

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Füüsika Instituut

Kalev Erme

**NO oksüdeerimine osooniga ja reaktsioonisaaduste  
adsorptsioon TiO<sub>2</sub> pinnal**

Magistritöö

Juhendaja: vanemteadur, PhD Indrek Jõgi

Tartu 2014

# Sisukord

1	Sissejuhatus.....	3
2	Ülevaade kirjanduse põhjal.....	4
2.1	Lämmastikoksiidid, nende kahjulik mõju ning eemaldamine.....	4
2.2	Mittetasakaaluline plasma.....	5
2.3	Plasmakeemiast.....	6
2.4	NO oksüdeerimine osooni abil.....	6
2.5	Katalüsaatori kasutamine NO oksüdeerimisel.....	7
2.6	Pinnareaktsioonid katalüsaatoril.....	8
2.7	Senised tulemused ja töö eesmärgid.....	8
3	Eksperimendi kirjeldus.....	10
3.1	Üldine katsekorraldus.....	10
3.2	Plasmareaktor ja katalüütiline reaktor.....	11
3.3	Lahendusse antava energia ja osooni sisendkontsentratsiooni muutmine.....	11
3.4	Väljundgaaside kontsentratsioonide määramine.....	13
3.5	Reaktsioonide numbriline modelleerimine.....	14
4	Tulemused.....	15
4.1	Väljundkontsentratsioonide ajalised muutused ühe mõõtmistsükli jooksul.....	15
4.2	Stabiliseerunud kontsentratsioonid.....	16
4.3	NO <sub>x</sub> eemaldamise efektiivsus.....	21
4.4	Ajalised sõltuvused.....	22
4.5	Adsorbeerunud ja desorbeerunud ühendite hulgad.....	25
5	Tulemuste analüüs.....	31
5.1	Üldised järeldused.....	31
5.2	Pinnareaktsioonide mehhanismid.....	32
5.3	Edasised tegevused.....	34
6	Kokkuvõte.....	35
7	Kasutatud kirjandus.....	36
8	NO oxidation by ozone and adsorption of reaction products on the surface of TiO <sub>2</sub> .....	39

# 1 Sissejuhatus

Fossiilkütuste põletamisega kaasneb erinevate heitgaaside paiskamine atmosfääri. Nendest olulise osa moodustavad erinevad lämmastik- ja vääveloksiidid ning mitmed lenduvad orgaanilised ühendid, mis omavad kahjulikku mõju nii keskkonnale kui inimeste tervisele. Seetõttu on vajalik erinevate lahenduste leidmine heitgaaside piiramiseks.

Ühe võimaliku meetodina on varasemalt uuritud nende ühendite oksüdeerimist mittetasakaalulise plasma abil [1, 2, 3, 4]. Selle meetodi eeliste hulka kuulub tõik, et piisavalt oksüdeerivaid ühendeid saab plasmas tekitada madalatel temperatuuridel ja see võimaldab energiat kokku hoida. Üheks plasmatehnoloogia eeliseks on ka hea skaleeruvus – väikeste gaasikogusega läbi viidud laboratoorsetelt katsetelt on võimalik üleminek suurte mahtude juurde, mille käigus on vaja vaid plasmareaktori võimsust proportsionaalselt suurendada. Üheks oluliseks puuduseks on aga plasmaseadme saastumine, kui heitgaasides on tahma ja teisi pindadele sadestuvaid ühendeid.

Saasteainete eemaldamisel mittetasakaalulise plasmaga on kasutatud ka kaheastmelist süsteemi, milles eemaldatavad heitgaasid plasmareaktorit ei läbi [4, 5]. Plasmat kasutatakse sel juhul osooni tekitamiseks saastumata õhust või puhtast hapnikust ja osooni järgnevas reaktsioonkambris heitgaaside oksüdeerijana. Ainult osooniga oksüdeerimise eelis seisneb nt. selles, et muutuva saasteaine kontsentratsiooni korral on lihtne vastavalt muuta oksüdeeriva osooni kogust, nii et olemasolevate ressursside kasutamine oleks võimalikult ökonoomne.

Kuna osooni oksüdeerimisvõime on suhteliselt väike, lisatakse heitgaaside eemaldamise parandamiseks reaktsioonikambrisse katalüsaatoreid. Lisaks aitab katalüsaator vältida reaktsioonides ülejäänud osooni atmosfääri sattumist. Antud metoodikat on juba ka tööstuslikult kasutatud mitmesuguste lenduvate orgaaniliste ühendite eemaldamisel.

Meie senistes töödes [6, 7, 8] on uuritud katalüsaatori toimet kaheastmelises süsteemis, milles eemaldatavaks gaasiks on lämmastikoksiid. Uuritud on nii katalüsaatori pikaajalist mõju kui ka lühiajalisi muutusi, mis on seotud katalüsaatori pinna kattumisega lämmastikoksiidi ühenditega. On leitud, et katalüsaatoril on oksüdeerimisele märgatav mõju, kuid protsessid, mis toimuvad katalüsaatori pinnal reaktsioonisaaduste adsorbeerimisel, on jäänud täpsemalt selgitamata.

Käesoleva töös uuritaksegi lämmastikoksiidi oksüdeerimist osooni ja katalüsaatorina kasutatava titaandioksiidi koostoimel. Eesmärgiks on täpsustada protsesse, mis tekivad lämmastikoksiidi oksüdeerumise tagajärjel tekkivate reaktsioonisaaduste adsorptsioonil titaandioksiidi pinnal. Selleks viidi läbi eksperimente erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel, temperatuuridel ja gaasivoolu kiirustel. Seejuures viimase eesmärgiks oli ka meetodi skaleeritavuse hindamine, mis on vajalik tööstuslike rakenduste juures.

## 2 Ülevaade kirjanduse põhjal

### 2.1 Lämmastikoksiidid, nende kahjulik mõju ning eemaldamine

Lämmastikoksiididest on kõige sagedamini esinevad lämmastikmonooksiid NO ja lämmastikdioksiid NO<sub>2</sub>, mille ühise tähisena kasutatakse sageli NO<sub>x</sub>. Mõlemad on tavatingimustes gaasilised ühendid, NO on värvitu ja lõhnatu, samas kui NO<sub>2</sub> on pruunikas ja terava lõhnaga. NO enamasti vees ja pindadel ei lahustu, samas kui NO<sub>2</sub> on vees lahustuv ja adsorbeerub ka pindadele. Mõlemad ühendid tekivad õhus lämmastiku ja hapniku reageerimisel kõrgetel temperatuuridel. Seetõttu on olulisemateks NO<sub>x</sub> allikateks katlad ja kõikvõimalikud mootorid, kus toimub kütuse ja õhu segu põlemine. Kõrgematel temperatuuridel on reaktsiooni tasakaal NO kasuks [9] ja põlemise tulemusena tekibki peamiselt NO, mis jääb ka õhu kiirel jahtumisel esialgu domineerima. Atmosfääris hapnikuga reageerides oksüdeerub NO aga aegamisi NO<sub>2</sub>-ks.

NO<sub>2</sub> edasisel reageerimisel õhus leiduva veeauruga tekib lämmastikhape HNO<sub>3</sub>, mis on koos väävelhappe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga oluline happvihmade ja sudu komponent. Lämmastikhappel on märgatav mõju pinnasele, metsadele, putukatele ning elustikule veekogudes ning mõningane toime ka inimeste hingamisteedele. Lisaks võivad happvihmad kahjustada ka hooneid, monumente ja skulptuure, eriti neid, mille ehitusmaterjalides leidub suur kogus kaltsiumkarbonaati (näiteks lubjakivi ja marmor) [10]. Peale eelneva võivad lämmastikoksiidid reageerida mitmesuguste orgaaniliste ühenditega ning moodustada erinevaid toksilisi ühendeid nagu nitroareenid või nitrosoamiinid [11].

NO<sub>x</sub> ühendite kontsentratsiooni vähendamiseks meid ümbritsevas õhus on uuritud erinevaid lahendusi, millest mitmed on jõudnud ka tavakasutusse [12]. Üks juba kasutusel olev lahendus on nn. selektiivne mittekatalüütiline redutseerimine [12], mille korral redutseeritakse osa NO-st (20–60%) põletite väljunditesse lisatud ammoniaagi või karbamiidi abil lämmastikuks ja veeks. Antud reaktsioon toimub efektiivselt vaid suhteliselt kõrgetel temperatuuridel (üle 850 °C) ja kitsas temperatuuri vahemikus. Selektiivse katalüütilise redutseerimise korral on protsessis kasutuses ka katalüsaator, milleks võib olla näiteks mõni väärismetall või metalloksiid. Katalüsaatori kasutamine võimaldab NO<sub>x</sub> ühendite efektiivset lagundamist märksa madalamatel temperatuuridel (300–350 °C), mis vähendab energiakulu [13]. Ka selektiivse katalüütilise redutseerimise korral peab lämmastikoksiidide lagundamiseks kasutama redutseerivaid ühendeid nagu ammoniaaki, karbamiidi või mitmesuguseid süsivesinikke. Antud meetodil on saavutatav ligikaudu 90% NO<sub>x</sub> eemaldamine ja ka see protsess on praeguseks kasutusel mitmetes tööstusharudes. Veel madalamatel temperatuuridel (alla 50 °C) saab kasutada adsorptsiooni suure poorsusega pinnale (näiteks

aktiivsusi) [14]. Pinna küllastumisel saab pinnale juhtida redutseerivad ühendid, mis lagundavad lämmastiku ühendid taas lämmastikuks ja veeks [9]. Lämmastikoksiidide eemaldamiseks kasutatakse ka absorptsiooni [12], mille puhul juhitakse töödeldav gaas läbi vedeliku, kus saastavad ühendid neelduvad või kasutatakse veeauru. Sel juhul tekib reaktsiooni käigus lämmastikhape, mida saab edaspidi tööstuslikult kasutada. Absorptsioonimeetodil töötavad seadmed on ilma täiendavate meetmeteta lämmastikoksiidide eemaldamiseks väheefektiivsed peamiselt NO kehva lahustuvuse tõttu.

Kuigi katalüsaatoreid ja adsorbente kasutavad meetodid on efektiivsed, on nad kasutatud materjalide tõttu kallid (kasutatakse näiteks väärismetalle) ega võimalda paindlikkust seadme töös. Plasmatehnoloogia kasutamine võimaldab mitmetest eeltoodud tehnoloogiate puudujääkidest vabaneda. Plasmaseadmed on väikeste saastegaaside kontsentratsioonide korral suhteliselt energiasäästlikud ning ühendite kontsentratsiooni muutudes saab plasmaseadme töörežiimi kiirelt muuta. Plasmaseadmeid saab kombineerida ka eeltoodud meetoditel töötavate seadmetega [15].

## 2.2 Mittetasakaaluline plasma

Plasma on osaliselt või täielikult ioniseeritud gaas, mis koosneb erinevatest komponentidest: vabad elektronid, ioonid, aatomid ja molekulid. Eristatakse tasakaalulist ja mittetasakaalulist plasmat. Esimese puhul on kõikide komponentide keskmine kineetiline energia samasugune, st. esineb termodünaamiline tasakaal. Teisel juhul on elektronide keskmine kineetiline energia teiste osakeste kineetilise energiaga võrreldes oluliselt suurem (jäädes enamasti vahemikku 1-20 eV) [16]. Antud töö kontekstis omab suuremat tähtsust mittetasakaaluline plasma, sest selle abil on võimalik lämmastikoksiide oksüdeerida toatemperatuuri lähedastel temperatuuridel. Kõrgematel temperatuuridel tekitab plasma lämmastikoksiide hoopis juurde [17].

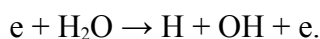
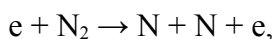
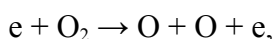
Mittetasakaalulises plasmas kandub elektrivälja energia eelistatult üle elektronidele. Elektronid saavutavad seetõttu väga suure energia ja võivad teiste osakestega põrkudes esile kutsuda suure lävendienergiaga protsesse, nagu ionisatsioon, osakeste ergastamine ja molekulide dissotsiatsioon. Õhu koostises olevate hapniku molekulide dissotsiatsioon hapniku radikaalideks on antud töö kontekstis kõige kasulikum protsess. Hapnikuradikaalide tootmiseks võib kuluda kuni 30% lahendusse antavast energiast [18].

Mittetasakaalulise plasma tekitamiseks on võimalik kasutada erinevaid meetodeid (nt. koroonalahendus või ioniseeriv kiirgus), kuid käesolevas töös on kasutatud dielektrik-barjäärilahendust. Antud meetod baseerub kõrge vahelduvpinge rakendamises väikesele lahendusvahemikule, kus elektroodide vahelisse gaasivahemikku on paigutatud dielektrilisest materjalist barjäär. Plasma pole atmosfääritingimustes ja hapnikku sisaldavas gaasis homogeenne,

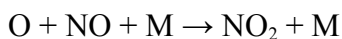
moodustuvad lahenduskanalid. Dielektriku ülesanne on katkestada lahenduskanali areng enne, kui kanalit läbiva voolu toimel kasvab temperatuur kanalis nii kõrgeks, et tekib kaarleek. Lisaks võimaldab dielektriku laadumine läbi lahenduskanalite mõõta ühe perioodi jooksul lahendusse antavat energiat, kasutades Manley meetodit [19, 20]. Plasma tekitamiseks kuluvat võimsust saab dielektrik-barjäärilahenduse korral kergelt muuta, varieerides rakendatud pinget sagedust.

## 2.3 Plasmakeemiast

Suure energiaga elektronide põrgetel õhus olevate hapniku molekulidega võivad toimuda nt. järgmised dissotsiatsioonireaktsioonid [21]:



Nende reaktsioonide käigus tekkinud O ja OH radikaalid on võimelised oksüdeerima mittesoovitavaid ühendeid. Nt. lämmastikoksiidi puhul [22]



või kahjulike orgaaniliste ühendite ( $C_xH_yO_z$ ) puhul

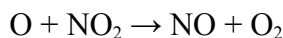


M tähistab siin kolmandat keha, mis on vajalik energia ja impulsi jäävuse seaduse säilitamiseks.

Lisaks omab atmosfäärirõhul suurt tähtsust osooni teke:



Toodud kasulike reaktsioonide kõrval toimuvad ka saasteainete eemaldamise seisukohalt mittevajalikud reaktsioonid. Lämmastikdioksiidi osakaalu kasvamisel muutub olulisemaks reaktsiooni



toimumine e. uuesti lämmastikoksiidi tekkimine, mis eemaldab osa atomaarsest hapnikust ja vähendab oksüdeerimisprotsessi efektiivsust [22]. Samuti on orgaaniliste ühendite töötlemise puhul osoon väheaktiivne ja seetõttu väljub sellest suur osa atmosfääri, mille alumistes kihtides on tegu ebasoovitava ühendiga.

## 2.4 NO oksüdeerimine osooni abil

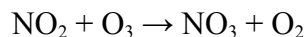
Juhul, kui  $NO_x$  ühenditega saastunud õhk plasmaseadet ei läbi, siis eeltoodud  $NO_x$  ühendite reaktsioonid atomaarse hapnikuga praktiliselt ei toimu, kuna kõik O radikaalid jõuavad hapniku molekulidega reageerida ning plasmaseadmest väljub oksüdeeriva ühendina ainult osoon. Viimase

segunemisel saastunud õhuga toimub sel juhul NO oksüdeerimine:



Reaktsiooni kiiruskonstant on  $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$  ja see toimub enamasti 1-10 ms jooksul. Antud reaktsioon toimub praktiliselt ainult ühes suunas. Seetõttu sobib osoon väga hästi NO oksüdeerimiseks.  $\text{NO}_2$  reageerib samuti osooniga ja antud reaktsiooni lõpptulemusena tekib  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Viimast protsessi kirjeldavad reaktsioonid



kiiruskonstandiga  $4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$  ja mis toimub ligikaudu 5-10 s jooksul ning



kiiruskonstandiga  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Mõlemad kiiruskonstandid kasvavad mõnevõrra temperatuuriga [23]. Seega võib eeldada, et väiksema gaasivoolu puhul jõuavad viimased kaks reaktsiooni lõpuni toimuda.

Eelnevat arvestades toimub eelistatult alati NO oksüdeerimine  $\text{NO}_2$ -ks ja  $\text{NO}_2$  edasine oksüdeerimine toimub vaid siis, kui kogu NO on ära oksüdeerunud. Osooni ja NO segunemise ja gaaside detekteerimise vaheline aeg on antud katses ligikaudu 2 s. Seega jõuab NO ja osooni vaheline reaktsioon sõltumata osooni kontsentratsioonist täielikult ära toimuda, aga  $\text{NO}_2$  edasine oksüdeerimine mitte.

Kui kõik osooniga toimuvad reaktsioonid jõuavad lõpuni toimuda, kulub ühe NO molekuli täielikuks oksüdeerimiseks  $\text{N}_2\text{O}_5$  molekuliks 1,5  $\text{O}_3$  molekuli, mis võimaldab arvutada teoreetilise minimaalse vajaliku  $\text{O}_3$  koguse etteantud  $\text{NO}_x$  eemaldamiseks. Suurte gaasivoogude korral on piisavalt pika reaktsiooniaja tagamiseks vaja väga mahukat reaktsioonikambrit, mis muudab tehnoloogia kalliks. NO oksüdeerimist osooniga on võimalik kiirendada, lisades saastunud õhku suurema koguse osooni, kui stöhhiomeetiline reaktsioon eeldaks. Samas on ka  $\text{O}_3$  tootmine kulukas [24] ja seetõttu on vaja leida täiendavaid meetodeid osooniga toimuvate reaktsioonide kiirendamiseks.

## 2.5 Katalüsaatori kasutamine NO oksüdeerimisel

Üks võimalus oksüdeerimise efektiivsust suurendada on katalüsaatorite kasutamine. Katalüsaatori lisamine reaktsioonikambrisse pikendab ühendite adsorptsiooni ja pinnareaktsioonide aega. Samuti võivad toimuda pinnal mitmed sellised reaktsioonid, mis gaasifaasis efektiivselt ei toimu. Osooni abil NO oksüdeerimisel võivad pinnale adsorbeeruda nii  $\text{NO}_x$  ja  $\text{N}_2\text{O}_5$  ühendid kui ka osoon.

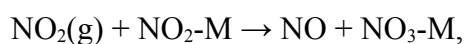
Katalüsaatori kasulike mõjude hulka kuulub ka gaaslahenduses tekkinud osooni lagundamine. Juhul, kui lagunemisel tekkiv hapniku radikaal reageerib pinnal teiste kahjulike ühenditega,

võimaldab see suurendada oksüdeerimise efektiivsust. Katalüsaatori toimel väheneb ka osooni sisaldus väljundgaasides.

Lisaks on võimalik katalüsaatorit madalatel temperatuuridel kasutada adsorbendina ja seejärel eemaldada adsorbeerunud ühendid redutseerimise teel [16, 9]. Katalüsaatori pinna kattumisel lämmastikoksiidi ühenditega võib pinnale juhtida redutseerivad ühendid (näiteks  $\text{NH}_3$  või  $\text{C}_x\text{H}_y$ ), mis redutseerivad lämmastikoksiidi ühendid lämmastikuks, hapnikuks ja veeauruks. Sel juhul lisatakse saastunud õhule osooni ainult NO oksüdeerimisfaasis.

## 2.6 Pinnareaktsioonid katalüsaatoril

Paljude metalloksiidide pinnale NO toatemperatuuril olulisel määral ei adsorbeeru, kuid teatud ulatuses adsorbeerub pinnale  $\text{NO}_2$  ja  $\text{NO}_3$ . On leitud, et  $\text{TiO}_2$  korral jääb käesolevas töös kasutatud temperatuuride vahemikus  $\text{NO}_2$  pinnale püsivalt  $\text{NO}_3$ -ks oksüdeerununa [25, 26]. Kui pinnal on adsorbeerunud piisav kogus  $\text{NO}_2$ , muutuvad oluliseks reaktsioonid, mille käigus tekib nii gaasiline NO kui ka pinnale jääv  $\text{NO}_3$ :



Samas toimuvad need reaktsioonid ka vastupidi, kui pinnal on tekkinud piisavalt  $\text{NO}_3$  ja gaasifaasis domineerib NO.

$\text{N}_2\text{O}_5$  adsorbeerumise kohta  $\text{TiO}_2$  pinnale leidub publitseeritud materjali väga vähe. Soolakristallide, tolmu ja tahma pinnale adsorbeerumise kohta on leitud, et see toimub peamiselt  $\text{NO}_2$ -ks ja  $\text{NO}_3$ -ks lagunedes [27] ja sageli eeldatakse reaktsioone pinnal oleva veeauruga [28, 29, 30, 31]. Ühes töös on osutatud ka  $\text{N}_2\text{O}_5$  tekke võimalusele pinnal toimuva  $\text{NO}_2$  ja  $\text{NO}_3$  vahelise reaktsiooni käigus [32].

## 2.7 Senised tulemused ja töö eesmärgid

Meie varasemates uuringutes on selgunud, et plasmatöötamise esimeste minutite jooksul on nii NO kui ka  $\text{NO}_2$  kontsentratsioonid väljundis väiksemad kui hilisemad stabiliseerunud kontsentratsioonid. Need tulemused viitavad sellele ajavahemikule toimuvale pinnaadsorptsioonile. Pärast osonaatori väljalülitamist ei vähene  $\text{NO}_2$  kontsentratsioon väljundis kohe nulli ja ka NO kontsentratsioon ei kasva kohe sisendväärtuseni ning summaarne lämmastikuühendite väljundkontsentratsioon on suurem kui reaktorisse sisenev NO kontsentratsioon [6, 8]. Seega toimub sel ajal  $\text{NO}_x$  ühendite desorptsioon.

Varasemad tulemused kaheastmelise süsteemi puhul [8], mida kasutati ka antud töös, näitasid,



et NO oksüdeerimisel osooniga toimub kõigepealt oksüdeerimine  $\text{NO}_2$ -ks ja seejärel  $\text{NO}_2$  oksüdeerimine  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ks. Neist reaktsioonidest esimesele temperatuuri tõstmise ega katalüsaatori mõju ei avaldanud,  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ks oksüdeerimine on aga kõrgematel temperatuuridel kiirem ja lisaks suurendab oksüdeerimise kiirust katalüsaatori olemasolu.

Pärast osonaatori väljalülitamist on täheldatud  $\text{NO}_2$  kontsentratsiooni kiiret kasvu väljundis ja sellele järgnevat pikaajalisemat langust. Seejuures on ilmnenud, et  $\text{NO}_2$  kontsentratsiooni langus toimub võrreldes NO kontsentratsiooni kasvuga ligikaudu kaks korda kiiremini. Selle tulemuse seletamiseks on välja pakutud mudel [8], mille põhjal tekib kahest gaasifaasis olevast  $\text{NO}_2$ -st katalüsaatori pinnal gaasiline NO ja pinnale jääv ühend  $\text{NO}_3$  ning pärast reaktori väljalülitamist toimub vastupidi.

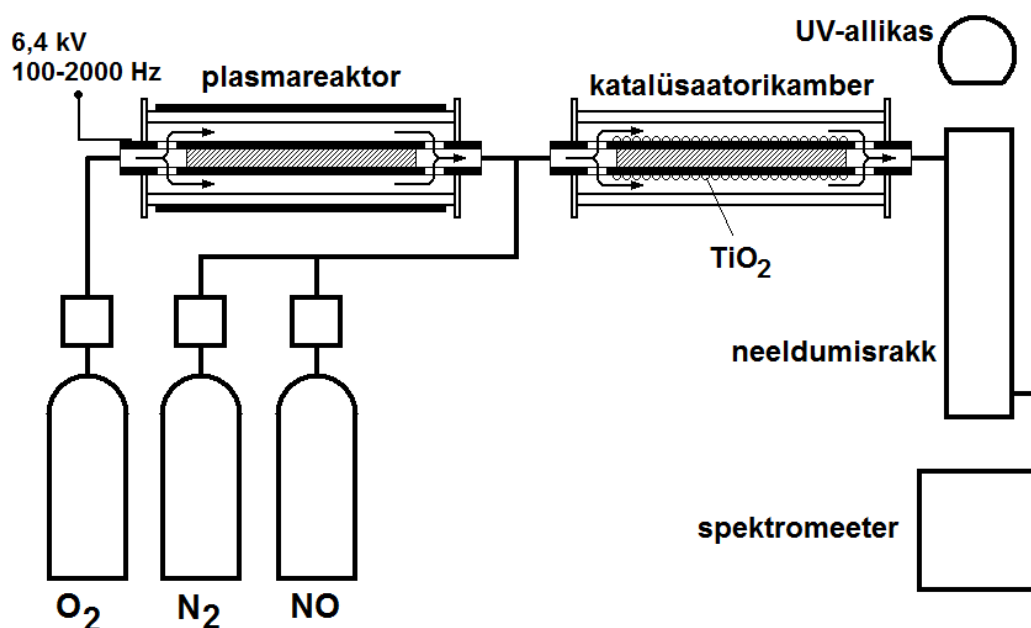
Kirjeldatud mudel on küll kooskõlas katsetega, mis on viidud läbi väiksematel osooni sisendkontsentratsioonidel, kuid suurematel kontsentratsioonidel, mil tekib ka  $\text{N}_2\text{O}_5$ , see mudel katsetulemusi selgitada ei võimalda.

Käesolevas töös viidi läbi eksperimente, milles toimus siseneva NO oksüdeerimine osooni abil ning koostoimel katalüsaatoriga  $\text{TiO}_2$ . Töö eesmärk oli uurida katalüsaatori pinnal toimuvaid protsesse detailsemalt, et täpsustada just suurematel osooni sisendkontsentratsioonidel ja seega  $\text{N}_2\text{O}_5$  osalusel toimuvaid protsesse. Selleks viidi läbi mõõtmisteseeriaid nii erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel kui ka voolukiirustel ning võrreldi saadud tulemusi lihtsama juhu jaoks kehtiva teoreetilise mudeliga. Lisaks oli voolukiiruse varieerimise eesmärgiks hinnata protsessi skaleeritavust.

## 3 Eksperimendi kirjeldus

### 3.1 Üldine katsekorraldus

Antud töös kasutatud üldine katsekorraldus on toodud joonisel 1. Lähtegaasideks olid  $O_2$ ,  $N_2$  ja  $NO$ , mis juhiti eksperimendistendi erinevatesse sisenditesse läbi vookontrollerite Alicat Scientific. Viimaste abil reguleeriti nii gaaside summaarset voolukiirust läbi süsteemi kui ka  $NO$  sisendkontsentratsiooni tekkinud gaasisegus.  $N_2$  ja  $NO$  juhiti otse reaktsioonikambrisse,  $O_2$  juhiti osooni tekitamiseks läbi plasmareaktori. Viimase ehitust ja elektriskeemi on detailsemalt kirjeldatud järgmistes alapunktides.



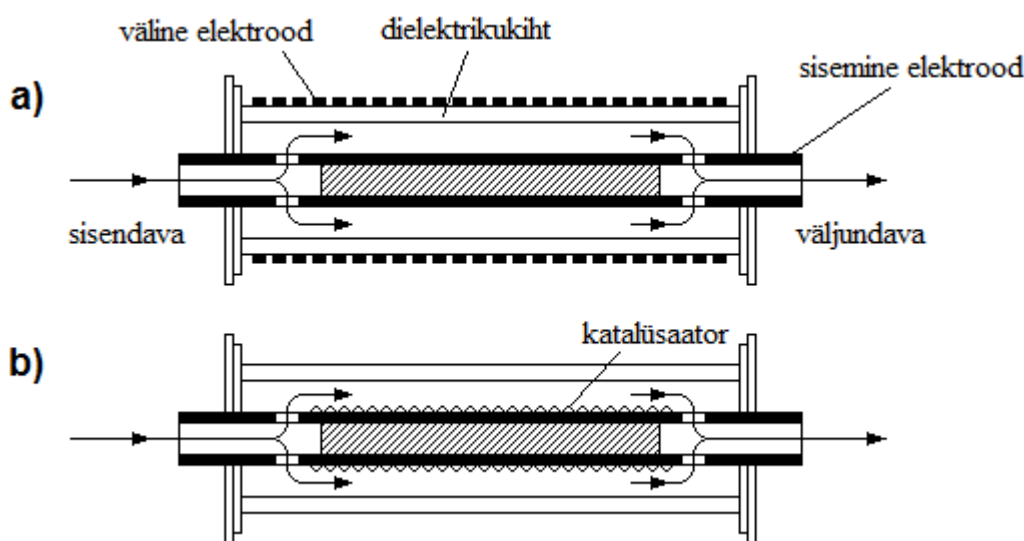
Joonis 1. Eksperimendi ülesehitus

Reaktsioonikambrisse oli viidud antud töös kasutatud katalüsaator ja eksperimendis oli võimalik muuta ka kambri temperatuuri. Reaktsioonikambrist väljunud gaasid suunati enne süsteemist väljumist läbi neeldumisraku, mida valgustati deuteriumlambiga. Spektromeetriga Ocean Optics USB 4000 registreeriti neeldumisraku läbinud kiirguse neeldumisspekter. Mõõdetavateks suurusteks on reaktsioonikambrisse siseneva osooni kontsentratsioon ja sellest väljuvate gaaside kontsentratsioonid.

Antud eksperimentides kasutatud gaasisegu summaarsed voolukiirused olid 0,5 L/min, 1 L/min ja 2 L/min, mis jaotusid võrdselt hapniku- ja lämmastikuvoo vahel. Järgnevatel alapunktides antud süsteemi komponentide geomeetriliste parameetrite alusel arvatuna on reaktsiooniajad vastavalt 4,4 s, 2,2 s ja 1,1 s ning gaasi ja katalüsaatori kontaktiavad vastavalt 0,5 s, 0,3 s ja 0,1 s.

## 3.2 Plasmareaktor ja katalüütiline reaktor

Joonisel 2a on toodud skeem, mis kirjeldab plasmareaktori ehitust. Plasmareaktori peamised komponendid on kontsentriselt asetsevad elektrodid. Sisemine elektrood on roostevabast terasest silinder diameetriga 14 mm ja välimine elektrood on võrkelektrood, mis asetseb dielektrikbarjäärina kasutatud kvartssilindri välispinnal. Kvartssilindri sisepinna diameeter on 16,3 mm. Eksperimentides oli välimine elektrood maandatud ja sisemisele rakendati kõrgepinge, mille tulemusena tekkis lahendusvahemikus dielektrikbarjäärilahendus. Lahenduse poolt esile kutsutud reaktsioonide tulemusena tekkis reaktsioonikambrisse juhitud osoon.



Joonis 2. Plasmareaktori (a) ja katalüsaatorikambri (b) ehitus

Reaktsioonikamber e. katalüütiline reaktor (joonis 2b) on ehituselt sarnane plasmareaktoriga, kuid sellel puudub võrkelektrood ja selle sisepinnale on kantud katalüsaator.

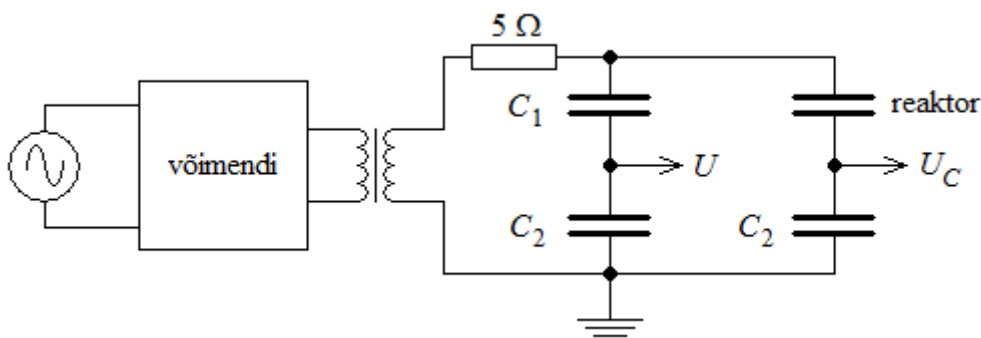
Käesolevas töös on kasutatavaks katalüsaatoriks titaandioksiid. Tegemist on standardse Degussa P25 pulbriga, mis koosneb nanomõõtmelise (25 nm) suurusega kristallilistest teradest ja milles domineeriv kristallifaas on anataas (80%). Antud titaandioksiidi pulber valiti, kuna tegemist on väga palju uuritud fotokatalüsaatoriga ja seetõttu on selle paljud omadused praeguseks hästi teada. Kasutatava pulbri eripind on ligikaudu  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ja selle mass katalüsaatorikambris on u. 0,3 g. Kuna adsorptsioonikohtade tihedus on andud  $5,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , siis adsorptsioonikohtade koguarv on antud juhul ligikaudu  $8 \cdot 10^{19}$ .

## 3.3 Lahendusse antava energia ja osooni sisendkontsentratsiooni muutmine

Käesolevas töös läbiviidud eksperimentides oli üheks muudetavaks sisendparameetriks

katalüsaatorikambrisse siseneva osooni kontsentratsioon. Selle varieerimiseks muudeti plasmareaktoris tekitatavasse gaaslahendusse antavat energiat.

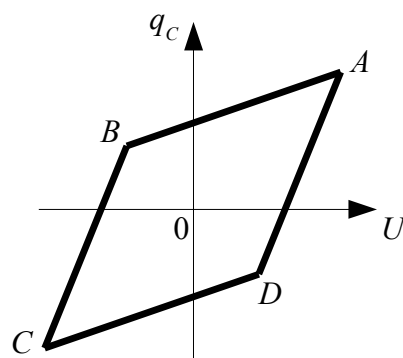
Joonisel 3 on toodud pinge genereerimist ja mõõtmist kirjeldav elektriskeem. Plasmareaktorile pinge rakendamiseks tekitati signaaligeneraatori abil reguleeritava sagedusega siinussignaali, mis saadeti läbi võimendi Powertron 500A transformatorisse ülekandeteguriga 1000. Rakendatava pinge mõõtmiseks kasutati mahtvuslikku pingejagurit, reaktori elektrodidele koguneva laengu mõõtmiseks oli reaktoriga jadamisi ühendatud suure mahtvusega kondensaator. Nii rakendatud pinget  $U$  kui kondensaatori pinget  $U_C$  mõõdeti digitaalse ostsilloskoobiga Velleman PCS500.



**Joonis 3.** Eksperimendi elektriskeem. Mahtuvused  $C_1 = 23$  pF,  $C_2 = 21,3$  nF.

Reaktorile rakendatud pinge  $U$  ja kondensaatori laengu  $q_c = C_2 U_C$  (kus  $C_2$  on kondensaatori mahtvus) väärtuste kandmisel graafikule moodustub ühe perioodi jooksul joonisel 4 kujutatud Lissajous' kujund. Lõigud  $BC$  ja  $DA$  vastavad lahendusvahemikus toimuvale läbilöögile. Kuna ühe poolperioodi jooksul liigutakse joonisel trajektooriga  $ABC$  ja järgmisel poolperioodil trajektooriga  $CDA$ , siis laengute ümberpaigutamiseks kogu perioodi jooksul tehtud töö avaldub moodustunud Lissajous' kujundi pindalana. Ühe perioodi jooksul tehtud töö korrutamisel rakendatava pinge sagedusega on tulemuseks lahendusse antav võimsus. Antud uuringute kontekstis on oluline võimsus ühikulise gaasivoo kohta, seega kasutatakse järgnevalt lahendusse antava energia ( $SIE$ ) mõistet, milleks on võimsuse ja gaasivoo suhe (ühikuga  $J/L$ ). Rakenduste seisukohast on kasulik just sel viisil defineeritud suurus, sest see kirjeldab energia ülekandmist sõltumata gaasivoost. Antud eksperimentides reguleeriti lahendusse antavat energiat signaaligeneraatori sageduse muutmise abil.

Lahenduses tekkiva osooni kontsentratsioon on üheselt seotud eelpool defineeritud lahendusse antava energiaga ning see sõltuvus on eelnevalt eksperimentaalselt kindlaks tehtud [7].



**Joonis 4.** Kondensaatori laengu sõltuvus reaktorile rakendatavast pingest

### 3.4 Väljundgaaside kontsentratsioonide määramine

Gaasivood juhiti reaktoritesse läbi digitaalsete vookontrollerite Alicat Scientific. Lisaks puhtale hapnikule juhiti süsteemi sisenditesse veel sõltuvalt eksperimendist puhast lämmastikku ning lämmastiku ja lämmastikoksiidi segu. Reaktorite süsteemist väljuv gaasivoog juhiti läbi neeldumisraku pikkusega 20 cm. Viimast valgustati deuteriumlambiga ja rakust väljunud kiirguse neeldumisspekter registreeriti spektromeetriga Ocean Optics USB 4000.

Saadud andmete alusel ainete kontsentratsioonide arvutamisel lähtuti Beer-Lamberti seadusest, mille kohaselt kirjeldab elektromagnetkiirguse neeldumist aines võrrand

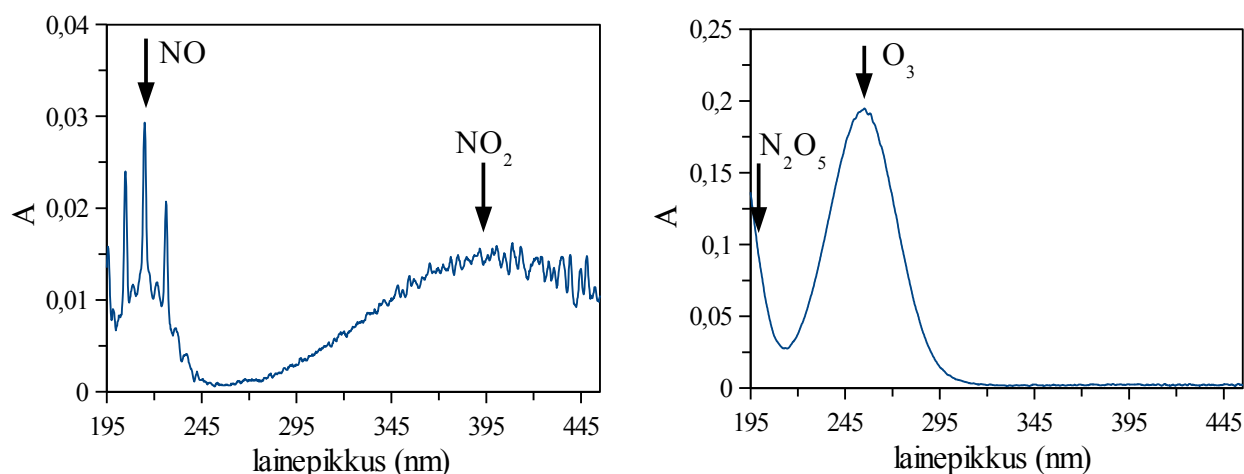
$$I = I_0 e^{-\sigma N d},$$

kus  $I_0$  on kiirguse intensiivsus enne neeldumisraku,  $\sigma$  on lainepikkusest sõltuv uuritava molekuli neeldumisristlõige,  $N$  on uuritavate molekulide kontsentratsioon ja  $d$  on neeldumisraku pikkus.

Spektromeetri poolt väljastatav suurus on absorptsioon  $A = \log(I_0/I)$ . Teades molekuli neeldumisristlõiget  $\sigma$  antud aine ja lainepikkuse jaoks, saab arvutada aine kontsentratsiooni  $N$ :

$$N = \frac{2,303 A}{\sigma d}.$$

Joonisel 5 on toodud antud töös esinenud tüüpilised spektrid koos lainepikkustega, mille juures vastavate ainete absorptsiooni kontsentratsioonide arvutamiseks kasutati. Vasakpoolne graafik vastab olukorrale, kus väljundis registreeriti NO ja NO<sub>2</sub> ning parempoolne olukorrale, kus väljundis registreeriti O<sub>3</sub> ja N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Joonis 5. Spektrite näited. Vertikaalteljele kantud suurus on  $A = \log(I_0/I)$ .

### 3.5 Reaktsioonide numbriline modelleerimine

Peamised osooni ja lämmastikoksiidide vahel toimuvad reaktsioonid on hästi teada. Seetõttu võrreldi väljundis registreeritud kontsentratsioone ka numbriliste simulatsioonide abil saadud kontsentratsioonidega, kus üheks sisendparameetriks oli NO sisendkontsentratsioon ja teiseks reaktsiooni aeg, mis on otseselt seotud gaasivoolu kiirusega. Järgnevalt kirjeldatud mudel iseloomustab juhtu, kui katalüsaatorit ei kasutata, sest pinnareaktsioonide kohta ei ole piisavalt informatsiooni. Arvesse võetud reaktsioonid ja vastavad kiiruskonstandid on toodud tabelis 1. Kasutatud on tähistust  $N_d = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 300/T$ , kus  $T$  on temperatuur kelvinites. Lisaks on arvesse võetud punktis 3.1 esitatud reaktsiooniajad ja katalüsaatori kontakiajad. Toodud reaktsioonide alusel koostatud kineetilised võrrandid lahendati numbriliselt, kasutades programmeerimiskeele *GNU Octave* funktsiooni *lsode*.

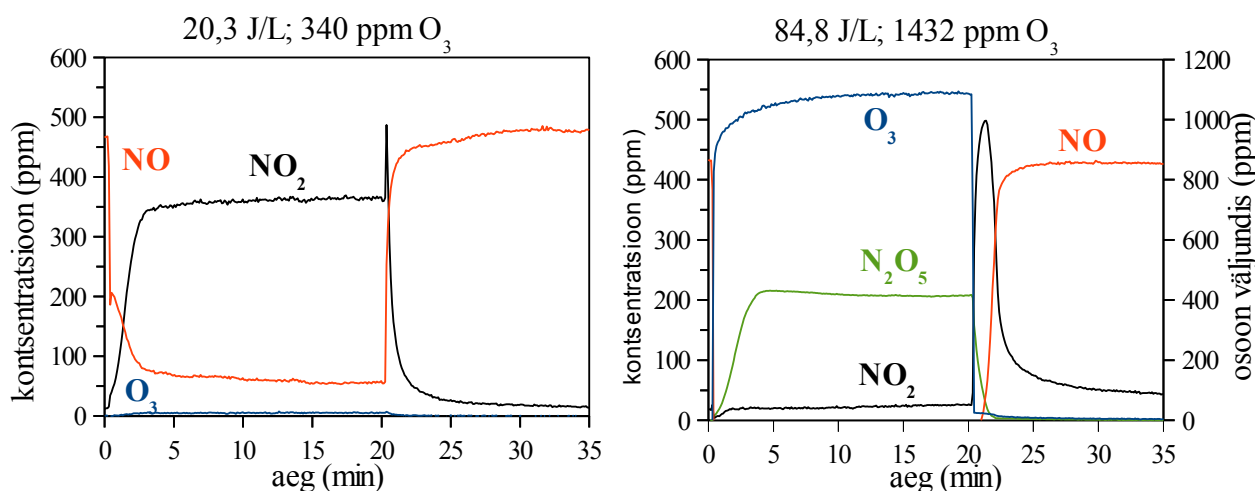
Tabel 1. Arvestatud reaktsioonid ja kiiruskonstantide avaldised

reaktsioon	kiiruskonstant [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]
$\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$	$r = 7,2 \cdot 10^{-10} N_d \exp(-11220/T)$
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$r = 1,4 \cdot 10^{-12} \exp(-1320/T)$
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$r = 1,4 \cdot 10^{-13} \exp(-2470/T)$
$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$r = 1,8 \cdot 10^{-11} \exp(110/T)$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	$r = 2,81 \cdot 10^{-30} N_d (T/298)^{-3,5}$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$r = 4,5 \cdot 10^{-14} \exp(-1250/T)$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$r = 10^{-3} N_d (T/298)^{-3,5} \exp(-11000/T)$

## 4 Tulemused

### 4.1 Väljundkontsentratsioonide ajalised muutused ühe mõõtmistsükli jooksul

Joonisel 6 on esitatud näited fikseeritud katseparameetrite korral ühe mõõtmistsükli jooksul registreeritud lämmastikoksiidi ühendite ja osooni kontsentratsioonide muutustest. Ajatelje alguses olevale hetkele, mil NO kaduma hakkab, vastab osonaatori sisselülitamine ja u. 20 minuti järel saabuvale hetkele, kui NO uuesti väljundisse ilmub, vastab osonaatori väljalülitamine.



**Joonis 6.** Väljundkontsentratsioonide ajalised sõltuvused  $\text{NO}_2$  tekkimise režiimis (vasakul) ja  $\text{N}_2\text{O}_5$  tekkimise režiimis (paremal). NO sisendkontsentratsioon on antud juhul 400 ppm, voolukiirus 1 L/min, temperatuur: 20 °C, katalüsaatorina kasutati  $\text{TiO}_2$ . Osooni väljundkontsentratsiooni väärtused on parempoolsel graafikul kantud parempoolsele vertikaalteljele.

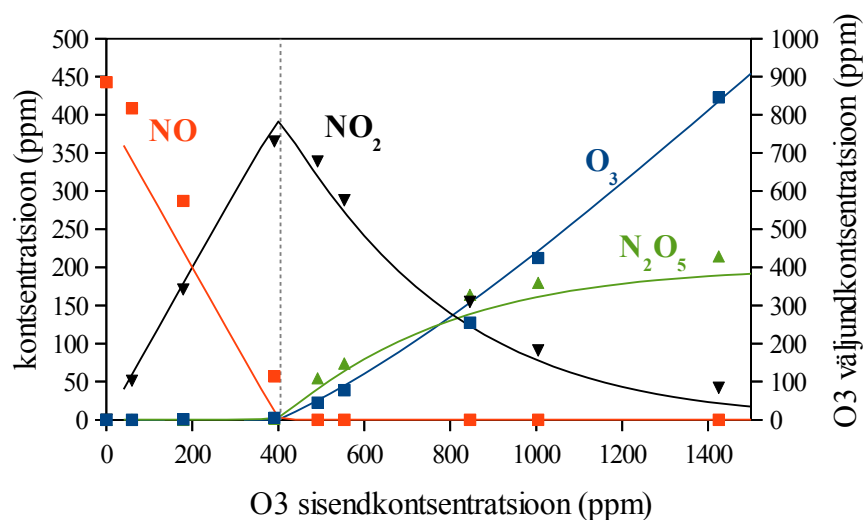
Need graafikud demonstreerivad kahte tüüpilist juhtu. Vasakpoolsel on olukord, kus osooni kontsentratsioon on väiksem NO sisendkontsentratsioonist ja kogu osoon on NO oksüdeerimisel ära kasutatud. Parempoolsel graafikul on olukord, kus osooni on palju rohkem, kui  $\text{NO}_2$ -ks oksüdeerimiseks kulub, ja selle toimel on peaaegu kogu  $\text{NO}_2$  oksüdeeritud  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ks. Siinjuures võib välja tuua teatud aspekte. Enne osonaatori sisselülitamist registreeritakse mõõdetavatest gaasidest väljundis vaid lämmastikmonooksiidi. Osooni lisamisel NO ja  $\text{N}_2$  segule väheneb väljundis detekteeritav NO kontsentratsioon ja kasvama hakkab  $\text{NO}_2$  kontsentratsioon, mis mõne minuti jooksul stabiliseerub. Parempoolsel graafikul on näha ka mitme minuti pikkused ajalised muutused  $\text{N}_2\text{O}_5$  ja osooni väljundkontsentratsioonides.

Osonaatori väljalülitamisel tekib mõlemal juhul  $\text{NO}_2$  lühiajaline maksimum, mis on seotud lämmastikuühendite desorbeerumisega  $\text{TiO}_2$  pinnalt [8]. Kui väljundis tekib osooniga töötlemise

ajal vaid  $\text{NO}_2$ , toimuvad osonaatori välja lülitamisel ajalised muutused kiiresti ja samuti hakkab  $\text{NO}$  kohe pärast osonaatori väljalülitamist kasvama ning taastuma oma endisele tasemele.  $\text{N}_2\text{O}_5$  tekkimisel aga toimub  $\text{NO}_2$  kasv aeglasemalt ja see saavutab oma maksimumi ligikaudu hetkel, kui  $\text{N}_2\text{O}_5$  ära kaob. Umbes samal hetkel hakkab väljundis taastuma ka  $\text{NO}$ .

## 4.2 Stabiliseerunud kontsentratsioonid

Joonisel 6 ilmneb ka, et osooniga töötlemise ajal jõuavad väljundgaaside kontsentratsioonid 10 minuti jooksul stabiliseeruda ja järgnevalt on võrreldud erinevates mõõtmistsüklites stabiliseerunud lämmastikoksiidide ja osooni kontsentratsioone. Joonisel 7 on esitatud nende ühendite kontsentratsioonide sõltuvus osooni sisendkontsentratsioonist, kusjuures  $\text{NO}$  sisendkontsentratsioon oli ligikaudu 400 ppm ja gaasi voolukiirus 1 L/min. Graafikult võib näha, et osooni sisendkontsentratsiooni suurenemisel toimub esialgu ainult  $\text{NO}$  oksüdeerimine  $\text{NO}_2$ -ks ja  $\text{NO}_2$  saavutab maksimumi punktis, kus  $\text{NO}$  kaob.  $\text{NO}$  täielikuks oksüdeerimiseks vajalik osooni sisendkontsentratsioon on samuti ligikaudu 400 ppm. Edasisel *SIE* ja vastavalt ka siseneva osooni kontsentratsiooni kasvamisel toimub tekkinud  $\text{NO}_2$  oksüdeerumine  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ks. Samuti hakkab osooni üle jääma, mida näitab graafikul esitatud osooni väljundkontsentratsiooni kasv. Eksperimentaalselt registreeritud sõltuvused kattuvad üsna hästi ka teoreetiliselt kiiruskonstantide põhjal arvatud sõltuvustega.

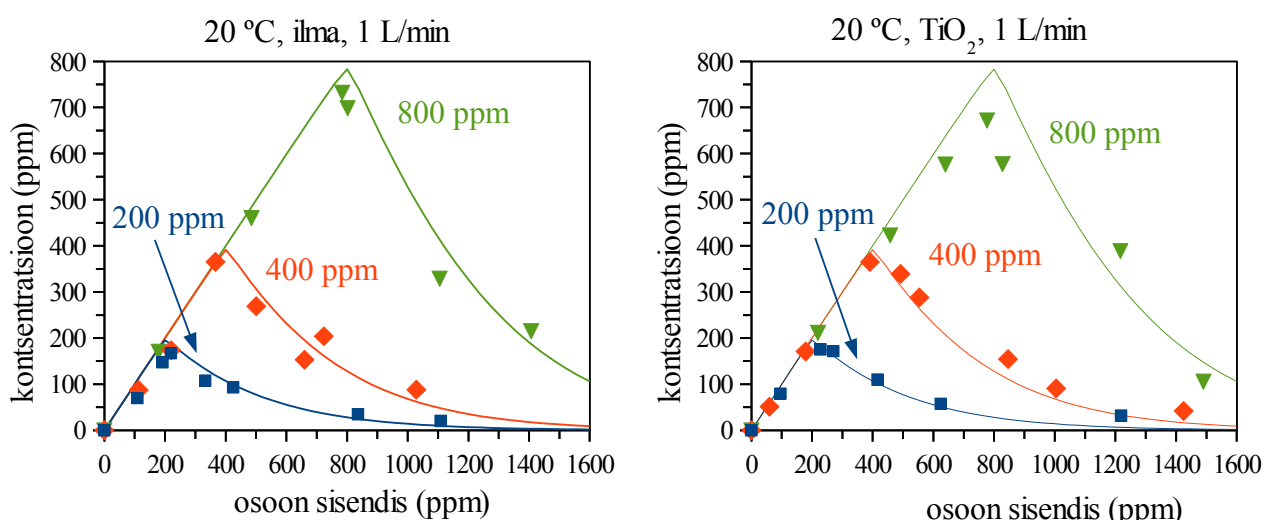


**Joonis 7.** Osooni tekitamise ajal stabiliseerunud kontsentratsioonid. Gaasi voolukiirus: 1 L/min,  $\text{NO}$  sisendkontsentratsioon 400 ppm, temperatuur: 20 °C, kasutati  $\text{TiO}_2$ . Pidevad jooned tähistavad punktis 3.5 kirjeldatud meetodil saadud teoreetilisi sõltuvusi antud tingimustel.

Järgnevalt on vaadeldud  $\text{NO}$  osooniga oksüdeerimist  $\text{NO}_2$ -ks ja  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ks erinevatel voolukiirustel ja  $\text{NO}$  sisendkontsentratsioonidel. Tulemustest parema ülevaate saamiseks on

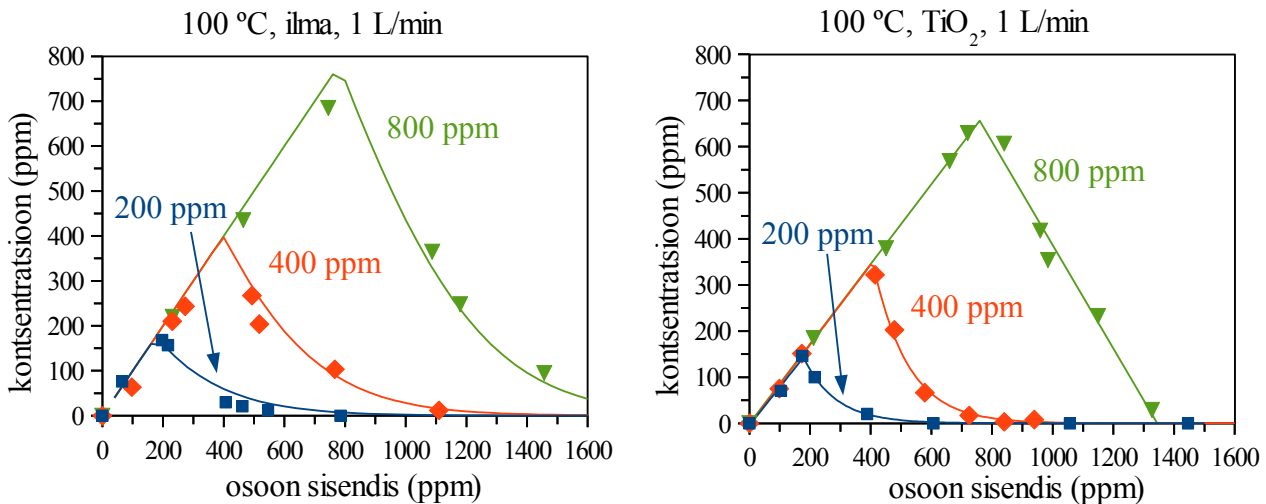


võrreldud ainult NO<sub>2</sub> kontsentratsioone, sest joonise 7 põhjal vastavad selle erinevate osade muutustele nii NO kahanemine kui ka N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> teke väljundis. Joonisel 8 on toodud tulemused erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel ja voolukiirusel 1 L/min juhul, kui katsed viidi läbi toatemperatuuril. Joonisel on näha, et suurematel NO sisendkontsentratsioonidel kulub NO<sub>2</sub> oksüdeerimiseks küll rohkem osooni, kuid NO<sub>2</sub> vähenemine toimub samuti kiiremini. See osutab osooni kasutamise suuremale efektiivsusele suuremate NO sisendkontsentratsioonide korral. Katalüsaatori lisamine katalüsaatorikambrisse selgelt eristatavat mõju toatemperatuuril ei avaldanud. Katsetulemused on taas heas kooskõlas teoreetiliselt arvatud NO<sub>2</sub> sõltuvustega osooni sisendkontsentratsioonist.



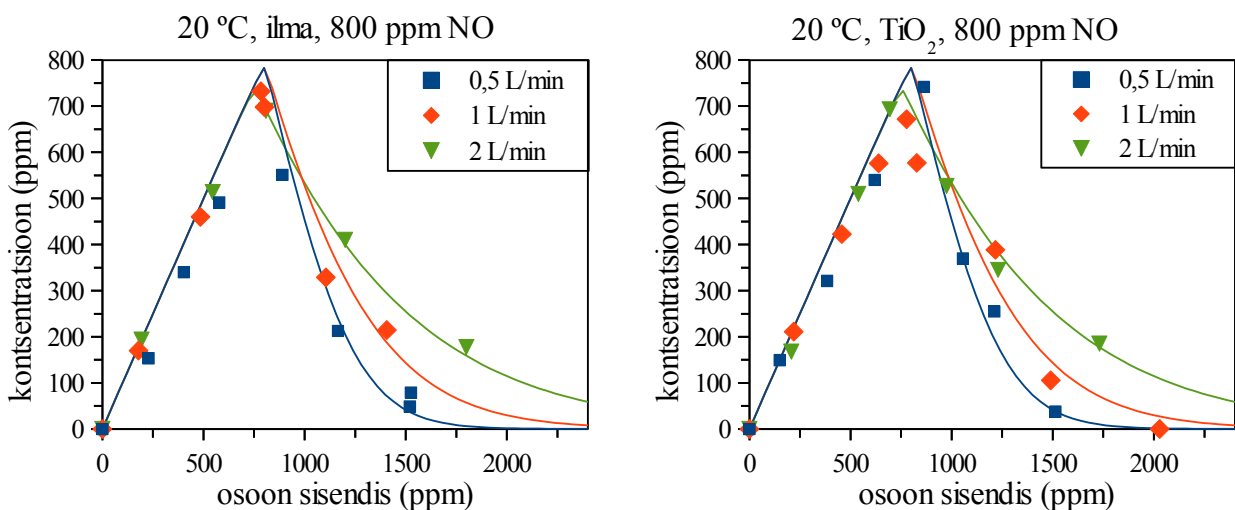
**Joonis 8.** NO<sub>2</sub> stabiliseerunud kontsentratsioonide võrdlus erinevate NO sisendkontsentratsioonide korral, kui gaasi voolukiirus oli 1 L/min. Temperatuur on kõigil juhtudel 20 °C. Vasakpoolsel graafikul toodud tulemused on saadud ilma katalüsaatorit kasutamata, parempoolsel koos katalüsaatoriga. Pidevad jooned tähistavad teoreetilisi sõltuvusi.

Joonisel 9 on toodud eelmistega analoogsed tulemused, mis on saadud 100 °C juures. Ilma katalüsaatorit kasutamata saadud tulemuste puhul kehtivad 20 °C juures nähtuga samad seaduspärasused, kuid TiO<sub>2</sub> kasutamisel on näha ka selle positiivset mõju NO<sub>2</sub> oksüdeerimisel N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ks. TiO<sub>2</sub> toimet olemasoleva informatsiooni põhjal numbrilistes arvutustes kajastada ei saanud ja seetõttu kasutati antud juhul NO<sub>2</sub> oksüdeerimise iseloomustamiseks kas eksponentsiaalset või lineaarset lähendusfunktsiooni.



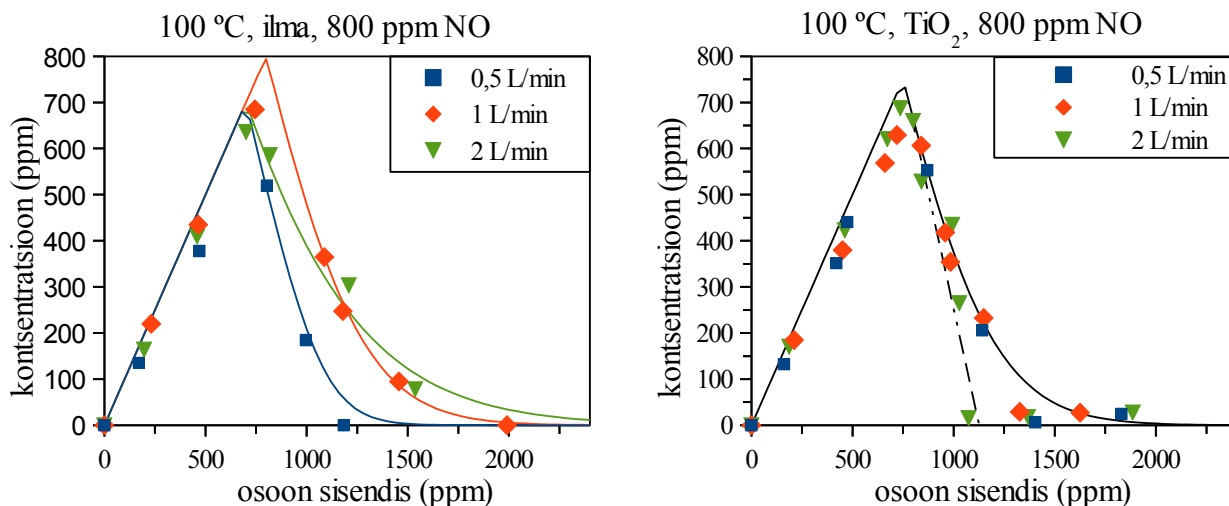
**Joonis 9.** NO<sub>2</sub> stabiliseerunud kontsentratsioonide võrdlus erinevate NO sisendkontsentratsioonide korral, kui gaasi voolukiirus oli 1 L/min. Temperatuur on kõigil juhtudel 100 °C. Vasakpoolsel graafikul toodud tulemused on saadud ilma katalüsaatorit kasutamata, parempoolsel koos katalüsaatoriga. Pidevad jooned tähistavad katalüsaatori puudumisel kiiruskonstantide põhjal arvatud sõltuvusi ja katalüsaatori olemasolul NO<sub>2</sub> vähenemisel eksponentsiaalse lähenduskõvera või lineaarse sirge abil saadud sõltuvusi.

Joonisel 10 on võrreldud erinevatel voolukiirustel registreeritud NO<sub>2</sub> muutusi funktsioonina osooni sisendkontsentratsioonist fikseeritud NO sisendkontsentratsioonil 800 ppm ja toatemperatuuril. Antud juhul ilmneb, et kõige efektiivsem on protsess 0,5 L/min korral (sinised punktid), sest sel juhul toimub NO<sub>2</sub> kadumine O<sub>3</sub> sisendkontsentratsiooni suhtes kõige kiiremini. Ka erinevatel voolukiirustel polnud toatemperatuuril võimalik TiO<sub>2</sub> katalüsaatori toimet eristada.



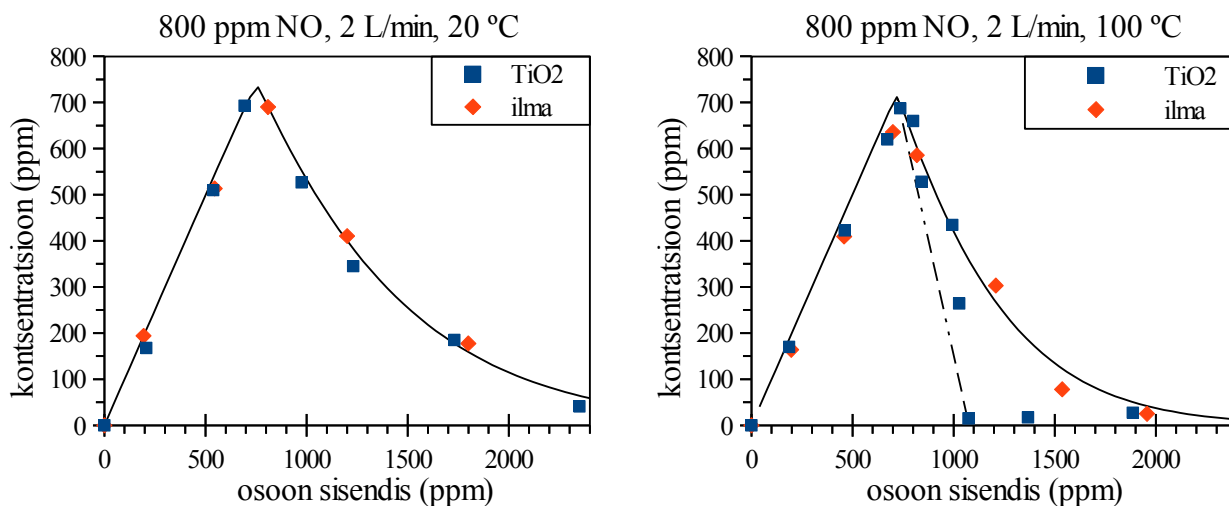
**Joonis 10.** NO<sub>2</sub> stabiliseerunud kontsentratsioonide võrdlus erinevate voolukiiruste korral, kui NO sisendkontsentratsioon oli 800 ppm. Temperatuur oli kõigil juhtudel 20 °C. Vasakpoolsel graafikul toodud tulemused on saadud ilma katalüsaatorit kasutamata, parempoolsel koos katalüsaatoriga. Pidevad jooned tähistavad teoreetilisi sõltuvusi.

Vastavad tulemused 100 °C jaoks on toodud joonisel 11, millelt võib näha joonisel 10 esitatud tulemustega sarnaseid tendentse, kuid NO<sub>2</sub> oksüdeerimine toimus märgatavalt väiksemate osooni kogustega. Samuti võis kõrgematel temperatuuridel täheldada täiendavat TiO<sub>2</sub> mõju NO<sub>2</sub> oksüdeerimisele.



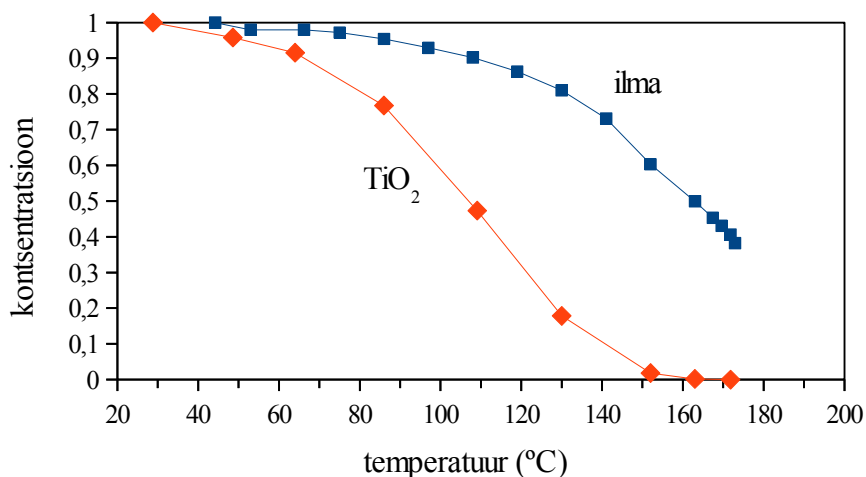
**Joonis 11.** NO<sub>2</sub> stabiliseerunud kontsentratsioonide võrdlus erinevate voolukiiruste korral, kui NO sisendkontsentratsioon oli 800 ppm. Temperatuur 100 °C. Vasakpoolisel graafikul toodud tulemused on saadud ilma katalüsaatorit kasutamata, parempoolisel koos katalüsaatoriga. Pidevad jooned tähistavad tähistavad kiiruskonstantide abil arvatud teoreetilisi sõltuvusi. Paremal on võrdluseks toodud sirge mis vastab stöhhiomeetrilisele reaktsioonile NO<sub>2</sub> ja osooniga.

Joonisel 12 on võrreldud TiO<sub>2</sub> mõju 20 °C ja 100 °C puhul 800 ppm NO sisendkontsentratsiooni juures voolukiirusel 2 L/min. Võib näha, et toatemperatuuril TiO<sub>2</sub>-l märgatavat efekti ei ole, aga 100 °C juures toimub NO<sub>2</sub> oksüdeerimine katalüsaatori olemasolul märgatavalt efektiivsemalt.



**Joonis 12.** NO<sub>2</sub> stabiliseerunud kontsentratsioonide võrdlus 20°C (vasakul) ja 100°C (paremal) puhul. NO sisendkontsentratsioon on mõlemal juhul 800 ppm ja gaasi voolukiirus 2 L/min. Pidevad jooned tähistavad teoreetilisi sõltuvusi. Paremal on võrdluseks toodud ka stöhhiomeetriline sirge.

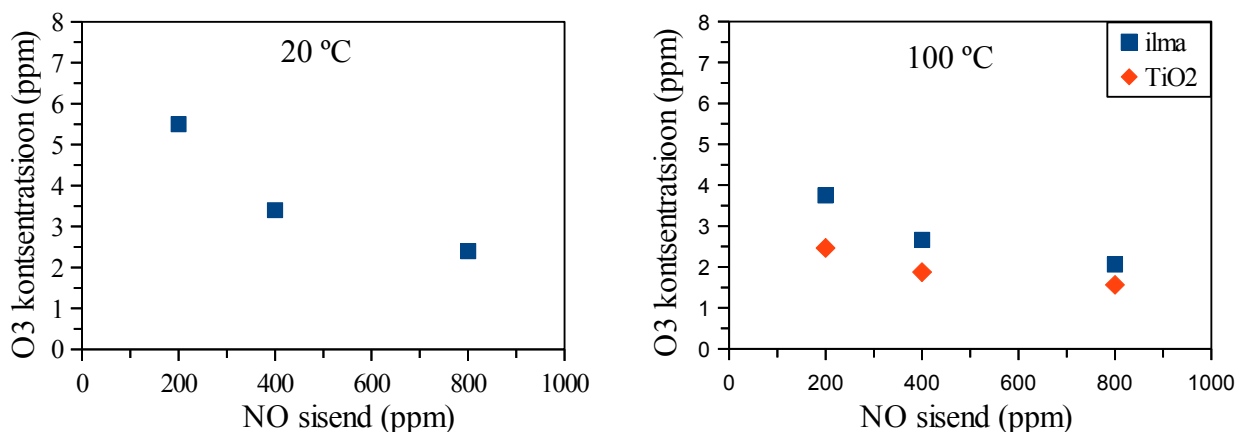
Temperatuuri mõju selgitamiseks uuriti ka katalüsaatori osooni lagundavat toimet, mida kirjeldavad mõõtmistulemused joonisel 13. Need tulemused on saadud katsetest, milles osonaatorist juhiti läbi hapnik sarnaselt eelnevate katsetega, kuid enne reaktsioonikambrit segati see puhta lämmastikuga (kumbki kiirusega 500 mL/min). Väljundis registreeriti osooni kontsentratsioon erinevatel reaktsioonikambri temperatuuridel, nii koos kui ka ilma katalüsaatorita. Joonisel 13 näha, et toatemperatuuril TiO<sub>2</sub> osooni ei lagunda, samas kui 60°C kõrgematel temperatuuridel on katalüsaatori toime oluline. Sarnane temperatuurist sõltuv osooni lagunemine on registreeritud ka teiste autorite poolt [33].



**Joonis 13.** Osooni normeeritud kontsentratsiooni sõltuvus temperatuurist juhul, kui katalüsaatorit kasutati, ja ilma katalüsaatorita. Mõlema andmerea saamiseks toimus katalüsaatorikambri temperatuuri tõstmine, mille käigus mõõdeti erinevatele reaktori temperatuuridele vastavad osooni väljundkontsentratsioonid.

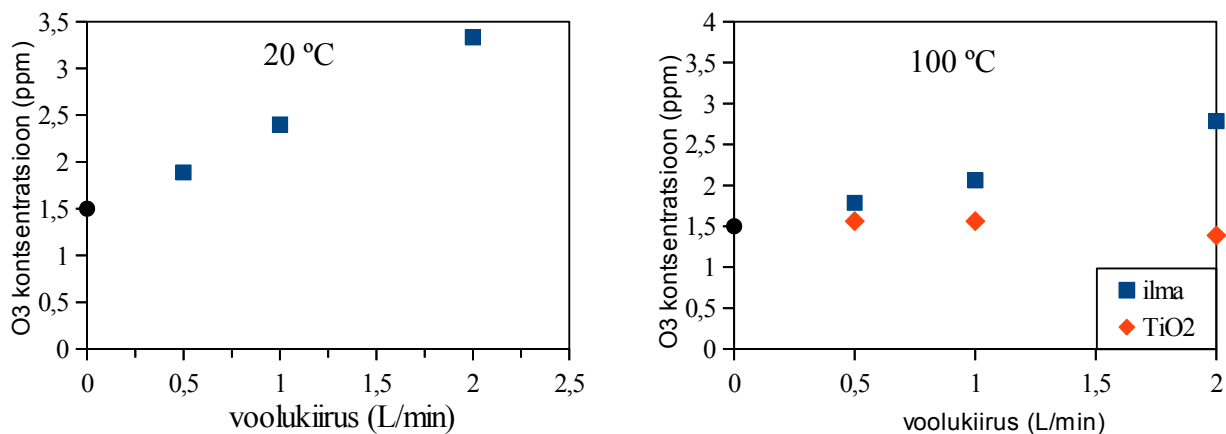
### 4.3 NO<sub>x</sub> eemaldamise efektiivsus

NO<sub>x</sub> eemaldamise efektiivsust saab iseloomustada selleks vajaliku vajaliku osooni hulga, kusjuures suuremale efektiivsusele vastab väiksem osooni hulk. Kuna täielikku NO<sub>x</sub> eemaldamist on sageli võimatu saavutada, võib efektiivsuse määramisel kasutada 95% NO<sub>x</sub> täielikuks oksüdeerimiseks (st. NO oksüdeerimiseks NO<sub>2</sub>-ks ja NO<sub>2</sub> edasiseks oksüdeerimiseks N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ks) kuluva osooni hulka. Erinevate NO<sub>x</sub> kontsentratsioonidega võrdluse tegemisel saab kasutada oksüdeerimiseks kulunud osooni ja NO algkontsentratsiooni suhet. Juhul, kui saastunud õhus on vaid NO, on maksimaalne efektiivsus ehk väikseim [O<sub>3</sub>]/[NO] suhe 1,5. Joonisel 14 ongi toodud 95% siseneva NO oksüdeerimiseks vajamineva osooni kontsentratsioonid erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel. Nagu näha, toimub toatemperatuuril NO eemaldamine efektiivsemalt suurematel sisendkontsentratsioonidel. Efektiivsus on meie tingimustel suhteliselt väike ja [O<sub>3</sub>]/[NO] suhe jääb vahemikku 3-7. Samas 100 °C juures sisendkontsentratsioonist sõltuvus nii selgelt ei avaldu ja eemaldamise efektiivsus on üsna hea ning [O<sub>3</sub>]/[NO] suhe on kõigil NO kontsentratsioonidel väiksem kui 4. Antud tulemused on kvalitatiivselt selgitatavad asjaoluga, et suurema NO sisendkontsentratsiooni korral on reaktsiooni kiirus suurem. Samuti kasvab reaktsiooni kiirus temperatuuri tõustes. Katalüsaatori olemasolu antud tingimustel väga suurt rolli ei avalda.



**Joonis 14.** 95% NO täielikuks eemaldamiseks vajaminev osooni kontsentratsioon erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel. Voolukiirus on kõigil juhtudel 1 L/min.

Joonisel 15 on toodud 95% NO täielikuks oksüdeerimiseks vajaminevad osooni kontsentratsioonid erinevatel voolukiirustel. 20 °C korral ilmneb selgelt tendents, mille kohaselt efektiivsus voolukiiruse kasvades väheneb. Antud tulemus on põhjustatud lühenevast reaktsiooni ajast. 100°C juures on reaktsiooniaja kasvust tingitud efektiivsuse vähenemine väiksem, kuid siiski arvestatav: [O<sub>3</sub>]/[NO] suhe kasvab 1,5 juurest 3-ni. TiO<sub>2</sub> kasutamisel säilib maksimaalne võimalik efektiivsus kõigil voolukiirustel.

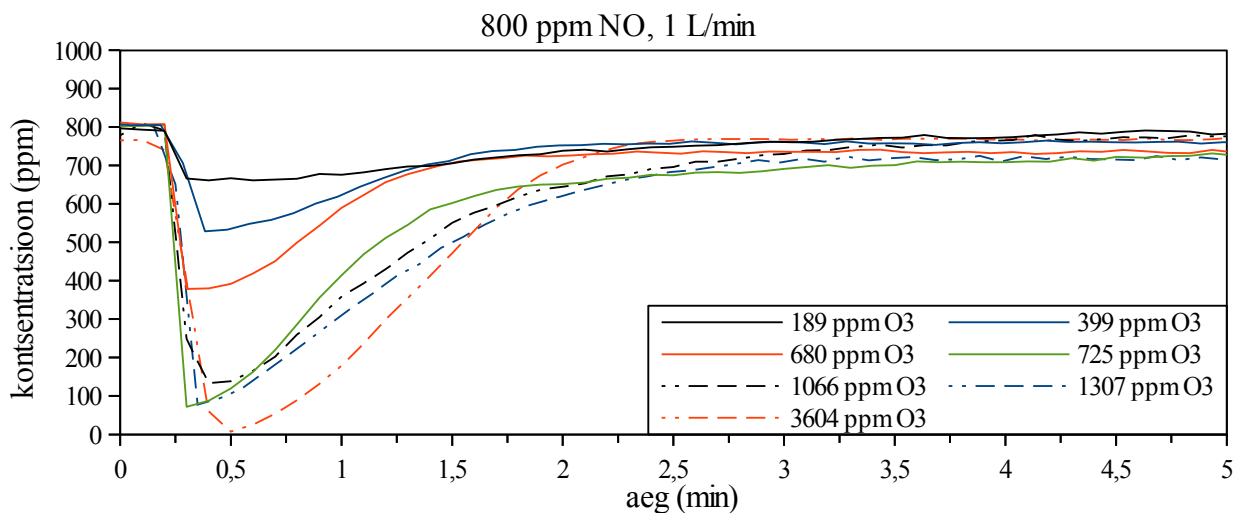


**Joonis 15.** 95% NO täielikuks eemaldamiseks vajaminev osooni kontsentratsioon erinevatel voolukiirustel. NO sisendkontsentratsioon on kõigil juhtudel 800 ppm.

Katalüsaatori mõju on toatemperatuuril kõigil uuritud katsetingimustel väheoluline. 100°C juures omab katalüsaator juba täiendavat rolli ja võimaldab efektiivsust säilitada suurenevatel voolukiirustel, mil gaasifaasis toimuvad reaktsioonijad vähenevad. Sarnast sõltuvust temperatuurist võib näha ka jooniselt 13, kus TiO<sub>2</sub> lagundab osooni kõrgematel temperatuuridel kui 60 °C. Samuti on sarnast temperatuurist sõltuvust näidanud varasemad katsed NO oksüdeerimisega plasma ja katalüsaatori koostoimel [7]. Võrdluseks võib märkida, et meie varasemates töodes, kus kasutati katalüsaatorina ka Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oli katalüsaatori mõju oluline juba toatemperatuuril [8].

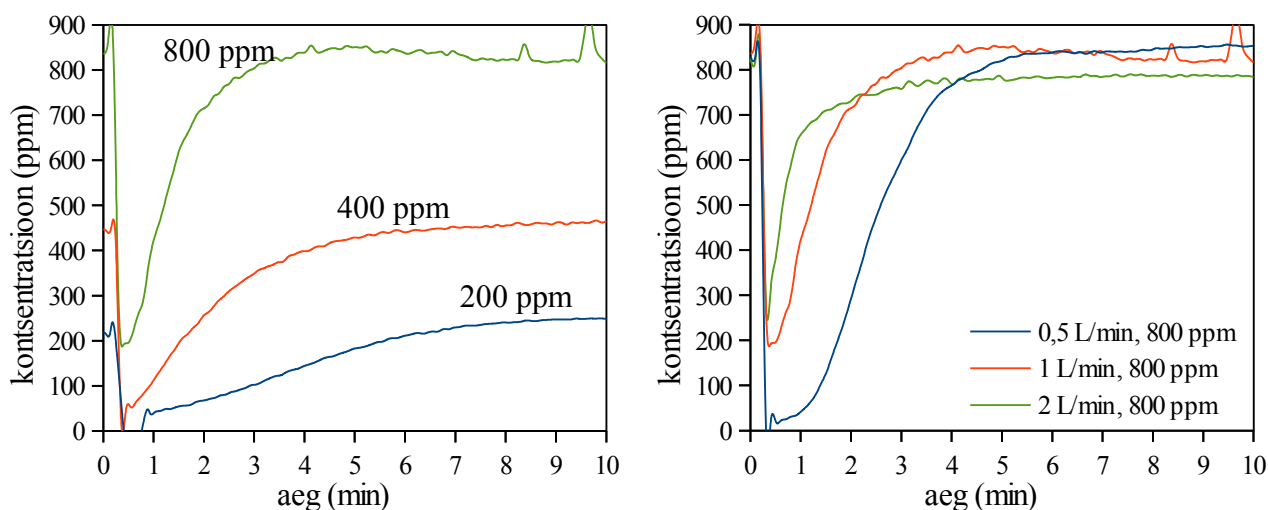
#### 4.4 Ajalised sõltuvused

Lisaks stabiliseerunud väljundkontsentratsioonide seaduspärasuste väljaselgitamisele uuriti ka kontsentratsioonide ajalisi sõltuvusi. Joonisel 16 on toodud kõverad, mis näitavad NO, NO<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> väljundkontsentratsioonide summa ajalist sõltuvust esimese 5 minuti jooksul pärast osonaatori sisselülitamist. Seejuures on N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kontsentratsioon korrutatud kahega, kuna see moodustub kahest esialgu reaktorisse sisenenud NO molekulist. Mõõtmisi viidi läbi erinevatel osooni sisendhulkadel, alustades väikseimast ja seda iga järgmise tsükliga suurendades. Joonisel 16 on näha, et osooni sisendkontsentratsiooni suurendamisel ilmub esimeste minutite jooksul väljundisse järjest vähem lämmastikuühendeid, kuid alates teatud väärtusest enam edasisi muutusi ei toimu.

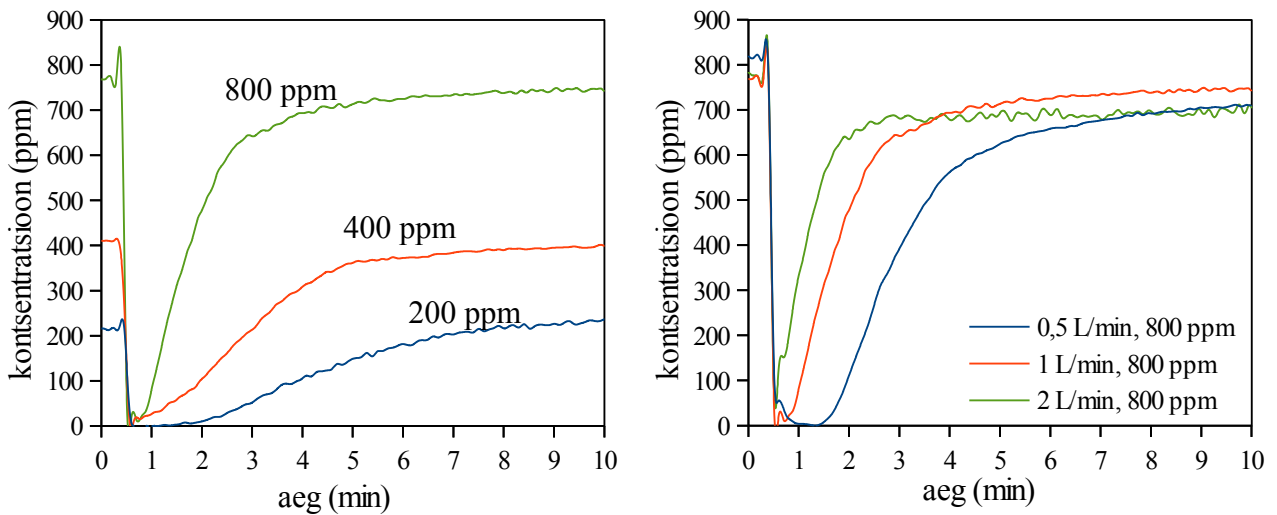


**Joonis 16.** Lämmastikuühendite summaarse kontsentratsiooni ajalised sõltuvused esimese 5 min jooksul 800 ppm NO, 1 L/min ja erinevate osooni sisendkontsentratsioonide korral. Temperatuur oli kõigil juhtudel 20 °C.

Joonistel 17 ja 18 on erinevate NO sisendkontsentratsioonide ja voolukiiruste korral toodud ajalised sõltuvused katsetingimustel, mille puhul osooni sisendhulga suurendamine enam lämmastikoksiidide väljundkontsentratsioonides muutusi ei toonud. Võib täheldada, et suurema NO sisendkontsentratsiooni puhul stabiliseerub väljundkontsentratsioon kiiremini. Samuti ilmneb, et väljundkontsentratsiooni stabiliseerumine kiireneb ka voolukiiruse suurendamisel. Mõlemal juhul jõudis sama ajaühiku jooksul pinnani rohkem ühendeid. Temperatuuri kasvades jäid ajalised sõltuvused sarnaseks.

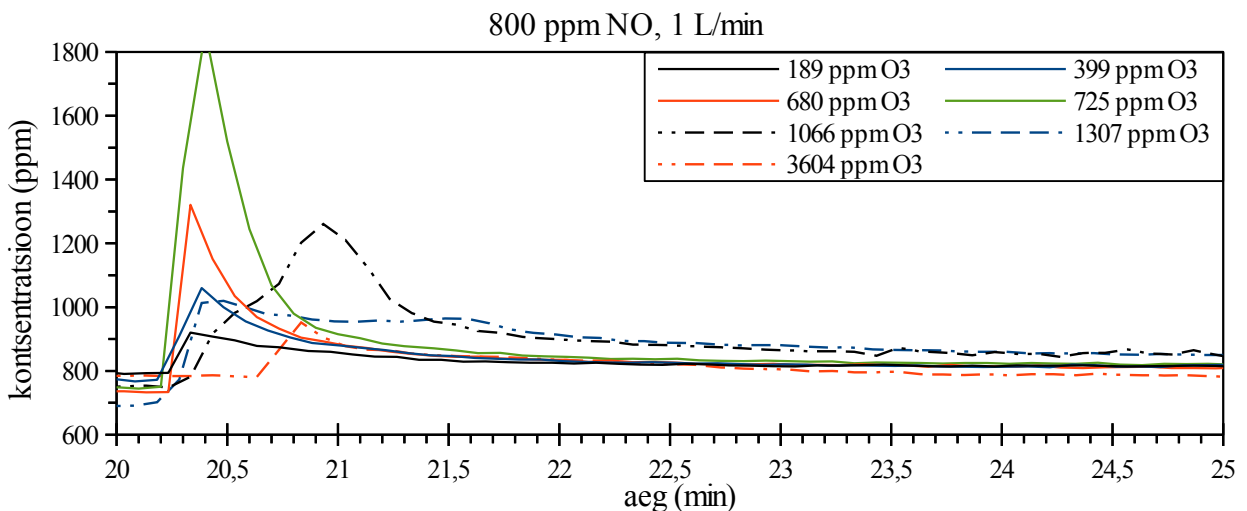


**Joonis 17.** Lämmastikuühendite summaarse kontsentratsiooni ajalised sõltuvused erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel (vasakul) ja voolukiirustel (paremal) 20 °C puhul. Vasakul on kõigil juhtudel voolukiirus 1 L/min, paremal on kõigil juhtudel NO sisendkontsentratsioon 800 ppm.



**Joonis 18.** Lämmastikuühendite summaarse kontsentratsiooni ajalised sõltuvused erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel (vasakul) ja voolukiirustel (paremal) 100 °C puhul. Vasakul on kõigil juhtudel voolukiirus 1 L/min, paremal on kõigil juhtudel NO sisendkontsentratsioon 800 ppm.

Joonisel 19 on toodud ajalised sõltuvused joonisel 16 esitatuga samadel tingimustel, aga pärast seda, kui toimus osonaatori väljalülitamine. Osooni sisendkontsentratsioonide kasvades on märgatav, et väljalülitamisele järgnev maksimum omandab järjest suuremaid väärtusi. Teatud osooni sisendkontsentratsioonist alates hakkab aga maksimum vähenema ja see saabub ajalise hilinemisega. Antud muutus toimus osooni sisendkontsentratsioonidel, mis oli piisav NO täielikuks oksüdeerimiseks.

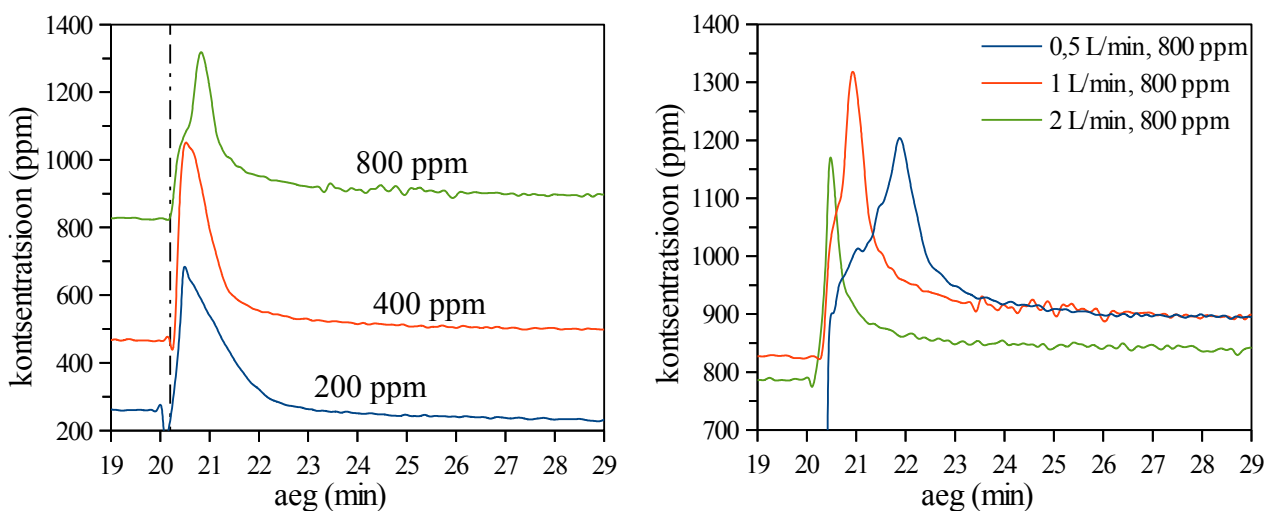


**Joonis 19.** Lämmastikuühendite summaarse kontsentratsiooni ajalised sõltuvused osonaatori väljalülitamise järel 800 ppm NO, 1 L/min ja erinevate osooni sisendkontsentratsioonide korral. Temperatuur oli kõigil juhtudel 20 °C.

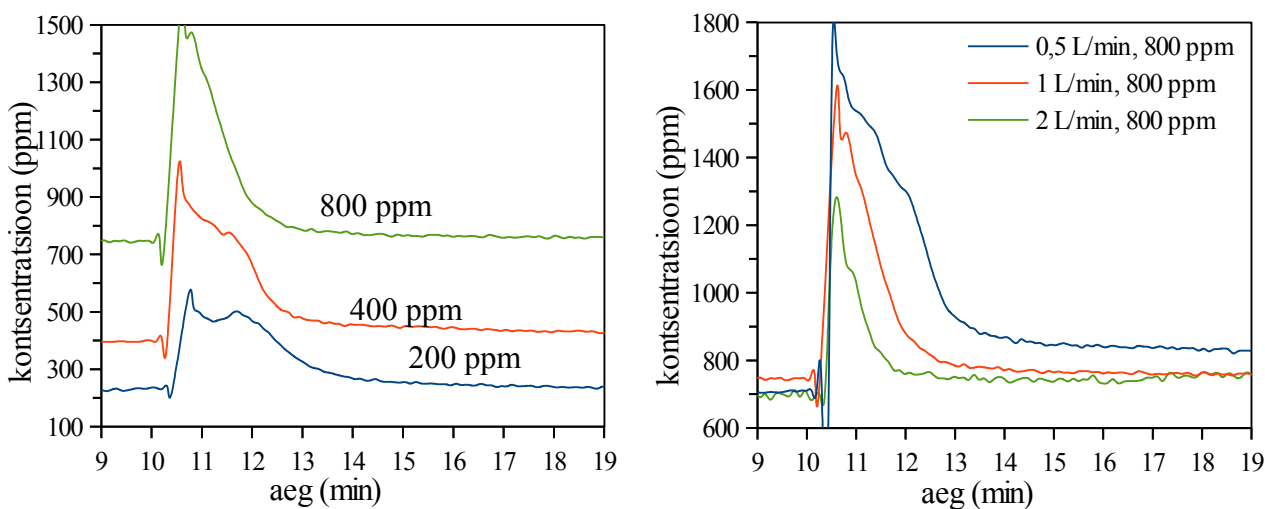
Joonistel 20-21 on toodud joonistel 17-18 esitatud ajaliste sõltuvuste jätkud pärast osonaatori väljalülitamist. 20 °C juures võib täheldada, et kontsentratsioonimaksimum saabub erinevate



konsentratsioonide ja voolukiiruste puhul erinevatel hetkedel, samas 100 °C puhul on maksimumid samaaegsed. Seega omab pinnatemperatuur pärast osonaatori väljalülitamist toimuvatele ajalistele protsessidele olulist mõju.



**Joonis 20.** Lämmastikuühendite summaarse kontsentratsiooni ajalised sõltuvused osonaatori väljalülitamise järel erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel (paremal) ja voolukiirustel (vasakul). Vasakul on kõigil juhtudel voolukiirus 1 L/min, paremal on kõigil juhtudel NO sisendkontsentratsioon 800 ppm. Temperatuur oli kõigil juhtudel 20 °C.

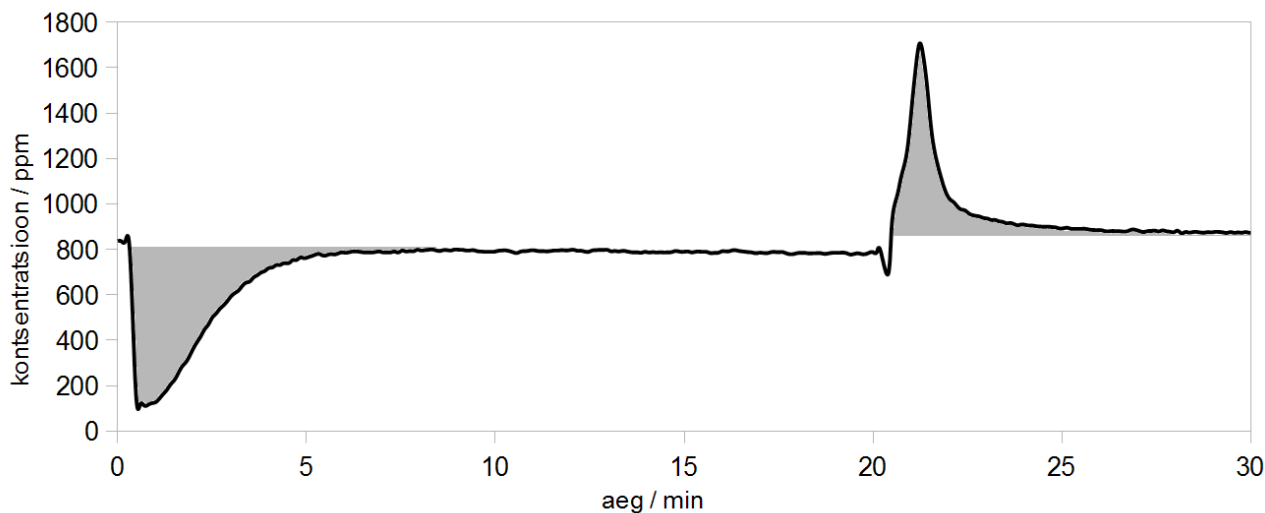


**Joonis 21.** Lämmastikuühendite summaarse kontsentratsiooni ajalised sõltuvused osonaatori väljalülitamise järel erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel (paremal) ja voolukiirustel (vasakul). Vasakul on kõigil juhtudel voolukiirus 1 L/min, paremal on kõigil juhtudel NO sisendkontsentratsioon 800 ppm. Temperatuur oli kõigil juhtudel 100 °C.

## 4.5 Adsorbeerunud ja desorbeerunud ühendite hulgad

Joonisel 22 on näidatud üks eelnevatel graafikutel esitatud kõveratest summaarse

lämmastikuühendite väljundkontsentratsiooni ajaliste muutustega, seejuures nii alguse- kui lõpuosaga. Osonaatori sisselülitamisel jõuab summaarne kontsentratsioon kiiresti miinimumini ja järgnevate minutite jooksul tõuseb tagasi stabiilsele tasemele. Osonaatori väljalülitamisel (u. 20. minuti juures) summaarne väljundkontsentratsioon kasvab, saavutab maksimumi ja seejärel mõne minuti möödudes väheneb NO sisendkontsentratsiooni tasemele.

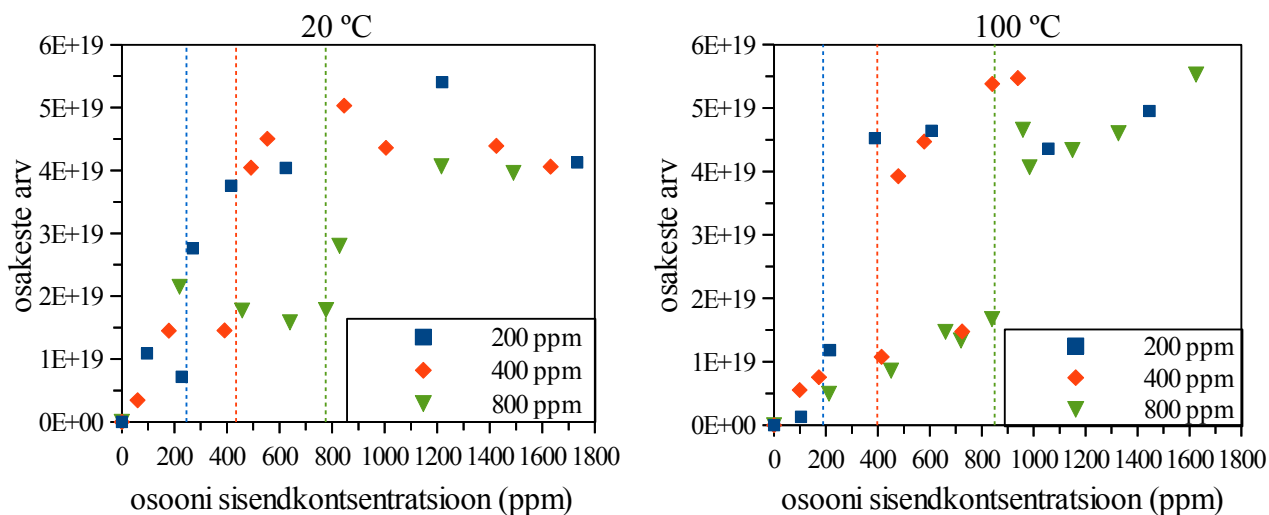


**Joonis 22.** Lämmastikuühendite summaarne väljundkontsentratsioon. Voolukiirus on antud juhul 0,5 L/min, NO ja osooni sisendkontsentratsioonid on vastavalt 800 ppm ja 1211 ppm ning temperatuur 20 °C.

Kuna ilma pinnareaktsioonideta peaks reaktori väljundisse jõudma kogu aeg sama palju lämmastikuühendeid, kui reaktorisse siseneb, siis on graafiku alguses nähtav väiksem kontsentratsioon seletatav lämmastikuühendite adsorbeerumisega katalüsaatori pinnale ja hilisem suurem kontsentratsioon on seletatav eelnevalt adsorbeerunud ühendite desorbeerumisega pinnalt. Selle tõlgendusele vastavalt peaksid joonisel kujutatud värvitud osade pindalad iseloomustama vastavalt katalüsaatori pinnale adsorbeerunud ja sellelt desorbeerunud lämmastikuühendite koguhulka.

Joonisel 23 on esitatud pinnale adsorbeerunud lämmastikuühendite koguhulkade võrdlus voolukiirusel 1 L/min ja erinevatel NO sisendkontsentratsioonidel. Punktiirjoontega on tähistatud kohad, kus toimuvad üleminekud NO<sub>2</sub> režiimist N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tekkimise režiimi ja nendel väärtustel võib täheldada järsku, enam kui kahekordset hüpet koguhulkades. Madalamatel osooni sisendkontsentratsioonidel on adsorbeerunud ühendite kogus ligikaudu  $(1,5-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ja kõrgematel osooni sisendkontsentratsioonidel kasvab see kogus  $(4-5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  juurde. Tuleb märkida, et antud mõõtmistel on suur määramatus, kuna statsionaarse taseme määramine on kümnekonna ppm täpsusega ja integreerimine toimub üle 5-10 minuti. Lisaks võib selle aja jooksul

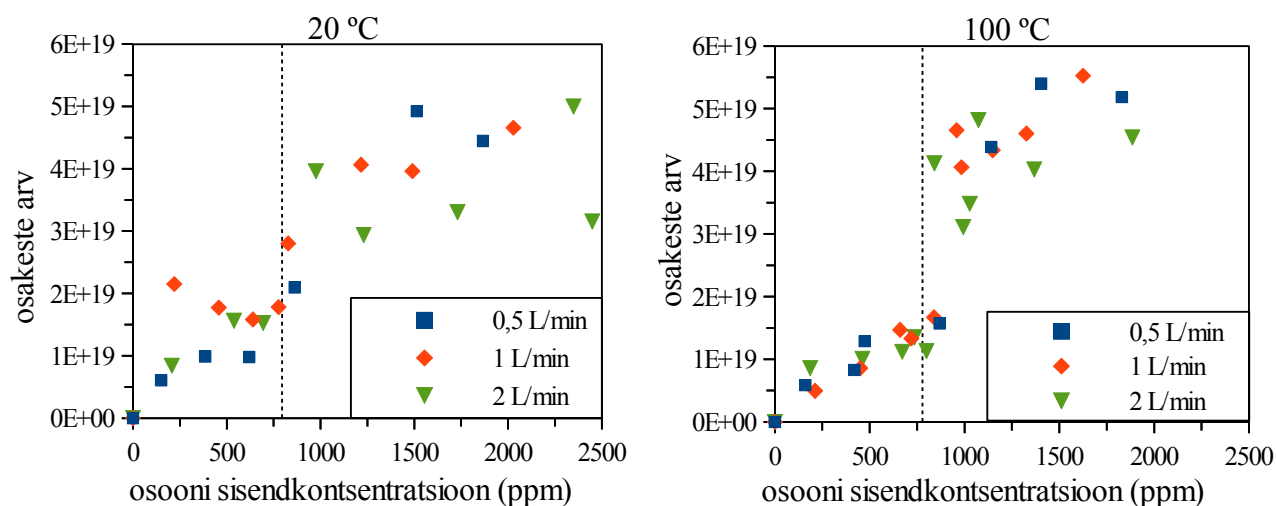
toimuda mõningane UV allika kiirguse triiv ning  $N_2O_5$  olemasolul võis täheldada ka neeldumisraku akende läbipaistvuse muutumist. Arvestades suurt mõõtemääramatust, pole võimalik NO sisendkontsentratsiooni mõju adsorbeerunud ühendite koguarvule eristada ja katsetulemuste põhjal saab väita, et sisendkontsentratsioon määrab vaid pinna küllastumise kiiruse.



**Joonis 23.** Pinnale adsorbeerunud lämmastikuühendite koguhulgad sõltuvana osooni sisendkontsentratsioonist erinevate NO sisendkontsentratsioonide korral 20°C (vasakul) ja 100 °C (paremal) juures. Voolukiirus oli kõigil juhtudel 1 L/min.

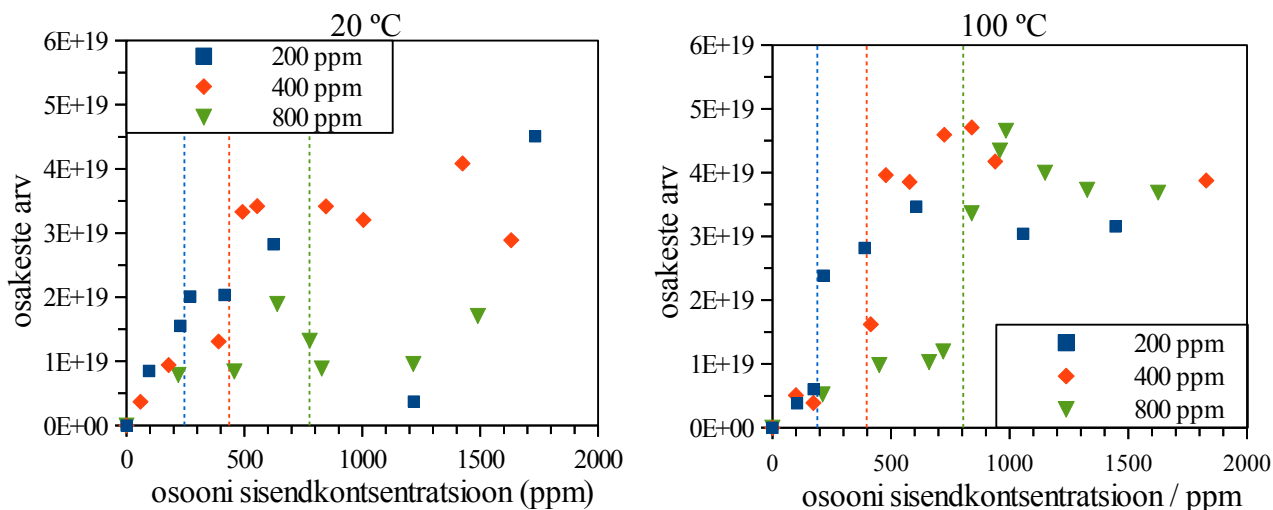
Madalaimatel osooni sisendkontsentratsioonidel võib täheldada mõnevõrra väiksemat adsorbeerunud ühendite koguarvu, mis võib viidata ebapiisavale oksüdeerimise käigus tekkivale  $NO_2$  kogusele (kasutatud katsetingimustel on gaasis vaid NO ja  $NO_2$  ning NO olulisel määral pinnale ei adsorbeeru). Antud tendents on 100 °C juures veelgi selgemalt eristuv, mis viitab  $NO_2$  suuremale desorptsioonile kõrgematel temperatuuridel.

Joonisel 24 on võrreldud pinnale adsorbeerunud lämmastikuühendite hulka erinevatel voolukiirustel ja samal NO sisendkontsentratsioonil, milleks on 800 ppm. 1 L/min ja 2 L/min korral on taas näha ligikaudu kahekordset hüpet ühest režiimist teise üleminekul. Kiirusel 0,5 L/min nimetatud järsk muutus nii selgesti ei esine, mis osutab, et madala voolukiiruse korral ei jõua pind adsorbeeruvatest ainetest küllastuda. Ka antud juhul on 100°C juures täheldatav adsorbeerunud osakeste arvu sõltuvus osooni kontsentratsioonist, kui reaktoris tekib vaid  $NO_2$ . Samuti pole selgelt eristatav voolukiiruse mõju.

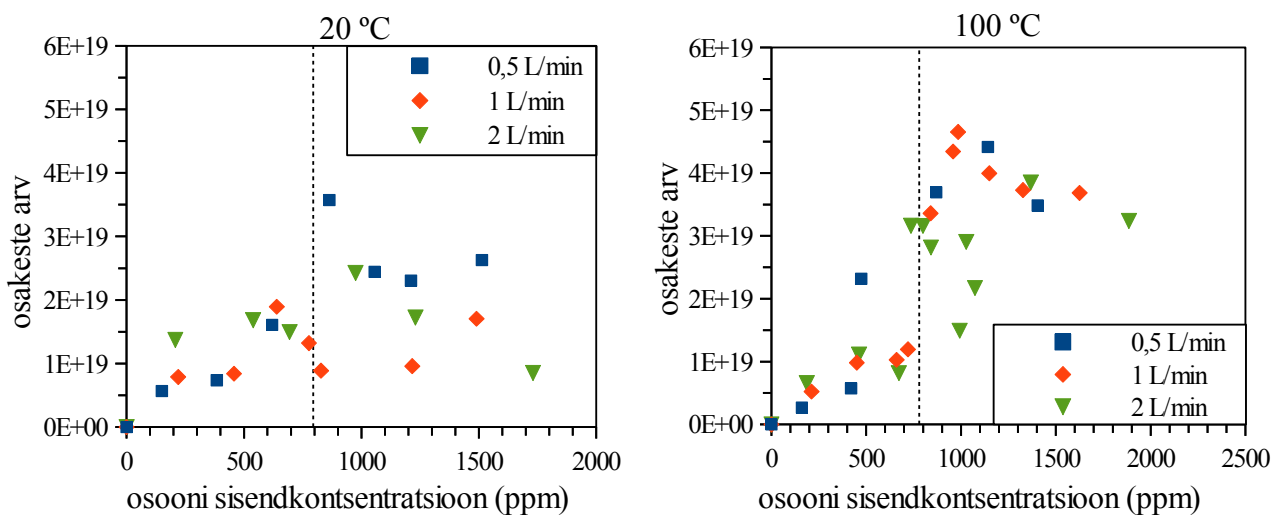


**Joonis 24.** Pinnale adsorbeerunud lämmastikuühendite koguhulgad sõltuvana osooni sisendkontsentratsioonist erinevate voolukiiruste korral 20°C (vasakul) ja 100 °C (paremal) juures. NO sisendkontsentratsioon oli kõigil juhtudel 800 ppm.

Joonistel 25 ja 26 on eelnevaga samal viisil võrreldud osonaatori väljalülitamise järel pinnalt desorbeerunud lämmastikuühendite koguseid. Täheledatav on küll joonistel 23-24 nähtuga analoogne hüpe, kuid madalatel temperatuuridel ning osooni sisendkontsentratsiooni kasvades ühendite arv seejärel uuesti kahaneb. Kõrgetel temperatuuridel registreeritud desorbeerunud ühendite koguarvud on adsorbeerunud ühenditega saadud tulemustega lähedasemad. Konkreetsete ühendite ( $\text{N}_2\text{O}_5$  ja  $\text{NO}_2$ ) ajaliste muutuste võrdlus erinevatel temperatuuridel näitas, et  $\text{N}_2\text{O}_5$  vähenemine temperatuurist ei sõltunud ja peamine erinevus oli tingitud  $\text{NO}_2$ -st. Madalamatel temperatuuridel tekkis  $\text{NO}_2$  oluliselt vähem kui kõrgetel temperatuuridel. Antud tulemused võivad osutada selliste ühendite tekkimisele, mida me mõõtesüsteemis ei registreeri (näiteks  $\text{N}_2\text{O}$ ).

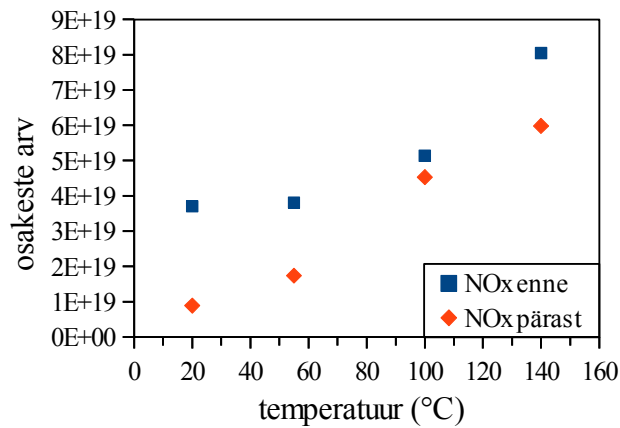


**Joonis 25.** Pinnalt desorbeerunud lämmastikuühendite koguhulgad sõltuvana osooni sisendkontsentratsioonist erinevate NO sisendkontsentratsioonide korral 20°C (vasakul) ja 100 °C (paremal) juures. Voolukiirus oli kõigil juhtudel 1 L/min.



**Joonis 26.** Pinnalt desorbeerunud lämmastikuühendite koguhulgad sõltuvana osooni sisendkontsentratsioonist erinevate voolukiiruste korral 20°C (vasakul) ja 100 °C (paremal) juures. NO sisendkontsentratsioon oli kõigil juhtudel 800 ppm.

Joonisel 27 on esitatud erinevatel temperatuuridel registreeritud adsorbeerunud ja desorbeerunud ühendite kogused. Reeglina on desorbeerunud ühendite kogused väiksemad ja kõrgematel temperatuuridel jääb pinnale rohkem ühendeid.



**Joonis 27.** Lämmastikuühendite koguhulkade sõltuvus temperatuurist. NO sisendkontsentratsioon: 800 ppm, voolukiirus: 1 L/min, osooni sisendkontsentratsioon: 1617 ppm.

Antud tulemused osutavad, et adsorptsiooni kiirus on määratud pinnale jõudvate ühendite kogusega. Maksimaalne kontsentratsioon praktiliselt ei sõltunud gaasivoolu kiirusest ega ka gaasifaasis leiduvate lämmastikoksiidi ühendite kogusest. Samas avaldab adsorbeeruvate ühendite koguarvule olulist mõju  $N_2O_5$  olemasolu. Üks võimalik selgitus on see, et  $N_2O_5$  adsorbeerub pinnale 2 korda rohkem. Mõnevõrra paistab oluline olevat ka reaktori temperatuur – kõrgematel temperatuuridel on pinnaadsorptsioon suurem.

## 5 Tulemuste analüüs

### 5.1 Üldised järeldused

$\text{NO}_x$  eemaldamise efektiivsuse sõltumine NO sisendkontsentratsioonist ja vookiirusest osutab, et rakenduste seisukohast on kasulikum kasutada suuremaid NO kontsentratsioone ja väiksemaid vookiirusi. Kuna reaalselt on heitgaaside mahud rakendustes ette antud, tuleb kasutada reaktsioonija pikendamiseks suuremamahulist reaktsioonikambrit. Samuti võiks reaktsioonid toimuda kõrgematel temperatuuridel, 60-120°C juures. Veel kõrgematel temperatuuridel muutub oluliseks  $\text{O}_3$  ja  $\text{N}_2\text{O}_5$  lagunemine [24] ja see vähendab efektiivsust.

Katalüsaatori mõju on toatemperatuuril kõigil uuritud katsetingimustel väheoluline. 100°C juures omab katalüsaator juba täiendavat rolli ja võimaldab efektiivsust säilitada suurenevatel vookiirustel, mil gaasifaasis toimuvad reaktsioonijad vähenevad. Sarnast sõltuvust temperatuurist võib näha ka jooniselt 13, kus  $\text{TiO}_2$  lagundab osooni 60°C kõrgematel temperatuuridel ja varasematest katsetest NO oksüdeerimisega plasma ja katalüsaatori koostoimel samas reaktoris [7]. Võrdluseks võib märkida, et meie varasemas töös [34], kus kasutati katalüsaatorina ka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oli katalüsaatori mõju oluline juba toatemperatuuril ja ka osooni lagundamine toimus siis juba toatemperatuuril.

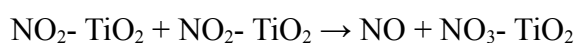
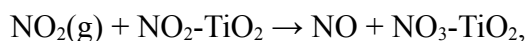
Lämmastikoksiidide väljundkontsentratsioonide ajaliste muutustega seotud katsed osutavad, et pinnaadsorptsiooni esialgne kiirus on määratud ajaühikus pinnale jõudvate ühendite kogusega. Seega sõltub see nii gaasivoo kiirusest kui ka gaasifaasis leiduvate lämmastikoksiidi ühendite kogusest. Maksimaalne pinnale adsorbeeruvate ühendite kontsentratsioon aga on ennekõike määratud katalüsaatori pindalaga ja mõnevõrra temperatuuriga. Hinnanguline pinnal olevate adsorptsioonikohtade arv võimaldaks adsorbeerida normaaltingimustes gaasis oleva  $\text{NO}_x$  ühendite koguse  $8 \cdot 10^{19}$ , mis on ligikaudu poole suurem kogus kui adsorbeerunud  $\text{NO}_x$  ühendite maksimaalne koguarv. Samas kasvab adsorbeerunud ühendite kogus temperatuuriga ja tõenäoliselt on reaalne adsorptsioonikohtade arv katalüsaatoril väiksem, kuna pulbri terad on omavahel kontaktis.

Adsorbeeruvate ühendite koguarvule omab olulist mõju ka  $\text{N}_2\text{O}_5$  olemasolu. Üks võimalik selgitus sellele tulemusele on, et  $\text{N}_2\text{O}_5$  sisaldab kahte  $\text{NO}_x$  molekuli ja samale arvule adsorptsioonikohale jääb ühe  $\text{NO}_x$  ühendi asemel  $\text{N}_2\text{O}_y$ . Teine võimalus on, et  $\text{N}_2\text{O}_5$  toimel adsorbeeruvad  $\text{NO}_x$  ühendid täiendavalt ka sellistele pinnakohtadele, kuhu  $\text{NO}_x$  ühendid muidu ei jää. Veel on võimalik, et  $\text{N}_2\text{O}_5$  adsorbeerub pinnale mitmekihiliselt, kuna  $\text{N}_2\text{O}_5$  aurustumistemperatuur on 47°C. Samas peaks sellisel juhul kõrgematel temperatuuridel pinnale sadestumine vähenema, mis on vastuolus eksperimendi tulemustega. Kõrgematel temperatuuridel

pinnale jäävate ühendite koguarvu kasvu üks võimalik selgitus võib olla teiste NO<sub>x</sub> ühendite desorptsioon, mis madalamatel temperatuuridel blokeerib pinna. Võimalike rakenduste, näiteks adsorptsiooni/reduktsiooni protsessi seisukohast omab pinna kaks korda suurem võime lämmastikoksiidi ühendeid adsorbeerida suurt tähtsust.

## 5.2 Pinnareaktsioonide mehhanismid

Varasemate eksperimentide [34, 8] põhjal on leitud, et analoogiliselt teiste katalüsaatoritega kirjeldab NO<sub>2</sub> tekkimise režiimis toimuvaid protsesse hästi mudel, milles NO<sub>2</sub> adsorbeerub TiO<sub>2</sub> pinnale ja pinnal oleva NO<sub>2</sub> osavõtul toimuvad reaktsioonid



kuni pind kattub NO<sub>3</sub>-ga. Praeguste tulemuste põhjal pole võimalik eristada, kas mõlemad reaktsioonis osalevad NO<sub>2</sub> molekulid on eelnevalt pinnale sadestunud või võib üks nendest olla ka gaasifaasis. Pärast osooniga oksüdeerumise lõppu asendub NO<sub>2</sub> gaasifaasis NO-ga ja toimub vastupidine protsess, kus gaasifaasis oleva NO ja pinnal oleva NO<sub>3</sub> toimel tekib NO<sub>2</sub>, mis desorbeerub pinnalt. Protsess kestab, kuni pinnal olev NO<sub>3</sub> on ära kasutatud.

Suurematel osooni sisendkontsentratsioonidel, kui tekib N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, toimuvad täiendavad pinnareaktsioonid N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahendusel. Võimalike reaktsioonide arv on antud juhul palju suurem, kuna N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> võib pinnal laguneda ning võivad toimuda reaktsioonid nii pinnal kui gaasifaasis oleva NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> ja NO-ga. Samuti tuleb arvestada, et oluline osa NO<sub>2</sub>-st oksüdeerub N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ks alles pärast reaktsioonikambri väljumist. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tekke selgitusena pärast osonaatori väljalülitamist võib välistada ka gaasifaasis toimuvad protsessid, näiteks pinnalt desorbeerunud NO<sub>2</sub> reaktsiooni osooniga, mille käigus tekib N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kui osoon jääks väljundisse nii pika aja jooksul pärast osonaatori välja lülitamist, peaks samal moel olema N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> väljundis registreeritav ka ilma katalüsaatorita.

Lihtsaim võimalik protsess tulemuste kirjeldamiseks on N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adsorptsioon osonaatori sisselülitamise järel, adsorptsiooni ja desorptsiooni tasakaalu tekkimine minutite jooksul pärast reaktori sisselülitamist ja desorptsioon pärast osonaatori väljalülitamist. See aga ei selgita erinevusi TiO<sub>2</sub> mõjus erinevatel temperatuuridel ja NO<sub>2</sub> täiendavat teket pärast osonaatori väljalülitamist, kuna N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vähenemine väljundis pärast osonaatori väljalülitamist ei sõltunud temperatuurist.

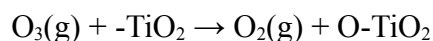
Järgnev selgitus katsetulemustele on keerukam aga kirjeldab registreeritud sõltuvusi paremini. Mineraalidest koosneval tolmul läbi viidud katsetes NO<sub>3</sub> ja N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jaoks [32] on ühe võimaliku reaktsioonina esitatud gaasifaasis oleva NO<sub>2</sub> reaktsioon pinnale adsorbeerunud NO<sub>3</sub>-ga, mille



tulemusena tekib pinnal  $N_2O_5$ :



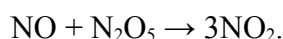
Tekkinud  $N_2O_5$  võib seejärel pinnalt ka desorbeeruda. Kuna näiteks tahmal on  $NO_3$  adsorptsioon väga kiire [30], võib  $NO_3$  tekkida gaasifaasis piisava koguse  $O_3$  olemasolul ja seejärel adsorbeeruda  $TiO_2$  pinnale. Samas on katalüsaatori puudumisel  $N_2O_5$  formeerumisel piiravaks teguriks just  $NO_3$  teke gaasifaasis ja seetõttu ei peaks pinnale adsorbeeruva  $NO_3$ -ga toimuvad reaktsioonid kokkuvõttes  $NO_2$  oksüdeerimise kiirust oluliselt tõstma. See vastab katsetulemustele, mis on saadud madalatel temperatuuridel, kuid kõrgetel temperatuuridel peab eksisteerima täiendav mehhanism  $NO_3$  tekkeks. Selleks sobib  $NO_3$  moodustumine  $TiO_2$  pinnal olevate hapnikuühendite reaktsioonis  $NO_2$ -ga. Pinnal olevad hapnikuühendid tekivad antud juhul kõrgematel temperatuuridel  $TiO_2$  pinnal toimuva osooni lagunemise käigus.



Siinjuures tuleb märkida, et madalatel osooni kontsentratsioonidel reageerivad  $O_3$  ja  $NO$  enne pinnale jõudmist, kuid suurematel osooni kontsentratsioonidel, mil kogu  $NO$  on oksüdeeritud, jõuab  $O_3$  pinnale ja tekitab seal piisavalt kõrgetel temperatuuridel hapnikuühendid. Kokkuvõtvalt kiirendab  $TiO_2$  olemasolu antud mudeli põhjal kõrgematel temperatuuridel  $NO_2$  reaktsiooni  $NO_3$ -ks ja vastavalt tekib juba reaktoris rohkem  $N_2O_5$ . Madalal temperatuuril võib gaasifaasis tekkiv  $NO_3$  küll samuti adsorbeeruda ja  $N_2O_5$  tekitada, aga teatud aja jooksul adsorptsioon-desorptsioon tasakaalustub ning summaarne efekt puudub.

Kuna  $NO_3$  tekib pinnale ka väikestel osoon kontsentratsioonidel kahe  $NO_2$  pinnareaktsiooni tulemusena, nõuab  $N_2O_5$  moodustumine vaid suurtel osoon kontsentratsioonidel erinevat tüüpi  $NO_3$  ühendite olemasolu. Madalatel osooni kontsentratsioonidel moodustuv  $NO_3$  jääb pikaks ajaks pinnale ning ei reageeri  $NO_2$  toimel edasi  $N_2O_5$ -ks. Suurtel osooni kontsentratsioonidel tekib  $NO_3$  pinnale  $NO_2$  ja pinnale adsorbeerunud  $O$  toimel ning sel juhul oksüdeerub  $NO_3$  edasi  $N_2O_5$ -ks. Üks võimalus antud vastuolu selgitamiseks on  $NO_3^-$  teke kahe  $NO_2$  pinnareaktsiooni tulemusena, millele on viidatud mitmetes töödes [35, 36]. Pinnal oleva  $O$  toimel tekkiv  $NO_3$  eksisteeriks sellisel juhul neutraalsena [35]. Samuti jääks gaasifaasis tekkiv  $NO_3$  pinnale endiselt neutraalsena.

Kui osonaator on välja lülitatud ja  $O_3$  lagunemine pinnal lakkab, registreeritakse teatud aja jooksul väljundis endiselt  $N_2O_5$ , mis jõuab gaasifaasi kas pinnale jäänud  $N_2O_5$  desorptsiooni arvelt või pinnal oleva  $NO_3$  ja  $NO_2$  reaktsioonides. On ka võimalik, et eeltoodud pinnareaktsioon toimub taas kahte pidi ja osonaatori väljalülitamisel laguneb  $N_2O_5$  pinnal ka  $NO_2$ -ks ja  $NO_3$ -ks, ning  $NO_2$  desorbeerub [29]. Veel on võimalik, et  $N_2O_5$  lagunemine toimub  $NO$  toimel, mida kirjeldaks reaktsioon



See reaktsioon võimaldaks selgitada ka enam kui kaks korda suuremat NO<sub>2</sub> kontsentratsiooni väljundis, võrreldes siseneva NO kontsentratsiooniga.

Mitmetes töödes, kus on uuritud N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adsorptsiooni kas tolmu [28, 37], soolale [31] või tahmale [29, 30, 38], on kasutatud N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pinnale adsorbeerumise kirjeldamisel hoopis H<sub>2</sub>O ja OH olemasolu ja formeerub HNO<sub>3</sub>. Meie katsed toimusid sünteetilise gaasiseguga, millele veeauru juurde ei lisatud, kuid kasutatud gaaside puhtusastmete juures võis eksisteerida väike kogus (10-20 ppm) veeauru. Veega seotud reaktsioonide korral peaks pinnale adsorbeerunud ühendite kogus olema endiselt sama mis NO<sub>2</sub> korral, kuigi välistada ei saa ka täiendavate adsorptsioonikohtade olemasolu antud ühendi korral. Samas võiks HNO<sub>3</sub> pinnal tekkida ka vaid NO<sub>2</sub> olemasolul ja sel juhul ei saa selgitada järsku pinnale jäävate ühendite kasvu suurematel O<sub>3</sub> kontsentratsioonide korral.

### 5.3 Edasised tegevused

Antud tööle on mitmeid järgnevaid tegevusi, mis on seotud tulemuste parema interpreteerimisega või rakendustele lähedasemate tingimustega katsetes. Edasiste tegevuste hulka kuulub esiteks katsekorralduse muutmine selliselt, et samade voolukiiruste korral suureneks läbivoolavate gaaside kontaktaeg katalüsaatoriga. Sel juhul on võimalik selgitada, kas katalüsaatoril on pikaajaline mõju ka madalamatel temperatuuridel.

Kuna antud katsekorralduse käigus tekkis N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peamiselt pärast reaktsioonikambrit, ei ole võimalik eristada NO<sub>3</sub> ja N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reaktsioone pinnal. Täiendavad katsed, kus reaktsioonikambrisse siseneb juba ainult N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, võimaldaksid neid reaktsioone eristada.

Saadud andmed ei ole piisavad, selgitamaks N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molekulide teket TiO<sub>2</sub> pinnal. See võib toimuda mitmeid kanaleid pidi ja tekkinud N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molekul võib okupeerida kas ühe või kaks adsorptsioonikohta ning aset võib leida ka pinna katmine mitmekihiliselt. Antud küsimustesse võib selgust tuua pinnal olevate ühendite uurimine Fourier' infrapunaspetspektrometri abil, kuid pulbrite uurimiseks sobiv aparatuur Gaaslahenduslaboris hetkel puudub.

Kuna kütuste põlemisel tekivad ka veeaur ja CO<sub>2</sub>, tuleb süstemaatiliselt uurida ka nende ühendite mõju. Nimelt seob veeaur N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja vähesel määral ka NO<sub>2</sub>-te ning see asjaolu võib reaktsioonide tasakaalu muuta. Varasemates töödes [6, 7] on näidatud, et otsese plasma-katalüüsi korral avaldab TiO<sub>2</sub> veeauru olemasolul täiendavat mõju. Lisaks on vajalik kontrollida CO<sub>2</sub> toimet, kuigi esialgsed katsed pole näidanud selle mõju ei ilma ega koos katalüsaatoriga [7].

## 6 Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti lämmastikoksiidi oksüdeerimist osooniga ja reaktsioonisaaduste adsorptsiooni/desorptsiooni katalüsaatori pinnal. Töös kasutati kaheastmelist süsteemi, milles osooni tootmiseks tekitati ühes reaktoris puhtas hapnikus dielektrikbarjäärilahenduse abil madalatemperatuuriline plasma ja reaktsioonid lämmastikoksiididega toimusid eraldiasuvas reaktsioonikambris, kuhu asetati ka katalüsaatori  $\text{TiO}_2$  pulber. Töö eesmärgiks oli selgitada NO sisendkontsentratsiooni, reaktorit läbiva gaasi voolukiiruse ja reaktori temperatuuri mõju  $\text{TiO}_2$  pinnal toimuvatele protsessidele ja NO oksüdeerimise efektiivsusele.

Osooniga oksüdeerimise jooksul stabiliseerunud väljundkontsentratsioonide uurimisel leidis kinnitust teoreetilistest kaalutlustest lähtunud oletus, et NO sisendkontsentratsioon ja voolukiirus mõjutavad NO oksüdeerimise efektiivsust. Efektiivsus e. ühikulise NO koguse täielikuks oksüdeerimiseks vajalik osooni kogus on kõrgem suurema NO kontsentratsiooni ja väiksema voolukiiruse puhul. Kõrgematel temperatuuridel ilmnes lisaks  $\text{TiO}_2$  toime, mis võimaldas saavutada kõrgema  $\text{NO}_x$  eemaldamise efektiivsuse ka suurtel voolukiirustel ja madalatel NO sisendkontsentratsioonidel.

Pinnale adsorbeerunud lämmastikuühendite koguhulkade uurimisel selgus, et osooni sisendkontsentratsiooni järkjärgulisel suurendamisel toimub teatud väärtusel hüppeline, ligikaudu kahekordne adsorptsioonivõime paranemine. Sellel väärtusel toimub üleminek  $\text{NO}_2$  tekkimise režiimist  $\text{N}_2\text{O}_5$  tekkimise režiimi.

Tulemuste selgitamiseks on välja pakutud mudel, mille järgi toimub pinnareaktsioon pinnale adsorbeerunud  $\text{NO}_3$  radikaali ja  $\text{NO}_2$  molekuli vahel ning tekkiv  $\text{N}_2\text{O}_5$  jääb pinnale ühe molekulina, võimaldades siduda kaks korda rohkem reaktoris sisenevaid NO molekule. Kõrgematel temperatuuridel tekib täiendav kogus  $\text{NO}_3$  radikaale  $\text{TiO}_2$  pinnal osooni lagunemisel tekkivast atomaarsest hapnikust ja see protsess suurendab  $\text{NO}_2$  oksüdeerimise efektiivsust.

## 7 Kasutatud kirjandus

1. A Mizuno, K. Zhimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu, S. Furuta, "NO<sub>x</sub> removal process using pulsed discharge plasma", *IEEE Trans. Ind. Appl.* 31, 957 (1995).
2. T. Hammer, "Application of Plasma Technology in Environmental Techniques", *Contrib. Plasma Phys.* 39, 441 (1999).
3. K. Yan, E.J.M. 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, 107 (2001).
4. H.H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, "Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal", *J. Electrostat.* 55, 25 (2002).
5. J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, "Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalyst in waste gas treatment: A review", *Appl. Catal. B: Environm.* 78, 324 (2008).
6. I. Jõgi, V. Bichevin, V. Sabre, A. Haljaste, M. Laan, H. Käämbre, in 12th Int. Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone XII), 2010, Trencianske Teplice, Slovakia, Bratislava: Library and Publishing Centre CU, (2010) p. 338.
7. I. Jõgi, A. Haljaste, M. Laan, "Hybrid TiO<sub>2</sub> based plasma-catalytic reactors for the removal of hazardous gasses", *Surface & Coatings Technology* 242, 195-199 (2014).
8. I. Jõgi, K. Erme, A. Haljaste, M. Laan, "Oxidation of nitrogen oxide in hybrid plasma-catalytic reactors based on DBD and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 61, 24305 (2013).
9. W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J. E. Parks, "Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO<sub>x</sub> Storage/Reduction Catalysts", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42, 163-245 (2004).
10. G. E. Likens, C. T. Driscoll, D. C. Buso, "Long-Term Effects of Acid Rain: Response and Recovery of a forest Ecosystem", *Science* 272, 244-246 (1996).
11. "How nitrogen oxides affect the way we live and breathe," Environmental protection agency, väljastatud 10. detsember 2008.
12. R. Rafflenbeul, Guidebook for air purification and exhaust air treatment,
13. J.A. Moulijn, M. Makkee, A. Diepen, "Chemical Process Technology," , ISBN 978-0-471-63062-3.
14. G. Liu, P.X. Gao, "A review of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts: mechanisms, materials and degradation studies", *Catal. Sci. Technol.* 1, 552-568 (2011).
15. 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.
16. H.-H. Kim, "Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects", *Plasma Process. Polym.* 1, 91-110 (2004).
17. S.I. Gritsinin, V.Y. Knyazev, I.A. Kossyi, N.A. Popov, "Microwave Torch as a Plasmachemical Generator of Nitric Oxides", *Plasma Phys. Reports* 32, 520 (2006).
18. B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20, 1421-1437 (1986).
19. T.C. Manley, "The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge", *J. Electrochem. Soc.* 84, 83 (1943).
20. Z. Falkenstein, J.J. Coogan, "Microdischarge behavior in the silent discharge of nitrogen-oxygen and water-air mixtures", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30, 817 (1997).
21. B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, "Fundamental Limits on NO<sub>x</sub> Reduction by Plasma," presented at the SAE International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Dearborn, MI, 5-8 May 1997.
22. C. R. McLarnon, B. M. Penetrante, "Effect of Gas Composition on the NO<sub>x</sub> Conversion Chemistry in a Plasma," presented at the Society of Automotive Engineers Fall Fuels and

Lubricants Meeting, San Francisco, CA, 19-22 Oct. 1998.

23. NIST Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

24. E. Stamate, W. Chen, L. Jørgensen, T.K. Jensen, A. Fateev, P.K. Michelsen, "IR and UV gas absorption measurements during Nox reduction on an industrial natural gas fired power plant", *Fuel* 89, 978 (2010).

25. J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak, A. Maiti, "Chemistry of NO<sub>2</sub> on Oxide Surfaces: Formation of NO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub>(110) and NO<sub>2</sub>-O Vacancy Interactions", *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9597-9605 (2001).

26. B. C. Hixson, J. W. Jordan, E. L. Wagner, H. M. Bevssek, "Reaction Products and Kinetics of the Reaction of NO<sub>2</sub> with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Phys. Chem. A* 115, 13364-13369 (2011).

27. Michel J. Rossi, "Heterogeneous Reactions on Salts", *Chem. Rev.* 103, 4823-4882 (2003).

28. F. Karagulian, C. Santschi and M. J. Rossi, "The heterogeneous chemical kinetics of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on CaCO<sub>3</sub> and other atmospheric mineral dust surrogates", *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1373-1388 (2006).

29. C.A. Longfellow, A.R. Ravishankara and D.R. Hanson, "Reactive and nonreactive uptake on hydrocarbon soot: HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", *J. Geophys. Research* 105, 24345-24350 (2000).

30. S. Gross, A.K. Bertram, "Reactive Uptake of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub> on Three Types of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Surfaces", *J. Phys. Chem. A* 112, 3104-3113 (2008).

31. F.F. Fenter, D. Caloz, M. J. Rossi, "Heterogeneous Kinetics of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Uptake on Salt, with a Systematic Study of the Role of Surface Presentation (for N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub>)", *J. Phys. Chem.* 100, 1008-1019 (1996).

32. F. Karagulian and M. J. Rossi, "The heterogeneous chemical kinetics of NO<sub>3</sub> on atmospheric mineral dust surrogates", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3150-3162 (2005).

33. T. Sano, N. Negishi, E. Sakai, S. Matsuzawa, "Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO", *J. Mol. Catal. A: Chemical* 245, 235 (2006).

34. K. Erme, "Lämmastikoksiidi oksüdeerimine osooni ja katalüsaatori koostoimel," bakalaureusetöö, 2012

35. O. Rosseler, M. Sleiman, V.N. Montesinos, A. Shavorskiy, V. Keller, N. Keller, M.I. Litter, H. Bluhm, M. Salmeron, H. Destailats, "Chemistry of NO<sub>x</sub> on TiO<sub>2</sub> Surfaces Studied by Ambient Pressure XPS: Products, Effect of UV Irradiation, Water and Coadsorbed K<sup>+</sup>", *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 536-541 (2013).

36. L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, "Investigation of NO and NO<sub>2</sub> adsorption mechanisms on TiO<sub>2</sub> at room temperature", *Appl. Catal. B: Environm.* 132-143, 196-204 (2013).

37. S. Seisel, C. Börensen, R. Vogt, R. Zellner, "Kinetics and mechanism of the uptake of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on mineral dust at 298 K", *Atmos. Chem. Phys.* 5, 3423-3432 (2005).

38. H. Saathoff, K.-H. Naumann, N. Riemer, S. Kamm, O. Möhler, U. Schurath, H. Vogel and B. Vogel, "The loss of NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HO<sub>2</sub>/HOONO<sub>2</sub> on soot aerosol: A chamber and modeling study", *Geophys. Research Lett.* 28, 1957-1960 (2001).

## 8 NO oxidation by ozone and adsorption of reaction products on the surface of TiO<sub>2</sub>

The above described experiments investigated the oxidation of nitrogen oxide by ozone and adsorption/desorption of reaction products on catalyst. The experiments were conducted in a two-stage system. In the first stage, low-temperature dielectric barrier discharge was used to produce ozone. Reactions with NO<sub>x</sub> took place downstream of the ozone generator in a separate reaction chamber, into which the catalyst TiO<sub>2</sub> was placed. The objective was to study processes taking place on the surface of TiO<sub>2</sub> and for that purpose both inlet concentration of NO and the flow rate of gas were varied.

Results from the investigations of stabilized outlet concentrations during ozone oxidation of NO indicated that both inlet concentration of NO and flow rate influences the NO oxidation efficiency, as was expected based on theoretical considerations. Efficiency, defined as the inlet concentration of ozone necessary to completely oxidate a unit amount of NO, increases with the inlet concentration of NO and decreases with flow rate. At higher temperatures the influence of TiO<sub>2</sub> became also apparent, which increased the NO<sub>x</sub> oxidation at higher flow rates and lower NO concentrations.

Analysis of the amount of substance adsorbed on TiO<sub>2</sub> revealed a sharp, approximately two-fold increase of adsorption capacity of the surface which occurs at a certain level of inlet ozone. This level corresponds to the transition from the NO<sub>2</sub> generation regime to the N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> regime.

According to a model proposed for the explanation of results, the surface bound N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is formed by surface reactions between adsorbed NO<sub>3</sub> radicals and NO<sub>2</sub> molecules. This allows to adsorb twice as much NO molecules entering to the reactor. At higher temperatures, additional amount of NO<sub>3</sub> radicals is formed on the surface due to the ozone destruction on TiO<sub>2</sub>. This process also increases the efficiency of NO<sub>2</sub>.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Kalev Erme

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „NO oksüdeerimine osooniga ja reaktsioonisaaduste adsorptsioon TiO<sub>2</sub> pinnal“, mille juhendaja on Indrek Jõgi
  - 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 lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2014