

УДК 54.546.05/.546.08

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

К.Н. Кравченко, магистрант II курса

Научный руководитель: В.Э. Суровая, к.х.н., старший преподаватель
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В условиях постоянного ухудшения экологической обстановки выдвигается необходимость обеспечить максимально возможную безвредность технологических процессов и безопасную утилизацию отходов.

Известно, что отходы при бесконтрольном размещении засоряют и захламляют окружающий нас природный ландшафт, являются источником поступления вредных химических, биологических и биохимических препаратов в окружающую природную среду, а проблема утилизации промышленных отходов, в частности сернокислотных производств, ставят наиболее остро вопрос выбора оптимальных методик их переработки.

По вопросам путей технической модернизации отрасли минеральных удобрений, отмечается, что модернизация производства серной кислоты может быть основана на российской технологии двойное контактирование – двойная абсорбция (ДК-ДА) и одинарное контактирование (ОК). Перспективными являются агрегаты большой мощности 500-1000 т/сутки.

Практически все сернокислотные системы на предприятиях России имеют значительный капитальный износ, что связано с большими ежегодными затратами на капитальные и текущие ремонты. Кроме этого, существующие технологии морально устарели и не совсем отвечают изменившимся технико-экономическим и экологическим требованиям.

На сегодняшний день контактным методом вырабатывается порядка 80 % серной кислоты в мире. Он заключается в одностадийном или двустадийном катализе, в результате чего 99,7 % SO_2 переходит в SO_3 .

Выход SO_3 в виде белого тумана составляет 99%. В башенном абсорбере SO_3 реагирует с концентрированной H_2SO_4 с образованием пиросерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Из этого соединения путем контролируемого разбавления водой получают либо чистую (бесцветную 100%-ную) серную кислоту, либо концентрированные водные растворы H_2SO_4 . По методу ОК требуется обязательная очистка отходящих газов, а именно: улавливание SO_2 из отходящих газов раствором сульфит-бисульфита аммония с дальнейшим разложением в растворе серной кислоты с массовой долей 93 % с образованием раствора сульфата аммония и газообразного диоксида серы [1].

В настоящее время на этапе промышленного развития наиболее реальной является стратегия поэтапной реконструкции и модернизации отдельных узлов

и отделений действующих сернокислотных систем с одновременной интенсификацией и повышением эффективности производств, при относительно невысоких инвестициях [1].

Так, переработка отработанного ванадиевого катализатора, позволит снизить количество данного отхода и вернуть на стадию контактирования регенерированный катализатор, тем самым восполняя потери материалов и редкого ресурса. Поиск путей использования отходов производства серной кислоты ведется во всех промышленно развитых странах.

Накапливание и хранение данного вещества наносит непоправимый вред окружающей среде и жизнедеятельности человека.

Выбор метода переработки зависит, главным образом, от состава ванадиевого катализатора. Зачастую требуется предварительная подготовка к регенерации или предварительная очистка, сопровождающаяся методами экстракции, окисления, выщелачивания, коагуляции, адсорбции, термического разложения.

Применяя технологии по переработке отходов сернокислотных производств, следует учитывать, что некоторые из них токсичны, что предполагает специальные защитные меры при проектировании цехов и участков по переработке. Так, пентаоксид ванадия входящий в состав отработанного ванадиевого катализатора в составе 7-15% (об.) является токсичным веществом, относится ко 2 классу опасности [2].

Подготовка пробы отработанного ванадиевого катализатора.

Известно [1], что в контактном аппарате происходит окисление сернистого ангидрида в серный в присутствии ванадиевого катализатора. Удаление отработанного ванадиевого катализатора происходит периодически 8 суток/год, при капитальных ремонтах с заменой на новый катализатор.

Отработанный ванадиевый катализатор (ОВК) составляет 10 т/сут [1]. Содержание (%): оксид ванадия (V) – до 5,6; оксид калия – до 12,10; сульфаты – 3,6; алюминия оксид – до 0,5; кальция оксид - до 4,20; кремния оксид - до 71,7; вода - 2,3.

Отработанный ванадиевый катализатор (ОВК) – это отход производства серной кислоты [3,4]. Внешний вид – твердая контактная масса, нелетучая, нерастворима. Обычно имеет вид сот или гранул. Подготовку образцов осуществляли следующим образом: несколько гранул катализатора опускали в фарфоровую чашку и, предварительно взвесив пустую чашу, измельчали.

Для приготовления рабочего раствора, который впоследствии был сформирован в рабочий образец, использовали оптимальные пропорции (с расчетом на готовый образец $m = 100$ гр.): ОВК = 41,9 гр.; K_2SO_4 = 128 гр.; кислота серная = 98 мл. Приведенный состав раствора в общей сумме составил: 100 гр. готового продукта.

В предварительно прокаленный фарфоровый тигель отмеряли 2–3 г. анализируемого катализатора с точностью до 0,0001 г. Затем тигель с навеской помешали в муфельную печь «Тулячка-ЗП» и прокаливали до постоянной массы при температуре 200 °C, в течении 10 мин.

Регенерированный катализатор, готовили, используя порошок ОВК. Для этого порошок ОВК смешивали с раствором бисульфата калия и формировали в присутствии пластификатора (стеариновая кислота или графит).

Бисульфат калия готовили в металлической емкости по реакции:



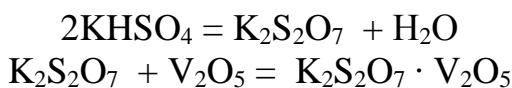
Их высушивали при температуре 120 °C до влажности 20-22 %. Далее катализатор, прокаливали при температуре от 200 °C до 500 °C в течении 30 мин.

Определение оптической плотности раствора ОВК [3-6].

Измельченный отработанный ванадиевый катализатор, содержащий примеси, массой 0,2 г помещали в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, смачивали водой, приливали 2 мл 3,6 н.р. серной кислоты, помещали в водяную баню с температурой 70-80 °C до полного растворения образца, охлаждали до комнатной температуры, доводили водой до метки 10 мл и перемешивали.

Из полученного раствора отбирали аликвоту 2 мл в кварцевый цилиндр, устанавливали раствором аммиака pH = 2-2,5, добавляли 0,4 мл раствора бромноватокислого калия, доводили раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, перемешивали, добавляли 0,2 мл раствора Аш-кислоты, перемешивали. Цилинды с растворами погружали в водяную баню с температурой 50-52 °C и выдерживали при этой температуре в течении 15 мин, быстро охлаждали до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряли на фотоколориметре ($\lambda_{\text{max}} = 490$ нм), в качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

В результате исследований отработанного ванадиевого катализатора было установлено, что в процессе прокаливания образовавшийся $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ имеет температуру плавления выше 280 °C и растворяется в избытке пиросульфата калия.



Влажность полученного таблетированного катализатора составила: 26-30 %.

Значение оптической плотности контрольного опыта по чистому пентаоксиду ванадия вычитали из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению находили массу ванадия.

Массовую долю ванадия (X) в процентах вычисляли по формуле (1):

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 5 \cdot 10^{-4}$$

где m - масса ванадия в образце, мкг; m_1 - масса навески анализируемой пробы, г.

Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в таблице 1. Установлено, что массовая доля ванадия в образце составила $4,8 \cdot 10^{-5}$.

Таблица 1

Значение допускаемых расхождений

Массовая доля ванадия, %	Допускаемые расхождения, %
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Представленный метод позволяет получать регенерированный ванадиевый катализатор, регулируя образования отходов и сокращая их количество. Позволяют получать дополнительную прибыль от их реализации.

Приближение данных методов к производствам с образованием отходов содержащих пентаоксид ванадия, позволяет использовать ресурсы данных предприятий, для производства дополнительных продуктов, экономя реагенты.

Полученный таким образом пентаоксид ванадия возможно использовать повторно в производстве.

Соединения ванадия являются перспективным материалом для микроэлектроники, тепловых и механических сенсоров, так как обладает уникально низкой температурой перехода полупроводник-проводник 68°C.

Только экономически выгодной технологией возможно решить проблему образования большого количества отходов. Внедрение и разработка методов извлечения редких рассеянных элементов из материалов их содержащих позволяет снизить образование токсичных отходов позволяет экономить редкий рассеянный металл и производить продукцию не уступающую заграничной, при этом соответствуя государственным стандартам.

Список литературы

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.А. Серная кислота: свойства, производство, применение. Т.1. – М.: ИНФОХИМ, 2014. – 654 с.
2. ГН 2.2.5.1313-03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» от 27 апреля 2003 г.
3. ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси.
4. Технология катализаторов. Под ред. И. П. Мухленова. – Ленинград: Химия, 1979.
5. Степин Б. Д. Методы получения особо чистых веществ. – М.: Химия, 1969. - 480 с.
6. Золотавин Л. В. и др. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 109 с.