

Проведем исследование области $\Delta k_d \geq 0,07$. Для чего разобьем данную область на две, и нанесем три граничные точки (Т1, Т2, Т3) (рис. 2).

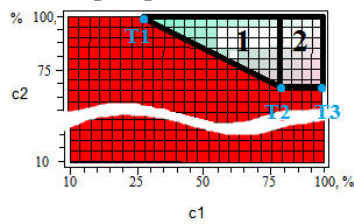


Рис. 2. График зависимости $\Delta k_d(c_1, c_2)$

Спроектировав точки Т1, Т2 и Т3 на графики зависимости $k_d(c_1, c_2)$ для механизмов напора и подъема (см рис. 1), получим:

для точки Т1 механизм напора $k_d=4.8$, механизм подъема $k_d=3.1$;

для точки Т2 механизм напора $k_d=2.4$, механизм подъема $k_d=1.3$;

для точки Т3 механизм напора $k_d=2.39$, механизм подъема $k_d=1.9$.

Из анализа графика видно, что направления от точки Т1 к Т2 коэффициенты динамики как механизма подъема так и механизма напора снижаются, а в направлении от точки Т2 к Т3 коэффициент динамики для механизма подъема повышается, а для механизма напора несущественно снижается.

Выводы. Таким образом исходя из выше представленных графиков и следует, что рекомендуемое рациональное значение поперечной жесткости стрелы составляет 79 % от расчетной величины, а жесткость подвеса стрелы 68 %, что соответствует коэффициентам динамики для механизма подъема $k_d=1.3$, а для механизма напора $k_d=2.4$.

Направлением дальнейших исследований приведенных механизмов и рабочего оборудования экскаваторов является разработка устройств, позволяющих управлять жесткостными параметрами систем.

Список литературы

1. Волков Д.П. Динамика и прочность одноковшовых экскаваторов. – М.: Машиностроение, 1965. – 463с.
2. Домбровский Н.Г. Экскаваторы. – М.: Машиностроение, 1969.– 316с.
3. Панкратов С.А. Динамические процессы при работе машин для строительных и открытых горных работ и комплексные методы их исследования. Сб. трудов МИСИ. №39. – М.: Госгортехиздат, 1961.
4. Ветров Ю. А. Резание грунтов землеройными машинами. — М.: Машиностроение, 1971. — 357 с.
5. Подерни Р.Ю. Механическое оборудование карьеров. – М.: МГГУ, 2007.– 678с.
6. Чулков Н. Н. Расчет приводов карьерных машин. — М.: Недра, 1987. — 196 с.
7. Крупков В.Г., Діхтенко Р.Н. «Моделивання механічних систем робочого обладнання одноковшових экскаваторів». Теорія та практика раціонального проектування, виготовлення та експлуатації машинобудівних конструкцій., 2-а Міжнародна науково-технічна конференція, Львів 2010р, с.128-130.

Рукопис подано до редакції 25.03.12

УДК 622.775

К.В. НИКОЛАЕНКО, к.т.н., доц., С.А.РЫЛЬКОВ, соискатель
ГВУЗ «Криворожский национальный университет»

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРЕНИЯ ВАНАДИЯ ПРИ СОВМЕЩЕНИИ ОПЕРАЦИЙ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Рассмотрены вопросы расчета скоростей и термодинамики основных химических реакций протекающих при совмещении операций измельчения и восстановительного выщелачивания серноокислыми растворами в шаровой мельнице с металлическими шарами.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Ванадий - ценный химический элемент, широко применяющийся в промышленности, в первую очередь в металлургии. Ванадий - один из наиболее перспективных легирующих элементов. Его используют в конструкционных материалах с улучшенными физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами (стали для строительных конструкций, для газопроводных труб, для труб нефтяного сортамента, для железнодорожных рельсов, для чугунов и отливок и др.).

В Украине отсутствует реальные запасы ванадийсодержащего минерального сырья. В то же время в Украине работают восемь серноокислотных заводов и на восьми коксохимических заводах действует цеха сероочистки, использующие ванадиевые катализаторы (ВК) при получении серной кислоты. Ежегодно 200-400 т отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) выводят-

ся из производства. Их утилизация, переработка, захоронение (третий класс опасности) не решены в Украине по ряду причин. В тоже время ОВК являются перспективным техногенным сырьем для получения ванадия.

Анализ исследований и публикаций. ВК предназначены для окисления SO_2 до SO_3 в процессе производства серной кислоты (H_2SO_4) контактным способом. На заводах Украины в основном использовались и используются катализаторы марок СВД и ИК производства России, а также катализаторы производства США, Дании, ФРГ. Их свойства близки. СВД – сульфованадад - диатомитовая контактная масса содержит, по массовой доле, %: 6-7 V_2O_5 , 9-10 K_2O , 56-62 SiO_2 , 18-20 SO_3 . Катализаторы ИК содержат по массовой доле, %: 8-9 V_2O_5 , 30 K_2SO_4 , 55-60 SiO_2 . СВД используется во всех слоях по высоте контактного аппарата. ИК используется в основном в нижних низкотемпературных слоях. Работают катализаторы в диапазоне температур 300-600°C. Изготавливаются ВК путем смешивания тонкоизмельченного кремнезема (диатомита) или искусственного силикогеля с технической V_2O_5 с добавлением солей калия. В их присутствии в качестве промотора (активатора) значительно возрастает каталитическая активность V_2O_5 . Смесь формируется в виде гранул, сушится и прокаливается. Срок службы ВК до двух лет в верхних слоях и до пяти лет в нижних слоях контактного аппарата. Снижение активности ВК происходит из-за отравления контактной массы туманом H_2SO_4 (конденсатом), сульфатом железа, мышьяком и потери части V_2O_5 в виде летучих соединений, восстановлением V^{+5} до V^{+4} , изменением пористой структуры носителя во времени. Нарушение стабильности работы контактного аппарата (простои, перепады температур) в два-три раза сокращают срок службы ВК. Основные физико-химические свойства ВК приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства ванадиевых катализаторов сернокислотного производства

Марка	Страна производитель	Форма	Размеры		Насыпная плотность, кг/дм ³	Удельная поверхность, м ² /г	Массовая доля V_2O_5 , %	Механическая прочность, кгс/см ²	Каталитическая активность, %
			Ø, мм	H, мм					
ИК-1-6	Россия	Гранулы	5	7-15	0,6-0,7	3-8	7,5-9	30-40	80-90
СВД	Россия	Гранулы	5	7-15	0,6	8-10	6-7,5	30-40	80-90
BASF	ФРГ	Гранулы	5,5	7-15	0,6	6-9	6,0	40-50	80-90
Monsato	США	Гранулы	5-7	7-15	0,9	6-9	8,3	40-50	до 90

В ОВК повышается массовая доля серы за счет накопления связанной серной кислоты и сульфатов железа. Состав ОВК зависит от многих факторов: типа катализатора перерабатываемого сырья, качества газоочистки, места и срока пребывания в контактном аппарате, условий хранения после разгрузки и др. Примерный состав ОВК приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав отработанных ванадиевых катализаторов

Наименование компонента	V_2O_5	SO_3	K_2O	SiO_2	Al_2O_3
Массовая доля, %	3-9	15-40	9-15	40-60	2-5

Постановка задачи. Известны различные способы извлечения ванадия из ОВК. Это пирометаллургические способы (нитрирующий обжиг, хлорирование) и гидро-металлургические (выщелачивание восстановительное или окислительное с последующим гидролизом ванадия из раствора). Наиболее рациональным, является способ восстановительного выщелачивания водными растворами серной кислоты предварительно продробленных и измельченных ОВК, с применением в качестве восстановителя металлического железа в виде порошка с высокой удельной поверхностью. Целью данной работы является исследование химической термодинамики растворения ванадия способом восстановительного выщелачивания при совмещении операций измельчения и выщелачивания.

Изложение материала и результаты. Авторами предложено совместить операции измельчения и выщелачивания, а также отказаться от использования в качестве восстановителя металлического порошка. В качестве восстановителя выступают сами мелющие тела - шары металлические. Были выполнены сравнительные испытания в лабораторных условиях. Полученные результаты показали следующее:

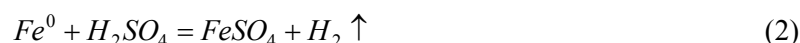
совмещение процессов «измельчение-выщелачивание» позволяет за меньшее время (в два раза) перевести в раствор максимальное количество ванадия в сравнении с выщелачиванием в присутствии металлического порошка;

массовая доля железа в растворе в два раза больше при совмещении операций «измельчение-выщелачивание» по сравнению с выщелачиванием в присутствии порошка при близких массовых долях V_2O_5 в растворе.

Это позволяет сделать вывод о различии в скоростях растворения ванадия и железа в водных растворах H_2SO_4 . Следует отметить, что при «измельчении-выщелачивании» поверхность шаров от механических ударов постоянно обновляется и активно взаимодействует, как восстановитель ванадия так и растворяется в растворе. При взаимодействии порошка Fe^0 с кислотой поверхность его пассивируется, что увеличивает время восстановления V^{+5} до V^{+4} и собственно растворение железа.

Для подтверждения выводов были выполнены термодинамические расчеты скоростей основных реакций процесса «измельчения-выщелачивания».

При растворении отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) в шаровой мельнице при измельчении металлическими шарами наиболее вероятны две основные химические реакции



О принципиальной возможности этих реакций, их направлении и глубине протекания можно судить, рассчитав для стандартных условий [давление - 1 атм, температура - 25 °C (298 °K), активности реагирующих веществ равны 1] величину изменения свободной энергии ΔG° , ЭДС $E_{сум}^0$ и константу равновесия Kp .

Из второго закона термодинамики следует, что любой самопроизвольный процесс (химическая реакция) может протекать в том направлении, при котором в системе происходит уменьшение свободной энергии ΔG° (энергии Гиббса при изобарно-изотермическом процессе).

Окислительно-восстановительная реакция протекает в избранном направлении при условии, что разность потенциалов окислителя и восстановителя имеет положительный знак, ЭДС $E_{сум}^0$ - положительна, глубина протекания реакции определяется величиной константы равновесия Kp . Изменение энергии Гиббса определяется как разность между энергиями Гиббса конечного и исходного состояний, единица измерения - ккал/моль или кДж/моль.

Для системы



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

Между ΔG° , $E_{сум}^0$ и Kp существует следующая зависимость

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp, \quad (4)$$

где R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.

$$\Delta G^0 = -nFE_{сум}^0, \quad (5)$$

где n - количество электронов, которые принимает окислитель и отдает восстановитель; F - число Фарадея 96500 Кл (Кулон), 23060 кал.

$$\Delta G^0 (\text{Джоуль}) = n \cdot 96500 \cdot E_{сум}^0$$

$$\Delta G^0 (\text{кал}) = n \cdot 230600 \cdot E_{сум}^0$$

Объединив уравнения (4) и (5) получаем

$$RT \ln Kp = nF \cdot E_{сум}^0.$$

Если записать это соотношение в форме десятичного логарифма и подставить значение констант ($F = 230600 \text{ кал}$, $R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, $T = 298^0 \text{ K}$), то получим

$$\ln Kp = \frac{nF \cdot E_{сум}^0}{0,059}. \quad (6)$$

Пользуясь стандартными таблицами [4] и приведенными формулами, а так же методикой расчета, рекомендованной В.М. Латимером и др. авторами [1-3], рассчитали величины ΔG° , $E_{сум}^0$ и Kp для приведенных выше химических реакций (формулы 1,2). Энергия образования простых веществ и H^+ принимаются в стандартных условиях равными 0.

Термодинамические расчеты для реакции (формула 1)

$$\Delta G^0 = 2[G_{обр}^0 VOSO_4] + [G_{обр}^0 FeSO_4] + 3[G_{обр}^0 H_2O] - [G_{обр}^0 V_2O_5] + +3[G_{обр}^0 H_2SO_4] + [G_{обр}^0 Fe^0]$$

Подставляем числовые значения в это выражение

$$\Delta G^0 = 2(-1204) + (-847) + 3(-237) - (-1419) - 3(-744) - 0 = 315 \text{ кДж / моль} = -75,29 \text{ ккал / моль}$$

$$E_{сум}^0 = \frac{\Delta G_{кал}^0}{n \cdot 23060} = -\frac{-72290}{2 \cdot 23060} = +1,63 \text{ В}$$

$$\ln Kp = \frac{n \cdot E_{сум}^0}{0,0591} = 55,16; Kp = 10^{55}$$

Далее рассчитываются термодинамические величины для реакции (формула 2)

$$\Delta G^0 = [G_{обр}^0 FeSO_4] - [G_{обр}^0 H_2] - [G_{обр}^0 Fe^0] - [G_{обр}^0 H_2SO_4]$$

Подставляем значения величин в это выражение

$$\Delta G^0 = (-785) + 0 - 0 - (-690) = -95 \text{ кДж / моль} = 22,7 \text{ ккал / моль}$$

$$E_{сум}^0 = -\frac{-22700}{2 \cdot 23060} = +0,49 \text{ В}$$

$$\ln Kp = \frac{2 \cdot 0,49}{0,0591} = 16,6; Kp = 10^{16}$$

Выводы и направление дальнейших исследований. Таким образом, анализ проведенных расчетов показал, что для ред-оксиреакции (формулы 1,2) изменение энергии Гиббса ΔG^0 величина отрицательна, что говорит о самопроизвольном превращении всех реагирующих веществ в продукты реакции в стандартных условиях. Разность потенциалов ЭДС $E_{сум}^0$ реакций является положительной величиной и довольно значительной (+1,63 В и +0,49 В) – реакции будут протекать в выбранном направлении (слева направо), а величина стандартной константы равновесия $Kp > 1$, говорит о том, что реакции слева направо будут протекать в значительной степени.

Теоретические предпосылки реакции (1) - взаимодействие пятиоксида ванадия с металлическим железом имеет значительное преимущество перед реакцией (2) - взаимодействия разбавленной серной кислоты по всем величинам: ΔG^0 , $E_{сум}^0$ и Kp в несколько раз. ЭДС реакции (1) выше в три раза ЭДС реакции (2), что указывает на более высокую окислительную способность V_2O_5 .

Реакция восстановления будет в первые минуты начала процесса, а увеличение времени восстановления будет способствовать реакции (2) - растворению железа в серной кислоте.

Уменьшение влияния побочной реакции (2) - это создание условий быстрого протекания основной реакции (1) - восстановления металлическим железом оксида ванадия (V), что достигается совмещением операций измельчения и выщелачивания ванадиевых катализаторов в шаровой мельнице с металлическими шарами.

Список литературы

1. Латимер В.М. Оптимальные состояния элементов и их потенциалов в водных растворах. – М.: НЛ, 1954, с. 242-249.
2. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.Л. Справочник неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1987, с. 162-164.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970, 520 с.
4. Лизин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320с.

Рукопись поступила в редакцию 25.03.12

УДК 622.331.002

В.А. СТРИХА, канд. техн. наук, доц.

Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

УДОСКОНАЛЕННЯ КЛАСИФІКАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ВИДОБУВАННЯ ПАЛИВНОГО ФРЕЗЕРНОГО ТОРФУ В УКРАЇНІ ТА СВІТІ

Запропоновано нову класифікацію технологічних схем видобування паливного фрезерного торфу. Наведено схеми технологічних майданчиків для кожної з них та описано принцип виконання операції збирання.