

高浓度钒液沉钒工艺研究进展

王 俊^{1,2} 朱学军^{2,3} 曾成华² 邓 俊^{2,3} 杨 涛² 王明月² 吴艳婷² 谢 斌⁴

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院 云南 昆明 650500; 2. 攀枝花学院生物与化学工程学院 四川 攀枝花 617000; 3. 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室 四川 自贡 643033; 4. 绿色催化四川省高校重点实验室 四川 自贡 643033)

摘 要: 高浓度钒液沉钒是影响钒渣钠化球团化焙烧工艺产业化的关键性问题。为了解决这一难题,归纳了曾经产业化应用的水解沉钒工艺和目前大规模产业化应用的酸性铵盐沉钒工艺在高浓度钒液上的研究进展,着重介绍了高浓度钒液三聚氰胺沉钒工艺研究进展。最后针对这些工艺发展现状及存在的优缺点,认为水解沉钒和酸性铵盐沉钒工艺不适合高浓度钒液,指出高浓度钒液沉钒机理、杂质元素对沉钒影响规律及调控机制应是高浓度钒液沉钒今后的研究方向,三聚氰胺沉钒工艺可能是高浓度钒液沉钒的一条新路径。

关键词: 提钒; 高浓度钒液; 水解沉钒; 铵盐沉钒; 三聚氰胺

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)05-0008-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Technology Progress of Vanadium Precipitation in High Concentration Vanadium Liquid

Wang Jun^{1,2} Zhu Xuejun^{2,3} Zeng Chenghua² Deng Jun^{2,3} ,
Yang Tao² Wang Mingyue² Wu Yanting² Xie Bin⁴

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. College of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Sichuan Provincial Key Lab of Process Equipment and Control, Zigong 643033, Sichuan, China; 4. Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Zigong 643033, Sichuan, China)

Abstract: The precipitation of vanadium in a high concentration vanadium solution essentially influences the industrialization of vanadium slag sodiumization pelletizing roasting process. In order to provide a benchmark for solving the problem of vanadium precipitation in high concentration vanadium solution, the research on of hydrolyzed vanadium deposition in high concentration vanadium solution and acid ammonium salt deposition in high concentration vanadium solution had been reviewed, and progress of melamine deposition in high concentration vanadium solution was highlighted. Based on the advantages and drawbacks of these processes, the processes of hydrolyzed vanadium and acidic ammonium salt vanadium precipitation are thought not suitable for high concentration vanadium solution. The mechanism of vanadium precipitation with high concentration liquid and the influence of impurity elements on vanadium precipitation and the regulation mechanism should be investigated when taking into account of vanadium precipitation in high-concentration vanadium solution. In addition, it should be noted that melamine precipitation of vanadium can be a novel way of precipitating vanadium in a high-concentration vanadium solution.

Key words: vanadium extraction, high concentration vanadium solution, hydrolysis of heavy vanadium, vanadium deposition with ammonium salt, melamine

收稿日期: 2020-08-10

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金资助(LYJ2001), 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室开放基金资助(GK201903、GK201916); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室开放基金资助(2020FTSZ13)。

作者简介: 王 俊(1989—), 男, 四川德阳人, 博士研究生, 长期从事钒钛资源综合利用研究工作, E-mail: enjoygreenlife@126.com。

0 引言

钒是一种战略资源,是关系到当代工业、国防和科学技术发展不可缺少的重要物资,普遍使用在冶金、化工、航空航天等方面^[1-4]。钒渣是主要的提钒原料,钒渣提钒工艺有:钒渣钠化焙烧—水浸—酸性铵盐沉钒、钒渣钙化焙烧—酸浸—铵盐沉钒、钒渣亚熔盐法提钒^[5]。其中,工业上最为广泛采用的是钒渣钠化焙烧—水浸—酸性铵盐沉钒工艺。此工艺主要包括钒渣预处理、钠化焙烧、浸出、沉钒、粉钒熔片等工序^[6]。焙烧工艺决定了钒转化率、回收率以及制备 V_2O_5 的生产成本,浸出工序决定了浸出液钒浓度,从而影响沉钒效果,沉钒过程是制备钒产品的关键环节,沉钒效果的好坏直接关系到钒产品的质量。目前国内某大型钒厂采用多膛炉焙烧钒渣(钒渣为粉状),此工艺优点是多膛炉外形结构简单、热效率高、物料加热均匀、搅拌充分、焙烧时间短^[6];缺点是产生的大量钒渣粉尘会造成空气污染,粉状物料在焙烧时易粘结多膛炉耙齿而产生积料,必须要在精粉钒渣中配入提钒尾渣才能使炉料顺行,但尾渣加入带来的后果则是熟料的转化率不断降低,钒渣的利用率低;由于粉状钒渣焙烧会使多膛炉产生熟料粘结,还须人工定期清理,增加了工人劳动强度与安全风险;相关文献表明,尾渣加入量每增加10%,熟料转化率下降2%左右^[7]。一些钒企尾渣配比高达50%,但多膛炉仍然会有粘结现象发生,且熟料中钒转浸率仅为85%~87%,经过净化后得到的合格浸出液浓度低于30 g/L,属于中低浓度钒液。采用现有的酸性铵盐沉钒工艺对中低浓度钒液进行沉钒,钒产品质量可满足标准要求,但氨氮废水处理问题始终难以解决,副产物中硫酸钠与钒混合夹杂后难以提纯分离。

钒渣钠化球团焙烧是最近几年提出的一种钒渣提钒工艺,此工艺通过造球机制备钒渣钠化球团,经烘干工序后进入多膛炉焙烧。研究[8]表明,钒渣钠化球团焙烧有以下优点:不需添加提钒尾渣,粉钒成球有效避免粉尘污染,避免多膛炉物料粘结;降低能耗,提高焙烧转化率,熟料转浸率明显提高,可达95%。由于该工艺在焙烧环节没有添加尾渣,钒渣熟料中钒含量高,采用现有浸出手段得到的将是高浓度钒液(>30 g/L)^[9]。目前对于高浓度钒液的处理手段一般是采用先稀释再进行沉钒,实际上转变为中低浓度钒液沉钒,酸和沉钒剂的耗量可能为中

低浓度钒液的两倍以上,含有氨氮的沉钒废水产生量随着钒浓度增大而提高,副产物产量随之增大,造成较大环保风险,高浓度钒液沉钒问题已成为钒渣钠化球团焙烧工艺能否实现产业化的关键问题。

目前钒工业上主要使用化学沉淀法富集分离钒溶液中的钒,化学沉淀法又可分为:水解沉钒、铵盐沉钒、钙盐沉钒和铁盐沉钒^[10]等,其中水解沉钒是曾经工业化应用的沉钒工艺,酸性铵盐沉钒是目前工业上大规模采用的沉钒工艺^[11],因此,笔者针对现有水解沉钒和铵盐沉钒在高浓度钒液上的研究以及高浓度钒液沉钒工艺的研究新进展进行综述,探讨现有沉钒工艺和三聚氰胺沉钒新工艺在高浓度钒液上的适用性以及高浓度钒液沉钒的发展方向。

1 水解、铵盐沉钒工艺在高浓度钒液上的研究进展

1.1 高浓度钒液水解沉钒

水解沉钒工艺是最早产业化应用的沉钒工艺。早在1961年,David Dyrssen^[12]等就对水解沉钒进行了研究,经过多年发展,研究者已基本弄清水解沉钒的原理:经过净化后钒液中的钒主要以 V^{5+} 形式存在,少量以 V^{4+} 存在,在不同的酸度、温度、浓度和杂质水平条件下水解形成不同聚合态的钒酸盐,随着溶液酸度增加,钒酸根逐步以暗红色钒酸沉淀析出,形成红饼钒。从水解沉钒的原理可知,该工艺在沉钒时不需要添加铵盐,只需用酸调节钒液 pH 即可发生反应。水解沉钒工艺,沉钒上层液只有硫酸钠,不存在铵根离子,滤饼的后续处理较为简单。

研究表明,水解沉钒要求溶液在沸腾状态,钒液浓度需要控制在5~7 g/L,钒液浓度太高会出现成核过快和杂质吸附现象,造成钒红饼疏松和产品质量问题,特别是杂质元素 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 P^{5+} 形成 $FePO_4$ 和 $AlPO_4$,造成产品污染^[13]。

宋超^[14]研究了硫酸加入量、溶液中铬浓度、温度和硫酸加入制度对铬酸钠与钒酸钠混合体系水解沉钒效果的影响。在 pH 为 1.8~2.0,钒浓度为 6 g/L,沉钒率可达到95%以上,该研究表明水解沉钒可以用于较低浓度的钒液。

近年来也有少量关于高浓度钒液水解沉钒的文献报道。殷兆迁^[15]采用水解沉钒对高浓度钒液进行研究,将除硅后的高浓度钠化钒液调节 pH 至 2.5,加热至 90℃,钒浓度为 50 g/L 的高浓度钒液沉钒率达到99%,该研究指出,继续升高沉钒温度

会导致产品中的 Cr 等杂质元素含量增高。该研究表明高浓度钒液采用水解沉钒,能够达到较高的沉钒率,在一定条件下能够获得质量较好的钒产品,但水解沉钒工艺耗酸量大,沉钒初期条件控制严格,杂质元素会对沉钒产生较大影响。

1.2 高浓度钒液酸性铵盐沉钒

酸性铵盐沉钒的原理是基于在酸性钒溶液中的多钒酸盐和铵盐生成六聚钒酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$)的反应^[16]:酸性钒液经过净化后的溶液体系为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$,通过调节 pH 至 2~3,加入铵盐形成六聚钒酸铵沉淀。酸性铵盐沉钒工艺是当前工业上从普通钒化钒液中回收钒所普遍采用的工艺,其特点是沉钒速度快、产品纯度高、沉钒率高^[17]。

夏清荣^[18]采用酸性铵盐沉钒方法,从含钒 30 g/L 左右的高浓度钒液中沉淀多钒酸铵,钒产品质量达到了国家标准,但对影响沉钒效果的因素研究少,没有对杂质元素影响进行研究,未在实际生产中得到应用;卢明亮^[19]等以 30 g/L 钒原液为研究对象,以酸性铵盐沉钒工艺进行高浓度钒液沉钒研究,通过控制钒液 pH 值、加铵系数、加酸温度等制备多钒酸铵,该工艺减少了浸出工序的耗水量,获得了质量合格的钒产品,但该工艺流程会不可避免产生大量氨氮废水;郭继科^[20]以高浓度钒化钒液为研究对象,采用“滴加法”对高浓度钒液进行沉钒研究,也获得了质量符合标准的钒产品,整个工艺其实质上也是酸性铵盐沉钒,但工艺流程较复杂,尤其是该报道中所述高浓度钒液需要用蠕动泵精确控制进液速度和滴加时间,使得该工艺实现产业化应用的可能性较小;刘东^[21]对 60 g/L 的高浓度钒液进行沉钒研究,采用二次加酸沉钒的方法对高浓度钒液中钒的回收率及产品品位的影响进行了研究,主要路线为:一次加酸 pH_1 、沉钒温度 T —二次加酸 pH_2 。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%。该法获得了合格产品,沉钒率也高,但后续工序仍然要对氨氮废水进行处理;刘学文^[22]提出采用酸性铵盐沉钒工艺、多级沉钒的方法对高浓度钒液进行沉钒处理,得到的产品质量较好,实现了连续性沉钒作业,但该工艺本质上是利用沉钒废水稀释高浓度钒液获得中低浓度钒液,耗酸量大,一级沉钒反应条件较为苛刻,整个反应流程长导致控制难度大,且硫酸钠副产物的处理仍然是难题。

上述研究表明,高浓度钒液采用酸性铵盐沉钒存在不足:①沉钒浓度受到限制。在调节 pH 过程中,高浓度钒液容易产生水解物或杂多酸等沉淀,沉淀物较多,溶解速度远小于沉淀速度,形成的水解物消耗掉了溶液中的钒酸根与铵根,由于钒浓度过高,沉钒前期成核过多,晶体颗粒大小不均匀,吸附性强,杂质被夹带、吸附进产品中难以洗涤,致使产品纯度低,目前酸性铵盐沉钒在处理高浓度钒液时仍然需要将高浓度钒液进行稀释处理,大大增加了沉钒废水量;②采用酸性铵盐沉钒后沉钒废水中的氨氮含量高,后续经过蒸发浓缩工艺得到硫酸钠与硫酸铵的混合盐,难以分离提纯,利用价值低^[23]。上述不足制约了酸性铵盐沉钒工艺在高浓度钒液沉钒上进一步发展。

2 三聚氰胺沉钒工艺在高浓度钒液沉钒上的研究

三聚氰胺是一种重要的含氮杂环有机化工原料,具有无毒、耐热、阻燃、耐弧、绝缘性好、易于着色等特性^[24-26],因其含有三个自由的氨基和三个含孤对电子的氮原子,从结构上看其具有较强的金属吸附潜力^[27]。利用其可能存在的金属吸附能力,相关学者近年来对三聚氰胺沉钒进行了研究。

2015 年重庆大学陶长元^[28]等提出采用三聚氰胺作为沉钒剂对酸性钒铬溶液进行沉钒、分离钒铬。在酸性(pH 为 1~3)及加温(50~100 °C)条件下加入三聚氰胺获得含钒沉淀物和滤液,钒沉淀物经过煅烧得到含量为 99% 的 V_2O_5 。该研究验证了三聚氰胺沉钒的可行性,为钒液沉钒新工艺路线的开发打开了新思路。

2016 年,攀钢研究院蒋霖等^[29]以钒渣钠化焙烧工艺得到的碱性钒净化液(V 浓度 36.25 g/L)为原料,研究了三聚氰胺代替常规铵盐作为沉淀剂的酸性铵盐沉钒新工艺,并探讨了溶液中 Na 含量对沉钒效果的影响。结果表明:采用三聚氰胺沉钒,在沉钒剂用量 $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)/n(\text{V}) = 0.3$ 、pH=2.0、沉钒温度 90 °C 及沉钒时间 45 min 的条件下,沉钒率大于 98%,得到的钒沉淀物经 500 °C 煅烧 3 h,可以获得满足标准的粉状 V_2O_5 ,且沉钒废水中 V 和 NH_4^+ 含量极低,可极大简化后续的废水处理工序,试验效果良好。该研究证明三聚氰胺对于高浓度钒液沉钒是可行的,但遗憾的是该研究对杂质元素影响研究较少,除 Na 以外的杂质元素并未涉及。

2017 年重庆大学彭浩^[27]提出采用三聚氰胺对钒铬滤饼中的钒铬进行分离回收,研究了三聚氰胺作为沉钒剂时,溶液 pH、三聚氰胺用量、沉钒时间、反应温度对沉钒效果的影响,并对三聚氰胺吸附钒溶液中的钒离子做了动力学行为研究。结果表明三聚氰胺对钒离子具有高效快速吸附能力,有能耗低、用量少、反应快等优点。该研究首次提出了三聚氰胺沉钒可能的沉钒原理,进一步证实三聚氰胺作为沉钒剂可以有效分离钒铬并达到较好沉钒效果。

中国专利(公开号 CN111041205A)^[30]报道了一种从钒铬溶液中分离钒铬的方法,提出采用三聚氰胺作为沉钒剂分离钒铬,且适应的钒浓度范围很大。该发明将钒铬溶液调节至弱酸性,加热后添加三聚氰胺,再调节溶液 pH 至强酸性,经过反应及固液分离得到钒沉淀物和含铬液。在该发明中,三聚氰胺作为沉钒剂促使钒液中的钒离子形成沉淀物,而铬存在于沉钒上层液之中,实现了钒铬溶液中钒、铬的有效分离。该发明中所述三聚氰胺作为沉钒剂,用量很少,成本较低,且不会产生氨氮废水,对环境友好。该发明同样为钒铬溶液的钒铬分离提供了一条新途径,且为高浓度钒液沉钒及其杂质铬元素的有效分离提供了思路。

上述研究验证了采用三聚氰胺作为沉钒剂进行高浓度钒液沉钒的可行性。基于上述研究,笔者在

实验室开展了高浓度钒液三聚氰胺沉钒相关研究工作,目前已经能够在实验室条件下实现钒浓度为 40 g/L 的高浓度钒液沉钒,沉钒率达到 95% 以上,制备的 V₂O₅ 产品质量符合《YB/T 5304—2011》中 98 级质量要求,并对 Cr 元素对三聚氰胺沉钒的影响进行了研究,结果表明钒液中 $n[\text{Cr}^{6+}]:n[\text{V}]<5$ 时,产品质量不受影响。已初步确定,三聚氰胺作为沉钒剂对高浓度钒液具有较强适应性。高浓度钒液三聚氰胺沉钒流程总结于图 1。三聚氰胺沉钒与水解沉钒、酸性铵盐沉钒工艺对比总结于表 1。

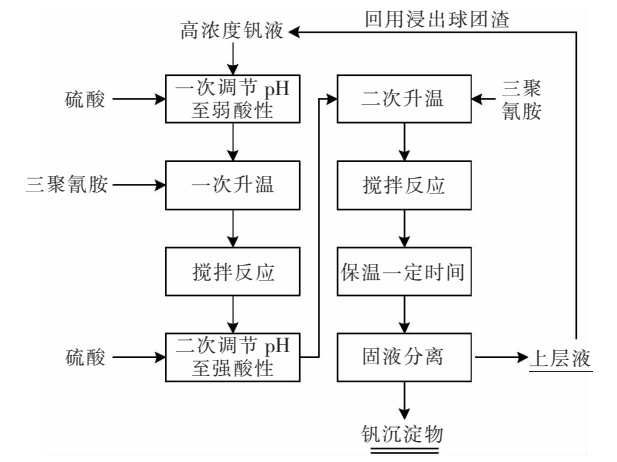


图 1 高浓度钒液三聚氰胺沉钒流程
Fig. 1 Process of vanadium precipitation from high concentration vanadium liquid by melamine

表 1 三聚氰胺沉钒与水解沉钒、酸性铵盐沉钒工艺对比
Table 1 Advantages and disadvantages of several vanadium deposition processes and their applicable ranges for vanadium concentration

沉钒工艺名称	沉钒原理	优点	缺点	适合的沉钒浓度/(g·L ⁻¹)
水解沉钒	在不同的酸度、温度、浓度和杂质水平条件下水解形成不同聚合态的钒酸盐	操作简单、生产周期短,成本低	耗酸量大,废水处理困难	<30
酸性铵盐沉钒	酸性钒溶液中多钒酸盐和铵盐作用生成六聚钒酸铵	沉钒速度快、产品纯度高、沉钒率高	酸耗高,沉钒废水氨氮含量高,副产物难以提纯	<30
三聚氰胺沉钒	可能是吸附作用	沉钒成本低;不产生氨氮废水,无副产硫酸钠;沉钒率高	沉钒原理不清,杂质影响不明确	≥30

3 总结与展望

通过对上述高浓度钒液沉钒工艺分析,认为:

1) 现有的研究表明:高浓度钒液采用水解沉钒工艺和酸性铵盐沉钒工艺,虽然可获得质量较好的钒产品,但因为水解沉钒存在的耗酸量大、酸性铵盐沉钒存在钒废水氨氮含量高及副产物难以提纯等缺

陷,并不适合用于高浓度钒液沉钒。
2) 未来可从以下几方面研究高浓度钒液沉钒:
①高浓度钒液沉钒机理
相比于普通浓度钒液,高浓度钒液中钒离子浓度更高,沉淀时晶核生长速度越快,初期反应速度越快,但由于晶核生长速度快导致晶体结构不完整,沉淀颗粒不紧密,吸附杂质多、水分多、品位低,易出现“泡、

粘”料现象。目前对于普通钒液水解沉钒和酸性铵盐沉钒的机理的研究已经较为丰富,但对于高浓度钒液沉钒过程中钒与沉淀剂之间的反应机理、中间产物的生成机理并不清楚。因此,尚有待对高浓度钒液沉钒机理进行系统研究,以便确立高浓度钒液沉钒过程中反应最佳控制条件,提高沉钒率和产品质量。

②高浓度钒液中杂质元素对沉钒的影响规律及调控

钒渣中含有各种杂质元素,这些杂质元素经过熟料浸出后进入到钒液之中,虽然沉钒前会对钒液中的某些杂质元素进行净化处理,但P、Cr、S、Na等杂质元素将不可避免地进入到钒液中。高浓度钒液中的杂质含量相比中低浓度钒液更高,这些元素的存在将会对产品质量及后期沉钒废水的处理造成影响。若能确定这些杂质元素及其混合协同作用对于沉钒影响的规律,并确定元素影响的极限值,进而做到有效调控,建立杂质元素调控机制,将有助于高浓度钒液沉钒工艺体系的建立和完善,扩大高浓度钒

液沉钒的适用范围。

③三聚氰胺沉钒工艺

此前对于高浓度钒液沉钒一直停留在传统的铵盐沉钒和水解沉钒阶段,最近几年的研究表明三聚氰胺沉钒对于中低浓度钒液沉钒效果较好,且实验室条件下能够实现钒浓度为40 g/L的高浓度钒液沉钒,具有杂质影响小,不产生氨氮废水的优势,这为高浓度钒液沉钒打开了一条新路径。但工业上更高浓度的钒液是否也能够有效沉钒且避免杂质的影响还需进一步研究。此外,三聚氰胺在300℃左右时便会分解产生氰化物气体,而煅烧制备五氧化二钒所需温度为550℃左右,如果三聚氰胺不能够在沉钒过程中完全分解或转化,就可能在后续煅烧过程中产生有害气体,从而增加处理废气的环境成本。因此,在高浓度钒液上运用三聚氰胺作为沉钒剂需要进一步深入研究,减小杂质影响,避免或减少后续煅烧可能产生的有害气体。

参考文献

- [1] Yang Shaoli, Liu Guoqin, Chen Housheng. Vanadium titanium material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 3-5.
(杨绍利, 刘国钦, 陈厚生. 钒钛材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 3-5.)
- [2] Sun Zhaohui. Analysis on new vanadium technologies and prospects of vanadium industry [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 1-7.
(孙朝晖. 钒新技术及钒产业发展前景分析 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 1-7.)
- [3] Li Jia, Zhang Yimin, Du Dongyun *et al.* Improvements in the decision making for cleaner production by data mining: Case study of vanadium extraction industry using weak acid leaching process [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 143: 582-597.
- [4] Wang Zhonghang, Zheng Shili, Wang Shaona *et al.* Electrochemical decomposition of vanadium slag in concentrated NaOH solution [J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 51-55.
- [5] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Fu Zibi *et al.* Present status and prospects of vanadium and chromium separation in vanadium extraction from vanadium-chromium slag [J]. Iron Steel Vanadium and Titanium, 2017, 38(6): 1-5.
(王学文, 王明玉, 付自碧, 等. 钒渣提钒工艺过程钒铬分离现状及展望 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(6): 1-5.)
- [6] Jin Dan. Experimental study on roasting and leaching process of vanadium slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
(金丹. 钒渣焙烧—浸出过程的实验研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009.)
- [7] Wu Feng, Wang Xiaojiang, Liu Wuhan *et al.* Effect of vanadium slag particle size on recovery of vanadium in roasting [J]. Ferroalloy, 2010, 41(4): 15-18.
(吴封, 王小江, 刘武汉, 等. 粒度对钒渣焙烧转化率的影响 [J]. 铁合金, 2010, 41(4): 15-18.)
- [8] Yin Zhaoqian, Li Qianwen, Fu Zibi *et al.* Technology research on sodium salt roasting of vanadium slag pellet [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(1): 12-15, 20.
(殷兆迁, 李千文, 付自碧, 等. 钒渣钠化球团化焙烧技术研究 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(1): 12-15, 20.)
- [9] Guo Jike, Li Qianwen, Fu Zibi *et al.* Preparation of ammonium polyvanadate from high concentration vanadium solution, China: CN106006732A [P]. 2016-10-12.
(郭继科, 李千文, 付自碧, 等. 高浓度钒液制备多钒酸铵的方法, 中国: CN106006732A [P]. 2016-10-12.)
- [10] Xiao Liang. Research progress of vanadium precipitation process in vanadium solution [C]// The Third Vanadium Industry Advanced Technology for Discussion and Exchange. Industry Technological Innovation Strategic Alliance of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., 2015: 8.
(肖亮. 钒溶液沉钒工艺研究进展 [C]// 第三届钒产业先进技术研讨与交流会议论文集. 钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 2015: 8.)

- [11] Yang Baoxiang, He Jinyong, Zhang Guifang. Titanium base materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 104.
(杨保祥, 何金勇, 张桂芳. 钒基材料制造 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 104.)
- [12] David Dyrssen, Tatsuya Sekine, Stjernström Nils E. The mononuclear hydrolysis of vanadium(V) [J]. Acta Chemica Scandinavica-Acta Chem Scand, 1961(15): 1399-1400.
- [13] Xu Tao. Precipitation behavioral study on vanadium sol [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
(徐滔. 含钒溶胶絮沉行为研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2014.)
- [14] Song Chao. Study on comprehensive utilization of chromium-bearing vanadium residue [D]. Changsha: Central South University, 2012.
(宋超. 含铬钒渣的综合利用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.)
- [15] Ying 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. 钠化钒液水解沉钒的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 16-20.)
- [16] Wang Yanrong, Li Dabiao, Zhang Hong *et al.* Main factors and countermeasures of affecting acid ammonium salt sink vanadium [J]. Ferro-alloys, 2012, 43(4): 12-16.
(王艳戎, 李大标, 张宏, 等. 影响酸性铵盐沉钒主要因素及对策探讨 [J]. 铁合金, 2012, 43(4): 12-16.)
- [17] Chen Liang. Effects of pH and temperature on acidic ammonium salt precipitation of vanadate leaching solution [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 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.)
- [18] 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.)
- [19] Lu Mingliang, Ma Ruifeng, Xu Xuefeng *et al.* Research about high-concentration vanadium precipitation process [J]. Hebei Metallurgy, 2015(2): 13-15.
(卢明亮, 马瑞峰, 徐雪峰, 等. 高浓度沉钒工艺研究 [J]. 河北冶金, 2015(2): 13-15.)
- [20] Guo Jike. Preparation of ammonium polyvanadate using high concentration of vanadium solution containing sodium [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(3): 13-20.
(郭继科. 高浓度钠化钒液制备多钒酸铵的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(3): 13-20.)
- [21] Liu Dong, Xue Xiangxin, Yang He. Acidic precipitation of vanadium from high concentration of vanadium solution by ammonium salt [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(3): 13-20.
(刘东, 薛向欣, 杨合. 高浓度钒液的酸性铵盐沉钒 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(3): 13-20.)
- [22] Liu Xuewen, Deng Xiaobo, Wang Xiaojian *et al.* Method of continuous vanadium deposition in high concentration vanadium solution, China: CN106011469A [P]. 2016-10-12.
(刘学文, 邓孝伯, 王小江, 等. 高浓度钒溶液连续沉钒的方法, 中国: CN106011469A [P]. 2016-10-12.)
- [23] Habib Shlewit, Moussa Alibrahim. Extraction of sulfur and vanadium from petroleum coke by means of salt-roasting treatment [J]. Fuel, 2006, 85: 878-892.
- [24] Han Bingbing, Song Wensheng, Li Xuejuan. Applications of melamine and its derivative [J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2007, 5(6): 26-30.
(韩冰冰, 宋文生, 李雪娟. 三聚氰胺及其衍生物的应用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(6): 26-30.)
- [25] Yang Zhongxing, Qi Lu, Di Haiyan. Modified melamine formaldehyde resin and study on melamine fiber [J]. Polymer Material Science and Technology, 2008(1): 147-150.
(杨中兴, 齐鲁, 狄海燕. 三聚氰胺甲醛树脂改性及其纤维的性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008(1): 147-150.)
- [26] Shen Haoyu, Zhao Yonggang, Wang Leping *et al.* Properties, harmfulness and the determination methods of melamine and its related compounds [J]. Chemistry Online, 2009, 72(4): 341-349.
(沈昊宇, 赵永纲, 王乐屏, 等. 三聚氰胺及其相关物质的性质、危害与检测技术 [J]. 化学通报, 2009, 72(4): 341-349.)
- [27] Peng Hao. Leaching and separation process of vanadium and chromium from residue [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
(彭浩. 钒铬滤饼中钒铬的浸出及分离回收研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.)
- [28] Tao Changyuan, Peng Hao, Liu Zuohua *et al.* A method for separation and recovery of vanadium and chromium from vanadium residue, China: CN104357671A [P]. 2015-02-18.
(陶长元, 彭浩, 刘作华, 等. 一种从钒铬渣中分离回收钒和铬的方法, 中国: CN104357671A [P]. 2015-02-18.)
- [29] Jiang Lin, Wang Jun, Fu Zibi. Experimental study on precipitation of vanadium using melamine [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(2): 41-45.
(蒋霖, 王俊, 付自碧. 三聚氰胺沉钒试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(2): 41-45.)
- [30] Wang Jun, Wang Yunwei, Mao Xuehua *et al.* Method of separation of chromium vanadium from vanadium solution, China: CN111041205A [P]. 2020-04-21.
(王俊, 王允威, 毛雪华, 等. 从钒铬溶液中分离钒铬的方法, 中国: CN111041205A [P]. 2020-04-21.)