

## Alloys preparation from refractory metal oxysalts by molten salt electro-deoxidation using liquid cathode

Zhi WANG<sup>1\*</sup>, Mingyong WANG<sup>2</sup>, Wei WENG<sup>1,2</sup>

1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

**Abstract:** Long processes, high energy consumption and severe pollution are the issues for the conventional metallurgy of refractory metals. Instead of the thermal reduction method, molten salt electro-deoxidation is the most promising technique to produce refractory metals. Herein, a new process is proposed for direct transforming typical refractory metal (V/Cr/Ti) oxysalts in melting state to metal or alloys by molten salt electrolysis with liquid cathode. Refractory metal oxysalts with low melting point are used as both electrolytic reactants and conductive molten salts. This innovation work would provide theoretical foundation for building universal and green method to produce refractory metals with high efficiency.

### Key learning points:

- (1) The new process satisfies the industrial needs for green metallurgy, high efficiency, short process and value-added production.
- (2) Highly soluble refractory metal oxysalts with low melting points is beneficial to a high-productivity and low-energy-input molten salt electrolysis process.
- (3) The electrochemical reduction and alloying process can be *in-situ* coupled in a liquid cathode, contributing to one-pot conversion of refractory metal oxysalts to value-added alloys.
- (4) Deep electrochemical reduction, high current efficiency and customization design of liquid metal cathode are the main challenges.

**Key words:** molten salt electrolysis; refractory metals; metal oxysalts; liquid metal cathode

收稿: 2019-03-10, 修回: 2019-04-28, 网络发表: 2019-05-27, **Received:** 2019-03-10, **Revised:** 2019-04-28, **Published online:** 2019-05-27  
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2018YFC1901801); 国家自然科学基金资助项目(编号: U1702251)  
作者简介: 王志(1976-), 男, 内蒙古自治区赤峰市人, 博士, 研究员, 主要从事战略新兴资源利用的研究, E-mail: zwang@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 王志, 王明涌, 翁威. 难熔金属含氧酸盐电化学解离-合金化短流程绿色工艺. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 65-71.  
Wang Z, Wang M Y, Weng W. Alloys preparation from refractory metal oxysalts by molten salt electro-deoxidation using liquid cathode (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 65-71, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219170.

# 难熔金属含氧酸盐电化学解离-合金化短流程绿色工艺

王志<sup>1\*</sup>, 王明涌<sup>2</sup>, 翁威<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

2. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083

**摘要:** 针对难熔金属传统冶金流程长、能耗高和污染重的问题, 介绍了以难熔金属含氧酸盐(如  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  等)中间体直接熔盐电解(液态阴极)制取合金的短流程新过程。以熔点低、可溶、可电离的难熔金属含氧酸盐为电解反应物直接实现难熔金属的合金化, 构建冶金-材料一体化的熔盐电解新体系, 是缩短流程和实现冶金资源“快速成材”的创新路径。新过程弃用污染性工艺, 环境友好, 符合高效绿色冶金原则, 有潜力成为一种普适性新方法。

**要点:**

- (1) 新工艺符合冶金过程绿色化、高效短程化及材料增值化的需求。
- (2) 以低熔点的可溶性矿物中间体为原料, 益于物质直接快速电解转化。
- (3) 液态金属阴极可原位耦合电解还原与合金化过程, 促成冶金-材料一体化制备。
- (4) 深度电解还原、电效提升及液态阴极的定制优选是面临的主要挑战。

**关键词:** 熔盐电解; 难熔金属; 金属含氧酸盐; 液体金属阴极

**中图分类号:** TF803      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2019)S1-0065-07

## 1 前言

当前资源和环境问题对实现全球可持续发展的约束日益凸显, 迫切需要加快构建和发展绿色制造技术体系, 建立低投入、低消耗、低排放的高质量发展模式。我国流程制造业总体处于产业链中低端, 产品附加值较低。制造过程绿色化与产品高值化已成为大势所趋、潮流所向。贯穿绿色技术和工艺、绿色循环利用与产品工程理念, 通过开展过程创新、产品升级和系统优化, 有望实现全生命周期环境代价最小、资源能源利用效率

最高和产品效益最大等多重效应。

冶金材料科学技术的进步显著提高了人类开发利用自然资源的水平, 也带来了新的资源、能源和环境问题。难熔金属是熔点高于  $1650^\circ\text{C}$  的金属, 主要包括铬(Cr)、钨(W)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)等, 具有优异的耐热性、耐磨性和化学惰性, 成为全球性的战略稀缺资源, 是航空航天、原子能、医学等尖端领域和钢铁、化工等大宗基础工业不可或缺的材料, 其提取冶金技术的进步将深刻影响相关领域的发展。

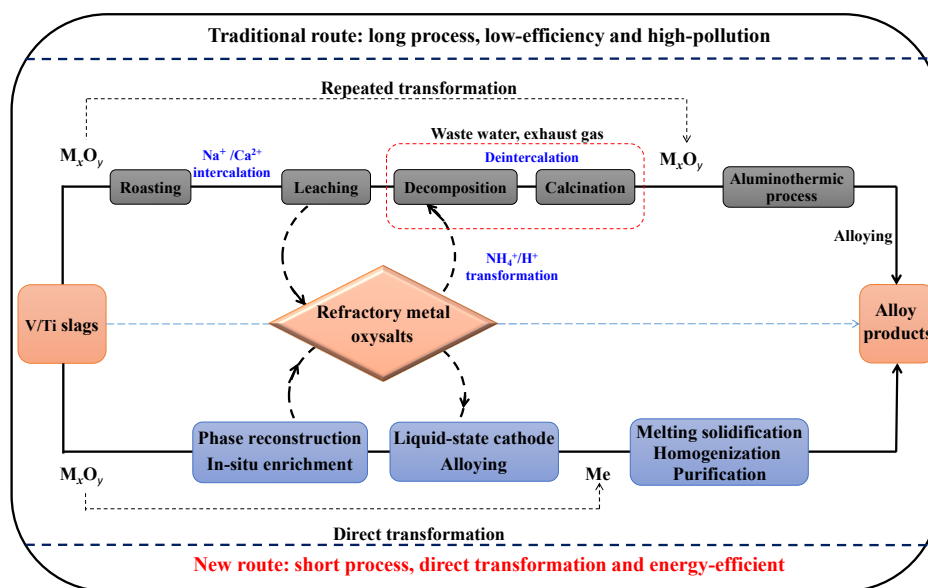


图1 难熔金属典型冶金流程传统工艺与新工艺的对比

Fig.1 Comparison between the traditional metallurgical process and our suggested route for refractory metals/alloys production

现有难熔金属典型冶金流程(图 1)中, 金属矿物经过焙烧、浸出等过程, 获得难熔金属含氧酸盐中间体( $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  和  $\text{CaTiO}_3$  等), 再通过分解(如铵沉)、高温煅烧和氧化物热还原或氯化-电解制取金属。在此基础上, 进一步通过真空熔炼或熔兑等工艺制备难熔金属合金(如  $\text{Al-Ti}$  和  $\text{Al-V}$  等), 以满足难熔金属的应用需求。现有难熔金属及其合金冶炼高温操作步骤多、流程长、能耗高, 含氧酸盐分解和煅烧过程产生高盐氨氮废水和有害侵蚀性气体, 环境污染重。因此, 清洁、高效、节能的难熔金属冶炼新技术成为研究热点。

氧化物热还原是目前工业生产难熔金属及其合金的主流工艺, 但能耗高、间歇式操作、操作条件苛刻仍是制约性瓶颈。新世纪以来提出了多种难熔金属提取新工艺, 电解法被寄予厚望, 但电流效率低、还原速率慢、产品杂质高等仍是阻碍其工业应用的问题。

## 2 难熔金属的提取冶炼

### 2.1 热还原法

目前工业上一般采用热还原法生产难熔金属。不同金属的冶炼流程、还原方法及工业设备差别很大。钒的工业生产可分为以钒氧化物为原料的钙热还原法、铝热还原法和以钒氯化物为原料的镁热还原法。铬采用以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为原料的铝热法、铬铵矾电解和铬酐电解法制备, 能获得具有延展性的金属铬。金属钛的工业化生产采用以  $\text{TiCl}_4$  为原料的镁热还原法(Kroll 法)<sup>[1]</sup>和钠热还原法(Hunter 法)<sup>[2]</sup>。

难熔金属热还原制备通常为间歇生产, 造成效率低、成本高、量产化困难、产品质量低和污染严重等系列问题<sup>[3-6]</sup>。Kroll 法冶炼金属钛全过程耗时约 10~15 d, 吸热反应与放热反应在两个反应器中进行, 能耗高达 6945 kW·h/t, 还原剂需在另一熔盐电解槽中再生。氯化物体系原料易挥发, 副产物氯气是有毒气体; 钒渣冶炼过程产生高浓氨氮废水, 铬提取过程中产生六价铬, 环境污染严重。

### 2.2 熔盐电解法

熔盐电解是一种在高温熔盐体系中利用直流电引起熔盐/电极界面发生化学变化的过程<sup>[7]</sup>。水溶液电解析出电位比氢离子更负的金属时, 析氢副反应导致电流效率极低甚至无法电解。与水溶液体系比, 熔盐介质具有电化学窗口宽、离子电导率高、扩散系数大等优点, 其对原料溶解能力大, 可采用较高的电流密度, 电极反应迅速且过电压小。目前采用熔盐电解法可制备的金属达 60 余种, 工业化的熔盐电解技术(如铝电解、稀土电解、

碱/碱土金属等)通常电解产物熔点低, 呈液态, 易与熔盐分离, 有利于工艺的连续性操作。有很多将熔盐电解技术拓展至高熔点金属的新工艺探索, 包括难熔金属氯化物和氧化物的熔盐电解新过程。

难熔金属氯化物在氯化物熔盐电解质中的可溶性促使其熔盐电解过程得到广泛研究<sup>[8-12]</sup>。以氧化铝为原料熔盐电解铝的成功在于找到了能充分溶解氧化铝的冰晶石体系。在常见的氯化物/氟化物熔盐中, 受限于难熔金属氧化物原料的低溶解度及产物的枝晶生长, 很难实现大规模电解制备。近年来, 以  $\text{TiO}_2$  为原料制备金属钛再次受到关注, 如氧化物熔体电解<sup>[13]</sup>、MER 工艺、Preform Reduction Process (PRP)工艺<sup>[14]</sup>、QIT 工艺、FFC<sup>[15,16]</sup>工艺、OS<sup>[17,18]</sup>工艺、SOM 工艺和 USTB 工艺<sup>[19]</sup>等。以固态金属氧化物为阴极直接电脱氧制取金属的 FFC 法成为研究热点, 成功电解出 Ti, Cr, Nb 等金属。从难熔金属冶金的整体工艺流程看, 金属氧化物或氯化物必须通过长流程冶金工艺才能从其矿物中提取分离, 且金属氯化物污染大、腐蚀性强, 金属氧化物难溶解, 还原效率低, 存在能耗高、污染重、产物杂质高、连续化放大困难等问题。

## 3 难熔金属含氧酸盐液态阴极熔盐电解离短流程新工艺

### 3.1 新工艺的提出

从图 1 可看出, 为实现难熔金属的还原提取与合金化, 现有工艺依赖于火法冶金-湿法冶金-化工分离多原理结合, 使难熔金属在各种差异性环境介质中进行赋存形态-价态的多级物理化学转化与相间分离, 该工艺存在明显的缺点和不合理性: (1) 难熔金属在冶金渣中本身即为氧化物形态, 经过氧化-化学转化和在各种冶炼环境介质中多级相态转变后, 又重新转化为金属氧化物, 难熔金属赋存形态经历多次调整, 物质形态实质是进行了无效循环; (2) 相分离是达到物质形态转化与迁移的本质, 在难熔金属多级-多介质转化中, 火法(如焙烧和煅烧)、湿法(如浸出和分解)和化工分离过程多次反复结合, 是现有工艺实现各形态难熔金属相分离不可或缺的过程。升温-降温过程能量载卸多次切换, 造成能耗的巨大浪费, 同时分解和煅烧过程又往往会排放大量高污染性废水和废气, 环境污染严重; (3) 现有工艺实际是基于各种阳离子的嵌入(如  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ )、转换(如  $\text{NH}_4^+/\text{H}^+$ )和脱嵌获得不同形态的难熔金属化合物, 导致难熔金属在各种环境介质间多级转化与迁移分离, 造成难熔金属迁移走向分散、利用率低。难熔金属及其合金

的冶炼与制备流程长、效率低,不符合冶金工业现代化发展的要求。

难熔金属含氧酸盐( $\text{Na}_x\text{MO}_y$ )是现有冶金流程中矿物浸出后的中间产物,最接近原生矿物,以其为原料直接进行冶炼金属,是实现短流程冶金的优选途径。前期开展了以钨酸盐为原料熔盐电解制备金属镀层和粉体的研究,在  $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  和  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  熔盐体系中电解获得了金属钨粉<sup>[20]</sup>;在 80wt%  $\text{NaCl-15wt\% Na}_2\text{WO}_4\text{-5wt\% WO}_3$  熔盐体系中电解制得平均粒度约为  $1\text{ }\mu\text{m}$  的钨粉<sup>[21]</sup>;在  $\text{NaCl-CaCl}_2$  和  $\text{NaCl-KCl}$  熔盐体系,以  $\text{CaWO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  为原料,电解获得海绵态金属钨粉<sup>[22]</sup>;  $\text{LiCl-KCl}$  熔盐中电解铬酸盐的研究表明六价铬酸盐难以直接还原至单质铬<sup>[23,24]</sup>,仅能获得铬的低价化合物<sup>[25,26]</sup>;  $\text{NaVO}_3$  在  $\text{NaCl-KCl}$  熔盐中的电化学还原也仅能得到钒的低价氧化物<sup>[27]</sup>。可溶性原料是电解连续、稳定进行的前提,如金属铝、碱金属、碱土金属和稀土的熔盐电解过程,均为典型的溶解态原料的电沉积过程。 $\text{CaWO}_4$  在  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  熔盐中的溶解度仅为 0.8wt%,因此钨酸盐作为活性反应物电解时,存在反应离子向阴极传质慢、浓差极化大、电解效率和速率低等问题。难熔金属熔点很高( $>1700\text{ }^\circ\text{C}$ ),直接电解获得液态金属困难,金属产物为粉状固体,比表面积大,与熔盐连续分离难,导致电解过程仅能间歇进行;另外由于粉状金属的沉积,阴极表面结构和真实面积的动态变化将导致电流密度或电压难控制,不利于电场、流场和热场可控分布。目前对难熔金属含氧酸盐直接电解制备金属仍停留在前期探索阶段。除钨外,其它难熔金属含氧酸盐均未实现熔盐电解制取金属。

冶金渣资源绿色化、材料化利用的短流程设计是冶金工业从“量的保障”向“质的支撑”转型的发展趋势。遵循冶金渣中难熔金属的矿相结构与赋存特点,发展金属资源冶金材料一体化短流程“快速成材”新方法,是冶金工业现代化可持续发展的必然之路。在张懿院士的指导以及 973 项目的支持下,中国科学院过程工程研究所创新性提出了难熔金属含氧酸盐直接电解制备金属或合金的短流程新工艺(SOSE)<sup>[28,29]</sup>。考虑到难熔金属合金通常是由难熔金属(如 V, Cr, Ti 等)和低熔点金属(如 Al, Sn 等)构成,在难熔金属含氧酸盐熔盐电解过程中,若直接以合金中的低熔点金属为液态阴极,则可实现含氧酸盐中间体向合金的原位电化学转化。在此基础上提出基于液态阴极的金属含氧酸盐电化学合金化与合金熔析分离耦合新工艺,如图 1 所示。

### 3.2 新工艺的优点

(1) 难熔金属含氧酸盐是矿物加工中间体,以其为

原料可大幅缩短流程。

在现有冶炼流程中,含氧酸盐是难熔金属矿物最直接的转化产物,如钒渣钠化焙烧后钒以  $\text{NaVO}_3$  存在<sup>[30]</sup>,铬铁矿经焙烧或液相氧化后铬以  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  或  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  存在<sup>[31]</sup>,而含钛高炉渣通过选择性富集分离后钛以高品位  $\text{CaTiO}_3$  形态为主<sup>[32]</sup>。传统工艺中,难熔金属含氧酸盐通常需经过分解、煅烧和氯化等湿法-火法多级物理化学过程转变为金属氧化物或氯化物。若能以难熔金属含氧酸盐为原料直接制备金属或合金,不但可大幅缩短工艺流程,而且还可有效解决能耗和污染问题。

(2) 难熔金属含氧酸盐为低熔点离子型化合物,有助于快速电解。

难熔金属的特殊性决定了其无法用传统熔盐电解法生产,特别是不能突破原料溶解度的问题。相比于金属氧化物,含氧酸盐在常见熔盐体系中具有溶解度高<sup>[33]</sup>和易解离的空间结构<sup>[34]</sup>,是一种更适宜的熔盐电解原料。虽然难熔金属的熔点很高,但其含氧酸盐的熔点普遍较低,与常用卤化物熔盐熔点相当;容易溶解于极性熔盐并实现离子的快速迁移扩散,获得符合工业需求的极限扩散电流密度和电流效率。 $\text{CaWO}_4$  与  $\text{CaCl}_2$  可形成共晶体系并在  $\text{CaCl}_2\text{-4\% CaWO}_4$  组成时形成共晶点,而且  $\text{CaWO}_4$  在  $\text{CaCl}_2$  熔盐中的溶解度随温度升高而显著提高<sup>[35]</sup>。 $\text{CaCrO}_4$  与  $\text{CaCl}_2$  可形成简单的共晶体系<sup>[36]</sup>。 $\text{SiO}_2$  在  $\text{CaCl}_2$  熔盐中由于转变为  $\text{CaSiO}_3$ ,溶解度显著提高<sup>[37]</sup>。钒酸盐在氯化物熔盐中的溶解度可达 8%以上<sup>[38]</sup>,表明离子型含氧酸盐在熔盐中的溶解度显著高于氧化物的溶解度<sup>[27,39,40]</sup>。熔融态的含氧酸盐可电离为碱金属阳离子和难熔金属含氧酸根阴离子,在电场作用下将发生定向移动,为典型的离子导体,具有导电性,避免了必须寻找能高效溶解电解原料的熔盐的难题,为发展可溶性难熔金属含氧酸盐电化学冶金奠定了基础。

(3) 符合高效、绿色、短流程冶金的发展趋势。

以钒/钛渣改性富集-原位分离含氧酸盐及其电解合金化为主线,避免了环境介质在高温熔渣-低温溶液间的反复切换,节能高效。以基于液态阴极的钒/钛含氧酸盐直接熔盐电化学合金化为桥梁,实现了含氧酸盐的冶金转化和合金材料制备的交叉融合,遵循冶金资源“快速成材”的冶金材料一体化设计理念。钒/钛金属物质形态遵循氧化物-含氧酸盐-合金的原子经济性短流程转化,钒/钛金属无需在多介质环境中进行物理-化学赋存形态的反复转化,符合绿色、高效、节能冶金的原则。

### 3.3 难熔金属含氧酸盐电解的问题与挑战

(1) 高价态-多变价难熔金属含氧酸盐深度解离还

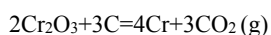
原。

难熔金属含氧酸盐中的难熔金属由于氧化焙烧等处理而处于最高化学价态，如  $\text{NaVO}_3$  中的钒为+5 价， $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  或  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  中的铬为+6 价，而  $\text{CaTiO}_3$  的钛为+4 价。难熔金属多为多变价过渡族元素，如钒呈+5, +3, +2 和 0 价等价态，铬呈+6, +3 和 0 价等价态，而钛呈+4, +3, +2, +1 和 0 价等价态。难熔金属含氧酸盐直接发生多电子还原至金属的难度大，电解过程中更易发生多步还原并优先生成低价化合物。通常低价氧化物基本不溶解<sup>[38]</sup>，影响活性物质的传递，电化学还原极化使其更难电解，增加了反应阻力。含氧酸盐熔盐电解直接还原至金属难度大，不完全还原中间物夹杂降低了电解产物纯度，严重时甚至无法获得金属产物。在解析难熔金属含氧酸盐富氧特征的基础上，通过电解过程控制与熔盐体系的匹配调控，掌握氧离子富集与电流效率损耗规律，实现高价态金属还原度的有效调节，才能制备具有较高纯度的低价氧化物和金属<sup>[41,42]</sup>。

#### (2) 富氧金属盐的解离和 $\text{CO}_3^{2-}$ 的竞争还原调控。

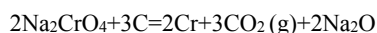
金属含氧酸盐是高富氧的离子盐，氧/金属比均高于相应氧化物，单个金属原子富含更多的氧，如  $\text{NaVO}_3$  分子中  $\text{O}/\text{V}=3$ ，而  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}/\text{V}=2.5$  和 1.5； $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  中  $\text{O}/\text{Cr}=4$ ，而  $\text{CrO}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}/\text{Cr}=3$  和 1.5； $\text{CaTiO}_3$  中  $\text{O}/\text{Ti}=3$ ，而  $\text{TiO}_2$  中  $\text{O}/\text{Ti}=2$ 。这种富氧特性将导致金属离子具有更大电负性，电解过程更难被还原<sup>[43]</sup>。对于钒、铬和钛等典型的难熔金属，相同价态的含氧酸盐的理论分解电压高于相应氧化物，如 800 °C 下， $\text{NaVO}_3$  的分解电压为 0.5 V，而  $\text{V}_2\text{O}_5$  的为 0.1 V<sup>[44]</sup>； $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的分解电压为 0.2 V，而  $\text{CrO}_3$  的为 -0.5 V； $\text{CaTiO}_3$  的分解电压为 1.1 V，而  $\text{TiO}_2$  的为 0.9 V。

含氧酸盐高富氧特性对  $\text{O}^{2-}$  的释放、迁移与富集有显著影响。当采用碳阳极时， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的电解反应为



电解时  $\text{O}^{2-}$  理论上全部转化为阳极气体，熔盐中  $\text{O}^{2-}$  不易富集。实际上  $\text{O}^{2-}$  在熔盐中仍有少量积累，进而与阳极气体产物  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CO}_3^{2-}$ ，在阴极被还原为 C 单质，降低了电流效率，增加了产物金属中碳含量<sup>[45,46]</sup>。

电解  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的总反应为



$\text{Na}^+$  和  $\text{O}^{2-}$  在熔盐中以离子或氧化物状态富集，影响离子传质、反应及电场分布，除产生类似氧化物电解的问题外，对熔盐电解的稳定性和连续性带来系列不利影响<sup>[42,45]</sup>。前期通过对石墨阳极进行保护，可有效抑制  $\text{CO}_2$

和阳极腐蚀产物进入熔盐，从而显著提升含氧酸盐电解电流效率和产物纯度<sup>[42]</sup>。

(3) 满足去极化还原和均质合金化要求的液态阴极的选择。

钒/钛等含氧酸根为带负电离子，且钒/钛为高价态、多变价金属，极化过电位大。相比于现有固态电极或金属氧化物固态电脱氧，液态金属阴极在与沉积金属合金化过程中放出合金化能，能起到还原去极化的作用。Jiao 等<sup>[47]</sup>证实与固态钨和玻碳电极相比，液态锡电极上钛离子还原电位显著正移。采用液态阴极可构建稳定的熔盐-液态金属二维液-液界面<sup>[48]</sup>，电还原的钒/钛金属原子与低熔点液态金属原位合金化，避免了生成粉末状金属，易实现液态阴极合金与熔盐的分离，解决了熔盐夹杂导致的金属产物后处理复杂和产物纯度低的问题；同时，液-液二维界面避免了粉末状金属沉积导致的阴极表面结构和真实面积发生动态变化，可显著改善电场、流场和热场的可控分布，有利于含氧酸盐稳定的选择性还原。

在液态阴极表面还原生成的难熔金属原子需要及时扩散进入液态金属体相，避免在界面处富集、结晶和析出而改变界面结构，以保证稳态制备均质化合金。必须在明确电化学还原与液态阴极合金化过程控速步骤的基础上，深入分析和掌握难熔金属选择性强化还原、界面微结构演变和金属原子体相扩散间的匹配关系。

#### 3.4 可溶性钒酸盐直接电解铝钒合金初探

铝钒合金是制备 Ti-6Al-4V 的重要中间合金，目前主要是以  $\text{V}_2\text{O}_5$  为原料通过铝热还原制备。一方面， $\text{V}_2\text{O}_5$  必须经过钒渣钠化焙烧-浸出转化为钒酸钠，再通过铵沉和煅烧制备，流程长、污染重；另一方面，铝热还原产物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂降低了铝钒合金品质。Xu 等<sup>[49]</sup>结合可溶性含氧酸盐电解(SOSE)和液态阴极原位合金化的思路，以低熔点金属铝为液态阴极，通过钒酸盐熔盐电解一步制备了  $\text{Al}_3\text{V}$  合金，如图 2 所示。与传统工艺相比，新方法实现了钒渣中氧化钒-钒酸盐-合金的短流程转变，达到了冶金-材料一体化的目的。

## 4 结语与展望

以实现难熔金属短程、高效、清洁冶金为目标，利用难熔金属含氧酸盐熔点低、可电离的特点，提出难熔金属含氧酸盐直接电解金属/合金的新工艺。需要深入研究难熔金属含氧酸盐电化学解离热力学和电极过程动力学规律及其调控方法。新工艺避免采用现有冶炼过程分解、煅烧等污染工序，环境友好、节能高效，且具有



普适性, 为难熔金属的高效、绿色制备提供了新思路。

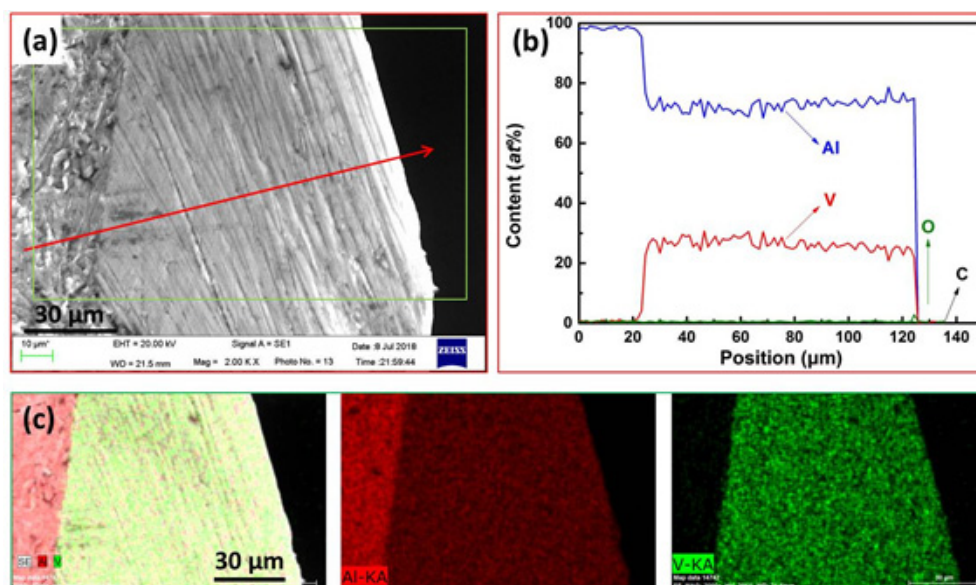


图2 液态铝阴极上钒酸钠电化学还原产物分析: (a) 电镜图; (b) 截面元素线性扫描结果; (c) 元素分布图<sup>[49]</sup>

Fig.2 Analysis of the  $\text{NaVO}_3$  electrolysis product on the liquid Al cathode: SEM image (a), corresponding EDS linear sweep result (b) and elements distribution mappings (c)<sup>[49]</sup>

#### 参考文献

- [1] Kroll W J. The production of ductile titanium [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1940, 78: 35–47.
- [2] Hunter M A. Metallic titanium [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1910, 32(3): 330–336.
- [3] Nickels L. Kroll process alternative emerges [J]. Metal Powder Report, 2013, 68(1): 27–29.
- [4] Zhao K, Wang Y W, Peng J P, et al. Formation of Ti or TiC nanopowder from  $\text{TiO}_2$  and carbon powders by electrolysis in molten  $\text{NaCl-KCl}$  [J]. RSC Advance, 2016, 6: 8644–8650.
- [5] Kim C, Lee C R, Song Y E, et al. Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328(15): 703–707.
- [6] Fang D, Zhang X, Dong M, et al. A novel method to remove chromium, vanadium and ammonium from vanadium industrial waste water using a byproduct of magnesium-based wet flue gas desulfurization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 336(15): 8–20.
- [7] 张明杰, 王兆文. 熔盐电化学原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 94–116.  
Zhang M J, Wang Z W. Principles and applications of molten salt electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 94–116.
- [8] Grjotheim K, Kvande H, Li Q F, et al. Metal production by molten salt electrolysis [M]. Beijing: China University of Mining and Technology Press, 1998: 37–49.
- [9] Ginatta M V. Why produce titanium by EW [J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2000, 52(5): 18–20.
- [10] Ginatta M V, Orsello G. Plant for the electrolytic production of reactive metals in molten salt baths: US4670121 [P]. 1987–06–02.
- [11] Cotarta A. Electrochemistry of molten  $\text{LiCl-KCl-CrCl}_3$  and  $\text{LiCl-KCl-CrCl}_2$  mixtures [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27: 651–658.
- [12] Tripathy P K. Electrodeposition of vanadium from a molten salt bath [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26: 887–890.
- [13] Suzuki R O, Teranuma K, Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide and *in-situ* electrolysis in molten  $\text{CaCl}_2$  [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2003, 34: 287–295.
- [14] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. Titanium powder by preform reduction process (PRP) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364(1/2): 156–163.
- [15] 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: 361–364.
- [16] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic deoxygenation of the alpha-case on titanium and alloys in molten calcium chloride [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2001, 32(6): 1041–1052.
- [17] Suzuki R O, Fukui S. Reduction of  $\text{TiO}_2$  in molten  $\text{CaCl}_2$  by Ca deposited during  $\text{CaO}$  electrolysis [J]. Materials Transactions, 2004, 45(5): 1665–1671.
- [18] Suzuki R O. Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt [J]. JOM, 2007, 59(1): 68–71.
- [19] Jiao S Q, Zhu H M. Novel metallurgical process for titanium production [J]. Journal of Material Research, 2006, 21(9): 2172–2175.
- [20] 高玉明. 熔盐电解法制取钨粉的试验与研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1997: 62–79.  
Gao Y M. Experimental research on preparation of tungsten powder by molten salt electrolysis [D]. Shenyang: Northeastern University, 1997: 62–79.
- [21] 冯乃祥, 孙阳, 葛贵军.  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  系熔盐电解法制备超细钨粉的研究 [J]. 稀有金属, 2001, 25(5): 374–377.  
Feng N X, Sun Y, Ge G J. Study on producing ultrafine tungsten

- powder by electrolysis in molten salts of  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  system [J]. *Rare Metals*, 2001, 25(5): 374-377.
- [22] 王旭, 廖春发, 杨文强, 等.  $\text{CaWO}_4\text{-NaCl-CaCl}_2$  体系熔盐电解制备钨粉的表征与电化学分析 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(5): 1482-1487.
- Wang X, Liao C F, Yang W Q, et al. Characterization and electrochemical analysis of tungsten powder prepared by molten salt electrolysis in  $\text{CaWO}_4\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$  system [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(5): 1482-1487.
- [23] Martinez A M, Castrillejo Y, et al. Chemical and electrochemical behavior of chromium in molten chlorides [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 493: 1-7.
- [24] Propp J H, Laitinen H A. Electrochemical reduction products of chromate(VI) in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic [J]. *Analytical Chemistry*, 1969, 41: 644-648.
- [25] Malysheva V V. High temperature electrometallurgical synthesis of tungsten and molybdenum carbides [J]. *Russian Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 52: 262-265.
- [26] Malyshev V V, Hab A I. Electrodeposited molybdenum powders and coatings and their physicalchemical properties (a survey) [J]. *Materials Science*, 2005, 41(1): 25-38.
- [27] Gasviani N A, Khutsishvili M S, Abazadze M L. Electrochemical reduction of sodium metavanadate in an equimolar  $\text{KCl-NaCl}$  melt [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, 42: 931-937.
- [28] 王明涌, 翁威, 王东, 等. 一种难熔金属含氧酸盐直接电解制备金属的方法: CN104451783A [P]. 2015-03-25.
- Wang M Y, Weng W, Wang D, et al. A method for metals production from refractory metal oxysalts by molten salt electrolysis: CN104451783A [P]. 2015-03-25.
- [29] 王明涌, 刘洋, 翁威, 等. 一种难熔金属含氧酸盐熔盐电解过程碱回收与熔盐循环方法: CN104911635A [P]. 2015-09-16.
- Wang M Y, Liu Y, Weng W, et al. A method for recycling of alkaline oxide and molten salts during molten salt electrolysis of refractory metal oxysalts: CN104911635A [P]. 2015-09-16.
- [30] 张燕. 钼酸钠结晶及其转化工艺研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2010: 17-30.
- Zhang Y. Study of sodium orthovanadate crystallization and conversion process [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2010: 17-30.
- [31] Feng M, Zheng S L, Wang S N, et al. Solubility investigations in the quaternary  $\text{NaOH-Na}_3\text{VO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system at 40 °C and 80 °C [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 360: 338-342.
- [32] Li J C, Guo Z C, Gao J T, et al. Evaluation of isothermal separating perovskite phase from  $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  melt by super gravity [J]. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 2014, 45: 1171-1174.
- [33] Cherginets V L. On studies of oxide solubilities in melts based on alkaline halides [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42: 3619-3627.
- [34] 彭艳. 钛酸盐相结构调控及其电化学解离的研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2017: 80-89.
- Peng Y. Structural control of titanate and its electro-deoxidation mechanisms [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2017: 80-89.
- [35] Kim J W, Lee D N. Electrowinning of tungsten from fused bath composed of calcium chloride, calcium oxide and tungsten oxide [J]. *Daehan Hwahak Hwojee*, 1966, 10(1): 32-43.
- [36] Clark R P, Reinhardt F W. Phase diagram for the ternary system  $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaCrO}_4$  [J]. *Thermochimica Acta*, 1976, 14: 113-129.
- [37] Xiao W, Wang X, Yin H Y, et al. Verification and implication of the dissolution-electrodeposition process during the electro-reduction of solid silica in molten  $\text{CaCl}_2$  [J]. *RSC Advances*, 2012, 19: 7588-7593.
- [38] 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.
- [39] Nitta K, Nohira T, Hagiwara R, et al. Electrodeposition of tungsten from  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl-KF-WO}_3$  melt and investigation on tungsten species in the melt [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 1278-1281.
- [40] Weng W, Wang M Y, Gong X Z, et al. Mechanism analysis of carbon contamination and the inhibition by an anode structure during soluble  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  electrolysis in  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$  molten salt [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(12): E360-E366.
- [41] Weng W, Wang M Y, Gong X Z, et al. Direct electro-deposition of metallic chromium from  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in the equimolar  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$  molten salt and its reduction mechanism [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 162-170.
- [42] Weng W, Wang M Y, Gong X Z, et al. Electrochemical preparation of  $\text{V}_2\text{O}_3$  from  $\text{NaVO}_3$  and its reduction mechanism [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2017, 32: 1019-1024.
- [43] 翁威. 典型难熔金属含氧酸盐熔盐电解金属的基础研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017: 45-93.
- Weng W. Basic research on direct preparation of metals from refractory metal oxysalts by molten salt electrolysis [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017: 45-93.
- [44] Weng W, Wang M Y, Gong X Z, et al. Thermodynamic analysis on the direct preparation of metallic vanadium from  $\text{NaVO}_3$  by molten salt electrolysis [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24: 671-676.
- [45] Cherginets V L. On studied of oxide solubilities in melts based on alkaline halides [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42: 3619-3627.
- [46] Yin H Y, Tang D Y, Mao X H, et al. Electrolytic calcium hexaboride for high capacity anode of aqueous primary batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 29: 15184-15189.
- [47] Jiao H D, Wang J X, Zhang L, et al. Electrochemically depositing titanium(III) ions at liquid tin in a  $\text{NaCl-KCl}$  melt [J]. *RSC Advances*, 2015, 76: 62235-62240.
- [48] Poltorak L, Morakchi K, Herzog G, et al. Electrochemical characterization of liquid-liquid micro-interfaces modified with mesoporous silica [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 9-15.
- [49] Xu Y, Jiao H D, Wang M Y, et al. Direct preparation of V-Al alloy by molten salt electrolysis of soluble  $\text{NaVO}_3$  on a liquid Al cathode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 22-29.