对钠化钒渣水浸液中负二价硫的探讨

谢培川

（攀枝花钢铁研究院）

本文从理论分析和试验两方面，探讨了钠化钒渣水浸液中负二价硫对五价钒的还原特性，指出了在强碱性介质中负二价硫不能还原五价钒，提出了使负二价硫以难溶金属硫化物的形式除去之方法。

一、前　言

近两年来，国内一些科研院所对钠化钒渣提钒收钠进行了研究[1,2]，关于钠化钒渣水浸液中S^{2-}对V^{5+}的还原作用，目前看法仍不一致。资料[1]认为：当溶液pH值降低时，V^{5+}将被S^{2-}还原成V^{4+}出现，同时伴有V_2S_5沉淀。而资料[3,4]则认为：在浸出过程中（强碱性）V^{5+}就被S^{2-}还原成低价钒了。

本文通过理论分析及试验证明，在强碱性介质中，S^{2-}不能还原V^{5+}；而当溶液的pH值降低到12.0以下时，S^{2-}才能将V^{5+}还原成低价钒。这对钠化钒渣水法提钒收钠是有一定的参考价值的。

二、理论分析

当含钒铁水加入钠化剂（Na_2CO_3）后，在高温及氧化作用条件下，铁水中的一些元素（V、S、P、Si）将与碱作用生成可溶性的钠盐（如钒酸钠、硫化钠、磷酸钠和硅酸钠等），在水浸过程中，这些钠盐将溶解于水中。实践表明：钒的浸出率达96%以上，硫的浸出率达25%左右，浸出液的pH值一般大于14。

众所周知，S^{2-}是一种强还原剂，而V^{5+}一般在酸性介质中是一种强氧化剂。然而在pH>14的钒溶液中，S^{2-}能否将V^{5+}还原成V^{4+}呢？为了说明这个问题，必须获悉V^{5+}/V^{4+}和S/S^{2-}电对的电位与pH值的关系，尤其是应对它们在强碱性介质中的关系进行研究。

在25℃时，能斯特方程有如下的通式：

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n}\lg\frac{(A)^a(B)^b}{(C)^c(D)^d}$$

对下列几个反应的电位用上述方程表示为：

$$2VO_4^{3-} + 7H^+ + 2e = HV_2O_5^- + 3H_2O \quad (1)$$

$$E^\circ = 1.962 \quad V$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n}\lg\frac{[VO_4^{3-}]^2[H^+]^7}{[HV_2O_5^-]}$$

令$\frac{[VO_4^{3-}]}{[HV_2O_5^-]} = 1$

则：$E = E^\circ - 0.2065pH$

$= 1.962 - 0.2065pH$

$$S + 2e = S^{2-} \quad (2)$$

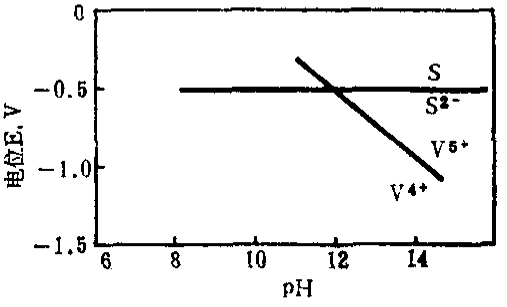
$$E^\circ = -0.508 \quad V$$

同样根据上述推导得：

$$E = E^\circ = -0.508 \quad V$$

也就是说S/S^{2-}电对的电位与pH值无关。

根据式（1）、（2）绘制的E—pH图如图所示。



V^{5+}/V^{4+}和S/S^{2-}电对在强碱性界质中的E—pH图

由图可见，V^{5+}/V^{4+}电对的电位与介质的pH呈线性关系，其斜率为－0.2065；而S/S^{2-}电对的电位则与介质的pH无关。它们的基准线交点对应的pH值为12.0。这说明在pH＞12.0时，S^{2-}与V^{5+}共存；而当pH＜12.0时，S^{2-}才能把V^{5+}还原为V^{4+}。

三、实验结果

试验所采用的溶液为半工业试验所得的钠化钒渣水浸液（pH＞14）。其成分见表1。

钠化渣水浸液化学成分　　表1

	V_2O_5	Na_2O	SiO_2	P	S^{2-}
g/l	21.10	77.0	6.36	2.17	1.70

取1000ml上述溶液，置于带机械搅拌装置的玻璃烧杯中，加温至60℃后恒温，再用工业二氧化碳气体来调节溶液的pH值。当pH值降到某一值时，取出50ml溶液以便分析全钒、低价钒（V^{4+}）和负二价硫含量。试验结果见表2。

溶液pH值对S^{2-}和V^{4+}的影响　　表2

编号 \ 项目	溶液pH值	S^{2-} g/l	V^{4+} g/l	Tv g/l	V^{4+}/Tv %
L—114A	＞14	1.70	1.4	21.1	6.64
L—114B	11.6	1.46	1.61	20.2	7.97
L—114C	10.0	1.04	3.37	20.6	16.4
L—114D	9.60	无	4.41	21.9	20.2

由试验结果可见，低价钒的产生与溶液的pH值有很大的关系，随着溶液pH值逐渐降低，S^{2-}逐渐减少，而V^{4+}却逐渐增加。这与理论分析的结果极为符合。

如果先将溶液中的S^{2-}除掉，再降低溶液的pH值，是否还会出现大量的低价钒呢？为此将另一批钠化钒渣水浸液中的S^{2-}用醋酸铅除去之后，再调pH值为酸性。通过分析，低价钒含量仅为0.64g/l（占全钒的3％）。这就从另一方面证实：低价钒的大量产生是由于S^{2-}在pH值降低时，将V^{5+}还原为低价钒所致的，而不是在水浸出过程中（强碱性介质中）S^{2-}将V^{5+}还原为低价钒的见解。这与理论分析也是吻合的。

四、结　　语

1.通过理论分析和试验结果证明，钠化钒渣水浸液中低价钒的大量产生主要是由于S^{2-}在溶液pH值降低到12.0以下时造成的；而在强碱性溶液中（pH≥13）S^{2-}不能还原V^{5+}。

2.为了消除S^{2-}对V^{5+}的影响，完全有必要把S^{2-}从钠化钒渣水浸液中除掉。一般可在强碱性介质中（pH13～14），使S^{2-}以硫化物沉淀的形式除去。

（下转第55页）

有筛板和无筛板熔盐氯化主要指标对照表

项目＼试验序号	1	2	3	4	5	6	7
氯化炉型	有筛板	有筛板	有筛板	无筛板	无筛板	无筛板	无筛板
运行时间，d	23	15	4	34	84	163	91
投入高钛渣，t	42.600	36.050	12.940	101.02	235.435	670.444	511.809
产四氯化钛，t	54.682	61.940	22.416	172.691	441.379	1279.538	926.394
回收率，%	64.35	86.15	86.95	88.72	90.30	88.20	91.23
氯气利用率，%	47.7	53.8	62.3	66.17			71.90
产能，$t/m^2 \cdot d$	7.03	8.24	10.80	10.77			18.68
停炉原因	准备不足	筛板破裂	筛板破裂	误操作	风机坏	四氯化钛积压	四氯化钛积压

无筛板熔盐氯化是成功的。

2.无筛板熔盐氯化对品位低、钙镁杂质高的攀矿钛渣具有广泛的适应性，是处理攀矿高钙镁钛渣的一种有效的氯化方法。

3.熔盐氯化与其他氯化比较，具有炉子结构简单、操作方便、炉体寿命长，设备利用率高，氯气单耗低等特点。

4.攀矿高钙镁钛渣无筛板熔盐氯化工业试验已达如下指标（第七次试验）：

钛的回收率：91.23%；

氯气利用率：71.90%；

炉子产能：$18.68t/m^2 \cdot d$；

氯化炉连续运转时间：63天；

钛渣单耗：$0.552t/t\ TiCl_4$；

石油焦单耗：$0.094t/t\ TiCl_4$；

氯气单耗：$1.030t/t\ TiCl_4$；

混合盐单耗：$0.092t/t\ TiCl_4$；

车间成本：$1281.47元/tTiCl_4$。

5.攀矿高钙镁钛渣无筛板熔盐氯化虽然取得一些成果，但氯化机理、氯气管材质、废盐利用等问题尚待进一步研究。

参考文献

（1）长沙矿冶研究所、贵阳铝镁设计院、锦州铁合金厂，熔盐氯化试验报告集，1982.10.
（2）广州有色院等，无筛板沸腾氯化新技术的研究，1980.2.
（3）汪珂，钛冶金学，冶金工业出版社，1981.

（上接第64页）

参考文献

〔1〕孔繁芬等，化工冶金，2（1981），65.
〔2〕攀研院，从含钒钠化渣制取高品位五氧化二钒（内部资料），1982.3.
〔3〕傅大联等，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.
〔4〕闻诗祖等，从含钒钠化渣中制取高品位五氧化二钒，钢铁钒钛，1（1982），31.
〔5〕Pourbaix, M.Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 1966.