

石煤提钒工艺现状及发展趋势

王学文,王明玉

(中南大学冶金科学与工程学院,钒钛冶金研究所,湖南长沙410083)

摘要:介绍了石煤资源的分布情况及工艺现状,分析了各种提钒工艺的优缺点。根据石煤提钒的发展历程及其研究现状,指出石煤提钒工艺的发展趋势呈现出以下特点:①石煤提钒矿石分解优选酸分解工艺;②石煤酸浸液中分离富集钒工艺多元化;③石煤提钒产品多样化;④石煤提钒工艺过程多元素综合回收集约化。

关键词:石煤;提钒;矿石分解;浸出;富集;综合利用

中图分类号:TF841.3 文献标识码:A 文章编号:1004-7638(2012)01-0008-07

State-of-art Development of Vanadium Extraction from Stone Coal

Wang Xuewen, Wang Mingyu

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The distribution of stone coal in China was introduced and processes of vanadium extraction from stone coal, including their advantages and disadvantages, were reviewed. A survey of its history and current status suggests that the development trend of vanadium extraction from stone coal could be concluded as follows: ① acid leaching would be preferred during the process of ore decomposition; ② various methods could be used to separate and concentrate vanadium from the acid leaching solution; ③ various products containing vanadium could be obtained; ④ various valuable elements could be recovered in the process.

Key words: stone coal; vanadium extraction; ore decomposition; leach; concentrate; comprehensive utilization

0 引言

石煤是一种重要的钒矿资源,它遍布我国湘、鄂、川、黔、桂、浙、皖、赣、陕、甘、晋、豫等二十多个省、市、自治区。石煤是一种含碳页岩,其中除碳以外,还含有钒、铁、铝、钾、硅等元素,属难选难冶的低品位复杂矿物。石煤中含 V_2O_5 达0.8%以上,可作为钒矿资源开发利用。我国的石煤资源极为丰富,探明储量为618.8亿t, V_2O_5 品位多在0.3%~1.0%,其中 $w_{(V_2O_5)} \geq 0.5\%$ 的石煤中 V_2O_5 储量为7707.5万t,是我国钒钛磁铁矿中 V_2O_5 储量的6.7

倍^[1]。石煤提钒企业遍布全国各地,石煤提钒已成为钒行业的一个热门话题,笔者依据个人多年积累的资料,对石煤提钒的工艺现状及其发展趋势进行归纳阐述。

1 石煤提钒工艺

石煤提钒工艺过程由三个环节组成:矿石分解、钒分离富集和精钒制备。矿石分解是石煤提钒工艺的基础,必须根据石煤矿的组成和结构选择合适的矿石分解工艺。依据矿石分解所用试剂性质不同,石煤提钒工艺可分为盐工艺、酸工艺和碱工艺三大

类,它们各自最具代表性的工艺过程分别是:石煤钠化焙烧—水浸提钒;石煤氧化焙烧—碱浸—离子交换提钒;石煤酸浸—溶剂萃取提钒。

1.1 石煤钠化焙烧提钒

石煤钠化焙烧提钒工艺始于 20 世纪 70 年代,传统工艺过程为:石煤预脱碳—破碎—加 8% ~ 10% NaCl 团矿—750 ~ 850 °C 焙烧 2 ~ 4 h—加水或稀盐酸浸泡—铵盐沉钒—偏钒酸铵煅烧得五氧化二钒产品^[1]。其优点为:工艺适应性强,五氧化二钒生产成本低。其缺点是:焙烧烟气中含有大量 HCl、Cl₂ 等有害气体,废水中盐分高,环境污染大,钒回收率较低,一般只有 50% 左右(石煤低钠焙烧,钒的回收率只有 30% ~ 40%)。由于环境问题,目前许多地方都禁止使用钠化焙烧提钒工艺^[2]。

为减少 HCl、Cl₂ 等有害气体及高盐分废水对环境的污染,人们对石煤钠化焙烧提钒工艺进行了改进,开发出固氯钠化焙烧^[3-4]、高温烟气净化^[5]及纳滤分离富集钒^[6]等技术。图 1 是石煤加钙固氯钠化焙烧的实验结果^[7]。从图 1 可以看出,加钙后焙烧过程 3/4 以上的氯被固定在焙砂中,采用高温烟气净化法可进一步吸收烟气中残余的氯,以达到排放标准。图 2 是含钒溶液纳滤浓缩的实验结果^[8]。图 2 显示,焙砂水浸或低酸浸出得到的溶液,采用纳滤浓缩法可有效富集其中的钒。图 3 为改进型石煤钠化焙烧提钒工艺流程^[6]。图 3 表明,采用加钙固氯钠化焙烧、高温烟气净化及纳滤浓缩等先进技术,在确保钒的提取率的同时能有效减少或避免 HCl、Cl₂ 等有害气体及高盐分废水的产生。

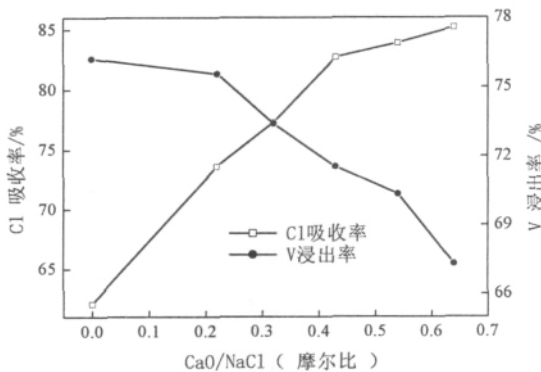


图 1 CaO/NaCl 摩尔比对氯的吸收率及钒浸出率的影响
Fig. 1 Effect of CaO/NaCl mole ratio on Cl absorption rate and V leaching rate

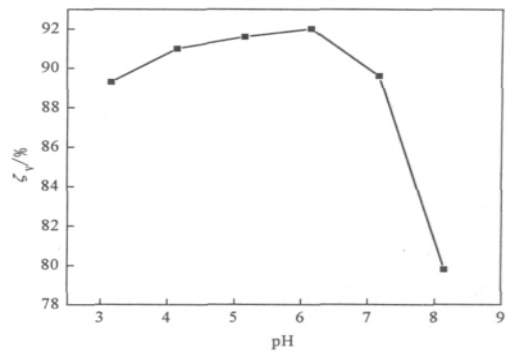


图 2 pH 值对钒截留率的影响
Fig. 2 Influence of pH value on vanadium interception rate

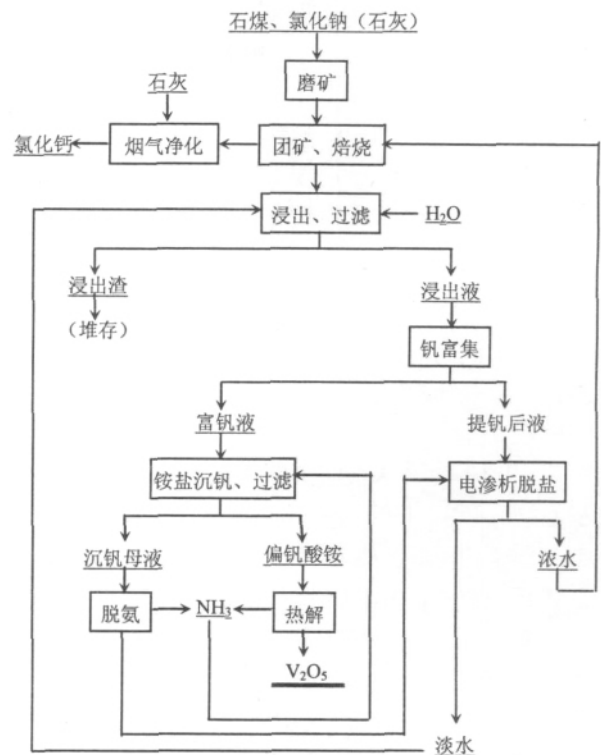


图 3 改进型石煤钠化焙烧提钒工艺流程
Fig. 3 Improved process flow of vanadium extraction through stone coal roasting with NaCl

1.2 石煤碱浸提钒

碱浸提钒工艺适合处理碱性脉石(铁、钙、镁等)含量较高的石煤矿。石煤碱浸提钒工艺过程为:石煤制粒焙烧—常压或加压碱浸—净化—离子交换—铵盐沉钒—偏钒酸铵煅烧得五氧化二钒产品^[9]。石煤经 850 °C 焙烧 3 h,按液固比 1.5:1 加 40 g/L NaOH 溶液,90 °C 搅拌浸出 3 h,钒的浸出率约为 80%,氢氧化钠的耗量为原矿质量的 5% ~ 6%^[9]。碱浸液中 SiO₂ 的浓度高达 35 ~ 40 g/L,是 V₂O₅ 浓度的 2 ~ 3 倍。V(V) 与 Si 在溶液中易形成

杂多酸^[10]采用离子交换或溶剂萃取都无法将V与Si分离。因此,石煤碱浸液要先水解除硅,再经离子交换或溶剂萃取富集钒。虽然水解产生的无定形硅酸经水洗后, V_2O_5 的含量可降至0.1%,但得到的无定形硅酸(白炭黑)却难以达到商业标准,石煤焙烧后常压碱浸提钒生产成本较高。石煤氧化焙烧得到的焙砂采用加压碱浸,液固比为1.5:1,180℃浸出2h,钒的浸出率可达86%^[11]。高温高压条件下,溶液中的硅易与铝形成铝硅酸钠沉淀析出,从而使得浸出液中钒硅质量比升至0.65,浸出过程碱的消耗降至原矿质量的3%~4%。此外,焙砂的浸出还可借鉴铝土矿碱浸的工艺和设备,进一步提高石煤提钒的技术经济指标,但石煤碱浸提钒在工业上实施并非易事,这是因为:①石煤氧化焙烧的温度区间窄 $850\text{℃}\pm 30\text{℃}$ ^[12],温度低了无法打开含钒云母晶格,温度高了硅质矿物易于烧结;②只有当V(III)氧化成V(V),碱浸时V才会进入溶液,石煤是含碳矿物,焙烧过程温度和气氛均难以控制。

1.3 石煤酸浸提钒

石煤酸浸提钒根据矿石分解工艺不同可分为:常压酸浸^[13],氧压酸浸^[14],常温常压堆浸^[15],氧化焙烧—酸浸^[16],钙化焙烧—酸浸^[17]以及低温硫酸化焙烧—水浸^[18]等。石煤酸浸提钒工艺普遍采用硫酸作为矿石的分解剂。硫酸是一种二元酸,一级电离是强酸,二级电离是弱酸($K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$)^[19]。因为石煤中的钒多以类质同相的形式存在于云母中,而云母的晶格只有在高浓度的强酸作用下才能被打开,石煤酸浸过程,只有硫酸一级电离产生的氢离子才能参与矿石分解,所以石煤常压酸浸硫酸的利用率一般只有35%~40%。石煤氧压酸浸或加入含氟助溶剂常压酸浸,硫酸的利用率略有提高,但浸出液中仍然含 H_2SO_4 50~150 g/L^[20]。试验发现,石煤低温硫酸化焙烧—水浸可有效提高硫酸的利用率。在相同的酸矿比条件下,石煤低温硫酸化焙烧后水浸与石煤直接酸浸或氧化焙烧后酸浸(加入含氟助溶剂)矿石分解工艺相比,钒的浸出率要高,浸出液的酸度要低,这是因为:石煤拌入硫酸后在200~250℃的温度下焙烧1~2h,最大限度提高了硫酸的浓度及石煤酸分解的温度^[21]。石煤低温硫酸化焙烧后水浸,虽然增加了一道焙烧工序,但它具有诸多优点:①得到的浸出液pH值1.0~1.5,可直接用于溶剂萃取或离子交换分离富集其中的钒;②焙烧过程只需加热,不需要氧化,工艺过程易于控制;③硫酸(98.3%)沸点338℃,焙烧温度下硫酸几乎

不分解不挥发,焙烧产生的烟气用水喷淋净化后即可达标排放;④石煤低温硫酸化焙烧是个放热过程,对于铁、铝含量较高的石煤,只要提供启动温度即能维持自热,属低碳节能的矿石分解工艺。

2 石煤提钒发展趋势

石煤提钒工业生产始于20世纪70年代,随着国家环保要求的提高及钒市场行情的变化,石煤提钒已呈现以下发展趋势:①石煤矿石分解优选酸分解工艺;②石煤酸浸液中钒分离富集工艺多元化;③石煤提钒产品多样化;④石煤提钒工艺过程多元素综合回收集约化。

石煤矿石分解优选酸分解工艺,不仅是因为工艺过程不产生有害烟气,更重要的是酸分解有利于石煤提钒工艺过程的综合回收。例如,石煤采用钠化焙烧—水浸(或低酸浸)或氧化焙烧—碱浸提钒,石煤中的钾难以进入溶液,基本都留在浸出渣中,而石煤采用酸浸提钒,石煤中的钒和钾可同时进入溶液,且两者的浸出率几乎相同。石煤酸浸液分离富集钒的传统工艺是:酸浸液预调pH—还原—萃取—反萃—氧化—沉钒。该工艺虽然很成熟,但流程长,试剂耗量大,生产成本低,提钒后液难以循环使用。因此,人们在研究矿石分解的同时,也在开发浸出液分离富集钒的新工艺。

中南大学冶金分离科学与工程研究所李青刚老师等正在开发钒高酸萃取工艺,流程为:石煤酸浸液氧化—萃取—反萃—沉钒。其优势在于,石煤酸浸液无需预调pH,氧化后直接萃取富集钒,萃取剂在高酸度条件下,只萃取V(V)不萃取 Fe^{3+} ,提钒后液若返回石煤浸出,可显著提高硫酸的有效利用率,并且避免了溶液先还原后氧化的不合理的操作过程。

图4是石煤酸浸液离子交换法分离富集钒的工艺流程^[22],工艺过程巧妙利用三价铁与四价钒沉淀pH值的差异,通过控制溶液的电位,选择性地将石煤酸浸液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,而四价钒不被氧化,当溶液pH值调至1.5~3.5,三价铁沉淀析出,四价钒留在溶液中。钒、铁分离后,再将溶液中的四价钒氧化成五价钒,采用阴离子交换树脂即可顺利将溶液中的钒吸附。

图5是石煤酸浸液共沉淀法分离富集钒的工艺流程^[23]。其优势在于通过钒铁共沉淀,避免了铁对石煤酸浸液中钒富集的干扰,并利用碱性或中性条件下钒和铁性质上的差异,将钒与铁分离,制得合格的精钒产品。

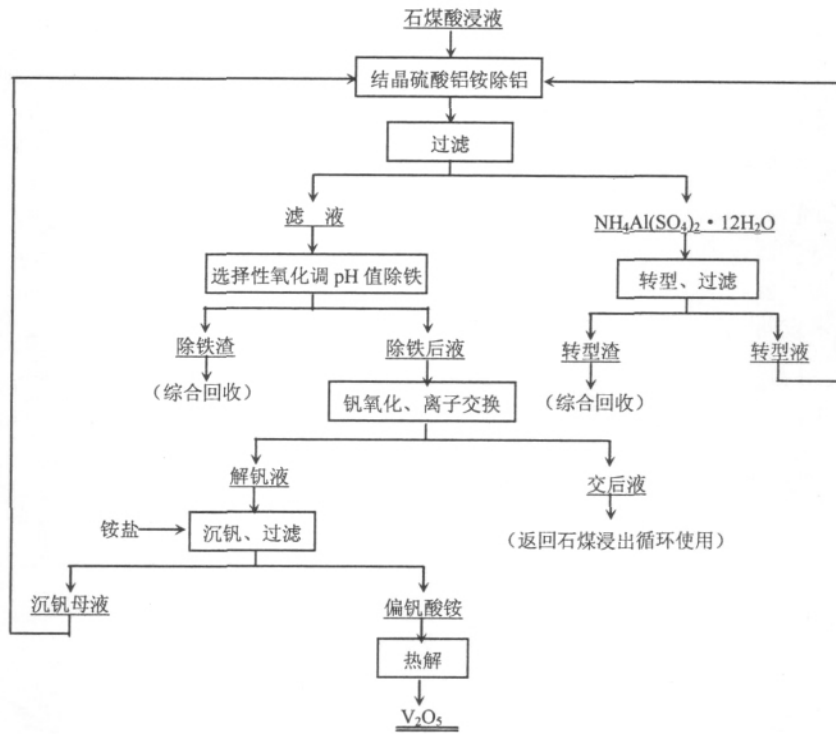


图 4 石煤酸浸液离子交换提钒工艺流程

Fig. 4 Process flow of vanadium extraction from acid leaching solution of stone coal through ion exchange process

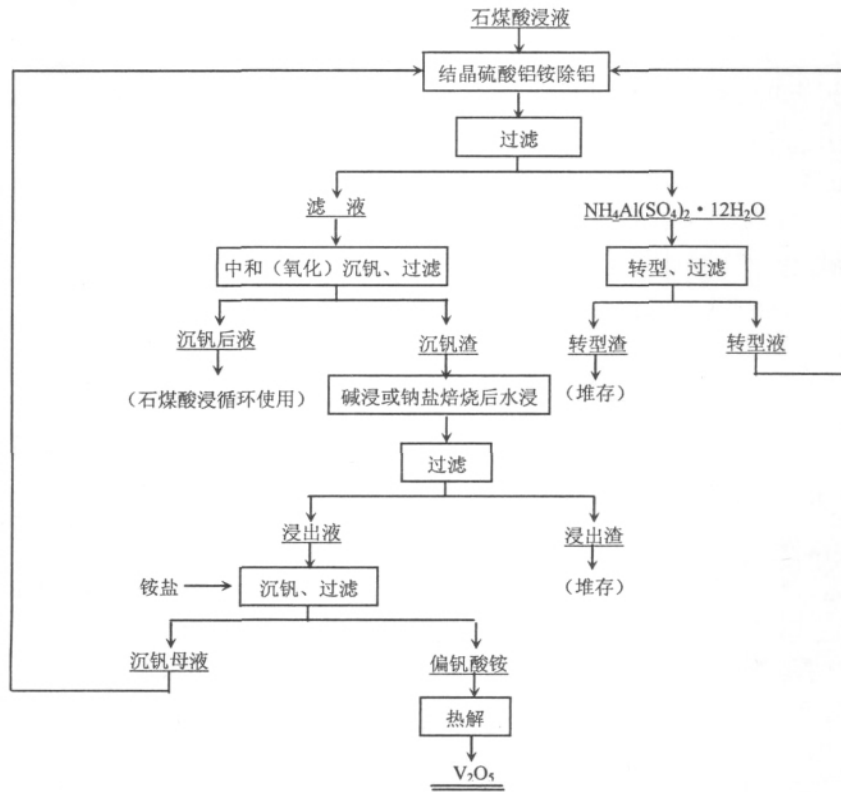


图 5 石煤酸浸液氧化沉钒工艺流程

Fig. 5 Process flow of vanadium extraction from acid leaching solution of stone coal through co-precipitation of vanadium and iron

石煤提钒得到的精钒是钒系列产品的生产原料。因此,按照材料冶金的概念,将现有石煤提钒工艺略作改进,可直接得到钒的其他产品。例如,昆明理工大学魏昶老师等采用溶剂萃取法直接从石煤酸浸液中制备出高纯硫酸氧钒^[24]。中南大学王明玉老师等采用中和共沉淀法先从石煤酸浸液中沉淀出钒铁混合氧化物,再净化除去混合氧化物中的杂质及调整其中的钒铁比,然后经铝等还原得合格的钒铁合金^[25]。

石煤是一种含钒多金属矿物资源,其中含有 SiO₂ 50% ~ 75%、Al₂O₃ 7% ~ 17%、K₂O 2% ~ 5%、V₂O₅ 0.15% ~ 3.5%、V₂O₄ 品位大于 0.8% 的石煤多以钒矿开采。石煤酸浸过程,铝、钾等元素与钒一起进入溶液,采用钾循环结晶沉淀法可有效回收浸出液中的铝和钾^[26]。石煤提钒工艺过程兼顾铝和钾等元素的回收,不仅可以显著增加石煤提钒的综合经济效益,而且能够提高石煤资源的有效利用率,大大减轻环保压力。

3 综合利用与环境保护

石煤中的碳主要是可燃碳,石煤最早被山区居民用作取暖的燃料,20 世纪 70 年代开始用于发电^[27]。部分地区的石煤在发电燃烧过程,其中的钒可以富集到飞灰中,这为低品位石煤提钒提供了可能。虽然石煤发电飞灰提钒优势明显,但它却受诸多因素制约:①石煤是一种劣质燃料,只有储量大,开采和运输成本低的石煤矿才适合于发电后提钒,否则经济上不合算;②石煤矿区附近具备建发电厂的条件,其中包括发电厂厂址、水和渣场等;③发电燃烧过程,石煤中的钒能富集到飞灰中去,不然就会造成资源的严重浪费。

我国石煤资源虽然很丰富,但能满足石煤发电飞灰提钒所需条件的地方并不多。为了充分利用石煤中的碳,现已开发出“选矿—提钒—发电”的石煤综合利用工艺流程^[28]。在合适的选矿工艺条件下,石煤中的碳和钒可同时富集到富碳钒精矿中,碳和钒的富集比均可达 1.5 ~ 2.5 倍,碳和钒的选矿回收率大于 70%,并且在碳和钒的富集过程可同时分离出含硫化镍、硫化铁等的硫精矿。采用该工艺,不仅能有效提高石煤资源的综合利用率,而且能将石煤的工业开采品位由 $w_{(V_2O_5)} \geq 0.8\%$ 降至 $w_{(V_2O_5)} \geq 0.4\%$,显著增大可开采石煤矿的储量。

石煤的发热值一般为 3 000 ~ 6 500 kJ/kg,无烟煤的热值通常是 18 900 ~ 23 100 kJ/kg。石煤经选

矿后提钒,回收得到的浸出渣(煤粉)其热值升至 8 000 ~ 10 000 kJ/kg,可作为发电及其他锅炉的燃料。由于石煤在选矿过程已将可燃性的硫及含钒较低的脉石分离,在相同酸矿比的条件下,钒的浸出率明显提高,浸出渣燃烧产生的烟气中含硫大大降低,燃烧形成的炉渣可用作水泥等建材的原料。石煤提钒综合利用,既可带来可观的经济效益,又能产生良好的环境效益。

石煤提钒的另一个值得关注的环境保护问题是氨氮废水的治理。目前石煤提钒企业均采用铵盐沉钒工艺,由于生产规模较小,大部分还没有把沉钒产生的氨氮废水治理提到议事日程。石煤浸出液通过萃取、离子交换等分离等手段得到的钒富集液,采用图 6 所示的无铵沉钒技术^[29],可减少或避免石煤提钒工艺过程氨氮废水的产生。

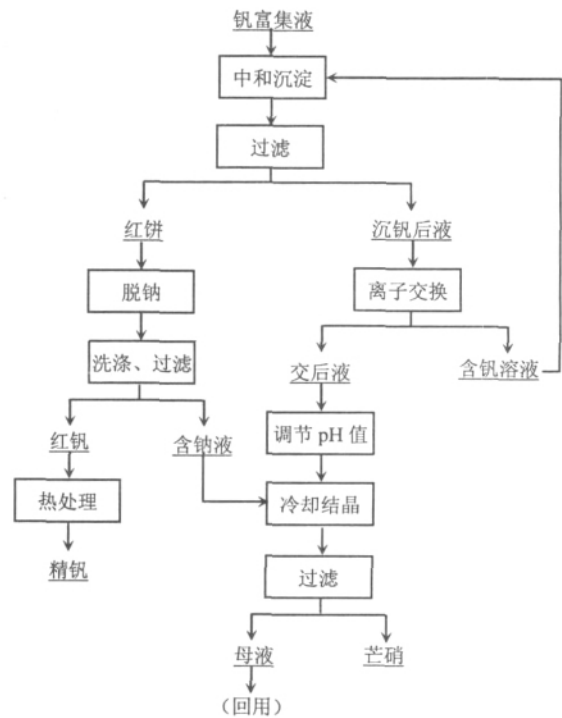


图 6 含钒溶液无铵沉钒工艺流程

Fig. 6 Process flow of vanadium pentoxide precipitation from vanadium-containing solution without ammonium involved

4 结语

石煤是一种含钒多金属矿物资源,石煤提钒历经几十年的发展,已成为我国钒行业的重要组成部分。石煤提钒企业遍布全国各地,采用的提钒工艺

各式各样,技术水平参差不齐。实现清洁高效、经济环保的石煤提钒工艺过程,关键在于:①统筹考虑矿石分解、钒分离富集及精钒制备三个环节的彼此关系;②兼顾工艺过程多元素的综合回收;③确保矿石分解到钒分离富集,及钒分离富集到精钒制备工业用水的二元循环。

参考文献

- [1] Qi Mingjian. The current situation and prospect of the vanadium extraction from stone coal [J]. Hydrometallurgy of China, 1999 (4): 1-10.
(漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景 [J]. 湿法冶金, 1999 (4): 1-10.)
- [2] Liu Wanli, Wang Xuewen, Wang Mingyu, et al. Mineral decomposition process of vanadium recovery from stone coal by low temperature sulphating roasting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 943-948.
(刘万里, 王学文, 王明玉, 等. 石煤提钒低温硫酸化焙烧矿物分解工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 943-948.)
- [3] Shi ling, Wang Juan, Xie Jianhong. Technology on vanadium extraction from bone coal by adding sodium chloride [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(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, 28(1): 58-61.)
- [4] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Xiao Caixia. A technique of vanadium extraction from stone coal by roasting with NaCl: China patent, ZL 200810143288. 2 [P]. 2008.
(王学文, 王明玉, 肖彩霞. 一种石煤钠化焙烧提钒工艺: 中国专利, ZL 200810143288. 2 [P]. 2008.)
- [5] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Xiao Liansheng. A method used for purifying high temperature exhaust gas: China patent, ZL 200710034338. 9 [P]. 2007.
(王学文, 王明玉, 肖连生. 一种冶金物料焙烧产生的高温酸性烟气净化方法: 中国专利, ZL 200710034338. 9 [P]. 2007.)
- [6] Wang Xuewen, Zhang Guiqing, Wang Mingyu, et al. A method used to extract vanadium from stone coal by roasting with NaCl and water leaching: China patent, ZL 200810030460. 3 [P]. 2008.
(王学文, 张贵清, 王明玉, 等. 一种石煤钠化焙烧提钒方法: 中国专利, ZL 200810030460. 3 [P]. 2008.)
- [7] Xiao Caixia. Study on the modified technique of vanadium extraction from stone coal by roasting with NaCl [D]. Central South University, 2010.
(肖彩霞. 石煤钠化焙烧提钒新工艺研究 [D]. 中南大学, 2010.)
- [8] Wang Xuewen, Liu Wanli, Zhang Guiqing, et al. Recovery of vanadium by nanofiltration from the leaching solution of stone coal roasted with sodium chloride [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(2): 289-292.
(王学文, 刘万里, 张贵清, 等. 石煤氯化钠焙烧水浸液纳滤提钒过程 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 289-292.)
- [9] Tan Aihua. Study on extracting V_2O_5 by the roasting-alkaline leaching from Vanadium-containing stone coal [J]. Hunan Non-ferrous Metals, 2008, 24(1): 24-26.
(谭爱华. 某石煤钒矿空白焙烧-碱浸提钒工艺研究 [J]. 湖南有色金属, 2008, 24(1): 24-26.)
- [10] Wang Xuewen, Xiao Caixia, Wang Mingyu, et al. Removal of silicon from vanadate solution using ion exchange and sodium alumino-silicate precipitation [J]. Hydrometallurgy, 2011, 107: 133-136.
- [11] Xiao Chao, Xiao Liansheng, Ding Wentao. Study on extracting vanadium from stone coal calcine by pressure alkaline leaching [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(3): 6-9.
(肖超, 肖连生, 丁文涛. 石煤钒矿焙砂加压碱浸试验 [J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(3): 6-9.)
- [12] He Dongsheng, Feng Qiming, Zhang Guofan, et al. An environmentally - friendly technology of vanadium extraction from stone coal [J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 1184-1186.
- [13] Xiang Xiaoyan, Wang Mingyu, Xiao Liansheng, et al. Study on acid leaching of vanadium from stone coal [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2007 (3): 10-13.
(向小艳, 王明玉, 肖连生, 等. 石煤酸浸提钒工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2007(3): 10-13.)
- [14] Wei Chang, Wu Huiling, Fan Gang, et al. Recovering vanadium from high carbon stone coal by means of direct acid leaching [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(1): 7-11.

- (魏昶, 吴惠玲, 樊刚, 等. 酸浸法从高碳石煤中提钒[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(1): 7-11.)
- [15] Xie Guiwen, Chen Kuangzhou. A method used to extract vanadium from stone coal with head leaching: China patent, ZL 200710035255.1 [P]. 2007.
(谢贵文, 陈匡周. 一种从石煤中氧化转化浸出钒的方法: 中国专利, ZL 200710035255.1 [P]. 2007.)
- [16] Chen Tiejun, Qiu Guanzhou, Zhu Deqing. Experiment study on new technology of extracting vanadium from stone coal with cyclic oxidation [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(40): 454-458.
(陈铁军, 邱冠周, 朱德庆. 循环氧化法石煤提钒新工艺试验研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(40): 454-458.)
- [17] Zou Xiaoyong, Peng Qingjing, Ouyang Yuzhu, et al. Research on the roasting process with calcium compounds for silica based vanadium ore [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2001, 1(2): 198-192.
(邹晓勇, 彭清静, 欧阳玉祝, 等. 高硅低钙钒矿的钙化焙烧过程[J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 198-192.)
- [18] Liu Wanli, Wang Xuewen, Wang Mingyu, et al. Mineral decomposition process of vanadium recovery from stone coal by low temperature sulphating roasting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 943-948.
(刘万里, 王学文, 王明玉, 等. 石煤提钒低温硫酸化焙烧矿物分解工艺[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 943-948.)
- [19] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry, ed. 13 [M]. McGraw-Hill, Inc., 1985.
- [20] Li Cunxiong, Wei Chang, Fan Gang, et al. Sulfuric acid recovery from the solution obtained by pressure acid leaching stone coal: China patent, CN101224875 [P]. 2007.
(李存兄, 魏昶, 樊刚, 等. 从含钒石煤氧压酸浸液中回收硫酸的方法: 中国专利, CN101224875 [P]. 2007.)
- [21] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Li Qinggang, et al. A method of decomposing stone coal for extracting vanadium: China patent, ZL 200810031050.0 [P]. 2008.
(王学文, 王明玉, 李青刚, 等. 一种石煤提钒矿石分解方法: 中国专利, ZL 200810031050.0 [P]. 2008.)
- [22] Wang Xuewen, Wang Mingyu. A method used to extract vanadium from the solution containing vanadium by ion exchange: China patent, ZL 201010196107.X [P]. 2010.
(王学文, 王明玉. 一种含钒溶液离子交换提钒方法: 中国专利, ZL 201010196107.X [P]. 2010.)
- [23] Wang Xuewen, Wang Mingyu. A method of vanadium extraction form stone coal with acid leaching: China patent, ZL 200910303938.X [P]. 2009.
(王学文, 王明玉. 一种石煤酸浸提钒方法: 中国专利, ZL 200910303938.X [P]. 2009.)
- [24] Wei Chang, Fan Gang, Li Xingsen, et al. A method used to prepare the electrolyte of vanadium liquid cell: China patent, CN101552346 [P]. 2009.
(魏昶, 樊刚, 李兴森, 等. 一种全钒离子液流电池电解液的制备方法: 中国专利, CN101552346 [P]. 2009.)
- [25] Wang Mingyu, Wang Xuewen. A method used to produce ferrovanadium with the acid leaching solution of stone coal: China patent, CN102002585A [P]. 2010.
(王明玉, 王学文. 一种石煤酸浸液生产钒铁合金的方法: 中国专利, CN102002585A [P]. 2010.)
- [26] Wang Xuewen, Wang Mingyu. A method of recovery aluminum and kalium in vanadium extraction from stone coal: China patent, 201110386403.0 [P]. 2011.
(王学文, 王明玉. 一种石煤提钒铝、钾综合回收方法: 中国专利, 201110386403.0. [P]. 2011.)
- [27] Weng Diyi. Electric power generation and comprehensive utilization of stone coal [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 1986 (1): 28-31.
(翁迪义. 石煤发电及综合利用[J]. 煤炭加工与综合利用, 1986 (1): 28-31.)
- [28] Wang Xuewen, Wang Hui, Fu Jiangang, et al. A method of comprehensive utilization carbon in vanadium extraction from stone coal: China patent, ZL 201010284845.2 [P]. 2010.
(王学文, 王晖, 符剑刚, 等. 一种石煤提钒碳综合回收方法: 中国专利, ZL 201010284845.2 [P]. 2010.)
- [29] Wang Xuewen, Wang Mingyu. A method of vanadium pentoxide production with the solution containing vanadium: China patent, CN102167400A [P]. 2011.
(王学文, 王明玉. 一种含钒溶液生产五氧化二钒的方法: 中国专利, CN102167400A [P]. 2011.)