

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

И.Е. Лукошников ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

В.В. Павлов ⁽²⁾, главный инженер, к.т.н.

РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО ВАНАДИЯ И ОТХОДОВ ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Запорожский металлургический опытно-промышленный завод Института титана

Посвящается памяти
Владимира Вячеславовича Волейника
- нашего друга и учителя

Розглянуті різні методи рафінування чорного ванадію та відходів ванадієвих сплавів: електролітичне, йодидне, вакуумна електронно-променева та зонна плавки, електроперенесення, вакуумна безтигельна дистиляція, що дозволяють одержати високочистий ванадій.

Рассмотрены различные методы рафинирования черного ванадия и отходов ванадиевых сплавов: электролитическое, йодидное, вакуумная электронно-лучевая и зонная плавки, электроперенос, вакуумная бестигельная дистилляция, позволяющие получить высокочистый ванадий.

Введение. Свойства ванадия сильно зависят от содержания в нем газовых и других примесей. Так, содержание углерода, кислорода, азота и водорода в количествах выше 0,1 % каждого приводит к полной потере ванадием пластических свойств. Примеси других элементов в сопоставимых количествах гораздо меньше, чем примеси внедрения, ухудшают качество ванадия [1-4].

Все методы очистки ванадия от примесей можно разделить на предварительные и методы глубокой очистки. К предварительным методам рафинирования ванадия относятся электролитическое рафинирование и электронно-лучевая вакуумная плавка. Электролитическое рафинирование применяют для очистки как черного ванадия, получаемого методами алюмо-, кальцие- и карботермии, так и отходов ванадиевых сплавов. Электронно-лучевая плавка обычно предшествует другим физическим методам, применяемым для глубокой очистки ванадия (зонная плавка, электроперенос, дистиляция). В основе этих методов лежат такие физические процессы, как испарение и конденсация, диффузия и кристаллизация, электромиграция и другие [5,6].

Технологии рафинирования. Результаты первых (60-е годы XX столетия) исследований по электролитическому рафинированию ванадия проанализированы и обобщены в работах [7-10]. В работе [11] исходным материалом для электролитического рафинирования ванадия служил металл промышленной чистоты (99,5 % V), содержащий, %: 0,30 Fe; 0,18 O; 0,03 N; 0,03 Cr и 0,006 H. В качестве электролита использовали NaCl, содержащий 3...6 % VCl₂, температура электролиза 800 °C. После переплава полученный катодный металл (99,95 % V) содержал, %: 0,10 O; 0,03...0,05 Fe; < 0,002 N; < 0,001 C; твердость металла была снижена с 97 до 35 единиц (по Роквеллу). Такой металл без затруднений прокатывали в лист толщиной 0,125 мм.

В работе [12] в качестве электролита использовали солевой расплав состава, %: 51 KCl , 41 $LiCl$ и 8 VCl_2 . Кальциетермический кусковой ванадий чистотой 99,47 % V служил растворимым анодом, молибденовый стержень – катодом. Температура электролиза – 620 °С, электролиз проводили в две ступени. Содержание примесей в рафинированном ванадии после второй ступени электролиза составило, $\% \cdot 10^{-4}$: 70 O , 15 Si , 10 C , 10 N , по 1 – Al , Fe , Mn , Mo , Ti (сумма примесей 0,0121 %). Полученный ванадий был высокопластичен и применялся для изготовления деталей ядерного реактора.

В СССР теоретические и экспериментальные исследования электролитического рафинирования ванадия проводили в ГИРЕДМЕТе и Институте металлургии и обогащения АН Казахской ССР [9]. В качестве электролита использовали расплавленные смеси хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с растворенными в них низшими хлоридами ванадия VCl_2 и VCl_3 , причем для получения на катоде крупнокристаллических осадков электролит должен содержать рафинируемый металл главным образом в виде VCl_2 (средняя валентность ионов ванадия в электролите не должна превышать 2,1, что соответствует $D_a = 0,10 \dots 0,15$ А/см²). Снижение температуры также способствует получению на катоде крупнокристаллических осадков. Оптимальная температура процесса 600...700 °С, материал электролизной ванны и анодной корзины – никель или молибден.

При рафинировании черного алюмотермического ванадия с достаточной полнотой отделяются кремний, фосфор, алюминий и Al_2O_3 , находящийся в исходном материале в виде шлаковых включений. Кремний остается в шламе и концентрируется в поверхностных слоях анодного материала, где его содержание достигает 9...12 %. Хотя алюминий является более электроположительным металлом, чем ванадий, он почти не переходит в электролит и не выделяется на катоде. В то же время в верхнем слое анодного остатка уменьшается содержание металлического алюминия и увеличивается концентрация Al_2O_3 . Очевидно, в процессе электролиза алюминий, находящийся в ванадии в виде твердого раствора, связывается с кислородом, содержание которого в черновом металле достигает 0,5...3,0 %, и остается в анодном шламе. Железо удастся отделить с достаточной степенью полноты при содержании его в черновом металле не выше 3 % и выработке анодного материала на 30...40 %. После удаления загрязненного верхнего слоя анодный материал может быть вторично использован для рафинирования. Примеси кислорода, азота и углерода, резко снижающие пластичность ванадия из-за образования трудно удаляемых низших оксидов, а также нитридов и карбидов, при анодном растворении ванадия остаются в шламе.

В работе индийских исследователей [13] отмечается, что электролитическое рафинирование в солевых расплавах является эффективным способом очистки и карботермического ванадия от металлических и неметаллических примесей, позволяющим получать металл высокой чистоты. В качестве анодного материала целесообразно и наиболее рентабельно использовать ванадий, полученный восстановлением V_2O_5 нефтяным коксом. Однако этот материал содержит значительное количество примесей углерода и кислорода, что вызывает зашламливание анода и снижает извлечение ванадия в катодный продукт. Поэтому карботермический ванадий подвергали нитрированию – денитрированию, получая твердый раствор углерода и азота в ванадии, содержащий 94 % ванадия. Рафинирование проводили в электролите $LiCl-KCl-VCl_2$ при температуре 620 °С в

атмосфере аргона. Получен ванадий чистотой 99,85 % при катодном выходе по току 90 % и извлечении ванадия из анода в катод 86 %.

В России технология получения высокочистого ванадия методом электролитического рафинирования в хлоридных расплавах внедрена в ОАО «Уралредмет». Однако качество получаемого металла по содержанию примесей и гранулометрическому составу не в полной мере соответствует требуемому. В работе [14] процесс электролитического рафинирования оптимизирован с получением уравнения регрессии, адекватно связывающего величину катодного выхода по току с выбранными параметрами процесса: начальной катодной плотностью тока, концентрацией ванадия в электролите и удельным количеством электричества.

Режим электролиза при рафинировании отходов ванадиевых сплавов примерно такой же, как и для алюмотермического ванадия. Электролит представляет собой эквимольную смесь $NaCl$ и KCl с растворенными в ней хлоридами ванадия в соотношении $VCl_2 : VCl_3 = 95 : 5$ (концентрация ванадия в электролите в пересчете на металл составляет $\sim 6\%$). Катодная плотность тока – $0,5 \dots 0,6 \text{ А/см}^2$, анодная – в 10 раз меньше. Температура электролита – 700°C .

При вакуумном переплаве отходов сплава ВВ-8 ($V - 8\% W$) нарушается состав сплава: происходит обогащение его по вольфраму из-за улетучивания ванадия. При электролитическом рафинировании наблюдается полное разделение основных компонентов сплава в силу большого различия в величинах равновесных потенциалов ванадия и вольфрама. Примесное железо, соосаждающееся на катоде с ванадием, удаляется при последующем электронно-лучевом переплаве.

При электролитическом рафинировании отходов сплава ВЦУ, содержащего $2 \dots 3\%$ циркония и углерод, цирконий, как более отрицательный по сравнению с ванадием металл, должен переходить в электролит и при накоплении в нем может разряжаться на катоде. Однако этого не происходит, поскольку цирконий в сплаве связан с кислородом и потому в электролит не переходит, оставаясь в анодном шламе.

При рафинировании отходов сплава ВХ-8 ($V - 7 \dots 9,5\% Cr$) хром полностью переходит в электролит и затем в катодный материал, причем образуется не механическая смесь металлов, а сплав «ванадий-хром» с соотношением компонентов в сплаве таким же, как в исходном материале [15]. Для сохранения состава сплава при переплаве катодного материала вместо высоковакуумной электронно-лучевой плавки, при которой хром улетучивается, был предложен переплав в дуговых печах. В этом случае в рабочем пространстве печи поддерживается более низкое разрежение, скорость плавки выше, отсутствуют местные перегревы.

Вполне удовлетворительные результаты были получены при электролитическом рафинировании отходов смешанных ванадиевых сплавов, что свидетельствует о необязательности сбора отходов по отдельным маркам сплавов.

Полученный в результате электролитического рафинирования продукт (кристаллический ванадиевый порошок) подвергают гидрометаллургической переработке с целью отмывки солей, дроблению и переплавке. Перспективна вакуумная дистилляция катодного осадка, которая не сопровождается образованием сточных вод и позволяет регенерировать электролит.

На ванадий, полученный электролитическим рафинированием (марки ВЭЛ-1, ВЭЛ-2, ВЭЛ-3) и предназначенный для производства сплавов и других целей,

распространяется ТУ «Ванадий электролитический». По содержанию контролируемых примесей (*Al, Fe, Si, Ni, S, C, N, O*) электролитический ванадий должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в данном ТУ.

Для получения небольших количеств чистых редких металлов IV группы (и некоторых V группы) используют способ *йодидного рафинирования*, сущность которого описывается обратимой реакцией образования йодида металла и его последующей термической диссоциации:



где $T_1 = 800 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 1100 \dots 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

В отличие от элементов IV группы (*Ti, Zr, Hf*), ванадий не образует устойчивых высших йодидов, а только субсоединение – VI_2 . Дийодид ванадия обладает низкой упругостью пара, что обуславливает в данном случае очень малую скорость йодидного процесса [1]. При йодидном рафинировании ванадий существенно очищается от примесей кислорода, азота, углерода, серы и в несколько меньшей степени – от примесей алюминия, кремния и железа. Полученный после переплавки йодидный ванадий имеет чистоту выше 99,9 %, твердость (по Бринеллю) менее 1275 Н/мм² и обладает высокой пластичностью [5].

В 60-х годах прошлого столетия ванадий, получаемый йодидным методом, обладал самой высокой степенью чистоты. Такой металл, содержащий 0,012...0,015 % кислорода, 0,005 % водорода, 0,0007...0,008 % азота после холодной прокатки со степенью деформации 90 % и последующего отжига в течение одного часа при температуре 800 °C имел высокие механические свойства [2].

В процессе *электронно-лучевого переплава* в высоком вакууме электролитического ванадия марки ВЭЛ-1 удаляются примеси более высокой, чем у основного металла, летучести. При этом, исходя из величин коэффициентов очистки, эффективность удаления примесей уменьшается в последовательности их расположения в ряду: *Cl, P, Na, K, Cu, Cr, Al, Mg, S, Fe, Ni* [6]. Рафинирование от кремния происходит в том случае, когда в ванадии имеется достаточное количество растворенного кислорода, необходимого для образования летучего субоксида кремния SiO . Основной механизм удаления кислорода – образование и испарение его летучих субоксидов, причем добавка раскислителей (наиболее перспективным является алюминий) также может снижать содержание кислорода в ванадии. Очистка ванадия от углерода происходит за счет образования и удаления оксида углерода, причем для протекания такой реакции также необходим избыток кислорода. Наибольшие трудности представляет удаление азота. В целом, за исключением водорода, электронно-лучевая плавка не обеспечивает глубокой очистки ванадия от примесей внедрения.

Двухступенчатая плавка ванадия в электронно-лучевой печи при остаточном давлении $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па обеспечивает удаление из него алюминия, железа, а также кремния в составе SiO [16]. Для удаления остаточного кислорода металл, разлитый в пластинки толщиной ~ 2 мм, приводят в контакт с металлическим кальцием и нагревают в атмосфере аргона при 900...1000 °C в течение ~ 40 ч для обеспечения диффузии кислорода к поверхности кальция. Образующуюся на поверхности ванадия пленку CaO удаляют при помощи уксусной кислоты или другого растворителя. Затем ванадий нагревают в течение ~ одного часа в вакууме при температуре 800 °C для удаления остаточных водорода и кислорода.

Глубокую очистку ванадия от примесей обеспечивает комбинирование электронно-лучевой плавки с электролитическим рафинированием [17]. Способ получения ванадия высокой чистоты включает алюмотермическое восстановление ванадийсодержащего сырья при введении в исходную шихту гранулированного металлического кальция, плавку восстановленного ванадия в электронно-лучевых печах с последующим электролитическим рафинированием полученных слитков в расплаве солей в две стадии: на первой стадии электролитическое рафинирование проводят при силе тока $0,03 \dots 0,10$ кА в течение $4,0 \dots 4,5$ ч при количестве циклов $2 \dots 20$, на второй – при силе тока $0,8 \dots 1,0$ кА в течение $4 \dots 8$ ч при количестве циклов $250 \dots 300$. Полученный после электролитического рафинирования порошок ванадия смешивают с порошком металла, выбранного из группы: кальций и/или редкоземельные металлы, и/или алюминий, и компактируют при давлении $196 \dots 206$ МПа с получением электродов. Электроды дополнительно подвергают трехстадийному переплаву в электронно-лучевых печах в вакууме: на первой стадии переплав электродов проводят при скорости $5 \dots 6$ кг/ч, силе тока $1,4 \dots 1,8$ А и остаточном давлении $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па; на второй стадии – при скорости $7 \dots 8$ кг/ч, силе тока $1,6 \dots 2,0$ А и остаточном давлении $(5,3 \dots 6,7) \cdot 10^{-3}$ Па и на третьей стадии – при скорости $8 \dots 10$ кг/ч, силе тока $1,7 \dots 2,2$ А и остаточном давлении $2,7 \cdot 10^{-3} \dots 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па.

Зонная плавка, первоначально использовавшаяся для получения высокочистых полупроводниковых материалов, в настоящее время широко применяется и для рафинирования тугоплавких редких металлов, в том числе ванадия. Удаление примесей при зонной плавке происходит как по механизму зонной перекристаллизации, так и путем их испарения с поверхности расплавленной зоны. В качестве исходного необходимо использовать ванадий, предварительно подвергнутый рафинированию методами электролиза, йодидным и другими, которые осуществляют очистку от примесей, трудно удаляемых при зонной плавке.

Исходя из значений коэффициентов распределения K эффективно должна происходить очистка ванадия от примесей Al, Ca, Mn, Ti ($K > 1$), а также Co и Cr ($K < 1$). Для кремния и вольфрама значение K близко к единице, поэтому очистка ванадия от примесей этих металлов не происходит [5]. Наиболее трудноудаляемыми примесями при зонной плавке ванадия являются примеси внедрения: азота, углерода и кислорода. Содержание азота, как правило, снижается после первого прохода зоны, а с увеличением числа проходов его содержание не изменяется и даже может возрастать. Очистка от углерода идет тем глубже, чем выше соотношение начальных концентраций кислорода и углерода в металле. Очистка от кислорода, по сравнению с очисткой от азота и углерода, намного эффективнее. Последующий отжиг в сверхвысоком вакууме способствует еще большему снижению содержания кислорода в ванадии [6].

Эффективный метод рафинирования ванадия – вакуумная электронно-лучевая зонная плавка. При скорости движения зоны 1 мм/мин степень очистки ванадия от летучих примесей составляет: для железа – 100 , алюминия – 1170 , никеля – 5000 . Очистка от труднолетучих примесей (Mo, Nb, Hf, Zr) наблюдается при низких скоростях плавки за счет зонной перекристаллизации. При больших скоростях движения зоны и малых концентрациях примеси степень очистки снижается, поскольку лимитирующей стадией процесса массопереноса является диффузия примеси к поверхности расплава [4].

Как указывается в работе [18], эффективная очистка ванадия от примесей внедрения требует проведения процесса зонной плавки в сверхвысоком вакууме ($1 \cdot 10^{-6}$ Па), полученном «безмасляными» средствами его создания. Для получения ванадия еще более высокой чистоты рекомендуется после зонной плавки проводить финишную очистку образцов (как правило, проволочных) методом электропереноса.

Как общее правило, эффективность зонного рафинирования значительно повышается при использовании исходного ванадия с малым содержанием трудноудаляемых при зонной плавке примесей и применении сверхнизких давлений остаточных газов. В этих условиях, как сообщается в работе [6], были получены монокристаллы ванадия, имеющие относительное электросопротивление ($R_{отн} = R_{293 \text{ К}}/R_{4,2 \text{ К}}$) в диапазоне от 1000 до 2000. Суммарное содержание металлических примесей было меньше $4 \cdot 10^{-4} \%$ (ат.), а минимальная концентрация кислорода составила $\sim 20 \cdot 10^{-4} \%$ (ат.).

Понятие *электропереноса* (электродиффузии, электрической миграции) охватывает круг явлений, связанных с направленным перемещением компонентов раствора (твердого или жидкого) под действием электрического поля. Как средство очистки, электроперенос начали применять сравнительно недавно, главным образом для глубокой очистки веществ в небольших количествах. Рафинирование ванадия методом электропереноса подробно изучено в ННЦ «ХФТИ» [19]. Наиболее чистый ванадий был получен рафинированием методом электропереноса после двукратной электронно-лучевой плавки порошка электролитического ванадия марки ВЭЛ-1: при температуре 1650°C в течение 200 ч и плотности тока $5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ относительное электросопротивление увеличивается с 50 до 1600. Рафинированием ванадия в электрическом поле достигается наиболее полное разделение (между анодной и катодной частями образца) примесей внедрения, особенно углерода и азота, очистка от которых при зонной плавке чрезвычайно затруднена. Отмечается слабая очистка ванадия электропереносом от кремния. Эффективный заряд ионов кремния в ванадии при температуре 1665°C равен 0,17, что более чем на порядок меньше по сравнению с эффективными зарядами ионов кислорода и азота.

Представляет интерес вакуумная дистилляция ванадия бестигельным методом [6]. В качестве исходного металла использовали алюмотермический ванадий, переплавленный в электронно-лучевой печи. Условия дистилляции были следующими: $T_{исп} = 1950 \pm 50^\circ\text{C}$; $T_{конд} = 1500 \pm 100^\circ\text{C}$; $P_{ост} = (1...5) \cdot 10^{-4}$ Па. Отмечается высокая степень очистки ванадия от примесей кремния, тугоплавких металлов и некоторых примесей внедрения, очистка от которых методами зонной плавки и электропереноса затруднительна. Высокая чистота полученного ванадия (99,98 %) и особенности избирательного воздействия дистилляции на примеси свидетельствуют о перспективности метода бестигельной дистилляции в сочетании с другими методами для получения сверхчистого металла.

Выводы. Анализ приведенных в настоящем обзоре результатов показывает, что для достижения высокой степени очистки ванадия необходимо оптимальное сочетание различных методов рафинирования, которое обеспечило бы удаление из ванадия прежде всего таких примесных элементов, как кремний, тугоплавкие металлы, углерод, азот и кислород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ростокер, У.* Металлургия ванадия [Текст] / У. Ростокер. – М. : ИЛ, 1959. – 194 с. – Библиогр. : с. 187-188.
2. *Поляков, А. Ю.* Основы металлургии ванадия [Текст] / А. Ю. Поляков. – М. : Металлургиздат, 1959. – 140 с. – Библиогр. : с. 136-138.
3. *Киффер, Р.* Ванадий, ниобий, тантал [Текст] / Р. Киффер, Х. Браун. – М. : Металлургия, 1968. – 312 с. – Библиогр. : с. 286-310.
4. *Зеликман, А. Н.* Металлургия редких металлов [Текст] / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М. : Металлургия, 1991. – 432 с. – Библиогр. : с. 429-431. – ISBN 5-229-00743-5.
5. *Беляев, А. И.* Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников [Текст] / А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. – М. : Металлургия, 1969. – 504 с. – Библиогр. : с. 488-499.
6. *Тихинский, Г. Ф.* Получение сверхчистых металлов [Текст] / Г. Ф. Тихинский, Г. П. Ковтун, В. М. Ажажа. – М. : Металлургия, 1986. – 161 с. – Библиогр. : с. 153-161.
7. *Гончаренко, А. С.* Электрохимия ванадия и его соединений [Текст] / А. С. Гончаренко. – М. : Металлургия, 1969. – 173 с. – Библиогр. : с. 159-173.
8. *Сучков, А. Б.* Электролитическое рафинирование в расплавленных средах [Текст] / А. Б. Сучков. – М. : Металлургия, 1970. – 256 с. – Библиогр. : с. 245-255.
9. *Волейник, В. В.* Высокотемпературная электрохимия и физическая химия ванадия [Текст] / В. В. Волейник. – Алма-Ата : Изд-во «Наука» Каз. ССР, 1971. – 162 с. – Библиогр. : с. 153-160.
10. *Колобов, Г. А.* Исследование процессов получения электролитических ванадиевых покрытий [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / Г. А. Колобов. – М., 1969. – 152 с.
11. *Baker, D. H.* Electrolytic vanadium and his properties [Текст] / D. H. Baker, I. D. Ramsdell // J. Electrochem. Soc. – 1960. – Vol. 107. – No. 12. – Pp. 985-989.
12. *Lei, K. P.* High-purity vanadium [Текст] / K. P. Lei, T. A. Sullivan // J. Less-Common Metals. – 1968. – Vol. 14. – No. 1. – Pp. 145-147.
13. Electrefining of carbothermic and carbonitrothermic vanadium: a comparative study [Текст] / P. K. Tripathy, R. H. Rakhasia, R. C. Hubli, A. K. Suri // Mater. Res. Bull. – 2003. – Vol. 38. – No. 7. – Pp. 1175-1182.
14. Электролитическое рафинирование ванадия в расплаве на основе (Na-K) $Cl_{эв}$ [Текст] / М. В. Чернышов, Г. А. Нечкин, Р. В. Камалов и др. // XV Рос. конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов : тез. докл. – Нальчик : КБГУ, 2010. – С. 212-214.
15. *Самсон Ю. У.* Электролитическое рафинирование отходов сплава ванадий-хром [Текст] / Ю. У. Самсон, В. Е. Бару, Н. С. Датлина // II Всесоюз. семинар по электрохимии тугоплавких редких металлов : тез. докл. – Апатиты : ИХТРЭМС КФ АН СССР, 1978. – С. 65-66.
16. Способ получения ванадия высокой чистоты [Текст] : пат. 4610720 США: МКИ С 22 В 34/22, НКИ 75/84 / Schmidt Frederick. Заявл. 16.05.1984, опубл. 09.09.1986.
17. Способ получения ванадия высокой чистоты [Текст] : пат. 2240373 Рос. Федерация: МПК⁷ С 22 В 34/22, 5/04, 9/22 / Рылов А. Н., Паздников И. П., Зелянский А. В. – Заявитель и патентообладатель ОАО «Уралредмет». – № 2003118114/02; заявл. 19.06.2003, опубл. 20.11.2004.
18. Электронно-лучевая зонная плавка ванадия, ниобия и тантала [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра. – Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Киев : ИВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 220-225.
19. Получение высокочистых металлов (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Там же. – С. 79-84.

Рецензент, проф. Д.В. Прутцков