

P204 萃取提钒的应用现状与发展趋势

胡渝杰, 叶国华, 唐悦, 陶媛媛

(昆明理工大学国土资源工程学院 云南 昆明 650093)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。有机磷类萃取剂 D2EHPA (P204) 非常广泛地应用于钒的萃取中, 首先阐述了钒在浸液中的存在形式影响萃取的效果, V (IV) 在溶液中主要以 VO^{2+} 的形式稳定存在于强酸性溶液中; pH 值逐渐增大时, V (V) 多以 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 的形式存在。其次本文以近几年来有机磷类萃取剂 P204 的研究为基础, 分析了有机磷类萃取剂 P204 的构效关系, 发现与磷酸基相邻的基团类型相比, 空间位阻效应作为次要因素同样重要, 基于氢键作用, 萃取剂分子之间会产生二聚体甚至多聚体, 从而改变萃取剂分子的结构与性质。最后对 P204 萃取钒的研发与应用进展以及对相关领域的未来进行了展望, 指出了 P204 萃取剂今后的研究方向。

关键词: 冶金工程; 提钒; P204; 溶剂萃取; 应用进展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.011

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0063-07

钒主要应用于钢铁工业、国防尖端技术、化学工业以及轻纺工业等领域^[1]。其次, 它还在其他方面有所应用, 如催化和玻璃工业^[2], 因此被业内人士称为“金属中的维生素”^[3]。

提钒工艺有经典的钠化焙烧水浸工艺, 缺点是金属回收率低, 环境污染严重, 资源综合利用率低, 只回收了部分钒, 针对这些缺点, 新的工艺也呼之欲出, 如钙化焙烧提钒、无盐焙烧提钒、直接酸浸提钒。近年里, 科研人员针对传统工艺的不足, 进行了大量的研究工作来改良这些传统技术。离子交换法提钒、溶剂萃取提钒等应运而生, 这二种工艺可以将全流程的回收率提高到 50%, 精钒回收率提高到 98% 以上^[4-5]。含钒矿物种类性质的不同, 提钒工艺也有所不同^[6-7], 使得浸出液中杂质类型及其含量, 钒的价态等因素出现很大的区别, 极大的影响到后续步骤净钒和沉钒^[8]。

离子交换法应用较灵活^[9], 但离子交换法存在有树脂耗量大、对原料的适用性低以及容易“中毒”等缺点^[10]。所以大多数的研究还是集中在酸性络合物浸液的溶剂萃取上, 溶剂萃取具有以下特性: 选择性强、处理能力强、产品纯度高及易于

实现自动化^[11]。在溶剂萃取的过程中很多杂质能跟着钒一同进入有机相中, 所以须进行预处理, 把易进入有机相的杂质经过变成不易被萃取的状态, 由此能体现溶剂萃取的选择性^[12]。同时溶剂萃取法可有效地将钒萃取到有机相, 有机相可以通过反萃再生循环使用, 操作较为简单, 弥补了离子交换法在经济上、环境上、生产能力上的缺陷, 具有很好的工业化前景。在不同的浸出液体系下往往选择的萃取剂也不同, 所以要根据所选择的体系来慎重选择萃取剂^[13], 溶剂萃取被广泛用于金属的净化与富集, 特别是从硫酸介质的低浓度钒溶液中提取钒^[14], 其中 P204 酸性萃取剂可以有效的从酸性溶液中把选择性地钒提取出来, 而不是其他杂质^[15]。

酸性磷类萃取剂具有萃取率高等优点。而萃取率是由萃取剂的性能和效能由其结构和一系列影响因素决定的, 所以, 笔者主要以 P204 的构效关系和 P204 作为主萃取剂的时候影响萃取率的一系列因素的研究进展进行了综述, 并对相关领域进行了展望, 希望能作为一个良好的参考。

收稿日期: 2020-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51964028, 51304090)

作者简介: 胡渝杰 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属钒钛的提取。

通信作者: 叶国华 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为金属冶金。

1 P204 萃钒

1.1 钒在溶液中的存在形式

钒在萃取的过程中与其存在形式有直接关联,因为钒在水溶液里的存在形式与 pH 值和钒的浓度有很大关系,钒在高温下与 C、N 和 O 很容易发生反应,主要氧化物有 VO、V₂O₃、VO₂ 和 V₂O₅^[16-17]。据悉^[18-20]: V(II) 的存在形式较为简单,一般在酸浸液中含量较低,其中大部分的 V₂O₂ 属于碱性氧化物,仅在酸性条件下溶解形成 V²⁺,但极易被氧化,因此无法被萃取; V(III) 的氧化物 V₂O₃ 也属于碱性氧化物,存在形式主要是 V³⁺、V(OH)²⁺,其中 V³⁺在水溶液中主要以水合态离子的形式存在,本身具有较强的还原性,容易被氧化为 V(IV) 和 V(V),但萃取率极低,而 V(OH)²⁺易被氧化,无法被萃取; V(IV) 在溶液中无法以 V⁴⁺形式存在,主要以 VO²⁺的形式稳定存在于强酸性溶液中,此时可被有效地萃取;其氧化物 V₂O₄ 为两性氧化物,在碱性溶液中,以亚钒酸根离子 V₄O₉²⁻形式存在,但苛刻的 pH 值条件很难应用在萃取过程中; V(V) 以多种形式存在与溶液中, V₂O₅ 是两性氧化物,强酸性溶液中主要以 VO²⁺的形式存在,但此时溶液存在的多种杂质(如 Fe、Al 等)会严重影响萃取效果,应进行预处理,且在强酸或强碱溶液中,大部分萃取

剂会发生解离,当 pH 值逐渐增大时, V(V) 多以 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻、HV₁₀O₂₈⁵⁻的形式存在,此时易被萃取。

低浓度钒 (C_V<10⁻⁴ mol/L) 在任何 pH 值范围内均以单核形式存在,在 pH 为 1~3 时,主要是 VO₂⁺存在; pH 值大于 3 时,逐渐转化为 HVO₃,浓度较高时生成高聚合度的同多酸根离子,聚合的状态与 pH 值有关,在一定钒浓度下,碱性和弱碱性溶液中钒以 VO₄³⁺、HVO₄²⁻、V₂O₇⁴⁻和 HV₂O₇³⁻阴离子的形式存在;当溶液接近中性时,钒以四聚体的偏钒酸根离子 (V₄O₁₂⁴⁻) 存在;弱碱性和酸性溶液中存在的是各种多钒酸根离子;当溶液 pH 值<1 时,多聚钒酸根离子遭到破坏而以 VO²⁺离子的形式存在^[21]。因此,可依据钒在不同浓度和 pH 值条件下的存在状态来预测较佳萃取条件、影响萃取过程的因素和选择合适的萃取剂^[22]。

1.2 萃取剂的分类

按照萃取剂的结构可分为酸、碱、中性萃取剂和螯合萃取剂,见表 1。当溶液中的价态主要以 V(V) 的形式存在时,主要采用碱性胺类萃取剂^[23],而对于 V(IV) 和 V(V) 的混合液的萃取则采用酸性磷类萃取剂,且其在酸性条件下对 V(IV) 的萃取能力比 V(V) 强^[24];中性萃取剂多被用作协萃取剂,基本上没有单一萃取提钒的情况;螯合羟肟类萃取剂萃取饱和容量小,多用于高浓度的强酸介质,应用并不广泛。

表 1 常用萃取剂的分类
Table 1 Classification of common extractants

类型	试剂	简称	水溶度/(g·L ⁻¹)	使用途径
烷基磷酸	二(2_乙基己酸)磷酸	D2EHPA(P204)	0.02	有色金属和核燃料广泛使用
伯胺叔胺	仲碳伯胺三烷基叔胺	N1923 N235	0.01	萃取稀土 从 H ₂ SO ₄ 中提铀
叔胺季胺盐	三辛胺三辛基甲基氯化铵	TOA N263		萃取铀
烷基膦酸 烷基次膦酸	2_乙基己基磷酸_单_2_乙基己基酯 双(2,4,4_三甲基戊基)膦酸	EHEHPA(P507) Cyanex272	0.029	稀土分組和重稀土分离

1.3 P204 构效关系

结构决定性质,形态亦决定功能。萃取剂的性质与功能,直接影响钒萃取工艺的效率。磷类酸性萃取剂的基团、中心结构等决定了萃取剂的主要性能与功效。

酸性萃取剂具有给予基团能力是因为其官能团的性质,常见的有机酸类萃取剂结构通常为 HL 或 H₂L₂ (L 为含碳基团)。P204 萃取剂的分子中的正电荷主要集中在磷原子上,而磷原子均以不等性的 sp³ 杂化,负电荷主要集中在磷酰基的氧原子上,被萃取物种会与磷羟基上的氢原子发

生离子交换而吸附于萃取剂分子上^[25-27],因此两种基团中心原子的电子分布以及能量的细微变化都会引起萃取剂性能的不同。P204 官能团为磷酰基-P(O)OH,以 R 代替烷基,由磷酰基中的一个氧原子给电子能力较强,故分子间可以通过氢键发生缔合作用,在惰性溶剂(如煤油)中常以二聚体((HA)₂)的形式存在^[28]。酸性萃取剂在萃取过程中,氢离子从萃取剂中释放转移到水相,而水相中氢离子浓度的增加将抑制钒的萃取,这是因为其在萃取过程中金属离子的反应是阳离子交换过程。所以,水相的初始 pH 值对于酸性萃取剂

萃取钒至关重要^[29]。

酸性萃取剂主要结构为中心磷原子上连着一个羟基与酰基，金属离子通过离子交换与磷羟基的氢进行交换从而与萃取剂结合^[30]。磷酰基有很强的电负性，并且有一对孤对电子，可以与部分金属离子形成配位化合物，甚至生成螯合物^[31]。磷酰基和羟基是萃取剂分子反应活性的中心，磷酰基上电荷密度增加会加强它与金属离子的配位能力。磷羟基上电荷密度的增加会加强它与质子的结合能力，从而减弱对金属离子的萃取能力。磷羟基上的氧与氢原子的电荷密度差会随着吸电子基团数目的减少而减少，导致氢离子解离常数降低，萃取性能变差^[32]。

浸出液中的 Na^+ 、 K^+ 等一价阳离子几乎不被萃取， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等因含量低，萃取率很低， Al^{3+} 在强酸性条件下几乎不被萃取，而钒主要以 VO^{2+} 形式存在，为了提高P204的萃取效率，应该把五价钒还原成四价钒^[33-34]。综上，可以说萃取能力及选择性很大程度上决定于萃取剂的结构，包括原子的化合顺序及其空间排列，以及定量的组成和分子的物理状态原子和键的极性、极化度、溶解度和聚合性能等^[35]。P204氧酯基数量最多，氧原子电荷最集中，氧原子与氢原子电荷密度差最大，因此萃取性能最强。

2 P204萃取钒研究进展

国外提钒在1956年就已经开始，我国也在60年代也开始提钒的研究^[36]，主要研究的使萃取剂的选择、协萃体系的平衡，反萃剂，稀释剂，以及如何形成一个完整的萃取体系。P204典型磷类萃取剂，因为成本低廉、萃取效果良好而被广泛应用于溶剂萃取过程。在酸性介质中，萃取过程对pH值的要求比较苛刻，用P204进行萃取钒时，需将萃原液用NaOH等碱性溶液中和至pH值为1.5~2.5^[37]，这有别于对铜的萃取，在铜萃取中对酸度的要求相对要低一些。

李尚勇^[38]研究发现，P204的选择性不好，对杂质的共萃能力有限，所以萃原液的萃取的预处理同样重要，萃原液中 Fe^{3+} 过多从而导致有机相杂质过多。同时P204对Fe(III)的萃取能力较强，对Fe(II)萃取能力弱，而溶剂中大多以Fe(III)形式存在，影响提钒的时候钒的纯度，因此为了提高提钒的萃取率和钒的纯度，在铁含量较高的酸浸液中，应该采用还原剂把Fe(III)还原成不易被萃取的Fe(II)或者可以用沉淀法预先把

Fe(III)浸出。

李昊廷等^[39]研究了压力场下石煤提钒，经实验得知，在萃取剂混合组成系统里10% P204+5% TBP+85% 磺化煤油、相比(O/A) 1:1、浸出温度为180℃、初始水相pH值2.3、时间10 min的条件下经过6级萃取，钒萃取达98.1%。经过这次实验发现P204不仅对钒 VO^{2+} 有高选择性，而且对 Fe^{3+} 也有着不错的萃取能力，这问题导致了萃取剂的浪费，萃取剂的使用效率变低，从而使得杂质变多。为了解决这个问题，所以应该在萃取前，使用理论量的 Na_2SO_3 为还原剂，使 Fe^{3+} 还原为不易被萃取的 Fe^{2+} 。即使这样做，仍然不能保证所有的铁杂质不进入有机相，只能保证更少微量的铁杂质进入有机相。铁在有机相中极不易被反萃，造成富集，使有机相的饱和容量不断降低。因此非常有必要除掉有机相中的铁。

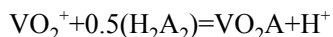
曹耀华等^[40]研究了豫西某地石煤钒矿经硫酸两段循环浸出后的溶液，采用了P204+TBP混合萃取体系，研究表明确定相比单级萃取率最佳，萃取体系为15% P204+10% TBP+75% 煤油，澄清时间7 min，混合时间5 min，pH值为2.1~2.3。逆流萃取级数为5级，有机相与水相之比在1:2~2.5时萃取率均大于98%。

冯雪茹等^[41]研究了P204在钒渣分离V(IV)和Fe(III)的分离性能，通过实验表明，各种因素对V(IV)的影响顺序从高到低为相比>P204>时间>pH值>温度，各种因素对Fe(III)的影响顺序从高到低为相比>温度>P204>pH值>时间，采用了萃取时间为8分钟，水相pH值为1.6，P204浓度为30%，O/A=3:1，混合有机系统组成为30% P204+10% TBP+60% 磺化煤油，该条件下，钒的萃取率为61.16%，铁的萃取率为18.87%，分离系数为6.67。

曹继^[42]在石煤钒矿提取五氧化二钒的实验中，为了不造成氧化剂药剂的浪费，通过直接酸浸调节pH值的方法来萃取酸浸液中的钒以用来把Fe(III)还原成 Fe^{2+} 以达到除杂效果，采用15% P204+5% TBP+80% 磺化煤油为有机相，在O/A=1:1时，萃取时间1小时的条件下，钒萃取率可以达到96%。

Seyed等^[43]研究了用P204从硫酸盐溶液中萃取钒的方法，随着P204浓度增加，钒萃取率随之增加，在20%萃取剂浓度时可达较佳萃取率；此外，温度升高导致萃取率提高；当初始pH值为2.0、温度为25℃、初始钒浓度为500 mg/L的

溶液中可以达到较大萃取率。确定该反应为:



Shi 等^[44]混合了 P204 与 PC88A 两种萃取剂, 在组分比 14:6、浓度 20%、pH 值 2.0、萃取时间 12 min 的条件下, 对钒的萃取率可以达到 83%, 比单一 P204、PC88A 萃取率提高了 5.9% 与 17.8%, 并且对钒表现出很强的选择性。

Hu 等^[45]以 P204 为萃取剂, 在高铁含量氯化物酸性溶液中, 用正庚烷做稀释剂, 在平衡 H^+ 浓度 0.27~0.42 mol/L 之间、P204 浓度 10%、温度 20~25 °C、萃取时间 60 min、O/A=1:1 的条件下, 钒的萃取效率可以达到 99%, 并且充分实现钒与杂质的分离。最后用浓度为 20 % 稀硫酸溶液, 在 O/A 为 10:1、反萃取时间 120 分钟条件下可以从负载有机相中选择性地脱除 98% 的 V (IV), 用 7% 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 在相 O/A 为 2:1 的条件下, 经三级逆流洗涤去除有机相中残留的其他杂质, 可以使萃取剂得到充分再生。钒的总回收率为 97%, 杂质最高分离系数为 200。

Noori 等^[46]以不同比例混合 P204、Cyanex, 对硫酸介质中镍、钒的选择性回收与分离进行了研究。发现如果将有机溶剂在煤油中按 1:4 的比例稀释后, 在 pH 值范围 1.0~7.0、室温的条件下采用单独的 P204 萃取镍和钒的效率分别为 90% 和 80%。但随着平衡 pH 值和温度的升高, P204 对镍和钒的共萃取作用增强, 不适合高效分离镍和钒。

Li 等^[47]发明了一项用 P204 与 TBP 组合从石煤酸性浸出液中连续萃取钒的工艺, 通过六次萃取, 两次洗涤和五个反萃阶段的工艺流程, 成功地从石煤的酸性浸出液中萃取和分离钒, 钒的总回收率达到 96.4%, 钒的浓度从 3.56 g/L 提高到 34.1 g/L, 萃取比为 9.6。浸出液中杂质几乎完全被分离。并且运用饱和碳酸钠溶液做为一种有效的再生剂, 可以防止杂质积累和萃取剂老化。

Ma 等^[48]用 15% P204 与 2% TBP 组合从含有 2.87 g/L V (IV)、8.45 g/L Fe (III) 和 2.71 g/L Fe (II) 的石煤酸浸液中分步分离 V (IV) 和 Fe (III), 在 pH 值为 1.22 条件下, 用 O/A 比为 1:1 的溶剂逆流萃取 5 个阶段后, Fe (III) 的萃取率可以达到 91.5%, V (IV) 的萃取率达到 9.18%, 先用稀硫酸溶液洗涤负载有机相, 再用 1.5 mol/L HCl 饱和 NaCl 溶液在 O/A 比为 1:1、接触时间 10 min 的条件下反萃铁, 经过 4 级逆流反萃, Fe (III) 的反萃率为 98.7%。去除 Fe (III) 后,

在搅拌下加入碳酸钙, 调节 pH 值至 2.40, 用再生溶剂作为 V (IV) 萃取的进料液, 在 O/A 比为 1:1 的条件下, 经 6 个逆流级萃取, 钒的萃取率达到 97.4%, 加入 H_2SO_4 使含钒有机相的 $[\text{H}^+]$ 增加到约 1 mol/L 后, 用 V (IV) 洗涤液反萃, 得到含 13.7 g/L 的纯 VOSO_4 溶, 并且提出了一种新工艺, 先将 Fe (III) 还原为 Fe (II), 再用 P204/TBP 萃取 V (IV), 改进后的 V (IV) 回收工艺优于传统工艺, 在 HCl-NaCl 饱和溶液中, 负载 Fe(III) 的有机相可以被有效地反萃。在再生有机相的作用下, 将 pH 值调节到 2.40, 从 Fe(III) 萃取液中完全萃取出 V (IV)。

Chen 等^[49]将 P204 溶于煤油中, 以 TBP 作为改性剂, 在 pH 值为 0.8、P204 浓度为 20%、萃取时间 10 min、温度 30~40 °C、O/A 为 1:3 的条件下, 钒和铁的萃取率分别为 99.4% 和 4.2%。之后在 20% H_2SO_4 浓度、O/A=5:1、20 min 反萃时间、40 °C 反萃温度条件下, 钒的反萃率为 99.6%, 铁的反萃率为 5.4%。盐酸浸出液中, 钒回收率为 85.5%。该工艺可实现低品位含钒钛磁铁矿中铁、钛、钒的高回收率, 同时避免了传统工艺带来的污染。

Li 等^[50]使用煤油作为稀释剂, 5% TBP 作为改性剂, 10% P204 作为萃取剂, 初始 pH 值为 2.48 的条件下经过时长 40 h, 6 级逆流萃取试验, 对含 5.78 g/L V_2O_5 和 10.86 g/L 总铁的溶液进行萃取, 钒的萃取率为 97%。在 O/A=5:1 相流比下, 用 1.5 mol/L H_2SO_4 进行三级逆流反萃, 可将含 5.34 g/L V_2O_5 和 1.0 g/L Fe 的负载有机相完全反萃, 得到含 26.3 g/L V_2O_5 和 0.72 g/L Fe 的反萃液, 随着 pH 值的增加和 P204 浓度的增加, 钒和铁的萃取率增加。

Liu 等^[51]运用 ELM 工艺从石煤酸浸提液中回收钒, 在 5% 浓度 SPAN 80(失水山梨糖醇脂肪酸酯, 乳化剂)、10% 浓度 P204、10% 石蜡浓度、TR 比(乳液相与进料相比率) 1:4 的条件下, 30 分钟内的第一个阶段钒的萃取率可以达到 87.5%, 发现随着 P204 浓度升高移动载体达到饱和, 萃取效率呈下降趋势, 并且在液膜体系中, 当 pH 值小于 2.5 时, P204 对 V (IV) 的萃取效果优于 V (V)。在石煤酸浸液中, 由于 Fe^{3+} 与载体的强络合作用, Fe^{3+} 对提钒的影响最大。 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 对提钒的影响小于 Fe^{3+} 。镁、钾、钠对钒的萃取几乎没有影响, 因此须降低 Fe (III) 和 V (V) 以实现良好的分离。

综上所述可知, P204 萃取提钒影响因素有: P204 浓度、萃取时间、相比、pH 值、协萃剂用量、萃取级数。同时, P204 与 TBP 组成的协萃系统成本低, 选择性好, 萃取率高, 萃取过程稳定, 分层快, 且萃取剂再生后萃取能力没有减弱。而且, pH 值要根据钒的价态适当调整值, 但是升高值是一个阈值, 随溶液 pH 值升高, 原液中沉淀量也随之变多, 钒损失率增大, 对于含铁、磷浓度较高的硫酸体系, 萃原液 pH 值不宜高于 2.5。同时 P204 对 V(IV) 对较好的选择性, 对 V(V) 反之效果不好, 所以萃取前须进行还原预处理, 以提高回收率。

3 问题与展望

P204 作为酸性磷类萃取剂, 萃取性能高, 应用广泛, 但同时在萃钒过程中也存在某些需要研究和解决的问题:

(1) 钒在含钒溶液浸液中存在形式多样, 不同的形式有不同的提取方法, 杂质也存在多种不同的形态, 导致分离考虑的方面增多因此变复杂。

(2) P204 萃取过程中各因素条件分配得不好容易出现分层速度慢, 发生乳化等现象, 影响萃取效率。

(3) 由于 P204 对 V(IV) 处理好, 反之对 V(V) 处理不好, 因此每次萃取前需要把 V(V) 用氧化剂还原成 V(IV), 这样做势必会造成成本的浪费。

针对这些问题, 研究者和学者也进行了相应的研究来改良酸性磷类萃取剂, 扩展了萃取剂提钒的条件范围并提高了这些酸性磷类萃取剂的萃取率。针对酸性磷类萃取剂萃钒的研究, 今后值得关注以下几点:

(1) 针对容易发生乳化或者出现第三相的问题或者分层速度慢的问题, 可以探索通过不同的萃取剂协同萃取可以做到优势互补。比如 TBP 萃取剂具有很好的选择性, 但是通常不用做单一萃取剂使用, 萃取性能较弱, 可以在较弱的酸性环境下被反萃取, 但 P204 是一种萃取能力很强的萃取剂, 通过与 P204 组成混合萃取系统可以在保持各自原有的优势下提高选择性, 并且有助于相分离。

(2) 针对 P204 成本较高的问题, 在使用成本较高的 P204 萃取剂时, 可以利用协萃效应利用成本相对低的萃取剂当作协萃剂把一定的 P204 含量代替, 以体积分数的形式, 这样做能降低成

本, 提高萃取率。且需要加强研究, 在现有 P204 合成的基础上开发出新型的具有选择性高、成本低、应用范围广的 P204。

(3) 除了对新型萃取剂的改进外, 传统萃取剂依然会很长一段时间的运用于生产研究中, 并且利用萃取剂的协同效应, 不仅兼具高萃取率与高分离性能, 还能提高萃取效率, 因此在原萃取剂的基础上利用协同效应, 探索新的萃取剂组合方式, 也是萃取工艺重要的发展方向之一。

(4) 针对钒的浸出液中杂质多的特点, 改进或研发选择性高、适应性强的萃取剂是一个重要方向, 对于中心原子为 P 的萃取剂, 空间场效应以及基团种类的影响是重要参考因素。

4 结 论

(1) 钒拥有多种价态, 从而多种价态的变化也会导致很多相关的功能结构也会产生相应的变化, 其一就是可以根据溶液的变化而形成各种样式的单钒、钒氧根和钒酸根离子, 它们的存在形式与氧化还原电位、pH 值有关, 而存在形式又会影响钒的萃取, V(IV) 和 V(V) 价易被萃取, 相比之下, 其余价态的钒较难被萃取。

(2) 决定有机磷类萃取剂的关键之一是磷酸基上磷的状态, 二是磷酸基上所连的基团类型, 三是除磷酸基外其他基团在萃取过程中的空间效应, 包括空间位阻与空间场效应。

(3) 利用协同萃取效应, 不仅可以提高萃取率, 而且能通过调控 pH 值, 两种萃取剂体现的最明显的就是在 pH 值上, 不同萃取剂在萃取不同的物质时有不同的较佳 pH 值, 因此可以利用这种差异对杂质金属进行分离萃取。还可以通过调控温度等因素进行杂质分离, 它的经济性与实用性使它在溶剂萃取领域中研究的最为广泛。通过组合使用, 能够在非常复杂的环境下得到较高的萃取率。

参考文献:

- [1] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999(4):1-10.
- [2] QI M J. Status and prospects of vanadium extraction from quarry coal[J]. Hydrometallurgy, 1999(4):1-10.
- [3] R. K. Biswas, M. G. K. Mondal. Kinetics of VO_{2+} extraction by D2EHPA[J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1):117-133.
- [4] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2020(3):8-13.
- [5] XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects

- of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):8-13.
- [4] 邴 桔. 从石煤中提取五氧化二钒的工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- BING J. Process study for the extraction of vanadium pentoxide from quarry coal [D]. Changsha: Central South University (CSU), 2008.
- [5] 胡建锋. 从废钒触媒中提钒新工艺的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- HU J F. Research on a new process for vanadium extraction from spent vanadium catalysts [D]. Kunming: Kunming University of science and technology, 2006.
- [6] WEI C, DENG Z G, et al. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP[J]. *Hydrometallurgy*, 2011.
- [7] 余德麒, 施正伦. 石煤灰渣二次焙烧稀酸浸出提钒工艺条件 [J]. *过程工程学报*, 2010, 14(8): 673-678.
- YU D Q, SHI Z L. Vanadium extraction process conditions for dilute acid leaching of coal fly ash slag by secondary roasting [J]. *Journal of Process Engineering*, 2010, (8)14: 673-678.
- [8] 祁健, 黄荣艳, 石立新. 萃取提钒工艺研究进展 [J]. *北方钒钛*, 2013(Z1):26-29.
- QI J, HUANG R Y, SHI L X. Advances in extractive processes for vanadium extraction[J]. *Vanadium and Titanium North*, 2013(Z1):26-29.
- [9] ZENG L, LI Q, XIAO L. Extraction of vanadium from the leach solution of stone coal using ion exchange resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 97(3-4):194-197.
- [10] 郑汝伟, 包申旭, 张一敏. CL-P204 萃淋树脂对溶液中钒的吸附性能研究 [J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2017(1):45-48.
- ZHENG R W, BAO S X, ZHANG Y M. Study on the adsorption properties of CL-P204 extractive resin on vanadium in solution[J]. *Non-Ferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2017(1):45-48.
- [11] ZENG L, CHENG C Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98:10-20.
- [12] LI X B, LI Z G, et al. Solvent extraction of vanadium from a stone coal acidic leach solution using D2EHPA/TBP: Continuous testing[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 154:45-46.
- [13] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践 [J]. *湿法冶金*, 2002, 21(4):175-183.
- LU Z L. Experimental study and industrial practice for the extraction of vanadium pentoxide from petrified coal using the acid method[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 21(4):175-183.
- [14] 胡建锋, 朱云. P204 萃取硫酸体系中钒的性能研究 [J]. *稀有金属*, 2007(3):367-370.
- HU J F, ZHU Y. Performance study of vanadium in P204 extracted sulfuric acid system[J]. *Rare Metal*, 2007(3):367-370.
- [15] Tavakoli M R, Dreisinger D B. Separation of vanadium from iron by solvent extraction using acidic and neutral organophosphorus extractants[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 141:17-23.
- [16] LI W, ZHANG Y, LIU T, et al. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 131-132.
- [17] Navarro, R, Guzman, J, Saucedo I, et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process[J]. *Waste Management*, 2007, 27(3):425-438.
- [18] 刘峰. 从含钒酸浸液萃取钒并短流程制备高纯 V_2O_5 基础研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- LIU F. Basic research on the extraction of vanadium from vanadium-containing acid leachate and short-flow preparation of high purity V_2O_5 [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [19] 王非. 氟化物强化石煤提钒机理研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- WANG F. Study on the mechanism of vanadium extraction from fluoride-strengthened quartz coal [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014.
- [20] 薛丽华. 从含钒钢渣酸浸液中萃取钒的试验研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- XUE L H. Pilot study on the extraction of vanadium from acid leach solution of vanadium-containing steel slags [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [21] 胡艺博, 叶国华, 左琪. 石煤钒矿酸浸液提钒萃取剂的研究进展与前景 [J]. *矿产综合利用*, 2020(1):10-15.
- HU Y B, YE G H, ZUO Q. Research progress and prospect of vanadium extractant for acid leach solution of stone coal vanadium ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):10-15.
- [22] 张菊花, 张力, 张伟. 溶剂萃取法净化含钒溶液的研究现状 [J]. *材料与冶金学报*, 2013, 12(3):189-196.
- ZHANG J H, ZHANG L, ZHANG W. Current status of research on the purification of vanadium-containing solutions by solvent extraction method[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2013, 12(3):189-196.
- [23] DENG Z, WEI C, LI M, et al. Technology of extracting vanadium and removing iron from stone-coal oxygen pressure acid-leaching solution[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2009, 33(2):290-296.
- [24] 曹耀华, 高照国, 刘红召. 萃取法从含钒酸浸液中提取钒的研究 [J]. *河南化工*, 2007, 24(6):20-23.
- CAO Y H, GAO Z G, LIU H Z. Extraction of vanadium from acidic leachates containing vanadium by extraction method[J]. *Henan Chemical*, 2007, 24(6):20-23.
- [25] LI W, ZHANG Y M, HUANG J. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal[J]. *Hydrometallurgy*,

2013(131/132):1-7.

[26] AMESH P, SUNEESH A S, VENKATESAN K A, et al. Preparation and ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238(1).

[27] THI Hong Nguyen, LEE Man Seung. Recovery of molybdenum and vanadium with high purity from sulfuric acid leach solution of spent hydrosulfurization catalysts by ion exchanged[J]. *Hydrometallurgy*, 2014(147/148):142-148.

[28] 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. Research on the extraction of vanadium pentoxide from low-grade sphalerite vanadium ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.

[29] 吕天然, 王凌云, 周海涛. 酸性有机磷萃取剂对镓的萃取研究[J]. *山东化工*, 2019(12):9-12.

LV T R, WANG L Y, ZHOU H T. Extraction of gallium by acidic organophosphorus extractants[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019(12):9-12.

[30] Amesh P, Suneesh A S, Venkatesan K A, et al. Preparation and Ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 238(1):63-93.

[31] Kumari A, Panda R, Lee J Y, et al. Extraction of rare earth metals(REMs) from chloride medium by organo-metallic complexation using D2EHPA[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227(15):56-80.

[32] 魏昶. 有机磷类萃取剂结构-性能关系及萃取钒基础研究[R]. 国家自然科学基金结题报告. 昆明: 昆明理工大学. 2015: 10-20.

WEI C. Structure-property relationship of organophosphorus extractants and basic research on vanadium extraction [R]. National Natural Science Foundation of China Final Report. Kunming: Kunming university of science and technology. 2015: 10-20.

[33] 徐志高, 王力军, 吴延科, 等. DIBK-P204 体系萃取铅钨的热力学研究[J]. *稀有金属*, 2013, 37(2):266-271.

XU Z G, WANG L J, WU Y K, et al. Thermodynamic study of extracted hafnium zirconium in DIBK-P204 system[J]. *Rare Metal*, 2013, 37(2):266-271.

[34] 朱军, 郭继科, 马晶. 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. Pilot study on the solvent extraction of vanadium from vanadylitic coal acid leach solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 30(4): 293-297.

[35] 陈向阳, 兰新哲. 从石煤酸浸液中萃取钒的实验研究[J]. *化学工程*, 2010, 38(10):146-149.

CHEN X Y, LAN X Z. Experimental study on the extraction of vanadium from lignite leach solution[J]. *Chemical Engineering*, 2010, 38(10):146-149.

[36] YE G, HU Y, 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.

[37] 钱强. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用进展[J]. *中国资源综合利用*, 2007, 25(10):14015-15.

QIAN Q. Advances in solvent extraction for hydrometallurgical applications[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 2007, 25(10):14015-15.

[38] 李尚勇, 谢刚, 俞小花. 从含钒浸出液中萃取钒的研究现状[J]. *有色金属*, 2011(1):100-104.

LI S Y, XIE G, YU X H. Current status of the extraction of vanadium from vanadium-containing leachates[J]. *Non-Ferrous Metals*, 2011(1):100-104.

[39] 魏昶, 李存兄, 李旻廷, 等. 在压力场下从石煤中浸取钒和浸出渣综合利用[J]. *矿冶*, 2009(3):37-43.

WEI C, LI C X, LI M T. Integrated utilization of vanadium leaching and leach residue from quarry coal in pressure fields[J]. *Mining and Metallurgy*, 2009(3):37-43.

[40] 杨绍文, 曹耀华, 高照国, 等. 从钒精矿中湿法提取五氧化二钒新工艺研究[J]. *湿法冶金*, 2011(1):33-36.

YANG S W, CAO Y H, GAO Z G. New process for the wet extraction of vanadium pentoxide from vanadium concentrates[J]. *Hydrometallurgy*, 2011(1):33-36.

[41] 冯雪茹, 吕国志, 张廷安, 等. P204 萃取硫酸体系中 V(IV), Fe(III) 的分离性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(2):23-29.

FENG X R, LV G Z, ZHANG T A. Separation performance of V(IV), Fe(III) in P204 extracted sulfuric acid system[J]. *Steel, Vanadium and Titanium*, 2017, 38(2):23-29.

[42] 曹继. 石煤中五氧化二钒的提取新工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.

CAO J. New extraction process of vanadium pentoxide from petrocoal [D]. Changsha: Hunan University, 2011.

[43] Seyed Mohammad Razavi, ALI Haghtalab, ALI Reza Khanchi. Thermodynamic modeling of the solvent extraction equilibrium for the recovery of vanadium (V) from acidic sulfate solutions using Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 474(25):20-31.

[44] SHI Q H, ZHANG Y M, HUANG J, et al. Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 181:1-7.

[45] HU G P, CHEN D S, WANG L N, et al. Extraction of vanadium from chloride solution with high concentration of iron by solvent extraction using D2EHPA[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 125(7):59-65.

[46] Mehdi Noori, Fereshteh Rashchi, Ataollah Babakhani, et al. Selective recovery and separation of nickel and vanadium in sulfate media using mixtures of D2EHPA and Cyanex 272[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 136(5):265-273.

(下转第 77 页)

(1.Wuhan Transportation Vocational College, Wuhan, Hubei, China; 2.Wuhan City College Urban Construction Department, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: This is a paper in the field of ceramics and composites. Ultra-lean iron ore was processed, and the ultra-lean iron ore with a good gradation was used as aggregate to prepare a new type of autoclaved aerated concrete block. Furthermore, the effects of different aggregate content, water-cement ratio and autoclave time on the performance and microstructure of autoclaved aerated concrete were studied. The results showed that with the increase of water-cement ratio, lime content, aggregate replacement rate and autoclave time, the compressive strength of concrete showed a trend of first increasing and then decreasing. When the replacement rate of ultra-lean iron ore aggregate was 40%, the amount of fly ash was 10%, the amount of lime was 18%, the amount of cement was 60%, the water-cement ratio was 0.45 and the autoclave time was 5h, the performance of concrete was at its best. At the same time, the incorporation of ultra-lean iron ore had a great impact on the generation of new phases, the concrete itself and the pore structure.

Keywords: Ultra-lean iron ore; Ceramics and composites.; Water-cement ratio; Lime content; Aggregate replacement rate; Pore structure

(上接第 69 页)

[47] LY 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, 154:40-46.

[48] MA Y Q, WANG X W, WANG M Y, et al. Separation of V(IV) and Fe(III) from the acid leach solution of stone coal by D2EHPA/TBP[J]. [Hydrometallurgy](#), 2015, 153:38-45.

[49] CHEN D S, ZHAO H X, HU G P, et al. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,

294(30):35-40.

[50] LI X B, WEI C, DENG Z G, et al. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(3):359-363.

[51] LIU H, ZHANG Y M, HUANG J, et al. Selective separation and recovery of vanadium from a multiple impurity acid leaching solution of stone coal by emulsion liquid membrane using di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid[J]. [Chemical Engineering Research and Design](#), 2017, 122:289-297.

Current Status and Development Trend of Vanadium Extraction by P204 Extraction

Hu Yujie, Ye Guohua, Tang Yue, Tao Yuanyuan

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

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. Organophosphorus class extractant D2EHPA (P204) is very widely used in vanadium extraction. Firstly, the form of vanadium present in the leach solution affects the effect of extraction, V(IV) is mainly stable in solution in the form of VO^{2+} in a strongly acidic solution; when the pH value gradually increases, V(V) mostly exists in the form of $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ and $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$. Secondly, based on the research of organophosphorus extractant P204 in recent years, this paper analyzes the conformational relationship of organophosphorus extractant P204 and finds that the spatial site resistance effect is equally important as a secondary factor compared with the type of phosphoryl adjacent groups, based on the hydrogen bonding effect, the extractant molecules will produce dimers or even multimers between them, thus changing the structure and properties of the extractant molecules. Finally, the progress of the development and application of P204 extractive vanadium and the outlook on the future of the related fields are presented, pointing out the future research directions of P204 extractive agents.

Keywords: Metallurgical engineering; Vanadium extraction; P204; Solvent extraction; Applications and advances