

叔胺萃取剂提钒的现状与趋势展望

陶媛媛, 叶国华, 胡渝杰, 唐悦

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。钒是我国稀缺战略金属资源, 应用于众多领域, 与国民经济密切相关。现如今提钒工艺综合利用价值越来越大, 其中溶剂萃取法提钒受到广泛的关注, 它具备选择性强, 产品纯度高等优点。对此, 文章综述了焙烧、浸出、净化富集和沉钒技术工艺, 对溶剂萃取法分离钒的研究工作及方法进行了总结, 并重点探讨了叔胺萃取剂对钒的提取及其国内外发展的现状。

关键词:冶金工程; 叔胺萃取剂; 钒; 溶剂萃取法; 提钒工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.010

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0057-06

2018年国际钒技术委员会统计到钒总产量(折金属钒)是91844 t, 逐年增长14.06%, 开创历史新记录^[1]。钒运用于现代工业、现代国防和现代科学技术发展中, 成为了不可缺少的重要材料。因此对高质量钒产品的生产工艺提出了更高的要求, 提钒工艺也变得更加的重要。Yang Xiao等^[2]使用胺类萃取剂N235从石煤酸浸液中萃取硫酸, 等到回收硫酸后, 进行二次萃取, 实现钒的富集。

目前, 钒的来源主要有两类, 一类是石煤, 另一类是通过钒钛磁铁矿高炉炼铁后得到的钒渣。此外, 还有少量钒来自飞灰、石油残渣、废含钒催化剂等。无论何种来源, 焙烧—浸出、直接酸浸工艺和含钒浸出液的净化富集是目前最常用的提钒工艺^[3]。但焙烧过程能耗大会改变浸出参数; 相比于焙烧, 直接酸浸液中其他杂质离子基本不被萃取, 可获得更为理想的酸浸液; 含钒浸出液的浸化富集也是提钒工艺的重要环节之一。因此本文不仅概括了含钒矿物提钒在酸浸液的分离、净化, 还重点分析了溶剂萃取法中叔胺萃取剂提钒的工艺。其中离子交换法存在合适的树脂不一定能找到, 化学沉淀法在有机沉淀剂分离法中, 不少沉淀剂在水中溶解度小, 有时还不易被水润湿, 后处理较麻烦; 而溶剂萃取法适用于从含钒量较低的浸出液中萃取钒, 对钒有较高的萃取能力。

1 含钒矿物提取工艺的现状

钒矿物提取 V_2O_5 可以通过固态还原铁矿石炼制成铁, 首先将钒与铁同时放入铁水, 之后再吹炼成钒渣进而从中提取 V_2O_5 , 钒总收率达到46%左右; 也可直接在钒精矿中添加钠盐进行氧化钠化焙烧得到含钒液, 最终钒总回收率可达80%以上^[4]。根据文献资料分析石煤提钒的步骤首先是将它本身的矿物结构破坏, 在破坏结构的同时将钒进行氧化至可溶性钒酸盐, 再通过浸出的方法将固相转化为液相, 最终得到溶液中的精钒^[5]。

钒渣提钒是中国工业提钒的主要原料, 主要采用钠化焙烧—水浸, 净化—沉多钒酸铵, 煅烧制备五氧化二钒的工艺路线^[6]。

1.1 矿物的浸出-焙烧

矿物焙烧需要具备两个条件: (1) 适宜的气氛; (2) 低于原料熔点的温度; 焙烧通过改变物料的化学组成和物理性质, 进行下一步处理; 直接酸浸不参与焙烧直接酸浸。

胺类萃取剂要得到钒, 萃取前预先酸化。杨彦新等^[7]通过钠化焙烧(三脂肪胺-TBP-煤油萃取体系)水浸液中提钒, 进行料液和有机相的酸化, pH值为2~3后, 再进行两段萃取, 使钒的萃取率大于99%, 反萃率达到99%; Amiri^[8]在降钙焙烧—浸出提钒中通过添加钠盐与磷酸盐, 达到了钒钢渣中氧化钙和钒氧化物的分离; 孟庆文

等^[9]在钠化焙烧—水浸提钒正交实验中得出：一定的条件下，焙烧时间以及焙烧温度对于提高钒浸出率有很大的帮助。钠化焙烧水浸提钒工艺可以获得产品质量高的氧化钒并且对原料的适应性强，是国内外提钒应用最广泛，成熟的工艺^[10]。在直接酸浸法提钒中含矿石经破碎磨细后不参与焙烧，直接加硫酸等酸溶液进行搅拌浸出。许金泉^[11]提取了 0.18 mm 规格的筛下矿样，通过加入不同浓度的硫酸得出：浸出率较高的条件是硫酸浓度为 30%；而硫酸浓度为 40% 时，钒的浸出率提高有限。得到石煤钒矿的浸出液中，硫酸的较佳条件为 30%；硫酸对钒矿浸出率有影响；杨静翎等^[12]用稀硫酸直接浸出，原矿渣中总钒的一次浸取率可达 95% 以上；得出碱法的浸出率要低于酸法；Hongjun Wang 等^[13]采用含钒的废油加氢处理催化剂直接酸浸法制备酸浸液并优化浸出条件，使钒的浸出效率达到最大。最后的实验结果表明，钒的浸出率为 88.07%。

1.2 从含钒浸出液中分离富集钒的方法

浸出液中通常有铁、铝、铬、钛等杂质离子的存在，所以钒浸出液中的钒要进入沉钒步骤一般都要进行净化除杂，浸出液的净化方法主要有化学沉淀法，离子交换法和溶剂萃取法。

1.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法已经被广泛地应用在浸出液中金属的分离及沉淀—浮选方面；肖彩霞^[14]通过化学沉淀法将含钒页岩酸浸液的离子交换解吸液脱硅中得到在 pH 值 =10 时，通过加入 AlCl_3 可以破坏 V 和 Si 形成的杂多酸，Si 以 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式去除。钒损失率仅为 1.6%。化学沉淀法是一种基本的沉淀法，装置和操作简单，选择性沉淀某种离子；但也存在一些缺点，在有机沉淀剂分离法中，如不少沉淀剂在水中溶解度小，有时不易被水润湿，后处理较麻烦；但在沉淀分离法中有机共沉淀的分离选择性较高，共沉淀过程几乎不会吸附不相干的离子，分离效果好，富集效率也是很高的。

1.2.2 离子交换法

离子交换法也是一种常用的预处理方法，在一定的条件下，离子交换剂中可交换的离子与样

品中其他同性离子发生交换反应，使目标化合物与基质分离，然后将样品洗脱下来，达到分离富集的目的。高官金等^[15]在进行钒铬溶液提钒的过程中，向钒铬液中加入一定量的 SO_4^{2-} 型离子交换树脂，选用 D201 树脂、pH 值在 8.5~10 之间，吸附时间在 30~60 min，氧化钒产品纯度达到 99.83%；一般的，溶液离子强度较弱有利于目标物吸附；离子交换主要是固相的离子交换树脂与液相中离子间发生的离子互换反应；曾理等^[16]在 pH 值 =4，吸附接触时间为 60 min 的条件下，得到树脂对钒的吸附工作容量大于 260 mg/mL 湿树脂，钒回收率大于 99%；邢学永等^[17]在溶液 pH 值 =2.1，吸附接触时间 60 min 的条件下，得到钒吸附率在 99% 以上。解吸液经沉淀、洗涤、干燥和煅烧，最后得到 V_2O_5 ；质量分数在 99% 以上的钒产品。采用离子交换法能很好地去掉溶液中的大部分杂质，使钒得到富集；但离子交换法中往往不能找到合适的树脂，有机物的存在对离子交换树脂有一定程度的影响；如果溶液中有多种离子共存，则需要针对不同的目的离子选用不同的目的树脂，普遍适用性差；其次，生产周期长，生产过程 pH 值变化较大。

1.2.3 溶剂萃取法

一般来说，溶剂萃取法更适用于从复杂酸浸液中分离富集钒，是一种基本的分离手段。

表 1 为各类常用的络合溶剂及物性参数。表中参数来源矿物化学处理。溶剂萃取法要经过萃取，洗涤和反萃取三个步骤从溶液中提取或分离金属，萃取过程中的萃取剂可以循环使用。由于是液相输送，容易实现连续逆流和自动控制；传质效率高；反应速度快；设备的处理量大。对于工业萃取剂，萃取剂萃取能力强、萃取容量大、不易溶于水易于反萃取和溶质回收。在选择萃取剂时，很难同时满足条件。因此综合考虑各类因素发挥某一萃取体系的特殊优势，克服不足之处。

胺类萃取剂适用于从含钒量较低的浸出液中萃取钒，对钒有较高的萃取能力。其中叔胺萃取剂很少萃取浸出液中的其他金属只萃取生成阴离子配合物的金属，进而这类萃取剂选择性高。用叔胺萃取剂提钒的方法应用于钒的冶金工艺，二

表 1 常用溶剂的物性参数

Table 1 Physical properties of common solvents

类型	名称	缩写	沸点	密度	在水中溶解度	闪点
中性含磷类萃取剂	磷酸三丁酯	TBP	289 (760) 分解 150 (10)	0.9727 (25 °C)	0.39 g/L(25 °C)	145
酸性含磷类萃取剂	二(2-乙基己基)磷酸	D2EHPA	233	0.970 (25 °C)	0.012	206
胺类萃取剂	叔胺	N235	180~230		<0.01 (25 °C)	189

十余年来有很大的进展。曹威等^[18]首先加入 40% N235 和 60% 的煤油作为此次实验的萃取剂,有机相与水相比为 1:4,萃取时间 6 min,经过 2 级萃取后,钒的萃取率达 97.2%;碳酸钠溶液作为反萃剂加入,将有机相与水相比调制 3:1,反萃时间 6 min,进行 2 级反萃,钒的总萃取率达到 99%;刘子帅等^[19]在初 pH 值=1.6、浓度 20%、相比 A/O=6/1、反萃时间 8 min,钒萃取率为 98.74%。萃取过程中萃取剂分子中至少一个功能基、难溶于水而易溶于有机溶剂、对目的组分能选择性萃取、且易反萃。

需要注意的是在其他条件相同时,有机相中萃取剂的浓度对萃取效率有较大的影响,进而随着原始浓度的增大有机相中萃取剂的游离浓度也会增大。钒在萃取过程中按照碱性的强弱萃取能力的变化顺序为:伯胺<仲胺<叔胺<季铵盐。在钒萃取过程会有第三相的产生,需适当添加等相改性剂,例如 TBP、仲辛醇等都可以抑制第三相的形成并使两相分离时间缩短。唐红建^[20]通过实验得出,整个过程中如果存在 N235 时,不添加协萃剂 TBP 时,钒的萃取率不到 70%;当增加 TBP 浓度增加到 5% 时,钒的萃取率达到 95% 以上;谢羽飞等^[21]在实验时采用有机相为 10%+10% 协萃剂 TOPO+80% 煤油的协萃体系,在 pH 值=9~10 的条件下与初始金质量浓度 10.87 mg/L 碱性氰化浸金贵液进行萃取时,经一级萃取后,萃取率可达 98% 左右;熊璞^[22]在 N235:P507=8:12 的条件下,对两种不同胺类萃取剂显示出的协同效应,最大协同系数达到 1.42。较佳萃取条件:8% N235+12% P507 为萃取剂,磺化煤油为稀释剂,萃原液经过三级逆流萃取,钒的总萃取率达到 98% 以上。

伯胺萃钒过程中,会遇到负荷有机相粘度随负荷钒量增加而迅速增大的现象。但用仲胺和叔胺萃取或用伯胺盐按离子交换历程萃取时,均未曾观察到。并且叔胺更容易反萃。刘彦华等^[23]以 N1923+仲辛醇+煤油为萃取剂,碳酸钠为反萃剂,在萃取 4 min,反萃取 10~15 min 较佳条件下,钒单次萃取率达到 95% 以上;谌纯等^[24]在含有钒质量浓度 1.89 g/L 的含钒酸浸液,5% TBP+75%+20% N235 磺化煤油作萃取剂,相适应的条件下得到钒的单级萃取率在 90% 以上,经过两级逆流萃取,钒的总萃取率达到 98% 以上;对于负载 9.92 g/L 钒的有机相,用相适应的条件得到钒的单级反萃率达 58%,经过两级反萃取,钒的反萃率达到 99% 以上,同时与杂质离子有较好的分离效

果。该反萃液通过铵盐沉钒后所得五氧化二钒产品质量达到冶金 98 级标准。

在进行反萃的时候,用酸进行可以得到比较高纯度的反萃液,但是在用叔胺进行反萃时,通常是使用碱性铵盐或钠盐对负载有机相进行反萃,反萃过程中可实现有机相,水相,沉淀物三相共存,直接分离得到钒酸铵沉淀。通过采用溶剂萃取法可有效地将钒萃取到有机相中,得到纯度较高的钒产品。反萃一般的操作步骤是在适合的相比条件下,萃取后的有机相与合适的反萃取剂接触,一直达到平衡为止。然后排出水相,再把新配置的反萃取剂加入有机相中,重复这个操作尽可能将钒从有机相中反萃取完全结束。张莹等^[25]进行两种反萃体系进行反萃会生成多钒酸铵沉淀。应用了非铵盐反萃体系取得了良好的效果;罗大双等^[26]以浓度为 0.6 mol/L 的碳酸钠作为反萃剂,煤油为稀释剂、萃取剂浓度 10%、料液相 pH 值=1.8、萃取时间 13 h 时,钒的萃取率可达 87.73%;朱光俊等^[27]在温度为 90 °C,液固比为 10:1,盐酸浓度为 4.0 mol/L,8.0 mol 的过氧化氢,在浸取 90 min 时,钒的浸出率可达到 98.8%。在萃取钒的过程中钒溶液的 pH 值对萃取有一定的影响。其中叔胺萃取剂本身的浓度以及为了防止第三相的产生加入的添加剂的影响,所以它的反萃是比较容易的。

为了改善相分离性能,减少萃取剂损耗,需要降低有机相的密度和黏度,在萃取过程中,稀释剂是必不可少的同时也可以调节有机相中萃取剂的浓度,而且不同稀释剂对叔胺萃取有着很大作用。需注意的是在用含萃取剂和稀释剂的有机相萃取金属的时候如果形成三相,这是不允许的。在液-液萃取过程中,会在有机相中加入一种改良剂,使消除第三相。王朝华等^[28]在反萃取剂中,Cu、H₂SO₄ 质量浓度分别为 35、160 g/L;萃取相比 V_o/V_a=1/1,有机相与水相都为 400 mL;混合时间 5 min;搅拌速度 1750 r/min;温度 25 °C。最终得出稀释剂的物化指标对萃取剂有影响,稀释剂黏度越大会影响萃取;Siekierski^[29]报道了 TBP 在硝酸体系中萃取,稀释剂的性质对分配系数和活度系数的影响。此外,除了稀释剂可以改善有机相的物理化学性质,添加剂也有这样的性能,且能增加萃取剂和萃合物在稀释剂中的溶解度,抑制乳浊液的形成,防止形成三相。胺类萃取剂单级萃取率高且在国内外都具有一定的进展。

工业上常用的铵盐沉钒主要有弱碱性铵盐沉

钒和酸性铵盐沉钒。李千文^[30]采用 pH 值=2.2、加铵系数 $K=2.3$ ，在沉钒温度大于 70 ℃ 下反应 30 min 相应在铵盐存在时发生如下沉淀反应，获得多钒酸铵 (APV) 沉淀；弱碱性铵盐操作简单且沉钒质量好。但酸性铵盐沉钒苛刻，很难控制；在对水解沉钒除杂工艺方面张贵刚^[31]得出在较佳条件下制备出的 V_2O_5 纯度达到了 99.9% 以上，钒的实际总收率达到 94% 以上。

溶剂萃取法处理量大、选择性高、便于连续自动化操作。它可以有效净化和回收浸出液中的钒，在钒冶金中得到越来越广的应用。

2 趋势与展望

我国石煤提钒主要采用钠化焙烧水浸酸沉钒工艺流程，有很好的经济效益但也有环境污染严重的问题。因此石煤钒矿酸浸液萃取提钒应注意寻找或研发选择性更高、适应性更强的萃取剂，并选择更加有效的预处理方法和协萃剂^[32]。Pu Xiong 等^[33]研究了 N235-P507 协同萃取体系提出液的两种沉淀工艺：碱性介质的铵盐沉淀钒和酸性介质的铵盐沉淀钒钒沉淀在碱性介质中经铵盐沉淀后用 2% NH_4Cl 溶液洗涤，精制后的钒沉淀经煅烧可获得钒含量为 98.431% 的优质产品。综合比较现有工艺，认为溶剂萃取法对于实现钒分离产业化比较适宜。根据市场对钒产品的需求未来的钒工艺可能需要多种方法的结合。常宏涛等^[34]通过 P204 与 N235 的配比、萃取剂浓度、水相酸度、稀土浓度对 P204 与 N235 协同萃取钽的影响。得出 N235 与 P204 以体积比 6:4、协同萃取剂与煤油的体积比 1:1、pH 值为 3.0 时协同萃取钽的效果较好。

传统矿业产业由污染向清洁型转化，它的经济效益、社会效应和生态效应的意义重大。湖南三丰钒业有限公司运用“原子自组装技术及分子可控技术一步合成法”和“无氨热解合成法”，实现了由粗钒原料直接提取固体而不是液态 V_2O_4 ，提取纯度达到 99.99%。这项工艺还实现了多重集成效应，经处理后循环使用，吨成本降低 5000 元；对于全行业的转型升级，振兴企业经济效益，开辟一条切实可行的通道，具有重要的典型意义和推广价值。企业期望通过新工艺的推广，为面临困境的矿企提供重新崛起的战略机遇^[35]。

3 结 论

溶剂萃取法不仅能有效地将在钒浸出液中的

钒萃取到有机相，还能够将钒溶液（低浓度）得到浓缩富集，后经反萃、净化、沉钒等步骤得到纯度较高的钒产品。但现有的从含钒矿物中分离提取钒的方法都存在一定的不足，溶剂萃取法也存在有机萃取剂溶解性、挥发性所带来的产品质量和安全问题。提钒过程中，萃取剂和反萃过程再生要消耗大量的酸碱且常用的萃取剂和稀释剂易挥发，易燃难掌控。因此，开发安全环保、价格低廉的萃取剂稀释剂、寻求高效的相调节剂和协萃剂非常必要。

参考文献：

- [1] United State Geological Survey. Minerals commodities summary, vanadium[R]. United State: Feb. 2014.
- [2] Yang Xiao, Zhang Yimin, Bao Shenxu. Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution of stone coal via solvent extraction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016(2):1399-1405.
- [3] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2020(3):8-13.
- [4] XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):8-13.
- [5] 黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 16-17.
- [6] HUANG D X. Vanadium recovery steelmaking[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 16-17.
- [7] 何东升, 徐雄依, 秦芳, 等. 石煤钒矿焙烧实验研究[J]. 现代矿业, 2011, 27(10):15-17.
- [8] HE D S, XU X Y, QIN F, et al. Experimental study on roasting of stone coal vanadium ore[J]. Modern Mining, 2011, 27(10):15-17.
- [9] 董玉明, 朱光锦, 裴丽丽, 等. 钒渣钠化焙烧熟料浸出液除磷工艺研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(12):75-79+93.
- [10] DONG Y M, ZHU G J, PEI L L, et al. Removal of phosphorus from leaching solution of sodium roasted vanadium slag clinker[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(12):75-79+93.
- [11] 杨彦新. 用萃取法回收五氧化二钒的研究[J]. 铀矿冶, 1993(3):174-180+157.
- [12] YANG Y X. Study on recovery of vanadium pentoxide by extraction[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1993(3):174-180+157.
- [13] Amiri MC. Recovery of vanadium as sodium vanadate from converter slag generated at Isfahan steel plant, Iran[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions, 1999,108(C113-C114)
- [14] 孟庆文, 张金良. 朝阳某钒钛磁铁矿精矿钠化焙烧-水浸提钒实验研究[J]. 矿业工程, 2017, 15(3):34-36.
- [15] MENG Q W, ZHANG J L. Beneficiation technical option study for amphibole primary ore for TISCO Yuanjiacun iron ore[J]. Mining Engineering, 2017, 15(3):34-36.

- [10] 谭欣, 李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展(II)[J]. 国外金属矿选矿, 2000(4):2-5+10.
- TAN X, LI C G. Research progress of lead-zinc oxide ore flotation at home and abroad(II)[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2000(4):2-5+10.
- [11] 许金泉, 张济祥, 周京明. 石煤提钒直接酸浸法工艺研究[J]. *云南冶金*, 2015, 44(2):39-43.
- XU J Q, ZHANG J X, ZHOU J M, et al. The technical study on extracting vanadium from stone coal by direct acid leaching method[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2015, 44(2):39-43.
- [12] 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(3):254-257.
- YANG J L, JIN X. A new way of recovering vanadium from iron/vanadium slag[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition)*, 2007(3):254-257.
- [13] Hongjun Wang, Yali Feng, Hailong Li, et al. Recovery of vanadium from acid leaching solutions of spent oil hydrotreating catalyst using solvent extraction with D2EHPA (P204)
- [14] 肖彩霞. 石煤钠化焙烧提钒新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- XIAO C X. Study on new technology of vanadium extraction by sodium roasting from stone coal[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [15] 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.
- GAO G J, PENG Y, CAO H B, et al. Research on vanadium extraction from vanadium-chromium solution by ion-exchange[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(5):1-5.
- [16] 曾理, 李青刚, 肖连生. 离子交换法从石煤含钒浸出液中提钒的研究[J]. *稀有金属*, 2007(3):362-366.
- ZENG L, LI Q G, XIAO L S, et al. Extraction of vanadium from vanadiferous leaching liquor of rock-coal by ion-exchange[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007(3):362-366.
- [17] 邢学永, 宁顺明, 李斯佳. 离子交换法从石煤直接酸浸液中提取钒的工艺研究[J]. *湿法冶金*, 2009, 28(4):214-217.
- XING X Y, NING S M, LI S J. Extraction of vanadium from acid leaching solution of stone coal by anion exchange resin[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2009, 28(4):214-217.
- [18] 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.
- CAO W, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Vanadium selective extraction with N235 from acid leaching solution of stone coal[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2015(4):34-37.
- [19] 刘子帅, 张一敏, 戴子林, 等. N235萃取法从钒钛磁铁矿沉钒废水中回收钒[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(11):87-92.
- LIU Z S, ZHANG Y M, DAI Z L, et al. Recovery of vanadium from vanadium-bearing wastewater of vanadium-titanium magnetite with solvent extraction by N235[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(11):87-92.
- [20] 唐红建. 溶剂萃取法制备高纯度五氧化二钒及尾渣再利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- TANG H J. Study on preparation of high purity vanadium pentoxide by solvent extraction and reutilization of tailings[D]. Shenyang: Northeast University, 2013.
- [21] 谢羽飞, 李明玉, 林潮平, 等. N235协同萃取碱性氰化浸金溶液中的金(I)[J]. *暨南大学学报(自然科学版)*, 2007(1):96-99+104.
- XIE Y F, LI M Y, LIN C P, et al. Extraction of gold(I) from alkaline gold leaching solution with N235 co-extraction system[J]. *Journal of Jinan University(Natural Science & Medicine Edition)*, 2007(1):96-99+104.
- [22] 熊璞. 协同萃取—铵盐沉钒体系下钒的分离富集研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- XIONG P. Study on separation and enrichment of vanadium in synergistic extraction-ammonium salt vanadium precipitation system[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [23] 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.
- LIU Y H, YANG C. Research on direct precipitate of vanadium in vanadiferous leaching solution by solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2010, 29(4):263-266.
- [24] 湛纯, 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.
- CHEN C, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Separation and Enrichment of vanadium from stone coal acidic leach solution using tertiary amine N235[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(4):422-428.
- [25] 张莹, 张延安. 溶剂萃取法从含钒浸出液中提钒的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(5):14-20.
- ZHANG Y, ZHANG T A. Research progress for vanadium extraction from vanadium leach solution by solvent extraction[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(5):14-20.
- [26] 罗大双, 黄晶, 张一敏, 等. N235-煤油支撑液膜体系中钒萃取分离性能研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(6):33-38.
- LUO D S, HUANG J, ZHANG Y M, et al. Study on separation performance of vanadium in N235-kerosene supported liquid membrane system[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2018(6):33-38.
- [27] 朱光俊, 邱会东, 杨治立, 等. 钢渣氯化浸取提钒工艺的动力学研究[J]. *材料导报*, 2011, 25(S1):258-260.
- ZHU G J, QIU H D, YANG Z L, et al. Chlorination leaching kinetics of extraction of vanadium from BOF slag[J]. *Materials Reports*, 2011, 25(S1):258-260.
- [28] 王朝华, 徐志刚, 邹潜, 等. 稀释剂物化性质对羟肟萃取剂萃取铜性能的影响[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(2):101-104.
- WANG C H, XU Z G, ZOU Q, et al. Effect of physicochemical properties on performance of hydroxime extractant for copper extraction[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(2):101-104.
- [29] Siekierski S. The influence of diluent on extraction of europium and thorium nitrates by tri-n-butylphosphate[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1962, 24(2):205-214.
- [30] 李千文. 铵盐沉钒过程产物形貌控制技术研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(4):30-34.

LI Q W. Morphology control for ammonium polyvanadate during vanadium precipitation process by ammonium salt[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(4):30-34.

[31] 张贵刚. 高纯 V_2O_5 的制备及其在钒电池中的应用 [D]. 成都: 西华大学, 2017.

ZHANG G G. Preparation of high purity V_2O_5 and its application in vanadium batteries[D]. Chengdu: Xihua University, 2017.

[32] 胡艺博, 叶国华, 左琪, 等. 从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.

HU Y B, YE G H, ZUO Q, et al. The research progress and prospect of extractants for vanadium from acid leaching solution of stone coal vanadium ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):10-15.

[33] Pu Xiong, Yimin Zhang, Shenxu Bao, et al. Precipitation of vanadium using ammonium salt in alkaline and acidic media and the effect of sodium and phosphorus S0304-386X(18)30128-2

[34] 常宏涛, 季尚军, 李梅, 等. P204 与 N235 协同萃取钽的研究[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2015(3):36-40.

CHANG H T, JI S J, LI M, et al. Study on synergistic extraction of neodymium by mixtures of P204 and N235[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2015(3):36-40.

[35] 高纯提钒新工艺——革命性的突破 [J]. *中国经贸导刊*, 2017(7): 77.

New technology of high purity vanadium extraction -- revolutionary breakthrough[J]. *China Economic & Trade Herald*, 2017(7): 77.

Current Situation and Prospect of Vanadium Extraction with Tertiary Amine Extracts

Tao Yuanyuan, Ye Guohua, Hu Yujie, Tang Yue

(School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. Vanadium is a rare strategic metal resource in China, which is used in many fields and is closely related to the national economy. Nowadays, the comprehensive utilization value of vanadium extraction process is becoming more and more significant, and the solvent extraction method for vanadium extraction has attracted extensive attention because of its advantages of strong selectivity and high product purity. In this paper, the roasting, leaching, purification and enrichment and vanadium precipitation technology were reviewed. The research work and methods of vanadium separation by solvent extraction were summarized, and the extraction of vanadium by tertiary amine extraction agent and its development status at home and abroad were discussed emphatically.

Keywords: Metallurgical engineering; Tertiary amine extractant; Vanadium; Solvent extraction method; Vanadium extraction process

////////////////////////////////////
(上接第 56 页)

average particle size and hydrolysis rate of hydrolyzed products determined by titanium hydrolyzed process parameters, so as to improve the properties and quality of hydrolyzed products. Response surface methodology was used to establish a mathematical model of the relationship between hydrolysis temperature, initial concentration of titanium liquid, F value of titanium liquid, hydrolysis time, average particle size and hydrolysis rate. The correctness of the mathematical model was verified by variance analysis and test indexes. Hydrolysis temperature had a significant effect on the average particle size, and the average particle size was inversely proportional to hydrolysis temperature. The hydrolysis temperature has the most significant effect on the hydrolysis rate, followed by the initial concentration of titanium solution. The increase of the concentration of titanium solution makes the hydrolysis increase first and then decrease. With the increase of hydrolysis temperature, the first step of hydrolysis decreases. Taking the average particle size of 2 μm and the highest hydrolysis rate as the objective parameters, the errors between the predicted value and the actual value of hydrolysis rate were 2.86% and 2.01%, respectively, which further verified the accuracy of the model. The research results provide a theoretical basis for the control and prediction of the process and the optimization of the process parameters in the hydrolysis process of titanium liquid in industrial production.

Keywords: Titanium liquid hydrolysis; Metallurgical engineering; Response surface method; Average particle size; Hydrolysis efficiency