

石煤氧化焙烧-碱浸提钒工艺

金秀举^{1,3}, 杨春平^{1,2,3}, 曾光明^{1,3}, 何慧军^{1,3}, 李长玲^{1,3}, 罗锺兵^{1,3}, 罗圣熙^{1,3}

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 浙江工商大学 环境科学与工程学院 浙江省固体废物处理与资源化重点实验室, 杭州 310018;

3. 湖南大学 环境生物与控制教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘 要: 研究 NaOH 与纯碱添加量比例对氧化焙烧石煤中钒浸出率的影响。在最佳比例的浸出剂下, 研究浸出温度、时间和液固比对钒浸出的影响以及浸出液循环利用实验。结果表明: 在相对石煤质量 12%NaOH 和 4%纯碱的浸出剂下, 钒浸出率达到 88.67%, 比单独使用 12%的 NaOH 做浸出剂下钒的浸出率提高 10%左右。在最佳质量分数的浸出剂下, 最佳工艺条件为: 浸出液 NaOH 浓度为 1.0 mol/L, 纯碱浓度为 0.13 mol/L, 浸出温度为 95 ℃, 时间为 3 h, 液固比为 3:1。浸出液经固液分离后循环使用, 第二次添加原有浸出剂用量的 1/4, 第三次添加原有浸出剂用量的 1/2 后, 平均钒浸出率达 83.40%, 不仅降低了浸出剂用量, 同时也提高了水资源的利用率。

关键词: 石煤; 碱浸; 焙烧; V_2O_5

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

Vanadium extraction technology from stone coal by oxidizing roasting-alkaline leaching method

JIN Xiu-ju^{1,3}, YANG Chun-ping^{1,2,3}, ZENG Guang-ming^{1,3}, HE Hui-jun^{1,3}, LI Chang-ling^{1,3},
LUO Zhong-bing^{1,3}, LUO Sheng-xi^{1,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling,

College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China;

3. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The effect of the addition amount of NaOH and Na_2CO_3 on the leaching rate of vanadium from roasted stone coal was studied. With the optimal condition of leaching agent, the effects of leaching time, temperature and liquid to solid ratio on vanadium leaching rate and the leaching solution recycle experiment were studied. The results show that the leaching rate of vanadium is 88.67% under the condition of 12% NaOH and 4% Na_2CO_3 compared with the mass of stone coal, which is almost 10% higher than the leaching rate with NaOH 12% only in reaction system. The optimal technological conditions are that the NaOH concentration is 1.0 mol/L, the Na_2CO_3 concentration is 0.13 mol/L, the leaching temperature is 95 ℃, the leaching time is 3 h and the liquid to solid ratio is 3:1. The leaching agent was recycled to extract vanadium after solid-liquid separation. The average leaching rate is 83.40% when 1/4 of original leaching agent is added at the second time and 1/2 is added at the third time. The amount of the leaching agent is reduced and water efficiency is enhanced at the same time.

Key words: stone coal; alkaline leaching; roasting; V_2O_5

钒是一种稀有高熔点金属,作为添加剂用于钢铁工业可提高钢的强度和韧性,被广泛应用于钢铁、化工、航天、医药以及轻纺工业等领域。钒的化学性质活泼,在自然界中常以多种价态与其他元素形成复盐,分布极其分散。石煤作为一种重要的钒矿资源,在我国南部诸省及西北地区储量非常丰富,其中 V_2O_5 约为 1.18×10^8 t, 占我国钒矿资源的 87%^[1]。石煤提钒对丰富 V_2O_5 来源途径、促进石煤的综合利用以及发展地方经济具有重要意义。

目前,国内石煤提钒主要采用平窑或沸腾炉钠化焙烧、水浸出、氯化铵沉钒和煅烧脱氨制备 V_2O_5 的传统工艺流程^[2]。该工艺流程技术比较成熟、设备投资少、资本回收快以及运行简单可靠,但同时也存在能耗高、成本高、污染严重以及钒提取率低(通常只有 45%~55%左右)等问题^[3-5]。钙化焙烧工艺是在石煤焙烧过程中添加不含氯的钙盐,解决了焙烧过程污染严重的问题,但该焙烧工艺对石煤适用性差,后续采用酸浸工艺,钒浸出率在 63%左右,钒浸出率与传统工艺相比提高有限^[6]。何东升等^[7]采用氧化焙烧-碱浸工艺提钒,在最佳条件下,能获得 88.38%的钒浸出率,但浸出过程中 NaOH 用量达到原矿质量的 24%,浸出剂消耗较大。肖超等^[8]研究了石煤焙砂加压碱浸实验,在 180 °C 高压浸出环境下,钒浸出率达到 86%,浸出剂消耗低,浸出速率快。但在工业实践中,高温高压的浸出条件提高了设备成本,增加了能源消耗,限制了其工业应用的可行性。

为进一步减少环境污染、降低成本和提高钒浸出率,本文作者采用氧化焙烧-碱浸工艺,以 NaOH 与纯碱为浸出剂,通过对浸出过程中 NaOH 与纯碱添加比例、浸出温度、浸出时间以及浸出液循环使用的研究,得到一种最佳提钒条件,旨在解决原有提钒工艺中存在的能耗高、成本高和污染严重的缺点,为今后的提钒研究提供一定的参考价值。

1 实验

1.1 石煤矿样

实验所用石煤矿取自湖南某矿厂,矿样主要化学成分见表 1。该石煤中 V_2O_5 的平均含量为 1.17%(质量分数),钒主要存在于含钒云母和高岭石矿物中。

1.2 试剂及装置

浸出所用试剂为氢氧化钠与无水碳酸钠,均为分析纯。石煤预处理装置为 QM5L 型湿式球磨机和 ZL45

表 1 石煤主要化学成分

Table 1 Chemical component of stone coal (mass fraction, %)

V_2O_5	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO
1.17	6.51	61.24	2.82	0.96
Fe_2O_3	C	S	Na_2O	K_2O
3.42	18.66	1.21	1.56	0.26

型盘式成球机,石煤高温焙烧装置为 QXR1200-50a 型箱式电阻炉,焙砂浸出装置为 HH-S6 数显恒温水浴锅。

1.3 原理及方法

石煤是形成于浅海还原环境下的可燃性碳质页岩,其中少量的钒以高价钒(V)的形式存在于含钒粘土中,其余大约 70%~80%的钒以 V^{3+} 状态存在^[9]。 V^{3+} 因与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 具有相似的化学性质,通常取代 Al 和 Fe 以类质同象形式存在于硅酸盐矿物中,结合牢固,不易被浸出。在高温有氧焙烧条件下,石煤中含的钒硅酸盐矿物结构被破坏,三价钒被氧化为高价并与添加剂或石煤中的金属氧化物反应生成易溶于水、酸和碱的偏钒酸盐。

将石煤钒矿磨细至约 74 μm ,加自来水,在盘式成球机上制成粒径为 8~15 mm 的石煤矿球,在马弗炉中 800 °C 下焙烧 3 h。称取 20 g 石煤焙砂,控制一定的浸出条件,测定焙砂在浸出剂纯碱与 NaOH 不同添加量配比下的钒浸出率。在纯碱与 NaOH 达到最佳比例时,通过浸出实验,采取单一变量法,研究浸出温度、浸出剂用量、浸出液固比、浸出时间等因素对钒浸出率的影响,确定适宜的碱浸出工艺条件。

在浸出液循环利用实验中,将含钒浸出液经固液分离后两次回流,补充适量水与碱,测定钒的浸出率。石煤焙砂浸出后用真空抽滤,滤渣经清水洗涤,用高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定溶液中的含钒量,浸出率 η 如下式所示:

$$\eta = \frac{m_0}{m_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为溶液中钒含量, g; m_t 为原矿钒的总含量, g。

2 结果与讨论

2.1 浸出剂混合比例分析

石煤矿球经 800 °C 焙烧 3 h,取出研碎后,按照浸

出液与石煤的液固比为 3:1 在 95 ℃ 浸出 3 h。对比实验单独采用 NaOH 为浸出剂, 对比实验结果如图 1 所示, 采用 NaOH 与纯碱两种浸出剂浸出的结果如表 2 所列。

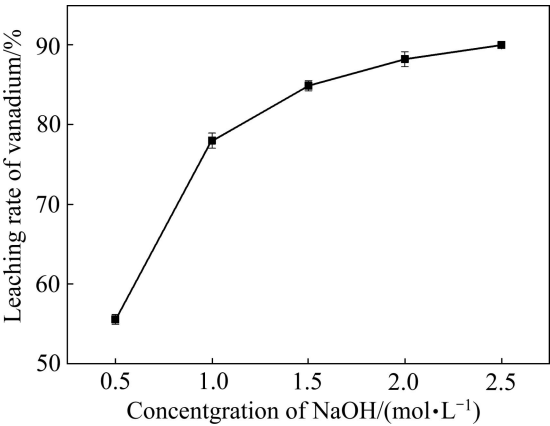


图 1 NaOH 浓度对钒浸出率的影响
Fig. 1 Effect of concentration of NaOH on leaching rate of vanadium

从图 1 可知, 钒浸出率随着浸出液 NaOH 浓度的增加而升高, 当 NaOH 浓度为 2.0 mol/L 时, 钒浸出率达到 88.22%。何东升等^[7]利用湖南某地石煤钒矿, 采用同样的直接碱浸工艺, 在 2.0 mol/L NaOH 条件下测得钒浸出率为 88.38%; 谭爱华^[10]利用同样的方法在 1.0 mol/L NaOH 条件下测得钒浸出率约为 75%, 在 2.0 mol/L NaOH 条件下钒浸出率约为 85%, 与本实验的结论相似。直接碱浸虽然钒浸出率较高, 但 NaOH 消

耗量很大, 在液固比为 3:1 时碱耗量达石煤原矿质量的 24%。

从表 2 可知, 纯碱与 NaOH 的添加量及比例对钒的浸出率有重要的影响。当纯碱量一定时, 钒浸出率随着 NaOH 量的增加而增大; 当 NaOH 添加量为 6% 时, 钒浸出率随纯碱的增加而增大, 而当 NaOH 添加量为 12% 以上时, 钒浸出率有随纯碱量的增加而减小的趋势。在浸出剂添加量较低(4%纯碱、6% NaOH)时, 钒浸出率仅为 56.13%, 钒浸出率在 4%纯碱、18% NaOH 达到最高(89.31%)。在高浸出剂添加量(16%纯碱、24% NaOH)下, 浸出过程达到平衡, 钒浸出率为 88.94%。

碱浸液能溶解石煤中的部分 Si 和 Al 矿物, 同时, 高浓度浸出剂增加了矿粒表面浸出剂与溶液的浓度差, 创造了有利的液-固传质条件, 提高了浸出速率^[7]。石煤在焙烧过程中生成钠、镁、钙和铁的含钒氧化物, 钒的钙盐和铁盐不溶于水而易溶于碱, 使碱浸液可将更多的钒溶出^[11]。浸出过程中, 纯碱一方面提供 Na⁺ 与 OH⁻ 从而促进钒的溶解; 另一方面, 石煤中含有的钙经焙烧后生成偏钒酸钙和焦钒酸钙, 与纯碱提供的 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 反应生成更难溶的 CaCO₃, 从而促进钒的浸出。由于浸出液需维持一定的剩余碱用于循环浸出, 并综合考虑经济效益, 浸出剂添加量选择 4%纯碱和 12% NaOH 较为适宜。

2.2 浸出温度对钒浸出率的影响

石煤原矿经磨细成球后在 800 ℃ 下焙烧 3 h, 自然

表 2 浸出剂质量分数对钒浸出率的影响

Table 2 Effect of mass fractions of leaching agent on leaching rate of vanadium

Content of Na ₂ CO ₃ /%	Concentration of Na ₂ CO ₃ /(mol·L ⁻¹)	Content of NaOH/%	Concentration of NaOH/(mol·L ⁻¹)	Leaching rate of Vanadium/%
4	0.13	6	0.5	56.13
4	0.13	12	1.0	88.67
4	0.13	18	1.5	89.31
8	0.27	6	0.5	66.25
8	0.27	12	1.0	85.26
8	0.27	18	1.5	87.16
12	0.40	6	0.5	70.83
12	0.40	12	1.5	80.68
16	0.53	6	0.5	66.77
16	0.53	24	2.0	88.94

冷却至室温后研碎浸出。浸出条件如下: NaOH 浓度为 1.0 mol/L, 纯碱浓度为 0.13 mol/L, 按浸出剂与石煤的液固比为 3:1, 分别在 35、50、65、80、95 °C 下水浴浸出 3 h, 实验结果如图 2 所示。

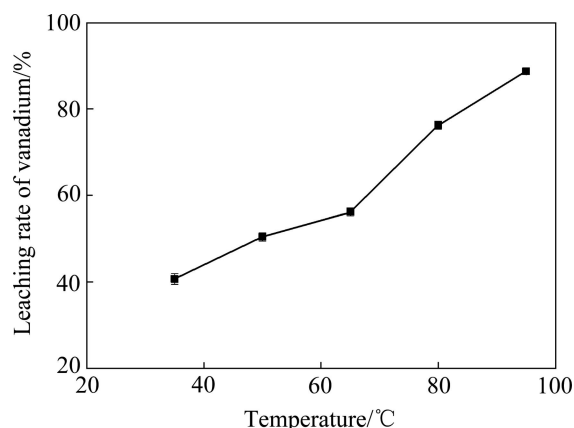


图 2 温度对钒浸出率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on leaching rate of vanadium

由图 2 可知, 温度对石煤中钒的浸出影响较大, 钒浸出率随着温度的升高而增大, 温度越高, 越有利于浸出反应的进行。当浸出温度为 95 °C 时, 钒浸出率达到 88.67%。在一定的浸出时间下, 温度对钒浸出的影响主要有两个方面: 1) 较高的温度使浸出剂与焙砂中的硅酸盐和钒氧化物的化学活性增强, 提高了焙砂与浸出剂的反应性与反应速率。2) 焙砂浸出是一个固-液反应过程, 温度升高加快了分子和离子的扩散速度, 促进了浸出剂扩散到反应界面以及可溶性钒扩散到溶液中的传质单元过程, 使钒浸出更加容易和迅速^[12-13]。由于浸出是在溶液中进行, 且受设备、能源和成本等因素的限制, 水温不可能继续升高, 因此, 实验选取 95 °C 为最佳浸出温度。

2.3 浸出时间对钒浸出率的影响

石煤原矿经 800 °C 焙烧 3 h, 浸出条件如下: NaOH 浓度为 1.0 mol/L, 纯碱浓度为 0.13 mol/L, 浸出剂与石煤的液固比为 3:1, 浸出温度为 95 °C, 浸出时间对钒浸出的影响结果如图 3 所示。

从图 3 可知, 钒浸出率随着时间的增加而增大, 在前 3 h 内, 浸出率增加迅速, 浸出 3 h 的钒浸出率达到 88.11%; 继续延长浸出时间, 钒浸出率增加缓慢。根据缩芯模型^[14], 石煤焙砂的浸出属于化学控制过程, 浸出反应动力学方程为

$$1-(1-X_{V_2O_5})^{1/3}=kt \quad (2)$$

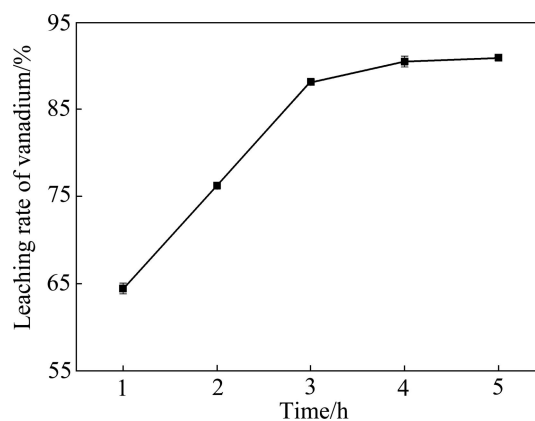


图 3 时间对钒浸出率的影响

Fig. 3 Effect of time on leaching rate of vanadium

式中: k 为表观反应速度常数; $X_{V_2O_5}$ 为钒浸出率; t 为浸出时间。由式(2)可知, V_2O_5 的浸出率随着时间的增加而增大。当浸出超过 3 h 后, 焙砂中的硅及重金属等杂质将更多的转移到浸出液中, 不利于后续除杂, 同时会降低设备的处理能力, 因此, 浸出时间选择 3 h 比较适宜。

2.4 液固比对钒浸出率的影响

浸出液固比是指浸出液体积与石煤原矿质量之比 (mL:g)。石煤原矿经 800 °C 焙烧 3 h, 浸出液 NaOH 浓度为 1.0 mol/L, 纯碱浓度为 0.13 mol/L, 在 95 °C 的水浴温度下浸出 3 h, 浸出液固比对石煤钒浸出率的影响如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着液固比的逐渐增大, V_2O_5 浸出率呈明显上升趋势。当液固比为 3:1 时, V_2O_5 浸出率

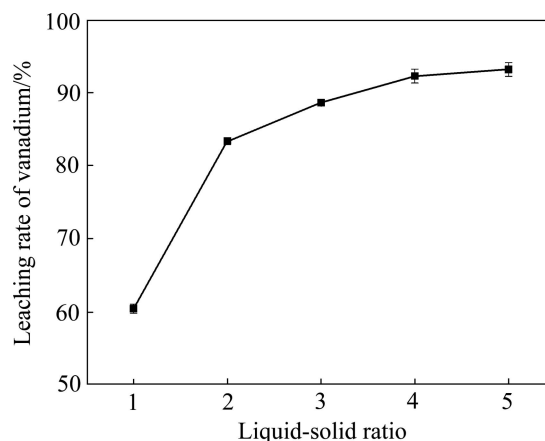


图 4 浸出液固比对钒浸出率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of vanadium

为 88.56%, 此后液固比继续增大时, 浸出率升高逐渐缓慢。当液固比为 5:1 时, V_2O_5 浸出率达到最大值 (93.11%); 当液固比为 3:1 时, 浸出液用量增加 66.7%。液固比的大小会影响钒浸出反应速率以及矿浆黏度。理论上, 液固比过小, 单位体积浸出液中硅酸盐及可溶钒酸盐的含量增大, 矿浆黏度增大, 从而影响物料间的充分扩散, 不利于浸出过程的顺利进行。较大的液固比会使浸出液钒酸盐浓度梯度增大, 增加反应推动力, 有利于钒的浸出^[15]。但是, 在实际生产过程中, 过高的液固比将使后续浸出液处理量成倍增加, 且较高的液固比会导致较大的浸出剂用量, 缺乏一定的经济适用性。综合考虑, 实验采用 3:1 的液固比。

综上所述, 石煤原矿磨细至 74 μm 后成球, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 3 h, 浸出过程的最佳工艺条件为: 浸出液 NaOH 浓度为 1.0 mol/L, 纯碱浓度为 0.13 mol/L, 浸出剂石煤焙砂液固比为 3:1, 温度为 95 $^{\circ}\text{C}$, 浸出时间为 3 h。在此实验条件下进行 3 组平行实验验证, V_2O_5 浸出率为 88.22%~88.89%, 进一步验证了此浸出条件下获得 V_2O_5 高浸出率的可靠性。

2.5 循环浸出实验

传统的钠化焙烧-水浸工艺提钒回收率普遍偏低, 一般为 45%~55%^[16], 而采用氧化焙烧-复合碱浸法提钒, 钒浸出率提高明显可获得 88.67% 的高浸出率。为保证 V_2O_5 的高浸出率, 实验需加大浸出剂 NaOH 与纯碱的用量, 浸出液中 NaOH 浓度为 1.0 mol/L, 纯碱浓度为 0.13 mol/L, 浸出剂用量偏高。由于浸出液在除硅时要控制 pH 值在 8 左右, 为了消耗浸出液余碱需加入大量酸, 同时也造成浸出液中余碱的极大浪费^[17]。为了进一步减少浸出剂用量, 提高浸出液中钒的浓度, 将一次浸出的母液返回后加碱多次浸出, 实验结果如表 3 所列。

由表 3 可知, 焙砂一次浸出液直接用于下批焙砂浸出钒提取率为 62.24%, 第三次浸出钒提取率下降明显, 仅为 38.65%。焙砂经一次浸出, 浸出剂 NaOH 与纯碱被部分消耗, 低浓度碱浓度不利于钒的浸出。浸出母液含有一定的硅酸盐、Al 和 Fe 杂质, 增加了溶液黏度, 使部分钒被包裹。循环液经补加部分碱后, 浸出率有所提高。当二次浸出时, 补加 1/4 碱量, 3 次浸出时, 补加 1/2 碱量, 经 3 次循环, 浸出钒平均提取率达 83.40%。经过两次浸出液循环后, 在离子交换尾液回用前, 用水量从 3 m^3/t 降低到 1 m^3/t , 极大地降低了后续除硅和离子交换的溶液处理量。

表 3 循环实验结果

Table 3 Results of recycling experiment

Experiment No.	Cycle number	Ratio of alkali to original leaching agent	Leaching rate/%
1	0	1	88.67
	1	0	62.24
	2	0	38.65
2	0	1	88.42
	1	1/4	80.53
	2	1/4	55.21
3	0	1	88.56
	1	1/4	80.41
	2	1/2	81.23
4	0	1	88.86
	1	1/2	81.22
	2	1/2	81.42

2.6 碱浸过程 SEM 分析

图 5 所示为经过氧化焙烧的石煤钒矿碱浸前后的 SEM 像。由浸出前后对比可知: 石煤焙砂呈鳞片状, 具有层次性, 经过焙烧和碱浸均未发现铝硅酸盐主体被明显破坏。在碱浸之前, 石煤焙砂质地坚实, 呈块状且表面存在较少的细小鳞片。经过 NaOH 和纯碱浸出后, 焙砂变得疏松, 尺寸约 1 μm 的细小鳞片增多, 部分坚实块状结构变得松散且层次丰富(见图 5(a)和(b)), 在边缘处有部分鳞片由平实变成内部凹陷(见图 5(c)和(d))。产生以上表面特征变化的原因在于: 石煤钒矿中的主体矿物成分(如铝硅酸盐和石英等)与 NaOH 和 Na_2CO_3 碱性浸出剂发生反应, 如下式所示:



部分矿物被浸出剂侵蚀, 使焙砂表面变得疏松且呈碎片化。在浸出过程, 疏松的结构创造了良好的传质条件, 更有利于钒的快速浸出。在可溶性钒浸出的同时, 钙、铁、铝、镁和锰等元素在有 OH^- 和 CO_3^{2-} 存在的碱性条件下生成沉淀, 附着在矿物表面, 从而减少了进入溶液中其他金属元素的量。

2.7 环境保护与经济效益分析

石煤提钒生产工艺污染严重, 污染物主要产生于磨矿、焙烧和沉钒过程。磨矿产生大量粉尘, 传统钠化焙烧除产生少量 SO_2 、 NO_x 与粉尘外, 还产生大量

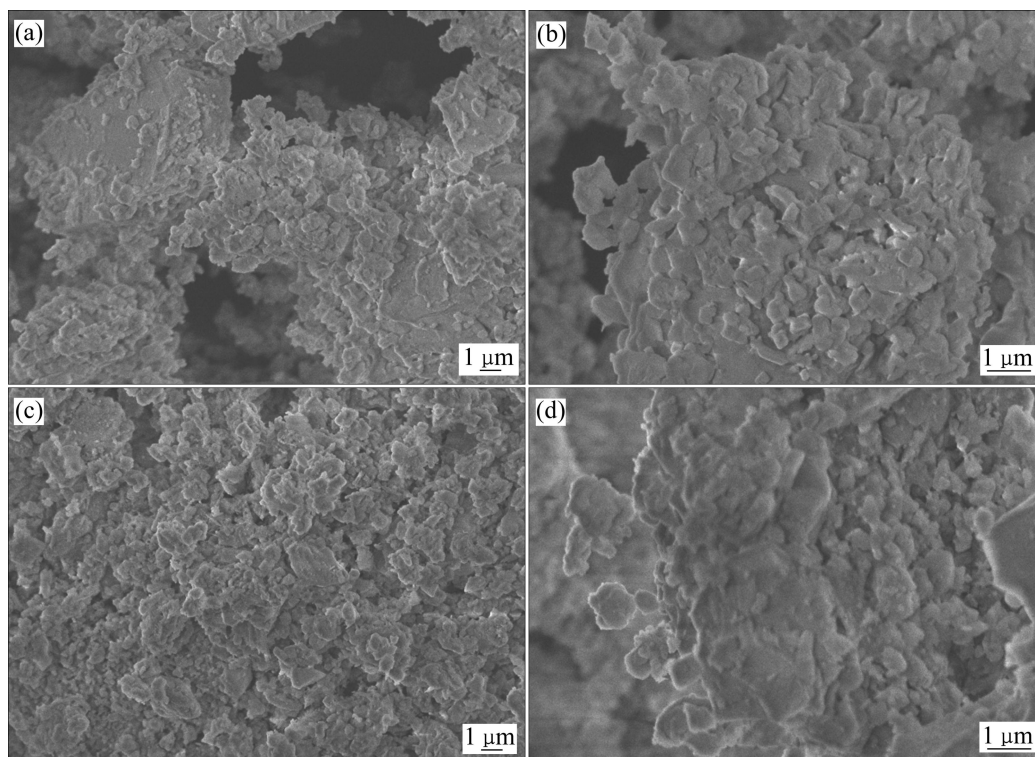


图 5 浸出前后石煤的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of stone coal before and after leaching process: (a), (b) Before leaching process; (c), (d) After leaching process

的有毒气体 HCl 与 Cl_2 。经过富集浓缩的含钒母液加入 NH_4Cl 沉钒，沉钒尾水中含重金属、高浓度氨氮与盐分，经过处理后氨氮浓度仍不能达标^[18-19]。因氧化焙烧未添加钠盐，在焙烧过程不产生 HCl 、 Cl_2 等污染物，焙烧废气经碱液吸收以及除尘器过滤处理后可达标排放。浸出液经固液分离后循环使用，经离子交换回用于浸出，提高了水资源的利用率，减少了废水产生。另外，沉钒母液可部分用于石煤成球，不会影响钒的提取率与转化率。经过增加浸出液循环以及拓宽沉钒母液再利用途径，减少了废水的产生。其余沉钒母液经石灰中和沉淀、硫化钠除重金属、加碱曝气脱氨、蒸发浓缩处理后，将冷凝水回用，并将浓浆外运，可以实现含钒废水的零排放^[20]。

传统钠化焙烧一般需添加 20% 的钠盐，钠盐用量大，氧化焙烧不添加焙烧剂，减少了这部分费用，同时也降低了废气处理难度。在浸出工艺中，使用部分廉价纯碱代替 NaOH ，一次钒浸出率高达 88.67%， NaOH 用量为 12%，纯碱用量为 4%。经过两次浸出液循环，钒平均浸出率为 83.40%，碱耗进一步降低，平均 NaOH 用量为 7%，纯碱用量为 2.33%，浸出剂消耗明显降低。

3 结论

1) 采用石煤氧化焙烧-碱浸提钒工艺，浸出液 NaOH 浓度为 1.0 mol/L，纯碱浓度为 0.13 mol/L， V_2O_5 浸出率达到 88.67%，比传统钠化焙烧-水浸工艺浸出率提高约 25%，与单独使用 2.0 mol/L NaOH 浸出液的钒浸出率相近。

2) 碱浸提钒最佳浸出条件为：浸出液 NaOH 浓度为 1.0 mol/L，纯碱浓度为 0.13 mol/L，浸出液固比为 3:1，浸出温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ ，浸出时间为 3 h。在最佳浸出条件下， V_2O_5 浸出率达到 88.67%。

3) 浸出液经固液分离循环浸出，二次浸出补加 1/4 碱量，3 次浸出补加 1/2 碱量，在此条件下， V_2O_5 平均浸出率为 83.40%，进一步减少了浸出剂与水资源消耗量。

REFERENCES

- [1] 何东升, 冯其明, 张国范, 欧乐明, 卢毅屏. 含钒石煤的氧化

- 焙烧机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 195-200.
- HE Dong-sheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping. Mechanism of oxidizing roasting process of vanadium containing stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 195-200.
- [2] 陈庆根. 石煤提钒工艺技术的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2009(2): 30-33.
- CHEN Qing-gen. The research progress in extracting technologies of vanadium from stone coal vanadium ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(2): 30-33.
- [3] 欧阳国强, 张小云, 田学达, 李 熠, 谢 森. 微波焙烧对石煤提钒的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 750-754.
- OUYANG Guo-qiang, ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da, LI Yi, XIE Sen. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 750-754.
- [4] 李 静, 李朝建, 吴雪文, 仲晓玲, 王海华, 刘素琴, 黄可龙. 石煤提钒焙烧工艺及机理探讨[J]. 湖南有色金属, 2007, 23(6): 7-10, 68.
- LI Jing, LI Zhao-jian, WU Xue-wen, ZHONG Xiao-ling, WANG Hai-hua, LIU Su-qin, HUANG Ke-long. Technology of roasting process on extraction of vanadium from stone coal and mechanism discussion[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2007, 23(6): 7-10, 68.
- [5] 李 欣, 王 毅, 朱 军. 低品位钒矿直接酸浸提钒工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(3): 10-14.
- LI Xin, WANG Yi, ZHU Jun. Extraction of low grade vanadium ore by acid leaching process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(3): 10-14.
- [6] 李昌林, 周向阳, 王 辉, 张太康, 李 劼, 欧 星, 江小舵. 强化氧化对石煤钙化焙烧提钒的影响[J]. 中南大学: 自然科学版, 2011, 42(1): 7-10.
- LI Chang-lin, ZHOU Xiang-yang, WANG Hui, ZHANG Tai-kang, LI Jie, OU Xing, JIANG Xiao-duo. Effect of oxidation on vanadium extraction from stone coal with calcified roasting[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(1): 7-10.
- [7] 何东升, 冯其明, 张国范, 欧乐明, 卢毅屏, 邵延海. 碱法从石煤中浸出钒试验研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2007(4): 15-17.
- HE Dong-sheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping, SHAO Yan-hai. The study on leaching vanadium from stone coal with alkali[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2007(4): 15-17.
- [8] 肖 超, 肖连生, 丁文涛. 石煤钒矿焙砂加压碱浸试验[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(3): 6-9.
- XIAO Chao, XIAO Lian-sheng, DING Wen-tao. Study on extracting vanadium from stone coal calcine by pressure alkaline leaching[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(3): 6-9.
- [9] 杨守志. 钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 112-114.
- YANG Shou-zhi. Vanadium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 112-114.
- [10] 谭爱华. 某石煤钒矿空白焙烧-碱浸提钒工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(1): 24-26.
- TAN Ai-hua. Study on extracting V_2O_5 by the roasting-alkaline leaching from vanadium-containing stone coal[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2008, 24(1): 24-26.
- [11] 宁 华, 周晓源, 尚德龙, 杜海营. 石煤提钒焙烧工艺分析[J]. 有色金属, 2010, 62(1): 80-83.
- NING Hua, ZHOU Xiao-yuan, SHANG De-long, DU Hai-ying. Analysis on roasting process of vanadium extraction from stone coal[J]. Nonferrous Metals, 2010, 62(1): 80-83.
- [12] 汪 平, 冯雅丽, 李浩然, 张 萍, 刘欣伟. 采用氧化焙烧-酸浸从高碳石煤中提钒试验研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(10): 2917-2921.
- WANG Ping, FENG Ya-li, LI Hao-ran, ZHANG Ping, LIU Xin-wei. Extracting vanadium from high-carbon stone coal by oxidizing roasting-acid leaching method[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(10): 2917-2921.
- [13] 方兆珩. 浸出[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 3-9.
- WANG Zhao-heng. Leaching[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 3-9.
- [14] 郑俐玉, 于少明, 刘 彬, 陈 亮, 黄伶俐. 石煤提钒碱浸过程动力学研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 101-105.
- ZHENG Li-yu, YU Shao-ming, LIU Bin, CHEN Liang, HUANG Ling-li. Kinetics of leaching vanadium with alkaline from stone coal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(1): 101-105.
- [15] 金 丹. 钒渣焙烧-浸出过程的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- JIN Dan. Experimental study on the roasting-leaching process of vanadium slag[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [16] 张小云, 覃文庆, 田学达, 陈燕波, 谷 雨, 习晓光. 石煤微波空白焙烧-酸浸提钒工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 908-912.
- ZHANG Xiao-yun, QIN Wen-qing, TIAN Xue-da, CHEN Yan-bo, GU Yu, XI Xiao-guang. Microwave roasting-acid leaching technique for extraction of vanadium from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 908-912.
- [17] 陆芝华, 周邦娜, 余仲兴, 陈世琨. 石煤氧化焙烧-稀碱溶液浸出提钒工艺研究[J]. 稀有金属, 1994, 18(5): 321-327.
- LU Zhi-hua, ZHOU Bang-na, YU Zhong-xing, CHEN Shi-guan.

- Extracting vanadium from stone coal by oxidizing roasting-alkaline leaching method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1994, 18(5): 321–327.
- [18] 熊如意, 张西林. 石煤提钒的生产工艺及污染治理措施[J]. 环保科技, 2010, 16(3): 26–29.
- XIONG Ru-yi, ZHANG Xi-lin. The process of extracting vanadium pentoxide from bone coal and the pollution treatment measures[J]. Environmental Protection and Technology, 2010, 16(3): 26–29.
- [19] 张清明, 艾南山, 徐 帅, 吴洪英. 含钒废水的处理现状及发展趋势[J]. 科技情报开发与经济, 2007, 17(2): 142–144.
- ZHANG Qing-ming, AI Nan-shan, XU Shuai, WU Hong-ying. The present situation and developing trends of the treatment of vanadium containing wastewater[J]. Sci-tech Information Development & Economy, 2007, 17(2): 142–144.
- [20] 张 智. V_2O_5 作业区废水蒸发浓缩系统分析及建议[J]. 科技资讯, 2013(20): 83–85.
- ZHANG Zhi. V_2O_5 working in the waste water evaporation and concentration system analysis and recommendations[J]. Science & Technology Information, 2013(20): 83–85.

(编辑 王 超)