国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

钒冶金

METALLURGY OF VANADIUM

赵秦生 李中军 编著
Zhao Qinsheng Li Zhongjun

中南大学出版社
www.csupress.com.cn
CNMC 中国有色集团

国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

钒冶金

Metallurgy of Vanadium

赵秦生　李中军　编著
Zhao Qinsheng Li Zhongjun

中南大學出版社
www.csupress.com.cn
CNMC
中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

钒冶金/赵秦生,李中军编著.—长沙:中南大学出版社,2015.11
ISBN 978-7-5487-2176-5

Ⅰ.钒... Ⅱ.①赵...②李... Ⅲ.钒-有色金属冶金
Ⅳ.TF841.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 023161 号

钒冶金

赵秦生　李中军　编著

□**责任编辑**　史海燕
□**责任印制**　易红卫
□**出版发行**　中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路　　邮编:410083
发行科电话:0731-88876770　　传真:0731-88710482
□**印　　装**　长沙超峰印刷有限公司

□**开　　本**　720×1000　1/16　□**印张** 18.75　□**字数** 349 千字
□**版　　次**　2015 年 11 月第 1 版　　□**印次**　2015 年 11 月第 1 次印刷
□**书　　号**　ISBN 978-7-5487-2176-5
□**定　　价**　95.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

钒是一种重要的战略金属和钢铁的合金元素，广泛用于冶金、化工、能源、航天、电子等工业领域。本书编者在论述钒冶金的基本原理和工业实践的基础上，援引大量最新的一次资料，展示了当今世界涉及钒冶金的新思路和创新实践。

本书可供厂矿、企业、科研和教学等单位从事钒冶金、提取、加工、生产及钒制品研制从业人员使用和参考，也可用作高校相关专业的教学用书。

作者简介

About the Authors

赵秦生，男，汉族，1934 年出生。1960 年获苏联圣彼得堡工业大学物理冶金系工学硕士学位。1981 年获联邦德国亚琛工业大学工学博士学位。1960—1983 年任中南矿冶学院特种冶金系助教和讲师，1983—1985 年任中南矿冶学院冶金系副教授，1985—1996 年任中南工业大学冶金系教授。多次赴联邦德国、美国、挪威、俄罗斯等国讲学。博士生导师，享受政府特殊津贴。曾任中国有色金属学会稀有金属分会副主任委员，获省部级科技进步奖两项，发表科技论文 100 余篇，出版专著 6 部，曾任科技部国际合作专项课题负责人。

李中军，男，汉族，1963 年出生。1983 年毕业于郑州大学化学系，获理学学士学位。1989 年郑州大学化学系研究生毕业，获理学硕士学位。1998 年中南工业大学有色冶金专业博士研究生毕业，获工学博士学位。现为郑州大学教授、博士生导师，河南省化学会常务理事，河南省学术技术带头人。主要从事无机功能材料化学的教学与科学研究。先后承担完成国家及省部级等科研项目 10 余项，参编学术著作 3 部，发表 SCIE 收录论文 50 余篇，获省部级成果奖励 5 项。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主　任

王淀佐　中国科学院院士　中国工程院院士

委　员（按姓氏笔画排序）

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张　懿	中国工程院院士	陈　景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周　廉	中国工程院院士	钟　掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主　任

罗　涛(教授级高工　中国有色矿业集团有限公司原总经理)

副主任

邱冠周(教授　中国工程院院士)
陈春阳(教授　中南大学党委常委、副校长)
田红旗(教授　中南大学副校长)
尹飞舟(编审　湖南省新闻出版广电局副局长)
张　麟(教授级高工　大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东　王飞跃

委　员

苏仁进　文援朝　李昌佳　彭超群　谭晓萍
陈灿华　胡业民　史海燕　刘　辉　谭　平
张　曦　周　颖　汪宜晔　易建国　唐立红
李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近30年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版100种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010 年 12 月

前言

Foreword

随着世界经济的发展，钒及其化合物在科学和实践中的作用日益增加。钒在原料中主要以分散状态存在，其提取牵涉到冶金原料的综合和合理利用。

自从 C. K. Gupta 和 N. Krishnamurthy 编著的 *Extractive Metallurgy of Vanadium*(《钒的提取冶金》)一书在 1992 年出版以来，以钒冶金为题出版的书籍不多，主要有 Кобжасов A. K. 编著的 2008 年由哈萨克斯坦阿拉木图出版的 *Металлурия Ванадия и Скандия*(《钒和钪冶金》)和杨守志编著的 2010 年由北京冶金工业出版社出版的《钒冶金》。Кобжасов A. K. 的书由于出版量仅为 500 册，属教材性质，在国内未见有馆藏。

2014 年科学出版社出版的由张一敏等编著的《石煤提钒》一书弥补了从石煤综合提钒方面的空白。

在现代科技发展中，专利发明占有重要地位。然而，由于专利文献往往缺少成熟性，在专著出版物中引用较少。

本书的编写是在论述钒冶金的基本原理和工业实践的基础上，反映出当今世界涉及钒冶金的新思路和创新实践，为钒冶金工作者和研发人员提供可资参考的新方案，为钒冶金学习者和从业人员开阔思路。因此，本书在国内外专利文献和新信息的介绍上，下了较多的笔墨。编者期望本书能以此特色成为钒冶金工作者有价值的参考书，同时能对广大想学习钒冶金的人员有所裨益。

本书得到国家出版基金的资助，由赵秦生、李中军合著，最后由赵秦生统稿、修改和审定。

目录

Contents

第1章　钒的物理化学性质及主要化合物 1

1.1　钒的物理性质 1
1.2　钒的化学性质 2
1.3　钒的主要化合物 6
1.4　钒及其化合物的应用 24

第2章　从钒钛磁铁矿和其他铁矿中提钒 33

2.1　概述 33
2.2　从含钒生铁中吹炼钒渣 36
2.3　从含钒钢渣中提钒 42
2.4　从含钒生铁中生产钠化钒渣 46
2.5　从磁铁矿精矿直接提取钒 48
2.6　国外从钒钛磁铁矿和铁矿提钒的流程 50
2.7　提钒尾渣酸浸提钒 56
2.8　从高硅高钙钒渣及钢渣中提取五氧化二钒 59

第3章　钒的湿法冶金 63

3.1　概述 63
3.2　含钒原料的焙烧 63
3.3　钒的浸出 71
3.4　含钒浸出液的净化 76
3.5　钒的水解沉淀法 86
3.6　铵盐沉淀法 91
3.7　钒酸钙与钒酸铁沉淀法 97

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第 4 章　从石煤(含碳页岩)中提钒　100

4.1　概述　100
4.2　石煤中钒的赋存状态与提钒方法的关系　101
4.3　从石煤中提钒的传统工艺　106
4.4　石煤提钒新工艺　108
4.5　提钒新工艺的对比　147
4.6　钒酸钠溶液除磷　150
4.7　含钒(V)铬(VI)混合液中分离钒、铬的方法　151
4.8　分离富集石煤浸出液中钒的方法　151
4.9　石煤提钒中的综合利用　152

第 5 章　从其他含钒原料提取钒　160

5.1　从钒铀矿中提取钒　160
5.2　从含钒磷铁中提取钒　163
5.3　从含钒铅锌矿中提取钒　163
5.4　从氧化铝生产中回收钒　165
5.5　从哈萨克斯坦碳质黏土硅质页岩中提取钒　171
5.6　从锅炉灰中回收钒　171
5.7　从废催化剂中回收钒　172
5.8　锅炉灰渣和石油废催化剂联合火法处理回收钒与其他有价金属　185
5.9　从其他含钒原料中提钒　188

第 6 章　钒化合物和化合物制品的生产　194

6.1　五氧化二钒的生产　194
6.2　二氧化钒的生产　194
6.3　三氧化二钒的生产　200
6.4　硫酸氧钒的生产　202
6.5　硫酸钒(Ⅲ)的生产　203
6.6　全钒液流电池电解液的生产　204
6.7　钒酸盐的生产　208
6.8　钒的卤化物生产　212
6.9　碳化钒和碳化钒/铬的生产　217

第7章 钒铁和钒合金剂生产 224

7.1 概述 224
7.2 电硅热还原法生产钒铁 227
7.3 钒铝合金剂的生产 232
7.4 氮化钒的生产 232
7.5 含钒合金钢的生产 238

第8章 金属钒的生产 241

8.1 金属钒的冶炼 241
8.2 钙还原法 241
8.3 铝还原法 244
8.4 真空碳还原法 246
8.5 氯化物的镁热还原法 249
8.6 氯化钒的氢还原法 250
8.7 熔盐电解法制取金属钒 250
8.8 碘化物热离解提纯法 257
8.9 真空熔炼提纯钒 258

第9章 提钒作业中常用的分析方法 269

9.1 容量分析法 269
9.2 钒和二氧化硅的比色分析 275
9.3 钒的其他分析方法 279

第 1 章　钒的物理化学性质及主要化合物

1.1　钒的物理性质[1-8]

钒(vanadium)属于元素周期表第 VB 族元素，与其他 VB 族金属一样，具有体心立方结构，在 1550℃时发生多晶转变。致密钒的外观呈浅灰色，熔点较高，在冶金分类上与同一副族的铌和钽同属于稀有高熔点金属，其硬度和抗拉强度极限与加工和热处理状况以及杂质含量有密切关系。纯钒具有良好的可塑性，在常温下可轧成片、箔和拉成丝。少量的杂质，特别是碳、氧、氮和氢等间隙元素，可使钒的塑性降低，硬度和脆性增加。钒的密度介于钛和铁之间；热传导性与铁相似。钒是电的不良导体，其电导率仅为铜的十分之一。钒的主要物理性质见表 1-1。

表 1-1　钒的物理性质

原子序数	23
原子量	50.9415
外层电子结构	$3d^3s^2$
稳定同位素及所占百分数	50，0.25%　51，99.75%
晶体结构	体心立方
晶体常数/nm	$a=0.30240$
原子半径/nm(20℃)	0.13112
配位数	8
原子体积/($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	9.1
电负性	1.45
电子价	+2、+3、+4、+5
离子半径/nm	$V^{+}_{0.109}$、$V^{2+}_{0.092}$、$V^{3+}_{0.077}$、$V^{4+}_{0.067}$、$V^{5+}_{0.059}$
密度/($kg \cdot m^{-3}$)	6110
熔点/℃	1910
沸点/℃	3409
蒸气压对数值/Pa(25～1910℃)	$-26900/T+0.33\lg T-0.265\times10^{-2}T+12.245$
比热容/($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	
固体钒(298～2183 K)	$C_p=20.50+10.79\times10^{-2}T+0.84\times10^{5}T^{-2}$
液体钒(2183～2600 K)	$C_p=47.49$

续表

熔化热/(kJ·mol^{-1})	16.74±2.51
升华潜热/(kJ·mol^{-1})	510(25℃)、502(1910℃)
电阻率/(μΩ·cm)	24.8(20℃)、25.2(30.6℃)、27.4(58.9℃)
导热率/[W·(cm·K)$^{-1}$]	0.31(100℃)
线膨胀系数/℃$^{-1}$	8.3×10^{-6}
20~720℃(X光法)	9.7×10^{-6}
200~1000℃(膨胀仪法)	8.95×10^{-6}
超导转变温度/K	5.13
磁化率/(M^2·mol^{-1})	0.11
弹性模量/MPa	$(1.2\sim1.3)\times10^5$
切变模量/MPa	4.64×10^4
抗张强度/MPa	210~250
屈服强度/MPa	125~180
延伸率/%	40~60
泊松比	0.36
维氏硬度	60
捕获截面/(m^2·at^{-1})	
热中子吸收	$(4.7\pm0.02)\times10^{-26}$
快速中子(1MeV)捕获	3×10^{-31}

1.2 钒的化学性质[1-8]

钒原子的价电子结构为 $3d^34s^2$，五个价电子都可以参加成键，能生成+2、+3、+4、+5氧化态的化合物，其中以五价钒的化合物较稳定。五价钒的化合物具有氧化性，低价钒则具有还原性，且价态愈低还原性愈强。不同氧化态的钒在酸性溶液中具有不同的电势。

不同价态的钒离子在酸性溶液中颜色不同。如 VO_2^+ 为浅黄色或淡黄色，VO^{2+} 为蓝色，V^{3+} 为绿色，V^{2+} 为紫色。因此，可以根据离子的颜色和颜色的深浅初步鉴别酸性溶液中钒离子的价态和离子浓度。

室温下致密状态的金属钒较稳定，不与空气、水和碱作用，也能耐稀酸。高温下，金属钒能与碳、硅、氮、氧、硫、氯、溴等非金属元素反应形成含钒化合物，其中钒与碳、氮、硅等形成的化合物属间隙相化合物，其中钒无确切的价态。当金属钒在空气中加热时，钒氧化成棕黑色的三氧化二钒、蓝色的四氧化二钒，并最终成为橘红色的五氧化二钒。钒在氮气中加热至900~1300℃会生成氮化钒。钒与碳在高温下可生成碳化钒，但碳化反应必须在真空中进行。当钒在真空下或惰性气氛中与硅、硼、磷、砷一同加热时，可形成相应的硅化物、硼化物、磷化物

和砷化物。

钒与副族元素可以形成合金、含酸盐及含钒杂多酸盐。与其他过渡金属一样，钒可与其他配体结合而生成配合物。例如 VO^{2+} 和 V^{3+} 离子都能与 F^-、SCN^-、$C_2O_4^{2-}$ 等形成配合物。

钒具有较强的抗腐蚀性能，不仅能抗普通水和海水的腐蚀，亦可以抗非氧化性酸和碱溶液的浸蚀。在室温下除了氢氟酸能与钒缓慢反应外，其他氢卤酸与钒均不起反应。热的浓硫酸、浓氯酸、硝酸和王水等氧化性酸能与钒反应生成钒酸。在空气存在下金属钒能溶解于熔融的碱、碱金属碳酸盐和硝酸盐，并生成相应的钒酸盐。钒在不同介质中的耐腐蚀行为列于表 1－2。表 1－3 列出钒在液态金属中的耐蚀性。钒的热力学性质见表 1－4。

表 1－2　钒在各种介质中的耐蚀性

腐蚀介质及条件	腐蚀速度/($mm \cdot h^{-1}$)	
	空气	氮气
自来水，35℃，30 d	2.03×10^{-6}	0.0
模拟海水，35℃，30 d	5.80×10^{-7}	0.0
氯化钠 3%，35℃，30 d	1.16×10^{-6}	0.0
氯化钠 20%，喷雾，室温		
三氯化铁 5% ＋10% 氯化钠，室温	2.61×10^{-2}	
三氯化铁 20%，30℃，2.8 d	0.01	0.01
氯化汞 5%，30℃，6 d	1.86×10^{-4}	1.83×10^{-4}
氢氧化钠 10%，30℃，6 d	1.13×10^{-5}	2.89×10^{-7}
硫酸溶液		
0.5%，35℃，6 d	1.45×10^{-6}	
4.8%，35℃，6 d	1.74×10^{-6}	
4.8%，60℃，6 d	6.09×10^{-6}	
10%，70℃，鼓空气	2.05×10^{-5}	
10%，70℃，不鼓空气	1.25×10^{-5}	
10%，沸腾	1.25×10^{-4}	
13.9%，35℃，6 d	3.48×10^{-6}	
58.8%，35℃，6 d	1.13×10^{-5}	
58.8%，60℃，6 d	6.32×10^{-5}	
盐酸溶液		
3.6%，35℃，6 d	1.74×10^{-6}	
3.6%，60℃，6 d	5.51×10^{-6}	
7.1%，35℃，6 d	3.19×10^{-6}	2.90×10^{-6}
10%，70℃，鼓空气	2.54×10^{-5}	
20%，70℃，鼓空气	1.57×10^{-4}	

续表

腐蚀介质及条件	腐蚀速度/(mm·h^{-1})	
	空气	氨气
20.2%,35℃,6 d	1.59×10^{-5}	
20.2%,60℃,6 d	1.03×10^{-4}	
30.9%,60℃,6 d	3.80×10^{-4}	
36.3%,35℃,6 d	8.64×10^{-5}	
37%,室温,不鼓空气		9.04×10^{-5}
硝酸溶液		
3.1%,35℃,6 d	2.90×10^{-6}	
3.1%,60℃,6 d	1.26×10^{-5}	
11.8%,35℃,6 d	7.83×10^{-6}	
11.8%,60℃,6 d	>0.01	
17.2%,35℃,2 d	$<6.58\times10^{-2}$	
磷酸溶液		
10%,35℃,6 d	1.16×10^{-6}	
10%,60℃,6 d	5.22×10^{-6}	
50%,35℃,6 d	2.61×10^{-6}	
50%,60℃,6 d	1.25×10^{-5}	
85%,35℃,6 d	2.90×10^{-6}	
85%,60℃,6 d	1.83×10^{-5}	
蚁酸溶液		
10%,35℃,6 d	1.45×10^{-6}	5.80×10^{-7}
10%,60℃,6 d	3.48×10^{-6}	2.32×10^{-6}
乳酸溶液		
10%,35℃,6 d	8.69×10^{-7}	2.90×10^{-7}
10%,60℃,6 d	3.19×10^{-6}	1.74×10^{-6}
草酸溶液		
9%,35℃,6 d	1.25×10^{-5}	5.22×10^{-6}
9%,60℃,6 d	2.84×10^{-5}	2.00×10^{-6}
酒石酸溶液		
10%,35℃,6 d	1.16×10^{-6}	2.90×10^{-7}
10%,60℃,6 d	4.35×10^{-6}	1.45×10^{-6}
柠檬酸溶液		
10%,35℃,6 d	5.80×10^{-7}	2.90×10^{-7}
10%,60℃,6 d	2.32×10^{-6}	8.70×10^{-7}

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com