

石煤提钒

张一敏 等 著



科学出版社

石 煤 提 钒

张一敏 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了石煤提钒的基本概念、理论及研究方法,并详尽阐述了石煤提钒的原则工艺和装备。鉴于石煤提钒的特殊性,本书以相当篇幅就过程在线循环、节能减排、环境保护和资源综合利用等进行了较为详尽的描述。从不同石煤类型出发,对新近出现的反映该领域的国内外新进展及相关技术前沿也给予了足够关注。本书在作者多年研究和实践的基础上,着重注入了一些新的观点、方法以及所取得的新成果。

本书可作为从事该领域研究工作的科研人员的参考书,也可作为矿物加工、环境、化工、湿法冶金及材料等专业师生和相关工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石煤提钒 / 张一敏等著. —北京: 科学出版社, 2014. 2

ISBN 978-7-03-039729-4

I. ①石… II. ①张… III. ①石煤—提钒 IV. ①TF841.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 022890 号

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 刘小梅

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 铭轩堂

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>

新科印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年2月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2014年2月第一次印刷 印张: 31 1/4

字数: 695 000

定价: 120.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

石煤是我国一种独特的优势含钒资源，已探明含钒石煤储量 $618.8 \times 10^8 \text{ t}$ ，总钒量达 $1.18 \times 10^8 \text{ t}$ ，占我国 V_2O_5 总储量的 87%，超过世界其他国家和地区钒的总储量。“9·11”事件后，各国从国家安全出发，极大促进了对钒的特殊需求，钒已成为 21 世纪最重要的战略储备资源之一。在国家发展纲要及相关规划中，将稀有金属钒的开发利用列为优先发展主题，把钒的提取及深加工作为前沿技术。国家对石煤钒资源的开发给予了持续科技投入和扶持，石煤提钒得到了空前发展。

这一时期的科研工作，重点瞄准石煤提钒领域普遍存在的回收率低，资源无序消耗严重，高污染排放等重大科学问题和技术关键，针对不同石煤类型，开发出回收率高、运行成本低、环境友好的高效提钒新工艺；研制出能满足低发热值石煤的专用燃烧装置和焙烧转价装备；形成了可实现在线循环的节能减排环保技术和高附加值资源综合利用新技术等。显现出先进石煤提钒技术的基本框架，并借此建成了一批具有高起点、高配置水平的标志性先进石煤提钒工程，实现了我国石煤提钒技术的整体跨越。同时，相关的理论研究也从另一方面丰富和完善了石煤提钒的基础理论和技术基础理论，使我国的石煤提钒一跃进入先进行列。

不言而喻，石煤提钒取得了长足进步。但令人遗憾的是，目前我们还没有一本描述石煤提钒的专门书籍。作者及其团队长期致力于这一领域的研究与开发，在承担国家、省部的相关科学研究及企业委托的工程建设中，积累形成了一些经验和成果，并在力求吸收总结前人工作的基础上编写了本书，以飨同仁，仅作参考。

全书包括石煤的资源特性，石煤提钒基本原理，提钒工艺技术、装备及其环境保护、污染防治和废弃物资源化利用等，试图建立一个从理论到实践较为完整的石煤提钒体系。毋庸讳言，现代科学技术的进步与学科交融，无疑也给本书在体系建设上提供了宽广支撑，许多方面得益于相邻学科的滋润和丰满，使得它更充实、新颖，更具活力。

本书得到国家“十二五”科技支撑计划重点项目（2011BAB05B00）资助，由张一敏、包申旭、刘涛、陈铁军、黄晶合著，最后由张一敏统稿、修改和审定。

在成书过程中得到了武汉科技大学、武汉理工大学的赵云良、黄伟、杨晓、李佳、朱晓波、李望等的大力协助，在此一并致以谢意。

由于水平所限，不足之处在所难免，敬请读者赐教与斧正。

作 者

2014 年 1 月于武汉

目 录

前言

第1章 钒的性质及其应用	1
1.1 钒的概述	1
1.2 钒的化学与物理性质	2
1.2.1 钒的化学性质	2
1.2.2 钒的物理性质	5
1.3 钒的主要化合物	8
1.3.1 钒的氧化物	8
1.3.2 钒的过氧化物和氢氧化物	12
1.3.3 钒酸及钒酸盐	13
1.3.4 钒的钠盐	16
1.3.5 钒的铵盐	20
1.3.6 钒的卤化物及卤化氧钒	22
1.3.7 钒的硫化物	28
1.3.8 钒的二元合金系	30
1.3.9 钒-金属-氧系	35
1.4 钒的应用	39
1.4.1 钢铁工业	39
1.4.2 特种合金	47
1.4.3 化学工业	48
1.4.4 超导材料	49
1.4.5 钒电池	50
1.4.6 其他	52
参考文献	53
第2章 石煤的特性、分布及提钒现状	55
2.1 石煤的形成	55
2.1.1 石煤的成因	55
2.1.2 石煤形成的古地质和地理环境	62
2.2 石煤的物理化学性质	65
2.2.1 石煤的物理性质	65
2.2.2 石煤的化学性质	67
2.2.3 石煤中的伴生元素	72
2.2.4 含钒石煤的分类及钒的赋存状况	74

2.2.5 石煤的可选性	77
2.3 石煤的资源状况与分布	79
2.4 其他钒资源及生产现状	81
2.4.1 其他钒资源与储量	81
2.4.2 钒的生产现状	90
参考文献	98
第3章 石煤提钒主要过程基本原理	100
3.1 脱碳与焙烧	100
3.1.1 脱碳过程	100
3.1.2 焙烧过程	104
3.1.3 焙烧过程中石煤矿相的变化特征	107
3.1.4 焙烧过程中钒价态的变化	112
3.1.5 焙烧气氛对焙烧过程的影响	115
3.1.6 烧结现象	118
3.2 浸出	123
3.2.1 概述	123
3.2.2 浸出体系热力学	125
3.2.3 浸出体系动力学	133
3.2.4 石煤提钒工艺中的浸出过程	143
3.3 溶剂萃取	148
3.3.1 概述	148
3.3.2 溶剂萃取和钒的提取	149
3.3.3 萃取体系的组成	149
3.3.4 萃取平衡和单级萃取过程	151
3.3.5 液-液萃取的主要方式	155
3.3.6 液-液萃取的动力学	156
3.3.7 萃取过程中的乳化和破乳	159
3.3.8 浸出液中钒的萃取过程	164
3.4 离子交换	166
3.4.1 概述	166
3.4.2 离子交换和钒的提取	167
3.4.3 离子交换树脂	168
3.4.4 离子交换的基本原理	170
3.5 沉钒	185
3.5.1 富钒溶液的净化	186
3.5.2 水解沉钒	193
3.5.3 铵盐沉钒	195
3.5.4 钙盐和铁盐沉钒	196

3.5.5 沉钒方法的比较	197
3.6 脱氨	198
3.6.1 脱氨基本原理	198
3.6.2 脱氨工艺及过程控制	199
参考文献	203
第4章 石煤提钒工艺技术	206
4.1 传统高钠焙烧-水浸提钒工艺	206
4.1.1 工艺背景	206
4.1.2 工艺原理	207
4.1.3 工艺流程及特点	214
4.2 空白焙烧酸浸提钒工艺	216
4.2.1 工艺背景	216
4.2.2 工艺流程及特点	217
4.2.3 历史及现状	221
4.3 钙化焙烧-酸浸(碱浸)提钒工艺	221
4.3.1 工艺技术背景	221
4.3.2 添加剂的种类及作用机理	221
4.3.3 钙化焙烧工艺流程及特点	224
4.3.4 历史及现状	230
4.4 直接酸浸提钒工艺	231
4.4.1 工艺背景	231
4.4.2 工艺流程及特点	232
4.4.3 历史及现状	234
4.5 双循环高效氧化焙烧提钒工艺	236
4.5.1 工艺背景	236
4.5.2 工艺流程及特点	236
4.5.3 富钒渣的循环焙烧	263
4.5.4 氧化焙烧及浸出工艺的优化	271
4.5.5 工艺三废控制与处理	272
4.5.6 历史及现状	276
4.6 一步法石煤提钒工艺	276
4.6.1 工艺技术背景	276
4.6.2 工艺流程及特点	276
4.6.3 工艺实施关键	300
4.7 其他石煤提钒工艺和技术	320
4.7.1 浮选脱碳后焙烧	320
4.7.2 低温硫酸化焙烧	321
4.7.3 微波焙烧	323

4.7.4 超声波辅助浸出	326
4.7.5 微生物提钒	328
参考文献	329
第5章 石煤提钒主要设备	333
5.1 脱碳与焙烧设备	333
5.1.1 设备分类	333
5.1.2 沸腾焙烧炉	333
5.1.3 回转窑	340
5.1.4 立式焙烧窑	349
5.2 浸取反应器	360
5.2.1 概述	360
5.2.2 反应器的数学模型	362
5.2.3 立式机械搅拌槽式浸取器	366
5.2.4 气体搅拌槽式浸取器	373
5.2.5 其他反应器	378
5.3 萃取设备	381
5.3.1 概述	381
5.3.2 搅拌萃取槽	383
5.3.3 混合-澄清槽	385
5.3.4 萃取塔	389
5.4 离子交换设备	394
5.4.1 固定床离子交换设备	394
5.4.2 连续移动离子交换设备	396
5.5 固液分离设备	400
5.5.1 过滤分离设备	401
5.5.2 沉降分离设备	410
5.5.3 重力沉降理论及浓密机的计算	413
5.5.4 固体物料的洗涤	414
参考文献	416
第6章 石煤提钒污染及治理	417
6.1 石煤提钒行业污染物排放及主要环境问题	417
6.1.1 石煤提钒行业污染物的产生与排放	417
6.1.2 行业污染防治重点及现存的环境问题	422
6.2 石煤提钒污染防治技术	423
6.2.1 颗粒污染防治技术	423
6.2.2 水污染防治技术	430
6.3 石煤提钒行业清洁生产评价	437
6.3.1 清洁生产的内涵及石煤提钒行业推行清洁生产的必要性	437

6.3.2 石煤提钒行业清洁生产评价指标体系原则和适用范围	438
6.3.3 石煤提钒行业清洁生产评价方法	443
6.3.4 促进石煤提钒行业清洁生产的途径与对策	447
6.4 石煤提钒行业排放物的环境安全分析	450
6.5 石煤提钒固体污染物对环境影响的评价	452
参考文献	453
第7章 石煤提钒固体废物的综合利用	455
7.1 石煤提钒固体废物的特点	455
7.1.1 石煤提钒固体废物的种类及来源	455
7.1.2 石煤提钒固体废物特点	456
7.2 石煤提钒固体废物制备建筑材料	457
7.2.1 用作水泥掺和料	458
7.2.2 制备地聚物	460
7.2.3 制备陶粒	476
7.2.4 制备蒸压砖	484
7.2.5 制备烧结砖	485
7.3 其他应用	486
参考文献	487

第1章 钒的性质及其应用

1.1 钒的概述

钒是一种过渡金属元素。1830年瑞典化学家尼尔·加布里尔·西弗斯特姆(Nil Gabriel Sefstrom)在研究铸造生铁时,发现了这种性质类似铬、铀,但又与铬和铀有不同之处,具有炫丽颜色的新元素,并以古希腊神话中美丽女神维拉斯(Freya Vanadis)的名字命名为钒(vanadium)。人们对钒的研究进展缓慢,直到1867年,才首次分离出较纯的金属钒,此后分别制得钒的多种氧化物和氯化钒,如 V_2O_5 、 V_2O_4 、 V_2O_3 、 V_2O_2 、 $VOCl_3$ 、 $VOCl_2$ 和 $VOCl$ 等。

进入20世纪,钒在钢铁工业的重要作用被广泛认识。1903年英国首次生产出含钒的合金钢,钒的加入提高了钢的强度并能改善钢的结构;1905年美国将性质优良的含钒合金钢引入汽车工业。同年在南美秘鲁的沥青岩(asphaltite)中发现高品位硫化钒矿(绿硫钒矿, patronite, VS_4),并投入生产,标志着钒工业的形成。含钒铁矿作为一种钒资源,也相继得到开采,以这种含钒铁矿为原料,采用 Von Seth 和 Christiania Spigerverk 的工艺方法可以生产出富钒渣,1938年德国大规模从这些富钒渣中提取钒,用于生产钒铁和面向化学工业生产 V_2O_5 。

第二次世界大战后,钒工业在各方面取得了突飞猛进的发展,包括钒资源、钒的提取技术、钒的应用领域和钒应用技术。20世纪60年代后,钒钛磁铁矿作为一种新的钒资源出现,继而其他钒资源包括美国的 Arkansas 钒土矿和 Idaho 磷酸盐矿,中国、挪威和智利的钒钛磁铁矿,中国的石煤,法国的铝矾土,印度、匈牙利和加拿大的沥青页岩中的钒也开始得到开发。另外,在原子能工业原料铀的强化提取过程中,钒作为一种副产物成为钒资源的新来源,如美国科罗拉多的钒铀矿等。石油中的钒,如委内瑞拉的原油中含钒高达0.14%,原油燃烧后的飞灰中含钒高达40%,近年来已成为一种重要的钒资源。含钒催化剂的循环利用也成为钒资源来源的一个重要组成部分。

钒资源的不断扩展,新钒提取技术的不断涌出,原子能等新兴工业的分离提取技术的引进,形成了加盐焙烧、酸浸、水浸、溶剂萃取、离子交换、铵盐沉钒等技术,这些技术使钒的产量和纯度得到极大提高。从20世纪50年代开始,美、英、德等国在钙热还原法、铝热还原法和镁热还原法的基础上,采用热真空精炼和电子束悬浮精炼技术,制备出纯度达99.9%的高纯钒。20世纪70年代以来,高纯金属钒的制备技术逐渐成熟并得到广泛推广。

当前,钒的最大用途在于炼制合金钢,主要生产含钒高强度的合金钢及其他新型的含钒合金如 Ti_6Al_4V 。从20世纪60年代开始,含钒的钛合金开始广泛用于航空、航天工业。随着原子能和核工业的发展,在快速增殖反应堆和热核反应堆中,使用含钒的结构材料,如含V 80%、含Cr 15%和含Ti 5%的合金可以满足反应堆对结构材料性能的要求。此外,

含钒的超导材料也因其优良的性质,得到了广泛关注。美国、日本等国曾使用纯钒制得的 V_3Ga 合金作为高效的超导材料。

当前在钒工业技术领域,美国处于领先地位,主要表现在钒资源原料的多样化(铀钒矿、含钒黏土和磷酸盐矿等)和钒产品的多样化(包括 V_2O_5 、VN、FeV、偏钒酸铵和铝钒合金等),同时受到核工业和航空、航天工业的带动,美国高纯金属钒的研究和生产也一直处于世界领先地位。钒铁的生产过程是一个高耗能过程,近年来美国已基本停产这种高耗能的初级钒制品,主要依靠进口来满足本国工业生产的需求。俄罗斯有着丰富的钒钛磁铁矿资源,产品主要是钒铁和五氧化二钒;德国、英国等国大多需要进口钒资源以生产钒铁,西班牙、瑞典等国有少量含钒矿物资源,主要生产钒铁和钒酸铵等;加拿大主要从沥青页岩中提取钒,生产钒铁和五氧化二钒,现在已加大了对高纯金属钒的研究和利用,用于生产大容量的钒蓄电池;南非是世界上钒钛磁铁矿资源最丰富的国家,产品主要有钒铁和五氧化二钒;赞比亚的含钒资源主要是钒酸盐矿;秘鲁高品位的硫钒矿已开发枯竭;在委内瑞拉,原油燃烧后的飞灰逐渐成为重要的钒原料,世界各国也相继开发出从燃烧飞灰中提取钒的技术。

中国的钒资源十分丰富,主要为四川攀枝花地区和河北承德地区的钒钛磁铁矿,以及遍及我国南方11个省市的含钒石煤。石煤是我国特有的一种含钒资源,我国从20世纪60年代开始研究从石煤中提取钒的技术,70年代开始进行工业生产,目前已形成了多种石煤提钒工艺技术。我国的钒产品主要为钒铁和五氧化二钒。

1.2 钒的化学与物理性质

1.2.1 钒的化学性质

钒位于元素周期表的第四周期第五副族(VB族),其化学性质介于典型金属与弱典型金属之间,处于过渡状态。钒属于d区元素,其原子的价电子结构为 $3d^34s^2$,五个价电子都可以参与成键,钒原子核的结构如图1-1所示。钒的化学性质主要由未充满的最外层和次外层电子结构所决定,依据失去电子数的不同,具有不同的价态。钒的最外层电子数为2,次外层电子数为3,因此可失去最外层和次外层电子,形成+2、+3、+4、+5的价态。

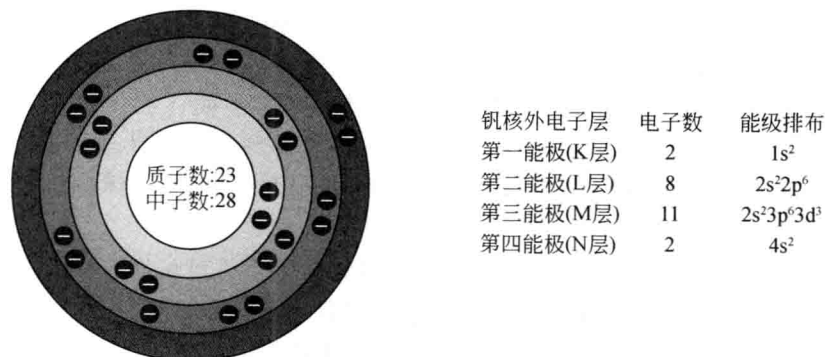


图 1-1 钒原子核的结构图

其中,最高价态为+5价。钒失去最外层和次外层的所有电子,形成相当于 d^0 的原子结构,故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,且价态越低其还原性越强,所以 V^{3+} 、 V^{2+} 是较强的还原剂。不同价态的钒在酸性溶液中的电势($E_A^\ominus$)如图1-2所示。

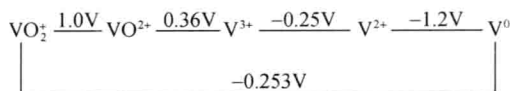


图1-2 不同价态的钒在酸性溶液中的电势

各种氧化态的钒离子在水溶液中具有不同的特征颜色,如 VO_2^+ 呈浅黄或深黄色, VO^{2+} 呈蓝色, V^{3+} 呈绿色, V^{2+} 呈紫色。因此可根据不同价态钒离子的特征颜色来鉴别水溶液中钒离子的价态。也可根据溶液中离子颜色的深浅,通过比色法确定溶液中钒的浓度。

钒具有 $3d^34s^2$ 的电子结构,原子半径较小,能够与元素周期表中右方的非金属元素(第Ⅳ主族到第Ⅶ主族元素)生成各种不同价态的二元化合物(如卤化物、氧化物、硫化物等)、卤氧化物及合金;与元素周期表中左方金属元素(第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ主族元素)生成钒的含氧酸盐;与副族元素可以生成合金,也能生成含氧酸盐、二元化合物和含钒的杂多酸。

在常温条件下,钒在氧气、氮气和氢气中是稳定的,呈浅银灰色,有良好的可塑性和可锻性。但在高温条件下,钒容易与氧气和氮气发生反应。因此,如果要研究钒的其他高温反应,需在真空或高纯惰性气体条件下进行。在空气中加热金属钒,生成棕黑色的三氧化二钒和蓝色的四氧化二钒,最终生成橘红色的五氧化二钒。在氮气中加热金属钒,当加热温度为 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 时,钒与氮气反应生成氮化钒,在高真空、 $1700 \sim 2000^\circ\text{C}$ 下,氮化钒发生分解,但是氮不可能完全从金属钒中释放出来。在真空条件下,钒对碳有较高的亲和力, $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下形成钒的碳化物。另外,在真空或惰性气体条件下,钒会和其他元素反应生成硅化物、硼化物、磷化物和砷化物。钒在相对较低温度条件下,可与卤素发生反应。钒与氯气很容易反应生成 VCl_4 ,与氟气在 300°C 下生成 VF_5 。溴和碘不易与钒反应,但是在加热的密封管中它们可以与钒发生反应。

钒与其他过渡元素一样,很容易与很多配位体形成络合物。例如, V^{3+} 能与 CN^- 、 SCN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 F^- 等结合; VO^{2+} 能与 F^- 、 SCN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等结合; VO_2^+ 可与磷酸、钨酸和硫化氢等生成络合物。

钒的化合物从广义上来讲,根据化学键的性质和晶体结构,可分为化学化合物、晶间化合物、金属间物、取代基合金等。但实际应用中的钒化合物主要是钒的晶间化合物,如钒的碳化物、氮化物、硅化物等,这类钒的化合物中,钒作为添加剂在合金中起到细化晶粒的作用,使得合金具有优良的性质。

钒具有较强的抗腐蚀性能,仅次于铌和钽。表1-1为钒在不同介质中的抗腐蚀性能,表1-2为钒在金属固熔体中的抗腐蚀性能。

表 1-1 不同介质中钒的抗腐蚀性能

介质及腐蚀条件	腐蚀速度/(mm/h)
自来水, 35℃, 30 天	2.03×10^{-6}
模拟海水, 35℃, 30 天	5.80×10^{-7}
3% 食盐水, 35℃, 30 天	1.16×10^{-6}
20% 食盐水, 喷淋, 室温	无腐蚀
5% 氯化铁+10% 食盐水, 室温	2.61×10^{-3}
20% 氯化铁, 30℃, 2.8 天	0.01
5% 氯化汞, 30℃, 6 天	1.86×10^{-4}
10% 氢氧化钠, 30℃, 6 天	1.13×10^{-5}
0.5% 硫酸, 35℃, 6 天	1.45
4.8% 硫酸, 60℃, 6 天	1.74×10^{-6}
4.8% 硫酸, 35℃, 6 天	6.09×10^{-6}
10% 硫酸, 70℃, 充气	2.05×10^{-5}
10% 硫酸, 70℃, 未充气	1.25×10^{-5}
10% 硫酸, 沸腾	1.25×10^{-4}
13.9% 硫酸, 35℃, 6 天	3.48×10^{-6}
58.8% 硫酸, 35℃, 6 天	1.13×10^{-5}
58.8% 硫酸, 60℃, 6 天	6.32×10^{-5}
3.6% 盐酸, 35℃, 6 天	1.74×10^{-6}
3.6% 盐酸, 60℃, 6 天	5.51×10^{-6}
7.1% 盐酸, 35℃, 6 天	3.19×10^{-6}
10% 盐酸, 70℃, 充气	2.54×10^{-5}
20% 盐酸, 70℃, 充气	1.57×10^{-4}
20.2% 盐酸, 35℃, 6 天	1.59×10^{-5}
20.2% 盐酸, 60℃, 6 天	1.03×10^{-4}
30.9% 盐酸, 60℃, 6 天	3.80×10^{-4}
36.3% 盐酸, 35℃, 6 天	8.64×10^{-5}
37% 盐酸, 室温, 未充气	未腐蚀
3.1% 硝酸, 35℃, 6 天	2.90×10^{-6}
3.1% 硝酸, 60℃, 6 天	1.26×10^{-5}
11.8% 硝酸, 35℃, 6 天	7.83
11.8% 硝酸, 60℃, 6 天	>0.01
17.2% 硝酸, 35℃, 2 天	$<6.58 \times 10^{-3}$
10% 磷酸, 35℃, 6 天	1.16×10^{-6}
10% 磷酸, 60℃, 6 天	5.22×10^{-6}
50% 磷酸, 35℃, 6 天	2.61×10^{-6}

续表

介质及腐蚀条件	腐蚀速度/(mm/h)
50% 磷酸, 60℃, 6 天	1.25×10^{-5}
85% 磷酸, 35℃, 6 天	2.90×10^{-6}
85% 磷酸, 60℃, 6 天	1.83×10^{-5}
10% 乙酸, 35℃, 6 天	8.69×10^{-7}
10% 乙酸, 60℃, 6 天	4.93×10^{-6}
9% 乙二酸, 35℃, 6 天	1.25×10^{-5}
9% 乙二酸, 60℃, 6 天	2.84×10^{-5}
10% 柠檬酸, 35℃, 6 天	5.80×10^{-7}
10% 柠檬酸, 60℃, 6 天	2.32×10^{-6}

表 1-2 金属熔融体中钒的抗腐蚀性能

金属熔融体	测试温度/℃	现象
Na	500	良好的抗腐蚀性, 腐蚀速度 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$
Na ₂ O	613	静态测试, 灰色斑点, 腐蚀速度 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$
Na ₂ O ₃ , 0.001%	700	静态测试 288h, 增重 0.10%, 无腐蚀
55Bi, 44.5Pb	649	良好的抗腐蚀性, 静态测试 500h
55Bi, 32Pb, 16Sn	649	良好的抗腐蚀性, 静态测试 500h
52.3Bi, 21.9In, 25.8Pb	649	良好的抗腐蚀性, 静态测试 500h
49.5Bi, 11.6Sn, 17.6Pb, 21.3In	649	良好的抗腐蚀性, 静态测试 500h
57.5Bi, 44.5Pb	482	良好的抗腐蚀性, 动态测试 1008h
52Bi, 32Pb, 16Sn	649	动态测试 1008h, 腐蚀速度 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$

根据表 1-1 和表 1-2 可知, 钒对稀硫酸、稀盐酸和稀磷酸的抗腐蚀能力很强, 但会溶解在加热的硝酸中。金属钒对自来水的抗腐蚀性能良好, 对海水的抗腐蚀性能一般, 但并未出现点腐蚀。钒能抵抗 10% 氢氧化钠溶液的腐蚀, 但不能抵抗 20% 氯化铁溶液的腐蚀。钒对低熔点的金属和金属合金的熔融体有良好的抗腐蚀性能。

1.2.2 钒的物理性质

钒是一种单晶金属, 其原子序数为 23, 相对原子质量为 50.9415, 熔点为 1910℃, 沸点为 3000~3400℃, 密度为 $6110\text{kg}/\text{m}^3$ 。粉末状态的钒为浅灰色, 致密状态的钒为钢灰色, 质地坚硬, 为体心立方结构, 晶格参数为 0.3024nm, 在 1550℃ 以及 -28~-38℃ 时有多晶转变。钒的熔点较高, 与同一副族的铌和钽同属于稀有高熔点金属。钒的主要物理性质见表 1-3。

表 1-3 金属钒的物理性质

性质	数据
外观颜色	浅灰色
原子序数	23
相对原子质量	50.9415
同位素	47, 48, 49, 50, 51, 52
电子层结构	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
晶格结构	体心立方晶格
晶格参数	0.3024 nm
空间群	$O_h^9 - Im\bar{3}m, Z=2$
原子半径	0.13112nm
电负性	1.45
V ⁺ 离子半径	0.109 nm
V ²⁺ 离子半径	0.092 nm
V ³⁺ 离子半径	0.077 nm
V ⁴⁺ 离子半径	0.067 nm
V ⁵⁺ 离子半径	0.059 nm
第一电离势 I_1	6.74 eV
第二电离势 I_2	14.65 eV
第三电离势 I_3	29.31 eV
第四电离势 I_4	48.0 eV
第五电离势 I_5	65.2 eV
密度	6110 kg/m ³
熔点	1910℃
沸点	3000 ~ 3400℃
熔化热	16.0 ~ 21.5 kJ/mol
蒸气压	1.30×10 ⁻⁶ Pa (1200℃) 1.3 Pa (2067℃) 3.73 Pa (2190℃) 207.6 Pa (2600℃)
蒸发热	444 ~ 502 kJ/mol
线膨胀系数	8.3×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (23 ~ 100℃) 9.6×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (23 ~ 500℃) 10.4×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (23 ~ 900℃) 10.9×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (23 ~ 1100℃)
热导率 (100℃)	0.31 J/(cm · s · K)
焓 (298K)	5.27 kJ/(mol · K)

续表

性质	数据
熵 (298K)	29.5 J/(mol · K)
热容 C_p^* (298 ~ 990K)	a 24.134, b 6.196×10^{-3} , c -7.305×10^{-7} , d -1.3892×10^5 kJ/(mol · K)
热容 C_p^{**} (900 ~ 2200K)	a 25.9, b -1.25×10^{-4} , c 4.08×10^{-6} kJ/(mol · K)
比电阻 (20℃)	24.8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
电阻温度系数 (0 ~ 100℃)	0.0034 $\mu\Omega \cdot \text{cm/K}$
超导转变温度	5.13 K

* $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$; ** $C_p = a + bT + cT^2$, 式中, T 为温度, K。

钒可以与间隙元素氢、氮、氧形成间隙固溶体, 这些间隙元素会导致钒的晶格参数增大。Fromm 和 Horz 研究了 H、N、O 对钒晶格参数的影响, 结果为 V-H, $0.21 \times 10^{-3} \text{ nm/at\%}$; V-N, $0.48 \times 10^{-3} \text{ nm/at\%}$; V-O, $0.48 \times 10^{-3} \text{ nm/at\%}$ (at% 为原子分数, 后同)。

钒的密度较低, 比铁小 22%, 但比钛大 35.78%。钒的熔点当前被广泛认可为 1910℃, 此前钒的熔点被认为是 $(1710 \pm 10)^\circ\text{C}$, 这与被测定的金属钒中碳的含量有关。金属钒的熔点随着杂质碳含量的增加而升高。含氧和氧化物的杂质同样会使钒的熔点增加。由于金属钒的熔点与碳、氧杂质的含量存在一个简单的数量关系, 所以含不同杂质钒试样的熔点可以用外推法准确地求出。不含碳、氧及氮等杂质的高纯金属钒具有良好的可塑性, 在常温条件下, 易拉成丝, 碾成片, 甚至可以加工成箔。

钒的热导率比铜低很多, 但比钛高。钒的电阻率随着晶体间隙 H、N、O 溶解的增加而呈线性增加, 其变化如图 1-3 所示。氧和氮对钒电阻率的影响要强于氢。钒的氧、氮、氢间隙固溶体与纯金属钒的差值称为附加电阻率, V-H、V-N 和 V-O 的附加电阻率分别为 $1.12 \mu\Omega \cdot \text{cm/at\%}$ 、 $4.7 \mu\Omega \cdot \text{cm/at\%}$ 和 $5.3 \mu\Omega \cdot \text{cm/at\%}$ 。

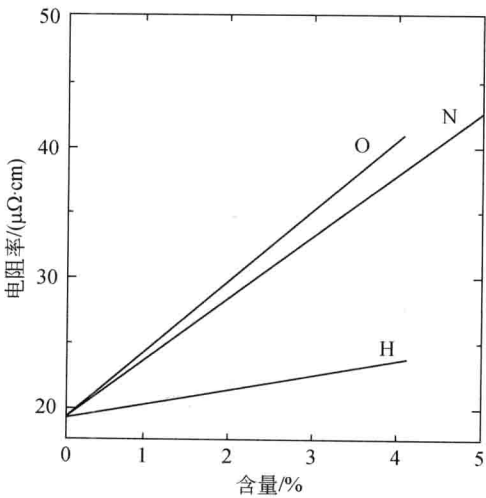


图 1-3 钒的电阻率与 H、N、O 含量的关系

钒的比磁化系数也受到晶体间隙元素 H、N、O 含量的影响, 这是因为晶体间隙元素

H、N、O可引起晶体结构膨胀，而晶体结构的膨胀会导致比磁化系数的减小。图 1-4 为 H、N、O 含量对钒的比磁化系数的影响，其中氧的影响最大，其次为氮和氢。V-H、V-N 和 V-O 的单位原子含量对钒比磁化系数影响的值分别为 $-11.3\times10^{-8}\text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{at}\%)$ 、 $-11.6\times10^{-8}\text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{at}\%)$ 和 $-018\times10^{-8}\text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{at}\%)$ 。

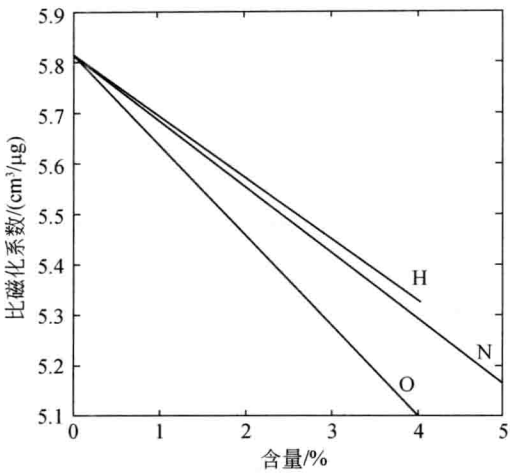


图 1-4 钒的比磁化系数与 H、N、O 含量的关系

金属钒的机械性质是其物理性质的一个重要方面，其典型的机械性质见表 1-4。

表 1-4 金属钒的机械性质

机械性质	数据
弹性模量	$(1.2 \sim 1.3) \times 10^5 \text{ MPa}$
剪切模量	$4.64 \times 10^4 \text{ MPa}$
抗拉强度	210 ~ 250 MPa
屈服强度	125 ~ 180 MPa
延伸率	40% ~ 60%
泊松比	0.36
硬度	60 VPN

金属钒的机械性质与其纯度及生产方法密切相关，C、N、O、H 等晶体间隙杂质元素会使其变脆，少量则可提高其硬度及剪切力，但会降低其延展性。

1.3 钒的主要化合物

1.3.1 钒的氧化物

1. 五氧化二钒

五氧化二钒，其国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）名称为氧化钒，是五价钒的氧