

液相氢还原沉钒制备 V_2O_3 及其动力学研究

胡艺博^{1,2,3,4}, 张一敏^{1,2,3,4}, 薛楠楠^{1,2,3,4}, 胡鹏程^{1,2,3,4}, 张刘洪^{1,2,3,4}

- (1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;
3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;
4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

[摘要] V_2O_3 是制备氮化钒、氮化钒铁和钒铁重要原料。液相氢还原可直接从富钒液制备出 V_2O_3 , 具有短流程、绿色环保、能耗低的优点。本研究选择低成本的蒽醌和镍粉作为催化剂来替代 $PdCl_2$, 蒽醌沉钒的主要产物为 $VO_2(H_2O)_{0.5}$, 无法制备出 V_2O_3 ; 镍粉沉钒能获得和 $PdCl_2$ 相同的 V_2O_3 产物, 沉钒率为 99.87%。蒽醌、镍粉与 $PdCl_2$ 催化液相氢还原反应活化能分别为 188.83 kJ/mol、140.09 kJ/mol 和 38.07 kJ/mol。 H_2 分子在 Ni 或 Pd 表面发生裂解, 同时 H 原子的 s 轨道与 Pd、Ni 的 p 轨道和 d 轨道发生了杂化, 形成还原性较强的 Pd—H 或 Ni—H 键, Pd 和 Ni 对氢气的化学吸附能分别为 1.34 eV 和 2.04 eV; H_2 在 250 ~ 300 °C 发生裂解, 其解吸活化能为 9.699 4 kJ/mol。本研究采用镍粉可替代 $PdCl_2$ 制备出纯度 99.21% 的 V_2O_3 产品。

[关键词] 液相氢还原; 沉钒; V_2O_3 ; 催化剂; 动力学; 化学吸附能; 镍粉

[中图分类号] TF841.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0042-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.005

V_2O_3 是一种重要的钒氧化物, 主要应用于制备钒铁和氮化钒^[1], 其中以 V_2O_3 为原料利用电铝热还原法制备出的高钒铁占国内钒铁市场的 60% ~ 70%^[2]。同时, V_2O_3 在碳化钒、氮化钒铁等钒合金产品的制备上也具有较强的应用前景^[3-4]。此外, 由于 V_2O_3 还是一种优良的相变材料^[5-6], 其在特殊材料开关、全息存储材料、涂层材料以及各类传感器等方面也具有较为广泛的应用^[7]。目前, 还原焙烧是 V_2O_3 制备的主要方法^[8], 原料一般为 V_2O_5 ^[9]、

NH_4VO_3 ^[10] 等前驱体, 该工艺需要经过富钒液沉钒的过程, 不仅会产生大量的氨氮废水和废气, 同时还延长了 V_2O_3 制备流程^[9]。为此, 引入了液相氢还原技术沉钒制备 V_2O_3 , 既可从源头上消除氨氮污染和降低焙烧能耗, 又能从页岩富钒液直接制备 V_2O_3 , 缩短了工艺流程。

在液相氢还原反应中, 氢气扮演了还原剂的角色, 但其本身稳定性极强, 反应惰性较大, 故提高氢气的反应活性就成为了氢还原制备金属的关键^[11]。一般而言, 工业上提高氢气的反应活性主要是添加催化剂^[12]。张国斌等^[12]发现加入 $PdCl_2$ 作催化剂后, 液相氢还原可以获得沉钒率达 99.25% 的 V_2O_3 产品, 但钯作为贵金属, 在工业应用中并不经济, 同时 $PdCl_2$ 中的钯元素以钯单质的形式与钒一并沉淀, 导致难以回收, 因此有必要寻找一种与其催化效果和产品指标相近的催化剂。尹春雷等^[13]在 120 ~ 130 °C、搅拌转速 900 r/min、氢分压为 4.0 MPa、催化剂蒽醌浓度 0.05 ~ 0.20 g/L 的条件下, 获得了包覆效果较佳的镍包金刚石, 同时发现, 多次包覆可改善镍在金刚石上的沉积均匀性, 减少釜壁“结疤”现象

[收稿日期] 2023-05-11

[第一作者] 胡艺博(1997—), 男, 安徽宿州人, 博士研究生, 主要研究方向为液相氢还原沉钒。

[通信作者] 张一敏(1954—), 男, 河南许昌人, 教授, 博导, 主要研究方向为洁净矿物加工、提取冶金、资源综合利用。

[基金项目] 湖北省科技创新人才及服务专项“黑色页岩系战略性钒资源绿色利用技术”(2022EJD002); 国家重点研发计划项目“多金属页岩清洁利用与固废全过程控制关键技术”(2020YFC1909700)。

[引用格式] 胡艺博, 张一敏, 薛楠楠, 等. 液相氢还原沉钒制备 V_2O_3 及其动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 42-50.

的产生。舒代萱等^[14]以镍粉做晶种及催化剂,对镍氨溶液的液相氢还原过程进行了研究,结果发现,该反应属于非均相反应,反应速度与加入的晶种量和氢分压平方根成正比,与镍离子浓度无关。张育潜等^[15]对石墨粉用 $SnCl_2$ 敏化处理,再用 $PdCl_2$ 进行活化处理,在 190 °C、镍浓度 110 ~ 130 g/L、硫酸铵浓度 425 ~ 475 g/L、氢分压 4.0 ~ 4.5 MPa、搅拌速度 900 r/min 的条件下,可以获得包覆率 90% 以上的镍包石墨。

综上,本研究选择价格低廉的镍粉和蒽醌作为催化剂,以期替代 $PdCl_2$ 用于液相氢还原沉钒并制备出合格的 V_2O_3 产品;同时,确定液相氢还原制备 V_2O_3 的最佳条件,并对所得沉钒产品进行物相表征。另外,对镍粉、 $PdCl_2$ 、蒽醌和自催化作用的液相氢还原试验进行了沉钒动力学分析,对镍和钒在氢还原过程中的催化作用进行模拟和吸附动力学分析。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

在工业上,钒页岩经过焙烧、浸出后得到的浸出液杂质含量高、钒浓度低,需进一步的净化与富集工艺以获得页岩富钒液,其中 P204 萃取- H_2SO_4 反萃是应用最为普遍的净化与富集工艺。氧化预处理后的页岩富钒液的主要化学成分见表 1。

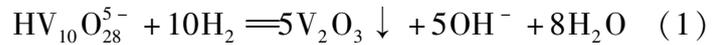
表 1 页岩富钒液的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of vanadium rich shale fluid $g \cdot L^{-1}$

元素	V	Na	P	Al	Fe	Si	Mg
浓度	37.964	15.344	0.363	6.581	0.278	0.232	0.080

1.2 试验方法

本研究所采用主要试验方法如下:利用 NaOH 溶液调节页岩富钒液 pH 值;调节 pH 值后的页岩富钒液以填充率 40% 的体积置于高压反应釜内,加入一定量的催化剂(或不加),关闭釜盖、锁紧密封圈后,通入氮气并利用真空泵排出釜内空气;升至预设温度后,打开进气阀通入一定分压的高纯氢气进行搅拌反应;搅拌反应一段时间后,打开冷却水阀,将高压反应釜内的温度降至 50 °C 以下,排出釜内残余气体,倒出其中的沉钒浆体;沉钒浆体经过固液分离后,固体样品真空干燥即得液相氢还原产品。液相氢还原过程的主要化学反应见式(1)。



沉钒母液经测定钒浓度后按式(2)计算沉钒率(λ)。

$$\lambda = \left(1 - \frac{c_2 V_2}{c_1 V_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_1 为页岩富钒液中的钒浓度,g/L; c_2 为洗水或沉钒母液中的钒浓度,g/L; V_1 为页岩富钒液的体积,L; V_2 为洗水或沉钒母液的体积,L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选型

2.1.1 使用不同催化剂时反应温度、氢分压、初始钒浓度和溶液 pH 值对沉钒率的影响

为了确定液相氢还原制备 V_2O_3 的最佳条件,以氧化预处理后的页岩富钒液为原料,以 $PdCl_2$ 、Ni 粉、蒽醌为催化剂,对反应温度、氢分压、初始钒浓度和溶液 pH 值进行单因素试验,结果如图 1(a) ~ (d) 所示。由于 V_2O_3 本身也具有一定的催化作用,因此不添加催化剂,以“自催化作用”的液相氢还原沉钒为对照试验。

反应温度不仅影响液相氢还原的沉钒率,而且影响产物的结晶度。在氢分压 4 MPa、初始钒浓度 0.5 mol/L、溶液 pH 值 5.5 的条件下,考察不同反应温度对沉钒率的影响,结果如图 1(a) 所示。随着反应温度的升高,沉钒率先急剧增加,然后基本保持稳定。反应温度越高,氢气的反应活性越高,沉淀结晶的概率越大。蒽醌和自催化作用的沉钒率变化曲线基本一致,在 250 °C 时的沉淀率分别为 84.74% 和 85.04%。镍粉和 $PdCl_2$ 催化剂的液相氢还原沉钒率变化曲线也一致,在 250 °C 处的沉淀率分别为 99.38% 和 99.66%。

氢气作为还原气体,可为液相氢还原反应提供足够的还原电势。在反应温度 250 °C、初始钒浓度 0.5 mol/L、溶液 pH 值 5.5 的条件,考察不同氢分压对沉钒率的影响,结果如图 1(b) 所示。由于还原气氛的加强,液相氢还原的沉钒率随着氢分压的升高而增加。 $PdCl_2$ 催化的液相氢还原沉钒率高于其他催化剂,在氢分压为 3 MPa 时,沉淀率可达 99.66%。当氢气分压从 0 MPa 增加到 4 MPa 时,镍粉催化的液相氢还原沉钒率从 44.76% 增加到 99.38%,这表明镍粉对氢气的催化作用略低于 $PdCl_2$ 。在氢分压为 4 MPa 条件下,自催化作用和

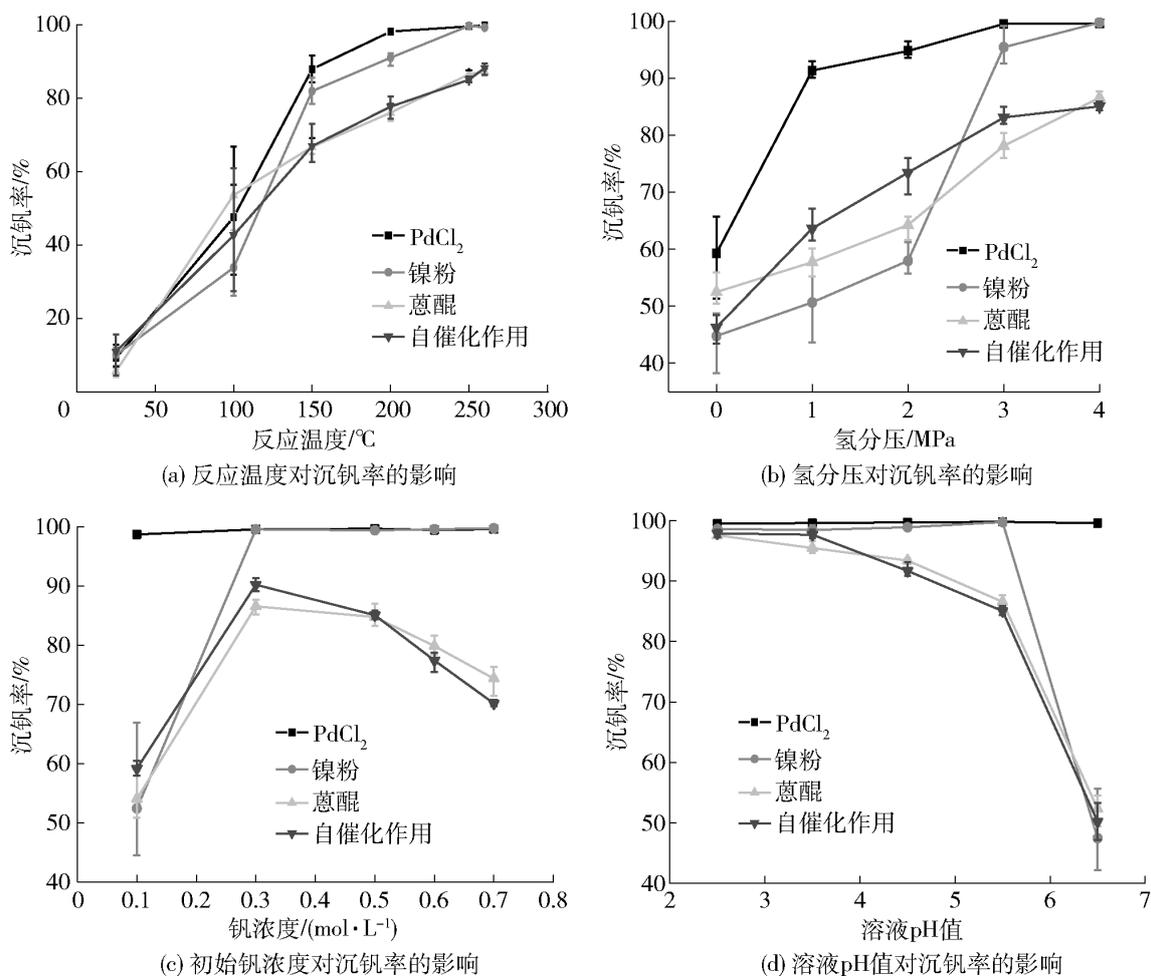


图1 不同催化剂的液相氢还原在不同条件下的沉钒率的变化

Fig. 1 The precipitation ratio of solution-phase hydrogen reduction of different catalysts under different conditions

蒽醌的液相氢还原沉钒率基本相等,分别为84.74%和85.04%。

V(V)在高浓度时更容易生成多聚钒酸盐,同时对液相反应的传质能力有影响。在反应温度250℃、氢分压4 MPa、溶液pH值5.5的条件下,考察不同钒浓度对沉钒率的影响,结果如图1(c)所示。初始钒浓度对PdCl₂催化的液相氢还原沉钒率没有明显的影响,沉钒率均在98%以上,表明在钒浓度低于0.7 mol/L的条件下,PdCl₂对氢气的催化能力满足液相氢还原沉钒的要求。镍粉试验表明,浓度从0.1 mol/L增加到0.3 mol/L时,沉淀率从52.39%增加到99.55%,继续增加钒浓度对沉钒率没有太大的影响。在工业生产中,页岩富钒液应保持在较高的钒浓度以降低工作负荷和入料体积。因此,对于镍粉和PdCl₂的液相氢还原试验而言,应选择初始钒浓度为0.7 mol/L。随着钒浓度的增大,自催化作用和蒽醌的沉钒率表现出先升后降的趋势,并在0.3 mol/L时达到最大值,分别为86.56%和

90.19%。

在V(V)的溶液体系中,钒常以复杂的多核钒酸根离子(如H₂V₁₀O₂₈⁴⁻、HV₁₀O₂₈⁵⁻、V₁₀O₂₈⁶⁻、V₄O₁₂⁴⁻)的形式存在^[12],而pH值是影响钒离子形态的最重要因素,会直接影响化学反应的类型和最终产品。在反应温度250℃、氢分压4 MPa、初始钒浓度0.7 mol/L的条件下,考察不同溶液pH值对沉钒率的影响,结果如图1(d)所示。从图1(d)可以看出,当pH值从2.5增加到5.5时,镍粉和PdCl₂催化的液相氢还原的沉钒率均保持在98%以上,并略有上升趋势。根据物相分析,溶液在pH值仅在5.5的情况下才能生成V₂O₃,这可能是钒离子形态不同的缘故。pH=5.5时,镍粉的沉钒率为99.58%,PdCl₂的沉钒率为99.74%,继续升高溶液pH值会引起钒离子形态变化,最终导致沉钒率出现急速下降的现象。在pH=2.5时,蒽醌和自催化的沉淀率最高,分别为97.58%和97.89%,且随pH值的升高呈现类似的下降趋势。

2.1.2 使用不同催化剂时沉钒产品的 XRD 图谱分析

根据图 1 可知,自催化试验和蒽醌催化试验的最佳条件即反应温度 250 °C、氢分压 4 MPa、初始钒浓度 0.3 mol/L、溶液 pH 值 2.5,在此条件下,对获得的自催化作用和蒽醌催化的液相氢还原沉钒产品进行了 XRD 图谱分析,结果如图 2(a)和(b)所示。从图 2(a)可以看出,自催化作用的液相氢还原沉钒产物 XRD 图谱中的主要物相成分是 NaV_2O_5 ,同时伴有少量的四价 $VO_2(H_2O)_{0.5}$ 和五价 $NaVO_3 \cdot 1.9H_2O$ 衍射峰,这表明无任何催化剂加入的情况下,高压反应釜内的还原氛围不足。图 2(b)显示,蒽醌的加入会促使液相氢还原形成稳定的 $VO_2(H_2O)_{0.5}$,这是由于蒽醌在沉淀的晶体周围形成了活性位点^[13],促进了四价钒的沉淀和晶体的生长。

度 0.7 mol/L、溶液 pH 值 5.5,在此条件下,对获得的镍粉和 $PdCl_2$ 催化的液相氢还原沉钒产品进行了 XRD 图谱分析,结果如图 2(c)和(d)所示。镍粉和 $PdCl_2$ 催化的液相氢还原沉钒产物的主要成分均为 V_2O_3 ,但由于镍粉用量过大,在镍粉催化液相氢还原产品的 XRD 图谱中出现了较强的 Ni 衍射峰,表明 V_2O_3 纯度较低。但同时发现并没有其他镍类化合物或其他含钒化合物的产生,这表明镍粉在液相氢还原过程中并不参与反应,不会与溶液中的钒形成复杂的钒酸镍沉淀,这表明后续钒、镍的进一步分离可采用较为简单的磁选进行分离。镍粉催化液相氢还原沉钒产品与 $PdCl_2$ 的 XRD 图谱对比显示,镍粉催化的沉钒产品衍射峰宽度更窄、峰值更低,这表明晶粒更细、晶体形态发育比 $PdCl_2$ 的沉钒产品要差,在工业上利用 V_2O_3 生产钒铁等钒制品时,粒度较细的 V_2O_3 反应更完全、钒的利用率更高^[1]。

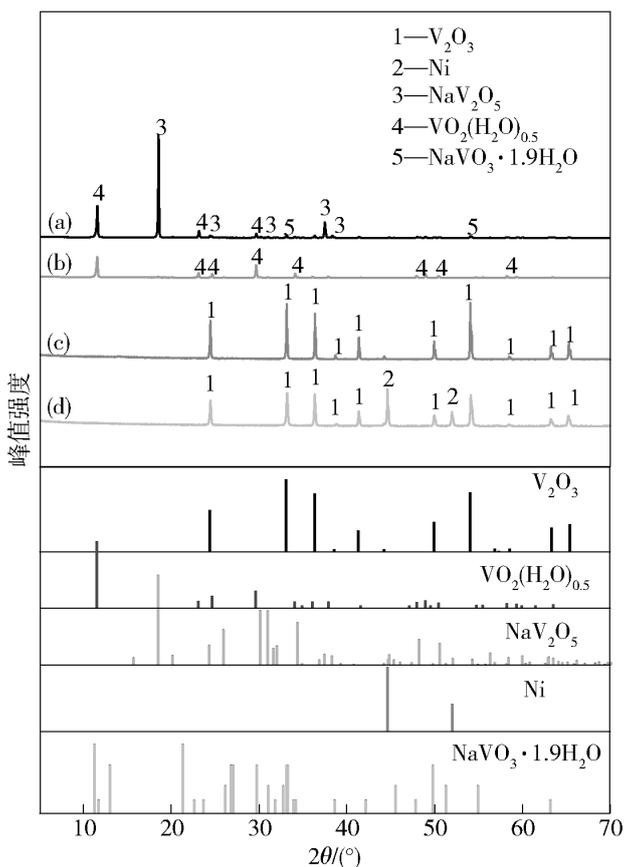
综上,镍粉催化的液相氢还原反应能获得与 $PdCl_2$ 相同的 V_2O_3 沉钒产物,最佳试验条件为 $m(NaClO_3):m(V_2O_5) = 0.4$ 、反应温度 250 °C、氢分压 4 MPa、初始钒浓度 0.7 mol/L、溶液 pH 值 5.5,在此条件下,可获得 99.87% 的沉钒率,但沉钒产物含有较多的 Ni,为此,可采用成本较为低廉的磁选进行钒镍分离。在磁场电流强度 2.0 A、磁介质丝直径 1.5 mm、磁选时间 15 s、固液比为 15 g/L、冲洗次数 3 次、磁选尾矿扫选 3 次的条件下,可获得纯度达 99.21% 的 V_2O_3 产品。

2.2 动力学研究

2.2.1 沉钒动力学

针对 $PdCl_2$ 、镍粉、蒽醌和自催化作用的沉钒反应,研究了不同沉钒温度下溶液中残留的钒浓度和时间的变化关系,同时以钒浓度对时间进行微分求导,得到在该时间段的反应速率,进而可获得反应速率与钒浓度的线性关系,不同催化液相氢还原沉钒 Arrhenius 方程拟合结果与拟合参数见图 3 和表 2。

从表 2 来看,不同催化液相氢还原沉钒 Arrhenius 方程拟合线的相关系数 R^2 均在 0.93 以上,表明拟合方程具有较好的相关性。根据 Arrhenius 方程,计算出自催化作用的液相氢还原沉钒的反应活化能为 195.573 6 kJ/mol,表明化学反应是主要的控制步骤。 $PdCl_2$ 的加入能有效将体系的反应活化能降低到 38.067 9 kJ/mol,该反应的控制步骤是混合控制,同时受传质和传热的影响。镍粉催化的液



(a) 自催化作用;(b) 蒽醌;(c) $PdCl_2$;(d) 镍粉

图 2 不同催化剂液相氢还原沉钒产品 XRD 图谱物相分析

Fig. 2 XRD phase analysis of products by solution-phase hydrogen reduction with different catalysts

根据图 1 可知,在镍粉和 $PdCl_2$ 催化试验的最佳条件即反应温度 250 °C、氢分压 4 MPa、初始钒浓

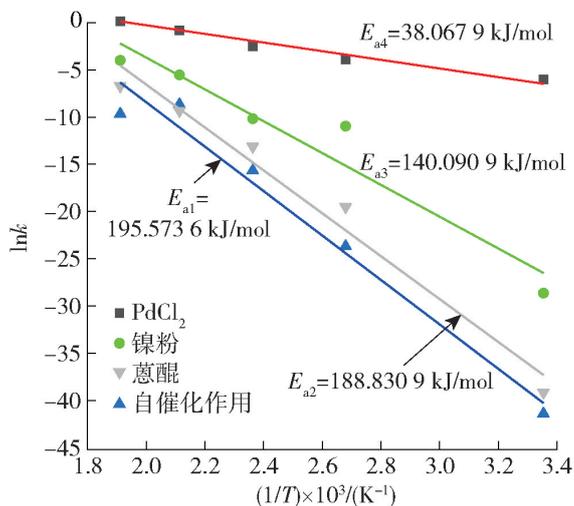


图3 不同催化液相氢还原沉钒 Arrhenius 方程拟合结果

Fig. 3 Fitting lines of Arrhenius equation for vanadium precipitation by solution-phase hydrogen reduction with different catalysts

表2 不同催化剂液相氢还原沉钒动力学拟合参数

Table 2 Kinetic fitting parameters of vanadium precipitation by liquid phase hydrogen reduction of different catalysts

催化剂类型	拟合方程	相关系数 R^2	反应活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	控制步骤*
PdCl_2	$y = 8.886 - 4.579x$	0.954 4	38.067 9	混合控制
镍粉	$y = 29.99 - 16.845x$	0.934 1	140.090 9	化学反应控制
蒽醌	$y = 28.302 - 17.573x$	0.974 6	188.830 9	化学反应控制
自催化作用	$y = 29.369 - 18.913x$	0.971 9	195.573 6	化学反应控制

注：* 项根据反应活化能数值推出，扩散控制的反应活化能为4~12 kJ/mol，混合控制的反应活化能为12~42 kJ/mol，化学反应控制的反应活化能应大于42 kJ/mol^[16]。

的构建和计算。钯和镍均属于立方晶系，选取的空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。在 Materials Studio 量子模拟软件的晶体数据库中，选取钯晶胞的晶格参数为 $a = b = c = 3.891 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，钯晶胞经 CASTEP 模块优化后的晶格参数为 $a = b = c = 3.963 \text{ \AA}$ ；选取镍晶胞的晶格参数为 $a = b = c = 3.524 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，镍晶胞经 CASTEP 模块优化后的晶格参数为 $a = b = c = 3.514 \text{ \AA}$ 。分别对优化后的镍晶胞和钯晶胞构建(2×1×1)的超晶胞模型，同时选取晶体解离面为(110)，设置能量值为400 eV，k点为(3×4×1)，真空层厚度为8.00 Å，模拟结果如图4所示。

图4(a)中的黄色区域表示电子的缺失，红色区域表示电子富集。可明显看出，氢气分子在镍或钯表面会发生化学吸附，进一步裂解成 Ni—H 键或 Pd—H 键。裂解后的氢原子电荷密度表现出很强

相氢还原沉钒的反应活化能为140.0909 kJ/mol，主要受化学反应控制，体系中的大部分能量集中在氢气与溶液中 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 的还原反应上，这表明温度对沉钒反应有较大影响。可以看出，镍粉的催化效果低于 PdCl_2 ，须采用较大剂量的镍粉才能达到与 PdCl_2 相似的催化效果。与自催化作用相比，蒽醌的加入并没有显著改变液相氢还原沉钒的反应活化能，Arrhenius 方程拟合直线几乎平行于自催化反应，反应活化能为188.8309 kJ/mol，与自催化作用的活化能相差不大，表明蒽醌对液相氢还原反应基本没有催化作用。

2.2.2 吸附动力学

研究金属与氢气的相互作用有助于了解催化剂表面氢气的活化机理，但从微观角度很难对氢气的吸附和活化进行直接观测，因此本研究采用理论计算模拟常用的 Materials Studio 进行氢气的吸附模型

的向 Pd 或 Ni 原子转移的趋势，氢原子缺失电子后会增强其还原能力，从而制备出本身就具有较强还原性的 V_2O_3 产品。对氢气态密度变化的模拟计算结果如图4(b)~(d)所示，可知氢原子的 s 轨道与钯、镍的 p 轨道和 d 轨道发生了杂化，证明氢气分子在钯或镍的表面发生了裂解，并形成新的 Pd—H 键或 Ni—H 键。经计算，钯对氢气的化学吸附能为1.34 eV，镍对氢气的化学吸附能为2.04 eV，这表明镍对氢气的化学吸附所需的能量要高于钯对氢气的吸附。同时，图4(b)和(c)显示，氢原子的态密度能级加宽并向低能量转化，表明在镍或钯表面形成的 Pd—H 键或 Ni—H 键要比氢气中的 H—H 键更加稳定。对比图4(c)和(d)可知， H_2 在 Pd(110) 面上的态密度峰比 Ni(110) 面上的更尖锐，表明 Ni—H 键的能带更宽、离域性更强，更容易被脱附，这对氢

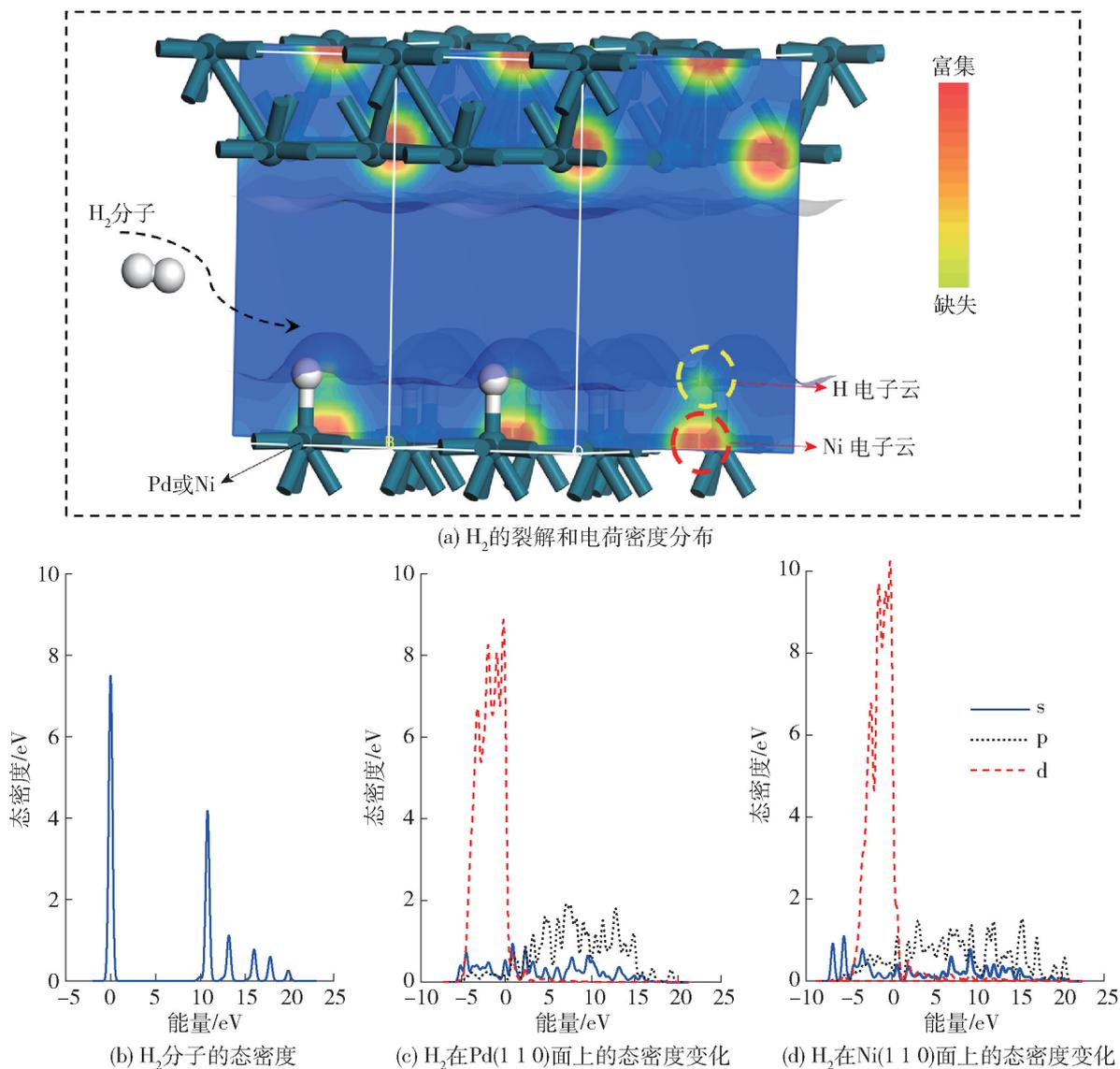


图 4 氢气的裂解模型和态密度的变化

Fig. 4 Simulation model of the H_2 cracking and density of states change

气的可逆吸附是有利的。Ni—H 键或 Pd—H 键脱附的瞬间,氢仍以氢原子的形式存在,具有极强的还原性,即氢气的活化,该氢原子被称为“活性氢(H^*)”,并在短时间内保持不变,因此可迅速与溶液体系内的 $HV_{10}O_{28}^{5-}$ 反应生成 V_2O_3 。因此,反应后期的还原过程将逐渐受控于体系内活性氢的内扩散,催化剂表面的氢脱附尤为重要。

程序升温脱附谱(TPD)可以表征气体分子与催化剂之间的相互作用,还能反映出气体从催化剂表面解吸和脱附的程度,进而间接表明液相氢还原过程中的传质扩散是催化的有效手段。为了验证图 4(a)的氢气吸附、裂解和活化过程,本研究采用程序升温脱附进行表征分析,结果如图 5 所示。

图 5(a)和(b)显示,镍和钯的程序升温脱附谱上只出现了单个脱附峰,温度范围均在 $250\text{ }^\circ\text{C} \sim$

$300\text{ }^\circ\text{C}$,这表面只有反应温度高于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,液相氢还原沉钒产物中才会出现 V_2O_3 的衍射峰。单个脱附峰的出现只表明氢气分子在镍和钯颗粒表面的化学吸附,即 H—H 键的裂解,这与模拟结果一致。镍和钯的 TPD 曲线的峰值均随升温速率的增加而增大,但钯的峰值更高,且脱附曲线拐点更加明显,在 $215 \sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内“急升急降”,而镍对氢气的脱附曲线在 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内“缓升缓降”。镍和钯对氢气的吸附量分别为 $0.25790 \sim 0.28308\text{ mmol/g}$ 、 $2.17540 \sim 2.25061\text{ mmol/g}$,后者对氢气的吸附量约为前者吸附量的 9 倍,这表明了如要达到相同的液相氢还原催化效果,镍粉的用量需远大于钯的用量。根据程序升温测试升温速率和峰值温度的不同以及图 5(c)~(d)脱附动力学 Arrhenius 方程拟合直线的斜率,可以计算出和钯的

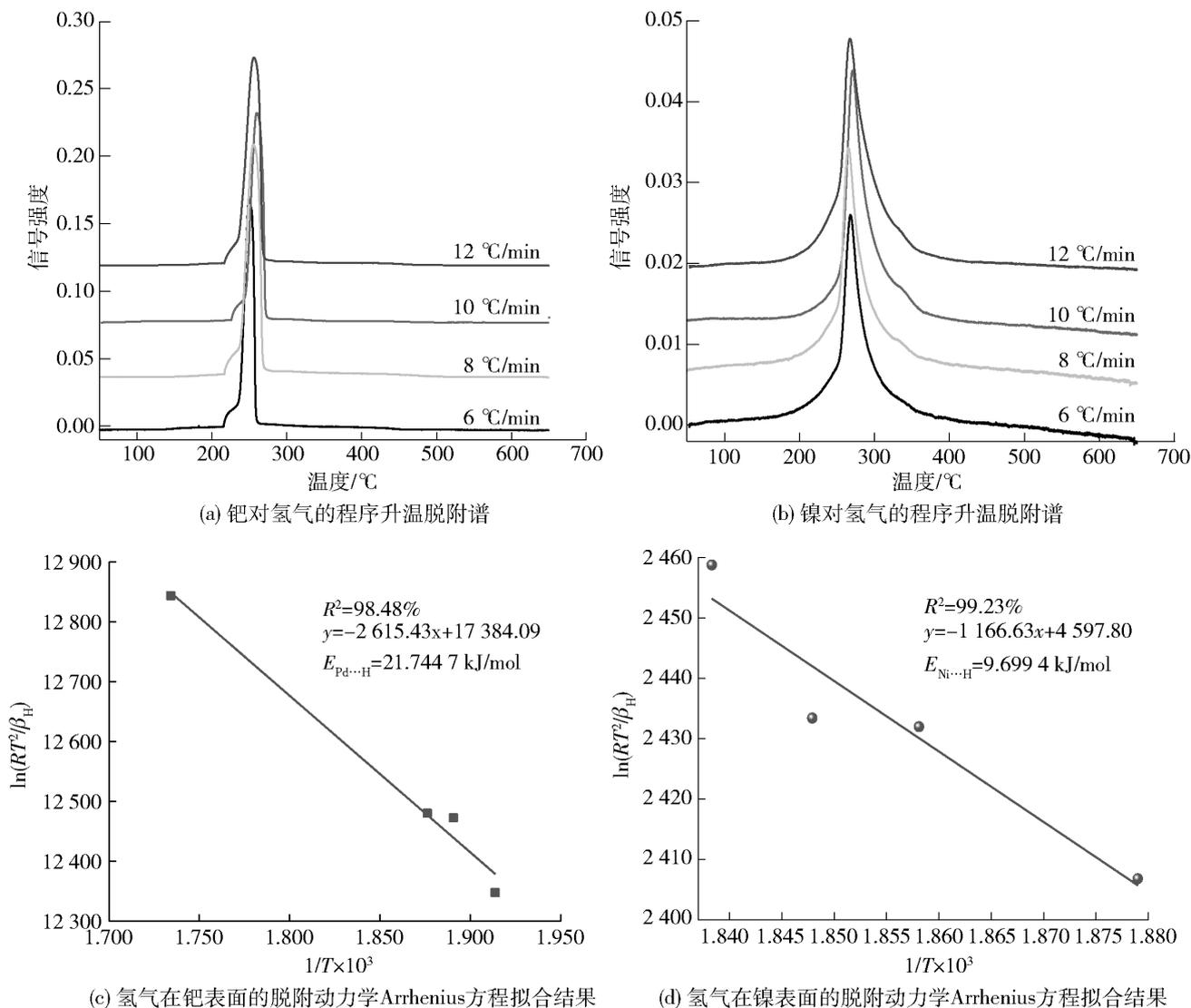


图5 镍和钯对氢气的程序升温脱附谱及拟合结果

Fig.5 Temperature programmed desorption curves of Ni and Pd

脱附活化能分别为 $E_{\text{Pd}\cdot\text{H}} = 21.7447 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_{\text{Ni}\cdot\text{H}} = 9.6994 \text{ kJ/mol}$ 。很明显,氢在镍颗粒表面的脱附活化能更低、脱附更容易,这证明了图4模拟吸附的结果。

3 结论

1) 自催化作用和蒽醌的液相氢还原产品分别为 NaV_2O_5 和 $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, 但无法制备出 V_2O_3 。镍粉催化的液相氢还原反应能获得与 PdCl_2 相同的 V_2O_3 沉钒产物, 在 $m(\text{NaClO}_3) : m(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.4$ 、反应温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 、氢分压 4 MPa 、初始钒浓度 0.7 mol/L 、溶液 pH 值 5.5 的最佳条件下, 可以获得 99.87% 的沉钒率。利用镍粉获得的沉钒产品经磁选钒镍分离后, 可获得纯度达 99.21% 的 V_2O_3 产品, 该结果表明可采用镍粉替代 PdCl_2 进行液相氢还原沉钒制备 V_2O_3 。

2) 自催化作用、蒽醌、镍粉与 PdCl_2 催化液相氢还原反应活化能分别为 195.5736 kJ/mol 、 188.83 kJ/mol 、 140.09 kJ/mol 和 38.07 kJ/mol , 反应控制步骤分别为化学反应控制、化学反应控制、化学反应控制和混合控制。

3) 吸附动力学研究表明, H_2 分子在 Ni 或 Pd 表面发生裂解, 同时 H 原子的 s 轨道与 Pd、Ni 的 p 轨道和 d 轨道发生了杂化, 形成还原性较强的 Pd—H 或 Ni—H 键, Pd 和 Ni 对氢气的化学吸附能分别为 1.34 eV 和 2.04 eV ; Ni—H 键的能带更宽、离域性更强、更容易被脱附。镍和钯的氢气吸附量分别为 $0.25790 \sim 0.28308 \text{ mmol/g}$ 和 $2.17540 \sim 2.25061 \text{ mmol/g}$, 脱附活化能分别为 $E_{\text{Pd}\cdot\text{H}} = 21.7447 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_{\text{Ni}\cdot\text{H}} = 9.6994 \text{ kJ/mol}$ 。

[参考文献]

[1] XU Rui, WU Yuedong, ZHANG Guohua. Preparation of high

- purity vanadium nitride by magnesiothermic reduction of V_2O_3 followed by nitriding in N_2 atmosphere [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1776–1783.
- [2] 攀钢集团有限公司, 钒产品, 2022-09-23 [EB/OL]. https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_campingfuwu/art_bm_id/168.
- Pangang Group Company Limited, vanadium products, 2022-09-23 [EB/OL]. https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_campingfuwu/art_bm_id/168.
- [3] 王乖宁. V_2O_3 制取氮化钒铁的技术研究[J]. 铁合金, 2014, 45(6): 21–24.
- WANG Guaining. Research on the synthesis of nitrated ferrovandium[J]. Ferro-Alloys, 2014, 45(6): 21–24.
- [4] 于三三, 杨灿, 李双明, 等. V_2O_3 碳热还原法制备 VC 过程的研究[J]. 硬质合金, 2011, 28(2): 78–82.
- YU Sansan, YANG Can, LI Shuangming, et al. Preparation process of vanadium carbide by carbonthermal reduction of V_2O_3 [J]. Cemented Carbide, 2011, 28(2): 78–82.
- [5] 何山, 韦柳娅, 傅群, 等. 二氧化钒和三氧化二钒研究进展[J]. 无机化学学报, 2003(2): 113–118.
- HE Shan, WEI Liuya, FU Qun, et al. Progress of study on vanadium dioxide and sesquioxide [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003(2): 113–118.
- [6] LI Qianwen, Xue Yan, Qian Yitai. V_2O_3 ultrathin nanosheets: Controlled synthesis and electrical properties [J]. Materials Letters, 2014, 130: 198–201.
- [7] Schneider K. Optical properties and electronic structure of V_2O_5 , V_2O_3 and VO_2 [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31: 10478–10488.
- [8] 朱军, 王欢, 王斌, 等. 三氧化二钒的制备工艺及粉体合成研究进展[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(5): 77–80.
- ZHU Jun, WANG Huan, WANG Bin, et al. Research progress of vanadium trioxide preparation process and powder synthesis [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(5): 77–80.
- [9] Billik P, Cigan A, Caplovicova M, et al. V_2O_3 nanocrystals prepared by mechanochemical-thermal reduction and their magnetic properties [J]. Materials Letters, 2013, 110: 24–26.
- [10] Zhan Zhan, Liu Xinghai, Li Houbin, et al. Facile synthesis of V_2O_3 nanobelts by the transformation of VO_2 (B) with controllable phase transition property [J]. Materials Letters, 2016, 165: 214–216.
- [11] Agrawal A, Kumar V, Pandey B D, et al. A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction [J]. Materials Research Bulletin, 2005, 41(4): 879–892.
- [12] Zhang Guobin, Zhang Yimin, Bao Shenxu, et al. A novel eco-friendly vanadium precipitation method by hydrothermal hydrogen reduction technology [J]. Minerals, 2017, 7(10).
- [13] 尹春雷, 侯玉柏, 于月光, 等. 水热氢还原制备镍包金刚石的 研究[J]. 有色金属, 2007(4): 48–51.
- YIN Chunlei, HOU Yubo, YU Yuguang, et al. Preparation of nickel-coated diamond by hydrothermal hydrogen reduction [J]. Nonferrous Metals, 2007(4): 48–51.
- [14] 舒代萱, 毛铭华, 陈家镛. 高压氢还原制取镍粉动力学的初步探讨[J]. 金属学报, 1981(4): 403–411.
- SHU Daixuan, MAO Minghua, CHEN Jiayong. Preliminary studies on kinetics of high pressure hydrogen reduction of nickel ion in aqueous solution to metallic nickel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1981(4): 403–411.
- [15] 张育潜, 崔云涛, 王敏, 等. 水热氢还原制备高包覆率镍包石墨 [J]. 有色金属工程, 2014, 4(2): 22–25.
- ZHNAG Yuqian, CUI Yuntao, WANG Min, et al. Preparation of nickel-coated graphite with high coating rate by hydrothermal hydrogen reduction [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(2): 22–25.
- [16] Wang Jingpeng, Zhang Yimin, Huang Jing, et al. Kinetic and mechanism study of vanadium acid leaching from black shale using microwave heating method [J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2018, 70(6): 1031–1036.

Research of V_2O_3 preparation *via* solution-phase hydrogen reduction and its kinetic study

HU Yibo^{1,2,3,4}, ZHANG Yimin^{1,2,3,4}, XUE Nannan^{1,2,3,4}, HU Pengcheng^{1,2,3,4}, ZHANG Lihong^{1,2,3,4}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

Abstract: V_2O_3 has an important application in the preparation of vanadium nitride, ferrovandium nitride and ferrovandium. The introduced solution-phase hydrogen reduction (SpHR) can directly prepare V_2O_3 from V-rich solution, which has the advantages of short process, eco-friendliness, and low energy consumption. Low-cost anthraquinone and Ni powder were selected as catalysts to replace $PdCl_2$, and the products of SpHR with

anthraquinone was $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, which showed that V_2O_3 could not be prepared with anthraquinone, and Ni powder precipitated vanadium can obtain the same V_2O_3 product as PdCl_2 (precipitation ratio was 99.87%). The activation energy of SpHR catalyzed by anthraquinone, Ni powder and PdCl_2 were calculated as 188.83 kJ/mol, 140.09 kJ/mol and 38.07 kJ/mol. In the process of catalytic reduction, H_2 molecule was cracked on the surface of Ni or Pd, and formed two Pd—H or Ni—H bonds with strong reducibility, and its s orbital is hybridized with the d orbital of Pd and Ni. The chemisorption energies of Pd and Ni for H_2 were 1.34 eV and 2.04 eV, respectively. The H_2 was cracked in the range of 250 ~ 300 °C, and low activation energy of H_2 desorption is 9.6994 kJ/mol. In this study, Ni powder can be used to replace PdCl_2 to prepare V_2O_3 with purity of 99.21%.

Key words: solution-phase hydrogen reduction; vanadium precipitation; V_2O_3 ; catalyst; kinetics; chemisorption energy; nickel powder

8 月锂矿和碳酸锂进口量同环比下降 8 月锂矿进口量同比减少 19.8%

根据海关数据整理,2023 年 8 月我国锂矿进口实物量 29 万 t,折合 2.5 万 t 碳酸锂当量(以下简称 LCE),同比减少 19.8%,环比减少 46.9%。分国别进口量拆分,澳大利亚占比 81.8%,津巴布韦占比 5.7% 超过巴西位列第二。8 月锂矿进口量下滑明显,国内锂矿进口量仍处高峰期。2023 年 1~8 月,我国进口锂矿总量折合 30.6 万 t LCE,同比增长 46%,月均进口量 3.8 万 t,高于 2022 年的 2.9 万 t LCE 月均值。分国别来看,澳大利亚的份额下滑至 87%,非洲地区份额快速提升至 6.7%。8 月津巴布韦进口增速尤为亮眼,这得益于中资企业在津巴布韦锂矿项目的放量。

锂矿价格方面,8 月锂矿进口总金额 5.7 亿美元,同比下跌 38.3%,环比下跌 62.5%;1~8 月金额合计 110.9 亿美元,同比上涨 161%。8 月折算成 LCE 的锂矿单价 2.3 万美元/t,折算人民币为 16.4 万元/t,综合考虑运输,增值税,加工费等,计算碳酸锂成本为 21.5 万元/t。

碳酸锂净进口量同环比下滑

8 月碳酸锂净进口量 0.99 万 t,同比减少 2%,环比减少 18.8%。具体来看,我国碳酸锂进口量 1.08 万 t,同比减少 4.0%,环比减少 16.1%,其中 88.2% 来自于智利。8 月进口碳酸锂数量下滑主因智利 7 月出口至中国碳酸锂呈现同步下滑,8 月智利出口至中国数量恢复至 1.22 万 t,环比上升 34.1%,预计 9 月中国碳酸锂进口量在 1.5 万 t 左右。

我国碳酸锂 8 月出口量 939t,同比减少 20.5%,环比增加 32.7%。1~8 月我国碳酸锂出口量 7998t,同比增加 14.3%。

价格方面,8 月碳酸锂进口均价 3.5 万美元/t,人民币 25 万元/t,环比增长 3.7%;出口均价 3.95 万美元/t,人民币 28.3 万元/t。8 月国内电池级碳酸锂均价 23.7 万元/t,进口价格与国内已出现倒挂,但因碳酸锂进口量会先进入海外锂盐企业在中国设立公司的仓库,再以国内的定价公式与国内客户实际结算,锂盐厂的利润端留在海外。

修正的国内碳酸锂平衡表

进出口数据更新后,8 月中国碳酸锂供需平衡表从略过剩 200 t,到缺口 2 709 t。但 SMM 数据显示,8 月碳酸锂国内库存 55 432 t,较 7 月 52 260 t 增长 3 172 t,可以理解为国内碳酸锂仍有部分隐形库存。这部分库存存在价格下跌行情下逐步释放出来。

(资料来源:中国有色网)