



复合钠盐对硅质页岩提钒的强化及协同作用

杨鑫龙¹, 冯雅丽¹, 李浩然², 杜竹玮²

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 从钒氧化角度研究复合钠盐对硅质页岩提钒的强化及协同作用。结果表明: Na_2CO_3 在复合钠盐中的添加量小于复合盐总质量的 40% 时, 与 NaCl 共同促进长石生成和消耗的过程, 并进一步促进钒加速氧化, 产生正向协同作用并使钒氧化率提高。 Na_2SO_4 在复合盐中所占比例的改变对钒氧化影响不明显, 且与 NaCl 和 Na_2CO_3 无明显协同作用, 可加入 20%~40% Na_2SO_4 代替 NaCl 。 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 作为替代品最多可使焙烧添加剂中 NaCl 的用量减少 60% 左右。要保证焙烧产物中钒氧化率大于 70%, 复合添加剂中 3 种盐添加量由大至小的顺序应遵循 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 的原则。将混料实验得到的焙烧产物钒氧化率采用特殊三次方模型拟合优化, 得到的最优方案如下, NaCl 添加量 4.96%, Na_2CO_3 添加量 2.71%, Na_2SO_4 添加量 2.33%, 此时产物钒氧化率达 71.56%。

关键词: 硅质页岩; 复合钠盐; 钒氧化; 添加剂

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0855-08

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

对含钒页岩进行焙烧是钒提取的重要手段之一^[1-3]。焙烧中添加剂的加入有助于钒的提取已经是行业内的共识^[4-5]。目前已应用或研究的有 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaClO 、 NaOH 等钠盐, CaO 、 CaCl_2 等钙盐, K_2CO_3 、 KClO 等钾盐及一些其他类型的焙烧添加剂^[6-8]。基于钒酸钠盐良好的水溶性, 各种钠盐添加剂依然是焙烧提钒添加剂的首要选择^[9]。由于采用单一钠盐钒氧化效果欠佳, 研究人员常将 2 种或 3 种钠盐进行复配, 以期提高钒提取率^[10]。研究表明^[11-12], 多种钠盐与 NaCl 混合后, 对页岩中钒提取的效果明显好于焙烧时单独使用 NaCl 。其中, Na_2SO_4 对页岩中钙离子的固定作用抑制了难溶钒酸钙的形成; 具有强活性及强碱性的 Na_2CO_3 熔盐体系则会与 V_2O_5 等酸性氧化物发生反应^[13-14]。综合考虑清洁性、经济性及实用性, 将 Na_2SO_4 及 Na_2CO_3 混入 NaCl 作为复合焙烧添加剂可促进钒的高效提取。目前, 在焙烧提钒过程中采用钠盐复合添加剂的研究主要涉及钒提取率的优化及对应的部分经验性的配比方案^[15-16]。而对复合盐对钒氧化过程的影响则鲜有研究。与此同时, 复合盐对钒提取效果提升的促进现象也缺乏合理解释及深入探讨。

本文作者采用混料实验设计方法, 重点从矿物中

钒氧化率的变化方面对硅质页岩焙烧产物进行考察, 针对复合钠盐对钒氧化的协同强化作用进行研究, 优化钠盐的复配方案。研究结果对于深入了解及完善硅质页岩的多种钠盐复合焙烧提钒过程具有一定指导意义, 同时也可为其他种类含钒矿石的开发利用提供指导和借鉴。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料取自湖北某地的含钒硅质页岩。原矿 X 射线衍射分析、多元素分析及物相分析如表 1、表 2 和图 1 所示。原矿中的钒主要赋存于云母矿相中(见图 2)。

表 1 硅质页岩的主要化学成分

Table 1 Chemical components of siliceous shale (mass fraction, %)

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	V_2O_5	P
0.13	1.36	9.63	79.16	1.24	0.69	1.72	1.37
S	As	Ti	Cr	Fe	Zn	Pb	
0.28	1.32	0.26	0.25	2.18	0.06	0.01	

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2015ZX07205-003); 中国大洋矿产资源研究计划项目(DY125-15-T-08)

收稿日期: 2016-12-21; **修订日期:** 2017-05-16

通信作者: 冯雅丽, 教授, 博士; 电话: 010-62311181; E-mail: ylfeng126@126.com

表 2 硅质页岩中各物相含量

Table 2 Content of mineral phases in siliceous shale (mass fraction, %)

Quartz	Muscovite/Illite	Kaolinite
70.1	23.1	6.8

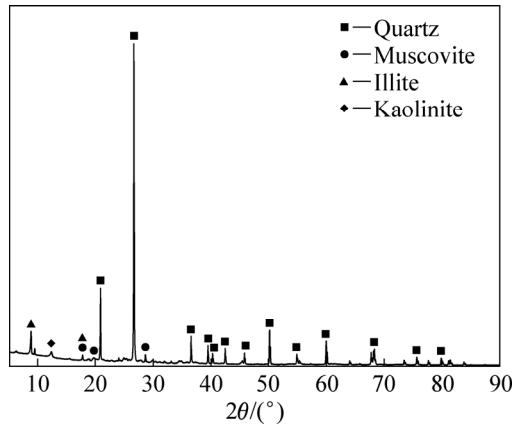


图 1 原矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of raw ore

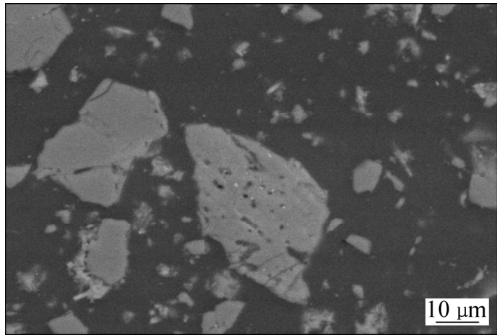


图 2 硅质页岩中含钒云母的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of vanadium-containing mica in siliceous shale

1.2 实验方法

矿石破碎磨矿至粒径 0.6 mm 以下。取相同质量的一组矿石，按 2%、4%、6%、8%及 10%(质量分数)分别混入 NaCl、Na₂SO₄ 和 Na₂CO₃ 这 3 种钠盐中的一种单盐，并混匀。再取相同质量的另一组矿石，按总添加量 10%(质量分数)，分别加入由 NaCl、Na₂SO₄ 和 Na₂CO₃ 3 种钠盐中的 1 种、2 种及 3 种以一定配比混合而成的复合添加剂。将两组样品均在 800℃ 的温度下焙烧 4 h，检测焙烧产物中五价钒含量，计算钒氧化率。

为考察在焙烧过程中复合钠盐间可能发生的相互影响，以提升钒氧化率为目标优化复合钠盐配比，进行混料实验设计。混料实验为三因素试验，每种因素

的水平值为 0%、2%、4%、6%、8%、10%，如表 3 所列。

表 3 混料实验因素与水平

Table 3 Factors and levels of mixture experiments

Factor	Component	Mass fraction/%	
		Low level	High level
A	NaCl	0	10
B	Na ₂ SO ₄	0	10
C	Na ₂ CO ₃	0	10

2 结果与讨论

2.1 单盐与复合钠盐对焙烧产物钒氧化率的影响

2.1.1 单盐对焙烧产物钒氧化率的影响

图 3 中所示为 3 种钠盐用量变化引起焙烧产物钒氧化率的变化。3 种钠盐添加量为 0~2% 时，钒氧化率均迅速降低，表明由少量钠盐引起的云母晶格中三价钒的释放使硅质页岩中原有的游离五价钒被部分还原。随着添加剂用量的增加，3 种焙烧产物中钒氧化率呈现不同的变化。其中添加 Na₂CO₃ 的钒氧化率持续降低；添加 Na₂SO₄ 的钒氧化率降低程度逐步趋于平缓；而添加 NaCl 时，钒氧化率先降后升。在钠盐添加量为矿石的 2%~6% 的范围内，3 种焙烧产物中五价钒的含量最为接近。

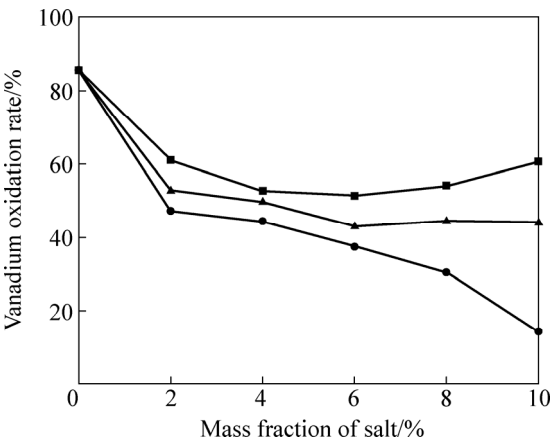


图 3 单盐含量对钒氧化率的影响

Fig. 3 Influence of single salt content on vanadium oxidation rate

2.1.2 复合钠盐对焙烧产物钒氧化率的影响及协同作用

保持添加剂总量为矿样质量的 10%。将 3 种钠盐

按表 3 所示比例混合成复合钠盐, 并与原矿混合均匀焙烧, 测定焙烧产物中五价钒含量, 得到钒氧化率 ε 的测定值。

假设复合钠盐中每种盐独立完成钒的氧化, 相互间没有影响, 则钒氧化率可用 2.1.1 节中单盐焙烧对应的钒氧化率, 按其在复合钠盐中所占比例加权计算得到, 如表 4 所列。由此可得出忽略 3 种盐之间相互作用后复合钠盐焙烧产物中钒氧化率的加权值 Σ 。

将表 4 中各配比复合钠盐焙烧产物中钒氧化率的测定值及加权值结果进行比较, 绘制钒氧化率测定值及加权值结果范围, 考察复合钠盐中每种盐在不同添加比例时对焙烧过程中钒氧化率的影响, 结果如图 4、图 5 和图 6 所示。

由图 4 可知, 随着复合添加剂中 NaCl 所占比例的增加, 钒氧化率测定值逐渐增加, 且测定值明显高于加权值。NaCl 添加量增加, 钒氧化率测定值与加权值的差距逐渐增大, 复合盐中 NaCl 所起的促进作用增强。当 NaCl 含量为 40% 时, 钒氧化率测定值变化范围与其他比例下的范围相比最大, 最高值达到

74.13%, 表明此时 3 种盐间的协同作用较强。由此可得, 复合钠盐中 NaCl 的最佳配比比例为 40% 左右。

由图 5 可知, Na_2CO_3 所占比例增加, 钒氧化率测定值逐渐减小, Na_2CO_3 含量大于 40% 时钒氧化率测定值开始逐渐低于加权值。表明 Na_2CO_3 在钒氧化过程中起到阻碍作用。以 Na_2CO_3 为主的复合钠盐中, 3 种盐间存在逆向协同作用。 Na_2CO_3 含量小于 40% 时, 对另两种盐的配比进行调整均能使钒氧化率大于 70%。因此, 复合钠盐中 Na_2CO_3 的配比应控制在 40% 以内。

由图 6 可以看到, Na_2SO_4 添加量变化时, 各添加量下对应的钒氧化率测定值均值大致相同, 同时各添加量下其均值与加权值均值相差不大。这表示 Na_2SO_4 所占比例的改变不会对钒氧化过程造成明显影响。在添加剂总量固定时, Na_2SO_4 含量减少, 则另两种盐配比的灵活性增加, 焙烧产物钒氧化率最大值增加。

复合添加剂中每种盐对矿石中钒氧化率均呈现出不同的影响规律。NaCl 对钒氧化率增加的促进作用最大, 能使焙烧矿中钒氧化率显著升高。这一方面是由于 NaCl 和脱羟基后的含钒云母发生反应, 生成钾钠

表 4 复合钠盐混合比例及焙烧产物中钒氧化率的测定值及加权值

Table 4 Mixing ratio of composite sodium salt and measured and weighted value of vanadium oxidation rate in roasted slag

No.	$A,$	$B,$	$C,$	Vanadium oxidation rate,	Weighted value of vanadium oxidation rate,
	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\%$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	$\varepsilon/\%$	$\Sigma = \frac{Ax + By + Cz}{10} / \%$
1	6	2	2	64.77	50.46
2	2	2	6	59.04	50.46
3	2	6	2	58.31	50.46
4	2	4	4	60.49	52.07
5	4	4	2	70.57	50.00
6	4	2	4	74.13	50.23
7	2	8	0	42.29	45.82
8	4	6	0	56.41	45.15
9	6	4	0	61.67	47.91
10	8	2	0	64.10	50.70
11	2	0	8	50.91	52.76
12	4	0	6	51.10	47.94
13	6	0	4	53.09	51.05
14	8	0	2	55.52	53.49
15	0	8	2	29.74	41.67
16	0	6	4	27.30	44.11
17	0	4	6	33.31	43.76
18	0	2	8	44.37	45.82

* x , y and z are vanadium oxidation rates of the roasted products respectively added with salts of mass fraction A , B and C (see section 2.1.1)

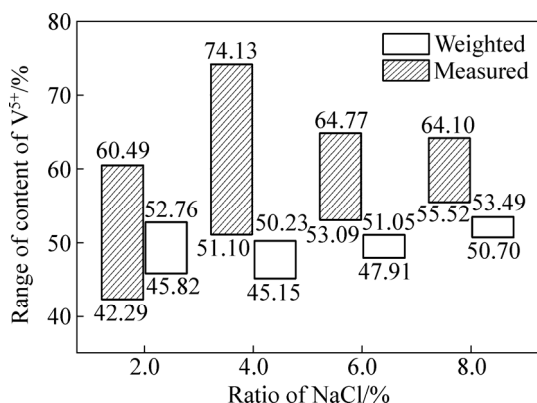


图4 NaCl定量时钒氧化率测定值及加权值的变化范围

Fig. 4 Range of measured and weighted value of vanadium oxidation rate with certain ratio of NaCl in ore

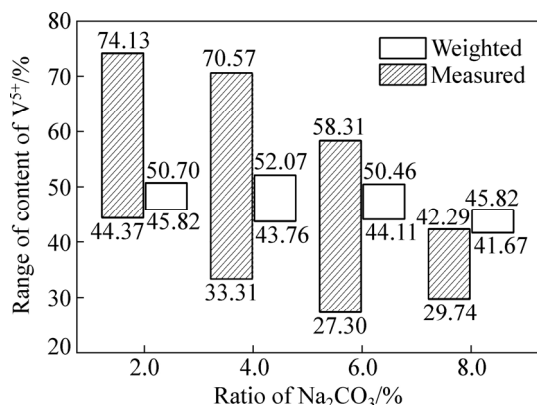


图5 Na₂CO₃定量时钒氧化率测定值及加权值的变化范围

Fig. 5 Range of measured and weighted value of vanadium oxidation rate with certain ratio of Na₂CO₃ in ore

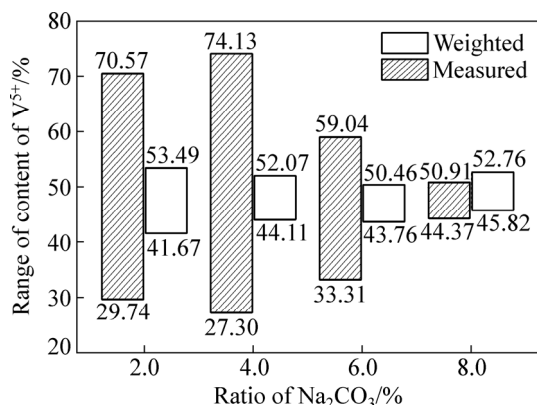
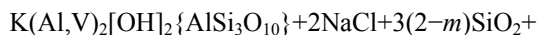


图6 Na₂SO₄定量时钒氧化率测定值及加权值的变化范围

Fig. 6 Range of measured and weighted value of vanadium oxidation rate with certain ratio of Na₂SO₄ in ore

长石,使钒从矿物晶体结构束缚态中解离出来,促进含钒矿物晶体结构的破坏,从而加速钒从矿物中的解

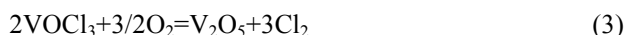
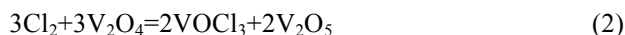
离^[17]。反应方程如式(1)所示:



$$1/2mO_2=(3-m)(K,N a)Al_2Si_3O_8+mNaVO_3+2HCl \quad (1)$$

式中: m 为系数。

另一方面,当有钒、铁、锰、硅、铝等的氧化物存在时,NaCl热稳定性降低,焙烧时分解产生的活性Cl₂可作为氧化剂并发生式(2)和式(3)所示的反应,催化低价钒的氧化。



两方面因素共同作用,使NaCl促进低价钒的氧化。

由图5可知,Na₂CO₃的增加阻碍钒氧化率的提高。这是由于Na₂CO₃为碱性添加剂,高温焙烧时与矿石中云母脱羟基生成的长石反应,使长石(NaAlSi₃O₈)失去部分Si、O原子变为霞石(NaAlSiO₄),降低矿石熔融温度并出现液相,进而产生烧结,如图7所示^[18-19]。因此,阻碍氧气向矿石内部扩散并阻止钒氧化反应进程。

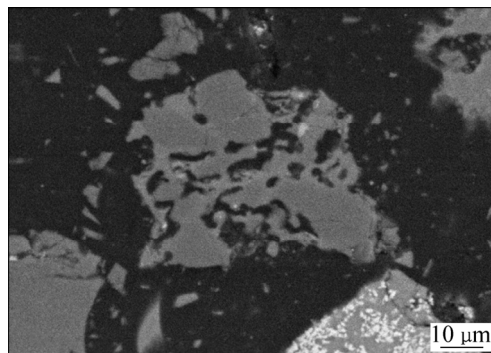


图7 Na₂CO₃作用下焙烧产物中产生的烧结现象

Fig. 7 Morphology showing sintering effect in roasted slag under action of Na₂CO₃

对两因素的协同作用来说,NaCl与Na₂CO₃两因素之间产生正向协同作用,对钒氧化率增加的促进作用大于两单盐促进作用之和。由于焙烧时NaCl促进长石生成,而Na₂CO₃对长石中Si、O元素的消耗使生成物长石量减少。故而两种添加剂产生的协同作用会加快单位时间反应速率,加速云母转化长石的过程及钒游离过程,使采用复合钠盐焙烧时产物中钒氧化率更高。由于在高温下稳定性好,Na₂SO₄与NaCl和Na₂CO₃的协同作用均不显著,对应的钒氧化率小于Na₂SO₄的单独作用时的钒氧化率,这表明Na₂SO₄作

为 NaCl 的替代添加剂, 其添加量需要被限制。

2.2 复合钠盐配比与钒氧化率间的关系研究

2.2.1 对焙烧产物中钒氧化率的拟合

利用线性、二次、三次及四次多项式模型拟合混料实验得到的钒氧化率。考查每个模型对系统整体模型显著性影响的概率值, 小概率值(小于 0.05)表明该模型对系统整体模型影响显著。数据显示, 特殊三次方(Special cubic)拟合 p 值小于 0.0001, 与系统整体模型拟合较好, 统计学意义显著。

6 种模型对钒氧化率拟合结果统计分析结果如图 8 所示。特殊三次方模型校正决定系数(Adjusted R -squared)趋近 1, 且预测误差平方和(Predicted error sum of squares, PRESS)最小, 因此能准确反映混料实验钒氧化率结果。该模型置信度的分析见表 5, 表中各因子共线性较弱($5 > VIF > 0$), 因子间不存在明显相关关系。由表 5 可知, 单盐对钒氧化率的影响由大至

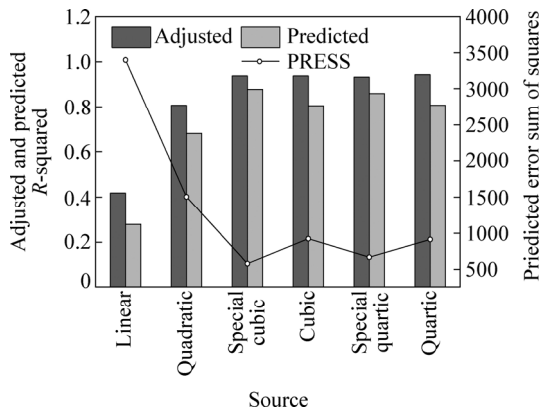


图 8 6 种模型对钒氧化率拟合结果的统计分析
Fig. 8 Statistical analysis of fitted results of vanadium oxidation rate by six models

表 5 特殊三次方模型置信度分析

Table 5 Confidence interval analysis of fitted results of special cubic model

Factor	Coefficient estimate	Freedom	Standard error	95% CI		VIF
				low	high	
A	58.28	1	3.12	51.63	64.92	2.95
B	46.08	1	3.12	39.44	52.72	2.95
C	18.27	1	3.12	11.62	24.91	2.95
AB	1.84	1	14.52	-29.11	32.79	3.68
AC	88.03	1	14.52	57.08	118.98	3.68
BC	5.67	1	14.52	-25.28	36.62	3.68
ABC	463.56	1	79.42	294.29	632.84	2.75

VIF is variance inflation factor.

小的顺序为: NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃; 各因素对钒氧化率的影响由大至小的顺序为: (NaCl+Na₂SO₄+Na₂CO₃)、(NaCl+Na₂CO₃)、NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃、(Na₂SO₄+Na₂CO₃)、(NaCl+Na₂SO₄)。

通过对钒氧化率测定值的特殊三次方模型拟合, 得到多元回归方程(4), 以表征钒氧化率 $F(x)$ 拟合结果:

$$F(x)=5.8278A+4.6081B+1.8268C+0.0184A \times B+0.8803A \times C+0.0567B \times C+0.4636A \times B \times C \quad (4)$$

特殊三次方模型拟合所得回归方程中, 方程系数体现各单盐、双盐间及复合盐间在反应中的贡献。复合盐中, NaCl 与 Na₂CO₃ 之间产生协同作用, 对钒氧化率的提升效果好于两单盐效果之和。Na₂SO₄ 与另两种盐间无明显协同作用, 与 2.1.2 节中所述规律相符。

2.2.2 钒氧化率测定值与加权值的响应面比较分析

采用响应面分析方法直观对比焙烧产物中钒氧化率的测定值与加权值情况, 以明确焙烧过程中 3 种钠盐的协同作用对钒氧化率的影响。

表 4 中显示与混料实验所得钒氧化率测定值对应的钒氧化率加权值。依 2.2.1 节所述方法, 采用多种模型拟合所得加权值, 结果表明: 三次方(Cubic)及四次方(Quartic)拟合模型均相对较好, 两者 p 值均小于 0.05, 模型的统计学意义显著。两种拟合模型的优劣需借助模型方差分析进行比较。

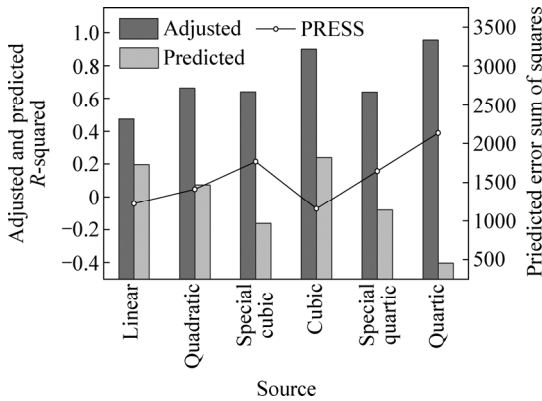


图 9 6 种模型对钒氧化率加权值拟合结果的统计分析
Fig. 9 Statistical analysis of fitted results of weighted value by six models

6 种模型拟合结果统计分析见图 9。四次方模型能准确反应混料实验的钒氧化率。通过对钒氧化率加权值的四次方模型拟合, 得到多元回归方程(5), 以表征钒氧化率 $F(x)$ 拟合结果:

$$F(x)=6.031A+4.431B+1.468C+0.138A \times B+0.3427A \times C+0.5812B \times C-0.03621A \times B \times (A-B)-0.10584A \times C \times (A-C)-0.06964B \times C \times (B-C) \quad (5)$$

按照钒氧化率测定值及加权值的多元回归方程绘制等高线图及响应面图,以直观了解3种钠盐的协同作用对钒氧化率的影响,结果如图10至图11所示。

图10和图11所示为焙烧过程中复合添加剂作用下钒氧化率测定值及加权值的等高线图及三维响应曲面图。由图10(a)及图10(b)对比可明显看出,钒氧化率测定值相比加权值整体上有显著增加,表明3种盐混合成的复合添加剂极大促进钒的氧化过程。需要注意的是:在图10(b)中,在 Na_2SO_4 含量大于80%的区域及AB边界区域内与图10(a)相同位置处,钒氧化率响应值均处于45%~55%的范围内。表明 Na_2SO_4 与NaCl没有发生明显协同作用,对钒氧化的影响不显著;而 Na_2CO_3 含量大于70%的区域内,钒氧化率加权值高于测定值,说明此时 Na_2CO_3 对钒的氧化产生一定的阻碍作用,这与2.1节中的推断是相同的;图10(a)中AC边界区域的响应值与图10(b)相比发生明显增加,表明NaCl与 Na_2CO_3 协同作用,促进钒氧化率提高。

总体来说,焙烧产物中钒氧化率较高的区域(钒氧化率 $\geq 70\%$)大致存在于图10(a)中取值范围为: $60\% > w(\text{NaCl}) > 40\%$, $35\% > w(\text{Na}_2\text{SO}_4) > 15\%$, $40\% >$

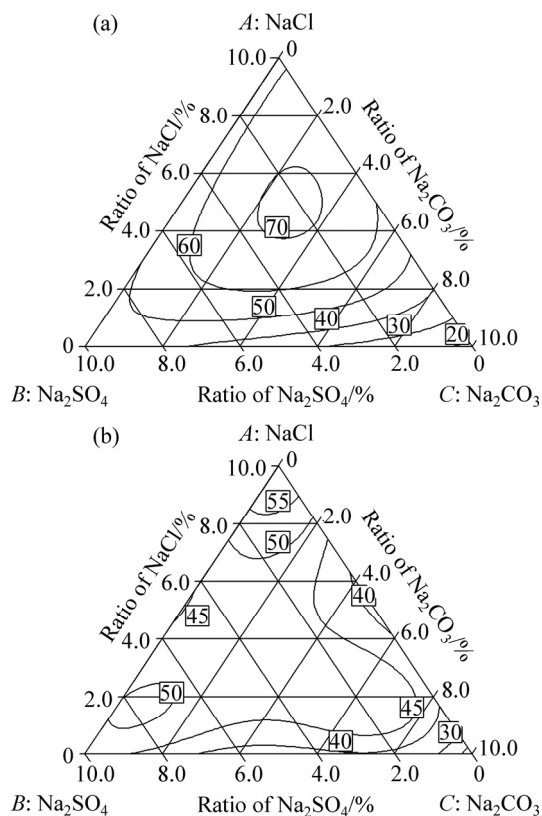


图10 焙烧产物钒氧化率测定值及加权值的等高线图

Fig. 10 Contours of measured value (a) and weighted value (b) of vanadium oxidation rate in roasted slag

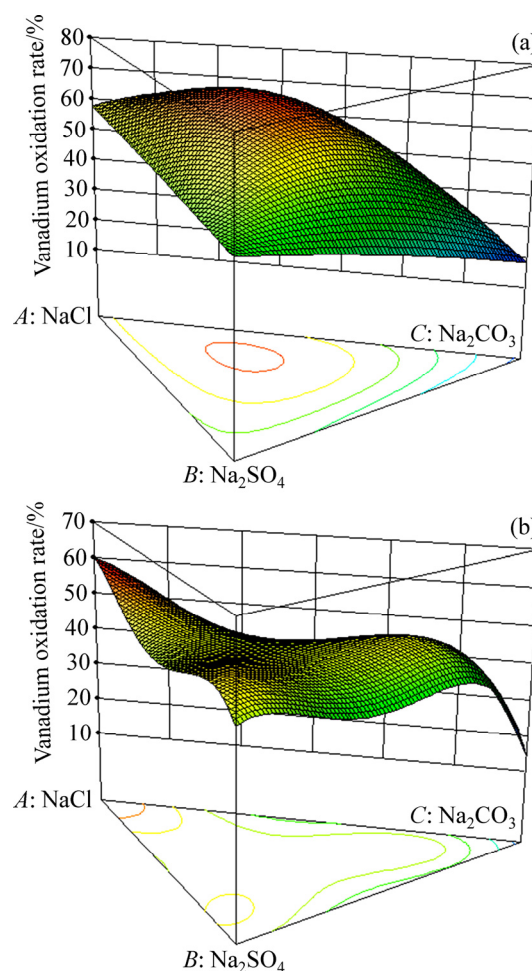


图11 焙烧产物钒氧化率测定值(a)及加权值(b)的响应曲面
Fig. 11 Response surfaces of measured value (a) and weighted value (b) of vanadium oxidation rate in roasted slag

$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 20\%$ 所围成的区域内。区域外钒氧化率向3个端点方向逐步减少。以图形中心为基点,则高钒氧化率区域偏向 Na_2SO_4 含量较少的方向。因此,要获得钒氧化率大于70%的焙烧产物,复合添加剂中3种盐的添加量由大到小的顺序应遵循NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 的原则。

在试验结果分析及模型拟合的基础上,通过特殊三次方模型多元回归方程,得到钒氧化率最高时所对应的各试验因素取值的最优化方案。当NaCl添加量为4.96%, Na_2CO_3 添加量为2.71%, Na_2SO_4 添加量为2.33%时,可获得71.56%的焙烧产物最高钒氧化率。

3 结论

1) 对 Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 来说, Na_2CO_3 在与NaCl混合为复合钠盐时产生的协同作用能促进焙烧过程钒

的氧化,但在复合盐中所占比例大于40%时会阻碍钒氧化过程的进行。在复合钠盐中, Na_2SO_4 所占比例的改变在焙烧时对钒氧化影响不明显。 Na_2SO_4 加入量在20%~40%以内可在保证较高钒氧化率的同时减少NaCl用量。在保证焙烧矿中钒氧化率的前提下,作为替代,两种钠盐可最多使焙烧添加剂中NaCl用量减少60%左右。

2) 对两种添加剂间协同作用的研究表明,NaCl与 Na_2CO_3 共同作用,促进长石的生成和消耗,进而促进云母中钒加速氧化,产生正向协同作用,并且使复合盐作用下钒氧化率增加量大于两单盐作用下钒氧化率增加量之和。 Na_2SO_4 与NaCl和 Na_2CO_3 的协同作用均不显著,对应钒氧化率增加量小于 Na_2SO_4 单独作用下的增加量,主要起减少NaCl用量的作用。

3) 对焙烧产物钒氧化率的混料实验设计表明:焙烧产物中钒氧化率较高的区域大致存在于取值范围为: $60\% > w(\text{NaCl}) > 40\%$, $35\% > w(\text{Na}_2\text{SO}_4) > 15\%$, $40\% > w(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 20\%$ 所围成的区域内。复合添加剂中3种盐添加量由大到小的顺序遵循NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 的原则,可保证得到钒氧化率大于70%的焙烧产物。

4) 采用特殊三次方模型拟合焙烧产物中的钒氧化率,得到的最优化方案表明:当NaCl添加量为4.96%, Na_2SO_4 添加量为2.33%, Na_2CO_3 添加量为2.71%时,可获得焙烧产物钒氧化率最高,达到71.56%。

REFERENCES

- [1] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Processing of vanadium: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(9): 793–805.
- [2] WANG Li, SUN Wei, LIU Run-qing, GU Xiao-chuan. Flotation recovery of vanadium from low-grade stone coal[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 1145–1151.
- [3] 陈铁军, 邱冠周, 朱德庆. 石煤提钒焙烧过程钒的价态变化及氧化动力学[J]. *矿冶工程*, 2008(3): 64–67.
CHEN Tie-jun, QIU Guan-zhou, ZHU De-qing. Valence variation and oxidation kinetics of vanadium during vanadium-bearing stone coal roasting[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2008(3): 64–67.
- [4] 叶国华, 张爽, 何伟, 童雄, 吴宁. 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(1): 146–157.
YE Guo-hua, ZHANG Shuang, HE Wei, TONG Xiong, WU Ning. Process mineralogy characteristics of stone coal and its relationship to vanadium extraction[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, 38(1): 146–157.
- [5] ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu, LIU Tao, CHEN Tie-jun, HUANG Jing. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109(1/2): 116–124.
- [6] LI Xin-sheng, XIE Bing, WANG Guang-en, LI Xiao-jun. Oxidation process of low-grade vanadium slag in presence of Na_2CO_3 [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1860–1867.
- [7] 潘自维, 王大卫, 杜浩, 陈刚, 郑诗礼, 王少娜, 张懿. 活性炭强化钒渣中钒、铬提取技术[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(8): 2171–2180.
PAN Zi-wei, WANG Da-wei, DU Hao, CHEN Gang, ZHENG Shi-li, WANG Shao-na, ZHANG Yi. Extraction technology of vanadium and chromium from vanadium slags in presence of activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(8): 2171–2180.
- [8] CAI Zhen-lei, ZHANG Yi-min, LIU Tao, HUANG Jing. Mechanisms of vanadium recovery from stone coal by novel BaCO_3/CaO composite additive roasting and acid leaching technology[J]. *Minerals*, 2016, 6(2): 26.
- [9] 赵强, 宁顺明, 余宗华, 黄臻高. 石煤复合添加剂焙烧提钒试验研究[J]. *稀有金属*, 2013, 37(6): 961–967.
ZHAO Qiang, NING Shun-ming, SHE Zong-hua, HUANG Zhen-gao. Extracting vanadium from stone coal with composite additive[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, 37(6): 961–967.
- [10] CHEN Tie-jun, ZHANG Yi-min, SONG Shao-xian. Improved extraction of vanadium from a Chinese vanadium-bearing stone coal using a modified roast-leach process[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(5): 778–784.
- [11] SHLEWIT H, ALIBRAHIM M. Extraction of sulfur and vanadium from petroleum coke by means of salt-roasting treatment[J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6): 878–880.
- [12] SADYKHOV G B. Oxidation of titanium-vanadium slags with the participation of Na_2O and its effect on the behavior of vanadium[J]. *Russian Metallurgy*, 2008(6): 449–458.
- [13] 叶龙刚, 唐朝波, 陈永明, 杨声海, 唐谟堂, 刘勇强. 无还原剂时脉石在 Na_2CO_3 -NaCl低温熔盐体系中的反应行为研究[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(2): 73–76.
YE Long-gang, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming, YANG Sheng-hai, TANG Mo-tang, LIU Yong-qiang. Reaction behavior of gangue in Na_2CO_3 -NaCl molten salt system without reductant[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(2): 73–76.
- [14] 韩诗华, 张一敏, 包申旭, 胡杨甲. 湖北某高钙低品位含钒石煤钠化焙烧研究[J]. *金属矿山*, 2012(9): 83–86.
HAN Shi-hua, ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu, HU Yang-jia. Sodium roast and extraction of vanadium from low grade stone coal with high calcium from Hubei[J]. *Metal Mine*, 2012(9): 83–86.
- [15] NAZARI E, RASHCHI F, SABA M, MIRAZIMI S M.

- Simultaneous recovery of vanadium and nickel from power plant fly-ash: Optimization of parameters using response surface methodology[J]. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2687–2696.
- [16] 雷 辉, 陈建梅, 胡盛强, 胡蓝双, 高 峰, 颜文斌. 复合添加剂对石煤提钒焙烧与浸出工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(1): 33–36.
- LEI Hui, CHEN Jian-mei, HU Sheng-qiang, HU Lan-shuang, GAO Feng, YAN Wen-bin. Study on effect of composite additive on roasting and leaching processes for vanadium extraction from stone coal[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(1): 33–36.
- [17] 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.
- [18] 李 刚, 朱媛媛, 易凌云, 赵 伟, 杜爱玲, 齐 涛. 低品位钾盐助剂焙烧与水浸及结晶制备钾盐[J]. *过程工程学报*, 2016, 16(4): 684–691.
- LI Gang, ZHU Yuan-yuan, YI Ling-yun, ZHAO Wei, DU Ai-ling, QI Tao. Preparation of potassium salt from low grade potassium ore with additive-assisted roasting, water leaching and crystallization[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2016, 16(4): 684–691.
- [19] 徐锦明, 马鸿文, 郭庆丰, 杨冰北. 霞石正长岩中温烧结反应过程研究[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2010, 40(6): 1295–1330.
- XU Jin-ming, MA Hong-wen, GUO Qing-feng, YANG Bing-bei. Sintering reaction process in the system of the nepheline syenite: An experimental study[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2010, 40(6): 1295–1330.

Synergistic and strengthen effect of composite sodium salt on vanadium extraction of siliceous shale

YANG Xin-long¹, FENG Ya-li¹, LI Hao-ran², DU Zhu-wei²

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. National Key State Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The synergistic and strengthen effect of composite sodium salt on vanadium extraction from siliceous shale of roasting were investigated. The results show that, when the added amount of Na_2CO_3 is less than 40% of the total mass of the composite sodium salt, Na_2CO_3 and NaCl will jointly promote the formation and consumption of feldspar. The change of Na_2SO_4 content of composite salts has no obvious effect on vanadium oxidation. It can be added with 20%–40% Na_2SO_4 in composite salts in place of NaCl . Without reducing vanadium oxidation rate, the two salts can replace up to 60% NaCl . To get more than 70% of vanadium oxidation rate, the order for content with each salt in composite salts from high to low should follow the principle of NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 . The special cubic model was used to optimize the vanadium oxidation rate. The results show that with 4.96% (mass fraction) NaCl , 2.33% Na_2SO_4 and 2.71% Na_2CO_3 , vanadium oxidation rate is 71.56%.

Key words: siliceous shale; composite sodium salt; vanadium oxidation; additive

Foundation item: Project(2015ZX07205-003) supported by the Major Science and Technology Program for Water Pollution Control, China; Project(DY125-15-T-08) supported by the Treatment and China Ocean Mineral Resources Research & Development Program, China

Received date: 2016-12-21; **Accepted date:** 2017-05-16

Corresponding author: FENG Ya-li; Tel: +86-10-62311181; E-mail: ylfeng126@126.com

(编辑 龙怀中)