



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

APLINKOS APSAUGOS KATEDRA

Justas Samosionokas

**DAUGIACILINDRIŲ KATALIZATORIŲ ORO VALYMOI NUO AZOTO
OKSIDŲ EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI IR KŪRIMAS**

**EXPERIMENTAL RESEARCH AND CREATION OF MULTICYLINDRICAL
CATALYSTS FOR AIR PURIFICATION FROM NITROGEN OXIDES**

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2012

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

APLINKOS APSAUGOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

(Vardas, pavardė)

(Data)

Justas Samosionokas

**DAUGIACILINDRIŲ KATALIZATORIŲ ORO VALYMUĮ NUO AZOTO
OKSIDŲ EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI IR KŪRIMAS**

**EXPERIMENTAL RESEARCH AND CREATION OF MULTICYLINDRICAL
CATALYSTS FOR AIR PURIFICATION FROM NITROGEN OXIDES**

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Vadovas

prof. habil. dr. Pranas Baltrėnas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Konsultantas

prof. dr. Saulius Vasarevičius

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantas lektorė Regina Žukienė

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Vilnius, 2012

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

Aplinkos inžinerijos fakultetas

Aplinkos apaugos katedra

ISBN ISSN

Egz. sk.

Data-....-....

Aplinkos apsaugos technologijų studijų programos baigiamasis magistro darbas

Pavadinimas **Daugiacilindrių katalizatorių oro valymui nuo azoto oksidų
eksperimentiniai tyrimai ir kūrimas**

Kalba

☒ X

lietuvių

☐

užsienio

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjamas oro, užteršto azoto oksidais, valymas naudojant plazminiu purškimu suformuotas vario–chromo oksidų ir ceolitines katalitines dangas. Darbo tikslas – ištirti daugiacylinčių katalizatorių su plazminiu purškimu suformuotomis vario–chromo oksidų ir ceolitinėmis katalitinėmis dangomis oro, užteršto azoto oksidais, valymo efektyvumą.

Pirmajame skyriuje išanalizuotas azoto oksidų susidarymas, jų poveikis aplinkai bei mažinimo būdai. Apžvelgtas matematinio modeliavimo taikymas, analizuojant katalitinį azoto oksidų mažinimą bei pagrindiniai teisės aktai, reglamentuojantys oro taršą azoto oksidais. Antrajame skyriuje pateikta fizinių parametrų tyrimo katalitiniame oro valymo įrenginyje metodika, naudoti prietaisai, rezultatų analizė bei išvados. Trečiajame ir ketvirtajame skyriuose pateiktos dujų teršalų srauto temperatūros ir deguonies bei greičio ir temperatūros įtakos azoto oksidų konversijai eksperimentinių tyrimų metodikos. Taip pat aptarti gauti rezultatai, nustatyta azoto oksidų konversijos priklausomybė nuo dujų srauto temperatūros, greičio, deguonies ir pateiktos tyrimų išvados. Penktajame skyriuje pateikta heterogeninės katalitinės reakcijos daugiacylinčiame katalizatoriuje matematinio modeliavimo metodika ir gauti rezultatai. Modeliavimo duomenys palyginti su eksperimentų metu gautais duomenimis. Išnagrinėjus teorinius ir praktinius azoto oksidų mažinimo su vario–chromo oksidų ir ceolitinėmis katalitinėmis dangomis aspektus, pateiktos baigiamojo darbo išvados ir rekomendacijos, naudotos literatūros sąrašas bei autoriaus publikacijų sąrašas.

Darbą sudaro 10 dalių: įvadas, literatūrinė apžvalga, fizinių parametrų, dujų srauto temperatūros ir deguonies, greičio ir temperatūros įtakos azoto oksidų konversijai eksperimentinių tyrimų metodikos ir rezultatai, modeliavimo skyrius, išvados, rekomendacijos, literatūros sąrašas bei autoriaus publikacijų sąrašas. Darbo apimtis – 134 p. teksto be priedų, 69 iliustr., 11 lent., 105 bibliografiniai šaltiniai.

Prasminiai žodžiai: konversijos laipsnis, katalizatoriai, katalizatoriaus užsidegimo temperatūra, plazminis purškimas, katalitinė danga, azoto oksidai, katalitinis monolitinis reaktorius.

Vilnius Gediminas Technical University

Environmental engineering faculty

Environment protection department

ISBN ISSN

Copies No.

Date-....-....

Environmental Protection Engineering study programme master thesis.

Title: **Experimental research and creation of multicylindrical catalysts for air purification from nitrogen**

Thesis language

☐

Lithuanian

☒

Foreign (English)

Annotation

The final Master's thesis analyzes the cleaning of air, contaminated with nitrogen oxides, while using copper-chromium oxide and zeolitic catalytic coatings, formed by plasma spraying. The objective of paper is to explore the efficiency of multi-cylinder catalysts with copper-chromium oxide and zeolitic catalytic coatings, formed by plasma spraying, while cleaning the air, contaminated with nitrogen oxides.

The first part analyzes the formation of nitrogen oxides, their impact on environment and reduction methods. It reviews the application of mathematical simulation, while analyzing catalytic reduction of nitrogen oxides, the main legal acts regulating air pollution with nitrogen oxides. The second part presents the methodologies of research on physical parameters in catalytic air cleaning equipment, used devices, analysis of results and findings. The third and fourth parts present the methodologies of experimental research on impact of gaseous pollutants flow temperature and oxygen as well as speed and temperature on conversion of nitrogen oxides. It discusses the obtained results, identifies the dependence of conversion of nitrogen oxides on gas flow temperature, speed, oxygen and presents the findings of research. The fifth part presents the methodology and results of mathematical simulation of heterogeneous catalytic reaction in multi-cylinder catalyst. Simulation data is compared with data, obtained during experiments. After analyzing theoretical and practical aspects of reducing nitrogen oxides by using copper-chromium oxide and zeolitic catalytic coatings, conclusions and recommendations of final thesis, the list of references and author's publications are presented.

The paper consists of 10 parts: literature review, methodologies and results of research on impact of physical parameters, gas flow temperature and oxygen, speed and temperature on conversion of nitrogen oxides, simulation part, conclusions, recommendations, list of references and author's publications. Volume of thesis—134 pages of text without appendices, 69 figures, 11 tables, 105 references.

Keywords: conversion ratio, catalysts, catalyst ignition temperature, plasma spraying, catalytic coating, nitrogen oxides, monolithic catalytic reactor.

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	7
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	8
SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	10
ĮVADAS.....	11
1. AZOTO OKSIDŲ SUSIDARYMAS, POVEIKIS APLINKAI IR JŲ ŠALINIMO BŪDAI.....	14
1.1. AZOTO OKSIDŲ ŠALTINIAI IR SUSIDARYMAS.....	14
1.2. AZOTO OKSIDŲ POVEIKIS APLINKAI.....	20
1.3. AZOTO OKSIDŲ MAŽINIMO IŠMETAMUOSIUOSE DŪMUOSE METODAI.....	26
1.4. PAGRINDINIAI KATALITINĖS AZOTO OKSIDŲ REDUKCIJOS SU ANGLIES MONOKSIDU PRINCIPAI.....	44
1.5. MODELIAVIMO TAIKYMAS, ANALIZUOJANT KATALITINĮ AZOTO OKSIDŲ MAŽINIMĄ.....	49
1.6. AZOTO OKSIDŲ KONTROLĘ REGLAMENTUOJANTYS TEISĖS AKTAI.....	54
1.7. PIRMOJO SKYRIAUS IŠVADOS	57
2. FIZINIŲ PARAMETRŲ EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI KATALITINIAME ORO VALYMO ĮRENGINYJE.....	59
2.1. KATALITINIS ORO VALYMO ĮRENGINYS	59
2.2. TYRIMUOSE NAUDOTŲ KATALITINIŲ DANGŲ IR DAUGIACILINDRINIŲ KATALIZATORIŲ FORMAVIMAS	61
2.3. TYRIMAMS NAUDOTI PRIETAISAI	65
2.4. FIZINIŲ PARAMETRŲ EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ KATALITINIAME ORO VALYMO ĮRENGINYJE METODIKA	70
2.5. FIZINIŲ PARAMETRŲ EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ KATALITINIAME ORO VALYMO ĮRENGINYJE REZULTATAI IR ANALIZĖ.....	72
2.6. ANTROJO SKYRIAUS IŠVADOS	78
3. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO TEMPERATŪROS IR DEGUONIES KONCENTRACIJOS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI	79
3.1. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO TEMPERATŪROS IR DEGUONIES KONCENTRACIJOS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKA	79
3.2. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO TEMPERATŪROS IR DEGUONIES KONCENTRACIJOS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR ANALIZĖ	81
3.3. TREČIOJO SKYRIAUS IŠVADOS	90
4. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO GREIČIO IR TEMPERATŪROS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI.....	91
4.1. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO GREIČIO IR TEMPERATŪROS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKA.....	91
4.2. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO GREIČIO IR TEMPERATŪROS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR ANALIZĖ.....	93
4.3. KETVIRTOJO SKYRIAUS IŠVADOS	103
5. HETEROGENINĖS KATALITINĖS REAKCIJOS DAUGIACILINDRIAME KATALIZATORIUJE SKAITINIS MODELIAVIMAS	104

5.1. HETEROGENINĖS KATALITINĖS REAKCIJOS SKAITINIO MODELIAVIMO METODIKA	104
5.2. HETEROGENINĖS KATALITINĖS REAKCIJOS SKAITINIO MODELIAVIMO REZULTATŲ ANALIZĖ.....	114
5.3. PENKTOJO SKYRIAUS IŠVADOS	121
BENDROSIOS IŠVADOS.....	122
REKOMENDACIJOS	124
LITERATŪRA	125
AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	132

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Azoto oksidų rūšys ir jų savybės.....	16
1.2 lentelė. Būdingos įvairių teršalų koncentracijos išmetamosiose dujose iš elektros gamybos įrenginių.....	17
1.3 lentelė. Pirminių NO _x mažinimo priemonių charakteristikos.....	31
1.4 lentelė. SKV ir SNKV metodų charakteristikos.....	41
1.5 lentelė. Aplinkos oro užterštumo azoto dioksidu ir azoto oksidais ribinės vertės ir pavojaus slenksčiai.....	57
1.6 lentelė. NO _x koncentracijų normų dideliems kurą deginantiems įrenginiams degimo produktuose palyginimas.....	59
2.1 lentelė. Tirtų katalitinių dangų pagrindiniai parametrai.....	65
2.2 lentelė. Testo 350 XL teršalų matavimo charakteristikos.....	69
2.3 lentelė. Termometro MASTECH MS6500 tikslumas.....	72
5.1 lentelė. Pagrindiniai cheminei reakcijai reikalingi parametrai, įvesti į „COMSOL Multiphysics“ programą.....	111
5.2 lentelė. Modeliavimo ir eksperimentinių tyrimų duomenų palyginimas.....	117

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. NO _x emisijų šaltiniai.....	17
1.2 pav. Terminų azoto oksidų priklausomybė nuo perteklinio oro faktoriaus α ir temperatūros.....	19
1.3 pav. Termodinaminė pusiausvyra tarp NO ir NO ₂ pradiniam dujų mišinyje esant 500 ppm NO ₂ , 5 % O ₂ ir 10 % vandens.....	19
1.4 pav. Kuro azoto konversija biomasės degimo metu.....	21
1.5 pav. NO koncentracijos išmetamose dujose priklausomybė nuo degimo temperatūros esant deguonies pertekliui.....	22
1.6 pav. Azoto oksidų patekimo į atmosferą būdai ir sukeltos problemos.....	24
1.7 pav. NO _x reakcijų atmosferoje schema.....	27
1.8 pav. Pirminės NO _x mažinimo priemonės.....	29
1.9 pav. Principinė mažų NO _x degiklio schema.....	31
1.10 pav. Antrinės NO _x mažinimo technologijos.....	34
1.11 pav. Pakartotinio deginimo technologijos principinė schema.....	34
1.12 pav. Selektivaus nekatalitinio valymo (SNKV) principinė schema.....	36
1.13 pav. Pagrindiniai katalitiniai NO _x mažinimo metodai.....	38
1.14 pav. Selektivaus katalitinio valymo (SKV) principinė schema.....	39
1.15 pav. Galimi NO _x sulaikymo ir redukcijos mechanizmai ant NSR katalizatoriaus.....	44
1.16 pav. Principinė dviejų katalitinių NO _x ir CO šalinimo pakopų įgyvendinimo katilinėje schema.....	45
1.17 pav. Trijų pakopų katalizatorius.....	47
1.18 pav. Langmuir – Hinshelwood ir Eley – Rideal tipo kinetikos.....	48
2.1 pav. Katalitinio oro valymo įrenginio principinė schema.....	61
2.2 pav. Bendras katalitinio oro valymo įrenginio vaizdas.....	62
2.3 pav. Veikiantis pastovios srovės linijinis plazmos generatorius	63
2.4 pav. Mikro – ir nanondispersinių dalelių sudarymo mechanizmas plazminės purškimo pirolizės proceso metu.....	64
2.5 pav. Lietuvos energetikos instituto plazmotronas.....	65
2.6 pav. Katalitinės dangos formavimas plazminiu purškimu.....	65
2.7 pav. Tyrimuose naudojamos plazminiu purškimu suformuotos katalitinės dangos.....	66
2.8 pav. Katalitinių dangų formavimas plazminiu purškimu.....	66
2.9 pav. Tyrimuose naudoti daugiacylinčiai katalizatoriai.....	67
2.10 pav. Dujų analizatorius Testo 350 XL.....	68
2.11 pav. Multifunkcinis fizinių parametrų analizatorius Testo 400.....	71
2.12 pav. Skaitmeninis termometras MASTECH MS6500 su prijungta termopora.....	71
2.13 pav. Principinė eksperimentinio kanalo schema.....	73
2.14 pav. Eksperimentinio kanalo skerspjūvis su matavimo taškais.....	73
2.15 pav. Išmetamų dujų srauto greičių profiliai eksperimentinio kanalo skerspjūvyje.....	74
2.16 pav. Vidutinis dujų srauto greitis tuščiame eksperimentiniame kanale.....	74
2.17 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis tuščiame eksperimentiniame kanale.....	75
2.18 pav. Vidutinis dujų srauto greitis įdėjus K1 katalizatorių į eksperimentinį kanalą.....	76
2.19 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis įdėjus K1 katalizatorių į eksperimentinį kanalą.....	77
2.20 pav. Vidutinis dujų srauto greitis įdėjus K1 ir K2 katalizatorius eksperimentiniame kanale.....	78

2.21 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis įdėjus K1 ir K2 katalizatorius eksperimentiniame kanale.....	78
2.22 pav. Vidutinis dujų srauto greitis įdėjus K1, K2 ir K3 katalizatorius eksperimentiniame kanale.....	79
2.23 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis įdėjus K1, K2 ir K3 katalizatorius eksperimentiniame kanale.....	80
3.1 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už vieno CuO – Cr ₂ O ₃ katalizatoriaus.....	83
3.2 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už dviejų CuO – Cr ₂ O ₃ katalizatorių.....	85
3.3 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už trijų CuO – Cr ₂ O ₃ katalizatorių.....	86
3.4 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už vieno ceolitinio katalizatoriaus.....	88
3.5 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už dviejų ceolitinių katalizatorių.....	89
3.6 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už trijų ceolitinių katalizatorių.....	91
4.1 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už vieno CuO – Cr ₂ O ₃ katalizatoriaus.....	95
4.2 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už dviejų CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorių.....	96
4.3 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už trijų CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorių.....	98
4.4 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatoriaus ilgio.....	99
4.5 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatoriaus skersmens.....	99
4.6 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už vieno ceolitinio katalizatoriaus.....	100
4.7 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už dviejų ceolitinių katalizatorių.....	101
4.8 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už trijų ceolitinių katalizatorių.....	102
4.9 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo ceolitinio katalizatoriaus ilgio.....	104
4.10 pav. NO _x konversijos laipsnio priklausomybė nuo ceolitinio katalizatoriaus skersmens.....	104
5.1 pav. Teorinio srautinio reaktoriaus vamzdinė konstrukcija modeliavimo programoje.....	109
5.2 pav. Modeliavimui sukurta daugiacylinдро katalizatoriaus geometrija.....	110
5.3 pav. 1/8 daugiacylinдро katalizatoriaus dalis.....	114
5.4 pav. Diskretizuota katalizatoriaus geometrija.....	116
5.5 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatoriuje, kai T = 250 °C, v = 0,10 m/s....	116
5.6 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita ceolitiniame katalizatoriuje, kai T = 250 °C, v = 0,10 m/s....	117
5.7 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatoriuje, kai T = 350 °C, v = 0,10 m/s....	118
5.8 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita ceolitiniame katalizatoriuje, kai T = 350 °C, v = 0,10 m/s....	118
5.9 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatoriuje, kai T = 450 °C, v = 0,10 m/s....	119
5.10 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita ceolitiniame katalizatoriuje, kai T = 450 °C, v = 0,10 m/s.....	119
5.11 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatoriuje, kai T = 550 °C, v = 0,10 m/s..	120
5.12 pav. NO _x konversijos laipsnio kaita ceolitiniame katalizatoriuje, kai T = 550 °C, v = 0,10 m/s.	121

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

NO_x – azoto oksidai.

CO – anglies monoksidas.

NO – azoto monoksidas.

LOJ – lakieji organiniai junginiai.

SO₂ – sieros dioksidas.

LH – Langmuir – Hinshelwood kinetika.

KMR – katalitinis monolitinis reaktorius.

SKV – selektyvus katalitinis valymas.

SNKV – selektyvus nekatalitinis valymas.

NSR – NO_x sulaikymas ir redukcija.

TPK – trijų pakopų katalizatorius.

NTP – neterminės plazmos metodas.

TIPK – taršos integruota prevencija ir kontrolė.

GPGB – geriausiai prieinami gamybos būdai.

PCO – fotokatalitinė oksidacija.

EB – elektroninis spinduliavimas.

SKO – selektyvi amoniako katalitinė oksidacija.

IVADAS

Tiriamoji problema

Pastaraisiais metais supratimas apie aplinkos apsaugą politiniu požiūriu didėjo. Tai gali būti paaiškinama visuomenės nepasitenkinimu esama aplinkos būkle. Todėl vis daugiau yra išleidžiama griežtas aplinkosaugos normas reglamentuojančių teisės aktų (Skalska *et al.* 2010). Ekonominė pažanga, kurią skatina šiuolaikinė technika ir technologijos, lemia mūsų materialinę gerovę, tačiau kartu didėja neatsinaujinančių žaliavų bei energijos išteklių naudojimo mastas, daugėja ir į aplinką išmetamų atliekų. ES teršalų koncentracijų normos, jau galiojančios Lietuvoje, įvairių ES direktyvų reikalavimai verčia ieškoti efektyvių būdų teršalų koncentracijoms dūmuose mažinti (Buinevičius ir Puida 2005). Europos Sąjungos direktyva 2001/80/EC ir tam tikrų teršalų emisijų į orą limitai iš stacionarių kūrų deginančių taršos šaltinių, kurie daro įtaką Lietuvai, taip pat „Geriausiai prieinamų gamybos būdų technologijos“ verčia mus siekti efektyvių būdų mažinant teršalų išmetimus (Buinevičius ir Melkūnas 2008).

Viena iš rimčiausių oro taršos problemų yra išmetamųjų dujų valymo įrangos nebuvimas energetikos objektuose, naudojančiuose tradicinius energijos šaltinius: naftos produktus, akmens anglis, dujas. Net iki 98 % visų išmetamų teršalų tenka labiausiai paplitusiems teršalams: anglies monoksidui (CO), sieros dioksidams (SO₂), azoto oksidams (NO_x), kietosioms dalelėms (KD) ir angliavandeniliams (C_xH_y). Šiuolaikiškos teršalų valymo įrangos įdiegimas energetikos objektuose įgalintų žymiai sumažinti oro taršą.

Vienos iš žalingųjų dujų yra azoto oksidai (NO_x). Pagrindinis užteršimo azoto oksidais šaltinis yra kuro deginimas energetikos sektoriuje. Azoto oksidai susidaro degimo proceso metu, oksiduojantis kure arba atmosferoje esančiam azotui. Kai azoto oksidai jungiasi su atmosferos drėgme, susidaro azoto rūgštys. Jos su krituliais teršia dirvožemį, paviršinius ir požeminius vandenis, ardo statinius ir pan. Esant saulės šviesai, NO_x reaguoja su kitais aktyviais atmosferos komponentais, dažniausiai angliavandeniliais, ir vykstant sudėtingoms reakcijoms sudaro fotocheminius oksidantus (iš jų ir ozoną). Šie itin nestabilūs junginiai žaloja augalus ir erzina žmogaus kvėpavimo bei regėjimo organus.

Energetinių objektų poveikis aplinkai yra kompleksinis, t. y. išmetamieji teršalai veikia atmosferą, litosferą ir hidrosferą. Pagrindiniai atmosferos teršėjai yra šiluminės energetikos objektai: šiluminės, termofikacinės elektrinės, rajoninės ir pramonės įmonių katilinės. Šiluminių elektrinių teršalai, patekę į atmosferą, be tiesioginio neigiamo poveikio žmonių sveikatai, labiausiai prisideda prie rūgščių kritulių, sukeliančių ekosistemų degradaciją, susidarymo.

Atsižvelgiant į azoto oksidų neigiamą poveikį aplinkai, būtina mažinti jų koncentracijas, išmetamas į atmosferą su kuro degimo produktais.

Darbo aktualumas

Šiuo metu vienas iš plačiai pasaulyje naudojamų išmetamųjų dujų valymo metodų yra katalitinis dūmų valymo metodas. Katalizatoriai, skirti katalitiniam azoto oksidų šalinimui iš dūmų yra efektyvūs, tačiau labai brangūs, nes padengti tauriaisiais metalais. Tokie azoto oksidų, esančių degimo produktų dujose, šalinimo iš dūmų įrenginiai yra sunkiai ekonomiškai prieinami nedidelėms energetikos įmonėms, todėl dažniausiai azoto oksidai yra visai nešalinami. Be to, Lietuvoje toks išmetamųjų teršalų valymo metodas nėra paplitęs. Vienas iš būdų, ieškant efektyvių ir gana nebrangių katalizatorių, yra katalitinių dangų sudarymas naudojant plazmines technologijas.

Vystantis šiuolaikinei technikai vis daugiau dėmesio skiriama konstrukcinių medžiagų paviršių modifikavimui. Vienas perspektyviausių būdų tai vykdyti – plazmos panaudojimas. Naudojant plazmines technologijas ant įvairių medžiagų paviršių galima suformuoti labai skirtingų savybių dangas, keisti medžiagų paviršiaus savybes ir struktūrą.

Vienas reikšmingiausių ir bene plačiausiai pramonėje bei moksliniuose tyrimuose taikomų dangų formavimo metodų yra plazminis purškimas. Plazminis purškimas greta kitų terminių apdorojimo metodų (detonacija, liepsnos purškimas ir kt.) užtikrina didelius dangų augimo greičius bei galimybę formuoti įvairių medžiagų dangas. Dangos sudaromos iš metalų (net ir sunkiųjų), jų oksidų, keramikos, polimerų. Tinkamai parenkant proceso parametrus dangos formuojamos ir ant temperatūrai jautrių paviršių (Marcinauskas ir kt. 2006). Pasaulyje katalitinės dangos formuojamos iš įvairių medžiagų, kurios turi skirtingas savybes. Katalizatorių gamybai naudojami taurūs ir brangūs metalai, dėl kurių katalizatorių paviršiai yra aktyvūs, tačiau brangių medžiagų naudojimas mažina katalitinių oro valymų būdų naudojimo plėtrą pramonės įmonėse. Todėl pastaraisiais dešimtmečiais buvo pradėta ieškoti naujų pigesnių medžiagų, kurios galėtų pakeisti brangių metalų katalizatorius. Todėl katalizatorių gamybai pradėti naudoti įvairių metalų oksidai (CuO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ir kt.), ceolitai, anglies turinčios medžiagos ir pan.

Taigi, vienas iš būdų, ieškant santykinai pigių ir efektyvių katalizatorių, yra katalizatorių, pagamintų iš pigių medžiagų gamyba ir tyrimai, panaudojant plazminį purškimą.

Darbo tikslas

Atliekant eksperimentinius tyrimus, ištirti daugiacylinčių katalizatorių su plazminiu purškimu suformuotomis vario–chromo oksidų ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$) ir ceolitinėmis katalitinėmis dangomis oro, užteršto azoto oksidais, valymo efektyvumą.

Darbo uždaviniai

1. Ištirti dujų srauto slėgio ir greičio pasiskirstymą katalitiniame oro valymo įrenginyje;
2. Nustatyti azoto oksidų konversijos priklausomybę nuo deguonies koncentracijos ir temperatūros vario–chromo oksidų ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$) ir ceolitiniuose katalizatoriuose;
3. Nustatyti azoto oksidų konversijos priklausomybę nuo dujų srauto greičio ir temperatūros vario–chromo oksidų ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$) ir ceolitiniuose katalizatoriuose;
4. Atlikti heterogeninės katalitinės reakcijos skaitinį modeliavimą.

Mokslinis darbo naujumas

Kompleksinis daugiacylinčių katalizatorių pagamintų plazminių technologijų būdu oro valymui nuo azoto oksidų eksperimentinis tyrimas bei valymo proceso skaitinis modeliavimas.

Praktinė darbo vertė

Atlikus eksperimentinius tyrimus ir radus efektyvų bei santykinai nebrangų katalizatorių, bus galima sukurti katalitinį azoto oksidų šalinimo įrenginį, kuris galėtų būti panaudotas Lietuvos, užsienio energetikos įmonėse bei kituose azoto oksidų susidarymo šaltiniuose.

1. AZOTO OKSIDŲ SUSIDARYMAS, POVEIKIS APLINKAI IR JŲ ŠALINIMO BŪDAI

1.1. AZOTO OKSIDŲ ŠALTINIAI IR SUSIDARYMAS

Oro tarša yra viena didžiausių problemų urbanizuotose vietovėse, kur sukonzentruota daug oro taršos šaltinių. Sąvoka „oro teršalas“ apibrėžia visas medžiagas, kurios gali neigiamai veikti žmones, gyvūnus, augaliją ir kitus komponentus. Pagrindinis oro taršos šaltinis yra iškastinio kuro deginimas katilinėse, transporto priemonėse ir kituose degimo procesuose. Pagrindiniai degimo metu susidarę teršalai yra sieros oksidai (daugiausia SO_2), kietosios dalelės, anglies monoksidas, nesudegę angliavandeniliai ir azoto oksidai (NO_x) (Skalska *et al.* 2010; Kharas 2003).

Azoto oksidų (NO_x) emisijos yra susijusios su plačiu poveikio spektru sveikatai ir aplinkai, apimant pažemio ozono (O_3) kiekio susidarymą, smulkių dalelių formavimąsi atmosferoje, rūgščiuosius lietus, vandenų sistemos rūgštėjimą ir ypač globalinio atšilimo efektus. Šios problemos įtakoja daugybės vyriausybių veiksmus mažinant NO_x emisijas iš stacionarių bei mobilių iškastinio kuro deginimo šaltinių (Yeh *et al.* 2007).

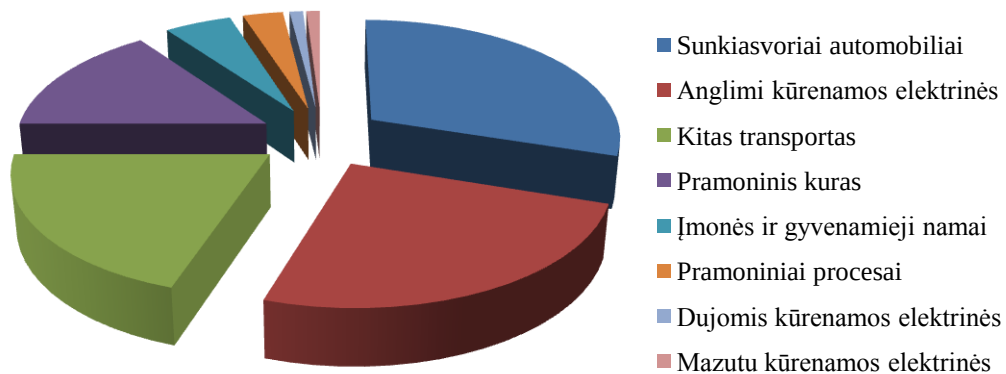
NO_x yra bendras pavadinimas, apibūdinantis azoto oksidą NO ir NO_2 , kurie susidaro degimo proceso metu esant aukštomis temperatūroms. Esant aplinkos temperatūrai, deguonis ir azotas nereaguoja tarpusavyje. Tačiau vidaus degimo variklyje, aukštos temperatūros skatina reakcijas tarp deguonies ir azoto formuojant azoto oksidus. (Roy *et al.* 2009).

Azoto oksidai (NO_x) (1.1 lentelė) yra viena pagrindinių medžiagų, susidarantių degimo proceso metu. Dažniausiai degimo produktų dujos susideda iš NO ir NO_2 . Kitų rūšių azoto oksidai yra N_2O , N_2O_3 ir N_2O_5 , bet jie sudaro mažąją dalį. Degimo dujose 95 % ar daugiau tūrio dalies sudaro NO , o likusioji tenka NO_2 (Magdziarz 2010).

1.1 lentelė. Azoto oksidų rūšys ir jų savybės (Skalska *et al.* 2010)

Savybės	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
Spalva	Bespalsvė	Bespalsvė	Juodos	Raudonai rudos	Skaidrios	Baltos
Tirpumas vandenyje (g/dm^3)	0,111	0,032	500,0	213,0	213,0	500,0
Medžiagos būseną (aplinkos temperatūroje)	Dujinė	Dujinė	Skysta	Dujinė	Skysta	Kieta
Tankis (g/dm^3)	1,8	1,3402 (200 °C)	1447 (2 °C)	3,4	1492,7 (0 °C)	2050 (15 °C)

NO_x susidaro ne tik kuro ar biomasės degimo procese, bet ir veikiant žaibo iškvėmams, NH₃ (susidariusio mikrobiologinio irimo metu iš baltymų dirvoje) oksidacijos procese ir ugnikalnių aktyvumo periodais. 1.1 paveiksle pateikti NO_x emisijų šaltiniai pasauliniu mastu (Gomez – Garcia *et al.* 2005).



1.1 pav. NO_x emisijų šaltiniai (Gomez – Garcia *et al.* 2005)

Daugiau nei 95 % NO_x emisijų yra išleidžiama iš dviejų rūšių taršos šaltinių: ~49 % iš mobilių (transportas) ir ~46 % stacionarių (elektrinės) (Qi *et al.* 2006).

1.2 lentelėje pateiktos būdingos įvairių teršalų koncentracijos išmetamosiose dujose iš elektros gamybos įrenginių.

1.2 lentelė. Būdingos įvairių teršalų koncentracijos išmetamosiose dujose iš elektros gamybos įrenginių (Gomez – Garcia *et al.* 2005)

	Gamtinės dujos	Mazutas	Anglis
NO _x (ppm)	25–160	100–600	150–1000
SO _x (ppm)	< 0,5–20	200–2000	200–2000
CO ₂ (%)	5–12	12–14	10–15
O ₂ (%)	3–18	2–5	3–5
H ₂ O (%)	8–9	9–12	7–10
N ₂	Likęs kiekis	Likęs kiekis	Likęs kiekis

Iš 1.2 lentelės matyti, kad gamtinės dujos yra palyginti švarus kuras NO_x formavimosi atžvilgiu, lyginant su mazutu ar anglimi. Gamtinės dujos savyje neturi kuro azoto, t. y. azoto atomų jungčių su angliavandenilių molekulėmis ir todėl vienintelis NO_x susidarymo kelias yra molekulinio azoto, esančio aplinkos ore, oksidacija (Gomez – Garcia *et al.* 2005).

Yra žinomi trys azoto oksidų susidarymo mechanizmai:

- *Terminiai azoto oksidai* – formuojasi dėl reakcijų tarp atmosferinio azoto ir deguonies.
- *Greitieji azoto oksidai* – formuojasi reakcijose tarp molekulinio azoto ir angliavandenilių radikalų.
- *Kuro azoto oksidai* – susiformuoja kaip oksidacijos produktai iš azoto, esančio kuro organinėje medžiagoje (Ots 2005).

Terminiai azoto oksidai. Dauguma NO yra suformuojama reakcijos tarp azoto ir deguonies metu veikiant mechanizmui, kurį atrado Zeldovich (1946):



Šis mechanizmas sudarytas iš O^* ir N^* aktyvuotų atomų grandininės reakcijos (1.1, 1.2 ir 1.3 lygtys). Buvo nustatyta, kad NO kiekis, susidaręs degimo procese, yra susijęs su N_2 ir O_2 kiekiu degimo produktuose bei degimo šiluma, bet visiškai nepriklauso nuo kuro prigimties (Gomez – Garcia *et al.* 2005).

Deginant akmens anglies miltelius, katiluose terminių azoto oksidų gali išsiskirti daugiau nei 20 %. Jų susidarymas yra tiesiogiai proporcingas eksponentiniam temperatūros kitimui ir deguonies bei azoto koncentracijų kvadratinei šakniai. Kai degimo zonos temperatūra pasiekia 1540 °C, vykstant molekulinio azoto iš degimui naudojamo oro disociacijai ir oksidacijai, išsiskiria nemaži terminių NO_x kiekiai. Terminių NO_x susidarymas gali būti kontroliuojamas mažinant deguonies koncentracijas kūrykloje, degimo zonos temperatūras ir dujų srauto buvimo laiką aukštatemperatūrose zonose (Srivastava *et al.* 2005).

Azoto oksido koncentracija gali būti apskaičiuota pagal šią formulę:

$$c_{NO} = k \sqrt{c_{O_2} c_{N_2}} \exp\left(-\frac{90100}{RT}\right) \quad (1.4)$$

čia: k – koeficientas;

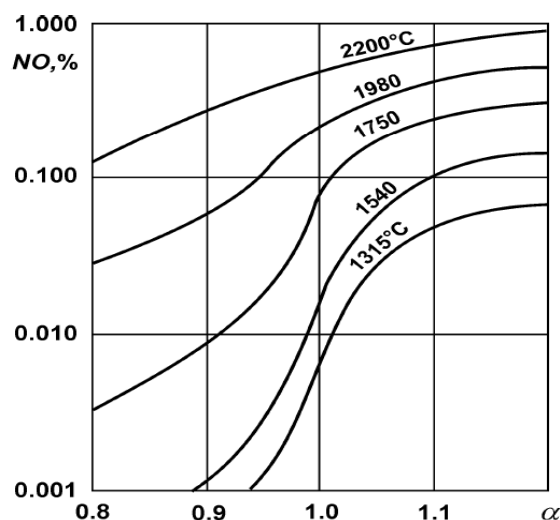
c_{O_2} – deguonies koncentracija;

c_{N_2} – azoto koncentracija;

R – universalioji dujų konstanta;

T – absoliuti temperatūra.

1.2 paveiksle pavaizduota terminių azoto oksidų koncentracija išmetamuosiuose dūmuose.



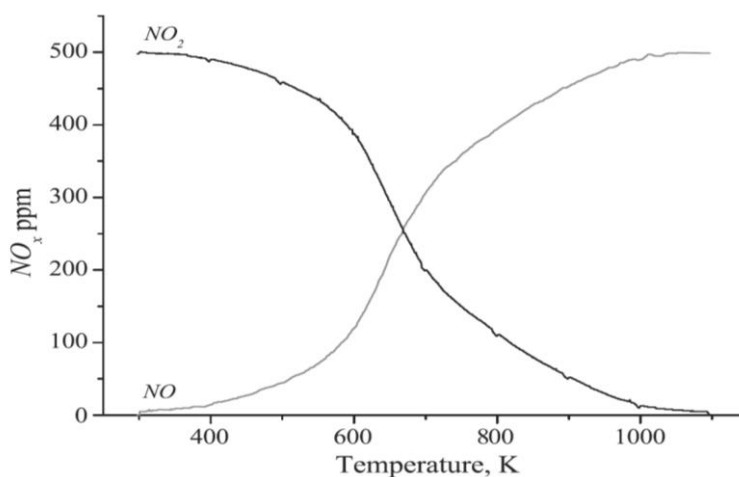
1.2 pav. Terminių azoto oksidų priklausomybė nuo perteklinio oro faktoriaus α ir temperatūros (Ots 2005)

Pagal 1.2 paveikslą matyti, kad terminio azoto oksido koncentracija yra perteklinio oro faktoriaus ir temperatūros funkcija. NO koncentracija didėja didėjant temperatūrai ir α . Spartus didėjimas matomas temperatūrai siekiant 1300–2200 °C (Ots 2005).

NO virtimas NO_2 vyksta žemose temperatūrose, kai išmetamosios dujos patenka į atmosferą. Šią reakciją galima užrašyti taip:



NO/ NO_2 santykis bendrame azoto oksidų kiekyje, išleidžiamame į atmosferą, yra 10/1, kai koncentracijų reikšmės apskaičiuotos iš reakcijos konstantų tarp 400 ir 600 K. Tačiau cheminiame procese dalyvaujant orui, santykis tarp NO ir NO_2 gali pasikeisti dėl termodinaminės pusiausvyros (1.3 pav.).



1.3 pav. Termodinaminė pusiausvyra tarp NO ir NO_2 pradiniam dujų mišinyje esant 500 ppm NO_2 , 5 % O_2 ir 10 % vandens (Gomez – Garcia *et al.* 2005)

Iš 1.3 paveikslo galima pastebėti, kad esant 298 K temperatūrai ir nustatytoms pradinėms NO₂ bei deguonies koncentracijoms, NO augimas yra progresinis. Prie 673 K, pasiekiamą molinę pusiausvyrą, o virš 1073 K formuojasi tik NO (Gomez – Garcia *et al.* 2005).

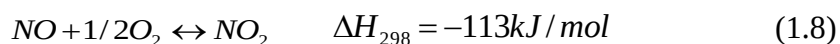
Greitieji azoto oksidai. Kitas azoto oksidų susidarymo būdas yra molekulinio azoto ir angliavandenilių radikalų, kurie susiformuoja degant kurui, reakcijos:



Tolimesnės reakcijos tarp azoto junginių ir deguonies turinčių komponentų įtakoja NO susidarymą (greituosius azoto oksidus).

Greitųjų azoto oksidų koncentracija išmetamuosiuose dūmuose didėja kylant temperatūrai. Greitųjų azoto oksidų susidarymas spartėja temperatūrai pasiekus 1300–1400 °C. Tačiau temperatūros įtaka šios rūšies azoto oksidams yra žymiai mažesnė nei terminiams azoto oksidams. Greitųjų azoto oksidų įtaka išmetamuose degimo produktų dūmuose, deginant kietą ar skystą kurą, yra mažiau nei 5 %. Todėl greitieji NO_x gali įgyti tam tikrą svarbą tikrai aukštos temperatūros degimo procesų atveju (Ots 2005; Betta 2004).

Degimo metu susidarę angliavandeniliai toliau gali būti oksiduoti į NO „lieso“ degimo zonoje. Vėliau NO reaguoja su deguonimi iki NO₂ arba N₂O:

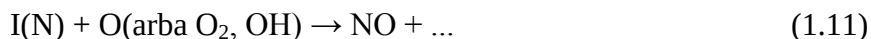


Greitųjų NO_x susidarymas yra proporcingas anglies atomų skaičiui esančiam tūrio vienetu ir yra nepriklausomas nuo angliavandenilio tipo. Susidariusių HCN kiekis didėja kartu su angliavandenilių radikalų koncentracija. Greitieji NO_x gali būti suformuoti žemoje temperatūroje, „riebaus“ kuro degimo sąlygomis ir esant trumpam gyvavimo laikui (Roy *et al.* 2009).

Kuro azoto oksidai. Deginant kietąjį ar skystąjį kurą, didžioji azoto oksidų dalis išmetamuose dūmuose susidaro iš azoto, esančio kuro organinėje medžiagoje. Azoto kiekis, kuro organinėje medžiagoje gali svyruoti nuo 0,5 iki 2,5 % (Ots 2005).

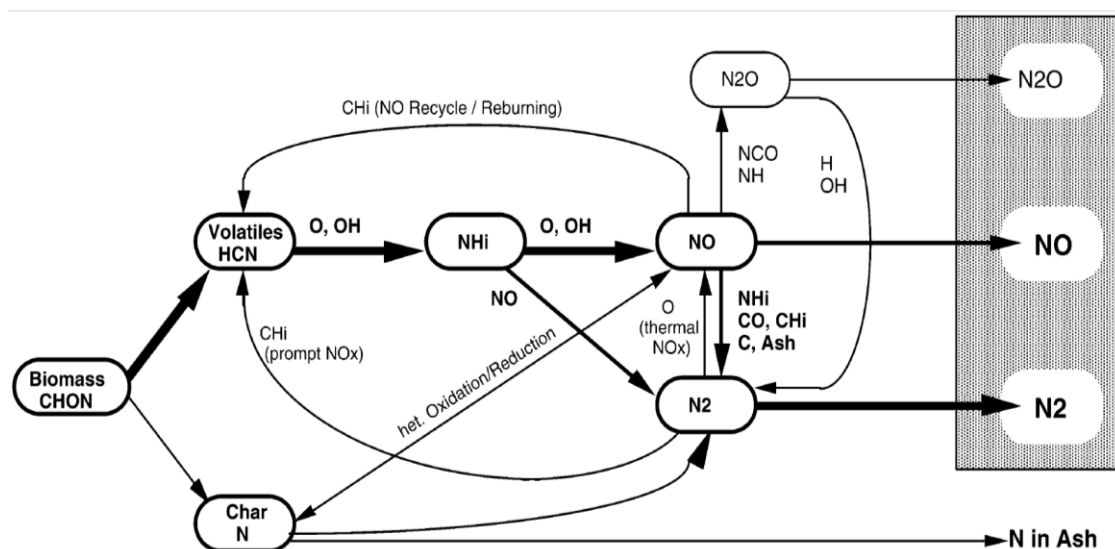
Deginant anglį, kuro NO_x gali sudaryti iki 80 % visų išmetamų azoto oksidų. Kuro NO_x susidarymas priklauso nuo azoto kiekio kure ir deguonies kiekio, reikalingo reakcijai su azotu bei anglies išgarinimo ankstyvojoje degimo stadijoje. Taigi, kuro NO_x susidarymas gali būti mažinamas naudojant kurą, kuriame yra mažesnis azoto kiekis ir/arba ribojant deguonies tiekimą ankstyvosiose degimo stadijose (Srivasta *et al.* 2005).

Kuro azoto oksidų formavimosi reakcijas galima užrašyti taip:



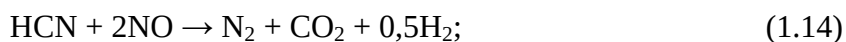
kur $C(N)$ reiškia azotą kure, $I(N)$ – azoto turinčias tarpines reakcijos medžiagas, tokias kaip CN , HCN , NH ir NH_2 . Vėliau kure esantis azotas virsta į pastovius azoto junginius tokius kaip HCN ir NH_3 . Šie savo ruožtu lengvai oksiduojasi iki NO (Gomez – Garcia *et al.* 2005).

Jei kuro degimo zonos aplinkoje nėra deguonies, tarpiniai reakcijų produktai gali sąveikauti redukcijos zonoje ir suformuoti N_2 vykstant tokiai reakcijai (1.4 pav.):

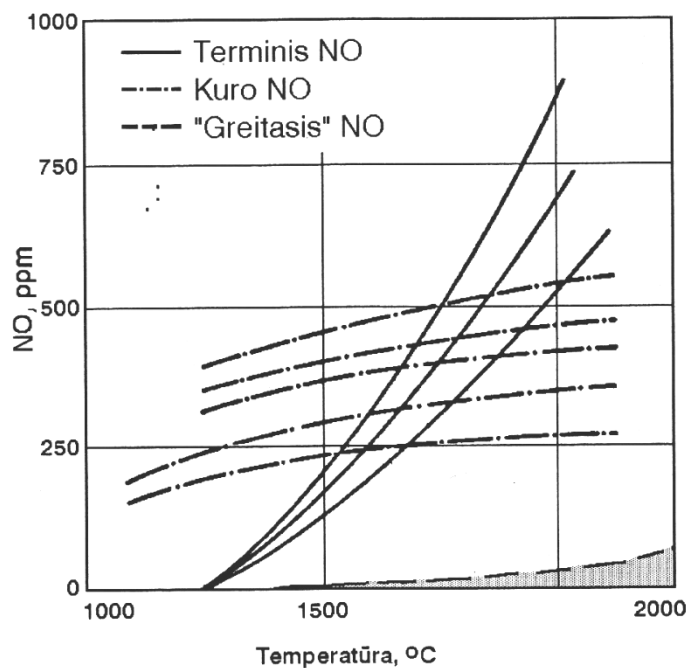


1.4 pav. Kuro azoto konversija biomasės degimo metu (Nussbaumer 2003)

Vykstant degimui, ne visas kure esantis azotas virsta NO . Liepsnos srityse, kuriose yra daug nesudegusių junginių, kuro azotas ir termiškai susidaręs NO gali skilti iki molekulinio azoto:



1.5 paveiksle pavaizduotos visų trijų tipų azoto oksidų koncentracijų susidarymo priklausomybės nuo temperatūros.



1.5 pav. NO koncentracijos išmetamose dujose priklausomybė nuo degimo temperatūros esant deguonies pertekliui (Denafas 2000)

Iš 1.5 paveikslo matyti, kad greitojo ir kuro NO susidarymas daug mažiau priklauso nuo degimo temperatūros, nei terminio NO. Temperatūrai nukritus žemiau 1300 °C, dominuoja kuro NO.

Apžvelgus azoto oksidų susidarymo šaltinius ir procesus, galima teigti, kad šių teršalų kiekį aplinkoje labiausiai įtakoja transporto sektorius. NO_x susidarymas labiausiai priklauso nuo degimo proceso temperatūrų, kuro rūšies bei deguonies kiekio. Kiekvienas azoto oksidų tipas turi savo savybes ir individualias susidarymo sąlygas. Atsižvelgiant į kiekvienos NO_x rūšies susidarymo mechanizmą, svarbu parinkti kuro rūšį, atitinkamas degimo proceso charakteristikas bei azoto oksidų valymo metodą, norint mažinti šio teršalo emisijas į atmosferą.

1.2. AZOTO OKSIDŲ POVEIKIS APLINKAI

Norint patenkinti augantį energijos poreikį, vis daugiau ir daugiau deginama organinio kuro ir kartu į atmosferą išmetama daugiau dujų, kurios sukelia šiltnamio efektą (anglies dioksidas, azoto oksidas, metanas ir pan.) (Gimbutienė ir Venckus 2008). Deginant kurą teršiama aplinka. Teršalai ir jų savybės labiausiai priklauso nuo deginamo kuro charakteristikų: vandenilio, anglies, sieros kiekių.

Deginant akmens anglis, orimulsiją, asfalteną arba mazutą (priklausomai nuo drėgmės – W) išsiskiria anglies, azoto bei sieros oksidai (CO_x, NO_x ir SO_x), pelenai – kietosios dalelės (KD). Šių teršalų kiekiai degimo produktuose yra deginimo būdo, degimo valdymo kokybės ir kuro sudėties išdava. Dujomis kūrenamos elektrinės iš esmės neteršia aplinkos pelenais ir sieros oksidais, išmeta mažiau anglies dioksido, azoto oksidų. Deginant sieringąjį mazutą, orimulsiją, asfalteną, su dūmais

išmetamos kietosios dalelės turi kancerogeninių sunkiųjų metalų ir organinių junginių priemaišų (Kugelevičius ir kt. 2005). Nepaisant didelių pastangų mažinant NO_x koncentracijas urbanizuotose vietovėse, šis teršalas išlieka vienu žalingiausių teršalų, sukeliančių žmonių sveikatos sutrikimus (Shirahama *et al.* 2005).

Azoto oksidų poveikis gyviesiems organizmams.

Oro tarša turi ne tik staigų, bet ir ilgalaikį poveikį žmogaus sveikatai. Teršalai į žmogaus organizmą gali patekti daugeliu būdų. Visų pirma, žmogus kontaktuoja su oro teršalais inhaliaciniu būdu ir rijimo metu, kai tuo tarpu sąveika su oda turi mažai įtakos. Oro teršalai įsiskverbia į vandenį ir dirvą bei maistą, kuris vėliau yra vartojamas žmonių.

Atsižvelgiant į NO_x , tik azoto oksidas ir azoto dioksidas yra laikomi toksiškais. Nepaisant to, kad didžioji NO_x dalis yra azoto oksidas, jis yra mažiau toksiškas nei azoto dioksidas. Jis sukelia akių ir gerklės dirginimą. Kaip dauguma radikalų, NO yra nestabilus ir greitai reaguoja su deguonimi suformuodamas NO_2 , kuris netgi mažesnėmis koncentracijomis gali būti staigia plaučių pažeidimo – pneumonijos ir plaučių edemos priežastimi. Rizikos stebėsenos tyrimai parodė, kad didelė aplinkos NO_2 koncentracija, išmatuota gyvenamosiose vietose sukelia kvėpavimo, širdies ir kraujagyslių ligas bei mirtingumą. Be to, NO_x yra troposferos ozono, kuris taip pat yra toksiškas, atsiradimo priežastis (Skalska *et al.* 2010).

Azoto monoksidas yra centrinės nervų sistemos ir kraujo nuodas. Ūmus lengvas apsinuodijimas pasireiškia galvos svaigimu, kojų tirpimu. Ūmaus vidutinio apsinuodijimo metu gali pykinti, sumažėti kraujospūdis. Ūmaus sunkaus apsinuodijimo metu apsinuodijimo reiškiniai trumpam išnyksta, o po 2 – 3 dienų vėl pasireiškia sunkesne forma. Didėja silpnumas, jaučiamas stiprus galvos skausmas, padidėja kepenys, tirpsta rankos, kojos, ima mieguistumas, sumažėja raumenų pajėgumas, ištvermė, atmintis.

Kai azoto monoksidas susijungia su hemoglobinu, susidaro methemoglobinas:



Jis sukelia lūpų mėlynimą, panagių, kraujo spalvos pakitimą. Jei kraujyje yra 4 % MtHb, galima diagnozuoti lėtinį apsinuodijimą.

Po ūmaus apsinuodijimo azoto monoksidu, išlieka liekamieji reiškiniai: atminties sutrikimai, periferiniai uždegimai. Lėtinis apsinuodijimas šia medžiaga pasireiškia kraujotakos, kvėpavimo organų funkcijos sutrikimais.

Azoto dioksidas tirpsta vandenyje sudarydamas azoto rūgštį, kuri iškrinta ant Žemės paviršiaus rūgščių kritulių pavidalu. NO_2 dalyvauja fotocheminio smogo susidarymo reakcijose. Beveik visas ore esantis NO_2 atsiranda dėl antropogeninės oro taršos. Pagrindiniai šaltiniai – autotransportas ir kuro deginimas.

Ūmus apsinuodijimas azoto dioksidu pasireiškia dviem stadijomis:

1 stadija – kvėpavimo takų pakenkimas;

2 stadija – smulkių bronchų uždegimas.

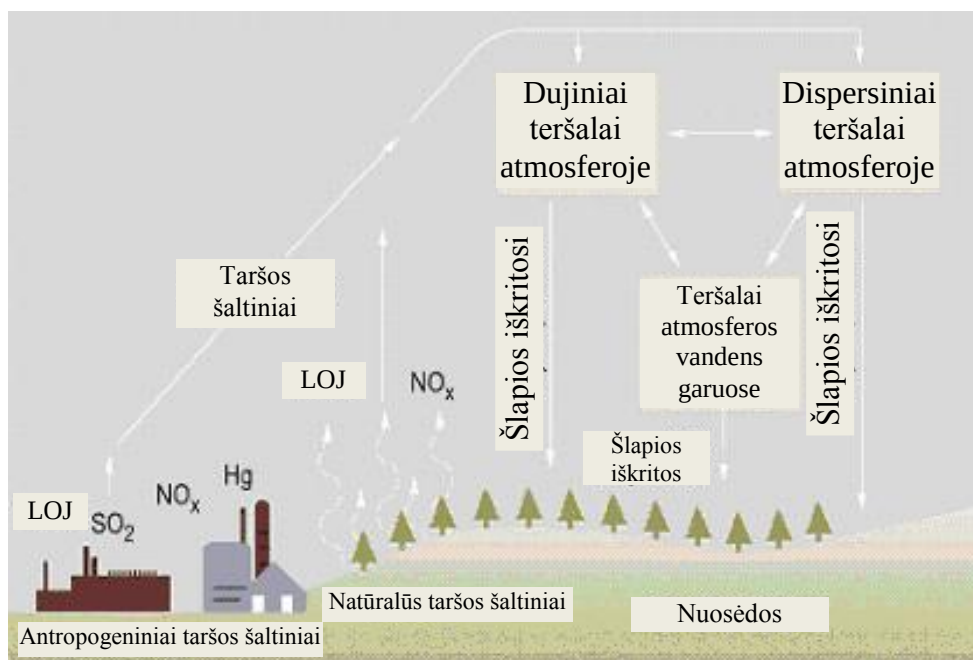
Pirmoje apsinuodijimo stadijoje pasireiškia sausas kosulys, čiaudulys, sloga. Antroje stadijoje – kosulys, lydimas karkalais plaučiuose, skreplių išsiskyrimu, sunkiu atsikosėjimu, temperatūros pakilimu.

Lėtinis apsinuodijimas azoto dioksidu pasireiškia dantenų uždegimu, lėtiniu bronchitu. Taip pat atsiranda plaučių išsiplėtimas, plaučių audinio pakenkimas (pneumosklerozė), sumažėja kraujospūdis, kraujo klampumas. Apie azoto dioksido patekimą į organizmą sprendžiama iš methemoglobino (MtHb) kiekio organizme, jei $MtHb > 1,5 \%$.

Atsižvelgiant į gausybę teršalų, patenkančių į atmosferą darosi aišku, kad žmonės yra veikiami teršalų mišinių, todėl yra sunku tiksliai nusakyti visą jų sukiamą riziką žmogui. Kitas svarbus faktas yra tai, kad poveikio laikas ir teršalų dozė skirtingai įtakoja kiekvieną žmogų (Skalska *et al.* 2010).

Azoto oksidų poveikis aplinkai.

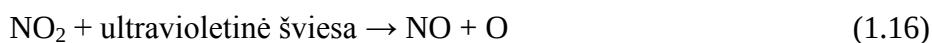
NO_x emisijos iš mobilių ir stacionarių taršos šaltinių yra rimta aplinkosauginė problema, nes azoto oksidai sukelia rūgščiuosius lietus, fotocheminį smogą, ozono destruktiją ir visuotinio atšilimo efektus (1.6 pav.) (Wan *et al.* 2010). NO yra svarbus atmosferos teršalas. Jis gali sukelti antrinių teršalų atsiradimą sąveikoje su kitais pirminiais teršalais (tokiais kaip karbonilo molekulės, alkoholio radikalai ir pan.) taip pat įtakoja iškastinio kuro degimo dujas stacionariuose taršos šaltiniuose tokiuose kaip katilai, elektrinės, atliekų deginimo įrenginiai, dujofikatoriai, varikliai, dujų turbinos arba yrant organinėms medžiagoms veikiant mikroorganizmams ar šviesai (Parvulescu *et al.* 1998).



1.6 pav. Azoto oksidų patekimo į atmosferą būdai ir sukeltos problemos (Azoto oksidų...2012)

Smogas. Azoto oksidai vaidina svarbų vaidmenį troposferos ir stratosferos fotochemijoje. Jis reaguoja su fotocheminiais teršalais tokiais kaip ozonas, formaldehidas, organinis hidroperoksidas ir peroksiacilnitratai, kurie visi yra reaktyvūs ir turi trumpą gyvavimo laiką. Tai labai greita reakcija, kurios metu atsiranda daugiau azoto oksidų ir organinių nitratų (Parvulescu *et al.* 1998).

Deginant organinį kurą aukštose temperatūrose ir slėgiuose, susidaro azoto oksidai (NO_x). Esant stipriai saulės šviesai, ultravioletinė spinduliuotė turi pakankamai energijos įvykdyti cheminių reakcijų seką, kurioje deguonies atomas (O) yra pašalinamas iš azoto dioksido (NO_2) ir pridedamas prie diatominio deguonies (O_2), kad suformuotų ozoną (O_3). Tuomet ozonas reaguoja su azoto monoksidu (NO) ir sudaro azoto dioksidą (NO_2) bei deguonį (O_2). Šis reiškinys yra vadinamas fotolitiniu ciklu (gr. *photo-* „šviesa“, *-lysis* „skilimas“). Šio proceso metu vyksta tokios reakcijos:



Ultravioletinė radiacija, kuri suskaido NO_2 iki NO ir atominio deguonies yra didesnio bangos ilgio negu ta, kuri yra sugerama stratosferoje vykstančiose reakcijose, kurios suformuoja ir tuomet suardo ozoną. Ozonas, susidaręs fotolitinio ciklo metu nėra veikiamas ultravioletinės radiacijos. Šis ciklas sudaro ozoną, tačiau greitai jį sunaikina. Todėl jis nei prisideda, nei mažina NO_x koncentracijų. Todėl pats ciklas turi labai neženklią įtaką aplinkos taršai. Ji atsiranda tik tuomet, kai fotolitinis ciklas yra suardomas angliavandenilių (Allaby 2003).

Bendra fotocheminė oro tarša, priklausanti nuo daugelio faktorių gali būti užrašyta taip:

$$\text{Fotocheminė oro tarša} = (\text{NO}_x \text{ koncentracija}) + (\text{organinių medžiagų koncentracija}) + (\text{saulės šviesos intensyvumas}) + (\text{temperatūra}) + (\text{vėjo pasiskirstymas}) + (\text{inversijos aukštis})$$

Reakcijų sekoje (1.16–1.18) susidaręs NO(d) dalyvauja įvairiuose virsmuose ir tampa NO_2 (d). Pastarasis oksidas sugeria ultravioletinius saulės spindulius ir skyla. Atsipalaidavę deguonies atomai dalyvauja ozono susidarymo reakcijoje, ozonas oksiduoja naujus NO(d) kiekius.

Miestų oras dėl smogo atrodo neskaidrus, padūmavęs. Ypatingai nuo smogo kenčia tie miestai, kuriuose yra daug sunkiosios pramonės įmonių, juose susidarantis smogas vadinamas **pramoniniu** smogu.

Smogo susidarymas yra labai sudėtingas reiškinys. Manoma, kad svarbiausias vaidmuo čia tenka degimo reakcijų produktų sąveikai su saulės šviesa. Šviesos sukeltos cheminės reakcijos vadinamos fotocheminėmis reakcijomis, o tokių reakcijų sukeltas smogas – **fotocheminiu** smogu.

Užterštame miestų ore yra NO, NO₂, ozono, įvairiausių organinių medžiagų, susidarančių iš benzine esančių angliavandenilių. Kai kurie žmonės dėl užterštame ore esančio ozono pradeda dusti. Fotocheminiame smoge gali susidaryti ašarojimą sukeliantis **peroksiacetilnitratas (PAN)** (CH₃COO₂NO₂).

Peroksiacetilnitratai sukelia gerklės gleivinės sudirginimą. Jie yra pakankamai stabilūs šaltame aukštesnių sluoksnių troposferos ore, tačiau šiltame ore jie suyra ir išskiria azoto dioksidą (NO₂) ir labai reaktyvų peroksiacetilo radikalą (CH₃COO₂). Priklausomai nuo oro temperatūros, peroksiacetilnitratas skyla ir vėl sudaro grįžtamąją reakciją:



NO₂ ir šviesos išsklaidymas dėl ore esančių dalelių sukelia rusvos spalvos smogą. O₃ prisideda prie žmonių gerklės gleivinės ir kvėpavimo takų sudirginimo. Smogas taip pat kenkia augalams. Tai labiausiai įtakoja azoto oksidai, etilenas, ozonas ir peroksiacetilnitratas (Allaby 2003).

Rūgštieji lietūs. Azoto oksidai, kaip ir sieros dioksidas, yra vieni iš svarbiausių rūgščių kritulių sudarymo komponentų. Reaguodami su vandeniu jie sudaro azoto rūgštį. Esant saulės šviesai, NO_x reaguoja su kitais aktyviais atmosferos komponentais, dažniausiai angliavandeniliais, ir sudėtingų reakcijų eigoje sudaro fotocheminius oksidantus (tame tarpe ir ozoną). Šie itin nestabilūs junginiai žaloja augalus ir erzina žmogaus kvėpavimo ir regėjimo organus.

Yra dvi reakcijų serijos, kurių metu sieros dioksidas (SO₂) paverčiamas sieros rūgštimi (H₂SO₄). Pirmoje reakcijų serijoje dalyvauja visi dujiniai komponentai, antroje reakcijos vyksta vandens lašeliuose. Reakcijos vyksta tokia tvarka:



Azoto monoksidas yra netirpus, bet jis lengvai reaguoja su ozonu, todėl gaunamas azoto dioksidas, kuris reaguoja su hidroksilu suformuodamas azoto rūgštį (HNO₃):



Nakties metu skirtingos reakcijos vyksta su azoto trioksidu, susiformavusiu reakcijoje tarp azoto dioksido ir ozono (NO₂ + O₃ → NO₃ + O₂) ir/arba organine molekule (RH), iš kurios išsiskiria

Rūgščiosios iškritos neigiamai įtakoja plačią aplinkos ekosistemos dalį. Padidėjęs vandens telkinių paviršiaus rūgštingumas sukelia žuvų gyvavimo trukmės mažėjimą ir kitų vandens organizmų nykimą, mineralinių medžiagų išsekvojimą ir toksinių metalų dirvožemyje bei vandens organizmuose kaupimąsi. Dėl rūgščiųjų iškritų padidėja žuvų gaišimo lygis, jų reprodukciniai sutrikimai, skeleto deformacijos ir sunkiųjų metalų įsisavinimas.

Rūgštieji lietūs kenkia statiniams. Aukšti betoniniai pastatai miestuose yra žalojami dėl ilgalaikio buvimo debesyse, kuriuose yra rūgščių iškritų. Iškritos, kurių pH yra 3,0–5,0, neigiamai veikia pastatų cemento ir betono elementus. Rūgštus lietus sukelia cheminį karbonatinių akmenų nusidėvėjimą suformuodami tirpų Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Sausos SO_2 ir NO_x nuokritos ant akmenų paviršių įtakoja druskos padidėjimą ant karbonatinių akmenų ir atlieka pagrindinį rūgščių nuosėdų nusėdimą ant pastatų (Singh and Agrawal 2008).

The diagram illustrates the nitrogen cycle with the following components and processes:

- Species:** NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , O_3 , HNO_3 , $\text{HNO}_3(\text{g})$, $\text{HNO}_3(\text{l})$.
- Inputs:** "emisijos" (emissions) points to NO .
- Transformations:**
 - $\text{NO} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{NO}_2$
 - $\text{NO} \xrightarrow{+\text{O}_3} \text{NO}_2$
 - $\text{NO}_2 \xrightarrow{+\text{O}_3} \text{NO}_3$
 - $\text{NO}_2 \xrightarrow{+h\nu} \text{NO}_3$
 - $\text{NO}_2 \xrightarrow{+\text{OH}} \text{HNO}_3$
 - $\text{NO}_2 \xrightarrow{+h\nu} \text{O}_3$
 - $\text{NO}_3 \xrightarrow{+h\nu} \text{O}_3$
 - $\text{NO}_3 \xrightarrow{+\text{N}_2\text{O}_5} \text{N}_2\text{O}_5$
 - $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \text{HNO}_3(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \text{HNO}_3(\text{l})$
 - $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{šlapios išskritos}}$ (liquid nitrogen emissions)
 - $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{+h\nu} \text{O}_3$
 - $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{+\text{NO}_2} \text{NO}_3$

25

Pastaruoju dešimtmečiu, fotocheminis smogas ir rūgštieji lietūs tapo viena didžiausių aplinkosaugos problemų daugelyje pasaulio regionų. Pranešimai apie šių iškritų daromą žalą ir neigiamas ateities pasekmes įgyja tarptautinį mastą. Nors moksliskai yra ištirta daugybė šios problemos aspektų, tačiau išlieka pagrindiniai moksliniai klausimai dėl neigiamo transporto poveikio aplinkai ir jo išmetamų teršalų poveikio dirvožemiui, vegetacijai ir vandens ekosistemoms bei žmogaus sveikatai. Todėl svarbu imtis tokių priemonių kaip kalkinimas, SO₂ ir NO_x išmetimo į aplinkos orą kontrolė, aplinkosauginė politikos tobulinimas ir pan.

1.3. AZOTO OKSIDŲ MAŽINIMO IŠMETAMUOSIUOSE DŪMUOSE METODAI

Pasaulis juda link tvariosios energijos eros su dideliu energijos efektyvumo ir atsinaujinančių energijos išteklių naudojimo tikslu (Gong *et al.* 2011). Azoto oksidų mažinimas išmetamosiose į atmosferą dujose yra svarbi pramonės įmonių problema. Maždaug pusė į aplinką išmetamų azoto oksidų susidaro automobilių variklių veikimo procesuose, o kita pusė – deginant iškastinį kurą, išgaunant šilumą ar kituose pramoniniuose procesuose (Mok and Yoon 2006).

Yra daugybė NO_x kontrolės metodų. Jie gali būti suskirstyti į tris grupes, pagal NO_x emisijų šaltinį:

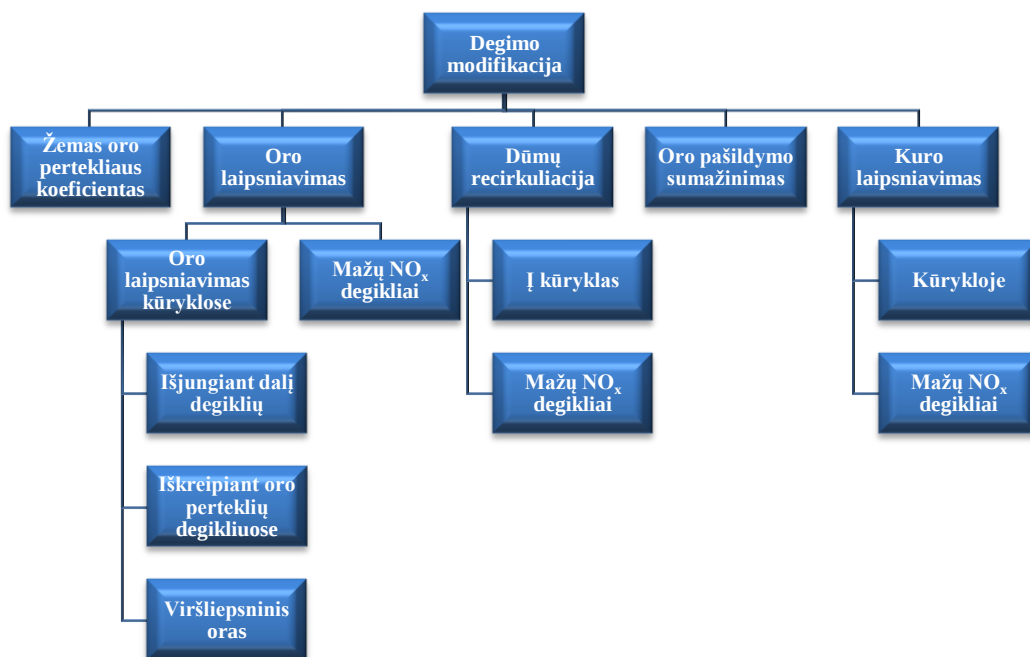
- energetikos įmonių;
- automobilių variklių;
- chemijos pramonės (Skalska *et al.* 2010).

Kiekviena šių sričių turi būdingus NO_x išmetimų kontrolės metodus. Tačiau kai kurios technologijos gali būti taikomos visose trijose industrijos srityse.

Azoto oksidų mažinimo metodus galima suskirstyti į dvi kategorijas: pirminės kontrolės technologijos ir antrinės kontrolės technologijos. Pirminiais metodais NO_x mažinami pirminėje degimo zonoje. O antriniais NO_x mažinimo būdais šie teršalai naikinami dūmtakio išmetamųjų dujų sraute, toliau nuo pirminio degimo zonos. (Srivastava *et al.* 2005).

Pirminės azoto oksidų mažinimo priemonės.

Pirminių NO_x mažinimo priemonių naudojimas pagrįstas NO_x susidarymo ribojimu degimo procese. Šios priemonės yra pigiausios ir plačiausiai naudojamos. Pirminių azoto oksidų mažinimo būdų skirstymas pateiktas 1.8 paveiksle.



1.8 pav. Pirminės NO_x mažinimo priemonės (Buinevičius ir kt. 2007)

Mažas oro pertekliaus koeficientas. Oro pertekliaus koeficiento sumažinimas yra lengvai įgyvendinama priemonė azoto oksidams sumažinti. Sumažinti deguonies kiekį degimo zonoje galima iki minimalios, reikalingo pilnam degimo procesui įvykti, reikšmės. Mažesnio intensyvumo kure vyksta jame esančių azoto junginių oksidavimasis ir sumažinami terminio NO_x formavimosi mastai.

Oro laipsniavimas. NO_x susidarymas sumažinimas sudarant dvi degimo zonas. Pirmoje degimo zonoje yra deguonies trūkumas, o antroje degimo zonoje užbaigiamas kuro sudeginimas.

Oro laipsniavimui naudojama:

- dalies degiklių atjungimas. Apatiniai degikliai dirba riebiu kuro–oro mišiniu, o per viršutinius degiklius tiekiamas tik oras.

- oro pertekliaus iškreipimas. Apatiniai degikliai dirba riebiu kuro–oro mišiniu, o viršutiniai degikliai dirba su padidintu oro pertekliumi.

- viršliepsninis oras. Įrengiamos papildomos oro padavimo angos aukščiau viršutinės degiklių eilės. Paprastai 15–30 % nuo viso degimui reikalingo oro galima tiekti per viršliepsninio oro angas.

Labiausiai naudojamos technologijos yra dalies degiklių atjungimas ir viršliepsninis oras. Esant technologiškai tinkamai įrengtoms viršliepsninio oro tiekimo angoms, galima sumažinti NO_x iki 60 %, deginant mažai azoto turintį kurą.

Dūmų recirkuliacija. Recirkuliuojant dūmus į kūryklą, degimo zonoje sumažėja deguonies kiekis ir taip pat yra atšaldomas fakelas, o tokiu būdu surišami kure azotai ir sustabdomas terminis NO_x susidarymas. Dalis dūmų (20–30 % apie 350–400 °C temperatūros) yra paimama iš dūmų srauto ir recirkuliuojama į katilą. Recirkuliuojami dūmai gali būti maišomi su į degiklius tiekiamu oru arba tiekiami atskirai. Specialios paskirties degikliai yra suprojektuoti darbui su recirkuliuojančiais dūmais.

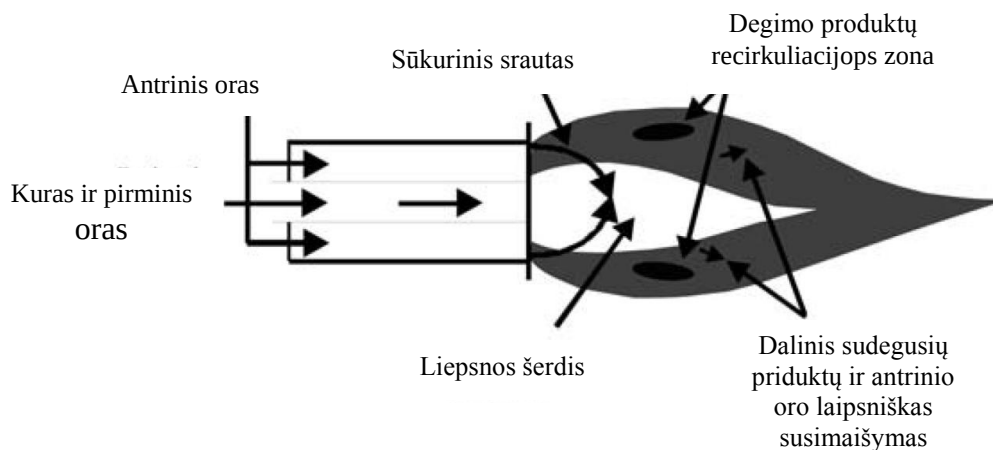
Per didelis recirkuliuojamų dūmų kiekis gali sukelti ir nepalankias sąlygas: korozijos problemas, deginant itin siningą kurą, efektyvumo sumažėjimą padidėjus dūmų temperatūrai bei padidėjus energijos sunaudojimui ventiliatoriuose. Dėl šių priežasčių ribojamas iki 30 % recirkuliuojamų dūmų kiekis.

Oro pašildymo sumažinimas. Degimui reikalingo oro pašildymo temperatūra turi labai svarbią įtaką NO_x formavimuisi, nes didėjant oro pašildymo temperatūrai, didėja ir temperatūros maksimumas pirminėje degimo zonoje. Dėl šios priežasties formuojasi dideli terminių NO_x kiekiai. Pagrindiniai šios technologijos trūkumas, kad sumažinus pašildomo oro temperatūrą, išauga kuro suvartojimas.

Kuro laipsniavimas. NO_x sumažinimas gaunamas pakopomis paduodant kurą ir orą. Pirmoje degimo zonoje nuo 80 iki 90 % kuro yra deginama esant sumažintam oro kiekiui. Antroje degimo zonoje paduodamas papildomas kuras su taip pat sumažintu oro kiekiu. Susidarę angliavandenilių radikalai reaguoja su azoto oksidais susiformavusiais pirminėje zonoje. Degimo procesas užbaigiamas, paduodant papildomai oro į galutinio išdegimo zoną.

Mažų NO_x degikliai. Mažų NO_x degikliais pasiekiami geri eksploataciniai rodikliai, sumažinamas deguonies kiekis, maksimali temperatūra, sulėtinamas kuro azotų transformavimasis į NO_x ir terminius NO_x formavimas, palaikomas geras sudegimas. Mažų NO_x degikliai pagal panaudotus NO_x sumažinimo būdus yra skirstomi į tris pagrindines grupes: su oro laipsniavimu, su dūmų recirkuliacija ir su kuro laipsniavimu. Mažų NO_x degikliuose gali būti naudojami ir du arba visi trys aukščiau paminėti NO_x sumažinimo būdai (Buinevičius ir kt. 2007).

Mažų NO_x degikliai riboja NO_x susidarymą, kontroliuojant stecheometrinį ir temperatūrinį degimo proceso kontūrus. Ši kontrolė pasiekama panaudojus tam tikras konstrukcines ypatybes, kurios reguliuoja aerodinaminį pasiskirstymą ir oro bei kuro susimaišymą kartu sudarant vieną ar daugiau iš šių sąlygų: deguonies sumažinimas pirminėje liepsnos zonoje, kuris apriboja terminių ir kuro NO_x susidarymą, sumažinta liepsnos temperatūra, taip sumažinant terminių NO_x išsiskyrimą, sumažintas buvimo karščiausiam liepsnos taške laikas, kuris įtakoja mažesnę terminių NO_x susidarymą. Žemų NO_x degikliais bandoma užlaikyti visišką kuro ir oro sumaišymą tiek, kiek leidžia krosnies kūryklos konstrukciniai ypatumai. Todėl liepsna iš žemų NO_x degiklių yra dažnai ilgesnė nei įprastinių degiklių. 1.9 paveiksle pavaizduota principinė žemų NO_x degiklio veikimo schema su laipsnišku degimo oro tiekimu į liepsnos šerdį (Srivastava *et al.* 2005).



1.9 pav. Principinė mažų NO_x degiklio schema (Srivastava *et al.* 2005)

Iš 1.9 paveikslo matyti, kad šio tipo degiklyje į degimo liepsną paduodamas pirminis ir antrinis degimui skirtas oras. Pirminis – maišomas kartu su kuru, o antrinis – tiekiamas papildomais purkštukais. Liepsnos kraštuose susidaro degimo produktų recirkuliacijos zona. Šio tipo degikliai gali sumažinti azoto oksidų išmetamus kiekius iki 50 %, esant nereguliuojamiems degimo procesams. Didesnis išvalymo efektyvumas gali būti pasiektas naudojant tobulesnės konstrukcijos degimo įrenginius.

Naudojant mažų NO_x degiklius, reikia gilesnės kūryklos, vengiant tiesioginio liepsnos poveikio kūryklos sienoms. Modifikuojant įreginį, tai gali pareikalauti tam tikrų mažų NO_x degiklių reguliavimo.

1.3 lentelėje pateiktos pagrindinės pirminių NO_x mažinimo priemonių charakteristikos.

1.3 lentelė. Pirminių NO_x mažinimo priemonių charakteristikos (Buinevičius ir kt. 2007)

<i>Metodas</i>		<i>NO_x sumažėjimo reikšmė</i>	<i>Kuro rūšis</i>	<i>Taikymo apribojimas</i>	<i>Pastabos</i>
Mažas oro perteklius		10 – 44 %	Visas kuras	Nepilnas išdegimas	• NO_x sumažėjimas smarkiai priklauso nuo prieš tai buvusio jų lygio. • Reikalingas geras kūryklos sandarumas.
Oro laipsniavimas	Dalies degiklių atjungimas	10 – 70 %	Dažniausiai apsiribojama dujomis ir skystu kuru. Tik modernizuotiems įrenginiams	Nepilnas išdegimas (didelis CO ir nesudegusios anglies kiekis)	• Iškyla problemos užtikrinant našumą, kadangi tiek pat šiluminės energijos reikia gauti, dirbant su mažesniu degiklių skaičiumi.
	Oro pertekliaus iškreipimas degikliuose		Visas kuras, tik modernizuotiems įrenginiams		

1.3 lentelės tęsinys

Metodas		NO_x sumažėjimo reikšmė	Kuro rūšis	Taikymo apribojimas	Pastabos
	Viršliepsninis oras		Visas kuras		- Senuose katiluose įrengiant viršliepsninio oro angas, oro padavimui kūrykloje esančius vamzdžius reikia išlenkti arba galima panaudoti jau esamas senų degiklių ertmes. - Galimas 10 iki 40 % NO_x sumažinimas, panaudojus sienose įmontuotus degiklius su viršliepsniniu oru
Išmetamųjų dujų recirkuliacija		20 – 50 % < 20% akmens anglį kūrenantiems katilams ir 30 – 50% katilams su dujomis, apjungiant su viršliepsniniu oru	Visas kuras	Liepsnos nestabilumas	- Šis NO_x sumažinimo būdas gali būti naudojamas kartu su oro laipsniavimu. - Išmetamųjų dujų recirkuliacijos rezultatas – papildomas energijos suvartojimas, naudojant ventiliatorius.
Oro pašildymo sumažinimas		20 – 30 %	Netinkamas anglį deginantiems skysto šlako šalinimo katilams		NO_x sumažėjimas daugiausiai priklauso nuo buvusio oro pašildymo lygio ir nuo temperatūros, kuri yra pasiekama po šio būdo įgyvendinimo.
Kuro laipsniavimas		50 – 60 % (70 – 80% NO_x susiformavusio priminėje degimo zonoje gali būti išvengta)	Visas kuras		- Antrinio išdegimo metodo pranašumas tame, kad jis suderinamas su kitais pirminio NO_x sumažinimo metodais, paprastai instaliuojamas, naudojamas standartinis kuras kaip redukavimo agentas ir reikalingas labai mažas papildomos energijos kiekis. - Naudojant gamtines dujas kaip antrinio išdegimo agentą, taip pat yra sumažinami ir kitų kenksmingų medžiagų kiekiai SO_2 ir CO_2 proporcingai pakeistos anglies kiekiui.

1.3 lentelės tęsinys

<i>Metodas</i>		<i>NO_x sumažėjimo reikšmė</i>	<i>Kuro rūšis</i>	<i>Taikymo apribojimas</i>	<i>Pastabos</i>
Mažų NO _x degikliai	Su oro laipsniavimu	25 – 35 %	Visas kuras	Liepsnos nestabilumas, nepilnas išdegimas	- Šie degikliai gali būti naudojami kartu su kitais pirminio azoto oksidų išdegimo būdais (viršliepsniniu oru, antriniu išdegimu, išmetamųjų dujų recirkuliacija). - Mažų NO_x degiklius naudojant kartu su viršliepsniniu oru galima pasiekti 35 – 70 % azoto oksidų sumažėjimą. - Pirmosios kartos mažų NO_x degiklių trūkumas – erdvė reikalinga liepsnos atskyrimui: mažų NO_x liepsnos diametras yra apie 30 – 50 % didesnis.
	Su išmetamųjų dujų recirkuliacija	Iki 20 %		Liepsnos nestabilumas	
	Su kuro laipsniavimu	50 – 60 %		Liepsnos nestabilumas, nepilnas išdegimas	

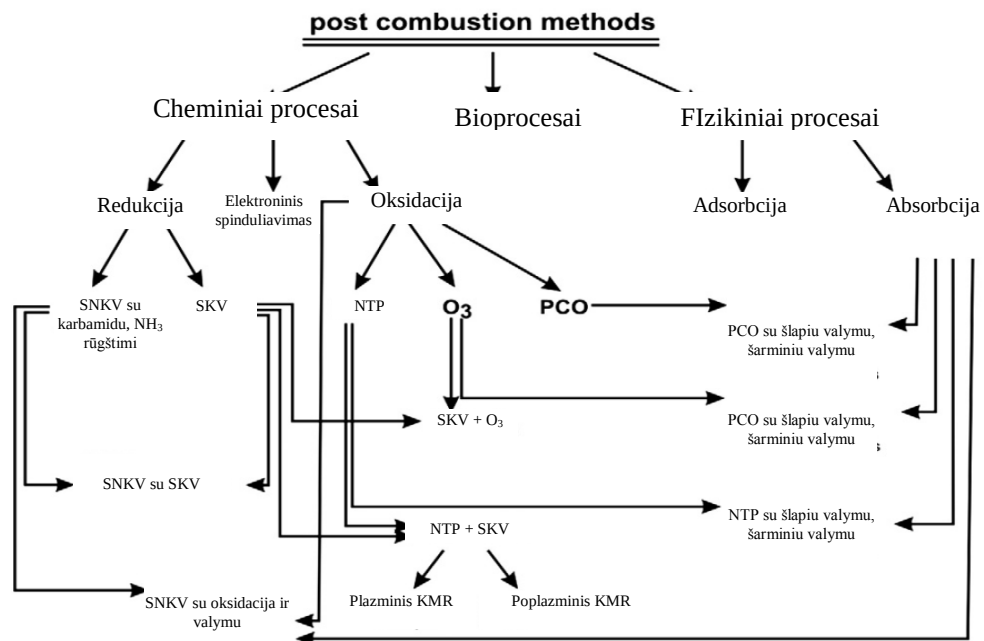
Pagal 1.3 lentelės duomenis matyti, kad vis dėlto didžiausius NO_x sumažinimo efektyvumus turi oro laipsniavimo, kuro laipsniavimo metodai bei mažų NO_x degikliai. Tačiau nepaisant didelių NO_x sumažinimo kiekių, kiekviena technologija turi savo trūkumų ir privalumų. Tam tikros technologijos panaudojimas priklauso nuo katilų naujumo, kuro rūšies, šalutinių efektų atsiradimo ir pan.

Antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės.

Kai kuriais atvejais, azoto oksidų sumažinimas negali būti pasiektas naudojant vien tik pirmines NO_x mažinimo priemones ir degimo proceso gerinimą. Todėl yra naudojamos antrinės NO_x mažinimo priemonės (kartu su pirminėmis priemonėmis arba be jų).

Antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės naudojamos jau susiformavusių NO_x pašalinimui iš išmetamųjų dujų, nepriklausomai nuo panaudotų pirminio NO_x sumažinimo technologijų. 1.10 paveiksle pateikta schema, vaizduojanti NO_x antrinės mažinimo technologijas.

Populiariausi ir labiausiai pasaulyje naudojami antriniai NO_x redukcijos būdai yra selektyvus katalitinis valymas (SKV) bei selektyvus nekatalitinis valymas (SNKV). Be to, yra naudojami ir kiti metodai: pakartotinis deginimas, neterminės plazmos naudojimas, elektroninis spinduliavimas, fotokatalitinis metodas, ozonavimas, NO_x sulaikymas ir redukcija (NSR), NO_x redukcija su CO ir kt.

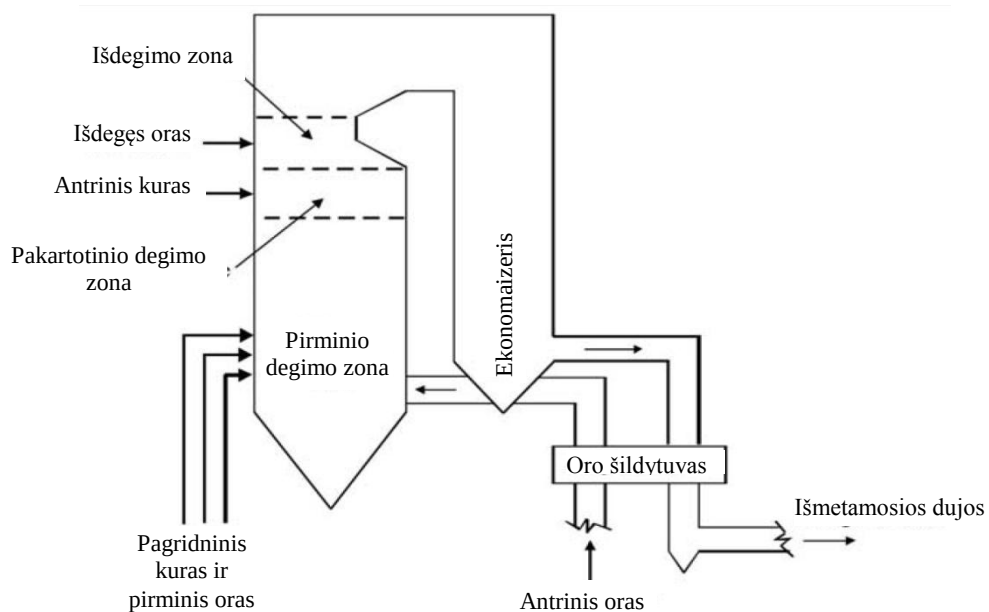


EB – elektroninis spinduliavimas, NTP – neterminė plazma, PCO – fotokatalitinė oksidacija, SCR – selektyvus katalitinis valymas, SNCR – selektyvus nekatalitinis valymas

1.10 pav. Antrinės NO_x mažinimo technologijos (Skalska *et al.* 2010)

Pagrindiniai nekatalitiniai NO_x mažinimo būdai.

Pakartotinis deginimas. Pakartotinio deginimo procese (1.11 pav.) iki 25 % visos kuro šilumos yra išgaunama įpurškiant antrinio (pakartotinai deginamo) kuro virš pirminės degimo zonos, norint išgauti nedaug perteklinio kuro turinčią pakartotinio degimo zoną su 90 % teorinio oro stecheometrija (Srivastava *et al.* 2005).



1.11 pav. Pakartotinio deginimo technologijos principinė schema (Srivastava *et al.* 2005)

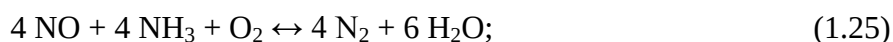
Antrinėje degimo zonoje NO_x , susiformavę pagrindinėje degimo zonoje yra suskaidomi angliavandenilių (Skalska *et al.* 2010). Antrinio kuro degimo metu, esant kuro pertekliui, susidaro angliavandenilių junginiai, kurie reaguoja su azoto oksidais, suformuodami vandenilio cianidą (HCN), izocianinę rūgštį (HNCO), izocianatą (NCO) ir kitus azoto turinčius junginius. Šie junginiai galiausiai yra suskaidomi iki N_2 . Galų gale oras yra paduodamas virš pakartotinio deginimo zonos, kad užbaigtų antrinio kuro degimą.

Pakartotinio degimo kuro rūšies panaudojimas yra sąlygojamas kuro rūšies gausos, kainos, kapitalinių indėlių, katilo konstrukcijos ir kitų veiksnių. Jei tik yra galimybė, kaip pakartotinio degimo kuras gali būti naudojamos gamtinės dujos. Lyginant šį kurą su anglimi, angliai reikalingas ilgesnis buvimo laikas pakartotinio degimo zonoje ir aukštesnė katilo pakūra, norint pasiekti visišką anglies sudegimą nei gamtinėms dujoms (Srivastava *et al.* 2005).

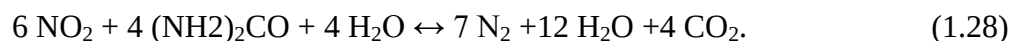
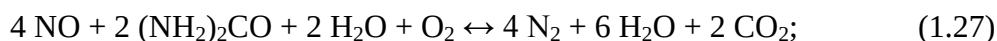
Pakartotinis deginimas naudojant gamtines dujas be jokių kitų NO_x kontrolės metodų gali užtikrinti 35–65 % redukcijos efektyvumą išmetamuose dūmuose. Pakartotinio deginimo technologija dažniausiai naudojama anglies deginimo katiluose, bet taip pat gali būti naudojama ir mazuto ar dujų deginimo įrenginiuose (Smoot *et al.* 1998).

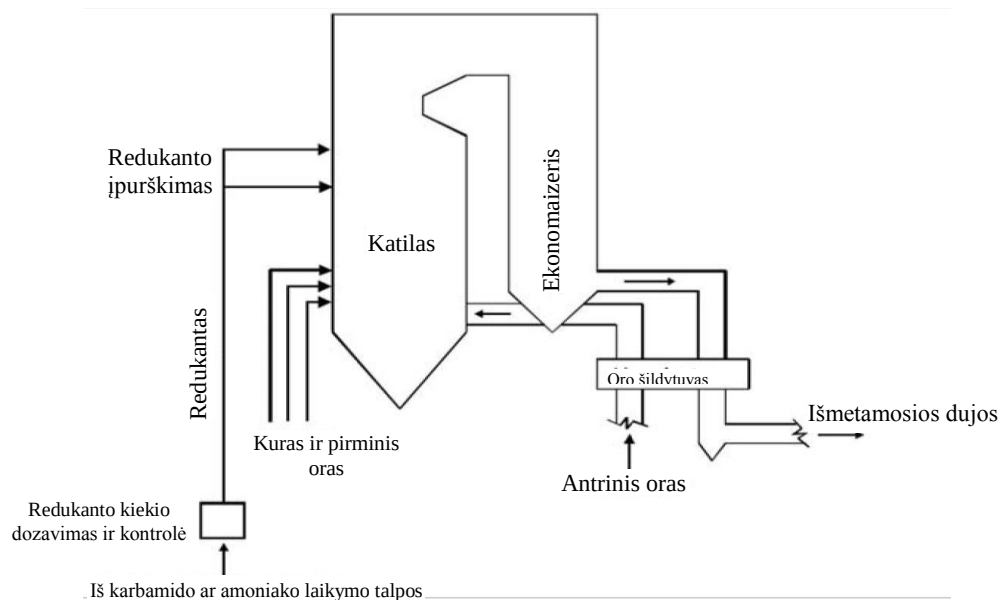
Selektyvus nekatalitinis valymas (SNKV). SNKV yra podegiminis procesas, kurio metu reagentas (amoniakas NH_3 arba karbamidas) yra įpurškiamas į kūryklą aukščiau degimo zonos, kur jis reaguoja su NO_x , kad susidarytų N_2 ir vanduo (Srivastava *et al.* 2005). Atsižvelgiant į N turintį reagentą, išskiriami trys SNKV tipai: amoniakinis (NH_3 , terminis DeNO_x procesas), karbamidinis (NH_2CONH_2 , NO_xOUT procesas) ir cianido rūgšties (HOCNHOCNHOCN , RAPRENO_x procesas) (Niu *et al.* 2010).

Dažniausiai SNKV reakcijos yra efektyvios esant 1800–2100 °F (980–1150 °C) temperatūrai. Aukšta temperatūra būtina reakcijoms vykti, o reagentai turi būti įpurškšti į aukštesnę degimo zoną katile, kaip parodyta 1.12 paveiksle. Nors pagrindinės reakcijos yra gana sudėtingos, bendros stecheometrinės reakcijų išraiškos su NH_3 ir karbamidais yra (Srivastava *et al.* 2005):



arba su karbamidais:





1.12 pav. Selektivaus nekatalitinio valymo (SNKV) principinė schema (Srivastava *et al.* 2005)

Esant temperatūroms tarp 850 °C ir 1175 °C, reikiamas reagentas yra įpurškiamas ir visiškai sumaišomas dujų, su NO_x, sraute. Vykstant staigiai dujinės fazės homogeninei reakcijai, vietoj deguonies, reikalingo kūrykloje, reagentas selektyviai sumažina NO paliekant didesnę deguonies kiekį nepakitusių (Javed *et al.* 2007).

Jei temperatūra mažesnė už reikiamą, didėja reakcijos:



įtaka, o dėl to azoto oksidų koncentracija dūmuose didėja. Kai temperatūros žemesnės, (1.25) reakcijos greitis mažėja, nesureagavęs amoniakas patenka į dūmtakius. Taigi optimali reakcijos temperatūra yra apie 950 °C.

Šis reikalavimas ir yra pagrindinis metodo trūkumas, nes kintant katilo darbo režimui, sunku išlaikyti pastovią temperatūrą amoniako įvedimo vietoje. Antras šio metodo trūkumas – sunku nedidelį amoniako kiekį sumaišyti su dideliais dūmų tūriais (dideliuose energetiniuose katiluose jų susidaro šimtai tūkstančių m³/h). Trečias metodo trūkumas yra tas, kad nesureagavęs amoniakas lieka dūmuose, kuriems auštant, jis reaguoja su sieros oksidais bei vandens garais ir sudaro amonio hidrosulfatą NH₄HSO₄. Hidrosulfatas susidaro 220–250 °C temperatūroje, todėl užkemša šildomuosius paviršius, sudaro aerodinaminį pasipriešinimą. To išvengiama deginant gamtines dujas, tačiau tada nesureagavęs amoniakas išmetamas su dūmais ir teršia orą. Vadinasi, reikia įrengti tikslią amoniako dozavimo sistemą. Šiuo metu dar nėra mažų amoniako koncentracijų dūmuose matavimo prietaisų, taigi ir tikslių amoniako dozavimo sistemų

Reikalingas labai geras amoniako išpurškimas, kad gerai susimaišytų su visais degimo produktais. Reagentas įpurškiamas į degimo kameros vietą, kur temperatūra siekia apie 900 °C. Šis metodas reikalauja gerų žinių apie temperatūros pasiskirstymą degimo kameroje, yra brangus, kadangi

reikalingi įrenginiai amoniako išpurškimui ir tikslaus jo kiekio reguliavimo sistema, nes dėl kintančio įrenginio apkrovimo, atitinkamai reikia keisti ir įpurškiamo amoniako kiekį. Šis reguliavimas pasiekiamas atliekant NH_3 ar NO_x monitoringą. Esant NH_3 koncentracijai degimo produktų sraute apie 10 ppm, NO_x sumažėja apie 60 % (Buinevičius ir kt. 2007).

Nepaisant trūkumų, šis metodas turi savo privalumų. Ši technologija yra patraukli dėl savo paprastumo, nekatalitinės sistemos (ir su tuo susijusių problemų), lengvo instaliavimo esamuose įrenginiuose, lengvo pritaikomumo visuose deginimo įrenginiuose, mažesnių investicijų ir eksploataavimo kainų, atsparumo pelenams ir integravimo su kitomis NO_x kontrolės technologijomis (Javed *et al.* 2007).

Neterminės plazmos metodas (NTP). Vienas iš būdų mažinti NO_x yra neterminės plazmos metodas (NTP), naudojantis pulsuojančio vainikinio arba dielektrinio barjerinio išlydžio principą. Yra įmanomos dvi reakcijų rūšys redukuojant NO_x . NO_x gali būti paversti į N_2 tiesiogiai per N radikalus arba NO_x gali būti oksiduoti į aukštesnio laipsnio azoto oksidus dėka atominio deguonies ir O_3 (Wang *et al.* 2007).

Vien tik neterminė plazma negali pasiekti pakankamo NO_x emisijų išvalymo, nes ji negali redukuoti NO_x iki N_2 , kai dujų sraute yra deguonies (Mok *et al.* 2003). Pati neterminė plazma sukuria deguonies jonus ir ozoną oro sraute, todėl principinė reakcija yra NO oksidacija į NO_2 .

Kai neterminės plazmos metodas sujungiamas su absorbcijos procesu, ji gali sudaryti sąlygas NO_x mažėjimui absorbuojant susiformavusį NO_2 , nes jis geriau tirpsta nei NO. Vanduo, vandenilio peroksidas ar šarminis skystis gali būti naudojami kaip sorbentai (Skalska *et al.* 2010).

Elektroninis spinduliavimas. Elektroninio spinduliavimo technologija buvo sukurta Japonijoje 1970. Šis procesas iki šiol yra tiriamas laboratorijose ir dideliuose bandomuosiuose projektuose Japonijoje, JAV, Vokietijoje, Kinijoje ir Lenkijoje (Chmielewski and Licki 2009). Elektroninis dujų srauto spinduliavimas yra vienas iš perspektyviausių naujos kartos technologijų. Tai yra sausas SO_2 ir NO_x valymas, kurio metu jokie pašaliniai produktai nesusidaro, išskyrus naudingus šalutinius produktus (Basfar *et al.* 2008).

Elektroninio spinduliavimo metu vyksta dujų srauto švitinimas greitaisiais (300–800 keV) elektronais (Basfar *et al.* 2008). Tai sukuria aktyvius radikalus, kurie reaguoja su SO_2 ir NO_x ir formuoja azoto ir sieros rūgštis. Įmaišius amoniako į šias rūgštis, jos virsta amonio sulfatu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir amonio sulfatu nitratu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (Licki *et al.* 1998). Šie šalutiniai produktai gali būti filtruojami ir naudojami kaip žemės ūkio trąša (Licki *et al.* 1998; Chmieliewski *et al.* 2004; Basfar *et al.* 2008).

Šiuo metodu yra pasiektas 95 % SO_2 ir 85 % NO_x sumažinimo laipsnis. Nepaisant beatliekės technologijos, elektroninis spinduliuoties turi ir kitų privalumų: pirmiausia paprastas įrengimas ir

nedidelis vietos užimtumas. Be to, bendra NO_x ir SO_2 pašalinimo kaina neviršija įprastinio nusierininimo kainos (Chmieliewski *et al.* 2004).

Katalitiniai NO_x mažinimo būdai. 1.10 paveiksle pateiktus cheminių procesų (redukcijos) srities būdus, apimančius katalitinius NO_x mažinimo metodus, galima išskirstyti į pagrindines atskiras grupes (1.13 pav.).



1.13 pav. Pagrindiniai katalitiniai NO_x mažinimo metodai

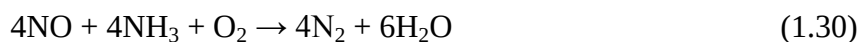
Katalitinis oro valymo būdas reikalauja tam tikro tipo katalizatorių naudojimo. Katalizatoriaus tipas yra svarbus veiksnys, nuo kurio priklauso jo tyrimo sritis. Faktiškai yra išnagrinėtos visos katalizatorių rūšys: metalų, metalų pagrindo katalizatoriai, monokristalai ir sumaišytos fazės, oksidai ir oksidų mišiniai (su rūgštinėmis arba šarminėmis savybėmis), ceolitai ir heteropolirūgštys, lydiniai ir amorfiniai lydiniai, membraniniai ir monolitiniai katalizatoriai ir t. t. Toks platus įvairių katalizatorių naudojimas, siekiant sumažinti NO , yra siejamas su skirtingais reakcijų tipais. Todėl šie reakcijų tipai yra skirstomi į keturias pagrindines kategorijas:

- selektyvi NO katalitinė redukcija su amoniaku, tipiška cheminės pramonės įrenginiuose ir stacionariose elektrinėse;
- katalitinė NO redukcija, esant CO ir/arba vandeniliui, naudojama reguliuojant automobilių taršą;
- selektyvi NO katalitinė redukcija, naudojant angliavandenilius arba dažniau metaną. Tai metodas, kuris dar nenaudojamas pramonėje, bet gali būti taikomas automobilių teršalų kontrolėje ir įvairiuose pramonės objektuose;
- tiesioginis NO mažinimas, kuris nereikalauja papildomų reduktantų ir galų gale eliminuoja papildomą taršą, kuri sukelia naudojant ankstesnius tris metodus (Parvulescu *et al.* 1998).

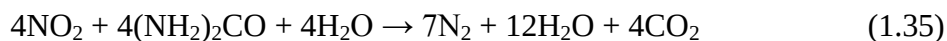
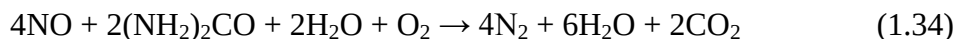
Selektyvus katalitinis valymas (SKV). Selektvus katalitinis valymas (SKV) (selektyvi katalitinė redukcija) yra plačiausiai pasaulyje naudojamas metodas mažinant NO_x kiekius, panaudojant tam tikras medžiagas ir įvairias katalizatorių kombinacijas su pastoviais reduktantais, NO_x emisijų mažinimo procesuose (Dhanushkodi *et al.* 2008; Liu and Woo 2006). Pagrindinis SKV bruožas yra

emisijas mažinančių medžiagų, kurios reaguoja su azoto oksidais, naudojimas, išskyrus tuos atvejus, kai yra deguonies perteklius liesose išmetamosiose dujose (Branderberg *et. al.* 2008). Dažniausiai naudojami SKV reduktantai yra amoniakas, karbamidas, H_2 , CO ir angliavandeniliai, tokie kaip metanas, etanas ir propilenas (Wan *et al.* 2010).

Pagrindinis SKV principas yra NO_x redukcija iki N_2 ir H_2O vykstant reakcijai tarp NO_x ir NH_3 katalizatoriuje (Yeh *et al.* 2005). Pagrindinės SKV vykstančios reakcijos yra:

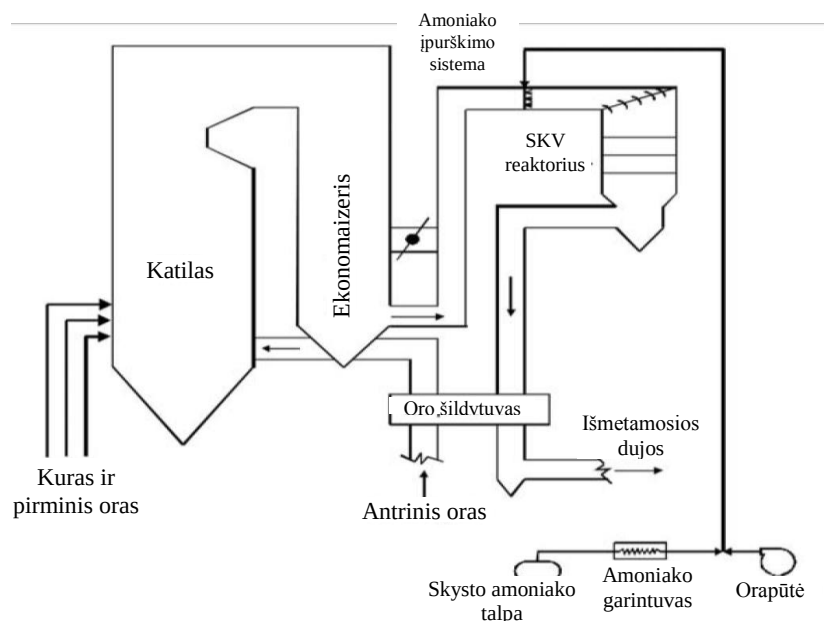


arba su karbamidais:



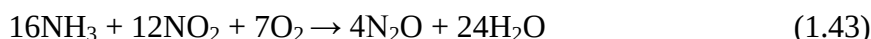
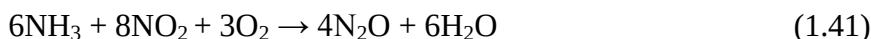
Ragentas NH_3 yra įpurškiamas į dujų srautą, išeinantį po katilo. Norint pasiekti aukštą (80–90 %) NO_x sumažėjimą, svarbu, kad katalizatorius veiktų esant aukštoms temperatūroms. Dėl šios priežasties dažniausiai SKV sistema yra sumontuota šalia katilo išmetamųjų dujų išmetimo angos ir šilumokačio. NH_3 kiekio perteklius dūmuose yra antrinė aplinkosauginė problema, susijusi su SKV sistemos konstrukcija (Yeh *et al.* 2005).

SKV veikimo principas ir technologija yra gana paprasta (1.14 pav.). Ji susideda iš reaktoriaus kameros su katalizatoriumi ir NH_3 laikymo bei įpurškimo sistemos (Yeh *et al.* 2005). Skystas amoniakas yra įpurškiamas į išmetamųjų dujų srautą prieš katalitinės reakcijos pradžią (Parvulescu 1998).



1.14 pav. Selektivaus katalitinio valymo (SKV) principinė schema (Srivastava *et. al.* 2005)

Pašalinės antrinės reakcijos gali vykti priklausomai nuo katalizatoriaus prigimties, deguonies kiekio, temperatūros ar esant rūgščių dujų (Parvulescu 1998):



Esant dideliame dulkiškumui, viena iš problemų yra amonio bisulfato susidarymas (NH_4HSO_4) už katalizatoriaus, kuris užteršia šilumokaitį. Šilumokaičio užteršimas NH_4HSO_4 atsiranda tuomet, kai dujų sraute yra pakankamai SO_3 ir tinkamos sąlygos (pvz.: temperatūra) susidaryti NH_4HSO_4 bei esant palankioms sąlygoms nusėsti NH_4HSO_4 dėl šilumokaičio darbo režimo ir konstrukcijos ypatumų. Katalizatorius skatina SO_3 susidarymą oksiduojant SO_2 . Dėl šios priežasties SO_3 reaguoja su NH_3 pertekliumi reaktoriuje suformuodamas amonio sulfatą $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir/arba bisulfatą (Srivastava *et al.* 2005):



Paprastai sausas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nesukelia užsiteršimo problemos. Tačiau NH_4HSO_4 su išmetamose dujose esančiais pelenais sukelia drėgmę ir suformuoja lipnią medžiagą, kuri nusėda ant šilumokaičio, kai jų temperatūra žemesnė nei 450 °F (232 °C) (Srivastava *et al.* 2005).

Daugelis cheminių procesų, kuriuose naudojamas amoniakas kaip reduktantas ar jam susidarant kaip šalutiniam produktui, yra NH_3 nuotėkio šaltiniai. Žinant, kad amoniako emisijos prisideda prie aplinkos rūgštėjimo ir jų šaltiniai lemia šiltnamio efektą bei miestų smogą, išmetalų kontrolė tapo griežtesnė (Brüggemann and Keil 2009).

Yra naudojama keletas katalizatorių rūšių, galinčių veikti skirtingose temperatūrose. Ilgaamžiškiausi ir dažniausiai praktikoje aptinkami pagrindinių metalų pagrindu pagaminti katalizatoriai, kurie dažniausiai savyje turi titano ir vanadžio oksidų, molibdeno, volframo ir kitų elementų (Yeh *et al.* 2005).

Selektyvi amoniako katalitinė oksidacija (SKO) iki azoto ir vandens yra ideali technologija, padedanti mažinti jo koncentracijas išmetamosiose dujose ir leidžianti pasiekti reglamentuojamas taršos normas. Amoniakas yra efektyviai naudojamas selektyviame NO_x ($x = 1, 2$) katalitiniame valyme (SKV). Vengiant amoniako patekimo į aplinką, dauguma procesų yra vykdomi esant

neoptimalioms stecheometrinėms sąlygoms ($\text{NH}_3/\text{NO} < 1$), sukeliant NO redukcijos efektyvumo sumažėjimą (Brüggemann and Keil 2009).

1.4 lentelėje pateiktos selektyvaus katalitino ir selektyvaus nekatalitinio valymo metodų charakteristikos.

1.4 lentelė. SKV ir SNKV metodų charakteristikos (Buinevičius ir kt. 2007)

Metodas	NO _x šalinimo efektas	Kiti eksploataciniai parametrai		Pastabos
		Parametrai	Reikšmė	
SKV	80–95 %	Darbinė temperatūra	350 – 450 °C	1. Amoniako kiekiui ir tuo pačiu NH ₃ /NO _x santykiui didėjant, gali iškilti problemų, t.y. per didelis amoniako kiekis degimo produktuose ar pelenuose. Problema gali būti išsprendžiama, naudojant didelio tūrio katalizatorius ar pagerinant NH ₃ ir NO _x susimaišymą išmetamosiose dujose. 2. Esant degimo produktuose SO ₂ , pradeda formuotis amonio sulfatas, kuris nusėda ant įrengimo dalių (katalizatoriaus, oro pašildytuvų, t.t.). 3. Katalizatoriaus tarnavimo laikas 4–5 metai deginant anglį, 7–10 metų deginant mazutą ir daugiau kaip 10 metų deginant dujas.
		Reagentas	Amoniakas, karbamidai	
		NH ₃ /NO _x santykis	0,8 – 1,0	
		SO ₂ /SO ₃ transformacijos santykis prie katalizatoriaus	1,0 – 1,5 %	
		Slėgio kritimas katalizatoriuje	4 – 10 (102 Pa)	
Trūkumai				NH ₃ lakiuosiuose suodžiuose; amonio druskų formavimasis vėlesniais technologinio proceso etapais; katalizatoriaus deaktivavimas; padidėjęs, SO ₃ iš SO ₂ susidarymas.
SNKV	30–50 %	Darbinė temperatūra	850– 1050 °C	1. Kai kurie gamintojai pateikia NO _x sumažinimo laipsnį net iki 80 %.
Trūkumai				NH ₃ lakiuosiuose suodžiuose; amonio druskų formavimasis vėlesniais technologinio proceso etapais;galimas N ₂ O susidarymas.

Iš 1.4 lentelės matyti, kad didesnę išvalymo laipsnį turintis ir mažesnių temperatūrų reikalaujantis metodas yra selektyvus katalitinis valymas. Nepaisant trūkumų, selektyvus katalitinis valymas yra vienas geriausių ir populiariausių būdų, naudojamų efektyviam NO_x emisijų mažinimui.

Fotokatalitinis metodas naudojant titano dioksidą. Fotokatalitiniai procesai, kurie sukelia organinių junginių irimą ir žalingų dujų pašalinimą, yra tarp labiausiai išstudijuotų metodų, sprendžiant pagrindines oro ir vandens taršos problemas. Titano dioksidas yra vienas iš pagrindinių fotokatalizatorių, naudojamų šiems tikslams. Fotokatalitinis TiO_2 efektyvumas priklauso nuo skirtingų parametrų tokių kaip kristalinė fazė, paviršiaus morfologija, specifinis paviršius ir šiluminis režimas (Toma et. al. 2004).

TiO_2 yra puiki medžiaga daugeliui technologinių procesų. Jis naudojamas heterogeninėje katalizėje, vandenilio ir elektros energijos gavyboje naudojant saulės elementus, kaip dujų daviklis,

pigmentas maisto produktuose, dažuose, kosmetikoje, farmakologijoje, antikorozinė danga elektros preitaisuose (varistoriuose) ir t.t. (Toma *et al.* 2006). TiO_2 , kaip katalizatorius gali būti naudojamas oro ir vandens valyme nuo teršalų. Nepaisant fizikinių ir cheminių titano charakteristikų, kurios veikia jo fotokatalitinį veikimą, jo kristalitinė struktūra yra svarbiausias aspektas.

Fotokatalitiniuose vyksmuose TiO_2 gali būti naudojamas pudros pavidalo arba padengtas ant paviršių naudojant įvairias technologijas. Padengto ant paviršiaus titano reaktyvumas yra mažesnis nei pudros. Tyrimais įrodyta, kad terminiu purškimu suformuota titano danga gali būti naudojama fotokatalitiniuose procesuose mažinant lakiuosius organinius junginius ar azoto oksidus (Toma *et al.* 2006). TiO_2 turi privalumų dėl savo aukšto cheminio stabilumo, nenuodingumo ir palyginti žema kaina, bet jo trūkumas yra tai, kad tik ultravioletinė šviesa gali būti panaudota fotokatalizinėms reakcijoms. Todėl yra domimasi, ieškant būdų išplėsti TiO_2 absorbcijos bangos ilgio diapazoną į matomą sritį nemažinant fotokatalinio aktyvumo (Nosaka *et al.* 2005).

Nors mažų NO_x degikliai ir selektyvus katalitinis/nekatalitinis NO_x mažinimo būdai yra populiariausi, fotokatalitiniai metodai įgyja daugiau dėmesio oksidacijos reakcijose ir atmosferoje esančių azoto oksidų mažinime. Fotokatalitinio metodo veikimo principas yra toks: azoto oksidai įpurškiami į kamerą, kol jų koncentracija pasiekia tam tikrą ribą. Naudojant ventiliatorių teršalai yra maišomi. Fotokatalitinis reaktorius yra dėžės pavidalo, kurioje sumontuotas organinio stiklo langas. Pro jį sklinda dienos šviesos lempos spinduliai su ultravioletine frakcija, kurią kerta NO_x srautas. Naudojant tik TiO_2 pudrą nesant ultravioletiniam apšvietimui, fotoreakcijos nevyksta. Įjungus UV spindulių šaltinį, NO_x koncentracijos mažėja, vadinasi vyksta fotokatalitinės reakcijos (Toma *et al.* 2004).

Šis metodas nėra labai ištirtas, todėl jo pritaikymas praktikoje nėra plačiai naudojamas.

Katalitinis NO_x mažinimas įpurškiant ozono. Norint pagerinti NO_x šalinimo iš degimo produktų dūmų efektyvumą, galima naudoti kombinuotą neterminės plazmos metodą jungiant su SKV (Bröer and Hammer 2000; Miessner *et al.* 2002; Mok *et al.* 2004). Ligi šiol joks pramoninis tokio jungtinio proceso panaudojimas nebuvo žinomas. Šioje jungtinio proceso rūšyje svarbiausias neterminės plazmos vaidmuo yra oksiduoti NO į NO_2 . Kaip rašoma daugelyje literatūros šaltinių (Koebel *et al.* 2001; Bröer and Hammer 2000; Tonkyn *et al.* 2003) NO ir NO_2 mišinys yra lengviau suskaidomas iki molekulinio azoto katalitiniame reaktoriuje negu daug NO turinčios dujos, kai reakcijos temperatūra yra palyginti žema.

Kitas įmanomas metodas, kuriuo galima oksiduoti NO į NO_2 , yra ozono panaudojimas. Ozonas yra gaminamas nešiluminio plazminio proceso, tokio kaip dielektrinė barjerinė iškrova ir pulsuojanči vainikinė iškrova, metu (Kogelschatz 2003; Ma and Qiu 2003). Šiuo atveju, ozono įpurškimas į išmetamąsias dujas, užuot tiesiogiai taikant neterminį plazminį procesą išmetamosioms dujoms, yra naudojamas kaip NO oksidacijos priemonė gerinant SKV (Mok and Yoon 2006; Mok 2004).

Ozono įpurškimo metodas yra techniškai paprastas ir turi kelis privalumus lyginant su neterminės plazmos procesu. Mok (2004) ištyrė, kad ozono injekcijos metodas yra labiau energiją taupantis oksidacijos NO į NO₂ metu negu neterminės plazmos procesas, gaunamas dielektrinės barjerinės iškrovos metu. Be to, ozono įpurškimo metodui nereikia jokių angliavandenilių priedų, kurie yra dažnai naudojami nešiluminiame plazminiame procese. Be to, orą valant ozono injekcijomis galima išvengti šalutinių produktų, tokių kaip formaldehidai ir anglies monoksidas, susidarymo iš angliavandenilių priedų. Ozono generatorius gali būti cilindrinis dielektrinis barjerinės iškrovos reaktorius.

Išmetamosios dujos, kurios sąveikauja su ozonu maišymo kameroje, nukreipiamos į katalitinį reaktorių, kuriame įmontuotas katalizatorius (pvz.: pagamintas iš V₂O₅-WO₃/TiO₂ medžiagų). Kai ozonas įpurškiamas į teršalų srautą, NO oksiduojamas į NO₂, vykstant tokioms reakcijoms:



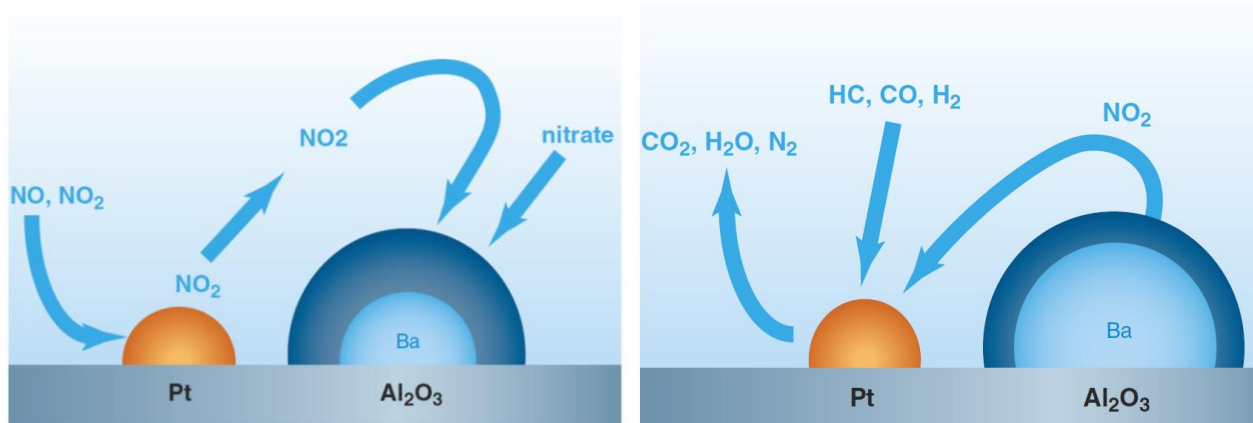
Kaip matoma iš 1.47 formulės, NO oksidacijos laipsnis priklauso nuo ozono kiekio. Todėl NO koncentracija mažėja priklausomai nuo ozono koncentracijos padidėjimo. NO virsmas į NO₂ dėl ozono įtakos vyksta nepaprastai greitai ir trunka kelias dešimtis milisekundžių (Mok and Yoon 2006).

Susidarę azoto oksidai (N₂O₅ ir/arba N₂O₃) gerai tirpūs vandenyje, todėl sumaišyti su vandeniu ištirpsta ir virsta nitritine bei azoto rūgštimi arba kaustiniais tirpalais tokiais kaip nitratai arba nitritų druskos. Apjungiant šią technologiją su šlapiosiomis, galima sumažinti ir kietąsias daleles, SO_x ir NO_x viename įrenginyje (Dora *et al.* 2009). Mok ir Yoon (2006) atliktais tyrimais nustatyta, kad ozonavimo metodu galima pasiekti 98 % NO_x redukcijos laipsnį.

Nagrinėjant mokslinę literatūrą galima daryti išvadą, kad ozono įpurškimo į išmetamąsias dujas būdas yra perspektyvus, tobulinant katalitinį NO_x mažinimo metodą. Ozonavimo metodas yra laikomas labai efektyviu NO oksidacijos į NO₂ procese plačiame temperatūrų intervale, o NO₂ kiekio padidėjimas ženkliai pagerina katalitinio reaktoriaus darbą redukcijos iki azoto procese (Roy *et al.* 2009).

NO_x sulaikymas ir redukcija (NSR). Šis būdas yra pagrįstas NO_x destrukcija dviejų pakopų procese (Gomez – Garcia *et al.* 2005). Metodas pirmiausiai pasiūlytas 1990 m. įmonės „Toyota“ ir yra daug žadantis dyzeliniams varikliams (Fanson *et al.* 2003; Muncrief *et al.* 2004). Technologija susideda iš dviejų pakopų: oksidacinės adsorbcijos ir redukcijos (Takashi *et al.* 2007; Muncrief *et al.* 2004). Pirmojoje stadijoje, esant oksiduojančiai arba neriebaus degimo atmosferai, NO yra oksiduojamas tauriųjų metalų iki NO₂, kuris sudaro nitratus su NO_x sulaikymo produktais. Šioje stadijoje angliavandeniliai, azotas ir anglies monoksidas oksiduojami iki vandens ir anglies dioksido (Roy *et al.* 2009). Vėlesnėje stadijoje esant stecheometrinėms arba redukuojančioms sąlygoms

sulaikyti nitratų jonai yra atlaisvinami ir suskaidomi iki azoto vykstant reakcijoms tarp angliavandenilių, vandenilio ir anglies monoksido (1.15 pav.) (Roy *et al.* 2009; Takashi *et al.* 2007).



Esant „liesam“ oro/kuro santykiui (sulaikymas nitratų pavidalu)

Esant stecheometriniam oro/kuro santykiui (redukuota iki azoto)

1.15 pav. Galimi NO_x sulaikymo ir redukcijos mechanizmai ant NSR katalizatoriaus (Matsumo 2000)

Taigi šie reduktantai reaguoja su NO₃ katalizatoriuje ir sudaro azotą, vandenį ir anglies monoksidą (Roy *et al.* 2009). Tai pagrindinė katalizės koncepcija, vadinama NO_x sulaikymas ir redukcija (NSR) (Matsumo 2000).

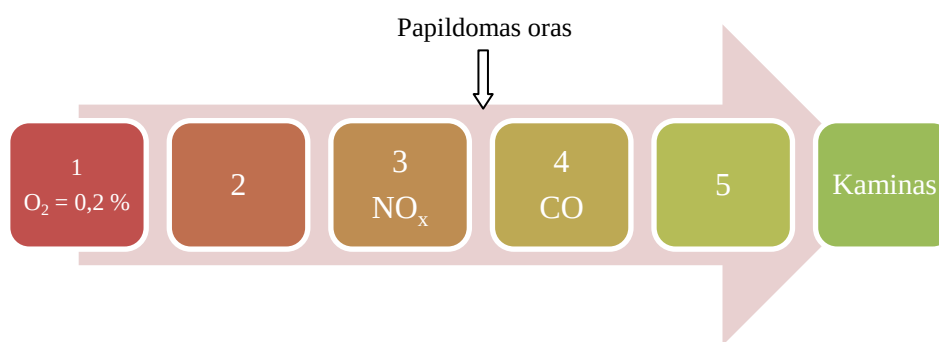
NO_x redukcija su CO. Mobilių taršos šaltinių srityje Europos Sąjunga įvedė emisijų reguliavimą, taip vadinamą Euro standartus. Šiuo metu NO_x emisijos yra apribotos iki 150 ir 80 mg/km atitinkamai benzininiams keleiviniams automobilių varikliams Euro – 3 ir Euro – 4 (Heeb *et al.* 2008). Dyzelinių automobilių atveju šie apribojimai yra tris kartus didesni, 500 ir 250 mg/km Euro – 3 ir Euro – 4 dyzeliniams keleiviniams automobiliams. Todėl įvairių rūšių teršalams, išmestiems iš benzininių ir dyzelinių variklių yra naudojamas įvairios NO_x kontrolės technologijos.

Taigi benzininiams automobiliams trijų pakopų katalizatorius (TPK) yra geriausia technologija (Bröer and Hammer 2000), nes jis gali šalinti tuo pačiu metu NO_x, CO ir C_xH_y. TPK vystymas prasidėjo 1980 m. Jis atsirado kaip dvipakopės katalizės tobulinimo produktas, galintis pašalinti nepilno degimo produktus, CO ir angliavandenilius (HC) bei NO_x tuo pačiu metu (Roy *et al.* 2009). TPK efektyvumas gali siekti daugiau nei 95 % (Heeb *et al.* 2008). Pirminė reakcija, vykstanti TPK yra NO redukcija su CO (Roy *et al.* 2009):



Tačiau toks valymas nevyksta dyzeliniuose ir neriebaus degimo benzininiuose varikliuose dėl didelių O₂ kiekių išmetamosiose dujose (Branderberg *et al.* 2008; Bröer and Hammer 2000; Liu and Woo 2006; Nakatsuji *et al.* 1999; Takashi *et al.* 2007).

Norint pasiekti gerą NO_x kiekio sumažėjimą katiluose naudojant metalų oksidų katalizatorius, tačiau nenaudojant papildomų reduktantų, būtina, kad katilas veiktų esant tam tikroms CO koncentracijoms (pavyzdžiui 3000–4000 ppm). Tokios sąlygos gali būti pasiektos deginant kurą esant mažoms O_2 koncentracijoms, neviršijant 0,1–0,2 %. Moksliniai tyrimai parodė, kad katalizatorių naudojimas katiluose gali taip pat duoti ekonominę naudą. Šildymo katiluose, veikiančiuose esant dideliame oro pertekliui, atsiranda šiluminės galios nuostoliai. Tyrimai rodo, kad katilas gali veikti esant labai mažam oro pertekliui (α siekia 1,01–1,02), jei jame įmontuoti katalizatoriai. Oro trūkumas ir dideli CO kiekiai, kurie atsiranda esant tokiam degimui, sukuria palankias sąlygas NO_x mažinimui. Po NO_x redukcijos pakopos įpurškiant papildomo oro, anglies monoksidas gali būti galutinai sudegintas ant antros pakopos katalizatoriaus (1.16 pav.). Šiluma atiduodama šildomiesiems paviršiams, o išmetamųjų dujų temperatūra jų galutinio išmetimo į aplinką taške pakyla nežymiai. Toks darbo režimas padidina katilo efektyvumo koeficientą vidutiniškai iki 2 %, o NO koncentracija sumažėja dešimtis kartų (Buinevicius and Melkunus 2008).



1.16 pav. Principinė dviejų katalitinių NO_x ir CO šalinimo pakopų įgyvendinimo katilinėje schema
1 – katilas, 2 – kovekcinė dalis, 3 – pirmos pakopos katalizatorius NO_x redukcijai esant oro trūkumui,
4 – antros pakopos katalizatorius CO redukcijai esant oro pertekliui, 5 – ekonomiaizeris
(Buinevicius and Melkunus 2008)

NO reakcija su CO yra ištirta su pereinamųjų ir tauriųjų metalų katalizatoriais dėl svarbaus jų vaidmens trijų pakopų katalizatoriuose (Fujitani *et al.* 2008). Taurieji metalai tradiciniuose trijų pakopų katalizatoriuose yra padengti kaip atskiri atomai arba mažos atomų kekės ant oksidinio pagrindo (Roy *et al.* 2009). Taigi šis NO_x mažinimo metodas yra vienas geriausių efektyvumo ir teršalų tipo atžvilgiu.

Pasaulyje yra plačiai tiriami ir tobulinami jau egzistuojantys metodai arba kuriami nauji, siekiant kovoti su NO_x emisijų mažinimu. Siūlomų NO_x mažinimo būdų įvairovė yra plati, pradedant cheminiais procesais skirtais NO_x redukcijai, oksidacijai, fotocheminiams procesams iki biologinių. Atskiro metodo panaudojimas priklauso nuo daugybės faktorių, tokių kaip teršalų šaltinio tipo, jam keliamų apribojimų, NO_x kiekio išmetamųjų dujų sraute, NO_x reakcijų su kitais teršalais, temperatūros ir pan. (Skalska *et al.* 2010).

1.4. PAGRINDINIAI KATALITINĖS AZOTO OKSIDŲ REDUKCIJOS SU ANGLIES MONOKSIDU PRINCIPAI

Mokslinėje literatūroje, trūkstant duomenų apie ceolitų katalizatorius bei ant jų paviršių vykstančius procesus, šiame poskyryje aptariami pagrindiniai cheminės kinetikos mechanizmai ant plačiai ištirtų vario oksidų turinčių katalizatorių, kurių eiga panaši naudojant ir kitų tipų katalizatorius.

Atsiranda būtinybė tirti katalizatorius, pagamintus iš pigių medžiagų, naudojamus vandens šildymo ir garo katiluose, nes automobilinių katalizatorių naudojimas gali būti neperspektyvus dėl aukštų katalizatorių, pagamintų iš tauriųjų metalų, kainos. Katalizatoriai, naudojami katilų ir kitų pramoninių įrenginių degimo įrenginiuose turi atitikti šias savybes: atitinkamas mechaninis atsparumas, minimalus terminis inertiškumas, žema kaina, pritaikymas technologiniuose procesuose, platus temperatūros ir deguonies koncentracijų intervalas, kuris yra įprastas katilams ir pan.

Katalizatorių, pagamintų iš vario ir chromo oksidų, naudojimas gali patenkinti reikiamas savybes. Toks rezultatas gali būti pasiektas po daugelio tyrimų ir analizių. Galima rasti katalizatorių, suformuotų CuO pagrindu, ar aktyvuotos anglies tyrimo rezultatus mažinant NO_x, tačiau tik kartu naudojant įvairius reagentus, tokius kaip amoniakas ar karbamidai, kaip redukantai (Buinevičius ir Melkūnas 2008). Tačiau vis dažniau tiriami katalitiniai monolitiniai reaktoriai (KMR), oro valymui nuo atmosferos teršalų, nenaudojant papildomų redukantų. Su KMR, kurių sudėtyje yra tauriųjų metalų, atlikta daug eksperimentinių darbų ir pasaulinėje mokslinėje techninėje literatūroje paskelbta tų tyrimų rezultatų, tačiau literatūroje trūksta duomenų apie KMR, kurių sudėtyje nėra tauriųjų metalų, savybes ir juose vykstančius procesus bei šiuos procesus lemiančius veiksnius (Snapkauskienė ir kt. 2005). Tokio tipo katalitiniame oro valymo nuo dujų teršalų metode galima naudoti katalizatorius, pagamintus terminės plazmos purškimu.

Heterogeninės katalitinės reakcijos eiga ant katalizatoriaus. Heterogeninė katalizė, kurioje katalizatorius būna kietas kūnas, o reagentai – skysčiai arba dujos, vyksta tarp skirtingų fazių jų sąlyčio vietoje. Kataliziniuose procesuose, kuriuos sudaro keletas stadijų, pasireiškia fizikiniai ir cheminiai reiškiniai (difuzija, adsorbcija / chemisorbcija, cheminė reakcija, desorbcija), kurių spartą lemia temperatūra. KMR naudojant žemoje temperatūroje ir kataliziniame paviršiuje esant reikalingam teršalui sudegti oksidatoriaus kiekiui, katalizinės reakcijos nevyksta arba vyksta lėtai, nes reagavimo greitį riboja cheminė kinetika. Cheminę reakciją gali riboti lėti reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų difuziniai masės mainai. Pakilus sistemos temperatūrai, prasideda cheminė reakcija, kurios spartų vyksmą gali pradėti riboti masės pernašos procesai.

Tekant dujų mišiniui per KMR, jame gali vykti šimtai sudėtingų cheminių reakcijų, priklausančių nuo katalizinės dangos ir dujų fazės sudėties bei temperatūros.

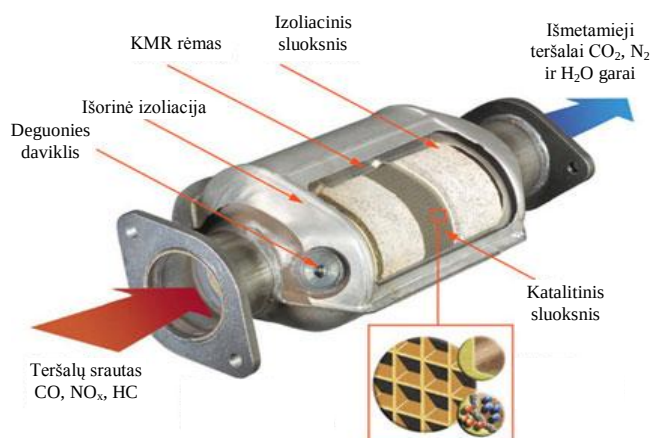
Cheminės reakcijos greitis pagal veikiančiųjų masių dėsnį yra tiesiog proporcingas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų sandaugai. Reakcijai vykstant KMR, tarpusavyje susiliečia tik paviršiuje esančios medžiagos, todėl komponento reagavimo greitį lemia reaguojančiųjų ar reakcijos metu susidarančių medžiagų koncentracijų pokytis per laiko vienetą paviršiaus ploto vienetui. Heterogeninė katalizinė reakcija prasideda ir vyksta fazių kontakto paviršiuje, kurį teršalas ir oksidatorius turi pasiekti, o susidarę produktai, kad galėtų sąveikauti nauji reagentų kiekiai, – iš jo pašalinti (Snapkauskienė ir kt. 2005).

NO redukcijos su CO mechanizmas ant vario oksidų katalizatorių. Nuolat yra stengiamasi dėti pastangas siekiant išaiškinti aktyvumo mechanizmą trijų pakopų katalitinės konversijos procese (1.17 pav.) ir taip tobulinti katalizatorius. Trijų pakopų reakcija apima CO oksidaciją ir NO redukciją taip pat ir nesudegusių angliavandenilių oksidaciją automobilių išmetamose dujose (Vesecky *et al.* 1996). Bendra azoto oksido ir anglies monoksido reakcija yra susijusi su trimis vienu metu vykstančiomis reakcijomis (Cho *et al.* 1989; Holles *et al.* 2000). Reakcijos yra negrįžtamosios (Park *et al.* 2010):



Anglies monoksidas, kaip reduktantas, turi individualių savybių, kadangi jis susidaro anglies ar gamtinių dujų deginimo metu (stacionariuose taršos šaltiniuose) arba jis yra nevisiško skysto kuro degimo (mobiliuose taršos šaltiniuose) dalis dujų sraute.

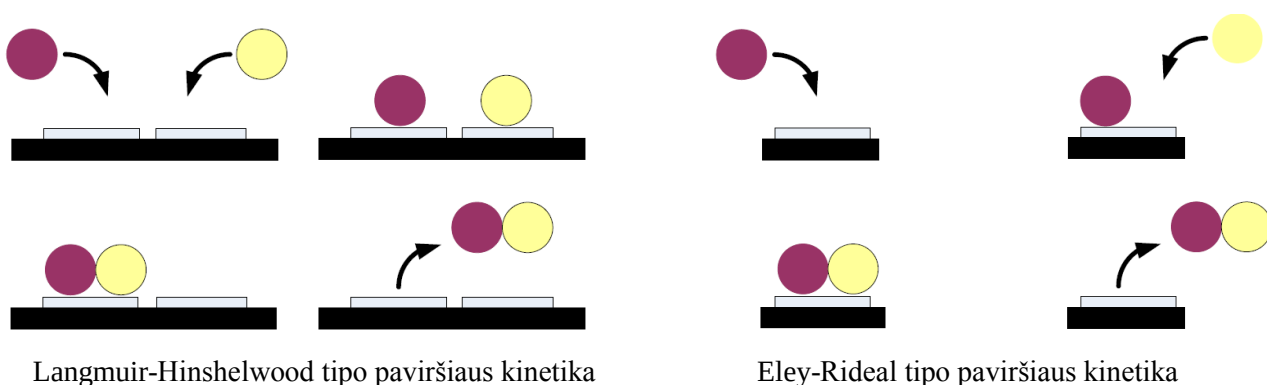
Katalitinė NO redukcija su CO yra plačiai išnagrinėta, o tauriųjų metalų pagrindu pagaminti katalizatoriai (Pt, Pd, Rh, Ir ar Au) pasižymi aukštu katalitiniu aktyvumu (Novaka 2001; Consul *et al.* 2008; Inomata *et al.* 2007; Cant *et al.* 2005; Nakamura *et al.* 2006; Ilieva *et al.* 2007), tačiau tauriųjų metalų kainos yra gana aukštos. Todėl pereinamųjų metalų oksidų katalizatoriai yra alternatyva, mažinant NO su CO, o tarp jų mangano ir vario pagrindu pagaminti katalizatoriai sulaukė daug dėmesio (Kummer 1980; Kijlstra *et al.* 1997; Stankova *et al.* 2001; Spassova *et al.* 2008).



1.17 pav. Trijų pakopų katalizatorius (Trijų pakopų...2012)

Vario oksido pagrindu pagaminti katalizatoriai yra laikomi labai aktyviais NO redukcijoje su CO. Vario oksidas yra padengiamas ant skirtingų pasluoksnių, tokių kaip CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, ir ceolito arba paruošto iš įvairių elementų oksidų, pvz.: CuCoO_x ir CuMnO_x . Tarp šių katalizatorių, $\text{CuO}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ pasižymi geru veikimu praktinėse jų taikymo srityse vykstant NO konversijos reakcijoms. CuO katalitiniai procesai labai priklauso nuo pasluoksnio savybių (Wan *et al.* 2010).

Dviejų elementarių žingsnių, kurie abu sudaro heterogeninę katalitinę reakciją tarp dviejų dujinės fazės elementų su masės pernašos kinetika seka yra žinomi kaip Langmuir – Hinshelwood ir Eley – Rideal tipo kinetikos (1.18 pav.).

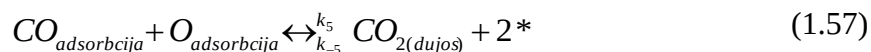


1.18 pav. Langmuir – Hinshelwood ir Eley – Rideal tipo kinetikos (Nauta 2008)

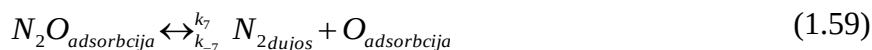
Langmuir – Hinshelwood kinetikoje abu reaguojantys elementai adsorbuojami ant skirtingų paviršiaus vietų ir reakcija vyksta tarp adsorbuotų elementų. Vėliau susidaręs junginys desorbuojasi nuo paviršiaus. Priešingas procesas yra Eley – Rideal aprašytame kinetiniame mechanizme, kuriam vykstant tik vienas elementas adsorbuojasi ant paviršiaus. Kitas tiesiogiai reaguoja iš dujinės fazės su adsorbuotu elementu. Susidaręs produktas desorbuojasi nuo paviršiaus. Šis procesas reikalauja tik vienos vietos ant paviršiaus, kad vyktų reakcija. Abiems reakcijų mechanizms būdinga tai, kad reakcijos greitis yra apribotas vietų skaičiumi ant paviršiaus esant didelėms A ir B reaktantų koncentracijoms (pvz.: NO ir CO) (Nauta 2008).

Žinant, kad NO redukcija su CO vyksta veikiant Langmuir – Hinshelwood (LH) kinetikai, tai galima aprašyti šiomis reakcijų lygtimis (Parvulescu 1998; Nieuwenhuys 1999; Harmsen *et al.* 2001; Masel 1986; Meng *et al.* 1994; Eichler and Hafner 2001; Herbschleb *et al.* 2010):





Yra žinomas ir kitas N₂ susidarymo būdas:



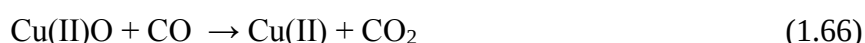
Reakcijose i, k_i ir k_{-i} yra reakcijų konstantos atitinkamai pirminėse ir atgalinėse jų vyksmo etapuose; * žymi laisvą cheminį elementą ant paviršiaus. Rašant (1.53–1.60) reakcijas yra daroma keleta prielaidų: reakcijų produktai staigiai palieka paviršių, vadinasi k₋₄ = k₋₅ = k₋₇ = k₋₈ = 0, N ir O kiekiai yra nežymūs, NO ir CO adsorbicija bei desorbicija tiesiogiai pasiekia pusiausvyrą, likusios reakcijų konstantos nulemia bendrą reakcijų greitį (Herbschleb *et al.* 2010).

Eley–Rideal kinetinis mechanizmas gali būti shematiškai užrašytas taip:



Šie du mechanizmai yra laikomi pamatiniais, kuriais remiantis vyksta žymiai sudėtingesni mechanizmai ant katalitinių paviršių (Nauta 2008).

NO redukcija su CO gali vykti dviem etapais: pirmasis – dalinė NO redukcija į N₂O, antrasis – tolesnė N₂O redukcija iki N₂ (1.64–1.66 reakcijos). Kiekvienas iš šių žingsnių susijęs su redukuojamo elemento oksidacija ir todėl dauguma deguonies, esančio NO, yra atpalaiduojama kaip metalo oksidas. Jei antrasis reakcijos etapas bus lėtas, N₂O dalis bus atlaisvinama nuo katalizatoriaus paviršiaus prieš jam virstant į N₂.

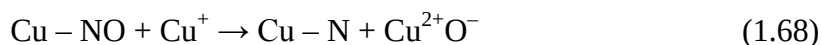


Taigi NO disociacija įvyksta tik srityse, kur yra prieinami laisvieji elementai. Šis reiškinys susijęs su atpalaiduoto deguonies chemisorbcija dėl katijonitinių junginių, o šių junginių redukcija

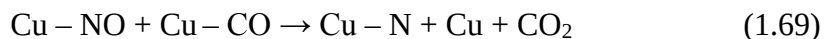
veikiant CO, nekeičia paviršiaus struktūros dėl NO molekulėje esančio deguonies atomo sąveikos su paviršiumi (Parvulescu 1998).

Įvairūs pasaulio mokslininkai (Ghandi, Otto, Shelef, Yao ir kt.) atliko chemisorbcijos gravimetrinius tyrimus su vario, chromo, geležies, nikelio, mangano oksidais ir iš jų pagamintais katalizatoriais. Buvo nustatyta, kad palyginus NO chemisorbciją su CO ant to paties adsorbento, NO buvo adsorbuotas stipriau nei CO. NO adsorbcija priklauso nuo katalizatoriaus oksidų redukcijos laipsnio. Naudojant chromo, geležies ar mangano oksidus adsorbcija yra daug greitesnė ant redukuoto paviršiaus, kai tuo vario oksidų atveju – ant oksiduoto paviršiaus.

London ir Bell pasiūlytas reakcijų mechanizmas apima šiuos elementarius žingsnius:



arba



Moksliniai tyrimai patvirtina, kad NO redukcijos aktyvumas sustiprinamas, kai katalizatoriaus paviršius yra dalinai redukuotas (Parvulescu 1998).

Nepaisant didžiulio darbo šioje srityje, geriausias sprendimas mažinant NO vis dar nėra rastas. NO redukcijai su CO geriausi katalizatoriai yra tie, kurių sudėtyje yra rodžio (Rh). Tačiau šie katalizatoriai taip pat jautrūs įvairiems teršalams. Kita vertus, Rh yra vienas brangiausių tauriųjų metalų, todėl pakaitinio elemento radimas turėtų didžiulės naudos gaminant ir tobulinant katalizatorius (Purvaescu 1998).

Katalizatorių veikimas labai priklauso nuo temperatūrų, vandens, sieros ar kitų teršalų įtakos. Nebrangių pakaitinių aktyvių medžiagų, kurios būtų stabilios, aktyvios ir atsparios kitų elementų

neigiamam poveikiui, radimas, kaip alternatyva platininiams katalizatoriams, būtų viena išiečių plečiant katalizatorių naudojimo praktiniams tikslams sritį.

1.5. MODELIAVIMO TAIKYMAS, ANALIZUOJANT KATALITINĮ AZOTO OKSIDŲ MAŽINIMĄ

Aktualiausi gamtos reiškinių tyrimo uždaviniai, formuluojami matematikos kalba, retai sprendžiami analiziniais metodais. Pagrindinis gamtosaugos, energetikos, ekonomikos ir kitų sričių uždavinių tyrimo ir sprendimo būdas yra skaitiniai metodai (Vaitiekūnas 2007). Matematinis modeliavimas – tiriamojo proceso ar reiškinio, aprašyto diferencialinėmis lygtimis ir apriboto vienareikšmiškumo sąlygomis, skaitinis ar analizinis sprendimas, t.y. matematinio modelio sudarymas ir jo realizavimas, uždavinio sprendinio radimas (Baltrėnas ir kt. 2008). Analizuojant tam tikrų cheminių ir fizikinių procesų eigą, svarbu pasirinkti tinkamą modelį ir skaičiavimo programą. Šiuo metu vienos populiariausių matematinio modeliavimo programos, kurias galima pritaikyti cheminiams procesams modeliuoti yra: „COMSOL Multiphysics“, „ANSYS FLUENT“, „PHOENICS“, „CHEMKIN“ ir kt.

„COMSOL Multiphysics“. „COMSOL Multiphysics“ – tai galinga, interaktyvi aplinka, skirta visų rūšių mokslinių bei inžinerinių uždavinių modeliavimui ir sprendimui. Šios programinės įrangos dėka tradicinius vieno fizikos tipo modelius galima paversti multifiziniais modeliais, kurie vienu metu nagrinėja kelis reiškinius.

Naudojantis šia programa nereikia jokių gilių matematikos ar skaičiavimo žinių. Naudojant integruotas fizikos sąsajas ir pažangią medžiagų savybių palaikymo funkciją, modelius galima kurti, apibrėžiant atitinkamas fizikines savybes, pvz., medžiagos ypatybes, apkrovas, apribojimus, šaltinius ir srautus, negu aprašant tai lygtimis. Šiuos kintamuosius, išraiškas bei skaičius bet kuriuo metu, nepriklausomai nuo skaičiavimo tinklėlio, galima pritaikyti tiesiogiai fluidų sritims, riboms, kraštams ir taškams. Tuomet „COMSOL Multiphysics“ programa suformuoja visą modelį simbolizuojantį lygčių rinkinį. Naudojant fizikines sąsajas, galima atlikti įvairių tipų skaičiavimus:

- Stacionarius ir priklausomus laike;
- Tiesinius ir netiesinius;
- Savųjų dažnių, modalinius ir dažnių atsako.

Modelių sprendimui „COMSOL Multiphysics“ programa naudoja įrodytą baigtinių elementų metodą (FEM). Naudodama įvairius skaičių sprendinius, programinė įranga atlieka baigtinių elementų analizę, paklaidų kontrolę ir aktyvuoja adaptyvų tinklėlį (jeigu pasirinktas). Tyrimuose galima

panaudoti multiprocesorines sistemas, skaičiavimo klasterius, paketines užduotis, parametrų skleistines.

Dalinės diferencialinės lygtys (PDE) sudaro mokslo dėsnių pagrindą ir tuo pačiu formuoja pamatus įvairių mokslo ir inžinerijos reiškinių modeliavimui. „COMSOL Multiphysics“ programinę įrangą galite naudoti daugybėje sričių, pavyzdžiui: akustikos, biomokslo, cheminių reakcijų, difuzijos, elektrochemijos, elektromagnetikos, fluidų dinamikos, kuro elementų, geofizikos, šilumos pernašos, mikroelektromechaninių sistemų, mikrofluidų, mikrobangų inžinerijos, optikos, fotonų, plazmafizikos, aktytų terpių, kvantinės mechanikos, radijo dažnių, puslaidininkių, struktūrinės mechanikos, pernašios reiškinių ir bangų sklidimo modeliavimo uždavinius.

Cheminės reakcijos inžinerijos modulis. Cheminės reakcijos inžinerijos modulyje yra kuriami reakcijų sistemų modeliai, naudojantys reakcijų formules. Šiuo atveju sąvoka „modelis“ reiškia medžiagos (masės), energijos (šilumos) ir momento sistemos balansą. Cheminės reakcijos inžinerijos modulis ne tik apibrėžia, bet ir nustato medžiagų bei energijos balansą nuo erdvės nepriklausomiems modeliams (t.y., modeliams, kuriuose sudėtis ir temperatūra reakcijos sistemoje kinta tik laike) ir nuo erdvės priklausomiems modeliams. Tokiu būdu galima kurti modelius, įtraukiant medžiagų, energijos ir momento balansą tiesiogiai iš reakcijos formulių rinkinio.

Į šiuos modelius taipogi įeina reakcijos sistemai skirtos kinetinės išraiškos, kurios yra automatiškai arba rankiniu būdu apibrėžiamos cheminės reakcijos inžinerijos modulyje. Be to, yra prieiga prie įvairių paruoštų reiškinių (pateikčių), skirtų sistemos termodinamikos ir pernašos savybių apskaičiavimui.

Cheminės reakcijos inžinerijos modulis pasižymi puikia cheminės inžinerijos modeliavimo įranga ir procesais. Jame yra individualiam vartotojui pritaikomos fizikos sąsajos ir formulės drauge su cheminėmis reakcijomis momentui, masei, šilumos pernašai. Jos skirtos tokioms sritims, kaip šios:

- Reakcijų inžinerija ir konstravimas;
- Heterogeninė katalizė;
- Atskyrimo procesai;
- Kuro elementai ir pramoninė elektrolizė;
- Proceso kontrolė;

„COMSOL Multiphysics“ programa puikiai tinka apjungtų netiesinių diferencialinių lygčių sistemų sprendimui, kurios apima šilumos pernašą, masių pernašą per difuziją, konvekciją ir migraciją, fluidų dinamiką, cheminių reakcijų kinetiką, kintančias medžiagų savybes.

„COMSOL Multiphysics“ programos multifizikinių funkcijų dėka galima susieti ir tuo pačiu modeliuoti fluidų srautą, masę ir šilumos pernašą bei chemines reakcijas. Modulio fizikos sąsajos apima šias sritis (Comsol Multiphysics...2011):

- cheminė elementų pernaša (reakcijų inžinerija, atskiestų cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų transportavimas per difuziją, konvekciją ir migraciją elektriniuose laukuose, koncentruotų cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų transportavimas naudojant vieną iš difuzijos modelių: mišinio vidurkis, Maksvelio-Stefano arba Fiko dėsnis - Nernsto Planko lygtys),
- šilumos pernaša fluiduose, kietuosiuose kūnuose ir akytoje terpėje;
- fluidų srautas (Vienos fazės srautas (nesuspaudžiamumo Navjė-Stokso lygtys), Darsi dėsnis, Brinkman lygtys, Laisvas srautas ir srautas per akytą terpę.

„**ANSYS FLUENT**“. „ANSYS FLUENT“ suteikia plačias įvairių nespūdžių ir spūdžių laminarinio ir turbulentinio skysčių srauto uždavinių modeliavimo galimybes. Šioje programoje galima rasti platų matematinių modelių, skirtų pernašos reiškiniams (pvz., šilumos pernaša ir cheminės reakcijos), asortimentą, suderintą su galimybe modeliuoti sudėtingas geometrijas. „ANSYS FLUENT“ panaudojimo pavyzdys apima konjuguotą šilumos pernašą turbo mechanizmuose ir automobilių variklių komponentuose; smulkintos anglies deginimą komunalinėse katilinėse; išorinę aerodinamiką; srautą per kompresorius, siurblius ir ventiliatorius ir kt. Kita labai svarbi ANSYS FLUENT modelių grupė yra laisvo paviršiaus ir daugiafazio srauto modeliai. Pastarieji gali būti naudojami dujų-skysčių, dujų-kietųjų medžiagų ir dujų-skysčių-kietųjų medžiagų analizei (ANSYS teorijos...2012).

„ANSYS FLUENT“ programinė įranga pasižymi plačiomis fizikinio modeliavimo galimybėmis, kurių reikia srauto, turbulencijos, šilumos pernašos ir reakcijų modeliavimui pramoniniam pritaikymui: nuo oro srauto per lėktuvo sparnus iki deginimo krosnyje, nuo įvairių reaktorių iki naftos platformos, nuo kraujo tekėjimo iki puslaidininkių gamybos, nuo švarios patalpos konstrukcijos iki nuotekų valymo įrenginių (ANSYS programos...2012).

„ANSYS FLUENT“ programinėje įrangoje yra puikių fizikos modeliavimo funkcijų, skirtų patikimam kiekvienam fluido funkcijos nustatymui.

„ANSYS FLUENT“ programinės įrangos *Reacting Flow* modulis yra gausus funkcijų, skirtų cheminių reakcijų ir su skysčių srautu susijusio degimo modeliavimui. Naudodami minėtą modulį tiksliai tokių parametrų kaip liepsnos greitis, liepsnos vieta ir podegiminės temperatūros nustatymui, galima pasitelkti iš anksto nesumaišyto, iš dalies iš anksto sumaišyto arba iš anksto sumaišyto degimo modelius. Tose situacijose, kur cheminės reakcijos yra palyginus greitos, tačiau vyksta ne pusiausvyroje, praktiškai ir efektyviai detalios cheminės reakcijose dalyvaujančių elementų chemijos nustatymui puikiai pasitarnauja laminarinis „Flamelet“ modelis su numanomos tikimybės tankio funkcija (PDF). Dėl šios priežasties nereikia spręsti begalės pernašos lygčių.

„ANSYS FLUENT“ programoje esančius reakcijos srauto modelius galima naudoti dujų, anglies ir skysto kuro degimo modeliavimui. Galimi specialūs SO_x formavimo ir NO_x formavimo bei suardymo modeliai. Be to, paviršiaus cheminių reakcijų funkcijos dėka galima modeliuoti reakcijas

tarp dujų ir paviršiaus elementų, tarp skirtingų elementų. Tokiu būdu tiksliai nustatomas nusėdimas ir destrukcija (Reacting flow...2012).

„CHEMKIN“. „CHEMKIN“ dujinės fazės įvertinimo programinis paketas, vienas iš trijų pagrindinių „CHEMKIN“ kolekcijos elementų, skirtas elementarių cheminių reakcijų srautų sistemose modeliavimo palengvinimui. Kiti pagrindiniai elementai yra „TRANSPORT“ paketas ir paviršinės chemijos paketas „SURFACE CHEMKIN“. Šios pagrindinės programos nėra laikomos įprastomis programinėmis įrangomis. Jos nėra skirtos informacijos įvedimui, tam tikro uždavinio sprendimui bei atsakymo pateikimui. Tai programinės įrangos įrankiai, kurių paskirtis – padėti vartotojui efektyviai dirbti su didelėmis cheminių reakcijų sistemomis ir kurti tam tikrą uždavinį apibūdinančių lygčių sistemų reprezentacijas. Į „CHEMKIN“ kolekciją taipogi įeina taikomosios programos, kurios remiasi minėtais pagrindiniais elementais konkrečių reakcijų – srautų uždavinių sprendimui. Be to, vartotojas gali naudoti „CHEMKIN“ funkcijas savo taikomųjų programų kūrimui (CHEMKIN programinės...2012).

Elementariausia „CHEMKIN“ programinės įrangos versija suteikia galimybę modeliuoti sudėtingas chemines reakcijas. Pasitelkus šiandien prieinamas pažangias funkcijas, galima sukurti modernią „Design-of-Experiments (DoE)“ programą, kurios dėka įmanomas potencialių konstravimo sprendinių nagrinėjimas parametrų atžvilgiu, atliekamas prieš konstruojant brangią techninę įrangą (CHEMKIN chemijos...2012).

„CHEMKIN-PRO™“ – tai programa, skirta konkrečiai didelėms modeliavimo taikomosioms programoms, reikalaujančioms sudėtingų mechanizmų. Pažangūs „CHEMKIN-PRO“ sprendiniai ir gausus pagalbinių funkcijų rinkinys padeda greitai ir tiksliai sukurti modelius specifinėms taikomosioms programoms.

„SURFACE CHEMKIN“ – tai programinės įrangos paketas, kuris drauge su „CHEMKIN“ palengvina uždavinių, susijusių su įvairiarūše ir dujų fazės chemijos kinetika, esant kietam paviršiui, formavimą, sprendimą ir aiškinimą. Paketą sudaro du pagrindiniai programinės įrangos komponentai: „Interpreter“ (aiškinimo komponentas) ir „Surface Subroutine Library“ (paviršiaus paprogramė – biblioteka). „Interpreter“ – tai programa, skaitanti simbolinę vartotojo nurodytos cheminės reakcijos mechanizmo apibūdinimą. Viena „Interpreter“ išvesčių yra duomenų byla, kuri formuoja sąsają su „Surface Subroutine Library“ (maždaug septyniasdešimties modulinė FORTRAN kolekcija).

„SURFACE CHEMKIN“ leidžia apdoroti įvairių fluidų plazmos sistemas, į kurias įeina, pavyzdžiui, itin didelė energija pasižyminčių jonų elementų reakcijos su paviršiumi modeliavimas. Ši programa suteikia galimybę naudoti realius (ne sveikųjų skaičių) stecheometrinius koeficientus; be to, galima nustatyti ir atsitiktinę reakcijos tvarką reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracijos atžvilgiu, nepriklausomai nuo reakcijos stecheometrinių koeficientų. „Interpreter“ įvesties byloje galima nurodyti kelis reakcijos mechanizmus (SURFACE CHEMKIN...2012).

„PHOENICS“.PHOENICS – tai bendrosios paskirties programinės įrangos paketas, kuris kiekybiniu būdu įvertina, kaip fluidai (oras, vanduo, garai, alyva (nafta), kraujas ir t.t.) teka įvairiose sistemose (varikliuose, pastatuose, žmonių organizmuose ir t.t.), susijusius cheminės ir fizikinės sudėties pokyčius, įtempimus kietosiose medžiagose. „PHOENICS“ programinė įranga naudojama ne tik mokslininkų (eksperimentinių stebėjimų aiškinimui), architektų (pastatų konstravimui), bet ir aplinkosaugos specialistų (poveikio ir pavojaus aplinkai nustatymui bei kontrolei).

Cheminių reakcijų procesai „PHOENICS“ programinėje įrangoje. „PHOENICS“ programinė įranga yra naudojama procesų, į kuriuos įeina cheminės reakcijos, ypač degimas, modeliavimui. „PHOENICS“ gali modeliuoti dujinio, skysto (purškiamo) ir kieto (pvz., smulkintos anglies) kuro degimą.

PHOENICS programinė įranga reakcijas modeliuoja keliais būdais, įskaitant:

- SCRS, „Paprasta cheminių reakcijų sistema“, sukonstruota pagal vartotojui prieinamą „Fortran“ kodą, kurį vartotojas gali modifikuoti;
- CREK, vartotojo išskviečiamų paprogramių rinkinys, kuriame modeliuojama sudėtingų cheminių reakcijų termodinamika ir baigtinio greičio ar pusiausvyros cheminė kinetika;
- CHEMKIN 2, viešojo domeno kodas, su kuriuo „PHOENICS“ turi sąsają;
- PLANT, suteikia vartotojams galimybę įvesti naujas reakcijos schemas ir medžiagų savybes; tai daroma, pasitelkiant formules, įvedamas į duomenų įvedimo komandos bylą Q1.

SCRS – tai paprastos cheminių reakcijų sistemos, kurioje dažniausiai naudojamas degimo modelis, santrumpa. CREK – tai pavadinimas, naudojamas paprogramių rinkiniui, kuris sudaro dalį „PHOENICS“ pažangių cheminių reakcijų sistemos. Minėtų paprogramių funkcija yra cheminėje reakcijoje dalyvaujančio dujų mišinio cheminės sudėties ir temperatūros apskaičiavimas, kai reakcija vyksta pusiausvyroje arba yra kontroliuojama kinetiniu būdu. „CHEMKIN“ – tai „Sandia National Laboratories“ sukurta viešojo domeno sąsaja. „CHEMKIN“ sąsają sudaro: termodinamikos duomenų bazė, „Fortran“ paprogramių biblioteka; „Savarankiška“ aiškinamoji programa, kuri skaito „paprastos kalbos“ bylą, specifikuojančią cheminius elementus, cheminėje reakcijoje dalyvaujančius elementus, reakcijas bei papildomus termodinamikos duomenis tiriamai termocheminei sistemai.

„PHOENICS“ CHEMKIN sąsaja pasižymi įvairiomis funkcijomis. Vartotojas gali pasirinkti būtent tas, kurių jam reikia: dujų mišinių termodinamikos ir pernašos savybių apskaičiavimą; pažangų pernašos lygčių formavimą, įskaitant terminę difuziją, laminarinio cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų srauto šaltinius, įeinančių savybių apskaičiavimą ir pan. (PHOENICS programos...2012).

Apžvelgus kai kurias skaitinio modeliavimo programas galima teigti, kad modeliavimas yra paremtas nagrinėjamo objekto charakteristikų aprašymu diferencialinėmis lygtimis, aprašančiomis fluidų judėjimą, pernašos procesus, tirpsmą, energijos pernašas ir pan. Cheminių procesų modeliavimo programų pasirinkimas yra platus. Kiekvienos iš jų panaudojimas labai priklauso nuo tiriamos

aplinkos, taršos šaltinių tipų, teršalų, vizualizavimo ir skaičiavimo tikslumo pateikimo. Svarbu tiksliai išnagrinėti tiriamus teršalus, jų judėjimą, energijos pernašas, oro srautus, siekiant objektyviai ir tiksliai sukurti teršalų sklaidos modelį, kuris realiai atspindėtų esamą situaciją ir leistų daryti išvadas.

1.6. AZOTO OKSIDŲ KONTROLĘ REGLAMENTUOJANTYS TEISĖS AKTAI

Aplinkos politika yra neatsiejama Lietuvos, kitų šalių bei Europos Sąjungos politikos dalis. Vystantis visuomenei, vis aktualesne problema tampa aplinka, jos apsauga ir valdymas. Todėl svarbu tinkamai reglamentuoti aplinkos apsaugą teisiniu aspektu. Teisės aktai, susiję su aplinkos politika, teise ir ekonomika, padeda visuomenei suvokti, kad aplinkos apsauga, kaip ir kitos mūsų socialinės sritys, yra „ribojama“ teisiškai ir gali būti valdoma tik pagal teisinės visuomenės principus.

Pagrindiniai Lietuvos Respublikos oro taršą reglamentuojantys teisės aktai.

LR Aplinkos apsaugos įstatymas (Žin., 1992, Nr. 5-75). Įstatymas reguliuoja visuomeninius santykius aplinkosaugos srityje, numato juridinių ir fizinių asmenų teises, pareigas, saugant LR kraštovaizdį, švarią aplinką, ekologines sistemas. Šis įstatymas yra vienas pagrindinių, kurių pagrindu priimami kiti gamtos išteklių naudojimą ir aplinkos apsaugą reglamentuojantys teisės aktai.

LR Aplinkos oro apsaugos įstatymas 1999 m. lapkričio 4 d. Nr. VIII-1392 (Žin., 1999-11-19, Nr. 98-2813). Šis įstatymas skirtas ginti asmenų teises į švarų orą, nustatyti pareigas saugant aplinkos orą nuo taršos, mažinti jos daromą neigiamą įtaką žmonėms, jų sveikatai ir aplinkai. Šis įstatymas taip pat numato priemones, ribojančias oro taršą, mažinančias jos neigiamą poveikį sveikatai, aplinkai (pvz.: geriausių prieinamų gamybos būdų naudojimas, naudoti oro taršos mažinimo programas, taikyti mažai taršias technologijas, kad būtų sumažintas teršalų išmetimas į aplinkos orą ir pan.). Be to, yra reglamentuojami aplinkos oro apsaugos ir kokybės valdymo visuomeniniai santykiai.

LR aplinkos ministro 2005 m. birželio 29 d. Nr. D1-330 įsakymas „Dėl Aplinkos ministro 2002 m. vasario 27 d. įsakymo Nr. Dėl taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimų išdavimo, atnaujinimo ir panaikinimo taisyklių patvirtinimo“ (Valstybės žinios, 2005-08-25, Nr. 103-3829). Šios taisyklės numato leidimo eksploatuoti ūkinės veiklos objektus ar vykdyti ūkinę veiklą išdavimo, atnaujinimo, koregavimo ir panaikinimo tvarką. Taisyklės nustato ne tik racionalius vandens naudojimo ir taršos mažinimo priemones, bet apima ir oro taršos mažinimą, atliekų prevenciją.

LR aplinkos ministro 2007 m. spalio 16 d. Nr. D1-526 įsakymas „Dėl geriausiai prieinamų gamybos būdų (GPGB) įgyvendinimo įvertinimo pramonės įmonėse tvarkos aprašo patvirtinimo“ (Žin., 2007-10-20, Nr. 108-4446). Teisės aktas numato tvarką, kuria vadovaujantis įvertinama, kaip ir kokia apimtimi veiklos vykdytojų vykdomos veiklos ar eksploatuojamų įrenginių, atitinkančių TIPK taisyklių 2 priede numatytus kriterijus ir turinčių TIPK taisyklių nustatyta tvarka išduotus ir galiojančius TIPK leidimus, atitiktis GPGB įvertinimą.

LR aplinkos ministro ir LR sveikatos apsaugos ministro 2001 m. gruodžio 11 d. Nr. 591/640 įsakymas „Dėl aplinkos oro užterštumo normų nustatymo“ (Žin., 2001-12-19, Nr. 106-3827). Šios normos nustato aplinkos oro užterštumo sieros dioksidu, azoto dioksidu, azoto oksidais, kietosiomis dalelėmis, švinu, benzeno ir anglies monoksidu ribines vertes ir atitinkamus pavojaus slenksčius. Aplinkos oro užterštumo azoto dioksidu ir azoto oksidais ribinės vertės ir pavojaus slenksčiai pateikiami 1.5 lentelėje.

1.5 lentelė. Aplinkos oro užterštumo azoto dioksidu ir azoto oksidais ribinės vertės ir pavojaus slenksčiai (Lietuvos Respublikos...2001)

	Vidurkis	Ribinė vertė
1. Valandos vidurkio ribinė vertė, nustatyta žmonių sveikatos apsaugai	1 valandos	200 µg/m ³ NO _x neturi būti viršyta daugiau kaip 18 kartų per kalendorinius metus.
2. Metinė ribinė vertė, nustatyta žmonių sveikatos apsaugai	Kalendorinių metų	40 µg/m ³ NO _x
3. Metinė ribinė vertė, nustatyta augmenijos apsaugai	Kalendorinių metų	30 µg/m ³ NO _x

Aplinkos oro užterštumo azoto dioksidu pavojaus slenkstis 400 µg/m³ matuojant pastoviai tris valandas oro kokybės matavimo vietoje, esančioje bent 100 km² plote, arba jei zonos ar aglomeracijos yra mažesnės – esančioje vienoje zonoje ar aglomeracijoje. Kai pavojaus slenkstis yra viršijamas, privaloma apie tai pranešti visuomenei.

Be to, šiame akte reglamentuojamas informacijos pateikimas apie aplinkos oro užterštumą minėtais teršalais prieinamumas visuomenei, nustatomi kokybės gerinimo reikalavimai.

LR aplinkos ministro 2003 m. gruodžio 24 d. Nr. 712 įsakymas „Dėl aplinkos ministro 2001 m. rugsėjo 28 d. įsakymo Nr. 486 „Dėl išmetamų teršalų iš didelių kurą deginančių įrenginių normų ir išmetamų teršalų iš kurą deginančių įrenginių normų LAND 43 – 2001 nustatymo“ pakeitimo“ (Žin., 2004-03-09, Nr. 37-1210). Šios normos taikomos įrenginiams, kuriuose deginama kieta, skysta ar dujinė degi medžiaga ir nustato SO₂, NO_x ir KD išmetimo į aplinkos orą iš įrenginių, kurių nominali šiluminė galia yra 50 MW arba didesnė, ribines vertes, taip pat monitoringo ir kontrolės reikalavimus.

Šios normos yra taikomos tik kurą deginantiesiems įrenginiams, kurie skirti energijai gaminti, išskyrus tuos įrenginius, kuriuose tiesiogiai sunaudojami gamybos metu gaunami degimo produktai.

Pagrindiniai Europos Sąjungos ir tarptautiniai oro taršą reglamentuojantys teisės aktai.

Tolimų oro teršalų pernašos konvencija. Ši konvencija įpareigoja pasirašiusias šalis bendradarbiauti aplinkosaugos srityje, saugoti žmogų ir jo aplinką nuo oro taršos, stengtis mažinti oro taršą, ir teršalų pernašas. Numatyta keisti informacija apie oro teršalus, technines taršos mažinimo priemones.

Europos Sąjungos Parlamento ir Tarybos direktyva 2001/80/EC dėl teršalų emisijos į orą iš didelių kurą deginančių įrenginių apribojimo taikoma kurą deginantiesiems įrenginiams, kurių nominali šiluminė galia lygi ar viršija 50 MW nepriklausomai nuo to, koks kuras yra naudojamas.

Europos parlamento ir tarybos direktyva 2001/81/EB dėl tam tikrų atmosferos teršalų išmetimo nacionalinių ribų. Šios direktyvos tikslas yra apriboti į atmosferą išmetamų rūgštėjimą ir eutrofikaciją sukeliančių teršalų, ozono pirmtakų medžiagų kiekius, kad būtų pagerinta Bendrijos aplinkos ir žmonių sveikatos apsauga nuo pavojų. Pagal šį aktą iki 2010 m. išmetimo NO_x nacionalinės ribos Lietuvoje turi būti 110 kilo tonų.

Tarybos direktyva 1999/30/EB dėl sieros dioksido, azoto dioksido, azoto oksidų, kietųjų dalelių ir švino ribinių verčių aplinkos ore. Tikslas – nustatyti SO₂, NO₂, NO, KD ir Pb koncentracijų aplinkos ore ribines vertes, vertinti šių teršalų aplinkos ore koncentracijas remiantis metodais ir kriterijais, gauti pakankamai informacijos apie teršalų koncentracijas, užtikrinti jų prieinamumą visuomenei, išlaikyti gera oro kokybę.

Tarybos direktyva 85/203/EEB dėl azoto dioksidui nustatytų oro kokybės normų. Šios direktyvos tikslas yra nustatyti azoto dioksido ribinę vertę ore, ypač siekiant apsaugoti žmones nuo azoto dioksido poveikio aplinkoje. Pagal šį teisės aktą, metinė NO₂ ribinė vertė turi būti 200 µg/m³.

Europos Parlamento ir Tarybos 2010 m. lapkričio 24 d. direktyva 2010/75/ES „Dėl pramoninių išmetamųjų teršalų (taršos integruotos prevencijos ir kontrolės)“ Ši direktyva sugriežtina šiuo metu galiojančius reikalavimus į aplinką išmetamų teršalų ribinėms vertėms, atsižvelgiant į geriausiai prieinamus gamybos būdus. 1.7 lentelėje pateikiami NO_x koncentracijų normų ir naujųjų TIPK normatyvinių reikalavimų palyginimas iki ir po 2016 m.

1.6 lentelė. NO_x koncentracijų normų dideliems kurą deginantiesiems įrenginiams degimo produktuose palyginimas (Fedaravičius ir Buinevičius 2009)

<i>Įrenginio galia, MW</i>	<i>Biomasė</i>	<i>Durpės</i>	<i>Skystas kuras</i>	<i>Gamtinės dujos</i>
Esami emisijų normatyvai (įsigaliojo nuo 2008 m. sausio 1 d.)				
50–100	600	600	450	300
100–300	600	600	450	300
>300	600	600	450	300
>500	500	500	400	200
Emisijų normatyvai nuo 2016 m. sausio 1 d.				
50–100	300	300	450	100
100–300	250	250	200	100
>300	200	200	150	100
>500	200	200	150	100

Iš 1.6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad naujosios TIPK direktyvos reikalavimai teršalų koncentracijoms degimo produktuose yra žymiai griežtesni už šiuo metu galiojančias normas. NO_x teršos apribojimai griežtėja 2–3 kartus didesniems kurą eginantiems įrenginiams. Toks teršalų normų sumažinimas reikalauja pasiruošimo ir išankstinio teršalų emisijų mažinimo priemonių įdiegimo (Fedasravičius ir Buinevičius 2009).

Galima teigti, kad visų oro taršos prevenciją reglamentuojančių teisės aktų tikslas užtikrinti švarų ir kokybišką orą. Tai gali būti pasiekama naudojant įvairias prevencines priemones, geriausius prieinamus gamybos būdus, diegiant oro valymo įrenginius ir pan. Gerinant oro kokybę, yra numatytos ribinės teršalų vertės, kurios neturi būti viršytos. Kai kurie teisės aktai skatina tolygų teršalų išmetimų ir teršalų koncentracijų mažinimą aplinkos ore. Vadovaujantis nacionaliniais ir tarptautiniais teisės aktais šalys stengiasi šiuos tikslus pasiekti.

1.7. PIRMOJO SKYRIAUS IŠVADOS

1. Egzistuoja trys pagrindiniai NO_x tipai pagal susidarymo būdą: terminiai (formuojasi dėl reakcijų tarp atmosferinio azoto ir deguonies), greitieji (formuojasi cheminių reakcijų tarp molekulinio azoto ir angliavandenilių radikalų metu), kuro (susiformuoja kaip oksidacijos produktai iš azoto, esančio kuro organinėje medžiagoje).

2. Azoto oksidai daro neigiamą įtaką visai aplinkai ir žmogaus sveikatai. Jie dalyvauja rūgščių lietu, fotocheminio smogo susidaryme, sukelia ekosistemų gyvybingumo sumažėjimą. Be to, jie daro įtaką methemoglobino kiekiui žmogaus organizme, sukelia kvėpavimo sistemos sutrikimus, periferinius uždegimus ir kitas neigiamas pasekmes.

3. Azoto oksidų kiekiai gali būti mažinami pirminėmis (oro laipsniavimas, mažų NO_x degikliai, dūmų recirkuliacija, kuro laipsniavimas ir kt.) ir antrinėmis (pakartotinis deginimas, selektyvus nekatalitinis ir katalitinis valymas, ozonavimas, NO_x redukcija su CO, NO_x sulaikymas ir redukcija ir kt.) kontrolės technologijomis.

4. Lyginant pirmines ir antrines NO_x mažinimo priemones galima teigti, kad efektyvesni yra antriniai šių teršalų mažinimo būdai. Jų valymo efektyvumas siekia iki 50–95 %, o tuo tarpu pirminių – 10–80 %.

5. Pasaulyje plačiai naudojami šie pagrindiniai katalitiniai NO_x mažinimo būdai: selektyvus katalinis valymas (SKV), fotokatalitinis metodas, ozonavimas, NO_x redukcija su CO, NO_x sulaikymas ir redukcija (NSR).

6. Katalitinis oro valymas yra perspektyvus ir tiriamas oro valymo metodas. Moksliniai tyrimais įrodyta, kad naudojant šį metodą gali būti pasiekiamas didesnis nei 90 % degimo produktais

užteršto oro išvalymo efektyvumas, tačiau reikia užtikrinti reikiamas reakcijoms vykti sąlygas. Mažiausiai tyrinėtas yra katalitinis oro valymas panaudojant plazminiu purškimu suformuotas katalitines dangas.

7. Katalitinė NO redukcija su CO yra plačiai išnagrinėta, o tauriųjų metalų pagrindu pagaminti katalizatoriai (Pt, Pd, Rh, Ir ar Au) pasižymi labai geru katalitiniu aktyvumu. Tačiau dėl aukštos tauriųjų metalų kainos, pereinamųjų metalų oksidų katalizatoriai yra tiriami siekiant rasti geriausią alternatyvą tauriesiems metalams NO_x mažinimo procese. Viena iš išeičių naudoti vario oksido turinčius katalizatorius, nes jie yra labai aktyvūs NO redukcijoje su CO.

8. Pagrindiniai cheminės kinetikos mechanizmai, pagal kuriuos vyksta NO redukcija su CO yra Langmuir – Hinshelwood ir Eley – Rideal.

9. Pagrindinės skaitinio modeliavimo programos, skirtos modeliuoti chemines reakcijas, o kartu ir NO_x koncentracijų mažinimo procesus yra: „COMSOL Multiphysics“, „PHOENICS“, „ANSYS Fluent“ ir „CHEMKIN“. Kiekvienos modeliavimo programos naudojimas priklauso nuo tiriamos aplinkos, teršalų tipų, cheminių reakcijų kinetikos, vizualizavimo ir skaičiavimo tikslumo pateikimo.

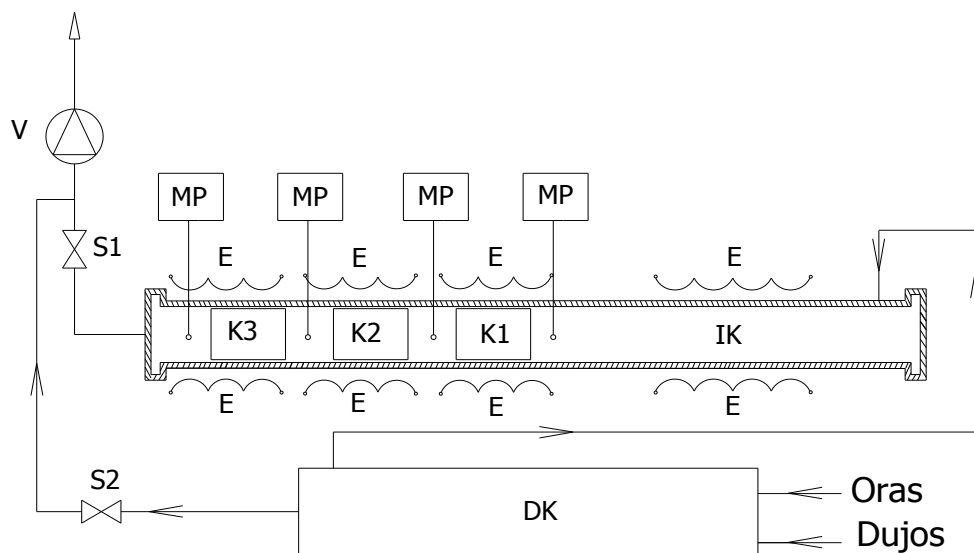
10. Oro taršos prevenciją reglamentuojančių teisės aktų tikslas užtikrinti švarų ir kokybišką orą. Siekiant šio tikslo, juose yra numatytos ribinės teršalų vertės bei teršalų išmetimų ir teršalų koncentracijų mažinimo priemonės aplinkos ore.

2. FIZINIŲ PARAMETRŲ EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

KATALITINIAME ORO VALYMO ĮRENGINYJE

2.1. KATALITINIS ORO VALYMO ĮRENGINYS

Visi eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos katedros aplinkos apsaugos technologijų laboratorijoje. Katalizatoriams tirti buvo sukonstruotas katalitinis oro valymo įrenginys. Jis skirtas katalizatorių valymo efektyvumo nustatymui naudojant realius degimo produktų dujinius teršalus. Principinė įrenginio schema pateikta 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Katalitinio oro valymo įrenginio principinė schema

DK – dujų degimo kamera, IK – degimo produktų srauto išlyginimo kamera, K1, K2, K3 – katalitiniai monolitiniai reaktoriai, S1, S2 – sklendės, V – oro traukimo ventiliatorius, MP – matavimo prietaisas, E – elektrinis kaitinimo elementas

Katalitinį oro valymo įrenginį (2.2 pav.) sudaro: degiklis, oro tiekimo reguliavimo mechanizmas, 104 mm skersmens dujų degimo kamera, 43,1 mm degimo produktų srauto išlyginimo kamera, 0,50 m ilgio 43,1 mm skersmens katalitinio oro valymo eksperimentinis kanalas, 43,1 mm skersmens degimo produktų išmetimo atvamzdis su ortakiu, oro srauto reguliavimo sklendės, keturi elektriniai degimo produktų kaitinimo elementai po 1 kW. Įrenginys šilumos nuostoliams į aplinką sumažinti apvyniotas 0,20 m storio stiklo audinio termoizoliacinės vatos sluoksniu.



2.2 pav. Bendras katalitinio oro valymo įrenginio vaizdas (Autoriaus nuotrauka)

Į degimo kamerą tiekiant 50 % propano – 50 % butano dujų mišinį ir oro tiekimo reguliavimo mechanizmu kontroliuojant oro patekimą į degimo fakelą, gaunamos norimos degimo produktų koncentracijos. Azoto oksidams ir kitiems degimo produktams generuoti naudojamas suskystintoms dujoms deginti skirtas degiklis. Naudojant šį degiklį galima pasiekti skirtingų degimo procesų režimų. Degimo kameros (DK) ir eksperimentinio kanalo galuose, reguliuojant sklendes (S1, S2), visi teršalai ar dalis jų yra nukreipiami į katalitinio oro valymo eksperimentinį kanalą. Šio kanalo pradžioje degimo produktai teka srauto išlyginimo kamera (IK), kurioje sumažėja teršalų turbulencija. Tuomet teršalų srautas teka daugiacylin drių katalizatorių kanalais ir oro traukimo ventiliatoriumi (V) yra pašalinami į atmosferą. Išilgai eksperimentinio kanalo teršalų temperatūra kontroliuojama keturiais 1 kW galios elektriniais kaitinimo elementais (E). Jų veikimas kontroliuojamas įjungiant ar juos išjungiant. Tokiu būdu gali būti palaikoma pastovi degimo produktų temperatūra.

Prieš ir po katalizatorių patalpinimo vietų, kurių ilgis yra 0,10 m, yra $5 \cdot 10^{-2}$ m ilgio ir $11 \cdot 10^{-3}$ m skersmens atvamzdžiai temperatūrai, greičiams, koncentracijoms, aerodinaminiam pasipriešinimui matuoti tam skirtais atitinkamų parametrų matavimo prietaisais (MP). Atstumai tarp atvamzdžių yra 0,15 m. Degimo kamera ir katalitinis kanalas sujungti 1,20 m ilgio 20 mm skersmens vamzdeliu, kuriuo teršalai tiekiami į eksperimentinį kanalą.

2.2. TYRIMUOSE NAUDOTŲ KATALITINIŲ DANGŲ IR DAUGIACILINDRINIŲ KATALIZATORIŲ FORMAVIMAS

Per pastaruosius dešimtmečius plazminių technologijų populiarumas ir naudojimas automobilių, metalurgijos, chemijos, aplinkosaugos ir kitose srityse auga. Plazma – tai ketvirtoji medžiagos būseną. Ji susideda iš elektronų, teigiamų ir neutralių jonų. Plazma (2.3 pav.) gaunama termiškai disocijuojant ir jonizuojant dujas elektros iškrovos metu plazmos gavimo įrenginiuose – plazmotronuose, plazmos generatoriuose, elektros lanko dujų kaitintuvuose. Plazminės technologijos taikomos:

- mechanikoje ir metalurgijoje medžiagų paviršinėms savybėms keisti ir modifikuoti;
- medicinoje ir maisto pramonėje formuojant apsaugines dangas ant detalių, kontaktuojančių su žmogaus organais ir maisto produktais;
- cheminėje pramonėje, formuojant antikoroazines ir barjerines dangas ant konstrukcinių medžiagų paviršių, kontaktuojančių su chemiškai agresyviomis dujomis ir skysčiais;
- pramonėje, paruošiant kontaktuojančius paviršius geram jų sukibimui gauti;
- plazminė miltelinė dangų formavimo technologija yra vienas iš būdų, formuojant katalitines dangas iš nebrangių medžiagų. Ši technologija leidžia metalų ir jų junginių dispersines daleles įpurkšti į atmosferinio slėgio plazmos fakelą.

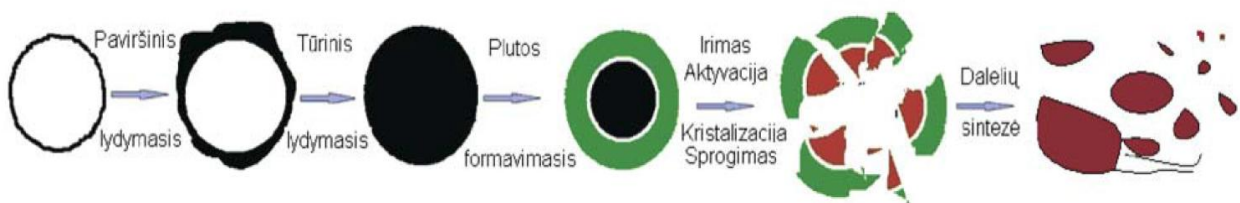


2.3 pav. Veikiantis pastovios srovės linijinis plazmos generatorius
(Lietuvos energetikos...2012)

Plazminis purškimas – tai termino purškimo būdas, kai į aukštatemperatūrinį srautą įvestos žaliavos apdorojamos įvairių dujų plazma. Purškimo metu vyksta eilė įvairių procesų., kurių metu apdorojamos medžiagos visiškai arba dalinai išlydomos ir nusodinamos ant paruošto substrato. Tai yra perspektyvi technologija mikro– ir nanostruktūrinių katalizatorių gamyboje. Dangų formavimas

aktyvioje aplinkoje, kai šilumnešis yra oras, vanduo, gamtinės dujos arba jų mišiniai, dėl jo pigumo, pramonėje plačiausiai naudojamas. Oru dirbančiais plazmotronais galima gauti aukštos kokybės metalų, keramikos, kompozicinių medžiagų dangas. Be to, proceso metu galima lengvai reguliuoti dangos storį, dangos ruošiamos mobiliu, daug vietos neužimančiu įrenginiu ir proceso metu į aplinką išsiskiria minimalūs kiekiai teršalų. Dėl aukštos proceso temperatūros, galima naudoti įvairias medžiagas – tiek žemos, tiek aukštos lydymosi temperatūros (Grigaitienė ir Zakarauskas 2010).

Naudojant šią technologiją, įpurškiant dispersines daleles į plazmos srautą, jame dalelės skystėja (2.4 pav.), yra suaktyvinamos, įgyja papildomą kinetinę, potencinę ir aktyvacijos energiją. Tokiu principu paviršiai padengiami 5–30 μm storio danga, kurios sudėtį įtakoja įpurškiamų miltelių ir darbinių dujų santykis bei sudėtis. Paveikti plazmos kietų kūnų paviršiai tampa chemiškai aktyvūs. Skystos bei dujinės fazės medžiagų atomai, kurie kontaktuoja su plazmos suaktyvintu paviršiumi, suformuoja su juo stiprius cheminius ryšius. Kieto kūno paviršiaus aktyvinimas plazmoje – tai laisvų cheminių ryšių sudarymas paviršiuje plazmos sąveikos su kietais kūnais metu (Plazminių technologijų... 2012).



2.4 pav. Mikro – ir nanondispersinių dalelių sudarymo mechanizmas plazminės purškimo pirolizės proceso metu (Lietuvos energetikos...2012)

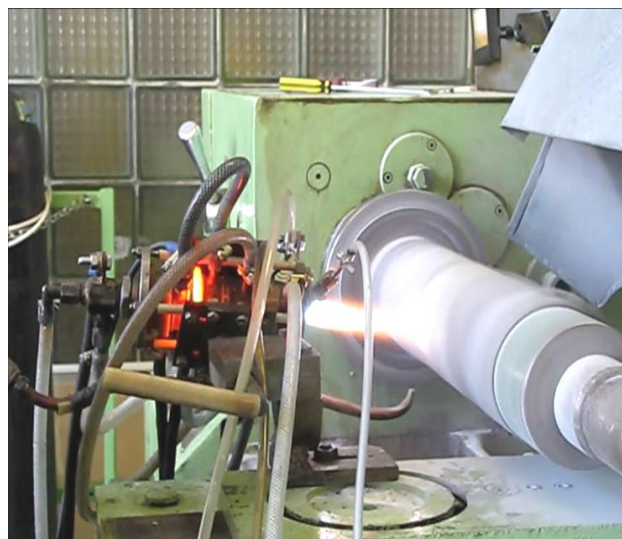
Tiriamosios katalitinės dangos ir jų formavimas. Magistriniame darbe tirtos katalizatorių dangos buvo suformuotos plazminiu purškimu Lietuvos energetikos instituto Plazminių technologijų laboratorijoje. Katalitinės dangos buvo pagamintos taikant plazmines miltelines technologijas ant nerūdijančio plieno juostų padengiant katalitiškai aktyvius sluoksnius. Plazminiu būdu sudarant dangas, aukštos temperatūros oro srautą sukuria specialus plazmotronas (2.5 pav.), kurio normaliam darbui reikia papildomų elektros, dujų, vandens tiekimo sistemų. Į plazmotrono srautą nepertraukiamai tiekiamos dispersinės dalelės, kurios įkaitinamos iki aukštos temperatūros (Krušinskaitė ir kt. 2004). Katalitinės dangos formavimo plazminiu purškimu procesas pavaizduotas 2.6 paveiksle.

Plazminiu purškimu buvo suformuotos dvi skirtingos katalitinės dangos:

- su vario (CuO) ir chromo oksidų (Cr_2O_3) mišiniu;
- ceolitu (klinoptilolitu) – Zeovit sorbentu.



2.5 pav. Lietuvos energetikos instituto plazmotronas
(Autoriaus nuotrauka)



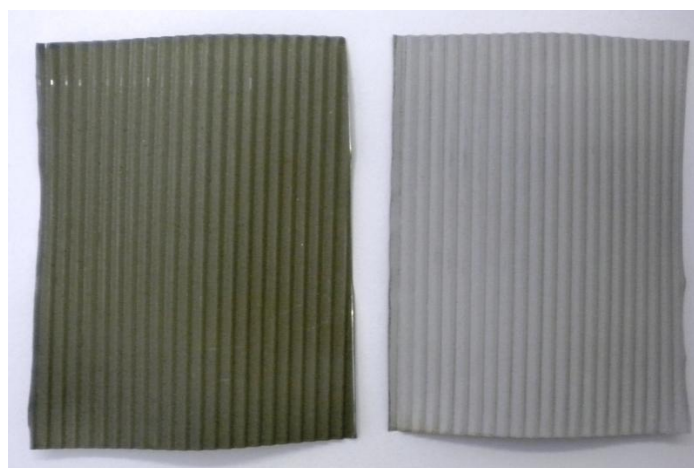
2.6 pav. Katalitinės dangos formavimas plazminių
purškimu (Marcinausko nuotrauka)

Katalitinės dangos pasluoksniui sudaryti buvo panaudotas $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir aliuminio pudros mišinys. 70 μm storio aktyvusis katalitinis sluoksnis sudarytas iš Al, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ arba ceolito miltelių mišinio, priklausomai nuo katalitinės dangos tipo. Procentinė tiriamųjų katalitinių dangų sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Tirtų katalitinių dangų pagrindiniai parametrai

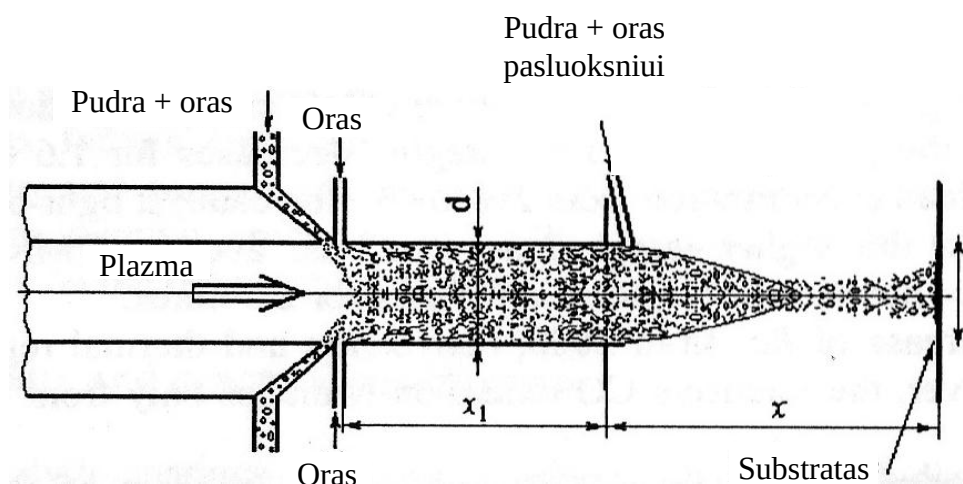
Katalitinių dangų parametrai								
Katalitinė danga	Storis, μm	Tankis, kg/m^3	Pasluoksnio sudėtis, %		Katalitinio paviršiaus sudėtis, %			
			$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al pudra	$\text{Al}(\text{OH})_3$	CuO	Cr_2O_3	Zeovit sorbentas
$\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$	70	1115 kg/m^3	50 %	50 %	75 %	15 %	10 %	–
Ceolitas (klinoptilolitas)	70	1115 kg/m^3	50 %	50 %	75 %	–	–	25 %
Vieno katalizatoriaus parametrai								
Katalitinės dangos paviršiaus plotas, m^2	Katalizatoriaus ilgis, m	Katalizatoriaus skersmuo, m	Skerspjūvio plotas, m^2	Aktyvus skerspjūvio plotas, m^2	Katalizatoriaus tūris, m^3	Aktyvus katalizatoriaus tūris, m^3		
0,56	0,10	$38,4 \cdot 10^{-3}$	$1,158 \cdot 10^{-3}$	$0,984 \cdot 10^{-3}$	$1,158 \cdot 10^{-4}$	$0,984 \cdot 10^{-4}$		

Ant plazmotrone esančio 0,10 m skersmens ir 0,50 m ilgio veleno, kurio paviršius buvo izoliuotas stiklo audinio sluoksniu, buvo užvyniojama 0,70 m ilgio ir 0,10 m pločio, 100 μm storio nerūdijančio plieno (substrato) juosta. Plazma purškiant pasluoksniu ir katalitinio paviršiaus miltelius buvo pagaminti dvidešimt keturi vienetai 0,70 m ilgio katalitinių juostų. Dvylika juostų su $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir dvylika su ceolitine katalitine danga (2.7 pav.). Šešios kiekvienos rūšies katalitinių dangų juostos buvo sugofruotos, padarant 1 mm aukštinės ilgio trikampėlius.



a) b)
2.7 pav. Tyrimuose naudojamos plazminiu purškimu suformuotos katalitinės dangos
 a) $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalitinė danga; b) Ceolito (klinoptilolito) katalitinė danga
 (Autoriaus nuotrauka)

Katalizatoriaus pasluoksniis buvo sudaromas ant nerūdijančio plieno substrato užpurškiant $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir aliuminio pudros (Al). Šių medžiagų kiekiai sudarė po 50 %. Katalitinio paviršiaus medžiagos ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ arba ceolitas) buvo sumaišomos už plazmotrono anodo, ties įėjimu į reaktorių (2.8 pav.).



2.8 pav. Katalitinių dangų formavimas plazminiu purškimu (Krušinskaitė ir kt. 2004)

Plazminiu purškimu suformuotų katalitinių dangų (iš abiejų juostos pusių) storis yra $\sim 70 \mu\text{m}$. Nerūdijančio plieno juostos tankis 7375 kg/m^3 , o dangų – 1115 kg/m^3 . Įtekančio į plazmotrono reaktorių srauto temperatūra katalitinių dangų formavimo metu buvo $T_f \approx 4035 \text{ K}$, o ištekančio iš reaktoriaus – $T_f \approx 3032 \text{ K}$.

Ekspetrimentiniams tyrimams buvo pagaminti šeši $38,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ skersmens ir $100 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ilgio daugiacylindriniai katalizatoriai (2.9 pav.), į kiekvieną iš jų įdedant vieną į kitą susuktas $0,70 \text{ m}$ ilgio dvi lygaus paviršiaus ir dvi gofruoto paviršiaus tos pačios rūšies katalitines dangas.



a)

b)

2.9 pav. Tyrimuose naudoti daugiacylindriniai katalizatoriai

a) su $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ danga b) su ceolito danga

(Autoriaus nuotrauka)

Gautas vieno katalizatoriaus aktyvaus paviršiaus plotas yra $0,56 \text{ m}^2$. Tokiu būdu buvo pagaminti trys katalizatoriai su vario–chromo katalitine danga ir trys katalizatoriai su ceolitine danga.

2.3. TYRIMAMS NAUDOTI PRIETAISAI

Tyrimų metu buvo naudojami šie pagrindiniai prietaisai:

- dujų analizatorius Testo 350 XL;
- dujinių teršalų ėmimo zondas;
- multifunkcinis fizinių parametrų analizatorius Testo 400;
- K tipo chromelio–aliumelio termoporos;
- kompiuteris su „Testo EasyEmission 2.5“ programine įranga;
- skaitmeninis termometras MASTECH MS6500.

Dujų analizatorius Testo 350 XL. Šiuolaikinis išmetamų dūmų į aplinką monitoringas yra susijęs su daugybe reikalavimų bei technologiniais sprendimais. Testo išmetamųjų dūmų analizatoriai vieni moderniausių savo srityje, kuriais lengvai, aiškiai bei efektyviai galima pamatuoti kenksmingų dujų koncentracijas, optimizuoti katilo degimo procesą. Šie dūmų analizatoriai pritaikyti ne tik labai tiksliai ir efektyviai matavimo procesui, bet turi patogų valdymą bei ergonomiką (AB „Axis...2012).

Testo 350 XL (2.10 pav.) tai lanksti, portatyvinė analizės sistema, kuri yra sudaryta iš valdymo įtaiso, išmetamųjų dujų analizatoriaus ir išmetamųjų dujų zondo. Nuimamas valdymo blokas gali kontroliuoti analizės sistemą ir skaityti duomenis.



2.10 pav. Dujų analizatorius Testo 350 XL (Autoriaus nuotrauka)

Šie išmetamųjų dūmų dujų analizatoriai yra specialiai pritaikyti įvairių pramonės šakų reikalavimams:

- aukštas tikslumas lyginant su infraraudonųjų spindulių ar chemiluminescencine technologija;
- ilgas nepertraukiamas matavimo laikas nuo kelių valandų iki keleto savaičių;
- universalūs dūmų siurbimo zondai, tinkantys matavimams iš įvairių taršos šaltinių;
- aukštos teršalų kiekio matavimo ribos.

Testo350 XL instrumentai tiekiami su jau gamykloje kalibruotomis dūmų matavimo celėmis, kurios pasižymi ilgaamžiškumu, yra lengvai keičiamos. Taip pat naudojama speciali Pielter dūmų filtravimo ir paruošimo technologija su kondensato iš dūmų atskyrimu (AB „Axis...2012).

Testo 350 XL valdymo įrenginys gali būti naudojamas kaip atskiras nešiojamasis analizatorius. Juo galima matuoti diferencialinį slėgį, taip pat temperatūrą, drėgmę, srautą ir t.t. priklausomai, koks

bus naudojamas papildomas zondas. Įrenginys taip pat turi įmontuotą spausdintuvą. Tai labai palengvina duomenų nuskaitymą bei analizę matavimo vietoje. Išmetamųjų dujų analizatoriaus „širdis“, tai teršalų matavimo moduliai. Testo 350 XL yra aprūpintas šiais matavimo moduliais: O₂, CO, NO ir NO₂standart.

Pagrindinės Testo 350 XL teršalų matavimo charakteristikos pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Testo 350 XL teršalų matavimo charakteristikos (Testo 350...2012)

Parametras	Matavimo ribos	Tikslumas	Rezoliucija, skyra
O ₂	0–25%	< 0,2 %	0,1 %
CO	0–10000 ppm	< 5 ppm (0 iki 99 ppm) < 5 % (100 iki 2000 ppm) < 10 % (2001 iki 10000 ppm)	1 ppm
NO	0–3000 ppm	< 5 ppm (0 iki 99 ppm) < 5 % (100 iki 2000 ppm) < 10 % (2001 iki 3000 ppm)	1 ppm
NO ₂	0–500 ppm	< 5 ppm (0 iki 99 ppm) < 5 % (500 ppm)	0,1 ppm
SO ₂	0–5000 ppm	< 5 ppm (0 iki 99 ppm) < 5 % (100 iki 2000 ppm) < 10 % (2001 iki 5000 ppm)	1 ppm
C _x H _y	0,01–4%	< 400 ppm (100 iki 4000 ppm) <10 % (>4000 ppm)	10 ppm
CO ₂	0–50 %	± 0,3 % tūrio + 1 % matuotos vertės (0 iki 25 %) ± 0.5 % + 1,5 % matuotos vertės (>25 iki 50 %)	0,01 % (0 iki 25 %) 0,01 % (> 25 %)

Kai kuriuose Testo 350 XL modeliuose yra CO skiedimo galimybė. Tai leidžia skiedžiant tyrimąsias dujas analizatoriaus pagrindiniame bloke matuoti didesnes nei 10000 ppm CO koncentracijas. Taip gali būti išplečiamas tiriamųjų dujų koncentracijų diapazonas ir mažinamas CO celės nusidėvėjimas.

Papildomi šio prietaiso matavimo moduliai gali būti: mažų koncentracijų NO, CO, SO₂ moduliai – celės, taip pat papildomai gali būti įmontuotos H₂S ir CO₂ celės bei infraraudonųjų spindulių matavimo modulis.

Analizatorius turi dujų daviklius, matuojamų dujų ir valdymo siurblius, Peltjė dujų preparatą, dujų takus, visus filtrus, elektrinį analizės ir duomenų išsaugojimo atmintyje bloką, maitinimo tinklo adapterį ir NiMH bateriją (tarnavimo laikas maždaug 2–3 valandos nenutrūkstanto veikimo).

Programinis Testo 350 XL paketas „Testo EasyEmission 2.5“. „Testo EasyEmission 2.5“ programinės įrangos paketas leidžia vartotojui kontroliuoti kiekvieną 350 XL funkciją. Programinė įranga turi nepaprastą duomenų valdymo sistemą. Ji geba importuoti/eksportuoti duomenis iš daug skirtingų formatų, efektyviai didindama įvairiapusiškumą ir Testo 350 XL naudojimo lankstumą. „Testo EasyEmission 2.5“ turi intuityvią vartotojo sąsają su „Windows“ programine įranga. Duomenų rodymas gali būti pritaikytas taip, kad atitiktų dažniausiai naudojamas funkcijas.

„Testo EasyEmission 2.5“ galimybės yra:

- realaus laiko matavimo galimybė, Testo 350 XL prijungus prie kompiuterio, ekrane atvaizduojant tyrimo rezultatus lentelių ir grafikų formomis.
- kompiuterio ekrane rodomi dujų matavimo rezultatai gali būti atvaizduoti nuo 1 s iki 1 valandos intervalu.
- gali būti pritaikytos individualios formulės konkreitiems skaičiavimams.
- individualių ataskaitų ruošimo, jų koregavimo šablonų pasirinkimas.
- greitas duomenų perkėlimas į Microsoft Excel duomenų formatą.
- vartotojas gali nustatyti deguonies O₂ atskaitos vertes.

Multifunkcinis fizinių parametrų analizatorius Testo 400. Testo 400 (2.11 pav.) yra dviejų kanalų matavimo įrenginys, skirtas daugelio parametrų – oro kokybės matavimams atlikti, įskaitant temperatūrą, drėgmę, oro greitį, slėgį, anglies dioksidą ir anglies monoksidą. Įrenginys gali būti naudojamas kaip nešiojama priemonė arba kaip stacionari registravimo – monitoringo sistema. Šis prietaisas gali saugoti duomenis atmintyje, kuriuos galima parsisiųsti tiesiai į kompiuterį arba panaudojant infraraudonaisiais spinduliais valdomą spausdintuvą, atspausdinti ant popieriaus.

Testo 400 daugelio parametrų matuoklis leidžia vartotojui atlikti visų tipų greičio matavimus naudojant papildomus zondus: termoporinį ar sparnelinį zondą, taip pat Pito vamzdelius (slėgio vamzdelius). Naudojant šį įrenginį įmanoma atlikti oro srauto matavimus kanaluose.



2.11 pav. Multifunkcinis fizinių parametų analizatorius Testo 400 (Autoriaus nuotrauka)

Testo 400 privalumai:

- prieinama daugiau kaip 200 įvairių zondu;
- 2 lengvai prieinami zondu lizdai prietaiso apačioje;
- didelis ekranas ir patogus valdymas;
- 3 vartotojui pritaikyti „greitieji“ mygtukai;
- maitinimas/greito įkrovimo baterijos;
- nereikia atskiro spausdintuvo, modulis turi vidinę atmintį.

Skaitmeninis termometras MASTECH MS6500. Termometrą (2.12 pav.) sudaro maitinimo lizdas, LCD ekranas, funkcinis mygtukas, HOLD mygtukas. Termometras fiksuoja temperatūros duomenis 2 kartus per sekundę dažniu. Šis prietaisas maitinamas 9V baterija.

Termometras gali matuoti $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \div 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ intervale. Prie MASTECH MS6500 yra jungiama K tipo chromelio–aliumelio termopora (zondas) (2.12 pav.). Termometre yra galimybė temperatūrą matuoti Celsijaus arba Farenheito temperatūrų skalėje.



2.12 pav. Skaitmeninis termometras MASTECH MS6500 su prijungta termopora (Autoriaus nuotrauka)

Matavimo tikslumas Celsijaus skalėje eksploatuojant termometrą nuo 18 °C iki 28 °C esant 80% santykiniai drėgmei pateiktas 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Termometro MASTECH MS6500 tikslumas

Skalė	Tikslumas
0 °C iki 500 °C	$\pm(0,75 \% + 2\text{ }^{\circ}\text{C})$
500 °C iki 750 °C	$\pm(1 \% + 3\text{ }^{\circ}\text{C})$
0 °C iki – 20 °C	$\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$
-20 °C iki -40 °C	$\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$
-40 °C iki -50 °C	$\pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$

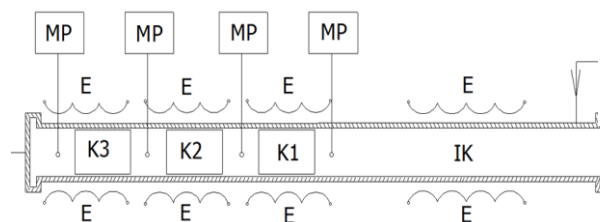
2.4. FIZINIŲ PARAMETRŲ EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ KATALITINIAME ORO VALYMO ĮRENGINYJE METODIKA

Eksperimento tikslas – nustatyti katalizatorių kiekio ir oro traukos intensyvumo įtaką teršalų srauto greičiui ir slėgio kitimui katalitiniame oro valymo įrenginyje.

Darbo priemonės: multifunkcinis fizinių parametrų analizatorius Testo 400, termoporinis zondas, dujų analizatorius Testo 350 XL, 0,70 m ilgio ir 8 mm skersmens dujų mėginių ėmimo zondas, kompiuteris su „Testo EasyEmission 2.5“ programine įranga, skaitmeninis termometras MASTECH MS6500, K tipo chromelio – aliumelio termoporos.

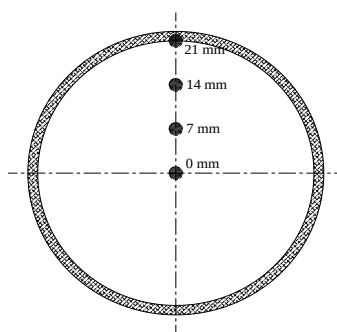
Darbo eiga:

1. Įjungus kompiuterį ir dujų analizatorių Testo 350 XL paleidžiama „Testo EasyEmission 2.5“ programa.
2. Į mėginių ėmimo atvamzdį, esantį srauto išlyginimo kameros priekinėje dalyje įkišamas dujų analizatoriaus TESTO 350 XL mėginių ėmimo zondas, prijungtas prie šio prietaiso.
3. Uždegamas dujinis degiklis ir įstatomas į degiklio laikiklį.
4. Reguluojant oro tiekimo į degimo kamerą reguliavimo mechanizmą ir dujinio degiklio dujų srauto tiekimo sklendę, pagal kompiuteryje rodomas O₂ koncentracijas ir srauto temperatūros reikšmes, tuščiame eksperimentiniame kanale nustatomas vidutinio intensyvumo dujų degimas, palaikant 3 % deguonies koncentraciją degimo produktais užterštame ore, 50–60 °C temperatūros intervale.
5. Nustačius reikiamas degimo produktų srauto reikšmes, įjungiamas multifunkcinis fizinių parametrų analizatorius Testo 400 su prijungtu termoporiniu zondų. Iš pradžių dujų srauto greitis ir slėgis matuojami prieš tuščią K1 katalizatoriui patalpinti skirtą vietą keturiuose eksperimentinio kanalo skerspjuvio taškuose (2.13 pav. ir 2.14 pav.), keičiant ventiliatoriaus traukos lygius nuo 1 iki 6.



2.13 pav. Principinė eksperimentinio kanalo schema

IK – degimo produktų srauto išlyginimo kamera; K1, K2, K3 – katalitiniai monolitiniai reaktoriai ir jų patalpavimo vietos; MP – matavimo prietaisai; E – elektrinis kaitinimo elementas



2.14 pav. Eksperimentinio kanalo skerspjūvis su matavimo taškais

6. Braižomi greičių ir slėgių pasiskirstymo grafikai tuščiame eksperimentinio kanalo skerspjūvyje.

7. Įdedamas vienas $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ arba ceolitinis daugiacylindris katalizatorius į K1 vietą (2.11 pav.).

8. Termoporiniu zondų prieš K1 vietą išmatuojamas greitis ir slėgis keturiuose eksperimentinio kanalo skerspjūvio taškuose keičiant traukos ventiliatoriaus lygius nuo 1 iki 6.

9. Braižomi greičių ir slėgių pasiskirstymo grafikai eksperimentinio kanalo skerspjūvyje esant vienam cilindriniam katalizatoriui.

10. Įdedami du $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ arba ceolitiniai daugiacylindriai katalizatoriai į K1 ir K2 vietas (2.11 pav.).

11. Termoporiniu zondų prieš K1 vietą išmatuojamas greitis ir slėgis keturiuose eksperimentinio kanalo skerspjūvio taškuose keičiant traukos ventiliatoriaus lygius nuo 1 iki 6.

12. Braižomi greičių ir slėgių pasiskirstymo grafikai eksperimentinio kanalo skerspjūvyje esant dviems cilindriniam katalizatoriams.

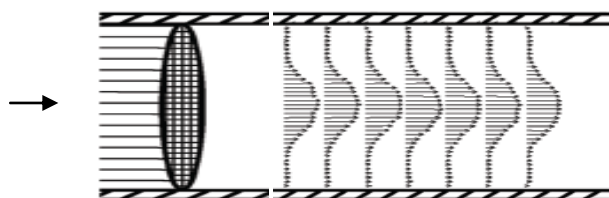
13. Įdedami trys $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ arba ceolitiniai daugiacylindriai katalizatoriai į K1, K2 ir K3 vietas (2.13 pav.).

14. Termoporiniu zondų prieš K1 vietą išmatuojamas greitis ir slėgis keturiuose eksperimentinio kanalo skerspjūvio taškuose keičiant traukos ventiliatoriaus lygius nuo 1 iki 6.

15. Braižomi greičių ir slėgių pasiskirstymo grafikai eksperimentinio kanalo skerspjūvyje esant trimis cilindriniam katalizatoriams.

2.5. FIZINIŲ PARAMETRŲ EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ KATALITINIAME ORO VALYMO ĮRENGINYJE REZULTATAI IR ANALIZĖ

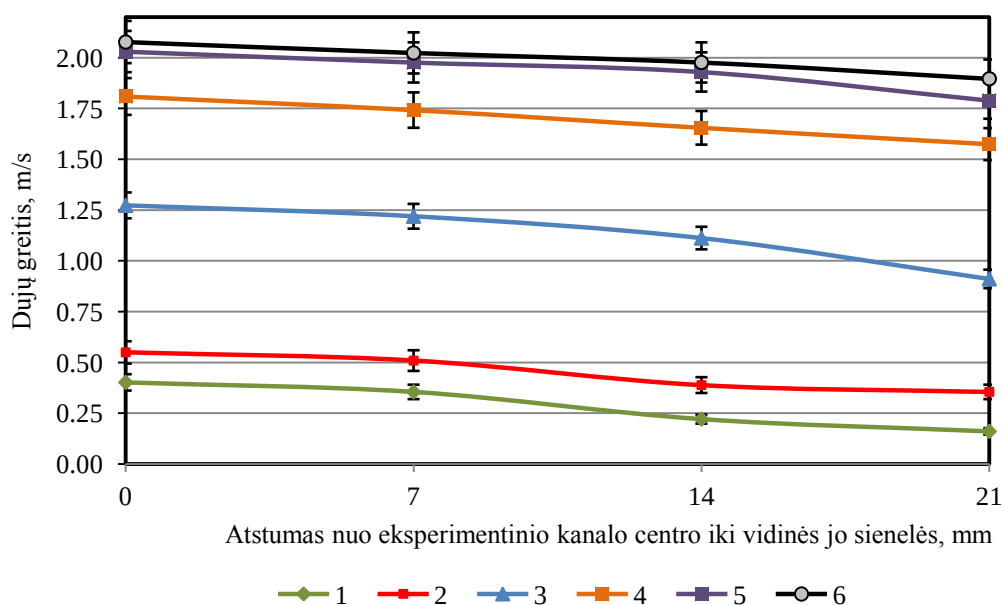
Atliekant tekančių dujų greičio tyrimus, nustatyta, kad dujų srautas eksperimentiniame kanale nėra tolygus. Išanalizavus mokslinėje literatūroje rastas žinias apie dujų srautų greičius ir atlikus tyrimus įsitikinta, kad eksperimentinio kanalo centre greitis yra didesnis nei pasienio sluoksnyje (2.15 pav.).



2.15 pav. Išmetamų dujų srauto greičių profiliai eksperimentinio kanalo skerspjūvyje

Atliekant greičių tyrimus tuščiame eksperimentiniame kanale įsitikinta, kad visose keturiose greičių matavimo vietose, išilgai eksperimentinio kanalo, jie yra maždaug vienodi – centrinėje kanalo dalyje kinta nuo 0,40 iki 2,10 m/s, o kanalo krašte – 0,16–1,90 m/s.

Vidutinės greičių reikšmės tuščiame kanale pateiktos 2.16 paveiksle.



2.16 pav. Vidutinis dujų srauto greitis tuščiame eksperimentiniame kanale ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

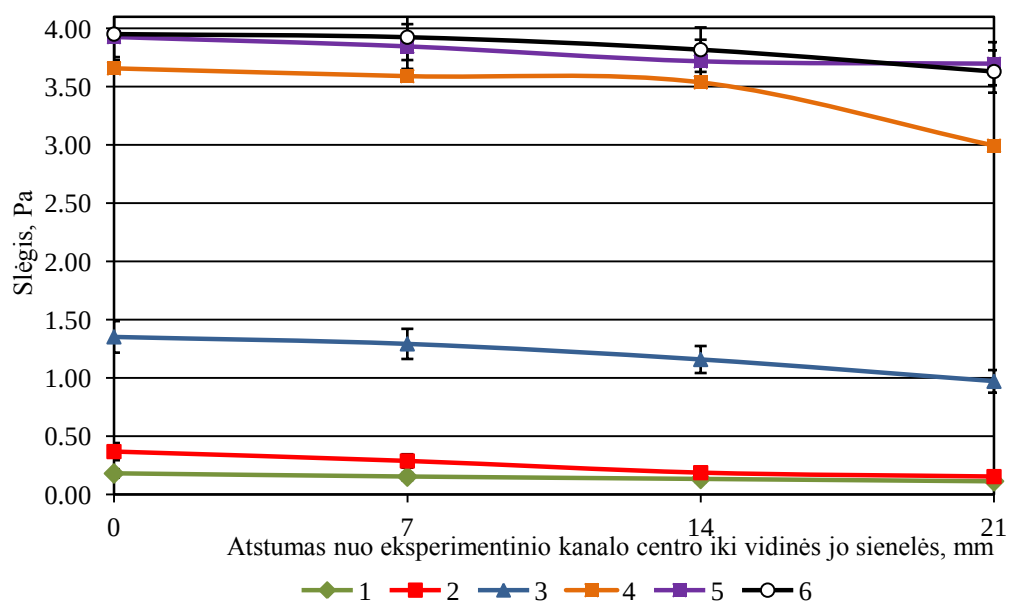
Keičiant traukimo ventiliatoriaus lygį nuo 1 iki 6, greičiai tuščiame eksperimentinio kanalo skerspjūvyje didėja. Esant 1 ir 2 ventiliatoriaus traukimo lygiams, greičiai skiriasi vidutiniškai 0,15–0,20 m/s. Jie kinta atitinkamai nuo 0,16; 0,36 m/s pasienio sluoksnyje iki 0,40; 0,55 m/s kanalo centre.

Žymus greičio padidėjimas atsiranda esant 3 traukos lygiui. Esant šiam traukimui greitis pasienio sluoksnyje padidėja nuo 0,36 m/s iki 0,90 m/s, o kanalo centre siekia 1,27 m/s. Greičių

pokyčiams kanale žymios įtakos turi 4 ir 5 traukos lygiai. Įjungus 4 traukos padėtį, greitis pasienyje pakyla 0,66 m/s (nuo 0,90 m/s iki 1,57 m/s), o centre kinta nuo 1,27 m/s iki 1,81 m/s. Esant 5 traukos lygiui, greitis pasienyje padidėja 0,22 m/s (nuo 1,57 iki 1,79 m/s), o centre siekia 2,03 m/s. Tarp 5 ir 6 ventiliatoriaus traukos lygių yra gana glaudus ryšys. 6 lygis greičius įtakoja 0,11 m/s daugiau pasienio sluoksnyje ir tik 0,05 m/s kanalo centre, lyginant su 5 oro traukimo lygiu.

Iš 2.16 paveikslo matyti, kad didėjant greičiams, jų profiliai tuščiame eksperimentinio kanalo skerspjūvyje pradeda vienodintis nuo 3 ventiliatoriaus traukos lygio. Tai gali įtakoti pastovesnis ventiliatorius sukimosi greitis įjungus trečią traukos lygį.

Priklausomai nuo greičių, kinta ir slėgis kanalo skerspjūvyje. Iš 2.17 paveikslo matyti, kad greičiui didėjant, proporcingai didėja ir slėgis neužpildytame katalizatoriais eksperimentiniame kanale. 1 ir 2 traukimo lygiai slėgį kanalo pasienio sluoksnyje įtakoja panašiai. Jis yra maždaug 0,13 Pa pasienio sluoksnyje, tačiau kanalo centre slėgiai skiriasi 0,19 Pa. Didelis slėgio skirtumas yra tarp 2–3 ir 3–4 traukos lygių.

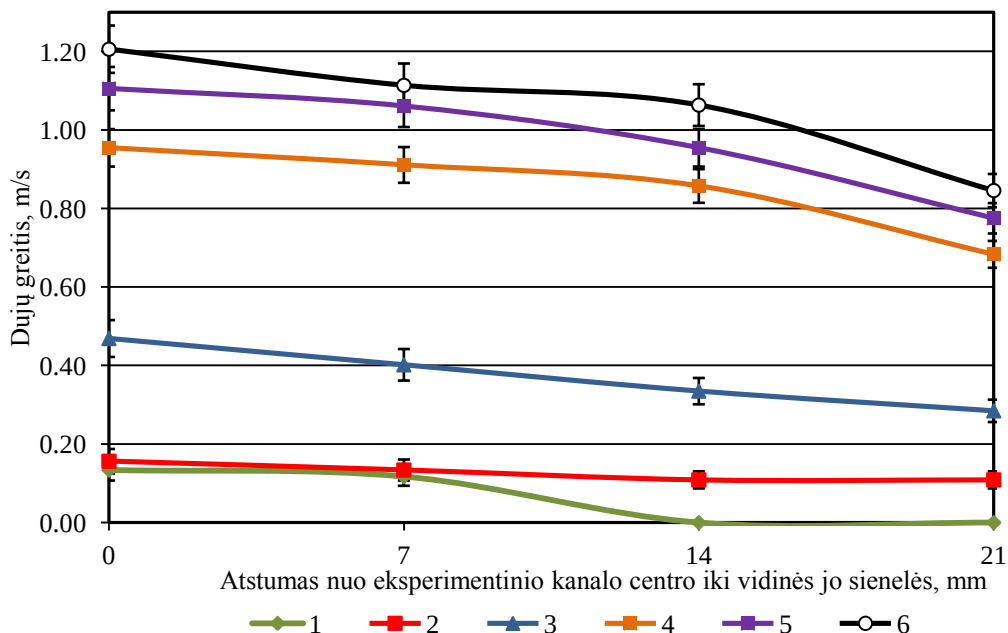


2.17 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis tuščiame eksperimentiniame kanale ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Slėgis pasienyje, įjungus 3 padėtį, yra maždaug 0,97 Pa, o centre 1,35 Pa. 4, 5 ir 6 padėtys sukelia nedidelį tarpusavio slėgių skirtumą. Slėgiai vidutiniškai svyruoja tarp 3,00 Pa ir 3,65 Pa pasienio sluoksnyje, o centrinėje kanalo dalyje – 3,66–3,95 Pa.

Įdėjus katalizatorių į K1 vietą (2.18 pav.), greitis ir slėgis jame pastebimai sumažėja. Lyginant tuščią eksperimentinį kanalą ir užpildytą vienu daugiacylindriniu katalizatoriumi, maksimalus greitis kanalo centre sumažėja 1,7 karto (nuo 2,08 iki 1,21 m/s).

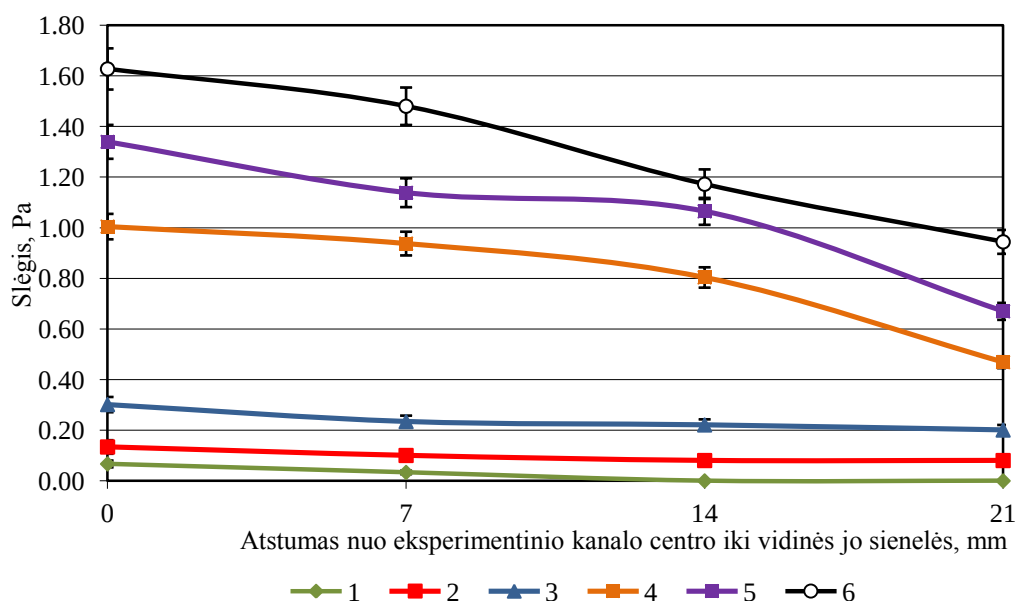
Iš 2.18 paveikslo matyti, kad 1 ventiliatoriaus traukos lygmuo 14–21 mm atstumu nuo eksperimentinio kanalo centro įtakos greičiui neturi (0 m/s). Skerspjūvio centre 1 ir 2 ventiliatoriaus traukos lygiai sukelia beveik vienodus greičius (0,13–0,16 m/s), pasienyje jie skiriasi 0,11 m/s.



2.18 pav. Vidutinis dujų srauto greitis įdėjus K1 katalizatorių į eksperimentinį kanalą ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Trečias traukos lygis įtakoja gana tolygų greičio mažėjimą nuo centro visu kanalo skerspjūviu (nuo 0,47 iki 0,28 m/s). Žymus greičių padidėjimas matomas įjungus 4, 5 ir 6 traukimo padėtis. Esant šiems ventiliatoriaus lygiams, stebint greičius kanalo centre, jie padidėja 2,0–2,6 kartus (nuo 0,47 m/s (esant 3 lygiui) iki 0,95–1,21 m/s (esant 4–6 lygiams)). Pasienio sluoksnyje greičiai skiriasi maždaug vienodais intervalais (0,07–0,10 m/s).

Esant eksperimentiniame kanale įdėtam vienam katalizatoriui, matomas 2,43 karto mažesnis didžiausias slėgis kanalo centre (2.19 pav.), lyginant maksimalų slėgį tuščiame kanale. Slėgiui įtakos beveik neturi 1 traukos lygis. 2 ir 3 lygiai skerspjūvyje slėgį didina beveik proporcingai. Pasienio sluoksnyje slėgiai kinta nuo 0,10 iki 0,20 Pa. Esant traukos lygiui nuo 1 iki 4, slėgiai skerspjūvyje kinta tolygiai, o 5–6 lygiuose, slėgių profiliai tampa kreivalinijiniai ir atsiranda slėgio pulsacijos.

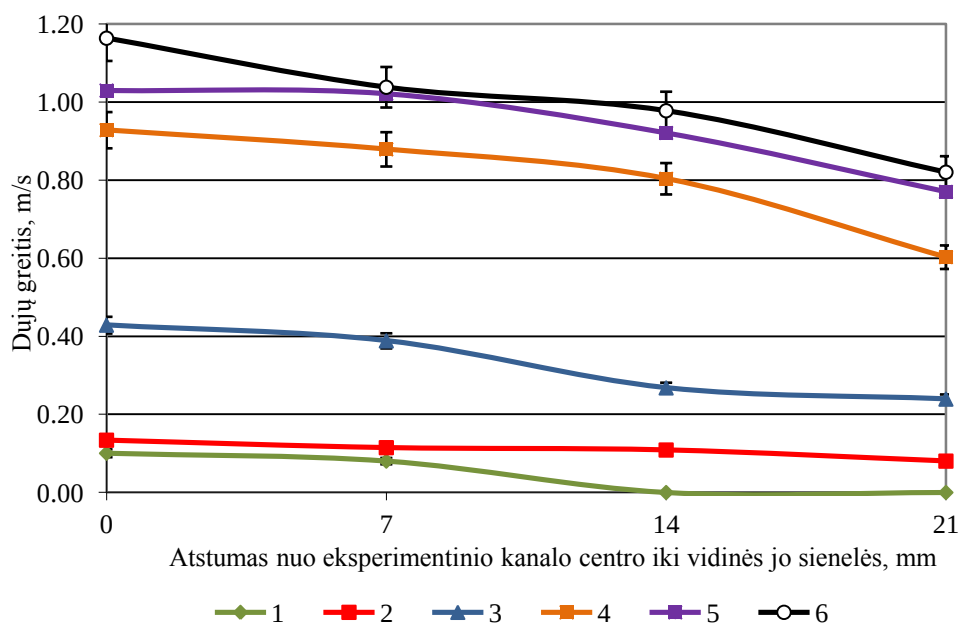


2.19 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis įdėjus K1 katalizatorių į eksperimentinį kanalą ($O_2 = 3\%$; $T = 50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tai gali įtakoti padidėjęs tiekiamo į degimo zoną oro kiekis (įjungus 5 lygį), kuris sukelia turbulentines zonas skerspjūvyje. Pasienio sluoksnyje (prie 4 ir 5 lygių), slėgis skiriasi 1,43 karto (nuo 0,47 Pa iki 0,67 Pa), o centre – 1,34 karto (nuo 1,00 iki 1,34 Pa). Didinant traukimo greitį (įjungus 6 oro traukimo padėtį), slėgio kreivė turi tendenciją pradėti išsilyginti skerspjūvio centre, o slėgių reikšmės apie 1,2–1,3 karto labiausiai skiriasi 0 ir 7 mm atstume.

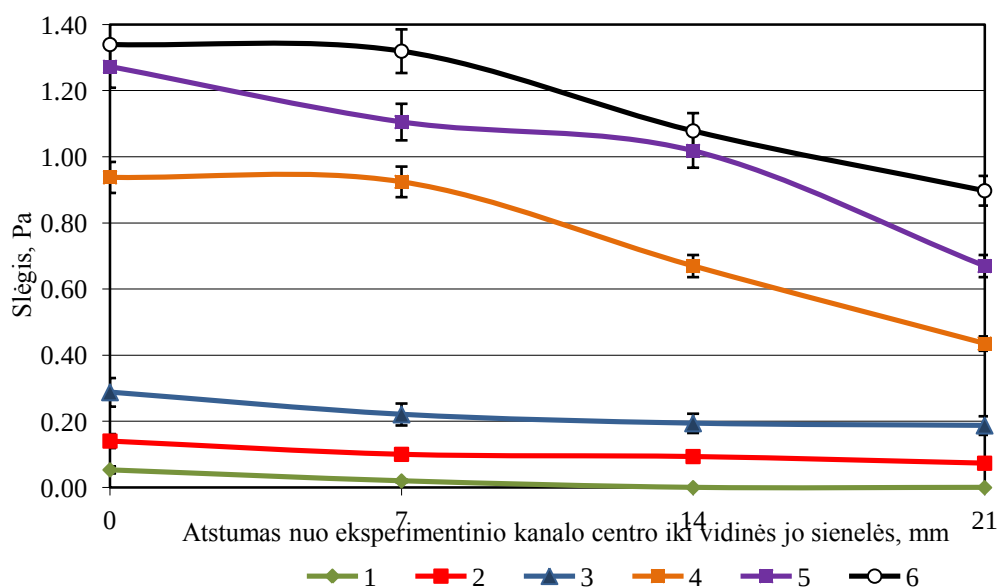
Ištyrus dujų srauto greičius su K1 ir K2 katalizatoriais eksperimentiniame kanale (2.20 pav.), matomas panašus greičių pasiskirstymas skerspjūvyje kaip ir su vienu K1 katalizatoriumi. Pastebėta tendencija, kad 1 ventiliatoriaus lygis esant dviems katalizatoriams dujų srauto judėjimo greičių nesukelia 14–21 mm atstumu nuo kanalo centro, kaip ir su vienu K1 katalizatoriumi. Greitis atsiranda tik 0–14 mm atstumu. Nors greičių profiliai įdėjus du KMR yra panašūs į greičius su vienu katalizatoriumi, tačiau jie yra mažesni. Šie greičiai skiriasi maždaug nuo 0,03 m/s iki 0,08 m/s. Esant 1 ir 2 traukos lygiui, katalitinio kanalo pasienio sluoksnyje greičių reikšmės svyruoja tarp 0–0,08 m/s, o centrinėje dalyje – 0,10–0,13 m/s.

Esant 3 traukos lygiui, pastebimas greičio profilio kreivumo didėjimas. Nuo 14 iki 21 mm greitis kanale tampa maždaug vienodas ir kinta nuo 0,27 iki 0,24 m/s. 7–14 mm atstume jis kinta 1,44 karto sparčiau (nuo 0,39 iki 0,27 m/s). Ties 4–5 traukos lygių padėtimis, greičiai pasienio sluoksnyje skiriasi 1,3 karto (0,60–0,77 m/s), o centrinėje eksperimentinio kanalo dalyje – 1,11 karto (0,93–1,03 m/s). 6 ventiliatoriaus lygis šiuo atveju neturi žymios įtakos greičių padidėjimui. Jie nuo 5 traukos lygio sukkelto greičio skiriasi tik 0,05 m/s ties pasieniu ir 0,13 m/s centre kanalo.



2.20 pav. Vidutinis dujų srauto greitis įdėjus K1 ir K2 katalizatorius eksperimentiniame kanale ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

2.21 paveiksle pateikti slėgiai eksperimentiniame kanale esant 2 katalizatoriams. Kaip matyti iš diagramos, slėgiai yra proporcingai mažėjantys įjungus 1–3 traukos lygius ir mažėja link kraštinės kanalo dalies. Pasienio sluoksnyje tarpusavyje slėgiai skiriasi apie 0,06–0,12 Pa, o centre – apie 0,09–0,14 Pa.

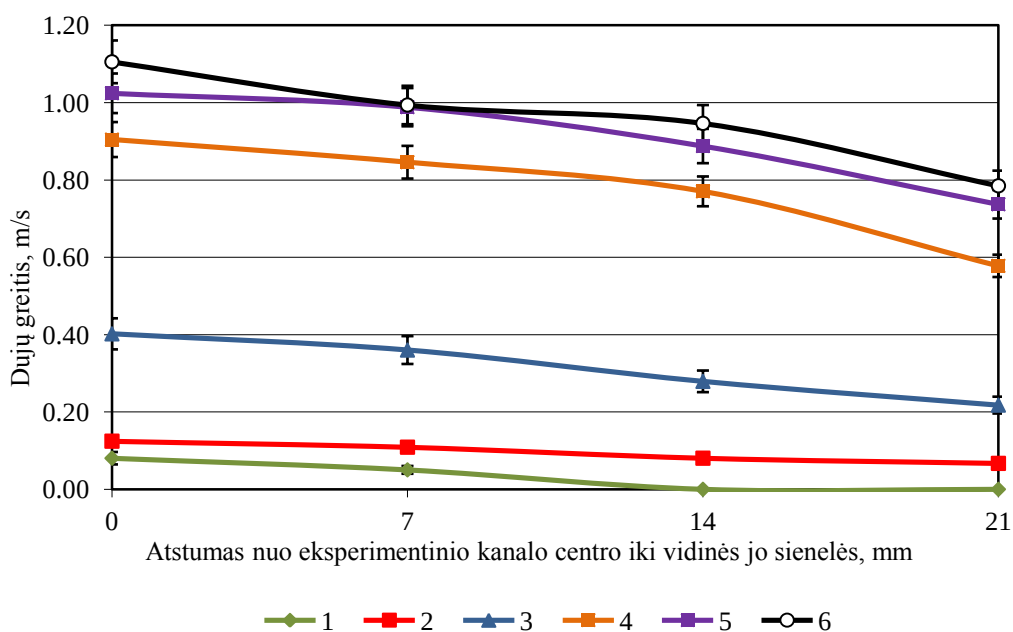


2.21 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis įdėjus K1 ir K2 katalizatorius eksperimentiniame kanale ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ryški slėgio kitimo tendencija pastebima esant 4 ir 5 oro traukimo lygiams. Esant šioms oro traukos spartoms, slėgiai pasienyje tarpusavyje skiriasi 1,52 karto (nuo 0,44 Pa iki 0,67 Pa), o centre –

1,35 karto. 6 traukos lygis labiausiai slėgį įtakoja pasienio sluoksnyje (iki 0,90 Pa) ir 7 mm atstumu (iki 1,32 Pa). 0 ir 14 mm atstumais slėgių skirtumai lyginant su 5 traukos lygiu skiriasi atitinkamai tik 0,06 Pa pasienyje ir 0,07 Pa kanalo centre.

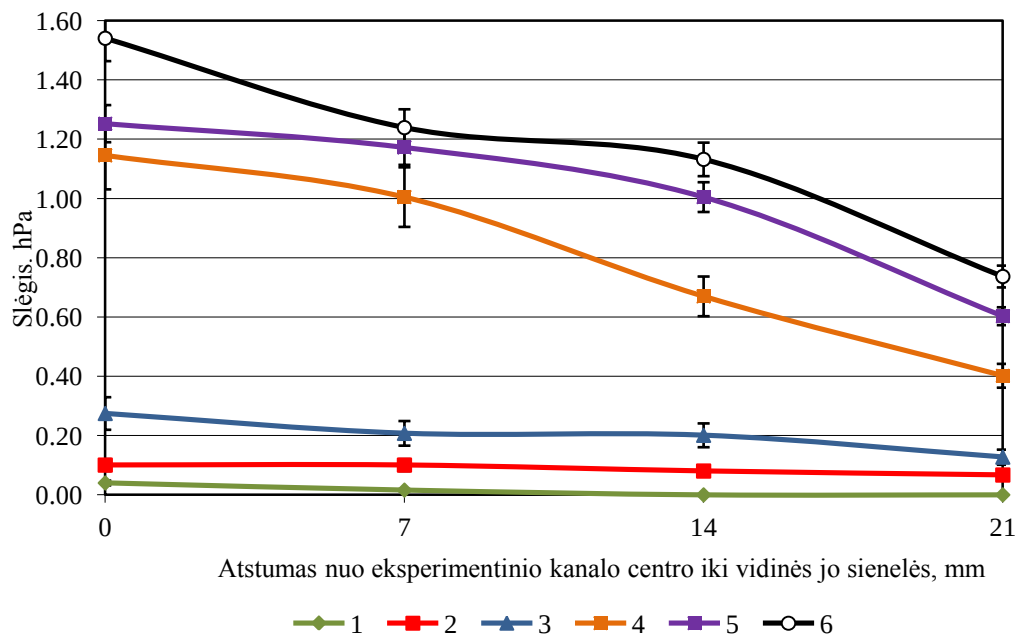
Nagrinėjant dujų srautą su trimis katalizatoriais, matyti, kad greitis yra mažiausias esant 1 ir 2 traukos lygiui (2,22 pav.) Jis lygus 0 m/s kanalo krašte. Centrinėje dalyje maksimalus pasiektas greitis 1,10 m/s, esant 6 ventiliatoriaus traukos lygiui.



2.22 pav. Vidutinis dujų srauto greitis įdėjus K1, K2 ir K3 katalizatorius eksperimentiniame kanale ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Didžiausias skirtumas tarp dujų srauto greičių matomas esant 2–3 ir 3–4 ventiliatoriaus traukos lygiams. Lyginant 2 ir 3 oro traukos lygius, kanalo krašte, greičiai skiriasi atitinkamai 2 kartus (nuo 0,10 iki 0,20 m/s), o kanalo centre – 4 kartus (nuo 0,10 iki 0,40 m/s). Esant 3 traukimo padalai, kraštinėje eksperimentinio kanalo dalyje pasiektas 0,10 m/s greitis, o centrinėje – 2 kartus didesnis – 0,40 m/s. Skirtumas tarp 3 ir 4 lygių yra ryškus. Kanalo centre šių traukos lygių įtakoti dujų greičiai skiriasi 2,95 karto (nuo 0,20 iki 0,59 m/s), o kanalo centre – 2,25 karto (nuo 0,40 iki 0,85 m/s). Skirtumas tarp 4 ir 5 traukos lygių nėra didelis. Greičiai vidutiniškai skiriasi 0,10–0,20 m/s. Dujų srauto greičiai, įjungus 5 ar 6 traukos lygius yra beveik vienodi.

2.23 paveiksle pateikti slėgiai eksperimentiniame kanale esant 3 katalizatoriams. Kaip matyti iš diagramos, slėgiai yra proporcingai mažėjantys įjungus 1–3 traukos lygius ir mažėja link kraštinės kanalo dalies. Pasienio sluoksnyje tarpusavyje slėgiai skiriasi apie 0,06–0,12 Pa, o centre – apie 0,10–0,20 Pa.



2.23 pav. Vidutinis dujų srauto slėgis įdėjus K1, K2 ir K3 katalizatorius eksperimentiniame kanale ($O_2 = 3\%$; $T = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ryški slėgio kitimo tendencija pastebima esant 3 ir 4 oro traukimo lygiams. Esant šioms oro traukos spartoms, slėgiai pasienyje tarpusavyje skiriasi 4 kartus (nuo 0,10 Pa iki 0,40 Pa), o centre – 4,4 karto. 6 traukos lygis labiausiai slėgį įtakoja centrinėje dalyje (iki 1,58 Pa). Įjungus 5 ir 6 traukimo lygius, pastebimos didesnės pulsacijos nei mažesnio intensyvumo traukoms esant. Tai galėjo įtakoti padidėjusi oro, reikalingo degimo procesui, trauka iš aplinkos ir nelygumai ant katalizatorių paviršių, kurie sukėlė dujų srauto turbulizaciją.

2.6. ANTROJO SKYRIAUS IŠVADOS

1. Nustatyta, kad katalitinio oro valymo įrenginio eksperimentiniame kanale tekančių išmetamųjų dujų srauto greitis ir slėgis nėra tolygūs kanalo skerspjūvyje. Centrinėje kanalo dalyje šie parametrai įgyja didžiausias reikšmes.

2. Tuščiame, užpildytame vienu, dviem ir trimis katalizatoriais eksperimentiniame kanale, dujų srauto greičiams ir slėgiams didžiausią įtaką daro 3, 4 ir 5 traukos ventiliatoriaus lygiai. Maksimalus greitis tuščio kanalo centre vidutiniškai 1,7–1,9 karto didesnis nei užpildytame atitinkamai vienu, dviem ir trimis katalizatoriais. Slėgiai centrinėje skerspjūvio dalyje sumažėja vidutiniškai 2,42–2,95 karto, atitinkamai lyginant slėgius esant vienam, dviem bei trimis katalizatoriams.

3. 1 ir 2 ventiliatoriaus traukos lygiai labiausiai greičius ir slėgius įtakoja tuščiame kanale, o užpildytame vienu, dviem ir trimis KMR greitis 14–21 mm atstumu yra 0 m/s.

4. Dujų srautas neužpildytame katalizatoriais kanale yra tolygesnis. Srauto kreivumas skerspjūvyje atsiranda dėl KMR sukkelto aerodinaminio pasipriešinimo esant 4, 5 ir 6 traukos lygiui.

3. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO TEMPERATŪROS IR DEGUONIES KONCENTRACIJOS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

3.1. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO TEMPERATŪROS IR DEGUONIES KONCENTRACIJOS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKA

Eksperimento tikslas – nustatyti azoto oksidų (NO_x) konversijos priklausomybę nuo įtekančių į katalizatorius dujų srauto temperatūros ir deguonies koncentracijos jame.

Darbo priemonės: dujų analizatorius Testo 350 XL, 0,70 m ilgio ir 8 mm skersmens dujų mėginių ėmimo zondas, kompiuteris su „Testo EasyEmission 2.5“ programine įranga, K tipo chromelio – aliumelio termoporos (kiekis priklauso nuo tiriamų katalizatorių kiekio), skaitmeninis termometras MASTECH MS6500.

Darbo eiga:

1. Į katalizatorių patalpavimo vietas eksperimentiniame kanale, įdedami trys $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ dangos 0,10 m ilgio ir $38,4 \cdot 10^{-3}$ m skersmens katalitiniai monolitiniai reaktoriai.
2. Įjungus kompiuterį ir dujų analizatorių Testo 350 XL su prijungtu mėginių ėmimo zonu, paleidžiama „Testo EasyEmission 2.5“ programa.
3. Į mėginių ėmimo atvamzdžius, esančius prieš ir po patalpintų katalizatorių įstatomos keturios K tipo chromelio – aliumelio termoporos ir prijungiamos prie skaitmeninio termometro.
4. Įjungiami elektriniai dujų srauto kaitinimo elementai, gaubiantys katalizatorių patalpavimo vietas ir srauto išlyginimo kamerą. Uždegamas dujinis degiklis ir įstatomas į degiklio laikiklį. Pagal skaitmeninio termometro parodymus, laukiama, kol teršalų srauto temperatūros prieš ir po katalizatorių bus lygios 50°C .
5. Nusistovėjus temperatūros pusiausvyrai, į mėginių ėmimo atvamzdžius, esančius prieš patalpintus katalizatorius, išėmus termoporas, įstatomas dujų analizatoriaus TESTO 350 XL mėginių ėmimo zondas, prijungtas prie šio prietaiso.
6. Paleidus „Testo EasyEmission 2.5“ programą pradedamas degimo produktų teršalų siurbimas 1 l/min. greičiu. Reguluojant oro tiekimo į degimo kamerą reguliavimo mechanizmą ir degiklio dujų srauto tiekimo sklendę, pagal kompiuteryje rodomas CO , NO_x ir O_2 koncentracijas, prieš katalizatorius nustatomos iš degimo kameros išeinančiuose degimo produktuose esančių dujų koncentracijos: $\text{O}_2 = 1,2\text{--}1,3\%$, $\text{CO} = 10000\text{--}12000\text{ ppm}$, $\text{NO}_x = 70\text{--}80\text{ ppm}$. Be to, nustatomas mažiausias dujų srauto greitis 0,10 m/s.

7. Eksperimentiniame kanale nusistovėjus 50 °C temperatūros pusiausvyrai, teršalų ir deguonies koncentracijoms, imami CO, NO_x ir O₂ mėginiai prieš ir po kiekvieno katalizatoriaus. Mėginių ėmimas kartojamas tris kartus.

8. Po to laukiama, kol temperatūra prieš katalizatorius pakils 50-čia °C ir temperatūros pusiausvyra prieš ir po katalizatorių sieks 100 °C. Pasiekus norimas sąlygas vėl imami CO, NO_x ir O₂ mėginiai prieš ir po kiekvieno katalizatoriaus. Mėginių ėmimas kartojamas tris kartus.

9. Dujų srauto temperatūrą didinant kas 50 °C ir toliau imant CO, NO_x ir O₂ mėginius prieš ir po katalizatorių, NO_x konversija tirama iki dujų temperatūros eksperimentiniame kanale pusiausvyra prieš ir po kiekvieno katalizatoriaus pasieks 600 °C.

10. Išmatavus NO_x koncentracijų pokyčius esant skirtingoms dujų srauto temperatūroms prieš ir po KMR, nustatomos NO_x konversijos, o kartu ir katalizatorių valymo efektyvumo laipsniai esant 1,2–1,3 % O₂ koncentracijoms pagal 3.1 formulę.

$$K = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

čia: C₁ – NO_x koncentracija prieš katalizatorių, ppm;

C₂ – NO_x koncentracija po katalizatoriaus, ppm.

Braižomos NO_x konversijos priklausomybės nuo teršalų srauto temperatūros ir deguonies koncentracijos kreivės.

11. Baigus eksperimentą su 1,2÷1,3 % deguonies koncentracija, katalitinio oro valymo įrenginio sistema ataušinama iki kambario temperatūros. Po to kartojami 1–10 punktuose nurodyti veiksmai su CuO–Cr₂O₃ katalizatoriais degimo procese nustatant deguonies koncentracijas: 0,6–0,7 %; o po to 0,0–0,1 %.

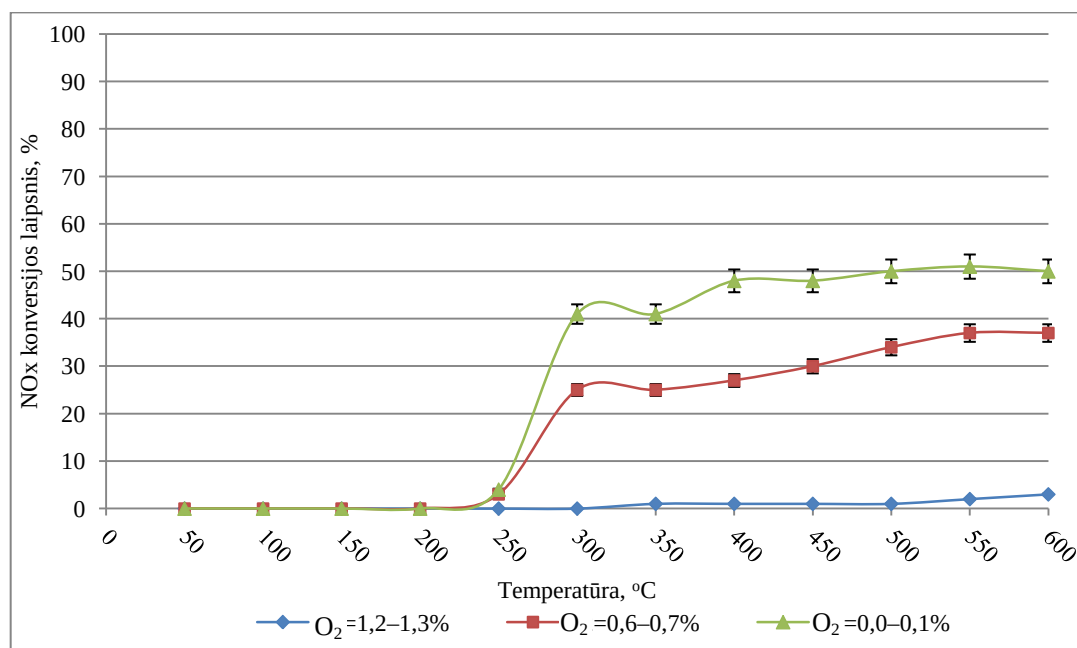
12. Ištyrus CuO–Cr₂O₃ katalizatorius, 1–11 punktuose nurodyti veiksmai atliekami su trimis ceolitiniais katalizatoriais.

13. Palyginami CuO–Cr₂O₃ ir ceolitinių katalizatorių oro nuo NO_x valymo efektyvumai.

3.2. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO TEMPERATŪROS IR DEGUONIES KONCENTRACIJOS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR ANALIZĖ

CuO–Cr₂O₃ katalizatorių tyrimų rezultatai. Eksperimentinių tyrimų rezultatai su vienu CuO – Cr₂O₃ katalizatoriumi pateikti 3.1 pav. Pagrindiniai degimo produktų srauto parametrai ties jų įtekėjimo į katalizatorių vieta buvo: CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, $v = 0,1$ m/s.

Iš 3.1 paveikslo matyti, kad mažiausias NO_x konversijos laipsnis pasiekiamas deguonies koncentracijai prieš katalizatorių esant 1,2–1,3 %. Konversijos vyksmo požymių pastebima dujų srauto temperatūrai esant daugiau nei 350 °C. Viršijus šią temperatūrą, spartaus NO_x koncentracijos mažėjimo nėra. Esant minėtajai temperatūrai, maksimalus užteršto oro su šiuo teršalu išvalymo laipsnis pasiekiamas ties 600 °C. Galima teigti, kad esant deguonies koncentracijai dujų sraute 1,2–1,3 %, NO_x šalinimas nevyksta. Teršalų koncentracijų matavimo prietaiso rodmenys, matuojant prieš ir už katalizatorių kito prietaiso paklaidų ribose.



3.1 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už vieno CuO – Cr₂O₃ katalizatoriaus (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, $v = 0,1$ m/s)

Sumažinus deguonies koncentraciją ties teršalų įtekėjimo į katalizatorių vieta 50 % (nuo 1,2–1,3 % iki 0,6–0,7 %), pastebimas žymus konversijos laipsnio padidėjimas. Dujų sraute esant deguonies koncentracijai 0,6–0,7 %, katalizatorius užsidega temperatūrai pakilus iki 250 °C. Ši temperatūra yra katalizatoriaus užsidegimo temperatūra (šiam straipsnyje katalizatoriaus užsidegimo temperatūra

apibūdinama kaip temperatūra, nuo kurios pastebima konversijos proceso pradžia). Tai rodo, kad dujų srauto ir katalizatoriaus temperatūrai esant 250 °C, katalizatorius tampa aktyvus, skatindamas heterogenines reakcijas ant katalitinių dangų paviršiaus.

Įvairių tipų KMR pasižymi skirtingais savitaisiais aktyvumais, todėl tai veikia skirtingą jų užsidegimo temperatūrą. Ją gali lemti katalitinės dangos padengimo būdas, katalitinės medžiagos kiekis, KMR selektyvumas ir daug kitų veiksnių. Todėl sunku įvardyti priežastis, veikiančias nustatytas užsidegimo temperatūras.

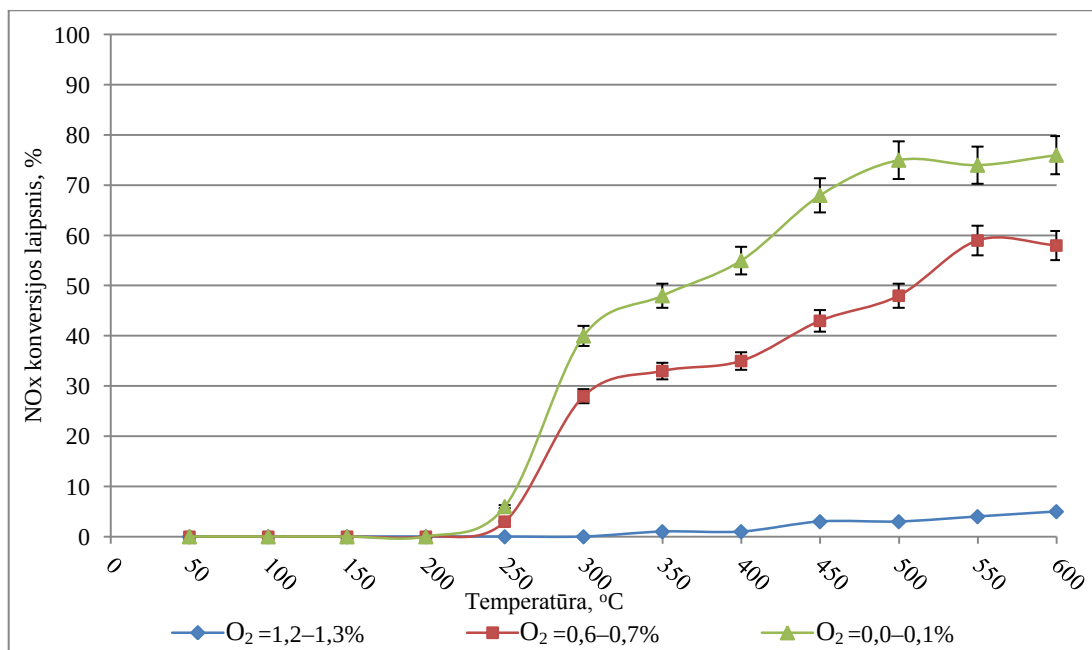
Temperatūrai padidėjus nuo 250 °C iki 300 °C, NO_x valymo efektyvumas siekia apie 25 %. Toliau didinant temperatūrą iki 400 °C, konversijos laipsnis išlieka pastovus ir yra 25–28 %. Tolygus NO_x šalinimo efektyvumo didėjimas prasideda nuo 400 °C. Katalizatoriaus valymo efektyvumas nuo 400 °C tolygiai didėja kas 2–3 % iki 500 °C. Nuo šios temperatūros iki 600 °C valymo efektyvumas nesikeičia ir yra maždaug 38 %. Tai didžiausias pasiektas vieno CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus valymo efektyvumas, esant deguonies koncentracijai dujų sraute 0,6–0,7 %.

Analizuojant vieno CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus NO_x konversiją matyti, kad deguonies koncentraciją teršalų sraute prieš katalizatorių sumažinus iki 0,0–0,1 %, pasiektas geriausias nagrinėjamo teršalo konversijos laipsnis. Esant šiai deguonies koncentracijai, katalizatorius užsidega tokioje pačioje temperatūroje (250 °C), kaip ir prie 0,6–0,7 % deguonies. Staigiausias konversijos proceso padidėjimas pasiektas temperatūrų intervale 250–300 °C. Ties 300 °C, konversija siekia apie 40 % ir yra 1,6 karto didesnė nei 0,6–0,7 % deguonies koncentracijos atveju. Kaip ir 0,6–0,7 % deguonies atveju, konversijos laipsnis sparčiausiai pradeda didėti nuo 350 °C, tačiau stabilizuojasi esant mažesnei dujų srauto temperatūrai (400 °C) nei prieš tai aprašytu atveju. Pastoviausias užteršto NO_x oro išvalymo efektyvumas pasiektas prie 500–600 °C.

Lyginant vieno katalizatoriaus NO_x šalinimo efektyvumą esant 0,6–0,7 % ir 0,0–0,1 % deguonies koncentracijoms, didžiausias NO_x konversijų laipsnių skirtumas yra apie 20 % ties 400 °C ir 18 % ties 450 °C. Viršijus pastarąją temperatūrą, abiem atvejais skirtumas tarp konversijų laipsnių yra maždaug pastovus ir siekia 12–17 %.

Galima daryti išvadą, kad vieno CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus valymo efektyvumas, esant palankiausioms katalitinėms reakcijoms vykti sąlygoms (kai O₂ = 0,0–0,1 %) yra vidutiniškai 50 %.

3.2 paveiksle pateikti tyrimų duomenys su dviem CuO–Cr₂O₃ katalizatoriais eksperimentiniame kanale.



3.2 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už dviejų CuO – Cr₂O₃ katalizatorių (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, v = 0,1 m/s)

Pagal 3.2 paveikslą matyti, kad naudojant du katalizatorius, jų užsidegimo temperatūra (250 °C) yra tokia pati kaip ir vieno katalizatoriaus atveju.

Dujų sraute esant 1,2–1,3 % deguonies, katalizatoriai yra neaktyvūs. Galima teigti, kad per katalizatorių tekančių dujų sraute toks deguonies kiekis yra per didelis ir CO reaguoja su laisvu deguonimi, vietoj to, kad esant mažesniai tokio tipo deguonies kiekiui pradėtų pasisavinti deguonį iš NO kartu spartindamas ir šio teršalo redukcijos procesą.

Mažinant deguonies koncentraciją iki 0,6–0,7 %, matomas staigus katalizatorių užsidegimas. Esant tokioms sąlygoms, nuo 250 °C iki 300 °C valymo efektyvumas padidėja beveik 10 kartų (nuo 3 iki 29 %). Vadinasi, toks molekulinio deguonies kiekis ir temperatūra yra pakankami, kad CO aktyviai pradėtų reaguoti su azoto monoksidu esančiu deguonimi sparčiai padidindamas konversijos laipsnį. Kaip ir vieno katalizatoriaus atveju, temperatūrų intervale nuo 300 °C iki 400 °C, valymo efektyvumas išlieka praktiškai pastovus (30–33 %) ir kinta tik 2–3 %. Ta pati tendencija pastebima ir tiriant vieną CuO – Cr₂O₃ katalizatorių eksperimentiniame kanale.

Deguonies koncentracijai išliekant 0,6–0,7 % ribose, dviejų katalizatorių NO_x šalinimo efektyvumas nuo 400 °C didėja sparčiai. Esant 450 °C temperatūrai, dviejų katalizatorių valymo efektyvumas (~ 43 %) yra 1,4 karto didesnis nei vieno katalizatoriaus (30 %). Staigus konversijos laipsnio padidėjimas yra dujų srauto ir katalizatoriaus temperatūrai viršijus 500 °C. Konversija padidėja 1,2 karto (nuo 49 iki 60 %).

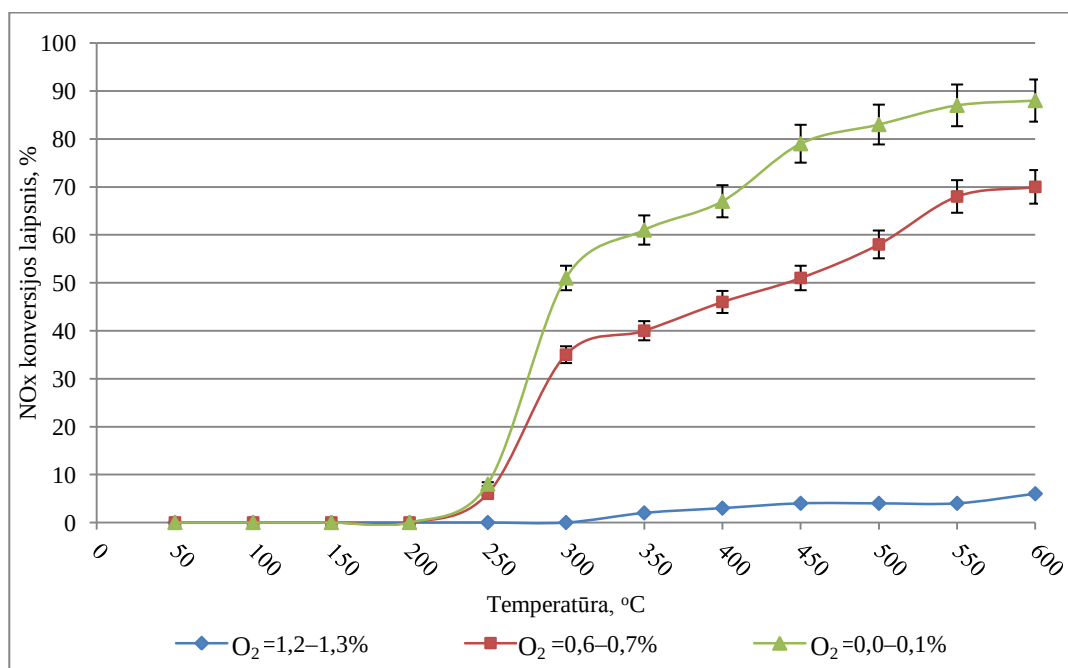
Dujų sraute deguonies koncentracijai esant 0,0–0,1 %, du katalizatoriai veikia efektyviausiai. Staigiasias konversijos laipsnio didėjimas pasiekiamas 250–500 °C temperatūros intervale. Konversijos laipsnis pakinta 15 kartų. Tiriamos sistemos temperatūrai kintant šiame intervale, pastovus valymo efektyvumas pasiekiamas ties 500 °C ir siekia vidutiniškai 73–76 %. Viršijus šią temperatūrą, konversija yra pastovi.

Lyginant vieno ir dviejų katalizatorių valymo efektyvumus daroma išvada, kad du katalizatoriai NO_x konversijos laipsnį padidina 1,5 karto, o valymo procesas abiem atvejais nusistovi nuo 500 °C.

3.3 paveiksle pavaizduoti tyrimų duomenys apie NO_x konversijos priklausomybę nuo deguonies koncentracijos ir temperatūros, į eksperimentinį kanalą įdėjus tris $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ katalizatorius.

Iš 3.3 paveikslo matyti, kad naudojant tris katalizatorius, jų NO_x mažinimo tendencijos yra panašios kaip ir naudojant vieną ar du KMR, tačiau skiriasi valymo efektyvumas.

Visi trys katalizatoriai yra neaktyvūs, kai deguonies dujų sraute yra 1,2–1,3 % prie visų tirtų temperatūrų.



3.3 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už trijų $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ katalizatorių ($\text{CO} = 10000-12000$ ppm, $\text{NO}_x = 70-80$ ppm, $v = 0,1$ m/s)

Kaip ir vieno ar dviejų katalizatorių tyrimo atveju, deguonies koncentraciją dujų sraute sumažinus 50 % (nuo 1,2–1,3 % iki 0,6–0,7 %), 250–300 °C temperatūrų intervale matomas staigus 7 kartų konversijos laipsnio padidėjimas nuo 5 iki 35 %. Priešingai nei vieno ar dviejų katalizatorių

tyrimo atveju, 300–400 °C intervale nusistovėjusio valymo proceso nepastebėta. Šiame temperatūrų intervale valymo efektyvumas tolygiai kinta apytikriai kas 5 %.

Degunies koncentracijai esant 0,6–0,7 %, naudojant tris KMR didžiausias pasiektas valymo efektyvumas 70 %. Tai yra 1,8 karto daugiau nei naudojant vieną ir 1,2 karto daugiau nei naudojant du katalizatorius.

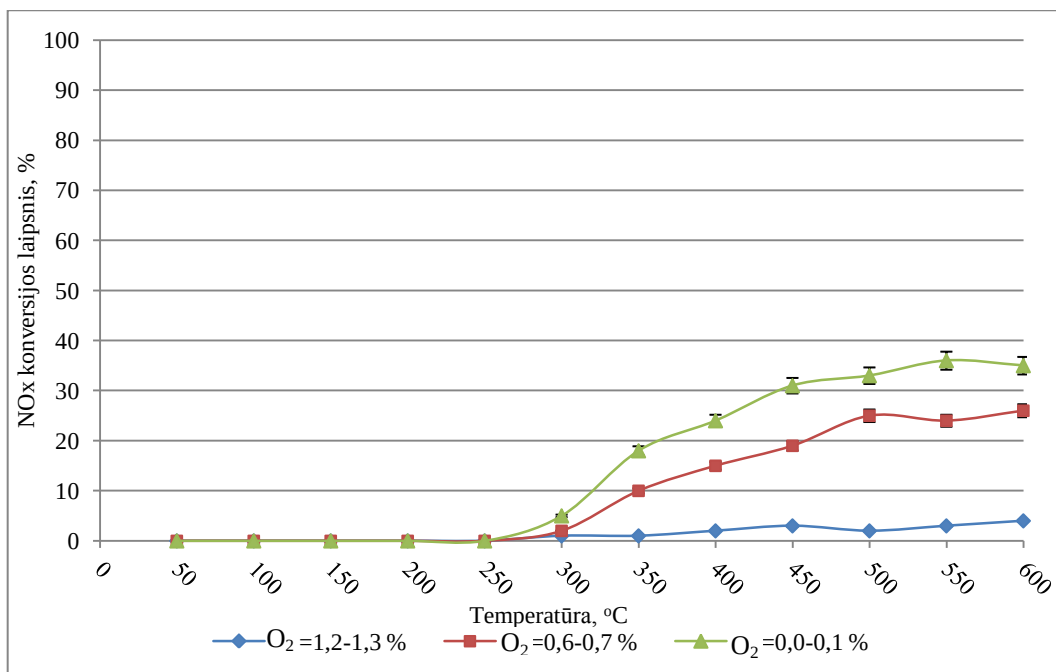
Esant mažiausiai degunies koncentracijai tiriamomis sąlygomis (0,0–0,1 %), gautas geriausias išvalymo laipsnis. Nuo 250 °C iki 450 °C temperatūros, efektyvumas didėja gana tolygiai. Iki 450 °C ribos pasiektas beveik 10 kartų didesnis valymo efektyvumas (nuo 8 % iki 79 %). Viršijus 450 °C temperatūrą, konversiją nebėra tokia intensyvi. Iki 600 °C ribos ji padidėja tik 1,11 karto (vidutiniškai nuo 79 iki 88 %).

Atlikus bandymus su vienu, dviem ir trim katalizatoriais galima daryti išvadą, kad NO_x konversijos laipsnis eksperimentiniame kanale esant trim KMR, konversijos laipsnis yra 1,76 karto didesnis už vieno katalizatoriaus ir 1,12 karto didesnis už dviejų katalizatorių didžiausią valymo efektyvumą esant palankiausioms jų veikimo sąlygoms (600 °C temperatūrai ir 0,0–0,1 % degunies koncentracijai).

Ceolitinių katalizatorių tyrimų rezultatai. Atlikus eksperimentinius tyrimus su vienu daugialicilindriu ceolitiniu katalizatoriumi (3.4 pav.) pastebėta ta pati oro valymo nuo NO_x tendencija, esant 1,2–1,3 % degunies koncentracijai. Katalitinė reakcija nevyksta esant šiai koncentracijai, kaip ir CuO – Cr₂O₃ KMR atveju. Konversijos procesas beveik nevyksta srauto temperatūrai didėjant nuo 300 iki 600 °C. NO_x koncentracija svyravo prietaiso matavimo ribose ir siekė vidutiniškai 2–4 %. Taigi galima teigti, kad prie 1,2–1,3 % degunies ceolitiniai katalizatoriai neatlieka oro valymo funkcijos.

Degimo produktų sraute sumažinus degunies koncentraciją iki 0,6–0,7 % pastebėta, kad oro valymo nuo NO_x žymiai padidėja, lyginant su 1,2–1,3 % degunies atveju. Katalizatoriaus užsidegimas pastebimas ties 300 °C. Tai yra 50 °C daugiau nei CuO – Cr₂O₃ katalizatorių tyrimo atveju tomis pačiomis sąlygomis Dujų srauto temperatūrai pakitus nuo 300 iki 350 °C, konversijos laipsnis padidėja 10 kartų (nuo 1 iki 10 %). Toliau temperatūrai didėjant 350–500 °C intervale, pastebimas gana tolygus katalizatoriaus efektyvumo didėjimas. Efektyvumas vidutiniškai didėja kas 5 %, temperatūrai keičiantis nuo 350 iki 500 °C ir nuo 500 °C stabilizuojasi. Didžiausias pasiektas oro valymo efektyvumas yra vidutiniškai 26 %.

Lyginant CuO – Cr₂O₃ ir ceolitinių KMR veikimą prie 0,6–0,7 % degunies daroma išvada, kad CuO–Cr₂O₃ katalizatoriai valo efektyviau. Ceolitiniai katalizatoriai stabiliau pradeda veikti aukštesnėje temperatūroje (nuo 500 °C), kai CuO – Cr₂O₃ KMR nuo 400 – 450 °C. Didžiausias pasiektas konversijos laipsnis skiriasi vidutiniškai 1,40 karto (38 % naudojant CuO – Cr₂O₃ ir 27 %, naudojant ceolitinius KMR).



3.4 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už vieno ceolitinio katalizatoriaus (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, $v = 0,1$ m/s)

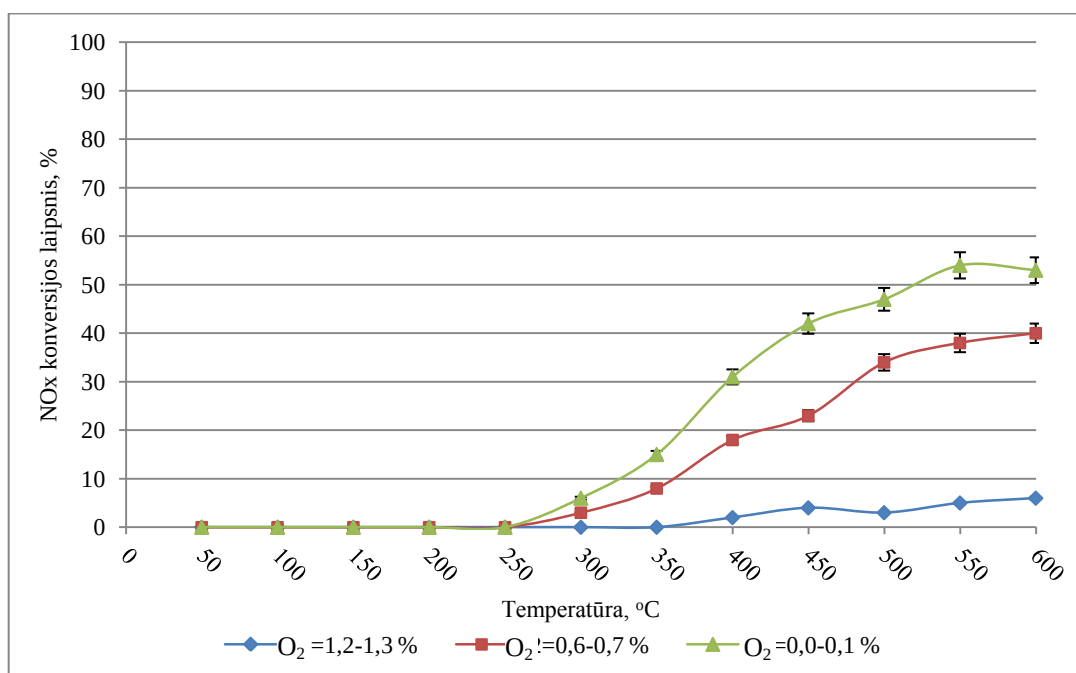
Nustačius beveik bedeguonę aplinką eksperimentiniame kanale ($O_2 = 0,0\text{--}0,1$ %), pastebėtas geriausias ceolitinio KMR veikimas, kaip ir CuO – Cr₂O₃ katalizatorių tyrimo atveju. Esant šiai deguonies koncentracijai, ceolitinis katalizatorius užsidega nuo 300 °C. Valymo efektyvumo padidėjimas nėra toks staigus kaip CuO – Cr₂O₃ katalizatorių. Nuo 350 iki 500 °C KMR efektyvumas keičiasi gana stabiliai. Ties 350 °C, konversijos laipsnis siekia apie 19 %. Tai yra 1,9 karto daugiau nei 0,6–0,7 % deguonies atveju. Temperatūrai padidėjus 50 °C, konversijos laipsnis pakinta 1,2 karto (nuo 19 iki 23 %). Nuo 400 iki 450 °C, valymo efektyvumas padidėja 1,35 karto (nuo 23 iki 31 %). Toliau didinant temperatūrą, nusistovi redukcijos reakcijos pusiausvyra ir konversijos laipsnis vidutiniškai svyruoja apie 32–35 %. Azoto oksidais užteršto oro valymo efektyvumas prie 0,6–0,7 % ir 0,0–0,1 % vidutiniškai skiriasi 1,5–1,6 karto. Vidutinis pasiektas vieno ceolitinio KMR efektyvumas siekia 35 %.

Lyginant CuO–Cr₂O₃ ir ceolitinių KMR veikimą prie 0,0–0,1 % deguonies, katalizatorių užsidegimo temperatūros skiriasi 50°C. Ceolitiniai KMR užsidega ties 300 °C, o vario ir chromo turintys KMR – 250 °C. Naudojant CuO–Cr₂O₃ katalizatorius, greičiau pasiekiamas konversijos laipsnio nusistovėjimas. Jis prasideda vidutiniškai nuo 400 °C, o ceolitiniuose katalizatoriuose – 500 °C. Didžiausi NO_x konversijos laipsniai vidutiniškai skiriasi 1,43 karto, kai katalizatoriams sudarytos palankiausios veikti sąlygos ($v = 0,1$ m/s, $O_2 = 0,0\text{--}0,1$ %).

Iš vieno ceolitinio KMR tyrimų rezultatų galima teigti, kad naudojant šias katalitines dangas, valymo efektyvumo tendencijos išlieka panašios kaip ir CuO–Cr₂O₃ dangų atveju, tačiau ceolitinių KMR užsidegimo temperatūra yra 50 °C didesnė, o katalitinės reakcijos pusiausvyra pasiekama

aukštesnėje temperatūroje (vidutiniškai nuo 500 °C). Tai lemia dangų savybės. Galima daryti išvadą, kad ceolitų dangų katalitinės savybės nėra tokios geros kaip vario ir chromo oksidų turinčių dangų. Ceolitai nėra tokie geri katalizatoriai kaip varis ir chromas.

3.5 paveiksle pateikti NO_x konversijos laipsnio priklausomybės nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už dviejų ceolitinių katalizatorių duomenys. Dujų sraute per katalizatorius esant 1,2–1,3 % deguonies, oro valymas nuo NO_x beveik nevyksta. Koncentracijų matavimo prietaiso rodmenys kito paklaidų ribose. Vadinasi, 1,2–1,3 % deguonies kiekis yra per didelis vykti oksidacijos reakcijai tarp NO ir CO. Visas laisvas deguonis naudojamas oksiduoti tik CO.



3.5 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už dviejų ceolitinių katalizatorių (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, $v = 0,1$ m/s)

Dujų sraute nustačius 0,6–0,7 % deguonies kiekį, pastebimas žymiai ryškesnis oro valymo efektyvumas, nei 1,2–1,3 % atveju. Katalizatorius užsidega nuo 300 °C temperatūros, kaip ir vieno ceolitinio KMR tyrimo atveju. Nuo 300 iki 400 °C, katalizatorių efektyvumas didėja apytiksliai vienodais intervalais, kas 9–10 %. 400–450 °C temperatūrų intervale konversijos procesas sulėtėja, o po to pastebimas staigesnis šuolis nuo 21 %, prie 450 °C iki 33 %, prie 500 °C. Tokią pulsaciją galėjo sukelti nepakankamas KMR įkaitimas.

Nuo 500 iki 600 °C konversijos proceso pusiausvyra nėra labai pastovi kaip vieno ceolitinio KMR atveju. Šiame temperatūros intervale konversija padidėja 1,2 karto (nuo 33 % prie 500 °C, iki 40 %, prie 600 °C). Nepakankamą oro nuo NO_x valymo proceso nusistovėjimą galėjo lemti sunkiau

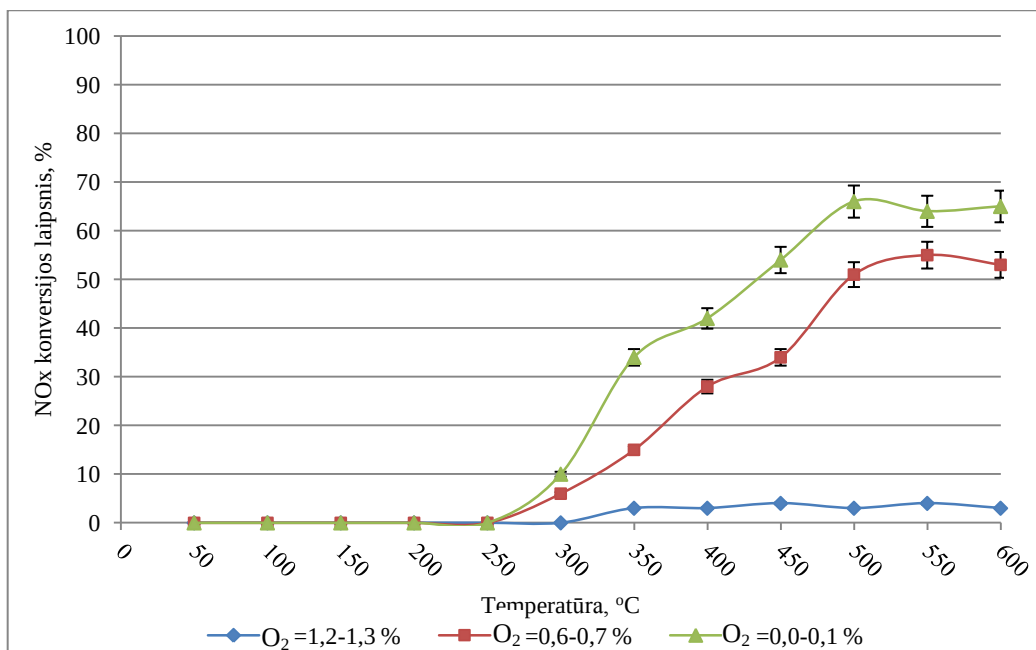
kontroliuojamas dviejų KMR vienodas veikimo užtikrinimas, nes katalizatoriai buvo šildomi atskirias elektriniais kaitinimo elementais, kurie galbūt šildė KMR nevienodai, dėl gamybinių aspektų. Didžiausias dviejų KMR veikimo efektyvumas yra vidutiniškai 40 %. Tai yra apytiksliai 1,48 karto daugiau nei vieno ceolitinio KMR atveju.

Deguonies koncentracijai eksperimentiniame kanale esant 0,0–0,1 %, du ceolitu padengti katalizatoriai veikė efektyviausiai, kaip ir vieno KMR tyrimo metu. KMR užsidegimo temperatūra išliko tokia pati, kaip ir 0,6–0,7 % deguonies koncentracijos atveju – 300 °C. 300 – 350 °C temperatūrų intervale, konversijos laipsnis padidėja maždaug 2,14 karto (nuo 7 iki 15 %). Nuo 350 iki 400 °C valymo efektyvumas padidėja 2 kartus (nuo 15 iki 30 %). Nuo 400 iki 500 °C valymo efektyvumas didėja gana stabiliai, kas 8–10 %. Konversijos pusiausvyrą nusistovi 550–600 °C temperatūrų intervale ir yra apie 50 %. Tai yra didžiausias dviejų ceolitinių KMR valymo efektyvumas esant 0,0–0,1 % deguonies. Tai yra 1,43 karto daugiau nei vieno ceolitu padengto KMR atveju.

Lyginant dviejų ceolitinių ir dviejų CuO–Cr₂O₃ katalizatorių veikimą prie 1,2–1,3 %, 0,6–0,7 % ir 0,0–0,1 % deguonies, pastebėta, kad vario ir chromo oksidų turintys katalizatoriai yra aktyvesni konversijos procese. Šie KMR užsidega nuo 250 °C temperatūros, o valymo efektyvumo padidėjimas esant 300 °C pakyla iki 29 % (kai O₂ = 0,6 – 0,7 %) ir iki 40 % (kai O₂ = 0,0–0,1 %). Tai yra atitinkamai 9,7 ir 5 kartus daugiau nei dviejų ceolitinių KMR tyrimų metu esant tai pačiai temperatūrai. Be to, vario ir chromo oksidų turintys katalizatoriai pasiekia konversijos laipsnio pusiausvyrą maždaug prie 400–500 °C, o ceolitiniai apytiksliai nuo 500 – 550 °C. Tačiau vienu ir kitu atveju abiejų rūšių katalizatoriai nėra veiklūs prie 1,2–1,3 % deguonies koncentracijų.

3.6 paveiksle pateikti trijų ceolitu dengtų KMR tyrimų rezultatai. Kaip ir vieno bei dviejų KMR tyrimų atveju prie 1,2–1,3 % deguonies yra beveik tokie patys. Konversija praktiškai nevyksta.

Nagrinėjant valymo efektyvumą prie 0,6–0,7 % deguonies koncentracijos, konversijos didėjimo tendencija panaši į vieno ir dviejų KMR tyrimų rezultatus. Ji didėja palaipsniui. Nuo 300 iki 400 °C, efektyvumas didėja gana tolygiai. Šiame temperatūrų intervale jis pakinta 3,6 karto (nuo 8 iki 29 %). Nuo 400 iki 500 °C, matomas efektyvumo padidėjimas yra 1,72 karto (nuo 29 iki 50 %). Pastebima ir pulsacija, kurią galėjo nulemti nevienodai pasiskirstęs degimo produktų srautas. Nuo 500 °C, konversija tampa stabili ir siekia vidutiniškai 50–55 %. Didžiausias pasiektas konversijos laipsnis prie tokios O₂ koncentracijos yra apytiksliai 2,2 ir 1,38 karto ir didesnis atitinkamai tiriant vieną bei du ceolitinius KMR.



3.6 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorius dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už trijų ceolitinių katalizatorių (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, v = 0,1 m/s)

Nagrinėjant katalizatorių veikimo efektyvumą prie 0,0–0,1 % deguonies, ryškus konversijos laipsnio šuolis matomas nuo katalizatorių užsidegimo temperatūros (300 °C) iki 350 °C. Šiame temperatūrų intervale konversijos laipsnis padidėja 3,2 karto. Staigų šuolį galėjo lemti didesnis KMR kiekis ir geras katalitinės dangos įšilimas. Nuo 350 °C konversija kinta stabiliai ir ties 450 °C pasiekia 52 %. Šiame temperatūrų intervale efektyvumo pasikeitimas yra 1,63 kartai (nuo 32 iki 52 %). Katalitinės reakcijos greitis nusistovi nuo 500 °C. Nuo šios temperatūros iki 600 °C konversijos laipsnis svyruoja vidutiniškai apie 62–65 %.

Trys ceolitu dengti KMR išvalo orą nuo NO_x palankiausiomis jiems veikti sąlygomis (kai CO = 10000–12000 ppm, v = 0,1 m/s) atitinkamai 1,86 ir 1,23 karto geriau nei vienas ir du ceolitiniai KMR.

Atsižvelgiant į CuO–Cr₂O₃ KMR tyrimų duomenis, jie išvalo 1,35 karto daugiau nei ceolitu dengti KMR prie 0,6–0,7 % ir 1,37 karto geriau esant 0,0–0,1 % deguonies.

Lyginant gautus tyrimų duomenis su Lietuvos mokslininkų (K. Buinevičiaus, R. Melkūno, A. Babiliaus), kurie tyrė deguonies įtaką NO_x konversijai rezultatais ant CuO turinčių KMR, pastebėta panaši NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo dujų srauto temperatūros ir deguonies koncentracijos. Tačiau magistriniame darbe aprašytų deguonies įtakos KMR efektyvumui tyrimų metu su CuO savyje turinčiais katalizatoriais pasiektas vidutiniškai 9–12 % mažesnis konversijos laipsnis nei minėtųjų mokslininkų. Tam įtakos galėjo turėti eksperimentų stendų konstrukciniai skirtumai, teršalų matavimo priemonių tipo pasirinkimas ir tikslumas, skirtinga katalizatorių cheminė sudėtis.

3.3 TREČIOJO SKYRIAUS IŠVADOS

1. Nustatyta, kad $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir ceolitiniai katalizatoriai, nenaudojant papildomų redukantų, gali valyti orą nuo NO_x . Abiejų rūšių katalizatoriams svarbu užtikrinti reikiamas CO ir O_2 koncentracijas, dujų srauto temperatūrą ir greitį: $\text{CO} = 10000\text{--}12000$ ppm, $\text{O}_2 = 0,0\text{--}0,1$ %, $v = 0,1$ m/s, $T = 600$ °C.

2. NO_x konversija labai priklauso nuo deguonies koncentracijos teršalų sraute. Didžiausias oro nuo NO_x valymo efektyvumas atitinkamai su vienu, dviem ir trimis $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriais, kai deguonies dujų sraute yra 1,2–1,3 %, o dujų srauto temperatūra yra apie 600 °C vidutiniškai yra 3 %; 5 %; 9 %. Esant 0,6–0,7 % deguonies koncentracijai, vieno vario–chromo oksidų KMR maksimalus efektyvumas yra 36–37 %; dviejų – 58–60 %; trijų – 68–70 %. Prie 0,0–0,1 % deguonies, vienas $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatorius pasiekė 48–52 %; du – 73–76 %; trys – 86–90 % maksimalų efektyvumą.

3. Ištyrus ceolitinius katalizatorius nustatyta, kad priklausomai nuo deguonies koncentracijos, šio tipo KMR geriausiai valo esant tokioms pačioms sąlygoms kaip ir $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ KMR atveju. Maksimalūs oro nuo NO_x valymo efektyvumai su vienu, dviem ir trimis ceolitu dengtais katalizatoriais atitinkamai yra 2 %; 5 %; 6 %, kai $\text{O}_2 = 1,2\text{--}1,3$ %. Kai deguonies dujų sraute yra 0,6–0,7 %, vienas ceolitu dengtas KMR pasiekia 24–26 %; du – 38–40 %; trys – 52–55 % NO_x konversijos laipsnį. Naudojant vieną, du ir tris ceolitinius katalizatorius, kai degimo produktų sraute deguonies yra 0,0–0,1 %, pasiekti atitinkamai 33–35 %, 51–53 %, 62–65 % maksimalūs efektyvumai. Tai yra atitinkamai apytiksliai 1,49; 1,43 ir 1,38 karto mažiau nei vieno, dviejų ir trijų vario ir chromo oksidų turinčių KMR didžiausi efektyvumai.

4. Pastebėta, kad per katalizatorius tekančių dujų sraute 1,2–1,3 % deguonies kiekis yra per didelis, kad prasidėtų NO_x konversija, o teršalų srautes esantis CO reaguoja su laisvu deguonimi, vietoj to, kad pradėtų prisijungti deguonį iš NO kartu spartindamas šio teršalo redukcijos procesą.

5. Nustatyta, jog degimo produktuose esant 1,2–1,3 % deguonies, $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriai užsidega nuo 350 °C temperatūros, o ceolitinių KMR užsidegimo temperatūra yra 50 °C didesnė ir siekia 400 °C. Esant 0,6–0,7 % ir 0,0–0,1 % deguonies koncentracijoms $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ KMR užsidega nuo 250 °C, o ceolitu dengti katalizatoriai – 300 °C. Skirtingos abiejų rūšių katalizatorių užsidegimo temperatūros priklauso nuo katalizatorių aktyvumo, kuris yra katalizatoriaus medžiagų, padengimo būdo, tyrimo sąlygų, dujų sudėties ir kitų veiksnių rezultatas. Todėl galima teigti, kad ceolitiniai KMR yra mažiau aktyvūs nei $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriai.

6. Vario ir chromo oksidų turinčių KMR veikimas yra aktyvesnis ir stabilesnis vykstant heterogeninei katalitinei reakcijai. Ištyrus vario–chromo oksidų katalizatorius, katalitinė reakcija ant jų paviršiaus stabilizuojasi degimo produktų temperatūrai siekiant apie 400–450 °C, o ceolitinių – apie 500 °C.

4. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO GREIČIO IR TEMPERATŪROS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

4.1. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO GREIČIO IR TEMPERATŪROS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKA

Eksperimento tikslas – nustatyti azoto oksidų (NO_x) konversijos priklausomybę nuo įtekančių į katalizatorius dujų srauto greičio ir temperatūros.

Darbo priemonės: dujų analizatorius Testo 350 XL, 0,70 m ilgio ir 8 mm skersmens dujų mėginių ėmimo zondas, kompiuteris su „Testo EasyEmission 2.5“ programine įranga, K tipo chromelio – aliumelio termoporos (kiekis priklauso nuo tiriamų katalizatorių kiekio), skaitmeninis termometras MASTECH MS6500.

Darbo eiga:

1. Į katalizatorių patalpavimo vietas eksperimentiniame kanale, įdedami trys $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ dangos 0,10 m ilgio ir $38,4 \cdot 10^{-3}$ m skersmens katalitiniai monolitiniai reaktoriai.
2. Įjungus kompiuterį ir dujų analizatorių Testo 350 XL su prijungtu mėginių ėmimo zonu, paleidžiama „Testo EasyEmission 2.5“ programa.
3. Į mėginių ėmimo atvamzdžius, esančius prieš ir po patalpintų katalizatorių įstatomos keturios K tipo chromelio – aliumelio termoporos ir prijungiamos prie skaitmeninio termometro.
4. Įjungiamas teršalų traukos ventiliatorius ir nustatomas 0,10 m/s degimo produktų greitis katalizatoriais užpildytame kanale.
5. Įjungiami elektriniai dujų srauto kaitinimo elementai, gaubiantys katalizatorių patalpavimo vietas ir srauto išlyginimo kamerą. Uždegamas dujinis degiklis ir įstatomas į degiklio laikiklį. Pagal skaitmeninio termometro parodymus, laukiama, kol teršalų srauto temperatūros prieš ir po katalizatorių bus lygios 50 °C.
6. Nusistovėjus temperatūrų pusiausvyrai, į mėginių ėmimo atvamzdį, esantį prieš patalpintus katalizatorius, išėmus termoporas įstatomas dujų analizatoriaus TESTO 350 XL mėginių ėmimo zondas, prijungtas prie šio prietaiso.
7. Paleidus „Testo EasyEmission 2.5“ programą pradedamas degimo produktų teršalų siurbimas 1 l/min. greičiu. Reguluojant oro tiekimo į degimo kamerą reguliavimo mechanizmą ir dujinio degiklio dujų srauto tiekimo sklendę, pagal kompiuteryje rodomas CO , NO_x ir O_2 koncentracijas, prieš katalizatorius nustatomos iš degimo kameros išeinančiuose degimo produktuose esančių dujų koncentracijos: $\text{O}_2 = 0,0\text{--}0,1 \%$, $\text{CO} = 10000\text{--}12000 \text{ ppm}$, $\text{NO}_x = 70\text{--}80 \text{ ppm}$.

8. Eksperimentiniame kanale nusistovėjus 50 °C temperatūros pusiausvyrai, teršalų ir deguonies koncentracijoms bei nustatytam teršalų srauto greičiui (0,10 m/s), imami CO, NO_x ir O₂ mėginiai prieš ir po kiekvieno katalizatoriaus. Mėginių ėmimas kartojamas tris kartus.

9. Po to laukiama, kol temperatūra prieš kiekvieną katalizatorių pakils 50–čia °C ir temperatūros pusiausvyra prieš ir po katalizatoriaus sieks 100 °C. Tuomet vėl imami CO, NO_x ir O₂ mėginiai prieš ir po kiekvieno katalizatoriaus. Mėginių ėmimas kartojamas tris kartus.

10. Dujų srauto temperatūrą didinant kas 50 °C ir toliau imant CO, NO_x ir O₂ mėginius prieš ir po katalizatorių, NO_x konversija tirinama iki dujų temperatūros eksperimentiniame kanale pusiausvyra prieš ir po katalizatorių pasieks 600 °C.

11. Išmatavus NO_x koncentracijų pokyčius prieš ir po KMR, nustatomos NO_x konversijos, o kartu ir katalizatoriaus valymo efektyvumo laipsniai esant dujų srauto greičiui 0,10 m/s pagal 4.1 formulę.

$$K = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

čia: C₁ – NO_x koncentracija prieš katalizatorių, ppm;

C₂ – NO_x koncentracija po katalizatoriaus, ppm.

Braižomos NO_x konversijos priklausomybės nuo teršalų srauto greičio ir temperatūros kreivės.

12. Baigus eksperimentą su 0,10 m/s dujų srauto greičiu, katalitinio oro valymo įrenginio sistema ataušinama iki kambario temperatūros. Po to kartojami 1–11 punktuose nurodyti veiksmai su CuO–Cr₂O₃ katalizatoriais nustačius 0,30, o vėliau ir 1,0 m/s teršalų srauto greitį eksperimentinio kanalo centre.

13. Ištyrus tris CuO–Cr₂O₃ katalizatorius, 1–11 punktuose nurodyti veiksmai atliekami su trimis ceolitiniais katalizatoriais.

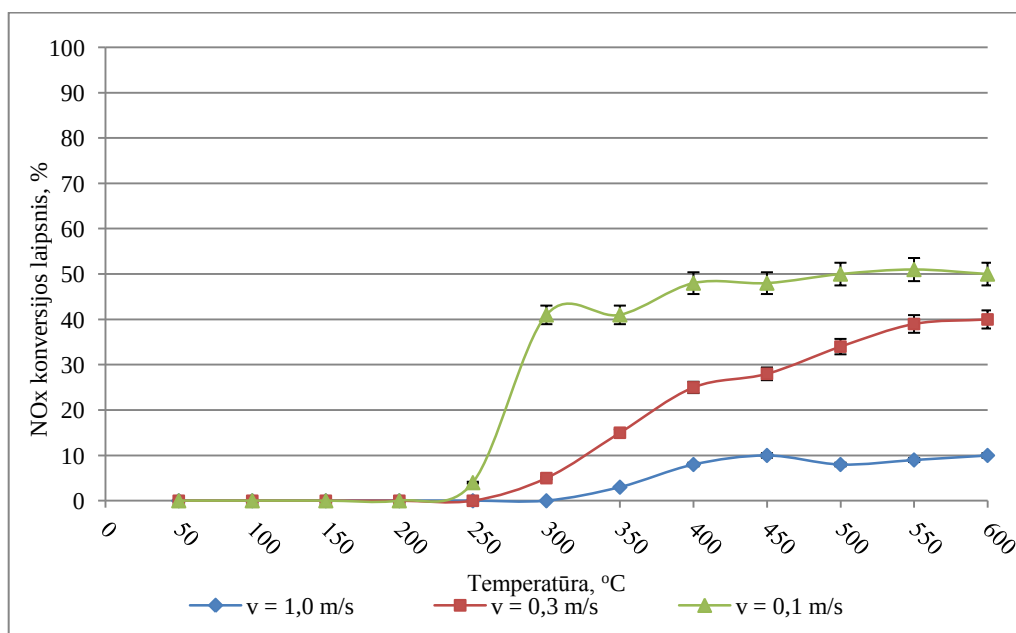
14. Palyginami CuO–Cr₂O₃ ir ceolitinių katalizatorių oro nuo NO_x valymo efektyvumai.

4.2. DUJINIŲ TERŠALŲ SRAUTO GREIČIO IR TEMPERATŪROS ĮTAKOS AZOTO OKSIDŲ KONVERSIJAI EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR ANALIZĖ

CuO–Cr₂O₃ katalizatorių tyrimų rezultatai. Atlikus NO_x priklausomybės nuo dujų srauto greičio ir temperatūros tyrimus matyti, kad nagrinėjamo teršalo redukcijos laipsnis priklauso nuo dujų srauto greičio. Pastebėta, kad srautui didėjant, konversijos laipsnis mažėja.

4.1 paveiksle pavaizduota NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir teršalų srauto greičio, už vieno CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus.

Pagal 4.1 paveikslą matyti, kad teršalų srauto greitis turi įtakos katalizatoriaus užsidegimo temperatūrai. Kai dujų srauto greitis siekia 1,0 m/s, KMR užsidega nuo 350 °C temperatūros, o prie 0,3 m/s, užsidegimo temperatūra yra 50 °C mažesnė, lyginant su 1,0 m/s greičio atveju ir siekia 300 °C. Pastebėta, kad dujų srauto greičiui esant 1,0 m/s, konversijos procesas nėra pastovus. Nuo 300 iki 450 °C temperatūros konversija didėja nuo 3 iki 10 %, tačiau viršijus 450 °C temperatūrą, ji sumažėja iki 8 %, o po to nežymiai padidėja. Tokiai pulsacijai įtakos turi didelis oro srauto greitis, lyginant su kitais eksperimente tirtais greičiais. Katalizatorius nespėja greitai įkaisti, arba įkaista netolygiai, o dujų srautas nuneša didžiąją dalį šilumos nuo katalitinio paviršiaus, taip darydamas įtaką mažam katalitinės dangos aktyvumui.



4.1 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už vieno CuO – Cr₂O₃ katalizatoriaus (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, O₂ = 0,0–0,1 %)

Sumažinus dujų srauto greitį apytiksliai 3 kartus (nuo 1,0 iki 0,3 m/s), matomas ryškus skirtumas tarp konversijos proceso efektyvumo. Katalizatorius užsidega žemesnėje temperatūroje – 300 °C, lyginant su 1,0 m/s dujų greičio įtaka konversijai. Konversijos didėjimas yra pastovesnis, nei

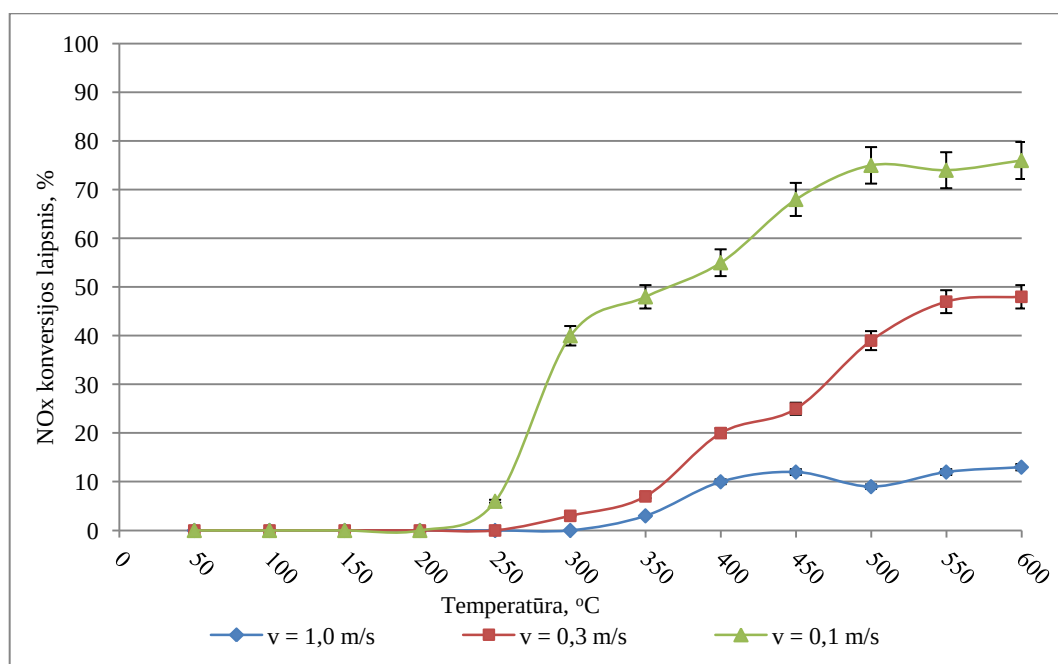
1,0 m/s atveju. Didžiausias valymo efektyvumas (40 %) pasiekiamas ties 600 °C. Jis yra 4 kartus didesnis nei esant 1,0 m/s srauto greičiui.

Efektyviausiai katalizatorius veikia esant mažiausiam eksperimente naudotam dujų srauto greičiui (0,1 m/s). Šiuo atveju valymo efektyvumas siekia apytiksliai 48–52 %. Be to, užsidegimo temperatūra yra žemiausia (250 °C), lyginant su 1,0 ir 0,3 m/s greičių įtakos konversijai rezultatais.

Įtekančių į katalizatorių dujų temperatūrai pasiekus 300 °C, didžiausias konversijos laipsnių skirtumas matomas 0,3 ir 0,1 m/s greičių atveju. Esant šiai temperatūrai, valymo efektyvumai skiriasi 8 kartus. Temperatūrai didėjant, šis skirtumas mažėja ir 550–600 °C intervale beveik susivienodina bei yra tik 1,25 karto didesnis.

Iš 4.1 paveikslo matyti, kad didžiausias NO_x šalinimo efektyvumas pasiektas srauto greičiui esant 0,1 m/s. Tai galima paaiškinti tuo, kad NO_x ir CO užsilaiko katalizatoriuje ilgiau, o jo paviršiuje vyksta intensyvesnė oksidacijos reakcija.

4.2 paveiksle pavaizduoti tyrimų duomenys už dviejų CuO–Cr₂O₃ katalizatorių.



4.2 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už dviejų CuO–Cr₂O₃ katalizatorių (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, O₂ = 0,0–0,1 %)

Dujų srauto greičiui eksperimentiniame kanale esant 1,0 m/s, konversija yra nestabili, kaip ir vieno katalizatoriaus atveju. Tačiau ji yra 2–3 % didesnė nei už vieno katalizatoriaus. Nedidelį konversijos skirtumą tarp vieno ir dviejų katalizatorių tyrimų lemia 1,0 m/s greitis. Akivaizdu, kad esant šiam dujų srauto greičiui, katalizatoriai negali tinkamai įšilti ir veikti stabiliai. Dujų srautas nuneša didžiąją dalį šilumos, o teršalai neužsilaiko ant katalizatorių paviršiaus. Šie veiksniai neleidžia vyksti intensyviai oksidacijos reakcijai ant KMR paviršiaus.

Didžiausia konversijos laipsnio vertė prie 1,0 m/s greičio yra 12 %. Tai yra tik 2 % daugiau nei už vieno katalizatoriaus.

Dujų srauto greitį sumažinus iki 0,3 m/s, ties 300–450 °C temperatūromis, konversijos laipsnis yra 5–7 % mažesnis nei vieno katalizatoriaus tyrimo metu. Tai galėjo nulemti nepakankamas KMR įšilimas, konstrukciniai katalitinio oro valymo įrenginio trūkumai arba kaitinimo elementų nevienodas suteikiamas šilumos kiekis katalizatoriams. Esant minėtam dujų srauto greičiui, maksimaliausias išvalymo laipsnis yra 48 %. Jis yra 1,2 karto didesnis nei tiriant vieną KMR tokiomis pačiomis sąlygomis.

Mažiausia KMR užsidegimo temperatūra (250 °C) yra eksperimentiniame kanale esant 0,1 m/s greičiui. Toks greitis užtikrina pakankamą NO_x ir CO sąveiką su katalitinėmis dangomis ir padidina konversiją iki vidutiniškai 75 % ties 600 °C temperatūra.

Nuo 250 iki 300 °C temperatūros matomas 8 kartus didesnis konversijos suaktyvėjimas. Priešingai nei 1,0 ar 0,3 m/s greičių atveju, jau prie 300 °C valymo efektyvumas siekia 40 %. Šią temperatūrą viršijus, teršalų oksidacijos sparta didėja ir nuo 300 iki 500 °C temperatūros, ji padidėja 1,8 karto (nuo 40 iki 73 %). Nuo 500 °C ribos konversija tampa stabili ir yra vidutiniškai 75 %.

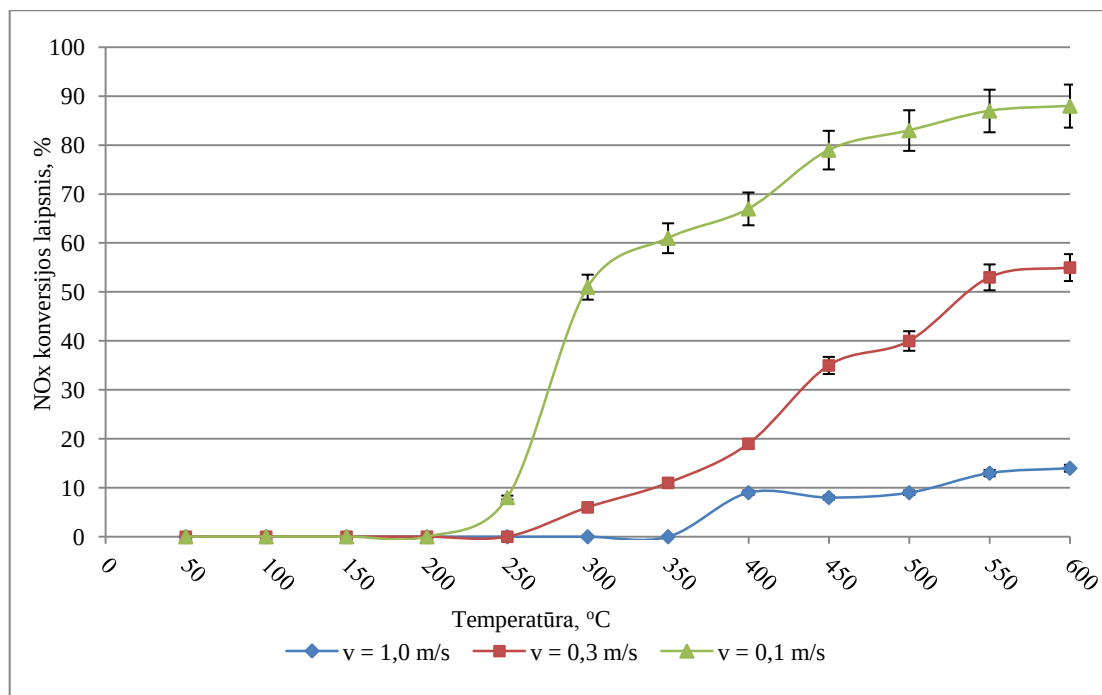
Esant 0,1 m/s greičiui, didžiausias pasiektas NO_x konversijos laipsnis (~75 %) yra 6,25 karto didesnis už konversiją esant 1,0 m/s greičiui ir 1,5 karto didesnis už konversiją esant 0,3 m/s greičiui.

4.3 paveiksle pateikti duomenys atlikus NO_x koncentracijos mažinimo tyrimus su trimis CuO–Cr₂O₃ monolitiniais katalizatoriais dėl dujų srauto greičio ir temperatūros įtakos šio teršalo konversijai.

Nagrinėjant trijų KMR valymo efektyvumą, NO_x konversija esant 1,0 m/s greičiui yra pulsuojanti. Didžiausia jos reikšmė pasiekta prie 600 °C – 14 %. Pulsacijai įtakos turi tie patys veiksniai, kaip ir tyrimuose su vienu ar dviem KMR: nepakankamas KMR įšilimas dėl didelio greičio, konstrukciniai katalitinio oro valymo įrenginio trūkumai arba kaitinimo elementų nevienodas suteikiamas šilumos kiekis katalizatoriams.

Nustačius 0,3 m/s greitį, konversija didėja panašiai kaip ir tiriant du KMR. Lyginant didžiausią pasiektą išvalymo laipsnį (55 %) esant tokiam greičiui su vieno ar dviejų katalizatorių veiksmingumu matoma, kad jis yra 1,37 ir 1,12 karto didesnis nei atitinkamai vieno ir dviejų KMR tyrimų metu.

Eksperimentiniame kanale nustačius 0,1 m/s greitį, konversija prasideda tokioje pačioje temperatūroje kaip ir vieno ar dviejų KMR eksperimentų atveju – nuo 250 °C. Didžiausias vidutinis išvalymo efektyvumas pasiektas 86–90 %. Tai yra vidutiniškai 6,77 karto daugiau nei 1,0 m/s ir 1,6 karto nei 0,3 m/s tyrimų metu.

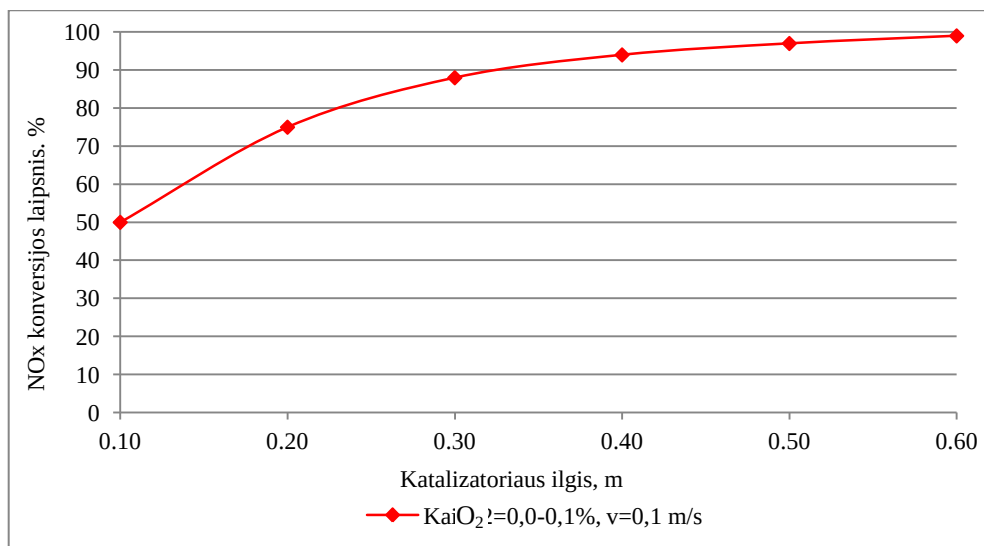


4.3 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už trijų CuO–Cr₂O₃ katalizatorių (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, O₂ = 0,0–0,1 %)

Didžiausias konversijos laipsnių skirtumas (7 kartai) pastebimas tarp 0,3 ir 0,1 m/s greičių, ties 300 °C temperatūra. Temperatūrai toliau didėjant, jis išlieka gana pastovus ir siekia vidutiniškai 40–50 %.

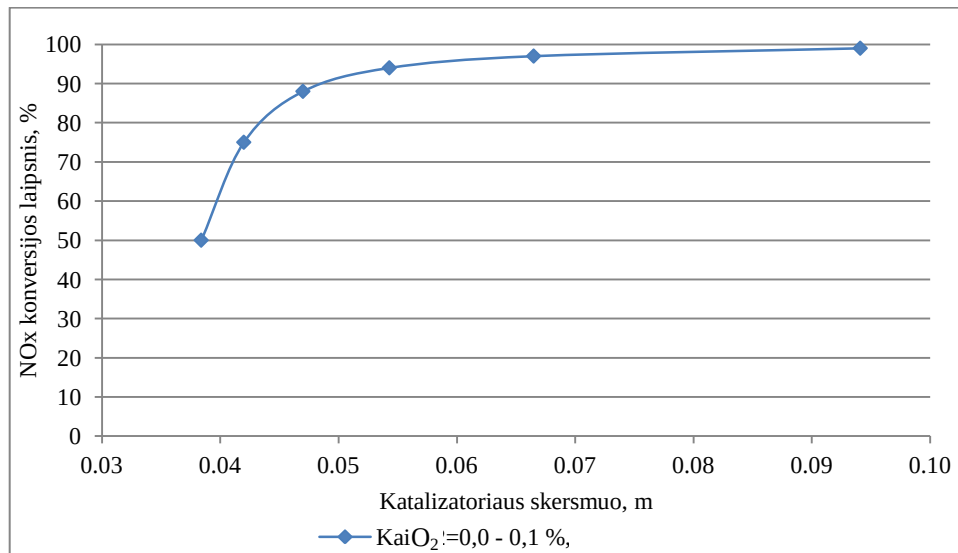
Siekiant sužinoti, kokio ilgio ar skersmens CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus reiktų, norint pasiekti beveik 100 % konversijos laipsnį palankiausiomis katalizatoriui veikti sąlygomis, buvo sudarytos teorinės kreivės (4.4, 4.5 pav.). Jose vaizduojama konversijos laipsnio priklausomybė nuo CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus ilgio ir skersmens. 4.4 ir 4.5 paveiksluose pateiktos kreivės prie 0,0–0,1 % deguonies koncentracijos ir 0,00384 m³/s dujų srauto debito, kadangi esant šiems parametrams, eksperimentų metu šie katalizatoriai buvo efektyviausi.

Iš 4.4 paveikslo matyti, kad degimo produktų sraute nustačius 0,0–0,1 % deguonies kiekį ir 0,1 m/s greitį (išlaikant 0,0001158 m³/s debitą), pakaktų 0,60 m ilgio ir 38,4 · 10⁻³ m skersmens CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus, norint sumažinti NO_x koncentraciją 99 %, kai CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm. Tačiau reikia atkreipti dėmesį, kad didinant katalitinės įkrovos ilgį, didėtų ir aerodinaminis pasipriešinimas, o tai reikalautų galingesnio degimo produktų ištraukimo ventiliatoriaus nei buvo naudotas eksperimentų metu.



4.4 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus ilgio

4.5 paveiksle pateikta konversijos laipsnio didėjimo tendencija priklausomai nuo katalizatoriaus skersmens, kai O₂ = 0,0–0,1 %, dujų srauto debitas 0,0001158 m³/s, CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm. Kaip matyti, katalizatoriaus efektyvumas didėja didėjant skersmeniui. Tam turėtų įtakos didesnis katalitinės medžiagos kiekis ir padidėjęs skersmuo. 99 % azoto oksidais užteršto oro išvalymas galėtų būti pasiektas katalizatoriaus skersmeniui esant apie 0,095 m.

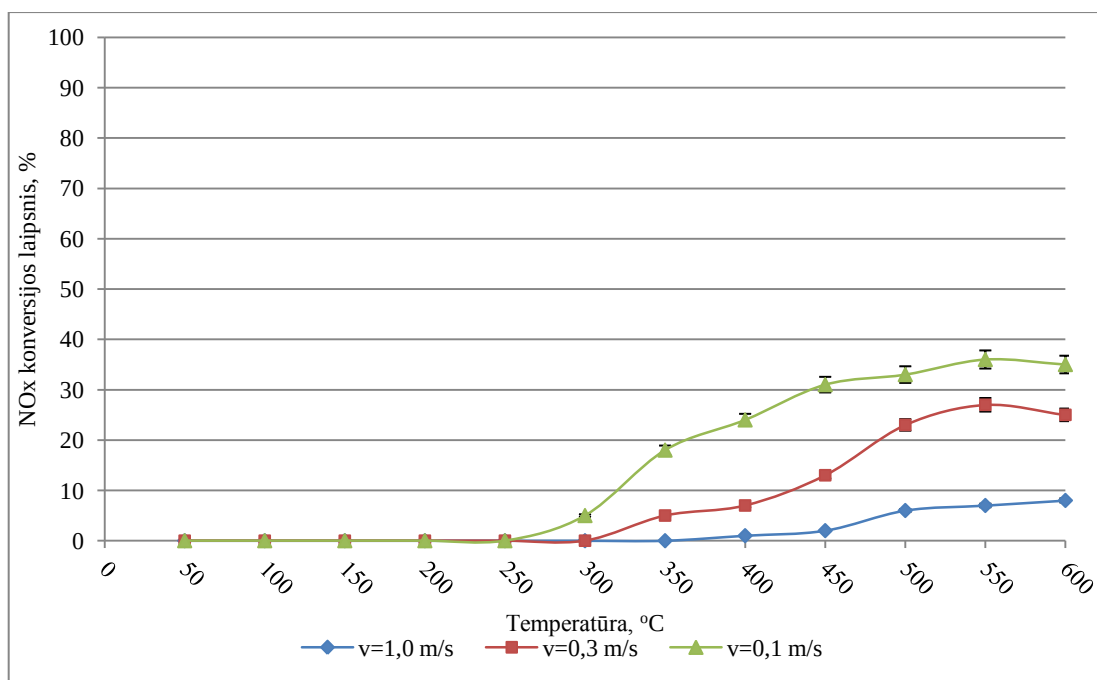


4.5 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus skersmens

Atsižvelgiant į užsienio autorių (J. Blanco, P. Avila, S. Suarez, M. Yates) tyrimų rezultatus su CuO turinčiais katalizatoriais, magistro darbe atliktais eksperimentais gautas vidutinis didžiausias konversijos laipsnis (86–90 %) yra apytiksliai 1,3 karto didesnis nei minėtųjų užsienio autorių (70 %), tačiau katalizatoriaus užsidegimo temperatūra, kurioje konversija pasiekia 86–90 % yra 2,6 karto didesnė. Martinez – Arias, Hungria, Iglesias – Juez atliktais NO konversijos tyrimais nustatyta, kad

valymo maksimalus efektyvumas pasiekiamas 98–99 %, kai dujų srauto temperatūra siekia 330 °C. Minėtųjų autorių didžiausias pasiektas CuO turinčių KMR efektyvumas yra 0,9 karto didesnis nei šiame darbe. Be to, didžiausio efektyvumo temperatūrų skirtumas yra vidutiniškai 2 kartai. Skirtingus rezultatus galėjo lemti skirtingi tyrimų metu naudoti dujų srauto greičiai bei katalizatorių pasluoksniai. Pasluoksniui formuoti Martinez – Arias, Hungria, Iglesias – Juez tyrimuose buvo naudotas CeO₂, o šiame darbe Al(OH)₃ ir Al pudra. Iš mokslinės literatūros žinoma, kad KMR pasluoksnis turi nemažos įtakos KMR efektyvumui, nes katalitinės dangos prie skirtingų pasluoksnių prilimpa skirtingai ir įgauna skirtingas savybes.

Ceolitinių katalizatorių tyrimų rezultatai. Atlikus NO_x konversijos priklausomybės nuo dujų srauto greičio ir temperatūros tyrimus matyti, kad tiriamo teršalo redukcijos laipsnis priklauso nuo degimo produktų srauto greičio eksperimentiniame kanale. Nustatyta, kad NO_x konversija didėja, srauto greičiui mažėjant.



4.6 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už vieno ceolitinio katalizatoriaus (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, O₂ = 0,0–0,1 %)

Iš 4.6 paveiklso matyti, kad teršalų srauto greičiui esant 1,0 m/s, konversija nėra labai aktyvi. KMR užsidega nuo 450 °C ir maksimumas pasiekiamas prie 600 °C. Jis siekia 9 %. Vadinasi, 1,0 m/s dujų greitis yra per didelis, kad KMR įkaistų pakankamai ir prasidėtų katalitinė reakcija.

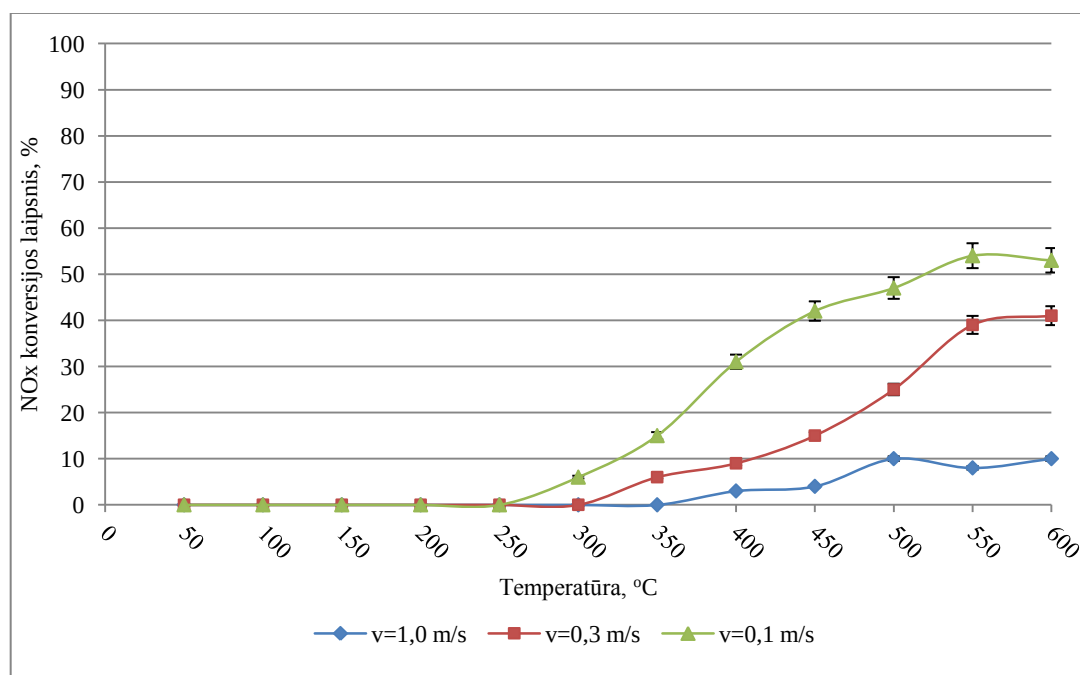
Sumažinus dujų srauto per katalizatorių greitį iki 0,3 m/s, pastebimas ženklus konversijos laipsnio padidėjimas. Užsidegimo temperatūra siekia 350 °C. Nuo 350 iki 400 °C efektyvumas didėja nežymiai, tik 3 %. Nuo 400 °C temperatūros ribos matomas staigesnis konversijos laipsnio

padidėjimas nuo 8 iki 22 %. Tai sudaro 2,75 karto. Nuo 500 °C katalitinė reakcija stabilizuojasi ir iki 600 °C išlieka gana pastovi bei siekia vidutiniškai 25–28 %.

Dujų srauto greičiui esant 0,1 m/s, katalizatorius veikia efektyviausiai. Užsidegimo temperatūra yra 50 °C mažesnė nei 1,0 m/s atveju ir siekia 300 °C. Nuo 350 iki 450 °C NO_x konversija didėja tolygiai, kas 5–7 % ir stabilizuojasi prie 500 °C temperatūros iki 600 °C. Taigi pasiektas didžiausias vidutinis išvalymo laipsnis yra 35 %.

Lyginant su CuO–Cr₂O₃ monolitiniu katalizatoriumi esant tiems patiems greičiams, ceolitu dengtas KMR pasiekia 1,6 karto mažesnę efektyvumą prie 0,3 m/s greičio ir 1,43 karto mažesnę konversijos laipsnį esant 0,1 m/s dujų srauto greičiui. Abiejų rūšių katalizatorių užsidegimo temperatūros skiriasi 50 °C prie 0,3 ir 0,1 m/s greičio. Esant 1,0 m/s degimo produktų srauto greičiui, konversijos laipsnio kitimo tendencijos yra panašios. Konversijos laipsnis prie 600 °C abiejų rūšių tyrimo atvejais svyruoja apie 10 %, tik KMR užsidegimo temperatūra naudojant vario-chrmo oksidų katalizatorius yra 350 °C, o ceolitinių KMR – 400 °C.

Analizuojant 4.7 paveiksle pateiktas tyrimų kreives matyti, kad du ceolitiniai KMR prie 1,0 m/s greičio pasiekia tik 10 % efektyvumą esant 500–600 °C. Taigi tai per didelis greitis, kad du ceolitu dengti katalizatoriai išvalytų orą nuo NO_x.



4.7 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už dviejų ceolitinių katalizatorių (CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, O₂ = 0,0–0,1 %)

Sumažinus degimo produktų greitį iki 0,3 m/s katalizatorius įšyla palaipsniui. Nuo 350 iki 450 °C konversijos laipsnis kyla vidutiniškai po 3–5 %. Staigiausias konversijos proceso šuolis matomas temperatūrų intervale 450–550 °C. Šiame temperatūrų ruože konversijos laipsnis pakinta 2,6

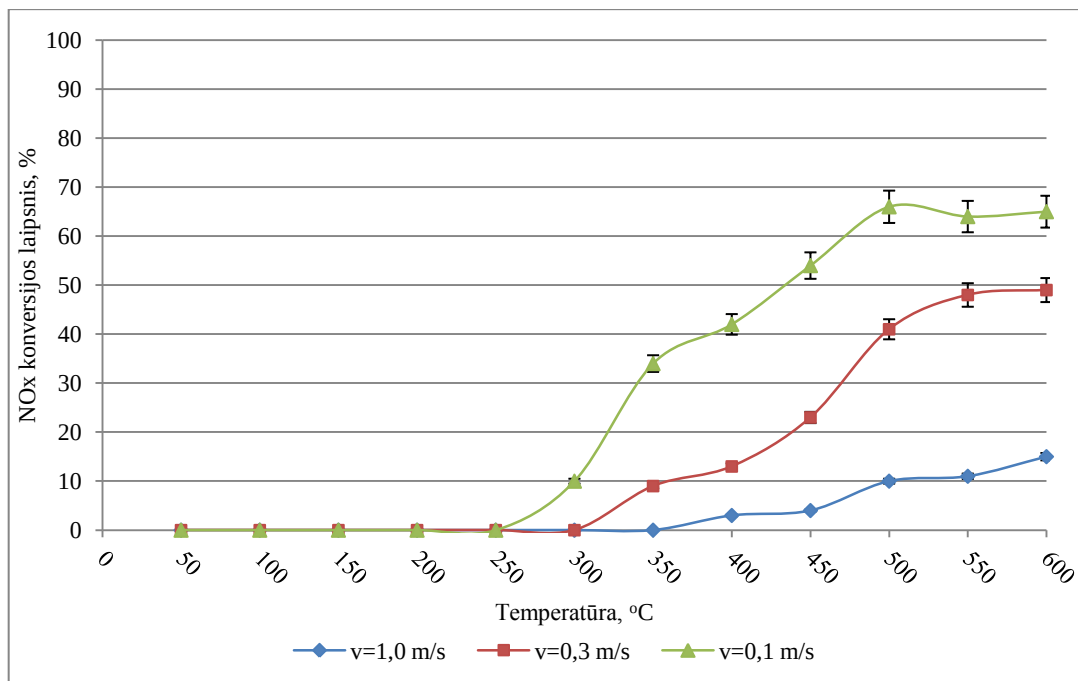
karto (nuo 15 iki 39 %). NO_x redukcijos reakcija stabilizuojasi ties 550–600 °C temperatūra ir siekia 40 – 41 %. Vieno ir dviejų ceolitinių KMR efektyvumo didėjimo tendencijos panašios. Maksimalūs oro nuo NO_x valymo efektyvumai vieno ir dviejų KMR veikimą skiriasi 1,46 karto (28 % su vienu KMR ir 41 %, su dviem ceolito turinčiais KMR).

Efektyviausias veikimas, tiriant du KMR, kaip ir vieno katalizatoriaus tyrimo atveju nustatytas prie mažiausio greičio – 0,1 m/s. Priešingai nei esant 0,3 m/s greičiui, katalizatoriaus užsidegimo temperatūra yra 300 °C, kai tuo tarpu prie 0,3 m/s greičio, ji yra 350 °C. Nuo 400 iki 500 °C temperatūros, matomas konversijos laipsnio skirtumo padidėjimas tarp 0,1 ir 0,3 m/s. Šių temperatūrų intervale KMR efektyvumas skiriasi 2–3 kartus. Galima daryti išvadą, kad 0,3 m/s greitis neleidžia pakankamai įšilti katalizatoriui ir nuneša nuo paviršiaus sukauptą šilumą.

Prie 0,1 m/s greičio katalitinė reakcija stabilizuojasi nuo 550 °C ir syruoja apie 51–53 %.

Atsižvelgiant į vieno ir dviejų ceolitinių katalizatorių maksimalius konversijos laipsnius (prie 0,1 m/s), nustatyta, kad jie skiriasi 1,51 karto (atitinkamai yra 35 ir 53 %).

NO_x didžiausias konversijos laipsnių skirtumas tiriant po du $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir ceolitinius katalizatorius prie 0,3 m/s yra 1,23 karto didesnis naudojant vario ir chromo oksidų turinčius KMR. Be to, esant mažiausiam tirtam greičiui (0,1 m/s), $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ monolitinių katalizatorių maksimalus efektyvumas (prie 600 °C) yra 1,42 karto didesnis nei ceolitinių.



4.8 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už trijų ceolitinių katalizatorių ($\text{CO} = 10000\text{--}12000$ ppm, $\text{NO}_x = 70\text{--}80$ ppm, $\text{O}_2 = 0,0\text{--}0,1$ %)

4.8 paveiksle pateikti duomenys įvertinus trijų ceolitinių katalizatorių veikimo prie 1,0; 0,3 ir 0,1 m/s dujų srauto greičių. Nustačius 1,0 m/s greitį, katalizatoriai užsidega prie 400 °C temperatūros.

Valymo efektyvumas sparčiausiai didėja 450–600 °C temperatūros intervale. Didžiausias pasiektas konversijos laipsnis yra 15 %.

Sumažinus dujų srauto greitį iki 0,3 m/s, katalizatoriai užsidega prie 350 °C temperatūros. Tai yra 50 °C mažiau nei esant 1,0 m/s greičiui. Nuo 400 iki 500 °C konversijos laipsnis padidėja 1,90 karto ir siekia 40 % prie 500 °C. Nuo 550 °C temperatūros nusistovi pastovus katalitinės reakcijos, ant katalitinių dangų paviršių, greitis. Prie 0,3 m/s degimo produktų srauto greičio pasiektas didžiausias konversijos laipsnis apytiksliai 49 %. Šis efektyvumas yra atitinkamai 1,88 ir 1,23 karto didesnis nei tiriant vieną bei du ceolitinius KMR.

Tiriant tris KMR esant 0,1 m/s srauto greičiui eksperimentiniame kanale, katalizatoriai užsidega prie 300 °C temperatūros. Nuo 300 iki 350 °C katalizatorių efektyvumas padidėja 3,2 karto (nuo 10 iki 32 %). Nuo 350 °C valymo efektyvumas didėja gana tolygiai iki 500 °C. Šių temperatūrų intervale KMR efektyvumas padidėja beveik 2 kartus (nuo 32 iki 65 %) bei stabilizuojasi ties 62–65 %.

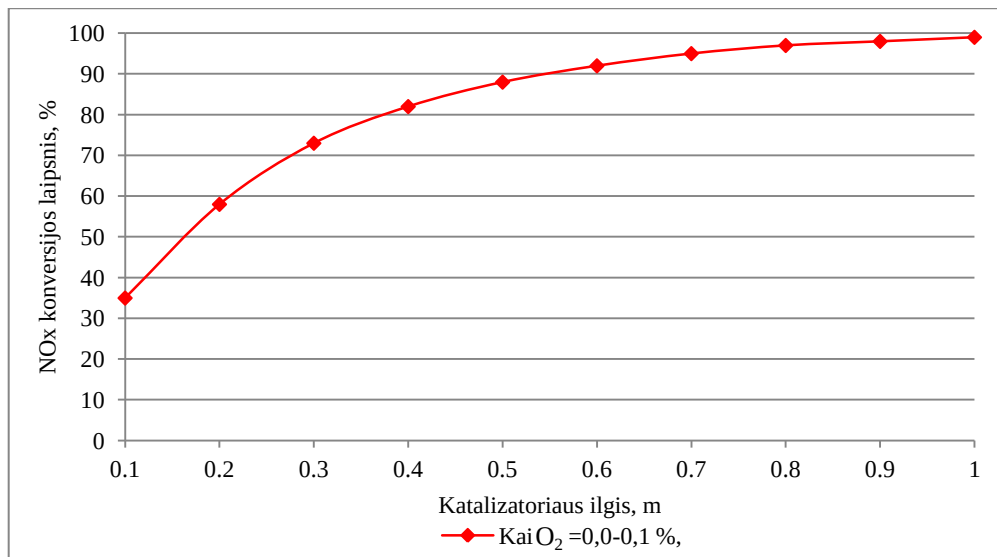
Apžvelgiant vieno, dviejų ir trijų ceolitinių katalizatorių veikimą esant 0,1 m/s srauto greičiui, nustatyta, kad trimis katalizatoriais pasiektas didžiausias oro, užteršto NO_x, valymo efektyvumas yra 2 kartus didesnis už vieno KMR ir 1,23 karto didesnis už dviejų ceolitu padengtų katalizatorių efektyvumą.

Tačiau lyginant trijų CuO–Cr₂O₃ ir trijų ceolitinių KMR veikimą esant skirtingiems greičiams, pastebėta, jog maksimalus oro valymo efektyvumas prie 1,0 m/s greičio yra maždaug vienodas ir siekia apie 12–15 %. Vadinasi, abiejų rūšių katalizatoriams 1,0 m/s greitis yra per didelis, kad jie galėtų tinkamai atlikti savo funkciją.

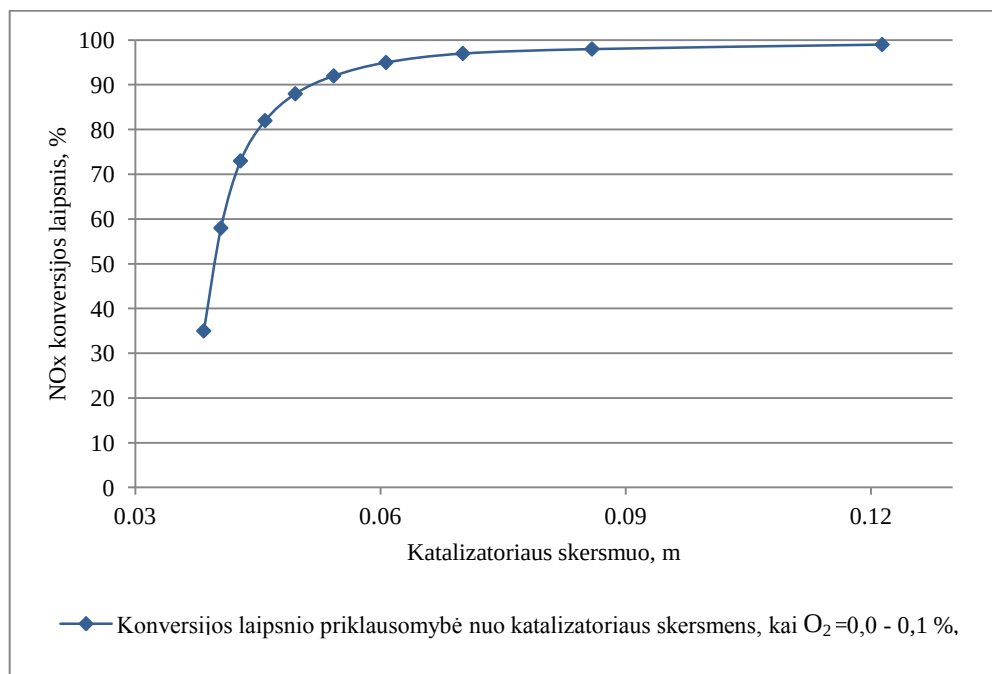
Dujų srauto greitį per katalizatorius sumažinus iki 0,3 m/s, abiejų rūšių katalizatoriai pradeda veikti žymiai efektyviau, lyginant su 1,0 m/s greičiu. Didžiausias pasiektas trijų CuO–Cr₂O₃ katalizatorių valymo efektyvumas yra 55 %, o ceolitinių – 49 %.

Nustačius mažiausią greitį eksperimentiniame kanale (0,1 m/s), didžiausi efektyvumai skiriasi 1,35 karto (su vario ir chromo oksidų KMR pasiektas 88 %, o su ceolitinais – 65 % valymo efektyvumas).

Norint išsiaiškinti ceolitinio katalizatoriaus ilgio arba skersmens poreikį, siekiant išvalyti orą nuo NO_x beveik 100 %, atsižvelgiant į tyrimuose naudotus dujų srauto debitus, KMR ilgus, buvo sudarytos teorinės kreivės (4.9 pav. ir 4.10 pav.) deguonies koncentracijai esant 0,0–0,1 %, o srauto debitui 0,0001158 m³/s. Kaip matyti iš 4.9 paveikslo, visiškas išvalymas galėtų būti pasiektas, jei KMR ilgis būtų apie 1,0 m, tačiau iškyla dvejonų, ar oro srautas praeitų per tokį ilgą katalizatorių.



4.9 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo ceolitinio katalizatoriaus ilgio



4.10 pav. NO_x konversijos laipsnio priklausomybė nuo ceolitinio katalizatoriaus skersmens

Pagal 4.10 paveikslą matyti, kad 99 % ceolitinio katalizatoriaus efektyvumas galėtų būti pasiektas, jei KMR skersmuo būtų apie 0,12 m.

Katalizatoriaus skersmens didinimas būtų optimaliausias variantas, nei ilgio, kadangi išlaikant tą patį debitą ir padidinus KMR skersmenį, per katalizatorių tekančio teršalų srauto greitis sumažėtų ir taip būtų užtikrinama ilgesnė NO_x sąveika su katalitiniu paviršiumi, o kartu ir geresnė NO_x redukcija.

4.3. KETVIRTOJO SKYRIAUS IŠVADOS

1. Nustatyta, kad katalitinės dangos paviršiuje vykstančios heterogeninės reakcijos intensyvumas priklauso nuo dujų srauto temperatūros ir greičio per katalizatorių. Tiriant CuO–Cr₂O₃ katalizatorius, eksperimentiniame kanale esant 1,0 m/s greičiui, vieno ir dviejų katalizatorių vidutinė užsidegimo temperatūra yra 350 °C, trijų KMR – 400 °C, esant 0,3 m/s greičiui vienas, du ir trys KMR užsidegė prie 300 °C, o nustačius 0,1 m/s greitį ties – 250 °C.

2. Pagal ceolitinių KMR tyrimų duomenis galima teigti, kad vidutinė jų užsidegimo temperatūra prie 1,0 m/s greičio yra 400 °C, 0,3 m/s – 350 °C, 0,1 m/s – 300 °C. Daroma išvada, kad didelis degimo produktų srauto greitis eksperimentiniame kanale nuneša nuo katalitinių dangų paviršiaus šilumą, kuri reikalinga suaktyvinti jas ir prasidėti heterogeninei katalitinei reakcijai.

3. Dujų srauto greičiui per katalizatorius siekiant 1,0 m/s, 0,3 m/s ir 0,1 m/s, nustatyta, kad tiek vario–chromo oksidų turintys, tiek ceolitu dengti katalizatoriai efektyviausiai orą, užterštą NO_x, valo teršalų srauto greičiui esant 0,1 m/s.

4. Degimo produktų srauto greičiui eksperimentiniame kanale esant 1,0 m/s, vienas CuO–Cr₂O₃ katalizatorius pasiekia 9–10 % didžiausią efektyvumą, du – 10–12 %; trys – 12–14 %. Nustačius 0,3 m/s greitį, šie katalizatoriai įgyja tokius maksimalius efektyvumus: vienas KMR – 38–40 %; du – 47–49 %; trys – 52–55 %. Nustačius 0,1 m/s greitį, vienas vario–chromo oksidų KMR pasiekia 48–52 %; du – 73–76 %; trys – 86–90 % konversijos laipsnį.

5. Tiriant vieną, du ir tris ceolitinius KMR prie 1,0 m/s greičio, vienas katalizatorius pasiekė 8–9 %; du – 9–10 %; trys – 12–15 % didžiausią valymo efektyvumą. Eksperimentiniame kanale nustačius 0,3 m/s greitį, vieno ceolitu dengto KMR maksimalus NO_x konversijos laipsnis siekė 25–28 %; dviejų – 38–40 %; trijų – 47–49 %. Esant 0,1 m/s greičiui, vienas tokio tipo KMR pasiekė 33–35 %, du – 51–53 %; trys – 62–65 % didžiausią efektyvumą. Įvertinus maksimalius valymo efektyvumus galima teigti, kad vienas ceolitu dengtas katalizatorius vidutiniškai mažina azoto oksidų koncentracijas 1,49, du – 1,43, trys – 1,38 karto mažiau nei CuO–Cr₂O₃ KMR.

6. Degimo produktų sraute esant 0,0–0,1 % deguonies koncentracijai, 0,0001158 m³/s debitui, kai CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, 99 % NO_x konversijos laipsnį galima būtų pasiekti naudojant 0,60 m ilgio ir 38,4 · 10⁻³ m skersmens CuO–Cr₂O₃ KMR arba 1,0 m ilgio bei 38,4 · 10⁻³ m skersmens ceolitinių katalizatorių, tačiau padidėtų aerodinaminis pasipriešinimas, o tai reikala būtų galingesnio degimo produktų ištraukimo ventiliatoriaus nei buvo naudotas eksperimentų metu.

7. Siekiant išvalyti azoto oksidais užterštą orą 99 %, kai O₂ = 0,0–0,1 %, CO = 10000–12000 ppm, NO_x = 70–80 ppm, Q = 0,0001158 m³/s, pakaktų apytiksliai 0,095 m skersmens CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus arba 0,12 m skersmens ceolitinio KMR, kai KMR ilgis siektų 0,10 m.

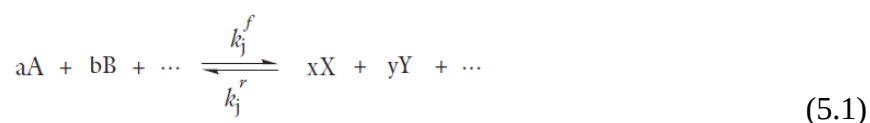
5. HETEROGENINĖS KATALITINĖS REAKCIJOS DAUGIACILINDRIAME KATALIZATORIUJE SKAITINIS MODELIAVIMAS

5.1. HETEROGENINĖS KATALITINĖS REAKCIJOS SKAITINIO MODELIAVIMO METODIKA

Skaitinis modeliavimas buvo atliktas multifizikinių procesų modeliavimo programa „COMSOL Multiphysics“, naudojant vieną iš šio programinio paketo cheminės inžinerijos modulių „Chemical Engineering Module“. Šis modulis leidžia modeliuoti chemines reakcijas kartu įvertinant energijos, masės ir šilumos pernašos procesų įtaką. Viena šio modulio ypatybių yra galimybė matematiškai įvertinti heterogenines katalitines reakcijas, vykstančias katalizatoriuose.

„COMSOL Multiphysics“ pasižymi galimybe spręsti jungtines netiesinių dalinių diferencialinių lygčių sistemas, kurios įvertina šilumos, masės pernašą dėl difuzijos, konvekcijos ir judėjimo, fluído dinamiką, cheminės reakcijos kinetiką bei įvairias medžiagų savybes.

„Chemical Engineering Module“ modulio reakcijos inžinerijos sąsaja yra paremta masių dėsniu. Bendroji reakcija, priklausanti j reakcijų rinkiniui ir apimanti i elementus gali būti užrašyta taip:



Pagal veikiančių masių dėsni tokiam reakcijų rinkiniui galima apibrėžti reakcijos greitį r_j (mol/(m³·s)):

$$r_j = k_j^f \prod_{i \in \text{react}} c_i^{-\nu_{ij}} - k_j^r \prod_{i \in \text{prod}} c_i^{\nu_{ij}} \quad (5.2)$$

čia: k_j^f ir k_j^r – atitinkamai reakcijos pirmyn ir atgal greičio konstantos, 1/s;

c_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų i koncentracija, mol/m³;

ν_{ij} – stecheometriniai koeficientai (neigiami reagentų ir teigiami produktų atveju);

Be priklausomybės nuo koncentracijos galima užrašyti ir reakcijos greičio priklausomybę nuo temperatūros. Tam naudojama iš anksto apibrėžta Arenijaus išraiška cheminės reakcijos greičio konstantoms:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) \quad (5.3)$$

čia: A – eksponentinis faktorius;

E – aktyvavimo energija, J/mol;

R_g – dujų konstanta;

T^n – temperatūros faktorius;

T – temperatūra, K.

Iš anksto apibrėžta cheminių reakcijų išraiška, esant pusiausvyrai, gali būti užrašyta taip:

$$K_{0,j}^{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{H_j}{R_g T} + \frac{S_j}{R_g}\right) \quad (5.4)$$

čia: R_g – dujų konstanta;

T – temperatūra, K

H_j – entalpija, J;

S_j – entropija, J/K.

Eksponentinė išraiška 5.4 lygtyje yra susijusi su Gibso laisvąja reakcijos energija:

$$G_j = H_j - TS_j \quad (5.5)$$

čia: G_j – Gibso laisvoji energija, J/mol;

T – temperatūra, K.

H_j – entalpija, J;

S_j – entropija, J/K.

Atlikus 5.1 lygtyje išreikštos reakcijos nustatymus, darant pusiausvyros prielaidą, generuojama pusiausvyros išraiška:

$$K^{\text{eq}} = \frac{c_X^x c_Y^y \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \quad (5.6)$$

čia: c_A, c_B – atitinkamai pirminių A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m³;

c_x, c_y – atitinkamai susidariusių elementų koncentracija, mol/m³

5.1 – 5.6 lygtys rodo, kaip „Chemical Engineering Module“ modulio reakcijos inžinerijos sąsajoje modeliuojamos pusiausvyros reakcijos, naudojant medžiagų pusiausvyros lygčių formuluotes.

Gali būti nagrinėjama ir tokia reakcija:



čia: A, B – atitinkamai pirminis ir antrinis cheminės reakcijos elementai;

k^f ir k^r – atitinkamai reakcijos pirmyn ir atgal greičio konstantos, 1/s.

Remiantis 5.2 lygtimi, cheminės reakcijos greitis išreiškiamas:

$$r = k^f c_A - k^r c_B \quad (5.8)$$

čia: r – cheminės reakcijos greitis, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$;

k^f ir k^r – atitinkamai reakcijos pirmyn ir atgal greičio konstantos, $1/\text{s}$;

c_A , c_B – atitinkamai pirminų A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m^3 .

Galutinės cheminės reakcijos greičio išraiškos A ir B cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų atžvilgiu yra:

$$R_A = -k^f c_A + k^r c_B = -r \quad (5.9)$$

$$R_B = k^f c_A - k^r c_B = r \quad (5.10)$$

čia: R_A , R_B – A ir B elementų galutinis cheminės reakcijos greitis, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$;

k^f ir k^r – atitinkamai reakcijos pirmyn ir atgal greičio konstantos, $1/\text{s}$;

c_A , c_B – atitinkamai pirminų A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m^3 .

Užrašius cheminėje reakcijoje dalyvaujančių A ir B elementų medžiagų balansą, gaunama:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_A = R_A = -r \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_B = R_B = r \quad (5.12)$$

čia: N_A ir N_B – molių srauto vektoriai atitinkamai A ir B elementams, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

c_A , c_B – atitinkamai pirminų A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m^3 .

r – cheminės reakcijos greitis, atitinkamai A ir B elementams, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$.

R_A , R_B – A ir B elementų galutinis cheminės reakcijos greitis, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$.

A elementų sureagavimo greitis yra lygus B elementų susidarymo greičiui, kaip parodyta 5.11 ir 5.12 lygtyse.

Darant prielaidą, kad 5.7 lygtis yra pusiausvira, iškyla problema, kadangi r reikšmė nėra aiški.

Tačiau žemiau pateiktas santykis nurodo ryšį tarp reakcijos greičio į priekį ir atgal 5.7 lygtyje:

$$K^{\text{eq}} = \frac{k^f}{k^r} = \frac{c_B}{c_A} \quad (5.13)$$

čia: k^f ir k^r – atitinkamai reakcijos pirmyn ir atgal greičio konstantos, $1/\text{s}$;

c_A , c_B – atitinkamai pirminų A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m^3 .

Turint bendrą 5.11, 5.12, 5.13 lygčių informaciją, modeliavimo programos reakcijos inžinerijos paprogramė gali apibrėžti masės balansą pusiausvyrai sistemai nežinant reakcijos greičio išraiškos.

Reakcijos inžinerijos paprogramė (sąsaja) pašalina reakcijos greičio išraiškas, tiesiniu būdu derindama masės balansus, todėl lygčių sistema tampa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_A + c_B) + \nabla \cdot (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) = 0 \quad (5.14)$$

čia: N_A ir N_B – molių srauto vektoriai atitinkamai A ir B elementams, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

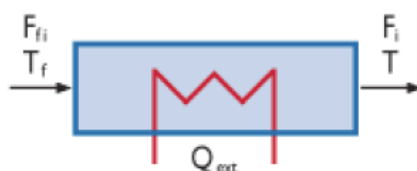
c_A, c_B – atitinkamai pirminų A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m^3 .

$$K^{\text{eq}} = \frac{c_B}{c_A} \quad (5.15)$$

čia: c_A, c_B – atitinkamai pirminų A ir antrinių B reakcijos elementų koncentracijos, mol/m^3 .

Teorinis katalitinio reaktoriaus tipas „COMSOL Multiphysics” modeliavimo programoje.

Prieš modeliuojant svarbu nurodyti, kokio tipo katalitinis reaktorius bus naudojamas. Buvo pasirinktas srautinio reaktoriaus tipas. Srautiniame reaktoriuje cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracija ir temperatūra kinta kartu su fluido komponentų padėties vieta reaktoriuje. Esant vamzdinei reaktoriaus konstrukcijai (5.1 pav.), koncentracijos ir temperatūros gradientams leidžiama kisti ašine, tačiau ne spinduline kryptimi.



5.1 pav. Teorinio srautinio reaktoriaus vamzdinė konstrukcija modeliavimo programoje

Cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų masės balansas išreiškiamas tokiu būdu:

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (5.16)$$

čia: F_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų molių srautas, mol/s ;

V – reaktoriaus tūris, m^3 ;

R_i – cheminių elementų reakcijos greitis, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$.

Siekiant įvertinti greičio R_i išraiškas, kurios yra cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracijų funkcijos, reakcijos inžinerijos sąsaja modeliavimo programoje įvertina tokią lygtį:

$$c_i = \frac{F_i}{v} \quad (5.17)$$

čia: F_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų molių srautas, mol/s;
 c_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracija, mol/m³;
 v – tūrio debitas, m³/s.

Idealiųjų dujų atveju gaunama:

$$v = \frac{R_g T}{p} \sum_i F_i \quad (5.18)$$

čia: F_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų molių srautas, mol/s;
 R_g – dujų konstanta;
 T – temperatūra, K;
 p – slėgis, Pa.

I 5.16 lygtį įstačius 5.17 lygtį gaunama cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracijos išraiška:

$$c_i = \frac{p}{R_g T} \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (5.19)$$

čia: F_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų molių srautas, mol/s;
 c_i – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracija, mol/m³;
 R_g – dujų konstanta;
 T – temperatūra, K;
 p – slėgis, Pa.

Ignoruojant slėgio mažėjimą, idealiųjų reaguojančių dujų bei nespūdaus, idealiai sumaišyto reaguojančio skysčio energijos balansas yra:

$$\sum_i F_i C_{p,i} \frac{dT}{dV} = w_s + Q + Q_{\text{ext}} \quad (5.20)$$

čia: $C_{p,i}$ – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų molių šiluminė talpa, J/(mol·K);
 w_s – papildomas darbas, J/(m³·s);
 Q_{ext} – vienam sistemos tūrio sistemos suteikta šiluma, J/(m³·s).
 Q – cheminės reakcijos sąlygota šiluma, J/(m³·s).

Cheminės reakcijos sąlygota šiluma apskaičiuojama:

$$Q = -\sum_j H_j r_j \quad (5.21)$$

čia: H_j – reakcijos šiluma, J/mol;

r_j – reakcijos greitis, mol/(m³·s).

Pernašos parametrai. Dujinės sistemos atveju, „COMSOL Multiphysics“ reakcijos inžinerijos sąsaja, remdamasi 5.21 lygtimi, kuri yra pagrįsta kinetine dujų teorija, apskaičiuoja difuzijos koeficientus:

$$D_{AB} = 2.66 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\sqrt{T^3(M_A + M_B)/(2 \cdot 10^3 M_A M_B)}}{p \sigma_A \sigma_B \Omega_D} \quad (5.22)$$

čia: D_{AB} – dvigubos difuzijos koeficientas, m²/s;

M – molekulinė masė, kg/mol;

T – temperatūra, K;

p – slėgis, Pa;

σ – Lenardo-Džonso/Stockmayer potencialo charakteringas ilgis, Å;

Ω_D – susidūrimo integralas.

Chemiškai atskiestų elementų pernaša. Atskiestų elementų pernašos sąsaja modeliuoja cheminių elementų pernašą per difuziją ir konvekciją bei sprendžia masės balanso lygtį:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c) + R \quad (5.23)$$

čia: c – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracija, mol/m³;

D – difuzijos koeficientas, m²/s;

R – cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų reakcijos greičio išraiška, mol/(m³·s);

$\mathbf{u}$ – greičio vektorius, m/s.

Pirmoji kairėje 5.22 lygties pusėje esanti išraiška atitinka cheminėje reakcijoje dalyvaujančių elementų koncentracijos kitimą. Antroji išraiška reiškia konvekcine pernašą dėl greičio lauko $\mathbf{u}$.

Dešinėje masės balanso 5.22 lygties pusėje esanti pirmoji išraiška apibūdina difuzijos pernašą, pasireiškiančią dėl sąveikos tarp atskiestų cheminių elementų ir tirpiklio. Antroji išraiška, esanti 5.22 lygties dešinėje pusėje, simbolizuoja reakcijos greitį, pasireiškiantį dėl cheminės reakcijos.

Šilumos pernaša. Pagrindinis dėsnis, aiškinantis visas šilumos pernašas, yra pirmasis termodinamikos dėsnis, paprastai vadinamas energijos išsaugojimo principu. Vis dėlto vidinė energija, U , yra itin nepatogus matavimams ir modeliavimui dydis. Dėl šios priežasties pagrindinis dėsnis dažniausiai perrašomas, pasitelkiant temperatūrą, T . Fluidų atveju pasireiškia tokia šilumos lygis:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) + \boldsymbol{\tau} : \mathbf{S} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \bigg|_p \left(\frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) p \right) + Q \quad (5.24)$$

čia: ρ – tankis, kg/m^3 ;

C_p – savitoji šilumos talpa, esant pastoviam slėgiui, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

T – absoliučioji temperatūra, K ;

$\mathbf{u}$ – greičio vektorius, m/s ;

$\mathbf{q}$ – šilumos srautas, W/m^2 ;

p – slėgis, Pa ;

$\boldsymbol{\tau}$ – klampos įtempimų tenzorius, Pa ;

$\mathbf{S}$ – įtempimo greičio tenzorius, $1/\text{s}$.

Q – šilumos kiekis, W/m^3 .

Įtempimo greičio tenzorius apskaičiuojamas:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (5.25)$$

čia: $\mathbf{u}$ – greičio vektorius, m/s ;

T – absoliučioji temperatūra, K ;

Išvedant 5.23 lygtį, naudojami įvairūs termodinaminiai ryšiai. Šioje lygtyje daroma prielaida, kad masė visada išlaikoma, o tai reiškia, kad tarp tankio ir greičio yra toks ryšys:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (5.26)$$

čia: ρ – tankis, kg/m^3 ;

$\mathbf{v}$ – greitis, m/s ;

Šilumos pernašos modeliavimo procese taip pat naudojamas Furjė šiluminio laidumo dėsnis, kuris teigia, kad laidžios šilumos srautas $\mathbf{q}$ yra proporcingas temperatūros gradientui:

$$q_i = -k \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (5.27)$$

čia: $\mathbf{q}$ – šilumos srautas, W/m^2 ;

k – šiluminis laidumas, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

Įterpus 5.26 lygtį į 5.23 lygtį, pertvarkius išraiškas ir nepaisant klampaus įšilimo bei slėgio, gaunama labiau žinomos lygties forma:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (5.28)$$

čia: ρ – tankis, kg/m^3 ;

C_p – savitoji šilumos talpa, esant pastoviam slėgiui, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

T – absoliučioji temperatūra, K ;

$\mathbf{u}$ – greičio vektorius, m/s ;

k – šiluminis laidumas, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

Q – šilumos kiekis, W/m^3 .

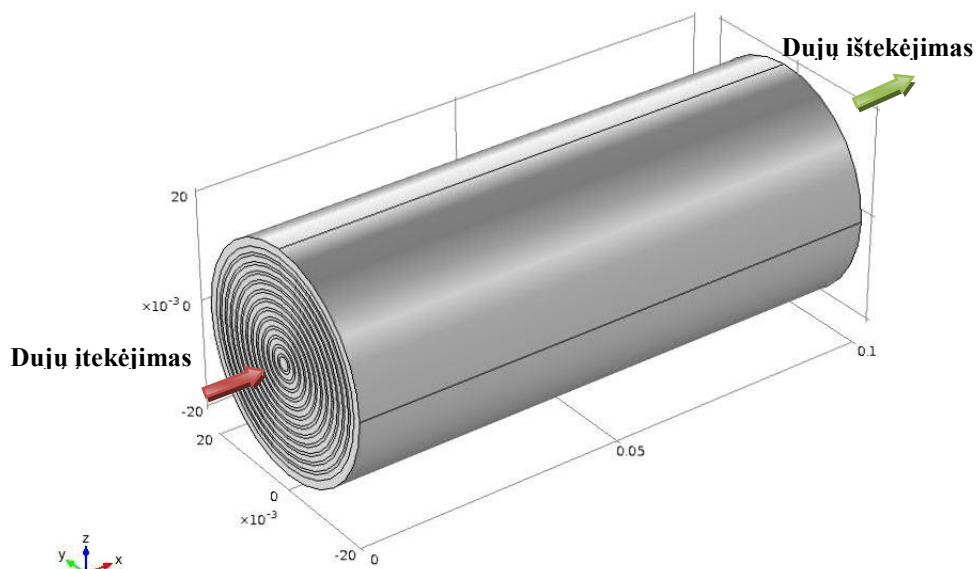
„COMSOL Multiphysics” modeliavimo programos šilumos pernašos ir šilumos pernašos fluiduose sąsaja sprendžia 5.27 lygtį temperatūros T atžvilgiu.

„Chemical Engineering Module“ modulis aukščiau pateiktas lygtis sprendžia tiesiogiai. Paprastai sistemos, kurią sudaro reakcijos, generuojančios n masės balansą su m reakcijomis joms esant pusiausviroje atveju, supaprastinę lygčių sistemą sudaro $n - m$ masės balanso ir m pusiausvyros išraiškos. Aukščiau minėtą lygčių sistemą generuojantis pašalinimo procesas cheminės reakcijos inžinerijos modulyje yra automatizuotas. Vadinasi, galima modeliuoti cheminės pusiausvyros lygtis drauge su grįžtančiomis ir negrįžtančiomis reakcijomis.

Skaitiniam katalitinės reakcijos įvertinimui pasirinkta modeliuoti katalitinę reakciją viename $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir viename ceolitiniame katalizatoriuje. Iš literatūros žinant, kad katalizatorių veikimo efektyvumui gali pakenkti per didelė dujų srauto temperatūra, viršijanti jų efektyvaus veikimo darbo temperatūrą ir susidaranti esant per mažam dujų srauto tekėjimo greičiui, buvo nuspręsta modeliuoti katalitinės reakcijos (NO_x konversijos) priklausomybę nuo dujų srauto temperatūros ir greičio, siekiant išsiaiškinti, kurioms katalizatorių struktūros dalims gali kilti perkaitimo ar net išsilydimo pavojus.

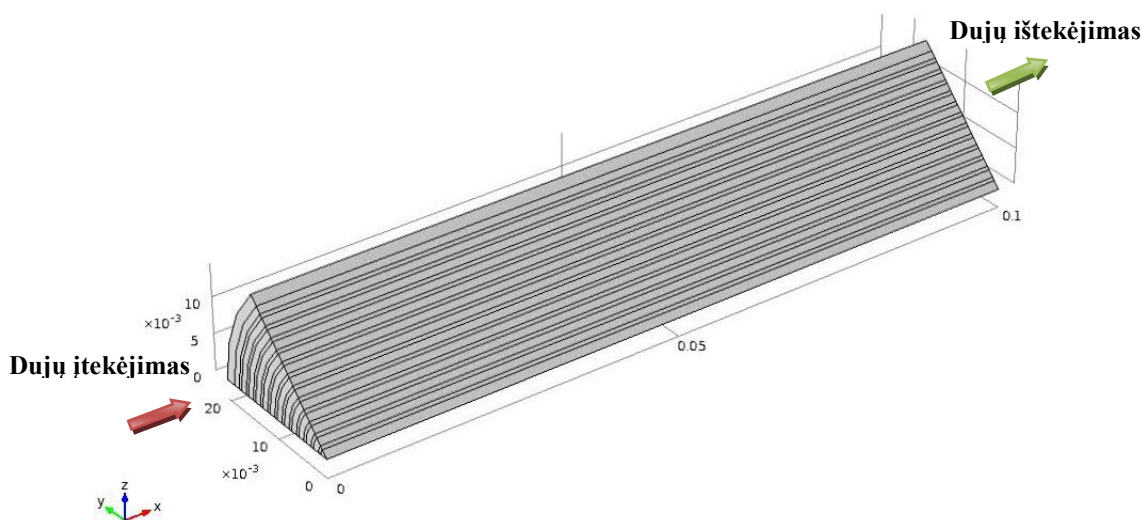
Skaitinis modeliavimas atliktas prie $250\text{ }^\circ\text{C}$; $350\text{ }^\circ\text{C}$; $450\text{ }^\circ\text{C}$; $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų. Pasirinkti šie temperatūrų intervalai todėl, kad tiek eksperimentinių tyrimų metu, tiek mokslinėje literatūroje pastebėta, jog būtent $250\text{ }^\circ\text{C}$ – $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale galima įvertinti teršalų konversijos procesą nuo katalizatoriaus užsidegimo iki pilno efektyvaus veikimo nusistovėjimo.

Prieš pradedant katalitinės reakcijos modeliavimą, buvo sukurta tirtų daugiacilindrių katalizatorių geometrija: ilgis $0,10\text{ m}$; skersmuo $38,4 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ (5.2 pav.).



5.2 pav. Modeliavimui sukurta daugiacylinčio katalizatoriaus geometrija

Siekiant nustatyti vykstančios katalitinės reakcijos efektyvumo kitimą katalizatoriaus viduje, iš pirminės katalizatoriaus formos palikta 1/8 dalis (5.3 pav.), tačiau modeliavimo programoje paliekant nustatytus tikruosius dujų srauto greičius bei debitus. Modeliavimas atliktas įvertinant trijų greičių 0,10 m/s; 0,30 m/s ir 1,0 m/s įtaką katalizatoriaus efektyvumui.



5.3 pav. 1/8 daugiacylinčio katalizatoriaus dalis

Nubraižius reikiamą geometriją, į modeliavimo programą buvo įvesta pagrindinė NO redukcijos su CO lygtis:



Į cheminės inžinerijos modulį įrašius 5.1 cheminę reakciją, pagrindiniai cheminės reakcijos įvertinimui įvesti į programą parametrai pateikti 5.1 lentelėje.

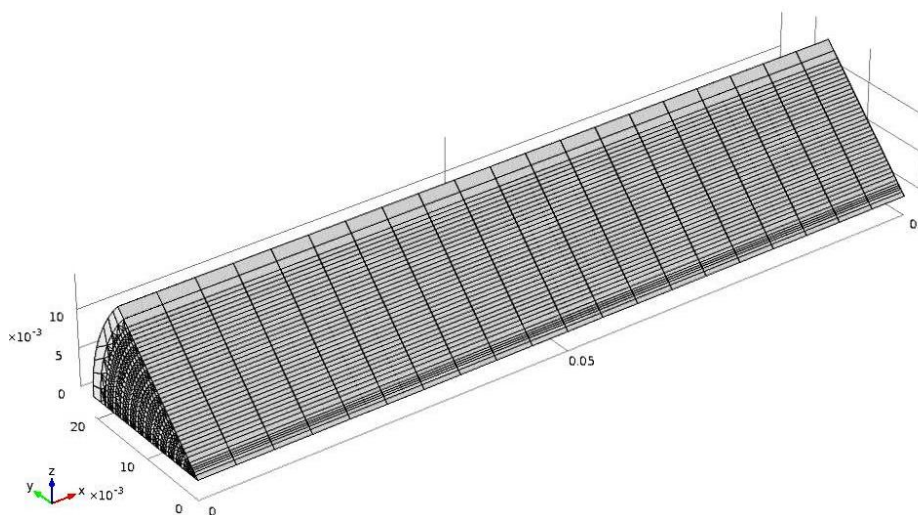
5.1 lentelė. Pagrindiniai cheminei reakcijai reikalingi parametrai, įvesti į „COMSOL Multiphysics“ programą

<i>Parametras</i>	<i>Reikšmė/ tipas</i>	<i>Mato vienetai</i>
Reaktoriaus tipas	„Plug Flow“	–
Mišinio tipas	Dujinis	–
Dujų greitis	v = 0,1 v = 0,3 v = 1,0	m/s
Tūrio debitas	Kai v = 0,1 m/s, Q = 0,0001158 Kai v = 0,3 m/s, Q = 0,0003474 Kai v = 1,0 m/s, Q = 0,001158	m ³ /s
NO koncentracija	0,00312 (75 ppm)	mol/m ³
CO koncentracija	0,45768 (11500 ppm)	mol/m ³
NO molio masė	0,030	kg/mol
CO molio masė	0,028	kg/mol
N ₂ molio masė	0,028	kg/mol
CO ₂ molio masė	0,044	kg/mol
NO dujų srautas	3,616e-7	mol/s
CO dujų srautas	5,300e-5	mol/s
Temperatūros	250; 350; 450; 550	°C
Aktyvacijos energija	-243e3	J/mol

Įvedus 5.1 lentelės parametrus į COMSOL „Multiphysics“ modeliavimo programą, cheminės inžinerijos modulis automatiškai generuoja reakcijos vyksmo eigą ir parenka pagrindines skaičiavimo lygtis.

„Chemical Engineering Module“ modulyje yra galimybė nustatyti reikalingą medžiagą, kuria padengtas vienas ar kitas modeliuojamo objekto paviršius. Prieš modeliuojant CuO–Cr₂O₃ ir ceolitinius katalizatorius, reikiamos medžiagos buvo pasirinktos iš modeliavimo programos medžiagų bibliotekos, kurioje jau yra nustatytos pagrindinės medžiagų savybės: tankis, klampa, laidumas, porėtumas ir pan.

Suvedus reikiamus katalitinei reakcijai vykti parametrus, katalizatorių geometrija buvo diskretizuota, suskirstant ją į tinklėlį (elementus) (5.4 pav.).



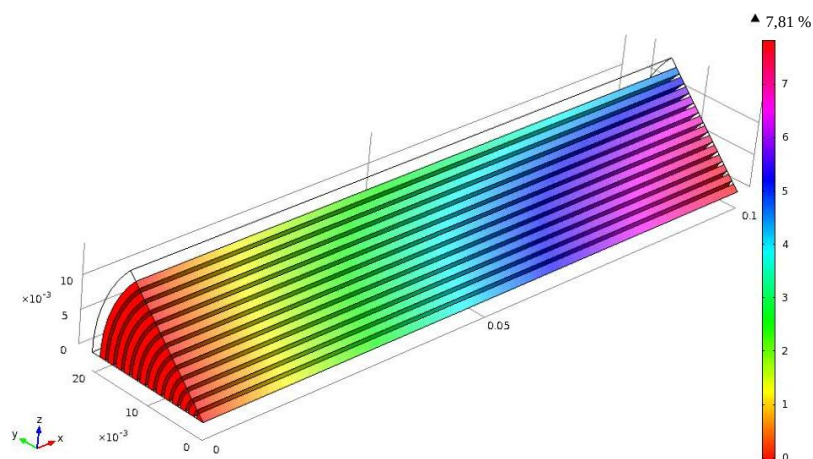
5.4 pav. Diskretizuota katalizatoriaus geometrija

Nustačius reikiamą modeliavimui informaciją, pradėtas skaičiavimas, keičiant temperatūras ir dujų tekėjimo per katalizatorių greičius.

5.2. HETEROGENINĖS KATALITINĖS REAKCIJOS SKAITINIO MODELIAVIMO REZULTATŲ ANALIZĖ

Heterogeninės katalitinės reakcijos, o kartu ir NO_x konversijos laipsnio skaitinis modeliavimas atliktas palaipsniui didinant į $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir ceolitinį katalizatorių įtekančių dujų temperatūrą nuo 250 iki 550 °C bei keičiant dujų tekėjimo greitį: 0,10 m/s; 0,30 m/s; 1,0 m/s. 5.4–5.11 paveiksluose pateikti vario–chromo oksidų ir ceolitinio katalizatoriaus efektyvumo modeliavimo vaizdai didinant dujų srauto temperatūrą nuo 250 °C iki 550 °C (100 °C intervalu), kai dujų srauto greitis per katalizatorius 0,10 m/s.

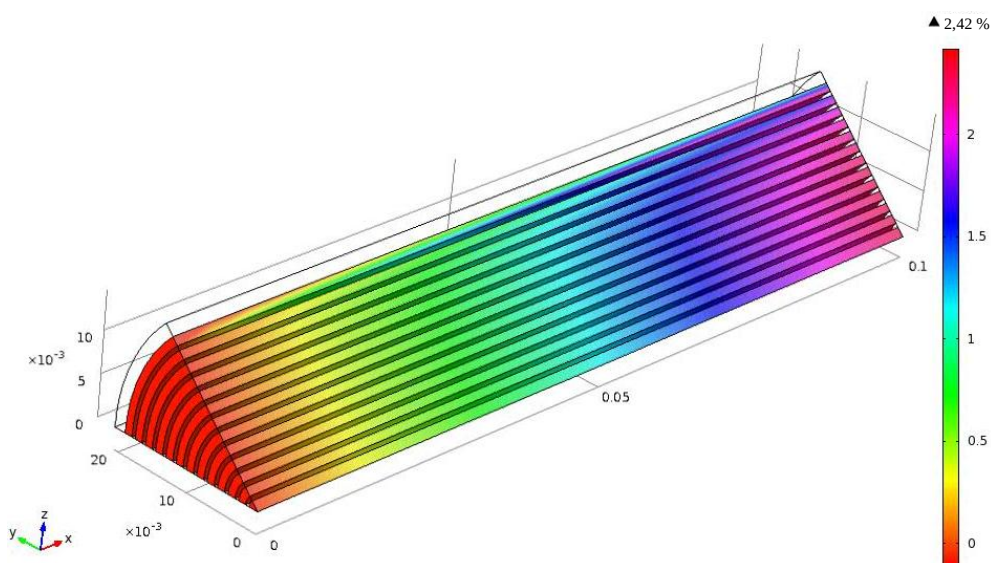
Katalitinės reakcijos modeliavimo rezultatai, kai $v = 0,10$ m/s. 5.5 paveiksle pavaizduotas $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus efektyvumas, kai įtekančių dujų temperatūra yra 250 °C, o greitis 0,10 m/s.



5.5 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje, kai $T = 250$ °C, $v = 0,10$ m/s

Iš 5.5 paveikslo matyti, kad esant 250 °C temperatūrai, sumodeliuotas CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus efektyvumas nėra didelis. Maksimali jo reikšmė siekia 7,81 %. Katalitinė reakcija KMR pradžioje nevyksta visame jo skerspjūvyje. Dujų srautui pratekėjus pusę katalizatoriaus ilgio, pasiekiamas maždaug 3–4 % efektyvumas, o cheminės reakcijos intensyvumas pasiskirsto nevienodai. Centrinėje jo dalyje vyksta intensyvesnė reakcija, kur pasiekiamas apie 5–7 % efektyvumas. Maksimalus NO_x konversijos laipsnis pasiekiamas pačiame katalizatoriaus gale centrinėje jo dalyje.

5.6 paveiksle pateiktas sumodeliuotas katalitinės reakcijos proceso efektyvumas ceolitiniame katalizatoriuje esant 250 °C dujų temperatūrai ir 0,10 m/s greičiui.

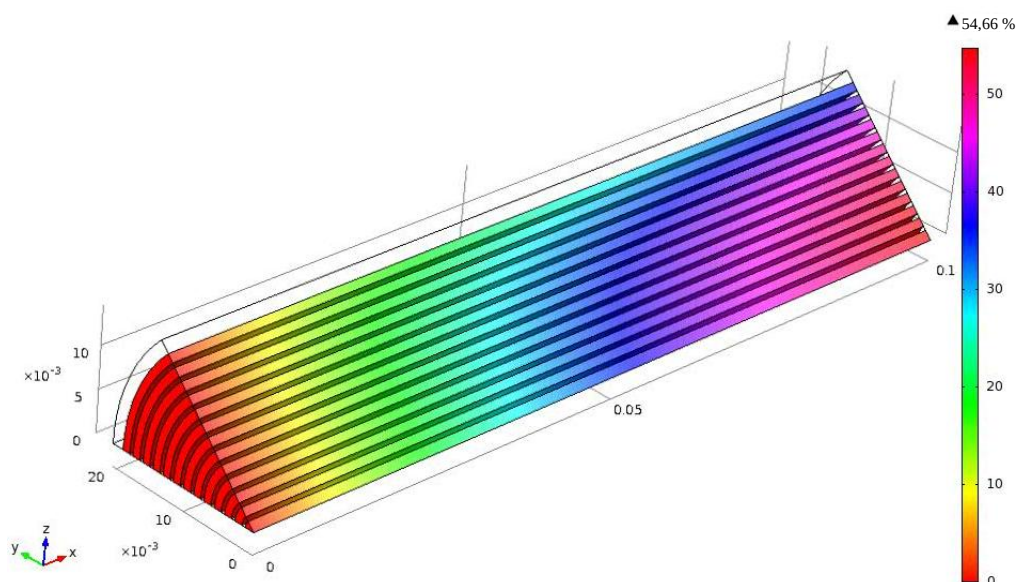


5.6 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita ceolitiniame katalizatoriuje, kai T = 250 °C, v = 0,10 m/s

Pagal 5.6 paveikslą matyti, kad sumodeliuotas didžiausias azoto oksidų konversijos laipsnis ceolitiniame katalizatoriuje yra apie 3,23 kartus mažesnis, nei vario–chromo oksido katalizatoriuje. Pagal modeliavimo rezultatus matyti, kad NO_x konversija išilgai ceolitinio KMR išlieka pastovesnė iki pusės jo ilgio nei CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus atveju. Dujoms pratekėjus pusę KMR ilgio, efektyvumas siekia tik 1–1,5 %. Tai yra vidutiniškai 2,67–3 kartus mažiau nei CuO–Cr₂O₃ katalizatoriuje. Maksimali NO_x konversija vykta katalizatoriaus gale ir jos eiga pasiskirsto tolygiau visame KMR skerspjūvyje nei vario–chromo oksidų katalizatoriuje.

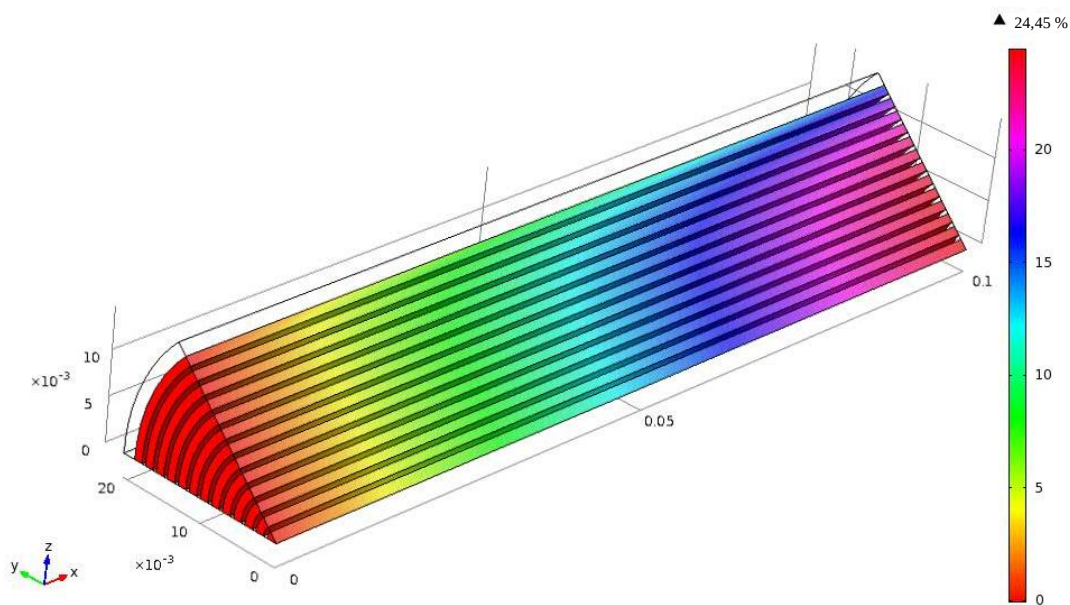
Galima teigti, kad sumodeliuotame CuO–Cr₂O₃ katalizatoriuje vyksta spratesnė katalitinė reakcija nei ceolitiniame KMR, o efektyvumas pasiskirsto netolygiau t. y. centrinėje dalyje didesnis nei prie išorės, nes karštas dujų srautas tolygiau įkaitina centrinėje dalyje esančią katalitinę dangą ir tampa aktyvesnė nei kitos sritys.

5.7 paveiksle pavaizduota NO_x konversijos laipsnio pokytis CuO–Cr₂O₃ KMR, kai dujų temperatūra yra 350 °C, o greitis 0,10 m/s.



5.7 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje, kai $T = 350^\circ\text{C}$, $v = 0,10 \text{ m/s}$

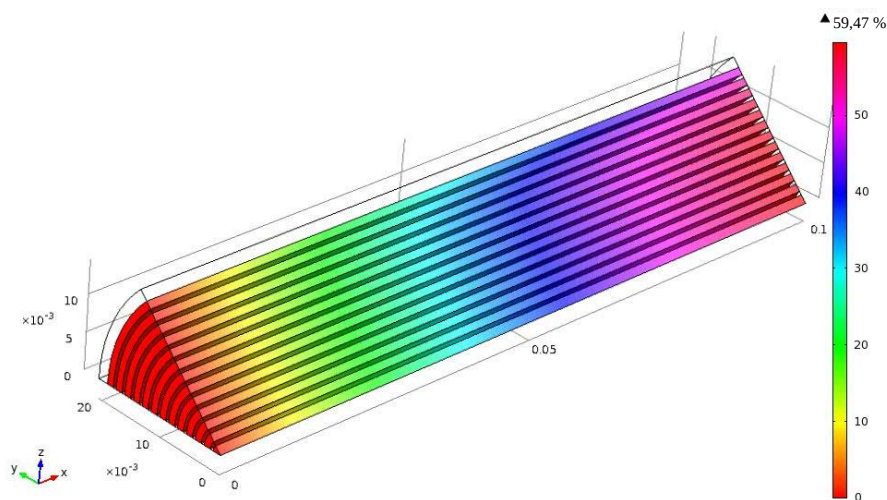
Pagal 5.7 paveiksle pateiktus modeliavimo rezultatus matyti, kad katalitinė reakcija prie 350°C temperatūros yra aktyvesnė, o kartu ir didesnis KMR efektyvumas. Pasiektas didžiausias $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus efektyvumas siekia 54,66 %. Katalizatoriaus pradžioje cheminė reakcija vyksta tolygiai spartėdama ir viduryje katalizatoriaus efektyvumams siekia apie 30–35 %. Nuo KMR vidurio NO_x konversija pasiskirsto nevienodai: centrinėje dalyje ji išlieka apie 1,6 karto didesnė ($\sim 50\%$) nei KMR kraštuose ($\sim 30\%$). Lyginant NO_x konversijos $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje modeliavimo rezultatus su ceolitinio KMR (5.8 pav.) esant 350°C temperatūri ir $0,10 \text{ m/s}$ dujų greičiui, matyti, kad sumodeliuotas maksimalus efektyvumams siekia 24,45 %. Tai yra 2,24 karto mažiau nei $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje.



5.8 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita ceolitiniam katalizatoriuje, kai $T = 350^\circ\text{C}$, $v = 0,10 \text{ m/s}$

Katalitinė teršalų reakcija KMR pradžioje pasiskirsto vienodai ir kinta iki pusės KMR ilgio tolygiai nuo 0 iki 12 %. Po to dėl geresnio įšilimo aktyvesnės tampa tolimesnės katalitinės dangos dalys, todėl ten efektyvumas padidėja iki 45–54 %. Centrinės KMR sritys dėl mažesnių šilumos nuostolių tampa aktyvesnės, o kartu padidėja ir oro valymo efektyvumas.

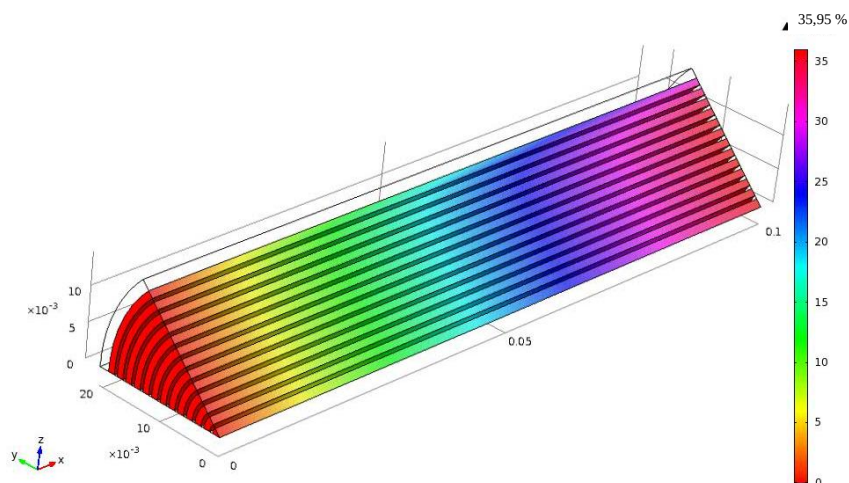
5.9 paveiksle pateikti modeliavimo duomenys esant 450 °C teršalų temperatūrai ir 0,10 m/s greičiui vario–chromo oksidų katalizatoriuje.



5.9 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita CuO–Cr₂O₃ katalizatoriuje, kai T = 450 °C, v = 0,10 m/s

Iš 5.9 paveikslo matyti, kad padidinus teršalų temperatūrą iki 450 °C, NO_x konversija yra geresnė nei prie 350 °C temperatūros. Maksimalus sumodeliuotas konversijos laipsnis siekia 59,47 %. Dujų srautui nepratekėjus pusės KMR ilgio, katalitinė reakcija pradeda vykti sparčiau ir efektyvumas jau siekia apie 30 %. Maždaug nuo 7 cm ribos, katalizatoriuje pasiekiamas beveik maksimalus konversijos laipsnis – 50–59 %, o vienodo intensyvumo katalitinė reakcija vyksta visame KMR skerspjūvyje. Tai rodo tolygų visų katalizatoriaus skerspjūvio sričių įšilimą.

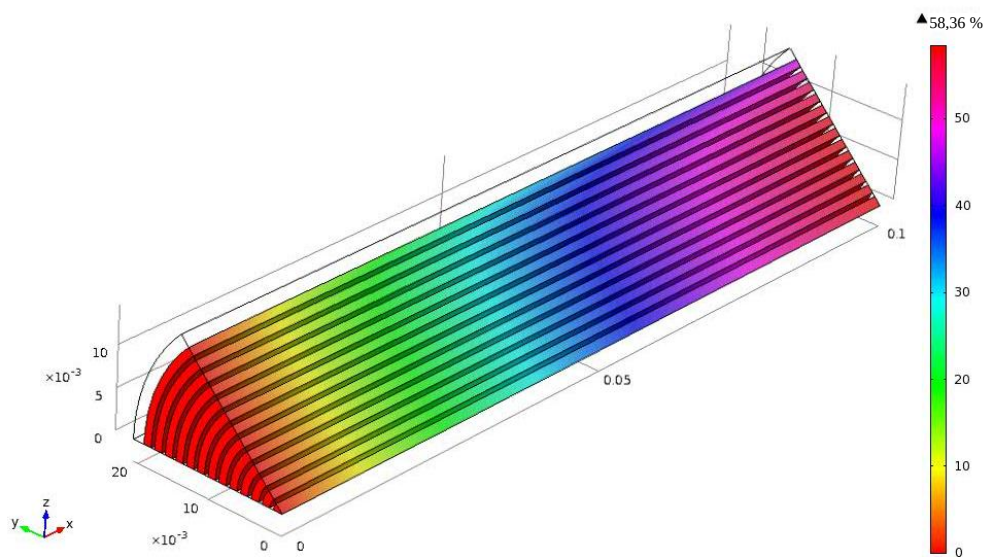
5.9 paveiksle pateikti modeliavimo rezultatai su ceolitiniu KMR esant 450 °C ir 0,10 m/s greičiui. Matyti, kad išilgai katalizatoriaus, efektyvumas pasiskirstęs tolygiai ir palaipsniui didėja.



5.10 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita ceolitiniame katalizatoriuje, kai T = 450 °C, v = 0,10 m/s

Maksimalus pasiektas NO_x konversijos laipsnis yra 35,95 %. Tai yra 1,65 kartus mažiau nei vario–chromo oksidų turinčiame KMR. Didžiausio konversijos laipsnio zona neolitiniame katalizatoriuje pasiekama maždaug 8 cm, o $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuose 7 cm atstumu nuo KMR pradžios. Galima teigt, kad vario–chromo oksidų katalizatorius yra aktyvesnis ir jo katalitinę dangą yra lengviau suaktyvinti nei ceolitinę.

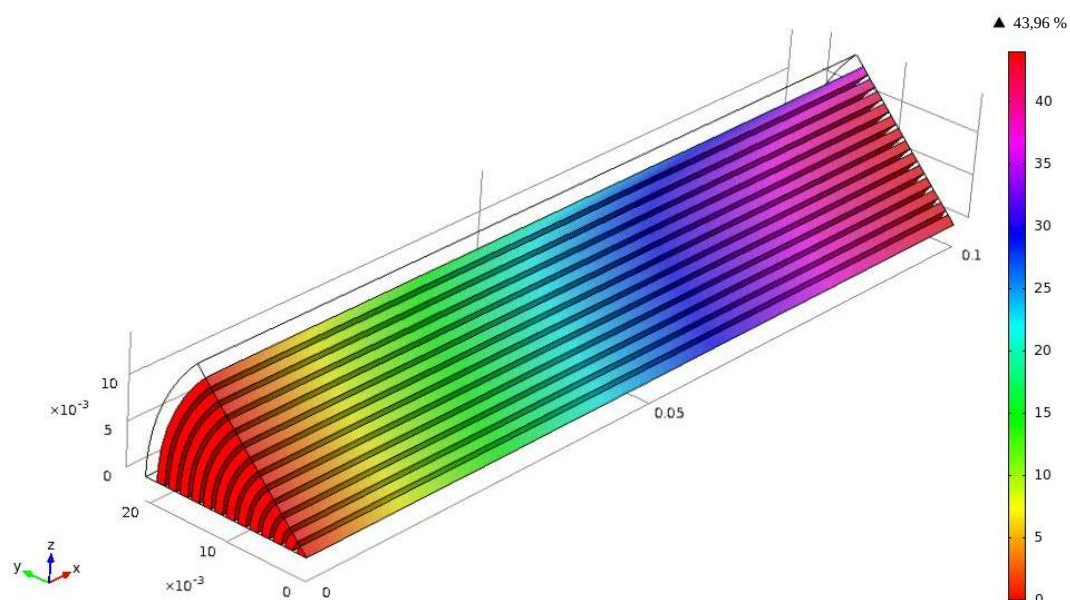
5.11 paveiksle pavaizduoti NO_x konversijos modeliavimo rezultatai $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje, kai dujų temperatūra siekia 550 °C, o greitis 0,10 m/s.



5.11 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje, kai $T = 550$ °C, $v = 0,10$ m/s

Didžiausias sumodeliuotas KMR efektyvumas yra 58,36 %. Kaip ir prieš tai aprašytais atvejais, iki katalizatoriaus vidurio konversijos procesas yra stabilus visame KMR skerspjūvyje ir didėja tolygiai. Nuo KMR vidurio pastebimas gana staigus efektyvumo padidėjimo šuolis (nuo 30 iki 50 %), 40 % efektyvumo zona katalizatoriuje nėra plati ir pasiskirsčiusi nevienodai. Tai gali lemti nepakankamas KMR išilimas. Katalizatoriaus galinėje dalyje pasiekiamas pastovus 50–58,36 % efektyvumas. Vadinasi, ši KMR dalis išilusi pakankamai, kad joje vyktų konversijos reakcija.

5.12 paveikslas vaizduoja NO_x konversijos laipsnio kitimą ceolitiniame katalizatoriuje, kai $T = 550$ °C, o $v = 0,10$ m/s. Didžiausias modeliavimo metu gautas ceolitinio katalizatoriaus efektyvumas siekia 43,96 %. Tai yra 1,32 karto mažiau nei vario–chromo oksidų katalizatoriaus atveju. Kaip ir $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje, galinėje dalyje pasiektas didžiausias efektyvumas.



5.12 pav. NO_x konversijos laipsnio kaita ceolitiniam katalizatoriuje, kai T = 550 °C, v = 0,10 m/s

Eksperimentinių ir skaitinio modeliavimo rezultatų palyginimas. Skaitinio modeliavimo rezultatai, kai dujų srauto greitis per kiekvieno tipo katalizatorių siekė ne tik 0,10 m/s, bet ir 0,30 bei 1,0 m/s pateikti 5.2 lentelėje. Be to, šioje lentelėje modeliavimo rezultatai palyginti su eksperimentų metu nustatytų NO_x konversijos laipsnių rezultatais.

5.2 lentelė. Modeliavimo ir eksperimentinių tyrimų duomenų palyginimas

Dujų srauto greitis 0,10 m/s						
	Modeliavimo duomenys		Eksperimentiniai duomenys		CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorius	Ceolitinis katalizato- rius
	NO _x konversijos laipsnis, %		NO _x konversijos laipsnis, %			
Tempe- ratūra	CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorius	Ceolitinis katalizatorius	CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorius	Ceolitinis katalizatorius	Konversijos laipsnių skirtumas	Konversijos laipsnių skirtumas
250 °C	7,81	2,42	4	0	3,81	2,42
350 °C	54,66	24,45	41	18	13,66	6,45
450 °C	59,47	35,95	48	31	11,47	4,95
550 °C	58,36	43,96	51	36	7,36	7,96
Dujų srauto greitis 0,30 m/s						
250 °C	3,82	1,26	0	0	3,82	1,26
350 °C	21,33	7,80	15	5	6,33	2,80
450 °C	36,85	17,67	28	13	8,85	4,67
550 °C	45,99	33,87	39	27	6,99	6,87

5.2 lentelės tęsinys

	Modeliavimo duomenys		Eksperimentiniai duomenys		CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorius	Ceolitinis katalizato- rius
	NO _x konversijos laipsnis, %		NO _x konversijos laipsnis, %			
Tempe- ratūra	CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorius	Ceolitinis katalizatorius	CuO–Cr ₂ O ₃ katalizatorius	Ceolitinis katalizatorius	Konversijos laipsnių skirtumas	Konversijos laipsnių skirtumas
Dujų srauto greitis 1,0 m/s						
250 °C	1,69	0,97	0	0	1,69	0,97
350 °C	8,63	3,84	3	0	5,63	3,84
450 °C	13,40	5,95	10	2	3,40	3,95
550 °C	15,22	13,95	9	7	6,22	6,95

Pagal gautus skaitinio modeliavimo rezultatus pastebėta, kad CuO–Cr₂O₃ katalizatorius, kaip ir nustatyta eksperimentiniais tyrimais, yra efektyvesnis nei ceolitinis katalizatorius. Be to, modeliavimo metu gauti NO_x konversijos laipsniai abiejų tipų KMR yra didesni nei nustatyti natūriniais tyrimais. Lyginant modeliavimo ir eksperimentų duomenis, abiem atvejais vario–chromo oksidais ir ceolitu dengtas katalizatorius buvo efektyviausi esant mažiausiam teršalų greičiui – 0,10 m/s, o mažiausiai efektyvūs prie 1,0 m/s.

Modeliavimo metu patvirtinta tendencija, kad dujų srauto, o kartu ir katalitinių dangų temperatūros didėjimas turi įtakos abiejų rūšių KMR efektyvumui. Kaip ir nustatyta natūriniais eksperimentais, didėjant minėtosioms temperatūroms, CuO–Cr₂O₃ ir ceolitinių katalizatorių efektyvumai didėja, o efektyviausiai oras išvalomas nuo azoto oksidų esant didžiausiai temperatūrai, su kuria atliktas modeliavimas, t. y. 550 °C. Panaši tendencija pastebėta ir eksperimentiniuose tyrimuose, kur maksimalus abiejų tipų katalizatorių efektyvumas pasiekiamas 500–600 °C intervale.

Modeliavimo metu nustatytas vario–chromo oksidų katalizatoriaus didžiausias efektyvumas, kai dujų srauto greitis siekia 0,10 m/s, o temperatūra 550 °C yra 58,36 %. Šis efektyvumas yra 1,14 kartų didesnis nei gautas eksperimentiniais tyrimais. Esant toms pačioms sąlygoms, ceolitinio KMR efektyvumai skiriasi 1,22 karto.

Modeliuojant prie 0,30 m/s greičio, CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus maksimalus efektyvumas (45,99 %) gautas dujų temperatūrai esant 550 °C. Nuo eksperimentų metu gautų rezultatų prie šio greičio ir temperatūros, vario–chromo oksidais dengto KMR efektyvumas skiriasi 1,18 karto, o ceolitinio – 1,25 kartus. Atliekant modeliavimą nustačius 1,0 m/s teršalų srauto greitį per katalizatorių, maksimalus NO_x konversijos laipsnis CuO–Cr₂O₃ katalizatoriuje yra 1,69 karto didesnis nei gautas eksperimentais esant toms pačioms sąlygoms. Ceolitu dengto KMR sumodeliuotas maksimalus efektyvumas, kai greitis 1,0 m/s, o temperatūra 550 °C, skiriasi 2 kartus (5.2 lentelė).

Esant 0,10 m/s greičiui didžiausias CuO–Cr₂O₃ KMR efektyvumas, nustatytas eksperimentiniais tyrimais prie 550 °C temperatūros skiriasi nuo modeliavimo rezultatų 7,36 %, o ceolitinio – 7,96 %. Dujų srauto greičiui siekiant 0,30 m/s, CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus tyrimais nustatytas geriausias efektyvumas skiriasi nuo modeliavimo duomenų prie 550 °C 6,99 %, o ceolitinio – 6,87 %. Esant 1,0 m/s greičiui, prie 550 °C temperatūros vario–chromo ir ceolitinio KMR efektyvumai nuo eksperimentinių duomenų skiriasi atitinkamai 6,22 % ir 6,95 %.

Atlikus heterogeninės katalitinės reakcijos, kuri atspindi NO_x konversijos laipsnį, o kartu ir katalizatoriaus efektyvumą, modeliavimą viename CuO–Cr₂O₃ ir viename ceolitiniame katalizatoriuje galima daryti išvadą, kad didžiausias teršalų išvalymo laipsnis 58,36 % gautas vario–chromo oksidų katalizatoriuje, esant didžiausiai skaitinio modeliavimo metu vertintai temperatūrai (550 °C) ir mažiausiam dujų srauto greičiui – 0,10 m/s.

5.3. PENKTOJO SKYRIAUS IŠVADOS

1. Heterogeninės katalitinės reakcijos modeliavimo CuO–Cr₂O₃ ir ceolitiniame katalizatoriuje rezultatai parodė, kad CuO–Cr₂O₃ KMR, kaip ir eksperimentinių tyrimų metu, yra efektyvesnis nei ceolitinis visame temperatūrų intervale (250; 350; 450; 550 °C), kuriame buvo atliktas modeliavimas.

2. Pastebėta, kad tiek modeliavimo, tiek eksperimentų rezultatai parodė, jog mažesnis dujų srauto per katalizatorių greitis ir didesnė teršalų temperatūra didina NO_x konversiją abiejų tipų katalizatoriuose. vario–chromo oksidais ir ceolitu dengtas katalizatorius buvo efektyviausi esant mažiausiam teršalų srauto greičiui – 0,10 m/s, o temperatūrai siekiant 550 °C, o mažiausiai efektyvūs prie 1,0 m/s.

3. Modeliavimu nustatyti NO_x konversijos laipsniai vario–chromo ir ceolitiniame KMR yra didesni nei gauti eksperimentinių tyrimų metu. Modeliavimo metu nustatytas vario–chromo oksidų katalizatoriaus didžiausias efektyvumas esant dujų srauto greičiui 0,10 m/s, o temperatūrai 550 °C yra 1,14 kartų didesnis nei gautas eksperimentiniais tyrimais. Esant toms pačioms sąlygoms, ceolitinio KMR efektyvumas yra 1,22 karto mažesnis negu gautas modeliavimo metu.

4. CuO–Cr₂O₃ katalizatoriaus sumodeliuotas maksimalus efektyvumas 45,99 % (kai T = 550 °C, v = 0,30 m/s) yra 1,18 karto didesnis nei eksperimentais nustatyta (39 %), o ceolitinio 1,25 kartus.

5. Kai T = 550 °C, o v = 1,0 m/s, sumodeliuotas didžiausias NO_x konversijos laipsnis CuO–Cr₂O₃ katalizatoriuje yra 1,69 karto, o ceolitiniame – 2 kartus didesnis nei gauta natūriniais tyrimais.

6. Modeliavimo metu nustatyta, kad esant 0,10 ir 0,30 m/s greičiams, ceolitinis katalizatorius užsidega nuo 250 °C temperatūros, o eksperimentų metu nuo 300–350°C.

BENDROSIOS IŠVADOS

1. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad yra trys azoto oksidų tipai, pagal susidarymo sąlygas: terminiai (susiformuoja reakcijos tarp azoto ir deguonies metu veikiant Zeldovich mechanizmui), greitieji (susidaro molekulinio azoto ir angliavandenilių radikalų, kurie susiformuoja degant kurui, reakcijų metu) ir kuro (susidaro iš kure esančio azoto). Visi jie neigiamai veikia aplinką sukeldami rūgščiuosius lietus, fotocheminį smogą, kvėpavimo sistemos, periferinius ir kitus sveikatos sutrikimas.

2. NO_x koncentracijos gali būti mažinamos pirminėmis pirminėmis (oro laipsniavimas, mažų NO_x degikliai, dūmų recirkuliacija, kuro laipsniavimas ir kt.) ir antrinėmis (pakartotinis deginimas, selektyvus nekatalitinis ir katalitinis valymas, ozonavimas, NO_x redukcija su CO, NO_x sulaikymas ir redukcija ir kt.) kontrolės technologijomis, tačiau pastarosios yra efektyvesnės už pirmines.

3. Atlikus įvairių pasaulio mokslininkų publikacijų analizę galima daryti išvadą, kad katalitinė NO redukcija su CO yra išnagrinėta plačiai, tačiau vis dažniau stengiamasi tirti pereinamųjų metalų oksidų katalizatorius ir kitas medžiagas siekiant rasti geriausią alternatyvą tauriųjų metalų katalizatoriams NO_x mažinimo procese. Mažiausiai tyrinėtas yra katalitinis oro valymas panaudojant plazminiu purškimu suformuotas katalitines dangas.

4. Nustatyta, kad katalitinio oro valymo įrenginio eksperimentiniame kanale tekančių degimo produktų srauto greitis ir slėgis nėra tolygūs kanalo skerspjūvyje, o didžiausias reikšmes šie parametrai įgyja centrinėje kanalo dalyje. Maksimalus greitis tuščio eksperimentinio kanalo centre (2,1 m/s) vidutiniškai 1,7–1,9 karto didesnis nei užpildytame atitinkamai vienu (1,20 m/s), dviem (1,16 m/s) ir trimis (1,10 m/s) katalizatoriais. Slėgiai centrinėje skerspjūvio dalyje sumažėja vidutiniškai 2,42–2,95 karto, atitinkamai lyginant slėgius eksperimentiniame kanale esant vienam, dviem bei trimis katalizatoriams.

5. Atlikus pirmojo etapo – dujinių teršalų srauto temperatūros ir deguonies koncentracijos įtakos NO_x konversijai, neatsižvelgiant į CO kiekių mažinimą, eksperimentinius tyrimus galima teigti, kad NO_x konversija ant $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir ceolitinių katalitinių dangų labai priklauso nuo deguonies koncentracijos teršalų sraute ir temperatūros. Geriausiai abiejų tipų KMR veikė deguonies koncentracijai teršalų sraute esant 0,0–0,10 %, o temperatūrai 500–600 °C.

6. Eksperimentinių tyrimų metu pasiekti maksimalūs vieno, dviejų ir trijų $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ efektyvumai, kai deguonies kiekis 0,0–0,1 %, o temperatūra 500–600 °C yra atitinkamai 48–52 %; 73–76 %; 86–90 %. Kai O_2 koncentracija yra 0,6–0,7 %, vieno vario–chromo oksidų KMR maksimalus efektyvumas siekia 36–37 %; dviejų – 58–60 %; trijų – 68–70 %. Prie 1,2–1,3 % deguonies vienas, du ir trys $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ KMR pasiekė atitinkamai tik 3 %; 5 %; 9 % efektyvumą.

7. Atlikus tyrimus su ceolitiniais KMR pastebėta, kad didžiausi oro nuo NO_x valymo efektyvumai tiriant vieną, du ir tris tokio tipo katalizatorius, kai $\text{O}_2 = 1,2\text{--}1,3\%$, atitinkamai yra 2 %; 5 %; 6 %, Dujų sraute deguonies kiekiui siekiant 0,6–0,7 %, vienas ceolitu dengtas KMR pasiekia 24–26 %; du – 38–40 %; trys – 52–55 % NO_x konversijos laipsnį. Ištyrus vieną, du ir tris ceolitinius

katalizatorius, kai degimo produktų sraute deguonies yra 0,0–0,1 %, pasiektas atitinkamai 33–35 %, 51–53 %, 62–65 % maksimalus efektyvumas. Tai yra atitinkamai 1,49; 1,43 ir 1,38 karto mažiau nei vieno, dviejų ir trijų vario ir chromo oksidų turinčių KMR nustatyti didžiausi efektyvumai.

8. Atlikus pirmojo etapo – dujų teršalų srauto greičio ir temperatūros įtakos NO_x konversijai laboratorinius tyrimus, neatsižvelgiant į CO kiekų mažinimą nustatyta, kad tiek vario–chromo oksidų turintys, tiek ceolitu dengti katalizatoriai efektyviausiai orą, užterštą NO_x , valo teršalų srauto greičiui esant 0,1 m/s.

9. Nustatyta, kad dujų srauto greičiui eksperimentiniame kanale esant 1,0 m/s, vienas $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatorius pasiekia 9–10 % maksimalų efektyvumą, du – 10–12 %; trys – 12–14 %. Teršalų srautui tekant 0,3 m/s greičiu, šie katalizatoriai pasiekia tokius maksimalius efektyvumus: vienas KMR – 38–40 %; du – 47–49 %; trys – 52–55 %. Esant 0,1 m/s greičiui, vienas vario–chromo oksidų KMR pasiekia 48–52 %; du – 73–76 %; trys – 86–90 % konversijos laipsnį.

10. Nustatyta, kad esant 1,0 m/s dujų srauto greičiui per KMR, vienas ceolitinis katalizatorius pasiekė 8–9 %; du – 9–10 %; trys – 12–15 % didžiausią valymo efektyvumą. Dujų srautui tekant 0,3 m/s greičiu, vieno ceolitu dengto KMR maksimalus NO_x konversijos laipsnis siekė 25–28 %; dviejų – 38–40 %; trijų – 47–49 %. Esant 0,1 m/s greičiui, vienas šio tipo KMR pasiekė 33–35 %, du – 51–53 %; trys – 62–65 % didžiausią efektyvumą. Galima teigti, kad vienas ceolitu dengtas katalizatorius vidutiniškai mažina azoto oksidų koncentracijas 1,49, du – 1,43, trys – 1,38 karto mažiau nei $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ KMR.

11. Atlikus skaitinį heterogeninės katalitinės reakcijos modeliavimą $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ir ceolitiniame katalizatoriuje nustatyta, kad tiek modeliavimo, tiek eksperimentinių tyrimų metu mažesnis dujų srauto per katalizatorių greitis ir didesnė teršalų temperatūra didina NO_x konversiją abiejų tipų katalizatoriuose. Vario–chromo oksidais ir ceolitu dengtas katalizatorius modeliuojant buvo efektyviausi esant mažiausiam teršalų srauto greičiui – 0,10 m/s, o temperatūrai siekiant 550 °C, o mažiausiai efektyvūs prie 1,0 m/s.

12. Katalitinės reakcijos modeliavimo metu nustatytas vario–chromo oksidų katalizatoriaus maksimalus efektyvumas (58,36 %) esant dujų srauto greičiui 0,10 m/s, o temperatūrai 550 °C yra 1,14 kartų didesnis nei gautas eksperimentiniais tyrimais (51 %). Esant toms pačioms sąlygoms, ceolitinio KMR efektyvumas 1,22 karto mažesnis nei gautas modeliavimo metu.

13. Sumodeliuotas didžiausias $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus efektyvumas 45,99 % (kai $T = 550$ °C, $v = 0,30$ m/s) yra 1,18 karto didesnis nei eksperimentais nustatyta (39 %), o ceolitinio 1,25 kartus.

14. Teršalų temperatūrai siekiant 550 °C, o greičiui 1,0 m/s, modeliavimo metu gautas didžiausias NO_x konversijos laipsnis $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ katalizatoriuje (15,22 %) yra 1,69 karto, o ceolitiniame – 2 kartus didesnis nei gauta natūriniais tyrimais.

REKOMENDACIJOS

1. Remiantis atliktais kompleksiniais moksliniais tyrimais, siūloma sukonstruoti katalitinį oro valymo įrenginį, kurio našumas būtų 3000–4000 m³/h su 30–35 m² paviršiaus ploto vario–chromo oksidų katalitinėmis dangomis, užtikrinant mažą (0,0–0,1%) deguonies koncentraciją teršalų sraute. Tokio įrenginio valymo efektyvumas siektų iki 90 %. Katalitinis oro valymo įrenginys galėtų būti vienatūris arba suskirstytas į atskiras sekcijas, leidžiančias azoto oksidus mažinti pakopomis, taip užtikrinant individualią kiekvienos katalitinės sekcijos priežiūrą ir eksploatavimą.

LITERATŪRA

- AB „Axis industries“ [interaktyvus] 2012. Žiūrėta 2012 m. gegužės 08 d. prieiga per internetą: <http://www.axis.lt/download/pdf/Testo/Testo_apzvalginis_LT.pdf>
- Allaby, M. 2003. *Fog, Smog, and Poisoned Rain*. New York: Facts On File, Inc. 208 p.
- ANSYS programos pagrindai [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 04 d. Prieiga per internetą: <<http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/ANSYS+Fluent>>
- ANSYS teorijos gidas [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 03 d. Prieiga per internetą: <<https://www.sharcnet.ca/Software/Fluent12/pdf/th/flth.pdf>>
- Azoto oksidų patekimas į atmosferą [interaktyvus]. Žiūrėta 2012 m. balandžio 22 d. Prieiga per internetą: <<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cfpp/Issues/NOx/EnvironmentAndHealth.htm>>
- Baltrėnas, P.; Butkus, D; Oškinis, V.; Vasarevičius, S.; Zigmontienė, A. 2008. *Aplinkos apsauga*. Vilnius: Technika. 563 p.
- Basfar, A. A.; Fageeha, O. I.; Kunnummal, A. G.; Chmieliewski, A. G.; Licki, J.; Pawelec, Z. 2009. Electron beam Gas Treatment (EBFGT) Technology for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from combustion of Liquid and Fuels: Technical and Economic Evaluation. *International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators* 2009, 4–8 May, Vienna, 1–8.
- Betta, R. A.; Velasco, M. A.; Yee, D. K.; Nickolas, S. G. 2004 04 13. *Method of thermal NO_x reduction in catalytic combustion systems*. Jungtinių Amerikos valstijų patentas Nr. 6,718,772 B2. 14 p.
- Blanco, J.; Avila, P.; Suarez, S.; Yates, M. 2004. CuO/NiO monolithic catalysts for NO_x removal from nitric acid plant flue gas. *Chemical Engineering Journal* 97(1):1–9.
- Branderberg, S.; Krocher, O.; Tissler, A.; Althoff, R. 2008. The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal – Exchanged Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 50(5): 492–531.
- Bröer, S.; Hammer, T. 2000. Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by CXombining a Non-Tothermal Plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 28(2): 101–111.
- Brüggemann, T. C.; Keil, F. J. 2009. Theoretical Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia on H-Form Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C* 113(31): 13860–13876.
- Buinevičius, K.; Puida, E. 2005. Katilų degimo produktuose susidarančių NO_x koncentracijų mažinimas, įpurškiant selektyviųjų reaktyvų. *Journal of environmental engineering and landscape management*. 13(2): 91 – 96.
- Buinevičius, K.; Melkunas, R. 2008. Catalytic reduction of NO_x and CO emissions from boilers. In *The 7th International Conference* 2008, Vilnius, Lithuania, 2008. Vilnius: Technika, 71 – 77.

Buinevičius, K.; Mockuvienė, J.; Puida, E. 2007. *Aplinkosauginių reikalavimų įtakos šilumos tiekimo įmonių rezervinio kuro kaupimui analizė ir rekomendacijos įmonėms dėl rezervinio kuro optimalaus panaudojimo. Mokslo tiriamasis darbas*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. 97 p.

Cant, N. W.; Chambers, D. C.; Liu, I. O. Y. 2005. The amplification of ammonia by reaction with NO and CO over dual function platinum and palladium catalyst systems with isocyanic acid as an intermediate. *Applied Catalysis B: Environmental* 60(1–2):57–63.

CHEMKIN chemijos modulis [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 05 d. Prieiga per internetą: <http://www.reactiondesign.com/images/CHEMKIN-BRO_0910.pdf>

CHEMKIN programinės įrangos naudojimosi instrukcija [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 05 d. Prieiga per internetą: <<http://www.dipic.unipd.it/faculty/canu/files/Comb/Docs/chemkinCK.pdf>>

Chmieliewski A. G.; Licki, J. 2009. Electron beam flue gas treatment process for purification of exhaust gas with high SO₂ concentrations. *Nukleonika* 53(2): 61–66.

Chmieliewski, A. G.; Licki, J.; Pawelec, A.; Tyminski, B.; Zimek, Z. 2004. Operational experience of the industrial plant for elektron beam flue gas treatment. *Radiation Physics and Chemistry* 71(1–2): 441 – 444.

Cho, B. K.; Shanks, B. H.; Bailey, J. E. 1989. Kinetics of NO reduction by CO over supported rhodium catalyst: Isotopic cycling experiments. *Journal of catalysis* 115(2): 486–499.

Consul, J. M. D.; Costilla, I.; Gigola, C. E.; Baibich, I. M. 2008. NO reduction with CO on alumina-modified silica-supported palladium and molybdenum-palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 339(2): 151–158.

Denafas, G. 2000. *Atmosferos apsauga. I dalis. Aplinkos oro tarša ir kontrolė: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija. 129 p.

Dhanushkodi, S. R.; Mahinpey, N.; Wilson, M. 2008. Kinetic and 2D reactor modeling for simulation of the catalytic reduction of NO_x in the monolith honeycomb reactor. *Process Safety and Environmental Protection* 86(9): 303–309.

Dora, J.; Gostomczyk, M. A.; Jakubiak, M.; Kordylewski, W.; Mista, W.; Tkaczuk, M. 2009. Parametric Studies of the Effectiveness of NO Oxidation process by Ozone. *Chemical and Process Engineering* 30(4): 621–634.

Eichler, A.; Hafner, J. 2001. NO Reduction by CO on the Pt(100) Surface: A Density Functional Theory Study. *Journal of Catalysis* 204(1): 118–128.

Fanson, P. T.; Horton, M. R.; Delgass, W. N.; Lauterbach, J. 2003. FTIR analysis behavior and sulfur tolerance in barium – based NO_x storage and reduction (NSR) catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 46(2): 393–413.

Fedaravičius, A.; Buinevičius, K. 2009. *Iš didelių kurą deginančių įrenginių išmetamų aplinkos oro teršalų mažinimo galimybių studija*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. 100 p.
Comsol Multiphysics User's Guide 2011 [PDF], 1158 p.

Fujitani, T.; Nakamura, I.; Takashi, A.; Haneda, M.; Hamada, H. 2008. Kinetics and mechanism of NO reduction with CO on Ir surfaces. *Journal of Catalysis* 253(1): 139–147.

- Gimbutienė, I.; Venckus, Z. 2008. Air pollution burning different kinds of wood in small power boilers. *Journal of environmental engineering and landscape management* 16(2): 97–103.
- Grigaitienė, V.; Zakarasukas, K. 2010. Plazminių purškimo pagamintų katalizinių dangų taikymas glicerolio gazifikacijos procese. *Šilumos energetika ir technologijos. Konferencijos pranešimų medžiaga*, Kaunas, 2010 m. vasario 4–5 d.
- Harmsen, J. M. A.; Hoebink, J.H.B.J.; Schouten, J.C. 2001. NO reduction by CO over automotive exhaust gas catalysts in the presence of O₂. *Catalysis Letters* 71(1–2): 81–90.
- Herbschleb, C. T.; Bobaru, S. C.; Frenken, J. W. M. 2010. High – pressure STM study of NO reduction by CO on Pt(100). *Catalysis today* 154(1–2): 61–67.
- Holles, J. H.; Switzer, M. A.; Davis, R. J. 2000. Influence of ceria and lanthana promoters on the kinetics of NO and N₂O reduction by CO over alumina – supported palladium and rhodium. *Journal of Catalysis* 190(2): 247–260.
- Ilieva, L.; Pantaleo, G.; Sobczak, J. W.; Ivanova, I.; Venezia, Andreeva, D. 2007. NO reduction by CO in the presence of water over gold supported catalysts on CeO₂-Al₂O₃ mixed support, prepared by mechanochemical activation. *Applied Catalysis B: Environmental* 76(1–2): 107–114.
- Inomata, H.; Shimokawabe, M.; Arai, M. 2007. An Ir/WO₃ catalyst for selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and/or SO₂. *Applied Catalysis A: General* 332(1): 146–152.
- Yeh, S.; Rubin, E. S.; Taylor, M. R.; David, A. H. 2007. Technology Innovations and Experience Curves for Nitrogen Oxides Control Technologies. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55(12):1827 – 1838.
- Yeh, S.; Rubin, E. S.; Taylor, M. R.; Hounshell, D. A. 2005. Technology Innovations and Experience Curves for Nitrogen Oxides Control Technologies. *Journal of the Air and Waste Management Association* 55(12): 1827–1838.
- Javed, T. M.; Irfan, N.; Gibbs, B. M. 2007. Control of combustion – generated nitrogen oxides by selective non – catalytic reduction (review). *Journal of Environmental Management* 33(3): 251–289.
- Kharas, K. C. C. 2003 07 15. *Method of NO_x abatement in high temperature lean NO_x catalyst systems*. Jungtinių Amerikos valstijų patentas Nr.6,592,833 B1. 10 p.
- Kijlstra, W. S.; Brands, D. S.; Poels, E. K.; Blik, A. 1997. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnOx/Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 171(1): 208–218.
- Koebel, M.; Elsener, M.; Media, G. 2001. Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(1): 52–59.
- Kogelschatz, U. 2003. Dielectric Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23(1): 1–46.
- Krušinskaitė, V.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P. 2004. Plazminėmis technologijomis formuojamų CO destrukcijai skirtų katalizatorių sintezė ir savybių tyrimas. *Energetika* 50(1): 25–33.

Kugelevičius, J. A.; Kuprys, A.; Kugelevičius, J. 2005. Aplinkosauginių ir energetinių energijos gamybos rodiklių įvertinimai. *Journal of environmental engineering and landscape management* 8(4): 192a – 199a.

Kummer, J.; T. 1980. Catalysts for automobile emission control. *Progress in Energy and Combustion Science* 6(2): 177–199.

Licki, J.; Chmieliewski, A. G.; Iller, E.; Zakrzewska – Trznadel, G.; Tokunaga, O.; Hashimoto, S.; 1998. Analytical methods and monitoring system for E – beam flue gas treatment process. *Radiation Physics and Chemistry* 52(1–6): 351–354.

Lietuvos energetikos instituto 2009 m. veiklos apžvalga [interaktyvus] 2012. Žiūrėta 2012 m. gegužės 07 d. prieiga per internetą: <http://www.lei.lt/_img/_up/File/atvir/leidiniai/2009-LEI-LT.pdf>

Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos įstatymas 1992. *Valstybės žinios* 5–75.

Lietuvos Respublikos Aplinkos oro apsaugos įstatymas 1999 m. lapkričio 4 d. Nr. VIII-1392, *Valstybės žinios* 98–2813.

Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2005 m. birželio 29 d. Nr. D1-330 įsakymas „Dėl Aplinkos ministro 2002 m. vasario 27 d. įsakymo Nr. Dėl taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimų išdavimo, atnaujinimo ir panaikinimo taisyklių patvirtinimo“, *Valstybės žinios* 103–3829.

Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2007 m. spalio 16 d. Nr. D1-526 įsakymas „Dėl geriausiai prieinamų gamybos būdų (GPGB) įgyvendinimo įvertinimo pramonės įmonėse tvarkos aprašo patvirtinimo“, *Valstybės žinios* 108-4446.

Lietuvos Respublikos aplinkos ministro ir LR sveikatos apsaugos ministro 2001 m. gruodžio 11 d. Nr. 591/640 įsakymas „Dėl aplinkos oro už-terštumo normų nustatymo“, *Valstybės žinios* 106-3827.

Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2003 m. gruodžio 24 d. Nr. 712 įsakymas „Dėl aplinkos ministro 2001 m. rugsėjo 28 d. įsakymo Nr. 486 „Dėl išmetamų teršalų iš didelių kurą deginančių įrenginių normų ir išmetamų teršalų iš kurą deginančių įrenginių normų LAND 43 – 2001 nustatymo“ pakeitimo“, *Valstybės žinios* 37-1210.

Liu, Z.; Woo, S. I. 2006. Recent Advances in Catalytic DeNO_x Science and Technology. *Catalysis Reviews* 48(5):43–89.

Ma, H.; Qiu, Y. 2003. A Study on Ozone Synthesis in Coaxial Cylinder Pulse Streamer Corona Discharge Reactor. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 25(2): 127–135.

Magdziarz, A. 2010. Coal combustion in the mixture of O₂/CO₂. *Environment Protection Engineering* 36(2): 39–43.

Marcinauskas, L.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P.; Grigonis, A. 2006. Vienkamerinio linijinio plazmos generatoriaus, kaitinančio vienatomes ir dviatomes dujas, charakteristikų tyrimas. *Energetika* 52(1): 36 – 41.

Martinez – Arias, A. Hungria, A. B.; Iglesias – Juez, A; Fernandez – Garcia, M.; Anderson, J. A.; Conesa, J. C. Munuera, G.; Soria, J. 2012. Redox and catalytic properties of CuO/CeO₂ under CO + O₂ + NO: Promoting effect of NO on CO oxidation. *Catalysis today* 180(1): 81–87.

- Masel, R. I. 1986. An experimental test of various models for the active site for NO reduction on platinum. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 28(2 – 3): 335–369 .
- Matsumo, S. 2000. Catalytic reduction of nitrogen oxides in automotive exhaust containing excess oxygen by NO_x storage – reduction catalyst. *CATTECH* 4(2): 102–109.
- Meng, B.; Weinberg, W. H.; Evans, J. W. 1994. Lattice – gas model mimicking the NO + CO reaction on Pt(100). *Journal of Chemical Physics* 101(4): 3234–3243.
- Miessner, H.; Francke, K. P.; Rudolph, R.; Hammer, T. 2002. NO_x Removal in Excess Oxygen by Plasma – Enhanced Selective Catalytic Reduction. *Catalysis Today* 75 (1-4): 325-330.
- Mok, Y. S. 2004. Oxidation of NO to NO₂ Using the Ozonization Method for the Improvement of Selective Catalytic Reduction. *Journal of Chemical Engineering* 37(11): 1337–1344.
- Mok, Y. S.; Yoon, E. Y. 2006. Effect of Ozone Injection on the Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. *Ozone: Science and Engineering* 28(3): 105–110.
- Mok, Y. S.; Dor, M.; Mizeraczyk, J. 2004. Effect of Reaction Temperature on NO_x Removal and Formation of Ammonium Nitrate in Nonthermal Plasma Process Combined with Selective Catalytic Reduction. *IEEE Transactions on Plasma Science* 32(2): 799 – 807.
- Mok, Y. S.; Koh, D. J.; Nam, I. 2003. Nonthermal plasma – enhanced catalytic removal of nitrogen oxides over V₂O₅/TiO₂ and Cr₂O₃/TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(13): 2960-2967.
- Muncrief, R. L.; Kabin, K. S.; Harold, M. P. 2004. NO_x storage and reduction with propylene on PT/BaO/Alumina. *AIChE Journal* 50(10): 2526–2540.
- Nakatsuji, T.; Yasukawa, R.; Tabata, K.; Ueda, K.; Niwa, M. A. 1999. A highly durable catalytic NO_x reduction in the presence of SO_x using periodic two steps, an operational conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 21(2): 121–131.
- Nakamura, I.; Kobayashi, Y.; Hamada, H.; Fujitani, T. 2006. Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(1 1 1). *Surface Science* 600(16): 3235–3242.
- Nauta, K. M. 2007. *Model Reduction of a Lean NO_x Trap Catalyst Model*. Luxemburg: Eindhoven University of Technology. 265 p.
- Nieuwenhuys, B. E. 1999. The surface science approach toward understanding automotive exhaust conversion catalysis at the atomic level. *Advances in Catalysis* 44: 259–328.
- Niu, S.; Han, K.; Lu, C. 2010. Experimental Study on the Effect of Urea and Additive Injection for Controlling Nitrogen Oxides Emissions. *Environmental Engineering Science* 27(1): 47–53.
- Nosaka, Y.; Matsushita, M.; Nishino, J.; Nosaka, A. Y. 2005. Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds. *Science and Technology of Advanced Materials*. 6(7): 143–148.
- Novak, J. 2001. Reduction of NO by hydrogen versus reduction by CO over Pt, Pd and Ph clusters in NaX zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 30(3-4): 445-457.

- Nussbaumer, T. 2003. Combustion and Co – combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy and Fuels* 17(6): 1510–1521.
- Ots, A. 2005. Formation and emission of compounds affecting environment. *Oil Shale*. 22(4): 499 – 535.
- Park, S. J.; Bhargava, S.; Chase G. G. 2010. Fitting of kinetic parameters of NO reduction by CO in fibrous media using a generic algorithm. *Computers and Chemical Engineering* 34(4): 485–490.
- Parvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B. 1998. Catalytic removal of NO. *Catalysis Today* 46 (4): 233–316.
- PHOENICS programos pagrindai [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 05 d. Prieiga per internetą: <http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_docs/tr001/tr001.htm#main>
- Plazminių technologijų laboratorija [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 07 d. Prieiga per internetą:< http://www.lei.lt/_img/_up/File/atvir/leidiniai/plazma1.pdf>
- Qi, G.; Yang, R. T.; Rinaldi, F. C. 2006. Selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrogen over Pd – based catalysts. *Journal of Catalysis* 237 (2): 381–392.
- Reacting flow modulis [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 04 d. Prieiga per internetą: <<http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/ANSYS+Fluent/Features#/0>>
- Roy, S.; Hegde, M. S.; Madras, G. 2009. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Catalysis* 86(11): 2283–2297.
- Roy, S; Hedge, M. S; Madras, G. 2009. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy* 86(11): 2283–2297.
- Shirahama, N.; Mochida, I.; Korai, Y.; Choi, K. H.; Enjoji, T.; Shimohara, T.; Yasutake, A. 2005. Reaction of NO with urea supported on activated carbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 57(4): 237–245.
- Singh, A; Agrawal, M. 2008. Acid rain and its ecological consequences. *Journal of Environmental Biology* 29(1): 15–24.
- Skalska, K.; Miller, J. S.; Ledakowicz, S. 2010. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of the Total Environment*. 408(19): 3976–3989.
- Smoot, L. D.; Hill, S. C.; Xu, H. 1998. NO_x control through reburning. *Progress in Energy and Combustion Science* 24(5): 385–408.
- Snapkauskienė, V.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P. 2005. CO konversijos kataliziniame monolitiniame reaktoriuje su CuO katalizatoriumi ypatumai. *Energetika* 51(2): 21 – 27.
- Spasova, I.; Khristova, M.; Nickolov, R.; . Mehandjiev, D. 2008. Novel application of depleted fullerene soot (DFS) as support of catalysts for low-temperature reduction of NO with CO. *Journal of Colloid and Interface Science* 320(1): 186–193.
- Srivastava, R. K. 2005. Nitrogen Oxides Emission Control Options for Coal-Fired Electric Utility Boilers. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55(3): 1367–1388.

Stankova, N. B.; Khristova, M. S.; Mehandjiev, D. R. 2001. Catalytic Reduction of NO with CO on Active Carbon-Supported Copper, Manganese, and Copper–Manganese Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 241(2): 439–447.

SURFACE CHEMKIN naudojimosi gidas [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2012 gegužės 05 d. Prieiga per internetą:

<<http://www.cvd.louisville.edu/Course/Chemical%20Vapour%20Deposition/Manuals/chemkin/chemkin11surfacechemkin.pdf>>

Takashi, N.; Yamazaki, K.; Skobukawa, H.; Shinjoh, H. 2007. The low – temperature performance of NO_x storage and reduction catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 70(1–4): 198–204.

Testo 350 XL instrukcija [interaktyvus] 2012. Žiūrėta 2012 m. gegužės 08 d. prieiga per internetą:

<http://www.testo350.com/pdfs/Inst_Man_350_v1.30.pdf>

Tolimų oro teršalų pernašos konvencija 1979 m. lapkričio 13 d. *Valstybės žinios*, 29–919.

Toma, F. L.; Sokolov, D.; Bertrand, G.; Klein, D.; Coddet, Ch.; Meunier, C. 2006. Comparison of the Photocatalytic Behaviour of TiO₂Coatings Elaborated by Different Thermal Spraying Processes. *Journal of Thermal Spray Technology* 15(4): 576–581.

Toma, F. L.; Bertrand, G.; Klein, D.; Coddet, C. 2004. Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide. *Environmental Chemistry Letters* 2(3): 117–121.

Tonkyn, R. G.; Barlow, S. E.; Haord, J. 2003. Reduction of NO_x in Synthetic Diesel Exhaust via Two – Step Plasma – Catalytic Treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 40(3): 207–217.

Trijų pakopų katalizatorius [interaktyvus] 2012. Žiūrėta 2012 m. gegužės 01 d. prieiga per internetą: <

<http://www.google.lt/imgres?q=TCW+Catalyst&um=1&hl=lt&sa=N&biw=1603&bih=738&tbm=isch&tbnid=yaN3CwGPVDfqEM:&imgrefurl=http://www.logicaltradingco.com/products/&docid=nLleWXAj7HtfkM&imgurl=http://www.logicaltradingco.com/static/img/three-way-catalytic-converter.jpg&w=425&h=301&ei=5eGfT7jIGOnh4QTlp-W2Aw&zoom=1&iact=rc&dur=172&sig=116520771965485844417&page=1&tbnh=136&tbnw=185&start=0&ndsp=34&ved=1t:429,r:10,s:0,i:86&tx=148&ty=63>>

Vaitiekūnas, p. 2007. *Šilumos mainų matematinis modeliavimas. Mokomoji knyga*. Vilnius: Technika. 290 p.

Vesecky, S. M.; Rainer, D. R.; Goodman, D. W. 1996. Basis of the structure sensitivity of the CO + NO reaction on palladium. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14(3): 1457–1463.

Wan, H.; Li, D.; Dai, Y.; Hu, Y.; Liu, B.; Dong, L. 2010. Catalytic behaviours of CuO supported on Mn₂O₃ modified γ – Al₂O₃ for NO reduction by CO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 332 (1–2): 32–44.

Wang, Z.; Zhou, J.; Zhu, Y.; Liu, J.; Cen, K. 2007. Simultaneous removal of NO_x, SO₂ ir Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results. *Fuel Processing Technology* 88(8): 817–823.

AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Straipsnių sąrašas

Samosionokas, J.; Baltrėnas, P.; Vasarevičius, P.; Petraitis, E. 2012. Plazminiu purškimu suformuotų CuO – Cr₂O₃ katalitinių dangų valant nuo NO_x tyrimai. *International Journal of Environment and Pollution*. (Atiduotas recenzavimui).

Samosionokas, J.; Baltrėnas, P. 2012. Plazminiu purškimu suformuotų CuO – Cr₂O₃ ir ceolitinių katalitinių dangų valant orą nuo NO_x, efektyvumo tyrimų palyginimas, iš 15-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“, įvykusios Vilniuje 2012 m. balandžio 12 d. pranešimų medžiaga: *Aplinkos apsaugos inžinerija*. Vilnius: Technika

Baltrėnas, P.; Samosionokas, J. 2011. Fizinių parametrų tyrimas katalitinio oro valymo įrenginyje, iš 14-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“, įvykusios Vilniuje 2011 m. balandžio 14 d. pranešimų medžiaga: *Aplinkos apsaugos inžinerija*. Vilnius: Technika, 34 – 40 (in Lithuanian). ISBN 978–9955–28–956–2.

Dalyvavimas konferencijose

Žodinis pranešimas tema „Plazminiu purškimu suformuotų CuO – Cr₂O₃ ir ceolitinių katalitinių dangų valant orą nuo NO_x efektyvumo tyrimų palyginimas“ 15-toje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2012 m. balandžio 12 d., Vilnius.

Žodinis pranešimas tema „Fizinių parametrų tyrimas katalitinio oro valymo įrenginyje“ 14-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2011 m. balandžio 14 d., Vilnius.