

ICS 71.02

CCS G 85



团 标 准

T/CEATEC XXX—2025

钒电解液多级逆流萃取-反萃工艺技术 导则

Technical guideline for vanadium electrolyte multistage countercurrent

extraction-stripping process

(征求意见稿)

2025-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

中国欧洲经济技术合作协会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 工艺原理	2
5 设备要求	2
5.1 离心萃取机	2
5.2 辅助设备	3
5.3 控制系统	3
6 原辅料与试剂要求	3
6.1 含钒浸出液	3
6.2 萃取剂	4
6.3 稀释剂	4
6.4 反萃剂	4
6.5 工艺用水	4
7 工艺要求	4
7.1 基本要求	4
7.2 原料预处理	4
7.3 有机相配制	4
7.4 萃取	4
7.5 反萃	5
7.6 反萃后液处理	5
7.7 有机相再生	5
7.8 异常工况处理	5
8 工艺控制要求	5
8.1 总则	5
8.2 控制方式	5
8.3 控制项目及要求	5
8.4 自动控制	6
8.5 分析检验	6
8.6 质量记录	6
8.7 偏差处理	6
9 安全与环保要求	6
9.1 安全操作要求	6
9.2 环境保护要求	7

附录 A	(资料性) 工艺流程图	8
附录 B	(资料性) 常见问题及处理措施	9

前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国欧洲经济技术合作协会提出并归口。

本文件主要起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件为首次编制。

钒电解液多级逆流萃取-反萃工艺技术导则

1 范围

本文件规定了钒电解液多级逆流萃取-反萃工艺的工艺原理、设备要求、工艺流程、工艺控制要求、安全与环保要求。

本文件适用于以石煤、钒渣等含钒原料经浸出得到的酸性含钒溶液为原料，通过多级逆流萃取-反萃工艺制备全钒液流电池用钒电解液的工艺设计、设备选型、生产操作与控制。其他来源的含钒溶液可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 3836.1 爆炸性环境 第1部分：设备 通用要求
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB/T 16754 机械安全 急停功能 设计原则
- GB/T 23821 机械安全 防止上下肢触及危险区的安全距离
- GB/T 28695 离心机转鼓强度计算规范
- GB/T 37204 全钒液流电池用电解液
- HJ 776 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- JB/T 11095 离心萃取机 技术条件

3 术语和定义

JB/T 11095界定的及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

钒电解液 vanadium electrolyte

全钒液流电池中用于储能的正负极电解液，主要含有四价钒与五价钒的硫酸盐溶液，其中钒浓度范围为 $1.5\sim2.0\text{ mol/L}$ ，硫酸浓度范围为 $2.5\sim3.5\text{ mol/L}$ 。

3.2

多级逆流萃取 multi-stage countercurrent extraction

有机相与水相在多个萃取级中沿相反方向流动接触，实现钒离子从水相向有机相传质的分离过程。

3.3

反萃 stripping

用酸性溶液将负载钒的有机相中的钒离子转移回水相，从而得到高纯度钒溶液的过程。

3. 4

萃取剂 extractant

能与钒离子发生选择性结合，并将其从水相萃取到有机相的有机物。

3. 5

离心萃取机 extractant

利用离心力实现两相快速混合与分离的萃取设备，适用于密度差小、易乳化的体系。

3. 6

级效率 stage efficiency

单级萃取或反萃过程中，实际传质量与理论传质量的比值，以百分比表示。

3. 7

相比 phase ratio

萃取或反萃过程中，有机相与水相的体积比（O/A）。

3. 8

有机相负载量 organic phase loading capacity

单位体积有机相中所负载的钒离子质量，通常以g/L表示。

4 工艺原理

钒电解液多级逆流萃取-反萃工艺基于钒离子在有机相与水相间的选择性分配差异实现分离纯化。利用胺类或磷类萃取剂在酸性条件下对钒阴离子（如 VO_2^+ ）的选择性络合作用，使其从水相转移至有机相，实现钒与大部分杂质离子（如Fe, Al, Si等）的分离。随后，使用碱性溶液或酸性溶液（如硫酸）作为反萃剂，改变钒的存在形式，使其从有机相重新进入水相，得到纯化和浓缩的钒溶液。

5 设备要求

5. 1 离心萃取机

5. 1. 1 设备选型

离心萃取机应根据处理量、分离要求及工艺特性进行选型，关键参数应符合以下规定：

- a) 设备应符合JB/T 11095的规定。
- b) 分离因数应不低于2000g，转鼓转速范围宜为1500~8000rpm，可处理两相密度差 $\geq 0.03\text{g/cm}^3$ 的体系；
- c) 接触液体的部件应采用哈氏合金C-276、钛合金TA2或高分子复合材料，密封材料宜采用全氟醚橡胶，耐腐蚀性能应满足pH0~14的强酸碱环境；
- d) 设备应密闭性好，配有必要 的观察窗、人孔、排气口和消防设施；
- e) 结构宜采用悬挂式自平衡转鼓结构，取消底部机械密封，避免泄漏风险；转鼓长度与直径比(L/D) 宜为1.0~1.5，确保混合时间20~40s；
- f) 单级存留时间应不大于15s，混合室容积应与流量匹配，避免乳化。

5. 1. 2 级联配置

级联配置应满足以下要求：

- a) 萃取段宜采用3~5级逆流离心萃取机串联，级间应设置界面监测与压力平衡装置；
- b) 反萃段宜采用1~4级逆流离心萃取机，反萃剂入口应配备酸度在线调节系统；
- c) 各进料口应安装误差 $\leq \pm 1\%$ 的高精度流量计，有机相与水相流量比调控范围为1:1~20:1。

5.2 辅助设备

5.2.1 预处理系统

预处理系统配置应满足以下要求：

- a) 过滤装置宜采用5~10 μm的陶瓷膜过滤器或聚丙烯滤芯，设计压差宜为0.2~0.5MPa；
- b) 还原槽容积应与最大处理量匹配，停留时间不少于30min；材质应采用搪瓷或316L不锈钢，并应配备ORP在线监测仪及还原剂自动添加系统；
- c) 酸度调节罐有效容积应满足1~2h处理量需求，宜采用PVC或FRP材质，并应配备pH传感器及硫酸定量泵。

5.2.2 储罐与输送系统

储罐与输送系统应满足以下要求：

- a) 原料储罐设计容积应不少于8h的处理量，材质应为316L不锈钢材质，并应配备氮封装置及冷却盘管，温度范围应能控制在20~40℃；
- b) 有机相储罐应能够耐溶剂腐蚀，可选密封性良好耗的碳钢衬PE材质，密封性达到泄漏量不大于0.01mL/h；容积应与萃取剂循环量匹配，并应设置防静电接地及溢流报警装置；
- c) 输送泵应选择耐腐蚀磁力泵或气动隔膜泵，流量调节比不应低于1:10，过流部件材质应为氟塑料或钛合金材质。

5.2.3 净化与再生系统

净化与再生系统应满足以下要求：

- a) 反萃液除油宜选用活性炭+聚结纤维吸附；
- b) 活性炭吸附塔有机物去除率不应小于95%，压降不应大于0.1MPa；
- c) 有机相再生装置应包括酸洗槽、碱洗槽及分子筛脱水塔，再生后有机相水分含量不应大于0.5%。

5.3 控制系统

5.3.1 检测仪表

检测仪表配置应满足以下要求：

- a) 应配备实时监测钒浓度以及定期检测杂质离子的成分分析仪器，如近红外光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪等。
- b) 过程参数传感器应至少包括pH计、ORP在线监测仪、密度计、温度传感器及界面传感器等。

5.3.2 自动控制

自动控制单元应满足下列要求：

- a) 应能够实现流量、转速、温度、pH等参数闭环控制；
- b) 应具有安全联锁功能，能够设置压力超限停机、温度异常报警、有机相泄漏检测等联动保护机制；
- c) 触摸屏应能显示实时工艺曲线，支持参数设定与故障诊断信息提示。

6 原辅料与试剂要求

6.1 含钒浸出液

进入萃取系统的含钒浸出液应满足表1的要求。

表1 含钒浸出液技术要求

指标		指标要求
钒浓度	钒浓度	1~5g/L
	四价钒占比	不低于 95%
杂质限值	Fe ³⁺	≤0.1g/L
	Al ³⁺	≤4g/L

	Si	$\leq 1.5\text{g/L}$
	悬浮物	$\leq 50\text{mg/L}$
酸度范围	pH	1.8~2.2
	ORP 值	$\leq 100\text{mV}$
温度控制		25~40°C

6.2 萃取剂

宜选用对钒选择性高、溶解度低、易反萃的萃取剂，如酸性膦类萃取剂、叔胺、季铵盐等。

6.3 稀释剂

宜选用碘化煤油、260#溶剂油、正庚烷等。

6.4 反萃剂

根据工艺要求，可选用氢氧化钠、氨水或硫酸溶液，其浓度和纯度应保证反萃效果和产品质量。

6.5 工艺用水

应使用去离子水或纯水，水质符合GB/T 6682中三级或以上标准。

7 工艺要求

7.1 基本要求

7.1.1 工艺流程应包括原料预处理、萃取、反萃、反萃后液处理和有机相再生等基本工序，详细工艺流程可参见附录A。

7.1.2 工艺设备应按照工序顺序合理布置，确保物料流向顺畅、操作方便。

7.1.3 工艺管道应标明物料名称及流向，重要参数检测点应设置取样口。

7.2 原料预处理

7.2.1 进入萃取系统的含钒浸出液应满足表1的要求。

7.2.2 预处理工序应包括过滤除杂、价态调节和酸度控制等步骤，过滤压力宜控制在0.2MPa~0.5MPa，还原反应时间不少于30min，pH值控制在1.8~2.2范围内。

7.2.3 预处理后的浸出液应达到以下指标：

- a) 悬浮物含量 $\leq 10\text{mg/L}$ ；
- b) pH 1.8~2.2；
- c) 温度 25~40°C。

7.3 有机相配制

7.3.1 将萃取剂、改质剂溶于稀释剂中，配制成所需浓度的有机相。

7.3.2 有机相应具有良好的选择性和负载能力，并应在使用前应进行预处理，保证其性能稳定。

7.4 萃取

7.4.1 萃取工序应在多级逆流萃取设备中进行，级数宜为3~5级。

7.4.2 萃取的有机相应具有良好的选择性和负载能力，并应在使用前应进行预处理，保证其性能稳定。

7.4.3 萃取工艺参数应控制在以下范围：

- d) 相比（有机相/水相，O/A）：1:1~3:1；
- e) 温度：25~40°C；
- f) 单级存留时间： $\leq 15\text{s}$ 。

7.4.4 萃取过程中应控制各级出口水相pH在1.5~2.5范围内。

7.4.5 负载有机相应经过洗涤处理，去除共萃杂质。

7.5 反萃

7.5.1 反萃工序宜采用1级~4级逆流操作方式。

7.5.2 反萃剂纯度应满足产品质量要求，并应能有效将钒从有机相中反萃至水相。

7.5.3 反萃工艺参数应控制在以下范围：

- a) 相比（有机相/反萃剂，O/A）：5:1~20:1；
- b) 温度：≤40℃；
- c) 反萃时间：10~60min。

7.5.3 反萃后液应达到以下质量要求：

- a) 钒浓度：1.5~2.0mol/L；
- b) 硫酸浓度：2.5~3.5mol/L。

7.6 反萃后液处理

7.6.1 反萃后液应进行有机物去除处理，有机物残留量应不大于1mg/L。

7.6.2 根据需要可对反萃后液进行深度净化处理，去除微量杂质离子。

7.6.3 处理后的电解液应符合GB/T 37204规定的产品质量要求。

7.7 有机相再生

7.7.1 反萃后的有机相应经过再生处理后循环使用。

7.7.2 再生工序应包括酸洗去除金属杂质、碱洗中和残留酸、脱水处理等步骤。

7.7.3 再生后有机相应满足以下要求：

- a) 水分含量：≤0.5%；
- b) 萃取性能恢复至初始水平的90%以上。

7.8 异常工况处理

常见异常情况及处理措施参见附录B。

8 工艺控制要求

8.1 总则

应建立完整的工艺控制体系，对生产工艺全过程进行监控，确保工艺参数控制在规定范围内，保证产品质量稳定。

8.2 控制方式

工艺控制应采用自动控制为主、人工监控为辅的方式。重要工艺参数应实现自动监测、记录、报警和调节。

8.3 控制项目及要求

工艺控制项目及要求应符合表2的规定。

表2 工艺控制项目及要求

工序	控制项目	控制点位置	控制范围	检测方法	监测频次	记录要求
原料预处理	钒浓度	预处理后储罐出口	1~5g/L	ICP-MS (HJ 776)	1 次/2 h	连续记录
	pH 值	预处理后储罐出口	1.8~2.2	在线 pH 计	连续监测	连续记录
	温度	预处理后储罐出口	25℃~40℃	温度传感器	连续监测	连续记录

萃取工序	相比 (0/A)	各级进料口	1:1~3:1	流量计累积量	连续监测	连续记录
	级效率	各级进出口	≥90%	进出口浓度差 计算	1 次/4h	批次记录
	有机相负 载量	萃取段出口	40~50g/L	化学分析	1 次/4h	批次记录
反萃工序	反萃剂浓 度	反萃剂储罐 出口	3~5mol/L	滴定分析	1 次/班	批次记录
	反萃液钒 浓度	反萃液储罐 出口	1.5~ 2.0mol/L	NIR 在线分析	连续监测	连续记录
产品工序	杂质含量	成品储罐	符合 GB/T 37204 的规定	符合 GB/T 37204 的规定	每批	批次记录

8.4 自动控制

- 8.4.1 应配置自动控制系统，对重要工艺参数实行自动监测和调节。
 8.4.2 自动控制系统应具备数据记录、趋势显示、超限报警和联锁保护功能。
 8.4.3 关键参数报警值设置应符合下列要求：

- a) 一级报警：工艺参数接近控制限；
- b) 二级报警：工艺参数超出控制限；
- c) 联锁停车：工艺参数达到安全限。

8.5 分析检验

- 8.5.1 应建立完善的分析检验制度，明确检验项目、方法、频次和标准。
 8.5.2 检验仪器、设备应按期检定/校准，确保检测结果准确可靠。

8.6 质量记录

- 8.6.1 应建立完整的质量记录体系，包括原料检验记录、工艺操作记录、产品检验记录等。
 8.6.2 质量记录应真实、完整、清晰，保存期不少于3年。
 8.6.3 电子记录应定期备份，并采取安全保护措施。

8.7 偏差处理

- 8.7.1 工艺参数超出控制范围时，应及时调整并记录。
 8.7.2 对重大偏差应进行原因分析，制定纠正和预防措施。
 8.7.3 偏差处理情况应纳入产品质量档案。

9 安全与环保要求

9.1 安全操作要求

9.1.1 设备安全

设备安全应符合以下要求：

- a) 离心萃取机转鼓的强度设计核算应符合GB/T 28695的要求，转动部件动平衡等级不低于G6.3级，且应设置过载保护装置；
- b) 在防爆区域使用的设备，其电气设备应符合GB 3836.1规定的防爆等级要求；
- c) 设备接触强腐蚀性介质的部分宜采用钛合金、哈氏合金或高分子复合材料材质；
- d) 离心萃取机的外露运动部件应设置可靠的固定式或活动式防护装置，其安全距离应符合GB/T 23821的规定，防止人体各部位触及危险区
- e) 设备应配置符合GB/T 16754要求的急停装置，急停按钮应位于操作人员易于触及的位置，并确保在紧急情况下能迅速切断动力源。

9.1.2 操作安全

操作安全应符合以下要求：

- a) 操作人员在作业过程中应穿戴防酸服、防护眼镜、防化学品手套等个人防护装备；
- b) 在可能接触酸雾或有机溶剂蒸汽的场合，应佩戴合适的呼吸防护用具；
- c) 启动前应确认转鼓安装牢固，样品管重量差应小于0.1g，并确保机盖已完全锁闭；
- d) 运行期间不应打开操作门或进行任何调整、维修作业；
- e) 车间内应设置紧急冲淋装置和洗眼器；

9.1.3 应急管理

应急管理应符合以下要求：

- a) 应制定针对溶剂泄漏、火灾、人员灼伤等突发情况的应急预案，并配备必要的应急物资，如吸附材料、灭火器和中和剂等。
- b) 在危险化学品储存区、生产装置区应设置围堰或导流设施，并建设足够容积的事故应急池，确保事故状态下废水、废液能得到有效收集，不排入外环境。

9.2 环境保护要求

9.2.1 废气处理

应对工艺过程中产生的酸雾、有机废气等进行有效收集与处理，处理后的废气排放应符合GB 16297的规定。

9.2.2 废水处理

工艺过程中产生的萃余相、清洗废水等应进行分类收集、分质处理，处理后的废水排放应符合GB 8978的规定。鼓励废水回用。工艺冷却水应循环使用，循环率不应小于95%

9.2.3 危废管理

对产生的危险废弃物应进行分类收集，安全暂存于符合规范的危废暂存场所，并委托有相应资质的单位进行无害化处置。

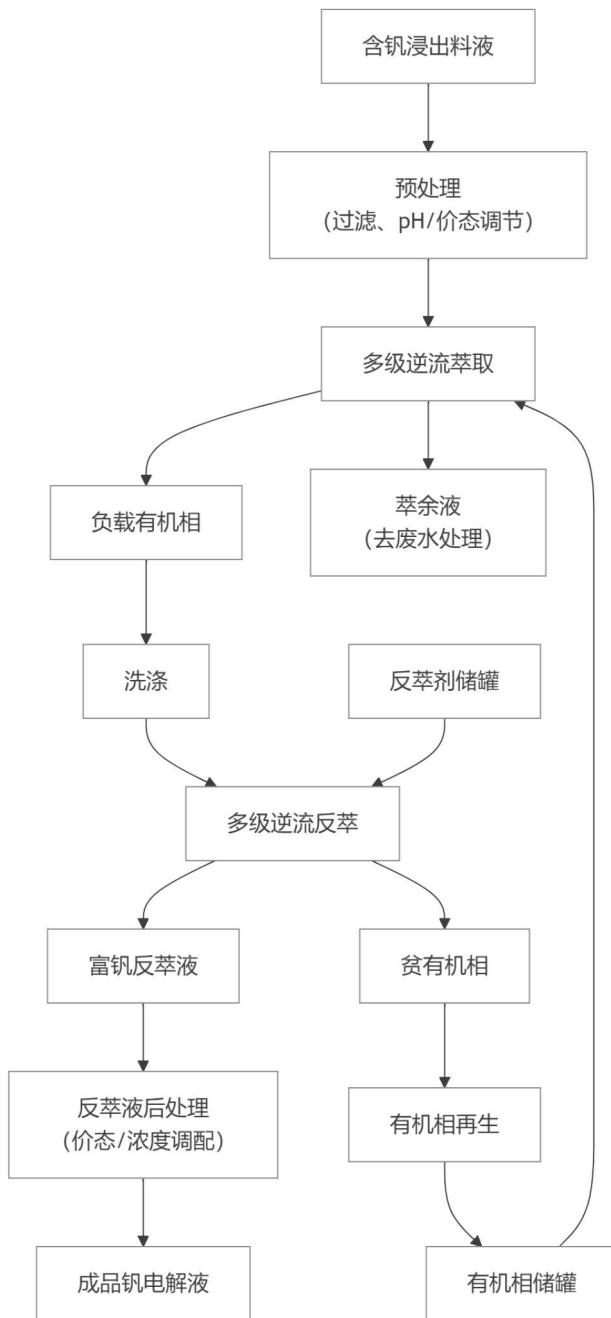
9.2.4 噪声控制

应优先选用低噪声设备，并对高噪声设备（如离心机、泵类、风机等）采取隔声、消声、减振等降噪措施，厂界噪声符合GB 12348中的3类标准要求

附录 A

(资料性)

工艺流程图



图A.1 钒电解液多级逆流萃取-反萃工艺流程图

附录 B

(资料性)

常见问题及处理措施

表B.1 常见问题及处理措施

异常现象	可能原因	处理措施
乳化严重，分相困难	1、料液中有固体悬浮物或硅、磷等杂质过高。 2、搅拌速度过快。 3、pH值不适宜。	1、加强料液预处理（过滤、陈化）。 2、适当降低搅拌速度。 3、调整料液 pH 值，可考虑添加破乳剂。
界面不稳定，发生窜相	1、流比失调，流量波动大。 2、界面调节装置（堰板）故障或设置不当。	1、检查并稳定进料泵，调整至设定流比。 2、重新调整堰板高度或检查界面控制系统。
萃取/反萃效率下降	1、萃取剂老化或浓度不足。 2、反萃剂浓度或酸/碱度不足。 3、温度过低。	1、补充或更换萃取剂。 2、调整反萃剂浓度。 3、适当提高操作温度。
有机相损耗大	1、溶解性损失或夹带损失。 2、设备泄漏。	1、优化操作条件，设置油水分离器回收夹带有机相。 2、检查并修复泄漏点。
产品纯度不达标	1、洗涤不充分。 2、萃取剂选择性下降，共萃杂质增多。 3、反萃剂被污染。	1、优化洗涤级数和洗涤水用量。 2、对有机相进行再生处理(酸洗、碱洗)。 3、更换新鲜反萃剂。