

从含钒酸浸液中萃取提钒的研究进展

项新月, 叶国华, 朱思琴, 荣一阳, 张云, 宋昌淑

昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TF804.2; TF841.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0170-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.07.008

摘要 针对含钒酸浸液净化与富集的难题, 评述了其萃取提钒的研究进展。常规萃取时, 酸性磷类萃取剂具有萃钒效率高、分相快等优点, 但其除杂不彻底, 且需消耗大量的酸; 碱性胺类萃取剂具有较好选择性, 且除杂彻底, 但易产生第三相; 螯合萃取剂能缩短萃取流程, 萃余液中的游离酸还可循环使用, 具有良好经济效益, 但其降解问题仍未得到解决。新型萃取方法中, 液膜萃取工艺简单、传质效率高、金属离子富集比高, 但存在萃取流程长、药剂用量大、有机相损失多等缺点; 离子液体具有许多优势, 但由于其制备成本高, 尚无法大规模投产应用; 微乳液萃取具有分离速度快、分离效率高和选择性好的优点, 但会产生氨氮废水; 近年来协同萃取被广泛研究, 但如何有效抑制拮抗作用使其充分发挥作用, 尚需进一步研究。

关键词 钒; 酸浸; 萃取; 萃取剂; 液膜萃取; 离子液体

0 引言

钒作为一种重要的战略资源^[1], 在钢铁、化工、航空航天、新型能源等领域得到了广泛的应用^[2]。传统提钒主要采用焙烧后浸出的方法^[3-4], 但焙烧过程会产生烟气污染环境, 且焙烧后再浸出流程复杂, 钒转浸率低^[5]。针对焙烧后浸出的不足, 学者们进一步提出了全湿法提钒的技术^[6]。全湿法提钒一般采用直接酸浸, 但酸浸会引入较多的杂质, 如 Fe、Mg、K、Al、P 等^[7], 故酸浸液进一步提钒需要净化与富集。

含钒溶液的净化与富集主要有化学沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法^[8]。化学沉淀法是一种常用的方法, 但其存在对含钒溶液自身的溶液性质要求很高、除杂剂的量难以控制等问题^[9]; 离子交换法主要适用于处理弱酸性或弱碱性且杂质含量低的含钒溶液, 并因离子交换树脂容易“中毒”等缺点难以得到广泛应用^[10]; 溶剂萃取法因其对钒的富集程度高、除杂彻底、操作较为便捷被广泛应用在净化富集作业中, 其可以弥补化学沉淀法和离子交换法的不足, 具有很好的工业化前景^[11]。

鉴于此, 综述分析了酸浸液中钒的存在形态与杂质离子, 从常规萃取法与新型萃取法两方面重点评述了含钒酸浸液萃取提钒的研究进展, 以期为业内提供

参考。

1 溶液中钒的存在形态

杂质离子的净化去除与钒的有效富集, 是从含钒酸浸液中进一步提钒的主要难题。钒在溶液中有多种价态及存在形式, 这些都会直接影响萃取提钒的性能。为此, 在分析前人研究结果的基础上, 对含钒酸浸液中主要的杂质及其分离问题进行了总结, 并根据相关文献分析了 V 的存在形态。

含钒酸浸液中主要的杂质元素有 Cr、Fe、Si、Mo、P 等, 其中 Cr 与 V 的物理化学性质相近、分离难度很大^[12]; Fe(III) 的水解 pH 值较低, 水解后易形成胶状沉淀会吸附钒造成钒损失^[13]。如 V、Fe、Cr 等元素在水溶液中形成的杂多酸离子具有较复杂的离子结构, 由于金属元素被包裹在离子中心位置, 从而难以从混合溶液中有效分离和回收这些金属元素; 当含钒酸浸液中的 P 浓度过高时, 后续钒的沉淀反应便难以发生, 且会严重降低 V₂O₅ 的纯度, 故而在 P 含量高的酸浸液中提取高纯 V₂O₅ 是一个很大的挑战。

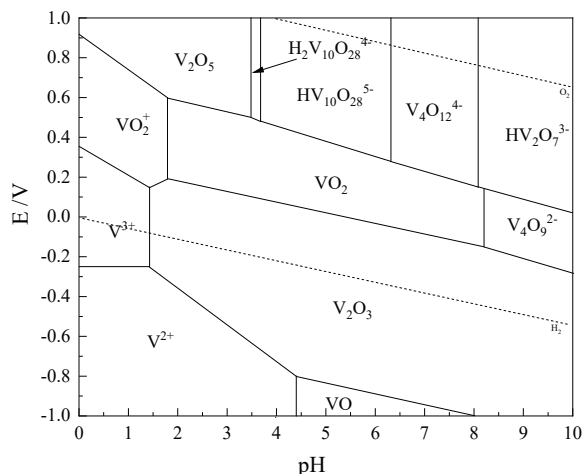
在含钒溶液中, 钒主要以 V(IV) 和 V(V) 两种价态存在, 它们的存在形态与溶液 pH 值、杂质元素等多种因素有关。绘制了 V-H₂O 在室温下的 E-pH 图, 如图 1 所示。

收稿日期: 2022-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964028)

作者简介: 项新月(1999—), 女, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 研究方向为钒的提取, E-mail: xinyue_xiang@163.com。

通信作者: 叶国华(1981—), 男, 博士, 副教授, 长期从事钒资源的物理分选与化学提取研究, E-mail: ghye581@163.com。

图 1 V-H₂O, E-pH 图^[14]Fig. 1 E-pH Diagram of V-H₂O solution

根据图 1, 强酸性条件下 V(IV) 主要以 VO_2^+ 阳离子存在, VO_2^+ 的含量随着 pH 值的增加而降低, 在 pH 值从 2 升高到 9 时容易以 VO_2 析出。V(V) 形态组成更为复杂, 在强碱环境下 V(V) 主要是以 VO_4^{3-} 存在, 随着溶液 pH 值的降低, VO_4^{3-} 不断与 H^+ 结合生成 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, 在 pH 值从 12 降到 9 时, 钒主要以 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 HVO_4^{2-} 、 $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ 存在; pH 从 7 降到 4 时, 溶液开始逐渐变黄, 这是由于 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 与 H^+ 结合生成 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 离子聚合度较高, 结构复杂, 呈三维环状结构, 水溶液呈橘黄色, 若溶液中钒的浓度较高, 钒离子则会聚合成焦钒酸根^[15]; 当溶液 pH 从 2 降到 1 时, 溶液中的钒聚合度增大, 多钒酸根离子容易被破坏, 然后析出水合五氧化二钒; 当溶液酸性很强、 $\text{pH} < 1$ 时, 钒在溶液中以 VO_2^+ 存在。总体来看, 随着 pH 的降低, 溶液逐渐由无色变为黄色, 再到红色, 甚至可能有水合五氧化二钒析出, 其主要的反应平衡式列于表 1。

表 1 溶液在不同 pH 下的主要反应平衡式

Table 1 Main reaction equilibrium equations of solution at different pH

序号	方程式	pH 范围
1	$2(\text{VO}_4)^{3-} + 2\text{H}^+ = (\text{V}_2\text{O}_7)^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$10.0 \leq \text{pH} \leq 12.0$
2	$2(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-} + 4\text{H}^+ = (\text{V}_4\text{O}_{12})^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 9.0$
3	$5(\text{V}_4\text{O}_{12})^{4-} + 8\text{H}^+ = 2(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} \leq 7.0$
4	$3(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{4-} + \text{H}_2\text{O} = 3(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{3-} + 3\text{H}^+$	$1.8 \leq \text{pH} \leq 6.5$
5	$6(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{4-} + 24\text{H}^+ = 5\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} + 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 1.6$
6	$(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{4-} + 14\text{H}^+ = 10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} < 1.0$

2 溶剂萃取法提钒

常规溶剂萃取法提钒主要采用酸性磷类萃取剂、碱性胺类萃取剂和螯合萃取剂等; 新型萃取方法有液膜萃取法、离子液体萃取法、微乳液萃取法以及协同萃取法等。

2.1 常规萃取法

酸性磷类萃取法常见的萃取剂有 P204(二(2-乙基己基)磷酸酯)^[16]、P507(2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯); 碱性胺类萃取法主要用伯胺、叔胺和季胺盐类作萃取剂^[17]; 螯合类萃取法的萃取剂主要为羟肟类如 Lix984、M5640、HBL101 等。

2.1.1 酸性磷类萃取剂

酸性磷类萃取剂是提取 V(IV) 最常用的萃取剂, 其中以 P204 的萃钒能力较强^[18]。除 P204 外, 其他酸性磷类萃取剂应用于萃取提钒相对较少。冯雪茹等^[19]通过试验对比了 P204、N1923、P507 萃取提钒的效果, 发现 P204 对钒的萃取率和钒铁分离效率明显高于其他两种萃取剂。田宇楠等^[20]比较了 P507 和 P204 的萃钒能力, 在最佳条件下 P204 体系中钒的一级萃取率可高达 95.84%, 反萃率达到 89.42% 以上; P507 一级萃取率达 91.17%, 反萃率仅为 61.47%。故而得出, P204 的萃钒性能要明显优于 P507。

P204 的萃取能力主要决定于金属离子与其配位原子结合形成的络合物的稳定性, 这种稳定性与金属离子的价态有关, 高价态的金属离子与 P204 形成的络合物的稳定性高于低价金属离子与其形成的络合物的稳定性^[21]。因此 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (低含量) 不易与 P204 形成稳定络合物。

Fe^{3+} 在酸浸液中与 P204 的反应式见式 (1); 前述可知, 酸浸液中的钒离子主要以 VO_2^+ 、 VO_2 存在, 由于基团结果差异且 VO_2^+ 离子价态更高而更易被 P204 萃取, 故通常将 V(V) 还原为 V(IV)^[22], 其萃取反应见式 (2)。



式中: HR_2PO_4 为 P204, $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, 右下角 (O) 表示有机相, 未加下角表示水相, 下同。



冯雪茹等^[19]研究了 P204 对 V(V)、V(IV) 的萃取性能, 发现 V(IV) 的被萃取性能明显优于 V(V), 在 $\text{pH} = 2.4$ 、有机相组成 20%P204+80% 磺化煤油、相比 (O/A)=1:1、震荡时间 8 min 条件下 V(IV) 萃取率可以达到 96.36%, 远高于 V(V)。针对 V^{4+} 、 Fe^{3+} 的萃取分离, 在温度 30℃、 $\text{pH} = 1.6$ 、有机相 30%P204+15%TBP+55% 磺化煤油、相比 (O/A)=3:1、震荡时间 8 min 的条件下采用 3 级错流萃取, 钒萃取率达到 98.17%, 钒铁分离系数为 126.7, 达到了较好的钒铁分离效果。田宇楠等^[20]选用 P204 萃取体系, 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 以避免铁元素进入有机相中, 采用硫酸作为反萃剂, 反萃时间 8 min、温度为 40℃、O/A=3:1、反萃液 (H_2SO_4) 体积浓度 15%, 铁等其他离子几乎不进入反萃取水相, 钒与铁等有价值金属元素可以得到有效分离。

总体来看,酸性磷类萃取剂对 V 的萃取率很高,分相很快,但选择性较差,钒铁分离仍存在困难,现有的处理办法主要是将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 再进行萃取或者添加络合剂,虽然可以有效降低铁的萃取率,但同时钒的损失也较大。

2.1.2 碱性胺类萃取剂

胺类萃取剂是以 N 原子为萃取功能基、阴离子交换为特征的碱性萃取剂^[23],适用于萃取 V(V) 阴离子,常见的碱性胺类萃取剂包括伯胺、叔胺和季胺类^[24]。胺类萃取剂在萃取金属的时候一般会伴随着水分子进入有机相,使有机相中萃合物的溶解性增大,故而能提高萃取率。

传统单一伯胺的最优萃取 pH 值小于 4,在萃取钒铬渣浸出液的过程中,伯胺与氢键形成缔合物从而选择性优先萃钒,故而可以有效分离钒铬。景晓华等^[25]选用伯胺 N1923 体系,采用氢键缔合机理进行萃取分离钒铬,大大提高了萃取效率,钒萃取率高达 99.8%,钒铬分离系数达 546.58,说明伯胺对于钒铬分离效果较好。

叔胺与体系中含钒配合阴离子形成缔合物从而萃钒,一般在 pH 值为 2.0~3.2 范围内萃钒性能较好,尤其在除 Fe 杂质时性能优良,但叔胺饱和容量小、萃取剂消耗量大且易产生第三相。孙颖等人^[26]选用阴离子萃取剂 N235 对含有 Fe 的酸性含钒溶液进行萃取,适宜条件下钒铁分离系数最高为 245.61,钒铁分离效果极佳。Guohua Ye 等^[27]采用叔胺 N235 萃取提钒,发现叔胺的萃铁能力最弱,即除铁能力最强,通过 3 级逆流萃取,钒的萃取率达到 98% 以上,而 Fe 和其他杂质几乎不被共萃。Wenbo Li 等^[28]分别使用 N235/TBP、硫酸钠(Na_2SO_4)和碳酸钠(Na_2CO_3)从风化壳钒钛磁铁矿的直接酸浸溶液中有效提取和分离钒,在适宜条件下采用 4 段逆流萃取,钒萃取率大于 96% 而铁的萃取率小于 4.5%,V/Fe 的分离系数达 541。

强碱性季胺盐与含钒溶液接触时,含钒阴离子与萃取剂中 Cl^- 发生交换,从而使钒进入有机相,季胺盐类尚存在饱和容量低以及分相平衡时间较长等问题^[29]。国内常用的季胺盐萃取剂主要是 N263,国外常用的是 Aliquat-336。Y.A. El-Nadi^[30]将 Aliquat-336 应用于硫酸工业废催化剂的处理,全流程钒回收率达 93.0%。林政隆^[31]采用季胺盐 Aliquat-336 在最佳条件下 V 的单级萃取率为 76.34%,钒硅分离系数为 21.63,钒铝分离系数为 49.84,最后得到的 V_2O_5 产品纯度为 96.7% (略含 Si 杂质),分离效果较好。李强^[32]采用 Cl^- 型 N263 为萃取剂来分离钒钨,在最佳条件下 V 的萃取率达到 97.13%,且 $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 分离系数达到 240.59,循环试验时 V 的萃取率与 $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 分离系数基本保持不变,表明该萃取剂可循环利用。

综上,伯胺对钒的选择性好,可有效萃钒,传统单一伯胺最优萃取 pH 范围一般小于 4,伯胺更加适合于深度分离浸出液中的钒铬;叔胺对含铁杂质的含钒浸出液选择性好^[33],且在 pH 值 2.0~3.2 下萃取性能更好,但叔胺萃钒时易产生第三相,目前叔胺 N235 应用较多,但其也存在饱和容量较小、萃取剂消耗量大的问题;目前季胺萃取法得到的钒产品纯度稍有不足,含有少量杂质,主要用于回收钒。

2.1.3 螯合类萃取剂

螯合类是具有螯合功能团的萃取剂,其具有两个活性基团,主要包括喹啉类和羟肟类^[34]。由于羟肟类萃取剂中羟基的氢能被金属阳离子取代,羟基中的氮原子与金属阳离子形成共价键,肟中的氮原子与金属阳离子形成配位键,从而能实现羟肟类萃取剂螯合萃取金属。喹啉类主要以 Kelex100 为主,羟肟类萃取剂则具有较多的种类,如 Lix984、M5640、HBL101 萃取剂等^[34]。许亮等人^[9]采用萃取剂 HBL101,高酸溶液中 Fe、Al、Ca、Mg 等杂质离子几乎不被萃取,而 V(V) 的单级萃取率可达到 98%,使用该方法可以在高酸度下萃取钒,规避了 P204 萃取工艺中的酸度调节、还原等步骤,同时萃余液中的游离酸未被消耗可循环使用,但还存在无法降解且螯合萃取剂价格昂贵等问题,目前尚难以大规模应用。

2.1.4 常规萃取法小结

以 P204 为代表的酸性磷类萃取剂以其技术成熟、化学稳定性高、萃钒率高等优点得到了广泛应用,但尚存在除杂效果不彻底以及生产成本低、废水处理难度大等问题;相对而言,碱性胺类萃取剂具有较好的除杂效果和选择性,但易产生第三相,同时也存在着环境污染问题;螯合萃取剂可以避免酸度调节和还原等步骤,能够高效地萃取钒并除杂彻底,但价格昂贵且难以降解,羟肟类萃取剂具有高的钒萃取率,但稳定性较差存在安全隐患。因此,研究出能够高效萃取、化学稳定性高、环境友好、生产成本低新型萃取剂,是当前研究的重点之一,故而进一步发展出新型萃取方法,以期能解决传统萃取方法出现的问题。

2.2 新型萃取法

新型萃取方法主要有液膜萃取法、离子液体萃取法、微乳液萃取法及协同萃取法^[35]等。

2.2.1 液膜萃取法

液膜分离技术属于溶剂萃取与反萃过程耦合为一体的膜分离操作,液膜萃取主要分为乳化液膜和支撑液膜两大类^[36]。D2EHPA 乳化液膜萃取体系有很好的分离富集钒的效果,但是其制乳、破乳工序较为复

杂,且萃取过程的溶胀现象会影响钒的富集效果;支撑液膜分离法具有选择性强、平衡速度快、回收率高、设备简单、可以连续化操作等优点,可极大地节约生产成本,并提高钒的总回收率,缩短生产周期,提高生产效率^[37]。

罗大双^[38]以 N235 为载体的支撑液膜体系从钒页岩酸浸液中直接萃取钒,当支撑液膜孔径为 0.22 μm 、 Na_2CO_3 作反萃剂且浓度为 0.6 mol/L 时,在最佳条件下钒的萃取率可达 87.73%,杂质离子 Fe、Al、P 相对于钒的分离系数分别为 191.8、350.3、163.0,表明支撑液膜技术对分离富集钒有较好的效果。刘红等人^[37]选用 N235 为载体的支撑液膜体系,当萃取剂的体积浓度 10%、煤油为稀释剂、 Na_2CO_3 作反萃剂且浓度为

0.6 mol/L、料液相 pH=1.8、传质时间 13 h 时,钒的萃取率可达 92%,同时 Si 的萃取率仅为 6.1%、P 的萃取率仅为 4.2%,Fe、Al 等金属离子的萃取率均低于 2%。

液膜萃取技术作为一种新兴的萃取技术具有非常好的应用前景,其中支撑液膜分离法具有选择性强、平衡速度快、回收率高、设备简单、可以连续化操作等优点,可极大地节约生产成本,并提高钒的总回收率,缩短生产周期,提高生产效率。

2.2.2 离子液体萃取法

离子液体是“有机阳离子和有机阴离子”或者“有机阳离子和无机阴离子”构成的液态物质,根据阳离子的不同可以将其分为季铵盐类、季磷盐类、咪唑类、吡啶类等,其结构如图 2 所示^[39]。

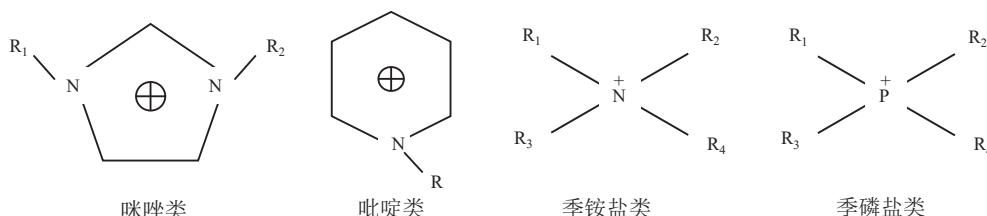


图 2 离子液体阳离子化学结构^[38]

Fig. 2 Chemical structure of ionic liquid cations

钒的阴离子在中性条件下能与离子液体中的有机阳离子结合,钒的分离和提取受到钒的组成、萃取剂结构和稀释剂之间强相互作用的影响。

LUO D S 等^[40]采用离子液体 TOMAC(三正辛基甲基氯化铵)萃取提钒,在 TOMAC 浓度 20%、初始水相 pH 1.8、相比(O/A)1:10、萃取时间 2 min 的条件下,通过三级萃取分离了 98.1% 的钒,得到 V 与 Fe、Al、Mg、K 和 P 的分离系数分别达 139.3、173.2、618.4、423.8 和 196.1。魏君怡^[41]以 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ 离子液体为萃取剂研究了钒的萃取,发现 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ 以阴离子交换机理萃取提钒, $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ 与 HVO_4^{3-} 形成萃合物而进入有机相,萃合物结构为 $[\text{C}_8\text{mim}]_2[\text{HVO}_4]$ 。He J H^[42]使用 $[\text{Omim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{Omim}]\text{Br}$ 和 $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$ 作为萃取剂,在平衡时间为 60 s、温度为 25 $^\circ\text{C}$ 的条件下,V 的萃取率分别达到 97.93%、96.59% 和 87.01%。周超等人^[43]用质量浓度 50.0 g/L 的 $[\text{Omim}]\text{Cl}$ 离子液体作萃取剂,在萃取时间 30 s、萃取温度 25.0 $^\circ\text{C}$ 、水相 pH=8.05 的条件下,钒萃取率为 96.2%,且其他杂质几乎不被共萃,最终得到的 V_2O_5 纯度很高。

离子液体是一种结构可调的绿色溶剂,已在萃取金属离子领域得到广泛研究与应用,但在萃钒领域相关研究相对较少,故将离子液体运用到萃钒中具有较高研究和实用价值。

2.2.3 微乳液萃取法

微乳液粒子尺寸一般在 10~100 nm,制备微乳液

用到表面活性剂的用量较大,为 5%~20%。微乳液是热力学稳定体系,只要体系的化学组成和物理状态不变,就会始终保持稳定^[44]。微乳液萃取法采用的萃取剂主要有 W/O、Aliquat 336、N263/异戊醇/煤油/氢氧化钠溶液反胶束微乳液体系等。

郭赓等人^[45-46]通过可循环微乳液萃取法从高磷钒渣中回收钒,通过微乳液萃取分离水介质中的 V 和 P,研究了各种因素对 V、P 分离的影响,在最佳条件下 V 的萃取效率可达到 99.9%,而 P 的萃取率低至 5.5%,而且微乳液产生的废水都是可回收的,故具有可持续性和环境友好的优点。黄洁等人^[47]探索了最优的微乳液萃取条件并建立了微乳液萃钒方法,结果表明,最佳条件下钒的萃取率高达 99.97%。朱志全等^[48]考察了 N263/异戊醇/煤油/氢氧化钠溶液反胶束微乳液体系对 V、Al 的分离效果,在最佳条件下,微乳液对 V 的萃取率达到了 85.35% 左右,V、Al 的分离系数达到了 65。陈金清^[49]制备了水/N263/异戊醇/煤油组成的反相胶束和 W/O 微乳液,发现随着料液碱浓度的增高微乳液对钒的萃取率会逐步降低,最终,在最佳萃取条件下萃取率达到 90%,且几乎不萃取其他杂质。

综上,W/O、Aliquat 336、N263/异戊醇/煤油/氢氧化钠溶液反胶束微乳液体系等均有较好萃取效果,在特定条件下 N263/异戊醇/煤油/氢氧化钠溶液反胶束微乳液体系对钒铝有较好分离效果。与常规溶剂萃取相比,微乳液萃取具有分离速度快、分离效率高和

选择性好的优点^[50],并可克服液膜萃取不稳定、易溶胀和破乳困难的缺点^[51]。

2.2.4 协同萃取法

在萃取体系中,存在两种或多种萃取剂的萃取称为协同萃取。近年来,人们进行了大量的协同萃取研究,协同萃取在实际生产中具有非常重要的应用意义。

郭秋松等^[52]以石煤提钒酸浸液为研究对象,采用 D2EHPA-TBP-磺化煤油的协同萃取体系,对复杂含钒溶液萃取提钒并除 Fe、Mn、Cr 等杂质,通过控制最适宜的萃取条件,采用二段协同萃取方式,全过程 Fe、Cr、Mn 等杂质总去除率达 99.87%。师启华等^[53]采用 D2EHPA-PC88A 协萃体系,在最佳条件下,V(IV)协萃系数达到 1.52,通过结晶除 Al 和协同萃取的双重作用强化钒的净化富集过程,实现了钒与多种杂质的深度分离和高效富集。阳征斐^[54]提出一种基于“抑制-萃取”效应的 V/Fe 分离协同萃取体系,采用 P507+N235+磺化煤油的协同萃取体系,其中 N235 用以抑制 Fe³⁺的萃取,其浓度越高 Fe³⁺萃取率越低,对于酸度较高 (pH≤0.4) 的原料液,V/Fe 的分离效果仍较好,这充分证明了该“抑制-萃取”协同萃取体系对高酸度浸出液

V/Fe 分离的适用性。张一敏等^[55]提发现 Cyanex272-N235 协萃体系具有较好萃钒效果,在最佳条件下,钒萃取率达 97.7%,Si、P、Fe 共萃率分别仅 6.73%、4.39%、2.52%,Al 等其他金属离子的共萃率更是低于 2%,说明该协萃体系存在明显的正协同效果,且该体系还具备对五价钒阴阳离子双萃取能力,进一步提升了钒的萃取效率。Li^[56]以 D2EHPA/TBP 协同体系为萃取剂,从石煤浸出产生的 H₂SO₄-HF 溶液中连续萃取提钒,经过 6 级逆流萃取,钒的萃取率为 97.7%,Na、K、F、Ni 杂质几乎不被共萃。如前所述,协同萃取与普通的单萃取剂萃取相比,具有更高的萃取率、更短的萃取级数和更好的分离效果等优势。

3 不同萃取法对比

传统溶剂萃取法与新型萃取法各有千秋,其萃取剂的种类与优缺点如表 2 所示。

4 结语与展望

(1)常规萃取法更为成熟,并且在工业上的应用更为广泛。酸性磷类萃取剂具有萃钒效率高、分相快等优点;碱性胺类选择性较好,且除杂彻底;螯合萃取

表 2 溶剂萃取法的种类及优缺点

Table 2 Types, advantages and disadvantages of solvent extraction

萃取方法	主要萃取剂种类	优点	缺点
常规酸性磷类萃取法	P204、P507	萃取率高,技术成熟	易挥发、易产生第三相、钒铁难分离
	伯胺:N1923	萃取率高,技术成熟,选择性好,除杂彻底,不易产生第三相,适用分离钒铬	
常规碱性胺类萃取法	叔胺:N235	萃取率高,技术成熟,选择性好,除杂彻底,不易产生第三相,钒铁分离效果极佳	易挥发、易燃易爆
	季胺: N263、Aliquat-336	萃取率高,技术成熟,选择性好,除杂彻底,不易产生第三相,有望实现萃取剂循环利用	
常规螯合类萃取法	喹啉类: Kelex100		除杂不彻底、污染环境
	羟肟类萃取剂: Lix984、M5640 HBLI01	选择性好,萃取率高	化学稳定性较差、除杂不彻底、价格昂贵
液膜萃取法	乳液液膜: D2EHPA作载体 支撑液膜: N235作载体	工艺流程短、萃取效率高、选择性好	乳化液的形成、破乳困难,膜稳定性差
离子液体萃取法	阴离子: 卤素离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子 阳离子: 季铵盐类、季磷盐类、咪唑类、吡啶类	低挥发性、功能可调、环保	成本高
微乳液萃取法	W/O、Aliquat 336	克服了乳化液膜的缺点、分离 V、P 效果好	易产生高盐、氨氮废水、成本高
协同萃取法	NaCl-P204		
	D2EHPA-PC88A		
	D2EHPA-TBP-磺化煤油	萃取效率高、除杂彻底	部分有毒易挥发易燃易爆,易产生污染
	P507-N235-磺化煤油		
	Cyanex272-N235		

剂能缩短萃取流程,萃余液中的游离酸还可循环使用,具有良好经济效益。但传统萃取剂存在选择性差、易挥发、且部分萃取剂存在耗酸量大、除杂不彻底、化学稳定性差等缺点。

(2)新型萃取法中,液膜萃取工艺流程短、选择性好、效率高,但乳化液膜乳化液的形成和破乳困难,支撑液膜的稳定性差;离子液体具有液态范围较宽、难挥发、易设计、热熔大、导电率高等优势且对环境友好,但其成本高,无法实现大规模应用;微乳液萃取克服了液膜萃取破乳困难的问题,但会产生高盐、氨氮废水;协同萃取可以大幅提高钒的萃取率,但如何消除其拮抗作用还需进一步研究。总之新型萃取方法较传统萃取方法净化富集程度高、安全性高且环境污染小,但新型萃取法还不成熟,要运用到大规模生产中还有很长的路要走。

(3)未来萃取提钒应该具备环保、节能、高效、安全、可持续等特点。对于液膜萃取法,今后应进一步研究和开发新型萃取剂,提高液膜的稳定性,降低成本和环境污染;离子液体萃取法,未来应开发和设计更加环保、高效的离子液体,提高离子液体萃取效率和产品质量,微乳液萃取法,今后应探索新型微乳液体系,开发更加稳定、高效的微乳萃取剂,优化工艺条件和操作方法,提高微乳液分离效率和环境友好性;协同萃取法,未来应研究和开发更加复杂化、多功能的协同萃取剂,提高协同效率,并探索新型协同萃取反应体系和装置,实现钒和其他元素的高效分离和回收。

参考文献:

- [1] 胡洋,何东升,谢志豪,等.石煤型钒矿预富集技术研究现状[J].金属矿山,2018(12): 73-79.
HU Y, HE D S, XIE Z H, et al. Research status of pre-enrichment technology of stone coal type vanadium ore[J]. Metal Mine, 2018(12): 73-79.
- [2] YUAN R, LI S L, CHE Y, et al. A critical review on extraction and refining of vanadium metal[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 101: 105696.
- [3] JING W, TAO J, WANG J P, et al. Cleaner extraction of vanadium from vanadium-chromium slag based on MnO_2 roasting and manganese recycle[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121205.
- [4] YING Z W, SONG Y, ZHU K Y, et al. A cleaner and sustainable method to recover vanadium and chromium from the leaching solution based on solvent extraction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107384.
- [5] 丁满堂.含钒钢渣提钒利用研究[J].矿产综合利用,2020(6): 69-72.
DING M T. Study on vanadium extraction from vanadium-containing steel slag[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2020(6): 69-72.
- [6] 杨用龙.石煤湿法提钒工艺及其溶液化学研究[D].湘潭:湘潭大学,2010.
YANG Y L. Study on wet vanadium extraction process from stone coal and its solution chemistry[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2010.
- [7] HE Y, ZHANG Y M, HUANG J, et al. Extraction of vanadium(V) from a vanadium-bearing shale leachate through bifunctional coordination in Mextral 984H extraction system[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120452.
- [8] 谈维杰,肖连生,张贵清,等.萃取法提取铬(III)分离铁(II)的研究[J].有色金属科学与工程,2017, 8(3): 35-41.
DAN W J, XIAO L S, ZHANG G Q, et al. Extraction of chromium(III) from iron(II)[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2017, 8(3): 35-41.
- [9] 许亮.从高浓度的硫酸溶液中萃取钒的研究[D].长沙:中南大学,2013.
XU L. Extraction of vanadium from high concentration sulfuric acid solution[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [10] 陈子杨,叶国华,左琪,等.有机胺类萃取剂构效关系及其萃钒的研究进展[J].钢铁钒钛,2020, 41(3): 8-15.
CHEN Z Y, YE G H, ZUO Q, et al. Structure-activity relationship of organic amine extractants and research progress of vanadium extraction[J]. Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(3): 8-15.
- [11] TANG Y, YE G H, ZHANG H, et al. Solvent extraction of vanadium with D2EHPA from aqueous leachate of stone coal after low-temperature sulfation roasting[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129584.
- [12] 吴杨.季铵盐类离子液体对盐酸介质中金属离子的萃取分离研究[D].济南:山东大学,2022.
WU Y. Study on the extraction and separation of metal ions in hydrochloric acid medium by quaternary ammonium ionic liquids[D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [13] 边振忠.钒钛磁铁矿精矿铵盐焙烧回收有价金属的研究[D].北京:北京科技大学,2022.
BIAN Z Z. Study on recovery of valuable metals from vanadium titanomagnetite concentrate by ammonium salt roasting[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2022.
- [14] HU Y B, ZHANG Y M, XUE N N, et al. Np-pH diagrams and kinetics of V_2O_5 prepared by solution-phase hydrogen reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(4): 1290-1300.
- [15] 高嵩.钒酸铁合成方法的实验研究[D].沈阳:东北大学,2013.
GAO Q. Experimental study on the synthesis of iron vanadate[D]. Shenyang: Northeast University, 2013.
- [16] 朱思琴,叶国华,亢选雄,等.含钒酸浸液净化与富集的研究进展[J].钢铁钒钛,2022, 43(5): 10-22.
ZHU S Q, YE G H, KANG X X, et al. Research progress on purification and enrichment of acid leaching solution containing vanadium[J]. Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(5): 10-22.
- [17] 宋强,童雄,谢贤,等.溶剂萃取法分离提取镍和钴的研究现状及展望[J/OL].中国有色金属学报,2022: 1-23.
SONG Q, TONG X, XIE X, et al. Research status and prospect of separation and extraction of nickel and cobalt by solvent extraction[J/OL]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022: 1-23.
- [18] 胡艺博.从低品位石煤钒矿中提取五氧化二钒的研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
HU Y B. Study on the extraction of vanadium pentoxide from low-grade stone coal vanadium ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [19] 冯雪茹.采用P204萃取钒渣酸浸液中钒的基础研究[D].沈阳:东北大学,2015.
FENG X R. Fundamental study on extraction of vanadium from acid leaching solution of vanadium slag by P204[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [20] 田宇楠.从钒钛磁铁矿渣的废酸浸出液中萃取钒的研究[D].沈

- 阳: 沈阳理工大学, 2015.
- TIAN Y N. Extraction of vanadium from waste acid leaching solution of vanadium-titanium magnetite slag[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2015.
- [21] 朱军, 郭继科, 马晶, 等. 从含钒石煤酸浸液中溶剂萃取钒的试验研究[J]. 湿法冶金, 2011, 30(4): 293-297.
- ZHU J, GUO J K, MA J, et al. Experimental study on solvent extraction of vanadium from acid leaching solution of vanadium-bearing stone coal[J]. Hydrometallurgy, 2011, 30(4): 293-297.
- [22] 陈嘉炯. 甲烷基质膜生物反应器中钒酸盐的生物还原及胞外聚合物的响应[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- CHEN J X. Biological reduction of vanadate and response of extracellular polymer in methane matrix membrane bioreactor[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [23] 刘仕元. 钒渣中有价元素Fe、Mn、V、Cr和Ti选择性氯化及高值化基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- LIU S Y. Basic research on selective chlorination and high value of valuable elements Fe, Mn, V, Cr and Ti in vanadium slag[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2019.
- [24] 陈倩文. 脂肪酸基绿色萃取剂在稀土和钽回收中的应用[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
- CHEN Q W. Application of fatty acid-based green extractant in rare earth and thorium recovery[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [25] 景晓华. 伯胺萃取分离钒铬机理及应用基础研究[D]. 天津: 南开大学, 2018.
- JING X H. Mechanism and application of primary amine extraction and separation of vanadium and chromium[D]. Tianjin: Nankai University, 2018.
- [26] 孙颖, 张延安, 吕国志, 等. 含钒酸性溶液阴离子萃取分离钒铁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分)2021(4): 41-47.
- SUN Y, ZHANG T A, LV G Z, et al. Study on anion extraction separation of ferrovanadium from vanadium-containing acidic solution[J]. Nonferrous metals (smelting part), 2021 (4): 41-47.
- [27] YE G H, HU Y B, TONG X, et al. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 27-33.
- [28] LI W B, GUO R N, LI Y J, DONG Z H. Recovery of vanadium from direct acid leaching solutions of weathered crust vanadium - titanium magnetite via solvent extraction with N235[J]. Hydrometallurgy, 2022, 213: 105913.
- [29] 张爽. 从粘土钒矿直接酸浸液中萃取提钒的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- ZHANG S. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [30] Y. A. El-Nadi, N. S. Awwad, A. A. Nayl. A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(3): 115-120.
- [31] 林政隆. 废SCR脱硝催化剂碱浸液中钒的分离提取研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- LIN Z L. Study on separation and extraction of vanadium from alkali leaching solution of spent SCR denitration catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [32] 李强, 肖连生, 张贵清, 等. 季铵盐N263萃取分离钨酸钠中的钒[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(2): 20-27.
- LI Q, XIAO L S, ZHANG G Q, et al. Extraction and separation of vanadium from sodium tungstate by quaternary ammonium salt N263[J]. Rare metals and cemented carbides, 2017, 45(2): 20-27.
- [33] HONG L, ZHANG Y M, HUANG J, et al. A synergistic approach for separating vanadium and impurities in black shale acid leaching solution using a mixture of Cyanex272 and N235[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 335-341.
- [34] 王丽萍, 李超, 李世春. 粉煤灰中稀散金属锗的富集回收技术研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(6): 27-32.
- WANG L P, LI C, LI S C. Research progress on enrichment and recovery technology of rare metal germanium in fly ash[J]. Rare metals and cemented carbides, 2022, 50(6): 27-32.
- [35] 贾蓝波, 王玲, 郭紫璇, 等. 含钒溶液萃取分离富集钒的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3489-3504.
- JIA L B, WANG L, GUO Z X, et al. Research progress on extraction, separation and enrichment of vanadium from vanadium-containing solution[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3489-3504.
- [36] 赵倩. 液膜分离技术在环境领域的应用[J]. 广东化工, 2022, 49(16): 108-109+123.
- ZHAO Q. Application of liquid membrane separation technology in environmental field[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(16): 108-109+123.
- [37] 刘红, 张一敏, 黄晶. N235支撑液膜分离页岩提钒酸浸液及传质机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2216-2223.
- LIU H, ZHANG Y M, HUANG J. Separation of acid leaching solution and mass transfer mechanism of vanadium extraction from shale by N235 supported liquid membrane[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(9): 2216-2223.
- [38] 罗大双, 黄晶, 张一敏, 等. N235-煤油支撑液膜体系中钒萃取分离性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 33-38.
- LUO D S, HUANG J, ZHANG Y M, et al. Study on vanadium extraction and separation performance in N235-kerosene supported liquid membrane system[J]. Nonferrous Metals (smelting part), 2018(6): 33-38.
- [39] 唐悦, 叶国华, 胡渝杰, 等. 离子液体在萃取分离中的应用现状与发展趋势[J]. 矿冶, 2021, 30(6): 54-62.
- TANG Y, YE G H, HU Y J, et al. Application status and development trend of ionic liquids in extraction separation[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(6): 54-62.
- [40] LUO D S, HUANG J, ZHANG Y M, et al. Highly efficient separation and extraction of vanadium from a multi-impurity leachate of vanadium shale using tri-n-octylmethylammonium chloride[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115842.
- [41] 魏君怡. 烷基咪唑类离子液体萃取分离钒铬渣酸浸液的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- WEI J Y. Experimental study on extraction and separation of acid leaching solution of vanadium chromium slag by alkyl imidazole ionic liquids[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [42] HE J G, TAO W J, DONG G Z. Study on extraction performance of vanadium (V) from aqueous solution by octyl-imidazole ionic liquids extractants[J]. Metals, 2022, 12(5): 854.
- [43] 周超, 李勇, 薛向欣. N-辛基吡啶类离子液体对钒渣水浸液中钒的萃取机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 172-179.
- ZHOU C, LI Y, XUE X X. Extraction mechanism of vanadium from aqueous leaching solution of vanadium slag by N-octyl pyridine ionic liquid[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(1): 172-179.
- [44] 陈传林. 微乳液法从强碱性环境中提钒研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.

- CHEN C L. Extraction of vanadium from strong alkaline environment by microemulsion method[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010.
- [45] 郭赞. 微乳液萃取钒制备高纯钒产品的方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- GUO Y. Study on the preparation of high purity vanadium products by microemulsion extraction of vanadium[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [46] 郭赞, 李鸿义, 林敏敏, 等. W/O微乳液体系从沉钒废水中萃取钒[C]//第三届钒钛微合金化高强钢开发应用技术暨第四届钒产业先进技术交流会论文集. 2017: 169-173.
- GUO Y, LI H Y, LIN M M, et al. Extraction of vanadium from vanadium precipitation wastewater by W/O microemulsion system[C]//Proceedings of the 3rd V-Ti microalloyed high strength steel development and application technology and the 4th vanadium industry advanced technology exchange conference. 2017: 169-173.
- [47] 黄洁. 微乳液萃取制备高纯 V_2O_5 的方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- HUANG J. Study on the preparation of high purity V_2O_5 by microemulsion extraction[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [48] 朱志全. 微乳液提取铝酸钠溶液中钒的工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.
- ZHU Z Q. Study on extraction of vanadium from sodium aluminate solution by microemulsion[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010.
- [49] 陈金清, 朱志全, 陈传林. W/O微乳液对强碱体系中钒的萃取[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(4): 29-32+44.
- CHEN J Q, ZHU Z Q, CHEN C L. W/O microemulsion extraction of vanadium in strong alkali system[J]. Nonferrous metals (smelting part), 2010(4): 29-32+44.
- [50] 钟涛, 乐长高. 微乳液在萃取分离中的应用研究[J]. 化工时刊, 2008(10): 26-28.
- ZHONG T, LE C G. Application of microemulsion in extraction separation[J]. Chemical Times, 2008(10): 26-28.
- [51] 周富荣, 杜金萍, 万昆. 微乳液膜连续处理焦化厂含酚废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2007(3): 49-52.
- ZHOU F R, DU J P, WAN K. Experimental study on continuous treatment of phenolic wastewater from coking plant by microemulsion membrane[J]. Industrial Water Treatment, 2007(3): 49-52.
- [52] 郭秋松, 刘志强, 朱薇, 等. D2EHPA/TBP协同萃取除铁铬锰制备超纯硫酸氧钒[J]. 材料研究与应用, 2013, 7(2): 77-81.
- GUO Q S, LIU Z Q, ZHU W, et al. D2EHPA/TBP synergistic extraction of iron, chromium and manganese to prepare ultrapure vanadyl sulfate[J]. Material Research and Application, 2013, 7(2): 77-81.
- [53] 师启华. 钒页岩硫酸焙烧-协同萃取提钒工艺及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
- SHI Q H. Study on the process and mechanism of sulfuric acid roasting-synergistic extraction of vanadium from vanadium shale[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.
- [54] 阳征斐, 陈友顺, 张豪杰, 等. “抑制-萃取”法从含铁酸溶液中选择性提钒[J]. 应用化学, 2020, 37(7): 803-809.
- YANG Z F, CHEN Y S, ZHANG H J, et al. Selective vanadium extraction from ferrous acid solution by 'inhibition-extraction' method[J]. Applied Chemistry, 2020, 37(7): 803-809.
- [55] 张一敏, 薛楠楠, 刘涛, 等. 钒页岩全湿法绿色提取技术[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 520-531.
- ZHANG Y M, XUE N N, LIU T, et al. Entire wet green extraction technology of vanadium shale[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2022, 51(3): 520-531.
- [56] LI X B, DENG Z G, WEI C, et al. Solvent extraction of vanadium from a stone coal acidic leach solution using D2EHPA/TBP: Continuous testing[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 359-363.

Solvent Extraction of Vanadium from Vanadium-bearing Acid Leaching Solution

XIANG Xinyue, YE Guohua, ZHU Siqin, RONG Yiyang, ZHANG Yun, SONG Changxu

Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Aiming at the problem of vanadium purification and enrichment for vanadium-containing acid leaching solution, the research progress of vanadium extraction is reviewed. In conventional extraction, acidic phosphorus extractant has the advantages of high efficiency of vanadium extraction and fast phase separation, but its impurity removal is not complete and requires a large amount of acid. The alkaline amine extractant has good selectivity and thorough impurity removal, but it is easy to produce the third phase. Chelating extractant can shorten the extraction process, and the free acid in the raffinate can also be recycled, which has good economic benefits, but its degradation problem has not been solved. Among the new extraction methods, the liquid membrane extraction process is simple, the mass transfer efficiency is high, and the metal ion enrichment ratio is high. However, it has the disadvantages of long extraction process, large dosage of reagents, and high organic phase loss. Ionic liquids have many advantages, but they cannot be put into large-scale production and application due to their high preparation cost. Microemulsion extraction has the advantages of fast separation speed, high separation efficiency, and good selectivity, but it will produce ammonia nitrogen wastewater. In recent years, synergistic extraction has been widely studied, but how to effectively inhibit its antagonistic effect and make it fully play its role needs further study.

Keywords: vanadium; acid leaching; solvent extraction; acidic phosphorus extractant; liquid membrane extraction; ionic liquid

引用格式: 项新月, 叶国华, 朱思琴, 荣一阳, 张云, 宋昌淑. 从含钒酸浸液中萃取提钒的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 170-178.

XIANG Xinyue, YE Guohua, ZHU Siqin, RONG Yiyang, ZHANG Yun, SONG Changxu. Solvent extraction of vanadium from vanadium-bearing acid leaching solution[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 170-178.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn