

国内外三氧化二钒提取工艺发展状况

胡克俊

(攀枝花钢铁研究院)

摘 要 介绍了三氧化二钒的物理化学性质、用途以及国内外制取三氧化二钒的各种生产工艺,采用的各种提取原料、还原剂等。对三氧化二钒的科研生产现状提出了看法。

关键词 三氧化二钒 生产工艺 提取 还原

DEVELOPMENT OF THE DOMESTIC AND INTERNATIONAL PRODUCTION OF VANADIUM TRIOXIDE

Hu Kejun

(Panzhuhua Iron & Steel Research Institute)

Abstract The physical chemistry property and the application of vanadium trioxide, the technological process, the various materials and the reductants used for production of vanadium trioxide both at home and abroad are introduced. Some views on the current situation of scientific research and production of vanadium trioxide are presented.

Key Words vanadium trioxide, production, extraction, reduction

1 引言

我国钒钛磁铁矿极为丰富,是世界产钒大国。攀西地区的钒资源占全国50%以上,在过去的20多年里,攀钢(集团)公司已先后生产出钒渣、五氧化二钒以及钒铁等钒制品。这些产品除了满足国内生产急需外,还畅销国外。

为了配合攀钢公司用多钒酸铵制取 V_2O_5 的科研工作,本文主要介绍了国内外三氧化二钒的制取工艺及近30年来国内外有关这方面的科研工作,期望能对三氧化二钒的科研工作以及钒制品的开发利用有所裨益。

2 三氧化二钒的物理、化学性质

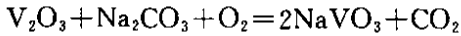
三氧化二钒是一种呈灰黑色,有金属光

泽的结晶粉末,具有刚玉结构性质的六方晶体。其熔点较高(2070℃),密度为 $4.843\text{g}/\text{cm}^3$ (22℃)。三氧化二钒具有导电性,在1100℃时电阻为 $55 \times 10^{-4} \Omega$,生成热 $\Delta H_{f, 298.15}^\circ = -1217.6\text{J}/\text{mol}$,绝对熵 $S_{298.15}^\circ = 98.23\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,磁矩为1.49玻尔磁子,磁化率为 $940 \times 10^6 \text{cm} \cdot \text{g} \cdot \text{s}$,V—O间距为 $1.96 \sim 2.06 \text{Å}$ ^[1,2]。

V_2O_5 是反铁磁性,转变温度为168K,该转变值与 V_2O_5 电阻发生急剧变化(约 10^6 倍)有关。三氧化二钒的光谱在 ~ 17500 和 $\sim 25100\text{cm}^{-1}$,有两个谱带,它们属于 VO_5 生色团最低的两个自旋允许的配位场谱带,即 $3T_{2g} \leftarrow 3T_{1g}(\text{F})$ 和 $3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow 3T_{1g}(\text{F})$ 跃迁。

三氧化二钒是碱性氧化物,在空气中会

慢慢吸收氧转变为四氧化二钒,当在空气中加热三氧化二钒时会猛烈燃烧生成四氧化二钒。三氧化二钒不溶于水和碱,但能溶于酸生成三价钒盐,如 $V_2(SO_4)_3, VCl_3$ 等。三价钒盐是强还原剂,在没有氧化剂存在的溶液中是稳定的,但在氧化条件下能溶于碱性介质中,生成钒酸盐,例如:



往三价钒盐中加入 NaOH, KOH 或 NH_4OH 可得到松软的绿色氢氧化钒 ($V(OH)_3$) 沉淀。三氧化二钒的比热容为:

$$c_{p(固)} = 122.68 + 19.89 \times 10^{-3}T - 22.66 \times 10^5 T^{-2} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) (298 \sim 1800\text{K})$$

三氧化二钒溶于酸时可生成绿色的六水合离子 $[V(H_2O)_6]^{+3}$, 这种现象可以解释为急性接触钒后出现的“绿舌”。由于三价钒是一种强还原剂,它可以与水缓慢地反应,释放出氢离子,并产生+4价钒。由于三价钒的六水合离子易氧化为+4价态,如果不与有机物配合基形成稳定的络合物,则难于在生物机体,如海生动物内保持较长时间^[3]。

3 三氧化二钒的用途

三氧化二钒与五氧化二钒、碳化钒、氮化钒、碳氮化钒、钒酸铵、钒酸钠等同属钒的重要化合物,它可应用于冶金、电子、化工等工业部门。

三氧化二钒可替代五氧化二钒制取钒铁,也可把三氧化二钒制成碳化钒或氮化钒等直接加入钢水中。把五氧化二钒或钒酸铵还原为三氧化二钒可以制取金属钒粉末。此外,三氧化二钒还可直接用于生产热元件等电子产品。目前,三氧化二钒的用途并不广泛。

4 三氧化二钒的生产工艺

生产三氧化二钒的原料有含钒渣、锅炉残渣、含钒烟灰、含铝泥尘、炼焦脱硫渣以及含钒磷铁等。主要原料是含钒渣。然而三氧化二钒的制取一般都不是采用以上原料直接提取的,而是利用钒的中间产品,例如五氧二

钒 (V_2O_5), 偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 和多聚钒酸铵等作为提取原料来制取的,其工艺流程简图^[4,5]如图 1 所示。

三氧化二钒的制取方法大致可归纳为两种:一种是不外加还原剂的钒酸铵(如偏钒酸铵和多聚钒酸铵等)热分解裂解法;另一种是外加还原剂的直接还原法。钒酸铵热分解裂解法是利用钒酸铵在加热时释放出的氨进一步裂解产生的初生氢对 V^{+5} 进行还原,得到产品 V_2O_3 。该法由于不用外加还原剂,所以可显著降低生产成本。而直接还原法则是利用外加还原剂,如 C, CO, CH_4, H_2, NH_3 以及金属钒等对 V^{+5} 进行还原,最终得到产品 V_2O_3 。

目前三氧化二钒的制取还很少见到有工业生产的报道,多数工作仍处在实验室阶段。下面介绍的是国内外三氧化二钒制取工艺及发展现状。

5 国内外三氧化二钒制取工艺的现状

5.1 日本

5.1.1 用钒氧化物作原料

日本 Shinko Kagaku KK (Shia) 公司利用氨气与含氧高的一种或多种钒氧化物反应制取低价氧化钒。反应条件为:在 0.01~0.15MPa, 450~700℃ 温度下,把是原料 1~20 倍克分子比的氨气与原料进行混合反应,保持反应时间 1~6h,以便使原料分解还原为 V_2O_3 。使用氨气是为了减少爆炸的危险,因为氨气更容易控制;加热温度也相当低(450~700℃),所以可采用廉价材料,例如不锈钢管之类的材料作为反应器和进料管。该方法反应时间(1~6h)比传统方法所用时间(15~20h)短。采用该工艺装置,不用特殊炉子(例如用不密封的炉子),即可进行连续还原处理^[6]。

日本照沼清等人对采用 H_2, C, CO 等还原剂,把 V_2O_5 还原为 V_2O_3 时所生成的中间氧化物的还原机理和还原速度进行了研究。他们指出, V_2O_5 用 H_2, C, CO 等易于还原为

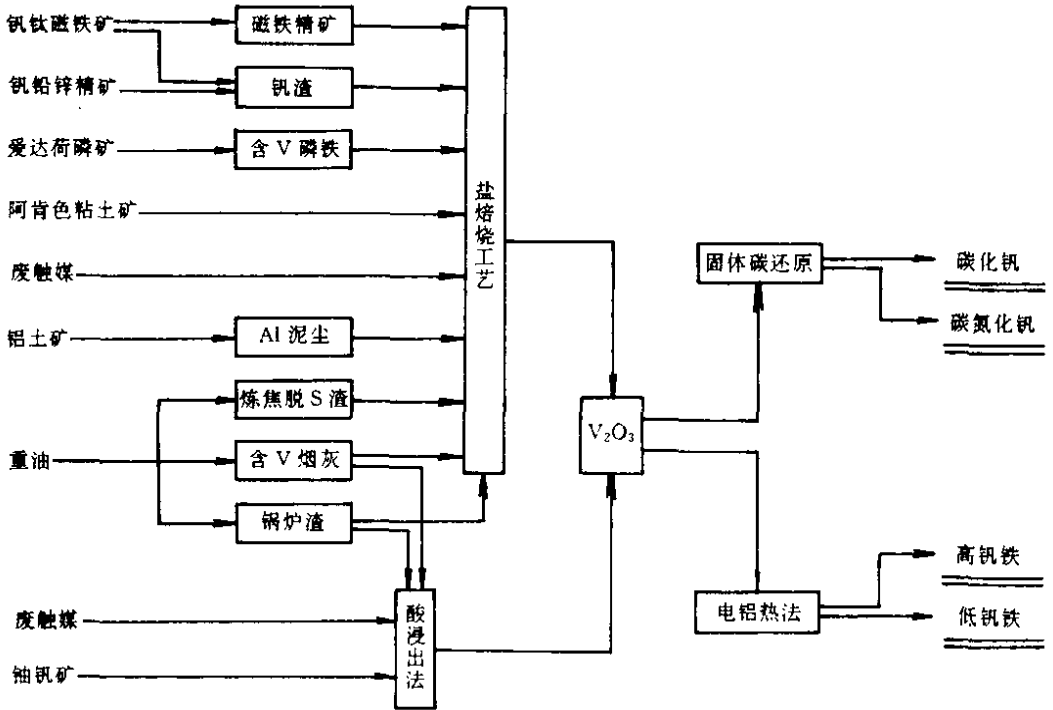


图1 三氧化二钒提取工艺简图

V_2O_5 。还原过程中,在 V_2O_5 与 V_2O_3 之间,除生成 VO_2 外,还存在着 V_6O_{13} , V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} , V_5O_9 , V_4O_7 和 V_3O_5 等多种钒的氧化物。

实验是在石英弹簧式热天平和管式炉中的瓷舟上进行的,原料为 V_2O_5 。炉内装入原料后,将管内用精制氮气洗净,在规定条件下进行还原。实验结束后,再用氮气洗净管内部,经冷却后取出试样。由还原前后的重量变化求得还原度,还原度是以 V_2O_5 完全转变为 V_2O_3 时的重量变化率来确定的。

实验结果表明,取 1g 试样,用 H_2 还原 (H_2 流量 300mL/min),还原温度为 450℃ 时的还原速度非常小,在 30min 后还原度为 19%,60min 后为 33%。当温度提高到 500℃ 时,还原速度增加,30min 的还原度为 55%,60min 时增加到 80%。到 600℃ 时还原反应急速进行,5min 时的还原度为 60%,30min 时达到 97%。

用 C 还原时,在温度为 500℃ 时,15min

后可认为大部分反应物仍为 V_2O_5 ,一部分是 V_6O_{13} ,有少许 VO_2 存在。60min 后还原几乎无大的变化。将温度升至 700℃ 时,15min 后,还原产物是 V_2O_5 和 V_2O_3 ,此外还有 V_4O_7 。60min 后绝大多数还原产物是 V_2O_3 。碳的还原过程与 H_2 还原一致,还原产物次序为: $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V \rightarrow VC \rightarrow VC^{(7)}$ 。

日本工业科学技术局用五氧化二钒作为原料,经还原后制取 V_2O_3 。具体工艺步骤是把 0.4g V_2O_5 和 300mol% Mg (根据 V_2O_5 确定) 置于直径为 6.5mm 的石英管中,把管子抽空,密封,于 950℃ 下在炉内加热 2h,得到不含 Mg 杂质的 V_2O_3 ⁽⁸⁾。

5.1.2 用钒酸铵作原料

日本东京技术研究所用高温 X 射线衍射技术研究了在不同大气压下 NH_4VO_3 的热分解。其方法为在真空中和较好的通风条件下,将 NH_4VO_3 加热至 155℃,此时 NH_4VO_3 转变为中间化合物,该中间化合物

在 230℃ 时,于空气中分解为无定形氧化钒。在通风不好的条件下, NH_4VO_3 于 180℃ 转变为第二种中间物,该中间物在 280℃ 以下时稳定,呈四方衍射型。在通风极差的条件下,于 215℃ 得到第三种中间产物。最后用氢气把中间化合物 VO_x ($d_1=3.52\text{Å}$, $d_2=2.98\text{Å}$, $d_3=3.08\text{Å}$, $d_4=6.2\text{Å}$, $d_5=5.8\text{Å}$) 还原为 V_2O_3 ^[9]。

该研究所的另一项技术是在氢气气氛下把偏钒酸铵和五氧化二钒还原为二氧化钒和三氧化二钒。试验采用了热重量分析,DTA, X 射线衍射和化学分析研究。在氢气条件下, NH_4VO_3 连续分解和还原的过程为 $\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$ 。从 NH_4VO_3 至 V_2O_5 的热分解过程中存在着两种中间化合物。在高于 375℃ 还原 V_2O_5 时,经过 V_6O_{13} 和一种新的中间氧化物 B (特征衍射: $d_1=3.52\text{Å}$, $d_2=2.98\text{Å}$, $d_3=3.08\text{Å}$, $d_4=6.2\text{Å}$ 和 $d_5=5.8\text{Å}$, 正方晶系), 得到 V_2O_3 。在低于 350℃ 以下时,由另一种新的中间氧化物 A (特征衍射: $d_1=4.2\text{Å}$, $d_2=3.23\text{Å}$, $d_3=2.55\text{Å}$) 和中间氧化物 B 制得 V_2O_3 ^[10]。

日本 Shinetsu Handetai 公司介绍了该公司用 NH_4VO_3 制取三氧化二钒的生产方法,其工艺流程为:在 250~650℃ 温度下,于氢气流中加热 NH_4VO_3 和载体进行还原,制取 V_2O_3 。例如,在 500℃ 时,通入氢气流的同时加热石英管,石英管内装入 10g NH_4VO_3 , 加热时间为 15h, 氢气流速控制在 0.2L/min, 最终得到 6.1g V_2O_3 产品^[11]。

5.2 美国

5.2.1 用五氧化二钒作原料

美国宾夕法尼亚大学材料研究实验室用蒸发分解溶液和氢还原来合成粉状三氧化二钒。其工艺流程是利用蒸发分解溶液制取 V_2O_5 , 在高于 V_2O_5 同成分熔化温度 (690℃) 时喷雾, 结果得到表面平整的致密球状颗粒。在低于 V_2O_5 熔化温度时喷雾, 得到表面粗糙的多孔 V_2O_5 粉末。在 H_2 气氛中把 V_2O_5

还原为 V_2O_3 , 还原温度低至足以使 V_2O_5 颗粒在发生部分烧结(缩颈)前将 V_2O_5 表层还原, 得到球状 V_2O_3 粉末。试验正如所预测的那样, 最终产物 V_2O_3 粒度比原始 V_2O_5 粉末细, 其密度也存在一定的差异, V_2O_5 的密度为 3.36g/cm³, 而 V_2O_3 的密度为 4.8g/cm³^[12]。

美国专利^[13]公布了用五氧化二钒制取三氧化二钒的生产工艺,其方法是在流化床反应器内装入以五氧化二钒为主的钒氧化物颗粒混合物 (V_2O_5 占 98% 以上), 在通入氢气条件下, 加热钒氧化物至 593℃ 左右进行还原, 时间为数小时, 经还原后的固体颗粒主要由三氧化二钒组成, 但是有些颗粒被还原的程度较小, 因而形成四氧化二钒。此外, 有些颗粒只是外壳被还原, 因而颗粒内部仍为五氧化二钒。一般来说, 那些部分还原了的颗粒, 其含钒量为 65%~68%, 至于那些基本上是纯三氧化二钒的颗粒, 含钒量则为 68%。

该专利的具体生产实例是把 68kg 五氧化二钒细粒 (其中 95% 粒度为 +400 目) 放入直径为 0.305m 和高度为 1.68m 的反应器内, 使 12744L/h 的氢气和 1841L/h 的氮气组成的混合气体通过反应器, 温度变化范围在 482~649℃ 之间, 用氢气还原 140min 后, V_2O_5 部分还原, 得到 49kg 主要由三氧化二钒组成的部分还原的钒氧化物。该氧化物加入铁粉和焦炭可进一步生产钒铁或金属钒。

5.2.2 用偏钒酸铵作原料

美国联合碳化物公司于 1968 年在美国获得了制取三氧化二钒的专利。该发明方法以偏钒酸铵作为原料, 在不外加任何还原剂的条件下, 通过加热偏钒酸铵释放出的氨的热裂解产生的初生氢来还原偏钒酸铵, 从而可连续高效制取纯度极高的三氧化二钒^[14]。

该专利指出, 过去三氧化二钒的制取一般是在高温条件下, 用氢气等还原五氧化二钒制取的。而本专利的工艺比过去的生产方

法有显著的优点,因为偏钒酸铵分子自身含有足够的氨,在不外加还原剂时,仅加热分解就可产生绰绰有余的氢气来完成反应。此外采用偏钒酸铵制取三氧化二钒比采用五氧化二钒作为原料进行还原反应所需的时间更短,温度也更低。这是因为反应过程有氨热分解产生的初生氢或原子氢存在。初生氢是一种比分子氢活性更高的还原剂。

试验是在高温条件下,于反应器中进行的,反应器可阻止产品与空气接触。反应结束后,产品进行充分冷却,以防止再氧化。该方法的一个显著特点是反应固体产物与气体呈同流向。反应器可保证氨热分解并释放出氢,而后由氢将钒化合物还原为 V_2O_3 ,并利用在反应过程中形成的水蒸气来水解任何形成的氮化物。

试验结果表明,偏钒酸铵的热还原或热分解是相当复杂的,反应过程伴有许多吸热和放热相,在 $150\sim 240^\circ\text{C}$ 温度范围内,偏钒酸铵首先转变为六聚钒酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$,并产生氨和水蒸气。当温度上升至 $320\sim 350^\circ\text{C}$ 时,释放出更多的氨,同时六聚钒酸铵分解为钒酸氧钒铵 $[(\text{NH}_4)_2\cdot\text{O}\cdot 2\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5]$,在该温度下,由于部分氨裂解产生初生氢,使五价钒被还原为四价钒。在温度为 $380\sim 420^\circ\text{C}$ 时,钒酸氧钒进一步热分解,释放出剩余的氨,氨又裂解产生额外的初生氢,还原生成的四价钒和五价钒的混合氧化物(其分子式为 $2\text{V}_2\text{O}_4\cdot\text{V}_2\text{O}_5$)。在 $480\sim 500^\circ\text{C}$ 时,混合物大部分被还原为 V_2O_4 ,再进一步还原得到三价和四价钒的混合氧化物。在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 时,混合氧化物被最终还原为三氧化二钒(V_2O_3)。从三价和四价钒混合物最终还原为三氧化二钒的反应速度相当慢,但可以把温度提高到 600°C 以上来加速反应。产品三氧化二钒必须在惰性气体或还原性气氛下冷却至 180°C 以下,以防止三氧化二钒再氧化。

联合碳化物公司在法国获得的一项专利

也是利用钒酸铵来制取三氧化二钒,其工艺过程是,在水蒸气、 NH_3 和 NH_3 热分解产生氢的条件下,将 NH_4VO_3 或 NH_4VO_3 热分解产物,例如 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 2\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{16}\text{O}_{28}$ 还原,连续制取纯 V_2O_3 ^[15]。用 X 射线衍射分析,氮化物含量 $< 0.01\%$,产品除 V_2O_3 外,不含其它相。氨气可在小于 $0.13\text{kg}/\text{kgNH}_4\text{VO}_3$ 的范围内任意加入,但必须在原始反应物含有的 NH_3 少于 NH_4VO_3 时加入。钒化合物与释放和(或)加入的气体并联流入圆柱形卧式反应器,在反应器内加热至 $580\sim 950^\circ\text{C}$,所得 V_2O_3 产物与氧接触之前,冷却至低于 180°C 。反应器操作温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 时,加入 $0.07\text{kgNH}_3/\text{kg NH}_4\text{VO}_3$,产量可提高 56% 。

5.3 俄罗斯

俄罗斯制取 V_2O_3 的原料几乎全部采用五氧化二钒。还原剂有 NH_3 和金属钒等。Yankelevich 等人于 1974 年公布了他们用 NH_3 还原 V_2O_5 制取 V_2O_3 的方法^[16]。该工艺最佳条件为:温度 450°C , NH_3 流量 $4\text{L}/\text{h}$,还原时间 3h 。1976 年在前苏联科学院无机和普通化学研究所工作的 Yankelevich 等人获得了用五氧化二钒制取三氧化二钒的前苏联专利^[17]。专利公报中所使用的还原剂仍为 NH_3 ,加热温度仍选择 450°C 。

前苏联乌拉尔化学研究院发明了用金属钒还原五氧化二钒制取三氧化二钒的工艺。其方法是在温度 $1200\sim 1600^\circ\text{C}$,压力 $7\sim 9\text{Pa}$ 条件下,用金属钒还原五氧化二钒,在 $2\sim 3\text{min}$ 内,产品几乎达到 100% 的纯三氧化二钒。与过去用氢气还原法相比,该法所用时间特别短,产品纯度高。用氨气还原 $2\sim 5\text{h}$ 后,产品 V_2O_3 的纯度仅为 93% 。该法在操作条件上可认为更加安全可靠。该院的试验是把 0.728g 五氧化二钒和 0.272g 金属钒装入叶蜡石容器中的石墨圆筒内,于 1600°C 和 7Pa 下加热 2min ,得到纯 V_2O_3 产品。经 X 射线衍射分析表明,三氧化二钒纯度为 100% ^[18]。

5.4 德国

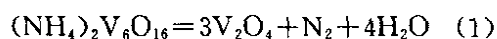
德国 Regensburg 大学无机化学所研究了在敞开和封闭体系中偏钒酸铵的热分解。方法是在大气压力下或热液和高压条件下加热 NH_4VO_3 制取 V_2O_3 ^[19]。其工艺操作过程是:在密封的高压体系中加热偏钒酸铵, V^{+5} 与 NH_3 之间进行氧化还原反应,随着温度的增加,生成 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_2$, $\text{VO}_{2-n}(\text{OH})_n$ 和 $\text{V}_{2n}\text{O}_{2n-1}$ 等钒的中间化合物。在 1100°C 时,生成物接近最终产物 V_2O_3 。此时得到的化合物在空气中加热很容易转变为 V_2O_5 。分解产物(在空气中慢慢加热 NH_4VO_3 所得)的中红外光谱实质上是相同的,这表明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 是最重要的分解物,也许是在未还原情况下存在的唯一中间产物。进一步加热分解该产物时, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 不仅可失去 NH_3 和 H_2O ,生成 V_2O_5 ,而且还可被 NH_3 部分还原,这可以用中间化合物的相异性来解释。在相当低的温度下加热, NH_4VO_3 进行水热反应,生成 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 和 V_2O_3 。

德国电冶金公司(GFE)研究过把 V_2O_5 部分还原为 V_2O_3 制取高纯钒的生产工艺^[20]。其方法是在 pH 值为 2~2.5 条件下,用叔胺煤油溶液,例如三辛胺、三辛基/癸胺或三异壬胺萃取 H_2SO_4 酸化的 NH_4VO_3 溶液,并将萃取后的 NH_4VO_3 在温度 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 通空气条件下煅烧成 V_2O_5 。用 CH_4 或 H_2 把 V_2O_5 部分还原为 V_2O_3 。将 V_2O_5 - V_2O_3 混合物放入空冷 Cu 模中进行铝热还原,把 V-Al 合金铸锭,作为电子束熔炼炉的自耗电电极,生产纯度 $>99.9\%$ 的钒。

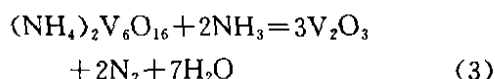
5.5 中国

成都科技大学于 1984 年进行了六聚钒酸铵在氨气中的热还原过程及制取 V_2O_3 的试验。试验以 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 为原料,在氨气气氛中采用一步还原法制得 V_2O_3 。实验中研究了温度、时间、氨流量等因素对还原产物的影响,根据在高温热还原过程中得到的产物的

X 射线衍射分析,发现存在 V_2O_4 和 V_2O_3 。可以认为,在氨气中 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 首先分解成 V_2O_4 ,随后 V_2O_4 再进一步被还原为 V_2O_3 ^[21],主要反应如下:



总反应为:



试验时将试样装在瓷舟中,在不锈钢反应管内通氨气进行热还原。样品进入反应区后,10min 即升温到指定温度,保温至要求的时间后停止加热,使炉内温度逐渐下降,半小时后将炉料推入冷端,在氨气气氛中迅速冷却至室温,取出试样,用化学分析法和 X 射线衍射法分析产物的成分,完全与 V_2O_3 的 ASTM 标准卡片所载 X 射线衍射图数据相同,证明在该条件下制得的产品为纯 V_2O_3 。

试验结果表明,影响反应速度的主要因素是温度,氨流量对速度影响较小。动力学曲线表明反应式(1)和(2)均是吸热反应,温度对反应式(1)的反应速度影响大。随着温度的升高,反应速度增加很快。温度对 V_2O_4 还原为 V_2O_3 (反应式(2))的反应速度的影响小。维持高温反应的主要目的是提高后一过程的反应速度。在氨耗接近理论量 2 倍的条件下,于 860°C 反应 30min,得到纯度 $>99\%$ 的 V_2O_3 产品。在较低温度下反应 30min 产物含 V_2O_4 较高。在 860°C 下总氨耗为 $0.148 \text{ gNH}_3/\text{gV}_2\text{O}_3$ 。

上海同济大学做了联氨钒盐(也称为偏钒酸铵, NH_4VO_3)热分解制取三氧化二钒的试验,试验用热分析(TG 和 DSC)研究了反应过程;用 SEM、化学分析和 X 射线衍射研究了热分解产物。该试验制取的产品 V_2O_3 可作为导电($\rho = 5\Omega\text{cm}^{-1}$)或磁性($H_c = 295 \text{ O}_5$)材料,粒度为 $-10\sim -40\mu\text{m}$ ^[22]。

6 结语

(1) 三氧化二钒的制取原料主要有五氧化二钒(V_2O_5)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)和多聚钒酸铵等。所采用的工艺和方法主要是不外加还原剂的热分解裂解法和外加还原剂的直接还原法。制取三氧化二钒的还原剂主要有 NH_3 , H_2 , CH_4 , CO , C 以及金属钒等。

(2) 在众多的制取工艺中, 美国的偏钒酸铵(NH_4VO_3)热分解裂解法为最佳方法。该方法不需要外加还原剂, 仅利用偏钒酸铵自身热分解产生的氨的进一步裂解出来的初生氢即可将 NH_4VO_3 还原为 V_2O_3 , 其工艺简单, V_2O_3 产品的纯度高。由于不外加还原剂,

可显著降低生产成本。

(3) 从事三氧化二钒制取工艺研究的国家主要是日本、美国、俄罗斯、德国以及中国等少数国家。从发表的文献看, 日本早在1966年就开始了三氧化二钒的制取研究, 美国也于1967年公布了三氧化二钒制取工艺专利, 我国于1984年报道了三氧化二钒的提取方法, 但所收集的文献绝大多数为专利。在1967~1991这20多年时间里, 大多数研究工作仍处于实验室阶段, 极少有工业生产的报道。自1991年以后, 作者未收集到有关三氧化二钒制取工艺的文献, 笔者认为这可能与三氧化二钒的用途目前还不广泛有关。

参 考 文 献

- 1 Clark R J H. 钒化学. 国外钒钛, 1983(6): 1~48
- 2 廖世明等. 国外钒冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 51~60
- 3 Michael D. Waters. 钒的毒理学. 国外钒钛, 1981(1): 18~25
- 4 张汉民译. 钒的冶炼. 国外钒钛, 1981(4): 62~64
- 5 Rudolf Fich 等. 钒和钒化合物. 国外钒钛, 1987(1): 1~23
- 6 Tsukagoshi Kunimitsu 等. 低价氧化钒的生产——用氨气与含氧量高的一种或多种钒的氧化物反应, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. 61, 141, 622, 1986. 6
- 7 照沼清等. 关于制取钒的研究. 国外钒钛, 1974(4): 44~46
- 8 Sekiya Tadashi 等. 五氧化二钒的还原. Japan Kokai JP 7572, 894, 1975. 6
- 9 Masanori Kato 等. NH_4VO_3 的热分解. Kagyo Kagaku Zasshi, 1966, 69(11): 2102~2108
- 10 Sata Toshi Yuki 等. 在氢气气氛下把偏钒酸铵和五氧化二钒还原为二氧化钒和三氧化二钒. Kagyo Kagaku Zasshi, 1968, 71(5): 643~647
- 11 Abe Yasuhiko 等. 三氧化二钒. Japan Kokai JP 7447, 294, 1974. 5
- 12 Sullivan Robert J 等. 蒸发分解溶液和氢还原合成粉状三氧化二钒. J. Am. Ceram. Soc, 1990, 73(12): 3715~3717
- 13 贝西译. 钒的制法. 国外钒钛, 1981(2): 67~70
- 14 Donald M Hausen 等. 三氧化二钒的生产. US 3410, 652, 1968. 11
- 15 Union Carbide Corp. 用钒酸铵制取三氧化二钒. Fr. 1, 478, 120, 1967. 4
- 16 Yankelevich R G 等. 三氧化二钒的合成. Ukr. Khim. Zh. 1976, 42(12): 1247~1248
- 17 Yankelevich R G 等. 用五氧化二钒制取三氧化二钒——用氨气加热, 提高纯度和安全性. SU 315, 412, 1976. 3
- 18 Zainulin Yu G 等. 还原五氧化二钒制取三氧化二钒——用金属钒作为还原剂得到纯产品. Su 1006375, 1983. 3
- 19 Range Klans. Juergtn 等. 在敞开和封闭体系中偏钒酸铵的热分解. Z. Naturforsch., B; Chem. Sci., 1988, 43(3): 309~317

- 20 Haehn, Reinhard 等. 纯钒的生产, 第 I 部分: 高纯五氧化二钒的制取和还原. Metall., 1985, 39(8): 704~707
 - 21 李国良等. 六聚钒酸铵在氨气中的热还原过程及 V_2O_5 的制备. 成都科技大学学报, 1984(3): 27~30
 - 22 Wu Jie Da 等. 联氨钒盐热分解制取氧化钒(III), Chin. Chem. Lett., 1991, 2(11): 901~904
-

(上接第 54 页)

参 考 文 献

- 1 万小平. 湿法生产颗粒状保护渣工艺探讨. 武钢技术, 1988(5): 49~54
- 2 Kishi T et al. Prefused Mold Powder and Its Manufacturing Technology. Nippon Steel Technical Reports, 1987(34): 48~52
- 3 Bommaraju R. Optimum Selection and Application of Mold Fluxes For Carbon Steels. Steel Conf Proc. 1991, 74, 131~146
- 4 叶锦渭等. 熔融型颗粒状连铸保护渣的研制. 宝钢技术, 1991(3): 47~51
- 5 列伊杰斯 A B. 连续铸钢过程中的钢水保护. 北京: 冶金工业出版社, 1991
- 6 赵克文等. 复合渣、连铸保护渣考察报告. 攀枝花钢铁研究院, 1993. 8
- 7 铃木弘茂, 陈世兴译. 工程陶瓷. 北京: 科学出版社, 1989
- 8 Eitel H J, 王爱民译. 采用喷射干燥法研制和生产粒状保护渣. Stahl u Eisen, 1991(6): 55~60
- 9 日本专利. 连铸用颗粒状保护渣的制造法. No. 56-7641, 特许公报, 1983
- 10 日本专利. 连铸用颗粒状保护渣. No. 56-6762, 特许公报, 1984
- 11 王一尘. 阳离子表面活性剂的合成. 北京: 轻工业出版社, 1988
- 12 Heaslip L J et al. Continuous Casting. USA: Book Crafters, Inc, 1983