

含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望

徐正震, 梁精龙, 李慧, 郭佳明

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 金属钒具备一系列优越性质, 在许多领域有着广泛的应用。综述了从含钒钢渣、提钒尾渣、失活催化剂以及钒电池失效电解液等含钒废弃物中回收钒的方法, 主要阐述了各种方法的原理、优缺点及发展趋势, 介绍了回收钒的新工艺并指出提钒工艺的未来发展方向。

关键词: 含钒废弃物; 提钒工艺; 回收; 发展方向

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.002

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0008-06

钒是一种重要的战略金属, 具有硬度大、抗拉强度高、熔点高等优点, 主要应用于冶金、电池、核材料、航空航天及能源等领域, 其中冶金工业占钒使用量的 85% 以上^[1-3]。美国 USGS 的统计结果显示^[4], 世界钒总储量约为三千八百万 t。我国拥有丰富的钒资源, 钒储量约占世界的 37%, 其主要分布在湖南、陕西、湖北、河南、广西等省^[5]。得益于国家对钒资源产业发展的高度重视, 我国现已形成了较为完整的钒产业体系。钒主要赋存于钒钛磁铁矿中^[6-7], 因此含钒钢渣是回收钒的重要原料之一。由于当前技术及经济条件的限制, 可供开采的钒储量大约 1365 万 t^[8]。将含钒废弃物作为二次资源回收钒, 不仅可带来不俗的经济、环境效益, 而且对于资源的循环利用具有重要意义。

1 从含钒钢渣中回收钒

含钒钢渣是钒钛磁铁矿在炼钢过程中产生的^[9], 含 V_2O_5 2% ~ 5%, 较石煤中钒的品位要高很多。

钢渣中成分复杂, 除 V_2O_5 外, 还含有铁、钙、硅、钛、锰等氧化物。钢渣中钒一般以 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 存在, 不同价态的 V 离子具有不同的酸、碱、水溶性, 这是提取钒的重要因素, 并且钢渣中钒分布不均匀, 极难处理。我国是钢铁生产大国, 因此含钒钢渣是我国钒生产工业的重要原料之一。

矿热炉冶炼的含钒钢渣中 V_2O_5 还原度较高, 利于钒的提取回收。杨素波等^[10]采用钢渣返回法在矿热炉内以一定温度煅烧含钒钢渣 80 ~ 90 min, 获得高钒生铁。然后在感应炉内将高钒生铁中的钒氧化得到含 35.06% ~ 50% V_2O_5 的钒渣, 再利用现有工艺处理钒渣生产钒制品。试验表明控制还原时间至 80 ~ 90 min, 高钒生铁中 C 含量控制在 6.0%~6.5%, 可更加充分地提取钢渣中的 V_2O_5 。

某些含钒钢渣中的钒主要以 V^{4+} 形式存在, V^{4+} 易溶于酸, 可通过直接酸浸回收钒。叶国华等^[11]采用直接酸浸法在含钒钢渣中添加浓度 90% 的硫酸溶液, 液渣比控制在 4:1。在不同条件下反应,

收稿日期: 2019-01-14; 改回日期: 2019-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51774143); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJ2017050); 河北省自然科学基金资助项目 (E2016209163)(E2015209021)

作者简介: 徐正震 (1993-), 男, 硕士在读, 主要从事冶金热能工程研究。

通讯作者: 梁精龙 (1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事冶金过程系统节能、资源能源综合利用等研究工作。

E-mail: 35138105@qq.com。

搅拌溶液，得到 VO_2SO_4 的浸出液。试验表明将钢渣磨碎至 $74\ \mu\text{m}$ 60%，在常温常压下 200 r/min 搅拌溶液 2~3 h，钒浸出率可高达 94.10%。

某些含钒钢渣中的钒主要赋存在硅酸二钙、铁酸钙等相中， V^{4+} 、 V^{5+} 具有碱溶性。且硅酸盐相在一定温度下会被明显破坏。李兰杰等^[12]采用碱浸法提钒。将 50 g 含钒钢渣磨细至粒径小于 $74\ \mu\text{m}$ ，并与一定量的 NaOH 放入加压反应釜中，在 220°C ~ 240°C 温度下反应 3 h，真空抽滤后得到含钒浸出液，钒浸出率可达 90% 以上。试验表明当碱浓度从 30 g/L 增加到 505 g/L 时， SiO_2 的溶解度随之线性增加。这说明增加碱浓度可以有效分解钢渣中的硅酸钙，因此要达到高的钒浸出率，碱浓度需尽量高一些。

从含钒钢渣中通过钢渣返回法、直接酸浸法或碱浸法提钒，回收率高，流程较简单。但是钢渣返回法提钒时会对环境造成一定的影响，不利于环保；直接酸浸法或碱浸法提钒所用的酸和碱具有一定的腐蚀性，因此对设备的要求比较高，会提升成本。

2 从提钒尾渣中回收钒

提钒尾渣是含钒钢渣通过钠化焙烧回收钒后产生的残渣，其中钒的存在形式是酸碱不溶的低价钒。目前，中国钢铁行业每年生产约 100 万 t 提钒尾渣，仅攀钢、承钢每年就要生产 50 万 t 左右的尾渣^[13]。尾渣中 V_2O_5 的含量大约在 1.5% 左右，提取价值很高。

HF 可以破坏含钒硅酸盐矿物的晶体结构，并在浸出过程中加入氧化剂将低价钒转化成易溶于酸的高价钒。邓志敢等^[14]采用直接酸浸法以攀钢提钒尾渣作为原料，磨细至 0.15 ~ 0.25 mm (> 95%)，加入不同浓度的硫酸、氢氟酸以及 NaClO，控制液渣比为 6:1。密闭容器，恒温 90°C 搅拌浸出 6 h，真空抽滤得到含 $\text{HFV}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_2$ 浸出液，钒浸出率可达 85% 以上。试验表明钒较佳浸出条件：浓度 150 g/L 的 H_2SO_4 、30 g/L 的 HF，NaClO 的加

入量为矿量的 1.5%，搅拌速度 500 r/min。

草酸作为一种较强的络合剂，可以使草酸根离子与钒金属离子形成络合离子，将钒元素转移到溶液中，加强钒浸出过程；钙、镁等元素与草酸反应速度较慢，从而有利于钒的选择性浸出。许孟春^[15]采用直接酸浸法在研磨至 $75 \sim 100\ \mu\text{m}$ 的尾渣中加入不同浓度的草酸，液渣比 5:1，并在不同温度下搅拌浸出 60 min，过滤得到浸出液，钒的浸出率为 62.41%。试验表明当草酸浓度为 99.5%，加热温度 160°C 时，钒的浸出率最高。

NaOH 亚熔盐可以破坏含硅玻璃体包裹相，强化尾渣中钒浸出的过程。李兰杰等^[16]以磨细至粒径 $< 74\ \mu\text{m}$ 的尾渣为原料，在温度 110°C 条件下烘干 12 h，加入浓度为 80% 的 NaOH，液渣比 4:1。在不同条件下搅拌反应一段时间，生成沉淀，真空过滤得到含 VO_4^{3-} 浸出液。试验表明在常压和温度 170°C 条件下反应 3 h，并以 700 r/min 搅拌，钒的浸出率最高，达到 93%。

从提钒尾渣通过直接酸浸法或碱浸法回收钒，回收率高且浸出时间短，但工艺流程较长，浸出液成分复杂，后续进一步提取钒有点困难；并且酸、碱有一定的腐蚀性，因此对设备材质也有一定的要求。

3 从失活催化剂中回收钒

在硫酸制取以及石油工业中精炼脱硫都会用到催化剂。当催化剂失去活性后，工厂便不再利用，但在这些失活催化剂中存在钒等有色金属，其中钒以 V_2O_5 和 V_2O_4 形式存在。回收这些失活催化剂中的钒可以实现资源的循环利用，节约资源^[17-19]。

在失活催化剂中加入 H_2SO_4 和还原剂使其中的 V^{5+} 还原成 V^{4+} ， V^{4+} 溶于 H_2SO_4 ，过滤后除去催化剂中的硅。在过滤后的酸浸液中加入 KOH 生成沉淀，过滤除去酸浸液中的钾，继而在滤渣中加入 NaOH 和氧化剂将 V^{4+} 转化成 V^{5+} ， V^{5+} 溶于 NaOH，过滤后除去滤渣，达到进一步除杂目的，提高钒的回收效率。刘彬等^[20]采用酸浸碱溶法将粒度小于 $200\ \mu\text{m}$ 的失活催化剂置于烧瓶中，加入

8% H_2SO_4 以及适量还原剂。在温度 90°C 条件下浸取 2 h 后过滤, 在滤渣中加入 NaOH , 调节 $\text{pH} > 13$, 再加入适量氧化剂, 煮沸一段时间后过滤。在滤液中加入一定浓度 H_2SO_4 调节 pH 值, 最后加入过量氯化铵得到 NH_4VO_3 沉淀, 过滤煅烧获取 V_2O_5 。试验表明液固比对钒的浸出率有直接影响, 当液固比达到 2:1 时, 钒浸出率可达 93.5%。

失活催化剂经过酸浸后, 加入 KOH 生成沉淀, 再加入氧化剂, 过滤后在滤液中加酸中和, 得到含钒浸出液。含钒浸出液中的钒会以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形态吸附在 D290 树脂上, 而其余有价金属仍存于溶液中, 从而实现钒的有效回收。徐懋等^[21] 采用离子交换法以硫酸生产厂的失活催化剂为原料, 研磨至 0.150 ~ 125 mm 后置于容器中, 加入助溶剂和 H_2SO_4 , 液固比 2:1。在温度 80°C 条件下浸出 3 h, 在浸出液中加入 KOH 生成沉淀, 再加入氧化剂, 反应后过滤。在滤液中加酸中和, 通过离子交换柱, 用洗脱剂 (自制) 洗脱交换柱, 得到含钒洗脱液, 然后加入 NH_4Cl 经溶解、过滤、洗涤、干燥后于 550°C 温度下焙烧 3 h, 获取 V_2O_5 。钒回收率达 90% 以上。此法不仅可以回收钒, 还可以回收钾、硅, 回收率均在 90% 以上。但该法操作较繁琐, 还需改进。

Dex-V 树脂中的氯离子可与酸浸液中的钒进行交换, 实现钒的吸附提取。郝喜才等^[22-23] 用离子交换法提取钒。先将 Dex-V 树脂预处理, 分别用 5% 的 NaOH 和 5% 的 HCl 浸泡 12 h, 再用饱和 NaCl 溶液浸泡。将失活催化剂经磨碎、水浸、酸浸与氧化后得到含钒酸浸液, 以 2 mL/min 的流速逆向通过填充树脂的交换柱。清洗饱和树脂, 再用 4 倍于树脂量的解吸剂 (自制) 淋洗树脂, 得到含钒解吸液, 钒解吸率超过 99.5%。调节解吸液 pH 值至 8.0 左右, 加入氯化铵生成沉淀, 过滤后得到的沉淀物经煅烧获得 V_2O_5 。该法制备的 V_2O_5 产品质量非常优良。

从失活催化剂中回收的钒, 纯度相比从矿石中提炼的钒更高, 质量更优, 而且控制了生产成本并对环境友好, 但是工艺流程较长。

4 从钒电池失效电解液中回收钒

钒电池全称全钒氧化还原液流电池, 具有环境友好、循环寿命长、能量效率较高等优点^[24-25]。钒电解液是钒电池的关键部分, 由钒离子和硫酸组成, 正极为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原电对, 负极为 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 氧化还原电对。近些年, 由于钒电池的兴起, 钒电解液的使用量逐步加大。但随着钒电池不断充、放电, 导致电解液能量失衡、活性降低, 电解液失效, 无法使用。出于资源回收利用以及环境保护考虑, 对失效钒电解液进行处理回收其中的钒资源。

NaClO_3 将失效电解液中的低价钒全部氧化成五价钒后, 用可溶性铵盐进行沉钒回收。彭荣华^[26] 采用氧化后酸性铵盐沉钒法从钒电池失效电解液中回收钒。在钒电池废电解液中加入 NaClO_3 , 钒电池正极处 $n(\text{V}^{4+}):n(\text{NaClO}_3)=1:2$; 负极处 $n(\text{V}^{3+}):n(\text{NaClO}_3)=1:0.4$ 。将钒溶液浓度调节至为 20 ~ 30 g/L 左右, 溶液 pH 值调节至 2.0 ~ 2.5。向溶液中加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 加铵系数为 0.5 ~ 0.7, 搅拌、过滤、煅烧获取五氧化二钒。试验表明在温度 80 ~ 90°C 条件下沉钒, 且时间控制在 100 ~ 120 min, 钒的回收率可高达 98.9%。

在失效电解液中加入 KMnO_4 , 将电解液中低价钒全部氧化成五价钒, 再加入可溶性铵盐沉钒回收。丁虎标等^[27] 采用氧化后酸性铵盐沉钒法在 100 mL 失效电解液中加入高锰酸钾溶液搅拌一段时间, 再加入亚硝酸钠溶液, 搅拌使溶液从红色变成黄色。在溶液中添加 NaOH , 生成沉淀, 固液分离后在溶液中滴加硫酸溶液, 调节 pH 值至 4.5。在温度 90°C 条件下加入硫酸铵生成沉淀, 搅拌 2 h 后停止加热, 静置 24 h。过滤后得到沉淀物, 于电阻炉中在氧化气氛下 550°C 加热 100 min, 得到五氧化二钒。试验表明 pH 值在 10.10 以上时加入铵盐沉钒可以得到多钒酸铵, 最终热分解制取五氧化二钒。

通过电池充电使电解液中低价钒转化成五价钒, 用可溶性铵盐沉钒回收。秦野等^[28] 以钒浓

度为 1.0 ~ 5.0 mol/L 的失效钒电解液为原料，在氮气保护下对电池充电，然后用氮气保护于密闭的容器中。调节溶液 pH 值 = 4.7，加热溶液并恒温 80 °C ~ 100 °C，然后添加与待处理钒量质量比 1:2 的沉钒剂，搅拌 1 ~ 3 h 后再静置 24 h 以上。过滤得到的滤渣放进炉中用氮气保护，在 800 °C ~ 1000 °C 温度下煅烧 20 ~ 40 min，得到五氧化二钒，钒回收率 90% 以上。该法适合工业大规模生产，可以有效降低钒电池生产成本。

从钒电池失效电解液中回收钒，回收率高，降低了钒电池的运行成本的同时保护了环境，但所需时间较长。

5 提钒新工艺

从含钒废弃物中提钒不是用的传统提钒工艺，就是用从传统工艺中移植而来方法。考虑到成本和环境保护因素，一些提钒新工艺应运而生。如微生物浸出法提钒、从熔融钒渣直接氧化钠化提钒^[29]等。

微生物浸出法提钒是通过微生物自身的氧化还原反应将燃油灰中的低价钒转化为易溶解的高价钒，实现钒的高效浸出回收。S.O. Rastegar 等^[30]采用微生物浸出法提钒。将氧化亚铁硫杆菌培养于 50 mL 9 K 培养基中，细菌数量大约为 107 细胞 /ml。取适量燃油灰研磨至小于 75 μm ，加入 1% 氧化亚铁硫杆菌菌液，使用浓 H_2SO_4 调节 pH 值至 1，加入浓度 1 g/L 的 Fe^{2+} 溶液，在轨道振荡器上以 160 rpm、恒温 32 ± 1 °C 下浸出 10 天，钒浸出率达到 82%。试验表明接种量 1%、溶液 pH 值 = 1、 Fe^{2+} 溶液的浓度为 1 g/L 时为钒的较佳浸出条件。考虑到低接种率会导致细菌数量减少，进而影响钒的浸出效率，接种比例 1% 到 10% 是最适宜的，再考虑到成本因素，接种比例选择 1%。保持溶液 pH=1 是防止黄钾铁矾的形成，从而影响钒的浸出率。 Fe^{2+} 是氧化亚铁硫杆菌的能量来源，最适宜的浓度为 1 g/L。

熔融钒渣直接氧化钠化提钒是利用了钒渣的高温显热（约 1400 °C），对高温钒渣供氧并加入

钠化合物，使钒渣中的低价钒氧化成五价钒并生成钒酸钠，终渣冷却后磨细，最后利用现有湿法浸出工艺回收钒。宋文臣等^[31]将 200 g 含钒钢渣放入 MgO 坩埚中，外套石墨坩埚保护，然后将其 500 °C 左右放入高温二硅化钼炉中，升温至 1400 °C 后保温 20 min。断电，加入量为含钒钢渣质量 20% ~ 30% 的 Na_2CO_3 ，向炉中 5 L/min 供氧 4 ~ 7 min。将经过处理后的渣冷却，磨碎至粒径 -0.071 mm，加水浸取，液渣比 5:1。过滤后得到含钒浸出液，钒转浸出率达 82% 以上。该工艺是利用高温钒渣的热量作为钒渣氧化为水溶性钒酸钠反应过程中所需的部分热能。加入钠化合物可使液态的钒渣在流动中与各组充分接触，因此无需将钒渣磨细。在液态钒渣中高压吹入氧气，使钒渣中低价钒更快地转化为高价钒，并且氧气带来的动能也能起到搅拌作用，加快钒渣中水溶性钒酸钠的生成，使反应进行得更彻底。

提钒新工艺与传统提钒工艺相比，更加节能环保，发展前景广阔。

6 结 语

(1) 现行提钒工艺较多，不过综上所述具有代表性的是钢渣返回法提钒、直接酸浸法提钒、碱浸法提钒、酸浸碱溶法提钒、离子交换法提钒、氧化后酸性铵盐沉钒法提钒。这些工艺各有优缺点：钢渣返回法曾在攀钢和马钢生产中应用，工艺成熟。该法优点是可利用现有生产设备回收钒并能处理大量钢渣。缺点钢渣中杂质较多，炼铁过程中增加功耗；且磷易在铁水中富集，加重除磷任务。直接酸浸法提钒、碱浸法提钒与酸浸碱溶法提钒在工业上运用较多。优点是能耗相对低，且成本不高。缺点是所用的酸、碱都对设备具有一定的腐蚀性，影响设备使用寿命。离子交换法国外发展较早，现在国内主要运用该工艺从石煤和废钒催化剂中提钒。该法优点是成本低、环保、回收率高、产品纯度高。缺点是离子交换树脂具有选择性，且操作条件较苛刻。新工艺微生物浸

出法提钒和熔融钒渣直接氧化钠化提钒也各有优缺点。微生物浸出法在国际上广泛用于冶金工业,用于从低品位矿石中铜、金、银等有价值元素。该法优点是具有简单、资金成本低、操作条件温和,且不需专门的劳动力,对环境友好,但动力学缓慢,操作时间长。从熔融钒渣直接氧化钠化提钒在实验室进行了模拟试验,验证了该工艺的可行性。该法优点是简化了工序、控制了成本且污染物少并可以节约大量能源,很有发展前景。

(2) 含钒废弃物种类繁多,对应回收钒的工艺也不尽相同,但基本都是从传统提钒工艺的基础上发展而来。这些工艺存在成本高、回收过程产生二次污染等缺点,因而钒回收工艺应该朝着降低回收成本、减少二次污染、提高回收率、适合工业大规模生产的方向发展。总之,整合现有的钒回收工艺,积极推动技术创新,向低成本、绿色化、回收率高的方向推进,形成“生产—销售—回收—再生产”的钒资源绿色循环利用体系。

参考文献:

- [1] Zhang Y M, Bao S X, Liu T, et al. The Technology of Extracting Vanadium from Stone Coal in China: History, Current Status and Future Prospects[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(1): 116-124.
- [2] Zhang J H, Zhang W, Zhang L, et al. Mechanism of Vanadium Slag Roasting with Calcium Oxide[J]. Int. J. Mine. Process., 2015(138): 20-29.
- [3] 周冰晶, 王海旭, 白丽, 等. 一次尾渣与钒泥提钒尾渣混合焙烧提钒研究[J]. 云南化工, 2018, 45(7): 48.
- Zhou B J, Wang H X, Bai L, et al. Study on Vanadium Extraction by Mixed Roasting of Tail Slag and Vanadium Sludge[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(7): 48.
- [4] Wang Li, Yimin Zhang, Tao Liu, Jing Huang, Yi Wang. Comparison of Ion Exchange and Solvent Extraction in Recovering Vanadium from Sulfuric Acid Leach Solutions of Stone Coal[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131-132.
- [5] 刘景槐, 谭爱华. 我国石煤钒矿提钒现状综述[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(5): 11-13.
- Liu J H, Tan A H. Summary of the Status of Vanadium Extraction in Stone Coal Vanadium Mine in China[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(5): 11-13.
- [6] Li C X, Wei C, Deng Z G, et al. Recovery of vanadium from black shale[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 10(1): 127-131.
- [7] 付自碧. 钒钛磁铁矿提钒工艺发展历程及趋势[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(6): 30-33.
- Fu Z B. Development History and Trend of Vanadium-titanium Magnetite Extraction Process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(6): 30-33.
- [8] United State Geological Survey. Minerals Commodities Summary, Vanadium[R]. United State: Feb. 2014.
- [9] 叶国华, 童雄, 路璐. 含钒钢渣资源特性及其提钒的研究进展[J]. 稀有金属, 2010, 4(5): 769.
- Ye G H, Tong X, Lu L. Resource Characteristics of Vanadium-containing Steel Slag and Research Progress of Vanadium Extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 4(5): 769.
- [10] 杨素波, 罗泽中, 文永才, 等. 含钒转炉钢渣中钒的提取与回收[J]. 钢铁, 2005, 40(4): 72-75.
- Yang S B, Luo Z Z, Wen Y C, et al. Extraction and Recovery of Vanadium in Steel Slag Containing Vanadium[J]. Iron & Steel, 2005, 40(4): 72-75.
- [11] 叶国华, 何伟, 路璐, 等. 常温常压下含钒钢渣直接硫酸浸钒的研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(5): 807-813.
- Ye G H, He W, Lu L, et al. Study on Vanadium-containing Steel Slag Directly Leaching Vanadium by Sulfuric Acid at Normal Temperature and Pressure[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(5): 807-813.
- [12] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 等. 含钒炉渣碱法水热过程提取钒机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1365-1374.
- Li L J, Chen D H, Bai R G, et al. Mechanism of Vanadium Extraction by Alkaline Hydrothermal Process of Vanadium-containing Slag[J]. The Chinese Journal Of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1365-1374.
- [13] 侯静, 吴恩辉, 李军. 提钒尾渣的综合利用研究现状及进展[J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 103.
- Hou J, Wu E H, Li J. Research Status and Progress of Comprehensive Utilization of Vanadium Extraction Tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 103.
- [14] 邓志敢, 魏昶, 李兴彬, 等. 钒钛磁铁矿提钒尾渣浸取钒[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1770-1777.
- Deng Z G, Wei C, Li X B, et al. Vanadium Extraction of Vanadium-titanium Magnetite Tailings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1770-1777.
- [15] 许孟春. 提钒尾渣浸出行为的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- Xu M C. Experimental Study on Leaching Behavior of Vanadium Extraction Tailings[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- [16] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 等. 含钒尾渣 NaOH 亚熔盐浸出提钒[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 747-754.

Li L J, Chen D H, Bai R G, et al. Vanadium Extraction from Vanadium-containing Tailings Naoh Sub-Molten Salt[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 747-754.

[17] Zeng L, Cheng C Y. Recovery of molybdenum and vanadium from synthetic sulphuric acid leach solutions of spent hydrosulphurisation catalysts using solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(3): 141-147.

[18] Zhao Z, Long H, Li X, et al. Precipitation of vanadium from Bayer liquor with lime[J]. Hydrometallurgy, 2010, 96(4): 52-56.

[19] 李青刚, 许亮, 齐兆树, 等. 采用 HBL101 萃取石煤高酸浸出液中的钒 [J]. 中国有色金属学报, 2013(4): 1107-1112.

Li Q G, Xu L, Qi Z S, et al. Extracting Vanadium in High Acid Leaching Solution of Stone Coal with HBL101[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013(4): 1107-1112.

[20] 刘彬, 于少明, 张颖, 等. 废钒催化剂综合回收利用技术的研究 [J]. 无机盐工业, 2012, 44(11): 57-59.

Liu B, Yu S M, Zhang Y, et al. Research on Comprehensive Recovery and Utilization of Waste Vanadium Catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(11): 57-59.

[21] 徐懋, 黄宪法, 桂林. 废钒催化剂的综合回收新工艺 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(6): 14-15.

Xu M, Huang X F, Gui L. New Comprehensive Recovery Process of Waste Vanadium Catalyst[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(6): 14-15.

[22] 郝喜才. 用离子交换法从废催化剂酸浸液中提取钒 [J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 281-285.

Hao X C. Extraction from Spent Catalyst Acid Leaching Solution by Ion Exchange Method[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 281-285.

[23] 郝喜才, 胡斌杰, 邱永宽. 离子交换法回收废钒催化剂中钒的研究 [J]. 无机盐工业, 2007, 39(2): 52-54.

Hao X C, Hu B J, Qiu Y K. Study on Recovery of Vanadium from Waste Vanadium Catalyst by Ion Exchange[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(2): 52-54.

[24] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti M H, Hajimolanas A, et al.

Progress in flow battery research and development[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(8): R55-R79.

[25] Skyllas-Kazacos M, Kazacos G, Poon G, et al. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries[J]. International Journal of Energy Research, 2010, 34(2): 182-189.

[26] 彭荣华. 从钒电池废电解液中回收钒制备五氧化二钒的工艺研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(10): 64-68.

Peng R H. Study on The Process of Recovering Vanadium Pentoxide from Waste Electrolyte of Vanadium Battery[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(10): 64-68.

[27] 丁虎彪, 崔旭梅, 陈孝娥. 钒电池失效电解液制备五氧化二钒 [J]. 电源技术, 2017, 41(2): 272-273.

Ding H B, Cui X M, Chen X E. Preparation of Vanadium Pentoxide from Invalid Electrolyte of Vanadium Battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017, 41(2): 272-273.

[28] 秦野, 张博, 王丽娟, 等. 利用失效的钒电池用电解液制取五氧化二钒的方法 [P]. 中国: 201210514477.2, 2013-03-20.

Qin Y, Zhang B, Wang L J, et al. Method for Preparing Vanadium Pentoxide by Using Invalid Vanadium Battery Electrolyte[P]. China: 201210514477.2, 2013-03-20.

[29] Song W C, Hong L I, Zhu F X, et al. Extraction of vanadium from molten vanadium bearing slag by oxidation with pure oxygen in the presence of CaO[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2688.

[30] Rastegar S O, Mousavi S M, Shojasadati S A, et al. Bioleaching of V, Ni, and Cu from residual produced in oil fired furnaces using Acidithiobacillus ferrooxidans[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 50-59.

[31] 宋文臣, 李宏. 熔融钒渣直接氧化钠化提钒新工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(6): 2-5.

Song W C, Li H. Study on the New Technology of Extracting Vanadium by Direct Oxidation of Molten Vanadium Slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(6): 2-5.

Research Status and Prospects of Vanadium Recovery in Vanadium Containing Wastes

Xu Zhengzhen, Liang Jinglong, Li Hui, Guo Jiaming

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University Of Science And Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Vanadium metal has a series of superior properties and has been widely used in many areas. This paper reviews the methods of recovering vanadium from vanadium containing waste, such as vanadium containing steel slag, vanadium tailings, inactivated catalyst and vanadium battery failure electrolyte, mainly expounds the principles, advantages and disadvantages and development trend of various methods, introduces the new process of recovering vanadium, and points out the future development direction of vanadium extraction process.

Keywords: Vanadium containing waste; Vanadium extraction process; Recycling; Development direction