



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Žygimantas Juozas Kubilius**

**LAKIŲ ORGANINIŲ JUNGINIŲ SKAIDYMAS VAINIKINIO  
IŠLYDŽIO METODU**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**  
Prof. Linas Kliučininkas

**KAUNAS, 2015**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**  
**APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJŲ KATEDRA**

**LAKIŲ ORGANINIŲ JUNGINIŲ SKAIDYMAS VAINIKINIO  
IŠLYDŽIO METODU**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerijos studijų programa (612H17001)

**Vadovas**

Prof. Linas Kliučininkas

**Recenzentas**

Doc. dr. Violeta Kaunelienė

**Projektą atliko**

Žygimantas Juozas Kubilius

**KAUNAS, 2015**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

---

(Fakultetas)

Žygimantas Juozas Kubilius

---

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerijos studijų programa, 612H17001

---

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Lakių organinių junginių skaidymas vainikinio išlydžio metodu“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 15 m. birželio 02 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Žygimanto Juozo Kubiliaus** baigiamasis projektas tema „Lakių organinių junginių skaidymas vainikinio išlydžio metodu“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Kubilius, Ž.J. "Decomposition of volatile organic compounds by corona discharge method". *Environmental Engineering* / Supervisor prof. L. Kliučininkas. Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Environmental Technology.

Kaunas, 2015.49 p.

## SUMMARY

**Master degree project purpose:** to explore the corona reactor application and efficiency for VOC degradation.

**The goals:**

1. The literary analysis and to create the correct type of corona discharge reactor;
2. Investigate the reactor characteristics and performance parameters;
3. Selecting the optimum conditions to perform volatile organic compounds degradation kinetics study;
4. Determination of generated ozone concentrations in the reactor;
5. Perform a qualitative and quantitative analysis of the cleavage products.

**The object:** Corona discharge reactor.

**Conclusions:**

1. Examined corona discharge reactor operating characteristics found to be at: 20W Power, voltage was 21V, current strength 0,95mA; 55W power - 21V voltage, current strength 2,6mA; 90W power - 21V voltage, current strength 4,29mA.

2. The corona discharge reactor performance studies showed that constructed corona reactor under different conditions, is able to reach from 60% to 100% of toluene decomposition efficiency:

- The strongest impact on the degradation of toluene has the level of power efficiency - in case of 20 W power toluene concentration decreases from 4 mg/m<sup>3</sup> to 0.88 mg/m<sup>3</sup> (60% - 70%); and in case of 90 W power toluene concentration decreases from 4 mg/m<sup>3</sup> to 0,09 mg / m<sup>3</sup> (94% - 100%).

- Increasing airflow reduces the efficiency of toluene degradation - at 50 m<sup>3</sup>/h flow rate, degradation efficiency was 86% - 100%, toluene concentration were reduced from 4 mg/m<sup>3</sup> to 0.15 mg/m<sup>3</sup> and at 150m<sup>3</sup>/h flow rate, degradation efficiency decreased to 66% - 76%, from 4 mg/m<sup>3</sup> to 1,2mg/m<sup>3</sup>.

- increased toluene concentration reduced the degradation efficiency - at 4 mg/m<sup>3</sup>, was 85% - 95%, concentration reduced from 4 mg/m<sup>3</sup> to 0,63 mg/m<sup>3</sup> and at 10mg/m<sup>3</sup>, efficiency was 65% - 80%, concentration decreased from 10mg/m<sup>3</sup> to 3,71mg/m<sup>3</sup>.

3. It was measured the generated ozone concentrations at different power of corona discharge reactor: at 20W power – generating 4,5mg/m<sup>3</sup>, at 55W power – generating 9,7mg/m<sup>3</sup>, at 90W power generating 14,9mg/m<sup>3</sup>.

4. The toluene degradation kinetic analysis showed that at the optimum operating conditions (airflow – 50 m<sup>3</sup>/h, the reactor power - 90W) provides: Reactor power density 0.0058kJ/L, the energy efficiency of 271g/kWh reacted amount of ozone was 4,98mg/m<sup>3</sup>.

5. The degradation by products qualitative and quantitative analysis showed that in the reactor is forming undesirable products-CO, CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. Under ideal operating conditions, reactor operation at least 10 minutes, it was estimated the average concentration of compounds: CO - 1ppm CO<sub>2</sub> - 696ppm, NO<sub>2</sub> - 3 ppm.

## TURINYS

IŽANGA.....	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1. Lokieji junginiai.....	12
1.1.1. Lakių organinių junginių apibrėžimas ir klasifikacija.....	12
1.1.2. Emisijų susidarymas ir pavojingumas.....	13
1.2. Tradiciniai lakių organinių junginių šalinimo metodai.....	15
1.2.1. Terminė oksidacija.....	16
1.2.2. Fotokatalizė.....	16
1.2.3. Katalitinė oksidacija.....	17
1.3. Plazminiai oro valymo metodai.....	17
1.3.1. Plazma ir jos klasifikavimas.....	17
1.3.2. Žematemperatūros plazmos gavimo metodai.....	19
1.3.3. Vainikinio išlydžio plazma.....	20
1.4. Technologijos tobulinimas.....	21
1.4.1. Adsorbcija.....	21
1.4.2. Adsorbcija aktyviaja anglimi.....	22
1.4.3. Aktyvuotos anglies regeneracija.....	22
1.5. Apibendrinimas.....	23
2. TYRIMO METODIKA.....	24
2.1. Lakių organinių junginių skaidymas naudojant kompleksinę sistemą.....	24
2.2. Katalizatorių padengimas titano dioksidu.....	26
2.3. Ozono nustatymas dujinėje fazėje.....	27
2.4. Lakių organinių teršalų parinkimas.....	29
2.5. Instrumentinė analizė.....	30
2.5.1. Aeroqual IQM 60 įrenginys.....	30
2.5.2. MQ-131 ozono sensorius.....	31
2.5.3. LSP 01-1A švirkštinis siurblys.....	32
2.6. Tyrimo planas.....	33
2.7. Duomenų apdorojimas programa Modde.....	34
3. TYRIMO REZULTATAI.....	36
3.1. Ozono susidarymas.....	36
3.2. Tyrimo eksperimentų tikslumas.....	36
3.3. Faktorių ir atsakų koreliacija.....	37

3.4. Faktorių reikšmingumas .....	39
3.5. Faktorių įtaka.....	40
3.6. Optimalios tyrimo eksperimentų sąlygos .....	44
IŠVADOS.....	46
LITERATŪRA.....	47

## PAVEIKSLAI

1 pav. Lakių organinių junginių skirstymas .....	12
2 pav. LOJ šalinimo metodai.....	16
3 pav. $\text{TiO}_2$ ir UV fotokatalizės procesas .....	17
4 pav. Tolueno skilimo kelias nešiluminės plazmos išlydžio metu .....	18
5 pav. Žematemperatūros plazmos reaktoriai.....	20
6 pav. Vainikinio „Corona“ išlydžio reaktoriai.....	20
7 pav. Prieinamų gamybos būdų, skirtų regeneruoti panaudotų AA adsorbentus, apžvalga .....	23
8 pav. Kompleksinis lakiųjų organinių teršalų skaidymo įrenginys	
9 pav. Principinė vainikinio išlydžio reaktoriaus schema .....	25
10 pav. Katalizatorius.....	26
11 pav. Elektroforezės nusodinimo principas .....	27
12 pav. Toluenas .....	29
13 pav. Aeroqual IQM 60 įrenginys.....	30
14 pav. MQ131 dujų jutiklio struktūra ir konfigūracija .....	31
15 pav. LSP 01-1A švirkštinis siurblys .....	33
16 pav. Ozono koncentracijos priklausomybė nuo reaktoriaus galios .....	36
17 pav. Tyrimo eksperimentų išsibarstymas pagal tolueno pašalinimo efektyvumą.....	37
18 pav. Faktorių reikšmingumas tolueno pašalinimo efektyvumui .....	39
19 pav. Debito įtaka tolueno skaidymo efektyvumui.....	40
20 pav. Reaktoriaus energijos tankio priklausomybė nuo debito.....	41
21 pav. Reaktoriaus energijos tankio priklausomybė nuo reaktoriaus galios .....	42
22 pav. Skaidymo efektyvumo priklausomybė nuo reaktoriaus galios.....	42
23 pav. Reaktoriaus energijos tankio ir efektyvumo priklausomybė nuo reaktoriaus galios.....	43
24 pav. Skaidymo efektyvumo priklausomybė nuo pradinės tolueno koncentracijos .....	43
25 pav. Pradinės tolueno konc. įtaka reaktoriaus energijos tankiui ir efektyvumui.....	44



## LENTELĖS

1 lentelė. Lakūs organiniai junginiai ir jų šaltiniai.....	13
2 lentelė. LOJ poveikis žmogaus sveikatai .....	14
3 lentelė. Tolueno fizinės ir cheminės savybės .....	29
4 lentelė. Ozono sensoriaus techninė charakteristika .....	32
5 lentelė. LSP 01-1A švirkštinio siurblio techninės sąlygos.....	33
6 lentelė. Eksperimento planas.....	34
7 lentelė. Kintamųjų tarpusavio koreliacija.....	38
8 lentelė. Optimizavimo kriterijų nustatymai.....	44
9 lentelė. Optimaliausi reaktoriaus veikimo ir skaidymo parametrai.....	45

## IŽANGA

Patalpų oro teršalai turi neigiamą poveikį žmogaus sveikatai, komfortui ir produktyvumui. Lokieji organiniai junginiai (LOJ) yra tarp gausiausių cheminių teršalų patalpų ore, kuriuo mes kvėpuojame. Kai kurie iš junginių yra susiję su sergančio pastato sindromu, sukeliančiu gleivinės sudirginimą, galvos skausmą ir nuovargį, kiti yra žinomi kancerogenai (pvz. formaldehidai, akroleinas). Milijonai žmonių šiuo metu kenčia nuo pasekmių, negana to kiekvienais metais pasaulyje milijardai dolerių yra prarandama dėl prastos patalpų oro kokybės. Dėl to pastaraisiais metais buvo sukurta daug patobulintų technologijų, greitai ir ekonomiškai šalinančių lakių organinių junginių teršalus iš patalpų oro [1].

Tradiciniai lakių organinių junginių šalinimo metodai oro sraute yra terminis oksidavimas, katalizinis oksidavimas, adsorbicija, biofiltravimas, ultravioletinė (UV) oksidacija ir terminės plazmos oksidacija. Apskritai šie LOJ valymo metodai yra dažniausiai naudojami esant didelėms jų koncentracijoms. Taigi jie nėra praktiški apdorojant mažos koncentracijos LOJ mišinius. Terminis oksidavimas ir terminės plazmos oksidacija reikalauja aplinkos dujų pašildymo, kas vėliau įtakoja papildomus aušinimo sistemos kaštus. Palyginimui, katalizinis oksidavimas, adsorbicija, biofiltravimas ir UV-oksidacija energetiniu požiūriu yra efektyvesni. Vis dėlto, katalizatoriai, adsorbentai, ar biofiltrai reikalauja regeneracijos ar šalinimo. Be to, tiek biofiltracija ir UV-oksidacija reikalauja daug laiko procesui vykti [2].

Nešiluminės plazmos (NTP), tokios kaip, elektronų pluošto, vainikis, dielektrinio barjero ir lankinis išlydis, tampa patraukliu būdu skaidant lakiuosius organinius junginius (LOJ). Lyginant su tradicinėmis sistemomis: adsorbicija, cheminė adsorbicija, terminiu ir kataliziniu oksidavimu, neterminės plazmos metodai turėtų sumažinti energijos sąnaudas ir kietųjų atliekų susidarymą, bei gerai veikti tiek didelėse (> 1000 ppm) tiek mažose (<100 ppm) koncentracijose [3].

Tačiau išnagrinėjus panašaus pobūdžio mokslinius straipsnius, technologijose, skirtose lakių organinių junginių valymui individualiuose namuose, buvo pasigesta šalutinių skaidymo produktų, bei LOJ likučių pašalinimo technologinės dalies. Todėl nuspręsta sukurti kompleksinę plazmos, katalizatorių, filtrų ir sorbentų veikimu paremtą lakių organinių teršalų skaidymo technologiją, kuri galėtų būti integruojama į namo ventiliacijos sistemą, bei atlikti išsamius reaktoriaus galios bei efektyvumo tyrimus, atspindint realias gyvenamųjų patalpų sąlygas.

**Darbo aktualumas:** Lakiųjų organinių teršalų problema, kelianti didelį poveikį žmonių sveikatai, gyvenamosiose patalpose sulaukia vis didesnio susidomėjimo. Pastaruoju metu plazminiai oro valymo metodai yra intensyviai tyrinėjami lakiųjų organinių junginių šalinimui. Šios technologijos laikomos vienomis perspektyviausių, kuriamos naujos modifikacijos, sujungiant į kompleksus su tradiciniais oro valymo metodais.

**Baigiamojo magistro projekto tikslas:** ištirti vainikinio išlydžio reaktoriaus taikymo galimybes lakiųjų organinių junginių skaidymui oro sraute.

**Darbo uždaviniai:**

1. atlikus literatūros analizę, sukurti tinkamo tipo vainikinio išlydžio reaktorių;
2. ištirti reaktoriaus darbo charakteristikas ir efektyvumo parametrus;
3. nustatyti reaktoriuje susidarančias ozono koncentracijas;
4. pasirinkus optimalias sąlygas atlikti lakiųjų organinių junginių skaidymo kinetikos tyrimą;
5. atlikti skilimo produktų kokybinę analizę.

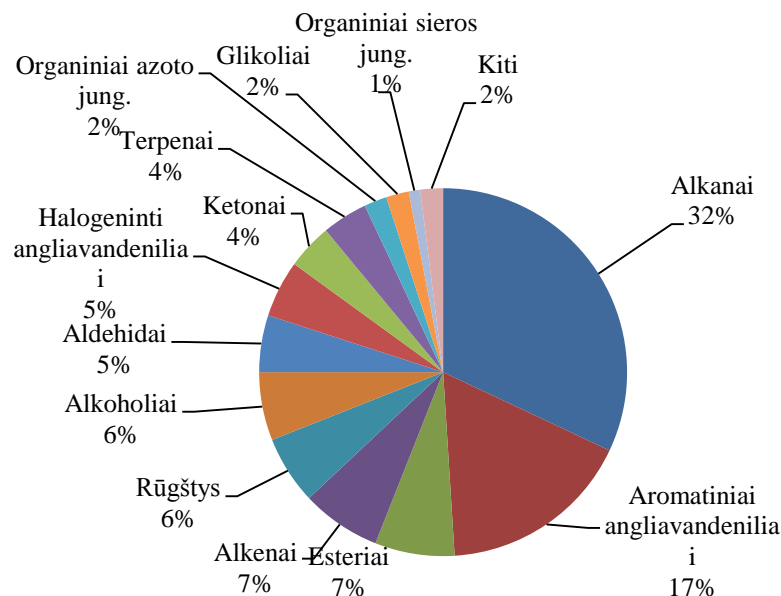
## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

### 1.1. Lakieji junginiai

#### 1.1.1. Lakių organinių junginių apibrėžimas ir klasifikacija

Pagal EB direktyvą 1999/13/EB (Tirpiklių emisijų direktyva), lakieji organiniai junginiai (LOJ) yra funkciškai apibrėžiami, kaip organiniai junginiai kurių garų slėgis prie 293.15 K (t.y. 20 ° C) yra 0,01 kPa ar didesnis, arba turintys atitinkamas lakumo savybes priklausančias konkrečioms naudojimo sąlygoms. Organinis junginys yra apibrėžiamas kaip bet kuris junginys, kuriame yra bent vienas anglies elementas ir vienas ar daugiau vandenilio, halogeno (pvz. chloro, fluoro arba bromo), deguonies, sieros, fosforo, silicio, arba azoto, bei su keliomis išimtimis kaip anglies oksidai, neorganiniai karbonatai ir bikarbonatai. Metanas, etanas, CO, CO<sub>2</sub>, organiniai junginiai ir organinės rūgštys neįtraukiami į šį apibrėžimą[4].

Gyvenamųjų patalpų ore aptinkama apie šimtas trylika lakių organinių junginių. 40% šių junginių identifikuojami kaip pagrindiniai gyvenamųjų patalpų oro teršalai. Alkanai, aromatiniai angliavandeniliai, esteriai, alkenai, karboksirūgštys ir alkoholiai yra pagrindiniai lakieji organiniai junginiai, taip pat alkanai ir aromatiniai angliavandeniliai sudaro pusę patalpose esančių LOJ teršalų [5]. 1 paveiksle pateiktas identifiкуotų LOJ šeimų pasiskirstymas. Procentai kiekvienos šeimos junginių, atsižvelgiant į visus identifiкуotus junginius [5].



1 pav. Lakių organinių junginių skirstymas [5].

### 1.1.2. Emisijų susidarymas ir pavojingumas

Didelė dalis patalpų oro teršalų yra kilę iš pastato viduje esančių šaltinių, pavyzdžiui klijų, kilimų, medienos gaminių ir valymo produktų, kurie gali išskirti dujinius teršalus, tokius kaip LOJ. Be to, patenkantis į pastatą lauko oras, taip pat gali būti taršos šaltinis, ypač miestų zonose. Šimtai LOJ vienu metu gali būti nustatyti patalpų ore (žr. 1 lentelę). Tai junginiai pasižymintys labai dideliais koncentracijų svyravimais, taip pat fizikinėmis, cheminėmis ir biologinėmis savybėmis. Patalpose daugiausia LOJ koncentracija priklauso nuo:

- bendro patalpos tūrio;
- teršalo išsiskyrimo ir pasišalinimo laipsnis;
- oro pasikeitimo dažnumo su lauko oru;
- lauko LOJ koncentracijos [6].

**1 lentelė.** Lakūs organiniai junginiai ir jų šaltiniai [12].

Šaltinis	Lakūs organiniai junginiai
Klijai, hermetikai	Formaldehidas, butilo eteris, vinilo cikloheksanas, 2-propeno rūgštis, propilenglikolis
Dažai	Toluenas, propilenglikolis, etilenglikolis, butilo propionatas, metilo propanolis
Kilimas	4-fenilcikloheksanas, vinilo acetatas, stirenas, dodekanolis, acetaldehidas
Spausdintuvai, kopijuokliai	Stirenas, etilbenzenas, toluenas, ksilenas, benzenas, 2-etil-1-heksanolis
Valymo cheminės medžiagos	Limonenas, izopentanas, izopropanolis, butoksietanolis, 1,4 dichlorbenzenas
Elastingos ir guminės grindys	Stirenas, dodekanas, benzotiazolas, vinilo acetatas, cikloheksanas
Linoleumas	Acto rūgštis, heksanolis, heksano rūgštis, pentano rūgštis, dekanas
Tekstilė	Formaldehidas, akrilnitrilas, acetaldehidas, dekanas, tetradekanas
Medžio dirbiniai	Formaldehidas, 2-pentilfuranas, benzaldehidas, heksanolis, pentanolis
Sienų padengimo priemonės	Naftalenas, metilo piroolidinonas, stirenas, fenolis, etilo heksano rūgštis
Biuro baldai	Formaldehidas, acetaldehidas, butilacetatas, heksanolis, cikloheksanonas
Langų atspalviai	Etilheksano rūgštis, dekanolis, dodekanas, etilo heksanolis, naftalenas
Asmenys esantys pastate	Benzenas iš tabako dūmų, limonenas (terpenas) ir įvairūs siloksano junginiai iš asmeninių priežiūros produktų, įskaitant antiperspirantus ir dezodorantus, tetrachloretilenas iš sausai valytų drabužių ir nuo C12 iki C16 alkanai iš rankų ir kūno losjonų, drėkinamojo muilo ir kosmetikos

Rizika ir poveikis sveikatai, įkvėpus bet kokio chemikalo, priklauso nuo to, kiek jo yra ore, kaip ilgai ir kaip dažnai žmogus cheminių junginių įkvėpia. Mokslininkai apžvelgė trumpalaikį poveikį (ūminis), kaip kelių valandų ar dienų ir ilgalaikį (lėtinis) poveikį, kaip metų ar viso gyvenimo [7].

Ilgą laiką, įkvėpiant mažas koncentracijas lakių organinių junginių, gali padidėti kai kurių žmonių sveikatos problemų. Keletas tyrimų parodė, kad LOJ poveikis gali pabloginti simptomus žmonėms, kurie serga astma arba yra ypač jautrūs cheminėms medžiagoms [7].

LOJ priskiriami cheminių medžiagų grupei. Kiekviena cheminė medžiaga skiriasi toksiškumu ir polinkiu sukelti skirtingą poveikį sveikatai. Dažniausiai pasitaikantys simptomai, sukeliama LOJ poveikio, yra skirstomi į trumpalaikius ir ilgalaikius:

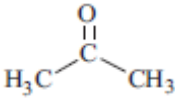
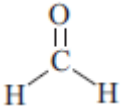
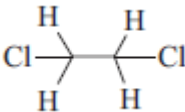
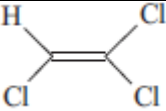
**1) Trumpalaikis (ūmus) poveikis, esant didelėms LOJ koncentracijoms:**

- Akių, nosies ir gerklės dirginimas
- Galvos skausmas
- Pykinimas / vėmimas
- Galvos svaigimas
- Astmos simptomų pablogėjimas [7].


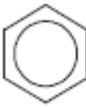
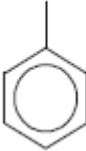
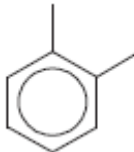
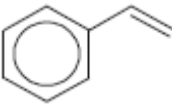
**2) Ilgalaikis (lėtinis) poveikis, esant didelėms LOJ koncentracijoms padidėja rizika:**

- Vėžio susirgimams
- Kepenų pažeidimams
- Inkstų pažeidimams
- Centrinės nervų sistemos pažeidimams [7].

**2 lentelė. LOJ poveikis žmogaus sveikatai [6].**

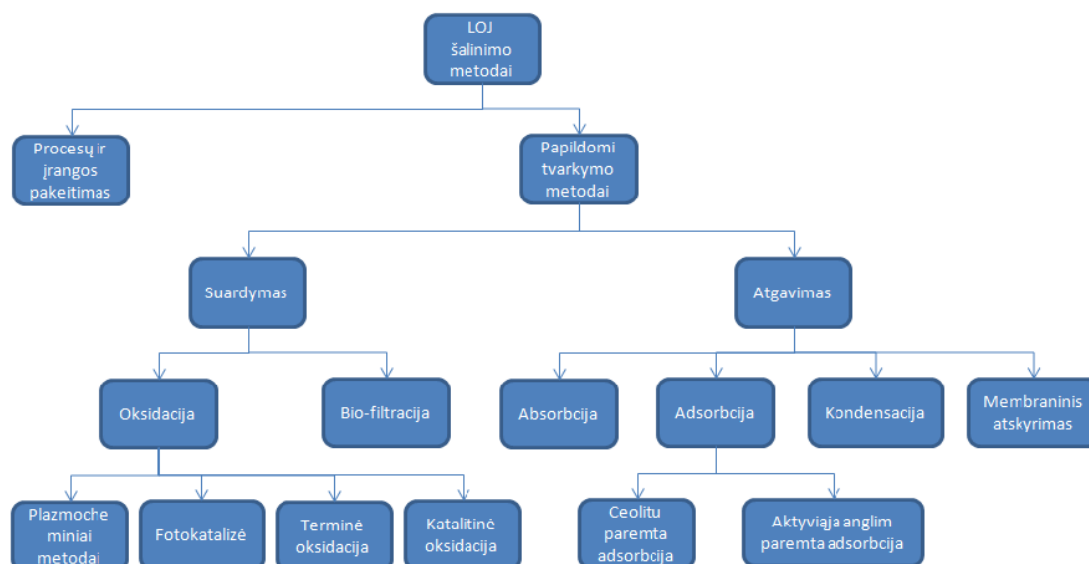
LOJ	Formulė	Poveikis
Acetonas		Kancerogeniškas
Formaldehidas		Gerklės skausmas, galvos svaigimas, galvos skausmas
Di-chlor-etanas		Centrinės nervų sistemos paralyžius
Tri-chlor-etilenas		Kepenų ir inkstų sutrikimai, centrinės nervų sistemos paralyžius

2 lentelės tęsinys kitame puslapyje

LOJ	Formulė	Poveikis
Tetra-chlor-etilenas		Tikėtinos širdies ir kepenų ligos, odos sudirginimas
Benzenas		Kancerogeniškas
Toluenas		Galvos skausmas, galvos svaigimas
Ksilenas		Galvos skausmas, galvos svaigimas
Stirenas		Tikėtinais kancerogeniškas

### 1.2.Tradiciniai lakių organinių junginių šalinimo metodai

Lakių organinių junginių taršai kontroliuoti yra sukurta daug įvairių technologijų. Šie metodai yra iš esmės suskirstyti į dvi skirtingas grupes: (i) procesų ir įrangos modifikavimas; (ii) papildomi kontrolės būdai. Pirmoje grupėje, LOJ emisijų kontrolė pasiekama keičiant technologinę įrangą, žaliavas, bei keičiant procesus, kai tuo tarpu kita grupė, papildomi kontrolės metodai, skirti reguliuoti teršalų kiekį. Nors anksčiau minėtas būdas efektyviausias, tačiau jo taikymas yra ribotas, nes paprastai nėra įmanoma modifikuoti procesą arba įrenginius. Antrosios grupės būdai yra toliau suskirstyti į du pogrupius, t.y. skaidymo ir LOJ atgavimo. LOJ šalinimo metodai yra pateikti 2 paveiksle[9].



2 pav. LOJ šalinimo metodai [9].

### 1.2.1. Terminė oksidacija

Šiuolaikiniai terminiai oksidatoriai yra pajėgūs pasiekti 95-99% suardymo ir pašalinimo efektyvumą beveik visų LOJ. Šių sistemų projektiniai pajėgumai gali siekti 1000-500 000 CFM, o LOJ koncentracijos svyruoti nuo 100 iki 2000 ppm. Nominalus išbuvimo laikas krosnyje svyruoja 0,5-1,0 s. Terminiai oksidatoriai gali būti taikomi kartu su šiluminės energijos atgavimo galimybe, siekiant sumažinti veiklos sąnaudas [10].

Terminės oksidavimo sistemos apima LOJ degimo temperatūros intervale nuo 700-1000°C. Faktinė darbinė temperatūra priklauso nuo krosnies tipo ir teršalo koncentracijos sraute, o taip pat ir siekiamo pašalinimo efektyvumo. LOJ, kuriuos yra sunku deginti arba kurių yra maža įleidimo koncentracija, reikalauja aukštos šilumos (aukštos kuro sąnaudos) ir sulaikymo trukmės degimo zonoje, kad pasiektų norimą efektyvumo ribą. Aukštam SPE reikia aukštos temperatūros ir ilgo išbuvimo laiko degimo zonoje. Paprastai vengiama įleidimo koncentracijos, viršijančios 25% apatinės sprogumo ribos, dėl galimo sprogo pavojaus [10].

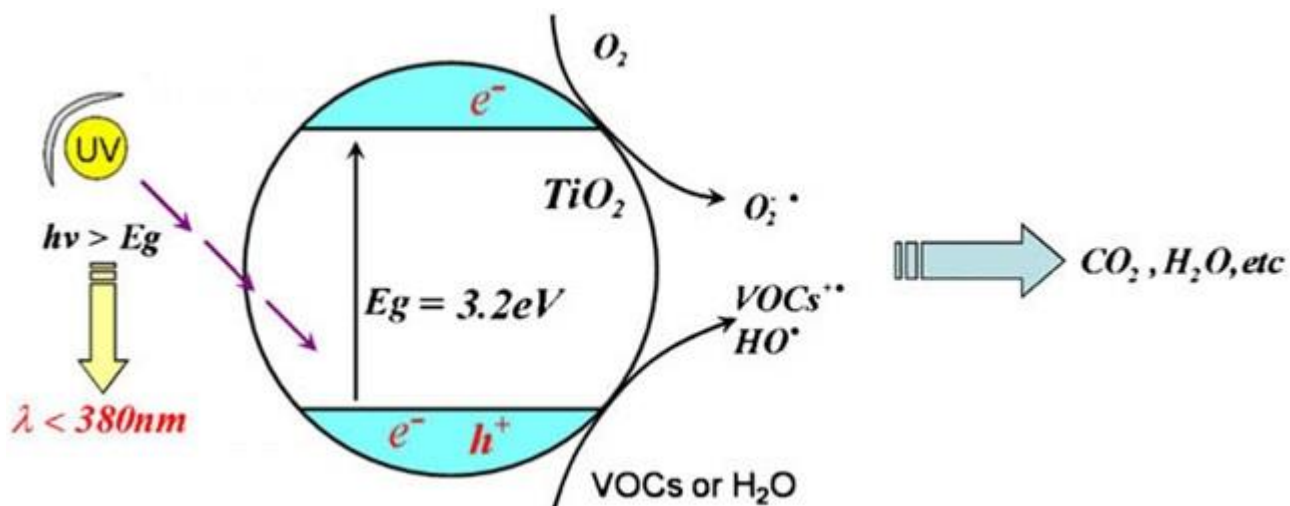
### 1.2.2. Fotokatalizė

Fotokatalitinė oksidacija yra perspektyvi oro valymo technologija, gebanti oksiduoti teršalus į H<sub>2</sub>O ir CO<sub>2</sub>. Fotokatalitinės reakcijos yra patrauklios, nes jos nereikalauja aukštatemperatūrinių veikimo sąlygų ir jos gali būti labai selektyvios radiacinei absorbcijai. Fotokatalizė turi daug teigiamų charakteristikų, tokių kaip cheminis ir fizinis stabilumas, o taip pat oksidatoriaus galimybės generuoti aktyvius radikalus skaidančius teršalus [12].

TiO<sub>2</sub> yra plačiai naudojamas kaip fotokatalizatorius dėl jo pranašesnių charakteristikų, lyginant su kitais produktais: (a) jis yra nebrangus, saugus ir labai stabilus, pasižymintis aukštu fotokatalitiniu



veiksmingumu (b) skatina, pagrindinių klasių patalpų oro teršalų, oksidaciją esant aplinkos temperatūrai (c) plataus asortimento teršalų visišką suskaidymą gali būti pasiektas tam tikromis eksploataavimo sąlygomis, ir (d) nereikalingas cheminių priedų naudojimas. Kristalinė  $\text{TiO}_2$  struktūra ir heterogeninių pagalbinių medžiagų pasirinkimas didina fotokatalizės efektyvumą. Kai kurie tyrimai parodė, kad  $\text{TiO}_2$  sluoksnis pasižymi daug didesniu fotokatalitiniu aktyvumu nei aktyviausi komerciniai  $\text{TiO}_2$  milteliai. Jo stabilumas ir pritaikomumas, įtakojo platų, plonasluoksnių konfigūracijų, panaudojimą oro teršalų foto-oksidacijoje [13].



3 pav.  $\text{TiO}_2$  ir UV fotokatalizės procesas [1]

### 1.2.3. Katalitinė oksidacija

Katalizinis LOJ oksidavimas yra cheminis procesas, kuriame angliavandeniliai yra sujungiami su deguonimi esant specifinei temperatūrai, taip susiformuoja anglies dioksidas ( $\text{CO}_2$ ) ir vanduo ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Paprastai kataliziniam oksidavimui teikiama pirmenybė nei termininei oksidacijai dėl žemesnės procesų temperatūros, ir didesnio selektyvumo [11].

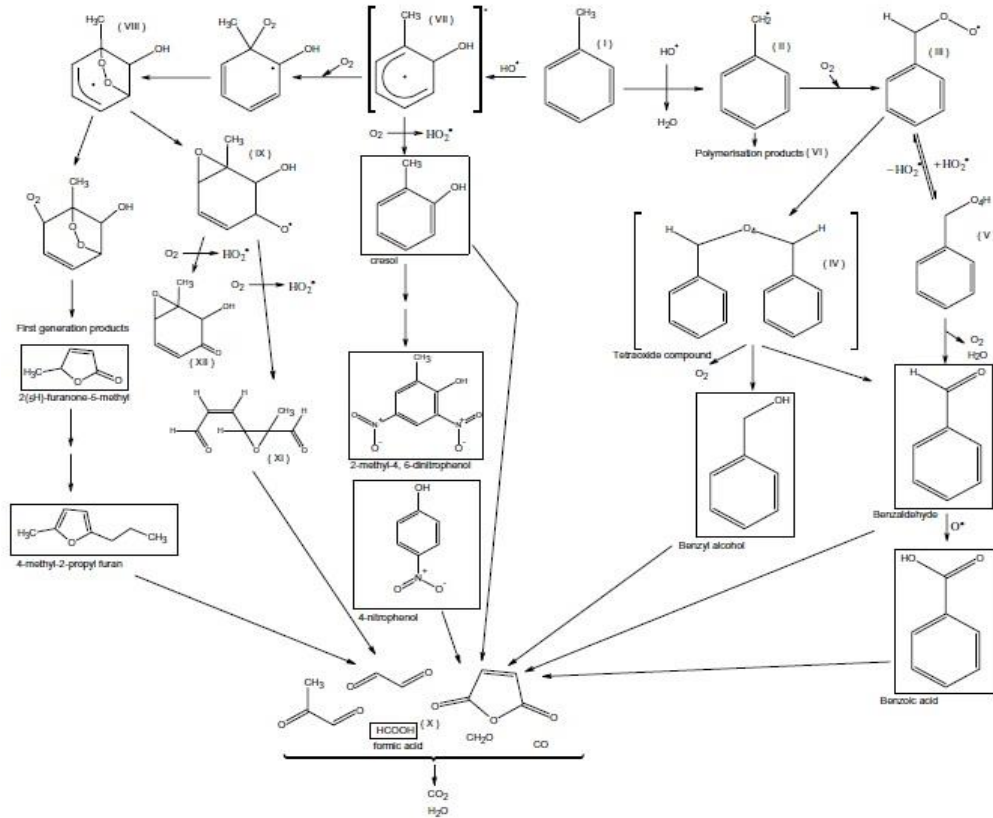
Katalizinė oksidacija arba katalizinis deginimas reikalauja temperatūros nuo 200-500 C intervale, ir sulaukia vis didesnio dėmesio, dėl energijos taupymo potencialo. Brangieji metalai ir netauriųjų metalų oksidai yra visuotinai naudojami LOJ katalizinei oksidacijai. Taurieji metalai, platina ir paladis, pripažįstami tipišku rūšių tauriųjų metalų katalizatoriai, dėl jų didesnio aktyvumo [11].

## 1.3. Plazminiai oro valymo metodai

### 1.3.1. Plazma ir jos klasifikavimas

Plazma yra apibrėžiama kaip neutraliai jonizuotos dujos. Ji susidaro dėl nuolatinės dalelių sąveikos; dalelės apima fotonus, elektronus, teigiamus ir neigiamus jonus, atomus, laisvuosius

radikalus ir sužadintas ar nesužadintas molekules. Elektronai ir fotonai paprastai apibrėžiami kaip "lengvos" rūšies, priešingai kitoms dalelėms, kurios apibrėžiamos kaip "sunkios" rūšies. Vadinasi, terminas "plazma" apibūdina medžiagos būseną, kurioje sunkios rūšys yra neutralios arba jonizuotos dalelės, kurios susidaro energijai persikeliant į dujas [14].



**4 pav.** Tolueno skilimo kelias nešiluminės plazmos išlydžio metu [31].

Yra išskiriamos dvi plazmos kategorijos, t.y. šiluminė ir nešiluminė gali būti apibrėžta pagal sąlygas, kuriomis jos yra sukuriamos. Plazmos klasifikavimas remiasi santykiniais elektronų ir sunkiųjų dalelių energetiniais lygiais plazmoje. Šiluminė plazma yra išgaunama aukštame slėgyje ( $\geq 105$  Pa), bei jam išlaikyti reikalauja labai daug galios (iki 50 MW). Ji charakterizuojama pagal lokalią termodinaminę pusiausvyrą tarp elektronų ir sunkiųjų rūšių; plazmos dujų temperatūra yra beveik pastovi ir gali būti labai aukšta ( $5-20 \times 10^3$  K). Šio tipo plazma pasireiškia, pavyzdžiui, plazminiuose degikliuose ir elektros lankuose. Nešiluminė plazma yra gaunama esant žemesniam slėgiui ir naudojant mažiau galios. Ji pasižymi daug didesne elektronų temperatūra negu dujų (makroskopinėje temperatūroje), todėl nepasireiškia vietinė termodinaminė pusiausvyrą. Tokio tipo plazmos gali būti generuojamos žemo slėgio dujose elektros išlydžio metu. 4 pav. pateikti tolueno skilimo kelias nešiluminės plazmos išlydžio metu. Junginiai apsupti langelių yra identifikuoti ir patvirtinti; junginiai laužtiniuose skliaustuose yra preliminariai identifikuoti [15].

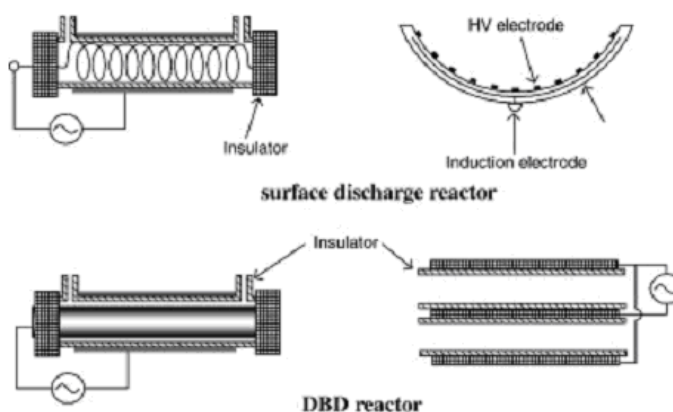
### 1.3.2. Žematemperatūrės plazmos gavimo metodai

Šiuo metu yra sukurta keletas pagrindinių žematemperatūrės plazmos metodą naudojančių oro valymo technologijų, tokių kaip naudojančių nuolatinės srovės (DC) vainikinį „corona“ išlydį, pulsuojančios srovės vainikinį išlydį, dielektrinio barjero išlydžio (DBI) reaktoriai bei jų konfigūracijos – paviršinio išlydžio ir įkrautiniai reaktoriai. Taip pat oro valymo įrenginiai naudojantys mikrobangų sukeltą žematemperatūrę plazmą, plazmos srovės reaktoriai. Visi šie reaktorių tipai skirstomi pagal tai koks maitinimo šaltinis yra naudojamas – nuolatinės srovės ar kintamos, pulsuojančios srovės, radijo dažnio, mikrobangų; taip pat galima suskirstyti pagal tai ar papildomai naudojami katalizatoriai, kokios yra reaktorių konstrukcinės įpatybės (plokščiojo tipo ar cilindriniai). Galima klasifikacija ir pagal išlydžio pobūdį – pagal poliariškumą, įtampos dydį. Kaip pavyzdžiui neigiama vainikinio išlydžio plazma turi tris išlydžio pobūdžius priklausomai nuo įtampos dydžio (vainikinis išlydis, „Trichel pulse“, ir „streamer“), kiekvienu atveju pastebimas ir skirtingas aktyvių radikalų ir ozono formavimasis. Tai galima stebėti matuojant, pavyzdžiui, ozono koncentracijas – yra nustatyta, kad vykstant neigiamam vainikiniam išlydžiui ozono susidaro apie 7 kartus daugiau negu esant teigiamam vainikiniam išlydžiui. Tačiau skirtingai yra „streamer corona“ išlydžio atveju – tuomet daugiau ozono susidaro esant teigiamam išlydžiui. Todėl projektuojant žematemperatūrės plazmos principu veikiančius oro teršalų nukemsminimo įrenginius reikia atsižvelgti į visus galimus aspektus [16].

Medžiagos reaktorių konstrukcijoms gaminti parenkamos atsižvelgiant į darbo sąlygas, reaktoriaus veikimo principą. Nuo naudojamų medžiagų priklauso reaktoriaus darbo parametrai, pavyzdžiui DBI reaktoriaus dielektriko sluoksniui tarp elektrodų gaminti naudojamos dielektrinės medžiagos tokios kaip stiklas, kvarcas, žėrutis ar aliuminio oksido keramika. Nuo naudojamo dielektriko priklauso išlydžio parametrai, reaktoriaus elektrinės charakteristikos – elektros srovės dažnis, darbinė įtampa. Svarbiausi dielektriko parametrai – dielektrinė konstanta, pramušimo įtampa ir sluoksnio storis. Taip pat labai svarbūs yra ir pro reaktorių pratekančių dujų parametrai, tokie kaip srauto greitis, dujų sudėtis ir temperatūra [17].

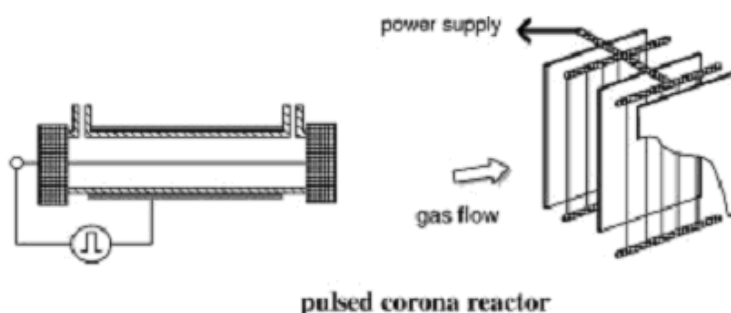
Paviršinio išlydžio reaktoriai savo principu yra labai panašūs į paprastus DBI, tačiau tarp elektrodų ir dielektriko nėra oro tarpų, naudojami tie patys dielektrikai. Kaip pavyzdžiui Masuda et al naudojo paviršinio išlydžio reaktorių su aliuminio oksido keramikos dielektriku LOJ skaidymui, taip pat chlorofluoroanglavandeniliams ir kitiems oro teršalams bei ozonui gaminti. Šio eksperimento metu buvo naudotas 10 kHz dažnis ir 10kV įtampa, elektrodai atskirti 0,5 mm dielektriko sluoksniu. Aliuminio oksido keramika yra ideali medžiaga DBI ir paviršinio išlydžio reaktoriams, nes turi labai geras dielektrines, mechanines savybes, yra chemiškai atspari medžiaga. Tiek tradiciniams DBI

reaktoriams, tiek paviršinio išlydžio reaktoriams maitinti naudojami kintamosios aukštos įtampos maitinimo šaltiniai [16].



**5 pav.** Žematemperatūros plazmos reaktoriai [6].

Pulsuojančios nuolatinės srovės vainikinio išlydžio atveju, naudojamas pulsinis maitinimo šaltinis, kuris generuoja labai trumpus aukštos įtampos impulsus. Priešingai nuo kintamosios įtampos, šie impulsai gali įgyti tik vieno ženklo poliariškumą. Šią išlydžio rūšį naudojantys reaktoriai dažniausiai naudoti kietųjų dalelių nusodinimui, tačiau apie 1980-ius susidomėta pritaikymu dujinių oro teršalų nukenksminimui. Kai kuriais atvejais vainikinio išlydžio reaktoriai taip pat gali turėti dielektriko sluoksnį. Tuo tarpu kai DBI reaktorių atveju tarpai tarp dielektriko ir elektrodų dažniausiai siekia kelis milimetrus, vainikinio išlydžio reaktoriuose šis tarpas gali siekti kelis ar net keliolika centimetrų. Esant didesniam tarpui pasiekiami mažesni slėgio nuostoliai, reaktorius gali dirbti esant dideliems dujų debitams. Tokiuose reaktoriuose dažniausiai naudojama cilindrinė konstrukcija su plona viela viduryje, arba plokštelės su tarp jų esančiu plonų vielų tinklu [17].



**6 pav.** Vainikinio „Corona“ išlydžio reaktoriai [6].

### 1.3.3. Vainikinio išlydžio plazma

DC Corona išlydis generuojamas esant atmosferiniam slėgiui kai aštrūs taškai, kraštai ar ploni laidai veikiami pakankamai didelio elektrinio lauko. Tai sukelia vietinį elektrinio lauko padidėjimą aštriuose elektrodo iškilimų srityse. Corona išlydis sužadinamas laisvųjų elektronų pagreičio ir toliau

sekančių elektronų susidūrimo procesų. Atsižvelgdami į elektronų bei teigiamų jonų porų susiformavimo ir jų atsiskyrimų procesus, yra sukuriama elektronų griūtis, kurios metu sugeneruojamas Corona išlydis. Vizualiai iškrova pasižymi silpnai švytinčiu regionu aplink aštrias elektrodo vietas. Priklausomai nuo elektrodo poliškumo, fiziškai skiriasi elektronų griūtės suformavimo mechanizmas [18].

Kai elektrodas su aštriausiais išlinkimais yra prijungiamas prie teigiamo maitinimo išėjimo, susigeneruoja teigiamas DC corona išlydis. Plazmos išlydžio sklidimas labiausiai priklauso nuo antrinių fotojonizacijos procesų aplink aštrius elektrodo galiukus. Teigiamam vainikiniam išlydžiui yra būdingas atšakų buvimas, t.y. daug plonų gijų, kurios chaotiškai skleidžiamos elektrodų tarpeliu. Tam tikru įtampos slenksčio metu, išlydis pereina nuo stabilaus vainikinio režimo prie nestabilaus išlydžio režimo [18].

Vainikinis išlydis gali būti kelių formų, priklausomai nuo lauko poliškumo ir elektrodo geometrinių konfigūracijų. Teigiamo vainikinio išlydžio metu, esant adatos-plokštelės elektrodų konfigūracijai ir didėjant taikomai įtampai, išlydis pradeda formotis impulsiniais pliūpsniais ir pereiti prie „streamer corona“, „glow corona“, ir „spark discharges“. Neigiamo vainikinio išlydžio tos pačios konfigūracijos, kylant taikomai įtampai, pradinė forma bus „Trichel pulsed Corona“, einanti po „pulseless corona“ ir „spark discharges“. Vielos-vamzdžio arba vielos-plokštelės elektrodų konfigūracijose, išlydis generuojamas teigiamu vielos elektrodu apgaubiant neigiamą elektrodą. Neigiamų elektrodų generuojamas išlydis gali būti spartaus švytėjimo, arba sutelktos į mažus aktyvius taškus, formos [19].

Teigiamos atšakos susiformuoja, kai teigiamų jonų tankis tampa pakankamai didelis išplisti elektrodų tarpu. Tuomet procesas vyksta, remiantis fotojonizacija, kai teigiami jonai juda pirmyn beveik neutralia kolonėle. Šis procesas sukuria daug didesnę aktyvų tūrį, nei kitų formų išlydžiai, kurie yra varžomi, artimų elektrodų susiformavimo mechanizmo [19].

## **1.4. Technologijos tobulinimas**

### **1.4.1 Adsorbicija**

Adsorbicija – tai savaiminis medžiagos koncentracijos padidėjimas fazių sąlyčio paviršiuje. Adsorbicijoje dalyvaujančios medžiagos – sugeriančioji ir sugeriamoji – yra atitinkamai vadinamos adsorbentu ir adsorbtyvu, jau adsorbuota medžiaga vadinama adsorbatu [20].

Adsorbicija skirstoma į du tipus:

- fizikinė adsorbicija;
- cheminė adsorbicija.

Fizikinę adsorbiciją lemia vander Valso jėgos tarp adsorbento ir adsorbtyvo. Jai būdingas grįžtamumas: adsorbuotos molekulės atitrūksta nuo adsorbento paviršiaus ir vėl sugrįžta į supančią erdvę – vyksta desorbicija. Proceso pradžioje adsorbicijos greitis didesnis negu desorbicijos, bet pamažu adsorbicija lėtėja, o desorbicija greitėja. Tam tikru momentu abiejų procesų greičiai susilygina ir nusistovi adsorbicijos pusiausvyra. Fizikinei adsorbicijai būdingas didelis greitis. Kylant temperatūrai, adsorbicija mažėja, nes dėl padidėjusio šiluminio judėjimo greitėja desorbicija [20].

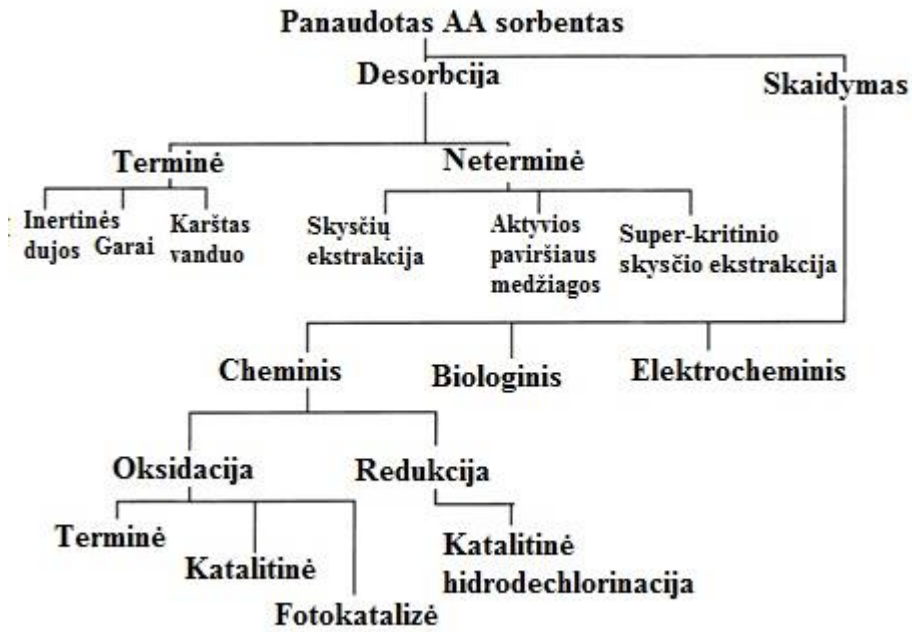
Cheminė adsorbicija pagrįsta chemine sąveika ir yra negrįžtamoji. Ji didėja kylant temperatūrai. Cheminei adsorbicijai, kaip ir cheminėms reakcijoms, reikia tam tikros aktyvacijos energijos, todėl ji dar vadinama aktyvintąja adsorbicija [20].

#### **1.4.2. Adsorbicija aktyviaja anglim**

Adsorbicija aktyviaja anglim yra labai dažnas metodas, naudojamas LOJ emisijų kontrolėje. LOJ yra pašalinami iš įeinančio oro srauto fizinės adsorbicijos principu ant anglies paviršiaus. Sistemos dydis parenkamas pagal didžiausią tikėtiną oro srauto debitą ir teršalų koncentraciją, mažesnės LOJ koncentracijos paprastai padidina efektyvumą. Anglies adsorbicinės sistemos eksploatacija yra lanksti ir nebrangi, o montavimo išlaidos dažnai mažesnės nei kitų sistemų. Adsorbicijos talpa ant aktyvuotos anglies tam tikram LOJ dažnai nulemiama adsorbicijos izotermės, tai adsorbuoto LOJ kiekio ir slėgio pusiausvyra pastovioje temperatūroje. Lakių organinių junginių molekulės yra fiziškai traukiamos ir sulaikomos ant anglies paviršiaus. Aktyvioji anglis yra laikoma vienu iš geriausių adsorbentų dėl savo hidrofobinių savybių, bei didelio paviršiaus ploto, kurį sudaro didžiulis porų ir mikroporų skaičius, todėl yra efektyvus adsorbuojant molekules, kurių molekulinė masė svyruoja tarp 45 ir 130 [21,22].

#### **1.4.3. Aktyvuotos anglies regeneracija**

Lakiųjų organinių junginių (LOJ) šalinimas, taikant adsorbiciją aktyviaja anglimi (AA) jau seniai pripažinta veiksminga vandens ir oro valymo priemone. Priklausomai nuo jos adsorbicijos pajėgumų, galiausiai AA prisisotina po tam tikro laiko. Be to, panaudota anglis pati sukelia papildomos taršos aplinkai. Taigi, panaudota anglis, turėtų būti regeneruota, siekiant plačiau taikyti anglies adsorbicijos procesus [23].



**7 pav.** Prieinamų gamybos būdų, skirtų regeneruoti panaudotų AA adsorbentus, apžvalga [21]

### 1.5. Apibendrinimas

Blogėjanti aplinkos ir patalpų oro kokybė, bei didėjantis žmonių sveikatos sutrikimų skaičius, paskatino mokslininkus kurti inovatyvias technologijas, padedančias spręsti susidariusias problemas.

Tradiciniai oro valymo metodai yra neefektyvūs arba nepraktiški šalinant mažas teršalų koncentracijas, esančias gyvenamųjų patalpų ore. Jos reikalauja daug energijos sąnaudų ir laiko, todėl vis didėja plazminių oro valymo metodų paklausa, dėl jų lankstumo, didelio efektyvumo bei sąlyginai nedidelių kaštų, pritaikant aplinkos ir ypač gyvenamųjų patalpų oro kokybei užtikrinti.

## 2. TYRIMO METODIKA

Atliekant eksperimentinius tyrimus buvo nustatytas vainikinio išlydžio reaktoriaus poveikis ir jo efektyvumas pasirinkto teršalo skaidymui.

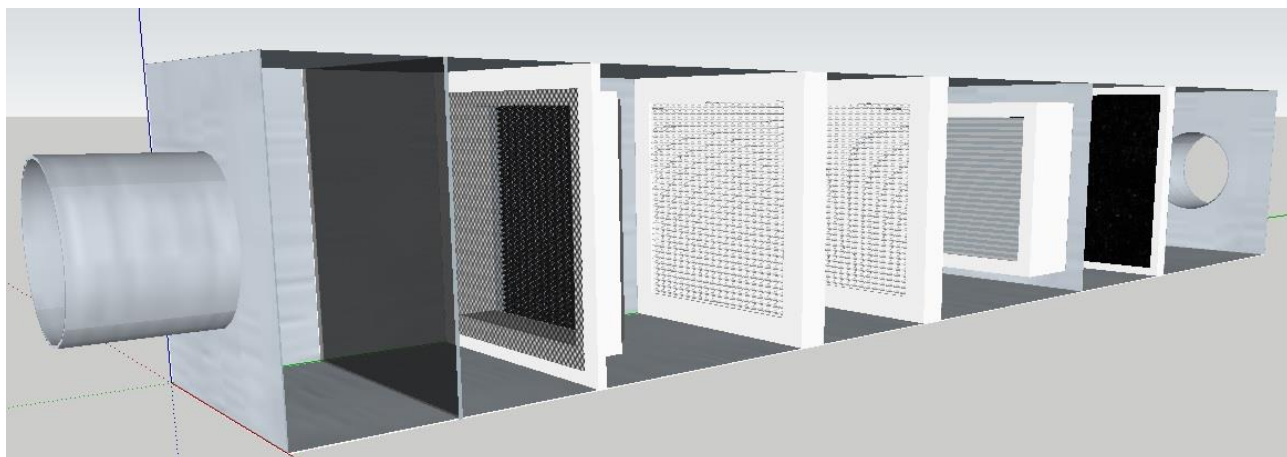
Pirmiausia buvo išanalizuoti dirbančio vainikinio išlydžio reaktoriaus parametrai - reaktoriaus galia, esant tam tikroms valdiklio galioms, bei ozono koncentracijos iš reaktoriaus išeinančiose dujose. Surastos optimalios sąlygos, vykdyti tolimesniam tyrimui.

Antroje tyrimo dalyje yra įvedamas lakus organinis teršalas, siekiant nustatyti teršalų skaidymo efektyvumą naudojant plazminį reaktorių. Ištirta apdorojamų medžiagų skilimo kinetika, esant optimaliai reaktoriaus galiai.

### 2.1. Lakiųjų organinių junginių skaidymas naudojant kompleksinę sistemą

Eksperimentui atlikti buvo sukonstruotas pilotinis, kompleksinis plazmos, katalizatorių, filtro ir sorbento veikimu paremtas įrenginys, skirtas ventiliaciniame ore esančių lakiųjų organinių teršalų apdorojimui. Principinė įrenginio schema pateikta 8 paveiksle.

Išorinė įrenginio dėžė yra pagaminta iš 3 mm nerūdijančio plieno skardos. Dėžės ilgis 150 cm, plotis 25 cm, aukštis 25 cm. Dėžės priekyje ir gale yra pritvirtinti 12 cm skersmens, 10 cm ilgio ortakiai.



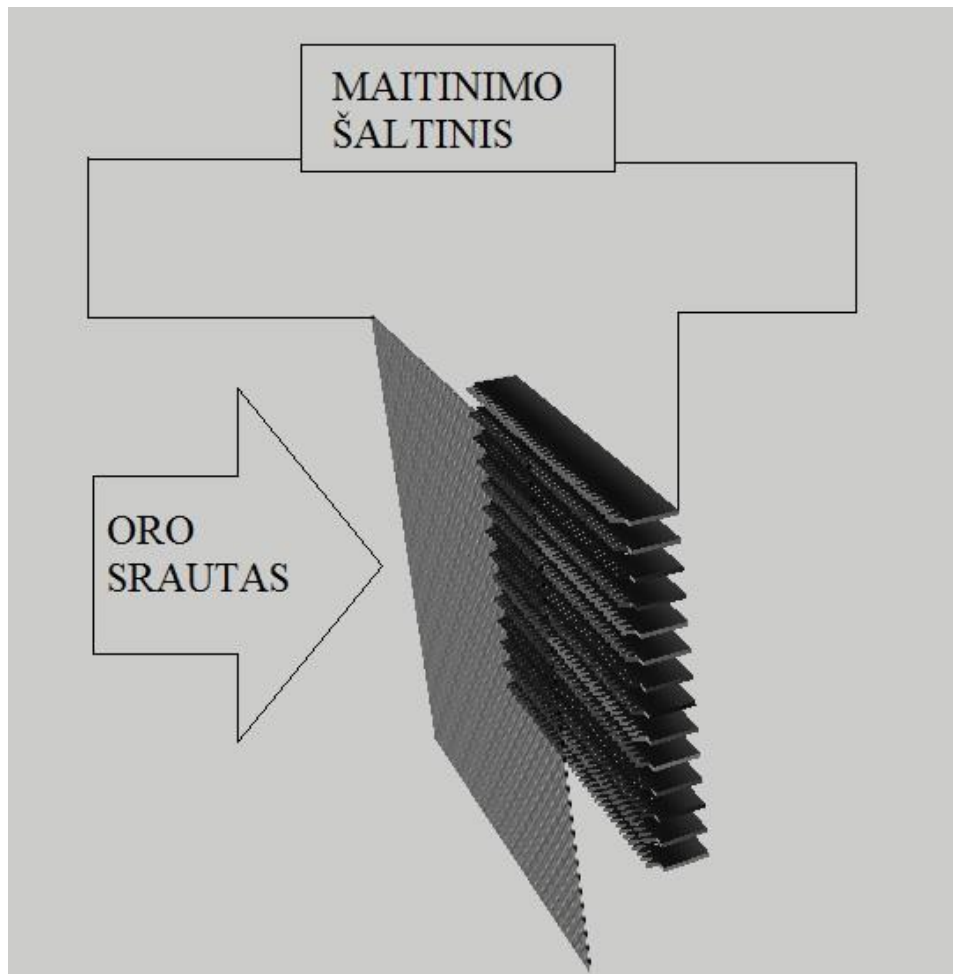
**8 pav.** Kompleksinis lakiųjų organinių teršalų skaidymo įrenginys: 1-srauto lygintuvas; 2-DBI plazmos reaktorių; 3- katalizinė zona; 4-HEPA filtras; 5-aktyvuotos anglies sorbentas.

Pirmoji įrenginio sekcija yra srauto lygintuvo, kuriam pagaminti buvo parinktas sietas, kurio akučių dydis (1 mm). Iš viso srauto lygintuvui pagaminti buvo panaudota 10 sluoksnių, 25x25 cm dydžio vielinio sieta, sukuriant minimalų oro pasipriešinimą, siekiant labiau paskirstyti oro srautą visame įrenginio skerspjūvio plote.



Vainikinio išlydžio plazma susidaro 20 mm tarpelyje tarp reaktoriuje esančių 0,5 mm storio vielos sieto, kurio akutės dydis 5x5 mm, bei 20 cm ilgio, 1 mm storio nerūdijančio plieno pjūklo peilio su aštriais dantim, iš viso panaudota 14 peilių, įmontuojant juos vieno centimetro atstumu. Reaktoriaus rėmeliui pagaminti pasirinktas teflonas, kuris pasižymi chemiškai stabiliomis savybėmis.

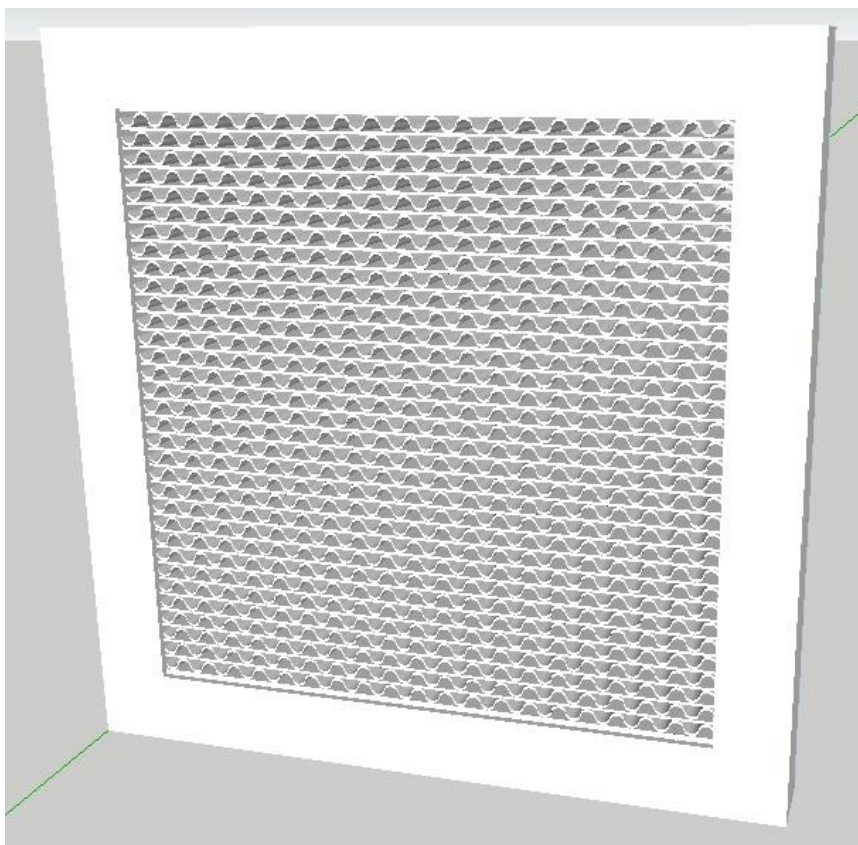
Vainikinio išlydžio plazma generuojama naudojant aukštos pastovios įtampos maitinimo šaltinį. Principinė reaktoriaus schema pateikiama 9 pav. Oras teka tarpeliu, kur veikiant stipriam elektriniui laukui susidaro išlydis. Šio išlydžio zonoje iš ore esančio deguonies susidaro ozonas, esant vandens garų gali susidaryti įvairūs aktyvūs radikalai. Iš azoto ir deguonies tai pat gali susidaryti azoto oksidai.



**9 pav.** Principinė vainikinio išlydžio reaktoriaus schema

Katalizinė zona susideda iš dviejų  $\text{TiO}_2$  padengtų katalizatorių ir UV spindulių lempos, kuri suaktyvina abu katalizatorius, dėl to lakiųjų organinių teršalų skaidymas tampa efektyvesnis.

HEPA filtru ir aktyvuotos anglies sorbentu bus siekiama pašalinti likutines teršalų daleles, po plazminio ir katalizinio skaidymo.



**10 pav. Katalizatorius**

Oro tiekimui į įrenginį buvo naudojamas konfovent domekt, REGO-200VE-B-EC-C4 modelio vėdinimo įrenginys, kurio vardinė įtampa 230V, vardinis dažnis, 50Hz, maksimalus srovės stiprumas 5,10A. Šiuo rekuperatoriumi buvo išgaunamas reikiamas tiekiamo oro debitas.

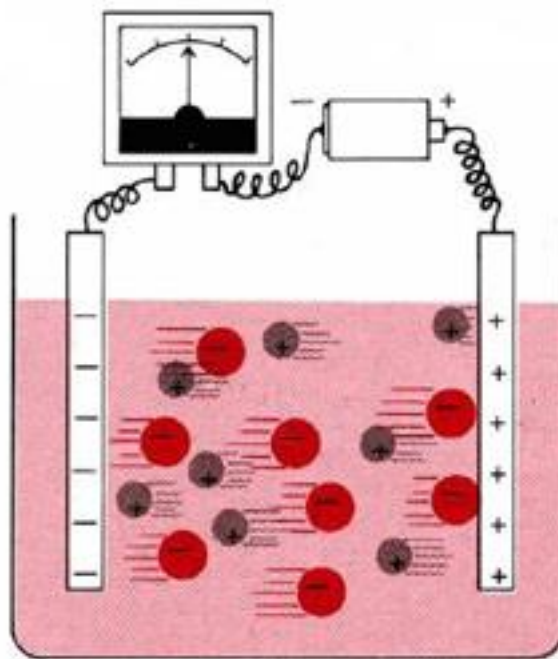
Ozono koncentracijai nustatyti buvo imami mėginiai, naudojant oro siurbį, kuriuo buvo tiekiamas oras iš plazminio reaktoriaus sekcijos, teflonine, chemiškai stabilešlangute, į indą su 150 ml adsorbiciniu kalio jodido tirpalu. nustatytas debitas - 2 l/min. Oras teka tarpeliu tarp aukštos įtampos ir įžeminto elektrodo, kur veikiant stipriam elektriniui laukui generuojamas išlydis. Šio išlydžio zonoje iš ore esančio deguonies susidaro ozonas, bei esant vandens garams gali susidaryti įvairūs aktyvūs radikalai. Iš azoto ir deguonies tai pat gali susidaryti azoto oksidai.

## **2.2.Katalizatorių padengimas titano dioksidu**

Katalizatoriaus tirpalų paruošimui buvo naudota ultragarsinė vonelė, katalizatoriaus iškaitinimui ir kalcinavimui krosnelė, katalizatoriaus užnešimas ant nerūdijančio plieno plokštelių buvo vykdomas elektrocheminiu principu, elektroforezės metodu.

Buvo paruošta po 300 vnt. lygių ir gofruotų 19,5 cm ilgio, 2,5 cm pločio ir 0,5 mm storio nerūdijančio plieno plokštelių (PAV.). Prieš dengiant plokšteles  $TiO_2$ , jos buvo patalpintos į ultrabangų vonelę ir laikomos 60 min 0.98 M sieros rūgštyje. Po to gerai nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamos džiovyklėje 150°C temperatūroje paliekant 2 valandoms. Plokštelėms

išdžiūvus ir atvėsus, 10 min buvo plaunamos heksano tirpalu paliekant nudžiūti ir nugaruoti heksanui. Švarios plokštelės įdedamos 30 minučių į krosnelę kaitintis 500°C temperatūroje. Katalizatoriaus tirpalas paruošiamas sumaišant 2g. TiO<sub>2</sub> (P 25 Degussa) miltelių ir 50 ml. (99,5% grynumo) metanolio. Tirpalas elektroforezės procesui buvo ruošiamas, paskleidžiant TiO<sub>2</sub> miltelius (2 g) į 100 ml metanolio (99,5% grynumo). Vienalytė suspensija buvo pasiekta intensyviai maišant 30 min. Dvi nerūdijančio plieno plokštelės buvo panardintos į paruoštą TiO<sub>2</sub> suspensiją. Atstumas tarp anodo ir katodo buvo parinktas 1,5 cm. Elektroforezės nusodinimo sintezė atliekama veikiant nuolatinei įtampai (30 V) ir buvo kontroliuojama naudojant nuolatinės srovės maitinimo šaltinį. Nusėdimo laikas buvo renkamas nuo 5 iki 30 sekundžių. Siekiant gauti geresnį TiO<sub>2</sub> sukibimą, visi mėginiai buvo termiškai apdoroti 500°C temperatūroje, 1 valandos intervale [24].

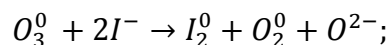


**11 pav.** Elektroforezės nusodinimo principas [25].

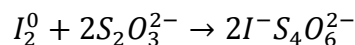
### 2.3. Ozono nustatymas dujinėje fazėje

Ozonas reaguodamas su kalio jodido tirpalu oksiduoja jodo jonus, kurie pereina į elementinę būseną ir tirpalas tampa geltonas. Elementinis jodas tirpale gali būti nustatytas titruojant, su natrio tiosulfato tirpalu, kuris yra efektyvus redukuojant jodą iki jonų.

Jodo jonų oksidacija ozonu iki elementinio jodo:



Titruojant absorbcinį tirpalą natrio tiosulfatu, jodas redukuojamas iki jonų:



reakcijoje tiosulfato ekvivalentas:

$$E = \frac{2 \times M}{2} = M$$

*Absorbicinio buferinio KI tirpalo (1L) paruošimas:*

Absorbiciniu buferiniu kalio jodido tirpalu (150mL) užpildomas ozono absorbicinis indas.

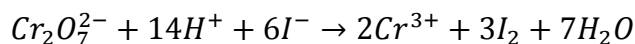
1 litrui šio tirpalo pagaminti reikalingos medžiagos: 2g KI + 7,3g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> x 2H<sub>2</sub>O (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) + 3,5g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 1L H<sub>2</sub>O.

*0,001mol/L natrio tiosulfato (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tirpalo (150mL) paruošimas:*

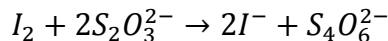
Tirpalas naudojamas titruoti absorbicinį kalio jodido (KI) tirpalą po aeracijos. Molinė masė M(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>x5H<sub>2</sub>O) =248,18g/mol, todėl gauti 150 mL tirpalo reikės 4,936 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>x5H<sub>2</sub>O druskos, kuri ištirpinta 200mL kolboje praskiedžiant distiliuotu vandeniu iki brūkšnio, gaunamas apytiksliai 0,1M koncentracijos tirpalas. Po to pipete paėmus 5mL šio tirpalo vėl skiesti 500mL kolboje iki brūkšnio ir gaunamas 0,001M tiosulfato buferinis tirpalas. Kiekvieną kartą prieš naudojant reikia patikslinti šio tirpalo koncentraciją standartizuojant.

*0,001 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tirpalo standartizavimas:*

Dichromatai rūgštinėje terpėje oksiduoja jodidus iki jodo:



Reakcija vyksta iki galo esant KI pertekliui. Išsiskyres jodas titruojamas tiosulfatu:



Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis, suvartotas išsiskyrusiam jodui nutitruoti, ekvivalentiškas dichromato, buvusio tirpale, kiekiui. Todėl Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiksli molinė ekvivalentų koncentracija apskaičiuojama iš lygties:

$$V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3} = V_{K_2Cr_2O_7} \times N_{K_2Cr_2O_7}$$

Į 250 mL kūginę kolbutę įpilama 10 - 15 mL matavimo cilindru atmatuotų 10% KI ir 10-15 mL 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalų. Į šį mišinį įpilama tiksliai 10 mL pipete pamatuoto standartinio K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tirpalo ir 2 - 3 min pastatoma tamsioje vietoje, kad reakcija įvyktų iki galo. Tada reakcijos mišinys praskiedžiamas 100 mL distiliuoto vandens ir titruojamas natrio tiosulfatu iki šviesiai geltonos spalvos. Tada įpilama 1 mL krakmolo tirpalo ir titruojama tol kol pranyksta mėlyna spalva. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molinė ekvivalentų koncentracija patikslinama:

$$V_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \times N_{K_2Cr_2O_7}}{N_{Na_2S_2O_3}}$$

kur  $V_{K_2Cr_2O_7}$ - kalio bichromato tūris (mL),  $N_{K_2Cr_2O_7}$ - kalio bichromato ekvivalentinė koncentracija,  $V_{Na_2S_2O_3}$  - nutitruotas natrio tiosulfato tūris (mL).

Standartinio 0,1 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tirpalas pagaminamas iš standarto ampulės, ištirpinant jos turinį 1L kolboje praskiedžiant distiliuotu vandeniu iki brūkšnio.

Nustatymo eiga:

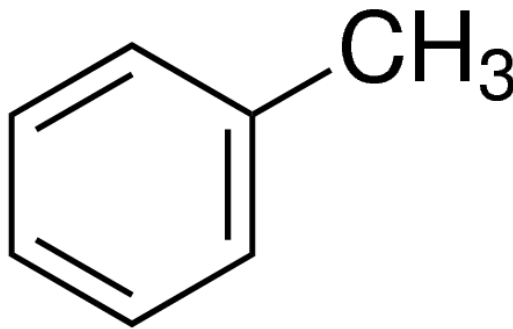
150 mL kalio jodido tirpalo įpilama į absorbcinį ozono indą, difuzorius jame panardinamas apie 15 cm. Dujos pučiamos apie 2 L/min debitu, kol praėjusio ozono masė apytiksliai lygi 1mM (0,048 g O<sub>3</sub>). Absorbcinis KI tirpalas nusidažo geltona spalva. Iškart po mėginio paėmimo, kai kalio jodido absorbcinis tirpalas nusidažo šviesiai geltona spalva, jis parūgštinamas 5mL 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, po to įpilama krakmolo, bei titruojant šviežiai standartizuotu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tirpalu iki kol dingsta mėlyna spalva. Ozono koncentracija (mg/L) buvo apskaičiuojama taip:

$$C_{O_3} = \frac{24xV_{Na_2S_2O_3}xN_{Na_2S_2O_3}}{V_{Dujų}}$$

čia  $V_{Na_2S_2O_3}$  - nutitruotas natrio tiosulfato tūris (mL);  $V_{Dujų}$  - pro absorbcinį tirpalą pratekėjusių dujų tūris (L).

#### 2.4.Lakių organinių teršalų parinkimas

Vainikinio išlydžio reaktoriaus skaidymo efektyvumo tyrimui atlikti, kaip reprezentatyvų teršalą buvo nuspręsta pasirinkti tolueną, dėl gana dažno jo paplitimo aplinkos ir patalpų ore, bei mažesnio kenksmingumo lyginant su kitais lakiaisiai organiniais junginiais.



12 pav.Toluenas [26].

3 lentelė. Tolueno fizinės ir cheminės savybės [26].

Cheminė formulė	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Santykinė molekulinė masė	92,14 g/mol
Išvaizda	Agregatinė būseną: skystas Spalva: bespalvė
Kvapąs	aromatinis
Lydimos temperatūra	-93 °C
Virimo temperatūra	110 - 111 °C
Pliūpsnio temperatūra	4,0 °C – uždaras cilindras

3 lentelės tęsinys kitame puslapyje

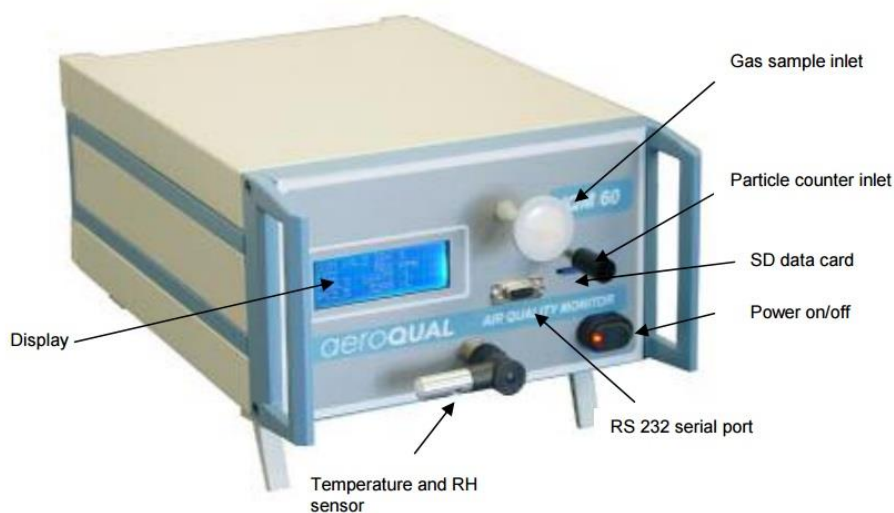
3 lentelės tęsinys

Viršutinė/apatinė degumo riba ar sprogstamumo ribinės vertės	Viršutinė sprogumo riba: 7 % (V) Žemutinė sprogumo riba: 1,2 % (V)
Garų slėgis	29,1 hPa prie 20,0 °C
Santykinis tankis	0,865 g/mL prie 25 °C
Tirpumas vandenyje	0,5 g/l prie 15 °C
Savaiminio užsidegimo temperatūra	535,0 °C

## 2.5. Instrumentinė analizė

### 2.5.1. Aeroqual IQM 60 įrenginys

Aeroqual IQM 60 patalpų oro kokybės monitoringo įrenginys naudojamas vienu metu nustatyti sudėtines dujas, temperatūrą, drėgmę ir daleles. IQM 60 monitoringo įrenginys naudoja Aeroqual patentuotą analitinę GSS technologiją su integruotu fotojonizacijos detektoriumi (PID) ir nesklaidomuoju infraraudonųjų spindulių (NDIR) jutikliu, leidžiančiu pasiekti tikslias anglies dioksido (CO<sub>2</sub>), anglies monoksido (CO), lakiųjų organinių junginių (LOJ), azoto dioksido (NO<sub>2</sub>), ir ozono (O<sub>3</sub>) matavimo vertes. Tikslus lazerinis diodas, naudojamas dalelių stebėsenai ir matavimui. Matavimai registruojami atminties kortelėje arba saugojami tiesiogiai kompiuteryje, naudojant programinę įrangą. Matavimų duomenys gali būti eksportuojami į dažniausiai naudojamas programas, tokias kaip "MS Excel", ataskaitų ruošimui. IQM 60 yra universalus instrumentas analizuojantis patalpų oro kokybę [27].



**13 pav.** Aeroqual IQM 60 įrenginys [27].

### 2.5.2. MQ-131 ozono sensorius

MQ-131 sensoriaus naudojimas taikomas oro kokybės kontrolės įrangoje, siekiant aptikti ozono koncentracijas gyvenamųjų ar darbo patalpų ore. MQ131 dujų jutiklis pasižymi aukštu jautrumu ozonui, taip pat jautrus  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , ir t.t. [28].

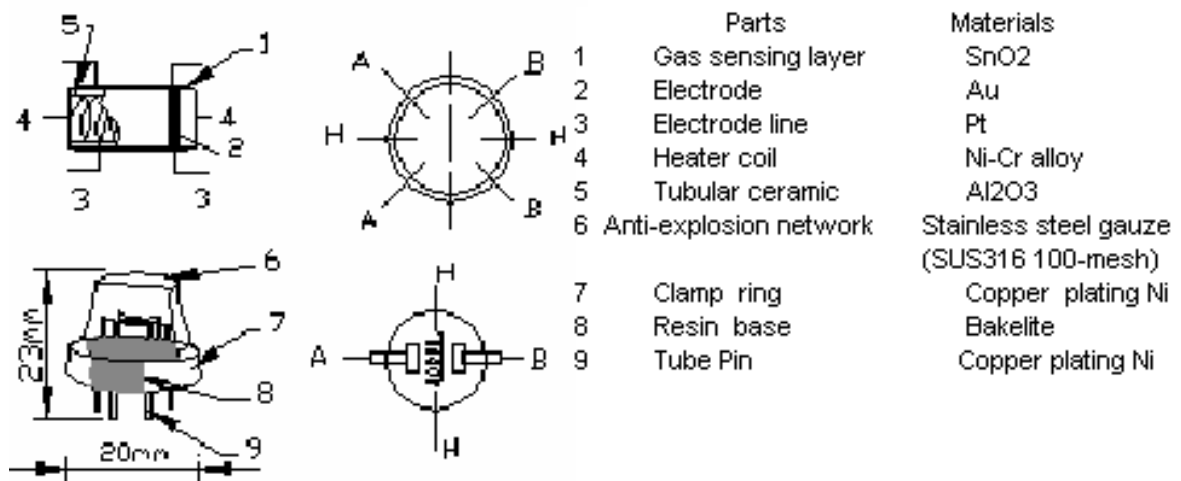
Sensorius sudeda iš keramikinio aliuminio oksido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vamzdelio, jautraus alavo dioksido ( $\text{SnO}_2$ ) sluoksnio, matavimo elektrodas ir šildytuvą tvirtinami prie plutos pagamintos iš plastiko ir nerūdijančio plieno sietelio. Šildytuvą sukuria tinkamas sąlygas, jautrių komponentų darbui [28].

#### **Charakteristika:**

- geras jautrumas ozonui plačiame koncentracijos diapozone;
- didelis jautrumas ozonui;
- ilgaamžiškas ir nebrangus;
- paprastas grandinės sujungimas [28].

#### **Pritaikymas:**

- gyvenamųjų patalpų ozono koncentracijos viršijimo detektorius;
- pramonės ozono koncentracijos viršijimo detektorius;
- nešiojamas ozono koncentracijos viršijimo detektorius [28].



14 pav. MQ131 dujų jutiklio struktūra ir konfigūracija

**4 lentelė.** Ozono sensoriaus techninė charakteristika [28].

Modelio numeris		MQ131	
Sensoriaus tipas		Puslaidininkis	
Kapsulė		Bakelitas	
Aptinkamos dujos		Ozonas	
Koncentracija		10-1000ppm	
Grandinė	Vijos įtampa	Vc	$\leq 24V$ DC
	Šildytuvo įtampa	VH	$5.0V \pm 0.2V$ AC or DC
	Apkrovos atsparumas	RL	Reguliuojamas
Charakteristikos	Šildytuvo atsparumas	RH	$31\Omega \pm 3\Omega$ ( Kambario temp.)
	Šildytuvo sąnaudos	PH	$\leq 900mW$
	Jautrumo atsparumas	Rs	$50K\Omega - 500K\Omega$ (100ppb O <sub>3</sub> )
	Jautrumas	S	$R_s(\text{in air})/R_s(\text{in } 50\text{ppb O}_3) \geq 3$
		$\alpha$	$\leq 0.6(R_{500\text{ppb}}/R_{100\text{ppb O}_3})$
Sąlygos	Temperatūra ir santykinis oro drėgnumas	$20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ; $65\% \pm 5\%$	
	Standartinė bandymo grandinė	Vc: $5.0V \pm 0.1V$ ; VH: $5.0V \pm 0.1V$	
	Pakaitinimo laikas	48 h	

### 2.5.3. LSP 01-1A švirkštinis siurblys

LSP01-1A laboratorinis, vieno kanalo, švirkštinis siurblys, kuris turi tik infuzijos režimą. Priimtinos švirkštų specifikacijos varijuoja nuo 10  $\mu\text{l}$  iki 60 ml. Tinkamas naudoti reikiant didelio tikslumo ir mažo debito skysčių perleidimo [29].





**15 pav.** LSP 01-1A švirkštinis siurblys [29].

**5 lentelė.** LSP 01-1A švirkštinio siurblio techninės sąlygos [29].

Galimas švirkštų kiekis	1
Mikrožingsnis	0,156 $\mu\text{m}$
Paskleidimo tūris per mikrožingsnį	0,13 $\mu\text{l}$
Švirkšto tūris	10 $\mu\text{l}$ – 60 ml
Maksimalus linijinis greitis	65 mm/min
Minimalus linijinis greitis	5 $\mu\text{m}/\text{min}$
Debitas	0,831 nl/min – 54,155 ml/min
Darbo režimas	Infuzinis
Paklaida	$\leq 0,5\%$ paklaida, viršinant daugiau negu 30% maksimalaus paskleidimo debito
Nustatymo režimas	Rotacinis koduojamas jungiklis ir membranė klaviatūra
Ekranas	128 x 64 skiriamosios gebos, LCD
Maitinimas	AC 100 - 240 V
Darbinės sąlygos	Temperatūra 5°C - 40°C, santykinė drėgmė <80 %
Matmenys	280 × 210 × 140 mm
Masė	3.6 kg

## 2.6. Tyrimo planas

Planuotas įtakojančių veiksnių nustatymo eksperimentas.

Kintami proceso parametrai: reaktoriaus galia, oro debitas, pradinė tolueno koncentracija. Eksperimentas atliekamas įrenginyje įdiegus tik vainikinio išlydžio reaktorių. Atliekamas suplanuotas

30-ies bandymų eksperimentas. Tolueno koncentracija matuojama Aeroqual NMHC ir PID. Ozono koncentracija matuojama sukalibruotu sensoriumi. Atsakas – likutinė tolueno koncentracija, suskaidymo efektyvumas, energijos panaudojimo efektyvumas. Toluenas naudojamas kaip reprezentatyvus teršalas.

**6 lentelė. Eksperimento planas**

<b>Bandymo Nr.</b>	<b>Bandymo pav.</b>	<b>Atlikimo eilė</b>	<b>Reaktoriaus galia</b>	<b>Oro debitas</b>	<b>Pradinė konc.</b>
1	N1	1	20	50	4
2	N2	11	55	50	4
3	N3	8	90	50	4
4	N4	21	20	100	4
5	N5	30	55	100	4
6	N6	25	90	100	4
7	N7	4	20	150	4
8	N8	15	55	150	4
9	N9	14	90	150	4
10	N10	24	20	50	7
11	N11	13	55	50	7
12	N12	20	90	50	7
13	N13	23	20	100	7
14	N14	28	55	100	7
15	N15	19	90	100	7
16	N16	7	20	150	7
17	N17	9	55	150	7
18	N18	10	90	150	7
19	N19	26	20	50	10
20	N20	18	55	50	10
21	N21	17	90	50	10
22	N22	27	20	100	10
23	N23	5	55	100	10
24	N24	22	90	100	10
25	N25	29	20	150	10
26	N26	16	55	150	10
27	N27	3	90	150	10
28	N28	12	20	100	7
29	N29	6	55	100	7
30	N30	2	90	100	7

## **2.7. Duomenų apdorojimas programa Modde**

MODDE - (modeliavimas ir dizainas) yra "Windows" programa, skirta statistinių eksperimento duomenų generavimui ir vertinimui. Statistinis eksperimentinių tyrimų modeliavimo metodai metodai smarkiai keitėsi nuo Fisher novatoriško darbo laikų 1926-aisiais. Šie metodai, toliau buvo tobulinami

Box, Hunter, Scheffe, Tagushi ir kitų, teikdami vartotojams veiksmingą eksperimentinių tyrimų modeliavimo metodiką [30].

Eksperimentinis modeliavimas, tai eksperimentų tvarkymas ir planavimas, siekiant išgauti didžiausią informacijos kiekį iš surinktų duomenų, panaudojant mažiausią skaičių eksperimentinių bandymų. Pagrindinė idėja yra varijuoti visais svarbiais veiksniais vienu metu per planuojamus eksperimentus, o po to apibendrinti rezultatus taikant tam tikrą matematinį modelį. Modelis naudojamas eksperimento sąlygų interpretacijai, nuspėjimui ir optimizavimui [30].

Atliekant tyrimą, kiekvienam privalu atsakyti į šiuos klausimus:

- Kokie veiksniai turi realią įtaką atsakui (rezultatams)?
- Kokie veiksniai turi reikšmingą tarpusavio sąveiką (sinergetinis arba antagonistinis poveikis)?
- Kokie yra geriausi veiksnių nustatymai, norint pasiekti optimalias sąlygas geriausiam proceso, sistemos arba produkto parametrus?

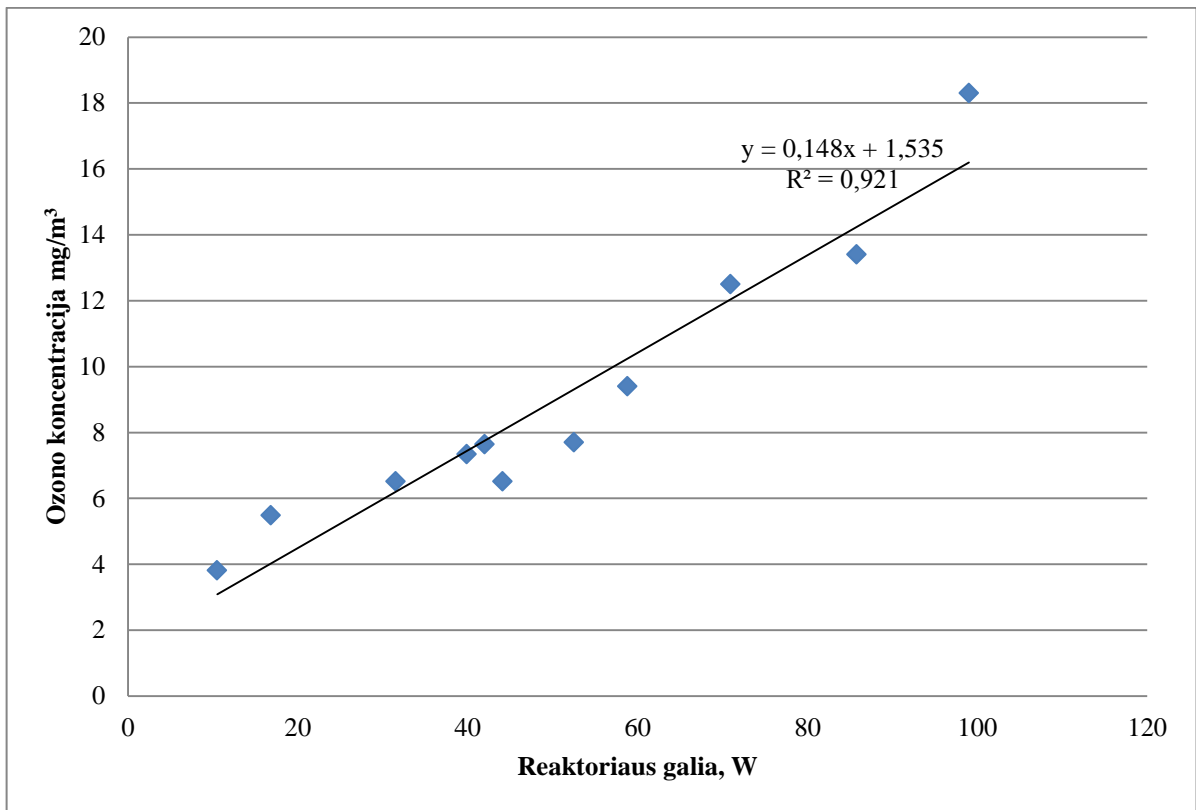
- Kokios yra prognozuojamos atsako (rezultato) vertės, suteiktiems faktorių nustatymams?

Eksperimentinis modeliavimas gali būti rengiamas atsakant į visus šiuos klausimus [30].

### 3. TYRIMO REZULTATAI

#### 3.1. Ozono susidarymas

Ozono susidarymas vainikinio išlydžio reaktoriuje išmatuotas cheminiu, jodometrinio titrimetrinio metodu.

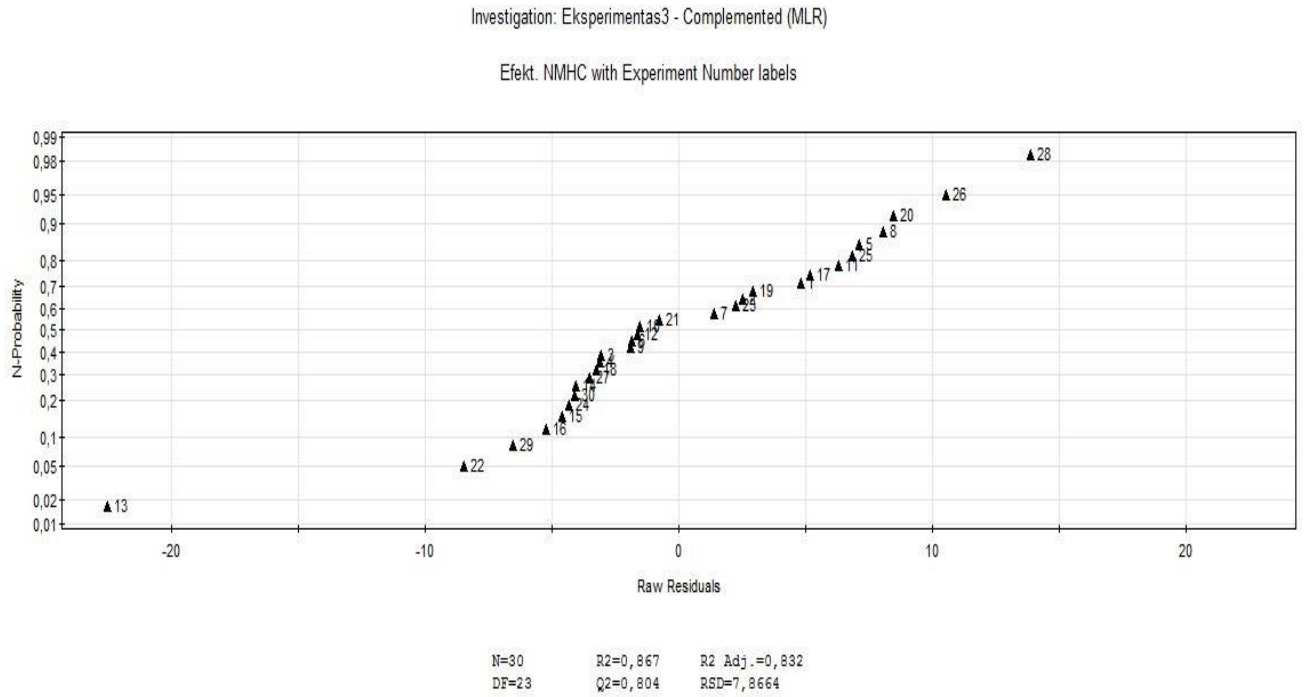


**16 pav.** Ozono koncentracijos priklausomybė nuo reaktoriaus galios

Grafike matyti ozono koncentracijos priklausomybė nuo išvystomos reaktoriaus galios. Didėjant galiai, taip pat didėja ozono koncentracija oro sraute. Tyrimo eksperimentams pasirinktos reaktoriaus galios: 20W, 55W ir 90W. Reaktoriaus galiai esant 20W ozono koncentracija reaktoriuje pasiekia 4,5 mg/m<sup>3</sup>, pakeliant galią iki 55W pasiekiamą 9,7mg/m<sup>3</sup> ozono koncentracija, o esant maksimaliai 90W galiai sugeneruojama 14,9mg/m<sup>3</sup> ozono.

#### 3.2. Tyrimo eksperimentų tikslumas

Atlikus visus tyrimo eksperimentus pirmiausia buvo patikrintas tyrimo eksperimentų atlikimo patikimumas, pagal vieną svarbiausių tyrimo eksperimentų atsaką – tolueno pašalinimo efektyvumą. Šis patikrinimas atspindi gautų rezultatų tikslumą.



### 17 pav. Tyrimo eksperimentų išsibarstymas pagal tolueno pašalinimo efektyvumą

Paveiksle matyti visi eksperimento tyrimų, pagal tolueno pašalinimo efektyvumą, rezultatų išsibarstymas. Kuo eksperimentai labiau sugula į tiesę, tuo jo rezultatų tikslumas yra didesnis. Visi rezultatai patenka į patikimumo ribas, o labiausiai nutolęs nuo nulinės ašies yra eksperimentas N13, kurio faktoriai buvo pradinė tolueno koncentracija siekianti  $7 \text{ mg/m}^3$ , reaktoriaus galia 20W ir dujų srauto debitas  $100 \text{ m}^3/\text{h}$ . Bendrą tyrimo eksperimento rezultatų tikslumą įvertina  $R^2$  koeficientas, kurio reikšmė 0,867. Kuo reikšmė arčiau vieneto, tuo rezultatai tikslesni. Šiuo atveju, įvertinant tyrimo eksperimentų didelį skaičių, bei tris įtakojančius faktorius, rezultatų tikslumas vertinamas gerai.

### 3.3. Faktorių ir atsakų koreliacija

Koreliacijos koeficientas parodo kokia priklausomybė vyrauja tarp faktorių ir atsakų. Priklausomybė gali būti tiesioginė, tai vienam kintamajam didėjant kitas taip pat didėja ir atvirkštinė koreliacija – vienam kintamajam didėjant kitas mažėja.

7 lentelė. Kintamųjų tarpusavio koreliacija

	Q	R	C <sub>Pr</sub>	Q*R	Q*C <sub>Pr</sub>	R*C <sub>Pr</sub>	E <sub>NMHC</sub>	E <sub>PID</sub>	RED	En.ef.	O <sub>3Lik</sub>	O <sub>3Sur</sub>
Q	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,404	-0,781	-0,603	0,525	-0,488	-0,627
R	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,708	-0,124	0,703	-0,679	0,829	0,596
C <sub>Pr</sub>	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	-0,348	-0,069	0,000	0,432	0,008	-0,005
Q*R	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,218	0,070	-0,313	-0,081	-0,114	-0,436
Q*C <sub>Pr</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	-0,063	0,161	0,000	0,095	-0,005	0,003
R*C <sub>Pr</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,173	0,186	0,000	-0,062	-0,010	0,006
E <sub>NMHC</sub>	-0,404	0,708	-0,348	0,218	-0,063	0,173	1,000	0,415	0,687	-0,870	0,771	0,617
E <sub>PID</sub>	-0,781	-0,124	-0,069	0,070	0,161	0,186	0,415	1,000	0,423	-0,295	0,300	0,457
RED	-0,603	0,703	0,000	-0,313	0,000	0,000	0,687	0,423	1,000	-0,760	0,945	0,978
En.ef.	0,525	-0,679	0,432	-0,081	0,095	-0,062	-0,870	-0,295	-0,760	1,000	-0,820	-0,704
O <sub>3Lik</sub>	-0,488	0,829	0,008	-0,114	-0,005	-0,010	0,771	0,300	0,945	-0,820	1,000	0,874
O <sub>3Sur</sub>	-0,627	0,596	-0,005	-0,436	0,003	0,006	0,617	0,457	0,978	-0,704	0,874	1,000

Santrumpų paaiškinimai:

Q – oro srauto debitas, m<sup>3</sup>/h;

R – vainikinio išlydžio reaktoriaus galia, W;

C<sub>Pr</sub> – pradinė tolueno koncentracija, mg/m<sup>3</sup>;

E<sub>NMHC</sub> – skaidymo efektyvumas pagal nemetaninius angliavandenilius, %;

E<sub>PID</sub> – skaidymo efektyvumas pagal fotojonizacinį detektorių, %;

RED – reaktoriaus energijos tankis, kJ/L;

En.ef. – energijos efektyvumas, g/kWh;

O<sub>3Lik</sub> – likutinė ozono koncentracija, mg/m<sup>3</sup>;

O<sub>3Sur</sub> – sureagavusio ozonokiekis, mg/m<sup>3</sup>.

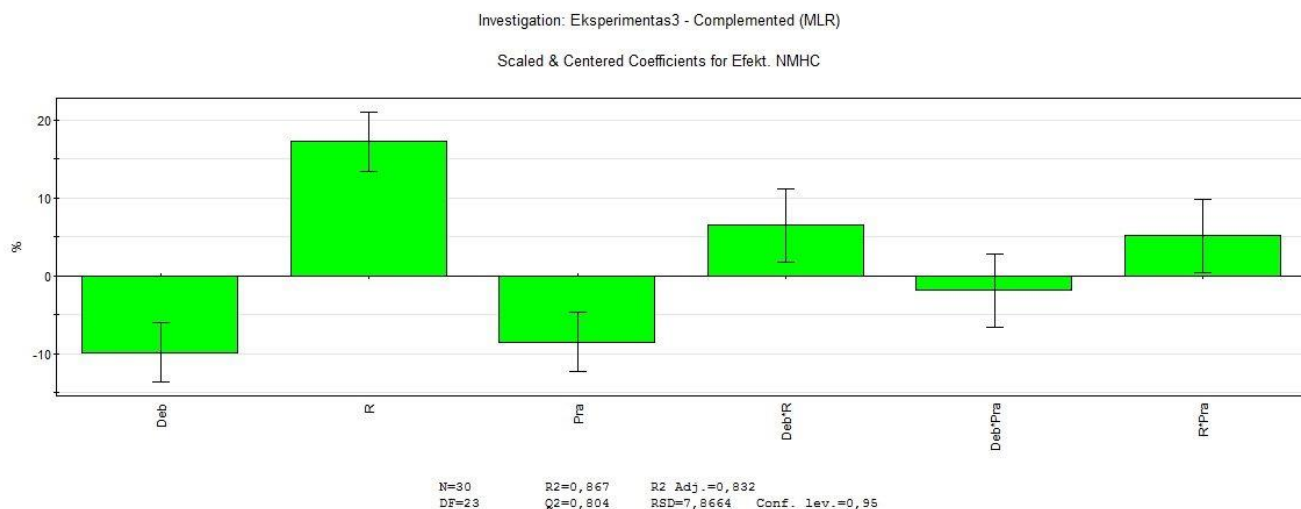
7 lentelėje matyti, kad didžiausias tiesioginis koreliacijos koeficientas, parodantis ryšį tarp faktorių ir veiksnių, siekiantis 0,978 yra tarp reaktoriaus energijos tankio ir sureagavusio ozono kiekio.

Tai reiškia, kiek kartų didėja reaktoriaus energijos tankis apytiksliai tiek pat kartų didėja ir sureagavusio ozono kiekis. Šį proceso reiškinį galima paaiškinti tuo, kad kuo didesnis reaktoriaus energijos tankis, dėl ko sugeneruojama didesnis kiekis ozono, tuo ozono likutinė koncentracija didesnė, nei ištikrųjų reikalinga suskaidyti teršalams.

Didžiausias atvirkštinis koreliacijos koeficientas siekiantis  $-0,87$  yra tarp energijos efektyvumo ir tolueno pašalinimo efektyvumo. Šį proceso reiškinį galima paaiškinti taip, kad kuo daugiau teršalų yra pašalinama, tam sunaudojant didelį energijos kiekį, tuo mažiau energijos lieka pašalinti likusiam teršalų kiekiui.

### 3.4. Faktorių reikšmingumas

Faktorių reikšmingumas reikalingas nustatyti, kurie faktoriai procesui daro didžiausią įtaką. Reikšmingumas išreikštas histogramomis. Jei visa histograma patenka į pasikliautinąjį intervalą, kuriame yra 95 procentai duomenų, tuomet faktorius laikomas nereikšmingu. Jei histograma didesnė nei pasikliautinasis intervalas, faktorius laikomas reikšmingu. Kuo histograma didesnė tuo jo įtaka procesui stipresnė.

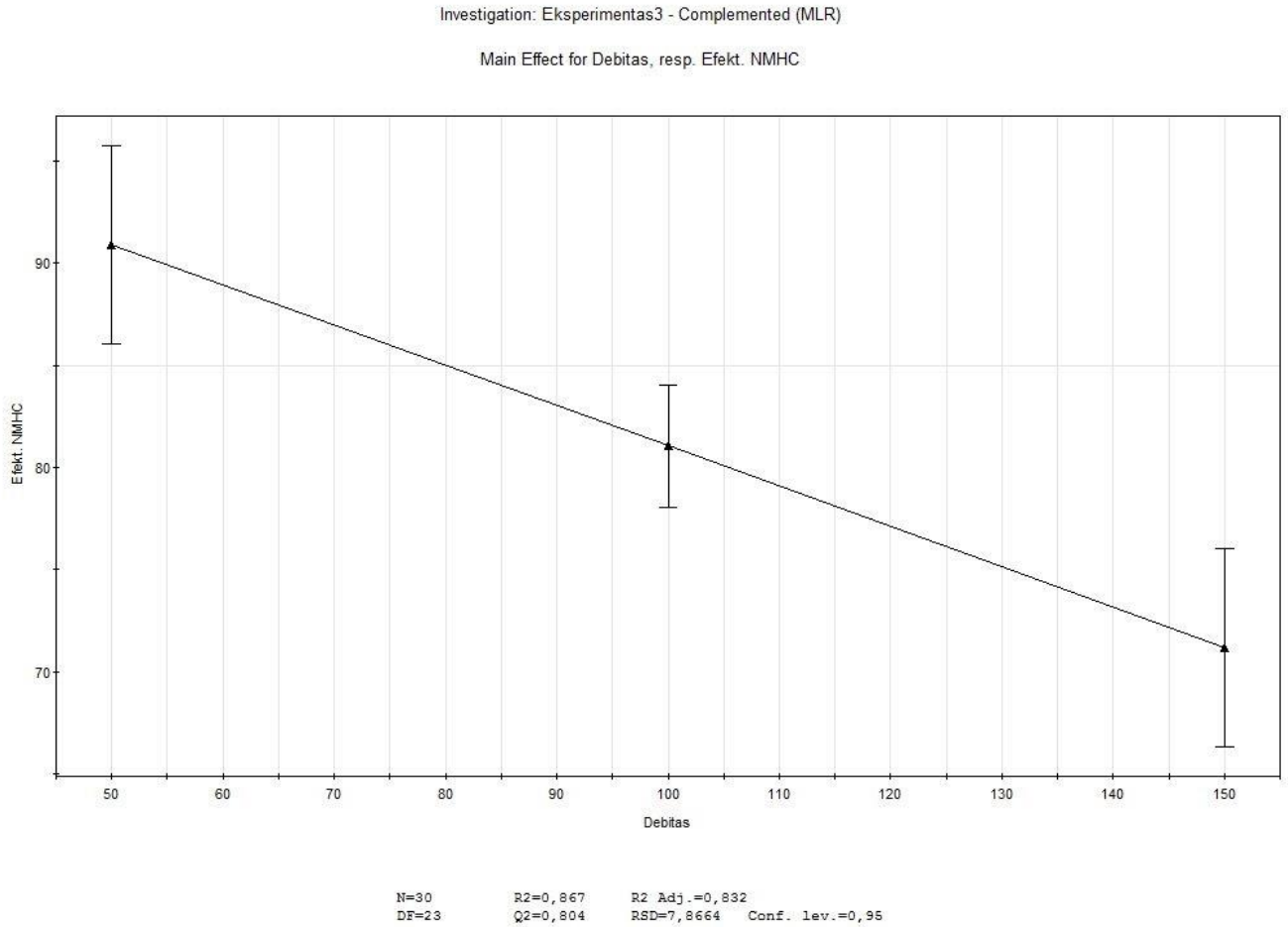


**18 pav.** Faktorių reikšmingumas tolueno pašalinimo efektyvumui

Paveiksle matyti, kad didžiausią teigiamą įtaką tolueno pašalinimo efektyvumui daro vainikinio išlydžio reaktoriaus galios dydis. Kuo didesnė galia tuo efektyvesnis reprezentatyvus teršalo pašalinimas, nes sugeneruojama didesnė koncentracija ozono. Didžiausią neigiamą įtaką tolueno skaidymo efektyvumui daro debitas ir pradinė teršalo koncentracija. Kuo didesnis debitas ir pradinė koncentracija, tuo mažesnis skaidymo efektyvumas. Tai galima būtų paaiškinti tuo, kad didėjant debitui, mažėja teršalo išbuvimo trukmė reaktoriaus zonoje, todėl mažėja skaidymo efektyvumas.

### 3.5. Faktorių įtaka

Šiame skyrelyje aprašomi pagrindinių tyrimo eksperimento faktorių: debito, vainikinio išlydžio reaktoriaus ir pradinės tolueno koncentracijos įtaka proceso rezultatams.



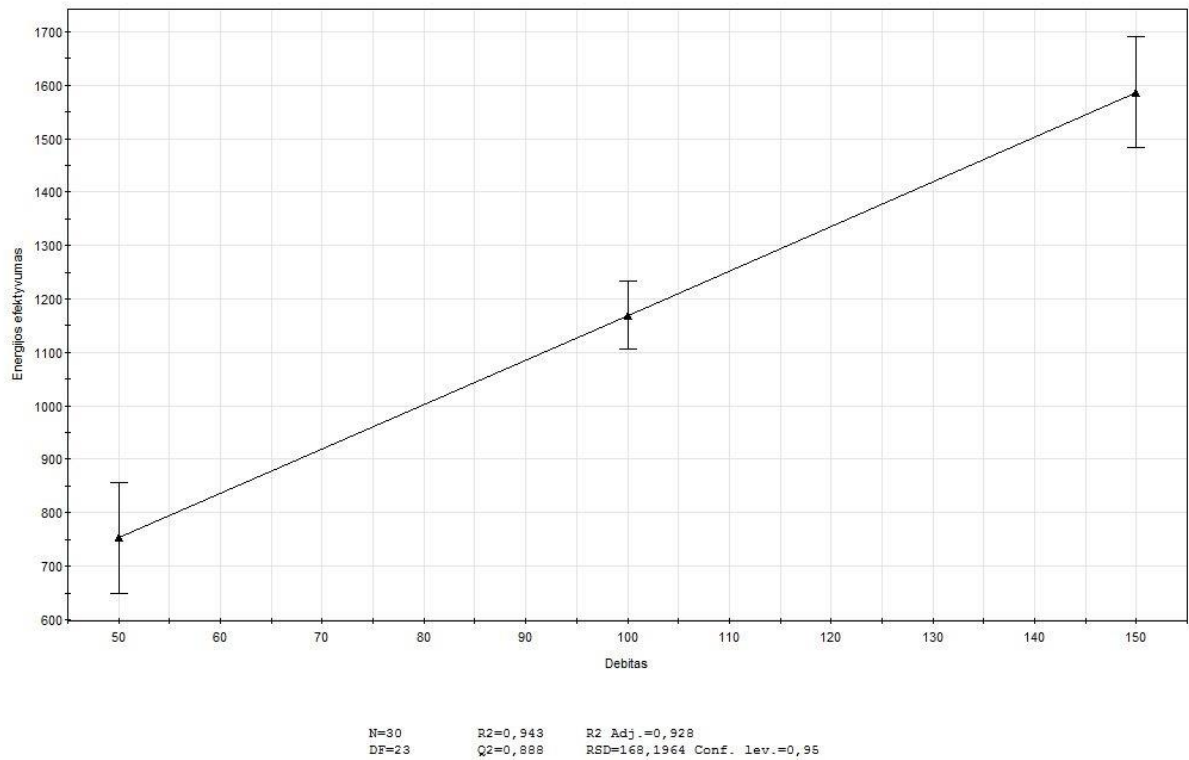
**19 pav.** Debito įtaka tolueno skaidymo efektyvumui

Paveiksle matyti debito įtaka tolueno skaidymo efektyvumui. Kuo didesnis debitas tuo mažesnis skaidymo efektyvumas. Esant 50 m<sup>3</sup>/h debitui proceso efektyvumas siekė nuo 85% iki 100%, debitui pakilus iki 100 m<sup>3</sup>/h efektyvumas svyravo nuo 78% iki 84%, o galiausiai debitui pasiekus 150 m<sup>3</sup>/h, skaidymo efektyvumas sumažėjo iki šiek tiek daugiau nei 70%.



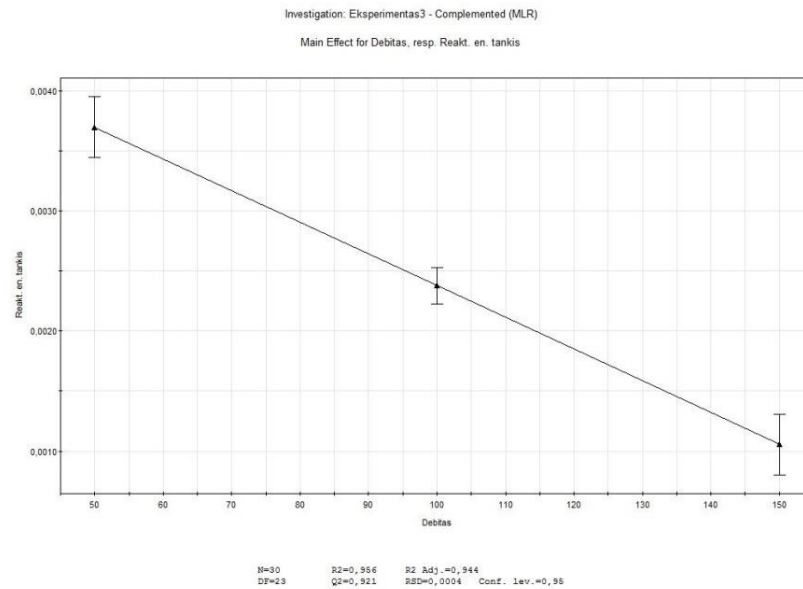
Investigation: Eksperimentas3 - Complemented (MLR)

Main Effect for Debitas, resp. Energijos efektyvumas



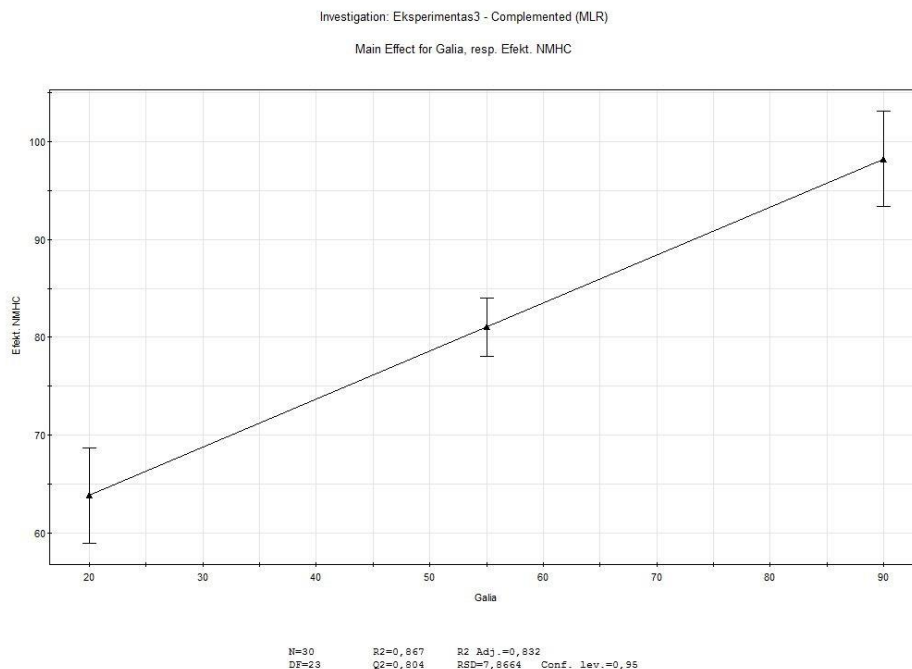
**20 pav.** Reaktoriaus energijos tankio priklausomybė nuo debito

20 paveiksle matyti, kad debito didėjimas turi teigiamą įtaką energijos efektyvumui, nes didėjant debitui taip pat didėja energijos efektyvumas. Debitui esant 50 m<sup>3</sup>/h energijos efektyvumas siekia 750 g/kWh, 100 m<sup>3</sup>/h efektyvumas pakilo iki 1150 g/kWh, o debitui pasiekus 150 m<sup>3</sup>/h energijos efektyvumas siekė beveik 1600 g/kWh.



### 21 pav. Reaktoriaus energijos tankio priklausomybė nuo reaktoriaus galios

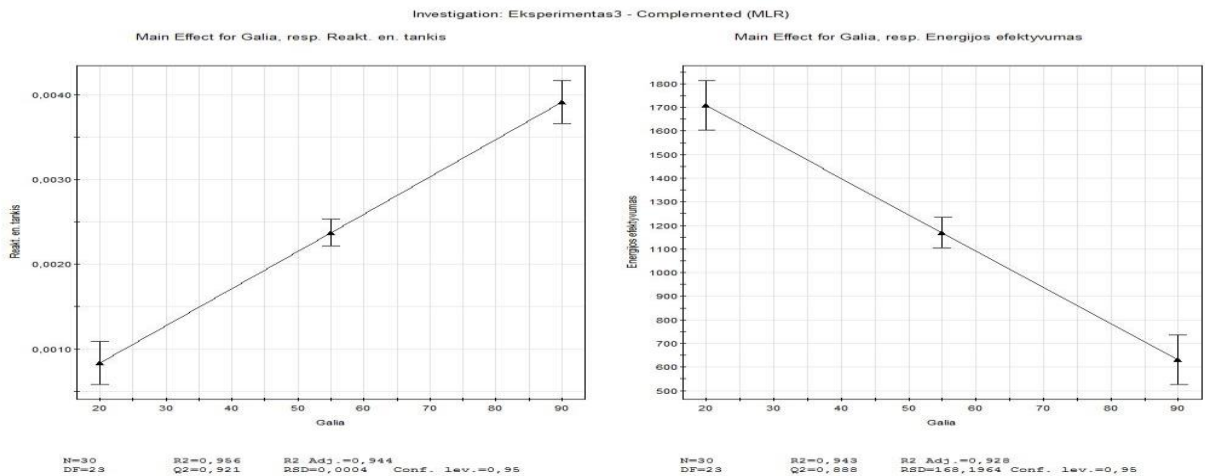
21 paveiksle matyti, kad reaktoriaus energijos tankiui debito kilimas įtakoja neigiamai, jam didėjant, reaktoriaus energijos tankis mažėja. Tai gali būti paaiškinta, kad tas pats energijos kiekis tenka didesniai oro srauto kiekiui. Debitui esant 50 m<sup>3</sup>/h reaktoriaus energijos tankis buvo didžiausias ir siekė 0,0037 kJ/L, prie 100 m<sup>3</sup>/h debito tankis nukrito iki 0,0024 kJ/L, o debitui pasiekus 150 m<sup>3</sup>/h reaktoriaus energijos tankis nukrito iki 0,0012 kJ/L.



### 22 pav. Skaidymo efektyvumo priklausomybė nuo reaktoriaus galios

22 paveiksle matyti, kad didėjanti reaktoriaus galia teigiamai įtakoja tolueno skaidymo efektyvumą, didėjant galiai didėja skaidymo efektyvumas. Prie 20W reaktoriaus galios skaidymo

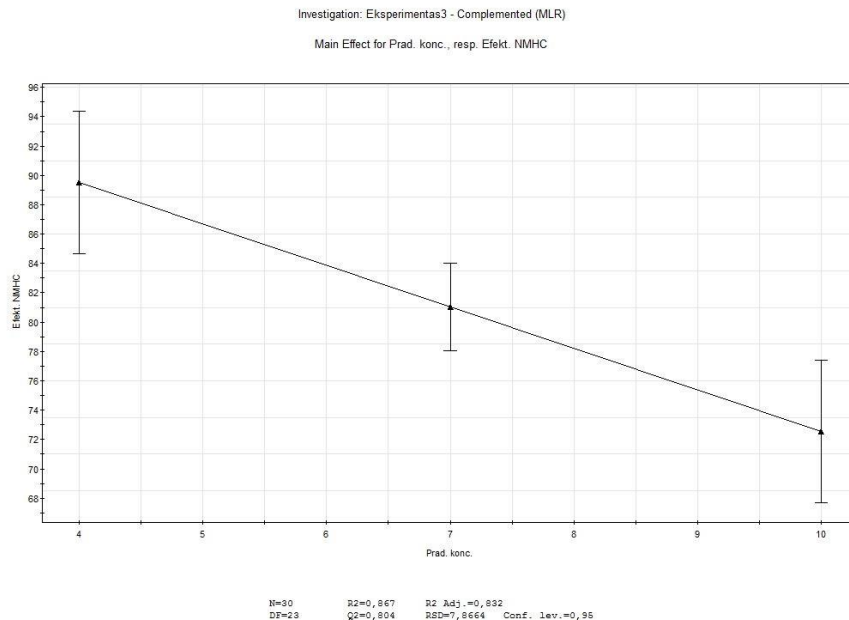
efektyvumas siekė apie 65 %, galią padidinus iki 55W tolueno skaidymo efektyvumas padidėjo iki 80%, o galią padidinus iki 90W skaidymo efektyvumas siekė nuo 95% iki 100%.



### 23 pav. Reaktoriaus energijos tankio ir efektyvumo priklausomybė nuo reaktoriaus galios

23 paveiksle matyti, kad reaktoriaus galios kilimas skirtingai veikia reaktoriaus energijos tankį ir energijos efektyvumą. Kylant galiai taip pat didėja reaktoriaus energijos tankis, galiai esant 20W energijos tankis siekė 0,008 kJ/L, galiai pakilus iki 55W reaktoriaus energijos tankis padidėjo iki 0,0024 kJ/L, o galią pakėlus iki 90W reaktoriaus energijos tankis siekė beveik 0,004 kJ/L.

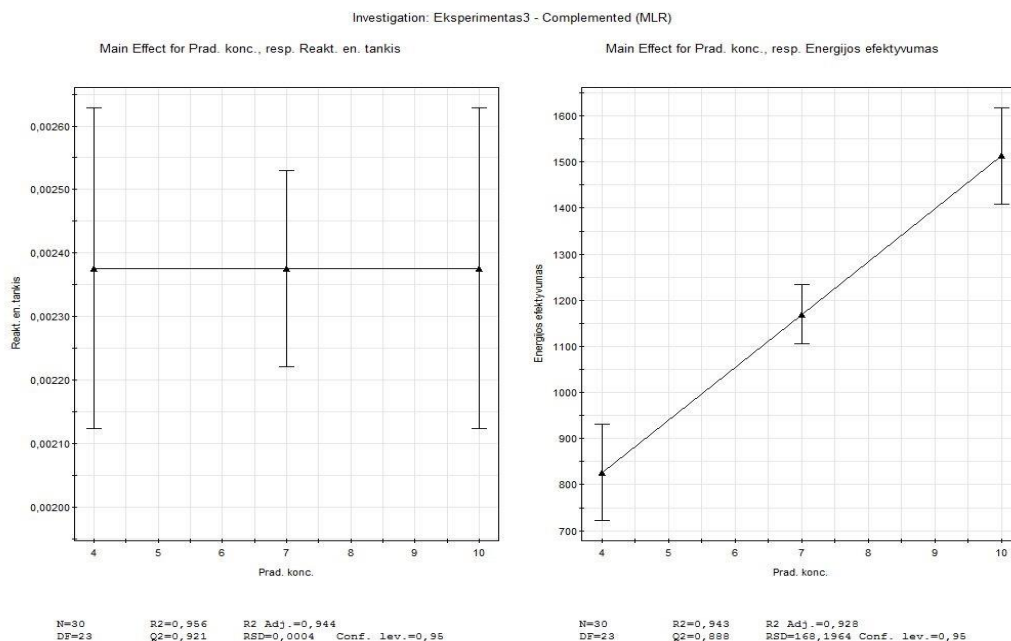
Energijos efektyvumas, didėjant galiai, mažėja. Galiai pakilus nuo 20W iki 90W, energijos efektyvumas smarkiai sumažėjo nuo 1700 g/kWh iki 650 g/kWh.



### 24 pav. Skaidymo efektyvumo priklausomybė nuo pradinės tolueno koncentracijos

24 paveiksle matyti, kad didinant pradinę tolueno koncentraciją, jo skaidymo efektyvumas mažėja. Į reaktorių tiekiant 4 mg/m<sup>3</sup> tolueno, jo skaidymo efektyvumas siekė apie 90%, tiekiant 7

mg/m<sup>3</sup> skaidymo efektyvumas sumažėjo iki 81%, o padidinus tolueno tiekimą skaidymo efektyvumas sumažėjo iki 73%.



**25 pav.** Pradinės tolueno konc. įtaka reaktoriaus energijos tankiui ir efektyvumui

25 paveiksle matyti, kad teršalų pradinė koncentracija neturi jokios įtakos reaktoriaus energijos tankiui, o energijos efektyvumą įtakoja teigiamai. Didėjant koncentracijai didėja energijos efektyvumas. Tolueno koncentracijai siekiant 4 mg/m<sup>3</sup> energijos efektyvumas buvo 830 g/kWh, koncentraciją padidinus iki 7mg/m<sup>3</sup> energijos efektyvumas siekė 1160 g/kWh, o pradinę teršalo koncentraciją padidinus iki 10mg/m<sup>3</sup> energijos skaidymo efektyvumas pakilo iki 1500 g/kWh.

### 3.6. Optimalios tyrimo eksperimentų sąlygos

Siekiant apibendrinti visus gautus tyrimo eksperimento rezultatus, bei surasti pačias optimaliausias reaktoriaus veikimo sąlygas, buvo nustatyti faktorių atsakų pageidaujami kriterijai pateikiami 8 lentelėje.

**8 lentelė.** Optimizavimo kriterijų nustatymai

Atsakas	Kriterijus	Minimali vertė	Planuojama vertė	Maksimali vertė
<b>Efekt. NMHC</b>	Maksimalus	99.51	100	
<b>Efekt. PID</b>	Maksimalus	40.68	45.65	
<b>Reakt. en. tankis</b>	Maksimalus	0.0058	0.0064	
<b>Energijos efektyvumas</b>	Maksimalus	2569.69	2829.44	
<b>Ozono likutis</b>	Minimalus		0.23	1.13

<b>Ozono sureagavo</b>	Maksimalus	12.66	13.94	
------------------------	------------	-------	-------	--

Programoje paleidus optimizavimo funkciją, pagal pageidaujamus kriterijus buvo atrinktos pačios optimaliausios sąlygos įvertinant visus faktorius ir jų atsakus.

**9 lentelė.** Optimaliausi reaktoriaus veikimo ir skaidymo parametrai

Debitas, m <sup>3</sup> /h	Galia, W	Prad. konc., mg/m <sup>3</sup>	Efekt. (NMHC), %	Efekt. (PID), %	Reakt. en. Tankis, kJ/L	Energijos efektyvumas, g/kWh	Ozono likutis, mg/m <sup>3</sup>	Ozono sureagavo, mg/m <sup>3</sup>	Ozono sugeneruota, mg/m <sup>3</sup>
53,74	20,00	4,00	91,17	41,34	0,0012	943,94	3,06	1,49	4,55
50,00	86,50	5,67	100	26,61	0,0058	271,58	9,45	4,95	14,39
133,41	20,00	7,07	52,59	6,68	0,0005	2051,34	1,22	3,32	4,55
144,35	90,00	9,87	90,33	7,53	0,002	1274,91	5,68	9,25	14,93
90,18	59,29	4,17	92,47	19,11	0,0028	738,14	5,45	4,89	10,35
50,00	86,50	5,67	100	26,61	0,0058	271,58	9,45	4,95	14,39
50,00	86,66	5,82	100	26,56	0,0058	277,16	9,46	4,96	14,42
144,23	21,82	10,00	36,63	0,94	0,0005	2624,63	1,06	3,68	4,74

Sąlygų optimizavimui buvo parinkti šie kriterijai: tolueno skaidymo efektyvumas – maksimalus, reaktoriaus energijos tankis - maksimalus, energijos efektyvumas – maksimalus, kadangi ozono likutis savaime yra kaip teršalas taigi jo likutis buvo parinktas minimalus, o sureagavusio ozono kiekis buvo parinktas maksimalus, siekiant išlaikyti kuo mažesnę ozono likutį.

Taigi įvertinus visus faktorių ir jų atsakų variacijas, programos modde prognozavimo funkcija, buvo sumodeliuotos optimaliausios reaktoriaus veikimo sąlygos. Gauta, kad optimaliausios reaktoriaus veikimo sąlygos, pasiekiant maksimalų 100% skaidymo efektyvumą, esant 50m<sup>3</sup>/h debitui, ~86W reaktoriaus galiai, 5,7mg/m<sup>3</sup> pradinei tolueno koncentracijai. Buvo gauta 100% tolueno skaidymo efektyvumas, 0,0058kJ/L reaktoriaus energijos tankis, ~271g/kWh energijos efektyvumas, ozono likutis 9,45mg/m<sup>3</sup>, sureagavusio ozono kiekis 4,95mg/m<sup>3</sup>, sugeneruotas ozonos kiekis – 14,39mg/m<sup>3</sup>.

## IŠVADOS

1. Ištyrus vainikinio išlydžio reaktoriaus darbinės charakteristikas nustatyta, kad esant, 20W reaktoriaus galiai, įtampa siekė 21V, srovės stipris 0,95mA; 55W galiai – įtampa 21V, srovės stipris 2,6mA; 90W galiai – įtampa 21V, srovės stipris 4,29mA.
2. Atlikus vainikinio išlydžio reaktoriaus efektyvumo tyrimus nustatyta, kad sukonstruotas vainikinio išlydžio reaktorius, esant skirtingoms sąlygoms, geba suskaidyti nuo 60% iki 100% patalpų ore esančio tolueno:
  - Didžiausią įtaką tolueno skaidymo efektyvumui turi reaktoriaus galia - esant 20W galiai tolueno koncentracija sumažėja nuo  $4\text{mg/m}^3$  iki  $0,88\text{mg/m}^3$  (60% - 70%); o esant 90W galiai tolueno koncentracija sumažėja nuo  $4\text{mg/m}^3$  iki  $0,09\text{mg/m}^3$  (94% - 100%).
  - Didėjantis oro srauto debitas mažina tolueno skaidymo efektyvumą – esant  $50\text{m}^3/\text{h}$  debitui skaidymo efektyvumas siekia 86% – 100%, tolueno koncentracija sumažėjo nuo  $4\text{mg/m}^3$  iki  $0,15\text{mg/m}^3$ , o esant  $150\text{m}^3/\text{h}$  debitui skaidymo efektyvumas sumažėjo iki 66% – 76%, nuo  $4\text{mg/m}^3$  iki  $1,2\text{mg/m}^3$ .
  - Tolueno koncentracijos didėjimas taip pat mažina skaidymo efektyvumą – esant  $4\text{mg/m}^3$  koncentracijai, skaidymo efektyvumas siekia 85% - 95%, sumažėjo nuo  $4\text{mg/m}^3$  iki  $0,63\text{mg/m}^3$ , o esant  $10\text{mg/m}^3$  koncentracijai, skaidymo efektyvumas siekia 65% – 80%, koncentracija sumažėjo nuo  $10\text{mg/m}^3$  iki  $3,71\text{mg/m}^3$ .
3. Nustačius vainikinio išlydžio reaktoriuje susidarančias ozono koncentracijas, gauta, kad esant 20W reaktoriaus galiai susidaro  $4,5\text{mg/m}^3$  ozono, 55W galiai susidaro  $9,7\text{mg/m}^3$ , o esant 90W reaktoriaus galiai susidaro  $14,9\text{mg/m}^3$ .
4. Atlikus tolueno skaidymo kinetinę analizę, esant optimalioms darbinėms sąlygoms (oro srauto debitas -  $50\text{m}^3/\text{h}$ , reaktoriaus galia – 86W) nustatyta: reaktoriaus energijos tankis  $0.0058\text{kJ/L}$ , energijos efektyvumas  $271\text{g/kWh}$ , sureagavusio ozono kiekis siekė  $4,98\text{mg/m}^3$ .
5. Atlikus skilimo produktų kokybinę analizę nustatyta, jog reaktoriaus veikimo metu susiformuoja šalutiniai nepageidaujami junginiai –CO, CO<sub>2</sub> ir NO<sub>2</sub>. Esant optimalioms darbinėms sąlygoms, reaktoriui veikiant nemažiau 10 minučių, buvo nustatytos vidutinės junginių koncentracijos: CO - 1ppm, CO<sub>2</sub> - 696ppm, NO<sub>2</sub> - 3ppm.

## LITERATŪRA

1. Jinhan Mo, Yinping Zhang, Qiuqian Xu, Jennifer Joaquin Lamson, Rongyi Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 2229–2246
2. Chunqi Jiang, Abdel-Aleam H. Mohamed, Robert H. Stark, James H. Yuan, and Karl H. Schoenbach, Removal of Volatile Organic Compounds in Atmospheric Pressure Air by Means of Direct Current Glow Discharges, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, VOL. 33, NO. 4, AUGUST 2005
3. Chang Ming Du, Jian Hua Yan, Bruno Cheron, Decomposition of toluene in a gliding arc discharge plasma reactor, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007) 791–797
4. EB direktyva 1999/13/EB (Tirpiklių emisijų direktyva)
5. F Thevenet, L Sivachandiran, O Guaitella, C Barakat and A Rousseau, Plasma–catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: a review, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014) 224011 (14pp)
6. A.M.Vandenbroucke, R.Morent, N.Geyter, C.Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *Journal of Hazardous Materials* 195 (2011) 30–54.
7. <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/indoorair/voc/>
8. Eva Gallego , Xavier Roca, Jose Francisco Perales, Xavier Guardino, Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments, *Journal of Environmental Sciences* 21(2009) 333–339
9. Geeta Rani Parmar, N. N. Rao, Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:41–78, 2009
10. E. Gomeza, D. Amutha Rania, C.R. Cheesemanb, D. Deeganc, M. Wisec, A.R. Boccaccinia, Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 614–626.
11. C. Gennequin, M. Lamallem, R. Cousin \*, S. Siffert, F. Ai`ssi, A. Aboukar`s, Catalytic oxidation of VOCs on Au/Ce-Ti-O, *Catalysis Today* 122 (2007) 301–306
12. Arafa Awadalla Bakheet, Muhammad Fauzi Mohd Zain, Abdul Amir Kadhum and Zeinab Abdalla, Photocatalytic Oxidation Performance to Removal of Volatile Organic Compounds in Indoor Environment, *Environmental Research, Engineering and Management*, 2011. No. 4(58), P. 27-33
13. Juan Zhao, Xudong Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment* 38 (2003) 645 – 654

14. M. Moreau, N. Orange, M.G.J. Feuilleux, Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination, *Biotechnology Advances* 26 (2008) 610–617
15. J.V.Durme, J.Dewulf, C.Leys, H.V.Langenhove, Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: a review, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 324-333.
16. Kuniko Urashima, Jen-Shih Chang, Removal of Volatile Organic Compounds from Air Streams and Industrial Flue Gases NO, 03 Bacteria residues third culprit VOC by Non-Thermal Plasma Technology, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2000.
17. U. Roland\*, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catalysis Today* 73 (2002) 315–323.
18. G. Petitpasa, J.-D. Rolliera, A. Darmonb, J. Gonzalez-Aguilara, R. Metkemeijera, L. Fulcheria, A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2848 – 2867
19. Sumaeth Chavadej, Witan Kiatubolpaiboon, Pramoch Rangsunvigit, Thammanoon Sreethawong, A combined multistage corona discharge and catalytic system for gaseous benzene removal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 128–136.
20. Knyga „Cheminių reakcijų inžinerija“ Eugenijus Valatka, 2012, TEV.
21. Moshe Sheintuch, Yurii I. Matatov-Meytal, Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, *Catalysis Today* 53 (1999) 73–80.
22. M.A. Lillo-Ro'denas, D. Cazorla-Amoro's, A. Linares-Solano, Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, *Carbon* 43 (2005) 1758–1767
23. Jae-Lim Lim, Mitsumasa Okada, Regeneration of granular activated carbon using ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 277–282.
24. Sang Chai Kim, The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, *Journal of Hazardous Materials B91* (2002) 285–299.
25. ChemPrime, Peržiūrėta 2015 balandžio 16, adresu [http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/CoreChem:Electrochemical\\_Cells](http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/CoreChem:Electrochemical_Cells).
26. Sigma aldrich, Peržiūrėta 2015 kovo 20, adresu <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/244511?lang=en&region=LT>
27. Kanomax ultimate measurement. Peržiūrėta 2015 vasario 21, adresu [http://www.kanomax-usa.com/manuals/IQM60\\_Manual.pdf](http://www.kanomax-usa.com/manuals/IQM60_Manual.pdf)
28. Futurlec. Peržiūrėta 2015 balandžio 7, adresu <https://www.futurlec.com/Datasheet/Sensor/MQ-131.pdf>



29. Drifton the science of dispensing. Peržiūrēta gegužēs 2, adresu <http://www.drifton.eu/product/lp-lsp01-1a-209/>
30. Umetrics, peržiūrēta 2015 kovo 25, adresu <http://www.umetrics.com/products/modde>
31. J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, Chemosphere 68 (2007) 1821–1829.