

## 化学工艺流程之钒及其化合物



### 一、知识清单

钒主要以+3 及+5 两种价态存在于矿石中，钒钛铁矿中的钒呈+3 价，+5 价的钒一般形成独立的矿物，比较重要的钒矿有钒酸钾铀矿 $[K(UO_2)VO_4 \cdot 1.5H_2O]$ 和钒铅矿 $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ 。

水溶液中不存在  $V^{5+}$ ，+5 价钒主要以钒氧基 ( $VO_2^+$ 、 $VO_3^+$ ) 或含氧酸根 ( $VO_4^{3-}$ 、 $VO_3^-$ ) 等形式存在。

五氧化二钒的制取：焙烧（工业上将食盐和钒铅矿在空气中焙烧）→水浸（然后用水浸出偏钒酸钠）→酸化（将溶液酸化，有红棕色水合五氧化二钒沉淀析出）→煅烧（可得工业级五氧化二钒），主要反应方程式为  $2V_2O_5 + 4NaCl + O_2 = 4NaVO_3 + 2Cl_2$ 。若要制取较高级的五氧化二钒，则往浸取液中加入铵盐，得溶解度很小的偏钒酸铵沉淀，将该沉淀加热至 700 K，

制得纯度较高的五氧化二钒，主要反应方程式为  $2NH_4VO_3 \xrightarrow{\Delta} V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$ 。

五氧化二钒（橙黄色或砖红色）也可以通过三氯化钒的水解来制备，主要反应方程式为  $2VOCl_3 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl$ 。

五氧化二钒是接触法制取硫酸的催化剂，在它的催化作用下，二氧化硫被氧化为三氧化硫。五氧化二钒微溶于水，比二氧化钛具有较强的酸性和较弱的碱性以及较强的氧化性，具有两性。与硫酸作用生成硫酸钒盐，与碱作用生成钒酸盐，并可在不同 pH 值的溶液中形成各种不同的多钒酸络合物。它主要显酸性，易溶于碱，溶于强碱性溶液生成正钒酸盐，主要反应方程式为  $V_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3VO_4 + 3H_2O$ 。在强酸性溶液中生成淡黄色的钒二氧基离子 ( $VO_2^+$ )，主要反应方程式为  $V_2O_5 + H_2SO_4 = (VO_2)_2SO_4 + H_2O$ 。五氧化二钒是一个较强的氧化剂，溶于盐酸能发生下列氧化还原反应： $V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$ 。

钒酸盐有偏钒酸盐 ( $VO_3^-$ ) 和正钒酸盐 ( $VO_4^{3-}$ )。多钒酸盐有  $V_2O_7^{4-}$ 、 $V_3O_9^{3-}$  等。简单的正钒酸根离子 ( $VO_4^{3-}$ ) 只存在于强碱性溶液中，向正钒酸盐的溶液中加入酸，会生成不同聚合度的多钒酸盐，到  $pH < 1$  时，溶液中主要是  $VO_2^+$  离子，向含有  $VO_2^+$  离子的盐溶液中加入过量的碱，会生成正钒酸盐，主要的反应方程式为  $(VO_2)_2SO_4 + 8NaOH = 2Na_3VO_4 + Na_2SO_4 + 4H_2O$ 。

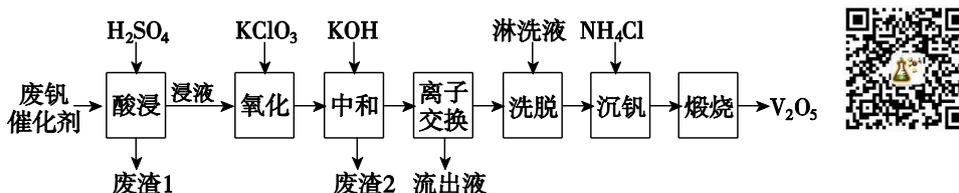
在酸性溶液中， $VO_2^+$  可以被  $Fe^{2+}$ 、草酸和乙醇等还原剂还原为  $VO^{2+}$ ，主要反应方程式为  $VO_2^+ + Fe^{2+} + 2H^+ = VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$ 、 $2VO_2^+ + H_2C_2O_4 + 2H^+ \xrightarrow{\Delta} 2VO^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O$ ，上述反应可用于氧化还原滴定分析法测定钒。

## 二、精讲精练

1. (2016 新课标III, 28) 以硅藻土为载体的五氧化二钒( $V_2O_5$ )是接触法生产硫酸的催化剂。从废钒催化剂中回收  $V_2O_5$  既避免污染环境又有利于资源综合利用。废钒催化剂的主要成分为:

物质	$V_2O_5$	$V_2O_4$	$K_2SO_4$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$
质量分数/%	2.2~2.9	2.8~3.1	22~28	60~65	1~2	<1

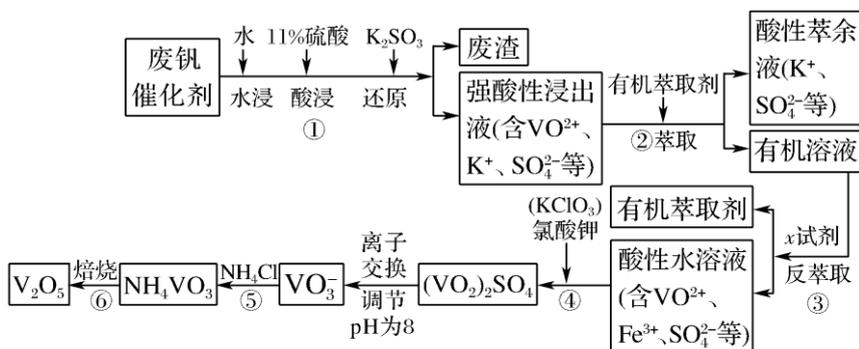
以下是一种废钒催化剂回收工艺路线:



回答下列问题:

- “酸浸”时  $V_2O_5$  转化为  $VO_2^+$ , 反应的离子方程式为 \_\_\_\_\_, 同时  $V_2O_4$  转化成  $VO^{2+}$ 。“废渣 1”的主要成分是\_\_\_\_\_。
- “氧化”中欲使 3 mol 的  $VO^{2+}$  变为  $VO_2^+$ , 则需要氧化剂  $KClO_3$  至少为\_\_\_\_\_ mol。
- “中和”作用之一是使钒以  $V_4O_{12}^{4-}$  形式存在于溶液中。“废渣 2”中含有\_\_\_\_\_。
- “离子交换”和“洗脱”可简单表示为  $4ROH + V_4O_{12}^{4-} \xrightleftharpoons[\text{洗脱}]{\text{离子交换}} R_4V_4O_{12} + 4OH^-$  (ROH 为强碱性阴离子交换树脂)。为了提高洗脱效率, 淋洗液应该呈\_\_\_\_\_性(填“酸”“碱”“中”)。
- “流出液”中阳离子最多的是\_\_\_\_\_。
- “沉钒”得到偏钒酸铵( $NH_4VO_3$ )沉淀, 写出“煅烧”中发生反应的化学方程式: \_\_\_\_\_。

2. 五氧化二钒广泛用于冶金、化工等行业，主要用于冶炼钒铁、用作冶金添加剂，占五氧化二钒总消耗量的 80%以上，其次是用作有机化工的催化剂。为了增加  $V_2O_5$  的利用率我们从废钒催化剂(主要成分  $V_2O_5$ 、 $VOSO_4$ 、 $K_2SO_4$ 、 $SiO_2$  和  $Fe_2O_3$  等)中回收  $V_2O_5$  的一种生产工艺流程示意图如下：



(1) ①中废渣的主要成分是\_\_\_\_\_；

①中  $V_2O_5$  发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(2) ②、③中的变化过程可简化为(下式中的 R 表示  $VO^{2+}$  或  $Fe^{3+}$ ，HA 表示有机萃取剂的主要成分)： $R_2(SO_4)$  (水层) +  $2nHA$  (有机层)  $\rightleftharpoons$   $2RAn$  (有机层) +  $nH_2SO_4$  (水层)。

②中萃取时必须加入适量碱，其原因是\_\_\_\_\_；

实验室进行萃取操作使用的玻璃仪器为\_\_\_\_\_。

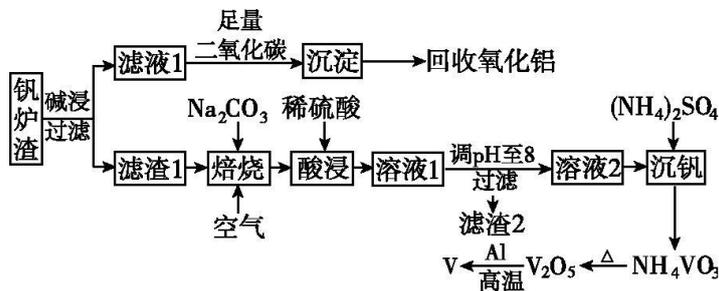
(3) 实验室用的原料中  $V_2O_5$  占 6%(原料中的所有钒已换算成  $V_2O_5$ )。取 100 g 该废钒催化剂按工业生产的步骤进行实验当加入 100 mL 0.1 mol/L 的  $KClO_3$  溶液时，溶液中的钒恰好被完全处理，假设以后各步钒没有损失，则该实验中钒的回收率是\_\_\_\_\_ [ $M(V_2O_5) = 182$  g/mol]

(4) 25 °C 时取样进行试验分析，得到钒沉淀率和溶液 pH 之间的关系如下表：

pH	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
钒沉淀率/%	88.1	94.8	96.5	98.0	98.8	98.6	96.4	93.1

试判断在实际生产时，⑤中加入氨水调节溶液的最佳 pH 为\_\_\_\_\_；若钒沉淀率为 93.1% 时不产生  $Fe(OH)_3$  沉淀，则此时溶液中  $c(Fe^{2+}) \leq$ \_\_\_\_\_。已知：25 °C 时  $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 2.6 \times 10^{-39}$

3. 金属钒熔点高、硬度大,具有良好的可塑性和低温抗腐蚀性。工业上常用钒炉渣(主要含  $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ , 还有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  等杂质)提取金属钒, 流程如图所示:



已知:

I. 钒有多种价态, 其中+5 价最稳定, 钒在溶液中主要以  $\text{VO}_2^+$  和  $\text{VO}_3^-$  的形式存在, 存在平衡:

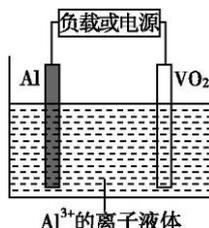


II. 部分离子的沉淀 pH:

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
开始沉淀 pH	4.2	6.5	2.7
完全沉淀 pH	6.7	8.3	3.2

回答下列问题:

- 碱浸步骤中最好选用\_\_\_\_\_ (填字母)。
  - NaOH 溶液
  - 氨水
  - 纯碱溶液
- 焙烧的目的是将  $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$  转化为可溶性  $\text{NaVO}_3$ , 其中铁元素全部转化为+3 价的氧化物, 写出该反应的化学方程式: \_\_\_\_\_。
- 溶液 1 到溶液 2 的过程中, 调节 pH 至 8 有两个目的, 一是除去\_\_\_\_\_, 二是促使\_\_\_\_\_。
- 沉钒过程中得到  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  沉淀需要洗涤, 写出实验室洗涤的操作方法: \_\_\_\_\_。
- 常用铝热反应法由  $\text{V}_2\text{O}_5$  冶炼金属钒, 请写出反应的化学方程式: \_\_\_\_\_。
- 钒的化合物也有广泛的用途, 如一种新型铝离子可充电电池的结构如图所示。



已知放电时电池反应为  $x\text{Al} + \text{VO}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_x\text{VO}_2$ , 则放电时正极的电极反应式为\_\_\_\_\_。

参考答案

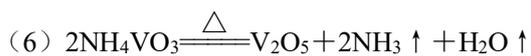


(2) 0.5

(3)  $Fe(OH)_3$  和  $Al(OH)_3$

(4) 碱

(5)  $K^+$

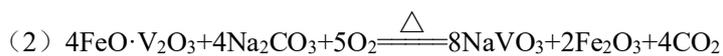


(2) 加入碱，中和  $H_2SO_4$ ，使平衡正向移动 分液漏斗、烧杯

(3) 91.0%

(4) 1.7  $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

3. (1) a



(3)  $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$   $VO_2^+$  转化为  $VO_3^-$

(4) 洗涤时应往漏斗中加水至浸没沉淀,让水自然流下,重复 2~3 次

