第44卷 第1期 岩 石 矿 物 学 杂 志 Vol. 44, No. 1: 216~226
2025年1月 ACTA PETROLOGICA ET MINERALOGICA Jan., 2025

·综述与进展·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2025.3161

钒渣提钒技术研究进展

彭 浩,周 巧,刘华平,黄欣奕,刘渝玲,冉嫦娥,潘文静
(长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

摘 要: 钒及其化合物作为重要的战略性资源,因具有特殊的物理化学性质,被广泛应用于冶金、化工、航空航天、国防军事等核心领域,如何低成本绿色高效回收钒渣中的钒资源,是保证我国钒产业可持续发展的重要举措。本文系统总结了国内外主要提钒工艺研究现状,包括焙烧(无盐焙烧、钠化焙烧和钙化焙烧)-浸出(水浸、酸浸和碱浸)-回收(水解、铵盐沉钒、溶剂萃取和离子交换)-煅烧等,并对提钒工艺的未来研究方向进行了展望,以实现提钒工艺高效率、低成本、无污染的绿色化发展。

关键词: 钒; 焙烧; 浸出; 沉淀; 五氧化二钒
中图分类号: TF 524 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-6524(2025)01-0216-11

Research progress on vanadium extraction technology from vanadium slag

PENG Hao, ZHOU Qiao, LIU Hua-ping, HUANG Xin-yi, LIU Yu-ling, RAN Chang-e and PAN Wen-jing
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: Vanadium and its compounds, as important strategic resources, are widely used in core fields such as metallurgy, chemical industry, aerospace, national defense and military due to their special physical and chemical properties. How to recover vanadium resources from vanadium slag in a low-cost, green and efficient manner, is an important measure to ensure the sustainable development of China's vanadium industry. This article systematically summarizes the current research status of major vanadium extraction processes at home and abroad, including roasting (non-salt roasting, sodium-roasting and calcium-roasting)-leaching (water-leaching, acidic-leaching and alkaline-leaching)-recovery (hydrolysis, ammonium precipitation, solvent extraction and ion exchange)-calcination, and looks forward to the future research directions of vanadium extraction processes to achieve high-efficiency, low-cost, and pollution-free green development of vanadium extraction processes.

Key words: vanadium; roasting; leaching; precipitation; V_2O_5
Fund support: Key Development Projects of Liangshan Prefecture (23ZDYF0169, 23ZDYF0173); The Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202201406); Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2021jcyj-msxmX0129)

钒及其化合物作为重要的战略性资源,因具有特殊的物理化学性质,被广泛应用于冶金、化工、航空航天、国防军事、染料等核心领域,是国民经济发展和国家安全的重要保障基础。在自然界中,钒主

收稿日期: 2023-12-13; **接受日期**: 2024-08-07; **编辑**: 郝艳丽
基金项目: 凉山州科技计划项目(23ZDYF0169, 23ZDYF0173); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202201406); 重庆市自然科学基金项目(cstc2021jcyj-msxmX0129)
作者简介: 彭 浩(1990-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为资源化工, E-mail: cqupenghao@126.com。
网络首发时间: 2024-11-19; **网络首发地址**: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20241119.1419.002.html

要以低价态化合物赋存在钒钛磁铁矿、钒云母和钒铅矿中，此外还有大量的钒赋存于铝土矿和某些沉积物如含碳质的石油、页岩、沥青和石煤中。目前，生产五氧化二钒及其钒产品的主要原料为转炉钒渣和石煤。实现钒类矿产资源清洁高效提取，是契合国家高质量发展的重大战略需求。经过长久的发展，现有的提钒工艺大致包含为焙烧（钠化焙烧、钙化焙烧、无盐焙烧、微波焙烧等）、浸出（水浸、酸浸、碱浸）、沉淀（水解沉淀、铵盐沉淀）和煅烧等步骤，本文对提钒过程涉及的相关技术进行了综述，以期对含钒矿物的综合利用提供指导。

1　钒的性质及用途

1.1　钒的性质

钒是一种金属元素，在元素周期表中位于 VB 族。钒及其化合物作为重要的战略金属广泛应用于钢铁（92.9%）、有色冶金（4.0%）、化工行业（3.0%）和电池（0.1%）等行业，被称为“工业味精”（Peng *et al.*, 2020b, 2020c; Lee *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021）。根据钒的电子价态组成，钒可以生成+2、+3、+4、+5 价态的化合物。各种价态的钒离子在水中的溶解度和存在形态与溶液的 pH 值有很大关系。低价的钒离子具有较强的还原性，其中 V（Ⅱ）可以缓慢地将水还原为氢气。V（Ⅲ）在 pH=2.2 时会水解生成对应的氢氧化物，在较低 pH 值和无氧条件下可以以其对应的单核阳离子形式存在，当 pH>2.2 时会发生聚合并形成沉淀，特别是在碱性条件下很容易被氧化成高价。4 价的钒离子在溶液中通常以钒氧正离子的形式存在，在 pH>4.5 后，会形成沉淀。另外，水溶液中 5 价钒的主要存在形式为 VO_2^+、HVO_4^{2-}、$H_2VO_4^-$、$V_2O_7^{4-}$、$HV_2O_7^{3-}$、$H_2V_2O_7^{2-}$、$V_4O_{12}^{4-}$、$V_4O_{13}^{6-}$、$HV_4O_{13}^{5-}$、$V_5O_{15}^{5-}$、$V_6O_{18}^{6-}$、$V_{10}O_{28}^{6-}$、$HV_{10}O_{28}^{5-}$、$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 和 $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$（Peng, 2019; Peng *et al.*, 2019c, 2022）。

1.2　钒的用途

钒的性质稳定，不易被氧化，因此在很多方面都有较好的应用性。① 全球 85% 的钒皆应用于钢铁工业（刘娟等, 2003; 杨守志, 2010; 张冬清等, 2011; 曹宏斌等, 2012; 聂文林等, 2021），钒的加入可以提高钢铁的强度、寿命以及韧性，生成 VC_5、VN 合金等；在有色金属工业方面钒已是不可替代的材料，主要用于生产钛合金，应用在航空航天领域；在磁性合金方面，加入钒可以显著改善合金的磁性，并提高其强度、可塑性、电阻、矫顽力等；同时钒基合金因对快中子的俘获面积小，抗液体金属钠的腐蚀并具有良好的高温蠕变温度，已被考虑用来替代不锈钢作为核反应堆的衬里。② 钒的最外电子层的结构具有传递电子的活性且价态多变，其氧化物在化学工业和石油工业中充当着重要的催化剂，常用在硫酸、聚氯乙烯、聚苯乙烯、合成醋酸、草酸、苯甲酸、邻苯二甲酸等重要化工原料的制备过程中。③ 钒因其价态差异，其氧化物呈现不同的颜色，因此在玻璃、陶瓷工业中用作染色剂，加入 NaF 等卤化物在焙烧过程中作为矿化剂可得到红、绿、蓝、黄、琥珀等各种更丰富的色彩。④ 钒的价态变化富含的化学能可以与电能进行相互转化，因此其硫酸盐作为电解液而被广泛应用于电池领域中，钒电池作为新型的储能设备，因具有大容量、不易短路、深度放电、寿命长、充放电速率快等特点而受到了广泛的关注（沈洁等, 2013; 张华民等, 2013; 张书弟等, 2013）。⑤ 钒的存在对生物体内的相关代谢也起着重要的作用，例如可以抑制体内胆固醇的合成、加速胱氨酸和半胱氨酸的分解、提高葡萄糖的利用率、抑制胰岛素等相关激素的活性等。⑥ 4 价钒具有热致相变的性质，可应用于建筑物的太阳能温控装置，作为光、电开关材料，光、色开关材料，热敏电阻材料，可擦除光存储材料，还可应用于激光致盲武器防护装置等众多领域。

1.3　钒资源概况

钒在地壳中主要以 V（Ⅲ）和 V（Ⅳ）的形式存在，其丰度约为 0.011 2%。目前，世界上已知的含钒矿物大约有 65 种，主要包括钒钛磁铁矿、钒云母和钒铅矿等，此外还有大量的钒赋存于铝土矿和某些含碳质的石油、页岩、沥青和石煤等沉积物中。钒主要分布在南非、俄罗斯、中国、澳大利亚、新西兰、美国等国家（Rehder, 2020; Volkov *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2021; Gao *et al.*, 2022）。表 1 列举了全球主要钢铁公司的钒渣的化学组成和主要钒相。虽然各种钒渣的来源不一样，但是它们的组成是相似的，钒主要以（Fe，Mn）V_2O_4、（Fe，Mn）O·（V，Ti）$_2O_3$、（Fe，Mg）（V，Cr）$_2O_4$、$Ca_2V_2O_7$、（Mg，Fe，Mn）（V，Cr）$_2O_4$ 等形式存在（Aarabi-Karasgani *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013, 2015, 2016; Sippel *et al.*, 2018）。

表 1 部分企业主要钒渣的化学组成 $w_B/\%$

Table 1 Main component of vanadium slag in some enterprises

企业名称	V_2O_5	Cr_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	主要钒相
四川德胜钢铁集团	15.2~20.8	7.7~10.6	35.3~64.5	6.39~8.5	5.5~7.6	$(Fe,Mg)(V,Cr)_2O_4$
承德钢铁	10.2~13.4	1.7~4.2	36.7~49.1	6.8~11.1	5.2~7.2	$(Fe,Mn)(V,Cr)_2O_4$
Esfahan 钢铁公司	1.5~1.9	-	17.3~17.6	1.0~1.5	4.2~4.5	$Ca_2V_2O_7$
四川威远钢铁厂	14.3	4.4	24.8	7.4	8.5	$(Fe,Mn)(V,Cr)_2O_4$
承德建龙特殊钢有限公司	15.3	12.5	26.9	8.1	7.3	$(Fe,Mn)(V,Cr)_2O_4$
中信锦州铁合金股份有限公司	15.3	2.3	30.5	13.7	10.9	$(Fe,Mn)(V,Cr)_2O_4$
攀钢集团	8.9~13.0	2.0~8.7	24.0~25.2	3.3~14.7	1.6~13.8	$(Mg,Fe,Mn)(V,Cr)_2O_4$
南非	21.2	3.4	35.6	10.9	3.8	$(Fe,Mn)(V,Cr)_2O_4$

2 钒的湿法冶炼工艺

2.1 焙烧

2.1.1 钠化焙烧

由于钒渣中钒一般以低价态的尖晶石的形式赋存,难以直接溶出,因此需要采取相应措施将低价钒氧化成高价钒。最传统的处理工艺可以追溯到1912年的钠化焙烧工艺,首先将各种形式的钠盐(碳酸钠800~1 000℃、硫酸钠1 200~1 250℃、氯化钠750~850℃或氢氧化钠400~800℃)与钒渣按照一定比例进行混合,然后在马弗炉中进行焙烧(Zhang *et al.*, 2011; 段冉等, 2011; 吴恩辉等, 2015; 殷兆迁等, 2015; Li *et al.*, 2015; Ji *et al.*, 2017)。在高温焙烧过程中,低价钒在氧气的氧化作用下与钠盐反应生成水溶性的 Na_3VO_4、$NaVO_3$ 或 $Na_4V_2O_7$,相关反应方程式如下所示:

$$4\ FeV_2O_4+4\ Na_2SO_4+3\ O_2 \rightarrow 8\ NaVO_3+2\ Fe_2O_3+4\ SO_2 \quad (1)$$

$$4\ FeV_2O_4+8\ Na_2SO_4+3\ O_2 \rightarrow 4\ Na_4V_2O_7+2\ Fe_2O_3+8\ SO_2 \quad (2)$$

$$4\ FeV_2O_4+8\ NaCl+4\ H_2O+5\ O_2 \rightarrow 8\ NaVO_3+2\ Fe_2O_3+8\ HCl \quad (3)$$

$$4\ FeV_2O_4+16\ NaCl+4\ H_2O+9\ O_2 \rightarrow 4\ Na_4V_2O_7+2\ Fe_2O_3+8\ HCl \quad (4)$$

$$4\ FeV_2O_4+8\ NaCl+7\ O_2 \rightarrow 8\ NaVO_3+2\ Fe_2O_3+4\ Cl_2 \quad (5)$$

$$4\ FeV_2O_4+16\ NaCl+9\ O_2 \rightarrow 4\ Na_4V_2O_7+2\ Fe_2O_3+8\ Cl_2 \quad (6)$$

$$4\ FeV_2O_4+4\ NaCO_3+5\ O_2 \rightarrow 8\ NaVO_3+2\ Fe_2O_3+4\ CO_2 \quad (7)$$

$$4\ FeV_2O_4+8\ Na_2CO_3+5\ O_2 \rightarrow 4\ Na_4V_2O_7+2\ Fe_2O_3+8\ CO_2 \quad (8)$$

$$4\ FeV_2O_4+8\ NaOH+5\ O_2 \rightarrow 8\ NaVO_3+2\ Fe_2O_3+4\ H_2O \quad (9)$$

$$4\ FeV_2O_4+8\ NaOH+5\ O_2 \rightarrow 4\ Na_4V_2O_7+2\ Fe_2O_3+8\ CO_2 \quad (10)$$

在反应过程中,因为不同的工艺,钠盐与转炉钒渣的比例不一样,生成的产物会有些许区别。

邵胜琦等(2022)将钒渣与过氧化钠混合后压块焙烧后水浸,发现钒的浸出率随着过氧化钠的用量、焙烧温度和压块压力的增加而减小,在钠钒比3:1、焙烧温度850℃、压块压力5 MPa、焙烧时间2.5 h、浸出温度80℃时,钒的浸出率达到最大值(95.57%),最后采用铵盐沉淀-煅烧后得到了质量分数为96.84%的 V_2O_5。秦明晓(2021)以碳酸钠为添加剂研究了钠化焙烧的反应机理,结果表明随着碳酸钠用量的增加,钒渣中的钒铁尖晶石相会慢慢消失,钒相会转化成 $NaVO_3$ 相,并且过量的碳酸钠不会使焙烧效果更好。付自碧等(2020)采用高碱低温钠化焙烧法同步提取钒和铬,发现钒渣中的基础物相在焙烧后会消失,转化为钒铬酸钠、钠辉石、氧化铁等,在最佳反应条件下,钒和铬的浸出率分别为98.31%和93.53%。王洁等(2018)在钢渣低温钠化焙烧过程中加入 CaF_2 作为助剂强化钒的浸出,结果表明在 CaF_2 用量为3.0%、温度700℃、焙烧时间1 h的条件下钒浸出率可达68.1%。Wen等(2019)采用碳酸钠焙烧-硫酸铵浸出的方式回收钒和铬,结果表明在最佳反应条件下,钒和铬的浸出率分别高达94.6%和96.5%。Ye等(2012)将石煤与氢氧化钠混合后在170℃下焙烧60分钟,然后在液固比为3.3:1、反应温度为98℃、反应时间为60分钟的条件下反应,结果97.0%的钒被浸出,最后经过铵盐沉淀煅烧得到了纯度为99.3%的 V_2O_5。

钠化焙烧-浸出工艺提钒相对成熟,操作简单,早期投入小,且具有对钒选择性强、回收率高等特

点，一直是我国从含钒矿物中提钒的主要方法。但由于钠盐不稳定，在高温焙烧过程中容易分解产生 Cl_2、HCl 及 SO_2 等有毒性气体，会造成严重的环境污染，因此需要对工艺进行改良或寻求新的焙烧工艺。

2.1.2　无盐焙烧

为实现清洁生产，部分企业在焙烧过程中采用减量或不加钠盐的方式来减少环境污染的问题。无盐焙烧法是指在焙烧时不加任何添加剂，靠空气中的氧气将含钒物相结构破坏，释放出钒尖晶石，钒尖晶石再与氧气接触反应，低价钒从被破坏的钒尖晶石中释放出来，之后用硫酸浸出，即可得 V_2O_5（Wang *et al.*, 2008；付自碧等, 2009；陈庆根, 2010；李兰杰等, 2015；Zhang *et al.*, 2016；Li *et al.*, 2017）。

$$4\ FeV_2O_4+O_2\rightarrow 2\ Fe_2O_3\cdot 4\ V_2O_3 \quad (11)$$

$$Fe_2O_3\cdot 2\ V_2O_3+O_2\rightarrow Fe_2O_3\cdot 2\ V_2O_4 \quad (12)$$

$$Fe_2O_3\cdot V_2O_4+1/2\ O_2\rightarrow Fe_2O_3\cdot V_2O_5 \quad (13)$$

张晴等（2023）采用相关仪器对钒渣无盐焙烧-硫酸浸出提钒工艺中的钒渣物相进行了分析，结果表明焙烧温度是影响钒渣物相转化及新物相结晶分异的关键因素，当焙烧温度为 900℃、保温 2 h 后，钒渣原料中钒尖晶石、橄榄石及玻璃相完成物相转化，生成赤铁矿、铁板钛矿、二氧化钒、钒酸盐相和二氧化硅，并充分结晶分异，在合适的条件下，钒的浸出率可达到 93%。刘月菊等（2022）利用无盐焙烧-稀酸浸出工艺从石煤中提钒，考察了焙烧温度、焙烧时间、硫酸用量、浸出温度、浸出时间对提钒率的影响，结果表明在适宜的条件下，五氧化二钒的回收率为 85%~90%。

相对钠化焙烧工艺，该技术节约了成本并且避免了焙烧过程中有毒有害气体的产生，减少了对环境的污染，并且在提钒过程中产生的钒酸盐沉淀废水在浸出过程中可循环使用，浸出渣也可与炼铁工艺相结合进行综合利用。但是该技术在浸出过程中存在着耗酸量大、提钒效率不高等特点，不适合大量生产。

2.1.3　钙化焙烧

为减少钠盐焙烧带来的环境污染等问题，有研究者提出用钙盐来替代传统的钠盐。该方法的基本原理是，将钒渣与钙的化合物或氧化物均匀混合，在有氧氛下进行高温焙烧，使得钒渣中低价的钒化合物被氧化成高价的钒酸钙或者焦钒酸钙，在此过程中不会产生污染性气体（陶长元等, 2014；张菊花等, 2014；赵备备等, 2014；赵博, 2014；范坤等, 2015；郑海燕等, 2015）。整个焙烧过程可以分为 4 步：

（1）300℃时 FeO 的氧化：

$$2\ FeO+O_2\rightarrow Fe_2O_3 \quad (14)$$

（2）400~500℃时复合化合物的分解：

$$Fe_2O_3\cdot SiO_2\rightarrow Fe_2O_3+SiO_2 \quad (15)$$

（3）随着温度升高，各种尖晶石结构的氧化分解：

$$2\ Fe_2VO_4\cdot 2\ FeO+O_2\rightarrow 3\ Fe_2O_3+V_2O_3 \quad (16)$$

$$2\ Fe_2O_3\cdot V_2O_3+O_2\rightarrow 2\ Fe_2O_3+V_2O_4 \quad (17)$$

$$2\ Fe_2O_3\cdot V_2O_4+O_2\rightarrow 2\ Fe_2O_3+V_2O_5 \quad (18)$$

$$Fe_2O_3\cdot V_2O_5\rightarrow Fe_2O_3+V_2O_5 \quad (19)$$

（4）钒酸钙的形成：

$$Fe_2O_3+V_2O_5\rightarrow 2\ FeVO_4 \quad (20)$$

$$2\ FeVO_4+CaO\rightarrow CaV_2O_6+Fe_2O_3 \quad (21)$$

$$VO_2+CaO\rightarrow CaVO_3 \quad (22)$$

$$V_2O_5+3\ CaO\rightarrow Ca_3V_2O_8 \quad (23)$$

$$3\ VO_2+CaO\rightarrow CaV_3O_7 \quad (24)$$

其中钒酸钙的种类与焙烧温度和钙盐用量有关。

闫一诺等（2023）用钙化焙烧-硫酸浸出法从含钒钢渣中回收钒，通过单因素实验研究了相关参数对钒元素浸出的影响，结果表明，在焙烧温度 1 000℃、焙烧时间 3 h、配钙比 8%、浸出温度 90℃、液固比 10∶1（mL/g）、浸出时间 60 min、硫酸浓度 35%时，钒的浸出效率最高可达 80.25%。梁精龙等（2023）以含钒钢渣为原料、氧化钙为焙烧添加剂，采用微波焙烧-酸浸工艺提钒，结果表明，提高焙烧温度可以适当提高钒的浸出率，而延长焙烧时间却生成了难溶解的硅酸盐相，会抑制钒的浸出。

钙化焙烧解决了钠化焙烧产生有毒有害气体的问题，并且尾渣中富含钙盐，可在建筑行业中得到综合利用。但是该方法焙烧温度较高，能耗较大，另外对矿石原料具有较高的选择性，存在转化率低、成本较高等问题。另外对于铬含量较高的含钒矿物，容易生成毒性较强的铬酸钙化合物，对环境有较大危害。为降低成本、提高转化率，仍需进行技术挖潜。

2.1.4　微波焙烧

微波焙烧技术具有体积加热、选择性加热、均匀加热和非热效应等特点。与传统常规焙烧相比，微波焙烧是利用不同物料吸波特性的不同使物体自身发热，是一种内部加热方式。同时这种方法可以降低焙烧温度，加速矿物的氧化分解，获得均匀的微观结构。此外，由于不同的矿物相具有不同的热传播

速度和温度,会产生较大的温度梯度,从而在矿物相边界处诱发裂纹,因此微波焙烧产物粒径更小,氧化程度更高。钒渣中低价的钒在微波的焙烧作用下被氧化成高价的钒,再经酸浸而溶出（Zhang *et al.*, 2016; Gao *et al.*, 2018; Tian *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2020）。

刘涛等(2015)研究了相关实验参数对石煤提钒过程的影响,结果表明在微波焙烧温度 550℃、焙烧时间 20 min、硫酸体积浓度 15%、浸出时间 6 h、液固比 3∶2 mL/g、浸出温度 95℃的条件下,钒浸出率为 86.64%,相对常规焙烧能在更低温度、更短时间内达到相同的提钒效果。马致远等(2019)采用微波辅助废石化催化剂碱性浸出,并结合响应曲面法对反应参数进行了优化,实验结果表明反应时间对钒浸出率的影响最显著,反应时间与 NaOH 浓度、微波功率与 NaOH 浓度的交互作用对钒浸出率具有显著性影响,在最佳反应条件下,钒的浸出率为 97.55%±0.18%。

为降低成本、提高转化率,在实际的提钒过程中可以将多种焙烧工艺结合起来,取长补短,耦合强化提钒过程。另外,为了降低焙烧成本,可以将重心由焙烧转移到浸出过程,通过对浸出过程进行强化来实现高效提钒的目的。

2.2　浸出

2.2.1　水浸

将钠化焙烧后的熟料经过冷却后球磨磨细(一般在 200 目左右),然后采用水浸的形式将钒酸钠溶出,得到钒浸出液（Ye *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2018; Gu *et al.*, 2019）。

$$NaVO_3+H_2O \rightarrow H_2VO_4^-+Na^+ \quad (25)$$

$$Na_4V_2O_7+H_2O \rightarrow 2\ HVO_4^{2-}+4\ Na^+ \quad (26)$$

2.2.2　酸浸

钙化焙烧渣通常采用酸浸的方式来提钒。经过焙烧后,钒渣中的钒主要以 $Ca_2V_2O_7$ 的形式存在,经硫酸浸出后,在溶液中以 VO^{2+} 或其他聚合形态存在,其存在形态随着溶液 pH 值和钒浓度的变化而变化(图 1, Hobson *et al.*, 2018; Xiang *et al.*, 2018; Jiao *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019)。在酸性浸出过程中,为了提高钒的浸出率,会引入一系列强化手段。Liu等(2015)引入电场对钠化焙烧转炉钒渣的酸性湿法浸出过程进行强化,结果表明电场的加入可以有效提高钒的浸出率(Peng *et al.*, 2015)。

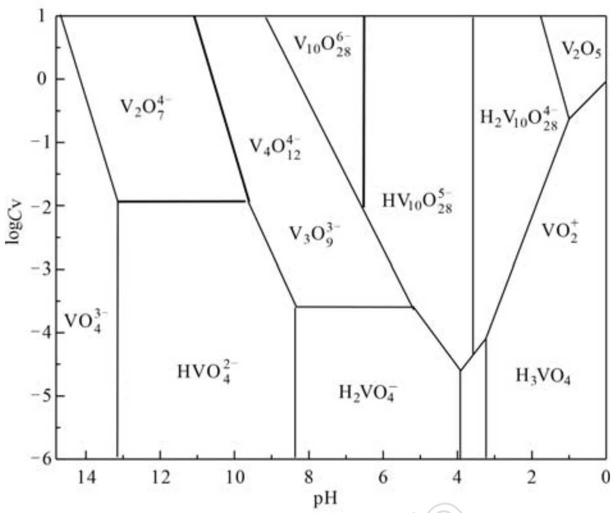

图 1　水溶液中钒离子的存在形式与 pH 值和钒浓度的关系(25℃)

Fig. 1　Relationship of vanadium species between pH and vanadium concentration

$$2\ NaVO_3+2\ H_2SO_4 \rightarrow (VO_2)_2SO_4+Na_2SO_4+2\ H_2O \quad (27)$$

$$Na_4V_2O_7+3\ H_2SO_4 \rightarrow (VO_2)_2SO_4+2\ Na_2SO_4+3\ H_2O \quad (28)$$

$$CaV_2O_6+2\ H_2SO_4 \rightarrow (VO_2)_2SO_4+CaSO_4+H_2O \quad (29)$$

$$Ca_3V_2O_8+4\ H_2SO_4 \rightarrow (VO_2)_2SO_4+3\ CaSO_4+4\ H_2O \quad (30)$$

2.2.3　碱浸

由于钒渣成分复杂,富含铁、锰、铬、镁等元素,在酸性条件下浸出时会随着钒一起进入浸出液中,对后续除杂提纯带来不便,根据钒渣种类会选择碱性浸出（Zhang *et al.*, 2010; 杨合等, 2014; Peng *et al.*, 2016, 2020c）。根据焙烧形成的钒化合物的不同,会选择不同的碱性浸取剂来浸出钒,如式 31~36 所示。由于钒渣种类的差异性,为了提高钒的选择性和浸出率,在浸出过程中会加入氧化剂或引入强化手段。笔者针对钒铬还原滤饼的强化浸出做了一系列的工作,在浸出过程中引入 MnO_2、$KMnO_4$、H_2O_2 和 $K_2Cr_2O_7$ 等氧化剂对钒铬滤饼的湿法浸出过程进行强化,实验结果表明氧化剂的加入可以将钒铬滤饼中的低价钒有效氧化成高价,大大提高钒的浸出率（Peng *et al.*, 2016, 2018a, 2018b, 2019a, 2019b; Peng, 2019）。另外,碱性介质中含有大量的 OH^-,在电场的作用下,比较容易被氧化成具有强氧化性的羟基自由基(·OH),可以有效提高钒的浸出率,在适宜条件下可以将钒的浸出率提高 30 多个百分点（Peng *et al.*, 2015, 2020a, 2020c）。

$$2\ NaVO_3+Na_2CO_3+2\ H_2O \rightarrow (VO_2)_2CO_3+4\ NaOH \quad (31)$$

$$Na_4V_2O_7+Na_2CO_3+2\ H_2O \rightarrow (VO_2)_2CO_3+4\ NaOH \quad (32)$$

$$2\ NaVO_3+Na_2CO_3+2\ H_2O \rightarrow (VO_2)_2CO_3+4\ NaOH \quad (33)$$

$$Na_4V_2O_7+Na_2CO_3+2\ H_2O \rightarrow (VO_2)_2CO_3+4\ NaOH \quad (34)$$

$$CaV_2O_6+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2\ NH_4VO_3+CaCO_3 \quad (35)$$

$$Ca_3V_2O_8+3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2\ (NH_4)_3VO_4+3\ CaCO_3 \quad (36)$$

2.3　钒的回收

2.3.1　水解

水解工艺通常在酸性介质中进行，是早期最先使用的沉钒方法。调节 pH 值至 1.5~1.8，在搅拌的条件下加热溶液至 98℃，沉淀 90 分钟。在酸性条件下，V(V) 主要以聚合离子的形式存在，如 $V_{10}O_{28}^{6-}$、$HV_{10}O_{28}^{5-}$、$H_2V_{10}O_{28}$ 等。在加热过程中，5 价钒离子在水解过程中形成的红饼的稳定性会降低，同时溶液中的阳离子也会一起沉淀。因此，水解形成的红饼中含有大量的杂质，且钒的水解率不超过 85%（殷兆迁等，2015；邹维等，2016；Peng，2019）。

$$6\ Na_4H_2V_{10}O_{28}+7\ H_2SO_4+(n+13)H_2O \rightarrow 5\ Na_2V_{12}O_{31}\cdot n\ H_2O\downarrow+7\ Na_2SO_4+13\ H_2O \quad (37)$$

2.3.2　铵盐沉淀

在沉淀钒过程中，铵盐沉淀钒的方法被广泛使用。在沉钒过程中，首先调节溶液的 pH 值，根据溶液的酸碱性加入 NH_4Cl、$(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_2CO_3$ 等铵盐化合物，在高温下反应生成钒酸铵沉淀。笔者针对浸出液中钒的高效回收做了大量的工作，发现一系列氨基化合物皆有较好的沉钒效果，沉钒率高达 99.9%（Peng *et al.*，2017a，2017b，2019c；Guo *et al.*，2020）。

$$3\ V_{10}O_{28}^{6-}+10\ NH_4^++8\ H^+ \rightarrow 5(NH_4)_2V_6O_{16}\downarrow+4\ H_2O \quad (38)$$

$$VO_3^-+NH_4^+ \rightarrow NH_4VO_3\downarrow \quad (39)$$

$$VO_4^{3-}+3\ NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_3VO_4\downarrow \quad (40)$$

2.3.3　溶剂萃取

采用含氧脂类化合物、膦酸酯类化合物等有机萃取剂可以在酸性条件下将钒萃取到有机相中，再经过酸液或碱性溶液进行反萃到水相中，在回收钒的同时还可以实现钒的富集，最终通过铵盐沉钒的方法将钒进行回收（刘彦华等，2010；朱军等，2011；Tavakoli and Dreisinger，2014；Chen *et al.*，2015；Ye *et al.*，2018；Ahmad *et al.*，2019；Anarakdim *et al.*，2020；Liu *et al.*，2022）。该方法的优点是钒回收率高，纯度高，但生产条件苛刻，操作不稳定，工业化难度较大。

$$2(R_3N)_{org}+H_2SO_4 \rightarrow [(R_3NH)_2^+(SO_4)^{2-}]_{org} \quad (41)$$

$$[(R_3NH)_2^+(SO_4)^{2-}]_{org}+2\ VO_2SO_4^- \rightarrow 2[(R_3NH)^+VO_2SO_4^-]_{org}+2\ SO_4^- \quad (42)$$

$$2[(R_3NH)_2^+(SO_4)^{2-}]_{org}+H_2\ V_{10}O_{28}^{4-} \rightarrow [(R_3NH)_4^+H_2V_{10}O_{28}^{4-}]_{org}+2\ SO_4^- \quad (43)$$

$$5[(R_3NH)_2^+(SO_4)^{2-}]_{org}+2\ HV_{10}O_{28}^{5-} \rightarrow 2[(R_3NH)_4^+HV_{10}O_{28}^{5-}]_{org}+5\ SO_4^- \quad (44)$$

式中 R 表示有机官能团，org 表示有机相。

2.3.4　离子交换

离子交换与溶剂萃取类似，主要是采用离子交换树脂对钒离子进行吸附，然后再用碱性进行洗脱得到纯净的钒酸钠溶液，再经铵盐沉淀-煅烧后得到五氧化二钒产品（Gomes *et al.*，2016；Hua *et al.*，2017；Zhu *et al.*，2017，2018；Bao *et al.*，2018；Bashir *et al.*，2019；Peng and Guo，2020）。

$$R_3N+HCl \rightarrow (R_3NH)Cl \quad (45)$$

$$4(R_3NH)Cl+H_2V_{10}O_{28}^{4-} \rightarrow (R_3NH)_4\cdot H_2V_{10}O_{28}+4\ Cl^- \quad (46)$$

$$5(R_3NH)Cl+HV_{10}O_{28}^{5-} \rightarrow (R_3NH)_5\cdot HV_{10}O_{28}+5\ Cl^- \quad (47)$$

$$6(R_3NH)Cl+V_{10}O_{28}^{6-} \rightarrow (R_3NH)_6\cdot V_{10}O_{28}+6\ Cl^- \quad (48)$$

$$(R_3NH)_4\cdot H_2V_{10}O_{28}+10\ NaOH \rightarrow 4\ R_3N+10\ NaVO_3+8\ H_2O \quad (49)$$

$$(R_3NH)_5\cdot HV_{10}O_{28}+10\ NaOH \rightarrow 5\ R_3N+10\ NaVO_3+8\ H_2O \quad (50)$$

$$(R_3NH)_6\cdot V_{10}O_{28}+10\ NaOH \rightarrow 6\ R_3N+10\ NaVO_3+8\ H_2O \quad (51)$$

3　结语与展望

世界上含钒矿物种类多样，其中钒的赋存形态和价态各异，其提取技术略有不同，总的来讲，整个提钒过程可分为焙烧-浸出-沉淀-煅烧等步骤（图 2）。在焙烧过程中，钠化焙烧是最传统最普遍的焙烧工艺，但焙烧过程中产生的有毒有害气体对环境危害较大；无盐焙烧和钙化焙烧规避了上述问题，但无盐焙烧存在耗酸量大、转化率低的问题，钙盐焙烧存在焙烧温度高、选择性低等问题，仍需要对相关工

艺参数进行优化和技术挖潜。另外,在浸出过程中可以根据矿物的特性选择合适的强化手段,例如电催化氧化、MnO_2、H_2O_2、微波、超声等,用以提高钒的浸出率。

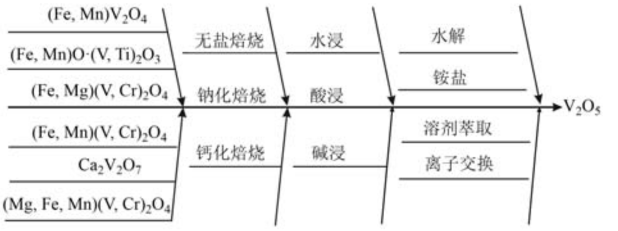

图 2 五氧化二钒的回收过程

Fig. 2 Recovery process of V_2O_5

随着科技的发展,上述工艺都得到了较大的技术改良和进步,发展越来越成熟,但在后续的提钒过程中仍需关注以下几个方面的问题:

(1) 建立含钒矿物的基因组库数据。全面了解世界上各种含钒矿物中钒的价态和赋存形态,建立相关基因组库数据,可以有针对性地选择合适的提钒技术,做到低成本高效定向提钒。

(2) 透析提钒机理。随着现有提钒技术的发展,越来越多的专家学者在从事相关方面的研究时提出了新的技术和新的方法,但在具体解析其反应机理时仍显不足。因此,对技术和方法进行改良的同时,还需要对其反应过程中蕴含的关键科学问题进行深究。只有透析了每一步的反应机理,才能有针对性地指导和改良提钒工艺,实现技术突破和技术革新。

(3) 研发新设备。随着从事钒行业方面的研究学者越来越多,相关课题组在实验室研发和改良了大量高效提钒技术,但其工业化道路还很漫长。因此,要针对现有技术和企业现有工艺,有针对性地开展技术革新和装备研发,实现含钒矿物的高效资源化利用。

References

Aarabi-Karasgani M, Rashchi F, Mostoufi N, *et al*. 2010. Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 102(1~4): 14~21.

Ahmad R, Ahmad N and Shehzad A. 2019. Solvent and temperature effects of accelerated solvent extraction (ASE) with Ultra-high pressure liquid chromatography (UHPLC-PDA) technique for determination of Piperine and its ICP-MS analysis[J]. Industrial Crops and Products, 136: 37~49.

Anarakdim K, Gutiérrez G, Cambiella Á, *et al*. 2020. The effect of emulsifiers on the emulsion stability and extraction efficiency of Cr(Ⅵ) using emulsion liquid membranes (ELMs) formulated with a green solvent[J]. Membranes, 10(4): 76.

Bao S X, Duan J H and Zhang Y M. 2018. Recovery of V(Ⅴ) from complex vanadium solution using capacitive deionization (CDI) with resin/carbon composite electrode[J]. Chemosphere, 208: 14~20.

Bashir A, Ahmad Malik L, Ahad S, *et al*. 2019. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods [J]. Environmental Chemistry Letters, 17(2): 729~754.

Cao Hongbin, Lin Xiao, Ning Pengge, *et al*. 2012. Comprehensive utilization of chromium-bearing vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 33(1): 35~39, 49 (in Chinese with English abstract).

Chen D S, Zhao H X, Hu G P, *et al*. 2015. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite [J]. Journal of Hazardous Materials, 294: 35~40.

Chen L, Liu J R, Hu W F, *et al*. 2021. Vanadium in soil-plant system: Source, fate, toxicity, and bioremediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 405: 124200.

Chen Qinggen. 2010. Study on the new technology for extracting V_2O_5 by roasting and acid leaching methods[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (5): 23~26 (in Chinese with English abstract).

Duan Ran and Li Qinggang. 2011. Removing phosphorus from sodium vanadate solution for production of high-purity V_2O_5[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 35(4): 543~547 (in Chinese with English abstract).

Fan Kun, Li Zengchao, Li Zishen, *et al*. 2015. Effect of different calcification agents on vanadium extraction from high-vanadium slag by calcified roasting-acid leaching[J]. Journal of Chongqing University, 38(5): 151~156 (in Chinese with English abstract).

Fu Zibi, Jiang Lin, Li Ming, *et al*. 2020. Simultaneous extraction of vanadium and chromium from vanadium-chromium slag by sodium roasting[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 41(4): 1~6 (in Chinese with English abstract).

Fu Zibi, Zhang Lin, Zhang Tao, *et al*. 2009. Research on extraction vanadium from stone coal by no salt roasting and acid leaching process [J]. Ferro-alloys, (6): 24~27(in Chinese).

Gao F, Olayiwola A U, Liu B, *et al*. 2022. Review of vanadium production part I: Primary resources[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 43(4): 466~488.

Gao H Y, Jiang T, Xu Y Z, *et al*. 2018. Change in phase, microstructure, and physical-chemistry properties of high chromium vanadium slag during microwave calcification-roasting process[J]. Powder Technology, 340: 520~527.

Gomes H I, Jones A, Rogerson M, *et al*. 2016. Vanadium removal and recovery from bauxite residue leachates by ion exchange[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 23(22): 23 034~23 042.

Gu F Q, Zhang Y B, Peng Z W, *et al*. 2019. Selective recovery of chromium from ferronickel slag via alkaline roasting followed by water leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 374: 83~91.

Guo J, Qiu H Z, Wang C Q, *et al*. 2020. A fantasy and magical adsorbent for heavy metal ions removal: Melamine[J]. Journal of Physics: Conference Series, 1 699(1): 012019.

Hobson A J, Stewart D I, Mortimer R J G, *et al*. 2018. Leaching behaviour of co-disposed steel making wastes: Effects of aeration on leachate chemistry and vanadium mobilisation[J]. Waste Management, 81: 1~10.

Hua M, Yang B W, Shan C, *et al*. 2017. Simultaneous removal of As(Ⅴ) and Cr(Ⅵ) from water by macroporous anion exchanger supported nanoscale hydrous ferric oxide composite[J]. Chemosphere, 171: 126~133.

Ji Y L, Shen S B, Liu J H, *et al*. 2017. Cleaner and effective process for extracting vanadium from vanadium slag by using an innovative three-phase roasting reaction[J]. Journal of Cleaner Production, 149: 1 068~1 078.

Jiao F, Li W, Xue K, *et al*. 2019. Recovery of chromium and magnesium from spent magnesia-chrome refractories by acid leaching combined with alkali precipitation and evaporation[J]. Separation and Purification Technology, 227: 115705.

Kim E, Spooren J, Broos K, *et al*. 2015. Selective recovery of Cr from stainless steel slag by alkaline roasting followed by water leaching[J]. Hydrometallurgy, 158: 139~148.

Lee J C, Kurniawan, Kim E Y, *et al*. 2021. A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: Towards a sustainable vanadium production[J]. Journal of Materials Research and Technology, 12: 343~364.

Li H Y, Fang H X, Wang K, *et al*. 2015. Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting-water leaching[J]. Hydrometallurgy, 156: 124~135.

Li H Y, Wang K, Hua W H, *et al*. 2016. Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate[J]. Hydrometallurgy, 160: 18~25.

Li K Q, Chen J, Peng J H, *et al*. 2020. Dielectric properties and thermal behavior of electrolytic manganese anode mud in microwave field[J]. Journal of Hazardous Materials, 384: 121227.

Li Lanjie, Zheng Shili, Chen Donghui, *et al*. 2015. Clean vanadium extraction technology by blank roasting-alkaline leaching methods from vanadium slag with high-efficiency[C]// Xichang: Proceedings of the Third Vanadium Industry Advanced Technology Symposium and Exchange (in Chinese).

Li M, Du H, Zheng S L, *et al*. 2017. Extraction of vanadium from vanadium slag via non-salt roasting and ammonium oxalate leaching[J]. JOM, 69(10): 1 970~1 975.

Li W, Zhang Y M, Liu T, *et al*. 2013. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal[J]. Hydrometallurgy, 131: 1~7.

Liang Jinglong, Shao Xueying, Wang Le, *et al*. 2023. Effect of calcified roasting-microwave acid leaching on leaching of iron and vanadium from steel slag[J]. China Metallurgy, 33(4): 111~118 (in Chinese with English abstract).

Liu J N, Huang Y, Li H Y, *et al*. 2022. Recent advances in removal techniques of vanadium from water: A comprehensive review[J]. Chemosphere, 287: 132021.

Liu Juan, Lu Anhuai, Guo Yanjun, *et al*. 2003. An experimental study on the modification of natural vanadiferous rutile by heating, quenching and electron irradiation[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 339~344 (in Chinese with English abstract).

Liu Tao, Hu Pengcheng, Zhang Yimin, *et al*. 2015. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), (1): 46~49, 53 (in Chinese with English abstract).

Liu Yanhua and Yang Chao. 2010. Research on direct precipitate of vanadium in vanadiferous leaching solution by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy of China, 29(4): 263~266 (in Chinese with English abstract).

Liu Yueju, Meng Zhaoyang and Yan Chengyou. 2022. Study on the vanadium extraction process of salt-free roasting-dilute acid extraction[J]. Chemical Enterprise Management, (5): 138~140 (in Chinese).

Liu Z H, Nueraihemaiti A, Chen M L, *et al*. 2015. Hydrometallurgical leaching process intensified by an electric field for converter vanadium slag[J]. Hydrometallurgy, 155: 56~60.

Ma Zhiyuan, Liu Yong, Zhou Jikui, *et al*. 2019. Optimization of microwave assisted leaching of vanadium from spent catalyst based on response surface methodology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 29(6): 1 308~1 315 (in Chinese with English abstract).

Nie Wenlin, Zhang Qian, Yang Xiaoyong, *et al*. 2021. A study of the process mineralogy of vanadium-titanium magnetite electric furnace slag[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 40(3): 542~550 (in Chinese with English abstract).

Peng H. 2019. A literature review on leaching and recovery of vanadium [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(5): 103313.

Peng H and Guo J. 2020. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 18(6): 2 055~2 068.

Peng H, Guo J and Zhang X R. 2020a. Leaching kinetics of vanadium from calcium-roasting high-chromium vanadium slag enhanced by electric field[J]. ACS Omega, 5(28): 17 664~17 671.

Peng H, Guo J, Zheng X G, *et al*. 2018a. Leaching kinetics of vanadium from calcification roasting converter vanadium slag in acidic medium [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4): 5 119~5 124.

Peng H, Liu Z H and Tao C Y. 2015. Selective leaching of vanadium from chromium residue intensified by electric field[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2): 1 252~1 257.

Peng H, Liu Z H and Tao C Y. 2016. Leaching kinetics of vanadium with electro-oxidation and H_2O_2 in alkaline medium[J]. Energy & Fuels, 30(9): 7 802~7 807.

Peng H, Liu Z H and Tao C Y. 2017a. Adsorption kinetics and isotherm of vanadium with melamine[J]. Water Science and Technology, 75(10): 2 316~2 321.

Peng H, Liu Z H and Tao C Y. 2017b. Adsorption process of vanadium (Ⅴ) with melamine[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 228(8): 272.

Peng H, Liu Z H and Tao C Y. 2018b. A green method to leach vanadium and chromium from residue using NaOH-H_2O_2[J]. Scientific Reports, 8(1): 426.

Peng H, Shang Q, Chen R H, *et al*. 2020b. Step-adsorption of vanadium (Ⅴ) and chromium (Ⅵ) in the leaching solution with melamine [J]. Scientific Reports, 10: 6 326.

Peng H, Tang D, Liao M, *et al*. 2022. Efficient recovery of vanadium using lysine[J]. Journal of Water Process Engineering, 49: 103030.

Peng H, Wang F, Li G, *et al*. 2019a. Highly efficient recovery of vanadium and chromium: Optimized by response surface methodology[J]. ACS Omega, 4(1): 904~910.

Peng H, Yang L, Chen Y, *et al*. 2019b. A novel technology for recovery and separation of vanadium and chromium from vanadium-chromium reducing residue[J]. Applied Sciences, 10(1): 198.

Peng H, Yang L, Chen Y, *et al*. 2020c. Recovery and separation of vanadium and chromium by two-step alkaline leaching enhanced with an electric field and H_2O_2[J]. ACS Omega, 5(10): 5 340~5 345.

Peng H, Yang L, Wang L L, *et al*. 2019c. Recovery of vanadium with urea in acidic medium[J]. Environmental Chemistry Letters, 17(4): 1 867~1 871.

Qin Mingxiao. 2021. Study on decomposition mechanism of vanadium slag by Na_2CO_3 roasting[J]. Liaoning Chemical Industry, 50(1): 15~16 (in Chinese with English abstract).

Rehder D. 2020. The potentiality of vanadium in medicinal applications [J]. Inorganica Chimica Acta, 504: 119445.

Shao Shengqi, Yue Hongrui, Cao Xiaozhou, *et al*. 2022. Exploration of roasting vanadium extraction from vanadium slag and Na_2O_2[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 43(1): 28~35 (in Chinese with English abstract).

Shen Jie, Li Guangkai, Hou Yaofei, *et al*. 2013. Vanadium redox flow battery modeling and charge-discharge efficiency analysis[J]. Chinese Journal of Power Sources, 37(6): 1 001~1 003, 1 013 (in Chinese).

Shi Q H, Zhang Y M, Liu T, *et al*. 2018. Vanadium extraction from shale via sulfuric acid baking and leaching[J]. JOM, 70(10): 1 972~1 976.

Sippel D, Rohde M, Netzer J, *et al*. 2018. A bound reaction intermediate sheds light on the mechanism of nitrogenase[J]. Science, 359(6 383): 1 484~1 489.

Tao Changyuan, Yu Yongbo, Liu Zuohua, *et al*. 2014. Vanadium slag calcium roasting process enhanced by borocalcite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 35(4): 6~13 (in Chinese).

Tavakoli M R and Dreisinger D B. 2014. Separation of vanadium from iron by solvent extraction using acidic and neutral organophosporus extractants[J]. Hydrometallurgy, 141: 17~23.

Tian L, Xu Z F, Chen L J, *et al*. 2019. Effect of microwave heating on the pressure leaching of vanadium from converter slag[J]. Hydrometallurgy, 184: 45~54.

Volkov A, Kologrieva U, Kovalev A, *et al*. 2020. Vanadium chemical compounds forms in wastes of vanadium pentoxide production[J]. Materials, 13(21): 4 889.

Wang Jie, Liu Shugen, Ning Ping, *et al*. 2018. Sodium salt roasting of vanadium-containing steel slag at low temperature and application of vanadium calcine for wet desulfurization[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 12(11): 3 124~3 130 (in Chinese with English abstract).

Wang M Y, Xiang X Y, Zhang L P, *et al*. 2008. Effect of vanadium occurrence state on the choice of extracting vanadium technology from stone coal[J]. Rare Metals, 27(2): 112~115.

Wen J, Jiang T, Xu Y Z, *et al*. 2019. Efficient extraction and separation of vanadium and chromium in high chromium vanadium slag by sodium salt roasting-$(NH_4)_2SO_4$ leaching[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 71: 327~335.

Wu B B, Ifthikar J, Oyekunle D T, *et al*. 2021. Interpret the elimination behaviors of lead and vanadium from the water by employing functionalized biochars in diverse environmental conditions[J]. Science of the Total Environment, 789: 148031.

Wu Enhui, Zhu Rong, Yang Shaoli, *et al*. 2015. Separation of vanadium and chromium from vanadium-chromium slag by two-step oxidizing and Na-activation roasting[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 39(12): 1 130~1 138 (in Chinese).

Xiang J Y, Huang Q Y, Lv X W, *et al*. 2018. Extraction of vanadium from converter slag by two-step sulfuric acid leaching process[J]. Journal of Cleaner Production, 170: 1 089~1 101.

Yan Yinuo, Shao Xueying, Liang Jinglong, *et al*. 2023. Study on microwave acid leaching of vanadium from calcified reconstructed steel slag[J]. Energy Storage Science and Technology, 12(5): 1 461~1 468 (in Chinese with English abstract).

Yang He, Mao Linqiang and Xue Xiangxin. 2014. Separation and recovery of chromium and vanadium from reduced vanadium-chromium precipitate by calcinations-alkaline leaching[J]. CIESC Journal, 65(3): 948~953 (in Chinese).

Yang Shouzhi. 2010. Vanadium Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press(in Chinese).

Ye G H, Hu Y B, Tong X, *et al*. 2018. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235[J]. Hydrometallurgy, 177: 27~33.

Ye P H, Wang X W, Wang M Y, *et al*. 2012. Recovery of vanadium from stone coal acid leaching solution by coprecipitation, alkaline roasting and water leaching[J]. Hydrometallurgy, 117: 108~115.

Yin Zhaoqian, Guo Jike, Chen Xiangquan, *et al*. 2015. Study on vanadium precipitation from solution containing high concentration sodium vanadate by hydrolysis[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 36(3): 16~20 (in Chinese with English abstract).

Zhang Dongqing, Li Yungang and Zhang Yingyi. 2011. The current research situation of vanadium and titanium resources and its utilization at home and abroad[J]. Sichuan Nonferrous Metals, (2): 1~6 (in Chinese with English abstract).

Zhang G Q, Hu T, Liao W J, *et al*. 2021. An energy-efficient process of leaching vanadium from roasted tablet of ammonium sulfate, vanadium slag and silica[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(4): 105332.

Zhang Huamin and Wang Xiaoli. 2013. Recent progress on vanadium flow battery technologies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2(3): 281~288 (in Chinese with English abstract).

Zhang Juhua, Zhang Wei, Zhang Li, *et al*. 2014. Effect of acid leaching on the vanadium leaching rate in process of vanadium extraction using calcium roasting[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 35(11): 1 574~1 578 (in Chinese with English abstract).

Zhang Qing, Wang Ling, Zhai Tinghao, *et al*. 2023. Effects of cooling method on phase transformation and vanadium extraction during nonsalt roasting of vanadium slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 33(8): 2 678~2 690 (in Chinese with English abstract).

Zhang Shudi, Zhai Yuchun and Chen Weimin. 2013. Study on the electrolyte of all vanadium redox flow battery[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 12(1): 77~80 (in Chinese with English abstract).

Zhang X F, Fang D A, Song S Z, *et al*. 2019. Selective leaching of vanadium over iron from vanadium slag[J]. Journal of Hazardous Materials, 368: 300~307.

Zhang X F, Liu F G, Xue X X, *et al*. 2016. Effects of microwave and conventional blank roasting on oxidation behavior, microstructure and surface morphology of vanadium slag with high chromium content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 686: 356~365.

Zhang Y, Zheng S L, Du H, *et al*. 2010. Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(5): 888~891.

Zhang Y M, Bao S X, Liu T, *et al*. 2011. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. Hydrometallurgy, 109(1~2): 116~124.

Zhao Beibei, Wang Shaona, Zheng Shili, *et al*. 2014. Pressure leaching of chromium-containing slag from non-calcium roasting with sulfuric acid[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 14(6): 915~922 (in Chinese with English abstract).

Zhao Bo. 2014. Study on Calcification Roasting Mechanism of Vanadium Slag[D]. Shenyang: Northeastern University (in Chinese with English abstract).

Zheng Haiyan, Sun Yu, Dong Yue, *et al*. 2015. Loss of vanadium and iron in calcified roasting and acid leaching of vanadium-bearing titanomagnetite[J]. CIESC Journal, 66(3): 1 019~1 025 (in Chinese).

Zhu Jun, Guo Jike, Ma Jing, *et al*. 2011. Solvent extraction of vanadium from acidic leaching solution of stone coal[J]. Hydrometallurgy of China, 30(4): 293~297 (in Chinese with English abstract).

Zhu X B, Li W, Tang S, *et al*. 2017. Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P507 from hydrochloric acid leaching solution of red mud[J]. Chemosphere, 175: 365~372.

Zhu X B, Li W, Zhang Q, *et al*. 2018. Separation characteristics of vanadium from leach liquor of red mud by ion exchange with different resins[J]. Hydrometallurgy, 176: 42~48.

Zou Wei and Yin Fei. 2016. A study on kinetics of vanadium hydrolysis precipitation[J]. Mining and Metallurgy, 25(3): 50~53 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

曹宏斌, 林 晓, 宁朋歌, 等. 2012. 含铬钒渣的资源化综合利用研究[J]. 钢铁钒钛, 33(1): 35~39, 49.

陈庆根. 2010. 无盐焙烧酸法提取五氧化二钒的新工艺研究[J]. 矿产综合利用, (5): 23~26.

段 冉, 李青刚. 2011. 从钒酸钠溶液中深度除磷制备高纯 V_2O_5 的研究[J]. 稀有金属, 35(4): 543~547.

范 坤, 李曾超, 李子申, 等. 2015. 不同钙化剂对高钒渣酸浸提钒的影响[J]. 重庆大学学报, 38(5): 151~156.

付自碧, 蒋 霖, 李 明, 等. 2020. 钒铬渣钠化焙烧同步提取钒和铬[J]. 钢铁钒钛, 41(4): 1~6.

付自碧, 张 林, 张 涛, 等. 2009. 石煤无盐焙烧-酸浸提钒工艺试验研究 [J]. 铁合金, (6): 24~27.

李兰杰, 郑诗礼, 陈东辉, 等. 2015. 钒渣无盐焙烧-碱法浸出高效清洁提钒技术[C]. 西昌:第三届钒产业先进技术研讨与交流会.

梁精龙, 邵雪莹, 王 乐, 等. 2023. 钙化焙烧-微波酸浸对钢渣中钒铁浸出的影响[J]. 中国冶金, 33(4): 111~118.

刘 娟, 鲁安怀, 郭延军, 等. 2003. 天然含钒金红石加热、淬火及电子辐射改性实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 339~344.

刘 涛, 胡鹏程, 张一敏, 等. 2015. 含钒石煤微波焙烧提钒试验研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), (1): 46~46, 53.

刘彦华, 杨 超. 2010. 用溶剂萃取法从含钒浸出液中直接沉淀钒[J]. 湿法冶金, 29(4): 263~266.

刘月菊, 孟昭阳, 阎成友. 2022. 无盐焙烧-稀酸浸出提钒工艺研究[J]. 化工管理, (5): 138~140.

马致远, 刘 勇, 周吉奎, 等. 2019. 响应曲面法优化废催化剂中微波浸出钒的工艺[J]. 中国有色金属学报, 29(6): 1 308~1 315.

聂文林, 张 谦, 阳小勇, 等. 2021. 钒钛磁铁矿电炉渣工艺矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 40(3): 542~550.

秦明晓. 2021. 转炉钒渣钠化焙烧分解机理的研究[J]. 辽宁化工, 50(1): 15~16.

邵胜琦, 岳宏瑞, 曹晓舟, 等. 2022. 钒渣与 Na_2O_2 焙烧提钒技术的探索[J]. 钢铁钒钛, 43(1): 28~35.

沈 洁, 李广凯, 侯耀飞, 等. 2013. 钒液流电池建模及充放电效率分析[J]. 电源技术, 37(6): 1 001~1 003, 1 013.

陶长元, 于永波, 刘作华, 等. 2014. 硼钙石强化转炉钒渣氧化焙烧的研究[J]. 钢铁钒钛, 35(4): 6~13.

王 洁, 刘树根, 宁 平, 等. 2018. 含钒钢渣低温钠化焙烧钒浸出效果及其焙砂湿法脱硫作用[J]. 环境工程学报, 12(11): 3 124~3 130.

吴恩辉, 朱 荣, 杨绍利, 等. 2015. 钒铬渣两步氧化钠化焙烧分离钒、铬[J]. 稀有金属, 39(12): 1 130~1 138.

闫一诺, 邵雪莹, 梁精龙, 等. 2023. 钙化重构含钒钢渣微波酸浸提钒研究[J]. 储能科学与技术, 12(5): 1 461~1 468.

杨 合, 毛林强, 薛向欣. 2014. 煅烧-碱浸法从钒铬还原渣中分离回收钒铬[J]. 化工学报, 65(3): 948~953.

杨守志. 2010. 钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社.

殷兆迁, 郭继科, 陈相全, 等. 2015. 钠化钒液水解沉钒的研究[J]. 钢铁钒钛, 36(3): 16~20.

张冬清, 李运刚, 张颖异. 2011. 国内外钒钛资源及其利用研究现状[J]. 四川有色金属, (2): 1~6.

张华民, 王晓丽. 2013. 全钒液流电池技术最新研究进展[J]. 储能科学与技术, 2(3): 281~288.

张菊花, 张 伟, 张 力, 等. 2014. 酸浸对钙化焙烧提钒工艺钒浸出率的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 35(11): 1 574~1 578.

张 晴, 王 玲, 翟婷好, 等. 2023. 钒渣无盐焙烧产物冷却方式对物相转型及钒提取率的影响[J]. 中国有色金属学报, 33(8): 2 678~2 690.

张书弟, 翟玉春, 陈维民. 2013. 全钒氧化还原液流电池电解液的研究[J]. 材料与冶金学报, 12(1): 77~80.

赵备备, 王少娜, 郑诗礼, 等. 2014. 铬盐无钙焙烧渣加压硫酸浸出[J]. 过程工程学报, 14(6): 915~922.

赵 博. 2014. 钒渣钙化焙烧机理的研究[D]. 沈阳: 东北大学.

郑海燕, 孙 瑜, 董 越, 等. 2015. 钒钛磁铁矿钙化焙烧-酸浸提钒过程中钒铁元素的损失[J]. 化工学报, 66(3): 1 019~1 025.

朱 军, 郭继科, 马 晶, 等. 2011. 从含钒石煤酸浸液中溶剂萃取钒的试验研究[J]. 湿法冶金, 30(4): 293~297.

邹 维, 尹 飞. 2016. 水解沉钒动力学研究[J]. 矿冶, 25(3): 50~53.