钠化钒渣提钒工艺中低价钒的探索研究

傅炳星　程正东　张兴和

（北京钢铁研究总院）

本文针对钠盐处理含钒铁水水法提钒工艺中产生低价钒的根源进行了探索研究，认为在高碱度下V^{5+}与S^{2-}有相对稳定与共存的可能，并计算了共存区的碱度，还对除硫与提高五价钒之间的关系进行了试验，从而验证了共存观点。此外，还探索研究了金属含氧酸除硫，并在这一基础上提出采用控制浸出办法能有效地提高五价钒占全钒的比例。最后介绍了不用氧化剂，在电渗析脱钠的同时电氧化低价钒的工艺和经验。

引　言

目前国内外对含钒低的钛磁铁矿多采用间接法提钒，通过富集的方法得到含钒铁渣或钢渣，再经过回转窑高温氧化钠化焙烧，水法制取V_2O_5。该流程长，环节多，损耗大，例如仅高炉铁水雾化一个工序，铁水的损失就有6％左右，其价值占钒生产车间成本的18.6%[1]。雾化钒渣与钠化钒渣中含铁量分别是43.1%和2.45%[2]，攀钢每年单从雾化钒渣多带走的铁要以万吨计。同时，为了改变铁水含硫量高这个问题，不少科研单位都试验喷吹（或压块）钠盐来处理含钒铁水，同时脱除磷、硫和钒，并从此渣中回收钒和钠。铁水中80—90％的钒可进入渣相，并可获得低磷、低硫半钢，现已进入几吨～几十吨级的工业试验。钠化钒渣经过浸出净化，氧化，碳酸化回收碱及加铵盐沉淀等工序，可制得纯度＞98％的V_2O_5。可是当前还存在生产费用高和钠盐消耗比现流程大的问题。为此，本文围绕降低生产费用，针对低价钒产生的原因及解决办法等进行了研究（本文研究内容是水法冶金，不少地方都是以浓度代活度进行概略的计算）。

一、钠化钒渣的主要成分及其形成

钠化钒渣碱度大，含磷、硫杂质比雾化钒渣多，吸潮性强。其化学成份见表1[2]。

硫在高温铁水中以元素状态存在，可以用〔S〕表示，当它从铁水进入渣相时，要吸收两个电子[3]。

$$〔S〕+2e \rightleftharpoons (S^{2-})$$

上述电子的来源，可由铁、磷、硅及钒等的氧化进入渣相提供，例如〔Fe〕$=(Fe^{2+})+2e$；〔Fe〕$=(Fe^{3+})+3e$。毋庸置疑，硫进入渣相主要形成S^{2-}，当有大量Na_2O存在的情况下，便生成Na_2S。

钠化钒渣、雾化钒渣主要成份对比 表 1

钒渣 \ 成分，%	Na_2O	V_2O_5	P	S	SiO_2	TFe
雾化渣	—	17.33	0.017	0.14	14.84	43.1
钠化渣 V—1	37.77	11.58	0.617	0.97	6.48	1.9
钠化渣 V—2	38.55	12.38	0.76	1.17	6.78	3.0
钠化渣 GBP—12	32.35	12.05	1.2	0.5	13.85	2.43

二、钠化钒渣水浸溶液

钠化钒渣直接水浸当固液比为1:4～5时，浸出液pH13—14之间，钒、钠及磷的浸出率都比较高，而且比较稳定（见表2），而硅的浸出率受温度影响较大，40℃硅浸出率往往比80—90℃时高一倍。此外，浸出温度对V^{5+}占全钒比例（以下简称氧化率）亦有很大影响。

GBP—12钠化钒渣浸出率(%) 表 2

温度，℃	V_2O_5	Na	P	Si	V^{5+}占全钒，%
45	98.4	98.18	97.2	47.7	96
65	98.5	98.21	98.2	35.0	77

注：浸出搅拌速度为480rpm

从试验结果和有关资料进行分析研究，认为：

（一）高碱度是S^{2-}与V^{5+}共存的基础

硫化钠在水溶液中呈碱性，它是工业上常用的还原剂，而五价钒在酸性介质中又是较强的氧化剂，两者是否能同时存在于一个溶液体系中？经过对其氧化—还原电位的分析比较，就可以看出它们之间有相对稳定与共存的可能。

1.碱性溶液中V^{5+}/V^{4+}电对的电位

苏联B.C.Сырокомский（1938年）认为钒酸铵可以作不同强度的氧化剂[4]，它的氧化—还原电势随溶液酸度而不同，例如：在0.5N H_2SO_4中为0.97V，而在27 NH_2SO_4里为1.45V，相差加此之大。同样V^{5+}在碱性溶液中氧化—还原电势也是随酸度而改变。在pH>11.5的情况下，其氧化—还原方程式如下[5]：

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

$$\varepsilon^\circ = 1.962V$$

如改用$[OH^-]$表示，其方程式如下：

$$2VO_4^{3-} + 4H_2O + 2e = HV_2O_5^- + 7OH^- \quad (3)$$

$$\varepsilon^\circ = -0.937V$$

$$E = -0.937 + 0.02958 \times 7pOH - 0.02958\lg\frac{[HV_2O_5^-]}{[VO_4^{3-}]^2}$$

当设$[VO_4^{3-}]$及$[HV_2O_5^-]$都为1时，可简化为：

$$E = -0.937 + 0.2071pOH$$

2.碱性溶液中硫化物的电位

现在找到S^{2-}在碱性溶液中氧化—还原方程式有下列两个[6]：

$$SO_3^{2-} + 3H_2O + 6e = S^{2-} + 6OH^- \quad (4)$$

$$\varepsilon^\circ = -0.61V$$

$$E = -0.61 + 0.05916pOH$$

$$S + 2e = S^{2-} \qquad (5)$$

$\varepsilon^\circ = -0.508V$，它不受$[OH^-]$变化的影响。从图1可看出，pOH～0时，$E_{V^{5+}/V_4^+}$值比$E_{S^\circ/S^{2-}}$，$E_{SO_3^{2-}/S^{2-}}$值还低，$S^{2-}$不能被氧化，$V^{5+}$也不可能被还原，因而在高碱度下，$V^{5+}$与$S^{2-}$有共存可能。

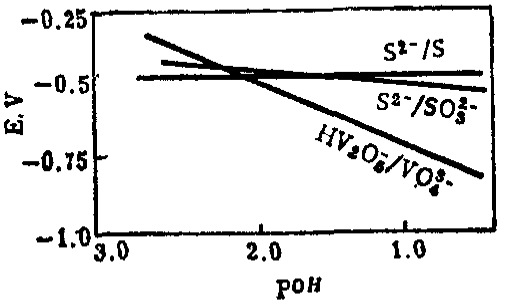

图1 V^{5+}/V^{4+}和S/S^{2-}及SO_3^{2-}/S^{2-}的E—pOH图

3.共存区碱度的计算

由（5）式$E_2 = -0.508$

$$-0.02958\lg\frac{1}{[S^{2-}]}$$

（3）式 $E_1 = -0.937 + 0.2071\ pOH$

$$+0.02958\lg\frac{[HV_2O_5^-]}{[VO_4^{3-}]^2}$$

平衡时，$E_2 = E_1$，经简化后可得：

$$\lg\frac{[HV_2O_5^-]}{[VO_4^{3-}]^2[S^{2-}]} = \lg K$$

$$= 7pOH - 14.52$$

$$K = 10^{7pOH-14.52}$$

当$pOH \ll 2.07$，K值$\ll 1$，V^{5+}与S^{2-}共存；

当$pOH > 2.07$，K值> 1，V^{5+}有被还原趋势。

如S^{2-}氧化后生成SO_3^{2-}，则可用（3）式×3与（4）式相加，可得下式：

$$6VO_4^{3-} + S^{2-} + 9H_2O = 3HV_2O_5^- + SO_3^{2-} + 15OH^- \qquad (7)$$

同理可得：

$$\lg\frac{[SO_3^{2-}][HV_2O_5^-]^3}{[S^{2-}][VO_4^{3-}]^6} = \lg K = 15pOH - 33.2$$

$$K = 10^{15pOH-33.2}$$

与上边计算结果比较，其共存区范围基本上是一致的，参看图1。两者都是不可逆反应。

4.有关V^{5+}与S^{2-}共存试验

中外目前对钠化钒渣水浸液中含有负二价硫根均有报导，并陈述了负二价硫根与低价钒有关[7,8]，但仍有不少人持怀疑态度。他们认为，低价钒占全钒的比例有时可高达30%左右[9]。由于有V^{5+}的存在，致使用碘量法[10]不能准确地测定硫化物量。

（1）用模拟钒液作除S^{2-}试验

模拟配制钒液（含V_2O_5 20g/l，S^{2-} 1.2g/l，Na_2O 62g/l），用化学计量的硫酸亚铁溶液进行除S^{2-}，经净化后钒液氧化率由71.8%提高到95.5%。

（2）用钠化钒渣水浸液作除S^{2-}试验

GBP—12钒渣水浸液，分别加入化学计量醋酸钴和硫酸铜溶液进行除硫，经净化后钒液氧化率由91.4%分别提高到96.5%及96.6%。

（3）在不同碱度下除S^{2-}试验

模拟配制钒液，用醋酸调碱度，然后分别加化学计量50%的硫酸亚铁进行除硫，经净化后结果如表3。

不同碱度对除硫的影响　　表 3

序　号	碱　度，pOH	沉淀颜色	氧化率，%
1217	0～1	黑	88.2
1220	～2	绿黑	84.26
1221	～4	土黄	69.8

从上面三个试验可以看出：

（i）当向钒液中加入除硫剂（Fe^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}）后，都可以提高钒液氧化率，除硫剂本身没有氧化性质，所以能提高V^{5+}的含量是靠除硫（消除产生低价钒的根源），从而证明大部分低价钒是后生成的。

（ii）在高碱度下（pOH 0～1）除硫，V^{5+}含量的提高优于较低碱度（pOH～2）时，特别是在转折点（pOH=2.07）以上时，如在pOH～4除硫，几乎是不可能提高V^{5+}的含量。应当指出，采用新浸的高碱度钒液除S^{2-}是较有利的。

（二）除　硫

1.从溶度积计算溶液残留S^{2-}的浓度

大多数重金属阳离子都能与S^{2-}结合生成难溶的硫化物，例如铁、钴、镍等重金属都可用于碱性钒液除硫，日本专利推荐用Fe^{2+}除硫[7]。究竟用那一种金盐属除硫效果好？我们根据溶度积计算如下：

如用Fe^{2+}除硫，它在碱性溶液中生成$Fe(OH)_2$

$$Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^-$$

$$Ksp = 1 \times 10^{-15} \qquad (8)$$

即 $[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1 \times 10^{-15}$

钒液中$[OH^-]$以1计算，代入上式

$$[Fe^{2+}] = 10^{-15}$$

$$FeS = Fe^{2+} + S^{2-} \quad Ksp = 5 \times 10^{-18} \qquad (9)$$

即 $[Fe^{2+}][S^{2-}] = 5 \times 10^{-18}$

$[S^{2-}] = 5 \times 10^{-18}/10^{-15} = 10^{-2.3}$

同样可以计算Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}的除硫净化后溶液中$[S^{2-}]$，分别是$10^{-15.9}$、$10^{-6.64}$、$10^{-6.65}$、$10^{-6.2}$及$10^{-3.8}$。至于Mn^{2+}除硫，因MnS与$Mn(OH)_2$的溶度积差不多，很难起到除硫净化作用。

2.金属阳离子除硫试验

在模拟配制钒液中，分别加入醋酸钴、醋酸铅、醋酸锰及草酸铁等四种除硫剂除硫，经净化后化验钒液全硫量（因为找不到妥善化验S^{2-}的方法，暂以全硫代），结果见图2。V^{5+}占全钒的比例则有显著地提高，其中以醋酸钴效果最好，V^{5+}占全钒的比例能达到98%以上，结果如图3所示。

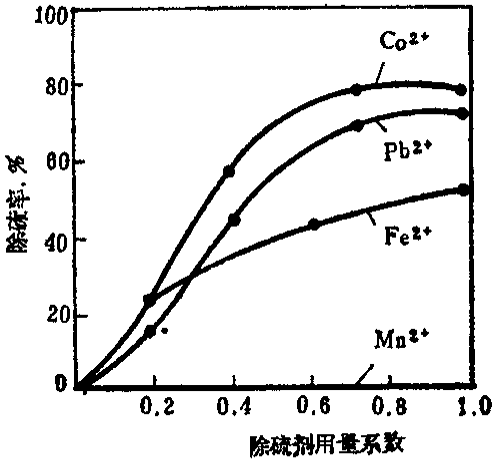

图2　金属阳离子除硫效率

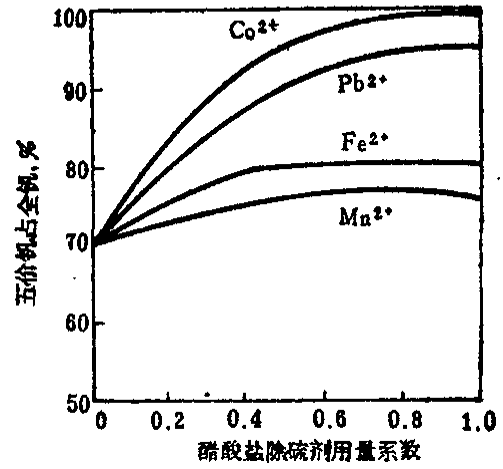

图3　除硫剂用量和V^{5+}占全钒的比例关系

试验表明，钒液中残硫浓度顺序为：$Co^{2+} \leqslant Pb^{2+} < Fe^{2+} < Mn^{2+}$；而提高$V^{5+}$占全钒百分数的顺序为$Co^{2+} \geqslant Pb^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$，这与上节计算结果基本上是一致

的。但残硫浓度绝对值还大于计算值。多次试验结果表明，残硫的最低浓度只能达到 5×10^{-3}mol 左右，除了因为化验全硫要比 S^{2-} 数值大外，还有可能是因为 V^{5+} 与 S^{2-} 的平衡及在强电解质NaOH存在下，由于盐效应促使难溶盐的溶解度加大而等原因形成。

3.金属含氧酸阴离子除硫的探索

用于除硫的金属盐进入碱性溶液，大多生成难溶氢氧化物，有的还具有两性化合物性质，当溶液继续加大碱度时，可生成金属含氧酸，如 $HZnO_2^-$、ZnO_2^{2-}、$HPbO_2^-$等，过去曾有$HPbO_2^-$除硫反应式如下[12]：

$$HPbO_2^- + S^{2-} + H_2O = PbS + 3OH^-$$

为了验证上述反应，用化学计量 $Pb(Ac)_2\cdot3H_2O$溶于少量碱液中，再加入钒液中除硫，净化后钒液五价钒占全钒比例从70.7%提高到96.0%。试验还证实了不仅铅酸钠能除硫，铁酸钠也能除硫，而且比难溶盐$Fe(OH)_3$除硫的深度大，速度快。

三、不用氧化剂解决新流程低价钒的途径

为了不用氧化剂解决低价钒的问题，国内外不少科研单位都做过试验，其中以空气氧化最为经济，但钒液浓度高时效果不理想，而且速度太慢。

钒液提高氧化率的另一措施是从控制浸出入手。钠化钒渣水浸液中含有少量的铁，但是一直未被人们所重视，因而研究利用铁离子除S^{2-}，就有其特殊意义了。伴随钠盐处理含钒铁水发生的脱硫、脱磷及脱钒等主反应外，尚有以下副反应：

$$2Fe + 1.5O_2 = Fe_2O_3 \qquad (11)$$

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = Na_2Fe_2O_4 + CO_2\uparrow \qquad (12)$$

铁酸钠在900℃以上是比较容易生成的[13]，它溶于水后不大稳定，特别是在热水中能迅速进行分解反应[12,13]：

$$Na_2Fe_2O_4 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3\downarrow \qquad (13)$$

$$Na_2Fe_2O_4 + 2H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3\cdot H_2O\downarrow \qquad (14)$$

同时$Na_2Fe_2O_4$也只能溶解于pH～14的强碱溶液中，当中和或稀释碱液时，都能引起$Na_2Fe_2O_4$分解。例如含TFe 0.42g/l的钠化钒渣浸出液，经冲稀后，其TFe含量降到0.002g/l[8]。

（一）浸出温度试验

结果见表2。

（二）浸出浓度试验

浸出条件为：45℃、搅拌速度200rpm和50min，使用不同的固液比。其浸出结果如表4。

不同的固液比对氧化率的影响　表4

S/L	1/60	1/30	1/15	1/8	1/4
pH值	12.5	12.8	13.0	13.1	
氧化率%	75	84	87	91.6	91.9

试验结果表明，在常温与高碱度下浸出是可以收到良好效果的，但还不能完全解决低价钒的问题，为此我们建议用电渗析脱钠氧化法。现将该法要点及效果简介如下：

钠化钒渣水浸液碱度大，一般含Na_2O 60～80g/l，在水法提钒时，为了节约工业酸并回收钠盐，常采用阳离子交换膜电渗析工艺[14]。将碳酸化脱硅后的钒液装入电渗析器的阳极室。当有电流通过，Na^+被迁移到阴极室，与此同时，阳、阴极室都发生极化反应。利用阳极极化反应脱除电子的机会，可将低价钒氧化成为五价钒。

如当阳极室钒液酸度降到pH～6时，钒的氧化工作尚未完成，。可从电极上或钒液上采取措施，提高一点超氧压，就能使氧化与脱钠同时完成，试验结果见表5。

电渗析脱钠氧化的效果 表5

试验号	pH值		V^{5+}占全钒，%		电耗*	钠收回率
	进槽	出槽	进槽	出槽	度/kg NaOH	%
13*	10	6	89.4	98.8	3.74	—
15*	10	6	93.1	～100	3.37	80.2
16*	10	6	93.7	～100	2.99	83.0
22*	10	6	90.8	99.3	3.63	84.3

* 降低电耗研究工作正在进行，已取得进展

四、结 语

1.除S^{2-}是钠化钒渣水浸液减少低价钒含量的一项重要措施。在钒液始终保持高碱度的条件下，除去S^{2-}可使V^{5+}含量提高，当钠盐处理铁水的氧化气氛强时，V^{5+}占全钒的比例可达96%左右。

2.除S^{2-}可用外加除硫剂，也可以采用控制浸出的方法，利用钒渣中铁离子除S^{2-}，效果较好。

3.电渗析脱钠的同时，氧化低价钒工艺是经济可行的，因为它不仅能保质保量地回收钠盐，而且还可以省去氧化剂费用。

参考文献

〔1〕北京钢铁研究总院，展望八十年代我国铁合金工业的科研动态。
〔2〕刘培志，攀钢一年来科技攻关工作的汇报（内部资料），1983，3。
〔3〕冶金部情报研究总所，钢铁脱硫译文集，p13。
〔4〕Алексеевский，Е.В.，定量分析（中册），北京大学化学教研室译，1955，2。
〔5〕Pourbaix，M.，Atlas of Electrochemical Eguilibria in Aqueous Solution，1966。
〔6〕Glasstone，S.，Introduction to Electrochemistry。
〔7〕日本公开特许公报，昭56—22635。
〔8〕曹洪文等，钠盐处理含钒铁水及钠化钒渣水浸提钒，化工冶金，2（1982）。
〔9〕闻诗祖等，钢铁钒钛，1（1982），31。
〔10〕广东省地质局中心实验室，矿物岩石化学分析。
〔11〕Мусакин，А.П.，分析化学图表，地质部岫嵋所情报组译，1980，3。
〔12〕陈寿椿，主要无机化学反应。
〔13〕村上弘陽，ソーダ分含有有机磨液からのか性ソーダ回收プロセス，化学工场，Vol.21，№12。
〔14〕北京钢铁研究总院等，离子交换树脂提钒工艺的试验研究报告之一（内部资料），1980，2。

（上接第44页）

参考文献

〔1〕攀钢初轧厂均热炉测定组，攀枝花钢铁公司初轧厂上侧单烧咀换热式均热炉鉴定总结，1973，12。
〔2〕攀研院、攀钢、重庆钢铁设计研究院，火焰可调烧咀水力模型试验，1980，5。
〔3〕攀钢可调烧咀试验组，Ⅰ型煤气火焰可调烧咀工业试验（小结），1981，10。
〔4〕攀钢可调烧咀试验组，Ⅰ型煤气火焰可调烧咀工业性补充试验，1983，8。
〔5〕Najim，S.E.，Styles，A.C.，Syred，N.，An Aerodynamic Study of a Modulatable Cyclone Combustor with Goseous Fuels，Italian Flame Days，Mnano Marittima，June 17.21，1980。