维普资讯 http://www.cqvip.com

文章编号:1004-1656(2003)01-0054-04

用N-263从钒溶液中回收钒

刘　波[1],冯光熙[2],黄祥玉[2],张　敏[3]
(1.四川大学原子分子物理所,四川 成都 610065;
2.四川大学化学工程学院,四川 成都 610065;
3.电子科技大学应用化学系,四川 成都 610054)

摘要:测定了N-263对钒的饱和萃取容量,考察了萃取容量与溶液中钒阴离子状态的关系及各种因素对N-263萃取钒的影响。作出了萃取平衡图,拟定了用萃取法从含钒溶液中提钒的工艺流程。

关键词:钒溶液;萃取;N-263
中图分类号:O658.2　　**文献标识码**:A

钒在国民经济和国防建设中有很重要的用途。萃取法可直接从含钒原料中获得纯度较高的钒产品,回收率较高,污染程度低,还可用于回收含钒废物中的钒[1-3]。本文用N-263对标准钒及钒渣浸出液进行液—液萃取,考察了萃取量与含钒阴离子状态的关系,探索了萃取的适宜条件。

1　实验部分

N-263(中国科学院上海有机化学所);正辛醇(三级纯);仲辛醇(工业品);煤油:市售,比重0.79(未经处理);有机相组成均按容积百分率计;用化学纯V_2O_5配制标准钒溶液;攀钢提钒炼钢厂雾化钒渣,经破碎、球磨机磨细至120目,磁选后含V_2O_5约20%。钠化焙烧后的浸出液透明呈浅黄色,pH=8.34~8.60。手摇振荡1min,萃取在瞬间即可完成。

钒的分析方法采用高锰酸钾氧化-亚铁滴定法[4],苯代邻位氨基苯甲酸为指示剂。

2　结果与讨论

2.1　萃取

2.1.1　pH值与萃取机理　N-263是液体阴离子交换剂,它萃取钒的机理主要为阴离子交换。钒酸盐水溶液中的钒随溶液pH值及含钒浓度不同可以VO_4^{3-}、$V_2O_7^{4-}$、HVO_4^{2-}、$H_2VO_4^-$、$V_4O_{12}^{4-}$、$V_3O_9^{3-}$、$V_{10}O_{28}^{6-}$、$HV_{10}O_{28}^{5-}$、$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$、VO_2^+、V_2O_5等状态[5,6]存在。

实验条件下,各种含钒阴离子与N-263中的氯离子发生液-液离子交换,生成可萃合物,进入有机相,与其它干扰离子分离。每mol N-263对钒的萃取量,对不同类别钒阴离子的差别很大,最多可相差7.5倍。钒阴离子的价数为z,钒原子数为n,若n/z值大,萃取量亦大。理论萃取量等于n/z。为了提高萃取量,应使被萃的含钒阴离子有最大的n/z值。可控制溶液的pH值及含钒浓度,使溶液内的钒n/z值较大。

标准钒溶液的萃取结果见表1。萃取率受pH的影响甚大,当平衡pH值介于2.6与6.2之间,萃取率较高,分层良好;pH值过大或过小,萃取率均显著降低。根据表1绘出的pH-E%曲线(图略)显示出一个较宽的"坪",在此pH范围内,含钒阴离子有较高的n/z值。可考虑在此"坪"区范围内进行萃取。

2.1.2　饱和交换容量与萃取平衡图

(1)饱和交换容量　液体离子交换剂的交换容量可用多种方法表示,为了便于和图2中n/z值对比,采用每mol分子N-263交换的钒(V_2O_5,g或mol原子钒)表示。N-263的平均分子量为

收稿日期:2002-07-08;修回日期:2002-09-27

维普资讯 http://www.cqvip.com

447.6,纯度按 95.2%计算。

表 1　pH 值对萃取标准钒溶液的影响

Table 1　Effect of pH on Extraction of Standard Vanadium Solution

pH 原始液	pH 平衡后	E%	萃取现象
1	1.22	50.24	器壁及有机相中有大量 V_2O_5 沉出
2	1.95	97.46	器壁及有机相中有少量 V_2O_5 沉出
3	2.60	99.53	分层良好
4	2.68	99.53	分层良好
5	2.92	99.71	分层良好
6	4.90	99.89	分层良好
7	5.70	99.68	分层良好
8	6.20	99.60	分层良好
9.32	9.72	90.22	分层良好
10	10.70	55.45	分层良好
14	14	11.18	分层良好

注:有机相:N-263 = 7%,仲辛醇 = 2%,煤油 = 91%,有机相的比重 = 0.82;

水相(原始液)含 V_2O_5 2.90×10^{-2} mol/L;相比:有:水 = 1:2;温度:20℃。

饱和容量的测定方法:进行连续萃取,直至萃余水相与原始水相的钒浓度相等为止。连续萃取的次数各不相同,介于 4 - 9 次之间,当杂质(主要是其它阴离子)较多时,需要连续萃取的次数更多。根据每次萃取时原始水相与萃余水相钒浓度的差,计算出进入有机相的总钒量;并将饱和有机相反萃,测定饱和有机相的钒含量。二者的数值基本相等,根据这个数值即可换算出每 mol 分子 N-263 的饱和交换容量。

研究了萃取 pH 值对饱和交换容量的影响(表 2)。除 $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 外,实验值与理论值基本上一致。实验值均偏高,因为理论值是在假定只含一种阴离子的前提下推导出来的。实际上并不如此,以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 为例,除主要含 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 外,还存在相当量的 $HV_{10}O_{28}^{5-}$、$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$,故实验值 > 1.67。

表 2　不同 pH 值下的饱和交换容量

Table 2　Exchange Capacity of Saturation at Different pH Value

溶液 pH 原始	溶液 pH 平衡后	实验值 V_2O_5(g)	实验值 n(钒原子)	理论推测 只有一种含钒阴离子	理论推测 理论值(n/z)
3.00	3.10	249.6	2.745	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	2.50
5.00	6.10	171.8	1.933	$V_{10}O_{28}^{6-}$	1.67
7.00	6.00	168.6	1.852	$V_{10}O_{28}^{6-}$	1.67
9.72	9.72	73.40	0.799	$V_2O_7^{4-}$	0.50

有机相:N-263 = 7%,仲辛醇 = 3%;水相:标准钒溶液含 V_2O_5 2.75×10^{-2} mol/L;相比:1:2;温度:28℃。

(2)萃取平衡图　取雾化钒渣焙烧后的水浸液,不调整 pH 值,直接进行萃取,根据所得的数据,绘出萃取平衡图(图 1)。

2.1.3　**N-263 的浓度**　标准钒溶液的实验结果如表 3 所示。随 N-263 浓度增加,E%有机相的萃取量(即有机相含钒量)增加;萃取水相的含钒量、每 ml 纯 N-263 的萃取量降低。从表 3 可以看出,当 N-263 的浓度增加时,每升有机相的萃取量增加,这对生产上有重要意义。同一套萃取设备,用高浓度 N-263 比用低浓度 N-263 的产量高,E%及萃取后有机相的含钒量增高;萃取水相中的含钒量剧降,不需处置即可安全排放。

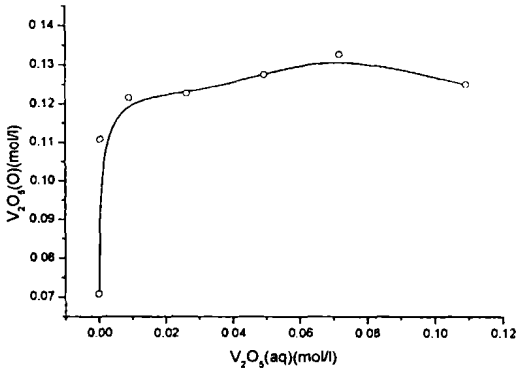

图 1　萃取平衡图

Fig.1　Balance of Extraction

必须指出,当 N-263 的浓度决定后,应同时安排被萃水相有适当的钒浓度及相比。在表 3 给定的钒浓度及相比条件下,当 N-263 的浓度为 15%时,一次萃取已将水相中的钒基本萃尽。这时如再增加 N-263 的浓度,就没有实际意义。

当 N-263 与钒的浓度均较高时,含钒阴离子与 R_4N^+ 生成可萃合物的浓度亦较大,它在煤油—仲辛醇溶液中形成过饱和而析出。有机相分为二层,但有机相和水相间的界面清晰,并不影响两相分离。此时若补充仲辛醇,析出的可萃合物又溶解,三相消失。

钒渣浸出液实验结果见表 4。其规律性与标准钒液一致。根据标准钒溶液的萃取情况,为了避免萃取后出现三相,故适当地增加仲辛醇的浓度,按体积比 N-263:仲辛醇 = 7:2 配制有机相,萃后的有机相分层良好,无三相发生。

由于钒渣浸出液的浓度比标准钒溶液高,相比又变至 1:3,故单位体积 N-263 和每升有机相的萃取量均略增。

2.1.4　**改性剂**　为了破坏三相,常加入高碳醇、某些中性溶剂及其他物质作相改性剂。实验表

维普资讯 http://www.cqvip.com

表3 N-263的浓度对标准钒溶液萃取的影响

Table 3 Effect of Concentration of N-263 on Standard Vanadium Solution

N-263 %	平衡 pH	原始水相浓度 V_2O_5(mol/L)	萃余水相浓度 V_2O_5(mol/L)	萃取的有机相浓度 V_2O_5(mol/L)	E%	每ml纯N-263萃取的 V_2O_5(g)
7.0	6.54	8.86×10^{-2}	2.97×10^{-2}	1.18×10^{-1}	66.25	3.06×10^{-1}
10*	7.00	8.86×10^{-2}	1.43×10^{-2}	1.49×10^{-1}	83.77	2.71×10^{-1}
15*	7.10	8.86×10^{-2}	1.98×10^{-4}	1.77×10^{-1}	99.77	2.15×10^{-1}
25*	6.65	8.86×10^{-2}	9.28×10^{-5}	1.77×10^{-1}	99.88	1.29×10^{-1}

仲辛醇=2%;原始水相pH=7.0;相比:1:2;温度:27.8℃。

表4 N-263的浓度对钒渣浸出液萃取的影响

Table 4 Effect of Concentration of N-263 on Extracted Vanadium Solution from Waste

有机相组成% N-263	仲辛醇	原始水相浓度 V_2O_5(mol/L)	萃余水相浓度 V_2O_5(mol/L)	萃取后的有机相浓度 V_2O_5(mol/L)	E%	每ml纯N-263萃取的 V_2O_5(g)
15	4.3	1.09×10^{-1}	4.66×10^{-2}	1.88×10^{-1}	57.74	2.29×10^{-1}
20	5.7	1.09×10^{-1}	3.86×10^{-2}	2.13×10^{-1}	64.72	1.93×10^{-1}
25	7.0	1.09×10^{-1}	3.25×10^{-2}	2.31×10^{-1}	70.29	1.68×10^{-1}

原始水相:pH=7;相比:1:3;温度:28℃

明,正辛醇与仲辛醇对钒的萃取率影响的差别很小。仲辛醇不如正辛醇的气味难闻,价格又比正辛醇低廉,因此选用仲辛醇为相改性剂。

2.2 反萃取

2.2.1 含钒有机相的制备 钒渣浸出液(含 V_2O_5 8.34×10^{-2}mol/L)用有机相(N-263=15%,仲辛醇=4.3%,煤油=80.7%)按相比1:2萃取,E%=93.60。萃后的有机相含 V_2O_5 1.51×10^{-1}mol/L。此含钒有机相供下述各反萃液体系进行反萃试验。

2.2.2 反萃取体系与萃取率 共进行了5种反萃液体系的试验(表5)。铵盐反萃体系和含钒有机相接触,立即生成粗大的 NH_4VO_3 沉淀,并全部进入水相,有的附着于器壁,但不污染有机相。NH_4VO_3 沉淀的粒度粗大,很易于过滤,滤液中铵盐的浓度仍高,经补充适量的铵盐和氨后,可循环使用。非铵盐反萃取剂,以NaCl较佳,但须增设沉淀槽,而且反萃液不便循环使用。

表5 钒渣液制备的含钒有机相的反萃取率

Table 5 Counter Extraction of Prepared Vanadium Solution from Waste

	pH		反萃取率(%)			灼烧成 V_2O_5 的纯度,%
	反萃前	反萃后	第一次	第二次	合计	
5mol/L NH_4NO_3 + 2% NH_3	9	7	99.40	0.58	99.98	98.50
5mol/L NH_4Cl + 1mol/L NH_4OH	9	-	99.80	-	99.80	97.89
5mol/L $NaNO_3$ + 0.5mol/L NaOH	14	12	91.96	8.00	99.96	-
2mol/L $NaNO_4$ + 0.5mol/L NaOH	14	12	54.13	28.89	83.02	-
4mol/L NaCl + 1mol/L NaOH	14	-	99.56	-	99.56	99.00

相比:1:2;振荡时间:1min;温度:28℃

2.2.3 N-263再生或转型后萃取能力的检验 含钒有机相经氯化物反萃后,有机相中的萃取剂已再生为 $R_3(CH_3)NCl$,R=C_{9-13}。在完全相同的条件下,对比了再生后的 $R_3(CH_3)NCl$ 与新N-263的萃取能力,二者基本一致。

含钒有机相经硝酸铵反萃后,有机相中的萃取剂可能已转为硝酸盐型 R_4NNO_3。在完全相同的条件下,它比新N-263的萃取能力显著降低。

3 结论

(1)萃取:水相,钒渣浸出液pH=5-7,含 V_2O_5 5.50×10^{-2}~8.25×10^{-2}mol/L;有机相,含N-263 15-20%,仲辛醇5-7%,其余为煤油(均为体积百分率);相比:1:2;萃余水相的平衡pH控制在4-7;接触时间:1-2min;温度>20℃。

(2)反萃取:反萃液,含5mol NH_4Cl、1mol NH_4OH 或4mol NaCl、1mol NaOH;相比:1:2;接触时间:2min;温度>20℃;反萃液含 V_2O_5 可达 3.02~4.40×10^{-1}mol/L,沉出的 NH_4VO_3 灼烧为 V_2O_5 的纯度为98-99%。

维普资讯 http://www.cqvip.com

参考文献:

[1]刘公召,隋智通.矿产综合利用,2001(6):41-43.
[2]US patent,5431892,1995.
[3]马荣骏,罗电宏.矿业工程,2001,21(3)6-11.
[4]康云月.工业分析.北京:北京理工大学出版社,1995,138-145.
[5]R.J.H.CLARK,Comprehensive Inorganic Chemistry Vol.3,P.519,Pergamon Press,1973.
[6]陈厚生.化工百科全书,第四卷:钒化合物.北京:化学工业出版社,1993.

Recovery of vanadium pentoxide from contained vanadium solution with Methyl tri(C_{9-11} alkyl)ammonium chloride

LIU Bo[1],FENG Guang-xi[2],HUANG Xiang-yu[2],ZHANG Min[3]
(1.Inst.of Atomic and Molecular Physics.,Sichuan Univ.,Chengdu 610065,China;
2.College of Chem.And Eng.,Sichuan Univ.,Chengdu 610065,China;
3.Department of Applied Chemistry,University of Electronic Science and Technology of China,Chengdu 610054,China)

Abstract: This paper studied the extracting of contained vanadium solution that was obtained from vanadium residue. The saturated extracting content of vanadium with Methyl tri(C_{9-11} alkyl) ammonium chloride was determined and the relation between the content and the situation of cationic vanadium was revealed. Then the figure of the extracting balance was drawn. After studying the effects of several factors on the purity of vanadium with Methyl tri(C_{9-11} alkyl) ammonium chloride, the technological process of extracting vanadium from contained vanadium solution has been planned, which should be referenced for production.

Key words: vanadium solution, extraction, Methyl tri(C_{9-11} alkyl)ammonium chloride

(责任编辑　李 方)

(上接 77 页)

Synthesis and study on properties of 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy phthalocyanine nickel(Ⅱ)

LI Bang-Yu[1],FANG Xin[2],YANG Su-Ling[2],WANG Jun-Dong[2],CHEN Nai-Seng[2],HUANG Jin-Ling[2]
(1.Suzhou Institute of Education,Suzhou 215002,China;
2.Institute of Research on the Functional Materials,Chemistry Department of Fuzhou University,Fuzhou 350002,China.)

Abstract: 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy phthalocyanine nickel(Ⅱ) was synthesized by refluxing 3,6-dibutoxy phthalonitrite with anhydrous nickel chloride in n-amyl alcohol solvent in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU). The product was characterized by elemental analysis. IR, UV-Vis and fluorescence emission spectra. The thermal stability was studied by TG and TDG. The redox potentials was measured using cyclic voltammetry(CV).

Key words: butyloxy phthalocyaninato nickel(Ⅱ); synthesis; structure characterization

(责任编辑　李 瑛)