

V-O 固溶体氧势及金属钒制备热力学研究

钟大鹏¹, 于 杰², 侯 勇¹, 喻文昊¹, 吕学伟¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆科技大学冶金与动力工程学院, 重庆 401331)

摘 要: 非金属元素 O 溶解在 V 晶格中形成固溶体, 固溶体的氧脱除极限取决于氧的活度和温度, 但目前对 V-O 固溶体热力学性质研究较少。以 Sieverts 定律为计算准则, 收集 V-O 体系热力学数据, 计算获得了不同氧含量下固溶体 VO_x 的氧势。同时将热力学模型导入 Factsage 并建立自定义数据库, 以辅助计算金属热还原法制备钒的相变及平衡组成, 明确 Ca、Mg、Al 等还原剂的极限脱氧能力。结果表明, 合理控制 Al 加入量和反应温度所制备出的金属钒理论上氧含量可降至约 0.1% ~ 0.5%; Mg 作为还原剂时, 理论上可制备出氧含量 0.01% ~ 0.1% 的金属钒产品; Ca 的还原能力更出色, 制备出金属钒产品中氧含量 < 0.01%; 增加 C 添加量、提升反应温度、降低 P_{CO} 理论上均可制备出氧含量低于 0.1% 的金属钒产品。

关键词: V-O 固溶体; 氧势; 金属热还原; 金属钒; 脱氧极限

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0010-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.002

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Thermodynamic evaluation on oxygen potential of V-O solid solution and preparation of metallic vanadium

ZHONG Dapeng¹, YU Jie², HOU Yong¹, YU Wenhao¹, LÜ Xuewei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. School of Metallurgical and Power Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: Non-metallic element O dissolves in the V lattice to form a V-O solid solution. The oxygen removal limit of the solid solution depends on the oxygen activity and temperature, but currently, there are few studies on the thermodynamic properties of the V-O solid solution. In this paper, based on the Sieverts' law as the calculation criterion, the thermodynamic data of the V-O system was collected, and the oxygen potential of the solid solution VO_x with different oxygen contents was calculated. At the same time, the thermodynamic model was imported into Factsage and a custom database was established to assist in calculating the phase transition and equilibrium composition of vanadium prepared by the metal thermal reduction method, and to clarify the limit deoxidation ability of reducing agents such as Ca, Mg, and Al. The results show that by reasonably controlling the addition amount of Al and the reaction temperature, the oxygen content in the prepared metallic vanadium can theoretically be reduced to approximately 0.1 wt%-0.5 wt%. When Mg is used as the reducing agent, the metallic vanadium product with an oxygen content of 0.01 wt%-0.1 wt% can be theoretically prepared. The reduction ability of Ca is more excellent, and the oxygen content in the prepared metallic vanadium product is < 0.01 wt%. Increasing the addition amount of C, increasing the reaction temperature, and reducing P_{CO} can

收稿日期: 2024-09-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52304345); 中央高校基本科研业务费(2024CDJXY003)。

作者简介: 钟大鹏, 1993 年出生, 男, 重庆奉节人, 博士, 长期从事冶金物化方面的基础研究工作, E-mail: Zhongdapeng-qu@163.com。

theoretically prepare metallic vanadium products with an oxygen content lower than 0.1 wt%.

Key words: V-O solid solution, oxygen potential, metal thermal reduction, metallic vanadium, deoxidation limit

0 引言

钒是重要的有色金属, 钒基合金具有对快中子的俘获面积小、抗液体金属钠的腐蚀以及具有良好的高温蠕变强度等优势, 主要被应用于钢铁、航空航天以及核工业等领域^[1-3]。尤其是以钒⁵¹V为核心材料的中子辐射传感器^[4-6]是保证核电站安全运行的重要工具, 其纯度及结构对传感器性能影响显著, 目前仍需从国外进口。

金属钒属于稀有高熔点活泼金属, 与非金属元素有较强的亲和力^[7-9], 易形成具有稳定结构的固溶体, 遂其高纯金属制备困难^[10-12]。目前, 火法制备金属钒^[13-14]的主要方法有金属热还原法(以 Al、Mg、Ca 等活泼金属为主)和真空碳热还原法。铝热还原法^[15-16]是目前应用最广泛的制备金属钒的技术, 首先使用过量铝制备钒铝中间合金, 而后通过 EB 熔炼可制备出 99.9% 的金属钒铸锭^[17-18]。但其成本较高, 铝热反应会消耗大量金属还原剂, 且产生大量渣, 渣金分离时带走约 5% 金属^[19]。镁热还原法以反应物不同主要分为镁热还原钒氯化物和镁热还原钒氧化物。镁热还原钒氯化物以 Kroll 法^[20-21]为依据, 使用 VCl_4 为原料, 工艺整体复杂且投资成本高, 对原料中的氧含量有较高要求; 镁热还原钒氧化物时, 由于副产物 MgO 堆积在反应界面形成致密氧化层, 其包裹效应已成为镁热法制备金属钒的主要瓶颈之一, 最终造成反应效率低、金属钒难生成等问题^[22-24]。钙热还原法^[25]产品大多为块状、珠状或钒铸锭, 纯度约 99.6%; WANG 等^[26]在真空下进行钙热还原, 经过脱氢处理, 可得到氧含量 $\leq 1.5 \times 10^{-3}$ 的金属钒粉。真空碳热还原法^[27]则是将 V_2O_3 和 VC 按照 C/O 摩尔比 1:1 进行配置, 经过多次真空熔炼焙烧, 制备出 O 含量低于 1×10^{-3} 且具有延展性的金属钒, 但此法成本同样较高、能耗极大、操作复杂, 对钒氧化物纯度要求高。

综上, 现有工艺通过选择不同的金属还原剂在一定条件下可制备出一定纯度的金属钒, 但金属钒制备机理尚不明确, 钒中氧的扩散行为有待深究, 同时 V-O 固溶体的氧脱除极限取决于氧的活度和温度^[28-29], 目前对 V-O 固溶体热力学性质研究较少, 氧元素熔解进入钒晶格形成固溶体的基础热力学数据并不明确, 严重阻碍了高纯金属钒的规模化生产。

换言之, V-O 固溶体氧势的确定有助于明确各金属通过热还原制备金属钒的极限氧含量, 从而选择合适的金属还原剂。KIM^[30]收集整理了 V-O 固溶体的 p - C - T 热力学数据, 其中包含 V-O 原子比从 0 到 1, 即纯钒到 VO 的数据, 并在以前的研究中初步计算了 V-O 固溶体氧势^[31]。在此基础上, 笔者优化了 V-O 固溶体热力学模型, 分析热力学参数随温度变化的规律, 明确 V-O 固溶体中的平衡氧势变化规律, 计算得出金属热还原制备金属钒的极限氧含量, 为合理选择制备高纯金属钒工艺提供了理论支持。

1 热力学模型基础

1.1 Sieverts 定律

Sieverts 定律主要用于描述气体在金属中的溶解行为, 即气体分子与金属原子之间的相互作用。当气体分子撞击金属表面时, 一部分气体分子会被吸附并逐渐扩散进入金属内部。气体分压越大, 意味着单位时间内撞击金属表面的气体分子数量越多, 从而增加了溶解的可能性。

Sieverts 定律表明, 在给定的温度下, 某种气体在金属中的溶解度与该气体分压的平方根成正比。在熔体中, 气体的平衡溶解度可由 Sieverts 定律获取^[32-36], 相应的平衡反应 $1/2\text{X}_2(\text{g})=\text{X}_{\text{diss}}$ ($\text{X}=\text{H}$ 或 O) 产生以下质量作用定律:

$$C_{\text{X}} = K_{\text{X}} \cdot P_{\text{X}_2}^{0.5} \quad (\text{X} = \text{H or O}) \quad (1)$$

式中 C_{X} ——气体在金属熔体里的平衡溶解度;

P_{X_2} ——平衡气压;

K_{X} ——Sieverts 常数。

WANG^[36]和 LUPIS^[37]认为合适的浓度单位是气体与金属的原子比。从物理本质的角度来看, 原子比能够精准地反映出气体原子与金属原子在微观层面上的相对数量关系。原子比直接与金属的晶体结构和晶格参数相关联, 使得模型能够更真实地反映气体在金属晶格中的溶解和扩散行为。因此, 文中将气体-金属原子比作为合适的浓度单位。

1.2 积分准则

钒氧固溶体 VO_c 的生成可表示为气体的熔解反应, 如式(2)所示。



其积分吉布斯生成能与整个 O/V 范围内氧的相对

偏摩尔自由能 $[\Delta G(\text{O}_2)=RT \ln p]$ 有关, 如式(3)。

$$\Delta G_f^0(\text{VO}_C) = \frac{RT}{2} \int_0^C \ln p dC' \quad (3)$$

式中 T ——温度, K;

p ——氧在温度 T 下固溶体 VO_C 中平衡氧分压, atm(0.1 MPa);

R ——摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K);

C ——O/V 原子比。

在该体系中, p 可表示为 T 和 C 的函数, 它们的关系(p - C - T)由试验测试获得。纯钒作为积分吉布斯生成能的标准态, 1 atm O_2 作为式(3)中相对偏摩尔能的参考标准态。

2 结果与讨论

非金属元素 O 溶解在 V 晶格中形成固溶体, 此时 O/V 比并非严格遵循化学计量, 具有广泛的非均匀性范围。因此, V-O 体系热力学并不能通过常规手段获得。现有金属钒制备工艺中, 对 V-O 固溶体热力学研究缺乏。V-O 固溶体氧势的确定有助于明确各金属通过热还原制备金属钒的极限氧含量, 为金属钒制备提供有力的理论支撑, 便于选定合适的还原剂。本章通过建立热力学模型, 收集整理固溶体的 p - C - T 热力学数据, 计算不同条件下固溶体 VO_C 的标准生成吉布斯自由能, 明确 Ca、Mg、Al 等还原剂的极限脱氧能力。同时将热力学数据导入 Factsage, 并建立自定义数据库, 以辅助计算金属热还原过程中的平衡相组成, 对比各还原剂在金属钒制备过程中的差异, 以选出最具有潜力和经济价值的方案。

2.1 V-O 固溶体氧势计算

KIM^[30] 收集整理了 V-O 固溶体的 p - C - T 热力学数据, 其中包含 V-O 原子比从 0 到 1, 即纯钒到 VO 的数据。 p - C - T 关系如图 1 所示, 在以前的研究中^[31] 获得了下列方程式, 即 p 关于 C 和 T 的函数表达式:

$$\ln p_\alpha = 20.48 + 2 \ln \frac{y}{C_{\alpha/(\alpha+\beta)}} - \frac{11.62 \times 10^4}{T} \quad (4)$$

$$\ln p_{\alpha+\beta} = 20.48 - \frac{11.62 \times 10^4}{T} \quad (5)$$

$$\ln p_\beta = 9.32 + 46.08y + 2 \ln \frac{y}{3-y} - \frac{10.06 \times 10^4}{T} \quad (6)$$

$$\ln p_{\beta+\gamma} = 21.88 - \frac{10.15 \times 10^4}{T} \quad (7)$$

$$\ln p_\gamma = 21.96 + 8.15y + 2 \ln \frac{y}{3-y} - \frac{11.18 \times 10^4}{T} \quad (8)$$

$$\ln p_{\gamma+\delta} = 22.46 - \frac{10.17 \times 10^4}{T} \quad (9)$$

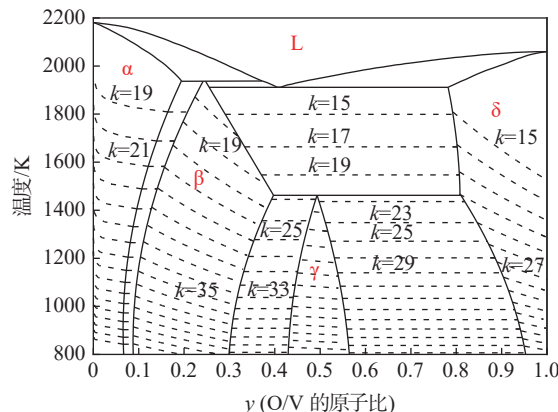
$$\ln p_{\beta+\delta} = 21.99 - \frac{10.17 \times 10^4}{T} \quad (10)$$

$$\ln p_\delta = -11.74 + 53.05y + 2 \ln \frac{y}{3-y} - \frac{11.36 \times 10^4}{T} \quad (11)$$

式中 p ——V-O 固溶体的平衡氧压, atm(0.1 MPa);

y ——O/V 的原子比;

$C_{\alpha/(\alpha+\beta)}$ —— α 和 $\alpha+\beta$ 之间的相界组成。



氧等压线由压力中的指数 k 表示 $p=10^{-k}$ atm

图 1 V-O 相图^[30]

Fig. 1 Phase diagram of the V-O system^[30]

将式(11)带入式(3)中, 计算出不同氧含量和温度下固溶体 VO_y 的标准生成吉布斯自由能, 以此推导出金属氧化物和 V-O 固溶体的氧势数据, 如图 2 所示。可见, VO_y 的氧势随着温度升高有所升高, 表明其在相对较高温度下稳定性有所下降。不仅如此, 随着氧含量降低, 观测到氧势受温度影响明显减弱(斜率明显减小), 这意味着对于低氧含量的固溶体 VO_y , 即使在较高温度下依旧表现出相当的稳定性。通过对比, 受氧含量和温度影响, V-O 表现出比 SiO_2 、 Al_2O_3 或 MgO 更高的稳定性。换言之, 热力学认为, 还原剂 Si、Al 或 Mg 能将金属钒中的氧脱除到一定的极限。具体而言, SiO_2 稳定性较 V_4O 差, 因而标态下 Si 难以将 V 中 O 降低至 7.27% 以下; Al 的还原性优于 Si, 在 800 °C 和 1 050 °C 时可将 V 中 O 分别降低至 0.01% 和 0.1%; Mg 表现出更出色的还原性能, 在温度低于 1 100 °C 时, 其脱氧化极限不高于 0.01%。因此, 通过对比不同 O 含量、温度下 V-O 固溶体和其他金属氧化物氧势, 可以获得金属热还原制备钒的极限氧含量。

2.2 V-O 体系热力学数据库建立

现有火法制备金属钒主要包括钙热、铝热、真空碳热还原法等, 虽然上述方法均可有效地制备出金属钒, 但对应制备金属钒的极限氧含量尚未明确。

通过章节 2.1 可计算出不同 y (O/V 原子比)和温度下固溶体的氧势, 具有代表性 V-O 固溶体的标准生成吉布斯自由能在以前的研究中^[31] 给出, 现对其进行了重新拟合及修正, 列于表 1。在 Factsage 的 Compound 模块中, 将表 1 中数据导入并建立一个自用化合物数据库, 以辅助计算金属热还原法以及真空碳热还原过程的平衡相组成及变化规律。此外, 由于 Compound 模块中输入的原子上限为 255, 因而仅有氧含量超过 0.12%(V₂₅₅O)的 V-O 固溶体被记入数据库, 各金属极限脱氧量以氧势计算结果为准。

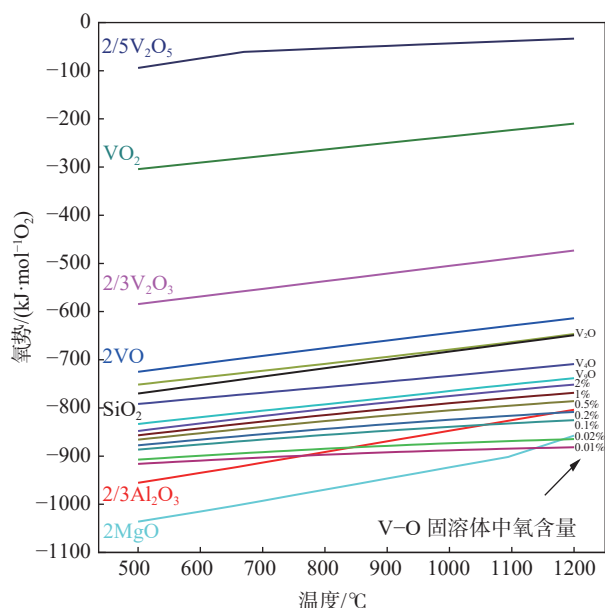


图 2 MgO、Al₂O₃、SiO₂、V₂O₅、V₂O₃、VO 以及 V-O 固溶体在不同温度下的氧势

Fig. 2 The oxygen potential of MgO, Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, V₂O₃, VO and V-O solid solution with temperature

表 1 基于生成 1 mol VO_y 的标准生成吉布斯自由能
Table 1 The standard Gibbs free energy of formation of VO_y with temperature (based on formation of 1 mol VO_y)

V-O固溶体	氧含量/%	$\Delta G_f^\theta(\text{VO}_y)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = a + b(T/K) + c(T/K)\ln(T/K) + \sigma/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
		A	b	c	σ
V ₂ O	13.56	-425.055 2	0.016 0	0.007 2	$\pm 0.383 3$
V ₄ O	7.27	-433.694 7	0.002 7	0.007 0	$\pm 0.220 9$
V ₉ O	3.37	-466.901 9	0.053 1	0.001 8	$\pm 0.539 3$
V ₂₀ O	1.50	-518.693 5	0.380 8	-0.039 2	$\pm 0.240 0$
V ₃₁ O	1.00	-518.693 5	0.377 1	-0.039 2	$\pm 0.283 6$
V ₆₂ O	0.50	-518.693 5	0.371 4	-0.039 2	$\pm 0.235 0$
V ₁₅₇ O	0.20	-518.693 5	0.363 6	-0.039 2	$\pm 0.293 3$
V ₂₅₅ O	0.12	-518.693 5	0.359 6	-0.039 2	$\pm 0.268 2$
V ₃₁₃ O	0.10	-518.693 5	0.357 9	-0.039 2	$\pm 0.162 3$
V ₆₂₇ O	0.05	-518.693 5	0.352 1	-0.039 2	$\pm 0.162 3$
V ₁₅₆₈ O	0.02	-518.693 5	0.344 5	-0.039 2	$\pm 0.162 3$
V ₃₁₆₇ O	0.01	-518.693 5	0.338 7	-0.039 2	$\pm 0.162 3$

2.3 铝热法还原物相平衡

从章节 2.1 的研究可知, 纯 Si、Al 和 Mg 等金

属可以将 V 中的 O 去除到一定的极限。本章节从热力学角度出发, 计算并分析出常见金属作热还原以及真空碳热还原制备金属钒过程热力学行为。

V-O 固溶体与金属铝的反应可表示为式(12), 图 3 展示了其标准吉布斯自由能变化与温度的关系。明显升高温度使标准吉布斯自由能变化值增大, 从负值转变为正值并不断增大。这意味着升温会降低铝热还原的脱氧能力, 表现为在 750 °C 时脱氧极限约 0.01%、840 °C 时约 0.02%、1 050 °C 时约 0.1% 和 1 150 °C 时约 0.2%。

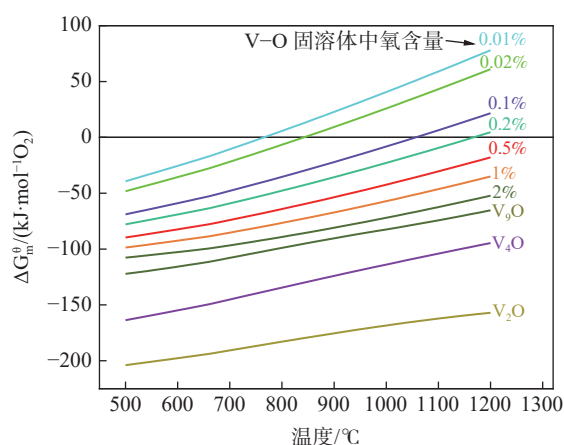


图 3 铝热还原 V-O 固溶体过程标准吉布斯自由能-温度图
Fig. 3 Standard Gibbs free energy change of aluminium reduction of V-O solid solution

FactSage 8.0 用于计算铝热还原过程各物相平衡, 在 Equilib program 中, 设定初始条件为: (1) 反应物: 1 mol V₂O₃ 和作为变量的铝加入量; (2) 反应气氛: 惰性气氛; (3) 系统压力: 一个标准大气压。在上述条件下, 分别对 800 °C 和 1 200 °C 下反应过程中相转变及平衡量进行了计算, 平衡结果如图 4 所示。可见, Al 作为还原剂, 随着其不断加入, 高价钒 (V₂O₃) 逐渐被还原为低价钒, 从 V₂O₃ (s) 到 VO (s)、V₂O (s)、V₄O (s)、V₉O (s) 等。随着铝加入至过量 (2 mol) 后, 系统的还原产物在不同温度下有所不同, 在 800 °C 和 1 200 °C 时分别为 V (s) 和 V₂₅₅O (s)。因此, 标准吉布斯自由能变化量及平衡计算结果均表明, 在铝热还原过程中合理控制 Al 加入量和反应温度所制备出的金属钒理论上氧含量可降至约 0.1% ~ 0.5%。然而, 从 V-Al 相图中发现, 二者易生成合金且无限互溶, 因而需要严格控制 Al 用量。此外, 铝热还原过程产生的大量副产物 Al₂O₃ 需通过造渣方式去除, 这不可避免造成钒损。

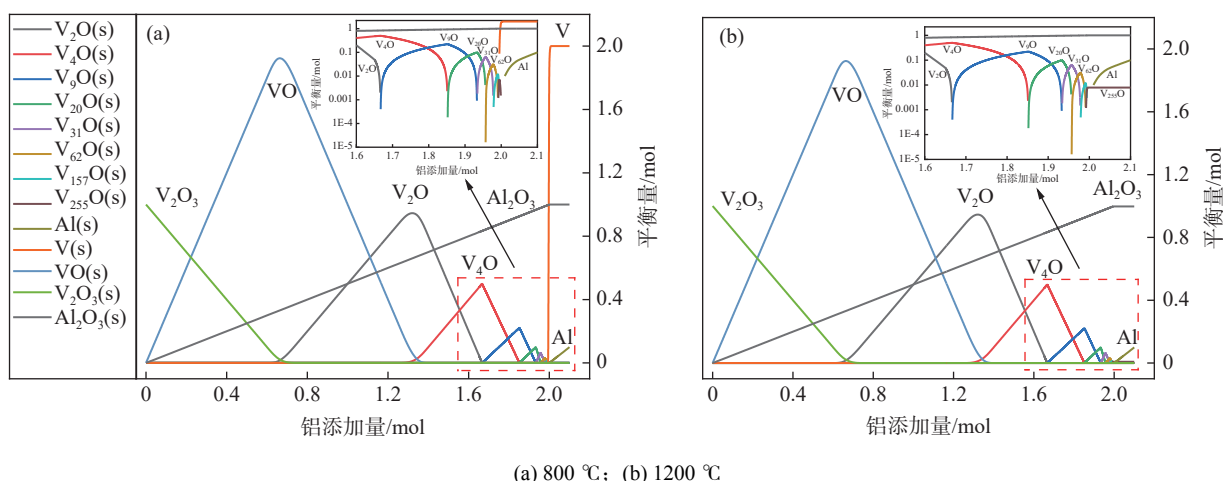


图 4 不同温度和铝添加量下反应产物的平衡相组成
Fig. 4 Equilibrium amounts of species in roasted products as a function of temperature and Al addition

对于实际生产中的可操作性和控制难度进行分析,通过调整铝的添加量、反应温度和反应时间等参数,可以在一定程度上影响氧含量的降低。然而,铝的添加量需要精确控制,否则可能会引入新的杂质或影响反应效率;反应温度的控制要求较高,因为温度的微小变化可能会显著影响反应进程和产物质量,确保反应过程中的均匀受热也是一个挑战。因此,虽然铝具有较强的还原能力,但其更适用于制备钒铝合金或其他含钒合金。

2.4 镁热法还原物相平衡

镁与 V-O 固溶体的反应可用方程(13)表示,其标准吉布斯自由能变化与温度的关系如图 5 所示。可见标准吉布斯自由能变化值随着温度增加而增加,由负转正并不断增大。换言之,提升温度会削弱金属镁的脱氧性能,以致其在 1 140 °C 使钒中 O 脱至约 0.01%、1 180 °C 脱至约 0.02%。

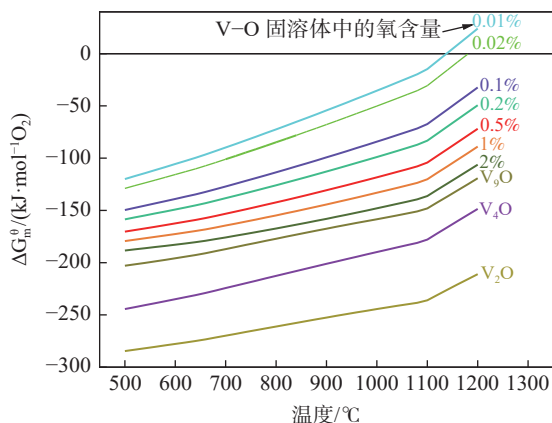


图 5 镁热还原 V-O 固溶体过程标准吉布斯自由能-温度图
Fig. 5 Standard Gibbs free energy change of magnesium reduction of V-O solid solution

FactSage 8.0 用于计算镁热还原过程各物相平衡,在 Equilib program 中,除去作为变量的镁加入量,其余初始条件与铝热法保持一致,分别在 800 °C 和 1 200 °C 时对反应过程中相转变及平衡量进行计算,平衡结果如图 6 所示。结果表明,以 Mg 为还原剂,高价钒(V_2O_3)逐渐被还原为低价钒,即从 V_2O_3 (s) 还原至 VO (s)、 V_2O (s)、 V_4O (s)、 V_9O (s) 等;随着镁加入至过量(3 mol),无论是 800 °C 还是 1 200 °C,钒的最终物相均为 V (s)。由此可见,标准吉布斯自由能及平衡计算结果均表明,通过调控 Mg 加入量和反应温度,镁热还原将制备出金属钒产品中氧含量降至 0.01% ~ 0.1%。此外,由于 Mg 熔点低(651 °C),且其蒸气压随着温度增加大幅提高(在 1 000 °C 时蒸气压约 60 kPa),因而需要在密闭或高压体系下反应以避免挥发,故而镁热法理论温度应控制在低于 1 000 °C,此时热力学认为可制备出氧含量低于 0.01% 的金属钒,结合保持优良的动力学条件,理论还原温度建议为 800 ~ 1 000 °C。

此方法中改变镁的用量和反应条件具有一定的可操作性。但镁的活性较高,操作过程中需要特别注意安全。反应过程中产生的热量会迅速释放,对反应容器和冷却系统的要求较高,精确控制镁的用量以达到最佳的脱氧效果也有一定难度。

2.5 钙热法还原物相平衡

钙与 V-O 固溶体的反应可用方程(14)表示,其标准吉布斯自由能变化与温度的关系如图 7 所示。可见,即使提升温度会使其标准吉布斯自由能变化值快速增加,但在 500 ~ 1 200 °C 区间内仍然保持负值,这表明金属钙的还原能力极强,在 500 ~ 1 200 °C 区间内其作为还原剂理论上可轻易将钒中氧脱除至低于 0.01%。

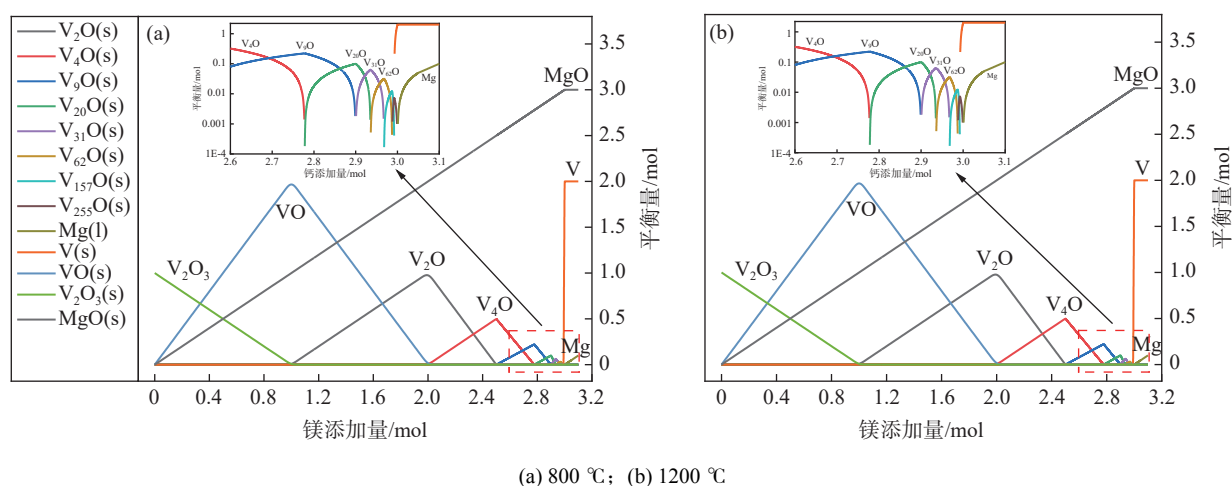
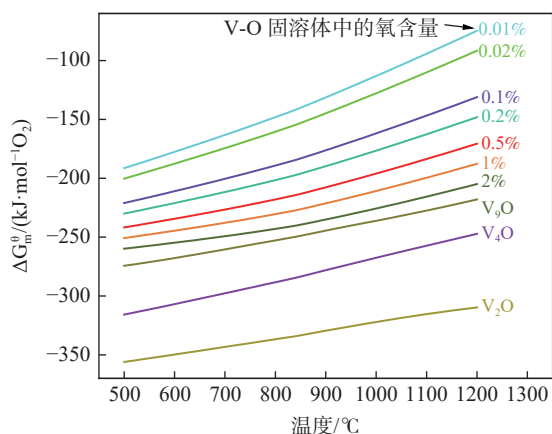


图 6 不同温度和镁添加量下反应产物的平衡相组成

Fig. 6 Equilibrium amounts of species in roasted products as a function of temperature and Mg addition

图 7 钙热还原 V-O 固溶体过程标准吉布斯自由能-温度图
Fig. 7 Standard Gibbs free energy change of calcium thermal reduction of V-O solid solution

FactSage 8.0 用于计算钙热还原过程各物相平衡, 在 Equilib program 中, 除去作为变量的钙加入

量, 其余初始条件与铝热法保持一致, 分别在 800 °C 和 1 200 °C 时对反应过程中相转变及平衡量进行计算, 平衡结果如图 8 所示。结果表明, 以 Ca 为还原剂, 高价钒 (V_2O_3) 逐渐被还原为低价钒, 即从 V_2O_3 (s) 还原至 VO (s)、 V_2O (s)、 V_4O (s)、 V_9O (s) 等; 随着钙加入至过量 (3 mol), 无论是 800 °C 还是 1 200 °C 钒的最终物相均为 V (s)。由此可见, 标准吉布斯自由能及平衡计算结果均表明, 钙热法可将制备出金属钒产品中氧含量降至低于 0.01%。可见, 金属钙具有还原能力极强、沸点较高 (1 484 °C)、不易挥发等优势, 理论上是制备金属钒的优秀还原剂。然而, 钙成本较高, 价格在同摩尔下是 Mg 的 3 倍有余, 且其过于活泼, 与水接触发生爆炸反应, 且易吸收空气中 CO_2 而生成 CaCO_3 , 给运输和储存带来挑战。因此, 金属钙适用于极低氧的金属钒的制备或粗钒的提炼, 反应温度建议控制在 900 ~ 1 300 °C。

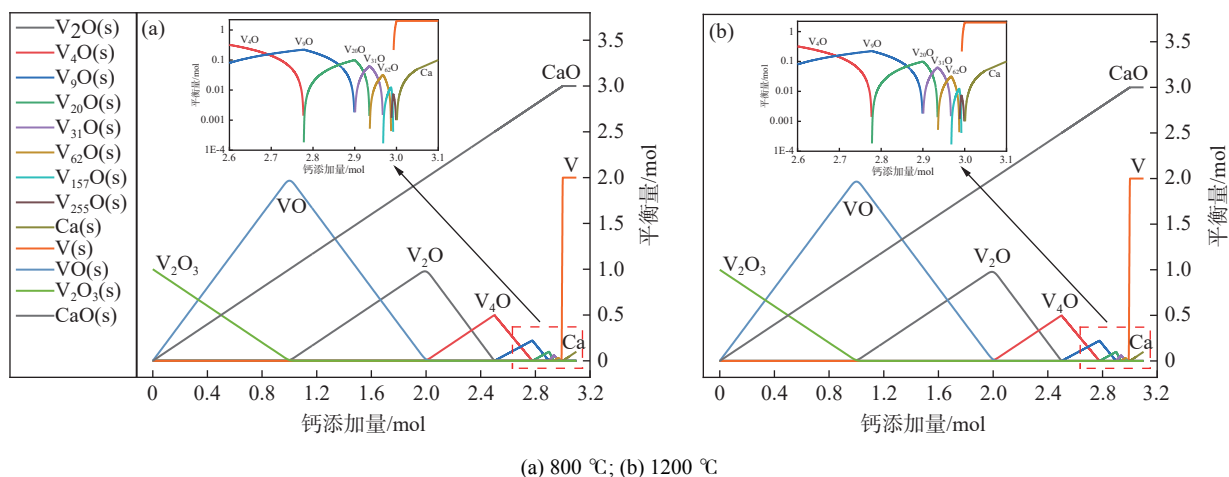


图 8 不同温度和钙添加量下反应产物的平衡相组成

Fig. 8 Equilibrium amounts of species in roasted products as a function of temperature and Ca addition

从可操作性分析,调整钙的投入量和反应环境相对可行。但钙的活泼性使得其储存和使用需要严格的条件,反应过程中对气氛的控制较为关键,以防止钙的氧化和产物的再次氧化,即控制难度较大。

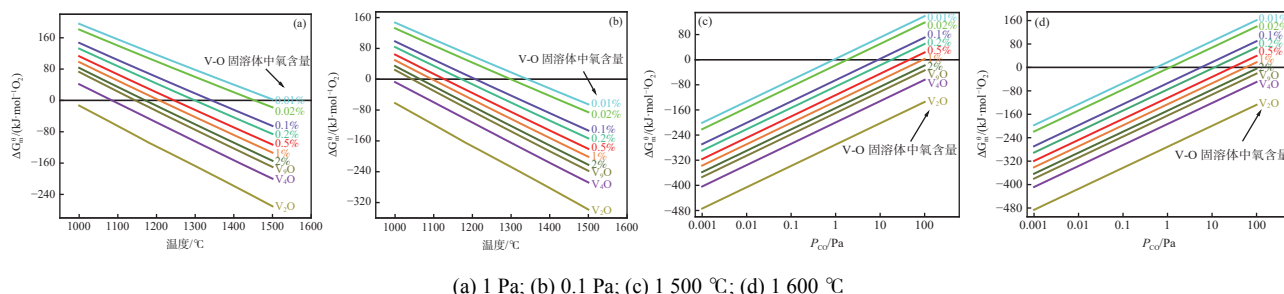


图9 真空碳热还原 V-O 固溶体过程标准吉布斯自由能变化

Fig. 9 Standard Gibbs free energy change of vacuum carbothermal reduction of V-O solid solution



结果表明,反应的标准吉布斯自由能变化值随温度提升而不断降低,进而由正转负,这说明温度的提升有助于脱氧反应。具体来说,真空碳热还原可制备出不同品级的固溶体或金属钒。例如,当 P_{CO} 为 1 Pa 时,约 1 085 °C 可制得 V_4O 、1 145 °C 制得 V_3O 、1 170 °C 制得金属钒中氧脱至约 2%、1 205 °C 脱氧至约 1%、1 245 °C 脱氧至约 0.5%、1 300 °C 脱氧至约 0.2%、1 340 °C 脱氧至约 0.1%、1 455 °C 脱氧至约 0.02%;进一步降低 P_{CO} 至 0.1 Pa, 1 065 °C 制得金属钒中氧脱至约 2%、1 095 °C 脱氧至约 1%、1 125 °C 脱氧至约 0.5%、1 170 °C 脱氧至约 0.2%、1 210 °C 脱氧至约 0.1%、1 300 °C 脱氧至约 0.02%、1 340 °C 脱氧至约 0.01%。与此相反,反应 (15) 的标准吉布斯自由能变化值随着 P_{CO} 的增加不断增加,证明体系压力增大不利于金属钒的脱氧。反应温度位于 1 500 °C 时,当 P_{CO} 为 100 Pa 将制备出金属钒中氧含量脱除至约 1%、50 Pa 脱氧至约 0.5%、20 Pa 脱氧至约 0.2%、9 Pa 脱氧至约 0.1%、1.7 Pa 脱氧至约 0.02%、0.8 Pa 脱氧至约 0.01%;提升温度至 1 600 °C 时,临界压力均大幅减少(约 1 500 °C 的 60%~70%)。

FactSage 8.0 用于计算真空碳热还原过程各物相平衡。需要明确的是,由于 C 添加过量易形成 V-C 合金,过量 C 可通过后续熔炼工序去除,因而本计算不考虑 V-C 合金相参与反应。首先研究 C 加入量对反应物相平衡的影响,在 Equilib program 中,设定初始条件为:①反应物:1 mol V_2O_3 和作为变量的碳加入量;②反应温度:1 500 °C;③系统压力:

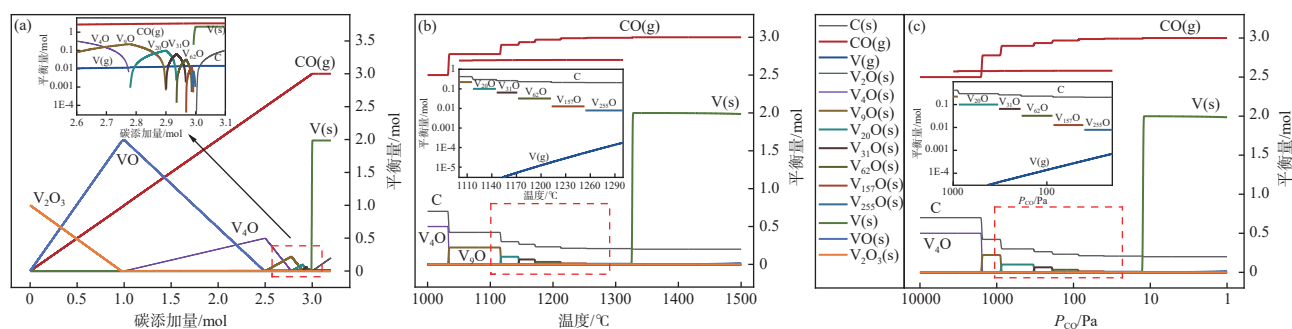
2.6 真空碳热还原工艺物相平衡

碳与 V-O 固溶体的反应可用方程(15)表示,其标准吉布斯自由能变化与温度及 P_{CO} 的关系如图 9 所示。

1 Pa。平衡结果如图 10(a)所示,在设定环境中,存在气相 C (g)、CO (g) 和 V (g) 以及固相 V_2O (s)、 V_4O (s)、V (s) 等。结果表明,高价钒(V_2O_3)逐渐被还原为低价钒,即从 V_2O_3 (s) 还原至 VO (s)、 V_2O (s)、 V_4O (s)、 V_3O (s) 等;随着碳加入至过量(3 mol),钒的最终物相为 V (s)。随后研究了反应温度的影响,设定 3.2 mol C 作为反应前体,其余初始条件不变,计算 1 000~1 500 °C 下真空碳热还原的平衡物相组成,结果如图 10(b)所示。明显看出,当温度相对较低时(1 000~1 030 °C), V_2O_3 (s) 被还原至 V_4O (s);提升至约 1 030 °C, V_3O (s) 生成;进一步提升至约 1 120 °C, V_2O (s) 生成;继续提升温度,固溶体脱氧效应愈发明显,在约 1 330 °C 被完全还原至 V (s)。最后研究了体系压力的影响,计算 1 500 °C 时不同 P_{CO} 下反应的各物相平衡,结果如图 10(c) 所示。可见,随着 P_{CO} 从 10 000 Pa 降至 1 600 Pa,固溶体被还原至 V_3O (s);进一步降低 P_{CO} 至 900 Pa, V_2O (s) 生成;继续降低 P_{CO} ,固溶体中氧不断被脱除,进而在 12 Pa 左右被完全还原为 V (s)。

综上,标准吉布斯自由能及平衡计算结果均表明,通过增加 C 添加量、提升反应温度、降低 P_{CO} 均可将制备出金属钒产品中氧含量降低,平衡计算建议 C 添加量应超过 3 mol、反应温度应控制在 1 350~1 550 °C、系统压力应控制在 10^{-1} ~ 10^1 Pa。

真空碳热还原工艺中控制真空度、碳的添加量和反应温度在技术上是可行的。然而,维持稳定的高真空环境需要高性能的真空设备和严格的密封措施,这增加了设备成本和操作复杂性。同时,碳的添加量也需精准控制,否则可能导致碳残留或脱氧不足。



(a) C 添加量的影响, 温度 1 500 °C, CO 分压 1 Pa; (b) 温度的影响, C 添加量 3.2 mol, CO 分压 1 Pa;

(c) CO 分压的影响, C 添加量 3.2 mol, 温度 1 500 °C

图 10 不同条件下反应产物的平衡相组成

Fig. 10 Equilibrium amounts of species in roasted products as a function of C amount, temperature and CO partial pressure

3 结论

依据 Sieverts 定律为准则, 计算了不同温度和氧含量下固溶体 VO_x 的氧势, 构建了 V-O 热力学模型, 明确了 Ca、Mg、Al 等金属还原剂的极限脱氧能力, 为金属钒制备工艺选择合适的金属还原剂提供了依据。主要结论如下:

1) 通过收集 V-O 体系热力学数据, 计算得出了不同氧含量和温度下固溶体 VO_x 的标准生成吉布斯自由能, 以此为依据, 计算获得了不同氧含量下固溶体 VO_x 的氧势。

2) 铝热还原过程制备金属钒中, 在 750 °C 时脱氧极限约 0.01%、840 °C 时约 0.02%、1 050 °C 时约 0.1% 和 1 150 °C 时约 0.2%, 合理控制 Al 加入量

和反应温度, 所制备出金属钒理论上氧含量可降至约 0.1% ~ 0.5%。Mg 作为还原剂时, 在 1 140 °C 使钒中 O 脱至约 0.01%、1 180 °C 脱至约 0.02%, 理论上可制备出氧含量 0.01% ~ 0.1% 的金属钒产品。钙作为还原剂, 在 500 ~ 1 200 °C 下将制备出金属钒产品中氧含量降至低于 0.01%。

3) 真空碳热还原过程中, 当 P_{CO} 为 1 Pa 时, 1 300 °C 制得金属钒中氧脱至约 0.2%、1 340 °C 脱氧至约 0.1%; 进一步降低 P_{CO} 至 0.1 Pa, 1 300 °C 制得金属钒中氧脱至约 0.02%、1 340 °C 脱氧至约 0.01%。增加 C 添加量、提升反应温度、降低 P_{CO} 均可将制备出金属钒产品中氧含量降低, 理论上可制备出氧含量低于 0.1% 的金属钒。

参考文献

- [1] LI L, SONG B, CHENG J, *et al.* Effects of vanadium precipitates on hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking resistance in X80 pipeline steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(36): 17353-17363.
- [2] ZHANG Y, BAO S, LIU T, *et al.* The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(1): 116-124.
- [3] ZHENG Q, XING F, LI X, *et al.* Flow field design and optimization based on the mass transport polarization regulation in a flow-through type vanadium flow battery[J]. Journal of power sources, 2016, 324: 402-411.
- [4] ZHOU Y, CAO L, WANG L, *et al.* Monte Carlo analyses and experimental investigation of the vanadium self-powered neutron detector in 60Co source and research pulsed reactor[J]. Nuclear instruments & methods in physics research. Section A, Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment, 2023, 1056: 168704.
- [5] PENG X, LI Q, WANG K. Dynamic compensation of vanadium self powered neutron detectors based on Luenberger form filter[J]. Progress in nuclear energy (New series), 2015, 78: 190-195.
- [6] KHOSHVAL F, PARK M, SHIN H C, *et al.* Vanadium, rhodium, silver and cobalt self-powered neutron detector calculations by RAST-K v2.0[J]. Annals of nuclear energy, 2018, 111: 644-659.
- [7] KILINÇ B, KOCAMAN E, ŞEN Ş, *et al.* Effect of vanadium content on the microstructure and wear behavior of $\text{Fe}_{(13-x)}\text{V}_x\text{B}_7$ ($x=0-5$) based hard surface alloy layers[J]. Materials characterization, 2021, 179: 111324.
- [8] RAAHGINI C, VERDI D. Abrasive wear performance of laser clad Inconel 625 based metal matrix composites: Effect of the vanadium carbide reinforcement phase content[J]. Surface & coatings technology, 2022, 429: 127975.
- [9] CHENG Y, GONG J, CAO B, *et al.* Ultrafine VN nanodots induced generation of abundant cobalt single-atom active sites on nitrogen-doped carbon nanotube for efficient hydrogen evolution[J]. Journal of energy chemistry, 2022, 68: 646-657.
- [10] HUBER', JANKOVSKÝ O, SEDMIDUBSKÝ D, *et al.* Synthesis, structure, thermal, transport and magnetic properties of VN

- ceramics[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(16): 18779-18784.
- [11] XU L, WANG F, ZHOU Y, *et al.* Fabrication and wear property of in-situ micro-nano dual-scale vanadium carbide ceramics strengthened wear-resistant composite layers[J]. *Ceramics international*, 2021, 47(1): 953-964.
- [12] SAEIDI S S, VASEGHI B, REZAEI G, *et al.* Magnetic, optical and phase transformation properties of Fe and Co doped $\text{VO}_2(\text{A})$ nanobelts[J]. *Journal of solid state chemistry*, 2022, 306: 122729.
- [13] WANG S, GUO Y, ZHENG F, *et al.* Behavior of vanadium during reduction and smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(6): 1687-1696.
- [14] SILIN I, HAHN K, GÜRSEL D, *et al.* Mineral Processing and Metallurgical Treatment of Lead Vanadate Ores[J]. *Minerals (Basel)*, 2020, 10(2): 197.
- [15] KONG Y, CHEN J, LI B, *et al.* Mechanistic insight into the influence of Al_2O_3 concentration on the electro-reduction of V_2O_5 to vanadium in molten Na_3AlF_6 [J]. *Electrochimica acta*, 2019, 295: 452-460.
- [16] KONG Y, LI B, CHEN J, *et al.* Electrochemical reduction of vanadium sesquioxide in low-temperature molten fluoride salts[J]. *Electrochimica acta*, 2020, 342: 136081.
- [17] LI J B, MA Z L. Application and preparation method of metal vanadium[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2019, 48(6): 33-38.
(李建兵, 马治龙. 金属钒的用途及其制备方法[J]. 云南冶金, 2019, 48(6): 33-38.)
- [18] LU W L, ZHANG Y, SUN P, *et al.* A review on the approaches to the production of vanadium metal[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(10): 1117-1131.
(卢伟亮, 张盈, 孙沛, 等. 金属钒的制备方法综述[J]. 过程工程学报, 2021, 21(10): 1117-1131.)
- [19] LINDVALL M, GRAN J, SICHEN D. Determination of the vanadium solubility in the Al_2O_3 -CaO(25mass%)- SiO_2 system[J]. *Calphad*, 2014, 47: 50-55.
- [20] GAO F, NIE Z, YANG D, *et al.* Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China[J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 174: 771-779.
- [21] XIA Y, LEFLER H D, FANG Z Z, *et al.* Chapter 17-Energy consumption of the Kroll and HAMR processes for titanium production[M]//Fang Z Z, Froes F H, Zhang Y. *Extractive Metallurgy of Titanium*. Elsevier, 2020: 389-410.
- [22] LEE D W L H S Y. Synthesis of vanadium powder by magnesiothermic reduction[J]. *Adv Mater Res*, 2014, 1025-6: 509-514.
- [23] MIYAUCHI A, OKABE T H. Production of metallic vanadium by preform reduction process[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(6): 1102-1108.
- [24] INAZU N, SUZUKI E, FUJII S, *et al.* A facile formation of vanadium(0) by the reduction of vanadium pentoxide pelletized with magnesium oxide enabled by microwave irradiation[J]. *Chemistry Select (Weinheim)*, 2020, 5(10): 2949-2953.
- [25] WU C L, WANG B H, CHEN X, *et al.* Preparation of vanadium powder by calcium thermic reduction of calcium vanadate in molten salts[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(6): 52-54.
(吴春亮, 王宝华, 陈兴, 等. 熔盐中钙热还原钒酸钙制备金属钒粉[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2019(6): 52-54.)
- [26] WANG F, XU B, WAN H, *et al.* Preparation of vanadium powders by calcium vapor reduction of V_2O_5 under vacuum[J]. *Vacuum*, 2020, 173: 109133.
- [27] R K. On the Carbonthermic reduction of vanadium metal and vanadium alloys[J]. *Metall*, 1967, 21: 19-22.
- [28] YANG Y, MAO H, SELLEBY M. Thermodynamic assessment of the V-O system[J]. *Calphad*, 2015, 51: 144-160.
- [29] PEI G, XIANG J, ZHONG D, *et al.* A clean process of preparing VO as LIBs anode materials via the reduction of V_2O_5 powder in a H_2 atmosphere: Thermodynamic assessment, isothermal kinetic analysis, and electrochemistry performance evaluation-Science Direct[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 845: 156305.
- [30] KIM Y S. V-O thermochemistry from the pure metal to the monoxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 312(1): 86-93.
- [31] ZHONG D P, PEI G S, XIANG J Y, *et al.* Thermodynamic behavior of dissolved oxygen and hydrogen in pure vanadium[J]. *Journal of mining and metallurgy. Section B, Metallurgy*, 2021, 57(3): 413-419.
- [32] WANG W, OLANDER D R. Thermochemistry of the U-O and Zr-O Systems[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(5): 1242-1248.
- [33] OLANDER D R. Heat effects in zircaloy oxidation by steam[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131(9): 2161-2169.
- [34] WANG W. Partial thermodynamic properties of the Ti-N system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 233(1): 89-95.
- [35] WANG W, OLANDER D R. Computational thermodynamics of the Zr-N system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 224(1): 153-158.
- [36] WANG W. Thermodynamic evaluation of the titanium-hydrogen system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 238(1): 6-12.
- [37] LUPIS C H P. *Chemical thermodynamics of materials*[M]. New York: North-Holland, 1983.