

國外鉕鈦

(第 十 三 輯)

科学技术文献出版社重庆分社

《国外钒钛》(十四辑)预告

本辑收文章29篇。《从钛磁铁矿提取五氧化二钒》一文介绍了各种工艺方法的发展概况,论证和讨论了著名工艺的差别。《钒在溶液中的状况》一文,综述了42篇文献,阐述了钒在溶液中的状态,对钒的生产和科研有一定指导作用。《钒工业评述》介绍了近年钒工业的供求和工业发展等概况。其他8篇关于钒的文章叙述了从钒钛磁铁矿、废催化剂、油焦灰等原料提钒的方法。钛方面的10篇文章,涉及了近年钛工业的供求和技术发展等概况,介绍了钛原料的生产、富集等专利方法,叙述了氯化工艺、钛的提取及钛粉的烧结等。有关钛铁矿及钛磁铁矿选矿方面的文章6篇,分别介绍了有用矿物的综合回收,尾矿利用的效果及新选矿厂投产情况等文献。另有三篇短文介绍了钛-镁企业废盐酸利用及从 FeCl_3 中回收 Cl_2 和 Fe_2O_3 等的情况。

最近即将出版。请注意《科技新书目》预告,亦可直接向重庆2104信箱发行组预订。

国 外 钒 钛 (第十三辑)

中国科学技术情报研究所重庆分所	编 辑
科学技术文献出版社重庆分社	出 版
重庆市市中区胜利路91号	
四川省新华书店重庆发行所	发 行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印 刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 7.375字数: 18万
1980年7月第1版 1980年7月第1次印刷
科技新书目: 164—116 印数: 1700

书号: 15176·419

定价: 0.80元

目 录

钒

低钒铁矿石的处理方法.....	(1)
木斯塔瓦腊矿山使芬兰钒产量倍增.....	(5)
吹炼含钒铁水时钒的状态.....	(9)
用粗钒、 V_2C 和VC作阳极材料电解制造钒.....	(12)
由钛生产废弃物中回收钒.....	(19)
钒的性质.....	(20)
用碳热还原法生产的VC型碳化物阳极提取钒.....	(46)

钛

钛铁矿的富集.....	(51)
用三氯化铁富集钛铁矿.....	(55)
欧洲钛矿物最大的生产者——挪威A/S钛公司的采选工艺.....	(62)
拉波特公司的高效率富集钛铁矿法.....	(67)
在压煮条件下钛铁精矿同浓盐酸相互作用的研究.....	(75)
提高卡奇卡纳尔钛磁铁矿的选矿效率.....	(75)
废钛料的熔盐电解.....	(79)
块状钛铁矿的敞式铝热还原.....	(82)
由二氧化钛还原钛.....	(87)
关于四氯化钛同氧相互作用时所得二氧化钛的结构.....	(87)
还原剂的质量与海绵钛块的均匀性.....	(90)
提高索雷尔渣品位以生产人造金红石.....	(92)
充气酸处理提高钛磁铁矿在浮选前的磨矿效率.....	(97)

耐蚀结构材料.....	(99)
-------------	------

出国考察报告

西德钛白工业.....	(100)
-------------	-------

文摘

钛-镁生产含氟废渣去毒用费经济分析.....	(113)
含金红石页岩的选矿工艺的制定.....	(113)
浸出法制取二氧化钛.....	(114)
钛-锆砂矿磁选的强化.....	(114)
钛铁矿砂矿选矿无废工艺方向之一——高岭土和石英砂的利用.....	(114)
Иршинс 类砂矿钛铁矿砂选矿的尾矿在某些工业部门利用的可能性.....	(115)
风化壳钛铁矿-磷灰石复合矿石选矿工艺流程的实验室扩大试验.....	(115)
沃伦宁矿区某矿床钛铁矿-磷灰石原生矿石选矿工艺.....	(115)
钛-磁铁矿石的选矿工艺流程.....	(115)
物质组成对钛磁铁矿石综合选矿的影响.....	(116)
矿浆预先磁力搅动提高磁铁矿湿式磁选的效率.....	(116)
钛铁矿-锆石-金红石-铬铁矿砂矿的物质组成及分选.....	(116)
提高钛-锆砂矿中铝硅酸盐矿物回收率.....	(116)
用缩尖溜槽选别钛-锆砂矿时矿浆流和矿物富集动力学特征的研究.....	(116)
钛-锆砂矿选矿过程的模拟试验.....	(117)
芬兰 Otanmäen 矿山采用的分选钛铁矿的各种方法.....	(117)

(97)	
(98)	
(98)	
(98)	
(99)	
(99)	
(99)	

低钒铁矿石的处理方法

荻益太郎 等

发明的详细说明

本发明是关于从低钒铁矿石中以高回收率生产生铁和富钒渣处理低钒铁矿石的方法。

以前，钒主要是从含钒铁矿石或者从石油、燃烧煤产生的含钒残渣或从用过的催化剂等中回收的。相反，低钒铁矿石，例如铁矿砂或低钒磁铁矿等都是蕴藏极其丰富的钒资源，由于目前还没有经济地回收钒的方法，这类矿石作为铁矿石仅用于生产铁的目的，贵重的钒资源没有回收就废弃了。

以前从含钒铁矿石中回收钒的方法，是把含钒的铁矿石用还原熔炼炉，例如用电炉冶炼得到含钒铁水，往这种铁水中吹氧，使其中的钒氧化分离，生成含 V_2O_5 约10%以上的钒渣予以回收的。在上述方法中，钒回收经济与否，取决于铁矿石的含钒量，因此，很难经济地从低钒铁矿石中回收钒。例如，在高炉中，使用含钒铁矿砂做一部分炼铁原料，其含钒量颇高，但是将高炉铁水在转炉中吹氧脱碳炼钢而分离出的炉渣，其中钒的品位却极低， V_2O_5 在0.03%以下。钒渣的使用范围是含 V_2O_5 约在10%以上，因此，上述品位的钒渣不能有效利用。再如，在含钒铁矿石例如铁矿砂为主要原料的电炉冶炼中，也由于原料中的钒含量低而不能经济、有利地回收钒。

本发明克服上述技术上的缺点，提供一种处理低钒铁矿石的方法，它能从以前未被看作为钒资源的低钒铁矿石中，在生产生铁的同时以工业方式有效地将钒制成富钒渣予

以回收。它的要点是，将低温还原低钒铁矿石得到的低钒还原铁熔化，分离成铁水和初步富集的钒渣，这是一次钒富集过程；往该富钒渣中添加适量的低钒还原铁或(和)低钒铁矿石后进行强还原得到铁水，再将这种铁水用含氧的气体吹炼制成生铁和钒富渣，此即二次钒富集过程。本发明就是以上述两次钒富集过程为特点的处理低钒铁矿石的方法。

在本发明中作为处理对象的低钒铁矿石，由于原料铁矿石的到手价格高、电力费、人事费等原因，而且含钒量约在0.4%以下，所以一般认为，用以前的方法很难制成钒渣的形式经济地回收钒。

如上所述，本发明是由两段富集过程组成的，即由低温还原低钒铁矿石的一次钒富集过程和向在此过程中得到的初步富集钒渣中添加其它低钒原料进行强还原及吹氧精炼的二次钒富集过程组成，借此两段富集能够从低钒铁矿石在生产生铁的同时，以含 V_2O_5 约10%以上的富钒渣形式高回收率回收钒。现详述如下。

首先，在一次钒富集过程中，用还原炉在大约800—1150℃将上述低钒铁矿石低温还原，只选择性地还原该矿石中的氧化铁，使钒仍以氧化物的形态残留下来，制成低钒还原铁。

接着，在熔化炉中将低钒还原铁熔化，此时氧化物形态的钒不固溶于铁中而溶于炉渣中，然后将铁水与初步富集的钒渣分离。如实例中所示，初步富集的钒渣中的含钒量为原铁矿石中含钒量的几倍。

其次，在二次钒富集过程中，是根据制品富钒渣的用途，往前一过程得到的初步富

集的钒渣中，按照适当比例添加其它低钒原料，即上述的低钒还原铁或（和）任意的低钒铁矿石，然后在还原熔炼炉中强还原，借助强还原使氧化铁还原为生铁，原料中的钒氧化物也大部分被还原，富集固溶于铁水中。接着，用含氧气体吹炼这种固溶了钒的铁水，使固溶的钒氧化并变成渣，再分离成铁和含有钒氧化物的富钒渣。得到的富钒渣含 V_2O_5 大约为10—60%。

因此，本发明关于钒的富集，和以前的方法相比，有以下特点：

(1) 铁矿石中钒的富集分两段进行，在一次富集过程中，制成初步富集的钒渣，其 V_2O_5 含量为原铁矿石的几倍。

(2) 在二次富集过程中，在富集之前，应根据制品富钒渣的用途，把含钒低的原料适量地配入上述初步富集的钒渣中，制成工业上能利用的、 V_2O_5 约为10—60%的富钒渣加以回收。

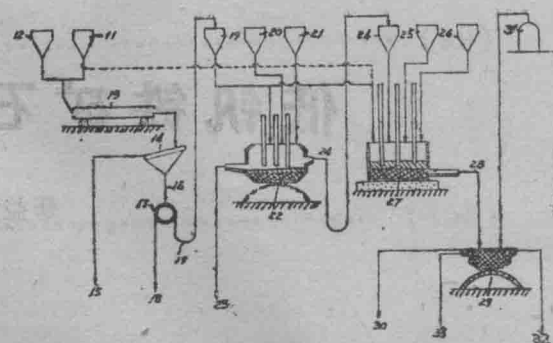
根据这个特点，本发明能从按以前的方法来说不能看作为钒资源的低钒铁矿石中，和以前一样在生产生铁的同时，把钒制成富钒渣，以高回收率工业化有利地予以回收。

下面，通过实际例子对本发明加以具体说明，但本发明并不限于以下的实际例子。

实例1

本实例使用铁矿砂作低钒铁矿石，还原炉使用长32米、内径2米的回转窑，熔化炉使用容量15吨的埃鲁式电弧炉，还原熔炼炉使用3000千伏安的电阻式电炉，吹氧精炼炉使用容量8吨的可倾式前炉，其流程图如附图所示。所用的铁矿砂及回转窑中的还原剂（煤及无烟煤）的化学组成示于表1。

首先，在一次钒富集过程中，往铁矿砂11中适量配入还原剂（煤、无烟煤）12后，供给到回转窑13。在回转窑13中，在温度约800—1150℃时，仅选择性地还原铁矿砂11中的氧化铁后排出炉料。冷却后，将排出物用筛分机14分离成筛上产物15（主要是煤和残余的无烟煤）和筛下产物16。将筛下产物



附图示出了本发明的一个实例的流程图，图中11—铁矿砂；12—还原剂；13—回转窑；14—筛分机；15—筛上产物；16—筛下产物；17—磁选机；18—非磁性物质；19—磁性物质（还原铁矿砂）；20—钢屑；21—熔剂（石灰石）；22—埃鲁式炼钢电炉；23—钢；24—初步富集钒渣；25—焦粉；26—熔剂（石灰石、河砂）；27—电阻式炼铁电炉；28—铁水；29—可倾式前炉；30—炼铁炉渣；31—氧气；32—富钒渣；33—吹氧精炼的生铁

表 1 (%)

	总Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
铁矿砂	58.0	28.5	51.6	9.6	0.46

(%)

还 原 剂	固 定 碳
煤	47.0
无 烟 煤	69.7

16供给磁选机17，分离为非磁性物质18（煤和无烟煤的灰分）和磁性物质19（还原铁矿砂）。这种还原铁矿砂19的化学组成示于表2。

表 2 (%)

总Fe	金属Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	C
70.1	62.5	8.5	1.4	11.6	0.56	1.1

接着，往还原铁矿砂19中配入含铁约20%的钢屑20，供给到埃鲁式电弧炼钢炉22中熔化，此时添加适量的石灰石等熔剂21，调整炉渣的碱度，将钢23和初步富集了钒的炉渣（以下简称钒渣）24分离。每1吨钢水约有500公斤初步富集的钒渣24，原料铁矿石

表 3

(%)

总Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
10.9	14.0	14.6	26.8	8.7	29.3	1.7

中的钒几乎全部富集于此钒渣24中。初步富集的钒渣的化学组成列于表3, 炉渣的 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.84$ 。

如表3所示, V_2O_5 的含量由表1原料铁矿砂中的0.46%提高到初步富集的含钒炉渣中的1.7%, 富集了大约3.7倍。

然后, 在二次钒富集过程中, 将还原铁19、还原剂焦粉25及熔剂石灰石、河砂26分别适量地配入上述的钒渣24中, 供入电阻式炼铁电炉27进行强还原熔炼, 则钒渣24和还原铁矿砂19中的钒几乎全部被还原而固溶于铁水28中, 另一方面, TiO_2 等其它脉石成分生成几乎不含钒的炼铁炉渣30。铁水28和炼铁炉渣30注入可倾式前炉29, 使炼铁炉渣30从前炉29中溢流排出, 再往残留于前炉29内的铁水28中压入氧气31吹氧精炼, 使固溶于铁水28中的钒氧化变成炉渣, 最后将几乎不含钒的生铁33和含有钒氧化物的富钒渣32分离。

在二次富集过程中, 将还原铁按不同比例配入上述钒渣24中的两例(以下称为A和B)分别用电阻式炼铁炉27强还原, 接着吹氧精炼, 其结果列出如下。

首先, 将炼铁炉27中A、B二例的单耗及操作结果列于表4。

A、B二例中炼铁炉27的炉况由于炉渣量多, 可以安全操作。

炼铁炉27中炼制的铁水28, 其化学组成列于表5。

炼铁炉渣30的化学组成列于表6。

下面, 分别将吹氧精炼得到的生铁33和

表 4

	A	B
还原铁矿砂	1240公斤	920公斤
初步富集的钒渣	860 "	3100 "
焦粉	120 "	165 "
河砂	250 "	680 "
石灰石	65 "	—
耗电量	2320千瓦小时	3480千瓦小时
炼铁炉渣	1380公斤	3550公斤
矿渣碱度	0.9	0.94

表 5

(%)

	C	Si	Ti	V	Mn	P	S
A	4.1	0.15	0.15	1.18	0.71	0.090	0.035
B	4.8	0.25	0.20	3.06	2.6	0.195	0.020

表 6

(%)

	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	MnO	V ₂ O ₅
A	3.0	24.0	21.7	12.2	28.7	5.7	0.45	痕量
B	4.0	26.4	24.8	8.9	28.6	4.2	0.42	0.10

表 7

(%)

	C	Si	Mn	Ti	V	P	S
A	3.4	0.02	0.11	0.02	0.12	0.070	0.032
B	3.2	0.02	0.41	0.02	0.42	0.136	0.015

富钒渣32的化学组成列于表7和表8中。

由表8可以看出, 富钒渣的 V_2O_5 量, A例为27.6%, B例为45.8%, 这表明通过改变初步富集钒渣和还原铁矿砂的配合比, 可以在大范围内调整富钒渣的 V_2O_5 量。

表 8

(%)

	总Fe	金属Fe	FeO	V ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃
A	25.8	11.0	19.0	27.6	17.0	4.0	0.4	12.8	4.0
B	18.0	6.2	15.2	45.8	3.7	3.1	0.3	24.1	0.9

实例2

本实例使用实例1中一次钒富集过程得到的初步富集钒渣24,在二次钒富集过程中,如表9所示,配入铁矿砂精矿,在炼铁炉27中强还原,然后吹氧精炼得到吹氧精炼的生铁33和富钒渣32。

实例3

本实例和实例2相同,使用实例1的初步富集钒渣24,在二次钒富集过程中,如表9所示,配入还原铁矿砂19和铁矿砂精矿,在炼铁炉27中强还原,然后吹氧精炼,得到生铁33和富钒渣32。

实例2及实例3中的炼铁炉的单耗和操作结果列于表9中。

由实例2和实例3的炼铁炉27得到的铁水28及炼铁炉渣30的化学组成分别列于表10和表11中。

另外,由实例2及实例3得到的富钒渣32及吹氧精炼生铁33的化学组成分别列于表12和表13中。

表 9

	实 例 2	实 例 3
铁 矿 砂 精 矿	1530公斤	250公斤
还 原 铁 矿 砂	—	990 "
初 步 富 集 钒 渣	755 "	1200 "
焦 粉	425 "	180 "
河 砂	230 "	340 "
石 灰 石	130 "	—
耗 电 量	3100千瓦小时	2780千瓦小时
炼 铁 炉 渣	1320公斤	1700公斤
炉 渣 碱 度	0.89	0.81

表 10

(%)

	C	Si	Ti	Mn	V	P	S
实例2	4.2	0.2	0.2	0.8	1.1	0.070	0.031
实例3	4.5	0.25	0.2	1.1	2.08	0.110	0.029

表 11

(%)

	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	MnO	V ₂ O ₅
实例 2	43	25.5	22.4	11.6	27.6	3.2	0.52	痕 量
实例 3	37	25.2	20.5	8.8	28.5	3.1	0.61	0.07

表 12

(%)

	总Fe	金属Fe	FeO	V ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃
实例 2	27.4	14.2	17.0	28.6	15.2	5.1	0.2	13.2	3.6
实例 3	27.0	14.2	16.5	37.1	10.8	3.5	0.1	13.0	2.7

表 13

(%)

	C	Si	Mn	Ti	V	P	S
实例2	3.3	0.02	0.2	0.02	0.1	0.048	0.030
实例3	3.1	0.02	0.17	0.01	0.21	0.076	0.022

〔赵义发译自《日本公开特许公报》, 昭53-71612; 董作瑾 张汉民校〕

木斯塔瓦腊矿山使芬兰钒产量倍增

Eero Hukkanen Tage L. Lindholm

劳塔鲁基公司新的木斯塔瓦腊钒厂和矿山是1976年投产的。它的投产使芬兰钒产量(V_2O_5)从1975年的2276吨增加到1978年的5007吨,增加了50%以上。奥坦马克的劳塔鲁基矿山只是另一个钒产地。

劳塔鲁基基本上是一个钢铁公司,除经营矿山勘探和开采外,还生产各种冷轧厚薄板、染色和镀锌板、特殊管材和大型管材。劳塔鲁基公司是芬兰最大的钢铁厂家,年产钢能力为170万吨;而且,作为一个各种钢管的制造厂家,劳塔鲁基公司名列挪威的纳维亚的首位。劳塔鲁基公司的钒产量约占世界产量的10%。芬兰政府是该公司主要的股东,可提供约7000个就业位置。

劳塔鲁基公司现有三个矿山在开采,其中奥坦马克和劳图瓦腊是地下开采,木斯塔瓦腊是露天矿。奥坦马克是最老的矿山(1953年),它生产钒、铁矿球团和钛铁矿。劳图瓦腊生产铁矿石,木斯塔瓦腊生产钒。

(见《World Mining》, March 1978, 44—46: 关于劳塔鲁基公司矿山的报告。)

木斯塔瓦腊矿床是根据航空磁力测图和业余勘探工作者送来的矿样,在1962年发现的。1971年,劳塔鲁基公司决定在当地建一个矿山,并于1974年开始施工。在1976年年中,开始了钒的工业试生产。木斯塔瓦腊矿床位于芬兰的东北,在北极圈南约100公里,奥鲁东北180公里。木斯塔瓦腊是长15公里的波特瓦腊基性侵入岩的一部分。矿体位于侵入岩的上部,厚50—80米,向西北倾斜45°。钻探结果表明,矿体延伸深度达200米以上。矿体底盘界线明显,而顶盘接触面被浸染,并且渐渐褪变为斜长石。图1是木斯

塔瓦腊地区的地质图(略)。

木斯塔瓦腊矿是一个钛磁铁矿床,主要矿物是磁铁矿,其次是斜长岩和假象纤闪石。大部分钛铁矿以细微的包果体存在于磁铁矿中,因此磨矿难予解离。钒嵌在磁铁矿晶格内。矿石储量总计4000万吨。矿石的成分列于表1。

表1 原矿和磁铁矿精矿的成分

成 分	原矿, %含量	磁铁矿精矿, %含量
Fe (总)	17.0	62.0
FeO	11.5	30.0
Fe ₂ O ₃	12.0	55.0
V ₂ O ₅	0.36	1.61
TiO ₂	3.1	7.5
SiO ₂	41.0	2.8
Al ₂ O ₃	15.0	1.2
CaO	9.2	1.2
MgO	4.7	0.6
Na ₂ O	2.3	0.05

露 天 开 采

矿山设计为露天开采20年。在开采末期,矿坑将达到100米深,300米宽,2公里长。每年采出矿石160万吨,剥离废石50万吨。

采用13米高、50—110米宽的台阶,每次爆破80—100个炮孔,装入35—50吨炸药,松动8—12万吨矿岩;炮孔是用旋转式钻机钻出的,深15米,直径250毫米。

破碎的矿石用电铲装入汽车,运至粗碎车间。图2示出了露矿作业图。

矿石经两段破碎,第一段用旋回破碎机

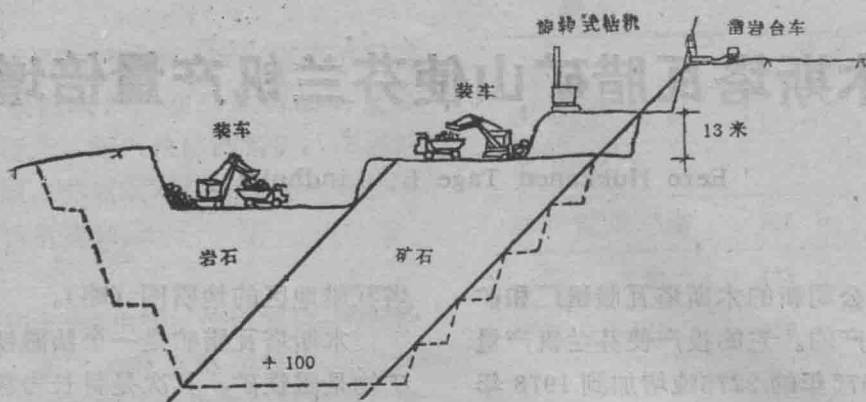


图2 露天矿作业

碎到200毫米以下，然后用圆锥破碎机碎至15毫米以下。汽车把矿石从露天矿顶部运来后，直接倒入旋回破碎机。粗碎后的矿石用皮带运输机送到粗粒矿堆。粗碎机生产能力为600吨/小时。

二次破碎是用两个串联的圆锥破碎机破碎粗矿块。第一个圆锥破碎机的筛上产品为100—200毫米的块矿，用来作为自磨机的磨矿介质；从第二个破碎机的筛上产品得到了40—70毫米的砾矿，用作第二次磨矿的磨矿介质。第二次破碎的生产能力共为300吨/小时。

在选矿厂，破碎后的矿石由两台并联的

自磨机磨到30%—200目，然后再用一台砾磨机磨到60%—200目。最后用一台球磨机把矿石磨到最终的精选粒度。在每段磨矿之后，用磁选机把矿石中的磁性部分从脉石中分选出来，脉石最后再经磁选机扫选一次。

自磨机和砾磨机磨矿介质的加入量分别由它们输入功率的上限和下限来控制。用作自磨机磨矿介质的矿块和用作砾磨机磨矿介质的矿卵分别约占磁选机总给矿量的10%和50%。球磨机磨矿介质的加入量按照所需的精选粒度来调整。

把磁性精矿浓缩到约65%的矿浆浓度，泵至鼓式过滤机。精矿过滤后的含水量约为

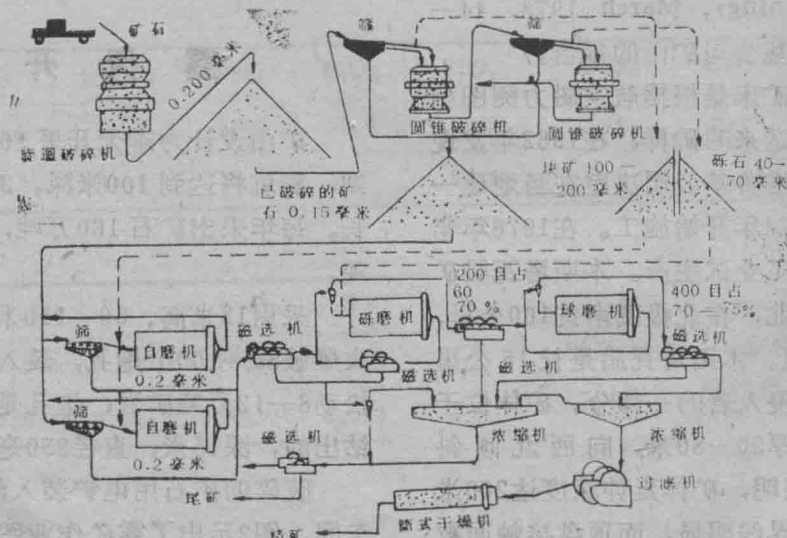


图3 破碎和选矿

10%。进一步使精矿的含水量降低到6—7%。精矿的化学成分如表1所示。

选矿厂的所有废水经澄清后循环使用。水耗约为400米³/时，有90%循环使用。破碎和选矿工艺流程如图3所示。

溶 解 焙 烧

奥坦马克提取钒的工艺如下：

造球

焙烧

浸出

沉淀

过滤

熔化

在木斯塔瓦腊，把磁选精矿与苏打和其他添加剂混合，并在两台串联的转鼓中造球。生球直径10—15毫米，把它加入竖炉焙烧。

在双竖炉中焙烧球团。利用装在两个竖炉每边的4个油燃烧器的废气预热球团料。在炉子的下部吹入冷风；80%空气从中间排出，其余的通过加料顶部与废气一起排出。在中间处排出的受热冷空气通过旋风除尘器后被送入热交换器；在此，将二次燃烧空气预热400—500℃。

球团料的温度迅速上升到1150—1250℃，在它达到冷却空气排出高度以前一直保持着这一温度。当炉料达到卸料高度时，温度下降到约400℃。

在焙烧过程的初始阶段，磁铁矿被氧化成赤铁矿。同时，钒开始从磁铁矿晶格中扩散出。于是，钒被氧化并与钠反应形成钒酸钠。钒酸钠是可溶于水的。

竖炉下部的破碎机破碎粘结的球团块，这些团块可能是在焙烧过程中粘结在一起的。球团由給料盘卸出，給料盘根据球团状况控制操作。在竖炉底部的双重闸门可以防止气体在球团卸料过程中漏出。振动运输机把球团送到供给浸出槽用的运输机加料斗。竖炉中的所有气体通过烟尘分离设备（多管

式旋风除尘器）后排除。回收的粉尘返回到制团作业。

把焙烧球团置于串联槽中，用逆流法浸出以提取钒。充满球团的槽泵入热水，然后将含钒溶液抽到澄清器。把浸过的球团堆存起来。这些剩下的球团，含有全部钒，还含有过量的苏打。所以，它仍不能用作高炉的炉料。

钒溶液的杂质含量太高，对高质量的成品是不允许的。所以，用化学沉淀法和随后用离心沉淀法除去所有杂质。

将纯净的含钒溶液泵到连续的、全自动的沉淀作业中，在此，用硫酸和液态铵使钒以聚钒酸沉淀。在沉淀过程中要求直接用蒸气来调节温度。几乎每升溶液沉淀出0.01—0.02克钒，因此，钒的沉淀回收率超过99.8%。用过滤法将沉淀和液体分离，用水洗涤，再用压缩空气吹干。干的钒酸铵滤饼就可这样出售。钒分离工段耗水量约为100米³/时，约80%可以再循环使用。

木斯塔瓦腊厂的最终产品是熔化的五氧化二钒。在熔化炉中，950℃左右熔化滤饼就可以得到熔化的五氧化二钒。炉子是间隙炉，每班加一次料。熔融钒倒入水冷盘，凝固成2—3毫米厚的层片。将这一片状五氧化二钒碎成粉末，装桶。在破碎和包装中放散出的钒粉尘是有毒的；因此，必须小心地分隔它们。提钒的工艺流程示于图4。钒产品的化学成分列于表2。

木斯塔瓦腊提钒法是二十多年来在奥坦马克所研究的方法的改进。经过不断的研究和发展，成功地应用了最新的技术，在长期操作中证明，该法是有竞争性的。预计，这一工作将导致木斯塔瓦腊钒产量进一步大大增加。实际上，今后几年的规划是在年产量比原来计划的产量高的基础上提出来的。

木斯塔瓦腊厂工艺设备

破碎和选矿：旋回破碎机KKD1200/130

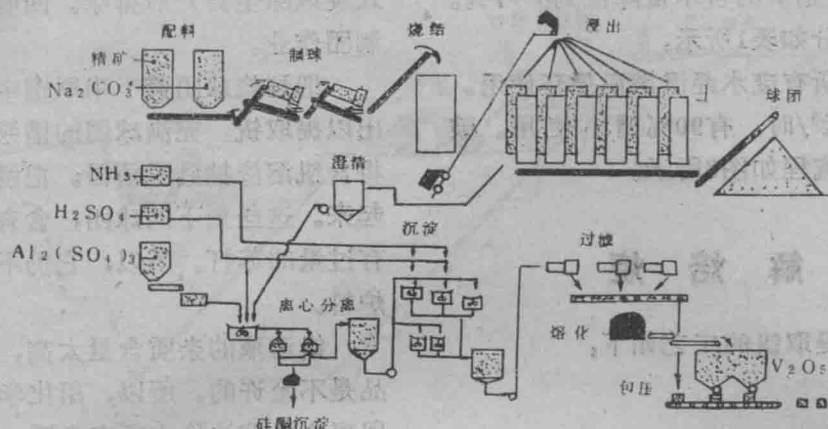


图4 钒的处理工艺(“包压”应为“包装”)

表2 钒产品的成分

成分	滤饼, %含量	五氧化二钒, %含量
V_2O_5	90.0	92.0
V_2O_4	0.6	6.0
V (总)	51.0	56.0
Fe_2O_3	0.03	0.05
SiO_2	0.1	0.15
Na_2O	0.1	0.1
K_2O	0.1	0.1
NH_3	5.6	—
H_2O	3.2	—

表3 木斯塔瓦腊厂的年生产能力(吨)

产 品	产 量
矿 石	1600000
废 石	500000
磁铁矿精矿	240000
球 团	245000
五氧化二钒	3000

型,圆锥破碎机KSD 2200T型和KMDT 2200型,4台橡皮衬板磨机(4.5×5米),精矿浓

表4 电能消耗,度/吨矿石

粗 碎	1.1
细 碎	2.1
磨 矿	17.0
磁 选	3.7
分 离 钒 ¹	5.5
合 计	21.0

¹为度/公斤 V_2O_5

缩机(直径0.6米),3台鼓式过滤机(3×4.2米),圆筒干燥机(2.2×14米),循环水澄清池(直径30米)。

分离钒:2台圆筒造球机(2.7×9米),两个炉身的焙烧炉(1.5×2.5米,280米³),7个油燃烧器,10台烧结块破碎机(直径300毫米),球团浸出设备(容积1200米³),2台钒过滤机(1000×1000毫米,880升容积),熔化炉(直径4米,容积15米³),3台空气压缩机(2000米³/时),2台锅炉(1.6吨/时)。

[汪子和译自《World Mining》,1979, 32, №7, 46—49;郑元祥校]

吹炼含钒铁水时钒的状态

(报导1)

Л. А. Смирнов 等

提高提钒效率的可行方案之一是在转炉中深吹含钒铁水,就是说,通常含碳量不到2.5—3.5%,但能达到既满足于规定牌号钢而又同时获得标准钒渣所允许的较低程度。这些问题对于生产天然合金钒钢很有意义。本文从溶于铁水中钒的状态观点来探讨深吹铁水的某些规律。

研究了在100公斤《热》模顶吹氧气转炉中随着含钒铁水的吹炼进程含钒量的变化情况。铁水的化学成分如下:0.31—0.48%V; 0.18—0.26%Si; 0.21—0.28%Mn; 0.10—0.23%Ti; 0.040—0.053%P; 0.015—0.033%S; 铁水的初温为1200—1400℃。氧化铁皮的数量 $q_{\text{铁皮}}$ 改为0—5公斤。当喷咀高出熔池表面7—12刻度时,用单孔喷枪吹氧,氧耗量 $q_{O_2}=3—5\text{米}^3$ (吨分)。停吹和吹炼终了时取金属样和渣样,同时也用铂铈或钨-铈热电偶测量熔池温度。此外,在冶炼进程中用特殊器具取金属样而不必提升喷枪。

当用氧精炼铁水时,溶钒的实际状态在很大程度上取决于冶炼的温度制度和钒渣的氧化度(图1、2)。特别是,如果铁水的初温 t_q 不超过1350℃,则通常可以观测到,最初出现的钒浓度-吹炼时间曲线的极值在含2.5—3.5%C时最小,而在含1.0—2.0%C时最大。如果铁水是《热》的,那么一般说来钒的氧化在最初几分钟较缓慢,同时含钒量随着冶炼进程而有所降低。上述情况大概是由于,对造渣元素氧化来说,冶炼初期的低温抑制了金属脱碳反应^[1],因此在高碳半

钢中含钒量可达到0.01—0.03%。同时也未发现,温度对低碳金属中的余钒量有明显的影响(图2)。在这种情况下,最本质的因素是钒渣的氧化度和溶池的流体动力学。

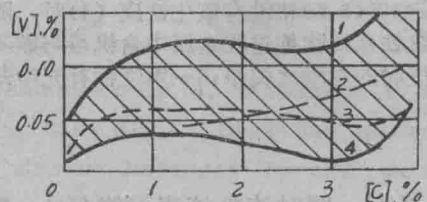
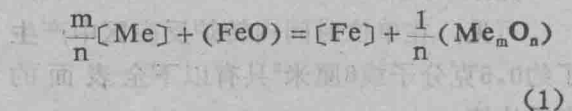


图1 金属中含钒量随着含钒铁水的吹炼进程而变化:

1为钒浓度上限; 2为当 $t_q > 1350^\circ\text{C}$ 和 $q_{\text{铁皮}} \leq 3\%$ 时钒浓度下限; 3为当 $t_q \leq 1350^\circ\text{C}$ 和 $q_{\text{铁皮}} \leq 3\%$ 时钒浓度下限; 4为当 $t_q \leq 1350^\circ\text{C}$ 和 $q_{\text{铁皮}} > 3\%$ 时钒浓度下限

显然,氧气转炉吹炼铁水(包括含钒铁水)的主要特点是,在最初反应区内强烈氧化金属铁并形成初渣滴^[2, 3]。渣滴成分在其从过热中心区吹到溶池外围时不断变化,因为氧化铁被亲氧性比铁大的铁水组分——碳、锰、硅、钛、钒所还原。这些元素的氧化顺序取决于操作制度,即取决于个别反应阶段的阻力大小



流体动力学的估算表明,在金属的吹炼区内紊流直接将富氏体滴粉碎到最小粒度—— $10^{-4}—10^{-3}$ 厘米。然后,在其转移到熔池搅动弱层期间,氧化滴可增大到 $10^{-2}—$

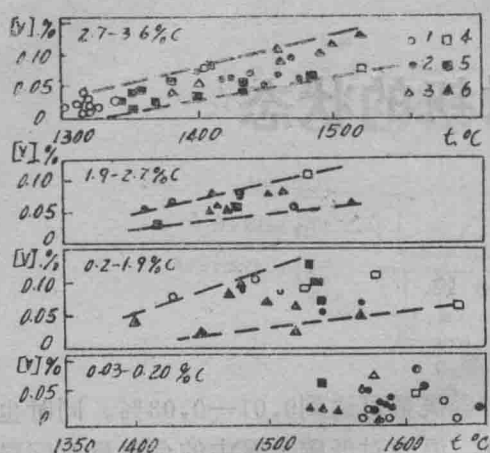


图2 在10吨底吹氧气转炉中(1)和在100公斤顶吹氧气转炉中(2—6),当 $t_{\text{吹}}$ 等于1200—1230℃(1)、1250—1350℃(2—5)、1355—1400℃(6)并且 $q_{\text{铁皮}} \leq 3\%$ (1、2、6)、 $q_{\text{铁皮}} \geq 3\%$ (3、5)和没有氧化铁皮(4)时,随着含钒铁水的吹炼进程金属中含钒量与碳不同浓度时的温度之关系;5—用废钢补充冷却熔池

10^{-1} 厘米^[2];同时渣乳液表面降低1—3级,并相应地减弱渣的有效精炼作用。溶于金属中的杂质在熔炼初期当铁水中一般浓度 $[i] = 10^{-3}—10^{-2}$ 克原子/厘米³和分散粒度等于 $10^{-4}—10^{-3}$ 时极限扩散迁移流达到以下值

$$j_i^h \approx \left(\frac{D_i \omega}{Y} \right)^{0.5} [i] \approx 10^{-3}—10^{-1} \text{ 克原子/厘米}^2 \cdot \text{秒} \quad (2)$$

式中 D_i —金属中杂质扩散系数(等于 $5 \times 10^{-5}—2 \times 10^{-4}$ 厘米²/秒^[4]); ω —在喷枪近区熔体的移动速度(约 10^2 厘米/秒^[5])。

如果100公斤转炉喷吹强度3米³(吨·分)时,每秒耗氧量则大约为

$$q_0 = 0.5 \cdot 10^{-2} \text{ 米}^3/\text{秒} = 0.22 \text{ 克分子/秒} = 0.44 \text{ 克原子/秒}, \quad (3)$$

可见,在单位时间内转炉反应区中产生了约0.5克分子或6厘米³具有以下全表面的富氏体滴

$$S = \frac{3V}{r} \approx 2 \cdot 10^4—2 \cdot 10^5 \text{ 厘米}^2. \quad (4)$$

因此,在熔池反应区内当上述浓度1—2级时,向金属-渣相界面处供给铁-碳熔体组

分的动力学值超过反应供氧的热力学值。但是,如果考虑到氧离子从渣滴体积中在其经硅、钒和钒的络合阳离子所富集的界层转移的额外困难,那么很显然,转炉冶炼含钒铁水的初期反应(1)大体上可以通过向反应表面加氧化剂来控制。在这种情况下,钒 $\frac{dN_v}{d\tau}$ 和碳 $\frac{dN_c}{d\tau}$ 的氧化速度比取决于分布在金属-渣相间界面上的钒和碳原子之间的氧的反应平衡:

$$\frac{1}{3} (V_2O_3) + [C] = \frac{2}{3} [V] + \{CO\} \quad (5)$$

很遗憾,文献中没有关于碳和钒相间活性方面的可靠数据供我们参考。但是,根据金属在熔池最初反应区内的激烈流动及相间面的高度发展可以推测,从金属方面来看,反应平衡不仅能扩大到钒和碳的边界原子,而且也能扩大到中间原子。在这种情况下,根据多相反应的动力学一般原理[6]最小值

$$\frac{dN_v}{dN_c} \text{ (分)} \text{ 约为}$$

$$\frac{dN_v}{dN_c} \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{N_v}{N_c} \cdot \frac{1}{K_p} \quad (6)$$

式中 K_p 为反应平衡常数(5)。

方程式(6)应准确地反应熔体Fe-V-C氧气吹炼的初期情况,从而按照氧化钒的相图和其他数据[7]则可料,界面渣膜基本上是由三氧化二钒组成。但是,如果在现有的含钒铁水中,某些造渣元素与部分三价离子转变为细尖晶石类的微量组分同时进行氧化,则 $N_{V_2O_3}^{CO}$ 值 <1 ;因此方程式(6)应得出稍微偏低的结果。

为了检查方程式(6),曾从实验数据中抽出三个炉次以区别初期的温度制度,并求得了它们的平均值 $\frac{dN_v}{dN_c}$ (见表)。比较结

果表明,通常在吹炼初期试验值 $\frac{dN_v}{dN_c}$ 比按方程式(6)的计算值高2—3倍,而只有在熔钒基本脱出时接近该值;看来,这是由于

冶炼初期钒的相对氧化速度

炉次	C, %	t, °C	$\frac{dN_v}{dN_c}$ 实际	N_c	$N_v \cdot 10^3$	$\frac{2}{2} \cdot \frac{N_v}{N_c} \cdot \frac{1}{K_p}$	$\frac{(dN_v)}{(dN_v)}$ 实际分
1	4.2	1305	0.080	0.170	1.1	0.060	1.3
	4.0	1310	0.030	0.164	0.8	0.040	0.8
2	4.2	1350	0.140	0.170	2.4	0.050	2.8
	4.0	1375	0.080	0.164	1.6	0.030	2.7
	3.8	1395	0.050	0.156	1.1	0.015	4.0
	3.6	1415	0.020	0.149	0.8	0.009	2.2
	3.4	1420	0.010	0.141	0.6	0.007	1.4
3	4.2	1410	0.090	0.170	3.0	0.030	3.0
	4.0	1430	0.080	0.164	2.4	0.020	4.0
	3.8	1440	0.050	0.156	1.9	0.016	3.1
	3.6	1460	0.030	0.149	1.6	0.010	3.0
	3.2	1480	0.020	0.134	1.1	0.007	2.9
	3.0	1485	0.015	0.126	1.0	0.006	2.5

特别是当熔池温度低时, 给钒的转移增加扩散困难与碳有关的原故 (见表第1炉次)。熔体脱钒速度逐渐减慢的另一个原因是, 钒在渣-金属乳中的分布过程随着反应 (1) 而接近平衡。后者证明了特别是在转炉熔池最高脱碳期钒有可能进一步还原。

参 考 文 献

1. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М., «Металлургия», 1967. 792 с. с ил.
2. Баптизманский В. И. Теория кислородно-конверторного процесса. М., «Металлургия», 1975. 376 с. с ил.
3. Бородин Д. И., Волюнкин В. М., Явойский В.И. — «Изв. ВУЗ. Черная металлургия», 1976, №5, с. 37—41.

4. Лепинских Б. М., Кайбичев А. В., Савельев Ю. А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М., «Наука», 1974. 192 с. с ил.
 5. Явойский В. И., Дорофеев Г. А., Повх И. Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. М., «Металлургия», 1974. 496 с. с ил.
 6. Попель С. И., Павлов В.В. — «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1971, т. 16, №5, с. 523—528.
 7. Куликов И.С. Раскисление металлов. М., «Металлургия», 1975. 504 с. с ил.
- [程淑娥译自《Изв. ВУЗ. Черная металлургия》, 1979, №8, 41—44; 杨兴凯 李博英校]

用粗钒、 V_2C 和 VC 作阳极材料电解制造钒

香山晃一郎等

I. 绪 言

竹内⁽¹⁾和Lei⁽²⁾⁻⁽⁴⁾等报导了用V-C-O合金作阳极材料熔盐电解制造钒的方法。他们都是用 VCl_2 为浴成分的熔融氯化物作电解浴的,不过,存在的问题是, VCl_2 是极其吸湿性的,而且其制造工艺也很复杂。因此,作者考虑不用 VCl_2 而用非吸湿性的 VF_3 或者 K_3VF_6 为浴成分的熔融盐作电解浴,并研究出一种用简单的工艺制造 VF_3 或者 K_3VF_6 的方法⁽⁵⁾⁽⁶⁾,并对以 VF_3 和 K_3VF_6 为原料调制的电解浴进行的电解法,一直在进行研究。在文献⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾中报导了,由碳热还原钒氧化物制得的三种V-C-O合金——粗钒、 V_2C 及VC*阳极溶解出钒的情况,叙述了为了从粗钒阳极溶解出钒,725℃左右的KCl-NaCl-NaF- K_2NaVF_6 电解浴适宜,而用 V_2C 及VC阳极溶解出钒时,825℃附近的KF-NaF- K_2NaVF_6 电解浴适宜。因此,本研究根据上述这些阳极溶出结果,研究了以V-C-O合金(粗钒、 V_2C 、VC)作阳极材料的阴极析出钒的情况,考察了适宜于制造钒的阳极材料种类和电解浴组成。

II. 实验方法

1. 阳极材料

电解提取使用的V-C-O合金(粗钒、

V_2C 及VC)的化学分析值列于表1。粗钒和VC用五氧化二钒和中沥青的混合物,而 V_2C 用五氧化二钒和乙炔黑及中沥青的混合物,都通过真空固相还原制得。其制造方法在文献⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾中作了报导。

表 1 阳极材料的成分、一个阳极材料试样的平均重量和平均表面积

序 号	种 类	成 分 (重量%)		一个阳极材料试样的重量(克)	一个阳极材料试样的表面积(厘米 ²)
		C	O		
1	粗钒	0.45	0.66	0.22	0.87
2		1.27	0.74	0.12	0.55
3		0.47	3.66	0.16	0.55
4	V ₂ C	11.3	0.18	0.05	0.51
5	VC	33.0	0.05	0.04	0.47

2. 电解浴

根据文献⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾的结果,对粗钒阳极使用如下组成的氯化物氟化物电解浴:KCl(44)-NaCl(44)-NaF(7)- K_2NaVF_6 (5)(克分子)%,而对 V_2C 及VC阳极则使用KF(62)-NaF(33)- K_2NaVF_6 (5)(克分子)组成的氯化物电解浴。前一种电解浴是通过KCl、NaCl、NaF及 K_3VF_6 的配合调制的,而后一种电解浴是由KF、NaF及 K_3VF_6 配合调制的。KCl和NaCl用特级试剂,KF和NaF用一级试剂,使用前分别先在空气中于500℃干燥3小时。 K_3VF_6 用文献⁽⁶⁾中所述的方法合成。按如下组成:KCl(39)-NaCl(49)-NaF(7)- K_3VF_6 (5)(克分子)%即KCl(44)-NaCl(44)-NaF(7)-

* 本研究中把由氧化物碳热还原制得的钒含量为93—99%左右的V-C-O合金记述为粗钒。另外, V_2C 或者VC中的氧固溶量少,但并不是完全不含氧,总括起来都作为V-C-O合金对待。

$K_2NaVF_6(5)$ (克分子)%, 或者 $KF(57)-NaF(38)-K_3VF_6(5)$ (克分子)% 即 $KF(62)-NaF(33)-K_2NaVF_6(5)$ (克分子)%, 称量上述试剂并使总量约为 800 克, 装入石墨坩埚, 在约 $300^{\circ}C$ 的减压条件下(使用油旋转式真空泵)脱湿处理约 3 小时后, 在氩气氛中加热使之熔化。电解试验前先使用石墨阳极, 在 1.0—1.6 伏预电解约 5 小时, 再使用碳化钒阳极在 1.0—1.8 伏预电解约 5 小时, 以便精制提纯电解浴。

3. 电解槽

使用的电解装置的概略图示于图1。使用内径72毫米、高160毫米的石墨坩埚作电解槽(2), 使用内径24毫米、长90毫米的石墨圆筒(其上开有192个直径2毫米的小孔), 或者内径33毫米、长100毫米的石墨圆筒(其上开有170个直径3毫米的小孔)作阳极筐架(4)。使用直径为2、3、4及6毫米的不锈钢

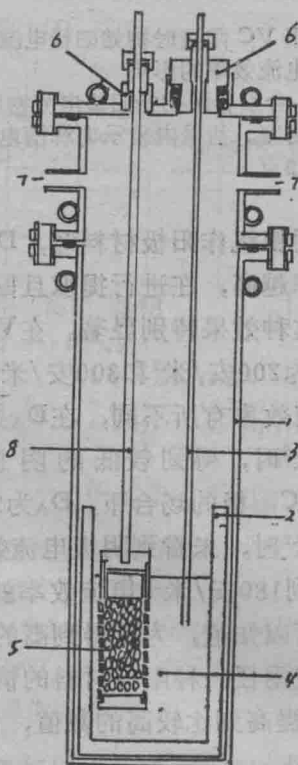


图1 电解装置简图

1. 不锈钢容器(炉身), 2. 石墨坩埚, 3. 阴极(不锈钢或者铁棒), 4. 阳极筐(石墨), 5. 阳极材料, 6. 聚氯乙烯, 7. 氩气进、出口, 8. 阳极引线(不锈钢)

棒(SUS 304)或者软钢(S20C)棒作阴极(3)。

4. 电解

在通过硫酸、过氯酸镁和加热到 $900^{\circ}C$ 的海绵钛上面经过净化精制的氩气氛中, 于恒电流下进行电解, 电解结束后将阴极析出物提到浴面上方18厘米处冷却。附着在析出物上的盐, 经水洗后, 借助在硝酸铝溶液中煮沸析出物可以将这种附着盐除去。阴极上钒的回收率(%)用下式计算:

$$\text{回收率} = 10w^4/\beta W$$

w 是阴极上析出的钒的重量(克), W 是阳极材料的重量(克), β 是阳极材料的含钒量(重量%)。由阳极材料提取钒的提取率(%)及初始阳极电流密度, 同文献⁽⁸⁾一样, 可分别用下式计算:

$$\begin{aligned} \text{提取率} &= \frac{\text{从阳极材料溶解出的钒量}}{\text{最初阳极材料中的钒量}} \times 100 \\ &= 10^4(x-y)/x(100-y) \end{aligned}$$

$$\text{初始阳极电流密度} = I/n \cdot 4\pi r^2$$

式中: x 和 y 分别是阳极材料和阳极残渣中的含钒量(重量%), I 是电流值(安), n 是阳极筐中的阳极材料个数, r 是阳极材料的平均半径。假定钒原子以3价钒离子形态溶解和析出, 从而求出阳极电流效率和阴极电流效率。

5. 化学分析及硬度测定

阳极材料和阳极残渣中的含钒量, 是将试样粉碎, 在 $800^{\circ}C$ 加热氧化2小时, 用重量法测定的。阳极材料和阴极析出钒中的氧含量、碳含量, 分别使用氧分析装置和碳分析装置, 用电量法测定。

阴极析出钒的硬度, 是对用钨电极在高纯氩(纯度99.999%)气氛中电弧熔炼的小球状铸锭, 在1公斤载荷下, 使用显微硬度计测定的。

III. 实验结果与考察

1. 初始阳极电流密度 (D_A) 对阴极电流效率的影响