

# Химические процессы в атмосфере

Загрязнение атмосферы:  
причины и последствия

# План лекции

- Экологическая химия. Химия атмосферы.
- Химические процессы в атмосфере
- Природные и антропогенные причины загрязнения атмосферного воздуха
- Группы веществ-загрязнителей атмосферы
- Экотоксиканты и глобальные экотоксиканты (на примере диоксина)
- Состояние атмосферного воздуха в России и Ярославской области

наука о химических процессах, определяющих состояние и свойства окружающей среды — атмосферы, гидросферы — наука о химических процессах, определяющих состояние и свойства окружающей среды — атмосферы, гидросферы и почв.

Раздел химии Раздел химии, посвящённый изучению химических основ

экологических Раздел химии, посвящённый изучению химических основ экологических явлений и проблем, а также процессов

формирования химических свойств Раздел химии, посвящённый изучению химических основ экологических явлений и проблем, а также процессов формирования химических

- Экологическая химия изучает как естественные химические процессы Экологическая химия изучает как естественные химические процессы, происходящие в окружающей среде, так и процесс её антропогенного загрязнения.
- Одна из задач экологической химии — разработка новых химических технологий Одна из задач экологической химии — разработка новых химических технологий, значительно снижающих отрицательное воздействие на окружающую среду, технологий утилизации Одна из задач экологической химии — разработка новых

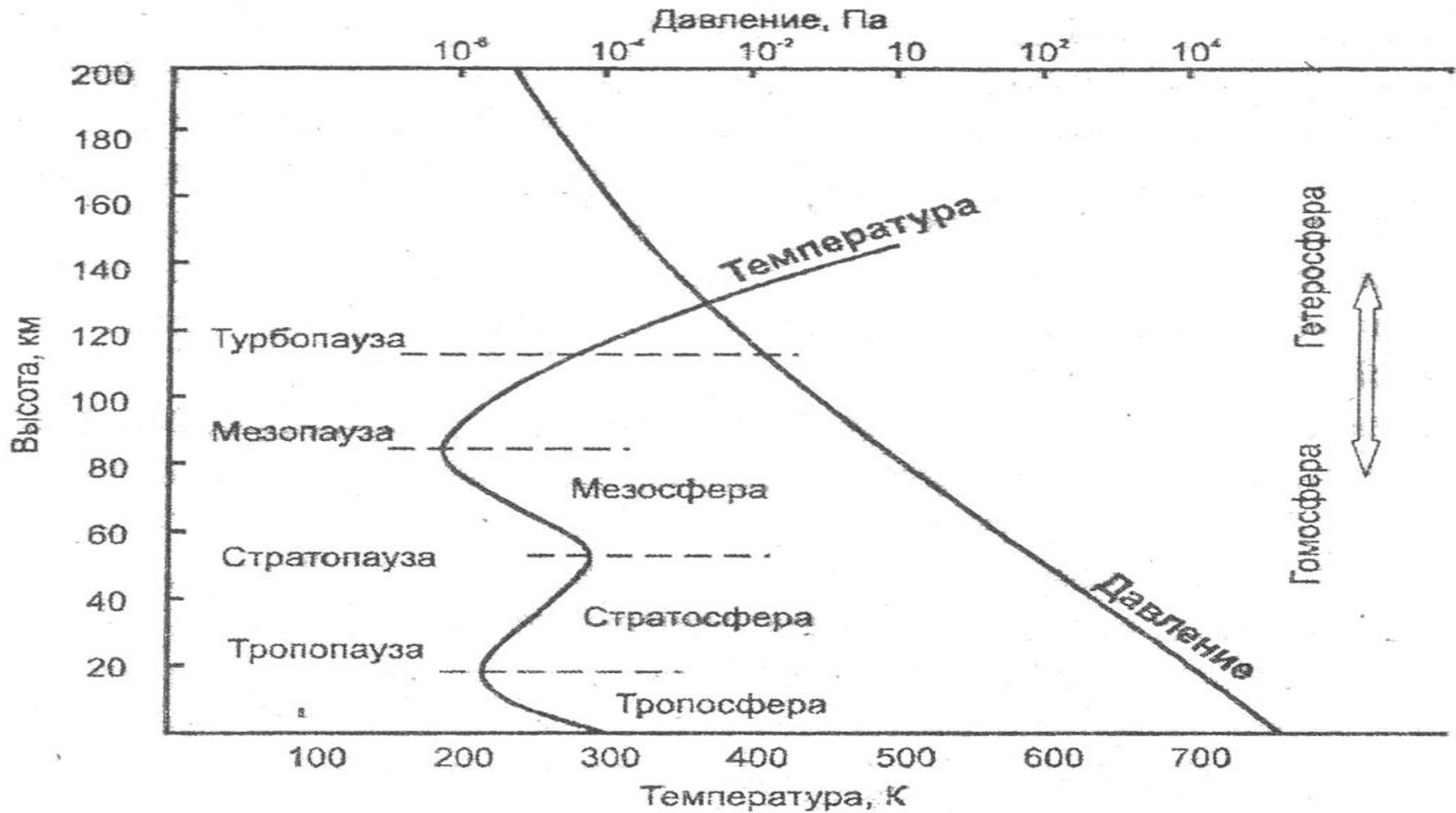
# Экологическая химия изучает

- Процессы образования , переноса (миграции) и превращения (трансформации) загрязняющих веществ в природных средах
- Влияние загрязняющих веществ на процессы жизнедеятельности организмов
- Проблемы глобальных и региональных изменений, происходящих в результате антропогенного загрязнения атмосферы, воды, почв.
- Особо опасные загрязняющие компоненты (экотоксиканты) — соединения тяжёлых металлов, стойкие органические загрязнители (диоксины (диоксины, хлорированные дибензофураны и др.)

Экологическая химия служит теоретическим обоснованием прикладной экологии, решая следующие практические задачи:

- Прогнозирование поведения химических веществ-загрязнителей в природных средах и их воздействия на живые организмы
- Разработка рекомендаций по снижению уровня химического загрязнения природной среды опасными химическими веществами
- Совершенствование технологий переработки сырья, очистки производственных выбросов
- Разработка систем управления уровнем загрязнения и состоянием объектов природной среды.

# Строение атмосферы и изменение температуры и давления



## Валовый состав незагрязненного воздуха

Газ	Концентрация
Азот	78,084 %
Кислород	20,946 %
Аргон	0,934 %
Вода	0,5–4 %
Углекислый газ	360 ppm
Неон	18,18 ppm
Гелий	5,24 ppm
Метан	1,7 ppm
Криптон	1,14 ppm
Водород	0,5 ppm
Ксенон	0,087 ppm

<sup>1</sup> Микро ( $10^{-6}$ ) — микрокомпонент, содержащийся в концентрации  $10^{-6}$ , т. е. Ppm (partes pro million). Аналогично процент  $10^{-2}$  (pro centum, иначе %) и промилле, например, для солености,  $10^{-3}$  (pro mille, иначе ‰)

**Время пребывания следов газов в естественной атмосфере**  
*По Brimblecombe (1986)*

	Время пребывания	Концентрация, $10^{-7}$ %
Диоксид углерода	4 года	360000
Оксид углерода	0,1 года	100
Метан	3,6 года	1600
Муравьиная кислота	10 дней	1
Азотистый ангидрид	20-30 лет	300
Оксид азота	4 дня	0,1
Диоксид азота	4 дня	0,3
Аммиак	2 дня	1
Диоксид серы	3-7 дней	0,01 – 0,1
Сероводород	1 день	0,05
Серовуглерод	40 дней	0,02
Серооксид углерода	1 год	0,5
Диметилсульфид	1 день	0,001
Метилхлорид	30 дней	0,7
Метилиодрид	5 дней	0,002
Хлороводород	4 дня	0,001

Атомные частицы

Изолирован-  
ные атомы  
(He, Ar)

Атомные  
радикалы,  
имеющие один  
и более  
неспаренных  
электронов  
(H·, Cl·, N·)

Атомные ионы,  
т.е. ионизиро-  
ванные атомы,  
имеющие заряд  
(K<sup>+</sup>, S<sup>2-</sup>)

Атомные ион-  
радикалы,  
имеющие заряд  
и неспаренный  
электрон (V<sup>2+</sup>)

Молекулярные частицы

Молекулы,  
не имеющие  
заряда  
(H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>)

Молекулярные  
радикалы  
(HO<sub>2</sub>·, HO·, O<sub>2</sub>·)

Молекулярные  
ионы  
(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Молекулярные  
ион-радикалы  
(O<sub>2</sub>·, N<sub>2</sub>·)

# Особенности химических процессов в атмосфере

- Большинство химических реакций инициируются фотохимически
- Атмосфера Земли – окислительная, в ней преобладают ОВР с участием частиц с ковалентной связью
- Для атмосферных процессов характерны цепные реакции, т.е. протекающие в несколько стадий с участием промежуточных продуктов – реакционноспособных радикалов
- Продукты реакций могут переноситься на дальние расстояния и долго сохраняться в атмосфере – например, в виде аэрозолей

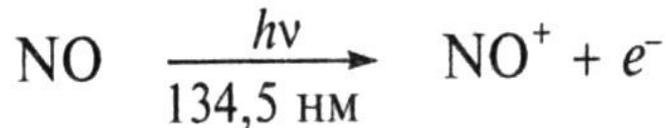
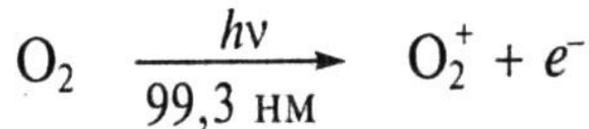
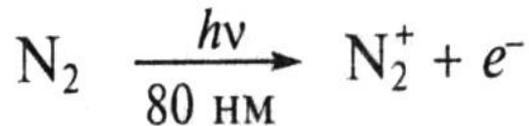
Одним из важных процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы, является диссоциация:



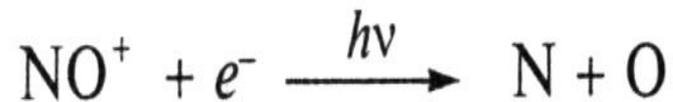
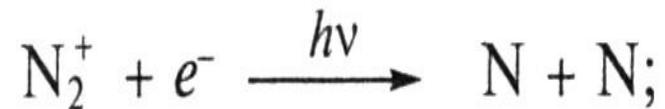
где  $\text{O}^*$  — атом кислорода в возбужденном состоянии.

В атмосфере также происходят следующие процессы:

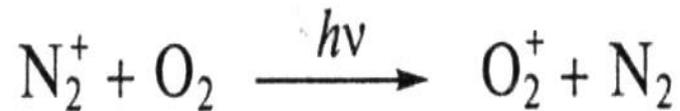
- поглощение в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра радиации с последующей ионизацией:



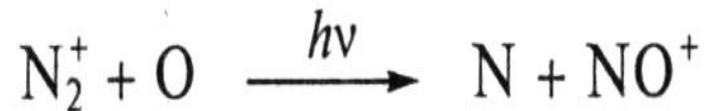
- реакции диссоциативной рекомбинации:



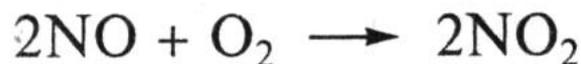
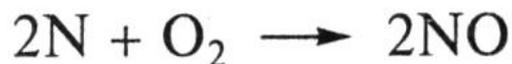
- реакции переноса заряда:



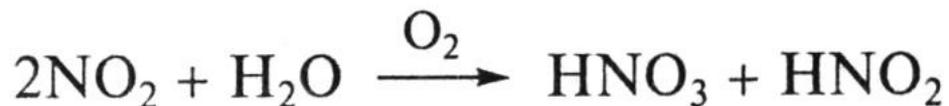
- реакции переноса заряда с разрывом связи (обмен атомов):



При грозовых разрядах протекают такие реакции:



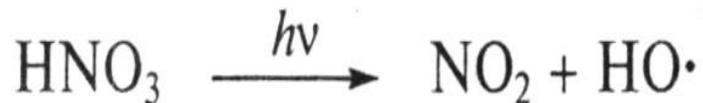
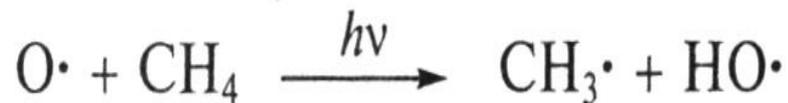
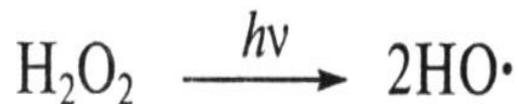
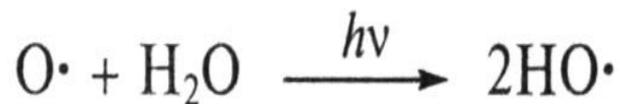
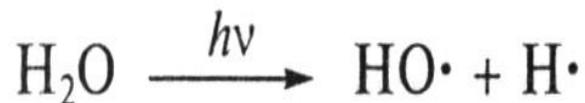
В результате взаимодействия оксида азота(IV) с атмосферной влагой образуются азотная и азотистая кислоты:

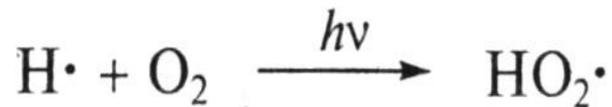
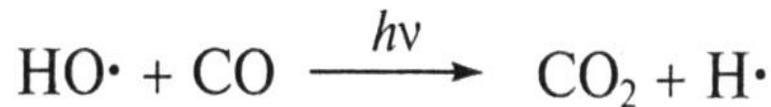
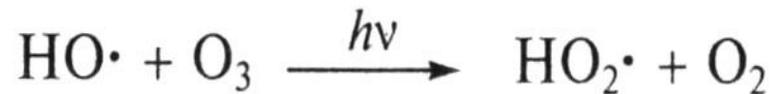
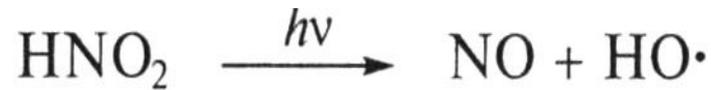


Однако такие реакции в тропосфере не доминируют. В тропосфере преобладают окислительно-восстановительные процессы с участием радикалов.



Ключевую роль в тропосферных химических превращениях занимает гидроксильный радикал  $\text{HO}\cdot$  (время жизни  $\sim 1$  с) и в меньшей степени гидропероксидный радикал  $\text{HO}_2\cdot$  (время жизни  $\sim 1$  мин). В реакциях радикалы  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{HO}_2\cdot$  являются окислителями. В их образовании участвуют разные соединения:



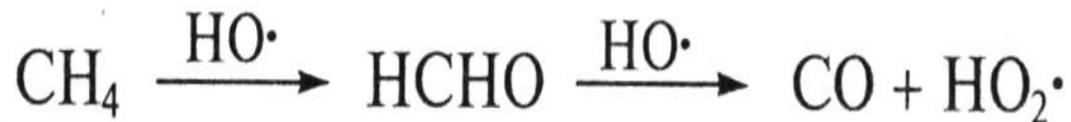


Концентрация  $\text{HO}\cdot$  в атмосфере составляет  $(0,5 - 5,0) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ , концентрация  $\text{HO}_2\cdot$  —  $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-3}$ .

Рекомбинация пероксидных радикалов — основной источник образования в тропосфере пероксида водорода:

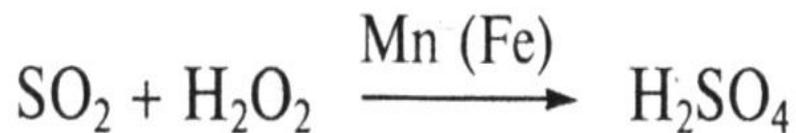


Насколько существенна роль гидроксильного радикала, иллюстрирует схема процесса окисления углеводородов в атмосфере (например, метана):



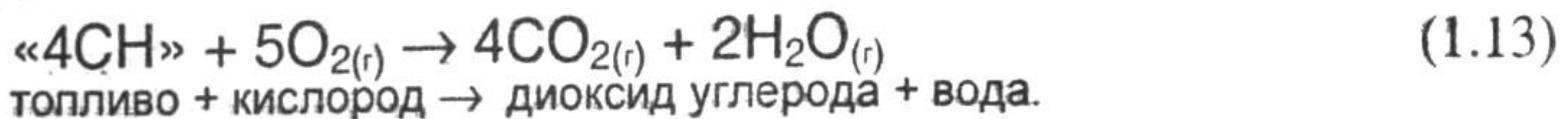
Эти процессы являются каналом вторичного загрязнения атмосферы монооксидом углерода(II) (угарным газом), по объему сравнимым только с поступлением CO от неполного сгорания ископаемого топлива.

Примером химических реакций в каплях является процесс образования дождевой влаги с показателем  $\text{pH} < 6$  (так называемых «кислотных дождей»):

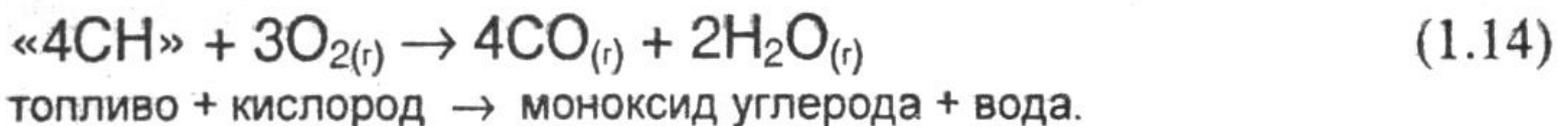


Большинство реакций такого рода экзотермические, вносящие свою лепту в изменение температуры атмосферы.

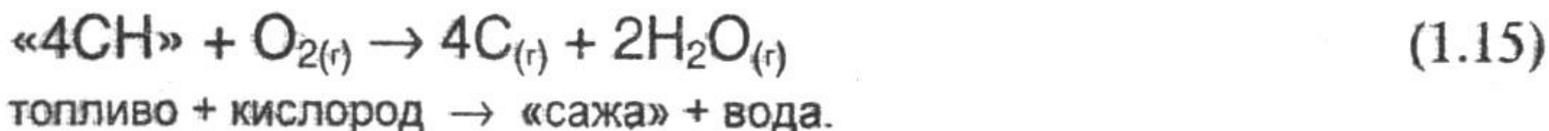
Топливо обычно состоит из углеводородов и обычный процесс сгорания его идет согласно уравнению:



Этот процесс не производит впечатления особо опасной деятельности, поскольку ни  $\text{CO}_2$ , ни вода не являются токсичными. Рассмотрим, однако, ситуацию, когда в процессе сжигания имеет место недостаток кислорода, что может случиться внутри двигателя или котла. Теперь уравнение можно записать так:



Здесь образуется оксид углерода ( $\text{CO}$ ), ядовитый газ. Если кислорода еще меньше, можно получить углерод (т. е. сажу):



Кроме того, загрязнение воздуха могут вызвать вещества, входящие в состав топлива. Наиболее распространенной примесью в ископаемом топливе является сера (S), частично представленная в виде минерала пирита,  $\text{FeS}_2$ . В некоторых углях может содержаться до 6% серы, которая превращается при сжигании в  $\text{SO}_2$ :

