超声强化钒铬滤饼湿法浸出行为研究

龚 倩，王星星，金贵炫，黄金磊，唐 丹，黄辉胜，
李 兵，石文兵，林银河，彭 浩*

（长江师范学院化学化工学院，重庆 408100）

摘 要：钒铬滤饼中钒主要以低价态的形式存在，在碱性条件下难以直接溶出，通过焙烧-浸出的方式进行回收会带来较大能耗。引入超声对钒铬滤饼的碱性湿法浸出过程进行强化，实现低价钒向高价钒的氧化转化，可提高钒的浸出率。试验研究了氢氧化钠用量、反应温度、反应时间、反应液固比和搅拌转速等参数对钒浸出率的影响，结果表明，引入超声技术可以有效强化钒铬滤饼的湿法浸出过程，提高钒的浸出率。与直接碱性浸出相比，超声强化浸出过程可以使钒的浸出率提高 34 个百分点。在最佳反应条件下（氢氧化钠用量为 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g，反应温度为 90 ℃，搅拌转速为 500 r/min，反应时间为 60 min，液固比为 5 mL/g，超声频率为 40 kHz），钒的浸出率可达 96.9%。

关键词：提钒；钒铬滤饼；碱性浸出；超声强化；浸出率
中图分类号：TF841.3 **文献标志码：**A **文章编号：**1004−7638(2023)06−0032−06
DOI：10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.005 **开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

Leaching behavior of vanadium-chromium residue enhanced by ultrasonic

Gong Qian, Wang Xingxing, Jin Guixuan, Huang Jinlei, Tang Dan, Huang Huisheng,
Li Bing, Shi Wenbing, Lin Yinhe, Peng Hao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: Vanadium is existed as low-valence in the vanadium-chromium residue, it is hard to leach out in alkaline medium, high-energy consumption is accompanied by roasting-leaching process. In this paper, ultrasonic was introduced to enhance the leaching process of vanadium-chromium residue to oxidize the low valence vanadium to high valence and make contribute to high leaching efficiency. The effects of NaOH dosage, reaction temperature, reaction time, liquid-to-solid ratio and stirring rate on the leaching efficiency of vanadium were investigated. The results show that the leaching process is significantly enhanced by ultrasonic leaching and the leaching efficiency of vanadium is improved. Compared with direct alkaline leaching, the leaching efficiency of vanadium is increased about 34 percentage. The leaching rate of vanadium is up to 96.9% under the optimal conditions including the dosage of NaOH at m(NaOH)/(residue)=0.5 g/g, reaction temperature of 90 ℃, stirring rate at 500 r/min, reaction time of 60 min, liquid-to-solid ratio at 5 mL/g and ultrasonic frequency at 40 kHz.

Key words: vanadium extraction, vanadium-chromium residue, leaching in alkaline medium, ultrasonic reinforcement, leaching efficiency

收稿日期：2023−08−28
基金项目：重庆市大学生创新创业训练计划项目（No.S202310647008）；重庆市自然科学基金面上项目（No.cstc2021jcyj-msxmX0129）；重庆市教委科学技术研究项目（No.KJQN202201406）。
作者简介：彭浩，1990 年出生，男，博士，副教授，通讯作者，研究方向为资源化工，E-mail：cqupenghao@126.com。

0　引言

钒及其化合物作为重要的战略性资源, 广泛应用于冶金、化工、航空航天、国防等核心领域, 是国民经济发展和国家安全的重要保障基础[1−4]。在提钒过程中, 常常会采用高温氧化焙烧的方式将低价钒氧化成高价, 旨在提高钒的浸出率。钠化焙烧-浸出(水浸、酸浸和碱浸)-沉淀-煅烧是最传统的提钒工艺之一, 该工艺提钒效率较高, 但存在严重的废气、废水和废渣污染问题[5]。为减少“三废”问题, 研究者采用钙盐替代钠盐, 开发了钙化焙烧工艺[6−7]。在焙烧过程中, 由于添加助剂的用量不同, 低价钒的氧化产物形式多样。另外由于焙烧物料容易形成液相, 引起物料聚集、包裹、粘结、烧结, 炉料结圈、物料球团化等问题, 使得含钒尖晶石相被硅酸盐相包裹, 不易暴露出来, 使得钒的氧化转化率不高。

为了提高浸出率, 研究者开始关注湿法浸出过程(酸性浸出和碱性浸出)。在酸性浸出过程中加入 MnO_2、$K_2Cr_2O_7$ 和 $KClO_3$ 等氧化助浸剂可氧化低价钒, 提高钒的浸出率[8−10]。但在浸出过程中, 钒渣中其他与钒化学性质相近的金属化合物(铁, 锰, 镁等)也会溶出, 使得后续分离提纯困难较大。碱性浸出时, 铁、锰等金属元素难以溶出而残留在滤渣中, 实现了钒的选择性高效浸出[11−12], 但浸出率仍有提升空间。中科院过程所提出的亚熔盐法[13−15] 实现了钒的清洁提取, 但仍存在分离困难、碱消耗量大的问题。超声波是物理介质中的一种弹性机械波, 和电、磁、光等同样是一种物理能量形式, 其频率范围为 20 ~ 10 000 kHz, 具有聚束、定向及反射、透射、能量大等特性[16−20]。在浸出过程中, 反应介质在超声波的作用下形成的气泡在崩塌时将产生局部高温、高压, 其中温度最高可达5 000 K 以上, 压力在5 000 MPa 以上, 且温度随时间变化较快, 与此同时伴有强烈的冲击波和速度较高的微射流。当钒铬滤饼颗粒悬浮于液体介质中时, 由于液-固交界面受超声场的作用, 使得气泡崩溃时会向固体颗粒表面喷出速度很高的微射流, 从而使颗粒表面发生凹蚀并且形成局部热点, 进而促进液-固界面间的碰撞和新相界面的生成, 加速液-固界面间的传质和传热过程; 除此之外, 超声波所产生的其他作用, 如机械效应、热效应以及化学效应等都能促进反应的进行, 强化钒的浸出效果。

笔者在前期试验中发现, 钒铬滤饼中钒主要以低价的形式存在, 该形态的钒在碱性条件下较难直接溶出, 在氢氧化钠用量较高、反应温度较高的情况下, 钒的浸出率最高仅为 62.6%[12,21]。因此, 为了提高钒的浸出率, 需要附加其他操作对浸出过程进行强化。

因此, 尝试引入超声对钒铬滤饼的碱性湿法浸出过程进行强化, 实现低价钒向高价钒的氧化转化, 提高钒的浸出率。试验研究了氢氧化钠用量、反应温度、反应时间、反应液固比和搅拌转速等参数对钒浸出率的影响。

1　试验材料和方法

1.1　试验材料

试验用钒铬滤饼来自攀钢集团; 硫酸、磷酸、硫酸亚铁铵、高锰酸钾等药品均为分析纯, 购自重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂。试验用水为去离子水。

1.2　试验过程

称取少量钒铬滤饼置于洗净烘干的烧杯中, 量取适量配好的 NaOH 溶液, 按照一定液固比加入上述烧杯中, 将烧杯置于超声发生器中。调节超声发生器的温度, 待温度达到指定温度后, 开启超声, 在恒定搅拌转速下搅拌反应。当反应结束后, 停止搅拌, 采用循环水式多用真空泵进行抽滤得到残渣和滤液。残渣烘干后待用, 量取滤液体积, 并测量滤液中钒离子浓度, 并计算钒的浸出率。

1.3　分析测试仪器

电子微量天平(精度为 0.001 g, AL104, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 焦热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 成都市予华伟业仪器有限公司); 循环水式多用真空泵(SHB-I11, 郑州长城科工贸有限公司); 超声波发生器(PL-S20, 东莞康士洁超声波科技有限公司); X 射线荧光光谱仪(XRF-1800, Shimadzu, 日本); X 射线衍射光谱仪(XRD-6000, Shimadzu, 日本)。

1.4　分析测试方法

滤液中钒的浓度采用硫酸亚铁铵氧化还原滴定法进行滴定, 再根据公式(1)计算钒的浸出率。

$$\eta = \frac{C \cdot V}{m \cdot \omega} \times 100\% \qquad (1)$$

式中, η 为钒的浸出率, %; C 为滤液中钒的浓度, g/L; V 为滤液的体积, L; m 为试验用钒铬滤饼的质量, g; ω 为钒铬滤饼中钒的质量分数, %。

2　试验结果与讨论

2.1　钒铬滤饼成分分析

采用 X 射线荧光衍射技术(XRF)分析其化学成分,并用 X 射线粉末衍射技术(XRD)测定其物相组成,结果见表 1 和图 1。从表 1、图 1 可以看到钒铬滤饼中所含元素主要为 O、Cr、Si、Na、S、V、Cl 等,其中钒含量为 1.63%,且主要以低价态的 $Fe(Cr,V)_2O_4$, $VOSO_4$ 形式存在[11−12,21]。

表 1　钒铬滤饼的主要化学组成

Table 1　XRF results of main composition in vanadium-chromium residue　　%

O	Cr	Si	Na	S	V	Ca	Cl	Fe	K	Mg
41.09	14.36	12.02	9.76	12.02	1.63	1.42	4.09	0.33	0.29	0.20

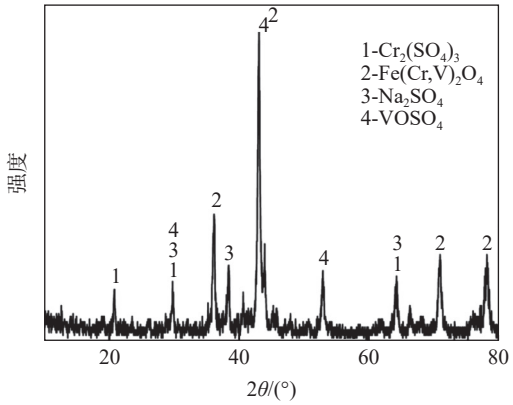

图 1　钒铬滤饼的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of the vanadium and chromium residue

2.2　超声强化钒铬滤饼浸出

2.2.1　NaOH 用量的影响

试验研究了超声情况下氢氧化钠用量对钒浸出率的影响,氢氧化钠的用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)分别设置为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/g,反应时其他条件分别设置为反应温度 90 ℃,搅拌转速 500 r/min,液固比 5 mL/g,反应时间 60 min,超声波频率 40 kHz。结果如图 2 所示。

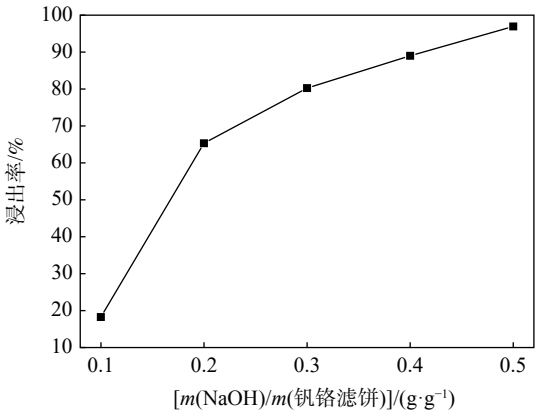

图 2　NaOH 用量对钒浸出率的影响

Fig. 2　Effect of NaOH dosage on the leaching efficiency of vanadium

从图 2 可知,在超声强化作用下,钒的浸出率随着氢氧化钠用量的增加而大幅度增加。在氢氧化钠用量较小时,钒的浸出率较低,只有 18.2%。随着氢氧化钠用量的增加,溶液中 OH^-浓度增加,在超声的作用下,OH^-被氧化成具有强氧化性的·OH,大量不溶或难溶的低价钒被氧化成易溶的五价钒而溶出,大大提升了钒的浸出率。当氢氧化钠的用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g 时,钒的浸出率高达 96.9%,该浸出率比直接碱性浸出时提高了 34 个百分点。综合考虑,在后续的试验中氢氧化钠用量设置为 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g。

2.2.2　反应温度的影响

反应温度可以影响反应过程中各反应组分的活性,对化学反应有很明显的影响。试验研究了反应温度对钒铬滤饼湿法浸出过程的影响,反应温度分别设置为 30、45、60、75、90 ℃。其他反应参数分别为氢氧化钠用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g,搅拌转速 500 r/min,反应液固比 5 mL/g,反应时间 60 min,超声波频率 40 kHz,试验结果如图 3 所示。

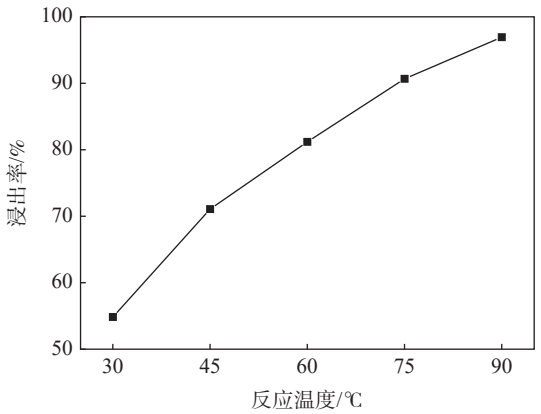

图 3　反应温度对钒浸出率的影响

Fig. 3　Effect of reaction temperature on the leaching efficiency of vanadium

从图 3 可知, 随着反应温度的增加, 钒的浸出率基本呈现线性增加, 钒的浸出率由 30 ℃ 的 54.8% 直接提升到 90 ℃ 的 96.9%。在温度较低时, 虽然有超声的强化, 但各反应物的运动速率较慢, 体系粘度较大, 导致反应进度较慢, 只有一半左右的钒被氧化溶出。随着反应温度的增加, 反应物粒子运动速率加快, 溶液粘度减小, 大大促进了反应的进行, 几乎全部的钒被氧化溶出。因此, 提升反应温度可以大大促进反应的进行, 提升钒的浸出率。因此, 在后续的试验中, 反应温度设置为 90 ℃。

2.2.3　反应时间的影响

在化工生产工程中, 皆期望在较短的时间内产生最大的效益, 反应时间则成了影响成本的重要参数。试验研究了反应时间对钒铬滤饼浸出过程的影响, 反应时间分别设置为 15、30、45、60 min。相关反应参数分别保持为氢氧化钠用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g, 搅拌转速 500 r/min, 反应液固比 5 mL/g, 反应温度 90 ℃, 超声波频率 40 kHz, 试验结果如图 4 所示。

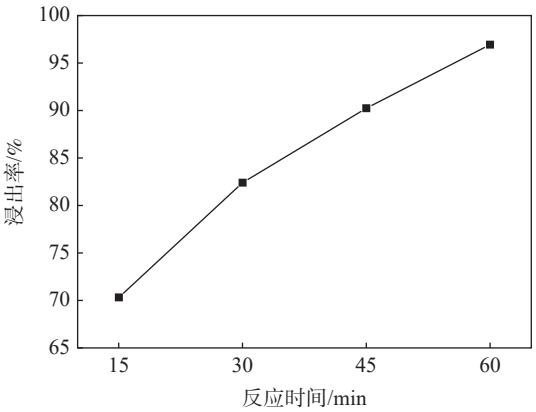

图 4　反应时间对钒浸出率的影响

Fig. 4　Effect of reaction time on the leaching efficiency of vanadium

从图 4 可知, 在反应时间 15 min 时, 有 70.3% 的钒被浸出, 说明超声的加入大大强化了钒铬滤饼的浸出过程, 大大提升了钒的浸出率。当反应时间延长到 60 min 时, 则有 96.9% 的钒被氧化溶出。另外, 从图 4 所示的增加趋势来看, 继续延长反应时间可以适当增加钒的浸出率, 但考虑到钒的浸出率已经达到了 96.9%, 继续延长反应时间也无法使钒的浸出率提升太大, 从成本的角度来综合考虑, 选择反应时间为 60 min 作为最佳反应时间。

2.2.4　液固比的影响

在浸出过程中, 反应介质的体积会影响溶液粘度和液固传质效率。试验研究了液固比对钒铬滤饼湿法浸出过程的影响, 反应液固比分别设置为 5、6、7、8、9 mL/g, 其他相关反应参数分别保持为氢氧化钠用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g, 搅拌转速 500 r/min, 反应时间 60 min, 反应温度 90 ℃, 超声波频率 40 kHz, 试验结果如图 5 所示。

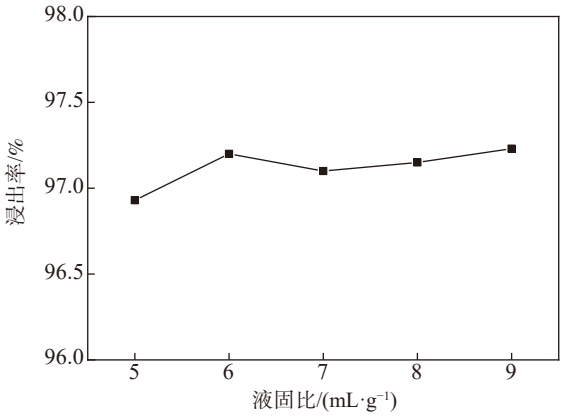

图 5　液固比对钒浸出率的影响

Fig. 5　Effect of liquid-to-solid ratio on the leaching efficiency of vanadium

从图 5 可知, 反应液固比对钒的浸出率几乎没有影响, 当液固比从 5 mL/g 增加到 9 mL/g 时, 钒的浸出率仅仅从 96.9% 增加到 97.2%。增大液固比的同时会增加滤液体积, 并减小滤液中钒的浓度, 对后续沉钒有一定影响, 并且会增大成本, 因此, 在后续的试验过程中选择 5 mL/g 为最佳的反应液固比。

2.2.5　搅拌转速的影响

为了加快反应的进程, 在浸出过程中会加入搅拌对反应过程进行强化。试验研究了搅拌转速对钒铬滤饼湿法浸出过程的影响, 搅拌转速分别设置为 100、200、300、400、500 r/min, 其他条件分别保持为氢氧化钠用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g, 反应温度 90 ℃, 反应液固比 5 mL/g, 反应时间为 60 min, 超声波频率为 40 kHz, 结果如图 6 所示。从图 6 可知, 在反应过程中, 搅拌转速的增加可适当提高钒的浸出率, 但影响不是很大。在超声强化浸出过程中增加搅拌强度, 有利于反应介质的扩散, 增大各反应物之间的接触概率, 适当提升钒的浸出率。因此, 在实际操作过程中, 可根据需求选择合适的搅拌转速。

从以上试验结果可知, 超声的引入可以对钒铬滤饼的湿法浸出过程进行强化。在超声浸出过程中, 反应介质中会生成氧化性物质, 将低价钒氧化成高价而溶出, 从而提高钒的浸出率。若考虑到该技术

的实际生产应用，还需要进行更深层次的试验研究，例如超声波频率以及相关反应参数之间的相互作用等对浸出过程的影响。

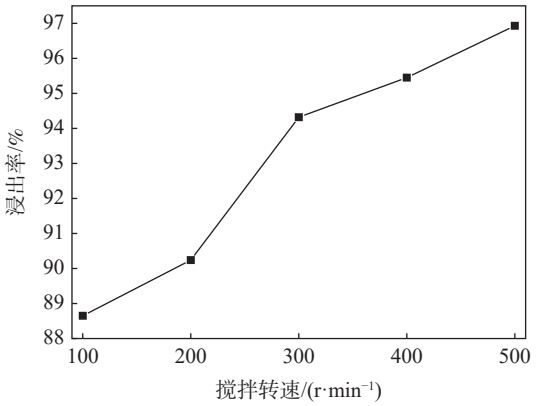

图 6 搅拌转速对钒浸出率的影响

Fig. 6 Effect of stirring rate on the leaching efficiency of vanadium

3 结论

引入超声技术对钒铬滤饼的碱性湿法浸出过程进行强化，可以得到以下结论：

1）引入超声技术可以有效强化钒铬滤饼的湿法浸出过程，提高钒的浸出率。与直接碱性浸出相比，超声强化浸出过程可以使钒的浸出率提高了 34 个百分点。

2）试验研究了氢氧化钠用量、反应温度、反应时间、反应液固比和搅拌转速等参数对钒浸出率的影响，结果表明相关反应参数均对钒的浸出过程有促进作用。在最佳反应条件下（氢氧化钠用量 m(NaOH)/m(钒铬滤饼)=0.5 g/g，反应温度 90 ℃，搅拌转速 500 r/min，反应时间 60 min，液固比 5 mL/g，超声频率 40 kHz），钒的浸出率可达 96.9%。

参考文献

[1] Yang Shouzhi. Vanadium [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
（杨守志. 钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.）

[2] Wang Xuewen, Gao Daxiong, Chen Bianfang, *et al*. A clean metallurgical process for separation and recovery of vanadium and chromium from V-Cr-bearing reducing slag[J]. Hydrometallurgy, 2018, 181: 1−6.

[3] Hu Pengcheng, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al*. Source separation of vanadium over iron from roasted vanadium bearing shale during acid leaching via ferric fluoride surface coating[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 181: 399−407.

[4] Fang Dean, Liao Xiang, Zhang Xuefei, *et al*. A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342: 436−445.

[5] Wen Jing, Jiang Tao, Xu Yingzhe, *et al*. 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, 2018, 71: 327−325.

[6] Zhang Juhua, Zhang Wei, Xue Zhengliang. Oxidation kinetics of vanadium slag roasting in the presence of calcium oxide[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2017, 38: 265−273.

[7] Wen Jing, Jiang Tao, Zhou Wanying, *et al*. A cleaner and efficient process for extraction of vanadium from high chromium vanadium slag: Leaching in $(NH_4)_2SO_4$-H_2SO_4 synergistic system and NH_4^+ recycle[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 216: 126−135.

[8] Xiang Junyi, Huang Qingyun, Lü Xuewei, *et al*. Extraction of vanadium from converter slag by two-step sulfuric acid leaching process[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 170: 1089−1101.

[9] Peng Hao, Shang Qian, Chen Ronghua, *et al*. Oxidative leaching kinetic of vanadium from vanadium-chromium reducing residue by $K_2Cr_2O_7$[J]. ACS Omega, 2020, 5: 8777−8783.

[10] Peng Hao, Yang Liu, Chen Ya, *et al*. A novel technology for recovery and separation of vanadium and chromium from vanadium-chromium reducing residue[J]. Applied Sciences, 2020, 10: 198.

[11] Peng Hao, Guo Jing, Li Gang, *et al*. Leaching of vanadium and chromium from vanadium-chromium residue intensified with H_2O_2[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(4): 24−29.
（彭浩, 郭静, 李港, 等. H_2O_2强化钒铬还原渣中钒和铬的浸出[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(4): 24−29.）

[12] Peng Hao, Liu Zuohua, Tao Changyuan. Selective leaching of vanadium from chromium residue intensified by electric field[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3: 1252−1257.

[13] Wang Zhonghang, Zheng Shili, Wang Shaona, *et al*. Electrochemical decomposition of vanadium slag in concentrated NaOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 51−55.

[14] Liu Huibin, Du Hao, Wang Dawei, *et al*. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub-molten salt method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 1489−1500.

[15] Liu Biao, Du Hao, Wang Shaona, *et al*. A novel method to extract vanadium and chromium from vanadium slag using molten NaOH-$NaNO_3$ binary[J]. AIChE Journal, 2013, 59: 541−552.

[16] Liao Xueqin, Wang Nan, Hu Rong, *et al*. Effect of different ultrasound treatment time on physicochemical and structural properties of lotus root starch[J]. Food Science, 2023, (7): 1−12.
(廖雪勤, 汪楠, 胡荣, 等. 不同超声处理时间对莲藕淀粉理化和结构特性的影响[J]. 食品科学, 2023, (7): 1−12.)

[17] Niu Fusheng, Bu Ziheng, Zhang Jinxia, *et al*. Mechanisms and kinetics of ultrasonic enhanced leaching of zinc-containing dust[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023, 7: 15−21.
(牛福生, 卜梓恒, 张晋霞, 等. 超声强化含锌尘泥浸出机理及动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023, 7: 15−21.)

[18] Liu Jianping, Chen Lin, Yuwen Chao, *et al*. Enhancement of leaching of Ca from steelmaking slag by ultrasonic for CO_2 mineral sequestration[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(1): 91−98.
(刘建平, 陈林, 宇文超, 等. 超声波增强炼钢渣中钙的浸出用于CO_2矿物封存[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(1): 91−98.)

[19] Guo Dongdong, Qin Qingwei, Chen Honghai, *et al*. Study on hydrometallurgical desulfurization for pressure leaching residue from copper smelting dust[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021, 12: 105−111.
(郭冬冬, 秦庆伟, 谌宏海, 等. 铜冶炼烟尘加压浸出渣湿法脱硫研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021, 12: 105−111.)

[20] Zhang Menglei, Song Hao, Zheng Chenghang, *et al*. Ultrasound assisted enhancement in leaching of valuable metals from spent hydrogenation catalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50: 1747−1750.
(张孟磊, 宋浩, 郑成航, 等. 超声强化浸出废加氢催化剂中的有价金属研究[J]. 应用化工, 2021, 50: 1747−1750.)

[21] Peng Hao, Liu Zuohua, Tao Changyuan. Leaching kinetics of vanadium with electro-oxidation and H_2O_2 in alkaline medium[J]. Energy & Fuels, 2016, 30: 7802−7807.

编辑　杨冬梅

(上接第 23 页)

[23] Zhang Weiguang, Zhang Ting'an, Sun Ying, *et al*. Thermodynamic analysis of vanadium extraction from acidic solution of phosphorus-sulfur-vanadium-water system[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(12): 4265−4271.
(张伟光, 张廷安, 孙颖, 等. 磷-硫-钒-水体系酸性溶液中钒的提取热力学分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(12): 4265−4271.)

[24] Zhang J H, Zhang W, Zhang L, *et al*. A critical review of technology for selective recovery of vanadium from leaching solution in V_2O_5 production[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014, 32(3): 221−248.

[25] Zhang J H, Zhang W, Xue Z L. An environment-friendly process featuring calcified roasting and precipitation purification to prepare vanadium pentoxide from the converter vanadium slag[J]. Metals, 2018, 9(1): 103390.

[26] Xiao Liang. Research progress of vanadium solution vanadium precipitation process [C]//Proceedings of the 3rd Vanadium Industry Advanced Technology Seminar and Exchange Conference. Xichang: Strategic Alliance for Technological Innovation of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Industry, State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, 2015.
(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论文集. 西昌: 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, 2015.)

[27] Yang Baoxiang, He Jinyong, Zhang Guifang. Vanadium-based material manufacturing[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.)

[28] Murthy G V R, Reddy T S, Rao S B. Extraction and simultaneous spectro photometric determination of vanadium(IV) and vanadium(V) in admixture with 2-hydroxyacetophenone oxime[J]. Analyst, 1989, 114(4): 493.

[29] Al Rawahi W A, Ward N I. Field-based application of developed solid phase extraction with inductively coupled plasma mass spectrometry for vanadium speciation analysis of groundwaters from Argentina[J]. Talanta, 2017, 165: 391−397.

[30] Jen J F, Wu M H, Yang T C. Simultaneous determination of vanadium(IV) and vanadium(V) as EDTA complexes by capillary zone electrophoresis - ScienceDirect[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 339(3): 251−257.

编辑　杨冬梅