Запорізький національний університет

Наукова робота на здобуття Премії Президента України для молодих учених в 2022 році

БЄЛОКОНЬ КАРІНА ВОЛОДИМИРІВНА,
кандидат технічних наук, доцент

ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ДІЯЛЬНОСТІ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ ТА АВТОТРАНСПОРТУ ШЛЯХОМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ НА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Мета та завдання роботи

Метою роботи є вдосконалення процесів знешкодження газових викидів промислових виробництв та автотранспорту, що містять оксид вуглецю і вуглеводні, для забезпечення якості атмосферного повітря та дотримання екологічних нормативів, встановлених в Україні та світі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **завдання**:

– провести оцінку ризику для здоров'я населення від впливу викидів промислових підприємств та автотранспорту, що містять оксид вуглецю і вуглеводні;

– встановити екологічні показники вмісту оксиду вуглецю і вуглеводнів у викидах, здійснити моделювання розсіювання їх в повітрі;

– обґрунтувати необхідність розробки технічних рішень для підвищення екологічної безпеки викидів, що містять оксид вуглецю і вуглеводні, в зоні впливу промислових підприємств;

– розробити технологію отримання каталітично активних інтерметалідних сплавів для окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів у викидах промислових підприємств та автотранспорту;

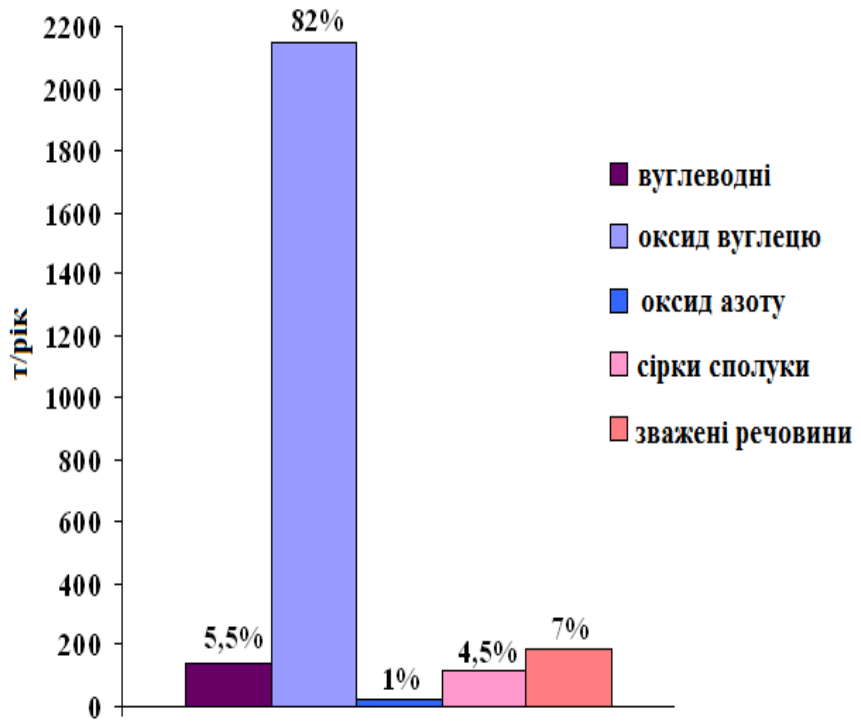
– теоретично обґрунтувати та експериментально розробити склад каталізатора для знешкодження оксиду вуглецю та вуглеводнів, який забезпечує оптимальне поєднання показників каталітичних та фізико-механічних властивостей;

– теоретично обґрунтувати вибір кінетичних рівнянь та дослідити механізм реакцій окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів на каталізаторах;

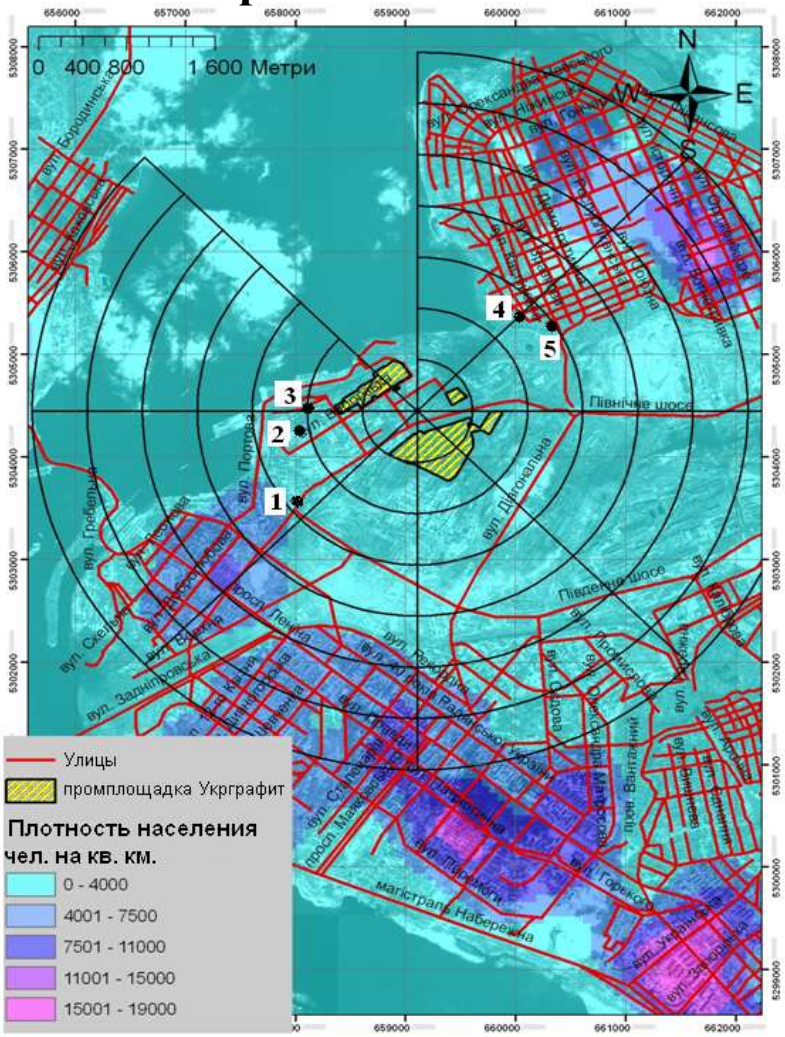
– розробити науково-технічні рішення для захисту атмосферного повітря від викидів, що містять оксид вуглецю і вуглеводні, та провести їх дослідно-промислові випробування на підприємстві.

Оцінка ризику для здоров'я населення від впливу викидів промислових підприємств, що містять оксид вуглецю і вуглеводні

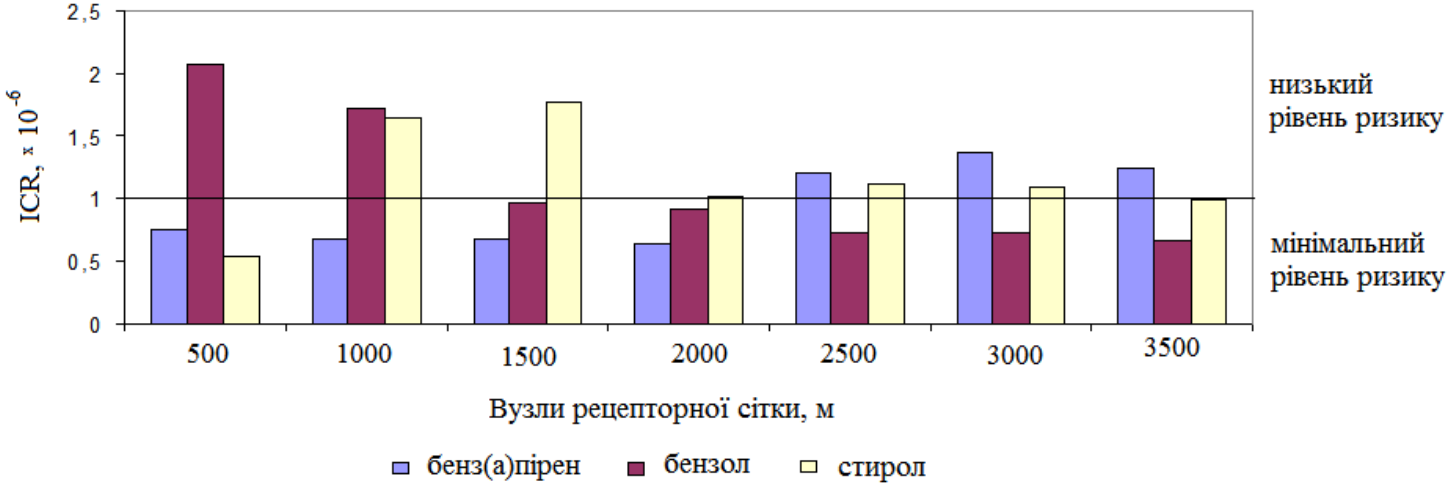
Частка викидів основних забруднюючих речовин в атмосферне повітря від ПрАТ «Укрграфіт»



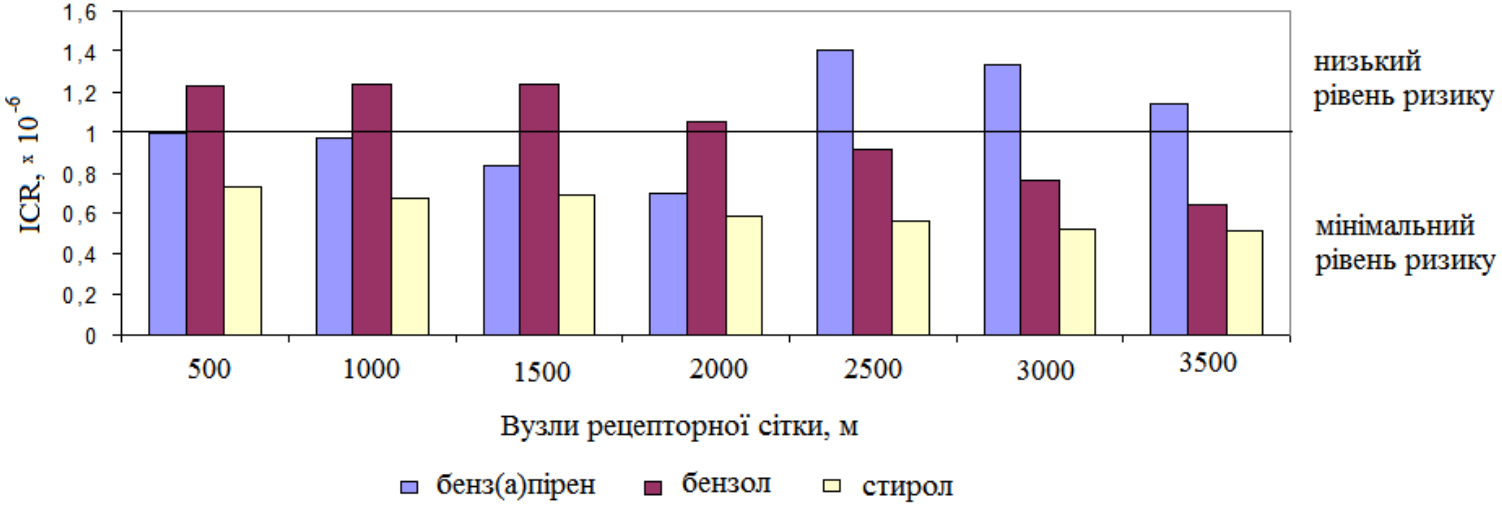
Визначення щільності проживання населення у вузлах рецепторної сітки і контрольних точках



Індивідуальний канцерогенний ризик для здоров'я населення у вузлах рецепторної сітки в північно-східному (а) та південно-західному (б) напрямах

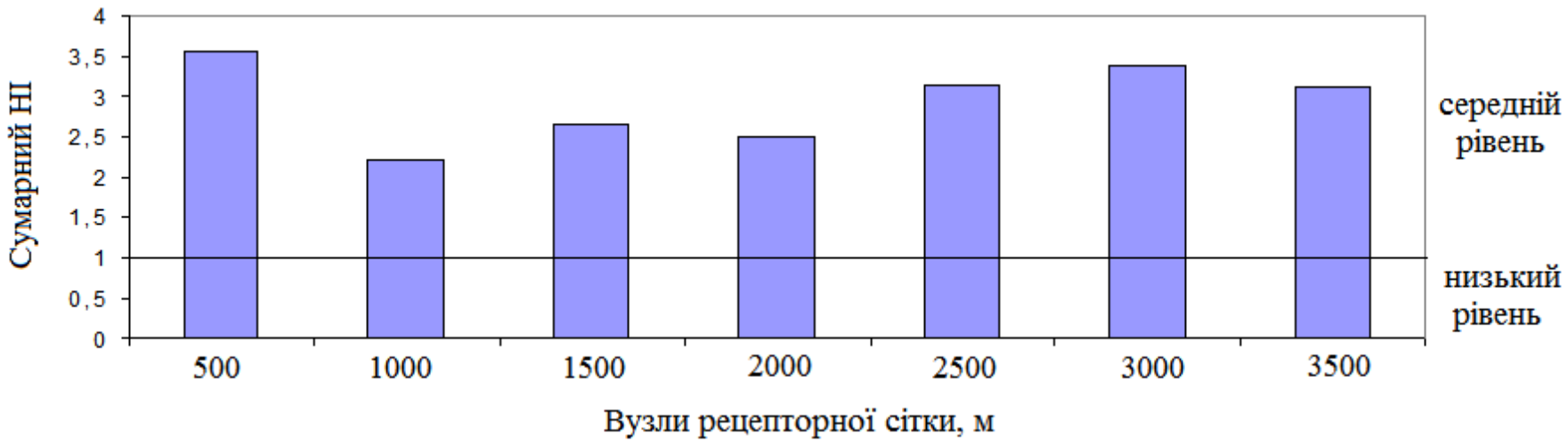


а

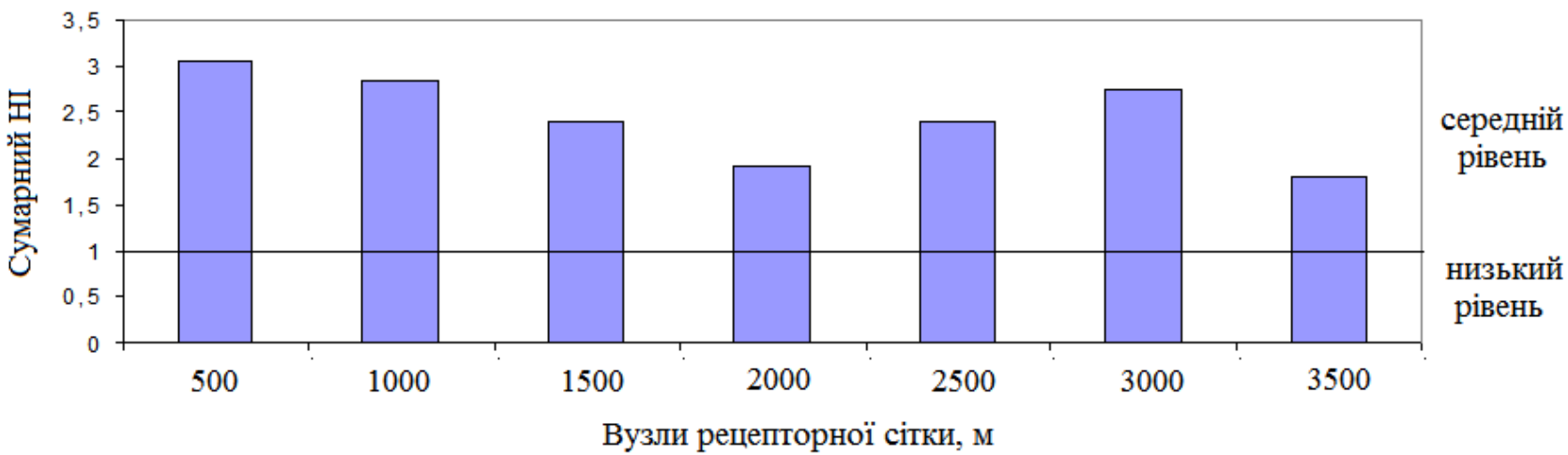


б

Сумарний індекс небезпеки у вузлах рецепторної сітки у північно-східному (а) та південно-західному (б) напрямах

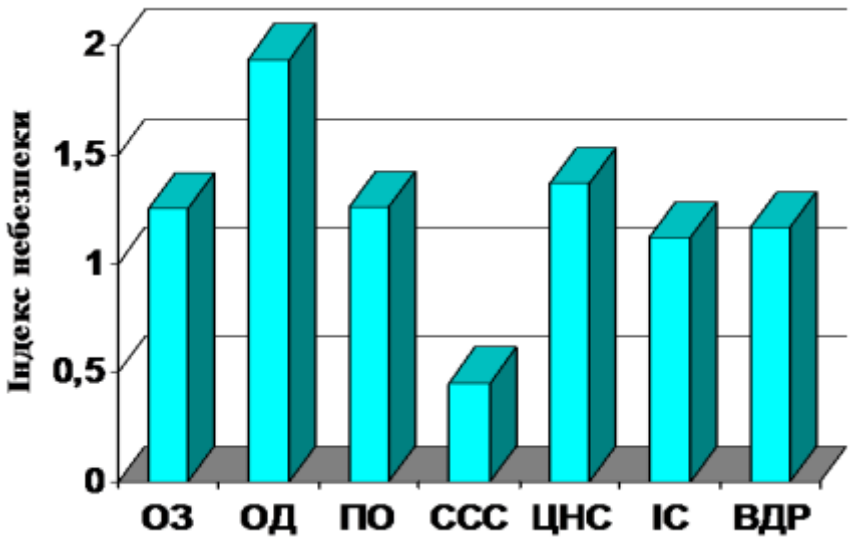


а



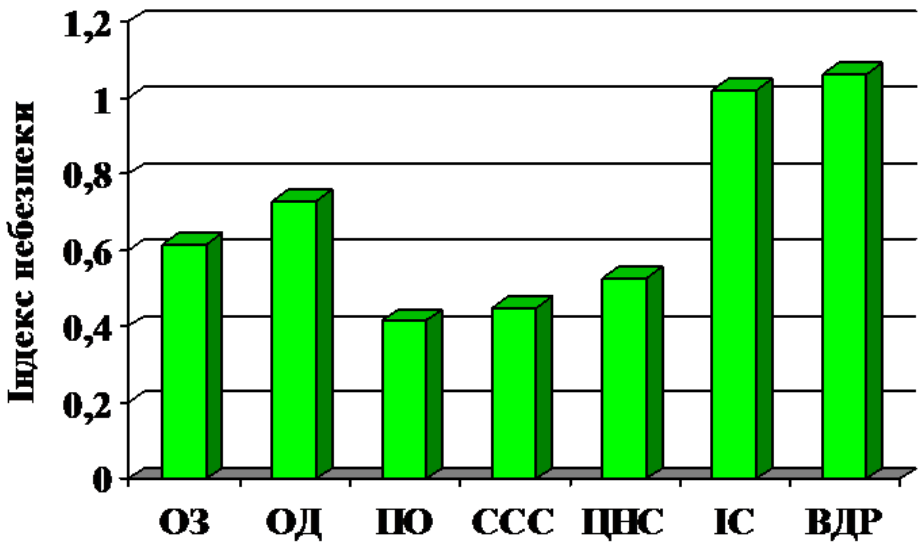
б

Індекси небезпеки для здоров'я населення в точці високої щільності проживання населення на відстані 3500 м у північно-східному напрямку від центру промислового майданчика ПрАТ «Укрграфіт»



Органи / системи

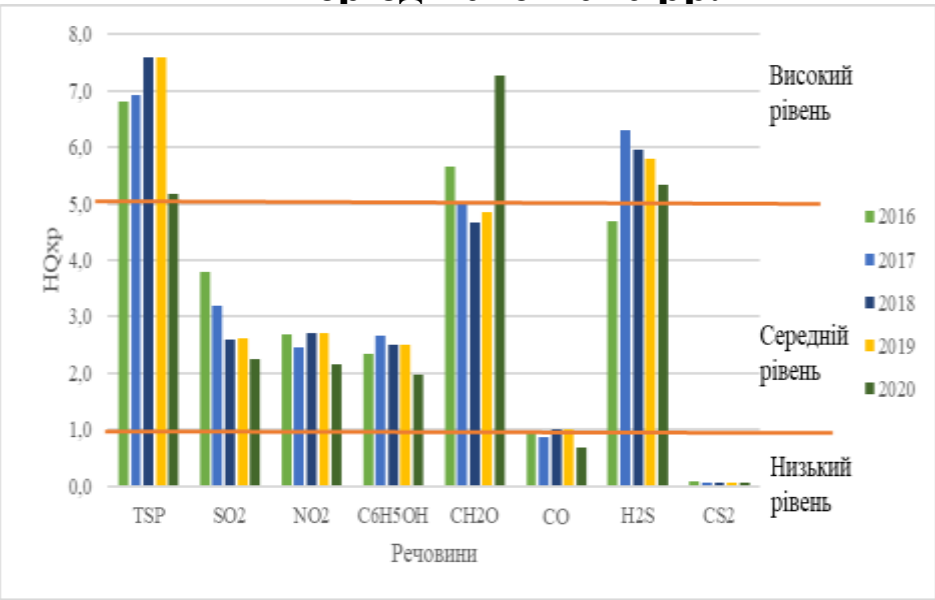
Індекси небезпеки для здоров'я населення в точці високої щільності проживання населення на відстані 2500 м в південно-західному напрямку від центру промислового майданчика ПрАТ «Укрграфіт»



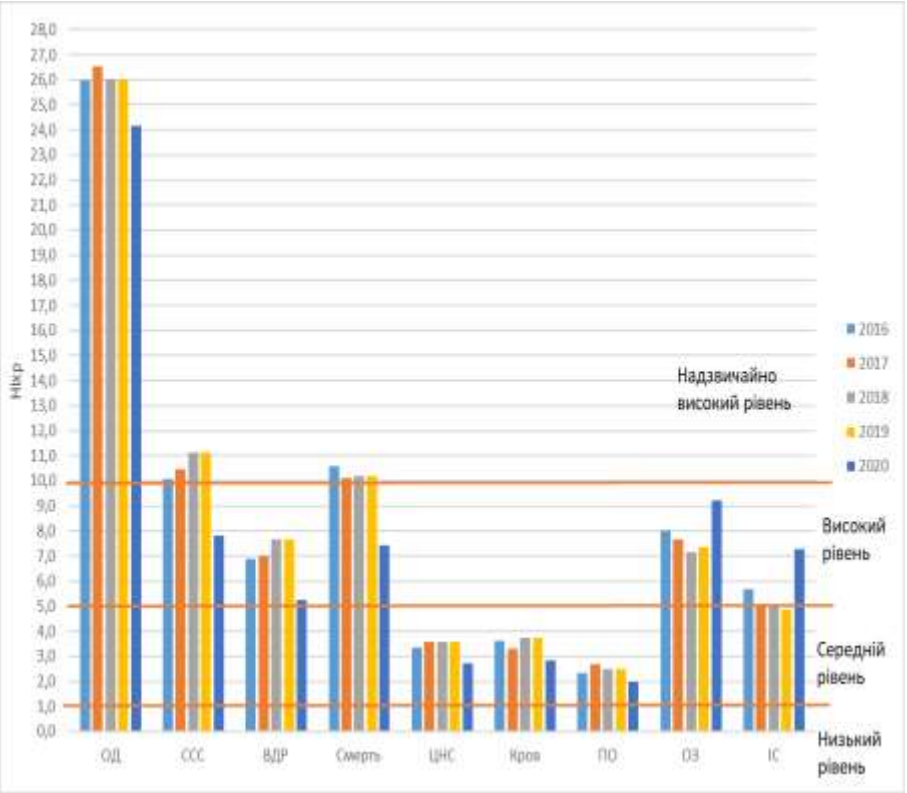
Органи / системи

ОЗ – вплив на органи зору; **ОД** – вплив на органи дихання; **ПО** – вплив на паренхіматозні органи (печінка, нирки); **ССС** – вплив на серцево-судинну систему; **ЦНС** – вплив на центральну нервову систему; **ІС** – вплив на імунну систему; **ВДР** – вроджені дефекти розвитку.

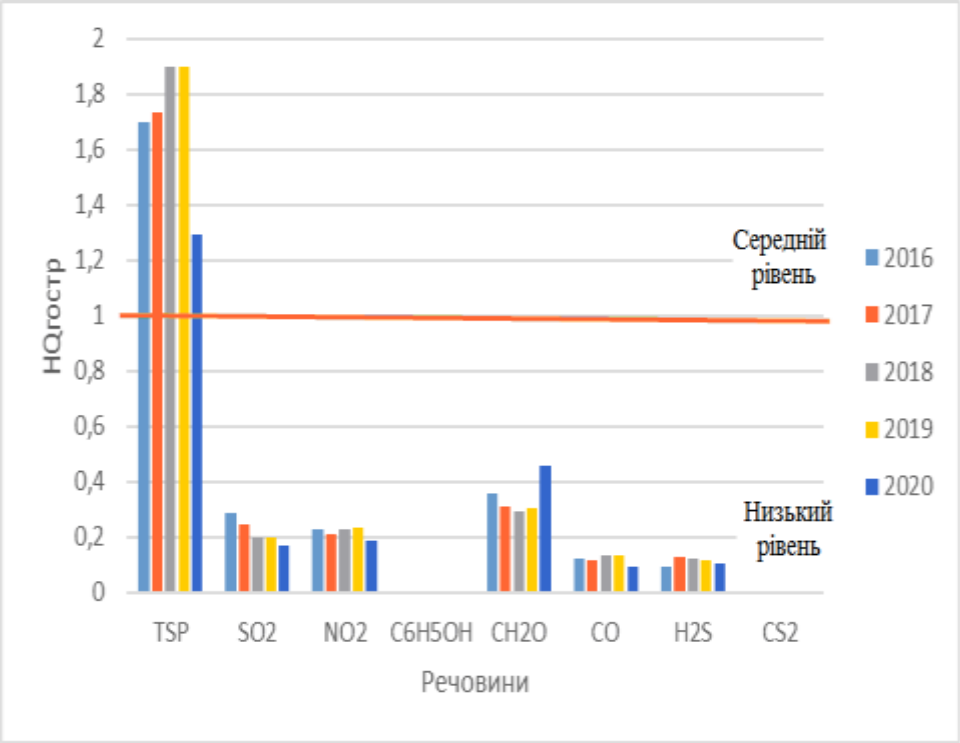
Річні середні значення коефіцієнтів небезпеки при оцінці хронічних впливів викидів забруднюючих речовин у Заводському районі за період 2016-2020 рр.



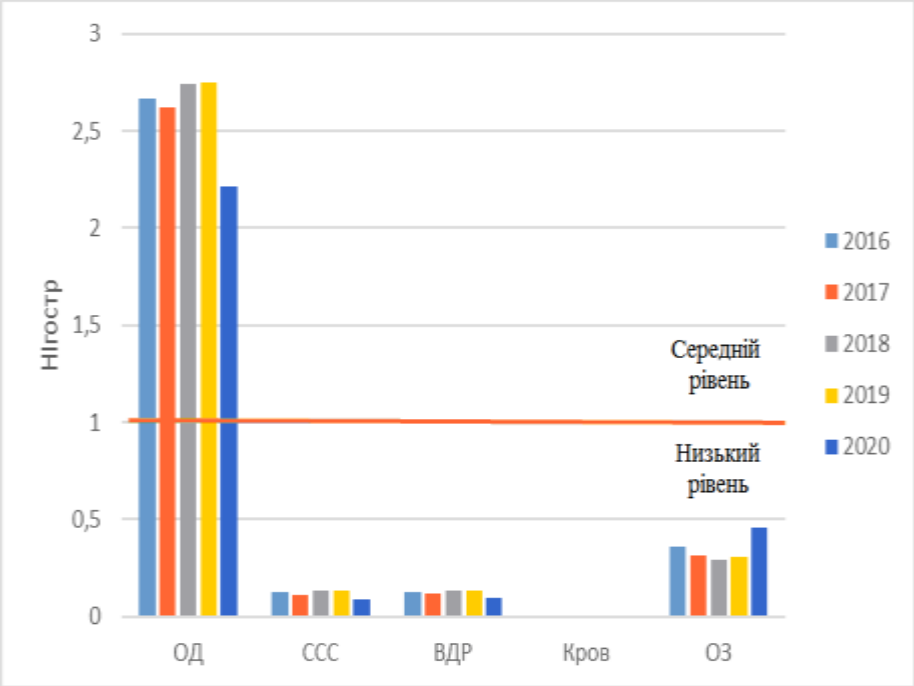
Річні середні значення індексів небезпеки при оцінці хронічних інгаляційних впливів викидів забруднюючих речовин у Заводському районі за період 2016-2020 рр.



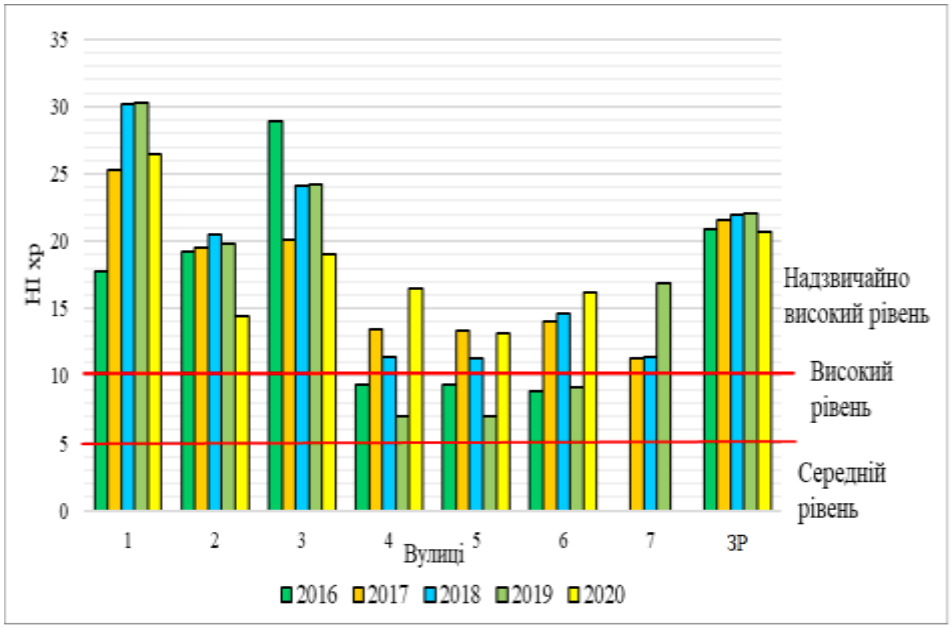
Річні середні значення коефіцієнтів небезпеки при оцінці гострих інгаляційних впливів викидів забруднюючих речовин у Заводському районі за період 2016-2020 рр.



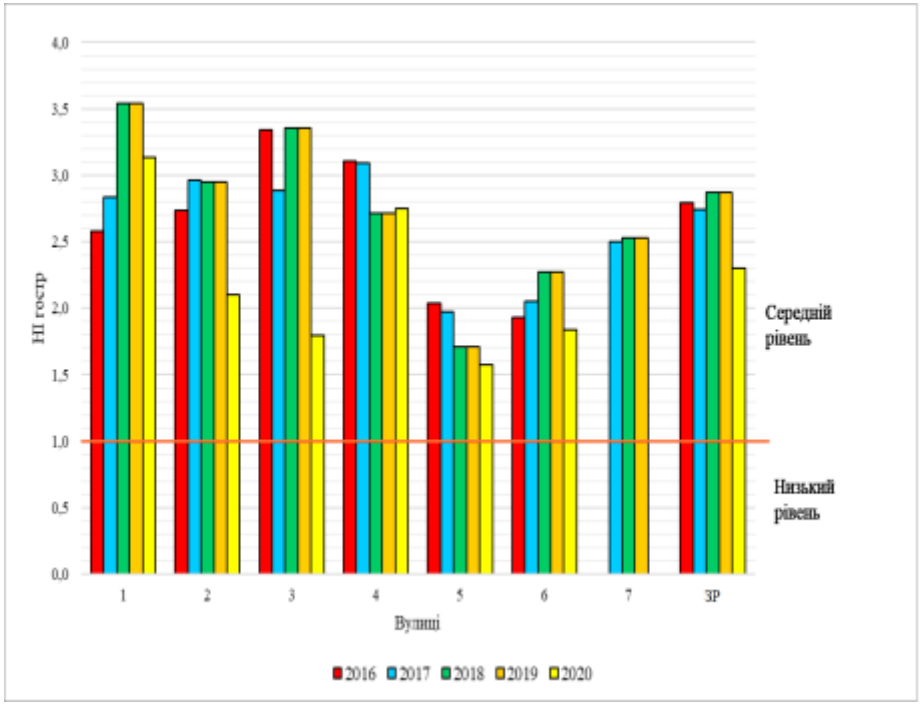
Річні середні значення індексів небезпеки при оцінці гострих інгаляційних впливів викидів забруднюючих речовин у Заводському районі за період 2016-2020 рр.



Сумарні індекси небезпеки при оцінці хронічних (а) та гострих (б) інгаляційних впливів викидів забруднюючих речовин на досліджуваних вулицях та у Заводському районі за 2016-2020 рр.



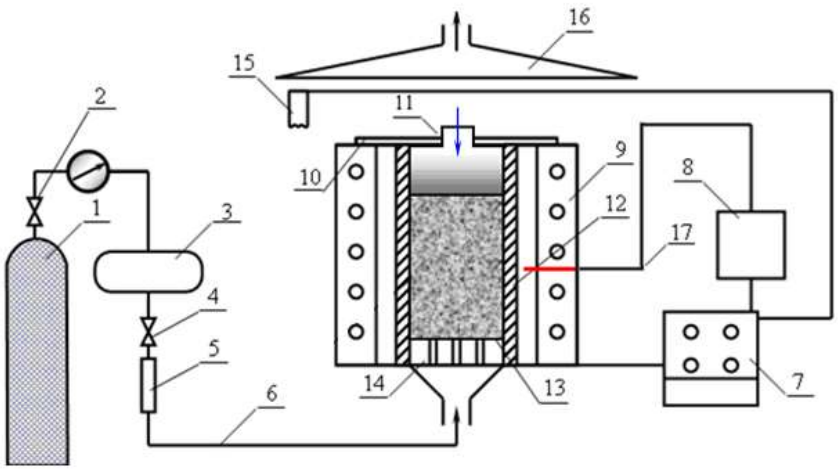
а



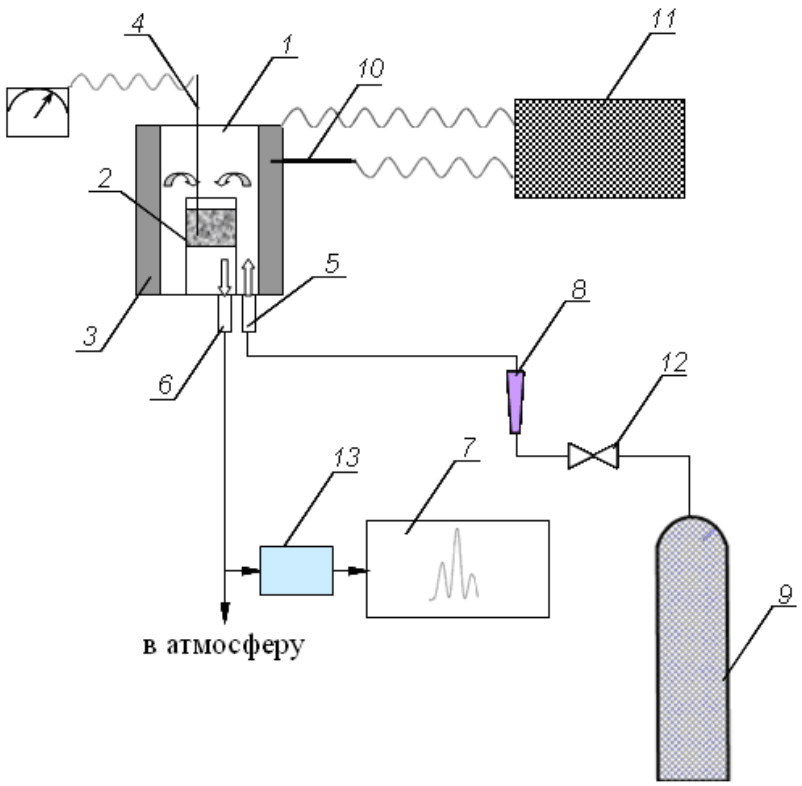
б

1 - Фінальна, 2 - Фундаментальна, 3 - Морфлотська, 4 - Зразкова, 5 - Билкіна, 6 - Електрична, 7 – Вогнетривка.

Схеми лабораторних установок для отримання інтерметалідних каталізаторів та дослідження каталітичної активності

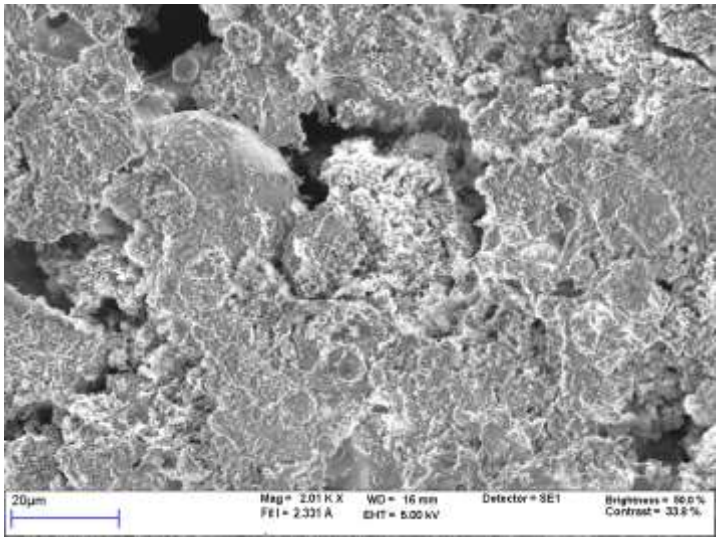


1 – газовий балон з аргоном; 2 – редуктор; 3 – ресивер; 4 – вентиль; 5 – витратомір; 6 – газова магістраль; 7 – блок живлення; 8 – регулятор температури «Мікро600»; 9 – електропіч; 10 – кришка реактора; 11 – пуансон; 12 – матриця; 13 – реакційна суміш; 14 – пориста решітка; 15 – електроспіраль; 16 – система утилізації газів; 17 – термопара

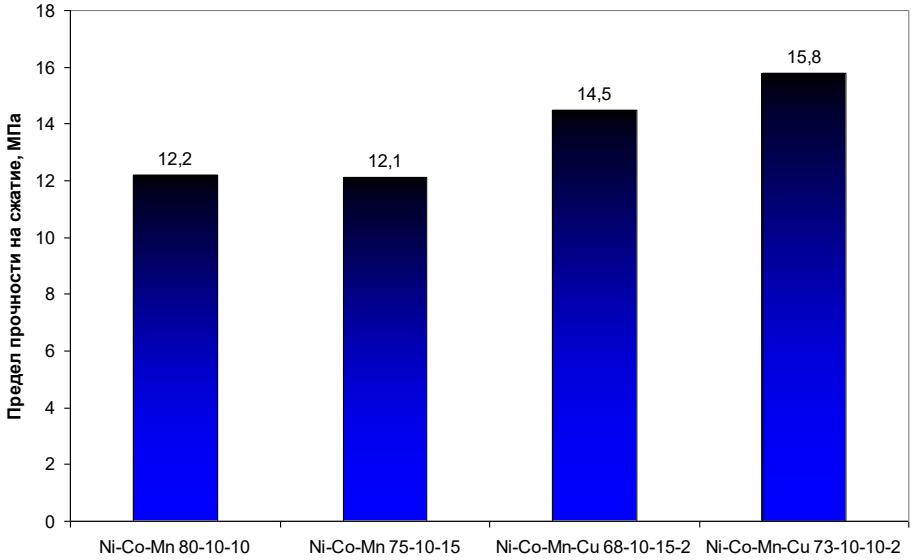


1 – реактор; 2 – шар каталізатора; 3 – зона обігріву; 4 – термопара; 5 – патрубок для подачі газів; 6 – патрубок для відводу газів; 7 – хроматограф (газоаналізатор); 8 – ротаметр; 9 – балон з модельною сумішшю газів; 10 – контрольна термопара; 11 – блок підтримки температури реактора; 12 – регулятор витрати газової суміші; 13 – осушувач

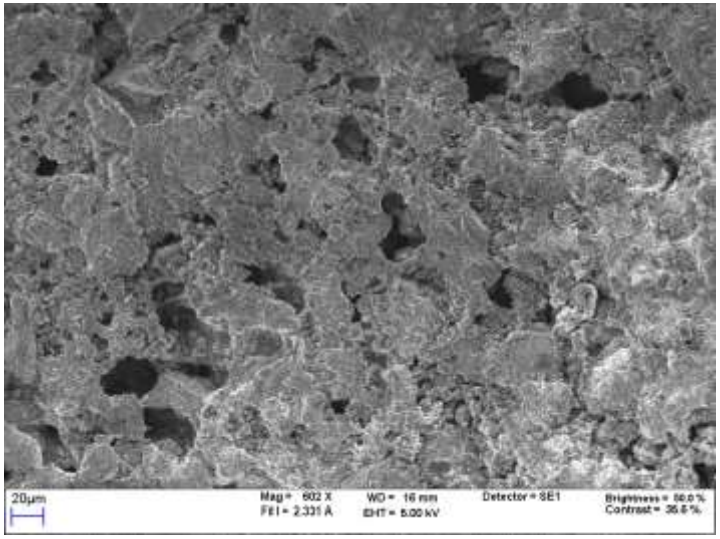
Дослідження структури та властивостей розроблених каталізаторів



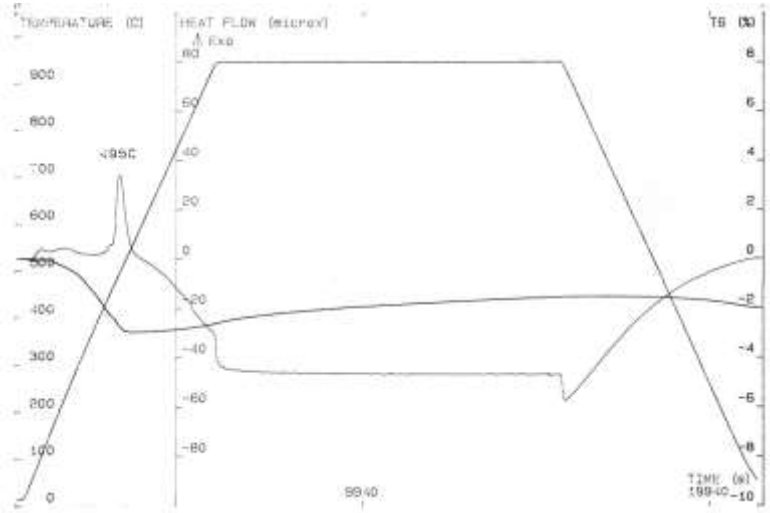
Мікроструктура поверхні зразка Ni_2Al_3 каталізаторів



Дослідження межі міцності каталізаторів

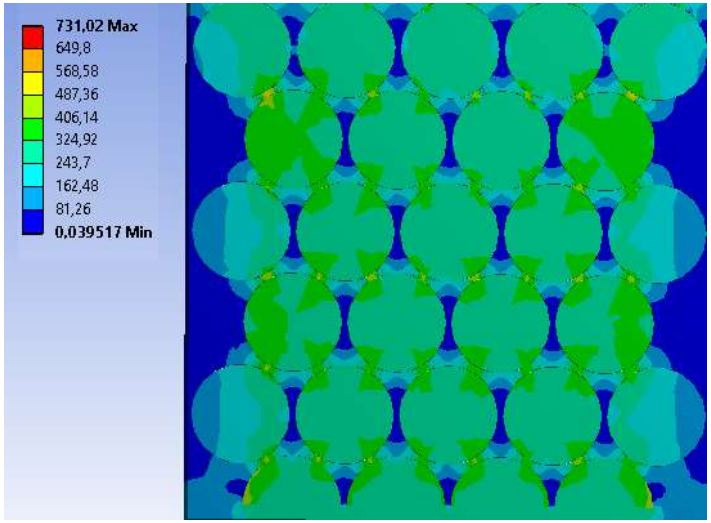


Мікроструктура поверхні зразка $NiAl_3$ каталізаторів

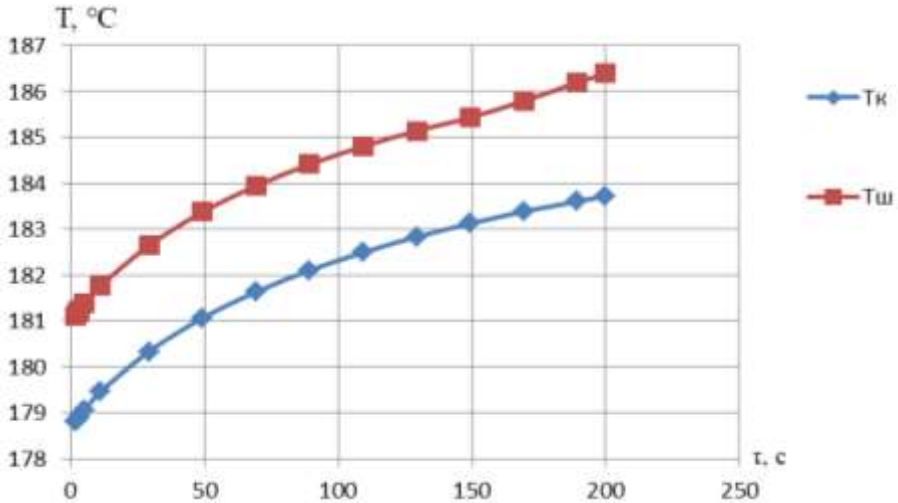


Термогравіметричний аналіз Ni-Co-Mn-Cu каталізатора

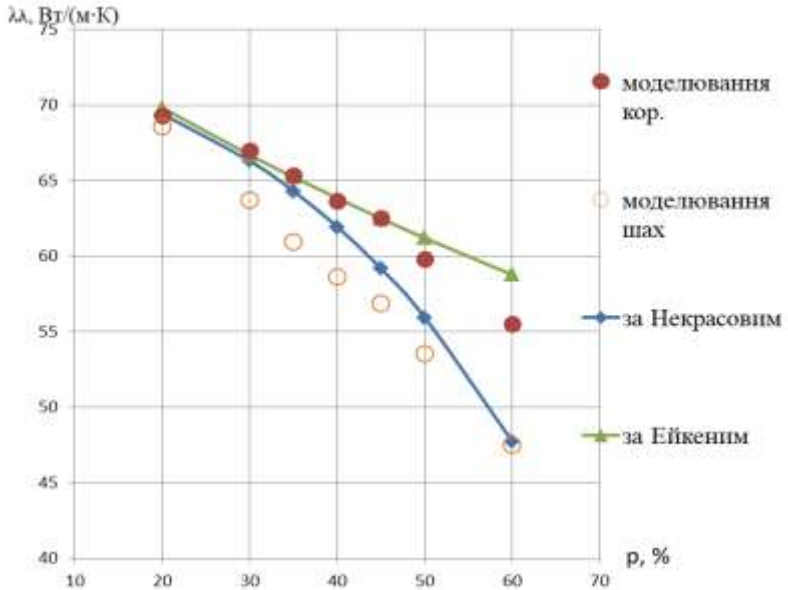
Дослідження переносу теплової енергії крізь пористу структуру інтерметалідного каталізатора



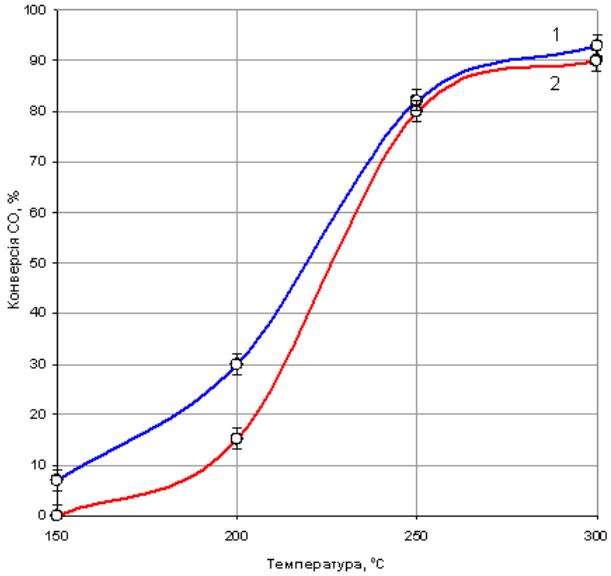
Розподіл теплового потоку по пористому каталізатору



Середня температура каталізатора за часом

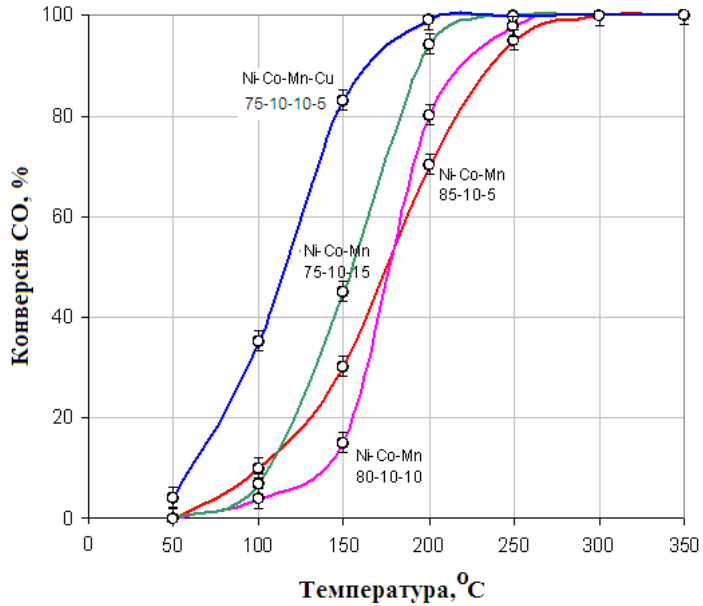


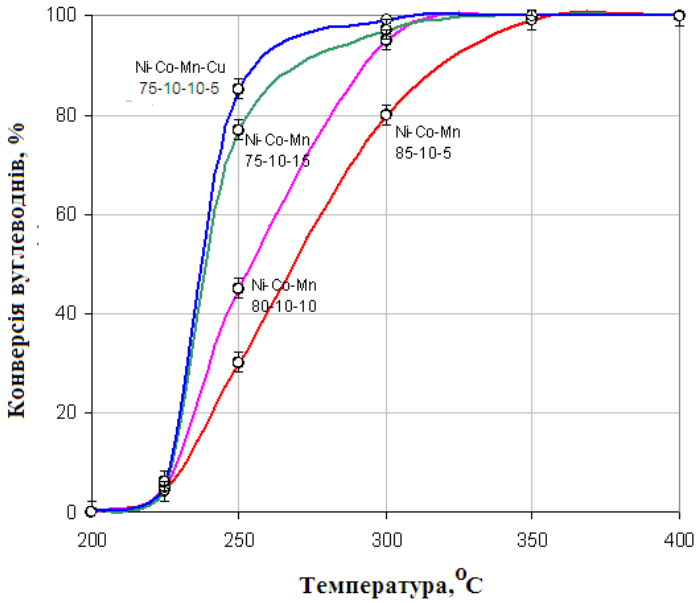
Зміна ефективного коефіцієнта теплопровідності від пористості за різними авторами

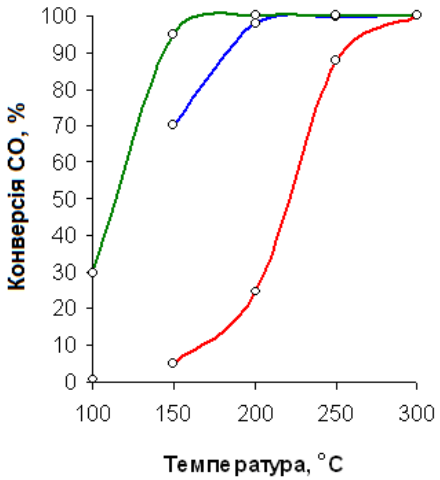


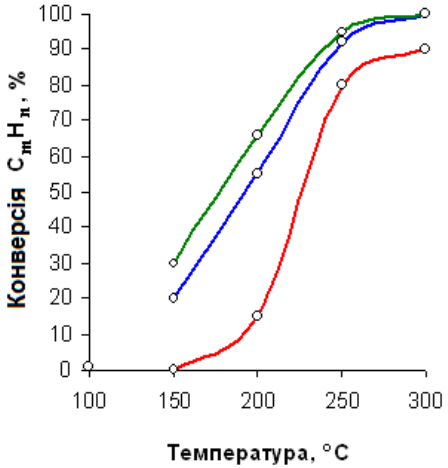
Дослідження каталітичної активності інтерметалідного каталізатора: 1 – шахове розташування, 2 – коридорне

Дослідження каталітичної активності розроблених каталізаторів системи Ni-Co-Mn з домішками Cu







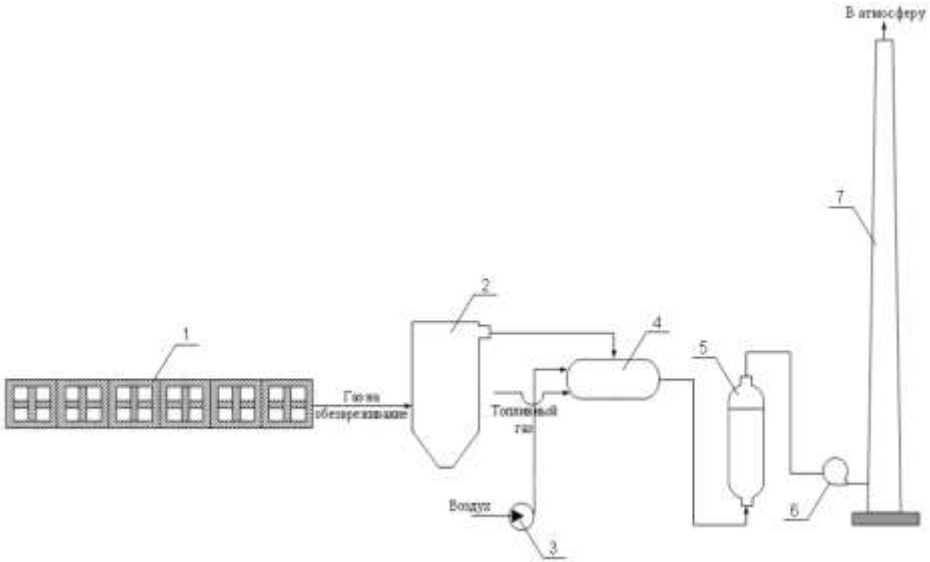


Pt-каталізатор

30%Ni + 10%Co + 11%Mn + 2%Cu + 47%Al

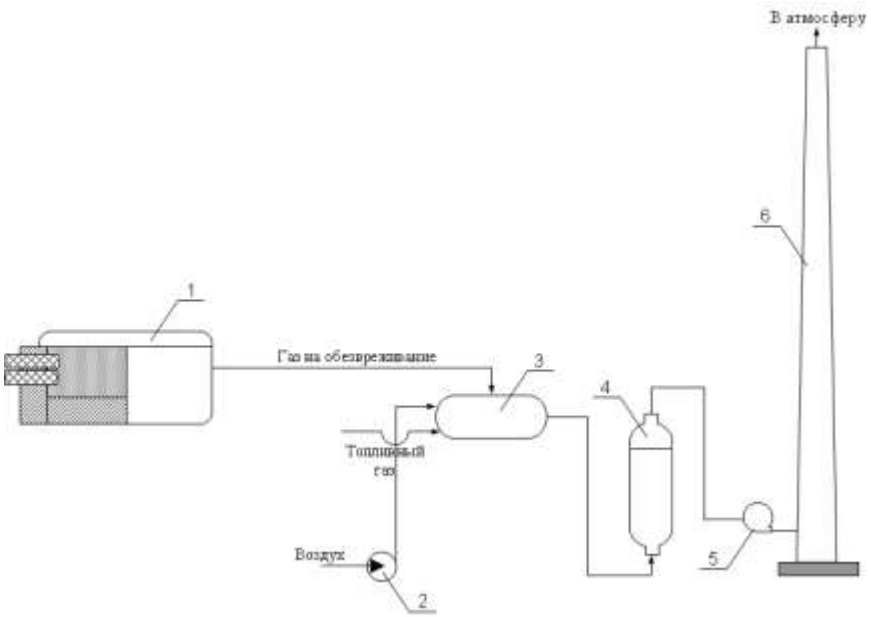
52%Al + 48%Ni

Схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів від печі випалювання



1 – піч випалювання; 2 – смоляний електрофільтр; 3 – вентилятор; 4 – топка-підігрівач; 5 – реактор; 6 – димотяг; 7 – димова труба

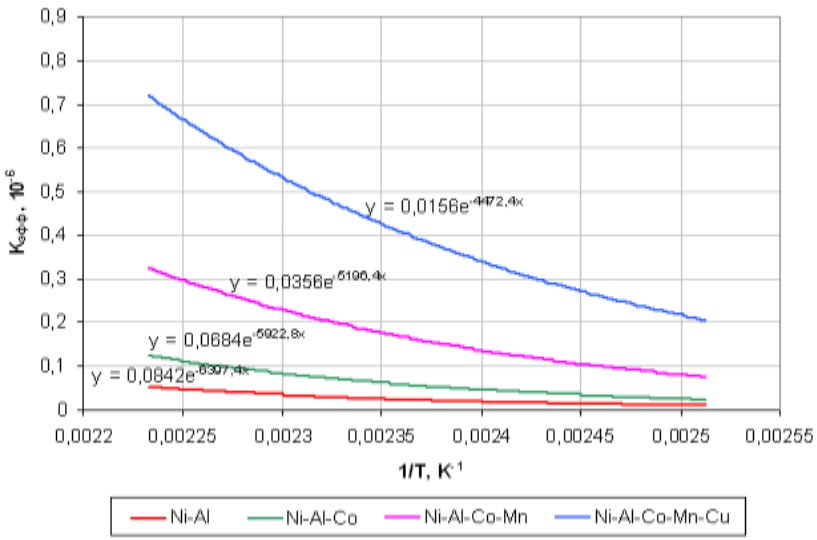
Схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів від печі графітації

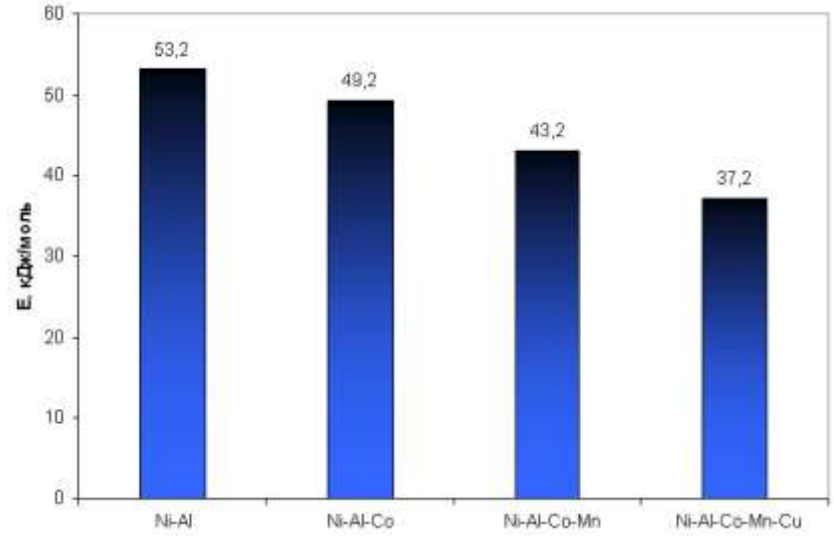


1 – піч графітації; 2 – вентилятор; 3 – топка-підігрівач; 4 – реактор; 5 – димотяг; 6 – димова труба

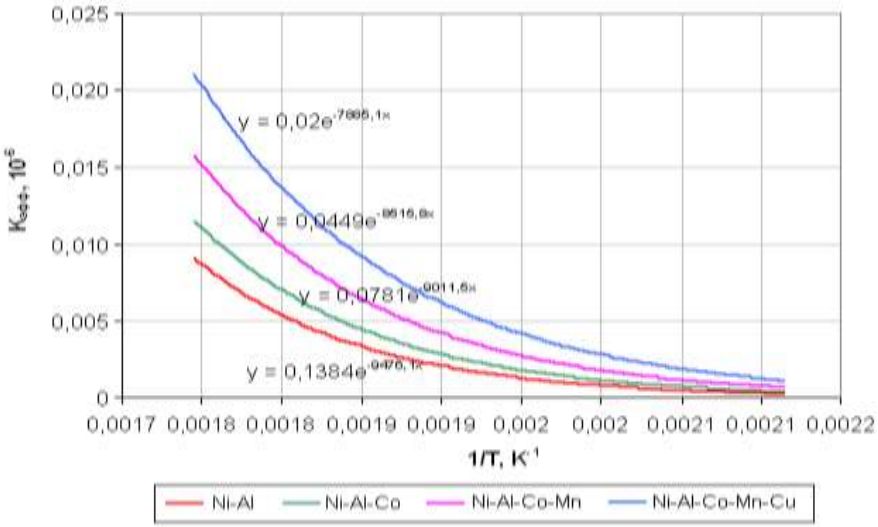
Кінетика окиснення CO та C_mH_n

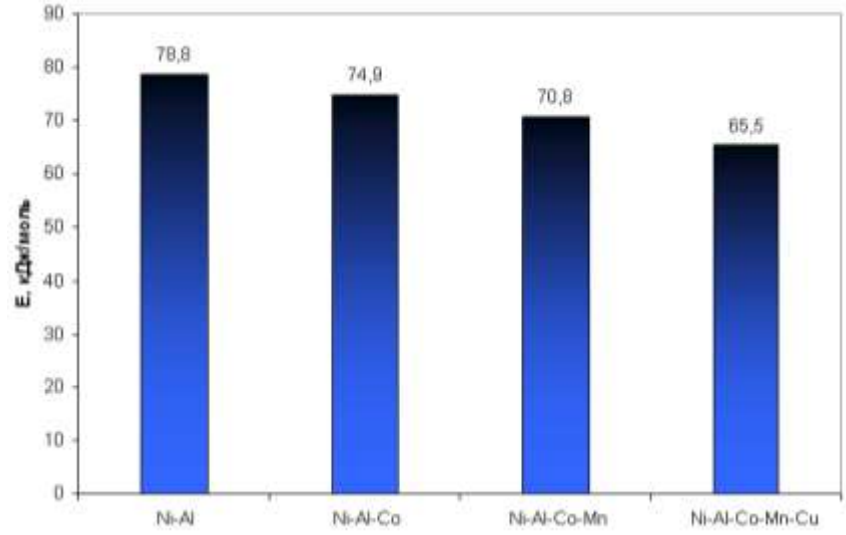
Залежності константи швидкості реакції окислення CO від температури та значення енергії активації





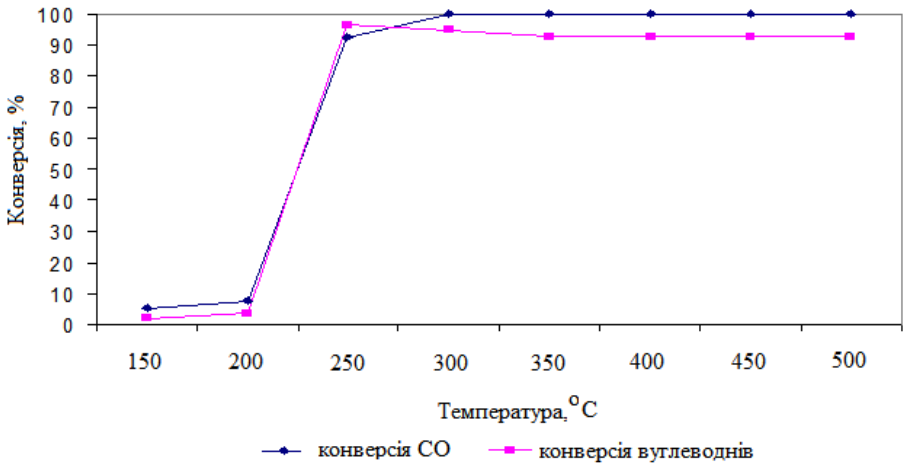
Залежності константи швидкості реакції окислення C_mH_n від температури та значення енергії активації



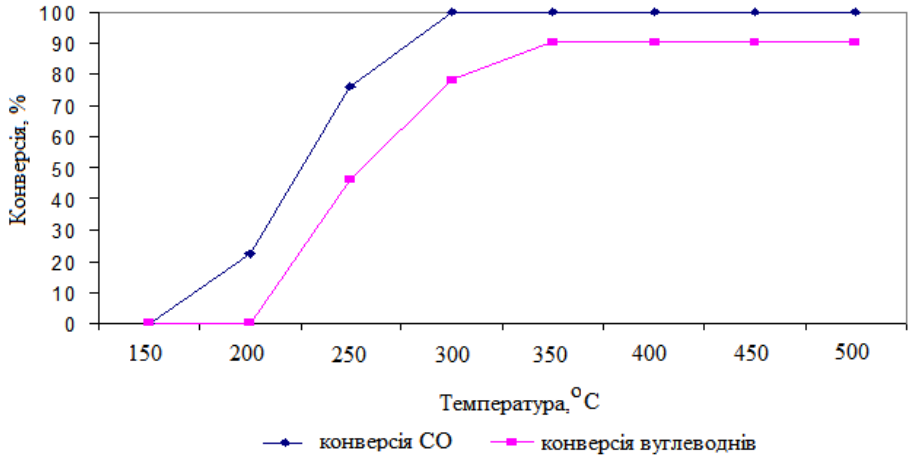


Дослідження процесу каталітичного знешкодження шкідливих компонентів викидів автотранспорту з використанням інтерметалідних каталізаторів

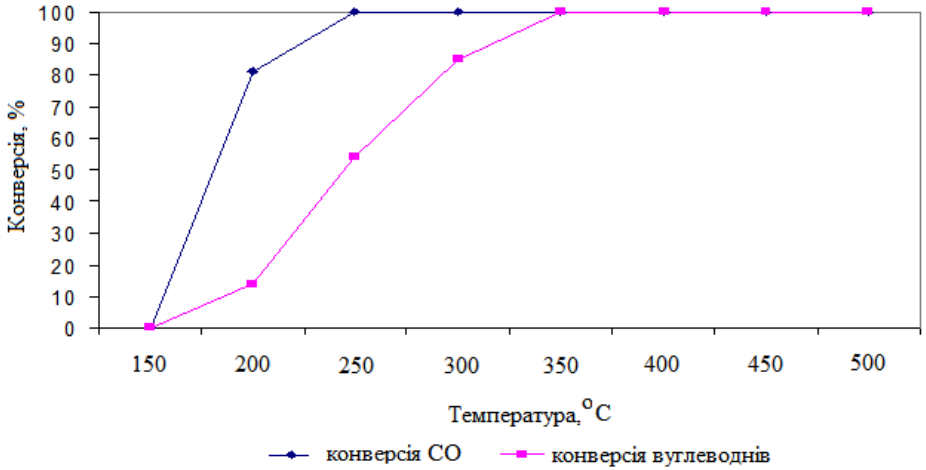
Каталізатор складу $NiAl_3$ (100%)



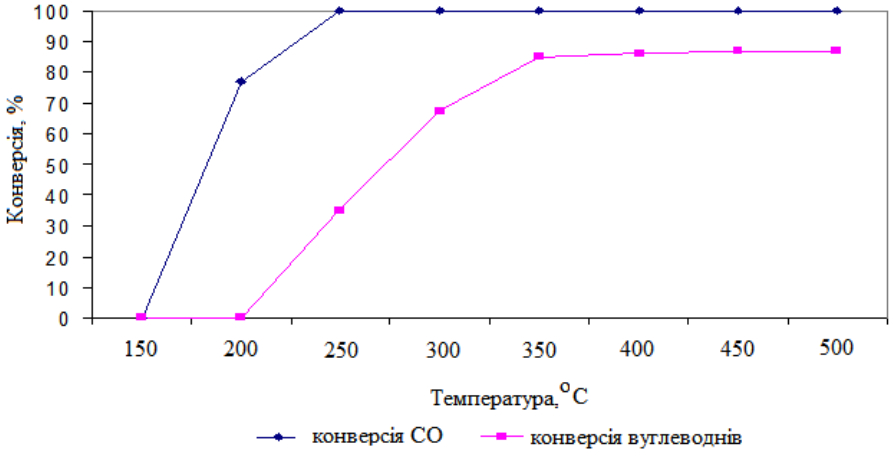
Каталізатор складу $NiAl_3$ – $CoAl_3$ (90%– 10%)



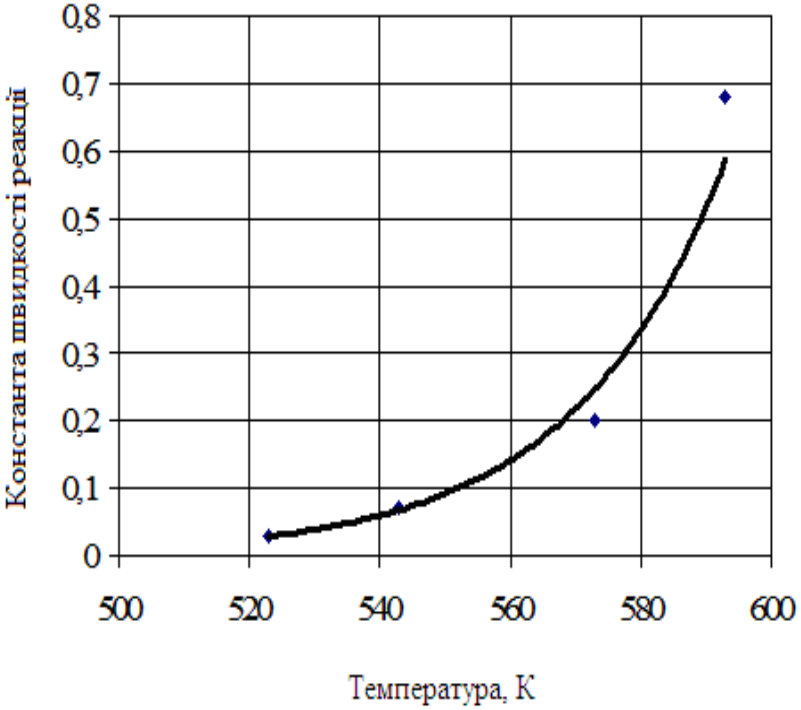
Каталізатор складу $NiAl_3$ – $CoAl_3$ (80%– 20%)



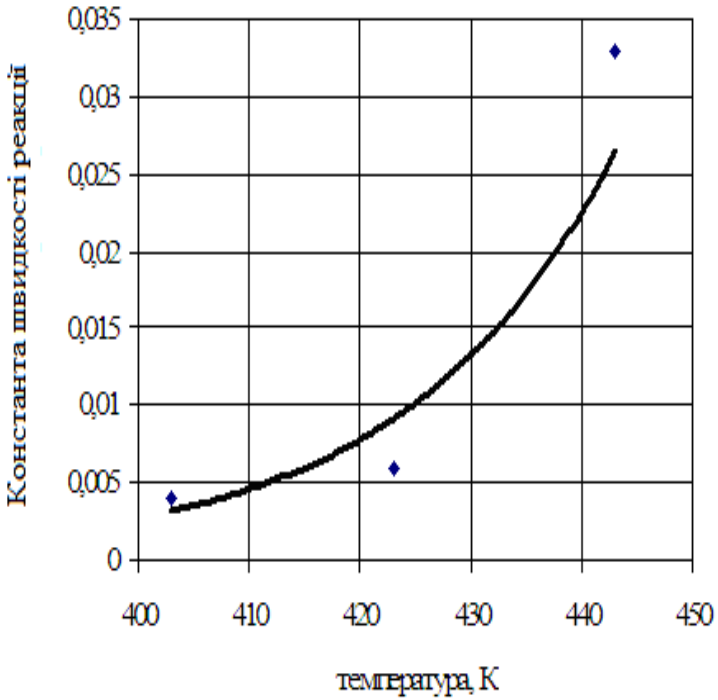
Каталізатор складу $NiAl_3$– $CoAl_3$(70%– 30%)



Залежність константи швидкості реакції окислення пропану (а) та оксиду вуглецю (б) на каталізаторі від температури



а



б

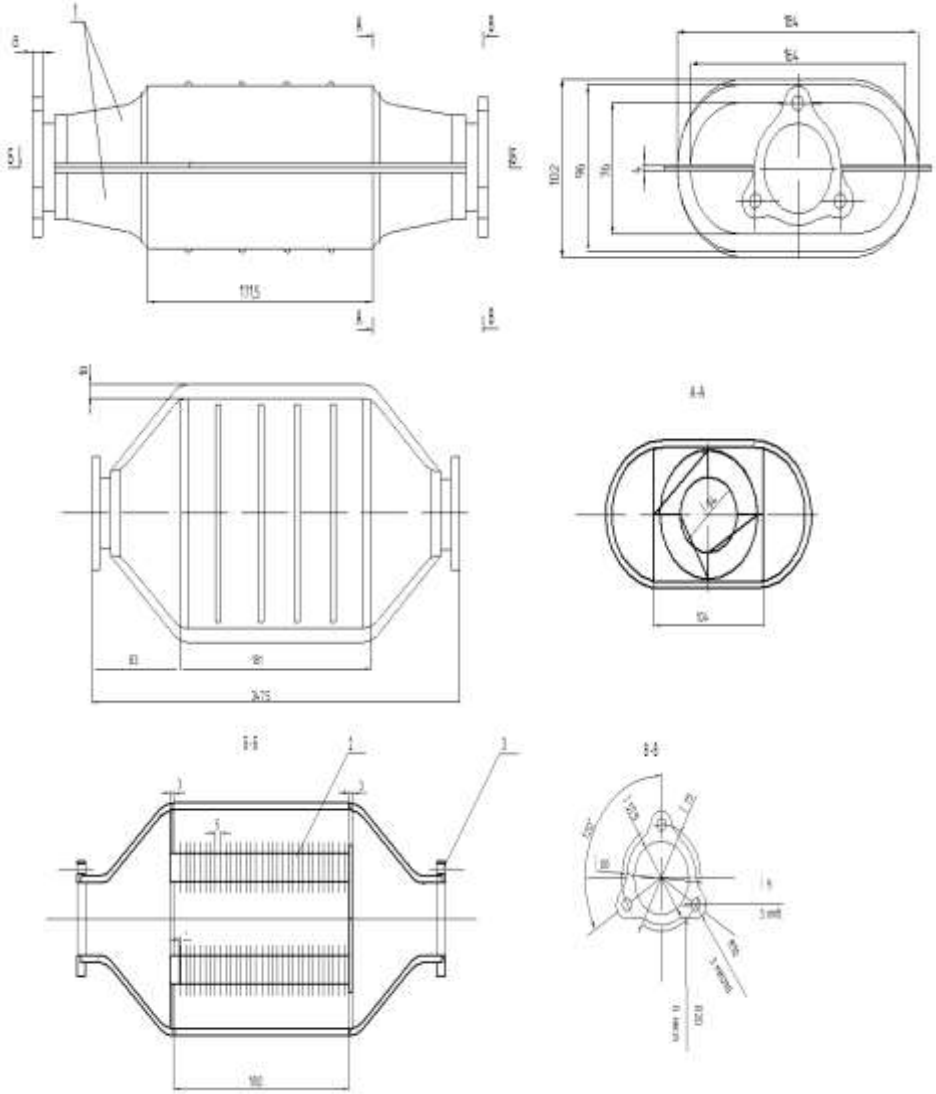
$$k_{еф} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{29647}{T}}$$

$$k_{еф} = 3.7 \cdot 10^{7} \cdot e^{-\frac{9346,5}{T}}$$

Енергія активації процесу окислення пропану складає 2,5 МДж/моль·К.

Енергія активації процесу окислення оксиду вуглецю складає 0,8 МДж/моль·К.

Конструкція каталітичного блоку



1 – корпус; 2 – каталітичний блок; 3 – фланець

У процесі виконання роботи отримано такі підсумкові **наукові висновки**:

1) Визначено, що концентрація оксиду вуглецю (II) та вуглеводнів у викидах багатьох промислових підприємств не відповідає встановленим нормативним показникам газових викидів, тому вони є чинником інтенсивного погіршення якості атмосферного повітря;

2) Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено підвищення екологічної безпеки викидів шляхом каталітичного знешкодження оксиду вуглецю та вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах, що містять 25-30% нікелю, 8-10% кобальту, 10-12% марганцю і 1-3% міді. Запропоновано технічні заходи щодо мінімізації викидів оксиду вуглецю та вуглеводнів у навколишнє природне середовище та підвищення їхньої екологічної безпеки;

3) Досліджено та встановлено оптимальні кінетичні параметри процесу окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах. Визначено константи швидкостей реакцій та енергії активації для забезпечення показників експлуатації каталітичних систем знешкодження газових викидів у навколишнє природне середовище;

4) Уперше встановлено, що для підвищення каталітичних властивостей каталізаторів знешкодження оксиду вуглецю та вуглеводнів, необхідно їхнє додаткове легування марганцем, яке забезпечить зростання пористості матеріалу на 5-10% об., у результаті збільшення об’єму великих пор в 1,2-1,3 рази;

5) Уперше науково доведено, що формування каталізаторів в умовах теплового самозапалювання та додаткове легування їх міддю зумовлює утворення сильних зв'язків між зернами в каталізаторі, що викликає підвищення межі міцності каталізатора в 1,5 рази та терміну його служби в системах очищення газів;

6) Досягнуто підвищення активності інтерметалідного каталізатора в 1,3-1,4 разів. Додаткове легування нікель-алюмінієвих сплавів Co, Mn і Cu дозволяє знизити температуру 100%-вої конверсії оксиду вуглецю та вуглеводнів на 50-80°C у порівнянні з вихідною системою.

Практичне значення одержаних результатів

Розроблені матеріали на інтерметалідний основі було апробовано на підприємстві ПрАТ «Укрграфіт», з яким укладено договір про науково-технічне співробітництво. Рекомендовано впровадження розроблених каталізаторів в умовах виробництва ПрАТ «Укрграфіт» для знешкодження відхідних газів від печей випалювання та графітації. Аналіз результатів дослідно-промислових випробувань свідчить, що розроблений каталізатор має термін служби в 1,6-1,7 раза більший, ніж у відомого нікелевого каталізатора. Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленого інтерметалідного каталізатора становить 444,813 тис. грн за рахунок збільшення ступеня знешкодження оксиду вуглецю і вуглеводнів до 99,9% і, як наслідок, зменшення плати за викиди забруднювальних речовин в атмосферу (договір про співпрацю № 804/2080472/29 між ЗНУ та ПрАТ «Укрграфіт» від 21.09.2020 р., акт від 29.10.2020). Високий рівень каталітичних властивостей розроблених каталізаторів дозволяє їх рекомендувати для подальшого промислового використання на металургійних підприємствах м. Запоріжжя (договір про співпрацю № 89-с між ЗНУ та ДУ «Запорізький обласний лабораторний центр МОЗ України» від 20.10.2020 р., акт від 30.11.2020).