

напряжениях 25; 35; 42,5В на 55-й минуте скорость перемещения частиц соответственно была $13,3 \cdot 10^{-6}$; $18 \cdot 10^{-6}$ и $29,0 \cdot 10^{-6}$ м·с⁻¹.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов исследован ряд параметров интенсификации сгущения каолиновой суспензии при воздействии на нее внешнего электрического поля. Данный процесс можно осуществлять в радиальных, полочных и других типах сгустителей.

Список литературы

1. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1945. Т.15, №11. - С. 663-681.
2. Verwey E.J.W. Overbeek J.Th.G. Theory of the stability of Lyophobic Colloids. - Amsterdam.- 1948. – 216 p.
3. Gouy. Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte. Journal de Physique, 1970. v. 9, № 6. – p.457-468.
4. Духин С.С., Эстрела-Льопис В.Р., Жалковский Э.К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. К.: Наукова думка, 1985. - 288 с.
5. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. Л.: 1976. - 160 с.
6. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: 1987. - 312 с.
7. Пулит В.В. Нестационарный электроосмос и его роль в процессе уплотнения дисперсии. Дисс. канд. химич. наук.- Л., 1983. - 223 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.04.12

УДК 622.775

С.А. РЫЛЬКОВ, науч. сотр. ОАО НИПИ «Механобрчермет»

К.В. НИКОЛАЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «Криворожский национальный университет»

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Описаны теоретические расчеты термодинамических параметров реакций осаждения ванадия и железа в щелочном растворе. Выполнены аналитические исследования осаждения ванадия и железа из искусственно приготовленных растворов. Приведены результаты исследований, подтверждающие теоретические расчеты и аналитические эксперименты.

Из сернокислого раствора системы $VOSO_4 - FeSO_4$ действием щелочи выделяется гидроксиды ванадия и железа (II).

О принципиальной возможности этих реакций, их направлении можно судить, рассчитав для стандартных условий величину изменения свободной энергии (энергии Гиббса, ΔG°).

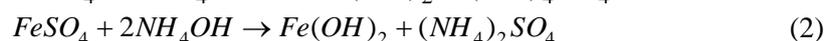
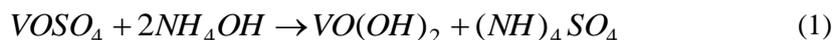
Согласно второму закону термодинамики следует, что любой самопроизвольный процесс (химическая реакция) может протекать в том направлении, при котором в системе происходит уменьшение свободной энергии ΔG .

Для системы $aA + bB \rightleftharpoons \tilde{n}\tilde{N} + dD$.

Свободная энергия этой системы

$$\Delta G^0 = c[G_{\text{опр}}^0(C)] + d[G_{\text{опр}}^0(D)] - a[G_{\text{опр}}^0(A)] - b[G_{\text{опр}}^0(B)] \cdot$$

Для реакций:



рассчитали энергии Гиббса (ΔG^0), используя данные энергий образования исходных и полученных продуктов реакций [3] сведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения свободных энергий образования исходных и полученных продуктов реакций осаждения						
Вещество	$VOSO_4$	NH_4OH	$VO(OH)_2$	$FeSO_4$	$Fe(OH)_2$	$(NH_4)_2SO_4$
ΔG° , кДж/моль	-1204	-263	-887	-847	-459	-901

Для реакций осаждения ванадила

$$\Delta G^0 = (-887) + (-901) - (-1204) - 2(-263) = -58 \text{ кДж/моль.}$$

Для реакций осаждения железа (II):

$$\Delta G^0 = -459 + (-901) - (-847) - 2(-263) = -13 \text{ кДж/моль.}$$

Для этих реакций свободная энергия – величина отрицательная и незначительная. Из этого следует, что идет самопроизвольное превращение всех реагирующих веществ в продукты реакции в стандартных условиях.

Состояние гетерогенности равновесия между насыщенным водным раствором малорастворимого электролита $Mm Aa$ и осадком этого вещества опишем как



характеризуется произведением растворимости PP

$$PP = [M^{V+}]^m \cdot [A^{V-}]^a.$$

Для исследуемых реакций осаждения ванадила и железа (II) из серноокислых растворов аммиака равны при $t = 298^\circ\text{K}$ соответственно

$$PP = [VO^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-22}$$

$$PP = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,9 \cdot 10^{-16}.$$

Сравнивая произведения растворимости соединений $VO(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$, делаем вывод, что гидроксид ванадила первым осаждается из раствора.

Если при $pH \leq 2$ серноокислый раствор ванадила устойчив, то при осторожном подщелачивании начинает выпадать гидроксид ванадила или гипованадиевая кислота ($VO(OH)_2$, H_2VO_3). При $pH \approx 4$ осаждается гидроксид ванадила серовато-бурого цвета [1].

Гидроксид железа (II) осаждается при $pH=6-7$, образуя осадок зеленого цвета. Однако, следует учитывать, что в присутствии кислорода воздуха возможна следующая реакция



Полученный осадок приобретает коричнево-зеленый цвет. $Fe(OH)_3$ начинает осаждаться при $pH > 2,2$, полное осаждение происходит при $pH > 6$. произведение растворимости $Fe(OH)_3$ равно $2,2 \cdot 10^{-42}$. поэтому необходимо соблюдать условия при которых окисление воздуха будет минимальным.

Соединения ванадия (IV) (оксиды и гидроксиды) являются амфотерными. При $pH=8-10$ $VO(OH)_2$ растворяется. Как V_2O_4 так и $VO(OH)_2$ при растворении в щелочах образуют соли поливанадиевой кислоты $H_2V_4O_9$ или $H_2V_2O_5$, называемые ванадиевокислыми, ванадитами и гипованадатами [1].

Таким образом, с учетом изложенного при осаждении ванадила для полноты его выделения из раствора и уменьшения образования осадка $Fe(OH)_2$ большое значение имеет поддержание ред-окспотенциала на уровне $pH=4-4,5$.

В подтверждение сделанного вывода выполнено аналитическое титрование раствора выщелачивания содержащего V(IV) и Fe(II). Титрование выполнялось водным раствором аммиака (NH_4OH).

Выбор раствора осадителя объясняется тем, что при осаждении ванадила поддержание pH равное 4-4,5 возможно лишь аммиаком. Аммиачный раствор имеет более низкий pH по сравнению со щелочным раствором и позволяет регулировать pH осаждения.

Осаждение раствором щелочи ($NaOH$) при ее стехиометрическом расходе на единицу ванадия не позволяет удерживать pH в заданных пределах. Применение щелочи повышает значение pH до 6-7 ед., что ведет к активному осаждению железа и растворению из уже осевшего осадка ванадата.

Для аналитического титрования было приготовлено 100 мл раствора выщелачивания, моделирующего систему $VOSO_4 - FeSO_4$ (ванадил - сульфат железа), полученного в результате восстановительного выщелачивания V^{+5} до V^{+4} в присутствии порошка железа металлического. Кривая титрования приведена на рис. 1, а на рис. 2 показано изменение водородного показателя после выдерживания в нем осадка $VO(OH)_2 - Fe(OH)_2$.

Расчетные данные для титрования, основные показатели раствора титрования, титруемого раствора и полученного осадка приведены в табл. 1-3.

Полученные в результате титрования данные полностью подтвердили термодинамические

расчеты по осаждению в системе - FeSO_4 (ванадил - сульфат железа), показывающие, что при значении pH равном 4-5 ванадий первым осаждается из раствора практически полностью, а железо при этом только начинает осажаться и еще находится в растворе. Таким образом, с учетом вышеизложенного при осаждении ванадила для полноты его выделения из раствора и уменьшения образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ большое значение имеет поддержание редокспотенциала на уровне $\text{pH}=4-4,5$.

Таблица 1

Условия титрования

Параметры	Значения
Время титрования, час	1
Температура раствора, °C	24
Время отстаивания осадка после титрования, час	1

Таблица 2

Показатели раствора титрования

Параметры	Значения
Массовая доля NH_4OH в растворе, %	10
Объем раствора титрования, мл	4
Плотность раствора титрования, $\text{кг}/\text{дм}^3$	0,958
Температура раствора титрования, °C	24

Таблица 3

Показатели титруемого раствора

Параметры	Значения
Объем выщелоченного раствора, мл	100
Массовая доля ванадия (V) в растворе, $\text{г}/\text{дм}^3$	0,1
Массовая доля железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) в растворе, $\text{г}/\text{дм}^3$	2,2
Массовая доля ванадия (V) в осадке, %	32,93
Массовая доля железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) в осадке, %	0,86
Масса полученного после титрования осадка, г	0,728

Следующим этапом лабораторных исследований было осаждение ванадия из растворов, полученных при «выщелачивании - измельчении» отработанных ванадиевых катализаторов в шаровой мельнице.

Основная задача в процессе осаждения - это получение продукта с максимальной массовой долей V_2O_5 и более низким железом из раствора.

Если использование металлического порошка было ограничено стехиометрическим расчетом с учетом избытка в 1,3-1,4 раза, то при «измельчении-выщелачивании» было многократное превышение восстановителя из-за значительной массы шаров.

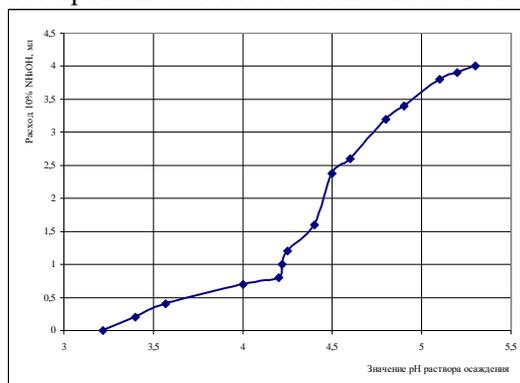


Рис. 1. Кривая титрования раствора $\text{VOSO}_4 - \text{FeSO}_4$ 10% раствором NH_4OH

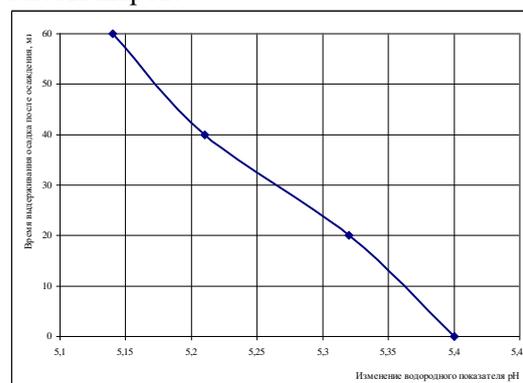


Рис. 2. Изменение водородного показателя раствора осаждения от времени выдерживания осадка в нем

Поэтому, переход железа в раствор при «выщелачивании - измельчении» был значительно выше. Если при выщелачивании с порошком железа массовая доля железа составляла $5,5 \text{ г}/\text{дм}^3$, то в случае совмещение операций от 12 до $25 \text{ г}/\text{дм}^3$, при 20 и 60 мин соответственно. При этом

получено максимальное содержание V_2O_5 в растворе за 20-30 минут процесса при массовой доле железа $12,7 \text{ г/дм}^3$.

В сернокислотных растворах выщелачивания с $\text{pH} > 2$ (2-2,5) при массовой - $12-13 \text{ г/дм}^3$, имеющих характерную синюю окраску V (которая появляется при массовой долей V_2O_5 более $0,1 \text{ г/дм}^3$), соединения ванадия представлены $(VO_2)_4^{+}$, при гидролизе образуются ионы ванадила $VO(OH)$ и $(VO)_2(OH)_2^{2+}$, при $\text{pH} \sim 4$ из раствора осаждается гидроксид ванадила в виде серо-бурого осадка $(VO(OH)_2)$ [2].

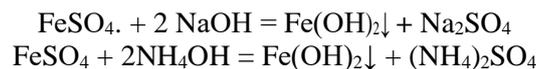
В присутствии значительного количества железа цвет раствора изменяется от синезеленого до зелено-желто-черного в зависимости от массовой доли железа.

Из раствора осаждается гидроксид железа без доступа воздуха при $\text{pH} = 7, 7$.

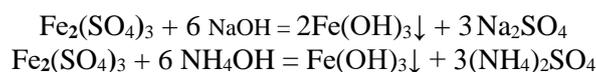


В присутствии воздуха в растворе и в свободном объеме мельницы коричнево-зеленый раствор содержит ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Во времени Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Реакции осаждения из раствора железа Fe (2) и Fe (3) следующие:

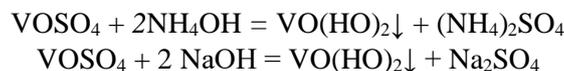


и



$Fe(OH)_3$ начинает осаждаться при $\text{pH} = 2,2$, оставаясь в коллоидном состоянии до $\text{pH} = 7$, и осаждается полностью из раствора при $\text{pH} \sim 8$ [3;4]. Раствор трудно фильтруем.

Соединения ванадия осаждаются из раствора при $\text{pH} \sim 4$, а при $\text{pH} \sim 8$ начинает идти растворение осажденных соединений. Осаждение ванадия идет по реакции:



Зависимости массовой доли V_2O_5 и Fe в осадках и их остаточных массовых долей в растворах осаднений от значения pH осаждения представлены на рис. 1 и 2.

На полное осаждение соединений ванадия и железа из растворов и нейтрализацию остаточной H_2SO_4 по стехиометрическому расчету требуется: на 1 ед. V - 0,4 ед. NaOH (100%)

- 1 ед. Fe - 0,7 ед. NaOH (100%)
- 1 ед. H_2SO_4 - 1,2 ед. NaOH (100%)
- 1 ед. V - 0,73 ед. NH_4OH (100%)
- 1 ед. Fe - 0,8 ед. NH_4OH (100%)
- 1 ед. H_2SO_4 - 1,4 ед. NH_4OH (100%).

По результатам исследований на осаждении ванадия и железа расходовалось на 30-40% меньше осадителя, так как в осадок переходило 75- 80 % V_2O_5 и менее половины железа.

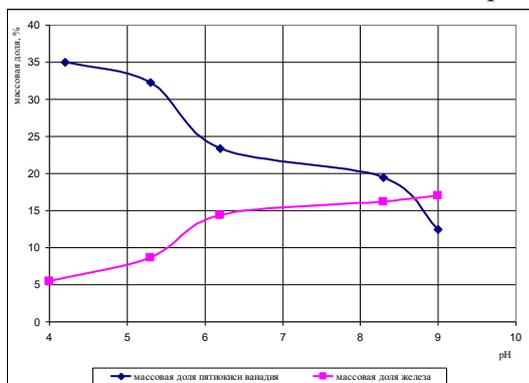


Рис. 1. Изменение массовой доли V_2O_5 и Fe в осадочном продукте от pH , полученном по схеме с совмещением операций

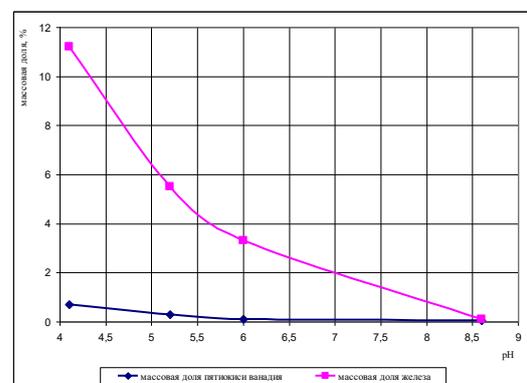


Рис. 2. Изменение массовой доли V_2O_5 и Fe в растворе осаднения от pH , полученном при совмещении операций

При осаждении до pH 7-7,7 расход осадителя близкий к расчетному с учетом избытка в 1,2 и 1,3 раза. Использование в качестве осадителя аммиака или щелочи принципиально и повлияет на качество осадка и скорость осаждения.

При раздельном осаждении при различных pH (4 и 7) получены продукты, имеющие массовые доли $V_2O_5 = 30-35\%$ и $Fe = 5,5-10\%$, $V_2O_5 = 3-5\%$ и $Fe = 7-12\%$ соответственно. Для продуктов осаждения из раствора выщелачивания в присутствии железного порошка, значение pH не принципиально, т.к. количество Fe перешедшее в раствор, не значительно, по сравнению с предлагаемым способом. Для осаждения из растворов выщелачивание без измельчения, значения pH - 7, соответствует показателям испытаний на ВГГМК.

Выводы. 1. Выполненный расчет термодинамического параметра - величины изменения свободной энергии (энергии Гиббса, ΔG°) для реакций осаждения ванадия и железа из сернокислого раствора выщелачивания под действием щелочного агента показал, что для этих реакций ΔG° величина отрицательная и незначительная, что идет самопроизвольное превращение реагирующих веществ в продукты реакции в стандартных условиях. Сравнив произведение растворимости продуктов реакции ванадила $VO(OH)_2$ и гидроокиси $Fe(OH)_2$ сделали вывод о том, что гидрооксид ванадила выпадает из раствора первым.

2. Учитывая, что гидрооксид ванадила начинает выпадать из раствора при $pH \geq 2$ и активно выделяется до pH-4-4,5, а при $pH > 7$ начинается его растворение, оптимальный pH осаждения - 4-4,5.

3. Для снижения массовой доли железа в растворе, зная, что $Fe(OH)_2$ осаждается при $pH = 6-7$, необходимо поддерживать pH осаждения - 4-4,5. Выбран реагент осадитель - аммиак. Это объясняется тем, что водный аммиак имеет меньший pH по сравнению с водным раствором щелочи и позволяет удержать pH осаждения на уровне 4-4,5. Гидрооксид натрия при его стехиометрическом расходе на единицу ванадия не позволяет удержать pH в заданных пределах.

4. Выполненное аналитическое титрование раствора, содержащего V(IV) и Fe(II) полностью подтвердило теоретические термодинамические расчеты осаждения в системе ванадил-сульфат-железа ($VOSO_4-FeSO_4$) показывают, что при $pH = 4-4,5$ ванадий первым осаждается из раствора, а железо при этом только начинает осажаться и еще находится в растворе.

5. По итогам анализа двух схем обогащения ОВК (традиционной с реакторным выщелачиванием и предложенной с совмещением операций) была выбрана наиболее эффективная, позволяющая оптимизировать процесс.

6. При осаждении из растворов измельчения – выщелачивания при раздельном осаждении при pH-4 и pH-7 возможно получение двух продуктов: богатый (30-35 % V_2O_5) и бедный (3-5 % V_2O_5) ванадием.

Оба продукта могут быть использованы при легировании стали.

Список литературы

1. Музгин В.Н., Химзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия: «Аналитическая химия элементов», М.: Наука, 1981. - 216 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.Л. Справочник неорганической химии. - М: Химия, 1987. - 320 с.

Рукопись поступила в редакцию 23.06.12

УДК 622.272:624.191.5

А.Н. РОЕНКО, д-р. техн. наук., проф., Национальный горный университет

С.А. ХАРИН, канд. техн. наук., доц., ГВУЗ «Криворожский национальный университет»

ВЛИЯНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОД НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОХОДЧЕСКОГО ЦИКЛА В ШАХТНЫХ СТВОЛАХ

Рассмотрено влияние прочностных свойств пород на соотношение времени операций проходческого цикла при строительстве стволов различного диаметра. Установлены зависимости скорости проходки стволов от коэффициента крепости пород.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Горнорудное производство является важнейшим поставщиком сырья для металлургии Украины и заметным фактором, обеспечивающим экспорт страны. Активная работа отрасли, имеющая место сегодня, должна подкрепляться, в частности, интенсивными усилиями в направлении научно-технического обеспечения, проектирова-