



溶解态钨钒选择性分离技术研究进展及探讨

韩桂洪, 王早雨, 苏胜鹏, 黄艳芳, 刘兵兵

(郑州大学 化工学院, 郑州 450001)

摘 要: 战略金属钨钒资源的供给对保障国民经济和国防事业的可持续发展意义重大。随着优质矿产资源的减少以及双碳背景下资源绿色加工的迫切需求, 二次资源中钨钒的资源化利用具有重要的研究价值。目前, 国内外学者在钨钒资源高效浸出方面已开展了卓有成效的研究, 而针对溶解态钨钒分离的研究, 缺少兼具选择性、高效性和实用性的分离提取工艺, 限制了二次资源中钨钒的资源化利用。本文首先对钨钒矿产资源与二次资源进行分析, 简要概述了含钨钒二次资源的浸出和除杂工艺; 其次着重对溶解态钨钒分离的原理、方法、研究进展进行归纳总结; 最后提出一种钨钒分离的新思路, 深入探讨了该技术的起源、原理和发展现状, 以及其应用于溶解态钨钒分离的优势与发展前景, 为溶解态钨钒的选择性深度分离提供新的研究思路。

关键词: 钨; 钒; 二次资源; 选择性分离; 浮游萃取; 溶液净化

文章编号: 1004-0609(2021)-11-3380-16

中图分类号:

文献标志码: A

引文格式: 韩桂洪, 王早雨, 苏胜鹏, 等. 溶解态钨、钒选择性分离技术研究进展及探讨[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3380–3395. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42116

HAN Gui-hong, WANG Han-yu, SU Sheng-peng, et al. Research progress and discussion on selective separation technology of dissolved tungsten and vanadium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3380–3395. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42116

钨钒作为重要的战略金属, 具有熔点高、密度大、耐腐蚀等优良性能^[1-2], 广泛应用于国防军工、工业催化、合金制造等诸多领域, 被冠以“工业味精”和“战争金属”的美称^[3-5]。据美国地质调查局(USGS, 2021)统计^[6], 2020 年全球钨矿产资源储量为 340 万 t, 中国占比约为 56%; 全球钒矿储量为 2200 万 t, 中国占比约为 43%。2020 年世界主要国家的钨、钒资源占比分布如图 1 所示。目前, 在已知的含钨矿产资源中只有黑钨矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$ 和白钨矿 (CaWO_4) 具有工业开采价值^[7]; 而钒矿资源主要以伴生矿的形式分布于钒钛磁铁矿和石煤型钒矿等资源中^[8-10]。此外, 分布在我国云南和

贵州等地的镍钼矿中伴生有钨钒共生资源^[11]。目前, 我国是全球钨钒资源消费量最大的国家, 钨钒资源的流向和用途主要集中在合金、化工、催化剂等领域, 近几年我国钨钒消费结构如图 2 所示^[12-13]。

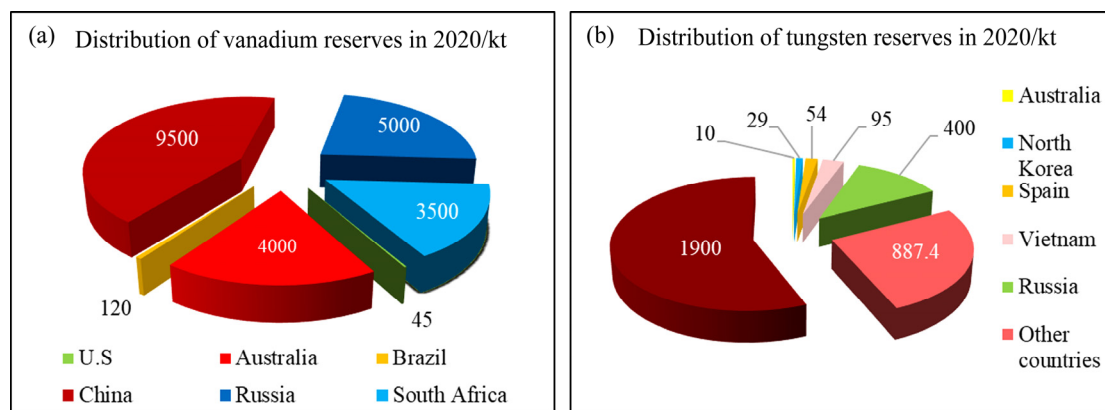
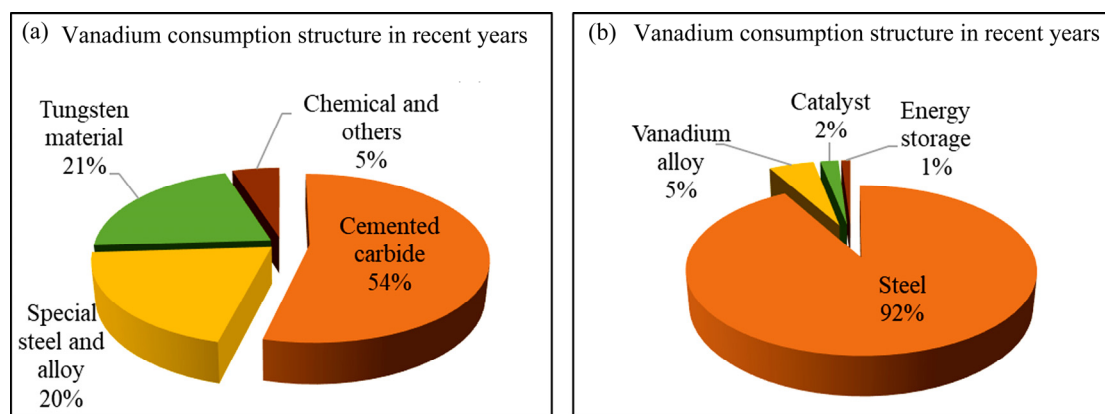
随着优质矿产资源的日趋减少, 从二次资源中回收钨钒意义重大。钨钒二次资源主要包括: 废旧钢材(切削钢材、模具钢等)、废合金(钨硬质合金、灯丝等)、废选择性还原(SCR)催化剂等^[14]。21 世纪初就有学者开展了从含钨废弃金属中回收分离钨钒的研究^[15], 在含钨废弃金属中钨的品位可达 40%~95%, 其中三氧化钨 (WO_3) 的含量最高能达到 99%以上, 世界上大约有 1/3 的钨来自废弃含钨金

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U2004215); 国家自然科学基金面上项目(51774252、51974280); 中国博士后科学基金资助项目(2019TQ0289); 河南省高等学校重点科研项目(20A450001); 中原青年拔尖人才项目(ZYQR201912182)

收稿日期: 2021-07-31; **修订日期:** 2021-10-21

通信作者: 黄艳芳, 副教授, 博士; 电话: 0371-67739757; E-mail: huangyf@zzu.edu.cn

刘兵兵, 副教授, 博士; 电话: 13838180993; E-mail: liubingbing@zzu.edu.cn

图 1 2020 年钒钨储量分布^[6]Fig. 1 Distribution of vanadium (a) and tungsten (b) reserves in 2020^[6]图 2 近几年我国钨钒消费结构图^[12-13]Fig. 2 Consumption structure of tungsten (a) and vanadium (b) in China in recent years^[12-13]

属物料的回收。由于钒具有改善合金性能的性质,合金中往往含有 0.25%~3% 的钒^[16]。近些年来,随着环保政策日益趋紧,从废 SCR 脱硝催化剂中回收钨钒受到了国内外学者的普遍关注^[17-18],其中蜂窝状结构的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 型催化剂是燃煤电厂商用最多的催化剂,不同来源废 SCR 催化剂的主要组成如表 1 所示^[19-25],其主要组成(质量分数)为: V_2O_5 (0.5%~1.5%), WO_3 (5%~10%)和 TiO_2 (80%~90%)^[26-27]。废 SCR 催化剂中钒钨钽分别以 V_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 的形式存在,此外,还含有硅铝等杂质组分。受化学中毒、孔道堵塞等因素的影响,钒钽基 SCR 脱硝催化剂的平均运行寿命约为 2.4×10^4 h,据每年报废量统计,2020 年后我国废钒钽基 SCR 催化剂的年产量将稳定在 $(25 \sim 30) \times 10^4$ m³/a,未来几年 SCR 催化剂的需求量和废 SCR 催化剂的产量预测如图 3 所示^[28-30],由图 3 可知,催

化剂总需求量和废催化剂产量呈现逐年攀升的趋势。随着环保政策的日益趋紧,废钒钽系催化剂危废类型已经改为 HW50^[31]。实现含钨钒二次资源中有价金属的回收利用,一方面可以缓解堆存带来的环保压力,另一方面能够产生显著的经济效益。

钨钒二次资源的回收可分为有价金属溶解和分离纯化两个步骤。近年来,国内外学者针对二次资源钨钒的浸出开展了卓有成效的研究,主要的浸出方法包括酸浸、碱浸、电化学浸出和生物浸出等^[32-34],而针对溶解态钨钒选择性分离的研究缺少兼具选择性、高效性和实用性的分离提取工艺,限制了二次资源中钨钒的资源化利用^[35]。因此,加强对溶解态钨钒分离的研究具有重要意义。本文主要针对溶解态钨钒(以废 SCR 催化剂浸出液为主要来源)分离进行讨论,从水溶液中钨钒的离子形态分布特点出发,简要概述了废 SCR 催化剂的浸出和除杂

表 1 不同来源废 SCR 催化剂的主要组成^[19–25]

Table 1 Main composition of waste SCR catalyst from different sources^[19–25]

Mass fraction/%									Reference
TiO ₂	V ₂ O ₅	WO ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	As ₂ O ₃	Others	
86.8	0.9	4.61	3.63	1.31	1.04	0.37	0.22	0.26	ZHOU et al ^[19]
82.74	1.32	3.26	6.75	—	1.89	0.56	—	2.01	BU et al ^[20]
86.98	0.69	5.19	3.01	1.05	0.72	—	—	2.36	LIU et al ^[21]
84.82	0.44	2.99	6.72	—	—	—	2.27	2.76	XU et al ^[22]
88.72	0.47	3.78	3.96	1.5	0.85	—	—	0.72	ZHAO et al ^[23]
85.1	0.84	4.39	6.63	1.24	0.68	—	—	1.12	ZHANG et al ^[24]
70.9	1.23	7.73	9.8	2.5	5.57	0.55		1.32	CHOI et al ^[25]

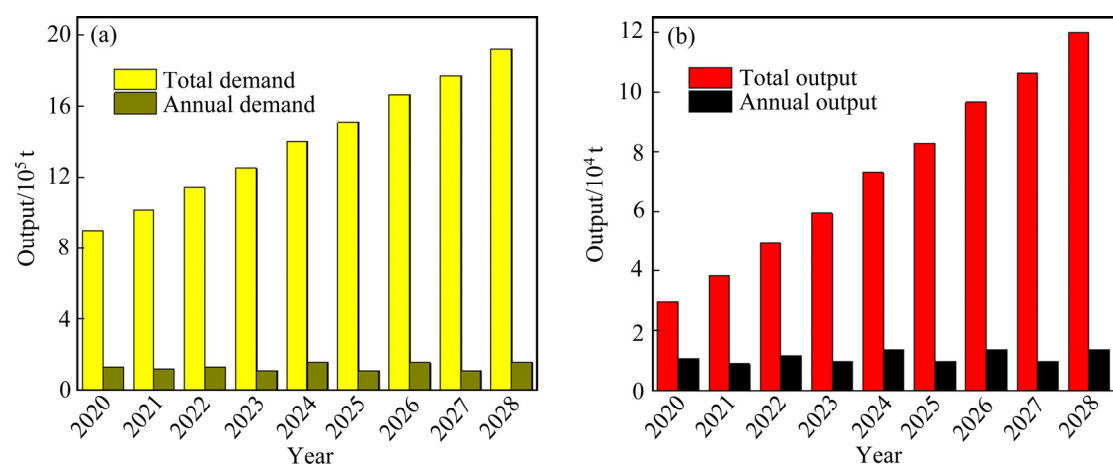


图 3 各年催化剂需求量(a)和废 SCR 催化剂产量(b)的预测^[30]

Fig. 3 Forecast of catalyst demand(a) output of spent SCR catalysts(b) in each year^[30]

工艺，并归纳整理了溶解态钨钒分离的研究进展，最后提出了一种选择性分离钨钒的新思路。

1 溶解态钨钒分离的理论基础

钨钒具有相近的物化性质，在水溶液中钨钒离子通常以钨酸根和钒酸根的形式存在，并且在钨钒溶液的酸化过程中还会聚合成杂多酸根离子^[36–37]，除此之外，钨钒的二次资源还包含大量的杂质离子，极大地阻碍了二者的选择性分离。本章探究了不同 pH 下溶解态钨钒的离子形态分布，并对废 SCR 脱硝催化剂的浸出工艺和纯化技术简要概述。

1.1 溶解态钨钒离子形态分布

在水溶液中，钨酸根和钒酸根的存在形式受杂质离子、浓度、pH、温度等诸多因素的影响^[38]。在钨钒离子浓度一定时，二者的离子形态受 pH 的影响

较大，当 pH 较高时钨主要以 WO_4^{2-} 的形态存在，而钒主要以单核离子形态居多；在 pH 较低时钨会聚合形成 HWO_4^- 、 H_2WO_4 、 $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ 、 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 和 $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 等阴离子，钒的形态更为复杂，主要有 VO_2^+ 阳离子和 $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^-$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})^{2-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 等阴离子^[39–40]。除此之外，根据张家靓等^[41]对 W-V-H₂O 体系热力学研究，在酸化过程中钨钒会相互反应生成 $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ 、 $\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{5-}$ 、 $\text{HV}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{4-}$ 、 $\text{V}_9\text{WO}_{28}^{5-}$ 、 $\text{HV}_9\text{WO}_{28}^{4-}$ 等钨钒杂多酸根离子，不利于钨钒的分离回收。针对废催化剂浸出液中钨钒离子浓度，采用 VisualMINTEQ 软件模拟计算 10 g/L 钨和 0.1 g/L 钒在一定 pH 范围内的离子形态分布规律，计算结果如图 4 所示，钨主要以 WO_4^{2-} 、 HWO_4^- 、 $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 的形态存在，钒主要以 VO_2^+ 、 $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 、 VO_4^{3-} 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 等形式存在，此外，在 pH 较低时钒会形成阳离子 VO_2^+ ，而钨则全部为阴离子。

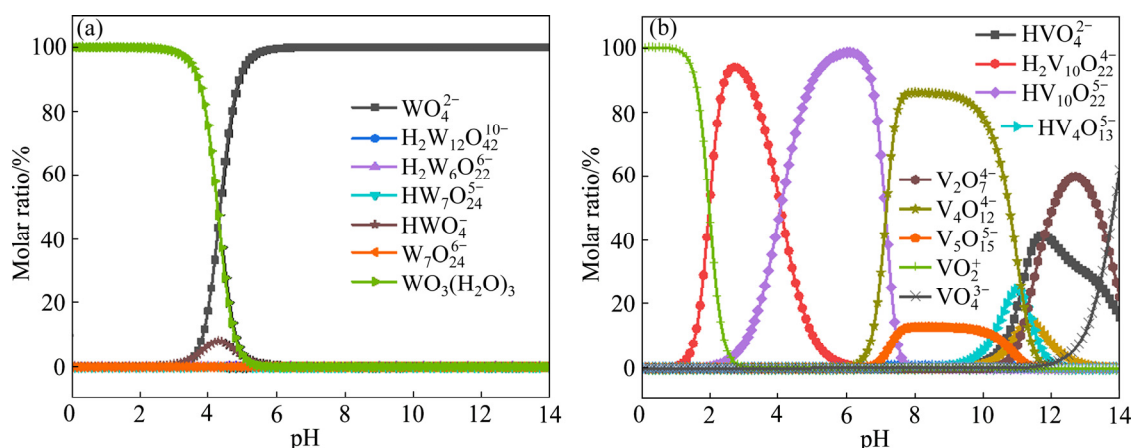
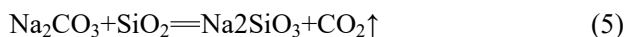
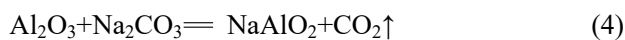
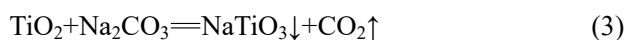
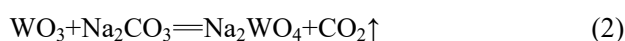
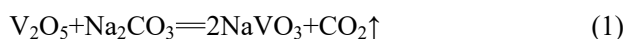


图 4 不同 pH 条件下钨钒离子形态分布图(来源于 VisualMINTEQ 软件模拟计算)

Fig. 4 Distribution of tungsten and vanadium ions under different pH values(Derived from VisualMINTEQ software simulation calculation)

1.2 废 SCR 脱硝催化剂浸出与除杂的研究进展

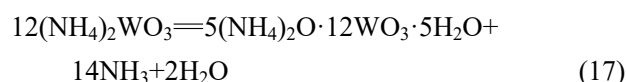
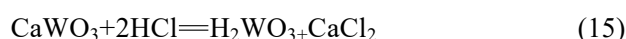
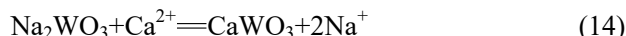
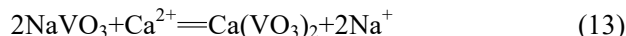
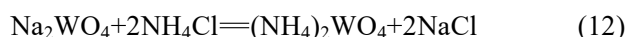
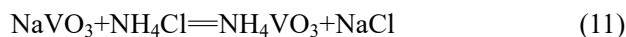
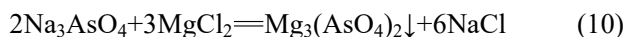
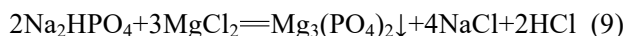
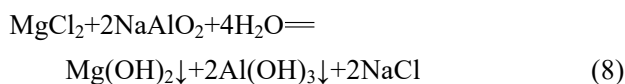
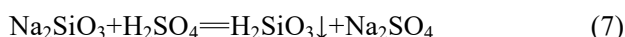
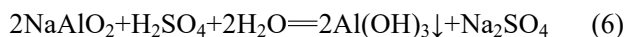
目前,碱法浸出作为回收废 SCR 脱硝催化剂中有价金属常用的浸出方法,主要包括钠化焙烧(氢氧化钠、碳酸钠)水浸^[25, 27, 42-44]、碱性(碳酸钠、氢氧化钠)高压浸出^[45-47]、超声辅助浸出^[48]等。其中碳酸钠焙烧-水浸法具有选择性分离钛、回收率高等优势,备受学者们的关注。钠化焙烧水浸法回收钨钒过程中发生的主要反应如式(1)~(5)所示,由于钛酸盐难溶于水,进而达到了选择性分离钛的效果。



由表 1 知,除钒钨钛三种元素外,废 SCR 催化剂中还含有铝硅等元素,在废 SCR 催化剂的碱浸液中铝、硅易形成可溶性的 Na_2SiO_4 和 NaAlO_2 , 是回收钨钒过程中的主要杂质离子^[49]。与钨钒的性质相同,铝硅离子在溶液中的形态也随着酸碱度的不同而发生变化,在碱性条件下,硅主要以 SiO_3^{2-} 的形式存在,铝以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和 AlO_2^- 的形式存在,随着酸度的降低,硅酸逐渐水解聚合形成 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 、 H_3SiO_4^- 等形态,铝主要以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2]^+$ 等复杂配合阳离子存在^[50-51]。砷作为废催化剂中毒的诱因之一,主要

以 As_2O_5 与 As_2O_3 的形存在于废催化剂中,二者均能与 NaOH 反应,在浸出液中分别以 AsO_4^{3-} 、 HAsO_3^{2-} 的形式存在,因此 NaOH 常被用来研究洗脱废催化剂中的杂质离子,但作为浸出剂将会为后续回收钨钒引入了新的杂质^[29]。

为实现废催化剂中主要组元的资源化利用,学者们针对废催化剂中杂质的去除开展了广泛研究。其中,闫巍等^[52]通过调节酸碱度对废 SCR 催化剂碱性浸出液中的铝硅等离子进行沉淀除杂,在 $\text{pH}=10$ 时,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2SiO_3 等沉淀,除杂过程中发生的反应如式(6)和式(7)所示,最终铝得以去除,硅的去除率也达到 80% 左右。CHOI 等^[53]针对废 SCR 催化剂钠化焙烧浸出液中硅的去除进行研究,通过加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,再调节 $\text{pH}=9$ 使得铝与二氧化硅发生聚合,最终硅的浓度降到 1 mg/L 以下。郝永利等^[54]在对蜂窝式废 SCR 催化剂的回收中提出了浸出液的杂质去除工艺,利用沉淀法除去浸出液中的硅铝砷等杂质,除杂过程发生的反应如式(7)~(10)所示,使铝硅等杂质以沉淀的形式与原液分离。林政隆^[51]对废 SCR 催化剂碱浸液中钒铝硅的选择性分离进行了研究,该实验利用 Aliquat336 对钒具有较好的萃取效果,以 25% Aliquat336-10% 仲辛醇-磺化煤油体系为有机相,在 $\text{pH}=13$ 、 $\text{O:A}=1:2$ 时钒的萃取率达到 76.34%,钒硅、钒铝的分离因子分别达到 21.63 和 49.84,为铝硅钒的选择性分离提供了参考。



2 溶解态钨钒分离技术

2.1 废 SCR 催化剂浸出液中钨钒的分离回收研究进展

由于钠化焙烧-水浸法具有浸出效率高、选择性回收钛等优点,常用做浸出废 SCR 催化剂中的有价金属。根据钨钒离子性质的差异,浸出液中分离回收钨钒常用的方法主要包括:化学沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。通过对废催化剂中有价金属的回收和溶解态钨钒分离现状的总结绘制了废 SCR 催化剂中有价金属的回收分离工艺流程,如图 5 所示^[54-56]。

2.1.1 化学沉淀法

化学沉淀法的原理是利用待分离组分与沉淀剂生成沉淀,进而达到钨钒分离的效果^[57],根据沉淀剂的不同,可分为铵盐、钙盐、铁盐沉淀等。沉淀法分离钨钒发生的主要化学反应如式(11)~(17)所示^[44]。

周凯等^[19]针对废 SCR 催化剂钠化焙烧浸出液中钨钒的分离进行研究,通过分步加入铵盐和钙盐,使钨钒分别以偏钒酸铵和钨酸钙的形式沉淀,进而达到选择性分离的效果,但最终钒和钨的回收率仅有 33.42%和 16.29%,在回收过程中钨钒的损失过大。YANG 等^[58]学者也针对废 SCR 催化剂中钨钒的回收进行了研究,为提高分离效果,先采用阴离子交换树脂(Dex-V)对钨钒浸出液进行浓缩富集,再加入 NH_4Cl 选择性沉淀钒,钒的去除率达到了 93.4%。铵盐分离钨钒具有一定的选择性,但也会造成钨的大量损失。CHOI 等^[53]采用氯化钙作为沉淀剂对脱硅后的钨钒浸出液进行研究,结果表明,在钙与钨钒的总摩尔质量比大于 2 时,二者的沉淀率均大于 95%,再通过加入盐酸使钨以钨酸的形式沉淀,钒则溶解在溶液中,该方法通过两步操作去除 99%以上的钒,使钨钒得到了有效的分离,

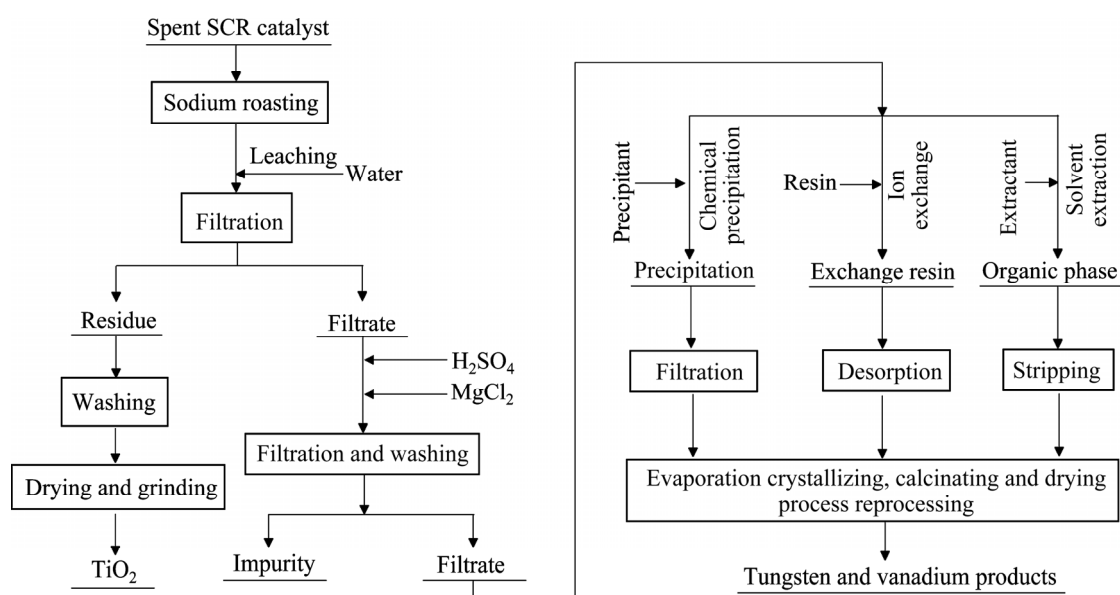


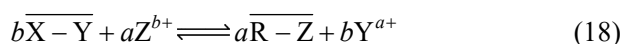
图 5 废 SCR 催化剂中有价金属的回收分离工艺流程^[54-56]

Fig. 5 Recovery and separation process flow of valuable metals in spent SCR catalyst^[54-56]

但在酸溶过程中也会造成钨的损失。KIM 等^[59]对比了氯化钙和氢氧化钙分离钨钒的效果, 参考了 Ca-W-H₂O 的 pH 图, 当 pH<13 时, 钒更容易与氢氧化钙反应生成沉淀, 当氢氧化钙的浓度达到 1.5 mol/L 时, 大部分钒以钙盐的形式沉淀而钨仍留在溶液中, 最终钒的沉淀率达到 98.6%。在一定的 pH 范围内使用氢氧化钙可以选择性沉淀钒离子, 但操作范围较窄, 同时伴随 7.73% 钨的损失。此外, 陈星宇等^[60]借鉴海洋化学理论, 采用水合氧化铁从钨酸钠溶液中除钒, 在铁钒摩尔比为 40、pH 为 8.5~9.0 的范围内时, 钒的去除率高达 99%, 文中并未提及钨的具体损失, 但铁盐沉淀会导致氢氧化物胶体的形成, 增加钨的损失。

2.1.2 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂对钨钒离子的亲和力不同来实现树脂上的反离子与溶液中反离子的相互交换, 其基本反应如式(18)所示^[61]:



式中: X 代表树脂骨架; Y、Z 分别为树脂和溶液中的反离子; a 和 b 是系数。

吴坚等^[62]根据溶液中钨钒负电荷数的差异, 针对废催化剂模拟液中钨钒的分离进行研究, 其中 VO₃⁻ 和 WO₄²⁻ 的离子浓度分别为 47.39 mg/L 和 1.837 g/L, 在 pH>12.5 的条件下用强碱阴离子交换树脂选择性负载钨。结果表明, 在 pH=12.8、时间 T=140 min 时 D201 树脂对碱浸液中钒钨离子的饱

和吸附量分别为 0.98 mg/g 和 99.01 mg/g, 但其模拟浸出液中钨钒的浓度偏低, 对指导实际生产有限。刘丁丁^[63]研究了阴离子交换树脂在不同 pH 下对钨钒分离的效果, 结果表明, 随 pH 的增加, 钒的离子形态发生较大的变化, 不利于钒在树脂上的吸附, 而 OH⁻ 对钨吸附的影响不大, 并且该树脂在强碱条件下, 对钨钒的分离系数仅为 2.36, 该研究中主要对钨钒分离的可行性进行探索。WU 等^[64]对强碱性阴离子树脂(IRA900)分离废催化剂碱性浸出液中钨钒的性能进行了研究。结果表明, 由于 IRA900 树脂上两个相邻带正电位点的比例高, 在强碱性条件下 IRA900 树脂对钨的表观亲和力远大于钒, 通过解吸-吸附可以实现钨钒的选择性分离, 最终钨溶液的浓度富集到 8.4 g/L, 纯度达到 98%, 钒则留在原液中, 但文中未提及钒的去除率。朱先正等^[65]研究了聚羟基螯合树脂 D403 对钨酸盐溶液中钨钒的去除效果, 在 pH=9.25 时, 钨钒的去除率均高于 90%, 钨钒、钨钒的分离因子分别为 18 和 45, 文中主要对钨酸钠溶液中去钨钒进行研究, 并未对钨钒的分离进行进一步的研究。

2.1.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法主要是利用钨钒在不同溶剂之间分配系数的差异, 使待分离组分选择性的转移到有机相中, 进而达到分离的效果^[66]。萃取钨钒的基本反应如式(19)和式(20)所示(以 Aliquante336 为例)。萃取工艺主要包括“水”“盐”“萃取有机相”三大循环体系, 钨钒萃取过程示意图如图 6 所示。

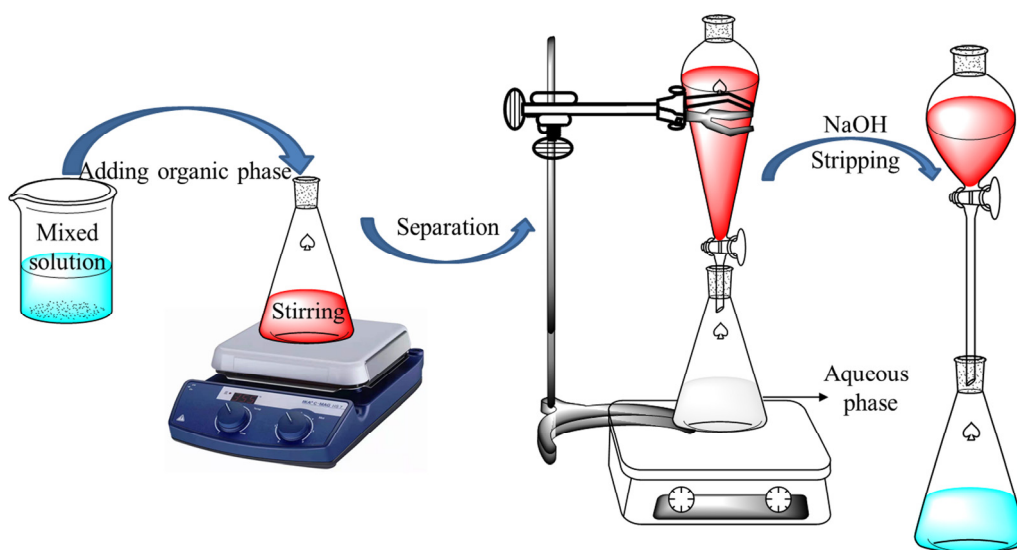
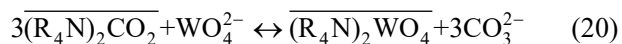
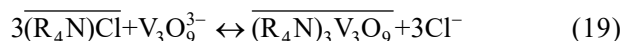


图 6 钨钒溶剂萃取分离过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of Separation of tungsten and vanadium by solvent extraction



溶剂萃取法作为众多金属离子溶液分离纯化方法中的核心技术,广泛应用于稀贵金属的分离^[67]。近年来国内外学者针对溶剂萃取分离钨钒进行了大量研究。其基本概况如表2所示。其中 SOLA 等^[68]以 Aliquate336 作为萃取剂对废催化剂浸出液中钨钒的分离进行研究,浸出液中钨钒的质量比为 10:1。文中对比分析了稀释剂的种类、pH、相比的影响,结果表明低介电常数的 ExxsolTMD80 作为稀释剂更有利于增强萃取剂的溶剂化进程,在 pH=5.56、O:A=1:7 的条件下,Aliquat336 对钨钒的萃取率均大于 99%,使钨钒得到了有效回收,但该研究

未对钨钒的深度分离进行探讨。张琛^[69]采用协同萃取的方法选择性分离钨钒,在 pH=5.7 时钨钒的萃取率分别为 5.9%和 91.4%,在一定程度上实现了钨钒的分离,但文中未阐明组合萃取剂的类型。李智虎^[55]等以三正辛胺(TOA)的煤油溶液为萃取剂,对废 SCR 脱硝催化剂浸出液中的钨钒进行共萃取,在 pH=2.5,萃取剂浓度为 12%时,钨钒的萃取率分别达到了 98.78%、94.94%。而后使用铵盐和钙盐分离钨钒,但文中未给出钨钒的最终回收效率。

化学沉淀法分离钨钒具有操作简单的优点,但存在着分离效率低、伴生金属损失率高等不足,一般适用于金属浓度较高、pH 值较低的溶液,主要应用在分离要求不高的工艺^[57]。离子交换法是冶金

表2 溶剂萃取法分离回收钨钒的总结

Table 2 Summary of separation and recovery of tungsten and vanadium by solvent extraction

Organic phase composition	Optimal condition	Solution concentration	Separation effect	Construction	Reference
15%LK-N21-6%LK-N21X-Toluene	$m(H):m(W+V)=5.5$	W: 9.85 g/L V: 7.74 g/L	High recovery rate of tungsten	Removal rate of vanadium is low	LIN et al ^[38]
12%TOA-Isodecyl alcohol-kerosene	pH=2.5 O:A= 1:10 15 min	—	More than 90% of tungsten and vanadium are extracted	Poor selective separation of tungsten vanadium	LI et al ^[55]
0.5 mol/L Aliquat336-Exxsol TM D80	pH=5.56 O:A=1:7 30 min	W: 7 g/L V: 0.7 g/L	More than 99% of tungsten and vanadium extracted	Poor selective separation of tungsten vanadium	SOLA et al ^[68]
5%A extractant-5%B extractant-kerosene	pH=5.7 O:A=1:1	WO ₃ : 1 g/L V ₂ O ₅ : 1 g/L	Effect of selective separation of tungsten and vanadium is general	Type of combined extractant not clarified	ZHANG et al ^[69]
20%N263-40% 2-octanol-Sulfonated kerosene	pH=8.7 O:A=1:1.25 5 min	WO ₃ : 66.21 g/L V ₂ O ₅ : 11.46 g/L	Tungsten and vanadium show high separation effect	Higher consumption of organic phase	LI et al ^[79]
1%N263-5%2-octanol-Sulfonated kerosene	pH=8.7 O:A=1:1.25	WO ₃ : 85 g/L V ₂ O ₅ : 0.5 g/L	Tungsten and vanadium show high separation effect	Unknown effect in actual leaching solution	WANG et al ^[80]
0.1 mol/L LiX63-decyl alcohol-Kerosene	pH=8	W: 1 g/L V: 0.1 g/L	Removal rate of vanadium is only 70%	Insufficient separation depth	TRUONG et al ^[76]

分离工艺中常用的分离方法^[70],一般适用于稀溶液的富集、浓缩。离子交换法分离钨钒具有选择性好、富集倍数高等优点,但处理量小、周期长等缺点也限制了其大规模应用^[57]。溶剂萃取法作为目前钨钒分离较的主流工艺之一,其具有操作简单、处理量大等优势,但也存在油水相分散困难,选择性差等不足^[71],仍需进一步的研究。

2.2 其他含钨钒二次资源的分离回收研究进展

近些年来,针对含钨废弃金属中选择性分离钨钒的技术尚未进行系统的研究,但仍有部分学者针对该研究进行了探索。LUO 等^[72-74]采用铵盐和钙盐为沉淀剂,甲酸、乙酸为溶解剂,针对废弃钨金属制品中钨钒的分离进行了一系列的研究。结果表明,温度、pH、时间、液固比等因素对二者的分离具有显著影响,但最终钨和钒的回收率均低于90%,也证实了沉淀法回收分离效率较低的问题。宋阜等^[75]等采用转型树脂从含钨废弃金属模拟液中分离钨钒,在 pH 为 8~10 的范围内,使用 Cl⁻型树脂对钒进行吸附,通过树脂的吸附-解吸工艺,钒的去除率达到 99%,钨的回收率达到 95%,实现了钨钒的深度分离,但并未讨论其在真实浸出液中的研究效果。TRUONG 等^[76]针对废合金(钨-钒-铈)中钨钒钼铈等四种离子的分离进行了一系列研究,利用 LIX63 对钒具有选择性萃取的优势分离钒,再使用 Aliquat336/Alamine336 萃取剂提取钨,最终钒的去除率为 70%,钨的损失率可以忽略;此外,NGUYEN 等^[77-78]也曾使用该方法针对镍钼矿中钨钒的提取分离进行了研究,在 pH=8 时采用 LIX63 萃取提取钒,在 pH=7.7 时使用 Aliquat336 萃取剂提取钨进而达到钨钼钒分离的效果,但该方法的分选深度不足,并且 LIX63 萃取剂的成本较高,限制其推广应用。李强^[79]、汪流培等^[80]利用 N263 在弱碱性条件下具有选择性分离钨钒的优势,对模拟液中钨钒的分离进行研究。其中汪流培等通过对比比电荷的大小,提出杂多酸根 $V_2W_4O_{19}^{4-}$ 与 WO_4^{2-} 的性质相差较大,并以 N263-磺化煤油-仲辛醇为萃取剂,对溶解态钨钒(WO_3 : 85 g/L、 V_2O_5 : 0.5 g/L)分离进行研究。结果表明,在有机相组成为 1%N263-5%仲辛醇-磺化煤油、O:A=1.25:1、pH=8.7 左右的条件下,经 6 级逆流萃取, V_2O_5 的提取效率

高达 99.9%, WO_3 损失率低于 5%,实现了高钨低钒溶液的选择性分离,为含钨钒二次资源浸出液中钨钒的分离提供了参考。

3 一种分离溶解态钨钒的新思路

3.1 浮游萃取技术的发展现状和原理

浮游萃取技术主要应用于有机化合物的分离富集、活性组分的分离等领域^[81-82],该技术最早源于 1962 年 SEBBA 在离子浮选技术的基础上加入有机相,省去了处理浮渣的过程。此外,SEBBA 还提出,在该技术中,气浮分离物是由气泡作为载体进行运输,分离效率与有机相体积无关^[83]。此后,WILSON 等^[84]和 VALSARAJ 等^[85]在前人研究的基础上进行大量研究,得出了气泡传质是分离过程的控制步骤的结论,并建立了该技术较为完善的数学模型(中性与离子型物质)。

浮游萃取技术是矿物加工-湿法冶金-化工原理等多学科的深度交叉融合,兼具泡沫浮选与溶剂萃取双重优势。在钨钒分离过程中,浮游萃取的实质为待分离组分经药剂矿化转变为疏水性的惰性配合物/络合物,在上浮微泡的作用下,含有钨或钒的配合物/络合物富集于反应器顶部的有机相中,从而实现钨钒分离。浮游萃取分离钨钒的示意图和简单反应机理(以 N263 和 $V_3O_9^{3-}$ 为例)如图 7 所示,主要由混合搅拌装置、浮游萃取装置、反萃和气体输送装置几个部分组成^[86-87]。

3.2 浮游萃取技术的优势及其应用前景

钨钒二次资源的浸出液中,钒的浓度一般低于 1 g/L。在低浓度的范围内,化学沉淀法存在选择性分离效果差、效率低等不足;离子交换法的周期较长,且离子交换树脂价格昂贵;溶剂萃取法具有操作简单、处理量大等优势,但是有机相消耗高、油水相分散等问题限制着该工艺的产业化应用。相比较而言,浮游萃取作为一种特殊的气浮分离技术,通过药剂矿化(采用乳化药剂在水溶液中实现目标组分快速矿化,改善了溶剂萃取过程中油水相分散)、气泡矿化(以气泡作为传质载体,增加油水相接触面积,使油水相充分接触,在提高分离效率和富集倍数的同时,降低了有机相的消耗)使其在处理

大量低浓度钨钒溶液的分离方面具有显著优势。表 3 对四种分离方法的基本原理、优缺点等进行总结对比。

郑州大学以 10.6 g/L 钨和 1.07 g/L 钒的混合溶液为原液、N263 为浮萃剂进行探索实验。结果表

明, 在 pH=8.6、O:A=1:5、0.5%N263(萃取剂与水相的质量比)的条件下, 通过 1 次浮萃操作, 钒的去除率达到 95%, 通过加入一定量的抑制剂, 使钨的损失率低于 5%, 并对比了相同条件下几种方式的分离效果, 如表 4 所示, 浮游萃取技术将钒的去除

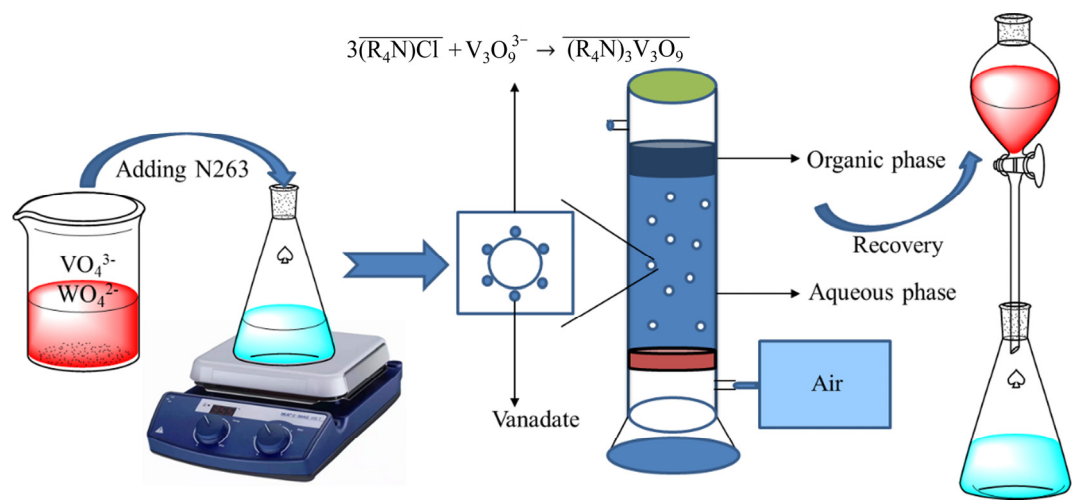


图 7 钨钒浮游萃取分离过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of tungsten and vanadium floating extraction and separation process

表 3 四种钨钒分离方法的对比^[57, 61, 81]

Table 3 Comparison of four separation methods of tungsten and vanadium^[58, 62, 82]

Separation method	Fundamental	Scope of application	Advantage	Disadvantage
Chemical precipitation	Components to be separated react with the reagents to form a precipitate	Solutions with high metal concentration and low separation requirements	Simple operation	Poor separation effect and low product purity
Ion exchange	Utilize difference in affinity of ion exchange resin to tungsten and vanadium ions to realize the mutual exchange of resin and counter ion in solution	Separation of dilute solutions with lower concentration	Good selectivity and high enrichment multiple	Small processing volume and long cycle
Solvent extraction	Use difference in partition coefficients of tungsten and vanadium between different solvents to transfer components to be separated into organic phase	Separation and purification of metal ions	Simple operation and large processing capacity	Oil-water phase dispersion and high organic phase consumption
Floating extraction	Components to be separated are converted into hydrophobic inert complexes by the mineralization of the agent, and are enriched in organic phase under action of microbubbles	Deep separation of rare and precious metals	High separation efficiency, high enrichment coefficient, low organic solvent consumption, mild reaction	Some extractants have poor water solubility

表 4 浮游萃取与浮选、萃取技术的分离效果

Table 4 Separation effect of floating extraction and flotation and extraction technology

Method	Removal rate of tungsten/%	Removal rate of vanadium/%
Direct flotation	2.89	87.68
Extraction	2.74	88.18
Floating extraction	4.53	95.01

率提高了 7%左右,进一步说明了浮游萃取具有分离效率高的优势,在后续的工作中将继续针对气泡速率、时间以及杂质等因素的影响开展深入研究。

3.3 浮游萃取技术的展望

浮游萃取工艺是浮选、溶剂萃取技术的有机融合,针对大体量钨钒浸出液,尤其是低浓度溶液(包括含钨钒废水),具有工艺简单、成本低廉、处理量大、过程温和、富集比高等显著优势,开发适用于钨钒分离的浮游萃取工艺关键主要包括以下几个方面:

1) 从钨钒的选择性分离出发,通过研究钨钒离子分布形态、钨钒分离反应历程,探索二者物理化学性质的差异化放大、实现物相转化的理论基础,使二者的分离能够兼具选择性与高效性。

2) 从强化药剂矿化过程的角度出发,探索不同药剂在溶液中的矿化和络合效果,寻找疏水性适中的浮萃药剂,改善油水相分散的难题。

3) 针对药剂水溶性的问题,进一步研究油泡矿化理论,通过使药剂黏附于油泡表面,进一步解决其药剂矿化的不足之处。

通过高选择性浮萃药剂设计、反应机理探索、工艺流程优化与放大等研究,建立浮游萃取深度分离钨钒技术体系,研究油泡萃取分离理论,为溶解态钨钒高效分离提供新的思路。

4 结语

在双碳背景下,随着优质矿产资源的不断枯竭,实现钨钒二次资源的绿色资源化回收,对保障钨钒供需平衡具有战略意义。以上总结了国内外学者针对溶解态钨钒分离回收技术的研究进展,并对

废催化剂等二次资源的浸出及其杂质的去除做了简要概述。相比较而言,在三种常用的钨钒分离方法中溶剂萃取法具有分离效率高、处理量大等优势,但在具体的实践中仍存在问题(比如油水相分散、有机相体积消耗大等)需进一步完善。本课题组在前人研究的基础上,结合浮选和萃取工艺的优势提出一种浮游萃取分离钨钒的新思路,并做了初步的探究,通过强化药剂矿化来完善油水相分散的技术难题,通过气泡传质使萃取剂得到充分利用,以减少有机相的消耗,后续将继续对浮游萃取技术进行完善,以期对钨钒的高效分离提供技术指导。

REFERENCES

[1] 孙伟,卫召,韩海生,等. 钨矿浮选化学及其实践[J]. 金属矿山, 2021, 4(1): 24-41.

SUN Wei, WEI Zhao, HAN Hai-sheng, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine, 2021, 4(1): 24-41.

[2] SUN T T, PAN Y J, SUN X, et al. Recovery of vanadium using an aqueous two-phase system consisting of poly (ethylene glycol) 2000 and sodium sulfate[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105135.

[3] 陈金清,熊家任,林凯. 碱性体系下萃取钒的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(1): 20-24.

CHEN Jin-qing, XIONG Jia-ren, LIN Kai. Study on extraction of vanadium in alkaline system[J]. Nonferrous Metals Scienceand Engineering, 2014, 5(1): 20-24.

[4] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1902-1916.

ZHAO Zhong-wei, SUN Feng-long, YANG Jin-hong, et al. Current situation and prospect of development of tungsten resources, technology and industry in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1902-1916.

[5] 李浩然,冯雅丽,邹晓闯,等. 钒冶金废水微生物异化还原过程[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1700-1705.

LI Hao-ran, FENG Ya-li, ZOU Xiao-yan, et al. Microbial dissimilar reduction process of vanadium metallurgical wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1700-1705.

[6] USGS. Geological survey mineral commodity summaries[EB].

2021. <https://www.usgs.gov>.
- [7] 杨 武, 陈 松. 钨矿石中白钨矿和黑钨矿的分离和测定[J]. 化工管理, 2021(10): 81–82.
- YANG Wu, CHEN Song. Separation and determination of scheelite and wolframite in tungsten ore[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(10): 81–82.
- [8] 高 峰, 颜文斌, 华 骏, 等. 石煤浸出液分离富集钒的研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(5): 98–100, 105.
- GAO Feng, YAN Wen-bin, HUA Jun, et al. Study on separation and enrichment of vanadium from stone coal leachate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(5): 98–100, 105.
- [9] 唐光荣, 刘 靖, 欧德宇. 中国钒产业发展影响因素及趋势预测分析[J]. 攀枝花学院学报, 2012, 29(5): 98–104.
- TANG Guang-rong, LIU Jing, OU De-yu. Influencing factors and trend prediction analysis of vanadium industry development in China[J]. Journal of Panzhihua University, 2012, 29(5): 98–104.
- [10] 王春生, 王发明, 王 芹. 世界钒工业的发展走势分析及提取技术[J]. 科技经济市场, 2013(6): 16–18.
- WANG Chun-sheng, WANG Fa-ming, WANG Qin. Development trend analysis and extraction technology of world vanadium industry[J]. Science and Technology Economy Market, 2013(6): 16–18.
- [11] 贾帅广, 陈星宇, 刘旭恒, 等. 镍钼矿研究现状及发展趋势[J]. 中国钨业, 2012, 27(6): 8–12.
- JIA Shuai-guang, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng, et al. Research status and development trend of nickel molybdenum ore[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(6): 8–12.
- [12] 唐萍芝, 王寿成, 王 京. 全球钨消费历史分析及需求预测[J]. 中国国土资源经济, 2021, 34(1): 55–59, 83.
- TANG Ping-zhi, WANG Shou-cheng, WANG Jing. Historical analysis and demand forecast of global tungsten consumption[J]. Natural Resource Economics of China, 2021, 34(1): 55–59, 83.
- [13] 吴 晴, 张照志, 潘昭帅, 等. 2020—2035 年我国钒需求预测[J]. 中国矿业, 2021, 30(5): 48–56.
- WU Qing, ZHANG Zhao-zhi, PAN Zhao-shuai, et al. Forecast of vanadium demand in China from 2020 to 2035[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(5): 48–56.
- [14] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- LIAO Shi-ming, BO Tan-lun. Vanadium metallurgy abroad[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985.
- [15] 罗 琳, 藤田丰久, 治进藤. 从废弃的钨金属制品中回收钨和钒[J]. 矿冶, 2002(1): 50–54, 76.
- LUO Lin, TENG TIAN F J, ZHIJIN T. Recovery of tungsten and vanadium from waste tungsten metal products[J]. Mining and Metallurgy, 2002(1): 50–54, 76.
- [16] 《国外硬质合金》编写组. 国外硬质合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1976: 12.
- 《Foreign Cemented Carbide》Writing Group. Foreign cemented carbide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1976: 12.
- [17] 马少丹. 燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂失活与再生研究[J]. 化工管理, 2020, (36): 134–137.
- MA Shao-dan. Study on deactivation and regeneration of SCR denitration catalyst in coal-fired power plant[J]. Chemical Enterprise Management, 2020, (36): 134–137.
- [18] SHENG Z Y, HU Y F, XUE J M, et al. SO₂ poisoning and regeneration of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature NO_x reduction with NH₃[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(7): 676–682.
- [19] 周 凯, 陆 斌, 王 圣, 等. 废弃SCR脱硝催化剂中Ti、V、W元素回收工艺研究[J]. 电力科技与环保, 2019, 35(4): 8–13.
- ZHOU Kai, LU Bin, WANG Sheng, et al. Study on the recovery process of Ti, V and W elements from spent SCR denitration catalyst[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019, 35(4): 8–13.
- [20] 卜 浩, 吕昊子, 曹 苗, 等. 废 SCR 脱硝催化剂钒钨提取研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 79–85.
- BU Hao, LÜ Hao-zi, CAO Miao, et al. research progress of vanadium tungsten extraction from spent SCR denitration catalyst[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(5): 79–85.
- [21] 刘子林, 林德海, 何发泉, 等. 钠化焙烧法回收废 SCR 催化剂中钒和钨的浸出机理及浸出动力学研究[J]. 材料导报, 2021, 35(S1): 429–433.
- LIU Zi-lin, LIN De-hai, HE Fa-quan, et al. Study on leaching mechanism and leaching kinetics of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst by sodium roasting[J]. Materials Reports, 2021, 35(S1): 429–433.
- [22] 徐庆鑫, 和晓才, 魏 可, 等. 从催化还原 SCR 催化剂中脱除砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(3): 231–234.

- XU Qing-xin, HE Xiao-cai, WEI Ke, et al. Experimental study on arsenic removal from SCR catalyst for catalytic reduction[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2019, 38(3): 231–234.
- [23] 赵晨, 武文粉, 孟子衡, 等. 废SCR脱硝催化剂中砷元素赋存形态与氧化碱浸脱除[J]. *材料导报*, 2021, 35(5): 5001–5010.
- ZHAO Chen, WU Wen-fen, MENG Zi-heng, et al. Occurrence forms of arsenic in spent SCR denitration catalyst and its removal by oxidation alkali leaching[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(5): 5001–5010.
- [24] ZHANG Q J, WU Y F, YUAN H R. Recycling strategies of spent V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst: A review[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2020, 161, 104983.
- [25] CHOI I, KIM H R, MOON J, et al. Spent V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 292–299.
- [26] 陈洋, 金科, 陈嘉宇, 等. 废脱硝催化剂钒、钨的浸出-搅拌对浸出率的影响[J]. *功能材料*, 2020, 51(3): 3001–3006.
- CHEN Yang, JIN Ke, CHEN Jia-yu, ZHAO Chang-duo, et al. Effect of leaching and stirring on leaching rate of vanadium and tungsten in spent denitration catalyst[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(3): 3001–3006.
- [27] 张立, 陈崇明, 王平. SCR脱硝催化剂的再生与回收[J]. *电站辅机*, 2012, 33(3): 27–30, 52.
- ZHANG Li, CHEN Chong-ming, WANG Ping. Regeneration and recovery of SCR denitration catalyst[J]. *Power Station Auxiliary Equipment*, 2012, 33(3): 27–30, 52.
- [28] 曹礼梅, 王青, 张巍, 等. 典型燃煤电厂废SCR催化剂解析及环境管理思考[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(2): 45–51.
- CAO Li-mei, WANG Qing, ZHANG Wei, et al. Analysis and environmental management of spent SCR catalysts for typical coal-fired power plants[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(2): 45–51.
- [29] 李强, 陈铁军, 李奇勇, 等. 废弃SCR脱硝催化剂资源化利用研究进展[J]. *中国冶金*, 2020, 30(5): 1–10.
- LI Qiang, CHEN Tie-jun, LI Qi-yong, et al. Research progress in resource utilization of spent SCR denitration catalysts[J]. *China Metallurgy*, 2020, 30(5): 1–10.
- [30] 曾瑞, 郝永利. 废弃SCR催化剂回收利用项目建设格局的分析[J]. *中国环保产业*, 2014, 4(9): 41–45.
- ZENG Rui, HAO Yong-li. Analysis of construction pattern of spent SCR catalyst recovery and utilization project[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2014, 4(9): 41–45.
- [31] 李倩. 废旧脱硝催化剂的管理与再生技术[J]. *化工管理*, 2017, (25): 64–65.
- LI Qian. Management and regeneration technology of spent denitration catalyst[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017, (25): 64–65.
- [32] ZHAO Z, GUO M, ZHANG M. Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method[J]. *Journal of Hazard Materials*, 2015, 286: 402–409.
- [33] CHOI I H, MOON G, LEE J Y, et al. Hydrometallurgical processing of spent selective catalytic reduction (SCR) catalyst for recovery of tungsten[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 178: 137–145.
- [34] 谢小豪, 王云, 汪艳亮, 等. 废旧硬质合金回收方法及其研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(2): 64–70.
- XIE Xiao-hao, WANG Yun, WANG Yan-liang, et al. Recovery methods and research progress of waste cemented carbide[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(2): 64–70.
- [35] 汪金良, 胡华舟. 废弃SCR脱硝催化剂资源化利用研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(7): 40–44.
- WANG Jin-liang, HU Hua-zhou. Research progress in resource utilization of spent SCR denitration catalysts[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(7): 40–44.
- [36] 李洪桂, 羊建高, 李昆. 钨冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.
- LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [37] 杨守志. 钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- YANG Shou-zhi. Vanadium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [38] 林晓. 伯胺溶剂化萃取在含钒铬钨钼废物资源化处理的应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015.
- LIN Xiao. Utilization of waste containing vanadium, chromium, tungsten and molybdenum Basic study on the application of by solvation extraction using primary amine[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of

- Sciences (Institute of Process Engineering), 2015.
- [39] NAKAMURA T, NISHIHAMA S, YOSHIKAZUKA K. A novel extractant based on d-glucosamine for the extraction of molybdenum and tungsten[J]. Solvent Extraction Research and Development-Japan, 2009, 16: 47–56.
- [40] LI W, ZHANG Y M, LIU T, et al. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131: 1–7.
- [41] 张家靓, 赵中伟. W(VI)-V(V)-H₂O 体系钨钒分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1656–1662.
- ZHANG Jia-liang, ZHAO Zhong-wei. Thermodynamic analysis of tungsten-vanadium separation in W(VI)-V(V)-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1656–1662.
- [42] 霍怡廷, 常志东, 董彬, 等. 中国, 一种 SCR 废烟气脱硝催化剂的回收方法. CN201310467454.5[P]. 2014–01–22.
- HUO Yi-ting, CHANG Zhi-dong, DONG Bin, et al. China, A recovery method of SCR waste flue gas denitration catalyst. CN201310467454.5[P]. 2014–01–22.
- [43] 曹才放, 庞振升, 员壮壮, 等. Na₂CO₃-NaCl 混合焙烧法分解废 SCR 脱硝催化剂的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 63–69.
- CAO Cai-fang, PANG Zhen-sheng, YUAN Zhuang-zhuang, et al. Study on decomposition of spent SCR denitration catalyst by Na₂CO₃ NaCl mixed roasting method[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(3): 63–69.
- [44] 陈颖敏, 谢宗, 王超凡. 燃煤电厂废弃 SCR 催化剂回收二氧化钛的研究[J]. 中国电力, 2016, 49(6): 151–156, 180.
- CHEN Ying-min, XIE Zong, WANG Chao-fan. Study on recovery of titanium dioxide from waste SCR catalyst in coal-fired power plant[J]. Electric Power(China), 2016, 49(6): 151–156, 180.
- [45] CHEN J P, MA L W, CAO M X, et al. Extraction of tungsten and vanadium from the spent SCR catalyst by high pressure alkaline leaching method[J]. Materials Science Forum, 2018, 913: 954–960.
- [46] 李小文. 废 SCR 催化剂高压碱浸回收钨钒的工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
- LI Xiao-wen. Study on the process of recovering tungsten and vanadium by high-pressure alkaline leaching of waste SCR catalyst[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [47] 罗军, 关文娟, 张贵清, 等. Na₂CO₃ 高压浸出 SCR 脱硝废催化剂中的钨和钒[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(6): 1–6, 32.
- LUO Jun, GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing, et al. High pressure leaching of tungsten and vanadium from spent SCR denitration catalyst with Na₂CO₃[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(6): 1–6, 32.
- [48] 贾卓泰, 杨巧文, 郭宋江, 等. 氢氧化钠碱浸 SCR 废弃催化剂的回收研究[J]. 广东化工, 2017, 44(17): 10–11, 54.
- JIA Zhuo-tai, YANG Qiao-wen, GUO song-jiang, et al. Study on recovery of spent SCR catalyst from alkali leaching with sodium hydroxide[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(17): 10–11, 54.
- [49] 武文粉. 废脱硝催化剂回收钒钨及载体循环利用过程基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
- WU Wen-fen. Basic research on recovery of vanadium and tungsten and carrier from spent denitrification catalyst[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering), 2020.
- [50] 段冉. 高纯五氧化二钒的制备及偏钒酸铵结晶机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- DUAN Ran. Preparation of high purity vanadium pentoxide and Study on Crystallization Mechanism of ammonium metavanadate[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [51] 林政隆. 废 SCR 脱硝催化剂碱浸液中钒的分离提取研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- LIN Zheng-long. Study on separation and extraction of vanadium from alkaline leaching solution of spent SCR denitration catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [52] 闫巍, 余智勇, 张畅, 等. 废弃 SCR 催化剂中钒和钨的浸出及回收[J]. 化工环保, 2018, 38(4): 471–475.
- YAN Wei, YU Zhi-yong, ZHANG Chang, et al. Leaching and recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(4): 471–475.
- [53] CHOI I H, CHO Y C, MOON G, et al. Recent developments in the recycling of spent selective catalytic reduction catalyst in South Korea[J]. Catalysts, 2020, 10(2): 182–202.
- [54] 郝永利, 曾瑞. 烟气脱硝催化剂的回收利用工艺[J]. 中国环保产业, 2015(1): 35–38.

- HAO Yong-li, ZENG Rui. Recovery and utilization process of flue gas denitration catalyst[J]. China Environmental Protection Industry, 2015(1): 35–38.
- [55] 李智虎, 丁万丽, 李小海, 等. 废选择性催化还原脱硝催化剂中金属钨和钒的萃取分离及回收[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1639–1644.
- LI Zhi-hu, DING Wan-li, LI Xiao-hai, et al. Extraction separation and recovery of metal tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction denitration catalyst[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(11): 1639–1644.
- [56] CAO Y J, YUAN J F, DU H, et al. A clean and efficient approach for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst[J]. Minerals Engineering, 2021, 165(2): 106857.
- [57] 王福春, 王万坤, 张英哲, 等. 溶液中金属离子的分离方法综述[J]. 广东化工, 2017, 44(19): 93–94.
- WANG Fu-chun, WANG Wan-kun, ZHANG Ying-zhe, et al. Summary of separation methods of metal ions in solution[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(19): 93–94.
- [58] YANG B, ZHOU J B, WANG W W, et al. Extraction and separation of tungsten and vanadium from spent V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR catalysts and recovery of TiO₂ and sodium titanate nanorods as adsorbent for heavy metal ions[J]. Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601: 124963.
- [59] KIM J W, LEE W G, HWANG I S, et al. Recovery of tungsten from spent selective catalytic reduction catalysts by pressure leaching[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28: 73–77.
- [60] 陈星宇, 肖露萍, 赵中伟. 钨钼冶炼过程中除钒[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1883–1887.
- CHEN Xing-yu, XIAO Lu-ping, ZHAO Zhong-wei. Vanadium removal in tungsten or molybdenum smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1883–1887.
- [61] 刘丁丁. 废 SCR 脱硝催化剂中钒钨的分离和提取[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- LIU Ding-ding. Separation and extraction of vanadium and tungsten from waste SCR denitration catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [62] 吴坚, 赵长多, 陈嘉宇, 等. 钒、钨离子在 D201 树脂上的吸附分离性能[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(4): 897–903.
- WU Jian, ZHAO Chang-duo, CHEN Jia-yu, et al. Adsorption and separation of vanadium and tungsten ions on D201 resin[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(4): 897–903.
- [63] 刘丁丁, 宋浩, 吴卫红, 等. 溶液 pH 对钒钨离子交换吸附分离的影响规律[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(5): 7–12.
- LIU Ding-ding, SONG Hao, WU Wei-hong, et al. Effect of solution pH on ion exchange adsorption separation of vanadium and tungsten[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(5): 7–12.
- [64] WU W C, TSAI T Y, SHEN Y H. Tungsten recovery from spent SCR catalyst using alkaline leaching and ion exchange[J]. Minerals, 2016, 6(4): 1–10.
- [65] ZHU X Z, HUO G S, NI J, et al. Removal of tungsten and vanadium from molybdate solutions using ion exchange resin[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(12): 2727–2732.
- [66] 叶波. 钨钼分离专利技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2016, 4(1): 70–73.
- YE Bo. Research progress of tungsten and molybdenum separation patent technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016, 4(1): 70–73.
- [67] 张启修, 张贵清, 唐瑞仁. 萃取冶金原理与实践[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.
- ZHANG Qi-xiu, ZHANG Gui-qing, TANG Rui-ren. Principle and practice of extraction metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2014.
- [68] SOLA A B C, PARHI P K, LEE J Y, et al. Environmentally friendly approach to recover vanadium and tungsten from spent SCR catalyst leach liquors using Aliquat 336[J]. RSC Advances, 2020, 10(34): 19736–19746.
- [69] 张琛. 废 SCR 催化剂中钒、钨的浸出与萃取分离研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- ZHANG Chen. Study on leaching and extraction separation of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst[D]. Guangzhou, South China University of Technology, 2016.
- [70] 刘彦华, 杨超. 用 D301 树脂从含钒钨余液中回收钒的试验研究[J]. 湿法冶金, 2010, 29(2): 96–98.
- LIU Yan-hua, YANG Chao. Experimental study on recovery of vanadium from vanadium-containing extract with D301 resin[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(2): 96–98.

- [71] KIM J W, HWANG I J. Separation of valuables from spent selective catalytic reduction catalyst leaching solution by fabricated anion extraction resins[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 1100–1108.
- [72] LUO L, KEJUN L, SHIBAYAMA A, et al. Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(1): 1–8.
- [73] LUO L, MIYAZAKI T, SHIBAYAMA A, et al. Separation of vanadium and tungsten from a sodium tungstate solution[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, 42(4): 411–420.
- [74] LUO L, MIYAZAKI T, SHIBAYAMA A, et al. A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(7): 665–670.
- [75] 宋 阜, 朱宾权. 离子交换法分离富集钨酸钠溶液中的钒[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2006, 34(3): 5–7, 11.
- SONG Fu, ZHU Bin-quan. Separation and enrichment of vanadium in sodium tungstate solution by ion exchange method[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2006, 34(3): 5–7, 11.
- [76] TRUONG H T, NGUYEN T H, LEE M S. Separation of molybdenum(VI), rhenium(VII), tungsten(VI), and vanadium(V) by solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 298–305.
- [77] NGUYEN T H, LEE M S. Separation of vanadium and tungsten from sodium molybdate solution by solvent extraction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20): 8608–8614.
- [78] NGUYEN T H, LEE M S. A review on the separation of molybdenum, tungsten, and vanadium from leach liquors of diverse resources by solvent extraction[J]. *Geosystem Engineering*, 2016, 19(5): 247–259.
- [79] 李 强, 肖连生, 张贵清, 等. 季铵盐 N263 萃取分离钨酸钠中的钒[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(2): 20–27.
- LI Qiang, XIAO Lian-sheng, ZHANG Gui-qing, et al. Extraction and separation of vanadium from sodium tungstate by quaternary ammonium salt N263[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2017, 45(2): 20–27.
- [80] 汪流培, 张贵清, 关文娟, 等. 从含钒钨酸铵溶液中萃取分离微量钒的研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(4): 1–5, 33.
- WANG Liu-pei, ZHANG Gui-qing, GUAN Wen-juan, et al. Complete removal of trace vanadium from ammonium tungstate solutions by solvent extraction[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2017, 45(4): 1–5, 33.
- [81] 毕鹏禹, 常 林, 牟瑛琳, 等. 溶剂浮选技术的研究现状与展望[J]. *化学进展*, 2013, 25(8): 1362–1374.
- BI Peng-yu, CHANG Lin, MOU Ying-lin, et al. Research status and prospect of solvent flotation technology[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(8): 1362–1374.
- [82] 毕鹏禹. 溶剂浮选技术的新应用及理论模型研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- BI Peng-yu. Research on new application and theoretical model of solvent flotation technology[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [83] SEBBA F. Ion flotation[M]. New York: American Elsevier, 1962.
- [84] WILSON, DAVID J. Foam flotation: theory and applications[M]. New York: Dekker, 1983.
- [85] VALSARAJ K T, THIBODEAUX L J. Studies in batch and continuous solvent sublation. I. A complete model and mechanisms of sublation of neutral and ionic species from aqueous solution[J]. *Separation Science*, 1991, 26(1): 37–58.
- [86] 韩桂洪, 黄艳芳, 刘兵兵, 等. 中国, 一种基于浮游萃取系统分离稀贵金属的方法. CN112538570A[P]. 2021–03–23.
- HAN Gui-hong, HUANG Yan-fang, LIU Bing-bing, et al. China, a method for separating rare and precious metals based on floating extraction system. CN202011395629.2[P]. 2021–03–23.
- [87] 韩桂洪, 刘兵兵, 黄艳芳, 等. 中国, 一种基于浮游萃取的溶解态高相似稀贵金属富集分离方法. CN202010167443.5[P]. 2020–05–29.
- HAN Gui-hong, LIU Bing-bing, HUANG Yan-fang, et al. China, a method for enriching and separating dissolved high-similar rare and precious metals based on floating extraction. CN202010167443.5[P]. 2020–05–29.

Research progress and discussion on selective separation technology of dissolved tungsten and vanadium

HAN Gui-hong, WANG Han-yu, SU Sheng-peng, HUANG Yan-fang, LIU Bing-bing

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Supply security of the strategic metals, tungsten and vanadium, is of great significance to ensuring the sustainable development of the national economy and defense. With the depletion of high-quality mineral resources and the urgent need for green processing of resources under the dual-carbon background, the resource utilization of tungsten and vanadium in secondary resources has important research value. Currently, productive researches on the efficient leaching of tungsten and vanadium from the secondary resources has been conducted by domestic and foreign scholar, however, the research on the separation of dissolved tungsten and vanadium lacks a selective, efficient and practical separation and extraction process, which limits the resource utilization of tungsten and vanadium in secondary resources. In this paper, the mineral resources and secondary resources of tungsten and vanadium were analyzed, and the leaching and impurity removal processes of secondary resources containing tungsten and vanadium were briefly summarized firstly. The principles, methods, research progress of the separation of dissolved tungsten and vanadium were then summarized emphatically. Finally, a new idea for separation of tungsten and vanadium was proposed, and the origin, principle and development status of the technology, as well as its advantages and development prospects for the separation of dissolved tungsten and vanadium were discussed, it aims to provide new research ideas for the selective deep separation of dissolved tungsten and vanadium.

Key words: tungsten; vanadium; secondary resources; selective separation; floating extraction; solution purification

Foundation item: Project(U2004215, 51774252, 51974280) supported by the Natural Science Foundation of China; Project(2019TQ0289) supported by the China Postdoctoral Science Foundation; Project (20A450001) supported by the Key Scientific Research Project Plan of Henan Colleges and Universities, China; Project (ZYQR201912182) support by the Special Support Program for High Level Talents in Henan Province, China

Received date: 2021-07-31; **Accepted date:** 2021-10-21

Corresponding authors: HUANG Yan-fang; Tel: +86-371-67739757; E-mail: huangyf@zzu.edu.cn

LIU Bing-bing; Tel: +86-13838180993; E-mail: liubingbing@zzu.edu.cn

(编辑 龙怀中)