

水冷铜坩埚一步铝热法制取高纯钒铝合金

彭予民¹, 王恒²

(1. 宝钢集团有限公司中央研究院, 上海 200940; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 为了实现低成本制备高纯度钒铝合金的目的, 探讨了应用水冷铜坩埚采用一步铝热法制取高纯钒铝合金的可行性。通过数轮试验, 在原料准备、生产工艺、反应状况以及制备的钒铝合金成分等方面, 与采用常规耐火材料炉一步铝热法制取钒铝合金方法进行比较。结果表明: 水冷铜坩埚一步铝热法具有钒元素收得率高, 反应稳定性好, 制备的钒铝合金混入杂质含量低等特点, 基本满足低成本制备高纯度钒铝合金的要求, 并分析了产生上述结果的原因。

关键词: 高纯钒铝合金; 一步铝热法; 水冷铜坩埚; 收得率

中图分类号: TF841.3, TG146.4 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0025-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.006

“One Step” Aluminothermic Reduction Process for Preparation of High-purity Vanadium-aluminium Master Alloy with Water-cooled Copper Crucible

Peng Yumin¹, Wang Heng²

(1. Central Research Institute, Baosteel Group Corporation, Shanghai 200940, China; 2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to achieve the goal of lowcost production of high-purity V-Al master alloy, the feasibility of employing water-cooled copper crucible to prepare the alloy by “one step” aluminothermic reduction process is probed into. After several rounds of experiments, compared with the traditional refractory furnace in raw material preparation, production process, reaction and chemical compositions of the alloy produced, the water-cooled copper crucible can realize lower impurity content in alloy, higher yield of vanadium and more stable reaction. It can basically meet the requirement of lowcost production. Furthermore, the reasons for those results are discussed in detail.

Key words: high-purity V-Al master alloy, “one step” aluminothermic reduction process, water-cooled copper crucible, yield

0 引言

钒铝合金是制作钛合金^[1]、镍基高温合金^[2]等的元素添加剂, 以及制备金属纯钒^[3-4]的主要原料。目前铝热法生产钒铝合金主要有“一步法”和“两步法”^[5]。

“一步法”制备钒铝合金一般使用耐火材料砌炉, 采用在密闭式反应器内低压反应或者开放式反应器内常压反应方式进行。由于铝热法自身的局限, 反应时夹杂物不但会从原料、点火剂、炉壁耐火材料以及周围气氛等进入反应产物, 而且反应系中比钒容易还原的杂质元素如硅、铁、铝、碳等都被铝

收稿日期: 2013-06-08

作者简介: 彭予民(1968-) 男, 河北肃宁人, 硕士研究生, 主要从事有色金属精炼及冷床炉工艺研究。

还原出来,从而导致“一步法”钒铝合金纯度较低。而“两步法”即分两步制备钒铝合金,第一步使用高纯耐火材料炉通过铝热法制备钒铝粗合金,第二步再用真空感应进行纯化处理,同时加入铝进行成分调整以得到所需成分的钒铝合金。两步法制备的钒铝合金纯度高、成分均匀、质量稳定,但生产成本大幅增加。为解决钒铝合金纯度与生产成本之间的矛盾关系,笔者使用高纯度原料,采用水冷铜坩埚“一步”铝热法进行高纯钒铝合金的制备。

1 试验配料计算及工艺流程

1.1 试验原料

铝热法制备钒铝合金的主要原料为氧化钒和铝。工业上常用的氧化钒有五氧化二钒和三氧化二钒。为促进铝热反应后金属和熔渣分离,防止熔渣夹杂对合金成分的影响,笔者使用反应放热多的五氧化二钒作原料。为降低原料的杂质含量,使用的五氧化二钒经过了三次碱溶解→酸沉淀→清洗的再结晶净化处理。经焙烧及粉碎,制得了平均粒度为 30 μm 的粉状五氧化二钒,成分见表 1。

表 1 五氧化二钒成分
Table 1 The chemical compositions of V₂O₅ %

Fe	Si	C	N	V ₂ O ₅
<0.0010	0.0100	0.0020	0.0025	Balance

铝原料选用了粒度为 2~4 mm 的高纯度铝屑。为减少表面吸附的杂质,对铝屑进行了 500 °C × 4 h 的烘烤处理。处理后铝屑的成分见表 2。

表 2 铝屑成分
Table 2 The chemical compositions of aluminium %

Fe	Si	C	N	Al
<0.0010	<0.0010	<0.0010	<0.0050	Balance

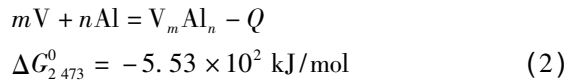
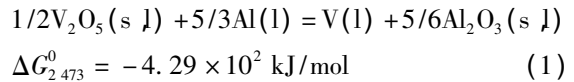
对诱发铝热反应的点火剂中的杂质也进行了分析,成分见表 3。

表 3 点火剂主要成分及使用量
Table 3 The chemical compositions of the igniter and its usage amount

材料	w/%			使用量/g
	Fe	Si	C	
铝粉	0.12	0.004	<0.001	10
镁颗粒	0.003	0.012	<0.001	15
氯酸钾粉	0.001	<0.001	<0.001	5

1.2 配料计算

根据赫斯定律,计算 2 473 K 时由铝还原五氧化二钒时的反应热和反应自由能。



由反应(1)、(2)生成钒铝合金。根据 ΔH 和 ΔG 计算结果可知,反应(1)为放热反应,五氧化二钒与铝的混合物一经点火诱发,无需再补充热量即可完成反应。在反应进行过程中,金属钒被铝从五氧化二钒中还原出来,然后如反应(2)所示与过量的铝形成钒铝化合物,反应结束后形成固溶有铝的粗钒合金。反应时反应系内温度急剧上升到 2 200 °C [6] 附近,还原反应及合金化反应可在短时间内完成。

配料时通过改变过量铝配合量,可获得不同成分的钒铝合金。为制备钒成分(质量分数)为 77% 的钒铝合金,首先按反应式(1)计算出五氧化二钒和铝的理论反应量,之后根据需要制取钒铝合金的成分构成,计算出铝的过量配合量。计算步骤如下:

$$\text{钒铝合金(g)} = \frac{\text{五氧化二钒中的钒(g)} \times \text{钒收得率(\%)}}{\text{合金含钒量(\%)}} \quad (3)$$

$$\text{铝过量配合量(g)} = \frac{\text{钒铝合金(g)} \times (1 - \text{合金含钒量\%})}{\text{铝收得率(\%)}} \quad (4)$$

式中钒收得率按 90%、铝收得率按 92% 计算。

因此,五氧化二钒配合量为式(1)的计算理论量,铝配合量为式(1)的计算理论量与式(4)的过量配合量之和。采用相同配合比例按反应规模从小到大进行了 4 次试制。反应的原料配合量及热量计算值见表 4。

表 4 反应的原料配合及产生热量
Table 4 Weights of raw materials and the heat generated

编号	五氧化二钒配合量/kg	铝配合量/kg	原料总量/kg	产生热量/kJ
1	1.000	0.670	1.670	6 323
2	1.340	0.898	2.238	8 473
3	2.000	1.340	3.340	12 464
4	3.000	2.010	5.010	18 969

1.3 试验设备

水冷铜坩埚结构如图 1 所示。水冷铜坩埚内层

为无氧铜,外层为碳钢,反应时内外层之间通水冷却。使用时冷却水从坩埚下部进水口注入,从上部出水口流出。为方便取出反应物,铜坩埚内部空间设计为倒圆锥台结构。

为了比较应用水冷铜坩埚对改善钒铝合金成分及收得率等的效果,本研究同时还采用耐火材料炉(以下简称 RF),使用同种原料,以相同配合比例进行了钒铝合金的试制。RF 炉外壳为圆桶型碳钢结构,内衬用混合了 15% 硫酸镁水溶液的粒状三氧化二铝砌炉并夯实,之后彻底烘干而成。

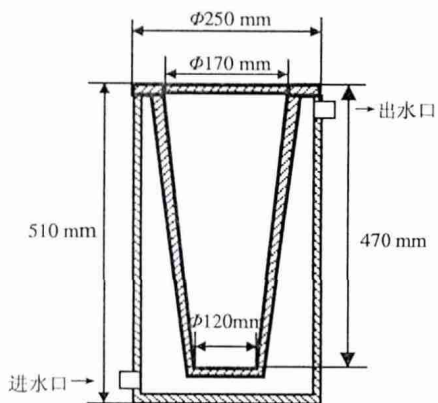


图 1 水冷铜坩埚结构

Fig. 1 Schematic diagram of the water-cooled copper crucible

1.4 试验方法与工艺流程

整个工艺流程如图 2 所示。反应前,打开冷却水,将充分混合好的原料装入水冷铜坩埚内,将点火剂放在原料上方,采用上部点火法点燃点火剂,引发铝热反应进行。

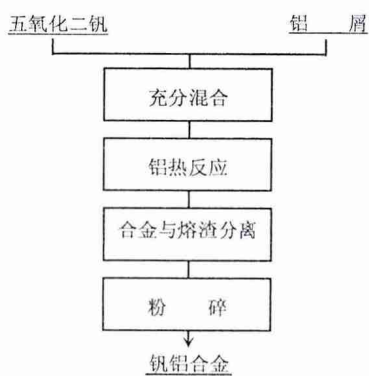


图 2 铝热法生产钒铝合金的工艺流程

Fig. 2 Aluminothermic reduction process for preparing V-Al alloy

作为对比,使用与试制 4 号相同的原料,将充分混合好的原料装入 RF 炉内,将点火剂放在原料上方,采用上部点火法点燃点火剂,引发铝热反应进行。

反应后待炉体温度降低至室温,经过反应炉解体、合金及熔渣分离、粉碎与采样等步骤,进行试制合金的成分分析。

1.5 试样制备及分析方法

将试制合金用鄂式破碎机全部破碎后,用圆盘粉碎机粉碎到所需粒度,取样进行钒、铝、碳、硅、氧、氮、铁及铜等项目的分析。

钒、铝、硅、铁及铜等采用 ICP 发射光谱仪测量;碳采用红外碳硫仪测量;氧与氮采用氧氮分析仪测量。

2 试验结果及讨论

2.1 试制合金外观

各反应的目视反应状况良好,水冷铜坩埚试制 4 号合金略有喷溅。反应后的合金与熔渣的分离性良好,合金中基本没有夹渣。熔渣里也基本没有夹杂金属珠。

用水冷铜坩埚试制合金的表面较光滑,而用 RF 炉试制的合金表面有大量凹坑。合金外观不同的原因是由于水冷铜坩埚自身不参与铝热反应,同时表面温度一直较低,反应产生的熔融合金一接触到坩埚表面立即凝固,因而表面光滑;而 RF 炉是由硫酸镁水溶液加三氧化二铝夯筑而成,铝热反应产生的高温超过了三氧化二铝熔点,在导致部分炉壁熔化的同时,炉壁内的硫酸镁等低沸点物质受热汽化,这些气体的排出导致合金表面出现凹坑。

2.2 反应前后各物质质量变化

反应后将合金及熔渣等反应产物全部回收并称量。RF 炉只回收合金及覆盖在合金上方的熔渣。反应前后各物质的质量变化见表 5。

表 5 反应前后各物质的质量变化
Table 5 Weight changes before and after the reaction

编号	原料总量	试制合金	熔渣	生成物总量	生成物总量/原料总量
1	1.670	0.642	1.025	1.667	0.998
2	2.238	0.914	1.311	2.225	0.994
3	3.340	1.362	1.932	3.294	0.986
4	5.010	2.042	2.842	4.884	0.975
RF	5.010	1.919	3.135	5.054	1.009

注:生成物总量 = 试制合金 + 熔渣。

由表 5 可知,使用水冷铜坩埚反应时,投入的原料与反应生成物之间的质量极为接近,随着反应规模的扩大,反应生成物的质量略有降低,这是因为反应规模扩大后,总反应热量增加导致喷溅加剧而产生的。而使用 RF 炉进行的反应,反应生成物质量大于投入原料质量。这是因为反应时部分耐火材料受热熔化进入反应系而造成的。

2.3 试制合金成分

参照国家标准 GB5063 - 1985 中 AIV75 合金的化学成分,比较了试制合金成分。结果见表 6、7。

表 6 AIV75 合金国家标准
Table 6 National standards of AIV75 %

V	Al	Fe	Si	C	O
70.0 ~ 80.0	Balance	≤0.30	≤0.30	≤0.20	实测值

表 7 试制的钒铝合金分析结果
Table 7 Analysis results of the V-Al alloy trial-produced %

编号	V	Al	Fe	Si	C	N	O	Cu
1	76.8	Balance	0.011	0.014	0.003	0.022	0.145	0.007
2	76.4	Balance	0.010	0.015	0.003	0.034	0.171	0.009
3	77.2	Balance	0.015	0.015	0.003	0.029	0.157	0.006
4	77.8	Balance	0.012	0.014	0.002	0.019	0.164	0.006
RF	75.1	Balance	0.019	0.022	0.008	0.048	0.159	

注: RF 的原料与试制 4 号的原料完全相同。

水冷铜坩埚一步铝热法试制合金成分与 AIV75 合金的国家标准相比,除氧以外的各项杂质元素含量都控制在 0.035% 以下,与 RF 炉试制合金相比纯度较高。尽管在水冷铜坩埚中进行的 4 次反应规模各不相同,但试制合金的成分都很接近,同时合金中的钒含量都在 77% 左右,表明水冷铜坩埚一步铝热法反应工艺稳定,可重复性较好。此外,受水冷铜坩埚的影响,合金中检测到了微量铜。

2.4 各元素在铝热法反应中的收得率

结合原料与点火剂以及试制合金中各元素含量,对铝热法试制合金时各元素的收得率进行了计算。由于试验是在开放状态下进行的,除了原料中的氮与氧以外,大气中的氮与氧也会进入合金,故在此不考虑氮、氧。计算结果见表 8。

表 8 各元素在铝热还原反应中的收得率
Table 8 Element yield in the aluminothermic reduction process %

编号	V	Al	Fe	Si	C
1	87	21	241	82	72
2	93	23	262	94	77
3	93	23	445	95	77
4	94	23	391	89	51
RF	85	24	582	131	192

根据表 8 结果,可以看出在水冷铜坩埚中,随着反应规模的增加,钒从原料进入合金的趋势增强,即收得率得到了提高。这也证实了在铝热法生产中,反应规模越大收得率越好的规律。而在 RF 炉中,由于部分炉体材料受热熔化参与了反应,造成部分

还原金属黏着在炉壁上,使得钒收得率低于同规模水冷铜坩埚的试制结果。

铝、碳、铁、硅等元素从原料进入合金的趋势各不相同,炉体材料的不同也导致了同一元素从原料进入合金的趋势不同。从试制工艺流程来推测,铁等元素从原料进入合金的趋势超过 100% 的原因是在制备过程中被原料以外的因素污染所致。其中铁是由于合金破碎及粉碎处理过程中被粉碎机污染所致,而 RF 炉试制合金中碳、硅等则是由筑炉材料参与反应所致。

由表 8 还可以看出,除钒以外,其他元素在水冷铜坩埚试制合金的进入趋势均低于或等于 RF 炉试制合金的进入趋势。在采用铝热法制备高纯度合金时,使用 RF 炉会导致部分杂质元素从耐火材料进入合金,而使用水冷铜坩埚可以有效避免耐火材料参与铝热反应,从而提高了合金纯净度。

3 结论

1) 一步铝热法中采用水冷铜坩埚及高纯度原料,可以有效避免耐火材料对反应的污染,一次反应就能制备出高纯钒铝合金,钒元素收得率较高,反应稳定性较好。

2) 计算了钒铝合金制备时各元素的收得率,为选择反应原料、制备高纯度钒铝合金提供了依据。

(下转第 44 页)

- (程希翱. 钒钛磁铁矿的工艺矿物学研究[J]. 矿冶工程, 1984, 3(4): 27-32.)
- [2] Chen Desheng, Song Bo, Wang Lina, *et al.* Solid state reduction of Panzhihua titanomagnetite concentrates with pulverized coal [J]. Minerals Engineering, 2011 (24): 864-869.
- [3] Xue Xun. Research on direct reduction of vanadic titanomagnetite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2007, 28(3): 37-41. (薛逊. 钒钛磁铁矿直接还原实验研究[J]. 钢铁钒钛, 2007, 28(3): 37-41.)
- [4] Liu Xiaohua, Gai Guosheng, Yang Yufen, *et al.* Kinetics of the leaching of TiO₂ from Ti-bearing blast furnace slag [J]. Journal of China University Mining & Technology, 2008(18): 275-278.
- [5] Hong Liu, Ding Yehua, Xie Hongen. Prospect of comprehensive utilization of V-bearing titanomagnetite by rotary hearth furnace process [J]. Metal Mine, 2007(5): 10-13. (洪流, 丁跃华, 谢洪恩. 钒钛磁铁矿转底炉直接还原综合利用前景[J]. 金属矿山, 2007(5): 10-13.)
- [6] Cao Mingming, Zhang Jianliang, Xing Xiangdong, *et al.* Reduction mechanism of vanadium titanomagnetite carbon composite pellets [J]. Iron and Steel, 2012, 47(8): 5-12. (曹明明, 张建良, 邢相栋, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团的还原机制[J]. 钢铁, 2012, 47(8): 5-12.)
- [7] Chen Housheng, Fan Xianguo, Qing Tingxu. Industrial tests of a new process for vanadium-bearing titaniferous magnetite smelting [C]// Proceedings of the First Top Level Conference Symposium on Innovation and Development of Vanadium and Titanium Industries, 2007: 75-83. (陈厚生, 范先国, 秦廷许. 钒钛磁铁矿冶炼新流程工业试验研究[C]//首届中国(承德)钒钛产业创新与发展高端会议论文集, 2007: 75-83.)
- [8] Zhu Deqing, Zhai Yong, Pan Jian, *et al.* Beneficiation of super microfine low-grade hematite ore by coal-based direct reduction magnetic concentration process [J]. Journal of Central South University (Science & Technology), 2008, 39(6): 1132-1138. (朱德庆, 翟勇, 潘建, 等. 煤基直接还原—磁选超微细贫赤铁矿新工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(6): 1132-1138.)
- [9] Yang Huifeng, Jing Lili, Dang Chungu. Iron recovery from copper-slag with lignite-based direct reduction followed by magnetic separation [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 25(5): 1165-1170. (杨慧芬, 景丽丽, 党春阁. 铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J]. 中国有色金属学报, 2011, 25(5): 1165-1170.)
- [10] Yang H F, Jing L L, Zhang B G. Recovery of iron from vanadium tailings with coal-based direct reduction followed by magnetic separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011 (185): 1405-1411.

编辑 杨冬梅

(上接第 28 页)

参考文献

- [1] Mo Wei, Deng Guozhu, Luo Fangcheng, *et al.* Metallurgy on titanium [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 369. (莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金(第 2 版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 369.)
- [2] Chen Guoliang. High temperature alloy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 241. (陈国良. 高温合金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 241.)
- [3] Schmidt. Method for preparing high purity vanadium: United States Patent #610720 [P]. 1986-09-09.
- [4] Peng Yumin, Wang Heng. Preparing high purity vanadium ingots by electron beam cold-hearth furnace [J]. Baosteel Technology, 2012(5): 17. (彭予民, 王恒. 电子束冷床炉熔炼制备高纯钒铸锭[J]. 宝钢技术, 2012(5): 17.)
- [5] Yang Shaoli, Liu Guoqin, Chen Housheng. Vanadium titanium materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 157. (杨绍利, 刘国钦, 陈厚生. 钒钛材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 157.)
- [6] Mukherjee T K, Gupta C K. Open aluminothermic reduction of vanadium oxides [J]. J. Less Common Met., 1971, 27: 251.

编辑 余文华