

*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  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  через образование промежуточного соединения  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ :



Сырьевым источником  $\text{CO}_2$  в большинстве технологических схем производства карбамида является отходящий газ производства аммиака. Такой газ содержит целый ряд примесей ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.), которые снижают степень конверсии  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  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  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $r_0$  – радиус цилиндра;  $a$  – коэффициент теплопроводности;  $\frac{\Delta V_{\infty}^2}{\omega \cdot a} = Re_v \cdot Pr \cdot \sqrt{Re_{\omega}}$ ;  $\Delta V_{\infty}$  – пульсационная скорость;  $Re_v$ ,  $Re_{\omega}$  – 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;  $\beta$  – коэффициент объемного расширения катализатора;  $d$  – диаметр цилиндра;  $\Delta T$  – 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/см<sup>2</sup> 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 25<sup>0</sup>С при массовом соотношении Ж:Т=6:1. В качестве жидких сред использовали 10–30%-ные водные растворы HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH. Барботажи CO<sub>2</sub> 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÷150<sup>0</sup>С.

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, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O). 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 <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> 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 см<sup>3</sup>; температура реакции 150±1<sup>0</sup>С; объемная скорость газового потока 10000±15 ч<sup>-1</sup>; 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 N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> (ТУ 16-29-56-87). Концен-

трация водорода в продуктах реакции рассчитывали по уравнению:

$$C = \frac{C_{ст} \cdot h}{h_{ст}}$$

где C<sub>ст</sub> – концентрация водорода в стандартной смеси, об.%; h<sub>ст</sub> – 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 CO<sub>2</sub>. 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 <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	R <sub>эфф.</sub> , Å	Активность, об.%
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	92,3	0,082	7,6	126	7000	0,1
4	Обработан 10%-ным раствором HNO <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	96,5	0,115	3,3	192	3800	0,05
8	Обработан водой при барботаже CO <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub>	93,7	0,076	6,2	151	6000	0,09
11	Обработан 30%-ным раствором HNO <sub>3</sub> совместно с ЭМ и АК излучением	94,2	0,062	5,7	176	5200	0,05
12	Обработан 30%-ным раствором CH <sub>3</sub> COOH	92,2	0,081	7,7	147	6600	0,17
13	Обработан 30%-ным раствором CH <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	смолы
Обработан 10%-ным раствором HNO <sub>3</sub>	3,5	2	1	0,18
Обработан 10%-ным раствором HNO <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	2,1	1,2	1	0,3
Обработан водой при барботаже CO <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub>	3,1	1,9	1	0,13
Обработан 30%-ным раствором HNO <sub>3</sub> совместно с ЭМ и АК излучением	3	1,7	1	0,11
Обработан 30%-ным раствором CH <sub>3</sub> COOH	2,2	1,15	1	0,4
Обработан 30%-ным раствором CH <sub>3</sub> 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., Loboiko 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).