

## PLAZMINIU PURŠKIMU SUFORMUOTŲ TIO<sub>2</sub> KATALIZATORIŲ TAIKYMAS VALANT IŠ ORO AZOTO OKSIDUS IR ANGLIES MONOKSIDĄ

Vitalij KOLODYNSKIJ<sup>1</sup>, Pranas BALTRĖNAS<sup>2</sup>

*Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva*

*El. paštas: <sup>1</sup>vitalij.kolodynskij@vgtu.lt, <sup>2</sup>pranas.baltrenas@vgtu.lt*

**Santrauka.** Nagrinėjamas įrenginys – katalitinis oro valymo įrenginys, mažinantis azoto oksidų ir anglies monoksido koncentracijas užterštame oro sraute. Katalitinis oro valymo įrenginys veikia naudodamas plazminiu purškimu suformuotus katalizatorius. Esant aukštai temperatūrai ir optimaliai deguonies koncentracijai įrenginio eksperimentiniame kanale, katalizatorių paviršius tampa aktyvus, ir vyksta sudėtingos teršalų konversijos reakcijos. Atliktuose tyrimuose nagrinėtas suminis titano oksido ir vario-chromo oksido katalizatorių, kurie buvo pagaminti plazminio purškimo metodu, srauto, užteršto azoto oksidais ir anglies monoksidu, valymo efektyvumas. Užterštam oro srautui sugeneruoti buvo naudojamas 50 % propano – 50 % butano dujų mišinys. Didžiausias valymo efektyvumas, valant orą nuo azoto oksidų ir anglies monoksido, atitinkamai siekė 86 % ir 77 %, esant 0,10 m/s vidutiniam užteršto srauto greičiui, 0,5–0,6 % deguonies koncentracijai II-ojoje įrenginio sekcijoje ir 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-ojoje įrenginio sekcijoje.

**Reikšminiai žodžiai:** katalitinis oro valymo įrenginys, azoto oksidai, anglies monoksidas, plazminio purškimo metodas, titano oksido katalizatoriai, vario-chromo oksido katalizatoriai.

### Įvadas

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 (Buinevičius, Puida 2005). Energetika – pagrindinis išmetamųjų dujų emisijų šaltinis, sukeliantis šiltnamio efektą Lietuvoje (Gimbutaitė, Venckus 2008).

Gamtinės dujos yra naudojamos kaip kuras jėgainėse, transporto priemonėse ir namuose. Gamtinės dujos sudarytos iš metano (85–95 %), etano (3–13 %), propano (1–3 %), anglies dioksido (0–4 %), azoto (0,1–3 %) ir kitų komponentų (butano, pentano, heksano ir vandens) (apie 1 %). Išgrynintos gamtinės dujos, skirtos naudoti pramonėje, 99 % sudarytos iš metano. Naudojant tokias dujas, išsiskiria teršalai–NO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> sudarytas iš azoto monoksido (NO) ir azoto dioksido (NO<sub>2</sub>). Pažymėtina, kad NO kiekis išmetimuose yra daug didesnis negu NO<sub>2</sub> (Ozturk *et al.* 2010). Esant aplinkos temperatūrai, deguonis ir azotas nereaguoja tarpusavyje. Tačiau, vykstant degimo procesui, aukšta temperatūra skatina reakcijas tarp deguonies ir azoto, todėl susiformuoja azoto oksidai (Roy *et al.* 2009). Daugiau nei 95 % NO<sub>x</sub> emisijų susidaro dviejų rūšių taršos šaltiniuose: 49 % mobiliuose (transportas) ir 46 % stacio-

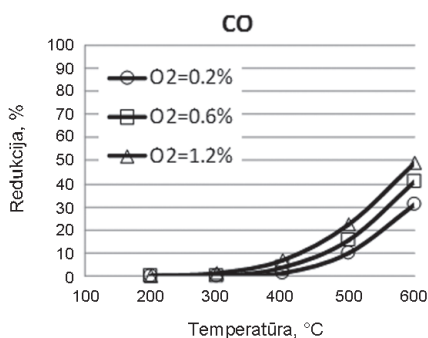
nariuose (energetika) (Qi *et al.* 2006). Dėl azoto oksidų išmetimo į aplinką atsiranda aplinkosauginių problemų, pvz., smogas ir rūgštusis lietus.

Degimo proceso metu susidarę teršalai ir jų kiekiai priklauso nuo deginamo kuro kiekio, tipo, kuro ir deginimo sistemos savybių ir meteorologinių sąlygų. Svarbiausi faktoriai, darantys įtaką azoto oksidų susidarymui ir jų kiekiams, yra kuro suvartojimas, oro perteklius ir temperatūra (Ozturk *et al.* 2010).

Anglies monoksidas (CO) – fotochemiškai aktyvus komponentas. Pagrindinė anglies monoksido išmetimo priežastis yra: nepilnas kuro (medžiagų), turinčio anglies junginių, sudegimas, biomasės deginimas, metano ir kitų angliavandenilių fotocheminė oksidacija atmosferoje. Dauguma CO susidarymo šaltinių yra dislokuoti žemynuose. Pagrindinis neigiamas poveikis aplinkos orui dėl CO – reakcija su hidroksilo radikalu troposferoje, todėl susidaro CO<sub>2</sub> ir tuo pačiu naikinamas ozono sluoksnis O<sub>3</sub>. Dabartiniu metu apie 50 % visų anglies monoksido šaltinių yra antropogeniniai (Scientific Assessment... 1999; Scientific Assessment... 1994). CO ir nesudegę angliavandeniliai į aplinką išmetami dėl nepilno kuro sudegimo. Pagrindinės priežastys gali būti:

- deguonies trūkumas arba žymus perteklius;
- per žema degimo temperatūra;
- per trumpas buvimo laikas degimo kameroje;
- blogas kuro ir degimo oro sumaišymas, dėl ko atsiranda deguonies trūkumo zonos.

Pažymėtina, kad didžiausią įtaką anglies monoksido susidarymui ir redukcijai turi temperatūra ir deguonies kiekis. Mokslininkai K. Buinevičius ir R. Melkūnas eksperimentiškai nustatė, kad anglies monoksido redukcija vyksta esant įvairioms deguonies koncentracijoms ir didėja augant degimo produktų temperatūrai ir  $O_2$  koncentracijai (1 pav.) (Buinevičius, Melkūnas 2008).



1 pav. Anglies monoksido redukcija (Buinevičius, Melkūnas 2008)

Fig. 1. Carbon monoxide reduction (Buinevičius, Melkūnas 2008)

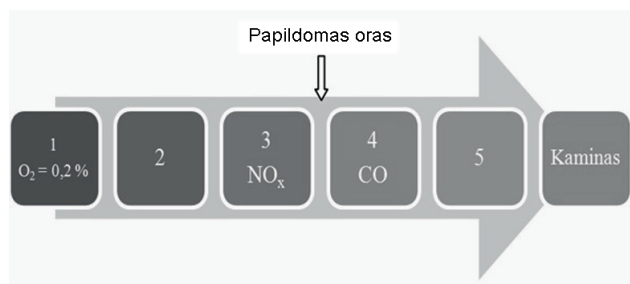
Anglies monoksidas dalyvauja anglies dioksido susidarymo procese, kai jungiasi su atmosferoje esančiu deguonimi.  $CO_2$  yra vienas iš pagrindinių junginių, sukeliančių šiltnamio efektą.

Atsižvelgiant į visas neigiamas pasekmes, azoto oksidų ir anglies monoksido susidarymas ir jų koncentracijų mažinimas yra aktuali problema.

Vienas iš efektyviausių metodų yra dviejų katalitinių  $NO_x$  ir CO šalinimo pakopų panaudojimas.  $NO_x$  mažinami pirmoje pakopoje, palaikant deguonies trūkumo sąlygas ( $O_2 = 0,1-0,2\%$ ). Dėl nepilno degimo proceso susidaro dideli CO kiekiai. Po  $NO_x$  koncentracijos mažinimo pakopos įpurškiant papildomo oro, anglies monoksidas gali būti galutinai sudegintas ant antros pakopos katalizatoriaus (2 pav.) (Buinevičius, Melkūnas 2008).

$NO_x$  ir CO koncentracijoms mažinti naudojami plazminiu purškimu suformuoti katalizatoriai, kurie yra daug ekonomiškėsi negu jų analogai, pagaminti iš tauriųjų metalų.

Plazminis purškimas – tai terminio purškimo būdas, kai į aukštos temperatūros srautą įvestos žaliavos apdorojamos įvairių dujų plazma (3 pav.). Purškiant vyksta daug įvairių procesų, kurių metu apdorojamos medžia-



2 pav. Principinė dviejų katalitinių  $NO_x$  ir CO šalinimo pakopų įgyvendinimo katilinėje schema (Buinevičius, Melkūnas 2008):

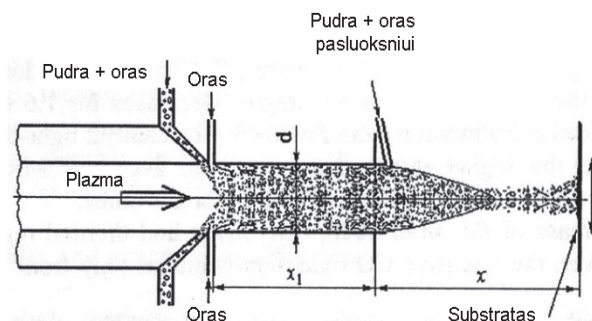
1 – katilas, 2 – konvekcinė dalis, 3 – pirmos pakopos katalizatorius  $NO_x$  redukcijai esant oro trūkumui, 4 – antros pakopos katalizatorius CO redukcijai esant oro pertekliui, 5 – ekonomizaizeris

Fig. 2. Basic scheme of two catalytic  $NO_x$  and CO removal sections (Buinevičius, Melkūnas 2008):

1 – boiler, 2 – convection part, 3 – first-stage catalyst for  $NO_x$  reduction at air deficiency condition, 4 – second-stage catalyst for CO at excess air condition, 5 – economizer.

gos visiškai arba iš dalies išlydomos ir nusodinamos ant paruošto substrato. Tai yra perspektyvi technologija nanostruktūrinių katalizatorių gamyboje. Pramonėje dažnai naudojamas pigus dangų formavimas aktyvioje aplinkoje, kai šilumnešis yra oras, vanduo, gamtinės dujos arba jų mišiniai. Plazmotronais galima gauti aukštos kokybės metalų, keramikos, kompozicinių medžiagų dangas. Be to, proceso metu galima reguliuoti dangos storį. Dėl aukštos proceso temperatūros galima naudoti įvairias medžiagas – tiek žemos, tiek aukštos lydymosi temperatūros (Samasionokas 2012; Grigaitienė, Zakaruskas 2010).

Naudojant šią technologiją, dispersinės dalelės įpurškiamos į plazmos srautą, jame dalelės skystėja, yra suaktyvinamos, įgyja papildomą kinetinę, potencinę ir aktyvacijos energiją. Pagal tokį principą paviršiai padengiami 5–30  $\mu m$  storio danga, kurios sudėčiai daro įtaką įpurškiamų miltelių ir darbinų dujų santykis bei sudėtis. Paveikti plazmos, kietųjų kūnų paviršiai tampa chemiškai aktyvūs. Skystosios

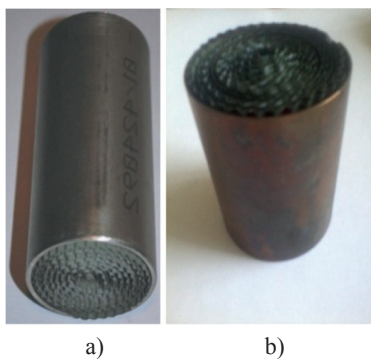


3 pav. Katalitinių dangų formavimas plazminiu purškimu (Krušinskaitė et al. 2004)

Fig. 3. Catalytic coating formation by plasma spraying (Krušinskaitė et al. 2004)

bei dujinės fazės medžiagų atomai, kontaktuodami su plazmos suaktyvintu paviršiumi, suformuoja su juo stiprius cheminius ryšius. Kietojo kūno paviršiaus aktyvinimas plazmoje – laisvųjų cheminių ryšių sudarymas paviršiuje plazmos sąveikos su kietaisiais kūnais metu (Plazminių technologijų... 2012).

Tyrimuose nagrinėtas azoto oksidų ir anglies monoksido valymas iš oro. Katalitinis valymo procesas tiesiogiai priklauso nuo deguonies kiekio ir temperatūros įrenginio eksperimentiniame kanale ir degimo kameroje. Teršalų koncentracijoms mažinti buvo naudojami specialūs plazminių padengimų suformuoti katalizatoriai, kurių katalitinis sluoksnis buvo pagamintas iš titano oksido (4 pav., b) ir vario-chromo oksido (4 pav., a).



4 pav. Tyrimuose naudoti plazminių purškimu suformuoti katalizatoriai: (a) vario-chromo oksido katalizatorius; (b) titano oksido katalizatorius

Fig. 4. Plasma coating formed catalysts used in experimental research: (a) – copper-chromium oxide catalyst; (b) – titanium oxide catalyst

Tyrimams atlikti į katalitinio oro valymo įrenginio I-ąją sekciją buvo įmontuoti trys titano oksido katalizatoriai. I-ojoje sekcijoje buvo palaikomos deguonies trūkumo sąlygos, t. y. sąlygos, užtikrinančios azoto oksidų konversiją. II-ojoje sekcijoje, kuri skirta anglies monoksido koncentracijai mažinti, buvo įmontuoti vario-chromo oksido katalizatoriai ir tiekiamas tam tikras deguonies kiekis, kad vyktų anglies monoksido oksidacijos procesas. Optimalus dujų srauto greitis eksperimentiniame kanale buvo nustatytas esant 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai abiejose įrenginio sekcijose.

Eksperimentinių tyrimų tikslas – ištirti oro, užteršto azoto oksidais ir anglies monoksidu, valymo efektyvumą, panaudojant katalizatorių su plazminių purškimu suformuotomis  $TiO_2$  ir  $CuO-Cr_2O_3$  katalitinėmis dangomis.

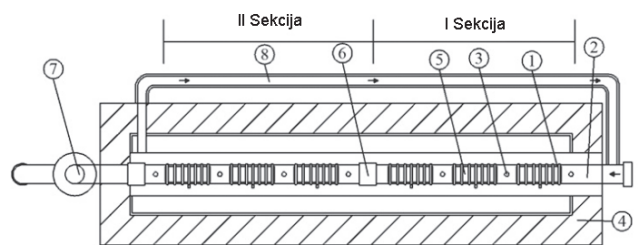
## Metodika

Eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos

katedros aplinkos apsaugos technologijų laboratorijoje. Buvo modifikuotas J. Samasionoko ir P. Baltrėno sukurtas katalitinis oro valymo įrenginys, skirtas mažinti tik azoto oksidų koncentraciją išmetamosiose dujose, į kurį buvo galima įmontuoti tris katalizatorius. Patobulinto įrenginio konstrukcija leidžia įmontuoti šešis katalizatorius, sukurti dvi sekcijas eksperimentiniame kanale  $NO_x$  ir CO koncentracijoms mažinti.

Katalitinio oro valymo įrenginio konstrukcija nėra sudėtinga. Įrenginį sudaro: dujų degiklis, oro tiekimo ir reguliavimo mechanizmas, dujų degimo kamera (DN 104 mm), katalitinio oro valymo eksperimentinis kanalas (1,10 m ilgio ir 43,1 mm skersmens), 43,1 mm skersmens degimo produktų išmetimo atvamzdis su ortakiu, oro srauto reguliavimo sklendės, šeši elektriniai degimo produktų kaitinimo elementai (kiekvieno elemento galingumas yra 1 kW). Šilumos nuostoliams sumažinti įrenginys apvyniotas 0,07 m storio stiklo audinio termoizoliacinės vatos sluoksniu. Bendras patobulinto katalitinio įrenginio vaizdas pateiktas 5 pav.

Į degimo kamerą tiekiant 50 % propano – 50 % butano dujų mišinį ir oro tiekimo reguliavimo mechanizmu kontroliuojant oro patekimą į degimo kamerą, gaunamos norimos degimo produktų koncentracijos ( $CO$  – 5000–7000 ppm,  $NO_x$  – 50–70 ppm). Degimo produktams generuoti naudojamas suskystintoms dujoms deginti skirtas degiklis. Su šiuo degikliu galima sukurti skirtingus degimo procesų režimus. Degimo kameros ir eksperimentinio kanalo (2) galuose, reguliuojant sklendes, visi teršalai ar jų dalis yra nukreipiami į katalitinio oro valymo eksperimentinį kanalą. Tuomet teršalų srautas teka katalizatorių (5) kanalais,



5 pav. Eksperimentinio įrenginio kanalo schema: 1 – elektriniai kaitinimo elementai; 2 – eksperimentinis kanalas; 3 – matavimo ir papildomos deguonies tiekimo atvamzdžiai; 4 – stiklo audinio termoizoliacinės vatos sluoksnis; 5 – katalizatoriai; 6 – eksperimentinio kanalo vamzdžių jungtis; 7 – degimo produktų išmetimo vamzdis; 8 – degimo produktų tiekimo linija

Fig. 5. The experimental device channel scheme: 1 – electric heating elements, 2 – experimental channel, 3 – measurement and additional oxygen supply nozzles, 4 – fiberglass wool thermal insulation layer, 5 – catalysts, 6 – experimental channel pipe connector, 7 – flue pipe, 8 – flue gas supply line

paskui oro traukimo ventiliatoriumi (7) yra išmetamas į atmosferą. Išilgai eksperimentinio kanalo teršalų temperatūra kontroliuojama šešiais 1 kW galios elektriniais kaitinimo elementais (1). Juos galima įjungti arba išjungti. Tokiu būdu galima palaikyti pastovią degimo produktų temperatūrą. Prieš ir po katalizatorių patalpavimo vietų, kurių ilgis yra 0,10 m, yra  $5 \times 10^{-2}$  m ilgio ir  $11 \times 10^{-3}$  m skersmens atvamzdžiai temperatūrai, greičiams, koncentracijoms, aerodinaminiam pasipriešinimui matuoti. Be to, atvamzdžiai naudojami kaip papildomo deguonies tiekimo sistema (3). Atstumas tarp atvamzdžių yra 0,15 m. Degimo kamera ir katalitinis kanalas sujungti 1,20 m ilgio 20 mm skersmens vamzdeliu (8), kuriuo teršalai tiekiami į eksperimentinį kanalą. Eksperimentiniams tyrimams naudojami trys katalizatoriai su vario-chromo oksido dangomis ir trys katalizatoriai su titano oksido dangomis. Titano oksido katalizatoriai, esantys eksperimentinio kanalo pradinėje dalyje (I-ojoje sekcijoje, kur palaikomos deguonies trūkumo sąlygos), skirti  $\text{NO}_x$  koncentracijoms mažinti. Antroje zonoje montuojami trys vario-chromo oksido katalizatoriai, kurių paskirtis mažinti CO koncentraciją. Tam tikslui antroje sekcijoje oro tiekimo atvamzdžiais reguliuojamas deguonies kiekis.

Eksperimentiniams tyrimams atlikti buvo naudojami prietaisai:

- Dujų analizatorius TESTO 350 XL;
- Dujų mėginių ėmimo zondas;
- Multifunkcinis fizinių parametrų analizatorius TESTO 400;
- Skaitmeninis termometras MASTECH MS6500;
- K tipo chromelio-aliumelio termoporos;

Kadangi katalitinių dangų efektyvumas tiesiogiai priklauso ne tik nuo temperatūros ir deguonies kiekio, bet ir nuo reakcijos laiko, buvo atlikti tyrimai, siekiant nustatyti optimalų užteršto srauto greitį kanale. Tyrimai buvo atlikti esant 0,10, 0,35 ir 0,70 m/s greičiams ir 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-ojoje ir II-ojoje įrenginio sekcijose. Teršalų koncentracija prieš valymą siekė:  $\text{NO}_x$  – 50–70 ppm, CO – 5000–7000 ppm. Dujų srauto temperatūrą didinant po 100 °C, Testo 350 XL įrenginiu buvo matuojama CO ir  $\text{NO}_x$  koncentracija prieš ir po katalizatorių, kol dujų temperatūra eksperimentiniame kanale prieš ir po katalizatorių pasiekė 600 °C.

Nustačius optimalų greitį kanale, esant nustatytoms teršalų koncentracijoms prieš valymą, buvo atlikti tyrimai, siekiant nustatyti tinkamą deguonies koncentraciją II-ojoje įrenginio sekcijoje. I-ojoje sekcijoje buvo palaikomos deguonies trūkumo sąlygos ( $\text{O}_2 = 0,1\text{--}0,2\%$ ), o II-ojoje sekcijoje deguonies koncentracija oro tiekimo atvamzdžiais buvo didinama iki 0,5–0,6 % ir iki 1,2–1,3 %. Per eksperimentą nustačius optimalų greitį ir deguonies koncentraciją eksper-

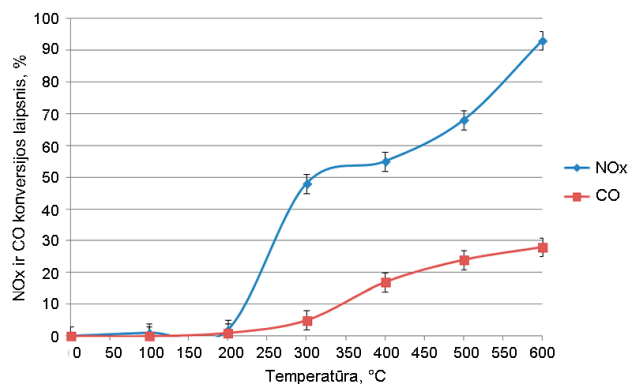
imentiniame kanale, buvo atlikta katalizatorių efektyvumo analizė.

## Rezultatai ir jų analizė

6 pav. pateikta  $\text{NO}_x$  ir CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už šešių katalizatorių (I-ojoje sekcijoje įmontuoti trys titano oksidų katalizatoriai, o II-ojoje sekcijoje – trys vario-chromo oksido katalizatoriai). Pagrindiniai degimo produktų srauto parametrai ties jų įtekėjimo į katalizatorių vieta buvo: CO = 5000–7000 ppm,  $\text{NO}_x = 50\text{--}70$  ppm,  $v = 0,10$  m/s. Deguonies koncentracija abiejose įrenginio sekcijose siekė 0,1–0,2 %.

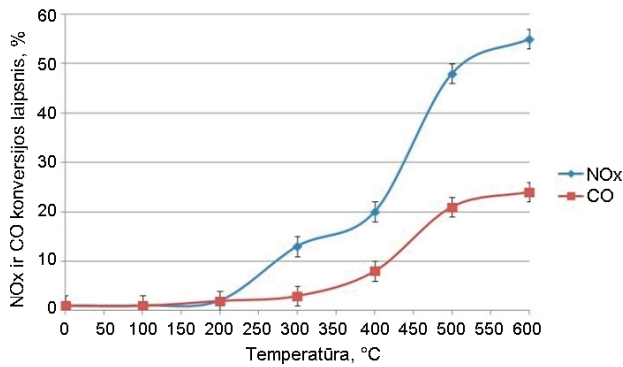
Kaip matyti iš 6 pav., konversijos vyksmo požymių pastebima dujų srauto temperatūrai esant daugiau nei 200 °C. Katalizatorių suaktyvinimo temperatūrą gali lemti katalitinės dangos padengimo būdas, katalitinės medžiagos kiekis ir kiti veiksniai. Todėl sunku įvardyti priežastis, veikiančias nustatytas katalizatorių suaktyvinimo temperatūras. 200–350 °C temperatūros intervale  $\text{NO}_x$  konversijos laipsnis atitinkamai didėja nuo 2 iki 55 %. Aukščiausias  $\text{NO}_x$  konversijos laipsnis pasiektas esant 600 °C temperatūrai eksperimentiniame kanale ir siekia 93 %. Dėl labai mažos deguonies koncentracijos degimo produktuose maksimalus CO valymo efektyvumas yra tik 28 %. Staigus CO konversijos laipsnio padidėjimo eksperimento metu nebuvo pastebėta.

Padidinus dujų srauto greitį 3,5 karto pastebimas  $\text{NO}_x$  ir CO konversijos laipsnių sumažėjimas (7 pav.)



6 pav.  $\text{NO}_x$  ir CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už šešių katalizatorių, esant 0,10 m/s srauto greičiui kanale ir 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-ojoje ir II-ojoje įrenginio sekcijose

Fig. 6.  $\text{NO}_x$  and CO conversion degree dependence from gas temperature and velocity when air flow velocity in channel is 0,10 m/s and oxygen concentration in I and II sections of device is 0,1–0,2%

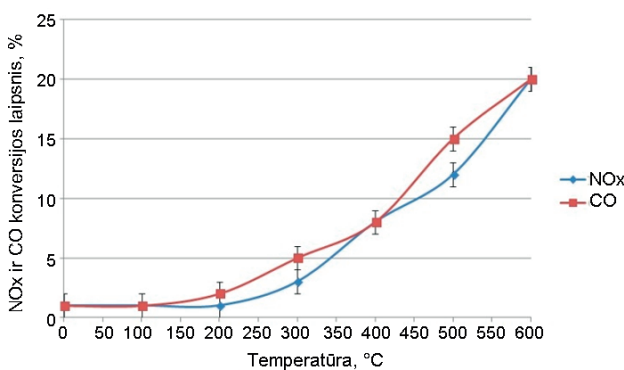


7 pav. NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir greičio už šešių katalizatorių, esant 0,35 m/s srauto greičiui kanale ir 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-oje ir II-oje įrenginio sekcijose

Fig. 7. NO<sub>x</sub> and CO conversion degree dependence from gas temperature and velocity when air flow velocity in channel is 0,35 m/s and oxygen concentration in I and II sections of device is 0,1–0,2%

Iš 7 pav. matyti, kad teršalų srauto greitis turi įtakos katalizatoriaus užsidegimo temperatūrai. Srauto greitis buvo padidintas 3,5 karto (nuo 0,10 iki 0,35 m/s). NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsniai sparčiai didėja esant 400 °C temperatūrai. Maksimalios NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnių vertės pasiekiamos esant maksimaliai temperatūrai eksperimentiniame kanale (55 ir 24 % atitinkamai). Lyginant su atveju, kai nustatytas greitis kanale buvo 0,10 m/s, NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsniai sumažėjo 38 ir 4 % atitinkamai. CO konversijos sumažėjimas nėra žymus.

Tęsiant eksperimentinius tyrimus, teršalų srauto greitis buvo padidintas iki 0,70 m/s. Tyrimų rezultatai, esant nustatytam greičiui, yra pateikti 8 pav.



8 pav. NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir už šešių katalizatorių, esant 0,70 m/s srauto greičiui kanale ir 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-oje ir II-oje įrenginio sekcijose

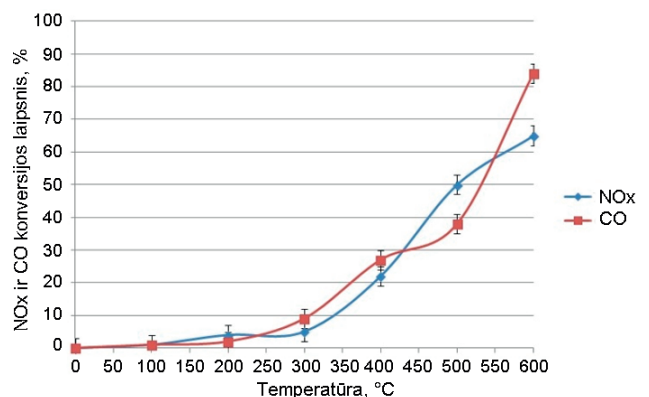
Fig. 8. NO<sub>x</sub> and CO conversion degree dependence from gas temperature and velocity when air flow velocity in channel is 0,70 m/s and oxygen concentration in I and II sections of device is 0,1–0,2%

Esant 0,70 m/s teršalų srauto greičiui, NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsniai, siekia tik 20 %. Pagal gautus rezultatus, galima padaryti išvadą, kad didinant teršalų srauto greitį eksperimentinio įrenginio kanale, optimalūs NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsniai nėra užtikrinami. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad suaktyvinto katalizatoriaus paviršius su teršalais kontaktuoja ribotą laiką dėl padidėjusio dujų srauto greičio.

Optimalus teršalų srauto greitis kanale yra 0,10 m/s, kadangi esant tokiam greičiui užtikrinamas geriausias NO<sub>x</sub> ir CO koncentracijų mažinimas.

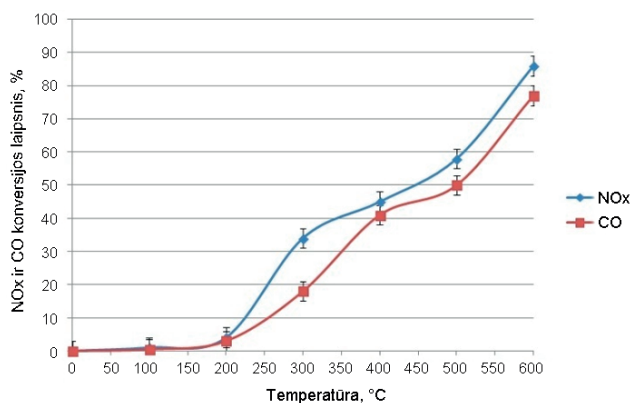
Tęsiant tyrimus su skirtingomis deguonies koncentracijomis (0,5–0,6 % ir 1,2–1,3 %) II-oje eksperimentinio įrenginio kanalo sekcijoje ir fiksuota deguonies koncentracija I-oje įrenginio sekcijoje (0,1–0,2 %), nustatytas katalizatorių valymo efektyvumas. 9 pav. pavaizduota NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnių priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir 1,2–1,3 % deguonies koncentracijos II-oje įrenginio sekcijoje, esant 0,10 m/s dujų srauto greičiui.

Kaip matyti iš pateikto paveikslo (9 pav.), esant aukštai deguonies koncentracijai ir temperatūrai teršalų sraute, vyksta intensyvus CO koncentracijos mažinimas. Maksimalus CO konversijos laipsnis pasiekiamas esant 600 °C temperatūrai eksperimentiniame kanale, kuris siekia 84 %. Dėl didelės deguonies koncentracijos kanalo II-ojoje sekcijoje formuojasi tam tikras NO<sub>x</sub> kiekis. NO<sub>x</sub> konversijos laipsnis esant tokioms sąlygoms nėra aukštas ir siekia tik 65 %.



9 pav. NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo įtekančių į katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už šešių katalizatorių, esant 1,2–1,3 % deguonies koncentracijai II-ojoje įrenginio sekcijoje, 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-ojoje įrenginio sekcijoje ir 0,10 m/s dujų srauto greičiui kanale

Fig. 9. NO<sub>x</sub> and CO conversion degree dependence from gas temperature and oxygen concentration when oxygen concentration in II section of device is 1,2–1,3%, 0,1–0,2% in I section and air flow velocity is 0,10 m/s



10 pav. NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo ištekančių iš katalizatorių dujų mišinio temperatūros ir deguonies koncentracijos už šešių katalizatorių, esant 0,5–0,6 % deguonies koncentracijai II-ojoje įrenginio sekcijoje, 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-ojoje įrenginio sekcijoje ir 0,10 m/s dujų srauto greičiui kanale

Fig. 10. NO<sub>x</sub> and CO conversion degree dependence from gas temperature and oxygen concentration when oxygen concentration in II section of device is 0,5–0,6%, 0,1–0,2% in I section and air flow velocity is 0,10 m/s

Sumažinus deguonies koncentraciją teršalų sraute II-ojoje įrenginio sekcijoje 50 % (O<sub>2</sub> = 0,5–0,6 %), pastebimas konversijos laipsnių pokytis (10 pav.).

Iš 10 pav. matyti, kad sumažinus deguonies koncentraciją iki 0,5–0,6 %, CO konversijos laipsnis mažėja, NO<sub>x</sub> konversijos laipsnis didėja. Jų vertės siekia 77 % ir 86 % atitinkamai.

Katalizatoriai efektyviai mažina ir CO, ir NO<sub>x</sub> koncentracijas tik esant 0,5–0,6 % deguonies koncentracijai II-ojoje įrenginio sekcijoje ir esant 0,1–0,2 % deguonies koncentracijai I-ojoje įrenginio sekcijoje.

## Išvados

- Atlikus NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnių priklausomybės nuo dujų srauto greičio ir temperatūros tyrimus nustatyta, kad nagrinėjamų teršalų konversijos laipsnis priklauso nuo dujų srauto greičio kanale. Pastebėta, kad, srautui greitėjant, konversijos laipsnis mažėja. Buvo atlikti tyrimai su vario-chromo ir titano oksido katalizatoriais esant skirtingiems teršalų srauto greičiams (0,10 m/s, 0,35 m/s ir 0,70 m/s) ir fiksuotai deguonies koncentracijai abiejose įrenginio sekcijose (0,1–0,2 %). Nustatyta, kad didžiausias NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnis pasiekiamas esant mažiausiam greičiui eksperimentiniame kanale – 0,10 m/s. NO<sub>x</sub> konversijos laipsnis siekė 93 %, bet CO konversijos laipsnis nebuvo aukštas dėl mažos deguonies koncentracijos ir siekė tik 28 %.
- Tyrimų metu nustatyta, kad katalizatoriai suaktyvinami tik pasiekus tam tikrą temperatūros intervalo lygį, ku-

ris lygus 200–350 °C. Didžiausi konversijos laipsniai visais atvejais buvo nustatyti esant maksimaliai temperatūrai eksperimentiniame kanale – 600 °C.

- Atlikus NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnių priklausomybės nuo dujų srauto temperatūros ir deguonies koncentracijos tyrimus nustatyta, kad nagrinėjamų teršalų konversijos laipsniai tiesiogiai priklauso nuo deguonies koncentracijos dujų sraute. Didžiausias CO konversijos laipsnis buvo nustatytas esant 1,2–1,3 % deguonies koncentracijai II-ojoje įrenginio sekcijoje, fiksuotai deguonies koncentracijai I-ojoje įrenginio sekcijoje (0,1–0,2 %) ir optimaliam greičiui kanale (0,10 m/s). CO konversijos laipsnio vertė siekė 84 %. Kadangi esant tokiai deguonies koncentracijai, NO<sub>x</sub> konversijos laipsnis buvo nepakankamas, deguonies koncentracija II-ojoje įrenginio sekcijoje buvo sumažinta 50 % (O<sub>2</sub> = 0,5–0,6 %). NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsnio lygiai pasiekė 86 % ir 77 % atitinkamai. Optimali deguonies koncentracija teršalų sraute II-ojoje sekcijoje yra 0,5–0,6 % (kai I-ojoje sekcijoje – 0,1–0,2 %). Esant tokioms deguonies koncentracijoms ir optimaliam dujų srauto greičiui kanale (0,10 m/s), gauti aukščiausi NO<sub>x</sub> ir CO konversijos laipsniai.

## Literatūra

- Buinevičius, K.; Melkūnas, R. 2008. Catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and CO emissions from boilers, in *The 7<sup>th</sup> International Conference*, 22–23 May 2008, Vilnius, Lithuania, 71–77.
- Buinevičius, K.; Puida, E. 2005. Katilų degimo produktuose susidarančių NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimas, įpurškiant selektyviųjų reaktyvų, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 13(2): 91–96.
- Gimbutaitė, 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. <http://dx.doi.org/10.3846/1648-6897.2008.16.97-103>
- Grigaitienė, V.; Zakarauskas, K. 2010. Plazminiu purškimu pagamintų katalizinių dangų taikymas glicerolio gazifikacijos procese, iš *Šilumos energetika ir technologijos – 2010. Konferencijos pranešimų medžiaga*, 2010 m. vasario 4–5 d., Kaunas, Lietuva, 245–248.
- Krušinskaitė, V.; Valinčius, V.; Valatkevičius, P. 2004. Plazminėmis technologijomis formuojamų CO destrukcijai skirtų katalizatorių sintezė ir savybių tyrimas, *Energetika* 50(1): 25–33.
- Ozturk, S.; Eyriboyun, M. 2010. NO<sub>x</sub> formation in combustion of natural gases used in Turkey under different conditions, *Journal of Thermal Science and Technology* 30(2): 95–102.
- Plazminių technologijų laboratorija* [interaktyvus], [žiūrėta 2013 m. lapkričio 09 d.]. Prieiga per internetą: [http://www.lei.lt/\\_img/\\_up/File/atvir/leidiniai/plazma1.pdf](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.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.025>

Roy, S.; Hedge, M. S.; Madras, G. 2009. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement, *Applied Energy* 86(11): 2283–2297.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.022>

Samasionokas, J. 2012. *Daugiacilindrių katalizatorių oro valymui nuo azoto oksidų eksperimentiniai tyrimai ir kūrimas: baigiamasis magistro darbas*. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius.

*Scientific Assessment of Ozone Depletion, Global Ozone Research and Monitoring Project Report Nr. 44*. 1999. Geneva, 563 p.

*Scientific Assessment of Ozone Depletion, Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 37*. 1994. Geneva, 575 p.

## **PLASMA COATING FORMED TiO<sub>2</sub> CATALYSTS USAGE IN CLEANING THE AIR FROM NITROGEN OXIDES AND CARBON MONOXIDE.**

**V. Kolodynskij, P. Baltrėnas**

### **Summary**

The present catalytic air purification device–air cleaning device is capable to reduce nitrogen oxide and carbon monoxide concentrations in polluted air stream and to achieve high cleaning efficiency. The principle of operation of catalytic air cleaning device is based on plasma coating formed catalysts usage. At high temperatures and oxygen concentrations in the experimental device channel, catalysts become active and reactions of conversion of pollutants start. In this research, the efficiency of cleaning the air from nitrogen oxides and carbon monoxide, by using plasma coating formed titanium oxide and copper-chromium catalysts, is carried out. 50% propane – 50% butane gas mix was used to generate polluted air flow. The maximum cleaning efficiency, cleaning the air of nitrogen oxides and carbon monoxide, reached 86% and 77%, when the average flow rate of polluted air was 0.10 m/s, oxygen concentration in II section of device was 0.5–0.6% and in I section – 0.1–0.2%.

**Keywords:** catalytic air purification device, nitrogen oxides, carbon monoxide, plasma coating method, titanium oxide catalysts, copper-chromium oxide catalysts.