

ПОГЛОТИТЕЛИ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Природный газ, используемый для производства аммиака, может содержать различное количество сернистых соединений в зависимости от месторождения и способа первоначальной очистки. Если в природном газе на месте добычи сернистые соединения отсутствуют, они могут быть обнаружены после одорирования на газораспределительных станциях.

Для поглощения сероводорода из природного газа, образующегося при гидрировании сероорганических соединений, используются оксидноцинковые поглотители. Оксидноцинковые поглотители хорошо поглощают не только сероводород, но и ряд сероорганических соединений: этилмеркаптан, серооксид углерода, сероуглерод.

Активной составляющей большинства разработанных к настоящему времени отечественных и зарубежных поглотителей является оксид цинка. В качестве сырья для их производства используют отходы производства гипосульфата натрия или муфельный оксид цинка. Однако, наличие этих соединений ограничено и не может обеспечить намеченного роста выпуска поглотителей. В то же время на предприятиях накапливается большое количество отработанных поглотителей, содержащих до (70-75) % оксида цинка. Задачи комплексной переработки сырья, рационального его использования, а также охраны окружающей среды делают актуальным вопрос регенерации отработанных.

Для исследований по переработке отработанных поглотителей на основе оксида цинка использовали отработанные поглотители, используемые в цехе “Аммиак-2” АО «Максам-Чирчик» и АО «Ферганаазот». Составы использованных отработанных поглотителей серных соединений приведены в таблице.

Химический состав отработанных катализаторов

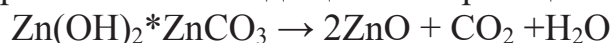
№	Образец поглотителей	Химический состав, масс. %					
		ZnO	MgO	CO ₂	S	H ₂ O	Ппп
1	АО “Максам-Чирчик”	84,5	6,1	2,15	2,2	0,9	6,5
2	АО “Ферганаазот”	82,0	0,03	23,33	33,5	0,3	15,1

Из таблицы видно, что отработанные поглотители содержат 82,0-84,5% оксида цинка и отличаются по содержанию оксида магния, двуокиси углерода и серы.

Извлечение цинка из отработанных поглотителей проводили 35% азотной кислотой кипячением при температуре 100°C, при соотношении Т:Ж = 1:5, в течение 1 часа. После охлаждения и отделения нерастворимого остатка получены растворы нитрата цинка с содержанием 531,0 g/dm³ и 461,0 g/dm³, соответственно, для поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и с АО «Ферганаазот».

Растворы нитрата цинка использовали для получения активного оксида цинка. Для этого в реактор заливали раствор нитрата цинка, выдерживали при температуре 60-70°C и приливали аммиачно-карбонатный раствор. Осаждение основного карбоната цинка проводили при рН 6-7,8 в течение 1,5 часа, при интенсивном перемешивании. Для осаждения использовали аммиачно-карбонатный раствор, содержащий 153,4 g/dm³ CO₂, 159,0 g/dm³ NH₄⁺, полученный поглощением 25% раствором аммиака диоксида углерода.

Пульпу основного карбоната цинка фильтровали, осадок промывали до отсутствия нитрат-ионов, сушили и прокачивали при температуре 600°C в течение 6 часов. При этом основной карбонат цинка разлагается с образованием оксида цинка по реакции.



Полученный оксид цинка измельчили в ступке и загрузили в смеситель. Для получения поглотителя в смеситель ввели расчетное количество оксида магния, водный раствор карбамида и перемешивали катализаторную массу в течение 30-40 минут. Затем сформовали экструдаты, провяливали в течение суток и высушили при температуре 120-140°C в течение 8 часов.

В полученных в лабораторных условиях образцах поглотителей сернистых соединений из отработанных поглотителей содержание массовой доли оксида цинка составляет 89,8% и 88,1%, оксида магния 7,4% и 6,8%, соответственно, из поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и с АО «Фергана-азот», при норме ZnO 85,0% и MgO 5-8%.

Насыпная плотность в образцах составляет 0,98 g/dm³ и 0,83 g/dm³ при норме (1,1÷1,4) g/dm³. Индекс прочности на раскалывание равен 0,71 kg/mm и 0,46 kg/mm при норме не более 0,7 kg/mm и не менее 0,35 kg/mm. Величина удельной поверхности в полученных образцах поглотителей сернистых соединений составляет 64,0 m²/g и 64,6 m²/g при норме не менее 20,0 m²/g, соответственно для поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и АО «Ферганаазот», что соответствует требованиям KSt 6.3-97:2005.