

钒钛分离与提取

碳热还原制备金属钒技术研究

李兰杰^{1,2}, 常福增³, 刘 静², 张 娜³, 张苏新^{3*}, 王海旭²

(1. 河北河钢材料技术研究院有限公司, 河北 石家庄 050000; 2. 河钢材料技术研究院, 河北 石家庄 050023; 3. 承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102)

摘 要:以高纯 V_2O_5 粉末为原料, C 粉末为还原剂, 对碳热还原制备金属钒过程进行研究, 重点讨论了配碳量、温度、真空度和还原时间对钒中间体和精炼提纯过程的影响。结果表明, V_2O_5 为逐级还原, 存在直接和间接还原。配碳比 32%, 还原温度控制在 1 350 °C, 保温时间为 120 min 时, 得到的粗钒固溶体相以 $\langle VO, V_2C \rangle$ 为主, 钒含量为 84% 左右。精炼提纯条件为温度 1 680 °C, 碳氧比 1.02, 真空度在 0.1 Pa 以下时, 能得到延展性金属钒产品, 纯度达到 99.04%。

关键词:金属钒; V_2O_5 ; 碳热还原; 粗钒; 提纯

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)02-0001-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.001

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research on preparation of metal vanadium by carbothermal reduction

Li Lanjie^{1,2}, Chang Fuzeng³, Liu Jing², Zhang Na³, Zhang Suxin^{3*}, Wang Haixu²

(1. Hebei HBIS Material Technology Research Institute Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, Hebei, China; 2. HBIS Material Technology Research Institute, Shijiazhuang 050023, Hebei, China; 3. Chengde Vanadium and Titanium New Materials Co., Ltd., Chengde 067102, Hebei, China)

Abstract: High-purity V_2O_5 powder was used as raw material and carbon powder was used as reducing agent. The process of preparing metals by carbothermal reduction was studied, and the effects of the amount of carbon, temperature, vacuum degree and reduction time on the products were discussed. The results show that V_2O_5 is a stepwise reduction with direct and indirect reduction. With a carbon ratio of 32%, the reduction temperature at 1 350 °C, and the reduction time of 120 min, the obtained crude vanadium solid solution phase is mainly $\langle VO, V_2C \rangle$, and the V content is about 84%. For refining conditions, when the temperature is controlled at 1 680 °C, the carbon-oxygen ratio is 1.02, and the vacuum degree is below 0.1 Pa, the ductile metal vanadium product can be obtained, and the purity of vanadium reaches 99.04%.

Key words: metal vanadium, V_2O_5 , carbothermal reduction, crude vanadium, purification

0 引言

近年来,随着微合金化技术的不断发展和进步,

钒作为合金中强化铁素体和 γ 相的形成元素,使用范围逐渐扩大。钒在钢中主要以碳化物相存在^[1],主要作用是细化钢的组织 and 强化钢的晶粒,提高晶

收稿日期: 2024-02-08

基金项目: 河北省重点研发计划资助项目 (编号: 20311008D); 河北省自然科学基金资助项目 (编号: B2022318001)。

作者简介: 张苏新, 1984 年出生, 男, 山东单县人, 研究生, 高级工程师, 通讯作者, 主要从事钒钛新材料研究工作, E-mail: zhsx455@126.com。

粒细化温度,从而降低钢的过热敏感性,提高钢的强度和韧性^[2-3]。尤其是在工具钢中,钒在热处理过程中起到了细化奥氏体晶粒的作用;在高强度低合金钢中起到细化晶粒、沉淀硬化、消除夹杂物延伸的作用。钒熔点高、塑性好、有延展性^[4]、较高的冲击值、良好的焊接性、传热性和较好的抗腐蚀性能^[5],还有较好的核物理性能^[6-7]。除了广泛应用于冶金材料外,还应用于电子、陶瓷、航空、能源等领域^[8-11],越来越受到专家学者的关注^[12-13]。因此,进一步研究金属钒的制备机理和生产工艺,生产高质量的金属钒产品具有重要的经济效益和社会效益。

Koyama等^[14]研究了不同物质的量之比的 V_2O_5 和C的碳热还原,随着碳含量的增高,终产物呈现VCO相 $\rightarrow V_2C$ 相 $\rightarrow VC$ 相的转变。Ono等^[15]将 V_2O_5 与石墨按照C/O摩尔比0.6~1.0进行配料、混合、压制、真空还原,还原产物中C和O含量成反比关系,还原产物为 V_4O 、 V_2C 和VO的混合物。国内关于金属钒制备的研究起步较晚,但起点高、发展快。锦州铁合金厂采用钒氧化物真空碳还原法生产出了纯度为99.0%~99.5%的钒块,但决定钒延性的主要间隙元素碳、氮、氧波动范围大,不进行提纯加工成材极为困难^[16]。王焱辉等^[17]用金属钒粉末在冷等静压成型和真空烧结成坯后进行电子束熔炼,得到99.932%的钒锭。一般来说,真空碳还原法生产的金属钒工艺简单,成本较低,但该方法制备的金属钒含有较多的间隙杂质碳和氧,导致脆硬,不适宜加工。如何有效地降低间隙元素,获得高纯度的金属钒成为真空碳热还原的研究难点。针对目前已有研究和钒氧化物的还原特性,笔者重点对 V_2O_5 真空碳热还原和分步多次还原生产金属钒进行了研究,采用XRD和SEM等表征手段对 V_2O_5 还原产物进行分析,研究还原过程,确定最佳温度、原料比及真空度等工艺参数。

1 试验

1.1 试验材料

V_2O_5 粉末(纯度 $\geq 99.9\%$,承钢自产)、碳黑粉末(纯度 $\geq 99.7\%$,山东华鸣新材料有限公司)、粘结剂为聚乙烯醇水溶液(纯度 $\geq 99.0\%$,AR,西陇化工股份有限公司)。

1.2 试验设备

韶山恒升机械厂制造的真空还原炉(型号:SYVHR3/3/6-120-20),发热元件为石墨棒,控温方

式为闭环PID可编程序曲线自动控温。SYP-30T型手动粉末压片机(上海新诺仪器集团有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 试验过程

碳黑粉末和高纯 V_2O_5 粉末按一定比例进行混料,混料罐内搅拌120 min以上;压制成直径为12 mm,厚度为8 mm的球形钒原料,真空烘箱内120℃烘24 h后取500 g球团置入石墨坩埚,放入真空还原炉,真空还原炉抽真空至1 Pa,以5℃/min速度加热到620℃,保温120 min,再以5℃/min的加热速度加热到1350℃后,保温120 min,得到粗钒。加入碳黑和 V_2O_5 粉末调整粗钒中的氧和碳比例,抽真空至0.1 Pa以下,1680℃保温20 min,得到金属钒产品。

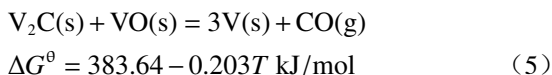
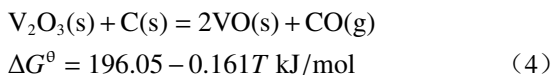
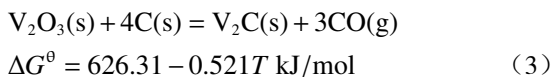
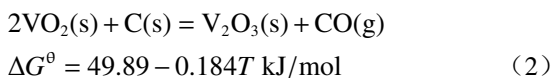
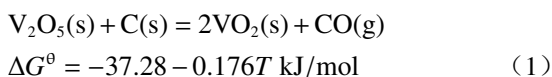
1.3.2 样品分析

Empyrean型X射线衍射仪测不同温度下的样品物相,检测参数为:Cu靶,波长0.154 06 nm,其工作电压40 kV,工作电流150 mA。S-360扫描电镜检测样品形貌,检测参数为:加速电压200~40 000 V,0~90°倾转,360°旋转。样品钒含量用硫酸亚铁铵滴定法检测,碳、氧、氮含量用碳硫、氧氮分析仪检测。

2 结果与讨论

2.1 碳热还原的热力学分析

真空碳热还原制备金属钒的反应式如下:



首先由 V_2O_5 还原为 VO_2 ,进一步还原为 V_2O_3 ,在较高的温度或较低的氧压下,C与 V_2O_3 反应生成固溶体<VO, V_2C >,反应见式(3)和(4)。

从图1看出,钒氧化物中 V_2O_5 还原成 VO_2 和 V_2O_3 需要的温度在500℃以下;而 V_2O_3 还原成

V_2C 和 VO 的温度为 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 左右;在常压下,当温度达到 $1885\ ^\circ\text{C}$ 以上才能生成纯金属钒。钒氧化物的还原过程根据氧势高低还原逐级进行,钒价态越低,还原过程越难,要求的温度越高,真空度越低。为了降低反应温度,使反应顺利进行,需要提高真空度,降低 CO 的分压,当真空度达到 $10\ \text{Pa}$ 时,最低还原温度为 $1\ 627\ ^\circ\text{C}$ 。

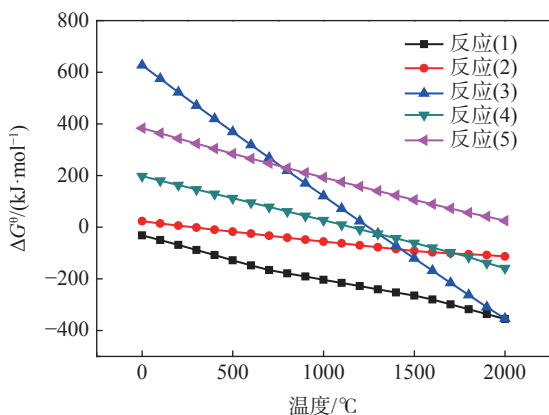


图1 钒的氧化和还原吉布斯自由能

Fig. 1 Gibbs free energy of oxidation and reduction of vanadium

2.2 碳热还原制备粗钒

2.2.1 温度对钒中间体中 V 的影响

试验条件:在 V_2O_5 原料中按一定比例配碳,压球后将球团烘干放入真空还原炉,抽真空到 $1\ \text{Pa}$ 后,最高温度保温 $30\ \text{min}$ 。不同温度下试验得到的结果如图2所示。

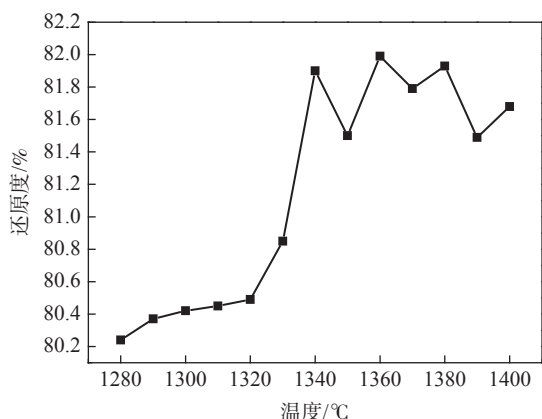


图2 温度对 V-C-O 样品中还原度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on reduction in V-C-O samples

从图2看出,把 V_2O_5 还原成 V-C-O(钒中间体)形式的粗钒产品,随温度的升高,得到的产品中 V 含量升高;当温度达到 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 后,样品中 V 含量

增长趋于稳定,样品中 V 含量稳定在 81.8% 左右。

2.2.2 配碳比对钒中间体中各元素的影响

其它试验条件不变,按不同比例配碳后,压制成球,将压制的球烘干后放入真空还原炉抽真空, $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 下保温 $30\ \text{min}$,得到钒中间体样品,不同配碳比对样品的影响结果如图3所示。

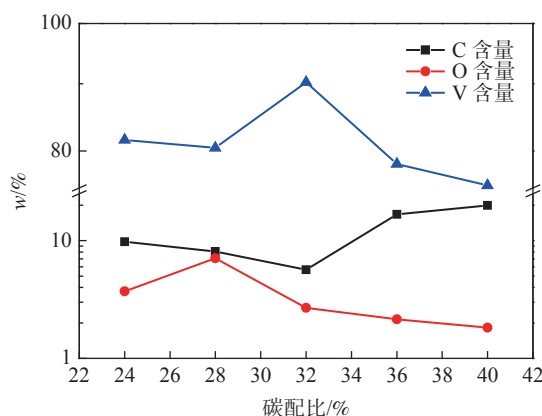


图3 配碳比对样品各元素的影响

Fig. 3 The influence of carbon ratio on the elements of the sample

从图3可知还原生成钒中间体样品中各元素的变化情况,随着配碳比的增加,样品中的 V 含量是先增加后降低,配碳比在 32% 时,样品中 V 含量达到最高,与理论计算相一致(理论配碳比为 33%)。配碳比在 32% 时,样品中 C 的含量达到最低,而 O 含量相对较低,配碳量高于 32% 时,样品中的 O 含量较低,主要原因是碳过量造成了 O 的过分消耗。

综上所述,在还原生产钒中间体时,配碳比为 32% 时,样品中的 V 含量最高,而 C 含量最低, O 含量较低,此配碳比是得到低碳、氧钒中间体的最佳配比。

2.2.3 保温时间对钒中间体样品的影响

其它试验条件不变,原料配比一定,压球后将球团烘干,放入真空还原炉,抽真空到 $1\ \text{Pa}$ 条件下, $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 温度下进行还原,得到钒中间体样品,不同保温时间与钒中间体的关系如图4所示。用 V_2O_5 作为真空还原生产金属钒的原料,主要是因为其杂质含量少,得到的金属钒纯度能更高。从图4看出,利用 V_2O_5 生产成 V-C-O 形式粗钒的时间,最高温度控制在 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 时,随着保温时间的增加,钒原料的还原率一直变大。在 $100\ \text{min}$ 内还原率的变化较大,还原反应进行得较快;在 $100\ \text{min}$ 后还原率的增长变慢,说明还原反应变得困难。所以生产钒中间

体时在 1 350 ℃ 条件下保温时间控制在 100 min 以上为佳。一般保温时间为 120 min 左右。

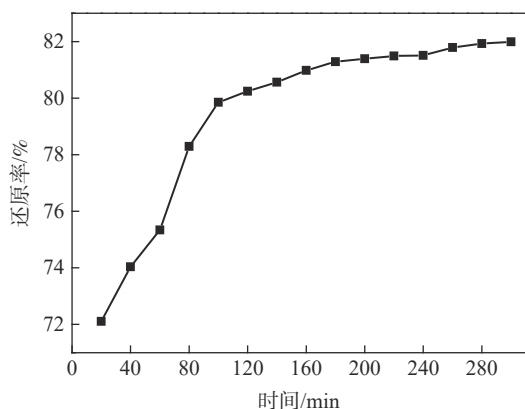


图 4 保温时间对粗钒还原率的影响

Fig. 4 Effect of holding time on degree of reduction for crude vanadium

2.2.4 钒中间体样品的 XRD 分析

对 10 个批次的粗钒样品进行分析,在一次还原过程的最佳反应条件下,得到的粗钒中 V 含量平均值为 84%,样品中的 V 含量波动在 2 个百分点以内, C 含量波动在 6 个百分点以内, O 含量波动在 4 个百分点以内,说明用钒氧化物原料生产 V-C-O 形式的粗钒产品都相对稳定。最佳工艺条件下生产的钒中间体 XRD 谱如图 5 所示。

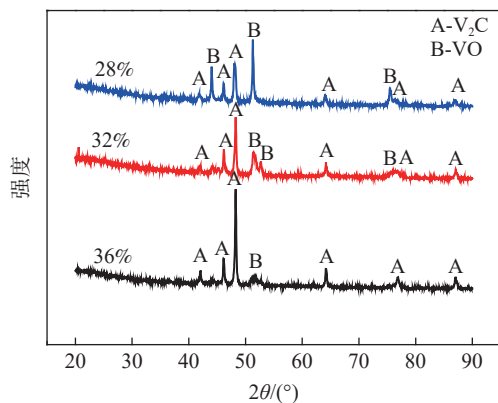


图 5 不同配碳比下钒中间体的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of the vanadium intermediates at different ratio of carbon to crude vanadium

从图 5 看出,不同配碳比下的 XRD 谱不同,配碳量低于理论值(33%)时,钒中间体产品有两相 V_2C 和 VO ;配碳量与理论值相当时,钒中间体也有两相 V_2C 和 VO ;而配碳量过量时,钒中间体有两相,但是 VO 相对较低。

2.3 碳热还原重熔提纯

2.3.1 重熔提纯温度对产品的影响

试验条件:钒中间体破磨成 115 μm 粉末,化验

C、O 成分,按 C/O=1 的比例加入还原剂 C 和 V_2O_5 ,混料过程经过球磨和研磨,压制成球,将压制的球烘干,放入真空还原炉,真空度为 0.1 Pa 以下,在不同最高温度下进行还原,最高温度下保温 20 min,不同最高温度对粗钒提纯的影响如图 6 所示。

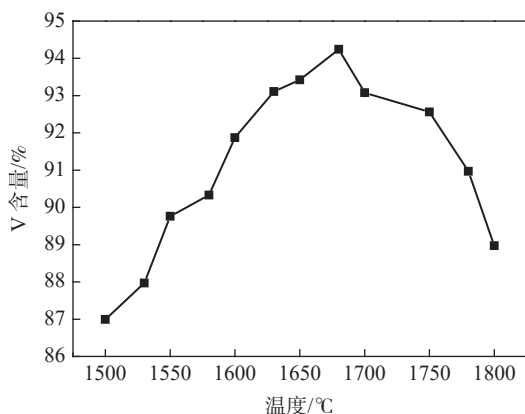


图 6 最高温度变化对样品中 V 含量的影响

Fig. 6 Effect of maximum temperature change on V content in samples

从图 6 可以看出,随着最高保温温度的变化,样品中的 V 含量先升高再降低。当最高保温温度为 1 680 ℃ 时,样品中的钒含量最高达到 94% 以上,这是因为随着温度的升高,样品中的 C、O 反应进行得更加彻底,所以样品中的 V 含量升高;当最高温度达到 1 680 ℃ 以上时,随着最高温度的升高,物料表面生成金属钒液相覆盖在样品表面,而 C 和 O 反应生成的 CO 气体不能从样品中溢出,造成样品中 C、O 含量偏高, V 含量较低。综合分析,提纯金属钒的最高保温温度以 1 680 ℃ 为最佳。

2.3.2 碳氧比对粗钒提纯的影响

其它试验条件不变,按不同 C/O 的比例加入还原剂 C,混料过程经过球磨和研磨,压制成球,烘干后放入真空还原炉内,抽真空至 0.1 Pa 以下,样品在最高温度 1 680 ℃ 下保温 20 min,不同碳氧比对粗钒提纯的影响如图 7 所示。从图 7 看出,随着 C/O 的增加,样品中的 V 含量先升高再降低,在 C/O 为 1.02 时,产品中的 V 含量最高为 95.31%。

2.3.3 真空度对提纯制备金属钒的影响

试验条件:按 C/O=1.02 的比例加入还原剂 C,混料过程经过球磨和研磨,压球烘干后放入真空还原炉,在不同真空度条件下,最高温度 1 680 ℃ 下保温 20 min。不同真空度对粗钒提纯的影响结果如图 8 所示。

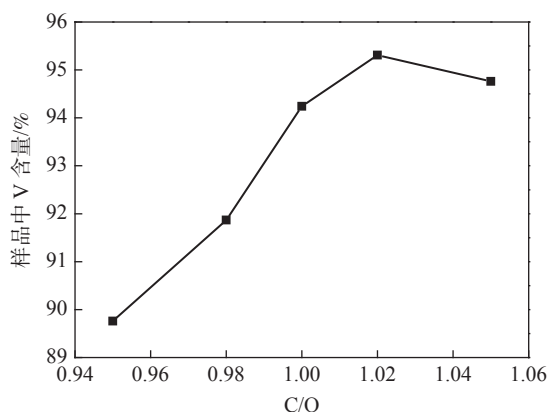


图7 碳氧比对样品中V含量的影响

Fig. 7 Effect of carbon/oxygen ratio on V content in samples

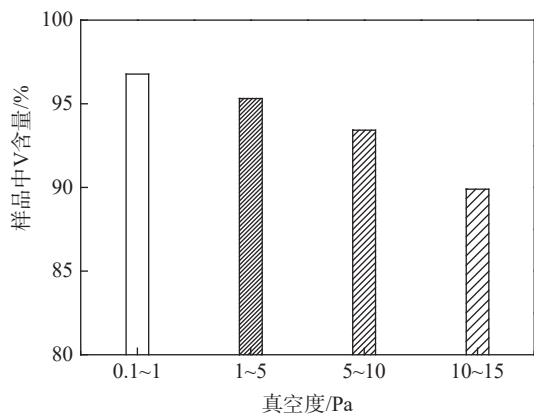


图8 真空度对样品中V含量的影响

Fig. 8 Influence of vacuum degree on V content in sample

从图8看出,随着真空炉内压力的增加,得到的产品中V含量降低,真空度微调而产品中的V含量变化较大,说明真空度对金属钒的冶炼影响显著,〈VO、V₂C〉固体混合物在一定高温下的一氧化碳平

衡压力对产品影响较大,即在较高的温度或较低的氧压下,VO相与V₂C相反应才能得到纯度较高的V产品。

2.3.4 真空度对还原过程的影响

通过试验确定制备金属钒的最佳工艺条件,利用V₂O₅去除产品中碳杂质成分,精炼提纯过程升温中真空度变化情况如图9所示。

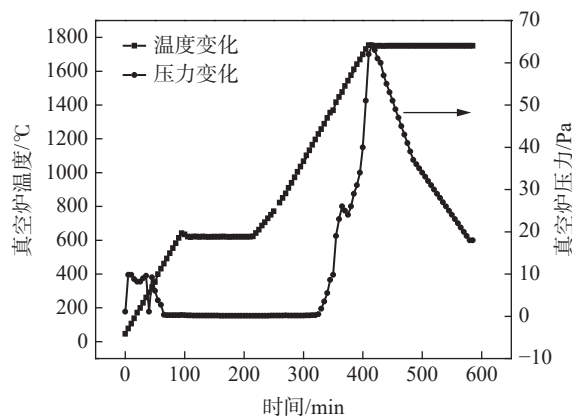


图9 粗钒提纯过程中温度及压力变化情况

Fig. 9 Changes of temperature and pressure during the purification of crude vanadium

从图9看出,粗钒提纯工艺温度设置为620℃和1680℃保温,在此温度变化过程中,在620℃保温是为了让V₂O₅(熔点为667℃)反应而不挥发出去,V₂O₅与钒中间体中V₂C反应,去除杂质C和O。样品在1680℃时反应较为剧烈,真空炉内的压力变化较大,生成的CO气体量较大,有利于产品的提纯。

2.4 产品物相分析

在最佳条件下生产的金属钒成分见表1,其电镜及能谱如图10所示。

表1 产品成分ICP分析

Table 1 ICP analysis of product composition

V	C	O	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si
99.04	0.231	0.098	0.078 7	0.161	0.005	0.110 6	0.014 1	0.009	0.079 4

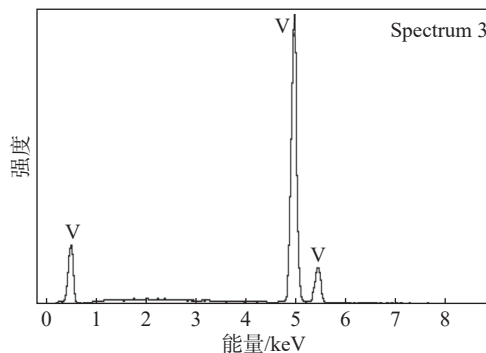
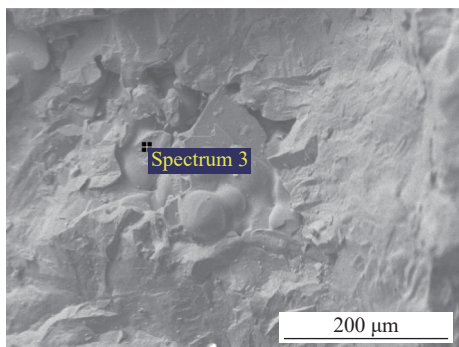


图10 精炼产品物相

Fig. 10 Phase diagram of the refined product

从表1看出,通过提纯的金属钒纯度达到99.04%,C含量为0.231%,其余杂质含量都较少。图11表明提纯后得到致密度较高的块状产物,经能谱分析,物质主要成分为V元素。

3 结论

1)温度变化对钒中间体的质量和品位影响较大,制备84%钒中间体的工艺条件是:还原温度1350

℃、配碳比为32%左右、还原时间为120 min。得到的粗钒固溶体相以VO和V₂C为主。

2)为进一步提纯制备金属钒,温度控制在1680℃,碳氧比1.02,真空度在0.1 Pa以下时,可得到纯度达到99.04%的金属钒。

3)试验生产金属钒的工艺简单,但需经多次反复破磨-配料-压球-真空还原,制备周期较长,离规模化生产还原还存在一定差距,需继续深入研究。

参考文献

- [1] Liu Shuqing. Production status and development trend of vanadium product in world in recent years[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(3): 55–62.
(刘淑清. 近年全球钒制品生产现状及发展趋势[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(3): 55–62.)
- [2] Xian Xiaobin, Ye Linsen, Leng Bangyi, *et al.* Study on preparation and properties of pure vanadium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(8): 928–931.
(鲜晓斌, 叶林森, 冷邦义, 等. 纯钒制备及其性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(8): 928–931.)
- [3] Fan Liang, Zhang Wei. Vanadium resource and its preparation technology[J]. Advanced Materials Industry, 2016(1): 41–46.
(范亮, 张伟. 钒资源及其制备技术[J]. 新材料产业, 2016(1): 41–46.)
- [4] Liao Shiming, Bai Tanlun. Vanadium metallurgy abroad[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985.
(廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.)
- [5] Hou Shuai, Tian Ying, Li Yungang. Research progress in preparation methods of vanadium metal[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(6): 22–26, 32.
(侯帅, 田颖, 李运刚. 金属钒制备方法的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(6): 22–26, 32.)
- [6] Lei K P V, Campbell R E, Sullivan T A. Electrolytic preparation of vanadium from vanadium carbide[J]. Journal of Electrochemical Society, 1973, 120(2): 211–215.
- [7] Xiong Weihua, Wu Jun, Zhang Zhenhua, *et al.* Domestic development of vanadium detector for core self-sufficient energy in Qinshan No. 3 nuclear power plant[C]// Proceedings of the 7th National Conference on Nuclear Instrument and Its Application & the 5th Nuclear Reactor Instrument Conference. Xining: Chinese Institute of Electronics, Chinese Nuclear Society, 2009.
(熊伟华, 吴军, 张振华, 等. 秦山第三核电厂堆芯自给能钒探测器国产化研制[C]. 第七届全国核仪器及其应用学术会议暨全国第五届核反应堆用核仪器学术会议论文集. 西宁: 中国电子学会, 中国核学会, 2009.)
- [8] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium: a review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 793–805.
- [9] Wang T, Xu L, Liu C, *et al.* Calcified roasting-acid leaching process of vanadium from low-grade vanadium-containing stone coal[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2014, 33(2): 163–167.
- [10] Sun Zhaohui. Understanding the situation clearly promoting sustainable development on China's vanadium industry[J]. Ferroalloys, 2008(6): 44–48.
(孙朝晖. 充分认清形势, 促进中国钒产业的可持续发展[J]. 铁合金, 2008(6): 44–48.)
- [11] Jon Hykawy. Vanadium supercharger[R]. Byron Capital Market, 2009, November.
- [12] Ulaganathan M, Arabindan V, Yan Q Y, *et al.* Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(1): 1–22.
- [13] Kumar S, Jain A, Ichikawa T, *et al.* Development of vanadium based hydrogen storage material: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 72: 791–800.
- [14] Koyama K, Hashimoyo Y, Omori S, *et al.* Carbothermic reduction of V₂O₃ under reduced pressure[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1982, 23(8): 451–460.
- [15] Ono K, Moriyama J. Carbothermic reduction and electron beam melting of vanadium[J]. Journal of the Less Common Metals, 1981, 81: 79–89.
- [16] Anonymous. Preparation of plastic vanadium by carbon reduction metal vanadium block[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1974(3): 25–40.
(佚名. 用碳还原金属钒块制取可塑性钒的研制[J]. 稀有金属合金加工, 1974(3): 25–40.)
- [17] Wang Yanhui, Liu Qi, Bo Xinwei, *et al.* Research on sintering performance of high purity metal vanadium powders[J]. Powder Metallurgy Technology, 2019, 37(5): 339–343, 349.
(王焱辉, 刘奇, 薄新维, 等. 高纯金属钒粉烧结性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(5): 339–343, 349.)