

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.009

应用 [Omim] [BF₄] 为萃取剂分离钒铬渣酸浸液中钒/铬的研究

魏君怡, 李勇

(东北大学冶金学院 辽宁沈阳 110819)

摘要: 离子液体是一种新型绿色溶剂,在重金属离子萃取分离方面较传统的有机物质有显著的优势,但其成本昂贵是制约其作为溶剂应用的重要瓶颈,将其作为重要萃取剂是其扩大应用的一种有效途径。研究了1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([Omim][BF₄])萃取分离V(V)、Cr(III)的影响因素,包括相比(O/A)、时间、温度及金属离子初始质量浓度。结果表明,[Omim][BF₄]对于钒铬渣酸浸液中的V(V)具有较好的萃取选择性,而对于Cr(III)的萃取能力较弱,可以用于钒铬分离,为钒铬渣的绿色资源化利用开辟了新的途径。

关键词: 钒铬渣酸浸液; 离子液体; 萃取分离; 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐

中图分类号: O652.62 文献标识码: A

Separation of Vanadium and Chromium from Chrome Vanadium Slag Acid Dipping by Alkyl Imidazoles Ionic Liquid as Extractant

WEI Junyi, LI Yong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: As a new type of green extractants, ionic liquid shows remarkable advantages in the extraction of heavy metal ions comparing with traditional organic ones. But its high cost hinders its application as solvent. It is an effective way to expand apply as vital extractant. The influence factors including phase ratio (O/A), time, temperature and initial concentration of metal ion on the extraction separation process of V(V) and Cr(III) using 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroethylene borate were investigated. The results showed that the ionic liquid had good extraction selectivity for V(V) in chrome vanadium slag, but its extraction capacity for Cr(III) was weak, so it could be used for the separation of vanadium and chromium. This paper presented a new approach of its green recycling application.

Keyword: chrome vanadium slag acid dipping; ionic liquid; extraction and separation; 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroethylene borate

引言

钒铬渣是冶炼钒钛磁铁矿过程中所产生的工

业废渣,年排放量近50万t。其中所含的重金属钒、铬如露天随意堆放,随着雨雪淋浸而渗入地下会对环境造成严重的污染从而威胁人体健康。但同时

收稿日期: 2017-02-13

修回日期: 2017-03-15

钒铬渣中的钒铬又是重要的战略资源,对其进行资源化利用,不仅可以减少其环境危害,又可以弥补我国钒铬资源的缺口,具有重要的环境和资源双重意义,同时也符合清洁生产和循环经济的要求^[1-3]。

钒、铬在周期表中相邻,化学性质相近,通常以共生的方式存在于钒铬渣中,难于分离^[4]。目前钒铬分离的方法主要有化学沉淀法、离子交换树脂法、电化学方法及萃取法等。尹丹凤^[5]等采用钙盐沉淀分离钒铬。虽已取得理想效果,但是该法得到的含钒、铬污泥不易回收利用,且处理成本也颇高。杨秋良^[6]采用树脂分段吸附钒、铬实现二者分离,但是无法将钒铬彻底分开。Pan等^[7-10]采用亚熔盐法分离回收钒、铬,分离效果比较理想,但是高碱条件对设备材质要求很高,难以实现工业化应用。Audran^[11]采用电化学方法回收电镀槽废液中的铬,但是电化学方法耗电量大,能源浪费严重,导致该方法无实用价值。

因此本文采用萃取法。萃取是利用物质在两种互不相溶的溶剂中溶解度或分配系数的不同来分离混合物的方法,具有能耗少、操作简单和产品纯度高优点而广泛应用于多种物质的分离^[12]。与传统的有机萃取剂相比^[13],以烷基咪唑盐为代表的离子液体,具有液态温度宽、蒸气压低、化学稳定性高、导电性良好及电化学窗口宽等优良特性^[14-16],广泛应用于石油化工、有机合成与材料制备、催化等领域^[17-20]。目前元素周期表中金属元素^[21-23]的萃取行为几乎都有研究,但离子液体对于萃取分离钒铬渣酸浸液中钒铬的实验探究还未见报道。

本文以1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([Omim][BF₄])为疏水萃取剂对钒铬渣酸浸液中钒铬萃取性能和条件进行实验研究,为钒铬渣的绿色资源化进行新的实验探索。

1 材料和方法

1.1 材料

实验所用的钒铬渣酸浸液原料源自某钢铁公司,其成分波动较大,首先采用一定方法将钒铬渣酸浸液经过氧化还原处理后,均匀取样进行萃取分离,将原来的VO₃⁻/Cr₂O₇²⁻体系转变为VO₃⁻/Cr³⁺

体系,不仅极大程度上降低了Cr(VI)的毒性,还能够将钒铬渣进行资源化利用,是一种新型有意义的探索。料液的主要化学成分如表1所示。1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Omim][BF₄])(化学纯)(林州市科能材料科技有限公司)。

表1 料液的化学组成

组成	Fe ³⁺	Ti ³⁺	VO ₃ ⁻	Mn ²⁺	Cr ³⁺	H ⁺	SO ₄ ²⁻
ρ/(g·L ⁻¹)	1.0	1.5	7.5	0.2	5.0	30	15

1.2 分析测试仪器

PXSJ-216型离子计(上海精密仪器科学公司),SHA-C型恒温水浴振荡器(巩义市予华仪器有限公司),TG-60型高速离心机(巩义市予华仪器有限公司),Optima 8300D型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PE公司)。

1.3 实验步骤

按照一定比例准确量取5.0 mL钒铬渣酸浸液(水相)和一定量的离子液体(有机相)置于25.0 mL锥形瓶中,将其放入恒温水浴振荡器中,在一定温度下、匀速振荡至设定时间后,经离心机在4000 r/min下离心5.0 min实现有机相和水相的快速分离,然后用差减法分析萃取液和萃余液中各金属离子浓度。萃取体系的萃取率(E)、分配比(D)及分离系数(β)根据下式计算。其中,金属离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

$$E(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \quad (1)$$

$$D = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D_V}{D_{Cr}} \quad (3)$$

式中c₀和c_e分别为萃取前和萃取后水相中金属离子的质量浓度,g/L;V_{aq}和V_{org}分别为水相和有机相的体积,L;D_V和D_{Cr}分别为V(V)、Cr(III)的分配比β为V(V)、Cr(III)的分离系数。分配比:有机相中被萃取物的总浓度与水相中被萃取物的总浓度之比。分配比大的物质,易从水相中转移到有机相,分配比小的物质,易留在水相,借此将它们分离。

2 结果与讨论

2.1 相比对萃取分离效率的影响

相比(O/A)对金属离子的萃取量及分配比的影响较大,因为 O/A 越大,有机相中含萃取剂就越多,对金属离子的萃取量就越大,从而增大了分配比。但 O/A 越大,有机相中过量的离子液体也越多,容易造成反应物浪费。因此 O/A 是考察实验的一个重要参数。本文分别选取 $O/A = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 五个不同条件进行 $V(V)$ 、 $Cr(III)$ 的萃取分离实验,萃取 t 为 10.0 min 、 θ 为 35.0°C ,振荡速度为 200.0 r/min 。实验步骤同1.3,结果如图1所示。

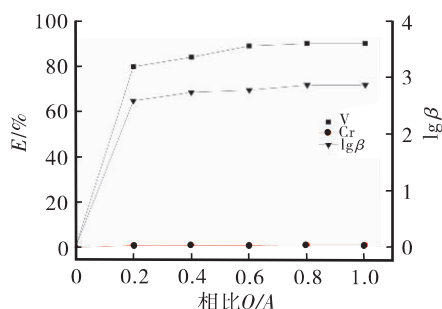


图1 O/A 对萃取分离效率的影响

由图1可见,随着 O/A 的增大, $[Omim][BF_4]$ 对于 $V(V)$ 的萃取率不断增大,而铬基本保持不变,显示出了离子液体萃取体系对钒铬有较好的分离效果。但当 O/A 超过 0.80 时, $V(V)$ 的萃取率增加的幅度变缓慢。继续增大 $O/A = 1.0$,二者分离系数变化不大。综合考虑萃取剂用量和萃取效果, $O/A = 0.80$ 此时即是萃取体系中钒铬分离的最适宜条件,以下实验中如未做特殊说明, O/A 均确定为 0.80 。

2.2 时间对萃取分离效率的影响

金属离子的溶剂萃取实质是水相中金属离子经传质作用进入有机相与萃取剂形成萃合物而达到萃取目的,传质过程的快慢取决于萃取体系的振荡时间。本文分别选取了 $2.0, 4.0, 6.0, 8.0$ 和 10.0 min 五个不同条件进行 $V(V)$ 、 $Cr(III)$ 的萃取分离实验,其中 $O/A = 0.80$,其他条件同前。实验步骤同1.3,结果如图2所示。

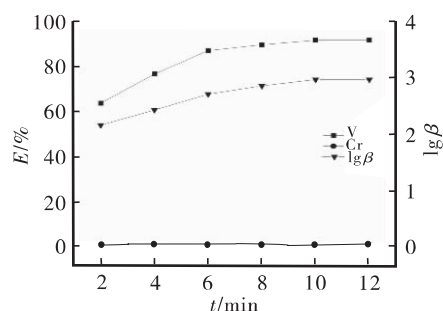


图2 时间对萃取分离效率的影响

由图2可见, $[Omim][BF_4]$ 体系对钒铬的萃取分离所需时间较短,振荡 10.0 min 萃取体系便可达到平衡状态以实现钒铬的快速分离,之后继续增大振荡时间,钒铬分离系数保持不变。振荡时间越长,由于 $[Omim][BF_4]$ 的疏水性,借助振荡可将离子液体以微小液滴分散在水溶液中,使得萃取反应进行的接触面积增大,增强萃取性能,提高了离子液体的功能基团 $[Omim]$ +静电吸引 VO_3^- 的能力。考虑到离子液体的黏度、疏水性以及实际操作条件,因此, 10.0 min 的振荡时间足以保证 $V(V)$ 的充分萃取而将 $Cr(III)$ 留在水相中,并被萃取分离实验采用。

2.3 温度对萃取分离效率的影响

两相混合振荡时的温度对萃取过程来说是一个很重要的影响因素。温度会影响离子液体的黏度、溶解性能以及传质效率,从而影响萃合物的形成以及萃取效率。一般,萃取温度越高,两相间的传质速度和反应速率越快, $[Omim][BF_4]$ 对 $V(V)$ 、 $Cr(III)$ 的萃取分离效率越高。因此选择合适的萃取温度具有很大的意义。本文分别选取了 $25.0, 30.0, 35.0, 40.0$ 和 45.0°C 五个不同条件进行 $V(V)$ 、 $Cr(III)$ 的萃取分离实验, t 为 10.0 min ,其他条件同前。实验步骤同1.3,结果如图3所示。

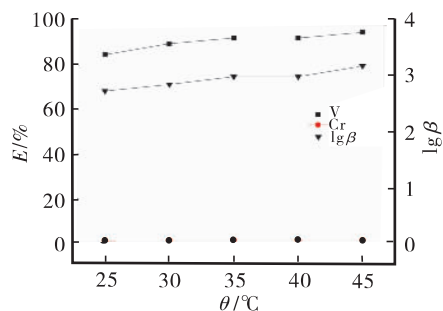


图3 温度对萃取分离效率的影响

从图 3 可以看出,随着温度的升高, [Omim] [BF₄]对 V(V)、Cr(III) 萃取分离效果有所提升,说明温度对该过程影响作用较大。而且温度的提高能够加快反应物传质速率,进而加快萃取实验的进行。当 θ 升高到 35℃ 时,离子液体对于钒的萃取效率迅速达到 92.42%,钒铬分离系数达到 3。继续升高温度,钒铬萃取分离系数保持不变。当 θ 升高到 45℃ 时,离子液体对于钒的萃取率只升高了两个百分点。值得一提的是,当 θ 达到 45℃ 时,离子液体黏度急剧降低,萃取实验结束后,有机相与水相分层速度下降明显。同时温度过高,会造成有机相的损失以及能源的消耗,导致萃取率降低。因此为了保证萃取分离效果、两相相相速度以及能源的节约,实验选择在 35.0℃ 下进行。

2.4 金属离子的初始浓度对萃取分离效率的影响

水相物料的组成同样对萃取分离造成影响,水相中 V(V) 浓度的变化会对其活度产生一定影响,进而对萃取率产生影响。改变 V(V) 的初始浓度,其他实验条件固定为 $O/A = 0.80$, t 为 10.0 min, θ 为 35.0℃,振荡速度为 200.0 r/min。 [Omim] [BF₄]对于 V(V)、Cr(III) 萃取分离效果如图 4 所示。

随着 V(V) 质量浓度的增加,体系的钒铬分离系数明显降低,主要是因为 V(V) 质量浓度高到一定程度后会出现活度降低的趋势,水相中所分布的游离金属离子浓度降低,再者,金属离子浓度过高同样会导致有机相中金属离子浓度升高,在萃取剂浓度不变的条件下,游离萃取剂浓度降低,

从而降低分配比,进而导致金属离子分配系数受到影响。

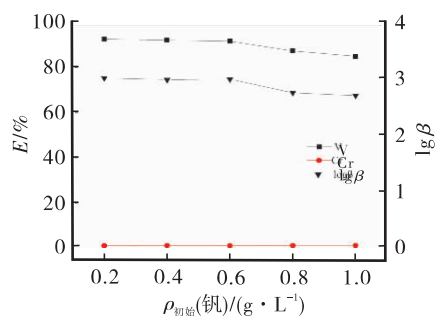


图 4 V(V) 的初始质量浓度对萃取分离效率的影响

3 [Omim] [BF₄] 离子液体萃取分离 V(V)、Cr(III) 的机理研究

溶液萃取的机理对于萃取剂的选择、萃取工艺参数等工艺条件的确定具有至关重要的作用,因此对于本文所研究体系进行萃取机理研究也显得非常重要。通常溶液萃取机理分为中性络合机理、阳离子交换机理、阴离子交换机理、离子缔合以及协同萃取机理。萃取机理的常用研究方法是饱和萃取容量法,饱和萃取容量是指单位萃取剂对金属的最大萃取量,通常是采用过量的被萃取物进行萃取,分离出萃取物,通过萃取物各种组分的变化以及萃合物的结构组成,从而确定出萃取机理。本文的萃取剂为离子液体 [Omim] [BF₄],水相为模拟钒铬溶液,因此选用 BF₄⁻ 离子选择性电极测定 BF₄⁻ 浓度变化。实验结果如表 2 所示。

表 2 饱和萃取实验结果

编号	$n_{\text{初始}} [\text{Omim}] [\text{BF}_4] / \text{mmol}$	$\Delta n(\text{BF}_4^-) / \text{mmol}$	$\Delta n(\text{VO}_3^-) / \text{mmol}$	$\Delta n(\text{Cr}^{3+}) / \text{mmol}$	$\Delta n(\text{BF}_4^-) / \Delta n(\text{VO}_3^-)$
1	10.0	9.51	-9.32	-0.01	1.02
2	15.0	14.52	-14.37	-0.009	1.01
3	20.0	19.35	-19.30	-0.011	1.00
平均数					1.01

在本文所研究的体系中,因为 [Omim] [BF₄]难溶于水, [Omim] [BF₄]与 VO₃⁻ 的萃合物基本上完全存在于 IL 相, [Omim] [BF₄]和水的相互溶解度很小,曾经测试离子液体体系萃取过程中 IL 相的水含量和水相中 IL 的含量,经计算确认两相的体积变

化小于 1%。因此可以用饱和容量法确定萃合物的组成比。

由表 2 可以看出,在萃取实验过程中, BF₄⁻ 变化量等于 VO₃⁻ 的变化量, Cr(III) 的含量基本保持不变。说明离子液体对于 V(V) 萃取效果较好,而

对于 Cr(III) 则萃取率很低。随着时间的延长,通过观察离子计显示的数据,可以知道水相中氟硼酸根离子的浓度逐渐增大然后趋于稳定,说明在萃取过程中, BF_4^- 离子从有机相迁移到水相中。而水相中的 V(V) 浓度逐渐减小,说明 V(V) 向有机相中迁移,因此可以确定该过程如图 5 所示。

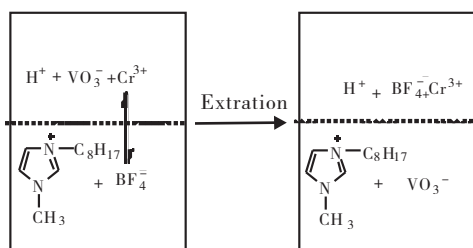


图 5 萃取过程实验示意图

图 6 为 $[\text{Omic}][\text{BF}_4]$ 和萃取物离子体发射光 (FT-IR) 谱图。通过观察图 6, 萃合物曲线中在 924 cm^{-1} 出现了强的振动吸收峰, 表明钒酸根离子的存在^[24]。此外, 3424 cm^{-1} 处的峰为游离水中 O—H 的伸缩振动峰, 说明离子液体表面吸附水分子。

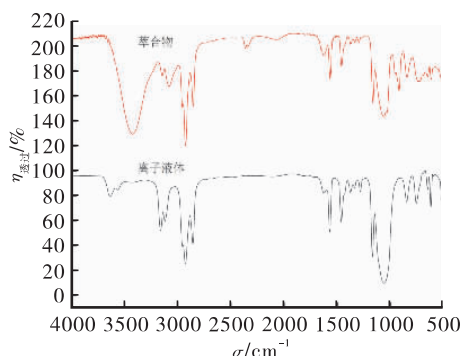
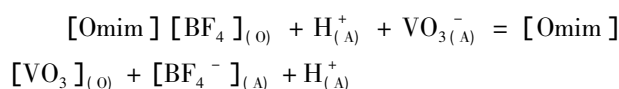


图 6 $[\text{Omic}][\text{BF}_4]$ 和萃取物的 FT-IR 谱图

在以往的研究中,离子液体作为“绿色溶剂”的例子很多,但由于价格昂贵,工业化应用较小。为了说明离子液体是作为“萃取剂”的身份存在于萃取体系中,采用戊醇将离子液体稀释配制新的有机相,按照实验步骤 1.3 的方法在最适宜条件下进行实验,结果表明其萃取率高达 92%,钒铬分离系数高达 3。

综上所述,可以推断出 $[\text{Omic}][\text{BF}_4]$ 是作为“萃取剂”分离 V(V)、Cr(III) 机理为阴离子交换机理,其方程式为:



4 结论

1) $[\text{Omic}][\text{BF}_4]$ 对于 V(V) 具有较好萃取性能,而对于 Cr(III) 基本没有萃取效果,可以用于二者分离,其机理为离子交换,萃合物结构为 $[\text{Omic}][\text{VO}_3]$ 。

2) 实验结果表明:相比 O/A 为 0.80, t 为 10.0 min、 θ 为 $35.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时,为最适宜的反应条件。

参考文献

- [1] 李兰杰,郑诗礼,张懿,等.钒渣中钒铬提取技术研究进展[J].矿产综合利用,2013,(02):7-11.
- [2] 谭其尤,陈波,张裕书,等.攀西地区钒钛磁铁矿资源特点与综合回收利用现状[J].矿产综合利用,2011,(06):6-10.
- [3] 刘熙光,邱克辉,张其春,等.关于钒钛磁铁矿石综合利用可持续发展问题的探讨[J].中国矿业,2001,10(4):21-23.
- [4] 李国良.用沉淀法自钒铬溶液中分离和回收钒铬[J].钢铁钒钛,1981,2(3):41-49.
- [5] 尹丹凤,余乐,荷文艺,等.从钒铬混合溶液中分离钒、铬的方法:中国,201110413818[P],2012-04-25.
- [6] 杨秋良.含钒铬废料中钒铬分离回收的方法:中国,200910061579.1[P],2009-09-23.
- [7] Pan Z W, Wang D W, Du H, et al. Extraction technology of vanadium and chromium from vanadium slags in presence of actinated carbon[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8):2071.
- [8] Wang Z H, Zheng S L, Wang S N, et al. Research and prospect on extraction of vanadium slag by liquid oxidation technologies[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5):1273.
- [9] Pan Z W, Zheng S L, Wang Z X, et al. Reserch on simultaneous extraction of vanadium and chromium from high chromium wanadium slag by sub-molten salt method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(2):1.
- [10] Liu H B, Du H, Liu B, et al. Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 24(3):1129.
- [11] Audran J, Baticle P, Letord M. Recycling of chromic acid by electro-electrodialysis[C]//Fifth World Filtration Congress. France: Nice, 1990.
- [12] Aladaghlo Z, Fakhani A, Behbahani M. Solvent-assisted dispersal solid-phase extraction: A sample preparation method for trace detection of diazinon in urine and envi-

- ronment water samples [J]. *Journal of Chromatography*, 2016, 1462: 27-34.
- [13] 刘梦莹, 车佳宁, 吴蔚阁, 等. 功能性离子液体萃取水中 Cu^{2+} 的实验与理论 [J]. *化学学报* 2015 (73): 117.
- [14] Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2005, 18(4): 275-297.
- [15] Roener D, Jacquemin J, Gardas R. Thermophysical properties of ionic liquids [J]. *Ionic Liquids* 2004, 49(4): 954-964.
- [16] Tokuda H, Ishii K, Susan H B A, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. Variation of anionic species [J]. *Journal of Physical Chemistry* 2004, 108(42): 16593-16600.
- [17] Plechkova N, Seddon K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 123-150.
- [18] Sun Ping, Armstrong D W. Ionic liquids in analytical chemistry [J]. *Analytica Chimica Acta* 2010, 661(1): 1-16.
- [19] Sun X Q, Luo H M, Dai S. Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2100-2128.
- [20] Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(26): 5567-5580.
- [21] Fischer L, Falta T, Koellensperger G, et al. Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water [J]. *Water Research* 2011, 45(15): 4601-4614.
- [22] Chen L L, Qiu Z M, Huang J L, et al. Study on the extraction of heavy metal ions with Schiff base derived from PMBP-2-aminobenzothiazole ionic liquid binary-water phase system [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(5): 33-37.
- [23] Jin Z, Xie D X, Zhang X B, et al. Bifunctional fluoroionophore-ionic liquid hybrid for toxic heavy metal ions [J]. Improving its performance via the synergistic extraction strategy 2012, 84(10): 4253-4257.
- [24] Saddeek Y B, Shaaban E R, Aly K A, et al. Characterization of some lead vanadate glasses [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 478: 447-452.

CNKI 推出《中国高被引图书年报》

日前,中国知网(CNKI)中国科学文献计量评价研究中心推出了一套《中国高被引图书年报》,该报告基于中国大陆建国以来出版的422万余本图书被近3年国内期刊、博硕、会议论文的引用频次,分学科、分时段遴选高被引优秀学术图书予以发布。据研制方介绍,他们统计并分析了2013~2015年中国学术期刊813万余篇、中国博硕士学位论文101万余篇、中国重要会议论文39万余篇,累计引文达1451万条。根据统计数据,422万本图书至少被引1次的图书达72万本。研制方根据中国图书馆分类法,将72万本图书划分为105个学科,分1949~2009年和2010~2014年两个时间段,分别遴选被引最高的TOP 10%图书,共计选出70911本优秀图书收入《中国高被引图书年报》。统计数据显示,这7万本高被引优秀图书虽然只占全部图书的1.68%,却获得67.4%的总被引频次,可见这些图书质量上乘,在同类图书中发挥了更加重要的作用。该报告还首次发布各学科“学科h指数”排名前20的出版单位的评价指标,对客观评价出版社的社会效益——特别是学术出版物的社会效益具有

重要的参考价值。

该报告从图书被引用的角度出发,评价图书的学术影响力,弥补了以销量和借阅等指标无法准确评价学术图书的缺憾,科学、客观地评价了图书、图书作者以及出版单位对各学科发展的贡献。

《中国高被引图书年报》把建国以来出版图书全部纳入评价范围属国内首创,是全面、客观评价图书学术影响力的工具,填补了目前图书学术水平定量评价的空白,在帮助图书馆建设特色馆藏和提高服务水平、帮助出版管理部门了解我国学术出版物现状、帮助科研机构科研管理、帮助读者购买和阅读图书等方面,均具有较强的参考价值,也为出版社评估出版业绩、决策再版图书、策划学科选题提供有用的信息。

《中国高被引图书年报》由《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司出版。该产品的形式为光盘电子出版物,分为理学、工学、农学、医学、人文科学和社会科学6个分卷,随盘赠送图书,欢迎您咨询、订购。咨询电话:010-82710850 82895056 转8599, email: aspt@cnki.net