

研究简报

液膜法分离钒(V)的研究

曾 平 陈 韶

(湘潭大学化学系)

本文用P204-兰113A-煤油组成的液膜体系处理钒(V)的溶液,并考察了表面活性剂、载体、外相pH值、内相酸度、起始钒(V)浓度以及乳水比等因素对分离的影响。

关键词: 液膜 钒 二(2-乙基己基)膦酸

钒在工业上主要用作催化剂和合金,特别在硫酸工业中, V_2O_5 是一种重要催化剂,所以从废钒催化剂或低品位钒矿中分离、回收钒的研究具有实际意义。但用液膜技术来分离提钒国内外报导极少。

液膜分离钒的机理

流动载体P204,在非极性溶剂中形成二聚体,常以 H_2A_2 表示。钒(V)是以氧钒(V)离子 VO^{2+} 存在。当P204与外相中 VO^{2+} 接触时,在低酸度条件下,便形成萃合物 VOA_2 。这些萃合物易溶于有机试剂,穿过膜相进行迁移,其迁移机理如图1。首先在界面1膜相中 H_2A_2 与外相 VO^{2+} 形成 VOA_2 ,放出 H^+ ;然后 VOA_2 从膜内由左侧扩散到右侧,在界面2与内相酸中 H^+ 反应形成 VO^{2+} 和 H_2A_2 ; VO^{2+} 迁移到内相,而 H_2A_2 返回膜左侧,就这样 VO^{2+} 不断由外相进入内相,实现液膜分离。

萃取反应(界面1):

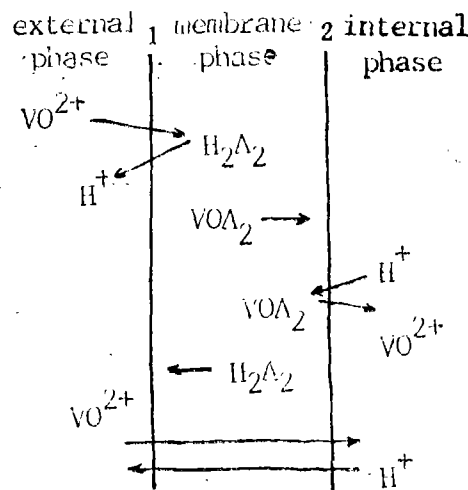
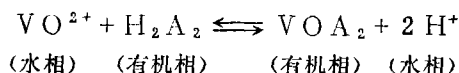
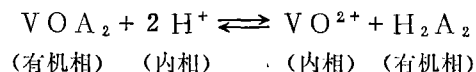


图1 液膜分离钒(V)机理
Fig. 1 Mechanism of separation of V(V) by liquid membrane

反萃反应(界面2):



实验部分

一、试剂与仪器

V_2O_5 , 分析纯; P204, 上海有机所; 单丁二酰亚胺(简称兰113A), 兰炼研究所; Span 80, 上海大众制药厂; 普通煤油, 市售。721型分光光度计, 四川分析仪器厂; Model 821 pH/离子计, 中大电子厂等。

二、 V_2O_5 溶液的配制

准确称量 V_2O_5 溶于 H_2SO_4 中, 用草酸还原, 得 VO^{2+} 兰色溶液。

三、实验操作

将表面活性剂兰113A和离子载体按一定比例溶于煤油, 置于500ml园底烧瓶中, 然后按一定比例加入内相试剂, 高速搅拌(约2000~3000转/分)15分钟, 即制得油包水型乳状液。将此乳状液倒入盛有外相溶液(100ppm, 500ml pH=3.3)的烧杯中, 以慢速搅拌(200~300转/分), 使两相充分接触, 每隔5分钟取样, 用 H_2O_2 将钒(IV)氧化为钒(V), 以5'-Br-PA DAP作显色剂, 在590nm下测定。

结果和讨论

一、表面活性剂的选择及对分离的影响

我们对两类表面活性剂Span 80(属酯类)和兰113A(属聚胺类)组成的液膜体系(P204—兰113A—煤油和P204—Span 80—煤油)进行了比较, 分别测定其溶胀率、破损率和提取率, 发现兰113A体系均优于Span 80, 图2是处理100ppm钒(IV)的结果。据此我们选用了兰113A作表面活性剂。图3是兰113A对分离的影响。从图3可见, 加入3%分离效率最高, 膜稳定。

二、P204对分离的影响

P204起着传导和输送的作用。载体浓度不同, 分离效率也不同。由图4可见, 加入10%P204分离效率最好。

三、内相酸度对分离的影响

我们选择常用的HCl和 H_2SO_4 进行对照实验, 在同一内相酸度条件下, 最大钒(V)提取率顺序为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ 。所以选用 H_2SO_4 作内相。 H_2SO_4 浓度的影响如图5所示, 2.5M最好。

四、外相pH值对分离的影响

外相pH值决定渗透物的存在状态。从图6可见, pH=3.3~3.5, 分离效果较好。

五、乳水比对分离影响

乳水比是液膜分离中很重要的参数, 它是乳液体积(V_e)与外相体积(V_w)之比。从图7可以看出, 乳水比1:4最好。

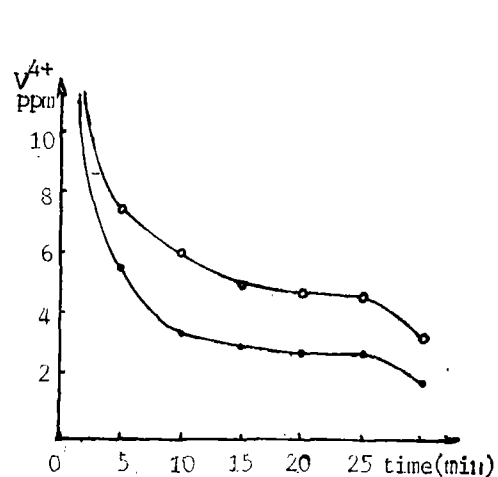


图2 不同液膜体系的影响

Fig. 2 Effect of different liquid membrane systems

- P204-lan 113A-Kerosene
- P204-Span 80-Kerosene

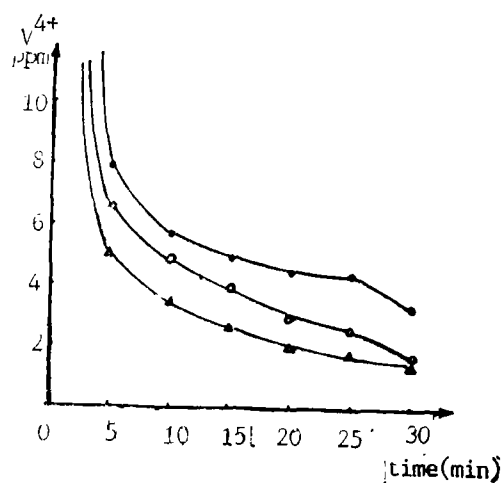


图3 乳化剂浓度的影响

Fig. 3 Effect of emulifier concentration

- 2%
- 4%
- ▲ 3%

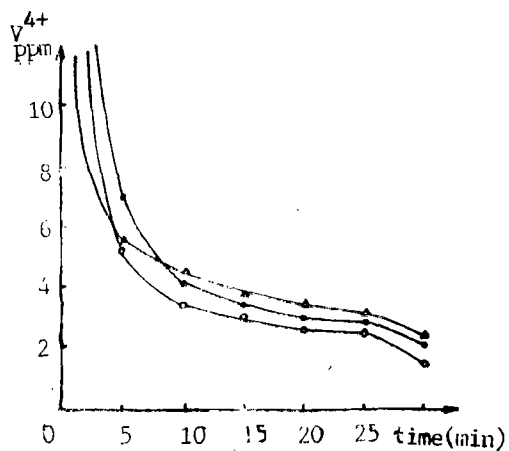


图4 载体P204浓度的影响

Fig. 4 Effect of carrier concentration

- 9%
- 19%
- △ 11%

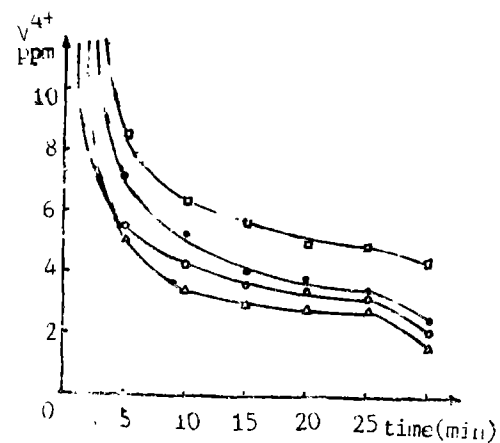


图5 内相酸度的影响

Fig. 5 Effect of acidity of internal phase

- H₂SO₄ 1.5M
- H₂SO₄ 2M
- △ H₂SO₄ 2.5M
- HCl 2.5M

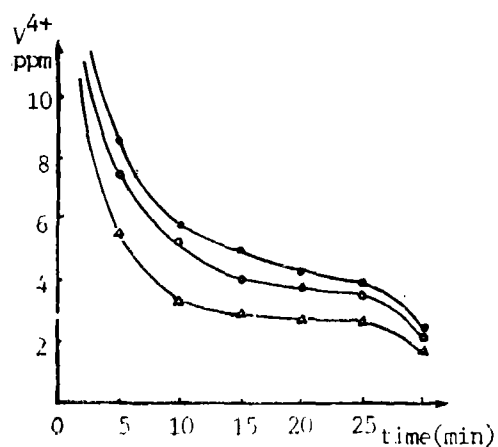


图6 外相不同pH值的影响
Fig. 6 Effect of various pH of external phase

• pH=3.30 ○ pH=3.40 △ pH=3.50

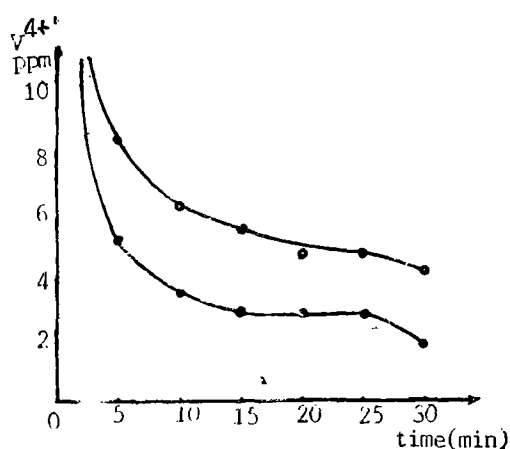


图7 乳水比的影响
Fig. 7 Effect of varying V_e/V_w
○ $V_e/V_w = 1:4$ • $V_e/V_w = 1.5$

六、外相浓度对分离的影响

外相钒(V)浓度对处理效果的影响如图8。由图看出, 随着钒(V)浓度上升效率下降, 当在200ppm以下, 一次处理便可达排放标准10ppm以下。

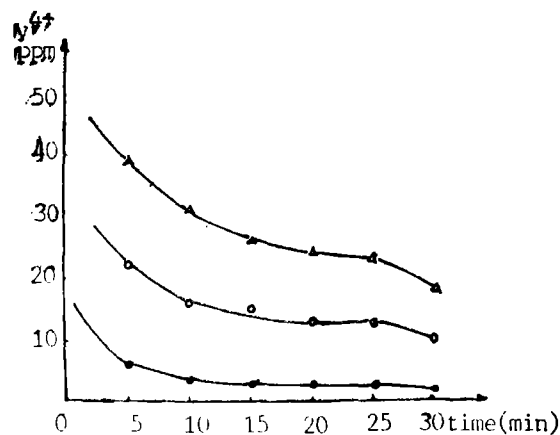


图8 外相浓度的影响
Fig. 8 Effect of initial concentrations of V(V)
• 100ppm ○ 200ppm △ 300ppm

七、有机相循环使用情况

乳液经多次使用后, 不能再用, 可置于低压交流电或高压电场下破乳, 即可重复使用, 表1是重复使用情况。对于处理100ppm的含钒(V)溶液, 30分钟后经破乳, 内相钒的浓度高达940ppm, 分离效率达98%以上。

八、对废钒液的初步实验

取一定量的废钒催化剂，磨碎至60目，然后用1M H_2SO_4 浸泡，拌搅一小时，没出液中含有较高的铁、铝、钾等杂质，其中 Fe^{3+} 对分离影响很大，而 Fe^{2+} 影响较小。为提高分离效率，首先将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。对浓度为100ppm、300ppm和500ppm的废液作了一次性处理，结果列于表2。对500ppm处理后内相富集量测定约为4000ppm，但纯度未作检定，需作进一步研究。

表1 有机相的循环使用情况

Table 1 Reuse Case of Organic Phase

times	vanadium(V) concn. in raffinate			other same condition
	5 (min)	15 (min)	30 (min)	
1	6.75 93.3%	4.00 96.0%	2.00 98.0%	(1) initial concn. 100ppm
2	11.0 89.0%	6.85 93.2%	3.05 97.0%	(2) p204, 10%
3	9.35 90.7%	7.85 92.2%	3.10 96.9%	(3) Lan113A, 3%
				(4) pH = 3.3
				(5) $V_e/V_w = 1:4$

表2 废液处理情况

Table 2 Treatment of Vanadic Waste Water

initial concn. ppm	Vanadium(V) concn. in raffinate						other same condition
	5 (min)	10 (min)	15 (min)	20 (min)	25 (min)	30 (min)	
100	3.75	2.60	2.35	2.25	2.00	1.40	(1) P204, 10%
300	26.96	16.00	8.35	6.85	5.50	5.00	(2) Lan 113A, 3 %
500	105.00	51.00	32.00	21.50	12.60	8.70	(3) $V_e/V_w = 1/4$

参 考 文 献

- [1] Islam, F., and Biswas, R.K., *J. Inorg. & Nucl. Chem.* 42. (1980).
- [2] 周礼贞、李启发等，稀有金属，3，6 (1984)。
- [3] Sato, T. and Takeda, T., *J. Inorg. & Nucl. Chem.* 32, 3387 (1970),

STUDY ON SEPARATING VANADIUM(Ⅳ) BY LIQUID MEMBRANE PROCESS

Zeng Ping Chan Shao

(*Department of Chemistry, Xingtan University, Hunan*)

Liquid surfactant membrane separation of vanadium (Ⅳ) from acidic aqueous solution with ion exchanger, di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (P_{204}), was studied. The various factors that effect on the separation including (1) emulsifier concentration, (2) acidity of internal phase, (3) pH of external phase, (4) V_o/V_w ratio and (5) the initial concentration of vanadium (Ⅳ) etc. have been determined. The stability of liquid membrane is not bad within 30 minutes and the phenomena of breaking emulsion do not take place. The separation efficiency is more than 98%.

Keywords liquid membrane vanadium di-(2-ethyl hexyl)
phosphoric acid