

高浓度钒液的酸性铵盐沉钒

刘东, 薛向欣, 杨合

(东北大学冶金学院资源与环境所, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 目前, 钒渣经钠化焙烧—水浸后用于提钒的钒液浓度不高, 会产生大量的含 V^{5+} , Cr^{6+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Na^+ 等有毒废液, 使得后处理成本增加, 加大了环境污染的风险。以普通钒液为研究对象, 通过提高钒液中钒的浓度来研究高浓度钒液酸性铵盐沉钒的可行性, 同时考察了加铵系数 K , 一次加酸 pH_1 , 沉钒温度 T , 和二次加酸 pH_2 对高浓度钒液中钒的回收率及产品品位的影响, 采用 X 射线荧光分析 (XRF) 和原子发射光谱仪 (ICP) 分析了提钒前后钒液中钒浓度、产品品位以及产品中杂质的含量。研究表明: 高浓度钒液制备五氧化二钒是可行的, 当钒液浓度为 60 g/L, 加铵系数 K 为 2, 一次加酸 pH_1 为 5.0, 沉钒温度 T 为 90 °C, 二次加酸 pH_2 为 2.0, 钒的回收率最高, 可达 99.83%, 经处理后的产品五氧化二钒的纯度为 99.99%, 符合 V_2O_5 99 级标准 (YB/T5304—2011)。为工业化低污染、高效处理钒液提供了研究基础。

关键词: 五氧化二钒; 酸性铵盐沉钒; 钒液; 浓度; 回收率

中图分类号: TF841.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2019)03-0013-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Acidic Precipitation of Vanadium from High Concentration of Vanadium Solution by Ammonium Salt

Liu Dong, Xue Xiangxin, Yang He

(Institute of Resources and Environment, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Currently, the vanadium solution used for vanadium extraction, coming from the integrate process of sodium roasting and then water leaching of vanadium slag, has relatively lower vanadium concentration. It will produce a large amount of toxic waste water containing V^{5+} , Cr^{6+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} and Na^+ etc, which increases the cost of post-treatment and the risk of environmental pollution. In this paper, the feasibility of acidic precipitation of vanadium from high concentration of vanadium solution by ammonium salt was studied using ordinary vanadium solution with the concentration of vanadium increased as raw material. And the effects of ammonium addition coefficient (K), acid addition for the first time (pH_1), vanadium precipitation temperature (T), and acid addition for the second time (pH_2) on the recovery rate of vanadium and products grade were investigated. Moreover, XRF and ICP were used to analyze the vanadium concentration in solutions before and after vanadium extraction, grade and impurities content of products. The results show that the preparation of vanadium pentoxide from high concentration of vanadium solution is feasible. The optimum recovery rate of vanadium up to 99.83% can be obtained at 60 g/L of vanadium concentration, $K=2$, $pH_1=5.0$, $T=90$ °C and $pH_2=2.0$, with V_2O_5 purity of 99.99% which meets the standard of YB/T5304—2011. This study also provides a research basis for the industrial treatment of vanadium solution with low pollution and high efficiency.

Key words: vanadium pentoxide, acidic precipitation of vanadium by ammonium salt, vanadium solution, concentration, recovery rate

收稿日期: 2019-04-30

基金项目: 国家自然科学基金 (U1360204); 国家 973 项目 (2013CB632603); 国家 863 项目 (2012AA062304); 基础科研基金 (N120602003)。

作者简介: 刘东 (1985—) 男, 博士研究生, 主要从事钒渣综合利用, Email: dongda1985@126.com; 通讯作者: 薛向欣 (1954—) 男, 教授, Email: xuexx@mail.neu.edu.cn。

0 引言

钒被称为现代工业的味精,是发展现代工业、现代国防和现代科学技术不可缺少的重要材料。钒在冶金工业中用量最大,在化工、钒电池、航空航天等其它领域的应用也在不断扩展,且具有良好发展前景。从世界范围来看,钒在钢铁工业中的消耗量占其生产总量的 85%,有 10% 左右以 Ti-Al-V 合金的形式用于航天领域,有 5% 左右的钒用于化学工业中^[1-4]。

钒主要存在于储量丰富的钒钛磁铁矿中,选矿后经高炉炼铁—转炉炼钢工艺后会得到钒渣,钒渣经钠化焙烧—水浸处理后会得到钒液。工业上普遍采用酸性铵盐沉淀法处理钒液得到钒产品^[5-10],也就是在净化过后的含钒碱性溶液中搅拌先加入酸酸化,使溶液 pH 值为 4~5,再加入铵盐并再次加入酸酸化 pH 值至 2~2.5,加热可结晶出桔黄色多钒酸铵沉淀。多钒酸铵经焙烧得到粗 V_2O_5 ,再经碱溶、除杂并用铵盐二次沉钒得偏钒酸铵,焙烧后可得到高纯度的 V_2O_5 。

水解沉钒是指往钒酸钠溶液中加入硫酸来调节 pH 值,再加热得到多钒酸铵的过程^[11]。每生产 1 t 五氧化二钒就会产生 30~60 m³ 的废水,且含有大量的 V^{5+} , Cr^{6+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Na^+ 等污染物,这样的废水处理工艺非常繁琐^[12-15]。为了提高钒的沉淀率和产品品位,近年来有研究者从钒液中杂质含量、起始酸碱度、铵盐种类、加铵方式、搅拌速率等各方面对钒液沉钒进行了研究,但却没有从根本上减少废水的产生^[5-9,16-17]。铵盐沉钒法是一种工厂普遍运用的方法,目前工厂提钒使用的钒液浓度多在 30 g/L 以下^[5,7-10],提钒后产生大量的废水,不仅需要大量资金的投入,而且会造成严重的污染,想要减少废水的排放量和处理成本,提高钒液的浓度也是一种可行方法。夏清荣、殷兆迁^[18-19]等分别利用 30 g/L 的钒液和 50 g/L 的高浓度钒液,成功制取出 99% 的五氧化二钒,为减少废水提供了有益的思路,但浓度进一步提高,就会对钒的沉淀率和产品质量造成影响。

至今,鲜有针对高浓度钒液沉钒的研究,高浓度沉钒不仅要保证高的沉钒率,还要解决产品纯度低和杂质含量高的困难。笔者以传统工艺为借鉴,通过提高钒液中钒的浓度并结合两步酸化—二段加热法进行了钒液提钒的试验研究,考察了钒液中钒的

浓度、加铵系数 K ,一次加酸 pH_1 ,沉钒温度 T 和二次加酸 pH_2 对钒回收率及产品品位的影响。探求通过提高钒液浓度来减少废水的排放和降低后续废水处理难度的最优工艺参数条件。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用到的钒液来自国内某钢厂,其化学组成见表 1,可以看出钒液中钒的浓度为 21.5 g/L,其它原料包括偏钒酸钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、硫酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、硫酸铵(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。

表 1 钒液的化学成分
Table 1 Chemical compositions of vanadium solution g/L

V	Cr	Na	Si
21.5	5.88	27.4	1.53

1.2 试验方法

试验流程如图 1 所示,首先取 5 份钒液(100 mL),分别添加不同量的偏钒酸钠用于配置母液,得到浓度分别为 21.5、30、40、50、60 g/L 的钒液,将钒液在恒温搅拌器中固定搅拌速率 200 r/min,并升温到 60 °C,随后调节酸碱度至 pH_1 ,同时加入按照加铵系数(K)添加适量的硫酸铵至完全溶解。然后调节酸碱度至 pH_2 ,继续升温至 T ,并恒温 30 min。最后过滤溶液,得到的滤渣烘干后在 500 °C 条件下焙烧 150 min,得到 V_2O_5 产品。采用 X 射线荧光光谱分析(ZSXPrimusII,日本理学公司)和原子发射光谱仪(PerkinElmer Avio 500 ICP-OES,美国珀金埃尔默股份有限公司)来定量分析产品品位和相关杂质的含量并与国家标准^[20]比较(表 2),其中加铵系数 K 和钒回收率 η 分别由公式(1)和(2)所得。

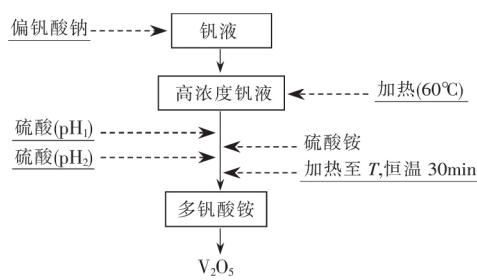


图 1 试验流程

Fig.1 Flow chart of the experiment

表 2 国家标准五氧化二钒化学成分(质量分数)
Table 2 National standard of vanadium pentoxide

牌号	w/%							
	TV(以 V_2O_5 计)	Si	Fe	P	S	As	Na_2+K_2O	V_2O_4
V_2O_5 99	≥ 99.0	≤ 0.20	≤ 0.20	≤ 0.03	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 1.0	
V_2O_5 98	≥ 98.0	≤ 0.25	≤ 0.30	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.02	≤ 1.5	
V_2O_5 97	≥ 97.0	≤ 0.25	≤ 0.30	≤ 0.05	≤ 0.01	≤ 0.02	≤ 1.0	≤ 2.5

$$W=K \cdot V \cdot C \quad (1)$$

其中 W 、 V 、 C 分别表示硫酸铵的质量(g)、钒母液的体积(L)、钒母液中的钒浓度(g/L)。

$$\eta=\frac{[M]_s}{[M]_0} \quad (2)$$

其中 $[M]_s$ 、 $[M]_0$ 分别代表为滤液中钒的质量(g)和钒液中钒的质量(g)。

2 试验结果与讨论

2.1 钒浓度的影响

为考察钒浓度对提钒的影响,首先将钒溶液浓度分别调至 21.5、30、40、50、60 g/L,升温至 60 ℃ 后调节 pH 为 4.5,按照加铵系数 K 为 4 加入硫酸铵,待硫酸铵完全溶解后,调节 pH 至 2.5,加热至 95 ℃ 并保温 30 min。图 2 是钒回收率与产品品位与钒浓度的关系,从图 2 可以看出,当钒浓度为 21.5 g/L 时,钒回收率为 86.84%,当钒浓度增加到 30 g/L 时,钒的回收率最低为 86.50%,但钒浓度增加到 40 g/L 时,钒回收率达到最大值为 98.63%,随着钒浓度进一步增加到 50 g/L 时,回收率则降低至 90.40%,但增加到 60 g/L 时,回收率回升为 97.25%,与钒浓度为 40 g/L 时相差不大。可以看出,钒浓度的增加有利于钒的回收,但是钒浓度为 40~60 g/L 时出现了较大波动,这是由于沉钒后期酸碱度升高造成的^[2]。同时也可以发现,产品品位随钒浓度的增加而降低,并且图 3 中多钒酸铵的颜色随浓度的增加由

黄色向深红色转变,这是由于晶核发育过快导致杂质含量增加所致^[2]。但不同浓度下钒产品的品位相差不大且均大于 99%,由于 V_2O_5 产品中存在着 V_2O_4 等钒氧化物,折算成 V_2O_5 品位时则会出现产品品位大于 100%的情况^[23-24]。表 3 是产品中杂质的含量,结合五氧化二钒的国家标准(表 2)和图 2,可以看出 21.5、30、60 g/L 时产品均满足 V_2O_5 98 标准。但 21.5 g/L 和 30 g/L 时钒的回收率较低,且钒浓度越高,更加有利于降低废水的产量,能够降低后处理成本^[4]。从上述分析可以看出,当钒溶液中钒的浓度为 60 g/L 时为最佳参数。

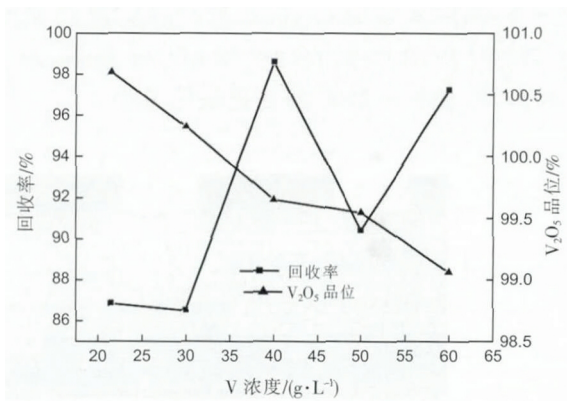


图 2 回收率与产品品位与钒浓度的关系
Fig.2 Relationship between vanadium concentration and recovery rate, products grade

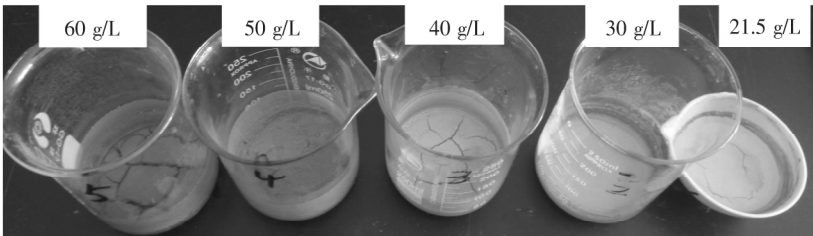


图 3 不同钒浓度时得到多钒酸铵的宏观照片
Fig.3 Photos of ammonium polyvanadate obtained at different vanadium concentrations

2.2 加铵系数 K 的影响

考察加铵系数的影响,首先将钒溶液浓度调

至 60 g/L,升温至 60 ℃ 后调节 pH 为 4.5,按照加铵系数 K 加入硫酸铵,其中 K 为 2.0、3.0、3.5、4.0、

5.0,待硫酸铵完全溶解后,调节 pH 至 2.5,加热至 95 ℃并保温 30 min。图 4 为不同加铵系数 K 与钒液中钒回收率及产品品位的关系,由图 4 可知,随着加铵系数 K 的增大,钒回收率先降低后升高,当 K 为 4 时钒回收率最低为 98.74%,在 K 为 2 和 5 时回收率最高均为 99.93%。也可以看出,当加铵系数为 4 时产品品位小于 99%,其它条件下产品的品位均大于 99%。这是因为随着铵盐加入量的增加可能会增加五氧化二钒产品中杂质的含量,影响其品位。铵量不足时,容易生成钒酸钠或 $(\text{NH}_4)_{6-x}\text{Na}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,进而水解生成红钒。 NH_4^+ 易取代 Na^+ ,铵量越大,钒液中 Na^+ 越容易被 NH_4^+ 取代,生成多钒酸铵的反应也越快^[3]。但当铵盐过量时,硫酸根会与钒溶液中的 VO_2^+ 发生反应^[23],形成硫酸氧钒配合物,不仅阻碍钒的沉淀,降低钒的回收率,还会带来大量杂质^[23]。从图 5 可以看出加铵系数对多钒酸铵的颜色影响不大。表 4 是产品中杂质的含量,结合五氧化二钒的国标(表 2)和图 4 可以看出,所有产品均符合 V_2O_5 98 标准,但 $K=2$ 时钒的回收率和品位最高,从上述分析可知加铵系数 K 为 2 是最佳参数。

表 3 不同钒浓度时产品中的杂质含量

Table 3 Content of impurities in the products obtained at different vanadium concentrations

钒浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$w/\%$			
	Si	P	Na_2O	S
21.5	0.031 8	0.003 0	0	0.029 0
30	0.025 5	0.001 0	0.134 8	0.006 0
40	0.063 6	0.002 0	0.080 9	0.038 0
50	0.050 9	0.001 0	0.606 5	0.109 0
60	0.012 7	0.002 0	0.229 1	0.025 0

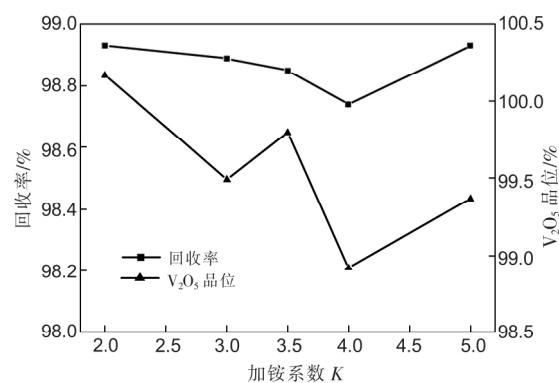
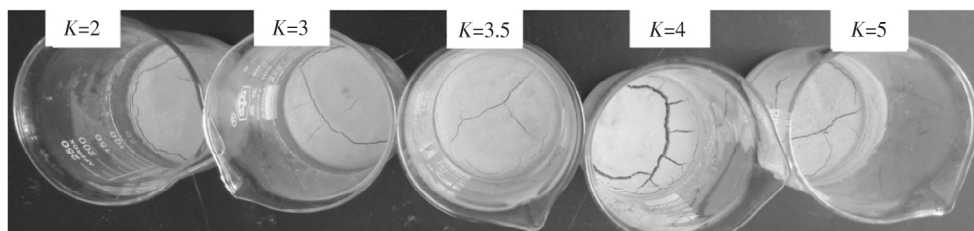
图 4 回收率与产品品位与加铵系数 K 的关系Fig.4 Relationship between ammonium addition coefficient K and recovery rate, products grade

图 5 不同加铵系数时多钒酸铵的宏观照片

Fig.5 Photos of ammonium polyvanadate obtained at different ammonium addition coefficients

表 4 不同加铵系数时产品中杂质的含量

Table 4 Content of impurities in the products obtained at different ammonium addition coefficients

K	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	$\text{S}/\%$
2.0	0.134 8	0.023 4
3.0	0.040 4	0.019 0
3.5	0.080 9	0.012 7
4.0	0.134 8	0.013 6
5.0	0.080 87	0.009 0

2.3 pH_1 的影响

考察第一次加酸 pH_1 的影响,首先将钒溶液浓度调至 60 g/L,升温至 60 ℃后调节 pH_1 ,其中 pH_1

分别设为 4.5、5.0、5.5、6.0、7.0,按照加铵系数 K 为 2 加入硫酸铵,待硫酸铵完全溶解后,调节 pH 至 2.5,加热至 95 ℃并保温 30 min。

由图 6 可知随着 pH_1 值的增加,钒的回收率变化不定但波动不大,最大值为 $\text{pH}_1 = 6$ 时,回收率 98.92%, $\text{pH}_1 = 5.5$ 时最小为 98.25%。所得产品品位变化趋势与回收率相反,在 $\text{pH}_1 = 5.5$ 时最高,在 $\text{pH}_1 = 6$ 时最低。硫酸铵沉钒是多钒酸盐溶液中的铵与钠离子的交换,铵盐的加入量与钒的浓度与存在形式有关,钒浓度高则与其置换的铵离子需求量大,且钒的存在形式与钒液 pH 和钒浓度有关,这也造成硫酸铵消耗量的不同^[23]。在 pH_1 在 5.5~7 时为弱酸性铵盐

沉钒铵盐消耗量大,易生成 $(\text{NH}_4)_{6-x}\text{Na}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,造成产品中 Na 和 S 含量增加^[24]。杂质越多,颜色越深,所以本次试验所得多钒酸铵随 pH 增加,颜色由黄色变为褐色,如图 7 所示。

表 5 是产品中杂质的含量,结合国标(表 2)和图 7 可以看出, pH_1 为 5 时产品符合 V_2O_5 98 标准,从上述分析可知 pH_1 为 5 是最佳参数。

2.4 最终温度 T 的影响

考察最终温度 T 的影响,首先将钒溶液浓度调至 60 g/L,升温至 60 °C 后调节 pH 为 5,按照加铵系数 K 为 2 加入硫酸铵,待硫酸铵完全溶解后,调节 pH 至 2.5,加热至最终温度 T 并保温 30 min,其中 T 为 70、80、85、90、95 °C。

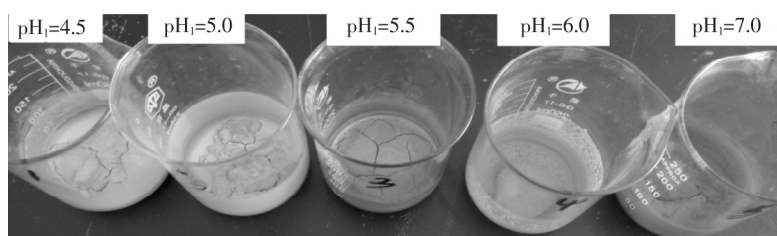


图 7 不同 pH_1 时多钒酸铵烘干后照片

Fig.7 Photos of ammonium polyvanadate obtained at different pH_1

表 5 不同 pH_1 时产品中的杂质含量
Table 5 Content of impurities in the products obtained at different pH_1

pH_1	$w/\%$			
	Si	P	Na_2O	S
4.5	0.318 2	0.003	0.215 7	0.053 0
5.0	0.108 2	0.001	0.188 7	0.012 0
5.5	0.012 7	0.004	0.296 5	0.092 0
6.0	0.019 1	0.002	1.091 7	0.724 0
7.0	0.019 1	0.001	0.539 1	0.053 0

如图 8 所示,钒的回收率呈先减后增再减的趋势,85 °C 时钒的回收率最低为 97.5%,90 °C 时钒的回收率最高为 98.77%。产品品位呈先升再降后再升再降的趋势,在 90 °C 时达到最大值,在 70 °C 时为最小值,所有条件下的产品品位均大于 99%。如图 9 所示在 95 °C 制取的多钒酸铵颜色偏红,其他温度下的颜色区别不大。这是由于温度低时,沉淀缓慢,夹带杂质多^[25],升温可以提高多钒酸铵晶体的生长速度,使晶粒更大改善沉淀物的沉降性和过滤性质^[26]。随着温度的升高,有利于溶液中钒酸盐的溶解,同时有研究表明当 $\text{pH} > 2.5$ 后,多聚钒酸根的聚集状态产生变异,生成部分

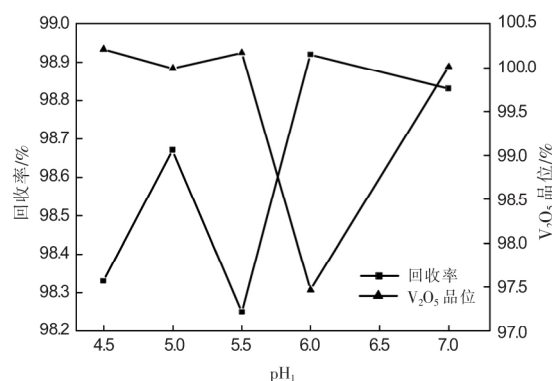


图 6 回收率与产品品位与第一次加酸 pH_1 的关系
Fig.6 Relationship between pH_1 and recovery rate, products grade

$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$,且低温有利于 $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的形成^[24],由此推断随着温度上升沉淀产物中钠离子部分被铵离子取代,促进 $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 向 $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 转变^[24]。

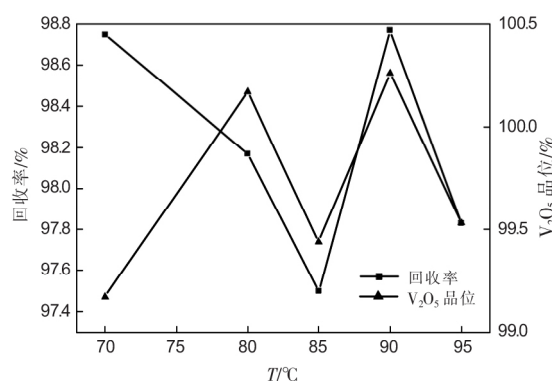


图 8 回收率与产品品位与保温温度 T 的关系
Fig.8 Relationship between temperature T and recovery rate, products grade

但由于晶核形成速率过快,晶核成长不完善产生晶体缺陷和位错,致使沉淀晶体粒度小,使得洗涤

时钒易溶解造成钒损失率高^[6,27];此外晶体缺陷和位错时,会发生吸藏现象,杂质陷入产品晶体中,影响产品纯度^[8]。表6是产品中杂质的含量,结合国

标(表2)和图10可以看出, T_2 为85℃和90℃时产品符合 V_2O_5 98标准,但90℃时产品的品位更高,从上述分析可知 T_2 为90℃是最佳参数。

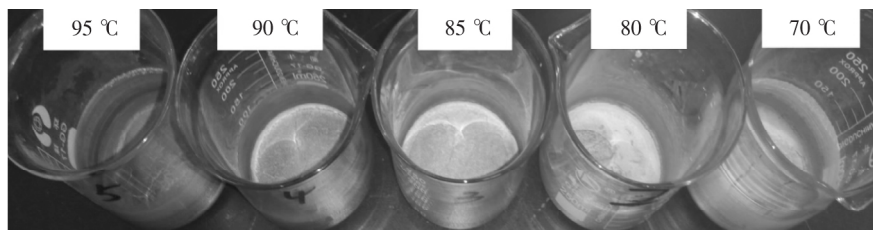


图9 不同沉钒温度时多钒酸铵的宏观照片

Fig.9 Photos of ammonium polyvanadate obtained at different temperatures

表6 不同沉钒温度时产品中的杂质含量
Table 6 Content of impurities in the products obtained at different temperatures

$T_2 / ^\circ\text{C}$	$w / \%$			
	Si	P	Na_2O	S
70	0.006 4	0.001 0	0.781 7	0.131 0
80	0.006 4	0.001 0	0.188 7	0.034 0
85	0.006 4	0.001 0	0.417 8	0.019 0
90	0.012 7	0.004 0	0.175 2	0.017 0
95	0.044 5	0.001 0	0.444 8	0.062 0

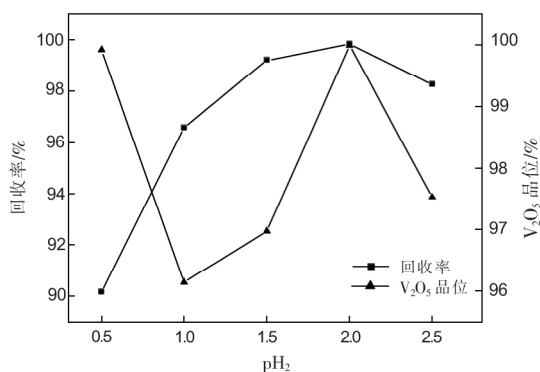


图10 回收率与产品品位与第二次加酸 pH_2 的关系

Fig.10 Relationship between pH_2 and recovery rate, products grade

2.5 pH_2 的影响

考察第二次加酸 pH_2 的影响,首先将钒溶液浓度调至60 g/L,升温至60℃后调节pH为5,按照加铵系数 K 为2加入硫酸铵,待硫酸铵完全溶解后,调节pH至 pH_2 ,其中 pH_2 为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5,加热至90℃并保温30 min。 pH 值的高低影响钒在溶液中的组成,它是沉钒的主要影响因素之一,酸度低沉钒速度快,但过低会引起水解,影响质量。由图10可知,钒的回收率

呈先增后减的趋势, pH_2 值低于2时,随着 pH_2 值的提高,钒回收率增加,在 pH_2 值为2时,钒回收率达到最高为99.83%,在 pH_2 值为2.5时,钒的回收率降低为98.25%。这是由于酸度过高,沉淀出的红饼会溶解,不仅降低钒回收率,而且在水解的过程中会形成五氧化二钒胶体,导致溶液的黏度增加,从而使得固液分离非常困难^[9]。产品品位呈先减后增再减的趋势,在 $\text{pH}_2=1$ 时最低为96.14%,在 $\text{pH}_2=2$ 时达到最高为99.99%。这是因为在 $\text{pH}<1$ 时,生成红钒,钒以钒酸钠、多聚钒酸铵、多聚钒酸铵钠二元盐和五氧化二钒等形式水解沉淀,由于水解沉淀作用沉钒率反而增加,但红钒中杂质含量明显升高^[8],在1.0~1.5时钒以 VO_2^+ 的形式存在,待水解平衡下沉淀会水解,降低钒的沉淀率,同时带出大量杂质^[7,19]。在 $\text{pH}>2$ 时,钒的沉淀率和所得五氧化二钒的品位再次降低,这是因为此时多钒酸铵的溶解度增加所致^[8]。表7是产品中杂质的含量,结合五氧化二钒国标(表2)和图10可以看出 pH_2 为2.0时产品符合 V_2O_5 99标准,从上述分析可以看出 pH_2 为2.0是最佳参数。如图11所示,随着 pH_2 值的增加,在 pH_2 值为0.5和1时多钒酸铵为褐色,在 pH_2 值为1.5时为橘色,在 pH_2 值为2.0和2.5时为黄色。

表7 不同 pH_2 值时产品中的杂质含量
Table 7 Content of impurities in the products obtained at different pH_2

pH_2	$w / \%$		
	Si	Na_2O	S
0.5	0	1.051 3	0.038 0
1.0	0	2.170 0	0.017 7
1.5	0	1.226 5	0.017 4
2.0	0	0.363 9	0.008 9
2.5	0.031 8	0.997 4	0.018 9

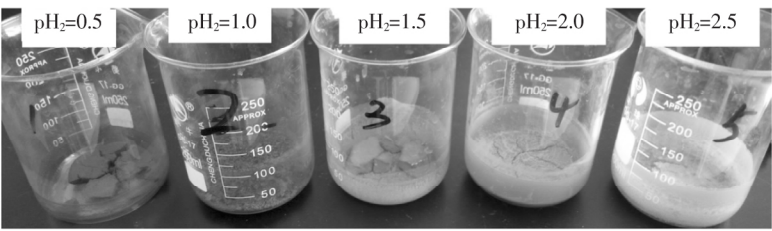


图 11 不同 pH₂ 值时多钒酸铵的宏观照片

Fig.11 Photos of ammonium polyvanadate obtained at different pH₂

综合上述分析,可以看出当钒浓度为 60 g/L,一次酸碱值为 pH₁ = 5,加铵系数 *K* 为 2,沉钒温度 *T* = 90 ℃,二次加酸 pH₂ 为 2 时,效果最佳,钒的回收率为 99.83%,五氧化二钒的化学组成如表 8 所示,可以看出产品品位达到 99.99%,符合 V₂O₅ 99 标准。

表 8 最佳参数下所得产品的化学组成
Table 8 Chemical compositions of the product obtained at the optimum parameters %

V	SiO ₂	P	Na	Fe	S
56.01	0	0	0.270 0	0	0.008 9

3 结论

高浓度钒液制备五氧化二钒是可行的。当钒液浓度为 60 g/L,加铵系数 *K* 为 2,一次加酸 pH₁ 为 5.0,最终温度 *T* 为 90 ℃,二次加酸 pH₂ 为 2.0,钒的回收率最高,可达 99.83%,经处理后的产品五氧化二钒的纯度为 99.99%,符合 V₂O₅ 99 级标准(YB/T5304—2011)。试验结果达到了化工应用的标准,且可减少废水的产生。

参考文献

[1] Ren Xueyou. Application status and market prospects of metal vanadium [J]. World Nonferrous Metal, 2004 (2): 34–36.
(任学佑. 金属钒的应用现状及市场前景 [J]. 世界有色金属, 2004(2): 34–36.)

[2] Perron L. The vanadium industry: a review [C] // Canada: Vanadium, Geology, Processing and Applications, Proceedings of the International Symposium on Vanadium. Conference of Metallurgists, 2002: 17–27.

[3] Tan Ruobin. Development and utilization of vanadium resources at home and abroad [J]. Vanadium Titanium, 1994(5): 4–11.
(谭若斌. 国内外钒资源的开发利用 [J]. 钒钛, 1994(5): 4–11.)

[4] Xi Gan, Lei Ying, Hu Kejun, et al. Overview of the application of vanadium abroad [J]. World Nonferrous Metals, 2000(2): 13–21.
(锡淦, 雷鹰, 胡克俊, 等. 国外钒的应用概况 [J]. 世界有色金属, 2000(2): 13–21.)

[5] Kang Xingdong, Zhang Yimin, Liu Tao, et al. Experimental study on preparation of high-purity V₂O₅ with acidic ammonium salt precipitation of vanadium-rich liquor [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2008 (4): 14–18
(康兴东, 张一敏, 刘涛, 等. 酸性铵盐沉钒制备高纯 V₂O₅ 的试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2008(4): 14–18.)

[6] Liu Xinyun, Wei Qing, Dai Zilin, et al. New technology of vanadium ammonium bicarbonate sink test study [J]. China Standard Review, 2014(5): 65–68.
(刘新运, 危青, 戴子林. 碳酸氢铵沉钒新工艺试验研究 [J]. 中国标准导报, 2014 (5): 65–68.)

[7] Zhang Xishui, Li Min, Shen Guojun. Study on acidic precipitation of vanadate-leaching solution [C] // The Second Vanadium Industry Advanced Technology Exchange Meeting, 2013: 103–106.
(张喜水, 李敏, 沈国军. 酸性铵盐沉钒研究 [C] // 第二届钒产业先进技术交流, 2013: 103–106.)

[8] Li Zhongjun, Pang Xitao, Liu Changrang. Study on precipitation conditions of vanadium with NH₄Cl in faintly acid [J]. Journal of Zhengzhou University, 1994, 26(3): 83–85.
(李中军, 庞锡涛, 刘长让. 弱酸性铵盐沉钒工艺条件研究 [J]. 郑州大学学报, 1994, 26(3): 83–85.)

[9] Ma Lei, Zhang Yimin, Liu Tao. Enhancing effect of precipitating vanadium in acid ammonium salt [J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2009, 33(6): 936–938.
(马蕾, 张一敏, 刘涛. 提高酸性铵盐沉钒效果的研究 [J]. 稀有金属, 2009, 33(6): 936–938.)

[10] Chen Liang. Effects of pH and temperature on acidic ammonium salt precipitation of vanadate leaching solution [J]. Chinese

- Journal of Rare Metal, 2010, 34(6) : 924-929.
(陈亮. pH 值和温度对酸性铵盐沉钒影响研究 [J]. 稀有金属, 2010, 34(6) : 924-929.)
- [1] Yang Shaoli, Liu Guoqin, Chen Housheng. Vanadium titanium material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 109-110.
(杨绍利, 刘国钦, 陈厚生. 钒钛材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 109-110.)
- [2] Qi Jian. Study on technology for recycling of vanadium metallurgical waste water and by-product sodium chloride [J]. China chlor-alkali, 2018, 49(9) : 49-51.
(祁健. 钒冶金废水资源化循环利用副产氯化钠工艺研究 [J]. 中国氯碱, 2018, 49(9) : 49-51.)
- [3] Zheng Qiaoqiao. Research on adsorption performance and mechanism of T42 resin on ammonia nitrogen in vanadium precipitated wastewater [J]. Metal Mine, 2018, 47(12) : 179-183.
(郑巧巧. T42 树脂对沉钒废水中氨氮的吸附性能与机理研究 [J]. 金属矿山, 2018, 47(12) : 179-183.)
- [4] Zhi Hongtao, Ma Nannan, Feng Xiu, *et al.* Study on preparation of nanometer aluminum hydroxide from vanadium wastewater [J]. Inorganic Salt Industry, 2018, 50 (9) : 60-62.
(职红涛, 马楠楠, 冯修, 等. 从沉钒废水中回收铝制备纳米氢氧化铝的研究 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(9) : 60-62.)
- [5] Wang Zhenyu, Wang Shaowei, Zhou Yaping. Utilization of vanadium metallurgical wastewater sludge [J]. Metallurgy and Materials, 2018, 38(4) : 164-165, 167.
(王震宇, 王少伟, 周雅平. 钒冶金废水污泥资源化利用 [J]. 冶金与材料, 2018, 38(4) : 164-165, 167.)
- [6] Wang Jinchao, Chen Housheng. Study on the precipitation conditions of poly-polyvanadate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1993, 14(2) : 28-32.
(王金超, 陈厚生. 多聚钒酸铵沉淀条件的研究 [J]. 钢铁钒钛, 1993, 14(2) : 28-32.)
- [7] Ye Guohua. A new process and mechanism for extracting V_2O_5 from vanadium-containing steel slag [J]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010: 143.
(叶国华. 从含钒钢渣中提取 V_2O_5 的新工艺与机理研究 [J]. 昆明: 昆明理工大学, 2010: 143.)
- [8] Xia Qingrong. Study on ammonium polyvanadate precipitating technology from solution containing high concentrate sodium vanadate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1996, 17(3) : 46-50.
(夏清荣. 高浓度钒液沉钒工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 1996, 17(3) : 46-50.)
- [9] Yin Zhaoqian, Guo Jike, Chen Xiangquan, *et al.* Study on vanadium precipitation from solution containing high concentration sodium vanadate by hydrolysis [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(3) : 16-20.
(殷兆迁, 郭继科, 陈相全, 等. 钒化钒液水解沉钒的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3) : 16-20.)
- [20] Ministry of Metallurgy of the People's Republic of China. YB/T5304—2011 Vanadium Pentoxide [S]. Beijing: China Standards Press, 2011.
(中华人民共和国冶金部. YB/T5304—2011 五氧化二钒 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.)
- [21] He Wenyi. Vanadium precipitation tests for pickle liquor of calcific-roasting vanadium slag of Pangang [J]. Metal Mine, 2014 (5) : 166-170.
(何文艺. 攀钢钒渣钙化焙烧酸浸液沉钒试验 [J]. 金属矿山, 2014(5) : 166-170.)
- [22] Yang Xianwan, Qiu Dingfan. Hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
(杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.)
- [23] Yang Baoxiang, Hu Hongfei, Tang Hongqin, *et al.* The cleaner production of vanadium and titanium [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017: 19.
(杨保祥, 胡鸿飞, 唐鸿琴, 等. 钒钛清洁生产 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017: 19.)
- [24] Zhao Qinsheng, Li Zhongjun. Metallurgy of vanadium [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 91-94.
(赵秦生, 李中军. 钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 91-94.)
- [25] Mao Linqiang. Separation and recovery of chromium and vanadium from high-chromium vanadium slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
(毛林强. 从高铬型钒渣中分离提取钒铬 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)
- [26] Editorial Board of a Handbook for Extraction Metallurgy of Non-ferrous Metal. A handbook for extraction metallurgy of non-ferrous metal: rare high melting point metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 342.
(《有色金属提取冶金手册》编辑委员会. 有色金属提取冶金手册; 稀有高熔点金属(下) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 342.)
- [27] Liu Wuhan. Method for improving V_2O_5 recovery rate in vanadium pentoxide workshop of Panzhihua Iron and Steel Co, Ltd. [J]. Pangang Technology, 1994, 17(1) : 33-35.
(刘武汉. 攀钢五氧化二钒车间提高回收率的方法 [J]. 攀钢技术, 1994, 17(1) : 33-35.)