

膜分离法回收沉钒废水中钒与铬

辛云涛^{1,2}, 宋 坤², 王如成², 田庆华^{1*}

(1. 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 为了从沉钒废水中回收有价金属钒、铬, 采用乙二胺四乙酸 (EDTA) 络合配合膜分离法对沉钒废水进行处理。研究了络合效果、膜的种类、水通量、压力差等参数对于钒、铬回收效果的影响规律。结果表明, 当 EDTA 摩尔比为 1.5 时, 采用 NF5 纳滤膜在 0.8 MPa 下过滤 3 次, 钒、铬的截留率分别为 99.88% 和 99.97%, 浓缩液中的钒、铬浓度为 24.97 g/L 和 2.499 g/L, 实现了沉钒废水中钒、铬的有效回收。透过液中的钒、铬含量分别为 0.573 mg/L 和 0.015 mg/L, 可以达到工业废水排放标准。DLS、SEM 和 AFM 分析结果表明, 采用 EDTA 络合配合膜分离技术可以有效地回收溶液中的钒、铬。

关键词: 沉钒废水; EDTA 络合; 膜分离; 钒; 铬

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0019-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.003

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Recovery of vanadium and chromium from vanadium precipitation wastewater by membrane separation technology

XIN Yuntao^{1,2}, SONG Kun², WANG Rucheng², TIAN Qinghua^{1*}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to recover the valuable metals vanadium and chromium from vanadium precipitation wastewater, this study adopted ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) complexation and membrane separation to treat vanadium precipitation wastewater. The effects of complexation effect, membrane type, water flux, pressure difference and other parameters on the recovery of vanadium and chromium were investigated. The results showed that when the molar ratio of EDTA was 1.5, the wastewater was filtered by NF5 nanofiltration membrane at 0.8 MPa for 3 times. The retention rates of vanadium and chromium were 99.88% and 99.97%, respectively, and the concentrations of vanadium and chromium in the concentrate were 24.97 g/L and 2.499 g/L, respectively, which realized the effective recovery of vanadium and chromium in vanadium precipitation wastewater. The contents of vanadium and chromium in the permeate were 0.573 mg/L and 0.015 mg/L, respectively, meeting the industrial wastewater discharge standard. The results of DLS, SEM and AFM showed that the vanadium and chromium in the solution could be effectively recovered by using EDTA complexation and membrane separation technology.

Key words: vanadium wastewater, EDTA complexation, membrane separation, vanadium, chromium

收稿日期: 2024-11-07

基金项目: 国家科技部重点研发计划支持 (2022YFC3901001)。

作者简介: 辛云涛, 1988 年出生, 男, 河南民权人, 博士, 研究方向为稀散湿法冶金, E-mail: xinyuntao0707@163.com;

* 通讯作者: 田庆华, 1981 年出生, 男, 四川宜宾人, 博士, 研究方向为资源循环与利用, 稀散金属高纯制备, E-mail: qinghua@csu.edu.cn。

0 引言

钒是重要的稀有金属,在钢铁冶炼、航空航天工程、化工石油、电子能源、医疗等领域均有广泛应用^[1-2],随着国家在高新技术领域的持续布局及相关产业的迅速发展,其需求量不断增加。钒钛磁铁矿经高炉冶炼得到含钒铁水,含钒铁水进一步在转炉中选择性氧化得到转炉钒渣,是后续提钒的主要原料。钠化焙烧-水浸提钒^[3]和钙化焙烧-酸浸提钒^[4]是目前主要的钒渣提钒工艺,其原理是将钒渣中钒铁尖晶石转化为可溶性高价钒酸盐,并通过水浸或酸浸得到相关的钒酸盐溶液。将得到的钒酸盐溶液经过净化除杂后进行铵盐沉钒,得到(聚)钒酸铵并通过煅烧得到氧化钒产品^[5]。铵盐沉钒具有沉钒率高、沉钒产物杂质少、工艺稳定、沉钒效率高等优点,但是也存在耗酸量大、氨氮废水污染等缺点,据统计,每生产 1 t 五氧化二钒会产生 30 ~ 60 t 的氨氮废水^[6]。

沉钒废水中仍含有一定量的钒(V^{5+})和铬(Cr^{6+}),具有一定的生物、环境危害性^[7]。中国主要钒冶炼企业的沉钒废水中,根据沉钒工艺和操作参数的差异,钒浓度范围为 50~1 300 mg/L^[5,8-9]。工业含钒废水的无害化处理既符合环保要求,又可实现有价金属资源的回收利用,具有重大的社会环境效益。刘子帅^[9]采用 N235 萃取法从钒钛磁铁矿沉钒废水中回收钒,沉钒废水经过四级萃取和五级反萃后可以获得钒浓度为 28.83 g/L 的富钒液,经过水解沉钒后可获得 YB/T 5 304—2017 冶金 98 级 V_2O_5 产品。目前,萃取法仍然存在萃取剂容量低、对溶液组分要求严格、萃取剂失效等缺点^[10]。ZHANG^[11]合成了壳聚糖改性勃姆石($AF-\gamma-AlOOH$),用于沉钒废水中钒铬的吸附。结果表明, $AF-\gamma-AlOOH$ 具有 217 mg/g 的钒(V)吸附容量,采用连续固定床柱吸附,钒(V)和铬(VI)可以同时降低到低于国家排放标准(0.5 mg/L)。MA^[12]采用深海微生物对沉钒废水中的钒和镉进行处理,在温度为 40 °C、pH 值为 7.5、接种量为 10%、盐度为 4%、COD 浓度为 600 mg/L、钒(V)浓度为 300 mg/L、镉浓度为 40 mg/L 的最优条件下,钒的去除效率为 86.32%。LI^[13]通过铝盐杂质去除-化学还原沉淀法从沉钒废水中回收铬,得到的 Cr_2O_3 产品纯度为 98.20%,符合中国行业标准要求(HG/T 2775-2010)。但沉淀法存在低浓度的溶液适用性较差、试剂使用量多等缺点。

膜分离技术作为一种水处理工艺,具有工艺简单、便于操作、能耗低等优点,同时具有良好的选择透过性,广泛应用于生活废水的处理,但是在沉钒废

水的应用较少^[14-15]。攀枝花某钒厂曾采用多种膜分离技术(纳滤、反渗透)处理沉钒尾液,初步实现了水的循环利用^[16]。LAZARIDIS 等^[17]研究了采用纳滤从水溶液中去除 $V(V)$ 阴离子的方法,结果表明 pH 值在这一过程中起着重要作用,由于不同 pH 值条件下钒的赋存形式不同,钒的截留率也不同。此外,SHANG 等^[18]研究了纳滤工艺中两种商用膜(DK 和 DL)对钒的截留和渗透通量,研究发现 DK 和 DL 纳滤膜能有效地去除钒,去除率超过 96%。

基于此,笔者选择了常用的纳滤膜和超滤膜,探究不同的过滤条件对于沉钒废水中钒铬回收的影响规律,确定了最佳钒铬分离工艺参数,并结合 XRD、SEM、AFM 分析,对络合产物及膜表面进行了分析,揭示了钒、铬膜分离过程的作用机制。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验研究对象为四川攀枝花某钒冶炼厂沉钒废水,其余所用药剂如乙二胺四乙酸(EDTA,纯度 $\geq 99\%$)购于上海麦克林生化科技有限公司,硫酸(H_2SO_4 ,纯度 $\geq 98\%$)购于成都科隆化学品有限公司,过滤膜(超滤膜(Ux)、纳滤膜(NF))购于中科瑞阳膜技术有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

向沉钒废水中添加一定量的乙二胺四乙酸螯合剂,搅拌均匀后采用不同的过滤条件进行处理,得到透过液和浓缩液。具体工艺流程如图 1 所示。

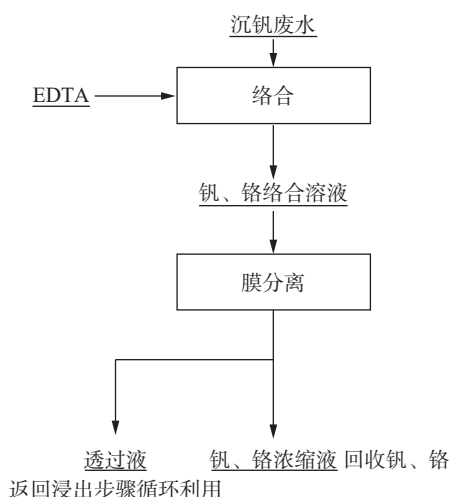


图 1 工艺流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the process flow

1.2.2 表征与分析

采用纳米粒径和 Zeta 电位分析仪(DLS, 英国 Malvern Zetasizer Nano ZS90)对络合体系进行分析。

采用日本 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪对浓缩液结晶产物进行分析,测试条件为 Cu 靶 K_{α} 辐射,扫描范围为 $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。通过扫描电镜 (SEM, 德国蔡司 ZEISS EVO18) 和原子力显微镜 (AFM, 德国 Bruker Dimension Icon) 对沉淀及膜表面的微观形貌进行分析。使用 ICP-OES(美国 Agilent 5110(OES) 对透过液中的钒、铬浓度进行检测,并进一步计算得到钒、铬的回收率,回收率通过公式 (1) 计算。

$$\eta = (1 - C_2 V_2 / C_1 V_1) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 表示钒铬的回收率; C_1 为过滤前溶液中的钒、铬浓度, g/L; V_1 为过滤前溶液体积, L; C_2 为过滤后透过液中的钒、铬浓度, g/L; V_2 为透过液体积, L。

2 试验结果与讨论

2.1 膜分离试验

2.1.1 EDTA 添加量对回收率的影响

由于络合试剂能够改变溶液中钒和铬的赋存形式,因此探究络合试剂 EDTA 添加量对于截留效果的影响规律。试验条件:取 250 mL 的沉钒废水,分别加入物质的量比 $n(\text{EDTA})/n(\text{V, Cr})$ 为 0、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、2.00 的 EDTA,并充分搅拌均匀,采用 NF1 纳滤膜在 0.7 MPa 下进行分离 1 次,并对透过液中的钒、铬元素含量进行检测,分析结果图 2 所示。

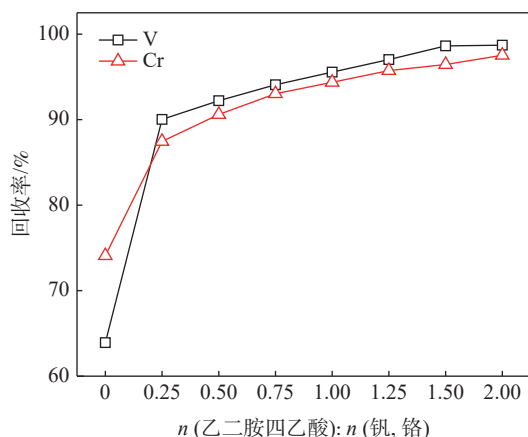


图 2 EDTA 添加量对回收率的影响

Fig. 2 Effect of EDTA addition on the recovery rate

由图 2 可知,随着 EDTA 添加量的增加,回收率不断的增加。EDTA 添加量对钒、铬回收率的影响趋势一致。当无 EDTA 添加时,钒、铬的回收率分别为 63.91% 和 74.10%, EDTA 的增加可以增加钒、铬的回收率,其原因是钒、铬与 EDTA 形成了络合物,使溶液中钒、铬化合物分子量增加,体积变大,在过滤过程中更易被截留下来,从而导致回收率的增加。EDTA 添加到物质的量比达到 1 后,钒、铬的回收率增加并不明显,钒、铬的回收率分别为

98.62% 和 96.45%,而当 EDTA 添加到物质的量比为 2.0 时,钒、铬的回收率分别为 98.71% 和 97.52%,回收率增加并不明显,因此 EDTA 添加的物质的量比为 1.5。

2.1.2 不同膜对回收率的影响

不同的膜具有不同的物理化学性质,对于钒、铬的截留效果存在差异,因此探究不同膜类型对于截留效果的影响。试验条件:选择添加摩尔比为 1.5 的络合溶液,分别对纳滤膜 (NF1 ~ NF8)、超滤膜 (UC010、UE005、UE020、UE100、UF100、US050、UX001、UX003) 在压力为 0.7 MPa 的条件下的过滤效果进行了探究,并对透过液中的钒、铬元素含量进行检测,分析结果如图 3 所示。

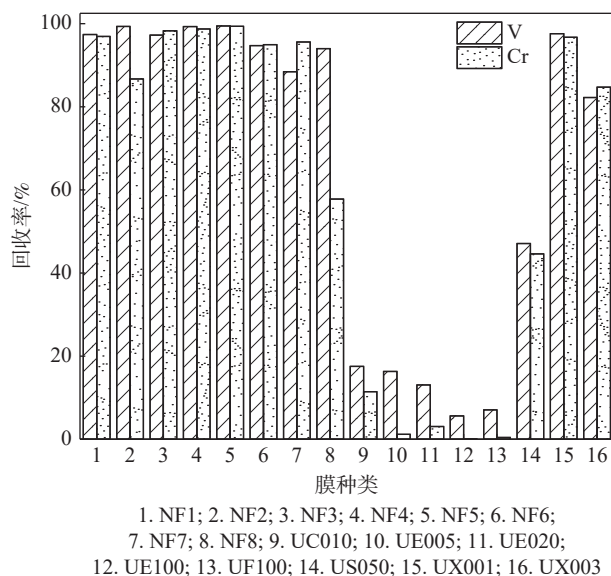


图 3 不同膜对回收率的影响

Fig. 3 Effect of different membranes on recovery rate

从图 3 的分析结果可知,纳滤膜的截留效果明显优于超滤膜,且均有着较高的截留率。纳滤膜对于钒的截留效果影响较小,对于铬的截留影响较大,其中 NF1、NF3、NF4、NF5、NF6 五种纳滤膜对于钒、铬的截留率均高于 90%。而 NF5 的截留效果最好,对于钒、铬的回收率分别可达 99.47% 和 99.38%。超滤膜中只有 UX001 和 UX003 两种膜有着较好的截留效果,回收率高于 80%。其中 UX001 对于钒、铬的回收率分别为 97.61% 和 96.72%。其余的六种只能截留更大分子的物质,对于沉钒废水的截留效果并不好。对比认为 NF5 纳滤膜的截留、回收效果最好。

2.1.3 水通量对回收率的影响

水通量是膜分离过程中重要的工艺运行参数,由外加推动力和膜的阻力共同决定,对于目标离子的截留效率具有影响,因此探究了不同膜水通量对

添加 EDTA 后的废水中钒、铬的回收效果的影响, 分别对水通量为 15、20、38、55、60、70、100、200、350、500 LMH 的十种膜在压力为 0.7 MPa 下的过滤效果进行了探究, 结果如图 4 所示。

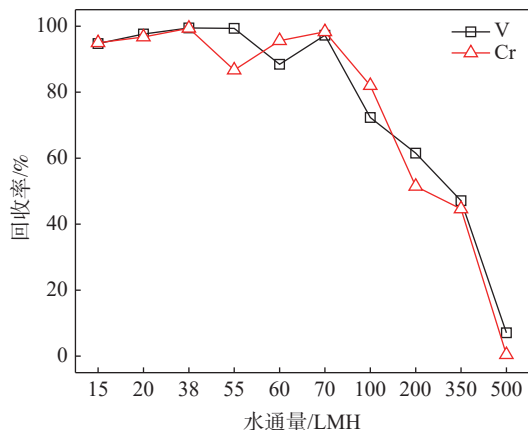


图 4 水通量对回收率的影响
Fig. 4 Effect of water flux on recovery rate

从图 4 试验结果可知, 膜的理论水通量越小, 回收效果越好, 水通量越大, 回收效果越差。理论水通量在 70 LMH 及以下时, 对于钒、铬的回收率均大于 80%, 其中理论水通量为 38 LMH 时的钒、铬回收率最好, 分别为 99.47% 和 99.38%。理论水通量大于等于 100 LMH 以后, 对于钒、铬的截留率明显的下降。水通量太小不利于过滤的进行, 水通量过大, 钒铬回收率低。当水通量为 55 LMH 时, 钒、铬的回收率分别为 99.34% 和 86.71%, 是较好的选择。

2.1.4 压力差对回收率的影响

与水通量类似, 压力差是膜分离工艺中重要的参数, 直接影响膜分离效率, 因此探究压力差对于回收率的影响。试验条件: 选择 NF5 纳滤膜进行试验, 对压力差分别为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 MPa 条件下的过滤效果进行了探究, 结果如图 5 所示。

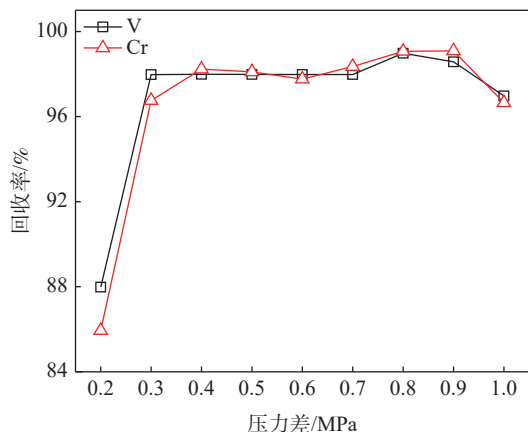


图 5 压力对回收率的影响
Fig. 5 Effect of pressure on recovery rate

由图 5 可知, 随着过滤压力的增加, 钒、铬的回收率先增加, 再趋于平缓, 最后略微降低。当过滤压力为 0.2 MPa 时, 钒、铬的回收率分别为 87.98% 和 85.94%。过滤压力为 0.8 MPa 时, 钒、铬的回收效果最好, 回收率分别为 98.97% 和 99.08%。当压力达到 0.9 MPa, 钒、铬的回收率呈现下降的变化趋势, 当达到 1.0 MPa, 钒、铬的回收率分别为 96.97% 和 96.65%。压力较小时, 不利于过滤的进行, 当压力过大, 一部分微小颗粒被挤压通过滤膜, 使得回收率反而降低。

2.1.5 过滤次数对回收率的影响

膜分离工艺通常采用多级分离, 增加膜分离级数能够有效截留并回收目标金属, 因此探究过滤次数对于钒、铬回收率的影响。试验条件: 选择 NF5 纳滤膜进行试验, 压力差为 0.8 MPa, 分别探究了过滤次数为 1、2、3、4、5 时的过滤效果, 结果如图 6 所示。

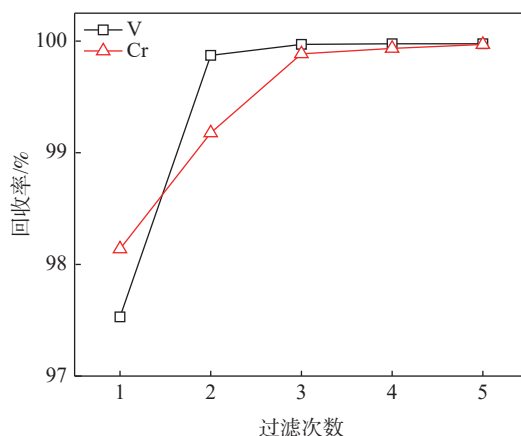


图 6 过滤次数对回收率的影响
Fig. 6 Effect of number of filtration on recovery rate

由图 6 可知, 随着过滤次数的增加, 对于钒、铬的截留效果也是不断增加的, 当过滤次数达到 3 次时, 钒、铬的回收率分别为 99.88% 和 99.97%, 透过液中的钒、铬含量分别为 0.573 mg/L 和 0.015 mg/L, 达到了工业沉钒废水的排放要求, 即钒、铬含量分别低于 2 mg/L 和 0.5 mg/L 的标准^[19]。同时浓缩液中的钒、铬浓度为 24.97 g/L 和 2.499 g/L, 这部分浓缩液可以通过蒸发结晶-煅烧工艺实现钒、铬的回收, 并得到钒铬氧化物。

2.1.6 膜使用次数对回收率的影响

膜分离工艺通常为连续过程, 对于稳定性要求较高, 因此研究考察了所选膜多次使用时的效果。试验条件: 选择 NF5 纳滤膜进行过滤, 压力差为 0.8 MPa, 膜使用的次数分别为 1、2、3、4、5 时钒、铬的回收率如图 7 所示。由图 7 可知, 膜的使用次

数对于钒的回收效果影响较大,随着使用次数的增加,钒的回收率呈降低的变化趋势。随着膜的使用次数的增加,铬的回收率呈现略微下降的变化趋势,变化并不十分明显。随着使用次数的增加,膜表面会被有机物、结晶物污染,膜的孔道堵塞并伴随疏水性下降,造成钒、铬截留率下降。试验结果表明,该纳滤膜只有第一次有着较好的截留效果。

2.2 表征分析

分别使用纳米粒径和 Zeta 电位分析仪分析了络合溶液的浓缩物及透过液的粒径和表面电位,同时表征了纳滤膜表面的电位(图 8)。钒浓缩液中的颗粒呈正态分布,有效粒径约为 9 960.39 nm(图 8a),而透过液中的颗粒直径约为 104.08 nm(图 8b),浓缩液中以大颗粒为主,透过液中以小颗粒为主,表明钒和 EDTA 彼此充分络合,并通过纳滤膜从溶液中分离出来。浓缩物中颗粒表面的 Zeta 电位在 6~9 mV 范围内为正,透过液的 Zeta 电位在 9~17 mV 范围内为正(图 8c)。纳滤膜的 Zeta 电位为负(图 8d),溶液中 Zeta 电位的降低是膜表面电位与颗粒表面

电位相互作用的结果,有助于减小颗粒之间的排斥力,使颗粒更容易生长。它表明,在分离过程中不仅有物理作用,而且有化学作用。纳滤膜可以有效地浓缩和回收溶液中的钒络合物。

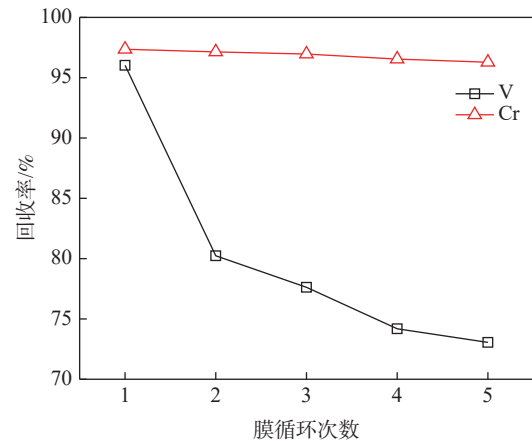
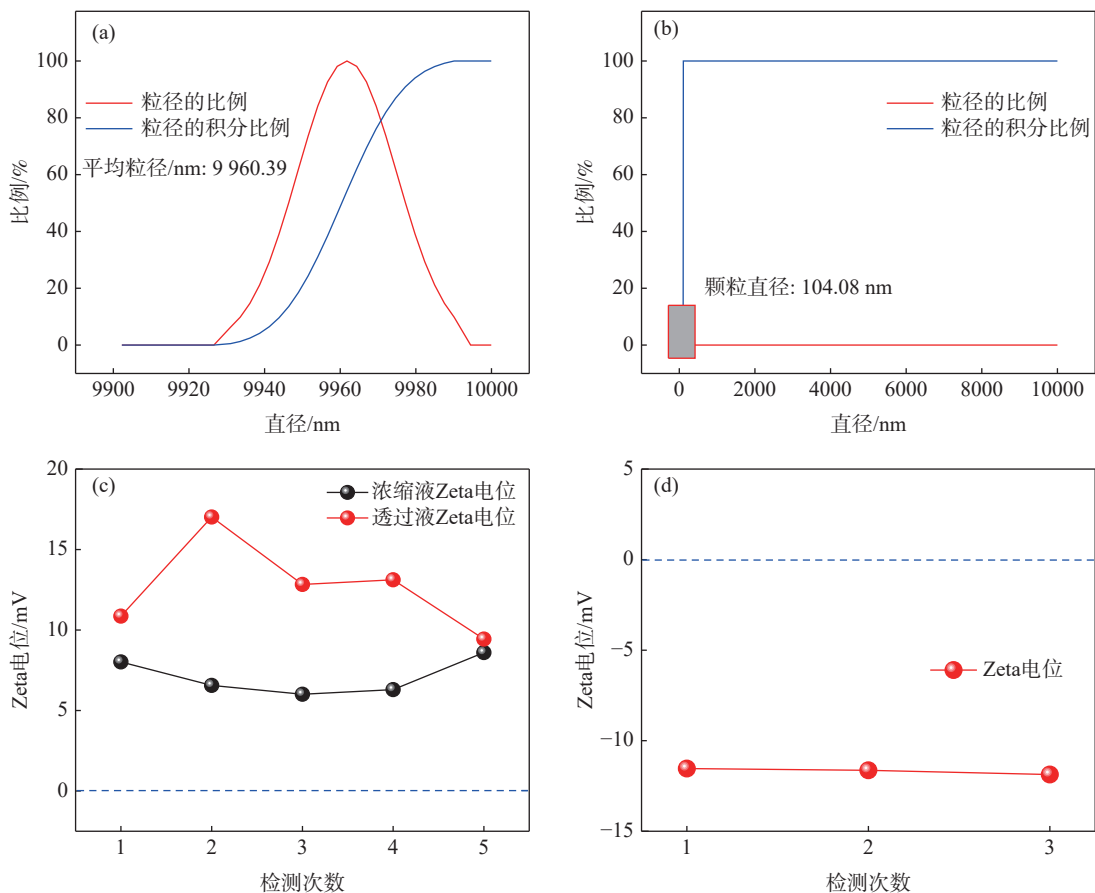


图 7 膜的使用次数对回收率的影响

Fig. 7 Effect of number of membrane application on the recovery rate

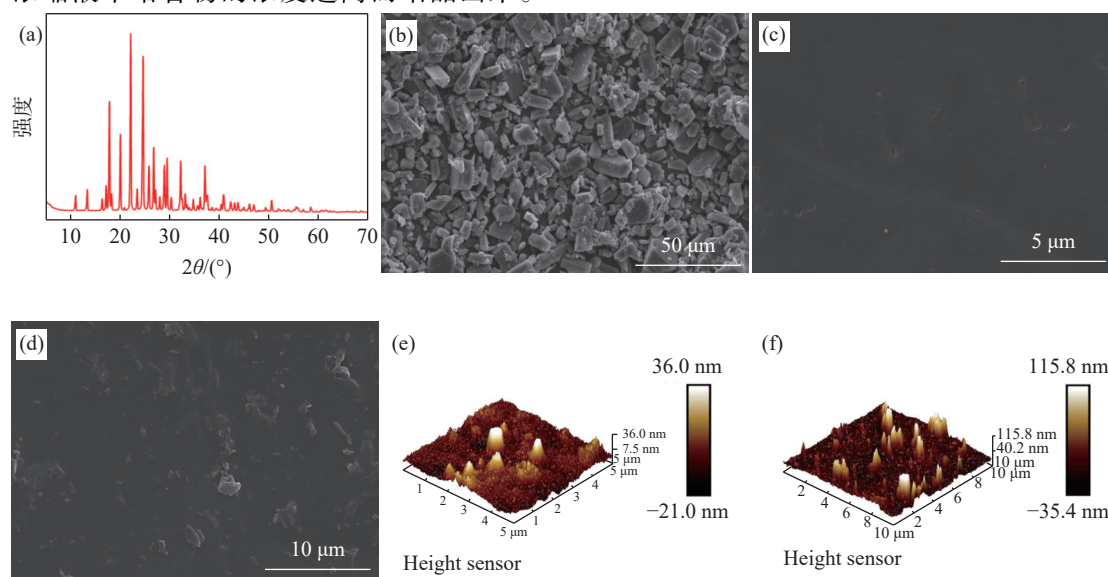


(a) 浓缩液粒径分布; (b) 透过液粒径分布; (c) 浓缩液和透过液的 Zeta 电位; (d) 纳滤膜表面的 Zeta 电位

图 8 纳滤分离颗粒粒径及 zeta 电位的特征

Fig. 8 Characterization of particle size and zeta potential of nanofiltration

图 9 分别通过 XRD、SEM 和 AFM 表征了络合物的微观形貌, 以及膜分离前后表面的差异, 从图 9(a) 的 XRD 结果可知, 络合物有着较好的晶体结构, 但是目前数据库并未发现相关的标准卡片来推测为钒、铬络合物的结晶产物。从图 9(b) 的 SEM 结果可以看出, 沉淀物由许多规则的几何形状组成, 其中许多细小颗粒附着在大块物上 (图 9c), 其尺寸范围从几百纳米到 $30\ \mu\text{m}$ 不等, 这些细小颗粒与纳滤膜表面的残留物一致 (图 9d)。这可能是由于浓缩液中络合物的浓度过高而结晶出来。



(a) 络合物的 XRD; (b) 络合物的 SEM; (c) 纳滤膜过滤前的 SEM; (d) 纳滤膜过滤后的 SEM; (e) 纳滤膜过滤前的 AFM; (f) 纳滤膜过滤后的 AFM

图 9 浓缩液络合物结晶特征及膜表面变化

Fig. 9 Complex crystallization characteristics and membrane surface change

3 结论

回收沉钒废水中钒、铬既可避免环境的污染, 也可以减少钒、铬资源的浪费, 具有重要的环保意义与经济价值。研究表明, 采用 EDTA 络合配合膜分离法可以有效截留富集沉钒废水中的钒和铬, 实现钒、铬资源的回收利用, 论文明确了相关参数对于钒、铬回收的影响规律, 分析了钒、铬回收机理, 具体结论如下:

1) 当 EDTA 添加物质的量比为 1.5, 采用 NF5 纳滤膜在 0.8 MPa 下过滤 3 次, 钒、铬的回收率为

图 9(e) 的微观形貌表明, 纳滤膜的表面在使用前非常光滑, 膜表面的平均粗糙度 R_a 为 11.0 nm, 均方根粗糙度 R_q 为 18.5 nm (图 9f)。

EDTA 作为常见络合剂, 能与钒、铬形成稳定的络合物。这些络合物在溶液中的分子大小和带电性质与自由离子不同, 利用膜孔径和截留特性, 使未络合的离子 (H^+ 、 Na^+ 、 K^+) 或小分子 (H_2O) 物质透过膜, 而 V-EDTA、Cr-EDTA 络合物因分子较大或电荷特性被截留。

99.88% 和 99.97%, 透过液中的钒、铬含量分别为 0.573 mg/L 和 0.015 mg/L, 浓缩液中的钒、铬浓度为 24.97 g/L 和 2.499 g/L。NF5 纳滤膜的过滤效果随过滤次数的增加逐渐降低。

2) DLS 分析结果表明, 浓缩液中的微粒直径约为 9 960.39 nm, 颗粒表面为正电荷, 透过液中的微粒直径约为 104.08 nm, 颗粒表面的电位略微增加, 膜分离过程是物理、化学共同作用的结果。

3) XRD、SEM 和 AFM 分析结果表明, 膜分离可以将废水中的钒、铬进行有效截留; 钒和铬分别以 V-EDTA、Cr-EDTA 络合物形式存在。

参考文献

- [1] SONG K, SU H, LIU M, *et al.* A novel ammonium-free vanadium precipitation process for the integrated actions of ascorbic acid reduction and enhanced hydrolysis under hydrothermal influence[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 111842.

- [2] SONG C. 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.)
- [3] TENG A J, XU H H, XUE X X. Clean roasting process for treating vanadium slag by using binary sodium salts system[J]. Journal of Northeastern University Nature Science, 2019, 40(9): 1291-1297.
(滕艾均, 徐红红, 薛向欣. 利用二元钠盐体系处理钒渣的清洁焙烧工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(9): 1291-1297.)
- [4] WEN J, JIANG T, ZHENG X, *et al.* Efficient separation of chromium and vanadium by calcification roasting-sodium carbonate leaching from high chromium vanadium slag and V_2O_5 preparation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230, 115881.
- [5] YANG S Z. Metallurgy of vanadium[M]. Metallurgical Industry Press, 2010.
(杨守志. 钒冶金[M]. 冶金工业出版社, 2010.)
- [6] SHI Q, ZHANG Y, LIU T, *et al.* Recycling of ammonia wastewater during vanadium extraction from shale[J]. JOM, 2018, 70(10): 1991-1996.
- [7] ALEMANY L J, LARRUBIA M A, BLASCO J M. A new use of boiler ash: recovery of vanadium as a catalytic VPO system[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1735-1740.
- [8] LIU C. Study on preparation of electrolyte for vanadium redox flow battery with short process from sodium-polyvanadate precipitated wastewater by solvent extraction[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
(刘聪. 从沉钒废水中萃取法短流程制备钒电池电解液的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.)
- [9] LIU Z S, ZHANG Y M, DAI Z L, *et al.* Recovery of vanadium from vanadium-bearing wastewater of vanadium-titanium magnetite with solvent extraction by N235[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(11): 87-92.
(刘子帅, 张一敏, 戴子林, 等. N235 萃取法从钒钛磁铁矿沉钒废水中回收钒[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 87-92.)
- [10] XU C G, WANG H L, YANG H. Recovery of vanadium and chromium from industrial vanadium precipitation wastewater[C]. The 25th National Ferroalloy Symposium, 2017, 402-404.
(许崇光, 王海林, 杨欢. 工业沉钒废水中回收钒铬之我见[C]. 第25届全国铁合金学术研讨会论文集(下册), 2017, 402-404.)
- [11] ZHANG H, LI P, ZHANG X, *et al.* Removal of vanadium and chromium from vanadium wastewaters with amino-functionalized γ -AlOOH [J]. Hydrometallurgy, 2022, 210, 105841.
- [12] MA R, FENG Y, LI H, *et al.* Deep-sea microorganisms-driven V^{5+} and Cd^{2+} removal from vanadium smelting wastewater: Bacterial screening, performance and mechanism[J]. Environmental Pollution, 2024, 360, 124599.
- [13] LI S, HU P, ZHANG Y, *et al.* Comprehensive recovery of valuable elements from vanadium precipitation liquor using selective impurity removal-reduction precipitation process[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 467, 143013.
- [14] REN J, LUO J H, HAN H Z. Research on the application of membrane separation technology in water treatment[M]. Press of Beijing University of Technology, 2022.
(任静, 罗锦洪, 韩海忠. 膜分离技术在水处理中的应用研究 [M]. 北京工业大学出版社, 2022.)
- [15] YANG H. Research on membrane separation technology in industrial wastewater treatment[J]. Chinese Science and Technology Journal Database (Citation Edition) Engineering Technology, 2024(3): 128-131.
(杨恒. 工业废水处理中膜分离技术的研究[J]. 中文科技期刊数据库(引文版) 工程技术, 2024(3): 128-131.)
- [16] WANG Y. Current situation of the vanadium precipitating waste water treatment technology[J]. Ferro-alloys, 2012, 43(6): 41-45.
(王英. 沉钒废水处理技术的研究现状[J]. 铁合金, 2012, 43(6): 41-45.)
- [17] LAZARIDIS N K, JEKEL M, ZOUBOULIS A I. Removal of $Cr(VI)$, $Mo(VI)$, and $V(V)$ ions from single metal aqueous solutions by sorption or nanofiltration[J]. Separation Science and Technology, 2003, 38(10): 2201-19.
- [18] SHANG G, ZHANG G, GAO C, *et al.* A novel nanofiltration process for the recovery of vanadium from acid leach solution[J]. Hydrometallurgy, 2014, 142(9): 4-7.
- [19] LU M L, LI J J. Industrial application of vanadium-chromium recovery process for V_2O_5 production wastewater[J]. The Second Vanadium and Titanium Technology Exchange Meeting between Hebei, Anhui and Sichuan in 2007, 2007.
(卢明亮, 李九江. V_2O_5 生产废水钒铬回收工艺的工业应用. 2007 年度冀、皖、川第二届钒钛技术交流会, 2007.)