

微波强化含钒页岩磨矿-浸出试验研究

李 胜^{1,2,3,4}, 张一敏^{1,2,3,4}, 袁益忠^{1,2,3,4}, 胡鹏程^{1,2,3,4}, 叶 禹^{1,2,3,4}

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;

3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;

4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

[摘 要] 微波介入含钒页岩磨矿和浸出环节对降低磨矿能耗和提高浸出效率和浸出率, 具有积极作用。本研究进行了常规磨矿-浸出和微波磨矿-浸出条件试验对比, 并通过微观形貌分析技术和COMSOL电磁热应力模拟研究了微波强化机制。条件试验表明, 微波介入磨矿和浸出后, 磨矿时间可缩短33.33%, 节省约31.06%的磨矿能耗, 钒回收率提高6.18%并且浸出时间缩短79.17%。COMSOL模拟结果表明, 微波辐射下磨矿, 当钒页岩颗粒彼此接触时, 将发生电场极化, 产生300~2500℃的高温热点, 高温热点破坏矿物结构; 同时, 由于矿物组分间介电性质不同, 其升温速率也不同, 这将会在云母-碳间产生74.2~792 MPa以及云母-黄铁矿间产生4.87~78.5 GPa的热应力, 导致异相解离, 从而增加钒页岩的可磨性。微波辅助浸出过程中同样存在高温热点, 局部高温破坏了矿物结构, 细化了矿物的粒度, 随着含钒矿物暴露表面的增加, 氢离子与活性位点之间的碰撞频率增加, 加快了钒的溶出。该研究可为微波辅助磨矿-浸出过程提供理论依据和参考。

[关键词] 钒页岩; 微波助磨; 微波浸出; 高温热点; 应力裂解; COMSOL模拟

[中图分类号] TF841.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0025-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.003

0 引言

钒页岩是一种丰富而重要的钒资源, 国内87%以上的钒储量来自于钒页岩^[1-2]。近年来, 随着对含钒产品的需求不断增加, 特别是全钒液流电池的开发^[3]和新钢筋国家标准中对钒含量的要求, 页岩提钒的研究受到学者的广泛关注^[4-6]。在过去几十年中, 从页岩中提取钒经历了从氯化焙烧水浸技术到空白焙烧酸浸技术的发展, 尽管基于高效焙烧设备的空白焙烧技术大幅减少了传统氯化焙烧技术造

成的环境污染^[7-9], 但在目前提出的“双碳目标”政策下, 仍难以实现健康发展。因此, 基于直接浸出技术的全湿法提取工艺将成为钒页岩提钒领域的主流^[10-12]。

直接浸出是整个湿法提取过程效率和成本的决定性环节。钒页岩的粒度是影响直接浸出效率的重要因素^[13]。通常, 减小颗粒尺寸可显著提高钒的直接浸出效率但会增加磨矿能耗, 为了控制磨矿成本, 大多数页岩提钒企业选择粒度较大的颗粒进入浸出过程^[14], 但导致浸出硫酸消耗增加和随后处理高酸度浸出液难度增大^[15]。因此, 钒页岩的可磨性是影响磨矿系统操作效率的重要因素, 提高钒页岩的可磨性将对降低提钒厂的磨矿能耗和总体运营成本产生积极影响。

微波处理被认为是提高矿物可磨性的有效方法。钒页岩通常由硅酸盐矿物(云母、长石等)、含铁硫化物矿物(黄铁矿、磁黄铁矿等)、氧化矿石(石英)、碳酸盐矿(方解石)和碳组成^[16]。其中, 黄铁

[收稿日期] 2023-03-09

[第一作者] 李胜(1997—), 男, 湖北襄阳人, 博士研究生, 主要从事外场强化提取研究。

[通信作者] 张一敏(1954—), 男, 河南许昌人, 教授, 博士生导师, 主要从事洁净矿物加工、提取冶金、资源综合利用方面的研究。

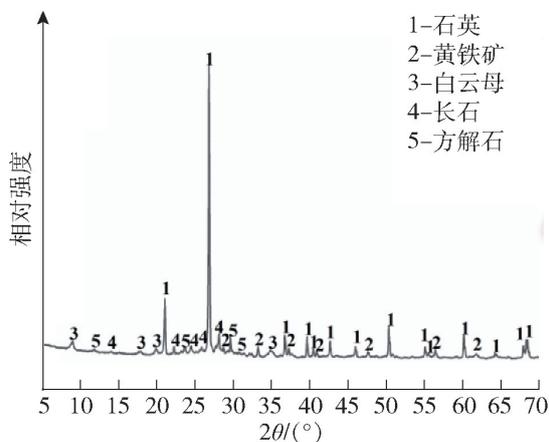
[基金项目] 湖北省科技创新人才及服务专项项目(2022EJD002), 国家重点研发计划项目(2020YFC1909700)。

[引用格式] 李胜, 张一敏, 袁益忠, 等. 微波强化含钒页岩磨矿-浸出试验研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 25-33.

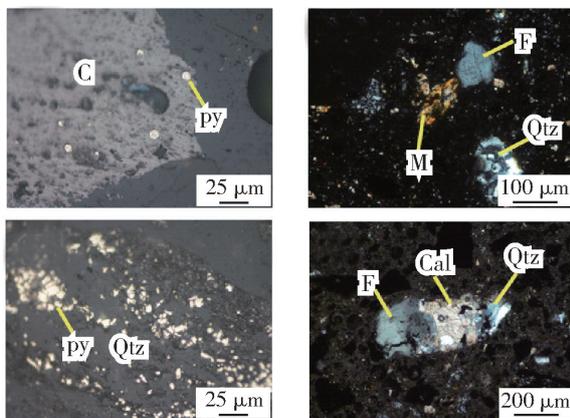
矿和碳等极性材料在施加的高频交变电场中出现介电损耗,导致微波能量以热的形式损失^[17];云母、石英、方解石和长石由于其低介电损耗而不会在微波场中被加热。由于天然矿石中的不同矿物对微波的响应不同,当钒页岩受到微波辐射时,页岩中不同矿物之间会存在潜在的温度梯度,将产生潜在的热应力,可以提高钒页岩的可磨性,这为钒页岩的微波辅助磨矿-强化浸出研究提供了新思路。

1 试验原料

采用湖北某地钒页岩为原料进行微波强化含钒页岩磨矿-浸出试验研究,原矿主要矿物组成见表1,原矿的XRD图谱和显微镜照片如图1所示。



(a) 钒页岩XRD图谱



(b) 钒页岩显微照片

C: 炭质; M: 云母; py: 黄铁矿; Qtz: 石英; F: 长石; Cal: 方解石

图1 原矿的图谱分析和显微照片

Fig.1 XRD pattern and microscope picture of raw ore

磨矿步骤与常规磨矿相同。

2) 浸出试验。在 500 mL 烧杯里加入 50 g 钒页岩样品、一定质量的助浸剂和一定体积的硫酸,搅拌浸出,真空抽滤获得浸出液和浸出残渣。常规浸出使用数字磁力搅拌器搅拌溶液,微波浸出使用 Mas-ii 型微波反应器。

3) 模拟试验。数值模拟由 COMSOL Multiphysics 软件 5.5 (来自瑞典 COMSOL 公司) 进行计算。模拟步骤包括:添加物理场(电磁加热和传热);数值模型建立;输入材料参数;添加端口;增加研究步骤;网格化;计算。

3 结果与讨论

3.1 微波辐照磨矿及能耗分析

3.1.1 微波辐射对粒度的影响

考察微波功率、微波辐照时间及磨矿时间对钒页岩

表1 钒页岩主要矿物组成

Table 1 Main mineral composition of the raw ore %

矿物	石英	白云母	炭质	方解石	长石	黄铁矿	其他矿物
含量	37.00	15.00	13.00	11.00	10.00	7.00	11.00

2 试验方法

1) 磨矿试验。坩锅中称量 500 g 钒页岩样品置于 HM-X08-16 型微波反应器,设置微波功率和微波辐照时间,微波预处理后的钒页岩样品进入 HLXMQ-φ240 × 90 型球磨机,球磨一定时间后,使用真空抽滤机获得滤渣,滤渣即可进入浸出环节。

岩可磨性的影响,试验结果如图 2 所示。从图 2(a) 可以看出,随着微波功率的增加,钒页岩样品的可磨性先增加后降低,并在 1 500 W 时变化趋于平缓,过高的微波功率,使得矿物表面烧结,矿相包裹紧密,不利于磨矿,确定最佳微波功率为 1 500 W。从图 2(b) 可以看出,随着微波照射时间的延长,钒页岩样品的可磨性先增加后降低,并在 3 min 时达到最大值,由于微波辐照时间过长,使得矿物出现团聚和烧结,因此,应慎重考虑微波辐照的时间,确定最佳微波辐照时间为 2 min 30 s。如图 2(c) 所示,通过比较磨矿时间对微波预处理的钒页岩样品和未经微波预处理的钒页岩样品可磨性的影响,可以看出微波预处理后样品的可磨性显著提高。微波预处理的钒页岩样品可磨性在 20 min 时趋于平坦,此时 -0.074 mm 占比为 84.5%;未经微波预处理的钒页岩样品在同等级可磨性水平下需要 30 min 的磨矿时间,此时

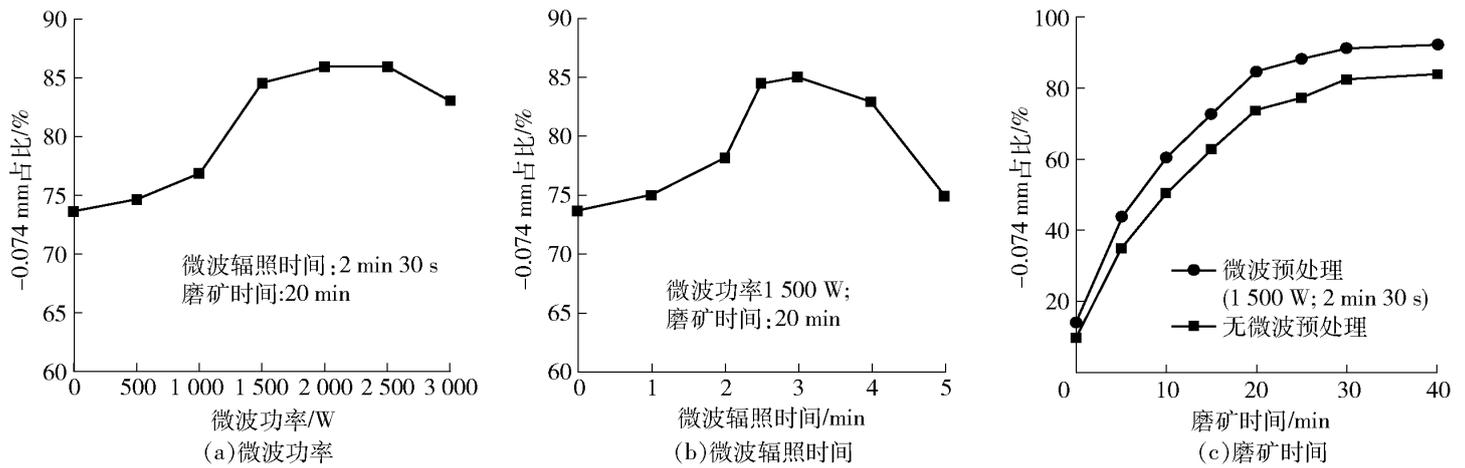


图2 微波功率、微波辐照时间及磨矿时间对钒页岩可磨性的影响

Fig.2 Effect of microwave power, microwave irradiation time and grinding time on the grindability of vanadium shale

-0.074 mm占比为 82.53%,磨矿时间需要依据浸出情况而定。

3.1.2 磨矿能耗分析

对2种磨矿方式的能耗进行对比,如图3所示。与常规磨矿相比,通过微波预处理,处理每吨钒页岩的磨矿能耗可节约 170.83 kW·h,即节约 31.06%的磨矿能耗。

3.2 微波辐射对钒浸出率的影响

3.2.1 助浸剂用量、硫酸浓度、浸出温度对钒浸出率的影响

在硫酸浓度 20% (体积分数)、浸出温度 95 °C 条件下,设置助浸剂用量为 2%、3%、4%、5%、6% (质量分数),考察助浸剂用量对钒浸出率的影响,试验结果如图4所示。从图4(a)可以看出,随着助浸剂用量的增加,钒浸出率随之增加,助浸剂用量添加至 5%时,浸出率上升趋于平缓,确定最佳助浸剂

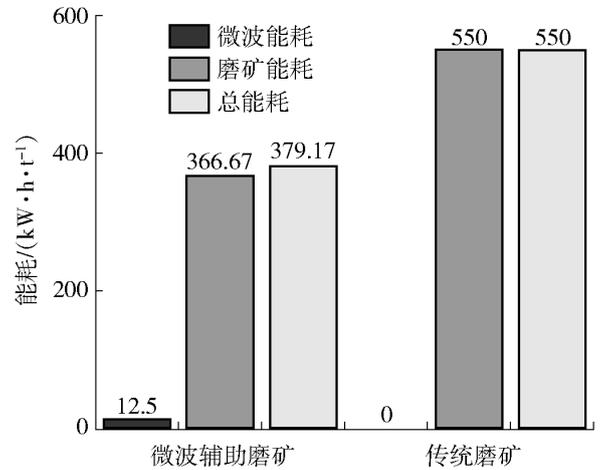


图3 磨矿能耗分析

Fig.3 Analysis on grinding energy consumption

用量为 5%。从图4(b)可看出,随着硫酸浓度的增加,钒浸出率随之增加,硫酸浓度为 20%时,浸出率上升趋于平缓。最佳硫酸浓度选择为 20%。从

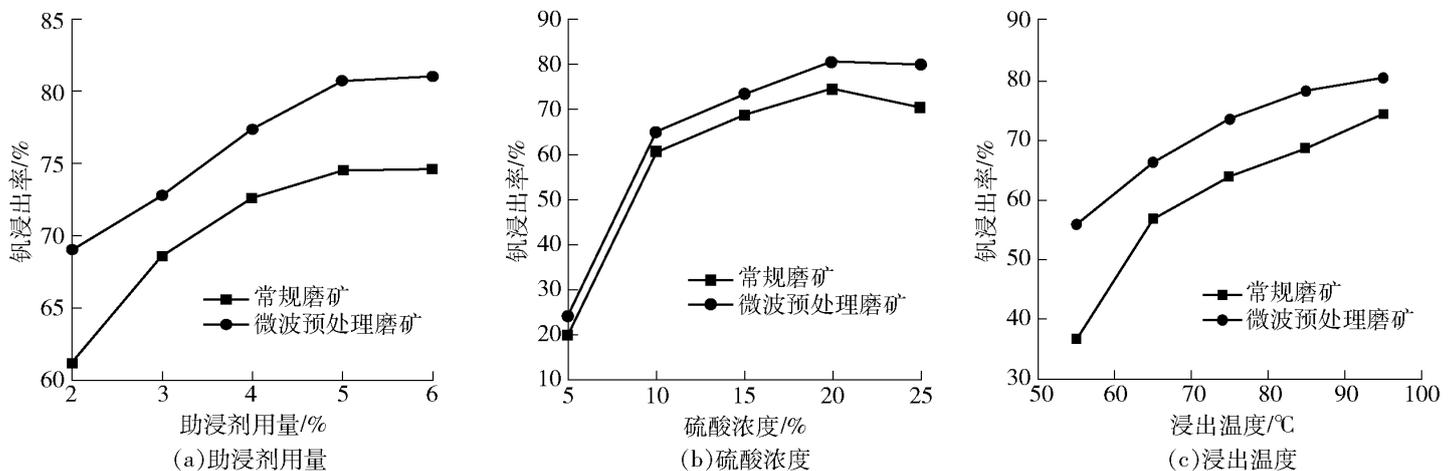


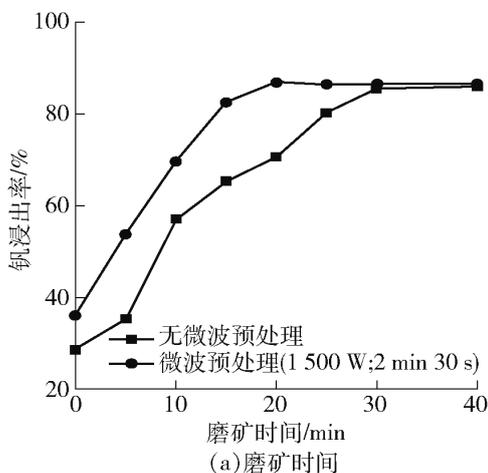
图4 助浸剂用量、硫酸浓度和浸出温度对钒浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching aid dosage, sulfuric acid concentration and leaching temperature on vanadium shale leaching

图 4(c) 可看出, 随着浸出温度的增加, 钒浸出率随之增加, 浸出温度为 95 ℃ 时, 浸出率达到最大, 确定最佳浸出温度为 95 ℃。常规磨矿最佳浸出率为 74.48%, 微波预处理磨矿最佳浸出率为 80.66%, 表明相比于常规磨矿, 微波预处理磨矿后浸出, 钒回收率提高 6.18%, 相同浸出条件下微波预处理后的矿物更易浸出。

3.2.2 磨矿时间对钒浸出率的影响

在最佳浸出条件下, 探究磨矿时间对钒浸出率的影响。图 5(a) 可以看出, 钒浸出率随着磨矿时间的增加而增加, 微波预处理样品的钒浸出率在 20 min 趋于平缓, 未经微波预处理样品的钒浸出率在 30 min 趋于平缓。因此, 可以得出结论, 预处理样



品和未预处理样品的最佳磨矿时间分别为 20 min 和 30 min。通过以上磨矿试验, 得出微波辅助磨矿的最佳条件为: 微波功率 1 500 W, 微波照射时间 2 min 30 s, 磨矿时间 20 min。在最佳磨矿条件下, 微波预处理后磨矿时间可缩短 1/3。在 20 min 磨矿时间内, 钒的回收率可提高 16.42%。图 5(b) 研究了浸出时间对钒浸出率的影响, 可以看出随着时间的延长微波辅助浸出中钒浸出率的增长率显著高于常规浸出。微波辅助浸出 2.5 h 后, 钒浸出率保持稳定, 钒浸出率超过 80%。而常规浸出中钒浸出率的稳定时间约为 5 h, 超过 5 h 时仍有缓慢增长, 12 h 后钒浸出率达到 80% 以上。与常规浸出相比, 微波辅助浸出的浸出时间缩短了 79.17%, 微波辅助钒浸

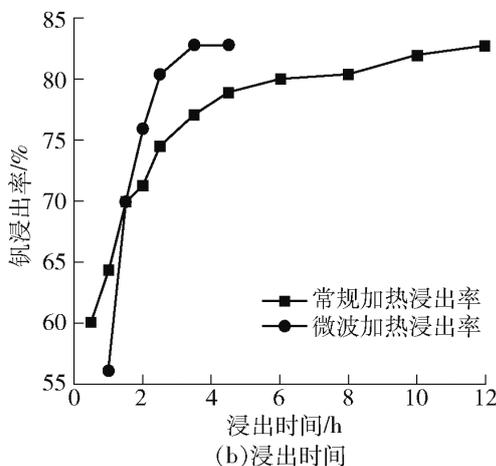


图 5 磨矿时间和浸出时间对钒浸出率的影响

Fig. 5 Effect of grinding time and leaching time on vanadium shale leaching

出的效果十分显著。

微波辅助含钒页岩磨矿-浸出是一种清洁高效的提钒方法, 但其强化机理尚需探究, 下文通过检测分析和 COMSOL 数值模拟进一步研究其强化机理。

3.3 微波强化机理分析

微波本质上是一种电磁波, 微波效应与微波的电磁特性相关, 微波场对钒页岩的影响主要是由于微波独特的电磁场与矿物的电磁损耗特性之间的相互作用。因此, 利用 COMSOL 软件中的电磁加热模块对微波场中矿物的电磁场强度、温度和热应力的变化进行探究。

3.3.1 电场强度与温度场分布

图 6 显示了微波功率对钒页岩颗粒的电场强度和温度场分布的影响。

图 6(a) 和图 6(b) 可看出, 随着微波功率的增加, 钒页岩颗粒的电场强度和温度均显著增加; 单个

颗粒的电场强度为 8 ~ 23 V/m, 而 2 个接触颗粒之间的电场强度为 60 ~ 400 V/m; 当钒页岩颗粒彼此接触时, 电场强度将在接触位置显著增加, 也即是电场极化, 当产生的电压超过一定值时, 物理上会发生电击穿甚至火灾, 因此电场强度变化会影响矿物的温度变化。从图 6(c) 和图 6(d) 可看出, 与电场强度的变化规律相似, 随着微波辐照时间增加, 钒页岩颗粒的温度也显著增加, 单个颗粒的温度为 100 ~ 900 ℃, 而 2 个接触颗粒之间的温度为 300 ~ 2 500 ℃, 最高温度发生在 2 个钒页岩颗粒的接触位置。在微波场作用下相互接触的钒页岩矿物颗粒的温度急剧升高, 然后两者的矿物结构在高温下被破坏、粉碎, 甚至熔化, 这也解释了微波辐射对可磨性的改善程度呈现先增加后减少的变化规律。因此, 在实际试验操作中, 需要合理控制微波功率和微波照射时间。

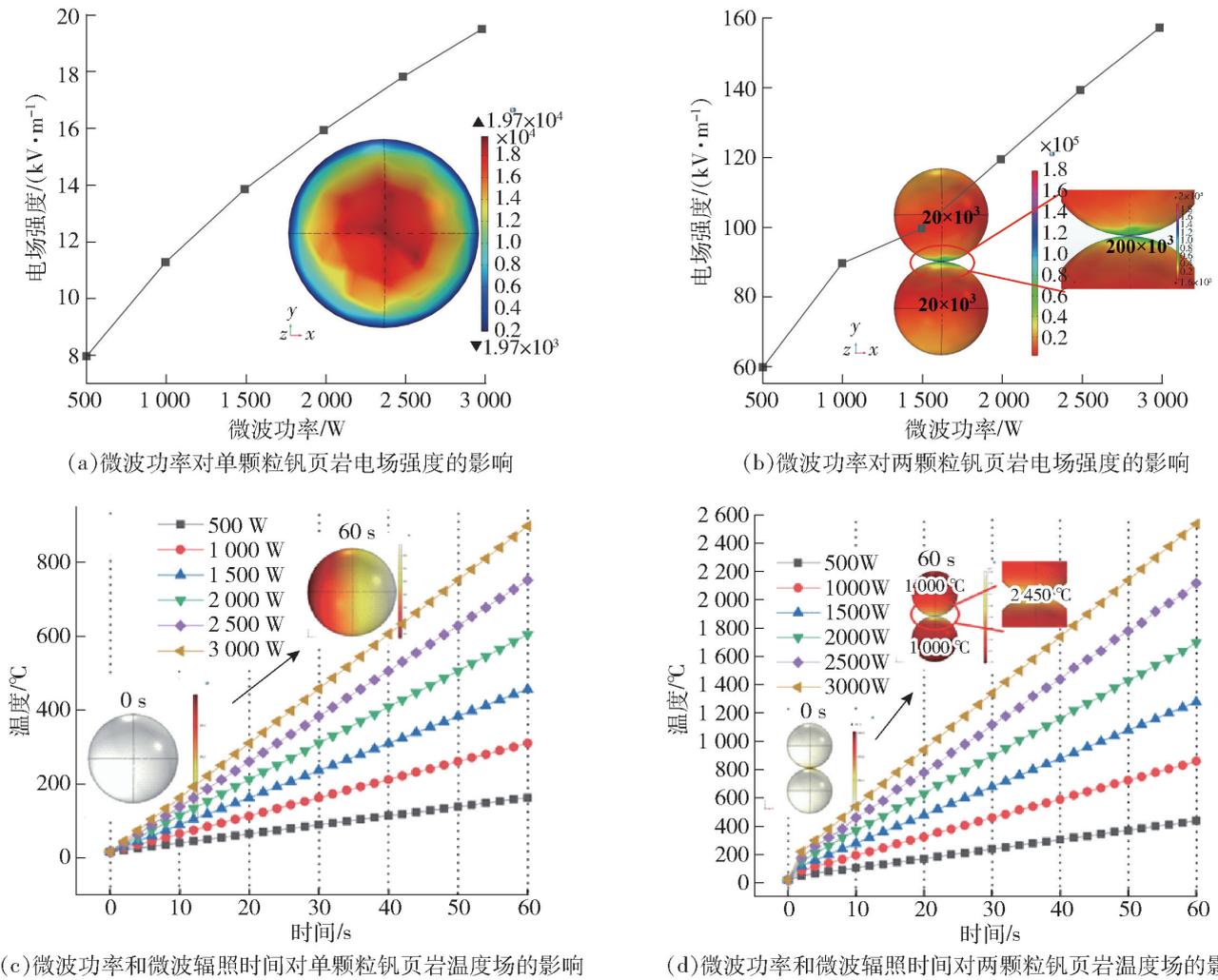


图 6 微波功率和微波辐照时间对钒页岩颗粒的电场强度和温度场分布的影响

Fig. 6 Effect of microwave power and microwave irradiation time on the electric field intensity and the temperature field of vanadium shale particles

3.3.2 不同物相与微波辐射的关系

由于钒页岩中的不同物相对微波的响应不同,因此不同物相的温升速率也各不相同。图 7(a)为模拟钒页岩中各物相在微波场内的温升情况,可以

看出强吸波物质黄铁矿和碳在微波场内的温度升高得极快,而弱吸波物质云母、方解石和石英的温度变化不大。据此推测,当微波辐照钒页岩矿物时,短时间内强吸波物质急剧升温,弱吸波物质温度不变,由

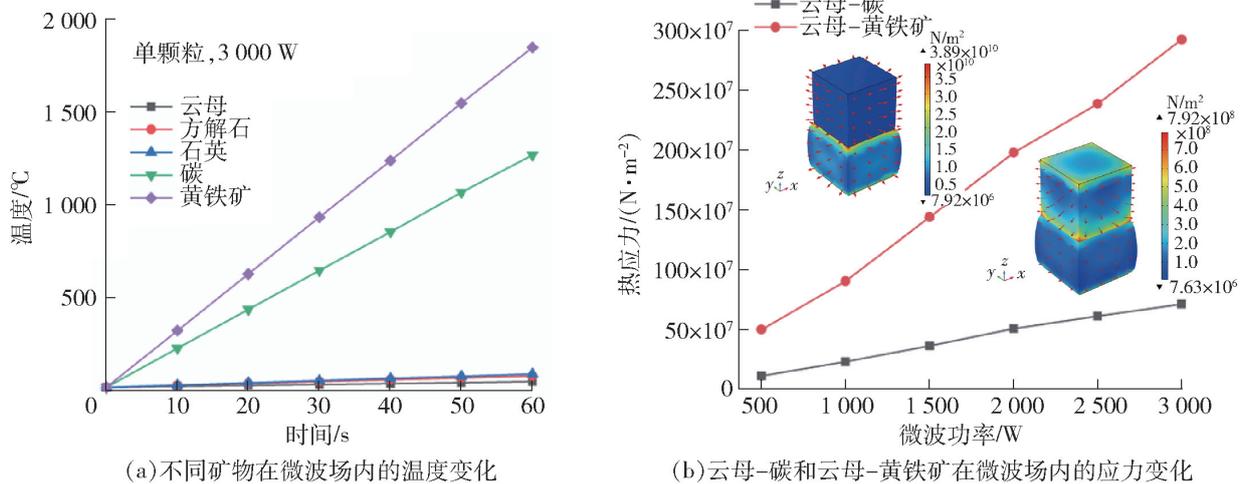


图 7 矿物在微波场内的温度变化

Fig. 7 Temperature variation trend of minerals in microwave field

此即会产生温度差异,进而催生热应力。钒页岩中的钒主要赋存于云母中,因此本研究主要探究强吸波物质与云母间产生的热应力,通过研究云母-黄铁矿和云母-碳间的热应力模拟,如图7(b)所示,可以看出,当云母-碳在500~2000 W微波照射1 min时,模拟结果显示热应力值可达到74.2~792 MPa,足以破碎云母颗粒;当云母-黄铁矿受到500~2000 W微波照射1 min时,模拟结果显示热应力值可达到4.87~78.5 GPa,足以破坏云母颗粒。云母、石英和方解石由于介电损耗低而产生相对较低的热量^[17],这意味着这些矿物组分之间很难产生热应力。

3.4 磨矿验证试验

为了验证模拟的可靠性,进行了扩展试验,并将粒度为2~3 cm的钒页岩放入微波反应器(频率2.45 GHz,输入功率1500 W)中。启动微波炉后,发现2个钒页岩颗粒接触点处在极短的时间(1~3 s)剧烈起火(图8(a)~(d)),然而,未接触部分未观察到这种现象。图8(e)~(h)为接触部分的SEM图像,可以看出该部分矿物结构被严重破坏,出现了大量孔洞、裂缝,甚至熔融相,表明生成的温度极高。验证试验结果表明,在微波照射下,钒页岩颗粒间的接触部分存在高温热点,这与模拟结果一致,调节微波功率和微波辐照时间控制热点产生的热量,有利

于强化磨矿效率,减少磨矿能耗。

3.5 微波辐射前后样品的SEM-EDS图

从图9的SEM-EDS图中更易观察出微波辐射引起的裂纹和裂纹周围的元素分布。图9(a)中亮区和暗区代表紧密相邻的矿物,不同物相间出现明显裂纹。从图9(b)可以看出,原矿中的元素V、Al、Si、O、Mg、K与Fe和S具有良好的相关性,表明含钒云母和黄铁矿紧密包裹并伴生。从图9(c)可以看出,微波预处理后,钒页岩中V、Al、Si、O、Mg、K与Fe、S之间的相关性变弱,表明含钒云母和黄铁矿彼此解离。结合COMSOL模拟结果(图7)初步推断,微波辐射后,强吸波物相(黄铁矿)迅速升温,而弱吸波物相的温度(云母或铝硅酸盐矿物)基本保持不变,2种矿物之间的温差会激发热应力,从而导致两者断裂和解离。

3.6 浸出验证试验

为探究浸出环境中微波对于钒页岩矿物的影响,设计了扩展实验。将2种粒度为2~3 cm的钒页岩放入硫酸溶液中,并在微波炉中(频率2.45 GHz,输入功率1500 W)加热,结果如图10所示。在图10中,没有捕捉到与图8中相同的点火现象,但是,在短时间内,钒页岩颗粒相接触处的溶液首先开始沸腾,并且沸腾程度明显高于其他未占区域,表明该处的温度要高于其他区域,这也与COM-

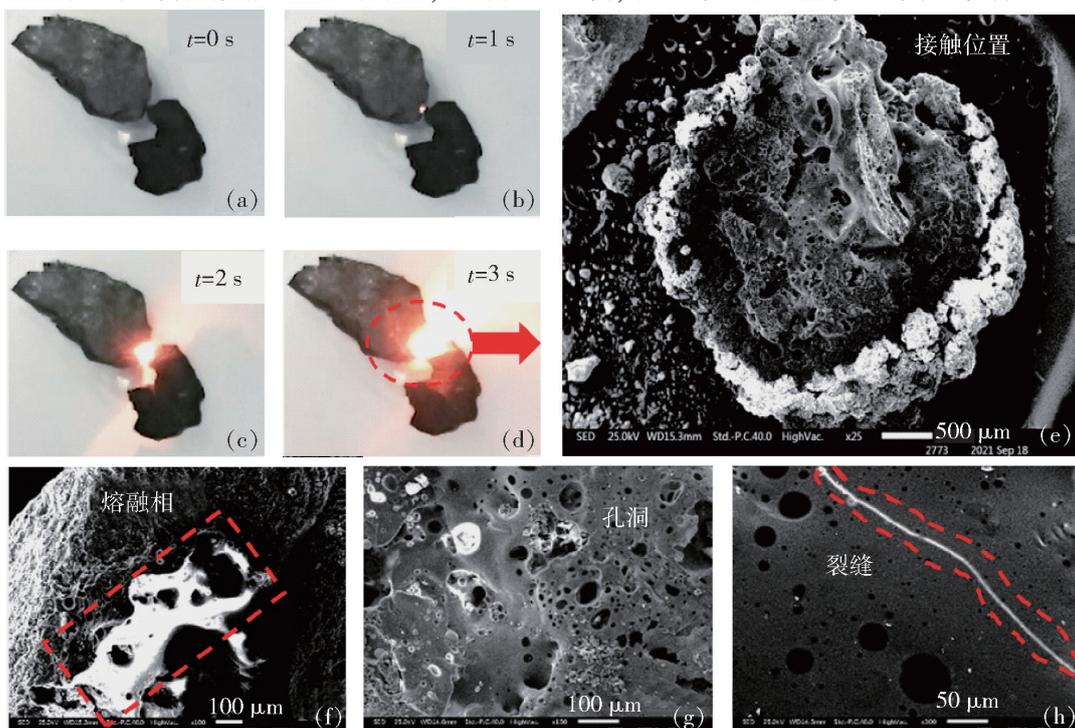


图8 (a)~(d): 空气中的高温热点生成过程;(e)~(h): 接触点处矿物的SEM图像
Fig.8 (a)~(d): Hot spots generation process in air; (e)~(h): SEM images of minerals at the contact point

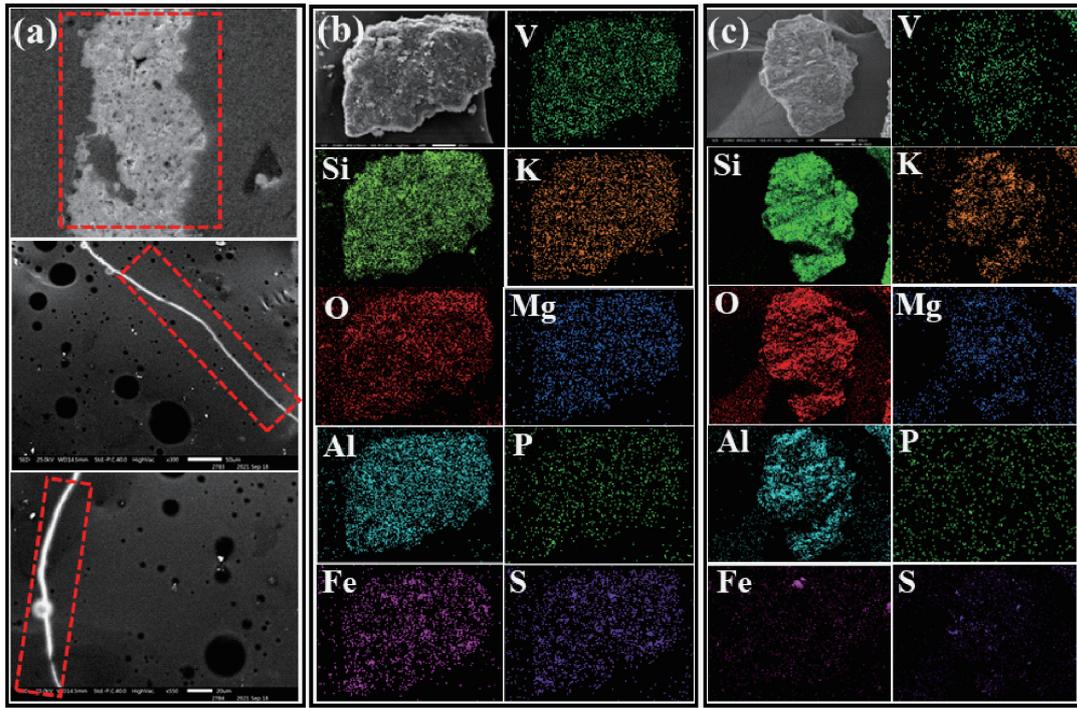


图 9 (a) 和 (c) :微波处理后样品的 SEM-EDS 图片;(b) :原矿的 SEM-EDS 图片
Fig.9 (a) and (c) : SEM-EDS pictures of samples after microwave treatment; (b) : SEM-EDS picture of raw ore

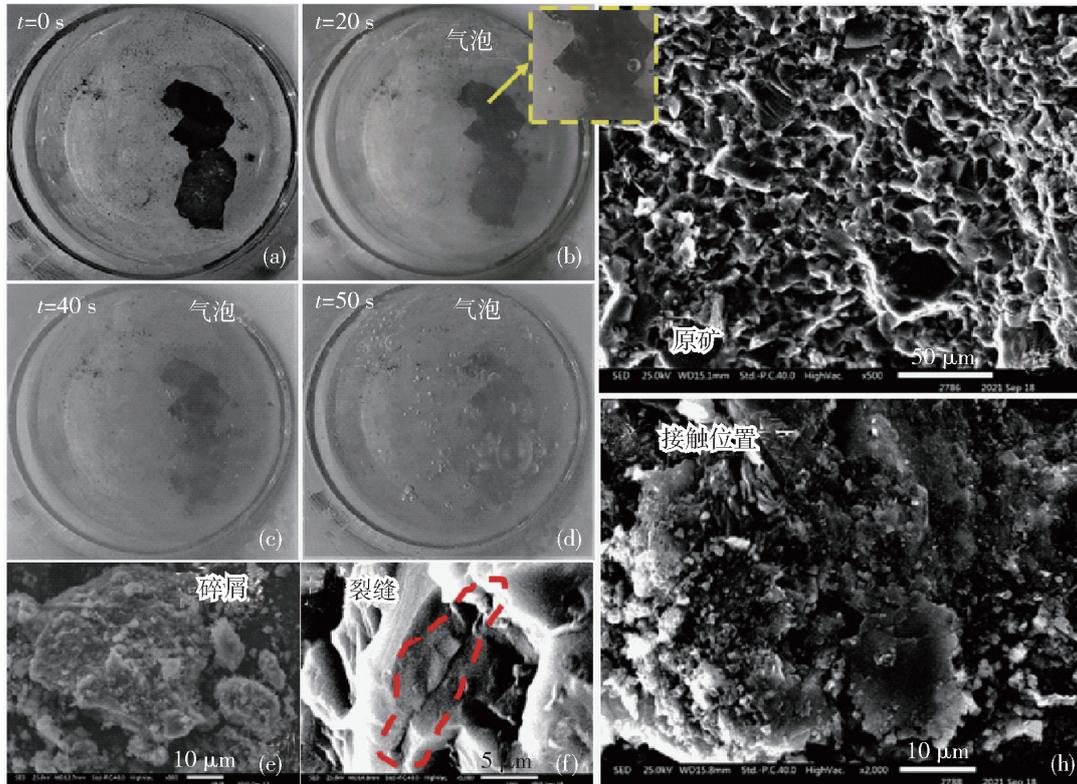


图 10 (a) ~ (d) : 溶液中高温热点的生成过程;(e) ,(f) 和(h) : 接触点处矿物的 SEM 图像;
 (g) : 原矿的 SEM 图像

Fig.10 (a) ~ (d) Hot spots generation process in solution; (e) ,(f) 和(h) : SEM image of mineral at the contact point; (f) : SEM image of crack on mineral at the contact point; (g) : SEM image of raw ore

SOL 模拟结果一致。

对接触位置的矿物进行 SEM 测试, 结果如

图 10(e) 、(f) 和(h) 所示。对比原矿 SEM 图像可以观察到微波加热后, 接触部分处的矿物表面和结构

同时产生剥落和裂纹,表明在微波加热浸出过程中,随着微波的输入,钒页岩颗粒间形成高温热点,这种温度破坏了矿物结构,细化了矿物的粒度,随着含钒矿物暴露表面的增加,氢离子与活性位点之间的碰撞频率增加,反应速率增加,浸出时间缩短。

上述研究证明了微波对于磨矿环节的强化作用是十分显著的,微波施加于浸出过程中同样可以显著提升浸出效率。

4 结论

通过微波强化含钒页岩磨矿-浸出试验、显微形貌分析和 COMSOL 模拟,研究了微波提高钒页岩可磨性和强化浸出效率的机理,确定了最佳磨矿条件,计算了磨矿能耗,对比了常规加热和微波加热对浸出的影响,确定了提高钒页岩可磨性的机理和微波强化浸出机理。

1) 最佳磨矿条件为微波功率 1 500 W、微波照射时间 2 min 30 s、磨矿时间 20 min; 经过微波预处理后,磨矿时间可缩短 33.33%, 可节省约 31.06% 的磨矿功耗; 与常规磨矿-浸出工艺相比,微波预处理磨矿-浸出钒浸出率提高 6.18%, 浸出时间缩短 79.17%。

2) 微波强化磨矿机理体现在两方面: 一方面,因电场极化而在钒页岩颗粒间产生的 300 ~ 2 500 °C 的高温热点会破坏矿物结构,增加钒页岩的可磨性; 另一方面,由于不同矿物组分的吸波特性不同,其升温速率也各不相同,会在云母-碳间产生 74.2 ~ 792 MPa 以及云母-黄铁矿间产生 4.87 ~ 78.5 GPa 的热应力,导致矿物内部组分开裂,增加钒页岩的可磨性。

3) 微波强化浸出机理主要是微波加热浸出过程中存在高温热点,局部高温破坏了矿物结构,细化了矿物的粒度,随着含钒矿物暴露表面的增加,氢离子与活性位点之间的碰撞频率增加,反应速率增加,从而使得浸出时间缩短。

[参考文献]

[1] 张一敏, 薛楠楠, 刘涛, 等. 钒页岩全湿法绿色提取技术[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 520-531.
ZHANG Yimin, XUE Nannan, LIU Tao, et al. Green extraction technology of vanadium-bearing shale via whole hydrometallurgical process [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 51(3): 520-531.

[2] 包申旭, 陈波, 张一敏. 我国钒页岩提钒技术研究现状及前景[J]. 金属矿山, 2020, 10: 20-33.

BAO Shenxu, CHEN Bo, ZHANG Yimin. Research status and prospect of vanadium extraction technology for vanadium-bearing shale in China [J]. Metal Mine, 2020, 10: 20-33.

[3] 杨亚东, 张一敏, 唐历, 等. 基于硫酸-盐酸混酸体系钒电池电解液的性能优化[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1621-1631.
YANG Yadong, ZHANG Yimin, TANG Li, et al. Performance optimization of electrolyte based on sulfate-chloride mixed acid for vanadium redox flow battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1621-1631.

[4] 亢选雄, 叶国华, 朱思琴, 等. 从含钒页岩中提取五氧化二钒的研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(2): 25-34.
KANG Xuanxiong, YE Guohua, ZHU Siqin, et al. Research progress on V₂O₅ extraction from vanadium-bearing shale [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(2): 25-34.

[5] 郑秋实, 张一敏, 薛楠楠. 典型钒页岩钒赋存状态的密度泛函研究[J]. 稀有金属, 2022, 46(4): 488-496.
ZHENG Qiushi, ZHANG Yimin, XUE Nannan. Occurrence state of vanadium in typical black shale by DFT [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(4): 488-496.

[6] Bo Chen, Shenxu Bao, Yimin Zhang. Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1095-1106.

[7] 杨鑫龙, 冯雅丽, 李浩然. 页岩焙烧提钒过程中钾物相转化研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(1): 15-22.
YANG Xinlong, FENG Yali, LI Haoran. Research of phase transformation of potassium in roasting process of vanadium extraction from shale [J]. Journal of Central South University, 2019, 50(1): 15-22.

[8] 曾广军, 李培佑, 贾秀敏, 等. 某炭质页岩型石煤钒矿焙烧浸出试验研究[J]. 铀矿冶, 2022, 41(3): 232-237.
ZENG Guangjun, LI Peiyu, JIA Xiumin, et al. Study on roasting and leaching of a carbonaceous shale-type stone coal vanadium ore [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2022, 41(3): 232-237.

[9] Yunliang Zhao, Wei Wang, Yimin Zhang, et al. In-situ investigation on mineral phase transition during roasting of vanadium-bearing stone coal [J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(3): 1103-1107.

[10] 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.
CHEN Fang, ZHANG Yimin, HUANG Jing, 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.

[11] CHEN Bo, BAO Shenxu, ZHANG Yimin. 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: 116624.

[12] Zheng Qiushi, Zhang Yimin, Liu Tao, et al. Vanadium extraction from black shale: enhanced leaching due to fluoride addition[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 141-148.

[13] Jingpeng Wang, Yimin Zhang, Jing Huang, et al. Kinetic and mechanism study of vanadium acid leaching from black shale using microwave heating method[J]. JOM, 2018, 70(6): 1031-1036.

[14] 危青,李桂英,戴子林,等. 陕西五洲矿业石煤提钒降耗减排工艺研究[J]. 金属矿山,2014(8):69-73.

WEI Qing, LI Guiying, DAI Zilin, et al. Vanadium extraction & consumption and emission reduction process of stone coal in Shaanxi Wuzhou Mining Co., Ltd [J]. Metal Mine, 2014(8): 69-73.

[15] Zishuai Liu, Jing Huang, Yimin Zhang, et al. Separation and

recovery of vanadium and aluminum from oxalic acid leachate of shale by solvent extraction with Aliquat 336[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249: 116867.

[16] Sheng Li, Yimin Zhang, Yizhong Yuan, et al. An insight on the mechanism of efficient leaching of vanadium from vanadium shale induced by microwave-generated hot spots [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(2): 293-302.

[17] Yizhong Yuan, Zhang Yimin. Improvement of the grindability of vanadium-bearing shale and the direct vanadium leaching efficiency of grinded product *via* microwave pretreatment with particle size classification [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 647: 128979.

Research on microwave enhanced grinding-leaching of vanadium-bearing shale

LI Sheng^{1,2,3,4}, ZHANG Yimin^{1,2,3,4}, YUAN Yizhong^{1,2,3,4}, HU Pengcheng^{1,2,3,4}, YE Yu^{1,2,3,4}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

Abstract: Microwave intervention in the grinding and leaching process of vanadium-bearing shale has a positive effect on reducing grinding energy consumption and improving leaching efficiency and leaching rate. This study conducted experimental comparisons between conventional grinding leaching and microwave grinding leaching conditions, and studied the microwave strengthening mechanism through microscopic morphology analysis technology and COMOSL electromagnetic thermal stress simulation. The conditional experiment shows that after microwave intervention in grinding and leaching, the grinding time can be shortened by 33.33%, saving about 31.06% of grinding energy consumption, increasing the vanadium recovery rate by 6.18%, and shortening the leaching time by 79.17%. The COMSOL simulation results indicate that when vanadium shale particles come into contact with each other, electric field polarization occurs, generating high-temperature hot spots of 300 ~ 2 500 °C, which damage the mineral structure; at the same time, due to the different dielectric properties between mineral components, their heating rates also vary, which will result in a temperature difference of 500 ~ 2 000 °C and a thermal stress of 4.87 ~ 78.5 GPa, leading to heterogeneous dissociation and increasing the grindability of vanadium shale. There are also high temperature hot spots in the process of microwave assisted leaching. Local high temperature destroys the mineral structure and refines the particle size of minerals. With the increase of exposed surface of vanadium bearing minerals, the collision frequency between hydrogen ions and active site increases, accelerating the dissolution of vanadium. This study can provide theoretical basis and reference for the microwave assisted grinding leaching process.

Key words: vanadium-bearing shale; microwave assisted grinding; microwave leaching; hot spots; stress cracking; COMSOL simulation