钒浸出液中低价钒电氧化的研究

程正东　张中豪

（北京钢铁研究总院）

本文提出了电氧化钒浸出液中低价钒的方法。采用铜、铅等金属做阳极，不锈钢为阴极，直接利用电的阳极氧化作用，在高碱度下对钒浸出液中S^{2-}及少量原生低价钒离子进行电氧化，可使钒氧化率由50%上升至99%以上。初步核算，每生产一吨V_2O_5，用于电氧化的费用仅为60元左右。本文还对电氧化过程的原理作了初步分析。

一、前　言

近年来，国内许多单位相继开展了钠盐处理含钒铁水的实验研究工作。这项新工艺的诞生和发展标志着水法提钒工艺将发生重大变革。

钠化钒渣直接水浸，浸液中含有少量的低价钒和一定量的S^{2-}（在提钒过程中将会产生大量低价钒，一般占5～30%）。低价钒的存在，将直接影响钒的回收率。因此在提钒过程中必须将其氧化成高价钒（V^{5+}）〔1〕。

关于低价钒的氧化问题，国内许多单位所采用的研究方法大致可归纳为：

（1）化学氧化法：用H_2O_2〔2〕、$(NH_4)_2S_2O_8$〔1,3〕、Cl_2、O_2、O_3和空气等氧化剂对含钒溶液进行氧化。

（2）电渗析脱钠—氧化法：在电渗析脱除钠盐的同时，利用阳极极化反应使低价钒氧化〔4〕。

（3）沉淀除硫法：加入PbAc〔4〕、CoAc〔4〕、$FeSO_4$〔5〕和CuO〔6〕等试剂，生成难溶硫化物沉淀，除去S^{2-}。

（4）热氧化法：将钠化钒渣在一定温度（600℃左右）下烘烤或焙烧，用热空气使钒渣中的硫化物氧化。

目前采用化学氧化法（例如H_2O_2、$(NH_4)_2S_2O_8$等）进行实验研究的单位很多，其氧化效果比较显著（钒氧化率可达98%以上），但处理成本也相应较高。例如：采用H_2O_2或$(NH_4)_2S_2O_8$氧化低价钒，其氧化耗费约占整个水法提钒成本的1/3—1/4〔2,3〕。因此，能否在大规模的生产中采用还值得商榷。

本文提出了直接利用电的阳极氧化作用，在高碱度下，对钒浸出液中S^{2-}进行电氧化的方法。由于在较高碱度下，V^{5+}与S^{2-}在钒浸液中共存〔7〕，因此，将S^{2-}较完全地氧化成高价态，就抑制以至消除了溶液在酸化过程中S^{2-}对V^{5+}的还原，并且电氧化过程也可使少量原生低价钒离子氧化。

为了比较经济地实现低价钒的氧化，实验将对金属阳极的选择以及降低吨钒电耗、提高氧化效率的措施等进行探索，同时对碱性钒浸出液电氧化过程的原理也作了初步分析。

二、电氧化过程初步分析

试验中采用的电氧化装置可表示为：

	+		−	
Me (Pb、Cu、Zn、Fe)		钒浸出液 pH>13 钒原始氧化率 ① 94.44% ② 89.89% ③ 75.86%		普通不锈钢

此电解池阳极可能存在的反应为：

$S + 2e = S^{=}$

$\varepsilon_1^\circ = -0.508V$

$SO_3^{=} + 3H_2O + 6e = S^{=} + 6OH^-$

$\varepsilon_2^\circ = -0.609V$

$SO_4^{=} + 4H_2O + 8e = S^{=} + 8OH^-$

$\varepsilon_3^\circ = -0.689V$

$FeS + 2e = S^{=} + Fe$

$\varepsilon_4^\circ = -1.00V$

$CuS + 2e = S^{=} + Cu$

$\varepsilon_5^\circ = -0.76V$

$PbS + 2e = S^{=} + Pb$

$\varepsilon_6^\circ = -0.98V$

$ZnS + 2e = S^{=} + Zn$

$\varepsilon_7^\circ = -1.44V$

$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e = 2OH^-$

$\varepsilon_8^\circ = +0.401V$

也会存在低价钒离子氧化的反应：

$2VO_4^{3-} + 4H_2O + 2e = HV_2O_6^{-} + 7OH^-$

$\varepsilon_9^\circ = -0.93V$

在阴极可能发生的反应为：

$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

$\varepsilon_{10}^\circ = -0.828V$

由电位序判断，无论采用何种材料的阳极（Fe、Cu、Pb、Zn），都应发生金属溶解生成硫化物沉淀的除硫反应，其宏观结果应该是溶液含硫量的降低和金属阳极的等量失重。然而，实验结果却否定了这一点。

电氧化实验所采用的铁、铜、铅和锌四种金属阳极在水溶液中的腐蚀情况见图1[7]。

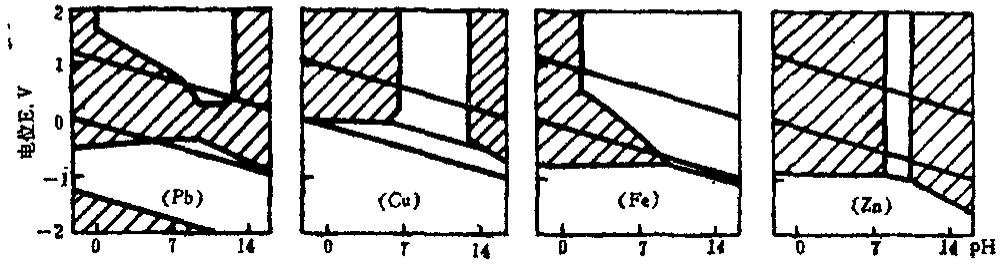


图1 各种金属阳极的电化学腐蚀图（阴影部分为溶解腐蚀区）

由图1可知，铁阳极在高碱度下一般处于钝化状态，它不会因阳极电位的提高而发生电化学溶解，铅、铜、锌阳极在高碱度条件下处于溶解腐蚀区，当提高阳极电位时，这种溶解腐蚀将加速进行，从阳极腐蚀下来的金属分别以$PbO_3^{=}$、$ZnO_2^{=}$

和CuO_2^-形式进入溶液[7]。由于电场力的作用，在阳极板附近将形成离子双电层（图 2）。这种双电层的存在阻碍了金属的继续溶解，所生产的超电压又将影响整个电解池的分解电压。因此研究电氧化过程原理必须针对阳极腐蚀产生双电层这一特点进行分析。

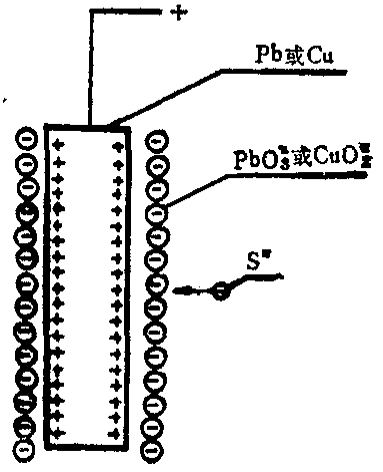


图 2　碱性溶液中阳极双电层示意图

铅、铜和锌阳极在碱性溶液中被腐蚀的反应分别为：

$$PbO_3^- + 3H_2O + 4e = Pb + 6OH^-$$

$$\varepsilon_{1}^{\circ}{}_{1} = -0.12V$$

$$CuO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Cu + 4OH^-$$

$$\varepsilon_{1}^{\circ}{}_{2} = -0.14V$$

$$ZnO_2^- + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$$

$$\varepsilon_{1}^{\circ}{}_{3} = -1.21V$$

溶液中阴离子（如S^{2-}）在电场力的作用下将向阳极迁移，当它们与双电层中PbO_3^-、CuO_2^-或ZnO_2^-接触时，将发生下列氧化还原反应：

$$S^= + 2PbO_3^- + 2H_2O = SO_4^= + 2Pb + 4OH^- \quad (1)$$

$$E_1 = \varepsilon_{1}^{\circ}{}_{1} - \varepsilon_{3}^{\circ} = -0.12 - (-0.689) = 0.569V > 0$$

$$S^= + 4CuO_2^= + 4H_2O = SO_4^= + 4Cu + 8OH^- \quad (2)$$

$$E_2 = \varepsilon_{1}^{\circ}{}_{2} - \varepsilon_{3}^{\circ} = -0.14 - (-0.689) = 0.549V > 0$$

$$S^= + 4ZnO_2^= + 4H_2O = SO_4^= + 4Zn + 8HO^- \quad (3)$$

$$E_3 = \varepsilon_{1}^{\circ}{}_{3} - \varepsilon_{3}^{\circ} = -1.21 - (-0.689) = -0.501V < 0$$

由于E_1和E_2均大于零，所以反应（1）、（2）可以自发进行。这样，金属阳极碱性腐蚀产生的PbO_3^-和CuO_2^-在电氧化过程只作为中间媒介（或称电氧化催化剂），而反应的最终结果是S^{2-}被氧化，整个反应基本上不消耗阳极金属。ZnO_2^-不能氧化$S^=$（$E_3<0$），但反应（3）可逆向进行，即锌阳极溶解。这些均已为实验所证实。

鉴于溶液中OH^-浓度远大于$S^=$的浓度（$[OH^-]\approx 1M$，$[S^=]\approx 0.007$—$0.046M$）的实际情况，OH^-在阳极放电而析出氧气，H_2O在阴极分解而析出氢气是不可避免的。这样整个电氧化过程的反应式为：

$$S^= + 4H_2O = SO_4^= + 4H_2 \quad (4)$$

$$E_{理}^{\circ} = \varepsilon_{1}^{\circ}{}_{0} - \varepsilon_{3}^{\circ} = -0.828 - (-0.689) = -0.139V$$

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (5)$$

$$E_{理}^{\circ} = \varepsilon_{1}^{\circ}{}_{0} - \varepsilon_{8}^{\circ} = -0.828 - (+0.401) = 1.229V$$

$$HV_2O_5^- + 5OH^-$$

$$=2VO_4^{3-}+2H_2O+H_2 \qquad (6)$$

$$E^{\circ}_{理}=\varepsilon^{\circ}_{10}-\varepsilon^{\circ}_{9}$$
$$=-0.828-(-0.93)$$
$$=0.102V$$

为了提高电流效率，要求对电氧化条件做出适当选择。为此，对以下两个方面进行了探讨。

（1）阳极材质的选择

对四种常见金属进行了阳极选择性试验。取舍原则为：

a、电氧化过程电流效率高；

b、金属阳极基本不损耗；

c、电氧化过程平稳，钒损失率低。

（2）电氧化动力学条件的选择

为了给$S^{=}$及其氧化中间产物提供多次接触阳极板的机会，实验时采用电磁搅拌，以便为反应创造良好的动力学条件。当然，由于反应是在强烈搅拌下进行的，故将会有少量金属含氧离子离开阳极而进入溶液，导致金属阳极微量失重。

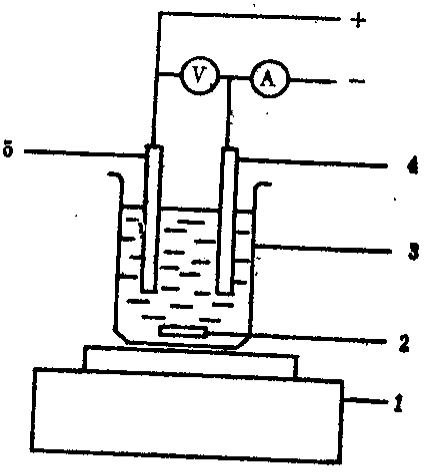
三、实验方法及溶液条件

1.实验方法

实验在常温下进行。装置见图3。电极极间距12mm。电氧化过程溶液pH值不变。

2.溶液条件

所用钒液都是钠化钒渣的直接水浸液，电氧化前未做其它预处理。其主要化学成分见表1。



1.电磁搅拌器 2.电磁搅拌棒 3.200ml烧杯 4.阴极板（普通不锈钢） 5.阳极板（铅、铜、铁、锌）

图3 实验装置图

四、结果与讨论

实验主要控制参数及条件见表2。

1.铜阳极电氧化

铜阳极电氧化实验所用原液号为T6235。实验结果见表3。

由表3可见，铜阳极电氧化效果好，且吨钒电耗在所选用的四种金属阳极中最低。但存在的问题有：电氧化液底部有少许絮状黑色物沉淀，要进行过滤处理，从而造成钒的损失。另外，由于有一定量的Cu^{2+}在电氧化过程中进入溶液，致使溶液呈淡蓝色。光谱分析表明，T6251液的含Cu

钠化钒渣水浸液分成 表1

原液编号	化学成分，g/l				氧化率%	备注
	V_2O_5	SiO_2	P_2O_5	S		
T6235	17.29	9.4	2.68	0.22	94.44	承钢PNV—10.4混合渣浸出液
T6301	19.0	14.4	2.23	0.35	89.89	承钢PNV—10渣浸出液
T7016	30.53	4.6	4.95	1.48	75.86	攀钢土碱钒渣浸液

电氧化主要控制参数　　表 2

阳极金属	槽电压 V	电流密度 A/dm²	电氧化情况*	阳极处理	阴极处理	电氧化液处理	备注
Pb	2.6～3.0	～3	稳定	水洗	酸洗	不过滤	土碱渣液需过滤
Cu	2.4～2.5	～3	稳定	水洗	酸洗	过滤	
Fe	2.4～2.5	～3	稳定	水洗	酸洗	不过滤	
Zn	3.5～4.6	～3	不稳	酸洗	酸洗	过滤	

* 电氧化情况指电氧化过程中电压、电流的波动情况

铜阳极电氧化结果　　表 3

实验编号	电氧化液氧化率，%	吨钒电耗 kwh/tV_2O_5	钒损失 %	电氧化时间 h
T6251	99.37	357	0	1.00
T6252	99.41	269	1.85	0.75
T6253	98.11	179	1.85	0.50
T6254	96.86	87	0.58	0.25
T7042	99.39	452	0	1.25

量由原来的 0.0007g/l上升至0.0451g/l；称重试验表明，在～3A/dm²的电流密度下电氧化150min，处理溶液含钒总量为11.065g，铜阳极失重0.083g，折合成吨钒铜耗为 7.501kg。进入溶液的Cu^{2+}在酸化过程中将以$Cu(OH)_2$形式沉淀[8]，不会造成二次污染。

2.铁阳极电氧化

铁阳极电氧化实验所用原液号为T6235。实验结果见表 4 。

由图 1 可知，铁阳极在碱性溶液中处

铁阳极电氧化结果　　表 4

实验编号	电氧化液钒氧化率，%	吨钒电耗 kwh/tV_2O_5	钒损失 %	电氧化时间 h
T6271	95.17	694	0	2.0
T6272	95.69	521	0	1.5
T6273	96.30	347	0	1.0
T6274	95.64	181	0.58	0.5

于钝化状态。由于不存在铁阳极和铁氧阴离子组成的双电层，因而$S^{=}$的氧化反应仅在阳极表面进行，氧化反应得不到催化，所以氧化效果不佳。实验中曾采用双不锈钢极板进行电氧化也有类似现象。光谱分析表明，T6271液的含Fe量由原来的0.0133g/l下降至0.0062g/l；称重试验表明，铁阳极在～3A/dm² 的电流密度下，电氧化300min，增重0.012g。

3.铅阳极电氧化

实验所用原液号分别为T6235、T6301、T7016。实验结果见表 5 和图4、5、6。由图 4、5、6 可知，吨钒电耗与溶液原始氧化率在一定范围内不随原液氧化率的下降而升高。溶液含钒浓度增加（相应的含硫量也增加），可适当延长处理时间，但吨钒电耗不会因此而增加。

当氧化率达到某一值时，继续延长电氧化时间，反而会导致钒氧化率降低，增加吨钒电耗（图 6）。图 4、5 中也有相似现象。笔者以为，当$S^{=}$的氧化反应接近平衡时，阴极对VO_3^-等高价离子的还原作用会逐渐加强，伴随这一现象出现的是阴极氢气泡的减少。文献[8]中也有类似的叙述。

称重试验表明，在～3A/dm² 下电氧化960min，处理溶液含钒总量为31.56g，铅阳极失重0.065g，折合成吨钒铅耗为

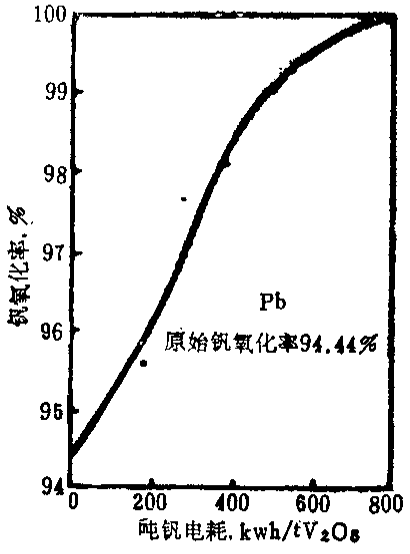


图4 铅阳极的钒氧化率和吨钒电耗的关系

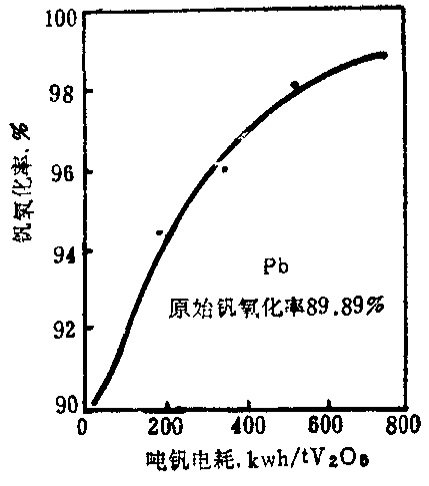


图5 铅阳极的钒氧化率与吨钒电耗的关系

2.059kg。进入溶液的的铅离子，在溶液酸化过程中将以$Pb(OH)_2$形式沉出[9]，不会污染钒成品。

4.试验结果综合分析

原液和几种电氧化溶液的含硫量的测定结果见表6。

由表6可知，处理前后溶液含硫量变化很小，而钒氧化率却有显著升高，这表明整个电氧化反应主要为$S^{=}$的氧化反应，而不是金属阳极溶解而使$S^{=}$生成硫化物的

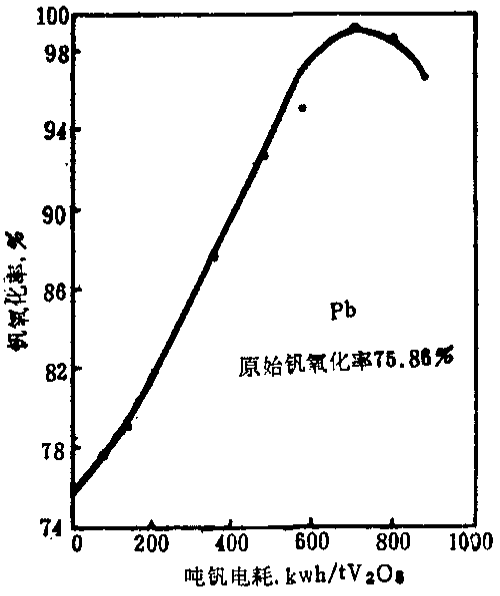


图6 铅阳极的钒氧化率与吨钒电耗的关系

铅阳极电氧化结果 表5

实验编号	钒损失率 %	电氧化时间 h	备注
T6241	0	2.0	
T6243	0	1.5	
T6242	0	1.0	
T6244	0	0.5	
T7012	0	2.0	
T7013	0.58	1.5	
T7014	0.58	1.0	
T7015	0.58	0.5	
T7043	0	3.0	溶液量少，电液过滤
T7021	1.41	3.5	同上
T7022	0.69	2.5	同上
T7023	1.41	2.0	同上
T7041	0	1.5	同上
T7017	0.72	3.0	同上

事实相吻合。

采用锌阳极进行的电氧化实验结果都不好。处理过程中电流、电压波动大，且锌阳极有显著失重，电氧化液含Zn量也成百倍增加。这些结果证明了本文第二节

电氧化前后溶液含硫量的对比　　表6

原液编号	原液含硫量，g/l	电氧化液编号	电氧化液含硫量，g/l	电氧化时间 h	金属阳极	钒氧化率 终/始，%
T6235	0.22	T6241	0.21	2.0	Pb	100/94.44
T6235	0.22	T6251	0.33	1.0	Cu	99.37/94.44
T6235	0.22	T6271	0.20	2.0	Fe	95.17/94.44
T6235	0.22	T6281	0.19	1.0	Zn	95.64/94.44
T7016	1.48	T7017	1.48	3.0	Pb	99.31/75.86

对锌阳极的推论。

电流效率是衡量电氧化效率的重要标准。由于分析方面的原因，暂不能以硫的氧化情况来计算电流效率。但钒氧化率升高也反映了S^{2-}氧化效果。用这种方法计算了电氧化过程的电流效率，结果见表7。

铁、锌、铜、铅阳极电氧化的电流效率　　表7

实验编号	阳极材料	原液氧化率，%	电氧化液氧化率 %	电流效率，%	备注
T6271	Fe	94.44	95.17	0.8	T6235液
T6281	Zn	94.44	95.64	2.8	T6235液
T6241	Pb	94.44	100	6.22	T6235液
T6251	Cu	94.44	99.37	11.0	T6235液
T7017	Pb	75.86	99.31	28.11	T7016液

由上表可知，就电流效率而言，其递增的顺序为：Fe<Zn<Pb<Cu。当采用铅阳极电氧化高浓度钒液（T7016）时，电流效率可有明显升高，达到28.11%。

在酸性介质中比在碱性介质中常常可以得到较高的电流效率[10]，这是因为在碱性溶液中电解，没有十分有效的方法来抑制水的电解，钒液电氧化过程电流效率低的主要原因正在于此。

对铅阳极电氧化攀钢土碱钒渣浸出液中低价钒的处理成本做了估算。每度电费若以0.08元计，则每生产一吨V_2O_5，用于电氧化的费用约为60元。

五、结　论

1.对碱性钒浸出液中$S^{=}$及少量原生低价钒离子进行电氧化，较经济地实现了低价钒的氧化。

2.用于电氧化处理的金属阳极宜选用铜、铅等在碱性条件下易溶解腐蚀的软金属，或其它适用的阳极材质。

3.采用高浓度钒液进行电氧化处理，可以提高电流效率，降低吨钒电耗。

4.本文对电氧化过程的描述是根据电化学原理所做的推论。

（下转第80页）

明，六聚钒酸铵分解反应是吸热反应，在氮气中和空气中的分解温度范围分别为286—360℃和275—335℃，分解时生成中间化合物V_3O_7。此化合物在空气中的热分解反应是放热的。

2.在氩气中，通过温度对六聚钒酸铵分解产物组成的影响研究表明，在其它诸因素大致相同的条件下，温度越高，分解产物中低价钒的含量越高。

3.六聚钒酸铵热分解动力学研究表明，在空气中，其热分解为零级反应，表观活化能E = 53.62KJ/mol。

参 考 文 献

〔1〕王铁汉，国外钒钛，1（1982），40.
〔2〕李国良、陈鉴，国外钒钛，1（1982），51.
〔3〕Слотьмиский-Сидак, Н.П.идр., Цвент.Металлы, 5 (1965), 67.
〔4〕Dubois, P.etal, Compt.Rend, 1938, 1969.
〔5〕Tarama, K.etal, J.Chem.Soc., Japan, 1952, 55, 68.
〔6〕Taniguchi, M.etal, Canad.J.chem, 1964, 42, 11, 2467.
〔7〕Erdey, L.etal, Talanta, 1964, 11, 6, 913.
〔8〕Сас, Т.М.идр, ЖНХ, 12 (1978), 3254.

（上接第62页）

参 考 文 献

〔1〕傅大联、山昌玉，含钒铁水氧化钠化渣浸出液中低价钒的氧化，钢铁钒钛，1（1982），59.
〔2〕科学院化冶所、攀钢钢研所，自天然碱处理攀枝花含钒铁水的钒渣中提钒及回收钠盐扩大试验研究，1983.5.
〔3〕攀钢钢研所、科学院化冶所，从天然碱钠化钒渣中提取V_2O_5及回收钠盐的试验研究（第二阶段总结），1983.5.
〔4〕傅炳星等，关于钠化钒渣提钒工艺中低价钒探索研究（内部资料），北京钢研总院，1983.4.
〔5〕日本公开特许公报，昭57—111214、昭57—111242.
〔6〕Kokai、Tokkyo、Koho, 7896997.
〔7〕Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 1966.
〔8〕Pat., U.S., №4243494、№4279705.
〔9〕无机化学编写组，无机化学，1978.
〔10〕H.A.伊兹加雷歇夫、C.B.高尔巴切夫，理论电化学教程.