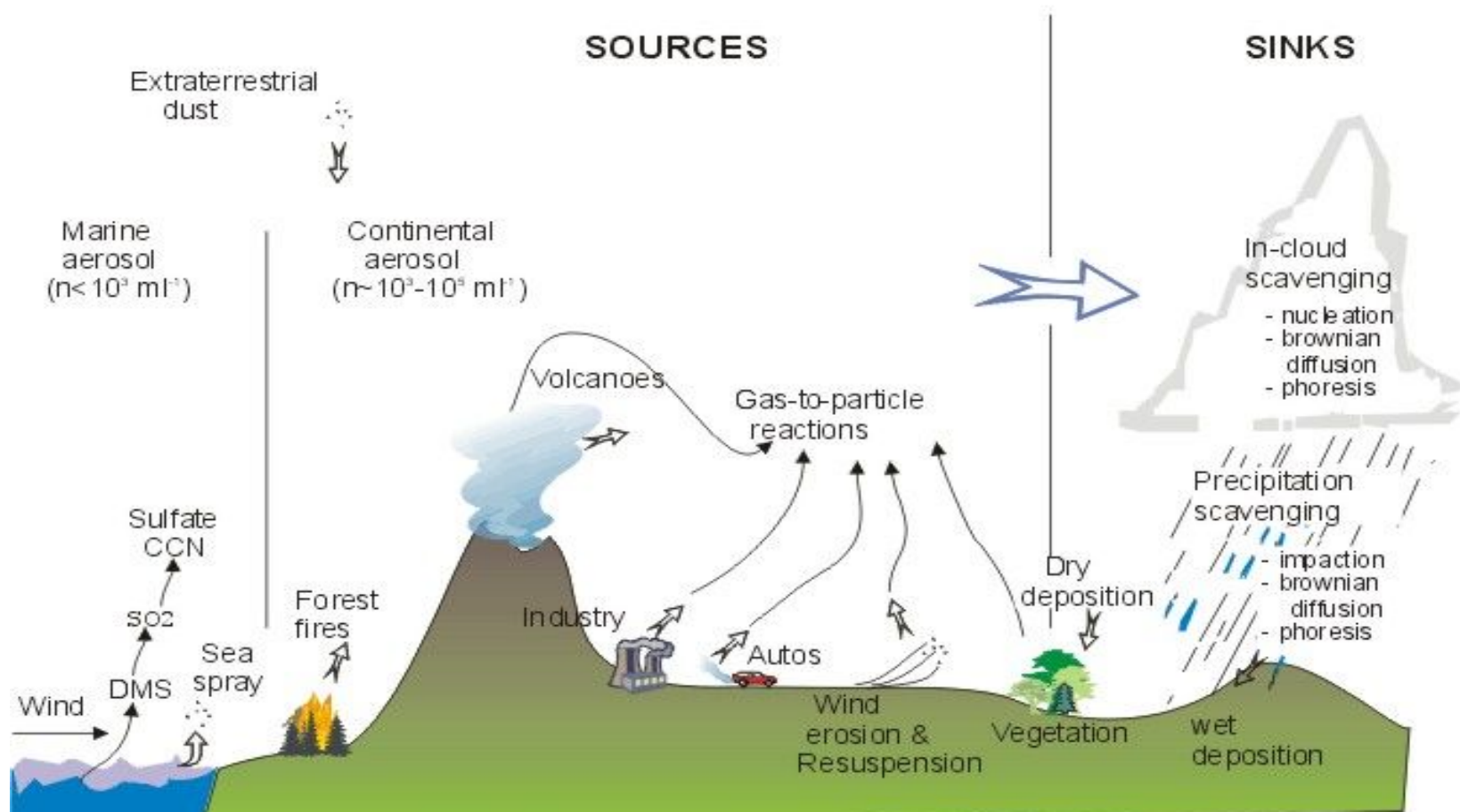


# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В АТМОСФЕРЕ

Дисперсные системы, состоящие из твердых или жидких частиц, распределенных в газовой фазе, называют **аэрозолями**.

- Источниками естественного загрязнения атмосферы аэрозолями являются:
- морская соль, вулканическая деятельность, ветровая эрозия, массовое цветение растений, дым от лесных пожаров и т. д.

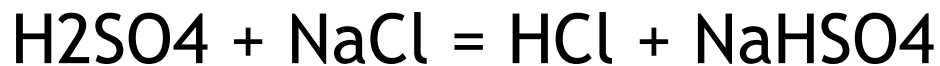
## ATMOSPHERIC AEROSOL



- ◎ **Морская соль.** Источником неорганических солей в атмосфере являются морские брызги, переносимые ветром.
- ◎ Частицы соли из океанов очень гигроскопичны. Это приводит к образованию облаков из солевых аэрозолей или концентрированных капельных растворов.

- Объемы поступления в атмосферу морской соли в виде аэрозольных частиц составляют  $1500 \times 10^9$  тонн в год (Гт/год)

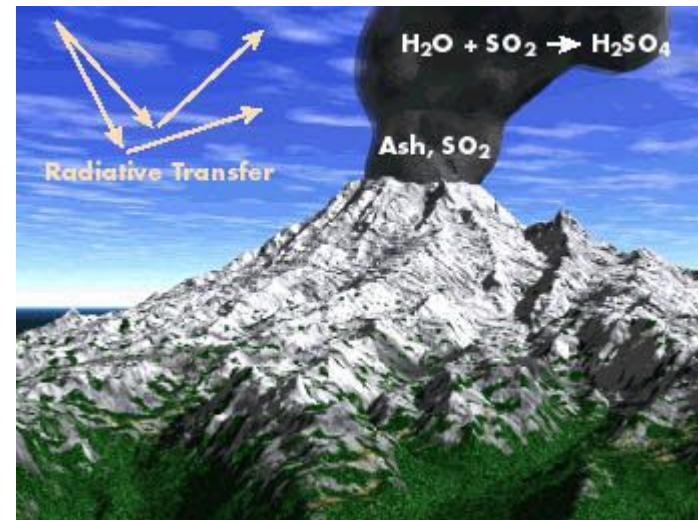
Морская соль, главным компонентом которой является хлорид натрия, может принимать участие в различных химических реакциях, в частности :



# ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ВЫБРОСЫ.

- Источник — действующие вулканы.

Загрязнения вулканического происхождения отличаются высокой активностью и влияют на химические процессы на больших высотах, в том числе в стратосфере.



- Вредное действие вулканических выбросов обусловлено наличием различных газов, а также вулканической пыли, количество которой достигает 50 Гт/год.

- ◎ **Пыль.** Источником пыли являются почвы аридных зон — полупустынь и пустынь. Общее количество поступления в атмосферу пылевидных частиц составляет около 750 Гт/год.

Негативное влияние пыли на атмосферу невелико, поскольку она отличается слабой химической активностью.

- ◎ **Лесные пожары.** Крупными источниками аэрозольных частиц (сажи) являются лесные пожары, за счет которых в атмосферу поступает порядка 35 Гт/год аэрозолей.





- **Метеоритная пыль.**  
В верхние слои атмосферы поступает ~ 1 Гт/год метеоритной пыли. Металлы, приносимые метеоритами, могут вступать в целый ряд химических реакций, поэтому считается, что метеоритная пыль оказывает существенное влияние на состав мезосферы и термосферы.





# ОСНОВНЫЕ КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ АЭРОЗОЛЕЙ

- Для существования устойчивого аэрозоля необходимо выполнение следующих критериев (условий):
  - 1) низкая скорость седиментации;
  - 2) наличие броуновского движение частиц;
  - 3) высокая удельная поверхность частиц;
  - 4) критерий Рейнольдса меньше 1.

## ⦿ *Первый критерий.*

Согласно уравнению Стокса, скорость седиментации  $W_g$  прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы  $r$ , плотности частицы  $\rho$  и обратно пропорционально вязкости воздуха  $\mu$ :

$$W_g \sim f(r^2\rho/\mu).$$

Устойчивость аэрозоля тем выше, чем меньше радиус частицы и чем меньше высота над уровнем моря (ниже скорость седиментации).

- ◎ ***Второй критерий*** связан с броуновским движением аэрозольных частиц. Броуновское движение наблюдается для частиц радиусом меньше 0,5 мкм. Скорость этого процесса возрастает с уменьшением размера частиц.

- Важным следствием броуновского движения является столкновение частиц и их последующая коагуляция.

- Скорость коагуляции пропорциональна коэффициенту диффузии частиц и квадрату концентрации частиц. Поэтому броуновское движение способствует процессу укрупнения частиц и их последующему выведению из атмосферы.

- ***Третий критерий*** выполняется, если в численном выражении площадь поверхности частицы превосходит объем этой частицы, по крайней мере, в десять раз.



- ⦿ **Четвертый критерий.** Выполнимость этого критерия определяется величиной гидродинамического критерия Рейнольдса:
- ⦿  $W d \rho / \mu < 1$ ,
- ⦿ где  $W$  — скорость седиментации;  $d$  — диаметр частицы.

## ОБЛАСТЬ МАСШТАБОВ РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В АЭРОЗОЛЯХ ДОСТИГАЕТ 6-7 ПОРЯДКОВ.

- Размер 1 см – это размер, соизмеримый с размером крупных дождевых капель, градин и снежинок.
- Размер  $10^{-1}$  см – типичный размер дождевых капель.



- Размер  $10^{-2}$  см (100 мкм) – это размер капель измороси (скорость седиментации 100 см/с). Частицы таких размеров характерны для морских аэрозолей, пыльных бурь и т. д.



- Частицы размером  $10^{-3}$  см (10 мкм) формируют важную группу атмосферных аэрозолей, образующих, в частности, облака. Скорость седиментации частиц размером  $10^{-3}$  см составляет 2 см/с. Их можно увидеть невооруженным глазом на контрастной поверхности



- Частицы размером  $10^{-4}$  см (1 мкм) на жаргоне специалистов по атмосферным аэрозолям называются «гигантскими». Скорость падения частиц указанного размера под действием силы тяжести приблизительно равна  $2 \cdot 10^{-2}$  см/с.

- Нижним пределом размера аэрозольной частицы считается величина порядка  $1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$ . Частицы таких размеров в значительной степени подвержены броуновскому движению и способны быстро коагулировать, в результате чего образуются более крупные частицы.

# Выводы

- Для существования аэрозоля необходимо выполнение ряда критериев
- Устойчивые дисперсные системы характеризуются определенным распределением частиц по размерам, в которых достаточно мало как очень мелких, так и очень крупных частиц, а основную массу составляют частицы с промежуточными размерами.
- Верхний предел размеров частиц, образующих аэрозоли, может достигать десяти и более миллиметров (см?).

# ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

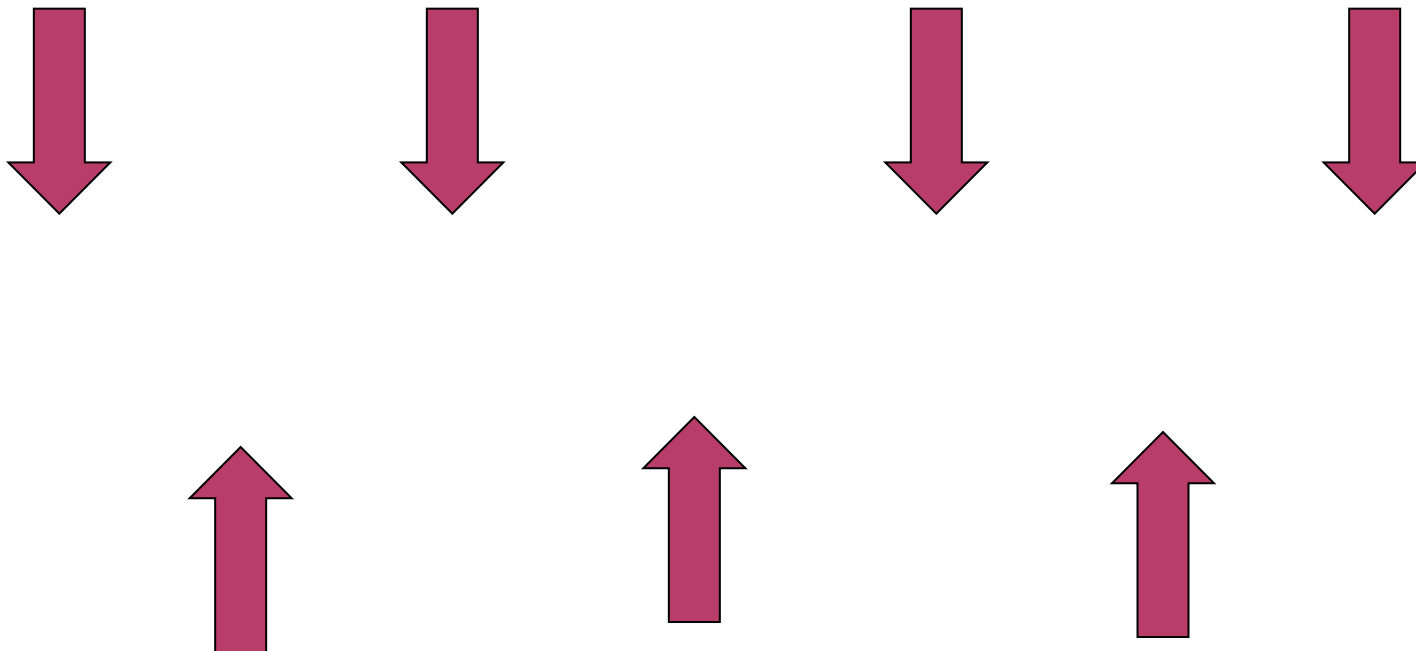
10 февраля 2010 г.

ООС-337



# ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ В ТРОПОСФЕРЕ

**серная азотная кислота и сульфаты, нитраты, диоксид углерода**



**сероводород, аммиак, метан, гемииоксид и оксид азота и т. д.**

***Тропосфера глобальный окислительный резервуар (реактор)***

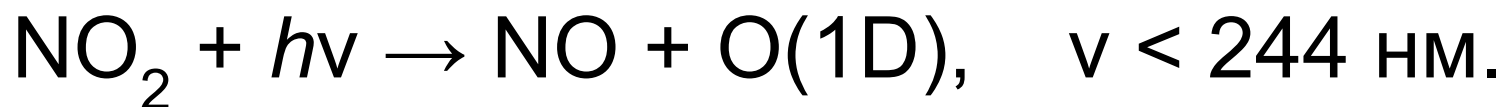
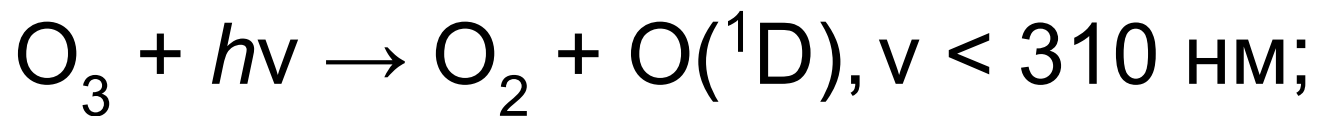
# ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ТРОПОСФЕРЕ

- Непосредственно в газовой фазе;
- В растворе, когда окислению предшествует абсорбция частицами воды;
- На поверхности твердых частиц, взвешенных в воздухе, когда окислению предшествует адсорбция примесей.

***А что является окислителем?***

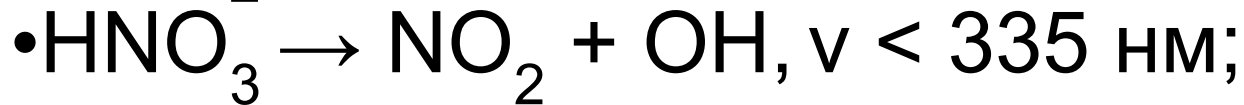
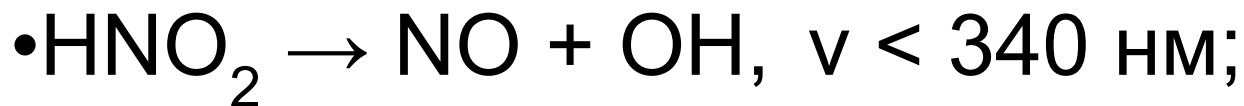
## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ В АТМОСФЕРЕ

- В тропосфере свободные радикалы образуются при химических превращениях с участием синглетно возбужденного атома кислорода  $O(^1D)$ , который появляется в атмосфере в результате фотодиссоциации кислорода, озона и оксидов азота:



СИНГЛЕТНО ВОЗБУЖДЕННЫЙ АТОМ КИСЛОРОДА  
МОЖЕТ ВСТУПАТЬ В ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С  
УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, МЕТАНА И ВОДОРОДА:

- $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ ;
- $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$ ;
- $O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$ .

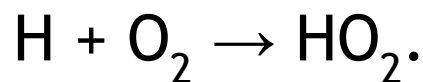


# ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИДНОГО РАДИКАЛА И

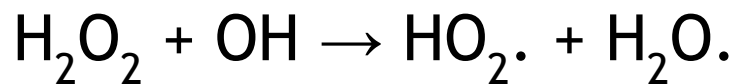
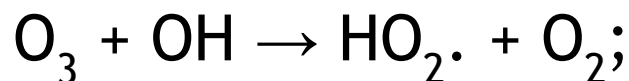
## ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО РАДИКАЛА

- ⊙  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ ;
- ⊙  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- ⊙  $\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}^*$ .

Образующийся по данной реакции водород может реагировать с кислородом с образованием гидропероксидного радикала:

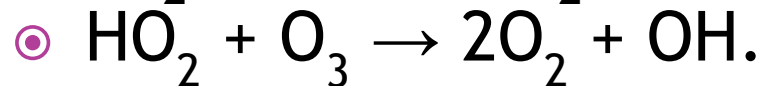
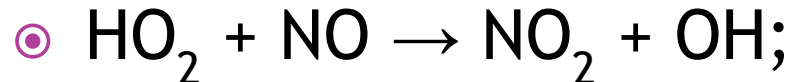


Гидропероксидный радикал образуется также при взаимодействии  $\text{O}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  с гидроксидным радикалом:

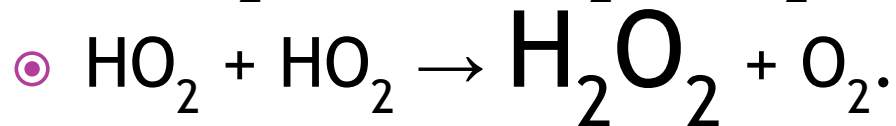
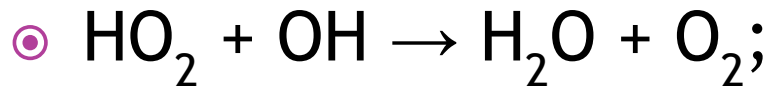


# РЕГЕНЕРАЦИЯ ГИДРОКСИДНОГО РАДИКАЛА

В результате реакции гидроксидного радикала с оксидом азота или озоном вновь получаем гидроксидный радикал:



Гидроксидный радикал может замкнуть цепочку превращений с участием свободных радикалов:



концентрация гидроксидного радикала в тропосфере составляет  $5 \cdot 10^5$  шт./см<sup>3</sup> и увеличивается в стратосфере до  $3 \cdot 10^7$  шт./см<sup>3</sup>.

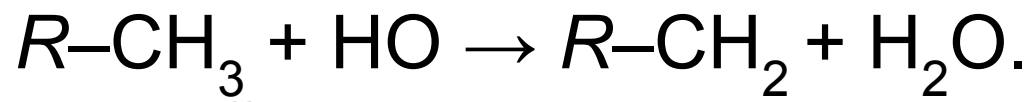
Содержание гидропероксидного радикала на высоте от 5 до 35 км примерно постоянно и равно  $10^7$ - $10^8$  шт./см<sup>3</sup>.

# ***Химические превращения органических соединений в тропосфере***

Превращение метана и его гомологов протекает по **радикальному механизму**.

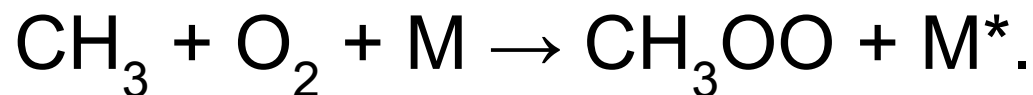
На первой стадии при взаимодействии с гидроксидным радикалом происходит образование

алкильного радикала:



Метальный радикал при столкновении с молекулой кислорода в присутствии третьего тела M дает

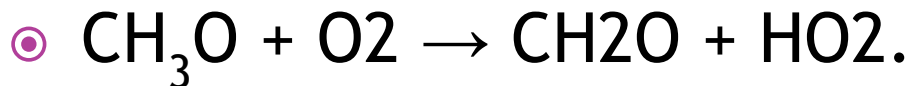
другую неустойчивую частицу — метилпероксидный радикал:



- ⊙  $2\text{CH}_3\text{OO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{CH}_3\text{O}.$
- ⊙  $\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2;$
- ⊙  $\text{CH}_3\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}.$

## ⊙ Реакции с участием метоксильного радикала

При взаимодействии метоксильного радикала с кислородом происходит образование формальдегида:



Молекулы формальдегида более устойчивы в атмосфере и являются промежуточными продуктами окисления метана. При окислении гомологов метана образуются соответствующие альдегиды.

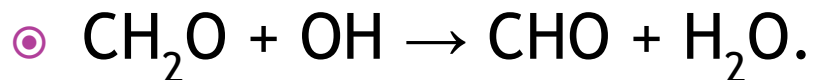
Формальдегид может подвергаться фотолизу при взаимодействии с ультрафиолетом:

- ⊙  $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{CHO} + \text{H};$
- ⊙  $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2.$

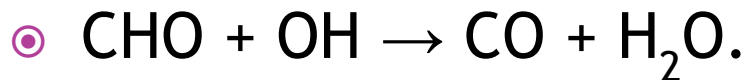


# УСТОЙЧИВЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА- ОКСИД УГЛЕРОДА И ДИОКСИД УГЛЕРОДА ФОРМАЛЬДЕГИД

Формильный радикал (НСО) образуется также при взаимодействии формальдегида с гидроксидным радикалом:



Реагируя с ОН-радикалом, формильный радикал образует оксид углерода, который является еще одним устойчивым промежуточным продуктом окисления метана и его гомологов:



Оксид углерода при взаимодействии с гидроксидным радикалом образует диоксид углерода, который является конечной стадией окисления метана и его гомологов в атмосфере:



# Выводы

- Тропосфера играет на планете роль глобального окислительного резервуара.
- Процессы окисления примесей в тропосфере могут протекать непосредственно в газовой фазе, в растворе и на поверхности твердых частиц, взвешенных в воздухе.
- В тропосфере свободные радикалы образуются при химических превращениях с участием синглетно возбужденного атома кислорода  $O(1D)$ , который появляется в атмосфере в результате фотодиссоциации кислорода, озона и оксидов азота.
- Гидроксидный радикал является активной частицей, принимающей участие в реакциях взаимодействием с оксидом углерода, метаном и оксидом азота. Гидроксидный радикал может замкнуть цепочку превращений с участием свободных радикалов.
- Гидропероксидный радикал образуется при взаимодействии  $O_3$  или  $H_2O_2$  с гидроксидным радикалом.
- Фотохимическое превращение метана и его гомологов в тропосфере протекает по радикальному механизму.
- Оксид углерода при взаимодействии с гидроксидным радикалом образует диоксид углерода, который является конечной стадией окисления метана и его гомологов в атмосфере.