

• 高等学校教学用书 •

钒钛材料

主编 杨绍利

副主编 刘国钦 陈厚生



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高等学校教学用书

钒 钛 材 料

主 编 杨绍利

副主编 刘国钦 陈厚生

北 京

冶金工业出版社

2007

内 容 提 要

本书内容包括国内外钒、钛的资源概况；钒、钛及其主要化合物的物理化学性质、用途；国内外钒钛产业概况。重点介绍了钒材料、钛材料的制备原理、工艺及其用途；简要介绍了钒钛新材料及钒钛材料的最新发展趋势。

本书不仅可作为高等院校材料专业师生的教学用书，而且可供冶金、机械、化工、航空航天、国防等领域从事材料研究的科研人员阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

钒钛材料/杨绍利主编. —北京: 冶金工业出版社, 2007. 8

高等学校教学用书

ISBN 978-7-5024-4327-6

I. 钒… II. 杨… III. ①钒—稀有金属—金属材料—高等学校—教学参考资料 ②钛—轻有色金属—金属材料—高等学校—教学参考资料 IV. TG146

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 129698 号

出 版 人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 张 卫 (联系电话: 010-64027930; 电子信箱: bull2820@sina.com)

张爱平 (联系电话: 010-64027928; 电子信箱: zaptju99@163.com)

王雪涛 (联系电话: 010-64062877; 电子信箱: zbs@cnmip.com.cn)

美术编辑 李 心 版面设计 张 青

责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4327-6

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2007 年 8 月第 1 版, 2007 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 17.25 印张; 457 千字; 263 页; 1-3000 册

35.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

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)

前 言

本书为四川攀枝花学院材料类专业共用的技术基础课特色教材，学时数控制在40~50学时。

本书介绍了国内外钒钛磁铁矿资源及其开发概况，钒、钛及其主要化合物的物理化学性质、用途，国内外钒钛产业概况，还介绍了钒钛材料的最新发展趋势；重点介绍了钒材料、钛材料制备原理及主要工艺。

本书由四川攀枝花学院杨绍利任主编，刘国钦、陈厚生任副主编。其中第1章由陈厚生编写，第2章由陈厚生、刘松利编写，第3章由高仕忠、张利民编写，第4章由陈厚生、邹建新、刘松利编写，第5章由陈厚生、杨绍利、方民宪、刘方舒编写。第6章由刘国钦、邹建新、刘松利编写，第7章由陈厚生、杨绍利、刘松利编写。

本书还可供钒钛及其相关企业单位的工程技术人员、研究人员、项目开发商、投资者及管理人员参考。

本书编写过程中，参阅了国内公开发表的大量文献资料，在此向各位作（译）者致谢。由于篇幅所限，书末仅列出部分主要参考文献，敬请各位文献作者及读者见谅。

由于作者水平有限，经验不足，加之时间紧迫，书中不妥之处，恳请专家和读者批评指正。

编著者

2007年5月31日

目 录

1 概述	1
1.1 世界钒的发展历史	1
1.2 中国钒的发展	2
1.3 钒的应用发展方向	3
1.4 世界钛的发展历史	6
1.5 中国钛的发展	6
1.6 钛的应用发展方向	9
本章小结	9
思考题	9
参考文献	9
2 钒钛资源概况	10
2.1 国外钒资源概况	10
2.1.1 钒的主要矿物	10
2.1.2 世界钒资源	11
2.2 中国钒资源概况	15
2.3 国外钛资源概况	18
2.4 中国钛资源概况	19
2.4.1 钛铁矿岩矿分布	19
2.4.2 钛铁矿砂矿分布	20
2.4.3 原生金红石矿分布	21
2.4.4 金红石砂矿分布	22
本章小结	22
思考题	22
参考文献	23
3 钒钛的基本性质	24
3.1 钒及其化合物主要性质	24
3.1.1 金属钒的性质	24
3.1.2 钒氧化物的性质	25
3.1.3 钒酸盐性质	28
3.1.4 钒卤化合物性质	31
3.1.5 钒的其他二元非金属化合物	32

3.1.6 某些钒化合物的物理化学数据	33
3.1.7 二元钒合金的性质	34
3.1.8 钒的毒性	35
3.2 钛及其化合物主要性质	37
3.2.1 钛的氧化物	37
3.2.2 氢氧化钛	40
3.2.3 钛的卤化物	41
3.2.4 氮化钛、碳化钛和硼化钛	48
3.2.5 钛的无机盐	50
本章小结	54
思考题	54
参考文献	55
4 钒钛材料产业概述	56
4.1 国外钒材料产业概况	56
4.1.1 南非海维尔德钢钒公司	56
4.1.2 瑞士 Xstrata 公司	56
4.1.3 瓦米特克矿物公司	56
4.1.4 俄罗斯与其他独联体 (CIS) 成员	57
4.1.5 美国	59
4.1.6 欧洲	61
4.1.7 澳洲	61
4.1.8 亚洲	62
4.2 中国的钒产业概况	62
4.2.1 拥有钒钛磁铁矿资源并用自产钒渣为原料的钒产品生产单位	63
4.2.2 使用进口原料或用钒渣及其他含钒废料的钒产品生产单位	64
4.2.3 采用碳质页岩为原料的钒产品生产单位	64
4.2.4 中国台湾	65
4.3 生产及消费	65
4.3.1 世界主要钒生产商的产能	65
4.3.2 世界钒的消耗	65
4.3.3 钒的应用范围	66
4.4 国外钛材料产业概况	66
4.4.1 国外钛渣生产概况	66
4.4.2 国外海绵钛生产概况	69
4.4.3 国外钛合金生产概况	72
4.4.4 国外钛白生产概况	75
4.5 国内钛材料产业概况	76
4.5.1 钛材料生产现状及发展趋势	77

4.5.2 钛材料产业链及其延伸	81
本章小结	81
思考题	81
参考文献	82
5 钒材料制备原理及主要工艺	83
5.1 钒渣	83
5.1.1 钒渣的生产原理	83
5.1.2 影响提钒的主要因素	88
5.1.3 提取钒渣方法简介	89
5.2 五氧化二钒	97
5.2.1 用钒渣生产五氧化二钒的基本原理	97
5.2.2 用钒渣生产五氧化二钒工艺	98
5.2.3 钒渣石灰焙烧法生产五氧化二钒	115
5.2.4 用石煤生产 V_2O_5	117
5.2.5 从废催化剂提取 V_2O_5	122
5.2.6 从其他原料回收钒	125
5.3 三氧化二钒的生产方法	127
5.3.1 三氧化二钒制备原理	127
5.3.2 生产工艺流程	129
5.3.3 三氧化二钒的标准	129
5.4 二氧化钒	130
5.4.1 概述	130
5.4.2 VO_2 粉体的制备方法	130
5.4.3 VO_2 薄膜的制备	131
5.5 其他钒化合物	132
5.5.1 钒酸盐生产	132
5.5.2 钒的卤化物生产	133
5.5.3 钒酸钇晶体	133
5.5.4 硫、磷钒化合物生产	134
5.5.5 钒的其他应用	134
5.6 碳化钒和氮化钒生产	134
5.6.1 概述	134
5.6.2 性质	135
5.6.3 制备方法	138
5.7 钒铁合金	142
5.7.1 冶炼钒铁的方法分类	142
5.7.2 硅热法	142
5.7.3 铝热法	147
5.7.4 三氧化二钒冶炼钒铁	150

5.7.5 碳还原法	150
5.7.6 钒渣直接冶炼钒铁	151
5.7.7 钒铁的质量标准	152
5.8 钒铝合金	156
5.8.1 概述	156
5.8.2 钒铝中间合金的生产工艺	156
5.9 含钒贮氢合金	159
5.9.1 概述	159
5.9.2 贮氢合金、贮氢原理	159
5.9.3 贮氢合金的应用	162
5.9.4 钒钛型贮氢合金	164
5.10 钒氧化还原液流电池 (钒电池)	168
5.10.1 钒电池原理	168
5.10.2 钒电池的优缺点	169
5.10.3 钒电池的制作	170
5.10.4 钒电池的研发情况	170
5.11 金属钒	171
5.11.1 概述	171
5.11.2 粗金属钒的制取	172
5.11.3 高纯金属钒的制取	173
5.12 纳米钒材料	174
5.12.1 纳米钒氧化物	175
5.12.2 纳米钒的碳、氮化合物	179
5.12.3 纳米钒氧化物薄膜	180
5.13 钒钛金属陶瓷	182
5.13.1 概述	182
5.13.2 钛基金属陶瓷的应用	183
5.13.3 钛基金属陶瓷的生产	186
5.13.4 钒基金属陶瓷的应用	188
5.13.5 钒基金属陶瓷的生产	189
5.14 含钒新型功能材料	190
5.14.1 激光器件	190
5.14.2 新型钒催化剂	190
5.14.3 含钒薄膜材料	191
5.14.4 金属酞菁化合物	193
5.14.5 钒钛黑瓷	194
5.15 含钒颜料	194
5.15.1 钒酸铋黄颜料	194
5.15.2 钒钼酸铋黄颜料	195
5.15.3 钒酸铋示温颜料	195

5.15.4 钒钴蓝色料	195
5.15.5 玻璃和油漆	195
本章小结	196
思考题	196
参考文献	197
6 钛材料制备原理及主要工艺	207
6.1 钛精矿	207
6.1.1 重选	208
6.1.2 电选	208
6.1.3 磁选	208
6.1.4 浮选	209
6.1.5 联合流程分选钛铁矿	211
6.2 富钛料	211
6.2.1 钛渣生产方法	211
6.2.2 人造金红石生产方法	214
6.3 钛白粉	216
6.3.1 硫酸法钛白生产的工艺流程简述	216
6.3.2 原矿的粉碎	217
6.3.3 酸解	218
6.3.4 钛液的净化	221
6.3.5 钛液的浓缩	224
6.3.6 钛液的水解	225
6.3.7 偏钛酸的水洗	228
6.3.8 偏钛酸的漂白及漂洗	229
6.3.9 偏钛酸的盐处理	229
6.3.10 偏钛酸的煅烧	232
6.3.11 二氧化钛的粉碎	236
6.3.12 钛白的后处理	236
6.4 海绵钛	238
6.4.1 Kroll 工艺	239
6.4.2 碘化法	241
6.4.3 传统熔盐电解法	242
6.4.4 新熔盐电解法	242
6.4.5 发展趋势	245
6.5 钛合金	245
6.5.1 新型钛合金的研究情况	246
6.5.2 钛合金材料的加工工艺	248
6.6 其他钛材料	249
6.6.1 KSTi-19 合金	249

6.6.2 汽车用钛铝合金.....	250
6.7 含钛新材料简介	250
6.7.1 纳米钛白	250
6.7.2 泡沫多孔钛	254
本章小结.....	256
思考题.....	256
参考文献.....	256
7 钒钛材料发展趋势	259
7.1 钒材料的发展趋势	259
7.2 钛材料发展趋势	260
本章小结.....	261
思考题.....	261
术语索引	262

1 概 述

本章要点:

- (1) 中国钒的发展历程;
- (2) 钒产品的主要应用方向 (领域);
- (3) 钒在冶金和化工领域的应用;
- (4) 钒的应用新方向;
- (5) 中国钛的发展历程;
- (6) 钛的应用新方向。

1.1 世界钒的发展历史

钒 (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 VB 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, 含 80.72% 的氧化铅和 14.8% 的铬酸。

1830 年, 瑞典化学家尼尔斯·格·塞夫斯特姆 (Nrls. G. Sefström) 用瑞典 Taberg 附近的矿石炼生铁时, 分离出一种新元素, 尼尔斯·格·塞夫斯特姆根据其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) 的名字为其命名为钒 (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, 在俄国别列兹夫斯克 (Березовск) 矿山的铅矿中发现了钒, 1939 年在苏联的彼尔姆斯克 (Пермск) 的含铜砂岩中也发现了钒。1840 年, 俄国矿物工程师苏宾 (Шубин) 写道“含铜生铁、黑铜、铜锭是含钒合金, 由于钒的存在, 它们具有较高的硬度”。

1867 年, 英国化学家娄斯科 (H. E. Roscoe) 用氢还原氯化钒 (VCl_3), 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 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VO 、 VOCl_3 、 VOCl_2 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钒 1.1% 的炼钢炉渣制得钒的磷酸盐, 年产量约为 60t。用户是生产苯胺黑的染料厂。

在 19 世纪末 20 世纪初, 俄国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 (含钒 35%~40%)。1902~1903 年俄国进行了铝热法制取钒铁的试验。

直到 1927 年, 美国的马尔登 (J. W. Marden) 和赖奇 (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 99.3%~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。

到目前为止，世界上生产钒的矿石主要以钒钛磁铁矿为主，在俄罗斯、南非、中国、澳大利亚及美国等国家都有丰富的钒钛磁铁矿资源。此外，钒铀矿、铝土矿、磷岩矿、碳质页岩、石油燃烧灰渣等矿物均含有钒，都可作为提钒的原料。还有二次资源如废催化剂等也可作为回收钒的资源。

1.2 中国钒的发展

在 20 世纪 30 年代，我国地质学家常隆庆等人发现四川攀枝花地区蕴藏有大量钒钛磁铁矿。

1937 年发现河北承德大庙铁矿中含有钒。

1942 年日本帝国主义为了掠夺中国的钒资源，在锦州建立了“制铁所”生产钒铁。

1943 年 5 月 1 日生产出第一炉钒铁（含钒为 30%），到 1945 年日本投降共生产出 100 多吨低钒铁。

1955 年西南地质局 531 地质勘探队对攀枝花钒钛磁铁矿进行了详细勘探。在进行地质勘探的同时，1956 年起我国进行了矿石选矿的可行性研究。

1955 年发现马鞍山磁铁矿中含有钒。

1957 年在马钢 0.5t 侧吹转炉进行吹炼钒渣试验。

1958 年恢复了锦州铁合金厂，利用承德含钒铁精矿为原料，1958 年 9 月 4 日沉淀出第一罐 V_2O_5 ，10 月 20 日炼出了新中国第一炉钒铁（含钒 35%）。

1958 年 9 月提交了攀枝花矿的勘探报告。冶金部在西昌成立了西昌钢铁公司。以后分别进行了 0.5 m³、1 m³、11 m³、28 m³ 高炉炼铁试验。

1958 年在马钢 1t 侧吹提钒转炉进行吹钒试验。承德进行侧吹转炉提取钒渣试验。1958 年锦州铁合金厂研制出金属钒。

1960 年建成上海第二冶炼厂提钒车间，生产 V_2O_5 。

1962 年在马钢建成 3t 侧吹提钒转炉车间并投产。

1964 年冶金工业部组织 10 多个单位 100 余人参加高炉冶炼攀枝花钒钛磁铁矿的试验攻关。

1965 年先后在马钢建成 8t、在承钢建成 10t 侧吹提钒转炉生产钒渣，从此结束了我国用钒精矿生产 V_2O_5 的历史。但是钒的供应满足不了我国工业需要，每年还要进口 V_2O_5 或钒铁。

1965 年在承钢 100m³ 高炉冶炼钒钛磁铁矿试验成功。

1966 年攀枝花钢铁研究院等单位在首钢进行了雾化提钒小型试验。

1967 年在首钢 516m³ 高炉炼铁、30t 氧气顶吹转炉双联法提钒炼钢，直到轧材联动试验成功，制得钒渣在锦州铁合金厂生产出 V_2O_5 和钒铁。

1970 年 7 月攀钢组成雾化提钒试验组，到 1973 年先后建成 3 座 60t 雾化提钒试验炉。到 1978 年，共生产雾化钒渣 6 万 t。与此同时建成了峨眉铁合金厂和南京铁合金厂钒车间，生产 V_2O_5 和钒铁。

1972 年锦州铁合金厂可生产 99.9%品位的金属钒。

1978年在攀钢建成雾化提钒车间,有两座120t雾化提钒炉,进行钒渣生产。

1979年锦州铁合金厂开发了品位55%~60%的钒铁和含钒40%~80%的钒铝合金。

1980年开始出口钒渣(3208t)、 V_2O_5 (1041t)、钒铁(1882t)。从此中国从钒进口国变为钒出口国。

1987年承德钢铁厂和马钢将原有提钒转炉扩建到20t,每座转炉年产钒渣都可达到2万t以上。

1980~1985年间,锦州铁合金厂开发了高钒铁、硅钒铁、碳化钒、氮化钒铁等炼钢钒合金添加剂。

1984年攀枝花钢铁研究院(以下简称攀研院)开发出钒渣一次焙烧水浸提钒技术,并在国内推广,并获得了国家发明专利。

1990年攀钢建成了产量为2000t/a的 V_2O_5 生产车间。

1992年攀钢建成了用电铝热法冶炼高钒铁试验车间,生产能力为600t/a。

1993年攀钢引进了卢森堡电铝热法冶炼高钒铁设备,在北海建成了生产能力1万t的铁合金生产车间,其中高钒铁设计能力为1300t/a。

1994年攀钢开发了用煤气还原多钒酸铵制取 V_2O_3 技术。在西昌分公司进行了半工业试验,取得成功并获得国家发明专利。

1995年,攀钢将雾化提钒改为转炉提钒,建成并投产了两座120t提钒转炉设计能力为11万t/a钒渣。

1998年攀钢从德国引进设备,建成了年产2400t V_2O_3 的车间。同时,进行了 V_2O_3 冶炼高钒铁的试验。西昌分公司建成年产1200t V_2O_5 生产车间。同时,攀钢钒渣产量达到并超过了设计能力,创下历史最高水平。

1998年攀钢与东北大学合作开发了氮化钒产品,并获得了国家发明专利。

1998年攀钢从德国引进设备(其中 V_2O_3 设备已卖给奥地利),建成年产3350t V_2O_3 的车间。以后又扩建使总 V_2O_3 生产能力达到了5150t/a。

1998年中国工程物理研究院研制成功我国第一组1kW的全钒氧化还原电池样品。

1999年攀钢建成年产60t氮化钒试验装置。

2000年攀钢开始进行二步法治炼钒铝中间合金的试验。

2001年攀钢建成了年产100t的氮化钒试验生产装置。

2004年攀钢建成了设计能力2000t/a氮化钒的生产车间,攀研院又建成了300t/a的生产装置。

近年来,我国钒的生产发展速度极快,产量已居世界第一位。2004年到2006年,承德市通过矿产普查,探明承德市截止2006年底,超贫钒钛磁铁矿保有资源储量71.92亿t;伴生 V_2O_5 资源储量703.06万t;为承德地区钒的发展提供了丰富的钒资源。目前,承德市的钒生产能力已列全国第一位。

1.3 钒的应用发展方向

世界钒的产品目前主要是 V_2O_5 、 V_2O_3 等化合物及钒铁、钒铝、氮化钒等。钒大量应用在钢铁中用来改善钢的性能,钢中加入0.1%~0.5%V则与碳生成碳化物,细化基体晶粒, V_2O_5 大部分用来制FeV,80%~85%FeV用于各类钢材。1999年世界钢消耗钒平均0.043kg/t,而西方国家平均0.05kg/t。表1-1列出了钒在一些合金钢中的含量。

表 1-1 钒在一些合金钢中的含量

钢 种	钒含量 (质量分数) /%	钢 种	钒含量 (质量分数) /%
HSLA 钢		合金钢	
低合金管线钢	0.05	氮化钢 (Cr/Mo 钢)	0.15~0.25
淬火/回火容器钢	0.35	碳化物强化钢	0.09
双相钢	0.01~0.02	弹簧钢 (例如硅/锰钢)	0.15

除应用于钢铁材料中外,钒的另一个重要用途是用在化工催化剂(表 1-2)、钛合金等方面。如用作 SO_2 转成 SO_3 制硫酸的催化剂,以生产树脂和玻璃纤维。钒在钛合金中作为稳定剂和强化剂,使合金具有较好的延展性和可塑性,可用于生产喷气式发动机、高速飞行器骨架和火箭发动机机壳。钒通常以钒铝基合金形式加入钛合金中。

表 1-2 钒化合物在化学工业中的应用

钒化合物	用 途	最终应用领域
五氧化二钒 (V_2O_5)	把 SO_2 氧化为 SO_3 的催化剂	生产磷肥
	把环己烷氧化为己二酸的催化剂	生产尼龙
偏钒酸铵 (NH_4VO_3)	把 SO_2 氧化为 SO_3 的催化剂	生产磷肥
	把苯氧化为顺丁烯二酸酐的催化剂	生产不饱和聚酯(涤纶等)
	用作把萘氧化为苯二酸酐的催化剂	生产聚氯乙烯
三氯氧钒 (VOCl_3)	用作乙烯和丙烯的交联	生产乙烯,丙烯和汽车工业用的橡胶
四氯化钒 (VCl_4)	生产合成橡胶的催化剂	合成橡胶

在美国大约 8%~10%钒用于生产航天工业用的钛-钒-铝合金。

钒还用于生产锂离子电池和高导磁体、汞蒸气灯的变颜(调)色剂、X 光靶子、定影剂,各种漆、涂料中的颜色剂、还原剂、生产杀虫剂、黑颜料、墨汁,以及用于陶瓷、涂料与纺织工业的染料等。

目前,由于钒的生产厂家逐年增加,产量急剧上升,从而使钒产品生产过剩,市场疲软,价格降低,一时很难有新的起色。因此,对钒的应用拓展是目前各国发展的趋势。

从应用角度出发,首先是扩大钢铁中钒的应用途径,开发新的含钒钢种,以达到增加钒使用量的目的。

其次,对钒的研究表明较新的应用领域是在功能材料方面。开发新的钒产品,扩大钒的应用范围是解决钒过剩问题的可行途径之一。钒比较有潜力的应用开发方向有以下几个方面:

(1) 全钒蓄能电池。全钒电池是近年开发的采用 VOSO_4 作为电解液、碳为电极的新型电池。这种电池具有充放电效率高(可达 90%)、自放电流低(年自放电低于 10%)等优点,是一种很有前途的新产品。大容量钒电池,可以作为大公司、孤岛和偏僻地区的电力来源。钒电池的另一个潜在市场是作为电动汽车的动力。

目前发展无污染的电动汽车的核心问题就是动力来源。如果钒电池能在这一领域取得突破,无疑将大大提高对钒的需求量,缓解钒资源过剩问题。据日本介绍,目前日本已经在钒电池方面形成产业化规模,计划达到年产 100000kW 电池的能力,每年需求 V_2O_5 近 7000t,这将拓宽钒的应用,是很有发展潜力的。

(2) 钒基固溶体贮氢合金。贮氢合金可在适当的温度压力下可逆地吸收和释放氢,可以储

存比自身体积大 1000 倍以上的氢气,可解决传统用氢气瓶及液态贮氢存在的不安全、能耗高、经济差、贮氢量小等问题,广泛应用在燃料电池、电动车、镍氢电池、贮氢和输送氢等方面。世界上已经应用的贮氢合金主要有:稀土系 AB5 型,贮氢量小于 1.3%;钛锆系 AB2 型,贮氢量小于 2.0%。其他类型的贮氢合金由于成本高或吸、放氢条件苛刻而难以应用。

钒是唯一在常温下吸氢、放氢的金属,吸氢量理论上可达到 3.8%。许多国家对钒基固溶体 BBC 型贮氢合金研制了很多品种,由于是用金属钒作为合金元素,金属钒价格昂贵,制作成本太高限制了其应用。2003 年,攀研院与四川大学合作开发钒基固溶体贮氢合金,目前已经开发出吸氢量大于 3.3%,放氢量大于 2.3%,放氢温度小于 100℃的较为理想的钒基贮氢合金。攀研院正在开发用氧化物制取这种合金的技术,用这种合金来取代金属钒制造贮氢合金,将会大大降低制取成本,成功之后将会给这种贮氢合金的应用带来广阔的前景。

(3) 光学转换涂层。研究已经发现,在环境温度变化时,VO₂ 涂层光学透过性能会发生变化。这也是钒资源利用的一个重要方向。在钒的功能材料中,溶胶-凝胶技术制备的 VO₂ 涂层是很有发展前途的一种材料,其应用前景广阔,利用其相变后光学、电学等特殊性质可用于太阳能控制材料、红外辐射测温计、热敏电阻、热致开关、可变反射镜、红外脉冲激光保护膜、光盘介质材料、全息存储材料、点致变色显示材料、滤色镜、热致变色显示材料、非线性或线性电阻材料、温度传感器、可调微波开关装置、红外光学调制材料、高灵敏度应变传感器、透明导电材料、抗静电涂层等方面。美国 OCLI 公司在 1988 年就已经着手研究一种快速阻挡脉冲激光辐射的复合膜系,关键在于采用了一种具有光学透过率突变性能的功能陶瓷材料二氧化钒薄膜。

美国匹斯堡的威斯汀豪斯公司研究成功一种实用的、具有高度复现性的非真空方法进行的表面涂层 VO_x,基底是由烷基钒制备的溶胶-凝胶原料溶液内旋转或浸渍来沉积薄膜,可均匀地涂覆大面积和弯曲的表面,沉积厚度可达到 1μm,当航空航天飞机在需要减弱红外光时,可使用透明又能转换成不透明的氧化钒薄膜,在受热时能阻止红外光和电磁辐射透过。因此,开发钒氧化物涂层是很有前途的应用领域。

(4) 钒的发光材料。掺 Eu³⁺ 离子的钒酸盐 LnVO₄:Eu³⁺ (Ln 为 La、Y)通过调变阳离子的成分和含量,可使钒酸盐 LnVO₄:Eu³⁺ 发出不同波长的光。含钒的发光材料将有广阔的应用前景。钒磷酸钪 Y(VO₄)PO₄:Eu³⁺ 和钒酸钪 YVO₄:Eu³⁺ 都是高效的红色发光材料,曾被作为彩色电视荧光粉的红色组分,现在仍然广泛地用在高压汞蒸气放电荧光灯中,作为调整色度的发光材料。

发光材料已广泛地应用于科技、工业、农业以及人们的日常生活中,例如照明用荧光灯和各种特殊光源、阴极射线管和电视荧光屏、电离辐射探测晶体、X 射线荧光屏和增感屏,以及各种电致发光平板、数字、符号和图像显示器等。发光橡胶、发光塑料类产品、发光树脂产品、发光涂料、发光油墨产品、长余辉蓄能夜光材料等。可以预言,发光材料必将在 21 世纪得到广泛的应用。

(5) 钒颜料及变色材料。钒作为颜料在陶瓷工业中早有应用,但许多传统工艺目前已不能适应市场越来越高的要求。目前利用最新的溶胶-凝胶技术,在微孔玻璃凝胶中掺入钒氧化物得到的干凝胶玻璃在与不同气体接触时就会产生不同的颜色变化。这种智能材料的发展也可能为钒的应用带来新的机遇。

近年来,钒与铋等元素形成的无机颜料发展较快,其中主要是各种钒酸铋类颜料,不仅是在色彩与装饰方面的应用,它还具有提高涂膜强度、防腐、耐光、耐候等特殊性能。锆钒蓝色料是一种热化学稳定性高和着色力强的高温釉用色料,已被陶瓷及相关工业使用并产生出巨大的商业价值。

(6) 纳米钒氧化物催化剂。 V_2O_5 是化学工业上使用的催化剂,它是硫酸、橡胶合成等重要化工反应的特效催化剂。虽然目前市场上已有相关产品,但从催化角度看,催化剂的比表面越大其催化的效果会越好。因此开发纳米级的钒氧化物催化剂仍有一定的意义。要想使 V_2O_5 催化剂达到纳米尺度,需要解决粉体制备、分散性的保持、催化活性和耐久度等一系列问题。另外开发钒氧化物在其他催化反应中的用途,也是一个值得关注的产品开发方向。

(7) 钒酸钇 (YVO_4)。钒酸钇晶体是一种双折射晶体,具有接近玻璃的硬度、不潮解,加工镀膜容易等特点,因此用于光学偏振器的材料。在光纤通讯中,每一个光源和光纤线路中每隔 1km,需要有一个光隔离器,光纤通讯用户的第一分支,都需要一个环行器,而每个光隔离器和环行器,分别需要两片和三片钒酸钇晶体,因此对钒酸钇的需求量很大。

钒酸钇的主要产地在中国,大部分在福州,每年向国外提供几十万片,价格是黄金的三倍,目前国内福建、浙江、广东、北京、吉林、山东、上海、湖南等地都能生产这种产品了。

以上几种钒的功能材料,如果能大量使用,将使钒具有更广泛的发展前景。

1.4 世界钛的发展历史

由于钛优异的物理化学性能,早在 19 世纪,许多学者都试图从含钛矿物中提取钛,但是,他们无不以失败而告终,因为在提炼过程中,均未使体系与大气隔离,而钛在高温下的化学性质极其活泼,很容易与大气中的氧气、氮气等作用,因此,尽管有人曾声称得到了钛,但事实并非如此,他们真正得到的很可能是碳化物 (TiC)、氮化物 (TiN) 和低价氧化物 (TiO) 及其固溶体,因为这些物质的外观都很像金属。自从 1795 年德国化学家克拉普罗特发现元素钛,直到 1945 年克劳尔 (Kroll W. A.) 在美国的杜邦 (du Pont) 公司首次制造两吨海绵钛经历了近 150 年的时间,终于实现了海绵钛的工业化生产。在实现工业化生产之前,钛提取冶金发展过程中的几项重要方法见表 1-3。

表 1-3 钛冶金发展史上几项重要方法

时间/年份	发明者	方法概要	时间/年份	发明者	方法概要
1875	克利洛夫	钠还原法	1925	阿尔克尔、捷克尔	在热钨丝上分解 $TiCl_4$
1876	伯齐厄斯	钾还原 K_2TiF_6	1932	克劳尔	钙还原 $TiCl_4$
1887	厄尔森、彼得森	钠还原 $TiCl_4$	1940	克劳尔	在氩气保护下, 用镁还原 $TiCl_4$
1910	亨特	在钢瓶内用钠还原 $TiCl_4$			

1.5 中国钛的发展

我国的钛工业主要是依靠自己的科学技术力量开发出来的。早在 1954 年,有色金属试验所(北京有色金属研究总院的前身)就开始从热河大庙钛铁精矿中提取钛的研究,1956 年与北京有色金属设计院(后名设计研究总院)共同设计年产 60~100t 海绵钛的试验工厂。当时曾将此设计送往苏联请其帮助审核修改,结合苏联经验,采用的流程为:电炉脱铁炼高钛渣—制团竖炉氯化—收尘、淋洗、蒸馏分馏、精制四氯化钛—镁热还原—真空蒸馏—海绵钛。此流程奠定了以后工业生产流程的基础。

20 世纪 50 年代,我们还研究过电解低价氯化钛制取金属钛和以氢化钙还原二氧化钛制得氢化钛、再经脱氢制取金属钛等方法,都因产品质量差、成本高而未采用。还曾研究过碘化法

提纯钛获得高纯钛（布氏硬度达到 70~80），并达到工业化生产规模。

抚顺铝厂的海绵钛生产车间（即前述的 60t 规模海绵钛实验厂）在 1958 年四季度开始试车，1959 年 6 月投产。由于缺乏实践经验，所制非标准生产设备尚不完善，致使生产不正常，产品质量也不合格当年只生产了 8t 海绵钛，当然成本也高得多。前苏联第一个年产 300t 海绵钛的实验工厂，在试车投产后因设备不适用而拆换的高达 75%。抚顺铝厂钛车间职工积极努力，改进工艺和设备，简化流程，提高产能，做了不少工作，到 1961 年海绵钛产量达到 54t，接近设计的 60t/a 能力。同时与研究单位合作，系统地研究提高产品质量，到 1964~1965 年期间，初步解决了海绵钛的质量问题。一、二级品合格率从 50% 提高到 95%。这些经验都为进一步建设千吨规模海绵钛厂积累了经验。

抚顺铝厂的钛实验车间建成后，上海在 20 世纪 50 年代末期依靠当地的技术力量，在万茂冶炼厂进行镁热还原法制取海绵钛的试验；并在研究基础上，设计建设上海第二冶炼厂（901 厂）的海绵钛车间，于 1966 年投产。

遵义钛厂是我国规模最大、流程最完善的专业海绵钛厂。它是在 1964 年下半年为建设三线而开始筹建的，但因受十年动乱的影响，延至 1969 年 9 月才投产，1970 年 9 月才生产出第一炉海绵钛。

上述工厂都是按千吨规模设计的，但在那个时期产量质量较低，成本较高，造成亏损。

在此期间，抚顺铝厂的钛车间也不断改造，加大炉型，扩建新系统，1960 年生产海绵钛的能力从原设计的年产 60t 增为 120t。以后连年扩充，最后达到年产 800t 能力。

1968 年我国又在英国、美国之后，自主开发了钠热还原生产海绵钛的方法，并先后在邢台电解铜厂和天津化工厂分别建成年产 200t 到 500t 的海绵钛车间。20 世纪 70 年代初，在广东湛江化工厂也建成钠还原海绵钛车间。这些钠还原法钛厂都曾生产出含铁低、质量好的海绵钛，但因生产规模小、钠价高、成本高、产品含氯高等原因，销路不好，以致纷纷停产。但这几个厂为钠还原法生产低铁海绵钛和钛粉积累了经验，起到了技术储备作用。

与此同时，从 1965 年开始，我国研究开发高钛渣的沸腾氯化。当时世界上采取沸腾氯化制四氯化钛的生产所用原料，都是含二氧化钛在 95% 以上的金红石。而氯化含二氧化钛较低（约 80%）、含杂质较高的高钛渣的氯化设备，不是竖炉（如前苏联、日本）就是熔融盐氯化炉（如前苏联）。将沸腾氯化用在氯化高钛渣的生产上，是自我国开始的。首先在邢台，继之在天津、抚顺和上海，最后推广到遵义钛厂。80 年代在进行攀枝花资源综合利用攻关过程中，我国科研人员成功地将此工艺用于含镁钙高的攀枝花高钛渣氯化。当然相应的沸腾氯化炉是经过必要改造的，将高钛渣的沸腾氯化用于工业上，我国在国际上还算居于领先地位。

这一时期，我国还曾继续开发用电解四氯化钛制取海绵钛的方法，先后从 620A、1000A、2000A、6000A 直做到 12000A 电解槽规模，并都得到合格率在 85% 以上的海绵钛产品。但因电流效率低（50%）、电耗高（大于 4 万 kWh），不适用于生产而停止进行。

在钛的合金加工方面，这一时期最大的成就是建成了宝鸡有色金属加工研究和宝鸡有色金属研究所（现名西北有色金属研究院）。这是我国第一个专门研制生产稀有金属材料的单位。它的特点是科研生产、材料和设备制造三结合的联合体，是 1964 年提出的三线建设的产物。它是将北京有色金属研究院十几年培养起来的与稀有金属合金加工有关的科研人员、熟练工人、多年积累和引进的稀有金属的熔炼、加工和理化检测研究设备，全部调往宝鸡，成了门类齐全、人才济济的稀有金属材料研究和生产相结合的单位。在这时期，国内从事稀有金属材料研究的单位，还有科学院系统的沈阳金属研究所、上海冶金所，冶金系统的上海钢铁研究所、上海有色金属研究所，三机部的六院六所；工厂除苏家屯加工厂、宝鸡加工厂外，还有抚顺钢