

Competition mechanisms in separation of vanadium and chromium with extraction method

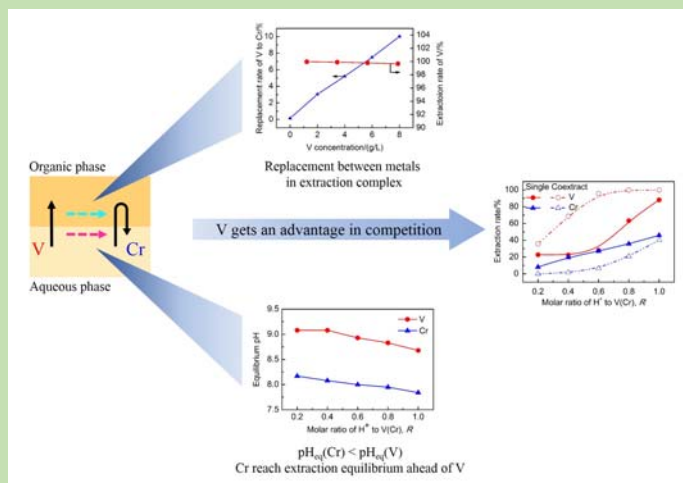
Ying SUN^{1,2}, Pengge NING^{2*}, Hongbin CAO^{1,2}, Wenzhao LIU²

1. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Beijing Engineering Research Center of Process Pollution Control, Key laboratory of Green Process and Engineering, Division of Environment Technology and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: In our country, a lot of chromium-bearing vanadium slag was produced in metallurgy and phosphorous chemical industries. The utilization of these resources to recover vanadium and chromium is not only a way to prepare high-value vanadium production, but also an efficient method to resolve the environmental pollution issue. For the best separation of vanadium(V) and chromium(IV), primary amine N1923 was used to extract V(V) selectively from V(V) and Cr(IV) aqueous solution with various concentrations ratios under different initial pH values. Besides, the interact between V(V) and Cr(IV) was investigated though comparing their extraction rate in complex solution and single solution respectively. The results indicated that their extraction rates both increased with the decrease of initial pH value in solution and primary amine N1923 created great selectivity on the separation of V(V) and Cr(IV). The higher Cr(IV) concentration was, the lower initial pH values was needed for the best separation efficiency. The extraction rate of V(V) in complex solution was higher than that in its single solution, but that of Cr(IV) was just on the contrary. Affected by V(V), the extraction rate of Cr(IV) in complex solution went up and then went down with time going. That was because Cr(IV) reach equilibrium pH value ahead of V(V) and part of Cr(IV) in organic phase could be reversed by V(V), where the competition mechanisms in separation of V(V) and Cr(IV) with extraction method was discussed that the combination abilities of the two metal with hydrogen ion and primary amine molecule were different. As a theory favour, the revelation of competition mechanisms in extraction makes great contribution to the separation of V(V) and Cr(IV), while this paper would guide the resourceful recovery of vanadium and chromium from waste slag in metallurgical industry and make great benefits in economy, environment and society.

Key words: vanadium; chromium; extraction; separation; competition



收稿: 2017-12-15, 修回: 2018-01-31, 网络发表: 2018-03-23, Received: 2017-12-15, Revised: 2018-01-31, Published online: 2018-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51425405), 国家科技支撑计划资助项目(编号: 2015BAB02B05)

作者简介: 孙颖(1992-), 女, 河北省唐山市人, 硕士研究生, 从事有色金属回收研究, Tel: 010-82545052, E-mail: 2547476673@qq.com; 宁朋歌, 通讯联系人, Tel: 010-82544879, E-mail: pging@ipe.ac.cn.

引用格式: 孙颖, 宁朋歌, 曹宏斌, 等. 萃取法分离钒铬的竞争机制. 过程工程学报, 2018, 18(5): 989-995.

Sun Y, Ning P G, Cao H B, et al. Competition mechanisms in separation of vanadium and chromium with extraction method (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(5): 989-995, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217427.

萃取法分离钒铬的竞争机制

孙颖^{1,2}, 宁朋歌^{2*}, 曹宏斌^{1,2}, 刘文昭²

1. 天津大学化工学院, 天津 300072

2. 中国科学院过程工程研究所环境技术与工程研究部绿色过程与工程重点实验室, 北京市过程污染控制工程技术研究中心, 北京 100190

摘要: 采用伯胺萃取法分离钒铬, 研究了不同 Cr/V 浓度比的钒铬溶液在一定初始 pH 值范围内的分离效果. 结果表明, 伯胺萃取法分离钒铬具有很好的选择性, V(V)和 Cr(IV)的萃取率均随溶液初始 pH 值降低而上升, 相同加酸比 $[H^+/V(Cr)]$ 摩尔比]下, 钒铬混合溶液中 V(V)萃取率高于其单金属溶液的萃取率, Cr(IV)萃取率低于其单金属溶液的萃取率, 且萃取率随时间延长先上升后下降.

关键词: 钒; 铬; 萃取; 分离; 竞争

中图分类号: TF841.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)05-0989-07

1 前言

钒、铬均为重要的战略物资. 钒是一种具有众多优异物理性能和化学性能的稀有金属^[1], 广泛用于冶金^[2]、航空航天、石油石化等工业部门和新材料领域^[3,4]. 铬是硬度最大的金属元素, 熔点较高, 主要应用于合金、电镀、金属陶瓷等领域. 钢中加铬、镍、锰等组成的不锈钢广泛应用于工业设备和日常生活. 我国冶金、黄磷生产和特钢冶炼添加剂等生产企业每年排放大量的钒铬废渣, 年排放总量接近 50 万吨. 高价钒铬具有强毒性, 可致毒致畸^[5,6], 对其资源化高值化回收利用具有重大的经济、环境和社会效益. 含钒铬废水废渣中, 由于钒与铬的物理化学性质极其相似, 选择性高效分离成为钒铬资源化利用的技术难题^[7].

含钒铬废渣焙烧、溶剂浸出后再分离的方法主要有萃取法^[8,9]、化学沉淀法^[10,11]、离子交换法^[12-14]和电渗析法^[15,16]. 还原沉淀法操作简单、钒回收率较高、工业应用最广, 但产品纯度低、耗酸量大; 离子交换法设备简单、操作简便、选择性好, 但周期长、产生的废水量大; 电解法不产生二次污染, 但耗电、出水水质差, 且需消耗大量铁板; 萃取法工艺简单、萃取剂可循环使用、分离效果好、产品纯度高、处理量大, 是具有较高竞争力的资源化处理方法. 20 世纪 80 年代, Yu 等^[17]指出伯胺在近中性条件下可选择性萃取 V(V), 实现溶剂化萃取分离 V(V)和 Cr(IV), 单级萃取分离因子高达 170, 是一种较理想的分离方法. 溶剂化萃取是指伯胺分子与金属含氧酸分子以氢键缔合而萃取, 2000 年后得到发展和工业应用, 其工艺流程如图 1 所示.

研究^[18-21]表明, V(V)和 Cr(IV)在溶剂化萃取过程中均可结合溶液中的 H^+ 形成相应的分子与伯胺结合. 尽管钒具萃取优先性, 但 H^+ 量直接影响伯胺对二者的萃

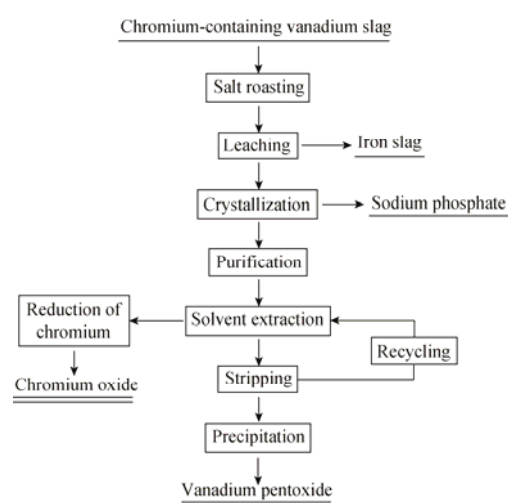


图 1 钒铬废渣资源化回收工艺流程

Fig.1 Flow chart for the resourceful utilization of the chromium-bearing vanadium slag

取量. 对特定的钒铬体系, 合理控制溶液初始 pH 值是提高萃取选择性、深度分离钒铬的关键. 但不同来源的含铬钒渣中钒、铬含量差别较大, 且经不同焙烧、浸出得到不同的钒铬溶液体系, 离子经水解聚合后其组分差异更大, 加大了钒、铬高品质回收的难度. 因此, 研究不同组分钒铬体系中 2 种金属的溶剂化萃取意义重大.

本工作根据 V(V)和 Cr(IV)组分的差异性, 结合溶剂化萃取中金属含氧酸根分子化的特点, 用伯胺 N1923 对不同浓度的钒铬混合溶液在不同初始 pH 值下进行萃取, 研究了二者在萃取过程中的竞争机制, 尤其是 V(V)对萃取 Cr(IV)的抑制作用, 可指导钒铬废渣的清洁化处理和二次资源的高值化回收.

2 实验

2.1 材料与试剂

实验用材料与试剂见表 1.

表 1 实验用材料与试剂
Table 1 Materials and chemical reagents used in this work

Chemical reagent	Molecular mass	Source	Mass purity/%
NaVO ₃	121.93	Aladdin, Shanghai, China	≥99
Na ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O	234.03	Xilong Chemical Plant, China	≥99
Ultra-pure water	18.02	Homemade from Milli-Q Direct 8 (Merck Millipore)	≥99.99
H ₂ SO ₄	98.08	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China	95~98
NaOH	40.00	Xilong Chemical Plant, China	≥96
N1923	310.30 (average)	Chengdu AiKe Chemical Reagent Co., Ltd., China	≥98
Kerosene	210~240	Huihong Nonferrous Metal Company, China	Sulfonated

2.2 实验设备与分析仪器

DF-101S 型集热式磁力加热搅拌器(金坛市万华实验仪器厂), FE-20 型 pH 计(瑞士梅特勒-托利多公司), 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国热电公司).

2.3 实验方法

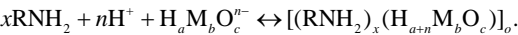
将一定质量的 NaVO₃ 和 Na₂CrO₄·4H₂O 溶于水, 用 50vol% 硫酸溶液和 2 mol/L NaOH 调节 pH 值. 取 20 mL V(V)和 Cr(IV)混合溶液与 20 mL 用煤油稀释的 15vol% 伯胺 N1923 萃取剂混合, 置于磁力加热搅拌器中, 25 °C 下以转速 600 r/min 搅拌 5 min, 静置分层后取萃余液测定平衡 pH 值和金属剩余量. 有机相中元素含量由物料守恒计算得出, 实验数据为 3 组平行实验的平均值. 水相中金属元素含量由 ICP-OES 测得, 分别在最适波长下测定且线性精度不低于 0.9999, 射频功率 1150 W, 泵速 50 r/min, 雾化器气体流量 0.60 L/min, 氩气辅助气流量 0.5 L/min.

3 结果与讨论

3.1 不同比例 V(V)和 Cr(IV)溶液的最适初始 pH 值

溶液的初始 pH 值是溶剂化萃取法分离 V(V)和 Cr(IV)的关键. 保持 V(V)浓度恒定(8 g/L), 改变 Cr(IV)浓度(1~6 g/L)使溶液中钒铬浓度比(*r*)不同. 将 V(V)和

Cr(IV)混合溶液在不同初始 pH 值(3.5~7)下充分搅拌后静置, 待两相充分分层后取样分析, V(V)和 Cr(IV)的萃取率如图 2 所示. 为验证实验结果的准确性和普适性, 将原溶液中各组分浓度提升至原来的 1.5 倍, 其它条件不变, V(V)和 Cr(IV)的萃取率如图 3 所示. 结果表明, 溶液初始 pH 值越小, 越有利于 V(V)和 Cr(IV)萃取, Cr(IV)萃取率较低. 当 $r < 3/8$ 时, 随初始 pH 值降低, V(V)萃取率持续升高, Cr(IV)萃取率始终接近 0; 当 $r > 4/8$ 时, 随 pH 值降低, V(V)萃取率接近 100%, Cr(IV)萃取率也有小幅度上升. V(V)萃取率不再上升或上升幅度很小时, Cr(IV)萃取率才有所上升, 表明 V(V)在该体系中具有萃取优先性. 伯胺溶剂化萃取的原理是金属含氧酸分子以氢键缔合方式与伯胺分子结合形成络合物^[19], 反应方程式如下:



H⁺是重要的反应物, 金属含氧酸根离子只有与 H⁺结合才能生成相应的分子进而与伯胺分子络合, 且溶液中 H⁺量影响金属含氧酸根离子形成, 溶液 pH 值越低, 越易生成聚合度较高的金属含氧酸根离子, 电荷密度低的金属含氧酸离子易被溶剂化萃取^[17]. 聚合度较高的钒酸根离子电荷密度往往较低, 因此, 溶液中 H⁺通过促进高聚合度金属含氧酸根离子和金属含氧酸分子形成

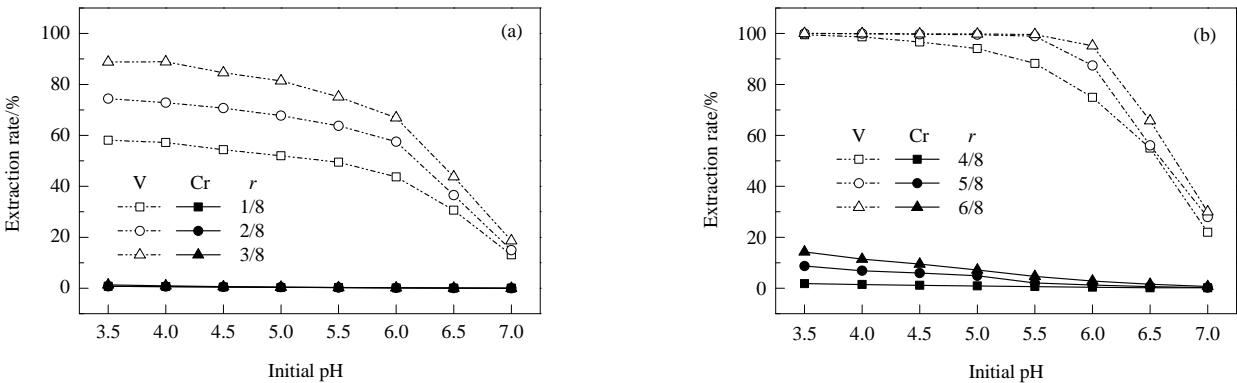


图 2 V(V)浓度为 8 g/L 时不同 V/Cr 浓度比(*r*)的溶液中不同初始 pH 值下 V(V)和 Cr(IV)的萃取率
Fig.2 Extraction rates of V(V) and Cr(IV) with various concentration ratios (*r*) of V to Cr under different initial pH values in the solution of the initial concentration of V(V) was 8 g/L

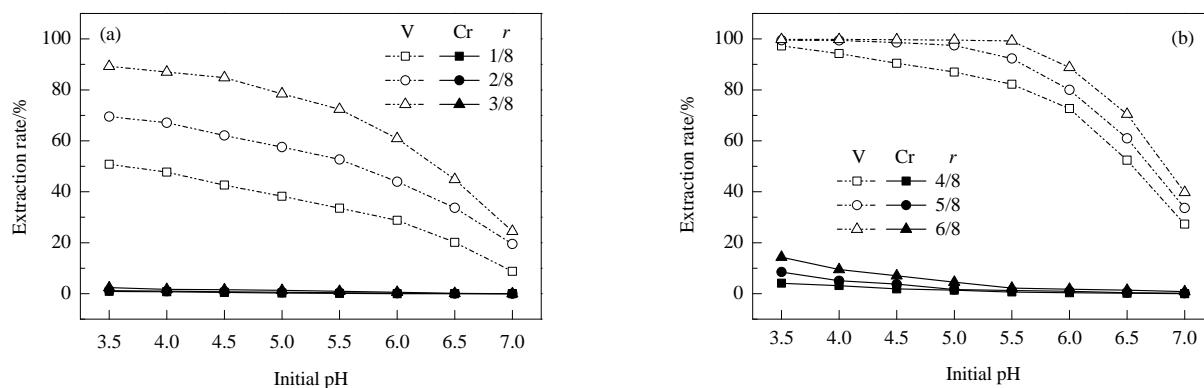


图 3 V(V)浓度为 12 g/L 时不同 V/Cr 浓度比(r)的溶液中不同初始 pH 值下 V(V)和 Cr(IV)的萃取率

Fig.3 Extraction rates of V(V) and Cr(IV) with various concentration ratios (r) of V to Cr under different initial pH values in the solution of the initial concentration of V(V) was 12 g/L

提高金属萃取率. 相同初始 pH 值下, 钒铬浓度比 r 越大, V(V)和 Cr(IV)的萃取率越高. V(V)的初始浓度和初始 pH 值固定, Cr(IV)的初始浓度越高, V(V)和 Cr(IV)的萃取率越大, 这可能与 Cr(IV)的水解作用有关. 溶液中的 CrO_4^{2-} 经 pH 值调节后结合大量 H^+ 生成 HCrO_4^- , Cr(IV)初始浓度较高的溶液为达到相同初始 pH 值需加入更多 H^+ , 所以钒铬浓度比 r 越大, V(V)和 Cr(IV)的萃取率越高.

3.2 V(V)和 Cr(IV)的竞争萃取

用伯胺 N1923 溶剂化萃取分离 V(V)和 Cr(IV)的效果较好, V(V)表现出较明显的萃取优先性, 为此, 有必要深入研究 V(V)与 Cr(IV)的竞争萃取. 伯胺溶剂化萃取过程中, 金属含氧酸根离子竞争结合水相中的 H^+ 和有机相中的伯胺分子, 结合能力决定了金属的萃取优先性.

3.2.1 单一萃取与共同萃取的比较

V(V)和 Cr(IV)同时被萃取时, V(V)优先 Cr(IV)被萃取. 等量 V(V)和 Cr(IV)的单一萃取和共同萃取结果如图 4 所示. 在 V(V)和 Cr(IV)的单金属溶液中, 相同加酸比 $[\text{H}^+/\text{V}(\text{Cr})]$ 摩尔比 R 下 V(V)萃取率高于 Cr(IV), 且 V(V)萃取率随加酸量增加呈非线性增长, Cr(IV)萃取率呈线性增长, 加酸量直接影响 V(V)和 Cr(IV)的萃取率. 在混合溶液中, 加酸较少时 V(V)萃取率比单独萃取时显著提升, Cr(IV)萃取率比单独萃取时下降. 由此可知, V(V)与 H^+ 的结合能力高于 Cr(IV), V(V)被优先萃取, 而 Cr(IV)的萃取一定程度上受到 V(V)抑制.

3.2.2 V(V)与 Cr(IV)共同萃取

为深入研究 V(V)和 Cr(IV)间的竞争关系, 动态监测了 2 种金属的萃取过程. 图 5 为初始 pH 为 4 时含 8 g/L V(V)和 6 g/L Cr(IV)的水溶液的萃取率和溶液 pH 值. 可以看出, V(V)萃取率持续上升, 而 Cr(IV)萃取率先上升

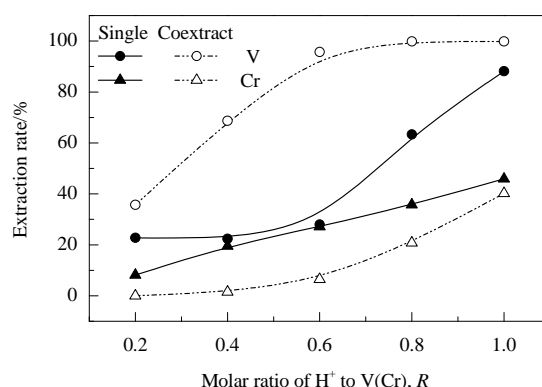


图 4 V(V)和 Cr(IV)的单一萃取和共同萃取结果

Fig.4 Comparison between single extraction and co-extraction of V(V) and Cr(IV)

后下降, 溶液 pH 值不断上升后趋于平缓. 共同萃取时 Cr(IV)萃取率先上升后下降的趋势明显, 不同于单金属萃取率随时间不断上升的趋势, 可见, 混合体系中 V(V)使 Cr(IV)的萃取率随反应时间增加而下降.

3.3 共同萃取中 V(V)降低 Cr(IV)萃取率的原理

3.3.1 V(V)和 Cr(IV)萃取平衡 pH 值的差异

溶液中 V(V)和 Cr(IV)萃取需不断消耗 H^+ , 当 H^+ 不足以维持萃取时反应达到平衡, 此时溶液的 pH 值即为萃取平衡 pH 值. 由于萃取反应的可逆性, 如果萃取达平衡后溶液的 pH 值受某些因素影响继续上升, 萃取平衡将向反方向移动, 导致被萃元素萃取率降低. 图 6 为等量 V(V)和 Cr(IV)在相同加酸比(R)下萃取后溶液的平衡 pH 值, 表明在不同加酸比下, V(V)的平衡 pH 值始终高于 Cr(IV). 此实验可模拟 V(V)与 Cr(IV)的共同萃取过程, 随溶液中 H^+ 量减少, Cr(IV)萃取达平衡后, V(V)的萃取依然进行, 溶液 pH 值继续上升, 导致 Cr(IV)的萃取平衡被破坏并向反方向移动.

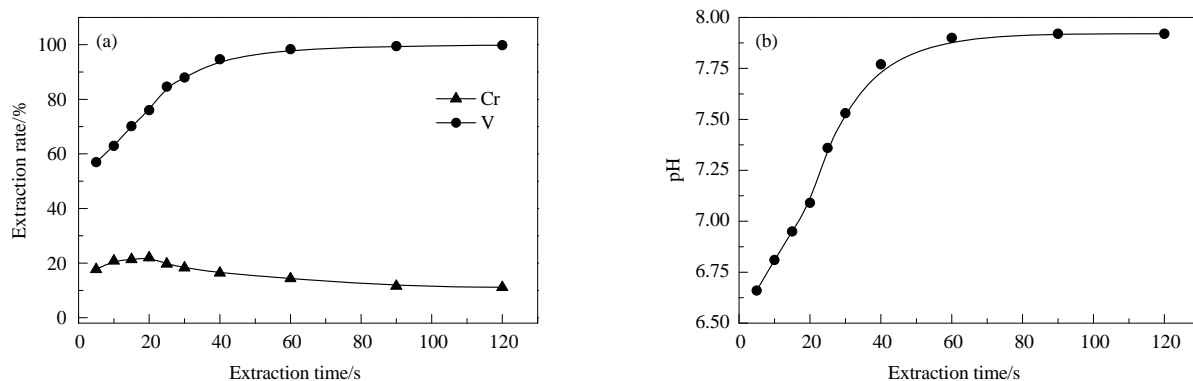


图5 8 g/L V(V)和 6 g/L Cr(IV)在初始 pH=4 时共同萃取的萃取率和 pH 值

Fig.5 Extraction rates and pH of 8 g/L V(V) and 6 g/L Cr(IV) under the initial pH=4 in co-extraction process

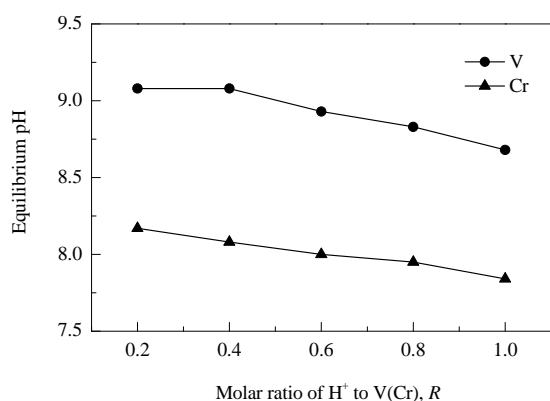


图6 相同加酸比下 V(V)和 Cr(IV)的萃取平衡 pH 值

Fig.6 Equilibrium pH values of V(V) and Cr(IV) with the same addition of H^+

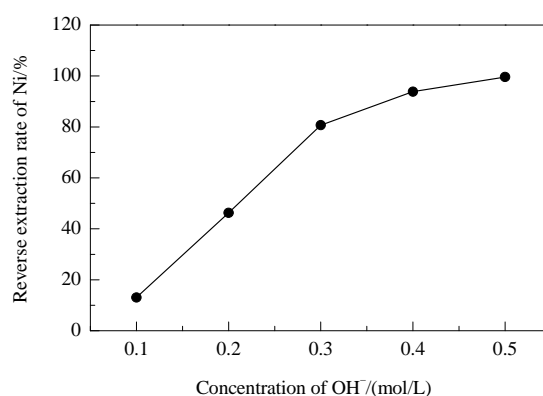


图7 OH^- 对铬酸萃合物的反萃率

Fig.7 Reverse extraction rates of Cr(IV) with various concentrations of OH^-

在共萃取前期, H^+ 充足, 2 种金属均可结合 H^+ 而被萃取, 竞争仅局限于水溶液中游离的 H^+ . 萃取后期游离 H^+ 急剧减少, V(V)结合 H^+ 的范围扩展到已被萃取的铬酸中的 H^+ . 图7体现了铬酸萃合物对碱性水溶液的不稳定性即溶剂化萃取的可逆性. V(V)不断萃取使溶液 pH 值持续上升, 导致含铬萃合物中的铬酸不断解离出 H^+ , 铬酸根离子从伯胺分子上脱落, 铬的萃取率逐渐下降. 尽管这是由于铬酸的解离所致, 但溶液 pH 值上升是因为 V(V)被萃取不断消耗 H^+ , 所以 Cr(IV)的萃取率下降是 V(V)与 Cr(IV)对 H^+ 竞争的结果.

3.3.2 钒酸对萃合物内铬酸分子的置换

由于铬酸分子的解离作用, 铬酸-伯胺络合物对碱性溶液不稳定. 在萃合物内, 连接铬酸分子和伯胺分子的氢键的稳定性需进一步研究. V(V)和 Cr(IV)同萃取时, Cr(IV)的萃取率下降也可能是钒酸分子将含铬萃合物内的铬酸整体置换的结果. 为此, 将富铬有机相 [Cr(IV)浓度 18.76 g/L]与不同浓度且 $r=1$ 的 V(V)溶液充分接触, V(V)的萃取相和有机相中 Cr(IV)的置换率和反

应前后水相的 pH 值如图8所示.

富铬有机相由伯胺萃取酸性铬溶液得到, 萃取平衡 pH 值为 6.32. 钒溶液与富铬有机相接触前在钒溶液中加入足量酸可排除过高的 pH 值对含铬萃合物稳定性的影响. 由图8(b)可知各反应体系 pH 值始终低于 6.32, 确保了钒浓度为实验的唯一影响因素. 由图8(a)可以看出, 钒对铬的置换率随钒溶液浓度增大而增大, 且水相中的钒都能被完全萃取. 有机相中仅含 15vol% 伯胺 N1923, 且铬含量较高, 有机相中自由伯胺分子较少, 当萃取的钒溶液浓度逐渐增大时, 自由伯胺分子量不能满足大量钒酸分子结合的需求, 部分钒酸分子与铬酸-伯胺络合物中的伯胺结合, 将铬酸分子置换下来并使其进入水相.

3.3.3 萃取原理讨论

V(V)与 Cr(IV)平衡 pH 值的差异本质上是金属离子对 H^+ 结合能力不同, 是二者在萃取过程中反应形成金属含氧酸的竞争. 钒酸分子能置换萃合物内的铬酸分子是因为 2 种分子与伯胺的结合能力不同, 钒酸分子与伯胺形成的氢键更稳定, 这是 V(V)与 Cr(IV)在萃取过程

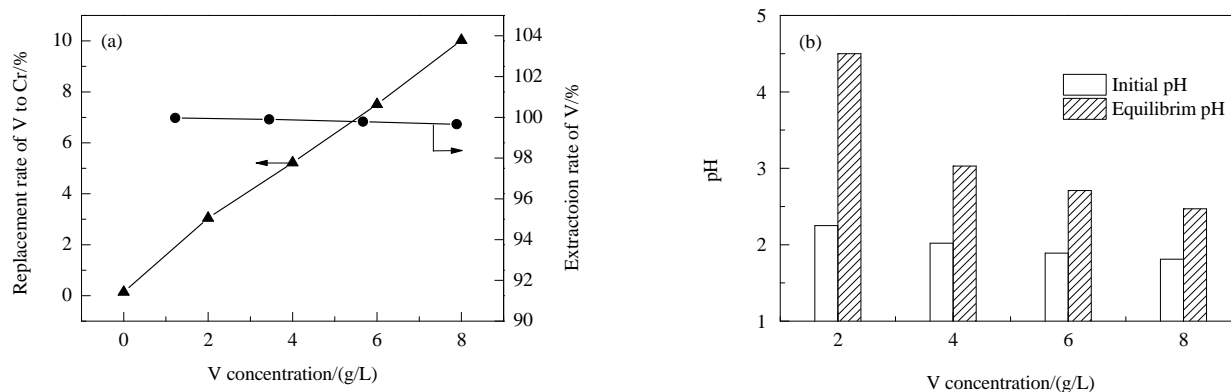


图 8 V(V)的萃取率、有机相中 V(V)对 Cr(IV)的置换率和反应前后水相 pH 值

Fig.8 Extraction rate of V(V), replacement rate of V(V) to Cr(IV), initial pH and equilibrium pH in aqueous phase

中含氧酸分子与伯胺结合的竞争, 以上两点都是 V(V)与 Cr(IV)共同萃取后期 Cr(IV)萃取率下降的原因. 萃取前期, 自由 H^+ 和伯胺分子充足, 尽管 V(V)的萃取更占优势, 但 V(V)与 Cr(IV)的萃取率均逐渐上升. 当自由 H^+ 和伯胺分子被消耗殆尽时, 钒则争夺铬酸萃合物中的 H^+ 和伯胺分子.

V(V)对含铬萃合物中氢离子和伯胺分子的竞争作用同时存在, 但本工作认为 V(V)对含铬萃合物中 H^+ 的竞争是 Cr(IV)萃取率下降的主要原因, 也是 V(V)与 Cr(IV)分离的先决条件. 萃取法分离 V(V)和 Cr(IV)时萃取剂通常是过量的, 萃取终止是因为溶液中 H^+ 过少, 且在任一共同萃取过程中 Cr(IV)的萃取率都下降. 由图 8 可看出 V(V)对 Cr(IV)的置换率仅为 10%, 所以 Cr(IV)的萃取率下降主要是因为 V(V)的萃取平衡 pH 值高于 Cr(IV). 在氢键缔合萃取中金属对 H^+ 的结合能力直接决定了其被萃能力.

4 结 论

在不同初始 pH 值下用伯胺 N1923 溶剂化萃取不同浓度比的 V(V)与 Cr(IV)混合溶液, 研究了二者共同萃取过程, 得出如下结论:

(1) 伯胺优先萃取 V(V), V(V)和 Cr(IV)的萃取率均随溶液初始 pH 值降低而上升, 初始 pH 值是 V(V)与 Cr(IV)分离的关键. 相同初始 pH 值下, 钒铬浓度比越高, V(V)和 Cr(IV)的萃取率越高.

(2) 与单金属萃取相比, 共同萃取时在相同加酸比下 V(V)萃取率增大, Cr(IV)萃取率下降, V(V)优先萃取.

(3) 共同萃取中 V(V)萃取率随时间延长不断上升, 直至达反应平衡, Cr(IV)的萃取率在 V(V)的影响下随时间延长先上升后下降.

(4) 基于溶剂化萃取原理, 钒酸根对水相中 H^+ 和有机相中伯胺分子的结合能力均强于铬酸根.

参考文献

- [1] Moskalyk R R, Alfantazi L A M. Processing of vanadium: a review [J]. *Miner. Eng.*, 2003, 16(9): 793–805.
- [2] Erden M A, Gunduz S, Karabulut H, et al. Effect of vanadium addition on the microstructure and mechanical properties of low carbon micro-alloyed powder metallurgy steels [J]. *Materials Testing*, 2016, 58(5): 433–437.
- [3] Yan Y, Li B, Guo W, et al. Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors [J]. *J. Power Sources*, 2016, 329(8): 148–169.
- [4] 张冬清, 李运刚, 张颖异. 国内外钒钛资源及其利用研究现状 [J]. *四川有色金属*, 2011, 99(2): 1–6.
Zhang D Q, Li Y G, Zhang Y Y. The current research situation of vanadium and titanium resources and its utilization at home and abroad [J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2011, 99(2): 1–6.
- [5] Domingo J L. Vanadium: a review of the reproductive and developmental toxicity [J]. *Reprod. Toxicol.*, 1996, 10(3): 175–182.
- [6] Costa M, Klein C B. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans [J]. *Crit. Rev. Toxicol.*, 2006, 36(2): 155–163.
- [7] Yang K, Zhang X Y, Tian X D, et al. Leaching of vanadium from chromium residue [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(1/4): 7–11.
- [8] Jing X H, Ning P G, Cao H B, et al. High-performance recovery of vanadium(V) in leaching/aqueous solution by a reusable reagent—primary amine N1519 [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5(4): 3096–3102.
- [9] Ji Y L, Shen S B, Liu J H, et al. Green and efficient process for extracting chromium from vanadium slag by an innovative three-phase roasting reaction [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5(7): 6008–6015.
- [10] Wang M Y, Chen B F, Huang S, et al. A novel technology for vanadium and chromium recovery from V–Cr-bearing reducing slag [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171(8): 116–122.
- [11] Wang G Y, Zhang B G, Li S, et al. Simultaneous microbial reduction of vanadium(V) and chromium(VI) by shewanella loihica PV-4 [J]. *Bioresour. Technol.*, 2017, 227(3): 353–358.
- [12] 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(4): 31–35.
- [13] Cavaco S A, Fernandes S, Augusto C M, et al. Evaluation of

- chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 169(1/3): 516–523.
- [14] 李鸿义, 李翠, 张梦, 等. 离子交换法分离溶液中钒与铬的研究 [J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(3): 5–9.
- Li H Y, Li C, Zhang M, et al. Study on separation of vanadium and chromium by ion exchange resin [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(3): 5–9.
- [15] Liu S Y, Wang L J, Chou K C. A novel process for simultaneous extraction of iron, vanadium, manganese, chromium, and titanium from vanadium slag by molten salt electrolysis [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55(50): 12962–12969.
- [16] 蒋霖. 钒铬溶液中钒铬提取及分离工艺研究进展 [J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(6): 52–59.
- Jiang L. Research progress of the separation process of vanadium and chromium from solution containing vanadium and chromium [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(6): 52–59.
- [17] Yu S Q, Meng X S, Chen J Y. Solvent-extraction of vanadium(V) from aqueous-solutions by primary amines [J]. *Sci Sin B*, 1982, 25(2): 113–123.
- [18] Nayl A A, Aly H F. Solvent extraction of V(V) and Cr(III) from acidic leach liquors of ilmenite using aliquat 336 [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, 25(12): 4183–4191.
- [19] 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]. *Sep. Purif. Technol.*, 2014, 137(11): 109–115.
- [20] Wen J W, Liu F, Cao H B, et al. Insights into the extraction of various vanadium species by primary amine [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173(11): 57–62.
- [21] Ning P G, Lin X, Wang X Y, et al. High-efficient extraction of vanadium and its application in the utilization of the chromium-bearing vanadium slag [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, 301(4): 132–138.