



含钒溶液萃取分离富集钒的研究进展

贾蓝波, 王 玲, 郭紫璇, 熊雨婷, 夏亮亮, 王 龙, 聂轶苗, 刘淑贤

(华北理工大学 矿业工程学院, 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 唐山 063210)

摘 要: 钒是重要的战略金属, 萃取法是当前溶液中钒分离富集的主要方法之一。本文从含钒溶液的特点及溶液中钒的存在形态出发, 阐述了溶液中钒分离富集的难点所在, 综述了含钒溶液萃取分离富集钒的研究进展, 对萃取机理及工艺影响因素等进行了总结分析, 展望了萃取法的发展趋势。有机磷类萃取剂、有机胺类萃取剂、长链醇萃取剂、羟肟类萃取剂等传统的有机溶剂萃取体系应用相对成熟, 但有机溶剂萃取体系普遍存在易挥发、有毒有害、易燃易爆等问题; 近年来, 双水相、三液相、离子液体等新型绿色萃取体系受到越来越多的关注; 乳状液膜、微乳液、支撑液膜、聚合物包容膜等液膜萃取在缩短萃取流程、降低生产成本、提高钒分离效率及钒产品质量等方面有较大发展空间。

关键词: 含钒溶液; 钒形态; 萃取; 分离富集

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3489-16

中图分类号: TD982; FT841.3

文献标志码: A

引文格式: 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42672

JIA Lan-bo, WANG Ling, GUO Zi-xuan, et al. Research progress on separation and enrichment of vanadium from vanadium-containing solution by extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3489–3504. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42672

钒是重要的战略金属, 在国民经济和国防建设中发挥着关键作用。约90%的钒用于生产钒铁、钒氮合金; 约5%的钒与钛、铝等制成钛合金, 在航空、航天、贮氢等高端制造领域发挥着重要作用; 其余5%的钒用途包括化工和环保领域以五氧化二钒、钒酸铋等钒化合物为活性组分的钒系催化剂, 全钒液流电池, 铋黄、钴蓝等钒颜料以及纳米、薄膜、医药等领域的钒制品^[1-3]。钒的需求还将随其用途的拓展而上升^[4]。

钒在自然界的丰度较高, 但分布极为分散, 常与铝、铬、铁、钛、铀等的金属矿、碳质矿等伴生, 品位普遍较低^[5]。我国的提钒原料以钒钛磁铁

矿和石煤(含钒页岩)为主, 钒钛磁铁矿衍生的提钒原料又可分为钒渣、高品位钒钛磁铁矿、含钒钢渣等; 除此之外, 含钒黏土矿、废钒系催化剂、飞灰、钒铬废渣等二次资源也可作为提钒原料^[6-7]。典型的提钒工艺流程是提钒原料钠化焙烧–水浸–沉钒。由于钠化焙烧产生 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 等有害气体而对大气造成污染, 近年来, 在钙化焙烧–酸浸提钒、空白焙烧–酸浸提钒以及加压酸浸等全湿法提钒等工艺开展了较多的探索实践^[8]。这些提钒工艺多为强酸强碱体系, 在钒被浸出的同时, 铁、铬、铝、钛、钼、钨等杂质金属离子也会进入浸出液, 同时浸出过程引入的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 F^- 等会与

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004091); 河北省自然科学基金资助项目(E2019209494); 唐山市科技计划项目(19130216g, 19130218g, 19150210E, 19130223g)

收稿日期: 2021-11-16; **修订日期:** 2022-03-14

通信作者: 王 玲, 副教授, 博士; 0315-8805400; E-mail: wanglingts_@163.com

钒及其他金属离子配位络合,对分离产生影响;并且,浸出液呈强酸性或强碱性,也增加了分离富集难度。

当前,含钒溶液分离富集钒的方法以萃取法、离子交换法及化学沉淀法为主,其中萃取法以其处理能力大、平衡速度快、钒与杂质离子分离效率高等优势被广泛应用。本文在对溶液中钒存在形态分析的基础上,对含钒溶液中萃取分离富集钒的研究进行归纳总结,探讨了溶液中钒萃取分离富集技术的发展趋势。

1 溶液中钒的存在形态

溶液中钒主要为V(IV)和V(V)两种价态,其存在形态受钒浓度、离子强度、氧化还原电位、pH及杂质离子等多种因素影响,可以 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、中性络合态或钒酸根阴离子等多种形态存在。结合溶液化学及热力学方法,以化学反应平衡为依据,计算绘制组分图和优势区域图(电位-pH图)是当前溶液中钒存在形态研究的主要方法之一。图1(a)和(b)分别为用Medusa软件绘制的25℃下硫酸体系中V(IV)和V(V)的组分图。

可以看出,在不考虑其他金属阳离子而仅考虑V与 SO_4^{2-} 共存时,强酸性条件下V(IV)主要以 VO^{2+} 和 VOSO_4 中性络合形态存在,随着溶液pH的增大, VO^{2+} 比例减少, VOSO_4 比例增大;在弱酸性及中性和碱性条件下以 V_2O_4 形态析出。对于V(V),其存在形态更复杂,在强酸性条件下主要以 VO_2^+ 和 VO_2SO_4 形态存在,且随着pH的增大,阴离子比例增大,同时析出 V_2O_5 固体;在弱酸性到中性条件下,以聚合度较高的多聚钒酸根阴离子存在,随着溶液pH的进一步增大,钒酸根阴离子聚合度逐渐降低,至强碱性条件下进一步解聚为单/双钒酸根阴离子。

共存杂质离子除了可能影响溶液中钒存在形态外,还会在萃取分离富集中与钒共萃,不但消耗萃取剂,而且影响后续钒产品质量^[9-10]。因此,应用萃取法对溶液中钒进行分离富集时,查明共存离子种类、明确其存在形态对萃取剂选择及用量具有重要意义。

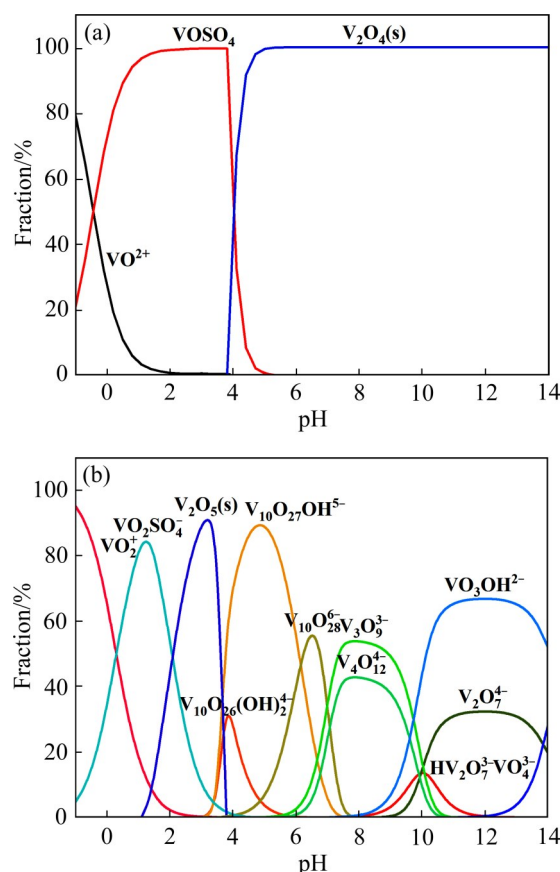


图1 硫酸体系中V(IV)和V(V)的组分图

Fig. 1 Composition diagrams of V (IV) (a) and V (V) (b) in sulfuric acid system (vanadium activity: 0.1 mol/L; SO_4^{2-} activity: 1 mol/L)

2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是当前钒生产中广泛应用的分离富集方法,以有机磷类和有机胺类为主要萃取剂,对长链醇和羟肟类萃取剂的研究也有报道。近年来,随着人们对环境要求的日益提高,一些新型绿色萃取体系也受到研究者的关注。

2.1 传统溶剂萃取体系

2.1.1 有机磷类萃取剂

钒萃取中常用的有机磷类萃取剂可分为有机磷酸萃取剂和磷氧中性萃取剂。其中有有机磷酸萃取剂包括P204(亦称D2EHPA或DEHPA)、P507(亦称PC-88A或EHEHPA)和Cyanex272;磷氧中性萃取剂主要是TBP(磷酸三丁酯)。

有机磷类萃取剂可看作是磷酸的H或—OH被烃基取代,其结构式如图2所示。有机磷酸萃取剂

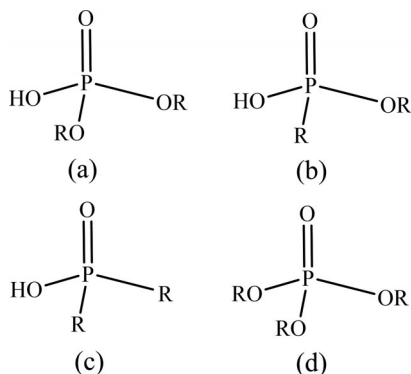


图2 钒萃取常用的四种有机磷类萃取剂

Fig. 2 Four organic phosphorus extractants commonly used in vanadium extraction: (a) P204, R=2-ethylhexyl; (b) P507, R=2-ethylhexyl; (c) Cyanex272, R=2, 4, 4-trimethylpentyl; (d) TBP, R=n-butyl

在非极性稀释剂中以二聚体形式存在, 其从硫酸浸出体系中萃取V(IV)的反应如式(1)所示^[11]:



式中: HR为P204、P507或Cyanex272, H_2R_2 是其二聚体; m 是反应中消耗的 H_2R_2 的数量; n 是萃取剂反应释放氢的数量。

陈淑梅^[12]采用密度泛函法计算分析了P204、P507和Cyanex272的结构和性质, 认为有机磷酸萃取剂单体通过氢键形成二聚体有利于提高其萃取能力。

磷氧中性萃取剂TBP大多数情况下是作为有机磷酸萃取体系的改质剂加入以改善相分离过程, 对V(IV)或V(V)没有协萃作用^[13-14]。但TBP在盐酸体系中可以萃取V(V), 却基本不萃取V(IV)。研究表明^[15], 盐酸浓度较低时萃取过程易产生第三相, 盐酸浓度过高时会将V(V)还原为V(IV), 只有在盐酸浓度适中时可以较好地萃取V(V); TBP萃取机制为中性络合, 溶液中的盐酸和水分子会被同时萃取。曾平等^[15]对盐酸体系中TBP萃取V(V)的机理进行了研究, 认为 VO^{2+} 中钒酰基与TBP中磷酰基通过 H_3O^+ 或 H_2O 形成氢键而被萃取, 但该萃合物结构不稳定, 久置会分解。

有机磷酸萃取剂对 VO^{2+} 的萃取能力优于对 VO_2^+ 的萃取能力, 对Fe(III)的络合能力较强, 但对Fe(II)几乎不萃取。冯雪茹等^[16]采用30%P204-10%TBP-60%磺化煤油萃取含V(IV)10 g/L、Fe(III)30 g/L的料液, 初始pH=1.6、相比(O/A比)为3:1、

30℃下振荡8 min, 钒和铁的萃取率分别为61.16%和18.87%, 钒铁分离系数仅为6.67; 李丹等^[14]采用20%P507-5%TBP-75%正戊烷从钒含量低、铁及其他杂质离子含量高的盐酸浸出液中分离V(IV), 初始pH值为0~0.6, O/A比为1:1, 萃取15 min, V(IV)和Fe(II)的单级萃取率分别为70%和5%; 张莹等^[17]用20%P204-10%TBP-70%磺化煤油萃取经 Na_2SO_3 还原的钒渣钛白废酸浸出液, 钒萃取率达98.61%, 铁萃取率为13%, 钒铁分离系数达135.3, 其他杂质元素几乎不被萃取。此外, 水相中加入钒络合剂能够改善钒的萃取。朱晓波等^[18]采用20%P204-80%磺化煤油萃取酸性钛白废液, 加入75 g/L NaCl溶液后, 钒的单级萃取率为92.38%, 较未添加NaCl溶液时提高了约26%, 他们认为 Cl^- 和 VO_2^+ 以离子缔合形式与P204形成萃合物, 促进了钒的萃取; 杨静翎等^[19]以10%P204-5%TBP-85%260#溶剂油萃取含V(IV)和V(V)的浸出液, 添加2%~5%(质量分数)丙三醇的溶液与未添加丙三醇的溶液相比, 钒的萃取率显著提高, 表明丙三醇在溶液中与钒离子形成的络合物更易与有机相结合。稀释剂的选择也会对萃取效率和相分离等产生影响。强极性的稀释剂与萃取剂相互作用能力强, 会导致游离的萃取剂减少, 降低萃取效率。LI等^[11]研究了P204、P507及Cyanex272体系中, 分别以煤油、正己烷、环己烷、四氯化碳、苯和甲苯作为稀释剂时对V(IV)萃取的影响, 结果表明, P204和P507体系中以煤油和正己烷为稀释剂时可以高效萃取V(IV), 而以苯、甲苯、环己烷和四氯化碳为稀释剂时萃取效率相对较低; Cyanex272体系中以苯、甲苯和四氯化碳为稀释剂时对V(IV)的萃取效率较高, 而以环己烷、煤油和正己烷为稀释剂时萃取效率相对较低。

当前, 有机磷类萃取剂是多数含钒酸性体系最常用的钒萃取剂, 其化学稳定性好, 价格低廉, 采用多级逆流萃取可以达到满意的萃取率和分离效果, 负载有机相经稀硫酸反萃后可多次循环, 但通常含钒溶液需还原剂还原、pH调整等预处理, 且萃取过程释放 H^+ , 需及时加入碱以维持最佳pH值, 操作较复杂。

2.1.2 有机胺类萃取剂

有机胺类萃取剂可视为 NH_3 的H被烃基取代而成, 当前钒萃取中常用的胺类萃取剂主要为伯胺类

萃取剂(NH_2R)、叔胺类萃取剂(NR_3)和季铵盐类萃取剂(NR_4X)。其中,伯胺、叔胺在酸性介质中萃取钒需要先将其质子化。

伯胺萃取剂的功能基为氮原子及其相连的氢原子。酸性条件下胺类萃取剂酸化形成伯胺盐,与被萃溶液中钒氧酸根阴离子发生交换反应,形成萃合物;中性和弱碱性条件下,伯胺分子通过溶剂化作用萃取溶液中 $\text{V}(\text{V})$,但伯胺酸化后萃取 $\text{V}(\text{V})$ 的效率高于中性条件^[20]。张莹等^[21]采用N1923煤油溶液与1 mol/L H_2SO_4 平衡后,再用 Na_2SO_4 溶液洗涤至中性,制得伯胺盐 $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4$,萃取转炉钒渣钛白废酸浸出液中的 $\text{V}(\text{V})$,在 $\text{pH}=1.4$ 、 O/A 比为2:1的条件下萃取2 min,钒单级萃取率为77.69%,四级逆流萃取率达99.9%。王扬等^[22]在酸性条件下采用10%伯胺7101-10%2-辛醇-80%煤油从钒渣焙烧水浸液中萃取钒,硫酸调节 $\text{pH}=2$ 左右、 O/A 比为1:1,常温下萃取5 min,钒萃取率在90%以上;采用170 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液反萃沉钒,在 O/A 比为1:1、35~40 °C的条件下反萃15 min,反萃率达99%, V_2O_5 产品纯度大于99%。

叔胺萃取溶液中钒的机理与伯胺相似,首先在酸性环境下形成叔胺盐,然后通过阴离子交换实现对钒的萃取。常用的叔胺萃取剂为三辛基叔胺N235,其在较宽的 pH 范围内对钒的阴离子有较好的萃取能力。朱如龙等^[23]采用5%N235-5%2-辛醇-90%磺化煤油在水相 $\text{pH}=2.5$ 、 O/A 比为1:2的条件下振荡2 min, $\text{V}(\text{V})$ 单级萃取率高于94%;并且,在 pH 值为2.5~4.0时,钒萃取率随 pH 增大而降低,说明其对低 pH 下聚合度高的多钒酸根离子更有萃取优势。QIN等^[24]在25 °C下采用40%N235-60%磺化煤油从钒渣浸出液中萃取钒,在 $\text{pH}=1.23$ 、 O/A 比为1.5:1的条件下萃取1 min,钒单级萃取率为86%;三级逆流萃取,钒萃取率可达99%,而铁萃取率仅为20%,钒铁分离系数达80;采用1.4 mol/L的氨水可使钒的反萃率超过90%。此外,郝喜才等^[25]采用10%三正辛胺TOA-4%癸醇-86%磺化煤油,从钒浓度为4~6 g/L的废钒催化剂的硫酸浸出液中萃取钒,在 $\text{pH}=2.5$ 、 O/A 比为1:3的条件下萃取2.5 min,钒单级萃取率达95.2%;采用0.6 mol/L Na_2CO_3 溶液二级反萃,沉钒煅烧制得的 V_2O_5 纯度大于99%。

季铵盐萃取剂 NR_4X 中,X可以是卤素阴离子,

也可以是其他酸根离子如 HSO_4^- 、 RCOO^- 等,季铵盐萃取剂属于强碱性萃取剂,在酸性、中性和碱性溶液中均可进行萃取^[26]。当前,用于金属离子萃取分离的商用季铵盐萃取剂主要为三辛基甲基氯化铵($\text{R}_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{Cl}^-$, $\text{R}=\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$ 烷基),国外名称为Aliquat366,国内合成的同型产品俗称为N263,文献也有将其缩写为TOMAC或[A336][Cl]。LUO等^[27]采用20%三辛基甲基氯化铵-15%2-辛醇-65%磺化煤油,从焙烧云母型钒页岩酸浸液中萃取 $\text{V}(\text{V})$,在 $\text{pH}=1.8$ 、 O/A 比为1:10、25 °C的条件下萃取2 min,钒的单级萃取率达93%,铁、铝、镁等杂质离子萃取率都低于5%;采用0.8 mol/L NaOH和1.2 mol/L NaCl溶液协同反萃,在 O/A 比为2:1的条件下二级逆流反萃,钒反萃率高于90%;反萃后富钒液用于后续沉钒工艺,有机相多次萃取反萃循环再生后仍具有良好的萃钒能力;红外光谱分析表明,三辛基甲基氯化铵萃取和反萃机理均为 Cl^- 与 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 或 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 的阴离子交换。齐兆树等^[28]将0.919 mol/L N263-20%2-辛醇-30%磺化煤油由氯型铵盐N263转型为碳酸根型铵盐,用于萃取分离 $\text{pH}=12.5$ 左右的石煤焙烧碳酸钠浸出液;结果表明,碳酸根型N263在碱性溶液中也以阴离子交换萃取钒,在20~40 °C、 O/A 比为1:2的条件下萃取1 min即可达到满意的萃取率。刘波等^[29]在研究N263萃取雾化钒渣焙烧水浸液时,探讨了负载相的反萃方法;采用氯化物反萃后,再生有机相的萃取能力与新鲜有机相萃取能力基本一致;采用硝酸铵反萃也可达到相同的反萃效果,但再生有机相的萃取能力显著降低,采用两种反萃方法最终得到的 V_2O_5 纯度均高于98%。此外,周小舟等^[30]以N235、碳酸二甲酯和稀硫酸为原料制得硫酸型季铵盐,从焙烧石煤苏打浸出液中萃取钒;在有机相为8%硫酸型季铵盐-5%2-辛醇-87%磺化煤油、水相 $\text{pH}=9.5$ 、 O/A 比为1:1、温度为25 °C的条件下萃取3 min,钒单级萃取率在98%以上;采用0.5 mol/L NaOH+1.5 mol/L Na_2CO_3 溶液反萃,钒反萃率为94.14%。

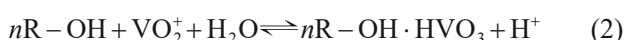
有机胺类萃取剂萃取 $\text{V}(\text{V})$ 阴离子的效果较好,但目前胺类萃取剂普遍存在萃取剂或萃合物在稀释剂中溶解度较差的问题,通常需要加入一定量的长链醇作为改质剂避免第三相的产生。与其他有机溶剂萃取剂相比,季铵盐萃取剂毒性较小,且不易挥

发,近年来成为金属离子萃取分离开发研究热点之一。

2.1.3 长链醇萃取剂

在溶剂萃取(或反萃)过程中,长链醇常作为改质剂添加到有机相中增大萃取剂在稀释剂中的溶解度,还可以增大萃合物在有机相中的溶解度以及防止第三相的形成,疏水性长链醇也作为萃取剂直接用于溶液中金属离子的萃取分离。

RAZAVI等^[31]以2-乙基-1-己醇为萃取剂,煤油为稀释剂,萃取回收含Fe(III)、U(VI)、Si(IV)和Al(III)的模拟浸出液中的V(V),在初始水相pH=1.9、2-乙基-1-己醇浓度为70%、O/A比为2:1、反应温度为60℃的条件下,V(V)的萃取率约为93%,其他共存金属离子的萃取率均低于8%。KASIKOV等^[32]系统研究了辛醇异构体(1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇)对酸溶液中V(V)的萃取。结果表明,辛醇异构体可以有效萃取酸性溶液中V(V),且在pH值为2.0~2.5、H₂SO₄浓度为7~8 mol/L的溶液中萃取率最高;弱酸溶液中V(V)的萃取机制为水化-溶剂化作用,溶液中VO₂⁺水解形成中性HVO₃被萃取,萃取总反应可用式(2)描述。在弱酸性条件下,V(V)-H₂SO₄-H₂O体系加热有利于多聚钒酸根离子解聚生成VO₂⁺,从而促进V(V)的萃取,分配系数随温度升高而显著增大;但在强酸性溶液中,分配系数随温度升高而降低,随酸浓度升高而显著增大,这可能是不同酸性条件下V(V)的萃取反应机制不同导致的。



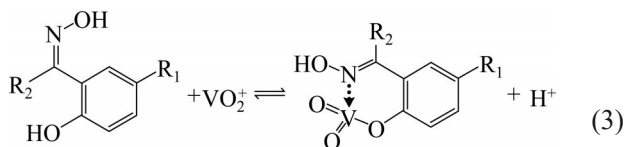
长链醇萃取剂通常饱和容量较低,萃取消耗量较大,但其价格低廉易得、不易爆炸,多具有较高的选择性,与酸性浸出液长期接触仍可保持稳定,可在酸性条件下用于溶液中V(V)的分离富集,具有优良的工业应用前景。

2.1.4 羟肟类萃取剂

羟肟类萃取剂同时含有肟基(C=NOH)和羟基(—OH),主要用于铜、钴、镍萃取富集及分析化学中,在钒的萃取富集中也有报道。

何野等^[33]采用螯合萃取剂Mextral 984H从石煤酸浸液中萃取V(V),在最佳条件下,钒的一级、二级萃取率分别为79.43%和99.06%,杂质离子萃取率均低于2%。红外光谱分析表明,Mextral 984H羟基氢原子与VO₂⁺发生置换反应,相邻肟基氮原子

的孤对电子与V(V)配位形成环状结构螯合物,萃取反应如式(3)所示。



ZHANG等^[34]采用螯合萃取剂Mextral 973H从含Fe(III)的弱酸性溶液中选择性萃取V(V),在pH<0.5时,钒铁分离系数可达720以上;溶液中Mextral 973H萃取钒的反应机理受溶液pH影响而不同,在pH<1.5时,萃取反应机理主要为Mextral 973H中羟基上的氢与VO₂⁺发生阳离子交换,同时羟肟基的氮与VO₂⁺形成配位键;在pH>1.5时,萃取反应机理主要为钒阴离子与Mextral 973H发生溶剂化反应。此外,李青刚等^[35]研究表明,肟类萃取剂HBL101可从石煤硫酸浸出液中选择性萃取VO₂⁺,杂质离子Fe(III)、Al(III)、Ca(II)、Mg(II)等不被萃取;在最佳实验条件下,钒单级萃取率达95%以上,采用1 mol/L NaOH溶液反萃,富钒液铵盐沉钒,煅烧后V₂O₅纯度可达98.68%。

羟肟类螯合萃取剂在酸性条件下可以选择性萃取V(V),但其在强酸性条件容易毒化降解失效。另外,通常需要添加动力协萃剂增大萃取反应速率。

2.2 绿色溶剂萃取体系

传统有机溶剂萃取体系普遍易挥发且有剧毒性,对周围环境造成危害,存在易燃易爆等安全隐患。随着社会对过程工业安全、绿色、环保的重视,近年来,双水相体系、三液相体系和离子液体体系等绿色溶剂萃取体系受到人们越来越多的关注。

2.2.1 双水相体系

当两种不互溶的水基溶液在一定浓度和温度下混合时会形成双水相体系,与传统有机溶剂萃取相比,双水相萃取体系结构简单、不使用易燃易爆挥发性有机溶剂,具有良好的应用前景,近年来在生物活性物质、有机物及金属离子的萃取分离中受到较多研究者关注^[36]。文献报道中用于金属离子分离的双水相体系包括聚合物-聚合物、聚合物-盐、离子液体-盐等。根据使用萃取剂情况,双水相萃取金属离子大致分为不添加萃取剂直接萃取金属离子、添加无机阴离子使金属阳离子转变为阴离子形

态而萃取到富聚合物相、添加萃取剂与金属离子配位并溶于富聚合物相而被萃取三种类型^[37]。

FEDOROVA 等^[38]研究了 V(IV) 在 16.3% 聚乙二醇 1500(PEG1500)-36%NaNO₃-H₂O (质量分数) 双水相萃取体系中的分配, 在初始 V(IV) 浓度为 0.01 mol/L、盐相 pH 值为 0~2.5 时, V(IV) 单级萃取率可达 70% 以上; 电子吸收光谱分析表明, 水合阳离子 [VO(H₂O)₅]²⁺ 与聚合物形成氢键而进入富聚合物相。SUN 等^[39]采用 PEG2000-Na₂SO₄ 双水相体系, 以非离子表面活性剂十八烷基胺聚氧乙烯醚 1815 为萃取剂, 从含 Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Al(III)、Cr(III) 和 Mn(II) 的溶液中萃取分离 V(V), 杂质离子萃取率均低于 10%; 体系中添加硫酸盐对钒的萃取分离有促进作用, 添加氯盐和硝酸盐则会抑制钒的萃取。红外光谱分析表明, 萃取剂在酸性水溶液中质子化形成叔胺阳离子, 静电引力作用下多钒酸根阴离子从富盐相转移到富聚合物相。碳酸铵溶液单级反萃负载 PEG 2000 相, 钒的反萃率和偏钒酸铵沉淀率可分别达到 90% 和 80%。张永强^[40]对钒钼钨在非离子表面活性剂双水相体系中的分配性能进行研究, 结果表明, 表面活性剂的亲水-疏水性对 V(V)、Mo(VI) 和 W(VI) 的萃取分离有重要影响, 硫酸盐对萃取分离有促进作用, 而 NaCl/NaNO₃ 则有抑制作用; 在最优条件下, V(V)、Mo(VI) 和 W(VI) 单级萃取率均达到 90% 以上。

双水相萃取体系成相物质一般不易挥发, 生物降解性好, 尤其是不使用易燃易爆、有毒有害有机试剂的环境友好型双水相萃取体系更具优势, 是未来研究发展的主要领域之一。

2.2.2 三液相体系

三液相萃取体系是由富含有机溶剂的顶相、富含聚合物的中间相和富含盐的底水相组成的一种新型的萃取分离体系, 其疏水性从上到下依次降低。

王福春等^[41]研究了 P507(溶解于正庚烷)-PEG 2000-(NH₄)₂SO₄ 体系分离模拟工业废水中的 V(V) 和 Cr(VI), 结果表明, P507 有机上相和 PEG 2000 中间相分别对 V(V) 和 Cr(VI) 有良好的选择性。在水相 pH、(NH₄)₂SO₄ 用量、PEG 2000 用量、初始钒铬浓度和 P507 浓度等因素中, 水相 pH 对金属离子的分配影响最大。在最佳条件下, P507 上相和 PEG 2000 中间相分别对 V(V) 和 Cr(VI) 的萃取率大

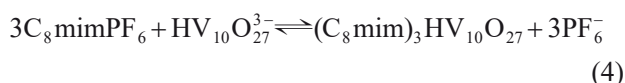
于 80%, 分离系数可达到 102.7 以上; 萃取机理分析表明, V(V) 以 VO₂⁺ 等阳离子形态被萃取到 P507 上相, Cr(VI) 以 HCrO₄⁻ 形态与质子化的 PEGH⁺ 结合成 HCrO₄⁻·PEGH⁺ 离子缔合物萃入 PEG 2000 中间相。SUN 等^[42]采用酸化伯胺 N1923(溶解于正庚烷)-PEG 2000-(NH₄)₂SO₄ 水溶液组成三液相体系, 萃取分离高铬钒钛磁铁矿酸浸液中的 V(V) 和 Cr(VI); V(V) 和 Cr(VI) 分别被选择性地萃取到 N1923 顶相和富含 PEG 的中间相, 而杂质离子 Al(III)、Si(IV)、Fe(III)、Ti(IV)、Mg(II) 和 Ca(II) 留在 (NH₄)₂SO₄ 底水相; 在顶相和 PEG 中相, V(V) 和 Cr(VI) 的分离系数分别达到 630 和 908。分别采用 NaNO₃ 溶液和 NaOH-(NH₄)₂SO₄ 溶液对顶部有机相和富 PEG 中间相进行反萃, V(V) 和 Cr(VI) 的反萃率均可达到 90% 以上。萃取机理分析认为, Cr(VI) 在 PEG 中的分配是由 HCrO₄⁻ 和 PEG 之间的疏水作用驱动的, 而酸化 N1923 对 V(V) 的萃取是通过 NO₃⁻ 与 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 的阴离子交换进行。

与传统的有机相/水相或双水相萃取体系相比, 三液相萃取体系有三种溶剂共存, 一步可分离两种金属离子, 分离效率大幅提高, 为分离复杂金属混合物提供了一种新的可能, 其应用前景广阔。

2.2.3 离子液体体系

离子液体(ILs)是熔点低于 100 °C、由阴离子和阳离子构成的有机盐, 之所以能呈液态是由于其阴阳离子体积差异较大且静电引力小^[43]。离子液体具有热稳定性高、可燃性低、挥发度低等优良性能, 可作为环境友好型试剂替代传统有机挥发性试剂。萃取过程中, 离子液体可用作萃取剂、稀释剂和协萃剂^[44]。目前, 用于萃取的离子液体主要有咪唑类、吡啶类、季铵盐类、季膦盐类等。

HU 等^[45]研究了几种咪唑基疏水性离子液体对 V(V) 和 Cr(VI) 的萃取行为, 结果表明, 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₈mim][PF₆])可以选择性萃取 V(V); 当水相 pH=3.5 时, 钒铬分离系数达 100.6。萃取机理研究表明, 萃取反应为式(4)所示的 PF₆⁻ 与 HV₁₀O₂₇³⁻ 之间的阴离子交换。阴离子交换反应导致离子液体损失, 使用 KPF₆+NaOH 反萃可减少其损失。

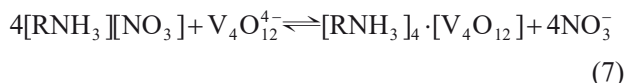
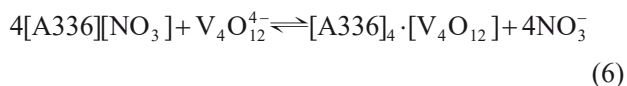


周超等^[46]以离子液体氯化 1-辛基-3-甲基咪唑

([Omim]Cl)为萃取剂,正戊醇为稀释剂,从钒渣水浸液中萃取分离钒;在[Omim]Cl质量浓度为50 g/L、O/A比为1:1、水相pH=8.051、反应温度为25℃的条件下萃取30 s,钒萃取率为96.2%;采用1.5 mol/L NH₄Cl溶液反萃,在pH=8.5时反萃取30 min,反萃率达98.06%;NH₄VO₃经洗涤、干燥、煅烧,获得较高纯度的V₂O₅产品。通过离子选择性电极法,结合V(V)的存在形态分析,认为[Omim]Cl萃取V(V)的机制为阴离子交换,V(V)以HVO₄²⁻的形式被萃取,萃取反应如式(5)所示。周超等^[47]还对N-辛基吡啶类离子液体[OPy]Cl和[OPy][BF₄]萃取模拟钒渣水浸液中的V(V)进行研究,当pH=8.0时,在25℃下分别萃取60 s和40 s,V(V)萃取率分别为95.42%和93.52%。萃取机理分析表明,这两种N-辛基吡啶类离子液体萃取机理相似,萃合物结构均为[OPy]₂[HVO₄]

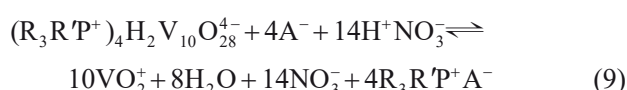
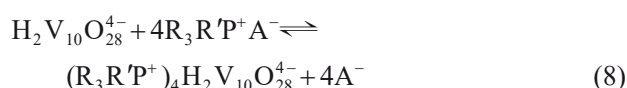


季铵盐类离子液体当前研究较多的主要为N263,其阴离子Cl⁻可置换成其他无机阴离子,也可置换为有机Bronsted酸(如有机磷酸萃取剂等)提供的阴离子,形成由“大阴离子”和“大阳离子”构成的疏水性双功能离子液体。ZHAO等^[48]的研究表明,离子液体[A336][NO₃]与[RNH₃][NO₃]混合使用萃取分离溶液中的V(V)和Cr(VI)时有明显的协同效应,且在水相pH=9.0时,V(V)和Cr(VI)的分离系数最大;动力学分析表明该体系中钒萃取属于化学反应控制过程,萃取反应为放热反应,升温不利于反应进行,反应式如式(6)和(7)所示,使用NaNO₃溶液可以实现钒的高效反萃。



TRAN等^[49]利用[A336][Cl]与P204合成[A336][P204]离子液体萃取剂,以煤油为稀释剂,通过改变[A336][P204]浓度和反萃条件,实现了废石油催化剂盐酸浸出液中Mo(VI)、V(V)、Al(III)和Ni(II)的连续分离,萃取剂[A336][P204]经NaHCO₃溶液处理后再生;实验过程中萃余液pH值升高,说明[A336][P204]会萃取H⁺,为保证萃取过程连续性,需要避免pH值的升高造成萃取过程金属离子沉淀。

ZHU等^[50]以离子液体三己基(十四烷基)氯化膦(CyphosIL101)为萃取剂,ShellSolA150为稀释剂,从硫酸盐溶液中萃取分离钼和钒。实验结果表明,钼和钒的萃取率分别在pH值为0.5~2.0和1.8左右时较高,在pH=0.5左右时,可以实现钼钒的有效分离。钼和钒分别以H₃MoO₄³⁻和H₂V₁₀O₂₈⁴⁻形态以阴离子交换机制被萃取。MAHANDRA等^[51]以离子液体三己基(十四烷基)膦双(2,4,4-三甲戊基)亚膦酸盐(Cyphos IL 104)为萃取剂,甲苯为稀释剂,从废钒催化剂浸出液中萃取回收V(V);V(V)与Al(III)、Ti(IV)、Cr(III)、Mn(II)、Fe(II)/(III)、Mo(VI)和W(VI)的分离效果良好,且萃取剂钒负载能力较高(1.51 mol V(V)/1 mol Cyphos IL 104)。使用1 mol/L HNO₃溶液进行反萃,萃取与反萃反应分别如式(8)和(9)所示。



离子液体萃取体系具备快速、高效、成本效益高等优势,尤为重要,离子液体具有可设计性,可通过有目的的设计,在阳离子或阴离子中掺入官能团合成对特定金属离子有萃取作用的功能性离子液体。因此,离子液体在钒萃取分离领域具有极大的应用潜力。然而,一方面,当前针对溶液中钒萃取的离子液体设计研究较少^[52];另一方面,由于离子液体分子量较大,易出现黏度大而影响相分离等缺点。因此,离子液体萃取体系要实现工业化应用,还需要进一步研究与发展。

3 液膜萃取法

液膜法是一种新型离子分离技术,其以浓度差为传质动力,实现离子的逆浓度梯度传递,待分离元素在膜内相富集。液膜法具有传质速率高、金属离子分离选择性高、萃取与反萃可以实现“内耦合”(萃取与反萃在液膜的内外同时进行)等优点,从而实现目标离子的高效分离和富集。液膜既可以由某种液体单独形成,如乳状液膜、微乳液等,也可以由某种液体充填在薄的多孔固体膜的孔隙中而形成,如支撑液膜、聚合物包容膜等。

3.1 乳状液膜

乳状液膜由膜相、内包相和连续相三部分组成。内包相和连续相互溶，膜相以膜溶剂为基本成分，通常为了维持乳状液膜的稳定性及选择性，膜相中还需要加入金属离子迁移载体和表面活性剂。乳状液膜法萃取金属离子可以分为三个过程：①制乳，将膜溶剂、离子迁移载体及油溶性表面活性剂与所选定的膜内相(即反萃剂，如酸或碱等)放在一起高速搅拌制成油包水(W/O)型乳状液；②萃取，取乳状液与料液慢速搅拌混合构成乳状液膜萃取体系，萃取后静置分层；③破乳，将负载的W/O型乳状液进行油水分离，回收金属和膜溶剂^[53]。

曾平等^[54]以11%伯胺N1923为流动载体，3%上胺N205为表面活性剂，煤油为膜溶剂，采用内水相为0.5 mol/L Na₂CO₃或(NH₄)₂CO₃与NH₃·H₂O组成乳状液膜萃取体系，处理V(V)浓度为500 mg/L的模拟含钒废水，在外相料液pH值为2.0~3.0、油内比为1:1、乳水比为1:6~1:8、反应温度为25℃的条件下萃取5~10 min，钒的萃取率可达99%以上。LIU等^[55]以10%P204作为乳状液膜萃取钒的载体，煤油为表面活性剂，添加5%span80和10%石蜡提高膜的稳定性，内水相反萃剂硫酸浓度为1.4 mol/L，制备乳状液膜，浸出液经5 g/L Na₂SO₃溶液还原后，调整pH=2.0、乳水比1:4的条件下萃取30 min，钒、铁、铝、镁、钾和钠萃取率分别为97.2%、8.5%、11.1%、2.8%、1.5%和1.9%。经2000 V电场破乳5 min得到富钒液，但由于乳液的溶胀(在萃取过程中少量的水因渗透和夹带作用从浸出液扩散到内水相)，富钒液的钒浓度低于计算值。有机相用4.5 mol/L H₂SO₄在O/A比为1:1条件下再生30 min后可回收使用。

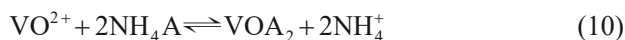
当前乳状液膜法存在制乳和破乳困难、分离过程乳液易溶胀、可靠性较差等问题，尚处于小规模试验阶段。

3.2 微乳液

微乳液是由水(或水溶液)、有机溶剂、表面活性剂和助表面活性剂所形成的外观呈透明或半透明的，分散质点大小仅为10~100 nm的热力学稳定的

分散体系，也称为纳米乳。微乳液萃取可分为两种^[56]：①典型萃取剂经皂化、质子化等处理后作为表面活性剂，或直接以常规表面活性剂在萃取有机相构筑W/O微乳液而进行萃取；②典型萃取剂作为助表面活性剂，增溶在常规表面活性剂构筑的微乳液体系中实现对水相金属离子的萃取，其中典型萃取剂为功能组分，而常规表面活性剂为结构组分。从微乳液萃取推动力来看，离子型W/O型微乳液主要通过表面活性剂与被萃物之间的静电作用萃取；而非离子型微乳液需要加入萃取剂，通过萃取剂与被萃物在界面发生反应生成可溶于油相的萃合物来进行萃取；从界面传质机理来看，微乳液萃取可以分为与溶解有关的传质和基于液膜的传质^[57]。

曾平等^[58]采用浓氨水皂化P204-煤油体系萃取V(IV)的萃取率达到99.6%，较未皂化P204-煤油体系的萃取率54%大大提高。研究认为皂化后P204中H⁺被NH₄⁺取代，二聚体P204转变为单体，形成W/O型微乳液，萃取V(IV)后，反向胶束迅速破乳分出有机相和水相，从而大大提高了萃取率，萃取反应如式(10)所示。



刘红等^[59]采用NaOH溶液皂化P204-TBP-磺化煤油有机相，控制皂化率为80%，制得清亮均一的微乳液，用其萃取经预还原处理后的石煤酸浸液，水相调至pH=1.4即可获得较好的钒萃取效果，且皂化P204萃取前后水相pH基本不变，同时铁的萃取率降低。陈金清等^[60]使用6%N263同时作为表面活性剂和钒萃取载体，以12%异戊醇为助表面活性剂，煤油为稀释剂，0.6 mol/L NaOH+0.6 mol/L NaCl为内水相，制备微乳液萃取体系，对低浓度偏钒酸钠溶液进行萃取；在料液pH=13、水乳比为3、反应温度为35℃的条件下搅拌3 min，一级萃取后料液钒浓度由1 g/L降至100 mg/L；使用1 mol/L NH₄Cl溶液对负载微乳液的反萃率接近100%，反萃后的微乳液可回收继续使用，萃取率几乎不变。郭赞等^[61]以N263为萃取剂和阳离子表面活性剂、异戊醇为助表面活性剂，二者以一定比例加入正庚烷中，搅拌混合后缓慢滴加以NaCl和NaOH配制的内水相溶液，搅拌混匀，静置分相，

制得 N263/正庚烷/异戊醇/NaCl 微乳液体系; 利用该微乳液体系从偏钒酸钠配制的含钒 1 g/L 的模拟沉钒废水中萃取提钒, 5 min 内可实现萃取平衡, 该过程中钒以 $((C_8H_{17})_3CH_3N)_6V_{10}O_{28}$ 形式被萃取; 根据钒铬离子的氧化性差异, 利用该微乳液体系还可以实现钒和铬的高效分离^[62]。

微乳液萃取克服了乳状液膜萃取中乳状液形成和破乳较难、易溶胀等缺点, 组分比例适当, 无需外力做功即可形成稳定的微乳液体系^[63]。虽然萃取剂皂化会产生高盐或氨氮废水, 对其使用受到限制, 但微乳液分散质点小, 比表面积大, 加快了传质速率, 具有优良的选择性。萃取剂作为助表面活性剂形成的微乳液体系有较大潜力用于生产。

3.3 支撑液膜

支撑液膜体系由料液相、膜相、反萃相及支撑体组成, 其中膜相由载体(萃取剂)和稀释剂组成, 载体和稀释剂的选用原则与常规萃取相似, 支撑体为疏水性多孔膜。膜相借助微孔的毛细管力吸附在支撑体的微孔中, 膜两侧是与膜相不相溶的料液相和反萃相, 待分离的物质自料液相经支撑体的膜相向反萃相传递。图 3 所示为支撑液膜法原理示意图^[64], 图中 S 表示金属离子, T 表示萃取剂分子, TS 表示萃合物。

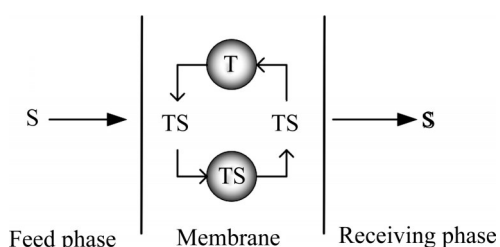


图3 支撑液膜法原理示意图^[64]

Fig. 3 Schematic diagram of supporting liquid membrane method^[64]

CHAUDRY 等^[65]在以 2.82 mol/L 三正辛胺 TOA 为载体, 环己烷为稀释剂, 聚丙烯疏水微孔膜为支撑膜, 进料中的 HCl 浓度为 2 mol/L, 反萃相为 0.19 mol/L Na_2CO_3 溶液的体系中, 实现了 V(V) 在支撑液膜的迁移。该体系中, VO_2^+ 与 TOA 耦合形成 $R_3NHVO_2Cl_2$, 扩散传质机理分析表明, 与钒离子的通量直接相关的是料液相钒浓度、 H^+ 浓

度以及支撑膜中的 TOA 浓度。HOR 等^[66]分别以 P204 和三辛基氧化膦 TOPO 为载体, 二甲苯为稀释剂, 浸渍厚度 100 μm 、孔径 0.45 μm 的聚偏二氟乙烯(PVDF)为支撑膜, 反萃相为纯水, 对两种支撑液膜在浓硝酸介质中转运 VO_2^+ 的机制进行研究, 认为萃合物在支撑液膜有机相的迁移是速率控制步骤, 萃合物的迁移取决于介质酸度和料液相 NO_3^- 的浓度。NOSRATI 等^[67]研究了 [A336][Cl] 作为载体的支撑液膜在 V(IV) 和 Cr(VI) 分离中的应用, 结果表明, [A336][Cl] 浸渍孔径为 0.45 μm 、厚度为 65 μm 、孔隙率为 85% 的聚四氟乙烯(PTFE)的支撑液膜能够有效地将钒从进料相转移到反萃相氨水溶液中。在载体液膜界面上, $VOSO_4$ 与载体形成中性萃合物 $[VOL]SO_4$ (L 代表载体), 萃合物扩散到反萃相的界面, 碱性条件下萃合物被破坏, 释放载体, 从而使钒进入反萃相。添加少量离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺 [BMIM][NTF₂] 有助于上述萃合物的形成, 从而显著改善提钒过程。

支撑液膜内的有机相会渗入相邻的水相, 稳定性比较差^[68]。支撑液膜的有机试剂耗量比常规萃取及乳状液膜少得多, 极大地降低溶液中金属离子萃取成本^[69]。因此, 支撑液膜法也是一种有潜力替代传统溶剂萃取的方法。

3.4 聚合物包容膜

聚合物包容膜是在支撑液膜基础上发展起来的一种新型膜分离技术, 由基础聚合物、萃取剂和增塑剂或改性剂溶解在溶剂中浇铸而成。其中, 基础聚合物提供支撑, 以增强膜的强度; 增塑剂用以改善膜的弹性和柔韧性, 提高对目标离子分离的传输性能; 添加改性剂以提高目标物质在膜中的溶解度等^[70]。通过改变膜组成及成膜条件, 选择合适的待萃相和反萃相, 可得到对目标物质分离能力强、传质性能好、使用寿命长的聚合物包容膜^[71]。

YAFTIAN 等^[72]以 55%(质量分数)聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)为基础聚合物, 以 35%(质量分数)离子液体三己基十四烷基氯化膦(Cyphos IL 101)为载体, 选择 10%(质量分数)2-硝基苯基辛基醚(NPOE)为增塑剂和改性剂, 制得聚合物包容膜, 分两步从含有 V(V)、Mo(VI)、Al(III)、Co(II)、

Cu(II)、Fe(III)、Mn(II)和Ni(II)各 50 mg/L 的硫酸盐溶液中萃取分离 Mo(VI)和 V(V)，膜在负载状态下，未检测出杂质元素。第一步，在 pH=1.1 下萃取 Mo(VI)，6 mol/L H₂SO₄ 反萃；第二步，在 pH=2.3 下萃取 V(V)，6 mol/L H₂SO₄ 反萃。分析认为，

V(V)以 VO₂SO₄⁻形式与载体的 Cl⁻发生阴离子交换被萃取，硫酸反萃时聚合物包容膜中离子液体阴离子由 Cl⁻再生为 HSO₄⁻，V(V)以 VO₂SO₄⁻形式进入水相。经过五次萃取-反萃循环，膜的性能基本保持稳定，说明该聚合物包容膜具备从废加氢脱硫催化

表 1 钒萃取技术的对比

Table 1 Comparison of vanadium extraction technologies

Extraction technology	Extraction principle	Application condition	Advantages	Disadvantages
Traditional solvent extraction system	Organophosphorus extractant	Acidity, Separation of V(IV) and Fe(II)	High chemical stability, mature technology	Toxic, volatile, potential flammability and explosion, easy to produce the third phase
	Organic amine extractant	Wide pH range from acidity to alkaline, V(V)	High chemical stability, mature technology	Toxic, volatile, potential flammability and explosion, easy to produce the third phase
	Long-chain alcohol extractant	Solvation	Acidity, V(V)	High chemical stability, low price
	Hydroxyxime extractant	Cation exchange, etc.	Strong Acidity, VO ₂ ⁺	High selectivity
Green solvent extraction system	Aqueous two-phase system	Hydrogen bonding, electrostatic attraction, etc.	Weak acidity, V(IV), V(V)	Generally non-volatile and biodegradable
	Three-liquid system	Aqueous two-phase extraction and traditional solvent extraction	Weak acidity, V(IV), V(V)	More than two metals separated synchronously
	Ionic liquid	Similar to traditional extractant	Weak acidity, polyvanadate anion	Designability, low volatility
Liquid membrane extraction	Emulsion liquid membrane		Weak acidity, V(IV), V(V)	Shorten process, high selectivity and efficiency
	Microemulsion	Coupled extraction and reverse extraction	Low V-containing solution	Overcome the disadvantage of Emulsion liquid membrane
	Supporting liquid membrane			Less extractant consumption
	Polymer inclusion membrane		Acidity, VO ₂ ²⁺ , VO ₂ ⁺	Less extractant consumption, avoid entrapment

剂等资源中分离回收V(V)和Mo(VI)的应用潜力。

聚合物包容膜具有萃取剂用量少、不易乳化、避免夹带等优点,且较支撑液膜灵活性更强,目前已在多种金属离子分离中展现了良好的应用性能;聚合物包容膜在钒的萃取中应用尚少,有待进一步的深入研究。

4 萃取分离富集钒的方法对比

含钒溶液种类多、性质复杂,针对含钒溶液萃取分离富集钒的实践与研究,主要包括有机磷类、有机胺类等传统有机溶剂萃取体系,双水相、三液相和离子液体等绿色溶剂萃取体系,以及乳状液膜、微乳液、支撑液膜、聚合物包容膜等液膜萃取方法。表1对这些萃取方法所涉及的萃取技术原理、应用条件及技术优缺点等进行了对比。

5 结语与展望

1) 萃取法是当前含钒溶液中钒分离富集的主要方法之一,当前钒湿法冶金处理过程多采用强酸强碱介质,所产生的含钒溶液中杂质离子多,受溶液pH值以及共存离子等的影响,溶液中钒的存在形态复杂,对萃取剂选择及试剂消耗量具有影响。

2) 传统有机溶剂萃取体系目前在生产中相对成熟可靠,经过萃取-反萃-沉钒-煅烧等工序,可以得到合格的钒产品;其中,有机磷类萃取剂化学稳定性好,价格低廉,是当前多数含钒酸性体系最常用的钒萃取剂;有机胺类萃取剂萃取V(V)阴离子的效果较好,且季铵盐萃取剂毒性较小、不易挥发,近年来为金属离子萃取分离开发研究热点之一。

3) 针对传统有机溶剂萃取体系目前普遍存在易挥发、有毒有害、易燃易爆等问题,近年来,双水相、三液相、离子液体等新型绿色萃取体系日益受到人们的关注。其中,离子液体以其可设计性在钒萃取分离领域具有极大的应用潜力。

4) 液膜萃取法是一种新型离子分离技术,以其高的传质速率、选择性及萃取与反萃可以实现“内耦合”等优点,将进一步克服溶剂萃取法的缺点,

减少萃取剂的消耗,同时缩短萃取生产流程,降低生产成本,提高钒的分离富集处理效率。

REFERENCES

- [1] 白瑞国. 钒钛新材料的应用及展望[J]. 河北冶金, 2019(3): 1-8.
BAI Rui-guo. Application and prospect of vanadium & titanium new material[J]. Hebei Metallurgy, 2019(3): 1-8.
- [2] 杜光超. 钒在非钢铁领域应用的研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(2): 49-56.
DU Guang-chao. Research progress of vanadium materials used in non-steel fields[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(2): 49-56.
- [3] 李家欣, 张宝刚, 高玥琪, 等. 钒系催化剂在环境保护中的应用研究进展[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(6): 179-189.
LI Jia-xin, ZHANG Bao-gang, GAO Yue-qi, et al. Research progress on the application of vanadium based catalyst in environmental protection[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(6): 179-189.
- [4] 吴 晴, 张照志, 潘昭帅, 等. 2020—2035年我国钒需求预测[J]. 中国矿业, 2021, 30(5): 48-56.
WU Qing, ZHANG Zhao-zhi, PAN Zhao-shuai, et al. Forecast of China's vanadium resource demand from 2020 to 2035[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(5): 48-56.
- [5] 吴起鑫, 王建平, 车 东, 等. 中国钒资源现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业, 2016, 18(3): 29-33.
WU Qi-xin, WANG Jian-ping, CHE Dong, et al. Situation analysis and sustainable development suggestions of vanadium resources in china[J]. Resources & Industries, 2016, 18(3): 29-33.
- [6] GILLIGAN R, NIKOLOSKI A N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources[J]. Minerals Engineering, 2020, 146: 106106.
- [7] 韩桂洪, 王旱雨, 苏胜鹏, 等. 溶解态钨钒选择性分离技术研究进展及探讨[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3380-3395.
HAN Gui-hong, WANG Han-yu, SU Sheng-peng, et al. Research progress and discussion on selective separation technology of dissolved tungsten and vanadium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3380-3395.
- [8] PENG H. A literature review on leaching and recovery of vanadium[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5): 103313.

- [9] 彭雪枫, 张 洋, 郑诗礼, 等. 溶液中钒铬分离方法的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2620–2634.
PENG Xue-feng, ZHANG Yang, ZHENG Shi-li, et al. Research progress on separation of vanadium and chromium in solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(11): 2620–2634.
- [10] 张立萍, 吕灵灵, 孔 慧, 等. 控制萃取平衡时间选择性分离回收 FCC 废催化剂酸浸液中的钒[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(8): 96–101.
ZHANG Li-ping, LÜ Ling-ling, KONG Hui, et al. Selective separation and recovery of vanadium from acid leach solution of waste FCC catalyst by controlled equilibrium time of extraction[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2021, 52(8): 96–101.
- [11] 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[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(2): 461–466.
- [12] 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[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 88.
CHEN Shu-mei. Study on the structure and properties of acidic phosphorus extractant and its metal extractant[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 88.
- [13] CHERAGHI A, ARDAKANI M S, KESHAVARZ ALAMDARI E, et al. Thermodynamics of vanadium (V) solvent extraction by mixture of D2EHPA and TBP[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 138: 49–54.
- [14] 李 丹, 陈德胜, 张国之, 等. 用萃取剂 P507 从盐酸浸出液中萃取分离钒与铁[J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1182–1187.
LI Dan, CHEN De-sheng, ZHANG Guo-zhi, et al. Separation of vanadium(IV) from iron(II) in hydrochloric acid solution by solvent extraction with P507[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(6): 1182–1187.
- [15] 曾 平, 王玉鑫, 陈 韶. TBP 从盐酸溶液中萃取 V(V) 的机理研究[J]. 稀有金属, 1991, 15 (1): 55–57.
ZENG Ping, WANG Yu-xin, CHEN Shao. Study on extraction mechanism of V(V) from hydrochloric acid solution by TBP[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1991, 15 (1): 55–57.
- [16] 冯雪茹, 吕国志, 张延安, 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, 36.
FENG Xue-ru, LÜ Guo-zhi, ZHANG Ting-an, et al. Study on separation performance of V(IV) and Fe(III) by P204 in sulfuric acid extraction system[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(2): 23–29, 36.
- [17] 张 莹, 张延安, 吕国志, 等. 钒渣无焙烧浸出液中钒铁萃取分离[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(10): 1445–1448.
ZHANG Ying, ZHANG Ting-an, LÜ Guo-zhi, et al. Separation between vanadium and iron in acid leaching solution of converter vanadium slag without calcination[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(10): 1445–1448.
- [18] 朱晓波, 杨 洋, 苗艳晖, 等. P204-NaCl 协同萃取酸性钛白废液中钒的实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(1): 19–22.
ZHU Xiao-bo, YANG Yang, MIAO Yan-hui, et al. Experimental study on P204-NaCl collaborative extraction of vanadium from acidic titanium dioxide waste water[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(1): 19–22.
- [19] 杨静翎, 金 鑫. 酸浸法提钒新工艺的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2007, 34(3): 254–257.
YANG Jing-ling, JIN Xin. A new way of recovering vanadium from iron/vanadium slag[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2007, 34(3): 254–257.
- [20] 曾 平, 王桂清. N1923 盐萃取 V(IV) 的机理及其光谱研究[J]. 稀有金属, 1995, 19 (3): 191–195.
ZENG Ping, WANG Gui-qing. Mechanism and spectral study of V(IV) extraction with N1923 salt[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1995, 19 (3): 191–195.
- [21] 张 莹, 张延安. 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.
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.
- [22] 王 扬, 王海良, 李培佑. 用伯胺 7101 从钒渣浸出液中萃取钒[J]. 湿法冶金, 2014, 33(2): 104–107.
WANG Yang, WANG Hai-liang, LI Pei-you. Solvent extraction of vanadium from vanadium slag leaching solution using primary amine 7101[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(2): 104–107.
- [23] 朱如龙, 魏 昶, 李兴彬, 等. 硫酸体系中 N235 萃钒的性能

- 及其机制研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(4): 337-342.
- ZHU Ru-long, WEI Chang, LI Xing-bin, et al. Vanadium extraction performance and mechanism by N235 from sulphate solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(4): 337-342.
- [24] QIN Z F, ZHANG G Q, XIONG Y J, et al. Recovery of vanadium from leach solutions of vanadium slag using solvent extraction with N235[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 105259.
- [25] 郝喜才, 姬学亮. 从废钒催化剂酸浸液中萃取钒[J]. 湿法冶金, 2014, 33(6): 453-456.
- HAO Xi-cai, JI Xue-liang. Solvent extraction of vanadium from acidic leaching solution of waste catalyst[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(6): 453-456.
- [26] 原振明. 叔胺及季铵盐的合成和应用[J]. 山西化工, 1993(1): 55-56.
- YUAN Zhen-ming. Synthesis and application of tertiary amine and quaternary ammonium salt[J]. Shanxi Chemical Industry, 1993(1): 55-56.
- [27] LUO D S, HUANG J, ZHANG Y M, et al. Efficient and environment-friendly vanadium (V) extraction from vanadium shale leachate using tri-n-octylmethylammonium chloride[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116482.
- [28] 齐兆树, 李青刚. 从碱性含钒溶液中萃取钒的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(10): 43-48.
- QI Zhao-shu, LI Qing-gang. Study of vanadium extraction from vanadium-bearing alkaline solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(10): 43-48.
- [29] 刘波, 冯光熙, 黄祥玉, 等. 用N-263从钒溶液中回收钒[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 54-57.
- LIU Bo, FENG Guang-xi, HUANG Xiang-yu, et al. Recovery of vanadium pentoxide from contained vanadium solution with methyl tri(C₉₋₁₁ alkyl)ammonium chloride[J]. Chemical Research and Application, 2003, 15(1): 54-57.
- [30] 周小舟, 曹佐英, 肖连生, 等. 硫酸型季铵盐从石煤苏打浸出液中萃取钒的研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(1): 68-71, 75.
- ZHOU Xiao-zhou, CAO Zuo-ying, XIAO Lian-sheng, et al. Extraction of vanadium from soda leaching liquor of stone coal with quaternary ammonium sulfate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(1): 68-71, 75.
- [31] RAZAVI S M, HAGHTALAB A, KHANCHI A R. Solvent extraction and selective separation of vanadium (V) from an acidic sulfate solution using 2-ethyl-1-hexanol[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 188: 358-366.
- [32] KASIKOV A G, PETROV V N, PETROVA A M. Extraction of vanadium (V) from acid solutions with octyl alcohol isomers[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, 86(3): 355-359.
- [33] 何野, 黄晶, 张一敏, 等. Mextral 984H从页岩提钒浸出液中萃取V(V)的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10): 33-38.
- HE Ye, HUANG Jing, ZHANG Yi-min, et al. Extraction of vanadium (V) from shale leaching solution with Mextral 984H[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10): 33-38.
- [34] ZHANG Y, ZHANG T A, DREISINGER D, et al. Chelating extraction of vanadium (V) from low pH sulfuric acid solution by Mextral 973H[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 190: 123-135.
- [35] 李青刚, 许亮, 齐兆树, 等. 采用HBL101萃取石煤高酸浸出液中的钒[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1107-1113.
- LI Qing-gang, XU Liang, QI Zhao-shu, et al. Extraction of vanadium from high acid leaching solution of stone coal by HBL101[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1107-1113.
- [36] 张永强, 孙体昌, 郭清, 等. 双水相体系萃取分离金属离子研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(6): 10-15.
- ZHANG Yong-qiang, SUN Ti-chang, GUO Qing, et al. Research progress on extraction and separation of metal ions with aqueous two-phase system[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(6): 10-15.
- [37] KARMAKAR R, SEN K. Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 273: 231-247.
- [38] FEDOROVA M I, LEVINA A V, ZAKHODYAEVA Y A, et al. Interphase distribution of V(IV) in the polyethylene glycol 1500 - sodium nitrate - water system[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2020, 54(4): 604-609.
- [39] SUN T T, PAN Y J, SUN X, et al. Recovery of vanadium using an aqueous two-phase system consisting of poly(ethylene glycol) 2000 and sodium sulfate[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105135.
- [40] 张永强. 钒钼钨在非离子表面活性剂双水相体系中的分配性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 140.
- ZHANG Yong-qiang. Study on partitioning performance of vanadium, molybdenum and tungsten in nonionic surfactant aqueous two-phase systems[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019: 140.

- [41] 王福春, 赵君梅, 刘会洲, 等. P507-PEG 2000-(NH₄)₂SO₄ 三相液相系统同步分离钒和铬的工艺研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(4): 1-8.
- WANG Fu-chun, ZHAO Jun-mei, LIU Hui-zhou, et al. Simultaneous separation of vanadium and chromium by P507-PEG 2000- (NH₄)₂SO₄ three-liquid-phase system[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 42(4): 1-8.
- [42] SUN P, HUANG K, WANG X Q, et al. Three-liquid-phase extraction and separation of V(V) and Cr(VI) from acidic leach solutions of high-chromium vanadium - titanium magnetite[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(7): 1451-1457.
- [43] MAKANYIRE T, SANCHEZ-SEGADO S, JHA A. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids[J]. Advances in Manufacturing, 2016, 4(1): 33-46.
- [44] 王道广, 王均凤, 张香平, 等. 离子液体在稀土萃取分离中的应用[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4379-4394.
- WANG Dao-guang, WANG Jun-feng, ZHANG Xiang-ping, et al. Application of ionic liquid in extraction and separation of rare earth[J]. CIESC Journal, 2020, 71(10): 4379-4394.
- [45] HU Q Y, ZHAO J M, WANG F C, et al. Selective extraction of vanadium from chromium by pure [C₈mim][PF₆]: An anion exchange process[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 131: 94-101.
- [46] 周超, 李勇, 薛向欣. 用[Omim]Cl 离子液体从钒渣水浸液中萃取分离钒试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(4): 296-301.
- ZHOU Chao, LI Yong, XUE Xiang-xin. Solvent extraction of vanadium from vanadium slag leaching solution by chloro-1-octyl-3-methylimidazolium ionic liquid[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4): 296-301.
- [47] 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 Chao, LI Yong, XUE Xiang-xin. Extraction mechanism of vanadium from vanadium slag leaching solution by N-octylpyridine ionic liquids[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(1): 172-179.
- [48] ZHAO J M, HU Q Y, LI Y B, et al. Efficient separation of vanadium from chromium by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 487-496.
- [49] TRAN T T, LEE M S. 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.
- [50] ZHU Z W, TULPATOWICZ K, PRANOLO Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 72-77.
- [51] 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[J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105405.
- [52] 王威, 陈继, 刘红召, 等. 功能性离子液体在金属萃取分离中的研究进展[J]. 应用化学, 2015, 32(7): 733-742.
- WANG Wei, CHEN Ji, LIU Hong-zhao, et al. Research progress of task-specific ionic liquids used in metal ions extraction[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2015, 32(7): 733-742.
- [53] 蔡存, 张颖. 湿法冶金的新技术——液膜[J]. 有色金属(冶炼部分), 1981(6): 54-58, 20.
- CAI Cun, ZHANG Ying. A new technology of hydrometallurgy—Liquid membrane[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1981(6): 54-58, 20.
- [54] 曾平, 王玉鑫, 李光和, 等. 乳状液膜法提取钒的研究[J]. 水处理技术, 1992, 18(1): 28-32.
- ZENG Ping, WANG Yu-xin, LI Guang-he, et al. Extraction of vanadium by emulsion liquid membrane[J]. Technology of Water Treatment, 1992, 18(1): 28-32.
- [55] 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.
- [56] 罗越, 冯汕城, 沈兴海. 反相胶束与微乳液萃取分离金属离子研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2021, 43(1): 21-38.
- LUO Yue, FENG Shan-cheng, SHEN Xing-hai. Research progress on extraction of metal ions by reversed micelles and microemulsions[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2021, 43(1): 21-38.
- [57] 龚福忠, 刘力恒, 马培华. 反胶束、W/O 微乳液的特性及其萃取机理[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2005, 30(2): 119-122.
- GONG Fu-zhong, LIU Li-heng, MA Pei-hua. Mechanism of solutes extraction using reversed micelle or W/O microemulsion[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2005, 30(2): 119-122.
- [58] 曾平, 雷昱, 王桂清, 等. NH₃·H₂O 皂化 P204/煤油体系微

- 乳液(反向胶束)的溶水性能及其对V(IV)的萃取研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(5): 21–25.
- ZENG Ping, LEI Yu, WANG Gui-qing, et al. Studies on properties of water solubilization and vanadium extraction of P204 saponified by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /kerosene microemulsion[J]. Membrane Science and Technology, 1998, 18(5): 21–25.
- [59] 刘红, 张一敏, 刘涛, 等. 皂化P204优化钒萃取工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(5): 17–21.
- LIU Hong, ZHANG Yi-min, LIU Tao, et al. Optimization study on vanadium extraction process by saponified P204[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(5): 17–21.
- [60] 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 Jin-qing, ZHU Zhi-quan, CHEN Chuan-lin. Extraction of vanadium by micro-emulsion of W/O from alkali solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2010(4): 29–32, 44.
- [61] 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度钢开发应用技术暨第四届钒产业先进技术交流会论文集. 重庆: 中国有色金属学会, 2017: 163–167.
- GUO Yun, LI Hong-yi, LIN Min-min, et al. Extraction of vanadium from vanadium-containing APV-precipitated wastewater by W/O microemulsion system[C]//Proceedings of the Development and Application Technology of the Third Vanadium and Titanium Microalloyed High Strength Steel and the Fourth Advanced Technology Exchange Conference on Vanadium Industry. Chongqing: The Nonferrous Metals Society of China, 2017: 163–167.
- [62] GUO Y, LI H Y, HUANG J, et al. Efficient separation of V(V) and Cr(VI) in aqua by microemulsion extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116409.
- [63] 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: 68.
- CHEN Chuan-lin. Study on extraction of vanadium from strongly alkaline environment by microemulsion method[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010: 68.
- [64] KAMAL O, ELJADDI T, ELATMANI E H, et al. Process of facilitated extraction of vanadium ions through supported liquid membranes: Parameters and mechanism[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017, 2017: 1–12.
- [65] CHAUDRY M A, BUKHARI N, MAZHAR M, et al. Vanadium(V) ions transport through tri-*n*-octyl amine cyclohexane supported liquid membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 54(2): 227–233.
- [66] HOR M, RIAD A, BENJJAR A, et al. Technique of supported liquid membranes (SLMs) for the facilitated transport of vanadium ions (VO_2^+) [J]. Desalination, 2010, 255(1/2/3): 188–195.
- [67] NOSRATI S, JAYAKUMAR N S, HASHIM M A, et al. Performance evaluation of vanadium (IV) transport through supported ionic liquid membrane[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(3): 337–342.
- [68] 呼逸夫, 周羽, 矫彩山, 等. 支撑液膜分离技术在高放废液分离中的应用[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 151–160.
- HU Yi-fu, ZHOU Yu, JIAO Cai-shan, et al. Application of supporting liquid membrane separation technology in separation of high level radioactive liquid waste[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(5): 151–160.
- [69] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 523.
- YANG Xian-wan, QIU Ding-fan. Hydrometallurgy[M] 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 523.
- [70] ALMEIDA M I G S, CATTRALL R W, KOLEV S D. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs) [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415/416: 9–23.
- [71] 陆雅萌, 王建英, 王朵, 等. 聚合物包容膜及其在萃取分离中的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 136–143.
- LU Ya-meng, WANG Jian-ying, WANG Duo, et al. Research progress on polymer inclusion membrane in solvent extraction[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(5): 136–143.
- [72] YAFTIAN 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]. Journal of Membrane Science, 2018, 545: 57–65.

Research progress on separation and enrichment of vanadium from vanadium-containing solution by extraction

JIA Lan-bo, WANG Ling, GUO Zi-xuan, XIONG Yu-ting, XIA Liang-liang,
WANG Long, NIE Yi-miao, LIU Shu-xian

(Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering,
North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Vanadium is an important strategic metal, and solvent extraction is one of the main methods for vanadium separation and enrichment in solution. Starting from the characteristics of vanadium containing solution and the existing forms of vanadium in solution, this review expounded the difficulties of separation and enrichment of vanadium in solution and introduces the research progress on separation and enrichment of vanadium by extraction from vanadium-containing solution. The extraction mechanism and factors influencing technological process were summarized and analyzed, and the development trends of extraction were prospected. Traditional organic solvent extraction systems, such as organophosphorus extractants, organic amine extractants, long-chain alcohol extractants and hydroxamic oxime extractants, are relatively mature, but it is generally of toxic and harmful, volatile, flammable and explosive. Recent years, the new green extraction systems, including the aqueous two-phase, three liquid phase and ionic liquid, have attracted more attention. The liquid membrane extraction technology, such as emulsion liquid membrane, microemulsion, supporting liquid membrane and polymer inclusion film, has much scope for shortening the extraction process, reducing the production cost, and improving the efficiency of vanadium separation and the quality of vanadium products.

Key words: vanadium containing solution; vanadium species; extraction; separation and enrichment

Foundation item: Project(52004091) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (E2019209494) supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China; Projects(19130216g, 19130218g, 19150210E, 19130223g) supported by the Science and Technology Plan of Tangshan, China

Received date: 2021-11-16; **Accepted date:** 2022-03-14

Corresponding author: WANG Ling; Tel: +86-315-8805400; E-mail: wanglingts_@163.com

(编辑 何学锋)