

УДК 669. 669. 292

*С. А. АМИРОВА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,  
Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. А. БУДАНОВ*

Пермский политехнический институт. Ка-  
федра технологии неорганических веществ

### ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ВАНАДИЯ ИЗ ЕГО ОКСИТРИХЛОРИДА

В нашей стране непрерывно расширяется применение ванадия как для высококачественных сталей и сплавов, так и в виде ковкого ванадия и сплавов на его основе в качестве новых конструкционных материалов, обладающих особыми физическими свойствами [1]. Однако широкое внедрение ванадия в промышленность сдерживается отсутствием надежных способов его получения.

В литературе описано несколько способов получения пластичного ванадия: металлотермическое восстановление окислов ванадия [2, 3], вакуумный углетермический метод [4, 5] и металлотермическое восстановление хлоридов [6—9].

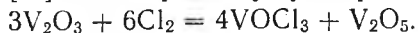
Первые два способа страдают рядом серьезных недостатков, которые препятствуют широкому внедрению их в промышленность. Ванадий, полученный этими методами, дорог и не удовлетворяет требованиям стандарта. В связи с этим металлотермическое восстановление хлоридов ванадия является наиболее перспективным.

Обычно в качестве исходного материала для восстановления используют треххлористый ванадий. Таким образом, задача получения металлического ванадия сводится к получению его трихлорида. Однако при хлорировании ванадийсодержащих материалов практически невозможно получить сразу чистый треххлористый ванадий. Обычно получают либо смесь  $VCl_4$  и  $VOCl_3$ , либо чистый окситрихлорид ванадия.

Так, при хлорировании конверторного шлака в расплаве хлоридов щелочных металлов получается смесь, состоящая из 45%  $VOCl_3$ , 21%  $TiCl_4$  и 34%  $SiCl_4$  [10]. Для того, чтобы получить металлический ванадий из этой смеси, ее необходимо разделить на компоненты методом ректификации и затем окситрихлорид ванадия перевести в треххлористый ванадий. В литературе упоминается два способа получения треххлористого ванадия из  $VOCl_3$  — восстановление серой при  $150^\circ$  и хлорирование на угольном фильтре при  $600^\circ$  до четыреххлористого ванадия с последующим разложением его до  $VCl_3$ . Последний метод был применен для очистки четыреххлористого ванадия от примесей  $VOCl_3$  [7, 9]. Хлорирование чистого окситрихлорида ванадия никем не изучалось.

Треххлористый ванадий, полученный по первому способу, содержит до 0,2% S и некоторое количество оксидхлорида ванадия  $VOCl_2$ . При восстановлении кислотой из  $VOCl_2$  и сера переходят в металл и резко ухудшают его свойства. Наиболее приемлемым поэтому является второй из названных способов. В связи с этим он был подвергнут нами детальному изучению с целью нахождения оптимальных условий процесса.

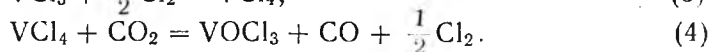
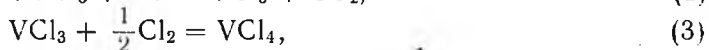
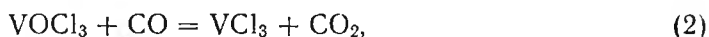
Окситрихлорид ванадия получали хлорированием трехокси ванадия хлором при 250° [11] по следующему суммарному уравнению:



По результатам анализа с помощью инфракрасной спектроскопии продукт содержал 99,8%  $VOCl_3$ . В крупных масштабах  $VOCl_3$  получали из смеси хлоридов указанного выше состава методом ректификации. Четыреххлористый ванадий получали хлорированием феррованадия, а треххлористый — разложением  $VCl_4$  по описанным методикам [2].

В работе использовали смесь хлоридов ванадия, титана и кремния, полученную хлорированием конверторного шлака в расплаве хлоридов щелочных металлов, состава: 45%  $VOCl_3$ , 21%  $TiCl_4$  и 34%  $SiCl_4$ . В качестве восстановителей применяли активированный уголь, древесный уголь и нефтекокс. Хлорирование проводили газообразным хлором из баллонов.

При хлорировании окситрихлорида ванадия на угольном фильтре могут протекать следующие реакции:



Термодинамический анализ реакций (рис. 1) показал, что реакции (1), (2) и (3) вполне осуществимы, причем с увеличением температуры вероятность осуществления реакции (3) возрастает, а реакций (1) и (2)

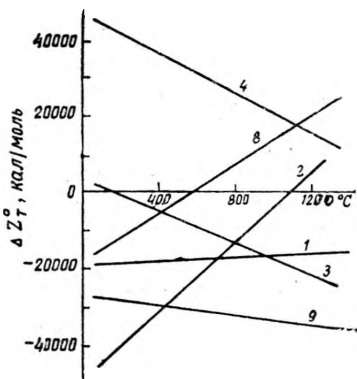


Рис. 1. Результаты термодинамического анализа реакций (1—4, 8, 9).

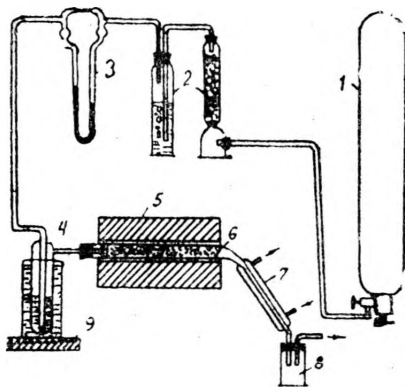


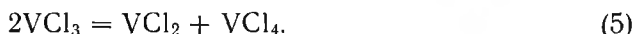
Рис. 2. Схема установки для изучения хлорирования  $VOCl_3$  на угольном фильтре: 1 — баллон с хлором, 2 — осушитель, 3 — реометр, 4 — испаритель, 5 — печь, 6 — реакционная трубка, 7 — холодильник, 8 — приемник, 9 — электрическая плита.

уменьшается. Осуществление реакции (4) в интервале температур от 200 до 1000° мало вероятно.

Установка для проведения исследований представлена на рис. 2. Для изучения восстановления  $VOCl_3$  углеродом в кварцевую трубку загружали 20 г активированного угля крупностью 3—5 мм, а в испаритель заливали 25—30 г окситрихлорида ванадия и включали печь и

электрическую плитку. По достижении температуры опыта ( $500^\circ$  в печи и  $100^\circ$  в испарителе) через систему начинали продувать азот, очищенный от кислорода. Проходя через испаритель, азот насыщался парами  $VOCl_3$  и увлекал их в реакционную зону, где происходило восстановление  $VOCl_3$  углеродом.

Таким образом через систему продували 20—25 г  $VOCl_3$ , после чего реакционную трубку тщательно продували азотом и охлаждали. Непрореагировавший  $VOCl_3$  собирали в приемнике, а уголь выгружали из трубки и взвешивали. Как правило, после опыта вес угля увеличивался на 40—50%. На поверхности угля образовывался темно-фиолетовый налет, представляющий собой по результатам кристаллооптического и химического анализов треххлористый ванадий, образующийся в результате реакций (1) и (2). С повышением температуры до  $600^\circ$  и выше привес угля уменьшался до 25—30%, а на поверхности угля появлялись яблочно-зеленые пластинки дихлорида ванадия, который образуется в результате диспропорционирования  $VCl_3$  по уравнению [13]



Таким образом, восстановление  $VOCl_3$  активированным углем происходит около  $500^\circ$  и является первой стадией процесса хлорирования  $VOCl_3$  на угольном фильтре.

Опыты показали, что восстановление  $VOCl_3$  окисью углерода (при пропускании смеси паров  $VOCl_3$  с  $CO$  через трубку) в интервале температур 400—800° практически не идет. Это можно объяснить тем, что изучаемая реакция является гомогенной, требующей определенное время контакта реагирующих веществ. Поскольку в наших опытах реакционный объем был небольшим, мы не могли достигнуть необходимого времени пребывания в нем паров  $VOCl_3$  и окиси углерода.

Второй стадией процесса является хлорирование треххлористого ванадия газообразным хлором до  $VCl_4$ . На рис. 3 представлена термограмма при нагревании  $VCl_3$  в токе хлора. На дифференциальной кривой зарегистрировано два эффекта — экзотермический при  $105^\circ$  и эндотермический при  $150^\circ$ . Полученные данные показывают, что хлорирование  $VCl_3$  газообразным хлором происходит при температуре  $105^\circ$ . В этих условиях образуется жидкий  $VCl_4$ . Реакция (3) слабо экзотермична

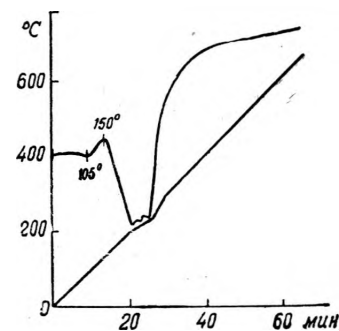


Рис. 3. Термограмма системы  $VCl_3-Cl_2$ .

$\Delta H = -1$  ккал/моль. При  $150^\circ$  начинается испарение  $VCl_4$  (температура кипения  $VCl_4$  составляет  $152^\circ$  [4]). Теплота испарения  $VCl_4$  составляет 9,5 ккал/моль, что значительно превышает тепловой эффект хлорирования. Поэтому в результате наложения эффекта испарения на термограмме появляется эндотермический эффект при  $150^\circ$ .

Хлорирование протекало нацело и заканчивалось около  $300^\circ$ . Так как с повышением температуры термодинамическая устойчивость паров  $VCl_4$  возрастает [14], то при  $500-600^\circ$  равновесие реакции (3) будет полностью сдвинуто вправо.

Для проверки возможности осуществления реакции (4) через кварцевую трубку пропускали смесь паров  $VCl_4$  и  $CO_2$  и в конденсате определяли содержание  $VOCl_3$  методом инфракрасной спектроскопии. Опыты, проведенные при температурах 400, 600 и  $800^\circ$  показали, что вто-

ричная реакция между  $VCl_4$  и  $CO_2$  не идет, так как содержание  $VOCl_3$  в исходном  $VCl_4$  и в продуктах реакции было одно и то же.

Проведенные опыты дали возможность предположить, что процесс хлорирования  $VOCl_3$  на угольном фильтре складывается из следующих стадий: адсорбции паров  $VOCl_3$  углем; восстановления  $VOCl_3$  углеродом с образованием  $VCl_3$  и окислов углерода; хлорирования  $VCl_3$  газообразным хлором с образованием  $VCl_4$ ; десорбции  $VCl_4$  с поверхности угля газообразным хлором.

Для нахождения оптимальных условий процесса хлорирования была изучена зависимость степени хлорирования чистого  $VOCl_3$  от температуры в присутствии активированного угля. Отличие методики экспериментов заключалось в том, что вместо азота через систему продували хлор. Продукты хлорирования собирали в приемнике и анализировали на содержание  $VOCl_3$  методом инфракрасной спектроскопии. Для обеспечения равномерной подачи оксидтрихлорида ванадия в зону реакции расход хлора поддерживали постоянным  $7 \text{ л/час}$ . При этом расход  $VOCl_3$  составлял  $9\text{--}10 \text{ г/час}$ .

Результаты опытов (рис. 4) показывают, что с увеличением температуры от  $400$  до  $500^\circ$  степень хлорирования возрастает с  $57$  до  $95\%$ .

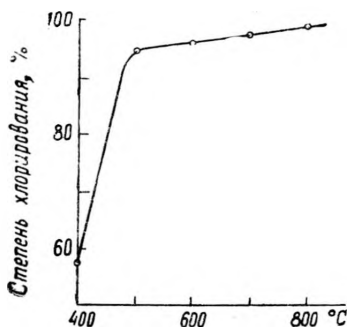


Рис. 4. Зависимость степени хлорирования  $VOCl_3$  от температуры на активированном угле.

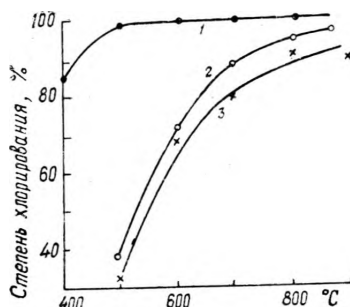


Рис. 5. Зависимость степени хлорирования  $VOCl_3$  в смеси с  $TiCl_4$  и  $SiCl_4$  от температуры на активированном угле (1), древесном угле (2), нефтяном коксе (3).

Дальнейшее повышение температуры не приводит к значительному повышению степени хлорирования, которое с увеличением температуры от  $500$  до  $700^\circ$  возрастает до  $98\%$ . Поэтому оптимальной температурой хлорирования  $VOCl_3$  для активированного угля следует считать  $600^\circ$ .

На рис. 5 представлена зависимость степени хлорирования  $VOCl_3$  в смеси с тетрахлоридами титана и кремния от температуры для различных восстановителей. Для активированного угля характер зависимости не отличается от описанного. Древесный уголь и, особенно, нефтяной кокс являются менее активными восстановителями.

Для нахождения оптимального времени контактирования паров  $VOCl_3$  с углем была проведена серия опытов на активированном угле при  $600^\circ$ , в которой варьировалась скорость подачи хлора, а следовательно, и паров  $VOCl_3$  в реакционную зону (рис. 6). Полученные результаты показывают, что время контакта должно быть не менее  $6$  сек. На основании полученных результатов были проведены укрупненно-лабораторные испытания по хлорированию  $VOCl_3$  при оптимальных условиях. Установка для проведения опытов принципиально не отличалась от

представленной на рис. 1. В качестве реактора была использована никелевая труба диаметром 120 мм и длиной 1200 мм, помещенная в вертикальную трубчатую печь. Подачу жидкости и хлора осуществляли отдельно через испаритель, соединенный с нижней частью реактора. В качестве восстановителя использовали активированный уголь крупностью 2—5 мм.

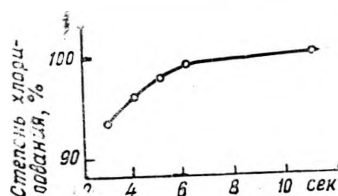
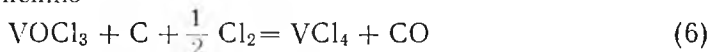


Рис. 6. Зависимость степени хлорирования  $VOCl_3$  от времени контакта.

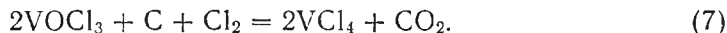
Для определения расходного коэффициента по хлору была проведена серия опытов при постоянной производительности установки по окситрихлориду ванадия (0,9 кг/час) с изменением расхода хлора от стехиометрического количества до 35%-ного избытка.

Результаты опытов показали, что степень хлорирования  $VOCl_3$  практически не изменяется с увеличением расхода хлора и составляет 96,2—97%. Следовательно, расходный коэффициент по хлору определяется стехиометрическим количеством, рассчитанным по уравнению



и составляет 0,205 кг  $Cl_2$  на 1 кг  $VOCl_3$ .

Расходный коэффициент по углю в наших опытах составлял 0,045—0,06 кг на 1 кг  $VOCl_3$ . Эта величина занимает промежуточное положение между рассчитанными по уравнениям (6) 0,069 и (7) 0,0345 кг на 1 кг  $VOCl_3$



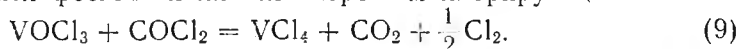
Этот факт показывает, что на практике процесс хлорирования протекает по обоим уравнениям с получением в отходящих газах от 60 до 80%  $CO_2$  и от 3 до 20%  $CO$ .

Содержание хлора в отходящих газах при подаче стехиометрического количества составило 1—3%. Снизить содержание хлора в отходящих газах до десятых долей процента не удалось. Это объясняется, по видимому, тем, что тетрахлорид ванадия самопроизвольно разлагается с выделением хлора. В связи с этим в отходящих газах всегда присутствует хлор.

Кроме того, по результатам анализа с помощью инфракрасной спектроскопии, отходящие газы содержали до 1% фосгена, который образуется в результате реакции



Образующийся фосген является хорошим хлорирующим агентом



Термодинамический анализ реакций (8) и (9) (см. рис. 1) показал, что они вполне осуществимы.

Эти результаты были получены при производительности установки 0,9 кг/час по окситрихлориду. С увеличением производительности установки до 1,3 кг/час степень дохлорирования практически не изменилась, а при производительности 1,66 кг/час она уменьшилась до 87,5%.

При хлорировании окситрихлорида ванадия на угольном фильтре может произойти загрязнение четыреххлористого ванадия хлоруглеродными соединениями. По результатам анализа продукт содержал 0,35% фосгена и 0,03% четыреххлористого углерода. Фосген и четыреххлористый углерод являются легколетучими соединениями, вследствие чего

при разложении  $VCl_1$  до  $VCl_3$  они будут легко удалены с выделяющимся хлором. Поэтому продукт хлорирования вполне может быть использован для получения чистого треххлористого ванадия, а последний — для получения металлического ванадия путем магнийтермического восстановления.

### ВЫВОДЫ

1. Изучено хлорирование окситрихлорида ванадия на угольном фильтре. Показано, что процесс хлорирования складывается из нескольких стадий, главными из которых являются восстановление  $VOCl_3$  углеродом до  $VCl_3$  и хлорирование последнего с образованием  $VCl_4$ .

2. В лабораторных условиях найдены оптимальные условия хлорирования  $VOCl_3$  в присутствии активированного угля: температура  $600^\circ$ , время контакта паров с углем не менее шести секунд.

3. Изучено хлорирование  $VOCl_3$  в смеси с  $TiCl_4$  и  $SiCl_4$  на различных восстановителях. Показано, что по уменьшению активности восстановителя располагаются в следующем порядке: активированный уголь — древесный уголь — нефтяной кокс.

4. В укрупненно-лабораторных условиях найдены расходные коэффициенты по хлору и углю, которые составили:  $0,205 \text{ кг } Cl_2$  на  $1 \text{ кг } VOCl_3$  и  $0,045\text{—}0,06 \text{ кг}$  угля на  $1 \text{ кг } VOCl_3$ .

5. Изучен состав продуктов хлорирования и отходящих газов с привлечением метода инфракрасной спектроскопии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева. Тр. ин-та металлургии им. Л. А. Байкова, в. 8, 58 (1961).
2. Г. В. Гайдуков, Н. М. Волкова. Изв. СО АН СССР, № 2, 43 (1961).
3. Г. В. Гайдуков, М. Г. Гайдуков. Изв. СО АН СССР, № 7, 29 (1962).
4. Р. А. Карасев, В. И. Кашин, М. С. Макунин, А. Ю. Поляков. А. М. Самарин. Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 94 (1956).
5. А. Ю. Поляков. Основы металлургии ванадия. Металлургиздат, М., 1959.
6. У. Ростокер. Металлургия ванадия. Изд-во ИЛ, М., 1959.
7. К. Тайзек, П. Г. Ингленд. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, М., стр. 218, 1960.
8. Е. Фоули, М. Уод, А. Хокк. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, М., стр. 242, 1960.
9. F. E. Block, M. I. Ferrante. J. Electrochem. Soc., 108 (5), 464 (1961).
10. С. А. Амирова, В. В. Печковский, Р. Х. Курмаев. Цветные металлы, 12, 57 (1963).
11. Н. Н. Рубан, В. Д. Пономарев. Тр. ин-та металлургии и обогащения. АН Каз. ССР, «Цветная металлургия», т. V, 34 (1962).
12. H. I. Seifert. Über Vanadinchloride. Inaug-Diss. Frankfurt/M., 1958.
13. М. А. Оранская, Ю. С. Лебедев, И. Л. Перфилова. Ж. неорг. химии, т. VI, в. 2, 1961.
14. I. H. Simons, M. G. Powell. J. Amer. Chem. Soc., V. 67, № 1, 75 (1945).

Поступила в редакцию 28.VII.1964.