

УДК 54.381/817:543.05

## МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОТРАБОТАННОГО СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Кравченко К.Н., студентка гр. ХНМ-161, II курс  
Научный руководитель: Черкасова Е. В., к.х.н., доцент  
Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева

В настоящее время в России особо актуально использование в сернокислотных производствах энерго- и ресурсосберегающих технологий. На данном этапе промышленного развития наиболее реальной является стратегия поэтапной реконструкции и модернизации отдельных узлов и отделений действующих сернокислотных систем с одновременной интенсификацией и повышением эффективности при относительно невысоких инвестициях.

В качестве основных направлений реконструкции сернокислотных производств предлагаются пути использования более эффективного сырья, упрощение технологического процесса и снижение эксплуатационных расходов, увеличение концентрации диоксида серы в системах до 11,5-12,0 % (об.) при использовании более эффективных катализаторов. Также перспективными направлениями являются: оптимизация использования тепла сжигания серы и конверсии диоксида серы с увеличением выработки энергетического пара с последующим его использованием для производства собственной электроэнергии, а также использование отходов производства в повторном производстве или получение новых материалов на их основе.

В контактном аппарате происходит окисление сернистого ангидрида до серного в присутствии ванадиевого катализатора. Удаление отработанного ванадиевого катализатора (ОВК) происходит периодически – 8 суток/год при капитальных ремонтах с заменой на новый катализатор.

Таблица 1

Состав отработанного ванадиевого катализатора

Название компонента	Содержание, %
Оксид ванадия	5,6
Оксид калия	12,1
Сульфаты, в пересчете на SO <sub>3</sub>	3,6
Алюминия оксид	0,5
Кальция оксид	4,2
Кремния оксид	71,7
Вода	2,3

Содержание компонентов в ОВК определяется наличием примесей и технической особенностью производства серной кислоты, а также составом сырья – ванадиевого катализатора [1,2].

В зависимости от первоначального состава и марки катализатора его состав может незначительно отличаться, но обычно имеет общий состав, который условно может быть представлен формулой:  $35\text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SO}_3$ .

Проведенный анализ имеющихся технологий по восстановлению отработанного катализатора, помог определить основные пути регенерации пентаоксида ванадия, содержащегося в ОВК [3,4].

Получение катализатора из ОВК проводилось по двум направлениям. Первый метод предполагал смешение подготовленного, дробленного отработанного катализатора с раствором минеральной кислоты (аш-кислота, галловая кислота, муравьиная кислота). Нагревание до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , фильтрацию с последующей обработкой раствора аммиаком до рН 2, кипячением и перемешиванием. Полученный раствор повторно фильтровался, просушивался и формировался в готовый образец. Полученный таким образом восстановленный катализатор имеет форму таблетки, желто-зеленого цвета.

Недостатком данного способа является использование кислотоустойчивой посуды, и длительность процесса. Наличие нескольких стадий сушки.

Достоинством считается безотходность метода получения катализатора. Осадочный раствор может не направляться в канализацию кислых стоков, а использоваться как продукт для удаления следов коррозии на металлических поверхностях.

Второй метод предполагает гидрометаллургическую обработку ОВК. А именно, выщелачивание подготовленного ОВК раствором серной кислоты, нейтрализацию пероксидом водорода и раствором аммиака до рН 7,5-8, фильтрацию, сушку и формирование восстановленного катализатора.

Недостаток способа – работа с растворами серной кислоты и аммиака, что обуславливает наличие приточно-вытяжной вентиляции и соответствующего помещения [5].

Достоинством считается эффективность метода восстановления ОВК для возвращения на стадию контактирования. Полученный продукт является чистым, имеет 90% выхода пентаоксида ванадия.

Содержание пентаоксида ванадия и влаги в ОВК дает представление о качестве материала.

Полученные образцы восстановленного катализатора были подвергнуты испытаниям.

1) Определение содержания влаги в готовом продукте.

В предварительно прокаленный фарфоровый тигель помещали 2–3 г анализируемого катализатора, взвешенного с точностью до 0,0001 г. Затем тигель с навеской помещали в муфельную печь и прокачивали до постоянной массы при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в течении 10 мин.

Содержание воды  $x$  (в %) вычисляли по формуле:

$$x = \frac{G - G_1}{G} \cdot 100$$

где  $G$  – масса катализатора до прокаливания, г;  $G_1$  – масса катализатора после прокаливания, г.

Полученный катализатор имеет влагу  $\chi = 2-3$  %.

2) Определение насыпной плотности.

Во взвешенный вместе с резиновой пробкой с точностью до 0,1 г цилиндр объемом 100 мл насыпали до метки анализируемый катализатор. Легким пятикратным постукиванием цилиндра о деревянную подставку несколько уплотняли содержимое цилиндра и измеряли объем катализатора. Цилиндр с катализатором взвешивали на весах с точностью до 0,1 г.

Насыпную плотность  $\chi$  (в г/мл) рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{G_1 - G_2}{V}$$

где  $G_1$  – масса цилиндра с катализатором, г;  $G_2$  – масса пустого цилиндра, г;  $V$  – объем катализатора, мл.

Определение проводилось в двух параллельных пробах и за окончательный результат анализа принималось среднее арифметическое из двух результатов.

Насыпная плотность полученного катализатора составляет  $\chi = 0,558$  г/мл.

3) Определение оптической плотности раствора ОВК.

Полученный катализатор, массой 0,2 г помещали в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, смачивали водой, приливали 2 мл 3,6 н. раствора серной кислоты, помещали на водяную баню с температурой 70-80 °С до полного растворения образца, охлаждали до комнатной температуры, доводили водой до 10 мл и перемешивали.

Из полученного раствора отбирали 2 мл в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, устанавливая раствором аммиака рН 2-2,5 по универсальной индикаторной бумаге, добавляли 0,4 мл раствора бромноватокислого калия, доводили раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, перемешивали, добавили 0,2 мл раствора Аш-кислоты, перемешивали. Цилиндры с растворами погружали на водяную баню с температурой 50-52 °С и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин, затем быстро охлаждали до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 ( $\lambda_{\max} = 490$  нм) В качестве раствора сравнения использовали воду.

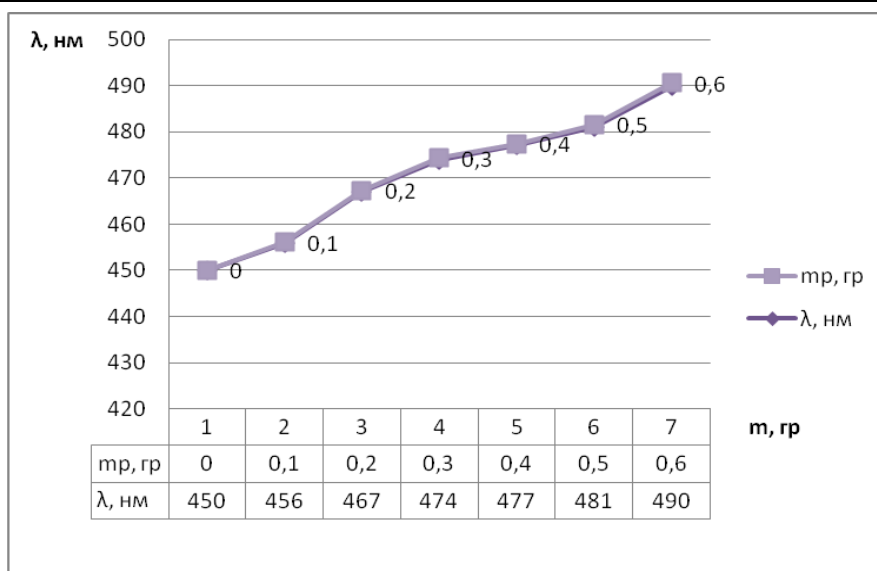


Рис. 1. Оптическая плотность растворов ванадия

Значение оптической плотности контрольного опыта по чистому пентаоксиду ванадия вычитали из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению находили массу ванадия с помощью градировочного графика (рис.1).

### Список литературы:

1. Серная кислота, свойства, производство, применение. – Международная научно-информационная компания "Инфохим" ; под. ред. Левина Б. В., Т. I. – Москва : Инфохим – 2014. – 653 с.
2. Игин В. В. Опыт работы по реконструкции сернокислотных кстановок на основе современных энергосберегающих технологий / В. В. Ингин // Мир серы, N, P и K – № 6. – 2013. – С. 6-16.
3. Жарский И. М. Восстановление ванадий содержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. И. Курило, Е. В. Крышилович // Химия и технология неорганических веществ. Труды БГТУ.– 2011. – № 3.
4. Патент № 20110758. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / Орехова С. Е., Крышилович Е. В., Курило И. И. – БГТУ, Беларусь. – 2011.
5. Безруков И. Я. Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / И.Я. Безруков, С. Э. Кляйн, С. С. Набойченко // Известия ВУЗов. Горный журнал, Уральский госуд. техн. ун-т. – 1997. – №11-12 – С. 244-250.
6. ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения ванадия – Действующий, с изм. 1. Постановление Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989. ИПК Издательство стандартов. Москва, 2003. – 5 с.