УДК 542.97

ІВАНЕНКО О. І.*, ПАНОВ Є. М., ІВАНЮТА С. П., ВАГІН А. В., ДОВГОЛАП С. Д., МАРТИНЮК А. С.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ФЕРИТАМИ КЕРАМОВОЛОКНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ ПЕЧЕЙ ГРАФІТУВАННЯ

Вступ. Проведення хімічних реакцій у печному обладнанні металургійного та електротермічного виробництва, як правило, призводять до утворення газів, що містять різні токсичні домішки, у тому числі – монооксид вуглецю, знешкодження якого є важливим екологічним завданням. Одним з ефективних напрямків в області очищення промислових газових викидів від токсичного монооксиду вуглецю є застосування каталітичних технологій за рахунок використання композицій на основі перехідних металів, особливо феритних матеріалів.

Матеріали та методи. Дослідження процесу окислення CO проводили на установці проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора**.** Каталітичну очистку газової суміші від CO досліджували в інтервалі 50–450 °C. Концентрацію монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор варіювали в діапазоні 1–2 об. %. За необхідності в якості інертного газу використовували гелій. В якості скловолокнистого носія каталітичних систем окислення газових викидів, що містять CO, застосовували керамоволокно. Феритні каталізатори були нанесені на керамоволокно методом просочування з сульфатних розчинів заліза, міді та біхромату калію.

Результати та обговорення. Газоподібні викиди промислових підприємств внаслідок здійснення ними господарської діяльності несприятливо впливають на екологічну ситуацію, і навіть погіршують санітарно-гігієнічні умови праці персоналу. Як показують розрахунки, сумарна кількість річного викиду CO в Україні складає 704 344,218 т/рік, що у відсотковому відношенні становить 31,42 % від кількості загальних викидів забруднюючих речовин і парникових газів окрім діоксиду вуглецю – 2 242 020,75 т/рік. Потрапляння значних кількостей отруйного CO в атмосферу становить серйозну проблему, котра повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв. Останнім часом широку популярність набувають системи знешкодження токсичних газів, що включають скловолокнисті каталізатори. З температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю з концентрацією 1–2 % на феритних каталізаторах на керамоволокнистому носії видно, що 100 %-ва конверсія монооксиду вуглецю не досягається навіть за температури 450 ºC. У разі використання суміші магнетиту та фериту міді ступінь перетворення CO складала 97 % за температури вище 300 ºC та стабільно забезпечувала знешкодження CO до досягнення ступеня конверсії 98 % за температури 450 ºC. За температури 450 ºC за використання фериту хрому забезпечувався найвищий ступінь конверсії 99 %, проте вказаний хром-феритний каталізатор за температури 400 ºC забезпечував дещо нижчу ефективність окиснення, тобто вказаний каталізатор має менші переваги для застосування при коливаннях температури газів в промислових умовах. При застосуванні окремо магнетиту та фериту міді ступінь конверсії CO становила 40 % та 75 % відповідно. Отже, проведені дослідження показали, що використання модифікованого феритами керамоволокна може бути ефективно застосовано для очищення димових газів печей графітування електродів, зокрема знешкодження токсичного монооксиду вуглецю. Отримання модифікованого феритним матеріалом керамоволокна не вимагає значних капіталовкладень, так як засновано на використанні рідких відходів травлення, міднення та хромування гальванічного виробництва. Укладення керамоволокна поверх теплової ізоляції печей графітування електродного виробництва до того ж знизить надходження в пористий простір пересипки кисню повітря та зменшить утворення монооксиду вуглецю, що буде сприяти поліпшенню екологічної ситуації на електродному виробництві.

Висновки. Отримані результати по **з**астосуванню модифікованого феритним матеріалом керамоволокна як каталізатора для знешкодження монооксиду вуглецю є високоефективним та доступним заходом зниження техногенного навантаження електродного виробництва на довкілля.

Ключові слова: *феритний метод, каталізатор, конверсія, монооксид вуглецю, печі графітування, травлення, міднення, хромування.*

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2024.300991

* Corresponding author: olenka.vasaynovich@gmail.com
Received 26 January 2024; Accepted 15 February 2024

© The Author(s) 2024. Published by Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. This is an Open Access article distributed under the terms of the license CC BY 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits re-use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Постановка проблеми. Найбільш забрудненими промисловими регіонами в Україні щодо викидів монооксиду вуглецю є області зі значним скупченням видобувних та переробних підприємств (рис. 1), а саме, Дніпропетровська, Донецька, Запорізька області (наразі деяка територія знаходиться в окупації).

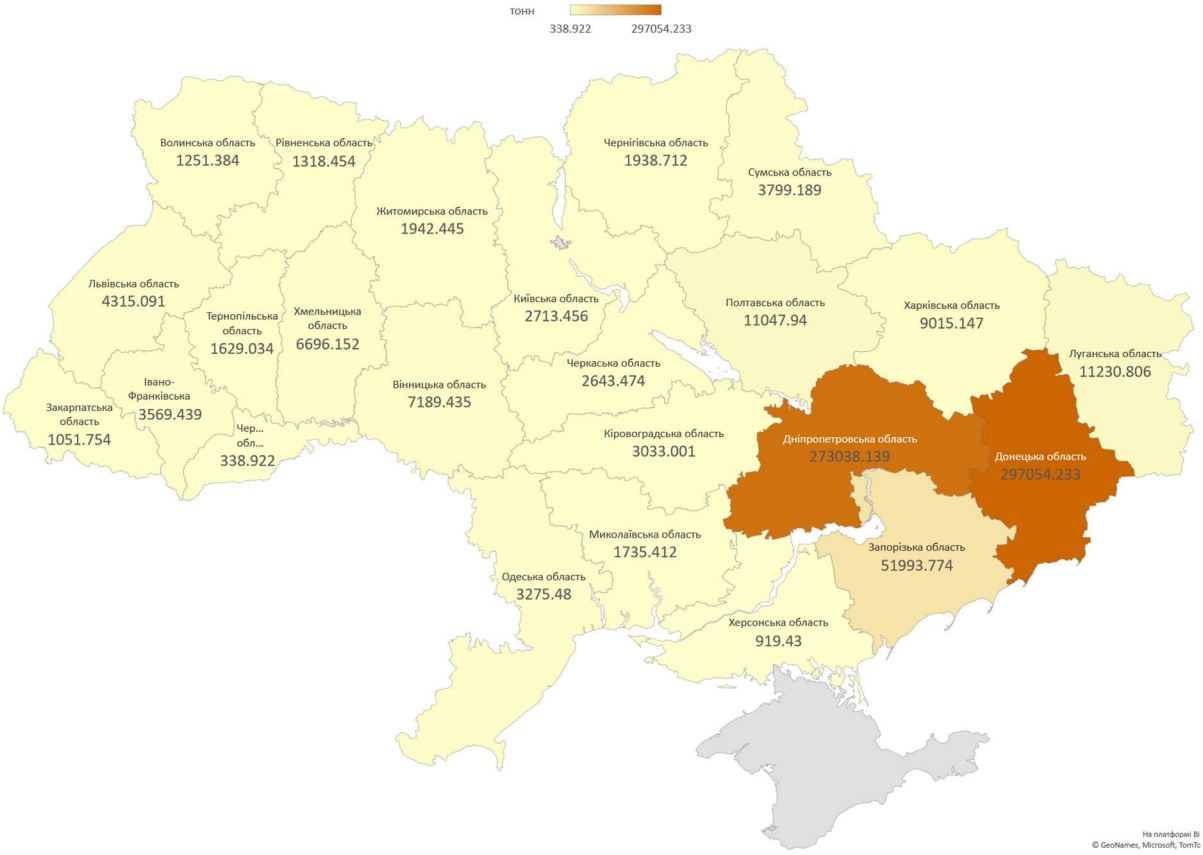


Рис. 1 – Викиди монооксиду вуглецю в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за регіонами у 2021 році (побудовано авторами на платформі Bing © GeoNames, Microsoft, TomTom)

Сумарна кількість викидів CO в країні складає 704 344,218 т/рік [1], що у відсотковому відношенні становить 31,42 % від кількості загальних викидів забруднюючих речовин і парникових газів окрім діоксиду вуглецю 2 242 020,75 т/рік (рис. 2).

Зокрема, скупчення у місті Запоріжжі екологічно небезпечних промислових підприємств з переважанням важкої промисловості, до переліку яких входить ПрАТ «Укрграфіт», призвело до утворення території значного техногенного впливу. Відомо, що у викидах ПрАТ «Укрграфіт» присутній монооксид вуглецю у кількості 47,056 % [2]. Газоподібні викиди промислових підприємств внаслідок здійснення ними господарської діяльності несприятливо впливають на екологічну ситуацію, і навіть погіршують санітарно-гігієнічні умови праці персоналу [3–6]. Потрапляння значних кількостей отруйного CO в атмосферу становить серйозну проблему, котра повинна вирішуватись на рівні промислових виробництв.

Аналіз попередніх досліджень. Одним з ефективних напрямків в області очищення промислових газових викидів від токсичного монооксиду вуглецю є застосування каталітичних технологій за рахунок використання композицій на основі перехідних металів, особливо феритних матеріалів [7].

Незважаючи на відносно високі початкові витрати, каталітичний спосіб очищення має багато переваг, у тому числі і в порівнянні з термічним допалюванням: робоча температура каталітичного процесу істотно нижча за температуру термічного допалювання; менш «жорсткі» умови експлуатації обладнання, і, як наслідок, триваліший термін його служби; можливість регенерації каталізатора [8].

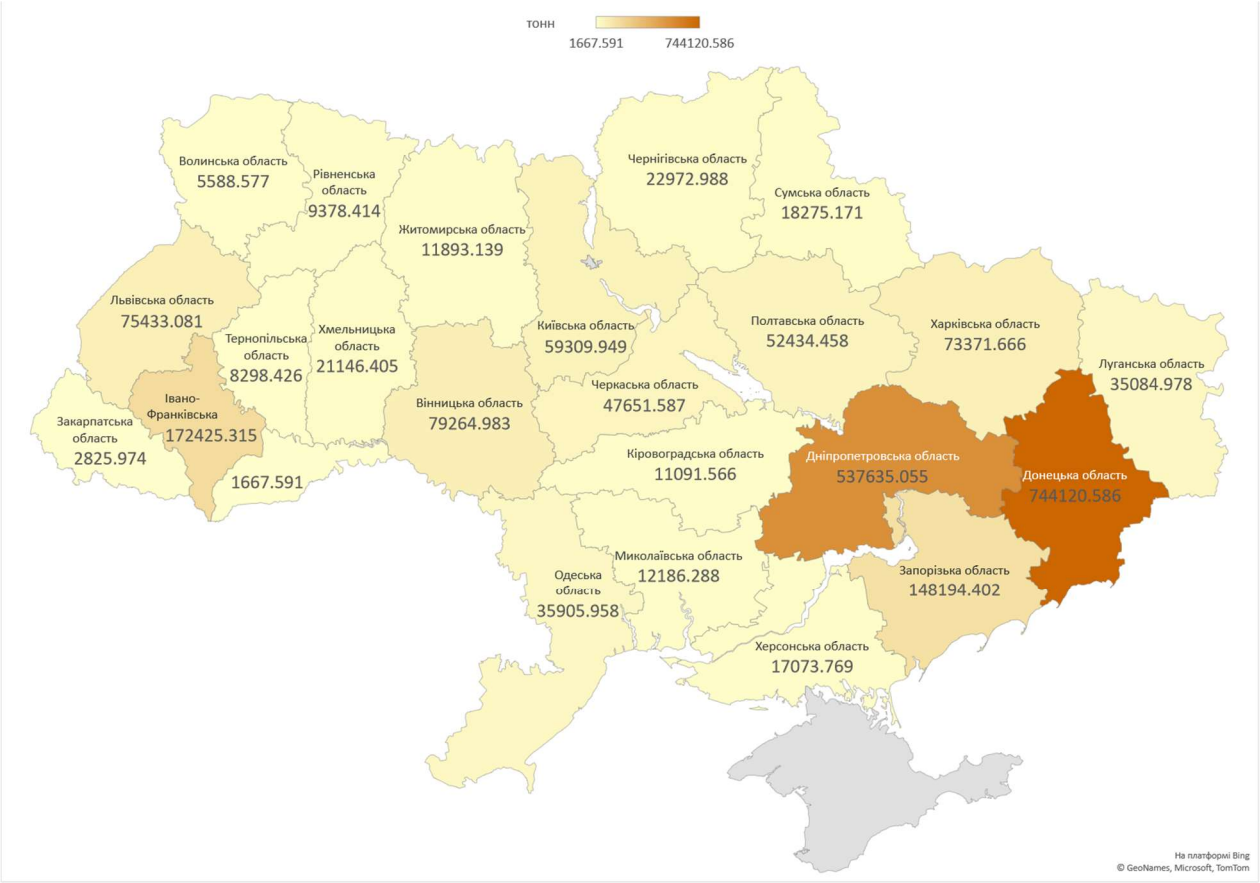


Рис. 2 – Викиди забруднюючих речовин і парникових газів окрім діоксиду вуглецю в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за регіонами у 2021 році (побудовано авторами на платформі Bing © GeoNames, Microsoft, TomTom)

Традиційні технологічні підходи в даному випадку полягають у використанні як каталізаторів значних мас гранул-носіїв з відповідними нанесеними активними покриттями, які завантажуються у спеціальні апарати висотою в кілька метрів [9]. При цьому маса каталізатора може становити тонни. Для нейтралізації повітряних потоків також можна застосовувати блочні каталізатори [10]. Як показано в дослідженні [11], переваги блочних каталізаторів порівняно з гранульованими складаються в нижчому гідравлічному опорі, малих розмірах реактора. Проте блокові каталізатори мають певні недоліки, пов'язані з тепло- та масообміном в каналі блоку, зниженням фільтраційної здатності [12], які обмежують їх застосування у багатьох процесах, що мають екологічну спрямованість [13].

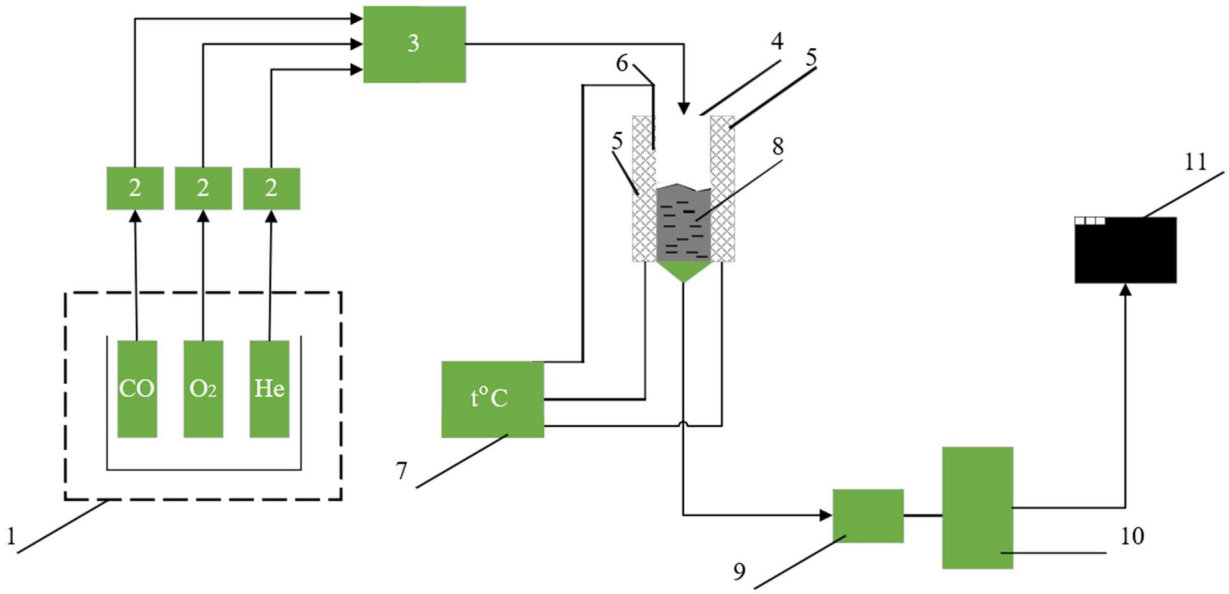
Останнім часом широку популярність набувають системи знешкодження токсичних газів, що включають скловолокнисті каталізатори [14]. Ці системи можуть бути використані в будь-якій промисловості, при цьому їх перевагами є висока активність, можливість тривалої стабільної роботи у широкому інтервалі температур, стійкість активного компонента до «каталітичних отрут», низький гідравлічний опір. Крім того, геометрична форма скловолокнистих каталізаторів дозволяє створювати оптимальні та економічні варіанти їх упаковок у різних пристроях і реакторах, що дозволяє оптимізувати капітальні та експлуатаційні витрати під час оформлення технологічних процесів.

Велику увагу привертають каталізатори, що містять благородні метали (Pt і Pd), нанесені на плетену основу зі скловолокна, які відрізняються високою ефективністю та значною вартістю [15]. Можливі активні компоненти можуть включати також оксиди перехідних металів залежно від вимог цільового каталітичного процесу [16]. Для нанесення шляхом просочування каталізаторів з благородних металів носій зі скловолокна

попередньо оброблювали розчином соляної кислоти для активації поверхні [17], що вимагає додаткових витрат та необхідного устаткування при впровадженні у виробництво.

Метою дослідження є визначення активності скловолокнистих каталізаторів у реакції окислення CO залежно від нанесеного каталітично активного компонента - феритного матеріала без попередньої обробки.

Методика роботи. Дослідження процесу окислення CO проводили на установці проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора, схему якої наведено на рис.3.



1 – блок з балонами монооксиду вуглецю, кисню, гелію марки «Особливо чистий», 2 – газові витратоміри Bronkhorst EL-FLOW F-111AC, 3 – змішувач газів, 4 – реактор проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора, 5 – електрообігрівач, 6 – термопара; 7 – вимірювач-регулятор температури ТРЦ 02 «Універсал+», 8 – каталізатор масою 3 г, 9 – пробовідбірник, 10 – газовий хроматограф Agilent 8890 GC System CO-CO_2 Analyzers, 11 – цифровий інтерфейс вимірювань.

Рис. 3 – Схема дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю

Основними вузлами установки є: реактор (4) з каталізатором (8), пристрій для введення аналізованих газів, що включає пробовідбірник (9), газовий хроматограф (10). Реактор являє собою трубку з термостійкого скла, забезпечену електрообігрівачем (5). Контроль за зміною температури здійснюється за допомогою термопари (6) з точністю ±1,0 °C, під'єднаної до регулятора ТРЦ 02 «Універсал+» (7). Під час проведення дослідів гази CO, O_2 та He, що зберігаються в балонах (1), подаються на ротаметри (2), через які регулюється витрата газів, гази змішуються в змішувачі (3), а після змішування суміш газів надходить в реактор (4). Для повного утримування каталізатора всередині реактора на його дно встановлюється тканинний фільтр. Пройшовши через шар каталізатора (8), що знаходиться в реакторі, реакційна суміш потрапляє до пробовідбірника (9), звідки періодично за допомогою крана-дозатора її певна порція спрямовується в хроматографічну колонку (10). Контроль за ступенем окиснення пального компонента здійснюється зняттям хроматограми через реєстраційний пристрій (11) з встановленим програмним забезпеченням.

Під час експерименту зразок волокнистого каталізатору (8) поміщали в циліндричний реактор (4) таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Розміри реактору складали: висота 220 мм, внутрішній діаметр 8 мм. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1-5 $дм^3$/хв. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. За необхідності в якості інертного газу використовували гелій. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора Agilent 8890 GC System, відносне стандартне відхилення повторюваності площі піку < 0,5 %. Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатору піддавали термообробці за

температури 450 °С на протязі 2 год. Каталітичну очистку газової суміші від СО досліджували в інтервалі 50–450 °С. Концентрацію монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор варіювали в діапазоні 1–2 об. %.

Зовнішній вигляд дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю представлено на рис. 4. На фото рис. 4 показано реактор проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора (рис. 4, *а, в*), в який подається після змішування газова суміш з балонів СО, O_2 та Не (рис. 4, *б*), витрата яких регулюється на витратомірах. Реактор розміщують в електрообігрівач, температура в якому налаштовується вимірювачем-регулятором температури за допомогою термопари.

а *б* *в*

а – дослідна установка з реактором проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора; б – блок з балонами гелію, кисню, монооксиду вуглецю; в – реактор, в який завантажено 3 г модифікованого $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ керамоволокна

Рис. 4 – Зовнішній вигляд дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

$$X_{CO} = \frac{c_{CO}^{in} - c_{CO}^{out}}{c_{CO}^{in}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

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

В якості скловолокнистого носія каталітичних систем окислення газових викидів, що містять СО, застосовано керамоволокно LYTX-512 виробника Shandong Luyang Share, Китай (рис. 5). Властивості керамоволокна LYTX-512 наведені в табл. 1 [18].

Каталізатори, що були нанесені на керамоволокно LYTX-512, методом просочування (рис. 6):

1. Fe_3O_4 з розчину сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином сульфату заліза (III) з співвідношенням концентрацій іонів заліза (II) та заліза (III) $[Fe^{2+}] : [Fe^{3+}]=1 : 2$ [19,20];
2. $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$ (x=0,60-0,65) з розчину сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином сульфату міді (II) з співвідношенням концентрацій іонів міді (II) та заліза (II) $[Cu^{2+}] : [Fe^{2+}]=1 : 4$ [5,20];
3. $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ (y=0,91-0,92) з розчину сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином біхромату калію з співвідношенням концентрацій іонів хрому (VI) та заліза (II) $[Cr^{6+}] : [Fe^{2+}]=1 : 15$ [5,20];
4. 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, отриманий відповідно п. 1, 2;
5. 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$, отриманий відповідно п. 1, 3;
6. 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$, отриманий відповідно п. 1, 2, 3.

Рис. 5 – Зовнішній вигляд фетру з керамоволокна LYTX-512 виробника Shandong Luyang Share, Китай

Таблиця 1 – Властивості керамоволокна LYTX-512 товщиною 2,5 см виробника Shandong Luyang Share, Китай [18]

Основні технічні характеристики	LYTX-512
Температура застосування, ºС:	
максимальна	1427
робоча	1350
Щільність, кг/м^3	128
Лінійна усадка, %:	
при температурі 950 ºС	-
при температурі 1100 ºС	1,9
при температурі 1350 ºС	3
Межа міцності до розриву, МПа	0,08-0,12
Хімічний склад:	
Al_2O_3	38-40
SiO_2	43-47
ZrO_2	15-17

Для отримання вказаних феритних каталізаторів 6 зразків керамоволокна товщиною 2,5 см щільністю 128 кг/м^3 розміром 10 см × 10 см занурювались до повного просочення розчином в реакційну суміш з загальною концентрацією 16,76 г/дм^3 іонів заліза (II), заліза (III), міді (II), хрому (VI) згідно стехіометричних співвідношень, вказаних в п. 1–6. Надалі в реактор при перемішуванні додавали 10 %-вий розчин NH_4OH до досягнення pH = 8, так як подальше додавання лугу за попередніми дослідженнями сприяло механічному руйнуванню керамоволокна при термообробці.

Для отримання феритного каталізатора на волокнистому носії зразки керамоволокна обробляли сумішшю розчинів $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ і $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ з концентрацією іонів заліза відповідно 5,59 і 11,17 г/дм^3 (16,76 г/дм^3 іонів заліза) протягом 1 год, після чого осаджували осад магнетиту розчином NH_4OH за реакцією:

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O + Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4\downarrow + 4(NH_4)_2SO_4 + 20H_2O. \quad (2)$$

Для отримання мідь-феритного каталізатора на волокнистому носії зразки керамоволокна обробляли сумішшю розчинів $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ з концентрацією іонів міді та заліза відповідно 3,35 і 13,41 г/дм^3 (сумарно 16,76 г/дм^3 іонів міді та заліза) протягом 1 год, після чого осаджували осад фериту міді розчином NH_4OH за реакцією:

$$2CuSO_4 \cdot 5H_2O + 8FeSO_4 \cdot 7H_2O + 20NH_4OH + O_2 \rightarrow 2CuFe(FeO_2)_3\downarrow + 10H_2O + 10(NH_4)_2SO_4. \quad (3)$$

Для отримання хром-феритного каталізатора на волокнистому носії зразки керамоволокна обробляли сумішшю розчинів $K_2Cr_2O_7$ та $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ з концентрацією іонів хрому та заліза відповідно 1,05 і 15,71 г/дм^3 (сумарно 16,76 г/дм^3 іонів хрому та заліза) протягом 1 год, після чого осаджували осад фериту хрому розчином NH_4OH за реакціями:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O, \quad (4)$$

$$2K_2CrO_4 + 9Fe(OH)_2 \rightarrow 3Fe_3O_4\downarrow + 2Cr(OH)_3\downarrow + 4\ KOH + 4H_2O. \quad (5)$$

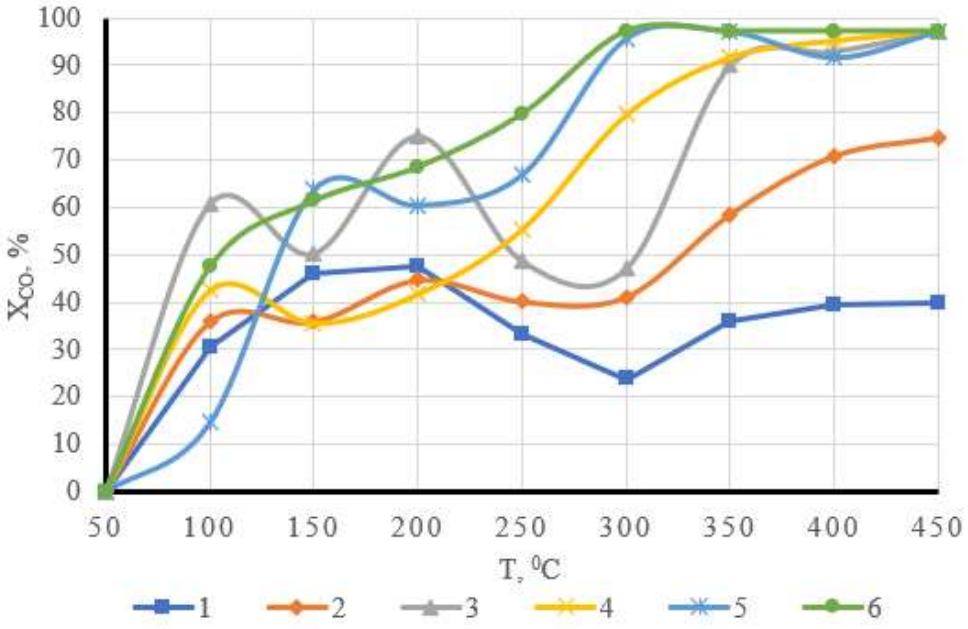
Після просочування феритами протягом 24 год зразки модифікованого керамоволокна відділяли від водної фази та сушили на повітрі до постійної маси.

Отже, зразки утворених феритних каталізаторів на твердих керамоволокнистих носіях виймали з розчинів та без віджимання розташовували на металевих сітках до повного висихання для подальшого використання (рис. 6).

Рис. 6 – Зовнішній вигляд отриманих вологих феритних каталізаторів на керамоволокнистому носії

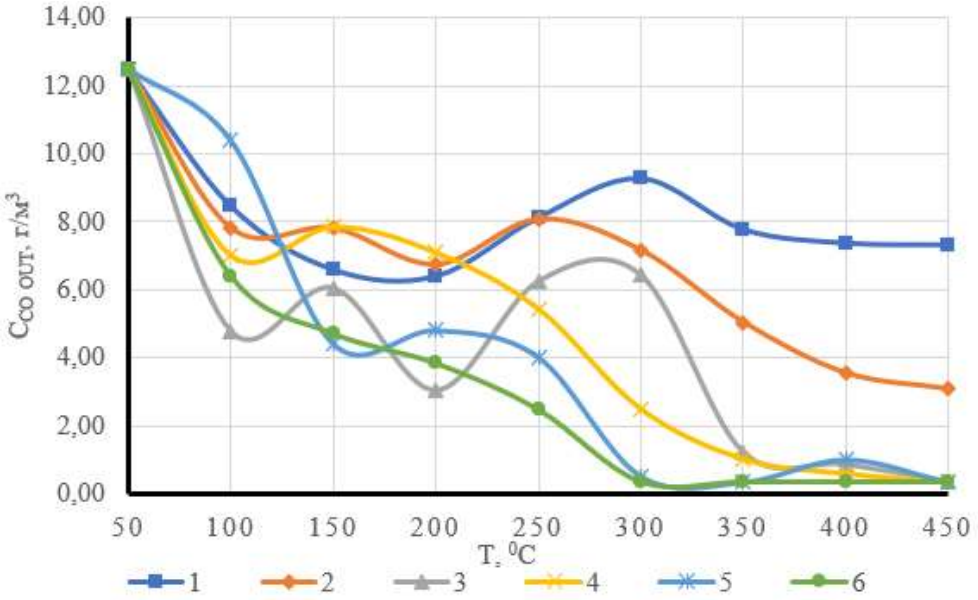
Виклад основного матеріалу. З наведених на рис. 7, 8 температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю з концентрацією 1 % (12500 мг/м^3) на досліджених каталізаторах на керамоволокнистому носії видно, що 100 %-ва конверсія монооксиду вуглецю не досягається навіть за температури 450 ºС у разі використання отриманих каталізаторів. У разі використання суміші феритів 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$ ступінь перетворення CO складає 97,17 % за температури 300 ºС. 97,17 %-ва ефективність окиснення монооксиду вуглецю досягається і за температури 450 ºС у випадку використання фериту хрому $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ та суміші феритів 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ та 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$. При цьому залишкова концентрація CO в газі сягає 354 мг/м^3. При застосуванні магнетиту Fe_3O_4 та фериту міді $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$ ступінь конверсії CO складає 39,81 % та 74,80 % відповідно з вихідними концентраціями 7 524 та 3 150 мг/м^3.

При порівнянні активності каталізаторів при конверсії 1 % (12 500 мг/м^3) та 2 % (25 000 мг/м^3) монооксиду вуглецю спостерігається висока ефективність застосування суміші магнетиту та фериту міді 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, що складає 96,14 % за температури 300 ºС (рис. 9) та стабільно забезпечує знешкодження CO до досягнення ступеня конверсії CO 98,27 % за температури 450 ºС і залишкової концентрації 433 мг/м^3 (рис. 10). За температури 450 ºС при використанні фериту хрому $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ можна констатувати найвищу ступінь конверсії, що становить 98,62 % та забезпечує 345 мг/м^3 вихідної концентрації CO. Проте, вказаний хром-феритний каталізатор за температури 400 ºС забезпечує ефективність окиснення 86,79 %, тобто має менші переваги для застосування при деяких коливаннях температури газів в промислових умовах.



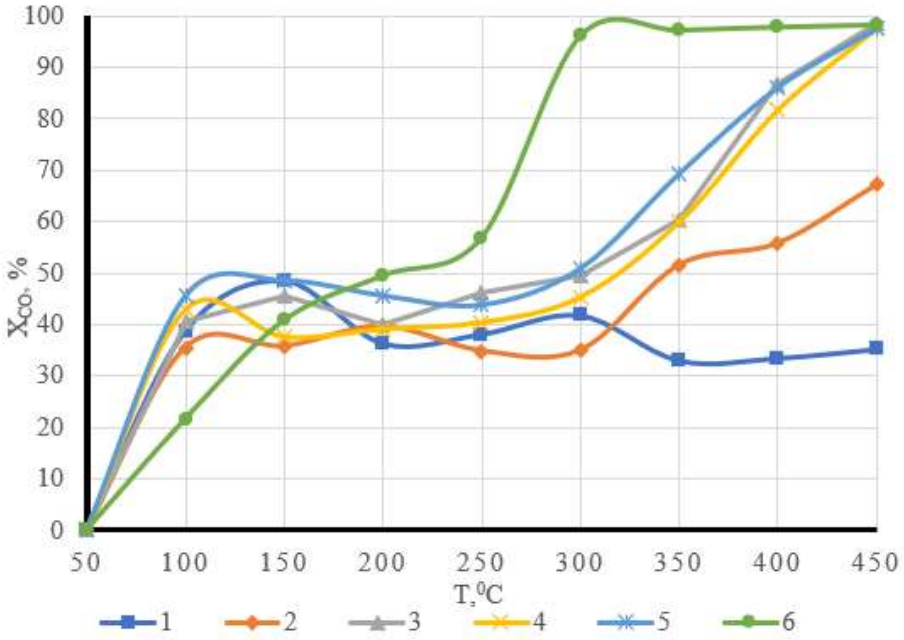
1 - Fe_3O_4; 2 - $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$; 3 - $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 4 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$;
5 - 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 6 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$

Рис. 7 – Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 1 %-вою початковою концентрацією на каталізаторах на керамоволокнистому носії



1 - Fe_3O_4; 2 - $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$; 3 - $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 4 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$;
5 - 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 6 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$

Рис. 8 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 1 %-вою початковою концентрацією в залежності від температури на каталізаторах на керамоволокнистому носії



1 - Fe_3O_4; 2 - $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$; 3 - $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 4 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$;
5 - 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 6 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$

Рис. 9 – Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 2 %-вою початковою концентрацією на каталізаторах на керамоволокнистому носії

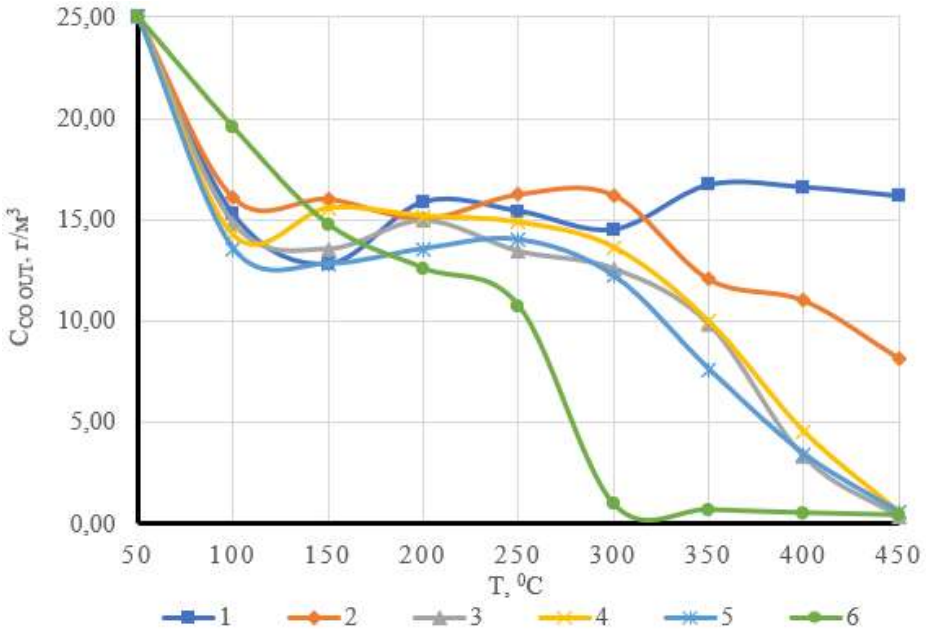
Щодо інших каталізаторів, то суміші феритів 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ та 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$ забезпечують 97,73 % очищення за температури 450 ºС (залишкова концентрація CO 568 мг/м^3). При застосуванні магнетиту Fe_3O_4 та фериту міді $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$ ступінь конверсії CO складає відповідно 35,20 % та 67,19 %, та спостерігається зниження активності каталізаторів в порівнянні з конверсією 1 % CO (39,81 % та 74,80 % відповідно).

Раніше проведеними дослідженнями застосування блочного каталізатора на газобетонному носії було визначено [10], що при використанні суміші магнетиту та фериту хрому в співвідношенні 1:1 ступінь окиснення сягав 85,2 % та забезпечував кращу ефективність аніж при застосуванні фериту хрому з ефективністю 70,6 %. В даних дослідженнях можна прослідкувати таку ж кореляцію. За температури 400 ºС при використанні суміші магнетиту та фериту хрому в співвідношенні 1:1 досягається ступінь конверсії 1 % CO на рівні 95,22 %, фериту хрому – 92,98 %.

Окрім вказаних каталізаторів даними дослідженнями показано стабільно високу ефективність застосування при різних концентраціях монооксиду вуглецю суміші магнетиту та фериту міді 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$ в інтервалі температур 300-450 ºС. Якщо враховувати, що самі частинки феритів можуть бути отримані з відпрацьованих розчинів травлення та міднення гальванічного виробництва, то даний каталізатор буде рекомендовано при використанні модифікованого керамічного волокна для знешкодження CO димових газів печей графітування.

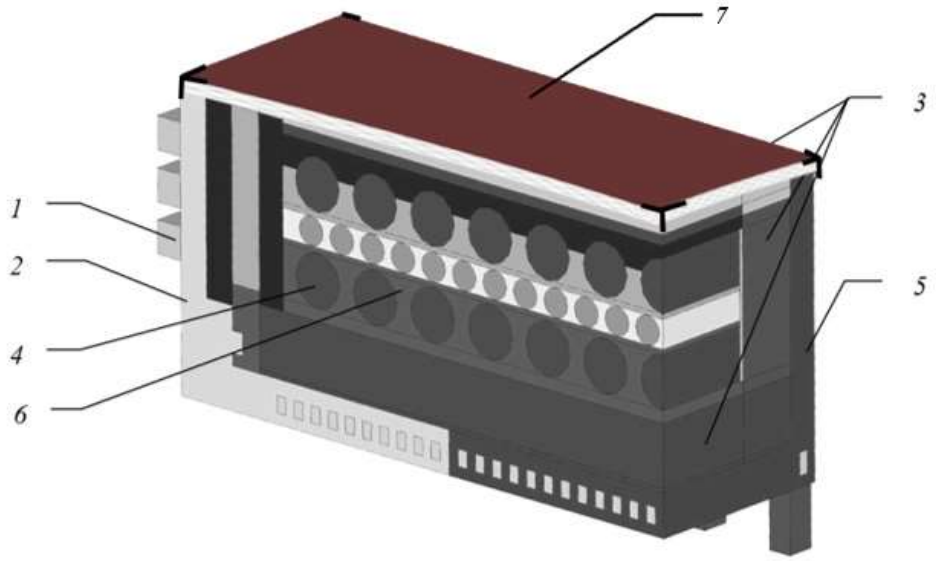
Як зазначено [21], концентрація CO на виході з печей графітування Ачесона може сягати 1,12 %. При врахуванні, що максимальна температура поверхні верхнього шару пересипки печі графітування складає близько 1250 °С [22], використання волокнистого каталізатору є цілком прийнятним, так як робоча температура застосування керамоволокна LYTX-512 становить 1350 ºС.

Я видно з рис. 11, металевий каркас з міцно закріпленим в ньому модифікованим волокнистим каталізатором планується розташовувати по всій площі поверхні теплової ізоляції печі графітування, щоб забезпечити повномірне знешкодження CO. Окрім окиснення монооксиду вуглецю, укладання керамоволокна на поверхні пересипки знизить надходження в пористий простір пересипки кисню повітря та утворення монооксиду вуглецю, що також буде сприяти поліпшенню екологічної ситуації на електродному виробництві та покращить санітарно-гігієнічні умови праці персоналу.



1 - Fe_3O_4; 2 - $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$; 3 - $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 4 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$;
5 - 33,3 % Fe_3O_4, 33,3 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$, 33,3 % $Fe(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$; 6 - 50 % Fe_3O_4, 50 % $(Fe_xCu_{1-x})Fe_2O_4$

Рис. 10 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 2 %-вою початковою концентрацією в залежності від температури на каталізаторах на керамоволокнистому носії



1 – струмопровідні електроди, 2 – торцеві стіни, 3 – теплоізоляційна шихта, 4 – кернова пересипка,
5 – бічні стінки, 6 – заготовки (електроди), 7 – каталітичний матеріал

Рис. 11 – Схема укладення модифікованого керамоволокна LYTX-512 в металевому каркасі поверх теплової ізоляції печі графітації Ачесона

Висновки. Як підсумок, в результаті проведених досліджень було показано, що використання модифікованого феритами керамоволокна може бути ефективно застосовано для очищення димових газів печей графітування електродів, зокрема знешкодження токсичного монооксиду вуглецю.

Отримання модифікованого феритним матеріалом керамоволокна LYTX-512 не вимагає значних капіталовкладень, так як засновано на використанні рідких відходів травлення, міднення та хромування гальванічного виробництва.

Укладення керамоволокна поверх теплової ізоляції печей графітування Ачесона також знизить надходження в пористий простір пересипки кисню повітря та утворення монооксиду вуглецю, що буде сприяти поліпшенню екологічної ситуації на електродному виробництві.

Запропонований спосіб закріплення модифікованого волокнистого каталізатору в металевий каркас дозволить без труднощів розташовувати його по всій площі поверхні теплової ізоляції печі графітування Ачесона, щоб забезпечити повномірне знешкодження CO, та в подальшому після закінчення кампанії термообробки вуглецевих електродів знімати каркас з каталізатором з подальшим використанням в наступній кампанії без регенерації. В випадку механічного руйнування волокнистий каталізатор може бути легко замінений на новий.

Перспективи подальших досліджень. В подальшому плануються дослідження по впливу покриття поверхні теплової ізоляції модифікованим керамоволокном на температурний стан печі графітування.

Список використаної літератури

1. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів у атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення, 2021. https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm
2. Екологічний паспорт Запорізької області за 2020 р. Офіційний портал Запорізької обласної державної адміністрації, 2020. 173 с. https://www.zoda.gov.ua/article/2557/ekologichniy-pasport-zaporizkoji-oblasti-za-2020-rik.html
3. Panov Ye. Determination of the conditions for carbon materials oxidation with carbon monoxide formation at high temperatures / Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – № 14(4). – P. 545–552. https://doi.org/10.23939/chcht14.04.545
4. Panov Ye. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material / Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 2/6(98). – P. 43 – 50. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.162474
5. Ivanenko O. Development of a Catalyst for Flue Gas Purification from Carbon Monoxide of Multi-Chamber Furnaces for Baking Electrode Blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, N. Gomelya, A. Karvatskii, A. Vahin, O. Didenko, V. Konovalova, P. Strizhak // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – № 22(1). – P. 174–187. https://doi.org/10.12911/22998993/128857
6. Ivanenko O. Use of metal oxide-modified aerated concrete for cleaning flue gases from carbon monoxide / O. Ivanenko, N. Gomelya, T. Shabliy, A. Trypolskyi, Yu. Nosachova, S. Leleka, I. Trus, P. Strizhak // Journal of Ecological Engineering. – 2021. – № 22(5). – P. 104–113. https://doi.org/10.12911/22998993/135873
7. Lou Jie-Chung, Chang Chien-Kuei. Catalytic Oxidation of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite Process. Environmental Engineering Science. – 2006. – № 23. – P. 1024-1032. https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.1024
8. Kuznetsov M., Safonov A. Catalytic Purification of Industrial Gas Emissions From Organic Pollutants Using Fiberglass Woven Catalytic (FGWC) Materials // Civil Security Technology. – 2018. – № 15/2(56). – P. 14-18.
9. Ivanenko O. The development of carbon monoxide oxidation reactor for multi-chamber furnaces for baking electrode blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, O. Khokhotva, I. Mikulionok, A. Karvatskii, V. Radovenchyk, S. Plashykhin, T. Overchenko, S. Dovholap, P. Strizhak // EUREKA: Physics and Engineering. – 2023. – № 1. – P. 3–13. doi.10.21303/2461-4262.2023.002747
10. Ivanenko O. Block catalytic system for neutralization of carbon monoxide based on aerated concrete / O. Ivanenko, V. Radovenchyk, A. Karvatskii, I. Mikulionok, S. Plashykhin, T. Overchenko, Y. Nosachova, S. Dovholap // Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». – 2021. – №4 (20). – P. 38–49. https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2021.248942
11. Groppi G., Tronconi E. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes // Catalysis Today. – 2005. – № 105. – P. 297-304.

12. Matatov-Meytal Yu., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths // Applied Catalysis A: General. – 2002. – № 231(1–2). – P. 1-16. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00963-2
13. Chub O.V., Noskov A.S. Possibilities of glass-fiber catalysts for oxydation of carbon oxide in the worked out gases of power plants // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2009. – № 3(71). – P. 105-106.
14. Zagoruiko A. N., Lopatin S. A. Structured glass-fiber catalists. Boca Raton: CRC Press, 2019. – 158 p. https://doi.org/10.1201/9780429317569
15. Zagoruiko A.N. Kinetic instabilities and intra-thread diffusion limitations in CO oxidation reaction at Pt/fiber-glass catalysts / A.N. Zagoruiko, S.A. Veniaminov, I.N. Veniaminova, B.S. Balzhinimaev // Chemical Engineering Journal. – 2007. – № 134(1–3). – P. 111-116. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.037
16. Lopatin S. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst / S. Lopatin, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, S. Zazhigalov, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Journal. – 2015. – № 282. – P. 58-65. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.026
17. Kiwi-Minsker L. Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases / L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, B. Siebenhaar, A. Renken // Catalysis Today. – 1999. – № 54(1). – P. 39-46. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00165-0
18. ТОВ «Інвентум. Україна». https://inventum.com.ua/kompanya.html
19. Довголап С. Зміна дисперсності частинок синтетичного магнетиту від умов осадження з залізосульфатвмісних розчинів / С. Довголап, В. Радовенчик, О. Отрох, О. Іваненко, Т. Оверченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2023. – № 45. – С. 15–23. https://doi.org/10.32347/2524-0021.2023.45.15-23
20. Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. – 215 с. https://eco-paper.kpi.ua/CONTENT/literatyra/ferity_mono.pdf
21. Кутузов С. В., Буряк В. В., Деркач В. В., Матвиенко А. А., Панов Е. Н., Гомеля Н. Д., Карвацкий А. Я., Шилович И. Л., Васильченко Г. Н., Даниленко С. В., Лелека С. В., Пулинец И. В., Чирка Т. В., Лазарев Т. В. Мероприятия по снижению выбросов монооксида углерода при производстве электродной продукции на ПАО «Укрграфит». Київ: НТУУ «КПІ», ВПІ ВПК «Політехніка», 2013. – 138 с.
22. Лелека С. В. Розробка енергоефективних та екологічно безпечних футерівок і теплоізоляції печей електродного виробництва / С. В. Лелека, Є. М. Панов, А. Я. Карвацький, Г. М. Васильченко, І. О. Мікульонок, С. О. Борщик, А. В. Вагін // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2020. – № 3. – С. 21–34.

Olena Ivanenko, Evgen Panov, Serhii Ivaniuta, Andrii Vahin, Serhii Dovholap, Artem Martyniuk

USE OF CERAMIC FIBER MODIFIED WITH FERRITES FOR THE CLEANING OF FLUE GASES OF GRAPHITIZATION FURNACES

Gaseous emissions of industrial enterprises as a result of their economic activities adversely affect the ecological situation, and even worsen the sanitary and hygienic working conditions of the personnel. Carrying out chemical reactions in the furnace equipment of metallurgical and electrothermal production, as a rule, lead to the formation of gases containing various toxic impurities, including carbon monoxide, the disposal of which is an important environmental task. As the calculations show, the total amount of annual CO emissions in Ukraine is 704344.218 t/year, which in percentage terms is 31.42% of the total emissions of pollutants and greenhouse gases, except for carbon dioxide - 2242020.75 t/year. The release of significant amounts of poisonous CO into the atmosphere is a serious problem that must be solved at the level of industrial production. One of the effective directions in the field of purification of industrial gas emissions from toxic carbon monoxide is the application of catalytic technologies due to the use of compositions based on transition metals, especially ferrite materials. Recently, systems for neutralizing toxic gases, including glass fiber catalysts, have become widely popular.

The study of the CO oxidation process was carried out on a flow-type installation with a stationary weight of the catalyst. Catalytic purification of the gas mixture from CO was studied in the range of 50-450 °C. The concentration of carbon monoxide in the initial gas mixture at the entrance to the reactor was varied in the range of 1-2 vol. %. If necessary, helium was used as an inert gas. Ceramic fiber was used as a fiberglass support for catalytic systems for

the oxidation of gaseous emissions containing CO. Ferrite catalysts were applied to ceramic fiber by the method of impregnation from sulfate solutions of iron, copper, and potassium bichromate.
From the temperature dependences of the conversion of carbon monoxide with a concentration of 1-2% on ferrite catalysts on a ceramic fiber carrier, it can be seen that 100% conversion of carbon monoxide is not achieved even at a temperature of 450 ºC. In the case of using a mixture of magnetite and copper ferrite, the degree of conversion of CO was 97% at temperatures above 300 ºC and stably ensured the neutralization of CO until the conversion degree of 98% was reached at a temperature of 450 ºC. At a temperature of 450 ºC, the highest degree of conversion of 99% was ensured by using chromium ferrite, but the specified chromium-ferrite catalyst at a temperature of 400 ºC provided a slightly lower oxidation efficiency, that is, the specified catalyst has less advantages for use in fluctuating gas temperatures in industrial conditions. When magnetite and copper ferrite were used separately, the degree of CO conversion was 40% and 75%, respectively. Therefore, the conducted studies showed that the use of ceramic fiber modified with ferrites can be effectively used for the purification of flue gases of electrode graphitization furnaces, in particular, the neutralization of toxic carbon monoxide. Obtaining ceramic fiber modified with ferrite material does not require significant capital investments, as it is based on the use of liquid waste from etching, copper plating, and chrome plating of galvanic production. Laying ceramic fiber on top of the thermal insulation of the graphitization furnaces of electrode production will also reduce the inflow of oxygen into the porous space and reduce the formation of carbon monoxide, which will contribute to the improvement of the ecological situation at the electrode production. The obtained results on the use of ceramic fiber modified with ferrite material as a catalyst for the neutralization of carbon monoxide are a highly effective and affordable measure to reduce the man-made burden of electrode production on the environment.

Key words: *ferrite method, catalyst, conversion, carbon monoxide, graphitization furnaces, etching, copper plating, chrome plating.*

References

1. Air emissions and greenhouse gases emissions from stational pollution (2021). https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm
2. Ecological passport of the Zaporizhia region for 2020 (2020), Official portal of the Zaporizhia regional state administration, 173. https://www.zoda.gov.ua/article/2557/ekologichniy-pasport-zaporizkoji-oblasti-za-2020-rik.html
3. Panov, Ye., Gomelia, N., Ivanenko, O., Vahin, A., and Leleka S. (2020), "Determination of the conditions for carbon materials oxidation with carbon monoxide formation at high temperatures", *Chemistry & Chemical Technology*, no 14(4), pp. 545–552. https://doi.org/10.23939/chcht14.04.545
4. Panov, Ye., Gomelia, N., Ivanenko, O., Vahin, A., and Leleka S. (2019), "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*, no 2/6(98), pp. 43–50. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.162474
5. Ivanenko, O., Trypolskyi, A., Gomelya, N., Karvatskii, A., Vahin, A., Didenko, O., Konovalova, V., and Strizhak P. (2021), "Development of a catalyst for flue gas purification from carbon monoxide of multi-chamber furnaces for baking electrode blanks", *Journal of Ecological Engineering*, no 22(1), pp. 174–187. https://doi.org/10.12911/22998993/128857
6. Ivanenko, O., Gomelya, N., Shabliy, T., Trypolskyi, A., Nosachova, Yu., Leleka, S., Trus, I., and Strizhak P. (2021), "Use of metal oxide-modified aerated concrete for cleaning flue gases from carbon monoxide", *Journal of Ecological Engineering*, no 22(5), pp. 104–113. https://doi.org/10.12911/22998993/135873
7. Lou, Jie-Chung, and Chang, Chien-Kuei. (2006), "Catalytic Oxidation of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite Process", *Environmental Engineering Science*, no 23, pp. 1024-1032. https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.1024
8. Kuznetsov, M., and Safonov, A. (2018), "Catalytic Purification of Industrial Gas Emissions From Organic Pollutants Using Fiberglass Woven Catalytic (FGWC) Materials", *Civil Security Technology,* no 15/2(56), pp. 14-18.
9. Ivanenko, O., Trypolskyi, A., Khokhotva, O., Mikulionok, I., Karvatskii, A., Radovenchyk, V., Plashykhin, S., Overchenko, T., Strizhak P. (2023), "The development of carbon monoxide oxidation reactor for multi-chamber furnaces for baking electrode blanks", *EUREKA: Physics and Engineering*, no 1, pp. 3–13. doi.10.21303/2461-4262.2023.002747

10. Ivanenko, O., Radovenchyk, V., Karvatskii, A., Mikulionok, I., Plashykhin, S., Overchenko, T., Nosachova, Y., and Dovholap, S. (2021), "Block catalytic system for neutralization of carbon monoxide based on aerated concrete", *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving»*, no 4(20), pp. 38–49. https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2021.248942
11. Groppi, G., and Tronconi, E. (2005), "Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes", *Catalysis Today*, no 105, pp. 297-304.
12. Matatov-Meytal, Yu., and Sheintuch, M. (2002), "Catalytic fibers and cloths", *Applied Catalysis A: General*, no 231(1–2), pp. 1-16. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00963-2
13. Chub, O.V., and Noskov, A.S. (2009), "Possibilities of glass-fiber catalysts for oxydation of carbon oxide in the worked out gases of power plants", *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, no 3(71), pp. 105-106.
14. Zagoruiko, A. N., and Lopatin, S. A. (2019), "Structured glass-fiber catalists", *Boca Raton: CRC Press*, 158 p. https://doi.org/10.1201/9780429317569
15. Zagoruiko, A.N., Veniaminov, S.A., Veniaminova, I.N., and Balzhinimaev, B.S. (2007), "Kinetic instabilities and intra-thread diffusion limitations in CO oxidation reaction at Pt/fiber-glass catalysts", *Chemical Engineering Journal*, no 134(1–3), pp. 111-116. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.037
16. Lopatin, S., Mikenin, P., Pisarev, D., Baranov, D., Zazhigalov, S., and Zagoruiko, A. (2015), "Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst", *Chemical Engineering Journal*, no 282, pp. 58-65. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.026
17. Kiwi-Minsker, L., Yuranov, I., Siebenhaar, B., and Renken, A. (1999), "Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases", *Catalysis Today,* no 54(1), pp. 39-46. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00165-0
18. "Inventum Ukraine" LLC. https://inventum.com.ua/kompanya.html
19. Dovholap, S., Radovenchyk, V., Otrokh, O., Ivanenko, O., and Overchenko, T. (2023), "Change in dispersion of synthetic magnetite particles from the conditions of precipitation from iron sulfate-containing solutions", *Problems of Water Supply, Sewerage and Hydraulic*, no 45, pp. 15–23. https://doi.org/10.32347/2524-0021.2023.45.15-23
20. Radovenchyk, V. M., Ivanenko, O. I., Radovenchyk, Ya. V., and Krysenko, T. V. (2020). "Zastosuvannya ferytnykh materialiv v protsesakh ochyshchennya vody": monohrafiya, *Bila Tserkva: Vydavnytstvo O. V. Pshonkivskyy*, 215 p. https://eco-paper.kpi.ua/CONTENT/literatyra/ferity_mono.pdf
21. Kutuzov, S. V., Buryak, V. V., Derkach, V. V., Matvienko, A. A., Panov, E. N., Gomelya, N. D., Karvatskii, A. Ya., Shilovich, I. L., Vasilchenko, G. N., Danilenko, S. V., Leleka, S. V., Pulinets, I. V., Chirka, T. V., and Lazarev, T. V. (2013), "Measures to reduce carbon monoxide emissions during the production of electrode products at PJSC "Ukrgrafit" ", *Kiev: NTUU "KPI", "Polytechnika",* 138 p.
22. Leleka, S.V., Panov, Ye.M., Karvatskii, A.Ya., Vasylchemko, G.M., Mikulionok, I.O., Borshchik, S.O., and Vahin, A.V. (2020), "Development of Energy-Efficient and Environmentally Friendly Linings and Thermal Insulation of Electrode Production Furnaces", *Energy Technologies and Resource Saving*, no 3, pp. 21–34.