



# N235 支撑液膜分离 页岩提钒酸浸液及传质机理

刘 红<sup>1,2,3</sup>, 张一敏<sup>1,2,3</sup>, 黄 晶<sup>1,2,3</sup>

- (1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 武汉 430081;
2. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
3. 武汉科技大学 钒资源高效利用湖北省协同创新中心, 武汉 430081)

**摘 要:** 为强化钒与杂质离子的分离, 研究以 N235 为载体的支撑液膜体系从钒页岩酸浸液中直接萃取钒时载体浓度、稀释剂种类、反萃剂种类及浓度、浸出液 pH 对钒传质过程的影响, 以及钒与浸出液中主要杂质离子铁、磷、铝的分离规律。结果表明: 当萃取剂的体积浓度 10%、煤油为稀释剂、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作反萃剂且浓度为 0.6 mol/L、料液相 pH=1.8、传质时间 13 h 时, 钒的萃取率可达 92%, 同时硅的萃取率为 6.1%, 磷的萃取率为 4.2%, 铁、铝等金属离子的萃取率低于 2%。采用一级动力学模型计算了传质过程的相关扩散参数。最后为考察支撑液膜的稳定性进行了循环试验, 经过 9 次循环, 萃取率仍能达到 70%, 膜经再生后萃取率为 90.1%, 仅比新膜的萃取率低 1.9%。

**关键词:** 钒页岩; 支撑液膜; N235; 分离; 动力学模型

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2216-08

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

从含钒页岩中提取五氧化二钒已经成为一种重要的获取钒的途径。硫酸浸出由于其对原料的广泛适用性和良好的回收率在工业中得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。为了提高钒浸出率, 酸浸过程通常需要在高温和强酸性条件下进行, 使得大量铁、铝、磷、镁、钾、钠、钙等杂质离子随钒溶出, 给后续净化富集工序带来了很大的难度<sup>[4-5]</sup>。目前, 离子交换和溶剂萃取是处理含钒浸出液两种常用方法。但是在处理此类“高酸、多杂”浸出液时, 溶剂萃取工艺存在萃取级数长、有机相耗量大的缺点, 离子交换工艺存在树脂易中毒、回收率难以保证等缺点。因此, 如何提高净化富集过程钒萃取的效率以及选择性已经成为本领域重要的研究热点之一<sup>[6-8]</sup>。

液膜萃取作为一种新兴的萃取技术, 通过高度分散的微细界面液膜的传质, 正萃-反萃一级完成, 具有传质速度快、选择性好的特点, 已经广泛应用于废水处理、有机质提取以及湿法冶金领域。研究结果<sup>[6]</sup>表明, D2EHPA 乳化液膜萃取体系对页岩酸浸液中的钒具有较好的分离、富集作用, 但是此过程制乳、破乳工序比较复杂, 萃取过程的溶胀现象影响钒最终的

富集效果, 限制了乳化液膜萃取在实际酸浸液中的应用。而支撑液膜分离法具有选择性强、处理能力大、平衡速度快, 回收率高, 工序少, 设备简单, 可以连续化操作等优点, 这些优点可极大的节约生产成本, 并能有效提高钒的总回收率, 大大缩短生产周期, 提高生产效率。

本研究首先对支撑液膜萃取体系载体的种类进行了选择, 并对液膜萃取过程中钒传质速率与 pH 值、反萃剂浓度的关系进行了研究; 然后在纯溶液体系下考查了各种杂质离子种类及浓度对钒萃取的影响, 根据钒与杂质的分离规律提出支撑液膜法萃取页岩酸浸液工艺流程; 最后对传质过程进行动力学计算, 得到相关传质机理。

## 1 实验

### 1.1 原料制备

#### 1.1.1 萃原液制备

钒页岩原料来自湖北通山, 酸浸液的制备采用焙

烧-酸浸提钒工艺。焙烧条件为: 850 °C; 浸出条件为: 5%CaF<sub>2</sub>、15%(体积分数)硫酸溶液, 浸出温度 95 °C, 液固比 1.5:1 (mL:g), 浸出时间 6 h。得到页岩提钒酸浸液的主要化学成分如表 1 所示。

表 1 页岩提钒酸浸液的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of black shale acid leaching solution (g/L)

V	Fe	Al	Mg	K	Na	Si	S	P	F
1.80	1.32	19.15	4.76	5.05	0.62	0.08	40.67	0.60	9.52

由表 1 可知, 该酸浸液主要金属杂质离子为铁、铝、镁、钾、钠等, 而主要阴离子杂质为磷(pH 值 0.52)。

1.1.2 支撑液膜制备及萃取试验

浸渍膜制备: 首先按照一定体积比将载体与磺化煤油混匀得到混匀有机相, 然后在常温下将一定孔隙度的 PVDF 膜放入混匀有机相中浸渍 8 h 以上, 使膜孔隙中充分浸渍有机相, 最后将浸渍膜取出, 沥干, 去除表层有机相, 放入支撑液膜萃取装置内。膜性质: 厚度 80 μm, 有效面积 19.625 cm<sup>2</sup>, 孔径 0.22 μm, 孔隙度 80%, 弯曲度为 1.67。

支撑液膜萃取: 按照一定体积比将料液相与反萃相分别放入两个槽子内, 开启搅拌, 控制料液相与反萃相两边转速恒定且相等, 萃取一定时间后关闭搅拌, 取样化验。

1.2 主要指标及计算方法

试验主要指标及计算方法如下:

$$\gamma = \frac{c_{init} - c_{raffinate}}{c_{init}} \times 100\% \tag{1}$$

$$\beta_{V/b} = \frac{(c_V / c_b)_{strip}}{(c_V / c_b)_{feed}} \tag{2}$$

$$-\ln \frac{c_t}{c_0} = \frac{A}{V_f} P t \tag{3}$$

$$J = P c_0 \tag{4}$$

式中:  $\gamma$  为萃取率, %;  $c_{init}$  和  $c_{raffinate}$  分别是特定离子在原液与萃余液中的浓度;  $\beta_{V/b}$  是钒与杂质离子的分离系数;  $c_V$  和  $c_b$  是钒和杂质离子在料液相和反萃相中的浓度;  $c_t$  和  $c_0$  分别是料液相中钒离子在  $t$  时刻和初始时刻的钒浓度;  $A$  为支撑液膜的有效膜面积;  $V_f$  为料液相体积;  $P$  为钒离子的扩散系数;  $J$  为钒离子的传质通量。

1.3 试验药剂及设备

主要药剂: N235、NaOH、硫酸、Ca(OH)<sub>2</sub>、VOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O、FeSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 为分析纯, 磺化煤油为自制。

主要设备: SZCL-2A 智能控温磁力搅拌器, 电子天平, PHS-3C pH 计。

2 结果与讨论

2.1 N235 支撑液膜萃取工艺研究

2.1.1 载体种类及浓度对钒萃取率的影响

液膜载体作为钒传质过程的载体, 其种类和浓度是影响钒萃取率的重要因素。试验首先选择了 3 种常用膦酸类萃取剂及一种胺类萃取剂 N235, 研究了不同萃取剂作为载体对钒萃取率的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可看出, 4 种萃取剂在相应萃取体系下萃取率均随着时间的延长而不断上升, 但是胺类萃取剂 N235 的萃取速率明显大于 3 种膦酸类萃取剂。因此, 选择胺类萃取剂 N235 作为液膜载体进行下一步试验。

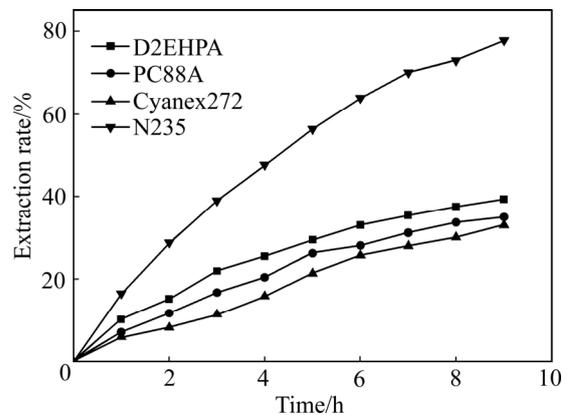


图 1 载体种类对钒萃取率的影响

Fig. 1 Effect of carrier species on vanadium extraction

载体浓度对传质速率的影响如图 2 所示, 由图 2 可以看出, 以料液相时间  $t$  的钒浓度与初始浓度的对数( $\ln(c_t/c_0)$ )为纵坐标、萃取时间  $t$  为横坐标作图, 发现在不同的载体浓度下纵坐标与横坐标呈现一次函数关系, 表明钒离子在液膜中的扩散符合一级传质动力学模型。当载体浓度从 5%增加到 10%时, 钒的萃取率大大增加, 但当载体浓度从 10%增加到 25%时, 萃取率没有显著增加。

当载体浓度由 5%升至 10%的过程中, 载体促进迁移作用增强, 钒离子的界面络合速率增加, 使得传质推动力增加显著, 进而传质速率显著增加; 当载体

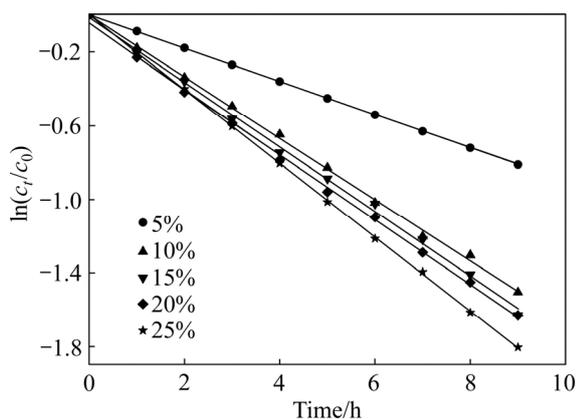
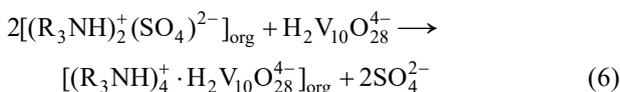


图2 载体浓度对钒传质效果的影响

Fig. 2 Effect of carrier concentration on vanadium transport

浓度由10%升为25%时,传质速率数值的增加幅度较小。这是因为在液膜中的萃取剂浓度较高时,膜相的黏度增大,进而导致膜相中钒萃合物的传质阻力增大。因此,在本研究中最佳载体浓度为10%。萃取过程主要发生的化学反应如式(5)和式(6)所示:



### 2.1.2 溶液 pH 值对萃取效果的影响

在载体 N235 浓度 10%、反萃剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度 0.6 mol/L、煤油为稀释剂条件下,考查料液相 pH 值对萃取效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可看出, pH 值对萃取效率影响较大,在 pH 值从 1.2~2.0 变化过程中,钒传质速率呈现先缓慢增长,再快速增长最后又缓慢增长的趋势。

pH 值从 1.2 上升至 1.4 过程中,结合钒的溶液化学分析可知,此时钒主要以阳离子形态的  $\text{VO}_2^+$  离子形式存在,并在 pH 值上升过程中缓慢向阴离子形态的  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  离子形式转变,而胺类萃取剂 N235 主要萃取阴离子形态的钒离子。因此,在低 pH 值条件下,钒传质速率上升较慢;pH 值从 1.4 上升至 1.8 过程中,钒离子在此 pH 值区间主要以阳离子形态的  $\text{VO}_2^+$  离子和阴离子形态的  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  离子形式存在,且在 pH 值上升过程伴随着大量  $\text{VO}_2^+$  离子向  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  离子的转变,最终可萃取离子含量的增多显著促进了钒离子传质效率的提高;当 pH 值大于 1.8 后,钒离子主要以  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  离子形式存在, pH 值对钒离子存在形式的影响变小,因此,钒离子的传质效率增速变缓。因此,选择 pH 值 1.8 为最佳 pH 值进行下一步试验。

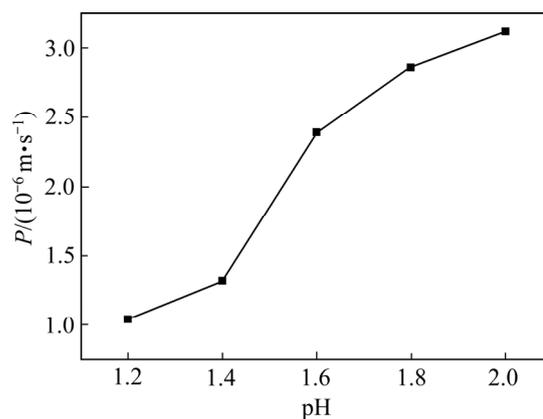


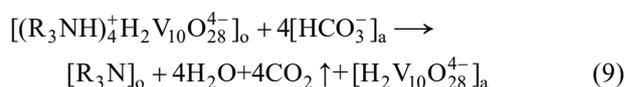
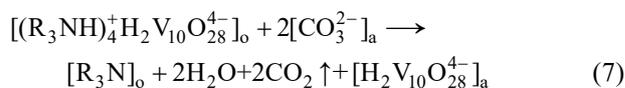
图3 酸浸液 pH 值对钒传质效果的影响

Fig. 3 Effect of pH value on vanadium transport

### 2.1.3 反萃剂种类及浓度对萃取效果的影响

反萃剂的种类及浓度主要是通过影响钒离子反萃速率进而影响钒在液膜中的传质速率。当反萃剂与钒离子的交换反应速率降低时,反萃相界面的钒局部浓度升高,导致与料液相界面的钒浓度差减小,传质推动力减小,最终影响钒的传质速率。在载体 N235 浓度 10%,溶液 pH 值 1.8,煤油为稀释剂条件下,试验选取了 4 种反萃剂硫酸钠、氯化钠、碳酸氢钠和碳酸钠,考查了反萃剂种类对钒传质效果的影响,其结果如图 4 所示。

图 4 结果表明,碳酸钠和碳酸氢钠作为反萃剂的钒传质效率显著高于硫酸钠和氯化钠。与碳酸氢钠相比,在同样的钠离子含量条件下,碳酸钠可在较低浓度下达到较高的传质系数。另外,由于碳酸氢钠的溶解度较小,难以在高浓度条件下对膜相中的钒离子进行反萃。因此,选择碳酸钠溶液作为反萃剂进行下一步试验。碳酸钠浓度对钒传质速率的影响结果如图 5 所示。图 5 结果表明,提高碳酸钠浓度对钒传质效率具有显著的提升作用。在一定范围内提高反萃剂浓度可以加速膜相与反萃相界面萃合物的分解,但是反萃剂浓度过高可能导致膜结构的破坏,因此,最佳反萃剂浓度为 0.6 mol/L。反萃过程中发生的主要反应如式(7)和(8)所示:



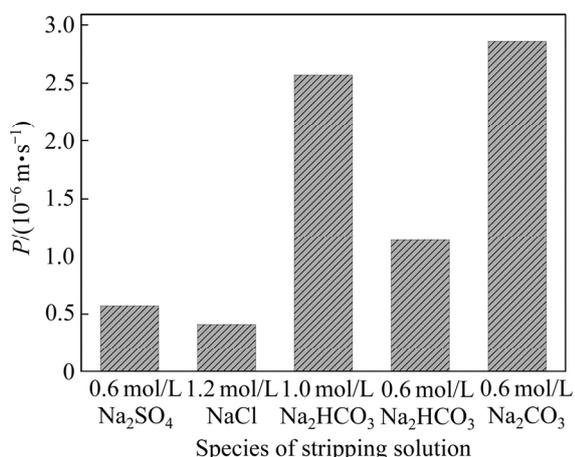


图 4 反萃剂种类对钒传质效果的影响

Fig. 4 Effect of stripping solution species on vanadium transport

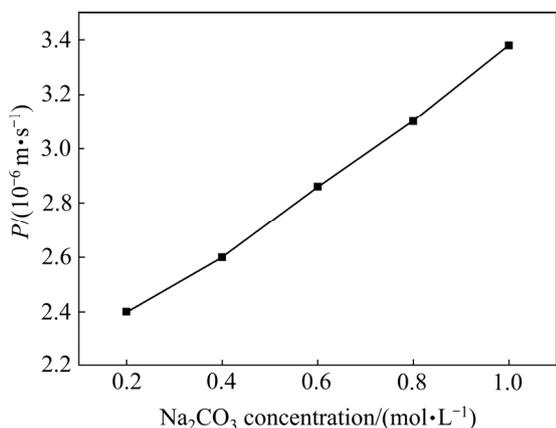


图 5 碳酸钠浓度对钒传质效果的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration on vanadium transport

2.1.4 稀释剂种类对萃取效果的影响

由于常用萃取剂粘度较大, 使用过程中需使用稀释剂降低萃取剂粘度, 以提高传质效率。在载体 N235 浓度 10%, 溶液 pH 值 1.8, 反萃剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度 0.6 mol/L, 试验考查了 4 种常用稀释剂正庚烷、环己烷、正丁醇和磺化煤油对钒传质效率的影响, 并以料液相时间  $t$  的钒浓度与初始浓度的对数( $\ln(c_t/c_0)$ )为纵坐标、萃取时间  $t$  为横坐标作图, 结果如图 6 所示。图 6 结果表明, 在不同的稀释剂中纵坐标与横坐标均呈现一次函数关系, 表明钒离子在几种稀释剂中的扩散均符合一级传质动力学模型, 其中传质速率由大到小依次为煤油、正丁醇、环己烷、正庚烷。下面结合几种稀释剂的物理化学性质(见表 2)对产生此种现象的原因进行分析。

如表 2 所示, 试验所用几种稀释剂的介电常数大小依次为正丁醇、环己烷、正庚烷、煤油, 黏度大小

依次为正丁醇、煤油、环己烷、正庚烷, 密度由大到小依次为正丁醇、煤油、环己烷、正庚烷。表明煤油作为一种典型的非极性溶剂, 相较于其他 3 种溶剂具有如下两个优势: 一是具有较小的介电常数。钒离子与载体 N235 反应后以络合态的形式进入膜相, 当膜相稀释剂的极性较大时, 稀释剂的带电基团会对络合物的异性带电基团产生静电拉扯效应, 络合物在稀释剂中趋向于不稳定化, 导致钒的传质效率降低; 二是具有较大的黏度和密度。当膜相稀释剂的黏度和密度较小时, 膜相在液膜支撑体孔隙中的附着力也较小, 在液膜萃取过程中易伴随着搅拌的过程流失, 从而造成膜相中有效载体含量的降低, 钒传质效率随之降低。

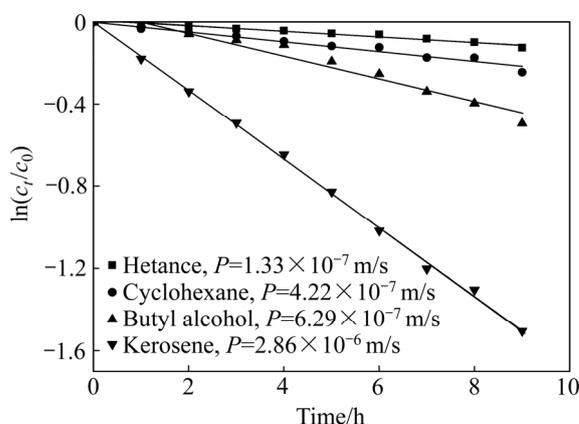


图 6 稀释剂浓度对钒传质效果的影响

Fig. 6 Effect of diluent concentration on vanadium transport

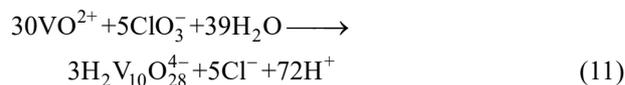
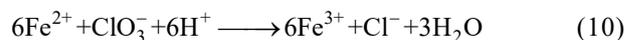
表 2 试验用稀释剂的主要物理性质

Table 2 Main physical properties of diluents used in this study

Diluents species	Density/(g·mL <sup>-1</sup> )	Viscosity/(mPa·s)	Dielectric constant
Heptane <sup>[7-8]</sup>	0.68	0.41	1.92
Cyclohexane <sup>[9-10]</sup>	0.78	0.98	2.02
Butyl alcohol <sup>[11-12]</sup>	0.89	2.95	17.5
Kerosene <sup>[13-14]</sup>	0.80	2.50	1.80

2.2 N235 支撑液膜萃取实际酸浸液工艺流程

对实际页岩酸浸液的萃取需首先进行氧化, 氧化过程在 60 °C 条件下进行, 加入氯酸钠的质量为钒质量(以  $\text{V}_2\text{O}_5$  计)的 0.4 倍, 发生的主要反应如下式(10)至式(12)所示:





经过氧化, 钒主要以五价存在, 同时铁以三价存在。在最佳试验条件下, 萃取时间对钒与主要杂质离子萃取率的影响如图7所示。由图7可知, 延长萃取时间至13 h, 钒单级萃取率达到92.0%, 其他杂质的萃取率分别为Fe 1.8%, Al 2.0%, P 4.2%, Si 6.1%, K 0.9%, Mg 0.7%。另外, 计算可得钒与主要杂质离子的分离系数  $\beta(\text{V}/\text{Fe})$ 、 $\beta(\text{V}/\text{Al})$ 、 $\beta(\text{V}/\text{P})$ 、 $\beta(\text{V}/\text{Si})$ 、 $\beta(\text{V}/\text{K})$ 和  $\beta(\text{V}/\text{Mg})$ 分别为620.4、563.5、262.3、176.1、1563.8和1341.4, 表明在N235支撑液膜体系中钒与杂质离子有良好的分离效果。

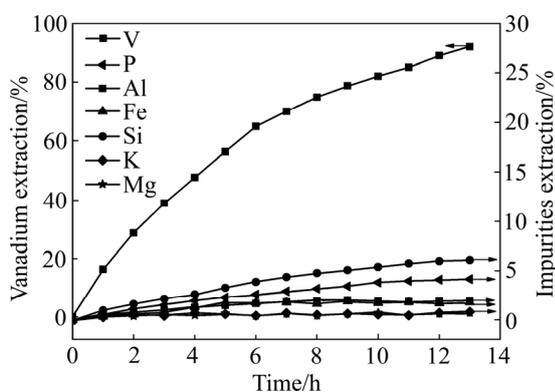


图7 萃取时间对实际溶液中钒萃取率的影响

Fig. 7 Effect of extraction time on vanadium extraction

支撑液膜的稳定性是限制其工业放大的主要因素。在长时间运行的过程中, 支撑膜孔隙中的有机相受搅拌过程剪切力的影响逐渐脱离膜孔隙进入料液相与反萃相, 导致膜孔隙中有机相含量的降低, 进而导致钒传质效率的下降。因此, 在支撑萃取的最佳条件下(载体N235浓度10%, 溶液pH值1.8, 反萃剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度0.6 mol/L, 煤油为稀释剂), 对同一支撑液膜(未再生)长时间萃取与循环的稳定性进行研究, 结果如图8所示。图8结果表明: 在前三次循环后, 萃取率由92.0%降低82.5%; 第四次到七次循环过程中, 钒萃取率保持稳定的趋势; 第七次循环后, 钒萃取率下降明显, 第九次仅为70%; 第十次对支撑液膜重新浸渍, 再在最佳条件下进行萃取, 单级萃取率达到90.1%, 表明该支撑液膜萃取体系可通过重新浸渍的方法实现膜的再生。

### 2.3 支撑液膜体系传质机理研究

对钒的传质过程进行动力学分析可对设备选型以及改善设备操作及运行条件具有重要的意义。根据现有文献建立促进传质动力学模型对钒的扩散系数进行

测定<sup>[15-16]</sup>, 钒在膜相中的扩散符合促进传质动力学模型, 如图9所示。

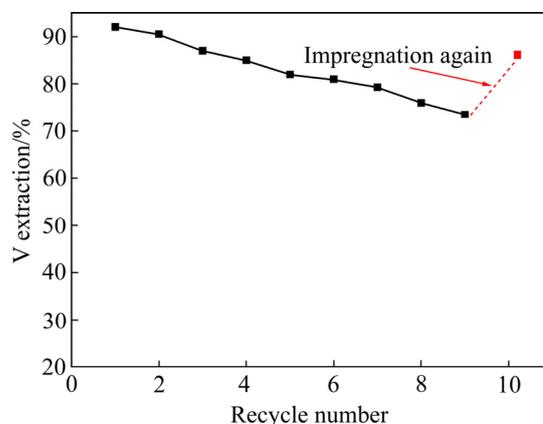


图8 循环次数对钒萃取率的影响

Fig. 8 Effect of recycle numbers on vanadium extraction

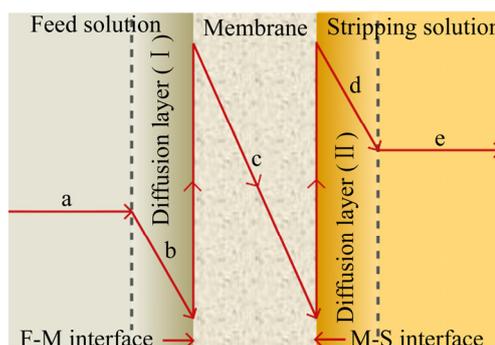


图9 N235支撑液膜体系钒传质动力学模型

Fig. 9 Transfer kinetic model of vanadium in N235 supported liquid membrane

根据前期研究, 斜率法测得萃取反应的平衡常数  $K_{\text{ex}}$ 为  $195.43 (\text{mol}/\text{L})^{-4}$ , 萃取反应平衡常数可由式(13)表示<sup>[17]</sup>:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[[V \cdot N]]}{[N]^4 \cdot [V]} \quad (13)$$

稳态扩散过程中, 料液相边界层的界面通量  $J_{\text{aq}}$ 可用式(14)表示, 膜相边界层的界面通量  $J_{\text{org}}$ 可用式(15)表示:

$$J_{\text{aq}} = \Delta_{\text{aq}}^{-1} ([V]_{\text{tot}} - [V]_{i,\text{tot}}) \quad (14)$$

$$J_{\text{org}} = \Delta_{\text{org}}^{-1} ([V \cdot N]_{i,\text{f}} - [V]_{i,\text{s}}) \quad (15)$$

式中:  $\Delta_{\text{aq}}$ 和 $\Delta_{\text{org}}$ 分别是钒离子经过料液边界层和膜相的阻力;  $[V]_{\text{tot}}$ 和 $[V]_{i,\text{tot}}$ 分别是钒离子在料液中的总浓度和在料液-膜界面上的瞬时浓度;  $[V \cdot N]_{i,\text{f}}$ 和 $[V]_{i,\text{s}}$ 分别

是钒络合物在 F-M 界面和 M-S 界面的瞬时浓度。钒离子在膜相和反萃相的分布率远远小于钒离子在膜相和料液相边界的分布率, 钒络合物在膜相和反萃相边界的浓度相较于其在膜相和料液相的浓度可忽略不计。因此, 式(15)可变换为式(16):

$$J_{org} = \Delta_{org}^{-1} [V \cdot N]_{i,f} \quad (16)$$

考虑到该扩散体系属于横稳态扩散过程( $J=J_{aq}=J_{org}$ ), 式(13)、(14)、(16)联立可得式(17):

$$J_{aq} = \frac{K_{ex} [N]^4}{\Delta_{org} + \Delta_{aq} K_{ex} [N]^4} \cdot [V]_{tot} \quad (17)$$

因此, 渗透系数  $P = J/[V]_{tot}$  可以式(18)、(19)表示:

$$P = \frac{K_{ex} [N]^4}{\Delta_{org} + \Delta_{aq} K_{ex} [N]^4} \quad (18)$$

$$\frac{1}{P} = \Delta_{aq} + \frac{\Delta_{org}}{K_{ex} \cdot [N]^4} \quad (19)$$

令  $K = (K_{ex} \cdot [N]^4)$ , 由于  $\Delta_{aq}$ 、 $\Delta_{org}$  以及  $K_{ex}$  是常数, 由式(19)可以看出,  $1/P$  与  $1/K$  呈一次函数关系, 斜率为  $\Delta_{org}$ , 截距为  $\Delta_{aq}$ 。以  $1/K$  为横坐标变换钒浓度, 对纵坐标  $1/P$  进行拟合, 结果如图 10 所示。

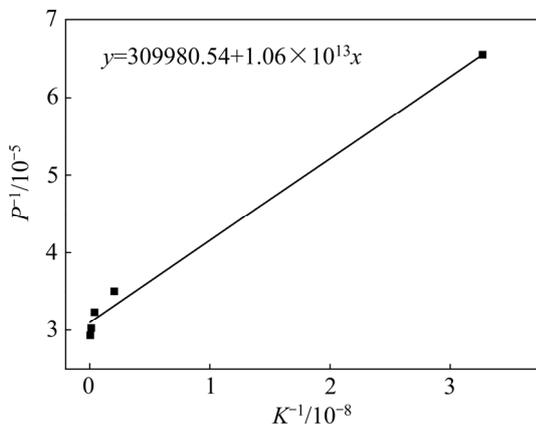


图 10 不同 N235 浓度下  $1/P$  与  $1/K$  的函数关系图  
 Fig. 10 Plot of  $1/P$  vs  $1/K$  at different N235 concentrations

由图 10 可以得出,  $\Delta_{org}$  与  $\Delta_{aq}$  的值分别为  $1.1 \times 10^4$  s/m 和  $3.1 \times 10^5$  s/m。膜相传质阻力  $\Delta_{org}$  以式(20)表示:

$$\Delta_{org} = \frac{\delta_{eff}}{D_{org}} = \frac{\tau d_{org}}{D_{org}} \quad (20)$$

式中:  $\delta_{eff}$  是膜的有效厚度;  $\tau$  是膜的弯曲度 1.67;  $d_{org}$  是膜的实际厚度 80  $\mu\text{m}$ ;  $D_{org}$  是钒络合物在膜中的扩

散系数。根据式(20)可得  $D_{org}$  值为  $1.2 \times 10^{-8}$   $\text{m}^2/\text{s}$ 。同时可以得到, 料液相与膜相界面的传质系数  $\Delta_{aq}^{-1}$  值为  $3.2 \times 10^{-6}$  m/s。膜孔隙有机相中钒络合物的扩散系数 ( $D_{org,b}$ ) 可以式(21)表示:

$$D_{org} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{org,b} \quad (21)$$

此处,  $\varepsilon$  是膜的孔隙率(0.72),  $D_{org,b}$  可计算得  $4.6 \times 10^{-8}$   $\text{m}^2/\text{s}$ 。根据所建立的动力学模型对不同萃取时间钒浓度的理论值和进行对比, 其结果如图 11 所示。图 11 结果表明, 在试验范围内, 实际浓度值与该促进传质动力学模型的理论值较为一致, 说明动力学拟合性较好, 对实际试验结果有较强的指导意义。

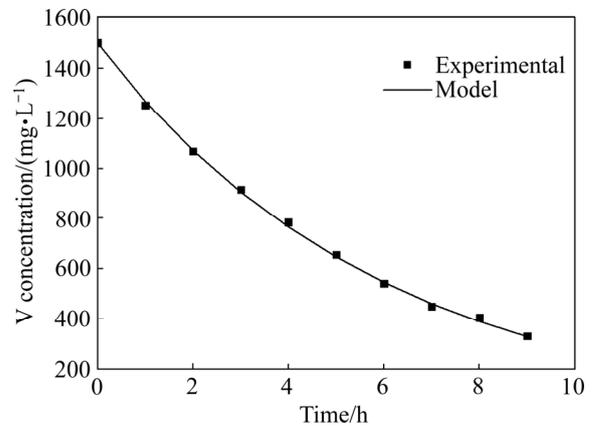


图 11 模型计算结果与实际试验结果对比  
 Fig. 11 Comparison of model calculated results and experiments results

### 3 结论

1) N235 支撑液膜的最佳制备及萃取条件是: N235 浓度 10%, 溶液 pH 值 1.8, 反萃剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度 0.6 mol/L, 煤油为稀释剂, 传质时间 13 h 时, 钒的萃取率可达 92.0%, 同时硅的萃取率为 6.1%, 磷的萃取率为 4.2%, 铁、铝等金属离子的萃取率低于 2%。

2) 循环稳定试验研究表明循环 9 次单级萃取率仍可达到 70%以上, 该支撑液膜萃取体系可通过重新浸渍的方法实现膜的再生。

3) 建立的一级传质动力学模型能较好的描述钒传质过程, 并得到相关传质动力学参数如下: 钒离子经过料液边界层和膜相的阻力的值分别为  $1.1 \times 10^4$  s/m 和  $3.1 \times 10^5$  s/m, 钒络合物在膜相中扩散系数为  $1.2 \times 10^{-8}$   $\text{m}^2/\text{s}$ , 钒络合物在有机相中的扩散系数为  $4.6 \times 10^{-8}$   $\text{m}^2/\text{s}$ 。

## REFERENCES

- [1] LIU C, ZHANG Y M, BAO S X. Vanadium recovery from stone coal through roasting and flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(1): 197–203.
- [2] ZHANG Y M, BAO S X, LIU T. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status, and future prospects[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 116–124.
- [3] WANG F, ZHANG Y M, LIU T. Comparison of direct acid leaching process and blank roasting acid leaching process in extracting vanadium from stone coal[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 40–47.
- [4] 张一敏, 包申旭, 刘涛, 黄晶, 陈铁军. 我国石煤提钒研究现状及发展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(2): 24–30.
- ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu, LIU Tao, HUANG Jing, CHEN Tie-jun. Research status and prospect of vanadium extraction from stone coal in China [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(2): 24–30.
- [5] 李力成, 王磊, 赵学娟, 钱祺, 宋珊珊, 李小保. 几种酸在废弃脱硝催化剂中提钒效果的比较[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2230–2237.
- LI Li-cheng, WANG Lei, ZHAO Xue-juan, QIAN Qi, SONG Shan-shan, LI Xiao-bao. Comparison of effect of different acid treatments on vanadium extraction of waste deNO<sub>x</sub> catalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2016, 26(10): 2230–2237.
- [6] LIU H, ZHANG Y M, HUANG J, LIU T, XUE N N, WANG K. 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 and Design, 2017, 122: 289–297.
- [7] 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.
- 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.
- [8] SASTRY N V, RAJ M M. Densities, speeds of sound, viscosities, dielectric constants, and refractive indices for 1-Heptanol + Hexane and +Heptane at 303.15 and 313.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996, 41(3): 612–618.
- [9] TORINOLLARVES G A, MARTIN M C, CHAMORRO C R, SEGOVIA J. Densities, viscosities, and isobaric heat capacities of the system (1-butanol + cyclohexane) at high pressures[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 74(7): 153–160.
- [10] EARLY M D. Dielectric constant measurements near the critical point of cyclohexane-niline[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 96(1): 641–647.
- [11] BUDEANU M, DUMITRESCU V. Densities and viscosities for binary mixtures of n-heptane with alcohols at different temperatures[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2015, 82(00): 51–51.
- [12] CROSSLEY J. Dielectric relaxation of the butyl alcohols in p-xylene solution[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1971, 49(5): 712–718.
- [13] YE C, PEI X, LIU J C. Measurement and modeling of density and viscosity of n-octanol-kerosene-phosphoric acid solutions in a temperature range 293.15–333.15 K[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, 90(12): 2397–2401.
- [14] EL-HEFNY N E, EL-NADI Y A, DAOUD J A. Effect of diluents on the extraction of zirconium from nitrate medium by thenoyltrifluoroacetone[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2006, 24(5): 703–717.
- [15] ALGUACIL F J, ALONSO M, SASTRE A M. Modelling of mass transfer in facilitated supported liquid-membrane transport of copper(II) using MOC-55 TD in Iberfluid[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 184(1): 117–122.
- [16] YANG X, DUAN H, SHI D, YANG R, WANG S, GUO H. Facilitated transport of phenol through supported liquid membrane containing bis(2-ethylhexyl) sulfoxide (BESO) as the carrier[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2015, 93: 79–86.
- [17] 曹威. N235 从石煤酸浸液中萃取提钒的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- CAO Wei. Solvent extraction of vanadium from the leachate of stone coal with N235[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

## Separation and transfer mechanism of vanadium from black shale leaching solution by supported liquid membrane using N235

LIU Hong<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yi-min<sup>1,2,3</sup>, HUANG Jing<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Resource and Environmental Engineering,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. Hubei Collaborative Innovation Center for High Efficient Utilization of Vanadium Resources,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** To enhance the separation efficiency of vanadium from impurities, the highly selective separation of vanadium from multiple impurities and the transport mechanism of vanadium from a black shale leaching-solution, by a supported liquid membrane (SLM) using trialkylamine (N235) as the carrier, were investigated. The effects of parameters, such as feed-solution pH, carrier concentration, stripping-solution species, and diluent nature, were studied. The highest value of P is obtained at a feed solution pH of 1.8, at a carrier concentration of 10% (volume fraction), with a stripping solution of 0.6 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and with kerosene as the diluent. By enhancing the competition for extraction, 92.0% of the vanadium, 6.1% of the Si, 4.2% of the P, and less than 2.0% of the Fe, Al, K, and Mg are transported through the membrane after 13 h. The diffusion parameters and facilitated transport mechanism are evaluated using a first-order kinetic model. In the membrane stability study, after nine runs using the same membrane, the vanadium extraction can still be about 70%. In addition, the membrane can be successfully regenerated through impregnation again and the vanadium extraction increases to be 90.1%, which is only 1.9% lower than the vanadium extraction at the first run.

**Key words:** black shale; supported liquid membrane; N235; separation; transfer model

**Foundation item:** Project(2018CFA068) supported by Hubei Province Science Foundation, China; Projects(51774215, 51774216) of National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2019-10-25; **Accepted date:** 2020-08-15

**Corresponding author:** ZHANG Yi-min; Tel: +86-27-68862876; E-mail: zym126135@126.com

(编辑 李艳红)