

ОЦІНКА ВПЛИВУ ЗАСТОСУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ НА РІВЕНЬ ВИКИДІВ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ЕЛЕКТРОДІВ

Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М.

Об'єктом дослідження є шкідливі для довкілля викиди на прикладі викидів підприємства-виробника електродів ПрАТ «Укрграфіт» (Запоріжжя, Україна). А також вуглецевий матеріал, в процесі термообробки якого відбувається утворення монооксиду вуглецю, з урахуванням застосування каталізатора безпосередньо в технологічному процесі термообробки вуглецевого матеріалу. На основі моделювання розсіювання викидів ПрАТ «Укрграфіт» в атмосферному повітрі з урахуванням розмірів санітарно-захисної зони показано, що приземна концентрація СО з урахуванням фонового забруднення перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) в контрольних точках. Визначено, що для досягнення встановлених нормативів на межі житлової забудови необхідно модернізувати виробництво шляхом впровадження науково-технічних рішень по захисту атмосфери від забруднення монооксидом вуглецю. Проведено фізичне моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів для виробництва електродів, таких як пересипка, гранульований пек, шихта для заготовок, на лабораторній установці. Проведено оцінку термічного режиму на рівень викидів монооксиду вуглецю при випалюванні вуглецевого матеріалу. Співставлено результати з даними, отриманими при обстеженні параметрів роботи печей на підприємстві.

Визначено ефективність застосування каталізатора безпосередньо в технологічному процесі термообробки вуглецевого матеріалу на ефективність доокислення монооксиду вуглецю. Встановлено, що успішне вирішення проблеми перевищення нормативу викидів монооксиду вуглецю в технології виробництва електродів можливе при використанні пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом MnO_2 1,5 %.

Показано, що після каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю максимальна приземна концентрація СО на межі житлової забудови з урахуванням фонового забруднення не перевищує гранично допустиму концентрацію. Завдяки цьому забезпечується отримання 0,576638 ГДК від величини максимально разової гранично допустимої концентрації монооксиду вуглецю, що мінімізує екологічні ризики від викидів підприємства для населення. Модернізація виробництва шляхом впровадження системи каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю, що не вимагає спеціального устаткування, у порівнянні з відомими аналогами не потребує значних капіталовкладень.

Ключові слова: монооксид вуглецю, димові газы, вуглецевий матеріал, діоксид марганцю, атмосферне повітря, знешкодження, модернізація виробництва, зниження викидів.

1. Вступ

Захист повітряного басейну від забруднення токсичними викидами є надзвичайно важливим для всіх країн світу, проте по всій планеті повітряна маса

забруднена не однаково. Найбільша нестача чистого повітря спостерігається в економічно розвинених країнах та великих мегаполісах, де інтенсивно працюють металургійні, хімічні, енергетичні, нафтохімічні та будівельні підприємства. Дані об'єкти під час роботи здійснюють викиди в атмосферу шкідливих речовин, серед яких монооксид вуглецю, як вважається, є єдиною найбільш поширеною причиною отруєнь в промислових і побутових умовах [1].

Не дивлячись на те, що СО має високу токсичність та великі об'єми викидів в атмосферу, до останнього часу ні в одній країні не були запроваджені ефективні методи санітарної очистки відхідних газів від цього небезпечного компоненту. Винятком є лише викиди автомобільних газів, очистка яких проходить за методом каталітичного окислення СО. Проте таке обладнання дуже дороге, має низьку пропускну здатність і не може задовольнити потреби великих підприємств. Розробка каталізаторів окислення СО до СО₂ на виробництві представляє собою важливу науково-прикладну задачу, так як має велике практичне значення для вирішення проблеми техногенного забруднення навколишнього середовища.

Отже, вирішення проблеми негативного впливу на довкілля викидів підприємствами монооксиду вуглецю є досить актуальним та вимагає впровадження дієвих та низьковартісних засобів без суттєвого переоснащення виробництва.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є шкідливі для довкілля викиди на прикладі викидів підприємства-виробника електродів ПрАТ «Укрграфіт» (Запоріжжя, Україна). А також вуглецевий матеріал, в процесі термообробки якого відбувається утворення монооксиду вуглецю, з урахуванням застосування каталізатора безпосередньо в технологічному процесі термообробки вуглецевого матеріалу.

На прикладі України, бо, не дивлячись на помітне скорочення промислових виробництв, значна частина потужних металургійних комбінатів, теплових електростанцій, підприємств по коксуванню вугілля, включаючи виробництво графітових електродів, нафтопереробних та хімічних підприємств, суттєво забруднюють атмосферне повітря. Особливо складною є ситуація у промислових регіонах, де зосереджені потужні виробництва, часто із застарілими екологічно небезпечними технологіями, застосування яких суттєво погіршує екологічну ситуацію в Україні. Наприклад, у Запорізькій області джерелами 60–70 % викидів забруднюючих шкідливих речовин від загального валового обсягу є ПАТ «Запоріжсталь», ПрАТ «Дніпроспецсталь», ПАТ «Запорізький завод феросплавів», ПрАТ «Український графіт», ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», ПрАТ «Запоріжжкокс», ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат», ПрАТ «Запоріжвогнетрив», ПрАТ «Запорізький завод зварювальних флюсів та скловиробів» та ряд інших підприємств [2]. Дані об'єкти під час роботи та при інтенсивному використанні різних видів транспорту здійснюють викиди в атмосферу монооксиду вуглецю. Зокрема, у викидах ПрАТ «Український графіт» присутній монооксид вуглецю в кількості приблизно 42 % [2]. На сьогодні при нормативі гранично-допустимого викиду СО 250 мг/м³ у печах № 9 джерела 326

фактичний викид сягав $998,3 \text{ мг/м}^3$, у печах № 10 джерела 347 – 1750 мг/м^3 . Тому розрахунки проведені саме з урахуванням викидів джерел 326 та 347.

Не дивлячись на те, що нормативи викидів, затверджені наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309 «Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел», по суті є регулюючими стандартами викидів у атмосферне повітря, екологічна ситуація в Україні не лише не покращилась, а в окремих регіонах суттєво погіршилась [3]. Покращити ситуацію можна лише за рахунок оптимізації виробничих процесів, модернізації існуючих технологій та впровадження технологічних інновацій.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є розробка науково-технічних рішень по захисту атмосфери від забруднення монооксидом вуглецю.

Для досягнення поставленої мети в роботі заплановано вирішити наступні науково-технічні задачі:

1. Провести розрахунок розсіювання забруднюючих речовин у атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства ПрАТ «Український графіт» та обґрунтувати необхідність в модернізації виробництва для зниження викидів монооксиду вуглецю в атмосферу.

2. Провести фізичне моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів на лабораторній установці, співставити результати з даними, отриманими при обстеженні параметрів роботи печей на підприємстві.

3. Визначити ефективність застосування каталізаторів доокислення монооксиду вуглецю в процесі термообробки вуглецевого матеріалу.

4. Розробити рекомендації по зниженню викидів монооксиду вуглецю у виробничому процесі.

5. Провести розрахунок розсіювання монооксиду вуглецю у атмосферному повітрі з урахуванням зниження рівня його викидів у виробничому процесі.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Підприємства виробництва електродної продукції викидають в навколишнє середовище біля 4–5 млн. м^3 газів за годину. В основному димовий газ містить монооксид вуглецю та смолисті речовини, що є сумішшю ароматичних поліциклічних вуглеводнів [4].

Для зменшення викидів монооксиду вуглецю та поліциклічних ароматичних вуглеводнів частіше за все використовують адсорбційний, термічний та каталітичний методи.

Методи адсорбції, що широко застосовуються в промисловості для очищення газів, в даному випадку непридатні для застосування безпосередньо в технологічному процесі випалювання електродів. Складність їх застосування обумовлена:

- великими об'ємами газів, які необхідно очищувати;
- необхідністю попереднього видалення пилу та інших домішок і утилізації газів регенерації;
- втратою адсорбенту внаслідок його механічного руйнування;

– зниженням активності в процесі експлуатації, що своєю чергою вимагає значних капітальних затрат.

Головним недоліком очищення газів від монооксиду вуглецю є недостатня його ефективність при високій початковій концентрації CO [5].

При використанні термічного доокислення монооксиду вуглецю шляхом його допалювання до діоксиду вуглецю необхідно досягти температури 850–900 °С, що передбачає спалювання великих об'ємів природного газу [2, 6]. Більше того, термічний метод не завжди дозволяє знизити вміст CO до рівня граничнодопустимих викидів.

Одним із ефективних методів очищення газових викидів від монооксиду вуглецю та поліциклічних ароматичних вуглеводнів є метод, оснований на використанні катализаторів [2, 7]. Ефективно каталітичне окислення домішок у продуктах горіння протікає як правило при температурах вищих 300 °С [8]. Процес доокислення відбувається при малому часі контакту з катализаторами, що пов'язано з великими швидкостями потоків промислових викидів. Головні переваги каталітичного методу в порівнянні з термічним методом допалювання полягають у спрощенні технологічного процесу, зниженні температури та значному збільшенні швидкості та підвищенні ефективності очищення.

Як катализатори очищення газових викидів від монооксиду вуглецю та ароматичних поліциклічних вуглеводнів застосовують металеві та оксидні катализатори на основі благородних та перехідних металів, а також природні мінерали, шамот, відвальний металургійний шлак, інтерметаліди, муллітокремнеземний волокнистий вогнетрив. Перевагою використання металургійного шлаку як техногенної сировини є його дешевизна та доступність [8, 9]. Застосування нікель-алюмінієвих інтерметалідів більш доцільно з економічної точки зору в порівнянні з паладієвими катализаторами, проте отримання сплавів з чистих порошків металів також передбачає значні капітальні затрати [10, 11]. Муллітокремнеземний волокнистий вогнетрив на відміну від попередніх катализаторів може бути встановлений стаціонарно на виході з борова печі випалювання [12, 13]. Проте муллітокремнеземний матеріал, як і доступний боксит, мають загальний недолік – низький термін служби катализатора внаслідок коксування [13, 14]. Найперспективнішими можна вважати використання в якості катализаторів феритного шламу, що утворюється в процесах очищення стічних вод від іонів важких металів [15, 16]. Інакше кажучи, застосування фериту як окислювача з низькою чутливістю до каталітичних отрут в якості цінної сировини для катализаторів окислення CO має хороший потенціал для використання в екологічних цілях. Оскільки в випадку його використання будуть відсутні проблеми з його утилізацією, так як ферит не токсичний та обмежено біодеградабельний. Ще однією з переваг даних катализаторів є наявність магнітних властивостей, що дозволяють легко виводити їх з реакційного середовища за допомогою магніту та повторно використовувати декілька прогонів майже без втрати каталітичної активності [2, 17]. За результатами дослідження [16], мідь-феритний катализатор може повністю перетворити CO в CO₂ при 140 °С, та його каталітичні властивості не знижуються навіть при низьких концентраціях кисню біля 1 %.

Проте для виробництв графітових електродів більш перспективним напрямком є модернізація регламенту випалювання електродів [18], перевага якого полягає в економічній доцільності. При цьому різко знижуються затрати на будівництво установок по доочищенню газів, як це пропонується в роботах [19, 20]. Крім того, при будівництві установок по каталітичному доокисленню газових викидів необхідно витратити велику кількість природного газу на підігрів газових викидів, необхідних для знешкодження монооксиду вуглецю та ароматичних вуглеводнів. Можливим варіантом для модернізації регламенту випалювання також є включення каталізаторів у вуглецеву пересипку «зелених електродів», що дозволить суттєво знизити концентрацію монооксиду вуглецю у газових викидах печей випалювання електродів.

5. Методи дослідження

Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі проведено на електронно-обчислювальній машині (ЕОМ) з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЕОЛ Плюс (версія 5.3.8)», розробленої ТОВ «Топаз» (м. Київ, Україна) і погодженої Міністерством охорони навколишнього природного середовища України (3141/10/2-10 від 27.03.2007).

Розташування джерела викиду забруднюючих речовин в атмосферу визначено в координатній сітці «Х-У», яка орієнтована по сторонах світу: вісь «0У» – напрямом «Південь-Північ», вісь «0Х» – «Захід-Схід». Розрахунки виконані при середньозважених небезпечних швидкостях вітру $1U_{неб}$, $0,5U_{неб}$, $1,5U_{неб}$, $0,5$ м/с, 1 м/с, $1,5$ м/с, $2,0$ м/с, $2,5$ м/с. Розрахунковий майданчик представлений квадратом зі стороною $6,0$ км. Розрахунки виконані із кроком розрахункової сітки 250 м.

Фонові концентрації забруднюючої речовини приймалися за даними, які були надані Запорізьким обласним центром з гідрометеорології (Україна).

Середньорічна роза вітрів, яка характеризується значеннями P для різних румбів, приймалася за даними, які були надані Запорізьким обласним центром з гідрометеорології.

Розмір нормативної санітарно-захисної зони (СЗЗ) – 1000 м. Нормативний розмір СЗЗ витримано.

З метою оцінки максимально можливого впливу на стан атмосферного повітря викидів для розрахунку розсіювання використано значення максимальної потужності викиду монооксиду вуглецю стаціонарних джерел викидів 326, 347 – печей випалу.

Процеси газоутворення при термообробці вуглецевого матеріалу в термокамері установки описані в роботі [21]. В даному випадку через камеру, в якій розміщено зразок вуглецевого матеріалу, продували повітря або суміш повітря та діоксиду вуглецю при нагріванні камери електронагрівачем від кімнатної температури до температури ~ 850 °С. В якості вуглецевого матеріалу використовували пересипку, пек гранульований, шихту для виробництва заготовок «зелених» електродів. При цьому газоаналізатором на виході вимірювали концентрації CO , CO_2 , O_2 в газовому потоці.

6. Результати дослідження

6.1. Результати розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю до впровадження розроблених заходів

Для обґрунтування доцільності зниження викидів СО був проведений розрахунок розсіювання забруднюючих речовин у атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства ПрАТ «Український графіт».

Результати розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю приведено в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність концентрацій монооксиду вуглецю від координат точки при заданих напрямках та величинах швидкості вітру

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м ³	Концентрація в точці, долей ГДК	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, м/с	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
12514	15220	5,005290	1,001058	320,00	3,69	326	62,85	347	37,15
12020	15480	4,547040	0,909408	340,00	2,50	326	66,82	347	33,18
12098	16430	4,272675	0,854535	30,00	3,69	326	99,97	347	0,03
12156	16496	4,292175	0,858435	30,00	3,69	326	99,88	347	0,12
12478	16768	4,420265	0,884053	20,00	3,69	347	100,00	326	0,00
13480	16820	5,203105	1,040621	70,00	2,50	347	100,00	326	0,00
12800	16906	4,498690	0,899738	30,00	2,50	347	100,00	326	0,00
14202	17174	4,920315	0,984063	120,00	2,50	347	74,24	326	25,76
14112	17224	5,010380	1,002076	120,00	2,50	347	68,26	326	31,74
14008	17230	4,900765	0,980153	110,00	2,50	347	81,83	326	18,17
13934	17232	4,956135	0,991227	110,00	2,50	347	75,28	326	24,72

За результатами проведених розрахунків встановлено, що розрахункові концентрації з урахуванням фонових перевищують величину максимально разової гранично-допустимої концентрації монооксиду вуглецю 5 мг/м³ в трьох контрольних точках (табл. 2). Це вказує на необхідність в модернізації виробництва для зниження викидів монооксиду вуглецю в атмосферу.

Таблиця 2

Координати точок, де концентрації СО перевищують гранично допустиму концентрацію (ГДК)

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м ³	Концентрація в точці, долей ГДК	Контрольна точка
12514	15220	5,005290	1,001058	СЗЗ (1000 м)
13480	16820	5,203105	1,040621	СЗЗ (1000 м)
14112	17224	5,010380	1,002076	Житлова зона, вул. Досягнень, 2, м. Запоріжжя, Україна

6.2. Розробка технічних рішень для зниження концентрації монооксиду вуглецю в газових викидах до допустимого рівня

В цілому витрата газових викидів сягає близько 40000 м³/год. Існуюча система очистки викидів, основана на використанні електрофільтрів, забезпечує практично повне очищення викидів від смолистих речовин і практично не впливає на зміну концентрації монооксиду вуглецю у викидах. Тому в роботі в значній мірі приділено увагу саме конверсії монооксиду вуглецю в процесах термообробки вуглецевих матеріалів. Із отриманих раніше результатів [22] відомо, що виділення монооксиду вуглецю в значній мірі пов'язано із часом випалювання та температурою заготовок «зелених електродів» (табл. 3).

Із приведених даних видно, що максимальне підвищення концентрації монооксиду вуглецю у димових газах зростає при температурах 300–400 °С при часі термообробки 100–200 годин із ~400 годин загального терміну обробки. При цьому треба зважати на те, що в багатокамерних печах Рідгамера димовий газ рухається з попередньої гарячої до послідувочної більш холодної камери випалювання.

Таблиця 3

Зміна температури заготовок «зелених електродів» та концентрації монооксиду вуглецю у димових газах печі випалювання Рідгамера [22]

<i>t</i> , годин	50	100	150	200	250	300	350	400
<i>T</i> , °С	125	200	280	350	405	480	580	730
<i>C</i> _{CO} , мг/м ³	2900	3700	3500	3000	1000	245	20	20

При цьому в димових газах, що подаються на підігрів заготовок електродів з пересипкою, вміст кисню сягає 13,7–14,5 %, вміст парів води складає 8 %, концентрація діоксиду вуглецю становить ~3,12 %. За даних умов монооксид вуглецю може практично повністю окислюватись до діоксиду вуглецю. І тим не менше на виході з печі концентрація монооксиду вуглецю в окремих випадках сягає 3500–3700 мг/м³. Тому були вивчені процеси газоутворення при термообробці вуглецевого матеріалу в термокамері від кімнатної температури до температури ~850 °С. В даному випадку спостерігали дещо іншу картину по зміні концентрації монооксиду вуглецю в залежності від часу нагрівання та температури (рис. 1–3).

Перед тим, як аналізувати дані по концентраціях СО в газовій суміші, слід відмітити, що об'ємна швидкість газу у виробничих умовах складає 0,004–0,006 год⁻¹, у термокамері лабораторної установки – 0,0007–0,006 год⁻¹. Хоча є суттєва різниця в реалізованих процесах. Що стосується термокамери, газовий потік після неї практично одразу попадає в газоаналізатор при зниженні температури на 100–200 °С. На виробництві газовий потік для аналізу відбирається одразу з камери нагріву без суттєвого охолодження.

Як видно з рис. 1, 2, при температурі до 450 °С немає помітного виділення монооксиду вуглецю при нагріванні пересипки та гранульованого пеку. При подальшому нагріванні пересипки (рис. 1) до 850 °С концентрація монооксиду вуглецю суттєво зростає. В разі нагрівання пеку максимальна концентрація СО в залежності від витрати газу досягається при температурах 570–650 °С. В разі використання шихти для виготовлення електродів інтенсивне виділення

монооксиду вуглецю відбувається при температурах вищих 400 °С. Максимуму досягнуто при температурах 520–570 °С. При подальшому підвищенні температури концентрація монооксиду вуглецю у газовій суміші падає.

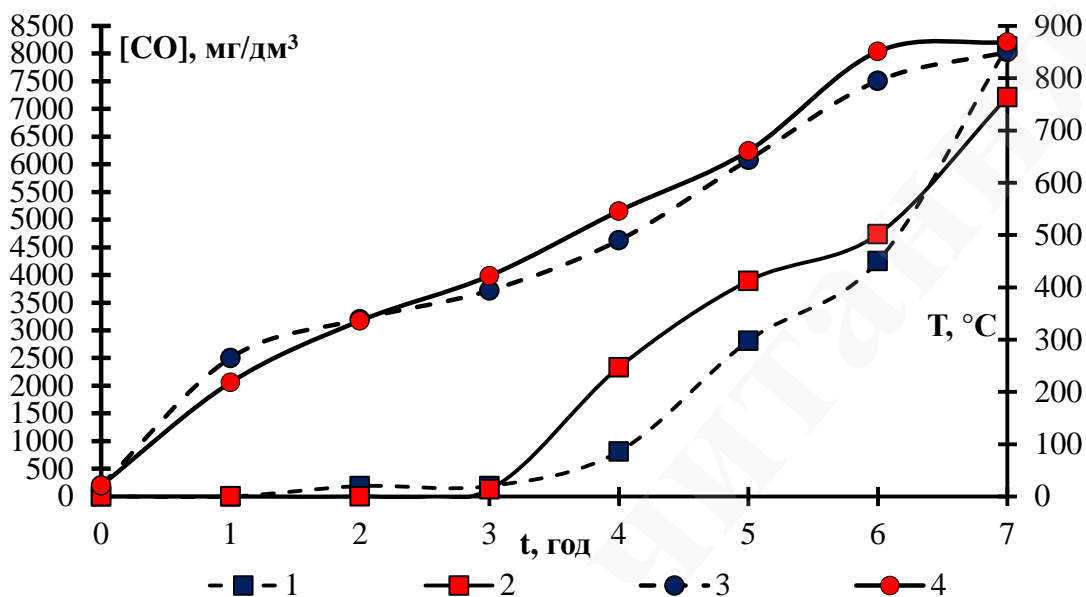


Рис. 1. Зміна концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та CO_2) (1;2) після пропускання її через термокамеру, завантажену пересипкою, та температури вуглецевого завантаження ($m=382\text{--}445$ г) (3;4) від часу нагрівання при концентрації кисню (CO_2), %: $\sim 14,5$ (35,0) (1;3); $20,95\text{--}16,7$ (0,0–2,65) (2;4) при витраті газоповітряної суміші, $\text{дм}^3/\text{годину}$: 376 (1;3), 588 (2;4)

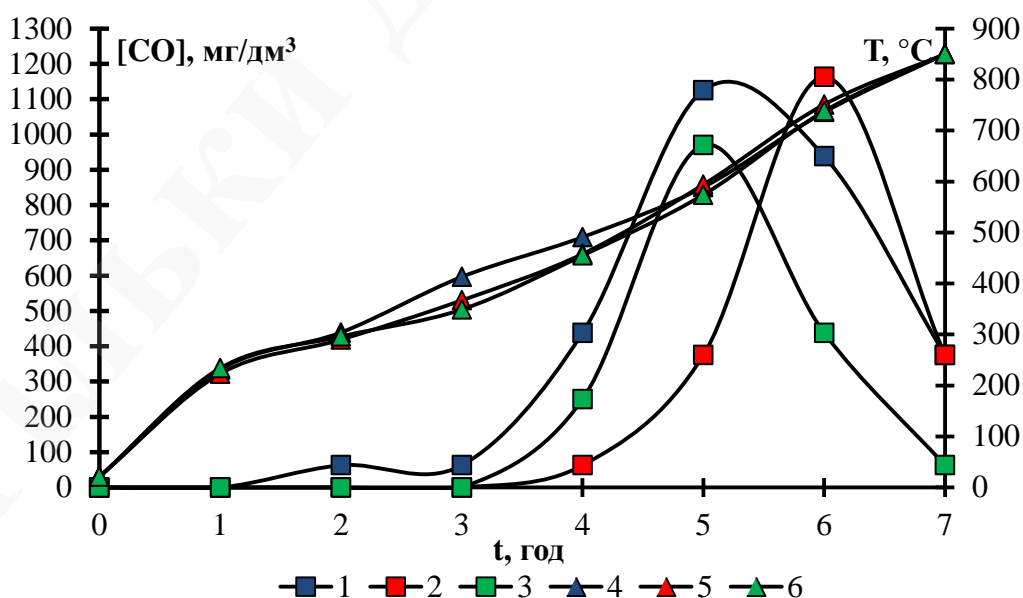


Рис. 2. Зміна середньої концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та CO_2) (1;2;3) після пропускання її через термокамеру, завантажену пеком гранульованим, та температури вуглецевого завантаження ($m=5$ г) (4;5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню, %: 13–15 (1;4); 15–16 (2;5); 17–18 (3;6) при витраті газоповітряної суміші, $\text{дм}^3/\text{годину}$: 131,4 (1;4); 98,4 (2;5), 60,0 (3;6)

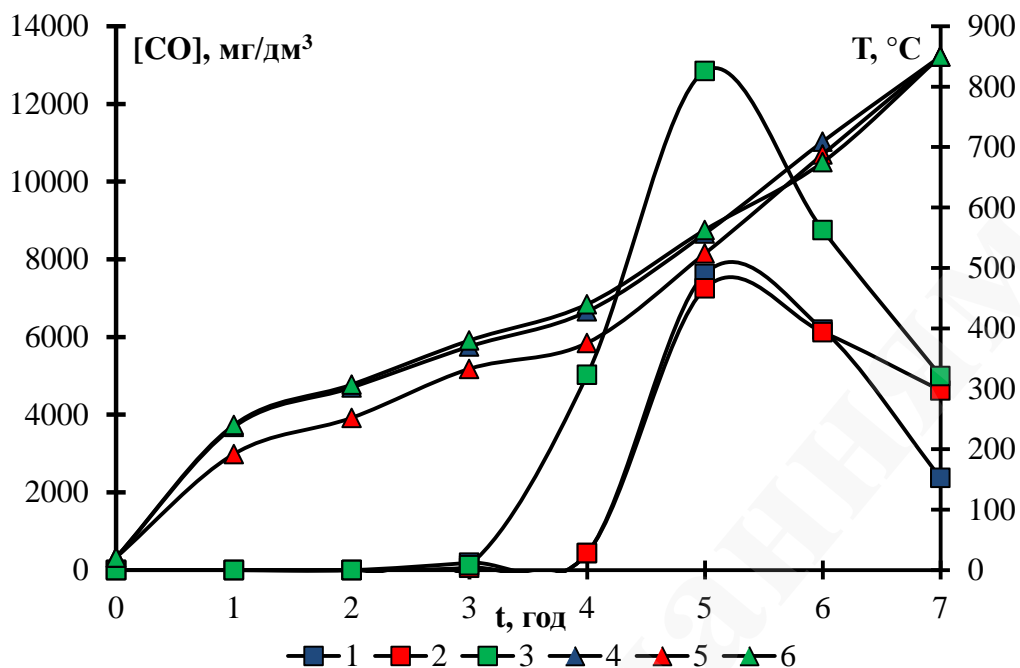


Рис. 3. Зміна середньої концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та CO_2) (1;2;3) після пропускання її через термокамеру, завантажену шихтою, та температури вуглецевого завантаження ($m=450$ г) (4;5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню, %: 13–15 (1;4); 15–16 (2;5); 17–18 (3;6) при витраті газоповітряної суміші, $\text{дм}^3/\text{годину}$: 135,2 (1;4); 131,4 (2;5), 98,4 (3;6)

Зміщення температур інтенсивного утворення монооксиду вуглецю у виробничих умовах в сторону зниження температур в порівнянні із лабораторною установкою пояснюється значно повільнішим нагріванням вуглецевого матеріалу у виробничих умовах. Так, на виробництві температура електродів з пересипкою в середньому зростає на $2,75$ °C за годину, в діапазоні температур 350 – 580 °C температура зростає на $1,15$ °C за годину. В умовах використання лабораторної установки температура від 20 до 850 – 870 °C піднімається за 7 годин, тобто ~ 120 °C за годину. Очевидно, що у виробничих умовах фрагменти вуглецевого матеріалу, леткі поліциклічні смоли, що здатні до легкого окислення, окислюються при тривалому нагріванні за більш низьких температур, ніж у лабораторній установці. При моделюванні процесу випалювання внаслідок швидкої зміни температури максимум утворення монооксиду вуглецю зсувається в область більш високих температур. При цьому для пересипки, загрузка якої становить $431,4$ – 445 г, максимум досягається при температурі 600 – 800 °C (рис. 4). При цьому при високих температурах значна частина пересипки окисляється до діоксиду вуглецю (табл. 4). При 600 – 850 °C кількість утвореного CO_2 сягає $\sim 4,5$ % при концентрації кисню 14 %, ~ 2 % при вмісті кисню в газоповітряній суміші $15,5$ % і $\sim 1,5$ % при концентрації кисню $17,5$ %. Максимальні концентрації монооксиду вуглецю в даному діапазоні концентрацій складають $61,71 \cdot 10^{-2}$ % при концентрації кисню 14 %, $138,43 \cdot 10^{-2}$ % та $96,05 \cdot 10^{-2}$ % при вмісті кисню $15,5$ % і $17,5$ %. В даному разі підвищення кількості окисленого CO при концентрації кисню 14 % пов'язано з значним збільшенням витрати газоповітряної суміші.

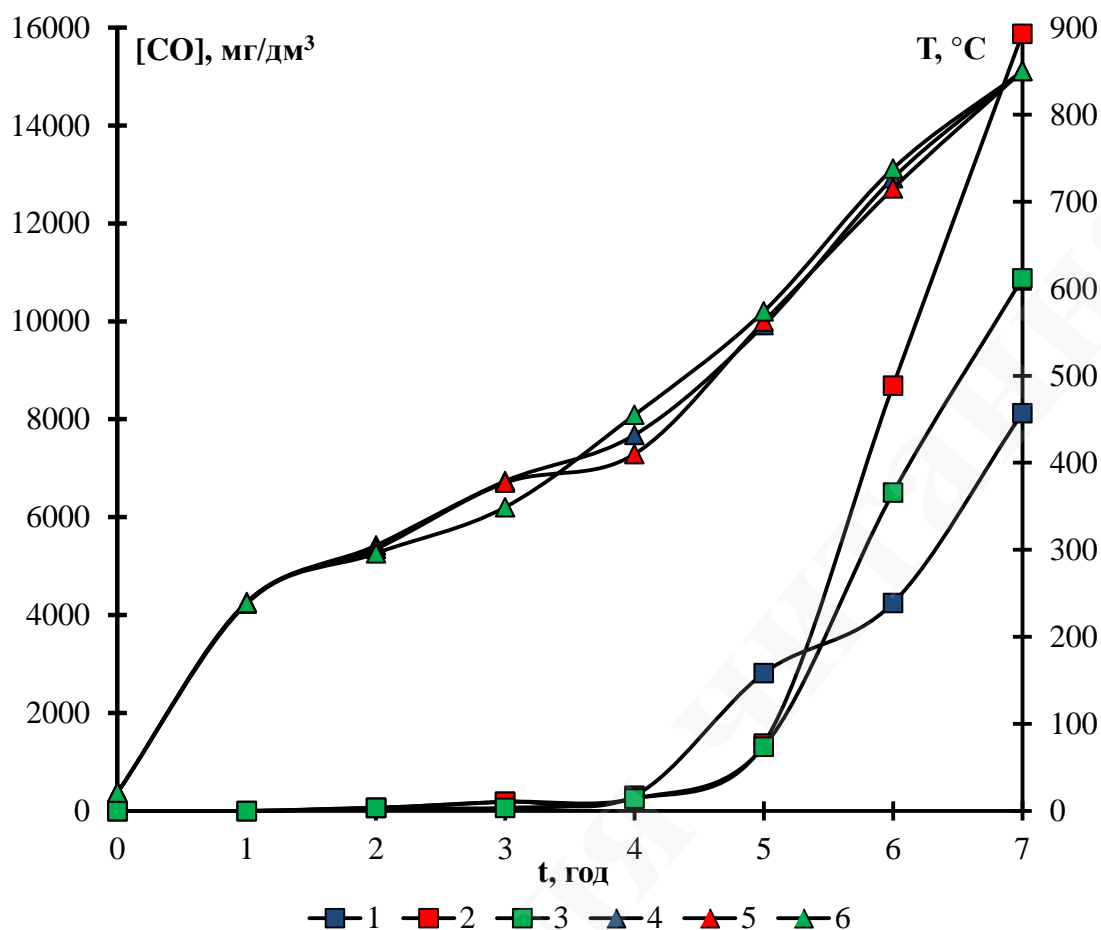


Рис. 4. Зміна середньої концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та CO₂) (1;2;3) після пропускання її через термокамеру, завантажену пересипкою, та температури вуглецевого завантаження ($m=431,4-445$ г) (4;5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню, %: 13–15 (1;4); 15–16 (2;5); 17–18 (3;6) при витраті газоповітряної суміші, дм³/годину: 131,4 (1;4); 98,4 (2;5), 60,0 (3;6)

Таблиця 4

Залежність температури в термокамері, концентрації CO, CO₂ від часу нагрівання вуглецевого матеріалу (пересипки) при концентрації кисню в газовій суміші, %: 14,06 (1), 15,50 (2), 17,50 (3) при витраті газової суміші, дм³/год: 376 (1); 350 (2); 323 (3)

t, год	T, °C			[CO], мг/м ³ / [CO·10 ²], %			[CO ₂], %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	21	20	20	0/0	0/0	0/0	34,92	28,09	18,57
1	265	270	258	63/0,54	0/0	0/0	34,92	28,09	18,57
2	339	335	320	187/1,61	125/1,07	63/0,54	34,89	28,11	18,58
3	394	393	396	250/2,15	188/1,61	250/2,15	35,31	28,18	18,59
4	490	476	513	1125/9,66	438/3,76	313/2,69	35,52	28,41	18,85
5	644	634	653	5125/43,99	3000/25,75	5312/45,60	35,61	28,50	19,07
6	795	785	731	7188/61,71	16125/138,43	11188/96,05	36,26	29,12	19,77
7	850	850	850	4875/41,85	13125/112,67	9875/84,77	39,48	30,22	21,00

Для гранульованого пеку, який використали в кількості 5 г, максимум концентрацій монооксиду вуглецю було досягнуто при температурі 570–670 °С, для шихти максимальні концентрації СО утворюються при 400–650 °С. В даному разі маса шихти була 450 г. Очевидно, досягнення максимуму виділення СО при концентраціях кисню 13–18 % (рис. 3) обумовлене стійкістю пресованої заготовки до окислення.

Для оцінки впливу часу на процеси окислення пересипки в термокамері лабораторної установки було проведено випробування в ізотермічних умовах (табл. 5, 6).

Таблиця 5

Залежність концентрації кисню, діоксиду вуглецю та монооксиду вуглецю в газовій суміші від часу продування повітря через термокамеру з вуглецевим завантаженням (пересипка) ($m=393\text{--}400$ г) при витраті повітря 650 дм³/год за середньої температури в термокамері, °С: 495 (1); 615 (2); 700 (3); 800 (4)

<i>t</i> , год	[O ₂], % / [CO ₂], %				[CO], мг/м ³ / [CO·10 ²], %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,5	19,05/0,91	18,53/1,10	17,86/1,30	17,40/1,74	1011/8,68	1667/14,31	5958/51,15	8125/69,75
1	19,11/0,93	18,64/1,12	17,80/1,31	17,39/1,75	1014/8,71	1396/11,98	5117/43,93	7094/60,90
1,5	19,07/0,95	18,71/1,14	17,83/1,32	17,38/1,76	1012/8,69	1286/11,04	4659/39,99	6474/55,58
2	19,08/0,96	18,65/1,15	17,82/1,31	17,41/1,77	1010/8,67	1135/9,74	4200/36,06	5854/50,26
2,5	19,06/0,97	18,60/1,16	17,85/1,33	17,45/1,76	1015/8,71	1089/9,35	4034/34,63	5328/45,74
3	19,04/0,98	18,59/1,15	17,88/1,34	17,46/1,74	1020/8,76	1042/8,95	3867/33,20	4802/41,22
3,5	19,03/0,97	18,63/1,17	17,87/1,35	17,44/1,75	1050/9,01	1011/8,68	3800/32,62	4354/37,38
4	19,05/0,96	18,64/1,16	17,86/1,33	17,43/1,76	1081/9,28	979/8,40	3790/32,54	3906/33,53

Таблиця 6

Залежність концентрації кисню, діоксиду вуглецю та монооксиду вуглецю в газовій суміші від часу продування повітря через термокамеру з вуглецевим завантаженням (пересипка) ($m=393\text{--}400$ г) за температури, °С: 400 (1); 500 (2); 600 (3); 700 (4) при витраті газової суміші, дм³/год: 470 (1); 609 (2); 389 (3); 383 (4)

<i>t</i> , год	[O ₂], % / [CO ₂], %				[CO], мг/м ³ / [CO·10 ²], %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,5	13,80/34,41	13,80/34,11	14,28/31,83	14,28/30,84	125/1,07	191/1,64	2750/23,61	3375/28,97
1	13,81/34,81	13,82/34,04	14,27/31,92	14,20/30,59	125/1,07	220/1,89	2720/23,35	3277/28,13
1,5	13,82/33,05	13,81/34,22	14,20/31,51	14,10/29,85	125/1,07	250/2,15	2240/19,23	3121/26,79
2	13,80/33,40	13,78/34,60	14,15/31,90	13,95/29,58	125/1,07	270/2,32	1764/15,14	2966/25,46
2,5	13,78/33,86	13,77/34,65	14,10/30,93	13,97/29,60	125/1,07	270/2,32	1642/14,10	2798/24,02
3	13,75/34,76	13,74/34,71	14,11/30,41	13,90/29,69	125/1,07	169/1,45	1525/13,09	2629/22,60
3,5	13,76/34,82	13,75/34,80	14,12/30,42	13,88/29,59	125/1,07	265/2,28	1321/11,34	2525/21,68
4	13,74/34,91	13,74/34,92	14,15/30,58	13,85/29,50	78/ 0,67	257/2,21	1113/9,56	2421/20,78

В даному випадку було відмічено постійну концентрацію монооксиду вуглецю при температурах 500 °С при концентрації кисню ~21 % та 400 і 500 °С при концентрації кисню 13,8 %. При цьому за даних умов концентрація СО не перевищувала 270 мг/м³. При температурах 600–800 °С та концентрації кисню 21 % на першій годині нагрівання концентрація СО складала 1667 мг/м³

при 600 °С, 5958 мг/м³ при 700 °С, 8125 мг/м³ при 800 °С. На четвертій годині концентрація СО падає при 600, 700 та 800 °С (табл. 5). Подібну тенденцію спостерігали при 600 і 700 °С при концентрації кисню 14,28 %. Але при цьому максимальна концентрація СО не перевищувала 3375 мг/м³, і за 4 години вона знижувалась до 2421 мг/м³ (табл. 6).

Очевидно, що при зниженні швидкості підйому температури заготовок при концентрації кисню 13,8–14,4 % можна досягти дегазації заготовок при концентрації СО в газовій суміші на рівні 125–270 мг/м³.

Більш успішним було вирішення проблеми при використанні пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом MnO₂ 1,5 %. В даному випадку навіть при продуванні через пересипку, розміщену в термокамері, чистого повітря концентрація СО в газовій суміші була нижчою 70 мг/м³ при температурі до 520 °С (рис. 5, 6). Це значно нижчий показник, ніж при використанні немодифікованої пересипки.

Якщо врахувати, що суттєвий ріст утворення СО відбувається при температурі заготовок 300–400 °С, то застосування модифікованої пересипки є простим і зручним методом запобігання викидам монооксиду вуглецю в атмосферу в процесах випалювання електродів.

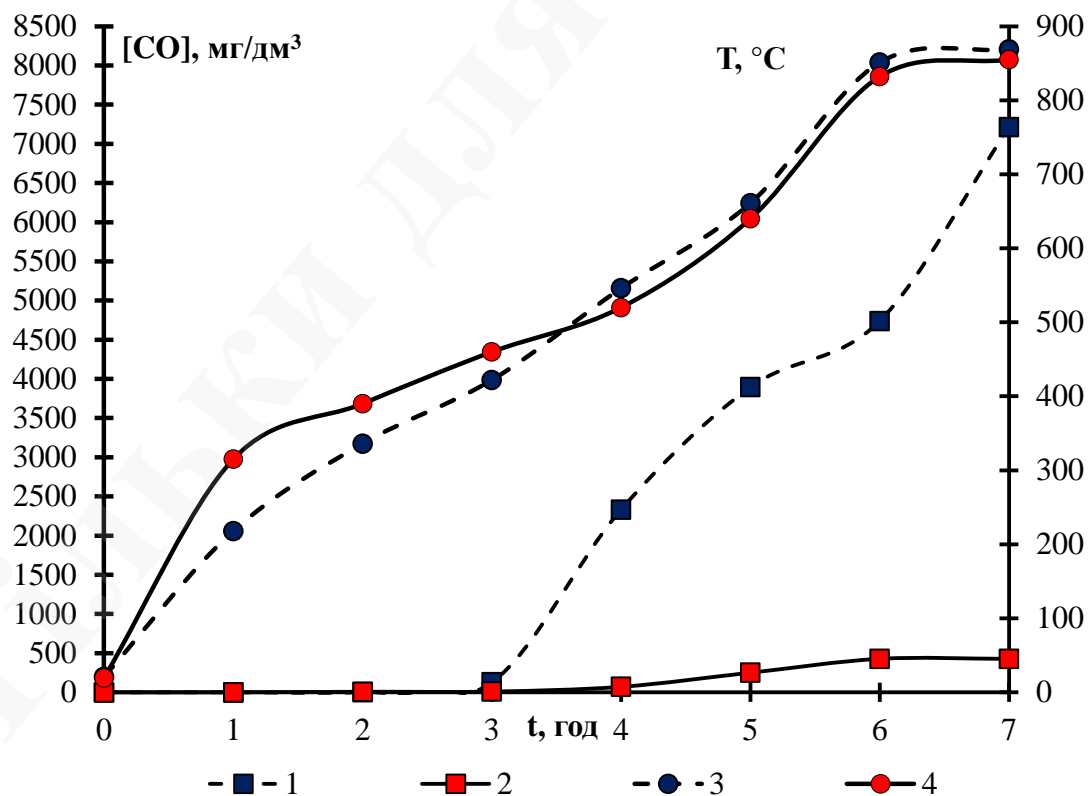


Рис. 5. Зміна концентрації монооксиду вуглецю (1;2) в газовій суміші після пропускання її через термокамеру, завантажену немодифікованим (1,3) та модифікованим MnO₂ вуглецевим завантаженням (2,4) (пересипкою), та температури вуглецевого завантаження (3;4) від часу нагрівання при концентрації кисню 20,95 % при витраті газоповітряної суміші 588 дм³/годину

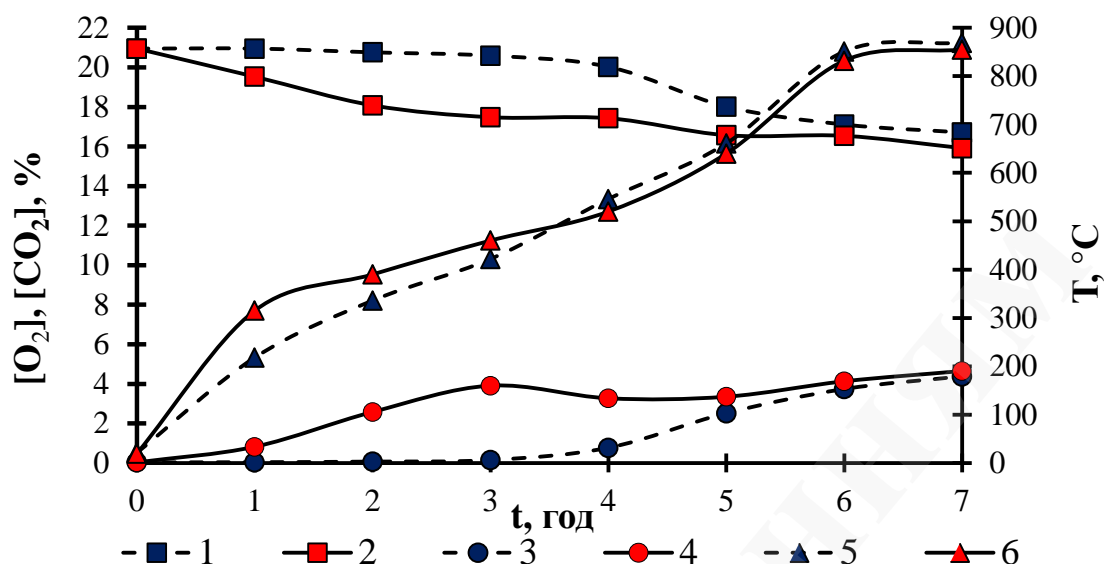


Рис. 6. Зміна концентрації кисню (1;2), діоксиду вуглецю (3;4) в газовій суміші після пропускання її через термокамеру, завантажену немодифікованим (1,3,5) та модифікованим MnO_2 вуглецевим завантаженням (2,4,6) (пересипкою) та температури вуглецевого завантаження (5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню 20,95 % при витраті газоповітряної суміші $588 \text{ дм}^3/\text{годину}$

6.3. Результати розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю до впровадження розроблених заходів

При проведенні розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю в атмосферному повітрі при використанні концентрації 70 мг/м^3 як максимальної отримано результати, приведені в табл. 7.

Таблиця 7

Залежність концентрацій монооксиду вуглецю після впровадження розроблених заходів для зниження викидів CO від координат точки при заданих напрямках та величинах швидкості вітру

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м^3	Концентрація в точці, долей ГДК	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, м/с	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
12514	15220	2,883192	0,576638	320,00	3,78	326	73,98	347	26,02
12020	15480	2,877041	0,575408	340,00	2,52	326	77,21	347	22,79
12098	16430	2,874588	0,574918	30,00	3,78	326	99,98	347	0,02
12156	16496	2,874911	0,574982	30,00	3,78	326	99,94	347	0,06
12478	16768	2,875518	0,575104	50,00	3,78	326	100,00	347	0,00
13480	16820	2,879185	0,575837	70,00	2,52	347	100,00	326	0,00
12800	16906	2,876196	0,575239	70,00	3,78	326	100,00	347	0,00
14202	17174	2,878713	0,575743	120,00	2,52	347	63,21	326	36,79
14112	17224	2,880358	0,576072	120,00	2,52	347	56,14	326	43,86
14008	17230	2,877798	0,575560	110,00	2,50	347	72,84	326	27,16
13934	17232	2,879029	0,575806	110,00	2,52	347	64,50	326	35,50

Як видно з табл. 7, після впровадження розроблених заходів для зниження викидів CO максимальна приземна концентрація в контрольних точках з

урахуванням фонового забруднення не перевищує ГДК та складає $2,883192 \text{ мг/м}^3$ або $0,576638$ від величини максимально разової ГДК монооксиду вуглецю (5 мг/м^3).

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. У порівнянні з аналогами позитивна дія об'єкта досліджень у вигляді складових елементів впровадження у виробництво системи каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю полягає в мінімізації екологічних ризиків від викидів монооксиду вуглецю для населення. Що стосується підприємства, то модернізація виробництва не вимагає спеціального устаткування та підвищує екологічну безпеку підприємства.

Weaknesses. До слабких сторін запропонованих ефективних заходів відноситься необхідність отримання ліцензії при використанні перманганату калію як прекурсору, а також організація обігу документів суворої звітності щодо придбання, перевезення, зберігання та застосування даного прекурсору.

Opportunities. Внаслідок того, що процеси термообробки вуглецевих матеріалів супроводжуються утворенням високих концентрацій монооксиду вуглецю і є екологічно небезпечними, розвинені країни відмовляються від застосування подібних промислових технологій. З іншого боку, існує необхідність проведення процесів термообробки для отримання дефіцитних, цінних і дорогих матеріалів, зокрема, це поряд з виробництвом графітованих електродів стосується виробництва графіту тощо. Удосконалення технології їх виготовлення дозволить виробнику забезпечити ринок дефіцитною дорогою продукцією при надійному захисті навколишнього середовища від отруєння викидами монооксиду вуглецю.

Threats. Недоліком процесу є збільшення втрат вуглецевого матеріалу в $1,6\text{--}2,0$ рази за рахунок прискорення процесів окислення пересипки до CO та CO_2 . Тому, в разі, коли окислення вуглецю є небажаним процесом, діоксид марганцю необхідно наносити на інертний матеріал, наприклад, цеоліт. Проте такий підхід буде вимагати встановлення на виробництві додаткового устаткування для каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю.

8. Висновки

1. В результаті проведення оцінки впливу підприємства по виробництву електродної продукції ПрАТ «Український графіт» на рівень забруднень на довкілля з урахуванням розмірів санітарно-захисної зони було встановлено, що максимальна концентрація монооксиду вуглецю в контрольних точках становить $5,2 \text{ мг/м}^3$, що перевищує величину максимально разової гранично-допустимої концентрації.

2. Суттєвий ріст утворення CO в печах випалювання вуглецевого матеріалу в виробничих умовах відбувається при температурі заготовок $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$. Проведення фізичного моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів на лабораторній установці показало, що внаслідок швидкої зміни температури максимум утворення монооксиду вуглецю зсувається в область більш високих температур.

3. В результаті проведення досліджень було встановлено, що при використанні пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом MnO_2 1,5 %, концентрація CO в газовій суміші була нижчою 70 мг/м^3 при температурі до $520 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Розроблено рекомендації по зниженню викидів монооксиду вуглецю у виробничому процесі. Згідно цих рекомендацій перевагою використання модифікованої MnO_2 пересипки є невисокі матеріальні затрати на обробку вуглецевого матеріалу в порівнянні з значними капіталовкладеннями на будівництво каталітичних реакторів по знешкодженню CO.

5. Показано, що після каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю максимальна приземна концентрація CO на межі житлової забудови з урахуванням фонових забруднень не перевищує гранично допустиму концентрацію. Це забезпечує успішне вирішення проблеми перевищення нормативу викидів монооксиду вуглецю. Застосування модифікованої пересипки є простим і зручним методом запобігання викидам монооксиду вуглецю в атмосферу в процесах випалювання електродів.

Література

1. Ivanenko, O. I., Nosachova, Yu. V., Overchenko, T. A., Nakonechna, M. V. (2020). Features of the use of catalysts of various types in the processes of neutralization of carbon monoxide of flue gases. *Bulletin of NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Chemical engineering, ecology and resource saving, 1 (19)*, P. 22–42.

2. Environmental passport of Zaporizhzhia region for 2018 (2019). *Official portal of the Ministry of Energy and Environmental Protection of Ukraine*, 173. Available at: <https://menr.gov.ua/news/33529.html>

3. Kozhemyakin, G. B., Belokon, K. V., Rumyantsev, V. R. (2011). Strategiya obespecheniya kachestva vozdukhа v Yevropeyskom Soyuze i Ukraine. *Okhorona naukolyshnoho seredovyschya promyslovykh rehioniv yak umova staloho rozvytku Ukrayiny*, 10–13.

4. Kutuzov, S. V., Buryak, V. V., Churilin, V. I., Panov, E. N., Shilovich, I. L., Gomelia, N. D., Leleka, S. V. (2012). Ekologicheskiye aspekty raboty pechey obzhiga elektrodnoy produktsii. *Cvetnye metally-2012*, 943–947. Available at: http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/Non-Ferrous_Metals-2012_ru.pdf

5. Vinogradov, S. S., Vasilieva, I. A. (2007). Vybora oborudovaniya dlya ochistki mnogokomponentnykh i geterogennykh vybrosov. *Industrial Ecology*, 3, 14–17.

6. Karvatskiy, A. Ya., Shylovych, I. L., Krutous, L. V., Kutuzov, S. V. (2013). Decrease of CO concentration using installation for carbon mono oxide conversion. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (11 (62)), 38–41. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/11730>

7. Patel, D. M., Kodgire, P., Dwivedi, A. H. (2020). Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118838. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>

8. Pavlovich, L. B., Ismagilov, Z. R. (2017). Razrabotka katalizatorov ochistki toksichnykh vybrosov na osnove otval'nykh shlakov chernoy metallurgii. *Bulletin «Ferrous metallurgy»*, 11, 90–97.
9. Pavlovich, L. B., Dyatlova, K. A. (2017). Katalizatory ochistki gazov ot uglevodorodov i oksida ugleroda. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2 (20), 50–53.
10. Sanin, V. N., Andreev, D. E., Pugacheva, E. V., Zhuk, S. Ya., Borsch, V. N., Yukhvid, V. I. (2009). Polucheniye intermetallicheskih katalizatorov glubokogo okisleniya CO i uglevodorodov. *Inorganic Materials*, 45 (7), 839–846.
11. Borsch, V. N., Pugacheva, E. V., Zhuk, S. Ya., Andreev, D. E., Sanin, V. N., Yukhvid, V. I. (2008). Mnogokomponentnyye metallicheskiye katalizatory glubokogo okisleniya CO i uglevodorodov. *Doklady Akademii Nauk*, 419 (6), 775–777.
12. Aryanin, A. G., Prokhorov, V. A. (1991). Razrabotka skhemy gazoochistnykh ustroystv pechey obzhiga uglerodnykh zagotovok. *Universities' Proceedings. Nonferrous Metallurgy*, 10, 43–46.
13. Prokhorov, V. A., Aryanin, A. G. (1991). Obsledovaniye potokov otkhodyashchego gaza ot pechey obzhiga uglerodnykh zagotovok. *Universities' Proceedings. Nonferrous Metallurgy*, 10, 40–43.
14. Buyanov, R. A., Afanasyev, A. D. (1975). Vliyaniye koksovykh otlozheniy na fazovyye perekhody oksida alyuminiya. *Kinetics and Catalysis*, 16 (3), 802–803.
15. Radovenchik, V. M., Ivanenko, O. I., Radovenchik, Y. V., Krisenko, T. V. (2020). Zastosuvannya feritnih materialiv v procesah ochishchennya vodi. *Bila Tserkva: O. V. Pshonkivsky*, 215.
16. Lou, J.-C., Chang, C.-K. (2006). Catalytic Oxidation of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite Process. *Environmental Engineering Science*, 23 (6), 1024–1032. doi: <http://doi.org/10.1089/ees.2006.23.1024>
17. Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharissova, O. V. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (7), 1234–1246. doi: <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
18. Karvackiy, A. Ya., Leleka, S. V., Pulinec, I. V., Lazarev, T. V. (2011). Development of burning regulations take into account the dynamics of gas emission of burning blanks. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (5 (54)), 42–45. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/2281>
19. Belokon, K. V. (2015). Greening of electrode production enterprises by catalytic gas emissions disposal. *Bulletin of KNAHU*, 70, 42–49.
20. Belokon, K. V., Belokon, Y. A., Kozhemyakin, G. B., Matukhno, E. V. (2016). Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Naukovyi Visnyk NHU*, 3, 87–94. Available at: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2016_3_16
21. Ivanenko, O., Panov, Y., Gomelia, N., Vahin, A., Leleka, S. (2020). Assessment of the Effect of Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations on Gas Evolution During Heat Treatment of Thermoanthracite Carbon Material. *Journal of Ecological Engineering*, 21 (2), 139–149. doi: <http://doi.org/10.12911/22998993/116326>
22. Panov, E. N., Shilovich, I. L., Ivanenko, E. I., Buryak, V. V. (2012). Thermal and chemical aspects of formation CO in the process of baking of electrodes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (6 (58)), 15–18. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/5586>