doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.011

页岩提钒尾渣综合利用现状与展望

包申旭[1,2],黄慕洋[1,2],张一敏[1,2,3],罗勇鹏[1,2]

(1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院,武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室,武汉 430070;
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:综述了近年来我国页岩提钒尾渣综合利用的重要研究成果,重点介绍了利用钒尾渣制备建筑材料、地聚合物、白炭黑、微晶玻璃、保温材料等产品的研究与应用情况,讨论了钒尾渣资源化利用中应关注的问题。后续应基于钒尾渣的原料特性进一步开发高附加值的产品,扩大其应用领域,同时基于基础理论和工艺技术的进步,不断降低其综合利用成本,加快技术的工业化应用,实现钒尾渣的减量化和资源化,为我国页岩提钒尾渣的综合利用及页岩提钒行业的可持续发展提供理论及技术支撑。

关键词:含钒页岩;提钒尾渣;综合利用;资源化;研究现状;展望

中图分类号:X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2021)10-0081-09

Status and Prospect of Comprehensive Utilization of Vanadium Extraction Residues from Shale

BAO Shen-xu[1,2], HUANG Mu-yang[1,2], ZHANG Yi-min[1,2,3], LUO Yong-peng[1,2]

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, China;
3. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China)

Abstract: Important research results of comprehensive utilization of vanadium extraction residues from shale in China in recent years were reviewed. Research and application of building materials, geopolymer, silica, glass ceramics, thermal insulation materials and other products produced by vanadium tailings were mainly introduced. The problems that should be paid attention to resourcelization of vanadium extraction residues were discussed. The follow-up should base on the research on characteristics and properties of residues to further develop high value-added products and expand their applications. Meanwhile, based on progress of basic theory and process technology, cost of comprehensive utilization should be continuously reduced, industrial application of technology should be accelerated, resulting in realization of reduction and resourcelization of residues. This study provides theoretical and technical support for comprehensive utilization of vanadium extraction resides from shale and sustainable development of vanadium extraction industry from shale in China.

Key words: vanadium-bearing shale; vanadium extraction residues; comprehensive utilization; resourcelization; research status; prospective

---

收稿日期:2021-06-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900606);湖北省技术创新专项重大项目(2018ACA157)

作者简介:包申旭(1978-),男,湖北武汉人,教授,博士生导师

钒是一种拥有“现代工业味精”美誉的稀有金属,具有熔点高、硬度大、抗腐蚀性好等一系列优异性能,在冶金、航空航天和军事等领域有着广泛的应用。我国钒产量和消费量均位居世界第一,钒早已成为我国优势的稀有金属[1-2]。在我国,含钒页岩是一种重要的提钒原料,这一类型的钒储量达1.18亿t,约占我国V_2O_5总储量的87%,钒页岩的开发利用对于保障钒的供给具有重要意义[3]。然而,含钒页岩中V_2O_5含量低,平均品位约为0.8%,页岩提钒过程会产生大量尾渣。据估算,每生产1 t V_2O_5,平均会产出150～160 t的尾渣[4]。提钒后产生的大量尾渣若只采用简单的堆积或填埋处理不仅会占用土地、浪费资源,还可能会造成环境污染并留下安全隐患。因此,迫切需要实现提钒尾渣(下文简称“钒尾渣”)的减量化和资源化,保障页岩提钒行业的可持续发展。

1 钒尾渣的特点

页岩提钒的工艺较多,一般可分为火法—湿法联用和全湿法两种。一些代表性的工艺及尾渣种类如表1所示[5-7]。根据页岩的最终浸出方式可将浸出渣分为三大类:水浸渣、酸浸渣和碱浸渣。

表1 主要页岩提钒工艺及尾渣种类

Table 1 Main vanadium-extraction techniques and types of residues

页岩提钒工艺	典型技术	焙烧方式	主要浸出液	钒尾渣分类
火法—湿法联合工艺	焙烧浸出	钠化焙烧	水、酸溶液	水浸渣,酸浸渣
		钙化焙烧	碱溶液	碱浸渣
		空白焙烧	酸溶液	酸浸渣
		其他添加剂焙烧	水、酸或碱溶液	酸浸渣,碱浸渣
全湿法提钒工艺	直接浸出	/	酸溶液	酸浸渣

钒尾渣的酸碱性主要受浸出液pH的影响,其矿物组成及化学成分则受到原矿的性质以及提钒工艺等多种因素的影响[8]。典型浸出渣的主要化学成分、物相组成如表2所示。典型钒尾渣的化学成分(%):SiO_2>60、Al_2O_3 5～10、SO_3 5～10、CaO 1～8、Fe_2O_3 1～4、V_2O_5 0～1。可以看出,钒尾渣具有较高的硅含量,同时含有一定的铝,以及少量的SO_3、CaO、Fe_2O_3等氧化物[9],属于复杂的SiO_2-Al_2O_3-金属氧化物体系。

表2 典型浸出渣的主要化学成分及物相组成

Table 2 Main chemical components and phases of typical leaching residues

代表性工艺	主要化学成分	主要物相
空白焙烧—酸浸	SiO_2、Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3、SO_3	石英、长石、石膏、赤铁矿
钠盐焙烧—酸浸	SiO_2、Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3、K_2O、Na_2O	石英、长石、石膏、赤铁矿
钠盐焙烧—水浸	SiO_2、Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3、K_2O	石英、长石、赤铁矿、硬石膏
钙化焙烧—碱浸	SiO_2、Al_2O_3、MgO、CaO、Fe_2O_3、K_2O、Na_2O	石英、石膏、斜长石、白云石
直接酸浸	SiO_2、CaO、Al_2O_3、SO_3、Fe_2O_3、K_2O	石英、长石、半水石膏、黄铁矿

2 钒尾渣的综合利用

钒尾渣的综合利用是利用其主要成分或物理化学性质,通过技术手段将其转化为具有一定功能的产品,从而达到“变废为宝”的目的。由于酸浸渣在钒尾渣中的占比达80%以上,因此本文主要探讨酸浸渣的综合利用技术与现状。目前,钒尾渣不仅可用来制备建筑用砖、陶粒、地聚合物等各种建材产品,还能制备如白炭黑、微晶玻璃等高附加值产品,有些还可以用来提取其中的贵金属。

2.1 建筑结构材料

钒尾渣中的硅铝组分含量可达到60%以上,因此可用作制备建筑用砖、陶粒、水泥掺合料等建筑结构材料。建筑结构材料的应用范围广、需求量大、普适性强,与其他利用途径相比,制备建筑结构材料具有工艺技术成熟、消纳量大、生产成本低和市场广阔的特点。

2.1.1 建筑用砖

由表2和钒尾渣的化学成分可知,钒尾渣的化学组成以二氧化硅为主,含少量钙和铁,物相组成主要为石英、长石、石膏等,满足制砖的成分要求。单独使用钒尾渣制备出的蒸压砖性能较差,需要掺入一定量的活性硅铝材料,对产品的性能起到增强作用。胡芳芳等[10]以钒尾渣为主要原料、粉煤灰和消

石灰为辅料,采用压制成型法制备蒸压砖。当钒尾渣、粉煤灰和消石灰的质量分数分别为 62%、20% 和 18%,液固比为 0.16,成型压力为 15 MPa,蒸压养护压力和时间分别为 1.2 MPa 和 6 h 时,制品的抗压强度达到 16.2 MPa。制品抗压强度达到了《GB 11945—1999 蒸压灰砂砖》规定的 MU15 标准,可用作楼房建筑的基础材料。

朱军等[11]以页岩直接浸出钒尾渣为主要原料,掺入一定量黏土制备出的烧结砖体积密度为 1.82 g/cm³,吸水率 16.1%,抗压强度 14 MPa,达到 GB/T 5101—2003《烧结普通砖》中 MU10 的要求。烧结砖的制备不仅消耗大量的能量,还会出现砖体开裂自毁的现象,开裂主要发生在试样的干燥和烧结过程中[12]。马莹等[13]采用钒尾渣制备免烧砖的工艺,在钒尾渣原矿、钒尾渣细粉、水泥混合质量分数分别为 65%、27%、8%,液固比为 0.08,成型压力为 15 MPa 的条件下,可制备出强度等级达到《JC/T 422—2007 非烧结垃圾尾矿砖》中 MU25 要求的免烧砖。与烧结砖相比,减缓了反应速率,避免剧烈反应而引起试样开裂,基质与颗粒的结合更加紧密。

2.1.2　陶粒

页岩在焙烧过程中会产生较多的玻璃相,使得最终尾渣具有一定的活性,因而其可作为制备陶粒的主要原料[14]。陶粒是在焙烧中经发泡生产的轻骨料,广泛用于建筑、绿化、饮食卫生、工业过滤等领域中。

宋春光[15]以钒页岩酸浸渣为主要原料,以赤泥作为辅料制备出性能符合国标 GB/T 17431.1—2010 的陶粒产品。适宜的工艺参数为:钒尾渣与赤泥质量比 7∶3、升温速率 8 ℃/min、焙烧温度 1 080 ℃、焙烧时间 30 min,自然冷却后得到的陶粒样品的堆积密度为 809.3 kg/m³,吸水率为 1.9%,抗压强度为 9.1 MPa。产品中 V、Cr、Cu 等重金属元素的浓度均远低于 GB 5085.3—2007 的限值。为了降低能耗、简化工艺,可利用钒尾渣、粉煤灰、生石灰和水泥按一定比例混合,外加三乙醇胺和硫酸钠,制备出各项性能均达到国家标准的免烧陶粒[16]。

2.1.3　水泥掺合料

钒尾渣用作水泥掺合料有很强的优越性[17],因为掺加钒尾渣和页岩灰渣后的烧成温度比正常水泥生料的烧成温度降低了 50 ℃,显著降低了能耗。掺加钒尾渣生产的水泥在符合 32.5 级水泥各项性能指标的基础上,每吨生产成本可下降 0.3 元左右,具有明显的经济效益。钒尾渣中残留的少量 V_2O_5 与 P_2O_5 可延长水泥凝结时间,而且该延缓作用还具有叠加效应[18]。

韩梅[19]以钒尾渣细粉为主要原料,在适宜条件下制备的水泥试样强度、安定性、凝结时间等均达到 GB 175—2007 中矿渣硅酸盐水泥的规定。施正伦等[20]将钒尾渣掺入水泥中用作混合材料,研究结果表明:掺量在 45%以下时水泥试样的强度达到 GB 175—2007 中 32.5 强度等级;掺量在 10%～25%时水泥试样的强度达到 52.5R 强度等级。在对钒尾渣制备的水泥掺合料产品进行环境安全性检测时(以放射性、重金属离子浸出量等为检测指标),检测结果均满足国家规定的标准。

2.2　地聚合物

地聚合物材料是由硅铝质原料在碱性激发剂的作用下溶解得到硅氧、铝氧四面体作为活性前驱体,再通过缩聚作用形成硅—氧—铝空间网状结构的一种新型胶凝材料[21]。钒尾渣的硅铝质活性较低,需要进行活化预处理才能得到性能较好的地聚合物[22]。机械活化对最终强度的增幅不大而且存在活化极限,化学活化的活化效果则会受到化学药剂的影响,热活化可以显著改变钒尾渣的化学成分或矿物组成具有较好的活化效果。

魏博等[23]探究了机械活化对钒尾渣地聚合物性能的影响,随着振磨时间的延长,尾渣中活性硅铝浸出浓度缓慢增加,有利于提高地聚合物的物理性能和改善地聚合物的微观结构。刘祥等[24]研究了化学活化对钒尾渣地聚合物性能的影响,当活化剂 $Ca(OH)_2$ 的添加量为 8%时,试样的抗压强度达到最大值。胡芳芳[25]研究了热活化对钒尾渣的活性影响,在相同的制备条件下,经过热活化制备的地聚合物 28 d 抗压强度比未经过热活化制备的地聚合物 28 d 抗压强度提高了 22.263 MPa。

复合激发剂的激发效果一般强于单一激发剂,激发效果较好的激发剂大多含有氢氧化钠[26]。由于氢氧化钠属于强碱,无论是在运输还是在使用过程中都存在安全隐患,因此在实际应用中存在较大的局限性[27]。

为了克服活化—碱激发分步进行在应用中的安全隐患,罗勇鹏等[28]采用与碱激发剂混合焙烧的方式提高其反应活性,然后加入偏高岭土校正硅铝比后制备成只需直接加水即可得到地聚合物的粉体胶凝材料,免去碱溶液激发过程,实现了尾渣基地聚合物的一体化制备。秦磊等[29]将钒尾渣与赤泥混合煅烧制备地聚合物,利用赤泥高碱性的特点替代氢

氧化钠,形成“以废治废”的新技术,制备的地聚合物 7 d 抗压强度能够达到 32.41 MPa,满足 MU30 普通混凝土小型砌块的强度要求。

2.3 白炭黑

白炭黑又被称为水合二氧化硅,二氧化硅的含量达到 90%,多呈无定形状态。白炭黑产品可以作为补强剂、稀释剂、填料和磨蚀剂等在橡胶、造纸、涂料、塑料等领域广泛应用,具有极高的工业价值和应用前景[30]。白炭黑一般由有机硅酸盐或无机硅酸盐生产,如正硅酸四乙酯或硅酸钠,但这些原料都很昂贵,使用钒尾渣作为原料生产白炭黑则可以显著降低成本并减少浸出剂的使用,在经济、环保两个方面具有明显的优势[33]。

张著[31]采用碱浸的方法从空白焙烧—酸浸工艺得到的钒尾渣中浸出 SiO_2,得到最佳浸出条件为:尾渣∶NaOH=1∶1.15、浸出温度 98 ℃、浸出时间 4 h、液固比 8∶1,SiO_2 浸出率为 91%;浸出液中 SiO_2 沉淀的最佳条件为:硫酸作沉淀剂,沉淀终点 pH 为 4~7,浸出液中 SiO_2 沉淀率大于 99%,最终的白炭黑产品中 SiO_2 含量大于 91%。WANG 等[32]采用响应面法对钒尾渣的高温高压碱浸出工艺进行了优化,使得优化后的二氧化硅浸出率>95%。

2.4 路基材料

路基材料可以起到稳定路面的作用,是整个道路的承重层,材料的性质直接决定了路面的质量和使用性能。由于钒尾渣是经过高温煅烧及浸出后的颗粒,具有很好的水稳定性,因此经路面渗水或地下水的浸泡后也不会出现结构体形态的破坏,能显著提高路基材料的耐久性。

孟庆余等[34]按水泥、石灰、土、钒尾渣质量比为 4∶4∶22∶70 制备的试样 180 d 强度为 8.5 MPa,180 d 的回弹模量为 1 850 MPa,劈裂强度为 0.72 MPa。当水泥加入量为 4%时,得到的基层材料就可达到强度标准,其浸出毒性研究表明:浸出液中的钒浓度稳定在 0.48 mg/L 左右,无二次污染产生。

2.5 微晶玻璃

微晶玻璃是在一定温度下进行晶化热处理形成的多相复合固体材料。微晶玻璃具有较低的热膨胀系数、良好的机械强度、耐腐蚀等性质,是一种具有较好发展前途的新型装饰材料。钒尾渣中的主要化学成分是 SiO_2 和 Al_2O_3(如表 2 所示),可替代微晶玻璃原料中所需的 SiO_2 和 Al_2O_3。

杨爱江等[35]利用贵州省黔东南州某钒尾渣为主要原料制备 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 系微晶玻璃,尾渣的最大掺入量可达 68.92%,其抗折强度、吸水率和莫氏硬度明显优于天然石材,可作为天然石材的替代品和装饰材料。

用钒尾渣制备微晶玻璃具有较好的性能,但仍存在能耗高、成本高、工艺复杂等缺点,而且还需要添加较多外加剂调节化学组分。利用多种不同固废成分的互补作用,在不添加或者少量添加外加剂的条件下,制备出性能良好的微晶玻璃是该利用途径发展的主要方向。

2.6 高聚物填料

高聚物填料泛指被填充于高分子聚合物材料(橡胶、塑料等)中的填充物。添加填料不仅可以起到节约原料、降低成本的作用,还具有显著的补强效果,同时还能改善材料的透明性、耐久性、导电性、弹性、导热性等性能。

卢敏[36]将钒尾渣改性后作为填料充填于聚丙烯复合材料中,改性后的尾渣填充量为 20 phr(百分含量 20%),可制备出弯曲模量为 1 706.92 MPa、抗弯曲强度为 61.23 MPa 以及拉伸强度为 50.66 MPa 的优质复合材料。钒尾渣制备高聚物填料的工艺主要有超细加工、表面改性、原料混合、熔融、注模成型等部分。影响钒尾渣填料的增强作用的主要因素是粒径和相容性:在超细加工过程中,随着尾渣粒径不断减小,颗粒间的相互作用力增大易发生团聚,添加助磨剂能有效抑制团聚,提高粉磨效率[37];钒尾渣为无机原料,与高分子聚合物的有机材料相容性差,需要通过表面改性来提高两种材料的相容性,改性效果主要取决于偶联剂的选取、用量以及改性时的温度。

2.7 保温材料

钒尾渣中含有石英、莫来石、赤铁矿、石膏、长石等多种矿物(如表 2 所示),这些复杂的晶相结构和玻璃相对降低导热系数具有一定的作用。利用钒尾渣制备的保温材料属于硅酸盐保温材料[38],具有密度小、导热系数低等特点,通过减少建筑物内的热量向外界散失,来维持室内温度的稳定。

陆勇[39]利用钒尾渣为主要原料,在合适的工艺条件下烧制的试样抗压强度>6 MPa、体积密度<0.9 g/cm^3、导热系数<0.25 W/(m·K)、吸水率<16%,满足轻质墙体保温材料性能的要求。原料的化学成分组成对产品的影响如表 3 所示。钒尾渣制备的保温材料的抗压强度决定了应用范围,导热系数则反应了保温效果的好坏,要求在抗压强度合格的前提下具有较低的导热系数,在吸水率、体积密度、耐久性、放射性等其他方面达标即可。

表 3　原料的化学组成对保温材料的影响

Table 3　Effects of chemical components of raw materials on performance of thermal insulation materials

化学成分	合适范围/%	影响
SiO_2	<70	含量过高导致原料的塑性差,影响制品的强度
Al_2O_3	10~25	含量过低力学强度不够,含量过高试样颜色较淡
Fe_2O_3	3~10	起着色剂的作用并影响试样的耐火度
CaO	<2.5	含量过高使试样在烧结时产生变形、潮解、粉化等,并缩小烧结温度范围
MgO	<3	产生 $MgSO_4$ 会使试样出现泛霜
SO_3	<3	焙烧时逸出污染环境

2.8　提取有价金属

一些页岩赋存较高的有价金属元素,虽然钒得到提取但其它有价金属资源并未得到充分的回收利用,可以考虑将钒尾渣中其他金属资源进行富集和回收利用[40]。

许国镇等[41]采用"钠盐焙烧—钠盐溶液浸出—铁粉置换"的工艺从钒尾渣中提取银,得到的产品中粗银的质量约占 65.7%,同时尾渣中银的回收率达到 90%左右。高照国等[42]研究了用氰化法从钒尾渣中浸出金,页岩经过酸浸过程,金在尾渣中得到一定程度富集,在氰化物用量为 2.0 kg/t,矿浆浓度为 35%,常温浸出 24 h 的条件下,金的浸出率可达 91.37%。

从钒尾渣提取有价金属需要浸出[43],而钒尾渣中的贵金属含量通常达不到可利用的品位,在实际应用中无法产生经济效益,因此工业化应用较难,目前这一方向仍处于实验室研究阶段。此外,虽然钒尾渣中单一贵金属品位不高,但可考虑同时将多种贵金属一起回收来产生经济效益。

2.9　其他利用方式

封志敏等[44]分别对页岩提钒水浸渣和酸浸渣开展再提钒的研究,在液固比最佳的条件下,其浸出液中钒浓度可达 0.9~1.2 g/L。综合考虑试验结果及工业化实施过程,此工艺通过进一步提取原提钒废渣中的可溶性钒来产生经济效益,并在工业化方面具有一定的可行性。此法只是在具有一定经济效益的基础上进一步强化钒资源的回收,但最终还是会有尾渣产生,想要彻底消纳尾渣还需要结合其他综合利用的方法。

杨建[45]对钒尾渣制备泡沫混凝土的技术可行性进行了初步验证。虽然制备出的钒尾渣泡沫混凝土具有轻质、保温、防火、耐久、抗震、吸音等优点,且钒尾渣用量占比达到 40%,可以实现尾渣的大量消耗,但是制品在导热系数、吸水率、抗冻性等方面还需要较大的提升。

张珍[46]利用钒尾渣为原料,提取硅元素用以合成有序介孔 SiO_2 材料。有序介孔材料的制备过程精细、复杂,很难实现大规模化的工业生产,但材料具有优异特性:孔径可调、孔道均匀、排列有序等,使其在生物材料、化学分离等方面有着广阔的发展前景。该方法将大量的无机非金属元素 Si 浸出后,其他金属元素在浸出渣中得到浓缩富集,可进一步开展浸出渣中提取钒、镓等金属的工艺研究,实现对钒尾渣的分步综合利用。

3　资源化利用应考虑的问题

钒尾渣在资源化利用过程中除要考虑技术和经济可行性外,还需要确保成分复杂的钒尾渣在利用过程中无危险成分进入环境或生物链。理论上,钒尾渣的综合利用还需关注放射性、浸出毒性等问题。

3.1　放射性

部分地区含钒页岩有一定的放射性核素,在提钒的过程中,放射性核素可能残留在尾渣中,导致钒尾渣的放射性超标[47],但有相关研究表明,湿法提钒尾渣中放射性比活度会出现明显降低[4]。孟庆余等[34]对钒尾渣制备的路基材料的放射性进行研究:测得放射性数据为 0.029 mrem/h,属于安全范围,可以在工程中使用。为避免相应的辐射环境问题的产生,钒尾渣在综合利用过程中天然放射性核素的转移、富集和排放问题值得进一步探究。

3.2　浸出毒性

页岩中除钒外,还含有较多重金属元素,例如镓、铬、铅、汞等[48]。提钒后,仍有大量重金属离子残留在钒尾渣中。对钒尾渣制备的产品进行浸出毒性检测,以确保产品的安全环保性能是十分必要的。

杨爱江等[49]用纯净水浸出钙化焙烧钒尾渣,测得 8 种元素(V、Cr、Mn、Ni、Cu、As、Cd、Pb)的浸出浓度和浸出率都较低,但是不排除它们具有联合毒效应以及在温度、pH 等其他条件改变后导致浸出浓度变化的可能。

钒尾渣在直接利用的过程中以及制备成产品后,产生的淋溶液和渗滤液可能会对周边土壤、水体产生污染。为了降低钒尾渣中水溶性重金属离子的毒性,需要进行稳定化处理,将其转变为不溶性物质,以达到固定重金属离子的目的,并考虑钒尾渣的掺入量和产品的环保性能,确保产品安全。

4 总结与展望

1)钒尾渣能提供大量的硅铝组分,是制备建筑材料的优质原料。利用钒尾渣制备建材产品具有尾渣消耗量大、工艺相对成熟、产品性能好等特点,但各地钒尾渣的性质不同,需要根据具体尾渣的特点采用不同的处理方法和工艺技术。

2)一些页岩提钒后还含有金、银等多种金属元素,可考虑提取其中的有价金属。但通常情况下单一有价金属品位低,不适合工业化应用,需要向着多种有价金属联合提取方向发展。

3)页岩提钒尾渣含有较多重金属元素,某些尾渣还含有一定量的天然放射性核素,在综合利用时应充分考虑这一点,保证产品的环保性和安全性。

4)后续应进一步加强钒尾渣的物理和化学特性研究,探索开发新型或高附加值产品,扩大其应用领域和范围。同时基于基础理论和工艺技术的进步,不断降低其综合利用成本,加快技术的工业化应用,实现钒尾渣的减量化和资源化。

参考文献

[1] 范亮,张炜.钒资源及其制备技术[J].新材料产业,2016(1):41-46.
FAN L, ZHANG W. Vanadium resource and its preparation technology[J]. New Materials Industry, 2016(1):41-46.

[2] 胡艺博,叶国华,王恒,等.钒市场分析与石煤提钒工艺进展[J].钢铁钒钛,2019,40(2):31-40.
HU Y B, YE G H, WANG H, et al. Vanadium market analysis and vanadium extraction process progress from stone coal[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019,40(2):31-40.

[3] 刘志逊,代鸿章,刘佳,等.我国石煤资源勘查开发利用现状及建议[J].中国矿业,2016,25(增刊1):18-21.
LIU Z X, DAI H Z, LIU J, et al. Current situation and suggestion of exploration, development and utilization of stone coal resources in China[J]. China Mining Magazine, 2016,25(S1):18-21.

[4] 陈文祥.含钒炭质页岩提钒废渣资源化利用研究进展[J].湿法冶金,2011,30(4):268-271.
CHEN W X. Research progress on resource utilization of vanadium extraction waste residue from vanadium-bearing carbonaceous shale[J]. Hydrometallurgy of China, 2011,30(4):268-271.

[5] 王鑫,林海,董颖博,等.空白焙烧石煤物相及钒形态变化对细菌浸钒的影响[J].金属矿山,2018,47(3):85-89.
WANG X, LIN H, DONG Y B, et al. Effects of the change of mineral phase and vanadium speciation on bioleaching vanadium from stone coal[J]. Metal Mine, 2018,47(3):85-89.

[6] 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,2018,47(12):73-79.
HU Y, HE D S, XIE Z H, et al. Research status of pre-enrichment technology for stone coal-type vanadium ore[J]. Metal Mine, 2018,47(12):73-79.

[7] 张成强,孙传尧,印万忠,等.某伊利石型含钒石煤矿石复合添加剂焙烧—联合浸出提钒工艺研究[J].金属矿山,2018,47(10):92-97.
ZHANG C Q, SUN C Y, YIN W Z, et al. Study on the roasting-combined leaching process for vanadium extraction from a vanadium-bearing stone coal ore[J]. Metal Mine, 2018,47(10):92-97.

[8] 黄献宝,陈铁军,张一敏,等.焙烧方式对石煤提钒效果的影响[J].金属矿山,2015,44(5):101-104.
HUANG X B, CHEN T J, ZHANG Y M, et al. Effect of roasting method on vanadium extraction from stone coal[J]. Metal Mine, 2015,44(5):101-104.

[9] 朱军,崔东亮,高首坤,等.石煤湿法提钒废弃物处理技术[J].中国有色冶金,2018,47(3):47-52.
ZHU J, CUI D L, GAO S K, et al. Wet vanadium extraction waste treatment technology for rock coal[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018,47(3):47-52.

[10] 胡芳芳,张一敏,陈铁军,等.用石煤提钒酸浸渣制备蒸压砖[J].金属矿山,2012,41(10):149-152.
HU F F, ZHANG Y M, CHEN T J, et al. Preparation of autoclaved brick with vanadium acid leaching residue extraction from stone coal[J]. Metal Mine, 2012,41(10):149-152.

[11] 朱军,马莹,尹洪峰,等.石煤提钒尾矿制备烧结砖的研究[J].硅酸盐通报,2014,33(9):2301-2305.
ZHU J, MA Y, YIN H F, et al. Study on preparation of sintered brick from vanadium tailings from stone coal[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014,33(9):2301-2305.

[12] 时亮.石煤提钒浸出渣制取陶粒和建筑用砖的工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2009.
SHI L. Study on technology of making ceramsite and

building brick from vanadium leaching residue from stone coal [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.

[13] 马莹,朱军,尹洪峰,等.用石煤提钒尾矿制备免烧砖[J].金属矿山,2013,42(8):161-164.
MA Y, ZHU J, YIN H F, et al. Preparation of unfired brick from vanadium tailings extraction from stone coal[J]. Metal Mine, 2013, 42(8): 161-164.

[14] 陈佳,陈铁军,张一敏.烧结制度对钒尾矿陶粒性能及结构的影响[J].金属矿山,2014,43(7):172-176.
CHEN J, CHEN T J, ZHANG Y M. Effect of sintering system on properties and structure of vanadium tailings ceramsite[J]. Metal Mine, 2014, 43(7): 172-176.

[15] 宋春光.石煤钒矿酸浸提钒尾渣制备陶粒工艺应用基础研究[D].北京:中国科学院大学,2020.
SONG C G. Basic research on the application of ceramic pellets prepared from acid leaching vanadium tailings of lithic coal vanadium ore [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.

[16] 陈佳,陈铁军,张一敏,等.利用石煤提钒尾矿制备免烧陶粒[J].金属矿山,2013,42(1):164-167.
CHEN J, CHEN T J, ZHANG Y M, et al. Preparation of Non-sintering Ceramsite from Vanadium Extraction Tailings from Stone Coal [J]. Metal Mine, 2013, 42(1): 164-167.

[17] 周宛谕.灰渣资源化综合利用试验研究[D].杭州:浙江大学,2010.
ZHOU W Y. Experimental study on resource utilization of ash slag [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

[18] 马先伟,王培铭. P_2O_5 对于高 C_3S 水泥熟料烧成和水化性能的影响[J].材料科学与工程学报,2010,28(1):26-30.
MA X W, WANG P M. Effect of P_2O_5 on the firing and hydration properties of high C_3S cement clinker [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2010, 28(1): 26-30.

[19] 韩梅.石煤提钒尾矿制备矿渣硅酸盐水泥的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2015.
HAN M. Study on preparation of sag portland cement from vanadium tailings extracted from stone coal[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.

[20] 施正伦,周宛谕,方梦祥,等.石煤灰渣酸浸提钒后残渣作水泥混合材试验研究[J].环境科学学报,2011,31(2):395-400.
SHI Z L, ZHOU W Y, FANG M X, et al. Use of residue from acid leaching with stone coal ash as cement admixture[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(2): 395-400.

[21] NORTON M G, PROVIS J L. 1000 at 1000: Geopolymer technology—the current state of the art[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 13487-13489.

[22] 张一敏,胡芳芳,包申旭,等.石煤提钒尾渣复合激发剂制备地聚物研究[J].有色金属(选矿部分),2013(增刊1):264-267.
ZHANG Y M, HU F F, BAO S X, et al. Study on geopolymer prepared from vanadium extraction tailings from stone coal by composite stimulator[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013 (S1): 264-267.

[23] 魏博,张一敏,包申旭.机械活化对石煤提钒尾渣制备地聚物性能的影响[J].金属矿山,2017,46(4):191-195.
WEI B, ZHANG Y M, BAO S X. Effect of mechanical activation on the properties of geopolymer prepared from vanadium extraction tailings from stone coal[J]. Metal Mine, 2017, 46(4): 191-195.

[24] 刘祥,张一敏,包申旭.不同活化方法对提钒尾渣地聚物性能的影响[J].硅酸盐通报,2015,34(11):3106-3111.
LIU X, ZHANG Y M, BAO S X. Effect of different activation methods on the properties of geopolymer from vanadium extraction tailings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(11): 3106-3111.

[25] 胡芳芳.石煤提钒尾渣地聚物的制备及其机理的研究[D].武汉:武汉理工大学,2014.
HU F F. Study on preparation and mechanism of vanadium tailings extracted from stone coal [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.

[26] 孟锐,刘涛,张一敏.激发剂的性质对页岩提钒尾渣基地聚物性能的影响[J].矿产保护与利用,2019,39(3):63-68.
MENG R, LIU T, ZHANG Y M. Effect of the properties of the activating agent on the properties of the base polymer of vanadium extraction tailings from shale [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 63-68.

[27] BAO S X, QIN L, ZHANG Y M, et al. A combined calcination method for activating mixed shale residue and red mud for preparation of geopolymer [J]. Construction and Building Materials, 2021, 297: 123789. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123789.

[28] 罗勇鹏,包申旭,张一敏.页岩提钒尾渣基地聚合物一体化制备研究[J].硅酸盐通报,2019,38(2):332-338.

LUO Y P, BAO S X, ZHANG Y M. Synthesis of polymer from tailings of vanadium extraction from shale[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019,38(2):332-338.

[29] 秦磊,包申旭,张一敏,等.页岩提钒尾渣-赤泥混合煅烧制备地聚物研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(4):51-56.

QINL,BAO S X,ZHANG Y M,et al. Preparation of geopolymer from vanadium tailings and red mud by mixed calcination[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(4):51-56.

[30] 胡冬,方明,张琪,等.利用固废制备白炭黑的方法及研究进展[J].中国资源综合利用,2020,38(10):107-109.

HU D, FANG M, ZHANG Q, et al. Progress in preparation of silica from solid waste[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(10):107-109.

[31] 张著.石煤钒浸出渣碱浸提取白炭黑研究[J].湖南有色金属,2019,35(6):24-26.

ZHANG Z. Study on the extraction of silica by alkaline leaching of vanadium leaching residue from rock coal[J]. Hunan Nonferrous Metals,2019,35(6):24-26.

[32] WANG S,BAO S X,ZHANG Y M,et al. Optimization of silicon leaching for white carbon black preparation from vanadium-extraction residue using response surface methodology[J]. Revista de Chimie,2020,71(8):206-219.

[33] 闫继武.石煤中硅钒资源综合利用的研究[D].长沙:中南大学,2012.

YAN J W. Study on comprehensive utilization of silicon and vanadium resources in stone coal[D]. Changsha: Central South University,2012.

[34] 孟庆余,李伟男,唐志前,等.钒渣道路基层材料的试验研究[J].武汉理工大学学报,2007,29(9):91-94.

MENG Q Y,LI W N,TANG Z Q,et al. Experimental research on base material of vanadium cinder[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(9):91-94.

[35] 杨爱江,王其,吴维,等.利用石煤提钒废渣制备CAS系微晶玻璃的研究[J].硅酸盐通报,2013,32(3):528-532.

YANG A J, WANG Q, WU W, et al. Preparation of CAS-based microcrystalline glass using vanadium slag from rock coal[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2013,32(3):528-532.

[36] 卢敏.提钒尾渣填料的制备及其在聚丙烯中的应用[D].武汉:武汉科技大学,2017.

LU M. Preparation of vanadium tailings filler and its application in polypropylene[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology,2017.

[37] 黄飞,周莉,朱月,等.超细滑石粉的表面改性研究[J].矿冶,2014,23(5):69-71,76.

HUANG F, ZHOU L, ZHU Y, et al. Surface modification study of ultrafine talc powder[J]. Mining and Metallurgy,2014,23(5):69-71,766.

[38] 陆勇,唐阳.钙法钒废渣制备轻质保温墙体材料研究进展[J].科技经济导刊,2016(20):3-5.

LU Y,TANG Y. Research progress on the preparation of lightweight thermal insulation wall materials from calcium vanadium waste[J]. Technology and Economic Guide,2016(20):3-5.

[39] 陆勇.石煤提钒渣制作轻质墙体保温材料及水泥混合材研究[D].贵阳:贵州大学,2015.

LU Y. Research on the production of lightweight wall insulation materials and cement mixes by vanadium slag from rock coal[D]. Guiyang:Guizhou University, 2015.

[40] 谷雨.含钒钼石煤矿中有价金属的综合回收新工艺[D].湖南湘潭:湘潭大学,2012.

GU Y. New technology of comprehensive recovery of valuable metals from vanadium-molybdenum coal mine[D]. Xiangtan:Xiangtan University,2012.

[41] 许国镇,王云龙,黄素媛,等.从杨家堡石煤提钒的中间产物中提取银的试验[J].地球科学,1982(1):207-217.

XUG Z, WANG Y L, HUANG S Y, et al. Experimental study on silver extraction from intermediate products of vanadium extraction from Yangjiapu stone coal[J]. Journal of Earth Science, 1982(1):207-217.

[42] 高照国,曹耀华,刘红召,等.从某石煤钒矿提钒尾渣中浸出金的试验研究[J].湿法冶金,2016,35(1):30-32.

GAO Z G,CAO Y H,LIU H Z,et al. Experimental study on gold leaching from vanadium extraction tailings of a stone coal vanadium ore[J]. Hydrometallurgy of China,2016,35(1):30-32.

[43] 蔡晋强,龚加齐,郑越,等.硫酸铵焙烧法从石煤钒矿中提取钒和铝的试验研究[J].稀有金属与硬质合金,2013,41(4):1-4.

CAI J Q,GONG J Q,ZHENG Y,et al. Experimental study on extraction of vanadium and aluminum from stone coal vanadium ore by ammonium sulfate roasting[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2013,41(4):1-4.

[44] 封志敏,王文娟,宁顺明,等.石煤提钒废渣再利用的工艺研究与选择[J].金属材料与冶金工程,2014,42(2):

25-30.

FENG Z M, WANG W J, NING S M, et al. Process research and selection for reuse of vanadium waste slag from rock coal extraction [J]. Metal Materials and Metallurgical Engineering, 2014, 42(2): 25-30.

[45] 杨建. 钒尾矿制备泡沫混凝土的研究[D]. 河北邯郸：河北工程大学，2017.

YANG J. Research on the preparation of vanadium tailings for foam concrete [D]. Handan: Hebei Engineering University, 2017.

[46] 张珍. 提钒尾渣合成有序介孔纳米二氧化硅技术研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2020.

ZHANG Z. Synthesis of ordered mesoporous nanosilica from vanadium tailings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

[47] 张鑫. 石煤综合利用辐射环境影响研究[D]. 长沙：湖南大学，2016.

ZHANG X. Study on radiation environment impact of comprehensive utilization of stone coal[D]. Changsha: Hunan University, 2016.

[48] 刘建平. 石煤发电厂飞灰提钒浸出渣危险特性鉴别[J]. 低碳世界，2016(27): 11-12.

LIU J P. Identification of hazardous properties of vanadium leaching slag from fly ash of lime power plant[J]. Low Carbon World, 2016(27): 11-12.

[49] 杨爱江，王其，卢莎莎. 钙化焙烧提钒废渣浸出毒性试验初步研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版)，2013, 30(3): 127-30.

YANG A J, WANG Q, LU S S. Preliminary study on the leaching toxicity of calcium roasted vanadium slag[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2013, 30(3): 127-130.