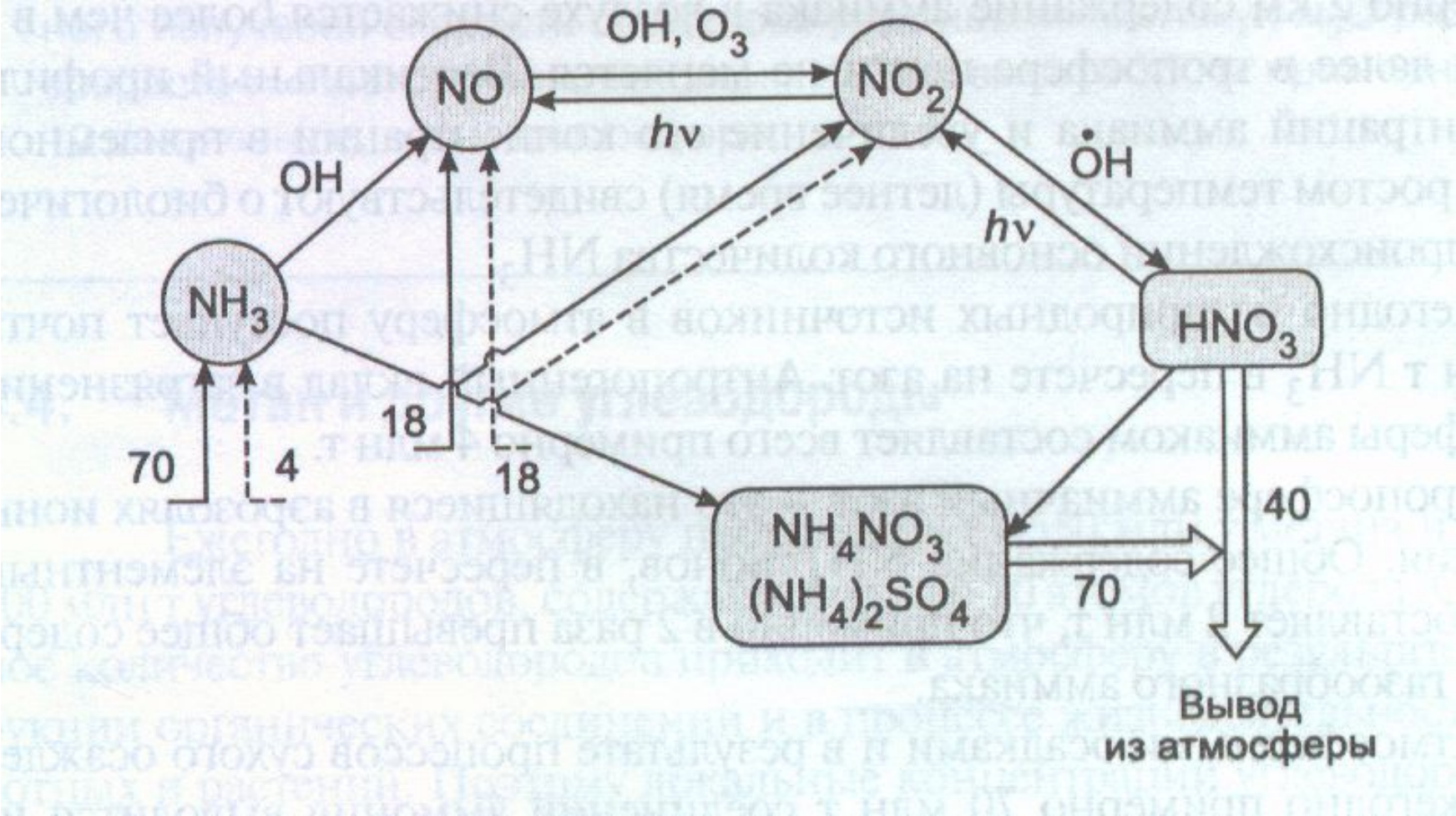
Лекция 4

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 NH_3.

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:

$$NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$$

В дальнейшем NH_2 легко окисляется до оксида азота.

Под общей формулой оксидов азота NOx 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 млн$^{-1}$.

Окисление азота воздуха в процессах горения

Пример

Константа равновесия реакции образования оксида азота из азота и кислорода при 800 К равна 3 *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:

$$N_2 + O_2 = 2\ NO$$

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:

$$K_p = P(NO)^2 / P(N_2) * P(O_2)$$

Представим равновесные значения компонентов смеси в виде таблицы

	Парциальное давление P 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 NO_2, 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:

$$NO + HO_2 = NO_2 + OH$$

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

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

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 - $2 * 10^{9}$ $см^{-3}$, а концентрация озона равна 15 млрд-1. Константы скоростей реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны, соответственно:

$К_к = 1,93 * 10^{-38}$ $см^6$/(молекула с) ` и

$К_о = 1,8 * 10^{-14}$ $см^3$/(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:

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

Скорость процесса окисления NO можно определить по уравнению:

$$V_{NO} = К_к\ [O_2]\ [NO]^2 \text{ где}$$

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

$К_к$ - константа скорости реакции третьего порядка

$[O_2]$ и $[NO]$ - концентрации кислорода и оксида азота в воздухе ($см^{-3}$).

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

$$[O_2] = 2{,}55 * 10^{19} * 20{,}95 / 100 = 5{,}34 * 10^{18}\ см^{-3}.$$

Поскольку количество молекул кислорода в воздухе значительно превосходит количество молекул оксида азота, можно считать, что концентрация O2 в процессе окисления NO практически не изменяется. Поэтому скорость реакции окисления оксида азота можно представить в виде уравнения псевдо-второго порядка:

$$V_{NO} = К_к * [NO]2\ ,$$

где $К_к$* - константа скорости реакции псевдо-второго порядка (см3 /. с);

$К_к* = К_к\ [O_2] = 1{,}93 * 10^{-38} * 5{,}34 * 10^{18} = 10{,}31 * 10^{-20}$ ($см^3$/ 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:

$$t_{1/2} = 1 / K * C, \text{ где}$$

К - константа скорости реакции второго порядка ($см^3$/ с);

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

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

$$t_{1/2} = 1 / K_к * [NO]$$

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

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

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

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

Скорость реакции можно рассчитать по уравнению:

$V_{NO}^* = K_o [NO] [O_3]$,

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

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

[NO] и $[O_3]$ 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:

$$V^*_{NO} = K_o^{**} [NO],$$

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

$$K_o^{**} = K_o \cdot [O_3] = 1,8 * 10^{-14} * 3,82 * 10^{11} = 6,88 * 10\text{-}3 \text{ с-}1.$$

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:

$$NO_2 + h\nu = NO + O(^3P),\ \lambda < 398 \text{ нм}$$

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:

$$NO_2 + OH = HNO_3$$

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

$$HNO_3 = OH + NO_2$$

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:

$$S + O_2 = SO_2$$

Количество серы, сжигаемое на станции за сутки, составит:

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

где: m (S) и M(угля) - масса серы и угля сжигаемого на станции в сутки; α(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_{N2}), количеством молей диоксида углерода, образующегося при горении углерода (N_{CO2}), и количеством молей образующегося диоксида серы (N_{SO2}):

$$N_{об.} = N_{N2} + N_{CO2} + N_{SO2},$$

Процесс окисления углерода можно представить уравнением:

$$C + O_2 = CO_2$$

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 М.В.(С) – масса моля углерода.

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

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:

$$N_{CO2} = N(C) = 8{,}21 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

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:

$$N_{N2} = N(O_2) * \alpha(N_2)/ \alpha(O_2),$$

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

$$N_{N2} = 8{,}26 * 10^8 * 78{,}11 / 20{,}95 = 3{,}08 * 10^8 \text{ молей/сутки}$$

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: $N_{(NO)} = C_{(NO)} * N\ (\text{общее})$,

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**

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