

УДК 542.943.7

doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07

ТЕХНІЧНІ РІШЕННЯ ЗІ ЗНИЖЕННЯ ВИКИДІВ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ДИМОВИМИ ГАЗАМИ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ВИПАЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОДІВ

О. І. ІВАНЕНКО^{1*}, М. Д. ГОМЕЛЯ¹, Є. М. ПАНОВ², Т. А. ОВЕРЧЕНКО¹

¹ кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, УКРАЇНА

² кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, УКРАЇНА

*e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

АНОТАЦІЯ Показано, що потрапляння близько 1,7611 млн тон в рік отруйного монооксиду вуглецю в атмосферу України становить серйозну проблему, що повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв. Обґрунтовано необхідність розробки технічних рішень щодо зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів виробництва електродів, що утворюються головним чином у печах для випалювання. Визначено, що необхідними умовами для вибору каталізатора окислення монооксиду вуглецю є дешевизна, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та поліфункціональність з точки зору екологічного каталізу, забезпечуючи принципово безвідходну екологічну чисту технологію. При цьому вимогою до розміщення контейнерів з каталізатором є їх розташування безпосередньо в камерах печі для випалювання електродів, що забезпечує незначні матеріальні витрати на проведення процесу каталітичного окислення СО. Доведено, що при врахуванні адсорбційних властивостей цеолітів-клинотилітів Сокирицького родовища Закарпатської області України та можливості їх практичного застосування в промислових масштабах, використання даних природних матеріалів з метою вирішення екологічних проблем є актуальним і не викликає сумніву. В результаті проведення дослідження процесу окислення СО в створеній лабораторній установці було визначено, що для досягнення 100 %-вої конверсії монооксиду вуглецю за температури 390 °С необхідно застосовувати оксидно-мідно-марганцевий каталізатор 30:70 (30 % CuO +70 % MnO_2) на основі цеоліту. Разом з тим, більшість переваг для використання має оксидно-марганцевий каталізатор на основі цеоліту, при застосуванні якого ступінь перетворення СО складає 92,8 %. Даний висновок обґрунтовано не лише можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, навіть з відпрацьованих сорбентів очищення марганцевмісної природної води, що притаманно Україні, але і нетоксичністю у випадку захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора мають природне походження. Мікрорентгеноспектральним аналізом шліфа зразка визначено вміст основних елементів оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту. Розраховано його питому поверхню, загальний об'єм пор і розподіл пор за розміром за допомогою адсорбційних даних, отриманих низькотемпературними методами адсорбції / десорбції азоту, з використанням методів Брунера-Еммета-Теллера, Барретта-Джойнера-Халенди та теорії функціональної щільності. Шляхом якісного рентгенофазового аналізу, визначено фазовий склад зразку порошку поверхні каталізатора. Розроблено технічне рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів, яке включає розміщення контейнерів прямокутного перерізу з оксидно-марганцевим каталізатором на основі цеоліту у вогневих каналах цих печей у камерах, що підігріваються димовими газами.

Ключові слова: монооксид вуглецю; димові газу; викиди; каталізатор; окислення; конверсія; багатоканальні печі

TECHNICAL SOLUTIONS FOR REDUCING EMISSIONS OF CARBON MONOXIDE WITH FLUE GASES OF FURNACES FOR BAKING ELECTRODES

O. IVANENKO¹, N. GOMELEYA¹, Ye. PANOV², T. OVERCHENKO¹

¹ Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, UKRAINE

² Department of Chemical, Polymeric and Silicate Mechanical Engineering, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT It is shown that the entry of about 1.7611 million tons per year of toxic carbon monoxide into the atmosphere of Ukraine is a serious problem that must be addressed at the level of industrial enterprises. The necessity of developing technical solutions to reduce emissions of carbon monoxide from flue gases from the production of electrodes, which are formed mainly in kilns, is substantiated. It has been determined that the necessary conditions for choosing a catalyst for the oxidation of carbon monoxide are cheapness, availability, prevalence in Ukraine, high performance and multifunctionality in terms of environmental catalysis, providing a fundamentally waste-free environmentally friendly technology. In this case, the requirement for the placement of containers with a catalyst is their location directly in the chambers of the furnace furnaces for baking electrode blanks, which provides insignificant material costs for the catalytic oxidation of CO. It is proved that taking into account the adsorption properties of zeolites-clinoptilolites of the Sokiritsky deposit of the Transcarpathian region of Ukraine and the possibility of their practical application on an industrial scale, the use of these natural materials in order to solve environmental problems is relevant and beyond doubt. As a result of the study of the CO oxidation process in the created laboratory setup, it was determined that to achieve 100 %

conversion of carbon monoxide at a temperature of 390 °C, it is necessary to use an oxide-copper-manganese catalyst 30:70 (30 % CuO+70 % MnO₂) on based on zeolite. At the same time, most of the advantages for use have a manganese oxide catalyst based on zeolite, when using which the CO conversion is 92.8 %. This conclusion is justified not only by the possibility of obtaining a catalyst without preliminary treatment of zeolite, even from spent sorbents for purification of manganese-containing natural water, which is inherent in Ukraine, but also by non-toxicity in the case of burial or storage in landfills, since the catalyst components are of natural origin. The content of the main elements of an oxide-manganese catalyst based on zeolite was determined by X-ray microprobe analysis of the sample section. The content of the main elements of an oxide-manganese catalyst based on zeolite was determined by X-ray microprobe analysis of the sample section. Its specific surface area, total pore volume and pore size distribution were calculated using adsorption data obtained by low-temperature nitrogen adsorption / desorption methods, using Brunner-Emmett-Teller, Barrett-Joyner-Halenda, and functional density theory. The phase composition of the catalyst surface powder sample was determined by qualitative X-ray phase analysis. A technical solution has been developed to reduce emissions of carbon monoxide with flue gases of furnaces for baking electrodes, which includes the placement of rectangular containers with a manganese oxide catalyst based on zeolite in the firing channels of these furnaces in chambers heated by flue gases.

Keywords: carbon monoxide; flue gases; emissions; catalyst; oxidation; conversion; multi-chamber furnaces

Вступ

У результаті антропогенної діяльності людини в атмосферному повітрі промислово розвинених центрів щорічно концентрується 350–600 млн. т. токсичного монооксиду вуглецю, з яких 56–62 % припадає на частку автотранспорту, причому вміст монооксиду вуглецю у вихлопних газах може сягати 12 % [1]. Не дивлячись на те, що СО має високу токсичність та великі об'єми викидів в атмосферу, до останнього часу ні в нашій країні, ні за кордоном не були запроваджені ефективні методи санітарної очистки відхідних газів промислових виробництв від цього небезпечного компонента. Винятком є лише викиди автомобільних газів, очистка яких проходить за методом каталітичного окислення СО [2]. Це найбільш результативний та найдорожчий метод боротьби з монооксидом вуглецю. Проте використання обладнання з каталізатором, що містить в основному благородні метали, дуже дороге, має низьку пропускну здатність і не може задовільнити потреби великих підприємств.

В Україні викиди монооксиду вуглецю становлять близько 1,7611 млн тон в рік (2018 рік), що відповідає 45,81 % викидів забруднюючих речовин крім діоксиду вуглецю від стаціонарних джерел та автомобільного транспорту. Потрапляння значних кількостей отруйного СО в атмосферу становить серйозну проблему, котра повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв [3].

Зокрема, скупчення у місті Запоріжжі екологічно небезпечних промислових підприємств [4] з переважаючою важкою промисловістю, до переліку яких входить ПрАТ «Український графіт», призвело до утворення території значного техногенного впливу, навантаження якого на довкілля України за рахунок монооксиду вуглецю становить близько 7 %. Якщо врахувати, що у викидах ПрАТ «Український графіт» присутній монооксид вуглецю у кількості 41,97 % [5], в цілях підвищення екологічної безпеки підприємства та України в цілому, необхідно розробляти заходи зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів, що утворюються головним чином у печах для випалювання виробництва електродів.

Серед запропонованих кроків по знешкодженню СО при випалюванні електродних заготовок шляхом каталітичного окислення пропонується використання інтерметалідів NiAl, NiAl₃, Ni₂Al₃ в каталітичних реакторах [6]. Проте впровадження даного технічного рішення на підприємстві обмежено або взагалі неможливо внаслідок значних капітальних витрат на модернізацію виробництва. Крім того, необхідними умовами для вибору каталізатора є дешевизна, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та поліфункціональність з точки зору екологічного каталізу, забезпечуючи принципово безвідходну екологічну чисту технологію. При цьому повинно забезпечуватися застосування каталізатора без суттєвого переоснащення виробництва.

Використання цеолітів в каталізі відомо давно завдяки гарній комбінації структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей поєднання з оксидами металів, що вільно вбудовуються в середину їх пор [7]. Модифікований оксидами перехідних металів, зокрема, MnO₂, цеоліт-клинотилоліт викликає значний інтерес з точки зору сорбційно-каталітичних процесів в водному середовищі [8]. Крім того, в роботах [9, 10] показана можливість застосування MnO₂ в якості каталізатора для окислення СО. Також відомо, що широке застосування при окисленні СО знайшли гокаліти складу 60 % MnO₂, 40 % CuO та 70% MnO₂, 30% CuO [11].

Щодо вибору матеріалу каталізатора з врахуванням дешевизни та розповсюдженості, то Сокирицьке родовище природних цеолітів в Закарпатській області України є одним із найбільших в світі, балансові запаси якого розвідані і затверджені в кількості 126,1 млн. т. на площі 161 га. Щодо використання природних цеолітів Сокирицького родовища для окислення монооксиду вуглецю, то авторами пропонується використовувати висококаталітичний Pd-Cu-каталізатор, нанесений на кислототермально модифікований клинотилоліт [12]. В інших працях акцентується увага на модифікацію клинотилоліту Сокирицького родовища оксидом марганцю (IV) шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в матриці клинотилоліту та подальшого його окислення перманганат-іоном [8]. Враховуючи

зацікавленість світової науки адсорбційними властивостями клиноптилолітів Сокирницького родовища та можливості їх практичного застосування у промислових масштабах, використання даних природних матеріалів з метою вирішення екологічних проблем є актуальним і не викликає сумніву.

Мета роботи

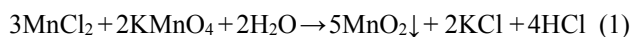
Метою роботи є розробка технічних рішень зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів печей випалювання електродів, які будуть базуватись на використанні оксидно-мідно-марганцевих та оксидно-марганцевих каталізаторів на основі цеоліту. При цьому вимогою до розміщення контейнерів з каталізатором є їх розташування безпосередньо в камерах печі для випалювання електродів, що забезпечує незначні матеріальні витрати для проведення процесу каталітичного окислення СО.

Виклад основного матеріалу

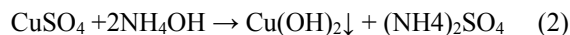
В дослідженнях процесу окислення СО використовувалась партія цеолітової породи Сокирницького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3-5-8 мм марки ПЦО типу А з виходом цільової фракції 85 % згідно технічних умов ТУ У 19.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту. Сокирницьке родовище». За даними підприємства досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітизованих туфів клиноптилолітового типу з вмістом клиноптилоліту в породі близько 83 %. Можуть бути присутні домішки у вигляді монтморилоніту, польового шпату, кварцу, опалу, вулканічного скла. Хімічний склад цеолітової породи (мас. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 3,03; P_2O_5 – 0,014; Cu – 0,02; F – 0,025; Pb – 0,002; As – 0,0015. Щільність складає 2,37 кг/м^3 , ємність катіонного обміну – 1,5 мг-екв/г, термічна стійкість – до 700 °С, механічна міцність на стискання – до 150 кг/см^2 , механічна міцність на стирання – не більше 4%, механічна міцність на подрібнення – не більше 0,5%, сумарна питома активність природних радіонуклідів – 144,5 Бк/кг.

Для отримання оксидно-мідно-марганцевого та оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту його просушені наважки масою 150 г приводили в контакт в статичному режимі з робочими модельними розчинами солей Mn^{2+} , Mn^{6+} , Cu^{2+} об'ємом 150 см^3 за наступними методиками.

При отриманні оксидно-мідно-марганцевого каталізатора 30:70 (30 % CuO +70 % MnO_2) наважку цеоліту обробляли 0,333М розчином MnCl_2 протягом 1 год, після чого осаджували MnO_2 шляхом додавання 0,221М розчину KMnO_4 за реакцією:



та витримували протягом 24 годин. Після цього модифікований оксидом марганцю цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та обробляли 0,094М розчином CuSO_4 протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 25 % розчином NH_4OH за реакцією:



та витримували протягом 24 годин. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

При отриманні оксидно-мідно-марганцевого каталізатора 40:60 (40 % CuO +60 % MnO_2) відповідно реакцій (1), (2) використовували розчини 0,285М MnCl_2 , 0,190М KMnO_4 , 0,125М CuSO_4 . Для отримання оксидно-марганцевого каталізатора відповідно реакції (1) використовували 0,475М розчин MnCl_2 та 0,316М розчин KMnO_4 .

Дослідження процесу окислення СО відбувалось в установці (рис. 1), що включає термокамеру 4, що складається з металеві трубки з нержавіючої сталі 6 та керамічної трубки 7 з нагрівачим елементом 3, в якій за допомогою термопар 5 та регулятора температури 8 підтримується за допомогою елемента 3 задана температура. Зразок каталізатора з розміром зерна 3-5-8 мм в циліндричному контейнері 2 поміщали в металеву трубку 6. Контейнер з каталізатором вставляли в трубку 6 таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1–5 $\text{дм}^3/\text{хв}$ за допомогою газових витратомірів 9. В процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. За необхідності в якості інертного газу використовували азот. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора 1 з точністю ± 20 ppm або ± 5 % значень вимірювання. Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці при 450 °С на протязі 2 годин. Перед та після нагрівання і охолодження визначали втрату маси каталізатора. Каталітичну очистку газової суміші від СО досліджували в інтервалі 200-400 °С. Мольна частка монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор дорівнювала 1,1.

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували відповідно до формули:

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{поч}} - C_{\text{CO}}^{\text{кін}}}{C_{\text{CO}}^{\text{поч}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де $C_{\text{CO}}^{\text{поч}}$ – мольна частка СО на вході в реактор, $C_{\text{CO}}^{\text{кін}}$ – мольна частка СО на виході з реактору.

Вміст основних елементів зразку каталізатора на основі цеоліту Сокирницького родовища

визначався мікрорентгеноспектральним аналізом шліфа зразка, виконаного при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням обладнання PEM-1061.

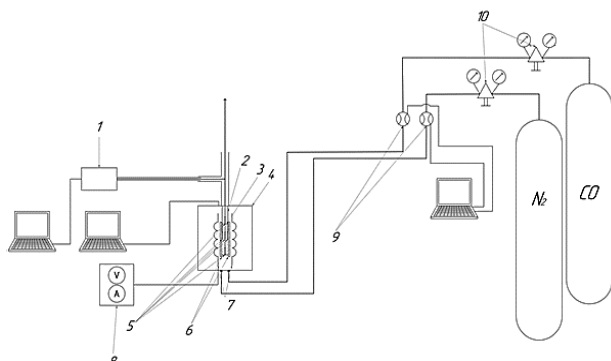


Рис. 1 – Схема лабораторної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю: 1 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 2 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 3 – нагрівачий елемент; 4 – термокамера; 5 – термопари; 6 – трубка із нержавіючої сталі; 7 – керамічна трубка; 8 – регулятор температури; 9 – газові витратоміри; 10 – редуктори

Структурні параметри зразків каталізаторів визначалися низькотемпературними методами адсорбції / десорбції азоту. Для цього зразки подрібнювали до отримання зерна діаметром 0,5–1 мм, промивали дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі на повітрі (25 °С, відносна вологість повітря 45 %). Підготовку зразків здійснювали шляхом їх дегазації азотом при температурі 150 °С протягом 6 год. Питома поверхня, загальний об'єм пор і розподіл пор за розміром були розраховані за допомогою адсорбційних даних, отриманих за допомогою аналізатора сорбції газу Nova Quntachrome 4200e при температурі (-196) °С. Використовуючи метод Брунера-Еммета-Теллера (ВЕТ), була розрахована питома поверхня. Загальний об'єм пор оцінювали шляхом перетворення об'єму азоту, адсорбованого при $p/p_0 \approx 0.98$, до об'єму рідкого адсорбату. Розподіл пор за розмірами обчислювали за допомогою методу Барретта-Джойнера-Халенди (ВНН) та теорії функціональної щільності (ДФТ), використовуючи при розрахунках електронну щільність каркасного кисню.

Фазовий склад зразку порошку поверхні каталізатора, просушеного на повітрі до постійної маси, визначався шляхом якісного рентгенофазового аналізу, проведеного на дифрактометрі Ultima IV.

Обговорення результатів

Втрата маси каталізаторів під час термообробки складала 8–10 %, що не суперечить

даним про вміст води в цеоліті Сокирницького родовища [13].

Дослідження процесу окислення CO в газовій суміші в порожньому реакторі показало, що в усьому інтервалі температур (200–400 °С) ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0. Як видно з температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю на отриманих каталізаторах (рис. 2), 100 %-ва конверсія CO досягається за температури 390 °С у разі використання окисно-мідно-марганцевого каталізатора 30:70. Для окисно-марганцевого та окисно-мідно-марганцевого 40:60 каталізаторів ступінь перетворення CO складає відповідно 92,8 та 85,3 %.

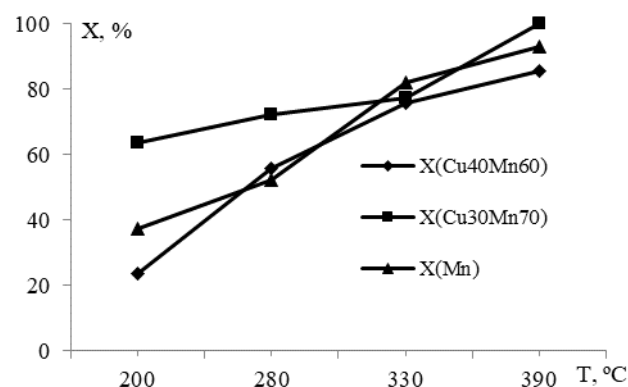


Рис. 2 – Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю X при використанні каталізаторів на основі цеоліту: Cu40Mn60 – окисно-мідно-марганцевий 40:60, Cu30Mn70 – окисно-мідно-марганцевий 30:70, Mn – окисно-марганцевий

Аналізуючи отримані дані з точки зору вибору каталізатора за умови високої ефективності окислення монооксиду вуглецю відхідних газів печей для випалювання та поліфункціональності при використанні в області екологічного каталізу, більшість переваг для застосування серед отриманих каталізаторів має окисно-марганцевий каталізатор на основі цеоліту. Даний висновок можна обґрунтувати не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, навіть з відпрацьованих сорбентів очищення марганцевмісної природної води [14], що притаманна Україні, але і нетоксичністю у випадку захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора мають природне походження.

Після вибору окисно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту для окислення монооксиду вуглецю був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз шліфа зразка без термообробки. За отриманими даними масове співвідношення Si/Al на шліфі зразка складає 27,72 (мас. %) / 5,84 (мас. %) = 4,74, що добре співвідноситься з даними [13,15] та відповідає співвідношенню Si/Al для клиноптилоліту. Очевидна

присутність марганцю в кількості 0,31 мас. % говорить про його наявність у матеріалі цеоліту.

За результатами BET після модифікації цеоліту MnO_2 відбувається зменшення питомої поверхні цеоліту з 218,752 до 210,345 m^2/g та загального об'єму пор з 0,227 до 0,198 cm^3/g , що можна пояснити утворенням на поверхні цеоліту гідратованого MnO_2 . Крім того, надходження іонів калію з перманганату калію, що використовувався для отримання оксидно-марганцевого каталізатора, в канали цеоліту внаслідок їх високої селективності та значних розмірів також призводить до зменшення питомої поверхні та загального об'єму пор. Після термообробки (450 °C протягом 2 годин) також відбувається зменшення питомої поверхні модифікованого MnO_2 цеоліту майже в 3 рази до 71,823 m^2/g та загального об'єму пор приблизно в 2,6 рази до 0,077 cm^3/g через видалення каркасоутворюючих молекул води та відповідне схлопування цеолітних каналів. Внаслідок незворотної кристалічної деструкції відповідно значна частина внутрішньої поверхні клиноптилоліту стає недоступною для адсорбції молекул азоту [16]. Також через втрату води гідратованим MnO_2 відбувається його фазовий перехід, та, відповідно, укрупнення мікрокристалічної структури цеоліту.

Відносно розподілу пор за розмірами, то для зразків модифікованого MnO_2 цеоліту без термообробки, модифікованого MnO_2 цеоліту після термообробки та цеоліту без термообробки середній радіус пор, обчислений за методом ВЛН, складає відповідно 1,538, 1,524 та 1,530 нм. Визначений за методом DFT радіус пор у всіх зразках становить 1,585 нм. Аналізуючи отримані дані можна сказати, що вибрані методи і моделі розрахунку дають дещо завищені приблизно в 3 рази результати порівняно з відомими підтвердженими розмірами каналів клиноптилоліту [17] через особливості геометрії перетинів двовимірної системи цеолітних каналів і специфіки будови молекул азоту.

За допомогою якісного рентгенофазового аналізу поверхні зразків каталізатора визначено фази октаедричних молекулярних сит, які складаються з піролюзиту кількістю 6 %, рамселліту – 51 %, ахтенскіту – 43 % (рис. 3, табл. 1). Використання в якості каталізатора діоксиду марганцю з структурами піролюзиту, рамселліту та ахтенскіту обумовлені тим, що це хімічно чисті та однорідні модифікації MnO_2 . Хімічна чистота обумовлена їх структурою, що в своїй основі складається з рутилоподібних ланцюгів MnO_6 -октаєдрів, кожен з яких має по два ребра, спільних із сусідніми октаєдрами. До того ж, в піролюзиті ланцюги одинарні, а у рамселліті та ахтенскіті – подвоені, тому містять тільки катіони Mn^{4+} . Даний факт є підтвердженням стійкості каталізатора до отруєння, оскільки його ефективність обумовлена каталітичною дією Mn^{4+} відповідно до реакцій:

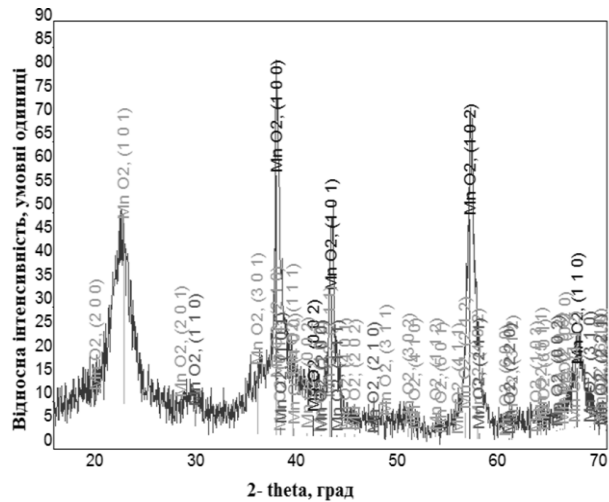
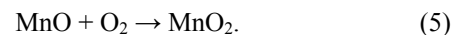
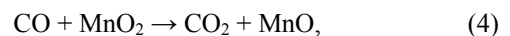


Рис. 3 – Результати рентгенофазового аналізу зразка порошку поверхні MnO_2 -каталізатора

Таблиця 1 – Фази MnO_2 у відповідності з 2-theta

| № | 2-theta, град. | Фази MnO_2 |
|---|----------------|---|
| 1 | 18,4727 | Рамселліт γ - MnO_2 (2,0,0) |
| 2 | 21,73(9) | Рамселліт γ - MnO_2 (1,0,1) |
| 3 | 37,21(4) | Ахтенскіт ϵ - MnO_2 (1,0,0), рамселліт γ - MnO_2 (2,1,0), піролюзит β - MnO_2 (1,0,1) |
| 4 | 42,57(6) | Ахтенскіт ϵ - MnO_2 (1,0,1), рамселліт γ - MnO_2 (2,1,1), піролюзит β - MnO_2 (1,1,1) |
| 5 | 56,33(4) | Ахтенскіт ϵ - MnO_2 (1,0,2), рамселліт γ - MnO_2 (2,1,2), піролюзит β - MnO_2 (2,1,1) |
| 6 | 67,29(8) | Ахтенскіт ϵ - MnO_2 (1,1,0), рамселліт γ - MnO_2 (4,1,2), піролюзит β - MnO_2 (3,1,0) |



Як видно з рис. 4, технічним рішенням проблеми очистки димових газів багатокамерних печей [19] для випалювання електродних заготовок від монооксиду вуглецю може бути розміщення у вогневих каналах 5 цих печей контейнерів з каталізатором у камерах, що підігріваються димовими газами. Контейнери повинні бути прямокутного перерізу, щоб унеможливити проходження газової суміші повз каталізатор.

Враховуючи результати досліджень газовиділення в печах випалювання ПрАТ «Український графіт», максимальне підвищення концентрації монооксиду вуглецю в димових газах зростає за температури 300–400 °C, тож контейнери слід розміщувати у вогневих каналах камер з відповідною температурою [18].

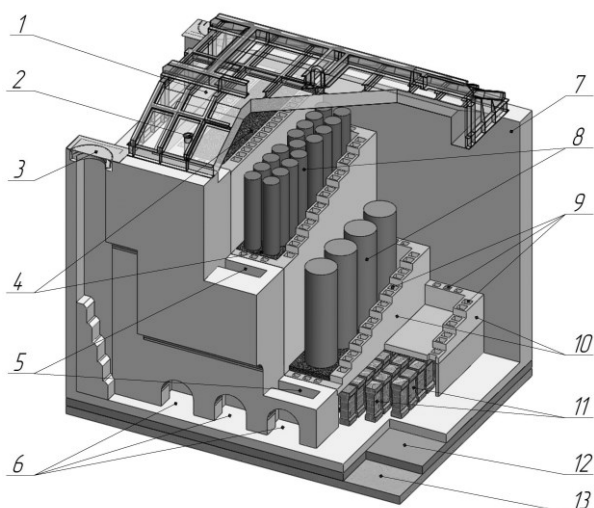


Рис. 4 – Камера печі випалу: 1 – склепіння; 2 – місця встановлення пальників; 3 – канал для відводу димових газів; 4 – пересипка; 5 – вогневі канали; 6 – вікна входу димових газів із передньої камери; 7 – вогнетривка футерівка камери; 8 – вуглеграфітові заготовки; 9 – муфельні канали; 10 – касети; 11 – стовпчики подири касети; 12 – цегляна кладка; 13 – бетон

Висновки

У результаті проведених досліджень було розроблено конструктивне технічне рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів, яке включає розміщення контейнерів прямокутного перерізу з окисно-марганцевим каталізатором на основі цеоліту у вогневих каналах цих печей у камерах, що підігріваються димовими газами. Дане рішення було прийнято за умови високої ефективності окислення монооксиду вуглецю відхідних газів печей для випалювання та поліфункціональності при використанні в області екологічного каталізу. При цьому впровадження такого технічного рішення вимагає незначних в порівнянні з встановленням каталітичних реакторів матеріальних витрат на проведення процесу каталітичного окислення СО.

Список літератури

1. Курсов С. В. Монооксид углерода: физиологическое значение и токсикология. *Медицина неотложных состояний*. 2015. № 6 (69). С. 9–16.
2. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*. 2019. P. 97. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118838.
3. Статистичний збірник «Довкілля України за 2018 рік». *Державна служба статистики України*. Київ, 214 с.

4. Ivanenko O. Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix. *ScienceRise*. 2020. № 2. P. 26–38. doi: 10.21303/2313-8416.2020.001340
5. Екологічний паспорт Запорізької області за 2018 р. *Офіційний портал Міністерства енергетики та захисту довкілля України*. 173 с. URL: <https://menr.gov.ua/news/33529.html> (дата звернення: 30.07.2020).
6. Belokon K. V., Belokon Y. A., Kozhemyakin G. B., Matukhno E. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2016. 3. P. 87–94.
7. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers. 2012. 705 p.
8. Кораблев В. В., Чечевичкин А. В., Боричева И. К., Самонин В. В. Структура и морфологические свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2017. № 10 (1). С. 100–111. doi: 10.18721/JPM.10110.
9. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. № 2/6 (98). P. 43–50. doi: 10.15587/1729-4061.2019.162474.
10. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. № 55(16). P. 4443–4450. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04985.
11. Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers. 1983. № 15. 878 p.
12. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylechko V. O., Volkova V. Ya., Gryshchouk G. V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)–Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of metals and alloys*. 2011. 4 (3–4). P. 213–218.
13. Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит–клиноптилолит Сокирицького месторождения (Закарпатье, Украина). *Mineralogical Journal*. 2010. № 32 (4). P. 12–22.
14. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Akseenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. № 18 (4). P. 1438–1440.
15. Мальований М. С., Ярема О. Р., Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому адсорбцією на природних цеолітах. *Вісник КНУТД*. 2010. № 6. С. 81–85.
16. Doebelin N., Armbruster T. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. № 61. P. 85–103.
17. Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite. *The American mineralogist*. 1968. № 53. P. 1120–1138.

18. Карвацкий А. Я., Лелека С. В., Пулинец И. В., Лазарев Т. В. Совершенствование регламентов обжига с учетом динамики газовыделения обжигаемых заготовок. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 6/5 (54). С. 42–45.
19. Riedhammer. Ring Pit Furnaces for Baking of high quality Anodes – an Overview, 15. URL: http://www.riedhammer.de/system/00/01/42/14219/633776329561250000_1.pdf (дата звернення: 30.07.2020).
- References (transliterated)**
1. Kursov S. V. Monooxid ugleroda: fiziologicheskoe znachenie i toksikologiya [Carbon monoxide: physiological significance and toxicology]. *Medicina neotlozhny`kh sostoyanij [Emergency medicine]*, 2015, 6, no. 69, pp. 9–16.
2. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 97 p. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118838.
3. Statistical Yearbook «Environment Of Ukraine 2018» [Statistical collection "Environment of Ukraine for 2018"]. *State Statistics Service of Ukraine*. Kyiv, 2019, 214 p.
4. Ivanenko O. Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix. *ScienceRise*, 2020, no. 2, pp. 26–38, doi: 10.21303/2313-8416.2020.001340.
5. Environmental passport of Zaporizhzhia region for 2018 [Ecological passport of Zaporizhzhia region for 2018]. *Official portal of the Ministry of Energy and Environmental Protection of Ukraine*, 2019, 173 p. Available at: <https://menr.gov.ua/news/33529.html> (accessed 30.07.2020).
6. Belokon K. V., Belokon Y. A., Kozhemyakin G. B., Matukhno E. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2016, no. 3, pp. 87–94.
7. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers, 2012, 705 p.
8. Korablev V. V., Chechevichkin A. V., Boricheva I. B., Samonin V. V. The structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide [Struktura i morfologicheskie svoystva klinoptilolita, modifizirovannogo dioksidom margancza]. *SPbPU Journal – Physics and Mathematics*, 2017, no. 10(1), pp. 100–111, doi: 10.18721/JPM.10110
9. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019, no. 2/6 (98), pp. 43–50, doi: 10.15587/1729-4061.2019.162474.
10. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, no. 55 (16), pp. 4443–4450, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04985.
11. Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers, 1983, no. 15, 878 p.
12. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylechko V. O., Volkova V. Ya., Gryshchouk G. V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolite and the catalytic activity of surface Cu(II)–Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of metals and alloys*, 2011, no. 4 (3–4), pp. 213–218.
13. Grechanovskaya E. E. Metrika elementarnoy yacheyki i Si/Al-otnosheniye v tseolitakh ryada geylandit — klinoptilolit Sokirmitzskogo mestorozhdeniya (Zakarpatt'e, Ukraina) [Unit cell metric and Si / Al-ratio in zeolites of the heulandite – clinoptilolite series of the Sokirnytsya deposit (Transcarpathia, Ukraine)]. *Mineralogical Journal*, 2010, no. 32(4), pp. 12–22.
14. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Akseenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, no 18 (4), pp. 1438–1440.
15. Malovanyy M., Yarema O., Sakalova G., Vasylynych T. Leather wastewater treatment from chromium ions by adsorption on natural zeolites. *Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design*, 2010, no 6, pp. 81–85.
16. Doebelin N., Armbruster T. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, no. 61, pp. 85–103.
17. Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite. *The American mineralogist*, 1968, no. 53, pp. 1120–1138.
18. Karvackii A. Ya., Leleka S. V., Pulinec I. V., Lazarev T. V. Sovershenstvovanie reglamentov obzhiga s uchetom dinamiki gazovy`deleniya obzhigaemy`kh zagotovok [Development of burning regulations take into account the dynamics of gas emission of burning blanks]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2011, no. 6/5 (54), pp. 42–45.
19. Riedhammer. Ring Pit Furnaces for Baking of high quality Anodes – an Overview, 15. Available at: http://www.riedhammer.de/system/00/01/42/14219/633776329561250000_1.pdf (accessed 30.07.2020).

Відомості про авторів (About authors)

Іваненко Олена Іванівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0001-6838-5400; e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

Олена Іваненко – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-6838-5400; e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

Гомеля Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0003-1165-7545; e-mail: m.gomelya@kpi.ua

Nikolai Gomelya – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-1165-7545; e-mail: m.gomelya@kpi.ua

Панов Євген Миколайович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-4885-2777; e-mail: panov@rst.kpi.ua

Yevgen Panov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of Chemical, Polymeric and Silicate Mechanical Engineering, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-4885-2777; e-mail: panov@rst.kpi.ua

Оверченко Тетяна Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», старший викладач кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-5883-6228; e-mail: overchenko.tanya@gmail.com

Tetyana Overchenko – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Lecturer, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5883-6228; e-mail: overchenko.tanya@gmail.com

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М., Оверченко Т. А. Технічні рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 3 (5). С. 45-52. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07.

Please cite this article as:

Ivanenko O., Gomelya N., Panov Ye., Overchenko T. Technical solutions for reducing emissions of carbon monoxide with flue gases of furnaces for baking electrodes. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 3 (5), pp. 45-52, doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Иваненко Е. И., Гомеля Н. Д., Панов Е. Н., Оверченко Т. А. Технические решения по снижению выбросов монооксида углерода с дымовыми газами печей для обжига электродов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 3 (5). С. 45-52. doi:10.20998/2413-4295.2020.01.07.

АННОТАЦІЯ Показано, що попадання около 1,7611 млн тонн в год ядовитого монооксида углерода в атмосферу України представляє серйозну проблему, которая должна решаться на уровне промышленных предприятий. Обоснована необхідність розробки технічних рішень по зниженню викидів монооксида углерода димових газів виробництва електродів, образуються главным образом в печах для обжига. Определено, что необходимыми условиями для выбора катализатора окисления монооксида углерода является дешевизна, доступность, распространенность в Украине, высокие эксплуатационные характеристики и полифункциональность с точки зрения экологического катализа, обеспечивая принципиально безотходную экологически чистую технологию. При этом требованием к размещению контейнеров с катализатором является их расположение непосредственно в камерах печи для обжига электродов, что обеспечивает незначительные материальные затраты на проведение процесса каталитического окисления СО. Доказано, что, учитывая адсорбционные свойства цеолитов-клиноптилолитов Сокирницкого месторождения Закарпатской области Украины и возможность их практического применения в промышленных масштабах, использование данных природных материалов с целью решения экологических проблем является актуальным и не вызывает сомнения. В результате проведения исследования процесса окисления СО в созданной лабораторной установке было определено, что для достижения 100% -ной конверсии монооксида углерода при температуре 390 °С необходимо применять оксидно-марганцевый катализатор 30:70 (30 % SiO+70 % MnO₂) на основе цеолита. Вместе с тем, большинство преимуществ для использования имеет оксидно-марганцевый катализатор на основе цеолита, при применении которого степень превращения СО составляет 92,8 %. Данный вывод обоснован не только возможностью получения катализатора без предварительной обработки цеолита, даже из отработанных сорбентов очистки марганецсодержащей природной воды, которая присуща Украине, но и не токсичностью в случае захоронения или хранения на свалках, так как компоненты катализатора имеют природное происхождение. Определено содержание основных элементов оксидно-марганцевого катализатора на основе цеолита микрорентгеноспектральным анализом шлифа образца. Рассчитано его удельную поверхность, общий объем пор и распределение пор по размеру с помощью адсорбционных данных, полученных низкотемпературными методами адсорбции / десорбции азота, с использованием методов Бруннера-Эммета-Теллера, Барретта-Джойнера-Халенды и теории функциональной плотности. Путем качественного рентгенофазового анализа определены фазовый состав образца порошка поверхности катализатора. Разработано техническое решение по снижению выбросов монооксида углерода с дымовыми газами печей для обжига электродов, которое включает размещение контейнеров прямоугольного сечения с оксидно-марганцевым катализатором на основе цеолита в огневых каналах этих печей в камерах, подогреваемых дымовыми газами.

Ключевые слова: монооксид углерода; дымовые газы; выбросы; катализатор; окисление; конверсия; многокамерные печи

Надійшла (received) 01.09.2020