

钒渣的生产与利用

上册

Л.А.СМУДНОВ 等著

FANZHA DE
SHENGCHAN
YU LIYONG

内 容 提 要

本书是关于钒渣的生产与利用的专题论文。书中对含钒材料的生产工艺和应用理论进行了详细阐述。并对转炉用吹氧和吹空气的方法生产钒渣的特点进行了研究。详述了各种钒渣相的微观组织、结晶和化学成分的形成规律。叙述了用化学方法从钒渣中提取五氧化二钒的各种方法。以及钢在电弧炉和平炉中用钒渣和金属废料直接合金化的方法。

本书可供从事含钒材料生产和使用的冶金工业及机器制造工业的工程技术人员、科研工作者和大专院校有关专业师生阅读。

目 录

序 言	1
第一章 钒冶金学绪论	
1 钒的主要工业矿床	3
2 含钒原料的处理方法	8
第二章 转炉冶炼钒渣的操作规律	
1 反应机理和反应动力学	14
2 转炉熔池流体动力学的某些问题	31
3 钒渣的生产	46
第三章 钒渣化学成分和显微组织特点	
1 钒渣冷却时显微组织生成过程原理	63
2 熔渣的化学和相成分随含钒铁水吹炼过程的变化	95

序 言

在1981~1985年以及直到1990年以前的整个期间内苏联社会主义经济发展的主要方向中提出，提高冶金生产率在很大程度上完全取决于矿物原料的综合处理能力。从贫钛磁铁矿中附带提钒不仅能使其用于炼钢做到有利可图，而且还能解决乌拉尔一些大型企业的原料供应问题〔1·2〕。

钒及其化合物对于发展工业的作用是很难以估计的。所生产的钒绝大多数均被消耗在冶炼高级优质钢方面。例如，向低合金钢中添加微量钒（所占比例从万分之一到千分之一）可以显著改善产品强度、寿命和使用性能。从而可以大大地降低金属消耗量。把1千吨钒加入这种钢中将能节约25万吨金属。因此，考虑到地壳中钒的巨大工业储量，钒被认为是金属添加剂当中的一种最有前途的元素绝非耸人听闻〔3〕。

钒也被广泛地应用于国民经济的其他许多领域内。钒可进入下列各种材料的组分中：微量元素肥料和农药；药剂染料和酸洗剂；半导体和催化剂；特种有色合金、快中子核反应堆材料等〔4·5〕。

按照国外预测，到2000年时全世界对钒的需求量将大约增长两倍。

考虑到上述情况，当务之急就是要增加生产和更经济地利用钒渣及其加工的商品，诸如：五氧化二钒及其化合物、钒铁、金属钒及其合金。

所谓钒渣乃是一种氧化物熔体（熔合物）。该熔体能富集到10—30%三氧化二钒，在氧化处理含钒铁水时，例如在转炉中用氧气吹炼含钒铁水时即可形成氧化物熔体。

苏联早在1931年就对生产钒渣进行了首批试验。1935年丘索夫冶金工厂已经开始掌握了平炉钒渣的工业生产工艺。而从1946年起则掌握了酸性转炉钒渣的工业生产工艺。在M·H·索包博烈夫和A·Ю·波里雅柯夫著作中对钒的火法冶金学特点提出了概念。

下塔吉尔冶金联合工厂大量生产钒渣。在大型酸性转炉中冶炼含钒铁水既可保证转入渣中的钒回收率上升，又可生产出用途广泛的钢种〔6〕。

在许多工厂里，钒渣亦可用于直接生产硅钒铁，从而不必经过传统的水法冶金处理即可使其加工成工业用五氧化二钒。在冶金、车辆和拖拉机制造工业企业里，钒渣用于直接炼制合金钢占有相当大的比重，且日益增长，这样就可以更加经济地消费钒资源。

本书主要针对近十年转炉冶炼含钒铁水时转入渣中的钒回收率所做的一些试验研究进行了归纳总结，并概括地叙述了转炉钒渣用于生产钒合金和中间合金，以及在电炉中或平炉中用于直接炼制合金钢的有关情况。

第一章 钒冶金学绪论

1. 钒的主要工业矿床

钒是自然界中的一种较为常见的化学元素。地壳中钒的总贮量为数百亿吨。但是，按照地壳中的平均含量，钒毕竟逊于主要工业金属，诸如：比铁低400—500倍，比铝低400—600倍，比钛大约低50倍，比锰低5—12倍〔7〕。

众所周知，虽然钒的矿物资源多达65种以上，但是钒的独立矿床却很少见。具有工业开采价值的矿物仅有以下6种〔7〕，即：绿硫钒矿 $V(S_2)_2$ 、硫钒铜矿 Cu_3VS_4 、钒铅矿 $Pb_5(VO_4)_3Cl$ 、钒铅锌矿 $(Zn, Cu)Pb(VO_4)OH$ 、钾钒铀矿 $K_2[(U_2O)(VO_4)_2] \cdot 3H_2O$ 、钒钙铀矿 $Ca[(UO_2)(VO_4)_2] \cdot 8H_2O$ 。

表 1

钒的工业矿床矿石成分

含钒矿石	主要组分	矿石中的钒量 %	钒精矿 (其中含钒量, %)
辉岩中、橄辉岩中 苦閃橄辉岩中、虎 閃岩中和辉长岩中 的钛磁铁矿石	Fe	0.16-0.17	钛磁铁矿石 (0.13-0.34)
辉长岩中的钛铁矿 - 钛磁铁矿石	Fe、Ti	0.1-0.4	钛磁铁矿 (0.31-0.64) 钛铁矿 (0.04-0.09)
斜长岩中、辉岩中 和辉长岩中的钛磁 铁矿石	Fe	0.9-1.2	钛磁铁矿 (1.5 以下)
斜长岩中的钛磁矿 - 赤铁矿石	Fe、Ti	0.13	钛铁矿

含钽矿石	主要组分	矿石中的含钽量 %	钽精矿 (其中含钽量 %)
钙硅卡岩和钠长岩方柱石 石硅卡岩磁铁矿	Fe	将近 0.14	磁铁矿 (0.03 - 0.35)
海洋和大陆沉积	Fe、Ti	0.1 - 0.34	钛磁铁矿 (0.25 - 1.7) 钛铁矿 (0.15 以下)
角闪辉长岩中的钛铁矿 - 钛磁铁矿	Fe、Ti	0.24	磁铁矿 (0.8 - 1.3) 钛铁矿 (0.13 以下)

钒作为铁系过渡金属的典型代表通常都是在岩石生成过程中与其共生的一种金属。因此，钒多半都是从钒的工业矿床——这里指的是含铁钛的复合矿中顺便与其它主要有用组分同时提取出来的〔8〕（表1）。还有一定数量的钒是从铀矿、磷质矿和多金属矿中提取出来的，从海水中、石油中、石油产品中以及从石油燃烧时所生成的灰分中也能提取钒。

世界的大部分钒的储量都集中在火成岩矿床的钛磁铁矿中，目前钛磁铁矿是钒的主要源泉。

乌拉尔最大的库新矿和卡契卡纳尔矿的平衡表内储量超过120亿吨〔9〕。虽然矿石较为贫铁并缺乏其它有益组分（当含铁量波动范围在14到38%以内时铁占15—18%）*，但是却容易富集并且矿藏接近表面。矿石中磷和硫的含量低乃是卡契卡纳尔矿群的一大优势。矿体的形成主要是受诸如辉岩、辉长岩和角闪岩这类岩石中的块状矿石的离析作用和钛磁铁矿的浸染作用。

主要金属矿物——具有固溶体分异结构的钛磁铁矿，其中含2—1.8%钛铁矿。钛磁铁矿中的含钛量为0.5—1.0%，其中最高值具有由主要成分岩石组成的矿物特性。对于辉石或其它造岩矿物来说，钛磁铁矿是它形的矿物并且随着典型的菱铁矿（ $\text{CuFePO}_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B.E.H.}$ ）结构的形成充填造岩矿物间隙。

目前，苏联正在开发铁和钒品位都很高的新的钛磁铁矿矿床，其总贮量为数百亿吨。开采新的钛磁铁矿矿床将会使钒的生产急剧

增加。

总的来说，苏联拥有很可观的钒的储量〔10〕。

国外钒的远景储量估计为4500—5600万吨〔10〕。

钒的最大资源集中东南非〔表2〕。布什维德矿区铁矿石的平均化学成分(%)如下：55.8—67.5 Fe；12.2—13.9 TiO₂；1.40—1.66 V₂O₅；0.90—1.54 SiO₂；2.53—3.5 Al₂O₃；0.10 CaO；0.24—1.26 MgO；0.13—0.45 Cr₂O₃；低于0.05 P；0.02—0.04 S〔11〕。这种矿石的矿物组成如下，即：钛铁矿—磁铁矿、钛铁矿—钛磁铁矿和钛铁矿—磁性赤铁矿。

工业矿床中铁矿石的含钒量不高不一定就能限制钒的原生矿物的生成。例如只有在印度比较富的铁矿中才能找到的Купесонит FeV₂O₄。

文献〔12〕的作者们共同对各种不同矿石中钛磁铁矿和磁铁矿的起源和结构特点以及对上述矿物中3d—过渡金属同晶离子的对比特点做了详细的研究。

2. 含钒原料的加工方法

世界上钒产品的生产逐年在增加，例如，近二十年来各资本主义国家钒矿开采的年平均增长速度约为7%左右，而此间钼矿和钨矿开采的年平均增长速度才分别为5和3%。

这一时期资本主义世界五氧化二钒的生产增加了三倍多。实际上，国外钒矿的全部开采量都集中在发达国家，其中南非和美国共占钒的开采总量的80%。发展中国家只有智利开采钒矿〔13〕。

注*：铁矿石中和转炉钒渣中的钒都是以三价阳离子的形式出现的，但是，当进行化学分析时所有的钒均氧化成五价可溶状态，所以通常都把最后结果换算为相当于 V_2O_5 含量。

表 2

资本主义国家和发展中国家

钒的地质储量及矿石中含钒量(10)

国家	总储量 千吨	其中包括可靠储 量和推定储量 千吨	矿石中含钒量, %
总计……	55479	4980	—
其中			
南非	32650	3850	1.4-1.7
美国	16140	180	0.2-1.5
澳大利亚	2670	242	0.5-2.0
委内瑞拉	2421	161	H. C
印度	645	161	2.0
智利	404	242	0.3
挪威	323	33	H. C
芬兰	226	89	0.5
纳米比亚	H. C	16	0.7

注解: H. C—无数据

在下面阐述五氧化二钒的生产工艺原理时指出现有两种主要处理钒钛磁铁矿的方法——即水冶处理方法和火冶处理方法。考虑到原料的结构——矿物学特点和化学组成。在每一具体情况下都要因地制宜地选择提钒工艺流程。氧化钒的含量相当高的矿石和精矿可采用水冶方法处理。该法包括以下各阶段。即：在使炉料既不能熔化又不能烧结的温度下将精矿与碱性添加剂（苏打粉、氯化钠、钾石盐等）一起进行氧化焙烧；浸出氧化焙烧时所形成的可溶于水溶液中的钒化合物；氧化浸出固体残渣（有时不包括这一阶段）；从溶液中沉淀五氧化二钒；清洗和过滤五氧化二钒沉淀物。并使其煅烧和熔化。

芬兰现有两座工厂每年从钛磁铁矿精矿中共提取5000多吨纯五氧化二钒（98% V_2O_5 ）〔13〕。精矿与苏打混合成球。球团矿先在竖炉氧化气氛中进行焙烧再用水浸出钒。然后球团矿作为冶金（烧结）原料来销售。五氧化二钒可用水解法从溶液中沉淀出来。

美国研制出了从含钒量很少的精矿中和矿石中直接提钒的方法〔14〕。在进行焙烧的1—2小时过程中建议采用3—5% $NaCl$ 和6—10% Na_2CO_3 、 $KCl+NaCl$ 混合物以及用 $NaCl$ 添加剂将矿石或精矿烧结成烧结矿。随后再用热水将钒从烧结矿中浸出。

南非采用水冶法处理含1.5—2.1% V_2O_5 的富钛磁铁

矿来生产五氧化二钒。在 $\text{FePucTO}\phi$ 炉中使矿石与 NaCl 进行混合焙烧。起初用水然后用硫酸将钒从焙烧过的炉料中浸出 [15]。

苏联也曾对水冶法提钒（从各种不同的铁磁铁矿中提钒）做了大量试验研究 [1, 2]。当时查明了从许多矿床的精矿中直接提钒的可能性。钒的回收率为 78—90% 视精矿种类而定。

但是，对于这种方法的技术经济评价表明。由于必须对 V_2O_5 含量一般不超过 1% 的大量精矿进行处理。不但试剂耗量增加好几倍。况且投资和操作费用也都随之相应增大，因而水冶法不能充分发挥效益。

此外，进入高炉的精矿中所残存的大量碱性金属的氧化物还对炉衬寿命具有不良影响。

实际上，对于从铁磁铁矿中提钒来说，采用火冶法比用水冶法更为常见。在这种情况下，含钒铁精矿须在高炉或特种结构电炉中进行还原冶炼。在还原冶炼过程中钒几乎完全转入铁水中。铁水含钒量为 0.5—1.3%，当随后铁水在转炉中进行氧化吹炼和浇注时，钒都集中在钒渣中。其中 V_2O_5 含量一般为 10—13%，即比矿石中或精矿中的含钒量大得多。钒渣的处理包括加氧化钾、氧化钠和氧化钙进行氧化焙烧，然后将钒在溶液中浸出并用水解法使其进一步沉淀 [3, 16]。与水冶法相比，由于被处理的物料数量大为减少，所以这种方法将会大大地缩小从事提钒的企业规模。

目前，世界最大的钒渣生产国是南非 [3]。铁磁铁矿的处理

先是在回转窑中使磨碎的氧化铁进行预还原。然后将热混合料放在电炉中熔炼以生产含钒量为 $1.1-1.3\%$ 的含钒铁水。接着将钒渣放在铁水罐车上的 70 吨振动罐中当振动罐摇动时进行熔炼。并对铁水表面同时吹氧为时 $52-59$ 分钟〔17〕。所生产的钒渣送交出口。其 V_2O_5 含量为 $23-27\%$ 。

苏联钒渣的生产主要安排在乌拉尔的两大企业——即下塔吉尔冶金联合工厂和丘索夫冶金工厂。下塔吉尔冶金联合工厂利用卡契卡纳尔烧结矿和球团矿冶炼含钒铁水。而丘索夫冶金工厂则将地方生产的第一乌拉尔高炉矿和卡契卡纳尔烧结矿与卡契卡纳尔原矿同时加入高炉配料中。在丘索夫冶金工厂的条件下，酸性转炉炼钢法的有限热能不可能使铁水中的硅含量及其他造渣组分的含量降低到下塔吉尔冶金联合工厂的铁水所特有的水平。因此，含钒铁水的平均化学分析有所不同（分子——下塔吉尔冶金联合工厂；分母——丘索夫冶金工厂），即： $0.45-0.48/0.43-0.55V$ ； $0.20-0.30/0.30-0.40Si$ ； $0.25-0.31/0.35-0.45Mn$ ； $0.15-0.25/0.25-0.31Ti$ ； $<0.10/0.20-0.35Cr$ 。

丘索夫冶金工厂熔炼钒渣是在 3 座富氧底吹转炉双联车间的转炉工段进行的。含钒的酸性转炉烧结矿可用来作为氧化剂—冷却剂。这种烧结矿是由生产五氧化二钒的化学废料和氧化铁皮制取的。

下塔吉尔冶金联合工厂现有的现代转炉车间由 4 座 160 吨顶吹氧气转炉组成。为了调整冶炼的热工制度和使铁水脱钒率提高到

一定水平。在开始吹氧之前须添加轧屑。

钒渣中各种主要组分的大概含量如下所示(分子——下塔吉尔冶金联合工厂;分母——丘索夫冶金工厂): $16-24/14-17V_2O_5$; $15-18/18-20SiO_2$; $26-32/26-32$ 全铁;
 $6-10/6-10MnO$; $7-10/7-10TiO_2$; $2-5/5-9C$; $1-3/2-5$ 散铁; $1.2-2.5/0.7-1.5CaO$

渣的化学成分的差别取决于含钒铁水和加入转炉中的氧化剂—冷却剂的各种成分。

丘索夫冶金工厂和土拉黑色冶金科学生产联合体的铁合金车间均可处理钒渣,并生产五氧化二钒和钒铁。丘索夫冶金工厂仍采用碳酸钠工艺,随后须使炉料进行水浸出和酸浸出。土拉黑色冶金科学生产联合体推行一种新工艺。其中包括对于带有氧化钙的钒渣进行焙烧并使炉料继续进行酸浸出〔16〕。使用石灰(或石灰石)作为碱性添加剂可以减少对周围环境的污染。

苏联所生产的一部分钒渣仍用于钢的直接合金化和出口。

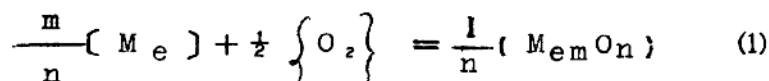
关于处理乌拉尔钒钛磁铁矿的一般技术经济问题详见专著〔2〕。

第二章 钒渣在转炉中的冶炼操作规律

苏联和其他国家氧气转炉车间的操作实践证明,对于冶炼含有各种成分的铁水(其中包括含钒、含磷和低锰铁水)来说转炉方法不但效率最高而且大有前途。因此,转炉炼钢法成为一项冶金科研人员十分关注的课题。对于金属熔体和渣熔体的各种组分的热力学性质,超音速流的空气动力学特点及其超音速流与液体的相互作用,随着相间表面的发展熔池的不同区域内出现的热交换和质量交换现象以及其他用氧气吹炼铁水的一些问题进行了详细研究。这些问题在许多文献〔18—20〕中均有精辟阐述。本文仅就钒渣在转炉中的冶炼工艺和理论的基本规律简述如下。

1、反应机理和反应动力学

生产钒渣时含钒铁水在氧气转炉中的火法精炼是氧气流与金属熔体表面相互作用时形成的一整套物理—化学过程。铁水组分—铁、碳、硅、锰、钒、钛和铬的化学氧化作用对冶炼过程的影响最大。氧化反应式



取决于铁水组分与氧的高度化学亲和力,并在氧流的注入范围内使金属—气体系统接近平衡。

图1示出各种物质与氧的正常亲和性—的温度关系曲线△。