

钒渣提钒浸出液的钒铬分离研究进展

王正豪^{1,2}

(1. 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083; 2. 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 湖南 长沙 410083)

摘要: 钒铬在自然界中常以伴生矿物—钒钛磁铁矿的形式共存, 这一特性在资源提取阶段对钒铬的高效分离构成了显著的技术挑战, 鉴于这一问题, 系统分析了目前提钒工艺中普遍采用的几种钒铬分离技术, 如化学沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法等, 指出探索更加高效、经济的钒铬分离方法是当前研究的重点, 同时, 未来的钒铬分离技术上应加强环保技术的研究与应用, 解决分离过程中产生的废水、废渣等环境问题, 从而实现高效、绿色、可持续生产。

关键词: 钒渣; 提取; 钒铬分离; 溶剂萃取

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)01-0010-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.01.002

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



与作者互动
听语音
聊科研

Recent progress developments on vanadium and chromium separation in vanadium extraction leachate from vanadium slag

WANG Zhenghao^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Chinese National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Vanadium and chromium commonly coexist in nature as associated minerals in vanadium-titanium magnetite, which presents a significant technical challenge for their efficient separation during resource extraction. In light of this issue, several commonly employed vanadium and chromium separation techniques in current vanadium extraction processes, such as chemical precipitation, ion exchange, and solvent extraction, have been systematically analyzed in terms of their advantages and existing problems during application. It was emphasized that the development of more efficient and economical vanadium and chromium separation methods remains a key focus of current research. Furthermore, future vanadium and chromium separation technologies should prioritize the research and application of environmentally friendly techniques to address the environmental issues, such as wastewater and waste residue, generated during the separation process, thereby enabling efficient, green, and sustainable production.

Key words: vanadium slag, extraction, vanadium-chromium separation, solvent extraction

收稿日期: 2024-08-03

基金项目: 国家自然科学基金委创新研究群体项目(52121004); 国家自然科学基金青年科学基金项目(52404372); 中国博士后科学基金面上项目(2024M753671); 中国博士后科学基金国家资助计划(GZC20242056)。

作者简介: 王正豪, 1995 年出生, 男, 云南文山人, 博士后, 主要从事有色金属冶金, E-mail: zhwangcsu@163.com。

0 引言

钒和铬作为重要的战略金属,在航空、航天、冶金、材料等多个领域发挥着不可或缺的作用^[1-2]。我国拥有丰富的钒钛磁铁矿资源,其中攀西地区资源尤为丰富,其钒、铬资源分别占全国储量的 50% 和 20% 以上^[3-4]。钒钛磁铁矿作为一种富含钒、钛及铬等战略金属元素的矿石,其深度开发与高效利用,对于增强我国资源安全自给能力具有重大意义。

目前,低铬的普通钒渣是工业提钒的主要原料,随着普通钒钛磁铁矿资源的日益枯竭,高铬含量的钒钛磁铁矿的利用迫在眉睫^[5]。在钒钛磁铁矿精矿的高炉冶炼过程中,钒和铬会同时溶解在高炉铁水中,形成高铬钒渣,其 V_2O_5 和 Cr_2O_3 的含量可达 10% 以上^[6-7]。目前,高铬钒渣的大规模工业应用尚待突破,主要障碍在于缺乏高效、低成本且环保的钒铬分离技术^[8]。

针对钒铬分离已提出了多种方法,包括化学沉淀法、萃取法、离子交换法、结晶法以及吸附分离法等。然而,现有的钒铬分离技术仍存在一定的弊端。此外,高价的钒和铬化合物具有剧毒,对周围环境构成潜在威胁。因此,探索并优化钒铬的高效、绿色分离技术,对于实现高铬钒渣的高效利用和环境保护具有重要意义。为此,笔者对目前普遍采用的钒铬分离技术所具有的优势和存在的问题及面临的挑战进行了深入分析,并展望其未来可能的发展方向与挑战,以期对相关领域的研究与应用提供有价值的参考。

1 钒渣提钒浸出液制备

目前,钒渣提钒方法主要分为两大类,选择性提取钒和钒铬共提取,如图 1 所示,对应浸出液中钒铬浓度如表 1 所示。

为实现钒的选择性提取,研究者们采用了焙烧与浸出技术,旨在破坏矿渣中的尖晶石结构。该方法通过将钒渣与添加剂按预设比例混合,在氧化氛围下焙烧,促使三价钒和四价钒转化为水溶性的五价钒。随后,水浸过程将钒酸钠溶解至溶液中,进而实现钒的提取。这一技术涵盖钠化焙烧、钙化焙烧、空白焙烧、镁化焙烧、锰化焙烧等多种方法^[9-10]。其中,此钠化焙烧工艺为选择性氧化钒并转换为 $NaVO_3$,而铬则仍保持为铬尖晶石形态,具体实现方

式包括二氧化碳氧化法^[11]和异步焙烧法^[12]。

尽管上述方法能有效提取钒,但产生的残渣中常含有剧毒的 $Cr(VI)$,因此需额外步骤回收铬,这无疑增加了能耗与成本。鉴于此,众多研究聚焦于同时提取钒和铬的方法,如完全氧化的钠盐焙烧法、氧压酸碱浸出法、微波焙烧法和亚熔盐法等^[13-14]。这些方法在钒和铬的回收率上分别超过 90% 和 80%,但同样会产生含有有毒 $V(V)$ 和 $Cr(VI)$ 的废渣和废水。为追求更清洁的提钒工艺,WANG 等人引入了选择性氧化焙烧^[15]、低温硫酸化焙烧^[16]以及自压酸浸^[17-18]等创新方法,旨在回收低价钒和铬。这些方法摒弃了传统的高温氧化焙烧,对应的 $V(IV)$ 和 $Cr(III)$ 的回收率分别在 95% 和 90% 以上。此创新策略在源头上避免了有毒 $V(V)$ 和 $Cr(VI)$ 废弃物的产生,后续的钒纯化过程则采用溶剂萃取技术,有效避免了含氨氮废水的生成,初步实现了钒渣中有价金属的绿色综合回收^[19]。这些钒铬共提取技术的开发,不仅依赖于高效的浸出液制备过程,还紧密关联于后续浸出液中的钒铬分离技术。综上所述,钒渣提钒浸出液的制备作为整个提取流程的关键环节,其技术选择和优化对于提高钒资源利用效率、降低环境污染具有重要意义。笔者将在后续章节中详细探讨含钒浸出液中的钒铬分离技术,以期钒渣提钒技术的进一步优化提供科学依据和技术支持。

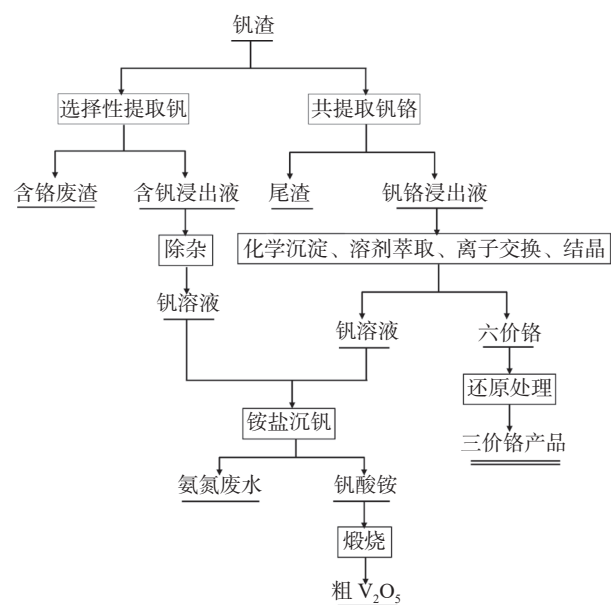


图 1 钒渣回收 V_2O_5 工艺

Fig. 1 V_2O_5 recovery process from vanadium slag

表 1 钒渣提钒方法及其浸出液中钒铬浓度

Table 1 Vanadium extraction methods from vanadium slag and the vanadium-chromium concentration in leaching solution

提取方法	元素价态	浓度/(g·L ⁻¹)	
		V	Cr
钠化焙烧-水浸 ^[20]	V(V), Cr(VI)	14.00	11.20
CaO焙烧-H ₂ SO ₄ 浸出 ^[21]	V(V), Cr(VI)	0.24	0.001
MnCO ₃ 焙烧-H ₂ SO ₄ 浸出 ^[22]	V(V), Cr(VI)	10.30	0.008
钛白废酸压力浸出 ^[23]	V(V), Cr(VI)	7.06	1.96
MgO焙烧-H ₂ SO ₄ 浸出 ^[24]	V(V), Cr(VI)	8.31	0.005
选择性氧化焙烧-压力酸浸 ^[18]	V(IV), Cr(III)	9.01	1.94
硫酸焙烧-水浸 ^[16]	V(IV), Cr(III)	11.8	3.36
压力酸浸 ^[17]	V(IV), Cr(III)	4.79	1.05

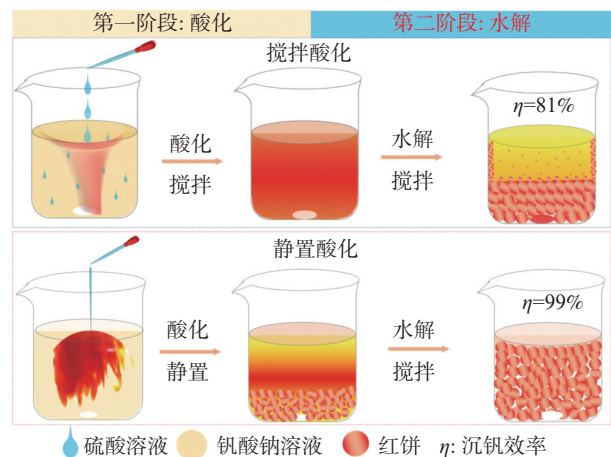
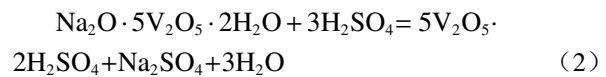
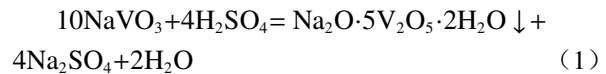
2 含钒浸出液中钒铬分离

在钒渣提钒后,钒与其它杂质元素一起进入到浸出液中,需要进一步除杂纯化并制备钒产品,到目前为止,学者们提出并研究了多种方法用于浸出液中钒的富集和分离,如化学沉淀、离子交换、溶剂萃取和结晶等。

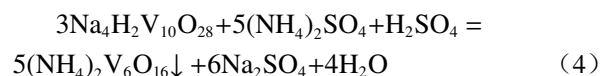
2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是目前钒工业应用最为广泛,技术成熟度最高的分离技术。该方法涉及在含有钒铬的溶液中,通过加入特定的化学试剂并调节溶液pH值,进而诱导钒或铬沉淀物的形成,实现两者的有效分离。基于沉淀剂的不同,常用的沉钒和沉铬方法可细分为水解沉钒、铵盐沉钒、铁盐沉钒、钙盐沉钒、络合沉钒、钡盐沉钒和磷酸盐沉钒等多种策略^[25-26]。

水解沉钒,作为钒产业早期普遍采用的沉钒手段,其核心在于将硫酸加入至纯化的钒酸钠溶液中,通过调节至一定pH值并在加热条件下反应,水解过程中发生的反应如式(1)所示。固液分离后得到的滤饼称为红饼,可以用 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{V}_2\text{O}_5\cdot z\text{H}_2\text{O}$ 来表示。然而,水解沉钒法存在酸耗量大和反应温度高的局限性。针对此,WANG等人^[27]提出了一种创新的水解沉钒技术,即在静态钒酸钠溶液(10~50 g/L)中加入H₂SO₄进行酸化,如图2所示。调节pH值过程中产生的沉淀物在溶液中迅速扩散,并可作为自生晶种,促进钒水解沉淀,显著提升钒的水解沉淀效率。试验表明,该方法在80℃下,当溶液pH值介于1.6~2.4时,钒的沉淀效率均超过99%,不仅远超传统水解方法,而且有效降低了酸耗和能耗。然而,水解沉钒法产生的红饼中常含有钠杂质,需进一步通过洗涤、除杂、焙烧等工艺以制备高纯V₂O₅。

图 2 水解过程的机理示意^[27]Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of the hydrolysis process^[27]

铵盐沉钒法主要在酸性或碱性条件下进行,通过向溶液中加入铵盐,V(V)以偏钒酸铵或多钒酸铵的形式沉淀,而Cr(VI)则保持在溶液中,实现钒铬分离。根据pH值的不同,铵盐沉钒法可细分为弱碱性、弱酸性、酸性三种类型^[28]。当前,工业上生产高纯度V₂O₅的首选方法为酸性铵盐沉淀法,其反应方程式为式(4),但其显著缺点在于会产生大量含氨废水,增加废水处理的成本。



此外,ZHANG等人^[29]用有机络合剂二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)选择性沉淀含Cr(III)(35.0 g/L)溶液中的V(V)(9.0 g/L),如图3所示。

相较于溶剂萃取法而言,络合法在钒、铬分离效率上表现出显著优势。YIN 等人^[30]进一步扩展了 DDTC 络合法在酸性溶液中的应用,实现了 V(IV)(4.79 g/L)、Fe(II)(14.89 g/L)、Cr(III)(1.04 g/L)和 Mn(II)(2.86 g/L)的分离回收,其中钒的沉淀率

高达 99%, 铬的损失率仅为 0.5%, 实现钒铬的深度分离。表 2 列举了不同沉淀钒、铬方法的优缺点。尽管化学沉淀法技术成熟且应用广泛,但其对溶液特性的严格要求以及沉淀后产生的废物问题仍需进一步研究与改善。

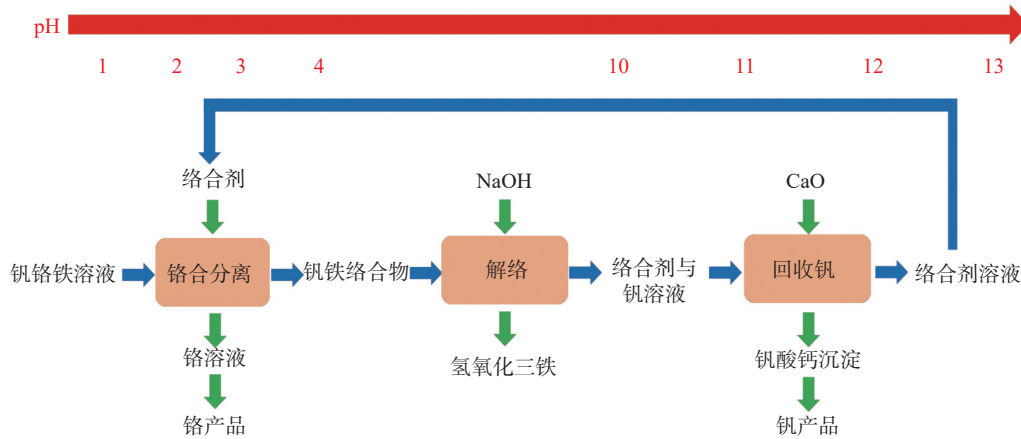


图 3 DDTC 络合法分步回收 V-Cr-Fe 示意^[29]
Fig. 3 Schematic diagram of V-Cr-Fe ternary slime stepwise recovery using DDTC^[29]

表 2 不同沉淀钒、铬方法的对比
Table 2 Comparison of different methods of precipitating V and Cr

沉淀方法	沉淀产物	优点	缺点
铵盐沉钒	APV	用于钒浓度较高的溶液;可获得不同形貌的沉淀产物	会产生较多含有氨氮的废水
水解沉钒	$x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{V}_2\text{O}_5\cdot z\text{H}_2\text{O}$	操作简单,生产周期短,生产成本低,允许钒浓度在较大范围波动	产品纯度较低,酸耗大
铁盐沉钒	FeVO_4	用于铬含量较低的含钒溶液	产品纯度低;不适用于钒含量较高的溶液
钙盐沉钒	$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$	用于钒浓度较低的溶液	杂质含量要求高,沉淀后产生废物较多
络合沉钒	$\text{VO}(\text{DDTC})_2$	用于铁锰浓度较低的溶液,钒铬分离系数大	钒的提纯步骤较多
钡盐沉铬	BaCrO_3	用于钒浓度较高的含铬溶液	沉淀物含重金属
磷酸盐沉铬	CrPO_4	用于铬含量较高的溶液;可选择性沉淀铬	钒损失较大,产品纯度不高

2.2 离子交换和吸附法

离子交换法是一种基于特定离子交换树脂或物质对钒离子和铬离子不同吸附能力的分离技术。在溶液中,由于 V 和 Cr 的存在形态及其与树脂上离子的相互作用差异,通过离子交换过程, V 或 Cr 被优先吸附至树脂上,而另一种离子则留于溶液中,从而实现二者的有效分离。表 3 详细列出了常用于 V 或 Cr 吸附的离子交换树脂类型^[31]。例如, YANG 等人^[32]利用螯合树脂 D751 吸附酸性溶液中的 V(IV) 离子,其表面的双羧基官能团能与酸性溶液中的 VO^{2+} 形成稳定的配位键,从而高效吸附 VO^{2+} 。FAN 等人^[33]采用弱碱阴离子交换树脂 D314,从含铬酸盐的溶液中分离出 V(V)。在 pH 值 2.5 ~ 6.5 的范围内, V(V)(2.2 g/L)和 Cr(VI)(3.9 g/L)能从铬

酸盐溶液中完全分离并回收,但该树脂对 V(V) 的吸附容量相对有限。离子交换树脂法在 V、Cr 离子吸附过程中展现出工艺流程短、树脂可循环再生、产品纯度高显著优势。WU 等人^[34]合成 ZrO_2 吸附剂,采用简单的两步解吸法分离浓度均为 80 mg/L 的 V(V) 和 Cr(VI),洗脱出来的材料含有 90.6% 的 Cr(VI) 和 9.31% 的 V(V)。YUAN 等人^[35]采用溶胶-凝胶法合成了一种新型 ZrO_2 吸附剂,在竞争吸附过程中, V(V) 取代了被吸附的 Cr(VI),实现了对 V(V) 的选择性吸附,分离系数高达 3 142,如图 4 所示。吸附后,六价铬的纯度可提高到 99.5% 以上,解吸后可得到纯度高于 99.25% 的五价钒溶液。然而,离子交换和吸附法也存在生产条件严苛、生产能力有限、难以处理高浓度钒溶液等不足,限制了其在大规模生产中的应用。

表3 常用于吸附V或Cr的离子交换树脂^[31]

Table 3 Common ion exchange resins used for adsorption of V or Cr^[31]

种类	功能基团	吸附离子	吸附容量/(mg·g ⁻¹)
ZGA414	—N(CH ₃) ₂ ·H ₂ O	H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻	150*
IRA400	—N ⁺ R ₃	HVO ₄ ²⁻	9.8
D751	—N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH	H ₂ VO ₄ ⁻	61.1
D314	—N(CH ₃) ₂	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	98*
TP207	C ₄ H ₇ NO ₄	Cr ³⁺	20.6
D453	—N(CH ₃) ₂	VO ²⁺	36.9

注: *处的单位为g/L

2.3 溶剂萃取法

溶剂萃取是一种高效的分离方法,被广泛用于分离钒和铬。其原理基于钒和铬在某些有机溶剂中溶解度或分配系数的差异,使得V或Cr能选择性

地从水溶液中转移至溶剂中。表4和表5分别总结了不同种类萃取剂在钒铬分离领域的研究现状和分离效率。根据萃取剂的性质,可分为酸性萃取剂、中性与螯合萃取剂和碱性萃取剂。

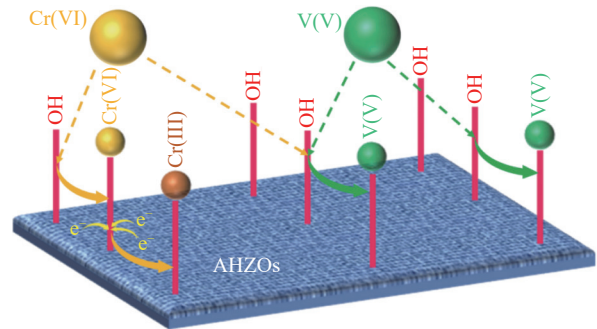


图4 V(V)和Cr(VI)在ZrO₂上的选择性吸附机制示意^[35]
Fig. 4 Schematic representation of the selective adsorption mechanism of V(V) and Cr(VI) on ZrO₂^[35]

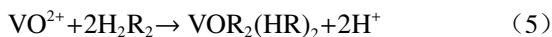
表4 不同种类萃取剂的研究现状

Table 4 Research status on different types of extractants

种类	酸性萃取剂	中性和螯合萃取剂	碱性萃取剂
常用萃取剂	P204、P507、C272	TBP、C923、MIBK	伯胺(N1923)、叔胺(N235、TOA)、季铵盐(A336、N263)
常用萃取体系	硫酸、盐酸体系	盐酸体系	酸性体系、碱性体系
萃取钒铬价态	V(IV)、Cr(III)	V(V)、Cr(VI)	V(IV)、V(V)、Cr(VI)
萃取机理	阳离子交换	中性络合萃取	阴离子交换、中性络合萃取
优点	饱和容量大;无乳化现象、易分层;萃取剂再生效果好	易反萃;用于盐酸体系选择性好	适用范围广;物化性质稳定;选择性好
缺点	对V(V)和Fe(III)选择性差,萃取前需要进行预处理;易腐蚀设备	多级萃取后黏度增加;循环使用出现第三相	易出现第三相;需多级逆流萃取;反萃剂用量大

2.3.1 酸性萃取剂

目前,在酸性萃取剂中,有机磷酸类萃取剂,特别是P204、P507和Cyanex272等,因其独特的阳离子交换机制而被广泛采用。此机制是金属阳离子与酸性萃取剂中的氢离子进行交换,以V(IV)为例的萃取反应如方程式(5)所示。



酸性萃取剂常用于萃取V(IV)。LI等人^[36]采用P507/TBP为萃取剂,从石煤酸性浸出液中分离V(IV)(3.56 g/L),V(IV)的萃取率为70%,而Fe(II)(13.10 g/L)的萃取率仅为5%。ZHANG等人^[37]采用P204和TBP混合,分离经Na₂SO₃还原的钒渣酸浸液中的V(IV)(7.06 g/L)和Fe(II)(69.86 g/L),V(IV)的萃取率达98.6%,钒铁分离系数达135.3。

在Cr(III)的萃取方面,DAN等人^[38]采用P204萃取酸性溶液中的Cr(III)(8 g/L),铬萃取率为99.9%。SUN等人^[39]以P204为萃取剂,进行了萃取Cr(III)的试验研究。结果表明,在pH<2.5时,

P204几乎不萃取Cr(III)。

因此,酸性萃取剂在酸性体系(硫酸或盐酸体系)中对于V(IV)和Cr(III)的萃取具有显著效果。P204对V(IV)的最佳萃取pH区间在1.5~2.5,而在pH<2.5时几乎不萃取Cr(III),这一特性为V(IV)和Cr(III)的分离提供了可能。此外,P204对不同价态的V、Fe和Cr的萃取顺序为V(IV)>Fe(III)>V(V)>Fe(II)>Cr(III)。WANG等人^[40]采用P204对V(IV)和Cr(III)进行萃取分离,研究发现在萃取平衡pH值为2.5的条件下,随着SO₄²⁻浓度的增加,Cr(III)的萃取受到抑制,而V(IV)的萃取效率几乎没有受到影响。在SO₄²⁻浓度为1.75 mol·L⁻¹时,钒铬分离系数高达5780.6。这是因为在Cr(III)的提取过程中,H₂O和SO₄²⁻与Cr(III)络合,被EHEHPA二聚体取代,如图5所示。该萃取剂具有稳定性好、水溶性小、萃取饱和容量大、价格低等特点,因此已经被广泛、成熟地运用于工业当中。

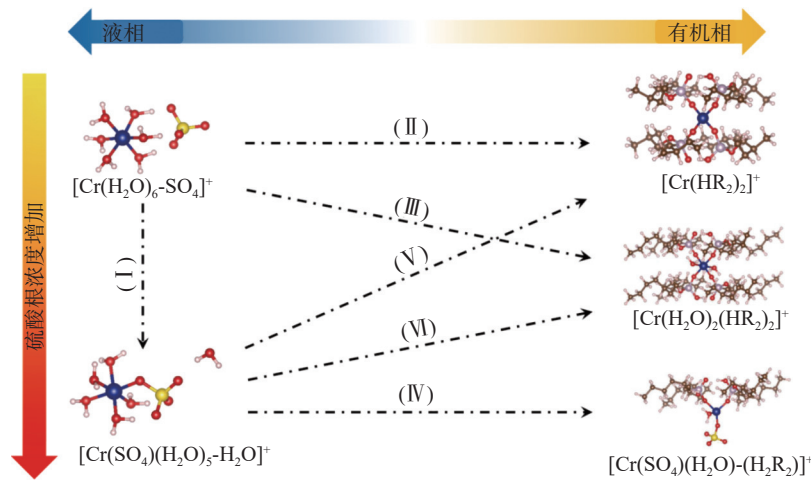


图 5 较高浓度 SO_4^{2-} 下 P204 萃取 Cr(III) 的反应路径^[40]
 Fig. 5 Reaction pathway of Cr(III) extraction under higher SO_4^{2-} concentrations^[40]

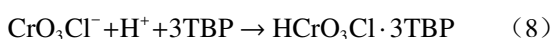
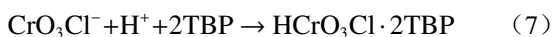
2.3.2 中性萃取剂与螯合萃取剂

中性萃取剂与螯合萃取剂其萃取机理通常有两种,若待萃金属离子为阳离子,则中性萃取剂在萃取金属阳离子的同时萃取相应的配位阴离子。若待萃金属离子为阴离子,则金属阴离子与阳离子结合,再与中性萃取剂形成易溶于有机相的中性络合物。

中性萃取剂与螯合萃取剂常用于萃取 V(V), THOMAS 等人^[41]以 TBP 为萃取剂,发现 V(V)以 $\text{VO}_2\text{Cl}\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{TBP}$ 的形式被萃取,萃取机理如式(6)所示。REMYA 等人^[42]发现在 Cyanex 923/煤油体系中 V(V)和 V(IV)分别以 $\text{VO}_2\text{Cl}\cdot \text{TRPO}$ 和 $\text{VOCl}_2\cdot \text{TRPO}$ 的形式被萃取至有机相。



对于 Cr(VI) 的萃取,中性及螯合萃取剂同样展现出高效性,ZHAO 等人^[43]通过乳状液膜法,利用 TBP 实现了对 Cr(III) 的高效萃取,最佳条件下萃取率超过 99%,可能的萃取反应如式(7)~(8)所示。TAN 等人^[44]发现 TBP 也可以萃取 Cr(VI) (10~35 g/L)。

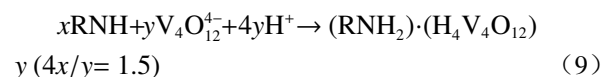


中性萃取剂和螯合萃取剂在对氯化物体系中 V(V) 和 Cr(VI) 的萃取中表现出色,Cyanex 923 作为常用萃取剂,其应用广泛。然而,在钒渣酸浸液等复杂体系中,中性络合萃取剂的使用可能导致黏度增加和萃取中间层、乳化等问题的出现,限制了其工业化应用。

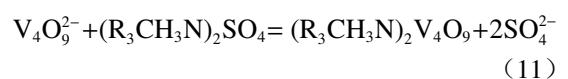
2.3.3 碱性萃取剂

碱性萃取剂常见的有伯胺、仲胺、叔胺和季铵

盐类萃取剂,其过程通常为阴离子交换或中性络合萃取机理。YU 等人^[45]利用 N1923 实现了 V(V) (6.2 g/L) 和 Cr(VI) (11.7 g/L) 的有效分离,并进行了扩大试验,研究表明 N1923 萃取 V(V) 的萃取机理为溶剂化萃取,萃取反应方程式如式(9)所示。NING 等人^[46]研究了伯胺 N1923 提取硫酸浸出液中 V(12.0 g/L) 和 Cr(6.5 g/L) 所产生的第三相,主要由 Na_2SO_4 、 SiO_2 以及 Fe 和 Al 的氧化物或氢氧化物组成,并提出了通过增加改性剂用量来抑制其产生的策略。SUN 等人^[47]利用酸化的伯胺 N1923/异辛醇萃取体系,从含 V(V) (1.0 g/L) 和 Cr(VI) (1.0 g/L) 的碱性浸出液中萃取分离钒,V/Cr 分离系数为 94.38。



在叔胺类萃取剂中,N235 和 Alamine 336 受到了广泛关注。QIN 等人^[48]采用 N235 为萃取剂,从钒渣浸出液中成功萃取 V(V) (2.86 g/L),经三级逆流萃取,钒萃取率可达 99%,萃取反应方程式如式(10)所示。WANG 等人^[19]采用硫酸酸化后的 Aliquat 336 作为萃取剂,从钒渣的碱性溶液中萃取 V(IV) (20.7 g/L) 离子,萃取反应方程式如式(11)所示,并制备了浓度为 76 g/L 的 VO_2SO_4 溶液。



季铵盐类萃取剂研究较多的是 N263,HU 等人^[49]采用 N263 从钒渣浸出液中共萃取 V(V) (5.0 g/L)

和 Cr(VI) (1.7 g/L), 随后通过选择性反萃实现钒铬分离, 经五级逆流反萃, 钒的反萃率达 99% 以上。

碱性萃取剂在 V(V) 和 Cr(VI) 的萃取中展现出良好的性能, 适用于不同酸碱度的体系, 并能够实现较高的分离系数。然而, 在实际应用中仍存在萃取剂或萃合物在稀释剂中溶解度较低的问题, 常需添加长链醇作为改质剂以避免第三相的形成。

2.3.4 新型萃取体系

在特定浓度和温度下, 两种互不相容的水基溶液混合后, 会形成双水相体系。与传统的有机溶剂萃取技术相比, 双水相萃取体系结构更为简洁, 且避免了使用易燃易爆的挥发性有机溶剂。三液相萃取体系作为一种新型的萃取分离方法, 通过富含有机

溶剂的顶相、富含聚合物的中间相以及富含盐的底水相, 实现了物质的高效分离。SUN 等人^[50] 研究了由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液、酸化 N1923 和聚乙二醇 (PEG) 混合形成的三液相体系。并将其用于高铬钒渣酸浸出液中浓度均为 50 mmol/L 的 V(V) 和 Cr(VI) 分离 (图 6), 萃取反应方程式如式 (12) ~ (13) 所示。研究表明, V(V) 和 Cr(VI) 能够分别被选择性富集至 N1923 有机相和 PEG 中间相。其中, Cr(VI) 在 PEG 中间相的富集主要受到疏水相互作用的驱动, 而 N1923 对 V(V) 的萃取则基于阴离子交换机理。在此体系中, V 和 Cr 在有机相与 PEG 中间相的分离系数分别高达 630 和 908, 且两者的回收率均保持在 90% 以上。

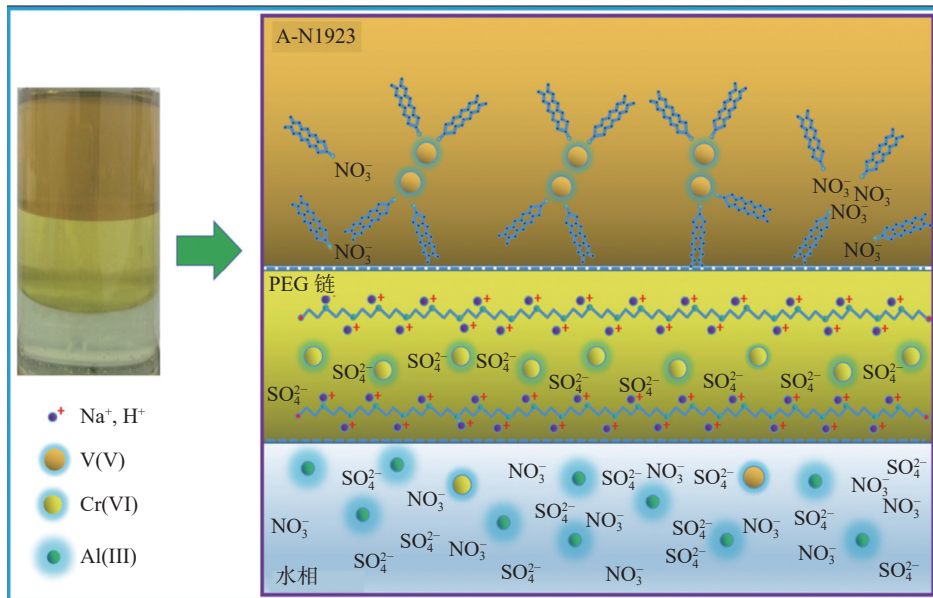
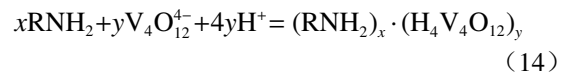
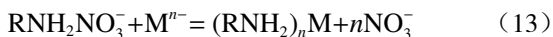
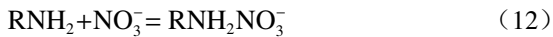


图 6 三液相体系分离高铬钒渣酸浸出液中的 V(V) 和 Cr(VI) 机理^[50]

Fig. 6 Mechanism of separation of V(V) and Cr(VI) from acid leach solution of HCVS by three liquid phase system^[50]



离子液体作为一种由阳离子和阴离子组成的有机盐, 因其熔点低于 100 °C 而保持液态。其独特的液态特性源于阳阴离子间显著的体积差异和相对较小的静电引力。ZHAO 等人^[51] 利用 Aliquat 336 离子液体与酸化的 N1923 进行浓度为 11.5 mmol/L 的 Cr(VI) 和 V(V) 分离研究, 萃取反应方程式如式 (14) 所示。试验结果表明, Aliquat 336 离子液体对 N1923 萃取 V(V) 展现出明显的协同萃取效应, V(V) 的最大萃取容量达到 1.877 mmol/g, 其萃取过程遵循阴离子交换机理。

综上所述, 针对传统有机溶剂萃取存在的诸多问题, 如挥发性高、毒性大、易燃易爆等, 新型萃取体系如双水相、三液相以及离子液体等逐渐受到研究者的青睐。这些体系不仅具有绿色、安全、环保等优势, 还能在萃取过程中充当萃取剂、稀释剂和协萃剂, 展现出巨大的应用潜力。特别是离子液体, 其独特的物理化学性质使其在萃取分离领域具有广阔的应用前景。然而, 三液相萃取体系虽能提高分离效率, 但操作复杂度相对较高, 需进一步优化工艺参数以实现更高效、更经济的钒铬分离。

表 5 溶剂萃取钒和铬的萃取剂和萃取效率
Table 5 Extraction agent and extraction efficiency for solvent extraction of vanadium and chromium

浓度/(g·L ⁻¹)		萃取剂	萃取效率/%		$\beta_{V/Cr}$	参考文献
V	Cr		V	Cr		
6.2	11.7	N1923	65.0	0.85		[46]
1.0	1.0	酸化N1923			94.38	[48]
5.0	1.7	N263	98.4	98.1		[50]
12.00	6.48	LK-N21	90	90		[52]
2.26	0.32	[C ₈ mim][PF ₆]			56	[53]
20.48	3.62	P507	99.91	95.40		[54]

2.4 其它方法

除上述方法外,从溶液中分离钒和铬的其他方法还包括结晶法和电化学法等。然而,结晶法通常受限于钒较低的单结晶效率,需要多步结晶操作,增加了工艺的复杂性。电化学法则因耗电量大、分离效率低而限制了其在实际生产中的应用。因此,探索更加高效、经济的钒铬分离方法仍是当前研究的重点。

3 结论与展望

系统综述了钒渣提钒溶液中钒铬分离技术的当前发展状况,并对各种分离方法的优势与局限、实际应用情况进行了深入探讨。

钒与铬作为重要的战略资源,在化工、冶金等多个领域具有不可或缺的应用价值。然而,两者在自然界中常共生存在,钒铬的有效分离成为实现资源高效利用的技术瓶颈。尽管当前钒铬分离技术已取得一定成果,但仍面临诸多挑战。化学沉淀法虽成本较低,但易造成大量废水排放,对环境造成负担;

溶剂萃取法虽选择性与分离效率较高,但成本高昂,且萃取剂的选用与回收问题亟待解决;离子交换法则因设备投资大、操作复杂等因素而受到限制。结晶分离与吸附分离等新型分离方法虽展现出一定潜力,但仍处于研究或中试阶段,需进一步的研究与优化。

展望未来,钒铬分离技术的发展应聚焦于以下几个方面:首先,优化现有分离技术,通过改进工艺条件、开发新型分离剂等手段,提升分离效率与资源回收率,降低生产成本;其次,强化环保技术的研究与应用,解决分离过程中产生的废水、废渣等环境问题,实现绿色生产;最后,加强跨学科的合作与交流,将新材料、新技术等引入钒铬分离领域,推动钒铬分离技术的创新与发展。

综上所述,钒铬分离技术的研究与发展对于实现钒铬资源的高效利用具有深远意义。随着科技的持续进步与环保要求的不断提高,钒铬分离技术将迎来更多的发展机遇与挑战。

参考文献

- [1] GUO A Q, WANG Z H, CHEN L, *et al.* A comprehensive review of the mechanism and modification strategies of V₂O₅ cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18: 27261-27286.
- [2] ZUO G. Thinking on the problem of stable supply of scarce strategic metal resources in china—take tantalum, niobium, chromium and cobalt for example[J]. *Natural Resource Economics of China*, 2023, 36(9): 4-13.
(左更. 我国稀缺性战略金属资源保供稳供问题的思考—以钽、铌、铬、钴为例[J]. *中国国土资源经济*, 2023, 36(9): 4-13.)
- [3] CHEN H B, ZHOU Z H, ZHANG Z J, *et al.* Research progress in the comprehensive recovery of vanadium-titanium magnetite[J]. *Modern Mining*, 2023, 39(1): 7-9.
(陈海彬, 周振华, 张作金, 等. 钒钛磁铁矿综合回收研究进展[J]. *现代矿业*, 2023, 39(1): 7-9.)
- [4] LIU S Y, XUE W H, AND WANG L J. Extraction of the rare element vanadium from vanadium-containing materials by chlorination method: a critical review[J]. *Metals*, 2021, 11.8: 1301-1310.
- [5] WANG L Z, JIANG C L, ZHU J X, *et al.* Study on the occurrence state of iron and chromium in Hongge vanadium-titanomagnetite ore[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(2): 102-107.
(王利珍, 姜楚灵, 朱家祥, 等. 红格钒钛磁铁矿中铁、铬的赋存状态研究[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(2): 102-107.)
- [6] GAO G J. Study on comprehensive utilization of high-chromium vanadium slag[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences. 2017.
(高官金. 高铬钒渣综合利用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.)
- [7] CHEN L. Basic research on the direct recovery of low valence vanadium from vanadium slag[D]. Chengdu: Sichuan

University. 2021.

(陈良. 从钒渣中直接回收低价态钒的基础研究[D]. 成都: 四川大学, 2021.)

- [8] AN Y R, MA B Z, LI X, *et al.* A review on the roasting-assisted leaching and recovery of V from vanadium slag[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 173: 263-276.
- [9] CHANG F Z, ZHAO B B, LI L J, *et al.* Research status and prospect of vanadium extraction from vanadium titanomagnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 71-78.
(常福增, 赵备, 李兰杰, 等. 钒钛磁铁矿提钒技术研究现状与展望[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 71-78.)
- [10] LEE J C, KUR N W, KIM E Y, *et al.* A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 12: 343-364.
- [11] LIU S Y, WANG L J, HE X B, *et al.* Insight into the oxidation mechanisms of vanadium slag and its application in the separation of V and Cr[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 405: 136981.
- [12] LI H Y, FANG H X, WANG K, *et al.* Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting-water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 156: 124-135.
- [13] FU Z B, JIANG L, LI M, *et al.* Simultaneous extraction of vanadium and chromium from vanadium-chromium slag by sodium roasting[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(4): 1-6.
(付自碧, 蒋霖, 李明, 等. 钒铬渣钠化焙烧同步提取钒和铬[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(4): 1-6.)
- [14] WANG Y H, WANG Y F, LI Y T, *et al.* A review on vanadium extraction techniques from major vanadium-containing resources[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(9): 4115-4131.
- [15] WANG Z H, CHEN L, ALDAHRIB T, *et al.* Direct recovery of low valence vanadium from vanadium slag — Effect of roasting on vanadium leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105156.
- [16] WANG Z H, CHEN L, QIN Z F, *et al.* A green and efficient route for simultaneous recovery of low valence of vanadium and chromium, titanium and iron from vanadium slag[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 178: 106046.
- [17] CHEN L, WANG Z H, ZHU Y M, *et al.* Innovative strategy for comprehensive utilization of vanadium slag: Maximizing valuable metals recovery and minimizing hazardous waste generation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 188: 13-24.
- [18] WANG Z H, QIN Z F, CHEN L, *et al.* Recovery of low valence vanadium from vanadium slag for the preparation of VOSO₄ electrolyte[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 174: 298-309.
- [19] WANG Z H, CHEN L, YIN R T, *et al.* Preparation of vanadyl sulfate electrolyte for vanadium flow battery from vanadium slag using calcium salt precipitation, sodium carbonate leaching and solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 222: 106146.
- [20] WEN J, JIANG T, XU Y Z, *et al.* Efficient extraction and separation of vanadium and chromium in high chromium vanadium slag by sodium salt roasting-(NH₄)₂SO₄ leaching[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 71: 327-335.
- [21] WEN J, JIANG T, ZHOU M, *et al.* Roasting and leaching behaviors of vanadium and chromium in calcification roasting-acid leaching of high-chromium vanadium slag[J]. *International journal of minerals, metallurgy and materials*, 2018, 25(5): 515-526.
- [22] WEN J, JIANG T, WANG J P, *et al.* An efficient utilization of high chromium vanadium slag: extraction of vanadium based on manganese carbonate roasting and detoxification processing of chromium-containing tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120733.
- [23] ZHANG G Q, ZHANG T A, LÜ G Z, *et al.* Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(1): 21-26.
- [24] LI H Y, CHENG J, WANG C J, *et al.* Ecofriendly selective extraction of vanadium from vanadium slag with high chromium content via magnesiation roasting-acid leaching[J]. *Metallurgical and materials transactions. B, Process metallurgy and materials processing science*, 2022, 53(1): 604-616.
- [25] WANG X W, WANG M Y, FU Z B, *et al.* Present status and prospects of vanadium and chromium separation in vanadium extraction from vanadium-chromium slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2017, 38(6): 1-5.
(王学文, 王明玉, 付自碧, 等. 钒渣提钒工艺过程钒铬分离现状及展望[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(6): 1-5.)
- [26] LI X, WEI Y F, WU Y X, *et al.* A review on separation of vanadium and chromium in preparation of high-purity vanadium pentoxide[J]. *Jiangxi Metallurgy*, 2024, 44(3): 147-156.
(李焯, 魏艳芳, 吴一玺, 等. 高纯五氧化二钒制备过程钒铬分离研究进展[J]. *江西冶金*, 2024, 44(3): 147-156.)
- [27] WANG Z H, CHEN L, QIN Z F, *et al.* Tuning the nucleation rates for high-efficiency hydrolysis of sodium vanadate solution[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2023, 62(28): 11128-11139.
- [28] WU Z X. Research status of preparation of vanadium pentoxide from vanadium containing solution[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(2): 9-19.
(伍珍秀. 含钒溶液制备五氧化二钒的研究现状[J]. *钢铁钒钛*, 2023, 44(2): 9-19.)
- [29] ZHANG Y, PENG X F, FAN B Q, *et al.* Sustainable valuable metal recovery from the V-Cr-Fe ternary slime via leaching-selective complexation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(2): 958-965.
- [30] YIN R T, CHEN L, QIN Z F, *et al.* A novel complexation method for separation and recovery of low valence vanadium, iron and chromium from sulfuric acid solution[J]. *Journal of cleaner production*, 2022, 373: 133640.
- [31] HONG H J, YOO H J, JEON J, *et al.* Differential adsorption of vanadium(V) and tungsten(W) on ion exchange resins: A novel approach for separation and recovery of spent catalyst leachate[J]. *Journal of cleaner production*, 2023, 426: 139157.

- [32] YANG X H, LI W, ZHU X B. Mechanism of adsorption of vanadium (IV) ions in acidic solution by D751 resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3862-3870.
(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]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3862-3870.)
- [33] FAN Y Y, WANG X W, WANG M Y. Separation and recovery of chromium and vanadium from vanadium-containing chromate solution by ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 2013, 136: 31-35.
- [34] WU B Y, LIU C P, FU C Y, *et al.* Selective separation of Cr(VI) and V(V) from solution by simple pH controlled two-step adsorption/desorption process with ZrO₂[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 1030-1041.
- [35] YUAN B, WU P, LIU C J, *et al.* Separation of high concentration V(V) and Cr(VI) by amorphous hydrous zirconium oxide with high adsorption capacity and selectivity[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128562.
- [36] LI X B, DENG Z G, WEI C, *et al.* Solvent extraction of vanadium from a stone coal acidic leach solution using D2EHPA/TBP: Continuous testing[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 40-46.
- [37] ZHANG Y, ZHANG T A, LÜ G Z, *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(10): 1445-1448.
(张莹, 张廷安, 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(10): 1445-1448.)
- [38] DAN W J, XIAO L S, ZHANG G Q, *et al.* Selective separation of chromium(III) and iron(II) by extraction[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(3): 35-41.
(淡维杰, 肖连生, 张贵清, 等. 萃取法提取铬(III)分离铁(II)的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 35-41.)
- [39] SUN S X, GAO Z L, XI Z K, *et al.* Study on extraction of chromium with HEH[EHP][J]. Journal of Inorganic chemistry. 1987(1): 7-15.
(孙思修, 高自立, 奚正楷, 等. HEH[EHP] 萃取铬的研究[J]. 无机化学学报. 1987(1): 7-15.)
- [40] WANG Y C, LIU Y H, MENG F C, *et al.* Efficient separation of vanadium and chromium by the complexation with sulfate ions in solvent extraction using EHEHPA[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129281.
- [41] THOMAS J, SURENDER G D, REDDY M L P. Solvent extraction separation of vanadium(V) from multimetal chloride solutions using tributylphosphate[J]. Separation science and technology, 2003, 38(15): 3761-3774.
- [42] REMYA P N, SAJI J, REDDY M L P. Solvent extraction and separation of vanadium(V) from multivalent metal chloride solutions by cyanex 923[J]. Solvent extraction and ion exchange, 2003, 21(4): 573-589.
- [43] ZHAO L F, FEI D J, DANG Y G, *et al.* Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1-3): 130-135.
- [44] TAN X W, YANG Y Q, DUAN Z K, *et al.* Extraction of chromium(VI) by TBP in hydrochloric acid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003(12): 1323-1326.
(谭雄文, 杨运泉, 段正康, 等. 盐酸介质中磷酸三丁酯萃取分离铬(VI)[J]. 化工进展, 2003(12): 1323-1326.)
- [45] YU S Q, MENG X S, CHEN J Y. Extraction of pentavalent vanadium from aqueous solutions with primary amines[J]. Chinese Science (Series B. Chemistry, Biology, Agronomy, Medicine, Geology), 1982(1): 11-18.
(于淑秋, 孟祥胜, 陈家铺. 用伯胺从水溶液中萃取五价钒[J]. 中国科学(B辑 化学 生物学 农学 医学 地学), 1982(1): 11-18.)
- [46] NING P G, CAO H B, LIU C M, *et al.* Characterization and prevention of interfacial crud produced during the extraction of vanadium and chromium by primary amine[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1-2): 131-136.
- [47] SUN P, HUANG K, LIU H Z. Separation of V and Cr in alkaline aqueous solution using acidified primary amine N1923[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 370-380.
- [48] 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.
- [49] HU B, ZHANG C D, DAI Y Y, *et al.* Separation of vanadium and chromium in solution after vanadium precipitation by co-extraction with N263 and selective stripping with NaOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2022, 208: 105798.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] NING P G, LIN X, CAO H B, *et al.* Selective extraction and deep separation of V(V) and Cr(VI) in the leaching solution of chromium-bearing vanadium slag with primary amine LK-N21[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 137: 109-115.
- [53] HU G P, CHEN D S, WANG L, *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.
- [54] YING Z W, HUO M X, WU G X, *et al.* Recovery of vanadium and chromium from leaching solution of sodium roasting vanadium slag by stepwise separation using amide and EHEHPA[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 269: 118741.