

高浓度 V-H₂O 体系的溶解组分优势区域图和 Pourbaix 图

曾 英* 马旻锐

(成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059)

摘要: 对 25 °C, 总 V 浓度 $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 V-H₂O 体系可能存在的组分进行热力学和电化学分析, 计算了各溶解组分的浓度, 运用“浓度比较法”作为判据, 确定液相和液相、液相和固相以及各固相间的边界线, 绘制了 $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系的溶解组分优势区域图和 Pourbaix 图. 与低浓度($c_{T(V)}=1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的优势区域图比较发现, 在一定的温度和压力下, 总钒浓度对于钒阳离子的优势区影响不大, 但对钒酸根阴离子的优势区影响显著; 随着总钒浓度的增大和酸化程度的逐步加强, 钒酸根阴离子会发生一系列复杂的质子化和聚合反应; 总钒浓度越高、酸性越强, 多核钒酸根阴离子越稳定.

关键词: V-H₂O 体系; 较高浓度; Pourbaix 图; 优势区域图; 浓度比较法
中图分类号: O646

Predominance Diagram of Dissolved Species and Pourbaix Diagram of V-H₂O System at High Vanadium Concentration

ZENG Ying* MA Min-Rui

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China)

Abstract: The predominance diagram of dissolved species and a Pourbaix diagram of the V-H₂O system with a high vanadium concentration were studied at 25 °C by a concentration comparison method. The concentration of dissolved species, borderlines for liquid phases or solid phases and borderlines between the solid and solid phase were calculated on the basis of thermodynamic analysis and electrochemical analysis with a total V concentration of $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The predominance diagram of dissolved species and the Pourbaix diagram of the V-H₂O system were then plotted. Comparisons made between predominance diagrams for $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ show that at a specific temperature and pressure the total concentration of vanadium has little effect on the stable predominance regions of the vanadium cation. These conditions also have a remarkable effect on the multi vanadium acid radical anion. A series of protonation and polymerization reactions may occur with the vanadate radical anion resulting in changes in the total concentration of vanadium and in acidity. A higher total concentration of vanadium and higher acidity result in a more stable multi-core vanadium radical anion.

Key Words: V-H₂O system; Higher vanadium concentration; Pourbaix diagram; Predominance diagram; Concentration comparison method

自然界中钒的分布很广, 但高含量的钒矿物很少, 常以低品位与其它矿物共生, 如绿硫钒矿、钒铅锌矿、钒铜铅矿、钒钛磁铁矿、钾钒铀矿、钒云母等^[1]. 钒的湿法冶金工艺核心在于将钒从原料中浸出和将

溶液中钒沉淀. 然而, 钒在水溶液中存在一系列复杂的平衡反应, 溶液 pH 值、电位值不同, 钒的主要存在形态也不同. 在一定温度下, 水溶性钒的浸出和沉淀分离过程主要是通过控制溶液的 pH 值来实现^[2-6].

Received: November 24, 2008; Revised: February 16, 2009; Published on Web: March 18, 2009.

*Corresponding author. Email: zengyster@gmail.com; Tel: +8628-84079016.

四川省科技厅应用基础研究项目(04JY029-008-1)和教育部博士点基金(20070616008)联合资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

明确给定条件下各形态钒在溶液中的优势分布区域及沉淀区,是制定钒湿法冶金工艺的基础和前提。

电势-pH图可直观地表明不同电势和pH条件下,体系中各种形态化合物(或离子)相互平衡的情况和反应进行的可能性、生成物的稳定性、反应限度及某种组分的优势区域等重要性息,从而被广泛地应用于地球化学、分析化学、电化学、无机化学、金属腐蚀、湿法冶金、地质科学等领域^[7-15]。我们前期研究绘制了25℃时总钒浓度分别为 1.0×10^{-7} 和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶解态物种优势区域图和Pourbaix图^[16],从表现形式上克服了传统电势-pH图的不足,得到了满意的结果。但钒是多价态元素,具有较强的络合性能,其在水溶液中的聚集状态及区域分布与总钒浓度息息相关。工业生产中多为较高浓度、高浓度钒水体系^[3],25℃钒水体系较高浓度的电势-pH图尚未见文献报道。本文在对V-H₂O体系可能存在的组分进行热分析和电化学分析的基础上,运用“浓度比较法”^[16-18],计算了25℃时总钒浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶解态物种优势区域图和Pourbaix图。

1 V-H₂O体系溶解组分的优势区域图

25℃时,V-H₂O体系溶解组分的聚集状态与总钒浓度及溶液的pH值、电位值等有关。当总钒浓度较低时(小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),在各种pH条件下,钒在水相中主要是以单核存在,随着总钒浓度的增加,其聚集状态开始随溶液的pH改变而改变^[3]。总钒浓度 $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可能存在的溶解组分有: V^{2+} 、 VO_4^{3-} 、 HVO_4^{2-} 、 H_2VO_4^- 、 VO_2^+ 、 V^{3+} 、 VO^+ 、 VOH^{2+} 、 VO^{2+} 、 HV_2O_5^- 、 $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 以及 H^+ 、 HO^- 和 H_2O ,与 $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比^[16],增加的离子有: HV_2O_5^- 、 $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 和 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$;可能的反应方程式由15个增至39个,涉及到的平衡反应见表1。

根据相律,计算得体系自由度^[16]为2,即在给定的电位 E 和pH下可得出各溶解组分离子的浓度,由浓度比较法,经编程求解,绘制得 E 为-3~3V,pH为0~14范围内的V-H₂O体系溶解组分优势区域图(图1)。图中关键点的数据见表2。

由图1可见,优势区域图共有21条平衡线,将平面划分为12个区域,分别为 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 VO^+ 、 VOH^{2+} 、 VO_4^{3-} 、 HV_2O_5^- 、 $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、

表1 $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时V-H₂O体系溶解组分的反应方程

Table 1 Reaction equations of dissolved species in V-H₂O system at $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Index	Non-oxidation reaction	Index	Oxidation reaction
(1)	$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VOH}^{2+} + \text{H}^+$	(24)	$\text{V}^{2+} = \text{V}^{3+} + \text{e}^-$
(2)	$\text{VOH}^{2+} = \text{VO}^+ + \text{H}^+$	(25)	$\text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
(3)	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{VO}_4^- + 2\text{H}^+$	(26)	$\text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$
(4)	$\text{H}_2\text{VO}_4^- = \text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+$	(27)	$\text{VO}^+ = \text{VO}^{2+} + \text{e}^-$
(5)	$\text{HVO}_4^{2-} = \text{HVO}_3^{3-} + \text{H}^+$	(28)	$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$
(6)	$2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HV}_2\text{O}_5^- + 5\text{H}^+$	(29)	$\text{VOH}^{2+} = \text{VO}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
(7)	$\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{H}^+$	(30)	$\text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{VO}_2^+ + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(8)	$2\text{VO}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + 3\text{H}^+$	(31)	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$
(9)	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+ = 10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O}$	(32)	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$
(10)	$5\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 7\text{H}_2\text{O}$	(33)	$2\text{V}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{HV}_2\text{O}_5^- + 9\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
(11)	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} = \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + \text{H}^+$	(34)	$2\text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HV}_2\text{O}_5^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(12)	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} = \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + \text{H}^+$	(35)	$2\text{VO}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + 7\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(13)	$5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 8\text{H}^+ = 2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	(36)	$\text{HV}_2\text{O}_5^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(14)	$5\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- = \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 7\text{H}_2\text{O}$	(37)	$\text{HV}_2\text{O}_5^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{VO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(15)	$2\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 10\text{H}^+$	(38)	$\text{HV}_2\text{O}_5^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HVO}_3^{3-} + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(16)	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$	(39)	$\text{HV}_2\text{O}_5^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{VO}_2^+ + 7\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(17)	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{H}^+$		
(18)	$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} = \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}^+$		
(19)	$2\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$		
(20)	$\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- = \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{H}^+$		
(21)	$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HVO}_3^{3-} + \text{H}^+$		
(22)	$2\text{HVO}_3^{3-} = \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$		
(23)	$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{VO}_4^-$		

$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 的优势区,不存在 HVO_4^{2-} 、 H_2VO_4^- 、 $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 的优势区。钒酸根阴离子在总钒浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,会产生一系列复杂的质子化和聚合反应,与文献的结论一致^[3]。

将图1与 $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的优势区域图(图2)^[16]比较发现,二价钒阳离子(V^{2+})、三价钒阳

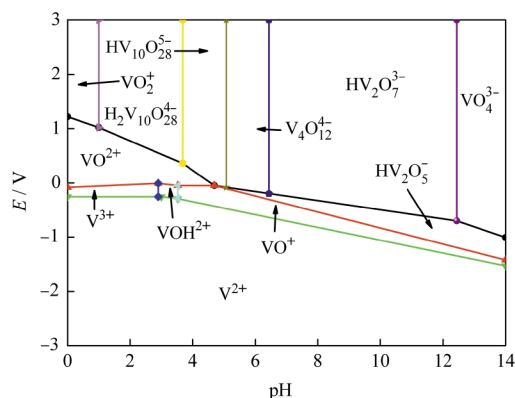


图1 $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时V-H₂O体系溶解组分优势区域图

Fig.1 Predominance diagram of dissolved species in the V-H₂O system at $c_{\text{T(V)}}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 2 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图关键点数据

Table 2 Values of key points in the predominance diagram of dissolved species in V-H₂O system at $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

No.	pH	E/V	No.	pH	E/V
1	0.00	1.217	12	3.52	-0.290
2	1.00	1.020	13	14.00	-1.529
3	3.68	0.360	14	3.52	-0.050
4	4.69	-0.050	15	2.90	-0.255
5	12.45	-0.700	16	6.44	-0.196
6	14.00	-1.005	17	12.45	3.000
7	0.00	-0.082	18	3.68	3.000
8	2.90	-0.010	19	1.00	3.000
9	14.00	-1.420	20	5.07	3.000
10	0.00	-0.255	21	5.07	-0.082
11	3.00	-0.255	22	6.44	3.000

离子(V³⁺、VO⁺、VOH²⁺)和四价钒阳离子(VO²⁺)的优势区域位置与大小基本相同,说明总钒浓度对各价态单核离子影响不大,但五价钒阳离子(VO₂⁺)的优势区域显著减小.随着总钒浓度的增加,钒开始生成多核阴离子,其聚集态随溶液 pH 改变而改变.在高电势区域,强碱性介质中,五价钒阴离子均以 VO₄³⁻形式存在.随着酸度的增强,在相同的 E、pH 条件下, $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系中存在的 HVO₄²⁻和 H₂VO₄⁻优势区域(图 2^[16])被 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系中的 HV₂O₇³⁻和 V₄O₁₂⁴⁻的优势区域取代.随着酸化的进一步加强,单核阴离子向生成双核阴离子的反应方向进行,双核阴离子向生成多核阴离子的反应方向进行,钒酸根离子向生成钒酸氢根离子的方向进行,说明质子化作用可促进聚合反应的发生.在相同电势和强酸性条件下,图 1 中发生聚合反应,

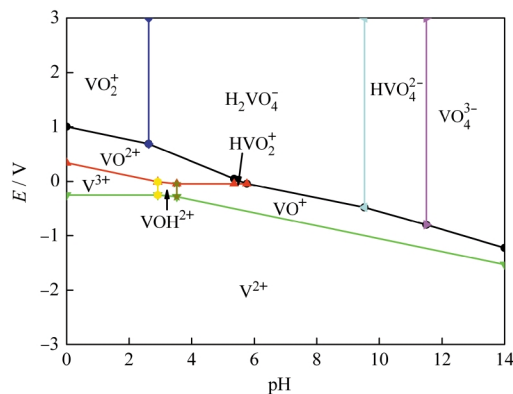


图 2 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图^[16]

Fig.2 Predominance diagram of dissolved species in the V-H₂O system at $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[16]

而图 2 没有,说明高浓度是促使聚合反应发生的另一个因素.正是因为质子化作用和聚合作用,使得体系在 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,原 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下存在的 HVO₄²⁻、H₂VO₄⁻、H₃V₂O₇⁻、V₂O₇⁴⁻和 V₁₀O₂₈⁶⁻的优势区域不再存在.已质子化的单核钒酸根阴离子 HVO₄²⁻和 H₂VO₄⁻可发生聚合反应生成 HV₂O₇³⁻; V₂O₇⁴⁻和 V₁₀O₂₈⁶⁻分别发生质子化作用生成 HV₂O₇³⁻、HV₁₀O₂₈⁵⁻和 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻; H₃V₂O₇⁻因质子化程度过高,在较高总钒浓度下易聚合生成 V₄O₁₂⁴⁻.

2 V-H₂O 体系 Pourbaix 图

25 °C 时, $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-H₂O 体系可能存在的固相为 V、VO、V₂O₃、V₂O₄、V₆O₁₃ 和 V₂O₅^[13,19-21],体系的固液和固固平衡反应方程见表 3.

由表 3 中反应式(1)–(19),与固相平衡的可能溶解组分为 V²⁺、V³⁺、VOH²⁺、VO⁺、VO²⁺、VO₄³⁻、H₂VO₄⁻、HVO₄²⁻、VO₂⁺、H₃V₂O₇⁻、H₂V₁₀O₂₈⁴⁻、HV₁₀O₂₈⁵⁻、V₄O₁₂⁴⁻和 HV₂O₇³⁻,联立平衡方程式,以浓度比较法原理作为判断依据,对方程组编程求解,绘得 25 °C, $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, E 为 -3 – 3 V, pH 为 0–14 范围内的 V-H₂O 体系 Pourbaix 图,见图 3.图中关键点的数据见表 4.与 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 Pourbaix 图(图 4^[16])比较发现, $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 Pourbaix 图无 V₂O₅ 固相区,含有两个液相区(I 和 II),之间由含混合价态的物质 V₆O₁₃ 隔开.

对比液相区 I 和 III,均含有相同的溶解组分(V²⁺、V³⁺、VOH²⁺、VO⁺、VO²⁺、VO₄³⁻、H₂VO₄⁻和 HVO₄²⁻);随 $c_{T(V)}$ 的减小,对应低价态(II、III、IV)钒的各固相稳定区域均相应地减小,液相稳定区域增大,与文献结

表 3 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系的固液平衡反应
Table 3 Equilibrium reactions between solid and dissolved species in V-H₂O system at $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Index	Equilibrium reaction	Index	Equilibrium reaction
(1)	$V=V^{2+}+2e^{-}$	(14)	$V_2O_5+2H_2O=H_3V_2O_7+H^{+}$
(2)	$V^{2+}+H_2O=VO+2H^{+}$	(15)	$5V_2O_5+3H_2O=H_2V_{10}O_{28}+4H^{+}$
(3)	$2V^{3+}+3H_2O=V_2O_3+6H^{+}$	(16)	$5V_6O_{13}+19H_2O=3H_2V_{10}O_{28}+32H^{+}+20e^{-}$
(4)	$2VOH^{2+}+H_2O=V_2O_3+4H^{+}$	(17)	$5V_6O_{13}+19H_2O=3HV_{10}O_{28}^{5-}+35H^{+}+20e^{-}$
(5)	$2VO^{+}+H_2O=V_2O_3+2H^{+}$	(18)	$2V_6O_{13}+10H_2O=3V_4O_{12}+20H^{+}+8e^{-}$
(6)	$2V^{2+}+3H_2O=V_2O_3+6H^{+}+2e^{-}$	(19)	$V_6O_{13}+8H_2O=3HV_2O_7+13H^{+}+4e^{-}$
(7)	$V_2O_3+2H^{+}=2VO^{2+}+H_2O+2e^{-}$	(20)	$V+H_2O=VO+2H^{+}+e^{-}$
(8)	$V_2O_3+5H_2O=2VO_4^{3-}+10H^{+}+4e^{-}$	(21)	$2VO+H_2O=V_2O_3+2H^{+}+2e^{-}$
(9)	$2VO^{2+}+2H_2O=V_2O_4+4H^{+}$	(22)	$V_2O_3+H_2O=V_2O_4+2H^{+}+2e^{-}$
(10)	$V_2O_4+4H_2O=2H_2VO_4+4H^{+}+2e^{-}$	(23)	$3V_2O_4+H_2O=V_6O_{13}+2H^{+}+2e^{-}$
(11)	$V_2O_4+4H_2O=2HVO_4+6H^{+}+2e^{-}$	(24)	$V_6O_{13}+2H_2O=3V_2O_5+4H^{+}+4e^{-}$
(12)	$2VO_2+H_2O=V_2O_5+2H^{+}$	(25)	$V_2O_4+H_2O=V_2O_5+2H^{+}+2e^{-}$
(13)	$2VO^{2+}+3H_2O=V_2O_5+6H^{+}+2e^{-}$		

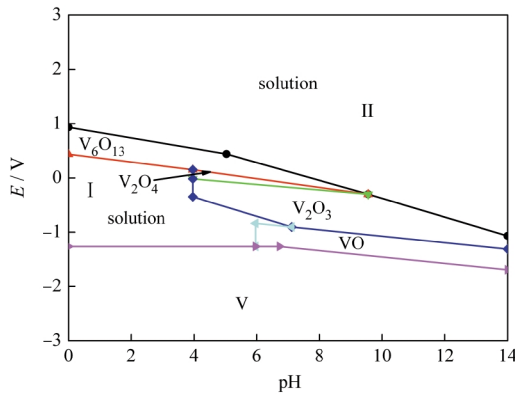


图3 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系 Pourbaix 图
Fig.3 Pourbaix diagram of the V-H₂O system at $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

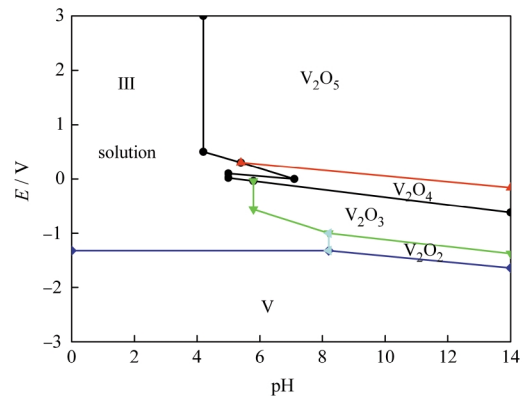


图4 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系 Pourbaix 图^[16]
Fig.4 Pourbaix diagram of the V-H₂O system at $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[16]

表4 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系 Pourbaix 图关键点数据

Table 4 Values of key points in the Pourbaix diagram of the V-H₂O system at $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

No.	pH	E/V	No.	pH	E/V	No.	pH	E/V
1	0.00	0.930	6	3.96	-0.020	11	14.00	-1.693
2	5.04	0.440	7	14.00	-1.312	12	5.96	-0.837
3	9.56	-0.30	8	3.96	0.150	13	5.96	-1.264
4	14.00	-1.070	9	7.12	-0.905	14	0.00	-1.264
5	0.00	0.435	10	3.96	-0.350	15	6.73	-1.264

论^[16]相同。

液相稳定区 II 主要含有 VO_2^+ 、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 、 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 和 $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ ，与液相 III 比较发现，总钒浓度较高时，五价钒酸根阴离子主要以双核或多核钒酸根离子形式存在。在 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，不存在 V_2O_5 固相区可能是因为 V_2O_5 为两性氧化物，液相发生聚合反应和质子化反应， V_2O_5 生成多核钒酸根阴离子。根据热力学计算，当总钒浓度继续增加， V_2O_5 固相又将出现，并随总钒浓度的增加而增大。

3 结论

运用浓度比较法绘制了 25 °C 时 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图和 Pourbaix 图。对比低浓度优势区域图时发现，总钒浓度的大小对钒阳离子的优势区域影响不大，但对钒酸根阴离子的优势区域影响明显。随着总钒浓度的增加和酸化程度的逐步加强，钒酸根单核阴离子向生成双核阴离子的反应方向进行，双核阴离子向生成多核阴离子的反应方向进行，钒酸根离子向生成钒酸氢根离子的方向进行。对比低浓度 Pourbaix 图可见，当 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，液相区发生了分离，且 V_2O_5 固相区消失，出现了混合价态物质 V_6O_{13} 的相区。

References

- Luo, Y. J. The series of inorganic chemistry. Section VIII: Vanadium family. Beijing: Science Press, 1998: 177-245 [罗裕基. 无机化学丛书. 第八卷: 钒分族. 北京: 科学出版社, 1998: 177-245]
- Ji, Y. B.; Tong, X.; Ye, G. H. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2007: 10 [姬云波, 童雄, 叶国华. 国外金属矿选矿, 2007: 10]
- Liao, S. M.; Bo, T. L. Vanadium metallurgy in foreign countries. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 60-150 [廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 60-150]
- Chen, Y. F. *Chemical Industry Times*, 2005, 19: 29 [陈永富. 化工时刊, 2005, 19: 29]
- Zhang, Y. H. *Guangdong Chemical Industry*, 2006, 33: 77 [张蕴华. 广东化工, 2006, 33: 77]
- Zeng, Y.; Ni, S. J.; Zhang, C. J. *Advance in Earth Sciences*, 2004, 19: 472 [曾英, 倪师军, 张成江. 地球科学进展, 2004, 19: 472]
- Ding, M. G.; Zeng, Y.; Sun, S. L. *World Sci-Tech R & D*, 2005, 27: 20 [丁明刚, 曾英, 孙世林. 世界科技研究与发展, 2005, 27: 20]
- Li, H. Q. Wet metallurgy. Changsha: Central South University Press, 2002: 38-62 [李洪桂. 湿法冶金学. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 38-62]
- Angus, J. C.; Angus, C. T. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132: 1014
- Angus, J. C.; Lu, B.; Zappia, M. J. *J. Appl. Electrochem.*, 1987, 17: 1
- Kelsall, G. H.; Thompson, I.; Francis, P. A. *J. Appl. Electrochem.*,

- 1993, **23**: 417
- 12 Ferguson, J. F.; Gavic, J. *Water Research Pergamon Press*, **1972**, **6**: 1259
- 13 Luo, R. T. *Hydrometallurgy*, **1987**, **17**: 177
- 14 Tromans, D. J. *Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: L42
- 15 Liang, C. H.; Huang, L. B.; Hu, X. Q. *Corrosion Science and Protection Technology*, **2006**, **18**: 157 [梁成浩, 黄乃宝, 扈显琦. 腐蚀科学与防护技术, **2006**, **18**: 157]
- 16 Wu, J. M.; Zeng, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1411 [吴进明, 曾 英. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1411]
- 17 Yi, Q. F.; Zhao, H. G.; Liu, X. P.; Shi, H. W.; Song, H. F. *J. Xiangtan Min. Inst.*, **2002**, **17**: 51 [易清风, 赵红钢, 刘小平, 史红文, 宋和付. 湘潭矿业学院学报, **2002**, **17**: 51]
- 18 Yi, Q. F. With the balance principal draw potential-pH diagram. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 67-86 [易清风. 用同时平衡原理绘制综合平衡电势-pH图. 北京: 化学工业出版社, 2003: 67-86]
- 19 Lang's chemistry handbook. Trans. Shang, J. F.; Cao, S. J.; Xin, W. M.; Zheng, F. Y.; Lu, X. M.; Lin, S. Q. Beijing: Science Press, 1991, chapter 6: 17-20 [兰氏化学手册. 尚久方, 操时杰, 辛无名, 郑飞勇, 陆晓明, 林少清译. 北京: 科学出版社, 1991, chapter 6: 17-20]
- 20 Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics. Florida: CRC Press, 2004: 5-86
- 21 Milazzo, G.; Caroli, S. Tables of standard electrode potentials. Trans. Wu, W. C.; Feng, H. Q.; Wu, K. Z. Beijing: Science Press, 1991: 234-239 [标准电极电位数据手册. 吴维昌, 冯洪清, 吴开治译. 北京: 科学出版社, 1991: 234-239]