

含钒酸浸液净化与富集的研究进展

朱思琴¹, 叶国华^{1,2*}, 亢选雄¹, 梁雪莹¹

(1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘 要:在分析含钒酸浸液性质特征的基础上, 评述了含钒酸浸液净化与富集的研究进展情况。认为目前研究最多的是溶剂萃取法和离子交换法, 其中酸性磷类萃取剂选择性差, 中性含磷萃取剂一般是作为协萃剂或改性剂使用, 碱性胺类萃取剂在操作过程中容易产生第三相, 离子液体在萃取领域展示出良好的应用前景, 但其规模化制备等问题尚有待解决; 阴离子交换树脂在大部分 pH 条件下都适用, 但强酸(pH<2)环境时还是螯合树脂较为适合; 传统的化学沉淀法比较适合作为初步处理或者含钒酸浸液体系较为单一时使用; 电吸附法虽萃取率较高, 但尚且处于实验室研究阶段; 溶剂浸渍树脂在实际使用时, 树脂中的萃取剂很容易流失而难以大规模推广。最后提出了今后含钒酸浸液净化与富集的研究方向。

关键词:提钒; 酸浸液; 净化; 富集; 溶剂萃取; 离子交换

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0010-13

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress on purification and enrichment of vanadium-bearing acid leaching solution

Zhu Siqin¹, Ye Guohua^{1,2*}, Kang Xuanxiong¹, Liang Xueying¹

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: On the basis of analyzing the characteristics of vanadium-bearing acid leaching solution, the study development of purification and enrichment of this solution was reviewed. The most attention has been paid to solvent extraction and ion exchange presently. Herein, acidic phosphorus extractants have poor selectivity, neutral phosphorus extractants are generally used as synergists or modifiers and alkaline amines extractants are prone to produce the third phase in the operation process. Besides, ionic liquids have shown favorable application prospects in the field of extraction. However, problems such as large-scale preparation remain to be solved. Anion exchange resins are suitable for most pH conditions, but chelating resins are more suitable in strong acid environment (pH < 2). The traditional chemical precipitation method is more suitable for preliminary treatment or the relatively simple vanadium-bearing acid leaching solution system. Although electroadsorption method has high extraction efficiency, it is still at the stage of laboratory exploration. The extractant in solvent impregnated resin is easy to be lost during use, so it is difficult to be widely popularized. Finally, the research direction of the purification and enrichment of vanadium-bearing acid leaching solution in the future was proposed.

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964028)。

作者简介: 朱思琴, 1999 年出生, 女, 硕士研究生, 研究方向: 钒的提取, E-mail: zhusiqinf@163.com; * 通讯作者: 叶国华, 男, 博士, 教授, 长期从事钒资源物理分选与化学提取的研究工作, E-mail: ghye581@163.com。

Key words: vanadium extraction, acid leaching solution, purification, enrichment, solvent extraction, ion exchange

0 引言

钒是一种极为重要的稀有金属,同时也是一种战略物资,中美日欧等均将其列入保障国家安全的战略金属名录,目前已被广泛应用到冶金、化工、新能源、航空航海等众多领域^[1]。而且随着科技与经济的发展,对于钒的应用和需求还会不断地增加。并且中国还是钒资源大国,储量居世界首位,先天的资源优势奠定了我国钒产业将具备巨大的潜力。因此,在我国开展提钒研究具备独有的资源根基以及良好的应用远景^[2]。

我国在20世纪60年代就开始了提钒的研究,传统提钒大部分采用焙烧后再浸出(一般为水浸)的方法,但不论什么种类的焙烧,都会产生废气污染,并且焙烧后再浸出,工序繁杂、钒转浸率不高^[3]。为解决传统方法的欠缺,研究者提出了不焙烧直接酸浸的方法,该法减去了焙烧过程,清洁环保,并能取得不错的浸出率^[4-5],已是提钒研究的趋势。而不焙烧直接酸浸,一般需辅以强酸和加温,酸浸过程缺乏选择性,除钒外,许多杂质组分亦被溶解,所得到的含钒酸浸液杂质很多^[6],净化与富集十分困难,严重地影响了最终精钒产品的质量^[7],制约了高纯钒的生产。目前,含钒酸浸液的净化与富集已成为阻碍直接酸浸提钒工艺推广应用的瓶颈问题,也正因如此,直接酸浸提钒工艺至今未能在我国乃至全世界形成持续的、大规模的工业化生产。

如今,在碳达峰、碳中和的目标驱动下,含钒酸浸液的净化与富集,进而生成高纯钒,已是一个热点研究课题^[8]。在传统工艺中,多采用化学沉淀法,目前研究较多的是溶剂萃取法和离子交换法,近年来还探索了一些其他方法,如电吸附法、溶剂浸渍树脂法等。笔者分析了含钒酸浸液的性质特征,在此基础上,介绍了化学沉淀、离子交换、溶剂萃取等含钒酸浸液净化与富集的方法,评述了含钒酸浸液净化与富集的研究进展,进而提出了今后的研究方向,以期业内提供重要参考。

1 含钒酸浸液的特征

1.1 含钒酸浸液的化学组分

含钒酸浸液产生于提钒原料(含钒页岩,以及钒

钛磁铁矿冶炼过程中产生的钒渣、含钒钢渣等)的酸浸过程,溶液中除了钒外,还有许多的杂质离子,尤其是铝和铁,二者的浓度一般都会比钒高,甚至是钒浓度的数倍乃至数十倍,这给净化与富集作业造成了很大的困难。

含钒页岩的化学组分复杂,钒品位较低,一般为0.13%~1.2%(以 V_2O_5 计,下同),除钒之外,还有大量非金属,少量常见金属及稀有金属。 SiO_2 一般是含量最高的组分,但酸浸过程中较难浸出,对净化与富集的影响很小; Al_2O_3 含量一般也很高,其主要来自黏土矿物,在酸浸过程中,铝的浸出比钒更容易, Al_2O_3 (以及 K_2O 、 Na_2O 等)会优先溶出,以 Al^{3+} 、 K^+ 、 Na^+ 形式进入溶液中;含钒页岩中大部分钒以三价类质同相形式存在,与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子半径大小相似,溶出性质相近,因而含钒页岩酸浸液中的主要杂质多为铝和铁。

但需要说明的是,对于强酸性的含钒页岩浸出液($pH < 1$),净化与富集之前一般需要进行中和预处理,即向酸浸液中添加氨水,调节浸出液 pH 值从而使钒以特定的离子形式存在;在这一过程中,浸出液中的 Al^{3+} 会与氨结合,以铵明矾的形式完全结晶析出,即可达到除Al的目的,又可产出铵明矾副产品,而钒不参与结晶,其损失率一般 $< 0.1\%$,基本可忽略不计^[2]。

钒渣由 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等组分构成,具有含钒量高、含铁量大等特点。其中,铁含量最高,约占35%~40%,并且在酸浸过程中很容易溶出,不利于后续的净化与富集。此外,近年来含铬的钒渣有所增加,在酸浸过程中钒、铬一起进入溶液中,由于二者化学性质非常相似,分离十分困难,这给后续的净化与富集带来了沉重的负担。

含钒钢渣系含钒铁水直接在转炉内按一般碱性单渣法炼钢所得,与钒渣相比,最突出的特点就是钙、铁含量高,钒含量低,尤其是钙,含量高达40%以上(以 CaO 计,下同)。钙虽是钢渣中含量最高的杂质,但在酸浸(主要为硫酸)过程中会形成不溶水的硫酸钙以沉淀形式存在,一般不进入酸浸液,因而对后续净化与富集的影响较小。而钢渣中大量的铁在酸解过程中则会以离子形式随钒一起进入酸浸液,对后

续净化与富集造成严重不利影响,因此含钒钢渣酸浸液中,铁才是特别需要关注的杂质。

1.2 钒的价态与聚集状态

在含钒酸浸液中,钒呈现出迥异的价态与相态,其聚集状态相当复杂,所以需要认清钒的价态与聚集状态,为净化与富集奠定基础,进而选择合适的方法^[9]。

由于酸浸时氧化不充分,酸浸液中除高价的五价钒之外,很大一部分是以四价形式存在。对酸浸液中钒离子的价态进行统计发现,约 30%~40% 的钒呈五价,60%~70% 的钒为四价。

钒离子的聚集状态比较复杂,特别是 V(V),在调节酸浸液 pH 值时会进行多种不同形式的变换。V(V) 和 V(IV) 在溶液中的存在形式(聚集状态)如图 1 所示^[10-11]。

V(V) 具有较大的电荷半径比,所以其在溶液中不是以简单的 V^{5+} 存在,而是和氧结合,以钒酸根阴离子或钒氧基离子形式存在。V(V) 在溶液中最大的特点之一是能以多种聚集状态存在,并发生一系列复杂的水解和聚合反应,可形成各种不同组成的同多酸及其盐,故其在溶液中的聚集状态相当复杂。由图 1(a) 可以看出, V(V) 的存在形式和聚集状态与溶液的酸度和自身浓度关系密切。当 pH 值在 0 到

0.5 之间时, V(V) 多数以水合的五氧化二钒沉淀析出;当浓度很低, pH 值在 0.5 到 3 的时候, VO_2^+ 数量跟随 pH 的上升反而下降;当浓度大于 10^{-4} mol/L 时,随着 pH 值从强酸性增大到碱性, V(V) (多钒酸盐形式存在) 在溶液中按下列顺序逐渐转化: $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightarrow [HV_{10}O_{28}]^{5-} \rightarrow V_{10}O_{28}^{6-} \rightarrow V_4O_{12}^{4-} \rightarrow V_2O_7^{4-} \rightarrow [HVO_4]^{2-} \rightarrow VO_4^{3-}$ 。

需要特别指出的是, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 对于以阴离子交换为基础的净化与富集方法有着重要意义。按照“最小电荷密度”原理,水相中金属离子或金属配合离子的电荷越少,离子半径越大,越容易被萃取或交换,即离子的“比电荷”(离子电荷与离子所含的原子数之比)越小,越容易被萃取或交换。五价钒阴离子的“比电荷”范围为 0.1~0.6, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 的“比电荷”为 0.1,因此, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 比其他形式的钒阴离子更容易被萃取或交换。

与 V(V) 相比,其它价态钒离子在溶液中聚集状态相对简单些。由图 1(b) 可得, V(IV) 离子在溶液中同样不能以 V^{4+} 形式存在,其酸性条件下稳定存在形式为钒氧离子 VO^{2+} ;部分 V(IV) 在浓溶液中 ($>10^{-3}$ mol) 水解成二聚物 V_2O_4 ;在中碱性条件下, V(V) 可以亚钒酸根离子 ($V_4O_9^{2-}$ 或 $HV_2O_5^-$) 形式存在。

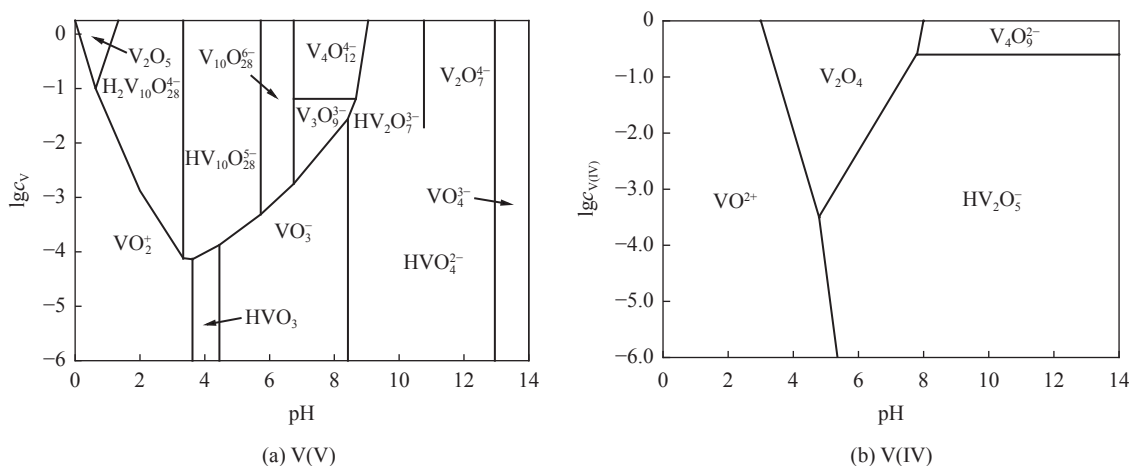


图 1 V(V)、V(IV) 在不同 pH 下的存在形式^[8]

Fig. 1 The existence forms of V(V) and V(IV) at different pH

上述分析可见,钒在溶液中的存在形式与 pH 值息息相关,而在净化与富集过程中钒的行为又和其存在形式有着直接关联。因此,需调节含钒酸浸液至相应的 pH 值,使钒以特定的形式存在,从而达到最佳的净化与富集效果。昆明理工大学叶国华团

队曾以叔胺 N235、TOA 为萃取剂分别对黏土钒矿、含钒钢渣的酸浸液进行净化与富集,研究发现,当调节酸浸液 pH 至 1.8~2.0 时,95% 的钒会以 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 的特定形式存在,此时可获得最大的萃取量和最高的萃取率,即此时净化与富集效果最佳^[12-13]。

2 含钒酸浸液的净化与富集

含钒酸浸液净化与富集的方法很多,传统主要采用化学沉淀法,因其损失较大而有逐渐被淘汰的趋势。目前主要探究的是溶剂萃取法以及离子交换法。此外,近年来还出现了一些诸如电吸附、溶剂浸渍树脂等其他新型方法,但这些方法尚不成熟,多处在实验室研究阶段,再加上这些方法所需的材料制备时间较长,暂无工业化应用。

2.1 溶剂萃取法

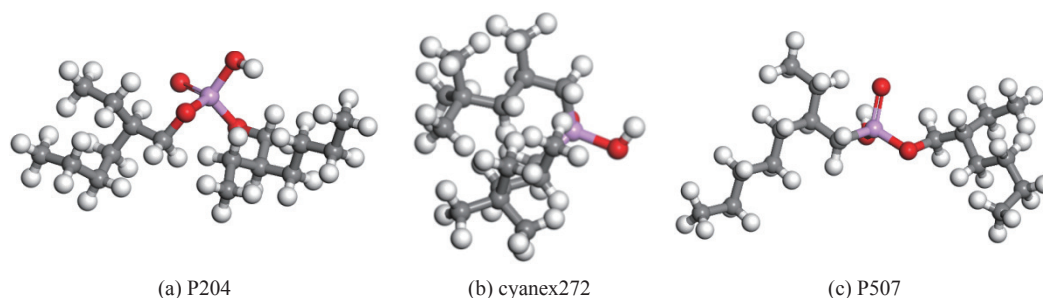
溶剂萃取法净化与富集含钒浸出液时,因其具备处理量大、选择性好、生产过程易于连续化以及自动控制等优点所以被广泛使用。特别是含钒酸浸液的成分更为复杂,溶剂萃取法更为适合^[14-15]。在萃取过程中,由于两液相之间界面小,减少了吸附损失,容易将被分离物质几乎全部回收,确保产品萃取率较高,同时溶剂萃取法选择性相对较好,也为高纯钒萃取提供了有力保障。加之萃取剂可反复利用,减少了对环境的污染。

但是溶剂萃取法还有一些不足之处,大部分的稀释剂都是有机溶剂,挥发性较强,具有一定的毒性;其次萃取剂价格高,虽然可循环使用,但随着循环次数的增加会降低其活性,并且平均提取耗费时间较长^[16];此外,现有的萃取剂都是从其他领域移植过来的,性质性能均已固定,适应性不佳。

萃取剂是溶剂萃取的基础和关键,含钒酸浸液净化与富集时所用的萃取剂大致可分为酸性磷类、中性含磷萃取剂、碱性胺类等,而离子液体较传统的有机溶剂有显著的优势,在萃取领域显示出良好的应用前景,尤其是功能性离子液体,对特定金属离子表现出更高的萃取能力和更优越的选择性。

2.1.1 酸性磷类萃取剂

酸性磷类萃取剂主要有双(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA,代号P204,结构见图2(a))、(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(代号cyanex272,结构见图2(b))、2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯(EHEHPA,代号为P507,结构见图2(c))等,目前在萃钒领域研究最多的是P204^[17]。



注:结构示意图由 Materials Studio 绘制,其中粉色为 P 原子、红色为 O 原子、灰色为 C 原子、白色为 H 原子,下同

图2 酸性磷类萃取剂结构示意图

Fig. 2 Structure of acid phosphorus extractants

Wang 等^[18]采用溶剂萃取法从酸浸液中选择性萃取分离 V(IV),溶液中含有大量的镍、铝、铁等元素,以煤油为稀释剂,20%(体积分数,如无特别说明,下同)P204 为萃取剂,钒的萃取率达 93.47%,实现了钒铁分离。Hu 等^[19]用铁粉还原某石煤钒矿的盐酸浸出液,以 10%P204 为萃取剂,在 H^+ 浓度 0.27 ~ 0.42 mol/L、相比 O/A=1 时,钒的萃取率可以达到 99%,而杂质很少被共萃。

针对含钒酸浸液,多种萃取剂搭配使用,往往会取得更好的净化与富集效果。程倩等^[20]针对某炭质钒矿进行酸浸,在硫酸浓度为 35%,浸出温度为 90 °C 的情况下,钒浸出率达 76%;而后针对含钒酸

浸液,用 P204 搭配 TBP(磷酸三丁酯,中性含磷萃取剂)进行萃取,并用稀硫酸反萃取,实现钒与杂质分离,最后 V_2O_5 的萃取作业回收率可达 97.14%。对石煤钒矿酸浸液中的钒和镍进行萃取分离,Me-hdi 等^[21]发现在 P204 中加入 Cyanex272 可以让钒的萃取平衡更容易发生,从而使得钒可以更好地分离与富集。Li 等^[22]针对石煤钒矿酸浸溶液以 10%P204+5%TBP+85% 磺化煤油为有机相,钒萃取率高达 99.83%,而铁的萃取率不足 15%。郭双华等^[23]使用 P204 和 TBP 从石煤钒矿酸浸液中净化分离 V(IV) 和 Fe(II),室温下钒萃取率达到 97%,而铁很少被共萃。Zhang 等^[24]针对某含钒酸浸液,使

用煤油混合 P204 和 P507 作为有机相提钒,发现混合萃取体系之间形成了氢键,通过阳离子交换机制协同萃取钒,相比单一萃取剂,钒萃取率明显提高,并且杂质离子基本没有被共萃。

对于酸性磷类萃取剂相互之间协同萃取,叶国华等^[25]分析发现,混合萃取体系产生的氢键导致二

聚体的形成,从而会改变萃取剂电荷分布,加速萃合物的生成,降低了萃取体系的总能量,使萃合物变得更加稳定,提高了萃取效率。通过比较 P204 (图 3(a)、P507(图 3(b)、cyanex272(图 3(c)三种萃取剂的不同二聚体的整合形式,发现 P507 和 P204 产生的二聚体更加稳定。

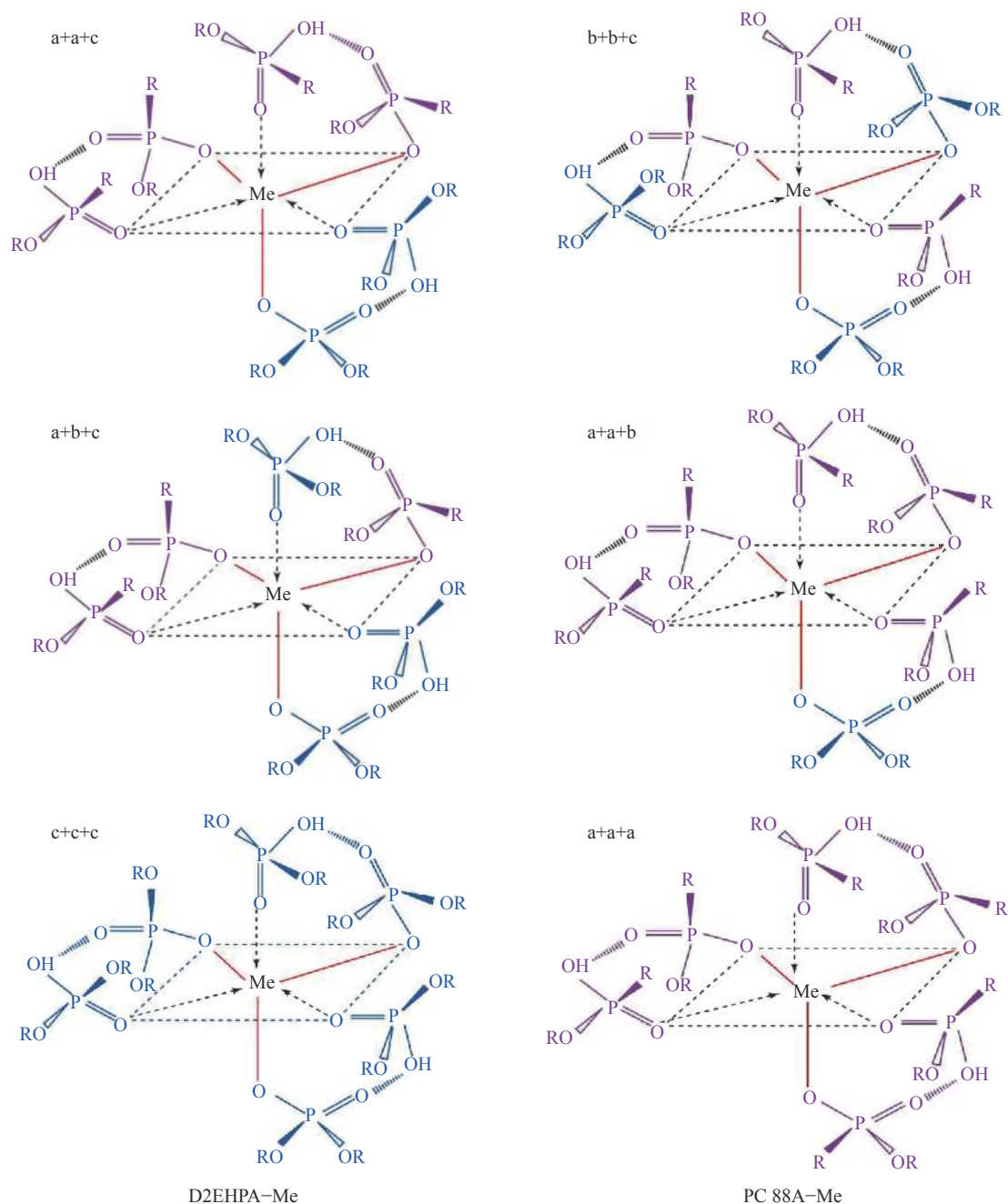


图 3 P204、P507、cyanex272 协同萃取结合形式^[25]

Fig. 3 Combination forms of P204、P507 and cyanex272 by synergistic extraction

总体来看,酸性磷类萃取剂具有分相快,提取效率较高的优点,尤其是 P204,可以达到比较理想的

萃取率;但是 P204 作为阳离子型萃取剂,对钒的选择性不够高,萃取过程中对钒、铁和铝等阳离子杂

质分离不彻底,而且对溶液的 pH 要求严苛,在使用 P204 萃取酸浸液中的钒之前还要对酸浸液 pH(反应电位)进行调整,过程中耗碱量较大。

2.1.2 中性含磷萃取剂

中性含磷萃取剂在含钒酸浸液的净化与富集中比较常见,但目前大多是作为协萃剂或者改性剂使用^[26]。单独使用时,一般只针对萃取体系简单、待萃离子单一的情况,而对化学性质相仿的金属离子进行分离则相当困难^[27]。典型的中性含磷萃取剂以磷酸三丁酯(TBP,结构见图4)为代表。

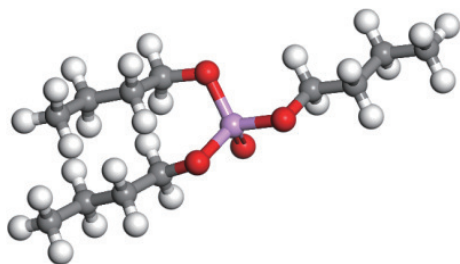


图4 TBP 结构示意图
Fig. 4 TBP structure

目前,协同萃取因其独特的优势得以迅猛发展,已成为溶剂萃取法的主要方向^[28]。其中,中性含磷萃取剂在作为协萃剂时,多与酸性磷类萃取剂搭配使用。程倩等^[20]针对炭质钒矿酸浸液,用单一的 P204 作萃取剂时,萃合物分子中仍含有配位水,当中性萃取剂 TBP 协萃参与时,代替了配位水产生化合物,使得其亲油性得到提高,提高了分配比,达到了理想的协同萃钒效果。Li 等^[29]采用亚硫酸钠还原某酸性石煤浸出液,以 10%P204 为萃取剂、5%TBP 为协萃剂,从中选择性萃取分离 Fe(II) 和 V(IV),最后钒萃取率可达 97%,铁基本不被共萃。Benyamin 等^[30]在改进的旋转圆盘接触器柱中,用 TBP 与 P204 的混合物协同萃取,发现在相同 P204 浓度中加入 0.3 mol TBP,由于协同效应,萃取率显著提高,杂质离子基本不被共萃。

与碱性胺类萃取剂搭配时,中性含磷萃取剂多作为改性剂使用。针对含钒浓度较低的酸浸液,谌纯等^[31]采用 N235 单独处理石煤酸浸液时,发现体系中有第三相,而后辅以 5%TBP 作改性剂,成功避免第三相的产生,最终钒萃取率达 98%,铁、铝、镁的去除率可达 99% 以上,磷、硅去除率达 60%,实现了净化与富集。Liu 等^[32]使用 Aliquat336 萃取剂从含钒页岩酸浸液中选择性提取钒,通过在萃取过程中加入 TBP,避免了第三相的生成,钒萃取率达

99.06%,铝的萃取率仅为 7.95%。

中性磷类萃取剂搭配酸性磷类萃取剂可以出现协同效应,氢键的产生是重要原因之一,通过氢键影响酸性萃取剂进而间接出现协同效应;并且中性磷类分子质量大,强极性,可以改变溶液表面张力以及部分热力学性质,因此通过分子间作用力增强萃取效果^[25]。使用碱性胺类萃取剂萃取过程中第三相形成的主要原因是萃合物在稀释剂及萃取剂中溶解度小,容易达到饱和状态而形成第三相。谢琦莹等^[33]认为季胺萃取盐酸体系中第三相的组成是 $R_3NH^+(H_2O)_3 \cdot Cl^-$ 离子对,它具有一定的导电性;添加 TBP 作为改性剂之后,可形成 $P(OC_4H_9)_3$, Cl^- 离子以抗衡离子形式存在,两种离子一起分散在非极性溶剂中形成具有电导率的有机溶液,因而使萃取体系不再出现第三相。

溶剂萃取法中的协同萃取方法能够很好地处理比较复杂的金属溶液体系,还能分离多种金属。但是在相当一部分萃取试验中,混合萃取又不如单一萃取。所以还需要消除混合萃取的拮抗作用,更充分、广泛地利用协同萃取^[34]。

2.1.3 碱性胺类萃取剂

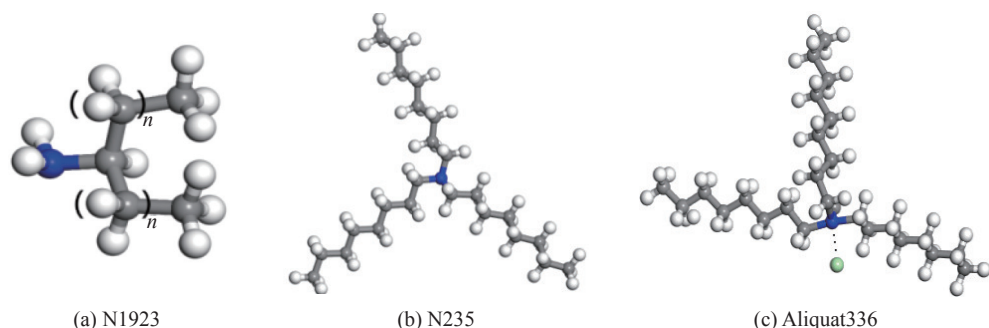
胺类萃取剂的一个特征是阴离子交换。胺类萃取剂具备较强的碱性,其能和硫酸反应产生铵根,能够在更大的 pH 范围使用,与体系中金属杂质很好地分离^[15]。碱性胺类萃取剂主要分为伯胺、仲胺、叔胺、季胺盐,但有关仲胺萃钒的研究与应用未见报道,在此不作介绍。伯胺的代表是仲碳伯胺(代号 N1923,结构见图5(a)),叔胺有三辛胺(N235 或 TOA,结构见图5(b)),季胺为甲基三辛基氯化铵(代号 Aliquat336,结构见图5(c))。

此外,需要特别说明的是,胺类萃取剂只能萃取在溶液中可以形成阴离子配合物的金属,具有较好的选择性,除了钼、锆、铀以外(含钒酸浸液中一般不含这几种金属),其它金属(包括铁)很少被其萃取,理论上萃取过程钒与杂质的分离系数可达到 $10^3 \sim 10^4$ 。因此,胺类萃取剂更适合于处理含钒酸浸液。

Wang 等^[34]采用 Aliquat336 和仲辛醇的混合体系,从钨酸铵溶液中选择性萃取微量钒,钒的萃取率可达 85%;在 1/15 的 A/O 比下,用 2 mol/L NaOH 溶液进行反萃,钒的回收率可达 99%,钨的萃取率低于 5%,实现了钒的净化与富集。Thanh 等^[35]以 Aliquat336 为萃取剂、TBP 为改性剂,从草酸介质中萃取钒,钒萃取率达 99.06%。Yang 等^[36]采用混

合 20% N235 和 5% TBP 的煤油, 在 $\text{pH}=1.6$ 、 $\text{A/O}=2$ 的条件下经过 3 级逆流萃取, 能将 99% 的钒萃取出来, 并获得了杂质分离的效果。Ye 等^[37] 针对黏土钒矿的酸浸液, 以 10%N235+5% TBP 的磺化煤油为有机相, 在 $\text{A/O}=2.5$ 、 $\text{pH}1.8 \sim 2.0$ 的条件下经 3 级萃取, 钒的萃取率在 98% 以上, 而铁的共萃率不足 5%。叶国华等^[12] 针对含钒钢渣的酸浸液, 在 15%TOA、初始水相 $\text{pH}1.8 \sim 1.9$ 、相比 A/O 为 3、萃取时间 3 min 的最佳条件下, 经四级逆萃取, 较好地实现了萃钒除杂, 萃取率达到 98%, 而其他杂质离子基本上没被共萃。Ludmilla 等^[38] 采用 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ TOA 在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 pH 为 $2.0 \sim 3.5$ 的条件

下对含钒酸浸液进行萃取, 结果发现异十二醇可提高钒与 TOA 萃取配合物的溶解度, 增加钒的萃取率。肖超等^[39] 针对某含硅杂质较高的石煤钒矿酸浸液, 通过调节 pH 值先进行除硅, 然后采用 5% 碳酸型季铵盐 N263+95% 磺化煤油对其进行萃取, 达到了比较理想的净化与富集效果。刘彦华等^[40] 使用 N1923+仲辛醇+磺化煤油的有机相, 对含钒酸浸液进行萃取提钒, 钒萃取率可达 95%, 杂质基本不共萃。张莹等^[41] 对主要为五价钒的含钒酸浸液, 在常温下使用含 20%N1923 和 5% 仲辛醇的磺化煤油体系, 钒萃取率达 99.9%, 并且与杂质离子分离效果明显。



注: 结构示意图由 Materials Studio 绘制, 其中灰色为 C 原子、白色为 H 原子、蓝色为 N 原子、绿色为 Cl 原子

图 5 碱性胺类萃取剂结构示意图

Fig. 5 Structures of alkaline amine extractants

酸浸液中杂质离子一般以阳离子形式存在, 而胺类为阴离子型萃取剂, 所以碱性胺类萃取剂选择性较好, 杂质与钒分离较为完全, 但单独使用碱性胺类易产生第三相会影响萃取效率。未来重点研究方向在于改善有机相的操作性能上, 如向有机相中添加合适的改性剂改善有机相性能, 避免第三相的产生。

2.1.4 离子液体

作为一种全新的分离介质, 离子液体在其发明之初便被人们普遍关注着。在目前的文献和报道中我们得出, 相较于传统的萃取剂, 离子液体针对固定的金属离子展现了更好的萃取效果以及选择性, 加之其对环境污染较小, 因此使得其在稀有金属萃取上被广泛使用。它在萃取效应与一些其它的萃取剂有着异曲同工之妙, 但它的酸碱性会影响萃取分配行为, 这对于反萃取都很有优势, 因此与溶剂的萃取分离技术进行结合, 比传统的萃取分离技术更能增强稳定性, 提高可靠性和萃取效率。

离子液体是在室温范围内能以稳定液态形式存

在的熔盐, 相较于纯有机萃取剂更加安全可靠。Zhao 等^[42] 针对含 Cr(VI) 的含钒酸浸液采用离子液体 $[\text{A336}][\text{NO}_3]$ 和酸化伯胺 N1923 $([\text{RNH}_3][\text{NO}_3])$ 的混合物, 从中分离出 V(V) , 甚至七次循环后都能保持萃取率在 80% 以上, 而杂质离子基本不共萃。在萃取分离金属离子的时候, 通常向离子液体里加螯合剂, 改变离子液体自身结构, 加强萃取分离效率。此外, 添加特定官能团的离子液体, 同样能达到最佳萃取分离的效果。叶国华等^[43] 分析了离子液体在萃钒中的应用现状与发展趋势, 指出了离子液体萃钒中存在的问题, 展望了离子液体在萃钒领域的未来发展方向。

离子液体相较于传统有机萃取剂对环境无毒、无害、无污染, 是一种“绿色溶剂”, 并且萃取效率高、分离效果好, 目前已成为溶剂萃取研究的重点对象之一, 但是在广泛应用前, 必需完成离子液体的设计、循环使用、规模化生产等难题。

2.2 离子交换法

离子交换法是将树脂中作为交换功能的基团与

酸浸液中的钒发生交换反应,从而达到提取或除去溶液中某些离子的目的,具备操作简单、回收率高、作业成本低等优点,当下该方法已经普遍使用于含钒酸浸液的净化与富集。但是在实际应用中,离子交换树脂用量偏大,处理成本偏高,并且含钒酸浸液净化与富集难以找到交换容量较大的树脂类型,且其他离子还会导致树脂“中毒”,因此使用范围有一定的局限性。

交换树脂是离子交换法实际应用过程中的物质基础,其性能对于实际效果的好与坏有着关键作用。离子交换树脂根据官能基团的不同,可以大体分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和螯合树脂。但是在含钒酸浸液中,钒离子在溶液中与氧原子的产物大部分都为阴离子,当在强酸条件下会以 VO_2^+ 或者 VO^{2+} 形式存在,由于阳离子交换树脂的洗脱剂大多为酸性,会让钒被树脂吸附的同时使浸出液中的 H^+ 洗脱,所以,阳离子交换树脂并不适用,我们常用的有阴离子交换树脂以及螯合树脂。

2.2.1 阴离子交换树脂

钒在酸浸液中与氧原子的产物大多以阴离子的形式存在,用阴离子交换树脂可高效吸附钒。阴离子交换树脂中存在的交换基团其与高分子聚合物相连,化学官能基团有伯胺型、仲胺型、叔胺型、季胺型等,会在电解质溶液中分离出 OH^- ,并且与钒会进行离子交换。

张云等^[44]针对含钒石煤进行焙烧,接着对酸浸后的浸出液使用 D290 树脂处理,由浸出的每升几克钒提高到数十克,很好地实现了含钒酸浸液的净化富集。刘彦华等^[45]针对含钒酸浸液采用 D301 大孔阴离子交换树脂,在 pH 为 5.1 的条件下静态吸附 40 min, D301 对钒的吸附量可达 112.4 mg/mL。Zhu^[46]等用磺化煤油稀释的 D201 树脂,从赤泥盐酸浸出液中分离出杂质离子,在 pH 为 1.8、浸出液与树脂体积比为 10 的条件下,在盐酸浸出液里 99% 以上的钒被选择性吸附。

在净化与富集过程中,常常使用到弱碱性阴离子交换树脂,会取得较好的效果。徐乔楚等^[47]采用 D301R 大孔弱碱性阴离子交换树脂在含钒酸浸液中提钒,初始钒解吸率 83.6%,采用 10%NaOH 和 10%NaCl 混合解吸液,相较于初始料液浓度富集 19.73 倍,实现了良好的富集效果。张克仑等^[48]用一种弱碱性阴离子交换树脂来吸附浸出液中的钒,在 3 级离子交换柱、浸出液 pH 为 2.8 时,第一级树

脂的工作吸附容量可达 245.53 mg/g;树脂将钒吸附后使用 NaOH 溶液对其进行洗脱,在解吸剂浓度 3 mol/L、不添加 NaCl 的最佳条件下解吸,实现了钒的净化与富集。

在离子交换法的基础上也可以加以创新,高官金等^[49]根据现有钒渣钠化提钒工艺的特点,回避了钒、铬分离,提出了在含钒铬溶液中选择性提钒的方法:采用阴离子树脂选择吸附部分钒,然后钠化提钒继续生产氧化钒产品;含钒树脂经过 NaOH 解吸,沉淀、煅烧即制得纯度达 99.83% 的氧化钒。Zeng Li 等^[50]发现钒大部分为 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 的形式存在时,利用弱碱性阴离子树脂 D314 从石煤钒矿酸浸液中吸附钒离子,在 pH 为 3~4、温度 15 °C 的条件下,静态吸附 1 h,钒的回收率达 95% 以上,很好地实现了净化与富集。

2.2.2 螯合树脂

强酸性溶液 (pH<1.5) 中的钒以钒氧阳离子为优势态存在(四价钒为 VO^{2+} , 五价钒为 VO^{3+}),一般不采用阴离子交换树脂来处理,这种情况下一般考虑使用螯合树脂进行离子交换。

曾小明等^[51]发现,在 pH 为 2、树脂量 1 g、室温条件下, C-900 氨基膦酸螯合树脂对 V(IV) 的静态饱和吸附量可达 203.67 mg/g,钒的解吸率为 87.5%。Venco 等^[52]使用 TP 209XL、TP 207、M4195(前三为螯合树脂)和 S200H(强阳离子交换树脂)4 种离子交换树脂从含铁的酸性溶液中提取钒,发现螯合树脂对钒的选择性优于 S200H 树脂,从吸附离子的质量来看,螯合树脂 TP209XL 和 TP207 对钒的选择性最好,有希望在更大规模的操作中对酸浸液净化与富集。杨小慧等^[53]用螯合树脂 D751 吸附酸性溶液中 V(IV) 离子, D751 树脂对酸性溶液中的 V(IV) 有较强的吸附能力,钒吸附率保持在 80% 以上,同时铁吸附率可控制在 20% 以下。

目前对于含钒酸浸液的净化富集处理,在酸性体系中的钒在很大的 pH 范围内常以聚合钒酸根阴离子形式存在,因此常用阴离子交换树脂吸附钒,有研究结果得出大孔阴离子交换树脂,比如 D301、D314、D903 及 D290 等对钒具有很好的净化与富集作用;但是当处于强酸环境下 (pH<2) 时螯合树脂的优势更大。

2.3 化学沉淀法

化学沉淀法,即向含钒酸浸液中加入相应的化学试剂,使酸浸液中的钒或者杂质离子选择性沉淀,

从而可以达到净化与富集的目的。该法具有操作简单、试剂耗量少、易实现工业化的优点,传统提钒经常使用。

Ye等^[54]针对石煤酸浸液,在化学沉淀法的基础上开发了一种新型的回收方法,即将铁与钒共沉淀后,再进行碱性焙烧-水浸提纯,共沉淀的主要工艺参数是 NaClO_3 用量 3.64 g/L、初始 $\text{pH}=1.73$ 、反应温度 95 ℃、沉淀时间 30 min,再通过焙烧、浸出和二次沉淀后,可得纯度为 99.3%的 V_2O_5 产品。王海旭等^[55]针对含钒溶液开展了除硅、磷的研究,通过对不同药剂的优选、加入条件、加入量等因素进行试验,选择性地使硅、磷成为难溶物析出,最终所得钒产品纯度达 99.5%。

但是,化学沉淀法仅适用于初步的净化与富集,在应用中局限性较大,大多数情况下都不适合直接沉钒。如果采用化学沉淀法进行沉钒,所得沉淀渣还需进行反溶处理;当需要对杂质离子进行选择性沉淀时,只能对其中的一种或少数的几种离子有良好的作用,而且在处理过程中还会造成钒的损失^[8]。因此,化学沉淀法并不适用于处理复杂的含钒酸浸液,在此不做过多介绍。

2.4 其他方法

含钒酸浸液普遍具有酸度高、含钒量低、杂质离子种类复杂且含量高的特点,以上所述净化富集方法的研究现状中可得出,对含钒酸浸液的净化分离,去除杂质离子同时减少钒的损失是目前研究的重点。传统的净化富集方法普遍存在分离过程中需要调节溶液 pH 值,药剂消耗量较大,且除杂过程中钒损失率较高的问题。因此,有必要寻求一种既能调节 pH 除杂,又能得到较少钒损失率的分离净化方法。近年来出现了一些新型的方法,诸如电吸附法、溶剂浸渍树脂法等,因其对环境友好、选择性强开始引起学者的关注,有望代替溶剂萃取法和离子交换法成为净化与富集含钒酸浸液的新型方法。

2.4.1 电吸附法

电吸附法(又称电容去离子法)原理是当电极连接电源开始充电时,溶液中的正负离子在电场的作用下向电极两极运动,大量的带电离子被吸附到电极上,一部分被电极材料吸附,一部分被电极表面形成的双电层吸附,因而去除了溶液中的离子;接着在电极的吸附离子达到饱和状态时,将电源正负极短接或者反接,这样电极吸附的离子就会离开电极,进入溶液。电吸附法运用在含钒酸浸液的净化与富

集时,具备污染小、利用率高、操作简单等特点^[56]。

Abbas等^[57]用原位紫外光谱法监测溶液中离子的浓度,所有考察的离子,除 V(IV) 外,均在酸性介质中表现出良好的吸附效果;接着使用炭载体布作为电极,使用电吸附法对含钒酸浸液净化与富集。炭载体布正极化增加了 Cr(VI) 、 Mo(VI) 和 V(V) 离子的吸附;碳纤维的负极化使 Mo(VI) 和 V(V) 离子大量解吸;由于 V(IV) 在酸性介质中不会在炭载体布处明显吸附,因此该方法为含钒酸浸液的净化与富集提供了可操作的手段。

电吸附法结合了离子交换法与电渗析方法两者的优点,并弥补了二者的不足,可以在无化学条件下再生,但是因其装置组成部件含有阴、阳离子交换膜而易受到污染,影响提钒效果。目前在实验室阶段效果较好,经过不断改进有望大规模使用。

2.4.2 溶剂浸渍树脂

溶剂浸渍树脂是溶剂萃取和离子交换法结合体,其具备制作工序简便、选择性强、萃取剂利用率高、环境友好等特点。溶剂浸渍树脂原理是混合萃取溶剂与多孔聚合物载体,将萃取剂分子物理负载在离子树脂上^[58-59]。

目前应用于含钒酸浸液时,研究主要集中于P204浸渍树脂从 V(IV) 溶液中净化和富集钒。Liang等^[60]采用P204制备浸渍树脂,并将其应用于含钒溶液的净化与富集,结果表明,在吸附时间达18 h时,P204浸渍树脂对钒吸附量可达16 mg/g,同时使钒与 Fe(III) 、 Al(III) 具有较好的分离效果。Tang等^[61]在对含钒溶液进行净化与富集时,将P204浸渍在五种树脂后得出Amberlite XAD-7HP浸渍树脂的吸附效果最好,在900 mg/L含钒溶液中可以吸附30 mg/L的 V(IV) ,而杂质很少被共萃。

溶剂浸渍树脂起关键作用的就是其中的有机萃取剂,因此其吸附性能取决于负载萃取剂的性能。当前研究显示,溶剂浸渍树脂在净化与富集钒时,能够将钒与杂质离子分离得较为彻底,同时可以做到较好地富集钒。但溶剂浸渍树脂中的萃取剂容易流失,从而减少其使用寿命,尚难以大规模推广应用。

3 结论

1)含钒酸浸液中杂质元素种类众多,钒存在形式复杂,净化与富集难度很大。目前研究最多的是溶剂萃取法以及离子交换法。离子交换法目前尚难找到大容量的树脂,且易中毒,相较而言,溶剂萃取

法更适合处理含钒酸浸液。酸性磷类萃取剂选择性差;中性含磷萃取剂(主要是TBP)多用作协萃剂;碱性胺类萃取剂在操作过程中容易产生第三相;离子液体在萃取领域展示出良好的应用前景,但其设计、循环使用、规模化制备等问题尚有待解决。离子交换法要根据不同的情况选择合适的树脂,对于pH相对较高的酸浸液一般采用阴离子交换树脂,而强酸(pH<2)环境则多用螯合树脂。

2)传统的化学沉淀法具有操作简单、试剂耗量少、易实现工业化的优点,但随着绿色环保高效的观念不断深入,此法除杂效果不佳、钒损失率较高的问题显得尤为突出,并且难以达到富集的目的,必须结合其他方法方能满足高品质钒产品的制备及相应提钒过程的杂质分离要求。电吸附法可以在特殊

情况下达到很好的提钒效果,但是其装置组成部件含有阴、阳离子交换膜而易受到污染,目前仍处于实验室研究阶段,未来有望投入大量生产使用中。溶剂浸渍树脂融合了溶剂萃取法和离子交换法两者的优点,但是在实际应用过程中发现萃取剂会从树脂中脱落,不便大规模使用。

3)含钒酸浸液的净化与富集,今后可朝着以下方向发展:①优化分离过程,减少分离工序和试剂耗量,进一步提高净化与富集过程的经济性;②寻找或研发适应能力更强、适用范围更广的离子交换树脂或萃取剂,进一步提高净化与富集过程的适用性和高效性;③探究解决离子液体的设计、循环使用以及规模化制备等问题,推动离子液体的工业化应用,进一步提高净化与富集过程的环境友好性。

参考文献

- [1] Chen Ziyang, Ye Guohua, Zuo Qi, *et al.* Structure-activity relationship of organic amine extractants and their solvent extraction of vanadium[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(3): 8-15.
(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.)
- [2] Ye Guohua, Zhu Siqin, Chen Ziyang, *et al.* Review on beneficiation preconcentration of stone coal vanadium ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(1): 120-130.
(叶国华, 朱思琴, 陈子杨, 等. 石煤钒矿的选矿预富集研究评述[J]. *稀有金属*, 2022, 46(1): 120-130.)
- [3] Lai Yongchuan, Yang Xinglong, Sun Jianzhi, *et al.* Research status of selective extraction of vanadium from acid leaching solution of vanadium-bearing shale[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(1): 109-119.
(赖永传, 杨鑫龙, 孙建之, 等. 含钒页岩酸浸液中钒的选择性萃取研究现状[J]. *稀有金属*, 2022, 46(1): 109-119.)
- [4] Chen Ziyang, Ye Guohua, Xiang Pengzi, *et al.* Effect of activator on kinetics of direct acid leaching of vanadium from clay vanadium ore[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119937.
- [5] Zhang Hao, Ye Guohua, Chen Ziyang, *et al.* Complexation and activation of fluoride ion and its acceleration for dissolution of cations on the surface of vanadium-containing biotite (002)[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152767.
- [6] Hu Yibo, Ye Guohua, Wang Heng, *et al.* Market analysis of vanadium and progress on technologies of vanadium extraction from stone coal[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(2): 31-40.
(胡艺博, 叶国华, 王恒, 等. 钒市场分析与石煤提钒工艺进展[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(2): 31-40.)
- [7] Ye Guohua, Xie Yu, Hu Yibo, *et al.* Study on vanadium extraction by low-temperature sulfation roasting-water leaching of low-grade rock coal vanadium ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(7): 753-761.
(叶国华, 谢禹, 胡艺博, 等. 低品位石煤钒矿低温硫酸化焙烧-水浸提钒研究[J]. *稀有金属*, 2020, 44(7): 753-761.)
- [8] Zhang Yimin, Bao Shenxu. Current research state and prospect of purification and enrichment of vanadium from aqueous solutions[J]. *Metal Mine*, 2016, (7): 64-70.
(张一敏, 包申旭. 含钒浸出液净化富集技术现状及前景[J]. *金属矿山*, 2016, (7): 64-70.)
- [9] Li Wang, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Comparison of ionexchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 131-132: 1-7.
- [10] Zhang Yimin, Zhu Xiaobo, Liu Tao, *et al.* Effect of colloidal potassium alum formation on vanadium recovery from acid leach solutions of stone coal[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 138: 54-58.
- [11] Tian Maoming, Tang Dajun, Zhang Qi, *et al.* Vanadium extraction process from vanadium-containing steel slag and its main technology[J]. *Journal of Chongqing Institute of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 11(2): 59-60, 75.
(田茂明, 唐大均, 张奇, 等. 含钒钢渣提钒工艺及其主要技术[J]. *重庆科技学院学报(自然科学版)*, 2009, 11(2): 59-60, 75.)

- [12] Ye Guohua, Tang Yue, Zuo Qi, *et al.* Study on the extraction of vanadium and iron from the direct acid leaching solution of vanadium-containing steel slag by tertiary amine TOA[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(3): 17–24.
(叶国华, 唐悦, 左琪, 等. 叔胺TOA从含钒钢渣直接酸浸液中萃钒除铁的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 17–24.)
- [13] Ye Guohua, Hu Yibo, Tong Xiong, *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.
- [14] Yu Bin, Sun Zhaohui, Xian Yong, *et al.* Study on extraction separation of non-roasting acid leachate of vanadium slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(5): 1–6.
(余彬, 孙朝晖, 鲜勇, 等. 钒渣无焙烧酸浸液萃取分离试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(5): 1–6.)
- [15] Cao Wei, Zhang Yimin, Bao Shenxu, *et al.* Vanadium selective extraction with N235 from acid leaching solution of stone coal[J]. *Non-ferrous Metals (Smelting Part)*, 2015, (4): 34–37.
(曹威, 张一敏, 包申旭, 等. N235从石煤提钒酸浸液中直接萃取钒[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015, (4): 34–37.)
- [16] Zhang Guozhi, Chen Desheng, Zhao Wei, *et al.* A novel synergistic extraction method for recovering vanadium(V) from high-acidity chloride leaching liquor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 165: 166–172.
- [17] Hu Yibo, Ye Guohua, Zuo Qi, *et al.* Research progress and prospects of vanadium extraction from acid leach solution of stone coal vanadium ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, (1): 10–15.
(胡艺博, 叶国华, 左琪, 等. 石煤钒矿酸浸液中萃取提钒的研究进展与前景[J]. *矿产综合利用*, 2020, (1): 10–15.)
- [18] Wang Hongjun, Feng Yali, Li Hailong, *et al.* Recovery of vanadium from acid leaching solutions of spent oil hydrotreating catalyst using solvent extraction with D2EHPA (P204)[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 195: 304–386.
- [19] Hu Guoping, Chen Desheng, Wang Lina, *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: 59–65.
- [20] Cheng Qian, Wang Ming, Ning Xinxia, *et al.* Experimental study on vanadium extraction by acid leaching-extraction-ammonia precipitation from a low-grade carbonaceous vanadium ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021, (3): 17–21.
(程倩, 王明, 宁新霞, 等. 从某低品位炭质钒矿石中酸浸-萃取-氨沉淀提钒实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021, (3): 17–21.)
- [21] 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: 265–273.
- [22] Li Cunxiong, Chang Wei, Deng Zhigan, *et al.* Recovery of vanadium from black shale[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(s): 127–131.
- [23] Guo Shuanghua, Hong Yin, Jiang Ye, *et al.* Solvent extraction of vanadium from leaching solution containing vanadium[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(4): 309–312.
(郭双华, 洪颖, 姜晔, 等. 用P204从某含钒浸出液中萃取钒试验研究[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(4): 309–312.)
- [24] Zhang Ying, Zhang Ting'an, Lv Guozhi, *et al.* Synergistic extraction of vanadium(IV) in sulfuric acid media using a mixture of D2EHPA and EHEHPA[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 87–93.
- [25] Zhang Hao, Ye Guohua, Chen Ziyang, *et al.* Research progress on synergistic extraction of typical organophosphorus extractant in solvent extraction[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(7): 741–751.
(张豪, 叶国华, 陈子杨, 等. 典型有机磷类萃取剂在溶剂萃取中协同萃取的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(7): 741–751.)
- [26] Tu Shenghui, Zhang Zhiwen, Zhang Chao, *et al.* Application of hydrophobic ionic liquid-neutral organophosphorus extractant in extraction of rare earth elements[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2020, 37(5): 22–30.
(涂盛辉, 张志文, 张超, 等. 疏水性离子液体-中性磷氧萃取剂萃取稀土元素的应用[J]. *化学工业与工程*, 2020, 37(5): 22–30.)
- [27] Sun Qi, Yang Limei, Huang Songtao, *et al.* Research and prospect on synergistic solvent extraction mechanism[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(11): 1177–1187.
(孙启, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 协同萃取机制的研究现状及展望[J]. *稀有金属*, 2016, 40(11): 1177–1187.)
- [28] Qiu Yinxuan, Yang Limei, Huang Songtao, *et al.* Progress in separation and recycle of heavy metals from wastewater by synergistic solvent extraction method[J]. *Chinese Journal of Rare Metal*, 2015, 39(8): 749–758.
(邱胤轩, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 协同萃取法分离和回收废水中重金属离子的研究现状[J]. *稀有金属*, 2015, 39(8):

749–758.)

- [29] Li Xingbin, Wei Chang, Deng Zhigan, *et al.* Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2 EHPA/TBP[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105: 359–363.
- [30] Benyamin Shakib, Rezvan Torkaman, Meisam Torab-Mostaedi, *et al.* Enhancing the vanadium extraction performance using synergistic mixtures of D2EHPA and TBP in RDC column with the perforated structure[J]. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 2021, 166: 255–271.
- [31] Chen Chun, Zhang Yimin, Bao Shenxu, *et al.* Separation and enrichment of vanadium from stone coal acidic leach solution using tertiary amine N235[J]. *Chinese Journal of Rare Metal*, 2017, 41(4): 422–428.
(谌纯, 张一敏, 包申旭, 等. 叔胺N235从石煤酸浸液中分离富集钒[J]. *稀有金属*, 2017, 41(4): 422–428.)
- [32] Liu Zishuai, Huang Jing, Zhang Yimin, *et al.* Separation and recovery of vanadium and aluminum from oxalic acid leachate of shale by solvent extraction with Aliquat 336[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 249: 116867.
- [33] Xie Qiying, Chen Jing, Yang Xiangjun, *et al.* Mechanism of third-phase elimination by TBP in N235/HCl solvent extraction system[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, (1): 57–62.
(谢琦莹, 陈景, 杨项军, 等. N235萃取HCl体系中TBP消除第三相的作用机理[J]. *无机化学学报*, 2007, (1): 57–62.)
- [34] Wang Liupei, Zhang Guiqing, Guan Wenjuan, *et al.* Complete removal of trace vanadium from ammonium tungstate solutions by solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 268–273.
- [35] Thanh Tuan Tran, Man Seung Lee. Separation of Mo(VI), V(V), Ni(II), Al(III) from synthetic hydrochloric acidic leaching solution of spent catalysts by solvent extraction with ionic liquid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 117005.
- [36] Yang Xiao, Zhang Yimin, Bao Shenxu, *et al.* Separation and recovery of vanadium from a sulfuric-acid leaching solution of stone coal by solvent extraction using trialkylamine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 164: 1399–1405.
- [37] Ye Guohua, Hu Yibo, Tong Xiong, *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.
- [38] Ludmilla Kurbatova, Olga Koryakova, Marina Valova, *et al.* Examination of extraction of vanadium(V) by trioctylamine from sulfuric solutions[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2015, 641(3): 617–621.
- [39] Xiao Chao, Xiao Liansheng, Cheng Baohai, *et al.* New process of vanadium extraction from alkali leach liquor of carbonaceous shale containing vanadium[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2011, 39(1): 4–7.
(肖超, 肖连生, 成宝海, 等. 石煤钒矿碱性浸出液提取钒新工艺[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2011, 39(1): 4–7.)
- [40] Liu Yanhua, Yang Chao. Direct precipitation of vanadium from vanadium-containing leachate by solvent extraction[J]. *Wet Metallurgy*, 2010, 29(4): 263–266.
(刘彦华, 杨超. 用溶剂萃取法从含钒浸出液中直接沉淀钒[J]. *湿法冶金*, 2010, 29(4): 263–266.)
- [41] Zhang Ying, Zhang Ting'an. Extraction of vanadium from the leaching solution from converter vanadium slag without roasting using N1923[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2015, 6(6): 14–19.
(张莹, 张廷安. N1923萃取钒渣无焙烧浸出液中钒的实验探究[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(6): 14–19.)
- [42] Zhao Junmei, Hu Qiaoyu, Li Yingbo, *et al.* Efficient separation of vanadium from chromium by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 487–492.
- [43] Tang Yue, Ye Guohua, Hu Yujie. Application status and development trend of ionic liquids in extraction and separation[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(6): 54–62.
(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.)
- [44] Zhang Yun, Fan Biwei, Lin Hailin, *et al.* Process of vanadium adsorption from lithic coal acid leach solution by D290 resin[J]. *Mineral Petrol*, 2000, (4): 95–98.
(张云, 范必威, 林海玲, 等. D290树脂从石煤酸浸液中吸附钒的工艺[J]. *矿物岩石*, 2000, (4): 95–98.)
- [45] Liu Yanhua, Yang Chao. Experimental study on the recovery of vanadium from vanadium-containing extractives using D301 resin[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2010, 29(2): 96–98.
(刘彦华, 杨超. 用D301树脂从含钒萃余液中回收钒的试验研究[J]. *湿法冶金*, 2010, 29(2): 96–98.)
- [46] Zhu Xiaobo, Wang Li, Tang Sen, *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[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 365–372.
- [47] Xu Qiaochu, Cheng Baohai, Yang Lina, *et al.* Extraction of vanadium from leachate containing vanadium from stone coal by D301R ion exchange resin[J]. *Journal of Changchun Normal University*, 2021, 40(2): 195–200.

- (徐乔楚, 成宝海, 杨丽娜, 等. 用D301R离子交换树脂从石煤含钒浸出液中提钒研究[J]. 长春师范大学学报, 2021, 40(2): 195–200.)
- [48] Zhang Kelun. Research on wet vanadium extraction technology for vanadium-bearing lead-zinc ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
(张克仑. 含钒铅锌矿湿法提钒技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.)
- [49] Gao Guanjin, Peng Yi, Cao Hongbin. Research on vanadium extraction from vanadium-chromium solution by ion-exchange[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(5): 1–5.
(高官金, 彭毅, 曹宏斌. 钒铬溶液离子交换法提钒研究[J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(5): 1–5.)
- [50] Zeng Li, Li Qinggang, Xiao Lianshen, *et al.* A study of the vanadium species in an acid leach solution of stone coal using ion exchange resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1): 176–178.
- [51] Zeng Xiaoming, Huang Huimin, Si Shihui. Study of the adsorption behavior of C-900 amino phosphonic acid resin for vanadium(IV)[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, 40(2): 6–9.
(曾小明, 黄慧敏, 司士辉. C-900氨基膦酸树脂对钒(IV)离子的吸附行为研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2012, 40(2): 6–9.)
- [52] Vinco J H, Botelho A B J, Duarte H A, *et al.* Purification of an iron contaminated vanadium solution through ion exchange resins[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 176: 107337.
- [53] Yang Xiaohui, Li Wang, Zhu Xiaobo. Mechanism of vanadium(IV) ion adsorption in acidic solutions by D751 chelating resin[J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 1-14. http://ysxb.csu.edu.cn/paper/onlinepaperview.aspx?id=paper_777910. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42589
(杨小慧, 李望, 朱晓波. D751螯合树脂吸附酸性溶液中钒(IV)离子的机制[J/OL][J]. *中国有色金属学报*, 2021, 1-14. http://ysxb.csu.edu.cn/paper/onlinepaperview.aspx?id=paper_777910. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42589)
- [54] Ye Puhong, Wang Xuewen, Wang Mingyu, *et al.* Recovery of vanadium from stone coal acid leaching solution by coprecipitation, alkaline roasting and water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117-118: 106–115.
- [55] Wang Haixu, Li Lanjie, Xu Congmei, *et al.* Study on the deep debinding process of salt-free roasted leachate[J]. *Chemical Management*, 2018, (19): 198–202.
(王海旭, 李兰杰, 徐从美, 等. 无盐焙烧浸出液深度除杂工艺研究[J]. *化工管理*, 2018, (19): 198–202.)
- [56] Porada S, Zhao R, Wal A Vander, *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58: 1388–1442.
- [57] Abbas Afkhami, Brian E Conway. Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251: 248–255.
- [58] Wang Junlian, Sun Chunbao, Xu Shengming. Preparation and application of extractive shower resin based on rare earth separation[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2015, 33(2): 129–145.
(王俊莲, 孙春宝, 徐盛明. 基于稀土分离的萃淋树脂制备与应用研究[J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(2): 129–145.)
- [59] Helaly O S, Abdel-Ghany M S, Moustafa M I, *et al.* Extraction of cerium(IV) using tributyl phosphate impregnated resin from nitric acid medium[J]. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(1): 206–214.
- [60] Liang Liang, Bao Shenxu, Zhang Yimin, *et al.* Separation and recovery of V(IV) from sulfuric acid solutions containing Fe(III) and Al(III) using bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid impregnated resin[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2016, 111: 109–116.
- [61] Tang Yongping, Bao Shenxu, Zhang Yimin, *et al.* Effect of support properties on preparation process and adsorption performances of solvent impregnated resins[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2017, 113: 50–57.