

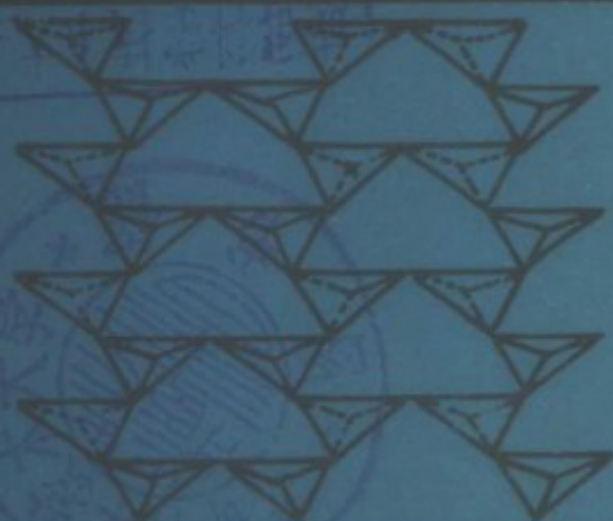
675882

517622

757

钒及钒冶金

陈 鉴 何晋秋 林 京 编 著
李国良 符迈群



622

攀枝花资源综合利用领导小组办公室

1848

1848

钒 及 钒 冶 金

陈 鉴 何晋秋 林 京 编著
李国良 符迈群

攀枝花资源综合利用领导小组办公室

钒 及 钒 冶 金

陈 鉴 何晋秋 林 京 编著
李国良 符迈群

攀枝花资源综合利用领导小组办公室出版

四川省成都土桥印刷厂印装

1983年1月第1次印刷

印数1000册，字数135千字

工本费 2.00元

出 版 说 明

钒是攀枝花资源综合利用的主要金属之一。国家科委为了搞好攀枝花资源的综合利用，把它列为国家重点科研项目，组织全国有关部门、单位做了系统的科研工作，促进了我国钒冶金工业的发展。

为了适应钒冶金工业发展的需要，普及钒的科学知识，特约请成都科技大学化学系钒研究室编著了这本小册子，并经中国钛公司林京同志做了补充以及攀枝花钢铁公司、攀枝花钢铁研究院等单位的有关同志审阅，才得以出版。

本书主要内容包括钒及化合物的性质、用途、钒渣、五氧化二钒、钒合金的生产基本原理和工艺，钒厂“三废”的处理和钒的分析化学。书中在阐述钒冶金工艺过程基本方法的同时，注意联系科研、生产实际，介绍有关知识，可供从事钒冶金工业管理，生产和科研工作人员阅读，也可供钒冶金教学人员的参考。

本书做为内部资料发行。

读者对本书的指正和补充意见，请直寄成都科技大学化学系编者。

目 录

第一章	绪言	(1)
	§ 1—1 钒的简史.....	(1)
	§ 1—2 钒的存在和储量.....	(2)
	§ 1—3 钒及其化合物的应用.....	(5)
第二章	钒及钒的重要化合物	(11)
	§ 2—1 钒的性质.....	(11)
	§ 2—2 钒的卤化物.....	(15)
	§ 2—3 钒的氧化物.....	(19)
	§ 2—4 钒的含氧酸盐.....	(23)
	§ 2—5 钒的硫化物.....	(27)
	§ 2—6 钒与其它非金属二元化合物.....	(31)
第三章	钒的提取概述及钒渣的生产	(34)
	§ 3—1 各种钒资源提钒概述.....	(34)
	§ 3—2 钒钛磁铁矿提钒流程.....	(36)
	§ 3—3 钒渣的生产.....	(44)
第四章	钒的湿法冶金	(54)
	§ 4—1 钒的湿法冶金的一般方法.....	(54)
	§ 4—2 钒渣的焙烧.....	(55)
	§ 4—3 钒渣焙烧熟料的浸取.....	(60)
	§ 4—4 酸性铵盐沉淀法.....	(62)
	§ 4—5 其它沉淀法.....	(71)

第五章 用萃取法和离子交换法自含

钒溶液中回收钒..... (83)

§ 5—1 萃取法概述..... (83)

§ 5—2 萃取剂的选择..... (98)

§ 5—3 用萃取法从含钒溶液中回收钒..... (99)

§ 5—4 离子交换法概论..... (106)

§ 5—5 用离子交换法从含钒溶液中回收钒..... (113)

§ 5—6 离子交换的方式..... (117)

第六章 钒及钒合金的冶炼..... (122)

§ 6—1 钒铁的冶炼..... (122)

§ 6—2 钒铝合金的冶炼..... (133)

§ 6—3 金属钒的冶炼..... (140)

第七章 水法提钒厂的“三废”治理..... (157)

§ 7—1 概述..... (157)

§ 7—2 水法提钒厂的废水处理..... (161)

§ 7—3 水法提钒厂废气废渣的处理..... (177)

第八章 钒的分析..... (179)

§ 8—1 含钒物料试样的制备..... (179)

§ 8—2 试样的溶解方法..... (182)

§ 8—3 钒的容量分析法..... (184)

§ 8—4 钒的比色分析法..... (188)

§ 8—5 钒的其它分析方法..... (196)

第一章 绪 言

§ 1—1 钒的简史

1801年墨西哥矿物学家德尔·里奥 (Del Rio) 在研究墨西哥齐马本 (Zimapan) 的铅矿时, 发现一种新金属元素, 其化学性质与铬和铀相似。这种新金属元素的盐遇热分解, 变为红色, 德尔·里奥将其定名为Erythronium(拉丁字和希腊字中, Erythros一字作红色解), 但后来里奥又推翻了自己的结论, 认为它是碱性的铬酸铅, 所以当时里奥的发现没有得到公认。

1831年, 瑞典化学家塞夫斯特木从瑞典塔布格(Taberg)矿山的铁中发现一种新元素, 由于其盐具有各种美丽的颜色。故以瑞典美丽女神凡拉迪斯 (Vanadius) 来命名, 这就是现在所说的“钒”。实际上钒的发现除塞夫斯特木外, 德尔·里奥, 贝齐利阿斯, 弗勒等都作了不少工作。

1830年5月, 在贝齐利阿斯 (Berzelius) 的实验室里, 曾将钒和铀进行对比研究, 结果发现三价和五价钒的化合物。但是贝齐利阿斯和塞夫斯特木 (Sefström) 两人始终没有制出金属钒。弗勒 (Wöhler) 用1801年里奥所分析过的矿样进行试验, 证明其中含有钒, 而并无铬存在。这种矿物后来称为钒铅矿 (Vanadinite), 其分子式为 $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ 。

1869年英国化学家罗斯科 (Henry Enfield Roscoe) , 首先用氢气还原二氯化钒的方法进行实验, 制得了金属钒。他将二氯化钒置于铂舟中, 然后于瓷管内在加热情况下和氢气作用, 在80小时内逐尽生成的氯化氢, 冷却得到浅灰色粉末状钒。此后制备金属钒的工作都未成功, 直到1927年美国威士汀豪士灯泡公司研究部的马登 (Marden) 和李奇 (Rich) 两人将氧化钒、金属钙和二氯化钙的混合物于电炉内加热到 1400°F 约一小时, 才制得可锻的金属钒的第一个试样。

十九世纪末, 研究发现了钒在钢中能显著改善钢材的机械性能之后, 钒在工业上才大量使用。至二十世纪初, 钒才大量开采。

§ 1—2 钒的存在和储量

在自然界中钒的分布很广, 约占地壳重量的0.02%, 比锌、镍、铜、铅、锡、锑在地壳中的含量还高。钒在地壳中十分分散, 其原因这是由于它具有多种氧化态, 能形成各种阴离子和阳离子, 而与其它元素结合在一起形成多种化合物, 在成矿过程中而被分散; 还由于三价钒离子取代三价铁离子, 形成尖晶石分散于钛磁铁矿和磁铁矿中, 以及由于钒参加海水中有机体的循环过程等, 使得它在自然界常以痕迹量形式存在于许多矿物中 (实际上整个地球的硬壳—岩石界—火成岩中都有钒存在)。如在铁矿, 铅矿、铅锌矿、铅铜矿、铝土矿、磷矿、石灰石及石油层中都含有钒。目前发现的含钒矿物达65种, 但只有几种矿物具有经济价值。这些矿物按含量可以分为两类: 一类是含钒品位高的矿物, 如绿硫钒矿、钒铅矿、钒铅锌矿、钒铜铅矿等。这类矿物含五氧化二钒达20%左右 (见表1—1); 但是这类矿物仅在少数国家存

在，其蕴藏量不大。另一类是含钒品位很低的矿物，如钒钛磁铁矿、含钒磁铁矿、含钒铝土矿及含钒磷酸盐矿等。这类矿物含五氧化二钒约在0.1—2%之间。主要产钒国家和地区的矿床类型及钒的含量如表1—2所示，其中钒钛磁铁矿的蕴藏量特大，是目前世界上提钒的主要矿物。

表1—1 某些钒矿物的组成

矿物名称	化学组成	晶体与色泽	密度 克/厘米 ³	品位 V ₂ O ₅ %
绿硫钒矿	V ₂ S _x (X=4—5)	单斜，深绿色	2.8	19—25
钒铅锌矿	(Pb,Zn)(OH)VO ₄	菱形，红棕色 或黑色	6.2	18
钒铜铅矿	(Cu,Pb)(OH)VO ₄	菱形，橄榄绿 或黑色	5.5—6.2	18
钒铅矿	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	六方形，黄褐 色或橙色	6.8—7.1	19
钾钒铀矿	K ₂ O·2UO ₃ ·V ₂ O ₅ 1-3H ₂ O	四方，黄色	4.5	20
钒云母	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2V ₂ O ₅ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	单斜，深橄榄 绿或绿褐色	2.8—2.9	21—29

我国钒蕴藏量十分丰富，尤其钒钛磁铁矿储量很大，攀枝花地区是我国最大的钒基地。其次还有河北承德、安徽马鞍山等。

我国还发现大量的含钒炭质页岩，其分布很广，遍布于湘、鄂、川、黔、桂、浙、皖、赣、粤、陕、晋、豫等二十余省，这类矿物中还发现有镍、钼、铀等稀有元素，其中钒的含量约为0.2—1.1%（以V₂O₅计）。研究表明，在炭质

页岩矿层中，钒的品位与地质年代和矿化条件有关。同一矿床，含炭较高的矿层，钒的品位较高，在硅质岩为主的矿层，品位则较低；在同一矿层中，粘土质较高者钒的品位较高。

表1—2 某些国家和地区含钒矿床类型和品位

国家或地区	矿床类型	回收元素	品位 $V_2O_5\%$
美国：科罗拉多	砂矿	U.V	1.5
阿肯色	未定	V	1.0
爱达荷	磷灰岩	P.V	0.2—0.5
西南非	钒酸盐	Cu, pb, Zn, V	0.7
南非	钒钛磁铁矿	Fe, V	1.5—2.0
芬兰	钒钛磁铁矿	Fe, Ti, V	0.47
挪威	钒钛磁铁矿	Fe, Ti, V	0.5
苏联	钒钛磁铁矿	Fe, V	0.1—0.12
智利	钒钛磁铁矿	Fe V	0.3—0.4
加拿大	石油	石油. V	0.02
法国	铝土矿	铝. V	0.1
日本	钛铁矿	V	0.1—0.2

此外，我国含钒磷酸盐矿和含钒铝土矿的蕴藏量也较大。

世界上钒的储量，据报导，按金属钒计约6200万吨（不包括中国）。现将已探明的世界钒储量载于表1—3中。由表中数据可见，在国外以苏联和南非钒的储量较多。

在世界上已探明的6200万吨钒资源中，约有3930万吨钒

含在磁铁矿和钛磁铁矿中。这些矿石中的钒大都是作为铁的副产物提取的；约730万吨钒含在磷酸盐岩石或磷酸盐页岩中，这些矿石中的钒大多可与磷酸盐一起回收；其余的钒绝大多数是含在云煌岩型和基律纳型铁矿石中，这些矿石中含钒品位都很低。

表1—3 已探明的世界钒储量 (单位：万吨)

地 区	储 量	地 区	总 计
美洲总计	2278.5	欧洲总计	1484
加拿大	1100	欧洲煤钢联营	150
美 国	1003.5	芬兰	14
智 利	25	挪威	20
委内瑞拉	150	瑞典	100
		苏联	1200
非洲总计	2100	大洋洲总计	200
南非	2000	澳大利亚	150
其它	100	新西南	50
亚洲总计	140	世界总计	6200
印度	40	(整数)	
其它	100		

§ 1—3 钒及其化合物的应用

钒主要应用于钢铁工业、有色金属合金和化学工业等部门。目前世界上生产的钒90%以上用在冶金工业上。钒在特殊钢中含量低，例如，在高速切削钢中含0.5—2.5%；工具钢和机械制造用钢含0.1—0.25%；但能较大地改善钢的性

能，在很多情况下，它可以代替钼。目前钒在钢铁工业中的应用已相当广泛，其需求量逐年增加。1979年世界钒的消耗量已达2.97万吨，其中西方国家约占70%。美国近十年来一直是钒的最大消费国。1979年美国耗钒占世界耗钒总量的26.1%，苏联占18.3%，西德占12.4%，日本占10.9%。1969—1979年间，世界钒消耗量的年增长率平均为4.3%，预计80年代还会继续增加，据推测，其年增长幅度为3%以上。到1985年可达4万吨，到1995年可达4.62万吨。

钒消耗量不断增长的主要原因是由于高强度合金钢、大型输送管道、航空工业用钒钛合金需要量的增加，以及钒应用领域的不断扩大。西方国家各领域中消耗钒的情况如表1—4及表1—5所示。

表1—4 美国各领域中消耗钒的情况 (%)

应 用 领 域	1946年	1956年	1960年	1964年	1965年	1966年
炼钢	90.5	84.0	75.1	84.0	86.4	83.5
炼铁		1.5	0.9	0.7	0.6	0.6
有色金属合金			3.1	9.3	7.6	10.9
其他应用领域	9.5	14.5	20	6.0	5.4	5.0

美国在1969年，钒消耗于合金钢、工具钢占83%，有色金属合金占7%，铸铁件，碳钢占3%，化学工业占7%。即冶金工业消耗钒达93%。

在钢中加少量钒对钢的性能产生重大的影响。钢中含0.15—0.25%钒，就会大大提高钢的强度、韧性，耐磨性和抗疲劳能力，提高屈服点。钒的这种作用是由于钒能生成稳

表1—5

1973—1974年西方国家使用钒的情况

用途 数量 国家	工具钢		其他合金钢		高强度低合金钢 (不包括管道钢)		管道钢		钛合金		化学工业等		总计	
	公吨	%	公吨	%	公吨	%	公吨	%	公吨	%	公吨	%	公吨	%
美国	1370	17.9	2100	27.4	1540	20.0	1660	21.6	500	6.5	500	6.5	7670	100
西德	1000	40.0	40	1.6			1400	56.0			60	2.4	2500	100
日本	700	40.0	200	11.4	200	11.4	600	34.3			50	2.9	1750	100
英国	100	11.0	150	16.5	50	5.5	500	54.4	50	5.5	60	6.6	910	100
法国	100	17.4	50	8.7			350	60.9			75	13.0	575	100
瑞典	900	100											900	100
意大利			200	40	200	40	100	20					500	100
澳大利亚	175	50	175	50									350	100
加拿大	25	8.3	25	8.3	100	33.3	150	50					300	100
合计	4370	28.3	2940	19.0	2090	13.5	4760	30.8	550	3.6	745	4.8	15455	100

定的碳化物。在钢中，这种碳化物在渗碳体析出之前就从固溶体中呈细分散状析出，并且难溶于奥氏体和铁素体中。钒的碳化物使钢或生铁组织高度细化，因而在加热时晶粒增长速度减慢。少量未与碳化合的钒，在铁素体中生成固溶体，有利于消除铁素体晶界上的氧化物杂质，不致降低铁素体的机械强度。钒在钢中存在的形式大部分是 V_4C_3 ，此外也存在氧化物、氮化物、硅化物、溴化物等形式。它们都有细化晶粒的作用。

钒在合金钢（主要是高强度低合金钢，含钒一般0.1—0.25%。有的高达0.5%）中，使钢淬火后保持很高的可塑性。在低温下也有较优良的抗冲击强度，对低温构件有特别重要的意义。这种钢主要用作结构材料，用于飞机、船舰、铁轨和汽车制造业。近年来，苏、美、日大量用来生产管材，以输送天然气。美国1961—1969年九年中，含钒的高强度低合金结构用钢产量增加了两倍，管材每年增长超过100万吨，钒用量增长了两倍多。

钒在工具钢中，能使钢在高温下保持硬度。碳素工具钢中，加入0.25—0.30%钒，能提高耐久性、韧性和切削率。锋钢中，钒含量1—5%，钒的加入能大大提高使用温度。在一般碳素钢的毁坏温度下，钒钢还能保持硬度和锐利的切削角。在沸腾钢中加入0.03—0.05%钒能消除由于氮引起的使钢板易于产生时效的现象。

钴、铁、钒三元合金中，约含10%钒，50%钴。这种合金具有很高的磁性，用于制造永久磁铁，并且易于锻造加工，这种性能是镍铝合金磁铁所缺乏的。

钒钛合金被广泛地应用于航空、火箭和宇宙技术以及造

船，化工和热工设备制造上。铝、钛、钒合金中含3.4—4.5%V，4—6.5%Al，其余为钛。这种合金具有高的屈服强度，冲击强度，使用温度可达540℃，用于制造喷气引擎和飞机构件。在美国波音747，海军F—14战斗机，空军F—15战斗机，洛克希德C—5运输机和道格拉斯DC—10都使用此种合金。

钒及其合金具有较小的高速中子俘获截面，适于制造核燃料元件的包壳和高速中子的核反应堆外壳。1957年，美国曾利用金属钒作为原子能电站的核反应堆包壳金属。

钒与铀的融合性良好，所获得的合金切削加工性极好，使得它在制造核燃料棒方面成为贵重的材料。

钒硅化物复盖层，是钒合金（特别是钒钛铌合金）高温下抗氧化的可靠防护物。真空渗硅所获得的二硅化钒层，在1200—1600℃时是稳定的。在含铌的钒合金基础上，目前已创立了许多已在工业上得到广泛应用的热强材料。

在化学工业中，钒最重要的用途是作为催化剂。在合成某些有机化合物（醋酸、草酸、苯甲酸、邻苯二甲酸和苯胺黑）和净化排放气体时，它是活性催化剂。钒催化剂的最大用处是硫酸工业。它代替铂催化剂使用，其耐毒性比铂大千百倍。在石油工业中钒用作裂化催化剂。此外，采用五氧化二钒获得了一系列具有特殊性能的新材料：各种有色玻璃，带半导体性能的玻璃、吸收紫外线辐射的玻璃，无机离子交换剂、耐火材料，发光剂、乙烯或丙烯人工合成汽油等等。

五氧化二钒和各种钒酸盐，还用来制造陶器和瓷涂层的彩色珐琅，用来生产染料和漆。在照相和电影业用于显影剂、感光剂及着色剂。钒酸铵用着黑色皮革的染料、墨水，

棉织品染色的媒染剂等。以钒活化的钒酸钇，用于彩色电视的显象管。钒酸盐还用于医药工业上作为药剂。

随着钒应用的领域扩大，世界钒生产的能力也不断增长，目前南非已达24000吨/年。美国达8000吨 V_2O_5 /年，芬兰达5300吨/年，西德电冶金公司为6000吨 V_2O_5 /年，苏联的产钒能力也很大，主要在丘索夫冶金工厂和下塔吉尔冶金工厂。

西方国家钒的生产能力如表1—6所示。

表1—6 1974—1980年西方国家钒的生产能力
(V_2O_5 ，万吨)

年 分	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
国 家							
南非	1.44	1.77	1.98	2.55	2.82	2.84	3.64
美国	0.82	0.73	0.68	0.68	0.68	0.14	0.68
西南非	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
芬兰	0.23	0.27	0.36	0.45	0.45	0.55	0.55
智利	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
其它(回收)		0.29	0.30	0.41	0.45	0.5	0.55
新投产者*		0.05	0.14	0.27	0.45	0.5	0.5
合 计	2.83	3.27	3.63	4.54	5.04	5.24	6.08

* 美国的阿特拉斯 (1400 TV_2O_5 /年) 和澳大利亚的阿格纽 (2300 TV_2O_5 /年)。