

Extraction of vanadium and zinc by sulfuric acid leaching from descloizite

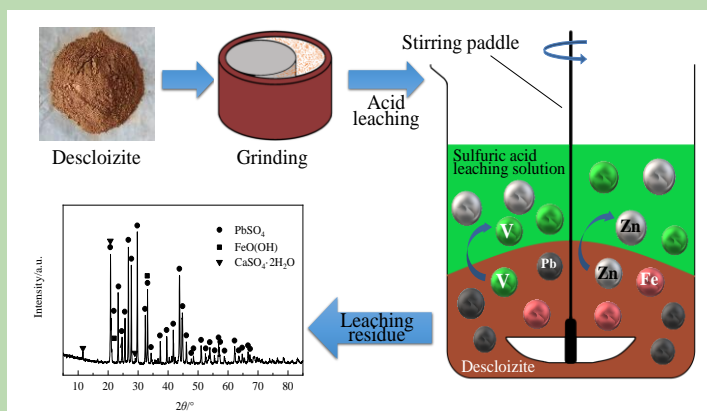
Kelun ZHANG, Bo LI*, Yonggang WEI, Hongao XU

Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract: Vanadium lead zinc ore contains a variety of valuable metals with high V grade and high economic value. In this work, vanadium and zinc were extracted from the mine by sulfuric acid leaching method, and the thermodynamics of the leaching process was analyzed. The effects of sulfuric acid concentration, liquid–solid ratio, leaching time, stirring rate and leaching temperature on the leaching rate of vanadium, lead and zinc were studied through conditional experiments. The results showed that the

hydrolysis of V in the leaching solution and hydrolysis products containing V remained in the leaching residue at high pH and higher temperatures, which affected the leaching rate of V. The optimum leaching conditions were as follows: sulfuric acid concentration 200 g/L, liquid–solid ratio 3:1, leaching time 30 min, stirring rate 200 r/min and leaching temperature 30°C. Under the optimum conditions, the V leaching rate was 97.90%, the Zn leaching rate was 97.11%, the Fe leaching rate was less than 1%, and the Pb leaching rate was less than 0.01%. The results of kinetic analysis showed that the reaction rate of leaching process was controlled by diffusion process. In the acid leaching process, V and Zn entered the leaching solution, and Pb and Fe remained in the leaching residue. The resulting leaching solution can be separated by ion exchange or extraction. The leaching residue contained 0.41wt% vanadium, 0.61wt% zinc, 15.50wt% iron and 47.70wt% lead. The main components were PbSO_4 and $\text{FeO}(\text{OH})$, which can be returned to the pyrometallurgical lead smelting system.

Key words: descloizite; leaching; vanadium; zinc; kinetic



收稿: 2020-11-19, 修回: 2021-01-18, 网络发表: 2021-03-25; Received: 2020-11-19, Revised: 2021-01-18, Published online: 2021-03-25

基金项目: 校企合作项目(编号: KKK0201852163)

作者简介: 张克仑(1995-), 男, 河北省邯郸市人, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: zklzhangelun@163.com; 李博, 通讯联系人, E-mail: libokmust@163.com。

引用格式: 张克仑, 李博, 魏永刚, 等. 钒铅锌矿硫酸浸出提取钒锌. 过程工程学报, 2021, 21(11): 1297-1303.

Zhang K L, Li B, Wei Y G, et al. Extraction of vanadium and zinc by sulfuric acid leaching from descloizite (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(11): 1297-1303, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220376.

钒铅锌矿硫酸浸出提取钒

张克仑, 李 博*, 魏永刚, 徐洪傲

昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

摘 要: 钒铅锌矿含有多种有价金属, V 品位高, 具有较高的经济价值。本工作采用硫酸浸出法从该矿中提取钒, 对浸出过程热力学进行分析, 通过条件实验研究硫酸浓度、液固比、浸出时间、搅拌速率、浸出温度等条件对钒、铅、锌等主要有价金属浸出率的影响。结果表明, 在较高 pH 值及较高温度下, 浸出液中 V 会出现水解, 含 V 的水解产物留在浸出渣中影响 V 浸出率。得到最优浸出条件为: 硫酸浓度 200 g/L, 液固比 3:1, 浸出时间 30 min, 搅拌速率 200 r/min, 浸出温度为 30℃。最优条件下 V 浸出率可达 97.90%, Zn 浸出率为 97.11%, Fe 浸出率<1%, Pb 浸出率<0.01%。动力学分析结果表明, 浸出过程的反应速率受扩散过程控制。酸浸过程使 V 和 Zn 进入浸出液, Pb 和 Fe 留在浸出渣中, 所得浸出液可使用离子交换或萃取法分离 V 和 Zn。浸出渣中含钒 0.41wt%、锌 0.61wt%、铁 15.50wt%、铅 47.70wt%, 主要成分为 PbSO₄和 FeO(OH), 可返回火法炼铅系统。

关键词: 钒铅锌矿; 浸出; 钒; 锌; 动力学

中图分类号: TF841; TF813 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2021)11-1297-07

1 前 言

钒是一种重要的稀有金属,有 85% 以上的钒被用于钢铁行业^[1],钒的加入可以显著改善钢的性能,是钢铁工业中重要的合金元素。钒还在航空航天材料、催化剂、新能源等领域有广泛应用,被誉为“现代工业味精”^[2,3]。我国钒资源储量丰富,矿床规模大,94% 以上为大中型矿床^[4,5],但钒品位普遍较低且多以共生形式存在于矿石中,给钒资源的利用带来一定困难^[6,7]。目前我国用于提钒的原料主要有含钒石煤、含钒钢渣、钒钛磁铁矿、钒铅锌矿等^[8]。含钒石煤的含钒量大多在 2% 以下^[9]。钒铅锌矿在全球范围内分布广泛,精矿中钒品位较高可以达到 5%~8%、铅品位 25%~40%、锌品位 8%~13%,含有钒、铅、锌等多种有价金属,具有很高的经济价值^[10]。

从钒矿中提钒的方法主要以火法焙烧工艺为主,也有采用全湿法流程提取^[11]。火法工艺主要有钠化焙烧^[12,13]、钙化焙烧^[14,15]和无盐焙烧^[16]等,传统的钠化焙烧通常使用 NaCl 或 Na₂CO₃^[17]作为添加剂,焙烧中产生大量 Cl₂ 等强氧化性气体可以破坏钒矿物的晶体结构,促使低价钒转化为可溶性的高价钒,再对焙烧后的熟料进行湿法浸出。钠化焙烧工艺会产生大量有毒有害气体,对环保产生了巨大挑战,现已逐步被钙化焙烧工艺所取代。钙化焙烧使用石灰石等钙盐替代钠盐作为添加剂进行焙烧,虽然改善了工艺污染的问题,但在实际生产过程中存在反应速度慢和回收率偏低等问题^[18-20]。全湿法工艺可以有效避免火法提钒工艺产生的废气污染问题。

本工作以钒铅锌矿为原料,对矿样成分进行分析,

并对其进行热力学分析,确定了硫酸直接浸出的湿法工艺。通过条件实验探究了不同硫酸浓度、浸出温度、浸出时间、液固比等条件下钒浸出率的变化,找到有利于钒浸出的最佳参数。

2 实 验

2.1 原料分析

实验以贵州钒铅锌矿为原料,化学分析结果显示如表 1 所示,该原料样品中含钒较高为 7.82wt%,铁 17.52wt%,铅 39.53wt%,锌 11.47wt%。由图 1 的 XRD 衍射谱分析可知矿样主要成分为钒铅锌矿 [PbZn(VO₄)(OH)] 和针铁矿 [FeO(OH)]。钒以钒酸盐的形式赋存在矿石样品中。

表 1 钒铅锌矿的化学成分							
Table 1 Chemical composition of descloizite							
Components	V	Fe	Pb	Zn	As	SiO ₂	CaO
Mass fraction/wt%	7.82	17.52	39.53	11.47	1.72	<0.5	1.96

实验所用原料为氧化矿,由于矿物成分较为复杂,而 V, Pb, Zn 均以氧化态存在,可将其视为 PbO, ZnO, V₂O₅ 等金属氧化物。使用硫酸浸出体系中可能发生的化学反应如表 2 所示。

V(III)与硫酸反应的 ΔG 为正值,而 V(V)与硫酸反应的 ΔG 为负值,通过对原料成分分析发现钒主要以+5 价存在于钒铅锌矿中,因此原料可利用硫酸浸出。

钒的价态较多,在溶液体系下可以形成多种离子,

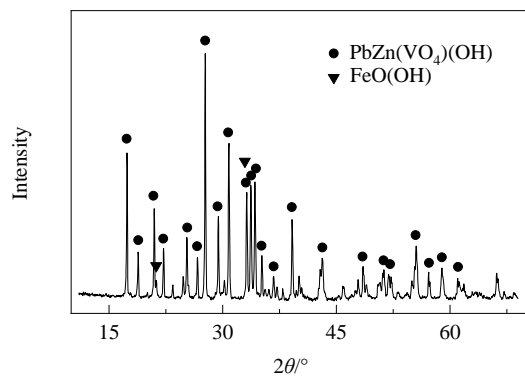


图1 钒铅锌精矿的XRD谱
Fig.1 XRD patterns of descloizite

表2 主要金属的酸浸反应及298 K时的ΔG
Table 2 Main chemical reactions in leaching process and ΔG at 298 K

Equation	ΔG/(kJ/mol)
$V_2O_3+3H_2SO_4\rightarrow V_2(SO_4)_3+3H_2O$	14.20
$V_2O_5+H_2SO_4\rightarrow (VO_2)_2SO_4+H_2O^{[21]}$	-18.70
$PbO+H_2SO_4\rightarrow PbSO_4+H_2O$	-41.01
$ZnO+H_2SO_4\rightarrow ZnSO_4+H_2O$	-22.85

不同pH值下V离子的存在形式各不相同，五价钒的存在形式较为复杂，钒酸根离子存在多种聚合态。由图2可以看出溶液体系在强酸环境下存在V²⁺、V³⁺、VO²⁺、VO₂⁺的较大稳定区。当pH>1时存在V₂O₅的稳定区，因此浸出反应应在强酸环境下进行。

2.2 实验方法

为了探究酸度、液固比、时间等不同实验条件对钒铅锌矿中V、Zn等金属元素浸出率的影响，开展了一系列单因素变量实验，实验参数如表3所示。

将经过选矿后的钒铅锌精矿用振动磨样机磨至-140目(106 μm)，每组实验将50 g矿样按比例加入至配好硫酸溶液的烧杯中。将烧杯放置在水浴锅中固定，并在设定的温度下进行恒温浸出，同时使用电动搅拌机对浸出体系进行搅拌。浸出结束后进行抽滤使固液分离，得到滤渣和滤液，分别记录浸出液体积和浸出渣质量。

表3 钒铅锌矿浸出实验条件
Table 3 Leaching experimental conditions of descloizite

Variable	Range	Fixed parameter				
		Sulfuric acid concentration/(g/L)	Liquid–solid ratio	Leachng time/ min	Stirring rate/(r/min)	Temperature/℃
Sulfuric acid concentration/(g/L)	50, 100, 150, 200, 250	—	4:1	60	250	30
Liquid–solid ratio	1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1	200	—	60	250	30
Leaching time/min	20, 30, 40, 50, 60	200	3:1	—	250	30
Stirring rate/(r/min)	50, 100, 150, 200, 250	200	3:1	30	—	30
Temperature/℃	30, 45, 60, 75, 90	200	3:1	30	200	—

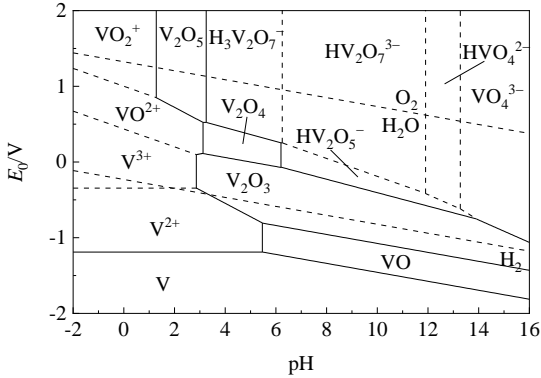


图2 25℃时V-H₂O系E-pH图^[22]
Fig.2 E-pH diagram of V-H₂O system at 25℃^[22]

根据元素含量不同，滤液和滤渣中V分别使用硫酸亚铁铵滴定法和ICP测定，Zn含量使用原子吸收法测定，滤液和滤渣中Pb使用原子吸收法和EDTA滴定法测定。并对浸出渣进行XRD分析以确定其物相组成。

为避免浸出液体积误差对结果产生影响，通过浸出渣和矿样中元素含量计算主要有价金属元素的浸出率，计算公式如下：

$$\eta_i = \left(1 - \frac{\omega'_i m'}{\omega_i m}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中，η_i为*i*元素的浸出率(%), *m*'为浸出渣的质量(g), ω'_{*i*}为浸出渣中*i*元素的质量分数(%), *m*为矿样质量(g), ω_{*i*}为矿样中*i*元素的质量分数(%)。

3 结果与讨论

3.1 硫酸浓度对浸出率的影响

实验在液固比为4:1、浸出时间为60 min、搅拌速率为250 r/min的条件下进行，为避免环境温度波动对实验结果产生干扰，浸出温度选取为30℃，实验结果如图3所示。可以看出随硫酸浓度增加，V和Zn的浸出率得到明显提升，硫酸浓度从50 g/L提高至150 g/L时，V和Zn的浸出率分别从37.03%和40.98%提高至98.53%和97.79%，继续提高硫酸浓度两者浸出率均变化不大。钒

铅锌矿在硫酸作用下分子结构被破坏,游离出来的 Pb 与 SO_4^{2-} 结合以 PbSO_4 沉淀的形式留在浸出渣中,各组实验中 Pb 的浸出率均小于 0.1%。

观察实验现象发现,酸度在 150 g/L 以下时,浸出液颜色为血红色。酸度为 100 g/L 时出现明显的抽滤困难, Zn 的浸出率提高到了 88.22%,而 V 的浸出率较低仅为 68.45%,其原因为降低酸度 pH 升高导致浸出液中 V 出现水解,被浸出的 V 又以水解产物的形式留在了浸出渣中导致 V 浸出率明显偏低。而在酸度为 150 g/L 时虽抽滤较为顺畅,但浸出液静置片刻后逐渐变浑浊产生了大量砖红色沉淀,其原因为 pH 值在 100 g/L 酸度条件有所下降,致使水解条件不佳,在浸出过程中未产生明显水解,而经过抽滤在浸出液充分静置后逐渐发生水解。为避免静置后水解影响后续浸出液中 V 的利用,故确定最佳酸度为 200 g/L。

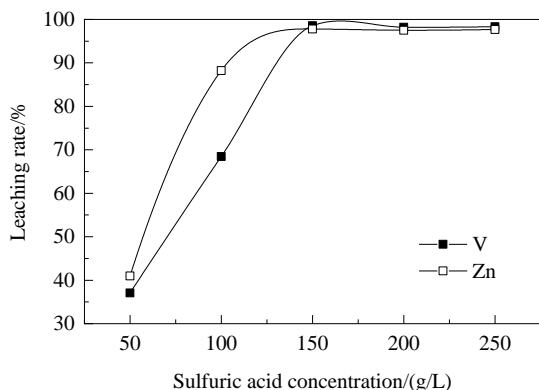


图3 硫酸浓度对 V 和 Zn 浸出率的影响

Fig.3 Effect of sulfuric acid concentration on leaching rate of V and Zn

3.2 液固比对浸出率的影响

实验在硫酸浓度为 200 g/L、浸出温度为 30℃、浸出时间为 60 min、搅拌速率为 250 r/min 的条件下进行,实验结果如图 4 所示。液固比为 1:1 时 V 和 Zn 的浸出率分别为 28.99% 和 52.99%,液固比提高至 2:1 时 Zn 的浸出率即可提高至 92.65%,而 V 的浸出率仅有 68.12%,在液固比 $\leq 2:1$ 时 V 的浸出率均明显低于 Zn 的浸出率,说明此时 pH 值相对较高,导致浸出液中 V 出现水解,从而对 V 的浸出率产生了较大影响。当液固比提高至 3:1 时, V 和 Zn 的浸出率分别提高到了 96.78% 和 96.15%。而随着液固比进一步提高,二者浸出率均略有小幅提高,说明此时溶液体系足以提供浸出所需的硫酸,考虑到提高液固比会增大酸耗而浸出率提高并不明显,故确定最佳液固比为 3:1。在 30℃ 下浸出时,为避免 V 发生水解,硫酸溶质和矿样的比例应 $>3:1$ 。

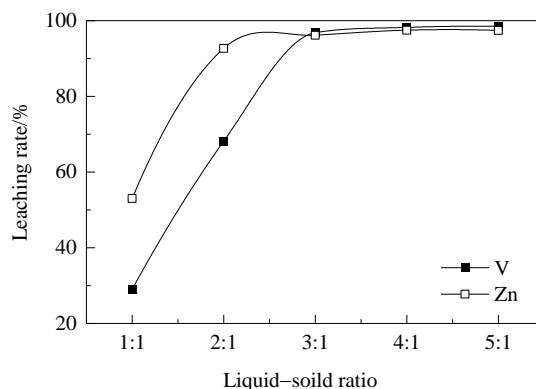


图4 液固比对 V 和 Zn 浸出率的影响

Fig.4 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of V and Zn

3.3 浸出时间对浸出率的影响

实验在硫酸浓度为 200 g/L、浸出温度为 30℃、液固比为 3:1、搅拌速率为 250 r/min 的条件下进行,实验结果如图 5 所示。可以看出该矿样浸出过程反应速率较快,浸出时间为 20 min 时 V 和 Zn 的浸出率即可达到 93% 以上,延长浸出时间至 30 min 时,浸出反应更加充分, V 和 Zn 的浸出率分别提高到 97.08% 和 96.24%,此时浸出反应接近平衡,继续延长浸出时间反应速率提升不显著,进一步提高浸出时间浸出率变化不明显,且 30 min 时钒浸出率已达 97% 以上,故确定最佳浸出时间为 30 min。

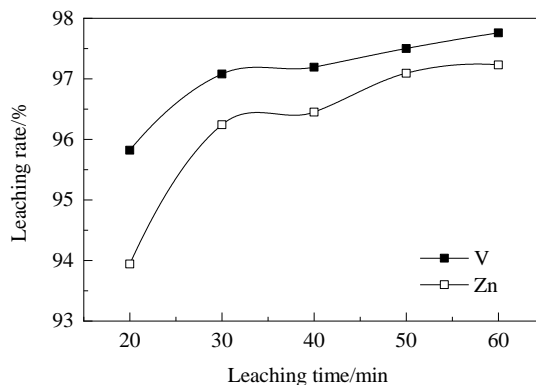


图5 浸出时间对 V 和 Zn 浸出率的影响

Fig.5 Effect of leaching time on leaching rate of V and Zn

3.4 搅拌速率对浸出率的影响

实验在硫酸浓度为 200 g/L、浸出温度为 30℃、液固比为 3:1、浸出时间为 30 min 的条件下进行,实验结果如图 6 所示。随着搅拌速率的增加,可显著改善反应体系的动力学条件,体系搅拌更加充分,硫酸与矿样的接触更充分,在搅拌作用下反应产物可以更快脱离未反应核,促进化学反应正向进行,加快反应速率, V 和 Zn 的浸

出率明显提高。在搅拌速率提高至 150 r/min 后,V 和 Zn 的浸出率变化均趋缓,浸出率提高并不明显;在搅拌速率为 200 r/min 时,V 和 Zn 的浸出率可以达到 97.51% 和 97.03%。故确定最佳搅拌速率为 200 r/min。

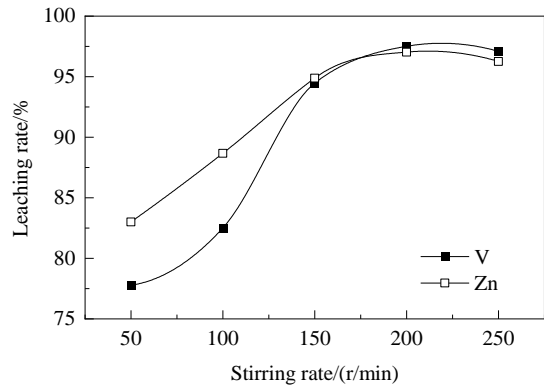


图6 搅拌速率对 V 和 Zn 浸出率的影响
Fig.6 Effect of stirring rate on leaching rate of V and Zn

3.5 反应温度对浸出率的影响

实验在硫酸浓度为 200 g/L、液固比为 3:1、浸出时间为 30 min、搅拌速率为 200 r/min 的条件下进行,实验结果如图 7 所示。发现随温度升高 V 和 Zn 的浸出率均下降,Zn 的浸出率变化较小,仅从 30℃ 时的 97.03% 降至 90℃ 时的 94.27%,而 V 的浸出率下降更明显,从 97.51% 降至 43.24%。实验结果表明,V 和 Zn 的浸出过程均为放热反应,但 V 的浸出率降低程度明显大于 Zn 的浸出率变化。这是由于使用 200 g/L 硫酸浸出,浸出液 pH 相对较低仅为 1.06,V 的水解条件变差,虽在 30℃ 下未出现水解,但在温度升高后达到了 V 的水解条件,使 V 从浸出液中析出。因此实验浸出温度选取 30℃ 为宜。

3.6 优化实验

通过上述条件实验得到浸出的最佳实验条件为硫

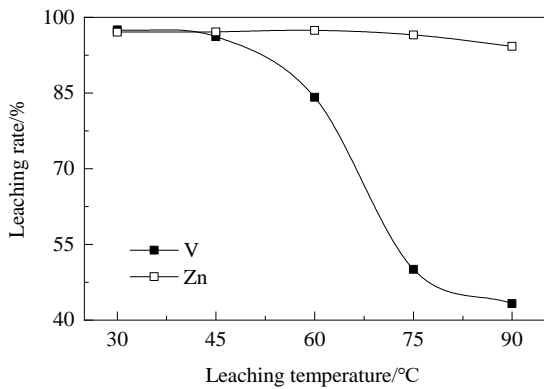


图7 浸出温度对 V 和 Zn 浸出率的影响
Fig.7 Effect of leaching temperature on leaching rate of V and Zn

酸浓度 200 g/L、液固比 3:1、浸出时间 30 min、搅拌速率 200 r/min、浸出温度为 30℃。以上述最优条件进行三组优化实验,以验证浸出实验的可靠性和稳定性。实验结果如表 4 所示,V 浸出率较高可达 97.90%,高于低品位钒矿资源 70%~90% 的浸出率。Zn 浸出率为 97.11%,Fe 和 Pb 的浸出率分别为 0.17% 和 <0.01%,实验结果稳定,可信度较高。99.99% 以上的 Pb 留在浸出渣中。浸出液中主要成分为 V 和 Zn。

表 4 浸出优化实验结果				
Table 4 Results of leaching optimization experiment				
Series	Leaching rate/%			
	V	Zn	Fe	Pb
1	98.03	97.25	0.18	<0.01
2	97.72	96.76	0.16	<0.01
3	97.93	97.32	0.18	<0.01
Average	97.90	97.11	0.17	<0.01

3.7 浸出渣分析

通过对优化实验得到的浸出渣进行化学分析,得到其主要成分含量如表 5 所示,其中含 V 0.41wt%, Zn 0.61wt%, Fe 15.50wt%, Pb 47.70wt%。绝大多数的 Fe 和 Pb 都留在了浸出渣中,其浸出率均小于 1%,而渣中 V 和 Zn 含量较低。对浸出渣进行 XRD 分析结果如图 8 所示,矿样分子结构被强酸破坏后游离的 Pb²⁺和 SO₄²⁻结合以沉淀形式留在浸出渣中,而针铁矿不与硫酸发生反应,浸出过程如图 9 所示。浸出过程中生成的 PbSO₄沉淀会对未反应的矿样颗粒形成包裹,阻碍反应进行,导致 V 浸出率无法进一步提高。

表 5 浸出渣的化学成分							
Table 5 Chemical composition of leaching residue							
Components	V	Zn	Fe	Pb	S	CaO	SiO ₂
Mass fraction/wt%	0.41	0.61	15.50	47.70	6.26	1.33	0.58

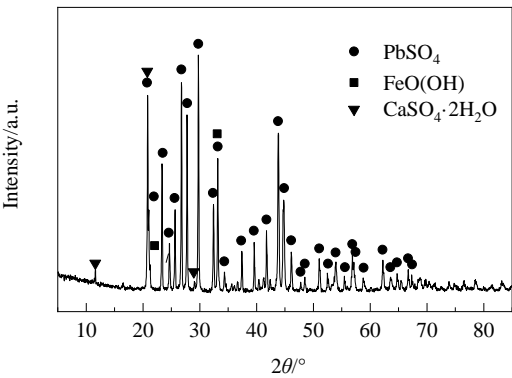


图8 浸出渣的 XRD 谱
Fig.8 XRD pattern of leaching residue

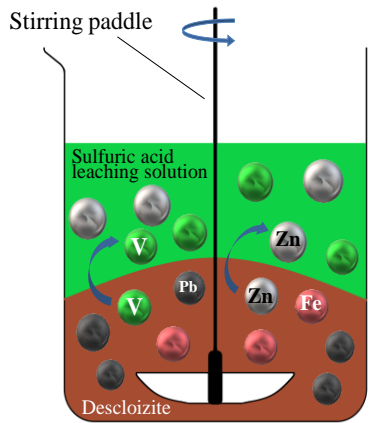


图9 钒铅锌矿浸出过程示意图

Fig.9 Schematic diagram of leaching process of descloizite

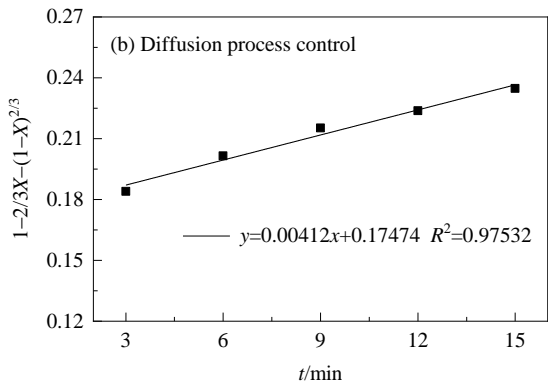
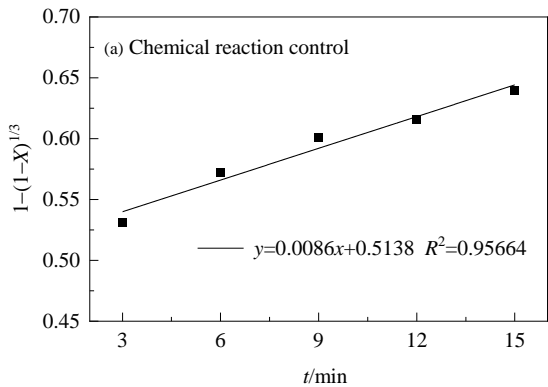


图 10 不同控制环节下速率方程与 t 的关系曲线

Fig.10 The relation curve between rate equation and t under different control processes

从上述动力学方程可以看出,浸出率 X 的速率方程与浸出时间 t 均呈线性关系,用二元一次方程 $y=kx+c$ 分别对两个动力学方程进行线性拟合,拟合结果如图 10 所示。拟合结果可以看出实验结果对 $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ 的线性相关系数 R^2 更高,且拟合方程 c 值更小即更趋近于原点,因此 V 浸出过程的反应速率受扩散过程控制,浸出过程可通过提高搅拌速率的方式加快反应速率。

4 结 论

本研究以钒铅锌矿为研究对象,主要成分以钒铅锌矿 $[PbZn(VO_4)OH]$ 和针铁矿 $[Fe(OH)]$ 等氧化矿为主,宜采用湿法工艺提取有价金属。探究了不同浸出条件下的最优工艺参数,进行了热力学和动力学分析。得到以下结论:

(1) 在硫酸浓度 200 g/L、浸出温度为 30℃、浸出时间 30 min、液固比 3:1、搅拌速率 200 r/min 的条件下,钒

3.8 浸出动力学分析

为了解钒浸出反应的控制环节,对钒浸出过程动力学进行分析。液固反应的反应速率主要受化学反应、扩散过程控制。通过浸出时间的变量实验可知钒铅锌矿的浸出反应速率较快,在浸出过程中硫酸通过扩散过程到达矿样表面与之发生界面化学反应,随着化学反应的进行矿样颗粒体积逐渐减小,反应产物通过扩散与矿样脱附进入溶液体系,为典型的收缩核模型^[23-25]。

当浸出过程的反应速率受化学反应控制时,其速率方程为

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

当浸出过程的反应速率受扩散过程控制时,其速率方程为

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

铅锌矿浸出 V 的浸出率可达 97.90%, Zn 的浸出率可达 97.11%,而 99% 以上的 Pb 通过与硫酸作用,以 $PbSO_4$ 形式留在浸出渣中,得到富含 V 和 Zn 的浸出液。

(2) 硫酸用量较低的条件,浸出液中的 V 出现水解,水解产物会留在浸出渣中影响 V 浸出率,硫酸应过量使浸出液 pH 值保持在 1.20 以下。

(3) V 浸出过程的反应速率主要受扩散过程控制,可通过提高搅拌速率的方式加快反应速率。

参考文献

- [1] Rorie G, Aleksandar N N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources [J]. Minerals Engineering, 2020, 146: 106106.
- [2] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium: a review [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 793-805.
- [3] 郭雪梅, 王少娜, 杜浩, 等. 碳酸氢铵溶液中偏钒酸铵的冷却结晶 [J]. 化工进展, 2018, 37(3): 853-860.

Guo X M, Wang S N, Du H, et al. Cooling crystallization of ammonium metavanadate from ammonium bicarbonate solution

- [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(3): 853–860.
- [4] 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): 116–124.
- [5] 吴起鑫, 王建平, 车东, 等. 中国钒资源现状及可持续发展建议 [J]. 资源与产业, 2016, 18(3): 29–33.
- Wu Q X, Wang J P, Che D, et al. Situation analysis and sustainable development suggestions of vanadium resources in China [J]. Resources & Industries, 2016, 18(3): 29–33.
- [6] 文友. 钒的资源、应用、开发与展望 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1996, (1): 51–55.
- Wen Y. Vanadium resources, application, development and prospect [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1996, (1): 51–55.
- [7] 蒋凯琦, 郭朝晖, 肖细元. 中国钒矿资源的区域分布与石煤中钒的提取工艺 [J]. 湿法冶金, 2010, 29(4): 216–219, 224.
- Jiang K Q, Guo Z H, Xiao X Y. Regional distribution of vanadium ore resources and extraction processes of vanadium from stone coal in China [J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(4): 216–219, 224.
- [8] 刘世友. 钒的应用与展望 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, (2): 58–61.
- Liu S Y. Applications and outlook of vanadium [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2000, (2): 58–61.
- [9] 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, 33(2): 163–167.
- [10] 霍广生, 吴谦, 朱先正, 等. 钒铅锌矿碱性还原熔炼新工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(5): 20–25, 31.
- Huo G S, Wu Q, Zhu X Z, et al. Study on new process of alkaline reduction smelting of descloizite [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(5): 20–25, 31.
- [11] Chen X X, Wang H, Yan B J. Sulfuric acid leaching and recovery of vanadium from a spinel concentrate beneficiated from stone coal ore [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105239.
- [12] 史玲, 王娟, 谢建宏. 钠化法提钒工艺条件的研究 [J]. 矿冶工程, 2008, (1): 58–61.
- Shi L, Wang J, Xie J H. Technology on vanadium extraction from bone coal by adding sodium chloride [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, (1): 58–61.
- [13] 殷兆迁, 李千文, 付自碧, 等. 钒渣钠化球团化焙烧技术研究 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(1): 12–15, 20.
- Yin Z Q, Li Q W, Fu Z B, et al. Technology research on sodium salt roasting of vanadium slag pellet [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(1): 12–15, 20.
- [14] Zhang J H, Zhang W, Xue Z L. An environment–friendly process featuring calcified roasting and precipitation purification to prepare vanadium pentoxide from the converter vanadium slag [J]. Metals, 2018, 9(1): 21.
- [15] 杨冲. 石煤提钒钠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: 43–44.
- Yang C. 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: 43–44.
- [16] Li M, Liu B, Zheng S L, et al. A cleaner vanadium extraction method featuring non–salt roasting and ammonium bicarbonate leaching [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 149: 206–217.
- [17] 刘东, 薛向欣, 杨合. 提钒弃渣回用对钒渣焙烧的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4): 11–16.
- Liu D, Xue X X, Yang H. Influence of residue recycle on sodium roasting of vanadium slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(4): 11–16.
- [18] 曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 30–34.
- Cao P. Research on vanadium slag roasted with calcium salt [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 30–34.
- [19] 李兰杰, 张力, 郑诗礼, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒 [J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 573–578.
- Li L J, Zhang L, Zheng S L, et al. Acid leaching of calcined vanadium titanomagnetite with calcium compounds for extraction of vanadium [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(4): 573–578.
- [20] 别舒, 王兆军, 李清海, 等. 石煤提钒钠化焙烧与钙化焙烧工艺研究 [J]. 稀有金属, 2010, 34(2): 291–297.
- 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.
- [21] 叶国华. 从含钒钢渣中提取 V_2O_5 的新工艺与机理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010: 75.
- Ye G H. Study on new technology and mechanism of extracting V_2O_5 from vanadium bearing steel slag [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010: 75.
- [22] 李旻廷. 含钒黑色页岩加压酸浸过程动力学及机理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012: 35–38.
- Li M T. Kinetics and mechanism of pressure acid leaching of vanadium bearing black shale [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012: 35–38.
- [23] Liu H B, Du H, Wang D W, et al. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub–molten salt method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1489–1500.
- [24] Peng H, Guo J, Zhang X R. Leaching kinetics of vanadium from calcium–roasting high–chromium vanadium slag enhanced by electric field [J]. ACS Omega, 2020, 5(28): 17664–17671.
- [25] 郑光亚, 李银, 夏举佩, 等. 煤矸石低温中和过程铁、钙、镁的溶出及动力学 [J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5594–5602.
- Zheng G Y, Li Y, Xia J P, et al. Dissolution kinetics of iron, calcium and magnesium from coal gangue during low–temperature neutralization [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(12): 5594–5602.