氢气还原制备三氧化二钒试验研究

师启华，尹丹凤，王　宁，陈海军，景　涵

（攀钢集团研究院有限公司，钒钛资源综合利用国家重点实验室，四川 攀枝花 617000）

摘　要：对氢气还原制备 V_2O_3 进行了系统研究，通过 V-H-O 体系中钒还原氧化热力学分析确定不同条件下钒的稳定存在状态，并分析了反应温度和时间对还原脱氧的影响，获得了氢气还原制备三氧化二钒的最佳工艺参数，在最佳条件下可获得钒含量为 67.81% 的 V_2O_3 产品，同时采用 X 衍射分析揭示了 V_2O_5 还原脱氧过程的物相变化规律：氢气还原 V_2O_5 是逐级进行的，还原过程中形成中间产物 V_3O_{16} 和 V_3O_7；随着还原程度的不断增加，聚合物逐渐被解离形成 V_2O_3 和 VO_2，最后 VO_2 被全部还原为单一稳定相 V_2O_3。

关键词：V_2O_3；V_2O_5；氢气；还原；硫酸亚铁铵滴定法；X 射线衍射仪

中图分类号：TF841.3　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004−7638(2021)02−0023−05

DOI：10.7513/j.issn.1004-7638.2021.02.005　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

Study on preparation of vanadium trioxide by hydrogen reduction

Shi Qihua, Yin Danfeng, Wang Ning, Chen Haijun, Jing Han

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, the preparation of V_2O_3 by hydrogen reduction was systematically studied. The stable state of vanadium under different conditions was determined by thermodynamic analysis of vanadium redox reactions in V-H-O system. The influence of reaction temperature and time on deoxidation was analyzed, and the optimum reduction conditions were obtained. Under the optimum conditions, the V_2O_3 product with a vanadium content of 67.81% can be obtained. At the same time, the phase changes of V_2O_5 during the reduction process were revealed via X-ray diffraction. It shows a stepwise reduction process of V_2O_5, with the intermediate products of V_3O_{16} and V_3O_7 formed during the reduction. As the reduction proceeds, the intermediates can be gradually decomposed into V_2O_3 and VO_2. Finally, VO_2 is completely reduced into V_2O_3.

Key words: vanadium trioxide, vanadium pentoxide, hydrogen, reduction, ammonium ferrous sulfate titration mothod, X-ray diffractometer

0　引言

V_2O_3 是生产钒铁、钒氮的重要原料，与以 V_2O_5 为原料相比，可减少钒铁、钒氮生产过程还原剂用量，优化工艺过程，降低生产成本[1−3]。同时，V_2O_3 也是靶材、电子元器件、电池材料等高端产品制备的必要原料材料[4−7]，V_2O_3 纯度对钒合金及钒基材料的质量和性能也有重要影响，因此，制备钒含量高、杂质含量少的 V_2O_3 对钒基材料发展具有重要意义。目前制备 V_2O_3 工艺包括热分解裂解法、煤气还原法、水解法沉淀法等[6,8]，其中工业生产应用最广泛的是采用煤气还原钒酸铵盐制备 V_2O_3，该工艺还原

收稿日期：2020−12−22

作者简介：师启华（1990—），山西晋中人，博士，高级工程师，主要从事钒产品开发研究。E-mail: wust_sqh@126.com。

剂为钒酸铵盐分解的 NH_3 和煤气，还原尾气中存在氮氧化物需要进一步处理以降低环境污染，同时煤气中含有 CO 和碳氢化合物导致还原产物中含有少量 C，影响后续钒合金及钒基材料的质量。氢能具有来源丰富、热效率较高、能量密度大、使用清洁、可再生等特点，其在化工冶金领域的应用已经被广泛关注和研究，利用氢作为还原剂代替含碳还原剂，可以减少 CO_2 排放，为化工冶金工业可持续清洁发展提供支撑[9]。为满足高质量 V_2O_3 的需求和减少 CO_2 的排放，笔者开展了氢气还原制备 V_2O_3 试验研究，并对还原脱氧相关机理进行了探讨。

1　试验原料、方法

1.1　试验原料

试验采用的原料包括五氧化二钒和氢氩混合气 (氢气体积分数为 15%)，五氧化二钒的主要化学成分见表 1。

表 1　五氧化二钒的主要化学成分

Table 1　The main chemical compositions of V_2O_5　%

TV	Fe	Si	K	Na	S
55.95	0.017	0.080	0.007	0.016	0.013

1.2　试验方法

将自制流态化反应器升温至一定温度后装入反应物料五氧化二钒，再通入氩气排出反应器中空气后通入氢氩混合气进行氢气还原，反应结束后将反应器从炉膛内取出并通入氩气保护进行保护冷却，获得还原产物。采用硫酸亚铁钒滴定法分析还原产物中钒含量。试验样品中钒含量采用硫酸亚铁铵滴定法测定，还原产物通过荷兰 PANalytical 公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪分析，测试条件：Cu 靶，电压 40 kV，电流 40 mA。

2　结果与讨论

2.1　V-H-O 体系中钒还原氧化热力学分析

根据逐级还原理论，氢气还原 V_2O_5 的反应是逐级进行的，在还原过程中可能产生 V_2O_4、V_2O_3、VO、V 等不同价态的产物。标准状态下氢气逐级还原 V_2O_5 的化学反应如式(1)~(5)所示，各反应 ΔG^θ 随温度的条件规律如图 1 所示。

$$V_2O_5(s)+H_2(g)=V_2O_4(s)+H_2O(g)$$
$$\Delta G^\theta=-111\,763-52.1T \quad (1)$$
$$V_2O_5(l)+H_2(g)=V_2O_4(s)+H_2O(g)$$
$$\Delta G^\theta=-181\,335+19.8T \quad (2)$$
$$V_2O_4(s)+H_2(g)=V_2O_3(s)+H_2O(g)$$
$$\Delta G^\theta=-39\,912-52.93T \quad (3)$$
$$V_2O_3(s)+H_2(g)=2VO(s)+H_2O(g)$$
$$\Delta G^\theta=122\,194-37.639T \quad (4)$$
$$VO(s)+H_2(g)=V(s)+H_2O(g)$$
$$\Delta G^\theta=189\,138-48.14T \quad (5)$$

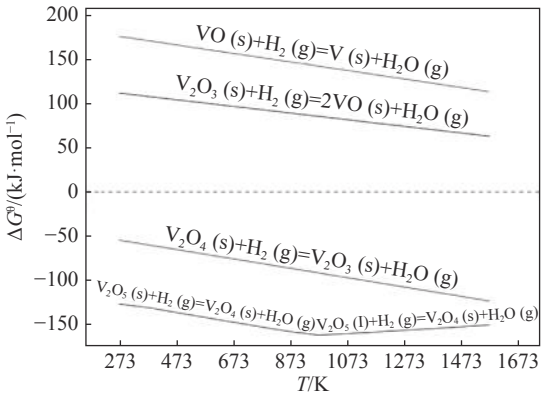

图 1　标准状态下钒氧化物氢气还原反应的 ΔG^θ-T 关系

Fig. 1　Gibbs free energy change (standard) for hydrogen reduction reactions of vanadium oxides at different temperatures

从图 1 可以看出，标准状态下氢气仅能将 V_2O_5 还原为 V_2O_4、V_2O_3，氢气进一步还原 V_2O_3 和 VO 的化学反应 ΔG^θ 均大于 0，因此，通过标准状态下氢气还原无法获得 VO 和 V。虽然氢气可将 V_2O_5 还原为 V_2O_3，但以氢气作为反应气体时体系中存在少量的 O_2，根据 GB/T 3634.2—2011 可知纯氢、高纯氢、超纯氢中 O_2 体积分数分别小于 5×10^{-6}、1×10^{-6} 和 2×10^{-7}，体系中少量的 O_2 可与钒及其氧化物发生二次氧化反应，影响最终产物的存在形态，O_2 与钒的氧化物反应式如(6)~(10)所示，各反应 ΔG^θ 随温度的条件规律如图 2 所示。

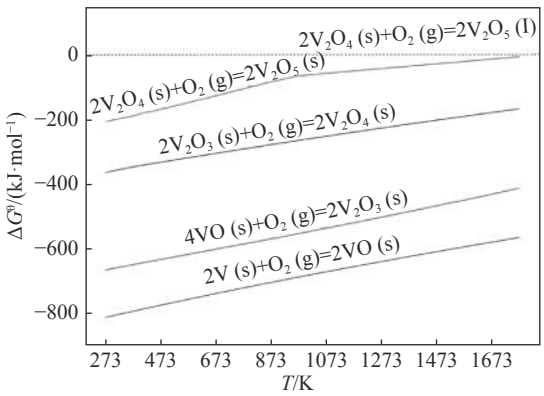

图 2　标准状态下钒氧化反应的 ΔG^θ-T 关系

Fig. 2　Gibbs free energy change (standard) for oxidation reactions of vanadium oxides at different temperatures

$$2V(s)+O_2(g)=2VO(s)$$
$$\Delta G^{\theta}=-850\,710+164.1T \quad (6)$$
$$4VO(s)+O_2(g)=2V_2O_3(s)$$
$$\Delta G^{\theta}=-713\,830+167.6T \quad (7)$$
$$2V_2O_3(s)+O_2(g)=2V_2O_4(s)$$
$$\Delta G^{\theta}=-393\,250+129.7T \quad (8)$$
$$2V_2O_4(s)+O_2(g)=2V_2O_5(s)$$
$$\Delta G^{\theta}=-266\,240+208.3T \quad (9)$$
$$2V_2O_4(s)+O_2(g)=2V_2O_5(l)$$
$$\Delta G^{\theta}=-136\,140+73.5T \quad (10)$$

由图 2 可知, 标准状态下氧及其氧化物均可被氧气氧化, 且价态越低越容易被氧化, 氧化过程属于放热反应, 温度升高不利于这些氧化反应进行。要通过氢气还原 V_2O_5 制备 V_2O_3 必须严格控制体系中氧分压。在氢气还原 V_2O_5 的实际体系中存在 H_2、H_2O、O_2 三种气相物质, 因此, 需要分析非标准状态下体系中气体分压对反应热力学的影响, 可根据热力学数据获得 V-H-O 体系中钒存在形式的 V-H-O, 在恒定氢气分压为 100 kPa 的条件下, V-H-O 系优势图如图 3、4 所示。

在 V-H-O 体系中影响钒存在形态的因素有 $p(H_2)$、$p(H_2O)$、$p(O_2)$ 和温度, 在 $p(H_2)$ 恒定的条件下, 可根据 $p(H_2O)$、$p(O_2)$ 和温度确定体系中钒的主要存在形态。从图 3 可以看出, 随着体系温度的升高, V_2O_3 稳定存在时 $p(H_2O)$ 范围变窄, 当温度高于 1 400 ℃ 时, V-H-O 体系中 V_2O_3 相不能稳定存在, $p(H_2O)$ 范围过窄在试验过程中难以控制, 因此, 氢气还原 V_2O_5 制备 V_2O_3 不宜高于 900 ℃。$p(O_2)$ 是影响氢气还原体系中 V 存在形态的另一主要因素, 由图 4 可知, 在温度低于 320 ℃ 时, 体系中 $p(O_2)$ 必须低于 10^{-30} 时 V_2O_3 相才可以稳定存在, 该条件在实际反应体系中难以达到, 随着体系温度的升高, V_2O_3 稳定存在时 $p(O_2)$ 显著增大, 降低了试验条件控制难度。根据反应热力学分析结果, 在氢气分压为 100 kPa 的条件下, 控制反应体系温度范围在 400~900 ℃ 时可通过氢气还原 V_2O_5 获得 V_2O_3。

2.2　反应温度对还原脱氧过程的影响

通过冷态试验确定在气体流量 0.6 L/min 的条件下, 反应物料流化状态良好。固定气体流量, 在还原时间为 60 min 的条件下, 考察了不同反应温度对还原脱氧效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 在反应温度低于 500 ℃ 时, 产物中 TV 变化不大且与 V_2O_5 中的理论钒含量 56% 接近, 可见在此温度条件下大部分物料尚无完成还原脱氧。随着温度进一步升高至 800 ℃, 产物中 TV 从 56.42% 大幅升高至 67.71%, 与 V_2O_3 中钒含量理论值相近, 可推断在 800 ℃ 条件下, V_2O_5 可通过氢气还原脱氧制备获得 V_2O_3。根据不同温度条件下产物中 TV 变化规律, 在反应温度为 800 ℃ 可以获得较好的还原脱氧效果。

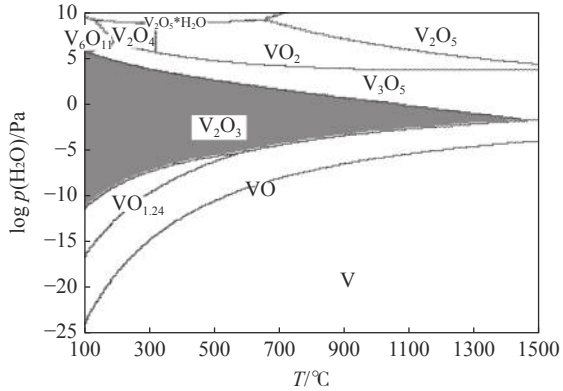

图 3　V-H-O 体系中 $p(H_2O)$ 和 T 对钒存在形态的影响

Fig. 3　Effects of $p(H_2O)$ and T on the occurrences of vanadium in V-H-O system

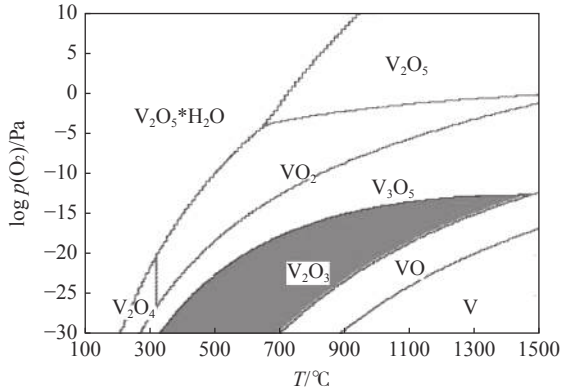

图 4　V-H-O 体系中 $p(O_2)$ 和 T 对钒存在形态的影响

Fig. 4　Effects of $p(O_2)$ and T on the occurrences of vanadium in V-H-O system

2.3　反应时间对还原脱氧过程的影响

由于 V_2O_5 熔点较低, 还原温度超过其熔点 690 ℃ 时, 反应产物中出现结块现象, 物料结块影响还原过程流化状态且块状 V_2O_3 不利于后续利用。因此, 为避免还原过程物料熔化结块, 采用了分段还原的方法制备 V_2O_3。试验结果显示 600 ℃ 还原 20 min 后, 产物中 TV 为 62.14%, V_2O_5 发生还原转化, 物料熔点提高。因此, 先在 600 ℃ 条件下预还原 20 min(一段还原), 为进一步提高还原效果, 在气体流量 0.6 L/min 和反应温度 800 ℃ 条件下进行二段还原, 考察了还原时间对脱氧效果的影响, 结果如图 6 所示。

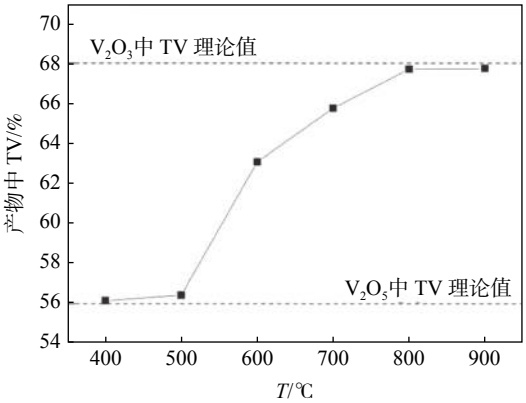

图 5　反应温度对还原脱氧过程的影响

Fig. 5　Effect of reaction temperature on deoxidation of V_2O_5

由图 6 中可知，二段还原时间为 10 min 时，产物中 TV 含量为 64.20%，随着反应时间进一步延长至 30 min，产物中 TV 显著提升至 67.81%，进一步延长反应时间产物中 TV 基本不再升高，可以判断在 V-O-H 反应体系中，反应已经达到平衡，此产物为该反应体系中的稳定存在形态，这与热力学分析结果一致。因此，最佳的二段反应时间为 30 min。通过在 600 ℃ 条件下一段还原 20 min，再在 800 ℃ 条件下二段还原 30 min，可避免还原过程中物料熔化结块，获得钒含量为 67.81% 的粉状 V_2O_3 产品。

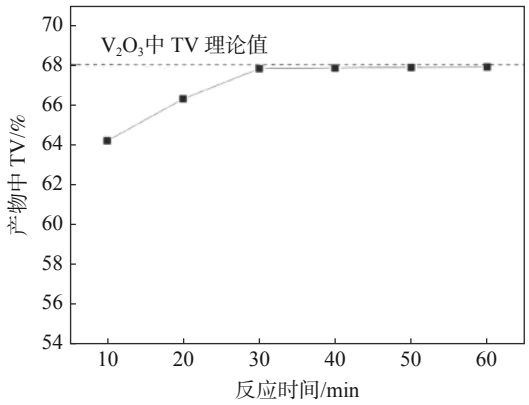

图 6　反应时间对还原脱氧过程的影响

Fig. 6　Effect of reaction time on deoxidation of V_2O_5

2.4　氢气还原脱氧过程机理分析

为进一步分析还原产物的存在形态和还原脱氧过程机理，采用 X 衍射对不同温度下还原产物进行进行了物相分析，结果如图 7 所示。

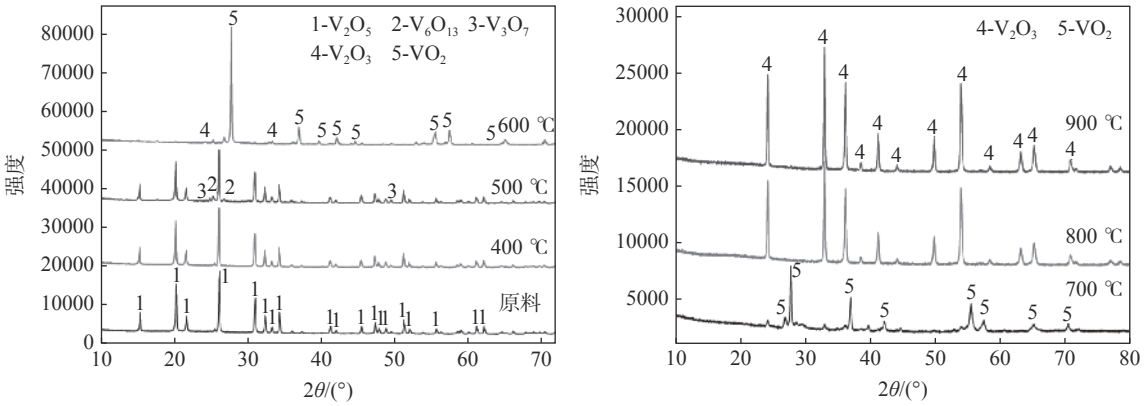

图 7　不同反应温度条件下还原产物 XRD 图谱

Fig. 7　XRD patterns of the products reduced at different temperatures

图 7 中还原产物物相分析结果表明，在 400 ℃ 条件下还原后产物仍为 V_2O_5 并无其它物相生成。随着温度升高至 500 ℃，出现了较弱的 V_3O_{16} 和 V_3O_7 的衍射特征峰，而 V_6O_{13} 和 V_3O_7 是 VO_2 和 V_2O_5 的聚合物产物，当温度升高至 600 ℃ 时，出现了 V_2O_3 和 VO_2 的衍射特征峰，V_2O_5 衍射峰全部消失，由此可推断在反应初期 V_2O_5 存在的情况下生成的低价钒氧化物 VO_2 与 V_2O_5 聚合，随着五价钒的逐步还原，聚合物逐渐解离。在 700 ℃ 时，V_2O_3 衍射特征峰大幅减弱，出现了较强的 VO_2 衍射特征峰，进一步升高温度至 800 ℃ 以上，从衍射特征峰判断 VO_2 已经全部转化为 V_2O_3，表明采用氢气还 V_2O_5 可获得单一物相的 V_2O_3 产品。综上所述，可以确定氢气还原 V_2O_5 的反应历程：①V_2O_5 先部分还原为 +4 价氧化物，并与 V_2O_5 聚合形成中间产物 V_3O_{16} 和 V_3O_7；②在随着还原程度的不断增加，聚合物逐渐被解离形成独立物相 V_2O_3 和 VO_2；③进一步反应 VO_2 被全部还原为单一物相 V_2O_3。

3　结论

1)在 V-H-O 体系中, 通过控制反应体系气氛和温度, 氢气可将 V_2O_5 还原为 V_2O_3 稳定单一相。

2)V_2O_5 在 600 ℃ 条件下预还原 20 min 后, 再在 800 ℃ 条件下二段还原 30 min, 可获得钒含量为 67.81% 的粉状 V_2O_3 产品。

3)氢气还原 V_2O_5 是逐级进行的, 还原过程中形成中间产物 V_3O_{16} 和 V_3O_7; 随着还原程度的不断增加, 聚合物逐渐被解离形成 V_2O_3 和 VO_2, 最后 VO_2 被全部还原为单一稳定相 V_2O_3。

参考文献

[1] Yu Bin, Sun Zhaohui, Chen Haijun, *et al*. Preparation and influence factors of FeV50 alloy based on gradient distribution of Al addition[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(11): 1279−1284.
(余彬, 孙朝晖, 陈海军, 等. 基于梯度配铝的FeV50 合金制备及其影响因素[J]. 稀有金属, 2017, 41(11): 1279−1284.)

[2] Yang Yangjun, Sun Zhaohui, Tang Hongguo, *et al*. Test study on FeV50 smelting with vanadium trioxide in electrosilicothermal process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(2): 20−23.
(杨仰军, 孙朝晖, 唐洪国, 等. 用三氧化二钒电硅热法冶炼FeV50试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(2): 20−23.)

[3] Yang Yong. Study on key technology of high efficiency and low cost vanadium nitrogen alloy preparation[D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institude, 2018.
(杨勇. 高效低成本钒氮合金制备关键工艺技术研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2018.)

[4] Pei Guishang, Xiang Junyi, Zhong Dapeng, *et al*. A clean process of preparing VO as LIBs anode materials via the reduction of V_2O_3 powder in a H_2 atmosphere: Thermodynamic assessment, isothermal kinetic analysis, and electrochemistry performance evaluation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 1−9.

[5] Zhou Jing, Xiao Hansheng,Weng Wei, *et al*. Interfacial confinement of Ni-V_2O_3 in molten salts for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 50: 280−285.

[6] Wu Yuedong, Zhang Guohua, Xu Rui, *et al*. Fabrication of pure V_2O_3 powders by reducing V_2O_5 powders with CO-CO_2 mixed gases[J]. Ceramics International, 2019, 45: 2117−2123.

[7] Wang Fengkang, Xu Baoqiang, Wan Heli, *et al*. Preparation of vanadium powders by calcium vapor reduction of V_2O_3 under vacuum[J]. Vacuum, 2020, 173: 1−4.

[8] Zhang Fan. Research on preparation of vanadium trioxide by means of fluidization[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2008, 24(2): 27−30.
(张帆. 流态化制取三氧化二钒研究[J]. 钢铁钒钛, 2008, 24(2): 27−30.)

[9] Zheng Shaobo. Basic research on hydrogen metallurgy and new ironmaking idea-process[J]. China Metallurgy, 2012, 22(7): 1−6.
(郑少波. 氢冶金基础研究及新工艺探索[J]. 中国冶金, 2012, 22(7): 1−6.)

编辑　邓淑惠

立邦再投 2.5 亿元新建汽车涂料工厂

4 月 20 日，立邦涂料控股株式会社（简称“立邦涂料”）发布通告称，将投资 41 亿日元（约合人民币 2.5 亿元）在冈山县内新建汽车涂料生产工厂。新工厂将从 2021 年 5 月开始在立邦涂料冈山工厂内的用地上建设，占地面积约 81 600 m^2，建筑面积约 4 700 m^2，预计 2022 年 5 月竣工，同年 7 月开始运行。

摘自 http://www.27580.cn/news/important/37970.html