

钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展

彭科波, 高利坤[✉], 饶 兵, 龚志辉, 沈海榕, 高广言, 何 飞, 张 明

昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093

✉通信作者, E-mail: 20030032@kust.edu.cn

摘 要 介绍了全球的钒资源的主要分布、储量情况及其市场供需与应用状况。从中心结构、有效基团与空间效应、离子交换协同萃取三个方面综述了机磷(膦)类萃取剂的萃钒机理及其近年来萃钒的新型磷(膦)类萃取剂的研发与应用进展, 指出了新型磷(膦)类型萃取剂的研发、新工艺的应用以及协同萃取是目前磷(膦)类萃取剂萃钒的主要研究方向。分析了酸性磷(膦)类萃取剂萃钒、中性磷类萃取剂萃钒和其他新型磷(膦)类萃取剂萃钒的不同萃取体系的萃钒机制。分析认为有机相的损失, 萃取和反萃钒的步骤, 萃取和分离时间较长, 出现乳化现象等是当前萃取钒体系普遍存在的难点。因此需要不断开发新型高效萃取剂, 发展清洁绿色萃取技术, 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, 更好地推进中国钒工业的发展。

关键词 钒资源; 有机磷(膦)类萃取剂; 萃取; 供需; 湿法冶金; 协同萃取

分类号 TF111

Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants

PENG Ke-bo, GAO Li-kun[✉], RAO Bing, GONG Zhi-hui, SHEN Hai-rong, GAO Guang-yan, HE Fei, ZHANG Ming

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

✉ Corresponding author, E-mail: 20030032@kust.edu.cn

ABSTRACT Vanadium is an important additive that is used widely in modern industries, as well as an important strategic metal. Vanadium metal elements, compounds, and alloy materials have unique and valuable properties, which have enabled great advances in the world's industries, particularly in steel, chemical, medical, petroleum, nonferrous metals, energy, construction, environmental protection, and nuclear. China not only has one of the world's largest vanadium resources but is also the largest producer and consumer of vanadium, occupying an important position in the international market. Vanadium is a rare and precious metal and is prodigiously dispersed in the earth's crust. There are only a few independent vanadium minerals. China's vanadium resources are mainly found as vanadium-titanium magnetite and stone coal. In recent years, the extraction of vanadium from stone coal has become an important project in the development of vanadium resources in China. This article introduced the main reserves and distribution channels of global vanadium resources and their market supply, demand, and application status. The focus is on the central structure of organophosphorus extractants, effective groups and steric effects, and the mechanism of synergistic extraction of vanadium *via* ion exchange, as well as the development and application of new phosphorus extractants for vanadium extraction. Research and development of phosphorus-based extractants, application of new processes, and collaborative extraction are currently the main research directions of phosphorus-based extractants for vanadium extraction. This article analyzed vanadium extraction mechanisms of different extraction systems using acidic phosphorus extractants, neutral phosphorus extractants, and other new phosphorus extractants. The analysis shows that the loss of the

收稿日期: 2020-09-29

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金资助项目(51764023)

organic phase, steps of extraction and stripping of vanadium, extensive extraction and separation times, and occurrence of emulsification are common difficulties currently associated with the extraction of vanadium. Therefore, it is necessary to continuously develop new and efficient extractants, develop clean and green extraction technologies, use synergistic effects based on the original extractants, explore new combinations of extractants, and better promote the development of China's vanadium industry.

KEY WORDS vanadium resources; organic phosphorus (phosphine) extractant; extraction; supply and demand; hydrometallurgy; synergism

钒属于战略金属^[1]. 钒资源主要存在于钒钛磁铁矿、石煤钒矿及部分工业废弃物中, 其中工业废弃物钒渣是钒钛磁铁矿在转炉炼钢过程中的副产品, 是典型的钒冶金原料^[2-3]. 钒具有良好的延展性, 质坚硬, 无磁性等特点, 被广泛应用于冶金、宇航、化工和电池等行业^[4]. 回收钒是十分必要的.

溶剂萃取法作为一种重要的提钒方法^[5-6], 对钒有很强的分离与富集作用^[7-8], 具有选择性、高效性和可再生性, 同时具有对设备要求低、能耗低等优点, 得到了广泛的应用^[9]. 溶剂萃取工序过程包括溶剂萃取、杂质洗涤、反萃和溶剂再生^[10].

本文主要综述国内外钒资源的分布情况及市场供需状况, 并对近年来提取钒的研究做了综述, 分析了有机磷类萃取剂萃取钒过程的机理及存在的问题, 探讨了清洁、高效回收钒资源的发展方向.

1 钒资源分布及市场供需

1.1 全球钒资源分布

据美国地质调查局最新统计数据显示: 2019 年末, 全球钒金属储量约为 6300 万吨. 钒矿储量集中在中国、俄罗斯、澳大利亚、南非. 表 1 所示为国外钒资源的主要分布情况.

表 1 2019 年国外钒矿储量 (万 t)

Table 1 Foreign vanadium ore reserves in 2019 million tons				
Russia	Australia	South Africa	United States	Brazil
500	400	350	4.5	1.2

据美国地质调查局最新统计数据显示, 2019 年我国钒储量大约为 950 万吨, 含钒矿产种类很多且储量丰富, 金属矿如铁、钛、铀、钼、铜、铅、锌、铝等矿共、伴生, 或与碳质矿、磷矿共生. 我国主要钒矿资源、产业及产品分布如表 2 所示^[11].

表 2 中国主要钒矿资源、产业及产品分布

Table 2 Distribution of resources, industries, and products of major vanadiummines in China

Province	Major producing areas of vanadium	The main products of vanadium
Siehuan	Panzhuhua, Xichang, Leshan, Neijiang	Vanadium oxide, Vanadium iron, Vanadium nitride, Vanadium aluminum, Vanadium slag
Shaanxi	Shanyang, Ankang	Stone coal vanadium, Vanadium nitride, Vanadium oxide, Barium aluminum
Hunan	Xiangxi, Huaihua	Stone coal vanadium, Vanadium nitride, Vanadium oxide
Hubei	Yunxi, Chongyang	Stone coal vanadium, Vanadium nitride, Vanadium oxide
Henan	Xichuan	Stone coal vanadium, Vanadium nitride, Vanadium oxide
Hebei	Chengde	Vanadium nitride, Vanadium oxide, Vanadium iron
Liaoning	Jinzhou, Huludao, Dalian	Vanadium oxide, Vanadium iron, Vanadiumaluminum, Vanadium nitrogen, Vanadium batteries, Electrolytes
Heilongjiang	Shuangyashan	Vanadium slag

1.2 钒的市场供需及应用

国外主要的钒生产企业有俄罗斯 Evraz 集团、奥地利特雷巴赫化学工业公司 Treibacher Industrie AG (加工型企业)、瑞士嘉能可 Glencore(Xstrata)、南非 Bushveld Vametco 等, 合计年产能 (V_2O_5) 大于 6.1 万吨. 我国钒产品生产企业主要有鞍钢集团攀钢公司、河钢集团承钢公司、四川川威集团成渝钒钛科技有限公司、四川德胜集团钒钛有限公

司等, 合计年产能超过 10 万吨^[11-12].

钒在冶金、化工、医学和新能源等行业有着广泛应用, 我国钒大部分应用在钢铁合金添加剂中; 少部分应用于化工的化学催化剂、储能和颜料中; 还有一部分应用于航天领域中^[13]. 合金添加剂主要有 FeV 合金、FeSiV 合金、VN 合金、VAl 合金等; 催化剂主要是 V_2O_5 和 V_2O_3 ; 颜料有 KVO_3 、 VOC_2O_4 、V-Zr 蓝等; 储能材料主要是 $VOSO_4$ 电解

液。其中全钒氧化还原液流电池(VRFB)在风力发电、光伏发电、电网调峰、分布电站、通讯基站等领域拥有广阔的市场前景,已经开始用于商业能源存储系统^[12, 14]。作为发光材料的有钒酸钇,作为吸附材料的有钒储氢合金,作为热敏材料的有VO₂薄膜^[15]。

2 有机磷(膦)类萃取剂的发展及作用机理

2.1 钒萃取剂的发展

钒萃取剂的发展,从应用较早的P204(D2EHPA或二(2-乙基己基)磷酸)、P507(PC-88A或EHEHPA或2-乙基己基膦酸-单-2-乙基己基酯)^[16]、TBP(磷酸三丁酯)^[17]到Cyanex系列^[18],比如Cyanex 272(二(2,4,4-三甲基戊基)次磷酸^[19-20]、Cyanex 923(直链三烷基氧化膦)、Cyanex 921(三辛基氧化膦)、Cyanex 301(HC301或二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代次磷酸)^[21],以及比较新型的如Cyphos IL101(三己基(十四烷基)氯化膦)、Cyphos IL 102(三己基(十四烷基)溴化膦)、Cyphos IL 104(三己基(十四烷基)膦双(2,4,4-三甲基戊基)亚膦酸盐)^[13]等。

2.2 有机磷(膦)类萃取剂的作用机理

磷(膦)类萃取剂的基团、中心结构、空间效应等决定了磷(膦)类萃取剂的主要功能与性质,含有羟基的磷(膦)类萃取剂通过离子交换与钒形成萃合物进而对钒进行萃取。下面介绍几种常用磷(膦)类萃取剂的萃取原理。

2.2.1 中心结构

常见的酸性有机磷(膦)类萃取剂呈弱酸性,结构通常为HL或H₂L₂(L:含碳基团),酸性有机磷(膦)类萃取剂中心磷原子均以不等性的sp³杂化,其分子中的正电荷主要集中在磷原子上,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^[22-24],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质的极大改变。

Li等^[25]采用P204, P507和Cyanex 272在煤油体系中从硫酸溶液中萃取钒(IV),萃取能力大小顺序为:P204>P507>Cyanex 272。原因是三种萃取剂中心磷原子上连接的氧酯基数目不同,进而影响了中心原子电荷分布,其中P204氧酯基数量最多,氧原子电荷最集中,因此萃取性能最强,但选择性较差,Cyanex 272则与之相反。Cyanex 272电荷密度较P204低,磷羟基上的氢更易解离,因此酸度较高,可在较高pH下萃取且反萃更容易^[26-27]。

2.2.2 有效基团与空间效应

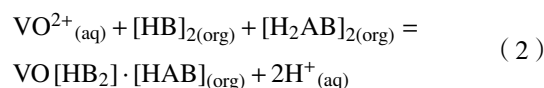
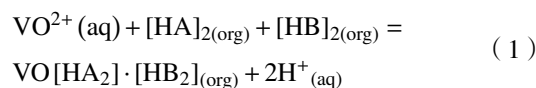
中性磷类萃取剂的有效官能团为磷酰基(—P=O),P元素上的基团性质以及与P原子相邻的基团种类与数量决定了中性磷(膦)类萃取剂的萃取效果,烷基(R—)基团电负性小于烷氧基(RO—)基团,在空间效应的影响下,与磷酰基相连的基团共同提高了磷酰基的极化能力,使其与金属离子的结合能力加强^[26]。

中性磷类萃取剂没有可以解离的基团,他的萃取形式可以分为两种。第一种是与被萃取物以中性络合物的形式缔合,通过磷酰基上的未配位孤对电子对与金属离子进行配位^[23-25];第二种是在范德华力作用或者氢键的作用下通过分子间的作用力与金属离子结合从而达到萃取效果,萃合物为中性无机盐并且以分子形式存在。对于中性磷类萃取剂,R-基团的空间效应是其萃取能力的重要影响因素之一,具有两个磷酰基的中性磷萃取剂比单磷酰基中性磷萃取剂的萃取性能优越^[28]。稀释剂对萃取剂的萃取能力有一定的影响,通常随着稀释剂极性的增强,萃取剂的萃取能力降低。因此,采用非极性的脂肪烃或脂环烃作为稀释剂比较合适。

Cyphos IL 101, Cyphos IL 102等萃取剂不仅在磷酰基的基础上引入卤代烃,而且有很长的烃链,由于卤代烃的电负性较大,碳卤键为强极性共价键,且带负电荷,因此在萃取金属阳离子时有很强的物理吸附作用,碳卤键不仅具有强极性,而且极化度也较大,易与被萃取物形成萃合物,且长烃链在水溶液中属非极性,随烃链长度的增加,酸性磷(膦)类萃取剂分子体系越来越稳定,其临界胶束浓度(CMC)值会变小,有机相在水相溶解度越低,因此这两种新型萃取剂有着极大的负载能力以及极高的萃取率^[27]。

2.2.3 离子交换协同萃取

Zhang等^[29]用P204与P507从硫酸溶液中萃钒,两者表现出很强的协同效应,极大的提高钒的萃取率。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱分析显示出萃取剂中的P—O—H和P=O键对协同萃取VO²⁺起着至关重要的作用。除阳离子交换作为主要机制外,P204与P507之间形成的基于氢键的二聚体,极大的提高钒了萃取率,萃取反应的方程式为:



Xiong 等^[30]发现混合 P507 与胺类萃取剂 N235 时,可加强阳离子交换机制,提高萃取效率,据试验得到萃合物的结构为 $(VO_2A \cdot R_3NH^+)_2SO_4^{2-}$,同时,FT-IR 分析表明,N235 和 P507 混合后产生氢键,导致 P507 二聚体快速结合,可使钒的萃取效率变得更高.

磷酸三丁酯 (TBP) 因其结构的特殊性,在萃取不同金属时有着不同的表现,作为协同萃剂它并不在萃取体系中发生离子交换. Azizitorghabeh 等^[31]研究了用煤油稀释的 TBP 和 P204 的混合物从氯化物溶液中萃取 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} . 使用 FT-IR 测量表明 TBP 和 P204 分子之间存在氢键.

Liu 等^[32]研究使用含有 Cyanex 272, Alamine 336(三烷基胺)和 TBP 的三元混合物在氯化物溶液中协同萃取和分离 Pr 和 Nd,将 TBP 添加到 Cyanex 272 和 Alamine 336 的二元混合物中会导致两种金属的萃取具有显著的协同作用.

Mishra 等^[33]在煤油中加 TBP, Cyanex 921 和 Cyanex 923 从低品位铁矿石尾矿的 HCl 浸出液中萃取铁. FT-IR 光谱表明 TBP 和载铁 TBP 的光谱相同.

TBP 虽属亲水化合物,但在萃取工艺中,与被萃取物组成萃合物后,同样可以被带入有机相. Zhang 等^[34]分别测定了 TBP、Aliquat 336(季铵盐)^[35-36]和 Aliquat336-TBP 混合萃钒后的 FT-IR 光谱,发现单个 Aliquat 336 或 TBP 的特征峰几乎与 Aliquat 336-TBP 混合物的特征峰相同,表明 Aliquat 336 与 TBP 之间没有明显的相互作用,但 Aliquat 336-TBP 的萃钒效果显著提高,其协同效应是由于 TBP 对萃取络合物的增溶及改性作用.

TBP 的加入可以对不同金属进行选择性的萃取,比如在钒镍分离中,在 pH 值为 2 时加入 TBP 可提高体系中钒的萃取率. 这一现象可以归因于钒和镍的原子结构略有不同. TBP 从氯化物和硝酸盐溶液中萃取稀土的效果随原子序数的增加而增加^[37]. 作为过渡金属,电子会在钒和镍未填充完全的倒数第二个能层“d”轨道上发生填充,原子序数为 23 的钒的两个空位轨道可以与 TBP 中氧的孤对电子共享形成络合物,如图 1 所示,在镍的情况下,所有的“d”轨道都被电子填充或半填充. 因此,镍不能与 TBP 形成络合物,即被萃取到有机相,电荷排布如图 1.

因此萃取元素可以与酸性萃取剂之间产生氢键,甚至是更为牢靠的配位键^[31],与被萃金属、萃取剂之间形成一定结构的中性萃合物^[38],虽然物

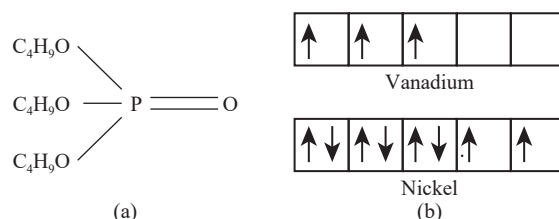


图 1 中性萃取剂(a)与萃取电子轨道(b)

Fig.1 Neutral extractant (a) and extraction electron orbit (b)

理吸附没有化学结合牢固^[32],但也可以有效的提高萃取效率,机理见图 2. 虽然 TBP 在萃取过程中通常不产生新的键,但是可以有效的消除第三相,会对萃取环境产生积极的影响,比如改性,增溶,运载^[33, 39]等效果.

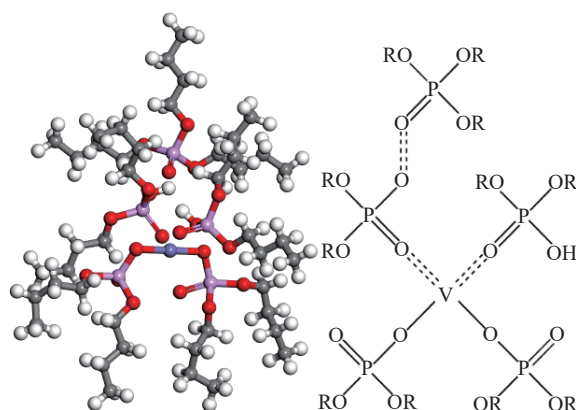


图 2 中性磷类萃取剂萃取钒的模型

Fig.2 Model of neutral phosphorus extractant involved in the extraction of vanadium

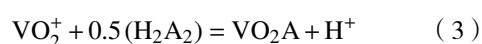
离子交换已被用于从石煤、沉钒废水^[40-41]、拜耳法产生的废物^[42]、废水^[43]、废催化剂^[44]和炼钢炉渣^[45]中回收钒. 使用 D403 树脂从碱性溶液中回收钒的方法已有报道^[46].

3 有机磷(膦)类萃取剂的发展及作用机理

3.1 酸性磷类萃取剂萃钒研究进展

P204、P507 作为两种典型磷类萃取剂,因为成本低廉、萃取效果良好而被广泛应用于溶剂萃过程.

Razavi 等^[47]用 P204 从硫酸盐溶液中萃取钒(V). 随着 P204 浓度增加,钒萃取率随之增加. 此外,温度升高也导致萃取率提高. 确定该反应为:



通过统计热力学,计算出萃取反应的平衡常数. 此外对 ΔG^0 (吉布斯自由能变), ΔH^0 (焓变) 和 ΔC_p^0 (热容) 进行计算,从而揭示了该反应的吸热行为.

Hu 等^[48]以 P204 为萃取剂,正庚烷做稀释剂,从铁含量高的氯化物酸性溶液中萃取钒,钒的萃

取效率可达到 99%。最后用稀硫酸溶液反萃, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液逆流洗涤, 钒的总回收率为 97%, 杂质分离效果好。且萃取剂可再生。

Li 等^[17]用煤油稀释 P507 从硫酸溶液中萃取钒(V)并分离钼(VI), 采用钒(V)钼(VI)优先共萃, 萃取率分别达到 97.3% 与 97.2%, 用 H_2SO_4 从负载有机相进行三级反萃, 钒的萃取率可达 99% 以上, 而钼(VI)可忽略不计, 两种金属的分离效果好。

Shi 等^[49]混合了 P204 与 P507 两种萃取剂从石煤浸出液中萃钒, 对钒的萃取率可以达到 83%, 比单一 P204、P507 萃取率提高了 5.9% 与 17.8%, 并且对钒表现出很强的选择性。

Xiong 等^[30]以石煤的酸浸液为原料, 混合 N235 (三辛癸烷基叔胺)和 P507, 经一段萃取, 从浸出液中回收了 95% 以上的钒, 且大多数杂质留在萃余液中。

Liu 等^[50]混合 Cyanex 272 与 N235 从黑色页岩酸浸出液中萃钒, 钒萃取率 96.7%, 萃余液中钒的浓度降至 $0.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且效果优于单一萃取剂。

Noori^[51]等以不同比例混合 P204、Cyanex 272, 从硫酸溶液中选择性回收镍、钒。发现单独采用 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 不适合分离镍和钒, 但加入 Cyanex 272 后, 提高了镍与钒的分离效率。

综上, 在酸性有机磷萃取剂中, P204 已在工艺中被用于从不同的介质中分离钒。但是, 酸性萃取剂对 V^{5+} 与 Fe^{3+} 的选择性差, 很难将钒与杂质(如铁 Fe^{3+} 和铝)分离, 导致钒回收困难。钒常以 V^{5+} 和 V^{4+} 存在。 V^{4+} 通常由酸性萃取剂萃取, 因此需使用还原剂如 Na_2S 、 NaOH 或 Na_2SO_4 将 V^{5+} 还原为 V^{4+} 。

3.2 中性磷类萃取剂萃钒研究进展

Li 等^[52]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%。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^[53]用 P204 与 TBP 组合从含有 V^{4+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的石煤酸浸液中分步分离 V^{4+} 和 Fe^{3+} , 并为此提出了一种新工艺, 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 再用 P204/TBP 萃取 V^{4+} , 改进后的 V^{4+} 回收工艺优于传统工艺。用 HCl - NaCl 饱和溶液从有机相中反萃负载的 Fe^{3+} , 反萃率 98.7%。在再生有机相的作用下,

将 pH 值调节到 2.4, 从 Fe^{3+} 萃余液中完全萃取 V^{4+} , 钒的萃取率达 97.4%。

Li 等^[39]、Chen 等^[54]用煤油作为稀释剂, TBP 作改性剂, P204 作为萃取剂, 从含铁、钒的酸浸出液中萃取钒, 钒的萃取效果和回收效果都较好。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。

Zhang 等^[34]提出了一种从高酸性氯化物浸出液中回收钒的新方法, 用 Aliquat 336 与 TBP 三步萃取法, 分别得到了 90.0% 以上的钒和极其少量的其它元素, 在最佳条件下, 单级钒的萃取率可达 92.0% 以上。

综上, 中性萃取剂的萃取主要在酸性硫酸盐或氯化物溶液中进行。将 TBP 添加到有机相中可减少商业 P204 中存在的 M2EHPA(2-乙基-1-己基磷酸单 2-乙基-1-己基酯)的不利影响, TBP 可抑制第三相的形成, 提高了分离效率和相分离, 是一种有效的相改性剂。使用 TBP 可从多金属氯化物溶液中萃取钒(V), 也可在高铁、钙、镁和铝杂质中萃取低浓度的钒。然而, 研究发现 TBP 对生物体和环境有一定危害。通过某些介质(如室内粉尘)进入人体, 干扰神经内分泌, 影响甲状腺系统, 抑制雌激素, 降低了女性的卵黄发生, 在水中鱼类胚胎、幼虫有影响^[55]。

3.3 其它新型磷类萃取剂萃钒研究

Tavakoli 和 Dreisinger^[56]研究了磷类萃取剂 Cyanex 923 用于铁与钒的选择性分离, 当钒和铁元素均被还原(V^{4+} 和 Fe^{2+})或氧化(V^{5+} 和 Fe^{3+})时, 使用 Cyanex 923 萃取剂实现了对钒和铁的最佳分离。钒的萃取效率可达 90% 以上, 对钒(V)而言, 传统酸性萃取剂对 V^{5+} 与 Fe^{3+} 的选择性较差, 而 Cyanex 923 作为萃取剂对 V^{5+} 与 Fe^{3+} 的选择性较好, 这是此种萃取剂较传统萃取剂最大的优势, 此外可通过 NaOH 溶液从 Cyanex 923 中反萃钒, 兼具高选择性与高萃取效率。

Zhu 等^[57]使用 Cyphos IL 101 从硫酸盐溶液中回收钼和钒, 并且能有效隔绝如铁(III)、铝、锰、铜以及可能的镍和钴等杂质, 钒、钼在 pH 值 0.5 左右有效分离, 当钼和钒在萃取过程中形成多金属含氧阴离子时, Cyphos IL 101 也可在有机溶液当中负载钼或钒, 负载能力极高, 无相分离问题且萃取速率快, 高氯化物与高硫酸盐杂质对萃取过程几乎没有影响, 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液可以对钒进行反萃, 用 $4 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸可有效将钼反萃。

Singh 等^[58]用 Cyphos IL 102 通过离子交换从硫酸盐溶液中萃取钒。形成化学式为 $[(R_3R'P^+)_4 \cdot V_{10}O_{26}(OH)_2]_{org}^{4-}$ 的萃合物, 萃取过程为放热反应过程, Cyphos IL 102 作萃取剂有着极强的负载能力, 由于形成了多种钒酸根阴离子, 通过 H_2SO_4 反萃, 钒萃取效率高达 99.0%, 且萃取平衡时间为 5 min。

Mahandra 等^[13]用 Cyphos IL 104 从废催化剂的合成浸出液和实际浸出液中回收钒 (V)。用碱浸法从废催化剂中浸出金属, 从 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{3+}(Fe^{2+})$ 、 Mo^{6+} 和 W^{6+} 中分离出 V^{5+} 。通过 Cyphos IL 104 两个逆流萃取阶段, 钒 (V) 在 Cyphos IL 104 中以 $[(R_3R'P^+)_4H_2V_{10}O_{28}]_{org}^{4-}$ 形式提取, 从浸出液中定量提取 (99.07%) 钒; 用 HNO_3 分 2 个阶段对钒 (VO_2^+) 进行反萃 (>99.99%)。萃取剂经过多次循环使用也有较高的负载能力。

综上, Cyphos IL 系列是从硫酸溶液中萃取钒 (V) 的有效萃取剂, 可从 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 $Fe^{3+}(Fe^{2+})$ 、 Mo^{6+} 和 W^{6+} 中分离出 V^{5+} 。Cyphos IL 系列具有诸多优点, 如低蒸气压、提取过程快速、良好的萃取能力和很高的负载能力, 良好的循环能力 (至少可循环使用十个周期) 和较高的热稳定性, 且不需要增效剂或稀释剂。然而, 溶剂萃取带来许多操作上的困难, 例如容易损失有机相, 萃取和反萃钒的步骤特别长, 容易产生乳化现象, 需要增效剂或稀释剂, 这不仅增加了昂贵有机试剂的消耗, 而且延长了生产循环。

3.4 磷类萃取剂在新工艺中的应用

膜加工工艺因具有高效率、低能耗和操作简单等优点, 在金属离子的分离和纯化领域越来越受到人们的关注。在提钒工艺中, 最有效的方法之一是基于界面工艺的乳液膜工艺^[59-60]。

ELM (乳状液膜) 工艺由 Kargari 等^[61]提出, 在同一个阶段将萃取和反萃结合起来, 组成三个不可分割的组合相, 包括外部相作为进料相, 膜相和内相作为接收相。内部相通过表面活性剂和强搅拌在膜相中乳化到约 $0.5 \sim 10 \mu m$ 的小液滴。溶质通过膜相从外相转移到内相, 从而富集并浓缩钒, 同时达到了分离杂质的目的。萃取后, 浓缩溶液得到回收, 膜相通过破碎乳液重新利用, ELM 技术不仅是一种高效的分离、净化和浓缩技术, 而且由于移动载体 (萃取剂) 在金属离子运输中可以自我再生和自我回收, 是一种具有经济效益的新工艺。

Liu 等^[62]运用 ELM 工艺从石煤酸浸出液中回收钒, 在体积分数 5% 的 SPAN 80 (失水山梨糖醇脂

肪酸酯, 乳化剂)、体积分数 10% 的 P204、体积分数 10% 的石蜡、TR 比 (乳液相与进料相比率) 1 : 4 的条件下, 30 min 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 小于 2.5 时, P204 对 V^{4+} 的萃取效果优于 V^{5+} 。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+} 对提钒几乎没有影响, 因此须降低 Fe^{3+} 和 V^{5+} 以实现良好的分离。

Yaftian 等^[63]研制了一种选择性萃取钒的高分子饱和膜 (PIM), 以质量分数 55% 的聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 为基础聚合物, 质量分数 35% Cyphos IL 101 为萃取剂, 2-硝基苯辛基醚作为载体和增塑剂, 成功的从硫酸盐溶液中选择性的萃取钒 (V), 且用 H_2SO_4 可以从 PIM 中完全反萃钒 (V)。新研制的 PIM 能在 pH 为 2.3 的高杂质硫酸盐溶液中选择性萃取钒, 并且对 PVDF-HFP 为基础的 PIM 进行了五次萃取-反萃循环, 性能没有下降, 显示出其优异的稳定性。此工艺在从炼油工业用废加氢脱硫催化剂等废料中分离回收钒 (V) 和钼 (VI) 方面具有潜在的应用前景。

Zhu 等^[64]研究了用 D201 树脂和 P507 萃取剂从赤泥盐酸浸出液中选择性分离钒和铈。D201 对钒在含有铈、铁、铝、钙、钠和镁的盐酸浸出液中有选择性地吸附, 钒的吸附率达 99% 以上, 且只有少量的钠、铁、铝、钙、钠和镁被吸附。用 P507 对吸附尾液选择性地萃取铈。铈的萃取率超过 99%, 铁和铝的萃取率不足 10%。采用解吸或反萃、沉淀、焙烧等方法可获得高纯度的 V_2O_5 和 Sc_2O_3 。

综上, 膜处理、尤其是液膜处理, 在分离和纯化领域中越来越受到关注。ELM 不仅是分离、纯化和浓缩的有效技术, 而且由于移动载体在金属离子运输中的自我再生和自我循环利用, 具有高效、低能耗和操作简单的优点。使用液膜的分离实际上可最大程度减少甚至消除有毒和易燃的有机稀释剂的使用, 并允许在相应的膜或溶液界面同时进行萃取和反萃, 并且需要非常少量的萃取剂。综上, 其可作为溶剂萃取的绿色替代品, 是一种经济高效的方法。

4 结语

溶剂萃取法是提钒的重要工序之一, 由于浸出工艺的局限性, 浸出液中常含有较多的杂质, 溶剂萃取法萃取时间过长、分离效率低下的问题依旧存在。

针对钒的浸出液中杂质较多的特点,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,空间效应以及基团种类的影响是重要参考因素。

除了对新型萃取剂的改进外,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。

在萃取工艺方面,乳液膜萃取、树脂离子交换等新方法逐渐成为新的研究方向,但是萃取剂与工艺的适应性也很重要,新型萃取剂与新工艺的结合也会成为提钒工艺的重要方法之一。

参 考 文 献

- [1] Li H Y, Wang C J, Yuan Y H, et al. Magnesiation roasting-acid leaching: A zero-discharge method for vanadium extraction from vanadium slag. *J Clean Prod*, 2020, 260: 121091
- [2] Zhu X B, Li W, Zhang C X. Extraction and removal of vanadium by adsorption with resin 201*7 from vanadium waste liquid. *Environ Res*, 2020, 180: 108865
- [3] Teng A J, Xue X X. A novel roasting process to extract vanadium and chromium from high chromium vanadium slag using a NaOH-NaNO₃ binary system. *J Hazard Mater*, 2019, 379: 120805
- [4] Xu Z Z, Liang J L, Li H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes. *Multipurpose Util Miner Resour*, 2020(3): 8
(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. 矿产综合利用, 2020(3): 8)
- [5] Liu Z S, Zhang Y M, Dai Z L, et al. Recovery of vanadium from vanadium-bearing wastewater of vanadium-titanium magnetite with solvent extraction by N235. *Nonferrous Met (Extract Metall)*, 2019(11): 87
(刘子帅, 张一敏, 戴子林, 等. N235萃取法从钒钛磁铁矿沉钒废水中回收钒. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 87)
- [6] Luo D S, Huang J, Zhang Y M, et al. Study on separation performance of vanadium in N235-kerosene supported liquid membrane system. *Nonferrous Met (Extract Metall)*, 2018(6): 33
(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. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 33)
- [7] Yang X, Zhang Y M, Bao S X, et al. Separation and recovery of vanadium from a sulfuric-acid leaching solution of stone coal by solvent extraction using trialkylamine. *Sep Purif Technol*, 2016, 164: 49
- [8] Wang H J, Feng Y L, Li H L, et al. Recovery of vanadium from acid leaching solutions of spent oil hydrotreating catalyst using solvent extraction with D2EHPA (P204). *Hydrometallurgy*, 2020, 195: 105404
- [9] Gao W F, Sun Z, Cao H B, et al. Economic evaluation of typical metal production process: A case study of vanadium oxide production in China. *J Clean Prod*, 2020, 256: 120217
- [10] Qin Z F, Zhang G Q, Luo D M, et al. Separation of titanium from vanadium and iron in leach solutions of vanadium slag by solvent extraction with trioctyl tertiary amine (N235). *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 216
- [11] Chen D H. Annual evaluation for vanadium industry in 2018. *Hebei Metall*, 2019(8): 5
(陈东辉. 钒产业2018年年度评价. 河北冶金, 2019(8): 5)
- [12] Petranikova M, Tkaczyk A H, Bartl A, et al. Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development. *Waste Manage*, 2020, 113: 521
- [13] Mahandra H, Singh R, Gupta B. Recovery of vanadium(V) from synthetic and real leach solutions of spent catalyst by solvent extraction using Cyphos IL 104. *Hydrometallurgy*, 2020, 196: 105405
- [14] Gilligan R, Nikoloski A N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Miner Eng*, 2020, 146: 106106
- [15] Zou J X, Zhou L H, Peng F C. *Vanadium Titanium Functional Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019
(邹建新, 周兰花, 彭富昌. 钒钛功能材料. 北京: 冶金工业出版社, 2019)
- [16] Chen K H, He Y, Srinivasakannan C, et al. Characterization of the interaction of rare earth elements with P507 in a microfluidic extraction system using spectroscopic analysis. *Chem Eng J*, 2019, 356: 453
- [17] Li H L, Feng Y L, Wang H J, et al. Separation of V (V) and Mo (VI) in roasting-water leaching solution of spent hydrodesulfurization catalyst by co-extraction using P507 - N235 extractant. *Sep Purif Technol*, 2020, 248: 117135
- [18] Karmakar A K, Biswas R K. A study on the kinetics of extraction of Ti(IV) from sulphate medium by Cyanex302. *Sep Purif Technol*, 2019, 221: 331
- [19] Kim H I, Moon G, Choi I, et al. Hydrometallurgical process development for the extraction, separation and recovery of vanadium from spent desulfurization catalyst bio-leach liquors. *J Clean Prod*, 2018, 187: 449
- [20] Zhang Y, Zhang T A, Dreisinger D, et al. Chelating extraction of vanadium(V) from low pH sulfuric acid solution by Mextral 973H. *Sep Purif Technol*, 2018, 190: 123
- [21] Truong H T, Nguyen T H, Lee M S. Separation of molybdenum(VI), rhenium(VII), tungsten(VI), and vanadium(V) by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 298
- [22] Li W, Zhang Y M, Liu T, et al. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal. *Hydrometallurgy*, 2013, 131-132: 1
- [23] Amesh P, Suneesh A S, Venkatesan K A, et al. Preparation and ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate. *Sep Purif Technol*, 2020, 238: 116393
- [24] Nguyen T H, Lee M S. Recovery of molybdenum and vanadium with high purity from sulfuric acid leach solution of spent

- hydrodesulfurization catalysts by ion exchanged. *Hydrometallurgy*, 2014, 147-148: 142
- [25] Li X B, Wei C, Wu J, et al. Thermodynamics and mechanism of vanadium(IV) extraction from sulphate medium with D2EHPA, EHEHPA and CYANEX 272 in kerosene. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, 22(2): 461
- [26] Mou M M, Chen G, Luo X. Research status and progress of the novel extractants of rare earth. *Conserv Util Miner Resour*, 2015(4): 73
(牟苗苗, 陈广, 罗兴. 新型稀土萃取剂研究现状与进展. 矿产保护与利用, 2015(4): 73)
- [27] Chen S M. *Study on the Structure and Properties of Acidic Phosphorus Extractant Molecules and their Metal Complexes* [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013
(陈淑梅. 酸性磷类萃取剂分子及其金属萃合物的结构与性质研究[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2013)
- [28] Zhang F Y, Wu W Y, Bian X, et al. Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 238
- [29] Zhang Y, Zhang T A, Lü G Z, et al. Synergistic extraction of vanadium(IV) in sulfuric acid media using a mixture of D2EHPA and EHEHPA. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 87
- [30] Xiong P, Zhang Y M, Huang J, et al. High-efficient and selective extraction of vanadium (V) with N235-P507 synergistic extraction system. *Chem Eng Res Des*, 2017, 120: 284
- [31] Azizitorghabeh A, Rashchi F, Babakhani A. Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP. *Sep Purif Technol*, 2016, 171: 197
- [32] Liu Y, Jeon H S, Lee M S. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions using ternary extractant system of Cyanex 272, Alamine 336 and TBP. *J Ind Eng Chem*, 2015, 31: 74
- [33] Mishra R K, Rout P C, Sarangi K, et al. A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 298
- [34] Zhang G Z, Chen D S, Zhao W, et al. A novel synergistic extraction method for recovering vanadium (V) from high-acidity chloride leaching liquor. *Sep Purif Technol*, 2016, 165: 166
- [35] El-Nadi Y A, Awwad N S, Nayl A A. A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst. *Int J Miner Process*, 2009, 92(3-4): 115
- [36] Nayl A A, Aly H F. Solvent extraction of V(V) and Cr(III) from acidic leach liquors of ilmenite using Aliquat 336. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2015, 25(12): 4183
- [37] Jha M K, Kumari A, Panda R, et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 2
- [38] Shi D, Cui B, Li L J, et al. Lithium extraction from low-grade salt lake brine with ultrahigh Mg/Li ratio using TBP-kerosene-FeCl₃ system. *Sep Purif Technol*, 2019, 211: 303
- [39] 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. *Hydrometallurgy*, 2011, 105(3-4): 359
- [40] Li H Y, Li C, Fang H X, et al. *Method for Effectively Separating and Extracting Vanadium and Chromium from Vanadium-leaching Wastewater*: China Patent, 201210423276.1. 2013-01-16
(李鸿义, 李翠, 方海星, 等. 一种从沉钒废水中有效分离和提取钒与铬的方法: 中国专利, CN201210423276.1. 2013-01-16)
- [41] Zeng L, Li Q G, Xiao L S. Extraction of vanadium from the leach solution of stone coal using ion exchange resin. *Hydrometallurgy*, 2009, 97(3-4): 194
- [42] Zhao Z, Li X B, Zhao Q J. Recovery of V₂O₅ from Bayer liquor by ion exchange. *Rare Met*, 2010, 29(2): 115
- [43] Keränen A, Leiviskä T, Salakka A, et al. Removal of nickel and vanadium from ammoniacal industrial wastewater by ion exchange and adsorption on activated carbon. *Desalin Water Treat*, 2015, 53(10): 2645
- [44] Nguyen T H, Lee M S. Separation of molybdenum and vanadium from acid solutions by ion exchange. *Hydrometallurgy*, 2013, 136: 65
- [45] Gomes H I, Jones A, Rogerson M, et al. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins. *J Environ Manage*, 2016, 187: 384
- [46] Zhu X Z, Huo G S, Ni J, et al. Removal of tungsten and vanadium from molybdate solutions using ion exchange resin. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2017, 27(12): 2727
- [47] Razavi S M, Haghtalab A, Khanchi A R. Thermodynamic modeling of the solvent extraction equilibrium for the recovery of vanadium (V) from acidic sulfate solutions using Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 474: 20
- [48] 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. *Sep Purif Technol*, 2014, 125: 59
- [49] 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. *Sep Purif Technol*, 2017, 181: 1
- [50] Liu H, 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. *Sep Purif Technol*, 2019, 215: 335
- [51] Noori M, Rashchi F, Babakhani A, et al. Selective recovery and separation of nickel and vanadium in sulfate media using mixtures of D2EHPA and Cyanex 272. *Sep Purif Technol*, 2014, 136: 265
- [52] 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. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 40
- [53] 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. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 38
- [54] Chen D S, Zhao H X, Hu G P, et al. An extraction process to

- recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite. *J Hazard Mater*, 2015, 294: 35
- [55] Koch C, Sures B. Environmental concentrations and toxicology of 2, 4, 6-tribromophenol (TBP). *Environ Pollut*, 2018, 233: 706
- [56] Tavakoli M R, Dreisinger D B. Separation of vanadium from iron by solvent extraction using acidic and neutral organophosphorus extractants. *Hydrometallurgy*, 2014, 141: 17
- [57] Zhu Z W, Tulpatowicz K, Pranolo Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 72
- [58] Singh R, Mahandra H, Gupta B. Cyphos IL 102 assisted liquid-liquid extraction studies and recovery of vanadium from spent catalyst. *Miner Eng*, 2018, 128: 324
- [59] Liu H, Zhang Y M, Huang J, et al. Enhancing the separation performance of vanadium from a black shale leaching solution by supported liquid membrane using trialkylamine. *Chem Eng Res Des*, 2018, 136: 262
- [60] Li H, Shin K, Henkelman G. Effects of ensembles, ligand, and strain on adsorbate binding to alloy surfaces. *J Chem Phys*, 2018, 149(17): 174705
- [61] Kargari A, Kaghazchi T, Mardangahi B, et al. Experimental and modeling of selective separation of gold(III) ions from aqueous solutions by emulsion liquid membrane system. *J Membr Sci*, 2006, 279(1-2): 389
- [62] 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. *Chem Eng Res Des*, 2017, 122: 289
- [63] Yafian M R, Almeida M I G S, Cattrall R W, et al. Selective extraction of vanadium(V) from sulfate solutions into a polymer inclusion membrane composed of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and Cyphos® IL 101. *J Membr Sci*, 2018, 545: 57
- [64] Zhu X B, Li W, Tang S, et al. Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P507 from hydrochloric acid leaching solution of red mud. *Chemosphere*, 2017, 175: 365