

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ПРИ ГОСПЛАНе СССР



**ТЕХНИЧЕСКАЯ
И
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ
ИНФОРМАЦИЯ**



1

**ПРОМЫШЛЕННОСТЬ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ**

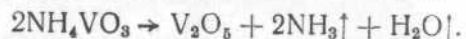
ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ, МОСКВА, 1965

ПОЛУЧЕНИЕ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАВАНАДАТА АММОНИЯ В ВАКУУМЕ

А. И. Вулих, С. А. Кутолин

Пятиокись ванадия (ванадиевый ангидрид) находит все возрастающее применение в качестве катализатора или компонента каталитических смесей в процессах неорганического и органического синтеза, а также полупродукта для получения чистых соединений ванадия, металлического ванадия и его сплавов. Быстрый рост производства ванадиевого ангидрида требует разработки технологического и аппаратурного оформления процесса, обеспечивающего высокую производительность труда и, что особенно важно, — высокое извлечение ванадия из сырья.

Основным промышленным методом выделения ванадия из технических растворов и его очистки являются осаждение и перекристаллизация метаванадата аммония. При прокаливании этой соли получали ванадиевый ангидрид по реакции



Получение пятиокиси ванадия прокаливанием ванадата аммония при атмосферном давлении исследовали в ряде работ [1—3]. Нагревание метаванадата аммония при 185° и 740—750 мм рт. ст. приводит к появлению на его поверхности новой фазы коричневого цвета. Выше 305° ванадат аммония превращается в продукт черного цвета типа поливанадагов. При дальнейшем повышении температуры происходит полное разложение ванадата аммония с образованием пятиокиси ванадия [3].

По существующей технологии метаванадат аммония, очищенный перекристаллизацией из водного раствора, высушивали в сушильных шкафах или механических сушилках (110—120°) в течение 1—2 часов, после чего измельчали в мельнице. Высушенный и измельченный метаванадат аммония за-

гружали на прогивни из нержавеющей стали, которые помещали в муфельную печь и прокаливали в течение 3 часов при 500°, одновременно подсасывая воздух. При прокаливании масса комковалась, поэтому через каждые 20—30 минут проводили тщательное ее перемешивание и растирание. В результате разложения метаванадата аммония получали тонкий порошок пятиокиси ванадия от оранжевого до зеленовато-коричневого цвета [4, 5]. Процесс связан со значительными потерями ванадия в виде тонкой пыли и аэрозоля, улавливание которых механическими способами малоэффективно.

Разложение ванадата аммония в вакууме не было исследовано. Изучение процесса разложения метаванадата аммония под вакуумом представляло несомненный практический интерес как с технологической, так и с санитарной точки зрения (учитывая токсичность ванадиевой пыли, неизбежно образующейся при прокаливании соли на воздухе). Для осуществления процесса в вакууме необходимо было решить вопрос об улавливании выделяющегося аммиака. С этой целью был применен катионитовый фильтр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пятиокиси ванадия из метаванадата аммония проводили в муфельной и вакуумной печах. Температуру измеряли платино-платинородиевой термомпарой и регулировали электронным потенциометром ЭПД-12. Для создания вакуума использовали насос ВН-461. Вакуум измеряли манометром Мак-Леода.

Разложение метаванадата аммония в муфельной печи в фарфоровых тиглях при атмосферном давлении (с доступом воздуха) проводили при температурах до 800°. Ниже 260° происходило удаление влаги. При дальнейшем нагревании продукт терял аммиак и становился черным, что могло быть связано с образованием поливанадагов или с частичным восстановлением ванадия. При 500—550° продукт приобретал коричневую окраску и вес его приближался к теоретически рассчитанному для пятиокиси ванадия. Продукт представлял собой тонкий пылящий порошок, частично содержащий комки. Около 700° продукт разложения плавился. Ход процесса разложения близок к описанному в литературе [3].

В опытах с применением вакуума тигель с навеской метаванадата аммония помещали в реторту, из которой откачивали воздух до заданного остаточного давления, затем включали обогрев и непрерывным откачиванием поддерживали заданный вакуум.

Для улавливания паров аммиака использовали катионитовый фильтр, наполненный смолой КУ-2 в водородной форме. Количество загруженной в фильтр смолы 100—150 г. Смолу

предварительно подсушивали в течение часа при 50°. Фильтр устанавливали между ретортой (вакуумной) и насосом. В отсутствие фильтра отмечали плохую работу насоса и сильное выделение аммиака на выхлопе. Установка фильтра предотвращала эти недостатки.

Исследовали влияние вакуума, температуры и времени прокаливания на процесс получения пятиокиси ванадия. Определяли содержание аммония в продукте и величину потерь при прокаливании; рентгенофазовым анализом устанавливали наличие инородных фаз в пятиокиси ванадия.

Опыты, в которых величина остаточного давления изменялась от 0,2 до 2,5 мм рт. ст., показали, что изменение давления в указанных пределах практически не отражается на процессе разложения. Поэтому основную часть опытов по разложению ванадата аммония в вакууме проводили при остаточном давлении 2—2,5 мм рт. ст., которое легко поддерживалось на установке. Установлено также, что разложение метаванадата аммония в вакууме, как и при атмосферном давлении, начинается при 260°. В основной серии опытов предварительно сушили ванадат аммония в течение 1—1,5 часа при 200—250° и атмосферном давлении. Это позволило сократить продолжительность прокаливания в вакууме и, что особенно важно, получить в результате разложения «непылящую» пятиокись ванадия в форме зерен, приближающихся по размерам к кристаллам исходного метаванадата аммония.

Результаты опытов по разложению метаванадата аммония прокаливанием в вакууме

№ опыта	Условия процесса		Вес продукта, г	Качество продукта*	
	температура, °С	время выдержки, час		потери при прокаливании, %	содержание NH ₄ , %
1	400	1,5	107,0	16	> 1
2	500	1,5	93,2	1,5	0,15
3	500	2,0	90,9	0,52	0,015
4	550	1,5	90,1	0,15	0,01
5	550	2,0	90,3	0,10	0,007
6	550	2,5	90,2	0,04	0,006
7	550	3,0	89,8	0,02	0,006
8	600	1,5	89,9	0,24	0,015
9	600	2,0	89,5	0,08	0,01

* По ЦМТУ 4566—55 на пятиокись ванадия допускается (%):

	„чистый“	„ч. д. а.“	„х. ч.“
Потери при прокаливании	0,25	0,15	0,1
Содержание NH ₄	0,015	0,01	0,007

В таблице приведены результаты опытов по изучению влияния температуры и времени прокаливания метаванадата аммония (117 г) в вакууме (2—2,5 мм рт. ст.) на химический состав продукта.

Пятиокись ванадия, полученная разложением метаванадата аммония в вакууме в условиях опытов 5—7, представляет собой оранжевый крупнозернистый продукт с размером гранул ~ 0,3 мм. Выход пятиокиси ванадия в тех же опытах составляет ~ 99% от теоретического. Почернения материала в процессе прокаливания не наблюдалось, при рентгенофазовом анализе промежуточных и конечного продуктов не обнаружено иных соединений, кроме метаванадата аммония и пятиокиси ванадия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенной работы показывают целесообразность проведения разложения метаванадата аммония в вакууме, хотя характер достигаемого положительного эффекта иной, чем можно было ожидать для процесса, сопровождающегося выделением газа или пара (уменьшение температуры или времени процесса). Термическое разложение метаванадата аммония в вакууме при остаточном давлении 2—2,5 мм рт. ст. проходит нацело при тех же температурах и почти при той же продолжительности процесса, что и прокаливание при атмосферном давлении. Отличие в ходе и результатах процесса заключается в следующем.

Разложение при атмосферном давлении требует пропускания воздуха или кислорода и неоднократного перемешивания (перетирания) материала в процессе прокаливания. Промежуточные химические реакции, интенсивное выделение газов и механическое воздействие разрушают исходные кристаллы, и продуктом оказывается тонкодисперсный порошок, легко образующий пыль и аэрозоль. Это вызывает потери ванадия как в процессе разложения метаванадата аммония, так и при фасовке и последующем использовании пятиокиси ванадия, обуславливает ввиду высокой токсичности этой пыли профессиональную вредность производства и загрязнение атмосферы помещений, оборудования, одежды и кожи людей.

Проведение процесса в вакууме при 550° с предварительным высушиванием метаванадата аммония при 250° позволяет, как показывают экспериментальные результаты, получить крупнозернистый непьющий продукт. Этот факт может быть объяснен отсутствием промежуточных реакций и механических воздействий на материал при прокаливании и постепенным разложением ванадата аммония. Образование крупнозернистой пятиокиси ванадия устраняет потери ванадия с

пылью и радикально разрешает санитарные проблемы этого производства.

Поглощение аммиака катионитовым фильтром или химическим поглотителем, являясь необходимой частью технологии разложения ванадата аммония в вакууме, позволяет возвращать аммиак в производственный цикл в форме соли аммония (используемой для осаждения метаванадата аммония) и важно также в санитарном отношении.

Вывод

Установлено, что проведение процесса разложения сухого ванадата аммония при остаточном давлении 2--2,5 мм рт. ст. и 550° в течение 2—3 часов позволяет получить крупнозернистый продукт, практически не содержащий летучих примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Roscoe, J. Chem. Soc., 21, 322 (1868).
 2. А. Ditte. Compt. rend., 101, 698, 1487 (1885).
 3. F. Ephraim. Helv. chim. acta, 9, 38 (1926).
 4. У. Ростокер. Металлургия ванадия, М., ИЛ, 1959, стр. 35.
 5. Л. Н. Серебрякова, А. В. Булатова. Промышленность химических реактивов, Информационный бюллетень, № 1, М., ИРЕА, 1963, стр. 13.
-