

钒

渣的生产  
与利用

下 册

Л.А.СМУДНОВ 等著

FANZHA DE  
SHENGCHAN  
YU LIYONG

## 目 录

### 第四章 用转炉钕渣生产五氧化二钕

1. 生产五氧化二钕的物理化学原理..... 1
2. 五氧化二钕的生产..... 6
3. 在掌握新车间的操作过程中对工艺流程的改进..... 15
4. 在“土拉黑包冶金”科研生产联合体条件下  
转炉钕渣的处理..... 37
5. 在工业条件下钕渣的化学成分对其分解性的影响..... 39

### 第五章 钕合金及中间合金的生产..... 44

1. 钕铁的生产..... 45
2. 含钕中间合金的生产..... 53
3. 金属钕的生产..... 55

### 第六章 用钕渣的钕进行钢的直接合金化

1. 用钕进行钢的合金化法..... 58
2. 直接合金化时某些规律..... 62
3. 利用钕渣冶炼低合金钢..... 67
4. 利用钕渣冶炼高合金钢..... 72
5. 利用熔下钕金属炼钢..... 85
6. 炉外直接合金化..... 87
7. 利用钕渣进行钢的直接合金化的经济效益..... 89
- 参考文献..... 100

## 第四章 用转炉钼渣生产五氧化二钼

### 1. 生产五氧化二钼的物理化学原理

钼在化学元素周期表中排列在具有完整的18个电子层前列，这就决定了它具有非常高的化学活性。

钼可以与二价、三价、四价和五价氧化合物形成：二氧化钼 ( $\text{VO}$  或  $\text{V}_2\text{O}_2$ )——不溶于水中，而溶于稀硫酸，同时形成浅紫色或紫色溶液；黑色无定形粉末；三氧化二钼 ( $\text{VO}_{1.5}$  或  $\text{V}_2\text{O}_3$ )——可微溶于绿色或黑色的晶状粉末，在冷酸中（除氢氟酸和硝酸外）实际上不会溶解。三氧化二钼是非常强的还原剂，极易形成络合物；四氧化二钼 ( $\text{VO}_2$  或  $\text{V}_2\text{O}_4$ ) 为深兰色晶体，具有两性，可产生两类化合物：在一类化合物中，钼以阳离子形式存在，而在另一类中，它则是阴离子的组成部分。四价钼的大部分盐类都不是阳离子  $\text{V}^{4+}$  的生成物，而是钼基 ( $\text{VO})^{2+}$  或其聚合物；二氧化钼根 ( $\text{V}_2\text{O}_2$ ) $^{4+}$  的生成物，在  $\text{V}_2\text{O}_4$  与强碱的相互作用下，可形成多钼酸盐 ( $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$ ) 溶液；在与五氧化二钼 ( $\text{VO}_{2.5}$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 的相互作用下，可形成红色、橙黄色或黄色的无定形粉末。它具有酸性占优势的两性特点，可溶解于无机酸和强碱中。五氧化二钼生成物有以下一些酸：偏  $-\text{HVO}_3$ 、

焦- $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 、正- $\text{H}_5\text{VO}_4$ 。钒酸盐的特点是成分多样性。 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{VO}_4^{3-}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 等一系离子（在有氢离子时）很容易与五氧化二钒化合，形成复杂的同多钒酸阴离子。

由于钒有四面，可形成大量的化合物，这些化合物数仅次于碳化合物。

碱金属中的钒酸盐容易在水中溶解，这已几乎用于各种含钒原料的处理，其溶液是无色或呈黄色。如果给这种溶液加入氯化氨，就可使偏钒酸盐的白色胶状沉淀物沉淀出来。

五氧化二钒与碱土和重金属氧化物化合形成多种钒酸盐。

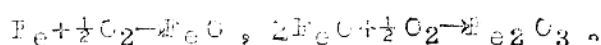
生产五氧化二钒的进程非常复杂。在钒酸盐形成的多元系统的大量研究工作中，已对钒酸盐进行过研究。

C. A. 阿采罗瓦、B. H. 斯洛特又斯基-西达克、A. A. 福季耶夫、A. A. 依瓦金、H. A. 瓦托林院士及其它一些学者（80-90）在此过程的基本理论基础方面作出了重大贡献。

湿法冶金（化学）处理的目的是将钒氧化到最高化合价，使其转变成水化合物或往浸出时转入溶液的酸可溶性化合物，然后从溶液中将浓缩的五氧化二钒沉淀出来。

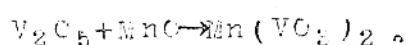
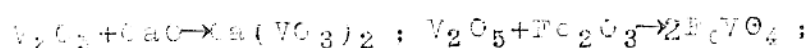
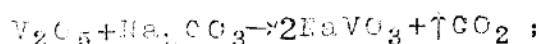
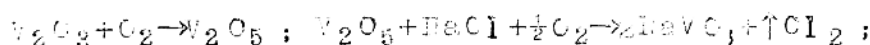
钒转变成可溶性化合物是通常在 $700-900^\circ\text{C}$ 的温度下，并在有空气中的氧和反应添加剂的管状回转窑和多层焙烧炉中进行的。

在温度逐步提高的条件下，由于金属钒与氧的相互作用：



渣的氧化就开始了。

在 500—600°C 的温度下，随着铁橄榄石晶粒的破裂，铁橄榄石也开始氧化，而在 600—700°C 的温度下，可以看到含铁钒的尖晶石类矿物的活性氧化。首先，把三氧化二钒氧化到五氧化二钒，然后，五氧化二钒便与反应添加剂发生反应，形成可溶于水或酸中的钒酸盐〔86〕：



在文献〔87〕中，提出了形成  $\text{MeV}_6\text{O}_{15}$  型难溶钒青铜的可能性，式中的 Me 表示  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 。例如，按照  $2\text{NaCl} + 6\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NaV}_6\text{O}_{15} + \text{Cl}_2$  反应，这种类似难溶化合物的形成会降低提钒的完全性。

В. П. 莫利瓦指出〔90〕，钒酸铁在水中的溶解度不超过 3%。

生产经验表明，钒酸钙和钒酸镁也是那样难以转入水溶液中。

焙烧料要在搅浸槽中用水进行处理。经验表明，焙烧料与水的接触开始得越快，浸出的结果就越好（以前已有的焙烧料在空气中缓慢冷却法会造成焙烧料的所谓“老化”和降低水溶性的浸出率）。

在水相（无强碱的情况下）进行的水浸过程中〔88〕，存在水化五氧化二钒（ $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ）。

在  $H_2O : V_2O_5 < 1$  的范围内，存在着水化五氧化二钒和+钒酸钠  $Na_6V_{10}O_{28}$ 。

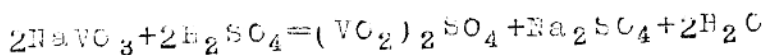
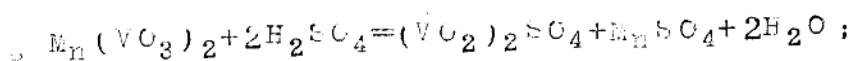
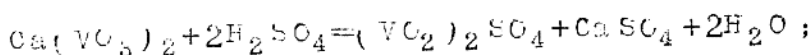
在强碱性条件下的强碱含量较大的范围内，双水偏钒酸钠  $NaVO_3 \cdot 2H_2O$  和焦钒酸钠  $Na_4V_2O_7 \cdot 18H_2O$  都是稳定的。

在强碱含量很高的溶液中，平衡相就是正钒酸盐  $Na_3VO_4$ ，根据强碱的浓度，它可能含12、10或者8个水分子。

所有这些化合物都很容易溶解于水中，这就可以很顺利地通过水浸出。

这一过程很容易用钒钼多示剂为无酸系统浸出的研究成果。但是，在所研究的系统中，提取到水溶液中的V不超过60—70%，这样就不得不进行二级浸出一提酸。在这种情况下，可分解在焙烧时形成的钒酸钙和钒酸钼，以及未分解的水钒酸钠。

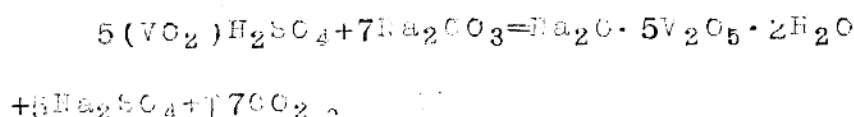
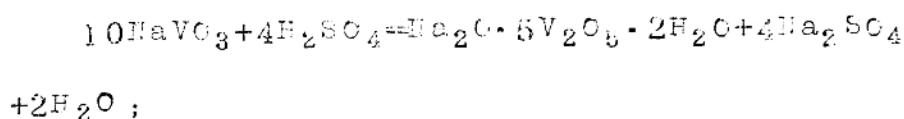
通常都用下列反应式来表示〔86〕这一过程：



五氧化二钒从溶液中沉淀出来照例是用水解法。在  $pH=1.7-1.9$ ，加热到90—95°C，或者在沸腾条件下进行。随着溶液的温度每升高10°C，其沉淀的速率就提高0.5—1倍。

水解时，碱（水）溶液可通过添加酸（或者酸溶液）进行中和，  
 剩余酸度可用苛性钠进行中和。

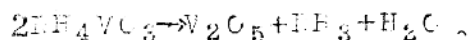
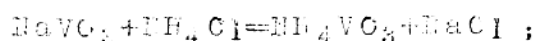
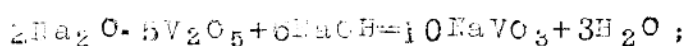
五氧化二钒的沉淀过程一般都可以用下列反应式表示：



熔析出的沉淀物，根据一些研究人员的资料，是水化五氧化二钒  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，而根据另一些研究人员的资料，则是低溶性的多钒酸盐〔91〕。溶液中所具有的铝、钙、铅、磷，或其它一些杂质也会转入沉淀物中。

沉淀率相当高，不低于98%。

为了获得纯五氧化二钒（用于化学试剂或其它用途）工业产品须进行补充净化，其方法是用强碱溶解和从所获得的钒酸铵溶液中沉淀出，经过灼烧，即可从该溶液中制得纯五氧化二钒：



继续研究生产钒化合物的物理化学方法仍将是完善工艺过程的最重要的方向之一。

## 2. 五氧化二钽的生产

M. H. 索格列夫在提出的乌拉尔含钽磁铁矿精炼工艺流程中，就是利用酸性平炉冶炼生铁的同时，制取平炉钽渣法。

既然钽磁铁矿被看作是主要的含钽原料，则有关尽可能使钽析入渣中和钽渣最易于处理，以便从炉渣中提钽的问题就提到了首位。

以后的一些研究(1)确定了用转炉冶炼含钽生铁的合理性。采用这种方法，大大减少了渣量，提高了渣中五氧化二钽的浓度，降低了磷含量，同时，炉渣组成的改变使炉渣的处理技术指标得到了显著改善。提钽率从50—70%提高到75—80%。

索格列夫冶金工厂的提钽是按下列流程进行的：破碎、筛分和分选转炉渣；同时（在粗粉机中）与磷石膏（7—8%）混合；在780—840°C温度下的管状回转窑中进行氧化钽化焙烧；在固相和液相之比即1:1(3.5—4.0)和50—60°C的温度下，用水对焙烧后的料进行浸出。水浸出后的矿浆用吸滤器过滤，用热水（1:1=1:0.5）洗涤，然后由人工将水溶 $V_2O_5$ 含量低于0.5%的固体残渣转入酸性吸滤器中，在此处用硫酸溶液（5—6%的 $H_2SO_4$ ）进行几次处理。在酸处理阶段，固相和液相的总比例在1.2至1:3.5之间波动。酸溶性钽化合物洗涤的质量按“渣堆”的外观目测进行，只有在将洗涤后的残渣运出前才进行取样分析。在末渣中，酸溶性化合物的含量不得超过

0.12%，而 $V_2O_5$ 的总含量则在1.50至1.80%之间波动，这取决于焙烧的质量。

五氧化二钒的沉淀是在 $pH=1.7-2.0$ 的水溶液和酸液的混合液中，采用水解法进行的。通过添加粉状纯碱灰对 $pH$ 值作了校正。

按上述流程，提钒率可在80%左右。该流程的主要缺点是：

- (1)在焙烧时，钒向可溶性化合物的转化率低(85—87%)；
- (2)在分层钝化浸出时(用吸滤器)可溶性钒化合物的浸出不完全——如在上层， $V_2O_5$ 的含量为1.5—1.7%，在下层则增长到4.0%。

在处理水溶性化合物含量低的原料时，钝化浸出缺点特别突出：即浸出的负荷增大，在析层中产生溶液过饱和，同时，由于产生的水解使五氧化二钒落入原料中。因此，溶解变得缓慢，而且通过析层的过滤条件也恶化了。

最近进行的研究，制定了渣中提钒的先进工艺流程。这种流程已在生产部门中采用。

### 化工部门的工艺流程与设备布置简图

楚索夫冶金厂或下塔吉尔冶金联合厂生产的含钒炉渣是生产五氧化二钒的原料。

把转炉车间生产的尺寸为 $1.8 \times 1.5 \times 0.3$ 米的块状炉

渣运到渣场。在渣场用破碎机将其破碎成尺寸小于200毫米的小块。用磁盘将大块金属（这就是所谓的“废钢”）从破碎后的炉渣中拣出，再返回进行冶金处理，这种金属的数量一般不超过2·5%。

然后用抓斗将渣块装入C M-115型破碎机的料仓。

碎渣（小于70毫米）由运输机系统送到料场的料仓。在第一台运输机上装有磁轮，用以消除在破碎过程中出现的金属夹杂物。

料场的料仓用于贮藏各座炉渣，同时还可在渣场和破碎工段不按制度操作时起缓冲容器的作用。

下塔吉尔冶金联合厂的炉渣系直接送到破碎机，然后将70毫米以下粒级的炉渣运入料场的料仓中。炉渣通常是单独送去处理的。生产经验表明，将炉渣破碎工段与转炉车间分开并非最佳方案，因为这会使炉渣的质量检查变得更加复杂。

在转炉车间（工段）内组织钼渣的破碎和将钼渣加工成商品是最合理的。

乌拉尔黑色金属研究所研制出了一种改进下塔吉尔冶金联合工厂转炉车间炉渣破碎工段的工艺流程。该流程规定，将炉渣磨碎成尺寸为50毫米的小块，然后磁选出金属粒。为了避免在增加金属夹杂物时造成的钼损失，建议在工艺周期中用电炉将其熔化。铸成不含硫、磷的纯配料坯和可完全满足直接合金化（或冶炼中间合金）的全部要求及实际上不含金属夹杂物的钼渣。在熔化后采取使炉渣粒化的办法可以实现炉渣的磨细和运输全部机械化。

减少钕的损失可以额外获得2%的炉渣。

炉渣从料仓出来后，用运输机和提升机运到可径向卸料的球磨机里进行二级细磨。在此，炉渣被磨细到小于10毫米的粒级。球磨机的生产率和最大渣块尺寸由卸料孔的宽度来调节（第一台球磨机必须获得30—45%的成品料，粒度小于0.1毫米）。

把来自球磨机的成品料送去进行磁选，以分离占炉渣重量15—20%的金属夹杂物。由于炉渣是弱磁性材料，所以其中有一部分炉渣与金属一起被吸走。在所获得的“筛下”金属（有时也称为金属产品）中含有15—20%的渣，这就是合金化的贵重原料〔92，93〕。

经过磁选的渣料被运到CM-14型双室球磨机，同时加入反应添加剂（钾盐、苏打等）。在最初的方案中，渣料从第二个球磨机中卸出和运输都是利用空气流来实现的，但很快这一区段就被重新装备成机械运输了。结果，提高了球磨机成品的产量（直径小于0.1毫米的细粒占75%以上）。此后，渣料被运到料仓，由料仓再用螺旋给料机供给焙烧炉。

渣料的氧化—钠化焙烧是在长4.2米，基座部分直径为2.0米的管状回转窑中进行的。这种回转窑有一个直径为2.5米，长11.5米的扩大部分，用以便焙烧料在最佳温度区中保温和改善焙烧的质量。回转窑常用重油加热，将过热蒸汽用于喷雾器。

把回转窑生产的焙烧料运到长1.2米，直径1.2米的筒式反

应缸中加水，使焙烧料搅匀，然后送到湿磨的球磨机将熔结块磨碎（见图30）。

图30 破碎—焙烧工段工艺流程示意图

- 1—用落锤破碎炉渣； 2—颚式破碎机；  
3—料场料仓； 4—输送装置；  
5—球磨机； 6—料仓； 7—装有反应添加剂给料器的料仓；  
8—双至球磨机； 9—焙烧炉的料仓； 10—管状焙烧炉；  
11—筒式反应器； 12—湿磨球磨机； 13—搅拌器；  
14—水泵

此后，将矿浆输送到搅拌机（装有螺旋搅拌器的圆锥形槽），由此用泥浆泵将它抽去过滤。在筒式反应器、搅拌机 and 中间容器里（在 $1: \text{水} = 1: 5$ 、温度为 $60 - 80^\circ\text{C}$ 的条件下）完成钒的水溶性化合物转化成溶液这一过程（水浸出）。浸出的时间为 $15 - 25$ 分钟。水矿浆的过滤是在装有 $\text{BY} - 25 - 2 \cdot 6 / 3 \cdot 3$ 型内过滤面的筒式真空过滤器中进行的。

把过滤后的碱液收集在集液槽里，而含水矿泥则进入耐酸搅拌机中，在该搅拌机中，在 $1: \text{水} = 1: 2$ 时用含有 $2 \cdot 0 - 3 \cdot 0\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的循环溶液进行第一次酸浸出。

矿浆的过滤是在 $\text{BY} - 25 - 2 \cdot 6 / 3 \cdot 3$ 型筒式真空过滤器中进行的。

把酸性溶液收集到单独的集液槽里，矿泥则在同样参数条件下用 $5 - 6\%$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液进行第二次酸浸出。经过用同样型号的真空过滤器进行第二次酸浸后，矿泥就用输送机送往料仓，然后转运到废料场去，而溶液则用来进行第一次酸浸出（必要时，要补充一些硫酸添加剂）。

在酸处理阶段，常用氯纶和拉芙桑（苏产涤纶）织物作滤布。

将集液槽中澄清（用于再清除渣料的悬浮质）后的碱液和第一次酸液运去作沉淀处理。

溶液和废料场矿泥的特征列于表15。

表1 5 溶液和废料场矿泥的成分

| 组分                             | 溶 液, 千克/米 <sup>3</sup> |           | 废料场       |
|--------------------------------|------------------------|-----------|-----------|
|                                | 水溶液                    | 硫酸溶液      | 矿泥, %     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 20-28                  | 13-16     | 1.5-2.6   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.2-0.3                | 0.15-0.35 | 18.0-20.6 |
| CaO                            | 0.3-1.5                | 1.0-1.3   | 0.15-0.50 |
| MgO                            | 0.2-0.8                | 0.23-0.70 | 0.3-0.6   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.06-0.20              | 0.03-0.16 | 1.7-2.0   |
| MnO                            | 0.3-0.8                | 5.0-6.2   | 7.0-8.5   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.03                   | 0.2-0.5   | 6.0-7.5   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.10-0.30              | 2.1-2.8   | 45.0-50.0 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.2-1.2                | 0.3-0.4   | 8.0-9.5   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.02-0.04              | 0.16-0.17 | 0.04-0.06 |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.3-1.5                | 3.0-7.0   | 1.0-1.5   |
| NaCl                           | 5-12.0                 | —         | —         |
| P <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | —                      | 34-43     | —         |
| SC <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | —                      | —         | 2.0-3.0   |

硫酸的消耗量为850-1000千克/吨五氧化物。

五氧化二钒是采用水解法从碱性溶液和硫酸溶液的混合液中沉淀出的。

用泵将酸液(约占总数的40%)送入衬有耐酸材料的反应-沉淀器,用蒸汽加热到70-90°C,然后添加碱液,并在沸腾时

使混合液具有要求的介质的 $\text{pH}$ 值(1.7—1.9)。可通过增加溶剂量,或添加一些试剂,如纯碱灰或75%的硫酸(苏打用量为4.5—5.0千克/吨五氧化物)进行介质 $\text{pH}$ 值的调节。

当溶液中五氧化二钒的剩余浓度达到低于0.3千克/米<sup>3</sup>后,沸腾就停止,悬浮物开始沉淀。澄清后的溶液(溢出水)先排放到沉淀池里,然后再排入下水道中。将五氧化二钒的悬浮物送往耐酸筒式真空过滤机。先用装有BK-10-2.6/1.0型内过滤面的过滤器滤出五氧化钒。操作实践表明,在这一区段采用BCP-10型过滤器效果较好,而且便宜(见图3.1)。

用自动装卸机将桶内添清的(生)五氧化二钒运到熔化车间去。

图3.1 化学工段工艺流程示意图

1 - B - 25 型真空过滤器 2 - 旋转器  
 3、4 - BK - 25 型真空过滤器 5 - 循环液贮罐  
 6 - 酸制各罐 7 - 酸液贮罐 8 - 碱液贮罐  
 9 - 水解罐 10 - BCI-10 型真空过滤器  
 11 - 上溢流罐 12 - 水泵 ; 13 - 皮带运输机

五氧化物的溶化是在喷有粘土砖的平底炉内进行的，炉料通过复盖在炉顶上砖砌的冷差大砖的一些装料口入炉。炉子用重油加热。根据生五氧化二钒中的杂质量，溶化温度在  $900 - 1100^{\circ}\text{C}$  之间。

五氧化物从表面上开始溶化并不断地从出料口流到水冷旋转粒化台上，凝固成厚  $1.5 - 5.0$  毫米的薄板。

熔融五氧化二钒的成分，%  $80 - 90 \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $5 - 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、  
 $1.0 - 2.5 \text{SiO}_2$ 、 $1.5 - 2.0 \text{MnO}$ 、 $0.4 - 0.5 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、  
 $1.2 - 1.8 \text{TiO}_2$ 、 $1.0 - 1.5 \text{CaO}$ 、 $0.5 - 0.6 \text{MgO}$ 、  
 $0.1 - 0.15 \text{F}_2\text{O}_5$ 。

熔融五氧化二钒是化学工段的最终产品，用于冶炼钒铁。小部分的  $\text{V}_2\text{O}_5$  (少于  $10\%$ ) 作为商品运走。

### 3、在掌握新车间的操作过程中对工艺流程的改进

在掌握新车间操作期间，曾在运转前对流程的设备和各部分的精选作了大量工作〔94〕。

与此同时，还对各主要生产阶段进行了一系列研究工作，

#### 焙烧前的炉料准备

影响钒转入可溶性化合物的比率（在炉渣成分及其矿化不变的条件下）的主要因素是：渣料各组分间的酸碱比、渣料成分及其焙烧条件。

试验和实践证明，增加炉渣的磨细度对钒转化成可溶性化合物（在其它条件相同下）比率有很好的影响〔33—94〕。在焙烧约70%含 $-0.074$ 毫米粒级的渣料时，钒转化成可溶性化合物的比率为 $93.0-93.5\%$ ，而在焙烧含上述粒级率的35%的渣料时，其转化率则为97%。

但是，由于在生产条件下细磨料会结块，且扬尘量很高，因而在管状炉中焙烧很困难。此外，细料还会降低浸出阶段过滤器的生产率。

由于考虑到上述因素，曾将球磨机的生产率提高了15%，所产 $-0.1$ 毫米级料不低于80%，在焙烧时，钒转化成可溶性化合物的相应比率高达88—90%。

在焙烧细磨料前，向料中加入了反应添加剂—钾石盐。实践证明，用干磨机不能磨碎含2—3.6%水分的钾石盐，因为钾石盐在