

В.В. Казаков

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И АКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС РЕГЕНЕРАЦИИ РУТЕНИЕВО-ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Восточноукраинский национальный университет им. В.И. Даля, г. Северодонецк

Исследовано влияние состава конденсированных сред на физико-химические и технические характеристики реактивированного воздействием акустического и электромагнитного полей рутениево-палладиевого катализатора очистки углекислого газа от примесей РПК-1 в процессе производства карбамида. Предложена математическая модель, учитывающая совместное влияние акустического и электромагнитного полей на процесс теплопередачи в системах «твердое тело-жидкость». Исследовано влияние состава конденсированной среды и влияния акустического и электромагнитного полей на физико-химические и технические характеристики отработанного рутениево-палладиевого катализатора РПК-1. Показана перспективность использования электромагнитного и акустического полей на стадиях приготовления катализатора. Доказано, что теплопередача под совместным воздействием электромагнитного и акустического полей интенсифицируется в растворах минеральных кислот значительно сильнее, чем в растворах уксусной кислоты или щелочи.

Ключевые слова: отработанный катализатор, примеси, регенерация, регенерирующая среда, акустическое поле, электромагнитное поле, математическая модель.

Введение

Как известно [1], синтез карбамида осуществляется по равновесным реакциям взаимодействия NH_3 и CO_2 через образование промежуточного соединения $\text{NH}_2\text{COONH}_4$:



Сырьевым источником CO_2 в большинстве технологических схем производства карбамида является отходящий газ производства аммиака. Такой газ содержит целый ряд примесей (H_2 , CO , N_2 , O_2 , CH_4 и др.), которые снижают степень конверсии CO_2 , усиливают коррозионную активность реакционной среды, а также создают условия взрывоопасности из-за наличия горючих компонентов в системе. Поэтому очистка отходящего газа от перечисленных примесей, и в первую очередь — от их горючих компонентов, является одной из основных стадий подготовки сырья в производстве карбамида.

В настоящее время в мировой практике нашел широкое применение каталитический способ очистки CO_2 от горючих соединений, в котором используются каталитические системы на основе Rh, Pd, Pt или их сочетаний [2]. По причине относительно высокой стоимости таких катализаторов актуальными являются воп-

росы их регенерации для повторного использования. Одним из способов влияния на структуру отработанных катализаторов является их обработка ультразвуком. Например, в работах [3–5] показана высокая эффективность использования ультразвукового излучения в процессах формирования и регенерации структуры различных промышленных катализаторов.

По нашему мнению, представляет интерес исследовать закономерности влияния на эти процессы не только акустического, но и электромагнитного поля. Можно ожидать, что в результате такой обработки катализатора будут значимо изменяться как параметры его пористой структуры, так и его каталитическая активность.

Целью данных исследований являлась оценка эффективности использования совместного влияния электромагнитного (ЭМ) и акустического (АК) полей при регенерации отработанных катализаторов на примере рутениево-палладиевого катализатора РПК-1, используемого в производстве карбамида. В качестве регенерирующих сред исследовали водные растворы азотной и уксусной кислот, карбоната аммония и каустической соды.

Теоретический анализ влияния электромагнитного и акустического полей

Как известно [6,7], для процесса теплоотдачи между жидкостью и поверхностью твердой частицы цилиндрической формы можно записать уравнение:

$$\begin{aligned} Nu_{\infty} &= \frac{\alpha r_0}{\lambda_T} \\ &= 0,48 \frac{\Delta V_{\infty}^2 r}{\sqrt{\omega v} \cdot a} \cdot \frac{\sqrt{\sin\left(\frac{x}{r_0}\right)}}{\left[\int_0^{-x/r_0} \sqrt{\sin\frac{2x}{r_0}} \cdot d\left(\frac{x}{r_0}\right)\right]^{1/3}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; r_0 – радиус цилиндра; a – коэффициент теплопроводности; $\frac{\Delta V_{\infty}^2}{\omega \cdot a} = Re_v \cdot Pr \cdot \sqrt{Re_{\omega}}$; ΔV_{∞} – пульсационная скорость; Re_v , Re_{ω} – критерий Рейнольдса; Pr – критерий Прандтля.

Средние коэффициенты теплоотдачи по поверхности катализатора цилиндрической формы определяется уравнениями:

$$\overline{Nu}_0 = \frac{\bar{\alpha} \cdot r_0}{\lambda_T} = 0,88 \cdot \left(\frac{\Delta V_{\infty}^2}{\omega \cdot a}\right)^{1/2}, \quad Pr \ll 1, \quad (3)$$

$$\overline{Nu}_{\infty} = \frac{\bar{\alpha} \cdot r_0}{\lambda_T} = 0,32 \cdot \left(\frac{\Delta V_{\infty}^2 \cdot r_0}{\sqrt{\omega \cdot v} \cdot a}\right)^{1/3}, \quad Pr \gg 1. \quad (4)$$

Если поверхность цилиндрической твердой частицы совершает колебания, то теплообмен можно увеличить в десятки раз. В этом случае коэффициент теплоотдачи описывается соотношением:

$$\alpha = \varphi \cdot \left[\frac{Re_{\omega}^{0.4} \cdot Pr^{0.6}}{(Gr \cdot Pr)^{0.26}}\right], \quad (5)$$

где $Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot d^3}{\nu^2}$ – критерий Грасгофа; β – коэффициент объемного расширения катализатора; d – диаметр цилиндра; ΔT – пульсация температуры.

В случае подвода ЭМ и АК колебаний к поверхности зерна катализатора через слой жидкости следует учитывать, что градиент скорости потока жидкости у поверхности твердого тела

оказывает существенное влияние на процесс теплообмена. Среднее значение критерия Нуссельта с учетом движущегося пучка частиц, сонаров акустического поля и поляритонов электромагнитного поля имеет вид [6,7]:

$$\overline{Nu} = \frac{41,4 \cdot V_0^2}{\omega \cdot a} \cdot Re_{\omega}^{0.62}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \overline{Nu} &= 7,75 \cdot \frac{k^2 \cdot p^2}{a \cdot v \cdot m^3 \cdot c^2 \cdot \rho^2} \times \\ &\times (C - A \cdot r_0^2) \cdot Re_{\omega}^{0.62}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $k = \frac{\omega}{c}$ – волновое число; $m = \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot v}}$; C и A – const.

Анализ уравнений (2)–(7) показывает, что в результате взаимодействия сонаров и поляритонов достигается увеличение теплоотдачи, которое резко возрастает с ростом интенсивности ЭМ и АК излучений. Физической моделью такого эффекта являются пульсации (или колебания) жидкости у поверхности твердой частицы [8]. Для оценки образующихся микротечений у твердой поверхности решим задачу о поле скоростей жидкости, вызванное такими колебаниями. Можно записать следующие уравнения движения регенерирующей среды в условиях фаз роста и аннигиляции каверны:

$$V_1 = \frac{R^3}{2r^3} \left(3n^2 \dot{X} - \dot{X}\right), \quad (8)$$

$$V_2 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{n}{r^2}, \quad (9)$$

где R – радиус каверны; r – расстояние от центра каверны до поверхности катализатора; X , n – радиус-векторы.

Таким образом, проведенный теоретический анализ совместного использования ЭМ и АК полей при обработке отработанных катализаторов в реакционных средах показал, что за счет существенного увеличения скорости движения регенерирующей среды вдоль поверхности твердой частицы (катализатора) возможно интенсифицировать процесс растворения нанесенных примесей при регенерации катализатора.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований по изучению влияния электромагнитного и акустического полей на процессы регенерации катализатора использовали установку, описанную в [8]. Ин-

тенсивность ультразвука составляла 20÷25 Вт/см² при частоте 20÷24 кГц, для создания электромагнитного излучения использовался магнетрон мощностью 600 Вт с фиксированной частотой 950 МГц. В опытах использовали целые гранулы отработанного катализатора РПК-1, которые предварительно отсеивали от измельченной части катализатора. Исследования проводили при температуре 25⁰С при массовом соотношении Ж:Т=6:1. В качестве жидких сред использовали 10–30%-ные водные растворы HNO₃, CH₃COOH, (NH₄)₂CO₃ и NaOH. Барботаж CO₂ осуществляли со скоростью 3,5 л/мин. Обработку образцов катализатора в указанных средах осуществляли в течение 30 мин, после чего их промывали избытком деминерализованной воды и затем высушивали при температуре 100÷150⁰С.

Пористую структуру образцов катализаторов получали методом БЭТ на адсорбционной вакуумной установке объемного типа и ртутной порометрией на приборах POROZIMETER-2000 и MACROPOR-120 итальянской фирмы Carlo Erba Strumentazione. Содержание основных компонентов катализаторов и примесей определяли по стандартным методикам, которые предусмотрены стандартом [9]. В качестве примесей рассматривали только соединения, которые были обнаружены в отработанном катализаторе (смолы) или содержание которых увеличилось в процессе эксплуатации (Fe, Ni, Cr, SiO₂, K₂O). Массовые соотношения между примесями в свежем и отработанном катализаторе представлены в табл. 1.

Таблица 1

Массовое соотношение между компонентами примесей в катализаторе РПК-1

Катализатор	Массовое соотношение			
	Fe+Ni+Cr	SiO ₂	K ₂ O	смолы
Свежий РПК-1	4,3	2,2	1	–
Отработанный РПК-1	2,2	1,2	1	0,5

Активность катализатора оценивали на модельной установке с проточным реактором по остаточной концентрации водорода в очищенном газе. Условия испытания исследуемых образцов катализатора РПК-1 были следующие: количество загружаемого катализатора 20±0,2 см³; температура реакции 150±1⁰С; объемная скорость газового потока 10000±15 ч⁻¹; давление – 0,1 МПа; начальная концентрация водорода – 0,8÷1,2 об.%; концентрация кислорода – 0,8÷0,6 об.%; длительность испытания – не менее 7 ч.

Анализ газа на содержание водорода в газовой смеси осуществляли на хроматографе «Цвет-100», откалиброванном по стандартной газовой смеси N₂–H₂ (ТУ 16-29-56-87). Концен-

трация водорода в продуктах реакции рассчитывали по уравнению:

$$C = \frac{C_{ст} \cdot h}{h_{ст}}$$

где C_{ст} – концентрация водорода в стандартной смеси, об.%; h_{ст} – высота пика водорода в стандартной смеси, мм; h – высота пика водорода в анализируемой пробе, мм.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты проведенных исследований по определению химического состава, удельной поверхности, эффективного размера пор и активности образцов катализатора РПК-1 представлены в табл. 2. Эти данные представляют собой усредненные показатели из 14 партий свежего, отработанного и регенерированного катализатора РПК-1.

Сравнение показателей образцов катализатора до и после их обработки водными растворами кислот, соли и щелочи в совокупности с ЭМ и АК излучением показывает, что в процессе таких обработок соотношение между основными компонентами катализатора уменьшается примерно в 2–3 раза. Хотя при этом и наблюдается частичное восстановление пористой структуры зерен катализатора, но из-за снижения содержания каталитически активных компонентов его активность закономерно уменьшается.

Сравнение содержания примесей в образцах катализатора до и после их обработки (табл. 2), а также соотношение между примесями (табл. 3) показывают, что при использовании ЭМ и АК полей извлекаются не только те примеси, которые были внесены в катализатор при его эксплуатации, но даже примеси, присутствующие в нем изначально, т.е. внесенные при его приготовлении. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования ЭМ и АК полей также и на стадиях приготовления катализатора.

Анализ эффективности регенерирующего воздействия изученных электролитов показывает, что наибольшая степень извлечения примесей из отработанного катализатора достигается при наложении ЭМ и АК полей с использованием растворов азотной кислоты и при барботаже CO₂. По нашему мнению для объяснения наблюдаемых различий в степени извлечения примесей из исследуемого катализатора следует предположить, что теплопередача под совместным действием электромагнитного и акустического полей интенсифицируется в растворах минеральных кислот значительно сильнее, чем в растворах уксусной кислоты, соли или щелочи. По-видимому, это можно объяснить более высокой подвижностью ионов водорода, которая

Таблица 2

Химический состав, характеристики пористой структуры и каталитическая активность свежего, отработанного и регенерированного катализатора РПК-1

№ п/п	Образец катализатора	Химический состав, мас.%			S _{уд.} , м ² /г	R _{эфф.} , Å	Активность, об.%
		Al ₂ O ₃	Pd, Ru	примеси			
1	Свежий РПК-1	94,1	0,2	5,7	180	5000	0,05
2	Отработанный РПК-1	91,1	0,18	8,7	98	8200	0,29
Реактивированный РПК-1:							
3	Обработан 10%-ным раствором HNO ₃	92,3	0,082	7,6	126	7000	0,1
4	Обработан 10%-ным раствором HNO ₃ совместно с ЭМ и АК излучением	94,1	0,072	5,8	171	5500	0,05
5	Обработан 20%-ным раствором NaOH	91,8	0,088	8,1	132	8000	0,2
6	Обработан 20%-ным раствором NaOH совместно с ЭМ и АК излучением	93,2	0,077	6,0	162	5900	0,06
7	Обработан водой при барботаже CO ₂	96,5	0,115	3,3	192	3800	0,05
8	Обработан водой при барботаже CO ₂ совместно с ЭМ и АК излучением	96,4	0,195	3,1	220	3500	0,035
9	Обработан 10%-ным раствором углекислого аммония	92,8	0,091	7,1	101	8000	0,23
10	Обработан 30%-ным раствором HNO ₃	93,7	0,076	6,2	151	6000	0,09
11	Обработан 30%-ным раствором HNO ₃ совместно с ЭМ и АК излучением	94,2	0,062	5,7	176	5200	0,05
12	Обработан 30%-ным раствором CH ₃ COOH	92,2	0,081	7,7	147	6600	0,17
13	Обработан 30%-ным раствором CH ₃ COOH совместно с ЭМ и АК излучением	92,2	0,082	7,7	140	7000	0,15

Таблица 3

Массовое соотношение между компонентами примесей в регенерированном катализаторе РПК-1

Катализатор	Массовое соотношение			
	Fe+Ni+Cr	SiO ₂	K ₂ O	смолы
Обработан 10%-ным раствором HNO ₃	3,5	2	1	0,18
Обработан 10%-ным раствором HNO ₃ совместно с ЭМ и АК излучением	3,9	2,4	1	0,13
Обработан 20%-ным раствором NaOH	2,2	0,63	1	0,42
Обработан 20%-ным раствором NaOH совместно с ЭМ и АК излучением	1,9	0,58	1	0,3
Обработан водой при барботаже CO ₂	2,1	1,2	1	0,3
Обработан водой при барботаже CO ₂ совместно с ЭМ и АК излучением	2,2	1,1	1	0,18
Обработан 10%-ным раствором углекислого аммония	2,1	1,2	1	0,4
Обработан 30%-ным раствором HNO ₃	3,1	1,9	1	0,13
Обработан 30%-ным раствором HNO ₃ совместно с ЭМ и АК излучением	3	1,7	1	0,11
Обработан 30%-ным раствором CH ₃ COOH	2,2	1,15	1	0,4
Обработан 30%-ным раствором CH ₃ COOH совместно с ЭМ и АК излучением	2,1	1,12	1	0,35

также может увеличиваться под воздействием ЭМ и АК полей.

Выводы

Теоретически и экспериментально показано, что с помощью электромагнитных и акустических полей возможно интенсифицировать процессы регенерации отработанных катализаторов. Впервые показано, что процесс теплопередачи под воздействием акустического и электромагнитного полей интенсифицируется в растворах минеральных кислот значительно сильнее, чем в растворах минеральных щелочей и уксусной кислоты. Установлено, что совместное использование электромагнитного и акустического полей позволяет извлечь примеси,

внесенные в катализатор при его приготовлении и эксплуатации, а также восстановить его пористую структуру и, как следствие, восстановить его каталитическую активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горловский Д.М., Альтиуллер Л.Н., Кучерявый В.И. Технология карбамида. – Л.: Химия, 1981. – 320 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
3. Romensky A.V., Kazakov V.V., Volokhov I.V. Application of Ultrasonic radiation in heterogeneous catalysis // III International Conference "Catalysis Fundamentals and Application".

– Novosibirsk: Russia, 2007. – P.9-10.

4. *Адсорбционные катализаторы. Технология приготовления в ультразвуковом поле* / А.В. Роменский, В.В. Казаков, И.В. Волохов, Г.И. Гринь // *Хімічна промисловість України*. – 2006. – № 2. – С.32-34.

5. *Гетерогенные катализаторы. Технология ультразвуковой пропитки* / А.В. Роменский, В.В. Казаков, И.В. Волохов, А.Я. Лобойко // *Хімічна промисловість України*. – 2006. – № 2 – С.34-38.

6. *Левковский Ю.Л.* Структура кавитационных течений. – Л: Химия, 1978. – 232 с.

7. *Экнадиосянц О.К.* Физические основы ультразвуковой технологии / О.К. Экнадиосянц. – М.: Наука. 1970. – 352 с.

8. *Ультразвук в гетерогенном катализе* / Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И. и др. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография». 2006. – 271 с.

9. *Катализатор рутениево-палладиевый РПК-1* // ТУ У 6-04687873.036-97 – Северодонецк: ООО НПК «АЛВИГО-КС». 1997. – 28 с.

Поступила в редакцию 29.09.2015

THE EFFECT OF ELECTROMAGNETIC AND ACOUSTIC FIELDS ON THE REGENERATION PROCESSES OF A RUTHENIUM-PALLADIUM CATALYST

V.V. Kazakov

East-Ukrainian National University named after V. Dal, Severodonetsk, Ukraine

The influence of the condensed matters structure on some physicochemical properties and performance attributes of a ruthenium-palladium catalyst (named as RPK-1) is investigated; this catalyst being reactivated by the action of acoustic and electromagnetic fields and used in cleaning of carbon(IV) oxide from impurities in the production of urea. A mathematical model is proposed which takes into account the combined influence of acoustic and electromagnetic fields on the process of heat transfer in the system «solid-liquid». The influence of the composition of the condensed matters and acoustic and electromagnetic fields on some physical, chemical and technical characteristics of the waste ruthenium-palladium catalyst RPK-1 is studied. It is shown that the application of electromagnetic and acoustic fields is promising on various stages of catalyst preparation. It is concluded that the heat transfer by a joint action of electromagnetic and acoustic fields may be intensified in the solutions of mineral acids more strongly than in the solution of acetic acid or alkali.

Keywords: spent catalyst; impurities; regeneration medium; acoustic field; electromagnetic field; mathematical model.

REFERENCES

1. Gorlovskii D.M., Al'tshuler L.N., Kucher'yavii V.I., *Tekhnologiya karbamida* [Technology of carbamide]. Khimiya, Leningrad, 1981. 320 p. (in Russian).

2. Pozin M.E., *Tekhnologiya mineral'nykh udobrenii* [Technology of mineral fertilizers]. Khimiya, Leningrad, 1989. 352 p. (in Russian).

3. Romenskiy A.V., Kazakov V.V., Volokhov I.V., Application of ultrasonic radiation in heterogeneous catalysis. *Abstracts of the III International Conference «Catalysis Fundamentals and Application»*. Russia, Novosibirsk, 2007, pp. 9-10.

4. Romenskii A.V., Kazakov V.V., Volokhov I.V., Grin' G.I. Adsorbtsionnye katalizatory. *Tekhnologiya prigotovleniya v ultrazvukovom pole* [Adsorptive catalysts: fabrication in ultrasonic field]. *Khimichna Promislovist' Ukrainy*, 2006, no. 2, pp. 32-34. (in Russian).

5. Romenskii A.V., Kazakov V.V., Volokhov I.V., Loboi-ko A.Y. Geterogenne katalizatory. *Tekhnologiyau l'trazvukovoi propitki* [Heterogeneous catalysts: technology of ultrasonic impregnation]. *Khimichna Promislovist' Ukrainy*, 2006, no. 2, pp. 34-38. (in Russian).

6. Levkovskii Yu.L., *Struktura kavitatsionnykh techenii* [Structure of cavity flow]. Khimiya, Leningrad, 1978. 232 p. (in Russian).

7. Jeknadiosjanc O.K., *Fizicheskie osnovy ul'trazvukovoi tekhnologii* [Physics of ultrasonic technology]. Nauka, Moscow, 1970. 352 p. (in Russian).

8. Romenskii A.V., Kazakov V.V., Grin' G.I., *Ul'trazvuk v geterogennom katalize* [Ultrasound in heterogeneous catalysis]. Severodonetskaya Gorodskaya Tipografiya Publishers, Severodonetsk, 2006. 271 p. (in Russian).

9. *Ukrainian Specifications «Katalizator rutenievo-palladiyevyi RPK-1»*, no. TU U 6-04687873.036-97 [Ruthenium-palladium catalyst RPK-1]. ALVIGO-KS Publishers, Severodonetsk, 1997. 28 p. (in Russian).