

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Erik Levoll

LÄMMASTIKOKSIIDI EEMALDAMINE PLASMA TOIMEL

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Ph.D. Indrek Jõgi

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
2	Ülevaade kirjanduse põhjal	4
2.1	Lämmastikoksiidide kahjulik mõju ning eemaldamine	4
2.2	Lühiülevaade plasmatehnoloogiast	6
2.2.1	Plasmakeemia	7
2.2.2	Plasmakeemia kineetika.....	9
2.3	Katalüsaatori ja plasma koostoime.....	11
2.4	Senised tulemused	12
3	Katse kirjeldus.....	14
3.1	Reaktori ehitus.....	14
3.2	Väljundgaaside kontsentratsiooni määramine.....	15
3.3	Lahendusse antava energia ja temperatuuri määramine.....	16
4	Katse tulemused	18
4.1	Lämmastikoksiidi eemaldamine sõltuvalt sisendkontsentratsioonist.....	18
4.2	Katalüsaatori asetuse mõju lämmastikoksiidi eemaldamisel	22
4.3	Tulemuste analüüs	22
5	Edasised uurimised.....	25
6	Kokkuvõte	26
7	Removal of nitrogen oxide by plasma.....	27
8	Kasutatud kirjandus.....	29

1 Sissejuhatus

Tänapäeva tööstuslikku ühiskonda iseloomustava kiire arenguga käib paratamatult kaasas keskkonna saastumine. Kütuste põlemisel eralduvad heitgaasid kujutavad endast ohtu nii inimestele kui atmosfäärile, mistõttu on saasteainete neutraliseerimisest saanud kaasaja üks aktuaalsemaid uurimisvaldkondi. Taolisteks aineteks võivad olla näiteks lämmastik- või vääveloksiidid, kuid ka mitmed lenduvad orgaanilised ühendid, nagu näiteks küllastumata ja aromaatsed süsivesinikud. Nende ühendite eemaldamisele õhust kulutatakse arvestatavaid ressursse ning seega tuleb lisaks heitgaaside neutraliseerimise efektiivsusele arvestada ka majandusliku aspektiga.

Üks potentsiaalne lahendus on ioniseeritud gaasi ehk plasma abil ühendite oksüdeerimine. Plasmas tekkivate väga aktiivsete oksüdeerivate radikaalide tõttu on võimalik ühendeid oksüdeerida ka gaasi temperatuuri tõstmata, millega kaasneb omakorda energia kokkuhoid. Plasmas tekkivate radikaalide reaktsioonikiirused erinevate ühenditega varieeruvad suurusjärke ning seetõttu jääb paljude ühendite korral plasma efektiivsus väikseks. Oluliselt erinev on ka orgaaniliste ühendite või lämmastikoksiidide eemaldamine radikaalide toimetel. Orgaanilised ühendid lagunevad ja oksüdeeruvad plasma toimetel uuteks ühenditeks samas kui lämmastikoksiidide korral võib plasmas esialgu eemaldatavaid ühendeid ka juurde tekkida. Protsessi efektiivsust on üldiselt võimalik suurendada katalüsaatoriga, kuid ka siis sõltub katalüsaatori mõju eemaldatavast ühendist.

Käesoleva töö eesmärkideks on uurida plasma toimet eemaldatud lämmastikoksiidi koguse sõltuvust NO sisendkontsentratsioonist erinevatel O₂ kontsentratsioonidel ja reaktori temperatuuridel ning titaandioksiidist katalüsaatori asukoha mõju lämmastikoksiidi eemaldamise efektiivsusele. Lämmastikoksiidi sõltuvust NO sisendkontsentratsioonist on uuritud vaid piiratud ulatuses ja tulemused on vastuolulised. Enamasti on täheldatud, et teatud reaktori energiatel eemaldatav NO kogus enam ei kasva, mille peamiseks põhjuseks peetakse oksüdeerivate radikaalide kaoreaktsioone plasmas. Katalüsaatori pinnal need radikaalide kaoreaktsioonid puuduvad, kuid juhul, kui katalüsaatori pinnalt ühendid uuesti plasmasse desorbeeruvad rakenduvad need reaktsioonid uuesti. See võib vähendada katalüsaatori toimet (näiteks pinnal tekkiv NO₂ redutseerub plasmas O radikaalide toimetel uuesti NO-ks). Seetõttu on võimalik, et kasulikku toimet avaldab vaid väike osa katalüsaatorist reaktori väljundis.

2 Ülevaade kirjanduse põhjal

2.1 Lämmastikoksiidide kahjulik mõju ning eemaldamine

Lämmastikoksiid NO ja lämmastikdioksiid NO₂ kannavad kollektiivset nimetust lämmastikoksiidid ehk NO_x. Need ühendid tekivad õhus lämmastiku ja hapniku reageerimisel, milleks on aga tarvis kõrgeid temperatuure – normaaltingimustel reaktsiooni praktiliselt ei toimu. Seetõttu on olulisemateks NO_x allikateks katlad ja kõikvõimalikud mootorid, kus toimub kütuse ja õhu segu põlemine. Põlemise tulemusena tekib peamiselt NO, mis atmosfääris hapnikuga reageerides oksüdeerub NO₂-ks.

NO₂ reageerimisel veeauruga tekib lämmastikhape, mis viib happevihmade tekkeni. Haptevihmade näol on tegemist lämmastik – ja vääveloksiidide langemisega atmosfäärist maale tugevate hapetena (H₂SO₄ ja HNO₃) vihma, lume, lörtsi, rahe või udu vahendusel. Kuigi suhteliselt madala happelisuse tõttu puudub otsene toime inimeste tervisele, on haptevihmadel märgatav mõju pinnasele, metsadele, putukatele ning elustikule veekogudes. Lisaks võivad haptevihmad kahjustada ka hooneid, monumente ja skulptuure, eriti neid mille ehitusmaterjalides leidub suur kogus kaltsiumkarbonaati (näiteks lubjakivi ja marmor) [1]. Lisaks haptevihmade moodustumisele tekivad NO_x-st aerosoolid ning ammoniaagi juuresolekul ka tahked ühendid, mis võivad liikuda sügavale kopsu ja seda kahjustada. Taoliste osakeste sissehingamine võib tuua esile või süvendada juba olemasolevaid hingamisteede haiguseid nagu emfüseem või bronhiit. Lisaks reageerivad lämmastikoksiidid mitmete orgaaniliste ühenditega, mille tulemusena võib tekkida suur hulk erinevaid toksilisi ühendeid nagu nitroareenid või nitrosoamiinid [2].

On selge, et taoliste ühendite kontsentratsioon meid ümbritsevas õhus võiks olla minimaalne, mistõttu on uuritud mitmeid erinevaid potentsiaalseid lahendusi. Kuna erinevaid saastegaase on väga palju ja nende omadused ning käitumine etteantud tingimustel varieerub, puudub üks ideaalne lahendus, mis eemaldaks suure efektiivsusega kõik huvipakkuvad ühendid. Orgaanilisi ühendeid on võimalik hapniku olemasolul lagundada ning oksüdeerida süsinikdioksiidiks ja veeks. Selleks on vaja kõrgeid temperatuure – enamike saastegaaside piisava efektiivsusega lagundamiseks on tarvilik temperatuur 700–780°C, mõnel juhul veelgi rohkem. Kuna lämmastikoksiide tekib kõrgetel temperatuuridel hoopis juurde, lisatakse taoliste põletite väljunditesse kas ammoniaaki või karbamiidi, mille tulemusel redutseeritakse osa NO-st (20–60%) lämmastikuks ja veeks. Seda meetodit nimetatakse selektiivseks mittekatalüütiliseks redutseerimiseks (inglise kl. *Selective non-catalytic reduction*).

Selektiivse katalüütilise redutseerimise puhul on protsessi kaasatud ka katalüsaator, milleks võib olla näiteks mõni väärismetall või metalloksiid. Katalüsaator tõstab keemiliste reaktsioonide kiirust (jäädes seejuures ise muutumatuks), mille tulemusena on ühendite efektiivne lagundamine saavutatav märksa madalamatel temperatuuridel (300–350°C), mis omakorda vähendab energiakulu. Jällegi on lämmastikoksiidide eemaldamiseks tarvis kasutada redutseerivaid ühendeid nagu ammoniaaki, karbamiidi või mitmesuguseid süsivesinikke. Optimaalsetel tingimustel on niiviisi saavutatav NO_x eemaldamisel ligi 90% efektiivsus. Madalamatel temperatuuridel (alla 50°C) on ühendite lagundamise asemel võimalik kasutada adsorptsiooni suure poorsusega pinnale (pikka aega on selleks kasutatud aktiivsütt, kuid on ka mitmeid teisi sobivaid adsorbente). Pinda tuleb tsükliliselt kõrgema temperatuuri abil adsorbeerunud ühenditest puhastada, kuid antud meetod muutub tunduvalt efektiivsemaks, kui lähtegaasist eemaldatud ühendeid on hiljem võimalik taaskasutada. Saastegaaside eemaldamiseks kasutatakse ka absorptsiooni, mille puhul juhitakse vaadeldav gaas läbi vedeliku, kus saastavad ühendid neelduvad. Ühendid kas lahustuvad vedelikus või reageerivad teiste seal leiduvate keemiliste ühenditega. Absorptsioonimeetodil töötavad seadmed, nagu ka biofilid, kus esimese etapina pestakse saastegaasid vee või söesuspensiooniga, on lämmastikoksiidide eemaldamiseks üsna kulukad peamiselt NO kehva lahustuvuse tõttu.

Mõned eeltoodud lahendustest on energiakulukad (näiteks põletid) ning mõned on kasutatavate materjalide tõttu kallid (katalüsaatorid ja adsorbendid). Plasmatehnoloogiate abil on mitmetest taolistest puudujääkidest võimalik üle saada. Plasma tekitamisel põhinevad seadmed on madalate saastegaaside kontsentratsioonide korral küllaltki energiasäästlikud ning lahendusse antavat energiat muutes saab kerge vaevaga varieerida seadme tööparameetreid. Paremate tulemuste saamiseks kombineeritakse plasmaseadmeid tihti teistel meetoditel töötavate seadmetega [3].

Reaalelulistest rakendustes (autod, laevad, tehaste korstnad jne) lämmastikoksiidide eemaldamisele mõeldes on tähtis eristada NO_x keemilist oksüdeerimist ning keemilist redutseerimist. Redutseerimise korral saadakse lämmastikoksiidist taas N₂ või O₂, mille võib kohe atmosfääri paisata. Teisel juhul oksüdeeritakse NO plasmal NO₂-ks ning siis edasi HNO₃-ks. Saadud lämmastikhape segatakse ammoniaagiga ning tekkivad ammooniumi soolad tuleb füüsiliselt eemaldada. Mobiilsetes rakendustes (sõiduvahendid) on piiratud ruumi tõttu taoliseid protseduure keerukas läbi viia, mistõttu on eelistatud NO eemaldamine keemilise redutseerimisega [4]. NO redutseerimine plasma abil ei ole hapniku juuresolekul efektiivne, mistõttu on eelistatud redutseerimismeetod selektiivne katalüütiline

redutseerimine. Ka sel juhul kiirendab redutseerimisprotsessi NO eelnev oksüdeerimine plasmaga.

2.2 Lühiülevaade plasmatehnoloogiast

Plasmat võib jagada termiliseks ja mittetermiliseks. Termiliste plasmade korral on ioniseeritud gaasis sisalduvate komponentide (neutraalid, ioonid ja elektronid) keskmine kineetiline energia võrdne, seega komponendid on termodünaamilises tasakaalus. Sellisel juhul ulatub plasma temperatuur üle 10^4 K. Samas, kui elektrilahenduses suurem osa energiast kandub elektronidele, ületab nende temperatuur plasma raskemate komponentide (ioonide ja aatomite) temperatuuri mitmekordselt. Taolist segu suure energiaga elektronidest suhteliselt madalatemperatuurilises raskete osakeste kogumis nimetatakse mittetasakaaluliseks plasmaks [5]. Saastegaaside eemaldamiseks kasutatakse peamiselt just mittetasakaalulist plasmat ning seda on tehtud ka antud töö raames.

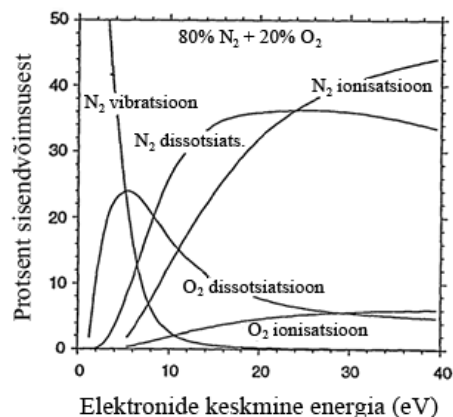
Meetodeid mittetasakaalulise plasma tekitamiseks on mitmeid (näiteks koroonalahendus või ioniseeriv kiirgus), kuid käesolevas töös on kasutusel dielektrik-barjäärilahendus, mis baseerub kõrge vahelduvpinge rakendamises väikesele lahendusvahemikule, kui elektroodide vahelisse gaasikeskkonda on paigutatud dielektriliste omadustega aine kiht ehk dielektrik. Kui pinge ületab teatud läveväärtuse toimub gaasi elektriline läbilöök. Enamasti on plasma atmosfääritingimustel koondunud kitsastesse kanalitesse ehk tekivad nn mikrolahendused. Kanalit läbiv laeng koguneb lokaalselt dielektriku pinnale ning selle pindlaengu elektrivälja vähendab mikrolahenduse elektrivälja kuni lahendus katkeb. Seejärel tekib läbilöök teises piirkonnas, lühiajaliselt moodustub lahenduskanal ja katkeb taas laengu dielektrikule kogunedes. Nii tekib elektroodide vahel hulk enamasti juhuslikult jaotunud läbilööke kuni rakendatud pinge saavutab maksimumväärtuse. Pindlaengud jäävad mikrolahenduse lõppedes pinnale ja nende eemaldamiseks peab rakendama vastupidise polaarsusega pinget. Seega töötab barjäärilahendus ainult vahelduvpinge korral. Ühe perioodi jooksul plasmasse antav energia on määratud rakendatud pingega ning muutes pinge sagedust ehk perioodide arvu, saab ka plasma tekkimiseks kuluvat võimsust kerge vaevaga muuta [6].

Keemiliste protsesside seisukohast on plasma näol tegemist omapärase keskkonnaga, kus aktiivsete ühendite (vabade radikaalide) tootmine ning keemilised reaktsioonid leiavad aset plasma ja vastavate lähtegaaside interaktsiooni mõjul. Aktiivsed osakesed O, N, OH ja HO₂ võivad algselt tekkida gaasis leiduva O₂, H₂O ja N₂ põrgetel elektronidega, kuid hiljem

ka sekundaarsete reaktsioonide tulemusena. Need radikaalid omakorda lagundavad saasteaineid. Seega lahenduse keemiline aktiivsus sõltub nii primaarprotsesside (plasma laetud osakeste põrked lähtegaasi molekulidega) kui ka sekundaarreaktsioonide efektiivsusest.

2.2.1 Plasmakeemia

Mittetasakaalulise plasma korral kandub suurem osa rakendatud energiat elektronidele. Ideaalsel juhul võiks elektronide kineetiline energia kuluda tervenisti NO molekulide dissotsiatsiooniks, kuid NO vähese kontsentratsiooni tõttu tüüpilistes heitgaasides on see ebatõenäoline. Elektronide keskmine kineetiline energia plasmareaktoris on määrava tähtsusega, kuna sellest sõltub, millised radikaalid plasmas domineerivad ning kui suurt võimsust tuleb reaktorile rakendada, et neid radikaale toota. Elektronide energiad ligikaudu 5 eV on optimaalsed O₂ dissotsiatsiooniks (joonis 1), mis viib NO oksüdeerimisele NO₂-ks. NO lämmastikuks ja hapnikuks redutseerimise seisukohalt omab tähtsust vaid N₂ dissotsiatsioonil tekkiv põhiolekus N aatom, kuid selle saamiseks on vaja märksa kõrgemaid elektronide energiad [8]. Barjäär – ja koroonalahenduste korral on elektronide keskmised kineetilised energiad tüüpiliselt vahemikus 4 – 10 eV.

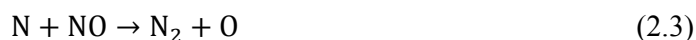


Joonis 1. Olulisemate hapniku ja lämmastikuga toimuvate reaktsioonide sõltuvus elektronide keskmisest energiast [7].

Dissotsiatsioonireaktsioonidel põrgetel elektronidega tekivad lämmastikust ja hapnikust N ja O radikaalid:



kus N (O) ja N* (O*) tähistavad põhiolekus ning metastabiilses ergastatud olekus lämmastiku (hapniku) aatomeid. Stabiilne lämmastiku aatom on ainus plasma toimet tekkinud ühend, millega kaasneb arvestatav NO redutseerumine:

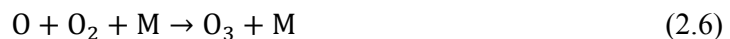


N₂ dissotsiatsioonil tekkiva radikaali N saagise optimeerimiseks on tarvis suuri elektronide energiad (joonis 1). Vastavaks dissotsiatsiooniks sobivatel tingimustel tekib suurel hulgal ergastatud aatomeid N*, mis viib hapnikuga reageerides NO tekkimiseni:



Hapniku olemasolul tasakaalustab viimane reaktsioon N aatomi mõjul toimuva NO redutseerumisreaktsiooni, mistõttu lämmastiku efektiivsus NO neutraliseerimisel on praktiliselt olematu [4].

Hapniku dissotsiatsiooniks vajalik energia on madalam kui lämmastikul, seega on hapniku radikaalide tootlikkus plasmas enamasti märgatavalt suurem. O₂ dissotsiatsioonireaktsiooni tulemusena tekivad vaid oksüdeerivad radikaalid. Põhiolekus aatomi O abil saadakse NO-st NO₂:



M on mingi suvaline massiga ühend (tüüpiliselt lämmastiku või hapniku molekul), millele kandub osa reaktsioonienergiast ning ilma milleta reaktsioon toimuda ei saaks. Metastabiilne hapnikuaatom reageerib H₂O-ga, mille tulemusena tekivad OH radikaalid.



Hüdrosüülradikaalide toimel tekivad NO-st ja NO₂-st vastavalt lämmastikushape HNO₂ ning lämmastikhape HNO₃.

NO₂ kontsentratsiooni kasvades muutub järjest olulisemaks tagasireaktsioon 2.9, mille käigus moodustub uuesti NO. Samuti tekib NO₂-st O radikaali toimel NO₃, mille jaoks eksisteerib omakorda tagasireaktsioon (2.11). Kokkuvõtvalt tekib nendes reaktsioonides O radikaalidest O₂ ning NO eemaldamiseks jääb vähem O radikaale. See piirab NO oksüdeerimist kõrgete O radikaalide kontsentratsioonide juures.



Kõrgetel temperatuuridel NO oksüdeerimine NO₂-ks väheneb, mistõttu NO oksüdeerimise efektiivsus kõrgematel radikaalide kontsentratsioonidel langeb [9].

Seega sõltub NO₂-ks oksüdeeritava NO kogus plasma abil tekkinud oksüdeerivate radikaalide hulgast ning radikaalide kontsentratsiooni kasvades kasutatakse üha väiksem osa radikaale kasulikes reaktsioonides NO oksüdeerimiseks. Radikaalide arvu määrab lahendusse antav energia (üldkasutatav suurus on *SIE* – inglise kl *Specific Energy Density*, ühikuks džauli liitri kohta). Seega NO eemaldamise efektiivsus $\left(\frac{\Delta\text{NO}}{\text{SIE}}\right)$ väheneb *SIE* kasvades.

2.2.2 Plasmakeemia kineetika

Reaalselt tekib plasmas kümneid erinevad ühendeid ja nende vahel toimub palju erinevaid reaktsioone (näiteks J. T. Herroni töös [10] on 84 reaktsiooni). Detailsed mudelid, millega võiks toimuvaid reaktsioone suure täpsusega kirjeldada on seega keerulised ja nende lahendamine aeganõudev ning kõik reaktsioone iseloomustavad kiiruskonstandid ei ole seniajani veel täpselt teada. Samuti on paljude reaktsioonide kasutamisel raske mõista, millised reaktsioonid on olulisemad. Sageli aga piisab vaid tähtsamate reaktsioonide kirjeldamisest, mille tulemusel on saasteainete eemaldamist võimalik modelleerida lihtsate analüütiliste võrranditega nn koondatud mudelites (inglise kl *lumped model*), kus erinevad sarnase efektiga reaktsioonid on koondatud üheks reaktsiooniks.

Üks võimalik käsitlus lihtsustatud mudelist on toodud K. Yan et al. töös [11], kus vaadeldakse nelja põhilist protsessi:

- 1) Radikaalide tekkimine $M \rightarrow R$
- 2) Saastegaasi eemaldamine $X + R \rightarrow A$
- 3) Radikaalide lineaarne kadu $R + M \rightarrow B$
- 4) Radikaalide mittelineaarne kadu $R + R \rightarrow C$

Siin toodud tähistuses vastab R radikaalidele, M teistele gaasikomponentidele (N_2 , O_2), X vaadeldavale saastegaasile (meie juhul NO) ning A , B ja C kõrvalsaadustele. Reaktsioone 1–4 iseloomustavad kiiruskonstandid k_1 , k_2 , k_3 ja k_4 . Vastavalt toodud mudelile kirjeldab radikaalide hulga ajalist kulgu võrrand

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 \cdot P - k_2 \cdot [X] \cdot [R] - k_3 \cdot [M] \cdot [R] - 2k_4 \cdot [R]^2 \quad (2.12)$$

ning NO kontsentratsiooni ajalist sõltuvust võrrand

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_2 \cdot [X] \cdot [R] \quad (2.13)$$

Esimeses võrrandis tähistab P reaktorile rakendatavat võimsust. Kuna radikaalidega toimuvad protsessid on võrreldes teiste protsessidega enamasti väga kiired, võib kasutada statsionaarset lähendust ning panna võrrandi 2.12 võrduma nulliga. Võrrandit integreerides saame

$$[R] = \frac{k_2 \cdot [X] + k_3 \cdot [M] + \sqrt{(k_2 \cdot [X] + k_3 \cdot [M])^2 + 8k_4 \cdot k_1 \cdot P}}{4k_4} \quad (2.14)$$

Sisestades selle radikaalide kontsentratsiooni võrrandisse 2.13 NO kontsentratsiooni jaoks ning integreerides üle aja, mille jooksul gaas läbib plasmat, saame saastegaasi eemaldamist

kirjeldava üldise valemi. Sõltuvalt katseparameetritest ning gaasist on aga võimalik teha täiendavaid lihtsustusi.

Madalale lahendusse antavale energiale vastab radikaalide vähene kontsentratsioon. Juhul, kui radikaalide reaktsioon eemaldatava ühendiga on kiirem, kui teiste ühenditega toimuvad reaktsioonid 3 ja 4 reaktsioonist 2 märksa aeglasemalt. Seega $k_2 \cdot [X][R] \gg k_3 \cdot [M][R]$ ning $k_2 \cdot [X][R] \gg 2k_4 \cdot [R]^2$. Lahendades lihtsustatud võrrandi saame tulemuseks

$$[X] = [X]_0 - k_1 \cdot P \cdot T_{res} \quad (2.15)$$

kus T_{res} on residentsiaeg ehk reaktori ruumala ja gaasi vookiiruse suhe ning $[X]_0$ saasteaine algkontsentratsioon. Toodud seose järgi on saasteaine eemaldamine lineaarne funktsioon energiast ning sõltumatu sisendkontsentratsioonist. See läheb eksperimentaalsete tulemustega üsna hästi kokku madalate NO sisendkontsentratsioonide puhul (alla 25 ppm). Kõrgete algkontsentratsioonide korral avaldavad märgatavat mõju reaktsioonid, mis viivad radikaalide mittelineaarse eemaldamiseni.

Sageli on olulised radikaalide reaktsioonid teiste gaasis leiduvate ühenditega mille tulemusena saasteainega reageerivate radikaalide osakaal väheneb. Kui domineerivad radikaale lineaarselt eemaldavad reaktsioonid, siis kehtivad seosed $k_2 \cdot [X][R] \ll k_3 \cdot [M][R]$ ja $k_2 \cdot [X][R] \gg 2k_4 \cdot [R]^2$ ning saame võrrandi

$$[X] = [X]_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\beta}\right) \quad (2.16)$$

kus $\beta = \frac{k_3 \cdot [M]}{k_2 \cdot k_1}$. Seega on näha, et saasteaine eemaldamine sõltub sisendkontsentratsioonist ning eksponentsiaalselt energiast. Üks peamisiid reaktsioone, millega kaasneb radikaalide lineaarne vähenemine on osooni tekkereaktsioon $O + O_2 \rightarrow O_3$. Antud lähendus sobib sageli orgaaniliste ühendite eemaldamise kirjeldamiseks, mil reaktsioon radikaaliga on suhteliselt aeglane võrreldes osooni tekkega.

Kolmas juhtum kirjeldab olukorda, kus muutuvad oluliseks radikaalide reaktsioonid iseendaga. See toimub kõrgematel energiatel, kui radikaalide kontsentratsioon tõuseb. Siia kuuluvad ka reaktsioonid, kus O reageerib NO ja NO₂-ga ning tulemuseks on nn O katalüütiline eemaldamine.



Summaarne protsess on seega $O + O \rightarrow O_2$. Sel juhul on domineeriv reaktsioon radikaalide mittelineaarne eemaldamine, mida iseloomustavad seosed $k_2 \cdot [X][R] \ll 2k_4 \cdot [X]^2$ ja $k_3 \cdot [M][R] \ll 2k_4 \cdot [R]^2$. Seega saame võrrandi

$$[X] = [X]_0 \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{E}}{\alpha}\right) \quad (2.19)$$

kus $\alpha = \frac{1}{\sqrt{T_{res}}} \frac{1}{k_2} \sqrt{\frac{2k_4}{k_1}}$. Seega saastegaasi eemaldamine on taas sõltuv sisendkontsentratsioonist.

Reaalselt võivad sõltuvalt eemaldatavatest ühenditest ning rakendatud energiavahemikest olla lähedase kaaluga mitmed ülaltoodud reaktsioonid. Näiteks NO oksüdeerimisel on O radikaali reaktsioon NO-ga ja O₂-ga võrreldava tähtsusega. Toatemperatuuril, 10% O₂ korral on osooni moodustava reaktsiooni [O][O₂] kiirus $k_3 4.4 \cdot 10^4 \frac{1}{s}$ ja 400 ppm NO korral on reaktsiooni [O][NO] kiirus $k_2 2.6 \cdot 10^4 \frac{1}{s}$ [12]. Sellist olukorda saab lähendada valemiga [13]:

$$[X] = [X]_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\beta}\right), \quad \text{kus } \beta = \frac{1}{G} \left([X]_0 + \frac{\sum_i k_{si} \cdot [S]}{k} \right) \quad (2.20)$$

G on 100 eV kohta tekitatud radikaalide arv. Samas ka tekkinud osooni reageerimiseks NO-ga kulub alla sekundi, mistõttu piisavalt pika residentsiaja korral võib mõlemat reaktsiooni vaadata summaarselt reaktsioonina $O + NO \rightarrow NO_2$. Kõrgematel energiatel tuleb sellegipoolest arvestada ka mittelineaarse [O] eemaldamisega ja seetõttu peab siis arvesse võtma ka mittelineaarse liikme.

Mõnede ühendite korral on reaktsioonid radikaalidega piisavalt kiired ja seetõttu on nende ühendite oksüdeerimine plasmaga efektiivne. Teiste ühendite korral jääb radikaalidega reaktsioonide kiirus väikseks ja seetõttu läheb enamik plasmaga tekitatud radikaale kaotsi (plasma efektiivsus väheneb).

2.3 Katalüsaatori ja plasma koostoime

Lisades plasmareaktorisse katalüsaatori, on võimalik saastegaaside eemaldamisprotsessi efektiivsust tõsta. Katalüsaatorina kasutatavateks materjalideks võivad olla metallid, väärismetallid või metalloksiidid, mis on võimalikult suure pinnaga. Mitmed uurimistööd on näidanud, et olulist rolli omavad pinnaadsorptsiooninähtused, kus plasmast tekkinud radikaalid reageerivad poorse katalüsaatori pinnal saasteainetega, suurendades sedasi kasulike reaktsioonide tähtsust. Mõned reaktsioonid võivad pinnal toimuda eelistatult ühesuunalisena

(näiteks NO oksüdeerumine NO₂-ks O radikaalide toimel ilma, et toimuks NO₂ redutseerimine tagasi NO-ks). Mõnevõrra väiksema tähtsusega on nn fotokatalüüsi efekt, mis seisneb gaaslahenduses eralduva kiirguse mõjul katalüsaatoris elektron-auk paaride tekkimises. Elektronid ja augud tekitavad pinnal mitmesuguseid oksüdeerivaid ühendeid (näiteks O₂ ja OH) ning reageerivad katalüsaatori pinnal adsorbeerunud ühenditega. Lisaks laguneb katalüsaatori toimel ka plasmas tekkinud osoon, mille teke on üks olulisemaid radikaalide kaomehhanisme. Kui osooni lagunemisel tekkiv hapniku radikaal reageerib pinnal teiste kahjulike ühenditega, võimaldab ka see suurendada oksüdeerimise efektiivsust. Lisaks väheneb osooni sisaldus väljundgaasides, mis on kasulik, kuna atmosfääri alumistes kihtides on tegu soovimata ühendiga. Teatud ulatuses võib katalüsaator aidata ka temperatuuri kasvu arvelt efektiivsust suurendada, kuid antud mõju on seni vähe uuritud [14].

2.4 Senised tulemused

NO eemaldamise sõltuvust sisendkontsentratsioonist on seni vähe uuritud. Leidub töid, kus on täheldatud Δ NO küllastumist kõrgetel *SIE* väärtustel [15–18] ja mõnikord ka väga väikest sõltuvust NO sisendkontsentratsioonist [15–16]. Näiteks A. Mizuno et al. töös [16] juhiti reaktorisse lämmastikoksiidi kontsentratsioonidega 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm ja 800 ppm ning kõikidel juhtudel eemaldati ligikaudu 200 ppm. Töös [15] leiti samuti, et eemaldatava NO kontsentratsioon ei kasva koos sisendkontsentratsiooniga alates sisendkontsentratsiooni väärtusest 400 ppm.

Mitmes töös on NO eemaldamise kirjeldamiseks rakendatud keerulisi mudeleid [10, 17, 19–20]. Näiteks G. Zhao et al. töös [17] on mudelisse kaasatud rohkem kui 60 keemilist reaktsiooni ning on saavutatud Δ NO küllastumine. Teoreetilisi kõveraid võrreldi ka katsetulemustega ning kokkulangevus oli väga hea. I. Stefanovič et al. töös [19] uuriti 71 erinevat reaktsiooni ning nii eemaldatud NO kui tekkinud NO₂ tase küllastusid. C. R. McLarnon ja B. M. Penetrante [20] võrdlesid ligikaudu 20 reaktsiooniga mudelit katsetulemustega ning korrelatsioon oli üsna hea: tekkinud NO₂ kontsentratsioon küllastus, kuid Δ NO mitte. Nende tööde põhjal on jäänud selgusetuks, kas NO eemaldamine sõltub NO sisendkontsentratsioonist või mitte. Samuti ei ole neis töödes alati võimalik välja tuua NO eemaldamise seisukohalt olulisimaid reaktsioone.

Lihtsustatud mudeleid nagu on toodud käesoleva töö alateemas 2.2.2 on kasutatud töödes [11, 18, 21] ja ka neis on mudelid erinevad. Neis töödes oli paraku vaadeldud vaid

väikeseid sisendkontsentratsioone või *SIE* väärtusi, mis võivad selgitada ka lahknevuusi tulemustes.

TÜ FI Gaaslahenduslaboris varem läbi viidud tööd näitasid samuti, et ΔNO ja tekkinud NO_2 kontsentratsioonid teatud *SIE* väärtustel küllastusid [22–23] ning ΔNO ega tekkinud NO_2 NO sisendkontsentratsioonide vahemikus 250–400 ppm olulisel määral sisendkontsentratsioonist ei sõltu [24]. Samas oli kasutatud sisendkontsentratsioonide vahemik suhteliselt väike ja antud mõõtmised olid tehtud vaid ühel kindlal hapniku kontsentratsioonil. Kokkuvõtvalt võib öelda, et vaatamata mitmetele uuringutele puudub NO eemaldamise protsessi seletamisel konsensus ning antud küsimus vajab täiendavaid uuringuid.

Käesoleva töö eesmärkideks oli uurida lämmastikoksiidi eemaldamist suuremate NO sisendkontsentratsioonide, hapniku kontsentratsioonide ning *SIE* väärtuste vahemikus. Töö üks alameesmärk oli kontrollida, kas kõikidel tingimustel kehtib ΔNO ja NO_2 kontsentratsiooni küllastumine ning täpsustada hapniku ja temperatuuri mõju NO eemaldamisel. Teine alameesmärk oli seotud katalüsaatori rolli täpsustamisega NO oksüdeerimisel, konkreetsemalt katalüsaatori asukoha mõjuga.

3 Katse kirjeldus

Uuritavad gaasid ning nende kontsentratsioonid olid valitud nii, et need oleksid võrreldavad reaalsete heitgaaside koostisesse kuuluvate gaaside kontsentratsioonidega. Vookontrollerite abil segati süsteemi lämmastikku (80–95%), hapnikku (5–20%) ning lämmastikoksiidi kontsentratsioonidega 200 ppm, 400 ppm ja 800 ppm. Samade segudega korraliti mõõtmiseid ka 100°C juures. Toatemperatuuril sooritati täiendavad mõõtmised ka märksa kõrgematel energiatel NO kontsentratsioonidega 800 ppm, 1600 ppm ja 3200 ppm. Gaasisegu juhiti reaktorisse, kus seda töödeldi plasmaga. Reaktorist väljuv gaas läbis neeldumisraku, mida valgustati deuteeriumlambiga. Rakus neeldunud kiirgus registreeriti spektromeetriga ning saadud neeldumisspektri põhjal leiti väljundgaasi koostisesse kuuluvate gaaside kontsentratsioonid.

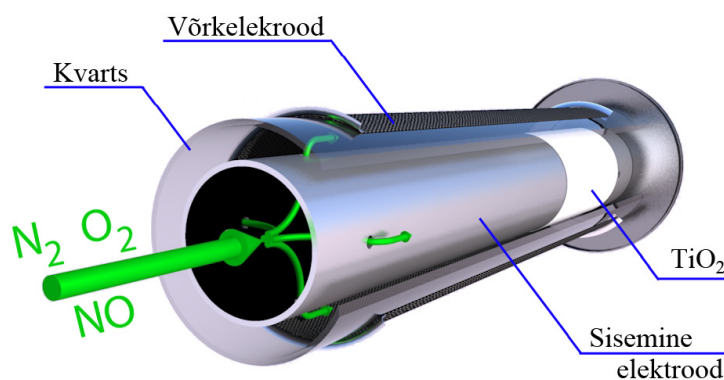
3.1 Reaktori ehitus

Joonisel 2 on toodud antud töö raames kasutatava dielektrik-barjäärilahendusel baseeruva (inglise kl *Dielectric Barrier Discharge* ehk DBD) reaktori põhimõtteline konstruktsioon. Tegu on sisuliselt koaksiaalse kondensaatoriga, kus sisemiseks elektroodiks on 10 cm pikkune ning 14 mm läbimõõduga metalltoru. Isolaatori moodustavad väike õhuvahemik (1.4 mm) ja 20.7

mm välisdiameetriga dielektrik (kvarts). Välimise elektroodina on kasutusel metallvõrk, mille kasutamisel saab vältida dielektriku ja elektroodi vahel moodustuvates nn õhutaskutes mikrolahenduste teket.

Väljaspool reaktorit tekkivate mikrolahenduste tulemusena läheks osa lahendusse antavast

võimsusest kaduma. Võrgu otsad on lisarõngaste abil dielektrikust eemale suunatud, et vältida elektrivälja tugevnemist võrkelektroodi servas. Sisemine elektrod on keskelt suletud ja seega on gaas sunnitud liikuma läbi väikeste aukude elektrodidevahelisse õhuvahemikku. Pinge



Joonis 2. Katsetes kasutatud plasmareaktori mudel.

rakendamisel tekivad mikrolahendused sisemise elektroodi ja kvartstoru vahele jäävas õhkvaheemikus ehk lahendusvahemikus.

Katalüsaatorina toimiv titaandioksiid on kantud õhukese kihina sisemisele elektroodile (joonisel kujutatud reaktoris on see ligikaudu 30% ulatuses ja väljundosas). Tegu on valge pulbriga, mis koosneb ligikaudu 20–30 nm läbimõõduga anataasi kristalliididest (10–15% rutiili). Anataasi keelutsoon on ligikaudu 3.2 eV ja seega neelab ta kiirgust alates 400 nm. TiO₂ eelisteks on veel inertsus ja odavus, lisaks on tema pinna omadusi väga palju uuritud.

Kui on tarvis sooritada katseid toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel, võib paigutada reaktori spetsiaalsesse kuumutusahju. Ka antud töö käigus on mitmed katsed sel viisil ligikaudu 100°C temperatuuril läbi viidud. Varasematest töödest on teada, et TiO₂ katalüütiline toime tekib alates temperatuurist 70–80°C [25].

3.2 Väljundgaaside kontsentratsiooni määramine

Reaktorist väljuv gaas läbis neeldumisrakku, mille mõlemas otsas on kvartsaknad, mis paistavad läbi UV kiirgusele alates 200 nm. Kiirguse tekitamiseks kasutati deuteeriumlampi Hamamatsu L7296-50 ning läbinud kiirguse neeldumisspekter registreeriti spektromeetriga Ocean Optics USB 4000.

Kiirguse neeldumist aines iseloomustab valem $I = I_0 e^{-\alpha x}$, kus I on mõõdetav kiirgus ning I_0 rakule langeva kiirguse intensiivsus. X tähistab kiirgust neelava ainekihi paksust (antud juhul neeldumisraku pikkust) ning α neeldumiskoeffitsienti, mis on molekuli ristlõikepindala σ ja aine kontsentratsiooni N korrutis. Ocean Optics spektromeetri tarkvara võimaldab esitada registreeritud kiirguse absorptsiooni kujul

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.1)$$

Kuna eelnevalt toodud seaduse põhjal saame neeldumiskoeffitsiendi

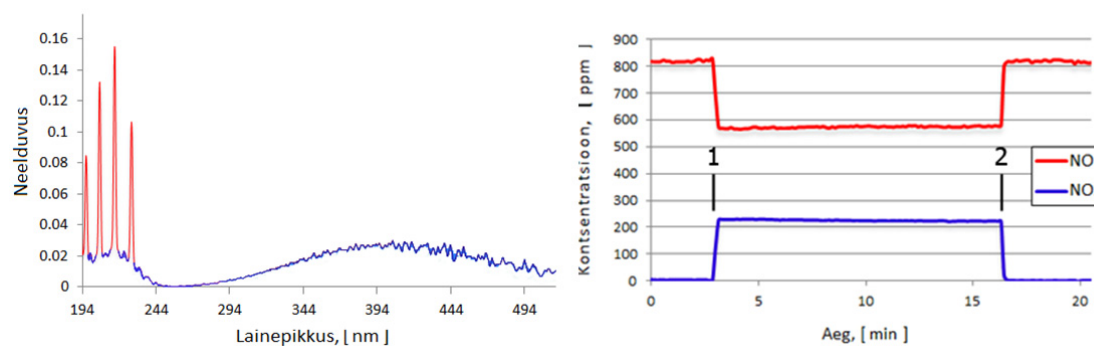
$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$

siis saab arvutada huvipakkuva aine kontsentratsiooni:

$$N = \frac{2.303A}{\sigma x} \quad (3.3)$$

kus kordaja 2.303 tuleneb naturaali- ja kümnendlogaritmi vahelisest seosest. Joonisel 3 on vasakul toodud fikseeritud ajahetkel registreeritud neeldumisspekter, kus NO-le vastavad spektrijooned on märgitud punasega ning NO₂-le vastavad jooned sinisega. Paremal on

näidatud NO ja NO₂ kontsentratsioonide ajalised käigud katse vältel. Ajahetkel 1 pingestatakse reaktori elektrodid ning gaasisegus tekib plasma. Plasma toimel NO kogus väheneb ning proportsionaalselt NO₂ osakaal tõuseb. Hetkel 2 lülitatakse välja pinge ning lahendused kaovad, mille tulemusena taastuvad algsed NO ja NO₂ kontsentratsioonid.



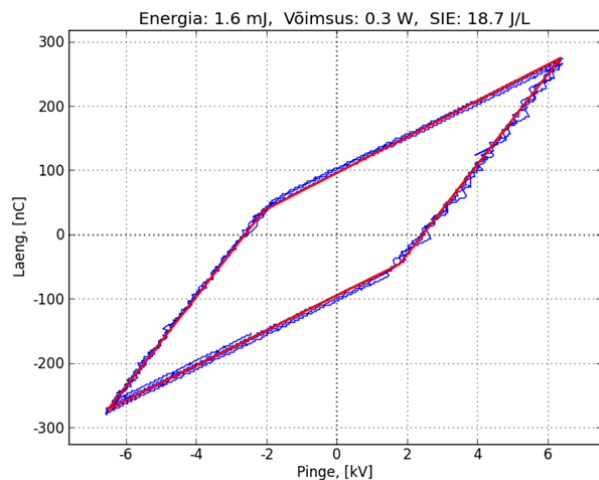
Joonis 3. Katses registreeritud neeldumisspekter fikseeritud ajahetkel (vasakul) ning spektri põhjal arvatud NO ja NO₂ kontsentratsioonide ajalised käigud.

Kontsentratsioonide määramisel on peamisteks vigasid põhjustavateks teguriteks intensiivsuste määramise resolutsioon ning baasjoonte triiv. NO korral on täiendava vea allikaks kalibreerimise täpsus ning NO₂ korral kirjandusest leitud neeldumisristlõike määramise viga. Hinnanguliselt on mõlema ühendi jaoks mõõtemääramatus 10–15 ppm.

3.3 Lahendusse antava energia ja temperatuuri määramine

Pingegeneraatorist HQ Power DVM20FGCN antakse siinussignaali võimendisse Industrial Test Equipment Co., Inc. „Powertron“ A 500 RF amplifier. Võimendi väljundisse on ühendatud helisagedustel töötav kõrgepinge transformator, mis võimendab sisendpinget 1000 korda. Transformaatori väljund on omakorda ühendatud reaktoriga, mis on jadamisi ühendatud suure mahtuvusega kondensaatoriga (selgitav joonis toodud töös [26], joonis 4).

Reaktorile sisemisele elektrodile rakendatud pinget ning kondensaatori pinget mõõdetakse digitaalse ostsilloskoobiga. Korrutades kondensaatori pinget mahtuvusega, saame kondensaatori laengu, mis on võrdne reaktori moodustava kondensaatori laenguga. Esitades reaktorile rakendatud pinget ja laengu graafiliselt, on näha siinussignaali ühele perioodile vastavat laengu jaotust. Pinget kasvades tõuseb lineaarselt ka reaktori moodustava kondensaatori laeng kuni lahendusvahemikus hakkavad toimuma läbilöögid – laengu dielektrikul kasvab järsult. Kui reaktorile rakendatud pinget hakkab vähenema, läbilöögid lakkavad ja dielektrikule kogunenud laeng jääb paigale. Pinget vähenedes väheneb lineaarselt ka reaktoril olev kogulaeng kuni on vastupinget taas piisav, et toimuksid läbilöögid. Seega



Joonis 4. Katse käigus registreeritud Lissajous' kujund. Sinine joon vastab eksperimentaalselt registreeritud kujundile ning punane pindala arvutamiseks kasutatud programmi joonele.

vooliiruse määramise ebatäpsus. Hinnanguliselt on *SIE* määramisel suhteline viga 10%.

Temperatuuri mõõtmiseks kasutati Osensa Innovations fiiberoptilist temperatuurisensorit FTX-100-Gen. Antud sensori eelis võrreldes tavaliste termopaaridega on asjaolu, et sensor on mittejuhtivast materjalist, mistõttu ei mõjuta reaktori sisemisse elektroodi asetatud sensor plasmata ja vastupidi. Varasemalt mõõdeti temperatuuri väljundis termopaariga, mille korral elektroodiga kokkupuutel tekkisid moonutused Lissajous' kujundis. Lisaks tekkis oht saada termopaarilt elektrilööki. Seetõttu pidi termopaari asetama vähemalt 3 cm elektroodist kaugemale ja registreeritud gaasitemperatuur jäi märgatavalt väiksemaks kui vahetult reaktorist väljuval gaasil.

joonistub nn Lissajous' kujund (joonis 4), mille pindala on võrdne ühe perioodi jooksul lahendusse antava energiaga. Korrutades energia siinussignaali sagedusega, leiame lahenduse võimsuse. Teades gaasi vooliirust – meie katsetes 1 liiter minutis – saame leida lahendusse antava energiatiheduse ehk *SIE*, kui jagame võimsuse vooliirusega.

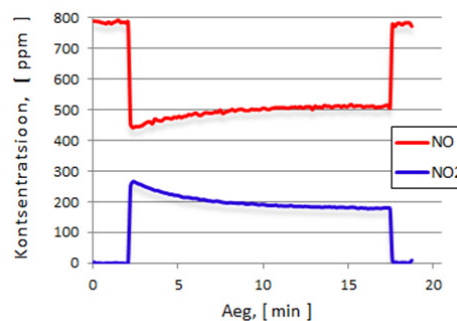
Antud juhul on peamised veategurid rakendatud pinge amplituudi ja sageduse mõningane varieerumine ajas, pindala arvutamise ebatäpsus ja

4 Katse tulemused

4.1 Lämmastikoksiidi eemaldamine sõltuvalt sisendkontsentratsioonist

Töö esmaseks eesmärgiks oli uurida, kas plasma abil eemaldatud NO kogus sõltub selle sisendkontsentratsioonist. Varasemad katsetulemused andsid alust eeldada, et Δ NO ehk sisend- ja väljundkontsentratsioonide erinevus on sõltumatu NO sisendkontsentratsioonist, seega sõltub eemaldatav NO kogus vaid hapniku kontsentratsioonist ning lahendusse antavast energiast. Teatud *SIE* väärtustel NO eemaldamine küllastub ning edasine *SIE* suurendamine tähendab energiakaotust reaktori soojendamise arvelt.

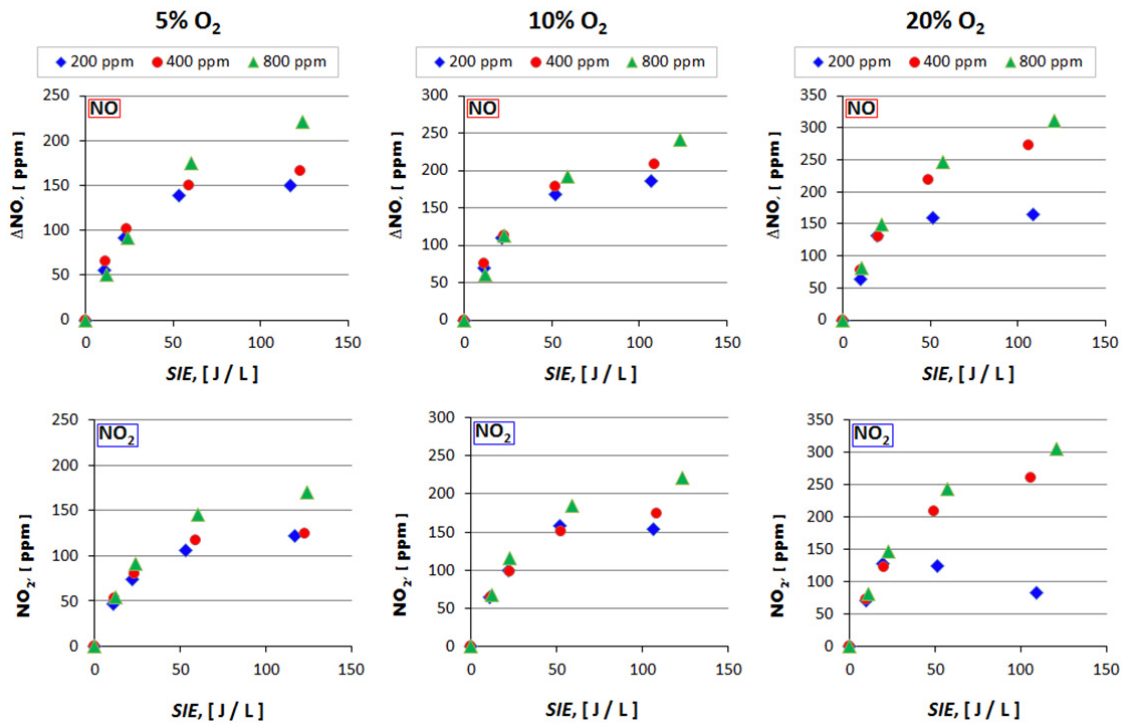
Reaktori väljundis registreeritud temperatuurid kasvasid *SIE* väärtustel $120 \frac{1}{L}$ ligikaudu $15^{\circ}C$ ja kõrgematel *SIE* väärtustel veelgi enam ($550 \frac{1}{L}$ juures $80^{\circ}C$). Temperatuuri toimel muutus ajas ka NO ja NO₂ väljundkontsentratsioon (joonis 5) ja seetõttu registreeriti statsionaarsed näidud pärast 10 minutit reaktori tööd, mil kontsentratsioonid olid stabiliseerunud. Edasised tulemused ongi sellisel viisil leitud statsionaarsed näidud.



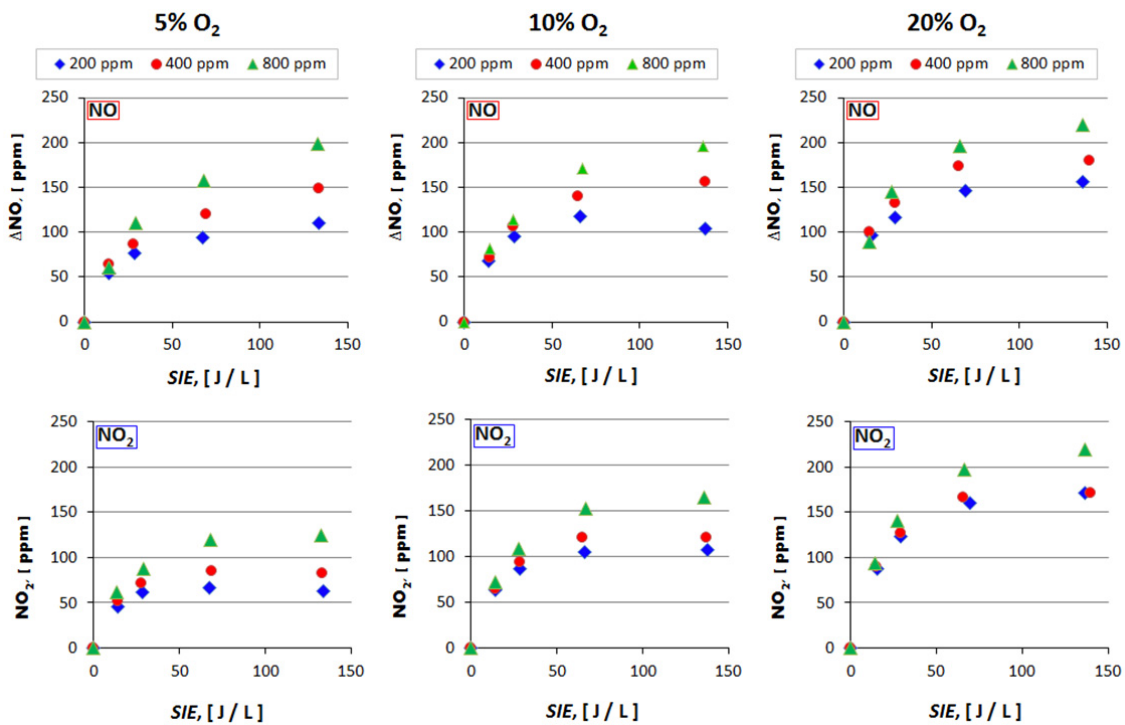
Joonis 5. Δ NO ja NO₂ ajalised käigud *SIE* väärtuse $550 \frac{1}{L}$ korral. Reaktor kuuenes plasma toimel $100^{\circ}C$ –ni .

Joonisel 6 on toodud spektrite põhjal arvatud Δ NO ja tekkinud NO₂ kogused, kui sisendkontsentratsioonid olid 200 ppm – 800 ppm ning hapniku osakaal sisendgaasis oli 5%, 10% ja 20%. Enamasti langesid Δ NO ja NO₂ väärtused kokku, mis kinnitab, et peamine NO eemaldamise mehhanism on NO oksüdeerimine NO₂-ks. Kõrgematel *SIE* väärtustel plasmas tekkinud NO₂ kontsentratsioon küllastub, samas kui Δ NO veel kasvab. Δ NO ja NO₂ kontsentratsioonide erinevusele hea selgitus esialgu puudub, kuid üheks põhjuseks võib olla N₂O tekkimine, mida töös kasutatud seadmetega ei ole võimalik detekteerida

Madalamatel energiaväärtustel langevad erinevate NO sisendkontsentratsioonidega määratud Δ NO ja NO₂ väärtused üsna hästi kokku. Kõrgematel *SIE* väärtustel tekib lahknevus ja mida suurem on NO sisendkontsentratsioon, seda hiljem saabub küllastus. Erandiks on tulemused, mis on registreeritud 200 ppm korral, kuna 200 ppm juhul eemaldatakse praktiliselt kõik NO. Tasub mainida, et reaalne saastegaasi sisendkontsentratsioon ei ole võrdne vookontrolleri abil fikseeritud väärtusele vookontrolleri defektsuse tõttu (kontrolleri nullnivoo ja sellest lähtuvalt ka läbiv gaasihulk varieerus 20–30 ppm).



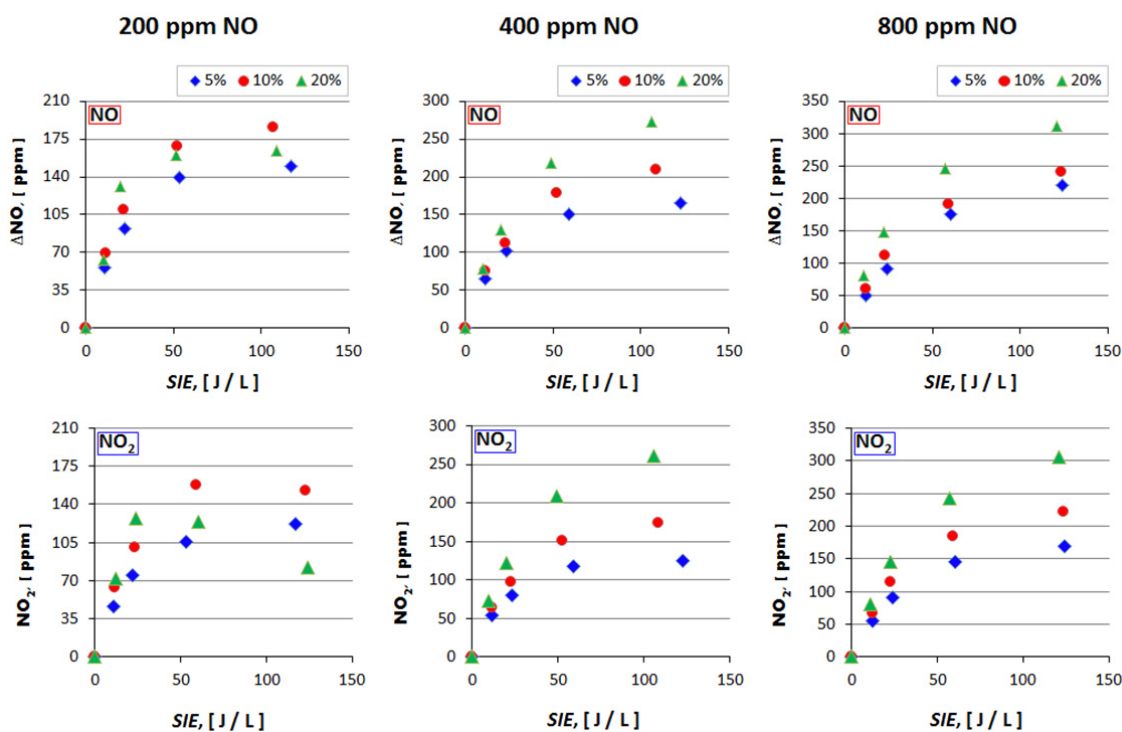
Joonis 6. ΔNO ja NO_2 väärtused sõltuvalt rakendatud võimsusest 200 ppm, 400 ppm ja 800 ppm algkontsentratsioonide korral. Hapniku kogused 5%, 10% ja 20%. Reaktor toatemperatuuril.



Joonis 7. ΔNO ja NO_2 väärtused sõltuvalt rakendatud võimsusest 200 ppm, 400 ppm ja 800 ppm algkontsentratsioonide korral. Hapniku kogused 5%, 10% ja 20%. Reaktor kuumutatud temperatuurini 100°C.

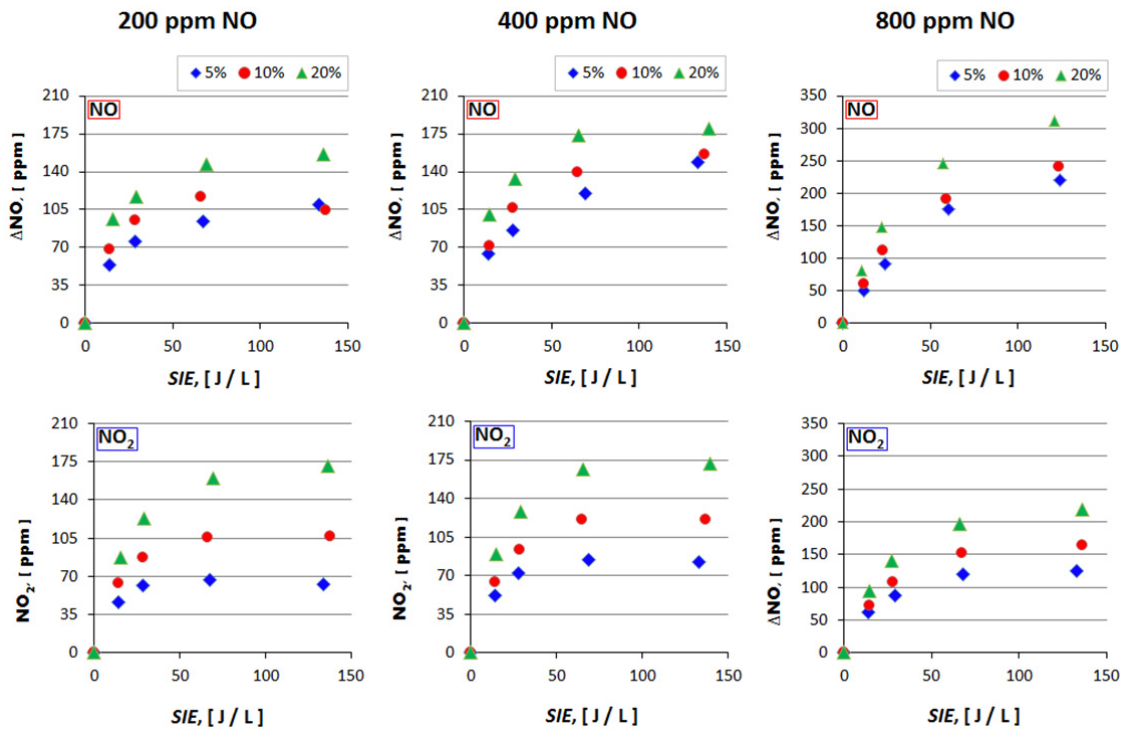
Uurimaks reaktori temperatuuri toimet NO eemaldamisele, kuumasime reaktori temperatuurini 100°C ning kordasime eeltoodud mõõtmiseid. Tulemused on toodud joonisel 7, millelt on näha, et seekord lahknevad mõõtetulemused juba väiksematel energiatel ning maksimaalsed eemaldatavad NO kontsentratsioonid jäävad väiksemaks.

Hapnikukoguse varieerimine andis võimaluse uurida ka selle parameetri mõju NO eemaldamisele. Joonisel 8 toodud tulemustelt on näha selget korrelatsiooni – suurendades sisendgaasis leiduvate hapniku molekulide hulka tõuseb märgatavalt oksüdeerimise efektiivsus. Erandiks on 200 ppm juures saadud tulemused, mille korral kõrgetel *SIE* väärtustel eemaldati kogu NO. O₂ kontsentratsioon omab mõju ka Δ NO ja NO₂ küllastumisele kõrgematel *SIE* väärtustel ja sõltuvusele sisendkontsentratsioonist. Kõrgematel O₂ kontsentratsioonidel saabub küllastumine kõrgematel *SIE* väärtustel. Joonisel 8 toodud katsetingimustel küllastust veel ei saanud. Samuti on erinevatel sisendkontsentratsioonidel määratud Δ NO ja NO₂ kokkulangevus kõrgematel O₂ väärtustel parem.



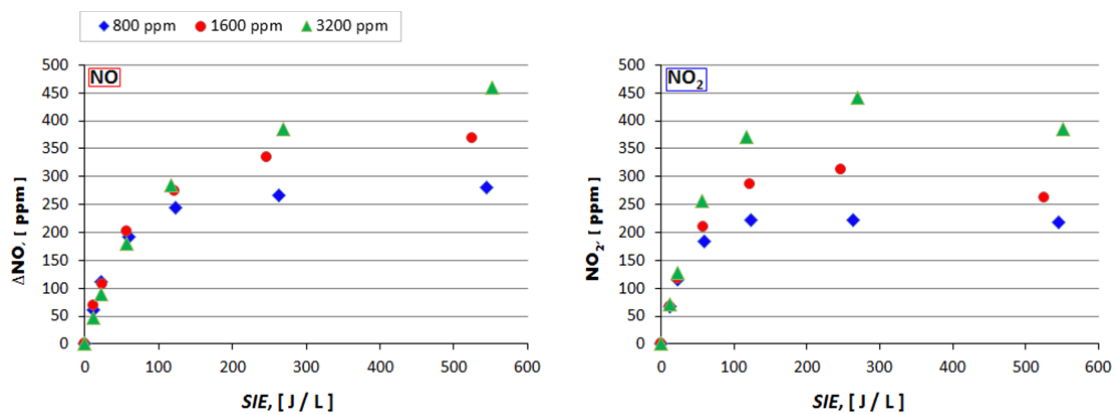
Joonis 8. Δ NO ja NO₂ väärtused sõltuvalt rakendatud võimsusest 5%, 10% ja 20% hapniku korral. NO algkontsentratsioonid 200 ppm, 400 ppm, 800 ppm. Reaktor toatemperatuuril.

Toome välja ka analoogse sõltuvuse hapnikust kõrgemal temperatuuril (joonis 9). Taas on näha, et hapniku osakaalu suurendamine tõstab eemaldatud NO kogust.



Joonis 9. ΔNO ja NO_2 väärtused sõltuvalt rakendatud võimsusest 5%, 10% ja 20% hapniku korral. NO algkontsentratsioonid 200 ppm, 400 ppm, 800 ppm. Reaktor kuumutatud temperatuurini 100°C.

Järgmised mõõtmised on sooritatud toatemperatuuril 10% hapniku kontsentratsioonil, kuid märksa kõrgematel NO sisendkontsentratsioonidel ning lahendusse antud võimsustel. Reaalselt on mootorite heitesüsteemides, tehaste korstnates või muudes lämmastikoksiidi allikates leiduvad NO kontsentratsioonid harva üle 800 ppm, seega antud mõõtmised on peamiselt toimuvate protsesside paremaks mõistmiseks. Katsete tulemused on esitatud joonisel 10. Kuni energiani ligikaudu 100 $\frac{J}{L}$ langevad erinevatel sisendkontsentratsioonidel

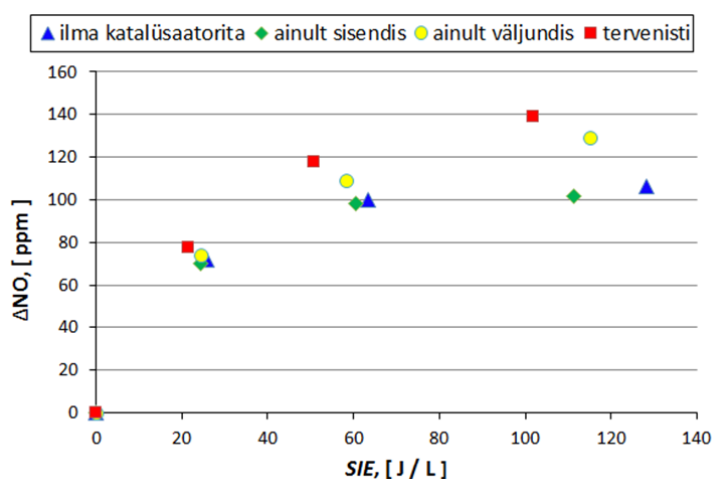


Joonis 10. ΔNO ja NO_2 väärtused sõltuvalt rakendatud võimsusest 10% hapniku korral. NO algkontsentratsioonid 800 ppm, 1600 ppm, 3200 ppm. Reaktor toatemperatuuril.

registreeritud katsepunktid üsna hästi kokku, suurematel energiatel aga toimub taas silmnähtav lahkumine. 800 ppm sisendkontsentratsiooni korral jääb ΔNO ligikaudu 300 ppm väärtusel pidama, 1600 ppm puhul ΔNO kasv veel jätkub, kuid samuti läheneb teatud platoole eeldatavalt 400–450 ppm ümbruses. 3200 ppm sisendgaasi korral eemaldamise vähenemine veel märgatav ei ole.

4.2 Katalüsaatori asetuse mõju lämmastikoksiidi eemaldamisel

Antud osa eesmärgiks oli määrata gaasis sisalduva NO oksüdeerimise sõltuvus katalüsaatori paigutusest. Kõik katsed viidi läbi samadel tingimustel – sisendgaasis 10% hapnikku, 90% lämmastikku ja 400 ppm lämmastikoksiidi ning reaktor kuumutatud temperatuurini 100°C. Mõõtmised tehti erinevate katalüsaatori paigutuste korral ning katseid korrati mitmel erineval



Joonis 11. ΔNO väärtused sõltuvalt rakendatud võimsusest 10% hapniku korral. NO algkontsentratsioon 400 ppm. Reaktor temperatuuril 100 C.

võimsusel. Joonisel 11 on toodud tulemusi iseloomustav graafik. Selgelt on näha, et katalüsaatori puudumisel eemaldatakse gaasisegust vähem lämmastikoksiidi, kui enamuse teiste konfiguratsioonide korral – see on ka loomulik – kuid märksa huvipakkumad on tulemused, mis on saadud TiO_2 paigutusel kas sisendis või väljundis. Kui katalüsaator on paigutatud

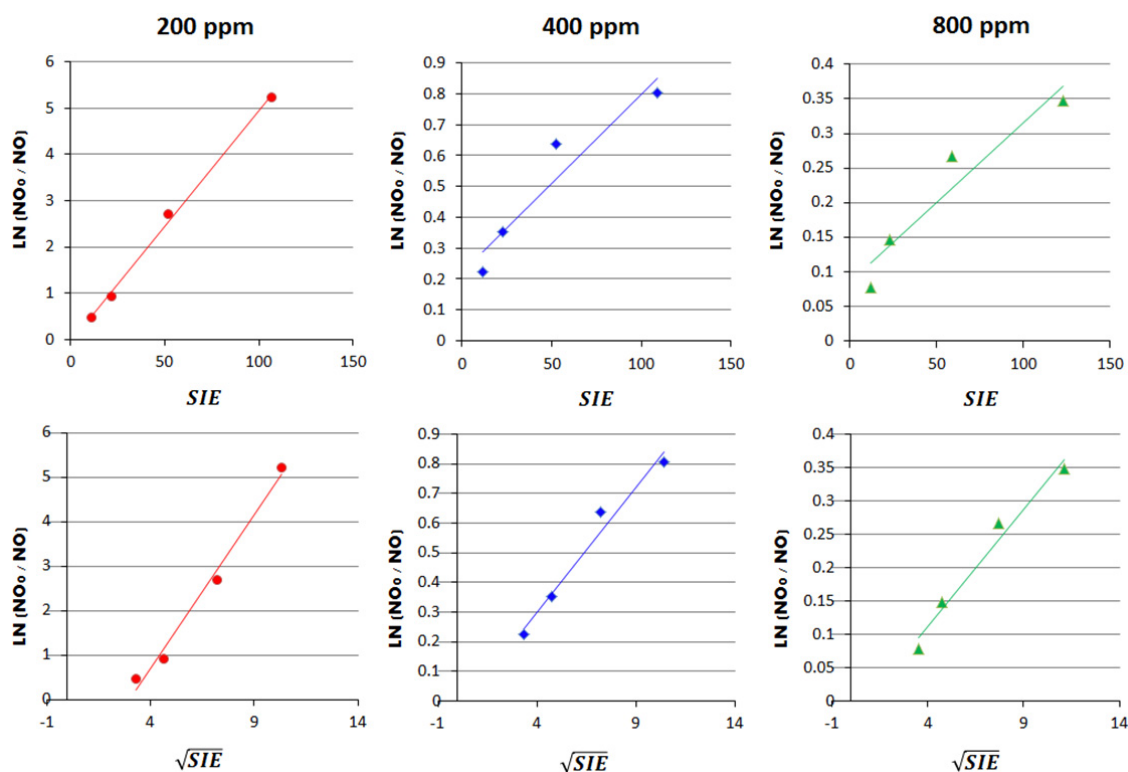
reaktori sisendosaasse, on NO eemaldamise efektiivsus selgelt väiksem kui väljundis oleva katalüsaatori korral.

4.3 Tulemuste analüüs

Tulemuste tõlgendamiseks lihtsate mudelite abil vaatlesime kahte võimalikku olukorda. Esimesel juhul esitasime antud töös saadud tulemused sarnaselt töös [8] toodud tulemustele vastavalt võrrandile 2.16 või 2.20, kus eeldatakse, et domineerib radikaalide lineaarne kaoreaktsioon. Selle kehtivuse kontrollimiseks uurisime saadud katsetulemuste

põhjal $\ln\left(\frac{NO_0}{NO}\right)$ sõltuvust SIE -st (joonis 12 üleval). Kui oluliseks muutub radikaalide mittelineaarne eemaldamine (näiteks O katalüütiline rekombinatsioon reaktsioonides NO, NO₂ ja NO₃-ga), siis iseloomustab seda olukorda võrrand 2.19. Selleks uurisime $\ln\left(\frac{NO_0}{NO}\right)$ sõltuvust \sqrt{SIE} -st (joonis 12 all).

Jooniselt 12 on näha, et võrrandiga 2.16 või 2.20 kirjeldatav mudel sobib tulemuste lähendamiseks vaid väikestel SIE väärtustel (alla $20 \frac{1}{L}$), samas võrrandi 2.19 korral töötab lähendus märksa suuremas ulatuses kuni ligikaudu $100 \frac{1}{L}$. Samas ei läbi teise mudeli korral eksperimentaalsetest punktidest vähimruutude meetodil leitud lineaarne joon nullpunkti.



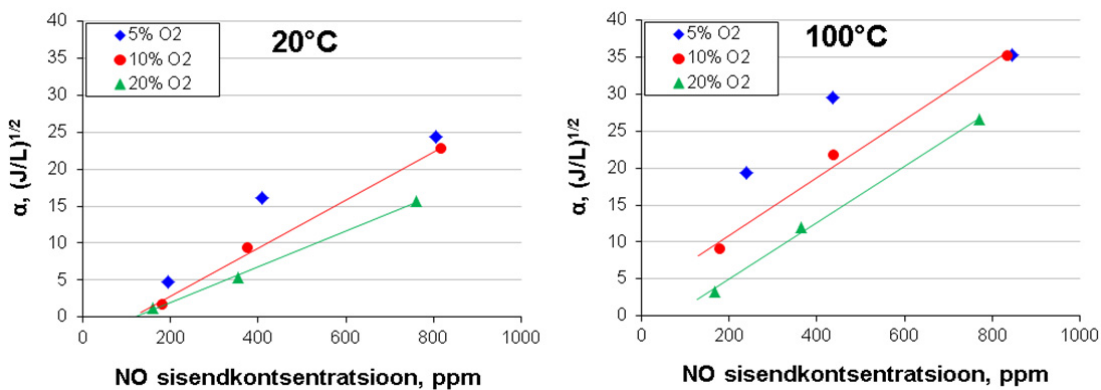
Joonis 12. $\ln\left(\frac{NO_0}{NO}\right)$ sõltuvust SIE -st ning \sqrt{SIE} -st 10% hapniku ja NO sisendkontsentratsioonide 200, 400 ja 800 ppm korral. Reaktor toatemperatuuril.

Eeltoodut arvestades selgitab töö käigus saadud tulemusi kõige paremini mudel, kus väikestel energiatel domineerivad radikaalide lineaarsed kaomehhanismid, eeldatavalt osooni teke, ja kõrgematel energiatel mittelineaarsed kaomehhanismid (radikaalide rekombinatsioon lämmastikoksiidi ühendite vahendusel). Energiatel alates $100 \frac{1}{L}$ muutub oluliseks temperatuuri kasv reaktoris, mistõttu radikaalide mittelineaarsed kaoreaktsioonid muutuvad veelgi olulisemaks ning ka võrrandiga 2.19 esitatud mudelit kasutades tekib kõrvalekalle lineaarsest

sõltuvusest. Reaktori kuumutamisel temperatuurini 100°C on mittelineaarsed kaoreaktsioonid samuti suurema kaaluga, mistõttu sobitub võrrand 2.19 juba ka väiksematel *SIE* väärtustel.

Joonise 12 alumisel paneelil eksperimentaalsetest punktidest läbi tõmmatud sirgete tõusude pöördväärtused (α valemist 2.19) on esitatud joonisel 13. Samuti on joonisele 13 lisatud samad suurused 5% ja 20% hapniku kontsentratsiooni jaoks. Jooniselt 13 on näha, et suurus α sõltub NO sisendkontsentratsioonist, hapniku sisendkontsentratsioonist ning ka temperatuurist. Kuna α sisaldab endas konstante k_1 , k_2 ja k_4 peavad just need suurused sõltuma eeltoodud parameetritest. Mida suurem on hapniku kontsentratsioon, seda suurem on O radikaalide tootmine ja seega ka konstant k_1 . Joonise 13 põhjal vähenebki α hapniku kontsentratsiooni kasvades. Kuna NO kontsentratsiooni kasvades α suureneb, järeldeb antud tulemustest, et k_4 väärtus kasvab koos NO radikaalide kontsentratsiooniga. Samuti suureneb k_4 koos temperatuuri kasvuga. Konstant k_4 hõlmab endas tagasireaktsioone 2.9–2.11, mis on vähem temperatuuritundlikud kui NO oksüdeerimisreaktsioon.

Eelnev tulemuste analüüs kinnitas taas hapniku radikaalide kaomehhanismi tähtsat



Joonis 13. α sõltuvus NO sisendkontsentratsioonist 5%, 10% ja 20% hapniku koguse korral toatemperatuuril ning temperatuuril 100°C.

rolli ja piiravat toimet NO oksüdeerimisele. Katalüsaatori kasutamisel võib eeldada nende kadude vähenemist, kui katalüsaatoril toimuvad ainult oksüdeerivad reaktsioonid. Samas peaks toimuma gaasifaasis taas NO₂ oksüdeerimine NO-ks mistõttu võib katalüsaatori toime väheneda. Seda oletust kinnitavad katalüsaatoriga tehtud testid (joonis 11), kus NO oksüdeerimist suurendas vaid see osa katalüsaatorist, mis oli väljundi lähedal.

5 Edasised uurimised

Käesoleva töö tulemustest ei selgunud lõplikult, millistel tingimustel plasmal eemaldatud NO ja tekkiva NO₂ kontsentratsioonid *SIE* kasvades küllastuvad. Selle küsimuse lahendamiseks tuleks korrata analoogseid katseid veelgi kõrgematel reaktori energiatel kuni on ilmne, et Δ NO ega NO₂ enam lahendusse antava energia tõustes ei kasva. Seejuures on vaja hoida reaktori temperatuuri ka suurematel *SIE* väärtustel ühesugune. Vastavad katsed eeldavad reaktori pidevat jahutamist ning seega reaktori põhjalikumalt ümbertegemist.

Lisaks peaks uurima vookiiruse mõju NO oksüdeerimisele, mida antud töö jooksul ei jõutud teha. Juhul kui NO eemaldamine on määratud radikaalide rekombinatsiooniga, peaks eemaldamine sõltuma ka residentsiajast ja seega ka vookiirusest.

Katalüsaatoriga seotud järgmiste mõõtmistena oleks kohane uurida reaktoris asuva katalüsaatori mõju NO eemaldamisele erinevatel sisendkontsentratsioonidel, aga ka erinevatel vookiirustel. Viimasel juhul muutub lämmastikoksiidi kokkupuuteaeg katalüsaatoriga, mis võib samuti mõjutada katalüsaatori efektiivsust.

6 Kokkuvõte

Plasma abil lämmastikoksiidi oksüdeerimist on viimase 20 aasta jooksul põhjalikult erinevate gaasisegudega uuritud. Sellele vaatama puudub tänaseni terviklik arusaam mitmetest fundamentaalsetest protsessidest isegi lihtsates NO, O₂ ja N₂ segudes. Katsetulemused sõltuvad katsetingimustest ning kasutatava plasmaseadme konfiguratsioonist, mistõttu varieeruvad tihtipeale ka tulemuste põhjal tehtavad järeldused.

Lämmastikoksiidi eemaldamisel on üks vastuoluline aspekt NO oksüdeerimise sõltuvus NO sisendkontsentratsioonist. Seda on uuritud vähe ning vaid kitsastes NO sisendkontsentratsioonide vahemikes ja väikestel lahendusse antava energia (SIE) väärtustel. Samuti on mõnevõrra selgusetu, millistel tingimustel eemaldatud NO ning tekkinud NO₂ SIE kasvades küllastuvad. Eelnevates töodes saadud tulemuste põhjal on keeruline üheseid järeldusi teha, mistõttu vajasisid need küsimused lähemat uurimist.

Käesolevas töös uurisime, kuidas sõltub Δ NO NO sisendkontsentratsioonist vahemikus 200–3200 ppm. Selleks juhtisime plasmareaktorisse fikseeritud NO kogused ning varieerisime hapniku ja lämmastiku osakaalu, lahenduse energiat ning reaktori temperatuuri. Uurimaks Δ NO ja NO₂ võimalikku küllastumist on osad mõõtmised sooritatud märksa kõrgematel energiatel. Lisaks on antud töös täpsustatud ka katalüsaatorina toimiva titaandioksiidi toimet reaktoris, täpsemalt selle paigutuse mõju NO eemaldamisele.

Tulemustest nähtus, et erinevate sisendkontsentratsioonide korral eemaldatud NO kogused ei olnud ühesugused. Madalatel energiatel püsis Δ NO sisendkontsentratsioonist sõltumatuna, kuid kõrgematel energiatel tekkis mõningane lahknemine. Kõrgematel temperatuuridel toimus lahknemine juba väiksematel energiatel.

Tulemuste selgitamiseks võrdlesime kahte lihtsustatud mudelit, mis kirjeldavad plasmas toimuvaid reaktsioone. Esimese mudeli korral domineerivad lineaarsed oksüdeerivate radikaalide reaktsioonid (näiteks osooni tekkereaktsioon), teisel juhul mittelineaarsed (näiteks O rekombinatsioon reaktsioonides NO ja NO₂ –ga). Lineaarne lähendus sobis vaid madalaimate energiatega korral, kõrgematel energiatel sobis märksa paremini mittelineaarne lähendus. Seega järeldub antud tööst, et väikestel energiatel domineerivad radikaalide lineaarsed kaareaktsioonid, kõrgematel energiatel aga mittelineaarsed.

Mingil määral kompenseerib viimati nimetatud kadusid katalüsaatori kasutamine, kuid selle toime on maksimaalne, kui ta on asetatud plasmareaktori väljundisse. Reaktori sisendis oleva katalüsaatori toime on praktiliselt olematu. Saadud tulemust selgitab reaktori teises pooles toimuv NO₂ redutseerimine NO-ks gaasifaasis O radikaalide toimel.

7 Removal of nitrogen oxide by plasma

Removal of nitrogen oxide by plasma has been thoroughly studied in the last 20 years with a wide variety of gas mixtures. However, some fundamental processes are still not completely understood even in simple NO, O₂ and N₂ mixtures. Experimental results are strongly dependant on the conditions of the experiment and the configuration of the plasma device and therefore conclusions drawn from the results often vary.

One aspect of nitrogen oxide removal that has shown contradicting results is its possible dependence on NO input concentration. There are only a few results concerning this question and only in narrow NO input concentration ranges and with low input energy values. It is also unclear, when the removed NO and formed NO₂ concentrations saturate when input energy is increased. Results from previous studies make it difficult to draw unanimous conclusions, which required more thorough research on the topic.

In this paper we examined how Δ NO depends on the input concentration of NO from 200 to 3200 ppm. Fixed NO concentrations were directed into the plasma reactor with varying oxygen and nitrogen quantities, input energy and reactor temperature. To study the possible saturation of Δ NO and NO₂ concentrations, some experiments were carried out with noticeably higher energies. Additionally, we explored the effect of the placement of the catalyst TiO₂ in the reactor.

The results showed that the removed NO values were not the same at different NO input concentrations. With low input energy values, Δ NO appeared independent on the input concentration, however there was an apparent deviation when using higher energies. When the reactor was heated to higher temperatures, the deviation occurred also on lower energies.

To explain the experimental results, we compared two simplified models that describe the reactions that take place in the plasma. In the first model we assumed that linear oxidative radical reactions (e. g. the formation of ozone) were dominant. In the second case, nonlinear radical reactions (e. g. the recombination of O in reactions with NO and NO₂) dominated. The linear approximation matched our results only at very low energies. On higher reactor input energy values the nonlinear model was remarkably more suitable.

One can conclude from these results that with low input energies, the linear radical reactions are dominant, however with higher input energies nonlinear radical reactions are more significant.

These radical removal reactions can be compensated to some degree by using a catalyst, however it is most effective when placed near the output of the reactor. The effect of

a catalyst placed near the input is virtually non-existent. This result is explained by the reduction of NO_2 to NO in gas phase by O radicals in the second half of the reactor.

8 Kasutatud kirjandus

- [1]. G. E. Likens, C. T. Driscoll, D. C. Buso, "Long-Term Effects of Acid Rain: Response and Recovery of a forest Ecosystem," *Science* 272 (1996) lk. 244-246.
- [2]. "How nitrogen oxides affect the way we live and breathe," Environmental protection agency, väljastatud 10. detsember 2008.
- [3]. I. Jõgi, S. Vasarevičius, "Methods for air and exhaust gas depollution and role of plasma technologies," kogumikust "Plasma Treatment for Environmental Protection," Tartu (2012) lk 14.
- [4]. B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, "Environmental applications of low-temperature plasmas," *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) lk. 1829-1835.
- [5]. I. Jõgi, M. Laan, R. Brandenburg, "Plasma based technologies," kogumikust "Plasma Treatment for Environmental Protection," Tartu (2012) lk. 21.
- [6]. U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) lk. 1-46.
- [7]. B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, A. Kuthi, C. P. Burkhart, J. R. Bayless, "Non-Thermal Plasma Techniques for Abatement of Volatile Organic Compounds and Nitrogen Oxides," Workshop on Plasma Based Environmental Technologies, Berlin, Germany, Dec. 6-7. Paper 951261 (1995).
- [8]. B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, "Fundamental Limits of NO_x Reduction by Plasma," Society of Automotive Engineers paper nr. 971715 (1998).
- [9]. B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, W. J. Pitz, G. E. Vogtlin, M. C. Kung, H. H. Kung, C. Z. Wan, K. E. Voss, "Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO_x," Society of Automotive Engineers paper nr. 982508 (1998).
- [10]. J. T. Herron, "Modeling studies of the formation and destruction of NO in pulsed barrier discharges in nitrogen and air," *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (2001) lk. 581-609.
- [11]. K. Yan, E. J. M. van Heesch, A. J. M. Pemen, P. A. H. J. Huijbrechts, "From Chemical Kinetics to Streamer Corona Reactor and Voltage Pulse Generator," *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (2001) lk. 107-137.
- [12]. NIST Chemical Kinetics Database kinetics.nist.gov/
- [13]. T. Hammer, "Application of Plasma Technology in Environmental Techniques," *Contrib. Plasma Phys.* 39 (1999) lk. 441-462.
- [14]. H. Kim, "Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues and Future Prospects," *Plasma Process. Polym.* 1 (2004) lk. 91-110.
- [15]. R. Hackam, H. Akiyama, "Application of Pulsed Power for the Removal of Nitrogen Oxides from Polluted Air," *IEEE Electrical Insulation Magazine* 17 (2001) lk. 8-13.
- [16]. A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu, S. Furuta, "NO_x Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma," *IEEE Trans. Industry Applications*, 31, (1995) lk. 957-963.
- [17]. G. Zhao, S. V. B. J. Garikipati, X. Hu, M. D. Argyle, M. Radosz, "Effect of Oxygen on Nonthermal Plasma Reactions of Nitrogen Oxides in Nitrogen," *Env. Energy Eng.* 51 (2005) lk. 1800-1811

- [18]. H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, "Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal," *J. Electrostatics* 55 (2002) lk. 25-41.
- [19]. I. Stefanovič, N. K. Bibinov, A. A. Deryugin, I. P. Vinogradov, A. P. Napartovich, K. Wiesemann, "Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O₂/NO_x and N₂/O₂/NO_x mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 (2001) lk. 406-416.
- [20]. C. R. McLarnon, B. M. Penetrante, "Effect of Gas Composition on the NO_x Conversion Chemistry in a Plasma," Society of Automotive Engineers paper nr. 982433 (1998).
- [21]. K. Yan, S. Kanazawa, T. Ohkubo, Y. Nomoto, "Oxidation and Reduction Processes During NO_x Removal with Corona-Induced Nonthermal Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, 19, (1999) lk. 421-443.
- [22]. I. Jõgi, V. Bichevin, M. Laan, A. Haljaste, H. Käämbre, V. Sabre, "Removal of NO by simultaneous action of dielectric-barrier discharge and TiO₂ photocatalyst", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 47 (2009) 22817.
- [23]. I. Jõgi, K. Erme, A. Haljaste, M. Laan, "Oxidation of nitrogen oxide in hybrid plasma-catalytic reactors based on DBD and Fe₂O₃", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 61 (2013) 24305.
- [24]. I. Jõgi, A. Haljaste, M. Laan, "Hybrid TiO₂ based plasma-catalytic reactors for the removal of hazardous gases", esitatud ajakirjale *Surface Coatings Technology*
- [25]. T. Sano, N. Negishi, E. Sakai, S. Matsuzawa, "Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO₂ and γ -Al₂O₃ in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO," *J. Mol. Catal. A: Chem.* 245 (2006) lk. 235-241.
- [26]. K. Erme, "Lämmastikoksiidi oksüdeerimine osooni ja katalüsaatori koostoimel," *Bakalaureusetöö*, Tartu 2012.

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina ERIK LEVOLL

(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: 24. 08. 1989)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) enda loodud teose

LÄMMASTIKOKSIIDI EEMALDAMINE PLASMA TOIMEL

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on INDREK JÕGI,

(*juhendaja nimi*)

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **31.05.2013**