

# 从含钒页岩中提取五氧化二钒的研究进展

亢选雄, 叶国华\*, 朱思琴, 梁雪崧

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘 要:**介绍了含钒页岩提钒的主要环节,包括预富集、焙烧、浸出等,分析讨论了各环节的优缺点。含钒页岩的预富集可以提高原矿中钒的品位、降低矿石处理量、提高含钒页岩资源的有效利用率,但对矿石性质要求较高;焙烧可以有效地破坏含钒页岩的晶体结构、促进低价钒向高价钒的转化,但存在效率较低、能耗较高和潜在污染等问题;直接酸浸工艺能有效浸取以吸附形式存在的含钒页岩中的钒,但对于以类质同象赋存于云母晶格中的含钒页岩适用性较差;新型浸出技术(如超声波浸出、微波浸出、微生物浸出技术等)强化了对含钒矿物晶体结构的破坏,但受技术和设备发展水平的限制,目前并未在工业上得到很好的应用。

**关键词:**提钒;含钒页岩;预富集;焙烧;浸出

中图分类号:TF841.3

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)02-0025-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.005

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 on $V_2O_5$ extraction from vanadium-bearing shale

Kang Xuanxiong, Ye Guohua\*, Zhu Siqin, Liang Xueyin

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

**Abstract:** The main links of vanadium extraction from vanadium-bearing shale were introduced, including pre-enrichment, roasting, leaching, etc. The advantages and disadvantages of each step were analyzed and discussed. Pre-enrichment of vanadium-bearing shale can improve the grade of vanadium in the raw ore, reduce ore processing capacity, and increase the effective utilization of vanadium-bearing shale resources, but requires high ore properties. Roasting can effectively destroy the crystal structure of vanadium-bearing shale and promote the conversion of vanadium from low valence to high valence. Nevertheless, there are some problems such as low efficiency, high energy consumption and potential pollution. The direct acid leaching process can effectively extract vanadium in the form of adsorption from vanadium-containing shale, but the applicability to vanadium-bearing shale with isomorphism in the mica crystal lattice is poor. Recently new occurring leaching technologies, such as ultrasonic leaching, microwave leaching, microbial leaching, etc., can strengthen the destruction of the crystal structure of vanadium-bearing minerals. However, these processes have not been well used in industry at present due to limited development level of technology and equipment.

**Key words:** vanadium extraction, vanadium-bearing shale, pre-enrichment, roasting, leaching

收稿日期:2022-01-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51964028, 51304090)。

作者简介:亢选雄(1999—),男,云南宣威人,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: kxx520 lyx@163.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

钒是一种稀有元素,在诸多领域都有广泛的运用,素有“现代工业味精”的美誉<sup>[1-2]</sup>。我国的钒资源十分丰富,其中,含钒页岩(石煤)是钒的主要来源之一。含钒页岩一般存在于古老地层中,是由菌藻类低等生物遗体经过复杂的生物化学、物理化学作用转变而成的一种劣质无烟煤。含钒页岩在世界上其他国家几乎没有,因此含钒页岩可视为我国特有的一种钒矿资源,其资源遍布我国 20 余个省区<sup>[3]</sup>。据不完全统计,仅陕、豫、皖、鄂、湘、浙、赣、桂、黔 9 省的含钒页岩储量就达 618.8 亿 t,单陕、皖、鄂、湘、浙、赣、黔 7 省含钒页岩中  $V_2O_5$  的储量就高达 1.18 亿 t(以含  $V_2O_5$  0.3% 以上作为计算储量),占中国  $V_2O_5$  总储量的 87%,是钒钛磁铁矿中钒储量的近 7 倍,超过了世界其他国家钒储量的总和<sup>[4]</sup>。然而,目前我国 90% 以上的钒产自钒钛磁铁矿,产自含钒页岩的不足 10%,因此,含钒页岩提钒是我国资源开发的重要途径之一<sup>[5-6]</sup>。

钒在含钒页岩中的赋存状态和价态较复杂,主要有以下四种赋存状态<sup>[7]</sup>:①以 V(III) 类质同象取代 Al(III),存在于硅铝酸盐类矿物晶格中;②钒以吸附态存在于黏土矿物的表面;③钒以金属有机络合物的形式存在;④以 V(V) 氧化物存在。其中以类质同象取代和以吸附态的形式存在为含钒页岩的主要存在形式,以吸附态形式存在的含钒页岩属于酸性矿石,可直接采用硫酸浸出。而对于以类质同象形式存在于硅铝酸盐类矿物晶格中的含钒页岩,由于硅铝酸盐类矿物晶格稳定,使得云母型钒页岩中钒的提取较为困难,属于复杂矿物。

20 世纪 70 年代起我国就已经开始对含钒页岩提钒展开研究,含钒页岩提取五氧化二钒的工序一般包括预富集、焙烧、浸出、浸出液富集、沉钒、煅烧等,但关键环节在于预富集、焙烧、浸出。故笔者着重介绍了预富集、焙烧、浸出等工序,分析讨论了各环节的优缺点,以期为我国钒页岩提钒行业高效、绿色、可持续发展提供借鉴与参考。

## 1 含钒页岩提钒预富集技术

由于含钒页岩中钒的含量较低(0.13%~1.2%),且存在处理时耗酸量过大、钒回收率低、浸出过程干扰因素多、环境污染压力大等问题。针对这些问

题,许多研究者提出含钒页岩预富集技术,预富集技术包括重选、浮选、擦洗、联合工艺等。重选法主要用于白云母类的含钒页岩的预富集;浮选法预富集工艺对矿物较易解离、浮选性能较好、钒赋存状态简单的含钒页岩有良好的预富集效果;擦洗工艺常用于以吸附态在脉石矿物的空洞或裂隙中的含钒页岩的预富集;联合工艺主要针对复杂难富集的矿物,主要有重浮联合、重磁联合等工艺。含钒页岩的预富集技术不仅提高原矿中钒品位,还可以减少含钒页岩中耗酸矿物的含量、降低钒浸出酸耗,从而减少生产成本、优化后续提钒流程、促进含钒页岩资源的高效开发利用,推动整个提钒产业的快速发展。

### 1.1 重选

重选工艺利用被分选矿物颗粒间相对密度、粒度、形状的差异及其在介质中运动速率和方向的不同,使之彼此分离。具有流程简单、生产成本低、对环境污染少,产品易于脱水等优点。对于主要存在于白云母中含钒页岩,通常采用重选预富集比较合适。

何东升等<sup>[8]</sup>采用摇床分选石煤钒矿,在最佳条件下,预富集获得  $V_2O_5$  品位 1.11% 的精矿,回收率为 77.43%;Zhao 等<sup>[9]</sup>针对湖北某钒主要赋存于白云母和伊利石中的含钒页岩采用重选预富集工艺,重选阶段五氧化二钒的品位有所提高,且将利润提高 36%,大幅度降低生产成本;边颖等<sup>[10]</sup>针对某五氧化二钒品位为 0.71% 的含钒页岩,采用一粗一扫摇床重选工艺处理,可抛出产率为 12.99%,金属损失量降到 3.33%。其工艺流程如图 1 所示。

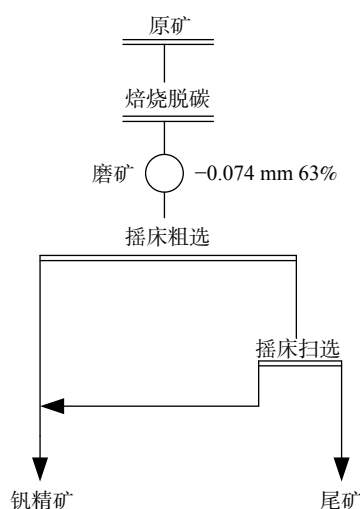


图 1 含钒页岩焙烧脱碳—摇床预抛尾工艺流程  
Fig. 1 Process of roasting decarburization of vanadium-bearing shale and rocking bed pre-throwing

重选法预富集处理成本低、工艺简单方便,但是存在对原矿品位要求较高且钒损失量较大等问题。

### 1.2 浮选

针对重选对原矿品位要求较高、钒损失量较大的问题,部分学者提出浮选法预富集技术。浮选法预富集主要针对含钒矿物较易解离、浮选性能较好、钒赋存状态比较简单的含钒页岩。

Wang等<sup>[11]</sup>依据对某含钒石煤矿物组成及微观结构的分析,通过浮选工艺,得到精矿中五氧化二钒品位和回收率分别为1.32%和88.38%,尾矿收率为38.36%,浮选产物的浸出率高达85%。卢可可等<sup>[12]</sup>对某低品位的含钒页岩进行浮选预富集,在pH为11、煤油150 g/t、水玻璃500 g/t、醚胺200 g/t的条件下,得到了回收率55.70%的钒精矿,  $V_2O_5$ 品位提高0.36%。

闫明涛等<sup>[13]</sup>针对陕西某矿石中含有大量碳酸盐,钒主要以吸附形式和类质同象形式存在于含钒页岩中钒矿的特点,采用丁基黄药浮选硫化矿物,新型捕收剂GH浮选碳酸盐,在磨矿细度为 $-0.074\text{ mm}$ 占91%、丁基黄药用量50 g/t、 $2^\#$ 油用量40 g/t、GH用量400 g/t、水玻璃用量2 kg/t条件下进行闭路试验,得到了 $V_2O_5$ 品位为1.115%、回收率为83.76%、碳酸盐去除率在80%以上的预富集钒精矿。

浮选法预富集选择性高、适用范围广、钒精矿品位较高,但存在工艺条件要求较高,操作难度较大等问题。

### 1.3 擦洗

对于某些以吸附状态存在于脉石矿物的空洞或裂隙中的含钒页岩<sup>[14]</sup>,由于此类矿石含泥较多,并且钒主要分布在细粒级黏土矿物中,磨矿处理之后会产生大量的次生矿泥与细粒级黏土矿,显然不适合浮选工艺,因此有学者对擦洗工艺进行研究。分级加药擦洗具有结构简单、设备投资省、选矿成本低廉、对环境无污染的优异特征。

卫敏等<sup>[15]</sup>根据河南浙川某含钒页岩的特点,采用擦洗工艺进行研究,在原矿粒度为2 mm,擦洗浓度为70%的条件下以700 r/min的速度擦洗10 min,可得到产率为45.21%、五氧化二钒品位为2.50%、回收率81.90%的钒精矿;陈晓青等<sup>[16]</sup>针对某五氧化二钒品位为0.83%的黏土型钒矿,采用加药擦洗—分级预富集工艺。得到五氧化二钒品位为2.16%、

回收率为73.31%的预富集钒精矿。

擦洗法预富集流程简单、易于操作、设备投资较少、选矿成本低,但仅适用于黏土吸附型含钒页岩,适应性较小。

### 1.4 联合工艺

由于大多数含钒页岩矿物组成复杂,采用单一选矿工艺难以实现含钒矿物的有效富集,所以需要根据不同矿石特性引入多种工艺联合回收富集<sup>[17-19]</sup>。

李洁等<sup>[20]</sup>针对某含钒页岩采用重选—浮选联合工艺,相比于单一浮选工艺,联合工艺的尾矿抛弃率提升至将近50%,品位由原来的0.3%提升至1.49%;刘源超等<sup>[21]</sup>针对陕西某地五氧化二钒品位为0.67%含钒页岩研究采用沉降—磁选联合选别流程,可得到五氧化二钒品位为2.10%、回收率为83.43%的钒精矿;刘鑫等<sup>[22]</sup>针对湖北某五氧化二钒品位为0.81%含钒页岩研究采用单一重选预富集与用联合工艺预富集进行对比,结果表明:采用单一重选工艺得到可抛率为23.62%、五氧化二钒品位为0.32%的尾矿,而采用重—浮联合工艺可得到可抛出产率29.59%、五氧化二钒品位为0.34%的尾矿,且五氧化二钒精矿品位提高至1.01%、回收率达87.60%。相比于单一预富集工艺,采用重浮联合工艺预富集不仅处理矿的范围更广,而且在处理量和回收率方面也有提升,但也存在工艺流程长、成本较高等缺点。

采用重选、浮选、擦洗、联合工艺等对含钒页岩进行预富集,可以提高含钒页岩资源的有效利用率,但这些工艺对矿石性质要求较高,主要是针对含碳量较低、含钒量较高的含钒页岩。对于钒主要以类质同象取代的形式存在或主要以吸附态存在的,可采用浮选法或重—浮联合的方法直接富集含钒矿物;对于黏土型石煤钒矿,钒主要存在于微细粒级中,需用擦洗脱泥、筛分、沉降等方法富集微细粒。

## 2 含钒页岩的焙烧

对于赋存在云母晶格中较稳定的钒,通过高温焙烧、添加剂活化焙烧的方式,可以在酸浸之前对含钒页岩,甚至云母晶格的结构起到一定的破坏作用<sup>[23]</sup>。焙烧环节的破坏作用越明显,钒在后续酸浸作业中的浸出率便会越高,酸浸作业的压力便会越小,而导致整体的工艺成本越低。

## 2.1 钠化焙烧

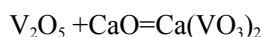
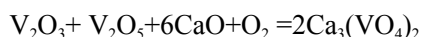
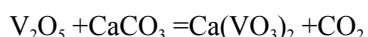
钠化焙烧历史悠久、工艺成熟,最早可以追溯到 Blecker 在 1912 年首创的钠盐焙烧水浸工艺<sup>[24]</sup>。钠化焙烧水浸工艺的原理是在高温条件下,由于金属氧化物的存在,氯化钠加速分解,产生活性氯和 Na<sub>2</sub>O,活性氯与低价钒作用产生中间产物 VOCl<sub>3</sub>,VOCl<sub>3</sub> 高温条件下发生分解,反应生成可溶于水的钒酸钠盐<sup>[25]</sup>。

邓庆云等<sup>[26]</sup>针对某含钒页岩采用 NaCl 焙烧—水浸—水浸渣酸浸—901 树脂吸附提钒工艺,最终结果表明:钒总回收率提升到 73%,比传统工艺提高 25% 以上;史玲等<sup>[27]</sup>针对某难处理的钒页岩,采用钙法低钠焙烧—碱浸工艺,用 2% 的氧化钙和 8% 的氯化钠作为添加剂,再用碳酸钠溶液浸出,钒的浸出率可达到 67.6%。

因为传统钠化焙烧—水浸的工艺要添加 NaCl 等,会产生 Cl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、HCl 等腐蚀性气体,环境污染严重,金属回收率低,能耗大,生产成本低<sup>[28]</sup>。所以目前已经属于被淘汰工艺。

## 2.2 钙化焙烧

为了避免污染性气体的排放,同时提高焙烧转化率,有学者提出了钙化焙烧工艺。钙焙烧技术是将石灰石、石灰或其他钙化合物与钒渣混合,磨成细粒,然后再进行焙烧<sup>[29-31]</sup>,焙烧后的物料通过酸浸、碱浸或盐浸的方法提取钒,相关反应如下:



汪博<sup>[32]</sup>用钙化焙烧添加剂对含钒页岩进行钙化焙烧研究,研究结果表明:钙质焙烧中的添加剂 CaO 与 V 的氧化物反应生成不溶于水但溶于酸的钒酸钙;CaF<sub>2</sub> 中的 F<sup>-</sup>在高温环境下部分取代 O<sup>2-</sup>进入晶格中,促使焙烧过程中云母结构的破坏,促进焙烧过程中低价钒向高价钒的转化,钙化焙烧有效地促进了钒的浸出率;张晓刚等<sup>[33]</sup>针对重庆某五氧化二钒品位约为 0.42% 的含钒页岩采用钙化焙烧浸出工艺,钒矿的粒径为 0.15 ~ 0.074 mm,加入 5%CaCO<sub>3</sub> 添加剂,在 900 °C 的条件下焙烧 2 h,液固比 3 : 1(质量比),NaOH 用量为 15%,103 °C 碱浸 3 h,钒的浸出率可达到 90% 以上。

钙化焙烧的优点是钙盐成本低,工艺产生的废气可在流程中回收利用,钙化焙烧后的浸出渣可以

用作建材行业原材料等;缺点是钙化焙烧对矿物要求较高,需要精确控制各原料矿钙盐添加量、焙烧时间长、能耗高<sup>[34]</sup>。

## 2.3 硫酸化焙烧

为了降低能耗损失、提高对含钒页岩的适应性,有学者提出硫酸化焙烧浸出工艺。硫酸化焙烧具有环境友好、能耗低、分解能力强、回收率高等优点。王学文等<sup>[35]</sup>于 2008 年首次提出低温硫酸化焙烧提钒的工艺,在石煤粒度为 -0.15 mm、浓硫酸 10% ~ 40%、焙烧温度为 150 ~ 330 °C 进行焙烧,可以使含钒页岩中的钒分解出来。

梁焕龙等<sup>[36]</sup>在硫酸化焙烧的基础上提出硫酸化微波焙烧—水浸工艺,针对某五氧化二钒含量为 1.19% 的含钒页岩,先将含钒页岩粒度磨至 0.08 mm、加入 30% 硫酸、在 700 W 微波功率、200 °C 微波焙烧 1 h,然后再加入 3% 的 NaF、在水浸液固比为 3:1、温度为 90 °C 的条件下水浸 1 h。结果表明五氧化二钒的浸出率达到 90% 以上;叶国华等<sup>[37]</sup>针对硫酸化焙烧加入超声、微波等技术,导致生产成本增加、操作变复杂,工业推广应用难度较大的问题提出低温硫酸化焙烧-水浸提钒的工艺。结果表明:V(III)占有率降低了 77.49%、V(IV)提高了 52.74%、V(V)从检测不到提高至 20.75%,含钒页岩中含钒铝硅酸盐矿物特征衍射峰明显减弱,晶格得以有效破坏,钒的浸出率也提高至 80.32%。

硫酸化焙烧能耗相对较小、具有良好适应性、硫酸分解效率较高等,但仍存在硫酸消耗量较大、钒浸出率相对较低的问题。

## 2.4 复合添加剂焙烧

为了降低硫酸消耗率、提高钒浸出率、减少能耗等,有学者提出复合添加剂焙烧浸出技术。复合添加剂焙烧即在焙烧过程中将多种不同类型添加剂与含钒页岩混合后进行焙烧。复合添加剂可改善焙烧过程中烧结料的物理化学性能,强化分解矿石结构。

何东升等<sup>[38]</sup>发明了一种从含钒页岩中提取 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的复合焙烧添加剂,该复合添加剂是由氟铝酸钠 35% ~ 45%、氟化钙 40% ~ 50%、碱金属的过氧化物 15% ~ 25% 组成,其中碱金属的过氧化物为过氧化钠或过氧化钾或过氧化钙,该专利与现有技术相比转浸率可高于 90%;高峰等<sup>[39]</sup>针对某含钒页岩的性质,采用复合添加剂浸出工艺。结果表明:加入 7% 钠沸石+9% 碳酸钠的复合添加剂在 750 °C

的条件下焙烧 4 h, 再用 3% 的浓硫酸在温度 60 °C 的条件下浸出 4 h, 钒的浸出率可高达 92.59%; 张成强等<sup>[40]</sup>在复合添加剂焙烧酸浸工艺的基础上, 针对陕西某钒主要以类质同象形式存在于伊利石和蛭石中的含钒页岩的性质, 提出复合添加剂焙烧—水浸—酸浸联合工艺。结果表明: 在含钒页岩中加入 4%NaCl+16%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的复合添加剂, 在焙烧温度为 800 °C、焙烧 1 h 得到焙烧产品, 再将焙烧产品在温度为 90 °C、液固比为 4 mL/g 的条件下水浸 2 h, 得到钒浸出率为 85.06%; 再将水浸渣在浓度为 4% 的硫酸、温度为 80 °C、液固比为 4 mL/g 的条件下酸浸, 得到钒酸浸率为 7.94%; 最终得到钒的浸出率为 93%。

复合添加剂焙烧的优点是相对清洁环保、获得的钒浸出率也较高, 缺点是添加剂成本较其他较高, 操作条件相对复杂。

### 2.5 空白焙烧

为了解决添加剂成本较高, 操作复杂等情况, 有学者提出空白焙烧浸出提钒工艺, 流程如图 2 所示, 空白焙烧(无盐焙烧)是没有任何添加剂直接将含钒页岩进行氧化焙烧, 在高温下通过空气中的氧直接将低价钒转化为高价钒。其原理是: 在高温有氧的条件下, 使含钒页岩中的钒被氧化成 V(V) 的偏钒酸盐, 再用强酸破坏偏钒酸盐结构, 使偏钒酸盐裸露被浸出, 然后通过浸出得到含钒溶液。基本反应如下:

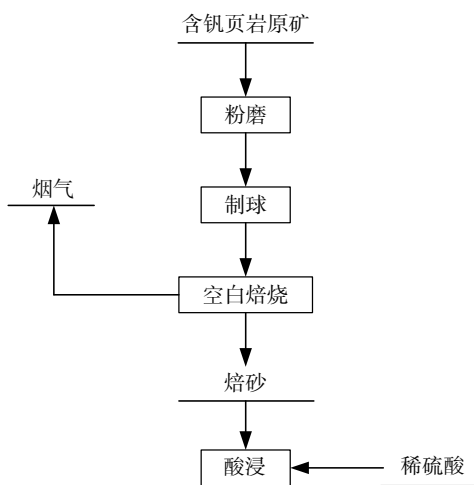
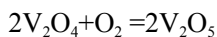
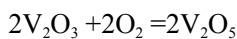


图 2 空白焙烧-酸浸提钒工艺流程

Fig. 2 Process of vanadium extraction using blank roasting and acid leaching

蒋谋锋<sup>[41]</sup>针对湖北某地含钒品位 0.71% 的含钒页岩采用空白焙烧酸浸提钒工艺, 在焙烧温度 850 °C, 浸出时间 12 h, 焙烧时间 1 h, 硫酸浓度 20%, 浸出温度 95 °C, 液固比 2:1 条件下钒浸出率为 91%; 潘占开等<sup>[42]</sup>针对甘肃方山口某含钒页岩, 提出空白焙烧助浸剂酸浸工艺, 在焙烧粒度为 -0.150 mm、850 °C 的条件下空白焙烧 1 h, 在 90 °C、浸出时间 12 h、液固比 3 : 1、硫酸质量浓度 10%、新型助浸剂 Y 用量 2% 条件下反应, 使得钒浸出率达 85% 以上。

空白焙烧的优点是基本无废气产生, 不添加任何添加剂, 成本低; 缺点是该技术对含钒页岩有很强的选择性, 酸浸工艺所消耗的硫酸与氨水量大, 对焙烧温度要求严格, 容易产生烧结现象, 钒转化率低。

### 3 含钒页岩的浸出工艺

含钒页岩浸出工艺主要有焙烧—浸出和直接酸浸两大类。对于以类质同象赋存在云母晶格中较稳定的钒常采用焙烧—浸出; 直接酸浸法常用于以离子形式吸附于粘土矿物表面的含钒页岩。在钒页岩浸出过程中, 除传统的浸出外, 为强化浸出效果, 有学者引入了超声波浸出、微波浸出、微生物浸出技术等新型提钒浸出技术。

直接酸浸是通过酸来破坏矿物晶体结构, 再将钒释放出来后被酸溶解。直接酸浸具有适应性强、浸出率高, 环保低耗的优点<sup>[43]</sup>, 其流程如图 3 所示。

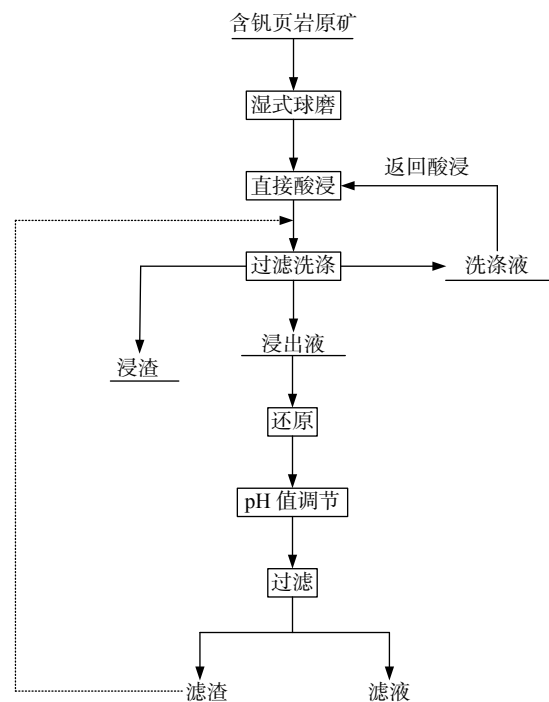


图 3 直接酸浸工艺流程

Fig. 3 Process of vanadium extraction using direct acid leaching

### 3.1 常规直接酸浸工艺

常规直接酸浸法是在常压下不添加助浸剂直接浸出含钒页岩<sup>[44]</sup>,高浓度硫酸在一定温度下可以直接破坏含钒页岩的晶体结构,让氢离子进入晶格中置换  $Al^{3+}$ ,从而将钒稀释出来,对于以离子形式吸附于粘土矿物表面的含钒页岩,可以直接用酸浸出。

何东升等<sup>[45]</sup>针对湖北某复杂难处理的含钒页岩,先进行浮选预富集获得精矿原料,再对预浮选后的精矿采用直接酸浸技术。在加入质量浓度为30%硫酸和16%氟硅酸钠、液固比为4:1、90℃的温度下浸出12h,钒的浸出率可达86.18%;李欣等<sup>[46]</sup>针对钒以元素形式吸附于泥质岩和胶状褐铁矿中的含钒页岩,提出抛尾富集后直接酸浸提钒工艺,结果表明:在硫酸浓度25%、液固比为2:1、温度为90℃的条件下浸出4h,五氧化二钒的浸出率可以达到91%,比传统钠法焙烧工艺提高10%以上。

直接酸浸没有焙烧过程、能耗小、避免烟气污染、很大程度上解决了火法焙烧的诸多缺点,但直接酸浸工艺适应性差,对于以类质同象赋存在云母中的钒,浸出率普遍较低,很难通过此方法提取,而且硫酸消耗量大、浸出时间长、生产设备的耐腐蚀性要求高、废水处理难、浸出渣过滤困难等。

### 3.2 助浸剂浸出

针对直接硫酸浸出对以类质同象赋存于白云母、黑云母等结构中钒的浸出率低下等问题。有学者对直接酸浸工艺进行改进与升级,提出了助浸剂强化硫酸浸出技术,添加助浸剂的主要目的是强化酸浸过程中对矿石结构的破坏,从而有更多的钒从云母晶格中释放出来,提高钒浸出率。

Zhang等<sup>[47]</sup>针对某含钒炭质页岩采用  $H_2SiF_6$  作为助浸剂,在95℃条件下,以15%  $H_2SO_4$  和8%  $H_2SiF_6$  浸出页岩16h,液固比为1 mL/g,钒浸出率可达80%,钒的回收率提高27%;张成强等<sup>[48]</sup>对陕西某含钒页岩展开研究,结果表明:大部分钒以V(III)类质同象取代  $Al(III)$  存在于伊利石晶格中,少部分以吸附态存在。在氟化钙用量为原矿用量的10%、硫酸体积浓度5%、浸出温度90℃、浸出时间5h、液固比4:1的条件下,钒的浸出率可达91.85%,而在同等条件下不加助浸剂氟化钙时,钒的浸出率只有65%左右,助浸效果十分明显。

### 3.3 加压酸浸

加压浸出是一种在高于大气压下作业的浸出方法,加压浸出可以提高浸出温度,使反应在高于常压

沸点的温度下进行,从而大幅度提高浸出率并缩短浸出时间。

Lei等<sup>[49]</sup>在0.4 MPa氧气压力下进行了微波加热和电加热浸出过程,发现在相同条件下微波加热浸出钒的效率可达96%,而电加热浸出钒的效率仅为46%;黄俊等<sup>[50]</sup>针对湖北通山某石煤钒矿,采用加压酸浸工艺处理焙烧页岩,在液固比1.5 mL/g,浸出时间120 min,釜内压力1.0 MPa,硫酸浓度12.5%,一段循环浸出温度180℃,二段循环浸出温度150℃时,钒浸出率为84.56%;Deng等<sup>[51]</sup>针对贵州省铜仁市含钒页岩的特点,设计出氧气加压酸浸的工艺,结果表明:在浸出时间为3~4h,温度150℃,硫酸消耗量为25%至30%,液固比为1.2:1,矿物粒度小于0.074 mm,添加剂3%~5%,氧气压力为1.2 MPa条件下,两步加压酸浸法钒浸出率可达92%以上。含钒页岩的加压浸出的优点是提高钒的浸出率,缩短浸出时间;缺点是硫酸的量并没有减少,对于品位较低的含钒页岩采用高压酸浸需要较大成本投入,无法实现工业化。

总体来说,直接酸浸能减少焙烧环节,流程缩短,无烟气等污染,缺点是硫酸、氨水和石灰消耗量较大,不适合处理耗酸物质(如碳酸盐,有机质等)高、含铁高的矿石,生产过程腐蚀性大,对设备要求高,投资较大。

### 3.4 新型浸出技术

针对传统提钒工艺的缺点与不足,有学者将其他领域得到较好应用的工艺及方法如超声波、微波、微生物浸出技术等引入提钒领域,形成新的提钒工艺。但是这些工艺受到技术及其它因素的影响,目前并没有在工业上得到较好的运用。

超声波浸出技术因超声波具备可以加速化学反应的进行、加速传质过程等优点而被学者引入提钒领域。杨德芹<sup>[52]</sup>针对湖南某地含钒页岩的特点,提出了硫酸化焙烧超声浸出工艺。试验结果表明:先在含钒页岩中加入25%的浓硫酸,然后在250℃的温度下焙烧1.5h,再加入20%的硫酸、浸出液固比为2.0 mL/g、在超声功率为100 W、温度为80℃的条件下超声70 min,钒的浸出率可达88.1%;Chen等<sup>[53]</sup>以江西彭泽某含钒页岩为原料,研究超声辅助浸出与常规浸出的差异。结果表明:超声可使钒的浸出率由87.86%提高到92.93%,浸出时间可缩短87.5%。动力学研究显示,超声浸出过程的反应常数远高于无超声浸出过程。超声波浸出促进了

钒的释放,加快了含钒页岩中钒的扩散速度。

微波浸出技术因具有选择性加热物料、升温速度快、加热效率高,加热易于自动控制、容易操作等特点而受到学者们的喜爱。欧阳国强等<sup>[54]</sup>将湖南某含钒页岩在微波焙烧温度为700℃、焙烧60min、添加剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )用量为矿样质量的6%的条件下进行浸出,使得五氧化二钒浸出率达到64.1%以上;并提出微波焙烧过程矿样裂解模型,有效地解释微波焙烧提高浸出率的原因。李银丽等<sup>[55]</sup>针对陕西某五氧化二钒含量为0.8%的含钒页岩,在浸出时间为60min、硫酸质量浓度为13%、液固比为2:1、微波功率为800W时,钒浸出率可达83.2%。

微生物浸出技术是利用某些微生物或其新陈代谢的产物从矿石中提取有用矿物的方法,虽然微生物冶金已有100多年的历史,且具有环境友好、成本不高等优点,但是因为微生物对生存环境要求高、培养难度大等问题而没有得到广泛利用。林海等<sup>[56]</sup>针对湖北的含钒页岩,采用混合异养细菌浸出试验。结果表明:混合异养细菌及其代谢产物不仅对含钒页岩浸出有明显效果,还能减弱石英衍射峰的强度破坏其晶体结构;杨盟<sup>[57]</sup>以湖北怀化某含钒页岩为研究对象,采用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌提取含钒页岩中的钒。结果表明:在密度为3%的矿浆、接种物为10%、初始pH为1.8、初始 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为

3g/L的条件下,含钒页岩的回收率可达50%。

## 4 结论

1) 含钒页岩的预富集,具有可以使原矿中钒的品位升高、大幅度降低矿石处理量、减少生产成本、提高含钒页岩资源的有效利用率等优点,但也存在对矿石性质要求较高,适用性较差等问题。今后含钒页岩预富集技术的研发,应着重关注对后续提钒影响较大的杂质的剔除、新型高效浮选药剂的开发,以及微细粒含钒矿物重浮设备的研制。

2) 焙烧可以促进低价钒转化成高价钒,但存在效率较低、能耗较高和潜在污染等问题。后续应根据不同类型的含钒页岩的特点研发高效、低能耗、环境污染小的焙烧工艺,进一步明确焙烧法提钒的机理。

3) 直接酸浸工艺能有效浸取以吸附形式存在的含钒页岩中的钒,但对以类质同象赋存于云母晶格中的含钒页岩的适用性较差,对设备的腐蚀较大。今后应该从降低酸耗,提升设备耐腐蚀性入手。微波辅助浸出、超声波辅助浸出及微生物浸出等新技术大幅度强化了对含钒矿物晶体结构的破坏,在一定条件下可显著提高钒浸出效果。但由于受到技术和设备发展水平的限制,这些工艺并没有在工业上得到大范围应用。

## 参考文献

- [1] Wen Jing, Jiang Tao, Zhou Wanying, *et al.* A cleaner and efficient process for extraction of vanadium from high chromium vanadium slag: Leaching in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  synergistic system and  $\text{NH}_4^+$  recycle[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, (216): 126-130.
- [2] Hu Pengcheng, Zhang Yiming, Liu Tao, *et al.* Source separation of vanadium over iron from roasted vanadium-bearing shale during acid leaching via ferric fluoride surface coating[J]. *J. Clean. Prod.*, 2018, (181): 399-407.
- [3] Liu Zhixun, Dai Hongzhang, Liu Jia, *et al.* Current situation and suggestions on the exploration, development and utilization of stone coal resources in China[J]. *China Mining*, 2016, 25(S1): 18-21.  
(刘志逊,代鸿章,刘佳,等.我国石煤资源勘查开发利用现状及建议[J].*中国矿业*, 2016, 25(S1): 18-21.)
- [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] Xue Nannan, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Mechanism of vanadium extraction from stone coal via hydrating and hardening of anhydrous calcium sulfate[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 48-56.
- [7] 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.)
- [8] He Dongsheng, Li Qiaoshuang, Yang Cong, *et al.* Experimental study on pre separation of vanadium bearing stone coal[J].

- [Nonferrous Metals Mining and Metallurgy](#), 2013, 29(6): 23–25.  
(何东升, 李巧双, 杨聪, 等. 含钒石煤预分选试验研究[J]. [有色矿冶](#), 2013, 29(6): 23–25.)
- [ 9 ] Zhao Yunliang, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Pre-concentration of vanadium from stone coal by gravity separation[J]. [International Journal of Mineral Processing](#), 2013, 121: 1–5.
- [ 10 ] Bian Ying, Zhang Yimin, Zhao Yunliang, *et al.* Shaking table pre tailing test of a decarburized stone coal in Hubei[J]. [Metal Mine](#), 2013, (1): 94–96,150.  
(边颖, 张一敏, 赵云良, 等. 湖北某脱碳石煤摇床预抛尾试验[J]. [金属矿山](#), 2013, (1): 94–96,150.)
- [ 11 ] Wang Li, Sun Wei, Liu Runqing, *et al.* Flotation recovery of vanadium from low-grade stone coal[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2014, 24(4): 1145–1151.
- [ 12 ] Lu Keke, Shi Zhuoxiong. Experimental study on flotation preconcentration of a low-grade stone coal vanadium ore[J]. [Modern Mining](#), 2019, 35(6): 20–22.  
(卢可可, 施卓雄. 某低品位石煤钒矿浮选预富集试验研究[J]. [现代矿业](#), 2019, 35(6): 20–22.)
- [ 13 ] Yan Mingtao, Li Guang, Liu Zhichao. Experimental study on beneficiation process of a vanadium ore in Shaanxi[J]. [Hydrometallurgy](#), 2013, 32(5): 293–296.  
(闫明涛, 李广, 刘志超. 陕西某钒矿石选矿工艺试验研究[J]. [湿法冶金](#), 2013, 32(5): 293–296.)
- [ 14 ] Hu Yang, He Dongsheng, Xie Zhihao, *et al.* Research status of preconcentration technology of stone coal vanadium ore[J]. [Metal Mine](#), 2018, (12): 73–79.  
(胡洋, 何东升, 谢志豪, 等. 石煤型钒矿预富集技术研究现状[J]. [金属矿山](#), 2018, (12): 73–79.)
- [ 15 ] Wei Min, Wu Dongyin, Zhang Yanjiao. Experimental study on scrubbing beneficiation of Xichuan vanadium ore[J]. [Mineral Protection and Utilization](#), 2007, (2): 34–36.  
(卫敏, 吴东印, 张艳娇. 浙川钒矿擦洗选矿试验研究[J]. [矿产保护与利用](#), 2007, (2): 34–36.)
- [ 16 ] Chen Xiaoqing, Yang Jinzhong, Mao Yilin, *et al.* Study on new technology of comprehensive utilization of low-grade clay vanadium ore resources[J]. [Nonferrous Metals \(Beneficiation\)](#), 2010, (5): 9–12.  
(陈晓青, 杨进忠, 毛益林, 等. 低品位黏土型钒矿资源综合利用新技术研究[J]. [有色金属\(选矿部分\)](#), 2010, (5): 9–12.)
- [ 17 ] Chen Chun, Zhang Yimin, Bao Shenxu, *et al.* Separation and enrichment of vanadium from acid leaching solution of stone coal by tertiary amine N235[J]. [Rare Metals](#), 2017, 41(4): 422–428.  
(谌纯, 张一敏, 包申旭, 等. 叔胺N235从石煤酸浸液中分离富集钒[J]. [稀有金属](#), 2017, 41(4): 422–428.)
- [ 18 ] Lin Hai, Li Jie, Dong Yingbo. Effect of particle size on Static Leaching of heavy metals from stone coal vanadium ore waste[J]. [Rare Metals](#), 2017, 41(6): 693–700.  
(林海, 李洁, 董颖博. 粒度对石煤钒矿废石重金属静态淋溶的影响规律[J]. [稀有金属](#), 2017, 41(6): 693–700.)
- [ 19 ] Huang Jun, Zhang Yimin, Huang Jing, *et al.* Study on vanadium extraction and impurity reduction by cyclic pressurized acid leaching of stone coal calcined samples[J]. [Rare Metals](#), 2017, 41(6): 701–708.  
(黄俊, 张一敏, 黄晶, 等. 石煤焙烧样循环加压酸浸提钒降杂研究[J]. [稀有金属](#), 2017, 41(6): 701–708.)
- [ 20 ] Li Jie, Ma Jing. Study on mechanical beneficiation and tailing technology of black rock vanadium ore[J]. [Nonferrous Metals \(Beneficiation\)](#), 2010, (4): 25–28.  
(李洁, 马晶. 黑色岩系钒矿的机械选矿抛尾工艺研究[J]. [有色金属\(选矿部分\)](#), 2010, (4): 25–28.)
- [ 21 ] Liu Yuanchao, Wang Li, Sun Wei, *et al.* Experimental study on beneficiation of low-grade siliceous stone coal vanadium ore[J]. [Nonferrous Metals \(Beneficiation\)](#), 2016, (2): 47–51,84.  
(刘源超, 王丽, 孙伟, 等. 低品位硅质石煤钒矿的选矿试验研究[J]. [有色金属\(选矿部分\)](#), 2016, (2): 47–51,84.)
- [ 22 ] Liu Xin, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Combined weight flotation pre tailing test of a mica vanadium bearing stone coal in Hubei[J]. [Metal Mine](#), 2017, (5): 93–98.  
(刘鑫, 张一敏, 刘涛, 等. 湖北某云母型含钒石煤重—浮联合预抛尾试验[J]. [金属矿山](#), 2017, (5): 93–98.)
- [ 23 ] Fu Lipan, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Effect of acid-base additives on roasting effect of siliceous vanadium bearing shale[J]. [Metal Mine](#), 2012, (1): 111–114.  
(付利攀, 张一敏, 刘涛, 等. 酸碱性添加剂对硅质含钒页岩焙烧效果的影响[J]. [金属矿山](#), 2012, (1): 111–114.)
- [ 24 ] Peng Hao. A literature review on leaching and recovery of vanadium[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2019, 7(5): 103313–103313.
- [ 25 ] Zou Jianjun, Liu Xiaoxing. Research status of vanadium extraction from stone coal[J]. [Scientific and Technological Innovation and Application](#), 2015, (28): 22–23.

- (邹建军,刘小星.石煤提钒工艺研究现状[J].科技创新与应用,2015,(28):22-23.)
- [26] Deng Qingyun, Liu Songying. Experimental study on a new process of extracting vanadium from stone coal by sodium roasting, acid leaching and ion exchange[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1993, (4): 27-33.  
(邓庆云,刘松英.石煤钠化焙烧、酸浸、离子交换提钒新工艺的试验研究[J].稀有金属与硬质合金,1993,(4):27-33.)
- [27] Shi Ling, Wang Juan, Xie Jianhong. Study on technological conditions of vanadium extraction by sodium process[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2008, (1): 58-61.  
(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.)
- [28] Zhang Yimin, Hu Yangjia, Bao Shenxu, *et al.* Vanadium emission during roasting of vanadium-bearing stone coal in chlorine[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 30: 95-98.
- [29] Zhang Ying, Zhang Ting'an, David Dreisinger, *et al.* Recovery of vanadium from calcification roasted-acid leaching tailing by enhanced acid leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 632-641.
- [30] Wen Jing, Jiang Tao, Zhou Mi. Roasting and leaching behaviors of vanadium and chromium in calcification roasting-acid leaching of high-chromium vanadium slag[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(5): 515-526.
- [31] Peng Hao, Guo Jing, Zheng Xiaogang, *et al.* Leaching kinetics of vanadium from calcification roasting converter vanadium slag in acidic medium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 5119-5124.
- [32] Wang Bo. Effect and mechanism of calcium roasting additives on vanadium extraction from 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.)
- [33] Zhang Xiaogang, Gao Yongbo, Xu Qiang, *et al.* Experimental study on alkali leaching of vanadium from stone coal vanadium ore by calcification roasting[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.)
- [34] Zhang Yimin, Bao Shenxu, Liu Tao, *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.
- [35] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Li Qinggang, *et al.* A decomposition method for extracting vanadium from stone coal: China, CN101260464 [P]. 2008-09-10.  
(王学文,王明玉,李青刚,等.一种石煤提钒矿石分解方法:中国,CN101260464[P].2008-09-10.)
- [36] Liang Huanlong, Xie Yingbang, He Hangjun, *et al.* A new process for extracting vanadium pentoxide from stone coal by sulfation and microwave roasting[J]. *Nonferrous Metals (Smelting part)*, 2015, (8): 39-42.  
(梁焕龙,谢营邦,何航军,等.石煤硫酸化微波焙烧提取五氧化二钒新工艺[J].*有色金属(冶炼部分)*,2015,(8):39-42.)
- [37] Ye Guohua, Xie Yu, Hu Yibo, *et al.* Study on low temperature sulfation roasting water leaching of vanadium from low-grade stone coal vanadium ore[J]. *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.)
- [38] He Dongsheng, Zhang Zeqiang, Zhang Hanquan, *et al.* A composite roasting additive for extracting vanadium pentoxide from vanadium bearing stone coal and its application: China, CN102296192A[P]. 2011-12-28.  
(何东升,张泽强,张汉泉,等.一种从含钒石煤中提取五氧化二钒的复合焙烧添加剂及其应用:中国,CN102296192A[P].2011-12-28.)
- [39] Gao Feng, Hua Jun, Yan Wenbin, *et al.* Vanadium extraction process by clean roasting of stone coal[J]. *Nonferrous Metal 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.)
- [40] Zhang Chengqiang, Sun Chuanyao, Yin Wanzhong, *et al.* Study on vanadium extraction process by roasting combined leaching of a illite vanadium bearing coal mine stone composite additive[J]. *Metal Mine*, 2018, (10): 92-97.  
(张成强,孙传尧,印万忠,等.某伊利石型含钒石煤矿石复合添加剂焙烧-联合浸出提钒工艺研究[J].*金属矿山*,2018,(10):92-97.)
- [41] Jiang Moufeng. Study on mechanism of vanadium extraction from mica vanadium bearing stone coal by blank roasting acid [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.)
- [42] Pan Zhankai, Li Qingchun, Ye Shufeng, *et al.* Study on blank roasting leaching process of Fangshankou stone coal vanadium ore[J]. *Computer and Applied Chemistry*, 2014, 31(12): 1557-1560.

- (潘占开, 李青春, 叶树峰, 等. 方山口石煤钒矿空白焙烧—助浸剂浸出工艺研究[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(12): 1557–1560.)
- [ 43 ] Zhang Bo, Gao Zhaoguo, Liu Hongzhao, *et al.* Direct acid leaching of vanadium from stone coal[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2017, 36(9): 877–883.
- [ 44 ] He Wei. Study on extraction of vanadium from clay vanadium ore by atmospheric pressure activated acid without grinding or roasting [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2014.  
(何伟. 粘土钒矿不磨不焙烧常压活化酸浸提钒的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.)
- [ 45 ] He Dongsheng, Li Qiaoshuang, Zhang Jiangang, *et al.* Study on leaching process of vanadium bearing stone coal flotation concentrate[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2016, 44(6): 7–9.  
(何东升, 李巧双, 张建刚, 等. 含钒石煤浮选精矿浸出工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(6): 7–9.)
- [ 46 ] Li Xin, Wang Yi, Zhu Jun. Study on direct acid leaching of vanadium from low-grade vanadium ore[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2010, 31(3): 10–14.  
(李欣, 王毅, 朱军. 低品位钒矿直接酸浸提钒工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(3): 10–14.)
- [ 47 ] Zhang Xiaoyun, Yang Kang, Tian Xueda, *et al.* Vanadium leaching from carbonaceous shale using fluosilicic acid[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 100(3): 184–187.
- [ 48 ] Zhang Chengqiang, Sun Chuanyao, Yin Wanzhong, *et al.* Acid leaching process of vanadium from a certain illite vanadium bearing stone coal with calcium fluoride as leaching aid[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2019, (5): 42–47.  
(张成强, 孙传尧, 印万忠, 等. 以氟化钙为助浸剂的某伊利石型含钒石煤酸浸提钒工艺[J]. 矿产综合利用, 2019, (5): 42–47.)
- [ 49 ] Tian Lei, Xu Zhifeng, Chen Lijie, *et al.* Effect of microwave heating on the pressure leaching of vanadium from converter slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 184: 45–54.
- [ 50 ] Huang Jun, Zhang Yimin, Huang Jing, *et al.* Study on roasting-pressure acid leaching of vanadium from stone coal[J]. *Metal Mine*, 2015, (10): 85–89.  
(黄俊, 张一敏, 黄晶, 等. 石煤焙烧—加压酸浸提钒研究[J]. 金属加工, 2015, (10): 85–89.)
- [ 51 ] Deng Zhigan, Wei Chang, Fan Gang, *et al.* Extracting vanadium from stone-coal by oxygen pressure acid leaching and solvent extraction[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20: 118–122.
- [ 52 ] Yang Deqin. Study on extraction of vanadium from stone coal by sulfation roasting ultrasonic leaching[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.  
(杨德芹. 石煤硫酸化焙烧—超声浸出提钒工艺的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.)
- [ 53 ] Chen Bo, Bao Shenxu, Zhang Yimin, *et al.* A high-efficiency and sustainable leaching process of vanadium from shale in sulfuric acid systems enhanced by ultrasound[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240(C): 1–9.
- [ 54 ] Ouyang Guoqiang, Zhang Xiaoyun, Tian Xueda, *et al.* Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, (4): 750–754.  
(欧阳国强, 张小云, 田学达, 等. 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.)
- [ 55 ] Li Yinli, Song Yonghui, Wang Kepeng, *et al.* Study on vanadium extraction from stone coal by microwave leaching[J]. *Nonferrous Metals (Smelting part)*, 2016, (3): 36–39.  
(李银丽, 宋永辉, 王科鹏, 等. 石煤微波浸出提钒工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016, (3): 36–39.)
- [ 56 ] Lin Hai, Wang Xin, Dong Yingbo, *et al.* Effect of heterotrophic bacteria on microbial leaching of vanadium bearing stone coal[J]. *Rare Metals*, 2017, 41(9): 1050–1055.  
(林海, 王鑫, 董颖博, 等. 异养细菌对含钒石煤微生物浸出效果的研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(9): 1050–1055.)
- [ 57 ] Yang Meng. Study on extraction of vanadium from vanadium bearing minerals by bioleaching and selective adsorption enrichment [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.  
(杨盟. 生物浸出法从含钒矿物中提取钒及选择性吸附富集研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.)