

## 含钒石煤的氧化焙烧机理

何东升, 冯其明, 张国范, 欧乐明, 卢毅屏

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDX)等技术对石煤氧化焙烧过程进行研究, 考察焙烧对钒浸出的影响。结果表明: 石煤在氧化焙烧过程中, 有机质和黄铁矿首先被氧化, 含钒伊利石晶体结构在 750~850 °C 被破坏, V(III)和 V(IV)氧化反应达到平衡时, 钒浸出率达到最大值; 当焙烧温度高达 1 050 °C 时, 物料烧结使钒被包裹, 这是在 1 050 °C 焙烧后钒浸出率急剧降低的主要原因。

**关键词:** 石煤; 钒; 氧化; 焙烧; 浸出

中图分类号: TF 803.21

文献标识码: A

## Mechanism of oxidizing roasting process of vanadium containing stone coal

HE Dong-sheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The oxidizing roasting process of vanadium containing stone coal was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrum analysis (EDX), and the effects of roasting conditions on leaching rate of vanadium were studied. The results show that in the roasting process, the organic matter and pyrite are oxidized firstly. When the roasting temperature is in the range of 750–850 °C, the crystal structure of illite containing vanadium is gradually destroyed, the oxidation reaction of V(III) and V(IV) reaches a balance, and the leaching rate of vanadium reaches the best. When the roasting temperature reaches 1 050 °C, the vanadium is enwrapped by sintered matter, which is the main reason making the leaching rate of vanadium decrease quickly.

**Key words:** stone coal; vanadium; oxidation; roasting; leaching

石煤是一种含钒的炭质页岩, 在我国储量巨大, 以  $V_2O_5$  计约为  $1.18 \times 10^8$  t, 占我国钒矿资源的 87%<sup>[1-2]</sup>。我国从 20 世纪 70 年代起开始从石煤中提钒, 采用的工艺流程为钠盐焙烧—水浸—酸沉粗钒—碱溶—铵盐沉钒—热解脱氨制精钒的传统工艺。该工艺回收率低, 且存在严重的环境污染, 已被淘汰。在传统工艺的基础上, 科研人员开发了新工艺<sup>[3-4]</sup>, 如空白焙烧—酸浸—净化—沉钒—制精钒工艺、空白焙烧—酸浸—萃取(离子交换)—沉钒—制精钒工艺、直接酸浸—萃取—沉钒—制精钒工艺等。这些工艺与传统工艺相比, 钒回收率和资源利用率大幅度提高, 在钒浸出

率、生产成本、设备投资和环保等方面各有优势, 但总体来说, 未取得重大技术突破。从发展趋势来看, 石煤提钒技术的发展方向是绿色、高效。

石煤提钒技术的突破, 需要相关理论研究的支持。石煤提钒工艺原则上均需要先焙烧后浸出<sup>[3-5]</sup>。焙烧是石煤提钒工艺中的一个重要环节, 焙烧效果直接影响钒浸出率, 因而, 在一定程度上决定全流程的钒总回收率<sup>[6]</sup>。现有的关于石煤焙烧的研究工作, 多侧重于焙烧技术的研究<sup>[7-9]</sup>, 大多研究焙烧添加剂<sup>[10]</sup>、焙烧工艺<sup>[8]</sup>对焙烧效果的影响, 对于石煤焙烧过程机理、机制缺乏深入的研究。关于焙烧机理的研究<sup>[11-12]</sup>多以氯

化钠焙烧体系为对象,对无添加剂的氧化焙烧体系研究较少。为此,本文作者以氧化焙烧体系为研究对象,通过焙烧和浸出实验,并结合X射线衍射、扫描电镜和能谱分析等技术,对焙烧过程中相关机理进行探讨,为石煤提钒技术开发与生产实践提供指导和借鉴。

## 1 实验

### 1.1 矿样

石煤原矿取自湖南某地,主要矿物为石英,其次为高岭石、伊利石、黄铁矿、方解石、重晶石等,有机质含量为18%左右。钒主要赋存于伊利石矿物中,少量赋存于石榴石和电气石中。表1所列为石煤原矿的元素分析结果。

表1 石煤原矿的化学成分分析

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

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
0.71	2.69	0.29	5.92	2.54	61.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	lg
5.57	1.08	0.72	1.29	0.09	17.59

### 1.2 实验方法

将石煤矿石破碎并粉碎到75.2%小于0.074 mm,混匀后放入坩埚内,置入设定温度的马弗炉内焙烧;焙烧一定时间后,取出坩埚,自然冷却后取样进行相关分析测试。浸出实验每次称取20 g焙烧渣,在相同浸出条件下进行浸出。浸出条件为:1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作浸出剂,在95 °C下浸出4 h,液固比(液体体积(mL)与固体质量(g)的比)为5:1,采用磁力搅拌。浸出完成后,过滤,浸出渣烘干称质量,取样分析钒含量,计算浸出率。

钒浸出率( $\eta$ )按下式计算:

$$\eta = \left(1 - \frac{m_2\gamma}{m_1\alpha}\right) \times 100\%$$

式中  $\eta$  为钒浸出率;  $m_1$  为浸出试样质量;  $m_2$  为浸出渣质量;  $\alpha$  为试样中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量;  $\gamma$  为浸出渣中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧渣的 XRD 分析

石煤原矿通过 X 射线检测出来的主要矿物有石英、伊利石、高岭石、黄铁矿、方解石、重晶石等,还有少量长石、云母和钙钒榴石,见图1谱线(a)。此外,石煤原矿中还有18%左右的有机质。石煤中有机质主要有2种,炭质和有机碳。炭质为非结合碳,有机碳为碳氢大分子有机物中的碳<sup>[12]</sup>。在石煤焙烧过程中,由于有机质氧化的自由能较低,故有机质首先被氧化,发生燃烧反应。石煤中黄铁矿属于还原性物质,在450 °C左右,可氧化为赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[13]</sup>。对比图1谱线(a)和(b),谱线(a)中黄铁矿的衍射峰( $d=0.243$  nm,  $d=0.192$  nm,  $d=0.164$  nm)在谱线(b)中消失,且在谱线(b)中出现明显的赤铁矿衍射峰( $d=0.262$  nm,  $d=0.184$  nm,  $d=0.169$  nm,  $d=0.369$  nm),表明黄铁矿在600 °C焙烧后全部被氧化为赤铁矿,氧化反应可表示为<sup>[13]</sup>:  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ 。对比谱线(b)和(c),伊利石衍射峰有所减弱,但峰位置未发生变化,可能是伊利石晶体脱除羟基失去羟基后,其基本结构骨架不变<sup>[14]</sup>;谱线(d)中伊利石衍射峰( $d=1.016$  nm,  $d=0.505$  nm,  $d=0.453$  nm)已完全消失,表明伊利石晶体结构被破坏。在950 °C焙烧渣的谱线(e)中,云母矿物的衍射峰<sup>[15-16]</sup> ( $d=0.311$  nm)消失,表明云母矿物的晶体结构也被破坏。在1050 °C焙烧渣谱线(f)中,赤铁矿的某些衍射峰<sup>[14]</sup> ( $d=0.368$  nm,  $d=0.184$  nm,  $d=0.169$  nm,  $d=0.149$  nm)消失,部分衍射峰( $d=0.270$  nm,  $d=0.252$  nm,  $d=0.145$  nm)强度减弱。同时,在(f)中,石英衍射峰强度减弱,且有明显的鳞石英衍射峰( $d=4.07$ )出现,表明在1050 °C焙烧后,部分石英转变为高温石英<sup>[17]</sup>。

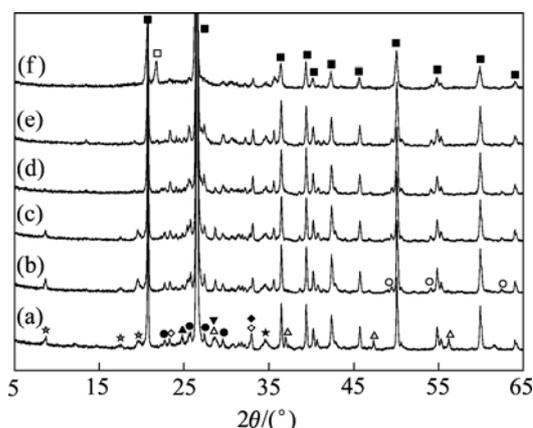


图1 石煤原矿在不同温度下焙烧3 h后的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of roasted residue after roasting for 3 h at different roasting temperatures: (a) Raw ore; (b) 600 °C residue; (c) 750 °C residue; (d) 850 °C residue; (e) 950 °C residue; (f) 1050 °C residue; ☆—Illite; ○—Feldspar; ◇—Barytes; ▲—Kaolinite; △—Pyrite; ▼—Mica; ◆—Vaterite; ★—Goldmanite; ○—Hematite; ■—Quartz; □—Tridymite

2.2 焙烧渣的 SEM 分析

图 2 所示为石煤原矿、750 °C 氧化焙烧渣、1 050 °C 氧化焙烧渣的 SEM 像。由图 2(a)可以看出, 样品中有较多的细粒颗粒(<5 μm), 呈鳞片状块体, 主要为层状的铝硅酸盐矿物。从图 2(b)可以看出, 大部分细颗粒相互粘结在一起, 形成直径为 5~20 μm 的球团; 部分颗粒之间发生轻度的烧结现象, 鳞片状颗粒层面边缘模糊, 但仍然保持层状结构, 表明虽发生轻度烧结, 但矿物晶体结构基本骨架未被破坏。结合焙烧渣的 XRD 分析结果可推测, 含钒的伊利石矿物在此焙烧过程中发生了脱羟基变化, 但层状结构未被破坏。

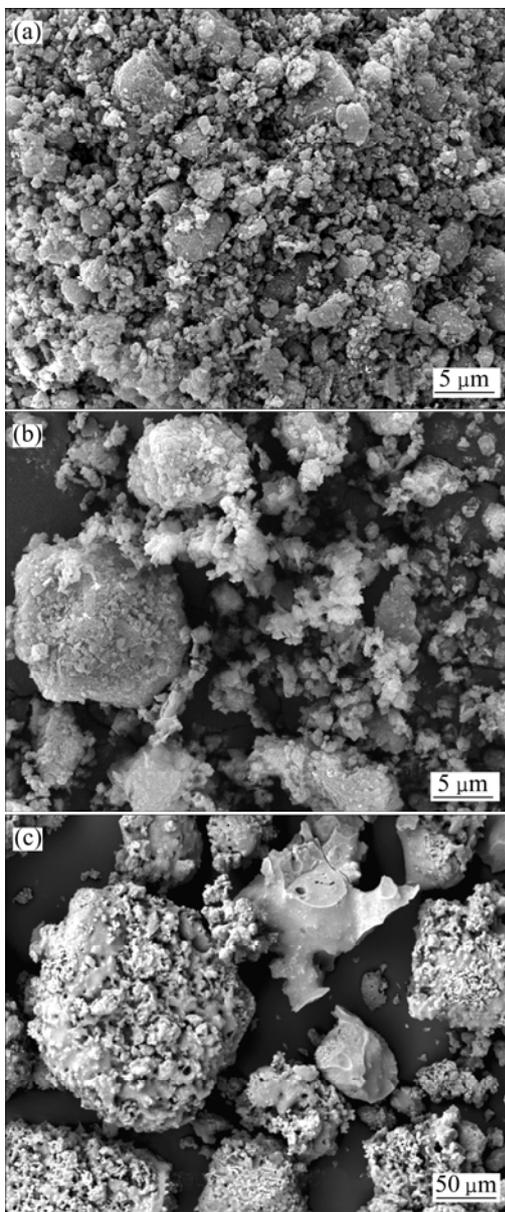


图 2 石煤原矿和在不同温度下焙烧后的样品的 SEM 像  
Fig.2 SEM images of raw ore and roasted residue: (a) Raw ore;

(b) Roasted residue at 750 °C; (c) Roasted residue at 1 050 °C  
图 2(c)所示为石煤原矿在 1 050 °C 下焙烧 3 h 后的 SEM 像, 可以看出, 大部分颗粒发生“熔融”, 有明显“玻璃体”出现, “玻璃体”大小为 50~150 μm, 其表面致密光滑, 由此可知在此焙烧温度下, 物料发生严重烧结, 在焙烧过程中有液相生成。

图 3 所示为 1 050 °C 焙烧渣的 SEM 像中“玻璃体”光滑表面上某一微区的能谱分析结果, 表 2 所列对应元素含量。由表 2 可知, “玻璃体”表面, 除 Al 和 Si 元素外, 还有 Ba、Fe、K、V、Ca 和 Mg 等元素, 没有 S 元素。“玻璃体”的形成, 是物料在焙烧过程中发生液相烧结所致。从其表面的元素分布和含量来看, 可推断石煤原矿中部分石英、含钒伊利石、石灰石、重晶石以及黄铁矿(焙烧过程中氧化为赤铁矿)均参与了“玻璃体”的形成。对于赤铁矿, 其在 1 050 °C 焙烧渣的 XRD 谱线图 1(f)中的衍射峰消失, 就是有力的证据。纯重晶石熔点较高, 为 1 580 °C, 在 1 050 °C 焙烧时, 理论上是不会熔融的, 但在有赤铁矿存在时, 在约 1 100 °C, 两者便可发生反应, 生成铁酸钡<sup>[18]</sup>:  
 $2BaSO_4 + 12Fe_2O_3 = 2BaFe_{12}O_{19} + 2SO_2 + O_2$ 。重晶石除了与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生反应生产铁酸盐外, 还可与 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等反应生成硅酸盐 (BaSiO<sub>3</sub>、Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 和铝酸盐 (BaAlO<sub>4</sub>)。这些物质在高温时易形成低熔点物质, 使物料烧结<sup>[17]</sup>, 这可能是“玻璃体”形成的主要原因。

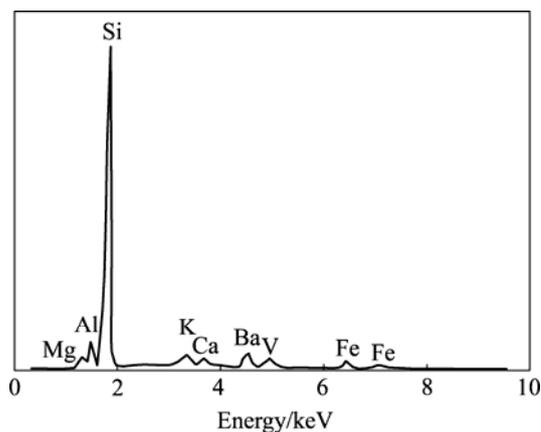


图 3 1 050 °C 焙烧渣的能谱分析结果  
Fig.3 Results of energy spectrum analysis of roasted residue at 1 050 °C

表 2 1 050 °C 焙烧渣的能谱分析元素含量的结果  
Table 2 Element contents of energy spectrum analysis of roasted residue at 1 050 °C (mass fraction, %)

MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO
-----	--------------------------------	------------------	------------------	-----	-------------------------------	--------------------------------	-----

0.35 5.70 72.18 2.55 1.43 2.94 5.48 9.38

值得注意的是,在“玻璃体”表面存在的钒,含量达到 2.94%。由此可见,含钒的伊利石参与了烧结反应,赋存于其晶体结构中的钒被“束缚”在玻璃体表面,或“包裹”在“玻璃体”内。

### 2.3 焙烧过程中钒的氧化

石煤焙烧的目的是实现低价态钒的氧化和转化,即使使石煤中钒由 V(III)氧化为 V(IV)或 V(V),并转化为水或酸易溶性钒<sup>[19-20]</sup>。钒在不同温度焙烧渣中价态分布与焙烧温度的关系见图 4 所示。为方便讨论,可将图 4 划分为 3 个区域: I 区、II 区和 III 区。在石煤原矿中, V(III)、V(IV)和 V(V)相对含量分别为 54.28%、24.29%和 21.43%。在 I 区(<600 °C), V(III)相对含量随焙烧温度升高逐渐降低,由 54.28%降低到 20%左右; V(IV)相对含量随焙烧温度升高逐渐增加,由 24.29%增加到 50%左右; V(V)相对含量基本保持不变。结果表明在此区间,主要进行的是 V(III)氧化为 V(IV)的反应。在 II 区(600~850 °C), V(III)相对含量继续降低,但降低趋势变缓,由 20%降低到 10%左右; V(IV)相对含量急剧降低,由 50.70%急剧降低到 18.41%; V(V)相对含量急剧增加,由 24.67%增加到 71.87%,表明在此区间内,同时存在 V(III)→V(IV)和 V(IV)→V(V)的氧化反应,但主要反应是 V(IV)→V(V)。在 III 区, V(III)、V(IV)和 V(V)相对含量均基本保持不变。其原因可能有 2 种,一是钒氧化还原反应达到动态平衡状态,二是氧化还原反应被中止,反应物无法参与反应(物料烧结)。由图 4 可见,钒氧化还原反应达到终点温度为 850 °C 左右,继续提升焙烧温度,对钒氧化影响不大。

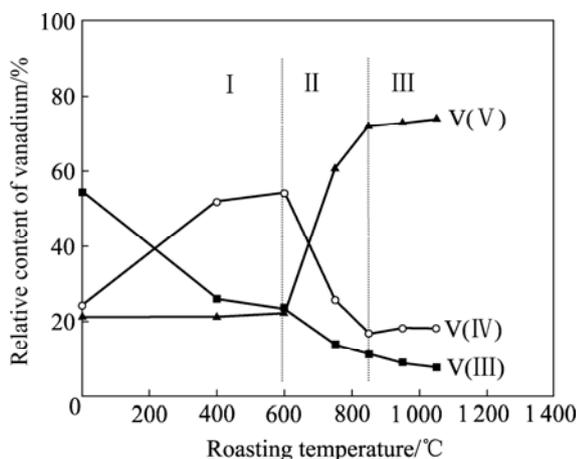


图 4 焙烧 3 h 时焙烧温度与钒价态分布的关系

Fig.4 Relationship between roasting temperature and valence distribution of vanadium when roasting for 3 h (Notice:

roasting temperature 0 means raw ore)

### 2.4 焙烧过程对钒浸出的影响

在石煤焙烧过程中,影响焙烧效果的因素有多方面。外因主要是焙烧炉型、焙烧方式,焙烧温度、焙烧时间、焙烧添加剂种类及配比、试样粒度和焙烧气氛等;内因主要有石煤的物质组成、钒赋存状态、钒价态分布及焙烧反应机制等<sup>[11]</sup>。内因是无法改变的,外因中重要的因素是焙烧温度和时间。焙烧温度决定化学反应和物相变化的可能性,焙烧时间决定反应的进行和物相变化的程度。图 5 和图 6 所示分别为焙烧温度和焙烧时间对钒浸出率的影响。从图 5 中可以看出,当石煤原矿焙烧不用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 直接浸出时,钒浸出率仅为 22%左右;400 °C 的焙烧渣,浸出率可达到 30%左右;在低于 850 °C 时,随焙烧温度的升高,浸出率也明显提高,且在 800 °C 附近,浸出率达到最大值;当焙烧温度超过 850 °C 时,浸出率随温度的升高急剧降低;1050 °C 焙烧渣,钒浸出率只有 15%左右。图 6 表明在试验采用的焙烧时间内,焙烧时间对钒浸出率影响不大,焙烧 0.5 h 到 1 h 小时即可。

石煤原矿采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 直接浸出,钒浸出率仅为 20%,可能有 2 个方面的原因:一是在石煤原矿中钒主要以晶格取代形式赋存在伊利石等粘土矿物晶体结构中<sup>[21]</sup>。要浸出这部分钒,需要先破坏伊利石矿物的晶体结构,而石煤原矿中含有 18%左右的炭质,炭质覆盖在矿物颗粒的表面,在浸出过程中阻碍了 H<sup>+</sup>与含钒矿物发生反应,因而,无法破坏含钒矿物晶体结构;二是石煤原矿中钒主要以 V(III)(54.24%)存在, V(III)不易溶于 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,只有通过焙烧将 V(III)氧化为在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中易溶的 V(IV)或 V(V),才能使 V(III)由固相转为液相,即被浸出。

在 400~600 °C 时焙烧,石煤原矿中炭质发生燃烧反应消耗完全,矿物颗粒表面没有覆盖炭质,有利于 H<sup>+</sup>与含钒矿物作用;同时,炭质燃烧完全后,会生成一定量的孔隙,这种孔隙结构为 H<sup>+</sup>的扩散提供通道,有利于 H<sup>+</sup>对含钒矿物晶体结构的破坏,因而,浸出率显著提高。

在 600~850 °C 时焙烧,石煤原矿中炭质、黄铁矿等还原性物质氧化完全后,随焙烧过程继续进行,伊利石等粘土矿物开始失去结晶水<sup>[14]</sup>,赋存在含钒矿物晶体结构中的钒被完全释放出来,并被氧化为 V(IV)或 V(V),故浸出率逐渐提高并达到最高值。

在 850~1050 °C 时焙烧,伊利石失去羟基后,随焙烧继续进行,伊利石晶体结构中硅氧四面体骨架开始破坏,结构变形越来越严重。试样在此焙烧温度范围内,随温度升高,逐渐发生烧结,且温度越高,烧

结越严重; 钒被包裹在烧结产生的“玻璃体”中(见图2)。这种“玻璃体”难溶于酸、碱, 因而, 被包裹的钒无法浸出。

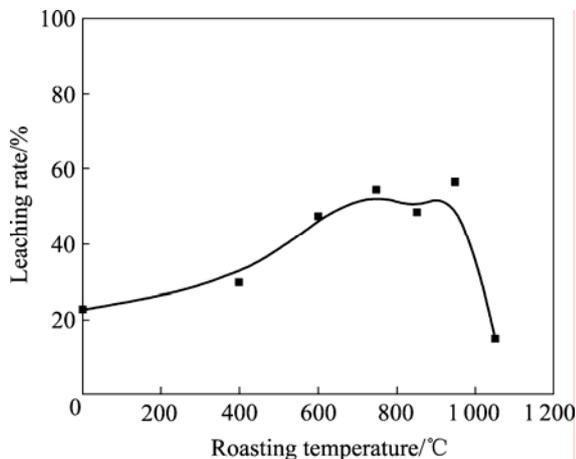


图5 焙烧时间为3 h时焙烧温度对钒浸出率的影响

Fig.5 Effect of roasting temperature on vanadium leaching rate when roasting time for 3 h (Notice: roasting temperature 0 means raw ore)

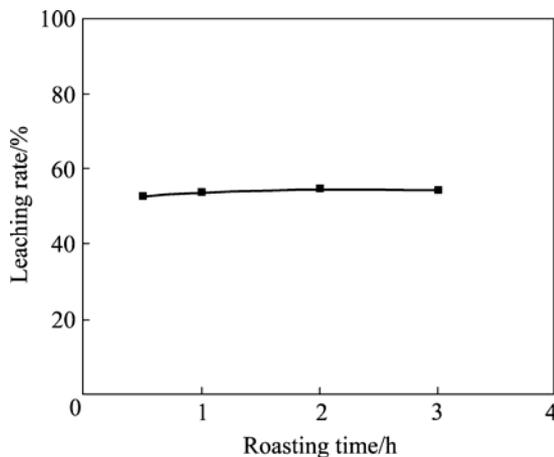


图6 焙烧温度为750 °C时焙烧时间对钒浸出率的影响

Fig.6 Effect of roasting time on vanadium leaching rate at 750 °C

### 3 结论

1) 在石煤氧化焙烧过程中, 还原性的有机质和黄铁矿在低于 600 °C时反应完全, 黄铁矿氧化为赤铁矿; 焙烧温度在 750~850 °C时, 含钒的伊利石晶体层状骨架被破坏, 赋存于晶体结构中的钒被释放出来; 当焙烧温度高于 850 °C时, 物料逐渐发生烧结, 温度越高, 烧结越严重。

2) 在焙烧过程中, V(III)先氧化为 V(IV), 然后

V(IV)氧化为 V(V), 最终, V(III)、V(IV)和 V(V)相对含量保持不变; 当焙烧温度高于 850 °C时, 温度对钒氧化影响不大。

3) 焙烧过程中物料烧结使钒被包裹, 是在 1050 °C焙烧后钒浸出率急剧降低的主要原因。

4) 焙烧效果直接影响钒浸出率, 好的焙烧效果应满足 3 个条件: V(III)和 V(IV)氧化反应进行完全; 含钒矿物晶体结构被破坏; 物料未严重烧结, 钒未被包裹。

### REFERENCES

- [1] 宾智勇. 石煤提钒研究进展和五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16-20.  
BIN Zhi-yong. Progress of the research on extraction of vanadium pentoxide from stone coal and the market of the  $V_2O_5$ [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(1): 16-20.
- [2] LAN Yao-zhong, LIU Jin. Review of vanadium processing in China[J]. Engineer Sciences, 2005, 3(3): 58-62.
- [3] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.  
QI Ming-jian. The status and prospects of vanadium leaching from stone coal[J]. Hydrometallurgy of China, 1999, 72(4): 1-10.
- [4] 邴 桔, 龚 胜, 龚竹青. 从石煤中提取五氧化二钒的工艺研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(5): 670-676.  
BING Ju, GONG Sheng, GONG Zhu-qing. Extraction technology of  $V_2O_5$  from stone coal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(5): 670-676.
- [5] HE Dong-sheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping. Study on leaching vanadium from roasting residue of stone coal[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2008, 25(4): 181-184.
- [6] 邹晓勇, 欧阳玉祝, 彭清静, 田仁国. 含钒石煤无盐焙烧酸浸生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 化学世界, 2001(3): 117-119.  
ZOU Xiao-yong, OUYANG Yu-zhu, PENG Qing-jing, TIAN Reng-guo. Study on the process of producing vanadium pentoxide from bone coal vanadium mine by no-salt-roasting and acid leaching[J]. Chemistry World, 2001(3): 117-119.
- [7] 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.  
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.
- [8] 马胜芳, 张光旭. 钙化焙烧粘土钒矿提钒过程的研究(I): 焙烧工艺的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 813-817.

- MA Sheng-fang, ZHANG Guang-xu. Leaching process of vanadium from argillaceous vanadium ore using calcified roasting(I): Study on roasting technology[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(6): 813-817.
- [9] 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.
- OU YANG Guo-qiang, ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da, LI Yi, XIE Seng. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 750-754.
- [10] 邹晓勇, 田仁国. 含钒石煤复合添加剂焙烧法生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 湖南冶金, 2005, 33(5): 3-9.
- ZOU Xiao-yong, TIAN Reng-guo. The study of the producing process of vanadium pentoxide from containing vanadium bone coal by composite additives roasting[J]. Hunan Metallurgy, 2005, 33(5): 3-9.
- [11] 许国镇. 石煤中钒的价态及物质组成对提钒工艺的指导作用[J]. 煤炭加工与综合利用, 1985(5): 5-8.
- XU Guo-zhen. The guidance of vanadium valence and composition to vanadium leaching techniques[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 1985(5): 5-8.
- [12] 李国良, 童庆云, 王永双. 九狮坪钒矿的焙烧相变[J]. 钒钛, 1993(5): 12-18.
- LI Guo-liang, TONG Qing-yun, WANG Yong-shuang. Phase transition of Jiushiping vanadium ore[J]. Vanadium and Titanium, 1993(5): 12-18.
- [13] HUA G L, KIM D J, WEDELA S, HANSEN B J P. Decomposition and oxidation of pyrite[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(3): 295-341.
- [14] 李光辉. 铝硅矿物的热行为及铝土矿的热化学活化脱硅[D]. 长沙: 中南大学, 2002: 87-91.
- LI Guang-hui. Thermal behaviors of silicon aluminum minerals and desilication from bauxite ores by thermochemical activation[D]. Changsha: Central South University, 2002: 87-91.
- [15] de ARAÚJO J H, da SILVA N F, ACCHAR W, GOMES U U. Thermal decomposition of illite[J]. Materials Research, 2004, 7(2): 359-361.
- [16] 陈国玺, 张月明. 矿物热分析粉晶分析相变图谱手册[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1989.
- CHEN Guo-xi, ZHANG Yue-ming. Map handbook of thermal analysis and crystal powder analysis for mineral[M]. Chengdu: Sichuan Scientific and Technical Publishers, 1989.
- [17] 赵忠魁, 孙清洲, 张普庆, 荆海鸥, 孙益民. 高温焙烧对石英砂加热时的相变与膨胀性的影响[J]. 铸造, 2006, 55(9): 961-963.
- ZHAO Zhong-kui, SUN Qing-zhou, ZHANG Pu-qing, JING Hai-ou, SUN Yi-min. Effect of calcinations of phase transformation and expansibility of quartz sand during heating[J]. Foundry, 2006, 55(9): 961-963.
- [18] 袁达源. 不纯重晶石还原焙烧过程的探讨[J]. 广州化工, 1998, 26(4): 18-21.
- YUAN Da-yuan. A study of the process of reduction and roast of impure barytes[J]. Guangzhou Chemical Industry, 1998, 26(4): 18-21.
- [19] 冯其明, 何东升, 张国范, 欧乐明, 卢毅屏. 石煤提钒过程中钒氧化和转化对钒浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1348-1352.
- FENG Qi-ming, HE Dong-sheng, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping. Effect of vanadium oxidation and conversion on vanadium leaching in extraction of vanadium from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1348-1352.
- [20] HE Dong-sheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(12): 1184-1186.
- [21] 许国镇, 司徒安力, 陈 农, 王跃培, 谢 朗. 湖北杨家堡石煤中钒的价态研究[J]. 地球化学, 1984(4): 379-389.
- XU Guo-zhen, SITU An-li, CHEN Nong, WANG Yue-pei, XIE Lang. Studies on the oxidation states of vanadium in Yangjiapu stone coal[J]. Geochimica, 1984(4): 379-389.

(编辑 杨 华)