

УДК 504.064.45

DOI https://doi.org/10.32782/geotech2023.37.09

Довголап С.Д., Іваненко О.І.

Довголап С.Д., аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID: 0000-0002-2456-2249, s.dovholap@gmail.com

Іваненко О.І., доктор технічних наук, професор кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID: 0000-0001-6838-5400, olenka.vasaynovich@gmail.com

## ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТОКСИЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ В КАТАЛІТИЧНОМУ РЕАКТОРІ З ФЕРИТНИМ ЗАВАНТАЖЕННЯМ

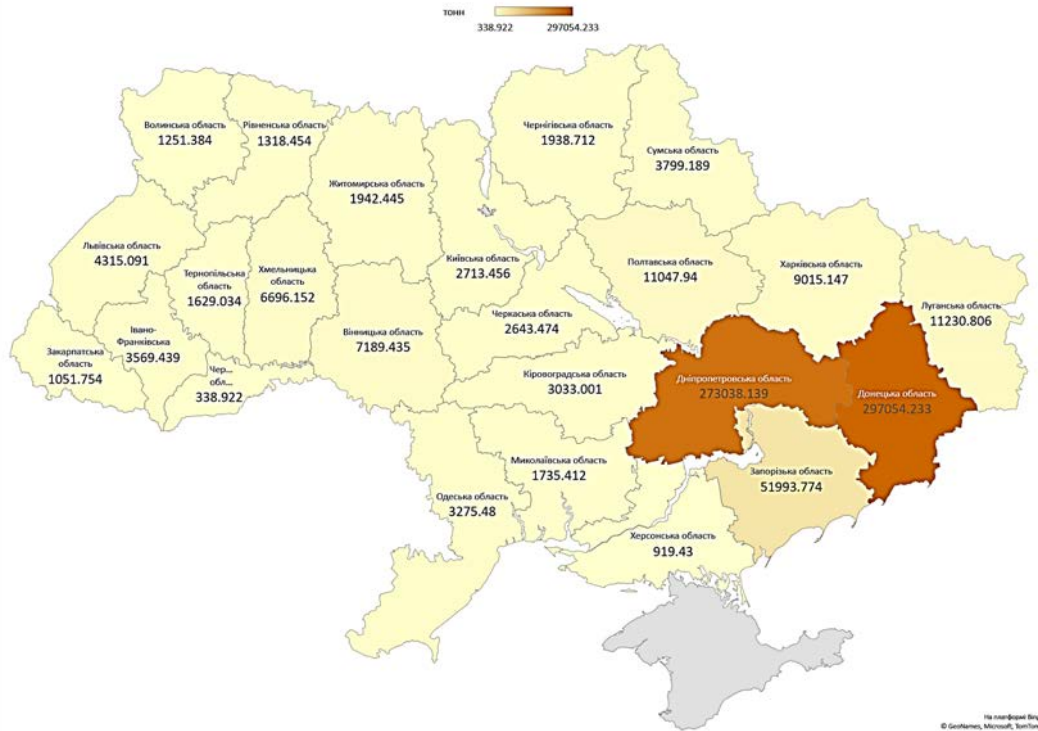
Показано, що потрапляння близько 704344,218 тонн на рік токсичного монооксиду вуглецю в атмосферу України становить серйозну проблему, що повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв. Обґрунтовано необхідність розробки технічних рішень щодо зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів виробництва електродів. Визначено, що необхідними умовами для вибору каталізатора окиснення монооксиду вуглецю є дешевизна, доступність, поширеність в Україні, високі експлуатаційні характеристики та безпечність під час захоронення. Визначено мету дослідження, що полягає в побудові моделі окиснення CO в трубчастому реакторі на хром-феритному каталізаторі на цеолітовому носії з метою подальшого визначення параметрів обладнання для допалювання газів відпрацьованих промислових печей випалу. Описано принцип роботи реактора із нерухомим шаром каталізатора. Проведено порівняння між звичайним реактором із нерухомим шаром каталізатора та реактором ідеального витіснення. Показано, що під час проведення хімічної реакції, в якій беруть участь два або більше реагентів, перемішування учасників реакції є необхідною умовою її здійснення. На відміну, у реакторі ідеального витіснення перемішування є локальним та відбувається в кожному елементі потоку, а між сусідніми по вісі реактора елементами перемішування немає. Відповідно, у реальному реакторі можна наблизитися до режиму ідеального витіснення, якщо реакційний потік турбулентний і при цьому довжина каналу істотно перевищує його поперечний розмір. Наведено розрахунок каталітичного реактора для окиснення CO для реальних витрат димових газів ПрАТ «Укрграфіт» з температурою від 270 до 390°C, що виходять з камери печі випалювання Рідгамера. Використовуючи модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора, було розраховано параметри течії газової суміші через реактор, завантажений хром-феритним каталізатором на цеолітовому носії, у процесі каталітичного окиснення CO. Підсумовуючи результати моделювання та розробки експериментальної установки для конверсії CO з димових газів, можна зробити висновок, що каталізатори, що ґрунтуються на хром-феритних матеріалах, є ефективними. Розраховані аеродинамічні параметри течії газової суміші (час контакту, швидкість течії, гідравлічний опір шару каталізатора) за заданого вихідного та кінцевого вмісту CO дали змогу визначити параметри контейнерів з каталізатором, які розміщують у вогневих каналах печі випалу типу Рідгамера у ПрАТ «Укрграфіт».

**Ключові слова:** каталітичний реактор, монооксид вуглецю, хром-феритний каталізатор, цеоліт-клиноптилоліт, виробництво електродів, печі випалювання.

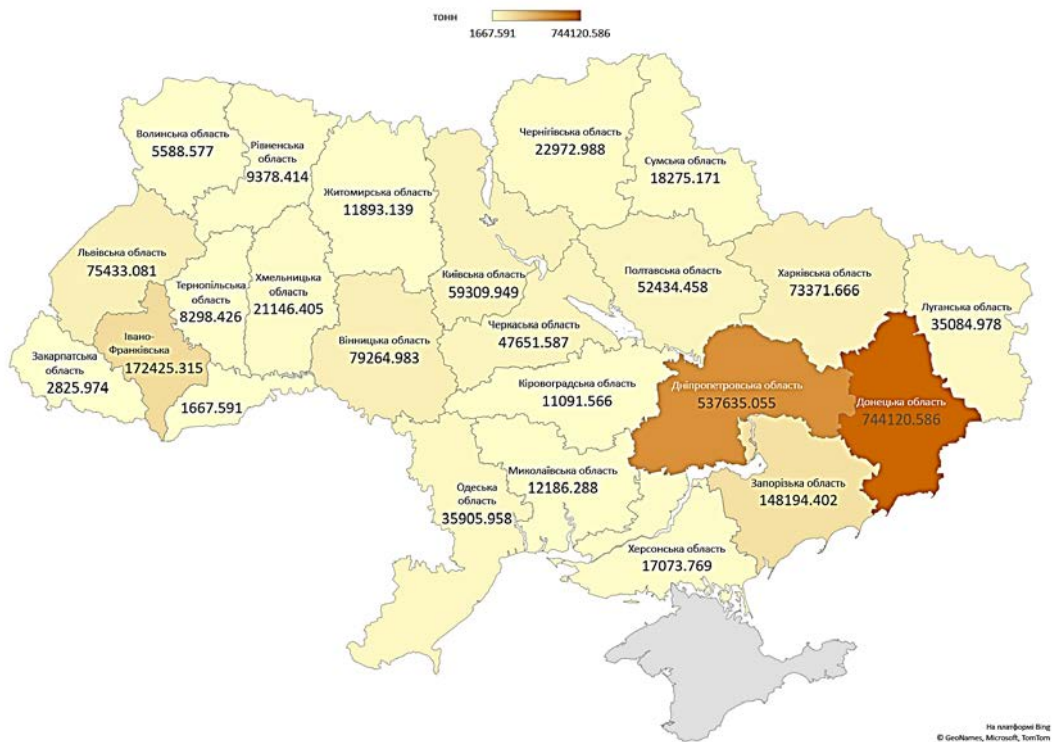
**Вступ.** Проблема негативного впливу монооксиду вуглецю на екологічну ситуацію в Україні є досить серйозною і виникає через збільшення його концентрації в атмосфері в результаті людської діяльності, зокрема, внаслідок використання природного газу, нафти і вугілля для виробництва електроенергії, перевезення, промисловості та інших сфер діяльності. Незважаючи на те, що CO має високу токсичність та великі об'єми викидів в атмосферу, до останнього часу ні в нашій країні, ні за кордоном не були запроваджені ефективні методи санітарної очистки відхідних газів промислових виробництв від цього небезпечного компонента. Тож досить актуальними є дослідження зі знешкодження монооксиду вуглецю, що спрямовані на зниження його концентрації шляхом переведення в менш токсичний продукт – діоксид вуглецю.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найбільш забрудненими викидами монооксиду вуглецю в Україні є промислові регіони зі значним скупченням видобувних та переробних підприємств (рис. 1) у Донецькій, Дніпропетровській, Запорізькій областях (нині деяка частина областей перебуває в окупації). Сумарна кількість викидів CO в країні становить 704344,218 т/рік [1], що у відсотковому відношенні становить 31,42% до кількості загальних викидів забруднюючих речовин і парникових газів, окрім діоксиду вуглецю 2242020,75 т/рік (рис. 1, 2).

Потрапляння значних кількостей отруйного CO в атмосферу становить серйозну проблему, котра повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв. Зокрема, скупчення у місті Запоріжжі екологічно небезпечних промислових підприємств з переважанням



**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)  
**Fig. 1.** Air emissions of carbon monoxide from stational pollution sources by regions in 2021



**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)  
**Fig. 2.** Air emissions and greenhouse gases emissions without carbon dioxide from stational pollution sources by regions in 2021

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].

Аналіз науково-технічної та патентної літератури засвідчив, що нині для розв'язання задачі знешкодження СО пропонуються два способи, що базуються або на фізико-хімічних методах вилучення, або на термічному чи каталітичному окисненні. Однак як фізико-хімічні способи, так і термоокиснення характеризуються високою енерго- і капіталомісткістю, при цьому не гарантуючи повне знешкодження СО. Тому найбільш актуальним є термокаталітичний метод окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенних каталізаторах [3].

Слід зазначити, що до каталізаторів очищення газових викидів висувається низка вимог, головними з яких є хімічна та термічна стабільність, механічна міцність сформованих гранул і оптимальна пориста структура, що забезпечує високу швидкість масообмінних процесів. Це зумовлено специфічними особливостями процесів термокаталітичного очищення газів: можливими перегріваннями каталізатора під час підвищення концентрації компонентів, що окислюються, аеродинамічними переваженнями [4]. Універсальність сучасних каталітичних методів дозволяє застосовувати їх для найширшого класу газоподібних промислових відходів.

Серйозною проблемою є заміна дефіцитних каталізаторів, що містять дорогі метали, такі як Pt, Pd, та каталізатори на основі рідкісного Sm [5], на дешевші й не менш активні.

Мідь-цинкові каталізатори неодноразово підтверджували свою ефективність у процесах очищення газових викидів не тільки від СО, а й від NO<sub>x</sub>, аміаку. Слід зазначити, що вони знаходять широке застосування і в таких процесах, як гідрування карбонільмісних сполук у спирти, видалення сірководню і меркаптанів із газоподібних та рідких вуглеводнів. Необхідно зазначити, що однокомпонентні каталізатори CuO·AlO<sub>3</sub> практично не використовуються в каталізі внаслідок зниженої стабільності, спричиненої рекристалізацією оксиду міді під впливом реакційного середовища і температури.

У сучасних виданнях дуже багато публікацій з дослідження механізму і кінетики процесів каталітичного окиснення СО в різних температурних умовах, але вкрай мало результатів моделювання процесу в умовах проведення окиснення в реакторі.

**Мета та методи дослідження.** Реактори з нерухомим шаром каталізатора широко поширені під час проведення гетерогенних каталітичних процесів у різних галузях хімічної, нафтохімічної та нафтопереробної промисловості. Так, використання одновимірної моделі каталітичного окиснення монооксиду вуглецю на гопкаліті з урахуванням матеріального та енергетичного балансу дало змогу розрахувати ефективність перетворення СО на СО<sub>2</sub> залежно від початкової

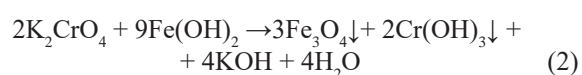
температури входу газової суміші в реактор [5]. Для цього складали систему рівнянь у приватних похідних, яку розв'язували методом Ейлера у зворотному напрямку.

Трубочастий реактор і двовимірна модель були використані для моделювання процесів масо- і теплопереносу під час окиснення СО в разі отримання Н<sub>2</sub> для паливних елементів шляхом реформінгу метану. Математична модель описувалася низкою рівнянь у частинних похідних, які чисельно розв'язували за допомогою методів скінченних елементів з використанням програмного пакета Comsol Multiphysics [6].

Метою цієї роботи є побудова моделі окиснення СО в трубочастому реакторі на найбільш ефективному з раніше запропонованих феритних каталізаторів на цеолітовому носії – хром-феритному каталізаторі з метою подальшого визначення параметрів обладнання для допалювання газів відпрацьованих промислових печей випалу [7]. Перевагою феритних каталізаторів є їх низька вартість та можливість отримання матеріалу для каталізаторів зі стічних вод гальванічних виробництв.

Для процесу окиснення СО використовувалася цеолітова порода Сокириницького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3–5–8 мм згідно з технічними умовами ТУ У 19.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту. Сокириницьке родовище».

Для отримання хром-феритного каталізатора на цеолітовому носії зі співвідношенням Cr<sup>6+</sup>:Fe<sup>2+</sup>=1:15 наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів 0,028М K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та 0,332М FeSO<sub>4</sub> протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад фериту хрому 25% розчином NH<sub>4</sub>OH за реакціями:

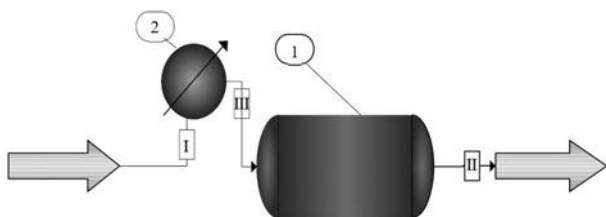


та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали, сушили на повітрі до постійної маси та використовували як каталізатор в раніше запропонованій технологічній схемі конверсії монооксиду вуглецю [7].

**Виклад основного матеріалу.** Розрахунок каталітичного окиснення СО виконувався для реальних витрат димових газів ПрАТ «Укрграфіт» з такою характеристикою: V = 18500 м<sup>3</sup>/год; T = 270-390°C; [CO] = 0,13%; [O<sub>2</sub>] = 14,4%; [CO<sub>2</sub>] = 3,71%; [N<sub>2</sub>] = 81,76%.

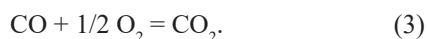
Для розрахунку каталітичного окиснення СО використовувалася технологічна схема, що представлена на рис. 3.

Вказана схема використовувалася також для підтвердження отриманих результатів у разі використання програмного забезпечення CHEMCAD 7.1.5. Теплообмінник 2 у схемі умовно введений для нагріву газу до необхідної температури.



**Рис. 3.** Технологічна схема каталітичного окиснення  
Обладнання: 1 – кінетичний реактор; 2 – теплообмінник  
Процеси: I – склад газу за нормальних умов до подачі в кінетичний реактор; II – склад газу після каталізатора; III – склад газу на виході з теплообмінника за температури 350°C  
**Fig. 3.** Flow diagram of catalytic oxidation  
Equipment: 1 – kinetic reactor; 2 – heat exchanger  
Processes: I – gas composition under normal conditions before feeding into the kinetic reactor; II – gas composition after the catalyst; III – gas composition at the exit from the heat exchanger at a temperature of 350°C

Відомо, що реакція окиснення монооксиду вуглецю є екзотермічною ( $\Delta H^{\circ}298 = -282,6$  кДж/моль) і є практично незворотною до 1500 К ( $\Delta G^{\circ}298 = -256,7$  кДж/моль;  $\Delta S^{\circ}298 = -86,5$  Дж/(моль·К):



Реактори з нерухомим шаром каталізатора складаються з двох фаз – твердих частинок каталізатора та проміжків між ними. У цих проміжках рухається реакційна суміш, що може бути у вигляді газу або рідини. У реакторі відбуваються хімічні перетворення на поверхні каталізатора, а також фізичні процеси, такі як перенесення реагуючих речовин і продуктів реакції в шарі, передача тепла, рух потоку газу тощо.

Мікроелементом шару каталізатора є об'єм, який займає приблизно одне зерно каталізатора. Така елементарна комірка багаторазово повторюється в шарі, і характер процесів, що відбуваються в цій комірці, багато в чому визначає характер процесів у шарі. Якщо розміри елементарного осередку набагато менші за розміри шару, то елементарні процеси, що відбуваються в ньому, можна усереднити і користуватися усередненими величинами для кожного елемента шару. При цьому флуктуації значень коефіцієнтів швидкостей перенесення по висоті та радіусу шару стосовно їхніх усереднених значень, які залежать від фізичних властивостей середовища, можуть бути невеликими, ними можна нехтувати і коефіцієнти можна вважати постійними. У повній математичній моделі реактора з нерухомим шаром каталізатора враховуються хімічні процеси та процеси перенесення маси й тепла, що з'являються внаслідок виникнення градієнтів концентрацій і температур:

- 1) конвективне перенесення тепла і компонентів;
- 2) реакційної суміші;
- 3) процеси перенесення речовини і тепла всередині пористої частинки каталізатора;
- 4) адсорбцію реагентів і хімічне перетворення на внутрішній поверхні каталізатора, десорбцію продуктів у газову фазу;

5) масо- і теплообмін між потоком газу і зовнішньою поверхнею частинок каталізатора;

6) процеси перенесення в поздовжньому і радіальному напрямку (тепла по твердих частинках, тепла і речовини по газовій фазі);

7) відведення тепла через стінку (від потоку і зерен каталізатора).

Для багатьох середньоекзотермічних процесів масо- і теплообмін між газовим потоком та зовнішньою поверхнею зерен каталізатора досить інтенсивний, температура і концентрації на зовнішній поверхні зерна каталізатора дорівнюють температурі і концентраціям у потоці. У цьому випадку для опису каталітичного процесу в реакторі досить використовувати квазігомогенну однофазну модель.

Механізм поздовжнього і радіального перенесення маси та тепла в шарі каталізатора, а також механізм перенесення маси і тепла всередині гранули описується в рамках дифузійної моделі з використанням основних законів молекулярного перенесення в нерухомому газовому середовищі – законів Фіка і Фур'є з ефективними коефіцієнтами дифузії і теплопровідності.

Каталітичний процес у реакторі може бути розглянутий за таких припущень:

– поздовжнє перенесення маси й тепла не чинить істотного впливу на градієнти концентрацій і температури по висоті шару;

– коефіцієнти дифузії та теплопровідності змінюються незначно за радіусом шару;

– швидкість газового потоку і теплоємність газового середовища постійна по висоті та перерізу реактора.

Математична модель реактора в цьому випадку має такий вигляд.

Рівняння для концентрацій ключових речовин:

$$\frac{D_r^e}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) - u \frac{\partial x_i}{\partial l} - (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{N_r} \mu_{ij} \frac{M_i}{\rho_g} W_j = 0, i = \overline{1, N_k} \quad (4)$$

Рівняння по температурі:

$$\frac{\lambda_r^e}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u c_p \rho_g \frac{\partial T}{\partial l} - (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{N_r} Q_j W_j = 0 \quad (5)$$

Граничні умови:

$$r = 0 : \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0$$

$$r = R : \lambda_r^e = \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_w (T_w - T), D_r^e \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

$$l = 0 : T = T_{ik}, x_i = x_i^{in}$$

де  $D_r^e$  – ефективний коефіцієнт дифузії по радіусу трубки;

$u$  – лінійна швидкість на повний розріз трубки;

$\varepsilon$  – пористість слою;

$M_i$  – молекулярна вага речовини;

$\mu_{ij}$  – стехіометричний коефіцієнт речовини рідини в реакції;

$\rho_g$  – густина газової суміші;

$N_r$  – число реакцій;

$N_k$  – число ключових речовин;  
 $W_i$  – спостережувана швидкість утворення (витрачання) речовини, віднесена до одиниці об'єму зерна (з урахуванням дифузійного гальмування реакції);  
 $x_i, x_i^{in}$  – концентрація речовини в шарі та на вході в шар;  
 $\lambda_r^e$  – ефективний коефіцієнт теплопровідності по радіусу трубки;  
 $c_p$  – теплоємність газової суміші;  
 $Q_j$  – тепловий ефект  $j$ -ї реакції;  
 $T, T_w, T_{in}$  – температура шару каталізатора, холодоагента та вихідної реакційної суміші відповідно;  
 $\alpha_w$  – коефіцієнт теплообміну з холодоильником;  
 $l$  – координата по довжині трубки;  
 $r$  – координата по радіусу трубки;  
 $R$  – радіус трубки.

У рівнянні матеріального балансу (4) перший член характеризує дифузійне перенесення  $i$ -ї речовини по радіусу шару, другий – перенесення речовини з потоком, третій – швидкість хімічного перетворення на зерні каталізатора (з урахуванням внутрішньодифузійного гальмування). Рівняння (5) – рівняння теплового балансу. Перший член у цьому рівнянні описує перенесення тепла по радіусу шару в рамках дифузійної моделі, другий – перенесення тепла потоком, третій – тепловиділення, або теплопоглинання, що супроводжує хімічне перетворення на поверхні каталізатора.

У математичній моделі використовується спостережувана кінетика:

$$W_j = \eta W_j^*, \quad (7)$$

де  $\eta$  – ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора;

$W_j^*$  – швидкість утворення (витрачання)  $i$ -ї речовини в кінетичній області.

На практиці для шарів із гранулами каталізатора невеликого розміру реакція протікає в кінетичній області, і можна прийняти  $\eta = 1$ . Для умов, за яких присутнє внутрішньодифузійне гальмування в гранулі каталізатора,  $\eta$  оцінюють на основі даних про активність каталізатора, розмір гранул і фізичні властивості реакційної суміші та усереднюють по висоті шару.

Математичний опис (4–6) дає змогу отримати основні закономірності протікання каталітичного процесу в реакторі з нерухомим шаром, вивчити вплив гідродинамічних умов і робочих параметрів на поля концентрацій та температур у реакторі, визначити основні характеристики процесу, оптимальні розміри реактора, робочі умови для заданої продуктивності тощо.

Реактор ідеального витіснення являє собою довгий канал, через який реакційна суміш рухається в поршневному режимі (рис. 4). Кожен елемент потоку, умовно виділений двома площинами, перпендикулярними до вісі каналу, рухається через нього як твердий поршень, витісняючи попередні елементи потоку і не перемішуючись ні з попередніми, ні з наступними за ним елементами.

Під час проведення хімічної реакції, в якій беруть участь два або більше реагентів, перемішування

учасників реакції є необхідною умовою її здійснення. У реакторі ідеального витіснення перемішування є локальним: воно відбувається в кожному елементі потоку, а між сусідніми по вісі реактора елементами перемішування немає.

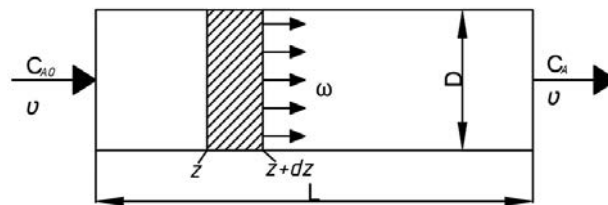


Рис. 4. Реактор ідеального витіснення

Fig. 4. Ideal displacement reactor

Для реактора ідеального витіснення приймають такі допущення:

- 1) потік, що рухається, має плоский профіль лінійних швидкостей;
- 2) відсутнє зумовлене будь-якими причинами перемішування в напрямку вісі потоку;
- 3) у кожному окремо взятому перерізі, перпендикулярному вісі потоку, параметри процесу повністю вирівняні.

У реальному реакторі можна наблизитися до режиму ідеального витіснення, якщо реакційний потік турбулентний і при цьому довжина каналу істотно перевищує його поперечний розмір.

Відповідно до прийнятих допущень загальне рівняння матеріального балансу для елементарного об'єму проточного реактора можна спростити. Як елементарний об'єм у цьому разі можна розглядати об'єм, обмежений двома паралельними площинами, які розташовані одна від одної на нескінченно малій відстані  $dz$  і перпендикулярні до осі каналу  $z$ . У цьому елементарному об'ємі відповідно до третього допущення:

$$\frac{dC_i}{dx} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{dC_i}{dy} = 0. \quad (8)$$

Таким чином, конвективне перенесення відбувається тільки в напрямку осі  $z$ . Відповідно до другого і третього припущень дифузійне перенесення в реакторі ідеального витіснення відсутнє. Таким чином, рівняння матеріального балансу для реактора ідеального витіснення в нестационарному режимі роботи матиме вигляд:

$$-\omega_z \cdot \frac{dC_i}{dz} - r_i = \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (9)$$

Під час стаціонарного режиму роботи реактора:

$$-\omega_z \cdot \frac{dC_i}{dz} - r_i = 0. \quad (10)$$

У реакторі з постійною площею поперечного перерізу каналу лінійна швидкість потоку  $\omega_z$  буде величиною постійною, що дорівнює відношенню об'ємної витрати  $v$  до площі перерізу  $F$  ( $\omega_z = v/F$ ). Тоді з урахуванням того, що:

$$F \cdot \frac{z}{v} = \frac{V}{v} = \tau, \quad (11)$$

останнє рівняння можна подати у вигляді:

$$-\frac{dC_i}{d\bar{\tau}} - r_i = 0. \quad (12)$$

Його можна проінтегрувати стосовно  $\bar{\tau}$ .

$$\bar{\tau} = -\int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{-r_i \cdot C_i}. \quad (13)$$

Якщо  $i$  – вихідний реагент,

$$\bar{\tau} = C_{i0} \int_0^{x_i} \frac{dX_i}{r_i \cdot X_i}. \quad (14)$$

Остання рівність дає змогу розрахувати час контакту реагентів з каталізатором з урахуванням того, що кінетика процесу описується рівнянням першого порядку за СО [8]:

$$r = k_2 C_{CO}. \quad (15)$$

Час контакту  $\tau$  розраховується за рівнянням:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}. \quad (16)$$

Залишковий вміст СО у викиді має бути 250 мг/м<sup>3</sup> = 0,02% об. Таким чином, ступінь окиснення СО повинен становити:

$$X = (0,13-0,02) / 0,13 = 85\%. \quad (17)$$

Прийmemo температуру газової суміші рівною 350°C. За такої температури динамічна в'язкість газового потоку становить  $\mu=2,8 \cdot 10^{-5}$  Па·с, розрахована густина газу – 0,56 кг/м<sup>3</sup>.

Насипна вага каталізатора з розміром гранул 5 мм становить 1,1146 г/см<sup>3</sup>.  $E = 31$  кДж/моль,  $k_0 = 160$ . Пористість каталізатора становить  $\varepsilon = 0,53$ .

Час контакту реагуючих компонентів з каталізатором:

$$\tau = \frac{1}{160 \cdot e^{-\frac{31000}{8,31 \cdot (273+350)}}} \ln \frac{0,13}{0,02} = 4,68 \text{ с}. \quad (18)$$

Об'єм каталізатора розраховуємо за формулою:

$$V_k = \tau \cdot V_i, \quad (19)$$

де  $V_i = V \cdot [\text{CO}] / 7 = 343,6 \text{ м}^3/\text{год} = 0,095 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Тоді:

$$V_k = 4,68 \cdot 0,095 = 0,45 \text{ м}^3. \quad (20)$$

Через малу концентрацію СО тепловий ефект реакції окиснення буде незначним і розрахунок теплового балансу можна не проводити.

Для розрахунку гідравлічного опору пористих і зернистих шарів, утворених гранулами каталізатора, спочатку необхідно визначити режим течії газу через шар каталізатора.

Еквівалентний діаметр міжзеренних каналів становить:

$$d_0 = \frac{2\Phi\varepsilon d}{3(1-\varepsilon)} = \frac{2 \cdot 0,8 \cdot 0,53 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{3(1-0,53)} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}, \quad (21)$$

де  $\Phi$  – фактор форми часточки (приймаємо для куба  $\Phi = 0,806$ ),  $\varepsilon$  – пористість каталізатора,  $d$  – розмір зерна каталізатора, м.

Швидкість газу в каналах можна розрахувати як

$$w_0 = \frac{W}{\varepsilon}. \quad (22)$$

Об'ємна швидкість газу через один вогневий канал становить:

$$v = \frac{18500 \text{ м}^3/\text{год}}{7 \cdot 200} = 2643 \text{ м}^3/\text{год} = 0,734 \text{ м}^3/\text{с}. \quad (23)$$

Тоді лінійна швидкість газу дорівнює:

$$w_0 = \frac{v}{\varepsilon \cdot s}, \quad (24)$$

де  $\varepsilon$  – порозність шару,  $\varepsilon = 0,53$ ,  $s$  – переріз шару каталізатора  $s = \frac{\pi \cdot 0,37^2}{4} = 0,11 \text{ м}^2$ , в якому 0,37 м – еквівалентний діаметр контейнера.

Тоді:

$$w_0 = \frac{0,734}{0,53 \cdot 0,11} = 12,6 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (25)$$

Знайдемо число Рейнольдса:

$$Re = \frac{w_0 d_0}{\nu} = \frac{12,6 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{3,095 \cdot 10^{-5} / 0,57} = 696. \quad (26)$$

Швидкість одновимірного фільтрування газової суміші (м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с)) через пористе середовище описується рівнянням Дарсі, яке добре узгоджується з експериментальними даними для ламінарного потоку:

$$u = \frac{k \Delta p}{\mu L}, \quad (27)$$

де  $\Delta p = p_1 - p_2$  – перепад тиску,  $L$  – протяжність середовища,  $k$  – проникність середовища,  $\mu$  – динамічна в'язкість газової суміші.

Для розрахунку гідравлічного опору руху газового потоку використаємо рівняння Козені-Кармана:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{H}{d_0} \cdot \frac{\rho \cdot w_0^2}{2}, \quad (28)$$

де  $H$  – висота шару каталізатора;  $\lambda$  – коефіцієнт опору зернистого шару, який для середніх режимів турбулентності (у разі перебігу газу через зернистий шар режим турбулентності настає при  $Re < 50$ ) визначається виразом:

$$\lambda = 133/Re + 2,34 = 133/696 + 2,34 = 2,53. \quad (29)$$

Тоді:

$$\Delta p = 2,53 \cdot \frac{4,2}{3 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{0,57 \cdot 12,6^2}{2} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,16 \text{ МПа}. \quad (30)$$

Результати розрахунку у разі використання програмного забезпечення CHEMCAD 7.1.5 практично збігаються з попередньо виконаним розрахунком. Відмінністю є те, що в програмному варіанті перепад тиску по шару каталізатора становить 0,02 МПа і температура реакції після каталітичного реактора становить 360°C, що може спостерігатися під час роботи реактора в адіабатичних умовах.

Як було досліджено [7], конверсія монооксиду вуглецю на хром-феритному каталізаторі дорівнює 82,4%,

тобто залишкова концентрація монооксиду вуглецю буде дещо перевищувати 250 мг/м<sup>3</sup>, а саме становити 0,023%, або 286 мг/м<sup>3</sup>. Проте з урахуванням доступності цеолітової сировини для носія та хром-феритного каталітично активного компонента дослідженого каталізатора, безпечності у випадку захоронення або зберігання на звалищах феритного шламу як аналога розповсюдженого в земній корі магнетиту, то використання розрахованих каталітичних реакторів є безперечно доцільним у напрямі поліпшення екологічної безпеки промислових регіонів, а саме для очищення димових газів ПрАТ «Укрграфіт». Значна кількість монооксиду вуглецю на підприємстві утворюється під час роботи багатокамерних печей типу Рідгамера внаслідок окиснення вуглецевих матеріалів заготовок електродів і пересипки [9].

Отже, розраховані контейнери з каталізатором пропонуються розміщувати у вогневих каналах печі випалу типу Рідгамера у ПрАТ «Укрграфіт».

**Висновки.** Використовуючи модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора, було розраховано параметри течії газової суміші через реактор, завантажений хром-феритним каталізатором на цеолітовому носії, у процесі каталітичного окиснення СО.

Підсумовуючи результати моделювання та роботи експериментальної установки для конверсії СО з димових газів, можна зробити висновок, що каталізатори, що ґрунтуються на хром-феритних матеріалах, є ефективними. Ефективність вказаного каталізатора становить 82,4%, що є гарним результатом порівняно з більш дорогими аналогами на основі дорогоцінних металів.

Розраховані аеродинамічні параметри течії газової суміші (час контакту, швидкість течії, гідравлічний опір шару каталізатора) за заданого вихідного та кінцевого вмісту СО дали змогу визначити параметри контейнерів з каталізатором, які розміщують у вогневих каналах печі випалу типу Рідгамера у ПрАТ «Укрграфіт».

#### Література

1. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів у атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення. 2021. URL: [https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch\\_vzrap\\_u.htm](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. URL: <https://www.zoda.gov.ua/article/2557/ekologichniy-pasport-zaporizkoji-oblasti-za-2020-rik.html>.
3. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*, 2011, № 3, P. 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>.
4. Patel D.M., Kodgire P., Dwivedi A.H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 2020, № 245, 118838. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>.

5. Chauhan S., Grewal T.P.K., Aggarwal S.K., Srivastava V.K. Oxidation of Carbon Monoxide in a Monolithic Reactor. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 2011, № 4:1. P. 39–43.

6. Cipiti F., Recupero V. Design of a CO preferential oxidation reactor for PEFC systems: A modelling approach. *Chemical Engineering Journal*, 2009, № 146(1). P. 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.004>.

7. Ivanenko O., Trypolskyi A., Gomelya N., Karvatskii A., Vahin A., Didenko O., Konovalova V., Strizhak P. Development of a catalyst for flue gas purification from carbon monoxide of multi-chamber furnaces for baking electrode blanks. *Journal of Ecological Engineering*, 2021, № 22(1). P. 174–187. <https://doi.org/10.12911/22998993/128857>.

8. Ivanenko O., Trypolskyi A., Khokhotva O., Strizhak P., Leleka S., Mikulionok I. The kinetic parameters of the smoke gases purification process from carbon monoxide on a zeolite-based manganese oxide catalyst. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, № 6/6(108). P. 50–58. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217119>.

9. Riedhammer. *Carbon baking furnaces*. 2023. URL: <https://www.riedhammer.de/en-US/Products-Services/Carbon>

#### References

1. Air emissions and greenhouse gases emissions from stationary pollution. (2021). Retrieved from: [https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch\\_vzrap\\_u.htm](https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm).
2. Ecological passport of the Zaporizhzhia region for 2020 (2020). Official portal of the Zaporizhzhia regional state administration. 173. Retrieved from: <https://www.zoda.gov.ua/article/2557/ekologichniy-pasport-zaporizkoji-oblasti-za-2020-rik.html>.
3. Royer, S., Duprez, D. (2011), Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*. 3. 24–65, <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>.
4. 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, <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>.
5. Chauhan, S., Grewal, T.P.K., Aggarwal, S.K., Srivastava, V.K. (2011), Oxidation of Carbon Monoxide in a Monolithic Reactor. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. 4:1. 39–43.
6. Cipiti, F., Recupero, V. (2009), Design of a CO preferential oxidation reactor for PEFC systems: A modelling approach. *Chemical Engineering Journal*. 146(1). 128–135, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.004>.
7. Ivanenko, O., Trypolskyi, A., Gomelya, N., Karvatskii, A., Vahin, A., Didenko, O., Konovalova, V., 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*. 22(1). 174–187, <https://doi.org/10.12911/22998993/128857>.
8. Ivanenko, O., Trypolskyi, A., Khokhotva, O., Strizhak, P., Leleka, S., Mikulionok, I. (2020), The kinetic parameters of the smoke gases purification process from carbon monoxide on a zeolite-based manganese oxide catalyst. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 6/6(108). 50–58, <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217119>.
9. Riedhammer. (2023), Carbon baking furnaces. Retrieved from: <https://www.riedhammer.de/en-US/Products-Services/Carbon>.

**Dovholap S.D., Ivanenko O.I.**

**Dovholap S.D.**, PhD, Postgraduate Student, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

ORCID: 0000-0002-2456-2249, s.dovholap@gmail.com

**Ivanenko O.I.**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

ORCID: 0000-0001-6838-5400, olenka.vasaynovich@gmail.com

#### **REMOVAL OF TOXIC POLLUTANTS IN A FERRITE-LOADED CATALYTIC REACTOR**

**Abstract.** *It is shown that the ingress of about 704.344.218 tons of toxic carbon monoxide into the atmosphere of Ukraine per year is a serious problem that must be solved at the level of industrial production. The need to develop technical solutions to reduce emissions of carbon monoxide from the flue gases of electrode production is substantiated. It was determined that the necessary conditions for choosing a catalyst for the oxidation of carbon monoxide are cheapness, availability, distribution in Ukraine, high operational characteristics and safety during burial. The aim of the study was defined, which consists in building a model of CO oxidation in a tubular reactor on a chromium-ferrite catalyst on a zeolite carrier in order to further determine the parameters of the equipment for afterburning the gases of spent industrial kilns. The principle of operation of a reactor with a fixed catalyst bed is described. A comparison was made between a conventional reactor with a fixed catalyst bed and an ideal displacement reactor. It is shown that during a chemical reaction in which two or more reagents participate, mixing of the reaction participants is a necessary condition for its implementation. In contrast, in an ideal displacement reactor, mixing is local and occurs in each element of the flow, and there is no mixing between elements adjacent to the reactor axis. Accordingly, in a real reactor, it is possible to approach the regime of ideal displacement, if the reaction flow is turbulent and at the same time the length of the channel significantly exceeds its transverse dimension. The calculation of the catalytic reactor for the oxidation of CO is given for the actual consumption of flue gases of PJSC “Ukrgrafit” with a temperature from 270 to 390°C, leaving the chamber of the Ridhammer firing furnace. Using a model of an ideal displacement reactor with a fixed catalyst bed, the parameters of the flow of a gas mixture through a reactor loaded with a chromium-ferrite catalyst on a zeolite carrier in the process of catalytic oxidation of CO were calculated. Summarizing the results of modelling and development of an experimental installation for the conversion of CO from flue gases, it can be concluded that catalysts based on chromium-ferrite materials are effective. The calculated aerodynamic parameters of the flow of the gas mixture (contact time, flow speed, hydraulic resistance of the catalyst layer) for a given initial and final CO content made it possible to determine the parameters of the containers with the catalyst, which are placed in the fire channels of the Ridhammer-type firing furnace at Ukrgrafit PJSC.*

**Key words:** *catalytic reactor, carbon monoxide, chromium-ferrite catalyst, zeolite-clinoptilolite, electrode production, firing furnaces.*