

# Study on Extracting Vanadium from Stone Coal by Acid Leaching with Aid of Sodium Nitrate

Fei Long<sup>1,2\*</sup>, Fei Li<sup>1,2,3</sup>, Jun Hua<sup>1,2,3</sup>, Feng Gao<sup>1,2,3</sup>, Wenbin Yan<sup>1,2,3#</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou Hunan

<sup>2</sup>Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Exploit of Green Functional Materials in Hunan Province, Jishou Hunan

<sup>3</sup>The Collaborative Innovation Center of Manganese-Zinc-Vanadium Industrial Technology, Jishou Hunan  
Email: 645627353@qq.com, #yanwenbin@jsu.edu.cn

Received: Feb. 28<sup>th</sup>, 2020; accepted: Mar. 13<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 19<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

It is very difficult to extract vanadium from stone coal. A new process for extracting vanadium from stone coal with sulfuric acid using sodium nitrate as leaching aid is proposed and studied. The effects of sulfuric acid concentration, leaching temperature, leaching time and leaching aids on vanadium leaching rate were discussed. The results show that the leaching rate of vanadium with 1.5% sodium nitrate is about 30% higher than that without additives. Under the conditions of 3.0 mol/L sulfuric acid, 1.5% sodium nitrate, 1:1 g/ml solid-liquid ratio, 95°C leaching temperature and leaching time 9 h, the leaching rate of vanadium reached 98.16%.

## Keywords

Stone Coal, Sodium Nitrate, Vanadium Pentoxide, Enhanced Acid Leaching

---

# 硝酸钠为助浸剂时石煤提钒的酸浸工艺研究

龙飞<sup>1,2\*</sup>, 李飞<sup>1,2,3</sup>, 华俊<sup>1,2,3</sup>, 高峰<sup>1,2,3</sup>, 颜文斌<sup>1,2,3#</sup>

<sup>1</sup>吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首

<sup>2</sup>湖南省矿产清洁生产和绿色功能材料开发重点实验室, 湖南 吉首

<sup>3</sup>锰-锌-钒协同创新中心, 湖南 吉首

Email: 645627353@qq.com, #yanwenbin@jsu.edu.cn

---

\*第一作者。

#通讯作者。

## 摘要

石煤提钒很困难。本文研究了以硝酸钠为助浸剂时,用硫酸从石煤中提钒的新工艺。探讨了助浸剂、固液比、浸出时间、浸出温度及硫酸浓度对钒浸出率的影响。实验结果表明,添加1.5 wt%硝酸钠比不添加时钒的浸出率提高30%左右。在硫酸用量3.0 mol/L、硝酸钠用量1.5 wt%、固液比1:1 g/ml、浸出温度95℃,浸出时间9 h的条件下,钒的浸出率达到98.16%。

## 关键词

石煤, 硝酸钠, 五氧化二钒, 强化酸浸

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

钒是一种重要的战略金属,由于其独特的物理性能,如抗拉强度,硬度,抗疲劳性等,常用于合金。石煤是最重要的含钒资源,其中钒主要以同晶形式存在于云母族矿物的晶格中。钒以元素的形式存在于自然界中。石煤中钒的含量变化很大,一般在0.13%~1.2%左右。在目前的技术经济条件下,只有V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>品位高于0.80%~0.85%的石煤才有工业开发利用的潜力[1]。

中国是世界上钒储量最大的国家之一,从石煤中提取钒的研究早在20世纪60年代[2]就开始了,近年来已有一定程度的提高。从石煤中提取钒是困难的,石煤中的钒大部分存在于铝硅酸盐矿物的晶格中,并且在含钒云母中同构地取代了Al(III)。云母具有稳定的层状结构,高度耐酸碱侵蚀;因此,为了有效地从石煤中提取钒,必须破坏硅铝酸盐矿物的结构。目前常用的两种提取方法有:1)焙烧-浸出,包括氯化焙烧-水浸出或酸浸,空白焙烧-碱浸出[3][4][5],钙化焙烧-硫酸浸出或碳酸盐浸出[6];2)浓缩直接酸浸ED硫酸或低浓度硫酸[7];与此同时,在氯化焙烧过程中释放出许多有毒的气体,如HCl或Cl<sub>2</sub>,以及在随后的水浸出过程中产生超高盐度废水[8]等工艺给环境带来严重的污染。相比之下,尽管钙化焙烧更环保,但钙化焙烧存在精确控制各原料矿钙盐添加量、焙烧时间长、能耗高的缺陷[9]。直接湿法冶金浸出工艺,如硫酸或盐酸浸出,由于严格的环境问题和立法,尽管存在高温、高酸浓度和低钒浸出效率的缺点,但正在进行深入研究[10]。采用氧压酸浸[11]和超声辅助酸浸[12][13]来提高钒的浸出率,但是这些处理对设备提出了很高的要求。用NH<sub>4</sub>F[14]、CaF<sub>2</sub>[15][16]或H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>[17]等助剂对浸出进行了研究。虽然氟化物会破坏硅酸盐矿物的晶体结构,但它们对环境和工人的健康构成威胁。

近年来工业上对钒的需求量逐渐增加,但大量的石煤钒矿资源却难以开采利用。因此,研究清洁高效的石煤提钒方法迫在眉睫。在一些金属的回收过程中,长期以来,使用了添加少量氮元素(如硝酸盐或硝酸盐)的硫酸处理方法[18][19][20][21]。其中的原因是:1)它们是强氧化剂;2)从烧瓶中逸出的氮氧化物气体可以被少量的氢氧化钠溶液吸收,形成硝酸钠和硝酸盐,然后进入浸出回路;3)氧化剂可以自动催化再生。然而,利用硝酸盐作为添加剂对石煤提钒的研究却很少。因此,本文提出了一种以硝酸钠为辅助的硫酸法从石煤中提取钒的方法,并进行了系统的研究。

## 2. 实验部分

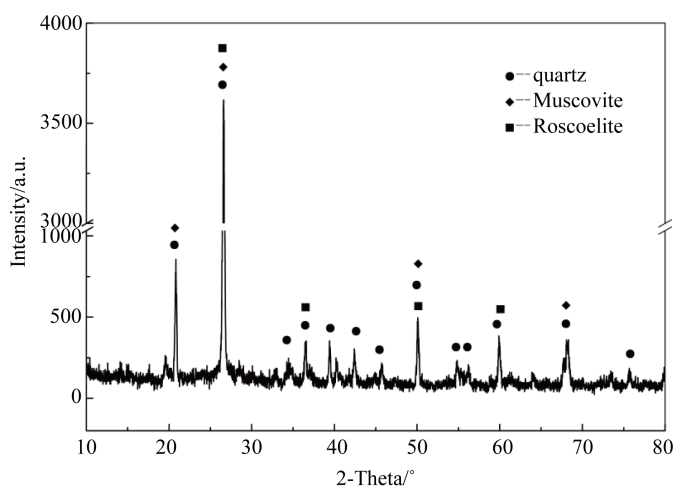
### 2.1. 试剂与仪器

本研究所用石煤矿取自湖南湘西自治州古丈县。石煤的主要化学成分通过 ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱法, Thermo.iCAP 6300)测定, 如表 1 所示。矿物相分析由 X 射线衍射仪(TD-3500, 丹东通达科技有限公司), 如图 1 所示为石煤样品的 XRD 图谱, 以石英、白云母为主相, 以菱锌矿为次相。数显恒温水浴锅(XMTD-4000, 上海比朗仪器有限公司); 数显无极调速搅拌器(SXTQ-1, 郑州长城科工贸有限公司); 集热式恒温磁力加热搅拌器(BF-101, 上海上登实验设备有限公司); 循环水式多用真空泵(SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司); 实验所有试剂, 包括硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、氢氧化钠、氟化氢、磷酸二氧化锰( $MnO_2$ )、重铬酸钾、次氯酸钠、氯酸钠和硝酸钠, 均为分析级。

**Table 1.** Chemical composition of run-of-mine ore

**表 1.** 矿物化学成分含量

Element	V	K	Si	Fe	Ca	Mg	Al
Content t/wt. %	1.20	1.12	34.36	0.32	0.16	0.22	11.26



**Figure 1.** XRD patterns of stone coal

**图 1.** 石煤原矿的 XRD 图谱

以往的研究表明, 钒以 V (III)、V (IV)、V (四价钒)和 V (V) (五价钒)的形式存在于石煤中, 其中 V (III)不溶于酸和水。测定石煤中三价钒的方法如下: 1) 石煤样品用脱氧蒸馏水制备的氢氧化钠溶液浸出, 过滤。滤液载有石煤中全部 V (V), 其含量以硫酸亚铁铵滴定法测定, 以 2-(苯氨基)-苯甲酸为指示剂; 2) 残渣在 80°C 下预置时间用混合酸  $HF-H_3PO_4$  分解。过滤后, 在过滤液中加入一定量的过量 V (V)标准溶液, 其中 V (V)预期通过 V (III)减少到 V (IV)。结果, 用硫酸亚铁铵滴定法, 以 2-(苯氨基)-苯甲酸为指示剂, 测定了未还原的 V (V)含量; 3) V (IV)含量等于总 V 减去 V (V)和 V (III)。表 2 列出了 V (III)、V (IV)和 V (V)的含量, 石煤中的钒主要以三价钒的形式存在, 五价钒种类稀少, 说明石煤中的钒很难提取。

### 2.2. 实验方法

精确称取 50 g 石煤样品(干燥矿石经筛分, 筛分粒度为 125~180  $\mu m$ , 占 100%)于 500 ml 三颈烧瓶中, 按一定固液比加入不同浓度的硫酸溶液, 加入一定比例(质量比)的助浸剂, 浸出过程在装有特氟隆磁力搅

拌的恒温水浴锅中反应一特定时间。产生的废气用氢氧化钠溶液吸收，其中硝酸盐和亚硝酸盐的含量可通过化学分析容易地测定，相同浸出条件下进行三组实验。浸出反应完成后，抽滤，滤饼用酸化去离子水洗涤，然后在 80℃ 下干燥，称重。洗涤水与滤液混合。采用 ICP-AES 法测定了浸出液和残渣中钒的含量，以计算钒的浸出效率。

$$v\% = (v_1 + v_2 + v_3)/3$$

**Table 2.** The distribution of different valence state of stone coal

**表 2.** 石煤原矿中不同价态钒的含量

Valence state	V (III)	V (IV)	V (V)
Content, %	0.98	0.17	0.054
Proportion total V, %	81.67	13.85	4.48

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 助浸剂的比较

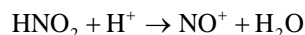
对石煤直接酸浸与添加各种氧化剂  $\text{KMnO}_4$  (高锰酸钾)、 $\text{MnO}_2$  (二氧化锰)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (重铬酸钾)、 $\text{NaClO}$  (次氯酸钠)、 $\text{NaClO}_3$  (氯酸钠)、 $\text{NaNO}_3$  (硝酸钠)回收钒进行了比较。在硫酸浓度为 1.8 mol/L、固液比为 1:1 g/ml、浸出温度为 95℃、浸出时间为 6 h、单独添加氧化剂 2% (氧化剂与石煤样品的质量比)的条件下，表 3 列出了各种氧化剂的钒效应。

**Table 3.** The vanadium leaching efficiency with different oxidant

**表 3.** 同助浸剂时钒的浸出率

Oxidant	no oxidant	$\text{MnO}_2$	$\text{KMnO}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{NaClO}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaClO}_3$
Effection (%)	37.25	49.40	37.97	38.58	49.26	68.27	49.71

从表 3 中可以看出，与不添加氧化剂相比，添加氧化剂使钒的浸出效率提高了 10~30%。具体而言，当使用  $\text{NaNO}_3$  时，钒的浸出效率最高，达到 68.27%，高于使用其他氧化剂的情况，尽管它们是强氧化剂。当硝酸钠加入到酸性溶液中时，很容易形成亚硝酸。亚硝酸进一步反应生成  $\text{NO}^+$ ，



$\text{NO}^+/\text{NO}$  偶联具有极高的氧化还原电位 1.450 (V/SHE) [22]，远远大于其它氧化剂的氧化还原电位。然后  $\text{NO}^+$  与矿物[19]反应，破坏这些铝硅酸盐矿物的晶体结构，并将 V (III)氧化成水溶性 V (V)。与此同时，亚硝酸降低至  $\text{NO}$ ，与大气氧反应生成  $\text{NO}_2$ 。 $\text{NO}_2$  很容易被吸收回溶液中，这允许原位再生亚硝酸。如上所述，亚硝酸作为将氧气输送到固体颗粒表面的快速手段，这允许产生的反应在高的氧化还原电位下进行。总的净反应是矿物质与酸和氧的反应，大气中的氧是无限的，远远超过其他使用的氧化剂。

#### 3.2. 硝酸钠用量对的影响

采用浸出温度、浸出时间、固液比和硫酸浓度分别为 80℃、6 h、1:1 g/ml、2 mol/L，研究了硝酸钠用量( $\text{NaNO}_3$  与石煤样品的质量比)对钒浸出的影响。实验结果如图 2 所示。

图 2 表明，随着硝酸钠用量的增加，钒的浸出率逐渐增加。当加入 1.5 wt% 硝酸钠时，钒的浸出率达到 62.24%，之后随着硝酸钠用量的增加，钒的浸出率缓慢上升。与不含硝酸钠的硝酸钠相比，硝酸钠的

浸出率提高了 30 个百分点。因此，取硝酸钠加入量为 1.5 wt%。

水溶性五价钒，如钒酸盐，易提取，而石煤中的不溶性三价钒不能直接提取。研究人员发现偶联氧化还原电位： $\varphi^\ominus(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) = +0.359$  (V/SHE) 和  $\varphi^\ominus(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) = +0.680$  (V/SHE)，表明三价钒可以通过氧化还原电位  $> 0.680$  (V/SHE) 的氧化剂氧化成钒酸盐。硝酸钠是酸性溶液中  $\varphi^\ominus(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = +0.957$  (V/SHE) 的强氧化剂，特别是生成  $\varphi^\ominus(\text{NO}^+/\text{NO}) = +1.450$  (V/SHE)，表明三价钒具有氧化成钒酸盐的潜力。

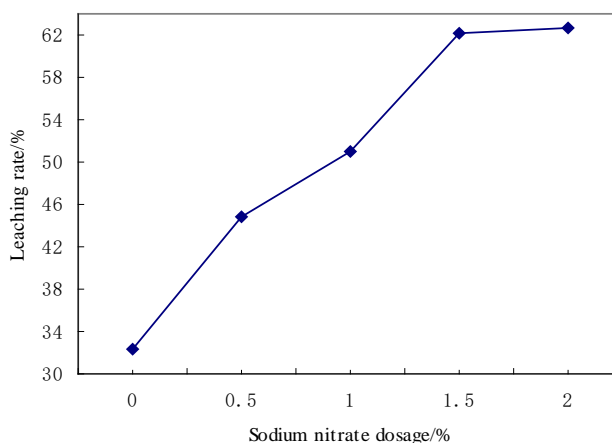


Figure 2. Effect of additive dosage

图 2. 添加剂的影响

### 3.3. 固液比的影响

考察了固液比在 0.1 mol 硫酸、1.5 wt% 硝酸钠、80°C 浸出温度和 6 h 浸出时间条件下对钒浸出的影响。

图 3 表明，钒的浸出效率随固液比从 1:0.5 g/ml 降低到 1:1 g/ml 而增加，在 1:1 g/ml 时达到最大值，然后随着固液比的进一步降低而降低。降低固液比为 1:0.5 g/ml 至 1:1 g/ml 降低了矿浆的粘度。因此，矿石和酸混合得很好，提高了浸出效率。一方面，降低固液比等于降低浸出浆的密度和粘度，从而降低酸-矿界面的传质阻力。因此，钒的提取随着固液比的降低而增加，直到 1:0.6 g/ml。另一方面，随着固液比的降低，硫酸的浓度也降低，因为硫酸的初始量是恒定的，所以当固液比小于 1:0.8 g/ml 时，它应该负责曲线的下降，如图 3 所示。结果表明，固液比 1:1 g/ml 对其它浸出参数的测定是合适的。

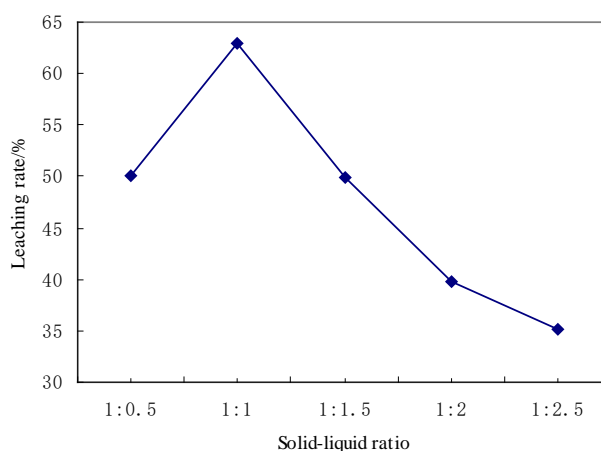


Figure 3. Effect of solid-liquid ratio

图 3. 固液比的影响

### 3.4. 浸出时间的影响

在硫酸浓度 2 mol/L、浸出温度 80°C、固液比 1:1 g/ml、硝酸钠添加量为 1.5 wt% 的条件下，浸出时间对钒提取的影响如图 4 所示。图 4 表明，9 h 内钒的浸出率迅速达到 78.25%，9 h 后钒的浸出率为 79.16%，缓慢上升，延长浸出时间没有效果。延长浸出时间将降低设备生产能力，因此 9 h 是进行以下实验的适宜浸出时间。

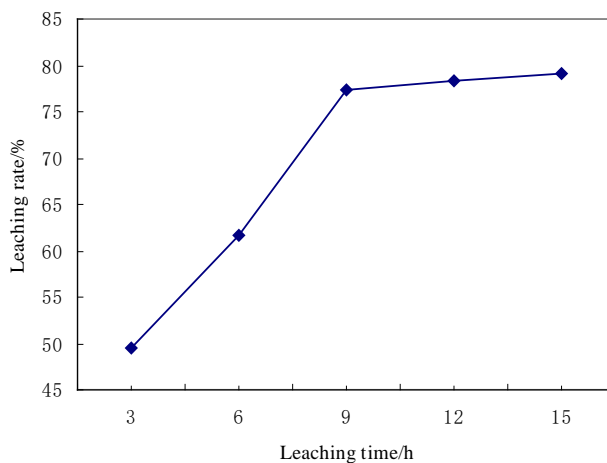


Figure 4. Effect of leaching time

图 4. 浸出时间的影响

### 3.5. 浸出温度的影响

在硫酸浓度 2 mol/L、固液比 1:1 g/ml、浸出时间 9 h、硝酸钠添加量为 1.5 wt% 的条件下，研究了不同浸出温度下钒的浸出率。结果如图 5 所示。

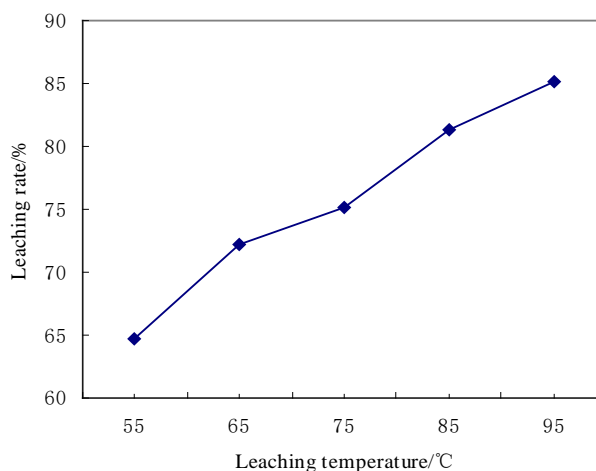


Figure 5. Effect of leaching temperature

图 5. 浸出温度的影响

如图 5 所示，浸出温度对钒浸出率有显著影响。浸出温度越高，钒浸出率越快。这种现象可能是由于浸出剂与矿物之间的离子扩散速率随着温度的升高而增加，从而加速了矿物的溶解[23]。在 95°C 时，

钒的浸出率最高可达 85.22%，当浸出温度超过 95℃时，水蒸发速率增加。因此，选择 95℃ 作为最适宜的浸出温度。

### 3.6. 硫酸浓度的影响

在 95℃下，以 1:1 g/ml 固液比和 1.5 wt% 硝酸钠为添加剂，研究了 1.0 mol/L~3.0 mol/L 硫酸浓度对反应 9 h 的影响，结果如图 6 所示。

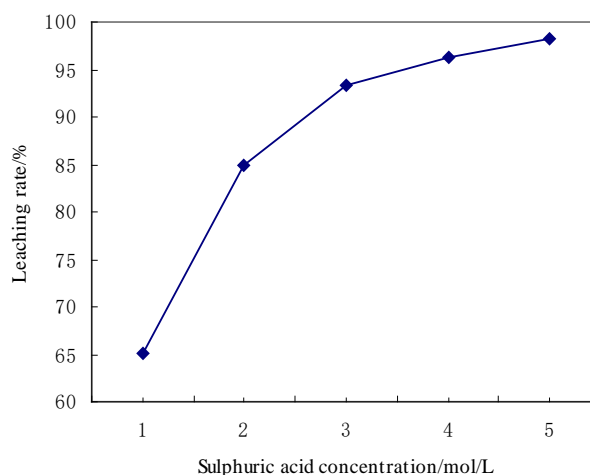


Figure 6. Effect of sulfuric acid concentration  
图 6. 硫酸浓度的影响

钒的浸出率随酸浓度的增加而增加。这种现象的出现是因为在高酸浓度下，足够的质子( $H^+$ )很容易穿透并破坏云母的晶格；此外，高浓度的硫酸具有钒的高溶解度极限[24]。然而，使用极高的硫酸浓度会增加溶液中杂质的量并给环境带来极大的压力。当酸浓度为 3 mol/L 时，钒浸出率接近 98.16%，石煤中的钒几乎完全浸出。

## 4. 结论

助浸剂硝酸钠能显著提高石煤中钒的浸出率，其机理可分为两种：

- 1) 产生氧化还原电位极高的  $NO^+$  1.450 (V/SHE)，有利于云母结构的破坏；
- 2) 把低价钒氧化成高价钒，有利于钒的浸出。实验结果显示，加入 1.5 wt% 硝酸钠时钒的浸出率比未添加硝酸钠的浸出率高 30 个百分点左右。
- 3) 在浸出条件为：硝酸钠 1.5 wt%、固液比 1:1 g/ml、硫酸浓度 3.0 mol/L、浸出温度 95℃、浸出时间 9 h，石煤中钒的浸出率达到 98.16%。

## 参考文献

- [1] Hu, P.C., Zhang, Y.M., Liu, T., Huang, J., Yuan, Y.Z. and Xue, N.N. (2018) Source Separation of Vanadium over Iron from Roasted Vanadium Bearing Shale during Acid Leaching via Ferric Fluoride Surface Coating. *Journal of Cleaner Production*, **181**, 399. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.226>
- [2] 胡凯龙, 刘旭恒. 含钒石煤焙烧工艺综述[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(1): 1-6+14.
- [3] Wang, F., Zhang, Y.M., Liu, T., Huang, J., Zhao, J., Zhang, G.B. and Liu, J. (2014) Comparison of Direct Acid Leaching Process and Blank Roasting Acid Leaching Process in Extracting Vanadium from Stone Coal. *International Journal of Mineral Processing*, **128**, 40. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.12.010>
- [4] 史玲, 谢建宏. 含钒石煤提钒工艺研究[J]. 有色金属工程, 2009, 61(2): 77-79.

- [5] 徐永新, 杨欢. 石煤提钒的最佳焙烧酸浸条件[J]. 有色金属工程, 2008, 60(3): 74-76.
- [6] Zeng, X., Wang, F., Zhang, H.F., Cui, L.J., Yu, J. and Xu, G.W. (2015) Extraction of Vanadium from Stone Coal by Roasting in a Fluidized Bed Reactor. *Fuel*, **142**, 180. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.068>
- [7] Zhu, Y.G., Zhang, G.F. and Feng, Q.M. (2010) Acid Leaching of Vanadium from Roasted Residue of Stone Coal. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, s107. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60022-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60022-2)
- [8] 储少军, 章俊. 石煤资源利用技术的现状与展望[J]. 铁合金, 2014(3): 60.
- [9] Zhang, Y.M., Bao, S.X., Liu, T., Chen, T.J. and Huang, J. (2011) The Technology of Extracting Vanadium from Stone Coal in China: History, Current Status and Future Prospects. *Hydrometallurgy*, **109**, 116. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.06.002>
- [10] Chen, X.Y., Lan, X.Z. and Zhang, Q.L. (2010) Leaching Vanadium by High Concentration Sulfuric Acid from Stone Coal. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, s123. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60025-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60025-8)
- [11] Xue, N.N., Zhang, Y.M., Liu, T. and Huang, J. (2015) Study of the Dissolution Behavior of Muscovite in Stone Coal by Oxygen Pressure Acid Leaching. *Metallurgical & Materials Transactions B*, **47**, 1. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0524-6>
- [12] Neelameggham, N.R., Alam, S., Oosterhof, H., Jha, A. and Wang, S. (2014) Ultrasonic Assisted Alkaline Leaching of Vanadium from Stone Coal. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [13] 杨德芹, 梁晓峰, 郭学, 李海建, 等. 含钒石煤硫酸化焙烧-超声浸出实验[J]. 金属矿山, 2014(7): 101.
- [14] 许金泉, 张济祥, 周京明. 石煤提钒直接酸浸法工艺研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(2): 39.
- [15] Wang, F., Zhang, Y.M., Huang, J. and Liu, T. (2013) Mechanisms of Aid Leaching Reagent Calcium Fluoride in the Extracting Vanadium Processes from Stone Coal. *Rare Metals*, **32**, 57. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0013-5>
- [16] Wang, F., Zhang, Y.M., Tao, L., Jing, H., Jie, Z., Zhang, G.B. and Liu, J. (2015) A Mechanism of Calcium Fluoride Enhanced Vanadium Leaching from Stone Coal. *International Journal of Mineral Processing*, **145**, 87. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.013>
- [17] Zhang, X.Y., Yang, K. and Tian, X.D. (2011) Vanadium Leaching from Carbonaceous Shale Using Fluosilicic Acid. *International Journal of Mineral Processing*, **100**, 184-187. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.013>
- [18] C.F. (1978) Treatment of Metal Bearing Mineral Material. US Patent No. 4084961.
- [19] Anderson, C.G. (2003) Treatment of Copper Ores and Concentrates with Industrial Nitrogen Species Catalyzed Pressure Leaching and Non Cyanide Precious Metals Recovery. *Journal of Management*, **55**, 32. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0085-z>
- [20] Gok, O., Anderson, C.G., Çiçekli, G. and Cöcen, E.İ. (2014) Leaching Kinetics of Copper from Chalcopyrite Concentrate in Nitrous Sulfuric Acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **50**, 399.
- [21] Alvarado Macías, G., Fuentes Aceituno, J.C., Nava Alonso, F. and Lee, J.C. (2016) Silver Leaching with the Nitrite Copper Novel System: A Kinetic Study. *Hydrometallurgy*, **160**, 98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.014>
- [22] Peters, E. (1992) Hydrometallurgical Process Innovation. *Hydrometallurgy*, **29**, 431. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90026-V](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90026-V)
- [23] Ye, P.H., Wang, X.W., Wang, M.Y., Fan, Y.Y. and Xiang, X.Y. (2012) Recovery of Vanadium from Stone Coal Acid Leaching Solution by Coprecipitation, Alkaline Roasting and Water Leaching. *Hydrometallurgy*, **117**, 108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.013>
- [24] Tavakoli, M.R., Dornian, S. and Dreisinger, D.B. (2014) The Leaching of Vanadium Pentoxide Using Sulfuric Acid and Sulfite as a Reducing Agent. *Hydrometallurgy*, **141**, 59. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.10.014>