

主 编 黄道鑫

提 钒 炼 钢

TIFAN LIANGANG

冶金工业出版社

提 钒 炼 钢

主 编： 黄道鑫

副主编： 陈厚生 杨根土 杨绍利 陈 勇
张大德 李茂林 陈守俊

北 京
冶金工业出版社
2000

内 容 简 介

《提钒炼钢》一书分上、下两篇,上篇介绍了钒渣的生产及应用,包括钒的基本知识、钒渣的提取与处理、生产钒化合物及合金等方面的理论及技术,以及钒在各领域中的应用情况。下篇结合攀钢炼钢的生产实践及“半钢”炼钢的特点,介绍了含钒铁水脱硫、转炉炼钢及浇铸等方面的内容。

本书适用于提钒、炼钢和铁合金企业的科技人员。同时可作为钢铁厂培训职工的教材和大中专院校有关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

提钒炼钢/黄道鑫主编. —北京:冶金工业出版社,
2000. 1

ISBN 7-5024-2470-9

I. 提… II. 黄… III. ①炼钢-除杂质,提钒②钒-废物
综合利用-钢铁工业 IV. TF704. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 64085 号

出版人 卿唐云(北京)沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 赵培德 美术编辑 李 心 责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000 年 1 月第 1 版; 2000 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 22.5 印张; 545 千字; 347 页; 1-4500 册

48.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64013877

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 言

四川金沙江畔的攀枝花是我国重要的钢铁工业基地之一。那里蕴藏有丰富的钒钛磁铁矿,其中钒资源占全国的80%。二十多年来,攀枝花钢铁(集团)公司坚持技术创新和研发,从这种得天独厚的资源中,不仅为国家生产了大量的钢材,还提供了大量的钒和钛的产品。

为了综合利用攀枝花钒钛磁铁矿宝贵资源中的钒,在党中央和国务院的支持下,我国科技人员研究与开发了不同的技术方案和工艺方法,将含钒铁水经过选择氧化,提取钒渣,进一步加工成钒制品;提钒后的铁水(又称半钢)再去炼钢。70年代开始研究的、我国独创的雾化提钒工艺,以及在其后的20余年的生产(现在采用转炉双联流程提钒),使我国成为世界重要产钒国之一。本书《提钒炼钢》就是上述工艺技术的专著。它不仅介绍了铁水提钒的工艺过程,还叙述了钒渣深加工的技术特点和钒的应用前景,并对炼钢、精炼和钢水浇铸到含钒钢种的开发做了系统的阐述。本书是一本理论和实践结合的好书,不仅是攀钢研究开发工作的总结,同时也是我国钢铁工业技术进步的优秀成果。

本书对从事冶金教学、研究开发和生产的人员都有重要的参考价值。

中国科学院院士
中国工程院院士

舒 象 华

1999年6月15日

前 言

提钒与炼钢是冶金生产中的重要工艺,为适应提钒及炼钢生产的需要,编者通过长期生产科研和教学实践,并在广泛收集资料的基础上编写成此书。

本书分上、下两篇。上篇介绍钒渣的提取和应用,包括钒的基础知识、钒渣的提取、钒渣处理生产钒化合物和钒合金、含钒钢种。下篇介绍转炉炼钢,包括炼钢原理及工艺、铁水预处理和钢水精炼、模铸和连铸技术,特别是铁水经提钒后的半钢炼钢是攀钢几十年生产实践的总结。

本书既对提钒和炼钢生产技术做了较全面的介绍,又介绍了国内外的一些生产情况,具有较强的实用性和指导性,可供冶金类企业、研究院所技术人员和大中专学生参考,也可作为提钒、炼钢生产企业职工培训和技校学生的教材。

本书主编:黄道鑫;副主编:陈厚生、杨根土、杨绍利、陈勇、张大德、李茂林、陈守俊;参加编写的人员有:

上篇 陈厚生、董成瑞、杨秀亮、张玉东

下篇 杨绍利、陈守俊、夏玉虹、张丽瑛、许华、周兰花、刘南平、张大德、王地君、赵启云、李青春、杨森祥、朱义才、黎健全

本书在编写过程中,得到了冶金工业出版社有关专家的指导和支持,全书内容由《钢铁钒钛》期刊主编郭新春审阅,在此一并致谢。

由于编写者水平有限,经验不足,书中不妥之处在所难免,敬请广大读者提出宝贵意见。

编 者

1999年5月

目 录

上篇 钒的生产及其应用

1 钒的基础知识	1
1.1 钒的发现和制备历史	1
1.2 钒的矿物	2
1.3 钒及其化合物的性质	3
1.3.1 金属钒的性质	3
1.3.2 钒氧化物的性质	4
1.3.3 钒酸盐性质	6
1.3.4 钒卤化合物性质	9
1.3.5 钒的其他二元非金属化合物	9
1.3.6 某些钒化合物的溶解度	10
1.3.7 二元钒合金的性质	10
1.4 钒及其化合物的用途	11
1.4.1 钒和钒合金的用途	11
1.4.2 钒氧化物的用途	13
1.4.3 钒酸盐的用途	15
1.4.4 钒在其他方面的用途	15
1.5 钒的生产方法	16
1.5.1 含钒钛磁铁矿直接提钒	16
1.5.2 钒渣提钒	17
1.5.3 从其他原料提钒	19
2 转炉提钒基本原理	21
2.1 铁水提钒过程的主要反应	21
2.1.1 铁水中元素氧化的 $\Delta G^\circ-T$ 图	21
2.1.2 $T_{\text{转}}$ 的计算方法	22
2.1.3 铁质初渣与金属熔体间的氧化反应	23
2.2 影响提钒的主要因素	24
2.2.1 铁水成分的影响	24
2.2.2 吹炼终点温度对钒渣中全铁含量影响	24
2.2.3 冷却剂的种类、加入量和加入时间的影响	24

2.2.4 供氧制度的影响	25
2.3 提取钒渣方法简介	26
2.3.1 雾化提钒法	26
2.3.2 氧气顶吹转炉提钒法	26
2.3.3 空气底吹转炉提钒法	27
2.3.4 顶底复吹转炉提钒法	28
2.3.5 摇包提钒法	29
2.3.6 铁水包吹氧提钒法	30
2.3.7 转炉单联法提钒法	31
3 攀钢转炉提钒工艺	35
3.1 概述	35
3.2 转炉提钒用原料	36
3.2.1 含钒铁水	36
3.2.2 辅助原料	37
3.2.3 其他材料	37
3.3 提钒工艺过程及主要设备参数	38
3.3.1 撇渣	38
3.3.2 吹钒工艺设备	39
3.3.3 吹钒工艺制度	43
3.4 常见事故及处理	49
3.4.1 炉内渣态调整	49
3.4.2 炉口粘结	49
3.4.3 吹钒时炉内氧枪漏水	49
3.4.4 吹炼时氧枪断电	49
3.4.5 撇渣器溢铁和漏铁	49
3.5 钒渣的质量	50
3.5.1 影响钒渣质量的因素	50
3.5.2 钒渣质量标准	52
3.6 转炉提钒技术经济指标	52
3.6.1 钒渣质量状况	52
3.6.2 半钢质量	52
3.6.3 钒回收率	54
3.6.4 炉龄	54
3.6.5 冶炼周期	54
4 用钒渣生产钒化合物	55
4.1 五氧化二钒生产工艺简介	55
4.1.1 用钒渣生产五氧化二钒工艺流程	55
4.1.2 原料的预处理	55
4.1.3 焙烧	57

4.1.4	浸出	61
4.1.5	沉钒	67
4.1.6	片状五氧化二钒的制取	72
4.1.7	五氧化二钒的质量标准	73
4.1.8	石灰焙烧法	73
4.2	三氧化二钒的生产方法	74
4.2.1	生产工艺流程	74
4.2.2	多钒酸铵干燥	75
4.2.3	多钒酸铵用气体还原	75
4.2.4	三氧化二钒的标准	77
4.3	其他钒化合物的生产	77
4.3.1	钒酸盐生产	77
4.3.2	钒的卤化物生产	78
4.3.3	其他钒化合物生产	78
5	钒及钒合金的生产	79
5.1	钒铁合金的生产	79
5.1.1	冶炼钒铁的方法分类	79
5.1.2	金属热法冶炼铁合金的一般原理	79
5.1.3	硅热法	79
5.1.4	铝热法	84
5.1.5	碳还原法	87
5.1.6	钒渣直接冶炼钒铁	88
5.1.7	钒铁的质量标准	90
5.2	碳化钒和氮化钒生产	90
5.2.1	概述	90
5.2.2	碳化钒和氮化钒的性质	91
5.2.3	制备方法	93
5.3	其他钒合金生产	99
5.3.1	中间钒合金——钒铝	99
5.3.2	用钒渣生产复合钒合金	101
5.4	金属钒的生产方法	102
5.4.1	概述	102
5.4.2	金属钒的制取	102
5.4.3	金属钒的精炼	103
5.5	用钒渣使钢直接合金化	104
5.5.1	使钢合金化的原料	104
5.5.2	钒渣直接合金化的方法	105
6	含钒钢种	107
6.1	微合金元素钒的作用与控制	107

6.1.1	钒在微合金钢中存在的形式	107
6.1.2	钒在微合金钢中的作用	109
6.1.3	钒的碳氮化物行为的控制	117
6.2	含钒钢的品种	121
6.2.1	含钒铁路用钢	121
6.2.2	含钒汽车用高强度热轧钢板	122
6.2.3	含钒管线用钢	123
6.2.4	含钒建筑用钢	124
6.2.5	含钒容器用钢	124
6.2.6	含钒合金钢	124

下篇 转炉炼钢

7	转炉炼钢原理	127
7.1	炼钢主要任务	127
7.2	炉渣	127
7.2.1	钢渣的作用	127
7.2.2	炉渣的组成及结构	128
7.2.3	炉渣的性质	130
7.3	钢中气体和非金属夹杂物	136
7.3.1	钢中的气体	136
7.3.2	钢中非金属夹杂物	137
7.4	氧气转炉炼钢主要反应	138
7.4.1	吹炼过程	138
7.4.2	炉渣的形成	139
7.4.3	脱碳	140
7.4.4	脱磷和脱硫	144
7.5	吹氧特征	145
7.5.1	超音速射流概述	145
7.5.2	氧气顶吹转炉中的氧射流	148
7.5.3	顶吹氧射流与熔池间的相互作用	148
7.5.4	底吹气体对熔池的作用	156
7.5.5	复合吹炼供气对熔池的搅拌	158
8	攀钢炼钢用原料	160
8.1	转炉炼钢过程用原料	160
8.1.1	金属料	160
8.1.2	非金属料	163
8.2	炼钢常用耐火材料	165
8.2.1	有关耐火材料的基本概念	165
8.2.2	攀钢炼钢常用耐火材料	170

8.2.3 攀钢铸锭和连铸用耐火材料	171
8.2.4 攀钢 RH 真空处理用耐火材料	172
8.2.5 其他耐火材料	175
8.3 常用气体	176
8.3.1 氧气	176
8.3.2 惰性气体	176
8.3.3 煤气	176
8.3.4 乙炔等气体	177
9 攀钢铁水预脱硫工艺	179
9.1 铁水预脱硫基本原理	179
9.1.1 脱硫反应的热力学	179
9.1.2 用 CaC_2 脱硫的动力学	180
9.1.3 用 CaO 脱硫的动力学	181
9.1.4 用金属镁脱硫的动力学	181
9.1.5 影响铁水预脱硫的主要因素	181
9.1.6 含钒铁水的二次脱硫	183
9.2 原料要求	184
9.2.1 脱硫剂	184
9.2.2 氮气	184
9.2.3 铁水	184
9.3 工艺流程及主要工艺制度	184
9.3.1 工艺流程	184
9.3.2 主要工艺制度	185
9.4 铁水预脱硫设备	187
9.4.1 供气系统	187
9.4.2 粉料贮存系统	188
9.4.3 喷吹系统	189
9.5 铁水预脱硫常见事故预防及处理	190
9.5.1 氮气带水	190
9.5.2 堵枪	190
9.5.3 喷枪不动作	190
9.5.4 防溅罩出水温度高	190
9.5.5 喷吹脉动大、喷溅严重	190
9.5.6 电石粉着火	190
10 转炉炼钢工艺	191
10.1 概述	191
10.2 工艺制度	192
10.2.1 炼钢过程	192
10.2.2 开新炉	192

10.2.3	装入制度	193
10.2.4	供氧制度	195
10.2.5	造渣制度	197
10.2.6	温度制度	199
10.2.7	终点控制及脱氧合金化制度	201
10.3	攀钢转炉主要设备	204
10.3.1	主要设备	204
10.3.2	主要设备参数	209
10.4	转炉顶底复合吹炼	212
10.4.1	转炉顶底复合吹炼工艺	212
10.4.2	攀钢转炉顶底复合吹炼的发展	215
10.5	转炉炉龄	217
10.5.1	炉衬侵蚀机理	217
10.5.2	提高转炉炉龄的途径	218
10.5.3	攀钢转炉炉龄	223
11	攀钢钢水炉外精炼	227
11.1	钢包吹氩工艺及冶金效果	227
11.1.1	钢包吹氩工艺	227
11.1.2	钢包吹氩主要工艺参数	227
11.1.3	冶金效果	229
11.2	喂线(丝)工艺及冶金效果	229
11.2.1	喂线设备	229
11.2.2	喂线工艺	230
11.2.3	冶金效果	231
11.3	TN 喷粉工艺及冶金效果	233
11.3.1	TN 喷粉设备概况	233
11.3.2	TN 喷粉工艺	234
11.3.3	冶金效果	236
11.4	合成渣洗工艺及冶金效果	238
11.4.1	渣系的选择	238
11.4.2	合成渣洗工艺	238
11.4.3	冶金效果	239
11.5	LF 钢包精炼炉	240
11.5.1	LF 炉基本原理	240
11.5.2	交流 LF 炉主电路及各部分的作用	240
11.5.3	加热工艺参数的选择	241
11.5.4	钢水成分	242
11.5.5	攀钢 LF 炉主要设备	242
11.5.6	攀钢 LF 炉工艺	245

11.6 RH 真空处理	248
11.6.1 RH 真空处理的基本原理	248
11.6.2 脱氢原理	250
11.6.3 RH 真空处理工艺及设备	257
11.6.4 真空室的修砌及其使用维护	265
12 攀钢钢水浇铸	268
12.1 模铸	268
12.1.1 浇铸设备	268
12.1.2 浇铸用辅助材料	275
12.1.3 浇铸工艺	278
12.1.4 钢锭常见缺陷	289
12.2 连铸	294
12.2.1 连铸工艺与操作	294
12.2.2 连铸板坯的主要质量缺陷及其防止途径	299
12.2.3 连铸保护渣	318
12.2.4 洁净钢的生产技术	323
12.2.5 连铸机主要设备	326
12.2.6 连铸新技术发展动态	333
附录	335
附录 1 常数	335
附录 2 国际单位制	336
附录 3 元素和氧化物的物理性质	338
附录 4 某些化学反应的自由能与温度关系	341
参考文献	346

上 篇

钒的生产及其应用

1 钒的基础知识

1.1 钒的发现和制备历史

金属钒(元素符号 V),呈银灰色,原子序数为 23,相对原子质量为 50.942,在元素周期表中属 V_B 族,具有体心立方晶格。

1801 年,墨西哥矿物学家德尔·里奥(A. M. del Rio)在研究基马潘(Zimapan)铅矿时,发现一种化学性质与铬、铀相似的新元素,由于它的盐类在酸中加热时呈红色,故命名为红色素(Erythronium)。德尔·里奥当时错误地认为它是一种铬的不纯物质(含氧化铅和铬酸的质量分数分别为 80.72% 和 14.8%)。

1830 年,瑞典化学家尼尔斯·格·塞夫斯特姆(Nrls. G. Sefström)用瑞典塔饱(Taberg)附近出产的矿石炼生铁时,分离出一种新元素,尼尔斯·格·塞夫斯特姆根据这种元素的化合物具有绚丽的颜色,以希腊神话中美丽女神娃娜迪斯(Vanadis)的名字命名为钒(Vanadium)。同年,德国化学家沃勒尔(F. Wöhler)证明, Vanadium 与早期德尔·里奥发现的红色素(Erythronium)是同一种元素——钒。

1834 年,在俄罗斯别列召夫斯克(Березовск)矿山的铅矿中发现了钒,1939 年在俄罗斯的彼尔姆斯克(Пермск)的含铜砂岩中也发现了钒。1840 年,俄罗斯矿物工程师苏宾(Шубин)曾记载:“含铜生铁、黑铜、铜锭是含钒合金,由于钒的存在,使它们具有较高的硬度”。

1867 年,英国化学家罗斯科(H. E. Roscoe)用氢还原氯化钒(VCl₃),首次制得金属钒。他在 1869~1871 年间发表了一系列论文,为钒化学奠定了一定的基础。同时,他在研究英国西部的铜矿时,制备了 V₂O₅, V₂O₃, VO, VOCl₃, VOCl₂ 和 VOCl 等钒化合物,并详细研究了它们的性质。1882 年,列·克鲁佐特钢铁公司用含 $w^{\text{①}}(\text{V})=1.1\%$ 的炼钢炉渣制得钒的磷酸盐,年产量约 60t,用户是生产苯胺黑的染料厂。

在 19 世纪末 20 世纪初,俄罗斯开始利用碳还原法还原铁和钒氧化物首次制造出钒铁合金(含 $w(\text{V})=35\%\sim 40\%$)。1902~1903 年俄罗斯进行了铝热法制取钒铁的试验。

① w 为质量分数,下同。

直到 1927 年,美国的马登(J. W. Marden)和里奇(M. N. Rich)用金属钙还原五氧化二钒(V_2O_5),才第一次制得了含钒 $w(V)=99.3\%\sim 99.8\%$ 的可锻性金属钒。19 世纪末,研究发现了钒在钢中能显著改善钢材的力学性能后,钒在工业上才得到广泛应用。至 20 世纪初,人们开始大量开采钒矿。

1933 年,苏联索波列夫(М. Н. Соболев)等人研究了用钒酸钙在电炉中用硅热法制取钒铁的工作。同时,苏联科学院院士巴甫洛夫(М. А. Павлов)等在丘索夫冶金厂进行高炉冶炼乌拉尔含钒钛磁铁矿,及其用碱性平炉提取钒渣,从钒渣提取钒酸钙和五氧化二钒的工作。以后塔格罗夫(К. X. Тагиров)工程师详细研究了在氧气转炉内处理含钒铁水的工艺。1934 年苏联在丘索夫冶金厂着手建设提钒车间,1936 年投产。采用了现行的高炉-转炉-回转窑-电炉流程,生产含钒铁水、钒渣、五氧化二钒和钒铁。

1938 年德国采用 Von Seth 方法生产钒渣,从 1957 年起,南非矿物工程公司采用焙烧-浸取法由钒渣生产偏钒酸铵和五氧化二钒,直到 1967 年海威尔德(Highveld)公司采用火法冶金从含钒钛磁铁矿大规模生产钒渣,从而促进了现代钒化合物生产的发展。

1.2 钒的矿物

钒在自然界中分布很广,约占地壳质量的 0.02%,但其分布极为分散,常和金属矿如铁、钛、铀、钼、铜、铅、锌、铝等矿共生,或与碳质矿、磷矿共生。在开采与加工这些矿石时,钒作为共生产品或副产品予以回收。从粘土、石油渣和废催化剂中也能回收少量的钒。世界含钒矿物有 70 多种,但只有少数矿物具有经济价值。

表 1-1 重要的钒矿资源

矿物名称	颜色	分子式	主要产地
钒钛磁铁矿	黑灰	$[Fe(Fe,V)_2O_4]$ 或 $FeO \cdot TiO_2 \cdot FeO \cdot (Fe,V)_2O_3$	南非,俄罗斯,中国,美国,芬兰等
钒钾铀矿	黄	$K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$	美国
钒云母	棕	$2K_2O \cdot 2Al_2O_3(Mg,Fe)O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 \cdot 4H_2O$	美国
绿硫钒矿	深绿	$V_2S_n (n=4\sim 5)$	秘鲁
硫钒铜矿	赤褐	$2Cu_2SV_2S_6$	澳大利亚,美国
方硫铁镨矿	黄	$(Fe,Ni,V)S_2$	秘鲁
磷酸盐钒矿		$Ca_5(PO_4)_3 \cdot (Fe,Cl,OH)_4VO_4^{3-}$ 取代 PO_4^{3-}	美国
钒铅矿	红棕	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	墨西哥,美国,纳米比亚
钒铅锌矿	樱红	$(Pb,Zn)(OH)VO_4$	纳米比亚,墨西哥,美国
铜钒铅锌矿	绿棕	$4(Cu,Pb,Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$	纳米比亚,墨西哥,美国

钒钛磁铁矿是钒的主要矿物资源,钒、铁、钛共生,钒含量较高的矿石或精矿可直接作为提钒的原料;也可将其冶炼成铁水后,再氧化吹炼得到的钒渣作为提取钒的原料。矿石虽然钒含量较低(一般含 $w(V_2O_5)$ 0.2%~2.7%),但它的储量大,分布广,南非的布什维尔德、俄罗斯的乌拉尔地区、芬兰的奥坦梅基都有不同品位的钒钛磁铁矿。此外新西兰、澳大利亚、挪威、瑞典、美国、印度、加拿大、菲律宾、波兰、智利、巴西等国家都有钒钛磁铁矿。

中国四川攀西地区蕴藏有极为丰富的钒钛磁铁矿,其次有河北的大庙钒钛磁铁矿,马鞍山的含钒磁铁矿,这些都是中国钒生产的主要矿产资源。

钒钾铀矿主要蕴藏在美国科罗拉多高原和新墨西哥州四角地区,矿石含 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.5\%\sim 1.5\%$,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,含 $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.2\%\sim 0.5\%$,主要产于纳米比亚的欧塔维地区,赞比亚的布罗肯山、美国南部亚利桑那州、墨西哥和阿根廷等地。

产于美国爱达荷、犹他、蒙大拿和怀俄明州的磷酸盐岩矿石含 $w(\text{P}_2\text{O}_5)=24\%\sim 32\%$, $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.5\%\sim 1.5\%$ 。将使用这种矿石生产磷和磷肥时的副产物磷铁作为提钒的原料,其产量在美国产钒原料中占第二位。

原油、沥青岩、炭质页岩(石煤)等燃烧灰渣中含有较高的钒,这些灰渣已成为重要的钒资源,加拿大、日本、美国、秘鲁、中国、俄罗斯等许多国家将此作为提钒原料资源。

秘鲁安第斯山脉的绿硫钒矿,曾经是最大的钒矿,但已被开采完。此外,铝土矿中也含有钒,在用拜耳法生产氧化铝时,钒进入铝酸钠溶液,法国、意大利、俄罗斯等国家采用此法回收钒。

次生含钒原料废催化剂,是日本主要提钒的原料,其它国家也从废催化剂中回收钒。

1.3 钒及其化合物的性质

1.3.1 金属钒的性质

金属钒的物理性质见表 1-2。

钒具有可变的氧化价,能生成+2、+3、+4、+5 氧化态的化合物,其中 5 价钒的化合物最稳定。

常温下钒的化学性质较稳定,但在高温下能与碳、硅、氮、氧、硫、氯、溴等大部分非金属元素生成化合物。例如:钒在空气中加热至不同温度时可生成不同的钒氧化物。在 180°C 下,钒与氯作用生成四氯化钒(VCl_4);当温度超过 800°C 时,钒与氮反应生成氮化钒(VN);在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 时,钒与碳生成碳化钒(VC)。

钒具有较好的耐腐蚀性能,能耐淡水和海水的侵蚀,亦能耐氢氟酸以外的非氧化性酸(如盐酸、稀硫酸)和碱溶液的侵蚀,但能被氧化性酸(浓硫酸、浓氯酸、硝酸和王水)溶解。在空气中,熔融的碱、碱金属碳酸盐可将金属钒溶解而生成相应的钒酸盐。此外,钒亦具有一定的耐液态金属和合金(钠、铅-铋等)的腐蚀能力。

表 1-2 金属钒的物理性质

性 质	数 据
相对原子质量	50.9451
熔点/ $^\circ\text{C}$	1890 ± 10
沸点/ $^\circ\text{C}$	3380
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6.11
比热容(20°C)/ $\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	533.72
热导率(20°C)/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	30.98
超导转变温度/K	5.13
线膨胀系数($0\sim 100^\circ\text{C}$)/ $^\circ\text{C}^{-1}$	8.3×10^{-6}
电阻率(20°C)/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$	24.8~26.0

续表 1-2

性 质	数 据
电阻温度系数/ $\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$	$2.18 \times 10^{-8} \sim 2.76 \times 10^{-8}$
焓(0~100 C)/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	24.62
再结晶温度/C	800~1000
蒸气压(1393~1609 C)/kPa	$R \ln p = (121950/T) - 5.123 \times 10^{-4}T + 38.8$
热中子吸收横截面/b	4.7 ± 0.02
快中子俘获横截面/b	0.003
摩尔升华潜热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	541.0
摩尔蒸发潜热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	458.6
摩尔熔化潜热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16.02
摩尔焓(25 C)/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	5.27
摩尔熵(25 C)/ $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{C})^{-1}$	29.5
晶型	立方

1.3.2 钒氧化物的性质

由氧-钒二元相图可知,钒有多种氧化物。 V_2O_3 和 V_2O_4 之间,存在着可用通式 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 9$) 表示的同族氧化物,在 V_2O_4 到 V_2O_5 之间,已知有 V_3O_5 、 V_3O_7 、 V_4O_7 、 V_4O_9 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、 V_6O_{13} 等氧化物。工业上钒氧化物主要是以 V_2O_5 、 V_2O_4 和 V_2O_3 ,特别是 V_2O_5 的生产尤为重要。它们的主要性质列于表 1-3。

表 1-3 钒氧化物的性质

氧化物	晶系	颜色	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点/C	溶解性
V_2O_2	等轴	浅灰	5.76	1790	不溶于水,溶于酸
V_2O_3	菱形	黑	4.87	1970~2070	不溶于水,溶于 HF 及 HNO_3
V_2O_4	正方	蓝黑	4.2~4.4	1545~1967	微溶于水,溶于酸及碱,不溶于乙醇
V_2O_5	斜方	橙黄	3.357	650~690	微溶于水,溶于酸及碱,不溶于乙醇

A 一氧化钒(VO 或 V_2O_2)

一氧化钒为浅灰色带有金属光泽的晶体粉末,是非整比氧化物,组成为 $\text{VO}_{0.94 \sim 1.12}$,固体是离子型的并具有氯化钠型结构。由于结构中的金属-金属键具有较高的导电性,具有碱性的氧化物性质,能溶解于酸中生成强还原性的紫色钒盐 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子,在空气中和水中不稳定,容易氧化成 V_2O_3 。不溶于水,但能溶于稀酸。一氧化钒可用氢在 1700 C 下还原 V_2O_5 或 V_2O_3 制得。

B 三氧化二钒(V_2O_3)

V_2O_3 是灰黑色有光泽的结晶粉末,是非整比的化合物,组成为 $\text{VO}_{1.35 \sim 1.5}$,晶体结构为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型的菱面体晶格。熔点很高(2070 C),属于难熔化合物,并具有导电性。它是碱性氧化物,溶于酸生成蓝色的三价钒盐 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子,已知它有相当大的八面体络合,在水中会部分水解生成 $\text{V}(\text{OH})^{2+}$ 和 VO^{1+} 。在空气中缓慢被氧化,在氯气中迅速被氧化,生成三氯氧钒(VOCl_3)和 V_2O_5 。不溶于水及碱,是强还原剂。在高温下用碳或氢还原 V_2O_5 制备。纯的 V_2O_3 是把 V_2O_5 粉末在氢气流中(流速 10 L/h)于 500 C 下还原 20h 而得到黑色粉末。工

业上制取方法是用氢气、一氧化碳、氨气、天然气、煤气等气体还原 V_2O_5 或钒酸铵制取。

V_2O_3 具有金属—非金属转变的性质(也称为 MST 或 MIT),低温相变特性好,电阻突变可达六个数量级,还伴随着晶格和反铁磁性的变化,低温为单斜反铁磁半导体组。 V_2O_3 有两个相变点:150~170K 和 500~530K,其中高性能低温相变使其在低温装置中有着广阔的应用前景。

C 二氧化钒(VO_2 或 V_2O_4)

二氧化钒是深蓝色晶体粉末,温度超过 128℃ 时为金红石型结构。 VO_2 是整比化合物,亦为两性氧化物,溶于酸和碱。在强碱溶液中可生成多种 $M_2V_4O_9$ 或 $M_2V_2O_5$ 四价亚钒酸盐。

VO_2 溶于酸中时不能生成 V^{4+} 离子,而生成正两价钒氧基 VO^{2+} 离子。 VO^{2+} 离子在水溶液中呈浅蓝色,钒氧基盐如 $VOSO_4$ 、 $VOCl_2$ 在酸性溶液中非常稳定,加热煮沸也不分解。

二氧化钒是将 V_2O_5 与草酸共熔进行温和的还原作用来制备的。也可由五氧化二钒与三氧化二钒、使用 C、CO、 SO_2 等还原剂制得。工业上可用钒酸铵或五氧化二钒用气体还原制得。

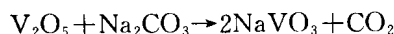
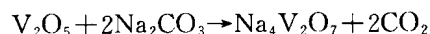
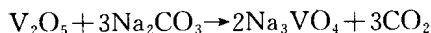
一般认为二氧化钒也是 V_2O_5 作为氧化反应催化剂使用时,催化剂本身进行的氧化还原过程中的一种存在形式。

二氧化钒有金属—非金属转变的性质(也称为 MST 或 MIT),是 20 世纪五六十年代期间被发现的。 V_6O_{11} 、 V_3O_5 、 V_2O_3 等也具有类似的特点,这种材料发生相变时,光学和电学性质会发生明显的变化:当温度低时,在一定温度范围内,材料会突然发生从金属性质转变到非金属(或半导体)性质,同时还伴随着晶体在纳秒级时间范围内(约 20ns)向对称形式较低的结构转化,光学透过率也会在同时从低透过转变为高透过。

VO_2 是人们研究最多的一种钒氧化物,这不仅是因为其性质突变十分明显,更重要的是因为其转变温度 340K(相当于 67℃)最接近室温,具有较大的应用潜力。 VO_2 的金属—非金属转变性质是 50 年代末莫林(F. J. Morin)发现的。由于 VO_2 的薄膜形态不易因反复相变而受到损坏,因此,其薄膜形态受到了比其粉体、块体形态更为广泛的研究。

D 五氧化二钒(V_2O_5)

V_2O_5 是一种无味、无嗅、有毒的橙黄色或红棕色的粉末,微溶于水(质量浓度约为 0.07g/L),溶液呈微黄色。它在约 670℃ 熔融,冷却时结晶成黑紫色正交晶系的针状晶体,它的结晶热很大,当迅速结晶时会因灼热而发光。 V_2O_5 是两性氧化物,但主要呈酸性。当溶解在极浓的 NaOH 中时,得到一种含有八面体钒酸根离子 VO_4^{3-} 的无色溶液。它与 Na_2CO_3 一起共熔得到不同的可溶性钒酸钠。



V_2O_5 是一种中等强度的氧化剂,可被还原成各种低氧化态的氧化物。例如, V_2O_5 溶于盐酸发生如下氧化还原反应:

