

工業礦物原料叢書

鈮

劉多郭夫斯基著

劉多郭夫斯基著

141

地質出版社

本書係蘇聯地質部全蘇礦物原料研究所主編的“對礦物原料之質量方面的工業要求叢書”(Требования промышленности к качеству минерального сырья)(爲簡便起見，我們簡稱“工業礦物原料叢書”)的第六十三冊“鈮”(выпуск 63, ванадий)，留多果夫斯基(Г. И. Людоговский)著。蘇聯國立地質書籍出版社(госгеолиздат)1948年出版。由地質部原翻譯室譯，編譯出版室徐啓明、張懷素、高書平校。

工業礦物原料叢書 第十一號

書號0053

鈮

26千字

著者	留多果夫斯基
出版者	地質出版社 北京安定門外六鋪炕
經售者	新華書店
印刷者	北京市印刷一廠

印數(京)1—5,000冊 一九五四年五月北京第一版
定價 2200 元 一九五四年五月第一次印刷

(本社營業執照號碼公字第五五五號)

原 序

這套叢書的任務，是爲了幫助地質工作者對於礦物原料質量進行評價。針對着這個任務，本叢書主要是敘述各個工業部門對各種礦物原料及其加工產品所提出來的技術要求。

書中所列述的技術定額均附有說明及技術根據，這就大大地便於了解各種指標的作用及意義。

本書對地質學、礦物學、技術樣品的取樣、加工、選礦、經濟學以及野外試驗及實驗室試驗等問題，也都約略談到。

這樣，野外地質工作者就有可能從一本小冊子中來找到有關他們在勘探某種礦產時，有關工業評價上有許多極重要的實際問題的答案。

本叢書擬分冊出版，共分六十冊。其中有五十冊敘述最重要的礦產，其餘十冊是對於根據工業上不同的用途而分類的各種礦物原料的綜合性的敘述。例如磨料、填料、陶瓷原料、光學礦物等。

這樣的小冊子還是第一次編印出版，無論是在國內或國外的文獻中，都沒有類似的出版物，書中可能有遺漏、錯誤、含混及其他疏忽的地方。編輯部要求所有的讀者對於每一冊書都提出自己的批評和希望。我們將非常感謝，並在再版時很好地考慮這些意見。

本手冊係蘇聯地質部委託全蘇礦物原料研究所編寫而成。

目 錄

原 序

一、概述、性質及應用·····	1
二、釩礦物·····	6
三、含釩原料·····	10
四、選礦的方法·····	26
五、瀝青石、含釩礦石和精礦的加工方法·····	30
六、質量試驗·····	34
七、最重要的經濟材料·····	36

參考文獻

一、概述、性質及應用

鈮(V)是門德雷耶夫週期表中第五族的化學元素。1801年馬努厄爾(Мануэл дель Рио)在墨西哥的鉛礦中首先發現了它，1831年又為謝夫斯特列姆(Сефстрем)再度確定。原子序數 23，原子量 50.95。週期表上與其相隣最近的元素為磷和砷。

在常溫下鈮不受空氣與水的影響。在赤熱狀態下不揮發。當溫度在 $1,750^{\circ}$ 時勉強熔化。在空氣和氧氣中燃燒時發亮光。沸點 $3,400^{\circ}$ 。在鹽酸中不溶解，微溶於氫氟酸中。鈮能使鉑、金和銀從它們的鹽類溶液中沉澱出來。

鈮具有某些非金屬的特性。

純金屬鈮呈鋼灰色，具有很高的硬度—7.5；不可鍛造。

鈮和氧組成五種氧化物：

一氧化鈮.....	V_2O
二氧化鈮.....	V_2O_2
三氧化鈮.....	V_2O_3
四氧化鈮.....	V_2O_4
五氧化鈮.....	V_2O_5

前三種氧化物是基性的，後兩種(V_2O_4 和 V_2O_5)是酸性的。

五氧化鈮的實用價值最大。其作用如強氧化劑，並生成很多鈮酸鹽化合物。市場上出現的工業用五氧化鈮含有

84—88% 的 V_2O_5 。

在1905年鈮才初次應用到工業上來，從那時起到現在全世界鈮的產量和消耗量一直是不斷地增加，僅在經濟危機的時期才減少些。

鈮的應用：在黑色冶金方面——以鈮鐵（феррованадий）或者鈮酸鈣和五氧化鈮的半製品製作生鐵和鋼的合金；在化學工業方面——在有機化合物中，可製苯胺染料，同樣也用作製造硫酸時的催化劑；在製造玻璃方面——用於製造綠色和淺藍色的玻璃以及能夠吸收紫外線的特種玻璃；作陶器塗料；製彩色軟片；製石板印刷的顏料；製造醫療用的藥劑。

黑色冶金上用鈮最多，在這方面需要的鈮量佔其總產量的95%。

在硫酸製造業方面對鈮的需要量是很大的，因為鈮能代替貴重的鉑而作為催化劑。對於接觸毒物的靈敏性而言，鈮催化劑為鉑的千分之一。

在用鈮作接觸劑時常利用各種含鈮的矽酸鹽（矽酸鈉、矽酸鉀、矽酸鋇）。成分中有矽酸鋇的接觸物質約含五氧化鈮12%。最初利用含鈮的接觸物質是在1924年。

鈮鐵 最重要的和主要的鈮成品是鐵和鈮的合金，即大家所稱的鈮鐵。根據蘇聯國家標準 B-1415-42，鈮鐵依其磷及其他雜質的含量可分成下列四種標號（表1）。

熔煉鋒鋼時對鈮鐵合金的需要量是很大的，因為鋒鋼中須放入大量的鈮。這時鈮鐵合金應含有最低量的碳、矽、磷、硫，因為它們的過多存在就能使製成的鋼不合規格。為了

說明這種情況，在表2中引證了德國標準和美國標準(ASTM)所定的各種釩鐵標號的成分。

與釩合金的鑄鐵 正如皮沃瓦爾斯基 (Пивоварский) 和其他學者的實驗所證實的那樣，在鑄造生鐵中加入釩能保證

釩鐵標號 (根據蘇聯國家標準) В-1415-42 表 1

標 號	化學成分（以%計）					
	V 不 少於	主 要 雜 質				
		C	Si	P	S	Al
		不 多 於				
V ₁	35	0.75	2.50	0.10	0.10	1.0
V ₂	35	0.75	3.50	0.20	0.10	1.5
V ₃	35	1.00	3.50	0.30	0.15	2.0
V ₄	35	1.00	3.50	0.45	0.20	2.0

釩鐵標號 (根據美國及德國標準) 表 2

標 準	FeV 標 號	化學成分 (以%計)						
		V	Si	C	P	S	As	Al
			不 多 於					
ASTM (美國)	A	30—40	13.0	3.5	0.25	0.40	不定額	1.50
	B	35—45	3.5	0.5	0.10	0.20	不定額	1.50
	C	35—45	1.35	0.2	0.10	0.10	不定額	1.35
德國的	V50	35—55	2.0	0.5	0.15	0.10	不定額	2.0
	V60	—60	1.0	0.1	0.05	0.05	0.01	1.0
	V80	—80	1.0	0.1	0.05	0.05	0.01	1.0

煉得斷面組織均勻的緻密的鑄鐵，且其石墨化良好、爲細粒、基質爲沙班鐵-珍珠鐵，生鐵與鈳所成的鑄鐵有很高的抗張力、抗壓力和抗彎力；優良的耐磨性；較高的抗衝力和很高的硬度。生鐵中碳化鈳的生成和石墨含量的適當降低引起這種生鐵硬度的增高。由鈳生鐵鑄成的蒸汽汽缸、活塞環和機車的活門有着極優良的耐磨性，比一般鑄造生鐵製品的耐磨性高一倍；鈳鐵製成的模子比一般模子的壽命要長20—70%。含鈳0.30%的生鐵軋輥（прокатные чугуны валки）在淬火層的硬度達500到700個布氏硬度單位，淬火深度增加12—25%，表面淬火層漸變爲灰口鐵帶。這樣的質量就保證了軋輥的長壽。

在機器製造業方面應用的鑄鐵，含鈳量從0.10到0.35%。

與鈳合金的結構鋼 在結構鋼和工具鋼的生產中用鈳特別多。因爲將鈳合金（鈳鐵）加入預先脫氧的鋼中，可以大大地提高鋼的質量。鋼中鈳的含量甚至在百分之一以下亦能明顯地改善鋼的組織，阻止顆粒的增大和層狀珍珠鐵的形成。在含鈳的鋼中珍珠鐵均勻地散佈在金屬中，呈點狀（球狀體）。

含鈳的結構鋼對過熱的靈敏度不大，很有利於熱處理。這些鋼，特別是在適當的熱處理之後，其降伏點與極限強度間之比很高、韌性很強。含鈳約0.25%的、退火的或者標準的碳素構造鋼比一般碳素鋼有着高得多的彈性限度和較高的極限強度。

鉻鈳結構鋼經滲碳和淬火之後，具有很高的靜力強度（статическая прочность）、韌性和硬度，這種鋼主要是廣泛

應用於飛機製造業和汽車製造業中。

現在正在生產着，並且順利地應用着的各種較貴重的鈳合金鋼。鉻鎳鈳鋼、鉻鎳鉬鈳鋼以及其他在機器製造業和軍事上應用的某些合金鋼都屬於此列。

鈳的結構鋼在低溫下也有較優良的抗衝強度。鋼的這種性質在製造用於低溫載重的一些結構和製品（船、飛機、鐵軌和北方地區所用的其他結構）上有着特別重大的意義。

有重要用途的鋼鑄件用鈳鋼來鑄造。用這些鋼所製之鑄件賦有緻密的、細粒組織。

與鈳合金的工具鋼和鋒鋼 含鈳約0.25—0.30%的碳素工具鋼比一般的碳素工具鋼具有較優良的耐久性、韌性和幾乎高過一倍的高度切削性能。鈳對鋒鋼質量的影響是非常好的。往這些鋼中加入0.5%的鈳就能促進金屬組織的改善，提高其硬度、極限強度和抗衝強度。鋒鋼中鈳的含量增加到1%時，便能在回火時提高鋒鋼硬度，並使其成為“紅堅”（красностойкий）鋼。即在能使碳素鋼所製的工具毀壞時的溫度下，它還能夠保持其硬度和銳利的切削角。很多研究家們確定，鋒鋼中如含1%的鈳能提高切削率和鑽孔率100%。

鈳是各種特種合金的組份之一。屬於此種合金的有軟磁鐵合金，其成分為(%)： $C < 0.08$ ； $Si \rightarrow 3.0-3.4$ ； $Mn < 0.25$ ； P —不多於0.035； S —不多於0.035； $V \rightarrow 0.45-0.55$ ；以及用以製永久磁鐵的合金（維卡洛伊〔Викаллой〕）。該合金的成分比如下(%)：

$Co \rightarrow 52$ ； $V \rightarrow 9.5$ 和 $Fe \rightarrow 38.5$ 或者

Co—52; V—13.0 和 Fe—35.0

因為鈳鋼有極優良的質量，這便促進其生產的蓬勃發展。現在在蘇聯正大量地冶煉着這種鈳鋼。其生產量在國外也是迅速地上昇。譬如，在美國這些鋼的生產量為：1905年—500噸，1913年—90,000噸，1916年—800,000噸，1943年約4,500,000噸，即佔合金鋼總產量的45%。1944年僅含鈳鉻鋼的生產量就為70,000噸。

二、鈳 礦 物

地殼（岩石圈）中所含鈳的數量超過鎢、鋅、銅以及其他一些元素的數量。這些元素的分佈量為十萬分之幾，根據別爾格（Берг）的材料其分佈量如下（表3）。

地殼內鈳和一些其他元素的含量（根據別爾格的材料） 表3

元 素	十萬分之幾	元 素	十萬分之幾
錳.....	90	鋅.....	5.7
鉻.....	55	鎢.....	5.5
鎳.....	18	鈷.....	1.8
鈳.....	16	鉛.....	0.8
銅.....	10	鋁.....	0.79

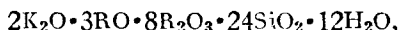
雖然在岩石圈內有較大量的鈳，可是它分佈得很分散。最重要的鈳礦物的特徵列於表4。

除表4所指出的鈳礦物之外，鈳還在某些鈦磁鐵礦及錳狀褐鐵礦中作為鈦鐵礦的雜質呈分散狀態存在。

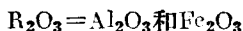
茲對最主要的礦物作較詳細的說明。

鈮雲母 通常視為白雲母，其中有一部分鋁為鈮所代替。

對科羅拉多(Колорадо)地區最大礦床的礦石所做X光研究，證明這些礦石中之鈮雲母屬於水雲母類型的黏土礦物組；對此組研究的還很少。其可能的分子式如下：



式中： $RO = MgO$ 和 FeO ；



想是其中鈮成為三氧化鈮(V_2O_3)，部分地代替 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 。

根據菲舍爾(Фишер)的意見，鈮水雲母形成極小薄片的集合體，覆於砂粒之上。此礦物使砂岩成為灰色或灰綠色，並含鈮愈多，顏色也愈深。

根據庫爾契阿索夫(С. В. Культиасов)、杜賓金娜(Р. П. Дубинкина)和索波列娃(М. В. Соболева)的礦物研究，在我國某些礦床的礦石中鈮雲母呈綠色纖維狀，並帶有各種不同色調：由鮮綠至淺綠以至於幾乎無色。帶色的鈮雲母有極清楚的多色極性：沿 Np —淡綠色；沿 Ng —淺黃綠色。折光率沿 Ng —1.632；沿 Np —1.610。直消光，為二軸晶礦物，負光性， $2V$ —約 40° 。

同石英共生的鈮雲母纖維，經常充填在劈理的裂隙中，平行地分佈在裂隙壁上。在岩石中鈮雲母也經常成細小鱗片狀、單個的小纖維或其集合體出現。在這種情形下它總是和碳酸物質共生。

表 4
鉬 礦 物 的 特 徵

礦 物	化 學 式 根據阿爾戈耳 (Apron)	比 重	莫氏 (Моос) 硬 度	V ₂ O ₅ 含量 (%)	礦物的特性及物理性質
硫 鉬 礦 (патронит)	$V_2S_5 + nS$	3.71	2.5	19—24.8	黑綠色 由綠色至褐色；單斜 晶系；在砂岩中是鱗片 狀和纖維狀
● 鉬 雲 母 (роскэлит)	$\approx 3(Al, V)_2O_3 \cdot K_2O$ $\cdot 18 SiO_2 \cdot 3H_2O$	2.53—2.94		21—29	
鉀 鉬 鈉 礦 (карнитит)	$3 U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot K_2O$ $\cdot 3H_2O$	4.14	1—2	30	黃色；發現在大塊礦 石中和呈砂岩基質的外 殼狀，斜方晶系
鉬 鉛 礦 (ванадинит)	$3 Pb_3 \cdot V_2O_5 \cdot PbCl_2$	6.7—7.35	2.75—3.00	19.4	紅色、黃色或褐色； 六方晶系；不平的貝殼 狀斷口
鉬 鉛 鈣 礦 (докауазит)	$4 RO \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ (R=Pb; Zn=1:1)	5.9—6.2	3.5	23.7	鮮紅色或暗紅褐色
紅 鉬 酸 鉛 礦 (лошонит)	PbV_2O_6	5.6—5.8			暗紅色到黃紅色
鉬 銅 鉛 礦 (могганит)	鉬鉛鈣礦的變種			17.5	黑色
鉬 鉍 鈉 礦 (купролекулазит)	$(PbZnCu) \cdot (VO_4)_2$ $\cdot (PbZnCu)(OH)_2$			17.5—23	—

礦	物	化 學 式 根據阿爾戈耳(Аргонн)	比 重	莫氏(Моос) 硬 度	V ₂ O ₅ 含量 (%)	礦物的特性及物理性質
鈦酸鈣銅礦 (кальциофлюбортит)		$(\text{CaCa})_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_8 \cdot (\text{CuCa})(\text{OH})_2$			38	層狀或粒狀結晶； 在灰色或綠色的緻密岩塊中 綠紅藍黑色；緻密構造； 交代石化的有機物質 褐色；絲絹光澤；纖維狀構造；礦物沿裂隙沉澱
水鈦銅礦 (корвалюзит)		$\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$			23.8	紅色；絲絹光澤；纖維狀的充填裂隙
鈦鐵礦 (ферванит)		$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			23.8	礦物呈淡黃色薄層， 從帶有鈦的水中沉澱出 礦物造成由含鈦的水 沉澱出的橙黃色外殼， 特別常在水鈦鐵礦和黑 水鈦礦之上 黃色外皮；往往呈粉末狀
薄晶鈦酸鈣石 (говютит)		$\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$			66.4	黑色柱狀結晶生於 砂岩的裂隙中
黃偏鈦酸鈣石 (могароссит)		$\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			31.3	
橙色鈦酸鈣石 (пасконт)		$3\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$			58.7	
黃鈦酸鈣石 (росскит)		$\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			97.7	
黑水鈦礦 (ваноксит)		$3\text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			19.1	
鈦酸鈣鈾礦 (тюямунит)		$\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				

鉛、銅和鋅的鈳酸鹽 屬於此組礦物的有鈳鉛礦、鈳鉛鋅礦、紅鈳酸鉛礦、銅鈳鉛鋅礦以及其他一些礦物。

最富的鈳酸鹽的成分列於表 5 中。

鈳酸鹽的化學成分(%)

表 5

成 分	鈳鉛礦	鈳鉛鋅礦	紅鈳酸鉛礦	銅鈳鉛鋅礦	西南非洲和墨西哥的鈳銅鉛礦
V_2O_5	15.8	25.4	15.8	17.41	7—10
$PbCl_2$	7.89	—	—	—	} 45—50
PbO	57.10	59.8	50.35	53.95	
CuO	1.74	1.33	6.06	8.8	0.65—2.5
ZnO	0.34	3.3	12.8	11.4	—
MnO	—	—	3.44	3.2	—
As_2O_5	—	—	0.86	4.78	0.7
P_2O_5	9.39	—	—	—	0.3
	91.97	89.78	89.31	99.36	

上述礦物中之硫鈳礦、鈳雲母、鈳鉍鉀礦、鈳鉛礦均有工業價值。

三、含 鈳 原 料

含鈳原料可依其成因分類，也可依其中所含各種伴生的成礦組份來分類。依成因可分為：

(一) 岩漿分泌礦床——鈳生在條帶礦、鈳磁鐵礦、黑雲母、鉍鈉輝石等之中。

(二) 熱液形成物——鈳鉛鋅礦、硫化銅鈳礦 (сульфидит)、鈳雲母。

(三) 地表風化形成物——鈳鉛礦、鈳鈷鉀礦、鈳酸鈣鈷礦及硫鈳礦。

(四) 沉積形成物——褐鐵礦、黏土、鋁土礦、含銅砂岩、次石墨、煤、瀝青石和石油。

熱液和地表風化形成的礦床中礦石含鈳量高，而岩漿和沉積生成的礦石含鈳量低。

根據礦石礦物和伴生礦物的特點，含鈳原料可分為四種（表 6）。

含鈳原料的礦物分類

表 6

(一)	(二)	(三)	(四)
純鈳礦石………	含有色金屬和稀有金屬的綜合鈳礦石：	含鈳的黑色金屬礦石：	燃料：
鈳雲母礦石……	(1) 鈳鈷鉀礦石 (2) 鈳鉛礦石 (3) 鋁土礦	(1) 磁鐵礦 (2) 鈳磁鐵礦 (3) 鱗狀褐鐵礦 (鐵磷礦石)	(1) 瀝青石 (2) 土瀝青

鈳雲母礦石 這種礦石是由鈳雲母膠結而成的砂岩，其中含五氧化鈳3.5%，僅在特殊情況下達6.6% (V_2O_5)。

最大的鈳雲母礦床發現在美國（科羅拉多州、猶他州、加利福尼亞州和亞利桑那州）和蘇聯。

茲將某些鈳雲母礦石的化學成分列入表 7。

鈳雲母礦石的特點是含鈳量較低而含磷量較高。

鈳鈷鉀礦石 在科羅拉多、猶他、賓夕法尼亞諸州（美國）和南澳洲發現大量的鈳鈷鉀礦石。在科羅拉多州多洛列斯河（Долорес）和聖米古厄爾（Сан-Мигуэль）河匯合

鉀雲母礦石的化學成分

表 7

樣品 號碼	含 量 (%)										
	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	C	燒失量
1	0.93	74.60	9.49	5.38	0.75	1.00	5.71	0.91	0.90	7.05	4.23
2	0.88	73.60	9.71	5.54	0.69	0.63	5.57	0.99	0.75	5.75	5.37
3	1.00	70.80	1.53	5.03	0.72		6.50	0.29	0.80	4.50	6.03
4	1.36	71.80	5.90	4.56	0.57		5.80	0.21	0.80	0.70	5.70
5	1.37	70.73	5.07	3.29	0.46	S	4.57	0.46	0.83	7.50	7.58
6	1.57	53.80	11.40	0.71	0.68	1.06	10.9	微跡	0.30		11.93

處附近的鈾鈷鉀礦聞名於全世界。

鈾鈷礦 (уранованадиевые) (鈾鈷鉀礦) 的沉積層生於 Mc Elmo 或者 Morrison (侏羅) 層系的砂岩中。該層系有150至300米厚，其上部主要是由栗色頁岩組成的，而下部以褐黃色砂岩為主。

礦體的形狀是不規則的，其大小寬自數米至數百米，長自數十米至數千米，而厚度由數厘米變化到6—9米。在平面圖中看來是不規則的或階梯狀的露頭，形似三角洲沉積的河床。

根據索波列夫 (М. Н. Соболев) 教授 1933 年的材料，科羅拉多鈾鈷鉀礦礦石砂含 $1.4\% \text{V}_2\text{O}_5 + 0.5\% \text{UO}_3$ ；而所出售的這些礦石的精礦含 $4\% \text{V}_2\text{O}_5 + 2\% \text{U}_3\text{O}_8 + 5.7$ 毫克 Ra^①。根據較新的材料，在科羅拉多和猶他的鈾鈷鉀礦礦石中鈾和鈷的含量可達到表 8 所示的數值。

鈾鈷鉀礦常呈由鬆軟顆粒組成的細小集合體，也以特別

科羅拉多和猶他礦石中鈾的含量 表 8

礦床 (附近的城市)	含 量 (%)		Ra 毫克/噸
	V_2O_5	U_3O_8	
別德洛克, 科羅拉多 (Бедрок)	3.0	5.1	13.3
勃蘭丁, 猶他 (Блэдинг)	9.1	11.0	29.8
勃蘭丁, 猶他	4.6	1.9	5.1
那土里他, 科羅拉多 (Натюрита)	3.0	1.1	2.8

① 每噸精礦的含量。