

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

УДК 54.546.05/546.08  
DOI 10.17223/24135542/9/3

**В.Э. Суровая, К.Н. Кравченко**

*Кузбасский государственный технический университет  
им. Т.Ф. Горбачева (г. Кемерово, Россия)*

### **Переработка отходов производства серной кислоты**

*Проведен анализ отходов производства серной кислоты контактным способом. Установлено, что основными отходами производства являются серный кек и отработанный ванадиевый катализатор, накопление и хранение которых наносит непоправимый вред окружающей среде и человеку. Предложены пути регенерации и получения из отходов технических продуктов, вследствие чего предполагаются снижение выбросов, их количества и экономия запасов сырья. Представлена методика подготовки и получения продуктов из вторичного сырья производства серной кислоты. Описаны испытания готовых продуктов, их соответствие техническим нормам и правилам.*

**Ключевые слова:** *серный кек; ванадиевый катализатор; отходы; серная кислота; регенерация; отработанная кислота; сера.*

#### **Введение**

Решение проблемы переработки отходов приобретает за последние годы первостепенное значение. 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 природный ландшафт, являются источником поступления вредных химических, биологических и биохимических препаратов в окружающую природную среду. Проблема утилизации промышленных отходов, в частности отходов серноокислотных производств, ставит наиболее остро вопрос выбора оптимальных методик их переработки.

В области модернизации и реконструкции существующих технологий серноокислотных производств выполнен большой объем работы на многих предприятиях России.

По вопросам путей технической модернизации отрасли минеральных удобрений отмечается, что модернизация производства серной кислоты может быть основана на российских технологиях «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК–ДА) и «одинарное контактирование» (ОК). Перспективными являются агрегаты большой мощности 500–1 000 т/сут.

Практически все серноокислотные системы на предприятиях России имеют значительный капитальный износ, что связано с большими ежегод-

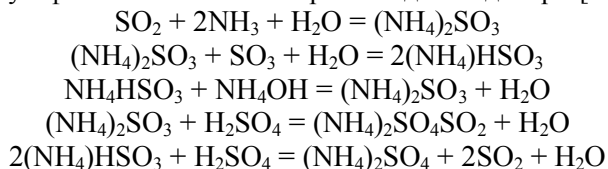
ными затратами на капитальный и текущий ремонт. Кроме этого, существующие технологии морально устарели и не вполне отвечают изменившимся технико-экономическим и экологическим требованиям.

На настоящем уровне промышленного развития наиболее реальной является стратегия поэтапной реконструкции и модернизации отдельных узлов и отделений действующих серноокислотных систем с одновременной интенсификацией и повышением эффективности производства при относительно невысоких инвестициях.

В качестве основных направлений реконструкции серноокислотных производств предлагаются пути использования более эффективного сырья с упрощением технологического процесса и снижением эксплуатационных расходов, интенсификация серноокислотных систем путем увеличения концентрации диоксида серы в системах до 11,5–12,0 об. % с использованием более эффективных катализаторов, оптимизация использования тепла сжигания серы и конверсии диоксида серы с увеличением выработки энергетического пара с последующим его использованием для производства собственной электроэнергии, использование отходов производства в повторном производстве или получение новых материалов на их основе [1].

На сегодняшний день контактным методом вырабатывается порядка 80% серной кислоты в мире. Он заключается в одностадийном или двухстадийном катализе, в результате чего 99,7%  $\text{SO}_2$  переходит в  $\text{SO}_3$ .

Выход  $\text{SO}_3$  в виде белого тумана составляет 99%. В башенном абсорбере  $\text{SO}_3$  реагирует с концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По методу ОК требуется обязательная очистка отходящих газов, а именно: улавливание  $\text{SO}_2$  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 [Там же]:



В результате чистки и ремонта оборудования и других производственных процессов получения серной кислоты контактным способом образуются отходы, такие как отработанный ванадиевый катализатор, серный кек и отработанная серная кислота. Поиск путей использования отходов производства серной кислоты ведется во всех промышленно развитых странах.

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.

Применяя технологии по переработке отходов серноокислотных производств, следует учитывать, что некоторые из них токсичны и/или взрывоопасны, что предполагает специальные защитные меры при проектировании цехов и участков по переработке. Так, пентаоксид ванадия, входящий в состав отработанного ванадиевого катализатора в количестве 7–15 об. %, является токсичным веществом, относится ко II классу опасности. Сера, входящая в состав серного кека в количестве не менее 35–40 об. %, относится к III классу опасности, а отработанная серная кислота – ко II классу. Накапливание и хранение данных веществ наносят непоправимый вред окружающей среде и жизнедеятельности человека.

В табл. 1 представлено количество отходов серноокислотного производства.

Таблица 1

**Количество отходов серноокислотного производства**

Наименование выброса	Количество отходов, кг/сут	Периодичность	Характеристика выброса		
			Состав выброса, массовая доля, %	Физические показатели, плотность, кг/м <sup>3</sup>	Класс опасности отходов
Шлам-битум, содержащий серу при очистке бункер-плавилок, сборников серы и фильтров серы	204,27	Образование постоянное, выгрузка периодическая при чистке оборудования	S = 56,34 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 8,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1,08 CaO <sub>2</sub> = 0,61 MgO = 1,5 SiO <sub>2</sub> = 31,24 H <sub>2</sub> O = 0,18 n/np = 0,18	Твердая комовая масса, нелетучая, нерастворимая, горючая. Насыпная плотность 1 500	IV класс
Шлам от коррозии и чистки оборудования при чистке газоходов сернистого газа, сборников кислоты	30,3	Образование постоянное, выгрузка периодическая при чистке оборудования	H <sub>2</sub> O = 53,40 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 9,90 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 17,0 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 3,3 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 0,33 Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0,02 Mg SO <sub>4</sub> = 5,50 Cu SO <sub>4</sub> = 0,10 Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 2,75	Густая, пластичная масса, едкая, негорючая. Плотность 2 000	IV класс
Отработанный ванадиевый катализатор (ИК-1–6, СВД, СВС)	До 10 000	8 сут в год, в период капитального ремонта при замене катализатора	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – до 5,6 K <sub>2</sub> O – до 12,10 сульфаты – 3,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – до 0,5 CaO – до 4,20 SiO <sub>2</sub> – до 71,7 H <sub>2</sub> O – остальное	Твердая контактная масса, нелетучая, нерастворимая. Плотность 800	II класс
Сточная вода, содержащая сульфат-ионы, проливы кислоты	До 30	Постоянно, 8 760 ч в год	Массовая концентрация сульфат-ионов не более 100 мг/дм <sup>3</sup>	ПДКв – 500,0 мг/дм <sup>3</sup> ПДК рыб. хоз. – 100 мг/дм <sup>3</sup> Плотность 3 500 при 12–18%	–

## Экспериментальная часть

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

Отработанный ванадиевый катализатор (ОВК) составляет 10 т/сут [2].

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 – это отход производства серной кислоты [2]. Внешний вид – твердая контактная масса, нелетуча, 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 будет сформирован в рабочий образец, использовали оптимальные пропорции (с расчетом на готовый образец  $m = 100$  г) [3]:

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

Приведенный состав раствора в общей сумме составил 100 г готового продукта.

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

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

Бисульфат калия готовили в металлической емкости по реакции



Образцы катализатора высушивали при температуре 120°C до влажности 20–22%. Далее катализатор прокаливали при температуре от 200 до 500°C в течение 30 мин.

*Определение оптической плотности раствора ОВК* [4–7]. Измельченный отработанный ванадиевый катализатор, содержащий примеси, массой 0,2 г помещали в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, смачивали водой, приливали 2 мл 3,6N раствора серной кислоты, помещали на 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  $\text{pH} = 2\text{--}2,5$ , добавляли 0,4 мл раствора бромноватоокислого калия, доводили раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, перемешивали, добавляли 0,2 мл раствора Аш-кислоты, перемешивали. Цилиндры с растворами погружали на водяную баню с температурой 50–52°C и выдерживали при этой температуре в течение 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.

*Подготовка пробы кека серного.* В бункер-плавилках, приемных сборниках, отстойнике происходит осаждение крупных и тяжелых примесей, содержащихся в комовой сере в виде шлама. Удаление шлама из этих аппаратов производится периодически, по мере накопления.

Серный кек – это отход производства серной кислоты [2]. Внешний вид – твердая порода различной формы и размера.

Образование кека серного (шлам-битум, содержащий серу [2, 3]) составляет 4,32 кг/т серной кислоты.

Содержание, %:

- сера элементарная – до 56,34;
- сульфат железа(III) – до 8,88;
- алюминия оксид – до 1,08;
- кальция оксид – до 0,61;
- кремния диоксид – до 31,23;
- магния оксид – до 1,5;
- вода – 0,36.

Для анализа предварительно брали несколько камней серного кека, опускали в фарфоровую чашку и измельчали (предварительно взвесив пустую чашу). Таким образом, подготовили 5,5–6 г пробы.

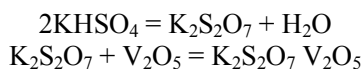
Содержание гигроскопичной влаги серного кека (в массовых долях) определяли по потере массы пробы в результате сушки до постоянной массы. Для анализа использовали 5 г серного кека, взвешенного на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В предварительно высушенный до постоянной массы бюкс помещали 5 г пробы, затем ставили в сушильный шкаф при температуре 100°C и сушили в течение одного часа. По истечении указанного времени бюкс извлекали из сушильного шкафа, закрывали крышкой и помещали в эксикатор. После охлаждения бюкс взвешивали и ставили в сушильный шкаф еще на 30 мин. Операции повторяли до постоянной массы.

Гравиметрический метод определения общего содержания серы [3] основан на ее переводе в растворимое состояние разложением серного кека смесью концентрированных азотной и соляной кислот («царской водкой»). При этом образовывались сульфат-ионы, которые в дальнейшем осаждались с помощью хлорида бария.

Кек серный для анализа помещали в термостойкий стакан емкостью 300 мл. К нему добавляли 15 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Стакан накрывали часовым стеклом и оставляли под тягой до прекращения выделения оксидов азота. Стакан с растворенным серным кеком ставили на песчаную баню и при постоянном перемешивании приливали раствор хлорида бария, нагретый до кипения. После осаждения сульфат-ионов пробу оставляли на песчаной бане еще на 30 мин. По истечении указанного времени содержимое стакана отфильтровывали на беззольном фильтре. Фильтр с осадком переносили в предварительно прокаленный и взвешенный тигель и прокаливали в муфельной печи 20 мин. Затем тигель охлаждали в эксикаторе и взвешивали.

### Результаты и их обсуждение

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

Таблица 2

#### Значение допускаемых расхождений

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

Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2. Установлено, что массовая доля ванадия в образце составила  $4,8 \cdot 10^{-5}$ .

## Литература

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.А. Серная кислота: свойства, производство, применение. М. : ИНФОХИМ, 2014. Т. 1. 654 с.
2. Исследование методов, способов и практики утилизации серы в России : отчет. М. : [б. и.], 2008. 91 с.
3. ГОСТ 17608-91. Плиты бетонные тротуарные. Технические условия. М : ИПК Изд-во стандартов, 1992. 19 с.
4. Неведров А.В., Трясунов Б.Г., Жбырь Е.В. Технический анализ сырья : метод. указания к лаб. работе по дисциплине «Общая химическая технология» для студентов специальностей 240301, 240401, 240502 и 240801 всех форм обучения. Кемерово : [б. и.], 2011. 10 с.
5. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М. : Минздрав России, 2003.
6. ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси.
7. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. Л. : Химия, 1979. 272 с.

### Информация об авторах:

**Кравченко Кристина Николаевна**, магистрант 2-го курса кафедры технологии неорганических веществ и наноматериалов Института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (г. Кемерово, Россия). E-mail: daimon1605@mail.ru

**Суrowая Виктория Эдуардовна**, канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и наноматериалов Института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (г. Кемерово, Россия). E-mail: sur.vik@mail.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2017, 9, 27-34. DOI: 10.17223/24135542/9/3

---

**V.E. Surovaya, K.N. Kravchenko**

*Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev (Kemerovo, Russian Federation)*

### **Processing of sulfuric acid production waste**

*Waste processing is relevant, given the limited availability of raw materials and resources.*

*The production of sulfuric acid requires special attention. Operating enterprises often store waste at their production sites, or it is disposed of in violation of a number of requirements for handling industrial waste.*

*Almost all sulfuric acid systems at Russian enterprises have significant capital depreciation, which is associated with large annual costs for capital and current repairs. In addition, existing technologies are morally obsolete and do not fully meet the changed technical, economic, and environmental requirements.*

*At the present stage of industrial development, the most realistic strategy is the phased reconstruction and modernization of individual units and departments of existing sulfuric acid systems, with simultaneous intensification and improvement of production efficiency, with relatively little investment.*

*As the main directions of reconstruction of sulfuric acid production, approaches of using more efficient raw materials with simplification of the technological process and lowering of operating costs are suggested, and intensification of sulfuric acid sys-*

*tems by increasing the concentration of sulfur dioxide in systems to 11.5–12.0% (vol.) using more efficient catalysts, optimization of the use of heat of sulfur combustion, and conversion of sulfur dioxide with an increase in the production of energy vapor, followed by its use for producing electricity, the use of production waste in recycling, or the production of new materials based on them.*

*In the production of sulfuric acid, waste products are formed by contact, as a result of cleaning and repair of equipment, acid spills, and used materials such as spent vanadium catalyst, sulfur cake, and spent sulfuric acid.*

*The choice of the method of processing depends mainly on the composition of the waste generated. Often, preliminary preparation for regeneration or preliminary purification is required, accompanied by extraction, oxidation, salting out, coagulation, adsorption, and thermal decomposition.*

*In applying technologies for processing sulfuric acid production waste, it should be taken into account that some of them are toxic and/or explosive, which necessitates special protective measures when designing workshops and processing sites. Thus, vanadium pentoxide included in the exhausted vanadium catalyst in the composition of 7–15% (vol.) is a toxic substance, a Category 2 hazard.*

*The research conducted enabled understanding the main mechanism for processing vanadium catalyst, thus obtaining a regenerated product of the conversion of sulfur dioxide.*

*The paper considers the main ways of regeneration of valuable components, processing them into new products of sulfuric acid production.*

*The optimum mode is selected and described. The design of the sulfuric acid plant is being developed with the separation of catalyst regeneration.*

**Keywords:** *sulfur cake; vanadium catalyst; waste; sulfuric acid; regeneration; spent acid; sulfur.*

## References

1. Chernyshev A.K., Levin B.V., Tugolukov A.A. Sulfuric acid: properties, production, application. V. 1. Moscow: INFOHIM, 2014; P. 654. In Russian
2. Research of methods, methods and practices of sulfur utilization in Russia. Research Group. Info Mine. Moscow. 2008; P. 90. In Russian
3. GOST 17608-91. Concrete paving slabs. Technical conditions. In Russian
4. Technical analysis of raw materials. Methodical instructions to laboratory work on the discipline "General chemical technology" for students of specialties 240301, 240401, 240502 and 240801 of all forms of education. Nevedrov A.V., Tryiasunov B.G., Zhbyr E.V. Kemerovo. 2011; P. 10. In Russian
5. GN 2.2.5.1313-03. "Maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in the air of the working area" dated April 27, 2003. In Russian
6. GOST 23862.20-79. Rare earth metals and their oxides. In Russian
7. Technology of catalysts. Ed. I.P. Mukhlenova. Leningrad: Chemistry, 1979. In Russian

### Information about the authors:

**Kristchenko Kristina N.**, Master of II course, Department of Technology of inorganic substances and nanomaterials of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU)" (Kemerovo, Russian Federation). E-mail: daimon1605@mail.ru

**Surovaya Victoria E.**, PhD, sen. Lecturer, Department of Technology of inorganic substances and nanomaterials of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU)" (Kemerovo, Russian Federation). E-mail: sur.vik@mail.ru