**Лекція 11**

**Особливості хімії забруднення повітря**

До забруднень повітря відносять речовини з високими концентраціями (у порівнянні з фоновими концентраціями), що виникають в результаті діяльності людини. Рівні, вище яких гази (СО2, СН4, ненасичені вуглеводні, оксиди азоту, аміак, сірководень, водень, озон) можуть впливати на людину називають *стандартами якості повітря*.

При згоранні палива відбувається окислювання сполук водню і вуглецю, що супроводжується значним виділенням енергії. Реакція повного згорання палива:

С + О2 →СО2 +393,5 кДж/моль

Н2 +½ О2 → Н2О + 287 кДж/моль

Якщо кількості кисню недостатньо для повного окислювання, то відбувається реакція неповного згорання палива:

С + ½ О2 → СО +111 кДж/моль

або частина утвореного діоксиду вуглецю вступить в реакцію з вуглецем, створюючи оксид

С + СО2 → 2СО – 172,4 кДж/моль

При неповному згоранні нафти або вугілля леткі органічні сполуки відносяться разом із димом. Сірка і азот, що входять до складу вугілля і нафти також згорають з утворенням оксидів:

S + O2 → SO2 +297 кДж/моль

У меншому ступені протікає окислення

SO2+ ½O2 → SO3 +85 кДж/моль

 В процесі горіння виділяється також оксид азоту NO. Джерелом його утворення є частково азот, який міститься в паливі (за даними різних дослідників окислюється від 18 до 80% цього азоту), решта утворюється в результаті реакцій з атмосферним азотом в полум’ї і прилеглих до нього шарах. Найбільш характерними є реакції відомі як реакції Зельдовича:

N2 + O\* → NO + N\* - 315 кДж/моль

N\*+ О2 →NO + О\* + 133 кДж/моль

В атмосфері в результаті фотохімічних реакцій повільно утворюється діоксид азоту. В спрощеному вигляді реакцію можливо записати як

NO + ½O2 → NO2

В умовах високих температур у полум’ї утворюються оксиди азоту з активних атомів азоту і кисню, а також гідроксильних радикалів ОН\*, причому реакції протікають дуже швидко:

N\*+ ОН\*→NO + Н\* + 165 кДж/моль

При згоранні газу або нафти, що не містять сірки або азоту, оксиди азоту утворяться лише в результаті взаємодії з азотом повітря. Утворення твердих часток (диму) залежить від повноти згорання вуглецю.

**Згорання палива у двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ). Токсичні компоненти вихлопних газів**

Паливо для ДВЗ складається в основному із вуглеводнів. При повному згоранні палива утворюється СО2, Н2О і виділяється тепло:

С8Н18 + 12,5 О2 +47 N2 → 8СО2 + 9Н2О + 47 N2 + 506,2 кДж/моль

 повітря

Азот не вступає в реакцію горіння і не впливає на кінцеву енергію, але, разом з киснем, він присутній в повітрі і нагрівається в процесі горіння, впливаючи на температуру полум’я.

Складові частини вихлопних газів:

1. Оксид вуглецю СО (чадний газ)
2. Діоксид сірки SO2
3. Оксиди азоту та вуглеводні, які утворюють фотохімічний смог
4. Сполуки свинцю
5. Діоксид вуглецю СО2
6. Оксид вуглецю СО – найбільш поширений компонент вихлопних газів, що має порівняно тривалий період перебування в атмосфері. СО у 200 разів активніший за кисень і взаємодіє з гемоглобіном крові. Концентрація СО близько 100 млн-1 викликає головний біль і знижує розумову діяльність. Після двох годин перебування в середовищі оксиду вуглецю спроможність крові переносити кисень знижується на 90% у порівнянні з нормою.
7. Діоксид сірки SO2 викликає спазми дихальних шляхів. Діоксид сірки викликає загальну слабкість, запаморочення, нудоту.
8. *Фотохімічний смог* – це продукт реакції оксидів азоту і вуглеводнів, які є компонентами вихлопних газів. У ДВЗ утворюються оксид азоту NO, який є порівняно нетоксичним, не поглинає ультрафіолетове світло і не вступає у фотохімічні реакції. Але він легко окислюються в повітрі до діоксиду азоту за рівнянням

2NO + O2 → 2NO2

Діоксид азоту поглинає світло з довжиною хвилі менше 430 нм, утворюючи NO і вільні атоми кисню О і може реагувати з вуглеводнями. Сумарне рівняння фотохімічних реакцій може бути записано як

NO2 + O2 $↔ $NO + O3

І озон, і вільні атоми кисню можуть вступати в реакцію з вуглеводнями, в першу чергу з тими, що мають подвійний зв’язок.

Наприклад, бутен-2 реагує з озоном

СН3—СН=CH—CH3 $→$ СН3СН$\left(\dot{О}\right)СН\left(\dot{О\_{2}}\right)СН\_{3}\rightarrow СН\_{3}\dot{С}Н\dot{О\_{2}}$ +СН3СНО

Вільні радикали, що утворилися, позначені точками, вони мають підвищену реакційну спроможність вступати в подальшу взаємодію з киснем, оксидами азоту з утворенням токсичних продуктів реакції. Вуглеводні не токсичні в малих кількостях, проте внаслідок їх участі в утворенні смогу їхній вміст повинен контролюватися. Поліциклічні ароматичні вуглеводні мають канцерогенні властивості, тому необхідний суворий контроль їх вмісту у вихлопах ДВЗ.

1. Частки, що містять свинець у вихлопах двигунів, є джерелом забруднення атмосфери свинцем. Додавання до палива тетраетилсвинцю або тетра метилсвинцю збільшує октанове число і діє як антидетонатор. Після згорання в газах утворюються хлорброміди свинцю у вигляді макрочасток.
2. СО2 донедавно не вважалося забруднюючою речовиною. Вважалося, що СО2, що утворюється при згоранні, засвоюється і перетворюється в процесі фотосинтезу. Проте рівні концентрації СО2 у порівнянні з минулим сторіччям неухильно ростуть, досягаючи приблизно 10% перевищення СО2 в атмосфері у віддалених від промисловості районів.

**Забруднення атмосфери промисловими викидами** пов’язано із специфікою виробництва:

1. Кольорова металургія дає близько 10% усього діоксиду сірки. Він викидається у процесі випалу і переробки сульфідних руд міді, свинцю та цинку. У відхідних з випалювальних печей газах міститься оксид миш’яку AsО, сірководень H2S і фторводень HF.
2. Чорна металургія дає основне забруднення оксидом вуглецю, а також пилом і газами, які містять меркаптани, сульфіди та ін.
3. Переробка неметалевих матеріалів «поставляє» такі основні забруднення: грубий і дрібний пил, що містить кремній, азбест; дими і гази, які містять крім кремнію, карбонати, нітрати, хлориди і фториди.
4. Очищення нафти сприяє викиду в атмосферу оксиду сірки, часток сажі, сірководню, меркаптанів, вуглеводнів.
5. Хімічна промисловість дає весь можливий перелік забруднень повітря.
6. Харчова промисловість відрізняється тим, що дає, як правило, забруднення, що мають специфічний запах – суміші альдегідів і слідів амінів.
7. Спалення відходів забезпечує значною мірою забруднення атмосфери хлорводнем HCl.

Основними шляхами запобігання забруднення повітря промисловими відходами є зміна технології або повна ліквідація процесу, а також використання ефективних методів очищення від забруднюючих викидів.

**Утворення аерозолів в атмосфері**

Природу утворення аерозолів зв’язують із наявністю часток. Атмосфера поблизу поверхні Землі, як тропосфера, так і стратосфера, містять частки у завислому стані. Можна вважати, що багато аерозольних часток утворюються з газів, наприклад, діоксиду сірки, або з вуглеводнів. Фотохімічний смог є одним із методів утворення часток.

Процес утворення сульфатних часток в результаті прямого фотохімічного окислювання діоксиду сірки SO2 схематично може бути поданий у вигляді

2 SO2 + O2 + hν → 2 SO3

Ця реакція протікає у декілька стадій:

SO2 + hν → SO2\*

SO2\* +О2 → SO4\*

SO4\* +О2 → SO3 +О3

Оскільки у повітрі завжди присутня вода

SO3 +Н2О →Н2 SO4

Сірчана кислота, що утворилася, дисоціює з утворенням

Н2SO4↔ 2Н+ + SO42-

Швидкість узагальненої реакції перетворення SO2 на SO42- може бути обчислена із співвідношення

$$\frac{d\left[SO\_{4}^{2-}\right]}{dt}= -k\left[SO\_{2}\right] (11.1)$$

Де *k* – константа швидкості фотолізу, яка залежить від інтенсивності сонячної радіації і її спектрального складу.$ $

$\left[SO\_{4}^{2-}\right],$ $\left[SO\_{2}\right] $ - це $концентрації відповідних речовин.$

Крім того, було відзначено, що частки, які утворюються з діоксиду сірки, мають більш значний розмір, якщо в повітрі присутній аміак NH3.

Діоксид сірки розчиняється в краплях атмосферної вологи з утворенням Н2SO3 , а потім окислюється киснем:

SO2+Н2О →Н2SO3

2Н2SO3 +О2 →2Н2SO4

Френд встановив, що за участю аміаку процес протікає через фазу утворення зародків за схемою:

NH3 + Н2SO4 ×nH2O →NH4HSO4×nH2O

NH3 + NH4HSO4×nH2O→(NH4)2SO4× nH2O

2SO2 + 2 H2O $→$ 2 Н2SO4

Трансформація аерозольних часток пов’язана з тим, що знаходячись в повітрі в завислому стані, частки

1. взаємодіють із газоподібними домішками;
2. коагулюють внаслідок броунівського руху;
3. вступають в хімічні реакції.

**Приклади хімічних реакцій між частками і газами:**

1. утворення сульфату амонія

2 NH3 + H2SO4 →(NH4)2SO4

У забрудненій атмосфері в 1м3 повітрязнаходиться декілька мг аміаку і стільки ж сульфату амонію, що є важливим компонентом атмосферних аерозолів.

1. Утворення нітратів. Проходить у три стадії:

1 стадія: 2NO2 + H2O → 2 HNO3 + NO

2 стадія: *адсорбція парів азотної кислоти HNO3* *сухими частками хлориду*

 *натрію* *NaCl*

3 стадія: NaCl + HNO3 → NaNO3 + НCl ↑

Вміст хлориду натрію над великими містами складає близько 7 мг/м3

Знаходячись тривалий час в атмосфері, частки зазнають різноманітних змін аж до моменту їх осадження або вимивання. Перебування часток в атмосфері є динамічним процесом, протягом якого вони знаходяться в стані рівноваги між утворенням у початковій формі та видаленням з атмосфери в іншій формі.

Напрямки утворення часток радіусом менше 20 мкм різноманітного хімічного складу в тропосфері подані в табл.11.1

Таблиця 11.1

Шляхи утворення часток різноманітного хімічного складу в тропосфері (радіус менше 20 мкм)

|  |  |
| --- | --- |
| Джерела | Кількість, мг/рік |
| ***Природного походження:*** |
| Частки ґрунту і порід | 100 – 500  |
| Лісові пожежі і очищення вирубок | 3 – 150  |
| Морська сіль | 300 |
| Вулканічний пил | 25 -150  |
| Частки , що утворюються з газових викидів (вулкани та ін.):* Сульфати з сірководню
* Амонієві солі
* Нітрати з окислів азоту
* вуглеводні
 | 130 – 200 80 – 270 60 – 240 75 – 200 |
| ***Разом природного походження*** | 773 – 2200 |
| ***Антропогенне походження*** |
| Безпосередня емісія часток | 10 - 90  |
| Частки , що утворюються з газових викидів:* Сульфати з сірководню
* Вуглеводні
* Нітрати з окислів азоту
 | 130 – 200 15 – 90 30 – 35  |
| ***Разом антропогенного походження*** | 185 – 415  |

Максимальний внесок у виділення часток, що містять сульфат, вносить людська діяльність (близько 50% усієї кількості)

Декілька кілометрів над тропосферою складає сильно виражений прошарок аерозолів.

Стратосферні частки складаються в основному із сульфатів.

Утворення стратосферних часток може бути описано в такій послідовності:

1. На першому етапі частки утворюються з газоподібного двоокису сірки і потрапляють при виверженні вулканів;
2. Далі під дією головним чином космічних променів відбувається іонізація нейтральних молекул з утворенням катіонів і аніонів;
3. Іони осідають на нейтральні молекули і стають «ядрами Айткена» (R=10- 7-10-15нм)
4. Протягом часу перебування в стратосфері (від 1 року до декількох хвилин) ці частки піддаються коагуляції і осіданню.

Ця теорія не пояснює малу товщину аерозольного прошарку, але з’ясовує пропорційну залежність між виведенням часток і їх утворенням.