

基于磷酸盐辅助浸出的石煤短流程 提钒工艺研究

朱振洲¹, 吴金朋¹, 高晨龙², 王 伟^{1*}, 焦树强¹

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083; 2. 大力储能技术湖北有限责任公司, 湖北 襄阳 441035)

摘 要: 针对湖北某石煤钒矿的矿相分析及传统处理流程, 开发了一种磷酸盐辅助浸出的短流程提钒工艺, 采用硫酸熟化—磷酸盐辅助浸出—溶剂萃取—氨水沉钒提钒工艺进行了提钒试验。研究了水浸 pH、磷铁摩尔比、浸出时间、浸出温度对钒、铁浸出率的影响。结果表明, 将粒度小于 0.074 mm 的原料在 200 °C 和浓硫酸用量 0.15 mL/g 的条件下熟化 2 h 得到熟化样品, 该熟化样品在水浸 pH 值 2.5、磷铁摩尔比 1.5:1、浸出时间 1 h、浸出温度 70 °C 的试验条件下, 钒的浸出率可达 93.44%, 铁的浸出率为 38.19%。采用 P204 萃取-硫酸反萃进行 2 段萃取-反萃, 结合氨水沉钒工艺, 成功制备出纯度大于 99% 的粉状五氧化二钒产品。该工艺提高了钒的浸出率, 为石煤提钒提供了新的技术路线。

关键词: 石煤提钒; 除铁; 萃取; 沉钒

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)03-0018-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.03.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research on short-process vanadium extraction technology from stone coal based on phosphate-assisted leaching

ZHU Zhenzhou¹, WU Jinpeng¹, GAO Chenlong², WANG Wei^{1*}, JIAO Shuqiang¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Dali Energy Storage Technology Hubei Co., Ltd., Xiangyang 441035, Hubei, China)

Abstract: Aiming at the mineral phase analysis and traditional treatment process of a stone-coal vanadium mine in Hubei, a short-flow vanadium extraction process with phosphate-assisted leaching was developed. The vanadium extraction process using sulfuric acid curing - phosphate-assisted leaching - solvent extraction - vanadium precipitation using ammonia water was carried out for vanadium extraction experiments. The effects of water leaching pH, phosphorus-iron molar ratio, leaching time and temperature on the leaching rate of vanadium and iron were investigated, respectively. The results showed that the cured sample was obtained by curing the raw material with particle size less than 0.074 mm at 200 °C and the dosage of 0.15 mL/g of concentrated sulfuric acid for 2 h. The cured sample could leach up to 93.44% of vanadium and 38.19% of iron under the experimental conditions of aqueous leaching pH 2.5, phosphorus-iron molar ratio of 1.5:1, leaching time of 1 h, and leaching temperature of 70 °C. A powdered vanadium pentoxide product with purity greater than 99% was successfully prepared by using P204 extraction and sulfuric acid stripping for 2-stage extraction and stripping, combined with ammonia vanadium precipitation process. This process improves the leaching rate of vanadium and

收稿日期: 2025-01-10

作者简介: 朱振洲, 2001 年出生, 男, 安徽淮南人, 硕士, 从事钒资源提取回收研究工作, E-mail: 15675544684@163.com;

*通讯作者: 王伟, 1986 年出生, 男, 教授, 主要从事钒钛提取和电化学冶金研究, E-mail: wwang@ustb.edu.cn。

provides a new technical route for vanadium extraction from stone coal.

Key words: vanadium extraction from stone coal, iron precipitation, extraction, vanadium precipitation

0 引言

我国钒资源储量丰富, 主要赋存于钒钛磁铁矿和石煤两种矿床类型。其中, 钒钛磁铁矿资源集中于承德和攀枝花两大矿区, 而含钒石煤则广泛分布于华中、华南多个省区, 形成了各具特色的资源分布格局^[1-2]。我国含钒石煤资源分布广泛, 总储量达 618.8 亿 t, 其中工业可采储量 39 亿 t。值得注意的是, 品位大于 0.5% 的高品质资源储量达到 7 707.5 万 t, 其 V_2O_5 储量显著高于钒钛磁铁矿, 达 2.7 倍, 显示出巨大的开发潜力^[3-5]。鉴于石煤中蕴含丰富的钒资源, 其开发利用已成为我国钒产业发展的战略重点。当前, 从石煤中高效提取钒已成为我国钒冶金领域的重要研究方向, 相关技术的创新与发展将直接影响我国钒产业的可持续发展。

钒主要替代铝元素以异质同相的方式赋存于铝硅酸盐矿物晶体结构中^[6]。由于含钒铝硅酸盐矿物结构稳定, 提钒工艺的关键在于破坏其晶体结构, 实现钒的有效释放和溶出。石煤钒矿的开发利用主要采用两类技术路线: 一类工艺采用焙烧预处理方法, 通过引入钠盐^[7]、钙盐^[8-9]、复合添加剂^[10-11]或采用无盐焙烧^[12-13]方式, 破坏含钒矿物的晶体结构; 另一类则采用直接酸浸^[14-15]实现钒的溶出。然而, 现有技术普遍面临回收效率低、环境负荷大和能源消耗高等瓶颈问题, 制约了石煤提钒的工业化

应用, 从石煤中经济有效地提取钒是目前需要解决的问题。

笔者以湖北某地石煤矿为原料, 开发了一种集成磷酸盐沉淀除铁与溶剂萃取技术的短流程提钒工艺。首先采用硫酸熟化处理, 破坏石煤中含钒矿物的晶体结构。针对 P204 萃取剂对 Fe^{3+} 萃取能力高于钒离子的问题, 试验采用在水浸阶段引入磷酸盐的方法, 实现三价铁离子的高效去除, 有效解决了 P204 对 Fe^{3+} 选择性过高的问题, 无需额外添加还原剂即可直接进行 P204 萃取。最终通过萃取分离和氨水沉钒工艺, 成功制备出高纯五氧化二钒产品。

1 试验原料及工艺流程

1.1 试验原料

以湖北某地石煤矿为研究对象, 采用 X 射线荧光光谱(XRF)对破碎至粒度小于 0.074 mm 的原矿进行分析, 获得主要化学组成见表 1。通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)精确测定石煤原矿中的钒含量为 1.03%, 同时使用碳硫分析仪测得原矿中碳、硫含量分别为 1.95% 和 0.38%。对石煤原矿进行 X 射线衍射(XRD)分析见图 1, XRD 分析表明, 原矿主要矿物组成为石英、白云母和方铁矿, 其中钒主要赋存于白云母晶格中, 以 V^{3+} 形式替代 Al^{3+} 。分析结果显示, 该石煤矿具有开发利用价值, 钒含量达到工业品位。

表 1 原矿主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of the raw ore

V_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	MgO	K_2O	SO_3	BaO	P_2O_5	CaO	Cr_2O_3	%
2.238	2.274	6.911	81.121	0.953	1.610	1.623	1.799	0.895	0.222	0.139	

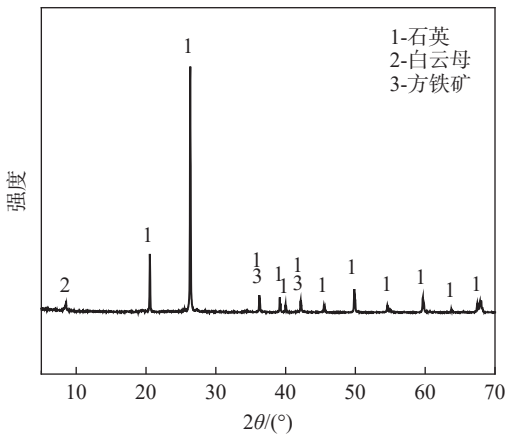


图 1 原矿 XRD 分析

Fig. 1 XRD pattern of raw ore

1.2 主要试剂及仪器

试验中所用的浓硫酸(98%)、磷酸钠、氨水(30%)、二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)、磷酸三丁酯(TBP)、磺化煤油均为 AR。

试验所用仪器主要为: 磁力搅拌水浴锅、PHS-25 型实验室 pH 计、恒温烘箱、KSL-1700X-A2 型马弗炉。

1.3 工艺流程

基于磷酸盐辅助浸出的石煤短流程提钒工艺如图 2 所示, 主要包括: 将破碎后的石煤矿样经球磨处理至粒度小于 0.074 mm, 将 10 g 样品与 1.5 mL 浓硫酸混合后置于恒温烘箱中进行熟化处理。熟化产物经自然冷却, 加入 0.08 ~ 0.32 g 磷酸钠混合后按

液固比 3 mL/g 加入去离子水,氨水调节 pH=2.5 后在恒温条件下进行水浸。浸出后进行过滤,利用 ICP-OES 测定浸出液钒含量并计算浸出率。之后对浸出液进行萃取反萃操作,将 P204、TBP 和磺化煤油按 1:1:8 的体积比混合配制萃取有机相,转移至烧杯中,按 O:A=1:2 的相比(O:有机相;A:水相)加入含钒浸出液混合搅拌一定时间,于分液漏斗中分相。以 O:A=3:1 的相比混合负载钒有机相与反萃剂,在烧杯中搅拌 20 min,于分液漏斗中分相。反萃液置于烧杯中并加入 8 g/L 的双氧水进行氧化,随后用氨水调节溶液的 pH 值为 2.5,然后在恒温水浴锅中进行加热搅拌沉淀出多钒酸铵,过滤洗涤后在马弗炉中煅烧得到粉状五氧化二钒。

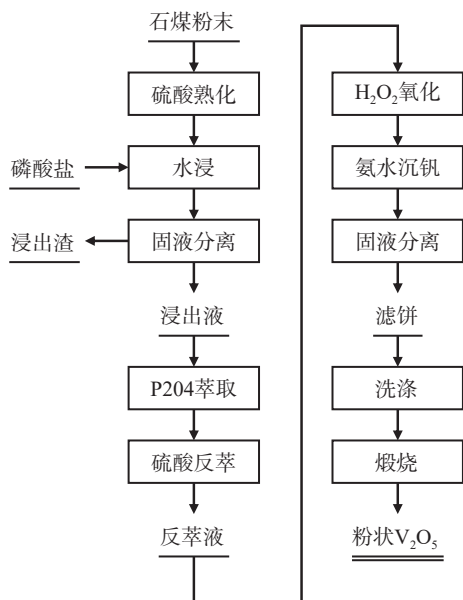


图 2 磷酸盐辅助浸出的石煤短流程提钒工艺流程

Fig. 2 Process flow diagram of short-process vanadium extraction from stone coal with phosphate-assisted leaching

2 结果与讨论

2.1 石煤硫酸熟化试验

系统考察了硫酸熟化工艺参数对钒浸出行为的影响规律。在固定浸出条件(液固比 3 mL/g, 浸出温度 80 ℃, 搅拌速度 400 r/min, 浸出时间 2 h)下, 重点研究了原料粒度、硫酸用量、熟化温度和熟化时间等关键因素对钒浸出效率的影响。

2.1.1 原料粒度的影响

在浓硫酸用量 0.2 mL/g、熟化温度 220 ℃、熟化时间 2 h 的条件下, 研究不同粒度分布(粒度小于 0.074 mm 占比 50% ~ 100%)对钒浸出率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 随着粒度小于 0.074 mm 颗粒级比例的提高, 钒浸出率呈现持续上升趋势, 当占比

为 100% 时, 钒浸出率达到最大值。这一现象归因于细颗粒具有更大的比表面积, 在熟化过程中更有利于三价钒的氧化。综合考虑, 确定最佳粒度应为粒度小于 0.074 mm 颗粒级, 占比 100%。

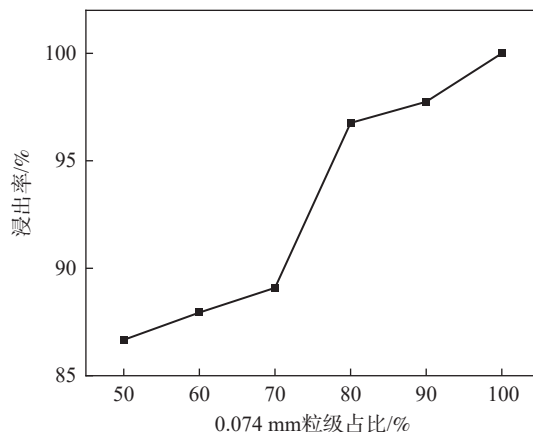


图 3 原料粒度对钒浸出率的影响

Fig. 3 The effect of raw material particle size on vanadium leaching efficiency

2.1.2 硫酸用量的影响

在石煤粒度小于 0.074 mm 占比 100%、熟化温度 220 ℃、熟化时间 2 h 的条件下, 研究不同浓硫酸用量(0.1 ~ 0.25 mL/g)对钒浸出率的影响, 结果见图 4。由图 4 可知, 当浓硫酸用量为 0.1 mL/g 时, 钒浸出率仅为 52.77%, 浓硫酸用量增至 0.15 mL/g 时, 钒浸出率快速提升至 87.14%, 这主要归因于硫酸对含钒矿物晶体结构的破坏作用。继续增加其用量, 钒浸出率提升趋势减缓, 过量硫酸将增加浸出液杂质浓度。综合考虑, 确定最佳硫酸用量为 0.15 mL/g。

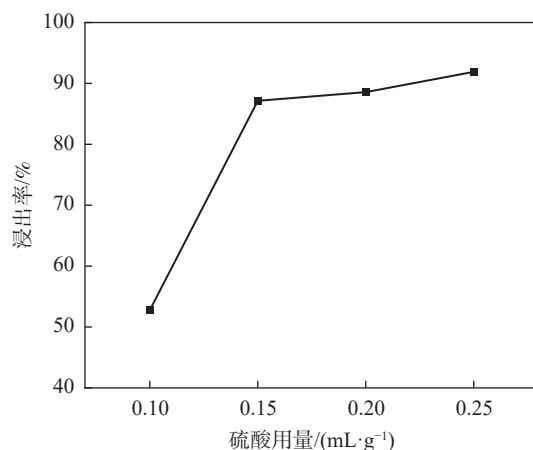


图 4 硫酸用量对钒浸出率的影响

Fig. 4 The effect of H₂SO₄ dosage on vanadium leaching efficiency

2.1.3 熟化温度的影响

在石煤粒度小于 0.074 mm 占比 100%、浓硫酸用量为 0.15 mL/g、熟化时间 2 h 的条件下, 研究不

同熟化温度(100~260 ℃)对钒浸出率的影响,结果见图5。由图5可知,熟化温度为100 ℃时,钒的浸出率仅为28.22%,当熟化温度升高到200 ℃时,钒浸出率达到80.65%,钒浸出率增加幅度较为明显。继续增加熟化温度,钒浸出率趋于平稳。综合考虑,确定最佳熟化温度为200 ℃。

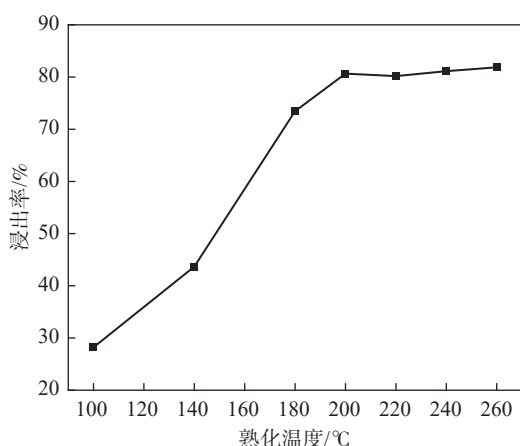


图5 熟化温度对钒浸出率的影响

Fig. 5 The effect of digestion temperature on vanadium leaching efficiency

2.1.4 熟化时间的影响

在石煤粒度小于0.074 mm占比100%、浓硫酸用量为0.15 mL/g、熟化温度200 ℃的条件下,研究不同熟化时间(1~3 h)对钒浸出率的影响,结果见图6。由图6可知,熟化时间1~2 h内,钒浸出率持续上升,熟化时间为2 h时,此时钒浸出率为88.61%,表明钒的氧化反应趋于平衡。进一步延长熟化时间,钒浸出率反而有所下降,这可能是由于 VOSO_4 的分解或被硅氧包裹所致,影响钒的浸出。综合考虑,确定最佳熟化时间为2 h。

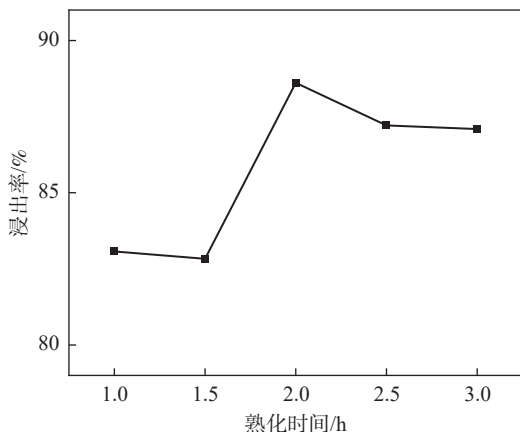


图6 熟化时间对钒浸出率的影响

Fig. 6 The effect of digestion time on vanadium leaching efficiency

根据优化试验结果,确定石煤硫酸熟化的最佳工艺参数为:原料粒度小于0.074 mm,浓硫酸用量0.15 mL/g,熟化温度200 ℃,熟化时间2 h。基于上述优化条件,系统开展了后续水浸试验研究。

2.2 石煤焙烧样水浸提钒试验

2.2.1 水浸 pH 的影响

在磷铁摩尔比1:1,浸出时间2 h,浸出温度90 ℃的条件下,固定液固比为3 mL/g,设计水浸pH分别为1.0、1.5、2.0、2.5,考察对钒、铁浸出率的影响,结果见图7。由图7可知,当水相酸度较大时,铁主要以 Fe^{3+} 形式存在于溶液中,浸出率维持在较高水平,随着pH增大,三价铁与磷酸根反应生成磷酸铁沉淀,铁的浸出率逐渐降低,铁的浸出率与pH呈现出反比关系。相比之下,钒的浸出率随pH增大变化不大,随着pH增大,钒的浸出率有小幅降低。pH过大时,钒会与铁一起沉淀,导致钒浸出率降低。综合考虑,确定最佳水浸pH值为2.5,此时钒、铁浸出率分别为89.17%和38.80%。

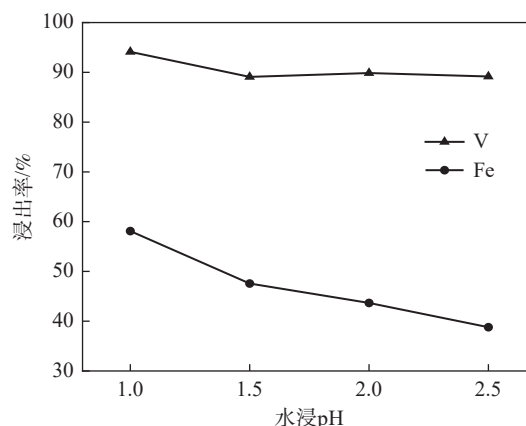


图7 水浸 pH 对钒铁浸出率的影响

Fig. 7 The effect of leaching pH on vanadium and iron extraction efficiency

2.2.2 磷铁摩尔比的影响

在水浸pH值2.5,浸出时间2 h,浸出温度90 ℃的条件下,固定液固比为3 mL/g,设计磷铁摩尔比分别为0.5:1、1:1、1.5:1、2:1,考察对钒、铁浸出率的影响,结果见图8。由图8可知,磷铁摩尔比的变化对钒浸出率影响不大,钒浸出率趋于稳定。随着磷铁摩尔比的增大,铁的沉淀率逐渐增大,当 $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{Fe})$ 从0.5:1增大至1.5:1时,铁的浸出率从47.83%降低到35.80%,这主要归因于溶液中磷酸根离子浓度的增加促进了三价铁离子与磷酸根生成磷酸铁沉淀反应的进行,继续增大磷铁摩尔比,铁的沉淀率趋于稳定,表明此时 Fe^{3+} 的沉淀反应已达到平衡状态。综合考虑,确定磷酸盐最佳用量为 $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{Fe})=1.5:1$ 。

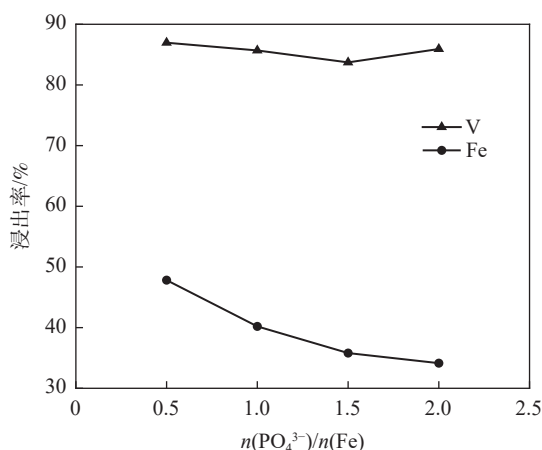


图8 磷铁摩尔比对钒铁浸出率的影响

Fig. 8 The effect of P-to-Fe molar ratio on vanadium and iron leaching efficiency

2.2.3 浸出时间的影响

在水浸 pH 值 2.5, 磷铁摩尔比 1.5:1, 浸出温度 90 ℃ 的条件下, 固定液固比为 3 mL/g, 研究不同浸出时间(1~4 h)对钒、铁浸出率的影响, 结果见图 9。由图 9 可知, 钒浸出率在 1 h 内即可达到 87.81%, 表明初始阶段具有较高的浸出动力学特性, 这主要归因于硫酸熟化过程中生成的 VOSO_4 易于溶解, 开始阶段钒主要以 VOSO_4 的形式浸出。继续增加浸出时间, 钒的浸出速率减缓, 钒浸出反应基本达到平衡。在浸出 1 h 时, 铁的浸出率达到 44.45%, 继续增加浸出时长对铁浸出率影响有限, 表明其浸出过程已达到平衡状态。综合考虑, 确定最佳浸出时间为 1 h。

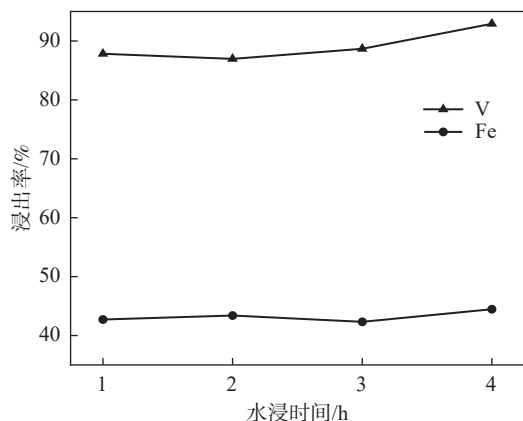


图9 水浸时间对钒铁浸出率的影响

Fig. 9 The effect of leaching time on vanadium and iron extraction efficiency

2.2.4 浸出温度的影响

在水浸 pH 值 2.5, 磷铁摩尔比 1.5:1, 浸出时间 1 h 的条件下, 固定液固比为 3 mL/g, 研究不同浸出温度(30~90 ℃)对钒、铁浸出率的影响, 结果见图 10。由图 10 可知, 在浸出温度 70 ℃ 时, 钒浸出率达到最大值 93.44%。随着浸出温度的增大, 铁的沉淀率也逐渐增大, 在浸出温度 70 ℃ 时, 铁的浸出率为 38.19%, 继续增大浸出温度, 铁的浸出率下降趋势较为缓慢。综合考虑, 浸出温度为 70 ℃ 为最优条件。

图 10。由图 10 可知, 在浸出温度 70 ℃ 时, 钒浸出率达到最大值 93.44%。随着浸出温度的增大, 铁的沉淀率也逐渐增大, 在浸出温度 70 ℃ 时, 铁的浸出率为 38.19%, 继续增大浸出温度, 铁的浸出率下降趋势较为缓慢。综合考虑, 浸出温度为 70 ℃ 为最优条件。

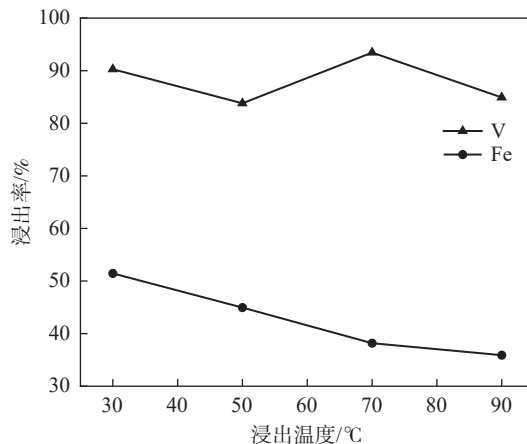


图10 浸出温度对钒铁浸出率的影响

Fig. 10 The effect of leaching temperature on vanadium and iron extraction efficiency

2.3 浸出液沉钒研究

在优化的熟化和浸出条件下得到的含钒浸出液中铁含量为 1.8~2.0 g/L, 铝含量为 4.8~5.2 g/L, 铁和铝是主要杂质, 沉钒前需净化富集钒。针对浸出液中铁、铝杂质含量较高的问题, 研究采用 P204 溶剂萃取法实现钒的分离富集。P204 对 Fe^{3+} 的萃取能力高于钒离子, 一般萃取前需要加入还原剂将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 试验在浸出阶段已通过添加磷酸根离子将 Fe^{3+} 以磷酸铁形式沉淀出来, 因此无需额外添加还原剂即可直接进行 P204 萃取。

采用 P204-TBP-磺化煤油体系进行钒的萃取, 有机相中 P204、TBP 和磺化煤油的体积比为 1:1:8, 在相比 O:A=1:2、溶液 pH=2.5 的条件下萃取 8 min 得到负载钒有机相, 萃取率为 95.87%。使用 1.5 mol/L H_2SO_4 反萃, 在 O:A=3:1 的条件下反萃 20 min 得到含钒反萃液, 反萃率为 97.31%。经 2 段萃取反萃得到的含钒反萃液作为沉钒溶液, 加入 8 g/L 的双氧水氧化搅拌 30 min, 将钒元素氧化为五价, 采用水热法在 pH=2.5、95 ℃ 条件下沉淀多钒酸铵, 沉钒率为 90.73%。得到的多钒酸铵经 550 ℃ 煅烧 2 h, 成功制备出粉状 V_2O_5 产品, 其主要化学成分经 ICP 分析如表 2 所示, XRD 分析如图 11 所示。由表 2 可以得知, V_2O_5 的纯度大于 99%。经计算, 该工艺最终 V_2O_5 总收率为 $93.44\% \times 95.87\% \times 97.31\% \times 90.73\% = 79.09\%$ 。

表 2 V_2O_5 产品的化学成分
Table 2 Chemical composition of V_2O_5 product %

V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	Na_2O
>99	0.031	0.060	0.050	0.119	0.009	0.002	0.018

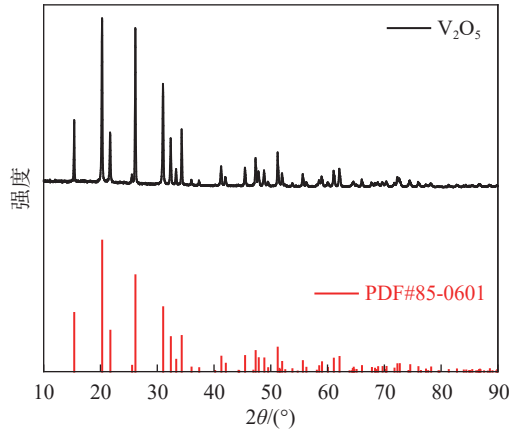
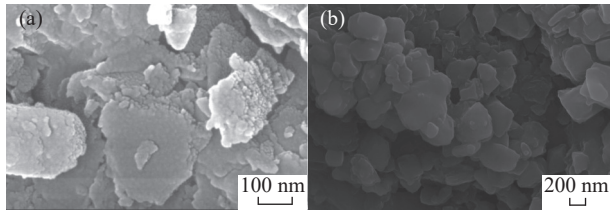


图 11 V_2O_5 产品 XRD 图
Fig. 11 XRD pattern of V_2O_5 product

2.4 熟化样品分析

图 12(a) 展示了石煤原矿的 SEM 显微形貌特征。通过高分辨率扫描电子显微镜观察可见, 该石煤样品呈现出层状结构特征, 这种致密的层状结构会阻碍浸出剂与矿物内部的接触, 不利于钒的溶出。图 12(b) 为经过熟化处理后的石煤样品 SEM 图像, 与原始样品相比, 熟化处理显著改变了矿物的微观形貌特征。经过熟化处理后, 石煤原矿的层状结构被破坏, 转变为疏松多孔的团聚体形态, 表面出现大量微裂纹和孔洞。熟化处理通过破坏矿物原始结构, 增加了反应接触面积, 同时促使赋存于硅酸盐晶格中的钒元素释放, 使钒更易从难溶的三价态转化为可溶的高价态。这种微观结构的改变是提高钒浸出率的关键因素, 因此在后续水浸过程中石煤中的钒可以更好地溶出, 获得较高的钒浸出率。



(a) 原矿; (b) 熟化样
图 12 石煤原矿和熟化样的 SEM 图片
Fig. 12 SEM images of raw stone coal ore and roasted samples

参考文献

[1] CHEN X X. Fundamental studies on the leaching and separation of V^{3+} from iron vanadate spinel minerals[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
(陈学鑫. 钒铁尖晶石型精矿中 V^{3+} 直接浸出分离的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.)

2.5 浸出渣分析

在上述优化条件下得到浸出渣, 浸出渣的 XRD 分析结果见图 13。可以看出, XRD 图谱中的特征衍射峰为二氧化硅, 表明浸出渣中二氧化硅含量较高, 为主要物相, 其特征衍射峰明显, 而其他物相因含量较低未检测到明显衍射峰。图 13 水浸后残渣的 XRD 图谱中白云母的特征衍射峰全部消失, 表明铝硅酸盐矿物晶体结构已被有效破坏。这一结果证明, 硫酸熟化-磷酸盐辅助浸出提钒工艺能够实现钒的高效释放和溶出, 从而获得较高的钒浸出率。

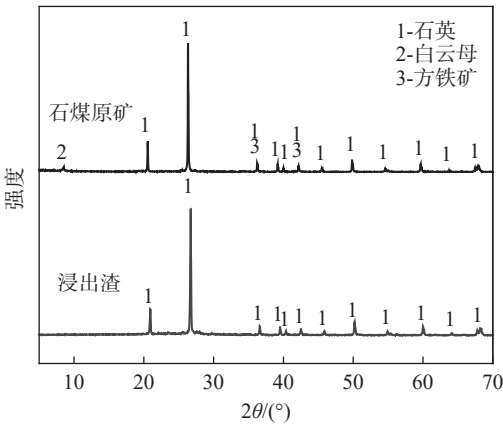


图 13 浸出渣的 XRD 图
Fig. 13 XRD pattern of leaching residue

3 结论

- 1) 采用硫酸熟化-磷酸盐辅助浸出提钒工艺可以有效地从石煤中提取钒, 采用磷酸盐沉淀除铁, 避免使用亚硫酸钠还原剂, 有效规避二氧化硫污染的问题。
- 2) 试验最佳的熟化及浸出工艺条件为: 原料粒度小于 0.074 mm、浓硫酸用量 0.15 mL/g、熟化温度 200 ℃、熟化时间 2 h; 水浸 pH 值 2.5、磷铁摩尔比 1.5:1、浸出时间 1 h、浸出温度 70 ℃。在此条件下, 钒的浸出率可达 93.44%, 铁的浸出率为 38.19%。
- 3) 采用 P204 作为萃取剂, 硫酸作为反萃剂, 经溶剂萃取法和铵盐沉钒得到五氧化二钒粉末, 产品五氧化二钒的纯度达到 99% 以上。

- [2] REN X Y. Application status and market prospects of rare metal vanadium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003(6): 809-812.
(任学佑. 稀有金属钒的应用现状及市场前景[J]. 稀有金属, 2003(6): 809-812.)
- [3] QU J W, MA N, HU Y F, *et al.* Current situation of vanadium resources and new process progress of vanadium extraction from the stone coal vanadium ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(1): 194-199.
(瞿金为, 马娜, 胡月芳, 等. 钒资源现状与石煤钒矿提钒新工艺进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(1): 194-199.)
- [4] GAO Y Z. Vanadium resources and it's supply and demand situation in China[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(S2): 5-10.
(高永璋. 中国钒矿资源及供需形势分析[J]. 中国矿业, 2019, 28(S2): 5-10.)
- [5] ZHANG Y M, BAO S X, LIU T, *et al.* Research status and prospect of vanadium extraction from stone coal in China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2015(2): 24-30.
(张一敏, 包申旭, 刘涛, 等. 我国石煤提钒研究现状及发展[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2015(2): 24-30.)
- [6] CHEN F, ZHANG Y M, HUANG J, *et al.* Effect of manganese dioxide on direct acid leaching of extracting vanadium from stone coal[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(3): 1126-1133.
(陈放, 张一敏, 黄晶, 等. 二氧化锰对石煤提钒直接酸浸的影响[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 1126-1133.)
- [7] HU Y J, ZHANG Y M. Effect of calcium content on vanadium extraction from black shale by sodium roasting-water leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(9): 34-38, 46.
(胡杨甲, 张一敏. 钙含量对含钒页岩钠盐焙烧—水浸提钒的影响[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2014(9): 34-38, 46.)
- [8] ZHANG X G, GAO Y B, XU Q, *et al.* Vanadic anhydride extracted from stone coal by calcified roast and NaOH leaching[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(6): 1026-1028, 1032.
(张晓刚, 高永波, 徐强, 等. 石煤钒矿钙化焙烧碱浸提钒工艺的实验研究[J]. 应用化工, 2013, 42(6): 1026-1028, 1032.)
- [9] LI C L, ZHOU X Y, WANG H, *et al.* 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.
(李昌林, 周向阳, 王辉, 等. 强化氧化对石煤钙化焙烧提钒的影响[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2011, 42(1): 7-10.)
- [10] YANG X L. 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.)
- [11] WANG B, LIU T, ZHANG Y M, *et al.* Effect of composite additives on roasting of stone coal for vanadium extraction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(3): 31-35.
(汪博, 刘涛, 张一敏, 等. 钙质复合添加剂对石煤提钒焙烧效果的影响[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2017(3): 31-35.)
- [12] ZHANG C Q, SUN C Y, YIN W Z, *et al.* Study on extracting vanadium by no additive roasting-acid leaching from a illite-type vanadium-containing stone coal[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(12): 106-111.
(张成强, 孙传尧, 印万忠, 等. 伊利石型含钒石煤无添加剂焙烧-酸浸提钒工艺研究[J]. 中国矿业, 2018, 27(12): 106-111.)
- [13] FU Z B, ZHANG L, ZHANG T, *et al.* Research on extraction vanadium from stone coal by no salt roasting and acid leaching process[J]. Ferro-Alloys, 2009, 40(6): 24-27.
(付自碧, 张林, 张涛, 等. 石煤无盐焙烧—酸浸提钒工艺试验研究[J]. 铁合金, 2009, 40(6): 24-27.)
- [14] SHI S, WU J X, TIAN Z W, *et al.* Extraction of vanadium from a clay-type stone coal by direct acid leaching[J]. China Molybdenum Industry, 2025, 49(1): 46-50.
(史松, 吴金鑫, 田战武, 等. 某粘土型石煤钒矿直接酸浸提钒研究[J]. 中国钼业, 2025, 49(1): 46-50.)
- [15] ZHANG Y, YE G H, LIANG X Y, *et al.* Research progress on the enhancement and activation of extracting vanadium by direct acid leaching from shale vanadium ore[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(2): 1-8, 33.
(张云, 叶国华, 梁雪崑, 等. 页岩钒矿直接酸浸提钒的强化与活化研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(2): 1-8, 33.)