

УДК 504.064.45

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37>

ЗАСТОСУВАННЯ ФЕРИТНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТОКСИЧНИХ ГАЗОВИХ ВІДХОДІВ

Іваненко О.І., Довголап С.Д.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ
olenka.vasaynovich@gmail.com, s.dovholap@gmail.com

У даній роботі був проведений розрахунок каталітичного реактора для окислення CO, та дослідження ефективності каталізаторів, що були розроблені для реальних витрат димових газів ПрАТ «Український графіт» з температурою від 270 до 390 °С, що виходять з камери печі випалювання Рідгамера «першого вогню», яка підігрівается димовими газами. Для дослідження процесу окислення CO використовувалась партія цеолітової породи виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3–5–8 мм. За даними підприємства, досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітованих туфів кліноптилолітового типу з вмістом кліноптилоліту $(\text{Na,K})_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ в породі близько 77%. За основний каталізатор було взято хром-феритний каталізатор. Для розрахунку каталітичного окислення CO використовувалась технологічна схема, представлена на рис. 1. На основі технологічної схеми що зображена на рис.1 була розроблена та змонтована експериментальна установка. Дослідження процесу окислення проводилися при порівнянні ряду перспективних каталізаторів в реакторі при робочій температурі (200–400 °С), слід зазначити, що при відсутності каталізатору в реакторі перетворення монооксиду вуглецю дорівнювала 0.

В експериментальній частині хром-феритного каталізатору, віддалася перевага за рахунок його доступності у вигляді побічного продукту при очищенні стічних вод гальванічного виробництва.

Оптимальний діапазон для хром-феритного каталізатору є температурний режим в діапазоні температур з 325 °С до 390 °С, а ефективність даного каталізатору становить 82,4%, що є відмінним результатом порівняно із більш дорогими аналогами на основі коштовних металів, які використовувалися раніше. Також слід відзначити простоту утилізацію даного каталізатору після використання на виробництві, бо даний каталізатор характеризується інертністю та стійкістю у довкіллі. *Ключові слова:* каталітичний реактор, димові гази, монооксид вуглецю, ферит, діоксид вуглецю, каталізатор, хром-ферит, окислення.

Application of ferritic method for disposal of toxic gas wastes. Ivanenko O., Dovholap S.

In this work, a catalytic reactor for CO oxidation was calculated and the efficiency of catalysts developed for real flue gas flow rates of PJSC “Ukrainian Graphite” with a temperature of 270 to 390 °C, which exit the chamber of the Riegamer “first fire” roasting furnace, which is heated by flue gases, was studied. To study the process of CO oxidation, a batch of zeolite rock produced by Zakarpattia Zeolite Plant LLC (3–5–8 mm in size) was used. According to the company, the studied batch of zeolite is made from zeolitized tuffs of the clinoptilolite type with a content of clinoptilolite $(\text{Na,K})_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ in the rock of about 77%. The main catalyst was a chromium-ferrite catalyst. To calculate the catalytic oxidation of CO, we used the technological scheme shown in Fig. 1. Based on the flow diagram shown in Fig. 1, an experimental setup was designed and assembled. The oxidation process was studied by comparing a number of promising catalysts in a reactor at an operating temperature (200–400 °C), it should be noted that in the absence of a catalyst in the reactor, the conversion of carbon monoxide was 0.

In the experimental part, the chromium-ferrite catalyst was preferred due to its availability as a by-product in the treatment of wastewater from electroplating.

The optimum range for the chromium-ferrite catalyst is the temperature range from 325 °C to 390 °C, and the efficiency of this catalyst is 82.4%, which is an excellent result compared to more expensive analogues based on precious metals that were used earlier. It should also be noted that this catalyst is easy to dispose of after use in production, since this catalyst is characterized by inertness and stability in the environment. *Key words:* catalytic reactor, flue gases, carbon monoxide, ferrite, carbon dioxide, catalyst, chromium-ferrite, oxidation.

Постановка проблеми. Екологічні проблеми пов'язані із викидами в атмосферу шкідливих газів від промислових виробництв є актуальними уже декілька десятиліть. Найбільш небезпечним для навколишнього середовища та для здоров'я людини є монооксид вуглецю. Для здоров'я людини CO небезпечний тим, що може призвести до гіпоксії та задухи а також може спричинити раптову смерть, а летальність для людини від CO становить 17,5%, що є найбільшою часткою смертей від інтоксикації газами в світі.

Актуальність роботи. Дослідження по утилізації та знешкодження CO за допомогою феритного

методу з використанням каталізаторів, дає можливість зниження концентрації CO у викидах або можливе його перетворення в менш токсичний продукт-діоксид вуглецю.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз науково технічної літератури показав, що в на даний час для вирішення даної проблеми використовується два методи, що базуються на фізико-хімічних методах вилучення або на термічному або каталітичному методі окислення. Фізико-хімічний метод та термоокислення характеризуються високим споживання ресурсів та великих капітальних вкладень при цьому

дані методи не гарантують повне вилучення СО з газів. Виходячи з даних зазначених вище найбільш актуальним є термокаталітичний метод окислення монооксиду вуглецю на гетерогенних каталізаторах.

Новизна. На даний час технологія каталітичного окислення СО достатньо освоєна та використовується лише в сфері автотранспорту. Слід відзначити що до процесу каталітичного окислення ставиться ряд жорстких вимог як до самого процесу так і до каталізаторів. Відомо що існуючі каталізатори які мають в свою складі дорожочінні матеріали, такі як Pt, Pd, Sm, потребують заміни на більш дешеві та простіші у своєму використанні, але показник ефективності не повинен бути менший ніж в існуючих каталізаторів.

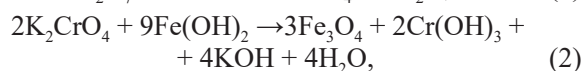
Методологічне або загальнонаукове значення.

В сучасних публікаціях багато робіт присвячених на вивчення механізму та кінетики процесів каталітичного окислення СО в різних температурних умовах, але недостатньо інформації та результатів моделювання процесу окислення в умовах окислення в реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Задачею даної праці є побудова моделі окислення СО в трубчастому реакторі на композиційному хром-феритовому каталізаторі з наступним визначенням параметрів обладнання для опалювання залишкових газів промислових печей опалювання.

Виклад основного матеріалу. У експериментальному процесі каталітичного окислення СО був використаний цеоліт для будівельних матеріалів Сокирницького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3-5-8 мм. За даними підприємства, досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітизованих туфів кліноптилолітового типу з вмістом кліноптилоліту $(\text{Na,K})_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [2] в породі близько 77%.

За основний каталізатор було взято хром-феритний каталізатор. Отримання хром-феритного каталізатору ($\text{Cr}^{6+}:\text{Fe}^{2+}=1:15$) на основі цеоліту [3]

Наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів 0,028М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та 0,332М FeSO_4 протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад фериту хрому 25% розчином NH_4OH за реакціями:



та витримували протягом 24 годин. Після цього цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси. [1]

Розрахунок каталітичного окислення СО виконувався для реальних витрат димових газів ПрАТ «Український графіт» з даною характеристикою:

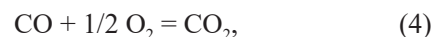
- $V=18500 \text{ м}^3/\text{год}$
- Температура 270–390 °С
- $[\text{CO}] = 0,13\%$
- $[\text{O}_2] = 14,4\%$
- $[\text{CO}_2] = 3,71\%$
- $[\text{N}_2] = 81,76\%$

Залишковий вміст СО у викиді має бути менш $250 \text{ мг}/\text{м}^3 = 0,02\% \text{ об.}$ Таким чином, ступінь окислення СО повинно складати:

$$X = (0,13 - 0,02) / 0,13 = 85\%. \quad (3)$$

Для розрахунку каталітичного окислення СО використовувалась технологічна схема, представлена на рис. 1.

Відомо, що реакція окислення монооксиду вуглецю є екзотермічною ($\Delta H^\circ_{298} = -282,6 \text{ кДж}/\text{моль}$) і є незворотною до 1500 К ($\Delta G^\circ_{298} = -256,7 \text{ кДж}/\text{моль}$; $\Delta S^\circ_{298} = -86,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$) реакція за якою протікає окислення:



На основі технологічної схеми що зображена на рис. 1 була розроблена та змонтована експериментальна установка. Розроблена установка (рис. 2) включає в себе термокамеру (8), що складається з металевої трубки з нержавіючої сталі (9) та керамічної трубки (10) з нагрівальним елементом (11),

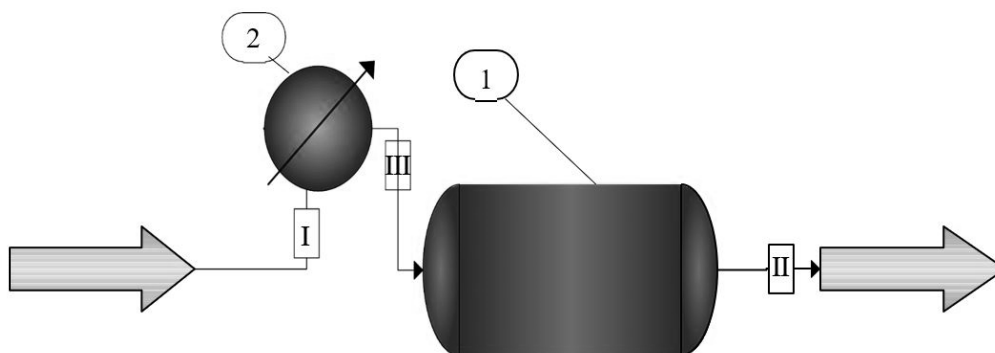


Рис. 1. Технологічна схема каталітичного окислення

Опис схеми: Обладнання: 1 – кінетичний реактор; 2 – теплообмінник

Процеси: I – склад газу при нормальних умовах до подачі в кінетичний реактор;

II – склад газу після каталізатора; III – склад газу на виході з теплообмінника при температурі 350 °С

в якій за допомогою термопар (12) та термореле (14) підтримується за допомогою елемента (11) задана температура. Зразок каталізатора у циліндричному контейнері (13) поміщали в металеву трубку (9) таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1–5 дм³/хв. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора (2). Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці за температури 450 °С протягом 2 годин. Перед та після нагрівання і охолодження визначали втрату маси каталізатора. Каталітичну очистку газової суміші від СО досліджували в інтервалі 200–400 °С. Концентрація монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор дорівнювала 1,1 об.%. [1]

Формула для розрахунку ступеню окислення монооксиду вуглецю:

$$X_{CO} = \frac{C_{CO}^{in} - C_{CO}^{out}}{C_{CO}^{in}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

де C_{CO}^{in} – мольна частка СО на вході в реактор, C_{CO}^{out} – мольна частка СО на виході з реактору.

Дослідження процесу окислення проводилися при порівнянні ряду перспективних каталізаторів в реакторі при робочій температурі (200–400 °С), слід зазначити, що при відсутності каталізатору

в реакторі перетворення монооксиду вуглецю дорівнювала 0.

В експериментальній частині крім хром -феритного каталізатору якому віддалася перевага за рахунок його доступності у вигляді побічного продукту при очищенні стічних вод гальванічного виробництва, досліджувалися наступні види каталізаторів:

- оксидно-марганцевий;
- оксидно-хромовий;
- оксидно-мідно-марганцевий (30% CuO + 70% MnO₂);
- оксидно-мідно-марганцевий (40% CuO + 60% MnO₂);
- мідь-феритний;
- феритний.

З наведених на рис. 3. температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю на досліджених каталізаторах видно, при досягненні температури у реакторі до рівня 390°С досягається 100%-ва конверсія монооксиду вуглецю у разі використання каталізатора Gr70. Наступним по ефективності є оксидно-марганцевого каталізатора ступінь конверсії СО сягає 93,8%. Схожі результати перетворення монооксиду вуглецю показали каталізатори Gr60 та хром-феритному каталізатор ефективність яких становить 85,3% та 82,4%. Мідь-феритний, феритний та оксидно-хромовий каталізатора показали наступні результати відповідно 41,2%, 48,5% та 55,9% окислення СО за температури 390 °С.

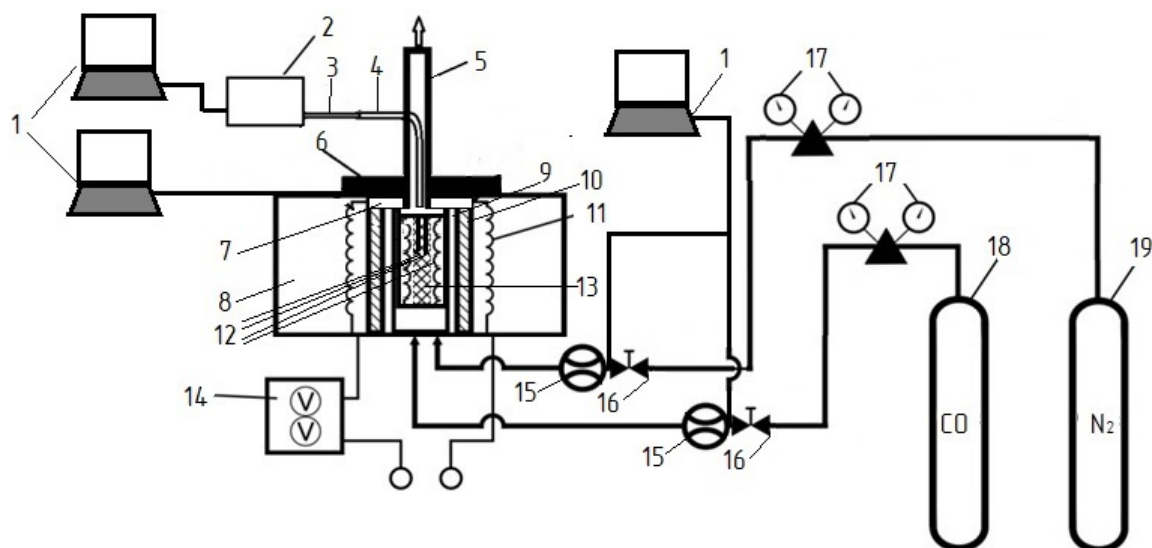


Рис. 2. Схема лабораторної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю

Опис схеми: 1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 3 – газівідбірник газоаналізатора; 4 – трубка для відбору газової суміші з камери в газоаналізатор; 5 – відведення газової суміші; 6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 – термопари; 13 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 14 – регулятор температури; 15 – газові витратоміри Bronkhorst EL-FLOW F-111AC; 16 – регулюючі клапани F-001AC; 17 – редуктори; 18 – балон із монооксидом вуглецю; 19 – балон із азотом

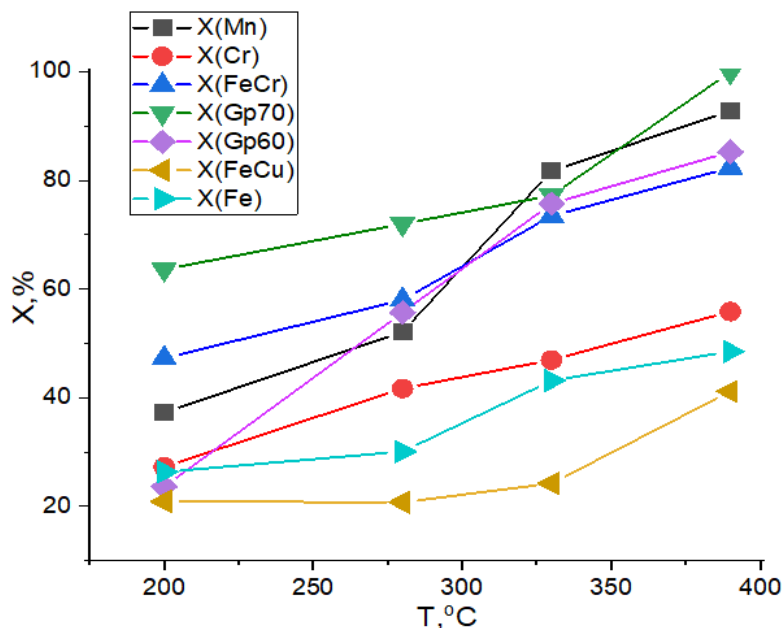


Рис. 3. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю на каталізаторах на основі цеоліту: Mn – оксидно-марганцевому, Cr – оксидно-хромовому, FeCr – хром-феритному, Gp70 – оксидно-мідно-марганцевому (30% CuO + 70% MnO₂), Gp60 – оксидно-мідно-марганцевому (40% CuO + 60% MnO₂), FCu – мідь-феритному, Fe – феритному

Більш детально по результатам обраного хром-феритного каталізатора. Було доцільно відмітити, що хром-феритний каталізатор показав задовільні результати при початку експерименту, коли температура досягла рівня 200 °C, ефективність даного каталізатора становила 49%, що на порядок більше ніж ефективність інших феритних каталізаторів на кінці дослідження при оптимальній температурі для конверсії монооксиду вуглецю. Також слід відзначити стрімкий приріст ефективності при переході з температури 275 °C до 325 °C, але слід зазначити негативний результат з температури 200 °C до 275 °C в даному діапазоні температур спостерігається низька ефективність каталізатора відносно оксидно-мідно-марганцевого каталізатора (Gp70). Оптимальний діапазон для хром-феритного каталізатору є температурний режим в діапазоні температур з 325 °C до 390 °C.

Головні висновки. Таким чином підсумовуючі всі результати по моделюванню та розробці експериментальної установки по конверсії CO з димових газів, можна стверджувати що каталізатори на основі хром-феритових матеріалів є ефективними. Ефективність даного каталізатору становить 82,4%, що є відмінним результатом порівняно із більш дорогими аналогами на основі коштовних металів, які використовувалися раніше.

Перспективи використання результатів дослідження. Дані результати були змодельовані для реальних витрат димових газів ПрАТ «Український графіт», що є перспективою для використання даної технології на промисловому виробництві. Також слід відзначити простоту утилізацію даного каталізатору після використання на виробництві, бо даний каталізатор характеризується інертністю та стійкістю у довкіллі

Література

1. Довголап С.Д., Іваненко О.І. Використання хром-феритного каталізатора для очищення димових газів металургійного виробництва/Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.), 161–163.
2. Grechanovskaya E. E. 2010. Unit cell metric and Si/Al ratio in zeolites of the heulandite– clinoptilolite series of the Sokirnytsya deposit (Transcarpathia, Ukraine). Mineralogical Journal, 32(4), 12–22.
3. Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води / Монографія. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. 215 с. ISBN 978-617-604-065-2