应时间。在微波外场介入下，钒页岩焙烧温度可显著降低115℃，焙烧时间缩短32min。

3.2 全湿法提取技术

随着国家“碳达峰、碳中和”目标的提出，页岩提钒技术不断向绿色低碳转型，出现了多种湿法提取技术。针对含钒云母量较低，且碳含量不足5%的钒页岩，采用全湿法技术能够取得良好技术经济指标，有效降低碳排放和酸耗量。但针对钒云母含量高的钒页岩，由于云母良好耐酸性能，部分企业在全湿法提取过程中大幅增加硫酸用量，以实现云母的快速溶解。第一性DFT理论计算结果显示^[31-32]，云母释钾后H⁺进入层间与不饱和O原子结合形成(001)面羟基，临近的Al—O键、Si—O键发生极化和弱化，这一过程有利于(001)面羟基的下一步脱除。(001)面羟基脱除过程先后经历结构水的形成与游离2个阶段。脱羟基后云母稳固硅氧四面体层结构弛豫变形，Si—O、Al—O键断裂，V(III)得到释放。因此，酸性溶液环境中云母结构基于桥氧原子的交换脱除而逐步发生弛豫，桥氧原子的

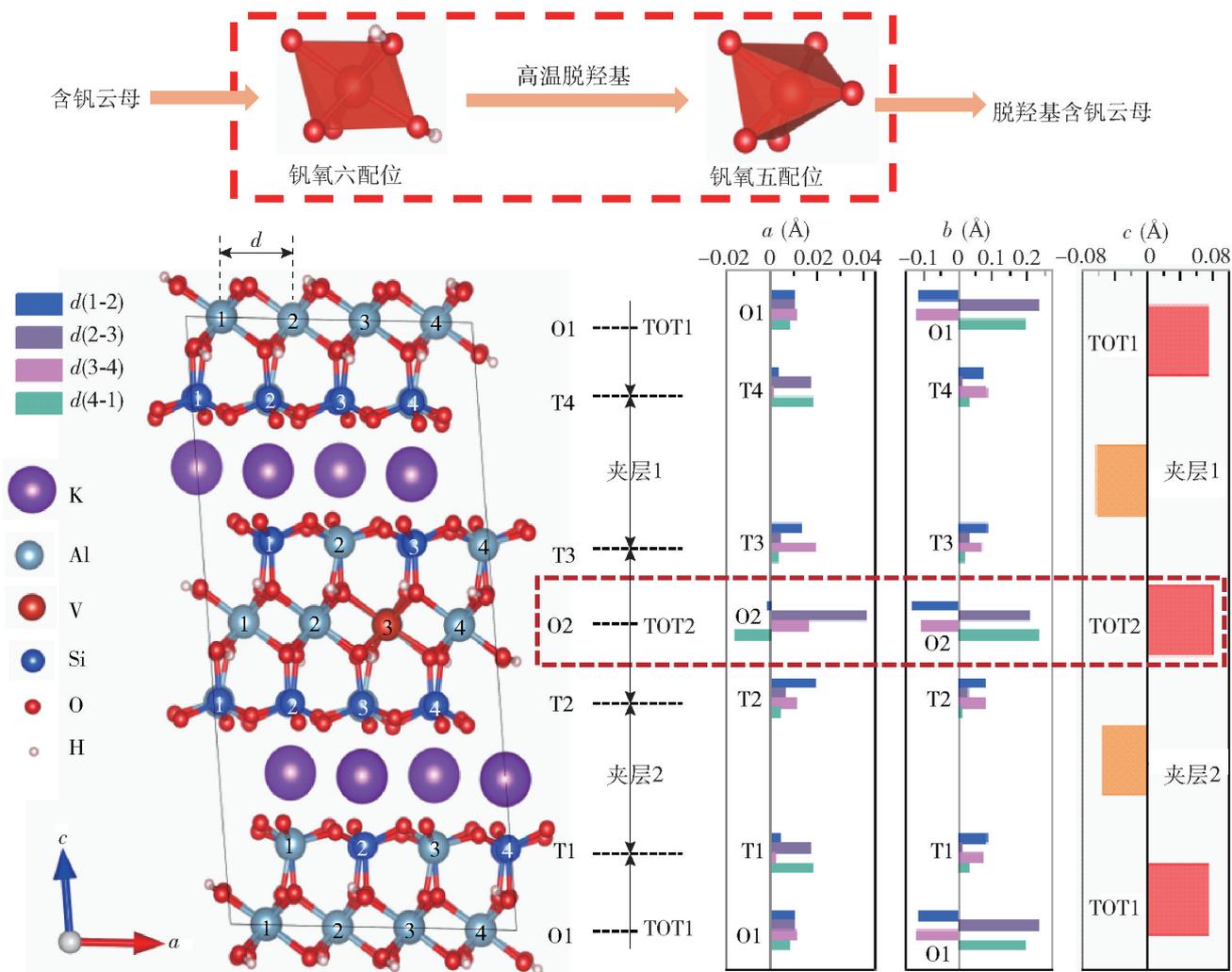


图3 含钒云母高温脱羟基晶格结构畸变

Fig. 3 Lattice structure distortion of vanadium containing mica during high-temperature dehydroxylation

脱除速率是云母钒释放溶出的关键步骤(图4)。

研究发现,由于F原子具有最小的原子半径和最大的电负性,故与O原子和Si或Al原子成键相比,F原子与Si或Al原子成键更牢固,形成的Si—F、Al—F键比Si—O、Al—O键更稳定。基于(001)面羟基对Si—O和Al—O键的极化与弱化作用,在F⁻作用下,Si—O和Al—O键快速断裂,促使桥氧原子加快脱除,Al、Si原子形成结构更稳定的[SiF₆]²⁻和[AlF₅]²⁻释放至溶液中,含钒矿物结构失稳,释放出的V³⁺被转化为V⁴⁺,以VO²⁺形式存在于酸浸体系中^[33]。由此开发出缓释介导强化直接浸出技术,与常规硫酸浸出工艺相比,钒浸出率显著提高26%,酸用量降低32%。含氟介质在全湿法提取技术起重要助浸作用外,针对钒页岩焙烧矿还可有效抑制杂质铁的溶出^[34],F⁻与溶液中FeSO₄⁺反应生成FeF₃,包裹在Fe₂O₃表面形成钝化层,抑制了Fe₂O₃的溶解反应,可实现浸出过程钒与铁的选择性分离,

钒浸出率达89.8%,铁浸出率低于6%。

对比实际生产情况,高温氧化焙烧技术通常较无焙烧全湿法提取技术的钒回收率可高出5%,说明全湿法提钒技术虽然在绿色低碳上较高温氧化焙烧技术有优势,但是在钒资源利用率上存在一定不足。最新研究发现,通过在浸出前增强矿物表面电负性,能够显著降低浸出过程质子交换反应能垒,强化含钒云母溶解,达到降酸、降氟提质效果。采用机械力场和化学场的双重活化,对矿物表面性质进行调整活化,促进Al—F、Mg—F、Si—F等新化学键形成,以及氟离子在云母表面Si、Al、Mg等电荷不饱和位点吸附。因机械作用,矿物结构中的化学键发生大面积断裂而产生悬空键,使表面暴露大量电性不饱和Si、Al、Mg等中心原子,表面能量高于矿物晶体内部,具有更高的化学催化活性^[35]。氟由于强电负性,与不饱和原子结合成键,发生化学吸附。经测定,活化后钒页岩表面氟吸附量仅为未活化浸出时

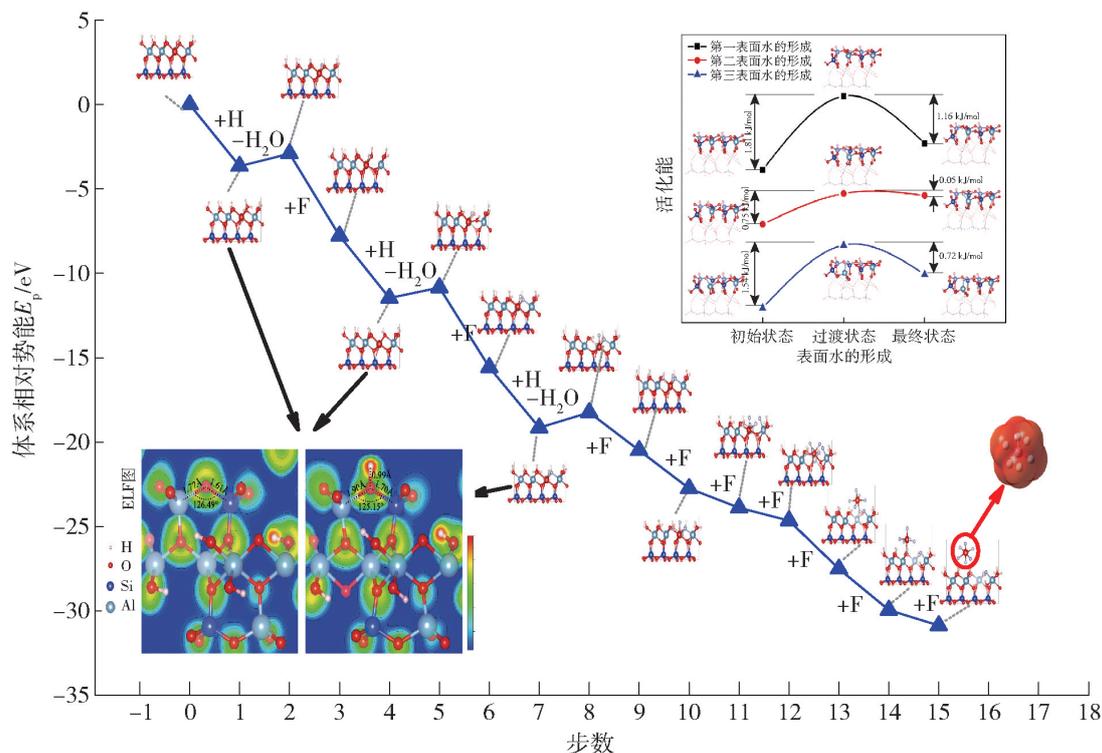


图4 云母晶格桥氧原子脱除及钒配位释放过程

Fig. 4 Removal of bridging oxygen atoms from mica lattice and release of vanadium coordination

氟添加量的 1/2, 但钒浸出率较未活化浸出提高 8%。该活化增溶前处理方法, 可有效解决全湿法提取技术较高温氧化焙烧提取技术钒回收率下降的问题。

3.3 强化浸出技术

一些学者开展了有机酸浸出提钒研究。有机酸对钒页岩的浸出效果受 pH 值影响显著, 且呈现出不同变化规律^[36]。当以羧酸盐类的柠檬酸、EDTA 和草酸作为浸出剂时, 页岩钒的释放速率随 pH 值降低而升高, 当 pH = 4.0 时钒的释放速率是 pH = 8.0 时的 2.2 ~ 6.5 倍, 主要由于低 pH 值下固体表面的复合物非质子化作用增强所致。然而以酚类化合物和氨基酸类的邻苯二酚、水杨酸和半胱氨酸为浸出剂时, 钒的释放速率在碱性条件下反而有促进作用。对比研究表明, 草酸是目前发现的最有效有机酸浸出剂, 能够破坏云母结构使钒溶出, 同时钝化黄铁矿, 可获得钒浸出率 71.5% 和铁浸出率 3.4% 的钒铁分离效果^[37]。

近年来快速发展的外场强化浸出技术主要适用于低价钒含量占 80% 以上的难处理原生型钒页岩。其中, 加压浸出被国外学者认为是一种可持续发展的资源加工利用技术, 在高温水溶液中, 随着液态水被迅速蒸发为气态, 扩散至矿物颗粒表面的硫酸溶液一定程度上被浓缩成了高酸介质, 其质子化能力随浓度的增加而稳步增长, 硫酸反应活性增强, 强化

钒的浸出^[38-39]。加压浸出技术目前在美国、欧洲等国的少数钒页岩矿山进行了应用, 但在国内尚未得到规模化推广, 主要受投资及维护成本的影响。微波、超声波等外场协同浸出也吸引了许多学者的关注, 开展了探索性研究。利用微波辐照使溶液中离子运动方式由无规则运动转变为定向运动, 促进 H⁺ 和 F⁻ 向固液反应界面扩散, 云母晶格层间 K⁺ 晶格振动加剧并最终逸出, 导致二八面体结构失稳, 云母结构崩解, 较常规浸出, 微波介入后钒浸出时间缩短 4.5 h^[40]。利用超声波协同 CaF₂ 浸出钒页岩, 促进了 CaSO₄·2H₂O 向 CaSO₄ 转化, 使 CaSO₄ 从含钒云母表面脱落, 强化硫酸与 F⁻ 对含钒云母颗粒的侵蚀, 促进含钒云母中钒的释放。超声波介入后, 钒浸出率由 87.86% 进一步提升至 92.93%, 浸出时间由 240 min 缩短至 30 min^[41]。

3.4 微生物提取

钒页岩中的硫化矿物作为氧化亚铁硫杆菌等产酸细菌的能量物质, 能够促使钒的溶出释放。但由于钒页岩中能源物质有限, 需额外补加能源物质。能源物质促进效果强弱依次为: 硫 > 硫和亚铁离子混合能源物质 > 亚铁离子。硫的加入抑制黄钾铁矾的生成, 有利于钒的溶出和提取, 钒浸出率最高达到 63.32%^[42]。硅铝酸盐矿物是钒页岩中的主要含钒物相, 采用胶质芽孢杆菌进行脱硅浸钒研究发

现^[43], 酵母浸粉作为氮源的效果最好, 浸出 30 d 后钒浸出率达 54.3%, 经过 50 d 半连续浸出, 钒浸出率提高到 61.7%; 通过表面改性剂强化胶质芽孢杆菌的浸钒效果, 采用十二烷基硫酸钠显著增强了胶质芽孢杆菌在钒页岩表面的吸附, 经过半连续工艺浸出 30 d 后的钒浸出率提高至 70.85%^[44]; 进一步

采用化学诱变手段驯化获得适合钒页岩浸出的新型胶质芽孢杆菌诱变菌, 经过 30 d 半连续生物浸出, 诱变菌浸矿的钒浸出率比原菌再提高了 8.16%^[45]。

3.5 小结

对上述几种钒页岩湿法提取技术进行对比, 见表 2。

表 2 钒页岩湿法提取技术对比

Table 2 Comparison of wet extraction technologies for vanadium shale

技术名称	技术特点	工艺指标	参考文献
缓释介导直接浸出技术	氟系助浸, 抑制焙烧矿杂质铁的溶出	钒浸出率 89.8%, 铁浸出率 <6%	文献[34]
有机酸浸出技术	草酸钝化原矿中的黄铁矿溶解, 抑制铁的溶出	钒浸出率 71.5%, 铁浸出率 3.4%	文献[37]
加压强化浸出技术	高温强化云母晶格应力裂解, 斜钾铁矾降铁除杂	钒浸出率 90.20%, 铁浸出率 5.73%	文献[38-39]
微波强化浸出技术	微波强化固液反应界面扩散, 缩短反应时间	钒浸出率 88.26%, 浸出时间 90 min	文献[40]
超声波强化浸出技术	超声强化 CaSO ₄ 界面剥离, 提高钒浸出率	钒浸出率 92.93%, 浸出时间 30 min	文献[41]
微生物提取技术	硅酸盐细菌脱硅释钒, 绿色温和	钒浸出率 76.80%, pH = 7.5 ~ 8.0, 反应温度 25 ~ 30 °C	文献[44-45]

4 钒页岩浸出液单金属高效分离富集

不同浸出工艺所得的含钒浸出液按照酸碱度可分为酸性含钒溶液、中性或弱酸(碱)性含钒溶液和碱性含钒溶液三类。目前, 钒页岩浸出过程主要采用酸性浸出剂, 在提钒过程中采用各类浸出强化手段后, 钒溶出增强的同时 Fe、Al、Mg 等多种杂质元素的浸出也得到强化, 导致浸出液中杂质离子种类多且浓度高, 增加后续钒回收难度。因此, 多杂质浸出液中钒的分离提纯效果直接决定了钒产品的质量及其应用领域。

4.1 选择性溶剂萃取

V(IV) 在酸性溶液中以 VO²⁺ 的形式存在。D2EHPA(P204) 作为一种磷酸类萃取剂, 可用于阳离子的萃取, 对金属的萃取选择性为 V(V) > V(IV) > Fe(III) > Fe(II)。采用还原剂将 Fe(III) 还原成 Fe(II), 使 Fe 共萃率降低, V(IV) 萃取率可达到 99% 以上, 但萃取效果易受萃取过程溶液 pH 值变化的影响^[46]。为降低杂质 Al 的萃取率, 采用冷却结晶预先除 Al。研究表明, 经过冷却结晶降低 Al 浓度后, P204 逆流萃取钒所需的级数由 6 级降低至 3 级, V、Al 的共萃系数由 2.51 降至 0.58^[47]。

新研究发现, 同 P204 或 P507(PC88A) 单一磷酸类萃取体系相比, 采用 P204-P507 协同萃取体系时, 钒单级萃取率分别提高 5.9% 和 17.8%。在

P204-P507 协同萃取过程中, 萃取基团中的 P—OH 与 P=O 形成氢键而产生新的二聚体或多聚体, 有利于钒的萃取^[48]。在 N235-P507 协同萃取过程中, P507 二聚体破裂, 萃取剂单体之间产生氢键 (N—H···O=P), 与钒离子形成 (VO₂A·R₃NH⁺)₂SO₄²⁻ 的萃合物, 钒的单级萃取率高达 89.36%, 协萃分离系数均明显高于单一萃取分离系数^[49]。基团间的 N—H⁺ 与 O=P 的氢键形成使 Cyanex 272 中的氢离子更容易离解, 因此在 Cyanex 272-N235 协同萃取过程中, 钒溶液中的 VO₂⁺ 和 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 均可以通过离子交换反应被萃取, 钒的单级萃取率可以达到 96.70%, 最终所得的萃余液中钒浓度仅为 5.69 mg/L^[50]。此外, Cyanex 272-N235 协萃体系还具备对五价钒阴阳离子双萃取能力, 进一步提升了钒的萃取效率。

除 P204、P507 等常用的萃取剂外, 离子液体萃取、螯合萃取等也用于酸性含钒溶液的萃取研究中。采用离子液体 TOMAC 从含钒浸出液中分离回收钒, 钒的单级萃取率高达 93.18%, 杂质离子几乎不被共萃^[51]。解吸后的有机相可直接用于萃取新的含钒溶液, 经 10 次循环, 钒的萃取率仍可维持在 90% 以上。利用 Mextral 984H 螯合剂中羟基和脲基的共同作用, 在酸性含钒浸出液 pH 值为 1.0 的条件下, 经过二级萃取, 钒的萃取率即达 99.06%, 且杂质铁、铝、镁、钾和磷的萃取率均低于 2%, 实现

了高酸度溶液环境中高效富集钒的目的^[52]。Mextral 937H 螯合剂可在 pH 值低于 0.5 的条件下,实现钒的高效萃取,VO₂⁺ 与萃取剂上的—H 发生反应,钒的单级萃取率高达 96%^[53]。

4.2 离子交换分离

V(V) 多以阴离子形式存在于钒页岩浸出液中,可与阴离子交换树脂中的带负电荷官能团发生交换,或吸附在带正电荷基团上。因此,利用离子间所带电荷的不同,通过离子交换的方式,可实现五价钒与杂质阳离子的分离。

为避免金属阳离子 Fe²⁺、Mg²⁺ 等杂质离子的共吸附,常采用阴离子交换树脂处理含钒溶液。对比 ZGA414、D202、D453、D301FC 和 ZGA351 等 5 种阴离子交换树脂对钒的吸附效果,表明 ZGA414 树脂具有最高的钒吸附量,且对 V(V) 吸附量远高于 V(IV)。但 Fe³⁺、SO₄²⁻ 间形成的配位阴离子与 V(V) 形成竞争吸附,降低了钒吸附率,并在解吸过程中形成 Fe(OH)₃ 胶体堵塞树脂孔道,造成树脂中毒^[46]。采用 D201 阴离子交换树脂处理含钒酸浸液时,钒吸附率高达 98.5%,但 Fe、P 和 Si 的共吸附与解吸现象严重,严重影响钒产品纯度^[54]。

针对阴离子交换树脂选择性差的问题,有学者利用螯合树脂中官能团上的功能原子与钒发生配位反应,形成类似小分子螯合物的稳定结构。研究发现,采用 D418 氨基磷酸螯合树脂处理含钒溶液时,—PO(OH)₂ 基团中的 P—OH 键发生断裂,H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 与不饱和 P 原子发生配位反应,而 Fe 和 Al 与—NH 上的 N 原子的孤电子配位。解吸过程中,H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 优先被解吸,实现钒与杂质的进一步分离,再采用草酸溶液处理钒解吸后树脂,实现

D418 氨基磷酸螯合树脂的循环利用^[55-56]。官能团为亚氨基二乙酸的 TP 209 XL、TP 207 螯合树脂和官能团为双吡啶胺的 Dowex™ M4195 螯合树脂比阳离子交换树脂 S 200H 树脂对 VO₂⁺ 的选择性更强,螯合树脂官能团中的 N、S、O 原子均能与 VO₂⁺ 成键,生成稳定的环状结构^[57]。

4.3 非常规净化富集

针对溶剂萃取过程中萃取剂乳化、流失和离子交换中树脂选择性差的问题,将萃取剂浸渍于树脂孔道中的溶剂浸渍树脂被应用于含钒溶液的净化富集中。选择具有孔体积大、微孔含量低,且基质与萃取剂间亲和力较强的载体树脂,有利于萃取剂在树脂孔道中扩散并形成单层液膜,提高萃取剂的利用率和钒的吸附率^[58]。利用 P204 萃取剂与树脂间的氢键作用,使 P204 萃取剂填充树脂孔道,所制备的 P204 浸渍树脂可用于 V(IV) 的吸附。同时,将超声波引入到浸渍树脂的制备过程中,不仅可提高浸渍树脂的循环使用次数,还能提高钒的吸附容量^[59]。采用气相交联法形成包覆型浸渍树脂,减少萃取剂在树脂孔道中的流失^[60]。

树脂与碳基制备成复合电极的电容去离子工艺利用相反电荷间的静电力分离钒杂离子。D201、D301、D314 3 种阴离子交换树脂以及 D860 阳离子交换树脂与活性炭(AC)分别制备的树脂-碳基复合电极对钒的吸附性能受电压的影响较小,受溶液 pH 值影响显著。研究发现,升高溶液 pH 值有利于复合电极对钒的吸附,其中 D314/AC 复合电极对钒吸附量高达 244.80 mg/g^[61],具有较好的钒离子选择性吸附效果。

不同工艺对含钒溶液的净化富集效果见表 3。

表 3 含钒浸出液不同富集方式效果对比

Table 3 Comparison of different enrichment methods for vanadium containing leaching solution

富集方式	对象	pH 值范围	指标	参考文献
D2EHPA	VO ₂ ⁺	1.5 ~ 1.8	萃取率可达 99%	文献[46-47]
P204-P507	VO ₂ ⁺	2.0	萃取率分别提高 5.9%、17.8%,协同系数 1.52	文献[48]
N235-P507	VO ₂ ⁺	1.7	萃取率 89.36%,协同系数 1.42	文献[49]
Cyanex 272-N235	VO ₂ ⁺ 、H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻	1.6	萃取率 96.70%,协同系数 4.77	文献[50]
D201	H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻	2.0	V 解吸率达 99.68%	文献[54]
D418 螯合树脂	H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻	1.8	V 解吸率 99.70%	文献[55]
P204 浸渍树脂	VO ₂ ⁺	2.0	吸附容量 7.49 ~ 30.39 mg/g	文献[59]
D314/AC	H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻	2.5	吸附容量 244.80 mg/g	文献[61]

5 富钒液高端适配制备高纯钒及高端钒材深加工

高纯钒是制备钒基合金、金属钒及高纯钒化物的基础原料,因附加值高,具有优良的物理和化学性能而成为研究热点。早期由于缺乏先进技术,钒页岩资源无法生产出高纯钒产品,深加工高端钒材也未进一步开发,极大限制了钒页岩的开发利用。2000年以来,随着我国在钒页岩绿色高效提取技术方向的一系列突破,推动了钒页岩产业链下游产品的多元化开发,高纯钒及高端钒材制造技术取得关键性进展。

5.1 高纯五氧化二钒

高纯 V_2O_5 应用范围广,不同行业用途对其质量要求不同,其纯度及杂质含量除受浸出液净化富集过程杂质分离效果影响外,也与沉钒过程控制直接相关。页岩富钒液中的主要杂质离子为 Al、P、Fe、Ca、K、Na 等。当酸性富钒液中杂质离子 P 浓度不高于 0.4 g/L, Fe 浓度不高于 1 g/L, Al 浓度不高于 3.0 g/L, K 浓度不高于 2.0 g/L, Ca 浓度不高于

0.9 g/L 时,采用酸性铵盐沉钒,五氧化二钒产品纯度能够大于 99%^[62]。一些研究表明,以碳酰胺(尿素)作为均相沉淀剂,无须调节 pH 值可实现高酸多杂溶液一步均相沉淀制备高纯五氧化二钒,产品纯度达到 99.5% 以上^[63],拓宽了沉钒过程酸度的限制范围。为降低沉钒过程氨氮的引入量,对酸性富钒液采用水解沉钒—动态铵盐纯化方式制备高纯钒产品^[64],通过增加洗涤次数和时间,降低了 80% 的铵耗量,最终水解沉钒率达到 99.23%,产品纯度及杂质含量满足国标高纯五氧化二钒 99 级要求。同时,在沉钒过程中分别引入微波或超声波外场也可促进沉钒反应的进行^[65-66]。微波外场消除温度梯度,促进六聚钒酸铵的均相成核与生长,强化 NH_4^+ 取代钒酸钠中 Na^+ 的置换反应,减少钒酸钠的生成,沉钒时间缩短至 15 min,最终产品纯度达到 99.5%。超声波外场下,多钒酸铵晶体进行二次成核,使铵盐用量降低至常规铵盐沉钒的 1/3,最终产品纯度达 99.5% 以上。各种沉钒工艺制备高纯五氧化二钒技术对比如表 4 所示。

表 4 高纯五氧化二钒制备技术对比

Table 4 Comparison of preparation technologies for high-purity vanadium pentoxide

技术名称	技术特点	工艺指标	参考文献
酸性铵盐沉钒	工艺简单便捷,沉钒率高	沉钒率 99.27%,纯度 98.45%	文献[62]
均相沉淀沉钒	工艺简单,不必调节溶液酸度,产物形貌规则,纯度高	沉钒率 93.57%,纯度 99.57%	文献[63]
微波外场沉钒	铵盐用量低,反应时间短,产物粒度均匀,纯度高	沉钒率 >99%,纯度 >99%	文献[65]
超声波外场沉钒	铵盐用量低,反应时间短,产物形貌完整,纯度高	沉钒率 >99%,纯度 >99%	文献[66]
水解沉钒	实用性强,铵盐用量低,铵盐利用率高,环境友好	沉钒率 99.23%,纯度为 99.05%	文献[64]

5.2 钒氧化物功能材料

因晶格特性以及价态转变能力,二氧化钒和三氧化二钒是重要的钒氧化物功能材料。钒氧化物功能材料主要的制备方法有热分解法^[67-68]、化学沉淀法^[69]、溶胶凝胶法^[70]、溶剂热法^[71]、水热法^[72-73]等。各种钒氧化物的制备技术对比见表 5。

二氧化钒是一种多晶型氧化物,包含多种同质异构体,不同温度下发生可逆相转变,主要用于相转变材料及电极材料领域。以页岩提钒获得的碱性富钒液为原料,以草酸作为还原剂,经过物相转变: $VO^{2+} \rightarrow VO_2(C_2O_4)^- \rightarrow VOC_2O_4 \rightarrow VO_2(B)$, 最终获得纯度为 99.47% 的纳米棒状 $VO_2(B)$ 。 $VO_2(B)$ 作

为锂离子电池材料,具有良好的电化学性能,初始放电容量高达 192.0 mAh/g^[72]。以页岩提钒获得的碱性富钒液为原料制备的 $Na_xV_2O_5/VO_2(B)$ 混合相钒基材料,由于 $Na_xV_2O_5$ 和 $VO_2(B)$ 紧密共生,诱导形成大量结构缺陷、结构扭曲,电池测试中表现出的比容量高达 399 mAh g⁻¹,200 次循环下容量保持率仍高达 94.2%^[74]。

三氧化二钒可作为加氢、脱氢反应的催化剂,更是生产钒铁和钒氮合金的理想原料。以页岩提钒碱性富钒液为原料,利用 $PbCl_2$ 和氢气水热反应,获得沉钒率 99.25%,纯度 99.92% 的 V_2O_3 产品^[73]。氢还原沉淀过程中,钒物相转变过程为: $H_xV_yO_z^{(2z-x-5y)^-} \rightarrow NaV_2O_5 \rightarrow VO_2(H_2O)_{0.5} \rightarrow VOOH \rightarrow$

表5 钒氧化合物制备技术对比

Table 5 Comparison of preparation technologies for vanadium oxide compounds

钒氧化合物	技术名称	技术特点	原理	参考文献
VO ₂	热分解法	需高纯度前驱体,反应温度高,能耗高	NH ₄ V ₃ O ₈ 在氮气气氛制备VO ₂ (B)	文献[67]
	化学沉淀法	工艺简单,流程短,产物形貌纯度不可控	VO ₂ 悬浊液置于真空环境中后得到VO ₂ (B)晶体	文献[69]
	溶胶凝胶法	主要用于薄膜制备,薄膜比表面积大,容量高	V ₂ O ₅ 和H ₂ O ₂ 为原料制备气凝胶,真空退火得VO ₂ 薄膜	文献[70]
	水热法	工艺简单,产物形貌均一可控,纯度高	富钒液与草酸水热制备纳米棒状VO ₂ (B)	文献[72]
V ₂ O ₃	热分解法	产品分散性好,纯度高,反应温度高,能耗大	氢气流中热解氧钒碱式碳酸铵制备球形V ₂ O ₃	文献[68]
	溶剂热法	合成简单,易于操作,产物粒度均一	以二甲苯为溶剂,V ₂ O ₅ 和KI为原料剂制备纳米孔状V ₂ O ₃	文献[71]
	氢还原水热法	合成简单,产物形貌均一,纯度高,环境友好	以富钒液为原料氢气还原制备V ₂ O ₃	文献[73]

V₂O₃。深入研究氢还原制备三氧化二钒的催化剂,发现Ni-NiSO₄作为复合催化剂^[75]时,通过磁选能高效回收、并循环使用催化剂,获得的V₂O₃的物相、纯度、杂质含量与PdCl₂催化的产品一致。成本估算结果表明,1 t V₂O₃所消耗的PdCl₂催化剂的成本约为16.65万元,而采用镍基催化-磁选回收的催化剂成本仅为2.35万元,大幅降低了催化剂的使用成本。以富钒液为原料的氢还原制备V₂O₃省去了钒化合物的制备过程,减少了废水废气产生,避免了氨氮的引入,大幅缩短工艺流程。

5.3 核壳型钒氮合金

钒氮合金是一种新型的炼钢添加剂,可使钒的析出相更加细小弥散,有效强化合金作用,增强钢的稳定性,同时可减少钒元素的使用量,降低炼钢成本。氮化钒现有制备技术碳热还原法,主要以五氧化二钒等为钒源,预先进行还原处理,在氮气中再氮化处理,获得氮化钒。以五氧化二钒为原料在1500℃条件下还原氮化制备氮化钒,物相转变为:V₂O₅→V₂O₄→V₂O₃→VO→V(N,C,O)→VN^[76]。国内钒氮合金生产发展迅速,企业生产主流工艺为攀钢^[77]采用的推板窑法和以及承钢^[78]采用的竖式中频炉法,主要钒源为三氧化二钒。以NH₄VO₃为钒源时,由于钒源和碳源的均匀混合,碳不需要长程扩散,前驱体在1100℃条件下还原氮化制得球形氮化钒颗粒,反应温度降低,反应时间缩短。

最新一项以氨气介入还原V₂O₃中温制备钒氮合金技术,不需额外加入碳粉或其他还原剂,在氨气中直接还原氮化,其主体反应过程为:V₂O₃(s)+2NH₃(g)=2VN(s)+3H₂O(g),焙烧过程无CO₂、

CO等气体产生,焙烧温度由常规技术的1400~1500℃降低至800~850℃,N含量为16.29%~18.87%,其钒氮合金优于VN16标号。解决了碳热还原法钒氮合金普遍存在的焙烧温度高、碳用量大等核心问题,能耗显著降低^[79]。

在对钒氮合金前驱体制备的研究中发现,以页岩钒为原料制备的含有钒-碳结构的前驱体具有流程短、能耗低、氮含量高等优势^[80-81]。该技术以页岩提钒富钒液为原料,在沉钒中引入碳黑,制得钒-碳结构的前驱体,再还原氮化制备氮化钒。钒-碳包裹核壳结构提供的反应界面和均匀的化学成分,促使内外部的相界面同时发生还原与氮化反应,反应温度降低至1150℃;在微波场下沉钒制备均匀球形的钒-碳结构的前驱体,优化了前驱体的粒径和结构,氮化过程中前驱体的接触面积变大,N₂扩散路径变短,产物氮含量提升至17.67%。钒-碳核壳前驱体制备氮化钒工艺略去钒化合物制备过程,降低氮化温度,缩短氮化时间,提升了氮化钒含氮量,形成了钒氮合金短流程低能耗制备技术。

5.4 储能钒电解液

元素钒的5个价电子均可参与成键,不同价态的钒离子间可组成电对,通过钒离子价态的转变可完成充放电的过程,因此,钒资源在电储能方面的应用也得到越来越多的关注。随着“碳达峰,碳中和”进程推进,大规模储能技术已成为可再生能源开发利用的重点。全钒氧化还原液流电池(钒电池)因为响应快、安全性高、寿命长等优良性能,成为新能源储能的首选技术。钒电解液是钒电池的关键部分,决定了其储能容量,也影响着储能系统的性能和成本。目前钒电解液的主要制备方法有化学还原

法^[82]、电解法^[83]和溶剂萃取法。化学还原法和电解法以高纯 V_2O_5 、 $VOSO_4$ 、 V_2O_4 、 V_2O_3 等钒化物为原料,萃取法直接以富钒液为原料。

化学还原法是最主流的制备方法,易于规模化生产,但存在原料成本高、引入杂质、产生有害气体等问题。电解法避免了还原剂的使用和有害气体的生成,缩短制备过程,但也存在 V_2O_5 粉末难以悬浮、操作电压较高、生产效率低等问题。以酸性富钒液为原料的溶剂萃取法,更容易与提钒主流程适配链接,直接短路高纯 V_2O_5 制备工艺,利用多级逆流萃取实现钒杂分离与高效富集,最终得到钒浓度 ≥ 2.0 mol/L 的高浓度钒电解液^[84]。电解液理论比容量达 53.6 Ah/L,较常规工艺生产的电解液提高 20%;平均库伦效率、电压效率和能量效率分别为 87.86%、93.00% 和 81.70%,达到商用要求。相较于常规还原电解工艺,萃取法的钒电解液制备成本下降 30%,但需要采用皂化、配位调控等前处理手段,规避萃取有机相的乳化和第三相的产生等问题。

5.5 钒铝合金及金属钒

钒页岩生产的高纯 V_2O_5 中锰、铬、铁、铝等杂质含量低于 0.1%,目前作为航空航天级钒铝合金的优质钒原料,生产的 AIV85 用于制造航空发动机叶片、涡轮盘、燃烧室等核心部件。钒铝合金的生产方法主要有铝热法^[85]、两步法^[86]和自蔓延法^[87]。航空航天级钒铝合金主要采用两步法来生产,通过铝热反应得到含钒较高的钒铝,然后在真空炉内重熔,达到均质、调铝的目的;铝热法一般批量生产民用钒铝合金,工艺成熟,设备简单,钒回收率达 90% 以上,但存在合金质量稳定性问题。自蔓延法需在低真空环境下反应,降低了环境污染,纯度也高于铝热法,但对设备要求更高。

钒铝合金还可进一步深加工制备高纯金属钒。高纯金属钒(3N 级以上)具有密度小、硬度高、耐腐蚀性强、快中子吸收截面小等优异性能,可用于生产靶材、核反应包壳材料等。目前,金属钒制备技术主要有熔盐电解^[88]、电子束熔炼^[89-90]和碘化精馏^[91-92]。电子束熔炼制备金属钒技术在中色(宁夏)东方集团、陕西五洲矿业等国内企业实现规模化生产。该技术以 AIV85 为原料,利用电子束熔炼得到金属钒,但由于工艺原理的制约,AIV85 中的杂质 Si 无法脱除,金属钒纯度最高达到 99.5%。熔盐电解法可有效脱除非金属杂质 O、Si,但金属杂质 Cr

难以除去,且电流效率偏低,并伴有毒害气体产生,规模化生产相对困难。碘化精馏技术以单质碘为“搬运工”,使纯金属在高温区进行沉积,杂质成分则遗留至低温区,适用于金属钒的深度提纯,对非金属杂质 C、O、N 去除效果非常好,金属钒纯度可达到 99.9% 以上,满足军工核能等应用要求。

6 结论与展望

1) 国内外钒页岩生产企业大多仍采用脱碳-焙烧-浸出-富集复杂提取工艺或直接酸浸、拌酸陈化等提取方法。一步法流化焙烧短流程技术具有转价效率高、流程简单、成本低和装备先进的优势,已得到规模化推广应用。传统火法提取技术改进升级除关注钒转价效果外,要着重考虑焙烧装备节能减排技术的优化,实现焙烧过程能耗和污染的可控性。直接酸浸技术简单,但除对钒页岩矿石性质有较高要求外,且需要辅助浸缓释强化技术手段,以降低浸出酸耗量,提高浸出选择性。微波、加压、超声等外场强化技术效果可行,但工程化相对困难,主要难点在于大型特种装备及系统的研制和开发。

2) 选择性萃取分离是实现页岩钒单金属分离提纯的最有效方法,工业应用的 P204 溶剂萃取法存在分离效率低、有机相耗量高、乳化等问题。同单一 P204 或 P507 萃取体系相比,协同萃取不仅提高了钒萃取效率,并能强化元素间分离效果。利用协同效应兼具高萃取率与高分离性能,已成为萃取工艺的重要发展方向之一。离子液体、螯合萃取剂等高成本萃取剂的离子选择性高,但反萃非常困难,部分存在有机相无法再生、萃取剂分解等问题。离子交换法受杂质影响大,无法满足针对多杂酸性环境的高选择性高容量吸附要求。

3) 产业链下游钒产品逐步向多元化、高端化方向发展,国内利用页岩钒资源成功生产出 2N 级以上高纯钒氧化物、钒氮(VN)合金、钒铝(AIV)合金、金属钒(V)等高端产品。低氨/无氨沉钒技术一直是高纯钒氧化物制备的研究热点,发展的均相沉钒、微波/超声外场沉钒、动态水解沉钒、氢还原沉钒等前沿新兴技术,可从页岩富钒液中直接获得纯度大于 99% 的高纯钒氧化物,杂质含量满足制备高品质 VN、航空航天级 AIV 和金属钒等的品质要求。

综上,我国钒页岩行业长期面临技术与环境的双重挑战,在历经了从常规低效生产,绿色高效分离

通用技术建立,高端适配链接产品迭代升级,到钒基材料制造4个艰难发展阶段,初步建立了全产业链绿色、高效、高端利用技术与工程体系,无疑对行业走出低谷,实现高质量可持续发展具有重要意义。由于钒页岩组分的复杂多变性特点,现阶段在分选预处理方面仍存在效率低、适应性差等问题;在高纯钒提取及深加工方面,降耗、增效、减少金属损失率等仍有较大上升空间,这也在某种程度上限制了其普适性推广应用。因此,持续开展从基础理论研究、技术创新、装备研发到推广应用的产学研用攻关十分必要。

[参考文献]

- [1] 付雪瑞,徐林刚,丁建华,等. 中国沉积型钒矿成矿规律与找矿方向[J]. 矿床地质, 2021, 40(6): 1160-1181.
FU Xuerui, XU Lingang, DING Jianhua, et al. Metallogenic regularity and prospecting area selection of sedimentary vanadium deposit in China[J]. Mineral Deposits, 2021, 40(6): 1160-1181.
- [2] CHEN X, WANG H, YAN B. Sulfuric acid leaching and recovery of vanadium from a spinel concentrate beneficiated from stone coal ore[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105239.
- [3] 吴优,陈东辉,刘武汉,等. 2020年全球钒工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(5): 1-9.
WU You, CHEN Donghui, LIU Wuhan, et al. Global vanadium industry development report 2021[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(5): 1-9.
- [4] 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.
- [5] ZHAO Y, ZHANG Y, BAO S, et al. Loose-stratification model in separation process for vanadium pre-concentration from stone coal [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 528-535.
- [6] LIU X, ZHANG Y, LIU T, et al. Pre-concentration of vanadium from stone coal by gravity using fine mineral spiral[J]. Minerals, 2016, 6(3): 82.
- [7] 李美荣,梁冬云,何晓娟. 湖北某石煤型钒矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山, 2015(2): 87-91.
LI Meirong, LIANG Dongyun, HE Xiaojuan. Study on mineralogy of a stone-coal vanadium ore from Hubei[J]. Metal Mine, 2015(2): 87-91.
- [8] YAN B, WANG D, WU L, et al. A novel approach for pre-concentrating vanadium from stone coal ore[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 231-238.
- [9] 王彩虹,杨云虎. 采用浮选工艺降低某石煤钒矿中碳含量的试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(1): 64-66, 70.
WANG Caihong, YANG Yunhu. Flotation technology for reducing carbon content in vanadium-bearing stone coal [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(1): 64-66.
- [10] 汤家焰. 高钙云母型钒页岩钒的焙烧-浮选预富集工艺及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
TANG Jiayan. Pre-enrichment process and mechanism of vanadium from high calcium mica-type vanadium-bearing shale by roasting-flotation process [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [11] 胡洋,何东升,谢志豪,等. 石煤型钒矿预富集技术研究现状[J]. 金属矿山, 2018(12): 73-79.
HU Yang, HE Dongsheng, XIE Zhihao, et al. Research status of pre-concentration technology of stone coal type vanadium ore [J]. Metal Mine, 2018(12): 73-79.
- [12] 刘翔. 高钙云母型含钒石煤浮选预富集钒的试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
LIU Xiang. Pre-concentration of vanadium from high calcium mica-type vanadium-bearing stone coal by flotation process [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [13] 孙伟,王丽,曹学锋,等. 石煤提钒的浮选工艺及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2069-2074.
SUN Wei, WANG Li, CAO Xuefeng, et al. Flotation technology and adsorption mechanism of vanadium extraction from stone coal [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2069-2074.
- [14] 边颖,张一敏,任浏祎,等. 某高钙、高碳型含钒石煤浮选方解石新工艺[J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 693-702.
BIAN Ying, ZHANG Yimin, REN Liuyi, et al. New process for calcite flotation from high calcium and carbon-type vanadium-bearing stone coal [J]. Rare metal, 2014, 38(4): 693-702.
- [15] 张庆鹏. 陕西商洛石煤钒矿浮选工艺及其理论研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
ZHANG Qingpeng. Flotation technology and theory research on stone coal vanadium ore of Shanxi Shangluo [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [16] 卫敏,吴东印,张艳娇. 浙川钒矿擦洗选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2007(2): 34-36.
WEI Min, WU Dongyin, ZHANG Yanjiao. The experimental study on scrubbing for a navajoite from Xichuan [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007(2): 34-36.
- [17] 毛益林,陈晓青,杨进忠,等. 某钒矿选矿试验研究[J]. 现代矿业, 2010(11): 91-92.
MAO Yilin, CHEN Xiaoqing, YANG Jinzhong, et al. Study on beneficiation of a vanadium-bearing shale [J]. Modern Mining, 2010(11): 91-92.
- [18] 毛益林,陈晓青,杨进忠,等. 陕西某低品位粘土钒矿选矿富集工艺研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(3): 44-46.
MAO Yilin, CHEN Xiaoqing, YANG Jinzhong, et al. Enrichment technology of low-grade vanadium-bearing clay ore from Shaanxi [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(3): 44-46.

- [19] 辜小川. 低品位硅质含钒石煤的高效富集及机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
GU Xiaochuan. Study on efficient enrichment and mechanism research of low grade silica based stone coal vanadium ore [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [20] 何东升, 李巧双, 杨聪, 等. 含钒石煤预分选试验研究[J]. 有色矿冶, 2013, (6): 23-25.
HE Dongsheng, LI Qiaoshuang, YANG Cong, et al. Study on pre-separation of vanadium-bearing stone coal [J]. Nonferrous Metallurgy, 2013, (6): 23-25.
- [21] 张丽敏. 某高钙镁石煤钒矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(4): 33-38.
ZHANG Limin. Study on mineral processing of a high calcium and magnesium stone coal[J]. Nonferrous Metals Mieral Processing Section, 2016(4): 33-38.
- [22] 余文轩, 梁冬云, 戴子林. 贵州省石煤型钒矿的工艺矿物学及钒的赋存状态研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(1): 79-82.
YU Wenxuan, LIANG Dongyun, DAI Zilin. Process mineralogy and occurrence state of vanadium in stone-coal vanadium ore from Guizhou province [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(1): 79-82.
- [23] 胡凯龙, 刘旭恒. 含钒石煤焙烧工艺综述[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015 (1): 1-6.
HU Kailong, LIU Xuheng. Review of roasting process of vanadium-bearing carbonaceous shale[J]. Rare Metals and Cemented Carbides 2015 (1): 1-6.
- [24] WANG B, LIU T, ZHANG Y, et al. Effect of CaF_2/CaO composite additive on roasting of vanadium-bearing stone coal and acid leaching kinetics[J]. Minerals, 2017, 7(3): 43.
- [25] CAI Z, ZHANG Y, LIU T, et al. Vanadium extraction from refractory stone coal using novel composite additive [J]. JOM, 2015, 67: 2629-2634.
- [26] 赵云良. 低品级云母型含钒页岩焙烧过程的理论研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
ZHAO Yunliang. Theoretical investigation on roasting process of low-grade mica-type vanadium-bearing shale [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [27] ZHAO Y, ZHANG Y, BAO S, et al. Effect of stone coal chemical composition on sintering behavior during roasting[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(1): 157-163.
- [28] 黄献宝, 陈铁军, 张一敏, 等. 石煤流态化焙烧-酸浸提钒工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014, 12: 21-25.
HUANG Xianbao, CHEN Tiejun, ZHANG Yimin, et al. Study of vanadium extraction from stone coal by fluidization roasting and acid leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014, 12: 21-25.
- [29] YUAN Y, ZHANG Y, LIU T, et al. Optimization of microwave roasting-acid leaching process for vanadium extraction from shale via response surface methodology[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 234: 494-502.
- [30] LI S, ZHANG Y, YUAN Y, et al. An insight on the mechanism of efficient leaching of vanadium from vanadium shale induced by microwave-generated hot spots[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2023, 30(2): 293-302.
- [31] ZHENG Q, ZHANG Y, LIU T, et al. Removal process of structural oxygen from tetrahedrons in muscovite during acid leaching of vanadium-bearing shale[J]. Minerals, 2018, 8, 208.
- [32] ZHENG Q, ZHANG Y, XUE N. Migration and coordination of vanadium separating from black shale involved by fluoride[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 266, 118552.
- [33] WANG F, ZHANG Y, LIU T, et al. A mechanism of calcium fluoride-enhanced vanadium leaching from stone coal[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 87-93.
- [34] HU P, ZHANG Y, LIU T, et al. Source separation of vanadium over iron from roasted vanadium-bearing shale during acid leaching via ferric fluoride surface coating[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 181: 399-407.
- [35] BIINO G, GRÖNING P. Cleavage mechanism and surface chemical characterization of phengitic muscovite and muscovite as constrained by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1998, 25: 168-181.
- [36] 岳玉妍. 典型含钒矿物中钒的溶解释放动力学和机理[D]. 河南: 河南师范大学, 2017.
YUE Yuyan. Dissolution and release kinetics and mechanism of vanadium from typical vanadium minerals [D]. Henan: Henan Normal University, 2017.
- [37] HU P, ZHANG Y, LIU T, et al. Highly selective separation of vanadium over iron from stone coal by oxalic acid leaching [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 45: 241-247.
- [38] 黄俊, 张一敏, 黄晶, 等. 石煤焙烧-加压酸浸提钒研究[J]. 金属矿山, 2015 (10): 85-89.
HUANG Jun, ZHANG Yimin, HUANG Jing, et al. Study on roasting-pressure acid leaching of vanadium from stone coal [J]. Metal Mine, 2015 (10): 85-89.
- [39] XUE N, ZHANG Y, HUANG J, et al. Separation of impurities aluminum and iron during pressure acid leaching of vanadium from stone coal [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 1265-1273.
- [40] WANG J, ZHANG Y, HUANG J, et al. Synergistic effect of microwave irradiation and CaF_2 on vanadium leaching [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017, 24: 156-163.
- [41] CHEN B, BAO S, ZHANG Y, et al. A high-efficiency and sustainable leaching process of vanadium from shale in sulfuric acid systems enhanced by ultrasound [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 240: 116624.
- [42] HE J, CAI Z, ZHANG Y, et al. Effects of energy source on bioleaching of vanadium-bearing shale by *Acidithiobacillus ferrooxidans*

- dans [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 151: 107355.
- [43] WANG Y, CAI Z, ZHANG Y, et al. Green recovery of vanadium from vanadium-bearing shale under the biological action by *Bacillus mucilaginosus* and its effect on mineral dissolution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107048.
- [44] CAI Z, WANG Y, ZHANG Y, et al. Effects of surfactant on *Bacillus mucilaginosus* adsorption characteristics during vanadium bioleaching process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108961
- [45] TIAN H, CAI Z, ZHANG Y, et al. Chemical mutation of *Bacillus mucilaginosus* genes to enhance the bioleaching of vanadium-bearing shale[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2023, 197: 108962.
- [46] LI W, ZHANG Y, LIU T, et al. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 131: 1–7.
- [47] SHI Q, ZHANG Y, LIU T, et al. Two-stage separation of V (IV) and Al(m) by crystallization and solvent extraction from aluminum-rich sulfuric acid leaching solution of stone coal [J]. *JOM*, 2017, 69(10): 195–197.
- [48] SHI Q, ZHANG Y, HUANG J, et al. Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 181: 1–7.
- [49] XIONG P, ZHANG Y, HUANG J, et al. High-efficient and selective extraction of vanadium (V) with N235–P507 synergistic extraction system[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 120: 284–290.
- [50] LIU H, ZHANG Y, HUANG J, et al. A synergistic approach for separating vanadium and impurities in black shale acid leaching solution using a mixture of Cyanex272 and N235[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 335–341.
- [51] LUO D, HUANG J, ZHANG Y, et al. Efficient and environment-friendly vanadium (V) extraction from vanadium shale leachate using tri-n-octylmethylammonium chloride[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 237: 116482.
- [52] HE Y, ZHANG Y, HUANG J, et al. Extraction of vanadium (V) from a vanadium-bearing shale leachate through bifunctional coordination in Mextral 984H extraction system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 288: 120452.
- [53] ZHANG Y, ZHANG T, DREISINGER D, et al. Chelating extraction of vanadium(V) from low pH sulfuric acid solution by Mextral 973H [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 190: 123–135.
- [54] YANG X, ZHANG Y, BAO S, et al. Extraction of vanadium from sulfuric acid leaching solution of stone coal by ion exchange [J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 2015, 47, 99–104.
- [55] WANG L, XUE N, ZHANG Y, et al. Selective separation and recovery of vanadium from acid leaching solution of polymetallic black shale as function of aminophosphonic acid[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2022, 97(8): 1978–1986.
- [56] WANG L, XUE N, ZHANG Y, et al. Enhanced vanadium adsorption performance on aminophosphonic chelating resin with oxalic acid regeneration[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022, 655, 130220.
- [57] VINCO J, BOTELHO J, DUARTE, et al. Purification of an iron contaminated vanadium solution through ion exchange resins[J]. *Minerals Engineering*. 2022, 176: 107337.
- [58] TANG Y, BAO S, ZHANG Y, et al. Effect of support properties on preparation process and adsorption performances of solvent impregnated resins[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 113: 50–57.
- [59] CHEN B, BAO S, ZHANG Y, et al. Ultrasound-assisted synthesis of N235–impregnated resins for vanadium (V) adsorption [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(4): 171746.
- [60] CHEN B, BAO S, ZHANG Y, et al. Synthesis of coated solvent impregnated resins by PVA cross-linked with vapor-phase glutaraldehyde for adsorption of vanadium (IV) [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 128: 58–66.
- [61] CUI Y, BAO S, ZHANG Y, et al. Adsorption characteristics of vanadium on different resin-active carbon composite electrodes in capacitive deionization[J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 34–40.
- [62] 付朝阳. 一步法石煤提钒反萃液铵盐沉钒工艺及杂质离子影响研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- FU Zhaoyang. Study on vanadium precipitation with ammonium salt process of one-step extracting vanadium from stone coal and influence of impurity ions [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.
- [63] 张刘洪, 张一敏, 刘涛, 等. 尿素沉钒制备高纯五氧化二钒 [J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2018 (7): 53–56.
- ZHANG Liuhong, ZHANG Yimin, LIU Tao, et al. Experimental study on preparation of high purity vanadium pentoxide by urea precipitation [J], *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018 (7): 53–56.
- [64] LIN G, HUANG J, ZHANG Y, et al. A sustainable technique to prepare high-purity vanadium pentoxide via purification with low ammonium consumption[J]. *Materials*, 2022, 15(5): 1945.
- [65] WANG J, ZHANG Y, LIU T, et al. Efficient Microwave irradiation-assisted hydrothermal synthesis of ammonium vanadate flake [J], *Crystal Research and Technology*, 2017, 52 (12): 1700104.
- [66] CHEN B, BAO S, ZHANG Y, et al. A novel and sustainable technique to precipitate vanadium from vanadium-rich solutions via efficient ultrasound irradiation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339: 130755.
- [67] ZHANG L, ZHAO K, XU W, et al. Mesoporous VO₂ nanowires with excellent cycling stability and enhanced rate capability for

- lithium batteries[J]. RSC Advances, 2014, 4, 33332 – 33337.
- [68] 傅群, 张新民, 雷德铭, 等. 温和条件下三氧化二钒纳米粉末的制备[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 1(42): 116 – 118.
FU Qun, ZHANG Xinmin, LEI Deming, et al. Preparation of V_2O_3 nano-powder under mild conditions [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis, 2003, 1(42): 116 – 118.
- [69] TSANG C, MANTHIRA A. Synthesis of nanocrystalline VO_2 and its electrochemical behavior in lithium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(2): 520 – 524.
- [70] LI H, HE P, WANG Y. High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: from hydrated aerogel to nanocrystalline $VO_2(B)$, V_6O_{13} and V_2O_5 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(29): 10999 – 11009.
- [71] 许献云, 李晓光. 溶剂热合成纳米孔状 V_2O_3 粉末的研究 [J]. 安徽化工, 2003, (06): 20 – 21.
XU Xianyun, LI Xiaoguang. Study on solvothermal synthesis of nanoporous V_2O_3 powder [J]. Anhui Chemical Industry, 2003, (06): 20 – 21.
- [72] KANG Q, ZHANG Y, BAO S, et al. Eco-friendly synthesis of VO_2 with stripped pentavalent vanadium solution extracted from vanadium-bearing shale by hydrothermal process in high conversion rate [J]. Royal Society Open Science, 2019, 6(2): 181116.
- [73] ZHANG G, ZHANG Y, BAO S, et al. A novel eco-friendly vanadium precipitation method by hydrothermal hydrogen reduction technology [J]. Minerals, 2017, 7(10): 182.
- [74] PAN D, LIU T, ZHANG Y, et al. Superior electrochemical performance of dual-monoclinic $\delta-Na_xV_2O_5/VO_2(B)$ composite material with enhanced synergistic effects [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 926: 166952.
- [75] HU Y, HU P, ZHANG Y, et al. Short flow and eco-friendly process for V_2O_3 preparation via hydrogen-catalyzed solution-phase method [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122676.
- [76] TRIPATHY P, SEHRA J, KULKARNI A. On the carbonitrothermic reduction of vanadium pentoxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11: 691 – 695.
- [77] 周裕斌. 攀钢钒氮合金冶炼新技术 [J]. 四川冶金, 2012, 34(1): 13 – 15.
ZHOU Yubin. PanZhiHua vanadium-nitrogen alloy smelting technology [J]. Sichuan Metallurgy, 2012, 34(1): 13 – 15.
- [78] 李九江, 朱立杰, 王震宇, 等. 竖式中频炉连续工业化生产氮化钒 [J]. 河北冶金, 2013(10): 4 – 7.
LI Jiujiang, ZHU Lijie, WANG Zhengyu. Continuous industrializing production of vanadium nitride with shaft medium frequency induction furnace [J]. Hebei Metallurgy, 2013(10): 4 – 7.
- [79] 刘红, 张一敏, 师启华, 等. 一种基于钒化合物的钒氮合金及其制备方法: CN115637367B [P]. 2022 – 10 – 21.
LIU Hong, ZHANG Yimin, SHI Qihua, et al. A vanadium nitro-
- gen alloy based on a vanadium compound and a preparation method: CN115637367B [P]. 2022 – 10 – 21.
- [80] HAN J, ZHANG Y, LIU T, et al. Preparation of vanadium nitride using a thermally processed precursor with coating structure [J]. Metals, 2017, 7(9): 360.
- [81] WEN A, CAI Z, ZHANG Y, et al. A novel method of preparing vanadium-based precursors and their enhancement mechanism in vanadium nitride preparation [J]. RSC advances, 2022, 12(21): 13093 – 13102.
- [82] CUI X, ZHANG G, CHEN X, et al. Purification of V_2O_5 and its application in allvanadium redox flow batteries [J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 085552.
- [83] KAZACOS M. High energy density vanadium electrolyte solutions, methods of preparation thereof and all-vanadium redox cells and batteries containing high energy vanadium electrolyte solutions: US19980945869 [P]. 2002 – 10 – 22.
- [84] HU Y, ZHANG Y, LIU T, et al. Clean and cost-efficient preparation of vanadium electrolyte from the vanadium-rich solution of black shale by solvent extraction [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 394: 136389.
- [85] 李建兵. 钒铝合金的生产方法综述 [J]. 铁合金, 2017, 48(6): 13 – 15.
LI Jianbing. Summary on the process of producing vanadium-aluminum alloy [J]. Ferro-Alloys, 2017, 48(6): 13 – 15.
- [86] 喇培清, 卢学峰, 申达, 等. 铝热法制备高钒铝合金的研究 [J]. 粉末冶金技术, 2012, 30(5): 371 – 375.
LA Peiqing, LU Xuefeng, SHEN Da, et al. Study on high grade vanadium-aluminium alloy prepared by aluminothermic reaction [J]. Powder Metallurgy Technology, 2012, 30(5): 371 – 375.
- [87] VERSHINNIKOV V, KOVALEV D. Formation of V_2AlC MAX phase by SHS involving magnesium reduction of V_2O_5 [J]. Ceramics International, 2023, 49(4): 6063 – 6067.
- [88] TRIPATHY P, JUNEJA J. Preparation of high purity vanadium metal by silicothermic reduction of oxides followed by electrorefining in a fused salt bath [J]. High Temperature Materials and Processes, 2004, 23: 237 – 246.
- [89] 王焱辉, 刘奇, 李方, 等. 电子束熔炼法制备高纯金属钒的实验研究 [J]. 稀有金属, 2020, 44(8): 891 – 896.
WANG Yanhui, LIU Qi, LI Fang. Preparation of high purity metallic vanadium by electron beam melting [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(8): 891 – 896.
- [90] 侯帅, 田颖, 李运刚. 金属钒制备方法的研究进展 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(6): 22 – 26.
HOU Shuai, TIAN Ying, LI Yungang. Research progress in preparation methods of vanadium metal [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(6): 22 – 26.
- [91] CARLSON O, OWEN C. Preparation of high-purity vanadium metal by the iodide refining process [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1961, 108(1): 88 – 93.
- [92] WENG W, WANG M, GONG X. One-step electrochemical prep-

aration of metallic vanadium from sodium metavanadate in molten chlorides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard

Materials, 2016, 55: 47 – 53.

Research status and development of the full industrial chain utilization of vanadium shale resources

ZHANG Yimin^{1,2,3}, XUE Nannan^{1,2,3}, ZHENG Qiushi^{1,2,3}, LIU Tao^{1,2,3},
WANG Luyao^{1,2,3}, ZHANG Lihong^{1,2,3}

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;
3. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China)

Abstract: Due to the complex and variable nature of vanadium shale components, there are still problems such as low efficiency and poor adaptability in sorting pretreatment; in terms of high – purity vanadium extraction and deep processing, there is still significant space for improvement in consumption reduction, efficiency enhancement, and reduction of metal loss rate. This article provided a systematic overview of research work on the preconcentration of vanadium shale resource beneficiation, main process of extracting vanadium (including high temperature oxidation, leaching of hydrometallurgy, single metal separation, etc.), link adaptation of high-end vanadium materials, etc. from the perspective of the industrial chain. The paper focus on the latest technological progress of vanadium shale since the 13th Five-Year Plan, and looks forward to the future technological development direction. The whole industrial chain technology research and development of efficient source extraction, fine control of the process, and high-value vanadium material manufacturing promote vanadium shale utilization and industrial production integrated demonstration construction and support the green and sustainable development of national strategic vanadium shale resources.

Key words: vanadium shale; efficient extraction; high-end vanadium material; utilization of the full industry chain; sorting; separation and enrichment; vanadium-rich liquor; vanadium electrolyte