



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 23 12 80
(21) (PV 9241-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 26 12 79
(106737) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 09 86

(51) Int. Cl.³

C 01 B 31/30

(72) Autor vynálezu GARDNER HARRY EUGENE, GRAND JUNCTION (Sp. st. e.)

(73) Majitel patentu UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. e.)

(54) Způsob výroby karbidu vanadu

Způsob výroby karbidu vanadu spočívající v tom, že se připraví vodný roztok obsahující vanadičnenový iont, do tohoto vodného roztoku se přidá oxid siřičitý a neoxidující kyselina k dosažení redukce vanadičnenového iontu na vanadylový iont, vanadylový iont se extrahuje z vodného roztoku organickým rozpouštědlem, a z organického rozpouštědla se vanadylový iont izoluje přidáním hydroxidu smonného za vzniku sraženiny vanadylhydrátu, načež se pevný vanadylhydrát oddělí od rozpouštědla, smísí se s uhlíkem, a tato směs vanadylhydrátu a uhlíku se vypálí za vzniku karbidu vanadu.

Vynález se týká způsobu výroby karbidu vanadu vzorce V_2C přes meziprodukt tvořený vanadylhydrátem vzorce $VO(OH)_2 \cdot x H_2O$. Karbid vanadu je dobře znám pro své použití při výrobě oceli.

V posledních letech vzrostl zájem o karbid vanadu. Tato sloučenina je vhodná pro dosažení obohacení roztavené oceli vanadem, přičemž přidání karbidu vanadu k oceli se jeví oproti přidání ferrovanaedu výhodnějším.

Ve francouzském patentovém spise 1 449 456 je popsán způsob přípravy karbidu vanadu spočívající v tom, že se jemně rozdužený oxid vanadu smísí s jemně rozduženým uhlíkem a tato směs se zahřívá na teplotu asi 1 600 °C v kontinuálním proudě inertního plynu. Vzhledem k poměrně vysoké teplotě a nutnosti použití poměrně drahého inertního plynu, například argonu, je tento způsob velmi nákladný. Jiné postupy přípravy karbidu vanadu jsou popsány například v britských patentových spisech 1 047 083, 1 120 429 a 1 392 305, v patentu US 3 607 055 a v sovětském patentu 243 599 avšak i tyto postupy mají některé ekonomické nedostatky.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby karbidu vanadu, jehož podstata spočívá v tom, že se připraví vodný roztok obsahující vanadičnanový iont, do tohoto roztoku se přidá oxid siřičitý a neoxidující kyselina k dosažení redukce vanadičnanového iontu na vanadylový iont, vanadylový iont se extrahuje z vodného roztoku organickým rozpouštědlem a z organického rozpouštědla se vanadylový iont izoluje přidáním hydroxidu amonného za vzniku sraženiny vanadylhydrátu, načež se pevný vanadylhydrát oddělí od rozpouštědla, smísí se s uhlíkem a tato směs vanadylhydrátu a uhlíku se vypálí za vzniku karbidu vanadu.

S výhodou se jako vodného roztoku obsahujícího vanadičnanový iont použije výluhu z rud nebo koncentrátů obsahujících vanad.

Jako vodného roztoku obsahujícího vanadičnanový iont může být také s výhodou použito roztoku obsahujícího metavanadičnanový iont.

S výhodou se oxid siřičitý přidává do vodného roztoku před přidáním neoxidující kyseliny.

Oxid siřičitý a neoxidující kyselina mohou být také přidány do vodného roztoku současně.

Jako neoxidující kyseliny může být s výhodou použito kyseliny sírové nebo kyseliny chlorovodíkové.

Neoxidující kyselina se s výhodou přidává do vodného roztoku až do hodnoty pH 1 až 3.

S výhodou se vanadičnanový iont redukuje přidáním oxidu siřičitého na vanadylový iont k dosažení elektromotorické síly -150 až -300 milivoltů při hodnotě pH 2.

Oxid siřičitý se výhodně přidává ve formě plynného oxidu siřičitého, ve formě kyseliny siřičité nebo ve formě siřičitanu.

Vanadylový iont se s výhodou extrahuje organickým rozpouštědlem protiproudou, alespoň dvoustupňovou extrakcí.

S výhodou se pH při extrakci udržuje na hodnotě 1,5 až 3,5 přidáváním neoxidující kyseliny.

Jako organického rozpouštědla se výhodně použije směs kyseliny di-2-ethylhexyl-fosforečné, isodecylalkoholu a petroleje.

Jako organického rozpouštědla může být při extrakci rovněž použito směsi kyseliny heptadecylfosforečné, isodecylalkoholu a petroleje.

Pevný vanadylhydrát se výhodně odděluje od rozpouštědla usazováním a potom odfiltrováním nadbytečné kapaliny od pevného vanadylhydrátu.

S výhodou se s uhlíkem mísí vanadylhydrát v mokřem stavu.

Výhodně se směs vanadylhydrátu a uhlíku před vypálením peletizuje a suší v nepřítomnosti kyslíku.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že představuje ekonomičtější způsob karbidu vanadu oproti známému stavu techniky.

Při způsobu podle vynálezu se nejdříve připraví vodný roztok vanadu, kterým je například vodný loužící roztok obsahující metavanedičnan sodný, získaný loužením rud nebo koncentrátů obsahujících vanad. Do tohoto vodného roztoku se uvádí oxid siřičitý a kyselina sírová. Získaný roztok, který obsahuje vanadylový iont, se potom extrahuje organickým rozpouštědlem. Organický roztok obsahující vanadylový iont se potom stripuje hydroxidem amonným, přičemž se vanadylový iont vysráží jakožto vanadylhydrát vzorce $VO(OH)_2 \cdot x H_2O$, ve kterém obecný substituent x po izolaci sraženiny nemá konstantní hodnotu.

Při způsobu podle vynálezu se potom vanadylhydrát smísí s uhlíkem, peletizuje se a suší v nepřítomnosti kyslíku a potom se vypálí v peci ze vzniku karbidu vanadu.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn na připojeném výkrese, který představuje zjednodušené schéma extrakce rozpouštědlem při způsobu podle vynálezu.

Vodný loužící roztok, kterého se s výhodou používá při způsobu podle vynálezu, se zpravidla získá při běžném zpracování rud nebo koncentrátů obsahujících vanad; je to například vodný výluh z přežených rud obsahujících vanad. Typické způsoby uvedeného zpracování jsou popsány v patentových spisech US 3 132 920, 3 132 390 a 3 320 024. Je výhodné, aby byl vodný výluh pravým roztokem, jelikož se tak předchází znečištění produktu a usnadňuje se zpracování. Zjistilo se, že způsob podle vynálezu je použitelný pouze pro zpracování vanadu ve formě vodného roztoku.

Zpravidla je vodným výluhem vodný roztok metavanedičnanu sodného ($NaVO_3$), obsahující menší množství chloridu, síranu, fosforečnanu a křemičitanu sodíku, vápníku, draslíku, hořčíku a jiných alkalických kovů a kovů alkalických zemin a jiné nečistoty, které jsou zpravidla ve vodných výluzích získaných při zpracování rud nebo koncentrátů obsahujících vanad.

Vanad je však v roztoku obsažen společně vázán s jinými prvky ve formě iontových skupin, jako například ve formě vanadičnanového iontu v roztoku metavanedičnanu sodného. Vanad v roztoku může být také odvozen od pyrovanadičnanu, ortovanadičnanu, dekanadičnanu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin anebo od jakýchkoliv jiných rozpustných solí vanadu. Pro způsob podle vynálezu přichází jako zdroj vanadu v úvahu především metavanedičnan sodný.

Koncentrace metavanedičnanu sodného ve vodném roztoku nemá rozhodující význam, přičemž může být použito jakékoliv koncentrace pokud ještě metavanedičnan sodný zůstává v roztoku. I když neexistuje žádná výhodná koncentrace metavanedičnanu sodného v roztoku, může být se zřetelem na úsporu provozních nákladů žádoucí používat co možná nejvyšších koncentrací. Do roztoku vodného výluhu se potom přidá oxid siřičitý a kyselina sírová. S výhodou se nejdříve přidává oxid siřičitý a potom teprve kyselina sírová, aby se pře-

dešlo vysrážení vanadu ve formě hexavanadičnanu sodného v případě, kdy by se nejprve přidala kyselina sírová. Oxid siřičitý se přidává v dostatečném množství ke snížení mocnosti vanadu v roztoku a sice k převedení pětimocného vanadu na vanad čtyřmocný.

Potom se přidá dostatečné množství kyseliny sírové k dosažení hodnoty pH 1 až 3, s výhodou 1,5 až 3 a obzvláště k dosažení hodnoty pH 2, za účelem získání optimální hodnoty pH pro extrakci organickým rozpouštědlem, jejíž účinnost je citlivá na uvedenou hodnotu pH.

Při kontinuálním způsobu se oxid siřičitý a kyselina sírová mohou přidávat současně do roztoku vodného výluhu. I když se použití kyseliny sírové považuje za výhodné, může se použít také jiných neoxidujících kyselin, jakou je například kyselina chlorovodíková. Nelze použít kyselinu dusičnou, protože tato kyselina představuje oxidační činidlo. Rovněž není možné použít kyselinu octovou, protože tato kyselina pro daný účel není dostatečně silnou kyselinou. Kyselinu fosforečnou nelze použít vzhledem k tomu, že znečišťuje finální produkt.

Redukce pětimocného vanadu na čtyřmocný vanad se měří stanovením elektromotorické síly. Redukce pětimocného vanadu na čtyřmocný se považuje za ukončenou, jestliže se dosáhne elektromotorické síly okolo -200 milivoltů při hodnotě pH 2. Elektromotorická síla v rozmezí -150 až -300 milivoltů se při způsobu podle vynálezu považuje rovněž za dostatečnou. Pětimocný vanad je v metavanadičnanovém iontu (VO_3^-) a čtyřmocný vanad je ve vanadylovém iontu (VO^{2+}). Koncentrace kyseliny sírové nemá rozhodující význam a může se přidávat kyselina sírová jakékoliv koncentrace; vyšší koncentrace jsou však žádoucí vzhledem k tomu, že se předchází zřehování produktu. Oxid siřičitý se s výhodou přidává ve formě plynného oxidu siřičitého; může se však přidávat také ve formě kyseliny siřičité nebo ve formě siřičitanů.

Okyselený a redukovaný roztok obsahující vanadylový iont se nyní extrahuje rozpouštědlem, s výhodou v alespoň dvoustupňovém protiproudém extraktoru. Extrakce rozpouštědlem bude objasněna pomocí připojeného obrázku.

Okyselený a redukovaný roztok obsahující vanadylový iont se zavádí potrubím 1 do míchané mísicí nádoby 14 stupně I protiproudé extrakce a mísí se s organickou fází zeváděnou potrubím 2 z usazovací nádoby 17 stupně II. Promísená kapalina 3 z míchané mísicí nádoby 14 přetéká do usazovací nádoby 12 stupně I, přičemž organická fáze 2 stoupá vzhůru a vodná fáze 4 klesá ke dnu usazovací nádoby 12. Bohatá rozpouštědlová organická fáze 2 se z usazovací nádoby 12 odvádí potrubím 6 k dalšímu zpracování, které bude dále popsáno.

Vodná fáze 4 ze dne usazovací nádoby 12 se odvádí potrubím 7 do mísicí nádoby 16 stupně II, kde se mísí s chudým organickým rozpouštědlovým roztokem, přiváděným potrubím 9 a s kyselinou sírovou přiváděnou potrubím 10. Promísená kapalina 8 přetéká z mísicí nádoby 16 do usazovací nádoby 17, přičemž organická fáze 12 stoupá vzhůru v usazovací nádobě 17 a vodná fáze 11 klesá ke dnu usazovací nádoby 17. Vodná fáze 11 se odvádí potrubím 13 pro odpad.

Organická fáze 12 se zavádí z usazovací nádoby 17 do míchané mísicí nádoby 14 potrubím 2.

I když protiproudý extrakční stupeň je na obrázku znázorněn zjednodušeně, může se použít mnohem účelnějšího zařízení s více než dvěma extrakčními stupni, aniž by se vybočilo z rozsahu vynálezu. Může se použít také jednoho extrakčního stupně, což se však nepovažuje za účinné a má být použito alespoň dvou protiproudých extrakčních stupňů. Samozřejmě se také může použít souprůdného extrakčního stupně, což se však považuje za méně účinné než protiproudý extrakční stupeň. Rozpouštědlový extrakční stupeň představuje při způsobu podle vynálezu čisticí stupeň.

Jelikož extrakce rozpouštědlem spotřebovává kyselinu, přidává se kyselina sírová nebo jiná neoxidující kyseliny do stupně II a to do mísicí nádoby 16 k úpravě hodnoty pH na hodnotu 1,5 až 3,5 k dosažení nejúčinnější extrakce vanadylového iontu organickým rozpouštědlem.

Výhodným organickým rozpouštědlem pro extrakční stupeň je kyselina di-2-etylhexylfosforečná ve formě roztoku s objemovou koncentrací kyseliny 10 %. Kromě toho rozpouštědlový roztok obsahuje objemově 3 % isodecylalkoholu a 87 % petroleje jako ředidla. Kyselina di-2-etylhexylfosforečná extrahuje vanad z vodného roztoku tím, že ho komplexně váže. Isodecylalkohol napomáhá udržovat komplex vanadu v roztoku. Je velice pravděpodobné, že účinná budou i jiná rozpouštědla, jako například kyselina heptadecylfosforečná ve směsi s isodecylalkoholem a petrolejem. Objemová procenta složek směsného organického rozpouštědla se mohou měnit, aniž by to vybočovalo z rozsahu vynálezu.

Z bohaté organické fáze 2, obsahující vanadylový iont, se potom odděluje rozpouštědlo a fáze se zahušťuje. To se provádí vedením bohaté rozpouštědlové organické fáze potrubím 6 do mísicí nádoby 20, kde se mísí s hydroxidem amonným, zaváděným potrubím 21, a s recyklovaným vodným roztokem 21 zaváděným recyklačním potrubím 22 z usazovací a zahušťovací nádoby 24 a s vodným filtrátem zaváděným potrubím 25 z filtru 26. Za nové se považuje použití hydroxidu amonného k oddělení vanadu od rozpouštědla chemickou reakcí s rozpouštědlem za vzniku amonné soli kyseliny di-2-etylhexylfosforečné, čímž se rozpouštědlo regeneruje.

Do mísicí nádoby 20 se přidává dostatečný nadbytek hydroxidu amonného k oddělení vanadu od rozpouštědla. V předchozím extrakčním stupni se emoniový iont vyměňuje za vanadylový iont, zatímco ve stripovacím stupni se vanadylový iont nahrazuje amoniovým iontem. Ve stripovacím stupni se vanadylový iont vysráží ve formě vanadylhydrátu vzorce $VO(OH)_2 \cdot x H_2O$, kde význam obecného substituentu x není jednoznačný po izolaci sráženiny z reakční směsi.

Stripovaná směs 27 z mísicí nádoby 20 přetéká do usazovací a zahušťovací nádoby 24, kde se vytváří tři fáze: organická fáze 28 jakožto nejvyšší vrstva, sestávající z chudého roztoku, který se potrubím 2 zavádí do extrakčního stupně II; pod organickou fází 28 je vodná fáze 29, která obsahuje nadbytek hydroxidu amonného, který se potom spojuje s vodným filtrátem v potrubí 25 z filtru 26 a vede se recyklačním potrubím 22 do mísicí nádoby 20 spolu s hydroxidem amonným v potrubí 21; nejnižší je pevná fáze 30, sestávající z vanadylhydrátu, který se usazuje na dně usazovací a zahušťovací nádoby 24 a který se odvádí potrubím 31 na filtr 26. Za novou a neočekávanou skutečnost se považuje to, že se v usazovací a zahušťovací nádobě 24 vytvářejí tři fáze a také to, že se vanadylhydrát odděluje jakožto třetí fáze v pevném stavu a nikoliv za tvorby emulze.

Filtrát v potrubí 25 z filtru 26 se spojuje s vodným roztokem v potrubí 23 z usazovací a zahušťovací nádoby 24 a recykluje se výše popsaným způsobem.

Zfiltrovaný mokry pevný vanadylhydrát se odvádí potrubím 32 do mísiče 33, kde se mísí s uhlíkem, přiváděným potrubím 34 a potom se peletizuje v peletizátoru 35, suší se v sušáku 36 v nepřítomnosti kyslíku nebo vzduchu a pak se vypaluje v peci 37 za vakua nebo v inertním prostředí za vzniku karbidu vanadu (V_2C), který se odvádí potrubím 38. Za nové se považuje redukování vanadylhydrátu uhlíkem za vzniku karbidu vanadu. Dosud se karbid vanadu vyráběl z uhlíku a z oxidu vanaditého.

Vynález je blíže objasněn následujícím příkladem provedení. Všechny díly a procentické údaje jsou zde hmotnostními díly a procenty hmotnosti.

P ř í k l a d

Zpracovaný vzorek sestává z 2 097 litrů vodného výluhu, získaného z vanadové rudy pražené s chloridem sodným. Roztok obsahuje v jednom litru 4,05 g oxidu vanadičného, 27 g chloru a 7,8 g SO_4^{--} . Roztok se okyselí a redukuje za použití 0,91 g oxidu siřičitého na jeden gram oxidu vanadičného a 0,90 g chlorovodíku na jeden gram oxidu vanadičného. Hodnota pH kolísá mezi 1,8 a 2,4 a hodnota elektromotorické síly leží mezi -190 a -160 milivolyty.

Tento roztok se zpracovává extrakcí rozpouštědlem ve dvoustupňovém zařízení mísič-ušazovák, což vede k získání 99 % vanadu. Rozpouštědlo je tvořeno objemově 8 % kyseliny di-2-stylhexylfosforečné, 3 % isodecylalkoholu a 89 % petroleje. Vanadem obohacený roztok obsahuje 7,1 g oxidu vanadičného v jednom litru. Obohacený roztok se potom stripuje uváděním do styku se 120 g hydroxidu smonného na litr roztoku v mísicí nádobě a pak se dělí na tři fáze v ušazovací a zahušťovací nádobě.

Chudé rozpouštědlo se recykluje do extrakčního okruhu. Vodná roztoková fáze se doplňuje koncentrovaným hydroxidem smonným pro vytvoření stripovacího roztoku. Suspenze vanadylsulfátu se odvádí z ušazovací a zahušťovací nádoby jakožto kal, filtruje se a shromažďuje se jakožto mokrá filtrační koláč. Vzorek tohoto produktu (vysušený při 130 °C) obsahuje 91 % oxidu vanadičného, 0,53 % síry, 0,21 % oxidu železitého, 0,01 % oxidu křemičitého a 0,002 % fosforu.

Část mokrého filtračního koláče se smísí s práškovitým železem v poměru 3,27 dílů oxidu vanadičného na jeden díl uhlíku a na dostatečné množství práškovitého železa, aby v konečném produktu bylo 2 % železa. Železo se obvykle přidává jakožto zahušťovací prostředek při výrobě karbidu vanadu; při provádění způsobu podle vynálezu to však není nutné. Směs se zpracovává na pelety o průměru asi 1 cm, které se potom suší a redukují na karbid vanadu v indukční peci v prostředí argonu při teplotě 1 700 °C. Produkt obsahuje 85,45 % vanadu, 9,99 % uhlíku, 0,57 % kyslíku a 0,002 % dusíku. Tímto produktem je karbid vanadu vzorce V_2C .

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby karbidu vanadu vyznačený tím, že se připraví vodný roztok obsahující vanadičnanový iont, do tohoto vodného roztoku se přidá oxid siřičitý a neoxidující kyselina k dosažení redukce vanadičnanového iontu na vanadylový iont, vanadylový iont se extrahuje z vodného roztoku organickým rozpouštědlem, a z organického rozpouštědla se vanadylový iont izoluje přidáváním hydroxidu smonného za vzniku sraženiny vanadylhydrátu, načež se pevný vanadylhydrát oddělí od rozpouštědla, smísí se s uhlíkem, a tato směs vanadylhydrátu a uhlíku se vypálí za vzniku karbidu vanadu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako vodného roztoku obsahujícího vanadičnanový iont použije výluhu z rud nebo koncentrátů obsahujících vanad.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako vodného roztoku obsahujícího vanadičnanový iont použije roztoku obsahujícího metavanadičnový iont.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se oxid siřičitý přidává do vodného roztoku před přidáním neoxidující kyseliny.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se oxid siřičitý a neoxidující kyselina přidávají současně do vodného roztoku.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako neoxidující kyselina přidává kyselina sírová.
7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako neoxidující kyselina přidává kyselina chlorovodíková.
8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se neoxidující kyselina přidává do vodného roztoku až do hodnoty pH 1 až 3.
9. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vanadičnanový iont redukuje přidáním oxidu siřičitého na vanadylový iont k dosažení elektromotorické síly -150 až -300 milivoltů při hodnotě pH 2.
10. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se oxid siřičitý přidává ve formě plynného oxidu siřičitého, ve formě kyseliny siřičité nebo ve formě siřičitanu.
11. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vanadylový iont extrahuje organickým rozpouštědlem protiproudou, alespoň dvoustupňovou extrakcí.
12. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pH při extrakci udržuje na hodnotě 1,5 až 3,5 přidáváním neoxidující kyseliny.
13. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako organického rozpouštědla použije směs kyseliny di-2-etylhexylfosforečné, isodecylalkoholu a petroleje.
14. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako organického rozpouštědla použije směs kyseliny heptadecylfosforečné, isodecylalkoholu a petroleje.
15. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pevný vanadylhydrát odděluje od rozpouštědla usazováním a pak odfiltrováním nadbytečné kapaliny od pevného vanadylhydrátu.
16. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se s uhlíkem mísí vanadylhydrát v mokřem stavu.
17. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se směs vanadylhydrátu a uhlíku před vypálením peletizuje a suší v nepřítomnosti kyslíku.

