

胺萃取耦合 CO₂ 矿化分离钒渣 钙化焙烧酸浸液中钒锰

胡可, 韩慧果, 吴潘, 何坚, 蒋炜, 刘长军*, 梁斌

(四川大学化学工程学院, 四川成都 610065)

摘要: 钒渣钙化焙烧酸浸液中钒锰浓度高, 针对钒锰分离难度大、成本高的问题, 提出并研究了胺萃取耦合 CO₂ 矿化分离钒锰新工艺。分析了钒锰分离过程的化学基础, 研究了酸浸液中各金属元素在有机相、水相和固相中的分配规律, 考察了钒锰浓度、胺再生等对钒锰分离效率的影响, 并对该工艺的技术经济性进行了初步评估。结果表明, 对于高锰浓度酸浸液, 钒的萃取率可达 99%; 胺再生循环使用 5 次后, 钒的萃取率仍保持在 97%, 锰的沉淀率为 96%, 该工艺具有较高的技术性和经济性。

关键词: 提钒; 钒渣; 钙化焙烧; 酸浸液; 萃取; 矿化; 钒锰分离; 二氧化碳

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)03-0009-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.03.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Separation of V and Mn in calcification roasting-acid leachate of V slag by simultaneous amine extraction and CO₂ mineralization

Hu Ke, Han Huiguo, Wu Pan, He Jian, Jiang Wei, Liu Changjun*, Liang Bin

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: The efficient separation of vanadium and manganese from an acid leachate of the calcification roasting vanadium slag is quite difficult and costly, particularly for those leachates with high vanadium and manganese concentrations. A novel process was investigated for the separation of vanadium and manganese using trioctylamine and CO₂. The chemical separation basic of V and Mn was discussed. The distribution law of the major metallic components, particularly V and Mn, of the acid leachate in organic phase, aqueous phase and precipitated phase were quantified. The effects of concentrations of vanadium and manganese, and the recycle of trioctylamine on the separation efficiency were elucidated. The techno-economic feasibility of the new process was discussed. The results show that a vanadium extraction rate of 99% can be achieved even for an acid leachate with high concentration of manganese. The vanadium extraction rate of 97% and manganese precipitation rate of 96% are maintained after 5 regeneration cycles. The new process is techno-economically appalusive.

Key words: vanadium extraction, vanadium slag, calcification roasting, acid leachate, extraction, mineralization, separation of vanadium and manganese, carbon dioxide

收稿日期: 2023-02-27

基金项目: 四川省自然科学基金(吸附/结晶耦合制备高纯钒工艺开发, 22NSFSC2521)。

作者简介: 胡可, 1998 年出生, 女, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 研究方向: 钒锰资源循环利用, E-mail: 1085392004@qq.com;

* 通讯作者: 刘长军, 1979 年出生, 男, 重庆人, 博士, 副教授, 研究领域为资源循环与利用、化工新技术与新工艺, E-mail: liuchangjun@scu.edu.cn。

0 引言

钒作为一种高熔点、高沸点、硬度高以及可塑性强且具有多种价态的过渡金属, VO_2 、 V_2O_5 等钒产品在化工、冶金、医药、能源等领域有着巨大的市场需求和广泛的应用^[1-3]。钒主要是通过钠化焙烧和钙化焙烧两种提钒工艺从钒钛磁铁矿中提取得到。钙化焙烧比钠化焙烧产生的烟气和废水量少, 具有清洁绿色的特点^[4-5]。钒钛磁铁矿中伴生有锰、铬、钴、镍、铜等多种有价金属, 其中锰的含量高, 但分离难度大、成本高, 对钒产品的纯度影响较大^[6-7]。因此, 高效的钒锰分离技术有利于提升钒产品的品质, 并实现锰的资源化利用, 进一步提升钙化焙烧提钒工艺的绿色性和技术经济性。

目前, 工业上酸浸液中钒锰分离分为沉淀锰和提取钒两步。酸浸液中锰浓度较高, 通过加入沉淀剂或通入 CO_2 使锰离子形成碳酸锰沉淀, 能够使其高效去除, 主要包括直接加沉淀剂或通入 CO_2 。李道玉^[8]等向 pH 为 2.8 的含钒浸出液加入碳酸铵溶液, 控制碳酸根离子和锰离子的摩尔比为 1.9 ~ 3.0 : 1, 使得溶液的 pH 值大于 7, 从而完全沉淀出酸性含钒溶液中的锰。在此过程中, 伴有偏钒酸铵沉淀生成, 用 343.15 K 的去离子水洗涤沉淀, 可最大程度地洗去碳酸锰沉淀中的偏钒酸铵, 回收的酸浸液经硫酸调节至 pH 值为 1 ~ 3 即得到钒的沉淀。梅颖^[9]等直接向溶液通入 CO_2 来实现选择性沉锰, 同时以滴定的方式加入 NaOH 维持酸浸液的 pH 在最宜沉淀锰的范围内, 即 6.2 ~ 7.0。以加入可溶性碳酸盐得到碳酸锰沉淀, 再通过硫酸调节 pH 得到钒沉淀

产物的方式虽然能够实现钒锰的分离, 但该过程工艺流程长, 可溶性碳酸盐和硫酸消耗大, 因此运行成本高。利用 CO_2 选择性沉锰的方法可以减少温室气体的排放并降低成本, 具有绿色环保、经济的优势。提取钒的方法包括溶液萃取法和离子交换法, 其中离子交换法对金属离子的吸附容量小, 仅适用于弱酸性酸浸液, 应用有限^[10-12]。溶剂萃取法主要萃取剂为膦酸和胺类萃取剂。Kumar^[13]等人研究了双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯、三辛胺、三月桂胺和甲基三辛基氯化铵对硫酸盐溶液中钒的萃取率, 结果表明在较强酸性条件下, 三辛胺萃取钒的效率最高, 可达 96%。但当酸浸液中锰等其他杂质元素含量较高时, 萃取对钒的选择性降低, 单纯的萃取法要求酸浸液中锰等杂质的含量较低, 其工艺流程长。因此, 亟需一种分离钙化焙烧钒渣酸浸液中钒锰的成本低、高效、绿色的工艺方法。

笔者研究了一种有机胺萃取钒耦合 CO_2 矿化沉淀锰的新工艺, 分析了胺萃取耦合 CO_2 矿化过程的原理、钒锰元素在各相中的分配以及钒锰产品的纯度, 探究了酸浸液中钒锰浓度、有机相循环再生对钒和锰分离效果的影响, 并讨论了新方法的技术经济性。

1 试验部分

1.1 原料

试验原料采用攀钢集团钢铁钒钛股份有限公司所生产的钙化焙烧钒渣酸浸液, 其主要化学成分见表 1, 三辛胺、异戊醇、氨水等试剂均为分析纯。

表 1 钒渣酸浸液的主要金属元素含量

Table 1 Content of the major metallic elements in acid leachate of vanadium slag

g/L

V	Mn	Ca	Al	Mg	Cr	Si	Ti
23.44	3.247	0.964 6	0.080 8	3.631	0.011 35	0.083 5	0.032 5

1.2 工艺流程

笔者所在研发团队在专利 CN115074529A^[14]中提出了胺萃取耦合 CO_2 矿化分离钙化焙烧酸浸液中钒锰的新方法, 其工艺流程如图 1 所示。首先钙化焙烧后的钒渣用 38% 的硫酸进行浸出, 得到钙化焙烧钒渣酸浸液^[15], 分离出的酸浸液与一定量的胺溶液混合后通入 CO_2 , 在给定的温度下进行萃取-

矿化反应, 反应一定时间后再经过滤和澄析, 得到 MnCO_3 沉淀、一个有机的萃取相和一个萃余的水相。其中有机相中加入一定量的氨水进行反应后可得到 NH_4VO_3 沉淀, 同时实现胺的再生。再生后的有机相进行循环试验, 水相则用于配置硫酸返回酸浸系统进行循环使用。所得 NH_4VO_3 沉淀经高温煅烧即得 V_2O_5 产品。

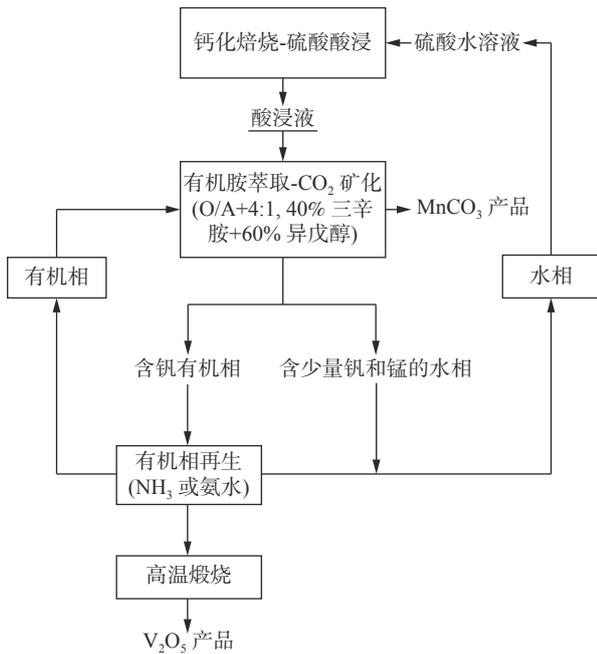


图 1 有机胺萃取耦合 CO₂ 矿化分离钙化焙烧酸浸液中钒锰的工艺流程

Fig. 1 Schematic process for separation of V and Mn in acidic leachate of calcified roasting vanadium slag

1.3 检测方法

溶液的 pH 由酸度计 (PHBJ-260, 雷磁, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 测得。酸浸液中不同价态的钒和锰的浓度都采用硫酸亚铁铵滴定的方法测定^[16-17], 其余金属元素的浓度均用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, iCAPTM, Thermo Fisher Scientific, USA) 测定。由于直接准确测量有机相中钒、锰、钙和镁的含量非常困难, 因此有机相中各金属元素的含量通过物料平衡得到。锰的沉淀率 x_{Mn} 采用式(1)计算。各金属元素的的萃取率 E 、分配系数 K_D 和选择性系数 β 分别采用式(2)~(4)计算。

$$x_{Mn} = \frac{V_I C_{Mn} - V_R C_{Mn}' - V_O C_{Mn}'' - V_S C_{Mn}'''}{V_I C_{Mn}} \quad (1)$$

$$E\% = \left(\frac{C_{Me}^{org} V_O}{C_{Me}^{aq} V_R + C_{Me}^{org} V_O} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$K_D = \frac{C_{Me}^{org}}{C_{Me}^{aq}} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{C_{Me}^{org} / C_V^{org}}{C_{Me}^{aq} / C_V^{aq}} \quad (4)$$

其中, V_I 、 V_R 、 V_O 和 V 分别为初始酸浸液的体积、萃余水相体积、有机萃取相的体积和洗水的体积, L; C_{Mn} 、 C_{Mn}' 、 C_{Mn}'' 和 C_{Mn}''' 分别为初始酸浸液、萃余液、萃取液和洗水中锰的浓度, g/L; C_{Me}^{org} 和 C_{Me}^{aq} 分别为有机萃取相和萃余液中金属元素的浓度, g/L。

2 结果与讨论

2.1 胺萃取耦合 CO₂ 矿化过程的化学基础

钒在水溶液中存在多种离子形体^[18], 通过硫酸亚铁铵滴定的方法测定酸浸液中各价态钒的浓度, 结果表明酸浸液中的钒几乎全部都是正五价, 五价钒在不同 pH 条件下也有不同的形式存在, 包括阳离子和阴离子形式。根据钒渣酸浸液中钒和硫的浓度以及 V-S-H₂O 体系中各物种之间相互转化的反应方程式和平衡关系^[18-20], 可得到 298.15 K 下 V(V)-S-H₂O 体系中各物质的活度与溶液 pH 的关系 (图 2)。由图 2 可知, 在强酸性条件下 (pH < 1.5), 五价钒主要以 VO²⁺ 形式存在。当溶液为弱酸性时, 五价钒可能以 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻、HV₁₀O₂₈⁵⁻、V₁₀O₂₈⁶⁻、H₂VO₄⁻ 等阴离子形式存在。此外, 由于体系中含硫酸根, 当钒的活度较低时, 五价钒可能以 VO₂SO₄⁻ 形式存在。当溶液为碱性时, 五价钒以 HV₂O₇³⁻、H₂VO₄²⁻ 等阴离子形式存在。滴定测得钙化焙烧酸浸液中硫的活度为 0.538 4, 钒的活度为 0.513 7 且酸浸液的 pH 为 2.79, 因此该酸浸液中的钒主要是 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 的形式。在酸性体系中 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 可与叔胺成盐 (式(5)), 由于叔胺碳链的亲油性使得 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 以季铵盐的形式被萃取到有机相中。

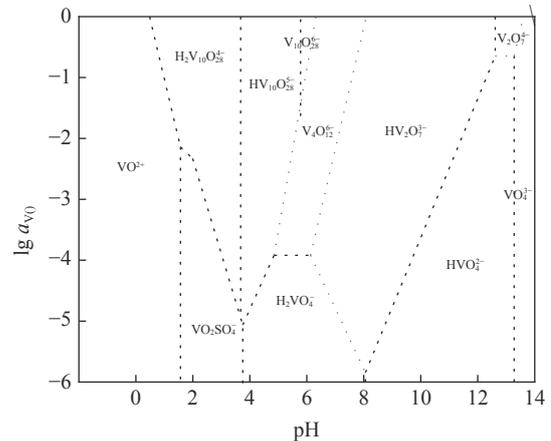
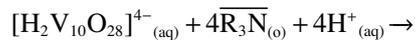
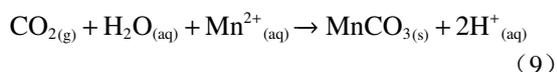
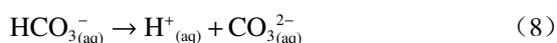


图 2 V(V)-S-H₂O 体系在 298.15 K 时的活度-pH 关系
Fig. 2 Activity-pH diagram of the V(V)-S-H₂O system at 298.15 K



同时, 由于通入 CO₂ 气体, CO₂ 在酸浸液中溶解发生 CO₂ 矿化反应, 锰以碳酸锰沉淀, 反应式如式(6)~(9)所示。



$$\text{pH} = \frac{\lg K_{\text{sp}} - \lg C_{\text{Mn}} - \lg [K_{\text{a},1} K_{\text{a},2} K_{\text{H}} P_{(\text{CO}_2)}]}{2} \quad (10)$$

根据上述化学反应平衡,可由式(10)得到生成碳酸锰沉淀的理论 pH 值。当体系的 CO₂ 分压为 0.1 MPa 时,由式(10)得到酸浸液中的锰开始沉淀的 pH 为 4.57,沉淀完全的 pH 为 6.46。由于有机胺萃取溶液中的 H⁺,萃取后的水相 pH 升高。为了实

现钒锰的高效分离以完全沉淀出酸浸液中的锰,控制加入的有机胺的量和 CO₂ 流量,保持溶液的 pH 在 6.46 以上。

2.2 钒、锰、钙、镁在有机萃取相-萃余水相-固相中的分配

根据项目组前期研究成果,在最佳反应条件下(288.15 K、CO₂ 压力 0.70 MPa、酸浸液体积 25 mL、胺体积浓度为 40%、油水相比(O:A)为 4:1、反应时间 360 min),对钒、锰、钙、镁在有机萃取相、萃余水相和固相中的平衡组成进行试验研究,结果如表 2 所示。

表 2 酸浸液主要金属元素在有机萃取相和水相中的平衡浓度
Table 2 Equilibrium concentration of major metallic elements both in organic and aqueous phases

元素	各相平衡浓度/(g·L ⁻¹)			萃取率 E/ %	分配系数 K _D	选择性系数 β
	酸浸液	萃余水相	有机萃取相			
V	23.44	0.053 3	5.828	99.77	109.4	
Mn	3.247	0.068 6	0.000 431	2.833	0.006	17 403.6
Mg	3.516	3.134	0.015 5	1.940	0.004 946	22 108.52
Ca	0.964 6	0.599 2	0.011 45	7.10	0.019 11	5 722.14

表 2 表明 4 个主要金属元素中,钒在胺萃取相和萃余水相中的分配系数最高,达到 109.4,而锰、钙和镁在有机相的分配系数都极低,因此使得萃取操作对钒具有极高的选择性,钒锰之间的选择性系数可达 17 403.6。酸浸液中钒的浓度由初始的 23.44 g/L 降低至 0.053 3 g/L,酸浸液中的锰经 CO₂ 矿化沉淀后由初始的 3.247 g/L 降低至 0.068 6 g/L,酸浸液中 99.45% 的钒被萃取到有机萃取相,97.83% 的锰进入到固相,实现了酸浸液中钒锰的有效分离。反应后水相中的镁由初始的 3.516 g/L 降低至 3.134 g/L,钙由 0.964 6 g/L 降低至 0.599 2 g/L,可见酸浸液中的钙和镁主要保留在萃余水相中。

2.3 V₂O₅ 和 MnCO₃ 产品纯度分析

高选择性的分离过程有利于提高钒和锰产品的纯度。酸浸液经胺萃取耦合 CO₂ 矿化过程得到的 MnCO₃ 沉淀,经过过滤、洗涤和干燥得 MnCO₃ 产品,其组成如表 3 所示。由表 3 可知,碳酸锰(以 Mn 计)的质量含量可达 45.27%。沉淀中钙、镁、钒杂质金属离子的含量较高。沉淀中含有钙和镁是因为 CO₂ 矿化以固体碳酸盐形式对金属元素进行回收,在本体系中后期也会有部分碳酸钙和碳酸镁生成。在 298.15 K 时, MnCO₃ (K_{sp} = 1.8 × 10⁻¹¹) 比

CaCO₃ (K_{sp} = 2.8 × 10⁻⁹) 和 MgCO₃ (K_{sp} = 3.5 × 10⁻⁸) 的 K_{sp} 小,因此可以通过调节溶液的 pH 值实现锰和钙镁的分步沉淀。

表 3 有机胺萃取耦合 CO₂ 矿化过程沉淀的主要元素含量
Table 3 Content of the major metallic elements in the precipitation of the simultaneous amine extraction and CO₂ mineralization process %

V	Mn	Ca	Mg	Cr	Ti
0.685 7	45.27	0.757 4	0.443 9	<0.01	<0.01

向胺萃取相中加入 25% 氨水,可形成偏钒酸铵沉淀,进而实现钒的回收和胺的再生。所得偏钒酸铵经煅烧得到 V₂O₅ 产品,其组成和纯度如表 4 所示。表 4 表明, V₂O₅ 产品中 V₂O₅ 的含量可达 99.56%。此外,含有 0.034% 的 Mn、0.211 7% 的 Ca、0.328 6% 的 Mg 以及极少量的其他杂质元素。可见通过加氨沉淀能够高选择性地回收有机萃取相中的钒。

2.4 酸浸液中钒锰浓度对钒锰分离的影响

为了探究原始酸浸液中钒锰浓度对钒锰分离效果的影响,在温度为 288.15 K、CO₂ 压力为 0.70 MPa,控制酸浸液体积为 25 mL、相比(O:A)为 4:1、胺体积浓度为 40%、反应 360 min 的情况下比较不同

钒锰浓度的酸浸液中钒锰分离效果。其中,试验中所用的两种钒锰浓度不同的酸浸液的化学组成如表5所示。由表5可知,酸浸液-1与酸浸液-2中钒的浓度相当,锰的浓度仅为酸浸液-2的约1/3,其他金属元素浓度较低,影响较小。

表4 V₂O₅产品的化学成分
Table 4 Content of the major chemical compound in V₂O₅ product

V ₂ O ₅	Mn	Ca	Mg	Al	Ti	Fe
99.56	0.034	0.211 7	0.328 6	<0.01	<0.01	<0.01

表5 两种酸浸液中各金属元素含量
Table 5 Content of the major metallic elements in two kinds of acid leachate

	V	Mn	Ca	Mg	Al	Cr	Si	Ti
酸浸液-1	23.44	3.247	0.964 6	3.631	0.080 8	0.011 4	0.083 5	0.032 5
酸浸液-2	24.50	9.750	0.800	3.530	0.033 8	0.012 9	0.028 9	0.004 2

不同钒锰浓度的酸浸液中钒锰分离的效果如表6所示。在相同反应条件下,对于两种不同钒锰浓度的酸浸液,钒的萃取率均可以达到99%以上,钒的分配系数由V/Mn为7.22时的109.4降低至V/Mn为2.51时的75.78,这是由于酸浸液中钒浓度增大,有机萃取相对钒的萃取量一定,萃余液中钒浓

度增大。当V/Mn浓度由7.22降低至2.51时,锰的沉淀率由97.92%降低为59.59%,有机相对锰的萃取率从2.833%增大至37.86%,钒锰的选择性系数由17 403.6降低至20.43。这是由于锰的浓度增大,有机胺浓度不变,有机胺萃取H⁺能力降低,溶液pH降低,不利于锰的沉淀。

表6 酸浸液浓度对钒锰分离的影响
Table 6 Effect of acid leachate concentration on the separation of V and Mn

V/Mn	钒的萃取率/%	锰的萃取率/%	锰的沉淀率/%	钒的分配系数	钒锰的选择性系数
酸浸液-1	7.22	99.94	2.833	97.92	109.4
酸浸液-2	2.51	99.76	37.86	59.59	75.78

2.5 胺萃取剂循环再生性

胺萃取剂的循环再生是决定萃取-矿化耦合工艺工业应用可行性的关键因素。将反应后的有机相和氨水以体积比(O:A)25:1进行混合,在温度为303.15 K、反应时间为2.5 h、转速为300 r/min条件下,进行有机相再生试验并完成五次重复试验,研究胺的再生率和再生胺分离钒锰的效果。

胺萃取剂再生后循环使用对钒的萃取率和锰的沉淀率的影响如图3所示。由图3可知,胺萃取剂再生后其萃取性能保持稳定,再生循环5次,钒的萃取率仍保持在97.09%,锰的沉淀率保持在96.96%。这表明加入氨水能够有效再生三辛胺-异戊醇萃取剂,同时回收钒产品,该胺萃取剂具有很好的稳定性,经再生后可循环使用。

2.6 技术经济性比较

为了进一步明确新分离工艺方法的经济性,对胺萃取耦合CO₂矿化方法和碳酸盐沉淀法分离酸浸液中钒锰的消耗和成本进行了比较和估算。由于在新分离工艺中有机相是循环利用的,有机相的损

失主要是由于稀释剂溶解在水相,因此在这里主要考虑稀释剂异戊醇的消耗。碳酸盐沉淀法中硫酸的主要作用是调节pH至1~3,这个值与酸浸液的初始pH相近,近似以碳酸铵和硫酸的物质的量比为1:1进行计算。结果表明,生产1 t V₂O₅,采用胺萃取耦合CO₂矿化方法需要消耗3.218 t 25%氨水(单价:950元/t)和0.2 t 异戊醇(单价:19 000元/t),共需6 857.1元,而碳酸盐沉淀法需要消耗2.28 t 碳酸铵(单价:6 000元/t)和2.37 t 硫酸(单价:250元/t),共需14 273.67元。

采用碳酸盐沉淀法分离钙化焙烧酸浸液中钒锰,以碳酸铵作沉淀剂、硫酸作pH调节剂,大量碳酸铵和硫酸的加入增加了过程的成本,且整个工艺流程较为复杂,后续产生的污染较多。而采用胺萃取耦合CO₂矿化方法分离钙化焙烧酸浸液中钒锰过程需要的物料是氨水和异戊醇,其中氨水是工业上常用的工业品,具有较好的经济性,且利用CO₂矿化方法能够减少温室气体的排放,因此新方法是一种环境友好型和经济的方法。

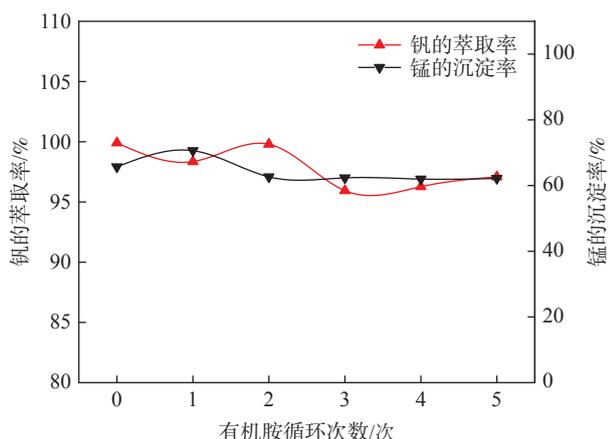


图3 有机胺萃取剂再生循环次数对分离V和Mn的影响
Fig. 3 Effect of the number of regenerated cycles organic amine on separation of V and Mn

3 结论

胺萃取耦合CO₂矿化能够实现钒渣钙化焙烧酸浸液中钒锰的高效分离。在最佳反应条件下,酸浸液中99.45%的钒富集到有机萃取相中,97.83%的锰进入到固相。通过氨水可将有机萃取相中的钒以偏钒酸铵形式析出,经煅烧可得高纯度的产品,同时有机相得到再生。所得碳酸锰产品中碳酸锰(以Mn计算)可达45.27%,V₂O₅产品中V₂O₅的含量可达99.56%。有机相再生后其性能未见明显下降,重复5次,钒的萃取率仍保持在97%,锰的沉淀率在96%。对于高锰钒渣酸浸液(锰的浓度为9.75 g/L),钒的萃取率仍高达99%。

参考文献

- [1] Li Peng, Xiang Guohong, Wang Yongjun, *et al.* A review on the application of vanadium[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2021, (1): 72-73.
(李鹏, 向国洪, 王勇军, 等. 钒的应用研究综述[J]. *化工管理*, 2021, (1): 72-73.)
- [2] Yu Tangxia, Cao Jing, Wen Jing, *et al.* Selection of additives for vanadium slag calcification roasting and process optimization[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2020, 19(3): 176-184.
(余唐霞, 曹婧, 温婧, 等. 钒渣钙化焙烧添加剂选择及工艺优化[J]. *材料与冶金学报*, 2020, 19(3): 176-184.)
- [3] Aimbetova I, Jimenez-Castaneda R, Clavijo-Blanco J, *et al.* Investigation of optical and physico-chemical properties of titanium-doped V₂O₅ nanofilms[J]. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra*, 2023, (2): 47-52.
- [4] Lv Changxiao, Zhang Ting'an, Zhang Ying, *et al.* Comprehensive recovery of vanadium from calcification roasting-acid leaching tailings[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(11): 1208-1214.
(吕昌晓, 张延安, 张莹, 等. 从钙化焙烧-酸浸尾渣中综合回收钒的研究[J]. *稀有金属*, 2020, 44(11): 1208-1214.)
- [5] Yin Danfeng, Peng Yi, Sun Zhaohui, *et al.* Influencing factors of calcified roasting and thermal analysis to the process of vanadium slag produced from Pangang[J]. *Metal Mine*, 2012, (4): 91-94.
(尹丹凤, 彭毅, 孙朝晖, 等. 攀钢钒渣钙化焙烧影响因素研究及过程热分析[J]. *金属矿山*, 2012, (4): 91-94.)
- [6] Liu Zishuai, Zhang Yiming, Dai Zilin, *et al.* Coextraction of vanadium and manganese from high-manganese containing vanadium wastewater by a solvent extraction-precipitation process[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 14(5): 902-912.
- [7] Cai Zhenlei, Feng Yali, Li Haoran, *et al.* Selective separation and extraction of vanadium(IV) and manganese(II) from co-leaching solution of roasted stone coal and pyrolusite via solvent extraction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(38): 13768-13776.
- [8] Li Daoyu, Liu Bo, Chen Ting. Methods for removing manganese from vanadium-containing leaching solution: China, CN110331298A[P]. 2019-10-15.
(李道玉, 刘波, 陈婷. 去除含钒浸出液中锰的方法: 中国, CN110331298 A[P]. 2019-10-15.)
- [9] Mei Ying, Xue Yuhua, Ye Hengpeng, *et al.* Selective separation and recovery of manganese from manganese-bearing wastewater using carbon dioxide[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2017, 68(7): 2798-2804.
(梅颖, 薛余化, 叶恒朋, 等. 利用二氧化碳选择性分离回收含锰废水中的锰[J]. *化工学报*, 2017, 68(7): 2798-2804.)
- [10] Bong-Yeolm Yeom, Lee Chang Soo, Hwang Taek-Sung. A new hybrid ion exchanger: Effect of system parameters on the adsorption of vanadium (V)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 415-420.
- [11] Heo Seo-Jin, Jeon Jong-Hyuk, Kim Rina, *et al.* Separation of vanadium and tungsten from spent SCR DeNOX catalyst by ion-exchange column[J]. *Resources Recycling*, 2021, 30(4): 54-63.
- [12] Cai Zhenlei, Feng Yali, Zhou Yuzhao, *et al.* Selective separation and extraction of vanadium (V) over manganese (II) from co-

- leaching solution of roasted stone coal and pyrolusite using solvent extraction[J]. *Jom*, 2013, 65(11): 1492–1498.
- [13] Kumar Jyothi Rajesh, Shin Shun Myung, Yoon Ho Sung, *et al.* Separation and recovery of vanadium from synthetic leach liquor solutions containing iron, calcium, sodium, aluminum, and manganese by the solvent extraction technique[J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(6): 819–828.
- [14] Liu Changjun, Hu Ke, Liu Yingying, *et al.* A method for separating vanadium and/or manganese from calcified acid leaching solution by organic amine extraction coupled with CO₂ mineralization: China, CN115074529A[P]. 2022-09-20. (刘长军, 胡可, 刘颖颖, 等. 一种有机胺萃取耦合 CO₂ 矿化分离钙化焙烧酸浸液中钒和/或锰的方法: CN115074529A[P]. 2022-09-20.)
- [15] Shen Biao. Temperature control of acid leaching process for calcified clinker of vanadium slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 30–36. (申彪. 钒渣钙化焙烧熟料酸浸工艺温度控制[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 30–36.)
- [16] GB/T 8704.5-2020. Ferrovandium. Determination of vanadium content. The ammonium ferrous sulfate titrimetric method and the potentiometric titrimetric method[S]. (GB/T 8704.5-2020. 钒铁 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电位滴定法[S].)
- [17] GB/T 1506-2002. Manganese ores. Determination of manganese content. Potentiometric method and ammonium iron(II) sulphate titrimetric method[S]. (GB/T 1506-2002. 锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法[S].)
- [18] Zhou Xuejiao. Pourbaix diagrams for V-S-H₂O system and dissolution kinetics of vanadium trioxide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010. (周雪娇. V-S-H₂O系E-pH图及V₂O₃溶解动力学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.)
- [19] Zhou Xuejiao, Wei Chang, Li Xingbin, *et al.* Thermodynamics of vanadium-sulfur-water systems at 298 K[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 106(1-2): 104–112.
- [20] Chen Bianfang, Huang Sheng, Liu Biao, *et al.* Thermodynamic analysis for separation of vanadium and chromium in V(IV)-Cr(III)-H₂O system[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(3): 567–573.

编辑 杨冬梅

深耕钒电池储能产业 攀枝花全力建设“中国钒电之都”

5月12日, 攀枝花市发布《“中国钒电之都”——攀枝花市钒电池储能产业发展规划(2023-2030年)》, 抢抓储能产业发展新机遇, 充分发挥攀枝花市发展钒电池产业得天独厚的资源优势和雄厚的产业基础优势, 全力建设“中国钒电之都”。

根据《规划》, 按照“资源就地转化, 产业集聚发展, 材料装备双轮驱动”的总体思路, 重点打造钒电池“装备制造+材料(1+1)”特色产业集群, 建设“中国钒电之都”; 构建“钒电池+锂/钠储能、氢储能、抽水蓄能”的“1+N”储能产业体系, 培育发展千亿储能产业。到2025年, 力争形成电堆800MW(占全省规划1GW的80%)和2GWh钒电池容量生产能力, 产值100亿元, 约占全国钒电池储能市场的28%; 储能产业产值达到500亿元。到2030年, 形成1.5GW电堆和4GWh的钒电池成套装备和系统集成能力, 产值280亿元, 约占全国钒电池储能市场的35%; 储能产业总产值达到1100亿元。

重点任务为, 2023-2025年, 聚焦电堆、钒电解液、示范应用三个重点, 抢占钒电池产业发展先机; 2026-2030年, 重点发展钒电解液、钒电池制造和应用推广三个方面, 做好回收服务、技术创新和商业模式创新三项工作, 建成钒电池全产业链。在园区布局上, 根据《攀枝花市工业园区“十四五”产业发展规划》及园区条件、现有项目, 形成“2+1”钒电池储能产业园区和“1+2+2”锂/钠储能产业园区。

摘自 <http://www.panzhihua.gov.cn/zw/gk/gzdt/bdyw/4452442.shtml?eqid=e217badc000c6c7e0000002646e2217>