

高峰 彭清静 华骏 主编

钒产业技术及应用

FAN CHANYE JISHU JI YINGYONG

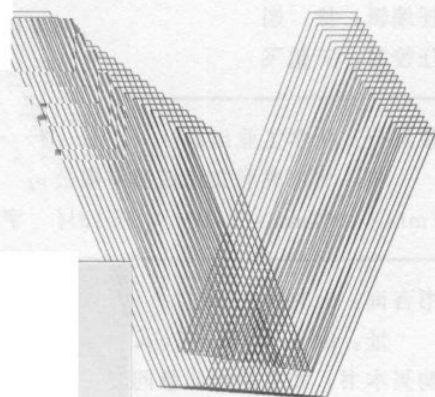


化学工业出版社

高峰 彭清静 华骏 主编

钒产业技术及应用

FAN CHANYE JISHU JI YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了钒冶金、钒合金制备、高纯钒制备、全钒液流电池制备的工艺方法；阐述了钒化合物的性质及其应用。本书引用了部分最新技术成果，旨在为广大读者系统地介绍钒及其下游产品的制备方法及资源综合利用。

本书适合高等院校冶金、能源、材料、化工和环境等相关学科的本科生和研究生作为参考书，也适合从事冶金、材料领域的工程技术人员和科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

钒产业技术及应用/高峰, 彭清静, 华骏主编. —北京:
化学工业出版社, 2019.10

ISBN 978-7-122-35058-9

I. ①钒… II. ①高…②彭…③华… III. ①钒-有色
金属冶金 IV. ①TF841.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 174304 号

责任编辑: 徐 娟

文字编辑: 邹 宁

责任校对: 王鹏飞

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京虎彩文化传播有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13½ 字数 356 千字 2020 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

钒的发现已有近 200 年的历史，钒是重要的战略资源，主要用于制备合金钢，例如航天器、飞机、军工装备、导弹、高铁、工具钢以及民用建筑钢材；其次用于化工，例如用于催化剂、颜料、反应器。随着科学技术的发展，钒的应用已渗透到科学技术的各个领域，包括医药、陶瓷、电子、光电、超导、储能、材料等。

本书共分 8 章，重点介绍了钒冶金工艺方法、高纯钒制备工艺方法、钒合金制备工艺方法、全钒液流电池制备工艺方法；然后阐述了钒的化合物的性质及其应用。本书旨在为广大读者系统地介绍钒冶金的基本工艺方法、下游产品的制备方法及资源综合利用，并引用部分最新技术成果进行阐明分析。本书适合高等院校冶金、能源、材料、化工和环境等相关学科的本科生和研究生作为参考书，也适合从事冶金、材料领域的工程技术人员和科研人员参考。

本书由高峰、彭清静、华骏三位老师主编，何章兴参加编写。其中，高峰负责编写第 1 章、第 3 章、第 8 章；华骏负责编写第 2 章、第 4 章；彭清静负责编写第 5 章和第 7 章；何章兴负责编写第 6 章。此外，吉首大学邹晓勇、吴显明、吴贤文、陈上、张帆等老师对本书的编写给予了极大帮助。在本书编著过程中，还得到了湖南省 2011 计划锰锌钒产业技术协同创新中心、吉首大学化学国家级实验教学示范中心、学校和职能部门的领导以及相关专家的大力支持，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，时间仓促，书中难免有不足与疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

编者

2019 年 3 月

第1章 概论

1.1 钒发展简史	1
1.1.1 钒元素的发现	1
1.1.2 钒的工业发展简史	1
1.2 钒的性质	2
1.2.1 钒的物理性质	2
1.2.2 钒的化学性质	3
1.3 钒的产业现状	5
参考文献	7

第2章 钒的主要化合物及应用

2.1 钒的氧化物及应用	8
2.2 钒酸、钒酸盐及应用	10
2.3 钒的卤化物及应用	13
2.3.1 钒的氟化物	13
2.3.2 钒的氯化物	14
2.3.3 钒的溴化物	14
2.3.4 钒的碘化物	15
2.3.5 钒的卤素配合物	15
2.4 钒的硫化物及应用	16
2.5 钒的其他化合物及应用	16
参考文献	17

第3章 钒冶金生产工艺技术

3.1 钒冶金过程基础	18
3.1.1 钒资源概述	18
3.1.2 钒的物理富集	19

3.2 钒湿法冶金过程	22
3.2.1 概述	22
3.2.2 含钒原料的焙烧	22
3.2.3 钒的浸出	25
3.2.4 含钒浸出液的净化	28
3.2.5 钒的水解沉淀法	32
3.2.6 钒的铵盐沉淀法	36
3.2.7 钒酸钙与钒酸铁沉淀法	38
3.3 钒钛磁铁矿提钒的工艺技术	39
3.3.1 概述	39
3.3.2 从含钒生铁中吹炼钒渣	41
3.3.3 从含钒钢渣中提钒	43
3.3.4 从含钒生铁中生产钠化钒渣	45
3.3.5 从磁铁矿精矿中直接提取钒	45
3.3.6 国外从钒钛磁铁矿和铁矿中提钒的流程	46
3.3.7 提钒尾渣酸浸提钒	50
3.3.8 从高硅高钙钒渣及钢渣中提取五氧化二钒	52
3.4 从石煤(含碳页岩)中提钒的工艺技术	53
3.4.1 概述	53
3.4.2 石煤中钒的赋存状态与提钒方法的关系	54
3.4.3 钒的赋存状态与钒提取的关系	56
3.4.4 从石煤中提钒的传统工艺	58
3.4.5 石煤提钒新工艺	58
3.4.6 提钒新工艺的对比	80
3.4.7 分离富集石煤浸出液中钒的方法	82
3.4.8 石煤提钒中的综合利用	82
3.5 其他含钒原料提取钒的工艺技术	85
参考文献	87

第4章 高纯钒的生产工艺技术

4.1 概述	89
4.2 高纯钒的生产工艺技术	90
4.2.1 溶解	90
4.2.2 除杂	90
4.2.3 沉钒	92
4.2.4 煅烧	92

第5章 金属钒与钒铁（钒合金）的生产工艺技术

5.1 金属钒的生产工艺技术	93
5.1.1 概述	93
5.1.2 电硅热还原法生产钒铁	95
5.1.3 铝热还原法生产钒铁	97
5.1.4 真空碳还原法生产钒	98
5.1.5 镁还原法生产钒	98
5.1.6 钒铝合金剂的生产	99
5.1.7 氮化钒的生产	99
5.1.8 碳化钒的生产	101
5.1.9 钒基储氢合金的生产	101
5.2 金属钒的生产	102
5.2.1 金属钒生产的新工艺技术	102
5.2.2 钙还原法	103
5.2.3 铝热还原法	105
5.2.4 真空碳还原法	106
5.2.5 氯化钒的镁热还原法	108
5.2.6 氯化钒的氢还原法	109
5.2.7 熔盐电解法制取金属钒	109
5.2.8 碘化物热离解提纯法	111
5.2.9 真空熔炼提纯钒	111
参考文献	118

第6章 全钒液流电池

6.1 全钒液流电池概述	119
6.1.1 全钒液流电池结构及工作原理	120
6.1.2 全钒液流电池的特点	121
6.1.3 全钒液流电池的应用	122
6.2 全钒液流电池研究进展	122
6.2.1 全钒液流电池国内研究进展	122
6.2.2 全钒液流电池国外研究进展	124
6.3 电解液	125
6.3.1 电解液的制备	125
6.3.2 电解液的分析方法	126
6.3.3 电解液的优化方法	127
6.4 电极材料	128

6.4.1 金属类电极	128
6.4.2 碳素类电极	129
6.4.3 复合高分子电极	132
6.5 隔膜	132
6.5.1 含氟膜	133
6.5.2 非氟离子膜	135
参考文献	137

第7章 钒资源综合利用

7.1 污染物的来源	139
7.2 烟气治理	140
7.2.1 二氧化硫废气的治理	140
7.2.2 含氯废气的治理	145
7.3 冶钒废水处理	146
7.3.1 化学沉淀法	146
7.3.2 铁氧体法	147
7.3.3 离子交换法	147
7.3.4 吸附法	148
7.3.5 蒸发浓缩法	148
7.3.6 反渗透法	149
7.3.7 电渗析法	150
参考文献	151

第8章 提钒生产中常用的分析方法

8.1 原料分析方法	152
8.2 其他分析方法	154

附 录

附录1 YB/T 5304—2011 五氧化二钒	156
附录2 YB/T 5335—2009 五氧化二钒 氧化钾和氧化钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法	158
附录3 YB/T 4220—2010 五氧化二钒 氧化钾和氧化钠含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法	160
附录4 YB/T 4218—2010 五氧化二钒 五氧化二钒含量的测定 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法	162

附录 5	YB/T 5328—2009	五氧化二钒	五氧化二钒含量的测定	高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法	164
附录 6	YB/T 5330—2009	五氧化二钒	铁含量的测定	邻二氮杂菲分光光度法	166
附录 7	YB/T 4199—2009	五氧化二钒	铁含量的测定	火焰原子吸收光谱法	168
附录 8	YB/T 4248—2011	五氧化二钒	四氧化二钒含量的测定	差减法	170
附录 9	YB/T 5334—2009	五氧化二钒	砷含量的测定	AgDDTC 分光光度法	172
附录 10	YB/T 5332—2009	五氧化二钒	硫含量的测定	硫酸钡重量法	174
附录 11	YB/T 5333—2009	五氧化二钒	硫含量的测定	红外线吸收法	176
附录 12	YB/T 4200—2009	五氧化二钒	硫、磷、砷和铁含量的测定	电感耦合等离子体原子发射光谱法	178
附录 13	YB/T 5331—2009	五氧化二钒	磷含量的测定	萃取钼蓝分光光度法	181
附录 14	YB/T 4219—2010	五氧化二钒	磷含量的测定	铋磷钼蓝分光光度法	183
附录 15	YB/T 5329—2009	五氧化二钒	硅含量的测定	硅钼蓝分光光度法	185
附录 16	YB/T 4247—2011	低磷钒铁			187
附录 17	HG/T 3485—2003	化学试剂	五氧化二钒		189
附录 18	HG/T 3445—2003	化学试剂	偏钒酸铵		191
附录 19	NB/T 42006—2013	全钒液流电池	用电解液测试方法		193
附录 20	Q/JDC. H42—01—2004	钒氮合金			203
附录 21	YS/T 579—2014	钒铝中间合金			205

第1章

概 论

1.1 钒发展简史

1.1.1 钒元素的发现

钒是一种过渡金属元素。钒元素的发现具有戏剧性。1801年，墨西哥矿物学家德尔·里奥（Andres Manual Del Rio, 1764—1849）在研究墨西哥 Zimapan 地区的褐铅矿时，发现一种化学性质与铬、铀相似的新元素，因其盐类用酸处理后呈红色，而命名为红色素（Erythronium，其拉丁文的含义是红色）。1803~1804年间，里奥先后将两个矿物的样本送到柏林自然博物馆和巴黎的 Collet Descotil 实验室。第二年 Collet Descotil 实验室做出一个草率的结论，称该矿石中并无新元素。现已得知，当时研究的就是钒铅矿，即 Vanadinite, $Pb_5[Cl(VO_4)_3]$ 。里奥错误地认为这是一种含铬的混合物。1828年，德国化学家沃勒尔（Wohler）在分析里奥的样品时，发现该元素与铬的性质并不相同。后来，他因病没能继续研究下去，从而错过了证明钒这个新元素的机会。不久，瑞典化学家尼尔·加布里尔·塞夫斯特朗姆（Nil Gabriel Sefstrom, 1787—1854）用瑞典 Taberg 附近的矿石炼生铁时分离出一种新元素，由于其化合物具有绚丽的颜色，故以希腊神话中美丽女神（Vanadis）的名字命名为钒（Vanadium）。同年，瑞典化学家贝采里乌斯证明钒与里奥发现的红色素是同一种元素，同时写信告诉了他的学生沃勒尔，对他错过发现新元素的机会表示惋惜。

在塞夫斯特朗姆发现新元素钒的初期，人们对化学的认知还很肤浅，研究得到的钒的元素性质实际上是钒的氧化物的性质，例如他们当时把三氯氧钒理解为三氯化钒。1867年，英国曼彻斯特大学的化学教授罗斯科（Henry Roscoe, 1833—1915）用氢还原钒的二氯化物，首次获得了金属钒（纯度只有96%），并研究了钒的其他性质，才将钒置于周期表的第五族中，为钒化学奠定了基础。

19世纪初人们从法国、西班牙的两个含钒铁矿中提炼出的钒的化合物，如钒的氧化物、钒的卤化物、钒酸盐、卤化氧钒等提供了对钒进行化学性质研究的物质基础。但高纯金属钒的制备仍存在不少问题。

1.1.2 钒的工业发展简史

19世纪末20世纪初，俄国科学家利用碳还原法还原铁和钒的氧化物，首次制备出钒铁合金（含钒35%~40%）。1902~1903年俄国完成了铝热法制取钒铁的试验。1927年，美国的马尔登和赖奇用金属钙为还原剂还原五氧化二钒（ V_2O_5 ），第一次制得了含钒高达

99.3%~99.8%的可锻性金属钒。

19世纪末到20世纪初,科学家研究发现在钢中添加钒能显著改善钢材的机械性能,从而使钒在工业上得到广泛应用,1903年英国首次制造出钒合金,在钒的应用领域首先取得突破。1905年美国的亨利·福特尝试把具有优异性质的含钒合金钢引入汽车工业。到1914年,人们逐渐认识到,在工具钢、结构钢、装甲车板等方面,钒具有使合金钢的强度、韧性明显提高的性能,在这个过程中,研究人员于1905年在南部秘鲁的沥青岩(Asphalbite)中,发现了高品位的硫化钒矿(绿钒硫矿, Patronite, VS_4)。同时期,1900年在美国的科罗拉多州、1920年在赞比亚、1931年在纳米比亚的钒矿相继被投入生产,所有这些都为钒工业的兴起及时提供了原料。到1938年,德国生产出富含钒的炉渣,可用于生产钒铁,也可用于生产 V_2O_5 。

在20世纪的前10年,碳还原法生产钒铁逐渐在英国、美国等国被开发出来,并成功应用于生产合金钢,此后钒的氧化物作为催化剂在化学工业中的应用也得到推广。到20世纪30年代,即在钒被发现的100年之后,很多研究者采用各种还原剂制取高纯度的金属钒并取得成功。但只有在采用金属钙作为还原剂时才取得了较大突破,从高纯的 V_2O_5 制得纯度达99%的金属钒。然而到目前为止,纯金属钒的用途和应用范围仍很有限,故只有小量生产,而且主要用于研究。

20世纪30年代,我国地质学家常隆庆等人发现了四川攀枝花地区蕴藏有大量钒钛磁铁矿,1937年进一步发现了河北承德大庙铁矿中含有钒,1942年日本帝国主义为掠夺我国钒资源在辽宁锦州建立了“制铁所”生产钒铁。新中国成立后,以攀枝花钢铁研究院为首的科研院所及生产单位对钒的生产提取工艺进行了一系列的研究和生产试验,为我国钒工业的发展做出了巨大的贡献。

1.2 钒的性质

1.2.1 钒的物理性质

钒属于元素周期表第VB族元素,是一种单晶金属,呈银灰色,具有体心立方晶格,属于过渡金属元素,和其他VB族金属一样,它们具有很高的熔点,如钨的熔点是 3180°C ,钼的熔点是 2610°C ,钒更是高达 3409°C 。钒在 1550°C 以及 $-38\sim-28^{\circ}\text{C}$ 时有多晶转变。钒的力学性质与其纯度和生产工艺及热处理状况密切相关。H、C、N、O等元素会使其晶格参数增大,从而使其塑性降低,硬度和脆性增加,还会降低其延展性。金属钒的主要物理性质见表1-1,金属钒的力学性质见表1-2。

表 1-1(a) 金属钒的主要物理性质

性 质	数 值	性 质	数 值
原子序数	23	蒸气压/Pa	1.3×10^{-6} (1200°C)
相对原子质量	50.9415		1.3 (2067°C)
晶格结构	体心立方		3.73 (2190°C)
晶格参数 a/mm	0.3024		207.6 (2600°C)
密度/(kg/m^3)	6110	蒸发热/(kJ/mol)	444~502
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1890~1929	线膨胀系数($20\sim 200^{\circ}\text{C}$)/ K^{-1}	$(7.88\sim 9.7) \times 10^{-6}$
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	3350~3409	比电阻(20°C)/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	24.8
熔化热/(kJ/mol)	16.0~21.5	热导率(100°C)/[$\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$]	0.31

续表

性 质	数 值	性 质	数 值
外观	浅灰	比热容 $C_p^{\text{②}}$ (900~2200K) /[kJ/(mol·K)]	$a=25.9$ $b=-1.25 \times 10^{-4}$ $c=4.08 \times 10^{-6}$
外电子层	$3d^3 4s^2$		
焓(298K)/[kJ/(mol·K)]	5.27		
熵(298K)/[J/(mol·K)]	29.5		
比热容 $C_p^{\text{①}}$ (298~990K) /[kJ/(mol·K)]	$a=24.134$ $b=6.196 \times 10^{-3}$ $c=-7.305 \times 10^{-7}$ $d=-1.3892 \times 10^5$	温度系数(100℃)/(cm/K)	0.0034

① $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$, 式中, T 为温度, K。② $C_p = a + bT + cT^2$, 式中, T 为温度, K。

表 1-1(b) 金属钒的半衰期

钒同位素	^{46}V	^{47}V	^{48}V	^{49}V	^{50}V	^{51}V	^{52}V	^{53}V	^{54}V
半衰期	0.426s	33min	16.0d	330d	$6 \times 10^{15}\text{a}$	稳定	3.75min	2.0min	55s
丰度/%					0.25	99.75			

表 1-2 金属钒的力学性质

性 质	工业纯品		高纯品
抗拉强度 σ_b /MPa	245~450		180
延展性/%	10~15		40
维氏硬度 HV/MPa	80~150		60~70
弹性模量/GPa	137~147		120~130
泊松比	0.35		0.36
屈服强度/MPa	125~180		

1.2.2 钒的化学性质

高熔点元素在周期表中的位置见图 1-1。由图 1-1 可见, 在原子结构方面, 加深颜色元素的外电子层具有相同的电子数, 一般有两个电子 (少数是一个电子), 而在次外电子层的电子数目则依次递增, 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, 具有彼

	I A												0					
1	H	II A											III A	IV A	V A	VIA	VII A	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

图 1-1 高熔点元素在周期表中的位置

此相互接近的性质，其共同的特点如下。

① 这些元素外电子层的电子比较稳定，但较易失去次外电子层的电子，而形成不同价态的离子，例如钒可以形成-1、+2、+3、+4、+5的价态，而Ti则可以形成+2、+3、+4的价态。图1-2所示为钒原子核的结构图。

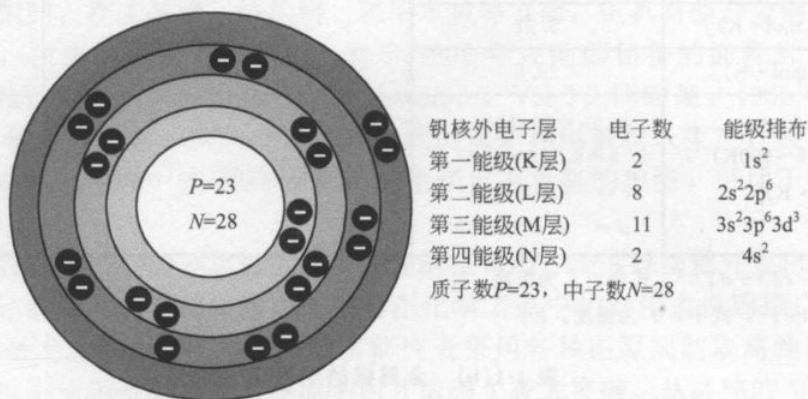


图 1-2 钒原子核的结构图

② 这些元素按其顺序，次外电子层的电子数目依次增加，由于电子的静电引力作用，使原子的半径也渐趋缩小。

③ 这些元素的水溶液，由于电子的转移形成光谱，使其离子呈现颜色。

④ 这些元素会形成硼化物、碳化物、氮化物、氢化物，它们都具有金属性质。

钒在常温下是稳定的，呈浅银灰色，有良好的可塑性和可锻性。长期保存表面会呈现蓝灰、黑橙色，超过 300°C 会有明显的氧化。超过 500°C ，氢吸附于钒晶格间隙，使其变得质脆，易成粉末。在真空 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下加热，氢可逸出。低温下存在氢化物VH。钒在 400°C 开始吸收氮气， 800°C 以上钒与氮反应生成氮化钒，在高真空及 $1700\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 下，发生氮化钒的分解，但是氮不会完全从金属钒中释出。钒对碳有较高的亲和力， $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下可形成碳化物。

钒最高价态为+5价，是钒失去最外层和次外层电子形成的。五价钒的化合物具有氧化性，低价钒的化合物具有还原性，且价态越低，还原性越强。

钒对稀硫酸、稀盐酸、稀磷酸相对稳定。但在硝酸、氢氟酸中能溶解。金属钒对淡水的抗蚀性良好，对海水抗蚀性中等。钒能抗10%的NaOH溶液腐蚀，但不能抗热KOH溶液的腐蚀。钒及其合金对低熔点金属或合金的熔融体有良好的抗蚀性，特别是碱金属。表1-3为钒对某些介质的抗腐蚀性能。

表 1-3(a) 钒对某些介质的抗腐蚀性能

溶 液	腐蚀速度/[$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$]	腐蚀速度/(nm/h)	材 料
10% H_2SO_4 (沸)	0.055	20.5(70°C)	钒板
30% H_2SO_4 (沸)	0.251		
10% HCl (沸)	0.318	25.4(70°C)	钒板
17% HCl (沸)	1.974		

表 1-3(b) 钒对某些介质的抗腐蚀性能

溶 液	腐蚀速度(35°C)/($\mu\text{m}/\text{a}$)	腐蚀速度(60°C)/($\mu\text{m}/\text{a}$)	材 料
4.8% H_2SO_4	15.2	53.3	
3.6% HCl	15.2	48.3	
20.2% HCl	132	899	

续表

溶 液	腐蚀速度(35℃)/(μm/a)	腐蚀速度(60℃)/(μm/a)	材 料
3.1% HNO ₃	25.4	1100	
11.8% HNO ₃	68.6	88390	
10% H ₃ PO ₄	10.2	45.7	
85% H ₃ PO ₄	25.4	160	

表 1-3(c) 钒对某些介质的抗腐蚀性能

溶 液	腐蚀速度/[mg/(cm ² ·月)]	材 料
液体 Na(500℃)	0.2	

钒的化合物包括化学化合物、晶间化合物、金属间化合物、取代基合金等。这种分类是基于化学键的性质和晶体结构的。通常，化学化合物指的是化合价态明确的化合物。钒的价态决定该化合物的性质，其物理性质也与价态密切相关。+5价钒是抗磁性的，形成的化合物常为无色或淡黄色；而低价钒则为顺磁性，有颜色；钒原子的第三能级（M电子层）中，有一个或多个电子处于游离状态，这些未配合的电子产生的光谱，呈现出不同的颜色。

许多具有实际应用的钒化合物是晶间化合物，如钒的碳化物、氮化物、硅化物等，这类化合物作为添加剂在合金中可以起到细化晶粒的作用，从而获取优异的性质，但它们并无确切的价态。此外，钒和其他过渡元素一样，容易与很多配位体形成络合物。例如，V³⁺能与CN⁻、SCN⁻、C₂O₄²⁻、F⁻等结合；VO²⁺能与SCN⁻、C₂O₄²⁻、F⁻等结合；VO²⁺能与磷酸、钨酸和硫化氢形成络合物。

1.3 钒的产业现状

第二次世界大战结束以后，科学技术在各个领域都取得了突飞猛进的发展，钒工业也不例外。钒主要在冶金工业中作为添加剂，生产含钒的高强度合金钢。与此同时，一些新型的含钒合金也得到推广，使钒用量与产量日益扩大。从20世纪60年代起，含钒的钛基合金开始用于航空、航天工业，例如Ti-6Al-4V，最初用于飞机引擎，后被用于机身。在核工业中，在快增殖反应堆和热核反应堆中，使用液态金属作为冷却剂时，使用含钒的结构材料可以满足反应堆结构材料的性能要求，例如用高纯钒制得的含V80%、含Cr15%和含Ti5%的合金可用作核工业的结构材料。此外，含钒的超导材料也具有优异的性质，用高纯钒制得的V₃Ga合金在美国、日本等国被用为高效的超导材料。21世纪以来，含钒的新型能源材料、钒基新型固氢材料、钒基催化剂、含钒的光学材料、含钒的纳米材料、含钒颜料及含钒的生物医药也得到了长足的发展。

关于纯金属钒的制备，从20世纪50年代起，在美国、德国、英国等发达国家，通过采用钙以及铝、镁等热还原法，并采用热真空精炼或电子束悬浮精炼等新技术，已能制得纯度高于99%的高纯钒，最好的可达99.9%，到1970年，制备高纯钒已不再困难，产量也创超吨级的高新。

另外，钒工业的新进展还表现在原料来源的多样性以及提取技术的创新，第二次世界大战后，秘鲁的硫钒矿已耗尽，赞比亚的钒矿也已停产，新兴的钒原料资源之一是在原子能工业原料铀的提取过程中的副产物。这个时期，苏联、南非、芬兰、挪威、中国等国家先后开发并改进了钒钛磁铁矿的冶炼工艺，提取钒的技术也日趋成熟，并由此打开了钒工业原料的广阔来源。与此同时，美国的钒土矿、磷酸盐矿，智利的磁铁矿，赞比亚的钒酸盐矿，印

度、匈牙利、加拿大等国的沥青页岩，法国的铝矾土矿及中的钒等也都得到开发。而此时还有一个新原料，即石油中的钒也得到综合回收利用，例如委内瑞拉的原油含钒高达 0.14%，燃烧后的烧渣、飞灰中的 V_2O_5 含量最高可达 40% 以上，近来已成为重要的钒资源。此外废催化剂回收后，钒可循环再用。由于原料来源的扩展，新的提取工艺也不断出现，其中包括从原子能等新兴工业中引进的一些分离提取技术，如复合盐焙烧、溶剂萃取、离子交换、铵盐沉钒等，这些技术使钒的产量和质量都有了很大提高。值得一提的是，20 世纪 50 年代末期，在我国发现了一种新的钒矿产资源——含钒碳质页岩（俗称石煤），其储量丰富，广泛分布在我国 20 多个省市自治区，是我国钒钛磁铁矿中 V_2O_5 储量的 6.7 倍，已成为我国钒产品的重要资源。因此，从石煤中提钒是我国钒资源开发的一个重要发展方向。我国石煤提钒工业始于 20 世纪 50 年代末，经过几十年的发展，目前针对不同的矿石性质和钒赋存状态形成了较为合理的技术路线和工艺流程，并在不同地区成功应用于工业生产。

1973 年，钒国际技术委员会（Vanadium International Committee）成立，该委员会由 129 个世界知名的钒企业组成，承担试验、研究和开发工作，更有助于推动钒工业技术的发展。目前在钒工业的技术领域中，美国表现出原料的多样化（包括铀钒矿、钒铁黏土矿、磷酸盐矿）和产品的多样化（包括 V_2O_5 、VN、FeV、偏钒酸铵、铝钒合金等）。受核工业和航空、航天技术的拉动，美国金属钒的研究与生产处于世界领先地位，但是钒铁产品的生产属于高能耗过程，因此近年来初级钒制品在美国已基本停产，主要靠进口来保证本国需要。加拿大只有少数沥青页岩可用来提取钒，主要产品为 V_2O_5 和钒铁，最近由于重视风能、太阳能的开发、储存和利用，加大了对纯金属钒的研究与利用，目的在于开发大容量的钒蓄电池。欧洲如德国、英国、比利时等国大多使用进口原料，以生产钒铁为主；西班牙、瑞典等国只有少量钒矿资源，也主要以生产钒铁、偏钒酸铵等产品为主；俄罗斯有丰富的钒矿资源，主要是钒钛磁铁矿，产品主要为钒铁、 V_2O_5 。世界上钒资源最丰富的国家是南非，矿产资源是钒钛磁铁矿，产品主要为钒铁、 V_2O_5 。非洲的赞比亚的钒矿是钒酸盐，但生产不稳定。当前，委内瑞拉的石油灰渣已成为其重要的钒原料。世界耗油大国如美国、日本等国都已开发出从燃油飞灰中回收钒的技术。我国的钒资源也非常丰富，我国钒资源主要由两部分组成，一部分为钒钛磁铁矿，另一部分为含钒碳质页岩（石煤），主要来自四川攀枝花地区的钒钛磁铁矿，产品也主要是钒铁合金、钒氮合金和 V_2O_5 。

目前生产钒的主要是南非、俄罗斯、中国、美国、澳大利亚等有大量钒资源的国家，著名企业如下。

① 南非海维尔德钢钒公司，年产能 75000t（以 V_2O_5 计），主要产品有 V_2O_5 、钒铁、 V_2O_3 及钒的化工产品。

② 瑞士的 Xstrata 公司，主要产品为 V_2O_5 和钒铁；其中 V_2O_5 产能 6000t/a，钒铁 2400t/a。俄罗斯的下塔吉尔钢铁公司，其主要原料是卡奇卡拉尔钒钛磁铁矿， V_2O_5 产能达 23000t/a。俄罗斯的丘索夫冶金厂，主要产品为 V_2O_5 、钒铁和氮化钒铁， V_2O_5 产能达 7500t/a。俄罗斯还有图拉黑色冶金联合体，它是俄罗斯最大的 V_2O_5 和钒铁生产厂， V_2O_5 产能为 16000t/a。 V_2O_5 产能达 6000t/a。奥地利特雷巴赫化学工业公司，其主要产品为 V_2O_5 、80 钒铁和氮化钒， V_2O_5 产能为 6600t/a，钒铁的产能为 4700t/a。德国的电冶金有限公司，其主要产品为 V_2O_5 、 V_2O_3 、 KVO_5 、 NH_4VO_3 、钒铁及钒铝合金等，还有金属钒、VNi、VTiAl、VCrAl、FeVB、FeVTiB、NbV、MnV 等特种合金。还有捷克的尼克姆公司。

③ 美国战略矿物公司控股的瓦米特克矿物公司，其主要产品为 V_2O_5 、80 钒铁和氮化钒。产能为 4000t/a。还有雷丁合金有限公司、克尔·麦吉化学有限公司及舍费尔德冶金公司等。

④ 澳大利亚稀有金属公司, 年产能为 V_2O_5 , 7000t/a; 新西兰钢铁公司, 年产钒渣 (以 V_2O_5 16%~22%计) 17500t。

⑤ 中国的攀钢集团公司, 是我国目前最大的钒原料和产品的生产厂家, 钒渣产能 (折 10% V_2O_5) 1.7×10^5 t/a, 主产品为 V_2O_5 、 V_2O_3 、钒铁、氮化钒等, 产能分别为 9000t、5500t、5000t、2400t, 据攀钢集团发展计划称, 产能正在进一步扩大。唐山钢铁公司承德新新钒钛分部, 钒渣产能 (以 10% V_2O_5 计) 3×10^5 t/a, 主产品为 V_2O_5 、 V_2O_3 、钒铁、氮化钒等, 产能为 20000t V_2O_5 , 目前有攀钢集团控股, 产能也在进一步扩大。

参 考 文 献

- [1] 陈家鏞. 湿法冶金手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [2] Habashi F. Hand Book of Extractive Metallurgy, VoL. 3, Refractory Metals, 32 Vanadium [M]. Weinheim, Wiley VCH, 1997, 1470-1489.
- [3] Habashi F. Two Hundred Years of Vanadium, in Vanadium: Geology, Processing & Application, COM 2002, Proceedings of the International Symposium on Vanadium, Chap. 1, History, Geology and Mineralogy, 3~16, August 11-14, 2002, Montreal, Quebec, Canada, METSociety.
- [4] Gupta C K, Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Vanadium [M]. Amsterdam, Elsevier, 1992.
- [5] Wriedt H A, The Oxygen Vanadium System [J]. Bull of Alloy Phase Diagram, 1989, 10: 271-277.
- [6] 赵秦生, 李中军. 钒冶金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 1998.
- [7] 杨守志. 钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [8] 杨绍利. 钒钛材料 [M], 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [9] 张一敏. 石煤提钒 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.

第2章

钒的主要化合物及应用

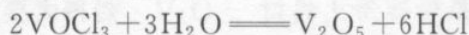
2.1 钒的氧化物及应用

(1) 五氧化二钒

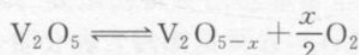
五氧化二钒 (V_2O_5) 是钒氧化物中最重要的, 也是最常用钒化工制品。工业上首先是制取 NH_4VO_3 , 然后加热至 $500^\circ C$, 即可制得 V_2O_5 。其反应如下



另一个方法是用 $VOCl_3$ 水解, 反应如下



V_2O_5 是原子缺失型半导体, 其中的缺失型是 V^{4+} 离子, 在 $700 \sim 1125^\circ C$, V_2O_5 存在下列可逆反应



式中, x 随温度的升高而增大, 此一性质使其呈现为催化性质。 V_2O_5 微溶于水, 溶解度在 $0.01 \sim 0.08 g/L$, 大小取决于其前期生成的历史。如果是自水溶液中沉淀生成的, 则其溶解度会大些。

V_2O_5 是两性化合物, 但其碱性弱, 酸性强, 易溶于碱性溶液构成钒酸盐, 强酸也能溶解 V_2O_5 。在酸、碱溶液中, 生成物的形态取决于溶液的钒浓度和 pH 值。当溶液处于强碱性, pH 值大于 13 时, 会以 VO_4^{3-} 存在; 若处于强酸性溶液中 (pH 值小于 3), 而且钒浓度较低时 (小于 $0.1 mmol/L$), 则主要以 VO_2^+ 存在, 如果钒的浓度较高 (大于 $50 mmol/L$), 则析出固相 V_2O_5 ; 如果处在中间 pH 值的状态, 则会以下列配合物形态存在: VO_3^- 、 HVO_4^{2-} 、 $V_3O_9^{3-}$ 、 $V_4O_{12}^{4-}$ 、 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 、 $V_2O_7^{4-}$; 当 pH 为 1.8 时, V_2O_5 的溶解度最小, 约为 $2.2 mmol/L$ 。为此, 在酸性条件下沉钒时, 多选择在 pH 值为 1.8 左右。水溶液中五价钒离子的形态与钒浓度及 pH 值的关系如图 2-1 所示。

(2) 四价钒的氧化物

VO_2 或 V_2O_4 的制备方法如下。 V_2O_5 在 $600^\circ C$ 于回转窑中, 在硫、碳或含碳物如糖、草酸等气氛下, 缓慢还原可得。四价钒在空气中被缓慢氧化, 加热则快速被氧化; 四价钒的氧化物也是两性物质, 在热酸中溶解形成稳定的 VO^{2+} , 例如与硫酸形成 $VOSO_4$; 在碱性溶液中则形成次钒酸盐 $HV_2O_5^-$, 而次钒酸 $H_2V_4O_9$ 或 $H_2O \cdot 4VO_2$ 是一种异聚酸, 它是