

УДК 66.097.3

Д.А. ТЮЛЬПИНОВ, А.В. СУВОРИН, А.Д. ТЮЛЬПИНОВ

## КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОГНЕГАСЯЩИХ УСТРОЙСТВАХ

Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля,  
г. Северодонецк  
Филиал Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,  
г. Северодонецк

Разработаны схема комплексного использования отработанных катализаторов в огнегасящих устройствах и способы гашения пламени этими катализаторами.

Катализаторы большинства технологических процессов крупнотоннажной химии в процессе эксплуатации практически не меняют своего химического состава. Снижение активности катализаторов, эксплуатировавшихся в нормальных технологических условиях, связано, в основном, с блокировкой наружной поверхности наносными примесями, исходными веществами и продуктами реакций, отравлением каталитическими ядами; рекристаллизацией активных металлов и реже спеканием. В этой связи отработанные катализаторы представляют большой интерес как вторичное металлсодержащее сырье. В мировой практике в настоящее время сложились три основных направления утилизации отработанных катализаторов: пирометаллургические, гидрометаллургические и возгон (выделение цветных металлов через образование летучих галогенидов или карбониллов).

С целью расширения направлений утилизации, отработанных катализаторов, проведены исследования по их использованию в качестве насадки огнепреграждающих устройств. При контакте с пламенем во многих случаях происходит очищение поверхности и повышение активности катализатора, что позволяет рассматривать их как потенциальный материал для насадки огнепреграждающих устройств.

На основании статистического анализа физико-химических и технических характеристик отработанных никелевых катализаторов трубчатой

и шахтной конверсии природного газа, палладиевых катализаторов высокотемпературной очистки сбросных газов от окислов азота, а также анализа режимов их эксплуатации, выявлены основные закономерности их дезактивации. Используя результаты экспериментальных исследований, определены условия использования отработанных железо-, никель-, палладий- и медьсодержащих катализаторов для обеспечения взрывозащиты систем транспортировки горючих газов. Использование катализатора вместо инертного материала связано с определенными разовыми расходами. Вместе с тем большое количество отработанных катализаторов направляется на переработку или на захоронение. Использование отработанных катализаторов как материала для насадки огнепреградителя экономически выгодно.

При исследованиях в качестве насадки огнепреградителя использовались отработанные катализаторы ГИАП-3-6Н (шахтная конверсия природного газа в производстве аммиака): АПК-2 (высокотемпературная очистка отходящих газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты) и СТК-1 (конверсия СО водяным паром в производстве аммиака). У отработанных катализаторов ГИАП-3-6Н и АПК-2 (тип Ц-II) остаточная механическая прочность остается на уровне свежих катализаторов (70–72 МПа на раздавливание по торцу), в металлической фазе находится 70–80%, а в окисленной – 30–20%

активного металла. Дисперсность металлических фаз находится на уровне 160–180 нм., оксидных — не превышает 100 нм. Удельная поверхность, определенная низкотемпературной адсорбцией азота, составляет 1,0–1,7 м<sup>2</sup>/г. Для отработанного катализатора СТК-1 характерно снижение механической прочности до 1,6–2,0 МПа (против 2,5 МПа у свежего) и удельной поверхности до 19–21 м<sup>2</sup>/г (против 25–30 м<sup>2</sup>/г). Общим для этих катализаторов является наличие наносных во время эксплуатации примесей (мас. %): СаО — до 0,2%; Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O — до 0,4%; SiO<sub>2</sub> — от 0,1% у АПК-2 до 0,45% у СТК-1, Cl — до 0,1%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — до 0,05%; SO<sub>3</sub> — до 0,02% (для катализаторов ГИАП-3-6Н и АПК-2). Присутствует также 0,15–0,25% массовых Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество углеродных отложений в катализаторе ГИАП-3-6Н составляет 0,02–0,3 мас. %, а в катализаторах АПК-2 и СТК-1 — на уровне следов.

В сравнении со свежими катализаторами (анализ арбитражных проб), количество наносных примесей в отработанных увеличивается (раз) Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O — 1,1–5,0; СаО — 1,2–2,5; SO<sub>3</sub> — 3–30 (для ГИАП-3-6Н и АПК-2); Cl — 15–40; SiO<sub>2</sub> — 5–9; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 1,0–1,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6–12 (для катализаторов ГИАП-3-6Н и АПК-2).

Мы решили задачу усовершенствования способа взрывозащиты при эксплуатации систем транспортировки газов путем поддержания соответствующих скоростей подачи газового потока, чтобы обеспечить охлаждение слоя отработанного катализатора после гашения пламени. Это, в свою очередь, позволяет упростить конструкцию огнепреграждающего устройства и повысить надежность его работы [1,2].

В результате проведенных исследований разработана схема комплексного использования отработанных катализаторов в огнегасящих устройствах.

Для придания отработанным катализаторам гасящих свойств их необходимо обработать определенным образом исходя из эксплуатационных требований (рис. 1). В случае, если эквивалентный диаметр каналов слоя отработанного катализатора превышает критический диаметр горючей смеси, катализатор необходимо измельчить, затем классифицировать на фракции.

Фракцию с выбранным эквивалентным диаметром необходимо обработать термохимическим способом [3]. Отработанный катализатор обрабатывают в условиях окислительной реакции горючей газовой смеси, имеющей соотношение воздух:топливо не менее чем 1,1 относительно реакции полного окисления топлива (параметр «альфа»). Это достигается путем зажжения горючей газовой смеси, которая пропускается через слой отработанного катализатора, с последующим распространением высокотемпературной зоны окисления горючего компонента по слою отработанного катализатора навстречу потоку газов. При термохимической обработке в результате окисления кислородом воздуха удаляются адсорбированные в процессе эксплуатации на катализатор горючие компоненты, в результате термической обработки катализатор приобретает стабильные свойства, не подверженные изменению при эксплуатации в условиях работы в огнепреградителе.

В зависимости от окислительной активности катализатора он может использоваться при низкой окислительной активности в качестве инертного зернистого слоя огнепреградителя, при высокой активности — в качестве активного компонента огнегасящей насадки, флегматизирующей горючую газовую смесь [4]. Окислительная активность катализатора определяется после химико-термической обработки отработанного катализатора.

Принципиально новый подход к решению задачи гашения пламени газо- и пылегазовых смесей

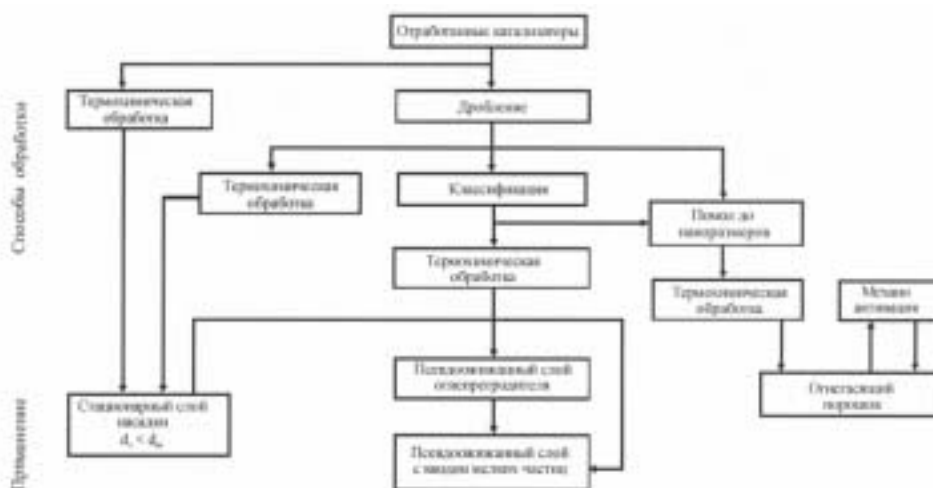


Рис. 1. Схема обработки отработанных катализаторов для использования их в огнегасящих устройствах

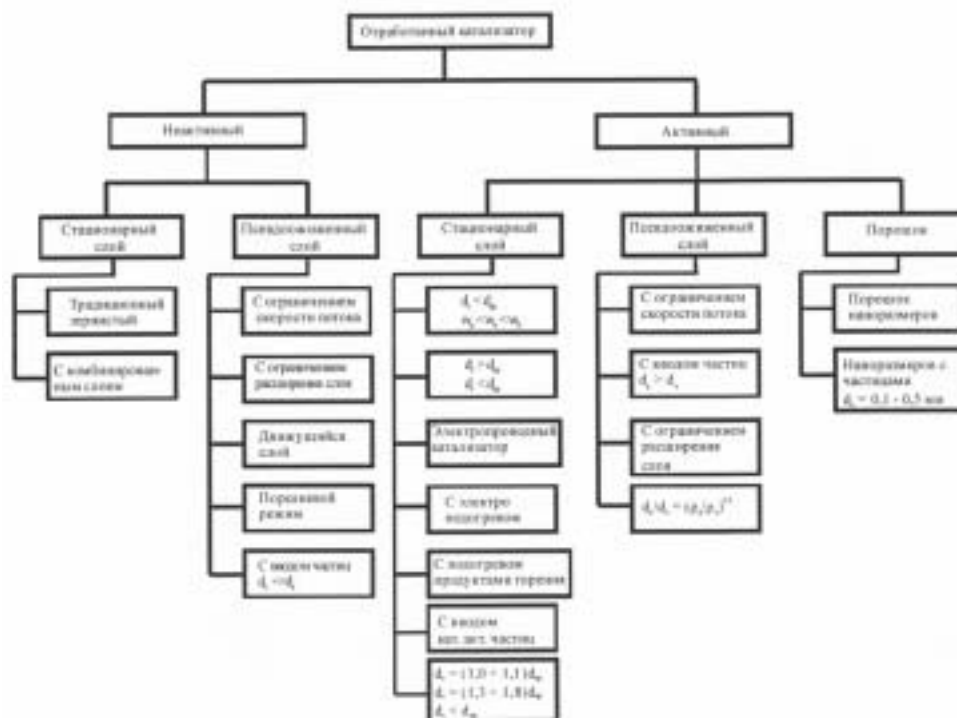


Рис. 2. Схема комплексного использования обработанных катализаторов в огнегасящих устройствах

без прерывания потока заключается в использовании в качестве насадки каталитически активных частиц. Реализация такого метода возможна в случае выполнения двух условий: перевода реакции окисления из гомогенной в гетерогенно каталитическую фазу (то есть гашение пламени) и последующего подавления реакции на поверхности катализатора. Одновременное решение задач пламеподавления — энерго-материалосбережение — экология возможно при использовании нового способа обеспечения взрывобезопасности при транспортировке взрывоопасных смесей горючих газов.

Опытным путем определяют скорость теплового распространения зоны реакции каталитического окисления ( $W_p$ ) и скорость начала псевдооживления частиц катализатора ( $W_b$ ), а скорость движения газового потока в огнепреграждающем элементе при нормальных условиях, отнесенную к его свободному пересечению ( $W_n$ ), ограничивают границей  $W_p < W_n < W_b$ . При использовании зажатого стационарного слоя катализатора скорость движения газового потока в огнепреграждающем элементе при нормальных условиях, отнесенную к его свободному сечению, ограничивают величиной  $W_p < W_n$ .

В зависимости от физико-химических свойств гранул и слоя катализатора (диаметр частиц, механическая прочность частиц, химическая активность, теплопроводность слоя и другие свойства) разработаны способы их применения в огнегасящих устройствах (рис. 2).

Для транспортировки газопылевых смесей

необходима насадка огнепреградителя, находящаяся в псевдооживленном состоянии [5,6]. Для этого требуется проведение процесса более мелкого измельчения обработанного катализатора и последующей термохимической обработки.

В результате осуществления операций дробления и классификации образуется каталитическая пыль непригодная для применения в качестве стационарного или псевдооживленного слоя в огнепреградителе. При измельчении этих отходов получают огнегасящий порошок, обладающий высокой тушащей способностью [7,8].

В результате комплексного использования обработанных катализаторов решаются задачи: утилизация твердых отходов, расширение области использования катализаторов, снижение затрат на насадку огнепреградителей, повышение эффективности гашения пламени, снижение объема выбросов загрязнителей в атмосферу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюльпинов Д.А., Суворин А.В., Тюльпинов А.Д. Применение катализаторов в огнегасящих устройствах // Укркатализ-V: Матер. V Междунар. научно-техн. конф. по катализу. — Киев. — 2006. — С.237-239.
2. Тюльпинов Д.А., Суворин А.В. Псевдооживленный слой катализатора как пламегасящий элемент // Вісник НТУ «ХП». Зб. Наук. праць. Темат. випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». — Харків: НТУ «ХП». — 2006. — № 11. — С.82-86.
3. Пат. 15033 Україна, МПК А62С 2/00. Спосіб

вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів / О.Д. Тюльпін, О.В. Голотайстров, О.Г. Крошкіна, Д.О. Тюльпін, О.В. Суворін, К.О. Тюльпін, В.О. Чумак, А.Д. Доценко. (Україна). — № 2005 11239; Заявл. 28.11.2005; Опубл. 15.06.2006. Бюл. № 6. — 2 с.

4. *Тюльпин Д.А., Суворин А.В., Тюльпин А.Д.* Влияние слоя катализатора на нормальную скорость пламени метановоздушной смеси // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2007. — № 2. — С.231-233.

5. *Пат. № 17103 Україна, МПК А62С 3/04.* Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів і пилогазових сумішей / О.Д. Тюльпін, Д.О. Тюльпін, В.О. Чумак, К.О. Тюльпін, О.М. Корчуганова (Україна); — № 2006 02323; Заявл. 02.03.2006; Опубл. 15.09.2006. Бюл. № 9. — 2 с.

6. *Пат. № 20452 Україна, МПК А62С 3/04.* Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів та пилогазових сумішей / О.Д. Тюльпін, О.В. Поркуян, Д.О. Тюльпін, К.О. Тюльпін, (Україна); — № 2006 09015; Заявл. 14.08.2006; Опубл. 15.01.2007. Бюл. № 1. — 2 с.

7. *Пат. № 20097 Україна, МПК А62С 3/04.*

Спосіб гасіння полум'я порошками / О.Д. Тюльпін, Д.О. Тюльпін, О.В. Голотайстров, О.Г. Крошкіна, К.О. Тюльпін (Україна); — № 2006 07124; Заявл. 26.06.2006; Опубл. 15.01.2007. Бюл. № 1. — 2 с.

8. *Пат. № 26759 Україна, МПК А62D 1/00.* Порошок для гасіння пожеж / О.Д. Тюльпін, Д.О. Тюльпін, Р.Г. Заїка, О.В. Суворін, К.О. Тюльпін (Україна); — № 2007 04146; Заявл. 16.04.07; Опубл. 10.10.2007. Бюл. № 16. — 2 с.

Поступила в редакцію 30.01.2008