

文章编号: 1673-9981(2008)02-0137-04

皂化 P₂₀₄ 微乳液膜萃取分离钒铁的研究

陈兴龙¹, 朱火清¹, 吴海鹰¹, 李桂英¹, 吴美斌², 刘天平¹

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650; 2. 陕西五洲矿业有限公司, 陕西 柞水 710048)

摘要: 简要地介绍了皂化 P₂₀₄ 微乳液萃取硫酸介质中钒(IV)的反应机理, 研究了萃原液 pH、P₂₀₄ 浓度、萃取时间和相对钒铁萃取率及其分离系数的影响。实验结果表明, P₂₀₄ 皂化微乳液萃取剂不仅热力学稳定性好, 而且对钒铁萃取分离的效果也较好, 对钒的单级萃取率达 98% 以上。

关键词: 皂化; 微乳液; 钒铁分离; 分离系数

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A

用湿法工艺生产五氧化二钒时, 因用硫酸直接浸出, 所以铁成为浸出上清液中最主要的杂质元素。传统工艺通常是以 10% P₂₀₄ + 5% TBP + 85% 磺化煤油溶液为萃取剂, 经七级逆流萃取达到钒铁分离的目的^[1]。生产实践证明, 该工艺虽有许多优点, 但也存在一些问题, 如 V₂O₅ 单级萃取率较低, 仅 50% ~ 65%, 需要七级萃取才能达到生产要求, 而在七级萃取的过程中有机相与水相因接触时间长, 导致有机相损耗过大及较多的铁进入有机相, 影响钒铁分离效果, 从而使 V₂O₅ 产品中铁含量偏高 ($w(\text{Fe}) > 0.5\%$), 达不到国家标准 GB3283-87 的要求。

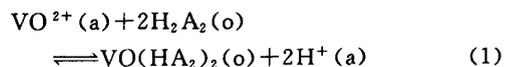
以皂化 P₂₀₄ 和 TBP 的磺化煤油或 260 号溶剂油微乳液为萃取剂^[2], 在合适的条件下可以大幅度提高钒的萃取率, 而铁的萃取率较低, 从而可提高钒铁分离的效果。

1 实验原理

两种金属能否萃取分离取决于它们的分离系数。对于钒和铁来说, 只有钒铁分离系数 $\alpha = D_{V_2O_5} / D_{Fe}$ 很大或很小时, 钒铁才容易分离^[3]。在某钒矿的硫酸浸出上清液中, 钒主要以 VO²⁺ 形式存在, 铁以 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 形式共存。由于一般先用铁屑或硫代硫酸钠还原上清液中的高价铁, 所以萃原液中大部分

铁为 Fe²⁺, 几乎没有 Fe³⁺。P₂₀₄ 萃取 Fe³⁺ 的能力较强, 但几乎不萃取 Fe²⁺, 因此总铁的萃取率很低。铁的分配比很小, 因此决定钒铁分离系数大小的主要因素是 V₂O₅ 的分配比。

未皂化的 P₂₀₄ 在非极性溶剂中通常以二聚体 H₂A₂ 形式存在, 用 P₂₀₄ 萃取钒的机理可表示为:



该萃取反应只是简单的阳离子交换反应, VO²⁺ 将 P₂₀₄ 二聚体中的氢置换出来。随着萃取的进行, 整个萃取体系的 pH 值不断降低, 平衡向不利于萃取反应的方向移动, 从而使钒的萃取率逐级降低, 最终导致钒铁分离效果不佳。

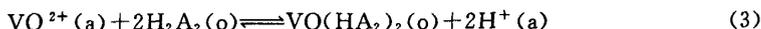
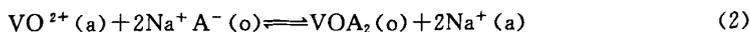
皂化后的 P₂₀₄ 微乳液的萃取称为反胶团溶剂萃取(RMSE)^[4], 也称为微乳液膜萃取。皂化后, P₂₀₄ 二聚体被打开, 如用氢氧化钠皂化, 就生成了二异辛基磷酸钠。这是一种典型的阴离子表面活性剂, 不需要任何助表面活性剂就可形成热力学稳定的微乳液膜, 不会因颗粒聚结而导致相分离。这种类型的微乳液具有极低的界面张力, 分散相粒径处于纳米尺寸范围, 比表面积大, 传质速率快, 而且微乳液的形成和破乳都比较容易^[5]。当用 P₂₀₄ 微乳液萃取时, 酸性萃原液中的 VO²⁺ 就会与微乳液中的 Na⁺ A⁻ 发生离子交换反应, 生成稳定的 P₂₀₄ 螯合物(VOA₂), 并

收稿日期: 2007-12-24

作者简介: 陈兴龙(1961-), 男, 湖南长沙人, 高级工程师, 硕士。

进入有机相。由于此螯合物不再具有离子缔合的作用和表面活性剂的结构,因此导致微乳液膜破乳。膜相中的微量碱性水进入水相,可中和萃取产生的 H^+ ,使整个萃取体系的pH值变化不大, V_2O_5 的单

级萃取率最高可达99%以上,保证了 P_{204} 对钒的萃取效果。而 P_{204} 皂化前后对铁萃取率的影响不大,因此钒铁分离系数大幅度提高。皂化 P_{204} 微乳液萃取钒的机理可表示为:



反应(2)是萃取的主要反应,没有 H^+ 生成。由于皂化率一般控制在80%以下,萃取也会按反应(3)进行,置换出的 H^+ 被皂化体系释放出的 OH^- 中和,使萃取体系的pH保持稳定。

2 实验结果与分析

2.1 萃原液pH的影响

在钒矿现场取已经还原好的上清液,其电位为 $-200 \sim -250$ mV, $pH \approx 0.95$ 。在室温,用氢氧化钠溶液($w=20\%$)调整萃原液的pH,以皂化微乳液($10\%P_{204} + 5\%TBP + 85\%$ 磺化煤油)为萃取剂,相比 $V(o):V(a)=1:1.5$,单级萃取7 min,试验结果如图1所示。

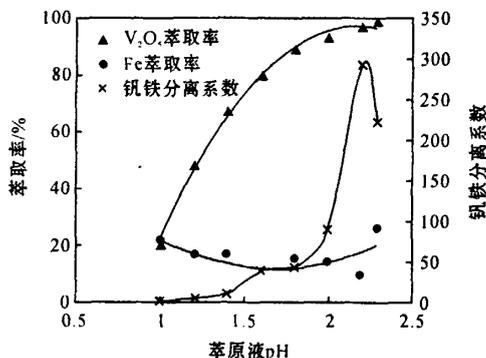


图1 萃原液pH对钒铁萃取率的影响

Fig. 1 Effects of aqueous pH value on the extraction rate and separation coefficient of vanadium and iron

由图1可知,当萃原液 $pH < 2.0$ 时,随萃原液pH升高, V_2O_5 萃取率大幅度提高,Fe萃取率缓缓下降;当萃原液 $pH > 2.0$ 时,Fe萃取率呈上升趋势;当 $pH=2.2$ 时, V_2O_5 萃取率达97%,钒铁分离系数最高;当 $pH=2.3$ 时,Fe萃取率升至26.67%,

V_2O_5 萃取率为98.56%,二者的差距缩小。因此,萃原液pH不能过高,合适的pH为2.1~2.3。

2.2 皂化 P_{204} 微乳液浓度的影响

配制 P_{204} 含量不同的260号溶剂油有机相,按 $V(P_{204}):V(TBP)=2:1$ 添加TBP,并用氢氧化钠溶液($w=20\%$)将其皂化至清亮透明。萃原液 $pH=2.3$, V_2O_5 和Fe的含量分别为3.4,2.6 g/L。在室温、相比 $V(o):V(a)=1:1.5$ 及单级萃取7 min的条件下,皂化 P_{204} 的体积浓度对钒铁萃取分离的影响如图2所示。

由图2可知,当 $\varphi(P_{204}) < 15\%$ 时,随皂化 P_{204} 体积浓度升高, V_2O_5 萃取率升高,Fe的萃取率缓慢升高,钒铁分离系数升高;当 $\varphi(P_{204})=15\%$ 时,钒铁分离系数达到最大值;当 $\varphi(P_{204}) > 15\%$ 时,随 P_{204} 体积浓度升高, V_2O_5 萃取率变化不大,而铁的萃取率缓缓升高,钒铁分离系数呈下降趋势。综合考虑各种因素, P_{204} 体积浓度为15%较合适。

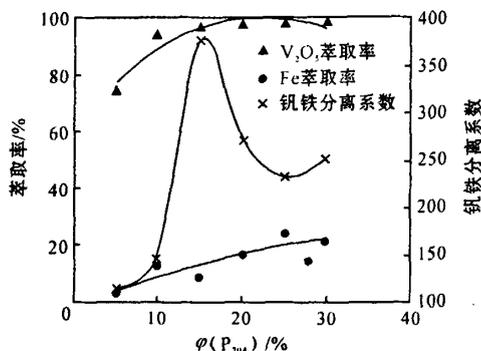


图2 P_{204} 体积浓度对钒铁萃取率和分离系数的影响

Fig. 2 Effects of volume concentration of P_{204} on the extraction rate and separation coefficient of vanadium and iron

2.3 萃取时间的影响

萃原液 $pH=2.29$, V_2O_5 和Fe的含量分别为

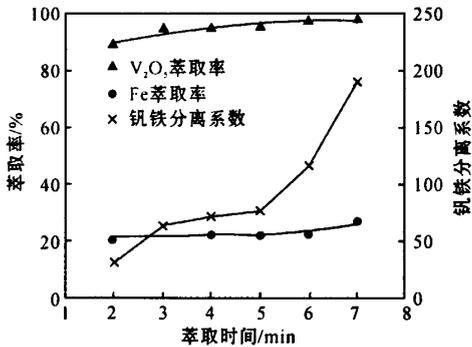


图3 萃取时间对钒铁萃取率和分离系数的影响

Fig. 3 Effects of extraction time on extraction rate and separation coefficient of vanadium and iron

3.44 g/L 和 2.25 g/L,以 10%P₂₀₄+5%TBP+260号溶剂油的皂化微乳液为萃取剂,在室温和相比 V(o):V(a)=1:1 的条件下,萃取时间对钒铁萃取分离的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,随萃取时间延长,V₂O₅ 萃取率缓

慢上升,Fe 萃取率上升幅度很小,而钒铁分离系数上升幅度较大.当萃取时间达 7 min 时,V₂O₅ 萃取率达 98.56%,Fe 萃取率达 26.67%,如果继续延长萃取时间势必会影响钒铁的分离效果.因此,萃取时间最好不要超过 7 min.

2.4 相比的影响

以 30%P₂₀₄+10%TBP+磺化煤油的皂化微乳液为萃取剂,在室温、萃取时间 5 min 的条件下,相对 V₂O₅ 萃取率影响的试验结果,列于表 1.

由表 1 可知,随有机相所占比例增加,V₂O₅ 萃取率提高.当相比 V(o):V(a)=2:1 时,V₂O₅ 萃取率高达 99.88%,但萃余液的 pH 达 4.9,导致第三相物生成,使分相困难.试验中发现,萃余液的 pH 高时,在油相与水相之间会产生大量的絮状物,12 h 后仍不能完全分相.而相比 V(o):V(a)控制在 1:(1~2)范围时,在 1 min 内就可完全分相,两相清亮透明,没有第三相物出现.综合考虑各因素,相比 V(o):V(a)控制在 1:(1~1.5)较合适.

表 1 相对对 V₂O₅ 萃取率的影响

Table 1 Relationship between phase ratio and extraction rate of V₂O₅

编号	萃原液		萃余液		萃取时间/min	相比 V(o):V(a)	V ₂ O ₅ 萃取率/%
	ρ(V ₂ O ₅)/(g·L ⁻¹)	pH	ρ(V ₂ O ₅)/(g·L ⁻¹)	pH			
1	5.681	2.2	0.3388	2.3	5	1:2	94.04
2	5.681	2.2	0.1916	2.5	5	1:1.5	96.63
3	5.681	2.2	0.0684	2.9	5	1:1	98.80
4	5.681	2.2	0.0137	4.1	5	1.5:1	99.76
5	5.681	2.2	0.0068	4.9	5	2:1	99.88

2.5 反萃和沉钒

经皂化微乳液萃取的负载有机相,其反萃和沉钒工艺与传统工艺一样.控制反萃流比 V(o):V(a)为(15~20):1,接触相比 V(o):V(a)=2:1,反萃温度 40℃左右,接触时间 10 min,用 1.5 mol/L 硫酸进行五级逆流反萃^[6],结果表明:反萃率接近 100%,反萃水相 V₂O₅ 含量为 70~120 g/L,铁含量低于 0.15 g/L.将反水温度升至 60℃,加入适量 200 g/L 氯酸钠溶液,控制氧化还原电位为(-1000±100)mV,保温 1 h.然后用氨水调节 pH 为 0.6~0.8,搅拌半小时,将温度升至 95℃,保温沉钒 2 h,

过滤后可得到粗产品红钒.将红钒洗涤后置于氧化气氛中,在 500~550℃热解脱氨 2~4 h,可获得橙红色粉状精钒.试验证明,皂化微乳液萃取工艺的反水铁浓度比传统工艺低很多.用该工艺制备的五氧化二钒产品指标(质量分数,%):V₂O₅ 98.89,Fe 0.12,达到了国家标准 GB3283-87 的要求.

3 结 论

利用微乳液膜萃取法的原理,以 10%P₂₀₄和 5%TBP 磺化煤油(或 260 号溶剂油)的皂化微乳液为

萃取剂,控制萃原液 pH 为 2.1~2.3,在相比 $V(o) : V(a)$ 为 1 : (1~1.5) 时,单级萃取 7 min 可以得到令人满意的钒铁萃取分离效果. 用该工艺生产的五氧化二钒纯度较高,Fe 含量 0.12%,达到了国家有关质量标准. 用微乳液膜萃取分离金属的效率,选择性强,在金属的萃取分离中有着广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 175-183.
- [2] 曾平, 雷显, 王桂清, 等. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 皂化 P_{204} /煤油体系微乳液(反向胶束)的溶水性能及其对 $V(IV)$ 的萃取研究[J]. 膜科学与技术, 1988, 18(5): 19-23.
- [3] 马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979.
- [4] 马荣骏, 罗电宏. 溶剂萃取的新进展及其在新世纪中的发展方向[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 6-11.
- [5] 周富荣, 张琦, 巴丽平. 皂化 P_{204} 微乳液膜处理含锌废水的研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(6): 63-66.
- [6] 李晓健. 酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3): 21-23.

Study on extraction separation of vanadium and iron with P_{204} kerosene microemulsion system saponified

CHENG Xing-long¹, ZHU Huo-qing¹, WU Hai-ying¹, LI Gui-ying¹, WU Mei-bin², LIU Tian-ping¹

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Shanxi Wuzhou Mining Co. Ltd., Zhashui 710048, China)

Abstract: The mechanism of extracting vanadium in solution of sulfuric acid was simply investigated with P_{204} kerosene microemulsion system saponified. The influences of aqueous pH value, P_{204} concentration, extraction time and phase ratio were studied compared with the classical extraction technology of P_{204} for vanadium. The experimental results showed that microemulsion liquid membrane exhibited several advantages including good stability, higher extraction ratio for vanadium and higher efficiency of separation of vanadium and iron. The percentage extraction of vanadium reached as high as 98%.

Key words: saponification; microemulsion; separation of vanadium and iron; separation coefficient