

УДК 628.52

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.162474

Оцінка впливу температури, концентрації кисню та каталізаторів на окислення термоантрацитного вуглецевого матеріалу

Є. М. Панов, М. Д. Гомеля, О. І. Іваненко, А. В. Вагін, С. В. Лелека

Розглянуто вплив температури, концентрації кисню та витрати газоповітряної суміші на ефективність окислення термоантрацитного вуглецевого зернистого матеріалу з утворенням монооксиду та діоксиду вуглецю. Змодельована установка передбачала нагрівання в термокамері зразку вуглецевого матеріалу при постійному пропусканні через зону нагрівання газоповітряної суміші, отриманої при регулюванні подачі повітря та вуглекислого газу. Температурний діапазон становив 20–850 °С.

Встановлено, що помітне окислення вуглецевого матеріалу в термокамері при продуванні газоповітряних сумішей із вмістом кисню 8–21 % починається при температурах вищих 500 °С, а значні концентрації монооксиду вуглецю утворюються при температурах 600–800 °С. Визначено, що за концентрації кисню 14 % вміст монооксиду карбону у димових газах мінімальний у вибраному діапазоні концентрацій кисню 8–21 %.

Показано, що при використанні газової суміші, насиченої водяними парами, ефективність доокислення монооксиду карбону зростає при температурах 650–850 °С, проте при використанні марганцевого каталізатору каталітичної дії парів води не спостерігається.

Запропоновано використання марганцевого каталізатора, нанесеного у вигляді мікрокристалів на поверхню вуглецевого матеріалу, що забезпечує суттєве зниження концентрацій СО при температурах 500–850 °С. Недоліком процесу є збільшення втрат вуглецевого матеріалу в 1,6–2,0 рази за рахунок прискорення процесів окислення вугілля до СО та СО₂.

Представлено можливість створення визначених умов для проведення технологічного процесу окислення термоантрацитного вуглецевого зернистого матеріалу на підприємствах для забезпечення зниження вмісту монооксиду карбону в продуктах окислення

Ключові слова: монооксид вуглецю, димові гази, термоантрацитна пересипка, графітація, вуглецевий матеріал, діоксид марганцю, окислення, екологічний каталіз

1. Вступ

В технологічних процесах, де зустрічається термічна обробка вуглецю, таких як коксування, графітація, спалювання вугілля, завжди утворюються оксиди вуглецю, якщо в газових сумішах присутній в більших чи менших концентраціях кисень. Як правило, дані процеси супроводжуються утворенням діоксиду вуглецю та токсичного монооксиду вуглецю.

Не дивлячись на значну кількість методів доокислення монооксиду вуглецю перед скидом димових газів у атмосферу, задача створення умов ефективного його окислення на стадії отримання є важливою проблемою, яка недостатньо вивчена.

Проблема захисту населення від отруєння чадним газом гостро стоїть уже з 50-х років минулого сторіччя. Не менш гостро стоїть проблема і викиду парникових газів. Але останнім часом спостерігається не зменшення, а збільшення викидів оксидів карбону в атмосферу через суттєве скорочення об'ємів використаного природного газу та зростання об'ємів спалювання твердого палива. Особливо значним є забруднення атмосфери монооксидом карбону при виробництві електродної продукції шляхом графітації [1, 2].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомо, що монооксид карбону, один з найбільш шкідливих компонентів димових газів промислових підприємств та автотранспорту, також називають «мовчазним вбивцею» [3]. Цей газ не має запаху, забарвлення, смаку та не чинить подразнюючої дії, тому його неможливо відчути органами чуття. Легший від повітря приблизно на 3 % чадний газ піднімається вгору та без перешкод розповсюджується. Відомо, що на даний час в атмосфері міститься $5 \cdot 10^{11}$ кг монооксиду вуглецю та щорічно додається ще 20–30 % в результаті діяльності людини [4].

Незважаючи на численні дослідження в даній області, проблема конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю не втрачає актуальності. В роботі [5] приведені результати досліджень, в яких зазначається, що окислення CO в CO₂ без каталізатора при температурах нижче 650 °C дуже лімітовано. В якості доступних активних каталізаторів окислення CO пропонується використовувати оксиди MnO₂, Co₃O₄, CuO, застосування яких дозволяє знизити температуру процесу до 120–150 °C. Проте каталітичне окислення монооксиду карбону було найбільш вивчене при застосуванні в автомобільній промисловості, так як ефективність каталізатора особливо залежить від температури вихлопних газів під час холодного запуску двигуна [6].

Що ж стосується виробництва, останнім часом значну увагу приділяють дослідженням використання сполук мангану в каталітичних цілях. Відмічається можливість застосування гопкаліту CuMnO_x як перспективного каталізатору окислення CO при низькій температурі, отримання якого проводять шляхом співосадження KMnO₄ [7]. Легування оксидами металів (CeO_x, AgO_x, AuO_x) підвищує здатність гопкалітових каталізаторів до адсорбції CO [8].

Як стверджують автори роботи [5], електрохімічний діоксид марганцю, отриманий з фторвмісних електролітів, в порівнянні з хімічним MnO₂ є більш активним каталізатором реакції окислення CO. Тобто каталітичні властивості діоксиду марганцю можна істотно поліпшити в результаті зміни способу його отримання. В той же час відмічена висока ефективність використання для каталітичної конверсії CO до CO₂ допованого іонами кобальту, міді та літію діоксиду мангану, отриманого електрохімічним методом [9]. Проте, незважаючи на високі показники ефективності і стабільності розглянутих

каталізаторів, очікувати масштабного впровадження їх у виробництво в найближчі роки годі й сподіватися з різних причин, серед яких найбільш вагомими – висока ціна та складні методики отримання. Та загалом відомі на сьогодні системи каталітичної очистки на підприємствах у вигляді нанесених на носії благородних металів, оксидів металів та високотемпературних надпровідників вимагають значної витрати активних компонентів [4].

Окремо для процесів спалювання або окислення вуглецевих матеріалів було розроблено ряд технічних рішень з метою зниження обсягу викидів монооксиду карбону. Так, в роботі [10] запропоновано провести модернізацію регламенту обпалу електродної продукції, що може бути застосована тільки при умові збільшення тривалості кампанії обпалу та підвищенні максимальної температури процесу. Застосування установки для локального допалу СО у вигляді теплообмінника-утилізатора [11] буде пов'язане з перевитратою природного газу, що буде витрачатись на підігрів газоповітряного потоку. Радикальна заміна багатоканальних кільцевих печей типу Рідгамера на тунельні печі обпалу [12] також буде стикатись з питанням значних капітальних затрат на переоснащення виробництв. Впровадження систем каталітичної очистки від СО зокрема в процесі графітації електродів також унеможливується завдяки високому вмісту смолистих речовин у димових газах [13].

Як наслідок, впровадження запропонованих рішень на підприємствах обмежено або взагалі неможливе. Таким чином, на виробництві досі залишається не вирішеним питання щодо зниження вмісту монооксиду вуглецю в димових газах економічно доцільним шляхом без зниження якості отриманої продукції.

Одним з шляхів подолання вищевказаних перешкод в процесі каталітичної конверсії СО в СО₂ може бути застосування плівкових покриттів діоксиду марганцю, висока ефективність яких була підтверджена в роботах [14,15] для каталітичного окислення органічних сполук в водних розчинах. При цьому стабільність нанесених на носії покриттів легко забезпечується регулюванням технологічних параметрів середовища [14]. Також даний каталізатор пропонують використовувати замість високовартісних благородних металів, оскільки в процесі окислення поверхня платинового каталізатора отруєється адсорбованими частинками монооксиду вуглецю [15].

Водночас роботи [14, 15] присвячені процесам знешкодження органічних сполук в водних розчинах. Тому було цікавим дослідити ефективність окислення монооксиду вуглецю шляхом каталітичного окислення СО з застосуванням плівкового покриття діоксиду марганцю в газовому середовищі на підприємствах, де зустрічається термічна обробка вуглецю. Окрім цього, можливість легкого нанесення даного каталізатора на компоненти технологічного процесу, зокрема, на термоантрацитну пересипку при виробництві електродної продукції шляхом графітації, повинно обумовлювати мінімальні капітальні затрати на проведення каталітичної конверсії СО в СО₂.

3. Ціль та задачі дослідження

Мета роботи – встановлення умов зниження вмісту монооксиду карбону в продуктах окислення вуглецевого матеріалу.

Для досягнення мети вирішувались наступні задачі:

- вивчити процеси окислення вуглецевого матеріалу в залежності від температури, складу і витрати газової суміші;
- визначити вплив парів води на процеси окислення вуглецевого матеріалу при термічній обробці;
- оцінити вплив нанесеного на вуглецевий матеріал оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окислення вуглецю та співвідношення в продуктах окислення монооксиду та діоксиду вуглецю;
- визначити умови ефективного доокислення монооксиду вуглецю.

4. Матеріали та методи дослідження процесів окислення вуглецевого матеріалу в термокамері

В якості вуглецевого матеріалу при проведенні досліджень використовували термоантрацитну пересипку крупністю 2,8–6,0 мм.

Для вивчення процесів газовиділення при термообробці матеріалу була створена лабораторна установка, схема якої представлена на рис. 1.

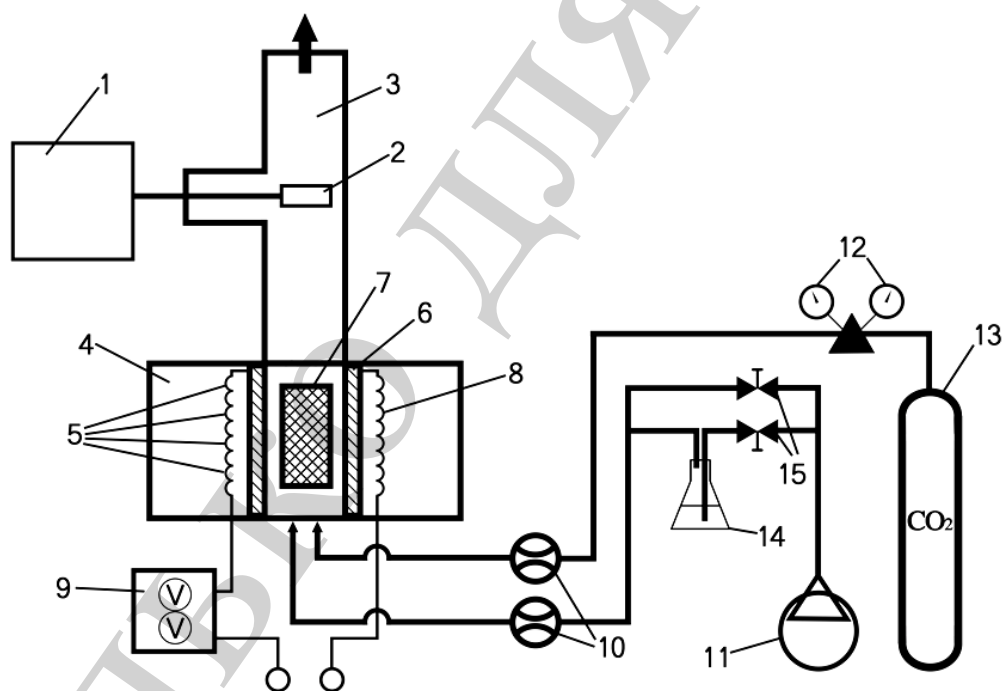


Рис. 1. Схема лабораторної установки для вивчення процесів газовиділення при термообробці вуглецевого матеріалу: 1 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 2 – газовідбірник газоаналізатора; 3 – труба для відведення газової суміші; 4 – термокамера; 5 – термопари; 6 – керамічна трубка; 7 – стакан із сітки з нержавіючої сталі; 8 – нагрівальний елемент; 9 – реле температури TENSE PC-96; 10 – ротаметри серії РФ-РФМ ЛГФИ.407142.002 ЭФ; 11 – компресор; 12 – редуктор; 13 – балон із вуглекислим газом; 14 – колба, заповнена водою; 15 – крани

Створена установка включає термокамеру 4, що складається з керамічної трубки 6 з нагрівальним елементом 8, в якій за допомогою термопар 5 та термореле 9 підтримується за допомогою елемента 8 заданий рівень температур. Зразок висушеного та зваженого вуглецевого матеріалу у стакані 7 із нержавіючої сталі розміщували у керамічній трубці 6 в термокамері. Температуру протягом 7 годин піднімали від кімнатної до 850 °С. Через керамічну трубку 6 та трубу для відведення газової суміші 3 пропускали суміш газів. При кімнатній температурі за рахунок регулювання подачі повітря та вуглекислого газу за допомогою газоаналізатора 1 встановлювали задану концентрацію кисню. Під час нагрівання витрату CO₂ і повітря не змінювали. В процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на виході з термокамери. Після нагрівання та охолодження визначали масу вуглецевого матеріалу.

Зміну концентрації діоксиду карбону визначали по різниці між кінцевою на даний час концентрацією за заданої температури та початковою концентрацією при кімнатній температурі. При цьому дані уточнювали по зміні концентрації кисню, який в основному витрачається на утворення діоксиду та монооксиду карбону.

Зміну концентрації монооксиду карбону, метану та азоту визначали з даних, отриманих за допомогою газоаналізатора.

Питому кількість монооксиду вуглецю (Q_{CO}), що утворюється на 1 г завантаження карбону, визначали за формулою (мг/(г·год)):

$$Q_{CO} = \frac{C \cdot V}{M}, \quad (1)$$

де C – концентрація CO, мг/м³; V – витрата газової суміші, м³/год; M – маса завантаженої термоантрацитної пересипки, г.

Практична втрата маси зразку вуглецевого матеріалу ($\Delta M_{п}$) при термічній обробці визначали за формулою (г):

$$\Delta M_{п} = M_{п\text{оч}} - M_{к\text{ін}}, \quad (2)$$

де $M_{п\text{оч}}$ – початкова маса зразку вуглецевого матеріалу перед термічною обробкою, г; $M_{к\text{ін}}$ – кінцева маса зразку вуглецевого матеріалу після термічної обробки, г.

Практичну втрату маси у відсотках (ΔM) знаходили за формулою (%):

$$\Delta M = \frac{M_{п\text{оч}} - M_{к\text{ін}}}{M_{п\text{оч}}} \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Теоретична втрата маси зразку вуглецевого матеріалу ($\Delta M_{т}$) при термічній обробці розраховувалась, виходячи із хімічних реакцій (г):



Враховуючи зафіксовані концентрації CO_2 та CO , по рівнянням (1) та (2) визначали теоретично розраховану масу окисленого вуглецю.

Кількість оксиду марганцю визначали по зниженню вмісту перманганату калію у розчині в розрахунку на одиницю маси вуглецевого матеріалу. При використанні 1 %-го розчину перманганату калію при обробці протягом однієї доби вміст осадженого MnO_2 у вуглецевому матеріалі складає 0,5 %. При використанні 5 %-го розчину перманганату калію при контакті протягом доби вміст MnO_2 у вуглецевому матеріалі складає 1,5 %.

5. Результати досліджень по окисленню вуглецевого матеріалу в процесі термообробки

5.1. Вплив температури, складу і витрати газоповітряної суміші, парів води на процеси окислення вуглецевого матеріалу

Згідно отриманих результатів по визначенню зміни температури вуглецевого матеріалу із часом нагрівання (табл.1), температура в термокамері за 7 годин зростає із 18,6–21,0 °С до 790–860 °С. При цьому за різних концентрацій кисню температура процесів в незначній мірі відрізняються. При цьому, якщо протягом перших двох годин приріст температур носить випадковий характер, протягом останніх п'яти годин температура зростає швидше при підвищенні концентрації кисню в газовій суміші. Можливо це пов'язано із підвищенням тепловиділення при інтенсифікації окислення вуглецю.

Таблиця 1

Зміна температури (T) в термокамері, концентрації CO (C_{CO}) та кількості утвореного монооксиду вуглецю (Q_{CO}) з часом нагрівання (t)*

t , год	T , °С				$C_{CO} \cdot 10^2$, %/ Q_{CO} , мг/(Г·год)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0	21	20	20	18,6	0/0	0/0	0/0	0/0
1	265	270	258	219	0,54/0,05	0/0	0/0	0/0
2	339	335	320	335	1,61/0,16	1,07/0,10	0,54/0,05	0,54/0,06
3	394	393	396	421	2,15/0,21	1,61/0,15	2,15/0,19	4,29/0,46
4	490	476	513	541	9,66/0,95	3,76/0,36	2,69/0,23	40,25/4,35
5	644	634	653	665	43,99/4,33	25,75/2,44	45,60/3,98	35,41/3,83
6	795	785	731	847	61,71/6,07	138,43/13,09	96,05/8,38	54,73/5,91
7	850	850	850	860	41,85/4,12	112,67/10,66	84,77/7,39	63,31/6,85
ΣQ_{CO} , мг/(Г·год)					15,9	26,8	20,2	21,5

Примітка: * – умови проведення при концентрації кисню в газовій суміші, %: 14,06 (1), 15,50 (2), 17,50 (3), 20,95 (4) при витраті газової суміші, $dm^3/год$: 376 (1); 350 (2); 323 (3); 350 (4)

Слід відмітити, що зміна концентрації утвореного оксиду вуглецю була не настільки однозначною. Насамперед слід відмітити, що суттєве збільшення концентрації монооксиду карбону відбувається при температурах близьких до 500 °С та суттєво концентрація СО зростає при температурах 650–800 °С. Найнижчі концентрації монооксиду вуглецю у газових сумішах відмічені при концентрації кисню 14 %. При підвищенні концентрації кисню до 15,5 % відмічений максимальний вміст СО (на рівні 13125–16125 мг/м³). При подальшому зростанні концентрації кисню в газовій суміші вміст оксиду карбону в газах на виході з термокамери дещо знижується. Так само з концентрацією кисню із температурою змінюється питома кількість утвореного монооксиду вуглецю. Максимальна кількість оксиду вуглецю на 1 г вуглецевого завантаження утворюється при концентрації кисню 15,5 % при температурах 785–850 °С.

Про зміну концентрації діоксиду карбону в процесі термообробки вуглецевого матеріалу можна судити по результатах, приведених на рис. 2. При концентрації кисню 14,06 % приріст концентрації СО₂ в суміші після термообробки сягає від 0,183 моль/м³ до 2,036 моль/м³. Щодо СО, то концентрація змінюється від 0,0089 до 0,2567 моль/м³ (табл.1). При концентрації кисню в газовій суміші 15,5 % максимальний приріст концентрації СО₂ сягає 0,9107 моль/м³, тоді як максимальний приріст СО досягнув 0,5759 моль/м³, що досить близько до зміни концентрації СО₂.

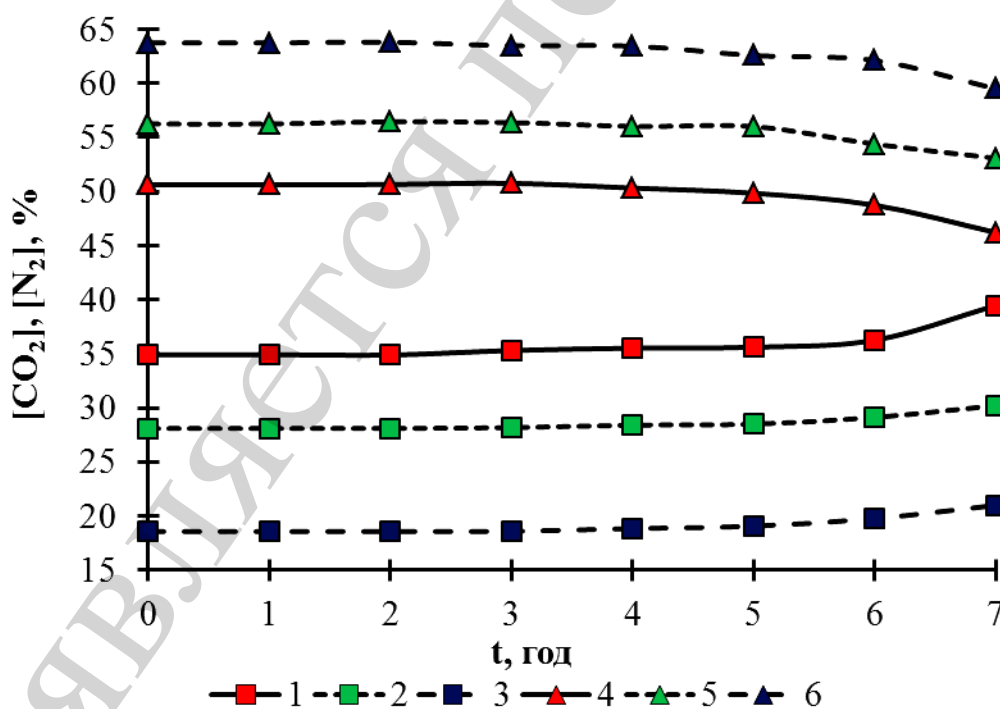


Рис. 2. Зміна концентрації діоксиду вуглецю (1; 2; 3) та азоту (4; 5; 6) з часом при пропусканні газоповітряної суміші з концентрацією кисню 14,06 % (1; 4); 15,5 % (2; 5); 17,5 % (3; 6) при витраті, дм³/год: 376 (1;4); 350 (2;5); 323 (3;6) ($\Delta M_{п1}=15,00$ г; $\Delta M_{п2}=9,90$ г; $\Delta M_{п3}=8,40$ г; $\Delta M_{т1}=14,37$ г; $\Delta M_{т2}=9,30$ г; $\Delta M_{т3}=8,35$ г)

Найбільше зниження маси зразку вуглецевого матеріалу при термічній обробці за концентрацій кисню 14,0–17,5 % спостерігалось при концентрації кисню 14,0 %, а найменше зниження маси за концентрацій 17,5 % (рис. 2, табл. 2). Теоретично розраховані втрати маси по кількості утворених монооксиду та діоксиду вуглецю близькі до втрат маси, визначених масометрією. Збільшення втрат маси зразків 1, 2, 3 (рис. 2) скоріше обумовлені більшою витратою газової суміші, ніж зниженням концентрації кисню.

Таблиця 2

Зміна маси (ΔM) вуглецевого матеріалу протягом 7 годин в залежності від вмісту кисню ($[O_2]$), температури (T) та витрати газової суміші (V)

$T, ^\circ C$		$[O_2],$ %	$V,$ дм ³ /год	$C_{KMnO_4},$ %	$M_{поч},$ г	$M_{кін},$ г	$\Delta M_{п},$ г	$\Delta M_{т},$ г	$\Delta M, \%$
min	max								
21,0	860	20,95	588	–	376,5	340,1	36,4	36,4	9,668
18,5	885	20,95*	588	–	382,3	340,2	42,1	41,8	11,012
17,7	860	20,95	588	1	362,4	303,6	58,8	58,6	16,251
19,4	855	20,95	588	5	329,5	258,0	71,5	70,9	21,700
20,7	860	20,95*	588	5	385,1	325,0	60,1	59,3	15,606
20,0	800	17,5	323	–	431,4	423,0	8,5	8,4	1,970
21,0	820	15,5	350	–	431,4	421,5	9,9	9,5	2,29
21,0	822	14,0	376	–	445,0	430,0	15,0	14,4	3,37
18,31	747	7,63	338	5	359,1	347,0	12,1	10,9	3,36

Примітка: * – Умови проведення при насиченні повітря парами води

Необхідно зазначити, що в процесі термообробки вуглецевого матеріалу газовою сумішшю, що містить кисень в концентрації 14,06–17,5 %, збільшення концентрації метану (рис. 3) спостерігається уже при температурах 258–270 °C. Це можна пояснити тим, що метан виділяється в основному за рахунок дегазації вуглеводнів з вуглецевого матеріалу.

Що ж до інтенсивності окислення вуглецю сумішшю повітря та діоксиду вуглецю, то по результатах, приведених на рис.4, 5 і в табл. 2, можна сказати, що інтенсивність окислення зростає із підвищенням температури та із збільшенням витрати газоповітряної суміші. При цьому, при концентрації кисню більше 14 % збільшення вмісту даного газу мало впливає на інтенсивність окислення вуглецю. Головними параметрами є температура та витрата суміші. Так, при концентраціях кисню 14,0; 15,5 та 17,5 % при витратах газів відповідно 376,0; 350,0 та 323,0 дм³/год в термокамеру поступало відповідно 52,60; 54,25 та 56,53 дм³ кисню на годину. Тому це мало впливало на інтенсивність утворення монооксиду та діоксиду карбону.

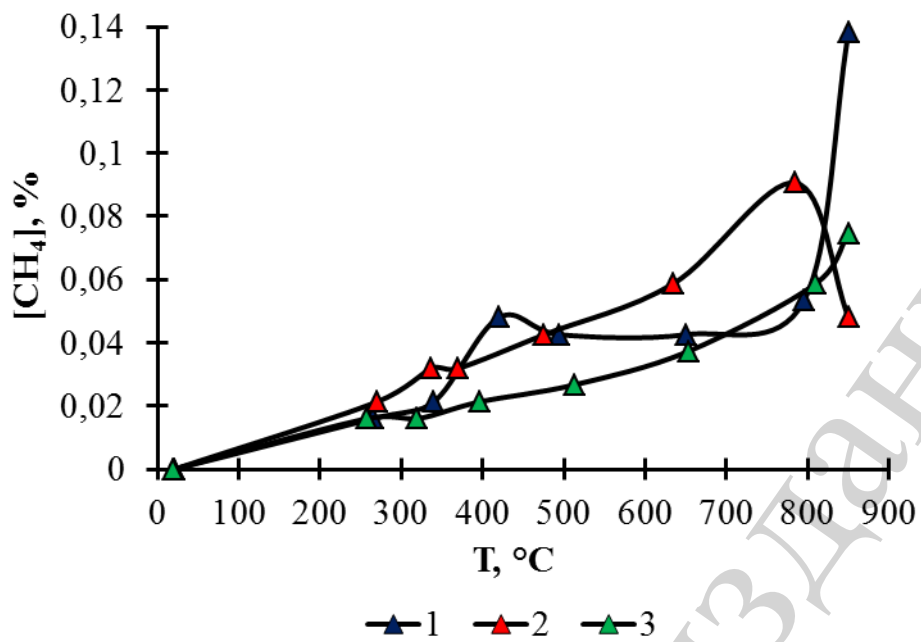


Рис. 3. Залежність концентрації метану (1;2;3) від температури в термокамері за витрати кисню в газоповітряній суміші, дм³/год: 52,60 (1); 54,25 (2); 56,53 (3)

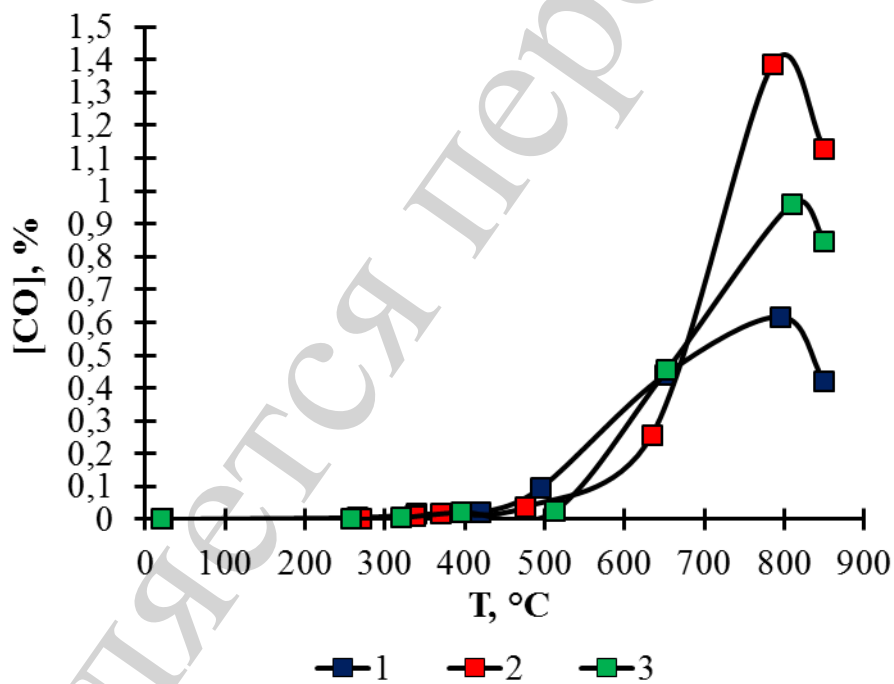


Рис. 4. Залежність концентрації монооксиду вуглецю (1; 2; 3) від температури в термокамері за витрати кисню в газоповітряній суміші, дм³/год: 52,60 (1); 54,25 (2); 56,53 (3)

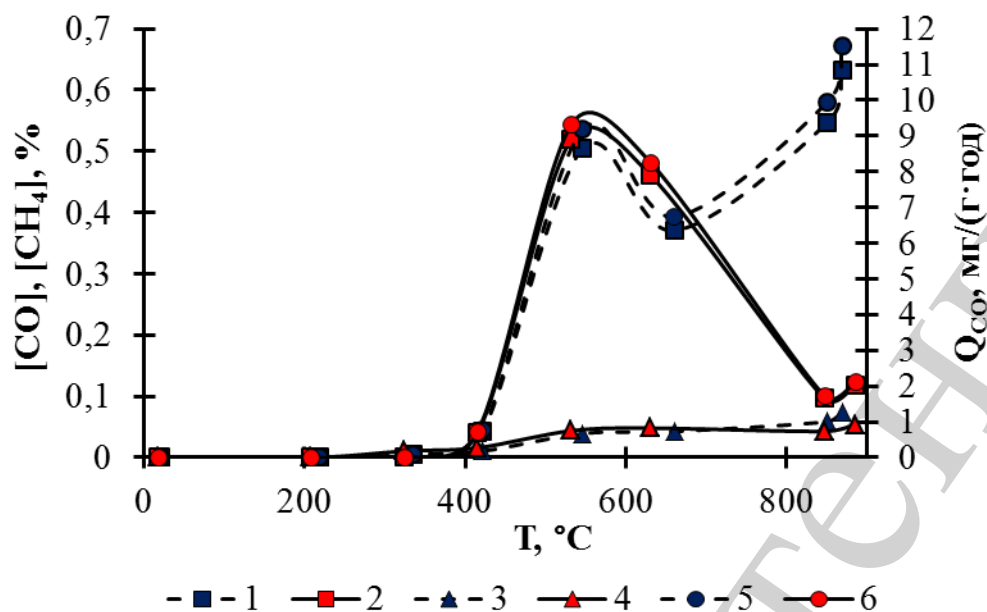


Рис. 5. Вплив температури в термокамері на зміну концентрації монооксиду вуглецю (1; 2), метану (3; 4) та питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю (5; 6) при пропусканні через термоантрацитний вуглецевий матеріал повітря (1; 3; 5) та вологого повітря (2; 4; 6) з витратою 588 дм³/год

З іншої сторони, при подаванні в термокамеру повітря, насиченого парами води, при попередньому барботуванні повітря через шар води результати газовиділення суттєво відрізняються (рис.5). Якщо при температурах 546–660 °С концентрації монооксиду вуглецю були близькими при подачі сухого і вологого повітря (відповідно 5875 і 6062 мг/м³ при 546 °С та 4313 і 5378 мг/м³ при 660 °С), то при температурах 660–850 °С концентрація СО сягала 6375 мг/м³ в випадку подачі сухого і 1125 мг/м³ при подачі вологого повітря. Різниця концентрацій монооксиду вуглецю сягала 6000 мг/м³ в температурному діапазоні 850–870 °С. Очевидно, що це обумовлено каталітичною дією парів води на окислення монооксиду вуглецю при високих температурах. При цьому, при подачі повітря, насиченого водою, маса вуглецевого матеріалу знизилась на 42,1 г, тоді як при подачі повітря без насичення парами води зниження маси вуглецевого матеріалу сягало 36,4 г.

5. 2. Вплив нанесеного на вуглецевий матеріал оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окислення вуглецю та співвідношення в продуктах окислення монооксиду та діоксиду вуглецю

Для інтенсифікації процесів доокислення оксиду вуглецю при термообробці вуглецевого матеріалу його модифікували 1 %- та 5 %-вими розчинами перманганату калію за методикою [14]. При цьому перманганат при взаємодії з вугіллям відновлюється до MnO₂ і залишається на його поверхні у вигляді мікрокристалів.

Результати по використанню вуглецевого матеріалу, модифікованого 1 %-вим розчином перманганату калію, приведені в табл. 3. При пропусканні

чистого повітря приріст концентрації діоксиду вуглецю сягнув 5,59 % при температурі 674–847 °С, а концентрація монооксиду карбону знизилась із 5875–7375 мг/м³ до 2400–2875 мг/м³.

Таблиця 3

Зміна температури (Т), концентрації O₂, CO₂, CO, CH₄ та Q_{CO} з часом нагрівання вуглецевого матеріалу, модифікованого 1 %-вим розчином KMnO₄*

t, год	T, °C			C _{O2} , % / C _{CO2} , %			C _{CO} ·10 ² , % / C _{CH4} ·10 ² , %			Q _{CO} , мг/(Г·год)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	16,7	19,8	26,0	20,95 /0,03	18,45 /15,30	16,15 /28,81	0 /0	0 /0	0 /0	0,0	0,0	0,0
1	288	315	216	20,95 /0,04	18,46 /15,35	16,12 /28,82	1,07 /18,09	0 /1,06	0 /1,06	0,21	0,0	0,0
2	372	335	320	20,95 /0,08	17,89 /15,39	16,14 /28,78	1,07 /11,71	0 /0,53	0 /3,72	0,21	0,0	0,0
3	465	427	384	18,84 /1,89	17,28 /15,93	16,12 /28,85	1,07 /11,18	0,54 /1,06	0,54 /3,75	0,21	0,07	0,08
4	528	484	470	18,03 /2,66	16,51 /16,57	15,44 /28,90	4,29 /12,77	2,69 /1,60	1,07 /3,75	0,84	0,35	0,17
5	674	591	593	16,51 /4,41	15,57 /17,38	12,77 /29,65	20,92 /15,44	24,68 /4,78	25,22 /4,26	4,11	3,22	3,90
6	847	838	793	14,81 /5,59	13,73 /17,48	12,77 /32,18	24,68 /19,16	25,75 /4,78	37,03 /7,98	4,85	3,36	5,72
7	–	868	826	–	12,99 /18,35	10,47 /34,46	–	8,59 /4,26	52,58 /9,06	–	1,12	8,12
ΣQ _{CO} , мг/(Г·год)										10,4	8,1	18,0

Примітка: * – умови проведення при продуванні через термокамеру: 1 – повітря (V=590 дм³/год), ΔMn₁=46,0 г; 2 – суміші повітря та CO₂ (2:3) при витраті CO₂ 60 дм³/год (V=392 дм³/год), ΔMn₂=35,3 г; 3 – суміші повітря та CO₂ (2:3) при витраті CO₂ 130 дм³/год (V=464 дм³/год), ΔMn₃=24,2 г

В разі пропускання через термоантрацитний вуглецевий матеріал суміші повітря та CO₂ було відмічено зниження ефективності доокислення CO. Так, при концентрації кисню 18,45 % максимальна концентрація CO сягала 3000 мг/м³, а при концентрації кисню 16,15 % максимальний вміст CO був на рівні 6125 мг/м³. Максимальний приріст концентрацій CO₂ сягав відповідно 3,05 та 5,64 %. По мірі зниження концентрації кисню втрата маси сягала відповідно 46,02; 35,50 та 24,20 г.

Результати, отримані при витраті повітря 588 дм³/год з використанням вуглецевого матеріалу, модифікованого 5 %-вим розчином перманганату калію, приведені на рис.6,7 та у табл. 4.

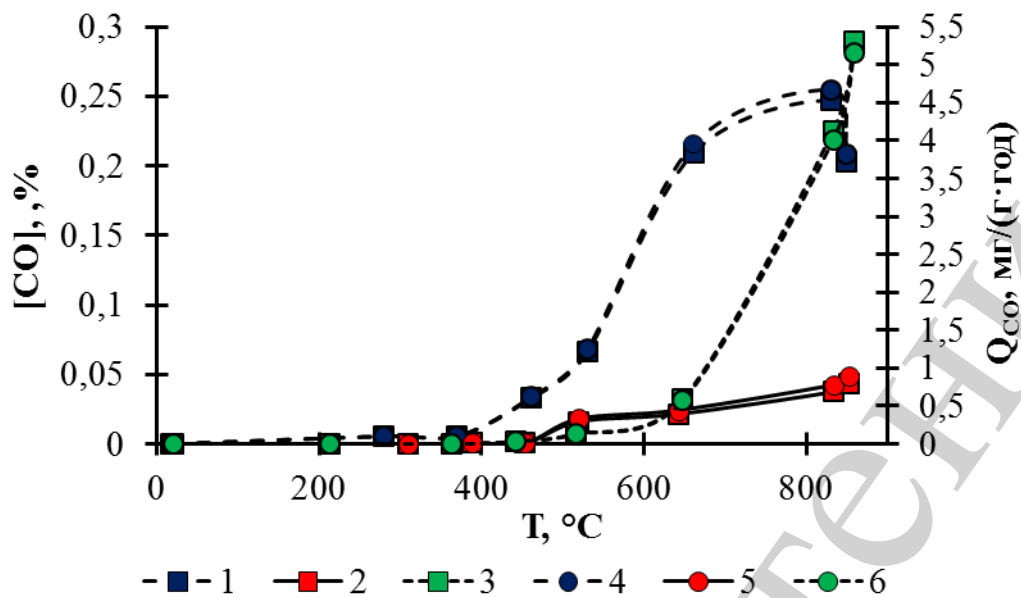


Рис. 6. Залежність концентрації монооксиду вуглецю (1; 2; 3), питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю (4; 5; 6) від температури в термокамері при пропусканні повітря (1; 2; 4; 5) та вологого повітря (3; 6) через термоантрацитний вуглецевий матеріал, модифікований розчином 1 %- (1; 4) та 5 %-вого перманганату калію (2; 3; 5; 6) за витрати повітря 588 дм³/год

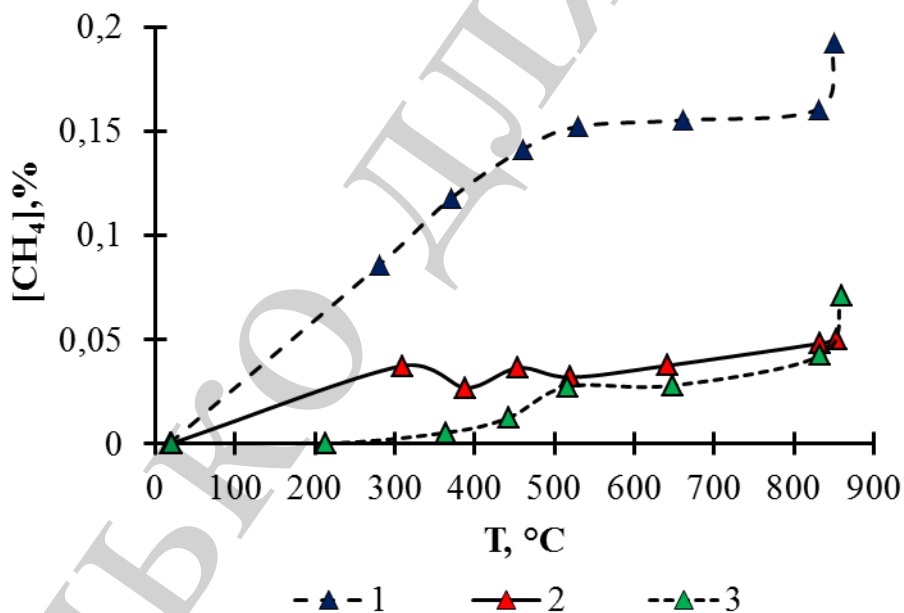


Рис. 7. Залежність концентрації метану (1; 2; 3) від температури в термокамері при пропусканні повітря (1; 2) та вологого повітря (3) через термоантрацитний вуглецевий матеріал, модифікований розчином 1 %- (1) та 5 %-вого перманганату калію (2; 3) за витрати повітря 588 дм³/год

Як видно з рис.6, при використанні матеріалу, модифікованого 5%-вим розчином перманганату калію, концентрація CO в газовій суміші не перевищувала 500 мг/м³. Використання при цьому вологого повітря призвело до підвищення концентрації монооксиду карбону в діапазоні 2625–3375 мг/м³

при температурах 800–850 °С. При цьому застосування вологого повітря призвело до значного приросту концентрації CO₂ в газовій суміші (табл.4).

Очевидно, що діоксид марганцю відіграє роль катализатора доокислення СО в присутності кисню. При наявності парів води його ефективність за високих температур (~850 °С) знижується.

Так само різко знижується ефективність доокислення СО на діоксиді марганцю при зниженні концентрації кисню в повітряній суміші до 8,31 % (рис.8).

Таблиця 4

Зміна температури (T), концентрації CO₂, O₂ з часом нагрівання (t) при продуванні через термокамеру повітря (1; 3; 4) та вологого повітря (2; 5)*

t, год	T, °C					C _{CO2} , % / C _{O2} , %				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0	21,0	18,5	17,7	19,4	20,7	0,03/20,95	0,03/20,95	0,03/20,95	0,03/20,95	0,03/20,95
1	219	207	288	315	212	0,04/20,95	0,04/20,95	0,04/20,95	0,82/19,53	0,14/19,39
2	335	316	368	390	360	0,07/20,76	0,14/20,94	0,09/20,90	2,58/18,08	1,61/18,13
3	421	414	464	460	436	0,15/20,59	0,34/20,85	1,06/20,88	3,91/17,48	1,95/17,60
4	541	535	528	520	510	0,77/20,03	1,86/18,76	1,74/17,74	3,27/17,43	2,07/17,51
5	665	627	658	640	643	2,52/18,02	3,22/16,71	3,00/15,74	3,35/16,57	2,72/17,00
6	847	845	838	832	832	3,74/17,11	3,81/16,61	5,60/14,08	4,13/16,54	4,57/15,31
7	860	885	860	855	860	4,38/16,71	4,08/13,57	7,30/11,63	4,65/15,92	6,18/13,82

Примітка: * – умови модифікування термоантрацитного вуглецевого матеріалу: 1, 2 – немодифікований; 3 – модифікований 1 %-вим розчином перманганату калію; 4, 5 – модифікований 5 %-вим розчином перманганату калію

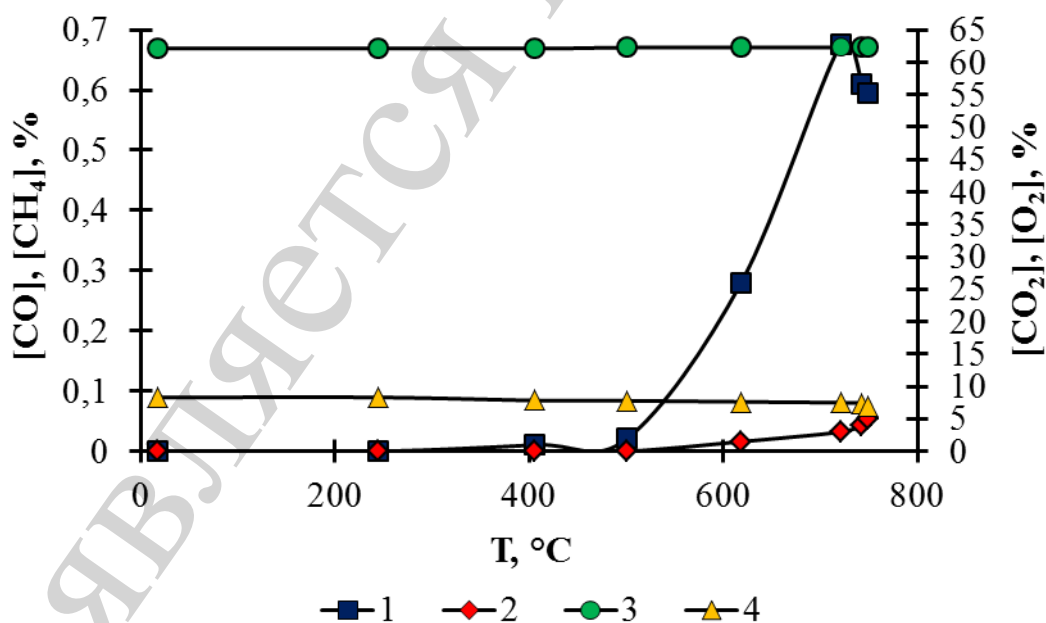


Рис. 8. Залежність концентрації монооксиду вуглецю (1), метану (2), діоксиду вуглецю (3) та кисню (4) від температури у термокамері при пропусканні газової суміші з витратою 337 дм³/год через термоантрацитний вуглецевий матеріал, модифікований 5 %-вим розчином перманганату калію

Як видно з рис.8, концентрація CO в газовій суміші після термокамери досягає 3250–7875 мг/м³ при температурах 618–749 °С.

6. Обговорення результатів по процесах окислення вуглецевого матеріалу при високих температурах

Згідно літературних даних, вуглець за високих температур взаємодіє з киснем за реакціями [2]:



Тому зрозуміло, що на першому етапі окислення молярні співвідношення монооксиду та діоксиду вуглецю рівні 2:1 або 1:1. Проте отримані результати дають дещо інше співвідношення (табл. 1, рис. 2). Максимальна концентрація монооксиду вуглецю сягає 126 ммоль/м³, тоді як за аналогічних умов концентрація діоксиду вуглецю склала 455 ммоль/м³. В інших випадках концентрація CO₂ іще більше переважала концентрацію CO. Це пояснюється тим, що монооксид вуглецю в присутності слідів водяної пари взаємодіє з киснем з утворенням діоксиду вуглецю. Якщо врахувати, що максимальні концентрації монооксиду вуглецю досягнуті в діапазоні температур 500–700 °С, то можна сказати, що в даному діапазоні температур значна частина монооксиду вуглецю не доокислюється до кінця.

Якщо розглянути процес в цілому, то крім реакцій (6)–(8) проходить наступна реакція:



При цьому в більшості випадків швидкість реакції (9) недостатня для повного доокислення монооксиду вуглецю. Швидкість даного процесу можна описати рівнянням:

$$U_{(9)}=K_{(9)} \cdot [CO]^1 \cdot [O_2]^{1/2}. \quad (10)$$

Реально дана реакція проходить в кілька стадій, найбільш ймовірними з яких є наступні:



З стадій реакції (11)–(13) швидкість реакції (11) є найвищою. Константа швидкості в діапазоні температур 400–600 °С сягає $1,9 \cdot 10^{12}$ – $2,57 \cdot 10^{12}$ см³/моль·с [2]. Очевидно, лімітуючою стадією процесу є реакція (12), константа швидкості якої в тому ж діапазоні температур змінюється в межах $1,03 \cdot 10^2$ – $6,89 \cdot 10^4$ см³/моль·с. Очевидно, що процес доокислення монооксиду вуглецю головним чином залежить від концентрації кисню в газовій суміші. Проте і швидкість його утворення залежить також від концентрації кисню за постійної кількості вуглецевого матеріалу. Тому його концентрація в газовій суміші (табл. 1) залежить як від швидкості окислення вуглецевого матеріалу, так і від швидкості доокислення СО до СО₂. З іншої сторони, ступінь окислення вуглецевого матеріалу до СО та СО₂ в діапазоні концентрацій кисню 14,0–17,5 % менше залежить від концентрації кисню, як від витрати газоповітряної суміші (табл. 1, 2, рис. 2). За час нагрівання вуглецевого матеріалу сумарна втрата його маси за концентрації кисню 14,0; 15,5 та 17,5 % відповідно склала 15,0; 9,9 та 8,4 г.

Відомо, що без утворення гідроксил-радикалів окислення монооксиду вуглецю до діоксиду неможливе. Тому слід очікувати зниження концентрації монооксиду вуглецю у суміші при підвищенні в ній концентрації водяної пари. Як видно із рис. 5, при пропусканні через термокамеру повітря, що насичувалось водяною парою при барботуванні через воду, спостерігалось зниження концентрації монооксиду вуглецю при температурах 630–885 °С. Очевидно, це обумовлено підвищенням швидкості процесу утворення гідроксил-радикалів та в цілому процесу доокислення СО в СО₂. Хоча в цілому втрати вуглецевого матеріалу при пропусканні звичайного повітря в порівнянні з вологим повітрям дещо менші і складають 36,4 г в порівнянні з 42,1 г. Відносно значна втрата маси вуглецевого матеріалу в порівнянні з дослідями, представленими в табл.1 та на рис.2,3 (раніше було 15,0–8,5 г), обумовлена більшою витратою повітря та більш високими температурами нагрівання на кінцевій стадії.

Певного зниження концентрації монооксиду вуглецю було досягнуто при використанні вуглецевого матеріалу, модифікованого 1 %-вим розчином перманганату калію (табл. 3). Було досягнуто зниження концентрації СО до 1000–3000 мг/м³. При зниженні концентрації кисню ефект дещо нижчий. При використанні вуглецевого матеріалу, модифікованого 5 %-вим розчином перманганату, було досягнуто зниження максимальної концентрації СО більше як на порядок до 500 мг/м³.

Очевидно, це обумовлено каталітичною дією MnO₂, який діє за реакцією:



З іншої сторони, якщо врахувати, що в усіх випадках при використанні модифікованого перманганатом калію вуглецевого матеріалу при одній витраті

повітря втрата маси вуглецю зростає в 1,6–2,0 рази, то пояснити це просто зростанням швидкості окислення оксиду вуглецю неможливо. З однієї сторони, прискорення другої стадії окислення вуглецю за рахунок каталізатора призводить до прискорення першої стадії за рахунок зниження швидкості зворотного процесу. Це відмічене і при використанні вологого повітря, де вода відіграла роль каталізатора. З іншої сторони, за високих температур не виключена можливість взаємодії діоксиду марганцю із вугіллям, і саме це є причиною значного прискорення процесу окислення вуглецевого матеріалу. Тому, в разі, коли окислення вуглецю є небажаним процесом, діоксид марганцю необхідно наносити на інертний матеріал.

Як видно з рис.8, при зниженні концентрації кисню в газовій суміші ефективність марганцевого каталізатора різко знижується. Це можна пояснити недостатчею кисню для переведення MnO в MnO_2 . При цьому MnO практично не взаємодіє ні з CO , ні з вуглецем. Тому у даному випадку витрата вуглецевого матеріалу складає всього 12,1 г, знижується концентрація утвореного CO_2 , але концентрація оксиду вуглецю зростає.

Такі висновки можуть вважатися за доцільні з практичної точки зору, проте існує необхідність в більш детальному вивченні впливу концентрації кисню на процеси утворення монооксиду вуглецю, а також на процеси каталітичного доокислення CO при концентрації кисню від 4 до 16 %. Це дозволить встановити, який з двох параметрів – концентрація кисню чи витрата газоповітряної суміші, має визначальний вплив на процеси утворення та доокислення монооксиду карбону. З теоретичної точки зору зроблені висновки дозволяють стверджувати про визначення механізму зниження концентрації монооксиду вуглецю, що є певними перевагами даного дослідження. Однак неможливо не відмітити, що отримані результати механізму окислення вуглецевого матеріалу при високих температурах вказують на неодмінний вплив часу нагрівання зразків вуглецевого матеріалу при сталій температурі, що однозначно має пряме відношення до технологічних процесів на реальних виробництвах. Така невизначеність накладає певні обмеження на використання отриманих результатів, що може трактуватися як недоліки даного дослідження. Неможливість зняти названі обмеження в рамках даного дослідження породжує потенційно цікавий напрям подальших досліджень. Вони, зокрема, можуть бути орієнтовані на виявлення моменту часу, з якого встановлюється максимальна стала концентрація утворення CO . Тому існує необхідність вивчення процесів утворення монооксиду вуглецю при тривалому часі нагрівання зразків вуглецевих матеріалів при постійній температурі в межах 500–800 °С.

7. Висновки

1. Встановлено, що помітне окислення вуглецевого матеріалу в термокамері при продуванні газоповітряних сумішей із вмістом кисню 8–21 % починається при температурах вищих 500 °С, а значні концентрації монооксиду вуглецю утворюються при температурах 600–800 °С.

2. Визначено вплив кисню в газоповітряній суміші та її витрати при продуванні її через термокамеру при температурах до 850 °С на зміну концентрацій монооксиду та діоксиду карбону, кількість окисленого вуглецю. Показано, що за концентрації кисню 14 % вміст монооксиду карбону мінімальний у вибраному діапазоні концентрацій кисню. Кількість окисленого вуглецю в діапазоні концентрацій кисню 8–21 % більше залежить від рівня температур і витрати газової суміші, як від концентрації кисню.

3. Показано, що при використанні газової суміші, що насичена водяними парами, ефективність доокислення монооксиду карбону зростає при температурах 650–850 °С. При використанні марганцевого каталізатору каталітична дії парів води не спостерігається.

4. Встановлено, що при нанесенні на вуглецевий матеріал діоксиду марганцю значно зростає швидкість процесу доокислення монооксиду карбону до діоксиду при зниженні його концентрацій із 13000–16000 мг/м³ до 500 мг/м³ при температурах 500–850 °С. Недоліком процесу є збільшення втрат вуглецевого матеріалу в 1,6–2,0 рази за рахунок прискорення процесів окислення СО до СО₂ і вугілля до СО та СО₂. Ефективність дії каталізатора знижується при зменшенні концентрації кисню в газовій суміші до ~8 %. При цьому зменшуються втрати вуглецю за рахунок окислення майже в 3 рази в порівнянні з процесом при концентрації кисню 21 % без застосування каталізатора.

Література

1. Numerical analysis of the physical fields in the process of electrode blanks graphitization in the castner furnace / Karvatskii A., Leleka S., Pedchenko A., Lazariev T. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 6, Issue 5 (84). P. 19–25. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.83191>

2. Тепловые и химические аспекты образования СО в процессе обжига электродов / Панов Е. Н., Шилович И. Л., Иваненко Е. И., Буряк В. В. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 4, № 6 (58). С. 15–18. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/5586/5026>

3. Rattan G., Kumar M. Carbon Monoxide Oxidation Using Cobalt Catalysts: A Short Review // Chemistry & Chemical Technology. 2014. Vol. 8, Issue 3. P. 249–260. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht08.03.249>

4. Разработка новых катализаторов гетерогенно-каталитического окисления СО в СО₂ на основе β-дикетонатов металлов и синтетической пенокерамики / Цыганова Е. И., Диденкулова И. И., Шекунова В. М., Александров Ю. А. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2007. № 2. С. 95–101.

5. Высокоэффективные окисно-марганцевые катализаторы реакции окисления СО / Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И., Сокольский Г. В., Макеева И. С. // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 9. С. 1452–1455.

6. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // Catalysis Today. 2003. Vol. 77, Issue 4. P. 419–449. doi: [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00384-x](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00384-x)

7. Study of Hopcalite (CuMnOx) Catalysts Prepared Through A Novel Route for the Oxidation of Carbon Monoxide at Low Temperature / Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2017. Vol. 12, Issue 3. P. 393–407. doi: <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.3.882.393-407>

8. Effects of Doping on the Performance of CuMnOx Catalyst for CO Oxidation / Dey S., Dhal G. C., Prasad R., Mohan D. // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2017. Vol. 12, Issue 3. P. 370–383. doi: <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.3.901.370-383>

9. Спрямування дефектного порядку в продуктах анодного окислення з багатоконпонентних за іонами металів електролітів для екологічного каталізу / Сокольський Г. В., Іванов С. В., Іванова Н. Д., Болдирев Є. І., Кобилянська О. В. // *АВІА–2007: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції*. Т. 3. Київ, 2007. С. 41.77–41.80.

10. Совершенствование регламентов обжига с учетом динамики газовой выделения обжигаемых заготовок / Карвацкий А. Я., Лелека С. В., Пулинец И. В., Лазарев Т. В. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. Т. 6, № 5 (54). С. 42–45. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/2281/2085>

11. Зниження концентрації СО за рахунок установки конверсії монооксиду вуглецю / Карвацький А. Я., Шилович І. Л., Крутоус Л. В., Кутузов С. В. // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. Т. 2, № 11 (62). С. 38–41. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/11730/9872>

12. Air pollution emissions during baking of semi-finished graphite products in a tunnel furnace / Bogacki M., Oleniacz R., Mazur M., Szczygłowski P. // *Environment Protection Engineering*. 2012. Vol. 38, Issue 1. P. 15–23.

13. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the production of carbon and graphite electrodes / Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Szczygłowski P. // *Environmental Engineering III*. 2010. P. 59–66. doi: <https://doi.org/10.1201/b10566-12>

14. Хохотва А. П., Мельникова Н. В. Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии MnO₂ // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2008. № 5. С. 59–61.

15. Допированный оксид марганца (IV) в процессах деструкции и удаления органических соединений из водных растворов / Сокольський Г. В., Іванов С. В., Іванова Н. Д., Болдырев Е. И., Лобунец Т. Ф., Томила Т. В. // *Химия и технология воды*. 2012. Т. 34, № 5. С. 386–397.