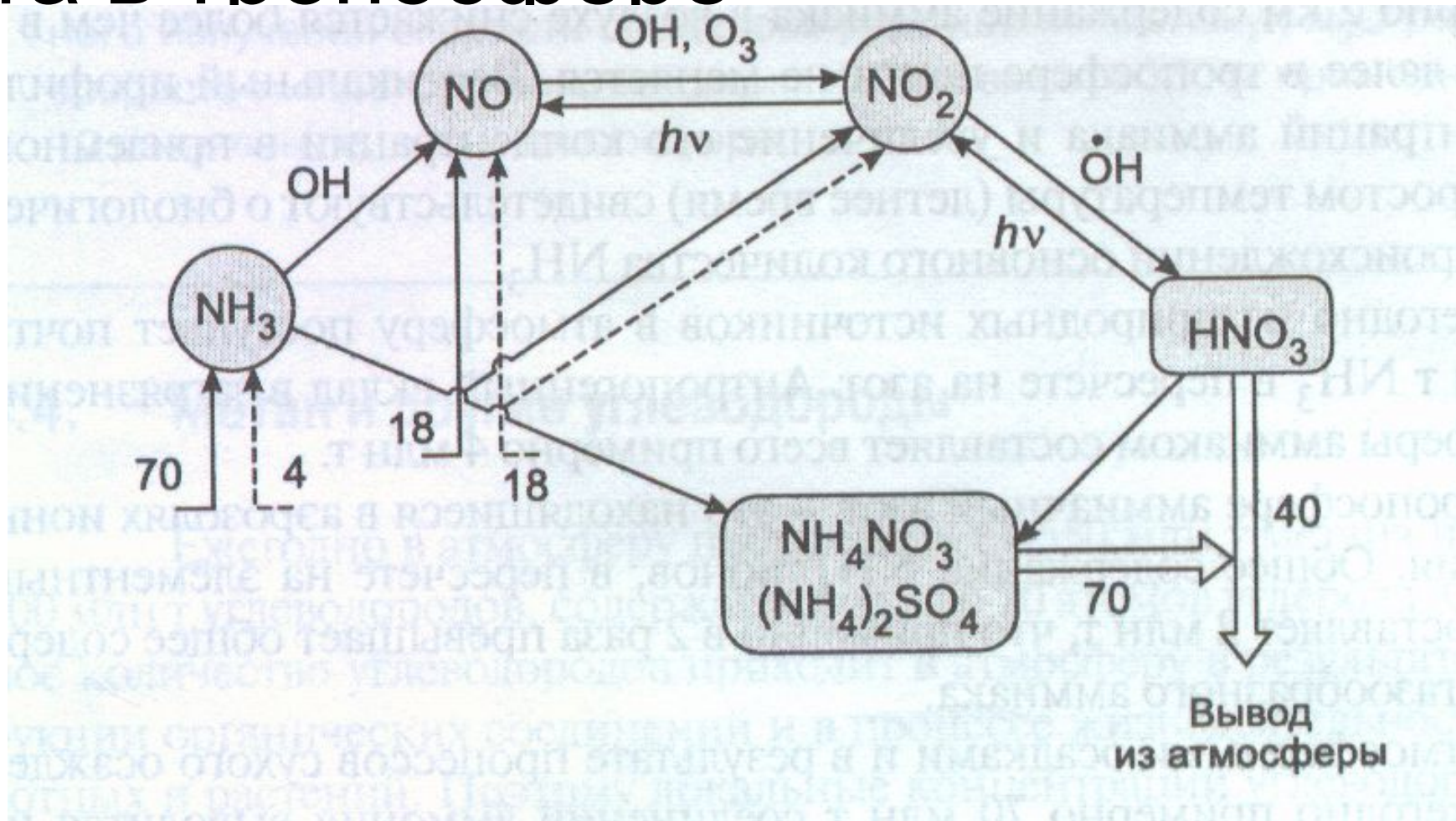


Лекция 4

Соединения азота в атмосфере

Схема трансформации соединений азота в тропосфере



Среднее содержание газообразного аммиака в приземном слое воздуха составляет 0,3-9,1 мгк*м⁻³ и резко падает с подъемом вверх.

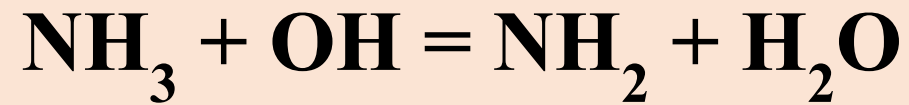
На высоте около 2 км содержание аммиака в воздухе снижается более чем в три раза и далее в тропосфере практически не меняется.

Вертикальный профиль концентраций аммиака и увеличение его концентрации в приземном слое с ростом температуры (летнее время) свидетельствует о биологическом происхождении основного количества NH₃.

В тропосфере аммиачный азот представлен, в основном, содержащимися в аэрозолях ионами аммония. Общее содержание NH_4^+ ионов, в пересчете на элементный азот, составляет порядка 2 млн. т., что примерно в два раза превышает общее содержание газообразного аммиака.

С атмосферными осадками и в результате процессов сухого осаждения ежегодно около 70 млн. т соединений аммония выводится из атмосферы.

**Часть аммиака (от 3 до 8 млн. т*год⁻¹)
вступает во взаимодействие со свободными
радикалами, в основном с гидроксидным
радикалом:**



**В дальнейшем NH₂ легко окисляется до
оксида азота.**

Под общей формулой оксидов азота NO_x обычно подразумевают NO , NO_2 и N_2O .

**Среднее значение концентрации
гемиоксида азота (N_2O) в тропосфере
незначительно меняется с высотой над
уровнем моря и географической широтой
местности и составляет в среднем, по данным
различных авторов, $0,26 - 0,33 \text{ млн}^{-1}$.**

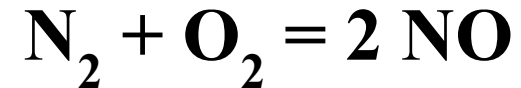
Окисление азота воздуха в процессах горения

Пример

Константа равновесия реакции образования оксида азота из азота и кислорода при 800 К равна $3 \cdot 10^{-11}$. Какого равновесного значения может достигнуть концентрация оксида азота в смеси, если исходная смесь –воздух?

Решение.

Процесс образования молекул оксида азота из азота и кислорода воздуха может быть представлен следующим уравнением:



Поскольку в процессе образования оксида азота не происходит изменения количества молей газов в смеси, константы равновесия K_p и K_c равны, и нет необходимости в дополнительных пояснениях в условиях задачи. Константу равновесия можно представить уравнением:

$$K_p = P(\text{NO})^2 / P(\text{N}_2) * P(\text{O}_2)$$

Представим равновесные значения компонентов смеси в виде таблицы

	Парциальное давление Р компонентов, кПа		
	N_2	O_2	NO
В начале процесса	79.12	22,23 *	0
При равновесии	79 ,12 - x	22,23 - x	2x
Приближенное значение при равновесии	79.12	22.23	2x

Парциальные давления азота и кислорода соответствуют значениям, характерным для сухого воздуха при нормальном атмосферном давлении:

$$P_i = 101,3 * \alpha_i,$$

где α_i — объемная доля i компонента в смеси/

Поскольку константа равновесия процесса образования оксида азота мала, можно предположить, что равновесные значения парциального давления NO будут низкими, поэтому парциальные давления азота и кислорода практически не изменятся. В связи с этим, при расчете можно воспользоваться приближенными равновесными значениями парциальных давлений компонентов смеси.

$$3 * 10^{-11} = 4x^2 / 79.12 * 22,23$$

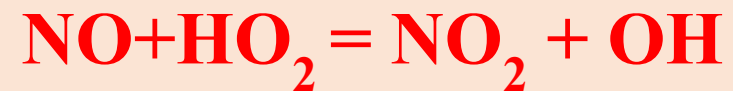
$$x = P(NO) = 22,97 * 10^{-5} \text{ кПа} = 0,23 \text{ Па.}$$

Ответ: в воздухе при температуре 800К равновесное парциальное давление оксида азота составит 0,23 Па

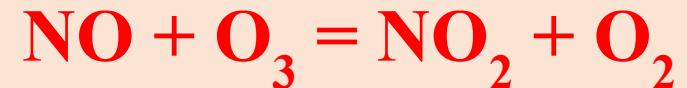
**Оксид и диоксид азота в тропосфере
подвергаются взаимным превращениям**

**Как известно, NO в присутствии
кислорода может окисляться до NO₂,
но в тропосфере в связи с низкой
концентрацией NO скорость этого
процесса очень низкая**

В тропосфере NO, взаимодействуя с гидропероксидным радикалом, переходит в диоксид азота:



Другой возможный путь окисления оксида азота связан со взаимодействием с озоном:



ПРИМЕР

Известно, что окисление оксида азота (NO) может протекать при взаимодействии с молекулярным кислородом и озоном. Оценим время полувыведения оксида азота из приземного слоя атмосферного воздуха и определим, какой из этих процессов вносит основной вклад в окисление NO.

Примем, что содержание молекул оксида азота в воздухе в среднем составляет - $2 * 10^9 \text{ см}^{-3}$, а концентрация озона равна 15 млрд-1. Константы скоростей реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны, соответственно:

$K_k = 1,93 * 10^{-38} \text{ см}^6 / (\text{молекула с})$ и
 $K_o = 1,8 * 10^{-14} \text{ см}^3 / (\text{молекула с})$. Температура воздуха 288К, давление 101,3 кПа.

Решение.

Определим время полувыведения оксида азота из воздуха при его взаимодействии с молекулярным кислородом.

Процесс окисления в рассматриваемом случае описывается уравнением:



Скорость процесса окисления NO можно определить по уравнению:

$$V_{\text{NO}} = K_{\text{к}} [\text{O}_2] [\text{NO}]^2 \text{ где}$$

V_{NO} - скорость процесса окисления NO ($\text{см}^{-3}/\text{с}$);

$K_{\text{к}}$ - константа скорости реакции третьего порядка

$[\text{O}_2]$ и $[\text{NO}]$ - концентрации кислорода и оксида азота в воздухе (см^{-3}).

Концентрация молекул кислорода в приземном слое воздуха равна 20,95 об. %, что составляет:

$$[\text{O}_2] = 2,55 * 10^{19} * 20,95 / 100 = 5,34 * 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Поскольку количество молекул кислорода в воздухе значительно превосходит количество молекул оксида азота, можно считать, что концентрация O_2 в процессе окисления NO практически не изменяется. Поэтому скорость реакции окисления оксида азота можно представить в виде уравнения псевдо-второго порядка:

$$V_{\text{NO}} = K_{\text{к}} * [\text{NO}]^2,$$

где $K_{\text{к}}^*$ - константа скорости реакции псевдо-второго порядка ($\text{см}^3 / \text{с}$);

$$K_{\text{к}}^* = K_{\text{к}} [\text{O}_2] = 1,93 * 10^{-38} * 5,34 * 10^{18} = 10,31 * 10^{-20} (\text{см}^3 / \text{с}).$$

Для реакций второго порядка время, или период, полувыведения, то есть время, за которое концентрация исходных реагентов снизится вдвое, при условии равенства исходных концентраций реагентов определяется по уравнению:

$$t_{1/2} = 1 / K * C, \text{ где}$$

K - константа скорости реакции второго порядка ($\text{см}^3/\text{с}$);

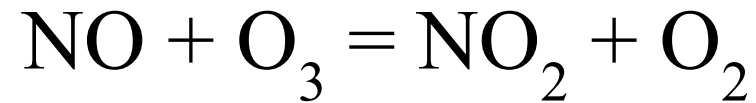
C - концентрация исходного реагента (см^{-3}).

В рассматриваемом нами случае, для реакции псевдо-второго порядка имеем:

$$t_{1/2} = 1 / 10,31 * 10^{-20} * 2 * 10^9 = 4,85 * 10^7 \text{ с} = 1,5 \text{ года.}$$

Определим время полувыведения оксида азота из приземного слоя воздуха при его взаимодействии с озоном.

В этом случае, уравнение реакции окисления NO имеет следующий вид:



Скорость реакции можно рассчитать по уравнению:

$$V_{\text{NO}}^* = K_o [\text{NO}] [\text{O}_3],$$

где: V_{NO}^* - скорость процесса окисления оксида азота озоном ($\text{см}^{-3}/\text{с}$);

K_o - константа скорости реакции второго порядка ($\text{см}^3/\text{с}$);

$[\text{NO}]$ и $[\text{O}_3]$ концентрации в воздухе (см^{-3}).

Поскольку концентрация озона более чем в сто раз больше концентрации оксида азота, можно принять, что в процессе окисления NO значение концентрации озона практически не изменяется. В этом случае скорость реакции можно представить в виде уравнения псевдо-первого порядка:

$$V_{\text{NO}}^* = K_o^{**} [\text{NO}],$$

где K_o^{**} - константа скорости псевдо-первого порядка;

$$K_o^{**} = K_o \cdot [\text{O}_3] = 1,8 \cdot 10^{-14} \cdot 3,82 \cdot 10^{11} = 6,88 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Для реакций первого порядка время полувыведения реагента определяется по уравнению:

$$t_{1/2} = 0,693 / K,$$

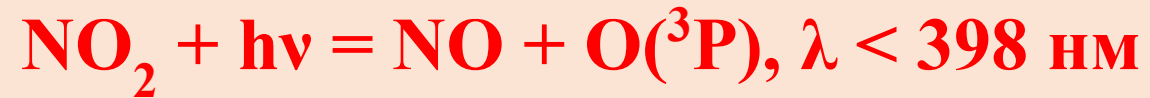
где K - константа скорости реакции первого порядка.

В рассматриваемом нами случае для реакции псевдо-первого порядка имеем:

$$t_{1/2} = 0,693 / K = 0,693 / 6,88 * 10^{-3} = 100,7 \text{ с} = 1,7 \text{ мин.}$$

Ответ: времена полувыведения оксида азота при его взаимодействии с кислородом и озоном равны, соответственно 1,5 года и 1,7 минуты. В приземном воздухе процесс окисления NO, в основном, протекает при участии озона.

Диоксид азота в тропосфере в присутствии излучения длиной волны $\lambda < 398$ нм разлагается с образованием оксида азота и атома кислорода:



Образующийся оксид азота вновь подвергается процессу окисления, а атомарный кислород приводит к появлению в тропосфере озона.

Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование азотной кислоты. Примерно 44% азотной кислоты в тропосфере образуется в результате взаимодействия диоксида азота с гидроксидным радикалом:



Часть азотной кислоты разлагается с образованием диоксида азота, и вновь включаются в атмосферный цикл его соединений.



Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде растворов HNO_3 и её солей.

Доля азотной кислоты в кислотности атмосферных осадков составляет 15% и постепенно возрастает.

Среди нитратов, присутствующих в атмосфере, основное количество составляет азотнокислый аммоний NH_4NO_3 , который, как и в случае сульфата аммония, образуется при взаимодействии аэрозолей соответствующих кислот с NH_3 и его аэрозолями.

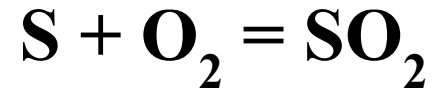
Оценка масштабов антропогенных поступлений соединений серы и азота в атмосферу

Пример

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.

$$m(S) = 10000 * 0,015 = 150 \text{ (т/сутки)}$$

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

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

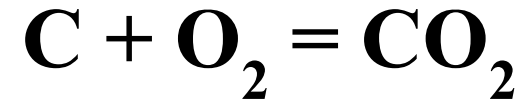
где M.M.(S) - масса моля серы.

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

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:

$$N(\text{C}) = m(\text{C}) / M.M.(\text{C})$$

где $M.M.(\text{C})$ – масса моля углерода.

$$N(\text{C}) = 9850 * 10^6 / 12 = 8,21 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

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:

$$N_{CO_2} = N(C) = 8,21 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

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

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

$$N(O_2) = 4,69 * 10^6 + 8,21 * 10^8 = 8,26 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

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:

$$N_{N_2} = N(O_2) * \alpha(N_2) / \alpha(O_2),$$

где $\alpha(N_2)$ и $\alpha(O_2)$ - содержание азота и кислорода в воздухе, соответственно.

$$N_{N_2} = 8,26 * 10^8 * 78,11 / 20,95 = 3,08 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

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

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

молей/сутки

Количество молей оксида азота в отходящих газах составит: $N_{(\text{NO})} = C_{(\text{NO})} * N (\text{общее}),$

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

$$N_{(\text{NO})} = 150 * 10^{-6} * 11,34 * 10^8 = 1,70 * 10^5 \text{ молей/сутки}$$

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.

$$M(SO_2) = 4,69 * 10^6 * 64 = 300 * 10^6 \text{ г/сутки} = 300 \text{ т/сутки}$$

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

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