

羟肟类萃取剂高效选择性分离高酸多杂钒页岩 酸浸液研究

何野^{1,2,3,4}, 张一敏^{1,2,3,4}, 黄晶^{1,2,3,4}, 郑秋实^{1,2,3,4}

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;

3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;

4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

[摘要] 为积极响应国家“双碳”目标, 开发高效选择性钒页岩酸浸液净化分离工艺对页岩提钒行业意义重大。在本研究中, 从溶液 pH 值、杂质离子(铁、铝和镁)浓度和反萃剂 3 个因素对比了新型羟肟类萃取剂 Mextral 984H 和有机磷类萃取剂 P204 的萃取行为。结果表明, Mextral 984H 的最佳萃取 pH 值在 0.5~1.5, P204 的最佳萃取 pH 值在 1.5~2.4, 相比于 P204, Mextral 984H 与钒形成的钒萃合物结构更稳定, 钒氧键键长值更小, 分子间隙更大, 钒萃合物在酸性环境中更容易稳定存在。Fe(III)、Al(III) 和 Mg(II) 对 Mextral 984H 萃取 V(V) 的影响较小, 而在 P204 中, Fe(III) 对 V(IV) 的萃取影响较大, 将 Al(III) 和 Mg(II) 的浓度控制在 10 g/L 以下, 可降低 Al(III) 和 Mg(II) 的共萃率。碳酸钠和草酸对 Mextral 984H 负载有机相的单级反萃率均超过 80%。

[关键词] 页岩钒; 酸浸液; 溶剂萃取体系; Gaussian; Mextral 984H; P204; 反萃剂

[中图分类号] TF841.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0034-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.004

从钒页岩中提取钒是国内钒资源开发利用的重要途径之一。在含钒页岩浸出过程中, 不管是采用常规的高温高酸体系^[1], 还是外场强化体系^[2-3], 在破坏钒的晶格的同时^[4], 铁、铝、镁等杂质会同步溶出到浸出液中, 导致酸浸液具有酸度高和杂质多的特点^[5], 给后续净化富集工序造成一定的压力。目前, 溶剂萃取因其回收率高、工艺容量大等优点在工业上得到广泛应用^[6-7], 但 P204 萃取体系仍存在浸出液初始 pH 值需要调整、钒杂分离效果差、还原和

中和过程中碱消耗量大、管道易结垢等问题^[8]。因此, 需开发一种 pH 值适应性更强、选择性更高的绿色高效萃取体系。近年来, 羟肟类萃取剂由于选择性高被应用于铜和少量稀有金属的提取工艺^[9-10], 其中包括钒的萃取^[11-12]。Mextral 系列萃取剂是国内研发的羟肟类萃取剂, 其中 Mextral 984H 具有醛肟和酮肟 2 种官能团, 萃取能力强^[13]。

本文考察了溶液 pH 值和杂质离子(Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+}) 浓度对新型羟肟类萃取剂 Mextral 984H 和有机磷类萃取剂 P204 萃钒效果的影响, 对比了 2 种萃取剂的钒杂分离效果, 并结合量子化学软件 Gaussian^[14], 计算钒萃合物结构的静电势、化学键长值和分子能隙, 从微观层面揭示了钒的高效萃取机制。

1 试验原料与方法

1.1 原料、试剂和设备

1) 原料。试验原料为含 V^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的复配溶液及含 V^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和

[收稿日期] 2023-03-16 [修订日期] 2023-04-29

[录用日期] 2023-05-02 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 何野(1995—), 男, 湖北黄冈人, 博士研究生, 主要研究方向为羟肟螯合萃取体系钒分离富集工艺及机理研究。

[通信作者] 张一敏(1954—), 男, 河南许昌人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为洁净矿物加工、提取冶金、资源综合利用。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(51974207); 国家重点研发计划项目(2020YFC1909700)。

[引用格式] 何野, 张一敏, 黄晶, 等. 羟肟类萃取剂高效选择性分离高酸多杂钒页岩酸浸液研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5):

Mg^{2+} 的复配溶液。以上溶液是将一定量的钒化合物 (VO_2SO_4 、 V_2O_5) 与硫酸盐溶解在稀硫酸溶液中制备而成。

2) 主要试剂。Mextral 984H, 化学纯, 来自重庆康普公司; P204、TBP 均为化学纯, 来自上海国药集团化学试剂有限公司; 磺化煤油, 实验室自制; VO_2SO_4 、 V_2O_5 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和 H_2SO_4 等试剂, 均为分析纯, 来自国药集团化学试剂有限公司; 试验用水为去离子水。

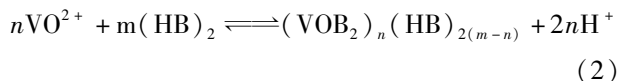
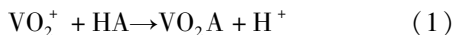
3) 主要设备。79-1 型磁力搅拌器来自于武汉科尔公司; pH-S-3C 数字式 pH 来自于上海仪电科学仪器有限公司; AB204-N 分析天平来自于梅特勒-托利多仪器有限公司; HX1201T 电子天平来自于慈溪市天东衡器厂; Gaussian 16 和 Gaussian 16w 来自于上海绎模信息科技有限公司。

1.2 试验方法及原理

试验用 2 种有机相分别为 20% Mextral 984H + 80% 磺化煤油 (体积分数)、20% P204 + 5% TBP + 75% 磺化煤油 (体积分数)。由于前期研究表明 Mextral 984H 的分相情况良好, 且加入相调节剂后, 反而萃取率会下降, 故 Mextral 984H 有机相不添加 TBP。

配制复配溶液; 配制 10 mol/L H_2SO_4 和 10 mol/L NaOH , 用于调节复配溶液的初始 pH 值; 将调 pH 值预处理后的萃原液与有机相按一定相比混匀, 充分搅拌一定时间后, 于分液漏斗中静置, 分相。

这 2 种萃取剂均含有质子 H, 可与钒发生阳离子取代反应, 同时螯合萃取还受其他配体影响, 反应可逆度较低。反应方程式见式 (1) ~ (2)。



式中: HA 为 Mextral 984H; HB 为 P204。

1.3 分析方法

通过萃取前、后金属离子浓度的变化和反萃前、后金属离子浓度的变化, 分别计算金属离子的萃取率和反萃率。溶液中离子浓度由 ICP-AES 测定。

试验中所计算的萃合物结构采用 B3LYP/6-31+G(d, p) 的基组方法, 进行几何优化和频率计算, 计算的结构均没有虚频, 处于极小值点, 确保计算的可靠性。并采用 Gaussian 16w 绘制分子表面静

电势, 计算能量最低未占轨道 (LUMO) 和能量最高占据轨道 (HOMO)。在本文中, 分子能隙定义为 $E(\text{LUMO})$ 减去 $E(\text{HOMO})$ 的差值^[15], 见式 (3)。

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

式中: E_{gap} 为分子能隙, eV; E_{LUMO} 为 LUMO 轨道能量, eV; E_{HOMO} 为 HOMO 轨道能量, eV。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对钒萃取率的影响

实际酸浸液的 pH 值一般在 0.5 左右, 且含有不同浓度的四价钒和五价钒, 一般进行萃取工艺前, 需要对酸浸液进行氧化或还原预处理, 以便更好适配萃取剂。在温度 30 °C、相比 O:A = 1:2、搅拌时间 10 min 的条件下, 以 Mextral 984H 和 P204 为萃取剂, 考察了溶液初始 pH 值对萃取 V^{4+} (初始质量浓度为 2 g/L) 和 V^{5+} (初始质量浓度为 2 g/L) 的影响, 试验结果如图 1 所示。

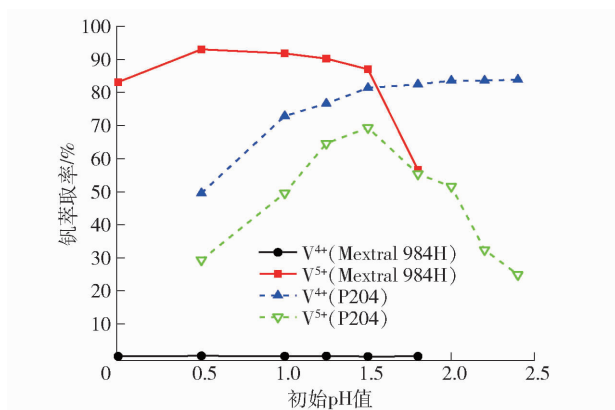


图 1 pH 值对钒萃取率的影响

Fig. 1 Effect of pH on vanadium extraction rate

由图 1 可知, 在 pH 值为 0 ~ 1.5 时, Mextral 984H 对 V^{5+} 的萃取率均大于 80%, 当 pH 值大于 1.5 后, 萃取率明显下降; 而对 V^{4+} 的萃取率一直小于 1%, 表明 Mextral 984H 对 V^{4+} 和 V^{5+} 的选择分离性好。P204 对钒的萃取能力为 $\text{V}^{4+} > \text{V}^{5+}$, 当 pH 值在 0 ~ 1.5 时, V^{4+} 与 V^{5+} 萃取率相差小, 表明 P204 在 pH = 0 ~ 1.5 时对 V^{4+} 和 V^{5+} 的选择分离性较差, 在 pH 值为 1.5 ~ 2.4 时, 对 V^{4+} 的萃取率大于 80%, 而在 pH 值为 1.5 时, V^{5+} 萃取率达到最大值, 为 69.33%, 随后明显下降, V^{4+} 与 V^{5+} 萃取率相差变大, 表明 P204 在 pH = 1.5 ~ 2.4 时对 V^{4+} 和 V^{5+} 的选择分离性好。因此, Mextral 984H 更适用于 V^{5+} 的净化富集, 且酸浸液不需调节 pH 值 (酸浸液 pH

值一般为 0.5 左右),而 P204 更适用于 V^{4+} 的净化富集,需对酸浸液进行碱中和处理,调节酸浸液 pH 值在 1.5 ~ 2.4。

Mextral 984H 的主要成分为醛肟和酮肟,P204 易形成二聚体,为了便于比较,故以萃取剂单体分子和钒的萃合物结构为单元计算静电势^[16-17]。静电势是指对分子附近 1 个质子(或其他单位正电荷)的势能,在分子内不同区域有不同的值^[18]。负静电

势对应高电子密度和吸引质子的能力,相反,正静电势对应低电子密度和排斥质子的能力。通过量子力学软件 Gaussian16 优化出 Mextral 984H 和 P204 与钒形成的萃合物结构的能量最低构象,使用 Gaussian16w 绘出表面静电势,并获得 V 与萃取剂上活性位点 O 原子的键长值、HOMO、LUMO 等信息,通常最正和最负的静电势区域分别呈红色和蓝色,结果见图 2 和表 1。

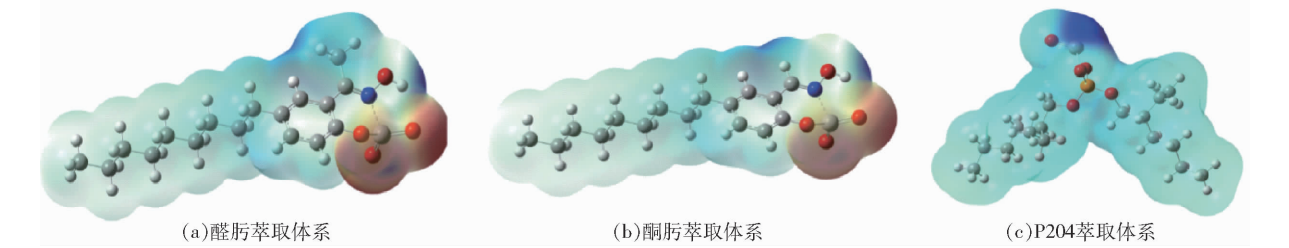


图2 钒萃合物的静电势

Fig.2 Electrostatic potential of vanadium complex

表1 钒萃合物的微观结构参数

Table 1 Main microstructure parameters in vanadium complex

萃取剂	V—O 键长/nm	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_{gap}/eV
醛肟	0.185 7	-6.720 4	-3.054 8	3.665 6
酮肟	0.185 1	-6.652 9	-2.892 0	3.760 9
P204	0.189 3	-10.918 3	-7.940 0	2.978 3

从图 2(a) 和(b)可知, VO_2^+ 取代醛肟和酮肟中酚羟基的 H 原子后,V 原子和萃取剂上酚羟基上的 O 原子、肟基上的 N 原子之间形成螯合环状化合物,正值最大的静电势出现在钒氧双键上的 O 原子上,负值最大的静电势出现在 H 原子上面,而 V 原子静电势接近于 0,不容易接受电子或者失去电子,表明形成的钒萃合物结构稳定,H 原子很难再与 V 原子发生交换,在酸性环境中能稳定存在。从图 2(c) 可明显看出, VO^{2+} 取代羟基上的 H 原子后,负值最大的静电势出现在钒氧双键上的 V 原子上,容易接受电子,表明形成的萃合物并不稳定,V 原子不仅会与 P204 单体中的 P—OH 上的 H 原子发生交换,也可以与在混合相中游离的 H^+ 发生交换,在酸性环境下不容易稳定存在。结合表 1 可知,Mextral 984H 的钒萃合物中的 V—O 键长值相比于 P204 的钒萃合物更小,分子间隙更大,而键长值越小,形成的化学键越稳定,分子间隙越大,活性越低,化学性质更

稳定,这表明 Mextral 984H 的钒萃合物结构比 P204 的钒萃合物结构在稀硫酸溶液中更容易稳定存在。

综上可知,相比于 P204,Mextral 984H 与钒生成的钒萃合物在酸性条件下存在形式更加稳定,萃取反应受 pH 值的影响较小。因此,Mextral 984H 比 P204 更适应在低 pH 值下高效分离钒。

2.2 杂质离子对钒萃取率的影响

不同地区钒页岩含有的元素种类和含量不同,形成的酸浸液的成分也不相同,而主要杂质 Fe、Al 和 Mg 的浓度对于钒的净化富集影响甚大,因此有必要考察杂质离子浓度对 Mextral 984H 和 P204 萃取钒与其他金属离子的影响。从 2.1 中可知,2 种萃取剂最佳的萃钒价态和溶液 pH 值不同,在后续试验中,以 Mextral 984H 为萃取剂萃取的溶液为 2 g/L V^{5+} 与不同浓度的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的复配溶液(pH = 0.5),以 P204 为萃取剂萃取的溶液为 2 g/L V^{4+} 与不同浓度的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的复配溶液(pH = 1.8),试验条件为温度 30 ℃、相比 O: A = 1: 2、搅拌时间 8 min,试验结果如图 3 所示。分别将空白有机相和负载金属离子的有机相进行红外光谱分析,结果如图 4 所示。

从图 3 可知,随着 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 浓度的增加,Mextral 984H 对 V^{5+} 的萃取率维持 90% 左右,而对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 的萃取率均低于 3%,这表明 Mextral 984H 对 V^{5+} 和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 分离效果

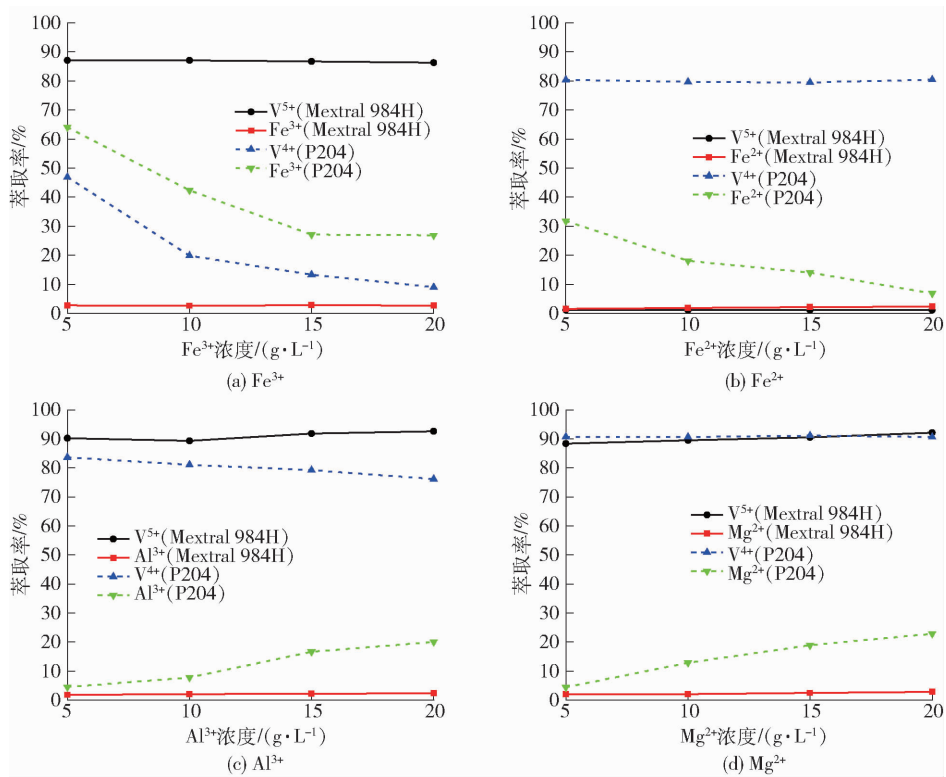


图 3 不同金属离子浓度对萃取率的影响

Fig. 3 Effect of different metal concentration on extraction percentage

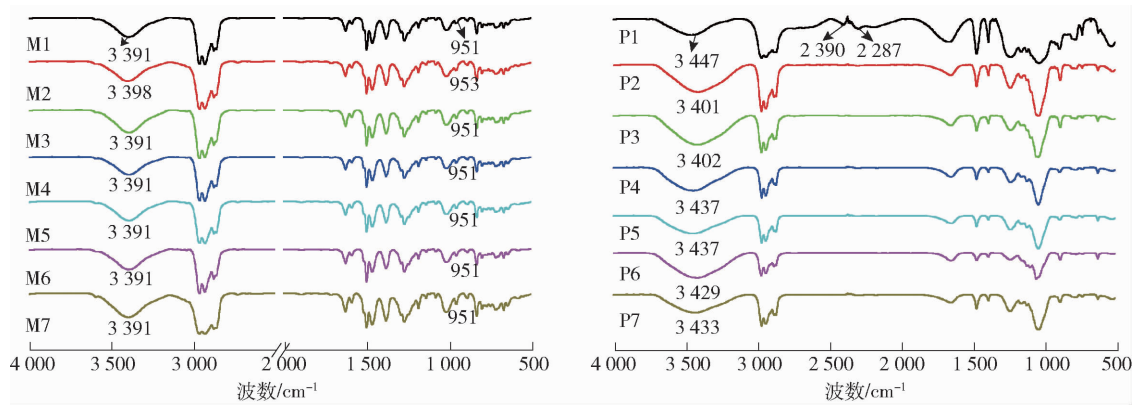


图 4 不同有机相和负载有机相的红外谱图

Fig. 4 Infrared spectra of different organic phases and loaded organic phases

好。在 V^{5+} 和 Fe^{2+} 的复配溶液, Mextral 984H 对 V^{5+} 和 Fe^{2+} 的萃取率均低于 3%, 这是由于复配溶液(在含 V^{5+} 的溶液中加入 Fe^{2+} 后, 溶液由橙黄色变为淡蓝色)中, 过量的 Fe^{2+} ($\geq 5 \text{ g/L}$) 将 V^{5+} (2 g/L) 全部

还原为 V^{4+} , 结合 2.1 中图 1 可知, Mextral 984H 对 V^{4+} 的萃取率不超过 3%, 可知此时复配溶液中的钒以 V^{4+} 存在, 铁以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 同时存在, 表明 Mextral 984H 对 V^{4+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的萃取能力差, 在采

用 Mextral 984H 萃取体系时,可以将酸浸液中的 V^{4+} 和 Fe^{2+} 分别氧化为 V^{5+} 和 Fe^{3+} ,以提高钒的萃取率。

随着 Fe^{3+} 浓度的增加,P204 对 V^{4+} 和 Fe^{3+} 的萃取率逐渐下降,其中 V^{4+} 的萃取率从 46.92% 下降到 9%, Fe^{3+} 的萃取率从 64.12% 下降到 26.88%,这表明 P204 对 V^{4+} 和 Fe^{3+} 分离效果不好,选择性为 $Fe^{3+} > V^{4+}$ 。随着 Fe^{2+} 浓度的增加,P204 对 V^{4+} 的萃取率基本不变,对 Fe^{2+} 的萃取率由 31.79% 下降到 6.88%,这表明 P204 对 V^{4+} 的萃取率受 Fe^{2+} 的浓度变化影响较小。在采用 P204 萃取体系时,可以将酸浸液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,增加钒的萃取率。随着 Al^{3+} 浓度的增加,P204 对 V^{4+} 的萃取率从 83.65% 下降到 76.19%,对 Al^{3+} 的萃取率由 4.56% 上升到 20.06%,表明 Al^{3+} 浓度过高不利于 P204 萃取钒,且浓度超过 10 g/L 后,铝萃取率上升明显,为避免钒、铝共萃,在采用 P204 萃取体系时,控制 Al^{3+} 浓度不要超过 10 g/L。随着 Mg^{2+} 浓度的增加,P204 对 V^{4+} 的萃取率基本维持在 90% 左右,对 Mg^{2+} 的萃取率由 4.46% 上升到 22.89%,这表明 Mg^{2+} 浓度对 P204 萃取钒的影响较小,但 Mg^{2+} 浓度过高,更多的 Mg^{2+} 被共萃入有机相中,给后续反萃工序造成压力,因此在采用 P204 萃取体系时, Mg^{2+} 的浓度也需控制在 10 g/L 以下。

从图 4 M1 中可知,在空白 Mextral 984H 图谱中,3 391 cm^{-1} 为—OH 伸缩振动吸收峰,951 cm^{-1} 为肟基($C=N-OH$)中的 $N-O$ 的伸缩振动峰^[16]。图 4 M2 为萃取 V^{5+} 后的负载 Mextral 984H 图谱,—OH 伸缩振动吸收峰偏移至 3 398 cm^{-1} 处, $N-O$ 的伸缩振动峰偏移至 953 cm^{-1} 处,而对比其他元素的负载 Mextral 984H 图谱,出峰位置与 M1 基本一致。—OH 和 $N-O$ 特征吸收峰的偏移表明,Mextral 984H 与 V^{5+} 之间发生了阳离子交换反应,反应容易进行,与 V^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 之间发生的阳离子交换反应,反应不易进行。从图 4 P1 中可知,在空白 P204 图谱中,3 447 cm^{-1} 为—OH 伸缩振动吸收峰,2 390 cm^{-1} 和 2 287 cm^{-1} 为 P—OH 伸缩振动峰^[19]。对比其他元素的负载 P204 图谱,—OH 伸缩振动吸收峰均向波数小的方向发生偏移,且 P—OH 伸缩振动峰发生减弱甚至消失。—OH 和 P—OH 特征吸收峰的偏移和消失表明,P204 与 V^{5+} 、 V^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 之间均能发生阳离子交换反应,反应均容易进行,钒与其他杂质离子

之间存在竞争萃取的关系。

综上所述,Mextral 984H 对 V、Fe、Al 和 Mg 的选择性为 $V^{5+} > Fe^{3+} = Fe^{2+} = Al^{3+} = Mg^{2+} = V^{4+}$,钒杂选择分离性较好,不存在竞争萃取关系;P204 对 V、Fe、Al 和 Mg 的选择性为 $Fe^{3+} > V^{4+} > V^{5+} > Fe^{2+} > Al^{3+} = Mg^{2+}$, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对钒的萃取率影响较大,存在竞争萃取关系。

2.3 反萃剂对钒反萃的影响

选取硫酸反萃时,Mextral 984H 的负载有机相的反萃条件为温度 30 $^{\circ}C$ 、相比 O:A=3:1、搅拌时间 20 min;P204 的负载有机相的反萃条件为温度 30 $^{\circ}C$ 、相比 O:A=8:1、搅拌时间 20 min。考察不同反萃硫酸浓度对钒单级反萃率的影响,试验结果如图 5 所示。

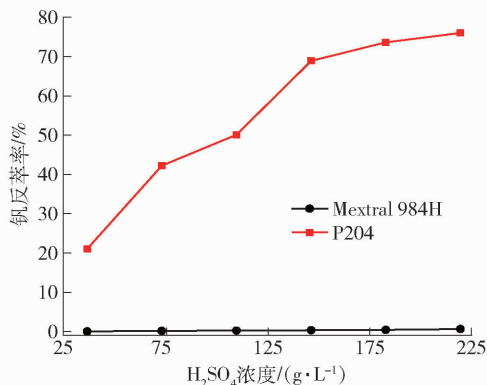


图 5 硫酸浓度对钒反萃率的影响

Fig. 5 Effect of H_2SO_4 concentration on vanadium stripping

从图 5 中可看出,稀硫酸溶液对 Mextral 984H 的负载有机相反萃效果极差,而对 P204 的负载有机相反萃率随着浓度增加而上升,这侧面表明了虽然 2 种萃取剂同属阳离子交换机制,但是羟肟类萃取剂与钒发生的萃取反应不易逆向进行,受料液 pH 值影响较小,在低 pH 值下对钒仍保持较好的萃取效果,而 P204 与钒发生的萃取反应易逆向进行,受料液 pH 影响较大,在 pH 值从 1.5 变小时,钒的萃取率快速下降,这也符合 2.1 中的试验结果。

因此,羟肟萃取剂在正萃时表现出极佳的 pH 值适应性和选择性,但是反萃困难,可考虑通过改变钒的存在形式或者价态来实现钒萃合物螯合环的破坏。碱性反萃,其反萃原理为改变钒的存在形式,使 VO_2^+ 转变为多钒酸根阴离子形式;还原反萃,其反萃

原理是改变钒的价态,由五价还原为四价。两类反萃工艺使用的试剂及出现的现象详见表 2。

表 2 反萃剂对钒反萃率的影响

Table 2 Effect of strippant on vanadium stripping

种类及条件	试剂	反萃率/%	现象
碱性反萃(温度 40 ℃,相比 O: A = 3: 1,时间 30 min)	NaOH (80 g/L)	—	有机相乳化
	NaOH (8 g/L)	—	有机相乳化
	Na ₂ CO ₃ (80 g/L)	—	水相含有油相
	Na ₂ CO ₃ (8 g/L)	87. 34	分相缓慢,再与新鲜水相接触反应,萃取率为 45. 81%
	柠檬酸 (30 g/L)	0. 05	颜色无变化
还原反萃(温度 80℃,相比 O: A = 3: 1,时间 30 min)	乙酸钠 (30 g/L)	32. 30	颜色无变化
	亚硫酸 (30 g/L)	14. 23	颜色无变化
	亚硫酸钠 (30 g/L)	3. 98	加稀硫酸调节 pH 值至 0. 5,有二氧化硫逸出
	硫化钠 (30 g/L)	1. 58	水相中含有 S 单质
	草酸 (30 g/L)	89. 35	分相清晰,油相呈琥珀色,水相呈蓝色,再与新鲜水相接触反应,萃取率为 89. 32%

由表 2 可知,弱碱性碳酸钠对 Mextral 984H 负载有机相的反萃具有一定作用,但碱容易乳化有机相,贫有机相不经过处理后直接回用萃取效果显著下降。同时钠离子富集难以高效回收,对反萃剂溶液 pH 值范围需要严格控制。而还原性反萃剂中草酸表现出较好的反萃效果,贫有机相不经过处理后直接回用萃取效果下降不明显。但温度过高对现场设备要求过高、有机相因挥发加大耗量等问题,因此需要进一步优化反萃工艺来降低反萃温度。

综上所述,羟肟萃取剂在正萃时表现出极佳的 pH 值适应性和选择性,但是反萃困难,可以考虑碱性反萃和还原反萃来实现钒萃合物螯合环的破坏,但反萃工艺均需进一步改善。而 P204 虽然在正萃时 pH 值适应性不强,选择性不高,但是可以通过还原预处理和前期除杂等方式,提高萃取效果,反萃相对简单。

3 结论

1)量子化学计算表明,相比于 P204,Mextral 984H 的钒萃合物的化学键键长值更小、分子能隙更大、化学性质更稳定,更适应在低 pH 值条件下直接进行高效萃取,从源头实现废水废渣的减量。

2)在最佳条件下,Mextral 984H 对 V(V)的单级萃取率为 93. 02%,其他杂质的萃取率均低于 3%,钒杂分离效果好,且钒与杂质离子没有竞争吸附关系。P204 对 Fe(III)、V(IV)和 V(V)均具有好的萃取性能,需要控制 Al(III)和 Mg(II)的离子浓度在 10 g/L 以下,减少共萃,钒与杂质离子有竞争吸附

关系。

3) Mextral 984H 正萃效果极佳,但反萃相对困难,碳酸钠和草酸均具有较好的反萃效果。P204 正萃效果差,反萃相对容易,但可以通过调控杂质离子浓度和还原 Fe(III)来强化萃取。

[参考文献]

[1] 杨鑫龙,冯雅丽,李浩然. 页岩焙烧提钒过程中钾物相转化研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(1): 15-22.
YANG Xinlong, FENG Yali, LI Haoran. Research of phase transformation of potassium in roasting process of vanadium extraction from shale[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(1): 15-22.

[2] CHEN B, BAO S X, ZHANG Y M. Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1095-1106.

[3] 王露瑶,张一敏,黄晶,等. 钒页岩氧压酸浸过程中 V 与 Fe 的分离工艺研究[J]. 金属矿山, 2018(1): 107-111.
WANG Luyao, ZHANG Yimin, HUANG Jing, et al. Separation process of vanadium and iron during oxygen pressure acid leaching of vanadium shale[J]. Metal Mine, 2018(1): 107-111.

[4] 郑秋实,张一敏,薛楠楠. 典型钒页岩钒赋存状态的密度泛函研究[J]. 稀有金属, 2022, 46(4): 488-496.
ZHENG Qiushi, ZHANG Yimin, XUE Nannan. Occurrence state of vanadium in typical black shale by DFT[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(4): 488-496.

[5] 赖永传,杨鑫龙,孙建之,等. 含钒页岩酸浸液中钒的选择性萃取研究现状[J]. 稀有金属, 2022, 46(1): 109-119.
LAI Yongchuan, YANG Xinlong, SUN Jianzhi, et al. Research status of selective extraction of vanadium from acid leaching solu-

- tion of vanadium-bearing shale[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(1): 109–119.
- [6] 贾蓝波, 王玲, 郭紫璇, 等. 含钒溶液萃取分离富集钒的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3489–3504.
JIA Lanbo, WANG Ling, GUO Zixuan, et al. Research progress on separation and enrichment of vanadium from vanadium-containing solution by extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3489–3504.
- [7] 彭科波, 高利坤, 饶兵, 等. 钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展[J]. 工程科学学报, 2021, 43(5): 603–611.
PENG Kebo, GAO Likun, RAO Bing, et al. Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(5): 603–611.
- [8] 王一, 张一敏, 黄晶, 等. P204 萃取石煤提钒酸浸液乳化的成因研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(11): 25–28.
WANG Yi, ZHANG Yimin, HUANG Jing, et al. Cause of emulsion during P204 from stone coal vanadium extraction with acid leaching solution[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(11): 25–28.
- [9] MAHMOUDI A, SHAKIBANIA S, REZAEI S, et al. Effect of the chloride content of seawater on the copper solvent extraction using Acorga M5774 and LIX 984N extractants[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 251: 117394.
- [10] 季尚军, 徐志刚, 邹潜, 等. Mextral204P 和 Mextral336A 混合萃取稀土元素的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(8): 56–59.
JI Shangjun, XU Zhigang, ZOU Qian, et al. Study on extraction of RE with mixed mextral204P and mextral336A[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(8): 56–59.
- [11] 李青刚, 许亮, 齐兆树, 等. 采用 HBL101 萃取石煤高酸浸出液中的钒[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1107–1113.
LI Qinggang, XU Liang, QI Zhaoshu, et al. Extraction of vanadium from high acid leaching solution of stone coal by HBL101[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1107–1113.
- [12] ZHANG Y, ZHANG T A, DREISINGER D, et al. Chelating extraction of vanadium(V) from low pH sulfuric acid solution by Mextral 973H[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 190: 123–135.
- [13] 刘玥. Mextral 系列金属萃取剂的性能和应用[J]. 印制电路信息, 2010(4): 3.
LIU Y. The performances and application of Mextral series metal extractant[J]. Printed Circuit Information, 2010(4): 3.
- [14] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16 Rev. C.01[CP]. Wallingford, CT, 2016.
- [15] 杨凤, 于晓艳, 邓冬艳, 等. 有机分子能带结构测定的综合实验设计[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(1): 75–81.
YANG Feng, YU Xiaoyan, DENG Dongyan, et al. Comprehensive experiment design on the measurement of bandgap structures of organic molecules[J]. Experiment Science and Technology, 2021, 19(1): 75–81.
- [16] HE Y, ZHANG Y M, HUANG J, et al. Extraction of vanadium(V) from a vanadium-bearing shale leachate through bifunctional coordination in Mextral 984H extraction system[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120452.
- [17] LIU H, ZHANG Y min, HUANG J, et al. Coordination extraction for separating vanadium and impurities from black shale HCl leachate at low pH using D2EHPA and EHEHPA mixture[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 302: 122088.
- [18] PENG S, JIAN-WEI Z, PENG Z, et al. QSPR modeling of bioconcentration factor of nonionic compounds using Gaussian processes and theoretical descriptors derived from electrostatic potentials on molecular surface[J]. Chemosphere, 2011, 83(8): 1045–1052.
- [19] 何静, 李杨刚, 柳涛, 等. 使用 P204 从甲基磺酸溶液中萃取钼的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(6): 1320–1325.
HE Jing, LI Yanggang, LIU Tao, et al. Research on extraction of indium from methanesulfonic acid solution with P204[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(6): 1320–1325.

Study on high efficient and selective extraction of high acid and polyimpurity vanadium shale acid leaching solution with hydroxoxime extractant

HE Ye^{1,2,3,4}, ZHANG Yimin^{1,2,3,4}, HUANG Jing^{1,2,3,4}, ZHENG Qiushi^{1,2,3,4}

(1. School of Resources 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 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

Abstract: To actively respond to the national carbon peaking and carbon neutrality goals, it is of great significance

to develop the purification and separation process of highly efficient and selective vanadium shale acid leaching solution for vanadium extraction from vanadium-shale. In this study, the vanadium and impurity separation indexes of the new hydroxoxime extractant Mextral 984H and the organophosphorus extractant P204 were compared from the solution pH value, the concentration of impurity ions (Fe, Al and Mg) and strippant. The results showed that the optimal extraction pH value of Mextral 984H was 0.5 ~ 1.5, and the optimal extraction pH value of P204 was 1.5 ~ 2.4. The vanadium complex formed by Mextral 984H was more stable than P204, with shorter vanadium-oxygen bond lengths and larger molecular gaps, making it easier for the vanadium complex to stabilize in an acidic environment. Fe(III), Al(III) and Mg(II) had less influence on the extraction of V(V) by Mextral 984H. For P204, Fe(III) had a greater effect on the extraction of V(IV) and controlling the concentration of Al(III) and Mg(II) below 10 g/L reduced the co-extraction rate of Al(III) and Mg(II). The single-stage stripping percentage of the organic phase loaded with Mextral 984H by sodium carbonate and oxalic acid were both over 80%.

Key words: shale vanadium; acid leaching solution; solvent extraction system; Gaussian; Mextral 984H; P204; strippant

中国恩菲主编的《重有色金属冶金生产技术与管理手册 锌卷》 获评国家出版基金优秀项目

近日,国家出版基金规划管理办公室印发了《国家出版基金资助项目 2022 年绩效考评情况通报》,对全国 2022 年 515 个已结项目进行了综合绩效考评。挂靠在中国恩菲工程技术有限公司的中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会组织编写的有色金属技术手册系列——《重有色金属冶金生产技术与管理手册 锌卷》被评为优秀项目,获通报表扬。

《重有色金属冶金生产技术与管理手册》由中南大学唐谟堂教授担任总主编,中国恩菲高级专家、有色行业设计大师尉克俭担任副总主编。该手册总结了我国几十年来在重有色金属冶金技术、单元过程(工序)生产实践与管理方面的经验和进步。全书共 6 卷,按铜卷、镍钴卷、铅卷、锌卷、锡锑铋卷和综合利用及通用技术卷先后出版。其中,锌卷由中国恩菲多位专家参与编写。

该手册分别介绍了重有色金属及伴生元素在先进工艺冶炼生产中各单元的生产实践和管理状况,收集了大量技术数据和实例,突出设备运行及维护和生产实践与操作,包括工艺技术条件与指标、操作步骤及规程、常见事故及其处理,突出计量、单元生产过程(工序)管理,包括原辅助材料、能量消耗、金属回收率、产品质量和生产成本的控制与管理等内容。该手册可供冶金、检测与自动控制、安全与环保、企业管理专业等人员参考,也可作为专业职业院校的教材,还可供冶炼厂基层单位生产人员学习借鉴,是一本技术先进、实用性很强的参考手册。

(资料来源:中国恩菲)