



საქართველოს საპატრიარქოს წმიდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის
ქართული უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ინფორმატიკის, მათემატიკისა და საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა სკოლა (ფაკულტეტი)

ეკოლოგია და გარემოს დაცვა

გიორგი მათაბრაძე

საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის
დაბინძურება და NO/CO-ს ერთობლივი
კონვერსიით გაწმენდის შესაძლებლობა
მოდელირებული ბუნებრივი ცეოლითების
მონაწილეობით

ეკოლოგიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად წარმოდგენილი ნაშრომის

სადისერტაციო მაცნე

ეკოლოგია - 1102

თბილისი
2015

სადისერტაციო ნაშრომი შესრულებულია საქართველოს საპატრიარქოს წმიდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტის ინფორმატიკის, მათემატიკისა და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა სკოლის (ფაკულტეტის) ეკოლოგია და გარემოს დაცვის მიმართულებაზე. სადისერტაციო ნაშრომის ექსპერიმენტული ნაწილი შესრულებულია ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ალ. თვალჭრელიძის სახელობის კავკასიის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტში.

სამეცნიერო ხელმძღვანელი - შოთა სიდამონიძე,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი

ოფიციალური ოპონენტები:

1. თეიმურაზ კორმახია, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, წამყვანი მეცნიერ თანაშრომელი
2. დიმიტრი ერისთავი, ქიმიის აკადემიური დოქტორი, პროფესორი

დისერტაციის დაცვა შედგება 2015 წლის „17“ ივლისს 15 საათზე, საქართველოს საპატრიარქოს წმიდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტის ინფორმატიკის, მათემატიკისა და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა სკოლის (ფაკულტეტის) სადისერტაციო კომისიის სხდომაზე.
მისამართი: 0162, თბილისი, ილია ჭავჭავაძის №53, ი.ვეკუას სახ. აუდიტორია.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება საქართველოს საპატრიარქოს წმიდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტის სამეცნიერო ბიბლიოთეკაში
სადისერტაციო მაცნე დაიგზავნა 2015 წლის „17“ ივნისს

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი,
ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა აკადემიური დოქტორი, პროფესორი,
გიორგი მაქაცარია

სარჩევი

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება -----	4
თემის აქტუალობა -----	4
კვლევის ძირითადი მიზანი და ამოცანები -----	5
ნაშრომის მეცნიერული სიახლე და ძირითადი შედეგები -----	6
კვლევის თეორიული და მეთოდოლოგიური საფუძვლები -----	7
ნაშრომის თეორიული ღირებულება -----	7
ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა -----	7
ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა -----	8
ნაშრომის აპრობაცია -----	8
პუბლიკაციები -----	8
ნაშრომის ძირითადი შინაარსი -----	8
თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა -----	8
თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი -----	9
თავი III. საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურება და ხარისხობრივი მდგომარეობა -----	10
თავი IV. გამონაბოლქვი აირების გაწმენდის მეთოდები და კატალიზატორები -----	11
თავი V. სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების ზოგადი მიმოხილვა -----	11
თავი VI. კატალიზური ექსპერიმენტების შედეგები და განსჯა --	12
დასკვნები -----	16
დისერტაციის თემასთან დაკავშირებული პუბლიკაციების ნუსხა -	19

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა. მსოფლიოს ენერგეტიკული სიმძლავრეების და წარმოებული პროდუქციის რაოდენობის სწრაფმა ზრდამ მრავალი გარემოსდაცვითი პრობლემა შეუქმნა მთელ მსოფლიოს და პირველ რიგში ურბანულ ცენტრებს. ავტომანქანების, ასევე სხვა სახის მანქანების და მექანიზმების გამოყენებამ გამოიწვია გარემოს სისტემატური და ინტენსიური დაბინძურება.

საქართველოს კანონმდებლობა გარემოს დაცვის სფეროში შედგება საქართველოს კონსტიტუციის, საერთაშორისო ხელშეკრულებებისა და შეთანხმებების, აგრეთვე ამ კანონისა და სხვა საკანონმდებლო და კანონქვემდებარე აქტებისაგან. გარდა ამისა, საქართველოში მოქმედებს საერთაშორისო კონვენციები, რომლებიც საქართველოს საკანონმდებლო ბაზის შემადგენელი ნაწილია. ამჟამად საქართველო დაახლოებით 50 საერთაშორისო გარემოსდაცვითი შეთანხმების მხარეა.

გარემოს დაბინძურების პრობლემის შესწავლა არ უნდა შემოიფარგლოს მარტო დაკვირვებით და სხვადასხვა მიმართულებით ცვლილებების დაფიქსირებით. აუცილებელია მიღებულ იქნას ქმედითი ზომები, რათა თავიდან იქნას აცილებული ატმოსფეროში გაფრქვეული აირების (ძირითადად CO, NO_x, C_mH_n) უარყოფითი ზეგავლენა გარემოზე, კერძოდ: ენერგეტიკის სფეროში, საწარმოებში და ყველაზე მეტად ავტოტრანსპორტის გამონაბოლქვის მხრივ. აზოტის ოქსიდებით ატმოსფეროს დაბინძურების დონის შემცირება - ერთ-ერთი უმთავრესი პრობლემაა, რომელიც სასწრაფოდ გადაჭრას საჭიროებს. მიუხედავად ნახშირბადის მონოოქსიდის დიდი საშიშროებისა და გამოყოფის დიდი რაოდენობისა (ავტომობილების კატალიზური ნეიტრალიზატორებით აღჭურვის წყალობით ყოველწლიურად გამოყოფილი ნახშირბადის მონოოქსიდის რაოდენობა შემცირებულ იქნა 6.5 მლ.ტ.-დან 3.4 მლ.ტ.-მდე), საწარმოო დანადგარები, რომლებიც უზრუნველყოფენ ჰაერის გაწმენდას ნახშირბადის მონოოქსიდისაგან, არ არსებობს. დიდი რაოდენობის აირების გასაწმენდად სორბციული პროცესები ნაკლებ პერსპექტიულია სორბენტების მცირე შთანთქმის უნარის გამო. ამიტომ CO-ს

კატალიზური დაჟანგვა CO_2 -მდე ნახშირბადის მონოქსიდისაგან აირების გაწმენდის ყველაზე უფრო რეალური და პერსპექტიული მეთოდია.

ამჟამად არსებობს გამწმენდი კატალიზატორების საკმარისი რაოდენობა, რომლებიც წარმოადგენს კეთილშობილ მეტალებს, დატანილს სხვადასხვა სახის სარჩულზე, მეტალთა ოქსიდებს და სხვა. მაგრამ აღნიშნული კატალიზატორები მუშაობას იწყებენ 473–523K-ზე. ამიტომ ავტომობილის გამონაბოლქვის 60–90% მოდის „ცივი სტარტის“ დროზე, ანუ ძრავის გაშვების პირველ წუთებზე, როდესაც კატალიზატორის ტემპერატურა დაბალია. ავტომობილების გამონაბოლქვი აირებიდან CO , NO_x , C_mH_n -ის დასაჭერად ადსორბენტებად უმეტესად გამოიყენება ცეოლითები, რომელთაც გააჩნიათ მაღალი ადსორბციური ტევადობა. ეს უკანასკნელი შეიძლება გაიზარდოს ცეოლითში იონმიმოცვლითი კატიონის შეყვანით. პირველ რიგში, ასეთი სახის კატიონებს წარმოადგენენ სპილენძის და რკინის კატიონები, რომელთაც უნარი აქვთ ადვილად მოახდინონ CO , NO , NH_3 მოლეკულების ადსორბირება კომპლექსების წარმოქმნით. გარდა ამისა, ცეოლითურ მატრიცაში სპილენძის კატიონების შეყვანა რეაქციის დაწყების ტემპერატურას ამცირებს 423K-მდე. ეს კი განაპირობებს კატალიზატორების შერჩევას იაფი და ხელმისაწვდომი ბუნებრივი ცეოლითების ბაზაზე, მოდიფიცირებულს სპილენძის და რკინის კატიონებით.

კვლევის ძირითადი მიზანი და ამოცანები. საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების დამოკიდებულების შესწავლა დროის და დასახლების ფაქტორზე მზარდი ენერგეტიკული ობიექტების და ავტოპარკის ზეგავლენით. ამ ზეგავლენის შემცირების მიზნით, კერძოდ, ზოგიერთი გამოყოფილი მავნე აირის კატალიზური გაწმენდის მიმართულებით შეგვემუშავებინა ეფექტური კატალიზატორი NO -ს აღდგენის რეაქციაში სხვადასხვა აღმდგენლით - H_2 , NH_3 , CH_4 და განსაკუთრებით CO -თი. ამისათვის შესწავლილ იქნა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითები - ფართოდ გამოყენებადი კლინოპთილოლითი (CL) და ჟანგვით კატალიზში შედარებით ნაკლებად შესწავლილი მორდენიტი (MOR) მოდიფიცირებული სახით.

ძირითადი ამოცანის შესასრულებლად განხილულ იქნა შემდეგი საკითხები:

- საქართველოს მოქმედი ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის სისტემა;
- ძირითადი დამაბინძურებელი რეგიონები და დამაბინძურებელი სტაციონალური წყაროები;
- ავტოტრანსპორტის წილი ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურებაში;
- ძირითადი დამაბინძურებლებისგან გამონაბოლქვი და გამონატყორცნი აირების გაწმენდის მნიშვნელოვანი მეთოდები და კატალიზატორები;
- გაწმენდისათვის გამიზნული ეფექტური კატალიზატორების შერჩევა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების ბაზაზე.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე და ძირითადი შედეგები.

დადგინდა: ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების წილი რეგიონების, ქალაქების და საწარმოების მიხედვით; სტაციონარული წყაროებიდან და ავტოტრანსპორტიდან გაფრქვეული მავნე ნივთიერებების პროცენტული მაჩვენებელი; საქართველოში ატმოსფერული ჰაერის ძირითად დამაბინძურებელ წყაროებს კვლავ ავტოტრანსპორტი და ენერჯეტიკა წარმოადგენს. შესწავლილ იქნა საქართველოში არსებული ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის განახლებული სისტემა. გამოთვლილ იქნა ძირითადი დამაბინძურებელი ნივთიერებების (მტვერი, SO₂, NO, CO, Pb და სხვა) 2006-2013 წლებში გაფრქვეული რაოდენობები და დადგინდა მათი ცვლილებების დინამიკა.

პირველად იქნა მომზადებული ბინარული Cu- და Fe- შემცველი ცეოლითური კატალიზატორები NO და CO ერთობლივი კონვერსიისათვის მჟავით, ტუტით და იონ მიმოცვლით მოდიფიცირების მეთოდის გამოყენებით. შესწავლილ იქნა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების CL და MOR-ის ბაზაზე მიღებული კატალიზატორების ნიმუშების თვისებები, ასევე იმ ჩანაცვლებული გარდამავალი მეტალების კატიონების ცეოლითის სტრუქტურაში განთავსების ხასიათი, რომლებიც პასუხისმგებელი არიან კატალიზურ აქტიურობაზე. იმის გათვალისწინებით, რომ NO-ს აღდგენა CO-თი მიმდინარეობს გარდამავალ მეტალებთან ნიტროზული და კარბონილური კომპლექსების წარმოქმნით, შემოთავაზებულია კატალიზატორის ქიმიური შედგენილობა,

რომელშიც უნდა შედიოდეს გარდამავალი კომპლექს-
წარმოქმნილი ელემენტები.

კვლევის თეორიული და მეთოდოლოგიური საფუძვლები.

ამჟამად არსებული ატმოსფერული ჰაერის მდგომარეობის შესახებ მონაცემები ვერ ასახავს რეალურ სიტუაციას. მიუხედავად იმისა, რომ ბოლო რამდენიმე წელიწადში მოხდა მონიტორინგის სისტემის გაუჯობესება, არსებული სადამკვირვებლო სადგურების რაოდენობა მწირია, მონაცემების ალებისა და დამუშავების მეთოდები არ შეესაბამება საერთაშორისო სტანდარტებს. უმთავრეს პრობლემას წარმოადგენს ფინანსური რესურსების და ტექნიკური აღჭურვილობის ნაკლებობა. საჭიროა გაგრძელდეს ავტომატური სადგურების შექმნა და მოხდეს ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის სისტემის მთლიანი რეაბილიტაცია, მოდერნიზაცია და თანამედროვე ევროპულ სისტემასთან ინტეგრაცია.

კატალიზური პროცესების კვლევის ძირითად მეთოდს წარმოადგენდა მიკრონაკადური მეთოდი; კვლევისას გამოყენებულ იქნა გაზურ-ქრომატოგრაფიული, ატომურ-აბსორბციული, რენტგენოფაზური ანალიზის და ეპრ მეთოდები.

ნაშრომის თეორიული ღირებულება. სპილენძის კატიონების კატალიზური მოქმედების სავარაუდო მექანიზმზე ლიტერატურაში ცალსახა აზრი არ არსებობს. ლიტერატურულ და ჩვენს მიერ მიღებულ მონაცემებზე დაყრდნობით დადგინდა, რომ ცეოლითურ სტრუქტურაში სპილენძის იონების ნაწილი არსებობს $[Cu^{2+} OH^-]$ ან $[Cu^{2+} O^-]$ კომპლექსების ან $[Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}]$ ოქსოკატიონების სახით და ისინი არიან ჟანგვითი რეაქციების აქტიური უბნები. კერძოდ, ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში Cu-შემცველი ცეოლითების კატალიზური აქტიურობა შეიძლება განპირობებულ იქნას ან სპილენძის კატიონების კლასტერების არსებობით, ან ელექტროსტატიკური ველის გრადიენტით, რომლებიც წარმოიქმნება იზოლირებული სპილენძის იონების მახლობლად. NO და CO მოლეკულებს შორის რეაქცია მიმდინარეობს გარდამავალი კატიონების კოორდინაციულ სფეროში შუალედური ნიტროზული და კარბონილური კომპლექსების წარმოქმნით.

ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა. შემუშავებულ იქნა ბუნებრივი ცეოლითების - CL და MOR ბაზაზე სპილენძის და რკინის იონებით მოდიფიცირებული ცეოლითური

კატალიზატორები. ამასთან Cu-, Fe-შემცველ MOR-ს ახასიათებს უფრო დიდი თერმოსტაბილურობა და მექანიკური სიმტკიცე CL-თან შედარებით. შესაბამისი დამუშავების შემდეგ შესაძლებელია მათ გაეწიოს პრაქტიკული გამოყენების რეკომენდაცია როგორც ეფექტურ, დაბალ ტემპერატურაზე მომუშავე და იაფ აირგამწმენდ კატალიზატორებს.

ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა. სადისერტაციო ნაშრომი შედგება 137 გვერდისაგან, ნაშრომი მოიცავს ანოტაციას, შესავალს, 6 თავს, დასკვნებს და დანართს. ნაშრომში წარმოდგენილია 17 ცხრილი, 45 ნახაზი და 163 დასახელების საინფორმაციო წყარო.

ნაშრომის აპრობაცია: სამუშაოს ძირითადი შედეგები წარდგენილ იქნა: საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია „ინოვაციური ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა“ ქუთაისი, 2012; მე-17 საერთაშორისო კონფერენციაზე ცეოლიტებზე “Zeolites and Ordered Porous Materials”, მოსკოვი, 2013.

პუბლიკაციები: ნაშრომის შედეგები მოყვანილია 2 პუბლიკაციასა და 2 საერთაშორისო კონფერენციათა კრებულებში.

ნაშრომის ძირითადი შინაარსი

შესავალში აღწერილია საკითხის აქტუალურობა, მოცემულია ზოგადი ცნობები ეკოლოგიური მდგომარეობის ცვლილებაზე კაცობრიობის განვითარების მთელ ეტაპზე და ინდუსტრიული განვითარების კავშირი გარემოს ცვლილებასთან. აღნიშნულია, რომ წარმოების შექმნამდე და ტექნიკური რევოლუციის განვითარებამდე ბუნებრივი გარემო ახდენდა გავლენას ცოცხალ ორგანიზმების, მათ შორის ადამიანის, ნიშნების და თვისებების ჩამოყალიბებაზე. მაგრამ ბოლო საუკუნეების მანძილზე, პირიქით, ჩამოყალიბდა ადამიანის აქტიური გარდაქმნითი (სამომხმარებლო) მიდგომა ბუნებრივი გარემოსადმი.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

ლიტერატურულ ნაწილში განხილულია დაბინძურების ძირითადი მიზეზები და გამომწვევი ფაქტორები, მავნე

ნივთიერებების მოქმედების რისკ-ფაქტორები გარემოზე და ცოცხალ ორგანიზმებზე, კერძოდ ადამიანზე. განხილულია საქართველოს საწარმოო რეგიონებში ატმოსფეროს მდგომარეობა და მისი დაბინძურების ძირითადი წყაროები, დამაბინძურებელი ნივთიერებები, ასევე ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურება ავტოტრანსპორტის გამონაბოლქვის მავნე კომპონენტებით.

ნაშრომში პირველ რიგში ყურადღება ექცევა საერთაშორისო ძალისხმევას გარემოს დაცვის პრობლემის მოსაგვარებლად, შესაბამის მიღებულ საერთაშორისო სტანდარტებს და ნორმატიულ აქტებს. წარმოდგენილია თანამედროვე მონაცემები აირადი სისტემების გაწმენდის მეთოდების და შესაბამისი კატალიზატორების მიღების ახალი ტექნოლოგიების განვითარებაზე, მოცემულია ზოგადი ცნობები გაწმენდის გამოყენებად ხერხებზე.

თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი

ექსპერიმენტული ნაწილი მოიცავს კატალიზურ მიკრონაკადურ მოწყობილობას, მასზე მუშაობის აღწერას, მოცემულია დაუშუშავებელი და მოდიფიცირებული ცეოლითების ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა** (ცხრილი N1).

აღწერილია გამოყენებული მეთოდიკები:

- ცეოლითების კატალიზური აქტიურობის შესწავლის მეთოდიკა შესაბამისი ლაბორატორიულ მიკრონაკადურ დანადგარზე;
- NO-ს CO, NH₃, H₂ და CH₄-ით აღდგენითი კონვერსიის რეაქციის პროდუქტების ქრომატოგრაფიული ანალიზის მეთოდიკა;
- CL და MOR თერმული, მჟავური და ტუტით დამუშავების მეთოდიკა იონმიმოცვლითი ფორმების მისაღებად.

კვლევებისა და ანალიზებისათვის გამოყენებულ იქნა გაზური ქრომატოგრაფი JIXM-8MД, დიფრაქტომეტრი ДРОН-3, ეპრ სპექტრომეტრი THOMSON-CSF TSN-254, КФК-2 და აა-სპექტროფოტომეტრი “Perkin-Elmer”, AAnalyst200.*

*-დიდ მადლობას მოვახსენებ თსუ-ს პროფესორ ე. ჩიკვაიძეს ჩატარებული ეპრ კვლევებისათვის და კმნი-ს მეცნიერ თანამშრომელს ე. ხუჭუას რენტგენოფაზური ანალიზის ჩატარებისათვის.

თავი III. საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურება და ხარისხობრივი მდგომარეობა

ბოლო წლებში საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების დიდი ნაწილი კვლავ მოდის ავტოტრანსპორტზე და ენერგეტიკულ სექტორზე. დიაგრამაზე მოყვანილია 2012-2013 წლებში ტოქსიკური ნივთიერებების განზნევა რეგიონების, ქალაქების და საწარმოების მიერ, ამ უკანასკნელთა რიცხვმა 2013 წლის მონაცემების მიხედვით 1835 ერთეული შეადგინა. დამაბინძურებელ რეგიონებს შორის წამყვანი ადგილი უკავია იმერეთს, რომელზეც მოდის დაბინძურების 46%, შემდეგ ქვემო ქართლს (28.1%), შიდა ქართლს (11%) და აჭარას (6.1%), რაც ჯამში 91.2%-ს შეადგენს.

ამჟამად საქართველოში ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგს გარემოს ეროვნული სააგენტო ანხორციელებს 8 სადამკვირვებლო სადგურის მეშვეობით. 1990 წლისათვის საქართველოს 11 ქალაქში მიმდინარეობდა ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგი. მაშინ ყველაზე მეტი (33) სადამკვირვებლო პუნქტი იყო. დიაგრამაზე მითითებულია (ნახ. N1) საქართველოს ყველაზე დაბინძურებული ქალაქები, რომელთა შორის პირველი ადგილი ზესტაფონს უკავია, ხოლო მეორე - კასპს.

2013 წელს თბილისში დამატებულ იქნა ავტომატური გამზომი სადგური, რომელიც დიდი წინგადადგმული ნაბიჯია საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის სისტემის ვეროპულთან ინტეგრაციის საქმეში.

2006-2013 წლების მონაცემების მიხედვით ზოგიერთი ტოქსიკური ნივთიერების (მტვერი, SO₂, NO, NO₂, CO, Pb, O₃ და MnO₂) რაოდენობა უმეტეს შემთხვევაში აჭარბებს ზღვ-ს. 2013 წლის მონაცემებით ადგილი აქვს ზოგიერთი დამაბინძურებლის (CO, SO₂, მტვერი) კლების ტენდენციას, თუმცა ეს სიდიდეები აღემატება ზღვ-ს. 2009-2013 წლებში Pb კონცენტრაცია თბილისში ზღვ-ს არ აღემატება, ასევე მიწისპირა ოზონის კონცენტრაცია 2012 და 2013 წლების მონაცემების მიხედვით დასაშვებ ზღვრებშია (ნახ. N2-4).

მონიტორინგის სისტემის გაუმჯობესების მიუხედავად, ტექნიკური და ფინანსური სიმწირის გამო ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის სისტემა არასრულყოფილია.

თავი IV. გამონაბოლქვი აირების გაწმენდის მეთოდები და კატალიზატორები

გაწმენდის ყველა შემუშავებული მეთოდიდან (ადსორბციული, აბსორბციული, თერმული, ბიოქიმიური, პლაზმოქიმიური და სხვა) უნივერსალურობითა და ეფექტურობით გამოირჩევა კატალიზური მეთოდები, ვინაიდან გარდაქმნის შედეგად მიღებული პროდუქტები აღარ საჭიროებს შემდგომ გაწმენდას ან მოცილებას. ამიტომ კატალიზური ნეიტრალიზატორების საშუალებით გამონაბოლქვი აირების გაწმენდა ატმოსფერული ჰაერის ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესების თვალსაზრისით ერთ-ერთ მთავარ მიმართულებას წარმოადგენს.

გარდა მეტალური და ოქსიდური ადრსორბენტებისა და კატალიზატორებისა აგრესიული CO, SO₂, H₂S, NH₃, N_xO_y-ის მიმართ ყველაზე დიდი აქტიურობითა და სელექტიურობით ხასიათდებიან სინთეზური ცეოლითები ZSM-5 და Beta, Si-ის მაღალი შემცველობის მქონე იაფი და არადეფიციტური ბუნებრივი ცეოლითები (კლინოპთილოლითი, შაბაზიტი, მორდენიტი).

თავი V. სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების ზოგადი მიმოხილვა

ციელითების კატალიზური მოქმედების მექანიზმი, რომელიც საფუძვლად უდევს მათ პრაქტიკულ გამოყენებას გამონაბოლქვი და გამონატყორცნი აირების გაწმენდის ადსორბენტ-კატალიზატორებად, საკმაოდ რთულია და არაერთმნიშვნელოვანი. ამიტომ ცეოლითური კატალიზატორების სწორად და მიზანმიმართულად შერჩევის და მომზადების მიზნით საჭიროა კარგად ვერკვეოდეთ ცეოლითების სტრუქტურულ თავისებურებებში, მათი მოდიფიცირების მეთოდებში. ცეოლითებში ძირითადი და ჩანაცვლებული გარდამავალი

მეტალების კატიონების შემცველობის, ლოკალიზაციის, მიგრაციისა და კოორდინაციის საკითხებს ეძღვნება ეს თავი.

თავი VI. კატალიზური ექსპერიმენტების შედეგები და განსჯა

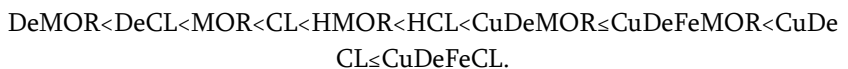
მიღებული მონაცემების შედეგებიდან გამომდინარე, CL-ის და ნაკლებად MOR-ის საწყისი, წყალბადური და კატიონმიმოცვლითი ფორმები აქტიურია შემდეგ რეაქციებში: NO + CO (1); NO + NH₃ (2); NO + H₂ (3); NO + CH₄ (4). დაბალტემპერატურულ უბანში ისინი მკვეთრად განსხვავდებიან აღდგენითი თვისებებით, მაგრამ ტემპერატურის გაზრდისას დაუმუშავებელი CL და MOR უფრო აქტიურად წარმართავენ NO-ს სელექტიურ კატალიზურ აღდგენას (სკა) ამიაკით. ბუნებრივ ცეოლითებში ეს აქტიურობა განპირობებულია გარდამავალ ლითონთა მინარევების არსებობით კატიონურ (ძირითადად Fe⁺³) ან ოქსიდური ფორმით, ვინაიდან მიღებული შედეგების თანახმად დეკატიონირება იწვევს ჟანგვა-აღდგენითი უნარის მკვეთრ შემცირებას. ეს მონაცემები თანხვედრაში მოდის ლიტერატურულ მონაცემებთანაც, რომ კატიონურ ფორმაში მყოფი Fe ყველაზე უფრო აქტიურია (2) რეაქციაში. Cu კატიონის შეყვანა CL-ში და MOR-ში იძლევა ორი სახის ეფექტს - მაქსიმალურად ამცირებს კონვერსიის ტემპერატურას და ამასთან ერთად მნიშვნელოვნად ზრდის დაჟანგვის ხარისხს. Cu-ჩანაცვლებულ ნიმუშებზე (1-4) რეაქციების შესწავლამ აჩვენა, რომ აქტიურობის მიხედვით აღმდგენელების განლაგება ასეთია: CO > NH₃ > H₂ > CH₄. თითქმის ანალოგიური კატალიზური სურათი მიღებულია Fe³⁺ იონებით პრომოტირებულ CuDeCL-ზე. CuFeDeCL-ის ყველაზე ნაკლები აქტიურობა ვლინდება (4) რეაქციაში (ნახ. N5). (2) და (3) რეაქციები ხასიათდებიან აქტიურობის მრუდების პარალელური სვლით. რაც შეეხება NO-ს აღდგენას CO-ს დახმარებით, აქ შეიძლება გამოყოფილ იქნას ორი ტემპერატურული ინტერვალი: 400-დან-573 K-მდე შეიმჩნევა ხაზოვანი დამოკიდებულება გარდაქმნის ხარისხსა და ტემპერატურას შორის, შემდეგ კონვერსიის ხარისხი მკვეთრად იზრდება და უკვე 623 K-ზე აღწევს 92%-ს. CuDeMOR ასევე ანაცვლებს (1-4) რეაქციების ტემპერატურულ ინტერვალს უფრო

დაბალტემპერატურულ უბანში და თითქმის ორჯერ უფრო ზრდის (1) რეაქციაში NO-ს კონვერსიის ხარისხს. მითითებული აღმდგენელების აქტიურობა დაბალ ტემპერატურაზე CuDeMOR-ზე, ისევე როგორც CuDeCL-ზე მკვეთრად განსხვავებულია. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ კონვერსიის სიღრმეზე, ტემპერატურულ ზღვრებზე და რეაქციის მიმდინარეობის ხასიათზე გავლენას ახდენს ჩანაცვლებული კატიონის ბუნება და არა ცეოლითის სტრუქტურული თავისებურებანი.

ექსპერიმენტულად დადგენდა, რომ NO-ს სკა-ს მაქსიმალური კონვერსია მიიღწევა $NO/CO = 1/1.15$ ანუ სტექიომეტრული თანაფარდობისას (ცხრილი N 2).

ამგვარად, მიღებულმა შედეგებმა აჩვენეს, რომ CL და MOR-ის მჟავური დეკატიონირებას მივყავართ კატალიზური აქტიურობის შემცირებამდე და პირიქით, დაუმუშავებელ ნიმუშებთან შედარებით ამონიუმის იონებით დამუშავება (წყალბადური ფორმა) ხელს უწყობს აქტიურობის გაზრდას (ნახ. N6). სპილენძის და რკინის იონების შეყვანა წინასწარ დეკატიონირებულ ცეოლითებში თითქმის ერთი რიგით ზრდის NO-ს CO-თი კონვერსიის დონეს. CuDeCL და CuFeDeCL, CuDeMOR და CuFeDeMOR მაქსიმალურ აქტიურობას იჩენენ 423–773 K, ე.ი., რეაქციის ტემპერატურული ინტერვალი 120 K-ით გადანაცვლებულია უფრო დაბალი ტემპერატურებისკენ. რეაქციის პროდუქტებს წარმოადგენენ აზოტი და ნახშირბადის დიოქსიდი, კონვერსიის დონე 673 K-დან შეადგენს 95–98%-ს.

NO და CO-ს მიმართ აქტიურობის რიგს ერთნაირი თანმიმდევრობა აქვს:



ლიტერატურული და ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემები ცხადყოფენ, რომ ცეოლითის თვისებები დამოკიდებულია მაკომპენსირებელი კატიონის ტიპზე, მის ლოკალიზაციაზე ცეოლითის არხებში და კოორდინაციურ გარემოცვაზე. იმისათვის რომ განსაზღვრულ ყოფილიყო კონკრეტულად როგორ ფორმებში არსებობენ აქტიური ცენტრები, რომლებიც პასუხისმგებლები არიან

NO-ს კატალიზურ აღდგენაზე, ჩატარებულ იქნა ზოგიერთი ნიმუშების შესასწავლა ეპრ მეთოდით.

მიღებულ ეპრ-სპექტრების საფუძველზე დადგინდა, რომ საწყისი CL შეიცავს პარამაგნიტურ მეტალებს რკინა და მანგანუმს. სინგლეტი $g=4.31$ მიუთითებს იზოლირებულ Fe^{3+} არსებობაზე ტეტრაედრულ კოორდინაციაში. დეკატიონირებული ნიმუშის სპექტრი არ იძლევა შესაბამის სიგნალს, ხოლო მის სტრუქტურაში რკინის იონების შეყვანა ხელს უწყობს ორი სიგნალის გაჩენას – ფართო ინტენსივობის $g=2.0$ -ით და მცირე ინტენსივობის მქონე $g=4.31$, რომელიც მიეკუთვნება ტეტრაედრულად კოორდინირებულ Fe^{3+} კატიონ-მიმოცვლით პოზიციაში, და არა ცეოლითის კარკასში.

ჰიდრატირებული CuDeCL-ის სპექტრი იძლევა სიგნალს $g=2.03$, ეს დამახასიათებელია Cu^{2+} იონებისათვის, რომლებიც არიან დამახინჯებულ ოქტაედრულ კოორდინაციაში, ან ჰექსააქვაკომპლექსების $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ სახით. ამ აქვაკომპლექსების დეჰიდრატაციისას იონები გადადიან ან კვადრატული პირამიდის ან ბრტყელი კვადრატის კოორდინაციაში. ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, ზუსტად ასეთი კატიონები Cu-ZSM5 სტრუქტურაში პასუხისმგებელია NO-ს კატალიზურ აღდგენაზე შემცირებული ტემპერატურის პირობებში. მორდენიტში მცირე შემცველობისას სპილენძის კატიონები კოორდინირებენ დიდ არხებში ექვსწევრიან ჟანგბადიან რგოლებთან, დეჰიდრატაციის შედეგად გადადიან იზოლირებულ მდგომარეობაში და წარმოადგენენ ძლიერ აქტიურ ცენტრებს.

დღეისათვის ლიტერატურაში არ არსებობს ცალსახა მოსაზრება სპილენძის კატიონების კატალიზური მოქმედების სავარაუდო მექანიზმზე. ითვლება, რომ სპილენძის იონების ნაწილი არსებობს $[Cu^{2+} OH^-]$ ან $[Cu^{2+} O^-]$ კომპლექსების სახით და ისინი ყველაზე უფრო აქტიურები არიან ჟანგვით რეაქციებში. ცეოლითურ სტრუქტურაში არსებობენ ასევე სპილენძ $[Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}]$ ოქსოკატიონები და ისინი არიან ჟანგვითი რეაქციების აქტიური უბნები. რკინის კატიონების მაპრომოტირებელი მოქმედება მდგომარეობს იმაში, რომ Cu-ს კატიონები იკავებენ რეაგენტების მოლეკულებისათვის უფრო ხელმისაწვდომ პოზიციებს ცეოლითების არხებში, რადგან როგორც ცნობილია, Cu-ს კატიონებს შეუძლიათ „გააძევიონ“ Fe კატიონები უფრო ძნელად მისაწვდომ

პოზიციებში, და არა პირიქით. ამავე დროს Fe იონები თვითონაც იღებენ მონაწილეობას პროცესში, ვინაიდან სპილენძის მსგავსად, აქაც ადვილად ხორციელდება $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ გადასვლა. და ბოლოს, NO და CO მოლეკულებს შორის რეაქცია მიმდინარეობს გარდამავალი კატიონების კოორდინაციულ სფეროში შუალედური ნიტროზული და კარბონილური კომპლექსების წარმოქმნით.

ლაბორატორიული კვლევების შედეგად მივიღეთ დაჟანგვის ეფექტური კატალიზატორები, რომლებიც შემუშავებულია საქართველოს ბუნებრივი CL და MOR ცეოლითების ბაზაზე და შეიცავენ Cu ან Cu/Fe როგორც მიმოცვლით კატიონებს. ისინი:

ა) მაღალი ფორიანობის და ხვედრითი ზედაპირის გამო ახდენენ გამონაბოლქვი აირების ადსორბირებას უკვე ოთახის ტემპერატურაზე;

ბ) აზოტის და ნახშირბადის ოქსიდების კონვერსიისას იჩენენ უფრო მაღალ აქტიურობას და სელექტიურობას საკმაოდ დაბალ ტემპერატურულ ინტერვალში (420–673 K) ცნობილ Pt, Pd და Rh-ზე დაფუძნებულ კატალიზატორებთან შედარებით;

გ) კატალიზატორის სამუშაო რეჟიმი: კონვერსიის საწყისი ტემპერატურა 423 K (NO-ის გარდაქმნის ხარისხი 45%, CO – 63%); 673 K -ზე კონვერსიის ხარისხი შეადგენს – NO – 98.5%, CO – 100%, კონვერსიის პროდუქტებია აზოტი, ნახშირბადის დიოქსიდი და წყალი.

ამგვარად, თავისი ეფექტურობით შემუშავებული სპილენძის კატალიზატორი არ ჩამოუვარდება თავის ცნობილ ანალოგებს, ხოლო თანაბარი მუშაობის ხანგრძლივობისას ზოგიერთი მაჩვენებლით (დაბალი ტემპერატურა, რეგენერაციის უნარი, სისტემის თვითგაცხელების გარეშე მოქმედება, საწყისი ნედლეულის სიიაფე და მომზადების სიმარტივე) უკეთესიცაა.

ძირითადი ნაკლოვანება: უთმოზს არსებულ ნეიტრალიზატორებს მექანიკურ სიმტკიცეში – ვიბრაციის შედეგად ხდება გრანულების დაშლა. ამიტომ საჭიროა მათი ძირითადი დამუშავება – შესაბამისი შემკვრელი მასალების შერჩევა, რომლებიც გაზრდიან გრანულების სიმტკიცეს აქტიურობის შემცირების გარეშე.

შემუშავებული კატალიზატორები CuDeCL და CuDeMOR ან CuFeDeCL და CuFeDeMOR შეიძლება ასევე უფრო წარმატებულად

გამოყენებულ იქნას შემკვრელი დანამატების გარეშე გამონატყორცნი აირების ტოქსიკური კომპონენტების NO და CO მოსაცილებლად საწარმოო ობიექტებში და საქვაბეებში, რადგან კონტინერი კატალიზატორით ხისტად მაგრდება გამონაბოლქვ მილში და არ განიცდის ვიბრაციას.

დასკვნები

1. საქართველოში ბოლო წლებში მოხდა ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის არსებული სისტემის გაუმჯობესება და დაემატა ახალი ავტომატური გამზომი სადგური (თბილისში). გაუმჯობესების მიუხედავად არსებული სადამკვირვებლო სადგურების რაოდენობა მწირია, მონაცემების აღებისა და დამუშავების მეთოდები არ შეესაბამება საერთაშორისო სტანდარტებს. უმთავრეს პრობლემად ფინანსური რესურსების და ტექნიკური აღჭურვილობის ნაკლებობა წარმოადგენს.
2. საჭიროა გაგრძელდეს ავტომატური სადგურების ქსელის გაფართოების ტენდენცია და მოხდეს ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგის ერთიანი სისტემის რეაბილიტაცია, მოდერნიზაცია და თანამედროვე ევროპულ სისტემასთან ინტეგრაცია. ეს საშუალებას მოგვცემს განხორციელდეს ატმოსფერული ჰაერის მდგომარეობის შესახებ უტყუარი და გრძელვადიანი პროგნოზი.
3. მონიტორინგის მონაცემებიდან გამომდინარე, გაანგარიშებულია 2006–2013 წლებში ატმოსფეროში გაფრქვეული მავნე ნივთიერებების რაოდენობა, საიდანაც დადგინდა, რომ მათი კონცენტრაციები აჭარბებენ დადგენილ ზღვ-ს. ზოგიერთი მაჩვენებლით შეიმჩნეოდა CO, SO₂ და მტვრის კლების ტენდენცია, თუმცა ეს მაჩვენებლები მაინც აჭარბებს ზღვრულ დასაშვებ ნორმებს. 2009-2013 წლების მონაცემების მიხედვით ტყვიის კონცენტრაცია ქ. თბილისში ზღვ-ს არ აღემატება, ასევე მიწისპირა ოზონის კონცენტრაცია 2012 და 2013 წლების მონაცემების მიხედვით დასაშვებ ზღვრებშია.
4. 2012 წლის მონაცემების მიხედვით დადგენილ იქნა საქართველოს ძირითადი დამაბინძურებელი რეგიონები: იმერეთი, ქვემო ქართლი, შიდა ქართლი და აჭარა. აღნიშნულ რეგიონებზე საქართველოში მთლიანი გაფრქვევების 91%-ზე მეტი მოდის,

ვინაიდან ამ რეგიონებში განთავსებულია დიდი საწარმოები, რომლებიც სამრეწველო სექტორიდან ყველაზე დიდ ზეგავლენას ახდენენ ატმოსფეროზე.

5. საქართველოში ავტოტრანსპორტის წილი მთლიან გაფრქვევებში მნიშვნელოვნად აჭარბებს სტაციონალური წყაროებიდან დაბინძურების წილს და დაახლოებით 70%-ს შეადგენს. საავტომობილო პარკის გაფართოებიდან, ასაკიდან და მოხმარებული საწვავის დაბალი ხარისხიდან გამომდინარე მომატებულია ატმოსფერულ ჰაერში მავნე ნივთიერებების გაფრქვევის საერთო მაჩვენებელი. გამკაცრების მიუხედავად, საავტომობილო ბენზინსა და დიზელში განსაზღვრული გოგირდის მასური წილი კვლავ მაღალია და 15-20-ჯერ აღემატება ევროკავშირის სტანდარტებით დადგენილ ნორმებს.

6. ჩატარებულია საქართველოს საბადოებიდან მოპოვებული ბუნებრივი ცეოლითების - კლინოპთილოლითის და მორდენიტის მოდიფიცირებული ფორმების ჟანგვა-აღდგენითი თვისებების შესწავლა NO აღდგენაში სხვადასხვა აღმდგენლებით - H_2 , NH_3 , CH_4 და განსაკუთრებით CO-თი ავტოტრანსპორტის გამონაბოლქვის ზოგიერთი ტოქსიკური კომპონენტის დაწვის ეფექტური კატალიზატორის მიღების მიზნით.

7. შესწავლილია ბუნებრივი ცეოლითის დამუშავების ტიპის, ჩანაცვლებული გარდამავალი მეტალის კატიონის ბუნების და რეაგენტების თანაფარდობის გავლენა რეაგენტების გარდაქმნის ხარისხის ტემპერატურულ დამოკიდებულებაზე. დადგენილია, რომ ცეოლითური კატალიზატორების აქტიურობა NO-ს სელექტიურ კატალიზურ აღდგენაში CO, H_2 , NH_3 , CH_4 აღმდგენელების მეშვეობით მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული მიმოცვლითი კატიონის ბუნებაზე და რეაქციის ტემპერატურაზე, ხოლო უმნიშვნელოდ ცეოლითის სტრუქტურაზე და რეაგენტების თანაფარდობაზე.

8. მკვადური, ტუტე და იონმიმოცვლითი მეთოდიკების შეწყობის გზით პირველად იქნა დამზადებული ბინარული სპილენძ- და რკინა- შემცველი ცეოლითური კატალიზატორები NO და CO-ს ერთობლივი კონვერსიისათვის. დადგინდა, რომ სპილენძის და რკინის იონების შეყვანა წინასწარ დეკატიონირებულ ცეოლითებში იწვევს აზოტის და ნახშირბადის მონოოქსიდის კონვერსიის

გაზრდას თითქმის ერთი რიგით, განსაკუთრებით დაბალტემპერატურულ უბანში.

9. დაუმუშავებელი CL-ის და MOR-ის შესწავლა ეპრ მეთოდით გართულებულია ნიმუშებში მაგნიტური ბუნების ქიმიური ელემენტების შემცველობის გამო. დადგინდა, რომ ტეტრაედრულად კოორდინირებული Fe^{3+} -ს კატიონები განლაგებულნი არიან კატიონურ-მიმოცვლით პოზიციებში და არა ცეოლითის მესერში.

10. ჰიდრატირებულ $CuDeCL$ -ში Cu^{2+} იონები იმყოფებიან ან დამახინჯებულ ოქტაედრულ კოორდინაციაში, ან ჰექსაკვაკომპლექსების სახით $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. აღნიშნული აკვაკომპლექსების დეჰიდრატაციისას იონები გადადიან კვადრატული პირამიდის ან ბრტყელი კვადრატის კოორდინაციაში. სწორედ ეს იონებია პასუხიმგებელი NO-ს დაბალტემპერატურულ კატალიზურ აღდგენაზე. მორდენტიში სპილენძის მცირე შემცველობისას Cu^{2+} კატიონები კოორდინირებულია დიდ არხებში ექვსწევრიან ჟანგბადიან რგოლებთან.

11. რკინის კატიონების მაპრომოტირებელი მოქმედება მდგომარეობს იმაში, რომ ისინი უზრუნველყოფენ სპილენძის კატიონებისათვის უფრო ხელმისაწვდომ უბნებს ცეოლითის არხებში, ვინაიდან Cu^{2+} „აძევებენ“ Fe^{3+} უფრო ძნელად მისაწვდომ პოზიციებში და არა პირიქით. პროცესში მონაწილეობას ღებულობენ Fe^{3+} იონებიც. NO და CO-ს მოლეკულებს შორის რეაქცია მიმდინარეობს გარდამავალი მეტალების კატიონების კოორდინირებულ სფეროში ნიტროზული და კარბონილური კომპლექსების წარმოქმნით.

12. Cu- და Fe-შემცველი პოლიფუნქციონალური კატალიზატორები, დამზადებული საქართველოს ბუნებრივ ცეოლითების - CL და MOR-ის ბაზაზე მაღალი ფორიანობის და ხვედრითი ზედაპირის გამო ადსორბირებენ გამონაბოლქვ აირებს უკვე ოთახის ტემპერატურაზე, უფრო მაღალ აქტიურობას ამჟღავნებენ აზოტის და ნახშირბადის ოქსიდების ერთობლივი კონვერსიის მიმართ დაბალტემპერატურულ ინტერვალში (420-673 K), ავლენენ უფრო მაღალ აქტიურობას, ვიდრე პლატინაზე, პალადიუმზე და როდიუმზე დაფუძნებული სხვა ცნობილი წვის კატალიზატორები. კატალიზატორზე კონვერსიის დაწყების ტემპერატურა 423K (NO-

თვის გარდაქმნის ხარისხი 45%, CO – 63%); 673K-ზე კონვერსიის ხარისხი NO - 98.5%, CO – 100%, კონვერსიის პროდუქტებია - აზოტი და ნახშირბადის დიოქსიდი.

დისერტაციის თემასთან დაკავშირებული პუბლიკაციების ნუსხა

1. Г. Майсурадзе, Л. Ахалбедашвили, Ш. Сидамонидзе, Г. Каджая. Медьсодержащие катализаторы окисления оксида углерода. Саერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია „ინოვაციური ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა“ შრომების კრებული. ქუთაისი, 2012, 300-303;
2. ლ. ახალბედაშვილი, გ. მაისურაძე, შ. სიდამონიძე, ა. მსხილაძე. ამონიუმის-მიმოცვლითი სორბცია მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლითზე. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ტ. 12, №2, (2012), 174-178;
3. L. Akhalbedashvili, G. Maisuradze, A. Mskhiladze, Sh. Sidamonidze. About Possibility of Using Modified Natural Zeolite in Catalytic Cleaning of Exhaust Gases from NO and CO. 17th International Zeolite Conference. 7-13 July 2013, Moscow, Russia, p. 251-252;
4. გ. მაისურაძე, შ. სიდამონიძე, ლ. ახალბედაშვილი, ნ. თაყაიშვილი. საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგი და ხარისხობრივი მდგომარეობა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ტ. 15, №1, (2015), 129-136.

**УНИВЕРСИТЕТ ПАТРИАРШЕСТВА ГРУЗИИ им. Св.
АНДРЕЯ ПЕРВОЗВАННОГО**

На правах рукописи

**Школа (факультет) информатики, математики и естественных
наук**

Экология и защита окружающей среды

Георгий Майсурадзе

**Загрязнение атмосферного воздуха Грузии и
возможность его очистки совместной конверсией
NO/CO с участием модифицированных
природных цеолитов**

Диссертационный вестник

**работы, представленной на соискание академической
степени доктора экологии**

Экология -1102

**Тбилиси
2015**

Диссертационная работа выполнена в Университете Патриаршества Грузии им. Св. Андрея Первозванного на факультете информатики, математики и естественных наук, направление - экология и защита окружающей среды.

Экспериментальная часть работы выполнена в Кавказском Александра Гвалчрелидзе Институте Минерального Сырья ТГУ им. Ив. Джавахишвили.

Научный руководитель - Шота Иосифович Сидамонидзе,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

1. Теймураз Кордзахия, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

2. Дмитрий Эристави, академический доктор химии, профессор.

Защита диссертации состоится “17” июля 2015г. в 15 часов на заседании Диссертационной Комиссии Университета Патриаршества Грузии им. Андрея Первозванного, на факультете информатики, математики и естественных наук.

Адрес: 0162, Тбилиси, ул. И. Чавчавадзе №53а, аудитория им. И. Векуа.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Патриаршего Университета Грузии им. Св. Андрея Первозванного.

Автореферат разослан “17” июня 2015 г.

Учёный секретарь Совета,
Академический доктор физико-математических наук, профессор,
Георгий Макацария

Содержание

Общая характеристика работы -----	23
Актуальность темы -----	23
Основная цель работы и задачи -----	24
Научная новизна работы и основные результаты -----	25
Теоретические и методологические основы исследования -----	25
Теоретическая ценность работы -----	26
Практическая значимость работы -----	26
Структура и объем -----	26
Апробация работы -----	26
Публикации -----	26
Основное содержание работы -----	27
Глава I. Литературный обзор -----	27
Глава II. Экспериментальная часть -----	27
Глава III. Загрязнение и состояние качества атмосферного воздуха в Грузии -----	28
Глава IV. Методы и катализаторы очистки выхлопных газов -----	29
Глава V. Общий обзор синтетических и природных цеолитов -----	30
Глава VI. Результаты каталитического эксперимента и обсуждение -----	30
Выводы -----	34
Список публикаций, отражающих тематику диссертации -----	37

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Быстрый рост мощностей мировой энергетики и количества продукции создает множество проблем по защите окружающей среды, и в первую очередь урбанистическим центрам. Использование автомашин, а также других различного рода механизмов обуславливает систематическое и интенсивное загрязнение среды.

Законодательство Грузии в сфере защиты окружающей среды состоит из актов Конституции Грузии, международных договоров и соглашений, а также различных законодательных актов. Помимо действующего в Грузии законодательства по защите окружающей среды, в республике также действуют международные конвенции, которые являются составной частью законодательной базы. В настоящее время Грузия является стороной примерно 50 международных соглашений по защите окружающей среды.

Изучение проблем защиты окружающей среды не должно ограничиваться только пассивным наблюдением и фиксацией изменений в ней в ту или иную сторону. Необходимо принимать также действенные меры по избеганию или уменьшению вредного воздействия газовых выбросов (в основном это CO, NO_x, C_mH_n) в энергетике, промышленном производстве и в большей степени выхлопов автотранспорта. Снижение уровня загрязнения атмосферы оксидами азота является одной из наиболее важных проблем, требующих скорейшего разрешения. Несмотря на большую опасность оксида углерода и значительное количество его выбросов (благодаря оснащению автомобилей каталитическими нейтрализаторами количество ежегодно выбрасываемого угарного газа уменьшилось с 6.5 млн. т до 3.4 млн. т), промышленных установок для очистки воздуха от оксида углерода нет. Сорбционные процессы малоперспективны для очистки значительных количеств газов главным образом из-за малой поглотительной способности сорбентов. Поэтому каталитическое окисление CO в CO₂ – наиболее реальный и перспективный способ очистки газов от CO.

На данный момент существует достаточное количество катализаторов очистки на основе благородных металлов, нанесенных

на различного рода носители, оксидов металлов и пр. Однако, они начинают работать при температурах 473-523К, и поэтому основная доля выбросов автомобиля (60-90%) приходится на время «холодного старта» - первые минуты после запуска двигателя, когда температура катализатора низка.

В качестве адсорбционных ловушек для улавливания углеводородов автовывхлопа, главным образом, применяются цеолиты, обладающие большой адсорбционной ёмкостью, которую можно увеличить путём варьирования природы ионнообменного катиона в цеолите. Такими катионами являются в первую очередь катионы меди и железа, легко и прочно адсорбирующими молекулы реагентов CO, NO, NH₃ с образованием комплексов. К тому же введение катионов меди в цеолитную матрицу понижает температуру начала реакции до 423К. Это и обусловило выбор катализаторов на основе дешёвых и легкодоступных природных цеолитов, модифицированных катионами меди и железа.

Цель работы и задачи. Изучение влияния увеличивающегося числа энергетических объектов (в основном ТЭС), роста автомобильного парка на загрязненность атмосферы различных регионов Грузии в зависимости от временного фактора, степени заселенности, т.е., в городах и сельских районах. С целью уменьшения этого влияния разработать эффективный катализатор каталитической очистки газовых выбросов на примере реакции восстановления NO различными восстановителями – H₂, NH₃, CH₄ и в особенности CO на основе природных минералов Грузии - широко применяемого клиноптилолита (CL) и сравнительно мало изученного в окислительном катализе морденита (MOR).

Для решения основных задач были рассмотрены следующие вопросы:

- действующая в Грузии мониторинговая система атмосферного воздуха;
- основные загрязняющие регионы и стационарные источники основных загрязнителей;
- доля автотранспорта в загрязнении атмосферного воздуха;
- методы очистки основных загрязнителей выхлопных и выбросных газов и катализаторы очистки;

- подбор эффективных катализаторов очистки на базе природных цеолитов Грузии.

Научная новизна работы. Установлены: доля загрязнения по регионам, городам и предприятиям Грузии; процентный показатель вредных веществ из выбросов стационарных источников и автотранспорта. Выявлено, что и в последние годы в Грузии основными загрязняющими секторами по-прежнему являются энергетика и автотранспорт. Изучена существующая в Грузии обновленная система мониторинга. Рассчитаны количества выбросов основных загрязнителей (пыль, SO₂, NO, CO, Pb и др.) в 2006-2013 годах и предложена динамика их изменения.

Впервые приготовлены бинарные медь- и железо-содержащие цеолитные катализаторы совместной конверсии CO и NO путем сочетания кислотной, щелочной и ионообменной методик модифицирования. Проведено изучение каталитических свойств полученных образцов на базе природных цеолитов Грузии CL и впервые MOR, а также состояния ответственных за каталитическую активность введенных катионов переходных металлов (ПМ). Учитывая, что один из вероятных путей протекания реакции восстановления NO предусматривает образование нитрозильных и карбонильных комплексов, предложен химический состав катализатора, в который должны входить переходные комплексообразующие элементы.

Теоретические и методологические основы исследования: Существующие данные о состоянии атмосферного воздуха не отражают реальной ситуации. Несмотря на то, в течение последних нескольких лет произошло улучшение мониторинговой системы, число наблюдательных станций недостаточно, методы отбора и обработки данных не соответствуют международным стандартам. Основной проблемой является недостаток финансовых ресурсов и технических средств. Необходимо продолжить создание автоматических станций и провести полную реабилитацию, модернизацию и интеграцию с современной европейской системой мониторинговой системы атмосферного воздуха Грузии.

Основным методом исследования каталитических процессов в данной работе являлся микропроточный метод - каталитические

опыты проводились на лабораторной установке; а работе были применены газохроматографический, фотокolorиметрический, ЭПР, атомно-абсорбционный и рентгенофазовый методы анализа.

Теоретическая ценность работы. Однозначное мнение о предположительном механизме каталитического действия катионов меди в литературе отсутствует. На основе литературных и полученных нами данных можно заключить, что в цеолитной структуре часть ионов меди существует в виде $[\text{Cu}^{2+} \text{OH}^-]$ или $[\text{Cu}^{2+} \text{O}^-]$ комплексов, а также медных $[\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}]$ оксокатионов, и они являются активными центрами окислительной реакции. В частности, каталитическая активность медьсодержащих цеолитов в окислительно-восстановительных реакциях может быть обусловлена либо присутствием кластеров катионов меди, либо градиентом электростатического поля, возникающего вблизи изолированных ионов меди. Реакция между молекулами NO и CO протекает в координационной сфере катионов ПМ через образование нитрозильных и карбонильных комплексов.

Практическая значимость работы. Разработаны модифицированные ионами меди и железа цеолитные катализаторы на базе природных цеолитов CL и MOR. Показано, что морденитовые образцы с Fe и Cu обладают большей термостабильностью и механической прочностью. После дальнейших разработок можно будет рекомендовать их к практическому использованию в качестве эффективных, низкотемпературных и дешевых катализаторов газоочистки.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 137 страницах, состоит из аннотации, введения, 6 глав, выводов и приложение. Работа содержит 17 таблиц, 45 рисунков и 163 наименований библиографии.

Апробация работы: Основные результаты работы были представлены на: международной научно-практической конференции «Иновационные технологии и защита окружающей среды», Кутаиси, 2012; 17 –ой международной конференции по цеолитам “Zeolites and Ordered Porous Materials”, Москва, 2013.

Публикации: По теме работы опубликовано 4 статьи.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, приведены общие сведения об экологии, об изменении экологического состояния на всем пути развития человечества, о связи промышленного прогресса с изменением окружающей среды. Отмечено, что до создания производства и технической революции природная среда влияла на развитие признаков и свойств живых организмов, в том числе и человека. Но на протяжении последних веков, наоборот, развилась активная преобразовательная деятельность человека, и сформировался потребительский подход к природной среде.

Глава I. Литературный обзор

Литературная часть содержит общие сведения об основных источниках, причинах загрязнений и риск-факторах воздействий на окружающую среду и здоровье человека. Рассмотрено состояние атмосферной среды в промышленных районах Грузии, даны сведения о наиболее токсичных загрязнителях, в том числе содержащихся в выхлопах автотранспорта. Описаны международные усилия по решению проблемы, принятые международные стандарты и акты. Рассмотрена соответствующая правовая база, действующая в этом направлении национальные нормативные документы, международные конвенции и договора. Приведены современные сведения о развитии новых технологий и катализаторов по очистке газовых сред, даны общие сведения о применяемых способах очистки.

Глава II. Экспериментальная часть

Вторая часть содержит описание каталитической микропроточной установки, порядок работы на ней, дан перечень имеющихся и полученных образцов цеолитов (таблица 1), а также описание применяемых методик:

- методики изучения каталитической активности цеолитов на лабораторной микропроточной установке;

- методики хроматографического анализа продуктов реакции восстановительной конверсии NO с помощью CO, NH₃, H₂ и CH₄;
- методов термической, кислотной и щелочной обработки клиноптилолита и морденита для получения ионообменных форм.

Для исследования и анализов была применена следующая аппаратура: газовый хроматограф ЛХМ-8МД; дифрактометр Дрон-3; ЭПР спектрометр THOMSON-CSF TSN-254, КФК-2, АА спектрофотометр “Perkin-Elmer”, АAnalyst200.*

**Выражаю глубокую благодарность профессору ТГУ Э. Чикваидзе за проведение ЭПР исследований и научному сотруднику КИМСа (ТГУ) Е. Хучуа за проведение РФА образцов.*

Глава III. Загрязнение и состояние качества атмосферного воздуха в Грузии

Как и ранее, большая доля загрязнения атмосферной среды Грузии приходится на автотранспорт и энергетический сектор. Отмечено, какие именно объекты энергетического сектора и промышленного производства являются основными загрязнителями атмосферы. Приведены данные последних лет (2012-2013) о распылении токсичных веществ по регионам, городам и промышленным предприятиям, число последних к 2013 году составило 1835. Оказалось, что по загрязненности регионов первое место занимает Имеретия (46.0%), затем Квемо Каргли (28.1%), Шида Каргли (11%) и Аджария (6.1%), что в целом составляет 91.2%. В Грузии мониторинг атмосферного воздуха осуществляет Национальное Агентство окружающей среды. Сейчас в стране существует 8 наблюдательных станций. А в 90-ые годы мониторинг атмосферного воздуха осуществлялся на 33 станциях в 11 городах. Приведена диаграмма (рис. N1) с указанием наиболее загрязненных городов, среди которых первое и второе места занимают Зестафони и Каспи.

В 2013 году в Тбилиси была добавлена еще одна автоматическая станция наблюдения, что явилось значительным

прогрессом в деле интеграции грузинской мониторинговой сети наблюдения с европейской.

Значительное внимание уделено автопарку и выхлопным газам. Подробно рассмотрено и графически изображено распределение некоторых токсичных компонентов выхлопных газов (пыль, SO₂, NO, NO₂, CO, Pb, O₃ и MnO₂) по годам и городам с соответствующими ПДК. Согласно приведенным данным с 2006 года по 2013 концентрации указанных загрязнителей превышали ПДК. Однако, в 2013 году наблюдалась некоторая тенденция уменьшения количеств выбросов некоторых загрязнителей (CO, SO₂, пыль), хотя эти данные превышали ПДК. По данным наблюдений в 2009-2013 годах концентрация свинца в Тбилиси оставалась в пределах нормы, концентрация приземного озона в 2012 и 2013 годах также была в пределах ПДК (рис. N 2-4).

Несмотря на улучшение системы мониторинга, отсутствие технических и финансовых средств делают ее не вполне полноценной.

Глава IV. Методы и катализаторы очистки ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

Из всех разработанных методов очистки, как то: адсорбционный, абсорбционный, термический, биохимический, плазмохимический и другие, наибольшей универсальностью и эффективностью отличается каталитический метод, так как при его применении в продуктах очистки отсутствуют токсичные вещества, требующих, как правило, дальнейшей доочистки или удаления. В то же время каталитические методы выгодны с экономической точки зрения. Поэтому очистка выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания с помощью каталитических нейтрализаторов – одно из главных направлений в деле улучшения экологического состояния атмосферного воздуха.

Кроме металлических и оксидных адсорбентов и катализаторов наибольшей активностью и селективностью по отношению к агрессивным CO, SO₂, H₂S, NH₃, N_xO_y характеризуются синтетические

цеолиты ZSM-5 и Beta, дешевые и недефицитные высококремнистые природные цеолиты (клиноптилолит, шабазит, морденит).

Глава V. Общие сведения о синтетических и природных цеолитах

Характер каталитического действия цеолитов, лежащего в основе практического применения в качестве адсорбентов-катализаторов очистки выхлопных и выбросных газов, весьма сложный и неоднозначный. Поэтому для правильного и целенаправленного подбора и приготовления цеолитных катализаторов надо хорошо разбираться в структурных особенностях цеолитов, в методах их модифицирования, в вопросах содержания, распределения и миграции основных катионов и замещающих катионов ПМ. Этим вопросам посвящена данная глава.

Глава VI. Результаты проведенного каталитического эксперимента

Согласно полученным данным CL и в меньшей степени MOR в исходной, водородной и катионообменных формах проявили активность в следующих реакциях: $\text{NO} + \text{CO}$ (1); $\text{NO} + \text{NH}_3$ (2); $\text{NO} + \text{H}_2$ (3); $\text{NO} + \text{CH}_4$ (4). В низкотемпературной области они резко различаются по восстановительной способности, но в высокотемпературном интервале исходные CL и MOR более активно ведут селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO аммиаком. Эта активность объясняется присутствием в природных цеолитах примесей ПМ либо в катионной (в основном Fe^{3+}), либо в оксидной формах, так как декатионирование вызывает резкое уменьшение окислительно-восстановительной способности. Эти результаты согласуются с литературными данными о том, что именно катионы железа наиболее активны в реакции (2). Введение катионов меди в CL и MOR дает два эффекта – понижает температуру максимальной конверсии и при этом существенно увеличивает степень окисления. Изучение реакций (1)-(4) на медьзамещенных образцах показало, что по своей активности восстановители

располагаются в следующем ряду: $\text{CO} > \text{NH}_3 > \text{H}_2 > \text{CH}_4$. Поэтому дальнейшее изучение каталитических свойств проводилось в реакции (1). Практически аналогичная каталитическая картина наблюдается на промотированном ионами Fe^{3+} CuDeCL. Наименьшую активность CuFeDeCL проявляет в реакции (4) и разложении монооксида азота (рис. N5). Реакции (2) и (3) характеризуются параллельным ходом кривых активности. Что касается восстановления NO с помощью CO, здесь можно различить две температурные области: от 400К до 573К наблюдается линейная зависимость степени превращения от температуры; затем резкий рост степени конверсии, которая уже при 623К достигает 92%.

CuDeMOR также смещает температурный интервал реакций (1-4) в низкотемпературную область и почти на порядок увеличивает степень конверсии NO по реакции (1). На CuDeMOR, так же как и на CuDeCL при низких температурах все указанные восстановители резко различаются по своей активности.

Отсюда можно прийти к заключению, что на степень конверсии, температурные пределы и характер протекания реакции влияет природа замещающего катиона, а не структурные особенности цеолита.

Экспериментально установлено, что максимальная конверсия в СКВ NO достигается при соотношении NO/CO, равном 1/1.15 (таблица 2).

Таким образом, полученные данные показывают, что кислотное декатионирование CL и MOR приводит к падению каталитической активности, и наоборот, обработка ионами аммония способствует увеличению активности по сравнению с необработанными образцами (рис. N6). Введение ионов меди и железа в предварительно декатионированные цеолиты вызывает рост степени конверсии NO и CO почти на порядок, особенно в низкотемпературной области. CuDeCL и CuFeDeCL, CuDeMOR и CuFeDeMOR проявляют максимальную активность в области температур 423–773К, т.е., температурный интервал смещен в более низкотемпературную область на 120°. Продукты реакции молекулярный азот и диоксид углерода, степень конверсии с 673 К 95-98%. Получен ряд активности по NO и CO для всех изученных образцов:

DeMOR<DeCL<MOR<CL<HMOR<HCL<CuDeMOR<CuFeDeMOR<CuDe
CL<CuFeDeCL

Многочисленные литературные и полученные нами данные свидетельствуют, что свойства цеолитов зависят от типа компенсирующего катиона, его локализации и координационного окружения. Поэтому, чтобы определить, какой именно форме соответствуют активные центры, ответственные за СКВ NO, было проведено ЭПР изучение некоторых образцов.

На основании полученных спектров можно заключить, что исходные необработанные CL и MOR содержат парамагнитные металлы железо и марганец. Синглет с $g=4.31$ указывает на существование изолированного Fe^{3+} в тетраэдрической координации. Спектр декатионированного образца не дает сигналов, а введение в его структуру ионов железа способствует появлению двух сигналов – широко интенсивного с $g=2.0$ и с малой интенсивностью и $g=4.31$, относящийся к тетраэдрически координированному Fe^{3+} в катионно-обменных позициях, а не в каркасе цеолита.

Спектр гидратированного CuDeCL дает сигнал с $g=2.03$, который характерен для ионов Cu^{2+} либо в искаженной октаэдрической координации, либо в виде гексааквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. При дегидратации этих аквакомплексов ионы переходят в координацию квадратной пирамиды или плоского квадрата. Согласно литературным данным, именно такие катионы в структуре Cu-ZSM5 ведут СКВ NO при пониженных температурах. В мордените при малых содержаниях катионы меди координированы с шестичленными кислородными кольцами в больших каналах, при дегидратации переходят в изолированное состояние и представляют собой активные центры.

Однозначного мнения о предположительном механизме каталитического действия катионов меди до настоящего времени в литературе не существует. Так, считается, что по крайней мере часть ионов меди существует в виде $[Cu^{2+} OH^-]$ или $[Cu^{2+} O^-]$ комплексов, и они наиболее активны в окислительных реакциях. В цеолитной структуре существуют также медные $[Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}]$ оксокатионы и они являются активными участками окислительной реакции.

Промотирующее действие катионов железа, по всей видимости, заключается в предоставлении катионам меди более доступных для молекул реагентов участков в каналах цеолита, так как известно, что катионы меди могут смещать катионы железа в более труднодоступные позиции, но не наоборот. Сами ионы железа также принимают участие в процессе, так как аналогично меди легко происходит переход $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$. Реакция между молекулами NO и CO протекает в координационной сфере катионов ПМ через образование нитрозильных и карбонильных комплексов.

В результате лабораторных исследований установлено, что разработанные полифункциональные катализаторы на базе природных цеолитов Грузии – CL и MOR, содержащие в качестве обменных катионов медь или медь и железо:

- а) благодаря высокой степени пористости и удельной поверхности адсорбируют выхлопные газы уже при комнатной температуре;
- б) проявляют более высокую активность и селективность в совместной конверсии оксидов азота и углерода в области достаточно низких температур (420 – 673 К) по сравнению с известными катализаторами дожигания на основе платины, палладия и родия;
- в) Режим работы катализатора: температура начала конверсии 423 К (степень превращения для NO – 45%, CO – 63%); при 673 К степень конверсии NO – 98,5%, CO – 100%, продукты конверсии – азот, диоксид углерода и вода.

Таким образом, по своей эффективности разработанный медный катализатор не уступает известным, а при равной продолжительности работы превосходит их по некоторым показателям, как то: низкие температуры, способность к регенерации термообработкой в токе воздуха, действие без саморазогрева системы, простота и дешевизна исходных материалов и приготовления.

Основной недостаток: уступает существующим нейтрализаторам по механической прочности – при вибрации происходит разрушение гранул. Поэтому основная их доработка – это подбор соответствующих связующих материалов, которые увеличат прочность гранул, не уменьшая активность.

Разработанные нами катализаторы CuCL и CuMOR могут быть также и более успешно использованы без связующих добавок для

дожигания токсичных NO и CO как компонентов промышленных выбросов производств, паровых котельных, так как контейнер с катализатором неподвижно закрепляется в выбросной трубе и не подвергается вибрации.

Выводы

1. В последние годы в Грузии произошло улучшение существующей системы мониторинга атмосферного воздуха, добавилась одна автоматическая станция наблюдения (в Тбилиси). Несмотря на указанные улучшения, наблюдательных станций недостаточно, методы взятия проб и обработки не соответствуют международным стандартам. Основной проблемой остается нехватка финансовых и технических ресурсов.

2. Необходимо провести реабилитацию единой системы мониторинга атмосферного воздуха, модернизацию и интеграцию с современной европейской системой, продолжить тенденцию создания автоматических станций. Это даст возможность осуществления надежного и долгосрочного прогнозирования состояния атмосферного воздуха.

3. Исходя из данных мониторинга были рассчитаны выбросы вредных веществ за 2006-2013 годы, откуда следует, что концентрации этих выбросов превышают ПДК. По некоторым показателям (CO, SO₂ и пыль) отмечается тенденция снижения концентраций этих загрязнителей, но остающихся все еще выше ПДК. По данным за 2009-2013 годы концентрация свинца в Тбилиси не превышает ПДК, концентрация приземного озона в 2012 и 2013 годы в пределах нормы.

4. По данным на 2012 год установлены основные загрязняющие регионы Грузии: Имеретия, Квемо Картли, Шида Картли и Аджария. На эти регионы приходится 91 % выбросов, так как там расположены крупные производства, оказывающее особенно сильное влияние на атмосферу.

5. Доля автотранспорта Грузии в целом в выбросах значительно превышает долю выбросов стационарных источников и составляет около 70%. Исходя из расширения и устарения автопарка Грузии, качества используемого топлива, вырос общий показатель выбросов

вредных веществ. Несмотря на ужесточение норм массовая доля серы, определенная согласно постановлению правительства, остается высокой и в 15-20 раз превышает принятые Евросоюзом стандарты.

6. Проведено изучение окислительно-восстановительных свойств модифицированных природных цеолитов из месторождений Грузии – клиноптилолита и морденита в реакции восстановления NO различными восстановителями – H_2 , NH_3 , CH_4 и в особенности CO с целью получения эффективного катализатора дожигания токсичных компонентов выхлопных газов автотранспорта.

7. Исследовано влияние типа обработки, природы замещающего катиона переходного металла и соотношения реагентов на температурную зависимость степени превращения реагентов. Установлено, что активность цеолитных катализаторов в СКВ NO посредством восстановителей H_2 , NH_3 , CH_4 и CO существенно зависит от природы обменного катиона и температуры реакции, и незначительно от структуры цеолита и соотношения реагентов.

8. Впервые приготовлены бинарные медь- и железо-содержащие цеолитные катализаторы совместной конверсии CO и NO путем сочетания кислотной, щелочной и ионообменной методик модифицирования. Выяснено, что введение ионов меди и железа в предварительно декатионированные цеолиты вызывает рост степени конверсии монооксидов азота и углерода почти на порядок, особенно в низкотемпературной области.

9. Изучение необработанных CL и MOR методом ЭПР осложняется присутствием в образцах примесей магнитных минералов. Установлено, что тетраэдрически координированные ионы Fe^{3+} расположены в катионно-обменных позициях, а не в решетке цеолита.

10. В гидратированном CuDeCL ионы Cu^{2+} находятся либо в искаженной октаэдрической координации, либо в виде гексааквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. При дегидратации этих аквакомплексов ионы переходят в координацию квадратной пирамиды или плоского квадрата. Именно эти ионы являются ответственными за СКВ NO при пониженных температурах. В мордените при малых содержаниях катионы меди координированы с шестичленными кислородными кольцами в больших каналах, при

дегидратации переходят в изолированное состояние и представляют собой активные центры.

11. Промотирующее действие катионов железа заключается в предоставлении катионам меди более доступных для молекул реагентов участков в каналах цеолита, так как Cu^{2+} могут смещать Fe^{3+} в более труднодоступные позиции, но не наоборот. Сами ионы железа также принимают участие в процессе. Реакция между молекулами NO и CO протекает в координационной сфере катионов ПМ через образование нитрозильных и карбонильных комплексов.

12. Разработанные на основе природных цеолитов Грузии – CL и MOR полифункциональные катализаторы, содержащие в качестве обменных катионов медь или медь и железо благодаря высокой степени пористости и удельной поверхности адсорбируют выхлопные газы уже при комнатной температуре, проявляют более высокую активность в совместной конверсии оксидов азота и углерода в области достаточно низких температур (420 – 673 К) по сравнению с известными катализаторами дожигания на основе платины, палладия и родия. Регенерация отработанного катализатора осуществляется термообработкой при 673-723 К в токе сухого воздуха. Температура начала конверсии 423 К (степень превращения для NO – 45%, CO – 63%); при 673 К степень конверсии NO – 98,5%, CO – 100%, продукты конверсии – азот и диоксид углерода.

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Г. Майсурадзе, Л. Ахалбедашвили, Ш. Сидамонидзе, Г. Каджая. Медьсодержащие катализаторы окисления оксида углерода. საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია „ინოვაციური ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა“ შრომების კრებული. ქუთაისი, 2012, 300-303;
2. ლ. ახალბედაშვილი, გ. მაისურაძე, შ. სიდამონიძე, ა. მსხილაძე. ამონიუმის-მიმოცვლითი სორბცია მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლითზე. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ტ. 12, №2, (2012), 174-178;
3. L. Akhalbedashvili, G. Maisuradze, A. Mskhiladze, Sh. Sidamonidze. About Possibility of Using Modified Natural Zeolite in Catalytic Cleaning of Exhaust Gases from NO and CO. 17th International Zeolite Conference. 7-13 July 2013, Moscow, Russia, p. 251-252;
4. გ. მაისურაძე, შ. სიდამონიძე, ლ. ახალბედაშვილი, ნ. თაყაიშვილი. საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის მონიტორინგი და ხარისხობრივი მდგომარეობა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ტ. 15, №1, (2015), 129-136.

ცხრილი N1. ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ცეოლიტების CL და MOR ქიმიური შედგენილობა

Таблица 1. Химический состав изученных образцов в оксидной форме

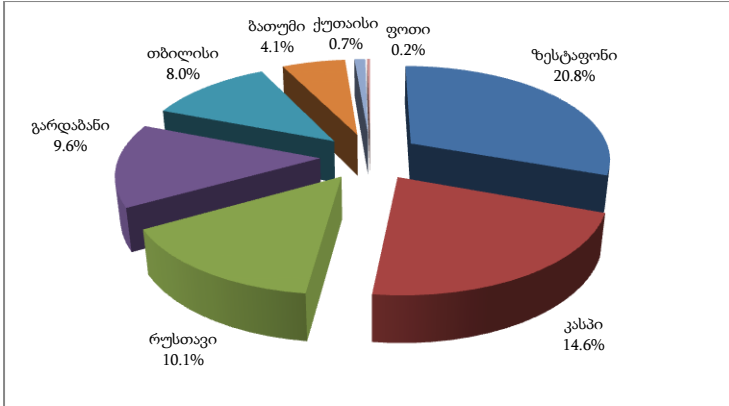
ნიმუში Образец	ქიმიური შედგენილობა ოქსიდური სახით Химический состав в оксидной форме**
CL	0.51 Na ₂ O-0.17K ₂ O-0.75CaO-0.30MgO-0.16Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ -8.48SiO ₂
DeCL*	0.12 Na ₂ O-0.15K ₂ O-0.44CaO-0.18MgO-0.09Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ -19.88SiO ₂
HCL	0.43 Na ₂ O-0.18K ₂ O-0.76CaO-0.28MgO-0.11Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ -5.34SiO ₂
CuDeCL	0.09Na ₂ O-0.11K ₂ O-0.11CaO-0.12MgO-0.36CuO-0.06Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ -19.00SiO ₂
CuFeDeCL	0.06Na ₂ O-0.08K ₂ O-0.06CaO-0.12MgO-0.36CuO-0.22Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ -22.04SiO ₂
MOR	0.11K ₂ O-0.42Na ₂ O-0.47CaO·Al ₂ O ₃ -9.4SiO ₂
DeMOR	0.06K ₂ O-0.19Na ₂ O-0.34CaO·Al ₂ O ₃ -8.6SiO ₂
CuDeMOR	0.16K ₂ O-0.16Na ₂ O-0.26CaO-0.14CuO·Al ₂ O ₃ -8.6SiO ₂
CuFeDeMOR	0.16K ₂ O-0.16Na ₂ O-0.22CaO-0.11CuO-0.08Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ -9.4SiO ₂

*De - დეკატიონირებული (მჟავით დამუშავებული) ნიმუში

**-ქიმიური ანალიზები ჩატარებულია კავკასიის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტის ლაბორატორია „გეონალიტიკა“-ს თანამშრომლების ნ. ჯანაშვილის და ს. ჯალაღანას მიერ, რისთვისაც დიდ მადლობას ვუხდით.

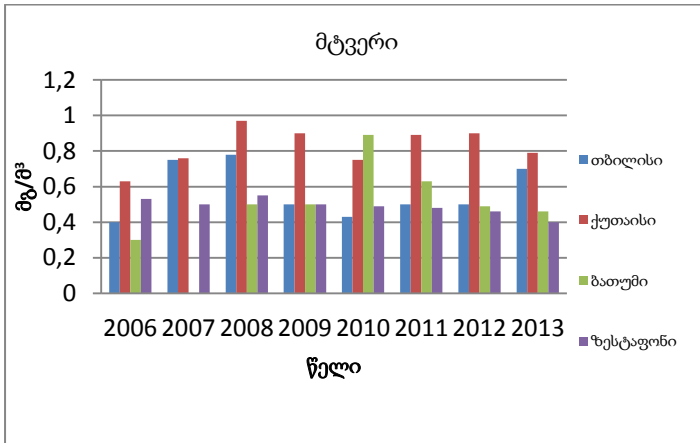
*De – декатионированный образец;

** - Выражаю глубокую благодарность сотрудницам КИМСа ТГУ Н. Джанашвили и С. Джалагания за проведение химических анализов образцов.



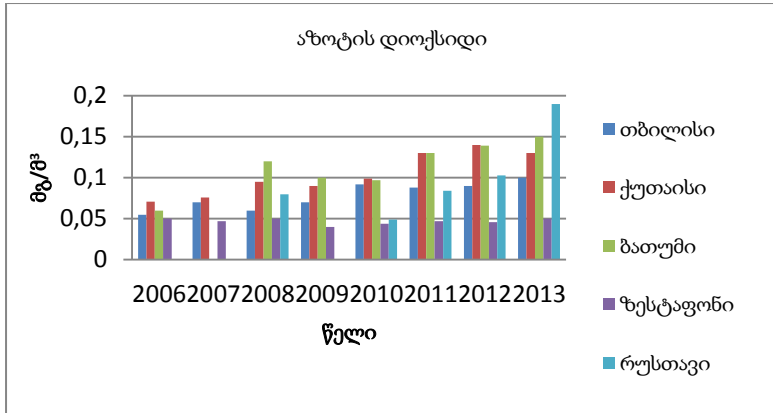
ნახ. N1. ატმოსფერული ჰაერის დამაბინძურებელი ქალაქები (2013 წელი)

Рис. 1. Города, наиболее загрязняющие атмосферный воздух



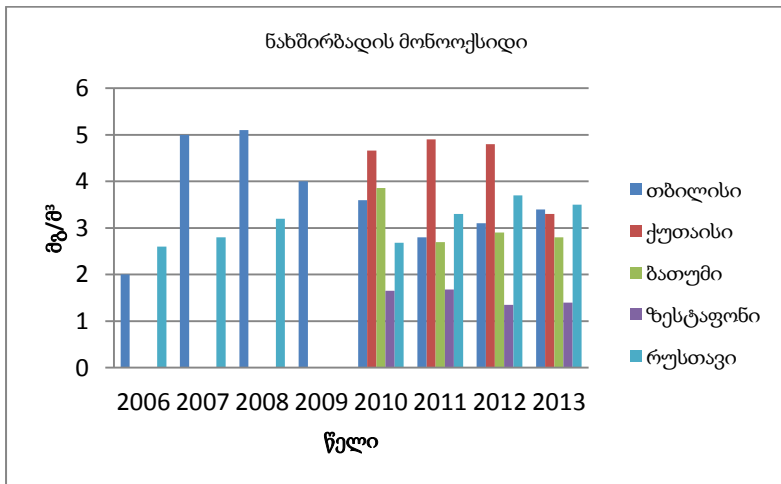
ნახ. N 2. მტვერის საშუალო წლიური კონცენტრაცია (ზდკ - 0.15 მგ/მ³)

Рис.2. Среднегодовая концентрация пыли (ПДК-0.15 мг/м³)



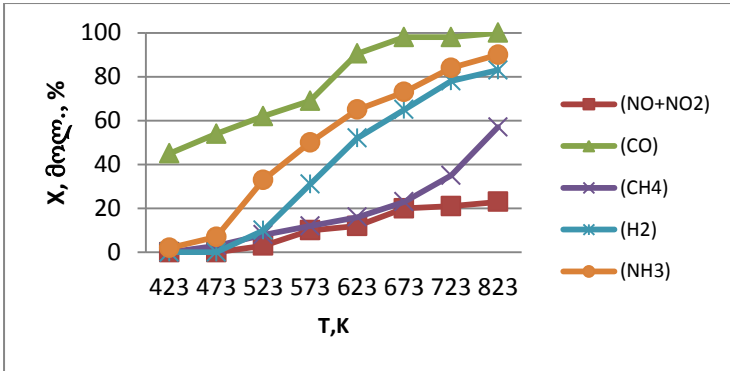
ნახ. N 3. აზოტის დიოქსიდის საშუალო წლიური კონცენტრაცია (ზღვ -0.04 მგ/მ³)

Рис.3. Среднегодовая концентрация NO₂ (ПДК-0.мг/м³)



ნახ. N 4. ნახშირბადის მონოქსიდის საშუალო წლიური კონცენტრაცია (ზღვ -3.0 მგ/მ³)

Рис.4. Среднегодовая концентрация CO (ПДК-3.0 мг/м³)



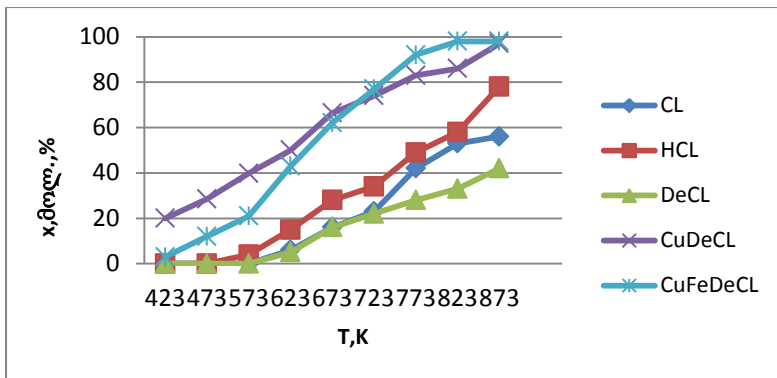
ნახ. N5. NO-ს გარდაქმნის ხარისხის ტემპერატურული დამოკიდებულება CuFeDeCL-ზე H₂, CO, NH₃, CH₄-ით აღდგენის და (NO+ NO₂) რეაქციებში

Рис. 5. Температурная зависимость степени конверсии NO на CuFeDeCL в реакциях восстановления посредством H₂, CO, NH₃, CH₄.

ცხრილი N2. კონვერსიის ხარისხის დამოკიდებულება NO-ს და CO-ს რეაგენტების თანაფარდობაზე 673 K CuFeCL-ზე

Таблица 2. Зависимость степени конверсии NO и CO от соотношения реагентов на CuFeCL при 673K

თანაფარდობა Соотношение NO / CO	NO-ს გარდაქმნის ხარისხი (მოლ,%) Степень конверсии NO (мол. %)	CO-ს გარდაქმნის ხარისხი (მოლ,%) Степень конверсии CO (мол. %)
0.2	34.65	22.30
0.38	46.35	25.36
1.15	98.00	98.55
1.80	11.43	50.83



ნახ. N6. NO-ს გარდაქმნის ტემპერატურული დამოკიდებულება CL სხვადასხვა ფორმისათვის
 Рис.6. Температурная зависимость степени конверсии NO для различных форм CL