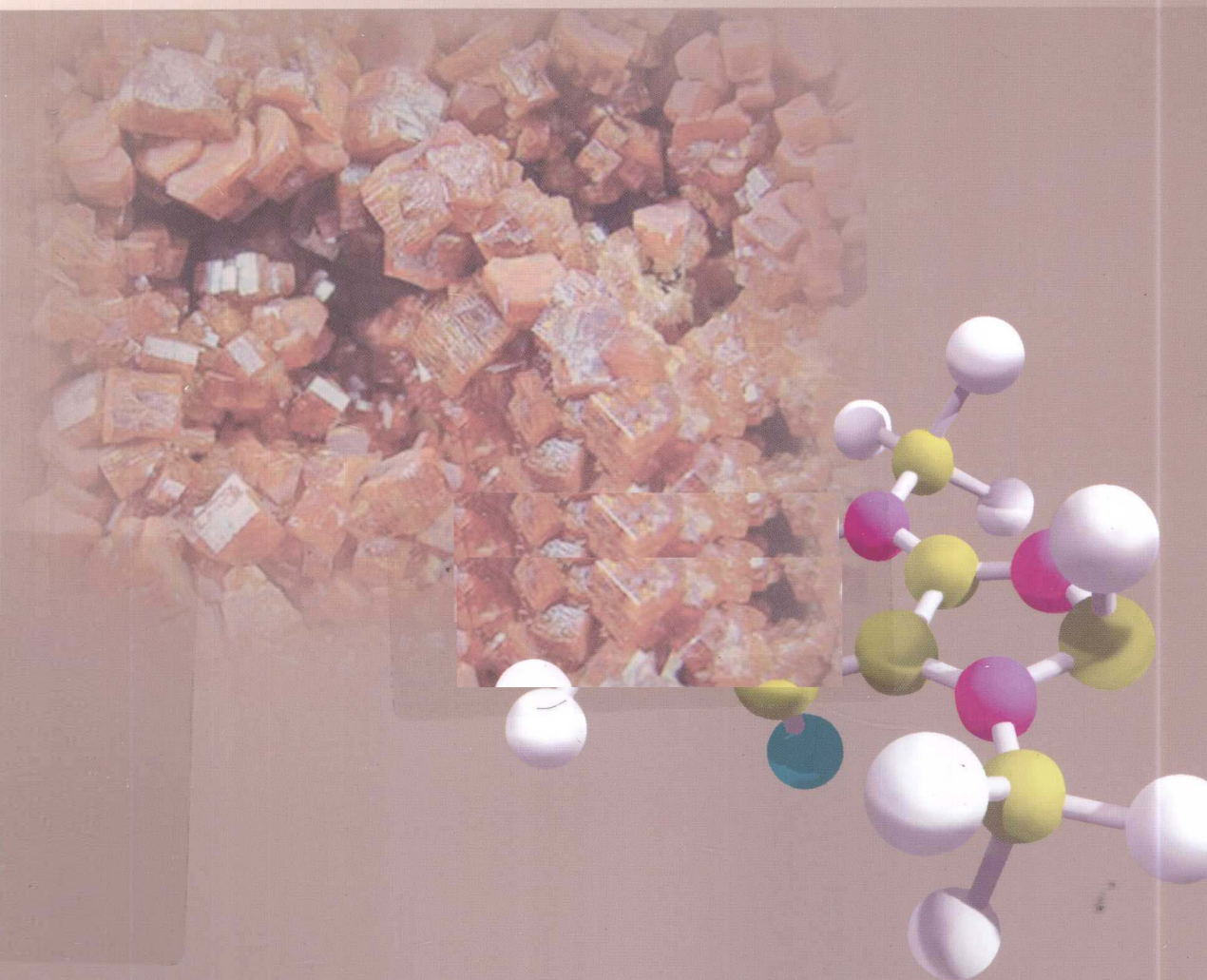


钒的 环境生物地球化学

滕彦国 徐争启 王金生 倪师军 著



科学出版社

钒的环境生物地球化学

滕彦国 徐争启 王金生 倪师军 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者及其研究团队对不同介质中钒的环境生物地球化学特征、钒的迁移转化规律、环境中钒的形态及地球化学活动性、钒的生物可利用性及生物累积特征等方面研究的系统总结。全书共 8 章, 内容涉及钒的环境生物地球化学基本理论和方法的不同方面, 既有钒的地球化学和矿物学基本特征的介绍, 也有环境中钒的来源、分布、形态、迁移、转化、归趋以及钒污染的治理方法和技术的总结与归纳, 还分析了生物体中钒的分布、钒的生物效应及钒的生物地球化学循环规律; 此外, 作者还系统深入地研究了我国著名的钒资源基地——攀枝花地区大气、土壤、水、沉积物、植物中钒的环境地球化学特征, 可以为钒污染防治提供重要的依据。

本书适于地球科学、环境科学等领域的科研人员、管理人员参考, 也可供高等院校相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

钒的环境生物地球化学/滕彦国等著. —北京: 科学出版社, 2011

ISBN 978-7-03-030581-7

I. ①钒… II. ①滕… III. ①钒-生态环境-环境地球化学-研究 IV. ①0614.51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 044928 号

责任编辑: 朱 丽 王国华/责任校对: 宋玲玲

责任印制: 钱玉芬/封面设计: 耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2011 年 4 月第一次印刷 印张: 14 3/4

印数: 1—1 200 字数: 282 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

随着钒污染对生物和生态系统的毒害作用不断被发现,国内外学者逐渐开始重视对钒的环境行为的研究,但与 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 等元素相比,钒的环境地球化学研究仍十分薄弱,亟待加强。近年来,我国钒污染事件时有发生,由于我国尚未将钒列入土壤、地下水质量标准,也未将钒列入国家危险废物浸出毒性鉴别的指标范围,因此,发生钒污染事件时,尚无可参考的评价指标、处置方案,这不利于污染事件的应急处置和环境管理。

基于上述背景,在国家自然科学基金项目“河流沉积物中钒的环境生物地球化学行为研究”(项目编号:40603017)和“钢渣中钒释放的地球化学过程及其对水土质量的影响机理”(项目编号:41073068)、教育部高等学校博士学科点专项基金项目“钒钛磁铁矿冶炼废渣中钒释放的地球化学过程与环境风险”(项目编号:2009000311021)的资助下,作者及其研究集体开展了钒的环境生物地球化学的系统研究,研究内容涉及不同介质中钒的环境生物地球化学特征、钒的迁移转化规律、环境中钒的形态及地球化学活动性、钒的生物可利用性及生物累积特征等方面,本书就是上述研究成果的系统总结。

全书共分 8 章。第 1 章为绪论,主要介绍钒的发现历史、钒的资源概况、钒的工业发展历史以及钒的主要应用领域。第 2~4 章是作者对钒的环境生物地球化学研究的理论总结,该部分系统总结和归纳钒的环境生物地球化学研究的基本理论与方法、主要进展和成就以及环境中钒的危害,该部分可以为钒的研究者提供重要的数据资料和参考。第 2 章主要介绍钒的基本物理性质、金属钒及其化合物的化学性质、钒的矿物学特征及钒的地球化学特征。第 3 章主要介绍环境中钒的来源、分布、形态、迁移、转化、归趋、标准以及钒污染的治理方法和技术。第 4 章主要介绍生物体中钒的分布、钒的生物效应及钒的生物地球化学循环。第 5~8 章是作者对钒的环境生物地球化学的研究实践。作者以攀枝花地区为例,系统研究该地区的大气、土壤、水及沉积物中钒的环境地球化学特征,可以为该区钒污染防治提供重要的依据。

本书的任务分工如下:

第 1 章:滕彦国、徐争启

第 2 章:滕彦国、左锐、徐争启、郑艳红

第 3 章:滕彦国、杨洁、张庆强、矫旭东、肖杰、王蕾

第 4 章:滕彦国、杨洁、王金生、张庆强

第5章：杨洁、滕彦国、王金生、张庆强、矫旭东、肖杰

第6章：徐争启、倪师军、张成江

第7章：徐争启、滕彦国、倪师军、王蕾、王金生

第8章：滕彦国、王蕾、杨洁、徐争启、王金生

全书由滕彦国统稿。在本书写作过程以及开展钒的环境地球化学研究过程中，北京师范大学丁爱中教授和王红旗教授，博士生郑洁琼、孙宗健，硕士生张琢、冯丹、徐炜、丁文成以及成都理工大学庾先国教授在野外取样、室内分析测试、数据整理等方面给予了大量帮助，在此表示衷心的感谢！

作 者

2010年11月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 钒的发现历史	1
1.2 钒的资源状况	2
1.3 钒的工业发展	3
1.3.1 世界钒的工业发展历史	3
1.3.2 中国钒的工业发展历史	4
1.4 钒的应用领域	6
1.4.1 钒在钢铁工业中的应用	6
1.4.2 钒在有色金属工业中的应用	7
1.4.3 钒在化工工业中的应用	8
1.4.4 钒在陶瓷、玻璃和颜料中的应用	8
1.4.5 钒在蓄电池中的应用	8
1.4.6 钒的应用新领域	9
1.5 钒污染及其危害	9
参考文献	11

上篇 钒的环境生物地球化学研究的基本理论与方法

第 2 章 钒的地球化学特征	15
2.1 钒的性质	15
2.1.1 钒的基本特征	15
2.1.2 钒的同位素	16
2.1.3 钒的物理性质	16
2.1.4 钒及其化合物的化学性质	16
2.2 钒的矿物学特征	18
2.2.1 钒的矿物概述	18
2.2.2 钒的主要工业矿物	22
2.2.3 钒的矿物资源	23

2.2.4 钒的找矿标志	30
2.3 钒的地球化学特征概述	30
2.3.1 钒的地球化学丰度	30
2.3.2 内生作用中钒的地球化学	31
2.3.3 表生作用中钒的地球化学	32
2.4 地球化学样品中钒的分析测试方法	33
2.4.1 地球化学样品中痕量钒的分析方法	33
2.4.2 地球化学样品中钒的形态提取	35
参考文献	37
第3章 钒的环境地球化学	42
3.1 环境中钒的来源与分布	42
3.1.1 大气中钒的来源与分布	42
3.1.2 土壤中钒的来源与分布	48
3.1.3 水中钒的来源与分布	59
3.2 环境中钒的价态与形态	65
3.2.1 钒的价态	65
3.2.2 pH-Eh 图	66
3.2.3 环境介质中钒的结合形态	69
3.3 环境中钒的迁移与转化	71
3.3.1 环境中钒的迁移能力	71
3.3.2 环境中钒的转化及影响因素	72
3.4 钒的环境标准	75
3.5 环境中钒污染的控制与治理	77
3.5.1 含钒污水的处理	77
3.5.2 钒污染土壤的修复与治理	83
参考文献	88
第4章 钒的生物地球化学	100
4.1 生物体中的钒	100
4.1.1 植物中的钒	100
4.1.2 人体中的钒	103
4.1.3 动物体中的钒	106
4.2 钒的生物效应	109
4.2.1 钒的植物效应	109
4.2.2 钒的动物效应	109

4.2.3 钒的人体健康效应	112
4.3 钒的生物地球化学循环	114
4.3.1 钒的全球生物地球化学循环	114
4.3.2 城市环境中钒的生物地球化学循环	115
参考文献	117

下篇 攀枝花地区钒的环境生物地球化学研究

第5章 攀枝花地区土壤中钒的环境地球化学研究	125
5.1 采矿区土壤中钒的环境地球化学	125
5.1.1 采矿区概况及样品的采集	125
5.1.2 采矿区土壤中钒的分布特征	126
5.1.3 采矿区土壤中钒的形态及潜在生态风险	130
5.1.4 采矿区钒的土壤环境基准	132
5.1.5 采矿区土壤对钒的吸附特征	134
5.1.6 采矿区土壤中钒的迁移特征	139
5.2 城市公园土壤中钒的环境地球化学	140
5.2.1 攀枝花公园概况及土壤理化特征	140
5.2.2 公园土壤中钒的污染状况	142
5.2.3 公园土壤中钒的化学形态	144
5.2.4 公园土壤中钒的生物可利用性及植物吸收	150
5.2.5 公园土壤中钒的生态风险评价指标模型及应用	152
5.3 农田土壤中钒的环境地球化学	155
5.3.1 A层及C层土壤中钒的分布	155
5.3.2 农田土壤中钒的化学形态	155
5.3.3 农田土壤-植物中钒的生物累积	156
参考文献	157
第6章 攀枝花地区大气中钒的环境地球化学研究	159
6.1 地表扬尘中钒的环境地球化学	159
6.1.1 地表扬尘样品的采集与处理	159
6.1.2 地表扬尘样品的分析方法	160
6.1.3 地表扬尘的粒度特征	160
6.1.4 地表扬尘的矿物组成	163
6.1.5 地表扬尘中钒的分布特征	165

6.1.6 地表扬尘中钒的形态特征	170
6.2 大气降尘中钒的环境地球化学	172
6.2.1 钒的分布特征	172
6.2.2 钒含量的时空变化	173
6.2.3 大气降尘中钒的环境效应	173
6.2.4 地表扬尘与大气降尘的对比研究	176
6.3 大气气溶胶中钒的环境地球化学	177
参考文献	178
第7章 攀枝花地区水中钒的环境地球化学	180
7.1 水资源水环境概况	180
7.1.1 水资源状况	180
7.1.2 水环境背景值	180
7.1.3 水污染状况	182
7.2 采矿区河水中钒的环境地球化学	183
7.2.1 样品的采集和分析测试	183
7.2.2 河水的水化学特征	184
7.2.3 水体中钒的特征	184
7.2.4 悬浮物中钒的特征	185
7.2.5 水-悬浮物中钒元素的相互关系	186
7.3 尾矿库溪水中钒的环境地球化学	187
7.3.1 尾矿库溪水样品的采集与分析测试	187
7.3.2 溪水的水化学特征	188
7.3.3 溪水中钒的分布特征	190
7.4 溪水悬浮物中钒总量分布特征	192
参考文献	192
第8章 攀枝花地区水系沉积物中钒的环境地球化学	194
8.1 区域水系沉积物中钒的环境地球化学	194
8.1.1 样品采集与分析测试	194
8.1.2 沉积物的粒度及组成	195
8.1.3 沉积物中钒的地球化学特征	198
8.1.4 沉积物中钒污染的评价	204
8.2 采矿区溪水沉积物中钒的环境地球化学	206
8.2.1 矿区水系沉积物的矿物组成	207
8.2.2 矿区水系沉积物钒的地球化学特征	208

8.2.3 矿区沉积物中钒的污染评价	214
8.3 尾矿库溪水沉积物中钒的环境地球化学	214
8.3.1 沉积物的理化性质	214
8.3.2 沉积物中钒总量分布特征	215
8.3.3 溪流沉积物中钒的价态	216
8.3.4 溪流沉积物中钒的化学形态	217
参考文献	222

第 1 章 绪 论

本章主要介绍钒的发现历史、资源概况、工业发展过程以及主要应用领域。

1.1 钒的发现历史

1801 年, 西班牙矿物学家曼缪尔·德尔·里奥 (Manuel Del Rio, 1764—1849 年) 在氯矾矿 (铅的氯化物) 中发现了钒, 由于这种盐为红色而将其命名为红矾石, 该矿物就是后来人们所熟悉的钒铅矿 $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$ 。德尔·里奥并没有确信他发现了一个新的金属元素, 因为在此前不久在法国发现了另一个新的元素——铬。而且, 德国化学家弗雷德里希·韦勒 (Friedrich Wöhler) 于 1803 年通过亚历山大·范·哈姆伯德特 (Alexander von Humboldt) 获得了氯矾矿的样品, 并在墨西哥拜访了德尔·里奥, 韦勒也错误地认为该矿物中含有的物质为铬 (Gupta and Krishnamurthy, 1992; Habashi, 2002)。

1830 年, 瑞典化学家尼尔斯·塞弗卓姆 (Nils Seftröm, 1787—1854 年) 在采自瑞典塔贝里 (Taberg) 矿的磁铁矿矿石中发现了钒, 由于这种化合物具有美丽的颜色, 遂将其命名为钒 (vanadium), 用以纪念北欧女神万娜提斯 (Vandis) (Gupta and Krishnamurthy, 1992; Habashi, 2002)。

琼斯·雅各布·别兹刘斯 (Jöns Jakob Berzelius, 1779—1848 年) 确认了塞弗卓姆发现的新元素与早期德尔·里奥发现的元素是同一个元素。这件事发生在别兹刘斯实验室, 当时塞弗卓姆到该实验室度圣诞假期并完成他在塔贝里铁矿发现的新元素的研究, 别兹刘斯给他以前的学生韦勒写信宣布了他的结论, 并友好地批评了他的学生将钒和铬混淆了 (Gupta and Krishnamurthy, 1992; Habashi, 2002)。

1834 年, 在俄国别列召夫斯克 (Березовск) 矿山的铅矿中发现了钒, 1839 年在俄国彼尔姆斯克 (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。” (杨绍利等, 2007)

1867 年, 英国化学家亨利·罗斯科 (Henry Roscoe, 1833—1915 年) 采用氢还原氯化钒的方法首次制出了粉末形式的金属钒。1903 年, 钒在英格兰被首次应用, 即小规模地生产钒合金钢。1905 年, 亨利·福特 (Henry Ford) 确认了钒合金钢的优越性, 并在汽车制造中积极推广。1927 年, 美国 Westinghouse Lamp 公司的研究人员马尔登 (Marden) 和赖奇 (Rich) 通过还原五氧化二钒的

方法得到了纯度为 99.9% 的钒，其中主要的杂质为钙（Gupta and Krishnamurthy, 1992; Habashi, 2002）。

上述钒的发现历史表明，任何新的发现都不是一帆风顺的，需要经过长时间的实践检验。在发现钒至今的 200 多年时间里，人们对钒的认识已大大提高。尽管如此，我们还要对钒在不同环境条件下的性质和特征进行深入研究，避其不利而为人所用。

1.2 钒的资源状况

钒在地壳中的总含量排在金属的第 22 位，较铜、铅的含量高。世界金属钒资源总量估计约为 4130 万 t，按照当前世界的消费水平，足够未来几个世纪使用（任学佑，2004）。各主要产钒国家的储量情况见表 1-1。目前世界钒的供应国是南非、俄罗斯、澳大利亚、中国和美国，不同国家储量比例见图 1-1。按目前各国的开采量计算，全球钒资源还可开采 150 年。

表 1-1 世界各国钒的储量

国家	钒的储量/ $\times 10^3$ t	国家	钒的储量/ $\times 10^3$ t
澳大利亚	30	南非	865
智利	15	美国	179
芬兰	30	前苏联	2635
印度	10	委内瑞拉	10
中国	610		

资料来源：Gupta and Krishnamurthy, 1992

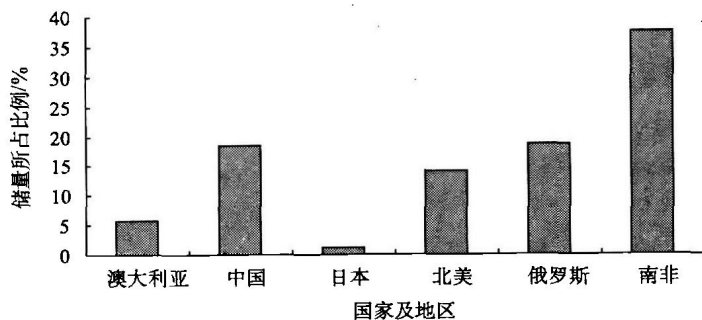


图 1-1 不同国家及地区钒储量所占的比例

虽然钒的矿物很多,但钒主要产出在四种主要类型的矿床中(图 1-2),其中钒钛磁铁矿矿床约占 50%,其次是磷灰石和富磷页岩矿床,其余的 15%则以云煌岩型铁矿和原油(包括沥青砂矿)为主。中国的钒矿分布较广,在 19 个省(自治区、直辖市)已探明储量,四川钒储量居全国之首,占总储量的 49%,湖南、安徽、广西、湖北、甘肃等省(自治区)次之。钒钛磁铁矿主要分布于四川攀枝花—西昌地区,黑色页岩型钒矿主要分布于湘、黔、鄂、皖、赣一带。钒矿成矿时代主要为古生代,其他地质时代也有少量钒矿产出。

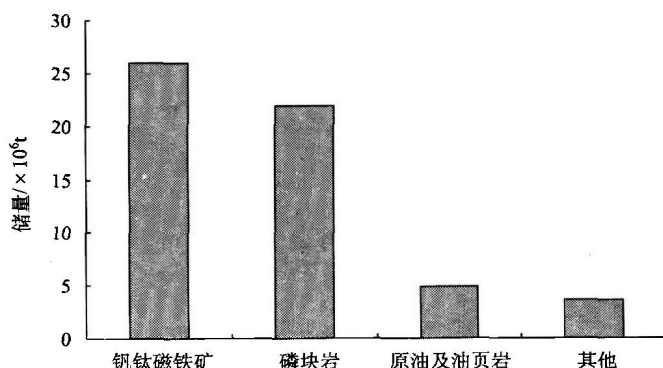


图 1-2 不同类型钒矿床中钒的储量

1.3 钒的工业发展

1.3.1 世界钒的工业发展历史

钒在钢铁工业中具有十分重要的作用。但是在 19 世纪末、20 世纪初的交替时期,钒稀有且具有较高的价值,因而限制了它的广泛应用,导致钒的商业价值一直没有被很好地重视。在此后的 10 年时间内,一系列事件的发生促使钒工业逐渐形成。

1905 年,安托尔·利沙·帕特朗(Anteor Riza Patron)在秘鲁的安第斯发现了米拉瑞格拉含钒沥青矿,他发现该矿床中含有钒的硫化物(VS_4),将其命名为绿硫钒石,并建立了钒采矿厂(Busch, 1961; Kuck, 1985)。1907 年这一高品质的钒矿床进入开采阶段,并在此后的 50 年内供应钒,这也标志着钒工业的开端。纳米比亚和赞比亚分别于 1920 年和 1931 年开始生产钒,直到此后的 1950 年,一直为工业界和研究机构提供钒原料。从钢渣中回收钒是钒工业生产的另一个重要领域。1938 年,德国在钢铁冶炼中建立并逐步改进了回收钒的工艺,这也成为从含钒钢渣中提取钒的工业开端。

19 世纪末、20 世纪初，俄国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 年俄国开展了铝热法制取钒铁的实验（杨绍利等，2007）。

直到 1927 年，美国的马尔登和赖齐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。大约在 1900 年，英格兰谢菲尔德大学的阿诺德（Arnold）教授和谢菲尔德当地一著名炼钢厂的赫斯特（Hirst）工程师开始了将钒加入到钢铁中的实验。此后的 1903 年和 1905 年，英国的桑奇（Sankey）与史密斯（Smith）以及法国的裘伯利（Choubley）开展了钢中增加钒以改进钢的结构并提高强度的实验。1908 年，美国的福特尝试将改进的钢（将钒加入到钢中以提高钢的强度并降低钢的质量）应用于汽车上。

从 20 世纪初期人们开始大量开采钒矿至今，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。世界主要产钒国钒的产量占世界总产量的比例见图 1-3，南非和俄罗斯占世界钒产量的 65%，澳大利亚占 10%，中国和美国各占 8%，新西兰、哈萨克斯坦、日本和其他各占 2%。

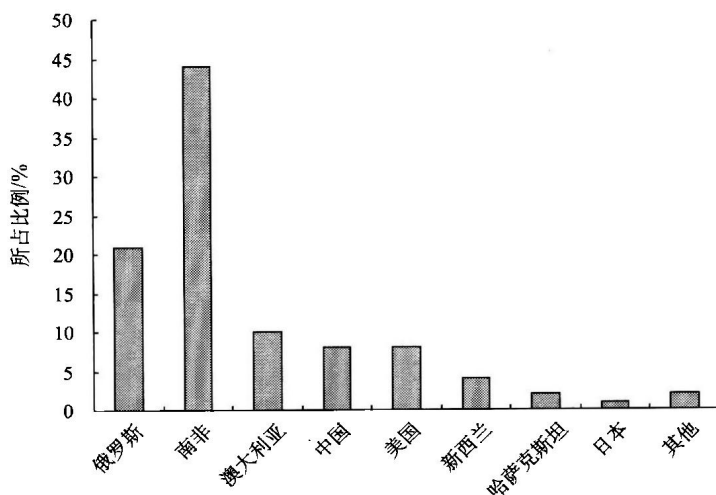


图 1-3 主要产钒国的钒产量占世界钒产量的比例

1.3.2 中国钒的工业发展历史

自 20 世纪 30 年代发现钒钛磁铁矿以来，我国逐步形成了钒铁、三氧化二钒、五氧化二钒、金属钒的生产能力，我国的钒工业经历了从无到有并逐渐发展壮大历程（表 1-2）。直至近年来，我国钒的生产速度极快，产量已居世界第一位（杨绍利等，2007）。目前，承德市钒的生产能力已列全国第一位。

表 1-2 中国钒工业发展大事记

时间	事 件
20 世纪 30 年代	常隆庆等发现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	日本在锦州建立了“制铁所”，生产钒铁
1955 年	西南地质局 531 地质队开展了攀枝花钒钛磁铁矿详细勘探
1955 年	发现马鞍山磁铁矿中有钒
1956 年	钒钛磁铁矿选矿的可行性研究
1957 年	马鞍山钢铁公司 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，以承德含钒铁精矿为原料，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%），并研制出金属钒；9 月提交了攀枝花矿的勘探报告；在马鞍山钢铁公司 1t 侧吹提钒转炉进行吹钒试验；承德进行了侧吹转炉提取钒渣试验
1960 年	建成上海第二冶炼厂提钒车间，生产 V_2O_5
1962 年	在鞍山钢铁公司建成 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	先后在鞍山钢铁公司建成 8t、承德钢铁公司建成 10t 侧吹提钒转炉生产钒渣，从此结束了我国钒精矿生产 V_2O_5 的历史；在承德钢铁公司 100m ³ 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都钢铁公司进行了雾化提钒小试验
1967 年	在首都钢铁公司 516m ³ 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 月攀枝花钢铁公司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 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	攀枝花钢铁公司建成雾化提钒车间，有两座 120t 雾化提钒炉，进行钒渣生产
1980 年	开始出口钒渣、 V_2O_5 、钒铁，从此中国从钒进口国变为钒出口国
1987 年	承德钢铁公司、马鞍山钢铁公司将原有提钒转炉扩建到 20t
1980~1985 年	锦州铁合金厂开发了高钒铁、硅钒铁、碳化钒、氮化钒铁等炼钢合金添加剂
1984 年	攀枝花钢铁研究院开发出钒渣一次焙烧水浸提钒技术获得发明专利并在国内推广
1990 年	攀枝花钢铁公司建成了产量为 2000t/a 的 V_2O_5 生产车间
1992 年	攀枝花钢铁公司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	攀枝花钢铁公司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为 1 万 t/a 的铁合金生产车间，其中高钒铁设计能力为 1300t/a
1994 年	攀枝花钢铁公司开发了用煤气还原多钒酸铵制取 V_2O_3 技术
1995 年	攀枝花钢铁公司将雾化提钒改为转炉提钒，建成并投产了两座 120t 提钒转炉
1998 年	攀枝花钢铁公司从德国引进设备，建成了年产 2400t V_2O_5 的车间；攀枝花钢铁公司与东北大学合作开发了氮化钒产品；攀枝花钢铁公司从德国引进设备建成 3350 t/a V_2O_3 的车间，此后又扩建为 5150t/a 的车间；中国工程物理研究院研制成功我国第一组 1kW 的全氧化钒还原电池样品
1999 年	攀枝花钢铁公司建成年产 60t 氮化钒试验装置
2000 年	攀枝花钢铁公司开始进行二步法冶炼钒铝中间合金的试验
2001 年	攀枝花钢铁公司建成了年产 100t 的氮化钒试验生产装置
2004 年	攀枝花钢铁公司建成了设计能力为 2000t/a 氮化钒的生产车间

资料来源：王铁汉，1982；陈厚生，1992；杨绍利等，2007

1.4 钒的应用领域

钒作为一种重要的战略资源，被称为“现代工业的味精”，广泛应用于冶金、国防、化工、机械、电子、汽车、船舶及轻工等工业领域（包申旭等，2009；刘世友，2000；锡淦等，2000）。目前，钒的消耗量约占总消耗量的比例中，钢铁工业为 85%，化学工业为 5%，钛铝合金为 10%（Perron，2002）。

1.4.1 钒在钢铁工业中的应用

钒在钢铁工业中主要用作合金添加剂，全球 85% 左右的钒用于钢铁工业，钢中应用主要是通过添加钒来提高强度和韧性。钒在钢中所起的作用主要是细化钢的组织 and 晶粒，提高晶粒粗化温度，从而降低钢的过热敏感性，提高钢的强度和韧性。在高温时把钒溶入奥氏体时能提高钢的淬透性。此外，钒能提高淬火钢的回火稳定性，并产生二次硬化效应。钒作为强的碳化物形成元素和沉淀硬化剂，在高温下有较强的强度和抗冲击、耐腐蚀和可焊性。部分合金中钒的含量见表 1-3。

表 1-3 钒在合金钢种的含量

钢 种	钒含量/%	钢 种	钒含量/%
高强度低合金钢 (HSLA)	25	合金钢	25
低合金管线钢	0.05	碳素钢	20
碳化物强化钢	0.09	工具钢	15
淬火/回火容器钢	0.35	氮化钢 (铬钢/钼钢)	0.15~0.25
双向钢	0.01~0.02	弹簧钢 (如硅钢/锰钢)	0.15

资料来源：任学佑，2003，2004；杨绍利等，2007

1. 碳素钢

碳素钢是钢铁工业中产量最大的钢种，它广泛应用于建筑、机械、汽车、造船和铁路等工业部门（张兴仁，1994；锡淦等，2000）。

碳素钢不但是全球产量最大的钢种，而且生产碳素钢的国家比生产不锈钢和合金钢的国家多，因而为钒产品的应用提供了广阔的市场。那些不生产钒，但对钒需求很大的国家，尤其是钢铁生产大国，如日本、德国、法国、英国、意大利、墨西哥等以及一些钢产量不大的国家，主要靠进口钒铁来生产钢铁（锡淦等，2000）。

2. 合金钢

合金钢是所有钢材中吨钢含钒量最高的钢种，因而钒的用量也较大。合金钢

主要有高合金钢和高强度低合金钢 (HSLA) 两种。二者相比, HSLA 钢中钒的消耗量大于高合金钢。

HSLA 钢是 20 世纪 60 年代为了满足钢材强度更大和质量更轻的要求而发展起来的。到 70 年代和 80 年代, 欧洲、日本和北美广泛应用 HSLA 钢, 原因是几乎所有的石油和天然气管道都采用 HSLA 钢生产。此外, HSLA 钢还广泛应用于造船、汽车制造、建筑和桥梁建设中。用 HSLA 钢和其他高强度钢生产的产品有管线钢、建筑型钢、钢桩、厚板、钢轨、异形管、热轧板和冷轧镀锌板等许多钢材 (锡淦等, 2000; 刘世友, 2000; 任学佑, 2003, 2004)。

1.4.2 钒在有色金属工业中的应用

自 20 世纪 80 年代末以来, 钒在非钢铁合金中的消耗逐渐减少。随着新技术的不断进步, 通常要求开发新的合金材料来满足对性能不断提高的要求。钒合金在应用中表现出许多重要的特性, 仍然是一种很好的金属材料。含钒合金的主要使用部门是宇航和核工业。有色合金中钒的消耗不到世界钒消耗的 10%。

1. 钛合金

据美国矿物管理局报道, 非钢铁合金中 90% 以上的钒用来生产有色合金和磁性合金, 其中钛合金占绝大多数 (锡淦等, 2000)。钛合金中的钒 [添加量为 1% (体积分数)] 可作为强化剂和稳定剂, 钛合金添加 4% (体积分数) 钒时, 合金具有好的延性和成形性。在宇航工业中, 目前还没有其他可替代钛合金的材料。在钛合金中, 最重要的两种合金是 Ti-6Al-4V [含 4% (体积分数) 钒] 和 Ti-8Al-1Mo-1V。这两种合金总共占钛合金市场的 50%。这些合金用于生产喷气发动机、高速飞行器骨架和火箭发动机机壳 (锡淦等, 2000; 刘世友, 2000; 任学佑, 2003, 2004)。

2. 超级合金

含钒高性能合金的主要非宇航潜在用途是在核聚变反应器生产中用作反应器的覆盖墙和屏蔽墙。目前一直在研究用于该领域的钒合金, 与其他合金相比, 在 700℃ 时, 这些合金仍保持较好的延性和强度, 中子辐射衰变最小, 可阻止放射性; 对液态锂和钠 (用作冷却剂) 具有良好的耐腐蚀性。虽然 20 世纪 60 年代就已研究了钒合金在核工业中的应用, 但直到 80 年代对聚变反应器进行重点研究之后才引起对钒合金的重视。开发的主要钒合金是 LiV-Cr-TiSi (含 0.15% Cr、0.20% Ti 和 1% 的 Si) 系列, 其中最有意义的含钒合金是 V-5Ti-5Cr。

钒能加入许多其他合金中, 目的是提高强度和延性。例如, 将钒加入铜基合金中, 用于控制气体成分和显微组织, 加入铝合金中可用于生产内燃发动机活