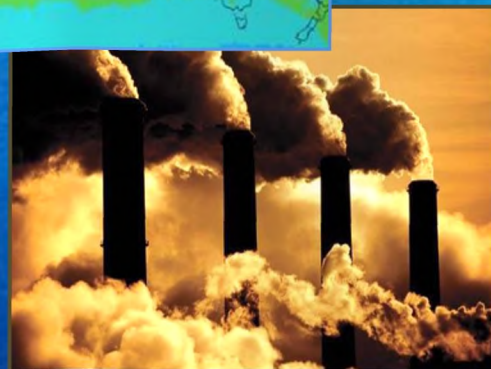
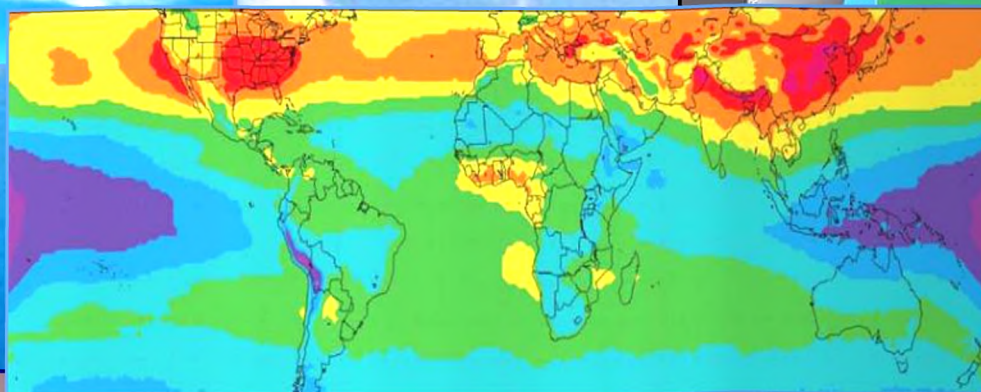
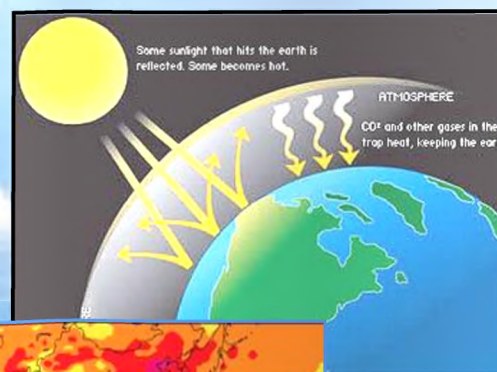
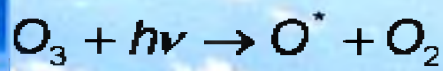


КОЛЕСНИКОВ М.О.

ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

АТМОСФЕРИ



ТДАТУ
2012

УДК 54:574
ББК 24.1:28

КОЛЕСНИКОВ М.О.

Екологічна хімія атмосфери. – Мелітополь: ТДАТУ, 2012. – 108 с.

Рецензенти: д.с.г.н., професор **Данченко О.О.**

(Мелітопольський державний педагогічний університет,
завідувач кафедри органічної та біологічної хімії)

д.б.н., професор **Волох А.М.**

(Таврійський державний агротехнологічний університет,
завідувач кафедри екології та охорони навколишнього
середовища)

Навчальний посібник розглянуто на засіданні методичної комісії факультету агротехнологій та екології ТДАТУ і рекомендовано до друку.

Протокол № 3 від „24” грудня 2009 року.

Дане видання стало можливим завдяки фінансуванню із Мелітопольського міського фонду охорони навколишнього природного середовища за сприянням виконавчого комітету Мелітопольської міської ради Запорізької області.

Навчальний посібник призначений для теоретичного опрацювання матеріалу з курсу «Основи екологічної хімії». Побудований у вигляді лекційного викладення матеріалу. Навчальний посібник укладено у відповідності до вимог освітньо-кваліфікаційної характеристики фахівців напряму підготовки «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» в аграрних вищих навчальних закладах III – IV рівнів акредитації.

Навчальний посібник охоплює розділи, пов'язані з вивченням проблем утворення забруднюючих атмосферу речовин, джерел, механізмів їх надходження до атмосфери та виведення. Приділяється увага проблемам глобальної зміни клімату, кислотним дощам, смогам, руйнації озонового шару і причинам цих та інших явищ.

Навчальний посібник також може бути корисним для всіх зацікавлених у проблемах хімії навколишнього середовища.

© М.О. Колесніков, 2012

ВСТУП

У стародавності повітря вважалося індивідуальною речовиною. За вченням грецького філософа Анаксимена, повітря є початком усього суцього, а пізніше воно стало розглядатися в якості одного з основних елементів природи. Та обставина, що повітря має масу, було відомо вже Аристотелю.

Олександрійський учений Герон (62-150 р. н.е.) писав про повітря наступне: “Посудини, які здаються більшості людей порожніми, насправді не порожні, а наповнені повітрям... Повітря утворене частками маленькими й легкими, у своїй більшості невидимими... Звідси повинне бути прийняте, що повітря матеріальне. Приведене до руху, воно стає вітром (тому що вітер є не що інше, як повітря в русі)”.

Перші вказівки на складність складу повітря зустрічаються у творах древніх китайських хіміків. З європейців таку думку вперше висловив Леонардо да Вінчі (кінець XV ст.). Це було підтверджено експериментально і стало загальноприйнятим лише біля XVIII століття.

В XVIII сторіччі були відкриті основні компоненти атмосфери (нітроген, кисень, вуглекислий газ) та мінорні складові (аміак, сірчистий газ, монооксид нітрогену).

В XX ст. напрямки дослідження хімічного складу атмосфери об'єдналися з дослідженнями фізики верхньої атмосфери, що стало основою для зародження наукової дисципліни - хімія атмосфери. В наш час, хімія атмосфери вирішує багато проблем пов'язаних з питаннями екології атмосферного повітря і є складовою частиною екологічної хімії або хімії навколишнього середовища.

Даний навчальний посібник призначений для учнів старших класів, студентів екологічних спеціальностей, вчителів хімії та всіх зацікавлених у питаннях екологічної хімії атмосфери.

ТЕМА 1

БУДОВА ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД АТМОСФЕРИ ЗЕМЛІ

ЛІТЕРАТУРА

- Бримблкумб П. *Состав и химия атмосферы.* — М. : Мир, 1988. — 351 с.
- Кузнецов В. А., Тарасова Н. П. *Химия атмосферы: [Учеб. пособие].* - М.: МХТИ, 1987. - 64 с.
- Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А.. *Введение в экологическую химию: Учебное пособие.* - М.: Высшая школа, 1994. - 400 с.
- *Хімія та екологія атмосфери: Навчальний посібник / Б.М. Федущин та ін.; За ред. Б.М. Федущина.* – К.: Алерта, 2003. – 272с.
- Hites, R. A. *Elements of environmental chemistry / Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Canada, 2007.*

1. Поняття про атмосферу, її функції та фізичні характеристики

Атмосфера - газова оболонка, що оточує небесне тіло. Її характеристики залежать від розміру, маси, температури, швидкості обертання й хімічного складу даного небесного тіла, а також визначаються історією його формування починаючи з моменту зародження. Атмосфера Землі утворена сумішшю газів, яку називають *повітрям*.

Функції атмосфери.

1. регуляція теплообміну,
2. формування клімату планети,
3. регуляція фонового рівню радіації,
4. джерело субстрату дихання живих організмів,
5. середовище мешкання організмів.

Границі атмосфери. Уважалося, що по мірі віддалення від земної поверхні атмосфера поступово стає більш розрідженою й плавно переходить у міжпланетний простір. Верхня границя - область розсіювання газів знаходиться на висоті ~ 1000 км. Зараз встановлено, що потоки енергії із глибоких шарів Сонця проникають у космічний простір далеко за орбіту Землі, аж до зовнішніх меж Сонячної системи. Цей так званий «сонячний вітер» обтікає магнітне поле Землі, формуючи подовжену «порожнину», усередині якої й зосереджена земна атмосфера. Магнітне поле Землі помітно звужено зі зверненої до Сонця денної сторони й утворює довгі хвости, що ймовірно виходять за межі орбіти Місяця, - із протилежної, нічної сторони. Границя магнітного поля Землі називається магнітопаузою. З денної сторони ця границя проходить на відстані біля семи земних радіусів від поверхні, але в періоди підвищеної сонячної активності

виявляється ще ближче до поверхні Землі. Магнітопауза є одночасно границею земної атмосфери.



Рис. 1.1 Уявлення про зовнішні границі атмосфери.

Варто сказати, що основна маса атмосфери зосереджена на невеликих висотах. Так, до висоти 2,5 км зосереджено 50% її маси, а до висоти 40 км - 99%.

Барометричний розподіл тиску. Загальна вага газів атмосфери становить приблизно $4,5 \cdot 10^{15}$ т. Таким чином, «вага» атмосфери, що приходить на одиницю площі, або *атмосферний тиск*, складає на рівні моря приблизно $11 \text{ т/м}^2 = 1,1 \text{ кг/см}^2$. Тиск, рівний $P_0 = 1033,23 \text{ г/см}^2 = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атм}$, приймається в якості стандартного середнього значення атмосферного тиску.

Як співвідношення між тиском P и температурою T використовується рівняння стану ідеального газу с щільністю ρ :

$$P = \rho R T / \mu$$

де μ – молекулярна маса, $R = 8,31 \text{ Дж/(К*моль)}$ – універсальна газова постійна.

З вищенаведеної формули виводиться барометричний закон розподілу тиску з висотою:

$$P = P_0 \exp(-h/H_0),$$

де відлік висот h починається від рівня океану, зі стандартним середнім тиском P_0 .

Вираження $H_0 = RT / \mu g$, називається шкалою висоти, що характеризує довжину атмосфери, за умови, що температура в ній всюди однакова (ізотермічна атмосфера).

Стандартна атмосфера - це модель, що відповідає стандартним тиску у основи атмосфери P_0 і хімічному складу. Точніше, це умовна модель

атмосфери, для якої задані середні для широти $45^{\circ}32'33''$ значення температури, тиску, щільності, в'язкості й ін. характеристик повітря на висотах від 2 км нижче рівні моря до зовнішньої границі земної атмосфери. Стандартна атмосфера періодично уточнюється і є узаконеним стандартом, що випускається у вигляді таблиць.

У порівнянні з рідинами й твердими тілами, у газоподібних речовинах сила притягання між молекулами мінімальна. По мірі збільшення відстані між молекулами, гази здатні розширюватися безмежно, якщо їм ніщо не перешкоджає. Через зовнішню границю відбувається витік деяких нейтральних газів, а також надходження речовини з навколишнього космічного простору.

Таблиця 1.1 СТАНДАРТНА МОДЕЛЬ АТМОСФЕРИ ЗЕМЛІ						
У таблиці наведена: h – висота від рівня моря, P – тиск, T – температура, ρ – щільність, N – число молекул або атомів в одиниці об'єму, H – шкала висоти, l – довжина вільного пробігу. Тиск і температура на висоті 80-250 км, отримані за ракетним даними, мають більше низькі значення. Значення для висот, більших чим 250 км, отримані шляхом екстраполяції, не дуже точні.						
h (км)	P (мбар)	T (°C)	ρ (г/см ³)	N (см ⁻³)	H (км)	l (см)
0	1013	288	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{19}$	8,4	$7,4 \cdot 10^{-6}$
1	899	281	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{19}$		$8,1 \cdot 10^{-6}$
2	795	275	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{19}$		$8,9 \cdot 10^{-6}$
3	701	268	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{19}$		$9,9 \cdot 10^{-6}$
4	616	262	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{19}$		$1,1 \cdot 10^{-5}$
5	540	255	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{19}$	7,7	$1,2 \cdot 10^{-5}$
6	472	249	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{19}$		$1,4 \cdot 10^{-5}$
8	356	236	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{19}$		$1,7 \cdot 10^{-5}$
10	264	223	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{18}$	6,6	$2,2 \cdot 10^{-5}$
15	121	214	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{18}$		$4,6 \cdot 10^{-5}$
20	56	214	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{18}$	6,3	$1,0 \cdot 10^{-4}$
30	12	225	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{17}$	6,7	$4,8 \cdot 10^{-4}$
40	2,9	268	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{16}$	7,9	$2,4 \cdot 10^{-3}$
50	0,97	276	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{16}$	8,1	$8,5 \cdot 10^{-3}$
60	0,28	260	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{15}$	7,6	0,025
70	0,08	219	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	6,5	0,09
80	0,014	205	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{14}$	6,1	0,41
90	$2,8 \cdot 10^{-3}$	210	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{13}$	6,5	2,1
100	$5,8 \cdot 10^{-4}$	230	$8,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	7,4	9,0
110	$1,7 \cdot 10^{-4}$	260	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{12}$	8,5	40,0
120	$6 \cdot 10^{-5}$	300	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	10,0	130,0
150	$5 \cdot 10^{-6}$	450	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{10}$	15	$1,8 \cdot 10^3$
200	$5 \cdot 10^{-7}$	700	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^9$	25	$3 \cdot 10^4$
250	$9 \cdot 10^{-8}$	800	$3 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^8$	40	$3 \cdot 10^5$
300	$4 \cdot 10^{-8}$	900	$8 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^8$	50	
400	$8 \cdot 10^{-9}$	1000	$1 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^7$	60	
500	$2 \cdot 10^{-9}$	1000	$2 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^7$	70	
700	$2 \cdot 10^{-10}$	1000	$2 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^6$	80	
1000	$1 \cdot 10^{-11}$	1000	$1 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^5$	80	

На атмосферу діє також сила земного тяжіння, що втримує повітряну оболонку у поверхні Землі. Атмосферні гази при цьому стискаються під дією власної ваги. Це стискування максимально у нижньої границі атмосфери, тому й щільність повітря тут найбільша. З висотою тиск монотонно зменшується; а оскільки він перебуває в прямого зв'язку із щільністю, то й щільність повітря зменшується з висотою.

Якби атмосфера являла собою «ідеальний газ» з незалежним від висоти постійним складом, незмінною температурою й на неї діяла б постійна сила ваги, то тиск зменшувався б в 10 разів на кожні 20 км висоти. Реальна атмосфера незначно відрізняється від ідеального газу приблизно до висоти 100 км, а потім тиск із висотою зменшується повільніше, тому що змінюється склад повітря. Невеликі зміни в описану модель вносить і зменшення сили тяжіння по мірі віддалення від центра Землі, що становить біля 3% на кожні 100 км висоти.

На відміну від атмосферного тиску температура з висотою не знижується монотонно. Це відбувається внаслідок поглинання атмосферою найбільш короткохвильового УФ й рентгенівського випромінювання Сонця. За характером вертикального розподілу температури атмосфера складається з декількох шарів, у кожному з яких відбувається зміна температури зі зміною висоти (градієнт температури). У самому нижньому із шарів – тропосфері температура падає на $6,5^{\circ}\text{C}$ з кожним кілометром підйому. На більших висотах значення й знак градієнта температури міняються від шару до шару. Вище 790 км температура становить близько 1000 К і практично не міняється з висотою.

Таким чином, атмосфера складається з окремих шарів (тобто серії концентричних оболонок, або сфер), виділення яких залежить від того, яка властивість становить найбільший інтерес.

2. Будова шарів атмосфери Землі

Тропосфера. Самий нижній і найбільш щільний шар атмосфери, у якому температура швидко зменшується з висотою, називається *тропосферою*. Він містить до 80% всієї маси атмосфери й простирається в полярних і середніх широтах до висот 8–10 км, а в тропіках до 16–18 км. В цій сфері розвиваються практично всі погодоутворюючі процеси, відбувається тепловий- і вологообмін між Землею і атмосферою, утворюються хмари, виникають різні метеорологічні явища, виникають тумани й опади. Цей шар земної атмосфери перебуває у конвективній рівновазі й, завдяки активному перемішуванню має однорідний хімічний склад, в основному, з молекулярного азоту (78%) і кисню (21%). У тропосфері зосереджена переважна кількість природних і техногенних аерозольних і газових забруднювачів повітря. Властивості нижньої частини тропосфери товщиною до 2 км сильно залежать від властивостей підстилаючої поверхні Землі, що визначають горизонтальні й вертикальні переміщення повітря (вітри), обумовлені передачею тепла від більше нагрітого суходолу, до газів в тропосфері. Розподіл температури з висотою встановлюється в

результаті турбулентного й конвекційного перемішування. У середньому воно відповідає спаду температури з висотою приблизно на $6,5 \text{ }^\circ/\text{км}$. Швидкість вітру в приземному прикордонному шарі спочатку швидко росте з висотою, а вище вона продовжує збільшуватися на $2\text{--}3 \text{ км/с}$ на кожний кілометр. Іноді в тропосфері виникають вузькі планетарні потоки або так звані струминні течії (зі швидкістю більше 30 км/с), західні в середніх широтах, а поблизу екватора – східні.

Тропопауза. У верхньої границі тропосфери (тропопаузи) температура досягає мінімального значення для нижньої атмосфери. Це перехідний шар між тропосферою та розташованою над нею стратосферою. Товщина тропопаузи змінюється від сотень метрів до $1,5\text{--}2 \text{ км}$, а температура й висота відповідно в межах від 190К до 220К та від 8 до 18 км залежно від географічної широти й сезону. У помірних і високих широтах взимку вона нижче, ніж влітку на $1\text{--}2 \text{ км}$ і на $8\text{--}15 \text{ К}$ тепліше. У тропіках сезонні зміни значно менше (висота $16\text{--}18 \text{ км}$, температура $180\text{--}200\text{К}$). Над струминними течіями виникають розриви тропопаузи.

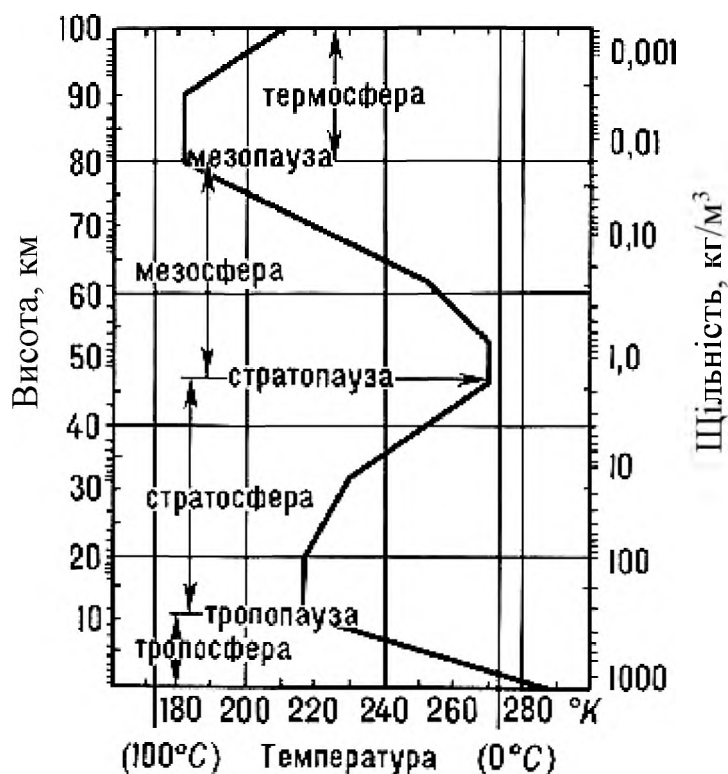
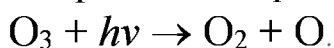
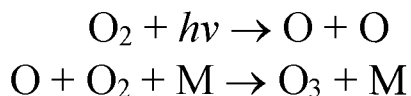


Рис. 1.2 Зміна температури та густини в шарах атмосфери.

Стратосфера. Над тропопаузою, на висотах від 12 до 50 км , простягається стратосфера. У нижній частині, протягом близько 10 км , тобто до висот близько 20 км , стратосфера - ізотермічна (температура близько 220 К). Потім вона збільшується з висотою, сягаючи максимуму близько 270 К на висоті $50\text{--}55 \text{ км}$. Верхні шари стратосфери нагріваються при поглинанні киснем і озоном сонячного УФ випромінювання. Причиною збільшення температури в області цього максимуму є екзотермічна фотохімічна реакція розкладання озону:



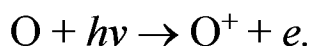
Озон виникає в результаті фотохімічного розкладання молекулярного кисню і наступної реакції потрійного зіткнення атома й молекули кисню з якою-небудь третьою молекулою М.



Озон активно поглинає УФ випромінювання в області від 2000 до 3000 Å, і це випромінювання розігріває атмосферу. Верхня границя стратосфери (стратопауза) проходить там, де температура трохи підвищується, досягаючи проміжного максимуму, що нерідко порівняно з температурою приземного шару повітря. У стратосфері значно менше водяної пари.

Мезосфера – шар, що розташовується вище стратосфери і являє собою оболонку в якій до висоти 80–85 км відбувається зниження температури до мінімальних показників для атмосфери в цілому (-80 – -110 °С). Верхня межа мезосфери (мезопауза) приблизно збігається з нижньою границею області активного поглинання рентгенівського й найбільш короткохвильового УФ випромінювання Сонця, що супроводжується нагріванням та іонізацією газу. В районі мезопаузи, на висотах 70-90 км, може виникати дуже тонкий шар крижаних кристалів і часток вулканічного й метеоритного пилу, яке спостерігається у вигляді гарного видовища сріблених хмар незабаром після заходу Сонця. У мезосфері здебільшого спалюються метеоритні частки, що попадають на Землю, викликаючи явище метеорів.

Термосфера. Вище температурного мінімуму мезопаузи починається термосфера, у якій температура, спочатку повільно, а потім швидко знову починає зростати. Причиною є поглинання УФ випромінювання Сонця на висотах 150–300 км, що обумовлене іонізацією атомарного Оксигену:



У термосфері температура монотонно зростає до висоти 400 км, де вона досягає вдень у період максимуму сонячної активності 1800 К. У період мінімуму температура може бути менше 1000 К. На висоті близько 100 км кількість молекул невелика, і вони рідко зіштовхуються між собою. Середня відстань, яку проходить молекула, що хаотично рухається, до зіткнення з іншою такою ж молекулою, називається її *середнім вільним пробігом*. Шар, у якому ця величина настільки збільшується, що ймовірністю міжмолекулярних або міжатомних зіткнень можна нехтувати, знаходиться на границі між термосферою і розташованою вище оболонкою (екзосферою) та називається *термопаузою*. Термопауза віддалена від земної поверхні приблизно на 650 км.

Екзосферою називається ізотермічний зовнішній шар атмосфери, який виділяють на основі змін температури й властивостей нейтрального газу. Молекули й атоми в екзосфері обертаються навколо Землі за балістичними орбітами під впливом сили тяжіння. Деякі молекули, в основному водню й гелію, мають розімкнуті траєкторії й виходять у космічний простір (*явище дисипації*). Базовий рівень екзосфери перебуває на висоті близько 500 км.

Полярні сніжки й безліч орбіт штучних супутників, а так само сріблясті хмари - всі ці явища відбуваються в мезосфері й термосфері.

Крім наведеної вище загальної класифікації атмосферних шарів, для деяких з них застосовуються інші назви. Так, шар атмосфери до висоти 30–80 км, у якому переважно протікають хімічні реакції під дією сонячних променів, іноді називають **хемосферой**, шар вище 80 км, що характеризується високим вмістом заряджених частинок та протіканням реакцій іонізації — **іоносферою**.

3. Хімічний склад атмосфери

Достатньо довгий час існувало питання: «Чи є повітря сумішшю газів або є хімічною сполукою?» Вважалося, що повітря уявляє собою хімічну сполуку, так як у випадку суміші більш важкий газ мав би накопичуватися в нижніх шарах атмосфери. Але повітря це суміш газів. На це вказують дані про постійність співвідношення Оксигену та Нітрогену, фізичні властивості суміші Оксигену та Нітрогену ідентичні повітрю, ці гази можна розділити, а хімічна сполука з формулою $N_{15}O_4$ не може існувати, при змішуванні Оксигену та Нітрогену не відбувається теплових явищ та не змінюється об'єм.

Хімічний склад атмосфери згідно сучасних даних наведений у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 Хімічний склад повітря

Газ	Об'ємний вміст, %
Водень H_2	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
Кисень O_2	21
Озон O_3	$\sim 10^{-5}$
Азот N_2	78
Вуглекислий газ CO_2	$\sim 0,034$
Водяна пара H_2O	$\sim 0,1$
Чадний газ CO	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Метан CH_4	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Аміак NH_3	$\sim 10^{-5}$
Диоксид сульфуру SO_2	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$
Гелій He	$5 \cdot 10^{-4}$
Неон Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Аргон Ar	0,9
Криптон Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Ксенон Xe	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Середня молекулярна маса 28,8	

Основні складові частини можна підрозділити на три групи:

- **постійні,**
- **змінні**
- **випадкові.**

До першої групи відносять кисень, азот та інертні гази. Вміст цих складових частин практично не залежить від того, у якому місці земної кулі взята проба сухого повітря.

До другої групи відносять вуглекислий газ і водяну пару. Так, вміст водяної пари у тропічній зоні сягає до 3%, у полюсів – $2 \cdot 10^{-5}$ %. З висотою вміст водяної пари зменшується. Вміст вуглекислого газу залежить від місць розташування джерел його емісії та її інтенсивності.

Вміст випадкових складових частин залежить від локальних умов: наближення до металургійних заводів, де у повітрі часто бувають домішані помітні кількості сірчистого газу, або до місць, де відбувається розпад органічних залишків - аміаку й т.д. Крім різних газів, у повітрі завжди міститься більша або менша кількість пилу.

Крім перерахованих газів повітря постійно містить сліди озону, водню, метану, аміаку, чадного газу, оксидів азоту.

Основний хімічний склад атмосфери на висоті 100-200 км залишається азотно-кисневим, вище 600 км - гелієво-водневим.

Ми розглянули хімічний склад атмосфери зі статичної точки зору, але всі гази в атмосфері перебувають у динаміці й постійність складу забезпечується насамперед за рахунок інтенсивного перемішування газів.

Так, при певній температурі швидкість руху молекули залежить від її маси: більше легкі молекули рухаються швидше важких. У нижній атмосфері, де вільний пробіг дуже короткий, не спостерігається помітного поділу газів за молекулярними масами, але він виразний вище 100 км. Частина атмосфери, розташована нижче 100-120 км, називається *областю повного перемішування*; частина, розташована вище - *областю дифузійного поділу*.

Відносний хімічний склад атмосфери в області повного перемішування не змінюється з висотою. Вище 100-120 км в області дифузійного поділу більша частина кисню перебуває в атомарному стані, у той час як азот залишається в молекулярному вигляді. Тому відносний зміст азоту зменшується з висотою. По мірі віддалення від поверхні Землі атомарний кисень набуває все більшого значення у складі атмосфери й на висоті 200 км стає її головним компонентом. Вище, приблизно на відстані 1200 км від поверхні Землі, переважають легкі гази – гелій і водень. Шкала висот для гелію в 8 разів, а для водню в 16 разів більше, ніж для кисню. У результаті вище 700 км основними складовими атмосфери є гелій і водень. На висоті 1000 км концентрація молекул становить у середньому $3 \cdot 10^5$ см⁻³, тобто в 10^{14} разів менше, ніж на рівні моря. Зовнішні шари атмосфери, що складаються з водню, простягаються на відстань до декількох земних радіусів, утворюючи водневу *геокозону*.

Поділ газів за масою, називається *дифузійним розшаруванням* та нагадує поділ сумішей за допомогою центрифуги. Тобто молекулярна дифузія домінує над турбулентною й під гравітаційними силами відбувається сепарація газів. Відповідно до цього, атмосферу поділяють на *гетеросферу* – шар атмосфери де спостерігається сепарація газів і *гомосферу* – шар, де спостерігається інтенсивне перемішування газів. Між цими шарами знаходиться *турбопауза*.

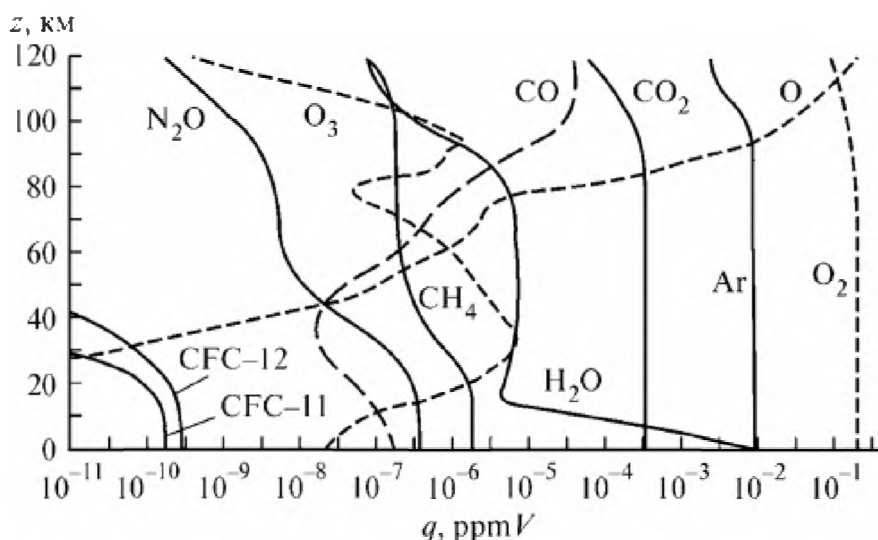


Рис.1.3 Вертикальні профілі об'ємних концентрацій різних газів в атмосфері.

Деяка частина молекул легких газів рухається зі швидкостями, що перевищують параболічну (11 км/сек), і залишає Землю назавжди. Це явище називається *дисипацією* атмосферних газів. Чим більше температура, легше молекула й чим менше її параболічна швидкість, тим швидше йде дисипація.

Оцінки швидкості дисипації показують, що кількість кисню в атмосфері Землі зменшиться в 3 рази через 10^{26} років, а водню всього лише через 1000 років. При цьому передбачається, що втрати внаслідок дисипації не поновлюються надходженням до атмосфери нових кількостей газу. Наведені числа показують, що Земля втрачає кисень досить повільно і його втратою можна нехтувати. Поновлення водню в атмосфері відбувається за рахунок дисоціації водяної пари УФ випроміненням Сонця, а гелій виділяється з літосфери завдяки процесам радіоактивного розпаду.

4. Еволюція атмосфери Землі

Атмосфера спочатку утворювалася одночасно з формуванням Землі. У процесі еволюції планети та по мірі наближення її параметрів до сучасних значень відбулися принципово якісні зміни її хімічного складу й фізичних властивостей. Відповідно до еволюційної моделі, на ранньому етапі Земля перебувала в розплавленому стані й близько 4,5 млрд. років тому сформувалася як тверде тіло. Цей рубіж приймається за початок геохронологічної шкали. Із цього часу почалася повільна еволюція атмосфери. *Первинна атмосфера Землі* була представлена газо-пиловими хмарами водню та гелію.

Деякі геологічні процеси, (наприклад, виливи лави при виверженнях вулканів) супроводжувалися викидом газів з надр Землі. Таким чином, до складу *вторинної атмосфери* входили N_2 , NH_3 , CH_4 , H_2O , CO та CO_2 . Під впливом сонячної УФ радіації водяна пара розкладалася на водень і кисень, але кисень, що звільнявся, вступав у реакцію з оксидом карбону, утворюючи вуглекислий газ. Аміак розкладався на азот і водень. Водень у процесі дифузії

піднімався й залишав атмосферу, а більш важкий азот поступово накопичувався, перетворюючись на основний компонент, хоча деяка його частина зв'язувалася в результаті хімічних реакцій.

Під впливом УФ-променів і електричних розрядів суміш газів, що були присутніми у ранній атмосфері Землі, вступала в хімічні реакції, у результаті яких відбувалося утворення органічних речовин, зокрема амінокислот. З появою примітивних рослин почався процес фотосинтезу, що супроводжувався виділенням кисню. Цей газ, особливо після дифузії у верхні шари атмосфери, став захищати її нижні шари й поверхню Землі від небезпечних для життя УФ і рентгенівського випромінювань. Відповідно до теоретичних оцінок, кількість кисню в 25 тис. разів менша, чим в наш час, вже могла привести до формування шару озону із усього лише вдвічі меншою, чим зараз, концентрацією. Однак цього було вже досить, щоб забезпечити істотний захист організмів від руйнівної дії УФ-променів.

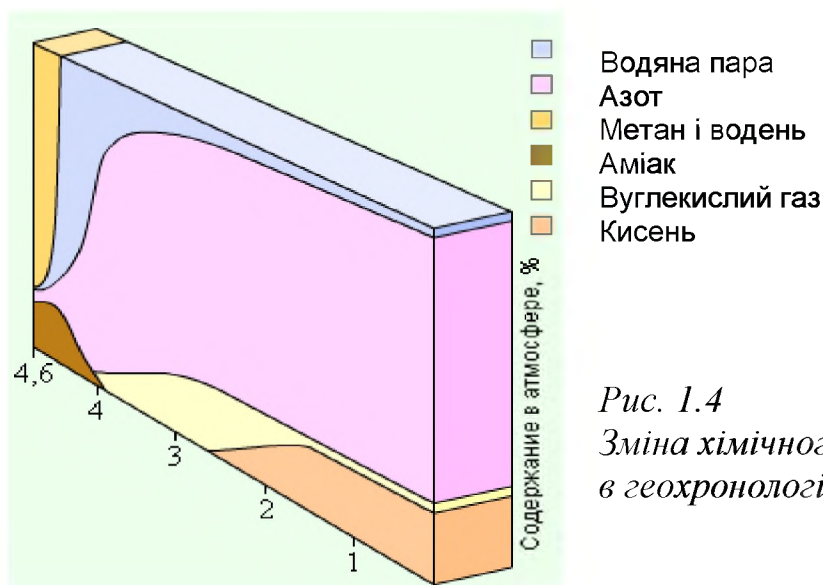


Рис. 1.4
Зміна хімічного складу атмосфери в геохронологічному часі.

Імовірно, що в стародавній атмосфері містилося багато вуглекислого газу. Він витрачався в ході фотосинтезу і його концентрація повинна була зменшуватися по мірі еволюції світу рослин, а також через поглинання в ході деяких геологічних процесів. Оскільки *парниковий ефект* пов'язаний із присутністю вуглекислого газу в атмосфері, коливання його концентрації є однією з важливих причин таких великомасштабних кліматичних змін в історії Землі, як *льодовикові періоди*.

Присутній у сучасній атмосфері гелій здебільшого є продуктом радіоактивного розпаду урану, торію й радію. Ці радіоактивні елементи випускають α -частини, які являють собою ядра атомів гелію. Оскільки в ході радіоактивного розпаду електричний заряд не утворюється та не зникає, з утворенням кожної α -частини з'являються по два електрона, які, рекомбінуються з α -частинцями, утворюючи нейтральні атоми гелію. Радіоактивні елементи містяться в мінералах, розсіяних у товщі гірських порід, тому значна частина гелію, що утворилася в результаті радіоактивного

розпаду, зберігається в них та дуже повільно потрапляє до атмосфери. Деяка кількість гелію за рахунок дифузії піднімається до екзосфери, але завдяки постійному надходженню з земної поверхні, об'єм цього газу в атмосфері майже не змінюється.

На підставі спектрального аналізу світла зірок і вивчення метеоритів можна оцінити відносний вміст різних хімічних елементів у Всесвіті. Концентрація неону в космосі приблизно в десять мільярдів раз вище, ніж на Землі, криптону – у десять мільйонів разів, а ксенону – у мільйон разів. Звідси випливає, що концентрація цих інертних газів сильно знизилася, імовірно, ще на етапі втрати Землею своєї первинної атмосфери. Виключення становить інертний газ аргон, оскільки у формі ізотопу ^{40}Ar він і зараз утворюється в процесі радіоактивного розпаду ізотопу калію.

Деякі вчені вважають, що атмосфера утворювалася безупинно, інші, навпаки, гадають, що атмосфера нашої планети утворилася вибухоподібно.

Основоположником *теорії про безперервне утворення атмосфери* був американський учений У. Рубай. Спочатку він вважав найбільш вірогідним джерелом атмосферних газів вивітрювання гірських порід. Всі леткі компоненти гірських порід (без обліку осадкових порід), що виділилися при вивітрюванні, не становлять і 1% від загальної кількості газу, що міститься в сучасній атмосфері, гідросфері й осадкових породах. Відкладення ж таких осадкових порід, як, наприклад, карбонати, і зовсім не могло відбуватися у відсутності атмосфери й гідросфери. Отже, леткі компоненти в подібних осадкових породах необхідно розглядати як частину древньої атмосфери й гідросфери, що перейшла в речовину осадкових порід. На підставі своєї оцінки Рубай довів, що інші 99% речовини атмосфери виділилися безпосередньо з мантиї. Крім того, він запропонував і конкретні механізми виділення газів з мантиї: виділення газів з вулканів і з водами термальних джерел. Рубай зробив висновок, що атмосфера утворилася за рахунок газів із земних надр.

Ідея Рубай про безперервне виділення газів згадується в багатьох підручниках і дотепер ще є найбільш широко розповсюдженою гіпотезою про процес формування атмосфери. Однак у світлі останніх даних оцінки Рубай викликають деякий сумнів.

Дані аналізу ізотопів аргону, тобто відношення вмісту ^{40}Ar і ^{36}Ar вказують на *вибухоподібне утворення атмосфери*. Відомо, що сучасне ізотопне відношення аргону в атмосфері дорівнює 296, а в мантиї Землі середнє значення відношення зростає до 5000. Розрахунки показують, що таке розходження ізотопного відношення можна пояснити, тільки виділенням газів яке відбулося в ході дуже короткого процесу на досить ранніх стадіях розвитку Землі (не більш ніж через 500 млн. років після її утворення). Крім того, виділення газів повинне було відбуватися дуже бурхливо: необхідно, щоб вивільнилося близько 80% аргону, захопленого Землею із протопланетної хмари.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Порівняйте розміри та масу оболонок земної кулі.
2. Назвіть функції атмосфери.
3. Охарактеризуйте особливості границь атмосфери.
4. За яким принципом побудована модель стандартної атмосфери.
5. Барометричний тиск та його зміна з висотою.
6. Особливості зміни температури з висотою.
7. Оболонки атмосфери та їх будова.
8. Складіть схему будови атмосфери. Укажіть, на якій висоті перебуває кожний із шарів атмосфери. Побудуйте графік зміни температури повітря в залежності від відстані від поверхні Землі.
9. Назвіть основні процеси та явища, що протікають у різних шарах атмосфери.
10. За яким принципом атмосферу поділяють на хемосферу та іоносферу.
11. Назвіть хімічний склад атмосферного повітря.
12. На які групи поділяють хімічні компоненти повітря.
13. Від чого залежить постійність складу повітря.
14. Чому атмосфера Землі характеризується сталістю складу в нижніх шарах, а верхніх шарах її склад змінюється?
15. Що називають дифузійним розшаруванням.
16. Опишіть основні етапи формування атмосфери Землі з геохронологічної точки зору.
17. Які гази домінували у складі палеоатмосфери.
18. Що слугувало причиною зміни відновної атмосфери на окисну.

ТЕМА 2

РАДІАЦІЙНИЙ РЕЖИМ ТА ЦИРКУЛЯЦІЯ АТМОСФЕРИ

ЛІТЕРАТУРА

- Бримблкомб П. *Состав и химия атмосферы.* — М.: Мир, 1988. - 351 с.
 - Борен К., Хафман Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами.* М.: Мир, 1986. - 660с.
 - Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. *Спектроскопия атмосферы.* Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - - 247 с.
 - Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. *Теоретические основы атмосферной оптики.* СПб.: Наука, 2003. - 474 с.
 - Wayne R.P. *Chemistry of atmosphere.* Oxford University Press, Oxford, 1985. - 361 p.
-

1. Поняття про радіаційний баланс

Сонце є головним джерелом енергії, що надходить до Землі. Інтенсивність сонячного випромінювання, яке виміряне за межами атмосфери становить $8,2 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{хв}$. Перебуваючи на відстані близько 150 млн. км від Сонця, Земля одержує приблизно одну двохмільярдну частину випромінюваної їм енергії, головним чином у видимій частині спектра, що людина називає «світлом». У верхні шари атмосфери надходить $2 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{хв}$. Більша частина цієї енергії поглинається атмосферою ($0,47 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{хв}$) і літосферою ($0,86 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{хв}$). Енергія поглинається безпосередньо молекулами газів, але в основному – гірськими породами, рослинністю й поверхневими водами. Близько 1/3 вхідної енергії відбивається атмосферою й поверхнею Землі ($0,67 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{хв}$). Пил і молекули газів розсіюють світло, частково відбиваючи його у світовий простір. Ще більшу частину прихожої радіації відбивають хмари. Земля випромінює енергію, в основному у вигляді довгохвильової інфрачервоної радіації. Таким чином, встановлюється рівновага між одержуваною від Сонця енергією, нагріванням Землі й атмосфери й зворотним потоком теплової енергії, випромінюваної в простір. Механізм цієї рівноваги вкрай складний.

Радіаційний баланс системи «атмосфера-земна поверхня» розраховується за багатьма показниками. На рис. 2.1 показано, що він складається з 3 частин: 1 – розподіл в атмосфері сонячного випромінювання, 2 – розподіл теплового інфрачервоного випромінювання, 3 – внесок нераціональних процесів (турбулентність, конвекція, конденсація). Можна прийняти середньорічне сонячне випромінювання, яке приходить на верхню границю атмосфери за 100%. Сонячне випромінювання розподіляється на три компоненти: випромінювання, яке

розповсюджується у безхмарній атмосфері (52%), випромінення, яке розповсюджується у хмарній атмосфері (43%) і випромінення, яке безпосередньо поступає на підстилаючу поверхню (5%).

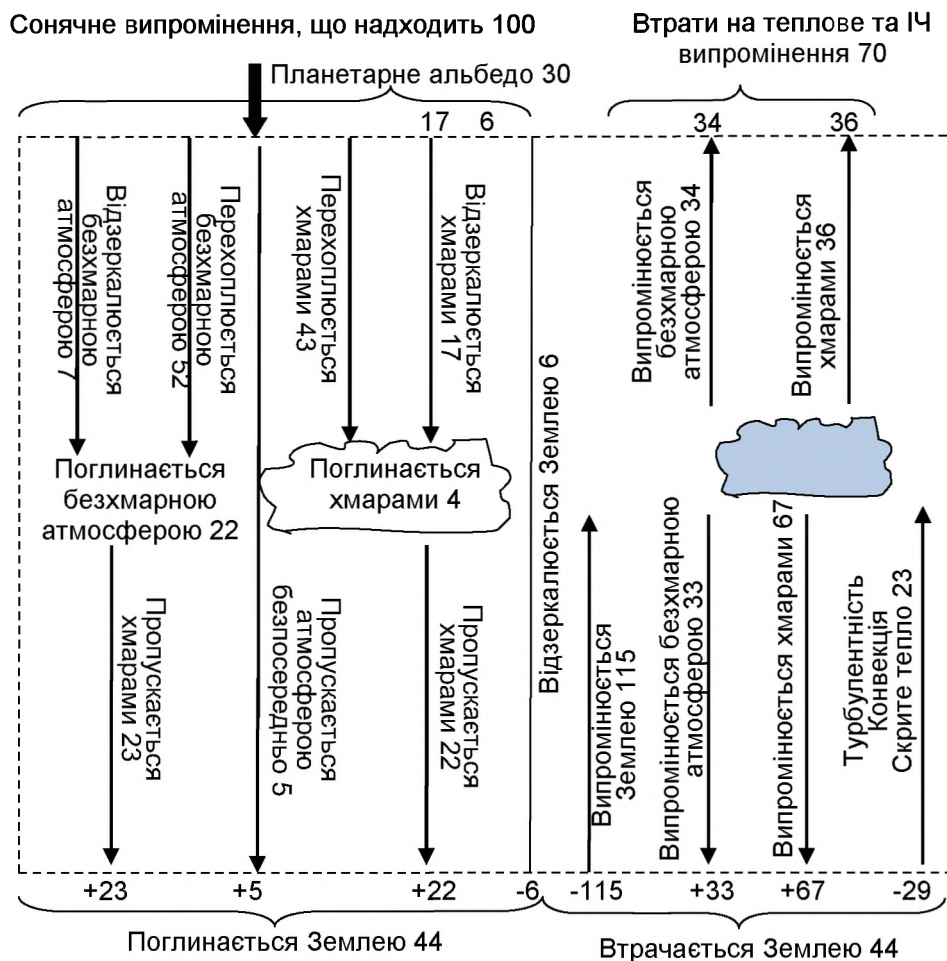


Рис. 2.1. Глобальний радіаційний баланс системи «атмосфера-земна поверхня» (за Тимофєєвим Ю.М., Васильєвим А.В., 2003).

Із того випромінення, що приходить 26% поглинається атмосферою (22% атмосферними газами та аерозолями, 4% - хмарами), а земна поверхня поглинає 44%. Загальне поглинання системою «атмосфера-земна поверхня» складає 70%. Значить 30% сонячного випромінення відзеркалюється у космічний простір (з них 7% - відзеркалює безхмарна атмосфера, 17% - хмари, 6% - земна поверхня).

У той же час, атмосфера та підстилаюча поверхня генерують власне теплове випромінення, яке складає 70%. Тобто, втрати енергії за рахунок відбитого теплового випромінення дорівнюють поглинутому сонячному випроміненню.

Висхідний потік теплового випромінення на рівні земної поверхні дорівнює 115%. Противипромінення атмосфери – 100%. Тобто, ефективний потік на поверхню складає – 15%. Сумуючи з урахуванням знаків потоки випромінення, що поступають та виходять з атмосфери, можна отримати, що за рахунок теплового випромінення атмосфера втрачає 55% енергії Сонця. Якщо

врахувати, що атмосфера поглинає 26% сонячного випромінювання, що приходить, то радіаційні втрати складуть $55 - 26 = 29\%$. Ці втрати компенсуються виділення тепла за рахунок конденсації водяної пари та потоком тепла з підстилаючої поверхні в конвекційних та турбулентних потоках.

Основна кількість енергії Сонця надходить у вигляді короткохвильової радіації з максимумом на хвилі з довгої 0,47 мкм. Енергетичний спектр сонячної радіації на границі атмосфери близький до спектра абсолютно чорного тіла з температурою порядку 6000°C . Але Сонячне випромінювання, проходячи через атмосферу, послабляється завдяки ефектам розсіювання й поглинання. Для потоків променистої енергії атмосфера у видимій частині спектру є мутним середовищем, тобто таким, що розсіює, а в УФ та ІЧ частині спектру – таким, що поглинає і розсіює.

Таким чином, до того, як сонячне випромінювання досягне поверхні, воно пройде довгий шлях через земну атмосферу, де буде не тільки розсіяне й ослаблене, але й змінено за спектральним складом. У результаті, енергія, що дійшла до земної поверхні у виді паралельних променів від Сонця (*пряма сонячна радіація*) буде як кількісно, так і якісно відмінна від сонячної радіації за межами атмосфери (рис.2.2).

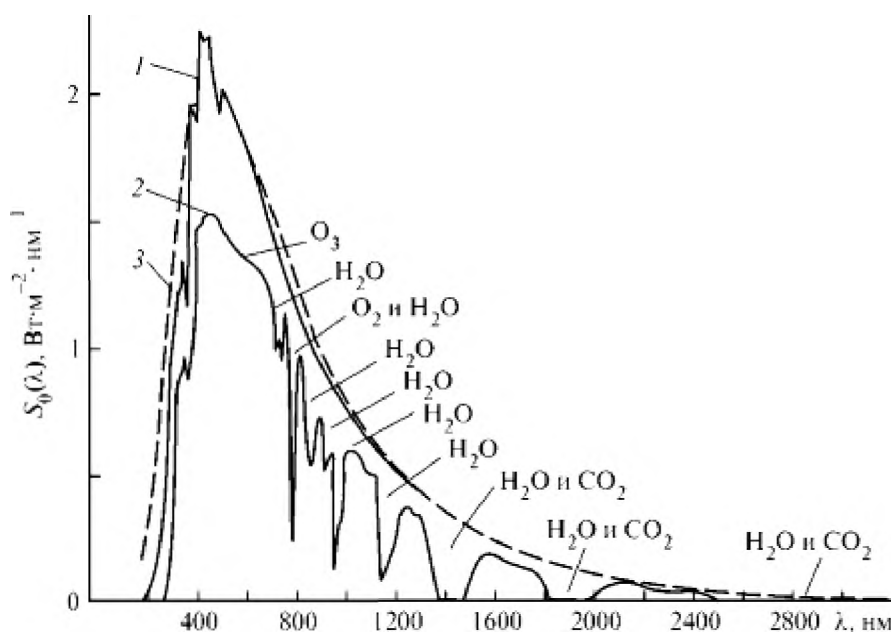


Рис.2.2 Спектри сонячного випромінювання, що приходять до атмосфери та до земної поверхні (1- виміряний за межами атмосфери землі, 2 – виміряний на поверхні Землі, 3 – спектр абсолютно чорного тіла з $T=6000\text{K}$).

2. Види радіаційного випромінювання в атмосфері

Сонячна (короткохвильова) радіація, проходячи через атмосферу, перетвориться у наступні види радіації: **розсіяну** (через наявність в атмосфері різних іонів і молекул газів, часток пилу відбувається розсіювання прямої сонячної енергії в усі сторони; частина розсіяної енергії доходить до поверхні

Землі), *відбиту* (частина енергії, що потрапила до атмосфери й на земну поверхню відбивається назад), *поглинену* (відбувається дисоціація й іонізація молекул верхніх шарах атмосфери, нагрівання повітря й самої земної поверхні, тих предметів, які на ній перебувають).

Розглянемо селективне поглинання променистої енергії в атмосфері. Будь-яка речовина має свої смуги поглинання (рис.2.3).

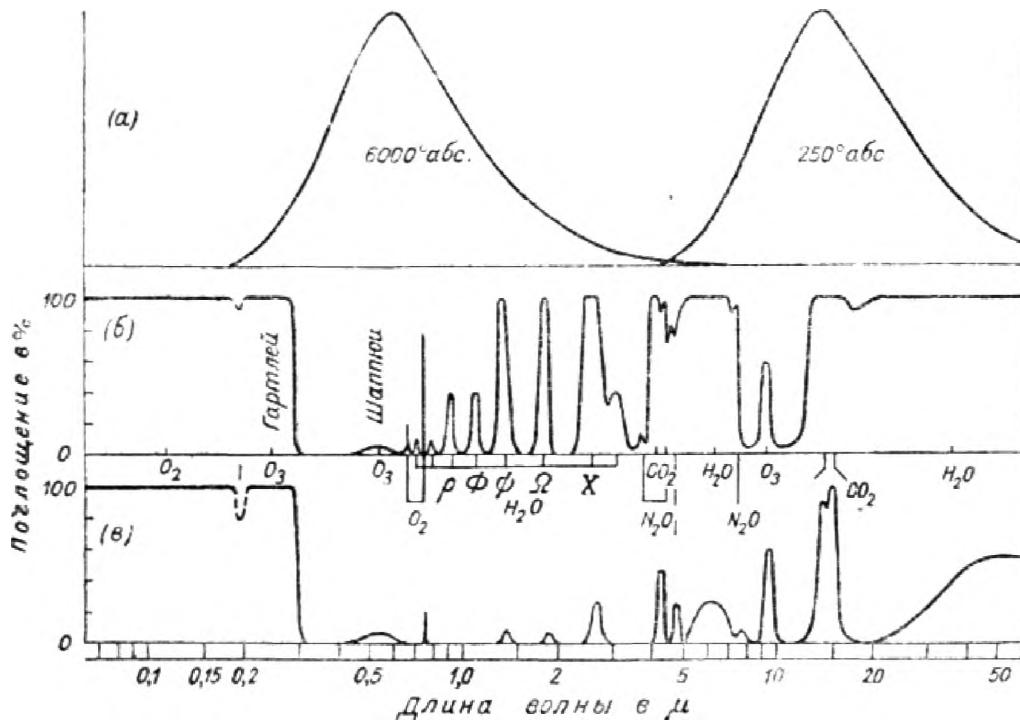


Рис.2.3 Спектр поглинання земної атмосфери.

З газів, що завжди входять до складу атмосфери, істотним селективним поглинанням володіють лише O_2 , O_3 , CO_2 і водяна пара H_2O . Кисень викликає інтенсивне поглинання світла в далекій УФ області для довжин хвиль $\lambda < 200$ нм, з максимумом поглинання біля $\lambda = 155$ нм. Поглинання в цій області спектра настільки велико вже в найвищих шарах атмосфери, що сонячні промені з довжиною хвилі $\lambda < 200$ нм не доходять до висот, доступних для спостереження з поверхні Землі й літаків. Кисень також дає систему смуг у видимій області спектра: А (759, 4-4- 70,3 нм; $\lambda_{max} = 759,6$ нм); В (686,8 - 694,6 нм; $\lambda_{max} = 686,9$ нм).

Озон (O_3) має досить складний спектр поглинання, лінії й смуги якого охоплюють всю область сонячного спектра, починаючи від крайніх ультрафіолетових променів і до далекої інфрачервоної області.

У земній атмосфері озону мало, він розташовується у вигляді шару, який має сильну поглинаючу здатність.

Вуглекислий газ (CO_2) – поглинає в тропосфері короткохвильове УФ випромінювання. Також CO_2 поглинає відбите інфрачервоне випромінювання від Землі.

Найбільше значення в поглинанні променистої енергії в атмосфері має водяна пара (H_2O), якої дуже багато в нашій атмосфері. Вода, що перебуває на

поверхні Землі, поглинає сонячну енергію й випаровується, перетворюючись у газ - водяна пара, що виносить величезну кількість енергії в нижні шари атмосфери. При конденсації водяної пари й утворенні при цьому хмар або туману ця енергія звільняється у вигляді тепла. Біля половини сонячної енергії, що досягає земної поверхні, витрачається на випаровування води й надходить у нижні шари атмосфери.

Таблиця 2.1 Основні смуги поглинання земної атмосфери в УФ та видимій областях спектру

<i>Газ</i>	<i>Спектральна область, нм</i>	<i>Назва смуги</i>	<i>Поглинання</i>
N	1-100	смуги іонізації	слабке
O	1-100	смуги іонізації	дуже сильне
N ₂	< 80	іонізаційний континуум	слабке
	80-100	Танака-Уорлі	дуже сильне
	100-140	Лайма-Берджа-Хопфілда	сильне
O ₂	<1 00	Хопфілда	дуже сильне
	100-125		дуже сильне
	125-200	Шумана-Рунге	сильне
	200-260	Герцберга	слабке
O ₃	200-300	Хартлі	сильне
	300-360	Хюгінса	середне
	450-700	Шапюї	слабке
NO ₂	400-600		слабке

Розглянемо відбиту радіацію, тобто радіацію, що досягає земної поверхні, частково відбивається від неї й знову вертається в атмосферу. Також відбита радіація - це й випромінювання, відбите від хмар. Кількість відбитою деякою поверхнею енергії в сильній мері залежить від властивостей і стану цієї поверхні, довжини хвилі падаючих променів. Можна оцінити відбивну здатність будь-якої поверхні, знаючи величину її **альbedo**, під яким розуміється відношення величини всього потоку, відбитого даною поверхнею в усіх напрямках, до потоку променистої енергії, що падає на цю поверхню; звичайно його виражають у відсотках (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 Значення альbedo різних поверхонь Землі

<i>вид поверхні</i>	<i>альbedo</i>
сухий чорнозем	14
гумус	26
поверхня піщаної пустелі	28 -38
парове поле (сухе)	8 - 12
вологе пооране поле	14

свіжа (зелена) трава	26
суха трава	19
жито й пшениця	10 - 25
хвойний ліс	10 - 12
листяний ліс	13 - 17
луки	17 - 21
сніг	60 - 90
водні поверхні	2 - 70
хмари	60 - 80

Встановлено, що існує залежність значення альбедо для різних поверхонь Землі від висоти Сонця, та від довжини хвилі випромінення, що падає на поверхню (рис. 2.4).

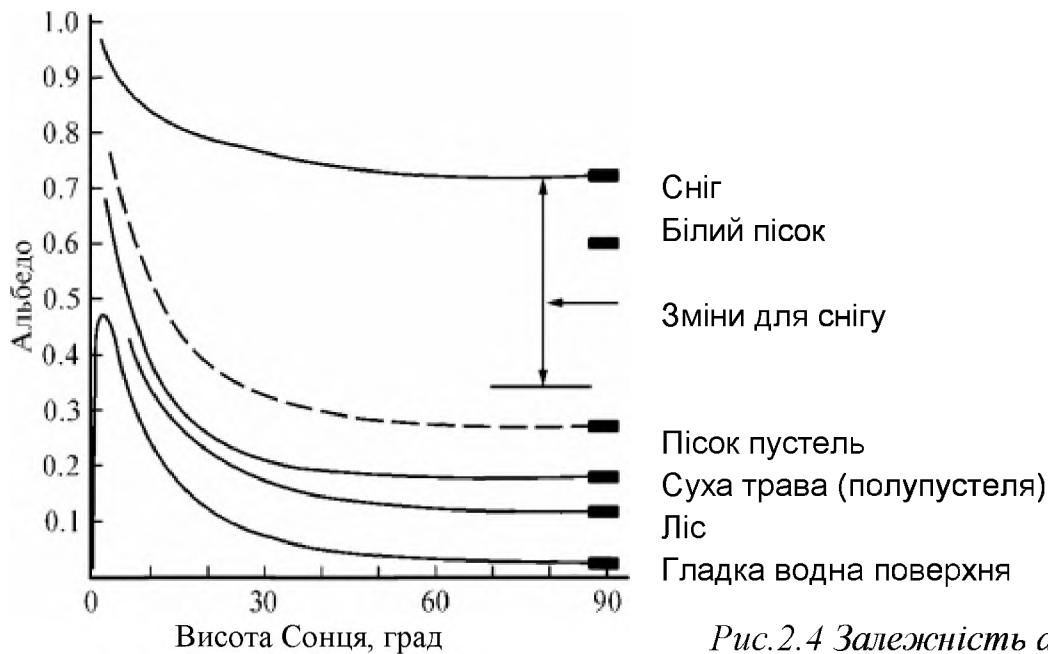


Рис.2.4 Залежність альбедо для різних поверхонь від висоти Сонця.

Розглянемо розсіяну радіацію. Розсіювання в атмосфері може відбуватися на молекулах газів (молекулярне розсіювання) і частках (великих ($\lambda \ll r$), середніх ($\lambda \sim r$), дрібних ($\lambda \gg r$)), що перебувають в атмосфері, воно залежить також і від наявності хмарності. Основи цієї теорії закладені Релеєм, але пізніше вона була вдосконалена іншими вченими вже для різних розмірів, форм і властивостей часток. Розсіяна радіація також залежить і від хмарності. Хмари є середовищем, яке може сильно розсіювати світло; дослідження показали, що щільні хмари товщиною 50 - 100 метрів уже повністю розсіюють прямі сонячні промені. Істотну роль у збереженні тепла в нижніх шарах атмосфери відіграє хмарність.

З вищесказаного випливає, що теплова енергія накопичується головним чином у нижніх шарах атмосфери. Тому нижня частина атмосфери тепліше, ніж верхня.

Теоретично температуру Земної поверхні можна розрахувати за законом Стефана-Больцмана.

$$T_i = [I^*(1-A)/4\sigma]^{1/4} = 254 \text{ K}$$

де, I - інтенсивність сонячного випромінювання на верхній границі атмосфери,

A - альbedo (0,33),

σ - константа Стефана-Больцмана ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{C}^4$).

Однак, спостережувана середня температура на поверхні Землі вище розрахованої температури (254 К, або -19°C). Цей факт пояснюється так званим «парниковим ефектом». Для нього характерно нагрівання нижніх шарів атмосфери за рахунок присутності водяної пари й вуглекислого газу. Подібний ефект виникає в теплиці, коли скло пропускає світло усередину й ґрунт нагрівається. Оскільки скло відносно непрозоре для інфрачервоної радіації, у парнику акумулюється тепло.

Кількість сонячної радіації, що потрапляє до атмосфери залежить від кута падіння променів, тому атмосфера в різних районах земної кулі нагрівається нерівномірно. Найбільша різниця між полярними та екваторіальними областями. Нерівномірність нагріву слугити основою для циркуляції атмосфери.

3. Циркуляція атмосфери

Циркуляція атмосфери – великомаштабна система повітряних течій над земною кулею. За рахунок циркуляції згладжується температурний градієнт, усереднюється хімічний склад атмосфери. Розрізняють три зони циркуляції: тропічну, середньоширотну та полярну (рис. 2.5).

Тропічна зона циркуляції є замкненою і називається *комірка Хадлі*. Повітря прогрівається на екваторі, піднімається вгору, повертає в сторону полюсів, охолоджується та опускається в тропічній зоні тим самим замикаючи комірку. Слід зазначити, що комірка Хадлі існує як в північній, так і в південній півкулі. Між ними знаходиться *зона внутритропічної конвергенції*, яка не дозволяє повітряним масам північної півкулі змішуватися з повітряними масами південної півкулі. Зона середньо широтної циркуляції представлена незамкненою *коміркою Феррела*. Полярна циркуляційна зона може бути замкненою та в ній повітряні маси спрямовуються від полюсів до середніх широт, де нагріваються та піднімаються нагору і знов повертають до полюсів.

Між зонами циркуляції створюються зони з градієнтом тиску. Так, між полярною та середньоширотною зонами циркуляції утворюється зона низького тиску, а між середньоширотною та тропічною зонами – зона високого тиску.

Дані особливості циркуляції сильно впливають на погодні умови в різних частинах земної кулі.

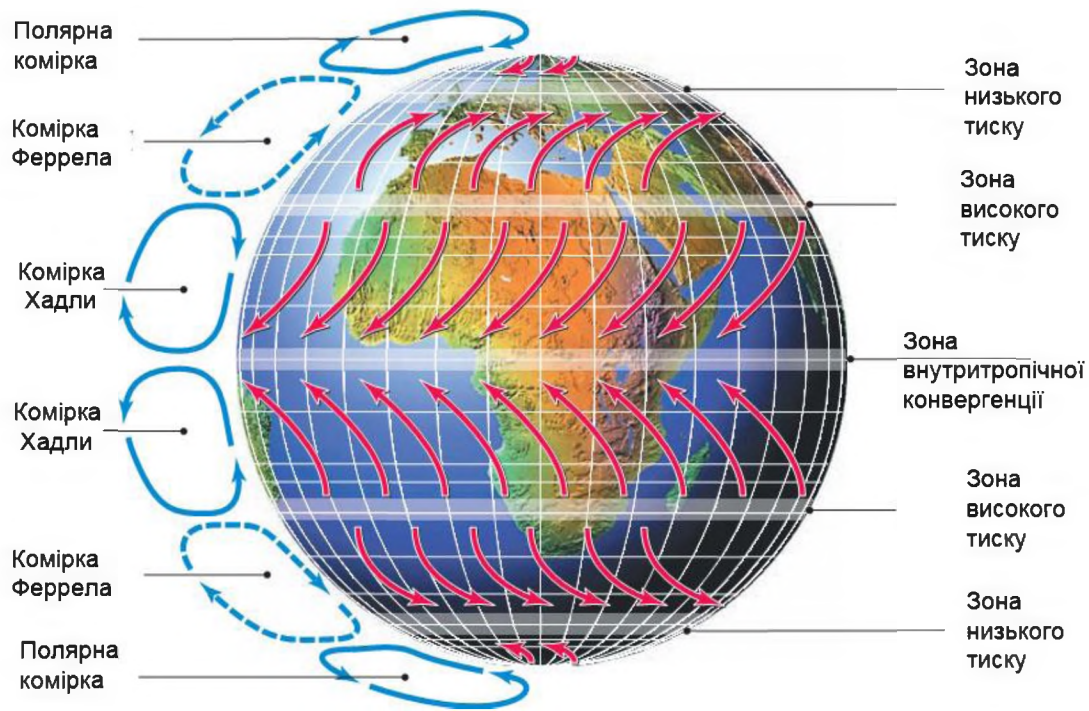


Рис. 2.5 Глобальні циркуляції атмосфери

Пасати – стійкі повітряні потоки, що формують *комірку Хадлі*. Пасати дують у напрямку від субтропічних районів до екватору. На екваторі повітря прогрівається та піднімається, а великих висотах повертається до полюсів. У результаті відбувається круговий рух повітря.

Мусони – повітряні течії між материком та океаном, що відбуваються в тропічних районах. У помірних широтах переважають повітряні течії з заходу на схід, які включають крупні вихрі – *циклони та антициклони*.

Розрізняють також локальні циркуляційні потоки повітря, що відбуваються в нижніх кулях тропосфери – *бризи*.



Рис. 2.6. Циклон, що наближується до Флориди, США.

Велику роль у розсіюванні речовин у приземному шарі повітря відіграє – *турбулентна дифузія*. Заподій її появи – неоднорідність передачі теплоти від поверхні Землі і наявність повітряних потоків, що рухаються з різними швидкостями. Турбулентні вихри, подібні до невеликих вирів, утворюються під впливом тертя й динамічної взаємодії між повільно й повітряними масами, що швидко рухаються. Турбулентна дифузія приводить до швидкого вертикального переносу теплоти і газів (*конвекція*). Швидкість турбулентної дифузії визначається коефіцієнтом, який у тропосфері дорівнює $10^5 - 10^3$ див²/сек., а в стратосфері знижується в 10-20 разів.

Для тропосфери характерні турбулентність і потужні повітряні течії (вітри) і шторми. У верхній тропосфері існують сильні повітряні течії строго певного напрямку – *струминні течії* (100-150 м/с).

У стратосфері встановлені турбулентні збурювання й сильні вітри, що дмуть у різних напрямках. Як і в тропосфері, відзначаються потужні повітряні вихри, які особливо небезпечні для високошвидкісних літальних апаратів. Струминні течії, дмуть у вузьких зонах уздовж границь помірних широт, звернених до полюсів. Однак ці зони можуть зміщатися, зникати й з'являтися знову. Струминні плинні звичайно проникають у тропопаузу й проявляються у верхніх шарах тропосфери, але їхня швидкість швидко зменшується зі зниженням висоти.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Поясніть яка частина сонячного випромінення проходить крізь атмосферу, поглинається або відбивається?
2. Яким чином відбувається трансформація сонячного випромінення при проходженні крізь атмосферу?
3. Охарактеризуйте радіаційний баланс атмосфери.
4. Як і види радіації ви знаєте?
5. Які гази приймають участь у поглинанні сонячної енергії?
6. Назвіть смуги поглинання земної атмосфери в УФ та видимій областях спектру.
7. Що таке альbedo та як залежить цей показник від довжини хвилі променів, кута падіння променів та інших факторів?
8. Які компоненти атмосфери сприяють розвіюванню випромінення?
9. Поясніть з точки зору теплового балансу атмосфери, чому температура повітря Землі вища за розрахункову?
10. Що таке циркуляція атмосфери та її роль?
11. Охарактеризуйте зони циркуляції?
12. Дайте поняття термінам: турбулентна дифузія, конвекція, струминна течія.

ТЕМА 3

ФОТОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В АТМОСФЕРІ

ЛІТЕРАТУРА

- Бримблкумб П. *Состав и химия атмосферы*. — М. : Мир, 1988. — 351 с.
- Кузнецов В. А., Тарасова Н. П. *Химия атмосферы: [Учеб. пособие]*. — М.: МХТИ, 1987. — 64 с.
- Шпольский Э.В. *Современная фотохимия // Успехи физических наук*. — 1993, Т. 136, №4. — С. 87-105.
- Лаврентьев Н.А., Фазлиев А.З. *База данных атмосферных химических реакций, Труды Международной конференции "Environis 2002", Томск, Россия, 6-12 июля, 2002, ЦНТИ, Томск, 2002. - С. 24-27.*
- Шустов С.Б., Шустова Л.В. *Химические основы экологии*. — М.: Просвещение, 1994. — 239 с.
- Крупнова Т.Г. *Химия окружающей среды: Учебное пособие/ Под ред. Ю.И.Сухарева*. — Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. — Ч. 1. — 37 с.

1. Основні характеристики фотохімічних реакцій

Швидкість хімічних реакцій залежить від температури (правило Вант-Гоффа), але дана залежність вірна тільки у вузькому інтервалі температур. Для того, щоб зіткнення молекул привело до хімічного перетворення вони повинні володіти енергією активації. Чим більше енергія активації молекул, тим сильніше зростає швидкість реакції при збільшенні температури. Інакше кажучи, при зростанні температури частота зіткнень молекул зростає, але в умовах атмосфери вони відбуваються при достатньо низьких температурах. За таких умов фактором активації реакцій є сонячне світло.

Реакції, що ініціюються квантами світла називаються *фотохімічними*.

В основі фотохімічних реакцій лежить поглинання молекулами кванта світла з утворенням реакційноздатних частиць. В будь якій фотохімічній реакції можна виділити первинні та вторинні процеси, причому реакційноздатні частиці утворюються в первинних реакціях.

Перший великий поштовх до розуміння природи фотохімічних процесів був даний формулюванням так званого *фотохімічного закону еквівалентності Ейнштейна*. Відповідно до первісного формулювання цього закону число молекул, що випробували фотохімічне перетворення, повинне бути дорівнює числу поглинутих світлових квантів, або, інакше, квантовий вихід - дорівнює відношенню числа перетворених молекул до числа поглинутих квантів) для всіх фотохімічних процесів повинен бути дорівнює одиниці.

Закон Гротгоуса – хімічне перетворення викликає те випромінення, яке поглинається речовиною. Так, енергії розриву зв'язку в молекулі хлору відповідає квант світла з $\lambda = 500$ нм.

Поглинання світла з $\lambda < 800$ нм може приводити до наступних перетворень:

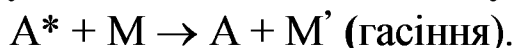
1. утворення електронно-збуджених молекул



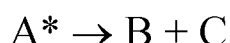
2. дезактивації за рахунок флуоресценції



3. дезактивації за рахунок зіткнення з іншою молекулою

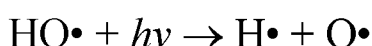
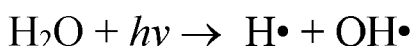
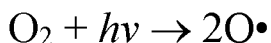


4. дисоціації



Фотоліз (фотодисоціація) – розпад молекул на вільні радикали під дією електромагнітного випромінення.

В якості прикладів можна привести такі реакції:

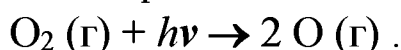


Після поглинання світла молекулою можуть відбуватися побічні процеси (гасіння), тому спостерігається відхилення від закону Ейнштейна. Тобто число молекул, що підлягають хімічному перетворенню при поглинанні світла різниця від одиниці. Ефективність процесу визначає величина – **квантовий вихід (ϕ_λ)** – відношення числа прореагувавши молекул до числа поглинутих квантів. Зазвичай $\phi_\lambda < 1$, але у ланцюгових реакцій квантовий вихід більше одиниці. Останнє пов'язано з тим, що в ланцюгових реакціях фотохімічною є лише перша реакція.

2. Реакційноздатні частки в атмосфері

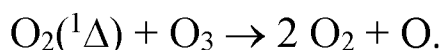
Хімічні перетворення в тропосфері та стратосфері ініціюються продуктами фотолізу таких молекул як: озон, кисень, вода, оксиди нітрогену.

Кисень. Перша реакція - фотодисоціація кисню:

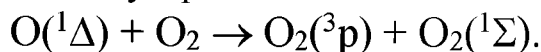


Максимальна енергія, що необхідна для такого перетворення, дорівнює 495 кДж/моль. Можна виконати неважкий розрахунок і визначити, які повинні бути ν і λ . В результаті визначено, що λ цього випромінювання дорівнює 242 нм. Виходить, будь-який фотон з λ менше 242 нм має достатню енергію для цієї реакції (чим коротше λ , тим вище енергія).

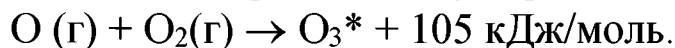
Кисень в метастабільному стані $O_2(^1\Delta)$ утворюється на висотах 30-80 км та реагує з озоном



Атомарний метастабільний $O(^1\Delta)$ утворюється також при фотодисоціації N_2O , NO_2 та може реагувати з молекулярним киснем

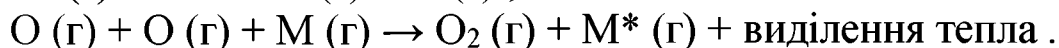
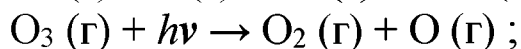
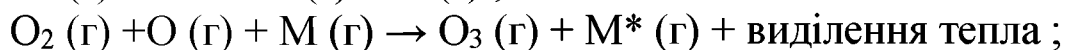
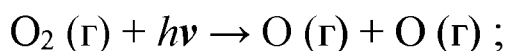


Озон. На висоті більше 30 км відбувається фотодисоціація кисню. В мезосфері й стратосфері концентрація молекулярного кисню перевищує концентрацію атомарного кисню, тому атоми, що утворюються достатньо часто стикаються з молекулами O_2 , що приводить до утворення озону:



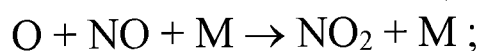
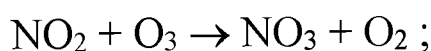
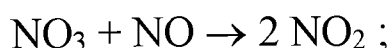
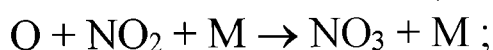
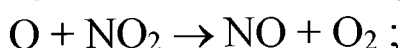
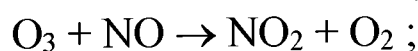
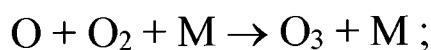
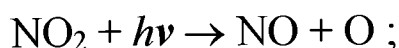
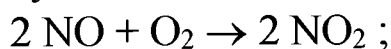
Ця реакція оборотна і якщо частка O_3^* не віддає надлишкову енергію при зіткненні з іншою (N_2 і O_2), то молекула розпадеться. Чим нижче до Землі, тим більше концентрація газів N_2 і O_2 , тим частіше зіткнення й стабілізація озону. Але знову ж, чим нижче, тим менше дисоціація O_2 на атоми, тому що відфільтроване випромінювання з довжиною хвилі 242 нм. Максимальна швидкість утворення озону на висоті 50 км, тому що мало атомів кисню й, отже, мало озону.

Молекули озону самі можуть поглинати випромінювання, і сильніше всього озоном поглинаються фотони з довжиною хвилі 200 - 310 нм. Це випромінювання іншими частками не поглинається в тій мірі, як озоном. Узагальнений процес циклічного утворення й розкладання озону:

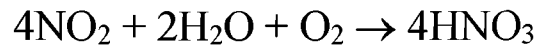


M^* - третя частка в зіткненні.

Оксиди нітрогену. У хімії й фотохімії атмосфери беруть участь п'ять основних нітрогеновмісних газів: N_2 , NH_3 , NO , NO_2 , N_2O . У конденсованій фазі азот присутній у формі іона амонію (NH_4^+) і нітрат-іону (NO_3^-). Можливі взаємодії можна описати наступною схемою:

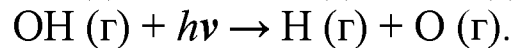
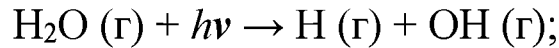


де М – третя речовина, що сприймає надлишок енергії. Цикл взаємодій на основі сполук нітрогену в тропосфері доповнюється утворенням нітратної кислоти:

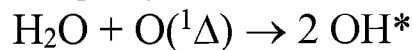


або за реакцією диспропорціонування $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$.

Гідроксильний радикал. Концентрація парів води значна поблизу поверхні Землі, але швидко зменшується з висотою. На висоті 30 км у стратосфері вона становить три молекули на мільйон молекул суміші. Однак, у верхніх шарах, вода піддається фотодисоціації:



Збуджений атомарний Оксиген реагує з водою з утворенням OH^* .



Гідроксильний радикал утворюється також при окисненні гідрогену, метану, при розкладенні нітрітної кислоти, пероксиду водню.

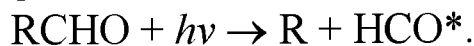


Головним стоком OH^* в тропосфері вважаються реакції з CO , NO та органічними сполуками.

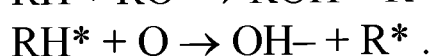
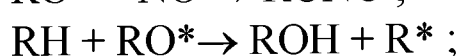
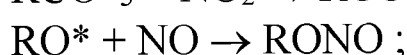
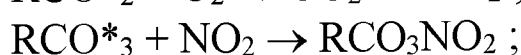
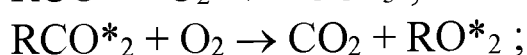
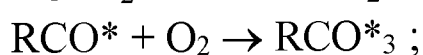
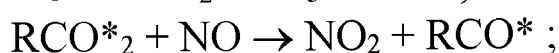
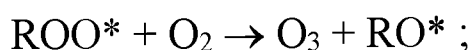
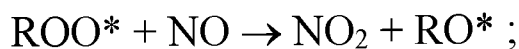
Органічні речовини. Різні органічні речовини здатні вступати в реакції з атомарним киснем і озоном, у результаті чого утворюються вільні радикали. Так, для олефінів можлива наступна реакція:



де RO^* и HCO^* - вільні радикали. Альдегід RCHO може підлягати фотодисоціації за реакцією:



Крім альдегідів фотохімічно активні також кетони, пероксиди й ацилнітрати, які під впливом сонячної радіації також утворюють вільні радикали. Наступний ланцюг взаємодій може бути представлено схемою, де ROO^* - пероксидний радикал:



Цей ланцюг перетворень за участю вільних радикалів є основою для утворення смогу, що містить асоціації молекул альдегідів, кетонів, оксидантів і сполук типу пероксиацетилнітратів (ПАН).

3. Реакції у верхніх шарах атмосфери

В 1924 році було встановлено, що у верхніх шарах атмосфери є вільні електрони, а за законом балансу зарядів повинні бути й позитивно заряджені іони. Звідки ж беруться ці іони? У більшому ступеню - внаслідок фотоіонізації.

Фотоіонізація – це процес утворення іонів з молекул та атомів під дією квантів світла.

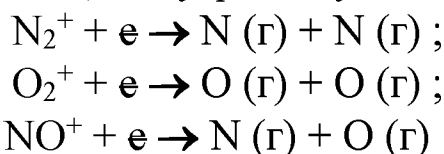
При дії фотона молекула може поглинути його, не розщеплюючись на атоми. При цьому фотон вибиває з молекули електрон самого верхнього рівня, і утворюється молекулярний іон. У такий же спосіб може піддатися іонізації й нейтральний атом.

Фотони, що викликають іонізацію, відносяться до високочастотної короткохвильової області в межах ультрафіолету. Це випромінювання не доходить до поверхні Землі й поглинається у верхніх шарах атмосфери (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 Реакції фотоіонізації, що відбуваються у верхніх шарах атмосфери

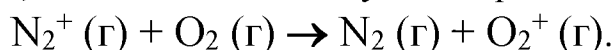
рівняння реакції	– ΔН іонізації кДж/моль	λ _{max} , нм
$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e$	1495	80,1
$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e$	1205	99,3
$O + h\nu \rightarrow O^+ + e$	1313	91,2
$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e$	890	134,5

Молекулярні іони, що утворюються, мають дуже велику реакційну здатність, швидко реагують із будь-якими іншими частками при зіткненні, ці реакції також носять екзотермічний характер. Але тому що при високому розрядженні віддача надлишкової енергії малоімовірна, то більш ймовірна рекомбінація іона з електроном, що супроводжується дисоціацією:



Такі реакції називаються реакціями *дисоціативної рекомбінації* – це реакції іону з електронами з утворенням нейтральних молекул, які в розряджених умовах верхньої атмосфери будуть швидко дисоціювати.

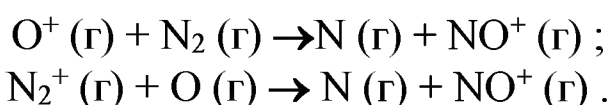
Атомарний азот у верхніх шарах атмосфери утворюються винятково в результаті такої реакції. Коли молекулярний іон зіштовхується з якою-небудь нейтральною часткою, між ними може відбутися перенос електрона:



Це можливо, якщо $E_1(\text{O}_2) < E_2(\text{N}_2)$, тобто енергія іонізації молекули, що втрачає електрон, повинна бути менше енергії молекули, що отримує електрон (реакція повинна бути екзотермічна).

Реакції переносу заряду - це реакції молекулярного іону з нейтральною частинкою, що супроводжується переносом електрона. Перенос заряду можливий, якщо енергія іонізації нейтральної молекули менша, ніж енергія іонізації частці, що утворюється. Ці реакції відіграють більшу роль у багатьох областях хімії, особливо в біохімії. Реакції переносу заряду не супроводжуються розривом хімічних зв'язків, здійснюється тільки перенос електрона від однієї частки до іншої.

Реакції обміну – це реакції, що супроводжуються розривом зв'язків та в ході яких частки обмінюються атомами:



Ці реакції є екзотермічними й протікають дуже легко, при цьому утворюється молекулярний іон $\text{NO}^+ (\text{r})$. Оскільки енергія іонізації NO найнижча із всіх часток, що перебувають у верхніх шарах атмосфери, то $\text{NO}^+ (\text{r})$ не може бути нейтралізованим й цей іон є переважним у даній області. Таким чином, молекули N_2 , O_2 і NO відфільтровують більшу частину небезпечного ультрафіолетового випромінювання на висоті близько 100 км.

За рахунок всіх перелічених реакцій у верхніх шарах (вище 50 км) атмосфера становиться електропровідною, й створюються шари, що віддзеркалюють радіохвилі. Це дозволяє проводити дальній радіозв'язок навколо Землі.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Поясніть закон діючих мас та запишіть його математичний вираз.
2. Від яких факторів залежить швидкість хімічних реакцій?
3. Як визначають порядок реакцій?
4. Сутність теорії активації.
5. Що виступає активуючим агентом для протікання реакцій в атмосфері?
6. Які реакції називають фотохімічними?
7. Поясніть сутність закону Ейнштейна, Гротгоуса.
8. Що таке квантовий вихід?
9. Напишіть типи можливих хімічних перетворень в атмосфері.
10. Напишіть приклади реакцій фотодисоціації.
11. Що таке радикал, катіон, аніон?
12. Охарактеризуйте найбільш типові хімічні властивості реакційноздатних часток в атмосфері.
13. Дайте визначення та наведіть приклади реакцій фотоіонізації, дисоціативної рекомбінації, реакцій обміну та переносу заряду.

ТЕМА 4

ХІМІЯ АТМОСФЕРНОГО МЕТАНУ

ЛІТЕРАТУРА

- *Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. — СПб. : Химия, 1992. — 287 с.*
- *Федишин Б.М. Хімія та екологія атмосфери. - К.: АЛЕРТА. - 2003.- 272 с.*
- *Зеленин К.Н. Органические соединения атмосферы // Сорровский образовательный журнал. – 1998. №4. – С. 39-44.*
- <http://www.epa.gov/methane/index.html>
- *Чернобаев И.П. Химия окружающей среды. - К: Вища школа, 1990. - 205с.*
- *Байеман К. Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 429 с.*

1. Роль метану в атмосфері та зміни його вмісту

Метан (CH_4) - найбільш важливий представник органічних речовин в атмосфері. Його концентрація істотно перевищує концентрацію інших органічних сполук. Збільшення вмісту метану в атмосфері сприяє посиленню парникового ефекту, тому що метан інтенсивно поглинає теплове випромінювання Землі в інфрачервоній області спектра на довжині хвилі 7660 нм. Метан посідає друге місце після вуглекислого газу за ефективністю поглинання теплового випромінювання Землі. Внесок метану в створення парникового ефекту становить приблизно 30% від величини, прийнятої для вуглекислого газу.

В наш час загальна кількість метану в атмосфері оцінюється у межах 4600-5000 Тг (1 Тг = 10^{12} г). У південній півкулі концентрація метану трохи нижче, ніж у північній півкулі. Таке розходження звичайно пов'язують із меншою потужністю джерел метану в південній півкулі: вважається, що основні джерела метану розташовані на континентах, а океани не вносять помітного внеску в глобальний потік метану. Час життя метану в атмосфері 8-12 років.

Метан перебуває в атмосфері в основному в приземному шарі, що називається тропосферою й товщина якого становить 11-15 км. Концентрація метану мало залежить від висоти в інтервалі від поверхні Землі до тропопаузи, що обумовлено великою швидкістю перемішування по висоті в межах 0-12 км (1 місяць) у порівнянні з часом життя метану в атмосфері.

В ході розвитку та формуванні атмосфери Землі вміст метану змінювався періодично та був пов'язаний з кількістю опадів та температурою (рис. 4.1).

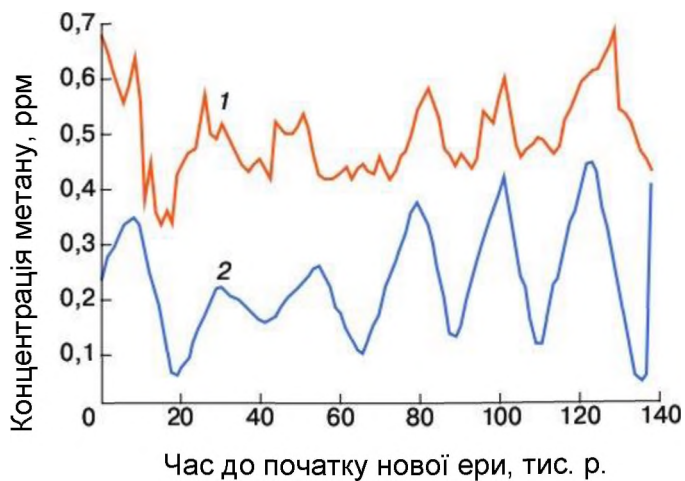


Рис. 4.1. Залежність концентрації метану в атмосфері Землі (1) та опадів (2) від часу.

Було встановлено, що до початку XVII ст. вміст метану в атмосфері був постійним та не перевищував 0,7 ppm (частин на мільйон). Після концентрація метану стала різко підвищуватися паралельно із зростанням числа населення на Землі. З даних наведених на рис. 4.2 видно, що за останні 300 років вміст метану збільшився на 1,1 ppm і зараз становить близько 1,8 ppm.

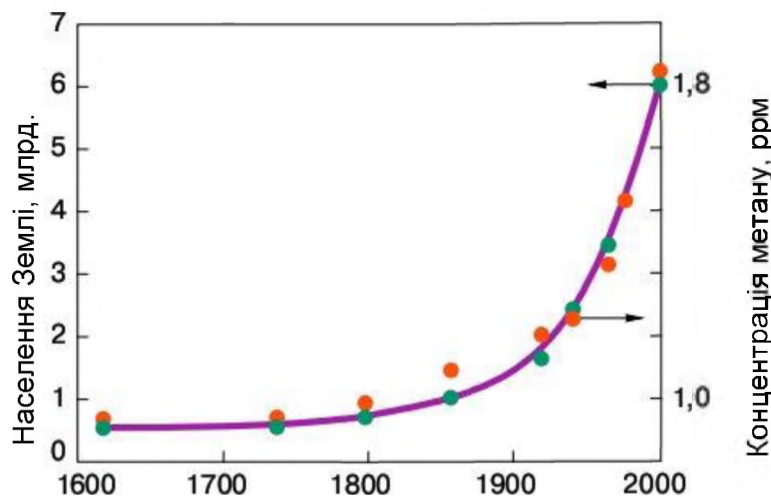


Рис. 4.2. Зміна вмісту метану в атмосфері Землі та населення з часом.

2. Види метану та його джерела.

Метан за походженням буває:

-**біогенним**, якщо він виникає в результаті хімічної трансформації органічної речовини;

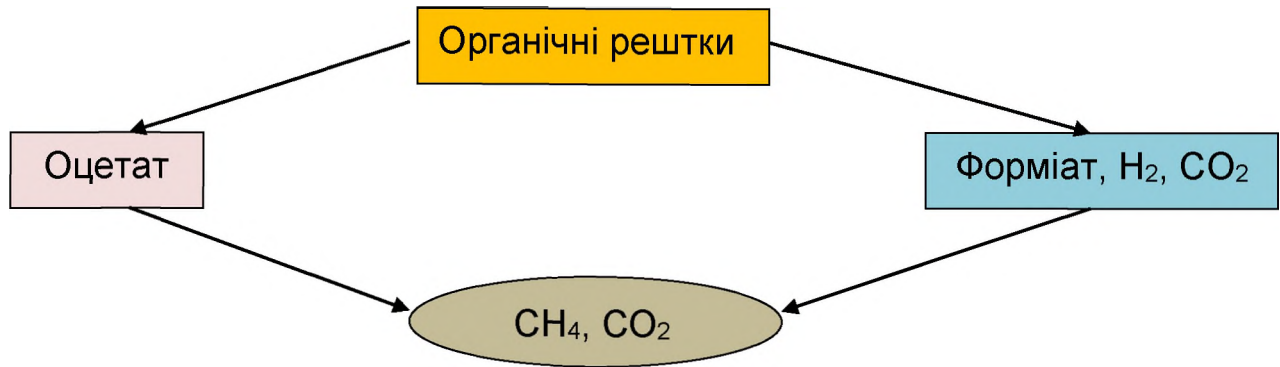
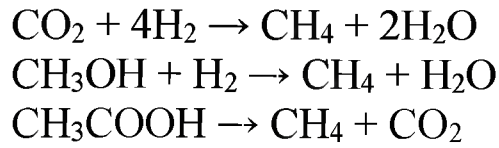
-**бактеріальним** (або мікробним), якщо він утворюється в результаті діяльності бактерій;

-**термогенним**, якщо його виникнення зобов'язане термохімічним процесам;

-**абіогенним**, якщо він виникає в результаті хімічних реакцій неорганічних сполук.

Бактеріальний метан утворюється в донних відкладеннях болот та інших водойм, у результаті процесів травлення в шлунках комах і тварин (переважно

жуйних). Для продукування метану бактерії використовують продукти розкладання полімерних органічних сполук (целюлози). Т.я. вуглекислий газ, водень, метанол, оцтова кислота є субстратами для метаноутворюючих бактерій.



Метаноутворюючі бактерії живуть у болотах, на дні ставків і озер, у мулистих відкладеннях морського дна й у ґрунті.

Швидкість емісії метану в різних зволжених тропічних районах коливається від 40 до 400 г/м²*рік (у рік виділяється від 2 до 60 Тг метану). Річна емісія метану всіма біогенними джерелами становить 400-580 Тг/рік. Відносний розподіл джерел метану за їх потужністю надано на рис. 4.3.

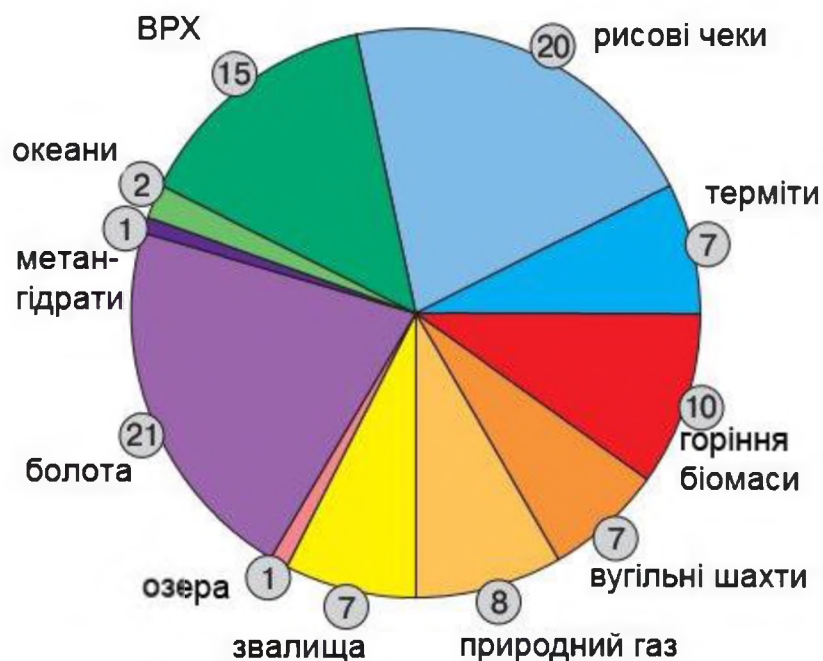
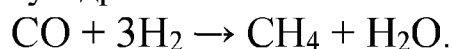


Рис.4.3 Частки окремих джерел у загальному потоці метану до атмосфери.

З даних рис. 4.3 видно, що болота, рисові поля й тварини вносять домінуючий вклад в утворення загального потоку метану до атмосфери. Інтенсивність виділення метану з боліт змінюється в широких межах і залежить від пори року. Великий потік метану від рисових полів обумовлений різким прискоренням транспорту метану усередині порожнин у стеблах рису, тому що дифузія метану відбувається в повітряному середовищі, а не у воді. Потік метану з рисових полів досягає в середньому 2,3 мг/(м²*год.). Кількість великої рогатої худоби у світі близько 1,5 млрд. голів. Одна корова продукує у добу близько 250 л чистого метану.

Термогенний метан виникає в осадових породах при їхньому зануренні на глибини 3-10 км, де осадові породи піддаються хімічній трансформації в умовах високих температур і тиску. Шахтний метан виникає в процесі трансформації органічних залишків до вугілля під впливом високих тиску і температур. Можна вважати, що в глибинах землі відбувається піроліз органічних речовин. Рослинні залишки містять велику кількість лігніну, у структурі якого є багато метильних груп. У ході термічної переробки відбувається звільнення метильних радикалів, які потім відривають атом гідрогену від органічних молекул і перетворюються в метан. Видобуток 1 т вугілля супроводжується виділенням 13 м³ чистого метану.

При виверженні вулканів, у газах, що виділяються, частка метану становить близько 7%. Припускають, що метан утворюється при каталітичному відновленні оксидів карбону гідрогеном:



Загальне уявлення про міграцію метану в атмосфері та його перетворення за участі живих організмів дає схема представлена на рис. 4.4.

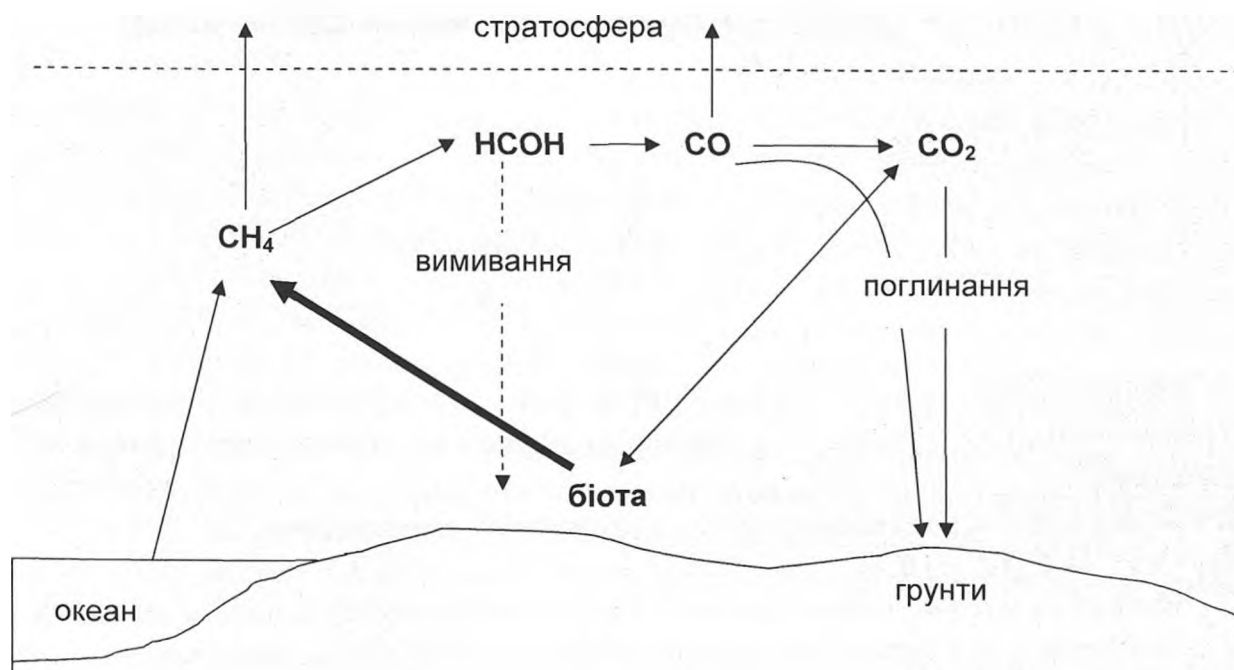


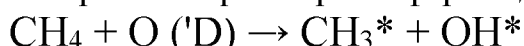
Рис. 4.4 Глобальний цикл метану.

Антропогенні джерела метану - відпрацьовані гази автомобільного транспорту й промислового виробництва. При видобутку природного газу і його транспортуванню губиться близько 2% метану. При вуглевидобутку в результаті дегазації на шахтах Донецького басейну щорічно губиться 5,7 Тг метану.

3. Хімічні реакції метану в атмосфері і процеси його виводу

Метан в атмосфері окислюється в результаті фотохімічних реакцій. Реакції метану в стратосфері й тропосфері подібні, але початкові стадії окислювання розрізняються.

У верхніх шарах стратосфери відбувається фотоліз під дією УФ (< 160 нм).

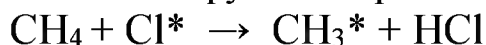


У нижній стратосфері й тропосфері

- 1) $\text{CH}_4 + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_3^* + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}^* + \text{M}$
- 3) $\text{CH}_3\text{OO}^* + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* + \text{NO}_2$
- 3а) $\text{CH}_3\text{OO}^* + \text{CH}_3\text{OO}^* \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}^* + \text{O}_2$
- 3б) $\text{CH}_3\text{OO}^* + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$
- 3в) $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{O}^* + \text{OH}^*$
- 4) $\text{CH}_3\text{O}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{НСОН} + \text{OH}_2^*$
- 5) $\text{НСОН} + \text{OH}^* \rightarrow \text{НСО}^* + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{НСОН} \xrightarrow{h\nu} \text{СО}^* + \text{H}_2$
- 7) $\text{НСО}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{СО} + \text{НО}_2^*$
- 8) $\text{СО} + \text{OH}^* \rightarrow \text{СО}_2 + \text{H}^*$

Метан також відіграє певну роль у циклі озону, що пов'язане з утворенням СО. Уважається, що метан є головним джерелом СО в атмосфері.

Метан реагує з радикалами хлору й атомарним Оксигеном.



Молекула метану досить стійка, не розчиняється у воді й не віддаляється з атмосфери з опадами. Виведення метану з атмосфери відбувається по шляху перетворення його в нелеткі сполуки або інші газоподібні сполуки. У результаті багатоступінчастого перетворення замість однієї витраченої молекули метану утворюється 3,5 молекули озону й 0,5 радикала ОН.

З нехімічних стоків метану варто виділити поглинання метану ґрунтовими бактеріями й вихід у стратосферу. На частку даних механізмів доводиться 10% загального стоку метану.

Таким чином, загальні хімічні перетворення метану в атмосфері можна охарактеризувати як процес поступового окислення з утворенням кінцевого продукту – вуглекислого газу (рис. 4.5.).

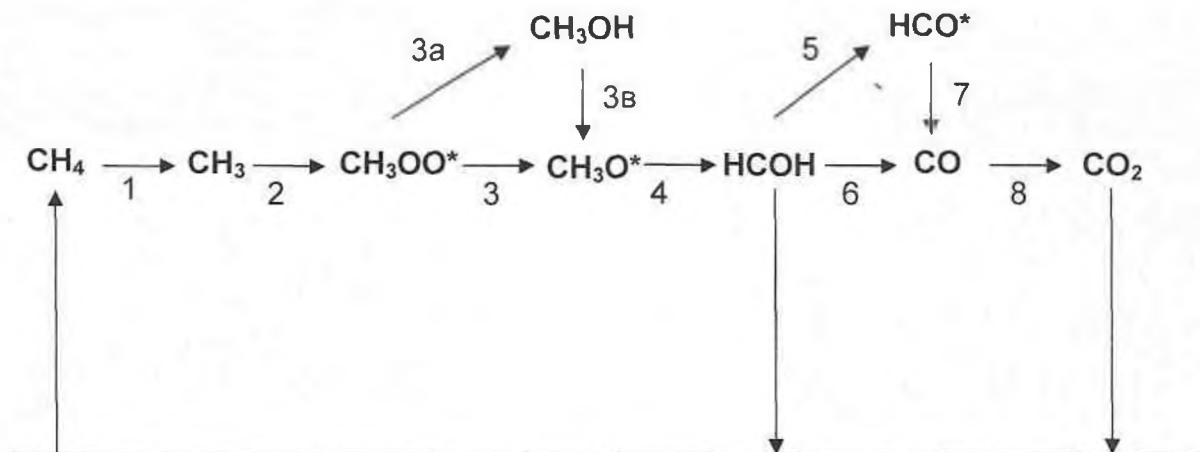


Рис. 4.5 Схема реакцій окиснення метану в атмосфері.

У ході перетворень метану газоподібні сполуки піддаються сухому поглинанню або вимиванню.

Сухе поглинання - потік газів або аерозолів безпосередньо на поверхню, що підстилає. Якщо, як підстилаючою поверхнею виступає океан, то ефективним поглинання буде тільки для газів добре розчинних у воді.

Вимивання - потік газів у розчиненому стані (у вигляді дощової води, снігу). Так потік формальдегіду у Світовий океан становить 10 Тг/рік (2-4%), CO поглинається ґрунтами зі швидкістю 0,05 см/с.

Таким чином, роль метану в екологічних процесах винятково велика. У цей час актуальним завданням для багатьох регіонів земної кулі, і в тому числі для України, є інвентаризація існуючих джерел метану, виявлення й прогнозування появи нових джерел. Рациональне використання відходів, наприклад для одержання теплової енергії, може вирішити проблему звалочного газу. Збільшення надходження потоку метану в атмосферу викличе подальше прискорення в підвищенні температури атмосфери, що буде мати величезні негативні наслідки.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Назвіть основні складові органічних сполук в атмосфері (вуглеводні, кисень-, азот-, сульфурвмісні органічні сполуки, галогенвмісні органічні сполуки).
2. Назвіть джерела метану в атмосфері, природні та антропогенні.
3. Порівняйте обсяги щорічної емісії метану з природних та антропогенних джерел.
4. Види метану.
5. Механізм формування метану в джерелах, утворення метану в болотах, рисових полях, озерах та його транспортування.
6. Хімічні реакції метану в атмосфері і процеси стоку.
7. Які хімічні сполуки є кінцевими в окисненні метану в атмосфері?

ТЕМА 5

НЕОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ В АТМОСФЕРІ. ПРОБЛЕМА КИСЛОТНИХ ОПАДІВ

ЛІТЕРАТУРА

1. Бримблкомб П. *Состав и химия атмосферы.* — М. : Мир, 1988. - 351 с.
2. *Хімія та екологія атмосфери: Навчальний посібник / Б.М. Федішин та ін.; За ред. Б.М. Федішина.* — К.: Алерта, 2003. — 272с.
3. *Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища.* -К.: Либідь, 1996. - 304 с.
4. *Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А.. Введение в экологическую химию: Учебное пособие.* - М.: Высшая школа, 1994. - 400 с.
5. *Заиков Г.Е., Маслов С.А, Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда.* М.: Химия, 1991. — 140 с.
6. *Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics.* N.Y.: Wiley, 1998. - 1326 p.
7. *Warneck P . Chemistry of the Natural Atmosphere.* N.Y.: Acad. Press, 1988. - 757 p.

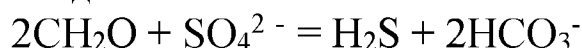
1. Сполуки сульфуру та нітрогену в атмосфері та джерела їх надходження

До найбільш важливих сполук сульфуру, що знаходяться в атмосфері відносять: диоксид сульфуру (SO₂), сірковуглець (CS₂), диметилсульфід ((CH₃)₂S), карбонілсульфур (COS). Сполуки сульфуру можуть потрапляти до атмосфери двома основними шляхами: природною та антропогенною емісією.

Природні джерела сульфуру.

В природній емісії масштабним постачальником сполук сульфуру є процеси руйнування біосфери, а саме, процеси гниття, розкладу біомаси за дії мікроорганізмів. Традиційно вважалося, що анаеробні бактерії, які відновлюють сульфати до сульфідів, є джерелом сірководню у атмосфері. Проте, було доведено, що більша частина сірководню йде на утворення нерозчинних сульфідів та не потрапляє до атмосфери. Вірогідно, що ґрунтові мікроорганізми виділяють метилмеркаптан (CH₃SH) та диметилсульфід ((CH₃)₂S). Останній й розглядають як головне джерело сульфуру в атмосфері. Велика кількість диметилсульфіду виділяється морськими мікроорганізмами.

Океан і ґрунт містять у значній кількості розчинені сульфати, які під впливом мікроорганізмів в анаеробних умовах (при відсутності кисню) відновлюються до сірководню:



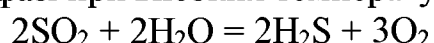
Швидкість відновлення сульфату й утворення сірководню в морській воді може бути досить високою. Але, сірководень, що виділяється, попадає в зони, збагачені киснем, де відбувається його швидке окислення. Тому значний вихід в атмосферу сірководню може спостерігатися тільки в дрібних водоймах.

Вміст сірководню в атмосфері сильно залежить від природних умов регіону. В океанічних областях спостерігаються найнижчі концентрації H_2S . У промислових районах середні концентрації H_2S істотно вище. Більше високі концентрації сірководню зафіксовані у зволжених районах, в тропічних лісах. Таким чином, океан – слабе джерело сірководню.

Таблиця 5.1 Річна емісія деяких сполук з Світового океану

речовина	Річна емісія, млн.т
CO	100
$(CH_3)_2S$	30-50
H_2S	15
CH_4	10
NO	6
COS	0.8
CS_2	0.3

Другий механізм потрапляння сульфуру природним шляхом є вулканічна діяльність. При виверженні вулканів до атмосфери потрапляють діоксид сульфуру, сірководень, елементарний сульфур та сульфати. Щорічно при виверженні вулканів до атмосфери надходить близько 20 млн.т діоксиду сульфуру та така ж кількість карбонілсульфуру, але ці значення значно менше об'ємів метану, гідрогену та інших газів, які виділяються при виверженнях. Утворення сірководню в процесі вулканічної діяльності зв'язують із реакцією, що протікає в паровій фазі при високих температурах (вище $1800^\circ C$):



Також, сполуки сульфуру потрапляють до атмосфери у вигляді аерозолів, що утворюються на поверхні океану та містять сульфати.

Антропогенні джерела сульфуру.

Основна емісія сполук сульфуру до тропосфери пов'язана з антропогенними джерелами. Так, у 1976 році до 65% від загальної емісії сульфуру приходилося на ці джерела, 95% з яких складав діоксид сульфуру. Джерелом сполук сульфуру при антропогенній діяльності є процеси спалювання вугілля, нафти. Сульфур входить до складу цього природного палива (1-6%) та залишається у продуктах переробки нафти – мазуті (0,1 – 2%). Для зменшення кількості сульфуру, що потрапляє до атмосфери обов'язковою є *десульфуризація* – пропускання газової суміші, що утворюється при спалювання вугілля крізь оксид феруму з метою зв'язування сірководню.

Джерелом сульфуру є також металургійні підприємства та заводи по виробництву сульфатної кислоти, паперу.

За деякими даними антропогенна емісія сульфуру складає 60-70 млн.т. SO₂ на рік.

Інтенсивними джерелами є промислові райони й дуже інтенсивними – зволожені райони з анаеробними або засоленими ґрунтами, наприклад болота, ділянки, затоплювані припливами.

Вміст диоксиду сульфуру та сульфатів в атмосфері змінюється в залежності від географічної широти та наявності індустриальних центрів. Так, на 12% території Європи, яка відноситься до екологічно чистої вміст диоксиду сульфуру становив 0,35 мкг/м³, тоді як на найбільш забруднених територіях (14%) – до 8 мкг/м³. З висотою вміст диоксиду сульфуру знижується та на висоті 1км його концентрація в 2 рази менша за концентрацію на рівні моря.

Час життя диоксиду сульфуру в атмосферному повітрі оцінюється чотирма днями. Особливості розподілу сірководню вивчені недостатньо в зв'язку із незначним часом життя, який вимірюється декількома годинами.

Сполуки нітрогену у тропосфері представлені в основному оксидами, аміаком, солями амонію, нітратною кислотою та нітратами. Найбільш стійкими є оксиди нітрогену (I, II, IV), а нестійкі в умовах тропосфери оксиди (III, V). Так, загальна кількість оксиду нітрогену (I) в атмосфері оцінюється 2000 млн. т, а час перебування в атмосфері 20 років.

Біогенні джерела нітрогену.

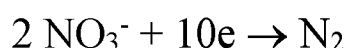
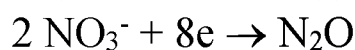
1. Ґрунтова емісія

Протікає під дією ґрунтових мікроорганізмів и складається з ряду реакцій.

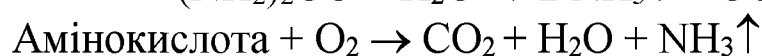
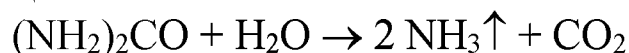
Нітрифікація



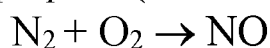
Денітрифікація – є основним джерелом потрапляння нітрогену до атмосфери.



Амоніфікація



2. Грозові розряди (монооксиду нітрогену утворюється до 8 млн.т/рік)



3. Горіння біомаси

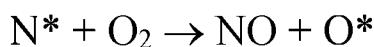
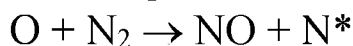
Може відбуватися як природним, так й антропогенним шляхом. Так, при лісових пожарах щороку виділяється до атмосфери до 12 млн.т. сполук нітрогену.

4. Утворення сполук нітрогену безпосередньо в атмосфері (в результаті окислення аміаку, розкладення оксидів, фотолізу). На даний вид емісії припадає від 2 до 12 млн.т. нітрогену/ рік.

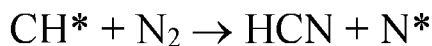
Антропогенні джерела нітрогену

Горіння палива (електростанції, автотранспорт, промисловість).

Під час спалювання різних видів палива за умов високої температури нітроген, що входить до складу повітря вступає до взаємодії з киснем та вуглеводородами за реакціями



сумарно $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$



Слід зазначити, що оксиди нітрогену утворюються при спалюванні нітрогенвмісних сполук, які входять до складу палива. При спалюванні палива до повітря щороку потрапляє до 12 млн.т. оксидів нітрогену.

2. Хімічні реакції сульфур- та нітрогенвмісних сполук в тропосфері

Сульфур надходить до атмосфери у сполуках з проміжним ступенем окислення -2 та +4 й тому під дією окислювачів може відновлюватися до +6, утворюючи сульфатну кислоту та її солі.

Молекула сірководню під дією гідроксильного, пероксильного радикалів та кисню швидко окислюється до SO_2 . Молекула SO_2 у гомогенному середовищі під дією УФ-випромінення переходить до радикалу SO_2^* . Останній взаємодіє з киснем та утворює вільний радикал SO_4^* . При подальшому окисненні, утворений SO_3 за наявності парів води утворює H_2SO_4 . розглянутий механізм є можливим, але ніяк не головним процесом окислення SO_2 у газовій фазі.

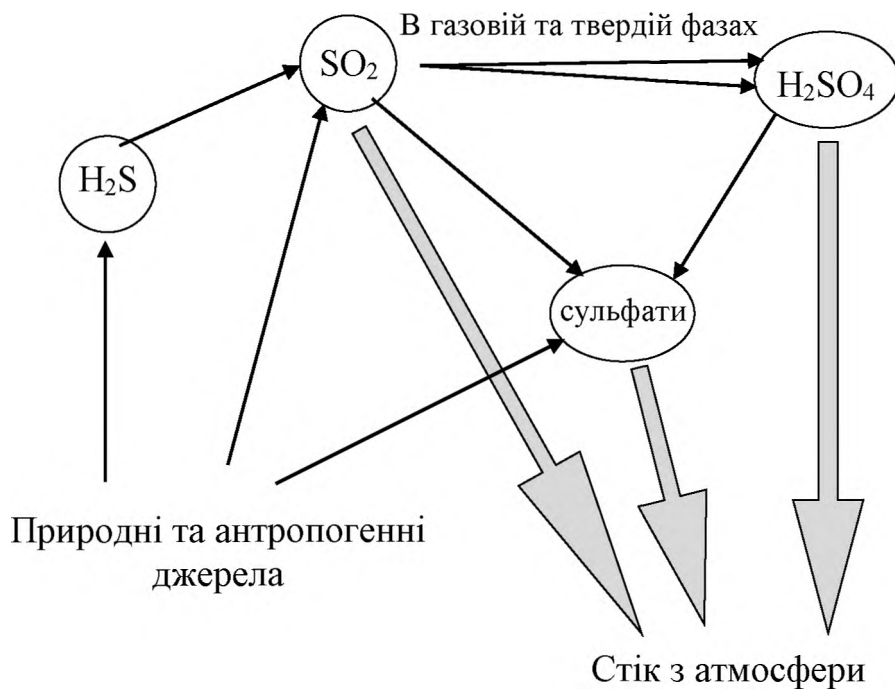


Рис. 5.1 Атмосферний цикл сполук сульфуру

Сульфатна кислота утворюється в ряді інших реакцій за участі гідроксил-радикалу.

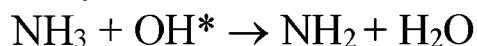


Процеси окислення диоксиду сульфуру значно прискорюються за наявності оксидів нітрогену або вуглеводнів. Вагомий внесок до прискорення окислення сульфуру дають оксиди феруму, алюмінію, хрому, які присутні у повітрі.

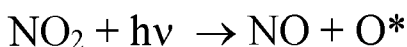
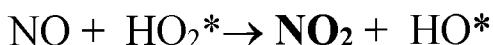
В атмосфері частки NO і NO₂ перебувають у фотохімічній рівновазі, тому досить часто, особливо при рішенні практичних задач, розглядають суму концентрацій цих оксидів, позначаючи її через NO_x. Для оксидів нітрогену властиві реакції фотодисоціації, взаємодії з синглетним киснем та радикалами, що обумовлює набір взаємоперетворень між оксидами.

Серед нітратів, що присутні в атмосфері, основну кількість складає нітрат амонію.

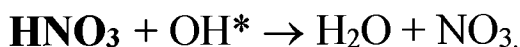
Вміст аміаку у приземному шарі незначний та різко знижується з висотою. В тропосфері аміачний нітроген представлений в основному іонами амонію, вміст яких в два рази більший за вміст газоподібного аміаку. Сполуки амонію виводяться з атмосфери шляхом сухого вимивання. Частина аміаку реагує з радикалами та в подальшому легко окислюються до оксидів нітрогену:



Формування нітратної кислоти в газовій фазі атмосфери починається з реакцій взаємодії монооксиду нітрогену з киснем, озоном та радикалами. Приблизно 45% нітратної кислоти в тропосфері утворюється за даним механізмом.



Близько 24% нітратної кислоти в атмосфері появляється в результаті взаємодії пентаоксиду нітрогену з водою, до 28% - при взаємодії триоксиду нітрогену з органічними оксигеновмісними радикалами. Утворена нітратна кислота може довгий час залишатися у газоподібному стані в зв'язку з її поганою конденсацією. Частина нітратної кислоти виводиться з атмосфери шляхом розкладення:



Основна частина нітратної кислоти виводиться з тропосфери з атмосферними осадками у вигляді розчину та солей.

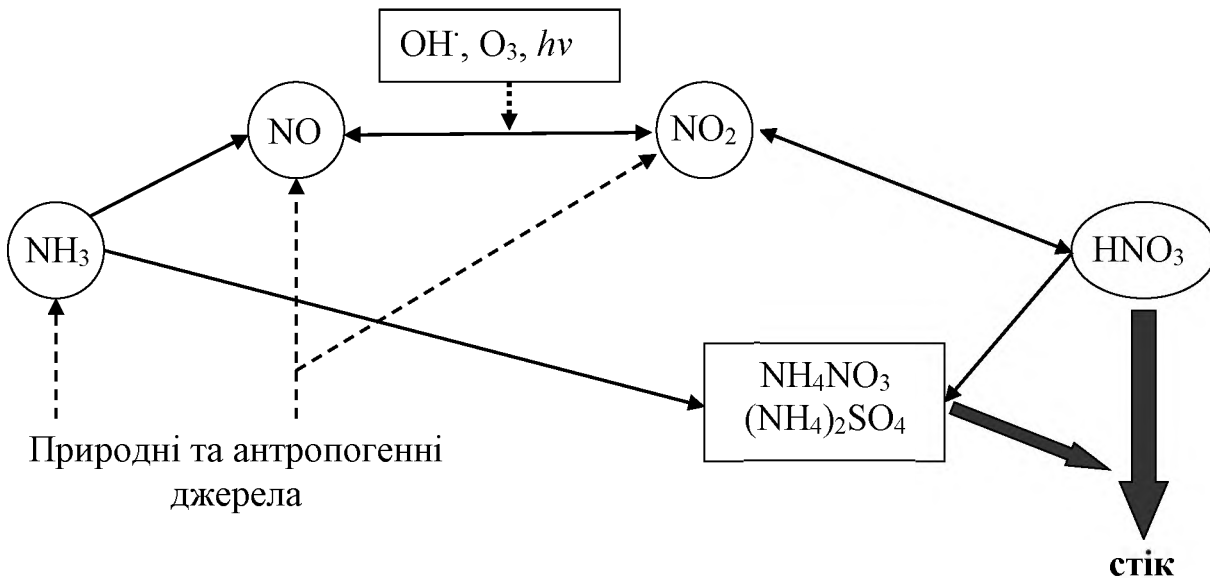


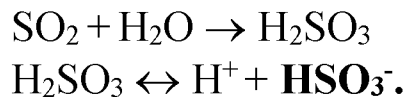
Рис.5.2 Атмосферний цикл сполук нітрогену

3. Хімізм формування кислотних опадів в атмосфері

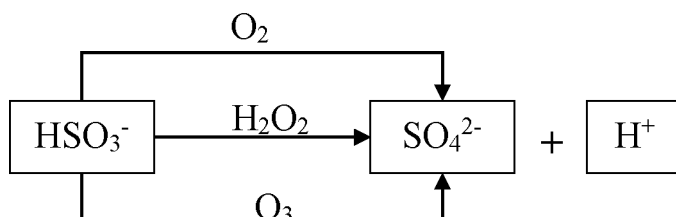
Атмосферна волога та дощова вода, зокрема, мають певний рівень кислотності середовища, який залежить від розчинених у неї газів: вуглекислого, сірчистого та аміаку. Кисла реакція дощової води була описана ще в 1684 році англійським вченим Робертом Бойлем.

Дощова вода в природі перебуває, як правило, у рівновазі з навколишніми речовинами. Величина рН дощової води в «чистій», без антропогенних домішок атмосфері повинна визначатися рівновагою з вуглекислим газом. Теоретично розраховане значення рН дощової води дорівнює 5,6. В присутності навіть незначної кількості сірчистого газу рН різко знижується та дощова вода підкислюється. Це пояснюється тим, що SO_2 має більше значення константи розчинності, ніж CO_2 , тому сірчистий газ легко дифундує у рідку фазу через межу «газ-рідина» та швидко вступає до хімічної взаємодії з водою.

Найбільш вивченим є рідкокрапельне окислення сірчистого газу у хмарних краплях. При $\text{pH}=5$ SO_2 буде знаходитися у вигляді аніону HSO_3^- .



Гідросульфит аніон підлягає подальшому окисленню різними шляхами.



Сульфат-аніони та протони гідрогену утворюють сульфатну кислоту, що ще сильніше підкислює дощову воду.

Як було встановлено в останні роки, в процесі окислення SO_2 у рідкій фазі активну участь приймають вільні радикали. Розчиняючись у краплях вологи гідроксильний або гідропероксильний радикали переходять до пероксиду водню який і окислює SO_2 до SO_4^{2-} .

Поряд із цим процес окислення діоксиду сульфуру в краплях каталізується іонами феруму, а одночасна присутність іонів мангану істотно прискорює процес окислення.

Існує каталітичний механізм окислення діоксиду сульфуру окисном. Каталіз здійснюється на поверхні аерозольних часток, насамперед сажі.

Вважається, що внесок утворення сульфатної кислоти в газовій фазі співставимий із внеском її утворення безпосередньо в рідкій фазі.

З екологічної точки зору цікавим є питання так званого «трансграничного перенесення» (перенесення домішок у повітрі на відстань більшу 100 км) сполук сірки при антропогенних викидах цих сполук. Так, у перші години після викиду діоксиду сульфуру у повітрі практично відсутні частинці сульфатної кислоти та сульфатів. З часом доля SO_2 зменшується та зростає доля сульфатної кислоти та сульфатів. Концентрація сульфатної кислоти досягає максимуму через 10 годин, а сульфатів через 30-40 годин після викиду.

Оксиди нітрогену в незначному ступені можуть окислюватися до нітратної кислоти в рідкому середовищі. Значну роль в реакціях перетворення неорганічних сполук в рідкокрапельному середовищі в атмосфері відіграють радикали, що утворюються фотохімічно (рис. 5.3).

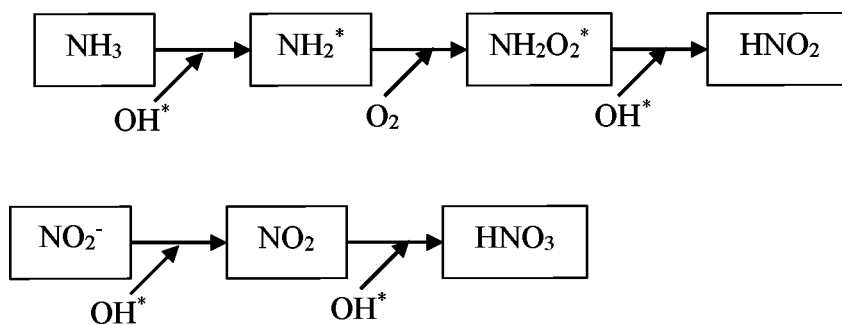
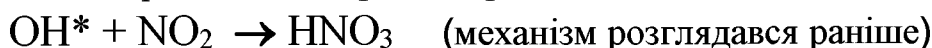


Рис. 5.3 Схема окислювальних реакцій утворення нітрогенпохідних кислот.

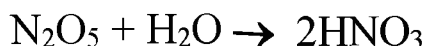
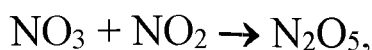
Утворення нітратної кислоти відбувається в атмосфері двома основними шляхами. Перший шлях – реакція радикала OH^* з NO_2 :



Ця реакція відбувається вдень, тому що радикал OH^* присутній в атмосфері у великій концентрації тільки в денний час.

Існує також і “нічний” механізм утворення нітратної кислоти, що йде через реакцію NO_2 з озоном з утворенням радикала NO_3 :





Перша реакція в наведеній схемі відбувається й удень, але тільки радикал NO_3 дуже швидко розкладається сонячним світлом, і в денний час цей механізм несуттєвий.

Таким чином в атмосфері існують умови хімічного утворення сполук кислотної природи як в газовій, так і в рідкій фазах, що в загальному вигляді призводить до підкислення атмосферних опадів.

4. Поняття про кислотні дощі

Як зазначалося раніше, дощова вода із рН 5,6 є найбільш природною. Проте прийняте інше визначення для кислої дощової води. Дощова вода вважається кислотою, якщо її рН < 5. Це пов'язане з тим, що аналіз опадів, усереднений по всій земній кулі (рис.1), дає значення поблизу 5. З рис. 1 видно, що розкид значень рН вміщується в інтервалі від 4 до 6,3. Спостерігаються значення як дуже низькі аж до 2, так і досить високі - близько 8. Кислотні дощі (рН < 5) характерні для високоурбанізованих областей Західної Європи, США і Японії.

Кислотний дощ – це види метеорологічних осадів (дощ, туман, сніг, град), рН яких менше за середнє значення рН дощової води (5,6).

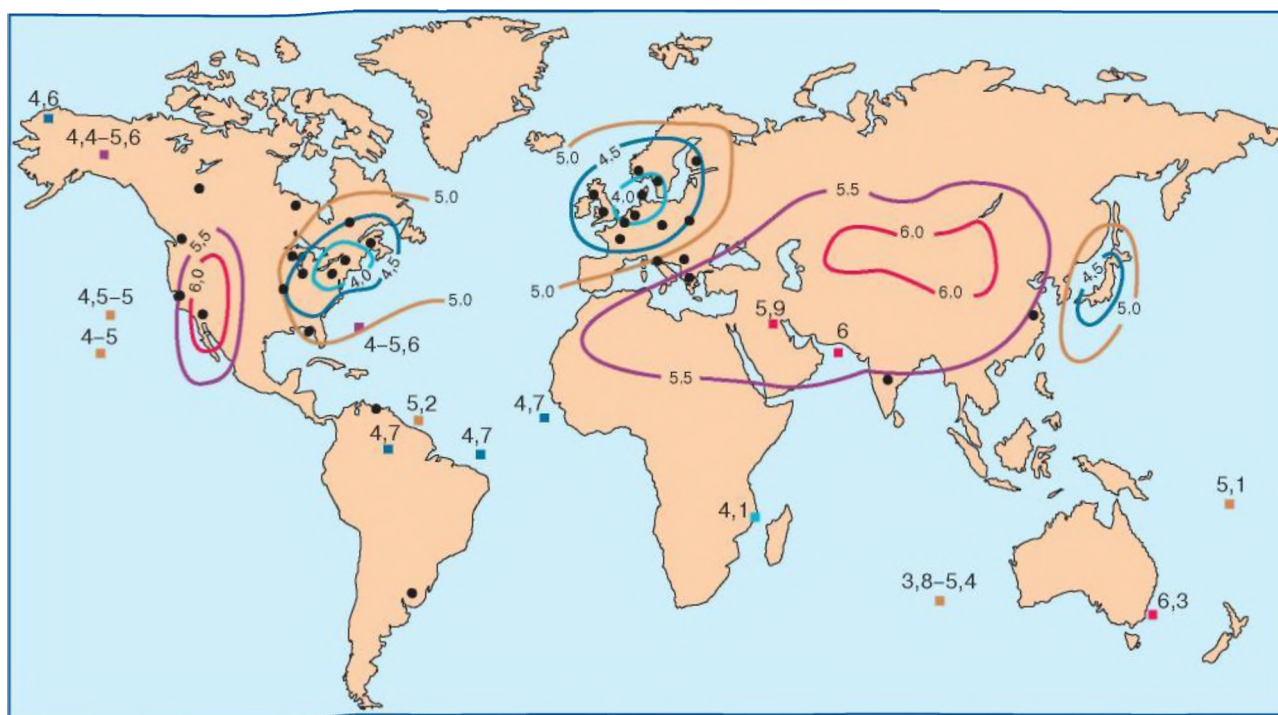


Рис. 5.4. Розподіл рН опадів по земній кулі

Вперше термін «кислотний дощ» був введений англійським дослідником Ангусом Смітом в 1872 році, хоча тоді його теорія кислотних дощів була відхилена.

Кислоти, що утворюються в атмосфері, входять до складу туманів, хмарних крапель і дощових крапель. Нижче наведені значення рН і концентрацій деяких інших домішок у цих природних опадах.

Табл. 5.2 Значення рН та склад атмосферних опадів

	рН	[Na ⁺], мкМ	[Cl ⁻], мкМ
Туман	2,9-4,9	320-500	480-730
Хмари	4,4	120	150
Дощова вода	4,7	19,8	21,7

Такий розподіл пояснюється таким чином. Концентрація домішок та кислот у поверхні Землі найбільша, і тому в туманах їх концентрація найбільша. На висоті декількох кілометрів, де існують хмарні краплі, концентрація домішок в атмосфері істотно менше, ніж у поверхні. При утворенні дощу відбувається розведення хмарних крапель і відповідно концентрація домішок і кислот ще сильніше знижується. Тобто, для сільського господарства більш згубні тумани, тому що вони звичайно холодні й містять більше домішок у порівнянні з дощовою водою.

Випадіння кислотних дощів називають **кислотою седиментацією**, яка може відбуватися вимиванням опадів (волога седиментація) та випадінням опадів (суха седиментація).

Вимивання відбувається під час утворення хмар і осадів. Однією з умов утворення хмар є перенасичення повітря водяними парами. При зниженні температури починається конденсація пари (зазвичай при вологості 400-500%), але відносна вологість повітря в рідких випадках перебільшує 100,5%. При такій перенасиченості краплини виникають на частках повітряних аерозолів. В якості останніх виступають молекули газів сполук сульфуру та нітрогену. По мірі укрупнення частити зростає гравітаційна сила і спостерігається випадіння крапель з хмар. Під час падіння краплі промивають шар атмосфери, поглинаючи нові молекули газів.

Суша седиментація відіграє незначну роль і уявляє собою випадіння кислотних атмосферних мікроелементів, сполук сульфуру та нітрогену на поверхню Землі за рахунок турбулентної дифузії. При цьому найбільш активні кислотні речовини реагують з поверхнею.

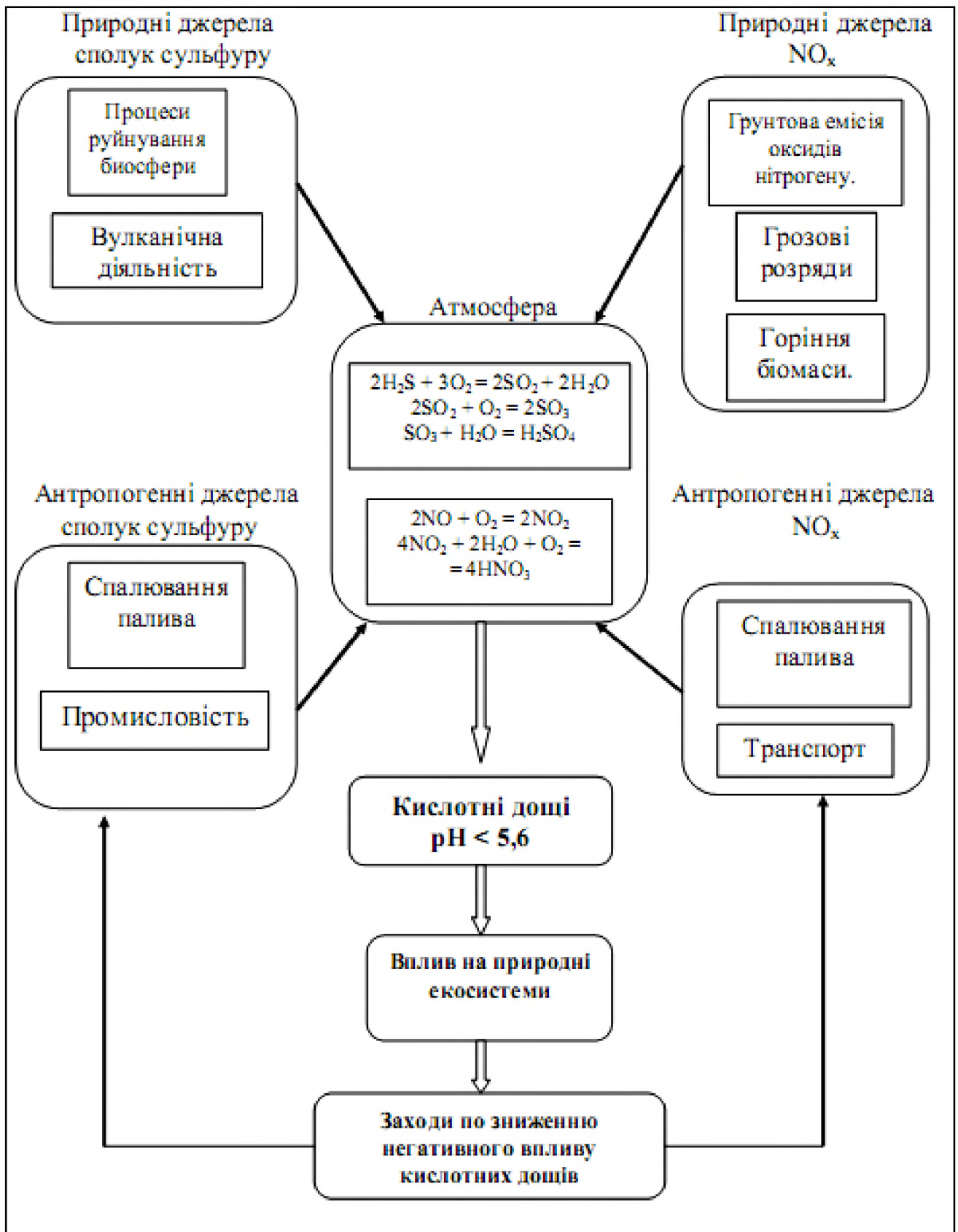


Рис. 5.5. Схема утворення кислотних дощів в атмосфері.

При випадінні кислотних дощів, кислоти попадають до озер, на рослинність, ґрунт і різні об'єкти людської діяльності (будинки, пам'ятники й т.д.). Найбільш низькі значення рН дощової води спостерігаються в Західній Європі й США. У цих регіонах залежно від характеру антропогенних викидів в опадах може переважати або сірчана, або нітратна кислота.

На території України ситуація більш сприятлива. За період 1996-2005 роки величини рН коливалися по території України від 5,8 до 6,6.

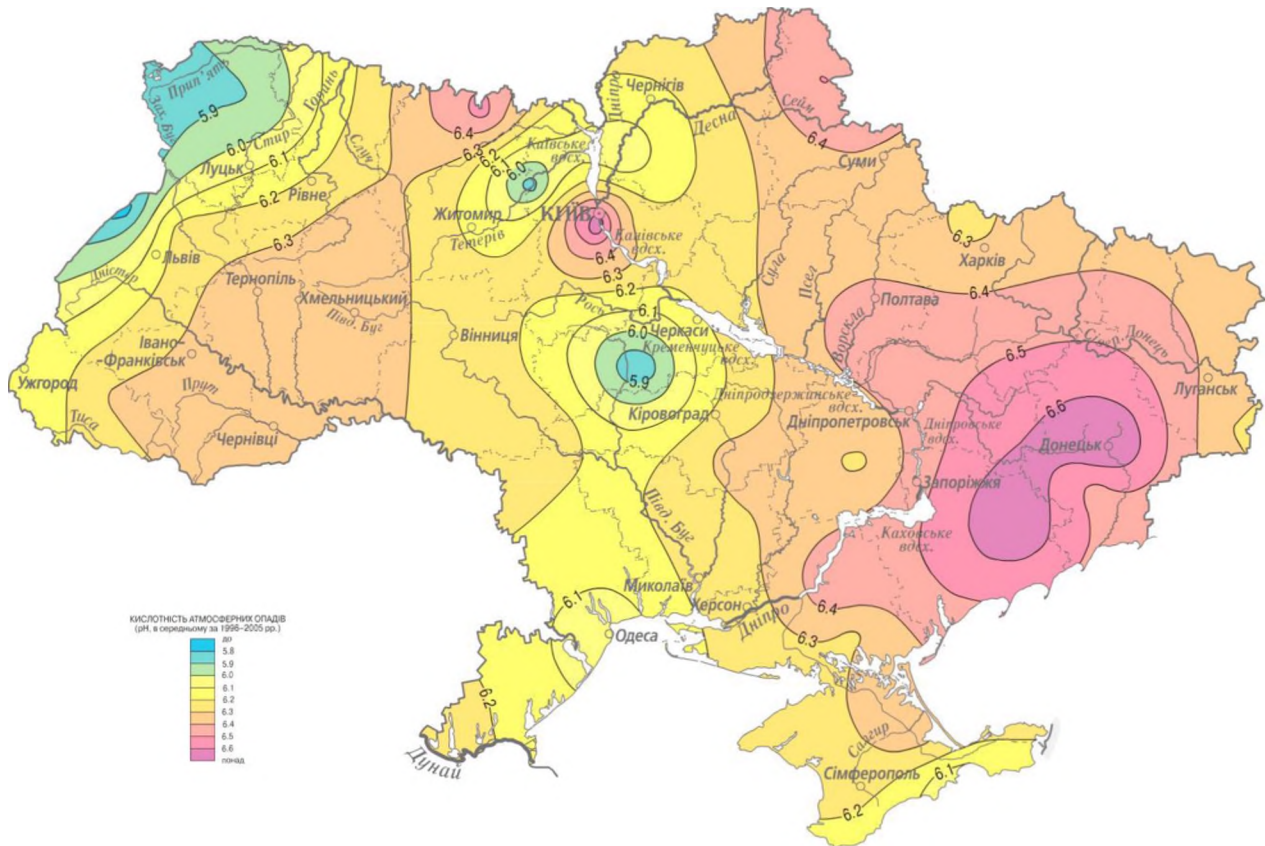


Рис. 5.6 Карта кислотності атмосферних опадів України.

5. Вплив кислотних дощів на природні об'єкти

Кислотні дощі й озера. Величина рН прісноводних водойм лежить в інтервалі 6-8. Підкислення внутрішніх водойм стало носити масовий характер у США й країнах Західної Європи особливо в другій половині ХХ сторіччя. При $\text{pH} < 6$ зменшується видове розмаїття фітопланктону й зоопланктону, а чисельність видів, що залишилися, скорочується. Для риб найбільш сприятливими є умови із рН в інтервалі від 6,5 до 8,5.

Зниження рН води особливо згубно для таких порід риб, як форель, плотва: при рН 5,6-4,6 спостерігається масова загибель риби. Особливо сильно підкислення вод впливає на розвиток ікри й мальків. Здатність риб до розмноження починає сильно знижуватися при рН 5,5, а при рН $< 4,5$ розмноження риб припиняється.

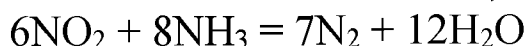
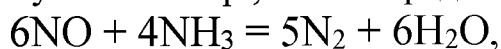
Кислотні дощі й рослини. Нижчі рослини сильніше піддаються дії кислих дощів, чим вищі, що проявляється в скороченні видового розмаїття. Вплив газоподібного диоксиду сульфуру на вищі рослини не завжди носить негативний характер. У малих концентраціях він служить як елемент живлення для рослин і запобігає утворенню грибкових захворювань. При концентраціях, які в цей час характерні для більшості районів земної кулі, диоксид сульфуру не впливає помітно на рослини. Урожайність зернових культур не знижується при дії диоксиду сульфуру в концентрації 1000 ppb і вище. Негативний вплив оксидів сульфуру й нітрогену істотно проявляється при взаємодії з озоном.

Кислотні дощі й ґрунт. Для найбільш ефективної схожості рослин ґрунт повинний мати рН в інтервалі 5-7. Кислотні дощі із рН, рівним 4 і менш, можуть істотно погіршити родючість ґрунту. Якщо рН ґрунту дорівнює 3, то на таких землях практично нічого не може проростати. Особливо яскраво виражені ці ефекти поблизу заводів-гігантів. Так, наприклад, великі підприємства кольорової металургії впливають на проростання лісів у радіусі до 150 км.

Спроба рішення проблеми захисту ґрунту від впливу кислих промислових газів шляхом установки високих заводських труб, що було здійснено в деяких країнах Західної Європи в період з 1960 по 1965 рік, привела до поліпшення екологічної обстановки в цих країнах. Однак при цьому постраждали сусідні держави. Так, Норвегія, що не використовує палива з високим вмістом сульфуру, стала жертвою, оскільки метеорологічні умови сприяють переносу й випадінню домішок, що викидаються в Англії й країнах Західної Європи, саме на територію Норвегії.

6. Заходи по зменшенню дії кислотних дощів

1. спорудження електростанцій, що не використовують мінеральні палива,
2. очищення вихідного палива: десульфуризація палива,
3. очищення газів:
 - встановлення фільтрів,
 - застосування «вологого процесу» - барботування газів у скруберах через шар вапняної води, вапняку з утворенням сульфідів або сульфату кальцію. Так можна знизити вміст двоокису сірки в газах, що відходять, на 70-90%.
 - методи каталітичного відновлення оксидів нітрогену до вільного нітрогену (каталізатори - диоксид титану з додаванням оксидів ванадію, вольфраму або молібдену, температура - 300–400°C. Хімічні процеси, що йдуть на такому каталізаторі, можна представити у вигляді:



Цей метод дозволяє очищати гази, що відходять, від оксидів азоту на 95%),

4. вапнування ґрунтів та водойм (недоліки методу – нейтралізація недостатньо ефективна, не усуває всіх наслідків підкислення, порушує хіміко-біологічний баланс вод),
5. використання високих димарів (спірне питання так як лише продовжує час перебування газів у повітрі та збільшує радіус дії),
6. зміна популяцій на більш стійки,
7. обробка пам'ятників архітектури та історії спеціальними захисними сумішами, плівками.

Існує досить багато методів нейтралізації антропогенних забруднювачів. Їхнє застосування приводить до подорожчання виробництва, але іншого шляху для збереження навколишнього середовища немає.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Назвіть найбільш розповсюджені неорганічні сполуки в атмосфері Землі.
2. Проаналізуйте біогенні та антропогенні джерела сульфуру та нітрогену в атмосфері.
3. Напишіть реакції утворення сполук сульфуру та нітрогену в атмосфері.
4. Поясніть глобальний цикл сульфуру та нітрогену.
5. В чому полягають особливості окислення в атмосфері сульфур- та нітрогенвмісних сполук в газовій та рідинній фазах.
6. Склад атмосферних опадів.
7. Утворення з окислів неорганічних кислот.
8. Поясніть явище «кислотні дощі».
9. Волога та суха седиментація.
10. Негативний вплив кислотних дощів на рослинний, тваринний світ, ґрунти.
11. Запропонуйте міри по зниженню впливу кислотних дощів.

ТЕМА 6

АТМОСФЕРНИЙ ОЗОН ТА ЙОГО ЕКОЛОГІЧНА РОЛЬ

ЛІТЕРАТУРА

- Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хргиан А.Х. *Озонный щит Земли и его изменения.* - СПб.: Гидрометеопиздат, 1992.
 - Исидоров В.А. *Экологическая химия.* - СПб: Химиздат, 2001.
 - Богдановский Г.А. *Химическая экология.* – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 236 с.
 - Исидоров В. А. «Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения // *Вестник РАН.* - 1997. - Т. 67. – С.43-54.
 - Molina M.J., Rowland F.S. *Nature,* - 1974, -V. 249, - P. 810-812.
-

1. Функції озону в атмосфері та його біологічна роль

З початку ХХ ст. вчені спостерігають за станом озонового шару. Загальновизнаною є роль озону як природного фільтру, що перешкоджає проникненню до нижніх шарів атмосфери УФ-випромінення. Також, озон захищає Землю від перегрівання. Озон поглинає деяку частину інфрачервоного випромінення Землі, тим самим підвищуючи температуру атмосфери. Озон, також, регулює жорсткість космічного випромінення.

З кінця 70-х років минулого сторіччя відмічено поступове руйнування озонового шару. Причиною є проникнення до стратосфери озоноруйнівних сполук (ОРС). На думку лікарів, втрата 1% озону викликає до 150 тис. додаткових випадків катаракти, збільшує на 2,6% кількість онкологічних захворювань, знижує імунітет. Вже доведено, що відсутність або мала концентрація озону може або приводить до ракових захворювань, що самим найпоганішим образом відбивається на людстві та його здатності до репродукції.

16 вересня 1987 р. був прийнятий Монреальський протокол про речовини, що руйнують озоновий шар. Згодом з ініціативи ООН цей день став відзначатися як *День захисту озонового шару.*

В природних концентраціях озон – безпечний газ, але при збільшенні його концентрації, що спостерігається у великих містах (фотохімічний смог) він може негативно впливати на здоров'я людини. Довготривале перебування в атмосфері з вмістом озону порядку 0,15 - 0,2 мг/м³ викликає дратливість, відчуття втоми і головну біль. При більш високих концентраціях (1- 10 мг/м³) до цих симптомів додається нудота, кровотеча з носу та запалення очей. В цілому, підвищені концентрації озону викликали ураження дихальних шляхів, судинної системи, знижували ряд безумовних рефлексів. Летальна доза для щурів після 4 годинного перебування склала всього 8,4 мг/м³. Було знайдено, що мінімально чутлива за запахом концентрація озону для людини дорівнювала

0,015 мг/м³. У виробничих умовах озон може утворюватися всюди, де відбуваються електричні розряди або діє короткохвильове випромінювання. Підвищений його вміст часто фіксується, наприклад, в рентгенівських кабінетах. Максимально дозволеною концентрацією озону в закритих приміщеннях вважається 0,1 мг/м³.

2. Фізико-хімічні властивості озону. Розподіл озону в атмосфері.

Озон (по-грецькі — “пахучий”) був відкритий в 1839 році німецьким хіміком Шонбейном. Вперше точна формула озону була встановлена Соре в 1865 році. В 1873 році його виявили в приземній атмосфері шляхом аналізу характеристик УФ випромінювання Сонця, що приходить до земної поверхні. Через 8 років англійський хімік Гартлі виявив озон у верхніх шарах атмосфери.

Озон є аллотропічною модифікацією Оксигену й сильно відрізняється по властивостях від звичайного кисню (O₂).

Газоподібний озон блакитнуватою кольору, у рідкому стані, у твердому - майже чорний. Температура плавлення озону -192 °С, температура кипіння -112 °С. У всіх агрегатних станах озон здатний вибухати від удару. Розчинність його у воді набагато більше, ніж кисню.

При нормальному тиску 100 об'ємів води розчиняють при звичайних температурах близько 45 об'ємів озону. Ще кращим його розчинником є чотирихлористий карбон, один об'єм якого в тих же умовах поглинає біля трьох об'ємів озону.

Досить інтенсивно вивчалися спектри поглинання озону в зв'язку з вмістом озону в атмосфері та його важливою роллю в геофізичних процесах. Озон має багаточисленні смуги поглинання від інфрачервоної до ультрафіолетової області. Смуга поглинання озону від 200 до 300 нм на честь її першовідкривача, була названа смугою Гартлі. Але є й інші смуги поглинання озону більш слабкі від 300 до 340 нм (смуга Хюгінса), від 340 до 365 нм (смуга Шалона-Леферва), від 444 до 630 нм (смуга Шаппю). Сильне поглинання в смузі Гартлі приводить до обриву сонячного спектру на поверхні Землі при довжині хвиль менше 300 нм, що дуже важливо для захисту біологічного життя на планеті від короткохвильових випромінювань.

У поверхні Землі вміст озону складає 20-60 мкг/см³ і може змінюватися в залежності від місцевості. У земної поверхні озон утворюється головним чином при грозових розрядах і окислюванні деяких органічних речовин. У зв'язку із цим помітні його кількості втримуються в повітрі хвойних лісів, де окислюванню піддається деревна смола, і на березі моря, де окисненню піддаються викинуті прибоєм водорості.

Озон завжди присутній у повітрі, але дуже важливим виявилось зростання концентрації озону у земної поверхні в фотохімічних смогах (буде розглядатися далі).

Загальний його вміст в атмосфері відповідає шару газу товщиною приблизно в 3 мм (при нормальному тиску). Озоновий шар зосереджений на висотах від 7-8 км у полюсів і 17-18 км біля екватора до 50 км.

Найбільш щільний шар лежить на висоті 22-24 км, де озон утворюється з кисню під дією ультрафіолетових променів Сонця з довжиною хвилі до 185 нм. Більш довгі хвилі (200-320 нм із максимумом дії при 255 нм) викликають, навпаки, розпад озону. Тому, в атмосфері існує рухлива рівновага між процесами утворення й розпаду озону, на підтримку якої витрачається близько 5% всієї сонячної енергії, що йде до Землі.

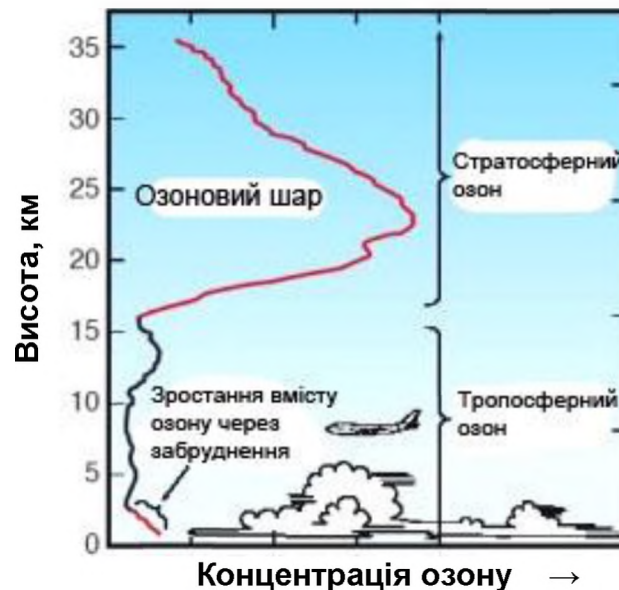


Рис. 6.1 Розташування озонового шару в атмосфері.

Існує розподіл озону не лише за висотою, а й за часом та широтою. Вчені виділяють 26-місячний цикл коливань вмісту озону в атмосфері, особливо у тропічній зоні. А з активністю Сонця пов'язують 11-річний цикл коливань вмісту озону. Існує і добові коливання вмісту озону, які пов'язані із метеорологічними умовами. Як правило, у другій половині дня вміст озону більший за ранковий. Виявлено й річний цикл вмісту озону в атмосфері, згідно з яким максимальна концентрація озону спостерігається весною та знижується восени. Дана динаміка найбільш виразно прослідковується у північній півкулі, ніж у південній.

Вміст озону залежить від географічної широти. З даних наведених на рис. 6.2 видно, що у екватора концентрація озону менша і складає 240 ДО (одиниця Добсона), а у полюсів досягає 400 ДО.

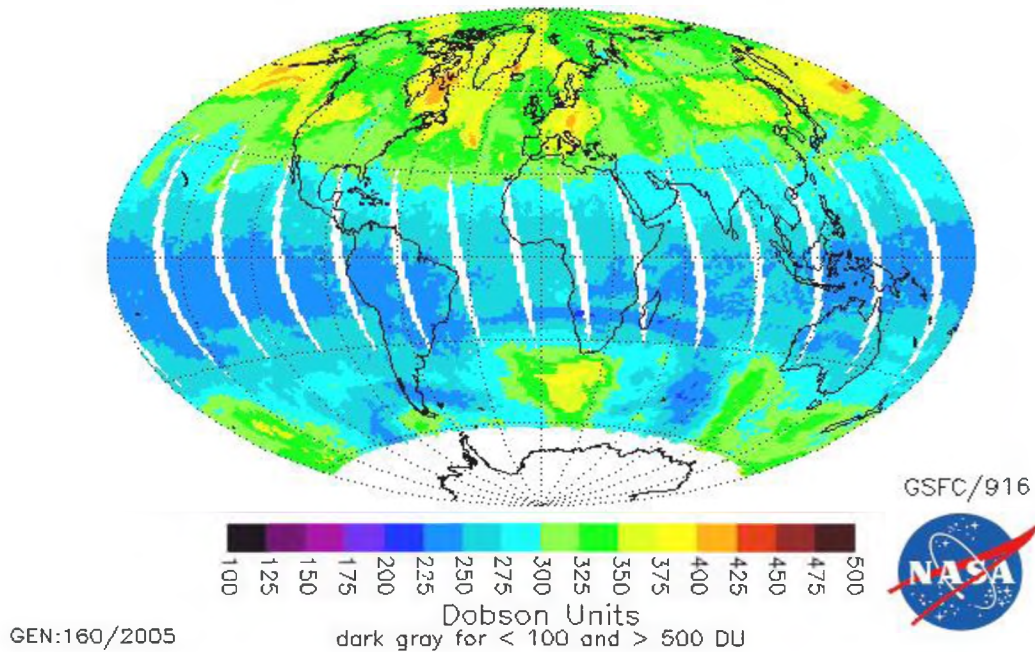
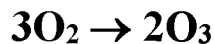


Рис. 6.2 Розподіл озону по широтах.

3. Механізми утворення та руйнування озону

Загально відомо, що озон утворюється з Оксигену за сумарною реакцією:



Проте, термодинамічні розрахунки показують, що при низьких температурах газ складається в основному з молекулярного Оксигену, а при високих – з атомарного, і відсутня область температур при тиску 1 атм., де рівноважний парціальний тиск озону був би суттєвим. Разом з тим, спостерігаємо утворення достатньо високих концентрацій озону в атмосфері. Для отримання значних його концентрацій необхідним є дві умови: відносно низька температура для зміщення рівноваги у бік продукту та наявність великої кількості атомарного Оксигену. Виконання цих умов можливо, коли забезпечується дисоціація молекул Оксигену.

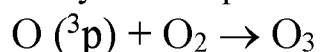
Озон утворюється у верхніх шарах атмосфери із атомарного та молекулярного оксигену в результаті фотохімічних перетворень.

При $\lambda < 242$ нм молекула оксигену дисоціює на два атоми в основному стані



При $\lambda < 175$ нм молекула оксигену дисоціює на один атом в основному стані та один атом в активованому стані $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} (^3\text{p}) + \text{O} (^1\text{D})$;

При взаємодії молекули оксигену з атомарним $\text{O} (^3\text{p})$ утворюється озон



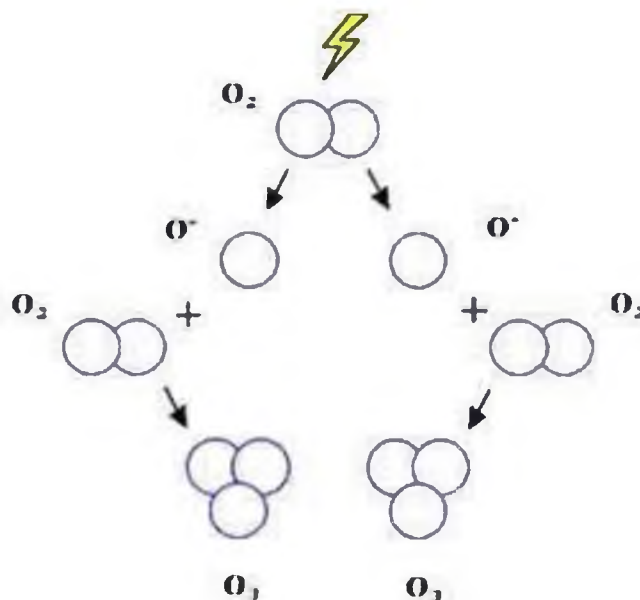
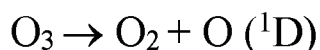


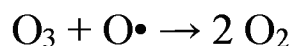
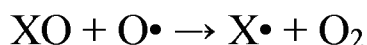
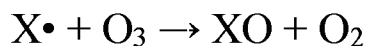
Рис. 6.3. Схема утворення озону.

Але при дії світла з $\lambda > 255$ нм спостерігається руйнування озону за реакцією



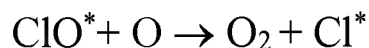
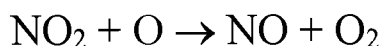
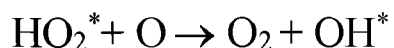
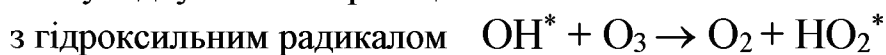
Процеси утворення та руйнування озону знаходяться в рівновазі. Механізм фотохімічного утворення та руйнування озону називають **циклом Чепмена** (1930).

Були виявлені деякі однотипні реакції озону за участю радикальних часток:



Як видно з наведених рівнянь, радикал X відіграє роль каталізатора, а процес, описуваний першими двома реакціями, носить циклічний характер.

Зокрема, процеси розкладення озону пов'язані також з його можливістю реагувати з активними молекулами та частками в атмосфері. Так, руйнування озону відбувається в реакціях:



Таким чином, руйнування стратосферного озону відбувається за участю безлічі радикалів, попередниками яких є як природні компоненти, так і забруднювачі атмосфери антропогенні сполуки.

4. Причини виникнення озонових дірок

Виявлено, що протягом багатьох років озоновий шар піддавався незначному, але постійному ослабленню над деякими районами Земної кулі, включаючи густо населені райони в середніх широтах Північної півкулі, а над Антарктикою була виявлена велика так звана "озонова дірка".

Вчені антарктичної станції «Халлі-Бей» в 1985 році встановили, що в період з 1977 до 1984 року концентрація озону знизилася над Антарктидою на 40% (рис. 6.4). Це дало підставу стверджувати про виникнення озонової дірки, розміри якої сягали площі США. Також була зафіксована область зі зниженням на 2,5% вмістом озону над Північним полюсом.

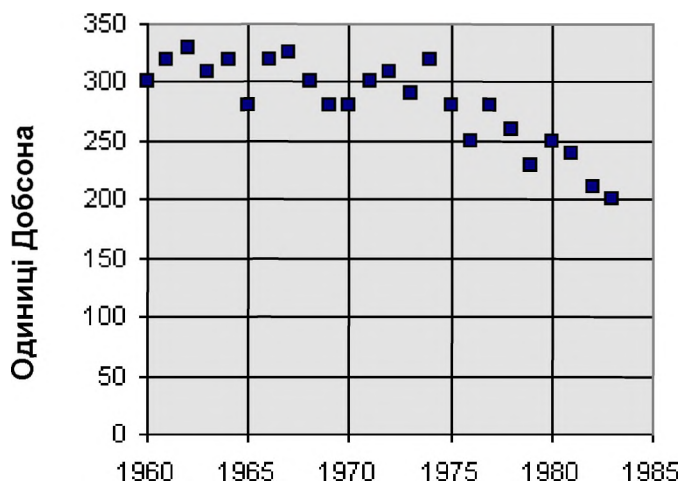


Рис. 6.4 Зміна концентрації озону над антарктичною станцією Халлі-Бей в період з 1960 до 1983 роки.

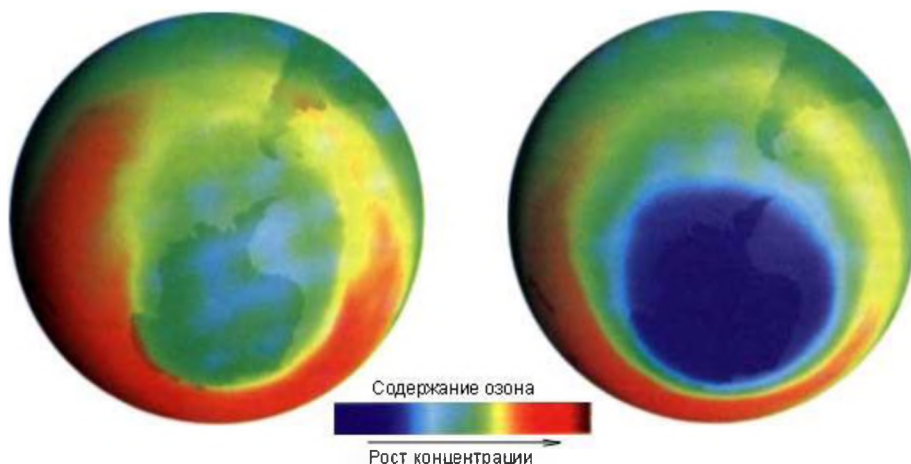


Рис. 6.5 Термографічне зображення озонової дірки над Антарктидою.

Передбачається безліч причин ослаблення озонового щита.

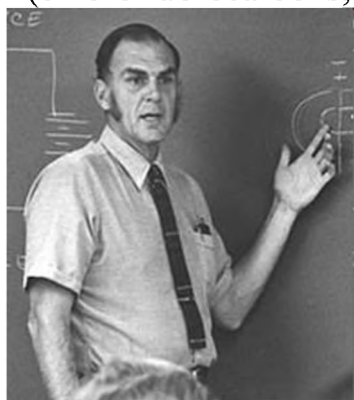
1. Руйнування озону відбувається через вплив ультрафіолетової радіації, космічних променів,

2. Хімічної взаємодії озону з деякими газами: сполук азоту, хлору й броду, хлорфторвуглеродів (фреонів).
3. Антропогенна діяльність.
 - Запуски космічних ракет. Паливо, що згоряє, «випалює» в озоновому шарі великі дірки. Колись передбачалося, що ці «дірки» затягаються. Проте, було з'ясовано, що вони існують досить довго.
 - Літаки, що літають на висотах в 12-15 км викидають пару й інші речовини, що руйнують озон. Але, у той же час літаки, що літають нижче 12 км збільшують вміст озону. У великих містах озон - один зі складових фотохімічного смогу.
 - Оксиди нітрогену. Руйнування озону в основному обумовлює азотний цикл, антропогенне забруднення атмосфери:
 - Ядерні вибухи. Розігрів до 6000 К та швидке охолодження (заморожування NO). 1 Мт при вибуху дає від 1000 до 12000 т оксидів азоту.
 - Надзвукові літаки (18г NO на 1 кг палива). 1 млн т. оксидів азоту в рік викидають двигуни надзвукових літаків.
 - Використання мінеральних азотних добрив.
 - Спалювання палива дає до 3 млн т. оксидів азоту в рік.
 - Хлор і його сполуки з киснем. Величезна кількість (до 700 тисяч т.) цього газу надходить до атмосфери, насамперед після розкладання фреонів.

5. Поняття про озоноруйнівні сполуки (фреони)

Основною причиною руйнування озонового шару стало проникнення до верхніх шарів стратосфери озоноруйнівних сполук (ОРС), які використовуються в промисловості та молекули яких містять хлор або бром.

Загальна увага до проблеми антропогенного впливу на озоносферу Землі була притягнута після опублікування в середині 1974 р. статті Шервуда Роуланда та Маріо Моліні з Каліфорнійського університету в Берклі, у якій викладалася гіпотеза про участь у руйнуванні стратосферного озону хлорфторвуглеродів (chlorofluorocarbons, CFC).



Шервуд Роуланд



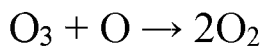
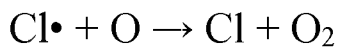
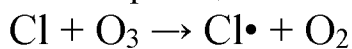
Маріо Моліні

Основні положення цієї гіпотези можна сформулювати у формі наступних тез.

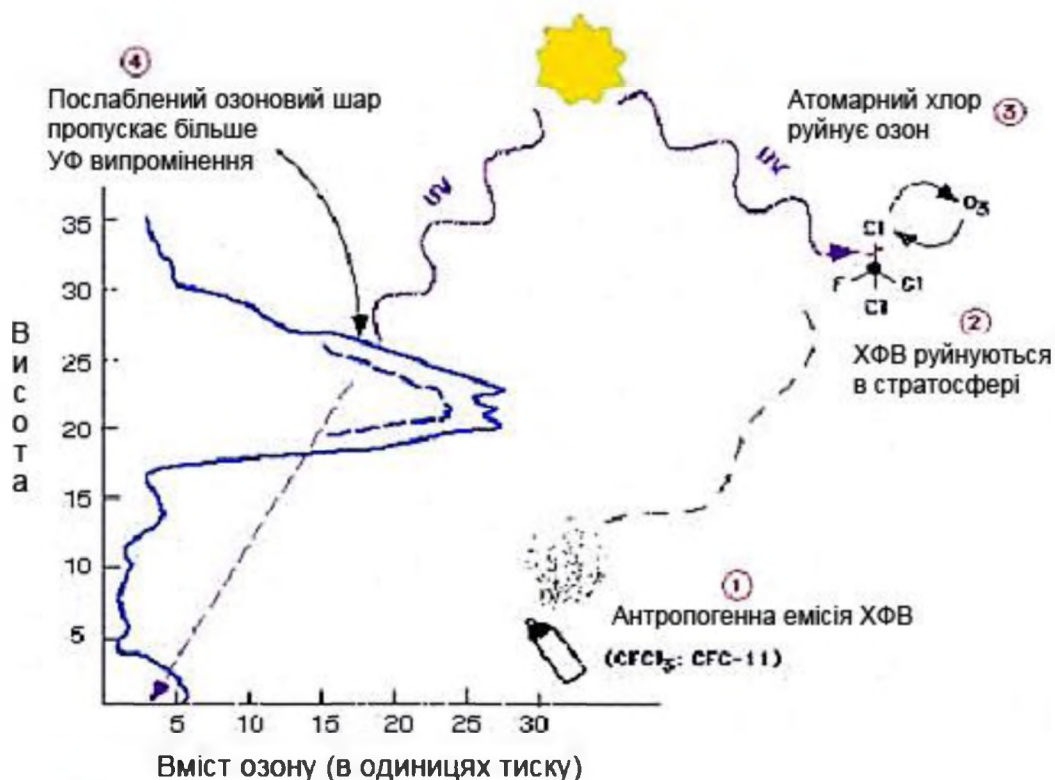
1. CFC є винятково антропогенними забруднюючими компонентами, природні джерела цих сполук відсутні.

2. В умовах тропосфери CFC дуже стійкі й не піддаються яким-небудь процесам розкладання. Єдиний шлях їх видалення – повільне перенесення до стратосфери.

3. У стратосфері CFC піддаються розкладанню під дією УФ радіації Сонця з виділенням атомів хлору, які атакують молекули озону, руйнують їх і утворюють радикал Cl. Останній взаємодіє з виникаючим при фотолізі молекул O₂ атомарним киснем, у результаті чого знову утворюється активний хлор. Таким чином, атоми хлору виконують роль каталізатора, оскільки вони не витрачаються в процесі, у загальному виді описуваному наступними рівняннями реакцій:



4. Обумовлене цими процесами зменшення змісту озону в стратосфері приведе до збільшення рівня небезпечної УФ-радіації (285-315 нм) на земній поверхні.



УФ згубно впливає на існування життя

Рис. 6.6. Схематичне зображення механізму руйнування озону за гіпотезою Роуланда-Моліна.

Хлорфторвуглероди (CFC, ХФВ), уперше отримані в 1892 р. бельгійським хіміком Ф. Свартсом, знайшли практичне застосування після того як в 1928 р. працюючий у хімічній корпорації «Дю Пон де Немур» хімік Т. Мідглі запропонував використовувати ці сполуки, запатентовані корпорацією за назвою «фреони», як холодоагенти. Згодом сфера використання CFC розширилася, їх стали застосовувати в якості пропелентів в аерозольних упакованнях, розчинників. Широкому застосуванню CFC зобов'язані унікальним поєднанням властивостей. Вони мають високу теплоємність, не горючі й не токсичні, тобто практично безпечні в побуті.

В 1976-1993 рр. для заповнення аерозольних упакувань, що містять лікарські препарати, косметичні засоби, інсектициди й фарби, було витрачено близько 30% вироблених фреонів (фреон-11 (CFCl_3) і фреон-12 (CF_2Cl_2)). У холодильних установках і кондиціонерах знайшли застосування близько 9% CFCl_3 і 52% CF_2Cl_2 .

Хлорфторвуглероди ряду етану (фреони CFC-113, -114 і -115) використовували головним чином для знежирення різних поверхонь і матеріалів. У силу специфіки технічного використання більша частина хлорфторвуглеродів дуже швидко попадає до атмосфери (до 90% їх надходить до атмосфери протягом 1-2 років після виробництва). До 1 січня 1994 р. було вироблено 8,523 млн. т CFCl_3 і 11,061 млн. т CF_2Cl_2 .

Висловлювалася думка, що практично вся ця кількість фреонів рано чи пізно виявиться в атмосфері й у результаті циркуляційних процесів значна частина CFC, перейде до стратосфери. Щороку кількість фреонів у земній атмосфері збільшується на 8-9%. Під впливом такої кількості фреонів загальний зміст озону в атмосфері зменшиться на 18%, а в нижній стратосфері навіть на 40%; глобальна приземна температура зросте на 0,12 - 0,21С.

На малюнку представлена динаміка світового виробництва й емісії в атмосферу фреонів.

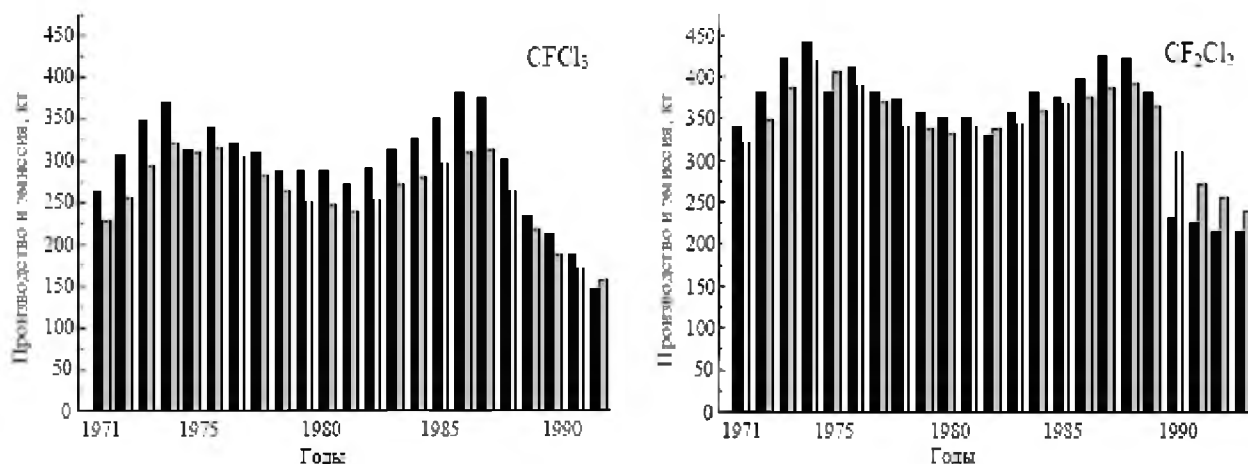


Рис.6.7 Динаміка світового виробництва й емісії в атмосферу фреонів.

Хлорфторвуглероди (ХФВ) та інші ОРС, що потрапили до атмосфери, досягають стратосфери, де під дією короткохвильового ультрафіолетового

випромінювання Сонця їхні молекули втрачають атом хлору. Агресивний хлор починає розбивати одну за одну молекули озону, сам при цьому не перетерплюючи ніяких змін. Строк існування різних ХФВ в атмосфері від 74 до 111 років, а їхній стік становить близько 1%. Розрахунковим шляхом доведено, що за цей час один атом хлору здатний перетворити до оксигену 100 тис. молекул озону.

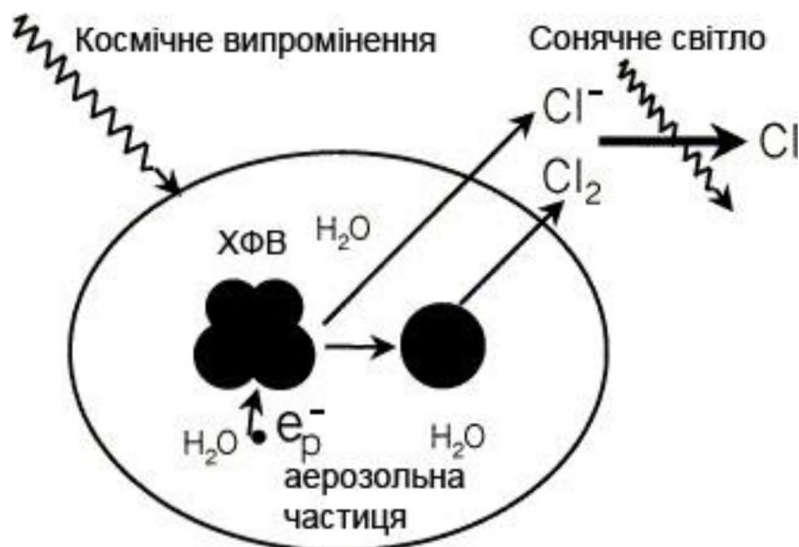


Рис. 6.8 Механізм руйнування хлорфторвуглеродів.

Хлорфторметани (фреон-11 (CFCl_3) і фреон-12 (CF_2Cl_2)) дуже інертні, тому вони поширюються й довго живуть не тільки в тропосфері, але й у стратосфері. Маючи досить сильні смуги поглинання у вікні прозорості атмосфери (8-12 мкм), фреони підсилюють парниковий ефект.

Хоча фреони-11,12 вважаються головними забруднювачами серед ХФВ та на їх долю припадає 82% від загальної антропогенної емісії сполук хлору до атмосфери, існують інші не менш небезпечні ОРС.

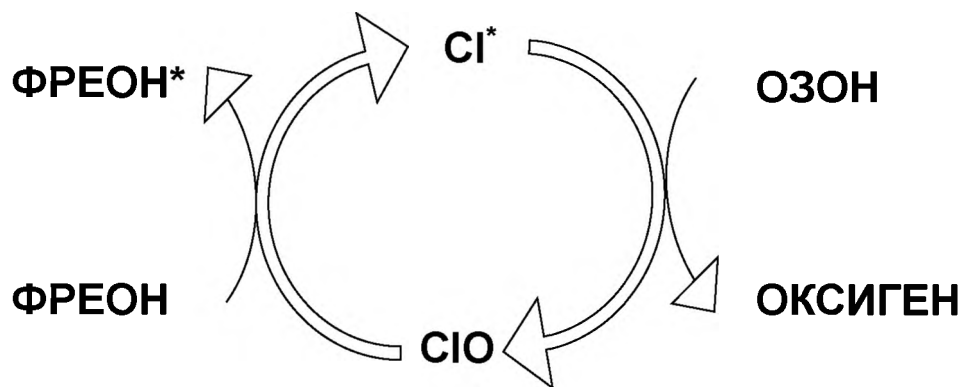
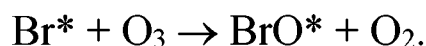
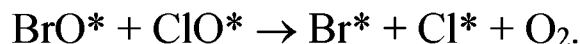


Рис. 6.9 Схема руйнування озону фреонами.

Трифторбромметан (CBrF_3) – фреон – 13В1 та дифторбромхлорметан (CBrF_2Cl) – фреон 12В1. Час перебування яких в атмосфері дорівнює близько 70 років. Під дією УФ-випроміннення вони руйнуються з утворенням радикалів бром та фторвуглеродів. Радикали бром руйнують озон за реакцією:



В нижніх шарах атмосфери ефективність руйнування озону хлором підсилюється у присутності броду



Радикали, що утворюються за цією реакцією є додатковим джерелом для зв'язування з озоном.

Всі розвинені країни, за винятком Східної Європи й колишнього СРСР, до кінця 1995 р. в основному завершили поетапне скорочення виробництва й споживання ОРС. З 1978 р. у США було заборонене використання ХФВ в аерозолях. На жаль, використання ХФВ в інших областях обмежено не було.

З метою надання допомоги іншим державам був створений *Глобальний екологічний фонд* (ГЕФ). В 1985 р. прийнята Віденська конвенція по захисту озонного шару Землі, що потім доповнювалася Монреальським протоколом в 1987 р. і виправленнями до нього Лондонської (1990 р.) і Копенгагенської (1992 р.) конференцій, згідно якими розвинені країни повинні були до 1999 р. знизити споживання ХФВ до половини рівня 1986 р.

Зараз виробництво агресивних, відносно озонної оболонки, фреонів заборонено. Однак час перебування в атмосфері фреонів, що вже потрапили до неї, оцінюється від 60 до 400 років. За деякими експертними оцінками, озону в атмосфері Землі стало менше на 8%, а швидкість зменшення його концентрації досягла 0,5% у рік.

Для використання в якості пропеленту в аерозолях вже знайдено непоганий замітник - пропанбутанова суміш. За фізичними параметрами суміш практично не поступається фреонам, але, на відміну від них, вогнебезпечна. Кращим відомим на сьогодні замітником фреонів є аміак, але він токсичний і поступається ХФВ за фізичними параметрами. Непогані результати отримані для повністю фторованих вуглеводнів. Як замітники застосовуються галогеновані спирти, прості ефіри, хлорфторвуглеводні типу CHFCl_2 (HCFC-21), CHF_2Cl (HCFC-22), CHCl_2CF_3 (HCFC-123) або фреони, що відносять до третього покоління CHF_2CHF_2 (HCF-134a), CH_3CF_3 (HCF-143a) і т.п.

У багатьох країнах ведуться розробки нових замітників і вже досягнуті непогані практичні результати, але повністю ця проблема ще не вирішена.

Сучасне послаблення озонного шару планети виражається в утворенні, щонайменше, двох гігантських сезонних озонних дір. Вони розташовуються не тільки над полюсами й у високих широтах, але часто досягають і середніх.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Коли в атмосфері Землі утворився озоновий шар? В чому укладається захисна функція озонового шару?
2. Фізико-хімічні властивості озону.
3. Вміст озону в атмосфері та його розповсюдження.
4. Напишіть реакції утворення й руйнування озону. Цикл Чепмена.
5. Як на цикл озону впливають цикли інших газів? Відповідь підтвердить
6. Рівняннями хімічних реакцій.
7. Розкрийте механізм утворення «озонової дірки» над Антарктидою? В чому причина сезонних коливань товщини озонового шару?
8. Назвіть основні причини руйнування озонового шару.
9. Гіпотеза Моліна-Роуланда.
10. Що таке фреони? В чому небезпека їх використання? Які речовини можуть замінити фреони?

ТЕМА 7

ПРОБЛЕМА ПОСИЛЕННЯ ПАРНИКОВОГО ЕФЕКТУ АТМОСФЕРИ ЗЕМЛІ

ЛІТЕРАТУРА

- Парниковые газы – глобальный экологический ресурс. Справочное пособие / В.Х. Бердин, И.Г. Грицевич, А.О. Кокорин, Ю.Н. Федоров. – М.: НОПППУ-WWF. – 2004. – 135 с.
 - Фюлленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Пер. с нем. А. В. Очкина; под ред. К. Б. Заборенко. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
 - Сафонов М.С., Лисичкин Г.В. Можно ли уменьшить концентрацию углекислого газа в атмосфере // Соровский образовательный журнал. – 2001, Т.7, №7, С. 40-46.
 - Тонков М.В. Спектроскопия парникового эффекта//Соровский образовательный журнал. – 2001, Т.7, №10, С. 52-58.
 - Лаурман Дж. Стратегические направления действий и проблема влияния CO₂ на окружающую среду // Углекислый газ в атмосфере/В. Бах, А. Крейн, А. Берже, А. Лонгетто (ред.). - М.: Мир, - 1987. С. 425-472.
 - Энергия, природа и климат / В.В. Клименко, А.В. Клименко, Т.А. Андрейченко, В.В. Довгалюк и др. - М.: Изд-во МЭИ, - 1997. - 215 с.
-

1. Біогеохімічна рівновага карбону в атмосфері та її порушення

Вуглекислий газ є одним з важливих компонентів атмосфери. Джерелами його надходження до атмосфери є вулканічні виверження, гіпергенез гірських порід, що містять карбон, мікробіологічне розкладення органічної речовини, дихання тварин та рослин, лісові пожежі та спалювання природного палива. Процесам потрапляння вуглекислого газу до атмосфери протистоять процеси його фіксації, а саме: фотосинтез рослин, розчинення у воді, акумулявання сполук багатих на карбон, відкладення карбоновмісних корисних копалин.

Між процесами вивільнення карбону при диханні та його зв'язуванні при фотосинтезі встановився відомий рівноважний стан. Також існує баланс у його колообігу між материками та океаном. Проте, слід зазначити, що до подібних обмінних механізмів включена лише частина загальної кількості карбону всієї біомаси. Біогеохімічний цикл карбону представлено на рис. 7.1.

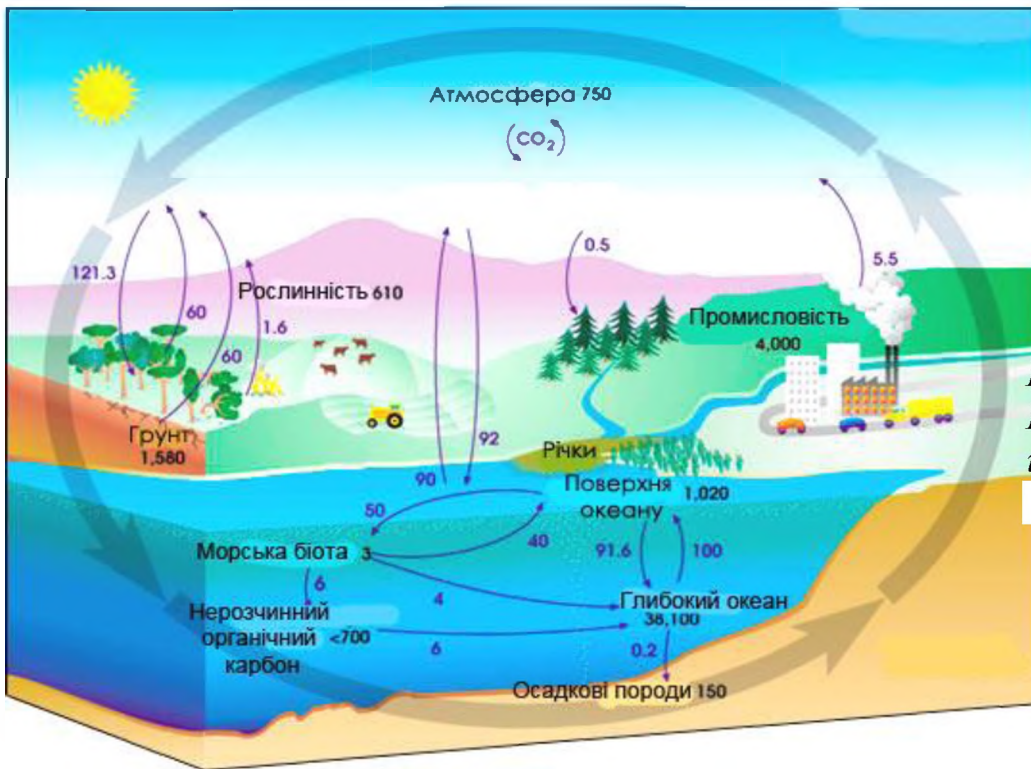


Рис. 7.1
 Біогеохімічний
 цикл Карбону.

Стан атмосфери визначається тепловим режимом поверхні Землі. Проте, цей стан рівноваги може бути порушений антропогенною діяльністю людини, що пов'язано із великою кількістю вуглекислого газу, який виділяється до атмосфери при спалюванні палива та його переробці. У результаті спалювання палива в атмосферу щорічно надходить більше 20 млрд. т диоксиду карбону. Таким чином, за останні 100 років за рахунок спалювання палива до атмосфери надійшло 400 млрд. т вуглекислого газу. Цей процес значно переважає решту процесів емісії вуглекислого газу та вважається глобальним в тому аспекті, що призводить до такого явища як «парниковий ефект» (Hotbed effect, Greenhouse effect).

Енергетичні потужності у світі подвоюються кожні 12 років і об'єм промислової продукції - кожні 15 років, а до 2000 р. індустріальне навантаження на природне середовище зросло в 2,5-3 рази, навіть при врахуванні очисних заходів, які поки недостатньо ефективні. Слід зазначити, що явище парникового ефекту існує багато мільйонів років в земній атмосфері і є нормальним процесом завдяки якому середня температура на поверхні Землі більша, ніж розрахована на основі рівню енергії сонячних промінів. В наш час, ми говоримо лише про явище підсилення парникового ефекту за рахунок антропогенної діяльності з можливими наслідками в кліматичному аспекті. Давайте проаналізуємо проблему накопичення вуглекислого газу в атмосфері та наслідки до яких може призвести подібне явище.

Диоксид вуглецю є постійним компонентом атмосферного повітря. Його концентрація в доіндустріальну епоху становила близько 0,03% (280 ppm). Однак інтенсивне зростання промисловості в XIX і особливо XX сторіччі призвело до помітного підвищення концентрації CO₂ в атмосфері. На рис. 7.2 показано ріст концентрації вуглекислого газу в атмосфері за останнє тисячоріччя.

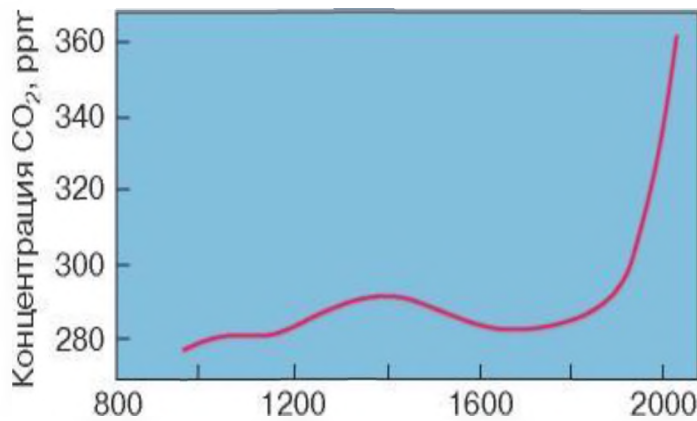


Рис. 7.2 Зміна концентрації CO₂ в атмосфері Землі протягом останніх 1000 років. Вимірювання, що відносяться до 1000-1900 років, виконані по пухирцях повітря в кернах льоду Антарктиди; прямі виміри протягом останнього сторіччя.

Рисунок 7.3 наочно ілюструє залежність концентрації диоксиду карбону в атмосфері від об'ємів його емісії за останні два сторіччя.

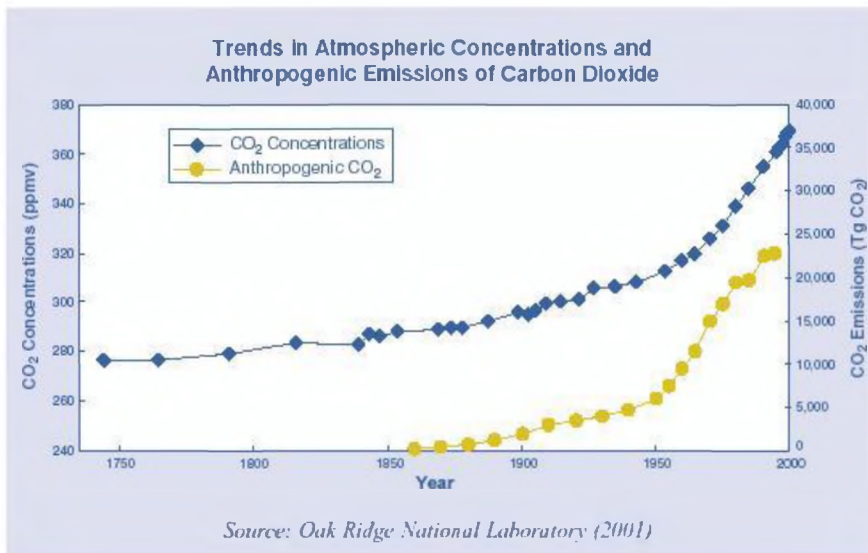


Рис. 7.3 Тренди концентрації вуглекислого газу та обсягів його емісії в атмосферу в період 1700 – 2000 роки.

На зорі біогеохімічної еволюції Землі вуглекислий газ надходив у Світовий океан через підводні вулкани, насичував його й виділявся в атмосферу. Дотепер немає точних оцінок кількості CO₂ в атмосфері на ранніх етапах її розвитку. За результатами аналізу базальтових порід підводних хребтів у Тихому й Атлантичному океанах американський геохімік Д. Марс зробив висновок, що вміст CO₂ в атмосфері в перший мільярд років її існування був в тисячу разів більше, ніж у наш час і сягав близько 39%. Тоді температура повітря в приземному шарі досягала майже 100 °С, а температура води у Світовому океані наближалася до точки кипіння ("надпарниковий" ефект). З появою фотосинтезуючих організмів і хімічних процесів зв'язування вуглекислого газу став діяти потужний механізм вилучення CO₂ з атмосфери й океану в осадкові породи. Парниковий ефект став поступово зменшуватися, поки не наступила та рівновага в біосфері, що мала місце до початку епохи індустріалізації і якому відповідає мінімальний вміст вуглекислого газу в атмосфері - 0,03%.

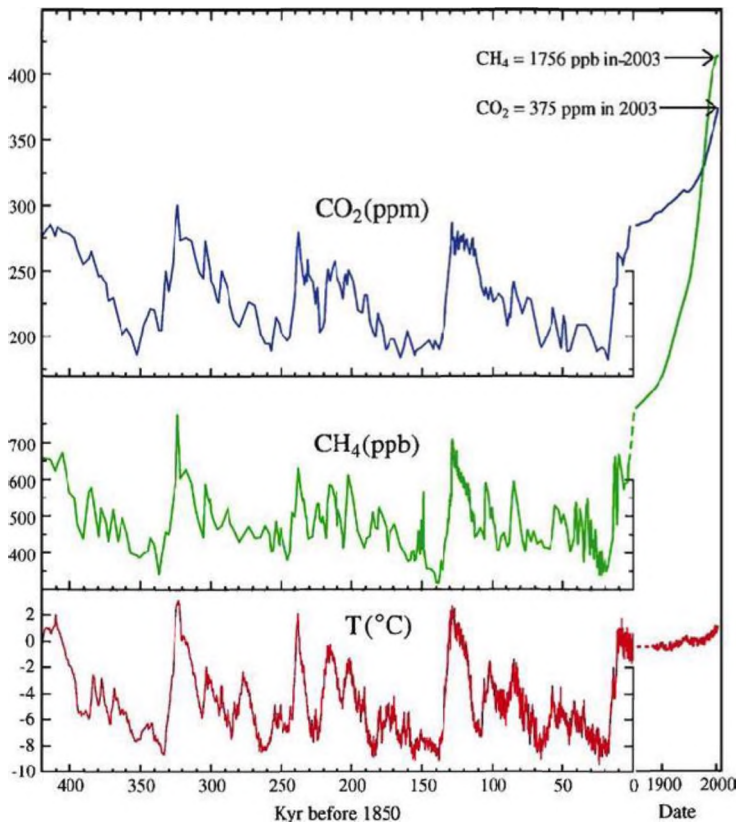


Рис. 7.4 Періодичність змін концентрацій CO₂, CH₄ та температури в атмосфері Землі.

2. Механізм парникового ефекту

Суть парникового ефекту полягає в наступному. Випромінювання Сонця, що лежить у видимій області оптичного діапазону, проходить крізь скло парника й нагріває землю. У той же час випромінювання нагрітої поверхні Землі, розташоване в інфрачервоній області, затримується цим склом, що створює підвищену температуру в парнику по відношенню до відкритого ґрунту.

Розглянемо механізм парникового ефекту детальніше. Як відомо, оптичний діапазон електромагнітних хвиль простирається від ультрафіолетової до довгохвильової інфрачервоної області. У цей діапазон попадає основна частина випромінювання нагрітих тіл, причому, чим вище температура тіла, тим сильніше зміщується максимум випромінювання до високих частот. Розподіл енергії випромінювання нагрітого тіла по частотах (або по довжинах хвиль) можна представити відомою формулою Планка. Вид кривих розподілу для температур 6000⁰C (температура Сонця) і 290⁰C (кімнатна температура) показаний на рис. 7.5. Як це часто робиться в спектроскопії, для частотної шкали тут використані хвильові числа $\nu = 1/\lambda$ (величини, зворотні довжині хвилі, їхня розмірність – зворотний сантиметр, см⁻¹). З рисунку видно, що більша частина енергії, випроміненої Сонцем, попадає у видиму (15 000–25 000 см⁻¹) і ближню інфрачервону область (5000–15 000 см⁻¹), вона буде пропущена склом, прозорим для випромінювання із частотами вище 3000 см⁻¹. У той же час випромінювання поверхні Землі розташовується в середній інфрачервоній області (200–2000 см⁻¹) і буде поглинене склом.

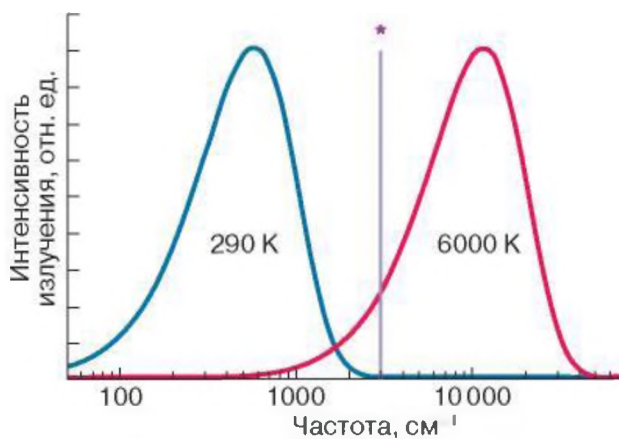


Рис. 7.5 Розподіл інтенсивності випромінювання тіл при різних температурах.
* - Зірочкою позначена границя прозорості скла.

Рис. 7.6 пояснює механізм парникового ефекту. При відсутності скла вся падаюча енергія поглинається поверхнею Землі й знову повністю випромінюється, але вже в ІЧ-області (рис. 7.6, а), забезпечуючи деяку температуру T_1 . Стекло (рис. 7.6, б) прозоро у видимій і ближній інфрачервоній області, але повністю поглинає випромінювання середнього інфрачервоного діапазону, тому воно пропускає сонячну енергію й повністю поглинає випромінювану поверхнею Землі інфрачервону. Цю поглинену енергію воно, у свою чергу, на $\frac{1}{2}$ випромінює нагору й на $\frac{1}{2}$ донизу. Таким чином, енергія, що йде виявляється вдвічі менше й встановлюється нова температура поверхні $T_2 > T_1$.

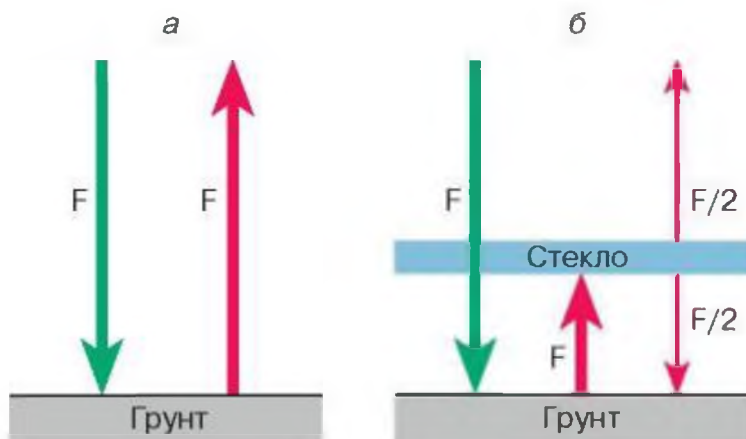


Рис. 7.6 Модель парникового ефекту.

В атмосфері Землі поглинання випромінювання не зосереджено в тонкому шарі, а розподілено по всьому її об'єму, однак загальна картина в принципі та ж сама. Сонячне випромінювання проходить вільно крізь атмосферу, оскільки у видимій і ближній інфрачервоній області вона прозора, і як результат нагріває поверхню Землі. Нагріта поверхня випромінює в середній ІЧ-області, де випромінювання дуже сильно поглинається деякими атмосферними газами, при цьому атмосфера нагрівається. Таким чином, атмосфера Землі відіграє роль скла, створюючи парниковий ефект для всієї планети.

Для прогнозування величини парникового ефекту треба вміти розраховувати прозорість атмосфери, тобто розраховувати спектри молекул газів атмосфери. Молекули взаємодіють із електромагнітним полем і, отже, випускають або поглинають інфрачервоне випромінювання тільки тоді, коли їхнє коливання або обертання супроводжується зміною дипольного моменту в просторі. Оскільки молекули основних компонентів атмосфери (кисень і азот) не мають дипольного моменту й він не виникає при їхніх коливаннях, ці молекули не поглинають і не випускають інфрачервоне випромінювання. Основними поглинаючими газами в земній атмосфері виявляються пари води й вуглекислий газ.

Гази, що затримують теплове випромінювання й перешкоджають відтік тепла в космічний простір, називають **парниковими газами**. Завдяки парниковому ефекту середньорічна температура в поверхні Землі в останнє тисячоріччя становить приблизно $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Без парникового ефекту ця температура опустилася б до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ та існування життя на Землі стало б неможливим. Основним парниковим газом атмосфери, як це не дивно, є водяна пара, що затримує 60% теплового випромінювання Землі. Вміст водяної пари в атмосфері визначається планетарним колообігом води і є практично постійним (при сильних широтних і висотних коливаннях). Приблизно 40% теплового випромінювання Землі затримується іншими парниковими газами, у тому числі більше 20% вуглекислим газом.



Рис. 7.7 Загальна схема енергетичних перетворень при парниковому ефекті.

3. Причини посилення парникового ефекту

Парниковий ефект слід вважати нормальним природним явищем, яке існувало задовго до появи людини. Проблема парникового ефекту полягає в наш час саме у його посиленні.

Донедавна більшість дослідників вважали спалювання палива чи не єдиною причиною зростання вмісту CO_2 у повітрі в XIX та XX ст.

У результаті спалювання органічного палива тільки на теплових електростанціях (ТЕС), не враховуючи роботу автомобільних двигунів і металургійних підприємств, в атмосферу щорічно надходить більше 5 млрд. т вуглекислого газу (25% техногенних викидів діоксиду вуглецю в атмосферу дають США й країни Євросоюзу, 11% - Китай, 9% - Росія). Додатково 1-2 млрд. т CO_2 надходить в атмосферу за рахунок спалювання лісів, головним чином тропічних.

Сьогодні серед процесів, що сприяють посиленому надходженню CO_2 до атмосфери є порушення ґрунтово-рослинного покриву суши, яке відбувається в наслідок: 1) зведення лісів; 2) землеробства; 3) перевипасу худоби.

Зведення лісів при будівництві, створенні комунікацій, гірських розробках, створенні водоймищ, при надмірному використанні земель для відпочинку й туризму і особливо перетворення лісових земель у сільськогосподарські вважається найважливішим процесом, що веде до невідновлюваного зменшення органічної речовини біосфери. 25% Вуглекислого газу, що міститься в атмосфері, зобов'язані своєю присутністю цим процесам. Зведення лісів і спалювання палива за масштабами CO_2 , що продукується зараз приблизно врівноважують один одного.

Досить відчутне виродження лісів при значному забрудненні повітря. Літка зола, вугільний і коксовий пил закупорюють пори листів, зменшують доступ світла до рослин і послабляють процес асиміляції. Забруднення ґрунту викидами пилу металів, миш'яковим пилом у з'єднанні з суперфосфатом або сульфатною кислотою отруює кореневу систему рослин, затримуючи її ріст. Повністю знищується рослинність під впливом диму і газів мідеплавильних комбінатів у безпосередній близькості від них. Пошкоджується рослинний покрив й при випаданні кислотних опадів. Землеробство в наш час - потужний процес, що веде до швидкого зменшення запасів гумусу в ґрунтах і виділенню CO_2 .

Відзначимо ще одну проблему, що виявилася "непоміченою" при аналізі посилення парникового ефекту за рахунок викидів в атмосферу діоксиду вуглецю при спалюванні органічного палива. Так, у реакціях горіння газу або нафтопродуктів утворюється розігріта водяна пара. Підраховано, що викиди водяної пари в атмосферу нафтогазовим паливно-енергетичним комплексом світу за кількістю на порядок переважає викиди діоксиду вуглецю, але ж водяна пара є головним парниковим газом на Землі!

Посилення парникового ефекту зобов'язано зростанням вмісту в атмосфері й іншим парниковим газам, поява яких в атмосфері в значній кількості обумовлена господарською діяльністю.

Метан CH_4 надходить з рисових полів (близько 110 млн. т) у результаті витоків природного газу, при нафтовидобутку, на вугільних шахтах (до 50 млн. т щорічно), а також життєдіяльності зростаючого поголів'я домашньої худоби (74% метану дає велика рогата худоба, 13% - вівці й кози). Частка впливу метану на посилення парникового ефекту становить від 15 до 30%.

Хлорфторвуглероди потрапляють при витoku холодоагентів з холодильних приладів і кондиціонерів, пропелентів з аерозольних упакувань, використання пінних компонентів у будівельній індустрії й у засобах пожежогасіння й т.д.; Частка впливу хлорфторвуглеродів у створенні парникового ефекту складає 12-24%.

Оксиди азоту NO_x виділяються при спалюванні палива в реактивних літакових і ракетних двигунах і біомаси, застосування азотних добрив у сільському господарстві; частка їх впливу становить 5-6 %.

Озон O_3 (як вторинний забруднювач), поява якого зв'язана зі значним ростом світового автопарку; частка впливу - до 8%.

В останні роки відзначається поступове зростання змісту в атмосфері цих парникових газів: метану на 1% у рік, оксидів азоту на 0,3% у рік. До 1990-х рр. відбувалися значні надходження різних видів хлорфторвуглеродів в атмосферу - до 1,4 млн т у рік.

4. Наслідки посилення парникового ефекту. Прогнози та перспективи.

Тенденція посилення парникового ефекту, що спостерігається зараз має загальпланетарний характер. На думку багатьох вчених-кліматологів і екологів, із цим явищем зв'язані глобальні кліматичні зміни антропогенного характеру.

Ще в 1922 р. англійський геолог Р.Шерлок висунув ідею, що ці зміни прямо пов'язані зі збільшенням вмісту вуглекислого газу в атмосфері. За даними Г.С. Голіцина (1990), за період з 1880 по 1980 р. внесок парникових газів у глобальне потепління клімату склав : диоксида карбону - 66 %, метану - 18, фреону - 8, оксиду азоту - 3, інших газів - 5%.

За даними експертів ООН, до 2025 р. підвищення середньорічної температури в поверхні Землі може скласти 2,5 °С, а до кінця сторіччя - майже 6 °С.

Так, фізик Будико М.И. прогнозував збільшення концентрації атмосферного CO_2 в 2000 р. до 380 ppm, в 2025 р. - до 520 ppm і в 2050р. - до 750 ppm. Середньорічна приземна глобальна температура повітря збільшиться, на його думку, у порівнянні з її значенням на початку ХХ в. на 0,9⁰ в 2000 р., на 1,8⁰ в 2025 р. і на 2,8⁰ в 2050 р.

На рисунку 7.8 (за даними IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change) наведено можливі сценарії у зміні концентрації CO_2 при різних темпах розвитку промисловості, але всі вони вказують на неминучу тенденцію до зростання вмісту CO_2 .

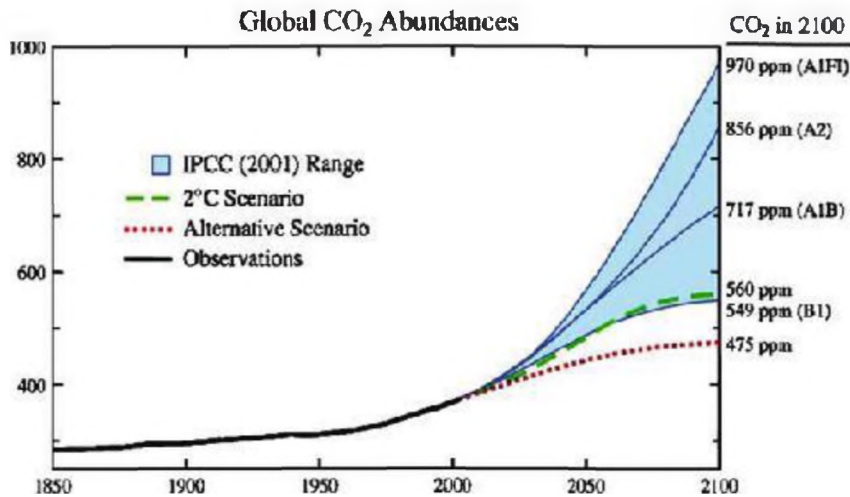


Рис. 7.7 Можливі сценарії зміни вмісту диоксиду карбону в атмосфері до кінця XXI ст..

За результатами спостережень проведених протягом 1953 – 2003 років переконливо доведено, що збільшення глобальної температури на Землі прямо залежить від концентрації CO₂ (рис. 7.8.).

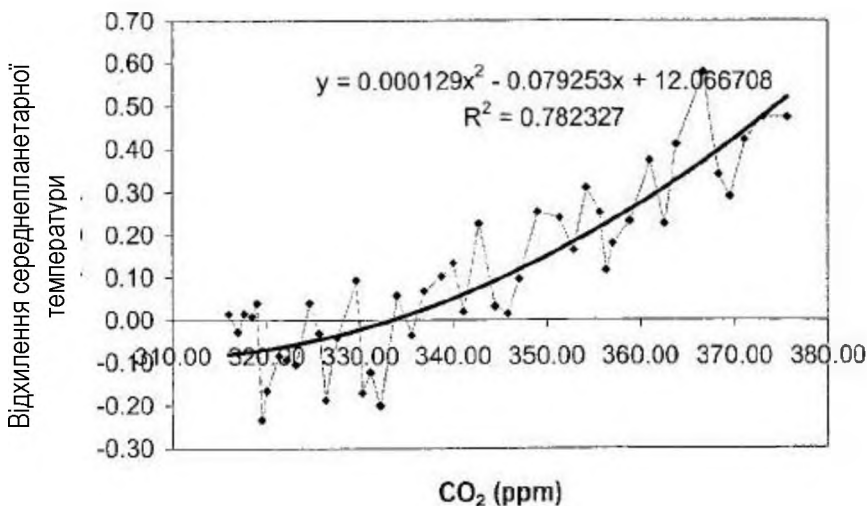


Рис. 7.8 Залежність глобальної температури від концентрації диоксиду карбону в атмосфері.

М.И. Будико формулює свою точку зору таким чином: «Розглядаючи процес збідніння атмосфери вуглекислим газом, що переважав протягом останніх 100 мільйонів років, як безпосередню погрозу для існування біосфери у зв'язку зі зниженням продуктивності автотрофних рослин і можливістю повного зазеленіння Землі. Варто вважати, що сучасний антропогенний вплив на біосферу сприяє усуненню цієї погрози. Багато сторін процесу глобального потепління можуть бути сприятливими для людства (підвищення продуктивності рослин, розширення можливостей господарського використання територій з холодним кліматом і т.д.). Однак варто враховувати неминучість ряду труднощів, які виникнуть у зв'язку із цим процесом. Головна з них - необхідність у відносно короткий строк пристосувати багато галузей

господарської діяльності до умов швидко мінливого клімату й інших компонентів природного середовища».

На думку фізика В.І. Лебедева, збільшення концентрації CO₂ у повітрі взагалі не повинне позначитися на земному кліматі, тоді як продуктивність наземної рослинності, і зокрема зернових, буде підвищуватися.

Фізик Б.М.Смірнов також вказує на можливість збільшення врожаїв. У зв'язку із цим нагромадження вуглекислого газу в атмосфері їм розглядається як фактор, сприятливий для людства.

Песимістичні прогнози наслідків антропогенного потепління клімату засновані на поданні про існування динамічної рівноваги між всіма компонентами природного середовища й небезпеки порушення цієї рівноваги. Зокрема, антропогенне потепління клімату й пов'язане з ним зменшення, а потім і зникнення мас снігу й льоду у високих широтах і на полюсах Землі значно послабляють меридіональну атмосферну циркуляцію й, як наслідок цього, зволоженість материків. Якими б не були наслідки збільшення CO₂ у повітрі, їх позитивний ефект не витримує ніякого порівняння з негативним (танення материкових льодовиків і деградація багаторічної мерзлоти).

Серед найважливіших проблем, пов'язаних з посиленням парникового ефекту й потеплінням клімату, пріоритетної є підвищення рівня Світового океану за рахунок танення материкових льодовиків і морських льодів, теплового розширення океану. Підйом рівня моря - вже реальний факт. За минуле сторіччя рівень Світового океану підвищився, за різними оцінками, на 10-25 см (головним чином в останню чверть XX століття), до 2025 р. можливе підвищення рівня Світового океану ще на 20-30 см, а до кінця XXI сторіччя - на 1-2м.

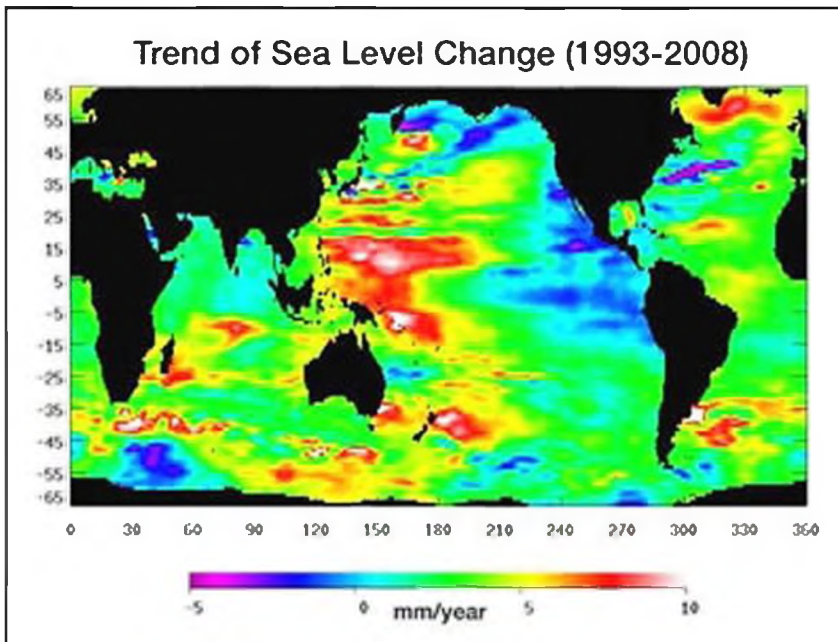


Рис. 7.9 Зміна рівня Світового океану протягом 1993-2008 рр. за даними спутникової альтиметрії TOPEX / Poseidon.

За останні 250-300 років рівень Світового океану підвищувався в середньому на 1 мм у рік. В 20-х роках XX ст. підйом його досяг 1,4-1,5 мм у рік, що еквівалентно щорічному збільшенню океанічної водної маси на 520-540

куб. км. Передбачається, що в 20-х роках ХХІ ст. швидкість підвищення океанічного рівня перевищить 0,5 см на рік.

Альберт Гор відомий як віце-президент США з 1993 до 2001 год в адміністрації Білла Клінтона, лауреат Нобелівської премії миру за 2007 рік у своїй книжці «На терезах судьба Землі. Екологія і дух людини» (1992 г.) та у документальній стрічці «Незручна правда» (2007 р.) про вплив людини на клімат наводив найбільш «популярний» сценарій підвищення рівня Світового океану до 2100 року на 2-4 метри. До речі, в 2009 році ряд членів Міжурядової групи експертів по зміні клімату, у складі якої працює А. Гор, виявилися в центрі скандалу, після відкритих фактів викривлення й фальсифікації даних, що протиречать теорії глобального потепління.

Професор *Тэд Пфедфер* (Колорадський ун-тет) стверджує, що підняття рівня Світового океану до 2100 року не перебільшить 2 м.

Міжурядова група експертів по зміні клімату (МУЕЗК) вказує на мінімальний прогноз з підвищенням рівня Світового океану лише на 18–59 см до 2100 року.

Але більшість подібних розрахунків не враховують танення гірських льодовиків і вічної мерзлоти Росії, Канади, Аляски.

В літературі можемо зустріти три сценарії зміни рівню океану.

Песимістичний варіант – якщо викиди парникових газів будуть лише зростати, Світової океан підніметься через 100 років на 1,1 метр, а к 2500 р. досягне 5,5 метрів.

Оптимістичний варіант – якщо всі викиди припиняться (наприклад завдяки новим супертехнологіям) океан підніметься до 2100 р. на 60 см, а через 500 років – на 1,8 м.

Реальний варіант – якщо рівень викидів залишиться на сучасному сталому рівні, то рівень океану підніметься через 100 років на 75 см, а до 2500 р. на 2 м.

Підтоплення окраїн материків і зміна географії їх вологих і посушливих зон позначається й на підземній "гідросфері". Чи не будуть підняття й опускання земної кори в зонах нарощування й зменшення природних водонапірних обріїв супроводжуватися порушенням сейсмічної активності? Дані про антропогенні осідання й підняття земної поверхні, що збуджують сейсмічність, свідчать про ймовірність таких подій.

У доповіді ІРСС на засіданні в Шанхаї (січень 2001 р.) відзначено, що за останні десять років товщина льодового покриву в Північному Льодовитому океані скоротилася на 40%, відбувається інтенсивне руйнування льодових щитів Антарктиди й Гренландії. Кліматологи підраховали, що якщо розтануть гренландські та антарктичні льодовики, рівень Світового океану підвищиться на 70-80 м.

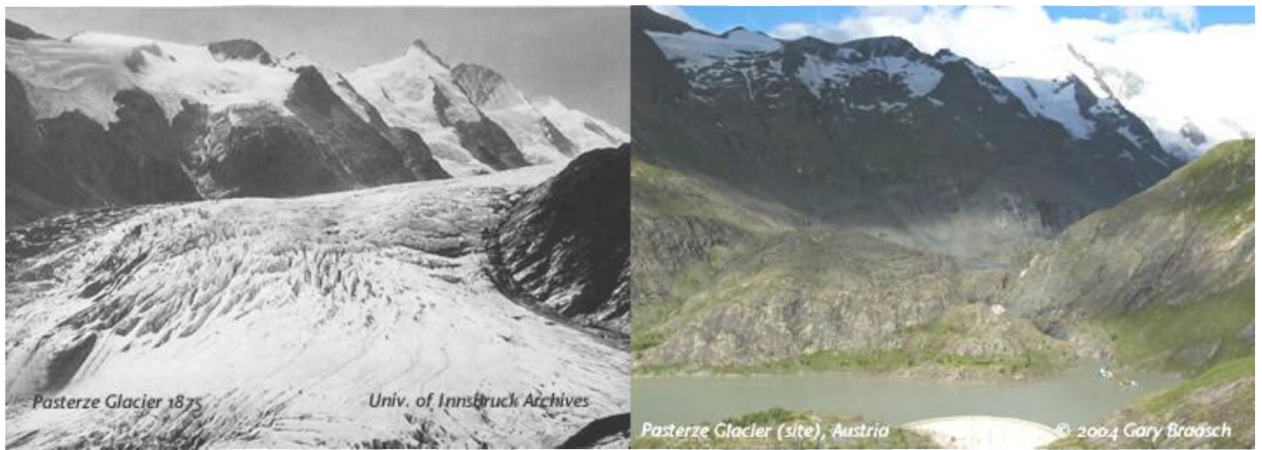


Рис.7.10 Льодовик Pasterze в Австрії (фото в 1875 та 2004 років).



Рис.7.11 Льодовик Grinnell в Glacier National Park, Montana, США (фото в 1911 та 2000 років).

Через танення гренландських і арктичних льодів відбувається вповільнення плинну Гольфстріму, що несе мільйони мільярдів ват тепла із тропіків, відповідно до досліджень американських вчених уже зараз сила потоку зменшилася на 10%. Зникнення Гольфстріму приведе до істотних змін клімату Північної Атлантики: в узбережжя Британії температура може понизитися на 5 °С, в інших районах середньорічна температура впаде на 10 °С. Прямий вплив підвищення рівня Світового океану - переміщення берегової лінії. У результаті танення льодовиків під водою виявляться багато прибережних районів і острови, вторгнення фронту солоних морських вод у прісноводні ріки викличе засолення прісноводних прибережних акваторій. Всі ці процеси глибоко торкнуться людське суспільство, особливо густонаселені приморські райони. Сотні мільйонів людей на земній кулі змушені будуть мігрувати із прибережних зон, дельт рік, з островів.

Потепління приведе до вивільнення метану, що перебуває в зоні вічної мерзлоти у вигляді гідрату метану (тверда кристалічна сполука до складу якої входять вода й поглинений під тиском газоподібний метан). Це створить погрозу дорогам, будовам і комунікаціям, у тому числі газо- і нафтопроводам, буровим установкам і т.д., погіршить стан лісових масивів на вічній мерзлоті. Відбудуться істотні зміни природних процесів у біосфері: - порушення колообігів головних біогенних елементів; зміна характеру хмарності й, як

наслідок, кліматичні зміни; зміна розподілу опадів по регіонах; зсув кліматичних зон та розширення зон пустель; порушення біологічних ритмів розвитку рослин і тривалі періоди неврожаїв головних сільськогосподарських культур.

Дослідження показали, що в 2004 р. у світі відбулося у два рази більше катаклізмів, чим пророкували вчені. Заливні дощі над Європою змінилися посухою. Улітку цього ж року температура в ряді європейських країн досягала 40°C, хоча звичайно максимальна температура не перевищує 25-30°C. І, нарешті, 2004 рік закінчився найсильнішим землетрусом у Південно-Східній Азії (26 грудня), що породили цунамі, у результаті якого загинуло сотні тисяч чоловік.

Тезісно перелічимо можливі наслідки глобальної зміни клімату.

1. Якщо температура на Землі буде продовжувати підвищуватися, це суттєво вплине на світовий клімат.

2. У тропіках буде випадати більше опадів, тому що додаткове тепло підвищить вміст водяної пари в повітрі.

3. У посушливих районах дощі стануть ще більш рідкими й вони перетворяться в пустелі в результаті чого люди і тварини їх покинуть.

4. Температура морів також підвищиться, що призведе до затоплення низинних областей узбережжя й до збільшення числа сильних штормів.

5. Підвищення температури на Землі може викликати підняття рівня моря тому що:

а) вода, нагріваючись стає менш щільною й розширюється, розширення морської води приведе до загального підвищення рівня моря;

б) підвищення температури може розтопити частину багаторічних льодовиків, що покривають деякі райони суші, наприклад, Антарктиду або високі гірські ланцюги.

6. Скоротиться площа земель придатних для життя.

7. Порушиться водно-сольовий баланс океанів.

8. Зміняться траєкторії руху циклонів і антициклонів.

9. Якщо температура на Землі підвищиться, багато тварин не зможуть адаптуватися до кліматичних змін. Багато рослин загинуть від нестачі вологи й тваринам прийдеється переселитися в інші місця в пошуках їжі й води. Якщо підвищення температури приведе до загибелі багатьох рослин, то слідом за ними вимре і багато видів тварин.

Динамічна рівновага між земними оболонками підтримується геологічними й географічними процесами, але вона може порушитися катастрофічно швидко, на протязі сотень років. Таке порушення, безсумнівно, завдасть величезної шкоди світовому господарству, хоча технічний геній людства напевно зможе протистояти і йому. Отже, чим раніше будуть вжиті заходи протидії збільшенню концентрації атмосферного CO₂, тим краще буде для біосфери й людини.

5. Шляхи зниження впливу парникового ефекту на стан клімату Землі

Головний захід щодо попередження глобального потепління можна сформулювати так: знайти новий вид палива або поміняти технологію використання існуючих видів палива. Це означає, що необхідно:

- зменшити споживання викопного палива. Різко скоротити використання вугілля й нафти, які виділяють на 60 % більше диоксиду вуглецю на одиницю виробленої енергії, чим будь-яке інше викопне паливо в цілому;

- використовувати речовини (фільтри, каталізатори) для видалення диоксиду вуглецю з викидів димарів електростанцій і заводів, а також автомобільних вихлопів;

- підвищити енергетичний коефіцієнт корисної дії енергоприладів;

- вимагати щоб у нових будинках використовувалися більше ефективні системи опалення й охолодження;

- збільшити використання сонячної, вітрової й геотермальної енергії;

- істотно сповільнити вирубку й деградацію лісових масивів;

- видалити із прибережних територій резервуари для зберігання небезпечних речовин;

- розширити площі існуючих заповідників і парків;

- створити закони, що забезпечують попередження глобального потепління;

- виявляти причини глобального потепління, спостерігати за ними й усувати їх наслідки.

Обговорюються різні заходи, які могли б перешкодити наростаючому "антропогенному перегріву" Землі. Існує пропозиція вилучати надлишок CO_2 з повітря, скраплювати й нагнітати в глибоководні шари океану або у відпрацьовані нафтові родовища, використовуючи його природну циркуляцію. Інша пропозиція полягає в тім, щоб розсіювати в стратосфері дрібні краплі сульфатної кислоти й зменшувати тим самим прихід сонячної радіації на земну поверхню.

Утилізація вуглекислого газу в хімічних виробництвах виявляється неможливою з огляду на те, що продукти таких виробництв при розкладанні знову утворюють вуглекислий газ (виробництво сечовини, парова й паровуглекислотна конверсія метану з наступним спалюванням отриманих палив).

Вважають, що рішення проблеми CO_2 повинне здійснюватися шляхом "лікування" самої біосфери, тобто відновлення ґрунтового й рослинного покриву з максимальними запасами органічної речовини всюди, де це можливо.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Назвіть основні шляхи потрапляння вуглекислого газу до атмосфери та основні напрямки його стоку.
2. Опишіть біогеохімічний цикл карбону та покажіть роль вуглекислого газу в ньому.
3. Як змінюється концентрація вуглекислого газу в атмосфері протягом останніх сторіч?
4. Яка існує залежність між об'ємом емісії CO₂ та його вмістом в атмосфері?
5. Поясніть механізм парникового ефекту.
6. Які гази називають парниковими?
7. Назвіть причини посилення парникового ефекту та проаналізуйте їх внесок у розвиток цього явища.
8. Яким чином зростання концентрації вуглекислого газу в атмосфері впливає на кліматичні зміни на планеті?
9. Які шляхи протидії процесу посилення парникового ефекту ви б запропонували?

ТЕМА 8

ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ

ЛІТЕРАТУРА

- *Хімія та екологія атмосфери: Навчальний посібник / Б.М. Федішин та ін.; За ред. Б.М. Федішина. – К.: Алерта, 2003. – 272с.*
 - *Фюлленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Пер. с нем. А. В. Очкина; под ред. К. Б. Заборенко. – М.: Мир, 1997. – 232 с.*
 - *Лозановская И.Н., Орлова Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. - М.: Гидрометеоиздат, 1998.*
 - *Кузнецов И.К, Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. - М.: Химия, 1979. - 344 с.*
-

1. Загальна характеристика забруднюючих атмосферу викидів

В умовах сучасного зростання і бурхливого розвитку промисловості велика увага приділяється її екологічній обґрунтованості, а саме проблемі очищенню й утилізації відходів.

У газоподібних промислових викидах шкідливі домішки можна розділити на дві групи:

- а) зважені частки (аерозолі) твердих речовин - пил, дим; рідин – туман,
- б) газоподібні й пароподібні речовини.

Наприклад, підприємства хімічної промисловості характеризуються великим розмаїттям токсичних газових викидів, перелік яких наведено у таблиці нижче.

У цей час, коли безвідхідна технологія перебуває в періоді становлення й повністю безвідхідних підприємств ще не існує, основним завданням газоочищення служить доведення вмісту токсичних домішок у газових викидах до гранично-допустимих концентрацій (ГДК), встановлених санітарними нормами.

До атмосфери надходить велика кількість пилу, газів, металів та їх окислів, різних органічних речовин. Для захисту атмосфери від забруднення в теперішній час розроблена і випробувана в промисловості велика кількість різних методів очищення газів від технічних забруднень: аерозолів, NO_x, SO₂, H₂S, NH₃, оксиду карбону, різних органічних і неорганічних речовин.

Таблиця 8.1. Характерні викиди до атмосфери основних виробництв хімічної промисловості

Виробництво	Шкідливі викиди в атмосферу
Кислот: - нітратної - сульфатної - хлоридної - фосфатної (фосфору) - оцтової	NO, NO ₂ , NH ₃ NO, NO ₂ , SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , Fe ₂ O ₃ (пил) HCl, Cl ₂ P ₂ O ₅ , H ₃ PO ₄ , HF, фосфогипс (пил) CH ₃ CHO, CH ₃ COOH
Добрив: - складних - карбаміду - аміачної селітри - аміачної води - суперфосфату - хлориду кальцію - хлористого вапна Ацетону Аміаку Метанолу Диоксиду титану Ацетилену Каталізаторів Штучних волокон	NO, NO ₂ , NH ₃ , HF, H ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , HNO ₃ , пил NH ₃ , CO, (NH ₂)CO (пил) CO, NH ₃ , HNO ₃ , NH ₄ NO ₃ (пил) NH ₃ H ₂ SO ₄ , HF, пил HCl, H ₂ SO ₄ , CaCl ₂ (пил) Cl ₂ , CaCl ₂ (пил) CH ₃ CHO, (CH ₃)CO NH ₃ , CO CH ₃ OH, CO TiO ₂ , FeO, Fe ₂ O ₃ C ₂ H ₂ , сажа NO, NO ₂ , пил H ₂ S, CS ₂

2. Поняття про первинні та вторинні забруднювачі та їх джерела

Атмосферне повітря, як одне з найважливіших життєзабезпечуючих природних компонентів на Землі - являє собою суміш газів і аерозолів приземної частини атмосфери. Останні отримані узагальнення підтвердили надзвичайну значимість атмосфери у функціонуванні біосфери й високу її чутливість до різного роду забруднень. Саме забруднення приземного шару атмосфери - це самий потужний, постійно діючий фактор впливу на рослини, тварин, мікроорганізми; на всі трофічні ланцюги й рівні; на якість життя людини; на стійке функціонування екосистем і біосфери в цілому. Атмосферне повітря має необмежену ємність і відіграє роль найбільш рухливого, хімічно агресивного й всепроникного агенту взаємодії компонентів біосфери, гідросфери й літосфери поблизу поверхні Землі.

Забруднення атмосфери - це привнесення в атмосферу або утворення в ній фізико-хімічних сполук, агентів або речовин, обумовлене як природними, так і антропогенними факторами.

Природними джерелами забруднень атмосферного повітря служать:

- вулканічні викиди,

- лісові й степові пожежі,
- курні буревії,
- дефляція,
- морські шторми й тайфуни,
- космічні тіла у вигляді комет, метеоритів, болідів і т.п.

Ці фактори не впливають негативно на природні екосистеми.

В останні десятиліття **антропогенні забруднення** й впливи на атмосферу стали переважати над природними як по частоті, так і за характером, а головне, за масштабом прояву, набуваючи поступово глобальний характер. Вони можуть впливати на атмосферу різним чином: безпосередньо на стан атмосфери (нагрівання, зміна вологості й ін.), на фізико-хімічні властивості атмосфери (зміна складу, збільшення концентрації диоксиду вуглецю, аерозолів, фреонів та ін.); на властивості поверхні, що підстилає (зміна величини альbedo, на систему "океан - атмосфера" і ін.) (Ю. Израель, 1984).

Таблиця 8.2. Причини появи в атмосфері деяких домішок та їх типові концентрації

Компонент	Основні джерела забруднення середовища	Концентрація
Карбону оксид (IV) CO ₂	Розклад органічної речовини, випарки океанів, спалення палива	320 у всій тропосфері
Карбону оксид (II) CO	Розклад органічної речовини, промислові процеси, спалення палива	0,05 у незабрудненому повітрі, 1-50 у містах
Нітрогену оксид (II) NO	Електричні розряди, робота двигунів внутрішнього згоряння, спалення органічної речовини	0,01 у незабрудненому повітрі, 0,2 у промислових містах
Сульфуру оксид (IV) SO ₂	Вулканічні гази, лісові пожежі, діяльність бактерій, спалення палива, виплавка металів із руд та інші промислові процеси	0,001 у незабрудненому повітрі, 0,1-2,0 у повітрі великих міст
Озон O ₃	Електричні розряди, дифузія зі стратосфери, фотохімічний смог	0,01 у незабрудненому повітрі, 0,5 у повітрі промислових міст
Метан CH ₄	Розклад органічної речовини, розведення великої рогатої худоби, втрата природного газу	1-2 у всій тропосфері
Вуглеводні C _x H _y	Автомобільні вихлопи, спалення органічної речовини, втрата природного газу	3 у повітрі промислових міст

До основних джерел забруднення (за В.А. Вронським, 1996) відносять промислові підприємства, транспорт, теплоенергетику, сільське господарство й ін. Серед галузей промисловості особливо токсичні викиди в атмосферу дають підприємства хімічної, нафтопереробної, чорної й кольорової металургії, деревообробного, целюлозно-паперової, виробництва будівельних матеріалів і ін.

В 90-ті роки ХХ ст. у світі спалювалося щорічно понад 10 млрд. т умовного палива. Якщо прийняти орієнтовно, що при спалюванні 1 кг палива утворюється близько 10 м³ продуктів згорання, то можна оцінити загальний викид через димарі електро - і теплостанцій і промислових пічок в атмосферу Землі: він становив близько 10¹⁴ м³ або 10⁵ км³ продуктів згорання в рік.

За агрегатним станом шкідливі викиди підрозділяють на тверді, рідкі й газоподібні, з яких останні становлять 90 % всієї маси викидів в атмосферу.

Наявні в атмосфері ксенокомпоненти викликають різні ефекти та часто діють сумісно (таблиця 8.3).

Таблиця 8.3. Антропогенні забруднювачі атмосфери і пов'язані з ними зміни (за В.А. Вронським, 1996)

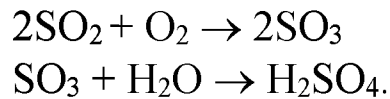
Явища в атмосфері	Хімічні компоненти атмосфери							
	CO	CO ₂	CH ₄	NO ₂	NO	SO ₂	фреони	O ₃
Парниковий ефект		+	+		+	-	+	+
Руйнування озону							+	
Кислотні дощі				+		+		
Фотохімічний смог				+				+
Зниження прозорості атмосфери				+		+		
Послаблення самоочищення атмосфери	+			-				-

Примітка. (+) - посилення ефекту; (-) - зниження ефекту.

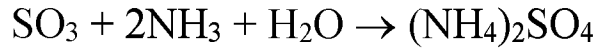
Атмосферні забруднювачі класифікують за шляхом надходження до атмосфери на:

- **первинні**, які безпосередньо потрапляють до атмосфери з джерел,
- **вторинні**, які є результатом перетворення первинних.

Так, наприклад, сірчистий газ, що надходить в атмосферу в процесі згорання сульфурвмісного палива або переробки сірчистих руд є первинним забруднювачем атмосфери. Сірчистий газ окислюється до сірчаного ангідриду, який взаємодіє з парами води й утворює крапельки сульфатної кислоти:



При взаємодії сірчаного ангідриду з аміаком і водою утворюються кристали сульфату амонію:



Сульфатна кислота й сульфат амонію - вторинні забруднювачі. Подібним чином, у результаті хімічних, фотохімічних, фізико-хімічних реакцій між забруднюючими речовинами й компонентами атмосфери, утворюються інші вторинні забруднювачі.

Близько 85% загального викиду шкідливих речовин в атмосферу становлять сірчистий газ, окис вуглецю, оксиди вуглецю й аерозольний пил. Половина інших 15% специфічних шкідливих речовин доводиться на вуглеводні, інша половина - на аміак, сірководень, фенол, хлор, сірковуглець, фтористі сполуки, сульфатну кислоту.

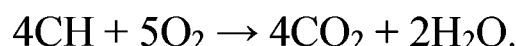
3. Лондонський смог

Поняття «смог» вперше було застосовано близько ста років тому для суміші диму і туману, яка зазвичай мала жовтий колір та утворювалася над Лондоном в періоди температурних інверсій. Пізніше цей термін слали застосовувати для характеристики задимлених або туманних умов, що спостерігали в атмосфері, й для інших кліматичних регіонів. В наш час виділяють два види смогу:

1. смог, пов'язаний із забрудненням атмосфери сажею або димом, що містить діоксид сульфуру (**Лондонський смог**),
2. смог, викликаний забрудненням повітря вихлопними газами автотранспорту, що містять оксиди нітрогену (**Лос-Анджелеський смог**).

Як відомо забруднення повітря відбувається в результаті спалювання палива. Саме перехід до спалювання викопного палива викликав інтенсивний розвиток проблем із забрудненням повітря в Лондоні починаючи ще з XIII ст..

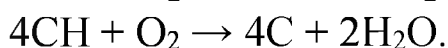
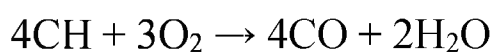
Звичайний процес спалювання палива можна відобразити у хімічному рівнянні:



При цьому не утворюються токсичні речовини. Разом з тим, при нестачі кисню відбувається не повне згорання палива, що може мати місце у котлах або двигунах.

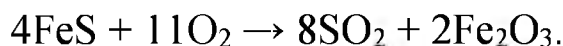


Рис. 8.1. Великий лондонський смог 1952 р.



За подібних умов продукти згорання (чадний газ та сажа) є достатньо токсичними.

Крім того, у викопному паливі містяться домішки сполук сульфуру. В деякому вугіллі вміст сульфиду феруму (піриту) сягає 6%, який при спалюванні утворює диоксид сульфуру:



Таблиця 8.4. Вміст Сульфуру в паливах (Андруз, 1999)

Паливо	S, %
Кокс	1, 5-2,5
Дизельне паливо	0, 3-0,9
Вугілля	0, 2-0,7
Горючі масла	0, 4-0,5
Бензин	0,1
Гас	0,1

Сажа та диоксид сульфуру є первинними забруднювачами, так як вони утворюються прямим шляхом з відомих джерел забруднення і поступають до атмосфери в цій формі.

Слід зазначити, що поява смогу погіршувала стан мешканців Лондона, з огляду на те, що диоксид сульфуру добре розчинявся у краплинах туману утворюючи аерозолі сульфатної кислоти.

4. Фотохімічний смог. Механізм його утворення

Для другого типу смогу необхідною частиною процесу його утворення є протікання фотохімічних реакцій, тому його часто називають *фотохімічний смог*.

Фотохімічний смог виникає в результаті фотохімічних реакцій при певній фізико-географічній обстановці: наявності в атмосфері високої концентрації оксидів азоту, вуглеводнів, озону й інших забруднювачів в умовах інтенсивної сонячної радіації й затишності або дуже слабкому обміну повітряних мас у приземному шарі.

Серед особливостей фотохімічного смогу слід виділити наступне:

- Фотохімічний смог утворюється в ясну сонячну погоду при низькій вологості повітря, при цьому максимальна концентрація подразнюючих органи чуттів речовин спостерігається після полудня.
- Хімічно смог діє як окисник (підсилює корозію металів, призводить до розтріскування гуми).
- Фотохімічний смог викликає у людей сильне подразнення слизової оболонки дихальних шляхів та очей, негативно впливає на листя рослин.
- Спостерігається поява блакитної димки або білуватого туману і пов'язане з цим погіршення видимості.

Фотохімічний смог вперше був відмічений в Лос-Аджелесі під час другої світової війни. Хааген-Сміт А., біохімік, який досліджував зв'язок рослинності та повітряного басейну Лос-Аджелеса, дійшов до висновку, що смог був викликаний реакціями автомобільних вихлопів при сонячному світлі.

Сумний рекорд зі смогом і дотепер належить Лос-Анджелесу, хоча проблема в цей час багато в чому вирішена. Формування смогу в цьому місті обумовлено тим, що він розташований у низині й оточений з усіх боків пагорбами. У колишні роки в місті зі смогом фіксувалося до 270 днів в рік. Велика кількість автомобілів у місті викидають масу вихлопних газів, які не піднімаються нагору й не розсіюються в атмосфері, причому теплі гази шкідливих речовин залишаються в безпосередній близькості від земної поверхні. Це негативно позначається на рослинності, тваринах і, звичайно, на людині.

За своїм фізіологічним впливом на людський організм фотохімічний смог у край небезпечний, особливо для дихальної й кровоносної систем; при впливі смогу виникає стійка нездатність крові до засвоєння й переносу кисню.

На формування смогу впливають природні фактори: температурна інверсія, що властива будь-якому великому місту; вітер, інсоляція, вологість.

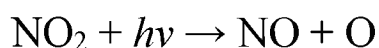
Отже, *фотохімічний смог* - вторинне забруднення, основними "постачальниками" вихідних хімічних речовин для утворення якого є вихлопні гази автомобілів., а в формуванні беруть участь багато забруднювачів повітря, серед яких NO і NO₂ становлять особливу небезпеку (рис. 8.2).



Рис. 8.2. Загальна схема утворення фотохімічного смогу.

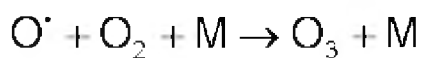
Основними джерелами викидів оксидів азоту в атмосферу є двигуни внутрішнього згорання (ДВЗ), автотранспорт, авіація, ТЕС, ТЕЦ, металургія й інші галузі промисловості.

Монооксид азоту NO утворюється в малих кількостях у циліндрах ДВЗ при прямому з'єднанні азоту з киснем (основні компоненти повітря). У вихлопних газах присутня також деяка кількість NO_2 , що утворюється безпосередньо в автомобільному двигуні або при окисненні NO . Частина NO_2 , розчиняючись у парах води, перетворюється в нітратну кислоту. Інша частина NO_2 на сонячному світлі піддається фотохімічній дисоціації:



Для протікання реакції потрібна енергія 304 кДж/моль, що відповідає енергії фотонів з довжиною хвилі 310 нм.

Атомарний кисень, що утворюється, може вступати в реакцію утворення озону, який здатний швидко окисляти NO до NO_2 .



Озон – це єдиний забруднювач, який найбільш чітко характеризує фотохімічний смог, але т.я. він не виробляється безпосередньо автотранспортом – вважається вторинним забруднювачем.

Крім оксидів азоту (30%) автотранспорт виділяє в повітря міста більше 95% оксидів карбону, близько 65% вуглеводнів. Органічні речовини окислюються озоном, монооксидом нітрогену або атомарним киснем.

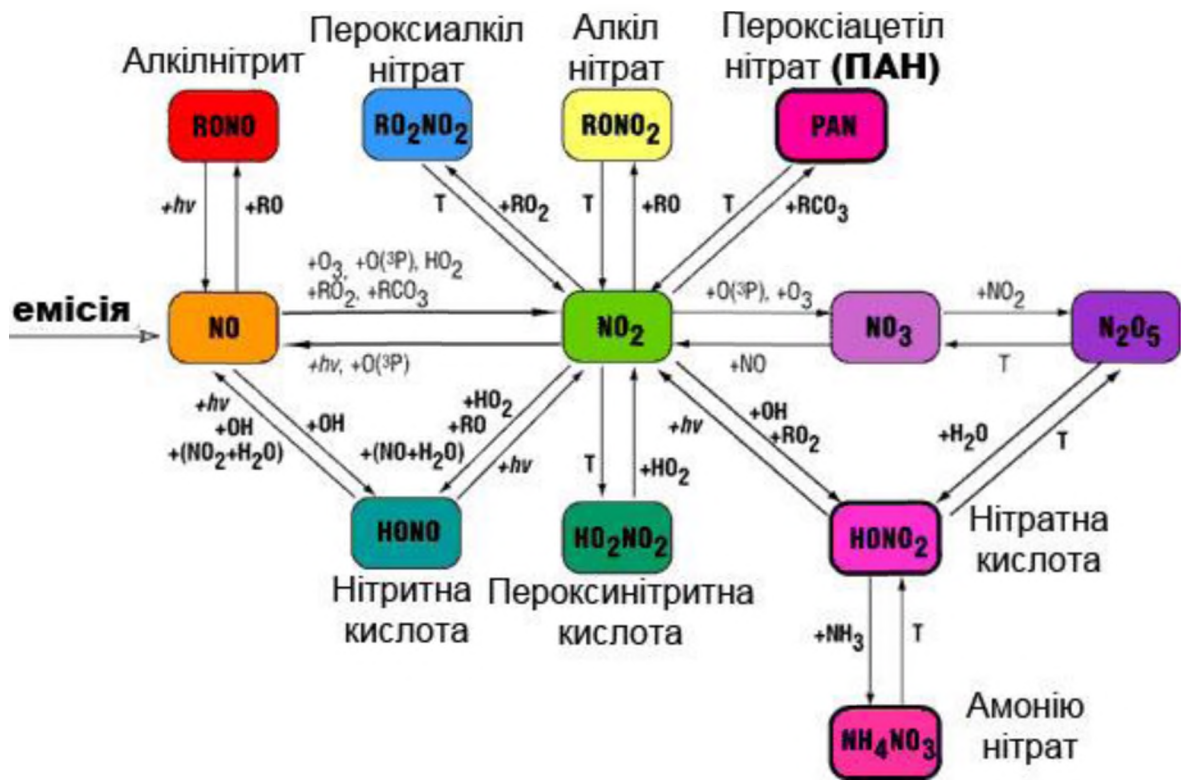


Рис. 8.3 Схема перетворень сполук нітрогену в атмосфері та утворення фотохімічного забруднення.

Одним із продуктів окислення є альдегіди, на рис. 8.4 наведено хімізм їх утворення при формуванні фотохімічного смогу.

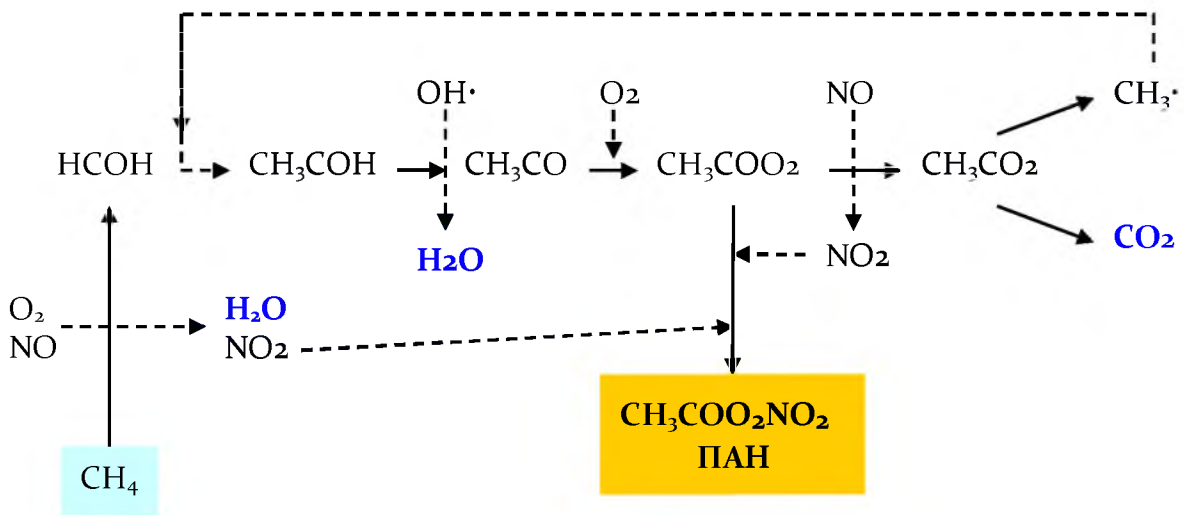


Рис. 8.4. Схема фотохімічного окислення вуглеводородів з утворенням пероксиацилнітрату.

Як видно з рис. 8.5, у той час, коли знижується вміст вуглеводнів, збільшується вміст альдегідів (загальна формула R-COH , де $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$ і ін.). При окисленні вуглеводнів утворюється також багато вільних радикалів, які внаслідок своєї високої хімічної активності викликають у забрудненій

атмосфері складні хімічні процеси, у результаті утворюється, зокрема, пероксиацилнітрат (ПАН) - $\text{CH}_3\text{-COO}_2\text{-NO}_2$. Це надзвичайно шкідливі речовини, що дратують очі, затруднюють подих та викликають алергію.

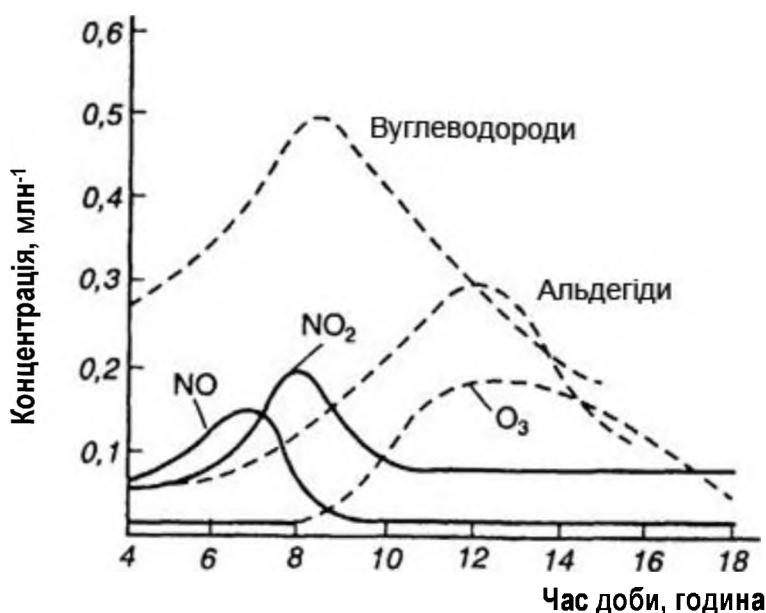


Рис.8.5 Концентрація компонентів фотохімічного смогу у великих містах у різний час доби

Швидкість протікання цих реакцій протягом доби не однакова, що пов'язане з інтенсивністю руху автотранспорту. На рис. 8.5. показана залежність концентрації різних компонентів смогу від часу доби. У ранкові години концентрація NO невелика. По мірі посилення автомобільного руху починають інтенсивно протікати вищеописані хімічні процеси й опівдні їхня швидкість стає максимальною.

Автомобільний транспорт, що використовує етильований бензин, є також основним джерелом викиду високотоксичних сполук свинцю. В 1 л такого бензину міститься до 0,4 г свинцю. За даними ЮНЕСКО, з атмосфери щорічно надходить у моря й океани до 200 тис. т свинцю.

Одним з найбільш токсичних та небезпечних викидів до атмосфери є бенз(а)пірен ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$). Ця речовина має властивість накопичуватися в організмі й сприяє розвитку онкологічних захворювань, тобто є канцерогенною. Загальний викид бенз(а)пірену в атмосферу Землі оцінюється від 8 до 20 тис. т у рік.

Крім того, забруднюючим компонентом з автомобільного палива є бензол та толуол, які містяться у бензині та є потенціальними активаторами онкологічних захворювань.

Порівняємо два типи смогів (таблиця 8.5).

Таблиця 8.5. Порівняння Лондонського та Лос-Анджелеського смогів
(за Raiswell, 1980)

Характеристика	Тип смогу	
	фотохімічний	лондонський
Температура повітря	24 – 32 °С	-1 – 4 °С
Відносна вологість	< 70%	85% + туман
Тип температурних змін	Падіння на висоті 1000 м	Випромінювання на висоті декілька сотень метрів
Швидкість вітру	< 3 м/с	Без вітру
видимість	< 0,8 – 1,6 км	< 30 м
Місяці найбільш частого прояву	Серпень-вересень	Грудень-січень
Основне паливо	бензин	Вугілля, бензин
Основні компоненти	O ₃ , NO, NO ₂ , CO	CO, S, частинці речовини
Тип хімічної реакції	Окисна	Відновна
Час максимального згущення	полудень	Ранок
Основний вплив на здоров'я	Тимчасове подразнення очей	Подразнення бронхів, кашель
Матеріали, що руйнуються	гума	Залізо, бетон



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Як класифікують основні забруднення атмосфери?
2. Коротко охарактеризуйте основні домішки атмосферного повітря техногенного походження? Приведіть механізм їх токсичної дії на організм людини.
3. Назвіть природні та антропогенні джерела забруднення повітря.
4. Поясніть причини появи в атмосфері деяких домішок.
5. Назвіть приклади первинних та вторинних забруднювачів повітря.
6. Охарактеризуйте Лондонський смог. Причини його появи.
7. Яке явище називають Лос-Анджелеським смогом та в чому полягають його особливості?
8. Які речовини є основними агентами фотохімічного смогу?
9. Поясніть хімічний механізм формування фотохімічного смогу.
10. Яким чином утворюється ПАН в фотохімічному смозі?
11. Порівняйте Лондонський та фотохімічний смог.
12. Які міжнародні конвенції та угоди спрямовані на захист атмосфери від забруднення?

ТЕМА 9

АТМОСФЕРНІ АЕРОЗОЛІ

ЛІТЕРАТУРА

- *Исидоров В.А. Экологическая химия. – СПб.: Химиздат, 2001. – 213 с.*
- *Бримблқумб П. Состав и химия атмосферы. — М. : Мир, 1988. — 351 с.*
- *Виноградова А.А. Арктический аэрозоль: загрязнения, микроструктура и оптические свойства // Препринт ИФА РАН. М., 1992. № 2. 47 с.*
- *Кондратьев К. Я., Москаленко Н. И., Поздняков Д. В. Атмосферный аэрозоль. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 224.*
- *Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. – Л.: Изд-во ЛДУ, 1982. - 368 с.*

1. Поняття про аерозолі та їх джерела

Аерозолі – дисперсна система, що уявляє собою сукупність дрібних частиць та рідких крапель, диспергованих у газовому середовищі (повітрі).

Невід'ємною частиною повітря є тверді й рідкі аерозольні частки. Навіть у центральних районах Антарктиди, найбільш віддалених від цивілізованого світу, в одному кубічному сантиметрі повітря втримується не менш 100 аерозольних часток.

Хімічна природа, фізичні характеристики й концентрація в повітрі цих часток у значній мірі визначають основні фізико-хімічні властивості всього повітряного середовища.

Існує два джерела аерозолів в атмосфері:

1. первинна речовина частиць – виникає при диспергуванні матеріалу на поверхні Землі,
2. вторинна речовина частить – утворюється в результаті хімічних реакцій в атмосфері.

Джерела первинних аерозолів

1. Біологічне – мікроорганізми, пилок, комахи утворюють так званий біоаерозоль. Мають розміри $r = 5-25$ мкм. Найбільшу концентрацію у повітрі мають спори грибів (до 20 тис./м³) потім бактерії (до 800 шт/м³) та пилок трав (близько 200 шт/м³).
2. Аерозолі утворюються при розкладенні опадів коли до повітря виділяються металовмісні частинці.
3. Також аерозолі утворюються при лісових пожежах.
4. Аерозолями вважаються також дрібніші частинці ґрунтового пилу, що піднімається у повітря вітром з полів та інших аридних ландшафтів.

У механізмах пилоутворення важливу роль відіграє процес сольтації – горизонтальне, скачкоподібне перенесення речовини з наступним переходом

частить до зваженого стану. При цьому склад пилу співпадає зі складом ґрунту на якому мін утворюється.

5. Потужним джерелом утворення первинних теригенних аерозолів є вулканічна діяльність. Частиці що утворюються мають достатньо широкий спектр розмірів, але за рахунок високої швидкості викиду навіть достатньо крупні частиці залишаються довгий час у повітрі. Наприклад, при виверженні вулкану Сент-Огастін (Аляска) у 1976 році концентрація аерозолів у бурій хмарі пилу складала $0,1 \text{ г/м}^3$.
6. Морська поверхня є джерелом аерозольної речовини. Аерозолі виникають з пухирців при падінні морських хвиль. До складу аерозольних крапель входять вода та морські солі. При випаровуванні води розмір крапель зменшується до $r = 25 \text{ мкм}$.
7. Незначний внесок до утворення аерозолів припадає на метеорити.

Табл. 9.1. Джерела та обсяги потрапляння аерозолів до атмосфери

Джерело	Глобальний потік, Тг/рік
морські аерозолі	1500
ґрунтовий пил	750
вулканічний пил	50
лісові пожежі	35
метеоритний пил	1

Джерела вторинних аерозолів

В якості джерела цього типу частить найбільш важливими є біологічні процеси (окислення терпеноїдів, сполук сульфуру, аміаку). Дані частиці мають значно подовжений час існування, ніж первинний пил.

2. Класифікації аерозолів

Тверді аерозольні частки мають найрізноманітніші форми, що утворюють три основних класи.

До першого класу відносять частки, розміри яких у всіх трьох вимірах приблизно рівні. Такі часточки з аеродинамічної точки зору можна вважати сферами або кубиками.

До другого класу відносять частки, розмір яких в одному вимірі багато менше, ніж у двох інших. Це пластинки, лусочки, листочки й т.п.

До третього класу відносять частки, розмір яких в одному вимірі багато більше, ніж у двох інших. Це призми, голки, ворсинки, волокна й т.п.

Розмір аерозольних частиць визначає їх властивості (рис. 9.1).

Найбільш малі за розміром частини – ядра Айткена мають розмір $r = 4 \cdot 10^{-3} - 0,1 \text{ мкм}$. Вони мають вторинне походження. Досить часто їх називають

ядрами конденсації. Вони впливають на електричні властивості атмосфери та не приймають участь в утворенні хмар.

Великі частини – складають переважну більшість аерозолів атмосфери та мають розмір в межах $r = 0,1 - 1,0$ мкм. Дані частини утворюються при коагуляції та конденсації.

Гігантські частини – представлені кремнеземом, карбонатом кальцію, хлоридом натрію та сульфатом амонію та утворюються при випаровуванні крапель ($r = 1,0 - 100$ мкм).

Час життя	Менш 1 години	Дні	Години, дні	Хвилини, години			
	Краплі хмар ← Випаровування →						
	←перетворення «газ↔частинця»	←	← ← Попіл, морська сіль, пилок		Джерела		
		Коагуляція ←Ядер Айткена→	Промислові викиди ← Гігантських частинь →				
	← ← ← Горіння → → →			← Пил→			
		←Поглинання радіації та випромінення→			Ефекти		
	← Хімія атмосфери (включаючи забруднення) →						
	← Фізика хмар і опадів →						
	←Малі йони→	←Великі йони→			Класифікація		
	← Ядра Айткена → ← Великі частини → ← Гігантські частини →						
10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	Розміри, мкм

Рис. 9.1. Атмосферний аерозоль: розміри, класифікація, вплив на атмосферні процеси, джерела, час життя (за Х. Юнге).

З рис. 9.2. видно, що концентрація малих частинь низька так як вони швидко коагулюють, але при збільшенні розмірів до $r > 10^{-7}$ м концентрація знижується. Встановлено, що вміст аерозольних часток у чистому повітрі швидко зменшується зі збільшенням розміру часток: від 1000 часток розміром 0,3 мкм до 1 частки розміром 2 мкм (в 1 кубічному сантиметрі обсягу). Часток з розмірами 10 мкм і більше у звичайних умовах у повітрі практично ні, а частки з розміром більше 20 мкм, потрапивши в повітря, дуже швидко випадають із нього, утворюючи пил.

Розрізняють два механізми первинного утворення аерозольних часток: при руйнуванні твердих (дезінтеграції) і рідких (диспергування) речовин та при з'єднанні (конденсації) молекул речовин, що раніше випаровувалися.

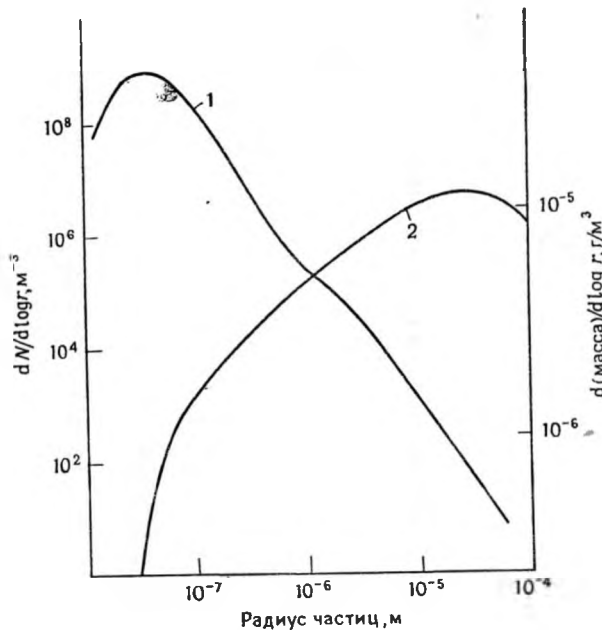


Рис. 9.2. Розподіл за розміром для континентального аерозолі: 1 – концентрація частиць, 2 – маса частиць.

В залежності від походження аерозольні частини поділяють на три класи.

Мода первинної нуклеації – це частини, що утворюються при конденсації парів або в результаті хімічних реакцій та за розмірами відповідають ядрам Айткена.

Коагуляційна мода – частини, що утворюються при коагуляції частин первинної нуклеації та за розмірами відповідають великим частинам.

Дисперсійна мода – частини, що виникають в результаті диспергування речовини на земній поверхні та за розмірами відповідають гігантським частинам.

В основі такого поділу полягає функція розподілу площі поверхні частин. Так, для частин теригенного походження цей розподіл бімодальний.

Атмосферний аерозоль, віддалений від джерел утворення аерозолі, прийнято називати **фоновим**.

Виділяють наступні основні складові фонового аерозолі.

По-перше, це теригенний аерозоль, що має розміри від декількох мкм до декількох десятків мкм, що містить силіцій і алюміній і уявляє собою різні осколки гірських порід.

По-друге, це морський аерозоль, що має розміри від найменших до 10 мкм, що містить натрій, калій, магній, кальцій, хлор. Представляє собою віднесені вітром з поверхні морів і океанів і висохлі крапельки морської води.

По-третє, це природний фотохімічний смог, що має розмір до 0,1 мкм, що містить різні органічні хімічні сполуки й продукт конденсації, що представляє собою леткі виділення рослин (ефірних масел).

По-четверте, це старий аерозоль, утворений при пожежах (значною мірою - сажа) або при виверженні вулканів (у тому числі частки сульфату амонію й сарною кислоти, що становлять основу стратосферного аерозолі).

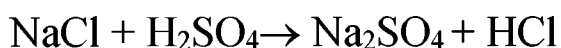
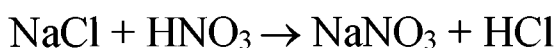
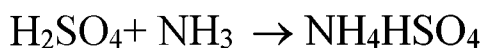
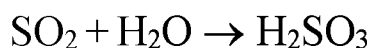
3. Хімічні та фізичні властивості аерозолів

Хімічний склад аерозолію визначається хімічним складом його джерела. Та типом хімічних перетворень. Тобто хімічний склад аерозолів не є постійним. Теригенний аерозоль складається з пилу, який містить такі елементи як силіцій, алюміній, ферум та розчинених компонентів (сульфат амонію, хлорид натрію). Також до складу аерозолів входять органічні сполуки (ефіроолійні сполуки, органічні кислоти, феноли, циклічні та аліфатичні вуглеводороди). Їх сумарна концентрація відносно постійна та складає близько 1 мкг/м³.

Аерозолі збагачуються слідовими компонентами (свинець, ртуть, кадмій). Збагачення відбувається в процесі утворення аерозольних частин над океанською поверхнею та в частицях вулканічних викидів при високій температурі. Найбільшими коефіцієнтами збагачення в першому випадку володіють такі метали як кадмій, свинець, ртуть, цинк, Купрум, у другому – Селен, Ртуть, Цинк, Кадмій, Станум, Арсенікум. Дані метали можуть вступати до хімічної взаємодії з органічними компонентами аерозолів.

Так як аерозолі за розмірами малі частинці, але мають велику площу поверхні, то існує можливість адсорбції молекул газів (оксидів сульфуру та нітрогену, вуглекислого газу), парів води, пероксиду водню, сульфатої та нітратної кислот.

Аерозолі є центрами активації фотохімічних реакцій. Так, при поглинанні сірчистого газу формується сульфатна кислота, яка в свою чергу з'єднується з аміаком та утворює солі амонію.



Якщо в атмосферу потрапляє 10-90 млн.т/рік аерозолів антропогенного походження, то за рахунок реакцій в атмосфері додатково утворюється сульфатів 130-200 млн.т/рік, нітратів – 30-35 млн.т/рік, вуглеводородів – 15-90 млн.т/рік.

Слід підкреслити, що аерозолі весь час приймають участь у різних атмосферних хімічних та фізичних процесах, а тому уявляють собою динамічну систему.

Присутність великої кількості аерозолів в атмосфері викликає її помутніння. Оптичні ефекти викликані аерозольними частинками пояснюються **теорією розсіяння Релея**. Згідно до цієї теорії частинці мають сферичну форму та розмір до 0,03 мкм, що викликає розсіяння світлового потоку. Інтенсивність розсіяння залежить від показників преломління, кута падіння світла, відстані, довжини хвилі. Інтенсивність розсіяння пропорційна радіусу частинки та зворотно пропорційна довжині хвилі світла.

Згідно до теорії Мі інтенсивність розсіяння залежить від параметрів електромагнітного випромінення.

Слід зазначити, що крім розсіяння на аерозолях відбувається і поглинання світла.

Інтенсивність стоків аерозольних частинок в атмосфері залежить від їх розмірів та швидкості хімічних перетворень. Серед основних стоків слід зазначити

- коагуляцію дрібних частинок,
- седиментацію крупних частинок,
- турбулентне перенесення та осідання на поверхні,
- поглинання дощовими краплями та вимивання з атмосфери.

Час перебування аерозолів в атмосфері дорівнює 10 діб.

4. Роль аерозолів у забрудненні повітря та в регуляції клімату

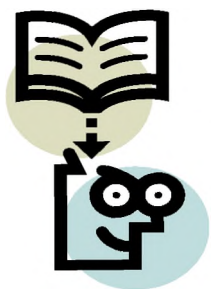
Аерозольні частки, що знаходяться в повітрі визначають функціонування теплового режиму атмосфери, перетворюючи й відбиваючи в космос енергію сонячного випромінювання, є основними носіями атмосферної електрики й радіоактивності, служать ядрами конденсації води в хмарах, визначаючи динаміку вологи в атмосфері.

Тверді компоненти аерозолів у ряді випадків особливо небезпечні для організмів, а в людей викликають специфічні захворювання. В атмосфері аерозольні забруднення сприймаються у вигляді диму, туману, імлі або серпанку. Значна частина аерозолів утворюється в атмосфері при взаємодії твердих і рідких часток між собою або з водяною парою. В атмосферу Землі щорічно надходить близько 1 км³ пиловидних частинок штучного походження. Велика кількість пилових часток утворюється також у ході виробничої діяльності людей. Відомості про деякі джерела техногенного пилу наведені нижче:

ВИРОБНИЧИЙ ПРОЦЕС	ВИКИД ПИЛУ, МЛН. Т./РІК
1. Спалювання кам'яного вугілля	93,60
2. Виплавка чавуну	20,21
3. Виплавка міді (без очищення)	6,23
4. Виплавка цинку	0,18
5. Виплавка олова (без очищення)	0,004
6. Виплавка свинцю	0,13
7. Виробництво цементу	53,37

Основними джерелами штучних аерозольних забруднень повітря є ТЕС, які споживають вугілля високої зольності, збагачувальні фабрики, металургійні, цементні, магнезитові заводи. Аерозольні частки від цих джерел відрізняються більшою розмаїтістю хімічного складу. Найчастіше в їхній сполуці виявляються сполуки кремнію, кальцію й карбону, рідше - оксиди металів: заліза, магнію, марганцю, цинку, міді, нікелю, свинцю, сурми, вісмуту, селену,

арсену, берилію, кадмію, хрому, кобальту, молібдену, а також азбест. Ще більша розмаїтість властива органічному пилю, що включає аліфатичні й ароматичні вуглеводні, солі кислот. Він утворюється при спалюванні залишкових нафтопродуктів, у процесі піролізу на нафтопереробних, нафтохімічних й інших подібних підприємствах. Постійними джерелами аерозольного забруднення є промислові відвали - штучні насипи з пері відкладеного матеріалу, переважно розкривних порід, утворених при видобутку корисних копалин або ж з відходів підприємств переробної промисловості, ТЕС. Джерелом пилю й отрутних газів служать масові підривні роботи. Так, у результаті одного середнього по масі вибуху (250-300т вибухових речовин) в атмосферу викидається близько 2 тис.м³ оксиду карбону й більше 150т пилю. Виробництво цементу й інших будівельних матеріалів також є джерелом забруднення атмосфери пилом. Основні технологічні процеси цих виробництв - здрибнювання й хімічна обробка шихт, напівфабрикатів і одержуваних продуктів у потоках гарячих газів завжди супроводжується викидами пилю й інших шкідливих речовин в атмосферу. До атмосферних забруднювачів відносяться вуглеводні - насичені й ненасичені, що включають від 1 до 13 атомів вуглецю. Вони піддаються різним перетворенням, окислюванню, полімеризації, взаємодіючи з іншими атмосферними забруднювачами після дії сонячної радіації. У результаті цих реакцій утворюються перекісні сполуки, вільні радикали, сполуки вуглеводнів з оксидами азоту й сірки часто у вигляді аерозольних часток. При деяких погодних умовах можуть утворюватися особливо більші скупчення шкідливих газоподібних і аерозольних домішок у приземному шарі повітря. Звичайно це відбувається в тих випадках, коли в шарі повітря безпосередньо над джерелами газопилової емісії існує інверсія - розташування шару більш холодного повітря під теплим, що перешкоджає повітряним масам і затримує перенос домішок нагору. У результаті шкідливі викиди зосереджують під шаром інверсії, вміст їх у ґрунті різко зростає, що стає однією із причин утворення фотохімічного туману.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте первинні та вторинні джерела аерозолів в атмосфері.
2. Проаналізуйте підходи до класифікації аерозольних частиць.
3. Поясніть дисперсійний та конденсаційний характер утворення аерозольних частиць.
4. Розподіл аерозольних частиць за розміром.
5. Поняття про моди розподілу.
6. Поняття про моду первинної нуклеації, коагуляційну моду, дисперсійну моду.
7. Охарактеризуйте хімічний склад аерозолів та хімічні реакції в них.
8. Стоки аерозолів та їх роль в регуляції клімату.
9. Назвіть оптичні ефекти, що викликають аерозолі.
10. Назвіть виробництва, що продукують найбільшу кількість аерозолів.
11. Який вклад аерозолів у прояві фотохімічного смогу?

ТЕМА 10

ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ ВІД АЕРОЗОЛІВ І ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ

ЛІТЕРАТУРА

- Фюлленберг Г. *Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию* / Пер. с нем. А. В. Очкина; под ред. К. Б. Заборенко. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
- *Хімія та екологія атмосфери: Навчальний посібник* / Б.М. Федюшин та ін.; За ред. Б.М. Федюшина. – К.: Алерта, 2003. – 272с.
- Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А.. *Введение в экологическую химию: Учебное пособие.* - М.: Высшая школа, 1994. - 400 с.
- Другов Ю.С. *Экологическая аналитическая химия.* – М. - 2000. – 432 с.
- Власенко В.М. *Каталитическая очистка газов.* – К.: Техника, 1973. – 199 с.
- Кузнецов И.К, Троицкая Т.М. *Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий.* - М.: Химия, 1979. - 344 с.
- Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. *Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики).* - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000.

1. Очищення газів від аерозолів

Методи очищення за основним принципом можна розділити на:

- механічне очищення,
- електростатичне очищення,
- очищення за допомогою звукової й ультразвукової коагуляції.

Механічне очищення газів включає сухі й мокрі методи. До сухих методів відносяться:

- 1) гравітаційне осадження;
- 2) інерційне й відцентрове пиловловлення;
- 3) фільтрація.

У більшості промислових газоочисних установках комбінується кілька прийомів очищення від аерозолів, причому конструкції очисних апаратів досить численні.

Гравітаційне осадження засноване на осадженні зважених часток під дією сили ваги при русі запиленого газу з малою швидкістю без зміни напрямку потоку. Процес проводять у відстійних газоходах і пилоосаджувальних

камерах. Гравітаційне осадження дієво лише для великих часток діаметром більше 50-100 мкм, причому ступінь очищення становить не вище 40-50%.

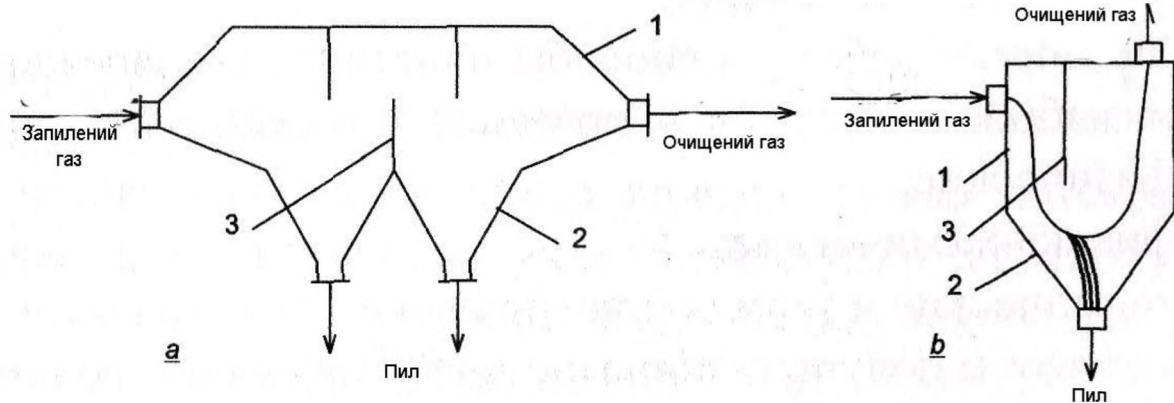


Рис. 10.1. Пиловловлюючі апарати. а) пилоосаджуюча камера, б) інерційний пиловловлювач; 1-корпус, 2-бункери, 3-перетинка.

Інерційне осадження засноване на здатності зважених часток зберігати первісний напрямок руху при зміні напрямку газового потоку. Серед інерційних апаратів найбільше часто застосовують жалюзійні пиловловлювачі з більшим числом щілин (жалюзі). Ступінь очищення залежно від дисперсності часток становить 20-70%. Інерційний метод можна застосовувати лише для грубого очищення газу.

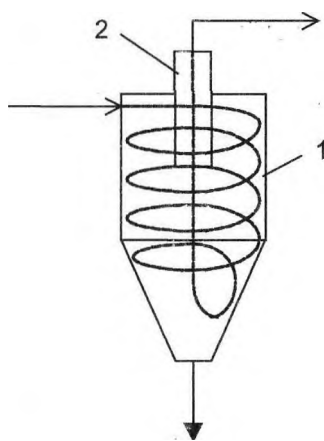


Рис. 10.2. Схематична будова циклону:
1 – корпус,
2 – вихлопна труба.

Відцентрові методи очищення газів засновані на дії відцентрової сили, що виникає при обертанні газового потоку в очисному апараті або при обертанні частин самого апарату. Як відцентрові апарати пилоочищення застосовують циклони різних типів. Для часток з $d = 5 \div 30$ мкм ступінь очищення знижується до 80%, а при $d = 2 \div 5$ мкм вона становить менш 40%.

Фільтрація заснована на проходженні газу, що очищається, через різні фільтруючі тканини (бавовна, вовна, хімічні волокна, скловолокно й ін.) або через інші фільтруючі матеріали (кераміка, металокераміка, пористі перетинки з пластмаси й ін.). Залежно від фільтруючого матеріалу розрізняють тканинні

фільтри (у тому числі рукавні), волокнисті із зернистих матеріалів (кераміка, металокераміка, пористі пластмаси).

Мокре очищення газів від аерозолів засновано на промиванні газу рідиною (звичайною водою) при можливо більше розвиненій поверхні контакту рідини із частками аерозолію й можливо більш інтенсивному перемішуванню газу, що очищається, з рідиною. Цей універсальний метод очищення газів є найпоширенішим прийомом заключної стадії механічного очищення. В апаратах мокрого очищення застосовують різні прийоми розвитку поверхні зіткнення рідини й газу.

- *Вежі з насадкою* (насадочні скрубери)
- *Зрошувані циклони* (відцентрові скрубери)
- *Пінні апарати*
- *Скрубери Вентури* (див. рис. 10.3)

Основний недолік всіх методів *мокрого* очищення газів від аерозолів — це утворення більших об'ємів рідких відходів (шламу).

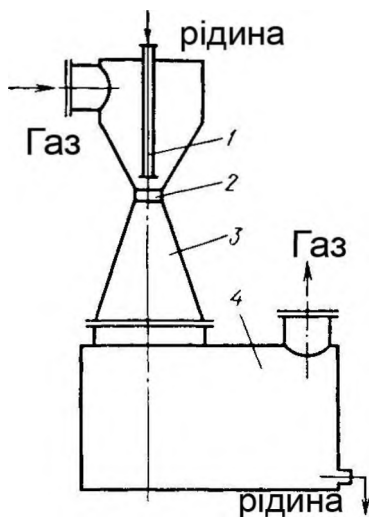
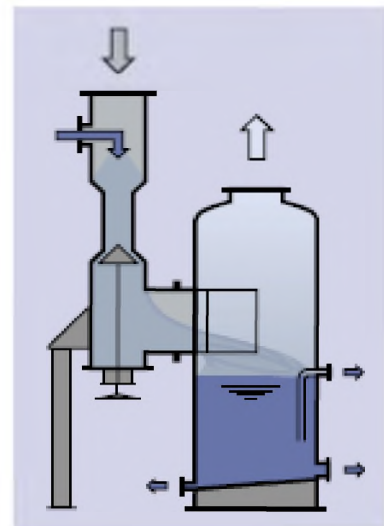


Рис. 10.3. Реактор повного змішування – скрубери Вентури:

- 1 – сопло;*
- 2 – горловина;*
- 3 – камера змішування;*
- 4 – розділова камера*



Електростатичне очищення газів служить універсальним засобом, придатним для будь-яких аерозолів, включаючи тумани кислот, і при будь-яких розмірах часток. Метод заснований на іонізації й зарядці часток аерозолію при проходженні газу через електричне поле високої напруги, створюване короніруючими електродами. Осадження часток відбувається на заземлених осаджувальних електродах. Ступінь очищення від аерозолів – досягає 99,9% при $d > 1$ мкм. Недолік цього методу - великі витрати на спорудження й вміст очисних установок і значна витрата енергії на створення електричного поля.

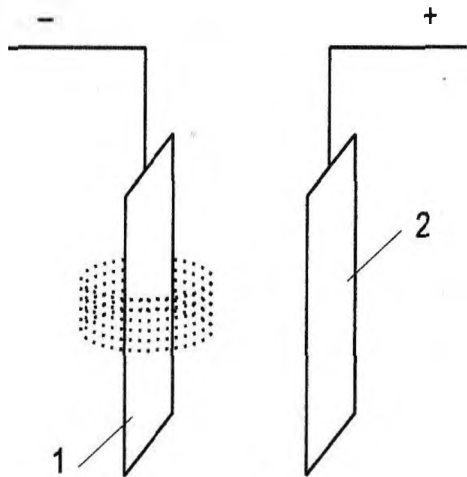


Рис. 10.4. Схематична будова електрофільтру:

1 – коронуючий електрод,
2 – осаджувальний електрод.

Звукова та ультразвукова коагуляція, а також попередня електризація поки мало застосовуються в промисловості й перебувають в основному в стадії розробки. Вони засновані на укрупненні аерозольних часток, що полегшує їхнє вловлювання традиційними методами.

2. Очищення газів від пароподібних і газоподібних домішок

Гази в промисловості звичайно забруднені шкідливими домішками, тому очищення широко застосовується на заводах і підприємствах для технологічних і санітарних (екологічних) цілей. Промислові способи очищення газових викидів від газо- і пароподібних токсичних домішок можна розділити на три основні групи:

- 1) абсорбція рідинами;
- 2) адсорбція твердими поглиначами ;
- 3) каталітичне очищення.

У менших масштабах застосовуються *термічні методи* спалювання (або дожигання) горючих забруднень, спосіб *хімічної взаємодії домішок* із сухими поглиначами й *окислювання домішок озonom*.

Абсорбцією називають процес поглинання газів або парів, з газових або паро-газових сумішей, рідкими поглиначами (*абсорбентами*). Газ, що поглинається називають *абсорбтивом*.

Якщо абсорбтив з абсорбентом не вступає в хімічну реакцію, а тільки розчиняється в ньому, таку абсорбцію називають *фізичною*. У більшості випадків фізична абсорбція оборотна. Зворотний процес називають *десорбцією*.

Якщо абсорбтив реагує з абсорбентом, такий процес називають *хемосорбцією*. При хемосорбції можливе утворення сполук, що мають практичне значення. Абсорбційні процеси мають широке застосування в різних галузях промисловості для очищення атмосферних газових викидів від SO₂,

SO₃, H₂S, CO₂, NH₃, HF та інших компонентів. Деякі типові системи газ-рідина, що мають промислове значення представлені в таблиці.

Таблиця 10.1. Системи газ-рідина, що використовуються в промисловості

Газові компоненти	Абсорбент
Карбон діоксид, дигідроген сульфід	Етаноламіни, калій і натрій карбонати, аміак, натрій і калій гідроксиди, калій фосфат
Гідроген	Натрій гідроксид
Гідроген фторид	Аміак, диметиланілін, кальцій гідроксид
Аміак	Вода
Нітроген діоксид	Вода
Гідроген ціанід	Натрій гідроксид
Карбон (II) оксид	Тетраамінкупрат (II) гідроксид

Контакт між газом і рідиною здійснюється в абсорбційних колонах (абсорберах) наступними способами:

- пропусканням газу через колону з насадкою, яка зрошується рідиною;
- пропусканням газу через колону, яка заповнена розпиленою рідиною;
- барботуванням пухирців газу через шар рідини;
- пропусканням газу над шаром рідини.

Вибір типу абсорбера залежить від складу газової суміші, температури, тиску, розчинності газів у рідинах. Швидкість процесу абсорбції залежить від парціального тиску газу, площі контактування газу з абсорбентом. У випадку хемосорбції швидкість процесу зростає. На рис. 10.5 представлена схема протиточної абсорбційної установки з послідовним сполученням абсорберів.

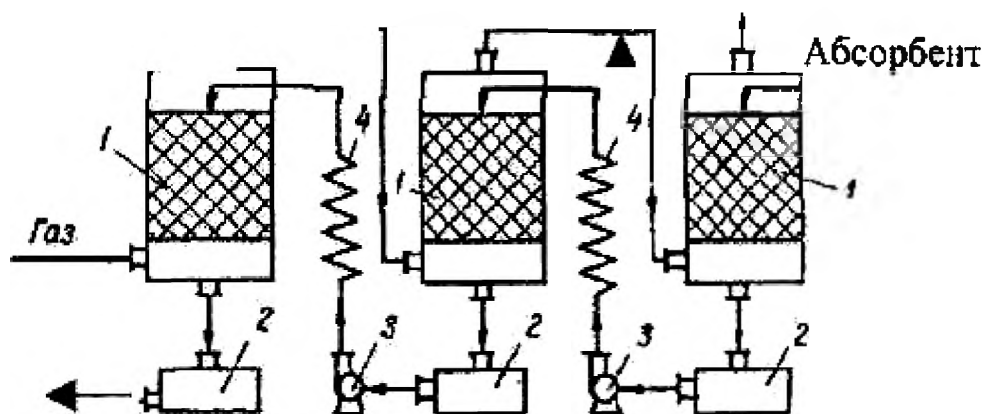


Рис. 10.5. Схема протиточної абсорбційної установки
1 - абсорбери, 2 - ємності для розчину, 3 - насоси, 4 - холодильники.

Неочищений газ поступає в нижню частину колони абсорбера 1, що зрошується абсорбентом. Частково очищений газ поступає на подальше очищення в наступну колону.

Очищений газ викидається в атмосферу. Абсорбент подається за допомогою насосів у напрямку проти ходу газу, починаючи з останньої колони і проходячи поступово до першої. Насичений абсорбент направляється на регенерацію. Розчинення газу супроводжується виділенням тепла, тому після кожної колони абсорбент охолоджується в холодильниках 4.

Більш ефективним є барботажні (тарільчасті) абсорбери. На рис. 10.6 показана схема такої колони.

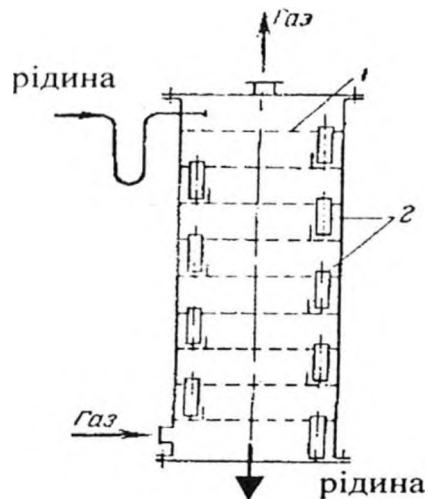


Рис. 10.6. Тарільчаста колона зі зливними пристроями.

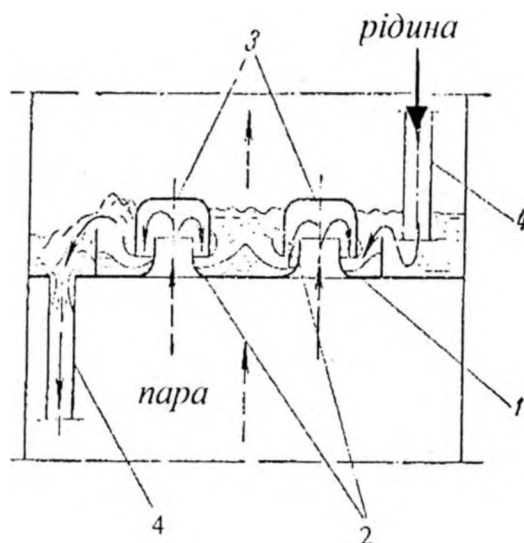


Рис. 10.7. Схема роботи ковпачкової тарілки:

- 1-тарілка,
- 2-газові патрубки,
- 3-ковпачки,
- 4-зливні труби.

Рідина поступає на верхню тарілку 1, зливається поступово з тарілки, через пристрій 2 видаляється з нижньої частини колони. Газ поступає в нижню частину колони і проходить поступово через отвори або ковпачки кожної тарілки, барботуючи через шар рідини. Очищений газ видаляється у верху колони. На рис. 10.7 показана схема роботи ковпачкової тарілки.

За допомогою абсорбційних колон забруднений газ очищується і викидається в атмосферу. У результаті абсорбції утворюється розчин окремих газів в абсорбенті або розчин певного продукту у випадку хемосорбції. Відпрацьований абсорбент необхідно регенерувати, тобто виділити з нього розчинений газ або утворений продукт. Це здійснюють з використанням

зниження тиску над абсорбентом, підвищенням температури. Процес називають *десорбцією*. У результаті розчинені гази чи продукти видаляють для подальшої переробки або використання, а очищений абсорбент повертається в цикл на абсорбцію.

Прикладом безвідхідної абсорбційно-десорбційної циклічної схеми може служити поглинання карбон діоксиду з газів, що відходять, розчинами моноетаноламіну з наступною регенерацією поглинача при десорбції CO_2 . На рис. 10.8 наведена схема абсорбції CO_2 у пінних абсорберах; десорбція CO_2 проводиться також при пінному режимі. Установа безвідхідна, тому що чистий діоксид карбону після скраплення передається споживачеві у вигляді товарного продукту.

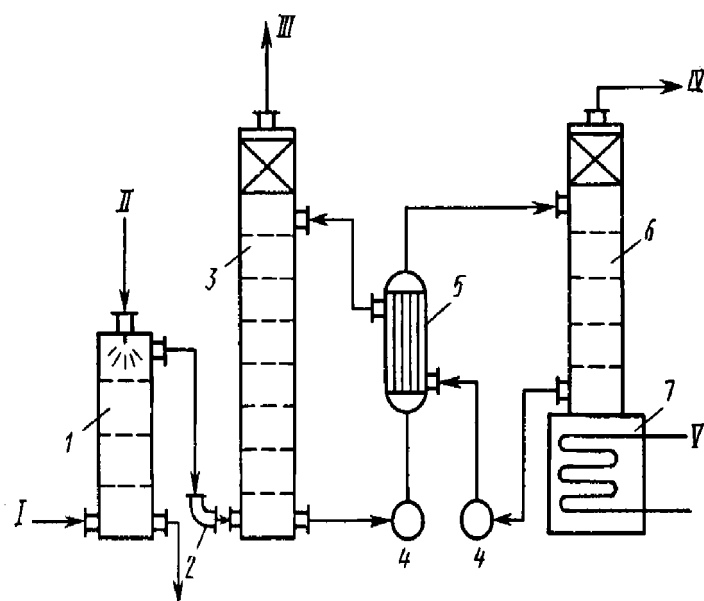


Рис. 10.8. Схема абсорбційної очистки газів від CO_2 з отриманням товарного діоксиду карбону:

- 1 - холодильник;
- 2 - повітродувка;
- 3 - пінний абсорбер;
- 4 - насос;
- 5 - теплообмінник;
- 6 - пінний десорбер;
- 7 - кип'ятильник десорберу;
- I - газ на очистку;
- II - вода;
- III - очищений газ;
- IV - діоксид карбону споживачу;
- V - пара

Можна навести приклади, коли абсорбція приводить безпосередньо до одержання готового продукту або напівпродукту:

- одержання мінеральних кислот (абсорбція SO_3 у виробництві сульфатної кислоти, абсорбція оксидів нітрогену при виробництві нітратної кислоти);
- одержання солей (абсорбція оксидів нітрогену лужними розчинами з одержанням нітрит-нітратних лугів, абсорбція водяними розчинами вапна або вапняку з одержанням сульфату кальцію);
- інших речовин (абсорбція NH_3 водою для одержання аміачної води й ін.).

Адсорбційний метод є одним з найпоширеніших засобів захисту повітряного басейну від забруднень. Тільки в США введені й успішно експлуатуються десятки тисяч адсорбційних систем.

Адсорбція - процес поглинання одного або декількох компонентів газової суміші твердою речовиною - *адсорбентом*. Компонент, що поглинається називається *адсорбатом* або адсорбтивом. Зворотний процес - виділення газу з твердої речовини називають *десорбцією*. Адсорбцію поділяють на фізичну і хімічну (хемосорбція).

Фізична адсорбція викликана взаємним притяганням молекул адсорбату й адсорбенту під дією сил Ван-дер-Ваальса.

Хімічна адсорбція супроводжується хімічною реакцією між складовими газової суміші з адсорбентом з утворення хімічних зв'язків. Різновидністю фізичної адсорбції є заповнення пор адсорбенту рідиною, що утворюється в результаті конденсації парів.

В якості адсорбентів використовують пористі тверді речовини з великою питомою поверхнею.

Промисловість використовує самі різноманітні адсорбенти природного і штучного походження. Серед них: активоване вугілля, силікагелі, цеоліти та інші. Активоване вугілля одержують шляхом термічної обробки різних карбоновмісних речовин (дерево, кістки) і видаленням смолистих речовин, а також введенням активаторів (цинк хлориду, кислот, лугів та ін.). Питома поверхня активованого вугілля 800-1700 м/г. Воно добре поглинає пару органічних речовин, сульфур диоксид та інші гази.

Силікагелі являють собою продукти обезводнення гелю силікатної кислоти. Вони використовуються в основному для осушення газів. Цеоліти - синтетичні або природні мінерали - алюмосилікати, що мають переважно мікропори. Їх поглинаюча здатність дуже велика, тому їх широко використовують не тільки для процесів очищення, але й для процесів розділення сумішей на окремі компоненти.

Можна виділити наступні основні способи здійснення процесів адсорбційного очищення:

- Після адсорбції проводять десорбцію й вилучають вловлені компоненти для повторного використання. Таким способом вловлюють різні розчинники, сірковуглець у виробництві штучних волокон і ряд інших домішок.
- Після адсорбції домішки не утилізують, а піддають термічному або каталітичному дожиганню. Цей спосіб застосовують для очищення газів, що відходять, хіміко-фармацевтичних і лакофарбових підприємств, харчової промисловості й ряду інших виробництв. Даний різновид адсорбційного очищення економічно виправданий при низьких концентраціях забруднюючих речовин і (або) багатоконпонентних забруднювачів.
- Після очищення адсорбент не регенерують, а піддають, наприклад, похованню або спалюванню разом з міцно хемосорбованим забруднювачем. Цей спосіб придатний при використанні дешевих адсорбентів.

Другою стадією адсорбційної очистки газів є регенерація відпрацьованого адсорбенту - *десорбція*.

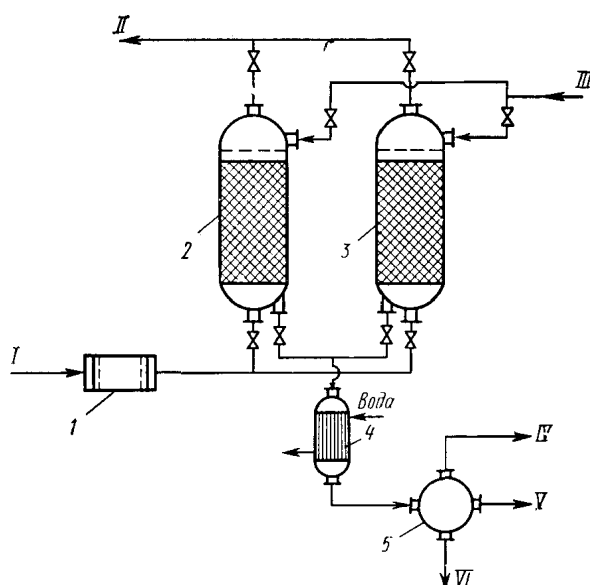


Рис. 10.9. Схема адсорбційної газоочисної установки:

- 1 - фільтр;
- 2, 3 - адсорбери;
- 4 - конденсатор;
- 5 - сепаратор;
- I - газ, що очищують;
- II - очищений газ;
- III - водяна пара;
- IV - пара, що не конденсується;
- V - сконденсований адсорбтив;
- VI - водний конденсат.

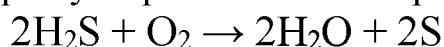
3. Сучасні методи очищення повітря від політантів

Каталітичні методи очищення газів засновані на реакціях у присутності твердих каталізаторів, тобто на закономірностях гетерогенного каталізу. У результаті каталітичних реакцій домішки, що перебувають у газі, перетворюються в інші сполуки, тобто на відміну від розглянутих методів домішки не вилучають з газу, а трансформують в нешкідливі сполуки, присутність яких припустима у вихлопному газі, або трансформують до сполук, що легко видаляються з газового потоку.

Є декілька методів каталітичного перетворення домішок при очистці газових викидів:

1. Окислення домішок (вуглеводнів, спиртів, а також інших органічних речовин та окисли вуглеводу) до нешкідливих продуктів – CO_2 та H_2O .
2. Окислення домішок (хлорорганічних речовин, окислів азоту, сірчастого газу) до необхідних продуктів (Cl_2 , HNO_3 , H_2SO_4).
3. Відновлення домішок до нешкідливих продуктів (NO до N_2).
4. Відновлення домішок до необхідних продуктів (наприклад, SO_2 в S).
5. Розкладання домішок до нешкідливих продуктів.

Розглянемо, наприклад, очистку повітря від сірководню – сильної нервово-токсичної отрути. Найбільш розповсюдженим є метод окислення H_2S . Спочатку сірководень перехоплюється будь-яким абсорбентом (водні розчини Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та інші), а потім поглинений H_2S каталітично окислюють киснем повітря з утворенням елементарної сірки:



Головним недоліком цього методу є відносно низький ступінь очистки від H_2S (50 – 60%) та утворення в багатьох випадках речовин типу ціанідів, які сильніші за отруйними властивостями ніж сам сірководень.

Більш широке застосування знайшов метод Клауса, який також засновано на окисленні H_2S киснем повітря до сірки. Окислення проводять у дві стадії: термічної та каталітичної. У термічній стадії ведуть полум'яне окислення H_2S стехіометричними кількостями кисню при температурах 300 – 1350°C. При цьому частина H_2S окислюється до SO_2 . У каталітичній стадії йде реакція між H_2S та SO_2 на таких каталізаторах, як боксит або окис алюмінію, при температурі 220 – 250°C.

Головний прогрес в зменшенні відходів сірчистого ангідриду до атмосфери набув за рахунок розробки та впровадження принципово нового способу отримання сірчаної кислоти методом каталітичного рідинофазного окислення сірчистого газу при підвищених температурах, які дозволяють довести ступінь перехоплення SO_2 до 100%:



Важливою особливістю нового методу є можливість використання як бідних газів теплових станцій та підприємств чорної металургії, які містять 0,1 – 1,0% сірчистого газу, так і концентрованого (майже до 100%) сірчистого ангідриду. Новий метод отримання сульфатної кислоти повністю відокремлює шкідливі впливи на біосферу.

Термічний дожиг являє собою метод знешкодження газів шляхом термічного окислювання різних шкідливих речовин, головним чином органічних, у практично нешкідливі або менш шкідливих, переважно CO_2 і H_2O . Звичайні температури дожигу для більшості сполук лежать в інтервалі 750-1200 °C. Застосування термічних методів дожигу дозволяє досягти 99% очищення газів.

Озонні методи застосовують для знешкодження димових газів від SO_2 та NO_x і дезодорації газових викидів промислових підприємств. Введення озону прискорює реакції окислення NO до NO_2 і SO_2 до SO_3 . Після утворення NO_2 і SO_3 до газу вводять аміак і виділяють суміш комплексних добрив, що утворюються (сульфату й нітрату амонію).

Біохімічні методи очищення засновані на здатності мікроорганізмів руйнувати й перетворювати різні сполуки. Розкладання речовин відбувається під дією ферментів, які виробляються мікроорганізмами в газовому середовищі, що очищається. Біохімічну газоочистку проводять в біофільтрах або в біоскруберах.

Плазмохімічний метод заснований на пропусканні через високовольтний розряд повітряної суміші зі шкідливими домішками. Основні напрямки по застосуванню даного методу йдуть по видаленню SO_2 , NO_x і органічних сполук. Використання аміаку, при нейтралізації SO_2 і NO_x , дає на виході після реактору порошкоподібні добрива $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і NH_4NH_3 , які фільтруються.

Плазмокatalітичний метод використовує два відомих методи – плазмохімічний і каталітичний. Установки, що працюють на основі цього методу, складаються із двох компонентів. Перший - це плазмохімічний реактор (озонатор), де забруднювачі руйнуються й переходять у нешкідливі сполуки, аж до CO_2 і H_2O , другий - каталітичний реактор, де залишки забруднюючих

речовин (активні радикали, збуджені атоми й молекули), не знищені в плазмохімічному реакторі, руйнуються на каталізаторі завдяки глибокому окислюванню Оксигеном.

Фотокаталітичний метод зараз широко вивчається й розвивається. Базується на окисленні органічних сполук з використанням каталізаторів на основі TiO_2 , які опромінюються ультрафіолетом. Відомі побутові очисники повітря японської фірми «Daikin» вже використовують цей метод.



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Які існують методи очищення промислових газових викидів від твердих часточок, шкідливих компонентів.
2. Приведіть хімічні реакції, що лежать в основі очищення газових викидів в атмосферу.
3. Яка різниця між показниками гранично-допустима концентрація та гранично-допустимий викид?
4. На які групи поділяють промислові викиди, що містять шкідливі речовини?
5. Які речовини мають найнижчі значення середньодобових ГДК?
6. Які існують методи очищення газів від аерозолів?
7. На чому базуються методи інерційного та відцентрового пиловловлювання?
8. Проаналізуйте які методи очищення газів від аерозолів більш ефективні: мокрі або сухі?
9. Поясніть принцип роботи електрофільтру?
10. Що називають абсорбцією, адсорбцією та десорбція?
11. Які речовини використовують на практиці в якості абсорбентів?
12. На яких принципах базується вибір типу абсорбера?
13. Від яких факторів залежить швидкість процесу абсорбції?
14. Опишіть схему противоточної абсорбційної установки.
15. В чому полягають переваги застосування абсорбційно-десорбційної циклічної схеми при очищенні газових викидів?
16. В чому різниця між процесами фізичної та хімічної адсорбції?
17. Які адсорбенти природного та штучного походження використовують у промисловості?
18. Опишіть схему адсорбційної газоочисної установки.
19. Які хімічні перетворення відбуваються при каталітичному очищенні газів?
20. Опишіть методи термічного дожигу, озонні, плазмохімічні, фотокаталітичні методи очищення газів від атмосферних забруднювачів.
21. Які використовують методи очищення повітря від домішок диоксиду сульфуру, сірководню, диоксиду карбону?

ВСТУП	3
Тема 1. БУДОВА ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД АТМОСФЕРИ ЗЕМЛІ	4
Тема 2. РАДІАЦІЙНИЙ РЕЖИМ ТА ЦИРКУЛЯЦІЯ АТМОСФЕРИ	16
Тема 3. ФОТОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В АТМОСФЕРІ	25
Тема 4. ХІМІЯ АТМОСФЕРНОГО МЕТАНУ	31
Тема 5. НЕОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ В АТМОСФЕРІ. ПРОБЛЕМА КИСЛОТНИХ ОПАДІВ	37
Тема 6. АТМОСФЕРНИЙ ОЗОН ТА ЙОГО ЕКОЛОГІЧНА РОЛЬ	50
Тема 7. ПРОБЛЕМА ПОСИЛЕННЯ ПАРНИКОВОГО ЕФЕКТУ АТМОСФЕРИ ЗЕМЛІ	62
Тема 8. ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ	77
Тема 9. АТМОСФЕРНІ АЕРОЗОЛІ	89
Тема 10. ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ ВІД АЕРОЗОЛІВ І ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ	97