



采用酸化伯胺 A-N1923-酒石酸钠体系从强碱性溶液萃取分离钒铬

孙盼^{1,2,3}, 黄焜^{1,2}, 刘会洲^{1,2}

(1. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用酸化伯胺 A-N1923-酒石酸钠体系, 研究强碱性溶液中的钒、铬萃取分离行为, 同时考察铝在钒、铬萃取分离过程中的走向。结果表明: 碱性溶液中添加少量的酒石酸钠, 可显著抑制钒铬的共萃, 即使在浓度大于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 仍然可以实现钒、铬的萃取分离; 钒、铬、铝的萃取分离受酒石酸钠浓度、料液初始碱度、初始钒铬浓度、萃取相比及萃取剂浓度等影响较大。当料液 pH 值在 10~13 之间时, 钒/铬、铝/铬的分离系数可分别达到 89 和 60。298 K 时, 有机相对钒的饱和萃取容量为 5.855 g/L。萃取负载有机相可以先用 0.5 mol/L 的硝酸钠溶液选择性反萃铝, 然后用 1.5 mol/L 的硝酸钠溶液反萃钒, 反萃后有机相可再生循环使用。

关键词: 钒; 铬; 萃取; 分离; 碱性溶液; 伯胺

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

我国四川攀枝花地区蕴藏着极为丰富的钒钛磁铁矿资源, 其钒铬钛资源储量不仅在国内占据绝对优势, 在世界上也属首屈一指^[1-2]。多年来, 以炼铁为主导思想的传统火法工艺造成钒、铬、钛资源利用率不高。为了实现钒钛磁铁矿中的钒、铬、钛等有价金属资源综合利用, 人们在相关湿法冶炼工艺方面做了大量工作^[3-5]。前期研究发现, 采用酸法浸出这种多金属共生复杂矿物时, 大多数金属都将进入溶液中, 而采用碱法浸出时则可实现钒、铬与铁、钛、钴、镍、铜等的初步分离, 这将极大地简化后续分离工艺^[6-7]。因此, 关于碱法处理含钒铬两性金属资源的研究越来越多, 其中最具有代表性的工作是亚熔盐法工艺^[8-9]。亚熔盐法是利用亚熔盐非常规介质优异的物理化学性能, 通过提供高反应活性的氧负离子, 强化矿物浸出过程。与传统工艺相比, 采用亚熔盐新技术可将钒渣分解温度由传统工艺的 850 °C 降低至 200~400 °C, 钒的一次转化率可达 95% 以上, 铬的回收率可以提高到 80% 以上。不仅如此, 刘挥彬等^[9]对 KOH 亚熔盐法分解钒渣的动力学行为进行了研究。结果表明, 反应温度、碱矿比是最重要的影响因素。在反应温度 180 °C、碱矿

质量比 4:1、搅拌速率 700 r/min、通氧气流量 1 L/min 的条件下, 反应进行 300 min 后钒、铬的浸出率分别达到了 95% 和 90%。进一步理论分析表明, 钒渣在 KOH 亚熔盐介质中的氧化分解遵循缩核模型, 并受内扩散控制。随着人们对亚熔盐法工艺研究的不断深入, 亚熔盐法在处理钒钛磁铁矿方面展现出极大的潜力^[10]。但是经亚熔盐法处理后得到的溶液碱浓度较高, 从中提取分钒铬获得高纯产品较困难, 这成为亚熔盐法处理钒钛磁铁矿的技术瓶颈。

钒、铬在元素周期表中位置相邻, 化学性质十分相近, 二者在水溶液中具有相似的化学行为。因此, 钒、铬分离一直是工业上的难题^[11]。目前常用的方法主要包括化学沉淀法^[12]、离子交换法^[13]、溶剂萃取法^[14]等。化学沉淀法是利用钒铬在溶液中发生沉淀反应能力的差异, 通过控制不同的反应条件, 使钒铬发生选择性沉淀, 从而实现二者的分离。但是, 这种工艺的钒铬回收率不高, 且钒铬的分离效果差, 产品纯度低。离子交换法是利用阴离子交换树脂, 通过控制溶液的 pH 值, 调控离子交换树脂对钒铬吸附能力的差异, 从而分离水溶液中的钒铬。但是, 由于树脂的

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2013CB632602); 国家自然科学基金资助项目(51574213, 51074150)

收稿日期: 2015-09-16; **修订日期:** 2016-01-24

通信作者: 黄焜, 研究员, 博士; 电话: 010-82544910; E-mail: k Huang@ipe.ac.cn

吸附容量有限、再生性能也不好,造成树脂用量大,生产成本低,而且其操作比较复杂,不易大规模连续化生产。溶剂萃取法因其具有分离效果好、萃取容量大、易连续化生产等优点而被认为是最有潜力的方法^[15]。但是,钒、铬的萃取分离一般是在酸性条件下进行的。在较高酸度时,钒、铬分别以 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在于溶液中,可以通过酸性阳离子型萃取剂从溶液中选择性萃取以阳离子形式存在的钒,从而实现钒、铬的分离^[16]。然而,在碱性条件下钒铬都以阴离子的形式存在于溶液中,二者分离比较困难。已有报道大多采用季铵盐萃取碱性介质中的钒铬,但是适用的料液的 pH 值均小于 10,溶液碱浓度增加将导致钒铬无法萃取。RITCEY 等^[17]研究了 Aliquat336 从碱性水溶液中萃取钒铬。但是,由于钒铬发生共萃进入有机相,无法实现有效地分离。LUCAS 等^[18]研究了 Adogen464 从石煤钠化焙烧后所得到的碱浸液中萃取钒铬,钒铬的共萃仍然十分严重,无法实现分离。

于淑秋^[19]采用伯胺从溶液 pH 值在 5~7 之间的含钒铬溶液中萃取分离钒铬。研究表明,伯胺可以通过溶剂化机理选择性萃取钒,实现钒、铬的有效分离。然而一旦溶液中的碱浓度稍微增加,伯胺对钒的萃取率就急剧下降,导致钒、铬分离效果迅速下降。一般而言,亚熔盐法处理钒钛磁铁矿后得到的含钒、铬浸出液的碱度都比较高,无法直接采用伯胺萃取法处理这类浸出液,必须通过加酸或水来降低浸出液的碱度,这将导致整个工艺复杂,操作成本高。ZHAO 等^[20]研究了离子液体[A336][NO₃]与伯胺 N1923 协同萃取分离钒、铬。但是,仍然无法解决碱性溶液萃取分离钒铬的问题。当 pH=9 时,钒、铬的分离系数最大值仅 35。随着溶液 pH 值的进一步增加,钒、铬的分离系数急剧下降。当溶液 pH=11 时,钒、铬几乎无法分离。关于碱性条件下萃取分离钒、铬的现有研究表明,料液碱度越高,钒的萃取率越低,钒铬的分离效果越差,无法直接应用于处理亚熔盐法分解钒钛磁铁矿得到的强碱性料液。

伯胺的溶剂化萃取机理研究表明^[21],必须保证体系中有相当数量的氢离子与钒酸根结合形成钒酸,钒才能以钒酸的形式被伯胺萃取。因此,当溶液碱度增加时,钒铬的萃取率和分离效果会迅速下降。前期研究结果发现,如果对伯胺进行预先酸化处理,然后使用酸化后的伯胺与含钒铬的溶液进行混合萃取,即使在强碱性条件下,伯胺仍然具有萃取钒、铬的能力。另外,研究还发现,通过向含钒铬的水溶液中添加一定量的有机羧酸盐,如酒石酸钠,酸化伯胺可以在溶

液 pH 值大于 12 的条件下有效地萃取分离钒、铬,其分离系数高达 70 以上。

为了研究酒石酸钠在酸化伯胺萃取体系中调控钒铬萃取分离的规律,本文作者考察了酒石酸钠浓度、溶液初始碱度、溶液中钒铬初始浓度比及有机相中萃取剂浓度对酸化伯胺萃取分离钒、铬的影响,探讨了有机相的负载容量以及负载有机相的反萃方法。同时,为了适应将来处理实际料液的要求,本文作者研究了碱性浸出液中常常存在的杂质铝在萃取分离钒铬过程中的走向行为。在此基础上,提出了一种从强碱性溶液中萃取分离钒、铬、铝的工艺原则流程。

1 实验

1.1 试剂与材料

萃取剂 N1923 为上海莱雅仕化工有限公司生产(化学纯度为 93%)。煤油为稀释剂。NaVO₃ 和 Na₂CrO₄ 为国药集团化学试剂有限公司生产(分析纯)。NaAlO₂ 为西陇化工股份有限公司生产(分析纯)。酒石酸钠为国药集团化学试剂有限公司生产(分析纯)。其他化学试剂及药品的纯度均为分析级。

称取一定量的钒、铬或铝的钠盐,分别配制含钒、铬或铝浓度为 50 mmol/L 的储备液。

将 50 g 伯胺 N1923 与 332 mL 浓度为 0.53 mol/L 的 HNO₃ 混合(-NH₂ 与 NO₃⁻ 的摩尔比为 1:1.1),磁力搅拌 1 h 后,放出下相水相。然后用去离子水洗涤有机相至平衡水相为中性,得到酸化后的伯胺(以 A-N1923 表示)。

1.2 实验方法

取一定量的钒、铬、铝储备液,混合后根据实验要求分别添加一定量的氢氧化钠和酒石酸钠,混匀后用水稀释定容至 20 mL,配制成实验用水相料液(除特殊说明,钒、铬、铝的浓度均为 5 mmol/L)。有机相采用 A-N1923 与煤油按一定的体积比混合配制而成,其中煤油为稀释剂。将前述水相料液与有机相按照一定相比在 25 °C 的恒温振荡器中振荡 30 min(动力学实验表明,12 min 之后萃取便达到平衡)。待静置分相完全后,取下相萃余液分析钒、铬、铝的浓度。

料液的 pH 值采用 pH211 酸度计来测量,萃余液中各元素浓度采用电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)来分析。各元素在有机相中的萃取率(E),分配比(D)和分离系数(β)按照以下公式进行计算:

$$E = \frac{c_0V_0 - c_1V_1}{c_0V_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{c_0V_0 - c_1V_1}{c_1V_1} \quad (2)$$

$$\beta_{Me1/Me2} = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}} \quad (3)$$

式中: c_0 、 c_1 分别为料液和萃余液中各元素的浓度 (mol/L); V_0 、 V_1 分别为料液和萃余液的体积 (mL); D_{Me1} 和 D_{Me2} 分别为金属离子 Me1 和 Me2 在有机相中的分配比。

2 结果与讨论

2.1 酒石酸钠浓度的影响

研究发现, 水相料液预先添加酒石酸钠可以显著抑制酸化伯胺 A-N1923 萃取体系的钒铬共萃行为, 实现钒铬的有效分离。实验研究了酒石酸钠浓度对酸化伯胺萃取分离钒、铬、铝的影响, 结果如图 1 所示。料液的 pH 值为 11, 有机相组成为 18%A-1923+82%

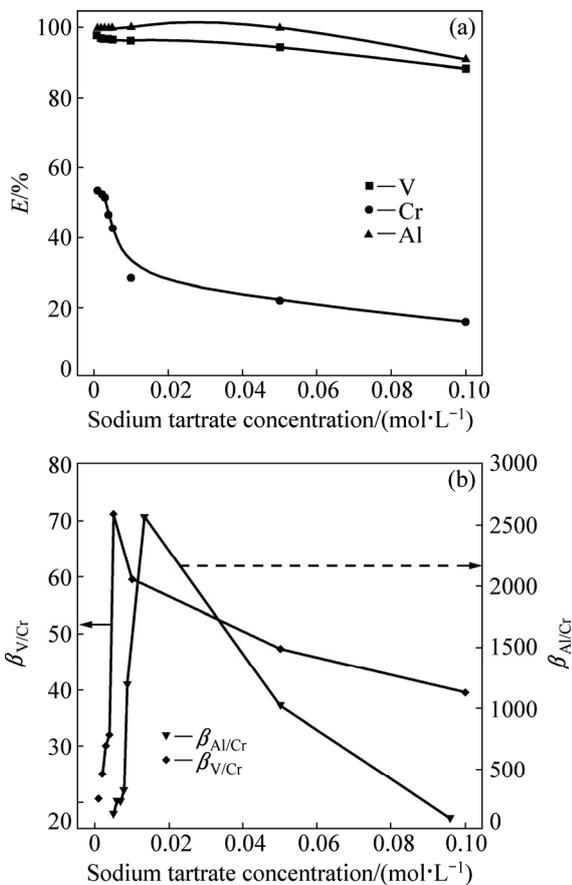


图 1 酒石酸钠浓度对钒、铬、铝萃取分离的影响
 Fig. 1 Effects of sodium tartrate concentration on extraction and separation of V, Cr and Al: (a) Extraction rate; (b) Separation factor

煤油(体积分数), 萃取相比 A/O 为 20。

由图 1(a)可知, 当溶液中不存在酒石酸钠时, 钒、铝几乎完全被萃入有机相, 铬的萃取率为 53%。随着溶液中酒石酸钠浓度的不断增加, 钒和铝在有机相中的萃取率仅发生略微的下降, 但铬在有机相中的萃取率急剧下降。当酒石酸钠浓度增加到 0.1 mol/L 时, 钒和铝的萃取率分别为 90%和 91%, 但铬的萃取率已降低至 16%。酒石酸钠在碱性条件下会电离出酒石酸根阴离子, 它也会参与萃取反应, 从而与 HVO_4^{2-} 、 AlO_2^- 、 CrO_4^{2-} 竞争萃取剂分子。由于酒石酸根与 A-N1923 的结合能力比 CrO_4^{2-} 的强, 但弱于 HVO_4^{2-} 和 AlO_2^- 的。因此, 酒石酸根将取代 CrO_4^{2-} 而被萃入有机相, 从而降低了铬的萃取率。由图 1(b)可知, 随着酒石酸钠浓度的增加, 钒/铝和钒/铬的分离系数都先增加, 然后下降。这是因为低浓度的酒石酸根离子对铬共萃的抑制作用较弱, 导致钒/铬、铝/铬的分离系数较低。当溶液中的酒石酸根浓度逐渐增加时, 酒石酸根将取代与萃取剂结合能力较弱的铬被萃入有机相, 铬的共萃减少, 从而导致钒、铝对铬的分离系数不断增加。但是, 当酒石酸根浓度过高时, 有机相中少量的钒和铝也将被酒石酸根所取代, 钒和铝的萃取效率降低, 从而导致钒、铝对铬的分离系数降低。钒/铬、铝/铬的最大分离系数分别在 5 mmol/L 和 10 mmol/L 酒石酸钠的条件下达到。显然, 在 A-N1923-煤油萃取体系中, 通过添加适量的酒石酸钠可以抑制铬的萃取, 实现碱性介质中钒与铬的有效分离。

2.2 溶液初始碱度的影响

溶液的碱度(这里主要指氢氧根离子的浓度)也是影响 A-N1923 萃取钒、铬、铝的一个重要因素。一方面, A-N1923 是采用阴离子交换机理萃取钒、铬、铝, 溶液中的氢氧根也会参与竞争萃取剂。另一方面, 溶液中离子的存在形态会随溶液碱度的不同而发生变化, 从而影响 A-N1923 对各种离子的萃取能力。因此, 有必要研究溶液的碱度对 A-N1923 萃取分离钒、铬、铝的影响。向初始碱度不同的含钒、铬、铝的溶液中添加 0.01 mol/L 酒石酸钠, 有机相组成为 18%A-N1923+82%煤油, 萃取相比 A/O 为 20, 考察了溶液初始碱度对钒、铬、铝萃取的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知, 随着溶液初始碱度的增加, 钒、铝、铬表现出不同的萃取行为。当溶液碱度低于 0.01 mol/L NaOH 时, 钒和铝的萃取率都保持在 93%以上。即使增加溶液的碱度至 0.1 mol/L NaOH 时, 钒和铝的萃取率仅略有下降(分别为 80%和 88%)。进一步增加溶液碱度至 0.7 mol/L NaOH, 钒和铝的萃取率分别降

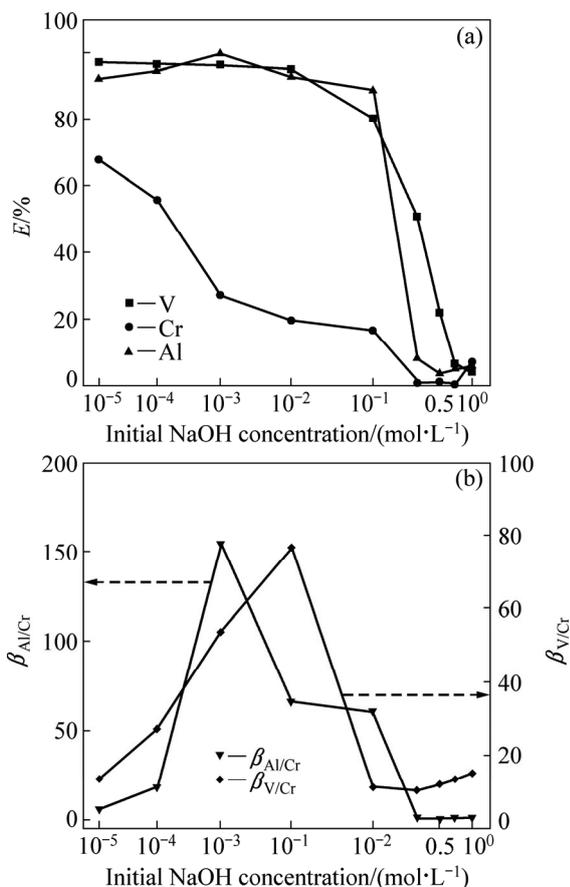


图2 料液初始碱度对钒、铬、铝萃取分离的影响

Fig. 2 Effects of initial NaOH concentration on extraction and separation of V, Cr and Al: (a) Extraction rate; (b) Separation factor

低至6%和5%。但是，铬的萃取率随着溶液碱度的增加发生显著地下降。当溶液的碱度增加至0.1 mol/L NaOH时，铬的萃取率仅为15%。

由图2(b)可知，随着溶液初始碱度的增加，铝/铬的分离系数先增加而后降低，在NaOH浓度为0.001 mol/L时达到最大值153。钒/铬的分离系数也随着溶液初始碱度的增加呈现先增加后降低的趋势，在

NaOH浓度为0.01 mol/L时达到最大值76。由于A-N1923萃取钒、铬、铝的机理为阴离子交换，溶液中的OH⁻也会参与萃取反应，与HVO₄²⁻、CrO₄²⁻和AlO₂⁻竞争萃取剂分子。随着溶液碱度的增加，溶液中OH⁻离子的浓度不断地增加。因此，OH⁻竞争萃取剂分子的能力将不断地增强，导致钒、铬、铝萃取率不断降低。由于A-N1923对OH⁻的萃取能力小于HVO₄²⁻和AlO₂⁻的，但强于CrO₄²⁻的，因此，OH⁻浓度的增加对铬萃取率的影响大于钒和铝的。但是，当NaOH浓度大于0.1 mol/L时，溶液中的OH⁻对萃取剂分子的竞争能力显著增强。因此，当碱度大于0.1 mol/L NaOH时，钒和铝的萃取率迅速下降。不仅如此，当溶液碱度大于0.1 mol/L NaOH时，溶液中的HVO₄²⁻将转化为VO₄³⁻，根据最小电荷密度原理，A-N1923分子对VO₄³⁻的结合能力明显弱于HVO₄²⁻的，因此，钒在高碱度条件下的萃取率比较低。

2.3 初始钒铬浓度比的影响

高铬钒渣、高钒铬铁矿等经亚熔盐碱法处理后得到的浸出液中，钒和铬的初始浓度变化较大，分别向表1所列的各组料液中添加0.01 mol/L的洒石酸钠，采用有机相组成为18%A-N1923+82%煤油，在萃取相比A/O为20的条件下进行实验，结果如图3所示。

如图3(a)所示，当钒铬的初始浓度比为5:1和3:1时，钒和铝的萃取率均接近100%。降低钒铬浓度比，钒和铝的萃取率逐渐下降。当钒铬浓度比为1:5时，钒和铝的萃取率分别下降至89.39%和88.44%。铬的萃取率则随着钒铬浓度比的降低而迅速降低。当钒铬浓度比为1:5时，铬的萃取率下降至1.8%。根据钒的水溶液化学性质可知，钒在水溶液中的存在形态随钒浓度、溶液pH值等变化而变化^[22-23]。当溶液pH值相同时，随着钒浓度的不断降低，钒将由聚合度较高的HV₂O₇³⁻转化为聚合度较低的HVO₄²⁻。在本实验条件下，当钒铬浓度比大于3:1时，钒在料液中的浓度大于15.56 mmol/L，钒将以HV₂O₇³⁻的形式存在于溶

表1 样品溶液的化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of sample solutions

Sample No.	Concentration ratio of V to Cr	Concentration of V/(mmol·L ⁻¹)	Concentration of Cr/(mmol·L ⁻¹)	Concentration of Al/(mmol·L ⁻¹)	pH value of solution
1	5:1	25.93	4.68	4.58	12
2	3:1	15.56	4.68	4.56	12
3	1:1	5.5	5.25	4.58	12
4	1:3	5.19	14.03	4.79	12
5	1:5	5.19	23.28	4.65	12

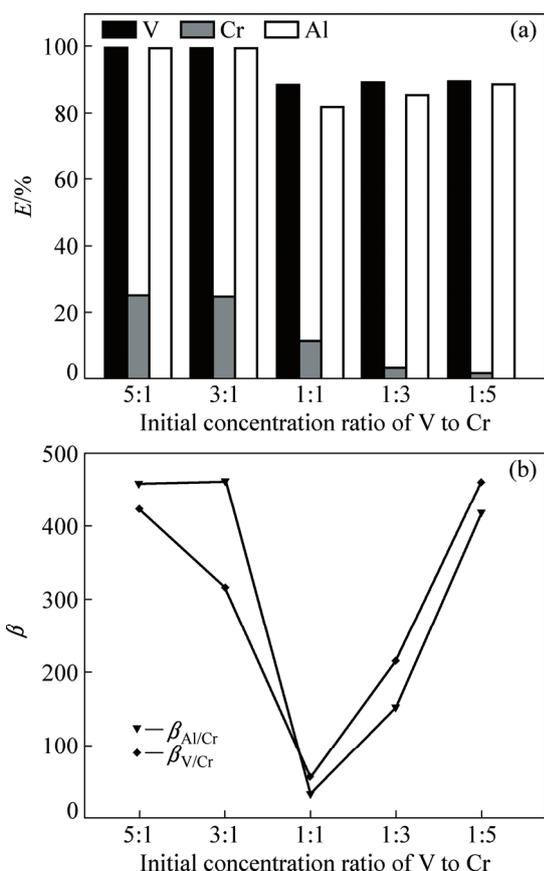


图 3 溶液中钒铬初始浓度比对钒、铬、铝萃取分离的影响
Fig. 3 Effects of initial concentration ratio of V to Cr on extraction and separation of V, Cr and Al: (a) Extraction percentages; (b) Separation factors

液中。反之,当钒铬浓度比小于 3:1 时,钒则以 HVO_4^{2-} 的形式存在于溶液中。由于 $HV_2O_7^{3-}$ 的电荷密度比 HVO_4^{2-} 的小,根据最小电荷密度原理,A-N1923 对电荷密度小的 $HV_2O_7^{3-}$ 的萃取能力更强。因此,当钒铬浓度比大于 3:1 时,钒的萃取率大于钒铬浓度比小于 3:1 时的萃取率。由于 $HV_2O_7^{3-}$ 与 A-N1923 的萃合比小于 HVO_4^{2-} 的,因此,相同数量的钒,若以 $HV_2O_7^{3-}$ 的形式存在于溶液中,其所结合的萃取剂分子数要小于 HVO_4^{2-} 的。这样提供给 AlO_2^- 、 CrO_4^{2-} 和酒石酸根结合的萃取剂分子较多,故在高钒铬浓度比的条件下,铝和铬的萃取率相对较高。

由图 3(b)可知,随着钒铬浓度比的降低,钒/铬和铝/铬的分离系数具有相似的变化趋势:先降低,然后再增加。当钒铬浓度比等于 1 时,分离系数降到最低。根据之前的分析,在钒铬浓度比较大时,钒以低电荷密度的 $HV_2O_7^{3-}$ 的形式存在于溶液中。此时,钒与铬的电荷密度差异比较大,因此,萃取剂对钒、铬的萃取选择性比较强,其分离系数也比较大。随着钒铬浓

度比的不断降低,钒逐渐转化为低电荷密度的 HVO_4^{2-} ,钒铬的电荷密度差异逐渐减小,因此其分离系数不断下降,在钒铬浓度比等于 1:1 时达到最小值。当钒铬浓度比继续降低时,铬在溶液中的浓度不断增加,由于铬在有机相中的饱和萃取容量比较低,其在有机相中的浓度很快便达到饱和萃取容量。此时,有机相对铬的萃取能力迅速下降,从而导致钒铬分离系数又不断增加。

2.4 萃取剂浓度的影响

向 pH 值为 12 的含钒、铬、铝的料液中添加 0.01 mol/L 酒石酸钠,采用不同萃取剂浓度的有机相,在萃取相比 A/O 为 20 的条件下进行萃取实验,结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知,在实验条件下,随着有机相中 A-N1923 浓度的不断增加,钒和铝的萃取率均不断地增加,当 A-N1923 浓度达到 18% 时,钒和铝的萃取率分别到达 95% 和 99%。进一步增加 A-N1923 浓度,钒和铝的萃取率几乎不发生变化。铬的萃取率则随着

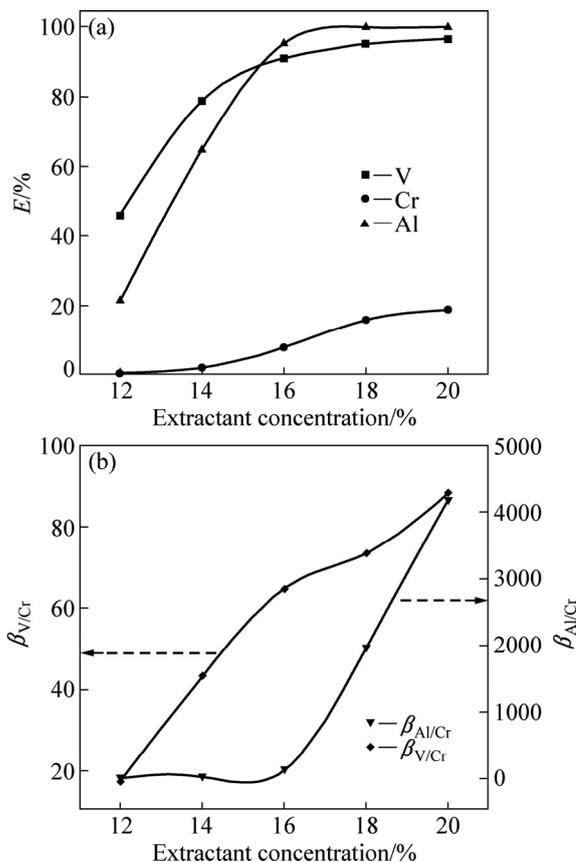


图 4 有机相中 A-N1923 浓度对钒、铬、铝萃取分离的影响
Fig. 4 Effects of extractant A-N1923 concentration on extraction and separation of V, Cr and Al: (a) Extraction rate; (b) Separation factor

A-N1923 浓度的增加发生小幅度的增加, 当 A-N1923 浓度增加至 20% 时, 铬的萃取率仅为 19%。如图 4(b) 所示, 钒/铬和铝/铬的分离系数均随着 A-N1923 浓度的增加而增加, 当 A-N1923 浓度达到 20% 时, 钒/铬和铝/铬的分离系数分别达到 88 和 4176。

当萃取剂 A-N1923 浓度达到 14% 时, 钒和铝在有机相中的浓度(分别为 5.25 g/L 和 0.404 g/L)便接近其饱和萃取容量(分别为 5.855 g/L 和 0.422 g/L)。此时, 有机相中绝大部分的结合位点都被钒和铝所占据, 铬则几乎不被萃入有机相。当萃取剂 A-N1923 浓度高于 14% 时, 溶液中的钒和铝几乎都被萃入有机相。而此时, 有机相尚未达到饱和, 故部分铬也将被萃入有机相。随着有机相中萃取剂浓度的不断升高, 萃入有机相的饱和萃取容量不断增加, 从而导致铬在有机相中的萃取率逐渐增加。

2.5 萃取相比的影响

向 pH 值为 12 的含钒、铬、铝的溶液中添加 0.01 mol/L 酒石酸钠, 有机相组成为 18%A-N1923+82%煤油, 改变萃取相比 A/O 分别为 5:1、10:1、20:1、30:1、40:1、50:1, 实验结果如图 5 所示。

由图 5 可看出, 随着萃取相比(A/O)的增加, 钒在有机相中的浓度迅速增加, 当萃取相比等于 20 时, 钒在有机相中的浓度达到 4.723 g/L。当萃取相比(A/O)大于 20 以后, 钒在有机相中的浓度的增加速度变得缓慢, 当萃取相比(A/O)等于 50 时, 钒在有机相中的浓度达到 5.855 g/L。对于铬而言, 其在有机相中的浓度先迅速增加至 1.252 g/L, 当萃取相比(A/O)大于 5 以后, 铬在有机相中的浓度迅速下降。当萃取相比(A/O)等于 50 时, 铬在有机相中的浓度下降至 0.121 g/L。铝在有机相中的浓度随相比的变化趋势与铬相似, 当萃取相比(A/O)等于 5 时, 铝在有机相中的浓度达到最大值 0.422 g/L。当萃取相比(A/O)增加到 50 时, 铝在有机相中的浓度下降至 0.235 g/L。

钒、铬、铝在有机相中的浓度随相比的变化规律可以归结于三者以及酒石酸根与萃取剂 A-N1923 结合能力的差异。当萃取相比为 5 时, 钒、铬、铝均被萃入有机相。随着萃取相比(A/O)的不断增加, 萃取剂 A-N1923 的空白位点逐渐被钒、铬、铝和酒石酸根所完全占据。此时, 溶液中的 HVO_4^{2-} 、 AlO_2^- 、 CrO_4^{2-} 对 A-N1923 空白位点的竞争越来越激烈。由于 HVO_4^{2-} 与 A-N1923 的结合能力最强, 因此, 当 A-N1923 接近饱和时, 水相中的 HVO_4^{2-} 将取代 A-N1923 中的 CrO_4^{2-} 而萃入有机相, 从而导致有机相中铬的浓度不断降低。由于钒与萃取剂的结合能力与铝相近, 钒取

代有机相中的铝的能力有限。然而, 酒石酸根与萃取剂的结合能力弱于钒的, 而强于铬、铝的。因此, 随着萃取相比(A/O)的不断增加, 酒石酸根将逐渐取代铝而被萃取进入有机相, 导致铝在有机相中的浓度不断降低。

2.6 反萃及萃取剂再生循环

在 A-N1923 萃取过程中, 钒、铬、铝将取代 A-N1923 中的 NO_3^- 而被萃入有机相, 其萃取的机理为阴离子交换。为了将负载有机相中的钒和铝反萃下来,

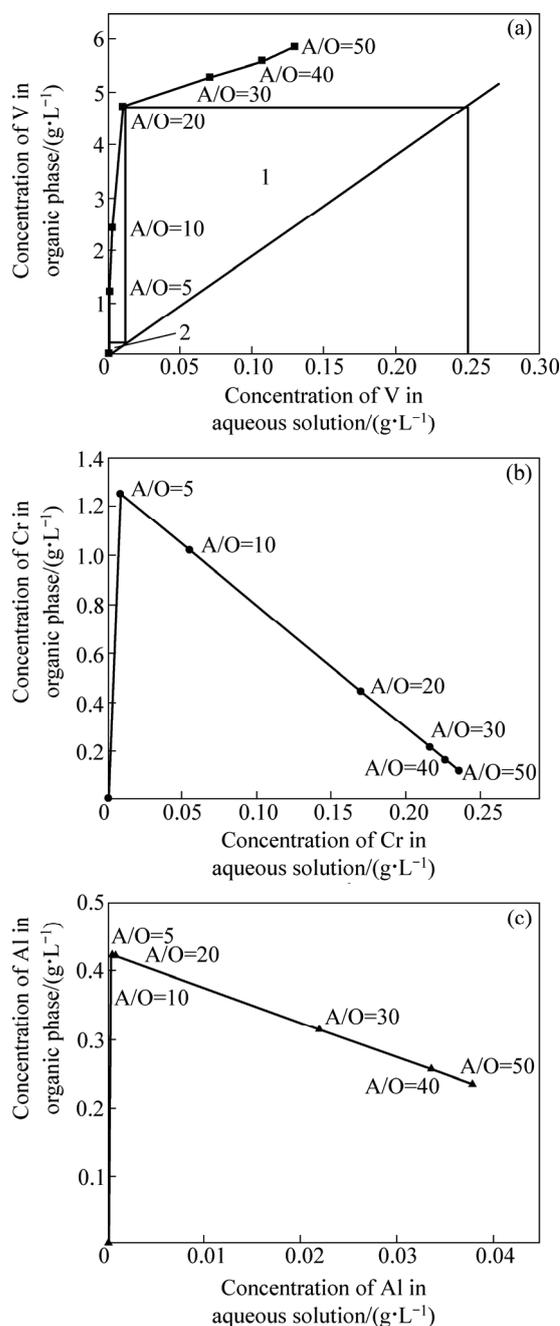


图 5 萃取平衡等温线

Fig. 5 Isotherm extraction curves: (a) V; (b) Cr; (c) Al

可以采用适当浓度的硝酸钠溶液与负载有机相接触, 利用 NO_3^- 将负载有机相中的钒和铝反萃下来。在酒石酸钠浓度为 0.01 mol/L 、溶液 pH 值为 12、萃取相比 (A/O) 为 20、有机相组成为 18%A-N1923+82%煤油的条件下进行萃取实验, 获得负载钒的有机相。然后分别采用不同浓度的硝酸钠溶液, 在相比(A/O)为 10 的条件下对上述负载有机相进行反萃, 实验结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 当 NaNO_3 溶液的浓度低于 1 mol/L 时, 铝会被反萃下来。当 NaNO_3 溶液的浓度高于 1 mol/L 时, 钒也会被反萃下来。此外, NaNO_3 反萃负载有机相的机理是通过 NO_3^- 取代负载有机相中的 HVO_4^{2-} 和 AlO_2^- , 这正好与 A-N1923 萃取钒和铝的过程中 HVO_4^{2-} 和 AlO_2^- 取代有机相中的 NO_3^- 相反。因

此, 采用 NaNO_3 反萃负载有机相后, 有机相能够得以再生。

萃取剂的再生性能对于整个萃取工艺至关重要, 实验考察萃取剂 A-N1923 的再生性能, 实验结果如图 7 所示。

由图 7 可看出, 经过 5 次再生循环使用后, 萃取剂对钒、铬、铝的萃取率仅略有降低, 可见萃取剂的再生循环性能良好。

根据上面的实验结果, 提出了一种从碱性溶液中萃取分离钒、铬、铝的工艺方案, 如图 8 所示。该工艺能够从强碱性溶液中有效地萃取分离钒、铬、铝, 具有萃取容量大, 钒铬分离效果好, 萃取剂再生性能好等优点。

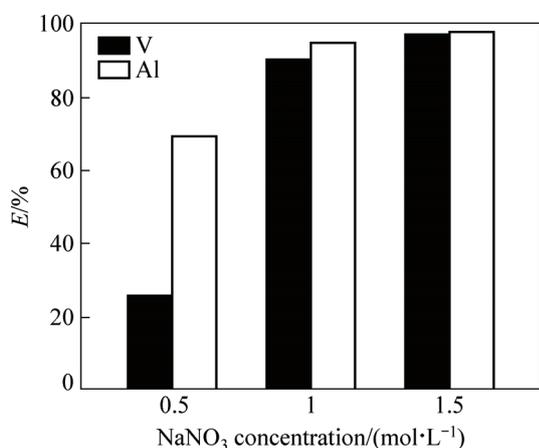


图 6 硝酸钠浓度对钒、铝反萃率的影响
Fig. 6 Effect of NaNO_3 concentration on extraction rate of V and Al from loaded organic phases

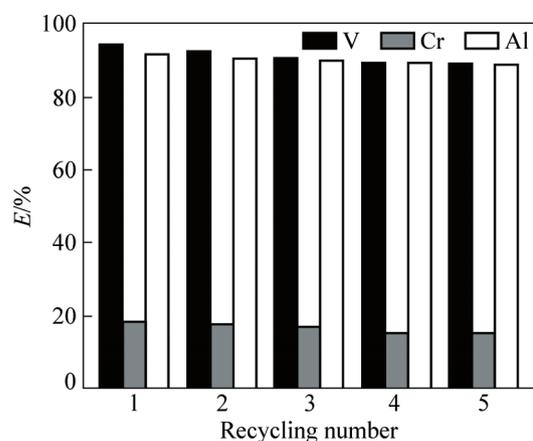


图 7 萃取剂的再生性能
Fig. 7 Process performance of regenerated extractant for 5 cycles of extraction and stripping

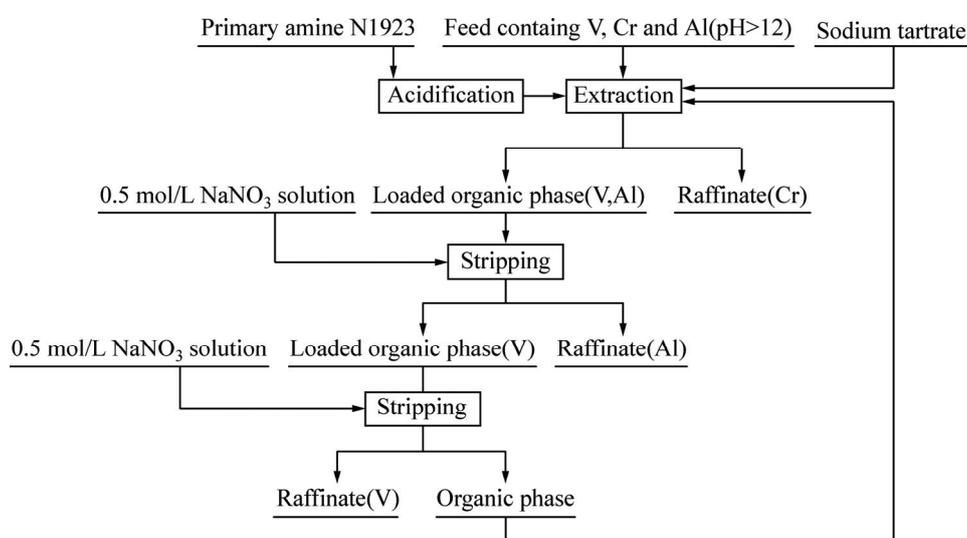


图 8 碱性溶液中萃取分离钒、铬、铝的工艺流程图
Fig. 8 Schematic process flow-sheet for extraction and separation of V from Cr and Al in alkaline solution

3 结论

1) 在 A-N1923 煤油萃取体系中添加适量的酒石酸钠可以有效地抑制钒、铬共萃,即使在碱度大于 0.1 mol/L NaOH 的溶液中,仍然可以实现钒、铬的有效分离。

2) 采用有机相组成为 18%A-N1923+88%煤油(体积分数)的萃取体系,在 pH=12 的含钒、铬、铝料液中添加 0.01 mol/L 的酒石酸钠,控制萃取相比(A/O)为 20,钒、铝、铬的萃取率可分别达到 95.06%、92.81%和 17.62%,钒/铬和钒/铝的分离系数分别达到 89 和 60。

3) 萃取等温曲线研究表明:298 K 下,钒在有机相中饱和负载容量可以达到 5.855 g/L。

4) 采用浓度为 0.5 mol/L 的 NaNO₃ 溶液反萃负载有机相,大部分的铝会被选择性反萃下来。然后提高 NaNO₃ 溶液浓度至 1.5 mol/L,可将钒全部反萃下来。经过 5 次萃取-反萃循环,萃取剂 A-N1923 的萃取性能保持良好。

REFERENCES

- [1] 李朝柱. 构建节约型社会打造环境友好产业与时俱进地深化攀西钒钛磁铁矿综合利用[J]. 四川有色金属, 2005, 3(1): 1-5.
LI Chao-zhu. Constructing saving style society, creating environmental friendly industry, progress with each passing day deepening comprehensive utilization of panximv-containing titaniferous magnetite[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2005, 3(1): 1-5.
- [2] 张建廷, 陈碧. 攀西钒钛磁铁矿主要元素赋存状态及回收利用[J]. 矿产保护与利用, 2008, 10(5): 38-41.
ZHANG Jian-tin, CHEN Bi. Occurrence and recycling of main elements in panxi vanadium-titanium magnetite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2008, 10(5): 38-41.
- [3] 付自碧. 钒钛磁铁矿提钒工艺发展历程及趋势[J]. 中国有色冶金, 2011, 12(6): 29-32.
FU Zi-bi. Development process and trends of vanadium extraction from vanadium-titanium magnetite ore[J]. Chinese Nonferrous Metallurgy, 2011, 12(6): 29-32.
- [4] 邹建新, 杨成, 彭富昌, 周建国. 攀西地区钒钛磁铁矿提钒工艺与技术进展[J]. 金属矿山, 2007, 7: 7-9.
ZOU Jian-xin, YANG Cheng, PENG Fu-chang, ZHOU Jian-guo. Progress in process and technology for titanium extraction from V-bearing titanomagnetite ore in Panzhihua-Xichang region[J]. Metal Mine, 2007, 7: 7-9.
- [5] 陈达, 傅文章, 洪秉信. 某钒钛磁铁矿综合利用试验研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(5): 84-86.
CHEN Da, FU Wen-zhang, HONG Bing-xin. Experimental research on the comprehensive utilization from a vanadium containing titanomagnetite ore[J]. China Mining Magazine, 2011, 20(5): 84-86.
- [6] 李亮. 攀枝花钒钛磁铁矿深还原渣酸解工艺研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(6): 14-17.
LI Liang. Study on acid hydrolysis process of deep reduction slag of Panzhihua V-Ti magnetite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(6): 14-17.
- [7] 吴恩辉, 杨绍利. 从攀枝花钒钛磁铁矿中回收镓的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2010, 2(1): 45-47.
WU En-hui, YANG Shao-li. Research on recovery of gallium from vanadium titano-magnetite at Panzhihua[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 2(1): 45-47.
- [8] 潘自维, 王大卫, 杜浩, 陈刚, 郑诗礼, 王少娜, 张懿. 活性炭强化钒渣中钒、铬提取技术[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2172-2179.
PAN Zi-wei, WANG Da-wei, DU Hao, CHEN Gang, ZHENG Shi-li, WANG Shao-na, ZHANG Yi. Extraction technology of vanadium and chromium from vanadium slags in presence of activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2172-2179.
- [9] 刘挥彬, 杜浩, 刘彪, 王少娜, 郑诗礼, 张懿. KOH 亚熔盐中钒渣的溶出行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1129-1138.
LIU Hui-bin, DU Hao, LIU Biao, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1129-1138.
- [10] LIU Hui-bin, DU Hao, WANG Da-wei, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub-molten salt method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1489-1500.
- [11] 罗裕基. 无机化学丛书[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 173-458.
LUO Yu-ji. Textbook of inorganic chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1998: 173-458.
- [12] 李国良. 用沉淀法自钒铬溶液中分离和回收钒铬[J]. 钢铁钒钛, 1981, 2(3): 41-49.
LI Guo-liang. Separation and recovery of vanadium and chrome from solution by precipitation methods[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1981, 2(3): 41-49.
- [13] FAN Ye-ye, WANG Xue-wen, WANG Ming-yu. Separation and recovery of chromium and vanadium from vanadium containing chromate solution by ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 2013, 136(4): 31-35.
- [14] 吴恩辉, 朱荣, 杨绍利, 郭亚光. 从含钒铬物料中分离提取钒铬的研究进展[J]. 湿法冶金, 2013, 32(4): 214-215.
WU En-hui, ZHU Rong, YANG Shao-li, GUO Ya-guang.

- Research progress on separation and extraction of vanadium and chromium from vanadium & chromium-bearing materials[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2013, 32(4): 214-215.
- [15] 朱屯. 溶剂萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 525-530.
- ZHU Tun. Solvent extraction and ion exchange[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 525-530.
- [16] 李桂英, 戴子林, 唐谦. 水相 pH 值和有机相配比对从石煤酸浸液中萃取钒影响的研究[J]. *材料研究与应用*, 2010, 4(2): 142-144.
- LI Gui-ying, DAI Zi-lin, TANG Qian. Effect of aqueous pH and composition of organic phase on extracting vanadium from the stone-coal acid-leaching solution[J]. *Material Research and Application*, 2010, 4(2): 142-144.
- [17] RITCEY G M, ASHBROOK A W. Solvent extraction[C]// *Principles and Applications to Process Metallurgy*. Amsterdam: Elsevier, 1984: 11-25.
- [18] LUCAS B H, RITCEY G M. Solvent extraction of chromium and vanadium. US, 4344924[P]. 1982-08-17.
- [19] 于淑秋. V, Cr 分离和提取新工艺[J]. *稀有金属*, 1989, 13(1): 4-7.
- YU Shu-qiu. New technology of extraction and separation of vanadium and chromium[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1989, 13(1): 4-7.
- [20] ZHAO J M, HU Q Y, LI Y B, LIU H Z. Efficient separation of V from Cr by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 487-496.
- [21] 于淑秋, 陈家铺. 胺类溶剂化萃取的研究[J]. *化工冶金*, 1986, 7(2): 1-10.
- YU Shu-qiu, CHEN Jia-yong. Studies on solvation extraction by amine[J]. *Chemical Metallurgy*, 1986, 7(2): 1-10.
- [22] 周宛平. 化学分离法[M]. 北京: 北京大学出版社, 2008: 48-58.
- ZHOU Wan-ping. *Chemical separation methods*[M]. Beijing: Peking University Press, 2008: 48-58.
- [23] CLARK R J H, BROWN D. The chemistry of vanadium niobium and tantalum[M]. London: Oxford Pergamon Press, 1975: 261-302.

Separation of V and Cr from alkaline aqueous solutions using acidified primary amine A-N1923-sodium tartrate system

SUN Pan^{1,2,3}, HUANG Kun^{1,2}, LIU Hui-zhou^{1,2}

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. Graduate of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A novel liquid-liquid solvent extraction approach was studied by using acidified primary amine A-N1923-sodium tartrate system to separate V and Cr in strongly alkaline aqueous solution. The distribute behavior of Al during the process of extraction and separation of V and Cr was also investigated. The experimental results reveal that co-extraction of V and Cr can be avoided if previously adding sodium tartrate into the aqueous solutions. An effective separation of V and Al from Cr can be achieved even when NaOH concentration is above 0.1 mol/L. The concentrations of sodium tartrate, initial aqueous alkalinity, initial metal ion concentration ratios of V to Cr, extraction phase volume ratio of A/O and the concentration of extractant, acidified primary amine N1923, have significant influence on the separation of V, Cr and Al. When aqueous pH value is between 10 and 13, the separation factors of V/Al and V/Cr can reach 89 and 60, respectively. The extraction loading capacity of V in organic phase can reach 5.855 g/L at 298 K. After extraction, Al can be stripped selectively from the loaded organic phase by 0.5 mol/L sodium nitrate solution, and then, V can be stripped by 1.5 mol/L sodium nitrate solution. The organic phase could be re-used after stripping of V and Al. The present work provides a new strategy to extract and separate V and Cr from the strongly alkaline leaching solution produced by sub-molten salt method for treating the high chromium vanadium-titanium magnetite ores from Panzhihua in China.

Key words: vanadium; chromium; solvent extraction; separation; alkaline solution; primary amine

Foundation item: Project(2013CB632602) supported by the Major State Basic Research Development Program of China; Project(51574213, 51074150) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-09-16; **Accepted date:** 2016-01-24

Corresponding author: HUANG Kun; Tel: +86-10-82544910; E-mail: k Huang@ipe.ac.cn

(编辑 王超)