

## N235 从废催化剂沉钒废液中回收钒

朱军<sup>1</sup>, 郭梅<sup>1</sup>, 刘心海<sup>1</sup>, 徐翌童<sup>1</sup>, 李小鹏<sup>1</sup>, 刘丹阳<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西宝德赛肯光电材料有限公司, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 这是一篇冶金工程领域的论文。针对陕西某炼锌厂废催化剂的沉钒废液, 通过溶剂萃取法除杂并回收沉钒废液中的钒, 考查 N235 体积分数、萃取相比、萃取时间、萃取级数等对钒萃取率的影响。结果表明: 采用 30%N235+5%TBP+65% 的磺化煤油的萃取体系经过四级逆流萃取, 萃取相比  $V_O/V_A=2:1$ , 萃取时间  $t=5$  min, 钒的萃取率为 95.68%; 反萃取剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  体积分数为 5%, 反萃相比  $V'_O/V'_A=4:1$ , 反萃时间  $t=4$  min, 经三级逆流反萃取, 钒的反萃取率为 98.25%。

**关键词:** 冶金工程; 沉钒废液; 钒; 萃取; N235; 磺化煤油

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.017

中图分类号: TD981;X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0118-05

**引用格式:** 朱军, 郭梅, 刘心海, 等. N235 从废催化剂沉钒废液中回收钒[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 118-122.

ZHU Jun, GUO Mei, LIU Xinhai, et al. N235 recovers vanadium from waste solution of vanadium precipitation by spent catalyst[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 118-122.

钒作为一种重要的战略性金属资源, 因其独特的物理和化学性能, 被广泛应用于冶金、航空航天、化工、电池等领域, 其中 95% 左右钒应用在冶金工业中<sup>[1-2]</sup>。我国是世界上最大的钒资源消费国, 随着经济和科技的不断进步, 钒市场需求和应用领域将继续扩大, 需开发更多的含钒原料用于钒的生产<sup>[3-4]</sup>。废催化剂是一种典型的固体废弃物, 而钒基催化剂的产出是冶炼烟气制备硫酸生产中不可避免的<sup>[5]</sup>。烟气制酸废催化剂中  $\text{V}_2\text{O}_5$  含量占 5%~6%, 与矿石相比其钒含量高、结构简单, 容易提取且具有很高的经济价值<sup>[6-8]</sup>。

陕西某炼锌厂的废催化剂经过硫酸浸出, 得到含量 35.4 g/L 的四价钒浸出液, 氧化沉钒煅烧得到纯度为 97.5% 以上的  $\text{V}_2\text{O}_5$  产品, 但沉钒率仅为 71%, 回收率较低。沉钒废液含钒 10.23 g/L, 如果能将回收对企业有重大意义。目前, 低浓度钒的分离富集有化学净化法、离子交换法和溶剂萃取法等<sup>[9]</sup>。化学净化法药剂消耗大, 并且钒损失率较高; 离子交换法成本高、工业化程度低; 溶

剂萃取法具有选择性高、金属回收率高, 广泛应用于酸浸液提钒。常用的萃取剂有磷酸酯类、有机胺类和混合脂肪酸类等。磷酸酯类常用的是 P204 (阳离子萃取剂),  $\text{H}^+$  和  $\text{VO}^{2+}$  发生交换富集钒<sup>[10]</sup>; 有机胺类常用的是 N235, 主要萃取以阴离子形式存在的钒, 单级萃取率高, 不萃取其他离子。

## 1 实验

### 1.1 实验原料、仪器

实验原料: 本实验采用陕西某炼锌厂的沉钒废液, 其中钒以五价阴离子存在, 采用 N235 进行回收提高回收率, 原料主要化学成分见表 1。

表 1 主要化学成分/(g/L)

| Table 1 Main chemical constituents |       |              |               |                  |
|------------------------------------|-------|--------------|---------------|------------------|
| V                                  | TFe   | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
| 10.23                              | 30.41 | 2.59         | 1.83          | 12.79            |

主要试剂: N235, TBP, 硫酸, 磺化煤油, 氢氧化钠, 碳酸钠, 去离子水。

收稿日期: 2022-09-25

作者简介: 朱军 (1963-), 男, 教授, 博士, 研究方向为冶金资源综合利用。

主要仪器: 分液漏斗, JJ-1 精密增力电动搅拌器。

## 1.2 实验方法

有机相的配制: 在萃取前先对 N235 进行预处理, 用 1 mol/L 的硫酸按照 1:1 的相比对 N235 进行酸化。被酸化的 N235 与 TBP 和磺化煤油按照一定比例搅拌 5 min, 得到有机相。

萃取实验: 将沉钒废液与有机相按照一定相比搅拌, 待反应结束后将混合溶液置于分液漏斗中静置分层, 分相得到负载有机相和萃余液, 用硫酸亚铁铵溶液滴定测量萃余液中钒的含量。

反萃实验: 将负载有机相与反萃剂按照一定相比混合搅拌一段时间, 待反应结束后在分液漏斗中静置分层, 分相得到钒富集液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取实验

#### 2.1.1 N235 体积分数对钒萃取率的影响

实验条件: 废液 100 mL, 萃取相比  $V_O/V_A=2:1$ , 萃取时间  $t=5$  min, 30 °C 下单级萃取。探究不同体积分数的 N235 对钒萃取率的影响, 实验结果见图 1。

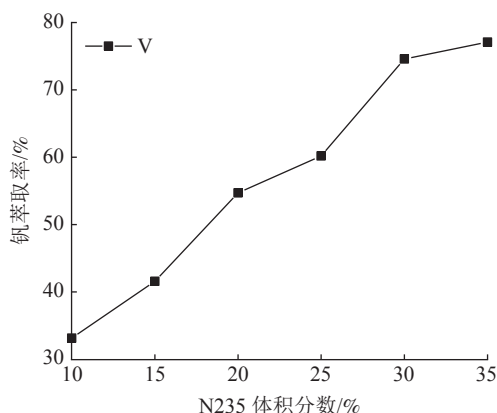


图 1 N235 体积分数对钒萃取率的影响

Fig.1 Effect of N235 volume fraction on vanadium extraction rate

由图 1 可以看出, N235 的体积分数对钒萃取率影响较大。当 N235 的体积分数为 10% 时, 钒的萃取率只有 33.56%, 随着 N235 体积分数的增加, 有机相与废液接触比增大, 萃取正向进行, 钒的萃取率逐渐增加, 当 N235 的体积分数为 30% 时, 钒的萃取率达到 75% 以上, 继续增加 N235 的体积分数, 钒的萃取率虽然增加但萃取速率减

小。N235 的体积分数增加的同时也会增大有机相的粘性, 水相和有机相分离过程中会出现乳化现象, 导致分离时间过长, 另一方面还会使更多的杂质离子进入到有机相中。因此, 选取 N235 的体积分数为 30%。

#### 2.1.2 萃取相比对钒萃取率的影响

实验条件: 废液 100 mL, 萃取体系组成: 30%N235+5%TBP+65% 磺化煤油, 萃取时间  $t=5$  min, 30 °C 下单级萃取, 探究不同萃取相比  $V_O/V_A$  对钒萃取率的影响, 实验结果见图 2。

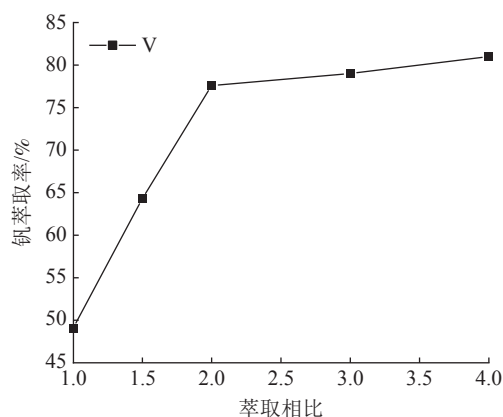


图 2 萃取相比对钒萃取率的影响

Fig.2 Effect of extraction ratio on vanadium extraction rate

由图 2 可以看出, 随着萃取相比  $V_O/V_A$  的增加, 钒的萃取率几乎呈直线增长。因为萃取剂用量增大, 萃取体系萃取能力增强, 当萃取相比  $V_O/V_A=2$  时, 钒的萃取率达到 75%, 之后随着萃取相比的增加, 钒的萃取率增长速度减缓。在选择萃取相比时, 较高的萃取相比可以提高钒的单级萃取率, 减少萃取级数, 但会增加萃取剂的用量; 选择较低的相比, 萃取级数增加, 流程也会更长。本实验萃原液中钒的浓度较高, 为了高效富集钒, 选取萃取相比  $V_O/V_A=2$ 。

#### 2.1.3 萃取时间对钒萃取率的影响

实验条件: 废液 100 mL, 萃取体系组成: 30%N235+5%TBP+65% 磺化煤油, 萃取相比  $V_O/V_A=2$ , 30 °C 下单级萃取, 探究不同萃取时间对钒萃取率的影响, 实验结果见图 3。

由图 3 可知, 钒的萃取率随着萃取时间的增加不断上升, 在萃取 2 min 后, 萃取率仅为 29.9%, 增加萃取时间, 当萃取 5 min 后, 钒的萃取率达到 78.58%, 之后随着萃取时间的增加, 钒的萃取率增加幅度较小最后趋于稳定。因为开始水相中

钒离子浓度较高,萃取反应正向进行,5 min 内萃取体系达到平衡状态,因此萃取时间确定在 5 min 较好。

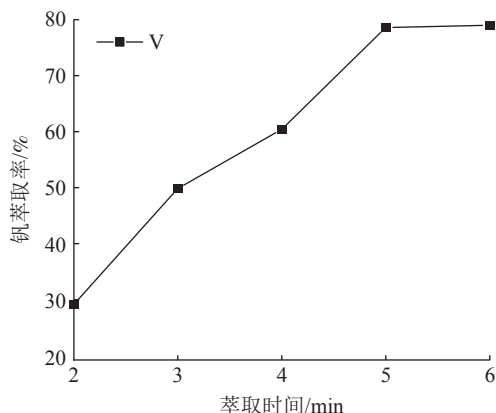


图3 萃取时间对钒萃取率的影响

Fig.3 Effect of extraction time on vanadium extraction rate

#### 2.1.4 萃取级数对钒萃取率的影响

实验条件:废液 100 mL,萃取剂体系组成:30%N235+5%TBP+65% 磺化煤油,萃取相比  $V_O/V_A=2$ , 30 °C 下萃取 5 min,探究逆流萃取级数对钒萃取率的影响,实验结果见图 4。

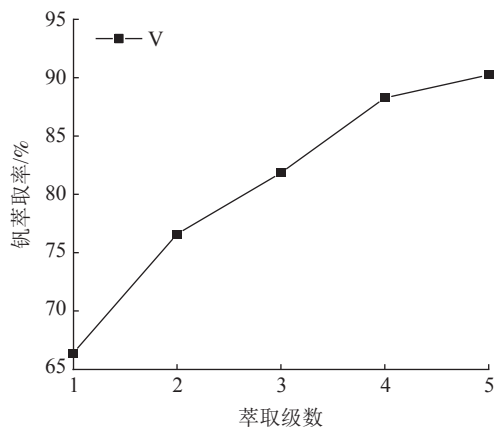


图4 萃取级数对钒萃取率的影响

Fig.4 Effect of extraction order on vanadium extraction rate

由图 4 可以看出,随着逆流萃取级数的增加,钒的萃取率有明显的变化。经过四级逆流萃取之后,萃余液中钒的含量为 0.44 g/L,钒萃取率达到 95.68%。继续增加萃取级数,钒的萃取率变化不大,而且会造成有机相浪费。因此萃取级数选用四级较合适。

## 2.2 反萃取实验

### 2.2.1 反萃剂浓度对钒反萃取率的影响

钒的负载有机相经过反萃取进一步富集,反萃剂选择  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,实验条件:饱和有机相 120 mL,

反萃相比  $V'_O/V'_A=2:1$ ,反萃时间  $t=5$  min, 30 °C 下单级萃取,探究不同浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对反萃取率的影响,实验结果见图 5。

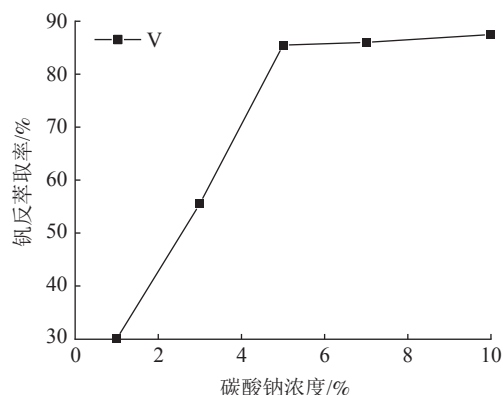


图5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度对钒反萃取率的影响

Fig.5 Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration on vanadium stripping rate

由图 5 可知,随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度的增加,钒的反萃取率逐渐上升。但是在萃取过程中,萃钒的同时共萃了一部分硫酸<sup>[1]</sup>,当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度为 5% 后,有机相中的硫酸与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  进行反应,继续增加反萃剂浓度,钒的萃取率变化不大,在实际生产中多采用多级反萃或多级逆流反萃来提高钒的反萃取率,同时为了避免反萃剂的浪费,选择 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液较合适。

### 2.2.2 反萃相比对钒反萃取率的影响

实验条件:饱和有机相 120 mL, 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,反萃时间  $t=5$  min, 30 °C 下单级萃取,不同反萃相比  $V'_O/V'_A$  对反萃取率的影响结果见图 6。

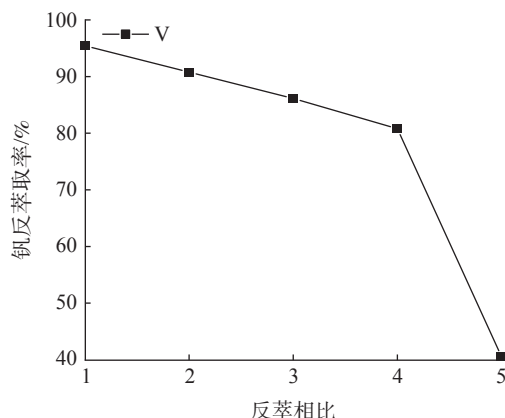


图6 反萃相比对钒反萃取率的影响

Fig.6 Effect of stripping ratio on vanadium stripping rate

由图 6 看出,反萃相比  $V_O/V_A$  与反萃取率呈负相关。随着相比的增加,负载钒的有机相增

多,但是反萃剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的反萃能力有限,当达到反萃剂的负载量后,钒的反萃取率逐渐降低。若选择较高的相比,一方面会造成反萃的不彻底,另一方面会导致有机相中毒,不利于有机相循环使用;若选用较低的相比,虽然可以起到提高反萃取率的作用,但是会降低反萃富集钒的作用。为了保证钒反萃取率的同时使反萃剂高效利用,有效富集钒,选取反萃相比  $V'_O/V'_A=4:1$ 。

### 2.2.3 反萃时间对钒反萃取率的影响

实验条件:饱和有机相 120 mL, 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,反萃相比  $V'_O/V'_A=4:1$ , 30 °C 下单级萃取,探究不同反萃时间对反萃取率的影响,实验结果见图 7。

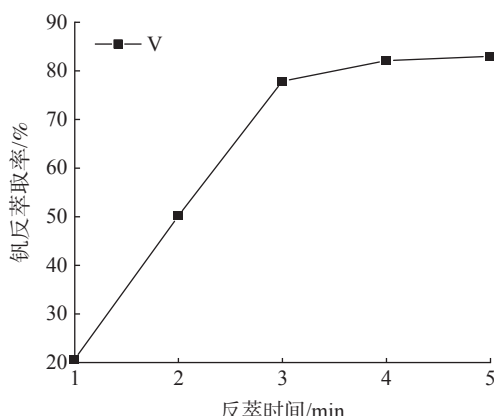


图 7 反萃时间对钒反萃取率的影响

Fig.7 Effect of stripping time on vanadium stripping rate

由图 7 可以看出,在反萃前期,钒的反萃取率受时间影响较大,反应过程中,有机相中的钒进入到反萃剂中,反萃剂中钒离子浓度不断升高。当反萃进行 4 min 后,反萃取率增长幅度缓慢,逐渐趋于稳定状态,说明此时反萃取体系基本达到平衡状态,因此反萃取时间选择 4 min 较好。

### 2.2.4 反萃级数对钒反萃取率的影响

实验条件:饱和有机相 120 mL, 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,反萃相比  $V'_O/V'_A=4:1$ , 30 °C 下反萃 4 min,探究逆流反萃级数对反萃取率的影响,实验结果见图 8。

由图 8 可以看出,随着反萃级数的增加,反萃率不断上升。在三级逆流反萃取前,反萃级数对钒的反萃取率的影响较大,当进行到三级逆流反萃后,钒的反萃取率已经达到 98.25%,继续增加反萃级数,反萃取率变化幅度很小,因此选用三级逆流反萃为宜。

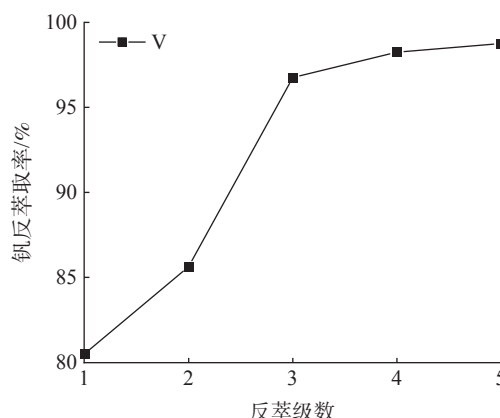


图 8 反萃级数对钒反萃取率的影响

Fig.8 Effect of stripping stages on vanadium stripping rate

## 3 结 论

(1) 根据沉钒废液和萃取剂的特点及性质选用的萃取体系为: N235 为萃取剂、TBP 为改性剂、磺化煤油为稀释剂,反萃剂选用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。

(2) 在 30%N235+5%TBP+65% 磺化煤油的萃取剂体系中进行四级逆流萃取,萃取相比  $V_O/V_A=2:1$ ,萃取时间  $t=5$  min,钒的萃取率为 95.68%;反萃剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液体积分数为 5%,反萃相比  $V'_O/V'_A=4:1$ ,反萃时间  $t=4$  min,经三级逆流反萃,钒的反萃取率为 98.25%。沉钒废液中钒的回收率达到 94.04%。

## 参考文献:

- [1] 洪颖,郭双华,李雨,等.提钒技术研究进展[J].广州化工,2021,49(17):23-25.
- HONG Y, GUO S H, LI Y, et al. Research progress on extraction technology for vanadium[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(17):23-25.
- [2] 李昌林.难处理石煤提钒工艺及相关理论研究[D].长沙:中南大学,2011.
- LI C L. Research on vanadium extraction technology from refractory stone coal and related theories[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [3] 包申旭,张一敏,刘涛,等.全球钒的生产、消费及市场分析[J].中国矿业,2009,18(7):12-15.
- BAO S X, ZHANG Y M, LIU T, et al. The production, consumption and market analysis of vanadium in the world[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(7):12-15.
- [4] 赵海燕.钒资源利用概况及我国钒市场需求分析[J].矿

产保护与利用, 2014(2):54-58.

ZHAO H Y. Analysis of vanadium resources utilization and demand for vanadium in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(2):54-58

[5] 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.

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.

[6] 赵备备, 李兰杰, 柳林, 等. 废钒触媒提钒工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):80-83.

ZHAO B B, LI L J, LIU L, et al. Study on vanadium extraction from waste vanadium catalyst[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):80-83.

[7] 程倩, 王明, 宁新霞, 等. 从某低品位炭质钒矿石中酸浸-萃取-氨沉淀提钒实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):17-21.

CHENG Q, WANG M, NING X X, et al. Experimental study on extraction of vanadium by acid leaching - extraction -

ammonia precipitation from a low grade carbonaceous vanadium ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):17-21.

[8] Zeng L, Cheng C Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(1-2):10-20.

[9] Shi Q H, Zhang Y M, Huang J, et al. Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181:1-7.

[10] 胡艺博, 叶国华, 左琪, 等. 石煤钒矿酸浸液中萃取提钒的研究进展与前景[J]. 矿产综合利用, 2020(1):10-15.

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

[11] Feng Y L, Wang J F, Xu X F. Extraction of palladium by N7301[J]. Non-ferrous Metal, 1998, 50(1):76-79.

## N235 Recovers Vanadium from Waste Solution of Vanadium Precipitation by Spent Catalyst

ZHU Jun<sup>1</sup>, GUO Mei<sup>1</sup>, LIU Xinhai<sup>1</sup>, XU Yitong<sup>1</sup>, LI Xiaopeng<sup>1</sup>, LIU Danyang<sup>2</sup>

(1.College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2.Shaanxi Baode Syken Photoelectric Materials Co., Ltd., Xi'an 710055, Shaanxi, China)

**Abstract:** This is an article in the field of metallurgical engineering. For the vanadium precipitation waste liquid of a waste catalyst in a zinc smelter in Shaanxi, the vanadium in the vanadium precipitation waste liquid was recovered by solvent extraction method. The effects of N235 volume fraction, extraction ratio, extraction time and extraction stage on the vanadium extraction rate were investigated. The results showed that the extraction system with 30%N235+5%TBP+65% sulfonated kerosene was used for four-stage countercurrent extraction, the extraction ratio of  $V_O/V_A = 2:1$ , the extraction time was  $t=5$  min, and the extraction rate of vanadium was 95.68%. The volume fraction of  $Na_2CO_3$  was 5%, the extraction ratio of  $V_O/V_A = 4:1$ , the extraction time was  $t=4$  min, and the extraction rate of vanadium was 98.25% after three-stage counter-current extraction.

**Keywords:** Metallurgical engineering; Heavy vanadium waste liquid; Vanadium; Extraction; N235; Sulfonated kerosene