doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2026. 08. 023

页岩富钒液液相适配制备钒铝合金研究

张子涵钰[1,2,3,4],张一敏[1,2,3,4],薛楠楠[1,2,3,4],刘 涛[1,2,3,4],刘 红[1,2,3,4]

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院,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,武汉 430081;
3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心,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,武汉 430081)

摘 要: 钒铝合金是航空航天与国防军工领域不可或缺的中间合金材料,常规工艺多以高纯五氧化二钒为原料生产,但当前高纯五氧化二钒制备工艺存在离子选择性差、氨氮污染等问题,导致钒铝合金杂质组分难以控制。针对上述问题,本文基于二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)的配位解离特性,开发了页岩富钒液组分络合解离-钙化转型绿色制备钒铝合金工艺。利用DDTC同步实现富钒液中钒、铁、锌等杂质离子的配位沉淀,经碱溶解离后脱除杂质,获得四价钒解离液,铁、锌去除率高达99. 9%。进一步通过钙化转型富集钒,钒转化率可达99. 91%。新工艺成功制备出以四价钒酸钙为主的钙钒基前驱体。铝热还原试验结果表明,钙钒基前驱体在合金化过程中无需额外添加造渣剂,可稳定制备符合国标要求的钒铝合金产品。

关键词: 钒页岩;富钒液;钒铝合金;络合解离;钙化转型

中图分类号: TD983;TF841. 3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-9492(2026)08-0265-11

Study on the Preparation of Al-V Alloys via Liquid-Phase Adaptation from Shale V-rich Solution

Zhang Zihanyu[1,2,3,4], Zhang Yimin[1,2,3,4], Xue Nannan[1,2,3,4], Liu Tao[1,2,3,4], Liu Hong[1,2,3,4]

(1. School of Resource 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: Al-V alloys serve as critical structural materials in the aerospace and national defense industries, yet their production traditionally relies on high-purity V_2O_5 as the vanadium source, the production of which involves complex processes, poor selectivity, and severe ammonia-nitrogen pollution. To address these challenges, this study developed an integrated clean process for preparing Al-V alloy directly from shale V-rich solution, based on the complexation and dissociation properties of sodium diethyldithiocarbamate (DDTC), combined with a subsequent calcification transformation step. In this process, DDTC was employed as a complexing agent to achieve simultaneous precipitation of vanadium, iron, and zinc from the acidic leachate. Under optimized conditions (DDTC dosage at 2. 4 times the stoichiometric molar ratio, pH=2. 5, 25 ℃, reaction time 5 min), the vanadium precipitation rate reached 99. 8%, while iron and zinc were co-precipitated as DDTC complexes. The resulting precipitate was then subjected to selective alkaline dissociation at pH=10 and 60 ℃. During this step, vanadium species were

收稿日期: 2026-07-12
基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目(92575201)
作者简介: 张子涵钰(2001—),女,河南郑州人,博士研究生,主要从事页岩富钒液适配制备高品质钒铝合金的研究。
通信作者: 张一敏(1954—),男,河南许昌人,博士,教授,博士生导师,主要从事高效洁净矿物加工理论与工艺、湿法冶金、二次资源利用等方向的研究。

preferentially dissolved into a tetravalent vanadium solution with a dissolution rate of 91.80%, while iron and zinc impurities remained in the solid residue and were completely removed, with their removal rates up to 99.9%. The dissociation solution contained 9.92 g/L V(Ⅳ) and only 0.38 g/L Al. The tetravalent vanadium dissociation solution was further processed via calcification transformation using CaO as the precipitant. Under optimal conditions (Ca/V molar ratio 1.8, 60 ℃, reaction time 60 min), the vanadium conversion rate reached 99.91%. Through this calcification transformation step, a vanadium-bearing precursor composed predominantly of tetravalent calcium vanadate (CaV_2O_5) was obtained, with aluminum present as calcium aluminate, both confirmed by XRD and SEM-EDS analyses. Aluminothermic reduction experiments were conducted by mixing the vanadium-bearing precursor with aluminum powder at a mass ratio of 4:3, followed by electric heating at approximately 1 150 ℃ under an argon atmosphere. Notably, the calcium-vanadium based precursor requires no additional slagging agent during the alloying process. The resulting alloy was characterized by XRD, SEM, and chemical analysis. The product meets the YS/T 579—2014 and GfE standards for AlV55 alloy, with a vanadium content of 51.89% and impurity levels of Fe (0.12%), Si (0.08%), C (0.036%), N (0.003%), and O (0.059%), all within specification limits. The main alloy phases were identified as Al_8V_5 and AlV_3, consistent with conventional AlV55 alloys. The aluminothermic reduction mechanism was elucidated through TG-DSC and in-situ XRD analyses. The TG-DSC curves revealed an endothermic peak at approximately 660 ℃ corresponding to aluminum melting, and an exothermic peak associated with the aluminothermic reaction. In-situ XRD analysis at 1 050.9 ℃ revealed the phase evolution pathway: CaV_2O_5 progressively decomposed to VO_2, which was subsequently reduced to metallic vanadium. The metallic vanadium then combined with excess aluminum to form Al-V alloy phases (Al_8V_5 and AlV_3). This transformation pathway confirmed the core reduction sequence of $CaV_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V$ during heating. Throughout the entire process, no ammonia or ammonium salts were introduced, thereby eliminating ammonia-nitrogen wastewater pollution typically associated with conventional vanadium precipitation methods. The aluminum impurity, which does not participate in the alloying reaction, was naturally separated into the slag phase during aluminothermic reduction, eliminating the need for additional aluminum removal steps and significantly simplifying the process flowsheet. In conclusion, the complexation-precipitation and calcification transformation process developed in this study enables efficient separation of vanadium from iron and zinc impurities, achieves high vanadium recovery throughout the entire flowsheet, and produces a high-quality vanadium precursor suitable for AlV55 alloy production. This study presents a novel ammonia-free and clean process for preparation of Al-V alloys from shale V-rich solution. The route not only eliminates ammonia nitrogen pollution but also offers a sustainable pathway for the green production of high-quality Al-V alloys.

Key words: V-bearing shale; shale V-rich solution; Al-V alloy; complexation dissociation; calcification transformation

0 引言

钒铝合金是航空航天、国防军工等战略新兴产业的关键基础材料，具有高强度、高耐热性与优异合金化性能，在航空发动机叶片、战机机身材料中均有重要应用，其品质直接决定飞行器、军工装备等下游产品综合服役性能[1-6]。

随着高端装备制造国产化提速，钛合金、高温合金等关键材料需求激增，钒铝合金作为重要中间合金，其市场随之扩大。《“十四五”原材料工业发展规划》明确将高端钛合金、高性能钒基合金等列为关键战略材料，要求突破中间合金关键技术，提升自主保障能力。但由于钒铝合金的制造对钒原料纯度要求苛刻，钒源纯度须达到2N级以上，造成高纯原料生产工艺流程繁复、成本居高不下。现行钒铝合金生产工艺主要以高纯五氧化二钒(V_2O_5)为钒源，经多段碱溶除杂—铵盐沉钒—脱氨煅烧制备而成，工艺过程药剂耗量大，氨氮排放量高，废水处理负荷重，且过程极易引入杂质，造成产品纯度控制困难[7-10]。

钒页岩是我国重要的钒储备资源，矿石中Cr、Cu、Mn、Cd等金属含量低，经湿法提取后获得的页岩富钒液能够天然适配钒铝合金制备属性[11-12]。但

由于溶液中铁、锌等金属杂质以$FeSO_4^+$、$Fe(SO_4)_2^-$、$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$等多元形态存在，赋存形态复杂，富钒液纯化过程深度分离困难[13-14]。已有研究表明，钒源中残留的铁、锌元素在合金化过程中易生成脆性金属间化合物，破坏合金微观结构，劣化其力学性能与热稳定性[15]；残留的铝元素则不会参与合金化过程，最终以铝酸钙形态进入渣相自然分离，无需额外脱除[16]。钒铝合金制备对原料纯度的要求具有明显的元素选择性。因此，基于页岩富钒液中上述杂质元素对钒铝合金性能的差异化影响，我们提出了基于液相体系制备钒铝合金的新路线。

二乙基二硫代氨基甲酸酯(DDTC，化学式：$C_5H_{10}NNaS_2$)可与V、Zn、Mn、Ni等过渡金属离子选择性配位，在多金属溶液分离、金属离子检测领域应用广泛[17]。相关研究表明，依靠DDTC络合解离行为可实现不同金属组分高效分离。Yin等[18]使用DDTC净化多金属钒渣浸出液，Cr、V、Mn的回收率分别达到97.38%、97.69%和97.64%。Peng等[19]通过DDTC完成钒渣浸出液中钒铬选择性分离，铬损失率低于4%。因此，通过调控DDTC络合解离条件，可有效实现钒与金属杂质的选择性分离，从而获得满足钒铝合金制备要求的钒源。

本文基于DDTC选择性络合机制搭建无氨清洁除杂体系，利用DDTC深度脱除铁、锌杂质，结合钙化转型制备钙钒基前驱体，经铝热还原一步制备钒铝合金。本研究系统优化了各工序工艺条件，揭示铝热还原过程物相变化与合金成型特征，阐述液相制备钒铝合金的反应机理。该工艺无氨氮污染、环境友好，成功构建了页岩富钒液液相适配制备钒铝合金的清洁工艺。

1　原料与方法

1.1　试验原料

试验所用主要试剂均为分析纯(AR)。其中二乙基二氨基硫代甲酸钠(DDTC，$C_5H_{10}NNaS_2$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司；H_2SO_4、NaOH、$VOSO_4 \cdot nH_2O$、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，CaO购自中国医药集团有限公司；铝热还原试验所用铝粉(纯度99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。研究采用陕西省某地区钒页岩经湿法提取所得的富钒液，主要成分如表1所示。

1.2　工艺流程

以页岩富钒液为原料，采用“络合—解离净化—钙化转型—铝热还原”工艺制备钒铝合金，上述工艺可分为钙钒基前驱体制备和钒铝合金制备两部分。

表1　页岩富钒液的主要元素组成

Table 1　Main elements composition of shale V-rich solution　/(g·L^{-1})

组分	V	Al	Zn	Fe	Na	K	P
含量	54.23	21.21	3.88	2.78	0.71	0.55	0.36

具体工艺流程如图1所示(左侧为常规钒铝合金制备流程)。

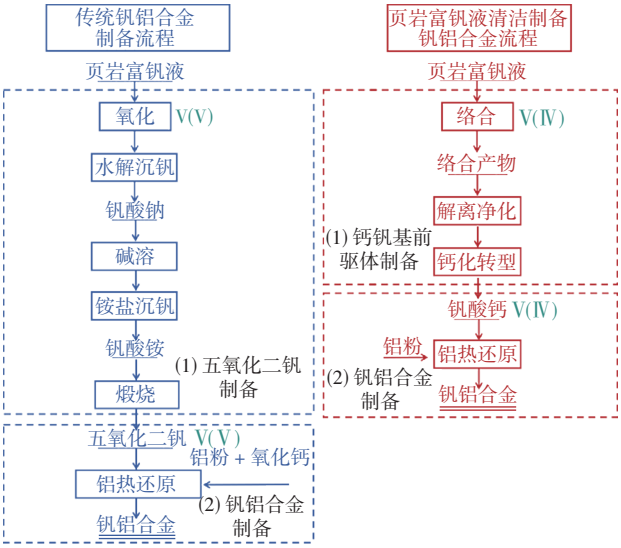


图1　页岩富钒液制备钒铝合金工艺流程

Fig. 1　Process flowsheet for preparation of Al-V alloy from shale V-rich solution

首先向页岩富钒液中加入DDTC，反应后固液分离，得到络合沉淀物；将该产物在碱性条件下解离，除去Fe、Zn和部分Al杂质，得到钒解离液，进一步钙化沉淀得到钙钒基前驱体。此过程中用H_2SO_4和NaOH调节溶液pH值。随后将烘干后的钙钒基前驱体与铝粉按质量比4∶3混合均匀，置于石墨坩埚中，在氩气保护的真空感应炉内进行铝热还原，电加热10 min后停止作业，待自然冷却后，除渣即得钒铝合金。

1.3　分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测溶液中元素的含量，氧氮氢分析测定产物中O、N杂质的含量(ONH)，高频红外碳硫分析仪(CS)测定产物中C杂质含量。采用X射线衍射(XRD)表征物相组成。采用原位XRD(In-situ XRD)表征反应物在不同温度下的相变。采用扫描电镜(SEM)对产物的形貌和元素组成进行表征，热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分析铝热还原过程的热效应和重量变化。

本研究首先采用VO^{2+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}的单一组分溶液开展络合pH条件探究，明确基础络合规律，

后续的工艺条件优化试验均采用表 1 所示的页岩富钒液进行。

金属离子的沉淀率可表述为方程式(1)。

$$\eta=\frac{C_0V_0-C_1V_1}{C_0V_0}\times100\% \tag{1}$$

式中，η为 V、Fe、Zn、Al 的沉淀率，%；C_0为原溶液中 V、Fe、Zn、Al 的浓度，g/L；C_1为沉淀后溶液中 V、Fe、Zn、Al 的浓度，g/L。V_0和V_1分别表示沉淀前后溶液的体积，L。

2 结果与讨论

2.1 钙钒基前驱体制备

2.1.1 络合与解离

1)络合条件的影响

分别以 VO^{2+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}的单一组分溶液为研究对象，在 25 ℃条件下加入 DDTC，开展络合沉淀最佳 pH 条件试验。各单组分溶液均按金属离子物质的量(摩尔)3 倍的比例添加 DDTC，考察初始 pH 值对金属沉淀效果的影响，试验结果如图 2 所示。

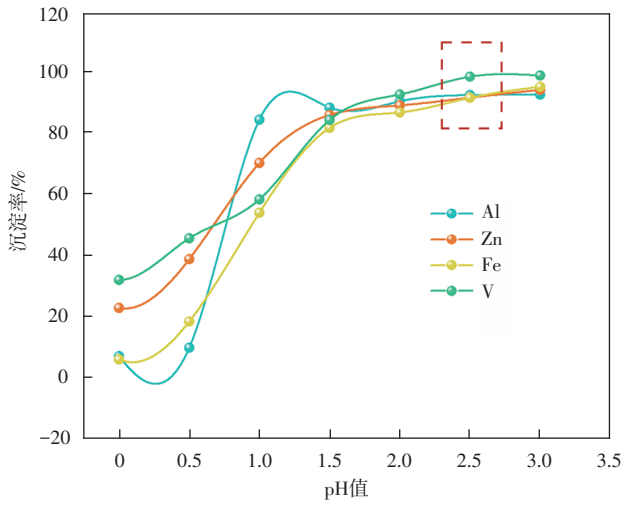


图 2 溶液 pH 值对元素沉淀率的影响

Fig. 2 Effects of pH value on the precipitation rate of elements

由图 2 可知，在 pH=0～3.0 内，随着初始 pH 值的增大，VO^{2+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}的沉淀率逐渐增大，但当 pH 值超过 2.5 后，沉淀率的变化趋于平稳。综合考虑，确定 pH=2.5 为 DDTC 络合沉淀的最佳 pH 值。

VO^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}三种金属离子的络合反应如方程式(2)所示，其中 M^{2+}为 VO^{2+}、Fe^{2+}和 Zn^{2+}的总称。

$$2DDTC^-+M^{2+}\rightleftharpoons M(DDTC)_2 \tag{2}$$

分别对上述 VO^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}单一组分溶液的沉淀产物进行元素分析，结果如图 3 所示。由图 3 可知，沉淀产物元素含量与 $M(DDTC)_2$理论元素组成基本一致，证明 VO^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}均可与 DDTC 发生络合反应并生成络合沉淀。同时对 Al^{3+}单一组分溶液的沉淀产物进行 XRD 分析，结果如图 3(d)所示，可得 Al^{3+}溶液的沉淀产物为无定型的 $Al(OH)_3$，表明 Al^{3+}在此试验条件下发生水解反应生成氢氧化物沉淀。

在上述单一组分溶液试验的基础上，将富钒液初始 pH 值调至 2.5，开展后续条件试验。在反应时间 5 min、pH=2.5、反应温度为 25 ℃的条件下，研究 DDTC 添加量对络合沉淀的影响，试验结果如图 4(a)所示。由如图 4(a)可知，随着 DDTC 添加量的增加，V、Fe、Zn、Al 的沉淀率均逐渐增大，其中 Al 沉淀率的增大是由于 DDTC 溶液呈碱性，随着添加量的增多，溶液 pH 逐渐上升导致 Al 水解沉淀[20]。本研究以钒的回收为主要目的，当 DDTC 添加量达到理论摩尔量的 2.4 倍后，钒沉淀率基本趋于稳定，因此确定最佳 DDTC 添加量为其理论摩尔量的 2.4 倍。

在 DDTC 添加量为理论量(摩尔)的 2.4 倍、pH=2.5、反应温度为 25 ℃的条件下，研究反应时间对络合沉淀的影响，试验结果如图 4(b)所示。由如图 4(b)可知，在反应时间 5～25 min 内，随着反应时间的增加，金属离子的沉淀率无明显变化，因此确定 5 min 为络合沉淀的最佳反应时间。

由上述试验可得富钒液络合沉淀的最佳反应条件为：DDTC 添加量为 DDTC 理论量(摩尔)的 2.4 倍、反应 pH=2.5、反应温度为 25 ℃。在此条件下 V 的沉淀率可达 99.8%，同时溶液中的 Fe、Zn 和部分 Al 也随络合反应同步沉淀析出。

2)解离净化条件的影响

将络合沉淀产物溶解于碱性水溶液中进行解离处理，经固液分离后可获得含钒解离液，Fe、Zn 等金属杂质则留存于固相残渣中，从而实现钒与杂质分离。络合产物可在碱性环境下发生解离反应，且富钒液中 V(Ⅳ)存在形态会随 V 浓度与 pH 值的变化发生转变[21-22]。现有研究表明，当 pH＞8 时，溶液中 V(Ⅳ)主要以 $HV_2O_5^-$稳定存在[23]。解离产生的 Fe^{2+}在碱性条件下易生成 $Fe(OH)_2$沉淀，并可在碱性溶液中缓慢氧化生成 FeO(OH)。而 Al、Zn 的氢氧化物均为两性氢氧化物，酸碱耐受性存在明显差异。其中 $Al(OH)_3$在 pH=8 时开始溶解，pH=12 时完全溶解；$Zn(OH)_2$在 pH=11 时开始溶解，pH=13 时完全溶解[24-25]。此外，Zhang 等[16]研究证实，钒铝合金制备所用钒原料中的铝杂质不参与合金化反应，原料中可保留适量铝元素。基于上述理论依据，本试验确定 pH=10 作为

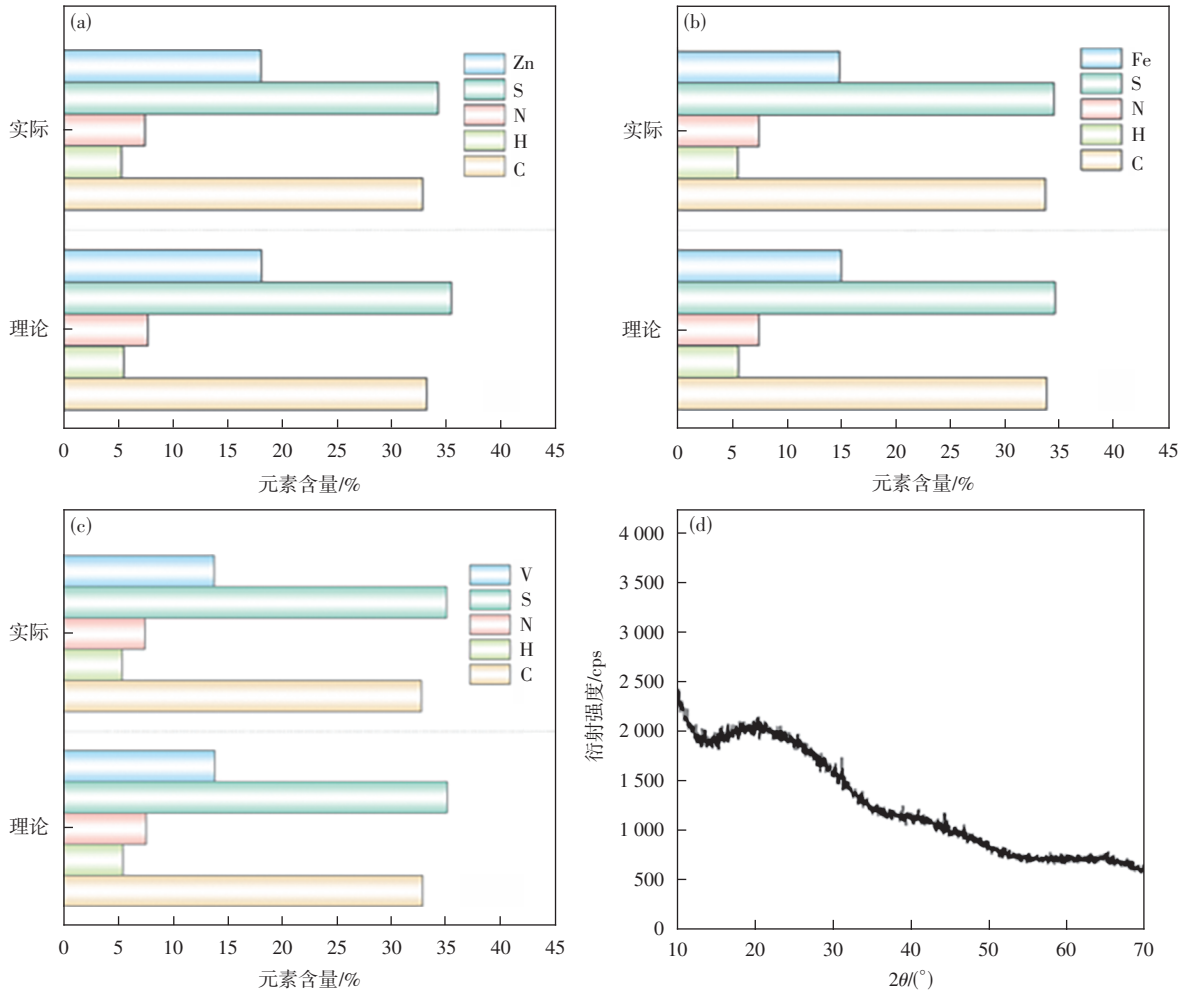


图 3　金属沉淀产物的物质组成：(a) Zn 沉淀产物的元素组成；(b) Fe 沉淀产物的元素组成；(c) V 沉淀产物的元素组成；(d) Al 沉淀产物的 XRD 谱

Fig. 3　Composition of metal precipitation products: (a) Elemental composition of Zn precipitation product; (b) Elemental composition of Fe precipitation product; (c) Elemental composition of V precipitation product; (d) XRD pattern of Al precipitation product

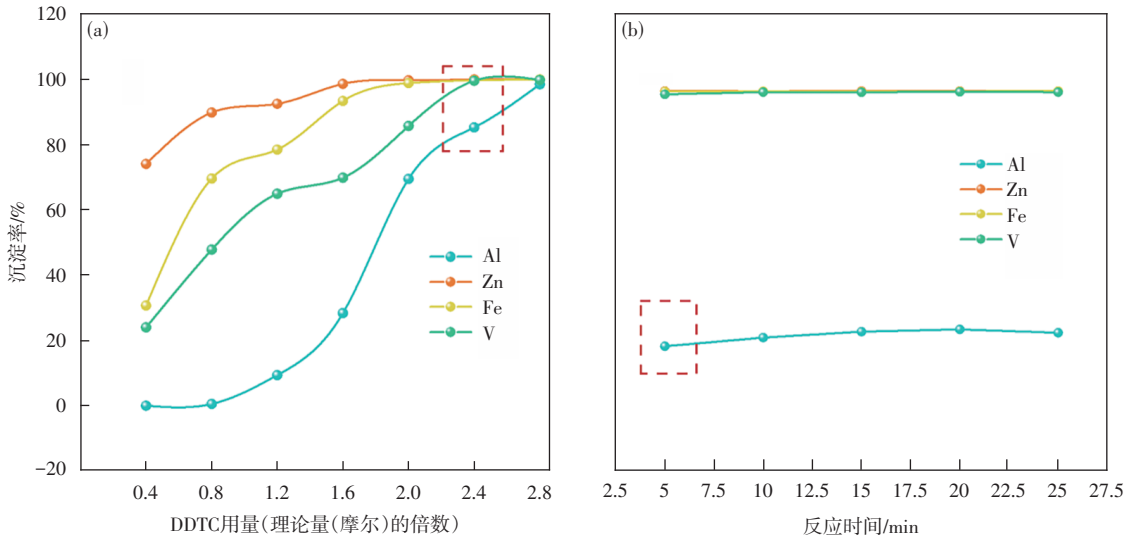


图 4　DDTC 用量及反应时间对元素沉淀率影响：(a) DDTC 用量；(b) 反应时间

Fig. 4　Effects of DDTC dosage and reaction time on the precipitation rate of complexed elements: (a) DDTC dosage; (b) Reaction time

最佳解离条件。将络合沉淀产物以10∶1 mL/g的液固比置于水溶液中，调节体系pH为10，在60 ℃下水浴搅拌进行解离反应，反应结束后经固液分离得到含钒解离液，Fe、Zn及部分铝杂质均留存于固相之中。该解离条件下，钒溶解率可达91.80%，得到的解离液成分为V(Ⅳ)：9.92 g/L，Al：0.38 g/L。本工艺分离过程中可能发生的化学反应方程式如表2所示。

表2 解离净化过程中可能发生的化学反应方程式

Table 2 Possible chemical reaction equations in the dissociation purification process

化学反应方程式	序号
$2VO(DDTC)_2+3OH^- \rightleftharpoons 4DDTC^- + HV_2O_5^- + 2H^+$	(3)
$Fe(DDTC)_2+2OH^- \rightleftharpoons 2DDTC^- + Fe(OH)_2\downarrow$	(4)
$Zn(DDTC)_2+2OH^- \rightleftharpoons 2DDTC^- + Zn(OH)_2\downarrow$	(5)
$Al(OH)_3+OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$	(6)
$Zn(OH)_2+2OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	(7)
$4Fe(OH)_2+O_2 \rightleftharpoons 4FeO(OH)\downarrow +2H_2O$	(8)

2.1.2 钙化转型

以含钒解离液为原料，开展钙化转型制备钙钒基前驱体的工艺优化试验，依次考察反应时间、Ca/V摩尔比及反应温度对V转化率的影响。在Ca/V的摩尔比为1.4，反应温度60 ℃的条件下研究反应时间对V转化率的影响，试验结果如图5(a)所示。由图5(a)可知，随着反应时间增加，V转化率逐渐提升，当反应时间由10 min增加至60 min时，V转化率由78.12%提升至90.06%。但继续延长反应时间，钒转化率保持稳定，表明V的钙化转型反应在60 min时已基本达到平衡。

在反应时间60 min，反应温度60 ℃的条件下研究CaO添加量对V转化率的影响，在Ca/V的摩尔比为1.0～2.0内开展试验，试验结果如图5(b)所示。由图5(b)可知，随着Ca/V的摩尔比增大，V与Al的转化率均呈上升趋势。当Ca/V的摩尔比从1.0增至1.8时，V转化率由53.30%提升至99.91%。但当Ca/V的摩尔比增至2.0时，V转化率基本保持稳定，而Al的转化率持续升高，不利于钒的选择性富集。因此确定最佳Ca/V摩尔比为1.8。

在反应时间60 min、Ca/V的摩尔比1.8的条件下研究反应温度对V转化率的影响，试验结果如图5(c)所示。由图5(c)可知，在试验温度区间内，反应温度的变化对V转化率无明显影响。

由上述试验结果可得，解离液钙化沉钒制备钙钒基前驱体的最佳条件为反应时间60 min、反应温度60 ℃、Ca/V摩尔比1.8。

2.1.3 前驱体的物相与形貌

当pH值大于8时，溶液中V(IV)主要以$HV_2O_5^-$形式存在。向解离液中加入CaO后，Ca^{2+}可与$HV_2O_5^-$离子结合，生成CaV_2O_5沉淀[26]。具体反应方程式如式(9)所示。

$$Ca^{2+}+HV_2O_5^-+OH^- \rightarrow CaV_2O_5\downarrow +H_2O \quad (9)$$

对制备所得的钙钒基前驱体进行XRD分析，结果如图6所示。分析结果表明，钙钒基前驱体的主要成分为四价钒酸钙(CaV_2O_5)。解离液中的Al则以铝酸钙的形式同步沉淀。XRD图谱中出现的$Ca(OH)_2$特征峰，归因于碱性反应体系中部分CaO发生水化反应生成$Ca(OH)_2$，并附着在前驱体表面共同沉淀。少量$CaCO_3$特征峰的出现可能是产物烘干过程中表面附着的$Ca(OH)_2$与空气中CO_2发生碳化反应所致。该前驱体的SEM-EDS分析结果如图6所示，产物的主要组成元素为Ca、V、O、Al，符合XRD检测结果，进一步验证了前驱体组分特征。相关研究[27-28]表明，钒酸钙可作为制备钒铝合金的优质原料，且铝酸钙为钒铝合金制备过程中的惰性渣相，不参与合金化过程。本研究制备的钙钒基前驱体以四价钒酸钙为主要组分，除V以外的主要金属化合物仅有铝酸钙，无其他有害金属杂质，满足钒铝合金制备的原料要求，可作为钒铝合金生产的前驱体原料。

2.2 钒铝合金制备

2.2.1 合金的物相与形貌

电铝热法能够有效脱除合金中的非金属杂质，提升钒铝合金产品纯度[29]。前期研究[30]表明，钒酸钙盐是制备钒铝合金的优质钒源。因此本研究采用电铝热法制备钒铝合金。将钙钒基前驱体与铝粉混合均匀，在氩气氛围下进行铝热还原，冷却除渣后制得钒铝合金产品。

钒铝合金产品的化学成分如表3所示。由表3可知，产物各项指标均符合YS/T 579—2014行业标准及国际先进的德国GfE产品标准，属于AlV55牌号合金。由图7可知，产物主要物相为Al_8V_5与AlV_3，与常规AlV55合金物相组成相符[31]。结合SEM表征结果(图7)，表明产物主要由钒、铝两种元素构成，无明显杂质富集，产品质量良好。

2.2.2 铝热还原过程

将钙钒基前驱体和Al粉均匀混合，在氩气氛围、升温速率10 ℃/min的条件下进行TG-DSC检测，检测结果如图8所示。

由图8可知，在50～1 150 ℃的温度范围内出现A、B、C三处吸热峰和一处放热峰D。结合2.1.3节

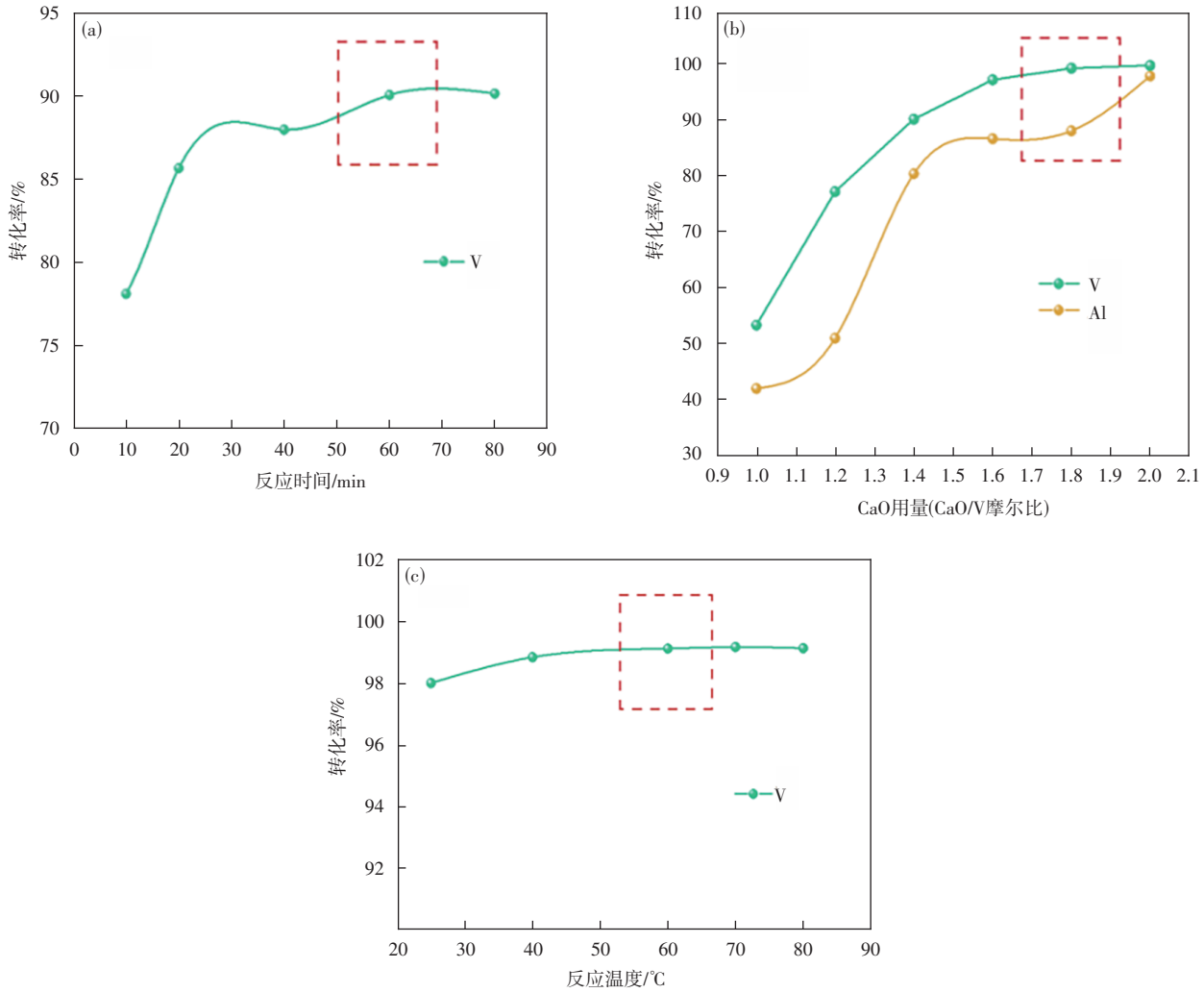


图 5　钙化转型条件对 V 转化率的影响：(a) 反应时间；(b) CaO 的用量；(c) 反应温度

Fig. 5　Effect of calcification transformation conditions on V conversion rate: (a) Reaction time; (b) CaO dosage; (c) Reaction temperature

中 XRD 表征结果，钙钒基前驱体中含有部分氢氧化钙和碳酸钙。结合文献可知，100～200 ℃的吸热峰 A 为吸附水的脱除，300～500 ℃的吸热峰 B 为羟基的脱除，660 ℃左右的吸热峰 C 为 Al 的吸热熔融。而铝热还原为放热反应，因此放热峰 D 可能为铝热还原峰。而 600～1 000 ℃可能发生 $CaCO_3$ 的分解，释放出 CO_2，这与该温度区间内 TG 曲线的持续下降相对应。同时，DSC 曲线自 600 ℃后呈持续下降趋势，表明在 600～1 150 ℃内存在跨温度区间的持续吸热反应，导致 DSC 基线整体下移。

为了进一步验证钙钒基前驱体的铝热还原过程，在氩气氛围、升温速率 10 ℃/min 的条件下分别选取 750、950、1 150 ℃三个温度条件开展原位 XRD 测试分析，分析结果如图 9 所示。

由图 9 可知，在 750 ℃温度下检测到 $CaCO_3$ 物相峰，而在后续 950、1 150 ℃温度下 $CaCO_3$ 物相消失，进一步验证 600 ℃后 $CaCO_3$ 发生热分解并释放 CO_2，对应 TG 曲线中样品质量持续降低的变化特征。此外，在 750、950、1 150 ℃的温度条件下均检测到了 CaV_2O_5、VO_2 和 CaO 的物相峰，表明 750 ℃时已有部分 CaV_2O_5 分解为 VO_2，且升温至 1 150 ℃时依旧存在 CaV_2O_5 物相峰，表明该温度区间内 CaV_2O_5 未完全分解，持续的物相分解吸热是 600～1 150 ℃内 DSC 曲线基线整体下移的核心原因。同时在 1 150 ℃检测到 AlV_3 和 Al_2O_3 物相峰，证明该温度下铝热还原反应的发生，与 TG-DSC 检测中出现的放热峰 D 相对应。

综上所述，钙钒基前驱体的铝热还原过程主要经历 $CaV_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V \rightarrow AlV$ 的物相转变。钒元素在全工艺流程中的价态与物相转化过程如图 10 所示。由图 10 可知，初始页岩富钒液中的 V 以 VO^{2+} 形态存在，先与 DDTC 发生络合反应，形成稳定的 $VO(DDTC)_2$；经解离反应脱除 $DDTC^-$ 后，钒组分以

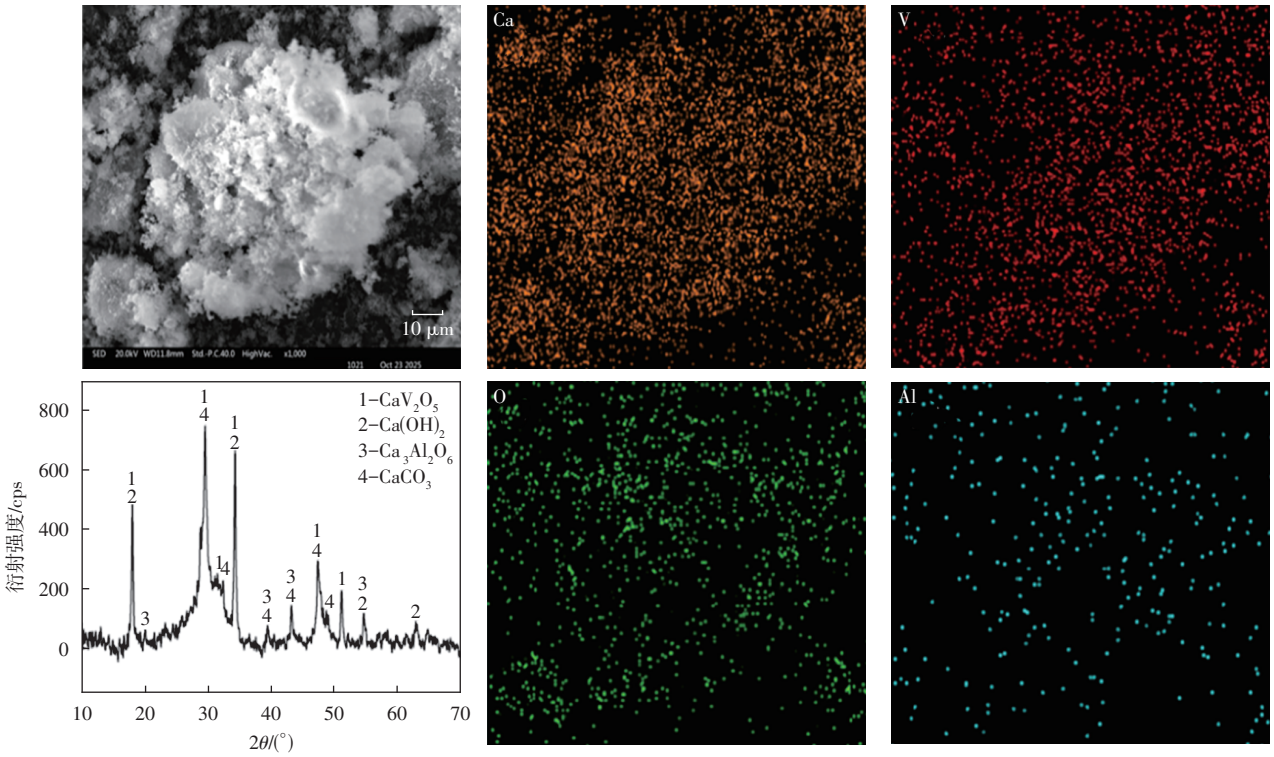


图6 钙钒基前驱体的XRD谱和SEM图

Fig. 6 XRD and SEM pattrens of the vanadium-bearing precursor

表3 钒铝合金的成分含量

Table 3 Elemental composition of the prepared Al-V alloy /%

组分	V	Al	Fe	Si	C	N	O
AlV55	51.89	47.65	0.12	0.08	0.036	0.003	0.059
YS/T 579(55)	50～60	tolerance	0.25	0.25	0.10	0.04	0.18
GfE(55)	50～54	tolerance	0.40	0.35	0.10	0.04	0.10

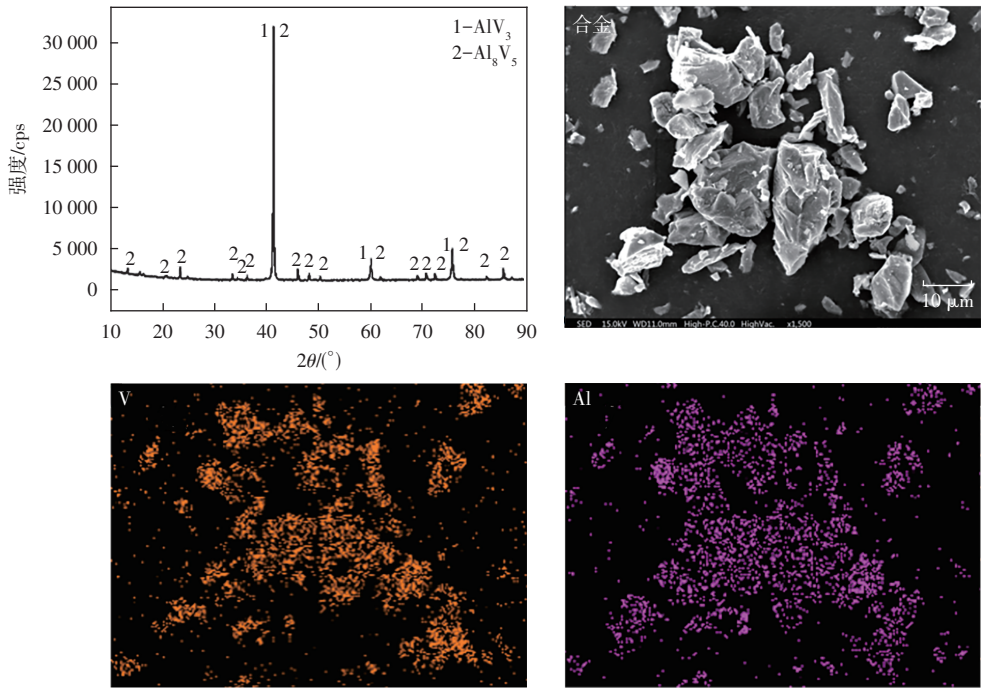


图7 钒铝合金的XRD谱和SEM图

Fig. 7 XRD and SEM pattrens of the prepared Al-V alloy

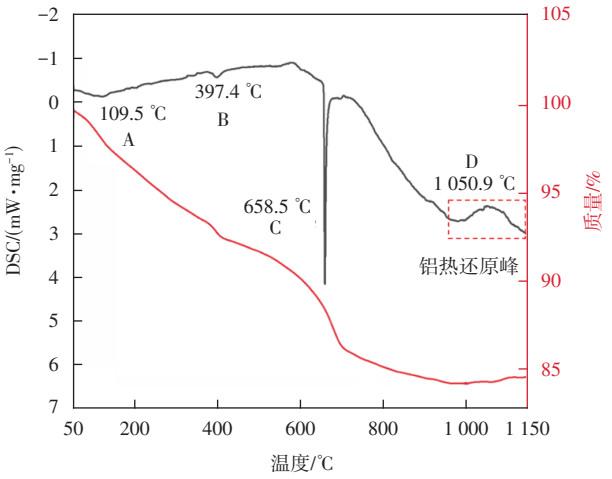


图 8　钙钒基前驱体和 Al 粉的 TG-DSC 图

Fig. 8　TG-DSC curves of the vanadium-bearing precursor and Al powder

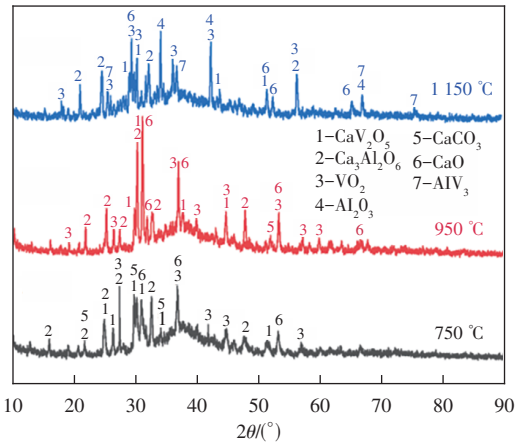


图 9　钙钒基前驱体和 Al 粉在不同温度下的物相变化

Fig. 9　Phase evolution of the vanadium-bearing precursor and Al powder at different temperatures

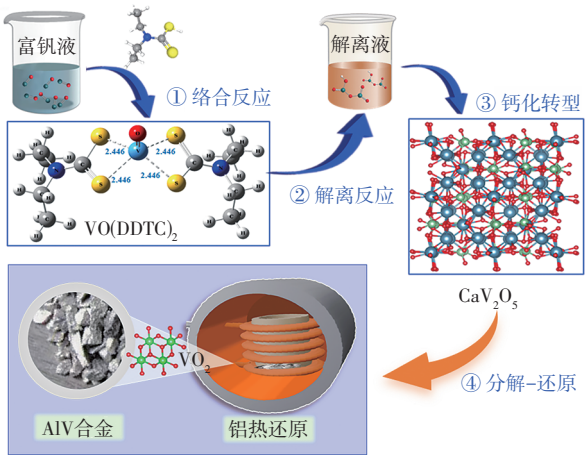


图 10　钒元素在全工艺流程中的价态与物相转化过程

Fig. 10　Valence and phase evolution of vanadium throughout the process

$HV_2O_5^-$离子形态留存于解离后液，再通过钙化转型得到CaV_2O_5(钙钒基前驱体)；CaV_2O_5经高温分解转化为VO_2，VO_2进入铝热还原体系后被金属铝还原得到单质钒，最终与过量铝结合生成钒铝合金，实现了页岩富钒液向高端钒铝合金原料的高效转化。

3　结论

本研究基于DDTC络合解离特性与钙化转型机制，开发出页岩富钒液液相适配制备钒铝合金清洁工艺。通过DDTC同步实现富钒液中钒、铁、锌的络合沉淀，沉淀产物再经碱溶净化获得四价钒解离液，铁、锌去除率高达99.9%。四价钒解离液最终通过钙化转型无氨制备出钙钒基前驱体，钒转化率可达99.91%。钙钒基前驱体具有高铝热还原反应活性，无需额外添加造渣剂即可稳定制备出符合中国行标YS/T 579与德国GfE产品标准的AlV55合金，其反应过程物相演化遵循$CaV_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V \rightarrow AlV$的核心转化路径。本研究构建的页岩富钒液短程绿色制备工艺，为钒基合金绿色制造提供了技术支撑，对实现我国页岩钒资源的高值化利用，推动高端钒材自主国产化具有重要意义。

参考文献

[1] Gao Enzhi, Liu Xilun, Wang Jie, et al. High-temperature strain path effects on forming limits and microstructure of Ti-6Al-4V thin sheets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2026, 1071: 188822. DOI: 10.1016/j.jallcom.2026.188822.

[2] Ma Rulong, Dang Chuanbo, Hao Zhenhua, et al. CaO-assisted deoxidation enabling the production of low-oxygen spherical Ti-6Al-4V powder[J]. Advanced Powder Technology, 2026, 37(8): 105337. DOI: 10.1016/j.apt.2026.105337.

[3] Anavadya K K, Vijayalakshmi U. Insights into the microstructure and coating integrity of TiO_2 coatings on conventional and laser shock peened Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2026, 42: 5121-5138.

[4] Fu Youheng, Zhang Mingbo, Chen Xi, et al. Hot deformation behavior and process optimization of TC4-DT alloy fabricated by wire and arc additive manufacturing with in-situ forging[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30: 5056-5068.

[5] Ranjan A, Astarita A, Franchitti S, et al. Microstructure and fatigue crack growth behavior of heat-treated electron beam melted Ti-6Al-4V alloy[J]. International

Journal of Fatigue, 2024, 189: 108543. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2024.108543.

[6] Pulagam S S R, Dutta A. Atomistic perspective on pipe diffusion of hydrogen in V-Al alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, 198: 152790. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.152790.

[7] Hu Jianan, Jiang Yuan, Yang Yi, et al. Formation mechanism of ultrafine $\alpha+\beta$ structure in Ti-6Al-4V alloy during $\beta \rightarrow \alpha m \rightarrow \alpha+\beta$ continuous phase transformation[J]. Scripta Materialia, 2024, 246: 116066. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2024.116066.

[8] Deng Chunhao, Wang Ling, Ma Yuguo, et al. An ammonium-free vanadium precipitation strategy for the preparation of high-purity V_2O_5: enhancing vanadium purification in high-acid solutions via chelating extraction and H_2O_2 stripping[J]. Minerals Engineering, 2026, 236: 109919. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109919.

[9] Wang Kuan, Ma Baozhong, Liu Yubo, et al. A V_2O_5 preparation process featuring low ammonium salt consumption and reduced ammonia-nitrogen wastewater[J]. Minerals Engineering, 2025, 234: 109716. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109716.

[10] Wang Zhenghao, Chen Liang, Luo Dongmei. Selective separation and utilization of valuable metals from vanadium slag for the preparation of $VOSO_4$ electrolyte[J]. Journal of Environmental Management, 2025, 381: 125242. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.125242.

[11] Zhang Yimin, Bo Wenbin, Zheng Qiushi, et al. A review of processing and utilization technology for vanadium shale resources[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 379: 135185. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.135185.

[12] Ye Shiyu, Liu Tao, Wan Qian, et al. Efficient recovery of valuable elements from oxygen-rich alkaline leaching solution of chrome-vanadium slag using selective crystallization separation process[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131932. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.131932.

[13] Yu Zhekun, Liu Tao, Zhang Yimin, et al. Optimizing vanadium extraction from shale leachate using salicylhydroxamic acid-tri-n-octylmethylammonium[J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 496: 145144. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.145144.

[14] Kang Qian, Zhang Yimin, Bao Shenxu. The effect of impurity in vanadium-rich solution on vanadium precipitation of VO_2(B) by hydrothermal method[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 211: 35-45.

[15] Deng Yangchao, Cao Zhenjie, Hunt R, et al. Effects of increased Fe content on local damage in recycled 6xxx aluminium alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2025, 943: 148756. DOI: 10.1016/j.msea.2025.148756.

[16] Zhang Zihanyu, Zhang Yimin, Liu Hong, et al. Efficient preparation of AlV65 alloy through aluminothermic reduction of sodium metavanadate precipitated from shale V-rich solution[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2026, 33(3): 921-934.

[17] Dong Haosheng, Hou Endian, Bai Yuting, et al. Quantitative analysis of Pb^{2+} ion in liquid by laser induced breakdown spectroscopy using chelating agent for sample preparation[J]. Talanta, 2026, 298: 128941. DOI: 10.1016/j.talanta.2025.128941.

[18] Yin Rentao, Chen Liang, Qin Zhifeng, et al. A novel complexation method for separation and recovery of low valence vanadium, iron and chromium from sulfuric acid solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133640. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133640.

[19] Peng Xuefeng, Zhang Yang, Fan Bingqiang, et al. Complexation separation for vanadium and chromium by dithiocarbamate and its application in treatment of chromium-vanadium-bearing slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2400-2410.

[20] Huangfu Zechao, Sun Wei, Chen Chen, et al. New insight into effect of cation bridging on the differential bonding mechanism of sodium carboxymethyl starch in molybdenite-talc separation[J]. Minerals Engineering, 2025, 232: 109532. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109532.

[21] Carrano C J. Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry, and Therapeutic Applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(50): 11934. DOI: 10.1021/ja995729q.

[22] Grigor'eva M F, Zhosse R Z, Kalyamin A V, Moskvin L N. Vanadium speciation in aqueous solutions[J]. Journal of Analytical Chemistry, 1995, 50: 10.

[23] 何云峰. 钒(Ⅴ)、(Ⅳ)在水中的形态及钒(Ⅳ)的络合物[J]. 石油与天然气化工, 1983, 12(3): 5-13.
He Yunfeng. Speciation of vanadium(Ⅴ) and vanadium(Ⅳ) in water and complexes of vanadium(Ⅳ)[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1983, 12(3): 5-13.

[24] Peng Chang, Zhai Chaoran, Liu Yandong, et al. Direct lithium extraction from α-spodumene ore via alkali

leaching-Li/Al co-precipitation method[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 370: 133199. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.133199.

[25] Kordloo M, Khodadadmahmoudi G, Barati M R, et al. Effect of leaching media on selective precipitation of Al, Ni, Co, and Mn in the NMC battery recycling process[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 363: 132093. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.132093.

[26] Yin Rentao, Chen Liang, Qin Zhifeng, et al. A novel complexation method for separation and recovery of low valence vanadium, iron and chromium from sulfuric acid solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133640. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133640.

[27] 万贺利，韩彦龙，王凤康，等. 真空铝热还原钒酸钙制备钒铝合金技术[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2026, 51(3): 13-21.
Wan Heli, Han Yanlong, Wang Fengkang, et al. Preparation of vanadium-aluminum alloy by vacuum aluminothermic reduction of calcium vanadate[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Sciences), 2026, 51(3): 13-21.

[28] 张娜，李兰杰，张苏新，等. 造渣剂对钒铝合金质量的影响研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(2): 24-28.
Zhang Na, Li Lanjie, Zhang Suxin, et al. Effect of slagging agent on quality of V-Al alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(2): 24-28.

[29] Wan Heli, Xu Baoqiang, Li Lanjie, et al. Electrode heating effects on preparation of Al-65V alloy[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(1): 1-9.

[30] Zhang Zihanyu, Zhang Yimin, Xue Nannan, et al. Study on the novel method for preparing vanadium-aluminum alloy using calcium vanadate in electro-aluminothermic process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1039: 183138. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.183138.

[31] Yee S L, Wan Heli, Chen Mao, et al. Development of a cleaner route for Aluminum-Vanadium alloy production[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 187-193.

（本文编辑 刘水红）

【缅怀寄语】

岁月无声，转瞬之间，孙传尧院士离开我们已整整一载。每念及此，先生治学之严谨、待人之宽厚，恍如昨日。

有幸与先生相识相知，在学术道路上承蒙先生太多的提携与指教。先生始终以深邃的学术视野和深厚的家国情怀给与我诸多启迪和激励。曾几何时，他与我促膝长谈，探讨矿物加工学科的前沿热点与未来方向，他那份对学术的赤诚与执着，令人感佩至深。每场学术大会上，都有他纹丝不动、前排垂听的挺拔身影；每次学术讨论中，常见的是他细思敏锐的旁征博引。先生的音容笑貌，仿佛就在眼前。

先生一生深耕矿物加工领域，从大漠荒戈到科学殿堂，从锂铍钽铌到钨钼铋锌，拓石留痕；从浮选晶体化学到基因矿物加工，原创学术思想，将我们从“经验试错”迈向“科学预测”，卓著建树惠及行业永续不辍。他立足国家战略资源需求，始终关注钒资源等关键矿产的清洁高效利用，为我和团队在钒利用领域的研究注入了不竭动力。先生以德立身，以学立世的风范，是我国矿物加工学科的一面旗帜，更是后者治学做人的永恒标杆。

斯人已去，风范长存。先生的学术理想与家国情怀，将如炬般照亮我辈前行之路，激励我们不懈探索，矢志不渝。

追思之际，谨以曾经的感句读给先生的在天之灵：

卜算子 •《志士》

——读孙传尧院士《刻在心头上的可可托海》

志壮踏西风，大漠连天劲。
寒壁冰河入梦时，冷月悬孤省。
十载惊边陲，钽铍锂铌情。
不肯黄金值多少，只为昆仑梦。

（一敏 • 2021-03-01）

——张一敏