

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

石煤提钒先进工艺 及污染防治评价理论与方法

张一敏 等著



科学出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

石煤提钒先进工艺 及污染防治评价理论与方法

张一敏 等 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书通过系统分析石煤提钒行业工艺技术及污染治理现状,在建立系统理论和科学评价方法的基础上,提出了石煤提钒行业先进工艺及污染防治技术,以及可行性先进技术及污染防治政策路线,为石煤提钒行业向短流程、大规模、低成本、无污染清洁生产,以及政府、行业规范管理提供了技术支持和政策保障。

本书可作为从事该领域研究和管理人员的参考书,亦可作为从事矿物加工工程、环境工程、提取冶金等相关人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石煤提钒先进工艺及污染防治评价理论与方法/张一敏等著. —北京:科学出版社, 2015. 11

ISBN 978-7-03-046239-8

(环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书)

I. ①石… II. ①张… III. ①石煤-提钒-生产工艺②石煤-提钒-有色金属冶金-污染防治 IV. ①TF841.3②X758

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 264670 号

责任编辑:霍志国/责任校对:韩 杨

责任印制:徐晓晨/封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 11 月 第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 11 月第一次印刷 印张:9

字数:200 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“丛书”编著委员会

顾 问：吴晓青

组 长：刘志全

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

序 言

我国作为一个发展中的人口大国，资源环境问题是长期制约经济社会可持续发展的重大问题。党中央、国务院高度重视环境保护工作，提出了建设生态文明、建设资源节约型与环境友好型社会、推进环境保护历史性转变、让江河湖泊休养生息、节能减排是转方式调结构的重要抓手、环境保护是重大民生问题、探索中国环保新道路等一系列新理念新举措。在科学发展观的指导下，环境保护工作成效显著，在经济增长超过预期的情况下，主要污染物减排任务超额完成，环境质量持续改善。

随着当前经济的高速增长，资源环境约束进一步强化，环境保护正处于负重爬坡的艰难阶段。治污减排的压力有增无减，环境质量改善的压力不断加大，防范环境风险的压力持续增加，确保核与辐射安全的压力继续加大，应对全球环境问题的压力急剧加大。要破解发展经济与保护环境的难点，解决影响可持续发展和群众健康的突出环境问题，确保环保工作不断上台阶出亮点，必须充分依靠科技创新和科技进步，构建强大坚实的科技支撑体系。

2006年，我国发布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》（以下简称《规划纲要》），提出了建设创新型国家战略，科技事业进入了发展的快车道，环保科技也迎来了蓬勃发展的春天。为适应环境保护历史性转变和创新型国家建设的要求，原国家环境保护总局于2006年召开了第一次全国环保科技大会，出台了《关于增强环境科技创新能力的若干意见》，确立了科技兴环保战略；2012年，环境保护部召开第二次全国环保科技大会，出台了《关于加快完善环保科技标准体系的意见》，全面实施科技兴环保战略，建设满足环境优化经济发展需要、符合我国基本国情和世界环保事业发展趋势的环境科技创新体系、环保标准体系、环境技术管理体系、环保产业培育体系和科技支撑保障体系。几年来，在广大环境科技工作者的努力下，水体污染控制与治理科技重大专项实施顺利，科技投入持续增加，科技创新能力显著增强；现行国家标准达1300余项，环境标准体系建设实现了跨越式发展；完成了100余项环保技术文件的制修订工作，确立了技术指导、评估和示范为主要内容的管理框架。环境科技为全面完成环保规划的各项任务起到了重要的引领和支撑作用。

为优化中央财政科技投入结构，支持市场机制不能有效配置资源的社会公益研究活动，“十一五”期间国家设立了公益性行业科研专项经费。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《规划纲要》和《国家环境保护科技发展规划》确定的重点领域和优先主题，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”以来，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目439项，涉及大气、水、生态、土壤、固废、核与辐射等领域，共有包括中央

级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，提出了一系列控制污染和改善环境质量的技术方案，形成一批环境监测预警和监督管理技术体系，研发出一批与生态环境保护、国际履约、核与辐射安全相关的关键技术，提出了一系列环境标准、指南和技术规范建议，为解决我国环境保护和环境管理中急需的成套技术和政策制定提供了重要的科技支撑。

为广泛共享“十一五”以来环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，可以说是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，为探索中国环保新道路提供有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

吴晓青

2011年10月

前 言

石煤,即含钒页岩,是我国一种独特的优势钒资源。目前,已探明的石煤矿石储量为 6.188×10^{10} t,总钒量达 1.18×10^8 t,占我国 V_2O_5 总储量的 87%,超过世界其他国家和地区钒的总储量。

鉴于钒优良的合金性能和催化作用,被广泛应用于冶金、国防、宇航、新能源等高端领域,是各发达国家争相拥有的重要战略储备资源。随着国民经济的快速发展和在高科技中的广泛应用,对钒的需求量越来越大,全球钒产品每年以 30% 的速度递增。预计未来 20 年,市场对钒的需求总体呈快速上升趋势,市场前景广阔。

毋庸置疑,对石煤提钒高效、先进工艺技术的开发理应受到高度重视。自 2000 年起,国内先后出现了如石煤空白焙烧工艺、低钠焙烧工艺、复合氧化焙烧工艺等提钒技术。上述技术,在环境保护上较之传统提钒技术有了显著提高,但几乎所有提钒工艺生产过程中,仍然不可避免地产生大量组分复杂的污染物。例如,以原矿 V_2O_5 品位 0.8% 计,每生产 1t 高纯 V_2O_5 将产生含 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 VO_3^- 、铬、砷、镉等有害离子的废水 300t,含 HCl、 Cl_2 、 SO_2 的烟气 20 万 m^3 ,提钒尾渣 220t。这些污染源若不进行环保约束,必然会造成严重的环境后果。

但令人遗憾的是,到目前为止,我国尚无针对有关石煤提钒行业先进工艺及污染防治技术的评价体系,亦缺乏支持评价体系建设的相应理论与方法。国内现行种类多样的石煤提钒工艺和污染防治技术无法给予系统可行的科学评价,各地含钒石煤开发项目的立项和环境评价亦无统一有效的评价依据。更为严重的是,由于科学评价体系的缺失,致使无法实现切实可行的行业监督管理,行业中产生的一系列环境问题不能彻底解决,甚至使得落后的提钒工艺技术死灰复燃,上述状况已成为制约我国含钒石煤资源高效开发利用以及行业可持续发展的瓶颈。

为促进提钒行业的有序发展,引导我国石煤资源科学、合理、绿色开发利用,2010 年 6 月,国家环保部批准了“提钒行业先进工艺及污染防治技术评估研究”环保公益性行业科研专项项目(编号:201009013),这为在我国首次开展石煤提钒行业先进工艺及污染防治技术评价研究,以及评价体系理论方法的建立提供了重要支持。

本书通过系统分析石煤提钒行业工艺技术及污染治理现状,在建立系统理论和科学评估方法的基础上,合理评价出石煤提钒行业先进工艺及污染防治技术。并以此提出可行性先进技术及污染防治政策建设路线,为石煤提钒行业向短流程、大规模、低成本、无污染清洁生产,以及政府、行业规范管理提供了技术支持和政策保障。

全书包括石煤提钒行业发展现状,石煤提钒行业先进工艺评价,典型提钒工艺评估及先进工艺确定,提钒行业污染防治技术评价体系的研究与建立,石煤提钒行业污染防治技术以及行业政策建设等,旨在建立一个从理论、方法到实践的完整石煤提钒

先进工艺及污染防治技术评价体系。

本书在得到国家环保部支持的同时，还得到了国家“十二五”科技支撑计划重点项目（2011BAB05B00）资助。

本书由张一敏任主著，蔡俊雄、刘涛任副主著，李佳、黄晶、包申旭、凌海波参著，全书最后由张一敏统稿、修改和审定。

作 者

2015 年 8 月于武汉

目 录

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书序言

前言

第 1 章 石煤提钒行业的发展	1
1.1 含钒石煤及钒资源	1
1.1.1 钒及钒资源概述	1
1.1.2 含钒石煤概述	9
1.2 我国石煤提钒行业概况	14
1.2.1 国内石煤提钒行业发展	14
1.2.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求	14
1.2.3 国内石煤提钒主体企业及生产规模	15
1.3 石煤提钒行业主要生产工艺	17
1.3.1 石煤提钒生产工艺简介	17
1.3.2 火法-湿法联合工艺	18
1.3.3 湿法工艺	27
1.4 石煤提钒行业污染防治技术	27
1.4.1 石煤提钒工艺的排污节点、排污方式及特征污染物	27
1.4.2 主要污染物总排放量及污染防治重点	31
1.4.3 石煤提钒行业主体污染防治技术及发展	32
1.5 石煤提钒行业发展	34
第 2 章 石煤提钒行业先进工艺评价指标体系建立及筛选	37
2.1 石煤提钒行业先进工艺评价指标体系构建	37
2.1.1 技术评价指标体系选取原则	37
2.1.2 评价指标层次结构的确立	38
2.1.3 构建评价指标体系	39
2.1.4 指标体系分析	39
2.2 指标体系标准的确定	43
2.2.1 标准等级的确定	43
2.2.2 标准值编制方法及依据	44
2.2.3 指标具体标准值确定方法	45
2.3 含钒页岩提钒行业先进工艺评估方法构建	50
2.3.1 评估方法的选取	50
2.3.2 含钒页岩提钒行业先进工艺评估方法的步骤	54

第3章 典型提钒工艺评估及先进工艺确定	60
3.1 典型工艺选取	60
3.1.1 原生型石煤双循环氧化焙烧工艺	61
3.1.2 氧化型石煤直接酸浸工艺	62
3.1.3 氧化型石煤低钠焙烧水浸工艺	64
3.1.4 传统平窑钠化焙烧水浸工艺	65
3.2 工艺指标现场验证体系设计及指标数据选取	66
3.2.1 现场验证体系设计	66
3.2.2 测试指标验证方法	67
3.3 现场验证方案	73
3.4 典型工艺评估及先进工艺确定	73
3.4.1 原生型石煤双循环氧化焙烧工艺流程实例评估结果	73
3.4.2 氧化型石煤直接酸浸工艺流程实例评估结果	76
3.4.3 氧化型石煤低钠焙烧水浸工艺流程实例评估结果	80
3.4.4 传统平窑钠化焙烧水浸工艺流程实例评估结果	84
第4章 提钒行业污染防治技术评价体系研究与建立	90
4.1 污染防治技术评估体系概述	90
4.2 石煤提钒行业污染防治技术评估体系的建立	90
4.2.1 建立石煤提钒行业污染防治技术评估体系的必要性	90
4.2.2 石煤提钒行业污染防治技术评估方法的选取	91
4.2.3 评估指标体系的构成	92
4.2.4 评估指标的定义	93
4.2.5 技术评估指标的评分标准	95
4.2.6 技术评估指标的权重设计	95
4.3 污染防治最佳可行技术的筛选和评估原则	96
4.4 污染防治最佳可行技术评估	97
4.4.1 石煤提钒行业废气治理最佳可行技术评估	97
4.4.2 石煤提钒行业废水治理最佳可行技术评估	103
4.4.3 构建石煤提钒行业污染防治最佳可行技术	106
第5章 石煤提钒行业污染防治技术	107
5.1 大气污染治理最佳可行技术	107
5.1.1 颗粒污染物治理最佳可行技术	107
5.1.2 气态污染物治理最佳可行技术	110
5.2 废水治理最佳可行技术	112
5.2.1 石灰-混凝沉淀法	112
5.2.2 石灰中和沉淀法	113
5.2.3 蒸发浓缩处理技术	114
5.3 固体废物处理处置最佳可行技术	115

5.4 最佳环境管理实践	115
5.4.1 一般管理要求	115
5.4.2 大气污染防治最佳环境管理实践	116
5.4.3 水污染治理最佳环境管理实践	116
5.4.4 固体废物治理及利用最佳环境管理实践	116
5.4.5 噪声防治最佳环境管理实践	117
第6章 政策建设	118
6.1 石煤提钒行业污染防治技术政策建议	118
6.1.1 总则	118
6.1.2 原辅料选择与生产过程污染控制技术	119
6.1.3 大气污染防治	119
6.1.4 水污染防治	120
6.1.5 固体废物处置与综合利用	121
6.1.6 二次污染防治	121
6.1.7 鼓励研发与推广的新技术	121
6.1.8 运行管理	122
6.1.9 监督管理	123
6.2 石煤提钒行业污染控制政策建议	123
6.2.1 政策	123
6.2.2 环境立法	125
6.2.3 技术体系	126
参考文献	128

第 1 章 石煤提钒行业的发展

1.1 含钒石煤及钒资源

1.1.1 钒及钒资源概述

1. 钒的性质

钒的原子序数是 23，位于元素周期表的第四周期第五副族（VB 族），是一种过渡元素，原子量 50.941。钒的密度为 6110kg/m^3 ，熔点 1887°C ，沸点 3377°C ，属于高熔点的稀有金属。纯钒的外观呈现亮白色，具有良好的可塑性和可锻造性，常温条件下即可制成片状、拉丝或制成金属箔。其热传导性能与铁相似，电阻较大，具有很强的硬度，呈弱顺磁性，线膨胀系数较小。密度介于钛铁之间，与钢接近，钒的弹性模量也与钢相近，因而钒被视为一种新型结构材料。

钒的纯度直接影响钒的力学性能，而钒原子的电子结构直接决定了钒的化学性质。钒的外层电子结构为 $3d^3 4s^2$ ，因而可以形成 +2、+3、+4、+5 价氧化态的化合物，这与其他副族元素的化学性质相似。而最高氧化态五价钒的化合物比其他价态化合物稳定，主要是受其原子结构影响。

五价钒具有氧化性，而低价氧化态的钒则具有还原性，且价态越低还原性越强。所以 V^{2+} 和 V^{3+} 是强还原剂。不同氧化态的钒在酸性溶液中具有不同的电势（ E_A^0 ），如图 1-1 所示。

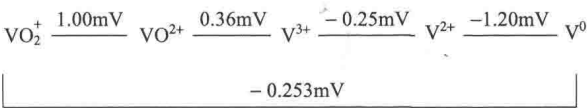


图 1-1 不同氧化态的钒在酸性溶液中具有不同的电势

不同氧化态的钒离子在水溶液中呈现出不同的颜色，如 V^{2+} 在水溶液中呈现紫色，而 V^{3+} 则呈现绿色， VO^{2+} 呈现蓝色， VO_2^+ 呈现浅黄色或深黄色。因此可以根据离子颜色的不同，来判断水溶液中钒离子处于何种价态。因而对于低浓度的含钒溶液来说，

采用比色法可以较为准确地测量溶液中钒的浓度。

不同价态的钒离子易于与多种配位体形成不同的络合物。例如， VO^{2+} 离子能与 F^- 、 SCN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等形成络合物； VO_2^+ 能与磷酸、硫化氢等形成络合物； V^{3+} 离子能与 SCN^- 、 CN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 F^- 等形成络合物。

钒同其他过渡金属类似，价态可变且可与其他配位体结合而生成络合物，因而钒有多种化合物。钒在常温条件下化学性质稳定，但在 600°C 以上时，钒能与碳、氧、氯、氮、硅、溴等多种非金属元素反应，形成含钒化合物，可以从低价氧化物不断氧化为高价氧化物，直到最高价的氧化物 V_2O_5 。

钒具有较强的抗腐蚀性能，不仅可以抗非氧化性酸，亦可以抗碱溶液的侵蚀。在室温下除了氢氟酸能与钒缓慢反应外，其他氢卤酸与钒均不起反应。热的浓硫酸、氯酸、硝酸和王水等氧化性酸能与钒反应生成钒酸。在空气存在下金属钒能溶解于熔融的碱、碱金属碳酸盐和硝酸盐，并生成相应的钒酸盐。

可以通过 V_2O_5 与不同的还原剂（如 C 、 H_2 、 CO 等）反应而制取不同的含钒氧化物： VO 、 V_2O_3 、 V_2O_4 和 V_2O_5 。各种含钒氧化物的性质不同：其中 VO 在空气中不稳定，易被氧化成 V_2O_3 ，不溶于水，易溶于酸性溶液；而 V_2O_3 可在空气中发生氧化， V_2O_3 既不溶于水也不溶于碱溶液，可溶于 HF 、 HNO_3 等酸性溶液； V_2O_5 为两性化合物，偏酸性，微溶于水，易溶于强碱性溶液。 VO 和 V_2O_5 溶于酸性溶液分别生成钒盐和 VO_2^+ ，而 V_2O_5 溶于碱液则生成钒酸盐。

2. 钒及钒化合物的应用

金属钒、钒化合物和钒合金被广泛地应用于冶金、化工、宇航、新能源等工业领域，而其中最重要的应用领域在钢铁工业。

（1）钒在钢铁工业中的应用

钒在钢铁工业中的应用主要是作为合金添加剂，钒在碳素钢、高强度低合金钢、合金钢中的用量比例分别为 20%，25%，20%。在其他钢中的用量比例约为 15%。由此可见，钒在钢铁工业中的用量巨大，因而钢铁产量的变化对钒的需求起相当重要的作用，即钢铁行业的兴衰决定了钒工业的命运。

钒添加到钢中的主要作用是提高钢的强度、韧性和耐磨耐腐蚀的性能，钒在钢中所起的作用主要是细化钢的组织 and 晶粒，提高晶粒粗化温度，从而降低钢的过热敏感性，提高钢的强度和韧性。在高温时把钒溶入奥氏体能增加钢的淬透性。此外，钒能

增加淬火钢的回火稳定性,并产生二次硬化效应。钒作为强的碳化物形成元素和沉淀硬化剂,在高温下有较好的强度和抗冲击、耐腐蚀和可焊性。例如在钢中加入 0.1% 的钒,就可以使 1t 低钒合金钢当 1.4t 普通钢用。

(2) 钒在化工行业中的应用

钒及钒化合物作为催化剂用于一些重要的化学工业生产中,早在 1900 年,就开始用 V_2O_5 作催化剂来生产硫酸,使 SO_2 氧化成 SO_3 的转化率达到 84%。钒催化剂需载体(硅酸或硅酸镁)和助催化剂(硫酸钾),含 V_2O_5 约 7%。 V_2O_5 作为催化剂可用于生产尼龙,在石油工业中也是重要的催化剂。 V_2O_5 作为催化剂比铂具有更长的使用寿命,而且价格更为低廉, V_2O_5 催化活性也大于铂催化剂,且对大多数毒性物质具有更好的稳定性。

由于钒的各种氧化物及钒酸盐的颜色不同,玻璃和陶瓷工业常用钒化合物作染色剂,得到不同颜色的产品。在玻璃中添加氧化钒可以得到具有防辐射吸收紫外线作用的特殊用途的玻璃。

(3) 钒在有色金属与合金中的应用

20 世纪 60 年代,含钒合金开始被广泛使用。在钛合金中,最主要的两种是 Ti-6Al-4V (含 4%V) 合金和 Ti-8Al-Mo-V 合金,目前全世界约有 10% 的钒应用于生产含钒合金,而其中 50% 左右用于生产 Ti-6Al-4V 的棒材和板材。这是由于 Ti-6Al-4V 产品性能较好,不但强度好,延展性能亦优良。其广泛应用于航空航天、核工业等领域。这些合金用于制造喷气式飞机的发动机、火箭发射机机壳和高速飞行器的骨架等,已经是不可替代的优质材料。对于非宇航行业,含钒合金凭着具有较高的热导性能以及较低的膨胀系数,用于核反应堆的包套材料。开发的主要钒合金是 LiV-Cr-TiSi (含 0.15%Cr, 20%Ti 和 $<1\%$ 的 Si) 系列,其中最有意义的含钒合金是 V-5Ti-5Cr。钒也可以加入到其他合金中,以增强产品的强度和延展性。

(4) 钒在电池行业中的应用

全钒氧化还原液流式电池 (vanadium redox battery, VRB),是由澳大利亚新南威尔士大学的 Marria Kazacos 于 1985 年提出的。经过了二十余年的发展,钒电池技术已经逐渐趋于成熟。钒电池与传统的蓄电池相比具有明显优势,如浓差极化小、占用空间小、电池使用寿命长、各个单体电池均匀性好、维护相对容易、活性溶液可循环使

用、不污染环境等，可实现瞬时充电与大容量。目前钒电池主要应用在电网调节、太阳能、风能的蓄能等方面，是目前最有可能部分取代铅酸蓄电池的理想电源。

(5) 钒在医药行业中的应用

钒是人体必需的微量元素之一，其生物学功能十分复杂，钒对生物体的生长发育、肾脏、心血管、钠钾泵及生理代谢等均起到重要的作用。1980 年发现钒在体外的类胰岛素作用由此引起了国内外学者的高度关注。钒不仅可以抗糖尿病，同时还可以在在一定程度上治疗和控制糖尿病的并发症。钒还可以改善心脏功能，并对受胰岛素抵抗所导致的高血压有明显的治疗作用，在钒的作用下，肾功能可以得到一定恢复，而且有助于白内障的恢复。

3. 钒资源概况

(1) 世界钒资源概况

钒元素在地壳中的丰度是 0.135‰，约占地壳总元素含量的 0.02‰。比锌、铜、镍、锡、铅、锑在地壳中的含量还要高。钒的资源主要来自于含钒的矿石及含钒废料。

钒在自然界中分布较为分散，主要是由于钒具有多种氧化态，能形成各种阴离子和阳离子，并可与其他元素结合在一起形成多种化合物，在矿石形成过程中被分散开来，因此无单独的钒矿床。在含钒矿物中，往往有多种伴生元素，如铁、锌、钛、铀、铅、钼、铜、铝等。有的含钒矿物是与碳质矿、磷矿等共生。因而在对含钒矿物进行开采时，钒常作为共生产品或副产品而回收。另外，从石油、飞灰和废催化剂中也能回收少量的钒。目前世界上发现的含钒矿物达 70 余种，其中只有少数的矿物具有经济价值。一些主要的钒矿资源及其产地见表 1-1（该统计未计入中国的含钒石煤）。

表 1-1 主要的钒矿资源及其产地

矿物名称	颜色	分子式	主要产地
钒钛磁铁矿	黑灰	[Fe (Fe,V) ₂ O ₄] 或 FeO · TiO ₂ · FeO · (Fe,V) ₂ O ₃	南非、俄罗斯、中国、美国、芬兰等
钒钾铀矿	黄	K ₂ O · 2U ₂ O ₃ · V ₂ O ₅ · 3H ₂ O	美国
钒云母	棕	2K ₂ O · 2Al ₂ O ₃ (Mg, Fe) O · V ₂ O ₅ · 10SiO ₂ · 4H ₂ O	美国
绿硫钒矿	深绿	V ₂ S _n (n=4~5)	秘鲁
硫钒铜矿	赤褐	2Cu ₂ SV ₂ S ₆	澳大利亚、美国
方硫铁钒矿	黄	(Fe, Ni, V) S ₂	秘鲁

续表

矿物名称	颜色	分子式	主要产地
磷酸盐钒矿		$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Cl}, \text{OH}); \text{VO}_4^{3-}$ 取代 PO_4^{3-}	美国
钒铅矿	红棕	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	墨西哥、美国、纳米比亚
钒铅锌矿	樱红	$(\text{Pb}, \text{Zn})(\text{OH})\text{VO}_4$	纳米比亚、墨西哥、美国
铜钒铅锌矿	绿棕	$4(\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	纳米比亚、墨西哥、美国

钒钛磁铁矿 $[\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2\text{-FeO}(\text{Fe}, \text{V})_2\text{O}_3]$ 是一种钒与铁、钛共生的磁性铁矿资源。虽然钒钛磁铁矿中钒含量较低 [一般为 $\omega(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.2\% \sim 2.7\%$]，但其储量巨大，分布广泛，南非的布什维尔德、俄罗斯的乌拉尔地区、芬兰的奥坦梅基等地区都有不同品位的钒钛磁铁矿，此外，澳大利亚、加拿大、挪威、瑞典、美国、中国、新西兰、波兰、智利、巴西、印度、菲律宾等国家都有钒钛磁铁矿。

钒钾铀矿主要蕴藏在美国科罗拉多高原的亚利桑那、犹他、科罗拉多和新墨西哥州四角地区，矿石含量 $\omega(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.5\% \sim 1.5\%$ ，是美国钒生产的主要资源。此外，意大利、墨西哥和土耳其也有此类资源。

钒与铜、铅、锌的硫化物共生的复合钒酸盐矿， $\omega(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.2\% \sim 0.5\%$ ，钒酸盐矿在美国、墨西哥、南非等国家，且主要是与铅、铜、锌的硫化物共生，钒酸盐矿的矿床规模较小，而且钒酸盐矿中钒品位也相对较低。

美国犹他、爱达荷、蒙大拿和怀俄明州的磷酸盐矿石中 $\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 24\% \sim 32\%$ ， $\omega(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.5\% \sim 1.5\%$ 。该地区使用磷酸盐矿石生产磷和磷肥时的副产品磷铁可以作为提钒原料，利用磷铁提钒在美国的钒产量中占第二位。

秘鲁的安第斯山脉的铝硫钒矿，曾经是最大的钒矿，但已被开采完毕。此外，铝土矿中也含有少量的钒，在用拜耳法生产氧化铝时，钒可进入铝酸钠溶液并加以回收，意大利、法国、俄罗斯等国家采用此法回收钒。

含钒废催化剂也是重要的钒资源，据统计数据表明，全世界每年产生的含钒废催化剂正以每年 8% 的比例逐年递增。此外，含钒石油燃烧后的飞灰，也已经成为国外提钒的重要原料。

USGS (United States Geological Survey) 2012 年 1 月的最新统计结果表明，全世界钒储量折合金属钒计约为 1400 万 t，总储量基础折合金属钒计约为 3800 万 t。世界钒储量最丰富的国家是中国、俄罗斯、南非和美国，其具体储量见表 1-2（该统计未计入中国的含钒石煤的储量）。

表 1-2 2011 年世界钒储量和储量基础以及矿山产量（金属钒）

国家	储量（万 t）	储量基础（万 t）	矿山产量（万 t）
中国	510	1400	2.30
俄罗斯	500	700	1.50
南非	350	1200	2.00
美国	4.5	400	—
其他国家	—	100	0.15
合计	1400	3800	6.00

（2）中国的钒资源

中国是钒资源储量大国，主要钒资源有钒钛磁铁矿和含钒石煤两大类。钒钛磁铁矿主要集中于四川的攀枝花地区和河北的承德地区；含钒石煤亦称含钒页岩，在我国石煤中钒的储量（以 V_2O_5 计）约有 1.18 亿 t，约占全国钒资源中钒总储量的 87%，广泛分布于国内 20 余个省、市、自治区。

① 钒钛磁铁矿。我国的钒钛磁铁矿主要分布在四川攀枝花、河北承德以及广东兴宁等地区。其中攀枝花地区的钒钛磁铁矿的储量最大，已探明的储量约达 100 亿 t 以上，其中钒储量按 V_2O_5 计算约为 1578 万 t，约占我国钒钛磁铁矿中钒储量的 60% 以上，达到全世界钒储量的 11% 左右。我国钒钛磁铁矿储量居于第二位的是河北承德地区，已探明储量已达到 80 亿 t。承德地区的低品位钒钛磁铁矿中 V_2O_5 的品位为 0.15%~0.25%，而攀枝花地区的平均品位亦仅有 0.26% 左右。

② 含钒石煤。石煤属于低品位的含钒资源，全球范围内 99% 以上的含钒石煤分布于中国，美国、澳大利亚、俄罗斯等其他国家的石煤中 V_2O_5 的总储量仅为 100 万 t 左右。世界上其他国家在工业上开采并利用含钒石煤尚不多见，仅有中国对含钒石煤的进行了工业开采利用。我国含钒石煤资源介绍详见 1.1.2 节。

4. 钒工业及市场

（1）世界钒工业概况

第二次世界大战以后，钒的产量迅速增长，到 1990 年，苏联、南非、美国的钒产量都提高了 10 倍左右，其他国家如芬兰、中国、新西兰、赞比亚、智利、哈萨克斯坦、匈牙利等国的钒产量也都有很大提高，世界钒产量曾经一度达到 45.7kt，但由于市场疲软，其后略有下降。到 20 世纪末，虽然挪威、芬兰等国已经停产，美国也已减