Дәріс 12.
Азот тотықтарының түзілуі. Азот тотығының термиялық түзілу жолы (Зельдович механизмі). NO жылдам түзілуі (Фенимор механизмі). Қосазот тотығынан NO түзілуі.

- **Дәрістің мақсаты:** білім алушыларды азот тотықтарының түзілу көздері және механизмдерімен таныстыру.
- Дәрісте азот тотықтарының түзілуінің Зельдович механизмі (жылулық механизм), жылдам түзілу механизмі және NO - ның N_2O - ден түзілу механизмі қарастырылады.



- Азот оксиді (NO) – түссіз, иіссіз, суда нашар еритін газ. Ол жоғары температурада жану кезінде түзілетін барлық азот оксидтерінің 90%-дан астамын құрайды. Егер концентрация 10 және 50 ppm арасында болса бұл өте улы тітіркендіргіш емес. Азоттың қос тотығы (NO2) аз концентрацияда да байқалатын газ: қоңыр-қызыл түсті және ерекше өткір иісі бар, мұрын қуысы мен көзді қатты тітіркендіреді. 150 промилледен астам концентрацияда бронхит тудырады және 500 промилледен астам экспозиция бірнеше минутқа созылған болса да, өкпе ісінуі орын алады.
- Қала ауасында болатын азот оксиді NO фотохимиялық тотығу кезінде өздігінен азот диоксиді NO2-ге айнала алады. Азот оксидтерінің пайда болуының химиялық құрамы бойынша емес, шығу тәсілі бойынша ерекшеленетін үш жолы бар:
- термиялық азот оксидтері (термиялық NOx);
- жылдам азот оксидтері (жылдам NOx);
- отын азот оксидтері (отын NOx).

- Өнеркәсіптік пештерде түзілетін азот оксидтері (NO, NO2, N2O) ~ 90% азот оксидінен тұрады. Жалпы алғанда, азот оксидінің түзілу реакциясы мына теңдеумен өрнектеледі:

$N_2 + O_2 \rightarrow \leftarrow 2NO \pm 18$ МДж/моль

Бұл реакцияның тізбектік сызбанұсқасы:

- 1) $O_2 + M \rightarrow O + O + M$ – т.п.б.
- 2) $O + N_2 \rightarrow NO + N$
- 3) $N + O_2 \rightarrow NO + O$ } т.ж.
- 4) $O + O + M \rightarrow O_2 + M$ – т.ү.

- Құрамында азот жоқ газдар мен басқа да отындарды жағу кезінде азот оксидтері ауа азотының тотығуы нәтижесінде пайда болады – "ауа" оксидтері.
- Құрамында азот қосылыстары бар немесе газ отынында аммиак бар қатты және сұйық отындарды жағу кезінде белсенді орталықтардың көзі отынның атомдық азоты – "отын" оксидтері болып табылады. «Ауалы" азот оксидтерінің түзілуі 1500 °С – тан жоғары температурада, ал "отынды" - 400-1300 °С температурада болады. Азот оксидтерінің түзілуі алаудың қысқа бөлігінде (5-8 калибр) жүреді, NOX максималды шығымы отын компоненттерінің жануы толығымен аяқталатын қимаға сәйкес келеді. Жанғыш қоспаны алдын-ала дайындау және алауды тұрақтандыру үшін жағдай жасау пештің ұзындығы бойынша NOX концентрациясының жоғарылау сипатын анықтайды, бірақ олардың шығатын жану өнімдеріндегі соңғы концентрациясына әсер етпейді. Артық ауа азот оксидтерінің шығуына қатты әсер етеді. NOx максималды концентрациясы α = 1,05–1,1 жанармай жағылған кезде байқалады.

- Қала ауасында болатын азот оксиді NO фотохимиялық тотығу кезінде өздігінен азот диоксиді NO2-ге айнала алады. Азот оксидтерінің пайда болуының химиялық құрамы бойынша емес, шығу тәсілі бойынша ерекшеленетін үш жолы бар:
- термиялық азот оксидтері (термиялық NOx);
- жылдам азот оксидтері (жылдам NOx);
- отын азот оксидтері (отын NOx).

- NO (азот оксиді) көптеген көздерінен шығатын біріншілік азот қышқылы болып табылады. Жану кезінде NO түзілетін екі азот атомдарының ең басты көздері бар. Біріншіден, ол қышқылдандырғыштығы (ауадан) және отындағы молекулалы азот болып табылады. Екіншіден, ол «отындық азот», яғни отында болатын құрамында азот бар органикалық заттар.
- NO (азот оксиді) N_2 –ден *3 түрлі механизм* бойынша түзіледі:
- 1)жылулық (thermal);
- 2) «жылдам» (promt);
- 3) N_2O – механизм.

Жылулық механизм (Зельдович механизмі) NO түзілуін шектеуші, процестің бірінші сатысы E_1=319 кДж/моль жоғары активация энергиясына ие. Ол үш сатыдан тұрады:

$$O + N_2 \rightarrow NO + N, \quad E_1 = 319 \text{ кДж/моль}$$

$$N + O_2 \rightarrow NO + O, \quad E_2 = 26 \text{ кДж/моль}$$

$$N + OH \rightarrow NO + H, \quad E_3 = 0$$

Азот $\frac{d[N]}{dt} = 0$ атомдарының квазистационарлық шартын пайдалана отырып және

$O_2 \rightarrow 2O_2$ $k_0 = \frac{[O]^2}{[O_2]}$ тепе-теңдік тұрақтысын еске ала отырып, мынаны аламыз:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] = 2k_1 k_0^{1/2}[O]_2^{\frac{1}{2}}[N_2]. \qquad (1)$$

(1) –теңдеуге k_1, k_0 тұрақтыларын қоя отырып:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] = 1{,}7 \cdot 10^{17} T_0^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{69750}{T}\right)[O_2]^{\frac{1}{2}}[N_2], \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}} \qquad (2)$$

Төмендегі теңдеуден, NO түзілуін төмендету үшін өнімдегі оттегінің температурасы мен концентрациясын азайту керек. Қарастырылған механизмді 1946 жылы Зельдович өңдеген болатын.

NO түзілуінің жылдам механизмі.

H_2/ауа және көмірсутек/ауа жалындарының аймағындағы NO концентрациясын өлшеу, NO-ның түзілу жылдамдығы (2) формуламен берілген шамадан көп болады. Мұның себебі үш фактор (механизм) болып табылады:

O және OH-тың концентрацияларының теңсіздігі. O-ның концентрациясын H_2/O_2 қоспасының жануы кезінде дәлірек формуламен есептеу керек:

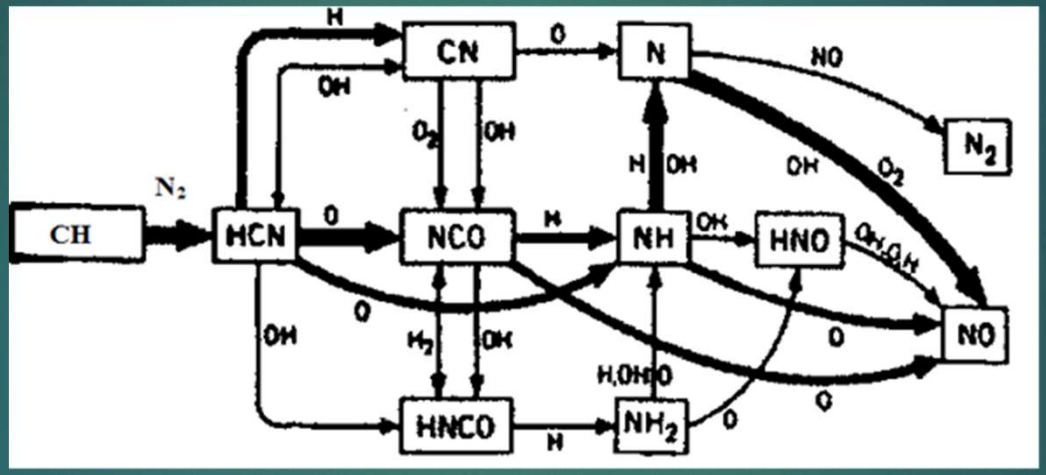
$$[O] = \frac{k_{H_2O} \cdot K_{OH+H_2}[O_2][H_2]}{k_{OH+H} \cdot k_{H+H_2O} \cdot [H_2O]}$$

«Жылдам» NO түзілуінің, басты жолдарын көрсететін, реакция сызбанұсқасы 1-суретте көрсетілген.

Жанған газдағы құрамында азоты бар N_2H радикалдары және O атомдары арасындағы реакция.

NO жылдам түзілуіндегі осы үш механизмнің салыстырмалығы маңыздылығы жану шарттарынан тәуелді.

Атап айтатын болсақ, бірінші жылулық механизм диффузионды жалындарда, кедей қоспалар үшін толық араластырғыш реакторларында және алдын ала араласқан сиретілген жалындарда аса маңызды. Екіншісі стехиометриялық және бай көмірсутекті жалындарда маңызды болып табылады. Ал, үшінші механизм төмен температуралы жалындар үшін маңызды.



1 – сурет. «Жылдам» NO түзілуіне әкелетін басты жолдар

3) NO - ның N_2O - ден түзілу механизмі

N_2O мына реакциясы бойынша түзіледі:

$$O + N_2 + M \rightarrow N_2O + M\,.$$

NO - ның N_2O – ден түзілуі мына реакция бойынша жүреді:

$$O + N_2O \rightarrow NO + NO\,.$$

NO - ның түзілуіндегі бұл механизмнің маңыздылығы мына жағдайларда ұлғаяды, егер:

- отын/қышқылдандырғыш қатынасы ұлғайса;
- температура төмендесе;
- қысым өссе;

Бұл механизм NO-ның жалпы түзілуі төмен болған кезде аса маңызды.

- **NOx шығарындыларын азайту жолдары**

- Нақты құрылғылардағы NOx шығарындыларының көп бөлігі Зелдовичтің жоғары температуралы механизміне сәйкес келетіндіктен, осы шығарындыларды азайтудың қазіргі кездегі дамыған әдістерінің көпшілігі жану аймағындағы максималды температураны төмендетуге және осы аймақта реагенттердің болу уақытын азайтуға бағытталған.
- NOx шығарындыларын азайту жолдары бастапқы және қайталама болып бөлінеді. Бастапқы шаралар жатады жану процесін және құрылғылардың конструкциясын оңтайландыру, олардың нәтижесінде пайдаланылған газдардағы NOx концентрациясы төмендейді.
- Қайталама тәсілдер (селективті немесе селективті емес каталитикалық қалпына келтіру) пайдаланылған газдарды атмосфераға шығарар алдында тазартуды білдіреді және елеулі қосымша шығындарға әкеп соғады. Іс жүзінде қолданылатын әдістер көбінесе өнеркәсіптік қондырғыларда (газ турбиналық электр станциялары, өнеркәсіптік пештер), ұшақтарда, автомобильдерде және қазандық немесе жылытқыштар сияқты тұтыну секторына арналған құрылғыларда әртүрлі елдердегі NOx шығарындыларына арналған нормативтерге байланысты. Шығарындылар үшін неғұрлым қатаң нормалар белгіленсе, жану камерасының дизайны соғұрлым қымбат болады және оның жұмыс процесін басқару қиынырақ болады.

Бақылау сұрақтары

Бақылау сұрақтары:

- Азот тотықтерінің пайда болу көздерін атаңыз.
- Азот тотықі N_2-ден түзілу механизмін талдаңыз.
- Жылулық, жылдам, N_2O – механизмдерінің айырмашылығы неде?
- Зельдович ұсынған механизмді талқылаңыз.
- «Жылдам» NO түзілуіне әкелетін басты жолдарды талдаңыз.

Әдебиеттер:

- Ведрученко В.Р., Крайнов В.В., Гаак В.К. Топливо и основы теории горения. Изд-во: Инфра-Инженерия, 2024. – 220 с.
- Ермолин Н.Е., Фомин В.М. Горение газофазных и конденсированных систем. Методы расчета. Структура пламен. Изд-во: Физматлит, 2022. – 520 с.
- Апкарьян А. С. Теория горения и взрыва: Методические указания по практическим занятиям / А.С. Апкарьян. – Томск. Гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2024. – 93 с.
- Мансұров З.А. Жану теориясы: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2011 – 164 бет.