



V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系热力学研究与 钒铁分离方法理论

刘景文¹, 阳征斐¹, 周 鹏¹, 李 飞^{1,2}

(1. 吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000;

2. 吉首大学 矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室, 吉首 416000)

摘 要: 针对酸浸液钒铁分离的难题, 绘制 298 K 时 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系中存在的各种离子随 pH 以及浓度变化的热力学平衡图, 全面分析钒、铁物种随 pH 和钒、铁、硫浓度的变化规律, 在此基础上提出相应的钒铁分离方法并进行理论分析。结果表明: 强酸条件(-1<pH<0.5)时铁和钒分别以 Fe³⁺和 VO₂⁺阳离子的形式存在; 弱酸条件(0.5<pH)时由于硫酸根的配位作用, 铁逐渐由 Fe³⁺转变为 FeSO₄⁺及 Fe(SO₄)₂⁻阴离子, 而钒由 VO₂⁺逐步转变为 VO₂SO₄⁻及各种聚合阴离子。定义 pH_{50%}为含钒或铁阴离子的摩尔分数为 50%时的 pH 值。溶液中钒浓度越高, pH_{50%,V} 越小; 铁浓度越高, pH_{50%,Fe} 越大; 硫浓度增高, pH_{50%,Fe} 减小。在 pH_{50%,V}~pH_{50%,Fe} 的酸度范围内, 鉴于钒和铁赋存离子电性的差异, 选择碱性萃取剂或离子交换树脂优先吸附钒聚合阴离子, 或选择酸性萃取剂或离子交换树脂优先吸附铁, 均可达到钒和铁的有效分离。

关键词: V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系; 热力学; pH_{50%}; 溶剂萃取; 离子交换

文章编号: 1004-0609(2020)-04-0912-08

中图分类号: TF811

文献标志码: A

钒是一种稀有高熔点金属, 是国家战略金属之一, 被广泛应用于国防、民生、工业等方面^[1]。目前, 工业上主要从钒钛磁铁矿的炼钢转炉渣及石煤钒矿中提取钒^[2]。传统的提钒方法是钠盐焙烧, 续以酸浸或水浸。该工艺生产能力大, 但在焙烧过程会产生大量有害气体如 HCl, SO₂, Cl 等污染大气^[3-4]。随之开发的钙化焙烧-碱性浸出工艺可避免有毒气体排放, 但存在钒产率低, 钒产品纯度低的缺陷^[5]。近年来, 含钒资源无焙烧直接酸法浸出获得广泛关注, 该方法具有钒回收率高, 无废气排放等优点。为解决酸耗过高的问题, 有研究者提出采用工业废硫酸作浸出剂的方案^[6]。无论钒钛磁铁矿转炉渣或石煤钒矿中都共伴生大量的杂金属如铁、钛、铝、镁、锰等, 在酸浸过程中不可避免地同时进入溶液, 其中尤以铁的含量最高(甚至高于主金属钒)。因此, 复杂酸性含铁溶液中钒的分离和纯化富集已成为首要解决的关键难题。

研究人员已开发了多种方法用于酸溶液中提钒, 包括化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等。化学

沉淀法碱耗太高, 有价金属损失严重, 提钒后液无法循环浸出。相较之下, 溶剂萃取和离子交换提钒因其廉价、清洁、迅速、高效、易操作的优势而在钒铁分离中获得更为广泛的研究和应用^[7]。研究的萃取剂主要包括有机磷酸类^[8,9]和有机胺类^[10], 所采用的离子交换树脂主要为强碱性阴离子树脂^[11]。人们一般认为强酸溶液中, 钒以钒氧酰离子形式存在, 铁亦以阳离子的形态存在, 而以离子交换机制作用的有机磷酸类萃取剂或酸性离子交换树脂对阳离子的吸附能力顺序为 Fe³⁺>VO²⁺>VO₂⁺>>Fe²⁺。因此, 为放大离子间的性质差异, 获得更大的分离效果, 往往选择将 V⁵⁺还原为 V⁴⁺, 或(同时)将 Fe³⁺还原为 Fe²⁺^[12-15]。这种预处理虽可获得较高的分离系数, 但还原剂的加入不仅增加了生产成本而且使本来简单的“萃取-结晶”工序变为“还原-萃取-氧化-结晶”的复杂工序, 拉长生产周期。

鉴于此, 科研工作者们试图将钒的纯化富集置于不加还原剂、尽量不调酸的条件下进行, 这需对钒铁

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年项目(18B320); 锰-锌-钒产业技术协同创新中心“2011 计划”资助项目; 吉首大学科研启动项目(jsdxreyjkyxm201701)

收稿日期: 2019-04-12; **修订日期:** 2019-09-09

通信作者: 李 飞, 讲师, 博士; 电话: 18670433130; E-mail: 113501005@csu.edu.cn

酸性溶液的溶液化学进行基础研究。事实上,溶液中钒、铁的存在形式与氢离子浓度、金属离子浓度以及配体种类和浓度有关。因此,有必要通过热力学分析的方法确定钒、铁在硫酸浸出液中的存在物种。尽管对 V(V 或 IV)-H₂O 系^[16,17]或 Fe(III 或 II)-H₂O^[18]系钒、铁物种随 pH 变化的热力学平衡研究已有学者开展,但 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系热力学研究仍未见报道,而且 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系并非 V(V)-H₂O 系, Fe(III)-H₂O 系以及 S(VI)-H₂O 系的简单叠加。因此,本文试图在对现有的热力学数据进行广泛的搜集和筛选基础上,全面考虑钒-铁-硫混合体系中存在的各种单核离子和多核离子,进而绘制 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系中存在的各种离子随 pH、浓度变化的热力学平衡图,并分析其变化规律。然后利用热力学平衡计算的结果,提出合适的酸浸液钒铁分离方法,并对其进行理论分析。

1 热力学数据及计算

1.1 热力学数据

查阅文献[18-20], V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系所涉及反应的方程式及其平衡常数如表 1 所列。

表 1 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系所涉及反应的方程式及其平衡常数

Table 1 Equilibrium reactions and corresponding constants of V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O system

Equation No.	lg k	Equation
(1)	28.23	$\text{VO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ = \text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
(2)	21.33	$\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{VO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
(3)	13.36	$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HVO}_4^{2-}$
(4)	21.31	$\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{VO}_4^-$
(5)	24.73	$\text{VO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{VO}_4(\text{a})$
(6)	27.38	$2\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
(7)	37.17	$2\text{VO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
(8)	45.40	$2\text{VO}_4^{3-} + 5\text{H}^+ = \text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O}$
(9)	64.85	$3\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ = \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$
(10)	95.11	$4\text{VO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ = \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
(11)	264.08	$10\text{VO}_4^{3-} + 24\text{H}^+ = \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + 12\text{H}_2\text{O}$
(12)	270.86	$10\text{VO}_4^{3-} + 25\text{H}^+ = \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 12\text{H}_2\text{O}$
(13)	274.49	$10\text{VO}_4^{3-} + 26\text{H}^+ = \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 12\text{H}_2\text{O}$
(14)	29.37	$\text{VO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{VO}_2\text{SO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$

(15)	11.87	$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
(16)	21.17	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$
(17)	29.76	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$
(18)	2.03	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^+$
(19)	2.98	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$
(20)	-3.00	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- = \text{H}_2\text{SO}_4$
(21)	1.99	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{HSO}_4^-$
(22)	14.00	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

根据表 1 所列数据,可得 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系中各物质的浓度计算公式如式(23)~(44)所示(由于缺乏相关物质的活度因子,在计算过程中均以离子的浓度代替活度):

$$[\text{VO}_2^+] = 1 \times 10^{28.23} [\text{VO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^4 \quad (23)$$

$$[\text{VO}_3^-] = 1 \times 10^{21.33} [\text{VO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2 \quad (24)$$

$$[\text{HVO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{13.36} [\text{VO}_4^{3-}] [\text{H}^+] \quad (25)$$

$$[\text{H}_2\text{VO}_4^-] = 1 \times 10^{21.31} [\text{VO}_4^{3-}] [\text{H}^+] \quad (26)$$

$$[\text{H}_3\text{VO}_4(\text{a})] = 1 \times 10^{24.73} [\text{VO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^3 \quad (27)$$

$$[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] = 1 \times 10^{27.38} [\text{VO}_4^{3-}]^2 [\text{H}^+]^2 \quad (28)$$

$$[\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}] = 1 \times 10^{31.17} [\text{VO}_4^{3-}]^2 [\text{H}^+]^3 \quad (29)$$

$$[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-] = 1 \times 10^{45.40} [\text{VO}_4^{3-}]^2 [\text{H}^+]^5 \quad (30)$$

$$[\text{V}_3\text{O}_9^{3-}] = 1 \times 10^{64.85} [\text{VO}_4^{3-}]^3 [\text{H}^+]^6 \quad (31)$$

$$[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}] = 1 \times 10^{95.11} [\text{VO}_4^{3-}]^4 [\text{H}^+]^8 \quad (32)$$

$$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}] = 1 \times 10^{264.08} [\text{VO}_4^{3-}]^{10} [\text{H}^+]^{24} \quad (33)$$

$$[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}] = 1 \times 10^{270.86} [\text{VO}_4^{3-}]^{10} [\text{H}^+]^{25} \quad (34)$$

$$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}] = 1 \times 10^{274.49} [\text{VO}_4^{3-}]^{10} [\text{H}^+]^{26} \quad (35)$$

$$[\text{VO}_2\text{SO}_4^-] = 1 \times 10^{29.37} [\text{VO}_4^{3-}] [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4 \quad (36)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 1 \times 10^{11.87} [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-] \quad (37)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = 1 \times 10^{21.17} [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (38)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1 \times 10^{29.76} [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \quad (39)$$

$$[\text{FeSO}_4^+] = 1 \times 10^{2.03} [\text{Fe}^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (40)$$

$$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-] = 1 \times 10^{2.98} [\text{Fe}^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}]^2 \quad (41)$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \times 10^{-3} [\text{H}^+] [\text{HSO}_4^-] \quad (42)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 1 \times 10^{1.99} [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+] \quad (43)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1 \times 10^{14} [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \quad (44)$$

1.2 计算过程

设 $[V]_T$, $[Fe]_T$, $[S]_T$ 分别为溶液中铁、钒、硫的总浓度, “[]”为溶液中各组分的浓度, 根据同时平衡和物质守恒原理, 在 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 体系中则可以得到如下方程:

$$[Fe]_T = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3] + [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-] \quad (45)$$

$$[V]_T = [VO_4^{3-}] + [VO_2^+] + [VO_3^-] + [HVO_2^-] + [H_2VO_4^-] + [H_3VO_4(a)] + 2[V_2O_7^{4-}] + 2[HV_2O_7^{3-}] + 2[H_3V_2O_7^-] + 3[V_3O_9^{3-}] + 4[V_4O_{12}^{4-}] + 10[V_{10}O_{28}^{6-}] + 10[HV_{10}O_{28}^{5-}] + 10[H_2V_{10}O_{28}^{4-}] + [VO_2SO_4^-] \quad (46)$$

$$[S]_T = [SO_4^{2-}] + [FeSO_4^+] + 2[Fe(SO_4)_2^-] + [H_2SO_4] + [HSO_4^-] \quad (47)$$

若分别给定体系中钒、铁、硫的总浓度及溶液的 pH 值, 通过式(23)~(47)联立求解, 即可得到体系中各离子的浓度。而各含钒、铁离子的摩尔浓度与总钒、总铁摩尔浓度的比值即为该离子占总钒、总铁的摩尔分数。在一般的石煤钒矿或其他含钒资源的酸浸液中, 硫酸浓度相对较高。另外, 三价铁在 pH>3 时便会以氢氧化铁的形式沉淀。因此, 在本研究中, 考虑的 pH 范围限定在-1~3。

2 结果与讨论

2.1 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系热力学平衡分析

固定总钒 $[V]_T=0.1$ mol/L、总铁 $[Fe]_T=0.1$ mol/L、总硫 $[S]_T=0.5$ mol/L, 计算并绘制了 25 °C 下溶液中各含钒离子、含铁离子的摩尔分数随 pH 变化的热力学平衡图, 如图 1 和图 2 所示。由图 1 可见, 强酸性条件下, 溶液中的钒主要以 VO_2^+ 的形式存在, 随着酸度降低, 且由于硫酸根的存在, $VO_2SO_4^-$ 的摩尔分数逐渐增大, 到 pH=1.25 左右, 达到最大值, 继续增大溶液 pH 值, $VO_2SO_4^-$ 逐步下降, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ 、 $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 等聚合阴离子摩尔分数逐渐增大, pH>1.5 以后, $HV_{10}O_{28}^{4-}$ 逐渐成为最主要的钒存在形态。在所研究的酸度范围内, 溶液中还存在其他一些含钒阴离子, 如 VO_3^- 、 $H_2VO_4^-$ 、 $H_3V_2O_7^-$ 、 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 等, 尽管它们的占比非常小。由图 2 可见, 在硫酸溶液体系中, Fe^{3+} 可与硫酸根配位生成 $FeSO_4^+$ 和 $Fe(SO_4)_2^-$ 。随着 pH 的增加, Fe^{3+} 浓度急速降低, $FeSO_4^+$ 浓度先升高后又降低, $Fe(SO_4)_2^-$ 浓度逐渐升高。在所研究的 pH 范围内, 铁物种的存在形态大致可分为三个区间: 极低 pH 区

(pH<0.25) Fe^{3+} 为主, 中低 pH 区(0.25<pH<1.75)以 $FeSO_4^+$ 为主, 而高 pH 区(pH>1.75)以 $Fe(SO_4)_2^-$ 为主, 存在形式从阳离子逐步转变为阴离子。肖超等^[18]曾详细研究了 Fe(III)-S(VI)-H₂O 系热力学性质, 在总铁为 0.05 mol/L、总硫为 1.0 mol/L 的条件下获得与此研究非常一致的结果: 铁、硫在水溶液中的存在形态变化趋势一致, 仅 pH 分区点稍有变化, 此为浓度不同所致。

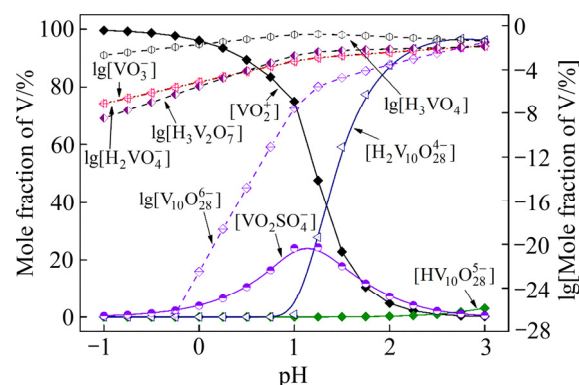


图 1 主要含钒离子的摩尔分数与 pH 的关系(25 °C)

Fig. 1 Mole fraction of V-bearing ions as function of pH (25 °C)

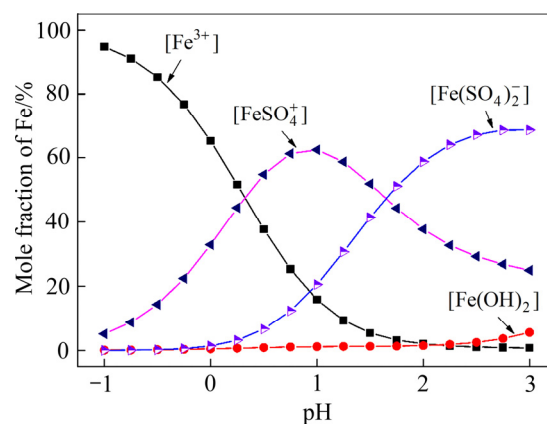


图 2 主要含铁离子的摩尔分数与 pH 的关系(25 °C)

Fig. 2 Mole fraction of Fe-bearing ions as function of pH (25 °C)

图 3 所示为 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 体系中含钒、铁的阴、阳离子的摩尔分数随 pH 值的变化情况。图 3 中, 钒、铁阳离子的摩尔分数变化规律相似, 都随着 pH 值的增加而降低。定义 pH_{50%} 为含钒或铁的阴离子的摩尔分数为 50% 时的 pH 值, 则由图 3 可见, 在 $[V]_T=0.1$ mol/L、 $[Fe]_T=0.1$ mol/L、 $[S]_T=0.5$ mol/L 的条件下, pH_{50%,V}=1.25, pH_{50%,Fe}=1.75。

溶液中离子的存在形态不仅受酸度影响, 还受物种浓度的影响。图 4 所示为总钒从 0.05 mol/L 增加到

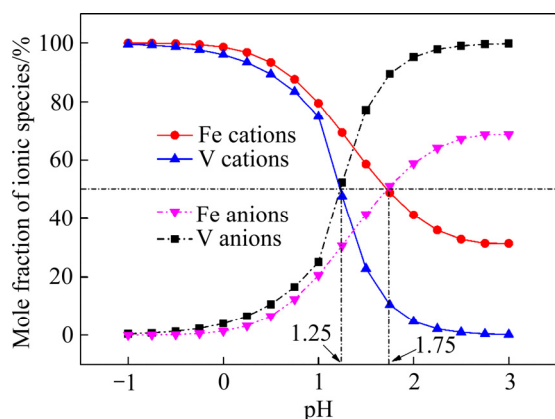


图3 含钒、铁的阴、阳离子摩尔分数与 pH 的关系(25 °C)
Fig. 3 Mole fraction of cations and anions of V and Fe as function of pH (25 °C)

1.50 mol/L 时,含钒阴、阳离子的摩尔分数随 pH 的变化规律。由图 4 可见,当总钒为 0.05 mol/L 时, $\text{pH}_{50\%,\text{V}}=1.4$, 而总钒为 1.5 mol/L 时, $\text{pH}_{50\%,\text{V}}$ 减小到 0.5, 即相同酸度条件下,钒浓度越高,越趋向于以聚合阴离子的形态存在。文献[21]研究发现当溶液总钒浓度由 0.1 mol/L 升高到 0.2 mol/L 时,含钒阳离子转变为阴离子的 pH 值之差为 0.5(换成本文的说法可表示为 $\text{pH}_{50\%,\text{V}}(0.1 \text{ mol/L})-\text{pH}_{50\%,\text{V}}(0.2 \text{ mol/L})=0.5$),这一变化趋势和本研究的结果完全吻合。

由图 5 可见,当总硫浓度由 2.0 mol/L 减小至 0.5 mol/L 时, $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 由 0.8 增加至 1.75,而在所研究酸度范围内,总硫浓度为 0.05 mol/L 时,溶液中的铁主要以阴离子的形态存在。由此可见,硫酸根的存在显著改变了铁在溶液中的离子形态。图 6 所示为不同总铁浓度条件下含铁离子摩尔分数随 pH 的变化规律。

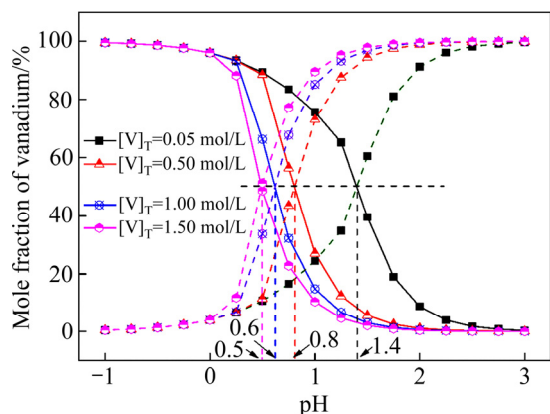


图4 不同总钒浓度下含钒阴、阳离子摩尔分数与 pH 的关系(25 °C)
Fig. 4 Mole fraction of V-bearing ions as function of pH at different total vanadium concentrations (25 °C)

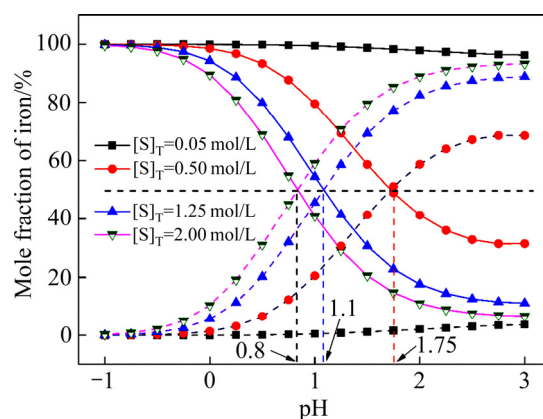


图5 不同总硫浓度下含铁阴、阳离子摩尔分数与 pH 的关系(25 °C)
Fig. 5 Mole fraction of Fe-bearing ions as function of pH at different total sulfur concentrations (25 °C)

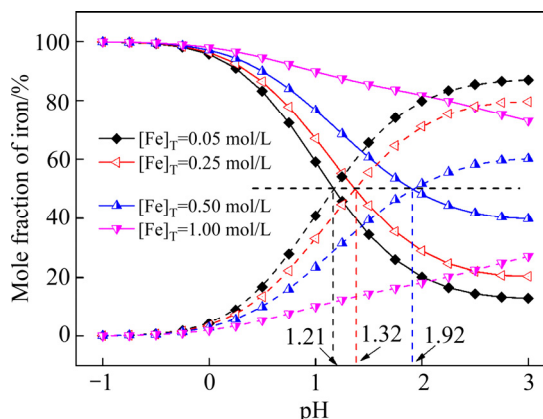


图6 不同总铁浓度下含铁阳、阴离子摩尔分数与 pH 的关系(25 °C)
Fig. 6 Mole fraction of Fe-bearing ions as function of pH at different total iron concentrations (25 °C)

由图 6 可见,当总铁浓度由 0.05 mol/L 增至 0.5 mol/L 时, $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 由 0.8 增至 1.92,总铁浓度为 1.0 mol/L 时,溶液中的铁主要以阳离子的形态存在。也即是说,在相同 pH 条件下,铁浓度越高其阳离子的含量越高。

2.2 钒铁分离工艺的理论分析

V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系中含钒、铁阴离子的摩尔分数在不同总硫浓度条件下随 pH 值的变化规律列于图 7。

由图 7 可见,总硫浓度变化对于钒的影响较小,仅在 $\text{pH}<1.0$ 的范围,含钒越多其阴离子的含量稍有升高, $\text{pH}_{50\%,\text{V}}=0.82$ 左右。总硫浓度为 0.5 mol/L、1.25 mol/L、2.0 mol/L 时 $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 分别为 0.88、1.1、1.8。为分离钒和铁,其分离窗口应选择离子性质差异最大

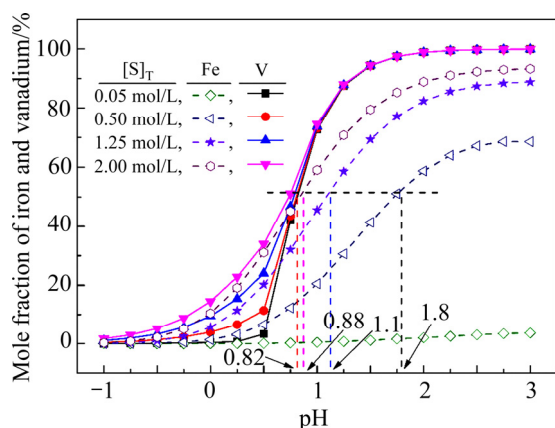
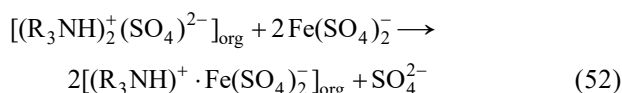
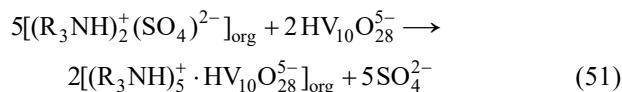
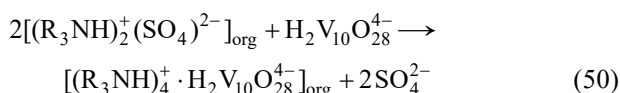
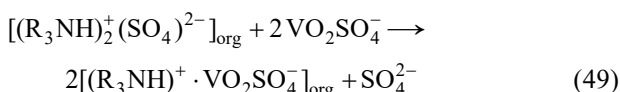


图 7 不同总硫浓度下含钒、铁阴离子摩尔分数与 pH 的关系(25℃)

Fig. 7 Mole fraction of anions of V and Fe as function of pH at different total sulfur concentrations (25 °C)

的条件。由图 7 可知,当总硫为 0.05 mol/L、0.5 mol/L、1.25 mol/L、2.0 mol/L 时,在相应的 $\text{pH}_{50\%,\text{V}} \sim \text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 范围 0.82~3.0、0.82~1.8、0.82~1.1、0.82~0.88 内,钒主要以聚合阴离子的形式存在,而铁主要以阳离子的形式存在。在此 pH 范围内,可选择碱性有机萃取剂(或碱性阴离子交换树脂)通过优先吸附钒聚合阴离子,或以酸性含磷类萃取剂(或酸性离子交换树脂)优先吸附铁而达到钒和铁的有效分离。由图 7 还可以看出,随着总硫浓度的升高,可选择的钒铁分离的 $\text{pH}_{50\%,\text{V}} \sim \text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 范围愈小。换言之,酸溶液含硫愈高,钒铁分离的难度愈大。

对于含钒、铁分别为 1.89 g/L, 3.09 g/L 的石煤钒矿硫酸浸出液, YANG 等^[7]以胺类萃取剂 N235 萃取分离钒和铁。结果表明,在溶液初始 pH 从 0.4 增至 1.8 的过程中,钒的萃取由 31%增高至 93%,铁的萃取率 28%逐渐降低至 6.2%。根据图 1 和图 7,在此 pH 范围内该石煤钒矿硫酸浸出液中钒主要以 H_2SO_4^- 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 等聚合阴离子的形态存在,铁以 Fe^{3+} 和极少量的 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 的形态存在。YANG 等认为萃取过程可能发生如式(48)~(52)的反应,他们对钒铁萃取机理的猜想完全符合上面的理论分析。



基于同样的原理, YE 等^[22]采用 N235 萃取粘土钒矿硫酸浸出液中的钒,该浸出液中含钒 4.78 g/L、铁 5.97 g/L,溶液酸度对钒铁萃取的影响如图 8 所示。由图 8 结合图 7 的理论计算进行分析,随着溶液 pH(1.4~1.8)的升高,溶液中钒和铁的阴离子含量逐步增大,因而钒铁萃取率将逐步上升(钒萃取率由 61.2%快速升高至 94.6%,铁萃取率由 1.8%升高至 10.2%)。在 $\text{pH}=1.8$ 之前含铁阴离子稀少,而含钒阴离子为钒的优势物种,故钒的萃取率远高于铁,在此条件下可获得较好的钒铁分离效果。TAVAKOLI 等^[23]研究了以酸性含磷类萃取剂 D2EHPA 萃取分离硫酸溶液中的钒和铁,结果如图 9 所示。由图 9 可见,在 pH 范围 0.8~1.6 内,铁的萃取率远高于钒,结合前面的热力学分析结果可知,当溶液 $\text{pH}=0.8 \sim 1.6$ 时钒主要以阴离子存在,而铁主要以铁阳离子存在优先被萃取,在此条件下可获得一定的钒铁分离效果。

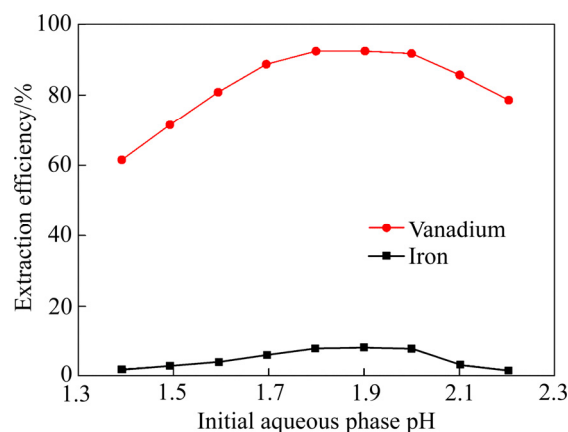


图 8 以 N235 萃取分离酸浸液中的钒铁

Fig. 8 Separation of vanadium over iron from acidic leaching solution with N235

综上,通过热力学分析可知,目前硫酸溶液中钒铁分离的方法从原理上基本可归为两类:一是利用钒在酸性范围内优先生成聚合阴离子的性质;二是利用酸性条件下铁更易生成阳离子的性质,借助溶剂萃取、吸附等分离方法实现硫酸溶液中钒铁有效分离。但同时也可以看到,由于溶液总硫浓度、pH 对上述方法分离效果的影响很大,适合进行分离的 pH 区间比较

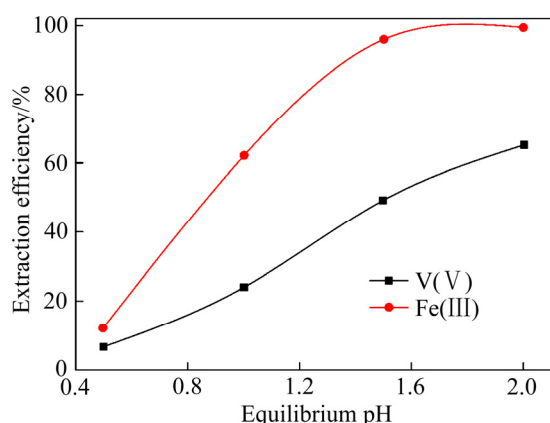


图9 以D2EHPA萃取分离酸浸液中的钒铁

Fig. 9 Separation of vanadium over iron from acidic leaching solution with D2EHPA

狭窄。借助热力学平衡计算可较为准确地对不同浓度料液的最佳处理 pH 范围进行预测,进而可大幅提升硫酸溶液中钒铁分离的前景。

3 结论

1) 通过热力学计算,绘制了 298 K 时 V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O 系中存在离子随 pH 及浓度变化的热力学平衡图。对热力学平衡图分析可知,在研究酸度范围内,强酸条件($-1 < \text{pH} < 0.5$)下铁和钒分别以 Fe^{3+} 和 VO_2^+ 阳离子的形式存在;弱酸条件($0.5 < \text{pH}$)时由于硫酸根的配位作用,铁逐渐由 Fe^{3+} 转变为 FeSO_4^+ 再转为 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 阴离子,而钒由 VO_2^+ 逐步转变为 VO_2SO_4^- 以及 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 等各种聚合阴离子。

2) 当 $[\text{V}]_{\text{T}}=0.1 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Fe}]_{\text{T}}=0.1 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{S}]_{\text{T}}=0.5 \text{ mol/L}$ 时, $\text{pH}_{50\%,\text{V}}=1.25$, $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}}=1.75$, 相同条件下 $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}} > \text{pH}_{50\%,\text{V}}$; 溶液中含钒浓度越高, $\text{pH}_{50\%,\text{V}}$ 值越小,与之相反的是含铁浓度越高, $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 值越大,增高体系总硫浓度,可使 $\text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 变小而基本不影响 $\text{pH}_{50\%,\text{V}}$, 这表明溶液中含硫越多 $|\text{pH}_{50\%,\text{Fe}} - \text{pH}_{50\%,\text{V}}|$ 越小。

3) 在 $\text{pH}_{50\%,\text{V}} \sim \text{pH}_{50\%,\text{Fe}}$ 的酸度范围内,钒主要以阴离子赋存而铁主要阳离子赋存,基于钒和铁赋存离子电性的差异,可选择优先吸附钒聚合阴离子的碱性(如胺 N235)萃取剂或阴离子离子交换树脂,或选择优先吸附铁的酸性萃取剂(如膦类 D2EHPA)或阳离子离子交换树脂进行分步提取,从而达到钒和铁的有效分离。溶液中含硫越多,钒铁分离难度越大,适合分离

的溶液 pH 范围越狭窄。

REFERENCES

- [1] LIU Yi, LIU Zheng, MNICHOWICZ B, HARINATH A V, LI Hui-ling, BAHRAMI B. Chemical deactivation of commercial vanadium SCR catalysts in diesel emission control application[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 680–690.
- [2] LI Meng, LIU Biao, ZHENG Shi-li, WANG Shao-na, DU Hao, DREISINGER D B, ZHANG Yi-min. A cleaner vanadium extraction method featuring non-salt roasting and ammonium bicarbonate leaching[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 149: 206–217.
- [3] JU Zhong-jun, WANG Cheng-yan, FEI Yin. Dissolution kinetics of vanadium from black shale by activated sulfuric acid leaching in atmosphere pressure[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 138(2015): 1–5.
- [4] 孙 盼, 黄 焜, 刘会洲. 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[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1559–1567.
- [5] SUN Pan, HUANG Kun, LIU Hui-zhou. Separation of V and Cr from alkaline aqueous solutions using acidified primary amine A-N1923-sodium tartrate system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1559–1567.
- [6] LI Hong-yi, WANG Kang, HUA Wei-hao, YANG Zhao, ZHOU Wang, XIE Bing. Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate[J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 18–25.
- [7] ZHANG Guo-quan, ZHANG Ting-an, LU Guo-zhi, ZHANG Ying, LIU Yan, XIE Gang. Extraction of vanadium from LD converter slag by pressure leaching process with titanium white waste acid[J]. Rare Metal Materials Engineering, 2015, 44(8): 1894–1898.
- [8] YANG Xiao, ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu, SHEN Chun. Separation and recovery of vanadium from a sulfuric-acid leaching solution of stone coal by solvent extraction using trialkylamine[J]. Separation Purification Technology, 2016, 164: 49–55.
- [9] LI Xing-bin, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Min-ting, LI Cun-xiong, FAN Gang. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP[J]. Hydrometallurgy, 2011, 105(3): 359–363.
- [9] LIU Hong, ZHANG Yi-min, HUANG Jing, LIUTao, XUE

- Nan-nan, WANG Kui. Selective separation and recovery of vanadium from a multiple impurity acid leaching solution of stone coal by emulsion liquid membrane using di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2017, 122: 289–297.
- [10] ZHU Zhao-wu, TULPATOWICZ KAROL, PRANOLO YOKO, CHENG Chu-yong. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 72–77.
- [11] YANG Xiao, ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu. Extraction of vanadium from sulfuric acid leaching solution of stone coal by ion exchange[J]. Bulgarian Chemical Communications, 2015, 47: 99–104.
- [12] 熊璞, 张一敏, 黄晶, 包申旭, 杨晓, 湛纯. P507-N235 混合萃取剂分离石煤酸浸液中钒与铁[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(10): 36–39.
- XIONG Pu, ZHANG Yi-min, HUANG Jing, BAO Shen-xu, YANG Xiao, SHEN Chun. Separation of vanadium and iron in stone coal acidic leaching solution with P507-N235 mixed extractant[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(10): 36–39.
- [13] SHI Qi-hua, ZHANG Yi-min, HUANG Jing, LIU Tao, LIU Hong, WANG Lu-yao. Synergistic solvent extraction of vanadium from leaching solution of stone coal using D2EHPA and PC88A[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181: 1–7.
- [14] 冯雪茹, 吕国志, 张延安, 张莹, 赵秋月, 刘述平. P204 萃取硫酸体系中 V(IV)、Fe(III) 的分离性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(2): 23–29.
- FENG Xue-ru, LÜ Guo-zhi, ZHANG Ting-an, ZHANG Ying, ZHAO Qiu-yue, LIU Shu-ping. Study on separation performance of V(IV) and Fe(III) by P204 in sulfuric acid extraction system[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(2): 23–29.
- [15] 李金辉, 徐志峰, 高岩, 剧智华, 陈志峰, 李德顺. 优先络合-水解沉淀法分离铬铁机理[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(7): 1528–1535.
- LI Jin-hui, XU Zhi-feng, GAO Yan, JU Zhi-hua, CHEN Zhi-feng, LI De-shun. Mechanism of ferro-chrome separation by prior complexing-hydrolysis precipitation method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(7): 1528–1535.
- [16] 廖宇龙, 李江涛. Mo(VI)-V(V)-H₂O 体系的热力学分析[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(5): 678–684.
- LIAO Yu-long, LI Jiang-tao. Thermodynamic analysis of Mo(VI)-V(V)-H₂O system[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2016, 21(5): 678–684.
- [17] 张家靓, 张立峰. Mo(VI)-V(V)-H₂O 系的热力学平衡与钼酸盐深度除钒工艺的理论分析[J]. 稀有金属, 2016, 40(7): 701–707.
- ZHANG Jia-liang, ZHANG Li-feng. Thermodynamic equilibrium of Mo(VI)-V(V)-H₂O system and its application for deep removal of vanadium from molybdate solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(7): 701–707.
- [18] XIAO Chao, ZENG Li, XIAO Lian-sheng, ZHANG Gui-qing. Thermodynamic analysis of Mo(VI)-Fe(III)-S(VI)-H₂O system for separation of molybdenum and iron[J]. Metallurgical Research Technology, 2018, 115(1): 106.
- [19] CRUYWAGEN J J. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI)[J]. Advances in Inorganic Chemistry, 1999, 49(1): 127–182.
- [20] SPEIGHT J G. Lange's handbook of chemistry[M]. 16th ed. New York: McGraw-Hill Professional Publishing, 2005.
- [21] ZHANG Wei-guang, ZHANG Tin-gan, LV Guo-zhi, CAO Xue-jiao, ZHU Hang-yu. Thermodynamic study on the V(V)-P(V)-H₂O system in acidic leaching solution of vanadium-bearing converter slag[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 218(1): 164–172.
- [22] YE Guo-hua, HU Yi-bo, TONG Xiong, LU Lu. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 27–33.
- [23] TAVAKOLI M R, DREISINGER D B. Separation of vanadium from iron by solvent extraction using acidic and neutral organophosphorus extractants[J]. Hydrometallurgy, 2014, 141: 17–23.

Thermodynamic of V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O system and its utilization for separating vanadium over ferric from acidic solution

LIU Jing-wen¹, YANG Zheng-fei¹, ZHOU Peng¹, LI Fei^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China

2. Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Exploit of Green Functional Materials in Hunan Province, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: Aiming at the separation of vanadium over iron from acidic leaching solution, the thermodynamic equilibrium diagrams for distribution of species at different pH values and different concentrations of vanadium, iron and sulfur with the systems of V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O at 298 K were drawn. The variation regularities were also analyzed. Based on the thermodynamic analysis, the corresponding separation methods of vanadium/iron were put forward. The results show that Fe³⁺ and VO₂⁺ cations are predominant specials of iron and vanadium in strong acidic solution ($-1 < \text{pH} < 0.5$), respectively. When $0.5 < \text{pH}$, due to the coordination of sulfate, Fe³⁺ transforms to FeSO₄⁺ and then Fe(SO₄)₂⁻ progressively, alongside this VO₂⁺ progressively polymerized to various polyanions. pH_{50%} is defined as the pH value when target metal anions occupy 50% mole fraction of total. It can be seen that the more vanadium in solution the lesser the pH_{50%, V}, the more iron the larger the pH_{50%, Fe}, the more sulfur in solution the smaller the pH_{50%, Fe}. In the pH range of pH_{50%, V}–pH_{50%, Fe}, in view of the difference of ionic electrical properties between vanadium and iron, the effective separation of vanadium over iron can be achieved by either choosing alkaline extractant or ion exchange resin to preferentially adsorb vanadium polyanions or acid extractant or ion exchange resin to preferentially adsorb iron.

Key words: V(V)-Fe(III)-S(VI)-H₂O system; thermodynamic; pH_{50%}; solvent extraction; ions exchange

Foundation item: Project(18B320) supported by the Educational Commission of Hunan Province, China; Project supported by the Collaborative Innovation Center of Manganese-Zinc-Vanadium Industrial Technology (the 2011 Plan of Hunan Province), China; Project(jsdxrcyjkyxm201701) supported by the Research Startup Foundation of Jishou University, China

Received date: 2019-04-12; **Accepted date:** 2019-09-09

Corresponding author: LI Fei; Tel: +86-18670433130; E-mail: 113501005@csu.edu.cn

(编辑 王 超)