

|                          |      |      |       |         |
|--------------------------|------|------|-------|---------|
| Екол. Зашт. Живот. Сред. | Том  | Број | стр.  | Скопје  |
| Ekol. Zašt. Život. Sred. | 6    | 1/2  | 35-44 | 1998/99 |
|                          | Vol. | No.  | p.p.  | Skopje  |

ISSN 0354-2491  
UDC: 631.862(497.17)  
стручен труд

## СОЗДАВАЊЕ, КОНВЕРЗИЈА И ОТСТРАНУВАЊЕ НА АЗОТНИТЕ ОКСИДИ. I. ДЕЛ - СОЗДАВАЊЕ И КОНВЕРЗИЈА НА АЗОТНИТЕ ОКСИДИ

Костадин НИКОЛОВСКИ<sup>1</sup> и Филимена ПОПОСКА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Технолошко-металуршки факултет, п.ф. 580, Скопје, Македонија

### ИЗВОД

Николовски, К. и Попоска, Ф. (1998/99). Создавање, конверзија и отстранување на азотните оксиди. I. дел. Создавање и конверзија на азотните оксиди. Екол. Зашт. Живот. Сред. Том 6, Бр. 1/2, 35 -44.

Брзиот пораст на светското население, огромниот развиток на техниката во последните 30 години и значајното покачување на животниот стандард пратени пред се со зголемување на енергетските и сировинските потреби и производи од најразличен вид го исфрлија во преден план проблемот на загадување на човековата околина и опстанокот на животинскиот и растителниот свет.

Загадувањето на воздухот, водата и тлото, бучавата и огромната количина на неискористени индустриски отпадоци доведоа до очигледен конфликт со природата.

Една од најопасните групи на токсични материи кои на различен начин доспеваат во атмосферата особено преку издувните автомобилски гасови и индустриските отпадни гасови на високотемпературните процеси се азотните оксиди, кои претставуваат континуиран интерес на научниот свет. Некои аспекти на проблемот на азотните оксиди ќе бидат дискутирани во овој и наредниот текст.

**Клучни зборови:** азотни оксиди, рамнотежа, кинетика

### ABSTRACT

Nikolovski, K. & Poposka, F. (1998/99). Entstehung, umsetzung und wirkung von stickoxiden. I Teil" Ekol. Zašt. Život. Sred. Vol 6, No 1/2, 35-44.

Besonders in den letzten 30 Jahren wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass der staendig zunehmende Bedarf moderner Industriegesellschaften an Energie und Guetern verschiedener Art in vielen Faellen mit der Zunahme der Verschmutzung der Atmosphaere verbunden ist.

Eine gefaehrliche Gruppe der toxischen Schadstoffe sind die Stickoxide NOx, die mit den Abgasen der Verbrennungs- und anderer Hochtemperaturprozesse in die Atmosphaere gelangen.

In der vorliegenden Arbeit wird ueber die Entstehung und Umsetzung von Stickoxiden, besonders Stickstoffmonoxid NO diskutiert.

**Key words:** Stickoxiden, Gleichgewicht, Kinetik

## 1.0. ИЗВОРИ И КОНТРОЛ НА ГАСНИТЕ ЗАГАДУВАЧИ

Денес зборуваме за "смог", кога во пренаселените индустриски подрачја доаѓа до образување на особено густ воздух. Ваквите "смог" ситуации се за нас, поради невообичаено големото исфрлување на штетни материи во воздухот најсилно оптоварување. Навистина овој најлош начин на загадување на воздухот досега не е сретнат кај нас во еден подолг временски интервал; исто така не во такви катастрофални размери, како на пример во далечната 1952 година во Лондон, кога во текот на еден "смог" период од една недела умреа 4.000 луѓе повеќе од нормалното во истиот временски простор.

Меѓутоа заканувањето останува и понатаму. За илустрација во атмосферата на Лос Анџелес во шеесетите години беа дневно исфрлани по 700 тони азотни оксиди, 2.500 тони јаглеводороди, 8.000 тони јаглен монооксид, 130 тони сулфур двооксид и низа други штетни материи, додека само во САД во 1963 година стигнаа во атмосферата околу 23 милиони тони сулфурен двооксид.

Прво и основно прашање во решавањето на проблемот е: кои се изворите на загадување и кои се штетните материи што овие извори ги емитираат?

Постојат три главни групи на загадувачи на атмосферата: индустријата, домаќинствата и малите стопански организации и сообраќајот. Спектарот на штетните материи кои ги емитираат овие три извори на загадување е огромен, но не сите од нив имаат подеднаков удел во општото загадување. Додека составните делови на емисијата од домаќинствата и малите стопански организации и сообраќајот можат точно да се именуваат, дотогаш постојат стотици штетни компоненти кои се емитираат заедно со индустриските отпадни гасови и од кои поедини се уште и не се иденти-

фицирани. Друга е групата на реактивни супстанции чие негативно дејство настапува дури откако тие ќе доспеат во атмосферата. Нови стотици супстанции кои не можат да се предвидат ќе донесе понатамошниот индустриски развој со усвојувањето на нови производи.

Тешко е тука да се набројат сите места на појава на непожелната емисија, но доминантна улога играат термоцентралите на јаглен и нафта, процесите на газификација и преработка на јаглен, парните котли и металуршките комбинати. Голем дел од овие непожелни супстанции доспева во атмосферата и непосредно од реакторите, цевководите, резервоарите, пумпите, компресорите, потоа од дефектите во инсталациите и хаварии, од цврстите или течните отпадоци итн.

Отстранувањето на гасните и партикуларните загадувачи главно се одвива во неколку правци: намалување на нивната концентрација во отпадните гасови или општо во атмосферата по пат на технички промени на поедини делови на опремата или на целокупниот технолошки процес; погоден избор на сировините кои се идентификувани како главни носители на штетните гасови и честички; избор на локацијата, доколку е во прашање индустриска постројка; временска контрола; и непосредно отстранување од отпадните гасови по пат на физичко или хемиско врзување. Барањето на сосема нови технолошки процеси со единствена цел за намалување на количината на гасните загадувачи не изненадува ако се има предвид дека во одреден број на технолошки процеси само уредите за прочистување на отпадните гасови неопходни за запазување на донесените еколошки нормативи учествуваат и со 30 %, па и повеќе во вкупните инвестициони вложувања, со колку влегува и основната процесна опрема.

## 2.0. АЗОТНИ ОКСИДИ

Најголем број на испитувањата, кои се до денес превземени во решавање на проблемот на загадување на атмос-

ферата се однесуваат секако на емисијата на азотните оксиди. Овој голем интерес на научниот свет на прв поглед

зачудува. Нивната токсична природа и големите количини кои доспеваат во атмосферата не се причината за тоа. Основниот проблем кои тие го носат со себе е нивната голема стабилност во атмосферски услови и нивната улога во создавањето на оксиданти по пат на реакции со други компоненти, особено јагленоводородите, како последица на што сејавува "смог" -от:



Уште повеќе што ефектот на азотните оксиди во создавањето на "смог" е најсилно изразено при многу ниски концентрации на истите, што значи дека степенот на отстранување на азотните оксиди од отпадните гасови треба да биде значително повисок отколку кај другите штетни компоненти.

Од друга страна уште одамна е позната штетноста на азотните оксиди за луѓето, животните и растенијата. Така физиолошки ефекти кај луѓето се забележани при изложување на осумчасовно дејство на азотен моноксид со концентрација од 3 ppm, а во "смог" ситуациите над некои градови се регистрирани концентрации на NO од 1 до 5 ppm.

Од медицинска страна е уште познато и тоа дека токсичните гасови какви што се и азотните оксиди, се особено штетни при врзување со аеросолите, на кои тие се адсорбирани и на што се должи појавата на локални многу високи концентрации во градните алвеоли.

## 2.1. Видови и структура на азотните оксиди

При разгледување на причините за создавање на азотните оксиди како и мерките за нивно избегнување, односно отстранување од отпадните гасови појдовна точка треба да биде нивната комплексност. Примарни форми на азотните оксиди битни за загадување на воздухот се азотниот моноксид, NO и азотниот двооксид, NO<sub>2</sub>. Покрај нив како постојана компонента во атмосферата во мали количини е присутен секогаш и азотниот субоксид, N<sub>2</sub>O. Освен овие познати се уште и следните форми на азотни оксиди, кои можат да имаат некакво влијание врз проблемот кој го разгледуваме: N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(NO)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Постојат и низа јонизирани форми како: N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, NO<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Тие имаат додуше важност за плазма истражувањата и некои од нив како меѓупродукти во поедини реакции на азотните оксиди, но никакво влијание врз загадувањето на долните слоеви на атмосферата.

Молекулата на азотниот субоксид, N<sub>2</sub>O е линеарна, со кислородниот атом на еден од краевите и различни структури кои се разликуваат само со електронскиот распоред. Pauling (1944) смета дека нормалната состојба на молекулата одговара на вибрирањето помеѓу структурите (I) и (II) со мала застапеност на другите мезомерни форми, а овој заклучок го потврдуваат и спектроскопските и електрон-дифракционите истражувања.

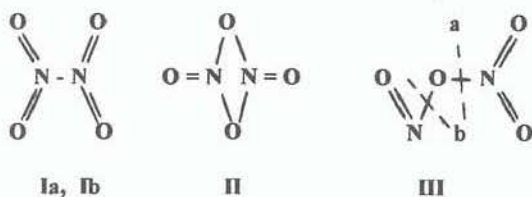


Неговото присуство во атмосферата се должи пред се на реакција помеѓу азотот и озонот и од микробиолошките реакции.

Азот двооксидот NO<sub>2</sub> е молекула со непарен број на валентни електрони (17) и е парамагнетен, па голем број од неговите реакции се типични на оние на слободните радикали. Спрема Wiener & Nixon (1957), молекулата му е нелинеарна и во вид на изосцеларен триаголник. Pauling (1948) ја предложил следната резонантна структура:



Молекулата на азот тетраоксидот има парен број на електрони и е дијамагнетна. Потенцијално тука постојат три проблема, бидејќи структурата на N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не би можела да биде иста во цврста, течна и гасна состојба. Меѓутоа никаква промена не се јавува во Раман спектарот при топење, а инфрацрвените спектри на цврстиот и гасниот N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> се исти. Три структури по Wiener a. Nixon (1958) треба спрема тоа да бидат разгледани:



Кај I молекулата е поврзана симетрично со Н-Н врската. Кај Ia молекулата е рамна, а кај Ib двете NO<sub>2</sub> површини се нормални една на друга. Кај структурата II постои премостување и нема внатрешна ротација. Кај структурата III врската е несиметрична и постојат две внатрешни ротации. Врз база на хемиското и физичкото однесување на молекулата на N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, акцептирана е структурата Ia.

NO групата претставува една од најразнообразните лиганди во координативната хемија. Главна причина за ова е таа што NO молекулата, која при нормални услови се наоѓа во гасна состојба, е мономер и е спрема тоа стабилен слободен радикал. Структурата е обично претставена како три-електронска врска плус двојна врска:



...

Само еден од овие три електрони е везен електрон, па спрема тоа не постои отстапување од правилото на октет. Овој неспарен  $\pi$ -електрон ја прави NO молекулата способна да се понесува како електрон-донорска и електрон-акцепторска и е носител на разнообразно хемиско понесување на NO молекулата (Young & Sharpless 1962). Токму овој неспарен електрон укажува на тоа дека е возможно постоење на умерено стабилен димер (NO)<sub>2</sub>. Во согласност со Pauling (1948) меѓутоа три-електронската врска ја стабилизира NO-молекулата до таков степен да топлината на димеризација станува негативна.

За нас димерот на азотниот оксид е толку важен што тој е нагласен како интермедијарна компонента во реакциите на оксидација на азотниот оксид и се укажува на негово присуство во горните слоеви на атмосферата. Тој и другите поголеми групи (NO)<sub>x</sub> се важни пак во хемилуминисцентната реакција NO-O и

делуваат на зголемување на брзината на емитирање на светлината.

Димерот (NO)<sub>2</sub> беше откриен во цврст, течен и гасен азотен моноксид со помош на магнетни, колориметриски и рендгенски испитувања врз база на инфрацрвените и Раман спектрите и масен спектроскопски.

За структурата на (NO)<sub>2</sub> постојат опречни мислења. Во цврста фаза (NO)<sub>2</sub> е најверојатно трапезоидно цикличен



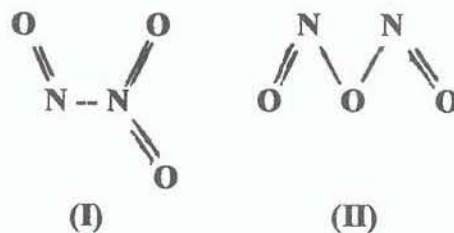
а во течна и за нас од интерес гасната фаза се идентифицирани цис- и транс-облик на (NO)<sub>2</sub>, при што поверојатно е дека цис-обликот е постабилен.



Ковалентниот N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> има структура на две нитрогрупи поврзани нелинеарно со кислородниот атом (Fateley et al. 1969).



додека N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> се јавува во две веројатни структури:



од кои постабилна е структурата (I).

Конечно, интересно е да се забележи дека Golomg & Good (1970), масен спектроскопски откриле низа "cluster"-и на NO и NO<sub>2</sub>, дури и такви со молекулска маса од 562, што одговара на N<sub>15</sub>O<sub>22</sub>.

## 2.2. Создавање на азотните оксиди

Азотните оксиди доспеваат во атмосферата воглавно преку отпадните гасови на процесите на согорување и

високо-температурните процеси. И покрај големиот број на стабилни типови на азотни оксиди, далеку најголем дел од нив (90-95%) отпаѓа на азот монооксидот.

Создавањето на азот монооксид се врши главно преку реакциите на супстанции кои содржат азот и кислород. Тоа, пред сè, се изведува на три начини:

а) Создавање на азот монооксид по пат на оксидација на азотот од воздухот спрема реакциите дадени во табелата 1.

б) Градба на NO преку реакции на радикалите кои содржат азот, посебно CN- радикалите во делови на пламенот богати со гориво:



в) Градба на NO преку реакции на различни азотни соединенија во цврстите и течните горива преку градба на интермедиери:



Таб. 1 Реакции и константи на брзината "к" на градба на NO<sub>x</sub>

Tab. 1 Bildungsreaktionen von NO<sub>x</sub> u. deren Geschwindigkeitskonstanten "k"

| Реакција (Reaktion)                       | k <sub>0</sub> 10 <sup>11</sup> | A       |
|-------------------------------------------|---------------------------------|---------|
| 1. N <sub>2</sub> +O → NO+O               | 8.3                             | + 7.5   |
| 2. NO+N → N <sub>2</sub> +O               | 4.6                             | + 0.5   |
| 3. O <sub>2</sub> +N → NO+O               | 1.1·10 <sup>-3</sup> T          | + 6.26  |
| 4. NO+O → O <sub>2</sub> +N               | 2.5·10 <sup>-4</sup> T          | + 38.64 |
| 5. NO+O+M → NO <sub>2</sub> +M            | 3.8·10 <sup>-22</sup>           | + 1.93  |
| 6. NO <sub>2</sub> +H → NO+OH             | 49.8                            | -       |
| 7. NO <sub>2</sub> +O → NO+O <sub>2</sub> | 3.24                            | + 1.06  |
| 8. NO+OH → NO <sub>2</sub> +H             | 0.498                           | + 29.35 |
| 9. N+OH → NO+H                            | 6.6                             | -       |

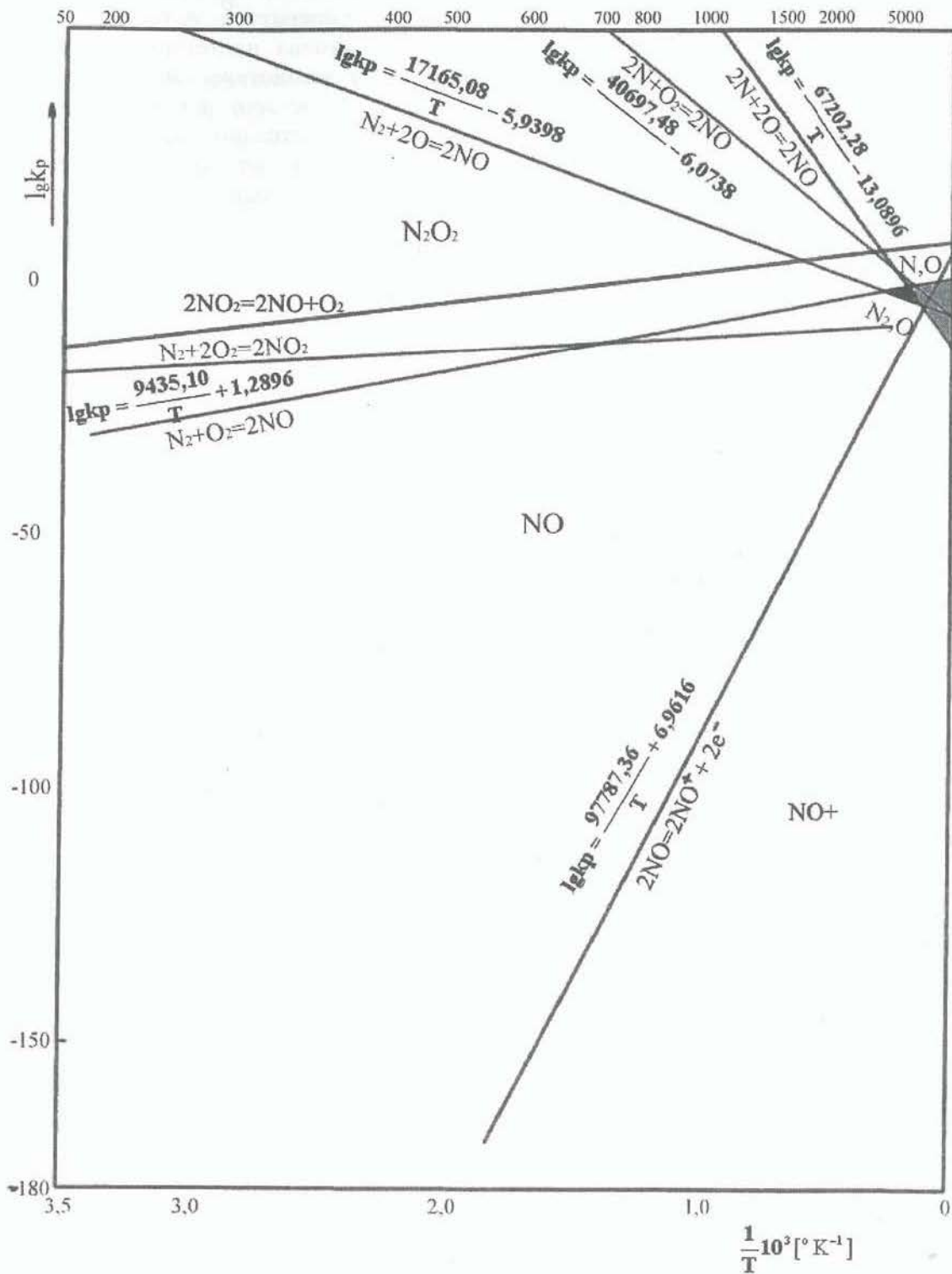
Создавањето на NO може да се очекува пред сè при високи N- и O-потенцијали и при високи температури. За илустрација на графикот на Сл. 1 врз основа на константите на рамнотежа на реакциите на создавање и декомпозиција на поодделните хемиски примероци се дефинирани нивните подрачја на стабилност. Инаку реакциите на градба на

азотните оксиди се многу брзи, така да може да се очекува дека рамнотежната состојба се постигнува скоро секогаш пред напуштање на гасовите на зоната на високите температури. А тоа значи дека само со примена на термодинамичките методи на рамнотежа можеме да го предвидиме составот на голем дел од индустриските отпадни гасови, што може да претставува ефикасно оружје во намалување на содржината на штетни компоненти во гасовите преку соодветен избор на режимот на работа, а во процесите на согорување тоа е важен предуслов пред примена на било кој друг начин на контрола на загадувањето со азотни оксиди.

Поаѓајќи од ова во понатамошниот текст се претставени можните хемиски реакции помеѓу рамнотежните компоненти H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO и NO<sub>2</sub>:



па врз основа на нивните термодинамички својства при општ притисок од 1 atm (дадени за илустрација за NO и NO<sub>2</sub> во Таб. 2) под претпоставка на постигнување термодинамичка рамнотежа на излез на отпадните гасови од зоната на високи температури при процесите на согорување преку едно итеративно решение на еден нелинеарен систем на равенки со осум непознати добиен е можниот состав на отпадните гасови при различни температури, за услови на два практични системи на индустриски отпадни гасови. Пресметаните вредности се претставени во Таб. 3.



Сл. 1 Подрачја на стабилност на  $\text{NO}_x$  примероците  
Fig. 1 Thermodynamisches Zustandsdiagramm des  $\text{NO}_x$  Systems

Таб. 2 Термодинамички својства на NO и NO<sub>2</sub>  
 Tab. 2 Termodinamische Eigenschaften von NO u. NO<sub>2</sub>

| G as            | T [°K] | $\Delta G$ | BT     | S      | C <sub>p</sub> |
|-----------------|--------|------------|--------|--------|----------------|
| NO              | 298    | 6.568      | -4.815 | 50.35  | 7.075          |
|                 | 400    | 1.328      | -0.726 | 52.454 | 7.250          |
|                 | 500    | -4.002     | 1.749  | 54.089 | 7.405          |
|                 | 600    | -9.481     | 3.454  | 55.452 | 7.550          |
|                 | 700    | -15.086    | 4.711  | 56.626 | 7.686          |
|                 | 800    | -20.801    | 5.683  | 57.661 | 7.814          |
|                 | 900    | -26.615    | 6.464  | 58.588 | 7.935          |
|                 | 1.000  | -32.516    | 7.107  | 59.430 | 8.048          |
| NO <sub>2</sub> | 298    | -9.186     | 6.734  | 57.34  | 8.762          |
|                 | 400    | -15.169    | 8.289  | 60.069 | 9.774          |
|                 | 500    | -21.292    | 9.308  | 62.325 | 10.438         |
|                 | 600    | -27.624    | 10.063 | 64.276 | 10.957         |
|                 | 700    | -34.140    | 10.660 | 65.998 | 11.390         |
|                 | 800    | -40.818    | 11.152 | 67.544 | 11.764         |
|                 | 900    | -47.644    | 11.571 | 68.949 | 12.091         |
|                 | 1.000  | -54.604    | 11.935 | 70.238 | 12.378         |

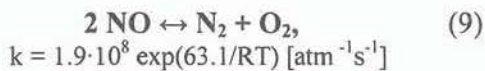
Таб. 3 Рамнотежен состав на гасната фаза во системот C-H-N-O  
 Tab. 3 Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase im System C-H-N-O

| Излезен<br>отпаден гас I  | H <sub>2</sub> vol %<br>H <sub>2</sub> O-8.0 vol % | CO <sub>2</sub> -14 vol %<br>N <sub>2</sub> -76.5 vol % | CO vol %<br>NO <sub>2</sub> vol % | O <sub>2</sub> - 1.0 vol %<br>NO-0.5 vol % |
|---------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|
| Температура, °C           | 1.000                                              | 1.500                                                   | 2.000                             | 2.500                                      |
| H <sub>2</sub>            | 3.6·10 <sup>-6</sup>                               | 0.003                                                   | 0.111                             | 0.723                                      |
| H <sub>2</sub> O          | 8.000                                              | 7.996                                                   | 7.844                             | 7.019                                      |
| O <sub>2</sub>            | 1.246                                              | 1.213                                                   | 1.601                             | 3.673                                      |
| CO                        | 11.2·10 <sup>-6</sup>                              | 0.0203                                                  | 1.035                             | 5.712                                      |
| CO <sub>2</sub>           | 14.000                                             | 13.98                                                   | 12.890                            | 7.838                                      |
| N <sub>2</sub>            | 76.750                                             | 76.69                                                   | 76.100                            | 73.53                                      |
| NO                        | 0.008765                                           | 0.09675                                                 | 0.4277                            | 1.508                                      |
| NO <sub>2</sub>           | 3.6·10 <sup>-6</sup>                               | 6.1·10 <sup>-5</sup>                                    | 1.4·10 <sup>-4</sup>              | 4.3·10 <sup>-4</sup>                       |
| Излезен<br>отпаден гас II | H <sub>2</sub> vol %<br>H <sub>2</sub> O-9.0 vol % | CO <sub>2</sub> -14 vol %<br>N <sub>2</sub> -76.0 vol % | CO vol %<br>NO <sub>2</sub> vol % | O <sub>2</sub> - 0.5 vol %<br>NO-0.5 vol % |
| Температура, °C           | 1.000                                              | 1.500                                                   | 2.000                             | 2.500                                      |
| H <sub>2</sub>            | 5.4·10 <sup>-6</sup>                               | 0.004                                                   | 0.142                             | 0.847                                      |
| H <sub>2</sub> O          | 9.0                                                | 8.994                                                   | 8.799                             | 7.852                                      |
| O <sub>2</sub>            | 0.7466                                             | 0.728                                                   | 1.217                             | 3.356                                      |
| CO                        | 14.5·10 <sup>-6</sup>                              | 0.0262                                                  | 1.173                             | 5.853                                      |
| CO <sub>2</sub>           | 14.000                                             | 13.970                                                  | 12.730                            | 7.678                                      |
| N <sub>2</sub>            | 76.250                                             | 76.200                                                  | 75.56                             | 72.98                                      |
| NO                        | 0.00677                                            | 0.0747                                                  | 0.371                             | 1.436                                      |
| NO <sub>2</sub>           | 1.6·10 <sup>-5</sup>                               | 3.7·10 <sup>-5</sup>                                    | 1.2·10 <sup>-4</sup>              | 4.0·10 <sup>-4</sup>                       |

Во Таб. 3, истовремено за овие два случаи е даден и експериментално измерениот состав на овие отпадни гасови. Забележливо е доброто сложување на презентираниите податоци.

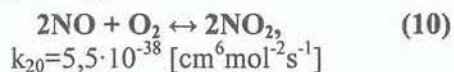
### 2.3. Конверзија на азотните оксиди

Наспроти големата брзина на создавање при високи температури, распаѓањето на азот моноксидот при пониски температури е многу споро, дури може да се каже дека NO претставува еден учебен пример на метастабилно соединение во условите кои владеат во атмосферата. Така, за потполно распаѓање на NO во атмосферата при 25 °C пресметано во однос на реакцијата



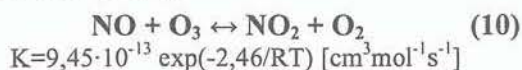
според Howard et al. (1958) потребно е време од околу 10 години.

Токму затоа дури во атмосферата доаѓа до конверзија на азот моноксидот до најштетниот азотен оксид, NO<sub>2</sub> согласно реакцијата:



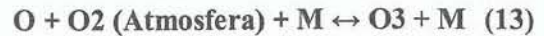
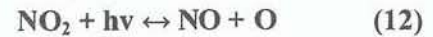
Во услови на рамнотежа најголем дел од NO би бил оксидиран по горната равенка, меѓутоа и оваа рамнотежа се достигнува споро. Така на пример при концентрација на NO од 100 ppm би биле потребни 100 часови за да 50 % од NO се оксидира до NO<sub>2</sub>.

Оксидацијата на NO со озон наспроти тоа е многу брза. По оваа реакција според Clough et al. (1967) и Clyne et al. (1964):



1 ppm изискува 1.8 s за педесет процентен преод кон NO<sub>2</sub>. Треба да се споменат уште и фотохемиските реакции кои под влијание на сончевата светлина водат кон зголемување на концен-

трацијата на озон, (Gaedtke et al. 1973; Harker et al. 1973):



Експерименталните истражувања покажале дека високите концентрации на озон набљудувани над големите градови дење, ноќе паѓаат повторно до нула.

Многу полош пример на фотохемиски реакции се реакциите на азотните оксиди, пред се NO и NO<sub>2</sub> со разните јагленоводороди што исто така стигнуваат во атмосферата и кои водат до создавање на оксиданти, а токму во тоа се состои постојаното истакнување од штетноста на азотните оксиди во однос на другите загадувачи кои се и потоксични и присутни во значително поголеми количини. Што е уште полошо досегашните испитувања покажале дека количината на создадените оксиданти преку реакциите на азотните оксиди и јагленоводородите поминува преку максимум при многу ниски концентрации на азотните оксиди (0.5-1 ppm), што условува навистина потреба од длабоко прочистување на отпадните гасови на NO.

Таб. 4 дава една бројна претстава за содржината на азотни оксиди во отпадните гасови од разни извори и нивниот удел во загадувањето на урбаната градска средина.

Од неа произлегува дека приближно 75 % на NO<sub>x</sub> кои стигнуваат во атмосферата на еден нормален град потекнуваат од мобилните извори и тоа претежно од сообраќајните средства со бензински мотор (без вграден катализатор). Природно, проценетиот удел се менува во тек на годината и денот и не важи за сите градови и во секое време.

Во следното продолжение ќе бидат дискутирани методите за отстранување на азотните оксиди и истите споредени со сопствени експериментални истражувања.

Таб. 4. Содржина на  $\text{NO}_x$  во отпадни гасови од различни извори  
 Tab. 4. Stickoxid-Gehalte in verschiedenen Abgasen

|                                                | $\text{NO}_x$<br>Концентрација во ppt               | Удел во $\text{NO}_x$ -содр-<br>жина во градски<br>воздух, vol % |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>МОБИЛНИ ИЗВОРИ</b>                          |                                                     | 75%                                                              |
| Издувни гасови од моторните возила:            |                                                     |                                                                  |
| <b>Бензински мотори</b>                        |                                                     |                                                                  |
| - празен од                                    | 10                                                  |                                                                  |
| - забрзување                                   | 4.200                                               |                                                                  |
| - нормално возење                              | 1.600                                               |                                                                  |
| - кочење                                       | 20                                                  |                                                                  |
| <b>Дизел мотори</b>                            | околу $\frac{1}{2}$ од вредноста<br>на ОТО-моторите |                                                                  |
| <b>СТАЦИОНАРНИ ИЗВОРИ</b>                      |                                                     |                                                                  |
| <b>Процеси на согорување:</b>                  |                                                     |                                                                  |
| - Бунзенов пламен                              | 20                                                  |                                                                  |
| - Дифузионен брелер                            | 20                                                  |                                                                  |
| - Гасни печки                                  | 15                                                  |                                                                  |
| - Печка за топење                              | 30                                                  |                                                                  |
| - Брелер за дување                             | 50                                                  |                                                                  |
| - Парен котел - 45 MW                          | 200                                                 |                                                                  |
| * полуоптоварување                             |                                                     |                                                                  |
| * полно оптоварување                           | 900                                                 |                                                                  |
| <b>Индустриски процеси:</b>                    | 3.000 ( 50 % $\text{NO}$ ,<br>50 % $\text{NO}_2$ )  |                                                                  |
| - Отпадни гасови од абсорбер за $\text{HNO}_3$ | Разл. max. 2.000                                    |                                                                  |
| - Бајцовање на метали                          | Разл. max. 100                                      |                                                                  |
| - Регенерација на катализатори                 |                                                     |                                                                  |

## ЛИТЕРАТУРА

- Clough, P. & Thrush, B. (1967). Mechanism of Chemiluminescent Reaction between Nitric Oxide and Ozone. Trans. Far. Soc., (63), 915-925.
- Clyne, M. and Thrush, B. (1962), Mechanism of Chemiluminescent Reactions Involving Nitric Oxide-the  $\text{H} + \text{NO}$  Reaction. Disc. Far.Soc., (33), 359.
- Fateley, W., Bent, H. & Crawford, B. (1959). Infrared Spectra of the Frozen Oxides of Nitrogen. J.Chem.Phys., (31), 1, 204-217.
- Gaetke, H. & Troe, J. (1973). Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)$  fuer Zerfallsreaktionen I. Pyrolyse und Photolyse von  $\text{NO}_2$ . Ber. Bunsenges., (77), 1 24-29.
- Harker, A. & Johnston, H. (1973). Photolysis of Nitrogen Dioxide to Produce Transient  $\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$ , and  $\text{N}_2\text{O}_5$ . J. Chem. Phys., (77), 1153-1156.
- Howard, C. and Daniels, F. (1958). Stability of Nitric Oxide over a Long Time Interval. J.Chem.Phys., (62): 360-361.
- Pauling, L.(1944) The Nature of the Chemical Bond.Cornell University Press, 126, 199.
- Pauling, L.(1948) The Nature of the Chemical Bond.Cornell University Press, 270.
- Wiener, R. and Nixon, E. (1958), Infrared Spectrum of Dinitrogen
- Young, R. and Sharpless, R. (1962), Excitation of the b, g, d, and Ogawa Bands of Nitric Oxide in the Association of Atomic Nitrogen and Oxygen. Disc. Farad. Soc., (33), 228-231.

**ENTSTEHUNG, UMSETZUNG UND WIRKUNG VON STICKOXIDEN.  
I TEIL.**

**Kostadin NIKOLOSKI & Filimena POPOSKA**

**Faculty for Technology and Metallurgy, Skopje**

**SUMMARY**

Besonders in den letzten 30 Jahren wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass der staendig zunehmende Bedarf moderner Industriegesellschaften an Energie und Guetern verschiedener Art in vielen Faellen mit der Zunahme der Verschmutzung der Atmosphaere verbunden ist.

Eine gefaehrliche Gruppe der toxischen Schadstoffè sind die Stickoxide NO<sub>x</sub>, die mit den Abgasen der Verbrennungs- und anderer Hochtemperaturprozesse in die Atmosphaere gelangen.

In der vorliegenden Arbeit wird ueber die Entstehung und Umsetzung von Stickoxiden, besonders Stickstoffmonoxid NO diskutiert.