

钒钛矿冶金

化学物相分析

陈友善

JINHUAXUEWUXIANG FENXI

四川人民出版社

钒钛矿冶金化学物相分析

陈 友 善

四川人民出版社

（一九八二年·成都）

责任编辑：崔 泽 海
罗 孝 昌

钒钛矿冶金化学物相分析

陈友善

四川人民出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

渡口新华印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 9.75 插页 2 字数 208 千

1982 年 12 月第 1 版

1982 年 12 月第 1 次印刷

印数：1—1,350 册

书号：15118·69

定价：1.05 元

前 言

在我国蕴藏着极丰富的钒钛磁铁矿，其中攀枝花地区的钒钛磁铁矿属于高钛类型。矿物中含铁、钛、钒量较高；含钴、铬、镍量在万分之一以上；此外，锰、钨、镓、钽、铜、硫、硒、碲以及铂族元素都具有可利用的经济价值。近十几年来，用这种矿物炼铁及提取钒、钛、钴、镍、镓等元素为国家创造了不少财富。

自一九六四年以来，冶金部攀枝花钢铁研究院同兄弟单位协作，突破了各种技术难关，在钒钛磁铁矿冶金科学研究中，取得了多方面的科研成果。该院从事化学物相分析的工程技术人员，曾先后参加了十多次钒钛磁铁矿冶炼的大型试验如：高炉炼铁解决粘渣问题；球团还原矿电炉熔化分离铁钒钛；钛精矿氮化氯化提钛；硫钴精矿提钴镍；含钒钢渣炼钒铁；钒钛铸铁和钒钛钢性能机理研究等试验。从中，获得大量的化学物相分析数据，为其它地区同类型矿提供了经验，受到冶金研究人员的重视和好评。

一九七八年八月，在四川省第二届冶金分析情报网学术会议纪要上，确定了该院总结化学物相分析的任务。为此，攀枝花钢铁研究院决定由化学研究室工程师陈友善同志负责编著《钒钛矿冶金化学物相分析》一书。初稿完成后，在渡口市科学技术委员会及四川人民出版社的具体支持和帮助下，书稿曾经三次改写，并于一九八〇年六月在渡口市书稿审稿会议上，长沙矿冶研究所副总高级工程师靳元富、渡口

市科委副主任高级工程师唐仁孝以及四川省冶金研究所、成都科技大学、攀钢钢研所、西昌四一〇厂、成都八二号信箱等十二个单位的工程师和专家共十七名，对书稿进行了认真仔细的审阅，就其中有关分析技术开展了广泛的审议。

目前国内尚少见这类书籍，出版本书确有必要。本书总结了编著者及其同事二十多年来在工作中所积累的化学物相分析方法。全书结构严谨，层次分明，内容丰富，理论阐述较有系统，重点突出了钒钛磁铁矿冶金过程中提出的高炉渣、球团还原矿、高钛渣、高钒渣、氮化及氯化钛精矿产品，以及含钒钛钢铁中金属元素化合物的化学物相分析方法。分析的物相成分包括钒、钛、铁、钴、镍、铬、铝、稀土、锰、硅、钼、铌以及碳、氮、硫、氧等元素的化合物。本书对于钒钛磁铁矿冶金工艺和理论的研究、钒钛磁铁矿的综合利用、钒钛矿冶金炉渣和钢铁物质成分的研究，都具有一定的参考价值。可供有关科研单位、冶金工厂实验室及大专院校分析化学教学使用。书中如有不妥之处请提出批评指正。

四川省渡口市科委科技情报研究所

一九八〇年十月二十五日

目 录

第一章 概 论.....	1
第一节 化学物相分析概述.....	1
第二节 化学物相分析的取样方法.....	5
第二章 研究方法、验证与误差.....	10
第一节 研究方法.....	10
第二节 化学物相分析的验证.....	24
第三节 化学物相分析的误差.....	30
第三章 化合物相中非金属成分测定.....	40
第一节 游离碳与化合碳的分析.....	40
第二节 氮化物中的氮量测定.....	43
✓ 第三节 硫化物中的硫量测定.....	49
第四节 氧化物中含氧量的测定.....	54
第四章 钒钛矿冶金炉渣的物相分析.....	58
第一节 炉渣中钛化合物的性质.....	58

第二节	高炉渣中碳化钛的分析·····	64
第三节	炉渣中氮化钛的氮量测定·····	70
第四节	炉渣及焙烧矿物中低价氧化钛的测定·····	74
第五节	炉渣中钒化合物的性质·····	92
第六节	炉渣中碳化钒与氮化钒的分析·····	94
第七节	钒渣中二、三价钒的测定·····	98
第八节	高炉渣及钒渣中金属铁的测定·····	101
第五章	球团矿、焙烧矿及钢渣的物相分析·····	105
第一节	球团还原矿中金属铁的测定·····	105
第二节	含低价钛的球团还原矿熔化渣中氧化 亚铁的测定·····	114
第三节	氮化焙烧钛精矿中氮化钛和碳化钛的 测定·····	118
第四节	焙烧产品中钒的价态极谱法测定·····	123
第五节	硫钴精矿及其焙烧物中钴化合物的相 分析·····	126

第六节	硫钴镍矿及其焙烧物中镍化合物的相 分析·····	130
第七节	合成渣及保护渣中钙及镁化合物的 测定·····	136
第六章	钢铁中非金属化合物的相分析·····	146
第一节	化合物相的析出方法·····	146
第二节	钢中钛化合物分析概述·····	156
第三节	含钛低合金钢中碳化钛、氮化钛及氧 化钛的分析·····	164
第四节	含钒钛的铸铁中钛化合物的分析·····	169
第五节	钢中钒化合物分析概述·····	173
第六节	含钒低碳钢中金属钒、氮化钒及碳化 钒的分析·····	179
第七节	钢中铝化合物形态及分析方法概述·····	187
第八节	钢中金属铝、氧化铝及氮化铝的分析·····	194
第九节	碳素钢的硅酸铝及尖晶石铝氧土夹杂 物中三氧化二铝的测定·····	203
第十节	钢中稀土硫化物与稀土氧化物的分析·····	206
第十一节	含硼钢中硼的物相分析·····	215
第十二节	钢中氧化锰、硫化锰及硫化铁和氧	

化铁的测定·····	223
------------	-----

第七章 钢中碳化物及夹杂物的成分分析·····	231
-------------------------	-----

第一节 钢中碳化物和夹杂物的析出·····	231
-----------------------	-----

第二节 钢中铬、钼、稀土、铌碳化物的测定·····	242
---------------------------	-----

第三节 钢中氧化物夹杂物及其成分分析·····	253
-------------------------	-----

第四节 钢中氧化物夹杂物的光谱化学分析法·····	271
---------------------------	-----

第五节 X射线显微分析法测定钢中锰尖晶石·····	275
---------------------------	-----

第六节 红外吸收光谱分析法测定钢中析出物、夹杂物·····	278
-------------------------------	-----

附录

附录 1 元素原子量·····	282
-----------------	-----

附录 2 氧化—还原标准电位·····	284
---------------------	-----

附录 3 常用氧化还原指示剂·····	289
---------------------	-----

附录 4 混合酸碱指示剂·····	293
-------------------	-----

附录 5 酸碱盐在水溶液中的解离度(18℃)·····	295
-----------------------------	-----

附录 6 萃取分离常用有机溶剂的物理常数·····	296
---------------------------	-----

附录 7 几种含钛矿物·····	297
------------------	-----

各章参考文献·····	298
-------------	-----

第一章 概 论

第一节 化学物相分析概述

一、化学物相分析的任务

化学物相分析是采用选择性溶剂，使分析试样中各化合物定量分离，并用化学方法，测定化合物中各元素成分的一类分析方法。它区别于应用物理方法，对元素化合物进行测定的物相分析。

在地质和选矿部门，分析对象是自然矿物中元素的化合物，如测定矿物中石英、磁铁矿、黄铁矿、赤铁矿等的含量。

在钢铁冶金工厂及冶金研究实验室，经常遇到的是钢铁、冶金炉渣、烧结矿物、粗炼金属以及球团还原矿和熔渣等，并要求测定其中的一些元素的碳化物、氮化物、氧化物、硫酸盐与氟化物（如 CaF_2 ）等；对于氧化物往往还要测定其价态含量（如二、三价钛，二、三、四价钒等），在钢铁中测定析出物、夹杂物和合金元素在铁素体中的金属固溶体；对于球团还原矿测定其中金属铁和亚铁量。这些都属于化学物相分析。准确及时地完成其化合物相的分析，对于冶金工艺过程的控制和产品质量的检查，以及提高钢铁性能等有很重要的意义。

我国钒钛磁铁矿资源丰富，其它如含稀土、铌、钽、锆、铪的铁矿，含铜、钴、镍的铁矿以及含钡、硫的铁矿藏量也很大。在炼铁工艺过程中，由于多种伴生元素的存在，有的

经还原进入铁液中，生成非金属化合物，因而改变了铁液的物理化学性质，使铁液变得粘稠及夹渣；当钒钛的碳氮化合物进入炉渣后，产生泡沫渣，降低了渣罐使用率。这些现象都给化学物相分析提出了研究任务。

含有多种金属的共生矿资源的综合利用大有可为：从钒钛磁铁矿中提取钒、钼、钴、镍、铬、镓及铂族元素；由含稀土的铁矿中提取稀土、铈、钽和锆等金属；由含铜、钴、镍的铁矿中提取钴、镍等。在这些工艺过程中，对配料及焙烧方面的研究，使得金属存在的状态成为有利于提取的形态。例如由攀枝花铁矿中选出的硫钴精矿，经酸化（或氯化—酸化）焙烧，以浸出钴镍的硫酸盐，再经浮选提取金属钴和镍；由铁矿的尾矿中选取钛精矿，经还原氯化焙烧以形成氮碳化钛，再经氯化便可提取金属钛。这些焙烧工艺都要求作中间产品中金属化合物的物相分析，找出最佳的转化条件，以确定加料及焙烧工艺制度与合理的炉型结构，这就促进了焙烧矿物和提取金属过程中间产品的化学物相分析。

近二十多年来，我国钢铁工厂和科研单位，把国内的富有资源金属钒、钼、铝、稀土、铜、铈、钽、锆、钼、硼及硅、锰应用于新钢种系列，要求了解元素在钢中以金属固溶体状态存在的量，以及以碳化物及夹杂物状态存在的量有多少，从而提出了测定钢铁中物相的要求。研究钢的合金化工艺及钢的质量，还要分析钢渣中以金属状态和非金属化合物状态存在的量。

化学物相分析的上述任务，给黑色冶金分析提出了繁多的课题。从近二十年来积累的资料看，它已经发展成为化学分析中的一个新学科——化学物相分析。

已经进行过的冶金炉渣、焙烧矿物、球团矿、熔渣及钢铁中非金属化合物的物相成分分析的名称如表1—1。

表1—1 化学物相分析成分

炉渣及焙烧矿物中的成分	钢铁中的成分
TiC, TiN, TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂	Alsol**, Al ₂ O ₃ , AlN, Al ₂ S ₃
VC, V ₄ C ₃ , VN, VO, V ₂ O ₃ , VO ₂ , V ₂ O ₅	Vsol, VN, VC, V ₄ C ₃ , V ₂ O ₃
MFe, FeO, Fe ₂ O ₃	Tisol, TiC, TiN, Ti ₂ O ₃ , TiS ₂
CoSO ₄ , CoS, CoSiO ₃	REsol, RE ₂ S ₃ , RE ₂ O ₃
NiSO ₄ , NiS, NiSiO ₃	FeO, FeS, MnO, MnS
RE ₂ S ₃ , RE ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ , SiC
NbC, NbN, Nb ₂ O ₅	Zrsol, ZrN, ZrO ₂
MnO, MnO ₂	Bsol, BN, BC, B ₂ O ₃
CaO(f)*, MgO(f), CaF ₂	Nbsol, NbN, NbC, NbO
CaCO ₃ , CaSO ₄	Mosol, MoO ₃ ,
C游离, C化合	CuS, CuO

表注: *CaO(f)—为游离氧化钙

**Alsol—为金属固溶铝

二、物相分析的现状和发展趋势

化学物相分析是在研究矿石物质组成过程中,发展起来的方法,长久以来,对于铜、铅、锌、钴、镍、锡、铋、锑、汞、铬等十余种元素,都有了一些实用价值的化学物相分析方法。国内外近十几年来,一些黑色金属、稀有金属和非金属元素如铁、锰、钨、钼、铌、钽、钛、铍、稀土和砷、硫等元素的矿石也都陆续有了化学物相分析的方法。^[1-4]

对于黑色金属矿石冶金工艺过程中的中间产品化学物相分析研究得较少,尤其是钒钛磁铁矿冶金工艺过程中的熔渣、中间产品化学物相分析方法,国内外研究得更少。本书所述的冶金工艺化学物相分析的任务和以后各章节阐述的冶金化

学物相分析方法，是对这一领域工作的补充。然而冶金产品的复杂性，将促使冶金化学物相分析方法不断发展。

近十几年来，化学物相分析方法在应用选择性溶剂以及应用物理方法作为物相分析检测手段方面，有了很多进步。在选择性溶剂方面，应用了有机试剂。除早期应用的溴—甲醇法外，近几年来还应用乙二醇分离游离氧化钙，用醋酸甲酯分离游离氧化镁，碘—甲醇用于钢中夹杂分离，在矿石和熔渣方面，应用低温选择溶解。在钢和合金上，应用恒电位的电化学方法选择溶解，并且把红外线吸收光谱法应用于矿物、熔渣的物相成分分析中。

用电解法分离钢和合金中各种析出相，已经几十年了。近年来，应用电极上的化学反应检测物质中的各种化合物相，如应用糊状石墨电极测定钒氧化物 (V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5) 中的 V_2O_3 ，应用电墨与氧化物粉末压在电极槽内的还原法来测定二、三价态铁等。

应用红外线吸收光谱，研究炉渣或钢的夹杂物中氮化物、碳化物、氧化物的特征光谱吸收峰，用以识别物质中的某些化合物，也可以定量的测定某些元素的化合物，如 BN 、 SiO_2 等^[1-6-7]。

化学物相分析与物理方法检测手段相配合，如 X 射线衍射、扫描电子显微镜以及电子探针 X 射线显微分析等，正在向着更精确、更合理的方向发展。

除了运用上述诸物理方法外，有时由于一种化合物含量在 1% 以下，物理方法受到限制，还需进行化学热力学自由能的计算。根据冶炼或焙烧工艺的热力学条件，计算钢铁中夹杂物、炉渣或焙烧矿物中化合物形成 Gibbs 自由能值，看

ΔF° 是负值或正值,从负值的大小程度来估计某一单相化合物能否生成,作为相分离的参考依据。

第二节 化学物相分析的取样方法

通常的化学成分分析取样,应使试样有代表性,分析结果才有意义。否则,即使分析方法再好,操作水平再高,分析结果也无意义。化学物相分析的取样,与化学成分分析一样,应取平均试样。

一、炉渣及熔渣相分析取样

对钒钛磁铁矿高炉炼铁的炉渣,要求分析钒钛的碳氮化物及低价钒钛,在炉前的渣沟、渣罐及渣场取样,通常按点阵法,在3~5个点上取样,合并到一起,再进行制样操作。由于取得的试样往往带有金属小铁块和铁珠,所以先要用镊子除去试样中显而易见的小铁块(不要带渣),再于钢钵中捣碎,过筛(用60目筛),然后用有光纸覆于渣面,用磁铁吸除小的金属铁珠和小铁块,用手指弹有光纸,使无磁性的炉渣落下后,摇动使渣铁分开,再吸除金属铁一次,然后将炉渣部分合并,混匀铺平按四分法取一部分,研磨全过筛(150目或180目筛),即为平均试样。

用上述方法取得的炉渣试样,分析金属铁的结果约为0.5~0.8%(因试样而异),这部分金属铁呈弥散的细小颗粒粘附于渣相中。如不按上述取样操作和制样方法,显而易见的小铁块未除去,制得的试样中金属铁含量能达到3~4%或更高,由于金属铁量高,稀释了其它成分,因此使得其它成

分偏低，结果不真实。

对于球团还原矿的熔化渣和钒渣取样，都按上述操作，才能得到正确的分析结果。

至于研究高炉渣和熔化渣中的渣铁比，把按点阵法取得的试样，剔除大、小铁块与炉渣分开，分别称量、制样、化验成分，是为工艺研究的另一目的服务的。

二、钢的相分析取样

对于钢样，其中非金属化合物物相分析或夹杂物成分分析的取样，作如下叙述。^[1-8]

在顶吹氧气转炉炼钢中，通常要取炉内样和吹炼终点样，钢包内取脱氧后钢样，铸锭工艺取锭模钢液样，这些分析项目都要求有特制的样模和取样方法。

1. 吹炼期取炉内样

用吊桶样模，如图 1-1。

给样模中加相当于 0.8~1.0% 的金属铝（约 7 克铝线），样模口加木塞，停止吹氧，把样模由炉口用升降机探入钢液中取出钢样，以水急冷，把试样的中、下部位加工成车屑样，用化学法定氮、氧，或加工成小圆柱样（ $\phi 6 \times 7$ 毫米），用脉冲色谱法作氮、氧分析。

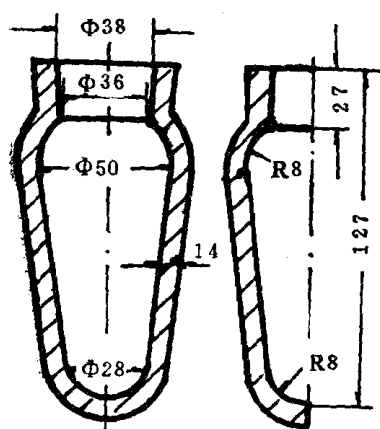


图1—1 吊桶样模

2. 吹炼终点样

用炸弹形样模如图 1—2。给样模中加相当于 0.2% 金属

铝(约2克铝线),样模口用细铁丝缚上木盖,停止吹氧倾炉后,把样模插入渣层下,探入钢液中取出钢样,冷却后作氧、氮分析用试样。

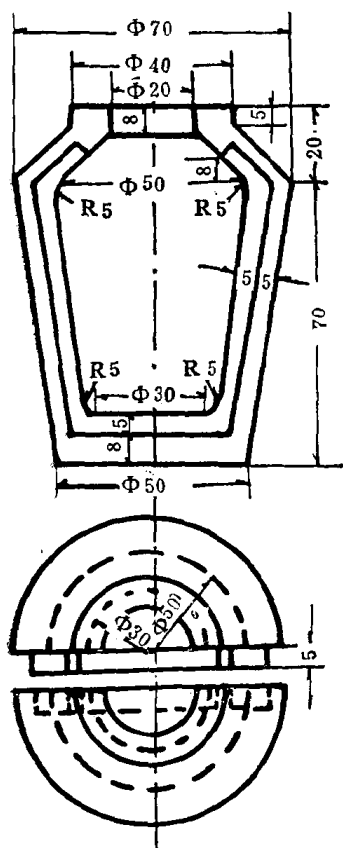


图1—2 炸弹形样模

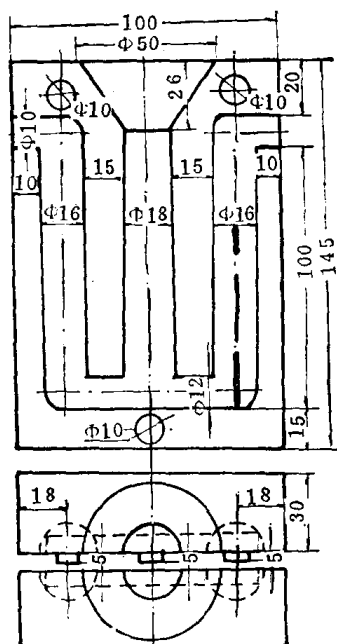


图1—3 山形样模

3. 炉内脱氧合金化后取样

仍用炸弹形样模,给样模中加约1克铝线,样模口缚上木盖,倾炉后探入钢液,取出钢样,冷却,作氧、氮及钒、

钛化合物相分析试样。

4. 钢罐内钢液合金化后取样

也用炸弹形样模,不加铝线,缚上木盖,深入钢罐渣层下的钢液中取出钢样,冷却后,用作氧、氮及非金属化合物相分析试样。用勺取钢液浇铸到山形样模(图1—3)中,冷却后加工成棒状试样,作电解夹杂物相分析用。

5. 铸锭钢液取样

用一支管形样模(图1—4),在口上缚上木盖,探入浇铸中期的钢锭模内取钢液,用水急冷后加工成氧、氮分析试样。又用一支管形样模,再取钢液样,自然冷却后加工成棒状试样,作电解夹杂物相分析用。

6. 必要的说明

(1) 当检查钢锭中氮、氧及非金属化合物相、夹杂物含量与分布状况时,在相当于钢锭头、中、尾段的钢坯上取样,加工成相应的试样作分析。当检查轧制成的钢材中氧、氮及非金属化合物相与夹杂物成分时,把所取的钢材加工成相应的试样作分析。通常作非金属化合物相分析,把

图1—4 管形样模 钢样加工成小的钢屑(约2毫米大小的条形),用化学法作分离及化合物相的定量测定,如钢中 Al_2O_3 、 AlN 及 VN 、 VC 的分析就是如此。

(2) 浇铸钢液取样。当钢液初铸、铸中和铸末时,取样测定钢罐中氮、氧及夹杂物化合相量变化的方法,是控制塞棒,关小钢液流,用勺在罐下水口处承接钢液,铸入样模中。

