Дәріс 13.
Күйе түзілу процестерін феноменологиялық талдау

Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Кудьярова Ж.Б.

- **Дәрістің мақсаты:** білім алушыларды күйе түзілу процестерімен таныстыру, оның пайдалы және зиянды жақтарын, түзілу механизмдерін талдау.
- Дәрісте күйе бөлшектерінің пайда болуы, оның қолданылу аймағы, күйе түзілуге әртүрлі жалындар түрі мен отын типтерінің әсері, күйе түзілу механизмдері қарастырылады.

- Күйе көптеген технологиялық процестерде, мысалы полиграфиялық баспада бояу дайындау үшін немесе автокөлік шиналарының өндірісінде толтырғыш ретінде (резина шинасының 60 % күйеден тұрады) қолданылады. Оны көбінесе *техникалық көміртек* деп те атайды. Жану процестерінде күйе зиянды соңғы өнім ретінде түзіледі. Температура мен қысымды жоғарылату түзілетін күйе бөлшектерінің көбеюіне алып келеді, олардың өздері канцерогенді қасиеттерге ие немесе басқа канцерогенді полициклді ароматты көмірсутектерді (ПАК) адсорбциялайды. Бірақ күйе – пештер мен жағу камераларында қажетті аралық өнім, себебі ол сәуле шығару арқылы жылудың тасымалдануына үлкен үлес қосады. Демек, жалында күйе ертерек түзіліп, энергия шығарып, пештен немесе камерадан шыққанша тотығып үлгеретіндей жағдай жасау керек. Егер күйе бөлшектері ұзақ сәуле шығаратын болса, онда оның бөлшектері суынады да ($T < 1500$ K), жылдам тотыға алмайды, сөйтіп қалдық газдармен бірге сыртқа шығады. Керосин шамдарында егер пілтесі жоғары көтеріліп тұрса, жалынның күйелеуі осы күйе бөлшектерінің суынуымен түсіндіріледі.

Күйенің түзілуі жану кезінде түзілетін негізгі ластаушы агенттер – азот оксидтерінің түзілуінен бұрын жүзеге асады. Бұрынғы уақыттарда фабрика немесе зауыт мұржаларынан шығатын түтін жетістік пен табыс белгісі ретінде қабылданатын. Уақыт өте бұл түтіннің денсаулыққа зиян екендігі анықталып, қазір оны болдырмауға тырысады. Күйе мен түтінді азайту жану процесінің үш көрсеткішіне байланысты: уақыт, температура және турбуленттік. Жақсы араласқан әрекеттесуші қоспаның жоғары температурада болу уақытын ұзартса, күйе бөлшектері мен басқа көмірсутектер тотығып үлгереді деп саналады. Бірақ бұл жағдай азот оксидтерінің көп мөлшерінің түзілуіне алып келеді.

Демек, күйе түзілу және түзілген күйе бөлшектерінің тотығу процесін зерттеудің маңызы зор.

Отынға бай қоспаларда көмірсутектердің жануын келесі формальды реакция теңдеуімен өрнектеуге болады:

$$C_nH_m + kO_2 \rightarrow 2kCO + m/2H_2 + (n-2k)C_n,$$

мұндағы C_n – қатты көміртек.

Егер күйе түзілу процесі тек термодинамикамен анықталса, қатты көміртек n > 2k (немесе C/O қатынасы 1-ден үлкен) болғанда пайда болу керек. Демек, күйе түзілу процесі кинетикалық факторлармен анықталады.

Әдетте күйе түзілу процесі күйе бөлшектерінің көлемдік үлесімен fV сипатталады, ол күйе бөлшектерінің көлемінің толық көлемге қатынасына тең:

$$fV = Vкүйе/Vтолық.$$

Күйе бөлшектерінің концентрациясы [n]күйе күйе бөлшектерінің санының nкүйе жүйенің толық көлеміне қатынасына тең және мольмен өрнектелген күйе бөлшектерінің концентрациясымен Скүйе келесі қатынаспен байланысады:

$$[n]күйе = nкүйе / Vтолық = N_A*Скүйе,$$

мұндағы N_A – Авогадро саны. Егер күйе бөлшектері өлшемдері бойынша монодисперсті таралған болса, онда олардың диаметрі:

$$d = \sqrt{\frac{6 f_V}{\pi \cdot C_k \cdot N_A}}$$

- Бұл көрсеткіштерді өлшеу нәтижелері қысым және C/O қатынасы өскенде күйенің көлемдік үлесі өсетінін көрсетеді, ал оның температураға тәуелділігі қоңырау тәрізді қисықпен бейнеленеді. Бұл екі жағдаймен байланысты. Күйе түзілу процесі жүзеге асу үшін көмірсутек радикалдары (C_3H_3 сияқты) түзілу керек, сондықтан процесс төмен температурада жүрмейді. Сондай-ақ бұл радикалдар жоғары температурада пиролизденіп, тотығады. Демек, күйе түзілу процесі 1000-2000 К температуралық аралықпен шектелген.
- Әдетте құрамындағы көміртек пен сутек атомдарының мөлшері әртүрлі күйе бөлшектері түзіледі. Олардың құрылымын сипаттау қиын, себебі "газ-сұйықтық" және "сұйықтық-қатты дене" ауысуларының нақты шекарасы жоқ. Түзілген күйе бөлшектері бүйір тізбектері бар полициклді құрылымдардан тұрады, бұл кезде H/C мольдік қатынасы жуықтап 1-ге тең. Физикалық тұрғыдан күйе бөлшектері ұсақ сфералық бөлшектерден тұратын кластер ретінде көрінеді. Мұндай сфералық бөлшектердің диаметрі 20-50 нм-ге жетеді.
- Күйе түзілу процесін зерттегенде түзілген күйе бөлшектерін арнайы зерттеумен қатар бастапқы отынның соңғы күйе бөлшектеріне өзгеруінің әртүрлі сатыларында өнімдерді анықтау да маңызды.

Күйе түзілу – конверсия уақыты 10^{-4}-10^{-2} с құрайтын бастапқы отынның (мысалы, метан, салыстырмалы молекулалық массасы 16) күйе бөлшектеріне (салыстырмалы молекулалық массасы 10000) өте жылдам түрлену процесі.

Күйе түзілу әртүрлі жалындар түрі мен отын типтеріне тәуелді болғандықтан, механизміне қарай бұл процесті үш түрлі сатыға бөлуге болады:

- молекулалық жүйеден жарықшақтық жүйеге ауысу немесе ыдырауына қарағанда өсуі жылдам эмбрионды бөлшектердің түзілуі, яғни туынтектің (зародыш) түзілуі.
- диаметрі 10-50 нм болатын сфералық бөлшектерге дейін өсуі.
- тізбектер түзе сфералық бөлшектердің жентектелуі (агрегациясы).

Жоғарыда айтылғандай көмірсутектер жанғанда күйенің түзілуі температураның кең аралығында өтеді және күйе түзілу режимдерін шартты түрде төмен температуралық (1000 – 1500 К) және жоғары температуралық (1500 – 2000 К) деп бөлуге болады. Сәйкесінше осы екі режимдегі күйе түзілу механизмдері де өзгеше болады.

Күйе түзілу процесінің күрделілігі, параллель өтетін элементар сатылардың көптігі күйе түзілудің бірнеше механизмдерін ұсынуға алып келді, оларды жетекші активті аралық бөлшектері бойынша үлкен үш топқа бөлуге болады:

- **радикалды,**
- **иондық,**
- **карбенді**.

Радикалды механизм бойынша күйе түзілудің келесі теориялары ұсынылған:

- **C, C_2, C_3 конденсациясынан тұратын теория;**
- **ацетилен мен полиацетилендер теориясы;**
- **полиароматтану теориясы;**
- **басқа теориялар**, мысалы Будуард реакциясы $2CO \rightarrow CO_2 + C$, беттік ыдырауды қамтитын процестердің Теснер теориясы.

Бірінші теория отынның көміртек атомына, C_2, C_3 радикалдарына ыдырауына негізделген, олар конденсацияланып, күйе бөлшектерін түзеді. Атомдық көміртек түзе жүретін барлық процестер эндотермиялық, демек бұл жол қолайсыз. Бірақ, жалыннан C_2 анықталған, онда қатты көміртек C_2 конденсациясының өнімі деген тұжырым бар. Егер осы тұжырым рас болса, онда құрамында C_2 көп болатын циан-оттегі (C_2N_2-O_2) жалынында күйе түзілу қажет, бірақ күйе түзілмейді. Сонымен қатар, C_2-ден түзілген зат таза көміртек болу керек, ал күйенің құрамында сутек те бар.

Дегенмен, белгілі бір шарттар орындалғанда C және C_2 көміртектің түзілуіне алып келеді. CO пайда болған кездегі жалында C_2 түзіліп, C_2H_2 разряды кезіндегі газбен қосылғанда қатты көміртек түзілетіні анықталған.

Қарқынды күйе түзілу аймағында молекулалардың үлкен бір тобы – полиацетилендерді бөліп қарастыруға болады, олар полиароматты қосылыстарды түзетін аралық заттар ретінде қызмет етеді.

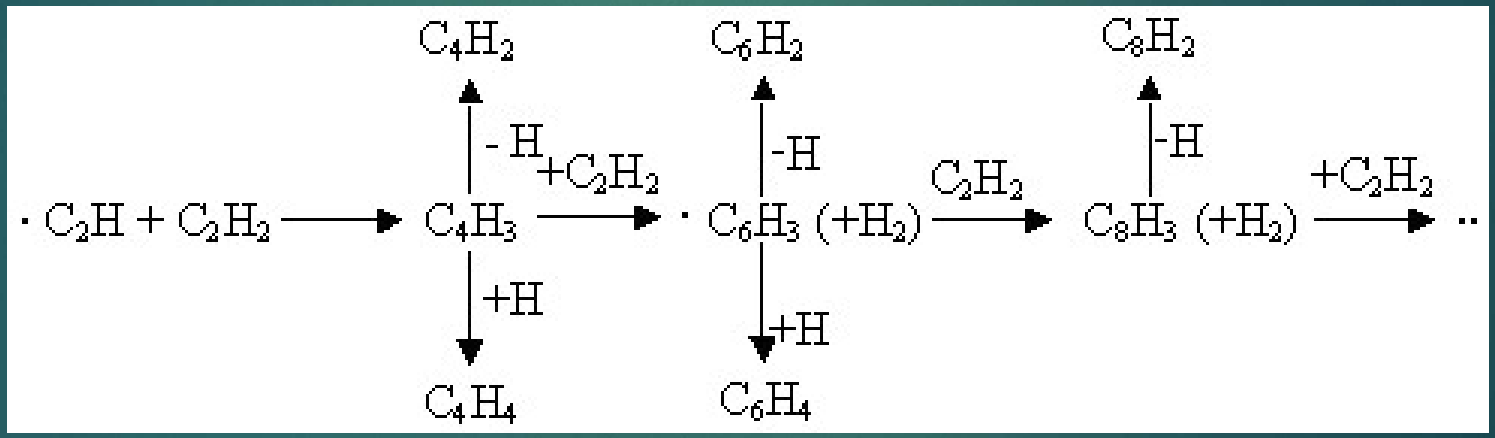
Хоман мен Вагнер көмірсутектердің жануының аралық өнімдерін үш топқа бөледі:

1) ацетилен мен полиацетилендер (салыстырмалы молекулалық массасы 26-146);

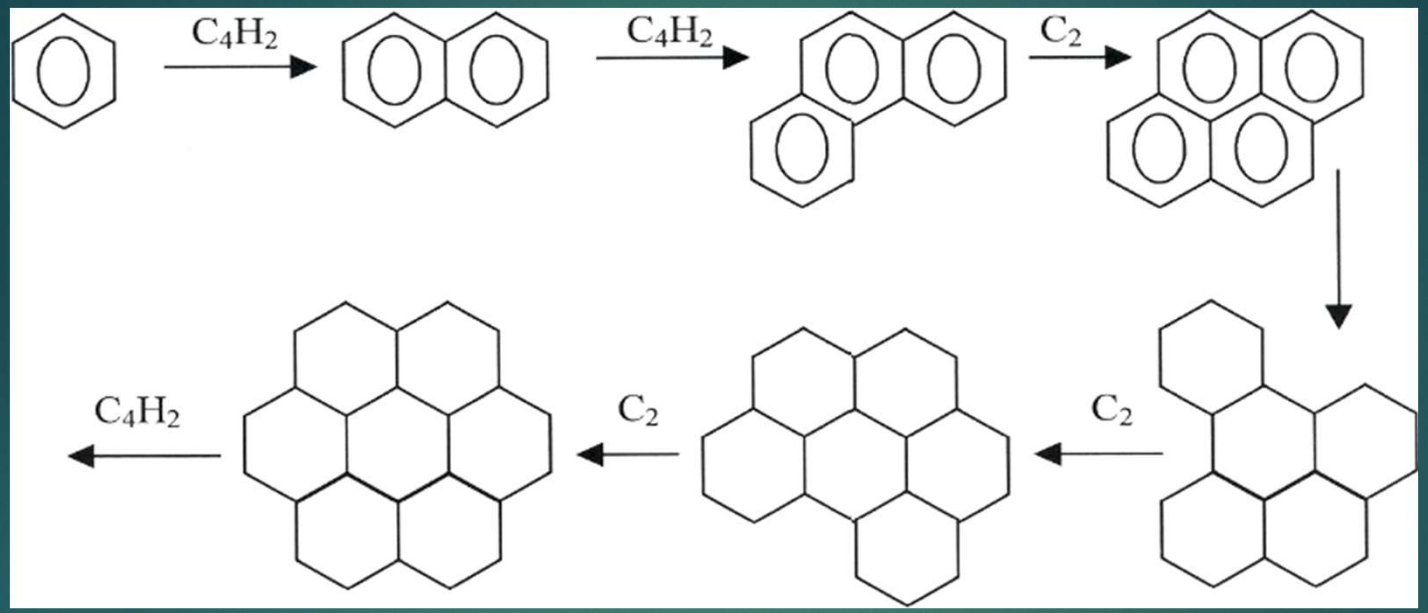
2) бүйір тізбектері жоқ полициклді ароматты көмірсутектер – нафталин, аценафталин, коронен, фенантрен (салыстырмалы молекулалық массасы 78-300);

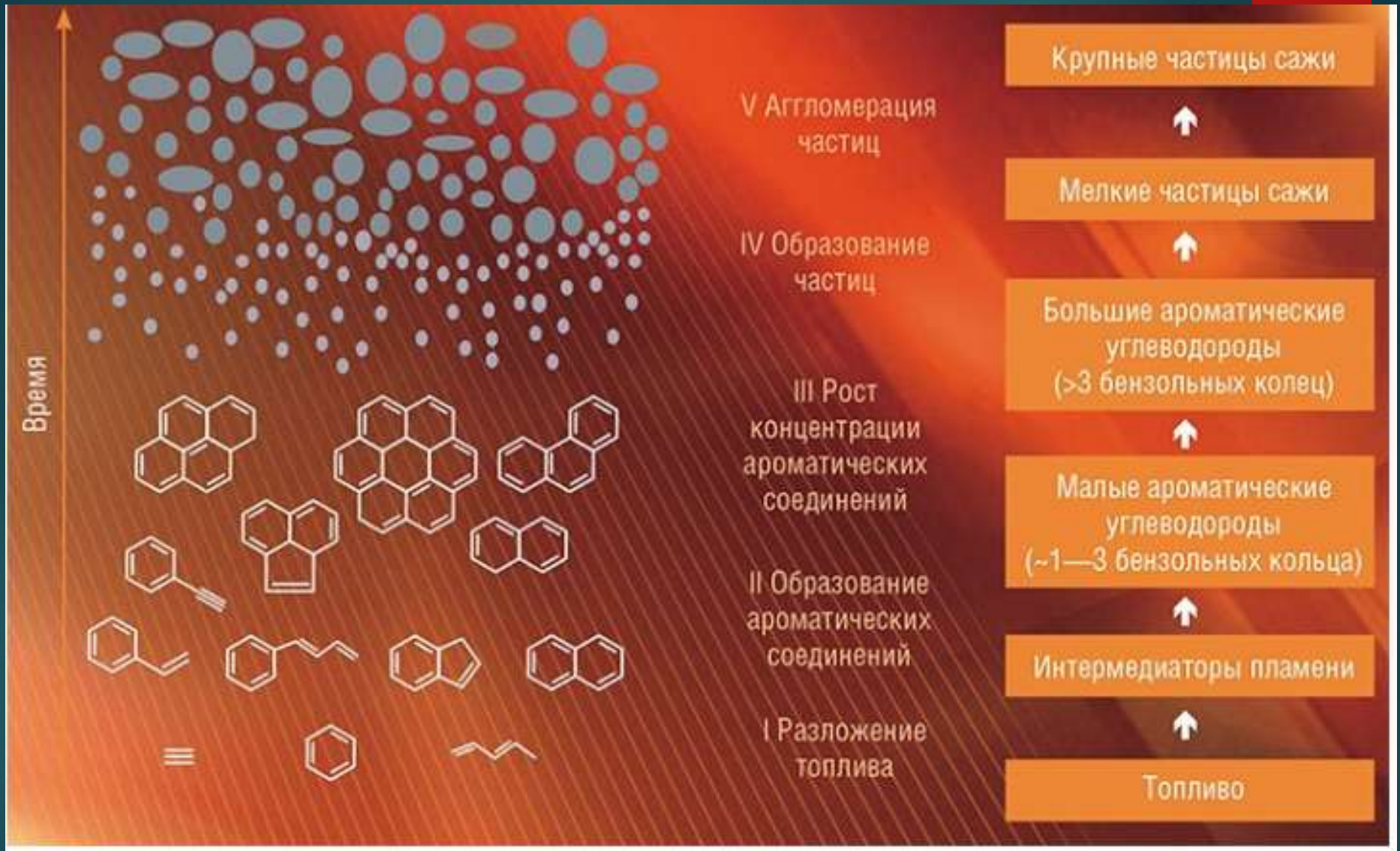
3) бүйір тізбектері бар полициклді ароматты көмірсутектер (салыстырмалы молекулалық массасы 150-550).

Хоман келесі сызбанұсқада полиацетилендердің түзілу моделін ұсынған:



Күйе бөлшектерінің ізашарлары ретінде ПАК қарастыруға болады:





Процесс образования сажи в пламенах состоит из нескольких стадий. Образованию частиц сажи предшествует рост концентрации ароматических соединений. По: (Bockhorn, 1994)

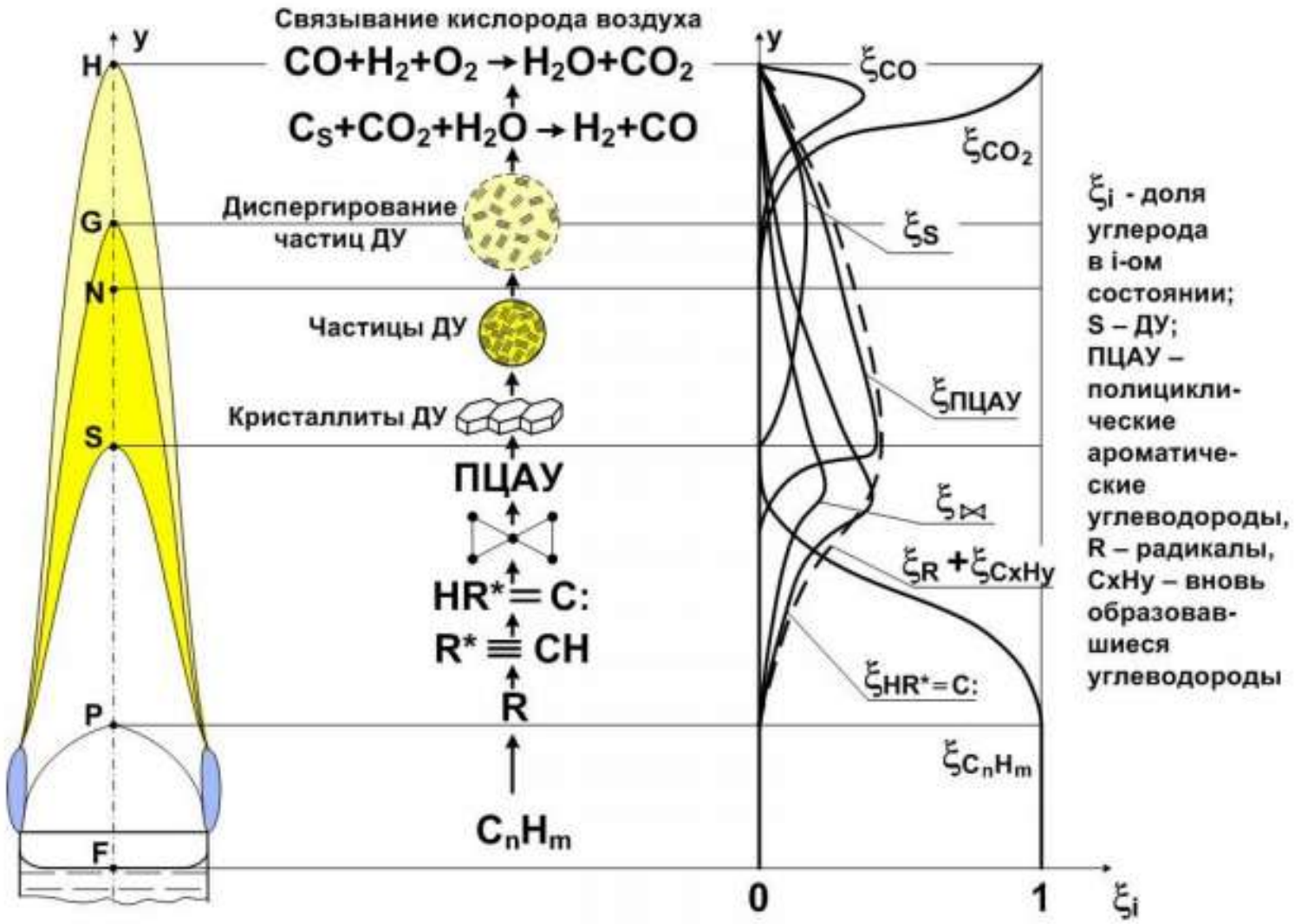


Рис. 1. Схема процесса образования сажи в ламинарном диффузионном пламени

Бақылау сұрақтары:

- Жану кезінде күйенің түзілу себептерін анықтаңыз.
- Күйе түзілу механизмдерін талдаңыз.
- Күйе түзілуге әсер ететін факторларды талқылаңыз.

Әдебиеттер:

- Мансуров З. А. “Сажеобразование в процессах горения (обзор)”//Физика горения и взрыва, 41:6 (2005). – С.137–156.
- Мансұров З.А. Жану теориясы: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2011 – 164 бет.