

УДК 66.094.522:504.3.054

DOI <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2025-3-2>

КАТАЛІТИЧНЕ ЗНЕШКОДЖЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ПЕЧЕЙ ОБПАЛУ ТИПУ РІДГАМЕРА

Іваненко Олена Іванівна,

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри екології та технології рослинних полімерів
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: 0000-0001-6838-5400

Мартинюк Артем Сергійович,

студент факультету інформатики та обчислювальної техніки
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: 0009-0001-0822-2092

Вагін Андрій Вікторович,

кандидат фізико-математичних наук,
заступник генерального директора з екології та охорони праці
Приватного акціонерного товариства «Український графіт»
ORCID ID: 0000-0002-1234-0753

Довголап Сергій Дмитрович,

доктор філософії з екології,
інженер-технолог
ТОВ «ЛБТ Інжиніринг»
ORCID ID: 0000-0002-2456-2249

У статті розглядається можливість комплексного розв'язання складної екологічної проблеми знешкодження токсичних газів та очищення стічних вод металургійного виробництва за допомогою використання відпрацьованих залізо-сульфатумісних травильних розчинів для створення ефективних, доступних та економічно доцільних марганець-феритних каталітичних систем на цеолітовому носії. Новизною дослідження є застосування «зелених» хімічних сполук – фератів, які включають залізо (VI) та мають значний потенціал для застосування в екологічно безпечних технологіях оброблення води. Застосування ферату калію знижує потребу в лужних реагентах для отримання феритного матеріалу. Марганець-феритний каталізатор, застосований для нейтралізації монооксиду вуглецю, отриманого через використання ферату калію, сприяє ефективному вирішенню проблеми викидів токсичних газів від виробництва електродів та створює підґрунтя для переходу до економіки замкнутого циклу. Економічність і екологічність використання каталізатора на цеолітовій основі в реакторі, розташованому у вогневих каналах камер печей Рідгamera для випалювання електродних заготовок, обґрунтовано тим, що каталізатор виготовлено з відпрацьованих сорбентів для очищення марганцевмісної природної води. В свою чергу осад феритного шламу придатний для безпечного зберігання або захоронення на звалищах, що зумовлено його подібністю до поширеного в земній корі магнетиту.

Ключові слова: марганець-феритний каталізатор, ферат калію, монооксид вуглецю, цеоліт, виробництво електродів, каталітичний реактор.

Ivanenko Olena, Martyniuk Artem, Vahin Andrii, Dovholap Serhii. Catalytic neutralization of carbon monoxide in kilns of Riedhammer type

The article considers the possibility of complex solution of complex ecological problem of neutralization of toxic gases and purification of waste waters of metallurgical production by means of use of spent iron-sulphate-containing pickling solutions for creation of effective, accessible and economically expedient manganese-ferrite catalytic systems on zeolite carrier. The novelty of the study is the use of "green" chemical compounds – ferates, which include iron (VI) and have significant potential for use in environmentally friendly water treatment technologies. The use of potassium ferate reduces the need for alkaline reagents to produce a ferrite material. Manganese-ferrite catalyst used to neutralize carbon monoxide obtained through the use of potassium ferate contributes to

the effective solution of the problem of toxic gas emissions from the production of electrodes and creates the basis for the transition to a circular economy. The cost-effectiveness and environmental friendliness of using a zeolite-based catalyst in a reactor located in the fire channels of the chambers of Riedhammer furnaces for burning electrode blanks is justified by the fact that the catalyst is made of spent sorbents for purifying manganese-containing natural water. In turn, the deposit of ferrite sludge is suitable for safe storage or burial in landfills, which is due to its similarity to the magnetite common in the earth's crust.

Key words: *manganese-ferrite catalyst, potassium ferrate, carbon monoxide, zeolite, electrode production, catalytic reactor.*

Вступ. Підприємства металургійної галузі є суттєвими джерелами емісії токсичних викидів монооксиду вуглецю в атмосферу. Наприклад, у 2023 році сумарна кількість викидів монооксиду вуглецю в Україні становила 217 604,486 т/рік, що у відсотковому відношенні становить 17,78 % до кількості загальних викидів забруднюючих речовин і парникових газів, окрім діоксиду вуглецю [1, с. 17]. Зокрема, при виробництві графітових електродів у газоподібних відходах присутній монооксид вуглецю в кількості 53,891 % [2, с. 11]. Усі ці факти вимагають нагального застосування доступних шляхів запобігання забрудненню довкілля токсичними газами безпосередньо в процесі промислового виробництва.

Нині на особливу увагу заслуговують системи очищення газів, що не вимагають дорогочинного обладнання, значних енергетичних і матеріальних витрат. Одним із можливих ефективних технічних рішень проблеми очистки димових газів від монооксиду вуглецю є застосування контейнера з каталізатором, розміщеного у вогневих каналах камер багатоканальних печей Рідгера для випалювання електродних заготовок [3, с. 20–22]. Дешевизну й екологічну безпеку використання запропонованого каталізатора на цеолітовому носії в контейнері аргументовано отриманням каталізатора з відпрацьованих сорбентів для очищення марганцевмісної природної води та можливістю його видалення без регенерації в технологіях отримання інших промислових продуктів з використанням у новітніх природоохоронних заходах [4, с. 174].

З іншого боку, антропогенне надходження у водні об'єкти рідких залізовмісних відходів підприємств металургійної та металообробної промисловості, зокрема погано очищених або неочищених стоків з травильних ванн, призводить до забруднення як поверхневих, так і підземних вод. Отже, для забезпечення замкнутого циклу виробництва в рамках циркуляційної економіки актуальним залишається створення екологічно безпечної технології знешкодження рідких відходів промислових виробництв, що містять іони заліза [5, с. 17]. Станом на сьогодні увагу наукової спільноти спрямовано на розробку

технологічних прийомів використання залізовмісних розчинів для отримання й подальшого застосування нано- та мікророзмірних залізовмісних феритних сполук з розміром кристалітів 100 нм [6; 7].

Серед різноманіття феритних матеріалів наночастинки фериту марганцю ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$) Fe_2O_4 ($x = 0 \dots 1$), шпінельний феритний наноматеріал є одним із важливих магнітних наночастинок залізовмісних сполук з чудовими магнітними властивостями й високою хімічною стабільністю. Ці наночастинки можна легко синтезувати різними методами з контрольованим розміром і бажаною морфологією [7; 8].

Відомо про застосування феритного матеріалу як каталізаторів окиснення CO димових газів промислових підприємств [4; 9]. Якщо врахувати безпечність захоронення або зберігання на звалищах осадів феритного шламу як аналога розповсюдженого в земній корі магнетиту, то подальше дослідження в напрямі створення «зеленої» технології знешкодження токсичних газових викидів є, безперечно, цікавим і доцільним у напрямі поліпшення екологічної безпеки промислових регіонів. З іншого боку, модифікований феритами заліза, хрому та міді цеоліт викликає значний інтерес з точки зору носія каталізатора для окиснення CO у зв'язку з його доступністю й нетоксичністю, проте не забезпечує високої ефективності конверсії монооксиду вуглецю [4, с. 178–179]. Зважаючи на гарні фізико-хімічні властивості фериту марганцю, доцільно було б розглянути можливість використання марганець-феритних каталізаторів на цеолітовому носії вітчизняного походження.

Широко відомі системи отримання фериту марганцю шляхом водної конденсації з розчинів MnSO_4 , FeSO_4 , FeCl_3 та NaOH [8, с. 186]. Іншим напрямом отримання фериту марганцю є використання фератів, що включають залізо (VI) і мають великий потенціал в екологічно безпечних технологіях обробки води [10, с. 134]. Загалом ферати вважаються «зеленими» хімічними речовинами для очищення води, оскільки продукують потенційно менш токсичні побічні продукти. Значна ефективність ферату зумовлена високим окиснювальним потенціалом: у кислотних умовах окиснювальний потенціал

ферату є найсильнішим ($E_0 = +2,20$ В) серед усіх окиснювачів, що використовуються для очищення води та стоків, отже, ферати повинні ефективно реагувати з кислими залізовмісними стоками. Навіть у нейтральних умовах окиснювальний потенціал ферату ($E_0 = +0,72$ В) усе ще більший, ніж у перманганату ($\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, $E_0 = +0,595$ В), який є сильним окиснювачем. Отже, з огляду на вищезазначене, при застосуванні ферату калію K_2FeO_4 можна досягнути зниження використання лужного реагенту для отримання феритного матеріалу. Тому досягнення високої ефективності очищення при використанні менших доз реагенту має привернути увагу водних галузей, оскільки, по-перше, це знизить хімічні витрати, по-друге, зменшить виробництво феритних шламів у випадку їх зберігання й, у кінцевому підсумку, заощадить виробничі витрати. Для порівняння ефективності каталізаторів доцільно також отримати ферит заліза (магнетит) і ферит марганцю з використанням розчинів сульфату заліза (II) та сульфату заліза (III), отриманого шляхом електролізу, як альтернативи хлориду заліза (III) [5, с. 24–25].

Метою роботи є дослідження ефективності отриманих марганець-феритних каталізаторів на цеолітовому носії в процесах каталітичного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря, що забезпечить успішне вирішення проблеми емісії токсичних газів у технології виробництва електродів.

Методи та методики дослідження. У дослідженнях процесу окиснення СО використовувалася партія цеолітової породи Сокирицького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3–5–8 мм марки ПЦО типу А з виходом цільової фракції 85% згідно з технічними умовами ТУ У 19.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту. Сокирицьке родовище». За даними підприємства, досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітизованих туфів клиноптилолітового типу з умістом клиноптилоліту в породі близько 83% з можливою присутністю домішок монтморилоніту, польового шпату, кварцу, опалу, вулканічного скла. При цьому можливий хімічний склад цеолітової породи може включати (мас. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 3,03; P_2O_5 – 0,014; Cu – 0,02; F – 0,025; Pb – 0,002; As – 0,0015 [4].

Для отримання модифікованого цеоліту його просушені наважки масою 150 г приводили в контакт у статичному режимі з робочими модельними розчинами солей Fe^{2+} , Fe^{3+} ,

Mn^{2+} , Fe^{6+} об'ємом 150 см³ за приведеними методиками.

Для отримання феритного каталізатора ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$) на основі цеоліту наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією іонів заліза, відповідно, 5,59 і 11,17 г/дм³ (16,76 г/дм³ іонів заліза), що відповідає їхньому стехіометричному відношенню $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}] = 0,5$ у складі природного магнетиту, протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад магнетиту Fe_3O_4 25 % розчином NH_4OH і витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Для отримання марганець-феритного ¹каталізатора ($\text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$) на основі цеоліту наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ й $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією іонів марганцю та заліза, відповідно, 5,59 і 11,17 г/дм³, що відповідає їхньому стехіометричному відношенню $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}] = 0,5$, протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад фериту марганцю MnFe_2O_4 25 % розчином NH_4OH і витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Для отримання марганець-феритного ²каталізатора ($\text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{6+} = 1 : 2$) на основі цеоліту наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ й K_2FeO_4 з концентрацією іонів марганцю й заліза, відповідно, 5,59 і 11,17 г/дм³, що відповідає їхньому стехіометричному відношенню $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{Fe}^{6+}] = 0,5$ без додавання лугу, і витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Процеси формування нано- й мікророзмірних залізооксидних структур фериту марганцю відбуваються за участю FeOON при значеннях рН дисперсійного середовища в діапазоні від 6,0 до 9,7, що відповідає умовам проведення досліджень.

Дослідження процесу окиснення СО проводили на установці проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора, схему якої наведено на рис. 1.

Основними вузлами установки є такі: реактор (4) з каталізатором (8), пристрій для введення аналізованих газів (пробовідбірник, газовий хроматограф) (10). Реактор являє собою трубку з термостійкого скла, забезпечену електрообігрівачем (5). Контроль за зміною температури здійснювали за допомогою термопари

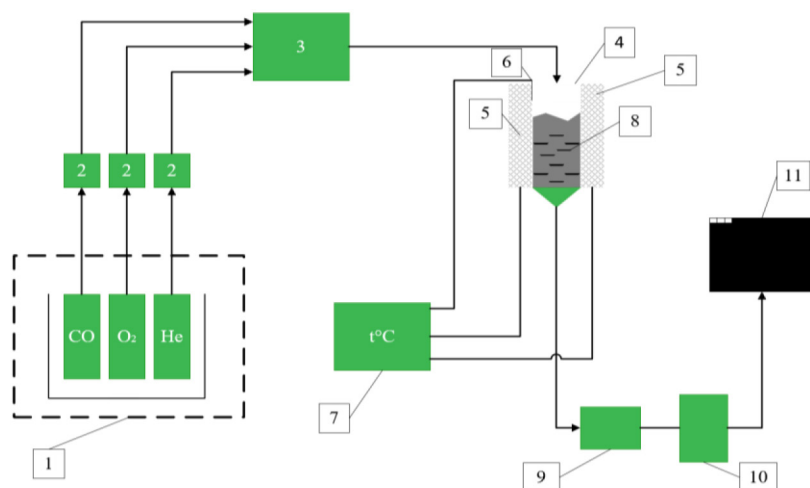


Рис. 1. Схема дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю: 1 – блок з балонами монооксиду вуглецю, кисню, гелію марки «Особливо чистий», 2 – газові витратоміри, 3 – змішувач газів, 4 – реактор проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора, 5 – електрообігрівач, 6 – термопара; 7 – вимірювач-регулятор температури, 8 – каталізатор масою 3 г, 9 – пробовідбірник, 10 – газовий хроматограф Agilent 8890 GC, 11 – цифровий інтерфейс вимірювань

(6) з точністю $\pm 1,0$ °C, під'єднаної до регулятора ТРЦ 02 «Універсал+» (7). Під час проведення дослідів газу CO, O₂ та He, що зберігалися в балонах (1), подавалися на ротаметри (2), через які регулювалася витрата газів, газу змішувалися в змішувачі (3), а після змішування суміш газів надходила в реактор (4). Для повного утримання каталізатора всередині реактора на його дні було встановлено тканинний фільтр. Пройшовши через шар каталізатора (8), що знаходиться в реакторі, реакційна суміш потрапляє до пробовідбірника (9), звідки періодично за допомогою крана-дозатора її певна порція спрямовується в хроматографічну колонку (10). Контроль за ступенем окиснення пального компонента здійснюється зняттям хроматограм через реєстраційний пристрій (11) з установленим програмним забезпеченням.

Зразок каталізатора (8) із розміром зерна 3–5–8 мм поміщали в циліндричний реактор (4) так, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Розміри реактору становили таке: висота – 220 мм, внутрішній діаметр – 8 мм. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1–5 дм³/хв. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. За необхідності як інертний газ використовували гелій. Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці за температури 450 °C протягом 2 год. Перед і після нагрівання й охолодження визначали втрату маси каталізатора.

Каталітичну очистку газової суміші від CO досліджували в інтервалі 100–450 °C. Концентрацію монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор варіювали в діапазоні 1–2 об. %.

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

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

де – мольна частка CO на вході в реактор, – мольна частка CO на виході з реактора.

Фазовий склад зразків цеоліту Сокирницького родовища без і після термообробки при температурі 450 °C протягом 2 годин, просушеного на повітрі до постійної маси, визначали за допомогою якісного рентгенофазового аналізу.

Склад основних елементів зразків модифікованого Fe₃O₄, ¹MnFe₂O₄, ²MnFe₂O₄ цеоліту Сокирницького родовища після термообробки за температури 450 °C протягом 2 год визначали мікрорентгеноспектральним аналізом поверхні та зламу. Для визначення складу каталітично активного компонента термообробленого модифікованого цеоліту приготовано спеціальний препарат із магнетиту й фериту марганцю, одержаного в результаті модифікування. Для цього спочатку шар Fe₃O₄, ²MnFe₂O₄, утворений на поверхні гранул клиноптилоліту, акуратно, щоб якомога менше зачепити фазу цеоліту, зчищали механічним способом, спостерігаючи за цим у кристалографічний мікроскоп. Потім

отриманий скрап розтирали в агатовій ступці, гравітаційно збагачували від залишків цеоліту в середовищі дистильованої води, переносили в кварцову рентгенометричну кювету й сушили в нормальних умовах до повітряносухого стану. Цей прилад використовувався також для візуалізації топографії поверхні зразків немодифікованого та модифікованого Fe_3O_4 , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$, $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту.

Результати. У результаті проведених досліджень фазового складу зразків цеоліту Сокирицького родовища без і після термообробки при температурі 450 °C протягом 2 годин можна констатувати факт незмінності породотворюючого мінералу, тобто стабільності складу Са-клинотиліоліту, а також наявності мінімальної кількості домішок кварцу. Проведення термообробки фактично призводить тільки до зниження внутрішньої поверхні клинотиліоліту внаслідок незворотної кристалічної деструкції, відповідно деяка частина носія каталізатора стає недоступною для адсорбції молекул монооксиду вуглецю.

Для підтвердження модифікації цеоліту проведено мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні та зламу зразків модифікованого Fe_3O_4 , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$, $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки за температури 450 °C протягом 2 год.

Для отримання Fe_3O_4 використовували розчини солей заліза (II) та (III), що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого Fe_3O_4 цеоліту після термообробки (рис. 2).

З огляду на рис. 2, на поверхні цеоліту знаходяться залізо та кисень зі співвідношенням $\text{Fe} : \text{O} = 44,11 \% : 55,89 \%$. Якщо врахувати, що в магнетиті атомне співвідношення заліза й кисню $\text{Fe} : \text{O} = 3 : 4 = 42,86 \% : 57,14 \%$, то можна зробити висновок про осадження магнетиту на поверхні цеоліту.

Для отримання $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ використовували розчини ферату калію та сульфату заліза (II), що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки (рис. 3).

З огляду на рис. 3, на поверхні цеоліту знаходяться залізо, марганець і кисень зі співвідношенням $\text{Mn} : \text{Fe} : \text{O} = 11,84 \% : 23,58 \% : 62,76 \%$. Якщо врахувати, що у фериті марганцю атомне співвідношення марганцю, заліза й кисню $\text{Fe} : \text{O} = 1 : 2 : 4 = 14,28 \% : 28,57 \% : 57,14 \%$, то можна зробити висновок про осадження фериту марганцю на поверхні цеоліту. Підтвердженням цього факту є співвідношення якраз марганцю й заліза $11,84 \% : 23,58 \% = 1 : 2$, як у формулі сполуки MnFe_2O_4 .

У результаті проведення мікрорентгеноспектрального аналізу зламу зразка модифікованого Fe_3O_4 можна сказати, що в зламі присутні елементи клинотиліоліту, а також залізо та сірка, тобто ті елементи хімічних сполук, що входять у склад розчинів сульфату заліза (II) та (III) для отримання магнетиту на поверхні цеоліту (рис. 4). Як видно з рис. 5, у зламі модифікованого $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки присутні всі хімічні елементи сполук для отримання фериту марганцю з використанням сульфату заліза (III) і сульфату марганцю. Окрім того, спостерігається співвідношення марганцю до заліза $\text{Mn} : \text{Fe} = 1,99 : 4,13 = 0,48$, що відповідає заданому $\text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} = 1 : 2 = 0,5$.

З огляду на рис. 6, у зламі модифікованого $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки також присутні всі хімічні елементи сполук для отримання фериту марганцю з використанням ферату калію та сульфату марганцю. Окрім того, спостерігається співвідношення марганцю до заліза $\text{Mn} : \text{Fe} = 0,81 : 1,26 = 0,64$, що практично відповідає заданому $\text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{6+} = 1 : 2 = 0,5$.

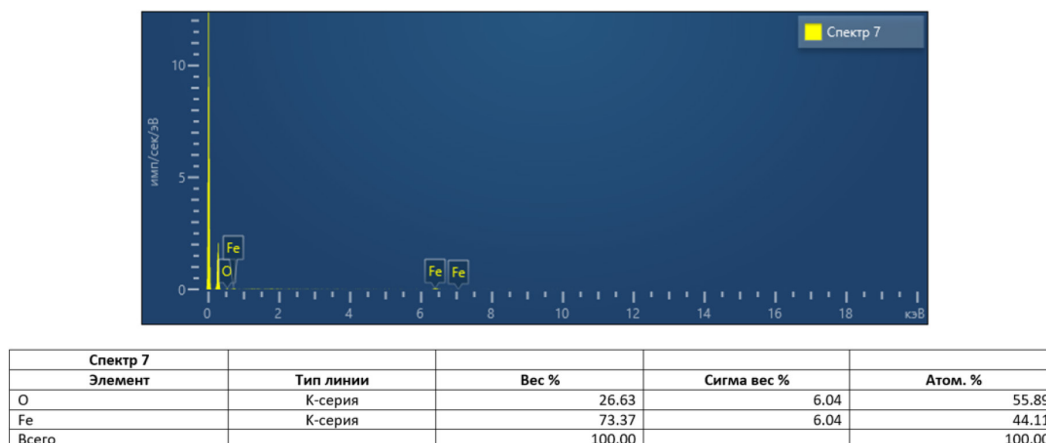


Рис. 2. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого Fe_3O_4 цеоліту після термообробки

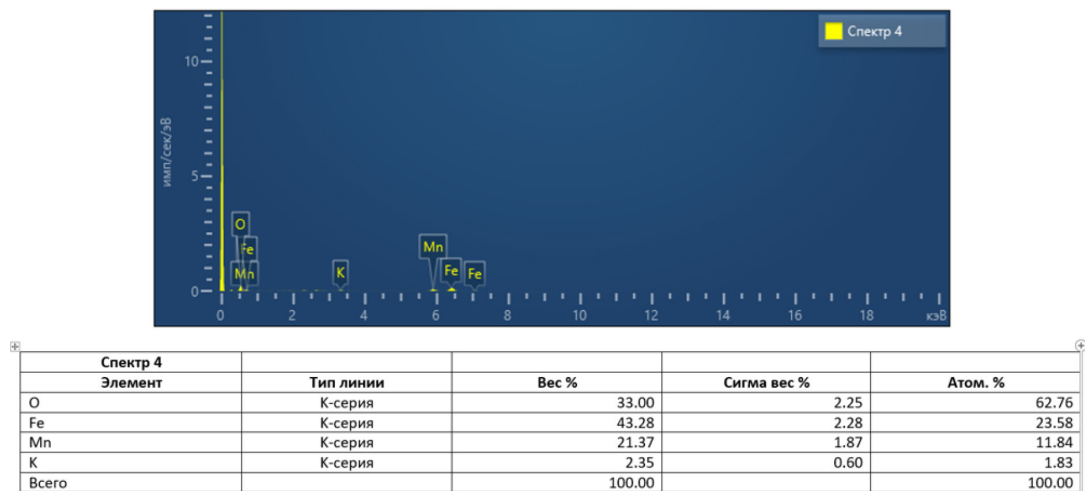


Рис. 3. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки

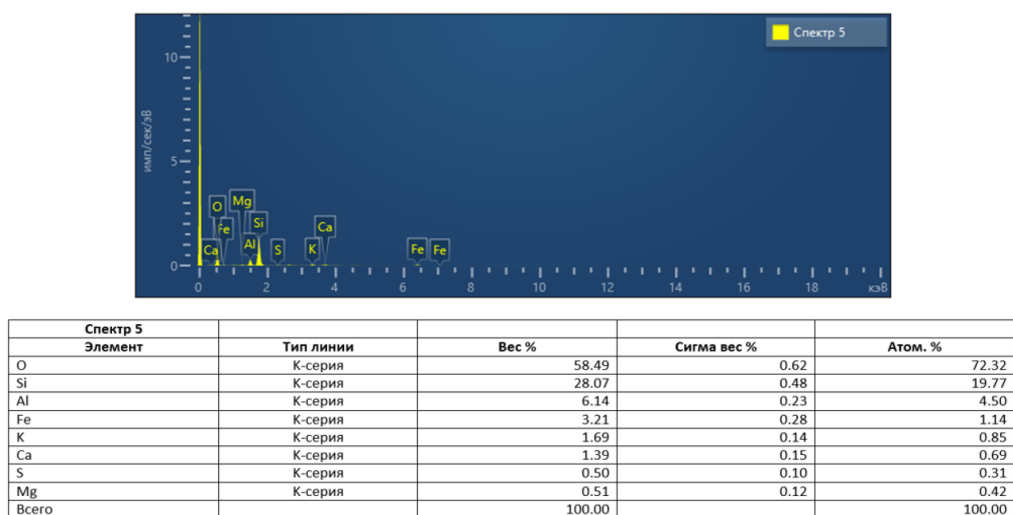


Рис. 4. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого Fe_3O_4 цеоліту після термообробки

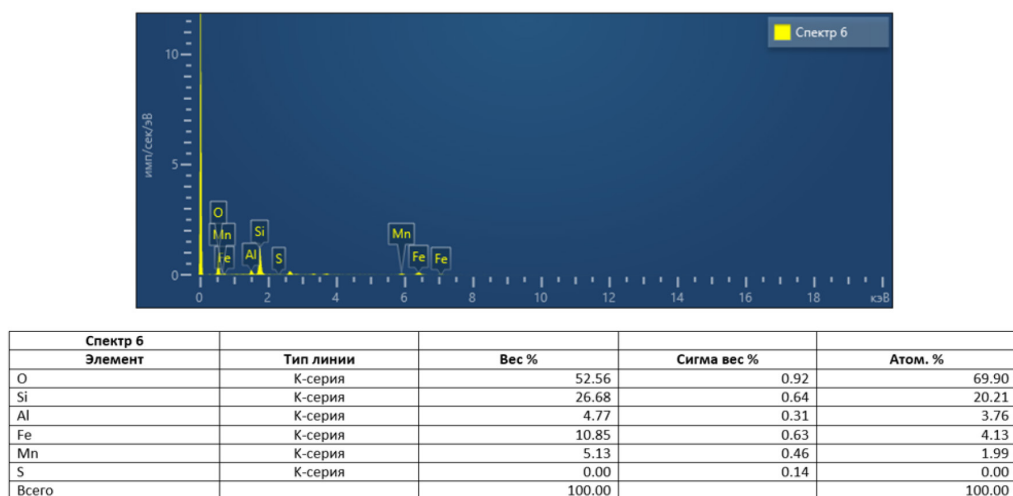


Рис. 5. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки

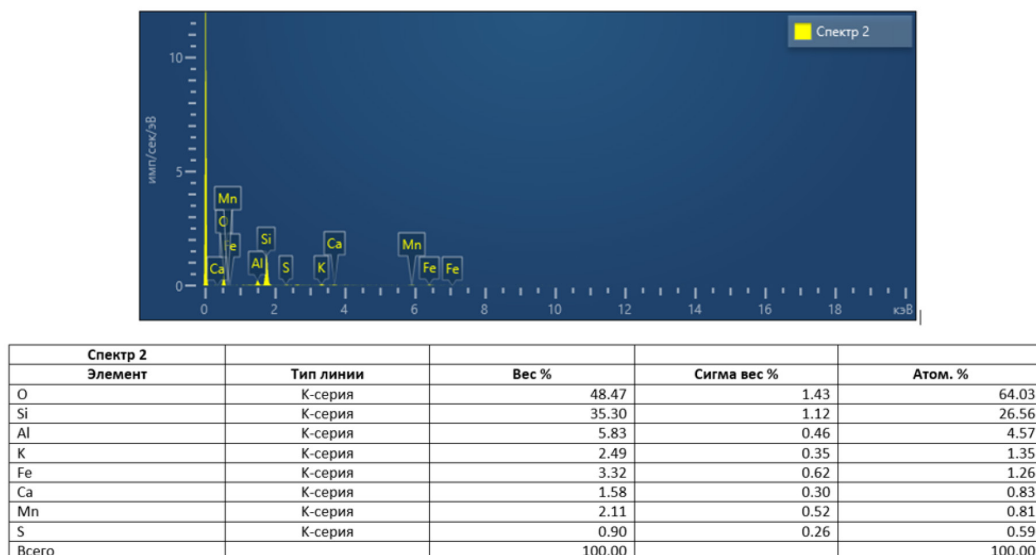


Рис. 6. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки

Отже, проведеними дослідженнями мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні та зламу зразків підтверджено факт модифікації цеоліту Fe_3O_4 , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$, $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту після термообробки за температури 450°C протягом 2 год.

Дослідження процесу окиснення CO в газовій суміші в порожньому реакторі показало, що в усьому інтервалі температур ($50\text{--}450^\circ\text{C}$) ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0.

Утрата маси каталізаторів під час термообробки становила $8\text{--}10\%$, що не суперечить даним про вміст води в цеоліті Сокирицького родовища [11, с. 233].

З наведених на рис. 7 температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю з концентрацією

1% ($12\,500\text{ мг/м}^3$) на досліджених каталізаторах видно, що 100% -ва конверсія монооксиду вуглецю не досягається навіть за температури 450°C у разі використання отриманих каталізаторів. У разі використання марганець-феритного каталізатора $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ступінь перетворення CO становить $97,25\%$ і виявляється найвищим із запропонованих каталізаторів. При цьому залишкова концентрація CO в газі сягає 344 мг/м^3 .

Конверсія монооксиду вуглецю на Fe_3O_4 та $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ каталізаторах дорівнює, відповідно, $88,40\%$ і $80,07\%$ із вихідними концентраціями монооксиду вуглецю, відповідно, 1450 та 2491 мг/м^3 (рис. 8).

При порівнянні активності каталізаторів при конверсії 1% ($12\,500\text{ мг/м}^3$) і 2% ($25\,000\text{ мг/м}^3$)

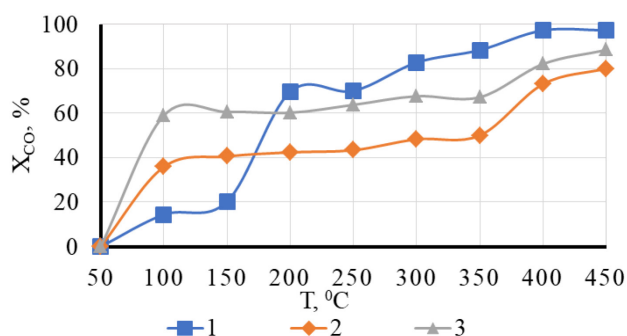


Рис. 7. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 1% -ою початковою концентрацією на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 – марганець-феритний каталізатор $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 2 – марганець-феритний каталізатор $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 3 – феритний каталізатор Fe_3O_4

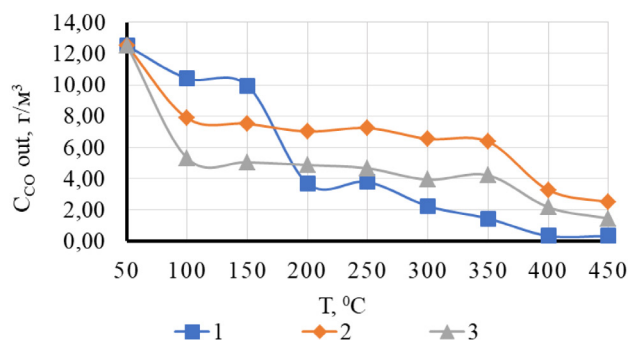


Рис. 8. Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 1% -ою початковою концентрацією залежно від температури на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 – марганець-феритний каталізатор $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 2 – марганець-феритний каталізатор $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 3 – феритний каталізатор Fe_3O_4

монооксиду вуглецю спостерігається висока ефективність застосування марганець-феритного каталізатора $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$, що становить 98,62 % і забезпечує знешкодження CO до залишкової концентрації 345 мг/м³ (рис. 9), тобто можна констатувати стабільну активність при різних початкових концентраціях. У разі конверсії монооксиду вуглецю на $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ каталізаторі також відмічена практично постійний ступінь перетворення CO – 79,30 %, що відповідає залишковій концентрації CO в кількості 5175 мг/м³. У разі конверсії монооксиду вуглецю на Fe_3O_4 каталізаторі зафіксовано зниження активності каталізатора при збільшенні концентрації CO у два рази. Відповідно, ступінь конверсії становить 72,48 % з вихідною концентрацією монооксиду вуглецю 6880 мг/м³ (рис. 10).

Зниження ефективності магнетиту Fe_3O_4 як найбільш активного оксиду заліза можна обґрунтувати тим, що у фериті залізо присутнє тільки у двох валентних станах (+2 і +3). Аналогічно, марганець в оксидах існує у вигляді низки стехіометричних і нестехіометричних фаз (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 і MnO_2), у яких валентність марганцю змінюється з +2 до +4 [12, с. 215–216]. До того ж, за даними публікації [13, с. 480], у низці оксидів марганцю каталітично-окислювальна активність зростає зі збільшенням валентності марганцю. До того ж оксиди марганцю є структурно гнучкими й можуть переходити з однієї форми в іншу за впливу підвищених температур, що підтверджує стабільну активність марганець-феритних каталізаторів при різних температурах і концентраціях CO, що не характерно для магнетиту.

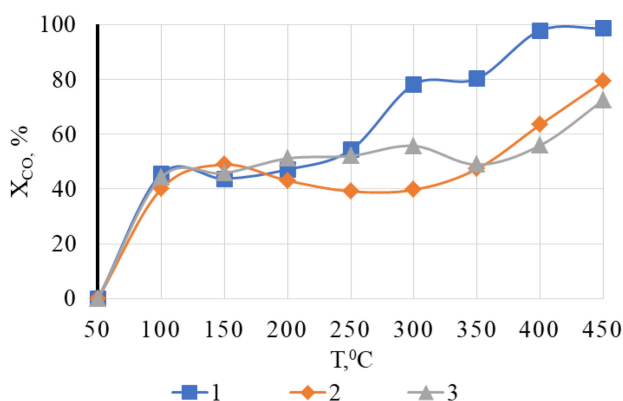
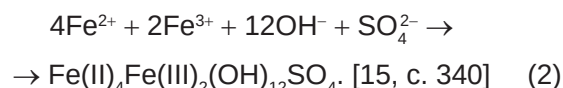


Рис. 9. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 2%-ою початковою концентрацією на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 – марганець-феритний каталізатор $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 2 – марганець-феритний каталізатор $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 3 – феритний каталізатор Fe_3O_4

Проте порівняно з раніше проведеними нами дослідженнями [14, с. 230], де ефективність магнетиту, отриманого із сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III), при окисленні CO становила 48,5 %, у випадку отримання магнетиту із залізосульфатумісних розчинів спостерігається досить висока активність Fe_3O_4 на рівні 72,48–88,40 %. Основна причина такого факту вбачається в позитивній гідратації сульфат-іону, на відміну від негативної гідратації хлорид-аніону, що полегшує гідратацію катіонів і забезпечує отримання магнетиту більш досконалої, упорядкованої структури.

Отриманими результатами інших авторів щодо колоїдно-хімічного механізму формування ферум-оксигенвмісних сполук у водних системах [15, с. 341] доведено, що утворення магнетиту в розчинах сульфату заліза (II) та (III) при регулюванні pH за допомогою NaOH і HCl відбувається шляхом формування проміжної сполуки – гідроксисульфатного Fe(II)-Fe(III) шаруватого подвійного гідроксиду феруму $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:



Надалі відбувається реакція окиснення шаруватого подвійного гідроксиду феруму з утворенням гідроксид-оксиду заліза (III) лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ або гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$:

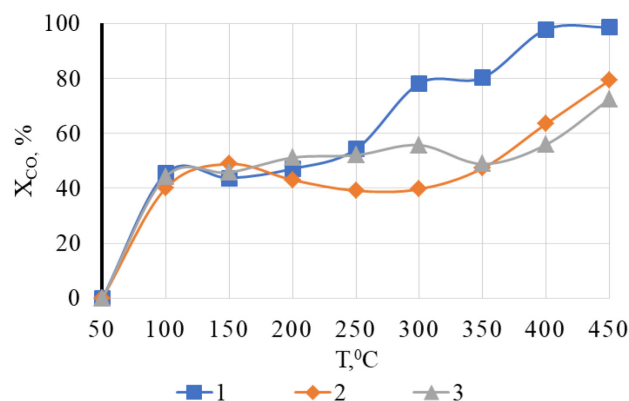
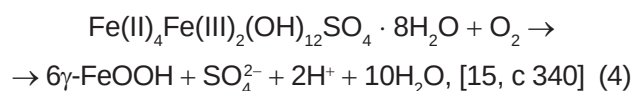
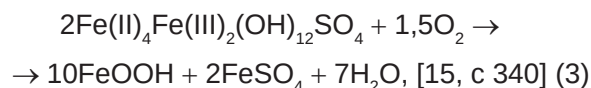
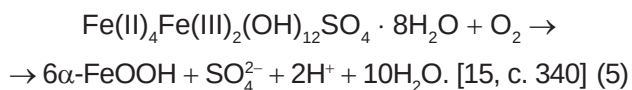


Рис. 10. Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 2%-ою початковою концентрацією залежно від температури на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 – марганець-феритний каталізатор $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 2 – марганець-феритний каталізатор $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$; 3 – феритний каталізатор Fe_3O_4



Згідно з дослідженнями процесів формування феритів у системах гідроксидів і гідроксид-оксидів заліза, проходження процесу утворення магнетиту надалі відбувається за рахунок взаємодії більш основного гідроксиду заліза з більш кислотним гідроксид-оксидом.

Отже, з огляду на вищезазначене, можна цілком вірогідно зробити висновок про більш упорядкований стан кристалічної структури оберненої шпінелі магнетиту, утвореного тільки із сульфатумісних розчинів. Це зумовлює наявність значно більшої кількості активних центрів на поверхні каталізатора, що беруть участь в окисненні монооксиду вуглецю й покращують конверсію CO.

Вид аніонів у початкових розчинах впливає й на магнітну сприйнятливості частинок магнетиту. Відомо, що при отриманні магнетиту з сульфат-хлоридних розчинів і хлорид-хлоридних розчинів вищою намагніченістю характеризується наноманетит, отриманий у присутності сульфат-аніонів [16, с. 41]. При осадженні магнетиту з хлоридних розчинів магнітна сприйнятливості в 1,6 раза нижча при 40 °С, ніж при використанні сульфатно-хлоридних.

Отже, дослідженнями доведено отримання кращих експлуатаційних характеристик і вищу каталітичну активність магнетиту, отриманого з сульфатумісних розчинів, порівняно магнетитом водної конденсації з сульфат-хлоридумісних розчинів.

Відповідно до проведених раніше досліджень [4, с 179–185], для очистки димових газів від монооксиду вуглецю з концентрацією 1620 мг/м³ (0,13 %) багатоканальних печей випалювання Рідгамера електродних заготовок на ПрАТ «Український графіт» запропоновано розміщення контейнерів з каталізатором у вогневих каналах камер при температурах 300–400 °С.

Використовуючи реальні розміри, для наглядності створили 3D-модель багатоканальної печі випалу типу Рідгамера з конструкційними особливостями розташування каталітичних реакторів у вогневих каналах печі Рідгамера (рис. 11).

При застосуванні в реакторах Fe₃O₄ каталізатора, отриманого з сульфатних розчинів, при 400 °С з ефективністю 82,11 % буде досягнуто кінцевої концентрації 290 мг/м³ CO, що дещо вище нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами в кількості 250 мг/м³ [17, с. 8].

У разі використання марганець-феритних каталізаторів буде забезпечено очищення димових газів від CO при 400 °С до рівня 45 мг/м³ і 323 мг/м³ при застосуванні, відповідно, ²MnFe₂O₄ (ступінь конверсії – 97,25%) і ¹MnFe₂O₄ (ступінь конверсії – 80,07 %).

Отже, у результаті проведених досліджень можна визначити, що застосування марганець-феритного каталізатора, отриманого із сульфату марганцю та ферату калію, гарантує дотримання вимог щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами й забезпечує успішне вирішення проблеми

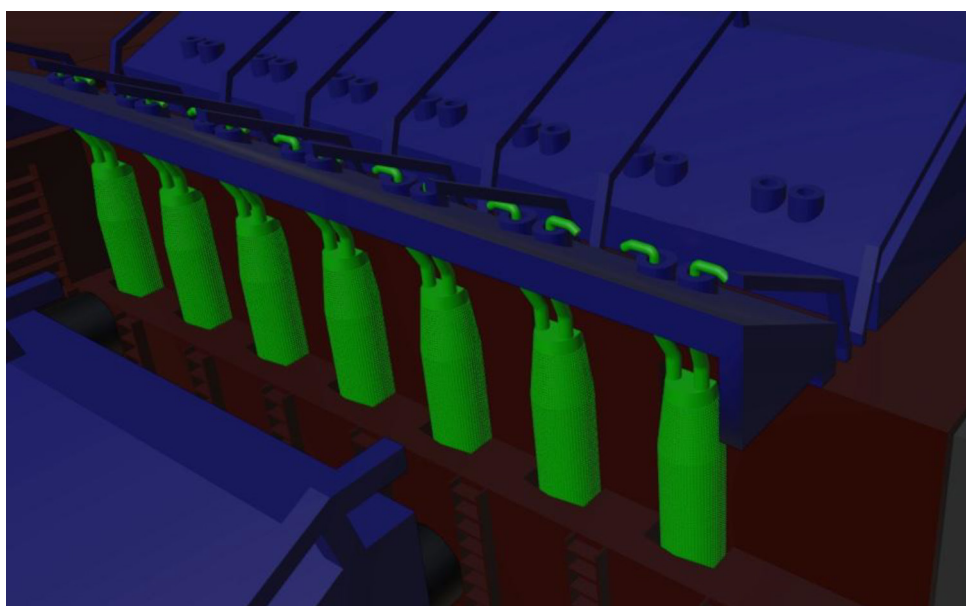


Рис. 11. Конструкційні особливості розташування каталітичних реакторів у вогневих каналах печі Рідгамера

емісії токсичних газів у технології виробництва електродів.

Сьогодні отримання ферату калію обмежене в Україні, тож його використання буде малодоступне для отримання високоефективного каталізатора. Проте з урахуванням доступності цеолітової сировини для носія та відпрацьованих залізовмісних травильних розчинів [5, с. 18–21] для каталітично активного компонента каталізатора окиснення CO, інертності та стійкості фериту марганцю й магнетиту в довіллі використання вказаних каталізаторів на цеолітовому носії дасть змогу комплексно вирішувати складну екологічну проблему знешкодження токсичних газів і стічних вод металургійного виробництва.

Висновки. Таким чином, проведеними ґрунтовними дослідженнями конверсії CO визначено, що застосування марганець-феритного каталізатора, отриманого із сульфату марганцю й ферату калію, забезпечує успішне вирішення проблеми емісії токсичних газів у технології виробництва електродів і створює шляхи для переходу до економіки замкнутого циклу.

У результаті запропоновано інноваційне ресурсоенергоефективне рішення каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю багатоканальних печей випалу електродних заготовок із застосуванням марганець-феритного каталізатора ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$, отриманого з ферату калію та сульфату марганцю без застосування лужного реагенту, марганець-феритного каталізатора ${}^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$, отриманого із сульфату заліза (III) та сульфату марганцю із застосуванням лужного

реагенту, і феритного каталізатора Fe_3O_4 , отриманого із сульфату заліза (II) та заліза (III) на основі доступного природного цеоліту-клинотиліту Сокирницького родовища. Цей результат підтверджується такими висновками:

– за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу зламу зразків цеоліту Сокирницького родовища доведено, що цеоліт без і після термообробки складається з головного породоутворюючого мінералу Са-клинотиліту загальної хімічної формули $\text{Al}_{1.2}\text{Ca}_{1.58}\text{H}_{30}\text{O}_{46.9}\text{Si}_{16.8}$. Домішкою в зразках клинотиліту є кварц SiO_2 , термообробка якого при температурі 450 °C протягом 2 годин призводить до зниження внутрішньої поверхні клинотиліту внаслідок незворотної деструкції, відповідно, деяка частина носія каталізатора стає недоступною для адсорбції молекул монооксиду вуглецю;

– за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу зламу й поверхні зразків підтверджено факт модифікації цеоліту Fe_3O_4 , ${}^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$, ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ після термообробки за температури 450 °C протягом 2 год, причому співвідношення заліза, марганцю та кисню, відповідно, у структурі й на поверхні цеоліту відповідають співвідношенню іонів металів у хімічних сполуках;

– застосування марганець-феритного каталізатора ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$, отриманого із сульфату марганцю й ферату калію, гарантує дотримання вимог щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря і викиди парникових газів від стаціонарних джерел забруднення у 2023 році / Офіційний сайт Державної Служби Статистики України. 2023. URL: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm
2. Екологічний паспорт Запорізької області на 2023 рік / Офіційний портал Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України. 2023. URL: <https://mepr.gov.ua/diyalnist/napryamky/ekologichnyj-monitoring/ekologichni-pasporty/>
3. The development of carbon monoxide oxidation reactor for multi-chamber furnaces for baking electrode blanks / O.Ivanenko et al. *EUREKA: Physics and Engineering*. 2023. № 1. С. 13–23. DOI: 10.21303/2461-4262.2023.002747
4. Development of a Catalyst for Flue Gas Purification from Carbon Monoxide of Multi-Chamber Furnaces for Baking Electrode Blanks / O. Ivanenko et al. *Journal of Ecological Engineering*. 2021. Т. 22. № 1. С. 174–187. DOI: 10.12911/22998993/128857
5. Devising a comprehensive technology for treating industrial iron sulfate-containing effluents of galvanic production / S. Dovholap et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Т. 6. № 10(126). С. 17–26. DOI: 10.15587/1729-4061.2023.291383
6. Dhivya Bharathi S., Rajan Babu D. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Manganese ferrite nanoparticles. *Materials Science and Engineering*. 2024. DOI: 10.1016/j.mseb.2023.117051
7. Manganese ferrite (MnFe_2O_4) Nanostructures For Cancer Theranostics / C.R.Kalaiselvan et al. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214809

8. Gorbyk P.P., Dubrovin I.V., Abramov N.V. Синтез, структура і магнітні характеристики одно-доменних наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Поверхня*. 2015. № 7 (22). Р. 186–195. URL: <https://surfacezbir.com.ua/index.php/surface/article/view/580>
9. Ivanenko O., Radovenchyk V., Radovenchyk I. Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts. *Technology Audit and Production Reserves*. 2020. № 5/3 (55). С. 24–28. DOI: 10.15587/2706-5448.2020.214432
10. Ivanenko O., Shablii T., Nosachova Yu. Application of potassium ferrate in water treatment processes. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Т. 21. № 7. С. 134–140. DOI: 10.12911/22998993/125438
11. Концентрування Sm(III) на закарпатському клиноптилоліті / В.Василечко й інші. *Вісник Львівського університету. Серія «Хімічна»*. 2016. Вип. 57. Ч. 1. С. 232–241. URL: <http://publications.lnu.edu.ua/bulletins/index.php/chemisrty/article/download/6160/6170>
12. Iablokov V., Frey K., Geszti O., Kruse N. High Catalytic Activity in CO Oxidation over MnO_x Nanocrystals. *Catalysis Letters*. 2010. Т. 134. № 3–4. С. 210–216. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-009-0244-0>
13. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 catalysts / K. Ramesh et al. *Catalysis Today*. 2008. Т. 131. № 1–4. С. 477–482. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.061
14. Іваненко О.І., Довголап С. Застосування феритного методу для знешкодження токсичних газових відходів. *Екологічні науки*. 2023. № 2 (47). С. 228–231. DOI: 10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37
15. Kinetic Regularity of the Formation of Fe(II)–Fe(III) LDH Structures (Green Rust) on the Steel Surface in Presence of the FeSO_4 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Water Solutions / O. M. Lavrynenko, Ya. D. Korol, S. V. Netreba, V. A. Prokopenko. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т. 1. № 3. С. 338–342. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/29004>
16. Дудченко Н.О. Магнітні властивості наномангетиту, синтезованого в температурному діапазоні 40–90 °С. *Мінералогічний журнал*. 2011. № 2. С. 38–41. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/xmlui/handle/123456789/63463>
17. Норми гранично допустимих викидів забруднюючих речовин від стаціонарних джерел : Наказ Міністерства екології та природних ресурсів України № 309 від 27 червня 2006 року. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06#Text>

REFERENCES:

1. Vykydy zabrudniuiuchykh rehovyn v atmosferne povitria i vykydy parnykovykh haziv vid statsionarnykh dzherel zabrudnennia u 2023 rotsi [Emissions of pollutants into air and emissions of greenhouse gases from stationary sources of pollution in 2023] (2023). *Ofitsiyni sait Derzhavnoi Sluzhby Statystyky Ukrainy – Official website of the State Statistics Service of Ukraine*. Retrieved from: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm [in Ukrainian].
2. Ekologichnyi pasport Zaporizkoi oblasti na 2023 rik [Ecological passport of the Zaporizhia region for 2023] (2023). *Ofitsiyni portal Ministerstva zakhystu dovkillia ta pryrodnykh resursiv – Official portal of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine*. Retrieved from: <https://mepr.gov.ua/diyalnist/napryamky/ekologichnyj-monitoryng/ekologichni-pasporty> [in Ukrainian].
3. Ivanenko, O., Trypolskyi, A., Khokhotva, O., Mikulionok, I., Karvatskii, A., Radovenchyk, V., Plashykhin, S., Overchenko, T., & Strizhak, P. (2023). The development of carbon monoxide oxidation reactor for multi-chamber furnaces for baking electrode blanks. *EUREKA: Physics and Engineering*, 1, 3–13. doi. 10.21303/2461-4262.2023.002747
4. 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>
5. Dovholap, S., Gomelya, N., Ivanenko, O., Frolenkova, S., & Shablii, T. (2023). Devising a comprehensive technology for treating industrial iron sulfate-containing effluents of galvanic production. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/10(126), 17–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.291383>
6. Dhivya Bharathi, S., & Rajan Babu, D. (2024). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Manganese ferrite nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 300, 117051. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117051>
7. Kalaiselvan, C.R., Laha, S.S., Somvanshi, S.B., Tabish, T.A., Thorat, N.D., & Sahu N.K. (2022). Manganese ferrite (MnFe_2O_4) Nanostructures For Cancer Theranostics. *Coordination Chemistry Reviews*, 473, 214809. 10.1016/j.ccr.2022.214809

8. Gorbyk, P.P., Dubrovin, I.V., & Abramov, N.V. (2015). Syntez, struktura i mahnitni kharakterystyky odnodomennykh nanochastynok tverdykh rozchyniv ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$) Fe_2O_4 [Synthesis, structure and magnetic properties of single-domain nanoparticles of solid solutions ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$) Fe_2O_4]. *Poverkhnia – Surface*, 7(22), 186–195. Retrieved from: <https://surfacezbir.com.ua/index.php/surface/article/view/580> [in Ukrainian].
9. Ivanenko, O., Radovenchyk, V., & Radovenchyk, I. (2020). Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts. *Technology Audit and Production Reserves*, 5/3(55), 24–28. DOI: 10.15587/2706-5448.2020.214432
10. Ivanenko, O., Shablii, T., & Nosachova, Yu. (2020). Application of potassium ferrate in water treatment processes. *Journal of Ecological Engineering*, 21(7), 134–140. <https://doi.org/10.12911/22998993/125438>
11. Vasylechko, V., Gryshchouk, G., Viter, M., & Kalychak, Ya. (2016). Kontsentrivannia Sm(III) na zakarpatskomu klynoptyloliti [Preconcentration of the Sm(III) on transcarpathian clinoptilolite]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna – Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, 57 (1), 232–241. Retrieved from: <http://publications.lnu.edu.ua/bulletins/index.php/chemisrty/article/download/6160/6170> [in Ukrainian].
12. Iablokov, V., Frey, K., Geszti, O., & Kruse, N. (2010). High Catalytic Activity in CO Oxidation over MnO_x Nanocrystals. *Catalysis Letters*, 134(3–4), 210–216. Retrieved from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-009-0244-0>
13. Ramesh, K., Chen, L., Chen, F., Liu, Y., Wang, Z., & Han, Y. (2008). Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 catalysts. *Catalysis Today*, 131(1–4), c. 477–482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.061>
14. Ivanenko, O., & Dovholap, S. (2023). Zastosuvannia ferytnoho metodu dla zneshkodzhennia toksychnykh hazovykh vidkhodiv [Application of ferritic method for disposal of toxic gas wastes]. *Ekolohichni nauky – Ecological Sciences*, 2(47), 228–231 [in Ukrainian]. 10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37
15. Lavrynenko, O.M., Korol, Ya.D., Netreba, S.V., & Prokopenko, V.A. (2010). Kinetic Regularity of the Formation of Fe(II)–Fe(III) LDH Structures (Green Rust) on the Steel Surface in Presence of the FeSO_4 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Water Solutions. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 1(3), 338–342. Retrieved from: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/29004>
16. Dudchenko, N.O. (2011). Mahnitni vlastyvoli nanomahnetytu, syntezovanoho v temperaturnomu diapazoni 40–90 °C [Magnetic properties of nanomagnetite, synthesized in the temperature range of 40–90 °C]. *Mineralohichniy zhurnal – Mineralogical journal*, 33(2), 38–41. Retrieved from: <http://dspace.nbuv.gov.ua/xmlui/handle/123456789/63463> [in Ukrainian].
17. Nakaz Ministerstva ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy № 309 vid 27 chervnia 2006 roku. Normy hranychno dopustymykh vykydiv zabrudniuiuchykh rehovyn vid statsionarnykh dzherel [The Order no. 309 of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine dated June 27, 2006. (2006). The Standards of Maximum Permissible Emissions of Polluting Substances from Stationary Sources]. Retrieved from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06#Text> [in Ukrainian].