

Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева

Метод регенерации отработанного ванадиевого катализатора

Выполнил:

Магистрант II курса

Факультета Технологии неорганических веществ и наноматериалов

Кравченко Кристина Николаевна

Научный руководитель:

Доцент, к.х.н.

Черкасова Елизавета Викторовна

Оглавление

1. Введение
2. Литературный обзор
3. Экспериментальная часть
4. Результаты и их обсуждение
5. Выводы
6. Список литературы

1. Введение

Серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности и широко применяется в различных отраслях. Производством серной кислоты отражается экономическое развитие страны.

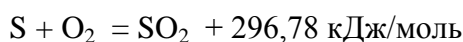
Увеличение выпуска серной кислоты сопровождается усовершенствованием ее технологии, аппаратного оформления всех стадий производственного процесса, внедрением принципиально новых схем и оригинальных инженерных решений.

Один из принципов усовершенствования технологии производства серной кислоты, перевод производства на малоотходную выработку. Использование отходов производства повторно после регенерации и очистки. Получение новых продуктов из вторсырья, для улучшения экологического фона района размещения производства, сохранения используемых ресурсов и/или их возобновления.

В основном производство серной кислоты на сегодняшний момент осуществляется контактным способом, сырьем служит техническая сера. Процесс получения серной кислоты методом контактного окисления. Процесс состоит из следующих стадий :

- плавление серы;

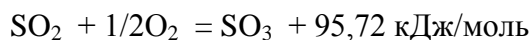
- сжигание серы при температуре (900-1250) °С;



- охлаждение и очистка газа;

- сушка газа от влаги при температуре (40-45) °С и давлении (разрежении) - (минус) 4,5 кПа (-450 мм вод. ст.);

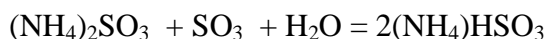
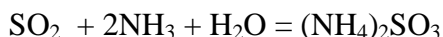
- окисление сернистого газа до серного ангидрида на ванадиевом катализаторе при температуре (410-620) °С и давлении (избыточном) не более 25,0 кПа (2500 мм. вод. ст.) по реакции:



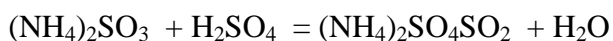
- абсорбция серного ангидрида;

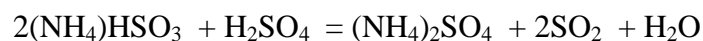


- улавливание SO₂ из отходящих газов раствором сульфит-бисульфита аммония;



- разложение раствора сульфит-бисульфита аммония раствором серной кислоты с массовой долей 93 % с образованием раствора сульфата аммония и газообразного диоксида серы;



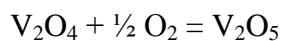
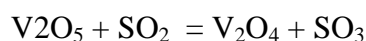


Окисление диоксида серы до триоксида осуществляется с помощью ванадиевого катализатора.

В качестве катализатора применяются ванадиевые катализаторы марок СВС и СВД, загруженные на пять полок контактных аппаратов. Возможно, применение катализатора марки ИК, ВК.

Ванадиевая масса представляет собой пористое вещество, на которое нанесено активное комплексное соединение, содержащее пятиокись ванадия V_2O_5 .

Процесс окисления сернистого газа начинается с 400°C и протекает по следующему механизму:



Под воздействием сернистого ангидрида контактно-ванадиевая масса меняет цвет с розового до желто-зеленого вследствие образования сернокислых солей.

Целью работы является регенерация ванадиевого катализатора, с целью возвращения его на стадию контактирования сернистого газа.

2. Литературный обзор

Ванадиевый катализатор сернокислотного производства используется в контактном аппарате для ускорения реакции перехода диоксида серы в триоксид.

Производство ванадиевых катализаторов весьма обширно на сегодняшний день.

Продукты различаются по способу приготовления:

- ванадиевые контактные массы;
- катализаторы на силикагелевых подложках;
- гранулы, соты, цветки [1,2];
- катализаторы с промоторами редких металлов [3].

По маркам:

- ИК;
- СВС, СВД;
- VK.

При производстве серной кислоты контактным способом образуются отходы, использованные материалы, такие как отработанный ванадиевый катализатор.

Поиск путей использования отходов производства серной кислоты ведется во всех промышленно развитых странах.

В ОАО «Гродно Азот» РБ имеется действующая технология переработки ванадийсодержащего сырья. Изученные методы сульфатного выщелачивания пентаоксида позволяют извлекать до 95-98 % ванадия.

Проведенный анализ данных имеющихся и разрабатываемых технологий показал, что извлечение ванадия из катализаторов не до конца изучено. Так в ряде работ [4,5] рассмотрены теоретические методы извлечения ванадия из технических отходов его содержащих.

Современное состояние производства ванадия использует титаномагнетитовые руды, содержащие оксид ванадия (V) около 0,14-0,17 %.

В ванадийсодержащих отходах, в частности, в отработанных ванадиевых катализаторах (ОВК), содержание оксид ванадия (V) достигается 5,6-7,5 % [6].

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

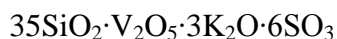
Отходы сернокислотных производств зачастую перерабатываются на самом производстве, что значительно снижает расходы по транспортировке, хранению и размещению [6,7].

Основные пути переработки ванадиевых катализаторов являются [4-8]:

- регенерация ванадия электролитическим методом;
- отделение пентаоксида от основной массы, ее восстановление и нанесение на новую подложку;
- дробление, очистка, фильтрование и повторное формирование свежего катализатора.
- растворение в щелочной среде при температуре около 95 °С и осаждение.

Полученный таким образом регенерированный ванадиевый катализатор возвращается на стадию контактирования процесса получения серной кислоты, стадии восстановления катализатора могут повторяться неоднократно, при наличии пентаоксида ванадия в отходе не менее 5% (об.).

Условно, отработанный катализатор можно представить в виде [9]:



Состав катализатора после процесса контактирования, в процентах:

- 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 %.

3. Экспериментальная часть

Исходные вещества

В качестве исходных компонентов были использованы:

- 1) Отработанный ванадиевый катализатор (ОВК), предположительно СВД
- 2) 3,6 н. раствор серной кислоты
- 3) Аш-кислота (4-Амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислота)
- 4) K_2SO_4
- 5) Стеариновая кислота и/или графит

Приготовление образцов

Для приготовления рабочего раствора, который впоследствии был сформирован в рабочий образец, использовали следующие пропорции:

- ОВК = 41,9 г;
- K_2SO_4 = 128 г;
- кислота серная = 98 мл.

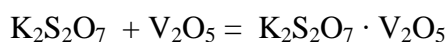
Перед приготовлением катализатора его высушивали до постоянной массы [10].

В предварительно прокаленный фарфоровый тигель отвешивали 2–3 г. анализируемого катализатора с точностью до 0,0001 г. Затем тигель с навеской помещали в муфельную печь и прокаливали до постоянной массы при температуре 200 °С, в течении 10 мин.

Готовили регенерированный катализатор, используя порошок ОВК, полученный заранее. Порошок ОВК смешивали с раствором бисульфата калия и формировали в присутствии пластификатора (стеариновая кислота или графит).

4. Результаты и их обсуждение

В результате исследований отработанного ванадиевого катализатора было установлено, что в процессе прокаливания образовавшийся $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$ имеет температуру плавления выше $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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:

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

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 [10].

Установлено, что массовая доля ванадия в образце составила $4,8 \cdot 10^{-5}$.

Таблица 1

Значение допускаемых расхождений.

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

5. Выводы

В данной работе был получен лабораторный образец регенерированного ванадиевого катализатора производства серной кислоты. Исследования показали, что полученный образец имеет влажность 26-30 %, что на 6-10% меньше полученного образца перед сушкой. Данная влажность соответствует нормам, что свидетельствует о правильно подобранной методике.

Содержание массовой доли ванадия в полученном образце также соответствует стандарту [10]. Не уступает отечественным и зарубежным [1-3] аналогам и может быть использовано повторно на стадии контактирования сернистого газа.

6. Список литературы

1. Topsoe catalysts for sulphur acid. Catalyst programme. [Electronic resource] <https://www.topsoe.com/ru/produkty/katalizatory?p=196>
2. ОАО «Техметалл-2002» форма и физические характеристики катализаторов. [Электронный ресурс] <http://www.tm2002.ru/cgi-bin/articles/view.cgi?id=26>
3. АО «Самарский завод катализаторов». Катализаторы окисления сернистого газа. [Электронный ресурс] <http://szk-samara.ru/product/ser/>
4. Жарский И.М., Орехова С.Е., Курило И.И., Крышилович Е.В. Восстановление ванадий содержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов // Химия и технология неорганических веществ. Труды БГТУ. 2011. – № 3.
5. Орехова С.Е., Крышилович Е.В., Курило И.И. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства. Описание изобретения к патенту: а 20110758. БГТУ. 2011.
6. Журнал «Мир серы, N, P и K». Вып.6. 2013. ОАО «НИУИФ».
7. Безруков И. Я., Кляйн С. Э., Набоиченко С. С. Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства// Известия ВУЗов. Горный журнал, 11-12/97. - С. 244 - 250.
8. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
9. Инфомайн. Обзор рынка катализаторов в СНГ. [Текст] 5-е изд. Москва, 2015. 89 с.
10. ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси. С изм. 1. [Текст] - Взамен ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси; введен 1981-01-01 – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 20 с – (Государственная система обеспечения единства измерений).