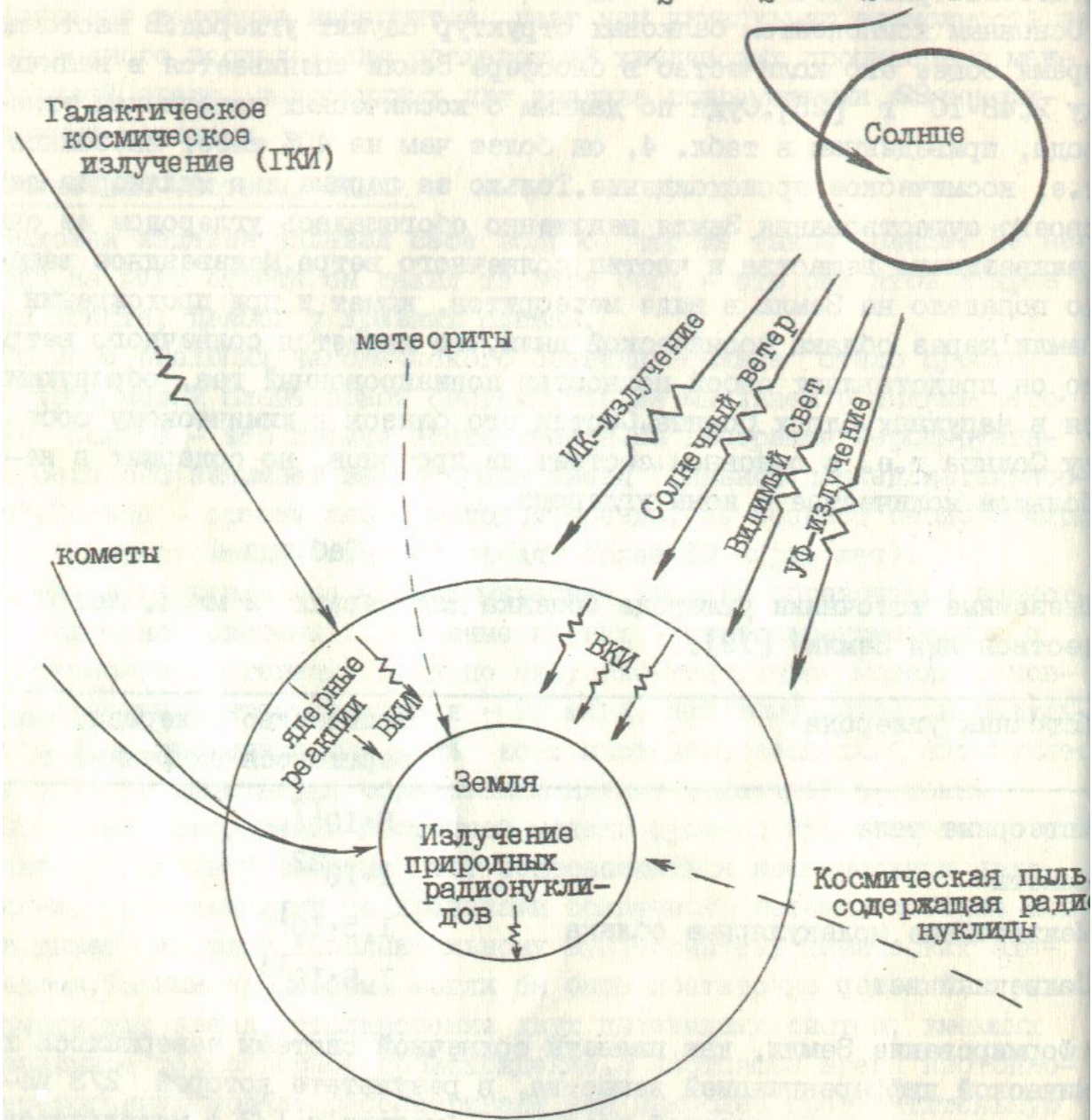
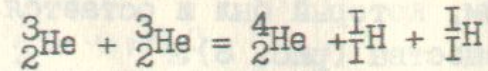
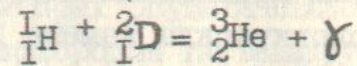
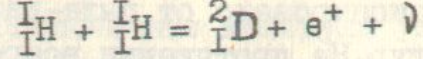
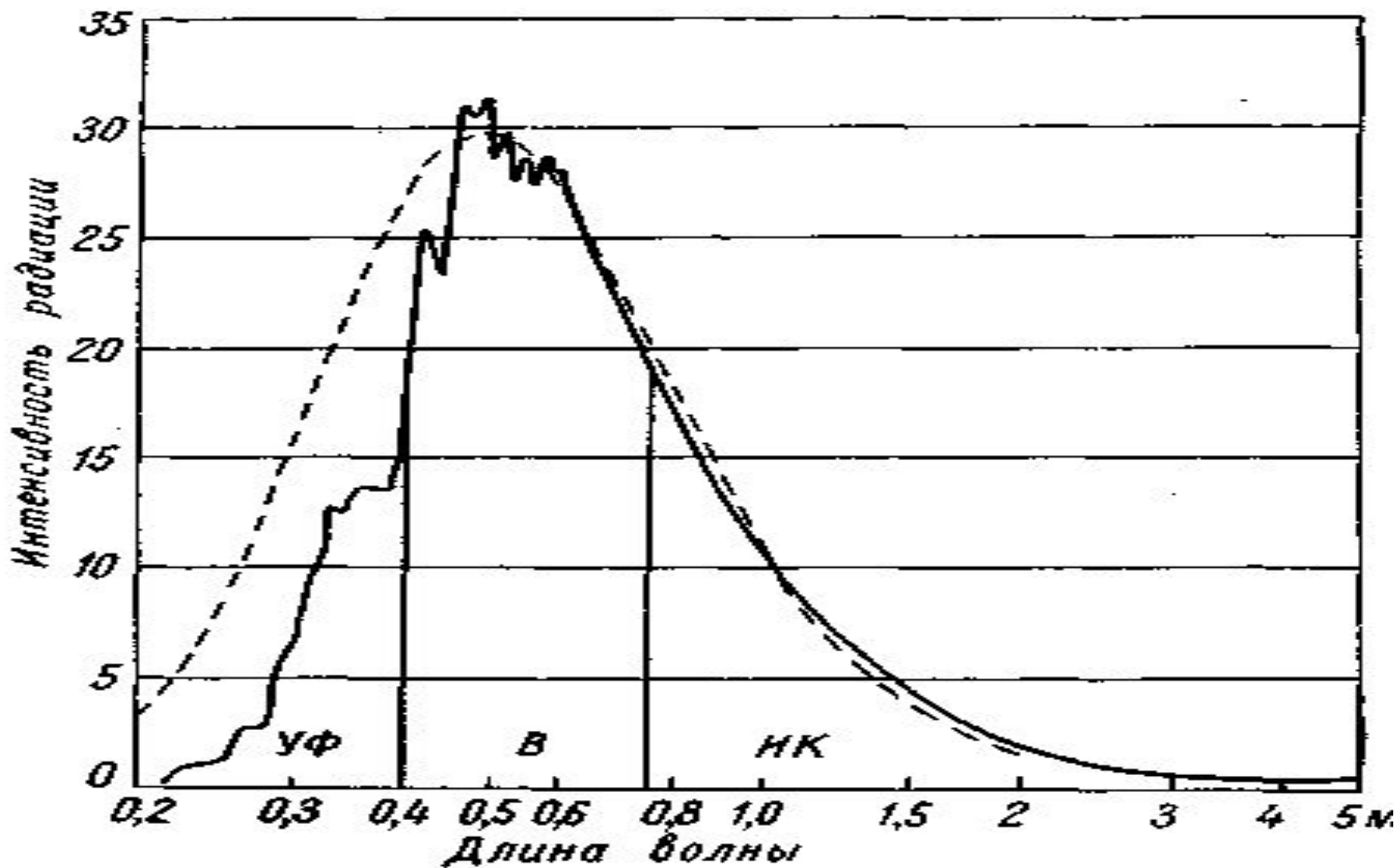


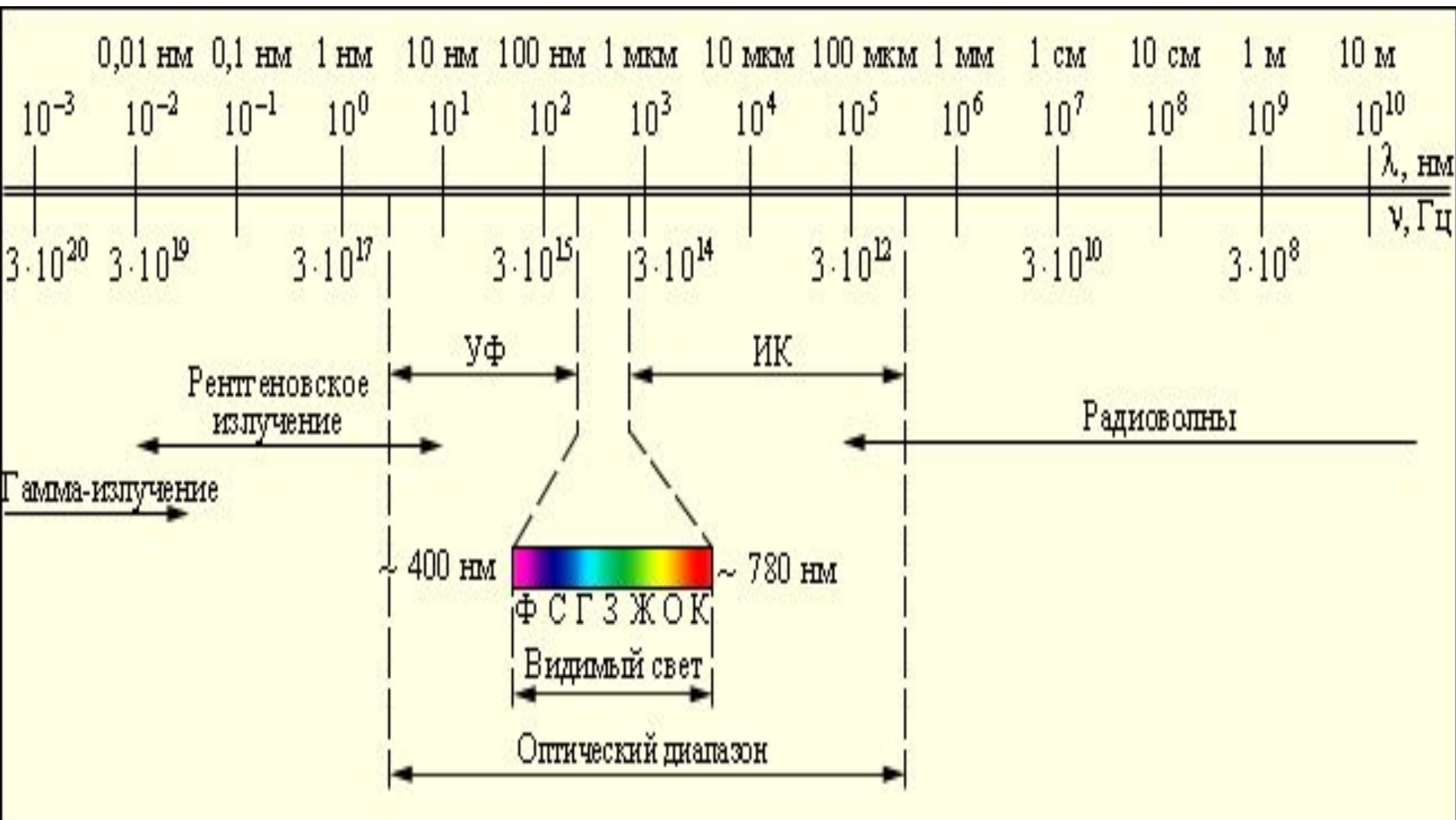


Земля и ее космические связи

Распределение лучистой энергии в спектре солнечной радиации до поступления в атмосферу (сплошная линия) и в спектре абсолютно черного тела при температуре 6000° (прерывистая линия).



Шкала электромагнитных волн



Спектральный состав солнечной радиации

На интервал длин волн между 0,1 и 4 мк приходится 99% всей энергии солнечной радиации.

Всего 1% остается на радиацию с меньшими и большими длинами волн, вплоть до рентгеновых лучей и радиоволн.

Видимый свет занимает узкий интервал длин волн, всего от 0,40 до 0,75 мк.

Однако в этом интервале заключается почти половина всей солнечной лучистой энергии (46%). Почти столько же (47%) приходится на инфракрасные лучи, а остальные 7% — на ультрафиолетовые.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

На первом этапе фотохимической реакции поглощение фотона приводит к возбуждению молекулы:



где A^ - молекула в возбужденном состоянии.*

Следующий этап фотохимической реакции может протекать по одному из пяти возможных направлений.

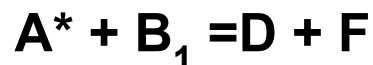
Молекула возвращается в первоначальное состояние в результате процесса флюоресценции:



Молекула диссоциирует:



Молекула вступает в химическую реакцию:



Молекула отдает избыточную энергию в результате столкновения и дезактивации:



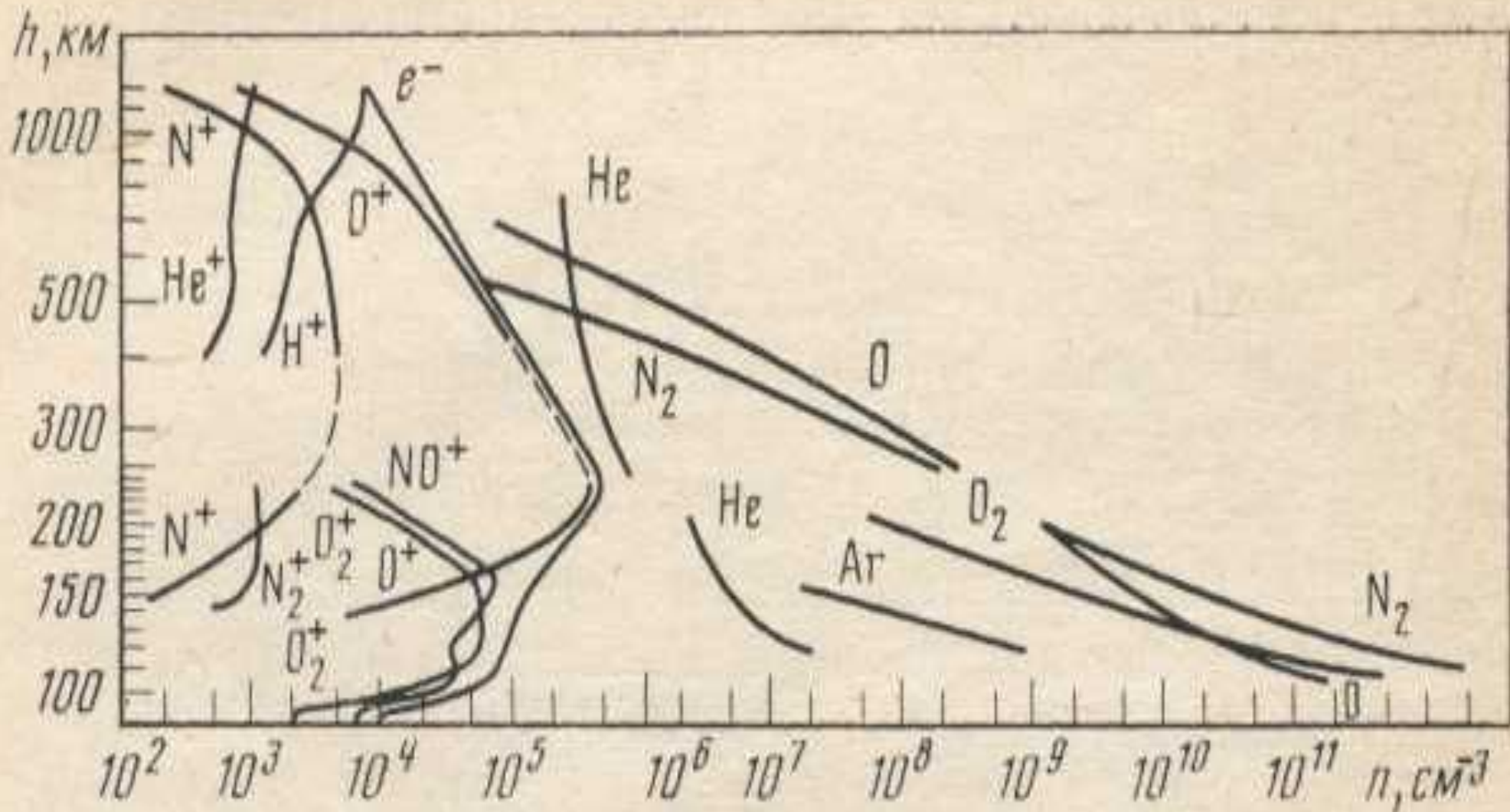
Молекула подвергается ионизации:



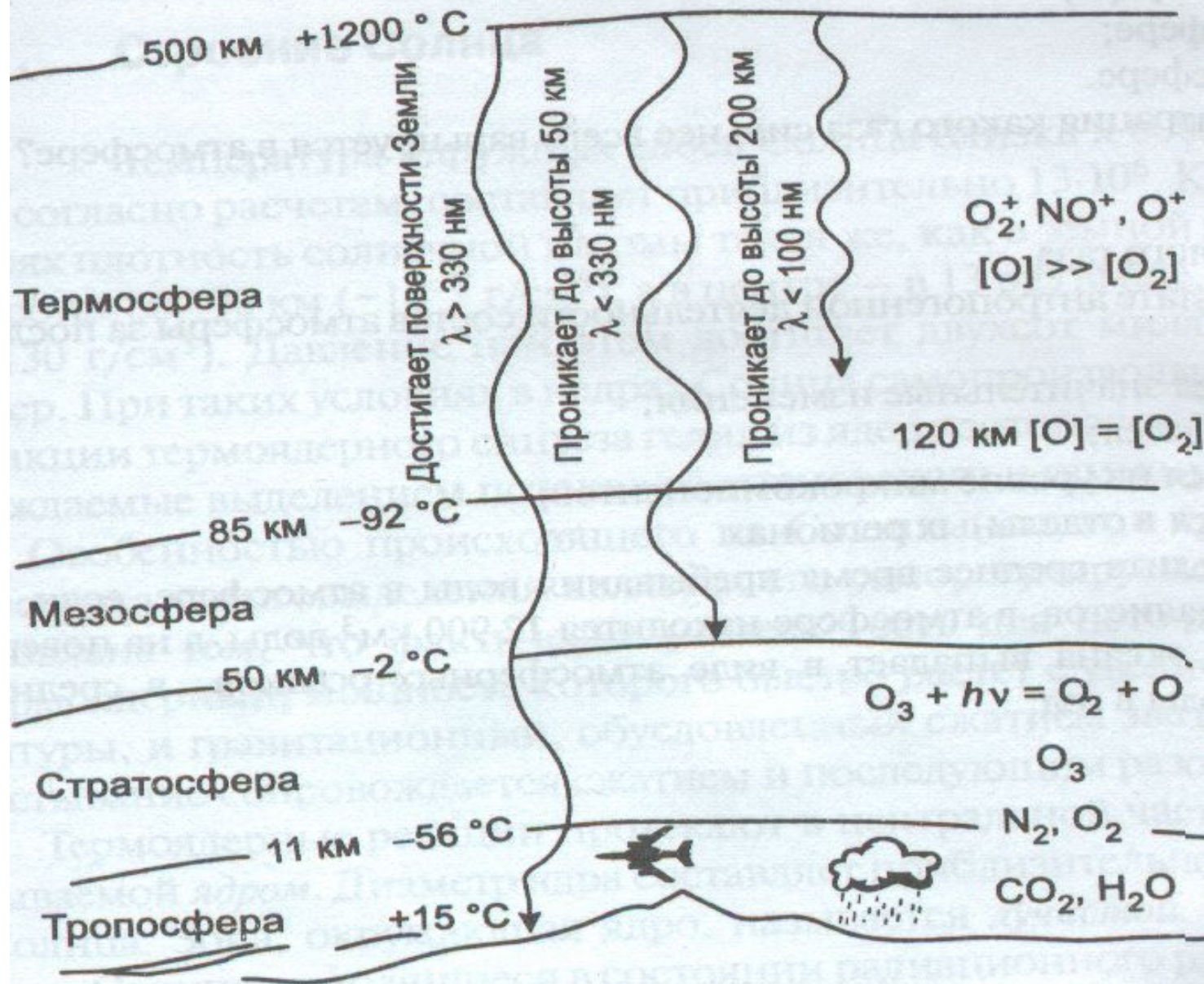
Состав атмосферы вблизи земной поверхности

Концентрация квазипостоянных компонентов, % об.		Концентрация “активных” примесей, % об.	
N ₂	78,11 ± 0,004	H ₂ O	0 – 7
O ₂	20,95 ± 0,001	CO ₂	0,01 – 0,1 (среднее 0,04)
Ar	0,934 ± 0,001		
Ne	$(18,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	Общее количество O ₃	0 – 10 ⁻⁴ (среднее 3 · 10 ⁻⁵)
He	$(5,24 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$		
Kr	$(1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	SO ₂	0 – 10 ⁻⁴
Xe	$(0,087 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	CH ₄	1,6 · 10 ⁻⁴
H ₂	0,5 · 10 ⁻⁴	NO ₂	2 · 10 ⁻⁶

Изменение концентрации ионов в ионосфере Земли



Солнечное излучение



Строение атмосферы

Характеристика основных зон, выделяемых в атмосфере

Зона атмосферы	Температура, °C		Температур -ный градиент, °C/км	Верхняя и нижняя граница от уровня моря, км
	нижняя граница зоны	верхняя граница зоны		
Тропосфера	15	-56	-6,45	0-11
Стратосфера	-56	-2	+1,38	11-50
Мезосфера	-2	-92	-2,56	50-85
Термосфера	-92	1200	+3,11	85-500

Озон (O_3) – аллотропная модификация кислорода.

Общая масса озона в атмосфере оценивается примерно в 3,3 млрд. т.

Это высокотоксичный газ, токсичность его примерно на порядок превышает токсичность диоксида серы.

Поэтому дышать озоном нельзя, и его присутствие в воздухе тропосферы, даже в сравнительно небольших количествах, представляет опасность для всего живого.

Важной особенностью озона является его способность поглощать излучение:

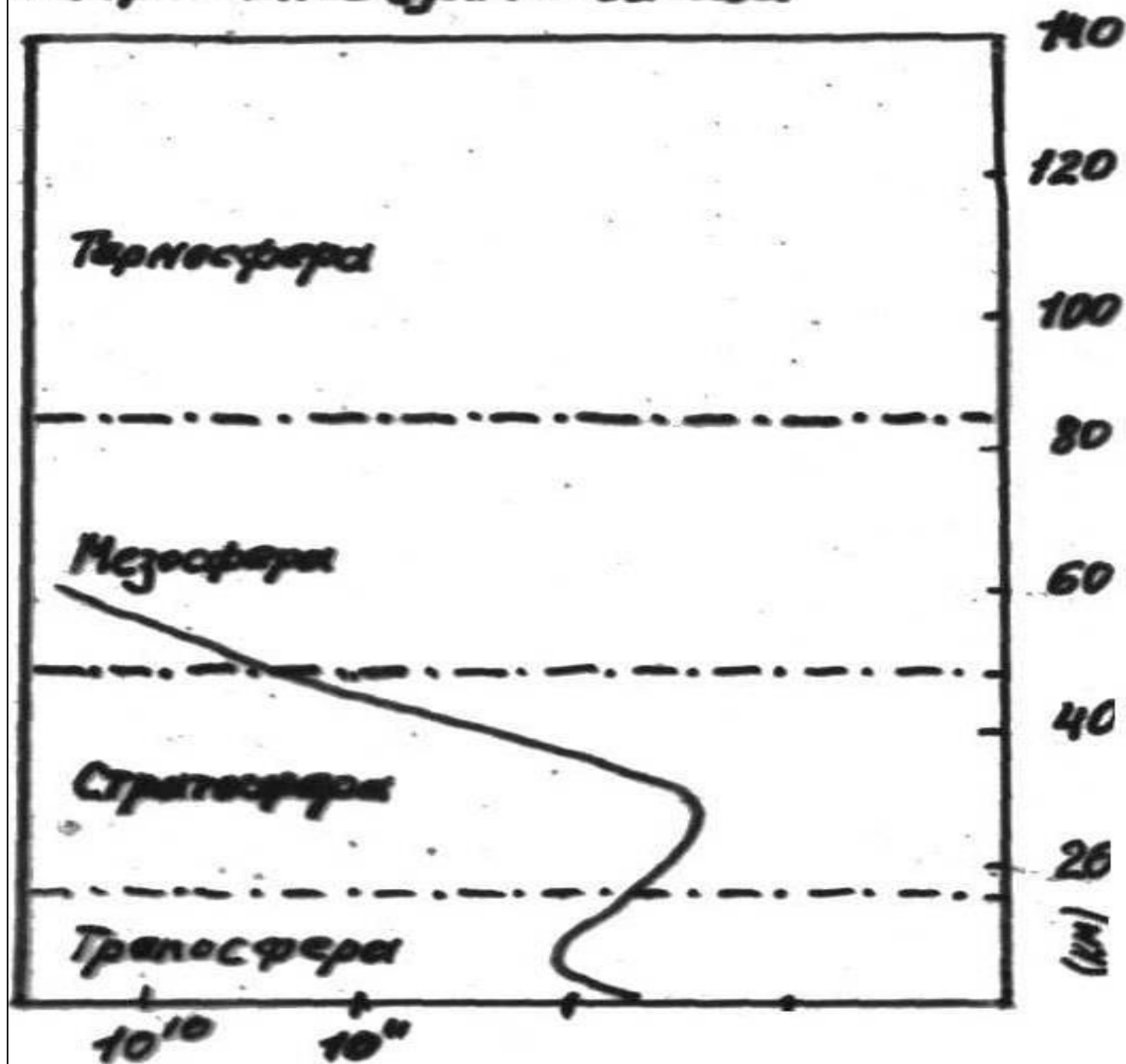
Ультрафиолетовое излучение с длиной волны 200 – 400 нм часто называют биологически активным ультрафиолетом (БАУ) и делят на два поддиапазона:

ультрафиолет А - излучение с длиной волны $320 < \lambda < 400$ нм
ультрафиолет В - излучение с длиной волны; $200 < \lambda < 320$ нм.

Ультрафиолетовое излучение с длиной волны $\lambda > 200$ нм практически не поглощается молекулярным и атомарным кислородом и азотом.

Это излучение могло бы достигать поверхности Земли и полностью уничтожить все живое на планете, если бы в атмосфере не было озона.

Распределение озона с высотой

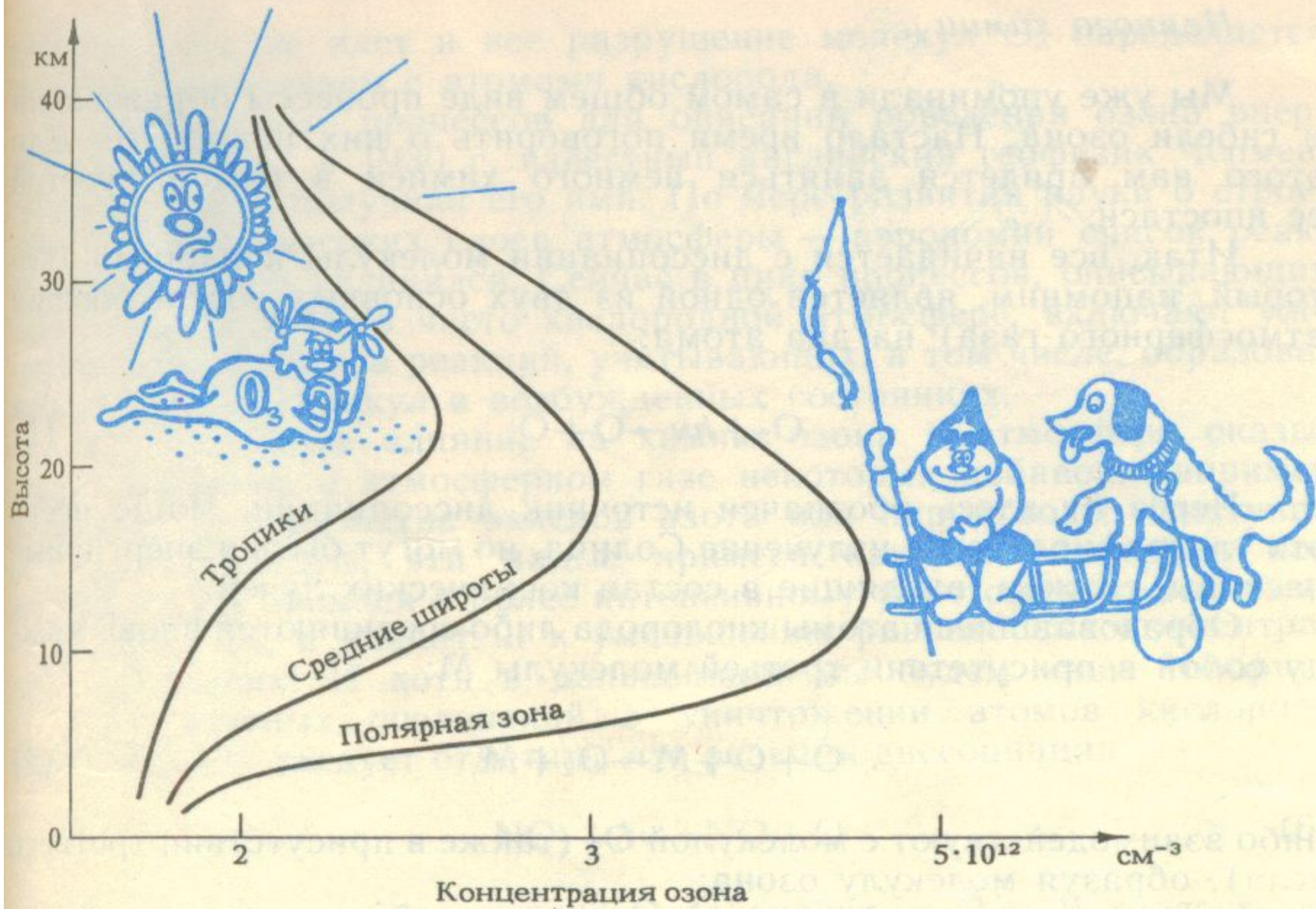


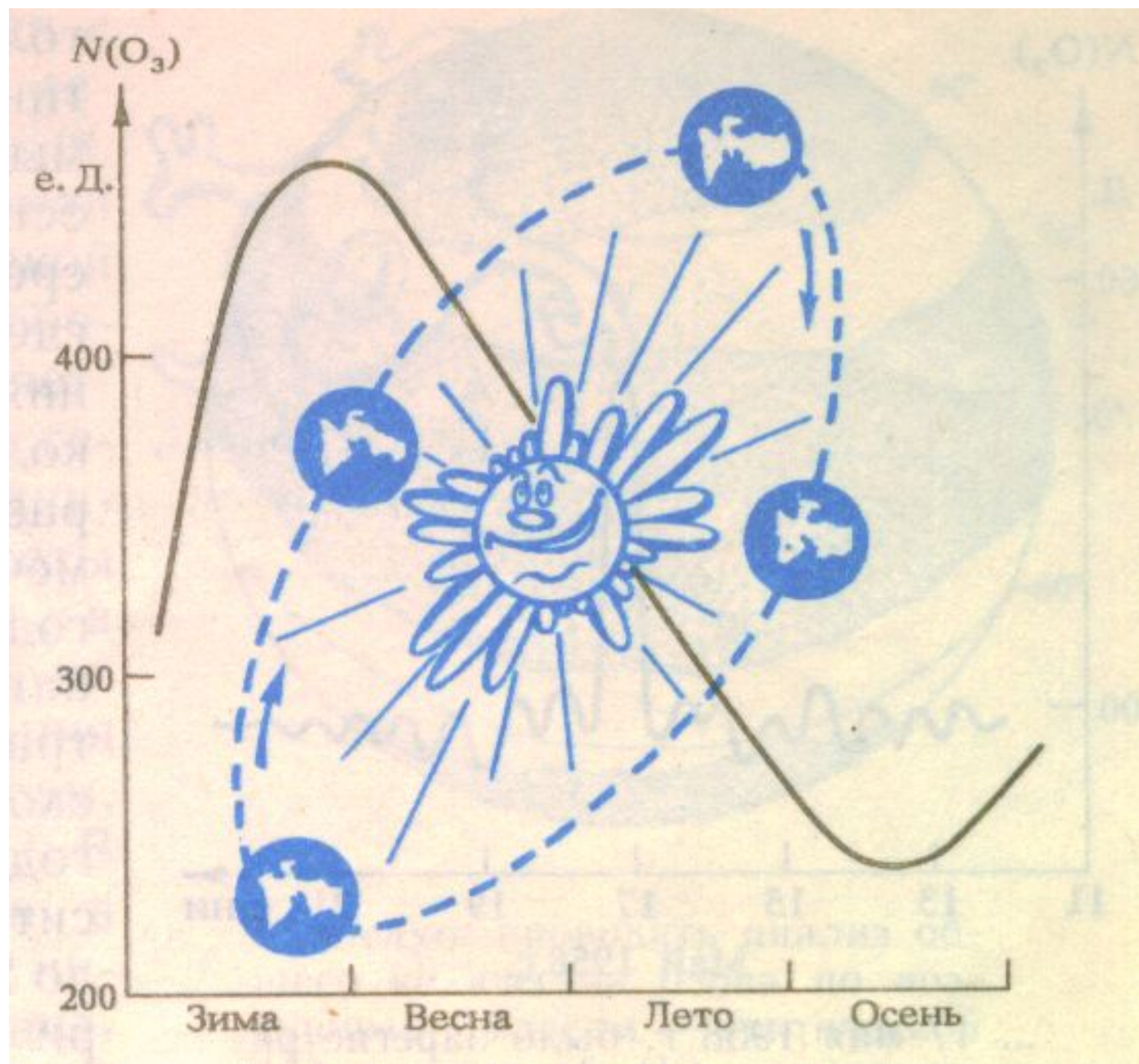
Процессы образования и гибели озона в атмосфере

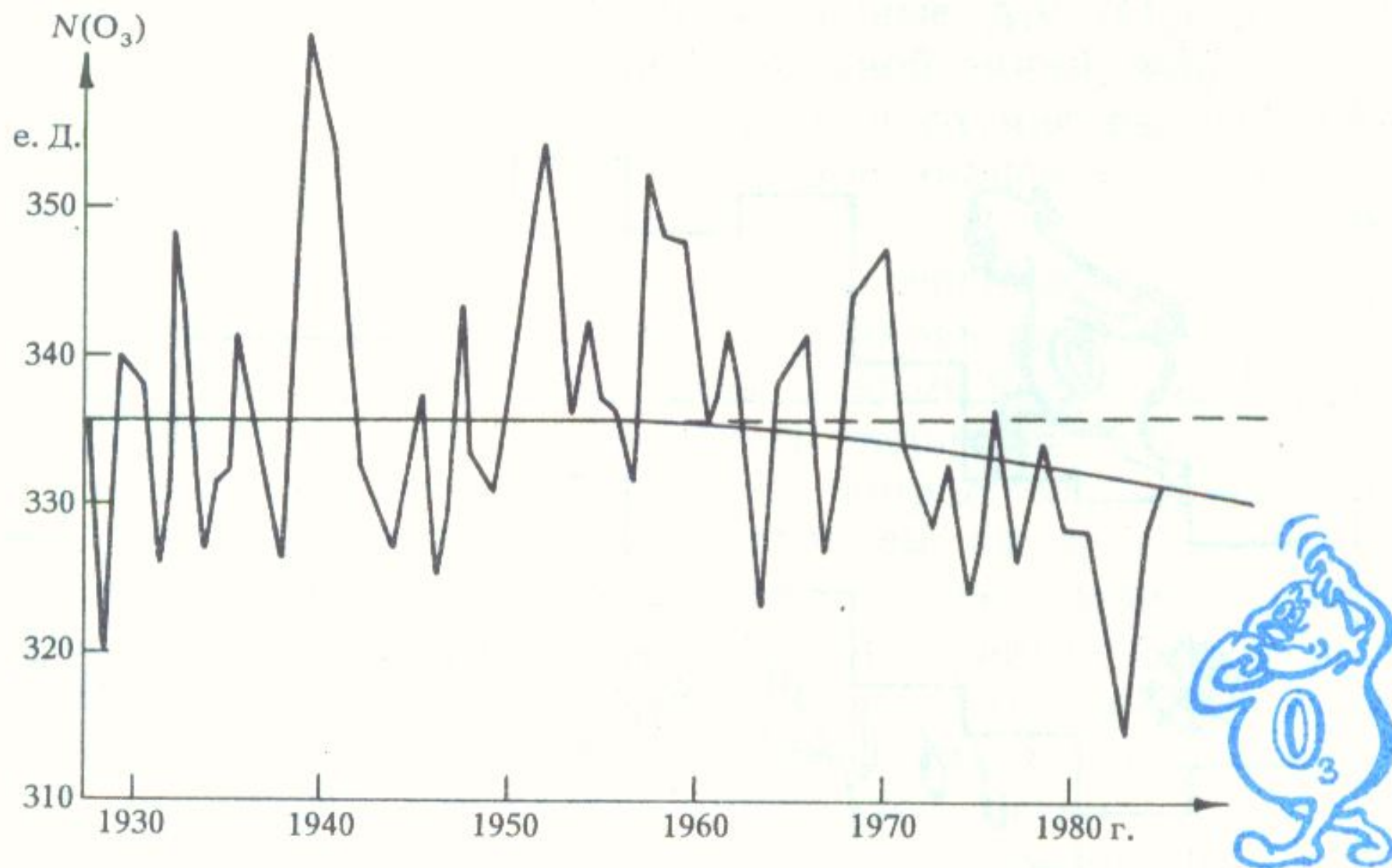


где $\text{O}(1\text{D})$ – атом в возбужденном состоянии; $\text{O}(3\text{P})$ – атом в основном состоянии.

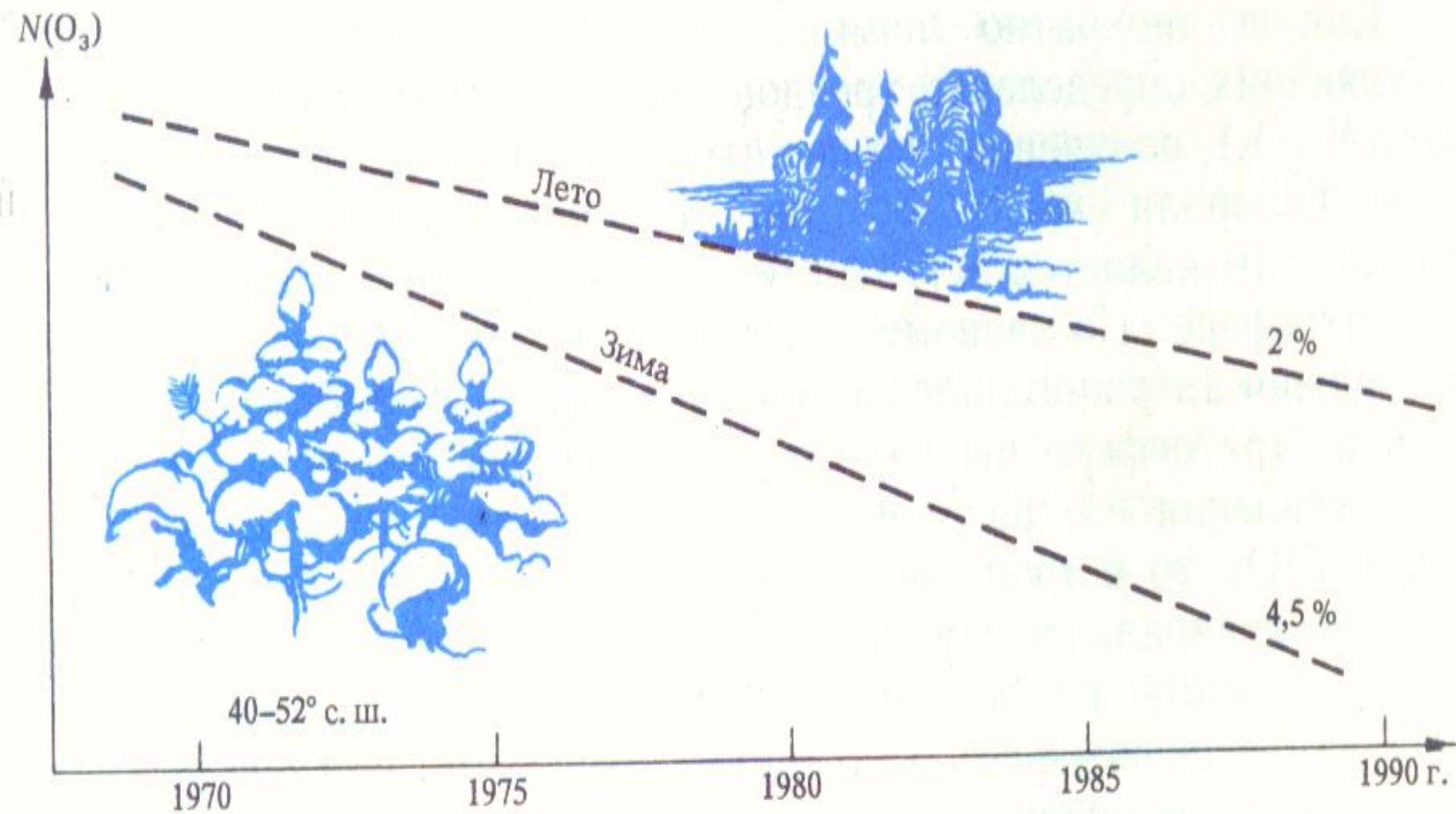






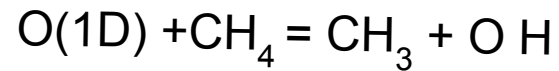
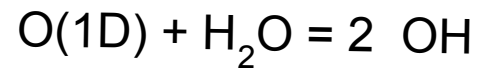
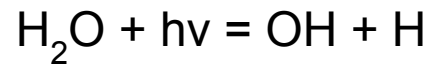
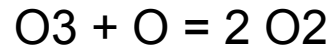
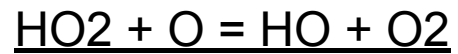
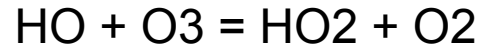


... поиск уменьшения общего количества озона на несколько процентов приходится вести на фоне как регулярных, так и нерегулярных вариаций $N(O_3)$ на десятки процентов...



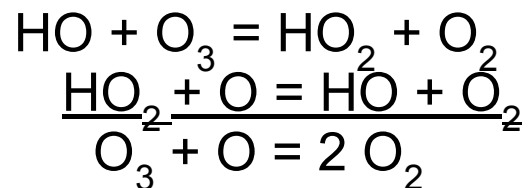
Процессы образования и гибели озона в атмосфере

Водородный цикл

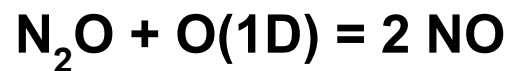
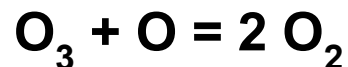
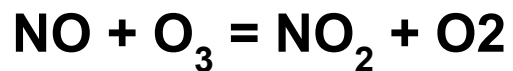


Процессы образования и гибели озона в атмосфере

Водородный цикл

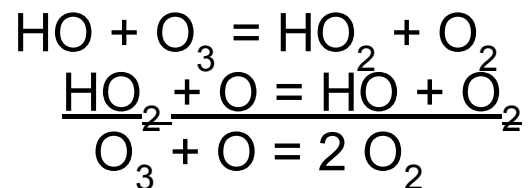


Азотный цикл

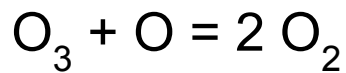
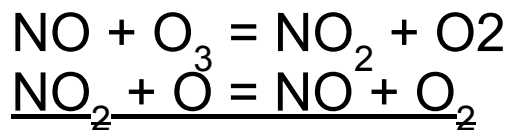


Процессы образования и гибели озона в атмосфере

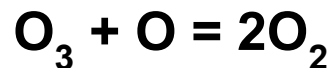
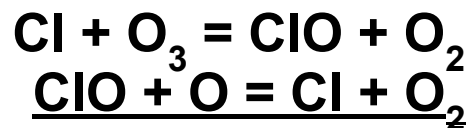
Водородный цикл



Азотный цикл

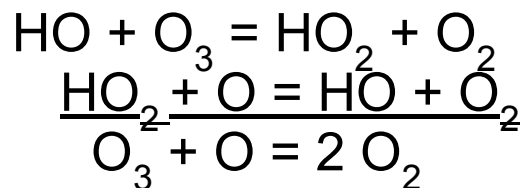


Хлорный цикл

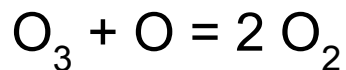
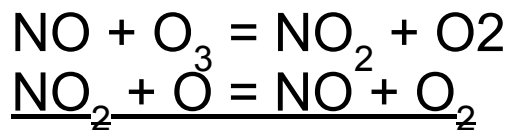


Процессы образования и гибели озона в атмосфере

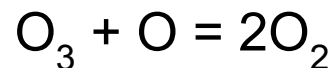
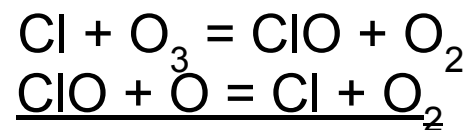
Водородный цикл



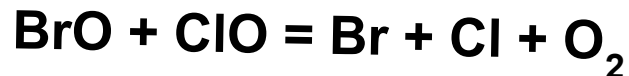
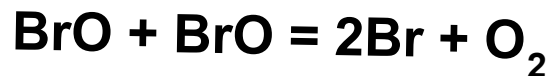
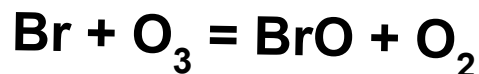
Азотный цикл



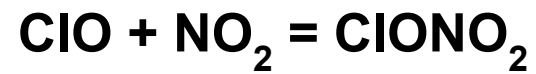
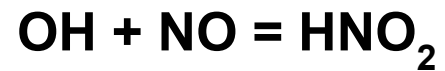
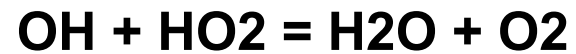
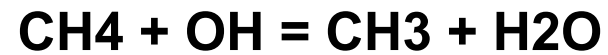
Хлорный цикл



Бромный цикл.

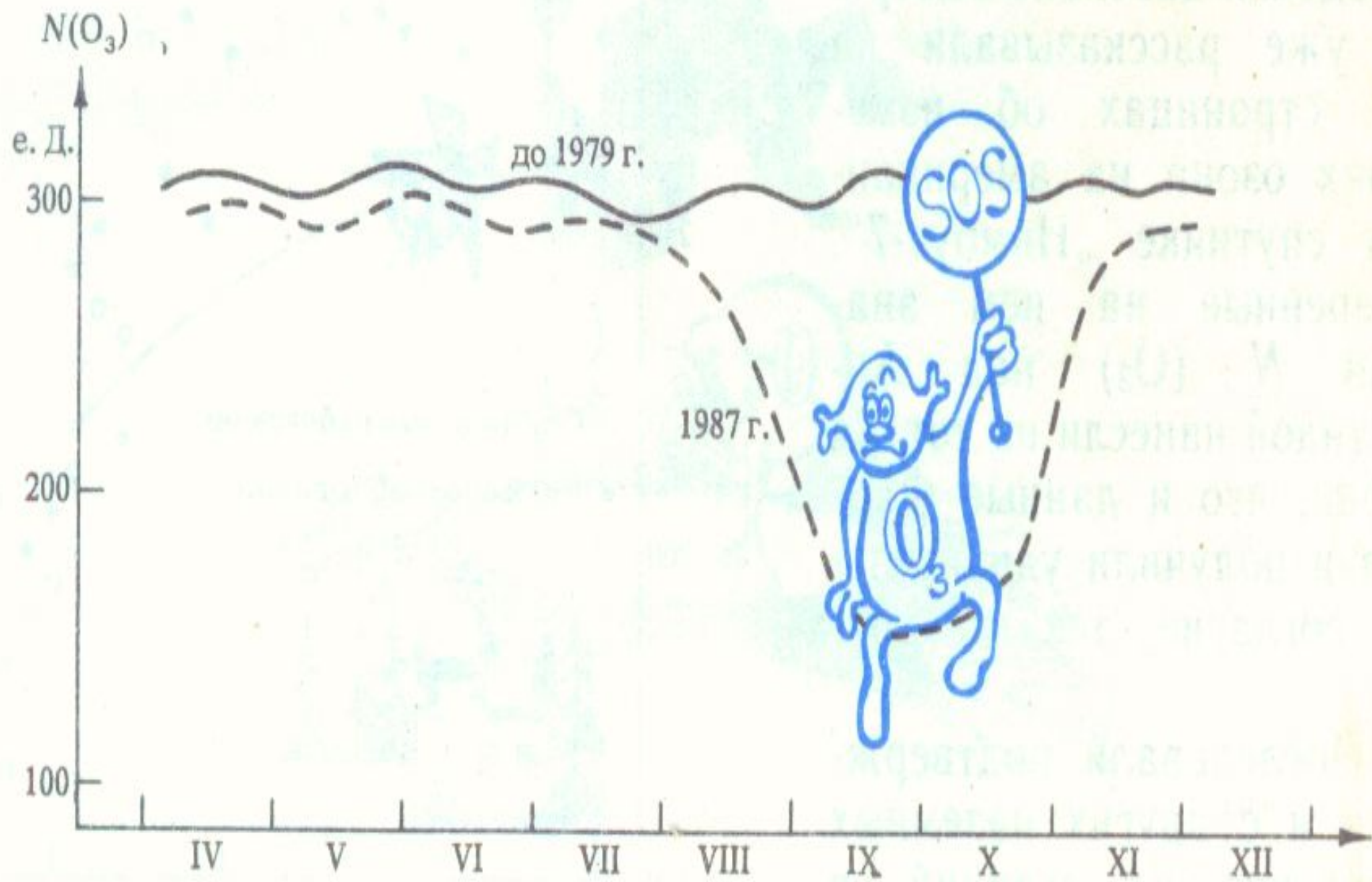


Обрыв цепных реакций разрушения озона



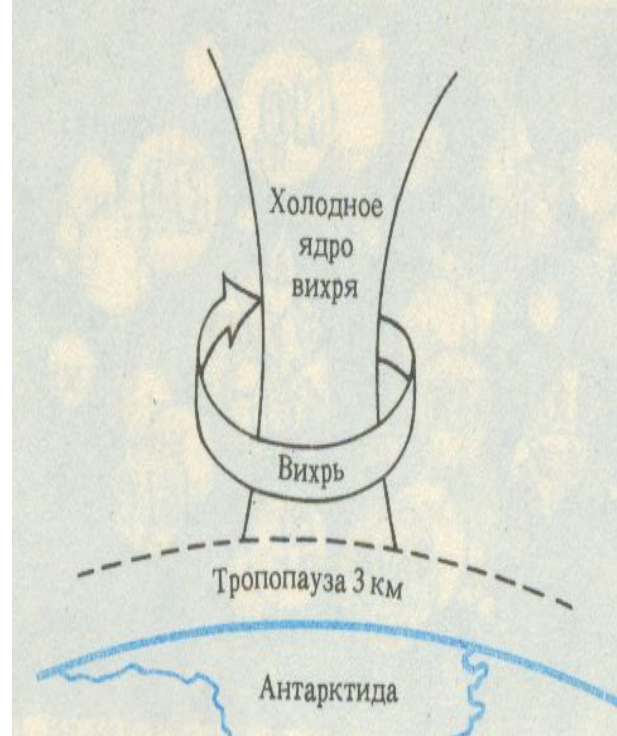
Озо́новая дыра́

— локальное падение концентрации озона —
локальное падение концентрации озона в
ОЗОНОВОМ СЛОЕ — локальное падение
концентрации озона в озоновом слое Земли.

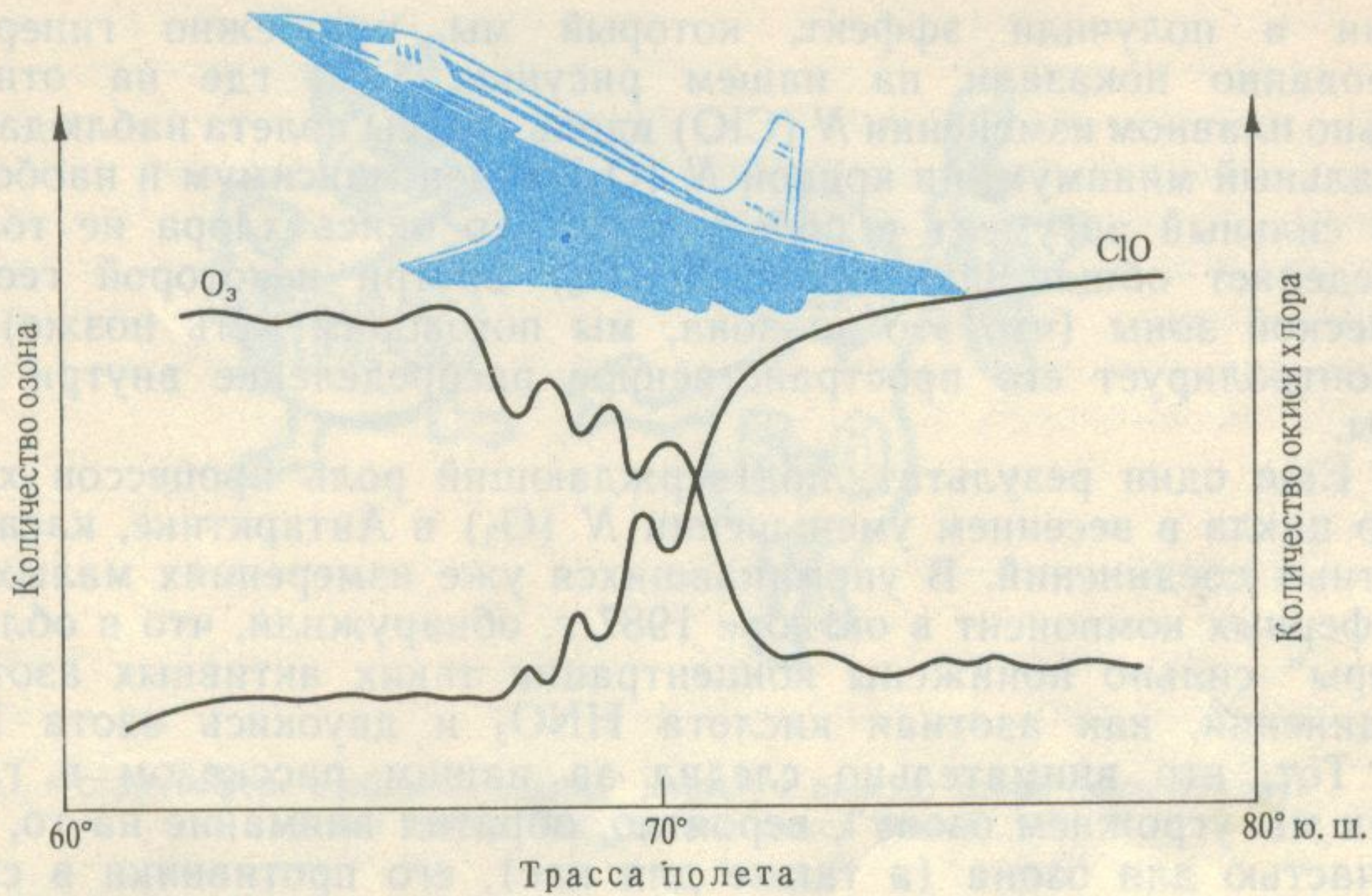


Озоновая дыра диаметром свыше 1000 км впервые была обнаружена в [1985 году](#) Озоновая дыра диаметром свыше 1000 км впервые была обнаружена в 1985 году, на [Южном полушарии](#) Озоновая дыра диаметром свыше 1000 км впервые была обнаружена в 1985 году, на Южном полушарии, над [Антарктидой](#), группой британских учёных: [Дж. Шанклин \(англ.\)](#), [Дж. Фармен \(англ.\)](#), [Б. Гардинер \(англ.\)](#), опубликовавших соответствующую статью в журнале [Nature](#)), опубликовавших соответствующую статью в журнале Nature. Каждый август она появлялась, а в декабре — январе прекращала своё существование. Над [Северным полушарием](#) в Арктике образовывалась другая дыра, но меньших размеров. На данном этапе развития человечества, мировые учёные доказали, что на Земле существует громадное количество озоновых дыр. Но наиболее опасная и крупная расположена над Антарктидой.

Антарктическая озоновая дыра формируется ежегодно в весенний период, охватывает большую площадь (> 20 млн. км²) и существует в течение нескольких месяцев. Арктические озоновые аномалии – крайне редкое явление, они имеют небольшую площадь (< 10 млн. км²), непродолжительны по времени существования (1–3 недели), смещены относительно полюса и дрейфуют в течение своего времени жизни.



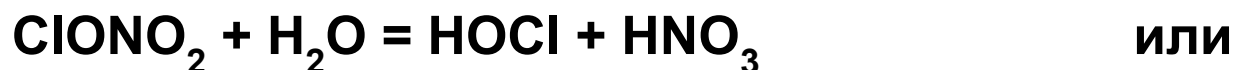
Океаническая поверхность, окружающая Антарктиду, существенно усиливает зимний градиент температур у полярного фронта, в отличие от материкового окружения в Арктике. В результате образующийся южный циркумполярный вихрь значительно устойчивее северного: он превышает его более чем в 2,5 раза по скорости, в 1,7 раза по площади и в 1,5 раза по времени существования.



“Озонная дыра” над Антарктидой

Теоретически процесс был описан в начале 70 годов 20 века,
экспериментальные доказательства механизма образования “озоновой дыры”
над Антарктидой получены в 80 годах.

В 1993 г. ученые Ш. Роуланд (США), М. Молина (США), П. Крутцен (ФРГ),
занимавшиеся этой проблемой, удостоены Нобелевской премии по химии.



По данным Центральной аэрологической обсерватории Росгидромета, в середине августа 2000 г. озоновая дыра над Антарктидой начала расти. В результате ее размер достиг рекордных размеров 28,3 млн км², что в 3 раза больше территории США. Для сравнения — еще 10-15 лет назад она составляла 22 млн км². В октябре 2000 г. она приблизилась к значениям 1999 г. и составила 23-24 млн км², а минимальное значение содержания озона составило 100 единиц Добсона, что в 3 раза меньше нормы

Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой
([англ. The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer](#)) —
международный протокол к [Венской конвенции об охране озонового](#)
[слоя](#)) — международный протокол к Венской конвенции об охране озонового
слоя 1985 года, разработанный с целью защиты [озонового слоя](#)) —
международный протокол к Венской конвенции об охране озонового слоя 1985
года, разработанный с целью защиты озонового слоя с помощью снятия с
производства некоторых химических веществ, которые разрушают озоновый
слой. Протокол был подготовлен к подписанию [16 сентября](#)) —
международный протокол к Венской конвенции об охране озонового слоя 1985
года, разработанный с целью защиты озонового слоя с помощью снятия с
производства некоторых химических веществ, которые разрушают озоновый
слой. Протокол был подготовлен к подписанию 16 сентября [1987 года](#)) —
международный протокол к Венской конвенции об охране озонового слоя 1985

Монреальский протокол предусматривает для каждой группы галогенированных углеводородов определённый срок, в течение которого она должна быть снята с производства и исключена из использования.

По состоянию на декабрь 2009 года 196 государств-членов ООН ратифицировали первоначальную версию Монреальского протокола.

- Кофи Аннан сказал, что «возможно, единственным очень успешным международным соглашением можно считать Монреальский протокол».

Влияние вулканов на озоновый слой

В Антарктиде находится постояннодействующий вулкан Эребус ($77,5^{\circ}$ ю.ш., $167,2^{\circ}$ в.д.; высота – 3794 м.), входящий в список самых активных вулканов на Земле.

В его главном кратере находится лавовое озеро, не застывающее из-за непрерывных конвективных процессов подъема и перемешивания магмы, которая циркулирует от камеры, расположенной глубоко в вулкане.

Рядом с лавовым озером, в главном кратере находится жерло активной дегазации (пепловое жерло), из которого периодически выбрасывается столб вулканических газов.

Эребус – один из немногих вулканов, представляющий собой систему открытого жерла, объясняющую устойчивость и разнообразие активности вулкана: частую смену между пассивной и активной дегазацией и взрывными извержениями.

Весной над Антарктидой одновременно с сильным понижением стратосферного озона наблюдается рост концентрации монооксида хлора ClO . По максимальным значениям концентрации ClO в стратосфере над станцией McMurdo в сентябре 1992 г. с учетом площади озоновой дыры рассчитана масса хлороводорода HCl , необходимого для ее образования. Масса HCl составила 9,3 кт. Наиболее вероятным источником такого количества HCl в Антарктиде является вулкан Эребус.

Аномальное усиление активности вулкана Эребус в начале 80-х гг.

**XX в. стало ключевым фактором значительного увеличения
антарктической озоновой аномалии При стабилизации
активности вулкана, хотя по-прежнему достаточно высокой,
начиная с 1990 г. и по настоящее время, межгодовые изменения
площади озоновой дыры над Антарктидой характеризуются
практически нулевым трендом.**

**Таким образом, чрезмерно высокая активность Эребуса в начале
1980-х гг. фактически перевела антарктическую озоновую
аномалию из одного стационарного состояния, при отсутствии
или слабом воздействии вулканогенного фактора, в другое, при
сохраняющемся значительном уровне вулканогенных выбросов..**

Существенное сокращение антарктической стратосферной озоновой дыры в 2010 году и в течение ряда предыдущих лет — результат чрезвычайного метеорологического явления, иногда свойственного полярной зиме.

Учёные называют это внезапным стратосферным потеплением ([sudden stratospheric warming](#), SSW).

В ООН 16 сентября отмечается Международный день охраны озонового слоя. Он был установлен в 1994 году в память о подписании Монреальского протокола по веществам, разрушающим озоновый слой.

Подробнее:

<http://www.rosbalt.ru/style/2014/09/16/1316020.html>

Тропосфера

Тропосфера – нижний, непосредственно соприкасающийся с земной поверхностью, слой атмосферы. Именно воздухом тропосферы дышат живые организмы, влага, конденсирующаяся в тропосфере и выпадающая с атмосферными осадками, обеспечивает человека питьевой водой, а проникающее через тропосферу солнечное излучение используется автотрофными организмами в процессе фотосинтеза.

Процессы окисления примесей в тропосфере

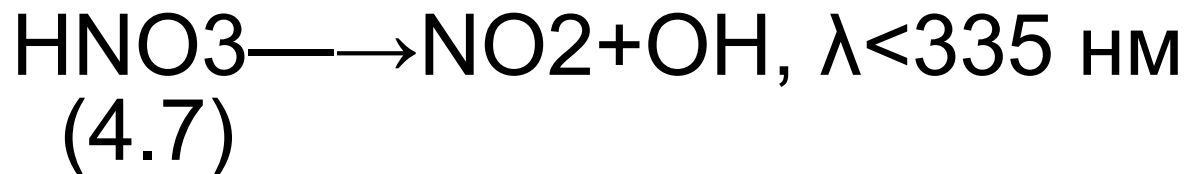
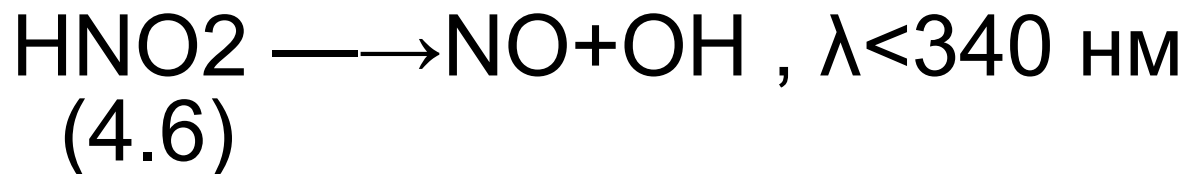
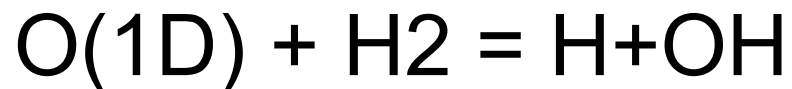
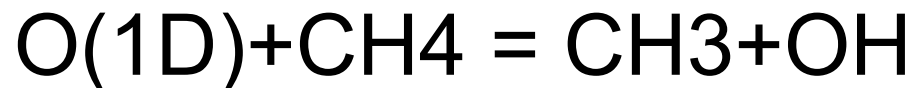
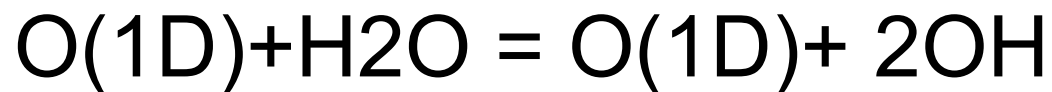
Протекают по различным направлениям:

- 1) Окисление непосредственно в газовой фазе;
- 2) Окислению предшествует абсорбция частицами воды, и в дальнейшем процесс окисления протекает в растворе;
- 3) Окислению предшествует адсорбция примесей на поверхности твердых частиц, взвешенных в воздухе.

Концентрация примесей в тропосфере

Вид примеси	Значение концентрации, млн ⁻¹	
	расчетное равновесное	экспериментально найденное
CH ₄	10 ⁻¹³⁹	1,6
CO	6·10 ⁻⁴³	0,05–0,2
O ₃	3·10 ⁻²⁴	10 ⁻² –10 ⁻¹
O	2·10 ⁻¹³	0,3
H ₂	2·10 ⁻³⁶	0,5
OH	5·10 ⁻²²	10 ⁻⁹ –10 ⁻⁶
HO ₂	4·10 ⁻²²	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁵
H ₂ O ₂	1·10 ⁻¹⁸	10 ⁻⁴ –10 ⁻²

Образование гидроксидного радикала в тропосфере



Гидропероксидный радикал

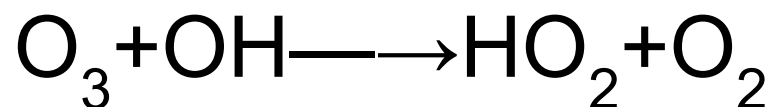
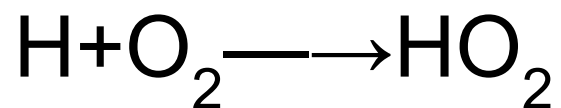
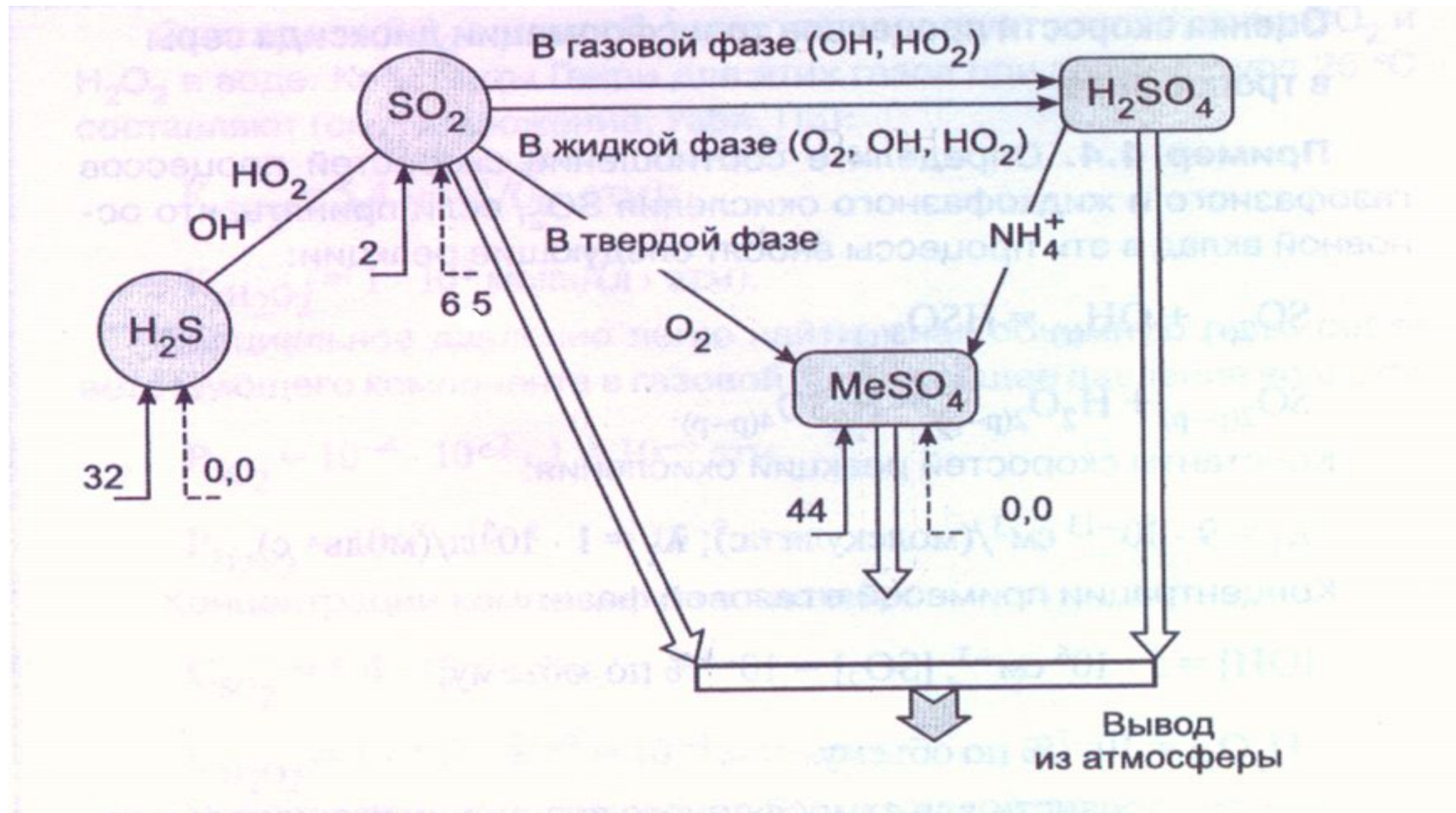


Схема трансформации соединений серы в тропосфере



Антропогенные источники серы

В природе нет ископаемого топлива, которое состояло бы из одних углеводородов. Всегда имеется примесь других элементов, и один из них — сера.

Даже природный газ содержит по крайней мере следы серы.

В сырой нефти, в зависимости от месторождения, содержится

от 0,1 до 5,5 процента серы;

уголь содержит от

0,2 до 7 процентов серы.

Сжигание топлива дает 80—90 % всего антропогенного сернистого газа, причем больше всего (70 процентов и более) дает сжигание угля.

10—20 процентов приходится на выплавку цветных металлов и производство серной кислоты.

Антропогенные источники серы

Сырьем для получения меди, свинца и цинка служат главным образом руды, содержащие большое количество серы (до 45 процентов).

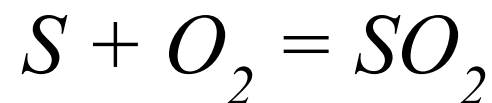
Эти руды и другие богатые серой минералы служат сырьем для получения серной кислоты.

Оценка масштабов антропогенных поступлений соединений серы и азота в атмосферу

Оцените мольное отношение и общую массу диоксида серы и оксидов азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле. Содержание серы в угле равно 1,5%. В сутки на станции сжигается 10 тыс. т угля. Концентрация оксидов азота в газовых выбросах составляет 150 млн⁻¹. Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха. При оценке принять, что уголь состоит из углерода и содержит в качестве примеси только серу.

Решение

Появление диоксида серы в выбросах отходящих газов при сжигании топлива связано с процессом окисления соединений серы, присутствующих в исходном топливе. В рассматриваемом случае процесс можно представить уравнением:



Количество серы, сжигаемое на станции за сутки, составит:

$$m(S) = M(\text{угля}) * \alpha(S),$$

где: $m(S)$ и $M(\text{угля})$ - масса серы и угля сжигаемого на станции в сутки;

$\alpha(S)$ - массовая доля серы в угле.

**Количество молей диоксида серы,
образующегося в процессе горения угля,
равное количеству молей серы,
содержащейся в угле, составит:**

$$N(SO_2) = N(S) = m(S) / M.M.(S)$$

где M.M.(S) - масса моля серы.

$$m(S) = 10000 * 0,015 = 150$$

(т/сутки)

$$\mathbf{N(SO_2) = 150 * 10^6 / 32 = 4,69 * 10^6 \text{ (молей/сутки)}}$$

Для вычисления количества молей оксида азота, образующегося в процессе горения угля, необходимо найти общее количество молей газов, содержащееся в отходящих продуктах ($N_{об.}$).

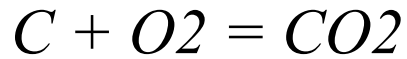
Эта величина будет определяться количеством молей азота, содержащегося в воздухе, необходимом для окисления углерода и серы из угля (N_{N_2}),

количеством молей диоксида углерода, образующегося при горении углерода (N_{CO_2}),

и количеством молей образующегося диоксида серы (N_{SO_2}):

$$N_{об.} = N_{N_2} + N_{CO_2} + N_{SO_2} ,$$

Процесс окисления углерода можно представить уравнением:



Каждые сутки на станции сжигается 10000 т угля, которые, по условию задачи, содержат 150 т серы и 9850 т углерода.

Количество молей углерода, сжигаемого на станции в сутки, составит:

$$N(C) = m(C) / M.M.(C)$$

где $M.M.(C)$ – масса моля углерода.

На каждый моль углерода образуется моль диоксида углерода и расходуется, как и при окислении серы, один моль кислорода из воздуха.

Поэтому количество молей диоксида углерода, образовавшегося в процессе горения угля, составит:

$$N_{CO_2} = N(C)$$

Общее количество молей кислорода, необходимое для окисления серы и углерода, содержащихся в угле, составит:

$$N(O_2) = N(O_2 \text{ на окисление серы}) + N(O_2 \text{ на окисление углерода})$$

$$N(C) = 9850 * 10^6 / 12 = 8,21 * 10^8$$

молей/сутки

$$N_{CO2} = N(C) = 8,21 * 10^8$$

молей/сутки

$$N(O2) = 4,69 * 10^6 + 8,21 * 10^8 = 8,26 * 10^8$$

молей/сутки

Поскольку в процессе сжигания угля используется воздух, кислород из которого, по условию задачи, будет полностью израсходован на окисление серы и углерода, в отходящих газах останется лишь азот, если не принимать во внимание другие инертные газы и процесс окисления самого азота. Содержание азота можно определить, зная средний состав воздуха:

$$N_{N2} = N_{(O2)} * \alpha(N2) / \alpha(O2),$$

где $\alpha(N2)$ и $\alpha(O2)$ - содержание азота и кислорода в воздухе, соответственно.

$$NN_2 = 8,26 * 10^8 * 78,11 / 20,95 = 3,08 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

Общее количество молей газов, содержащихся в отходящих продуктах сжигания угля, составит:

$$N (\text{общее}) = 3,08 * 10^8 + 8,21 * 10^8 + 4,69 * 10^6 = \\ 11,34 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

Количество молей оксида азота в отходящих газах составит:

$$N(NO) = C(NO) * N (\text{общее}),$$

*где $C(NO)$ - объемная доля оксида азота в отходящих газах, по условию задачи равна $150 * 10^{-6}$.*

$$N(NO) = 150 * 10^{-6} * 11,34 * 10^8 = 1,70 * 10^5$$

молей/сутки

Мольное отношение диоксида серы и оксида азота в отходящих газах составит:

$$n = N(\text{SO}_2) / N(\text{NO}) = 4,69 * 10^6 / 1,70 * 10^5 = 27,6 \sim 28$$

Массы диоксида серы и оксида азота, поступающего в атмосферу в процессе сжигания угля, можно определить по уравнению:

$$M = N * M.M.,$$

где: M - масса газа (г); N - содержание в отходящих газах (моль/сутки); $M.M.$ – масса моля соответствующего газа.

$$M(\text{SO}_2) = 4,69 * 10^6 * 64 = 300 * 10^6$$

$$\text{г/сутки} = 300 \text{ т/сутки}$$

$$M(\text{NO}) = 1,70 * 10^5 * 30 = 51 * 10^5$$

$$\text{г/сутки} = 5,1 \text{ т/сутки}$$

Ответ:

***с отходящими газами тепловой станции в
сутки в атмосферу поступает 300 т диоксида
серы и 5,1 т оксида азота, мольное
соотношение диоксида серы и оксида азота
примерно равно 28***

Концентрация диоксида серы в
отходящих газах составит:

$$\alpha = v_{\text{SO}_2} / V_{\text{общ.}} = 4,69 \cdot 10^6 / 11,34 \cdot 10^8$$

$$\alpha = 4,13 \cdot 10^{-3}$$

Или

$$413 \text{ млн}^{-1}$$

Или

1180 мг/куб. м.

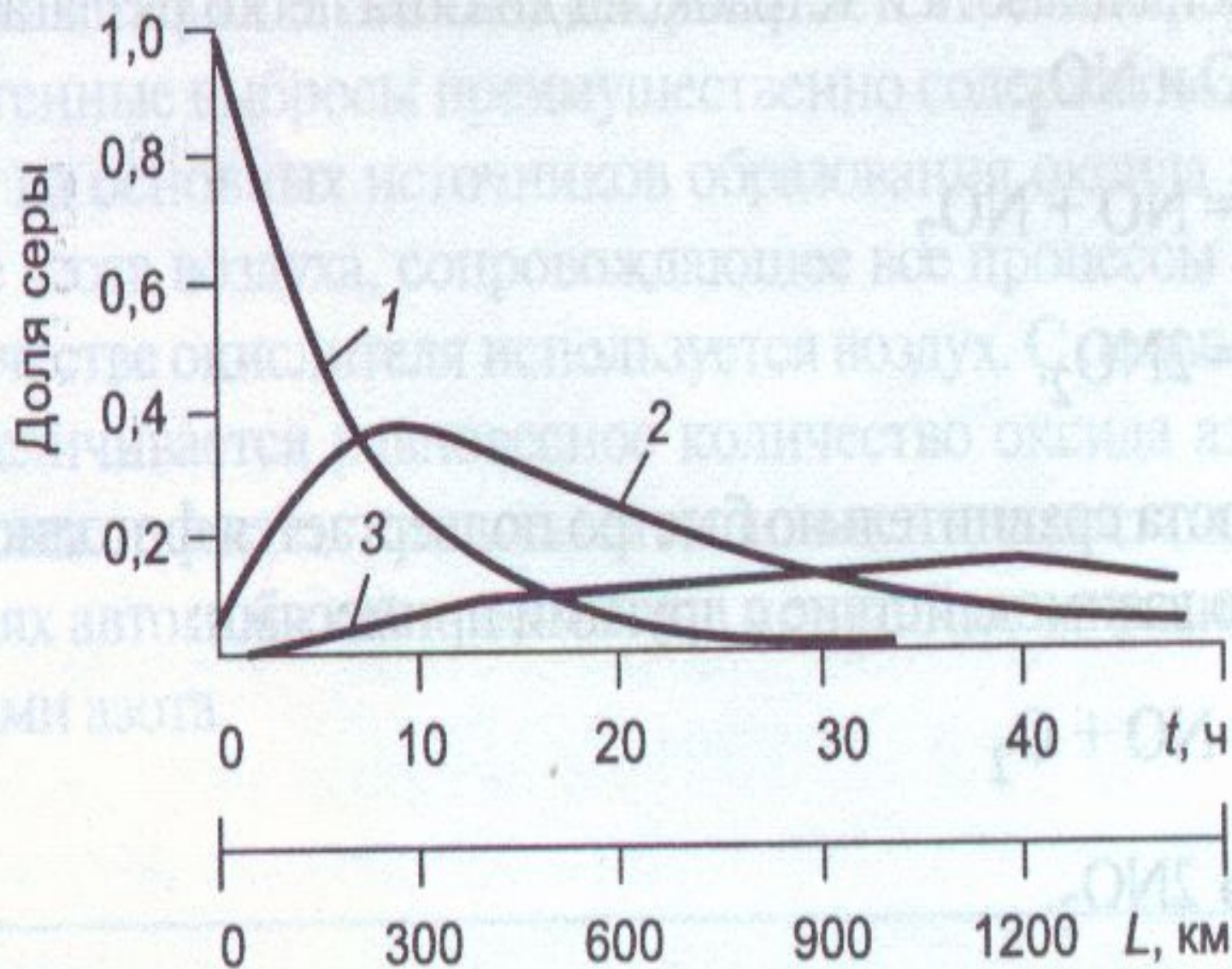
Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в РФ

№	Вещество	Класс опасности	ПДК _{МР} , мг/м ³	ПДК _{СС} , мг/м ³
1	<u>Оксид углерода</u> (CO)	4	5	3
2	<u>Диоксид азота</u> (NO ₂)	3	0,2	0,04
3	<u>Оксид азота</u> (NO)	3	0,4	0,06
5	<u>Метан</u> (CH ₄)	-	50 (ОБУВ)	-
6	<u>Диоксид серы</u> (SO ₂)	3	0,5	0,05
7	<u>Аммиак</u> (NH ₃)	4	0,2	0,04
8	<u>Сероводород</u> (H ₂ S)	2	0,008	-
9	<u>Озон</u> (O ₃)	1	0,16	0,03
10	<u>Формальдегид</u>	2	0,05	0,01

Превышение ПДК _{а.в.} составит

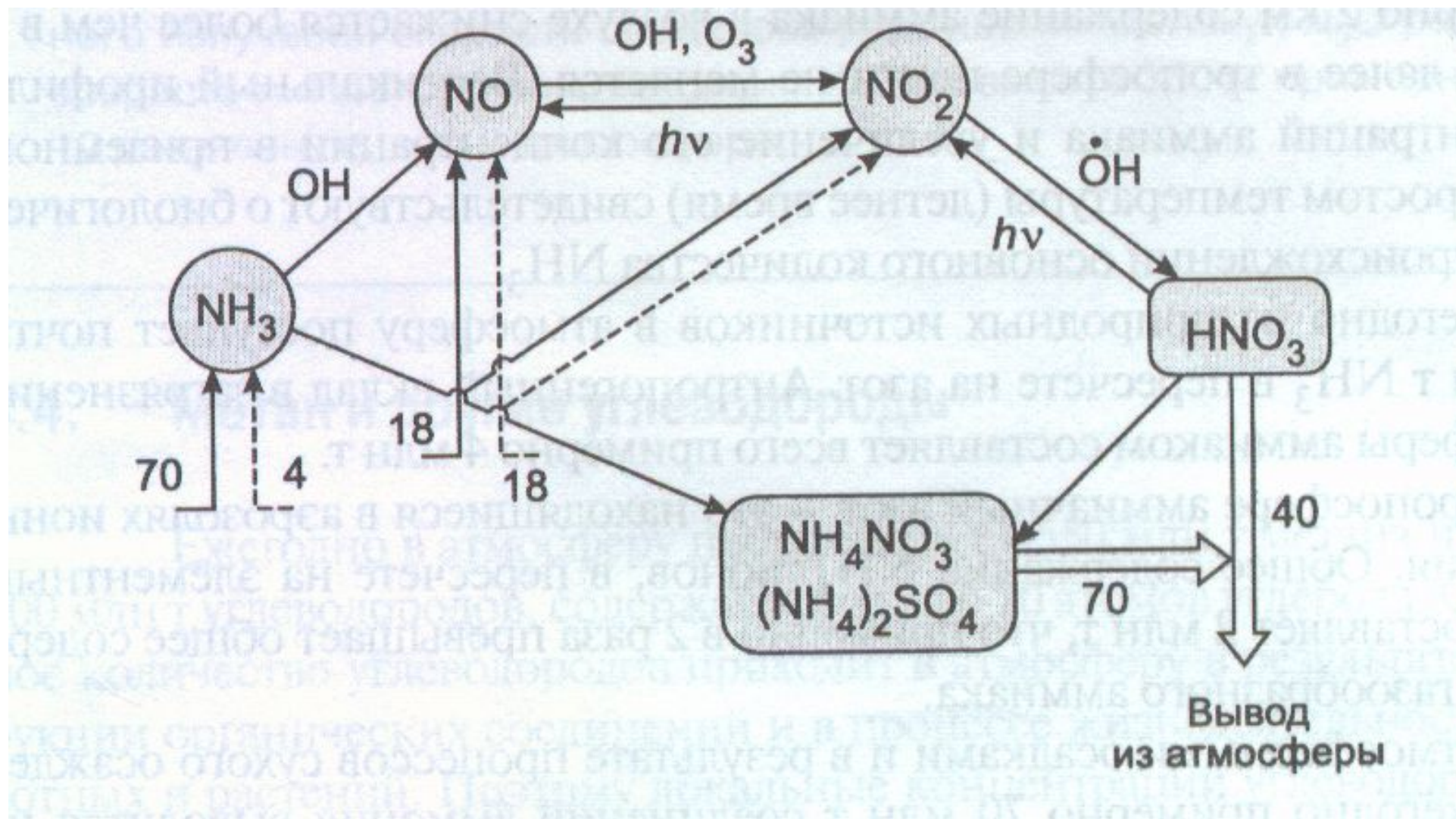
Для диоксида азота 750 раз.

Для диоксида серы 2360 раз.



Зависимость долей серы, представленной в тропосфере в виде диоксида (1), серной кислоты (2) и сульфатов (3), от времени пребывания в атмосфере t и удаленности от точечного источника выброса L при скорости ветра 30 км/ч

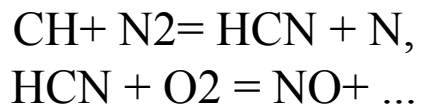
Схема трансформации соединений азота в тропосфере



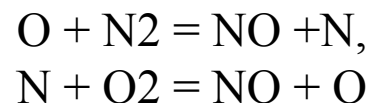
АЗОТА

Механизм образования

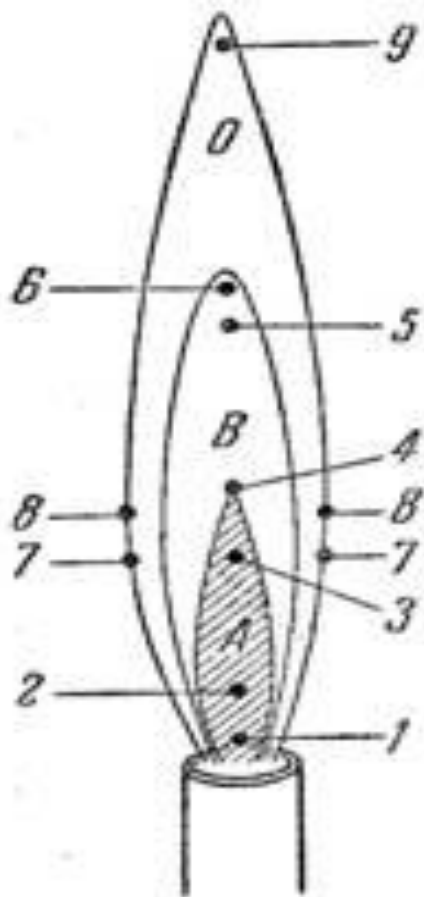
«быстрых» NO_x был выведен С. Фенимором:



Высокотемпературный механизм окисления азота в зоне горения был предложен Я. Б. Зельдовичем:



Позже он дополнился реакцией атомарного азота с гидроксидом и стал называться расширенным механизмом Я.Б. Зельдовича:



А – зона пламени, где горение не происходит (имеется смесь газ с воздухом);

В – зона восстановительного пламени (газ сгорает не полностью, имеется недостаток кислорода; содержится раскалённый углеродистый продукт распада молекул газа);

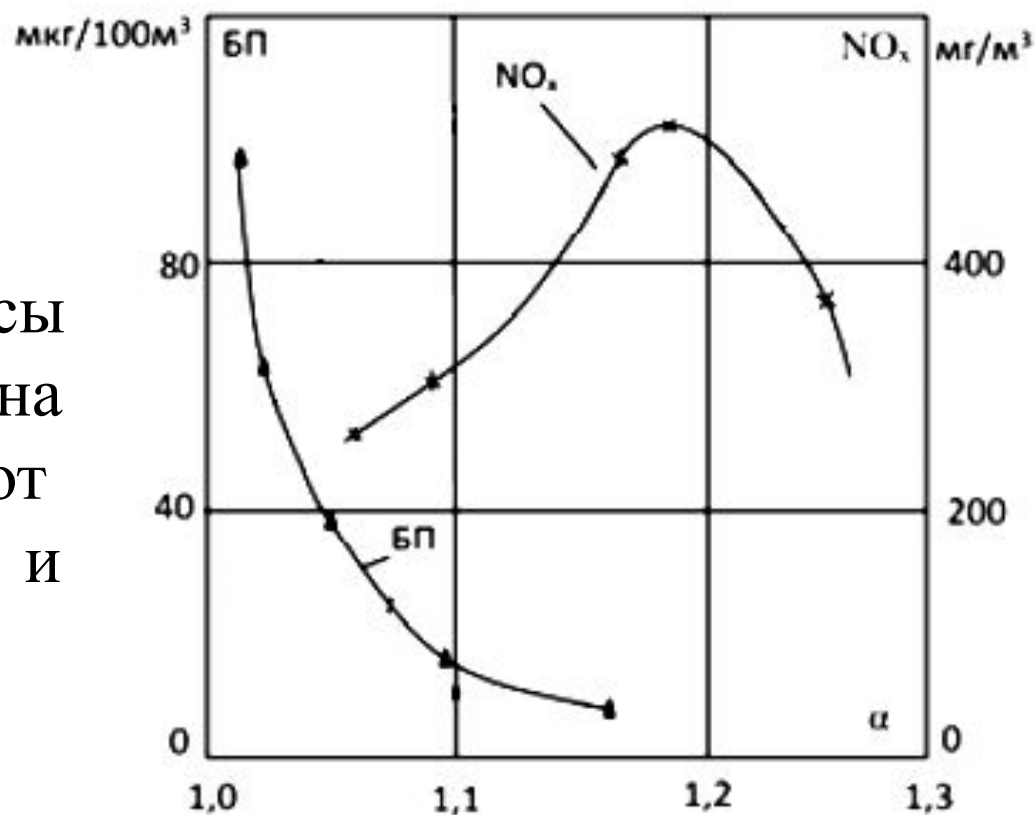
О – зона окислительного пламени (происходит полное сгорание, имеется избыток кислорода).

Приблизительное распределение температуры в разных зонах пламени:

1 - 300°C, 2 - 350°C, 3 - 520°C, 4 - 1540°C, 5 - 1560°C, 6 - 1550°C, 7 - 450°C, 8 - 1570°C, 9 - 1540°C.

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗБЫТКОВ ВОЗДУХА

Позволяет снизить выбросы оксидов азота в атмосферу на **15-30%** в зависимости от особенностей котла и процесса сжигания



Недостатки: снижение избытка воздуха возможно до момента, пока это не приводит к интенсивному росту продуктов неполного сгорания.

ДВУХСТУПЕНЧАТОЕ СЖИГАНИЕ

В топке организуются две зоны горения: первая – когда через горелки с топливом подается воздух в количестве, меньшем стехиометрического, во второй - вводится количество воздуха, необходимое для дожигания продуктов неполного сгорания из первой зоны.

Опыт эксплуатации печных агрегатов показал возможности уменьшения почти **в 2 раза** выбросов NO_x .

Недостатки: трудность определения правильного места подвода воздуха второй ступени и его количества, которые для разных конструкций котельных агрегатов не являются тождественными

МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ NO_x

Рециркуляция дымовых газов.

Этот метод заключается в отборе части дымовых газов из газоходов и подводе этих газов в зону горения (5-30%). Выход оксидов азота обратно пропорционален проценту рециркуляции, **Недостатки:** большое количество подаваемых газов может привести к уменьшению КПД котла. Наиболее оптимальная схема ввода дымовых газов рециркуляции позволяет снизить образование окислов азота на 33%.

Впрыск влаги в зону горения

Снижается максимальная температура горения, тем самым препятствует образованию оксидов азота. Количество подаваемой в топочную камеру влаги должно составлять приблизительно 10% от массы топлива. **Недостатки:** значительное уменьшение КПД котла за счет потери с уходящим газом и повышение интенсивности коррозии. Достигается снижение эмиссии оксидов азота до 25%.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ NO_x

Адсорбционные методы

Метод основан на способности некоторых твердых тел (адсорбентов) избирательно поглощать газообразные компоненты из газовых смесей. В виде адсорбента используется: ионообменная смола, силикагель, молекулярное сито, активный уголь.

Каталитическое восстановление

Метод основан на восстановлении NO_x до нейтрального продукта с имеющимся катализатором либо без катализатора под действием высокой температуры в присутствии твердого, жидкого либо газообразного восстановителя.

Карбамидный метод

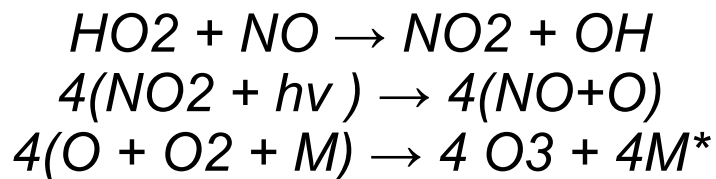
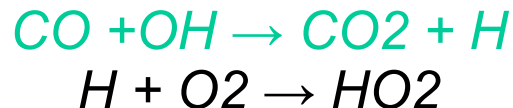
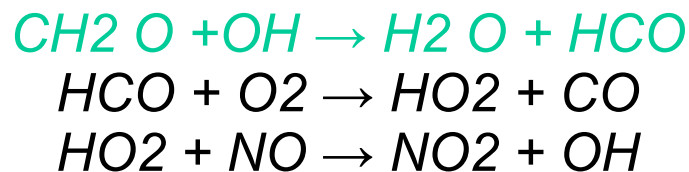
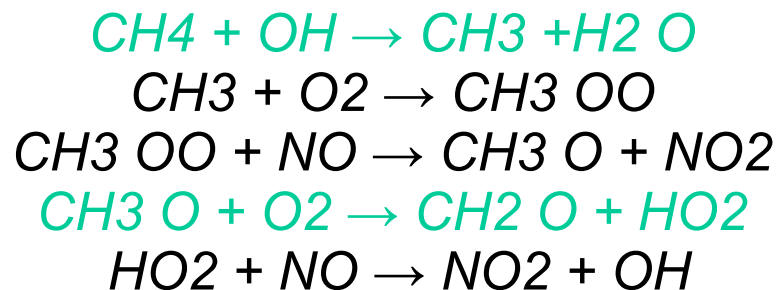
Суть данного метода заключается в абсорбции NO_x водным раствором карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В результате очистки образуется нетоксичный продукт - N_2 , CO_2 , H_2O .

Доля метана, выделяющегося из различных источников, %

Природные источники	Доля общих поступлений	Антропогенные источники	Доля общих поступлений
Заболоченные почвы	21	Рисовые поля	20
Океаны и водоемы	5	Добыча и переработка природного газа и нефти	15
Выделения термитов	7	Сжигание биомассы ¹	10
Выделение из почвы	7	Процессы ферментации ²	15

¹ В том числе при лесных пожарах.

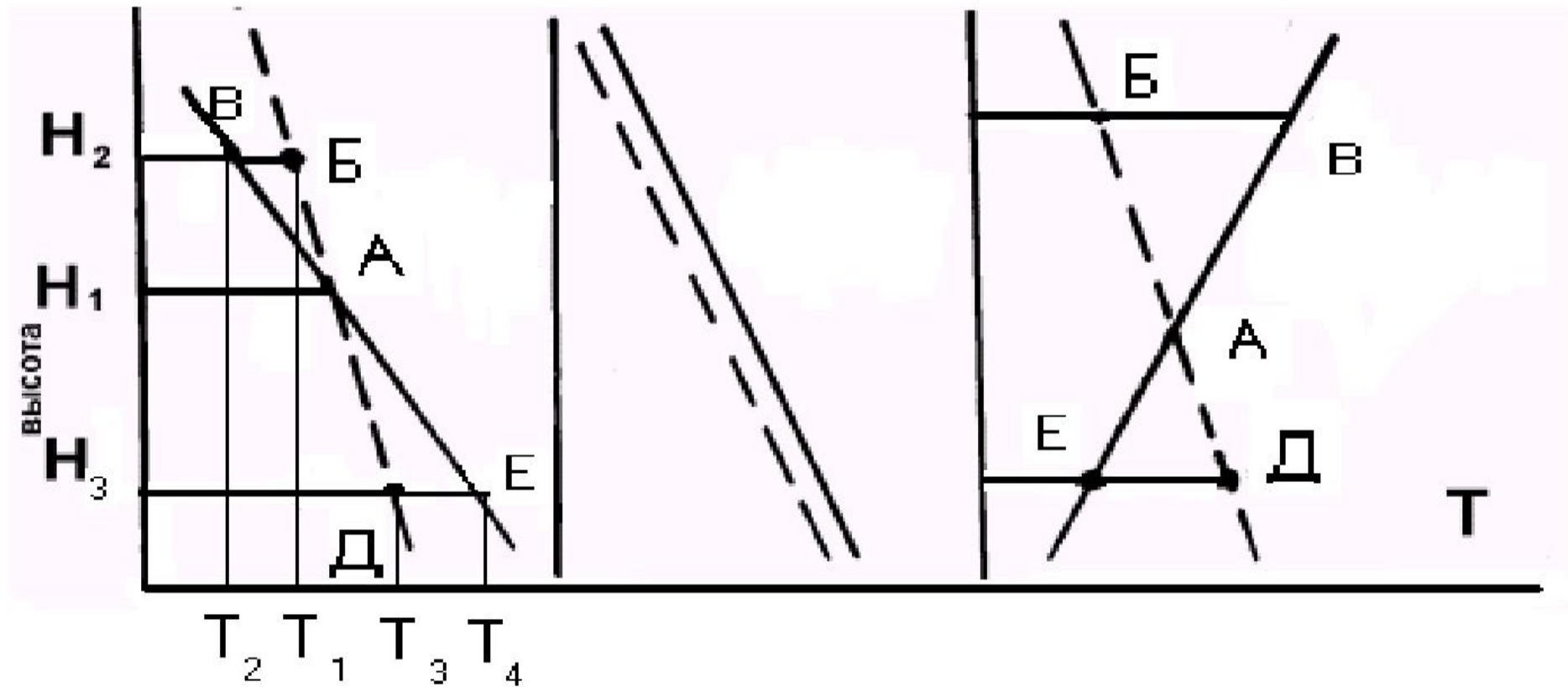
² Преимущественно в организмах крупного рогатого скота.



Суммируя все реакции, получим:



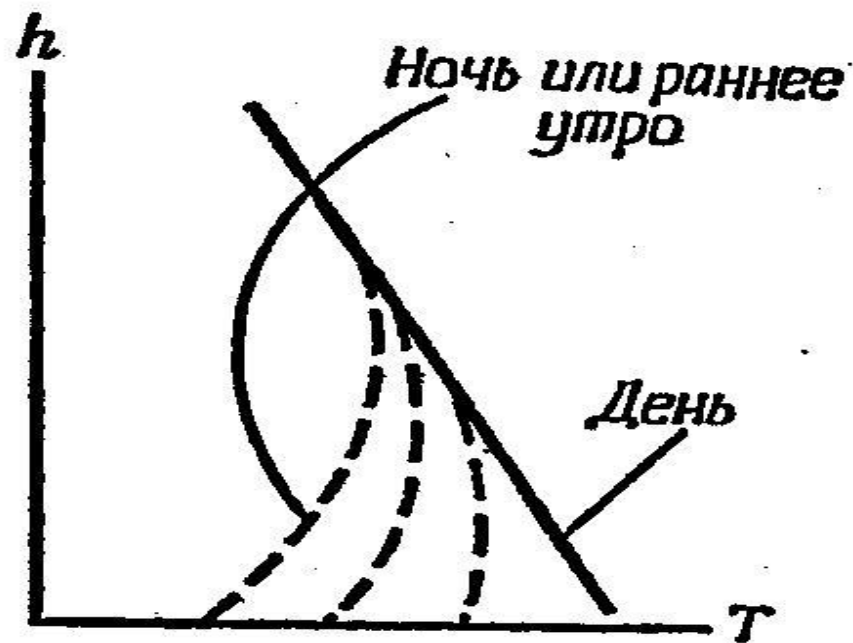
Градиент температуры и устойчивость атмосферы.



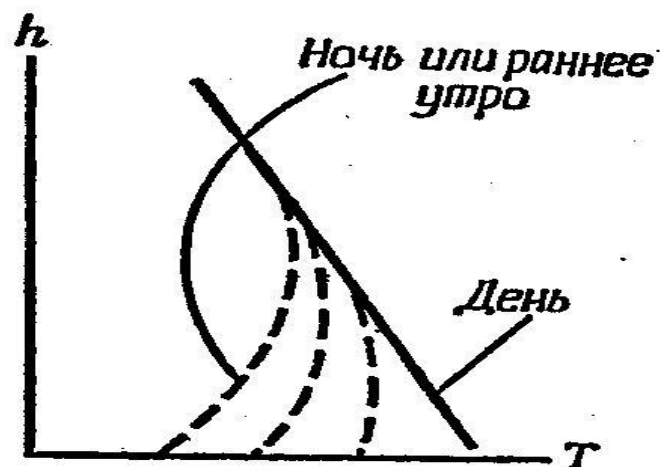
_____ градиент температуры в окружающем воздухе;
----- адиабатический вертикальный градиент температуры



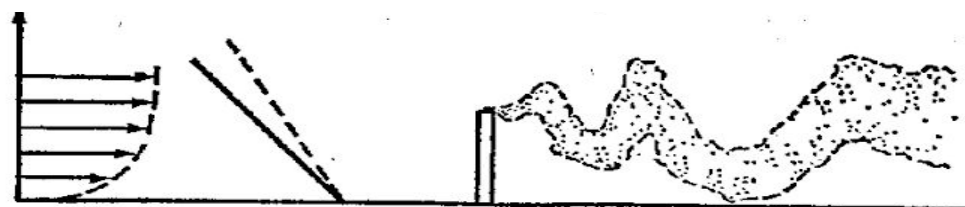
a



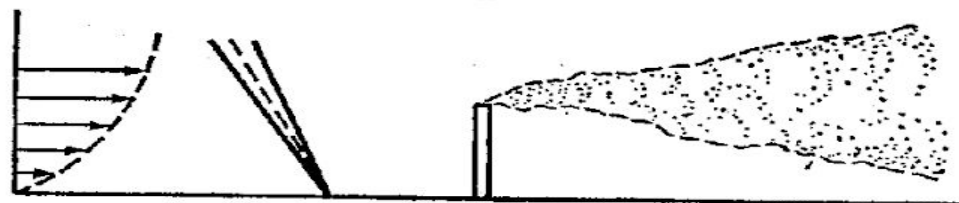
b



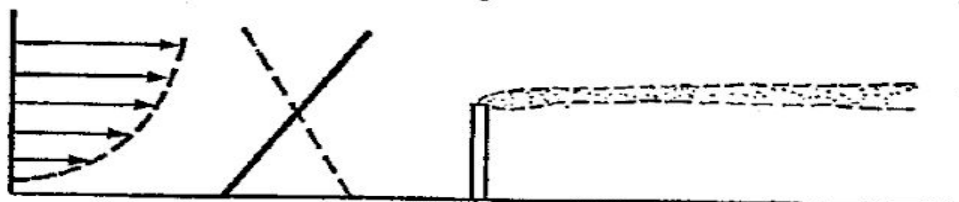
b



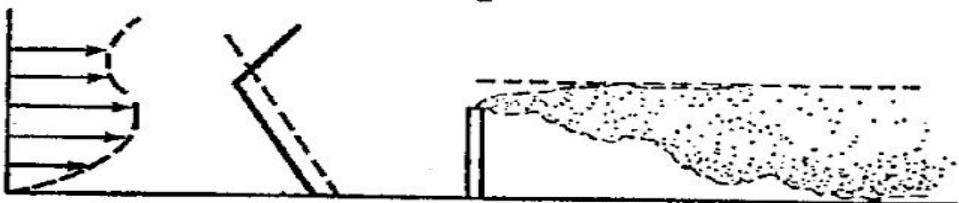
a



b



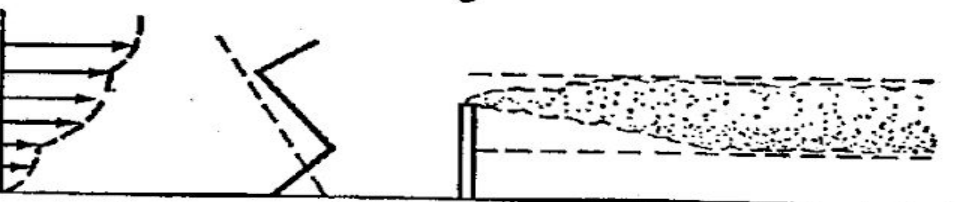
v



z



d



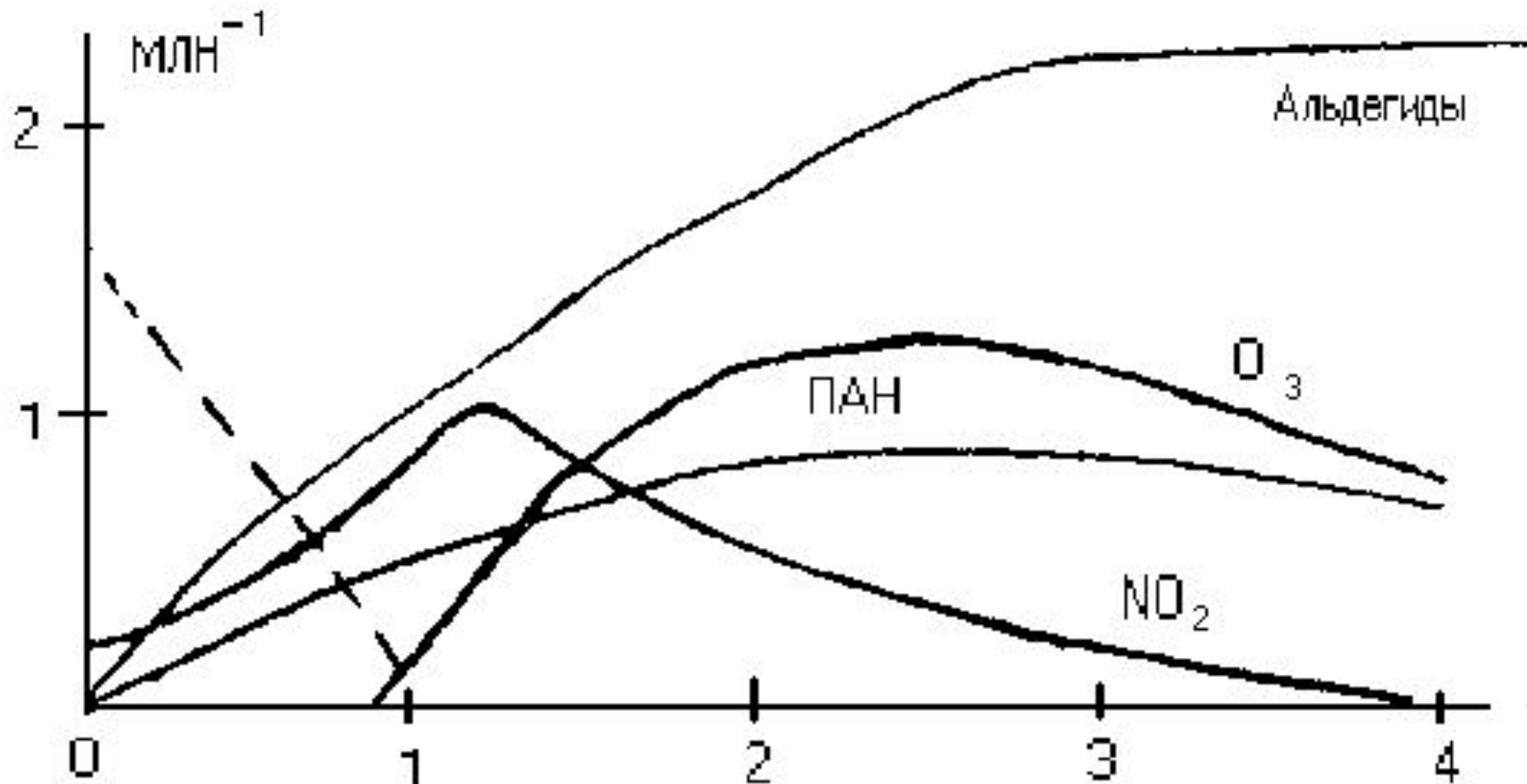
e

Смог в городской атмосфере

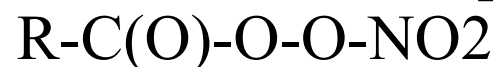
Понятие "смог"* впервые было употреблено около 100 лет назад применительно к смеси дыма и тумана, обычно имевшей жёлтый цвет и образовавшейся над Лондоном в периоды температурных инверсий

Позже *(smog → smoke + fog (англ.), дым + туман) его стали применять для характеристики задымленных или туманных условий, наблюдаемых в атмосфере и других регионов. В настоящее время различают два основных вида смога: смог, связанный с загрязнением атмосферы копотью или дымом, содержащим диоксид серы (лондонский смог), и смог, вызванный загрязнением воздуха выхлопными газами транспорта, содержащими оксиды азота (смог Лос-Анджелеса).

Изменение концентрации примесей во времени при облучении разбавленных выхлопных газов автомобилей



С присутствием органических соединений в воздухе городов связаны и процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений:



Наиболее распространенным пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат - первый член гомологического ряда, часто сокращенно называемый ПАН, $CH_3-C(O)-O-O-NO_2$.

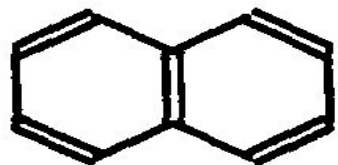
В случае присутствия в воздухе ароматических углеводородов возможно образование ароматических производных. Так, например, пероксибензоилнитрат, являющийся сильным слезоточивым газом, был идентифицирован в атмосфере Лос-Анджелеса наряду с пероксиацетилнитратом и его гомологами.

Высокотоксичные соединения в атмосфере

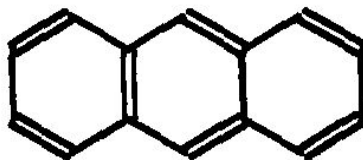
В последние десятилетия внимание специалистов в области охраны окружающей среды направлено на изучение химических превращений и мониторинг высокотоксичных соединений, часто называемых суперэкоотоксикантами.

Среди суперэкоотоксикантов следует особо упомянуть группы наиболее распространенных органических соединений – полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и галогенсодержащие органические соединения, а также, соединения, содержащие тяжелые металлы.

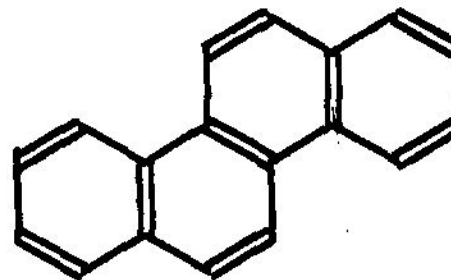
Полиядерные ароматические углеводороды



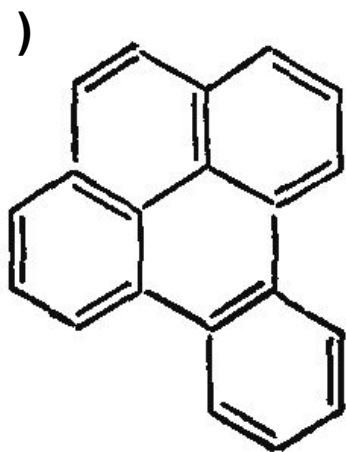
нафталин



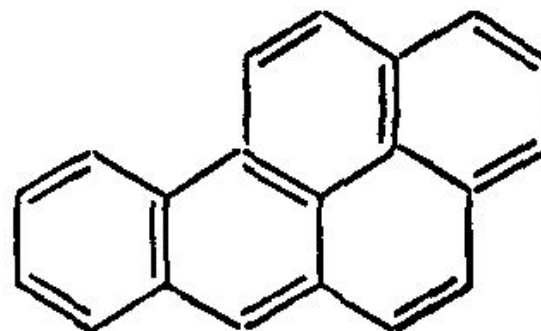
антрацен



хризен



4,5 - бензопирен



1,2 –бензопирен (бенз(а)пирен

Присутствующие в атмосфере в газовой фазе ПАУ интенсивно поглощают излучение длиной волны 320 – 400 нм и сравнительно быстро подвергаются трансформации с образованием хинонов и карбонильных соединений.

Так экспериментально установлено, что в результате 20 - минутного облучения ультрафиолетом (А) происходит разложение более 30% пирена, примерно 80% антрацена и около 50% бенз(а) пирена.

Процессы частичного окисления ПАУ приводят к появлению в отходящих газах разнообразных кислородсодержащих ПАУ (хинонов, спиртов, альдегидов).

В присутствии оксидов азота и озона ПАУ образуют нитро- и кислород содержащие производные.

Так, при взаимодействии с диоксидом азота в воздухе появляются обладающие высокой мутагенной и канцерогенной активностью нитробензпирены, а в присутствии озона образуются полиядерные хиноны и гидроксипроизводные бензпирена.

Галогенсодержащие суперэкоотоксианты

Все наиболее опасные из этих соединений попадают в список так называемой «грязной дюжины», в который эксперты UNEP выделили 12 наиболее опасных стойких органических загрязнителей (СОЗ). В целом к СОЗ (в английском варианте – Persistent organic pollutants (POPs)) относятся вещества, которые отвечают следующим требованиям:

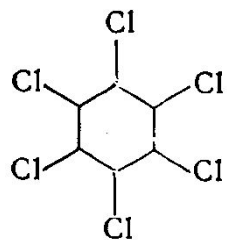
Являются токсичными;

Являются устойчивыми в окружающей среде;

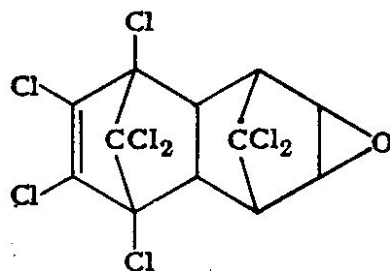
Способны к биоаккумуляции;

Склонны к трансграничному переносу и к накоплению в окружающей среде;

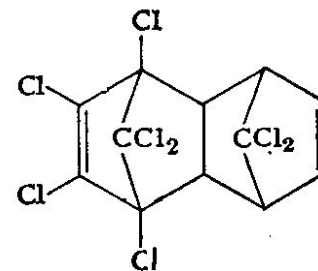
Являются причиной значительного вредного воздействия на здоровье человека или на окружающую среду вследствие его трансграничного распространения.



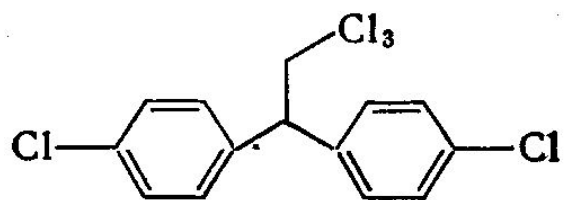
Линдан
(гексахлоран)



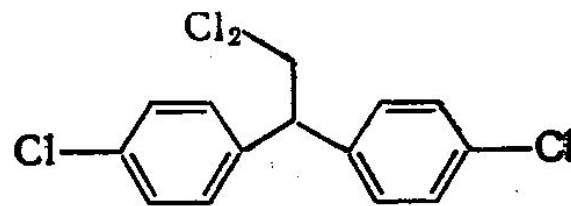
Элдрин



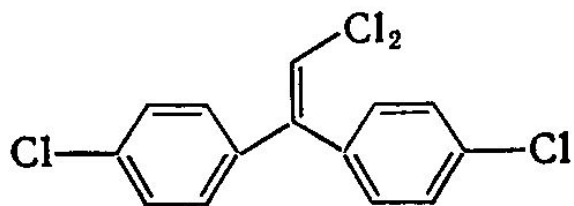
Диэлдрин



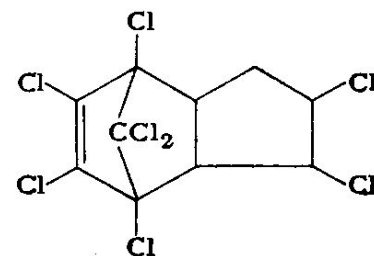
ДДТ
(дихлордифенилтрихлорметилметан)



ДДД
дихлордифенилдихлорметилметан)



ДДЕ
(дихлордифенилдихлорэтилен)

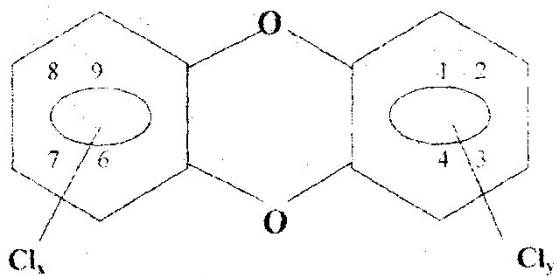


Хлордан

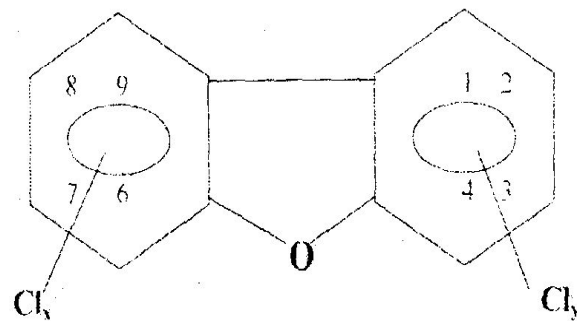
Диоксины и дибензофураны

- . К этим хлорорганическим соединениям относится большая группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, соединенные, в случае диоксинов, или правильнее, дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД), двумя кислородными мостиками, и, в случае дибензофуранов (ПХДФ), одним кислородным мостиком, содержащих от одного до 8 атомов хлора.

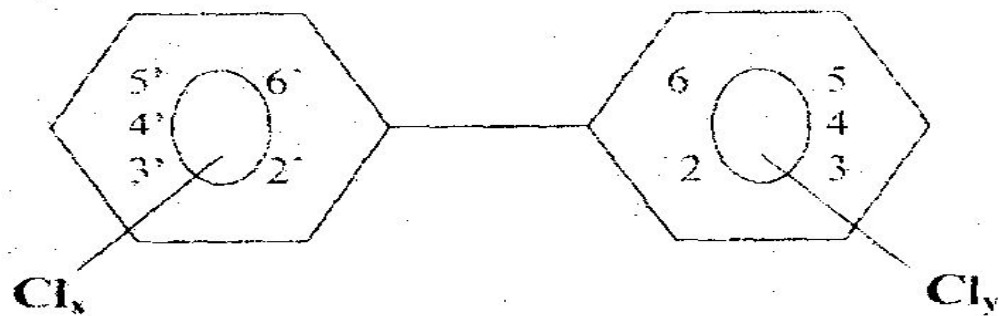
К этой группе хлорорганических соединений часто относят хотя и менее токсичные, но выпускаемые в промышленных масштабах полихлорированные бифенилы (ПХБ), в которых два бензольных кольца непосредственно связаны друг с другом



дибензо-*p*-диоксин



дибензофуран



полихлорированные бифенилы

Тяжелые металлы в атмосфере

Поскольку одна из важнейших особенностей элементов, объединяемых в группу «тяжелых металлов» связана с их опасностью для человека, представляется целесообразным учитывать не только плотность и атомную массу элемента, но и такие характеристики, как –

токсичность, стойкость, способность накапливаться в окружающей среде и масштабы использования металлов.

По этим признакам в группу «тяжелых металлов» относят –

свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден, мышьяк и, часто, сравнительно легкий алюминий.

В целом эта группа супероксидоксидантов имеет широкий спектр токсического действия, в некоторых случаях они проявляют канцерогенные свойства. Хотя у различных видов живых организмов нет единого порядка чувствительности по отношению к тяжелым металлам, по этому показателю их часто располагают в следующей последовательности:

Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al.

Необходимо помнить, что опасность воздействия тяжелых металлов на организмы и их способность мигрировать в окружающей среде во многом зависит от вида соединений в состав, которого они входят. Поэтому при контроле качества тех или иных сред и продуктов нельзя ограничиваться лишь определением их валового содержания. Следует определить и дифференцировать структуры соединений, в которые входят конкретные тяжелые металлы.

Концентрации некоторых тяжелых металлов в природных районах и на урбанизированных территориях Северной Америки и Европы

Тяжелый металл	Воздух природных территорий нг/м ³	Воздух на урбанизированных территориях нг/м ³	ПДК _{СС} [*] мг/м ³
Pb	0,1 – 250	120 – 2700	0,0003
Cu	0,0035 – 7,4	100 – 340	0,001
Zn	0,038 – 25,0	500 – 1200	0,005
Hg	1,9 – 4	2,9 -34	0,0003

Загрязнение воздуха внутри некоторых, типовых помещений

Загрязняющие вещества	Концентрация примесей		Коэффициент накопления*
	с наружи здания, мг/м ³	внутри помещения мг/м ³	
Оксид углерода	0,8-7,2	1-5,7	0,8-3,1
Оксиды азота	0,04-0,08	0,14-0,09	0,8-1,57
Свинец	0-0,0016	0-0,0022	1.3-3.6
Хром	0-0,0016	0-0,0022	0,7-1,3
Кадмий	0-0,0001	0-0,0004	1,2-4,0
Медь	0-0,009	0-0,0083	0,7-4,0
Железо	0,035-0,167	0,0015-0,169	0,4-1,1
Цинк	0,002-0,141	0,002-0,108	0,5-0,76
Формальдегид	0,004-0,01	0,004-0,077	>4
Фенол	0-0,009	0,001-0,036	>2
Бензол	0,005-0,035	0,017-0,12	>4
Ксилол	0,008-0,082	0,04-0,47	>4
Толуол	0,002-0,06	0,04-0,2	>5

Содержание оксидов азота и оксида углерода в воздухе помещений при работающей газовой плите

Место отбора проб воздуха	Содержание примесей			
	NO_x^*		СО	
	мкг/м ³	Доли ПДК _{сс}	мг/м ³	Доли ПДК _{сс}
Кухня	140	3,5	5,9	1,9
Гостиная	140	3,5	5,9	1,9
Спальня	85	2,1	4,7	1,6
Снаружи здания	66	1,7	0,5	0,2

Аэрозоли в атмосфере

Аэрозолями называют дисперсные системы, содержащие твердые или жидкие частицы, суспендированные в газовой фазе.

Твердая фаза представляет собой продукты конверсии примесей, либо частицы золы и минеральной пыли.

Жидкая фаза состоит из воды, продуктов превращения примесей и растворимых компонентов.

Превращения примесей сопровождаются постоянным взаимодействием между газовой, жидкой и твердой фазами, присутствующими в тропосфере.

Химические реакции, протекающие в этих сложных системах, часто называют гетерогенными химическими реакциями.

Поступление частиц из различных источников в атмосферу (10^6 т/год)

Вид частиц	Природные источники	Смешанные источники	Антропогенные источники
Прямые эмиссии частиц антропогенного происхождения	-	-	10-90
Частицы, образующиеся из углеводородов (антропог.)	-	-	15-90
Лесные пожары и подсечно-огневое земледелие	-	3-150	-
Вулканы	25-150	-	-
Углеводороды из растений	75-200	-	-
Сульфаты из SO_2	-	-	130-200
Морская соль	300	-	-
Аммонийные соли	-	80-270	-
Нитраты из NO_x	30-35	-	-
Дезинтеграция почвы и скальных пород	-	100-500	-

Критерии устойчивости аэрозольных частиц

Для существования устойчивого аэрозоля (аэродисперсной системы) необходимы следующие условия:

- 1) скорость седиментации частиц мала;
- 2) силами инерции при перемещении частиц можно пренебречь (отношение сил инерции к силам вязкости мало);
- 3) броуновское движение частиц весьма эффективно;
- 4) система характеризуется высокой удельной поверхностью.

$$W = \frac{2}{9} \times R^2 \rho \times g / \mu$$

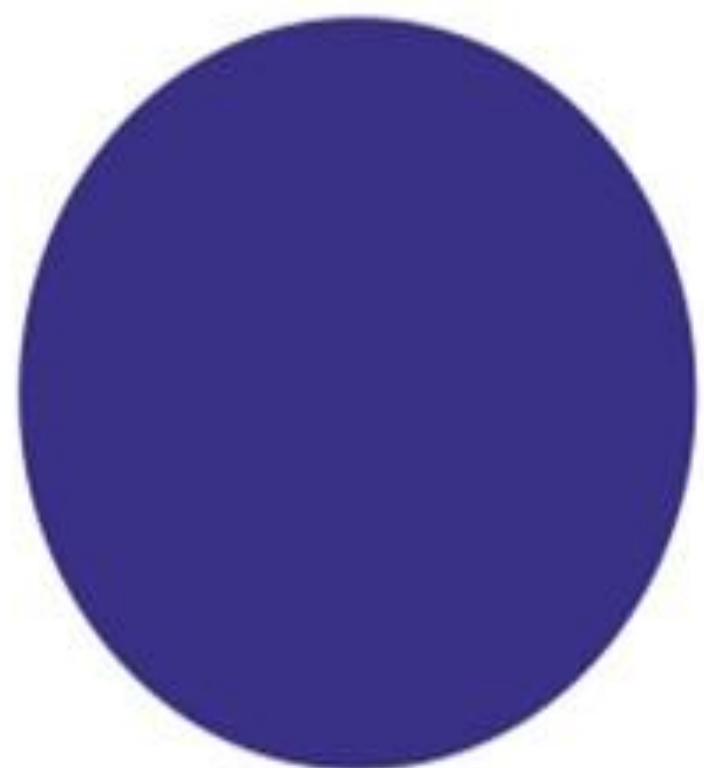
где r и ρr – радиус и плотность частицы (в сферическом приближении);

μ - динамическая вязкость газа ($1,81 \cdot 10^{-4}$ Па·с, 298 К);

g - ускорение свободного падения.

В атмосфере W_s зависит от высоты над уровнем моря. Более того, в тропосфере восходящие потоки еще больше затрудняют интерпретацию понятия W_s .

Если в качестве верхнего предела W_s принять значение $0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, при $\rho r = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Данная величина W_s определяет скорость падения частицы радиуса 30 мкм.



— 100-150 микрон

человеческий волос



— 25 микрон

частицы видимые невооруженным глазом



— 10 микрон

крупная пыль, волокна, пыльца



— 5 - 10 микрон

средняя пыль, споры растений, плесень



— 1 - 5 микрон

бактерии, мелкая пыль, перхоть



— 0.3 - 1 микрон

бактерии, табачный дым



— 0.001 - 0.01 микрон

вирусы

По типу происхождения и по размерам аэрозоли обычно подразделяют на две большие группы: микро- и макрочастицы.

Микрочастицы радиуса меньше 0,5 -1,0 мкм образуются в процессах коагуляции и конденсации, тогда как макрочастицы возникают в основном при дезинтеграции поверхности Земли.

Крупные частицы — больше чем 100 микрон.

Быстро падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности)

включают волосы, снег, грязь от насекомых, комнатную пыль, скопление сажи, крупный песок

Могут попасть в нос и рот в процессе дыхания. Эффективно задерживаются в дыхательных путях и бронхах, не проникая в легкие. Опасны в очень больших концентрациях, увеличивают нагрузку на дыхательные пути, могут вызывать рак, аллергические реакции.

Задерживаются обычными фильтрами грубой очистки.

Средний размер частиц — в пределах до 10 микрон.

Относятся к PM_{10} по принятой классификации размеров частиц.

Медленно падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности)

Это - цветочная пыльца, большие бактерии, частицы золы в воздухе, угольную пыль, мелкий песок, и мелкая пыль

Частицы, которые через дыхательные пути попадают в легкие, но не попадают в зону газообмена и не всасываются в кровь.

Зашлаковывают легкие, могут вызывать рак, астму, аллергические реакции.

Задерживаются фильтрами тонкой очистки.

Мелкие частицы — менее 1 микрона

Относятся к PM_1 по принятой классификации размеров частиц.

Очень медленно падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности).

В спокойной атмосфере процесс оседания может занять от дней до нескольких лет.

В возмущенной атмосфере они могут никогда не осесть.

Включает вирусы, мелкие бактерии, металлургическую копоть, сажу, пары масла, табачный дым, копоть.

Эти частицы проникают в зону легких, отвечающую за газообмен.

Через альвеолы могут всасываться в кровь, вызывая зашлаковывание сердечно-сосудистой системы, аллергические реакции, интоксикацию адсорбированными на поверхности частиц химическими соединениями.

Задерживаются фильтрами высокой эффективности.

Классификация частиц по размерам

Ядра Айткена	менее 0,1 мкм
Большие частицы	от 0,1 до 1 мкм
Гигантские частицы	более 1 мкм

Концентрация аэрозолей (см⁻³)

Антарктида	100 -1000
Природные территории	1000 – 10000
Городской воздух	10 млн.

	Ядра Айткена	Большие	Гигантские
N (см ⁻³)	10 ⁵	100	1
N (мкг/м ³)	40	20	20

Влияние извержения вулканов на прозрачность атмосферы

Извержение	Последствия
Маунт-Спур, 9 июля 1953 г. Аляска	Конец 1953 г. Англия. Наблюдение мощных слоёв пыли в стратосфере
Вулкан Агунг, о. Бали, Индонезия, март, 1963 г.	В Австралии через несколько месяцев наблюдалось уменьшение солнечной радиации на 24%, через год—на 16%.
Вулкан Катмай, 6 июня 1912 г., Аляска	г. Павловск – уменьшение солнечной радиации в течение года на 35%, причём на 10-й день после извержения наблюдалось уменьшение радиации на 10-20%; на 20-й на 60–70%.

Радиационный баланс

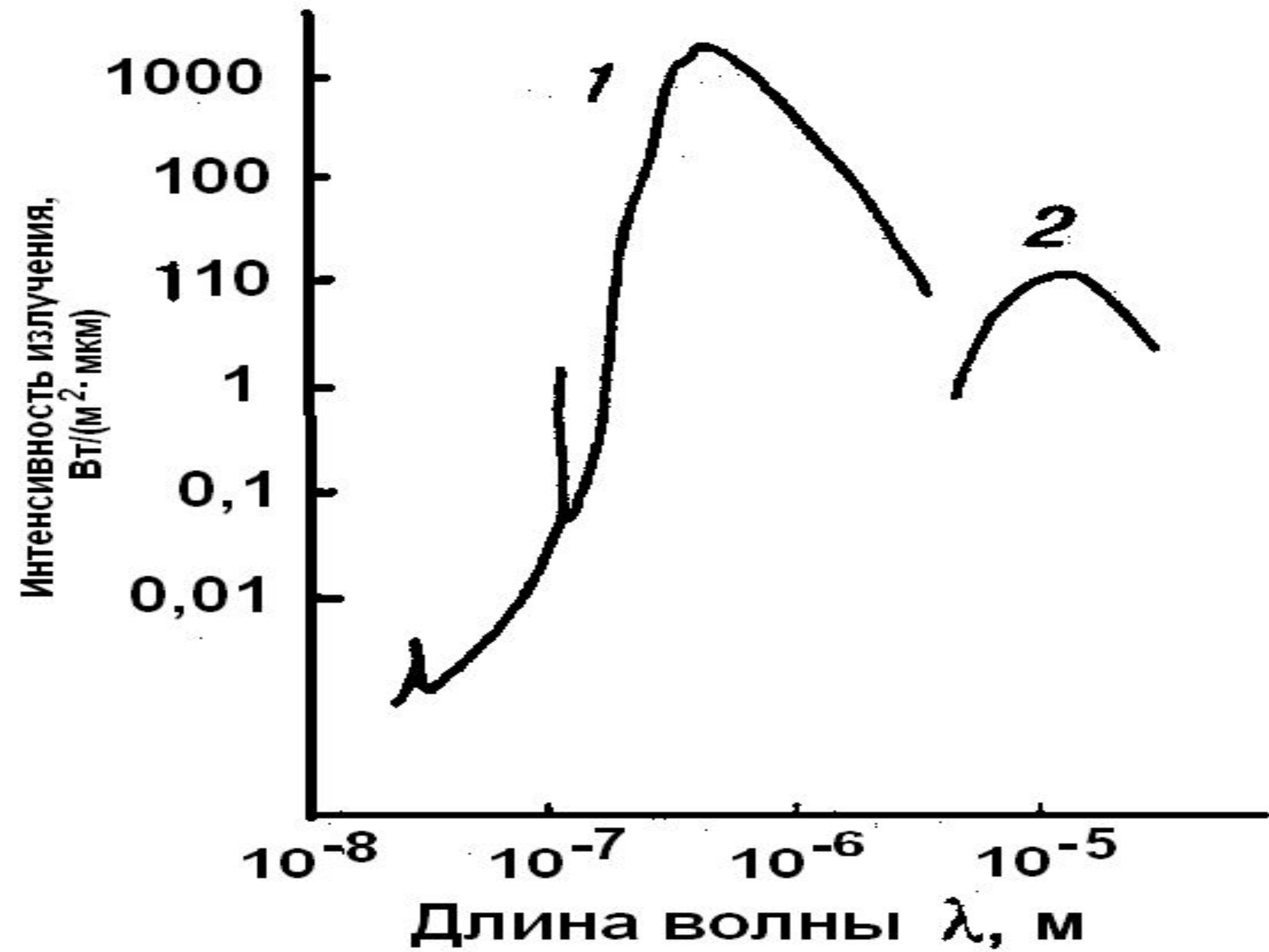
$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}}$$
$$Q_{\text{приход}} = I * S_{\text{проекции}} * (1 - A)$$

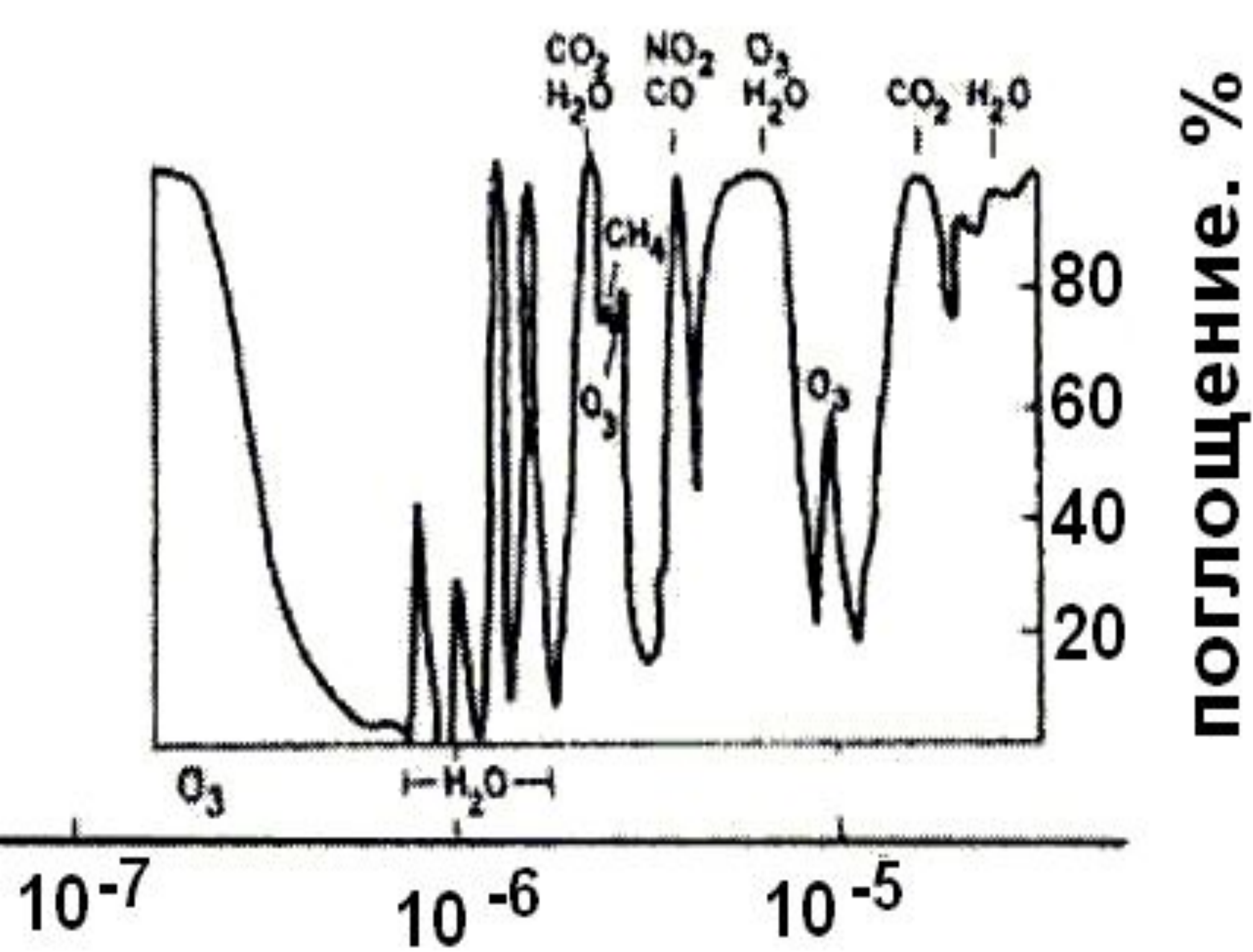
$$Q_{\text{расход}} = S_{\text{земли}} * \sigma * T^4$$

$$T = [I * (1 - A) / 4 \sigma]^{1/4}$$

$$T = 252^0\text{K}$$

Вид поверхности	Альbedo
Устойчивый снежный покров в высоких широтах (выше 60°)	0,80
Устойчивый снежный покров в умеренных широтах (ниже 60°)	0,70
Лес при устойчивом снежном покрове	0,45
Неустойчивый снежный покров весной	0,38
Лес при неустойчивом снежном покрове весной	0,38
Неустойчивый снежный покров осенью	0,25
Лес при неустойчивом снежном покрове осенью	0,50
Лес и степь в период между сходом снежного покрова и переходом средней суточной температуры воздуха через 283К	0,30
Тундра в период между сходом снежного покрова и переходом средней суточной температуры воздуха через 283К	0,13
Тундра, степь, лиственный лес в период от весеннего перехода температуры через 283К до появления снежного покрова	0,18
Хвойный лес в период от весеннего перехода температуры через 283К до появления снежного покрова	0,18





Концентрация CO₂ (ppm)

180 тыс. лет назад	200
1750 год	280
1958	311
1985	345
2010	360
2080	600

Поступления CO_2 (млрд.т/год)

Природные источники	100
Антропогенные поступления	5,7
В том числе (%):	
Производство энергии	22
Транспорт	22
Промышленность	15
ЖКХ	15
Уничтожение лесов	26

Концентрации и времена пребывания основных парниковых газов в атмосфере

Газ	Концентрация в доиндустриаль ную эпоху	Концентрация в 1998 г.	Скорость** изменения концентрации	Продолжитель ность пребывания в атмосфере
CO₂	~280 ppm	365 ppm	1,5 ppm в год*	5 – 200 лет***
CH₄	~700 ppb	1745 ppb	7,0 ppb в год*	12 лет****
N₂O	~270 ppb	314 ppb	0,8 ppb в год	114 лет****
ХФУ-1 1	0	268 частей на тысячу	~1,4 частей на тысячу в год	45 лет
ГФУ-2 3	0	14 частей на тысячу	0,55 частей на тысячу в год	260 лет
CF₄	40 частей на тысячу	80 частей на тысячу	1 часть на тысячу в год	Более 50000 лет

.. Время пребывания примесей в атмосфере и оценка времени полувыведения примесей из тропосферы

Одним из важных показателей, характеризующих поведение примесей в атмосфере, является время их пребывания в рассматриваемом объеме атмосферы. В случае динамического равновесия – равенства потока поступления примеси из всех возможных источников и суммарного стока примеси из резервуара - время пребывания примеси и ее общая масса в резервуаре связаны уравнением:

$$Q_{\text{источник}} = Q_{\text{стока}} = A / \tau$$

где $Q_{\text{источник}}$ и $Q_{\text{стока}}$ - общая масса поступления и стока вещества в произвольный резервуар, атмосферу в целом или в ее части в единицу времени (единицы массы/единицы времени); A – общая масса примеси, содержащейся в произвольном резервуаре, атмосфере в целом или в ее части (единицы массы);

τ - время пребывания примеси в произвольном резервуаре, атмосфере в целом или в ее части (единицы времени).

*Определите среднее время пребывания паров воды в атмосфере, если, по оценкам специалистов, в атмосфере находится 12900 км^3 воды, а на поверхность суши и океана выпадает в виде атмосферных осадков в среднем $577 * 10^{12} \text{ м}^3$ воды в год.*

Количество метана, поступающего ежегодно с поверхности Земли в атмосферу, составляет 550 млн. т.

Среднее содержание метана в слое атмосферы, на который приходится 90% ее массы, составляет $1,7 \text{ млн}^{-1}$.

Определите время пребывания метана в этом слое атмосферы, если принять, что в других частях атмосферы он отсутствует.

В настоящее время среднее значение концентрации диоксида углерода в атмосфере при температуре 273^0K и давлении воздуха $101,3\text{ кПа}$ достигло 440 млн^{-1} . Определите значение концентрации CO_2 в объемных %, см^{-3} , моль/л, мг/м^3 и парциальное давление диоксида углерода в Па при средней для Земли температуре воздуха вблизи поверхности.

Дайте характеристику степени устойчивости атмосферы в следующих случаях:

а) Температура приземного слоя воздуха равна 10 С, а на высоте 300 метров составляет 7 С;

б) На высоте 1 км над Землей воздух имел температуру 298 К, а вблизи поверхности 20 С.

Градиент температур в окружающей среде составит:

$$G_{\text{окр.}} = - (\Delta T / \Delta H)_{\text{окр.}}$$

Определите градиент потенциальной температуры и дайте характеристику степени устойчивости атмосферы в случае, когда температура у поверхности Земли равна минус 15,0 С, на высоте 500 метров - минус 12,0 С, на высоте 1000 м - минус 18,9 С, а к высоте 1500 м снижается до минус 19,5 С.

Сколько аэрозольных частиц присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при концентрации, равной $\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 6 \text{ мг. куб. м.}$

Плотность частицы принять равной 1 г/см^3

Диаметр частиц 1 мкм.