

稀有金屬小叢書

鈳

夏生兰 編著

鍾煥邦 校閱

冶金工业出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

西四印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959年11月第一版

1959年11月北京第一次印刷

印数 ~~2,500~~ 册

开本 787×1092 • ~~1/40~~ • 17,000字 • 印张 34/40

統一書号 15062 : 1923 定价 0,14 元

出版者的話

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，我国人民正以无比的劳动热情为加速建成社会主义社会，向自然界展开了頑強的进攻。稀有金属在国民經济和科学技術的发展中占有极为重要的地位。原子能技術、火箭技術、冶金工业、电器工业、化学工业、农业以及玻璃、陶瓷制造业和医学等的飞跃发展，对各种稀有金属的需求量与日俱增。

我国广大冶金工作者和科学研究人員正以十足的革命干劲，在解放思想、破除迷信的基础上，为国民經济各个部門生产更多的稀有金属而奋斗。

为了普及稀有金属生产技術知識，我們特邀請有关单位編寫了一套稀有金属生产技術小丛书，分冊陸續出版，以滿足客觀的需要。

本书叙述的是钒，內容包括钒的矿物及矿石，钒及其化合物、钒化合物的提取、提純、金属钒的提取，钒的分析及用途。

本书可供国民經济各部門对稀有金属生产知識感兴趣的广大讀者参考閱讀。

由于編者和出版者的水平所限，书中存在的缺点和錯誤，有待讀者大力指正。

目 录

一、概述.....	1
二、钒矿物及矿石.....	2
三、钒及其化合物.....	4
四、钒的提取.....	7
1. 含钒钛磁铁矿的处理过程.....	7
2. 钒钾铀矿处理过程简述.....	23
五、钒化合物的提纯.....	25
六、金属钒的提取.....	26
七、钒的分析.....	27
1. 容量法.....	27
2. 比色法.....	28
八、钒的用途.....	29

一、概 述

鈳在1801年就由墨西哥的矿物学家里奥所发现，但是他并未肯定这是一种新元素，反而怀疑它可能是不純的鉻酸鉛。后来有一个法国人甚至就把它当作鉻，而否定它是一种新元素。一直到1830年，希弗什粹在瑞典的鉄矿石中又找到了鈳，经过他的研究，才肯定这是一个新的元素，以至把它正式定名为鈳。同年吳勒証实了里阿和希門什粹二人所发现的元素相同。虽然鈳的发现已被肯定，但在后来的一段时间里，却沒有人对它进行过深入的研究。这样一直过了几十年，直到1860年，罗什可对他的性質和其制取方法进行了大量的研究后，才确定了鈳的某些主要性質，并第一次得到粗制的金屬鈳。从此，鈳便引起了人們极大的注意。

鈳的发现被肯定之后，随之在世界各地也陸續发现了一些鈳的矿物和矿石，有的甚至发现了大的矿床。由于扩大了鈳的来源，在其利用方面的研究也随之加强了，从而发现了它对鋼鉄冶炼能起良好的作用以及可作接触剂等等，这更加引起了人們的注意；产量也逐年有所增加。从世界的一些国家鈳的产量可以看出，鈳在工业上已占有它应有的地位。1956年美国消費的鈳約为1800吨，英国輸入了270吨，看来数量虽小，但在工

业上已起了很大作用。比如拿合金鋼來說，鈮在其中一般含 0.1% 左右就足够了。

将来随着原子能事业的发展，利用天然鈮作反应堆已經获得成功，鈮将以其优良的性質会被选为这种类型反应堆的結構材料。这就給鈮开辟了一个广扩的用途，因而近来某些国家又在积极进行鈮金屬的冶炼研究。

我国存在着极丰富的鈮矿資源。这对我国特殊鋼的生产及其他利用鈮的工业提供了保証。以前，在我国也曾进行过鈮的提取和其性質的某些方面的研究，得到了一些結果。由于苏联的无私援助，在我国曾利用了苏联的先进經驗作过中間工厂性質的提取鈮的試驗，并已推广到工厂生产中。这对开发我国鈮的資源起了很大的作用。

随着我国社会主义建設的发展，对含鈮合金鋼的需求也不断增多，因而鈮的提取和冶炼工作也就必然会得到迅速的发展，这本小册拟对有关鈮的提取某些方面作些介紹。

二、鈮矿物及矿石

鈮在自然界中的分布比常見到的銅、鉛及鋅等金屬都要广一些，含量也比它們多，其占地壳重的 0.015%，但很分散。大型的矿床很少，往往是以雜質形态存在于一些矿石中。这是由于鈮有多种原子价，能生成性質活泼的阴离子，因之

与其他阳离子組成很多种化合物。在成矿过程中而被分散。現在很多国家都是依靠这种某些含杂质钒的矿石作为钒的来源。

已知的钒矿物近 70 种，择其主要的介紹如下：

綠硫钒矿 为钒的較稀少矿物，化学組成为 VS_4 ，带有鎳、鉬、磷、碳及游离硫等杂质。含钒約在 19—25%（以 V_2O_5 折算），外表与石炭相似，呈黑色或黑綠色，比重 2.5，硬度 3.5。世界上仅有极个别的国家存在有这种矿物的矿床。

钒云母，外表与云母相似，故得此名。組成成为 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2V_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，通常含有鎂、鉄等杂质。含有約 21—29% 的 V_2O_5 ，产于砂岩，在其中呈夹层状，顏色为紅褐色，綠褐色，有的呈灰綠色或黑色。这是由于其某些杂质含量不同的原故。比重为 2.95。

钒鉀鈾矿 化学組成成为 $K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$ ，大約含有 20% 的 V_2O_5 及 63% 左右的鈾，为钒和鈾的資源；顏色鮮黃或黃綠，与此类似的矿物有钒鈣鈾矿，其化学組成成为 $Ca(UO_2)_2 \cdot (V_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ ，顏色为黃色，比重 3.7—4.3。此两种矿物皆产于沉积岩中，具有放射性，大的矿床少见。

钒鉛矿 化学組成成为 $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ，产在鉛矿床的氧化带中，含有磷及鉬等杂质，顏色有紅色、黃色、橙色以至褐色，硬度 2.5—3，比重 6.7—7.2。

这些矿物虽已被人們所熟知，但仅是个别国家才有这种組成的矿床。很多国家所有的往往是某些含少量钒的矿石，或由某些工业废渣中**提取**钒，其中有：

磁铁矿及钛磁铁矿 化学組成为 Fe_3O_4 及 FeTiO_3 ，钒在其中取代部份的铁，呈 $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 尖晶石状态存在，似纖維状夹于矿石中，含量为 0.2—1.4% 左右，一般在 0.7（皆換算成 V_2O_5 ）。这种矿石在世界上很多国家都有，在我国的蘊藏量也很丰富。很多国家皆以其作为提取钒的重要来源。

磷铁矿 这种矿石中的钒可能是呈低价，并代替磷的位置与铁相結合。其含量是很低的。

三、钒及其化合物

金屬钒 为銀灰色的金屬，具有可塑性及可鍛压性，但当其含有不多的氮、氧及氢等杂质时，可塑性就大为降低，变为具有脆性的物質。金屬钒在常溫下就可制成片，拉成絲，甚至可以加工成箔。

钒于空气中在常溫时，是稳定的，在高溫下就会在空气中发火燃烧，但紧密状的金屬钒在高达 300°C 时，还不曾有明显的氧化現象。

按其腐蝕性能，它不与水、碱溶液以及盐水等起作用，冷硫酸及稀硝酸亦不能溶解它，**氟氢**

酸、浓热硫酸、硝酸及王水等能溶解它。熔融的碱、硝酸钾及硝酸钠能与钒作用生成钒酸盐。在高温下钒易与氧、氮、氢、氯及硫作用，而生成相应的化合物。钒与硅及碳在真空中能生成化学稳定性高、硬度大的化合物。

关于钒的性质的一些常数如下：

原子量	50.95
比重	6
熔点	$1700 \pm 30^{\circ}\text{C}$
沸点	$3000 \pm 200^{\circ}\text{C}$
硬度	7.5
比电阻	26×10^{-6} 欧姆·厘米

钒的化合物 钒的原子价有 5、4、3 及 2 价，它可以以阳离子状态存在，也可以以阴离子状态存在，所以钒能生成很多种化合物。其原子价不同，在溶液中以及氧化物的颜色也不一样：

原子价	钒的氧化物	溶 液
5	黄色、橘黄色	褐色 浅黄色—深黄色
4	蓝色	蓝色
3	黑色	绿色
2	灰黑色	紫色

中性及碱性钒酸盐溶液呈无色。

现将钒的几种重要的化合物分别介绍如下。

五氧化二钒 V_2O_5 它为现在已知的钒的最高价固体氧化物。随制取方法以及条件的不同，颜色有黄色、橘黄色，甚至有时呈砖红色或褐色之分。不含水时呈粉状。熔点为 675°C ，熔融成块的五氧化二钒有紫红色光泽，间或有结晶析出。

金屬鈮或低价鈮氧化物 氧化 可得 五氧化二鈮。一般是將鈮酸鉍熱分解制得。五氧化二鈮往往是工廠處理含鈮礦石的產品，由此以制取其他鈮的化合物。

V_2O_5 在水中溶解度甚小，約 0.2 克/升。

鈮酸鉍 NH_4VO_3 為白色的結晶，其在干燥空氣中會部份分解，而略現黃色。稍微溶于水，約 63 克/升 ($70^\circ C$)。若水中含有大量氯化鉍，其溶解度變得很小。

一般制法是將鈮酸鈉溶液用氨水調節到微鹼性，再加入大量的氯化鉍，使溶液為氯化鉍所飽和，加熱，鈮酸鉍即呈結晶析出。

鈮酸鈉 $NaVO_3$ 為白色結晶；由於結晶條件的差異，所得的產物往往組成不一致，有時還會含結晶水。

鈮酸鈣 $Ca(VO_3)_2$ 為白色粉末，在鈮酸鈉或其他可溶鈮酸鹽的溶液中加入氫氧化鈣（石灰乳）或氯化鈣制得。其在水中的溶解度非常小。

鈮酸鐵 若是在鈮酸鹽的溶液中加入高价鐵鹽（比如，硫酸高鐵），就有黃色不定組成的沉淀析出，若加入的是低价鐵鹽（比如，硫酸低鐵），得到的是暗綠色，有時甚至是黑色的沉淀，其組成也是不定的。這兩種化合物的沉淀條件都是中性或微酸性。

四、鈮的提取

鈮矿石不同，提取的方法也有很多差別。結合我国情况，介紹两种鈮矿石的处理过程。

1. 含鈮鈦磁鉄矿的处理过程

选矿 前面已介紹过，含鈮鈦磁鉄矿的主要成份是鉄和鈦，从表 1 中的組成分析数据中可以看出，鈮含量在原矿中是相当低的。

表 1
各种含鈮鈦矿石的組成，%

		鉄	V	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	S
富	矿	53.0	0.20	14.2	2.7	0.08	0.13
中 等	矿	36.0	0.15	8.2	18.1	0.125	0.20
貧	矿	20.0	0.06	5.6	26.0	2.60	0.30

从上述的数据可以看出，富矿中鉄、鈮、鈦的含量都高，而有害成份磷及硫却低；相反，貧矿中 useful 成份低，有害成份却高。因此，貧矿的选矿和进一步冶炼都有較多的困难。

鈦的含量高不仅会給冶炼带来很多困难，同时，鈦是一种非常有用的元素，在綜合利用时，应很好将其与鈮、鉄分开，以便加以充分合理的利用。

鈮在原料中含量很低，以至直接处理时不会

得到良好的結果。为了使鈮的含量进一步提高，同时要尽可能将鈦分出，需要預先进行选矿分离。

选矿是用磁选法。鈦鉄矿和磁鉄矿的磁性不一样。鈦鉄矿的磁性比磁鉄矿弱，調节电流，使磁选机的电磁鉄的磁場强度保持一定值（这是要根据具体对象用实验方法确定），就可将鈦鉄矿与磁鉄矿分开。由于磁性相差还不是大得足以能完全使两种矿物分开，总是在磁鉄矿中还含有較大数量的鈦鉄矿。鈮因其与氧化亚鉄生成尖晶石，所以是夹杂在磁鉄矿中。

磁选的步骤如下。先将矿石破碎，再磨細到通过 100 篩孔，即是說絕大部份要小于 0.16 毫米。但是这不是一个肯定的数值，不同的矿石磨細的程度是不一样的，这是要看矿石中磁鉄矿、鈦鉄矿以及鈮鉄尖晶石的晶粒大小而定。这在作地質鑑定时就可由显微鏡測得。通过磁选机收集到的两部分，按顏色来看也有区别，鈮富集在黑色部份中，而鈦則富集在略帶黄色的部份中。經過磁选后，鈮富集的部份里面鈮和鉄的含量都有所提高，鈮达到 0.4%（以鈮計算），氧化鉄达到 60%，而二氧化鈦含量則降至 8% 左右。鈦富集的部份里面，二氧化鈦含量可大于 35%，而鈮和氧化鉄的含量分別降低至 0.06% 及 35% 左右。这部份再經過其他方法进一步富集，就可作为提取鈮的原料。

鈮富集的部份我們称之为含鈮精砂。从含鈮精砂中提取鈮的現行流程有两种，一是直接处理

含鈮精砂得到鈮化合物，另一种是先經炼鉄炼鋼，再从爐渣中提出鈮。

1) 直接从含鈮精砂提取鈮。从前，由于在含鈮精砂中仍含有約8%的二氧化鈦，有的人将这种矿石用来炼鉄。因是按一般冶炼方法处理，結果給操作造成很大麻煩，因为 TiO_2 的存在，使得爐渣粘度很高，流动性差，分层困难。縱然这是一种很好的鉄矿，生鉄的回收率却是非常低。有些国家，比如美国、日本急需获得鈮，便不顧其他有用成份，单独考虑提鈮，于是拟定了直接焙烧含鈮精砂提取鈮的流程。

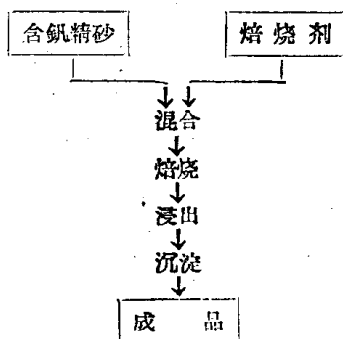


图 1 直接从含鈮精砂中提取鈮的流程

矿石經過磨細、磁选之后，得到的含鈮精砂中鈮的含量約在0.4%，粒度小于0.16毫米，應該是干燥的，这样的含鈮精砂就可以进行焙烧处理。

焙烧之前應該很好选择焙烧剂。焙烧剂是否适当与鈮的回收率多少有很大关系，而且也對后几个工序有很大影响。从現有的方法中，焙烧剂多采用碳酸鈉和硫酸鈉，很少用其他盐类作为焙

烧剂。有时也用，但只是試驗性質，工业上不采用。

硫酸鈉作焙烧剂对某些盛产此物的国家（比如我国）是有好处的。硫酸鈉往往为提炼食盐的副产物，价格便宜，供应量也可以保证。不过直接采用天然的硫酸鈉（所謂芒硝），所得鈣的回收率低，有的仅达 20% 左右，同时对于处理焙烧过程中用芒硝中放出的結晶水也較麻煩。要得到較好的鈣回收率，就需要将天然芒硝脱水制成无水硫酸鈉，这样焙烧的結果，鈣的回收率可达 50% 以上。

采用硫酸鈉作焙烧剂的焙烧溫度要在 1100°C 左右，只有这样鈣的回收率才較高。这就要选择那种既能耐高溫又能抵抗在焙烧过程中硫酸鈉分解而引起的腐蝕作用，因此要使用“酸性”的耐高溫耐火材料；这是一个困难。

焙烧过程中，硫酸鈉分解放出硫酸气及二氧化硫，这对人体有害，需用通风机或其他排除办法。

使用碳酸鈉作焙烧剂有很多优点：焙烧溫度低，約 800°C 左右，鈣的回收率高，可达 90% 以上。但是碳酸鈉的价格貴，而对我国來說，碳酸鈉是很多工业需要的原料，供应上是存在着困难的。而經焙烧后得到的浸取液內还有很多碳酸鈉未分解，在沉淀时要消耗很多硫酸，这也是使用碳酸鈉之不足的一个地方。

不論用硫酸鈉或碳酸鈉，其用量均为：含鈣精砂：焙烧剂 = 100 : 10（重量比），按这样的

比例称取配料，然后送到混合机內充分混合，此后便送去焙烧。

关于从混合直到取得产物的各个工序，大致是与第二种流程——从含钒爐渣中制取钒的流程相同，在这里不再介紹。

2) 从含钒爐渣提取钒。直接从含钒精砂焙烧提取钒的工艺有很多缺点：钒未能充分取出；剩下的残渣中的鉄，还没有成熟的冶炼方法将其提取出来；工厂規模大而产量小，劳动生产率低；消耗的焙烧剂量大；劳动力消耗也大以及管理費用高等等。经过苏联的科学家和工程师們的研究，拟出了合理利用此矿的有用成份方法，这个方法就是先将矿石炼鉄，这样得到的含钒爐渣再用来提取钒。此法除了钒的总回收率較低外（由于各个工序提取不完全），完全可以避免上述流程的各项缺点。整个流程如下。

3) 含钒爐渣的制取。从磁选得到的含钒精砂要经过成块工序才能炼鉄。成块的方法有二：烧結和制团。从試驗的結果来看，制团比烧結的效果要好一些，这是因为制团比烧結的损失少，制成的团块强度大，大小均匀，且小块很少。不过試驗的結果也說明，若用現代的好烧結机仍有可能烧結出适宜于炼鉄的烧結块来。

制团的配料比是这样：98%的含钒精砂加2%的石灰，水份为总量的11—12%，混合好后，先在成型机內压制成块，再送到团块爐內。适宜的溫度在 1390—1410°C 之間，在这样溫度下 15 分鐘即可。

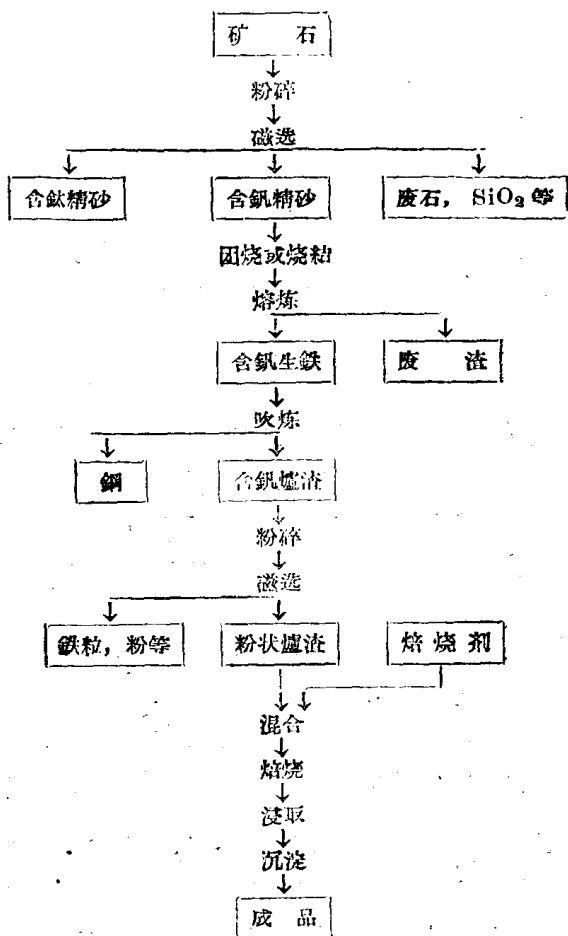


图 2 含钒矿石处理的总流程

得到的团块直接送去炼铁，如果有必要的话，还要将较大的块打碎。

冶炼成生铁这一步并不太复杂，焦比可以采取团块：焦碳=1.7：1.1，并加少量的锰矿（约3—4%），如果渣的流动性差，分层不好，这就要加入适当量的石灰和白云石（分别为30%与

40%)。冶炼这种矿石的风温高一些好，应在 500°C 以上。

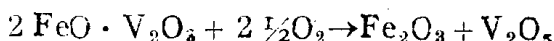
这样得到的生铁約含有 0.4—1.0% 的钒。从高爐放出的鉄水，送到轉爐中去吹炼（平爐冶炼亦有同样效果）。吹炼开始的溫度在 1200°C 左右，吹炼 10 分鐘就可以了。这样得到的渣从爐中傾出，大部份钒均在这种渣中。这种渣中的钒含量与原精砂中含钒量相比要大十几倍之多。但在这种爐渣中还夹杂有一些呈顆粒狀的金属鉄及氧化亚鉄，这对下一步焙烧是不利的，故要用磁选的方法除去。将爐渣磨碎，直到絕大部份通过 100 目的篩为止。亦可先初步破碎，将大顆粒的鉄用磁选法除去，再磨碎到 100 目。这样粒度的爐渣粉通过磁选机时，其中絕大部份的金属鉄及部份氧化鉄即可被除去。然而，經過磁选后，仍有少部份鉄留在渣中。这是由于，与钒組成尖晶石那一部份鉄总是伴随着钒在一起。从爐渣的組成来看，金属鉄是絕大部份被除去了。經磁选后，氧化鉄和金属鉄部份中亦含有相当数量的钒。这可以送去重新熔炼，再行回收，以减少钒的损失。

得到的爐渣粉末，其中含钒約在 7—8% 之間，含金属鉄約在 0.5—1%，氧化亚鉄約为 25—30%，其余为 SiO_2 ， MnO_2 及 CaO 等。关于爐渣好坏的指标，从現有的材料来看，根据其化学成份可以作一些判定，凡是其中含錳和鈣較多的爐渣，在經焙烧后，钒即不易被浸取出来，有一部份仍存留在残渣中。这是由于爐渣中有钒錳

尖晶石 ($\text{MnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$) 的产生而造成的。钒锰尖晶石不象钒铁尖晶石那样易于氧化分解, 再与盐类作用生成可溶性钒酸盐类, 而被浸取出来。钙的存在使钒与之作用生成不溶性的钒酸钙, 这在焙烧过程中亦不易分解; 在浸取后仍存留于残渣中。

钙和锰的多少, 并不是由原料带来的, 而往往是在冶炼生铁时进入的。因此就要求必须很好地掌握生铁的冶炼过程, 以使得到的生铁质量又好, 而炼钢炉渣中钙和锰的含量又要少。

4) 焙烧 前面已经提到钒在炉渣中是呈 $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ 状态存在, 它是不能直接与焙烧剂发生反应, 而生成可溶于水的钒酸盐的。所以必须经过一个氧化阶段, 即:



这个过程对纯 V_2O_3 来说, 在 400°C 以上就可达到完全氧化, 而 FeO 要在较高的氧化温度——约 600°C 下, 才会有显著的氧化。

经过氧化的物质便与焙烧剂发生作用。如果焙烧剂是采用氯化钠的话, 则它不与 Fe_2O_3 发生作用, 而仅与 V_2O_5 按下列方程式发生反应:



从反应中可以看出, 保持反应区有足够的氧化气氛是关系到反应完全与否的问题; 此外还必须使焙烧物与氧化气氛有良好的接触条件。

焙烧剂用 NaCl 时, 其粒度应该以通过 100 网目的筛孔为准, 而且不应含有很多的水份。在送入焙烧窑以前要与炉渣充分的混合。均匀混合