

钒钛分离与提取

钛、钒熔盐电解提取及纯化研究进展

任艺雯^{1,2}, 毛佩竹^{1,2}, 吕学明³, 樊涌⁴, 王子建^{1,2}, 李少龙^{1,2}, 吕泽鹏^{1,2},
何季麟^{1,2}, 宋建勋^{1,2*}

(1. 郑州大学中原关键金属实验室, 河南 郑州 450000; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450000; 3. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 4. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430000)

摘要: 钛和钒作为重要的战略性金属, 其传统火法或湿法提取和纯化工艺存在效率低、能耗大、成本高等共性问题。熔盐电解技术以其工艺流程短、产品纯度高、绿色环保等优势, 为钛、钒的提取与纯化提供了新思路。文中对熔盐电解提取和纯化钛与钒的最新研究进展进行了综述, 分析了卤化物熔盐电解、FFC法、USTB法的优缺点与应用潜力, 讨论了熔盐体系中钛和钒的电化学行为及工艺参数优化策略。未来, 在设备材料耐腐蚀性、电流效率提升及工业化规模化应用方面, 钛和钒的熔盐电解技术仍需进一步探索。

关键词: 熔盐电解; 钛; 钒; 提取; 纯化

中图分类号: TF823, TF841

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0001-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress on electrolytic extraction and purification of titanium and vanadium molten salts

REN Yiwen^{1,2}, MAO Peizhu^{1,2}, LÜ Xueming³, FAN Yong⁴, WANG Zijian^{1,2}, LI Shaolong^{1,2},
LÜ Zepeng^{1,2}, HE Jilin^{1,2}, SONG Jianxun^{1,2*}

(1. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China; 3. Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 4. College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430000, Hubei, China)

Abstract: As important strategic metals, titanium and vanadium have some common problems such as low efficiency, high energy consumption and high cost in traditional fire or wet extraction and purification processes. Molten salt electrolysis technology provides a new idea for the extraction and purification of titanium and vanadium with its advantages of short process, high product purity and green environmental protection. In this paper, the latest research progress in the extraction and purification of titanium and vanadium by molten salt electrolysis was reviewed. The advantages and disadvantages and application potential of halides molten salts electrolysis, FFC method and USTB method were analyzed. The electrochemical behavior of titanium and vanadium in molten salt systems and the optimization strategy of process parameters were discussed. In the future, in terms of corrosion resistance of equip-

收稿日期: 2024-12-20

基金项目: 中原关键金属实验室项目(GJSGFJQ202302、GJSGFYQ202425); 国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFC2901600); 中央在川高校院所重大科技成果转化项目(2022ZHCG0123)。

作者简介: 任艺雯, 1998年出生, 女, 河南安阳人, 硕士研究生, 研究方向: 电化学冶金, E-mail: renyiwen799@163.com;

*通讯作者: 宋建勋, 1984年出生, 男, 河南商丘人, 教授, 研究方向: 关键金属的提取与提纯, 固废资源化, 电化学冶金, E-mail: jianxun.song@zzu.edu.cn。

ment materials, current efficiency improvement, and industrial scale application, the molten salt electrolysis technology of titanium and vanadium still needs to be further explored.

Key words: molten salt electrolysis, titanium, vanadium, extraction, purification

0 引言

钛、钒物理化学性能优异,在航空航天、海洋医疗、能源化工等领域应用广泛。钛独特的综合性能使其在高技术领域具有战略重要性。钒是各种现代工业中的重要金属,主要用作钒铁和钒特种合金(占钒总需求的 96%)。含有钛和铬的钒合金可用于聚变反应堆制造^[1]。

目前,唯一大规模生产钛的工艺是 Kroll 法^[2]。Kroll 工艺存在的主要缺点是流程长、能耗大,这导致金属钛制备成本高,制约了钛的进一步应用^[3]。为了降低钛的价格并扩大其潜在的应用范围,世界各地都在进行大量的研究工作,以期开发一种更有效的方法来取代 Kroll 工艺。钒的主要生产方法为钒渣冶炼法,其原料为钒钛磁铁矿,该方法过程复杂、能量消耗高、环境污染大且回收率低,与我国高效、绿色的工业发展理念相悖^[4]。此外,矿石焙烧-酸浸也是钒提取的一种常用方法,但其过程复杂,涉及高温焙烧、酸浸碱浸等多次分离步骤,成本较高^[5]。此过程中也会产生废气、废水,且钒矿资源利用率低。

熔盐电解法可用于钛、钒提取,并且在较高电流效率下获得高纯度金属,工艺流程简单且能耗更低。迄今为止,熔盐电解技术主要包括电化学直接还原金属卤化物或含氧酸盐^[6]、FFC 剑桥法^[7]、USTB 法^[8-9]等。笔者就当前钛、钒熔盐电解提取及提纯的主要研究进展进行了综述,对各种工艺的过程、原理以及优缺点进行了重点讨论。

1 钛、钒提取方法

1.1 卤化物、含氧酸盐熔盐电解提取

卤化物、含氧酸盐熔盐电解提取是较传统的一种方法,即采用碱金属或者碱土金属的氯化物、氟化物熔盐作为电解质,并在熔盐中加入钛钒的卤化物或含氧酸盐,通过直接电解制备金属^[10]。

TiCl_4 熔盐电解法制取金属钛于 1970 年左右被提出^[11]。该方法采用碱金属或碱土金属的氯化物为电解质,在惰性气体保护下进行电解。 TiCl_4 熔盐电解法制取金属钛的研究重点主要集中在阴阳极结构、电解槽的槽型、电流强度、加料方式、电解质成分等。采用 TiCl_4 作为电解质仍存在着诸多问题,如 TiCl_4 作为共价化合物在熔盐中的溶解度较低,无法

满足工业化的大规模生产;电解过程中容易出现中间价态离子,导致 Ti^{4+} 的不完全还原,极大降低了电流效率和产物纯度。1985 年,意大利科学家 GIN-ATTA 对 TiCl_4 电解工艺进行了改进,使用卤化物熔盐作为电解质,将 TiCl_4 蒸气引入电解槽进行电解^[12]。该方法的先进性在于引入了中介电极,将电解槽中的阴阳极隔开,解决了 Ti^{4+} 在熔盐中还原过程难以控制的问题。从能源消耗的角度来看,通过 TiCl_4 熔盐电解生产金属 Ti 的 Ginatta 工艺比 Kroll 工艺更具优势。然而,这种方法也面临着一些挑战。例如,在阳极处产生有毒的氯气,导致严重的环境污染;使用 TiCl_4 作为电解原料生产成本高,电解过程中钛离子的各种氧化态导致电流效率低^[13]。东北大学赵坤等^[14]在上述熔盐电解的基础上开发了一种集氯化、电解为一体的金属钛提取方法。该方法的本质是钛的氯化物的电解,即利用阳极产生的氯气与阳极的 TiO_2 或 NaTiO_3 反应生成钛的氯化物,再溶解进入电解质后于阴极反应生成金属钛,其电解过程如图 1 所示。

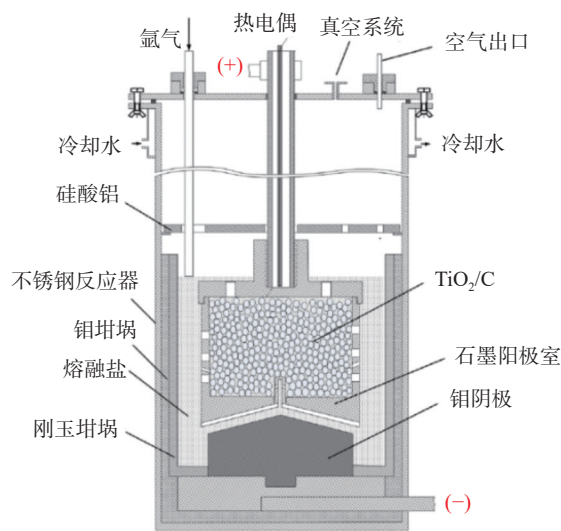
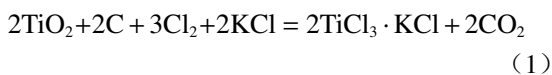


图 1 氯化电解提取钛示意^[14]

Fig. 1 Schematic illustration of chlorination followed by electrolytic extraction of titanium^[14]

TiO_2 在氯化过程中发生的主要反应为:

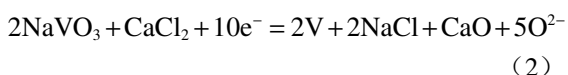


该工艺克服了传统 TiCl_4 电解过程中 TiCl_4 浓度无法控制的问题,且 Ti^{3+} 比 Ti^{4+} 在熔盐中的溶解度

更高,同时增加了钛离子的稳定性。在电解过程中,钾对石墨阳极的侵蚀严重,产品杂质含量高,该方法目前尚处于研究阶段。

上述关于钛的提取研究均集中在氯化物熔盐体系中^[15]。然而一些研究表明,通过向电解质体系中引入氟化物可以消除歧化反应,提高电解效率和反应速率。这主要是由于钛氟络合物的 Ti-F 键具有较高的稳定性,减少了中间反应步骤。昆明理工大学刘战伟团队^[16]在 NaCl-KCl-K₂TiF₆ 熔盐体系中引入 TiO₂ 进行了金属钛的电解制备,并研究了 TiO₂ 在熔盐中的溶解机理。结果表明,熔盐中加入 TiO₂ 后会形成 K₂NaTiOF₅ 络合物。颜恒维团队^[17]探究了 NaF-K₂TiF₆ 纯氟熔盐体系中加入 TiO₂ 电解制备金属钛的可行性。结果显示,在恒流电解下可以获得金属钛, TiO₂ 通过三步还原为 Ti, 即 TiO₂→TiO→Ti₂O→Ti。但是, F⁻ 的引入也引发了一系列的副反应,如生成了难以处理的 NaF 沉淀物;产生了 K₂NaTiOF₅ 络合物,影响了产物的纯度。从工艺角度来看,引入的氟离子对电极材料和电解槽的腐蚀作用强烈,这增加了电解设备的维护成本。

在钒的熔盐电解提取时 NaVO₃ 是一种常见的钒源。NaVO₃ 以 VO³⁺ 离子团的形式溶于熔盐中,通过电解可首先获得低价钒氧化物,然后进一步电解脱氧可得到金属钒。WENG 等^[18]通过在含有 CaCl₂ 的熔盐中直接电还原 NaVO₃, 得到纯度约为 96.8% 的金属钒,具体反应如下:



XU 等^[19]通过电化学还原和铝热还原相结合,将 VO³⁺ 离子团还原为低价钒氧化物和 V-Al 合金。

该过程中,铝的利用率显著提高,这为 Al-V 合金的制备提供了一条简洁而有前途的方法。在 NaCl-KCl 熔盐中电解 NaVO₃ 无法直接获得金属,这是因为 NaVO₃ 电解将转换为 V₂O₃, 而 V₂O₃ 无法在 NaCl-KCl 熔盐中继续电脱氧。

VCl₃ 是另一种常用的钒源,可由氧化钒氯化制得。GUSSONE 等^[20]将 VCl₃ 加入 LiCl-KCl 熔盐体系中,通过电化学测试探究了钒离子的电化学行为。结果表明,在沉积过程中二价钒离子会使电解电流更加稳定,使用金属钒与三价钒离子反应生成二价钒离子进行电解,可获得性状优良的金属钒。LIU 等^[21]在 VCl₃ 和 CrCl₃ 共存的条件下电解获得了 V-Cr 合金,合金中钒铬的质量比与熔盐中 VCl₃/CrCl₃ 的浓度密切相关。

与钛的电解提取类似,在钒的电解提取过程中,通过向氯化物熔盐中引入 F⁻ 可以消除歧化反应,提高电流效率。而关于使用氟钒酸盐电解提取金属钒的研究还未见报道,这主要是因为氟钒酸盐制备复杂,产品成本高^[22]。钛和钒的熔盐电解提取都依赖于熔盐介质的稳定性和电化学还原路径,在电解过程中,二者都存在多价态离子间的歧化反应等问题。

1.2 FFC 法

FFC 法工艺流程如图 2 所示,该工艺颠覆了只有导电介质才可以作为阴极的传统观念。电解时,惰性材料或石墨为阳极,金属氧化物为阴极, CaCl₂ 基熔盐为电解质。通电后,阴极上的金属氧化物被还原为金属或者合金, O²⁻ 则经熔盐迁移到阳极放电生成 CO、CO₂、O₂ 等气体^[23]。该方法操作简单,钒的提取能耗约为 8~10 kWh/kg, 比传统熔盐电解法低约 30%, 是一种新型绿色低碳短流程的冶金工艺^[24]。

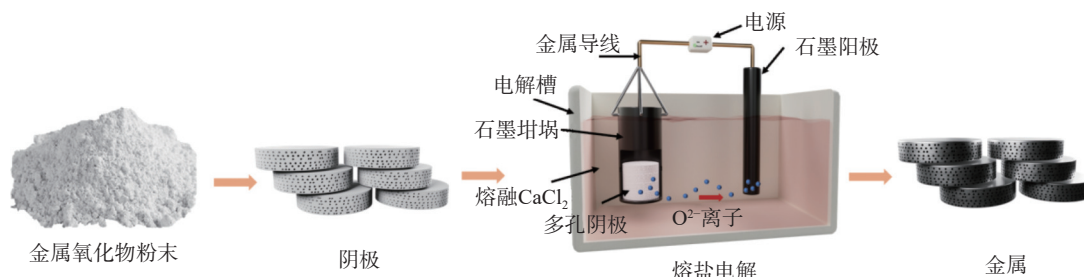
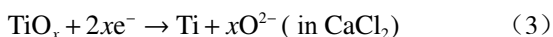


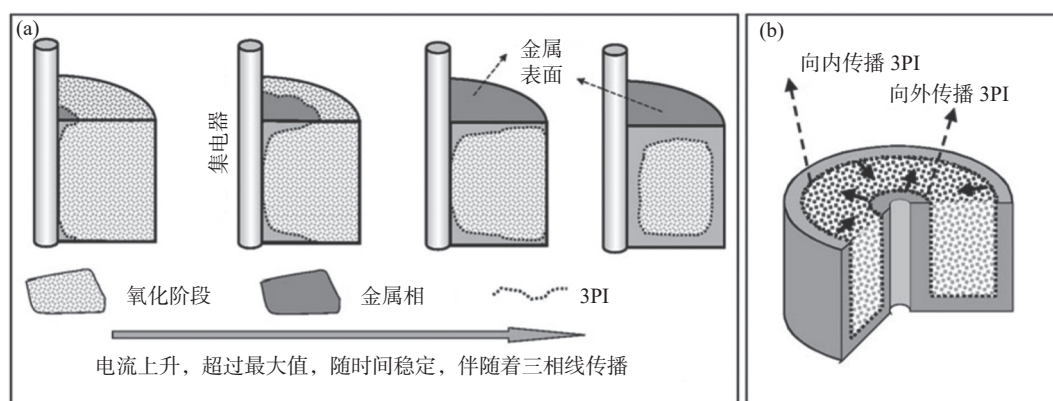
图2 FFC 法工艺流程示意
Fig. 2 Schematic diagram of the FFC method

在钛的电解提取过程中,电压通常设置在 3.0~3.2 V 之间,其电解过程的阴极反应为:



CHEN 等建立了三相界线(3PI)反应模型^[25],以描述 FFC 工艺中金属氧化物的电还原过程。如

图 3 所示,反应先发生在导电集流体-固体氧化物-熔盐三相接触区域,随着固体氧化物被还原为金属或导电的中间相,形成新的三相反应界线并不断扩展,从而使绝缘氧化物由表层到内层完成氧化物到金属的转变^[26]。



(a) 从导线沿中心表面, 引出最大电流; (b) 在球团内部传播的 3PI 导致当前的平台

图 3 圆柱形氧化物球团表面金属化的 3PI 传播机制示意^[26]

Fig. 3 Schematic illustration of the 3PI propagation mechanism for the surface metallization of a cylindrical oxide pellet^[26]

BHAGAT 等^[27] 利用同步辐射扫描技术研究了 TiO_2 的脱氧历程, 结果表明, CaTiO_3 、 CaO 、 TiO 、 TiC 是电解过程中阴极出现的主要物相。MENG 等^[28] 认为 TiO_2 在 NaCl-CaCl_2 熔盐中的还原经历四个步骤: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$, 每一步都是受扩散控制的不可逆过程。以上研究说明氧化物在熔盐中可以通过直接电化学还原途径得到金属。FFC 法是在 CaCl_2 熔盐中进行, 在较大的电解电压下会导致金属钙的产生, 钙也可以用于还原金属氧化物来制备金属, 因此 TiO_2 的还原过程同样存在钙热还原过程。YANG 等^[29] 考虑到 TiO_2 的低导电性, 选择采用具有更高导电性的 Ti_4O_7 作为阴极材料, 但该工艺需要首先将 TiO_2 进行碳热还原以制备出 Ti_4O_7 , 并且需要热压工艺制备阴极, 这增加了工业化应用难度。其它关于低价钛的氧化物的电脱氧研究, 其本质也都是为了避免高价钛的钙钛化, 以此来加速 O^{2-} 的扩散与反应的进程^[30]。但是都增加了对 TiO_2 的预处理过程, 这无疑限制了其大规模应用。

近年来, 基于 FFC 法, 学者们延伸出了许多新的技术^[31], 例如 EMR 法^[32]、SOM 法^[33] 等, 但其本质原理依旧是 TiO_2 电脱氧。虽然进行了如此多工艺上的改进, 但是 FFC 法依旧存在着一些待解决的问题^[34], 例如: 电脱氧的机理依旧存在争议; O^{2-} 离子在阴极上的扩散限制了反应速度; 常用的石墨阳极存在导致电解体系短路的风险, 且还未找到可替换的惰性阳极。

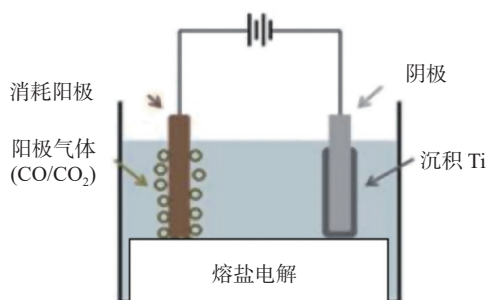
此后, 越来越多的高熔点金属被证实可以使用 FFC 法从金属氧化物中电解提取, 金属钒就是其中的一种。SUZUKI 等^[35] 首先开展了 FFC 法制备金属钒的研究, 采用 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ 熔盐体系, 直接将 V_2O_3 装入钛网作为阴极进行恒压电解, 最终获得了

含氧量为 0.186% 的金属钒, 但该方法电流效率很低, 不足 40%。WANG 等^[36] 对 V_2O_3 反应过程中产生的中间产物进行了研究, 证明 V^{3+} 在还原过程中价态逐步降低, 生成 CaV_2O_4 、 VO 、 V_2O 、 V_{16}O_3 等中间产物, 随着电解时间的延长或电压的升高, 中间产物会逐渐转化为金属钒。2012 年, CAI 等^[37] 使用比 V_2O_3 具有更高经济价值和稳定性的 V_2O_5 作为原料进行电脱氧, 电解后 V_2O_5 直接还原为金属钒, 但在电极脱氧过程中也会发生副反应, 影响电流效率。KONG 等^[38] 研究了多孔 V_2O_3 阴极在熔融 NaF-AlF_3 中的电化学还原机理, 发现此过程中既有电化学还原反应, 也有铝热还原反应, 其中铝热还原反应起关键作用, 并且此过程易形成钒铝合金, 阻碍电脱氧反应的进一步进行。因此后续研究中 KONG^[39] 在熔融的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 中对 V_2O_3 进行电脱氧, 将电化学还原和铝热剂还原机理相结合, 先生成中间产物 AlV_2O_4 , 再进一步得到金属钒。

FFC 法制备金属钒仍面临一些问题。例如: V_2O_5 或 V_2O_3 的导电性很差, 原料内部 O^{2-} 扩散缓慢, 导致电流效率极低; 电解对原料 V_2O_3 的纯度要求严格, 而高纯 V_2O_3 的生产成本高。总的来说, FFC 法制备金属钒存在的诸多问题与钛类似, 这些问题都还需进一步研究。

1.3 USTB 法

USTB 工艺是北京科技大学朱鸿民等^[40] 开发的一种可溶性阳极电解制备金属钛的新工艺, 电解工艺如图 4 所示。利用 TiO_2 的碳热还原法制备出导电性良好的 TiC_xO_y 固溶体阳极, 在碱金属或碱土金属熔盐中阳极溶解生成钛离子, 并在阴极还原沉积为高纯金属钛。该方法电流效率及产物纯度高, 其能耗也低于传统熔盐电解法, 约 10~12 kWh/kg。发展到如今, 已经适用于多种难熔金属的提取。

图4 可溶阳极熔盐电解工艺(USTB法)示意^[40]Fig. 4 Schematic diagram of electrolysis process with consumable anode for titanium production, the USTB process^[40]

TiC_xO_y 固溶体的制备方法主要有两种,即 TiO_2 的碳热还原和 TiO 与 TiC 的混合烧结。通过对不同碳氧比的碳氧化钛进行电解分析,发现所有 TiC_xO_y 的电化学溶解几乎都发生在相同的电位下,溶出钛离子的价态取决于所施加的电位。钛的溶出形式和阳极反应的副产物都取决于阳极 TiC_xO_y 的组成, TiC_xO_y 中碳含量较高时,钛全部以钛离子形式溶出;而含碳量较低时, TiC_xO_y 中的钛仅部分以钛离子形式溶出,剩余的钛则以 Ti_2O_3 形式溶出^[41]。以 $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ 为可溶阳极进行电解,钛以 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 的形式溶解进入熔盐中,而固溶体中的氧和碳则以 CO 的形式从电解体系中逸出,阴极得到的钛纯度为 99.9%,电流效率超过 85%。此方法工艺简单,避免了二氧化钛氯化 and 氯化镁的电解工序;过程清洁,可实现连续化生产,成本显著降低。

该法也被应用于制备金属钒,通常采用钒的碳化物或氮化物等钒基固溶体作为阳极^[42]。经研究发现,当碳热还原温度设定为 1500 °C、 $n(\text{V}_2\text{O}_3) : n(\text{C}) = 1 : 3$ 时,产物中碳、氧的原子比为 1 : 1,晶体结构为典型的面心立方结构,产物为单相 V_2CO 。为明确 V_2CO 固溶体作为耗材阳极的电化学可溶解性,研究人员在熔盐中进行了电化学测试,结果表明, V_2CO 阳极在 NaCl-KCl 熔盐中具有良好的溶解性能,溶解电位在熔盐电化学窗口内。利用 XPS 检测不同阳极电流密度下熔盐中的钒离子价态,发现在大的电流密度下出现高价态钒离子,离子以 V^{2+} 、 V^{3+} 为主。当阳极溶出三价钒离子时,其易于发生副反应影响沉积过程,且得到的金属钒颗粒较小、易受污染、纯度低。因此,采用较低的电流密度进行电解,可以有效抑制熔盐中杂质的积聚和污染。利用 VC_xO_y 固溶体电解可获得纯度高达 99.1% 的金属钒。

由 USTB 法得到的金属主要来源于阳极电化学溶出的金属离子,与 FFC 法相比,该方法避免了氧离子脱除困难的问题,且电流效率较高。因此,USTB 法是一种较为理想的钛、钒提取方法。目前,钛、钒的 USTB 制备已达到半工业化规模,要实现更大规模工业化生产还需解决电解槽设计、可溶性阳极制备等问题。

2 钛、钒纯化方法

在金属纯化技术中,熔盐电精炼具有效率高、污染小等优点^[43],对去除杂质非常有效,以下将对钛钒的熔盐电解精炼进行总结。

氯化物、氟化物熔盐体系均可作为电解质用于钛的精炼,阳极通常为海绵钛、钛废料及 TiC 等^[44],电解示意图如图 5 所示,阳极为粗金属,阴极为纯金属,在合适的电流下阳极中的钛以离子形式进入电解质中,随后钛离子迁移到阴极选择性还原并沉积为高纯金属钛,此时,杂质因电位差无法在阴极沉积^[45]。

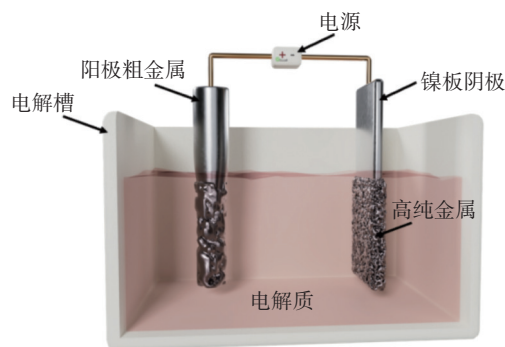


图5 钛、钒提纯示意

Fig. 5 Schematic diagram of titanium and vanadium purification

众多研究表明,由于氟离子比氯离子具有更强的极化力,与金属离子的结合力更强,因而会取代原有的氯离子形成新的配位化合物;且氟离子的引入可以抑制电解过程中不同价态金属离子间的归中反应,降低电流消耗,提高电流效率。课题组团队系统研究了氟离子对 NaCl-KCl 熔盐中金属离子存在形式及还原行为的影响,结果表明,钛离子的平均价态随氟离子比例的增加而增加^[46]。当 $[\text{F}^-]/[\text{Ti}^{n+}]$ 比值小于等于 2 时,熔融 NaCl-KCl 中 Ti^{3+} 离子的还原分为两个步骤: $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ 和 $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}$; 当 $[\text{F}^-]/[\text{Ti}^{n+}]$ 比值大于或等于 3 时,还原过程转为 $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}$ ^[47]。课题组团队^[48]利用 XPS 和拉曼光谱分析了 V^{3+} 在 LiCl-KCl-KF 共晶盐中钒离子的络合结构的变化,证明了在熔盐中加入氟化物时, V-Cl 键被 V-F 键取

代。随着氟离子的加入,电解产品的粒径减小。

KADO 等^[49]通过 TiCl_4 的镁热还原制备 Bi-Ti 合金,然后真空蒸馏将合金分离得到金属钛。然而,得到的 Ti 中仍有 1.7% 的 Bi,进一步对工艺进行优化,发现使用电精炼可以从合金中分离出更纯的 Ti。通过阳极极化曲线可知, Ti 和 Bi 的阳极溶解存在约 0.6 V 的电位差, Ti 可以在 Bi-Ti 阳极中选择性溶出,阴极得到的粉末钛金属中的 Bi 含量明显更低,约 1.80×10^{-4} ,电流效率在 90% 以上。RI 等^[50]为了避免在精炼提纯过程中的高温和有毒的氯化过程,

提出了一种新型的从 CuTi 合金回收 Ti 的无碳方法。CuTi 合金合成和电精炼的方法如图 6 所示,该方法首先在 CaCl_2 电解质中使用惰性阳极在 Cu 阴极上通过 CaO 的电还原制备 CaCu 合金,然后由 CaCu 合金在熔盐中对 TiO_2 进行金属热还原形成 CuTi 合金,之后在等摩尔 LiF-NaF 熔盐中电解精炼 CuTi 合金阳极,通过阳极选择性溶解和阴极沉积获得了钛金属。此方法制备的金属 Ti 纯度为 99.44%,氧含量 1.0×10^{-3} ,比传统工艺所需温度更低。

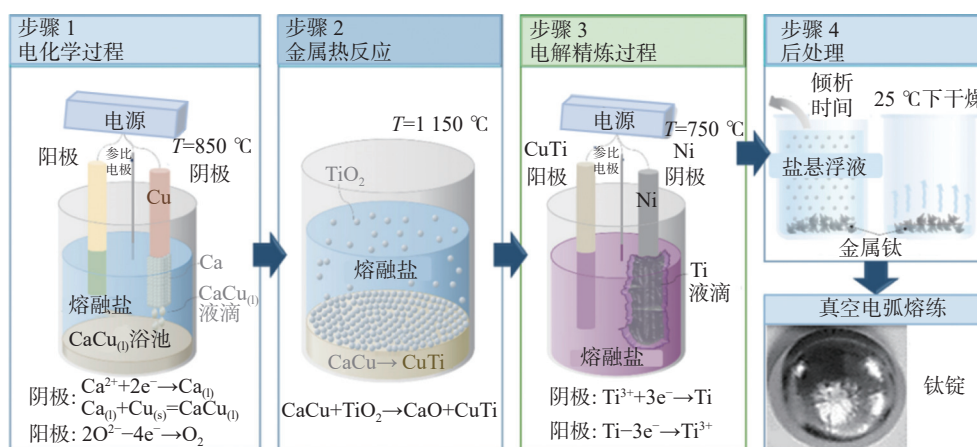


图 6 CuTi 合金合成和电精炼的无碳钛生产方法^[50]

Fig. 6 Carbon-free titanium production method for synthesis and electrorefining of CuTi alloy^[50]

在钒的精炼过程中,熔盐通常也是氯化物、氟化物或氯氟化物。阳极选用粗钒,阴极通常选择惰性金属,如钼、钨等。电解时通常会加入 VCl_2 作为初始钒源,以提高精炼的电解效率。精炼原理与 Ti 相同,阴极和阳极的反应如式 (4)、(5) 所示:



KUMAR 等^[51]使用粗钒为阳极,在 NaCl-KCl-VCl_2 、 LiCl-KCl-VCl_2 和 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-VCl}_2$ 三种熔盐体系中进行了电解提纯,并对 VCl_2 的添加量、电解温度、阴极电流密度等重要工艺参数进行了研究。在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.3 A/cm^2 电流密度下阴极电流效率达到 87.65%,制备出的树枝状金属钒纯度为 99.5%。LEI 等^[52]使用 V_2O_5 碳热还原得到的粗钒为阳极在 LiCl-KCl-VCl_2 熔盐中进行电解精炼,可将 90% 的金属钒精炼至 99.9%,电流效率为 97%。随后,LEI 等^[53]在 KCl-LiCl-VCl_2 电解液中对 99.9% 的钒进行了二次精炼,得到了纯度为 99.99% 的金属钒。POLOVOV 等^[54]研究了 NaCl-KCl-VCl_2 熔盐中工艺参

数对电解的影响,结果表明,在 VCl_2 添加量为 7.0%、电流密度是 0.3 A/cm^2 时,综合效果较好。

以上综述的各种方法所获得的金属钛、钒纯度及扩大化规模情况如表 1 所示。卤化物、含氧酸盐熔盐电解提取的金属纯度通常在 99% 左右,钛、钒电解处于半工业化阶段。熔盐电精炼法可以有效去除粗钛粗钒中的非金属杂质,同时也能有效去除比钛或钒惰性的金属,制备出纯度更高的金属钛或钒。然而,粗金属在阳极共溶出的活泼金属在熔盐中溶解富集,并在阴极与精炼金属共还原的问题依旧需要研究探索。目前报道中所有的电精炼制备高纯金属的方法依旧不适合大规模生产,其应用受到一定的限制。FFC 法和 USTB 法代表着现代钛、钒技术的发展方向,FFC 法提供了一条全新的金属还原路径,其生产的金属钛、钒纯度仅次于合金电精炼工艺,可满足大多数高端工业需求,USTB 法则是优化了传统工艺,但纯度上稍逊一筹,这两种方法均发展到了中试规模。

表 1 传统熔盐电解法、FFC、USTB 法提取金属钛、钒的纯度及生产规模统计

Table 1 The purity of titanium and vanadium extracted by traditional molten salt electrolysis method, FFC and USTB method and the expanded scale statistics

方法	金属	纯度/%	生产规模
卤化物、含氧酸盐电解提取	钛	99.5 ~ 99.8 ^[11]	半工业化生产
	钒	96.8 ~ 99.8 ^[55]	半工业化生产
FFC	钛	>99.9 ^[7]	中试规模
	钒	99.5 ~ 99.8 ^[35]	中试规模
USTB	钛	>99.9% ^[40, 56]	中试规模
	钒	≥99.1 ^[42]	实验室级
合金电精炼	钛	99.44 ^[57]	实验室级
	钒	99.99 ^[53]	实验室级

3 结论与展望

熔盐电解在提取和提纯钛、钒方面展现出较大的发展潜力, 通过在高温下利用电化学反应来直接提取金属, 避免了传统冶炼工艺中多步还原和杂质的引入。这一方法的主要优势在于能够获得高纯度的金属钛和钒, 较高的环保性, 并适合自动化控制, 因而受到广泛关注。

同时, 熔盐电解法也面临一些挑战。首先, 需要在 700 ~ 900 °C 的高温熔盐环境下进行, 对设备材料的耐高温和抗腐蚀性能提出了严格要求。其次, 熔盐成分中的杂质(如氧化物和氯化物)可能影响电解过程的电流效率和产品纯度, 需要对熔盐成分进

行严格的控制。最后, 与电流效率和能耗密切相关的熔盐中钛、钒离子的存在状态、电化学反应及控制因素仍需进一步探究。

随着研究的进一步深入和系统化工作的开展, 熔盐电解有望进一步降低成本并提升设备稳定性, 从而推动大规模工业化应用。预计未来的研究将聚焦于开发更经济耐用的电解质和电极材料, 进一步优化熔盐成分控制, 以及深化对熔盐中钛、钒离子传输机制的解释。总体而言, 熔盐电解在提取和提纯钛、钒方面具有广阔的应用前景, 特别是在航空、国防和新能源等领域, 能够满足其对高纯度钛、钒材料的需求。

参考文献

[1] LIU S Y, WANG L J, CHEN J, *et al.* Research progress of vanadium extraction processes from vanadium slag: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 342: 127035.

[2] HAYES F H, BOMBERGER H B, FROES F H, *et al.* Advances in titanium extraction metallurgy[J]. Jom, 1984, 36(6): 70-76.

[3] TAKEDA O, OUCHI T, OKABE T H. Recent progress in titanium extraction and recycling[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51: 1315-1328.

[4] WANG Z G, ZHENG S L, WANG S N, *et al.* Electrochemical decomposition of vanadium slag in concentrated NaOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 51-55.

[5] QIN Z F, ZHANG G Q, LUO D M, *et al.* Separation of titanium from vanadium and iron in leach solutions of vanadium slag by solvent extraction with trioctyl tertiary amine (N235)[J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 216-221.

[6] ZHANG Y, FANG Z G, XIA Y, *et al.* A novel chemical pathway for energy efficient production of Ti metal from upgraded titanium slag[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 517-527.

[7] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407(6802): 361-364.

[8] JIAO S Q, ZHU H M. Electrolysis of Ti₂CO solid solution prepared by TiC and TiO₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438(1): 243-246.

[9] ZHU H M, JIAO S Q, GU X F. Method for producing pure titanium by anode electrolysis of titanium monoxide/titanium carbide soluble solid solution: CN1712571[P]. 2005-12-28.

- (朱鸿民, 焦树强, 顾学范. 一氧化钛/碳化钛可溶性固溶体阳极电解生产纯钛的方法: 中国, 1712571[P]. 2005-12-28.)
- [10] SONG J X. Electrochemical behavior of titanium ions in alkali chloride molten salts[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
(宋建勋. 碱金属氯化物熔盐中钛离子电化学行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.)
- [11] ZHU H M, JIAO S Q, NING X H. New metallurgical technology of titanium[J]. Materials Progress in China, 2011, 30(6): 37-43.
(朱鸿民, 焦树强, 宁晓辉. 钛金属新型冶金技术[J]. 中国材料进展, 2011, 30(6): 37-43.)
- [12] GINATTA M V, ORSELLO G, BERRUTI R. Method and cell for the electrolytic production of a polyvalent metal: US07/340356[P]. 1991-05-14.
- [13] GINATTA M V. Economics and production of primary titanium by electrolytic winning; proceedings of the EPD Congress, F, 2001[C].
- [14] ZHAO K, WANG Y W, GAO F. Electrochemical extraction of titanium from carbon-doped titanium dioxide precursors by electrolysis in chloride molten salt[J]. Ionics, 2019, 25(12): 6107-6114.
- [15] JIAO H D. Electrode processes of titanium ions on liquid metal cathodes[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
(焦汉东. 钛离子在液态金属阴极上的电极过程[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.)
- [16] LIU Y X, YAN H W, LIU Z W, *et al.* Feasibility study on direct electrolysis of titanium in NaF-K₂TiF₆-TiO₂ system[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 46(5): 9-15.
(刘瑛鑫, 颜恒维, 刘战伟, 等. NaF-K₂TiF₆-TiO₂ 体系中直接电解制备钛的可行性研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021, 46(5): 9-15.)
- [17] YANG Y H, YAN H W, YANG G. Study on preparation of titanium metal by electrolysis of molten salt in fluoride system[J]. Light Metal, 2023(2): 40-45.
(杨永辉, 颜恒维, 杨光. 氟化物体系中熔盐电解制备金属钛的研究[J]. 轻金属, 2023(2): 40-45.)
- [18] WENG W, WANG M Y, GONG X Z, *et al.* One-step electrochemical preparation of metallic vanadium from sodium metavanadate in molten chlorides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 55: 47-53.
- [19] XU Y, JIAO H D, WANG M Y, *et al.* Direct preparation of V-Al alloy by molten salt electrolysis of soluble NaVO₃ on a liquid Al cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 22-29.
- [20] GUSSONE J, VIJAY C R Y, HAUBRICH J, *et al.* Effect of vanadium ion valence state on the deposition behaviour in molten salt electrolysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48(4): 427-434.
- [21] LIU S Y, WANG L J, CHOU K C, *et al.* Electrolytic preparation and characterization of VCr alloys in molten salt from vanadium slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 803: 875-881.
- [22] BECKER R, SAWODNY W. Vibrational spectra and force constants of potassium-hexafluoro-vanadates[J]. Zeitschrift für Naturforschung B, 1973(28): 360-362.
- [23] WENG W, JIANG B M, WANG Z, *et al.* In situ electrochemical conversion of CO₂ in molten salts to advanced energy materials with reduced carbon emissions[J]. Science Advances, 2020, 6(9): eaay9278.
- [24] FRAY D J, CHEN G Z. Reduction of titanium and other metal oxides using electrodeoxidation[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(3): 295-300.
- [25] XIAO W, JIN X B, DENG Y, *et al.* Three-phase interlines electrochemically driven into insulator compounds: A penetration model and its verification by electroreduction of solid AgCl[J]. Chemistry—A European Journal, 2007, 13(2): 604-612.
- [26] CHEN G Z, GORDO E, FRAY D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(2): 223-233.
- [27] BHAGAT R, JACKSON M, INMAN D, *et al.* Production of Ti-W alloys from mixed oxide precursors via the FFC cambridge process[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(1): E1.
- [28] MENG X H, ZHAO H M, BI S, *et al.* Electrochemical mechanism of molten salt electrolysis from TiO₂ to titanium[J]. Materials, 2022, 15(11).
- [29] YANG F, LIU Y, YE J W, *et al.* Preparation of titanium through the electrochemical reducing Ti₄O₇ in molten calcium chloride[J]. Materials Letters, 2018, 233: 28-30.
- [30] SCHWANDT C, FRAY D J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 66-76.
- [31] MISHRA B, OLSON D L. Molten salt applications in materials processing[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2): 396-401.

- [32] WANG S L, LI Y J. Reaction mechanism of direct electro-reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 571(1): 37-42.
- [33] PAL U B, WOOLLEY D E, KENNEY G B. Emerging SOM technology for the green synthesis of metals from oxides[J]. *Jom*, 2001, 53(10): 32-35.
- [34] ZHANG N, LI L J, DONG Z H, *et al.* Preparation of titanium[J]. *Hebei Metallurgy*, 2020(5): 37-40.
(张娜, 李兰杰, 董自慧, 等. 金属钛的制备研究[J]. *河北冶金*, 2020(5): 37-40.)
- [35] SUZUKI R O, ISHIKAWA H. Direct reduction of vanadium oxide in molten CaCl_2 : Proceedings of the Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, F, 2008[C].
- [36] WANG S L, LI S C, WAN L F, *et al.* Electro-deoxidation of V_2O_3 in molten CaCl_2 - NaCl - CaO [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, 19(3): 212-216.
- [37] CAI Z F, ZHANG Z M, GUO Z C, *et al.* Direct electrochemical reduction of solid vanadium oxide to metal vanadium at low temperature in molten CaCl_2 - NaCl [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, 19(6): 499-505.
- [38] KONG Y P, CHEN J S, LI B C, *et al.* Electrochemical reduction of porous vanadium trioxide precursors in molten fluoride salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 490-498.
- [39] KONG Y P, LI B C, CHEN J S, *et al.* Electrochemical reduction of vanadium sesquioxide in low-temperature molten fluoride salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 342: 136081.
- [40] ZHU H M, XIAO J S, JIAO S Q, *et al.* Production cost of titanium metal smelting and possibility of new titanium metallurgy process[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(03): 10-16.
(朱鸿民, 肖九三, 焦树强, 等. 钛金属冶炼的生产成本以及新型钛冶金工艺的可能性[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(3): 10-16.)
- [41] NING X H, XIAO J S, JIAO S Q, *et al.* Anodic dissolution of titanium oxycarbide $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ with different O/C ratio[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(2): E22-E28.
- [42] AN J L, WANG M Y, JIA Y Z, *et al.* Facile preparation of metallic vanadium from consumable V_2CO solid solution by molten salt electrolysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 295.
- [43] ZHU H, WANG H, TAN C P, *et al.* Research progress on application and preparation of high purity titanium[J]. *Materials Review*: 1-38.
(朱灏, 汪浩, 檀成鹏, 等. 高纯度钛的应用与制备研究进展[J]. *材料导报*: 1-38.)
- [44] SEQUEIRA C A C. Chronopotentiometric study of titanium in molten $\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{K}_2\text{TiF}_6$ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988, 239(1-2): 203-208.
- [45] LI Z, GUO R M. Preparation and development direction of high purity titanium[J]. *Titanium Industry Progress*, 1997(3): 8-11.
(李哲, 郭让民. 高纯钛的制备及其发展方向[J]. *钛工业进展*, 1997(3): 8-11.)
- [46] SONG J X, HUANG X X, WU J Y, *et al.* Electrochemical behaviors of Ti(III) in molten NaCl-KCl under various contents of fluoride[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 256: 252-258.
- [47] LIU S S, LI S L, LIU C H, *et al.* Effect of fluoride ions on coordination structure of titanium in molten NaCl-KCl [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023, 30(5): 868-876.
- [48] YUAN R, LÜ C, WAN H L, *et al.* Electrochemical behavior of vanadium ions in molten LiCl-KCl [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 891: 115259.
- [49] KADO Y, KISHIMOTO A, UDA T. New smelting process for titanium: magnesiothermic reduction of TiCl_4 into liquid Bi and subsequent refining by vacuum distillation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 46(1): 57-61.
- [50] RI V E, YOO B U, NERSISYAN H, *et al.* Carbon-free recovery route for pure Ti: CuTi -alloy electrorefining in a K-free molten salt[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(4): 1414-1427.
- [51] KUMAR T P, CHANDER S J, NADUVIL H K, *et al.* Electrorefining of carbonitrothermic vanadium in a fused salt electrolytic bath[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(10): 2513-2518.
- [52] LEI K P V, SULLIVAN T A. Electrorefining of vanadium prepared by carbothermic reduction of V_2O_5 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1971, 2(8): 2312-2314.
- [53] LEI K P V, SULLIVAN T A. High-purity vanadium[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1968, 14(1): 145-147.
- [54] POLOVOV I B, CHERNYSHOV M V, VOLKOVICH V A *et al.* Vanadium electrorefining in NaCl-KCl-VCl_2 melts[J]. *ECS Transactions*, 2018, 86(14): 37.