

О ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМПРОДУКТОВ ТИТАНОМАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ

Рассмотрены варианты рациональной переработки промпродуктов титаномagneзиевого производства. Опробована технология получения металлического ванадия с использованием отработанного магниевого электролита и оксихлорида ванадия. При магние- и натриетермическом восстановлении хлоридов ванадия получен металл в форме порошка, кристаллов и губчатой массы.

Considered variants of rational conversion an halfproduct titano-magnesium production. Tested technology of getting metallic vanadium with use of perfecting magnesium electrolyte and oxychloride vanadium. At the magnesium- and natriethermic recovering the chlorides a vanadium received metal in the form of powder, crystals and spongy mass.

В настоящее время в различных отраслях промышленности находят широкое применение материалы на основе ванадия. Оксихлорид ванадия используют для производства люминофоров, в качестве катализатора для получения этилен-пропиленового каучука; пятиокись ванадия также имеет большое значение как активный катализатор при синтезе органических соединений, при контактном способе производства серной кислоты. Основная область применения металлического ванадия – черная металлургия, производство лигатур, сплавов, феррованадия, высокочистого металла. Кроме того, металлический ванадий используется в качестве оболочек ядерных реакторов и покрытий топливных элементов. Спрос на ванадиевую продукцию растет, продолжает дорожать сырье. В связи с этим комплексное использование сырья и продуктов, содержащих ванадий, при производстве легких металлов представляется актуальным.

При производстве магниетермической титановой губки используются концентраты, содержащие до 0,21 % V_2O_5 . В процессе хлорирования ильменитовых концентратов ванадий практически полностью переходит в технический тетрахлорид титана в форме оксихлорида ванадия ($VOCl_3$), неограниченно растворяющегося в $TiCl_4$; содержание его в тех-

ническом тетрахлориде составляет 0,1-0,5 %. В процессе последующей очистки тетрахлорида титана в качестве промпродуктов образуются технический оксихлорид (60-90 % $VOCl_3$ и 10-40 % $TiCl_4$), а после ректификации очищенный оксихлорид ванадия (до 99,9 %). Эти продукты используют в качестве исходного сырья для производства товарного оксихлорида ванадия.

С целью рационального использования продуктов титаномagneзиевого производства опробована технологическая схема получения металлического ванадия с использованием в качестве исходного сырья отработанного электролита магниевого производства и оксихлорида ванадия (рис.1).

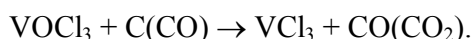
Применение твердого трихлорида ванадия в качестве исходного материала для производства металлического ванадия нельзя признать технологичным вследствие высокой реакционной способности и сложности технологии его получения. Прямое использование VCl_4 и $VOCl_3$ для этих целей также исключается из-за термической нестойкости первого и содержания кислорода во втором. Положительного решения вопроса можно достичь при ориентации на применение ди- и трихлорида ванадия, так как низшие хлориды ванадия в достаточно больших количествах растворяются в хлоридных щелочных металлах с образованием проч-



Рис.1. Технологическая схема получения ванадия

ных комплексных соединений и легкоплавких систем (температура плавления 700-800 °С). В качестве солевой среды можно использовать отработанный электролит магниевого производства. Изучение квазибинарной системы $VCl_3-K(Na, Mg)Cl$ показало, что увеличение $MgCl_2$ от 5 до 15 мол. % приводит к снижению температуры плавления на 50-60 °С; при этом установлено, что хлоридные расплавы, содержащие 10-15 % (по массе) растворенного ванадия, плавятся в интервале температур 600-700 °С (рис.2).

Получение хлоридов ванадия рационально осуществлять путем восстановления $VOCl_3$ в расплаве отработанного электролита одним из углеродсодержащих восстановителей (C, CO):



Термодинамическая оценка данных процессов свидетельствует о том, что итого-

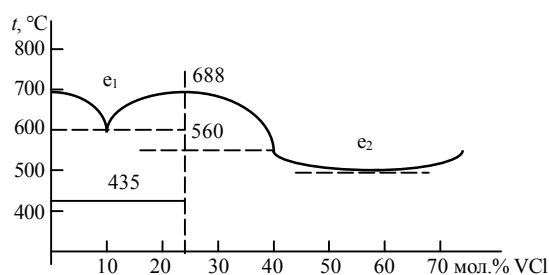


Рис.2. Система VCl_3 – отработанный электролит

вое взаимодействие реакции смещено вправо и вероятность процесса возрастает при замене $NaCl$ на KCl и $MgCl_2$. При этом в расплавленных средах термодинамически вероятно восстановление $VOCl_3$ и оксимонохлорида ванадия окисью углерода или углеродом до бескислородных соединений ванадия. При использовании CO возможно полное восстановление до хлоридов ванадия в интервале 850-1000 °С, в случае применения углерода полное восстановление достигается только при 1000 °С. На практике полученный сплав хлоридов, содержащий 12-15 % ванадия, подвергается дополнительной контрольной очистке от примесей фильтрацией.

Металлотермическое восстановление хлоридов ванадия осуществляли на установке, которая состояла из шахтной печи с nichromовыми нагревателями и герметичного реактора с реакционным стаканом. После магниетермического восстановления хлоридов ванадия полученную реакционную массу подвергали вакуумной сепарации при 1000 °С, натриетермическую реакционную массу выщелачивали в слабых растворах соляной кислоты. В случае использования в качестве восстановителя магния образуется губчатая масса, спеченная из округлых зерен. При натриетермическом восстановлении ванадий кристаллизуется в форме порошка, отдельные частицы имеют игольчатую структуру. При подаче восстановителя на поверхность неподвижного ванадийсодержащего расплава образуются отдельные кристаллы правильной формы и удлиненные дендриты. Путем варьирования технологических факторов можно получать металлический ванадий в форме различных структурных модификаций с заданными гранулометрическими характеристиками (кристаллы, дендриты, порошки) и пониженным содержанием примесей.

В заключение следует отметить, что предложены и опробованы технологические схемы получения ванадийсодержащей продукции (металлического ванадия) из полупродуктов производственного цикла (из оксихлоридов ванадия), при этом исключаются сложные и дорогостоящие операции получения оксида ванадия.