

石煤钒矿焙烧提钒的研究进展

宋昌淑, 叶国华*, 亢选雄, 张云, 荣一阳, 项新月

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:评述了石煤钒矿焙烧提钒的研究进展,探讨了焙烧工艺可能的应用场景,通过实例论述了不同焙烧工艺的优势与不足,并对石煤钒矿焙烧提钒这一领域的发展现状、行业难点进行了总结与展望。石煤钒矿中的钒主要以类质同相形式赋存,焙烧是提钒的关键。传统的焙烧工艺有钠化焙烧、钙化焙烧、复合添加剂焙烧和无盐焙烧等,这些工艺比较成熟但是需要控制污染;新近提出的焙烧工艺有微波焙烧、碱熔焙烧、氯化焙烧和低温硫酸化焙烧等,其中微波焙烧的概念提出较早,但是最近才取得明显的理论与实践进展,碱熔焙烧在提升钒价态这方面有较好效果,氯化焙烧和低温硫酸化焙烧符合绿色低碳的发展理念,同时可以获得较理想的提钒指标。

关键词:提钒; 石煤钒矿; 焙烧; 转化率

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0033-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress in vanadium extraction from stone coal vanadium ore by roasting

Song Changxu, Ye Guohua*, Kang Xuanxiong, Zhang Yun, Rong Yiyang, Xiang Xinyue

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: The research progress of vanadium extraction from stone coal vanadium ore by roasting was reviewed. The possible application scenarios of roasting process were discussed. The advantages and disadvantages of different roasting processes were discussed through examples. The development status and industry difficulties of vanadium extraction from stone coal vanadium ore by roasting were summarized and prospected. Vanadium in stone coal vanadium ore mainly exists in the form of isomorphism, and roasting is the key to extracting vanadium. Traditional roasting processes include sodium roasting, calcification roasting, composite additive roasting and salt-free roasting. These processes are relatively mature but need to control pollution. The newly proposed roasting processes include microwave roasting, alkali fusion roasting, chlorination roasting and low-temperature sulfation roasting. The concept of microwave roasting was proposed earlier, but obvious theoretical and practical progress has been made recently. Alkali fusion roasting has a good effect in improving vanadium valence. Chlorination roasting and low-temperature sulfation roasting are in line with the development concept of green and low-carbon, and can obtain ideal vanadium extraction indicators.

Key words: vanadium extraction, stone coal vanadium ore, roasting, conversion rate

收稿日期: 2022-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964028)。

作者简介: 宋昌淑, 1998年出生, 男, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 主要从事钒资源的物理分选与化学提取研究, E-mail: weihengzhecheng@outlook.com; * 通讯作者: 叶国华, 博士, 副教授, 长期从事钒资源的物理分选与化学提取研究, E-mail: ghye581@163.com。

0 引言

钒是一种稀有金属,因其独特的物理化学性质被国家划为战略资源。钒广泛应用于钢铁、储能、医疗和化工等诸多领域^[1-3]。目前钒主要产自钒钛磁铁矿,少部分来自石煤钒矿和黏土钒矿等。石煤钒矿资源可以认为是我国独有的钒资源赋存形式,在长江一带的南方各省广泛分布,主要集中于湖南、湖北、广西、江西和贵州等^[4-9]。我国石煤钒矿中的钒储量大约是钒钛磁铁矿中钒储量的 7 倍^[10-12],具有重大开采利用价值,但是大部分品位较低且复杂难选,未得到较好的开发利用。因此,石煤钒矿的开发与利用是我国的研究重点之一。

钒在石煤钒矿中的赋存状态大致可以分为三种:①以 V(III) 取代铝氧八面体中的 Al(III),存在于矿物晶格中;②以金属有机络合物的形式存在;③以 V(V) 氧化物存在,容易选别,但是很少见,一般在经过长时间风化作用的石煤钒矿中出现^[13-16]。同时,不同价态的钒具有不同性质,一般认为:V(III) 不溶于水、碱和酸;V(IV) 不溶于水,可溶于酸碱;V(V) 微溶于水,易溶于酸碱。石煤钒矿中的钒大部分是 V(III),以类质同相的形式取代 Al(III) 存在于铝氧八面体中,而铝氧八面体是一种稳定的晶体结构,要做到破坏这种晶体结构从而提取钒是有一定难度的。由此可见,石煤钒矿在提钒范畴内属于难浸矿石,石煤提钒的重点和难点在于如何将 V(III) 转化为 V(IV) 和 V(V)。现如今行业内普遍采用焙烧工艺进行钒的提取,焙烧是利用高温在某种气氛下使得物料发生物理化学变化,内部结构随之改变,在这个过程中,石煤钒矿的矿物晶格被破坏,其中大量的 V(III) 被转化为 V(IV) 和 V(V),从而可以更容易被酸或碱浸出^[17-20]。因此,要从石煤钒矿中提取钒产品就要进行钒的转价,焙烧则是转价的关键环节^[21-22]。焙烧提钒经过长久以来的研究发展,出现了多种不同的工艺,大致可以分为传统焙烧工艺和新近提出的焙烧工艺。笔者将对其分类讨论,以期对石煤钒矿焙烧提钒的发展提供重要参考。

1 传统焙烧工艺

我国 20 世纪 60 年代就开始石煤焙烧提钒的研究与应用,在国外传入工艺的基础上改进得到适用于我国石煤钒矿焙烧的提钒工艺^[23]。半个多世纪过去,中国已经不再是粗放式发展阶段,这些方法对生

态环境造成的负面影响不可忽视,在新时代的大背景下,传统焙烧工艺正在不断被优化,焕发新的活力。

1.1 钠化焙烧

钠化焙烧常用的钠盐为 NaCl、NaCO₃ 和 NaSO₄ 等,在这个过程中钠盐最主要的作用是分解产生氧化钠,氧化钠与五氧化二钒反应生成水溶性钒酸钠将钒转化出来^[24]。

骆其超等^[25]对某地石煤钒矿采用无氯钠化焙烧提钒工艺进行钒的提取,焙烧添加剂为 NaCO₃,在焙烧时间为 60 min,温度为 850 ℃ 时,得到钒的提取率为 72%,在这个过程中不会产生含氯污染物,可以认为是一种低污染的绿色提钒工艺。杨冲等^[26]以修水某钒厂石煤为原料进行了钠化焙烧工艺研究,进行不同焙烧条件下对尾气产生的影响的试验,得出的结论为:随着 NaCl 用量的增大,HCl 气体的产生量增加,Cl₂ 气体的产生量减少,气体流速和焙烧温度对废气的产生也有一定影响,但是 NaCl 用量的变化造成的影响最大。Zhang 等提出了双循环氧化焙烧提钒新工艺,即低钠氧化焙烧,在整个工艺过程中产生的废水、废气、废渣得到综合在线循环利用,该工艺将富钒渣返回焙烧过程,促进添加剂的分解,实现钒的高效率氧化,同时极大地降低钠盐的用量,提高了钒的价态转化率,该工艺目前已经在湖北和江西等地实现了大规模生产,取得了环境保护与经济生产的双重效益^[27]。

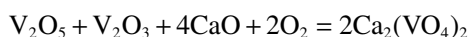
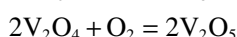
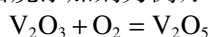
钠化焙烧提钒工艺会产生不易收集利用的废气,即 Cl₂ 和 HCl,污染环境,这是钠化焙烧的最大弊端。作为一种曾经被广泛使用的成熟提钒工艺,钠化焙烧有其可取之处,但是必须做出适应于行业发展的工艺改进,否则就会因为环境问题被禁止使用。张一敏团队提出的低钠氧化焙烧提钒工艺就是一种解决之道,使三废在生产过程中被收集并循环利用。使用不含氯的焙烧添加剂、优化工艺参数和流程也是解决污染的可行之道,但是这些方法不可避免地会导致生产成本增加,使钠化焙烧原有的经济效益高的优势不复存在,研究如何在节约成本的同时控制污染这个课题,是钠化焙烧提钒工艺的必由之路。

1.2 钙化焙烧

钙化焙烧提钒是将石煤钒矿与钙盐或者钙化合物混合,再进行焙烧,在氧化钙化过程中生成钒酸钙和偏钒酸钙,这两种物质不溶于水,溶于酸或者碱^[28],完成钒的转价溶解。

钙化焙烧过程中发生的化学反应为(以氧化钙

作焙烧添加剂为例):



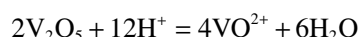
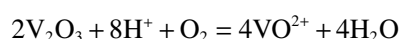
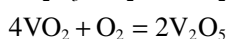
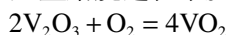
王泰颖等^[29]用取自重庆市巫溪县的石煤钒矿进行钙化焙烧试验,取矿粉与一定比例的氧化钙混合,在马弗炉中焙烧,当焙烧温度为700~800℃时,钒的氧化并不完全,而焙烧温度达1000℃时,矿石会发生烧结,阻碍钒的转化,最终确定了焙烧温度950℃、焙烧时间6h的工艺参数,得到钒的提取率为85.48%,可以认为是一种绿色高效的焙烧提钒工艺。汪博等^[30]以湖北某云母型石煤钒矿为原料,开发出有效钙质焙烧添加剂并确定最佳工艺参数,达到了86.74%钒提取率,该项研究同时表明,当钙质添加剂用量逐渐增加时,钒的转化率先增后降,焙烧温度过高也会导致钒转化率下降。

钙化焙烧提钒的过程中不产生含氯气体,钙质焙烧添加剂来源广泛且无毒无害,在焙烧过程中可以吸收一定量的SO₂,减少SO₂的产生。在确定适当的焙烧工艺参数后,能获得较高的钒转化率,是一种环境友好型提钒工艺^[31]。钙化焙烧钒转化率较高,尾渣中不含钠盐,富含钙,有利于综合治理利用,但是钙化焙烧对温度有一定要求,存在能耗高的问题,不同的石煤钒矿采用钙化焙烧提钒工艺进行处理时得到的效果有非常大的差异,这说明钙化焙烧提钒工艺对石煤钒矿的矿石性质有一定选择性,适宜的工艺参数较难确定,这对钙化焙烧提钒工艺的规模化应用造成了困扰。

1.3 无盐焙烧

为了降低焙烧带来的三废污染从而保护环境,研究人员提出了无盐焙烧提钒工艺,无盐焙烧即是在焙烧过程中不用其他物质作为焙烧添加剂,因此也称之为空白焙烧,在焙烧过程中只控制温度的高低和氧气的浓度,也就不会产生HCl和Cl₂等有毒性气体。在高温与氧气氛围的作用下,石煤钒矿中的钒被氧化后与矿物中的其他金属生成钒酸盐^[32-33]。无盐焙烧生成的这些钒酸盐和石煤钒矿中没有被完全氧化的四价钒的氧化物溶于酸而不溶于水,采用酸即可使钒溶解^[33]。

无盐焙烧过程中发生的化学反应为:



无盐焙烧提钒工艺对石煤钒矿也有一定的选择性,不同地域的石煤钒矿在化学组成、矿相结构和钒的价态组成等方面具有很大差异,提钒结果也因此差异巨大,石煤钒矿的原矿被氧化程度越大,矿石晶体结构越不稳定,钒的转化率就越高,这表明了无盐焙烧对低价钒的氧化能力不强^[34]。

攀钢集团攀枝花钢铁研究院^[35]通过无盐焙烧提钒工艺对湖北某石煤钒矿进行了无盐焙烧提钒试验研究,将石煤钒矿置于900~950℃条件下焙烧1.0~1.5h,得到无盐焙烧熟料再进行酸浸,钒提取率为77.51%~80.33%,指标并不理想。蒋谋锋等^[36]以湖北某地品位0.71%、氧化程度较高的石煤钒矿为原料,采用无盐焙烧提钒的方法使得钒提取率达到91%,获得了较高的提钒指标。Bai等^[37]对来自甘肃敦煌的石煤钒矿样品进行研究分析,认为其中的钒主要以V(III)赋存于云母内,遂采用两步流态化焙烧进行试验,焙烧条件为:第一步焙烧温度650℃,第二步焙烧温度950℃,焙烧气氛流态化。采用这种工艺得到钒的提取率为68.54%,该工艺可避免原矿过早烧结,抑制C对V氧化过程的负面影响,但是提钒指标较低。

相较于钠化焙烧提钒,无盐焙烧提钒工艺流程简单,对环境的污染小。由于不需要使用焙烧添加剂,一定程度上可以降低生产成本。研究表明,焙砂中的五价钒易于提取,而四价钒依然赋存于矿物晶格中,其提取难度较大,无盐焙烧在处理钒云母含量高的石煤时,致密的钒云母晶体结构难以被破坏,钒的价态转化率低,若后续使用稀酸浸出,可将更多的钒溶出,但是会使酸的用量大大增加,增加生产成本^[38]。尽管无盐焙烧提钒工艺在一定程度上解决了焙烧会污染环境的问题,但是该工艺仅适用于钒容易被氧化的石煤钒矿,对于钒主要赋存于含钒云母结构中的石煤钒矿存在转化率低的问题。

1.4 复合添加剂焙烧

在对传统钠化提钒工艺进行改进时,要减少钠盐的用量,避免产生大量有害物质,同时要保证钒在焙烧时的价态转化率,拥有较高的生产效率和经济效益。此时,复合添加剂焙烧提钒工艺的概念被提出,复合添加剂是采用两种及以上的焙烧添加剂按一定比例混合而成。复合添加剂可采用多种钠盐构

成,组分中不含氯化钠或者含有少量氯化钠,有时也采用多种钙盐与其他盐类混合构成复合焙烧添加剂的方案,这与矿石性质和实际生产要求相关。

杨鑫龙等^[39]以湖北某石煤钒矿为样本,采用多种钠盐组成复合焙烧添加剂,经过试验得知,复合焙烧添加剂的熔点更低,更易形成熔融状态,从而增大与矿物表面的接触面积,提升钒的价态转化率,在焙烧温度为 800 ℃、焙烧时间为 3 h 的条件下,得到钒提取率为 90.26%,指标较理想。蔡俊等^[40]以湖南怀化某石煤钒矿为原料,以氧化钙和硫酸钡为复合焙烧添加剂,通过单因素试验,确定氧化钙和硫酸钡含量过高时会抑制钒的转化,复合添加剂的用量为 6% 可以得到最大的钒价态转化率,在焙烧温度 800 ℃、焙烧时间 3 h 的焙烧条件下,钒的提取率达到 85.6%,得到的指标比钙化焙烧提钒工艺有大幅度提升。同时,在生产过程中并没有产生大量的污染,对环境较为友好。

复合添加剂焙烧提钒工艺是为解决污染和生产指标低下的问题而研发的,通过试验和实际生产,该工艺的确减少了污染性物质的产生,消除传统钠化焙烧提钒工艺的氯气污染问题,复合添加剂焙烧提钒的钒价态转化率也较为理想,在合理的配方下能减少添加剂的用量,使生产成本降低,提高了经济效益。但是我国幅员辽阔,不同地理因素产生的石煤钒矿的性质差异很大,针对不同石煤钒矿的复合添加剂配方不同,添加比例不同,因而在具体生产中需要专业人员进行技术攻关,并且为了保密,许多复合添加剂的研究成果常采用代号表示,普适性和推广性差^[41],复合添加剂焙烧提钒工艺的大规模应用还需要时间。

2 新近提出的焙烧工艺

石煤钒矿焙烧提钒的传统工艺所面临的各个层面的问题尚未能彻底解决,科研工作者尝试研究新的焙烧提钒工艺以期改变现状。在学科交叉、技术融合的背景下,微波焙烧、氯化焙烧、低温硫酸化焙烧和碱熔焙烧等都是新近提出的焙烧提钒工艺,各自完成了预期研发目标,但是也分别存在尚待解决的问题。

2.1 微波焙烧

微波焙烧是将成熟的微波技术应用到提钒领域中的一种新颖的焙烧提钒工艺。微波作为一种具有高度定向性的电磁辐射,可以选择性地使不同组分

的温度发生变化,达到焙烧目的,其对目标矿物的针对性也更强,在一定条件下,矿粒吸收微波之后也有助于钒的转化释放。因为微波具有选择性加热这一特性,微波焙烧一直被认为具有广阔的应用前景。

欧阳国强等^[42]对湖南某石煤钒矿进行微波焙烧提钒的工艺研究,结果表明,采用微波焙烧使温度达到 700 ℃ 后钒的转化率不再因温度的升高而升高,相较于常规焙烧的钒价态转化率要更高;在焙烧时间方面,微波焙烧可以做到在更短的时间内获得更高的钒价态转化率。该项研究还表明,微波焙烧会导致矿物颗粒的龟裂,使矿物颗粒表面的脉石矿物破碎,充分暴露有用矿物,提升提钒效率。Yuan 等^[43]以湖北通山云母型石煤钒矿为对象,在 785 ℃ 的温度下进行微波焙烧,获得了良好的提钒指标。在采用响应曲面法对微波焙烧提钒的机理深入研究后,认为微波焙烧的热效应有良好的脱硫和脱碳效果,可以促进低价钒的氧化,同时针对微波焙烧过程中的烧结现象提出了有效控制方法。李银丽等^[44]对 V_2O_5 含量为 0.80% 的陕西某石煤钒矿进行微波焙烧试验,研究表明,钒的提取率随着微波功率的增大而上升,在微波功率为 800 w 时钒提取率达到最大值,可得到提钒指标为 83.2%,该方法获得较高的钒转化率的同时也缩短了整个焙烧提钒流程的时间。

微波技术于 20 世纪 20 年代开始应用于社会生产,而微波焙烧提钒工艺在 20 世纪 70 年代被提出后因受限于技术条件和理论水平而没有得到较大的发展,关于微波焙烧提钒的具体机理也尚未有明确定论,目前是作为一种具有较广阔应用前景的焙烧手段在进行更深入的研究。微波焙烧过程中对矿物组分的选择性加热是其具有的巨大优势,这使得有用矿物的解离更加充分;同时,微波焙烧利用的是电磁辐射,本身不产生污染物,若能在正确理论的支持下确定规模化生产的工艺流程及参数,微波焙烧在提钒乃至全矿业领域都将发挥重要作用。

2.2 氯化焙烧

在石煤钒矿的提钒过程中加入焙烧添加剂是为了强化焙烧过程中矿物晶格的破坏,促进钒的价态转化,科研工作者在近些年的研究中发现氯在焙烧过程中也可以起到这一作用,氯化焙烧提钒工艺应运而生^[45]。Zhang 等通过试验解释了氯化焙烧提钒过程中钒的转化释放机理: HCl 与石煤中的钒氧化物发生氯化反应生成易挥发的 $VOCl_3$, HCl 气体能有效破坏含钒矿物结构,且能降低云母分解反应的

标准吉布斯自由能,促进钒的氧化。

我国每年要使用并废弃大量的PVC材料,PVC的主要成分为聚氯乙烯,在自然环境中很难被降解,燃烧又会产生大量有害气体,即HCl等含氯气体。冯扬等^[46]创造性地将废弃PVC作为焙烧提钒中的焙烧添加剂,用以强化焙烧过程中钒的价态转化,利用了氯化焙烧提钒的原理,该工艺提高了钒的转化率,同时,PVC的热值高,在燃烧过程中产生的大量热量可为焙烧过程提供能量,从而降低焙烧能耗,促进钒的氧化,这些大宗难降解的废弃PVC也被处理。冯扬等对取自江西彭泽的某石煤钒矿以PVC作添加剂进行氯化焙烧提钒,确定工艺参数,取得92.60%的钒提取率,证明以PVC作添加剂进行氯化焙烧提钒是可行的。

采用氯化焙烧提钒工艺可以获得较高的指标,同时可以利用部分含氯废弃物,在当今社会具有很高的实际应用价值。采用废弃PVC作为石煤提钒焙烧添加剂进行氯化焙烧时,应该注意到钒被转化为易挥发的 VOCl_3 ,需要确定恰当的工艺流程参数,避免钒的损失。

2.3 低温硫酸化焙烧

石煤钒矿中赋存的钒大部分以类质同相形式存在于矿物晶格中,其价态较难转化,而硫酸焙烧在提高价金属转化率方面有较大优势,因此科研人员将硫酸焙烧引入石煤提钒中。在生产过程中为了避免硫酸挥发等问题,焙烧温度一般不超过330℃,形成了低温硫酸化焙烧的提钒工艺。

刘万里等^[47]采用低温硫酸化焙烧提钒工艺,以贵州凯里石煤钒矿为原料,在粒度为-0.106 mm、硫酸用量0.2 mL/g、焙烧温度250℃、焙烧时间2 h的条件下进行焙烧后得到焙砂,钒提取率为78.2%;而采用常规酸浸工艺,在硫酸用量相同时,钒提取率仅为67.8%,硫酸的利用率明显提高。王明玉等^[48]对 V_2O_5 含量为0.65%的低品位石煤钒矿采用低温硫酸化焙烧技术进行提钒研究和规模扩大化试验,证明扩大化试验能够以更低的焙烧温度得到更高的钒提取率,在提钒流程中没有产生废气,无需处理即可达到国家排放标准,是环境友好型提钒工艺。叶国华等^[49]以贵州某低品位石煤钒矿为原料,采用低温硫酸化焙烧提钒工艺研究了焙烧过程中钒的价态变化及其影响因素,试验证明钒的转化率随着焙烧温度的升高先增后降,在焙烧温度为250℃时达到最大值;在粒度-0.074 mm、粒级占比60%、硫酸用

量20%、250℃的条件下低温硫酸化焙烧2 h,可以使钒的提取率高达80.32%,超过预期指标,该项试验还表明了低温硫酸化焙烧提钒具有能耗低、作业周期短、转化率高等优点。

研究结果表明,低温硫酸化焙烧提钒工艺面对我国的石煤钒矿具有较强适应性,在各地都能够有较好的生产效率和经济效益,在低温(不超过330℃)焙烧的条件下可以减少能源消耗,其浸出工艺(水浸)可以降低资源消耗。需要指出的是,低温硫酸化焙烧的过程中会产生含硫有毒有害气体,污染环境,需要加以控制。现在一般采用脱硫工艺技术控制硫酸焙烧烟气^[50],其中钙法脱硫工艺最为经济实惠,一般是以石灰石为含硫有毒气体吸收剂脱去硫。

2.4 碱熔焙烧

碱熔焙烧是指在碱性介质存在的基础条件下,将物料以较低温度焙烧至熔融状态,以得到金属或可溶性碱金属盐的过程,具有焙烧温度较低、对物料要求少、节能、环境友好、金属回收率高、资源适用性好等优点^[51]。随着提钒技术的发展,碱熔焙烧被引入石煤钒矿提钒领域。

蹇兴文等^[52]以湖北通山某云母型石煤钒矿为对象,采用碱融焙烧提钒工艺,在焙烧过程中加入NaOH,焙烧条件为:碱矿质量比1:1、温度300℃、时间60 min,得到钒的提取率为84.63%,研究表明碱熔焙烧可以增大熔融相与矿物的接触面积,从而提高焙烧效率,降低焙烧温度与时间,所以在焙烧温度较低时可以取得较好的提钒指标,但焙烧时间也不宜过长。

碱熔体系焙烧可以显著强化焙烧过程中钒的转化,提高钒的提取率,但是在焙烧过程中也存在烧结现象,这是因为脉石矿物中的石英会与碱融相发生反应,该现象会阻碍钒的提取,在生产中要控制焙烧时间,避免焙烧时间过长导致烧结发生。这种焙烧提钒的方法尚处于试验阶段,若能克服其中的实际生产问题,不失为焙烧提钒的高效生产思路。

3 总结与展望

我国石煤钒矿资源丰富,是我国重要的钒产品来源之一,所以促进石煤钒矿提钒技术的发展进步是十分紧要的。面对主要以低价呈类质同相形式赋存的该类钒矿资源,焙烧可以破坏矿物晶格,使低价不溶钒转化为高价可溶钒,在其提钒过程中发挥着重大作用。

传统焙烧工艺已经使用了很多年,具有技术成熟、工艺参数明确、工作稳定性高等优点。其中,钠化焙烧的经济效益最高,但是污染最为严重,在降低污染的情况下,钠化焙烧技术才可以被适当的使用;钙化焙烧的污染较小,提钒指标也较为理想,但是对矿石的选择性很强;无盐焙烧的适用范围很窄且提钒指标不够好,但是污染最小;复合添加剂焙烧的指标好,污染也较小,但是技术要求高,推广难度大,对

矿石也具有一定选择性。

一些新颖的焙烧工艺是最近才被提出或者最近才有较明显发展进步的提钒工艺,每一种都有其提出的实际背景意义及价值。这些工艺都在一定程度上降低了能耗,对焙烧温度和时间的要求都较低,是环境友好型工艺,但是由于工艺及技术方面的影响,除低温硫酸化焙烧外,都没有经过大规模生产的检验。

参考文献

- [1] Li W, Zhang Y M, 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.
- [2] Jiang D D, Song N Z, Liao S F. Study on the synergistic extraction of vanadium by mixtures of acidic organophosphorus extractants and primary amine N1923[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 156: 835-840.
- [3] Chen B, Bao S X, Zhang Y M. Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale[J]. *Int. J. Min. Sci. Technol.*, 2021, 31(6): 1095-1106.
- [4] Hu Yibo, Ye Guohua, Wang Heng, *et al.* Vanadium market analysis and progress of vanadium extraction process from stone coal[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(2): 31-40.
(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.)
- [5] Hu Yangjia, Zhang Yimin, Bao Shenxu, *et al.* Effects of the mineral phase and valence of vanadium on vanadium extraction from stone coal[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2012, 19(10): 893-898.
- [6] Zhang Yimin, Bao Shenxu, Liu Tao, *et al.* Vanadium extraction from stone coal[M]. Beijing: Science Press, 2014.
(张一敏, 包申旭, 刘涛, 等. 石煤提钒[M]. 北京: 科学出版社, 2014.)
- [7] Ye Guohua, Zhu Siqin, Chen Ziyang, *et al.* Review on beneficiation preconcentration of stone coal vanadium ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(1): 120-130.
(叶国华, 朱思琴, 陈子杨, 等. 石煤钒矿的选矿预富集研究评述[J]. *稀有金属*, 2022, 46(1): 120-130.)
- [8] Zhang Y M, Bao S X, Liu T, *et al.* The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109(1-2): 116-124.
- [9] Zhu Jun, Kang Min, Li Weiliang, *et al.* Study on extracting vanadium by adding barium sulfate roasting-acid leaching from clay vanadium ore[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(24): 24061-24067.
(朱军, 康敏, 李维亮, 等. 粘土钒矿钡盐焙烧-酸浸提钒工艺研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(24): 24061-24067.)
- [10] Wang T Y, Xu L J, Liu C L, *et al.* Calcified roasting-acid leaching process of vanadium from low-grade vanadium-containing stone coal[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, (2): 163-167.
- [11] Cai Z L, Zhang Y M, Liu T, *et al.* Mechanisms of vanadium recovery from stone coal by novel BaCO_3/CaO composite additive roasting and acid leaching technology[J]. *Minerals*, 2016, (2): 26.
- [12] Gao Huiyang, Jiang Tao, Xu Yingzhe. Change in phase, microstructure, and physical-chemistry properties of high chromium vanadium slag during microwave calcification-roasting process[J]. *Powder Technology*, 2018, 340: 520-527.
- [13] Kang Xuanxiong, Ye Guohua, Zhu Siqin, *et al.* Research progress on V_2O_5 extraction from vanadium-bearing shale[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(2): 25-34.
(亢选雄, 叶国华, 朱思琴, 等. 从含钒页岩中提取五氧化二钒的研究进展[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(2): 25-34.)
- [14] Hu Yujie, Ye Guohua, Zuo Qi, *et al.* Activation of ilmenite flotation by sodium chlorite in the sodium oleate system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, (305): 122506.
- [15] Wang M Y, Shen J F, Wu R N. Extraction of vanadium from stone coal by modified salt-roasting process[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2011, (6): 1940-1944.
- [16] Zhang Y M, Hu Y J, Bao S X. Vanadium emission during roasting of vanadium-bearing stone coal in chlorine[J]. *Minerals Engineering*, 2012, (30): 95-98.
- [17] Wang L, Sun W, Zhang Q P. Recovery of vanadium and carbon from low-grade stone coal by flotation[J]. *Transactions of*

- Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3767–3773.
- [18] Liu Yanhua, Yang Chao, Li Peiyong, *et al.* A new process of extracting vanadium from stone coal[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2010, 17(4): 381–383.
- [19] Gao Feng, Hua Jun, Yan Wenbin, *et al.* Clean-roasting technology of extracting vanadium from stone coal[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(5): 44–48.
(高峰, 华骏, 颜文斌, 等. 石煤清洁焙烧提钒工艺[J]. 有色金属工程, 2020, 10(5): 44–48.)
- [20] Zhao Y, Zhang Y, Bao S, *et al.* Separation factor of shaking table for vanadium pre concentration from stone coal[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 115(2): 92–99.
- [21] Zhao Yunliang. Theoretical investigation on roasting process of low-grade mica-type vanadium-bearing shale[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
(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.)
- [22] Xu Ying, Cai Yangqing, Liu Xiang, *et al.* Study on recovery of vanadium from low-vanadium slag by calcified roasting methods[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 284-286: 2127–2130.
- [23] Peng Hao. A literature review on leaching and recovery of vanadium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103313.
- [24] Zou Jianjun, Liu Xiaoxing. Research status of vanadium extraction from stone coal[J]. *Scientific and Technological Innovation and Application*, 2015, (28): 22–23.
- [25] Luo Qichao. Study on chlorine-free vanadium smelting process of sodium salt roasting[D]. Changsha: Hunan University, 2013.
(骆其超. 无氯化焙烧钒冶炼工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.)
- [26] Yang Chong. Study on the impact factors and mechanism of the exhaust gas by extracting technology of vanadium from stone coal with sodium chloride roasting[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
(杨冲. 石煤提钒氯化焙烧工艺尾气产生的影响因素及机理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.)
- [27] Zhang Jie, Liu Kunpeng, Yan Baijun. A highly synergetic method for clean utilization of high-carbon vanadium-bearing stone coal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 349: 131485.
- [28] Stevens G B. Phase transformations during the oxidation of calcium-containing titanium-vanadium slags and their influence on the formation of calcium vanadates[J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, (3): 161–168.
- [29] Wang Taiying. Green process of vanadium leaching from low-grade vanadium-containing stone coal[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
(王泰颖. 低品位含钒石煤的绿色提钒工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.)
- [30] Wang Bo. Study on the effect and mechanism of calcium roasting additive on extracting vanadium from vanadium-bearing black shale[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2017.
(汪博. 钙质焙烧添加剂对页岩提钒过程的影响及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.)
- [31] Dai Wencan, Sun Shuiyu, Chen Qingbang. A study on sulphur retention of CaO in shaly coal CaO-roasting[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2002, 3(9): 42–45.
(戴文灿, 孙水裕, 陈庆邦. 石灰在石煤钙化焙烧中固硫作用的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(9): 42–45.)
- [32] Liu Yueju, Meng Zhaoyang, Yan Chengyou. Study on the vanadium extraction process of salt-free roasting-dilute acid extraction[J]. *Chemical Management*, 2022, (5): 138–140.
(刘月菊, 孟昭阳, 阎成友. 无盐焙烧-稀酸浸出提钒工艺研究[J]. 化工管理, 2022, (5): 138–140.)
- [33] Bie S, Wang Z J, Li Q H, *et al.* Review of vanadium extraction from stone coal by roasting technique with sodium chloride and calcium oxide[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(2): 291–297.
- [34] Xing Xueyong, Ning Shunming. Stone coal calorific value and vanadium extraction process selection[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2013, 42(6): 28–31.
(邢学永, 宁顺明. 石煤发热值与提钒工艺选择[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(6): 28–31.)
- [35] Fu Zibi. The experimental on research extraction of vanadium from stone coal by no-salt-roasting and low acid leaching[J]. *Metal Mine*, 2009, (9): 78–80.
(付自碧. 石煤空焙—低酸浸出提钒的试验研究[J]. 金属矿山, 2009, (9): 78–80.)
- [36] Jiang Moufeng. Study on mechanism of extracting vanadium by blank roasting and acid leaching from mica-type stone coal[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
(蒋谋锋. 云母型含钒石煤空白焙烧酸浸提钒机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.)
- [37] Bai Zhe, Han Yuexin, Sun Yongsheng. Extraction of vanadium from black shale by novel two-step fluidized roasting

- process[J]. Powder Technology, 2022, (408): 117745.
- [38] Zhao Jie, Zhang Yinmin, Huang Jing, *et al.* Process of blank roasting-sulphuric acid leaching of vanadium with leaching agent from stone coal[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, (3): 446–452.
(赵杰, 张一敏, 黄晶, 等. 石煤空白焙烧-加助浸剂酸浸提钒工艺研究[J]. *稀有金属*, 2013, (3): 446–452.)
- [39] Yang Xinlong. Study on the vanadium extraction by roasting from high carbon vanadium-bearing shale by using composite additives[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
(杨鑫龙. 高碳含钒页岩复合添加剂焙烧提钒研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.)
- [40] Cai Jun, Yan Wenbin, Hua Jun, *et al.* Study on environment-friendly vanadium extraction process by roasting with composite additives and leaching with dilute acid[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2015, 43(4): 10–12, 33.
(蔡俊, 颜文斌, 华骏, 等. 复合添加剂焙烧-稀酸浸出清洁提钒工艺研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2015, 43(4): 10–12, 33.)
- [41] Sun Desi, Sun Jianqi, Zhang Xianzhen. Study on vanadium extraction process by oxidation-acid leaching method of non-polluting oxidant in carbonaceous vanadium-containing shale[J]. *Nonferrous Metals*, 2011, 63(20): 1175–1178.
(孙德四, 孙剑奇, 张贤珍. 碳质含钒页岩无污染氧化剂氧化-酸浸法提钒工艺研究[J]. *有色金属*, 2011, 63(20): 1175–1178.)
- [42] Ouyang Guoqiang, Zhang Xiaoyun, Tian Xueda. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, (4): 750–754.
(欧阳国强, 张小云, 田学达. 微波焙烧对石煤提钒的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, (4): 750–754.)
- [43] Yuan Yizhong, Zhang Yimin, Liu Tao. 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.
- [44] Li Yinli, Song Yonghui, Wang Kepeng. Vanadium extraction from stone coal by microwave-acid leaching[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2016, (3): 26–39.
(李银丽, 宋永辉, 王科鹏. 石煤微波浸出提钒工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016, (3): 26–39.)
- [45] Ren Haohua. Chlorination recovery of indium in LCD with HCl produced by PVC pyrolysis[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2015.
(任浩华. 基于PVC热解生成HCl氯化回收LCD中的铟[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.)
- [46] Feng Yang. Study on the effect and mechanism of PVC on the roasting process of vanadium-bearing shale[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.
(冯杨. PVC对钒页岩焙烧过程的影响及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.)
- [47] Liu Wanli. Study on the process of low-temperature sulfation roasting and vanadium extraction of stone coal[D]. Changsha: Central South University, 2009.
(刘万里. 石煤低温硫酸化焙烧提钒过程研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.)
- [48] Wang Mingyu, Wang Xuewen, Xiang Xiaoyan, *et al.* Extraction of vanadium from stone coal by low temperature sulphation roasting[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(5): 457–461.
(王明玉, 王学文, 向小艳, 等. 石煤低温硫酸化焙烧提钒[J]. *稀有金属*, 2015, 39(5): 457–461.)
- [49] Ye Guohua, Xie Yu, Hu Yibo, *et al.* Vanadium extraction from low-grade stone coal vanadium ore by low-temperature sulphating roasting-water leaching[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(7): 753–761.
(叶国华, 谢禹, 胡艺博, 等. 低品位石煤钒矿低温硫酸化焙烧-水浸提钒研究[J]. *稀有金属*, 2020, 44(7): 753–761.)
- [50] Zou Kai, Xiao Junhui, Zhong Nanlan, *et al.* Experimental research on sulphated roasting and leaching process for vanadium extraction from a low-grade vanadium ore[J]. *Metal Mine*, 2022, (9): 121–125.
(邹凯, 肖军辉, 钟楠岚, 等. 低品位钒矿硫酸化焙烧-浸出提钒工艺试验研究[J]. *金属矿山*, 2022, (9): 121–125.)
- [51] Chen Jinjing, Huang Yaxiang, Duan Min, *et al.* Research on extraction of vanadium from low-grade vanadium slag containing high calcium content by alkali activation-intensified by ultrasonic leaching[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2016, 6(5): 33–37, 43.
(陈金清, 黄亚祥, 段敏, 等. 高钙低钒渣碱熔活化-超声波强化浸出提钒研究[J]. *有色金属工程*, 2016, 6(5): 33–37, 43.)
- [52] Jian Xingwen. Study on efficiently extraction technology and mechanism of vanadium from black shale based on alkaline fusion system[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
(蹇兴文. 基于碱熔体系的页岩钒高效提取工艺及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.)