

冶炼工艺

引文格式:杨志,李京伟,林银河,等. Cyanex272 还原萃取酸浸钒液提钒研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(4): 51–59.

YANG Zhi, LI Jingwei, LIN Yinhe, et al. Extraction of vanadium from reduced vanadium acid leaching solution by Cyanex272[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 51–59.

Cyanex272 还原萃取酸浸钒液提钒研究

杨志¹, 李京伟¹, 林银河², 王大龙¹, 张林³

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 长江师范学院 化学与化工学院, 重庆 408000;
3. 攀钢集团西昌钒制品科技有限公司, 四川 西昌 615000)

[摘要] 从含钒溶液中分离提纯钒是制备高纯钒的关键,普通萃取提纯需要消耗大量试剂,废水产生量大,且对设备耐酸性要求较高,而且离子选择性较差;而 Cyanex272 萃取 pH 值主要为 2.5~4.0,对设备的耐酸度要求较低,且萃取产生的废水对环境的危害较小。本文以某企业钒渣钙化焙烧-酸浸后钒液为原料,采用 Cyanex272 为萃取剂、硫酸为反萃剂提纯钒,制备了 V_2O_5 ,并借助表征分析探究了 Cyanex272 萃取机理,得到以下主要结论。Cyanex272 在酸性条件下对 V(IV) 具有良好的选择性,在有机相组成为 Cyanex272: TBP: 磺化煤油 = 4: 0.5: 5.5、溶液 pH = 3.0、萃取时间 10 min、萃取温度 30 °C、相比 O/A = 1: 1 的条件下,单级萃取的钒萃取率为 78.06%,三级萃取的钒萃取率达到 98.80%;在反萃剂硫酸浓度 3.0 mol/L、反萃时间 6 min、反萃取温度 30 °C、反萃相比 O/A = 1: 1 的条件下,单级反萃的钒反萃取率为 80.70%,三级反萃的钒反萃取率达到 98.38%,煅烧后的 V_2O_5 的纯度达到 99.36%;钒液中经过亚硫酸钠还原的钒主要以 VO^{2+} 形式存在, Cyanex272 的磷酸基团通过断裂 P—O—H 键与 VO^{2+} 发生螯合反应形成稳定金属配合物,从而实现对钒离子的分离萃取。

[关键词] 钒液; 提纯钒; 溶剂萃取; Cyanex272; V_2O_5 ; 萃取率; 磷酸基团; 螯合反应

[中图分类号] TF841.3; TF804.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)04-0051-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.005

0 引言

钒是一种重要的工业金属,在现代工业和技术中扮演着重要角色,被广泛应用于军工、废水治理、材料、冶金、化工等诸多领域^[1-2]。同时,我国是世

界上最大的钒资源消耗国^[3-4]。随着科技与经济的飞速发展,对钒资源的需求量继续增大。

从含钒溶液中分离提纯钒是制备高纯钒的关键^[5]。目前,钒液中分离提纯主要方法有化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法。化学沉淀法^[6]具有成本低、工业化应用能力强、产物纯度高等特点,但试验过程中产生难以处理的废物、离子选择性有限、试验步骤繁琐需要后续处理;离子交换法^[7-8]具有选择性高、适用范围广、操作简单等特点,但反应速度慢,且树脂价格昂贵,单次提取量少。溶剂萃取法^[9-11]具有回收率高、适用范围广、可调节性强等特点,但需要消耗大量试剂,且存在离子选择性较差问题。而 P204 具有离子选择性好,可循环使用的特

[收稿日期] 2024-12-30 **[修订日期]** 2025-02-15

[录用日期] 2025-02-19 **[出版日期]** 2025-08-01

[第一作者] 杨志(2000—),男,安徽淮北人,主要从事钒冶金工艺研究。

[通信作者] 李京伟(1985—),男,研究员,主要从事钒钛资源选冶及综合利用。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51874272);凉山州重点研发计划(23ZDYF0173, 23ZDYF0156);西昌市科技项目(JSYJ-2023-16)。

点,具有工业化应用的前景。

本文采用溶剂萃取法分离提纯钒。现在主流萃取钒的药剂为 P204,但 P204 在萃取离子时对 pH 值条件要求很高,pH 值范围主要在 1.5~2.5。低 pH 意味着对萃取设备的耐酸性有很高的要求,导致萃取成本大幅提高。而 Cyanex272 在萃取时,pH 值主要在 2.5~4.0,对水相的酸度要求较低,对设备的耐酸度要求较低,且萃取产生的废水对环境的危害较小,因此 Cyanex272 萃取剂有巨大的应用前景。Cyanex272 对 V^{4+} (V^{3+}) 具有高度的选择性,可以与 V^{4+} (V^{3+}) 形成稳定的螯合物从而实现萃取分离^[12-13]。Cyanex272 萃取剂具有较低的毒性,对环境和操作人员更为友好;良好的化学稳定性;优秀生物降解能力,对环境污染小;成本低,容易回收再利用,具有较好的应用潜力。因此,本文采用 Cyanex272 作为萃取剂萃取溶液中的四价钒离子,并制备高纯氧化钒,同时,考察不同工艺参数对萃取和反萃取的影响。

1 试验介绍

1.1 材料与设备

1) 原料及试剂。选用钙化焙烧-酸浸后得到的钒液为原料,来自攀西地区某公司,成分见表 1。试验用到的试剂包括亚硫酸钠、Cyanex272、TBP、煤油、浓硫酸、硫酸亚铁铵、尿素、高锰酸钾、无水碳酸钠、亚硝酸钠、N-苯代邻氨基苯甲酸,均为分析纯,采购于阿拉丁集团化学试剂有限公司。

表 1 钒液主要元素浓度

Table 1 Concentration of the main elements of vanadium solution g/L

成分	V	Mn	Mg	Ca	Al	Fe	K
浓度	24.56	9.64	3.29	1.48	0.025 6	0.020 9	0.263

2) 仪器及设备。试验用到的主要仪器及设备包括 MHS4Pr 型多联磁力搅拌器、AY-TF-120 型马弗炉、SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵、101-1B 型电热恒温干燥箱、FA224C 型电子分析天平、TD3002A 型电子天平、PHS-3C 型 pH 计。

1.2 试验流程

1) 钒液还原。向钒液中加入少量 2.0 mol/L 硫酸和过量的 1.5 mol/L 亚硫酸钠,将 V^{5+} 还原为 V^{4+} ($2VO_2^+ + NO_2^- + 2H^+ = 2VO^{2+} + NO_3^- + H_2O$),得到

待萃取原液。

2) 钒液萃取。先用 2.0 mol/L NaOH 溶液调整萃取原液的 pH 值,然后向原液中加入萃取剂 Cyanex272、改质剂为 TBP、稀释剂磺化煤油,萃取温度为 30 ℃,改变有机相 Cyanex272:磷酸三丁酯(TBP)配比、O/A 配比、萃取时间,待分离完成后,转移至分液漏斗,分离;测定萃取液中钒的浓度。同时采用控制变量法,确定萃取的最佳工艺参数 pH 值、萃取剂用量、改质剂用量、萃取时间、O/A 相比、萃取次数等,钒液 pH 值采用硫酸(1:1)调节。

3) 反萃取。以硫酸为反萃剂,反萃取 Cyanex272 萃取的钒离子,温度为 30 ℃,改变反萃时间和 O/A 比,测定富钒液中钒离子的浓度。同时采用控制变量法,确定反萃最佳工艺参数反萃剂浓度、反萃时间、反萃次数。

4) 沉钒和煅烧。在室温条件下,调节反萃水相 pH 值为 9~10,加入过量的 2.5 mol/L 碳酸铵,调节转速为 400 r/min,搅拌 120 min,过滤分离,置于干燥箱中干燥 5 h,在 550 ℃ 条件下空气氛围煅烧 2.5 h,得到 V_2O_5 ^[14]。

1.3 分析及计算方法

本文采用 0.01 mol/L 硫酸亚铁铵滴定法来测定含钒溶液中的钒含量。具体步骤可参考 GB/T 8704.5—2020。通过测量滴定过程中消耗的硫酸亚铁标准溶液体积,即可计算出溶液中钒离子的浓度,计算公式见式(1)。

$$C = \frac{T \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中: T 为滴定度, g/L; C 为待测溶液的钒浓度, g/L; V_1 为取待测液的体积, mL; V_2 为滴定过程中消耗硫酸亚铁标准液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 萃取试验

2.1.1 pH 值对钒萃取率的影响

固定试验条件有机相比 Cyanex272: TBP: 磺化煤油 = 4: 0.5: 5.5、温度 30 ℃、相比 O/A = 1: 1、萃取时间 8 min,用浓硫酸(1:1)调整钒液 pH 值,考察溶液 pH 值对钒萃取的影响,结果如图 1 所示。

图 1 表明,当溶液 pH 值从 1 增加到 3 时,钒萃取率随 pH 值的增加而逐渐上升。当溶液 pH = 1 时,钒萃取率达到 39.22%;当溶液 pH = 3 时,钒萃

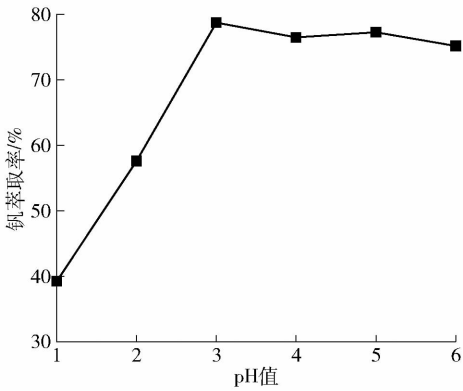


图 1 溶液 pH 值对钒萃取率的影响

Fig. 1 Effect of solution pH on the vanadium extraction rate

取率达到 78.75%，萃取率提高 100.8%。当溶液 pH 值从 3 增加到 6 时，钒萃取率随溶液 pH 值的增加而逐渐下降，当溶液 pH = 6 时，钒萃取率达到 75.18%；与溶液 pH 值为 3 时相比，下降幅度为 4.5%，因此确定溶液 pH = 3 为最优条件。

在萃取过程中，四价钒离子以 VO^{2+} 离子形式与 Cyanex272 形成螯合物进入有机相，Cyanex272 中的 H^+ 被置换出来进入水相，体系 pH 值对四价钒离子的萃取率影响显著。而当水相的初始 pH 值较低时，溶液中存在大量的 H^+ 。依照化学平衡，较高的 H^+ 浓度将抑制萃取反应的进行，进而抑制了四价钒离子的萃取率。相反，在一定范围内提高 pH 值有助于推动平衡相萃取反应方向移动，从而使四价钒离子的萃取率得到提升^[15]。因此，萃取过程中水相初始 pH 值选为 3.0 较为适宜。

2. 1. 2 Cyanex272 的体积分数对钒萃取率的影响

固定试验条件有机相配比 5% TBP + Cyanex272 + 磺化煤油、钒液 pH = 3.0、温度 30℃、相比 O/A = 1:1、萃取时间 8 min，考察 Cyanex272 体积分数对钒萃取的影响，结果如图 2 所示。

图 2 表明，随着 Cyanex272 体积分数的增加，钒液与有机相接触比增大，钒萃取率逐渐增加。当 Cyanex272 体积分数达到 10% 时，钒萃取率达到 55.07%；当 Cyanex272 体积分数达到 40% 时，钒萃取率达到 83.70%，钒萃取率上升了 51.99%；当 Cyanex272 的含量为 60%，钒萃取率为 87.83%，相较于 Cyanex272 体积分数 40% 的的萃取率上升 4.9%。Cyanex272 体积分数增加的同时也会增大

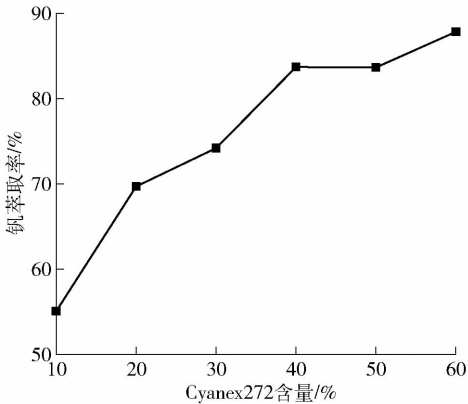


图 2 Cyanex272 体积分数对钒萃取率的影响

Fig. 2 Effect of Cyanex272 volume fraction on vanadium extraction rate

有机相的黏性，导致乳化现象的产生，从而使萃取分离时间过长；另一方面还会降低萃取剂的选择性，使更多的杂质离子进入到有机相中，降低产品纯度^[16]。综合考虑，确定 Cyanex272 的体积分数为 40% 作为后续试验条件。

2. 1. 3 TBP 含量对钒萃取率的影响

固定试验条件有机相配比为 40% Cyanex272 + 磺化煤油 + TBP、钒液 pH = 3.0、温度 30℃、相比 O/A = 1:1、萃取时间 8 min，考察 TBP 体积分数对钒萃取的影响，结果如图 3 所示。

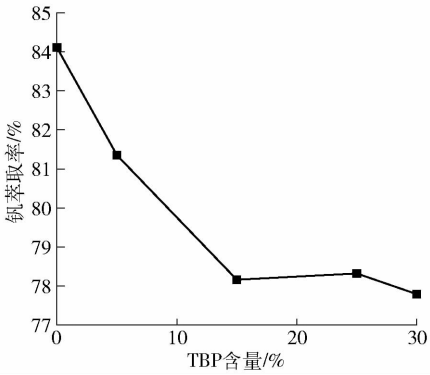


图 3 TBP 的体积分数对钒萃取率的影响

Fig. 3 Effect of the volume fraction of TBP on the vanadium extraction rate

图 3 表明，当 TBP 体积分数从 0% 增加到 10% 时，钒萃取率持续下降，TBP 体积分数为 0% 时，钒萃取率为 84.41%，TBP 体积分数升至 5% 时，钒萃取率 81.35%，与不添加 TBP 相比，下降 3.06%。当 TBP 体积分数从 15% 增加到 30% 时，钒萃取率下降

0.47%。TBP 作为改质剂加入萃取溶液可以防止乳化现象的产生,从而改善有机相与水相的分离,同时还会改变体系的黏度、界面张力等性质,进而优化萃取过程,提高产品纯度^[17]。综合考虑,确定 TBP 含量为 5% 作为后续试验条件。

2.1.4 萃取时间对钒萃取率的影响

固定试验条件有机相比 Cyanex272: TBP: 磺化煤油 = 4: 0.5: 5.5、钒液 pH = 3.0、相比 O/A = 1: 1、温度 30 ℃,考察萃取时间对钒萃取的影响,结果如图 4 所示。图 4 表明,萃取时间从 2 min 增加到 10 min 时,随着萃取时间的增加,钒萃取率不断增大。当萃取时间为 2 min 时,钒萃取率为 62.38%;萃取时间为 10 min 时,钒萃取率达到最大值 83.80%;再进一步延长萃取时间,钒萃取率提升不明显。因此确定萃取时间为 10 min 作为后续试验条件。

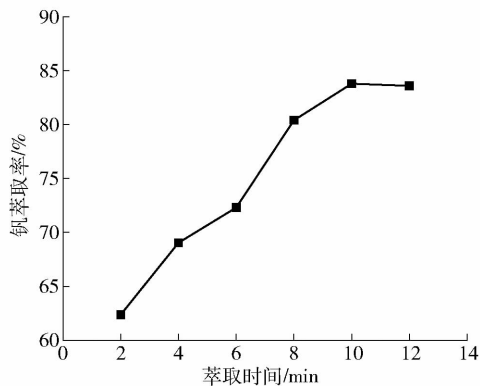


图4 萃取时间对钒萃取率的影响

Fig.4 Effect of the extraction time on the vanadium extraction rate

2.1.5 有机相比对钒萃取率的影响

固定试验条件有机相比 Cyanex272: TBP: 磺化煤油 = 4: 0.5: 5.5、钒液 pH = 3.0、温度 30 ℃、萃取时间 10 min,考察相比 O/A 对钒萃取的影响,结果如图 5 所示。

图 5 表明,当相比 O/A 从 1:2 上升至 2:1 时,钒萃取率随相比 O/A 增加逐渐增大。当相比 O/A = 1:2 时,钒萃取率为 71.53%;相比 O/A = 1:1 时,钒萃取率达到 84.17%,萃取率上升了 17.67%;当相比 O/A = 2:1 时,钒萃取率达到 89.03%,相较于 O/A = 1:1 时,萃取率仅上升了 5.77%。提高萃取相比可以在一定程度上提高钒萃取率,同时会减少萃

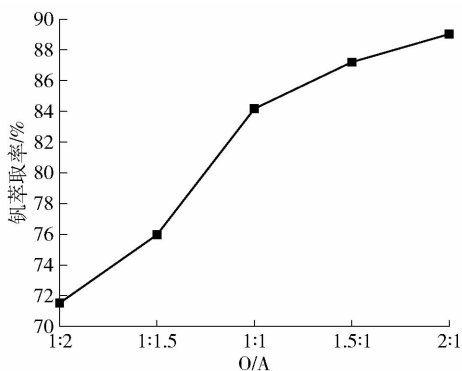


图5 有机相比对钒萃取的影响

Fig.5 Effect of organic comparison on vanadium extraction

取级数,但会增加萃取剂的用量,提高成本;如果选择较低的萃取相比,为了达到相同的萃取效果,要增加萃取级数,导致萃取流程变长。为了高效富钒,同时降低试验成本,综合考虑,确定相比 O/A = 1:1 作为后续试验条件。

2.1.6 萃取级数对钒萃取的影响

本文采用多级错流萃取,即将一次萃余液以相同相比再次与空载有机相接触进行萃取。所采用的萃取剂与水相不互溶,在这种情况下,假定各级的分配系数 D 为常数,并且 $V_1 = V_2 = \dots = V_n = V$,则各级的萃取因子也是常数。其具体表达式见式(2)~(5),式(4)变形后得到式(5)。

$$D = \frac{y_1}{x_1} \quad (2)$$

$$\varepsilon = nD \quad (3)$$

$$\rho = 1 - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^N} \quad (4)$$

$$N = \frac{-\log(1 - \rho)}{\log(1 + \varepsilon)} \quad (5)$$

式中: D 为萃取分配系数; x_1 、 y_1 分别为萃取后两相浓度, g/L; ε 称为萃取因子; n 为相比 (O/A); ρ 为萃取率, %; N 为理论错流萃取级数。

在单因素试验所得最佳萃取工艺参数下,得到钒萃取率 78.06%,而在相比为 1:1, $n = 1$ 的情况下,计算得到萃取分配系数为 2.558,为 2.558。若萃取率达到 98% 时,理论萃取级数 $N = 3.08 \approx 3$ 。验证萃取级数对钒萃取的影响,结果如图 6 所示。

图 6 表明,由以上结果可以看出,随着错流萃取级数的提高,钒总萃取率相应提高,并且钒的实际萃

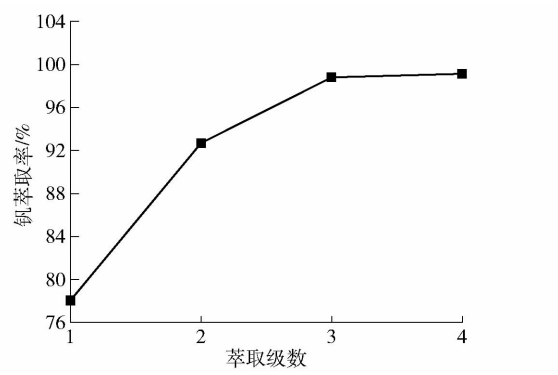


图 6 萃级数对钒萃取率的影响

Fig. 6 Effect of extraction series on vanadium extraction rate

取率与考虑级效率过后的理论萃取率保持较好的相符程度。经过三级错流萃取, 钒的总收率达到 98.80%, 与理论计算结果 98% 有较好的吻合。确定萃取级数为三级, 萃取结果如表 2 所示。从原液与三级富钒液对比表明: Cyanex 272 对钒的三级萃取率为 98.75%, Cyanex 272 的对于镁去除率为 75.68%、锰去除率为 62.03%。

表 2 三级萃取钒液主要元素浓度

成分	extraction vanadium liquid					g/L
	V	Mn	Mg	Ca	Fe	
原液浓度	24.56	9.64	3.29	1.48	0.025 6	0.020 9
萃取液浓度	24.254	0.67	0.510	0.94	0.016	0.003

2.2 反萃试验

经过 Cyanex 272 后的有机相需进行反萃后才能用铵盐沉淀。故以上文确定的三级萃取有机相为原料、硫酸为反萃剂进行反萃试验。

2.2.1 硫酸浓度对有机相中钒离子反萃性能的影响

固定试验条件反萃时间 10 min、相比 O/A = 1:1、反萃取温度 30 ℃, 考察硫酸浓度对钒反萃取的影响, 结果如图 7 所示。

图 7 表明, 当硫酸浓度从 0.5 mol/L 增加到 4.0 mol/L 时, 钒反萃取率随着硫酸浓度的提高而增加。当硫酸浓度为 1.0 mol/L 时, 钒反萃取率达到 71.56%; 当硫酸浓度为 3.0 mol/L 时, 钒反萃取率达到 80.35%, 上升了 12.28%; 继续增加硫酸浓度, 当硫酸浓度为 4 mol/L 时, 钒反萃取率为 81.32%,

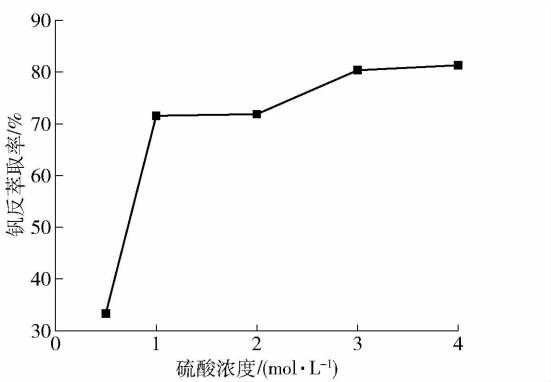


图 7 硫酸浓度对钒反萃率的影响

Fig. 7 Effect of sulfuric acid concentration on vanadium back-extraction rate

上升了 0.97%。在一定范围内, 提高反萃级数可以提高反萃效率, 但采用多级反萃会导致反萃剂的浪费, 综合考虑, 确定硫酸浓度为 3.0 mol/L 作为后续试验条件。

2.2.2 反萃时间对有机相中钒离子反萃性能的影响

固定试验条件硫酸浓度 3.0 mol/L、相比 O/A = 1:1、反萃取温度 30 ℃, 考察反萃时间对钒反萃率的影响, 结果如图 8 所示。

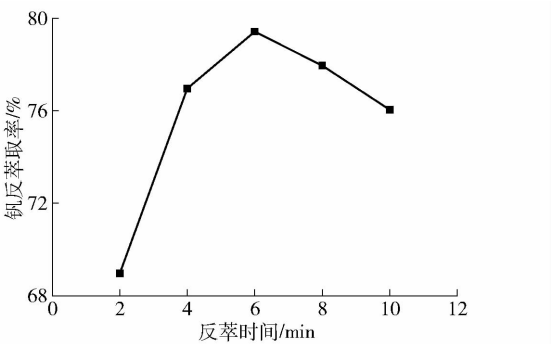


图 8 反萃时间对钒反萃率的影响

Fig. 8 Effect of back extraction time on vanadium back-extraction rate

图 8 表明, 当反萃时间为 2 min 时, 钒反萃取率为 68.97%; 当反萃时间增加到 6 min 时, 钒反萃取率达到最大值 79.43%, 萃取率上升 15.17%; 当反萃时间从 6 min 增加到 10 min 时, 钒反萃取率随反萃时间的增加而下降, 反萃时间 10 min 时, 钒反萃取率为 76.05%, 与 6 min 时相比, 钒反萃取率下降 3.38%。原因是萃取时间过长时, 钒离子被 Cyanex272 再次萃取到有机相, 导致钒反萃率下降。

因此,确定反萃时间为 6 min 作为后续试验条件。

2.2.3 反萃级数对有机相中钒离子反萃性能的影响

固定试验条件硫酸浓度 3.0 mol/L、温度 30 ℃、相比 O/A = 1:1、反萃时间 6 min,结合公式(5),计算得到萃取分配系数 $D = 3.18$, $\varepsilon = nD = 3.18$,若萃取率 ρ 达到 98%,理论萃取级数 $N = 2.7 \approx 3.0$ 。验证反萃次数对钒反萃取率的影响,结果如图 9 所示。

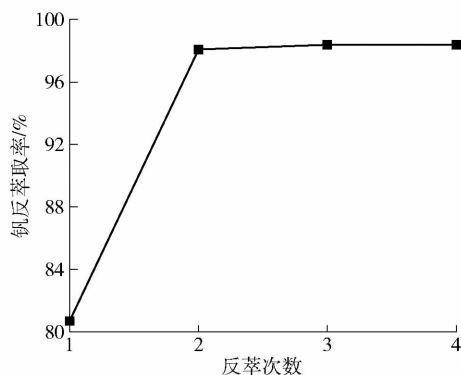


图 9 反萃次数对钒反萃率的影响

Fig. 9 Effect of back extraction times on vanadium back-extraction rate

图 9 表明,随着错流钒反萃取级数的提高,钒总反萃取率相应提高,并且钒实际反萃取率与考虑级效率过后的理论萃取率保持较好的相符程度。经过三级错流反萃取,钒总收率达到 98.38%,与理论计算结果 98% 有较好的吻合。当反萃次数从 1 次增加到 4 次时,钒反萃取率随反萃次数的增加先上升后保持不变。反萃次数 1 次时,钒反萃取率达到 80.70%;反萃次数为 3 次时,钒反萃取率达到 98.38%,与 1 次相比,上升 17.68%。进行三次反萃后,钒反萃取率已经达到 98.38%,继续增加反萃次数,反萃取率不变,因此选用三次反萃取适宜。

2.3 萃取机理

Cyanex272 萃取剂化学名称为双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸。Cyanex272 是由两个 2,4,4-三甲基戊基氨基甲基单元以及一个乙基二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸单元构成。Cyanex272 的球棍模型与分子式如图 10(a)和(b)所示。Cyanex272 的磷酸基团是主要的萃取功能团,可以通过与其他金属离子螯合形成稳定的配合物,从而实现目标离子的分离萃取。

图 11(a)图为 25 ℃ 的 V-H₂O 系 E-pH 图,由图

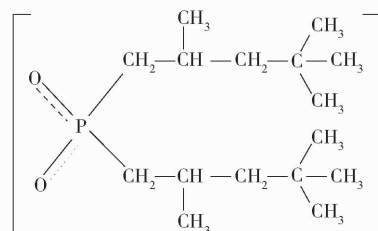
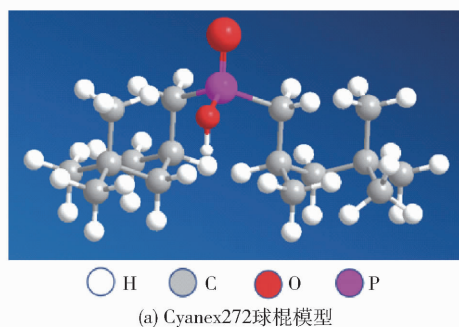


图 10 Cyanex272 球棍模型与分子式图

Fig. 10 Cyanex272 ball-stick model and the molecular formula diagram

可知,在酸性条件下,钒的主要溶解态为 VO^{2+} 、

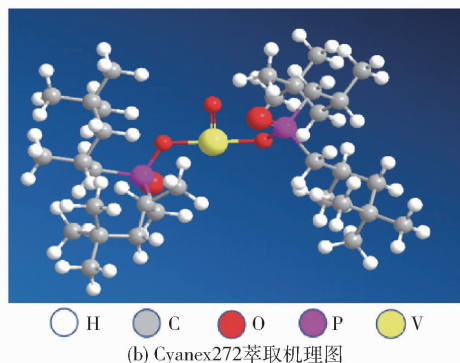
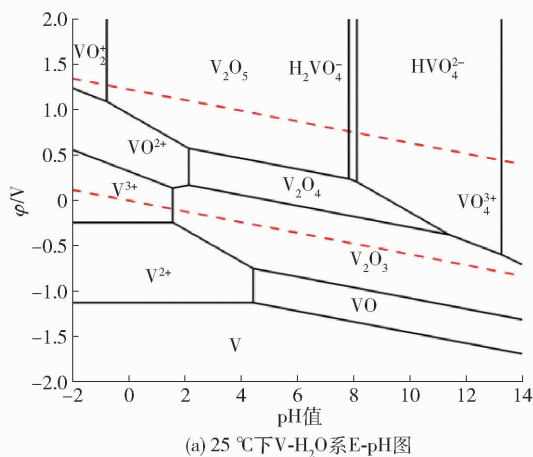
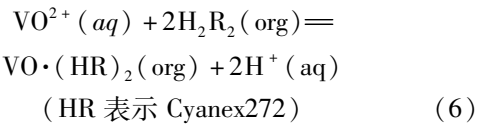


图 11 V-H₂O 系 E-pH 图及 Cyanex272 萃取机理

Fig. 11 E-pH diagram of V-H₂O line and Cyanex272 extraction mechanism

VO_2^{2+} 和 V^{3+} 。在氢线与氧线之间的稳定区,钒主要以 VO^{2+} 形式存在。Cyanex272 萃取四价钒,因此需将五价钒通过 1.5 mol/L 亚硫酸钠进行还原。Cyanex272 通过断裂 P—O—H 键与 VO^{2+} 发生螯合反应形成稳定金属配合物。萃取机理见图 11(b) 图和反应式(6)。



2.4 沉淀产物及煅烧产物物相分析

将沉淀产物样品进行 XRD 分析,结果如图 12 所示。产物中出现 $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{VO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 两种物相的衍射峰,其中 $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在 17.84° 和 28.9° 处峰形比较完整,而 $\text{NH}_4\text{VO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 45.28° 仅有微小的峰出现。以上结果表明,碳酸铵的加入可以使钒离子转化成含钒沉淀物,且以 V^{4+}

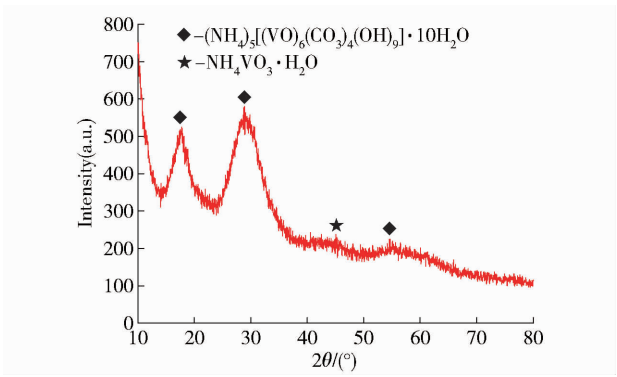


图 12 沉淀样品 XRD 图谱

Fig. 12 The XRD profile of the precipitated samples

形式产生沉淀。
将沉淀样品在 550°C 条件下煅烧 2.5 h 后取出,得到黄色样品,见图 13(a)。将粉末样品进行 XRD 分析,结果见图 13(b) 所示,产物峰是 V_2O_5 ,与 V_2O_5 标准卡片 PDF#41-1426 上的衍射峰相一致,无杂质峰出现,表明煅烧后的产物为 V_2O_5 。产物五氧化二钒 XRF 测试结果见表 3,数据表明,产物 V_2O_5 纯度为 99.36%。

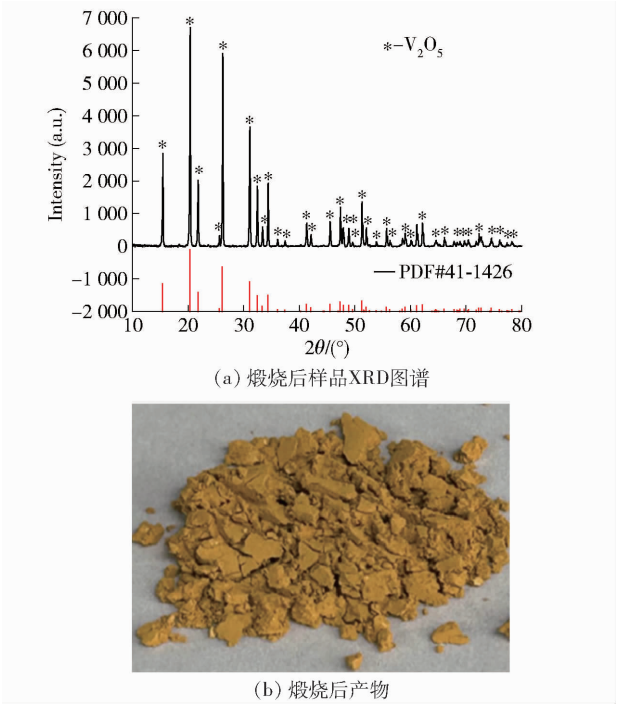


图 13 煅烧后产物及其 XRD 图谱

Fig. 13 (a) XRD profile of samples after calcination;
(b) samples after calcination

表 3 煅烧产物主要化学组成(质量比)

Table 3 Main chemical composition of the calcined products(mass percent) %

成分	V_2O_5	Si	Fe	P	Mn	Ca	S	As	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
含量	99.36	0.103	0.273	—	0.149	0.048	—	—	0.060

3 结论

针对从含钒溶液分离提纯钒的问题,本文以攀西某公司钙化焙烧-酸浸后钒液为原料,采用 Cyanex272 为萃取剂,硫酸为反萃剂进行提纯钒试验,制备了 V_2O_5 ;并借助表征分析探究了 Cyanex272 萃取机理。

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: Cyanex272 为萃取剂、TBP 为改性剂、磺化煤油为稀释剂,反萃剂选用 3.0 mol/L 硫酸溶液。最佳萃取条件为有机相的配比 Cyanex272: TBP: 磺化煤油 = 4: 0.5: 5.5、温度为 30°C 、相比 $\text{O/A} = 1: 1$ 、溶液 $\text{pH} = 3.0$ 、萃取时间 10 min,该条件下,一级萃取的钒萃取率达到 78.06%,三级萃取的钒萃取率达到 98.80%。

2) 以 3.0 mol/L 硫酸为反萃剂,在温度 30°C 、

相比 $O/A = 1:1$ 、萃取时间 10 min 的条件下,单级反萃的钒反萃取率达到 80.70%,三级反萃取的钒反萃取率达到 98.38%,煅烧得到的 V_2O_5 纯度达到 99.36%。

3) 钒液中经过亚硫酸钠还原的钒主要以 VO^{2+} 形式存在,Cyanex272 的磷酸基团通过断裂 $P-O-H$ 键与 VO^{2+} 发生螯合反应形成稳定金属配合物,从而实现钒离子的分离萃取。

[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 Ying, GUO Shuanghua, LI Yu, et al. Research progress on extraction technology for vanadium[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(17):23-25.
- [2] 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, ZANG Yimin, et al. Extraction of vanadium (V) from shale leaching solution with Mextral 984H[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10):33-38.
- [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 Shenxu, ZHANG Yimin, LIU Tao, et al. The production, consumption and market analysis of vanadium in the world[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(7):12-15.
- [4] 李林德,张波,黄可龙,等. 全钒离子液流电池电解液的电解制备方法:CN1598063[P]. 2005-03-23.
- LI Linde, ZHANG Bo, HUANG Kelong, et al. Preparation of electrolyte for vanadium ion flow battery by electrolysis: CN1598063[P]. 2005-03-23.
- [5] 李丹. 含钒氯化物溶液短流程制备高纯硫酸氧钒研究[D]. 北京:中国科学院大学(过程工程研究所),2017.
- LI Dan. Preparation of high purity vanadium oxysulfate from vanadium-containing chloride solution by short process[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering), 2017.
- [6] 王露瑶,张一敏,薛楠楠,等. 离心萃取分离钒页岩酸浸液中钒铁的研究[J]. 中国有色冶金,2024,53(4):41-47.
- WANG Luyao, ZHANG Yimin, XUE Nannan, et al. Study on separation of vanadium and iron from black shale acid leaching solution by centrifugal extraction[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(4):41-47.
- [7] FU G, WEN Y C, XIE H E. Development of intensified technologies of vanadium bearing titanomagnetite smelting[J]. Journal of Iron and Steel Research: International, 2011, 18(12):7-10.
- [8] 高峰,颜文斌,石美莲,等. D201 树脂吸附钒的静态性能及动力学研究[J]. 应用化工,2010,39(6):806-811.
- GAO Feng, YAN Wenbin, SHI Meilian, et al. Study on static properties and kinetics of adsorption of vanadium by D201 resin[J]. Applied Chemical Industry,2010,39(6):806-811.
- [9] 冯雪茹,吕国志,张廷安,等. P204 萃取硫酸体系中 V(IV) 的性能研究[J]. 钢铁钒钛,2022,43(6):1-6.
- FENG Xueru, LYU Guozhi, ZHANG Ting'an, et al. Performance study of V(IV) in the P204 extracted sulfuric acid system[J]. Vanadium and Titanium, 2022, 43(6):1-6.
- [10] WANG L, LI J, DU H. Cleaner production of 3.5 valent vanadium electrolyte from ammonium metavanadate by ammonia reduction-sulfuric acid dissolution method[J]. Tungsten, 2024, 22(6):555-560.
- [11] 朱碧肖,陈崔龙,张德友. 离心式溶剂萃取新技术及在有色行业的应用[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(8):39-44.
- ZHU Bixiao, CHEN Cuilong, ZHANG Deyou. New technology of centrifugal solvent extraction and Its application in nonferrous industry[J]. Nonferrous Metals (Extractive metallurgy), 2022(8):39-44.
- [12] WANG J Y, XIANG J W, LIANG Q Y, et al. Comprehensive utilization of vanadium extraction tailings: a brief review, energy technology[J]. Recycling, Carbon Dioxide Management, and Other Technologies, 2020:327-334.
- [13] 葛素志. 用 Cyanex272 从粗硫酸镍溶液中分离锌试验研究[J]. 湿法冶金,2022,41(6):530-533.
- GE Suzhi. Solvent extraction of zinc ion from crude nickel sulfate solution with C272[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(6):530-533.
- [14] 王俊,孙朝晖,刘佳媛,等. 碳酸铵沉钒废水循环利用的试验研究[J]. 钢铁钒钛,2015,36(3):45-48,61.
- WANG Jun, SUN Zhaohui, LIU Jiayuan, et al. Recycle of waste water from vanadium precipitation by ammonium carbonate[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015,36(3):45-48,61.
- [15] WANG J, LIU L, XU W, et al. Separation of Pd and Pt from highly acidic leach liquor of spent automobile catalysts with monothiol Cyanex272 and triethylamine[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023,30(5):877-885.
- [16] 唐悦,叶国华,胡渝杰,等. N235 从黏土矿酸浸液中萃钒的数学建模与分析[J]. 钢铁钒钛,2021,42(2):28-35.
- TANG Yue, YE Guohua, HU Yujie, et al. Mathematical modeling and analysis of vanadium extraction from acid leaching solution of clay vanadium ore with N235[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(2):28-35.
- [17] 彭科波,高利坤,饶兵,等. 钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展[J]. 工程科学学报,2021,43(5):603-611.
- PENG Kebo, GAO Likun, RAO Bing, et al. Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(5):603-611.

Extraction of vanadium from reduced vanadium acid leaching solution by Cyanex272

YANG Zhi¹, LI Jingwei¹, LIN Yinhe², WANG Dalong¹, ZHANG Lin³

(1. School of Materials Science and Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

2. School of Chemistry Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408000, China;

3. Pangang Group Xichang Vanadium Production Co., Ltd., Xichang 615000, China)

Abstract: The separation and purification of vanadium from vanadium-containing solutions is the key to preparing high-purity vanadium. Conventional extraction and purification require a large amount of reagents, generate a large amount of wastewater, have high requirements for the acid resistance of equipment, and have poor ion selectivity. The pH value of Cyanex272 extraction is mainly between 2.5 and 4.0, which has a relatively low requirement for the acid resistance of the equipment. Moreover, the wastewater generated during extraction causes less harm to the environment. In this paper, the vanadium solution after calcification roasting and acid leaching of vanadium slag from a certain enterprise was used as the raw material. Cyanex272 was used as the extractant and sulfuric acid as the stripping agent to purify vanadium and prepare V_2O_5 . The extraction mechanism of Cyanex272 was explored through characterization analysis, and the following main conclusions were obtained. Cyanex272 exhibits excellent selectivity for V(IV) under acidic conditions. Under the conditions of organic phase composition of Cyanex272: TBP: sulfonated kerosene = 4:0.5:5.5, solution pH = 3.0, extraction time 10 min, extraction temperature 30 °C, and O/A ratio of 1:1, The vanadium extraction rate of single-stage extraction was 78.06%, and that of three-stage extraction reached 98.80%. Under the conditions of A sulfuric acid concentration of 3.0 mol/L as the stripping agent, a stripping time of 6 min, a stripping temperature of 30 °C, and a stripping ratio of O/A = 1:1, the vanadium stripping rate of single-stage stripping was 80.70%, that of three-stage stripping reached 98.38%, and the purity of V_2O_5 after calcination was 99.36%. The vanadium reduced by sodium sulfite in the vanadium solution mainly exists in the form of VO^{2+} . The phosphate group of Cyanex272 undergoes chelation reaction with VO^{2+} by breaking the P—O—H bond to form a stable metal complex, thereby achieving the separation and extraction of vanadium ions.

Key words: vanadium liquid; solvent extraction; Cyanex272; V_2O_5 ; extraction rate; phosphate group; chelation reaction