

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(05)

Dusík v atmosféře

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

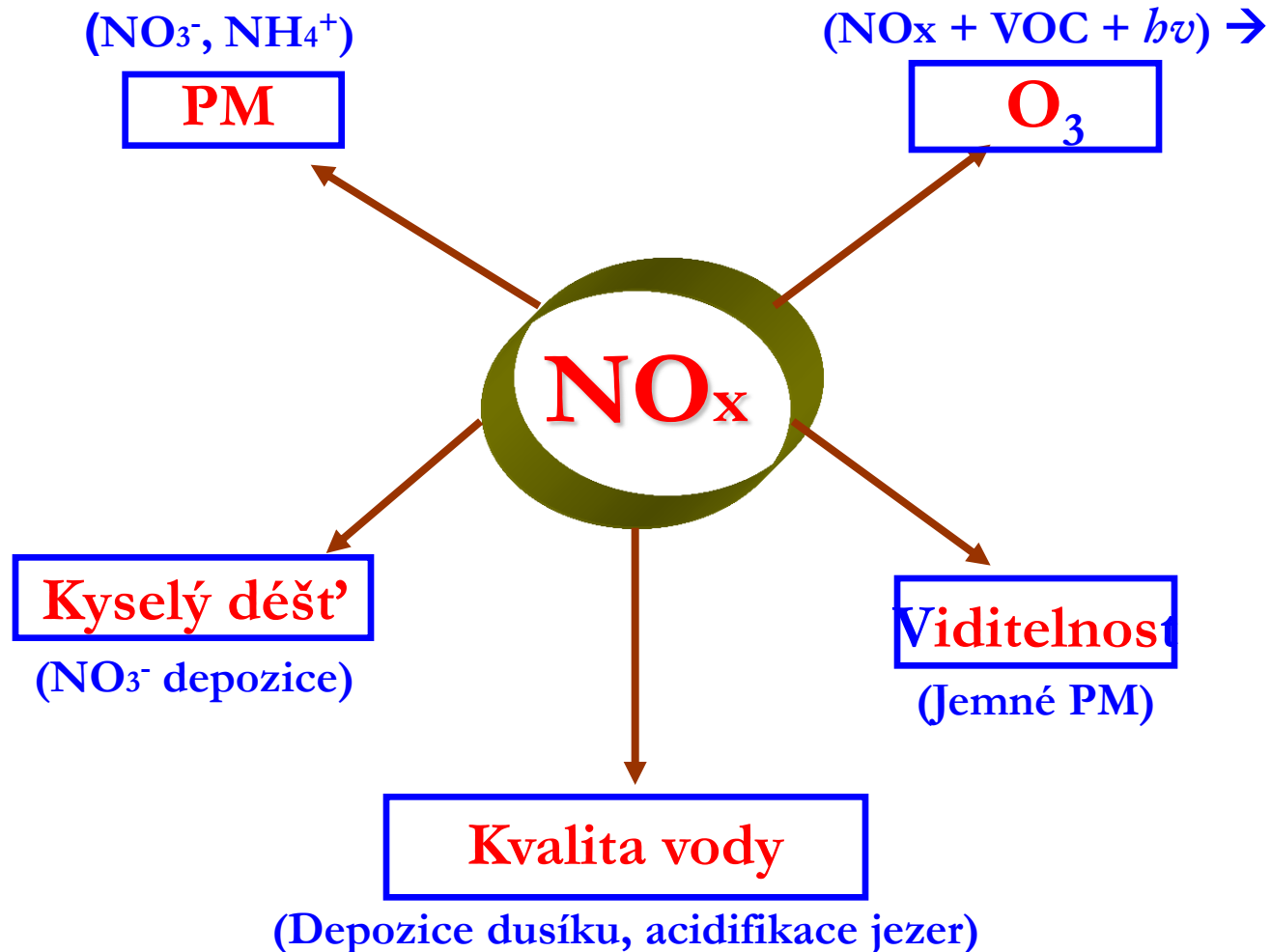


OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

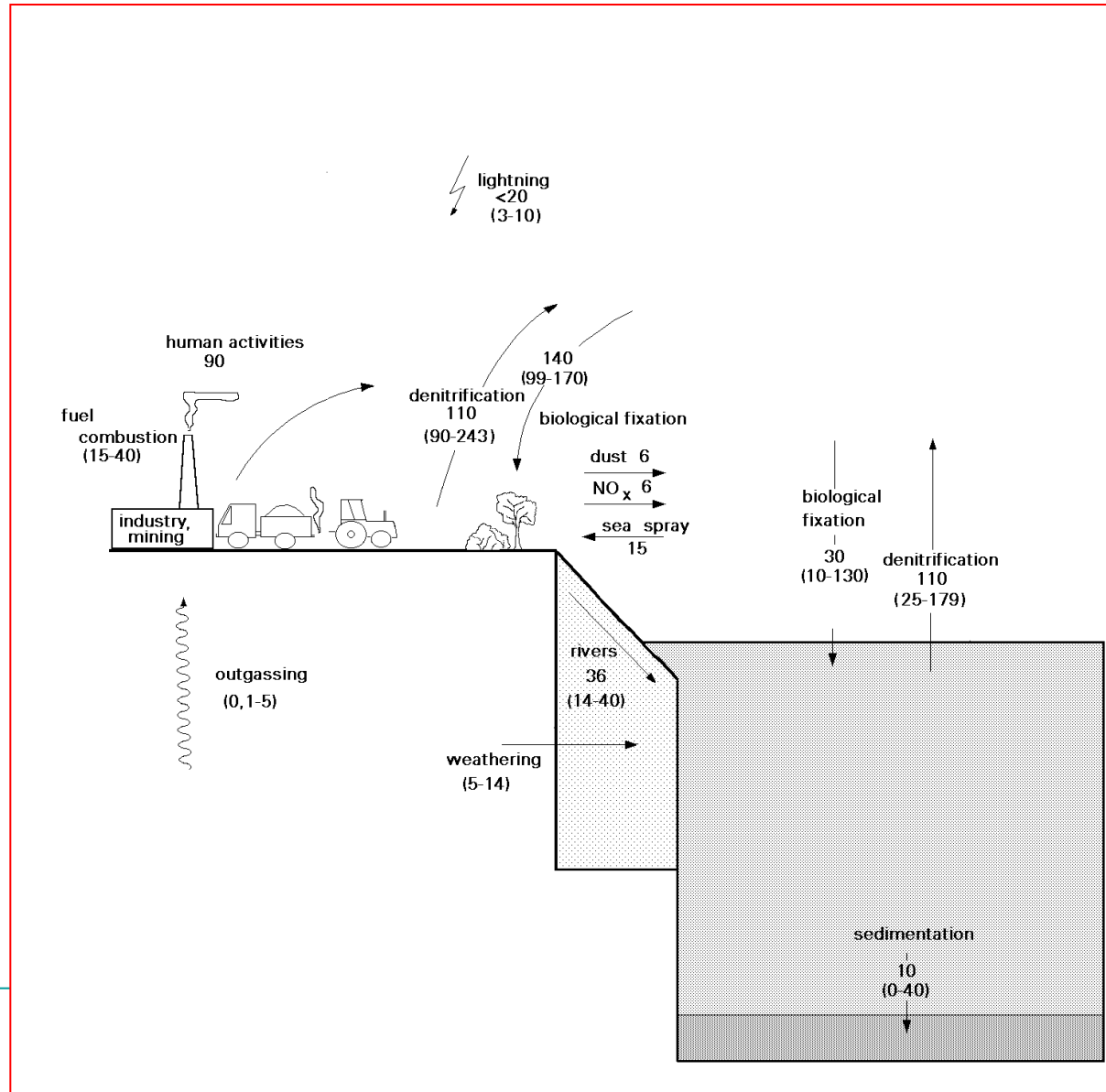


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

NO_x – problémy kvality ovzduší



Biogeochemický cyklus dusíku



<http://recco.mim.cz>

Dusík v atmosféře

Amoniak (NH_3)

$\tau_{1/2} = 7$ dnů (suchý vzduch)

Oxidy dusíku (NO_x) = $\text{NO} + \text{NO}_2$

Toxické účinky, dráždivý účinek, vazba na hemoglobin

NO $\tau_{1/2} = 5$ dnů

NO_2 vzniká oxidací NO

NO - narušování ozónové vrstvy ve spodní části:

- ↪ emise z letecké dopravy (nad 15 000 m) - produkce NO na ústí leteckých turbin - $15 \pm 5 \text{ g NO.kg}^{-1}$ paliva
- ↪ zvyšující se produkce N_2O - denitrifikace umělých hnojiv:

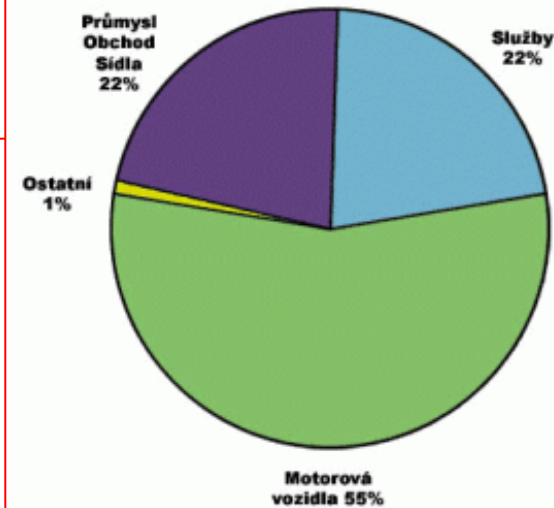


NO_x - acidifikace prostředí

Oxidy dusíku, NO_x

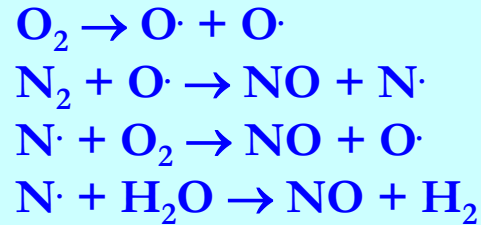
- ↪ **Hlavním antropogenním zdrojem je energetika a automobilová doprava**
- ↪ **NO_2 (oxid dusičitý) je žlutohnědý plyn, dráždivý, toxický, je součástí fotochemického smogu.**
- ↪ **NO (oxid dusnatý) je bezbarvý plyn, rovněž je součástí fotochemického smogu, působí zejména na centrální nervovou soustavu**
- ↪ **N_2O (oxid dusný) je poměrně málo reaktivní, má dlouhou dobu setrvání v troposféře a proniká i do stratosféry, kde může mít vliv na koncentraci ozonu.**
- ↪ **Oxidy dusíku jsou prekurzory fotochemického smogu.**

Antropogeni zdroje NO_x - 2003



Termický:

vzduch
(O₂, N₂)
palivo
(RH)



NO_x

Palivový (nizkoteplotní)

Zdroj - organický dusík v palivu
tuhá - 0,5 - 2 %
kapalná - topné oleje - 0,1-0,6 %)

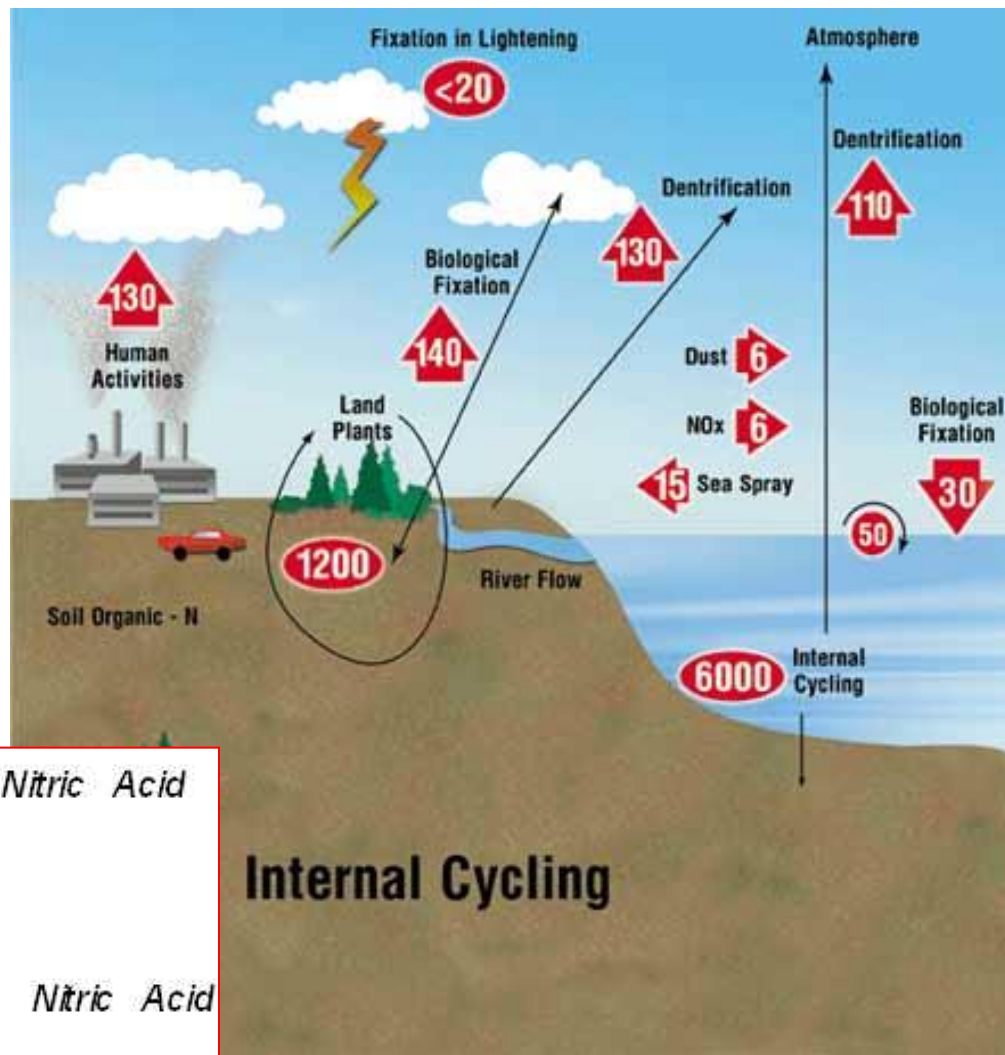
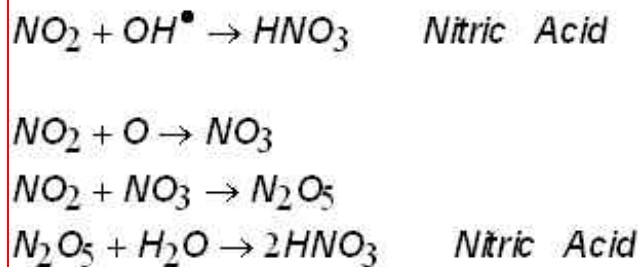
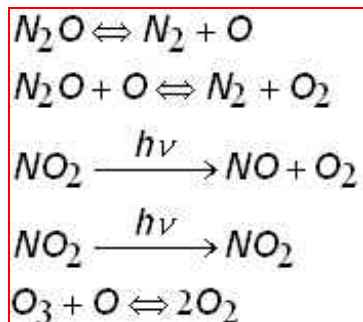
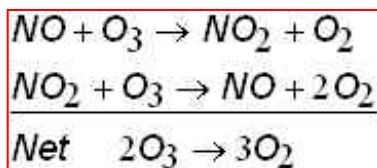
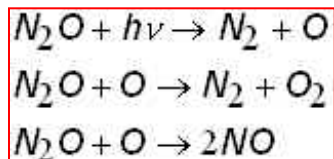
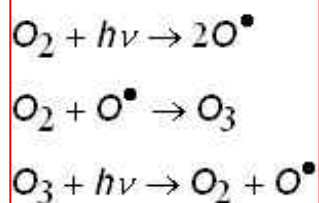
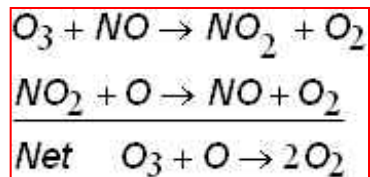
Konverze N do plynné fáze - 10 - 25 %

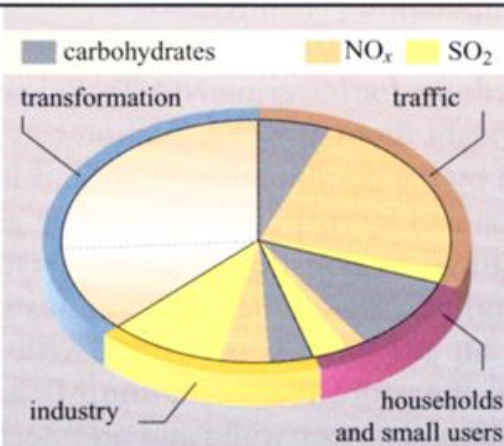
Okamžitý - tvoří se pouze v mezní vrstvě čela plamene

vzdušný N₂ → ohniště → termický NO

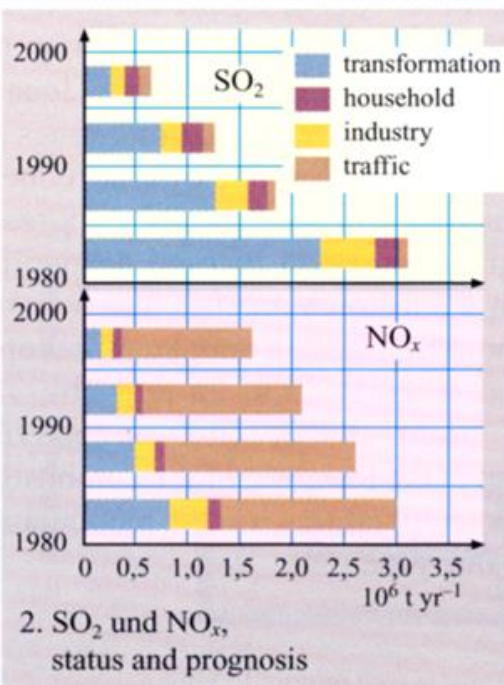
palivový N₂ → plamen → palivový NO
→ okamžitý NO

Reakce N

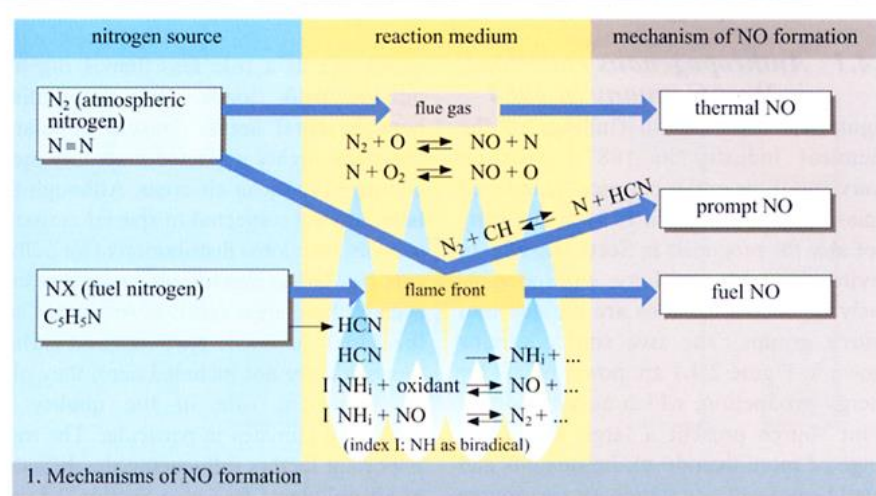




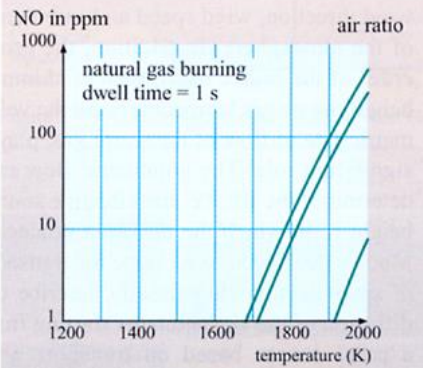
1. Fractions of individual air pollutants by emitter



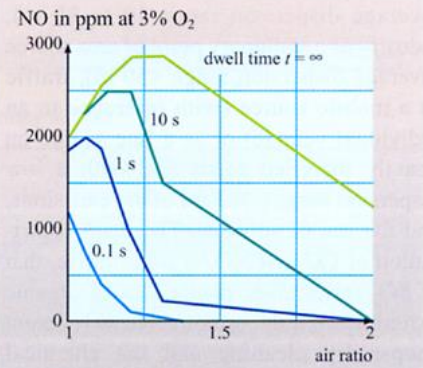
2. SO₂ und NO_x status and prognosis



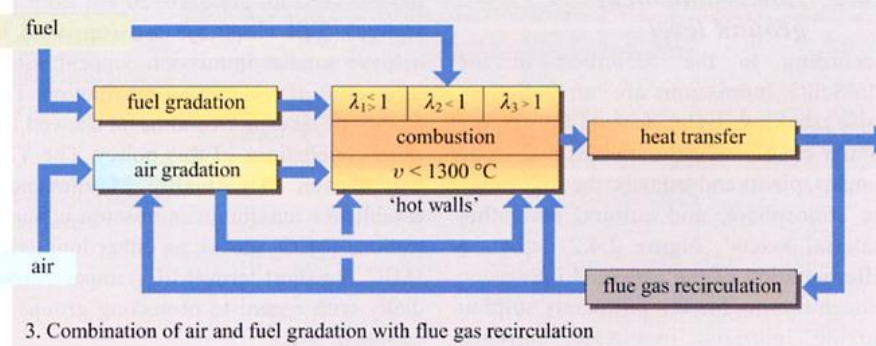
1. Mechanisms of NO formation



2a. Dependencies of thermal NO formation on temperature and air ratio



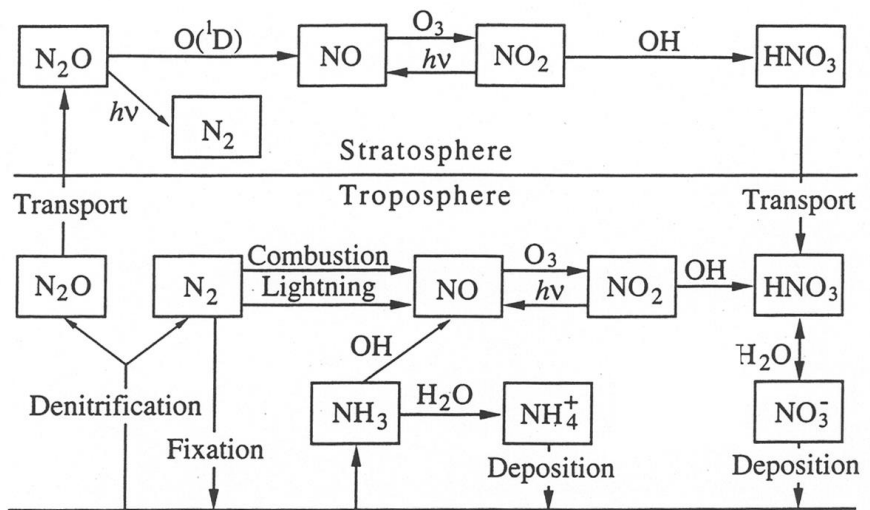
2b. Dependencies of thermal NO formation in natural gas flame



3. Combination of air and fuel gradation with flue gas recirculation

Figure 2.3.4 Nitrogen oxide: formation and lowering of levels

Procesy atmosférického cyklu dusíku



Soil and Marine
Fixed Nitrogen

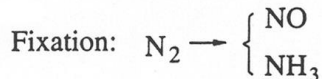
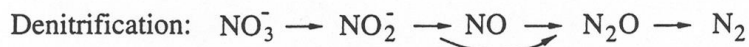
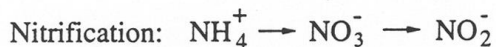
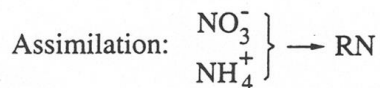
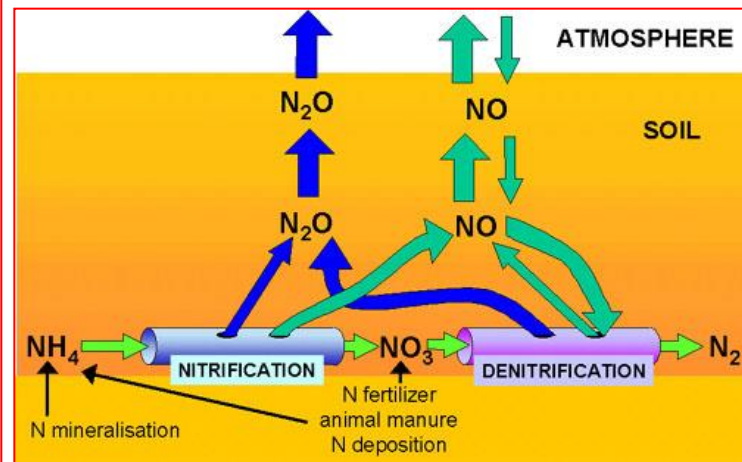


FIGURE 2.4 Processes in the atmospheric cycle of nitrogen compounds. A species written over an arrow signifies reaction with the species from which the arrow originates.



Odstraňování NO_x během dne – neznečištěná atmosféra

Během dne je NO₂ pomalu odstraňován z cyklu fotostacionárního stavu reakcí:



Ačkoliv HNO₃ fotolyzuje zpět na $\bullet\text{OH} + \text{NO}_2$, její doba života je 15 - 80 dnů v závislosti na sezónních variacích a zeměpisné šířce.

Protože tato doba života je dosti dlouhá, HNO₃ slouží jako krátkodobý propad pro oxidy dusíku [NO_x = NO + NO₂].

Kromě toho, díky rozpustnosti ve vodě, je značná část HNO₃ rozpuštěna v kapénkách oblaků nebo aerosolových částic dusičnanu amonného vznikajícího reakcí HNO₃ s amoniakem, než je fotolyzována zpět na NO₂.

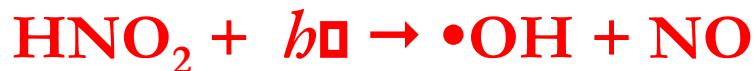
Odstraňování NO_x během dne – neznečištěná atmosféra

Radikály •OH mohou též reagovat s NO za vzniku kyseliny dusité (HNO₂):



V městských oblastech se může HNO₂ tvořit i v nočních hodinách, zřejmě heterogenní hydrolyzou NO₂ nebo NO_x nebo obou těchto látek.

Fotolýza HNO₂ v časných ranních hodinách tak může být důležitým zdrojem •OH radikálů, vedoucí k rychlé iniciaci fotochemické aktivity:



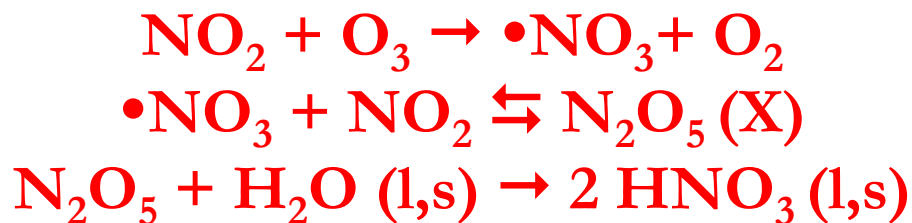
Odstraňování NO_x během dne – neznečištěná atmosféra

Během noci, je reakce tvorby ozonu přerušena eliminováním hlavních chemických zdrojů O a NO.

Protože atomární kyslík je nezbytný pro tvorbu ozonu, je jeho produkce v tuto dobu také přerušena a jak O a NO, tak i O₃ jsou produkovány chemicky.

Pokud je NO emitován během noci, rozkládá ozón reakcí s NO.

Protože fotolýza NO₂ je v noci přerušena, začíná být dostupná tvorba •NO₃, N₂O₅ a HNO₃ sledem reakcí:



Odstraňování NO_x během dne – neznečištěná atmosféra

Reakce NO_2 s O_3 se vyskytuje v aerosolech a na povrchu částic.

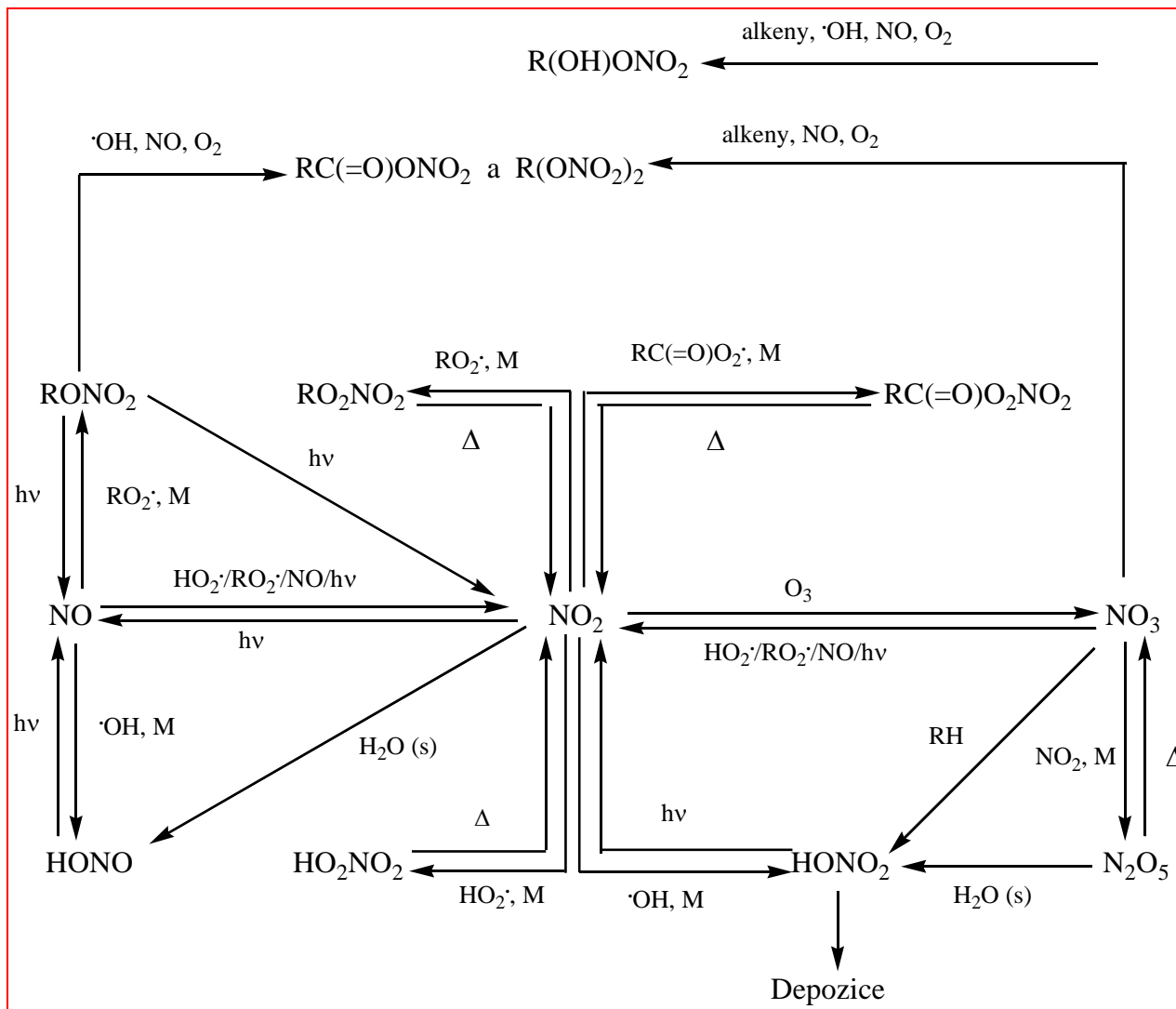
Ráno sluneční světlo rozkládá $\bullet\text{NO}_3$ během několika sekund (doba života kolem 5 s při poloze slunce v nadhlavníku), takže koncentrace $\bullet\text{NO}_3$ není během dne významná.

Protože N_2O_5 vzniká z $\bullet\text{NO}_3$ a termicky se také rozkládá během několika sekund za vyšších teplot vratnou reakcí (X), nemá ani on významnou roli v denní troposférické chemii.

Po západu slunce se však jeho koncentrace mohou zvyšovat až do nočních koncentrací od $5 * 10^7$ do $1 * 10^{10}$ molekul. cm^{-3} (< 2 - 430 ppt) nad kontaminovanými oblastmi ovlivněnými antropogenními emisemi NO_x :

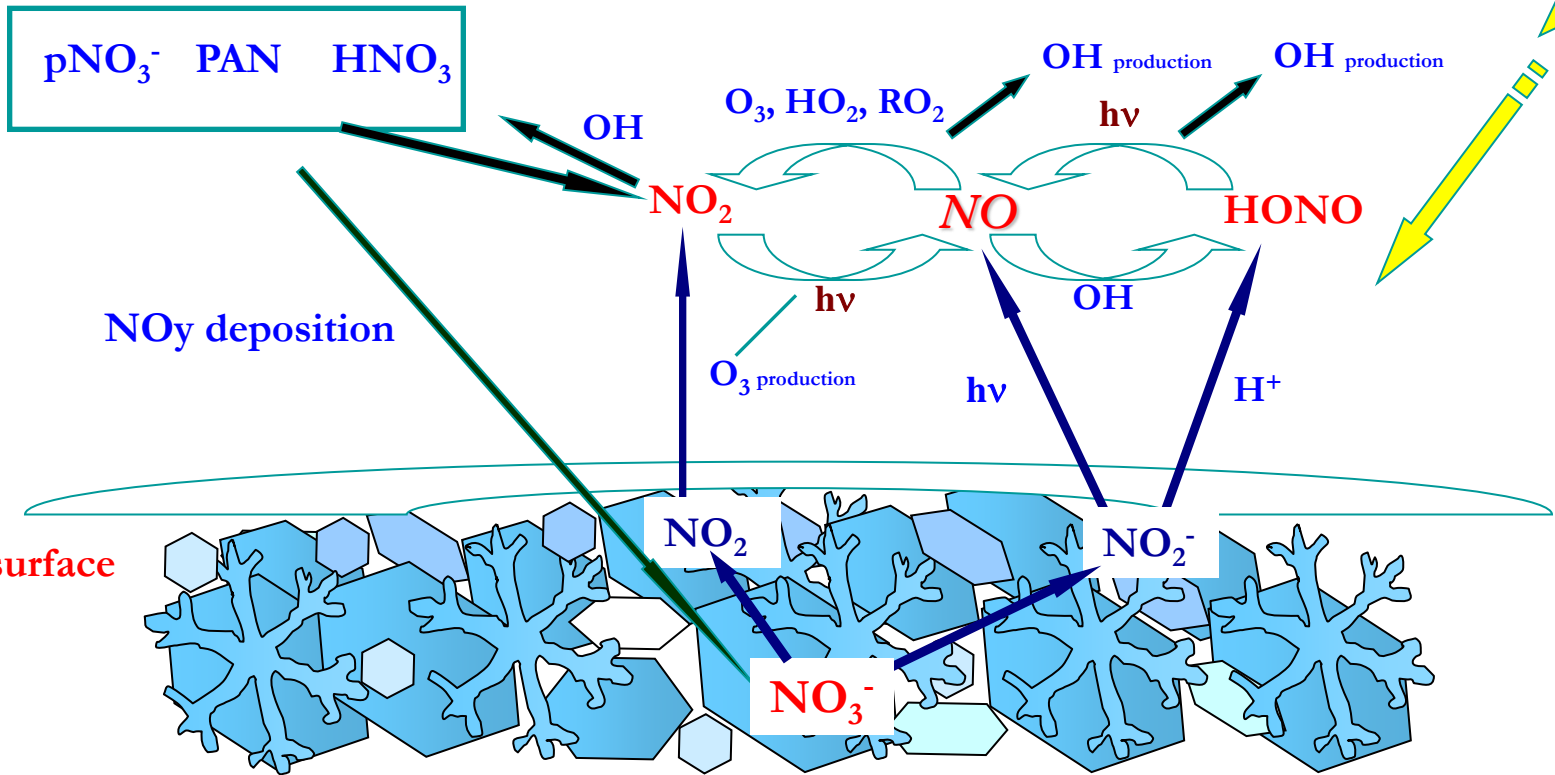


Denní a noční troposférická chemie NO a NO₂, vyšších anorganických oxidů (NO₃, HNO₂, HNO₃ a HO₂NO₂) a organických nitrátů - alkylnitrátů, RONO₂, peroxyacylnitrátů, RC(=O)O₂NO₂ a bifunkčních nitrátů R(OH)ONO₂ a R(ONO₂)₂



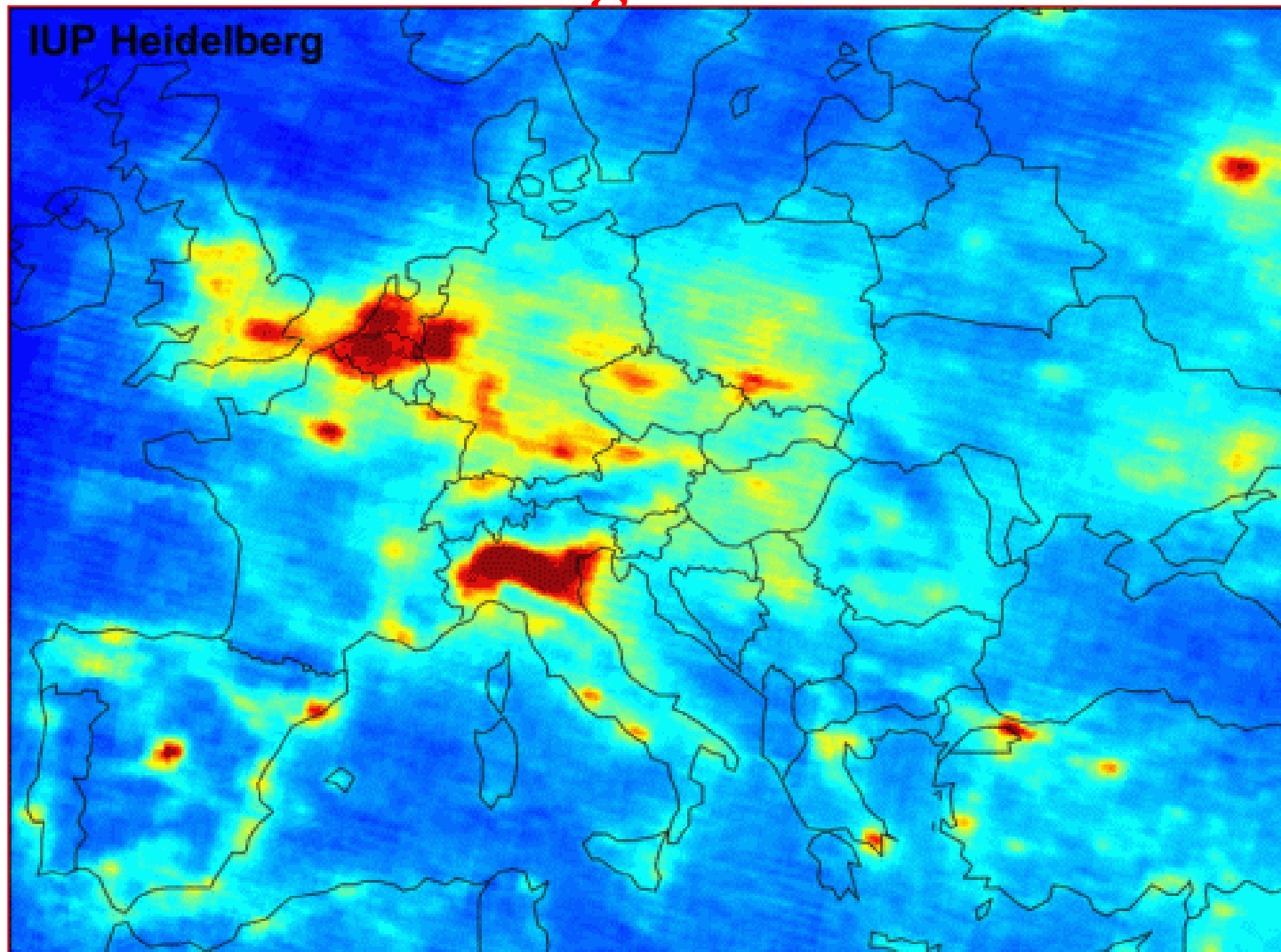
Zjednodušený mechanismus působení reaktivního dusíku v polárních regionech

Atmosphere



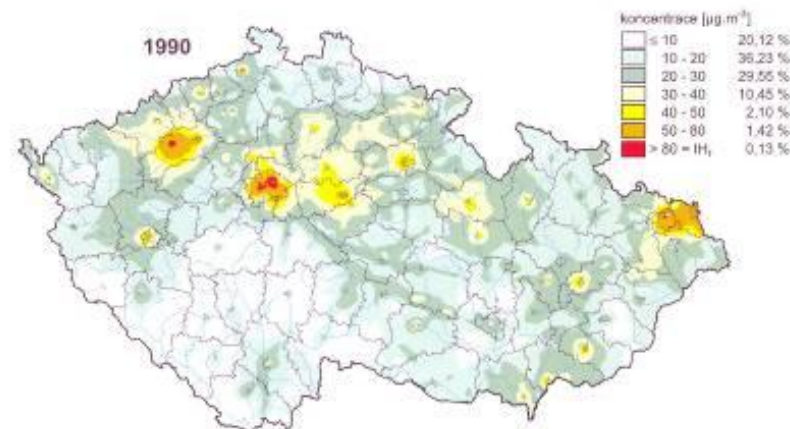
Snow surface

Souvislost emisí NO_x se silniční dopravou a energetikou

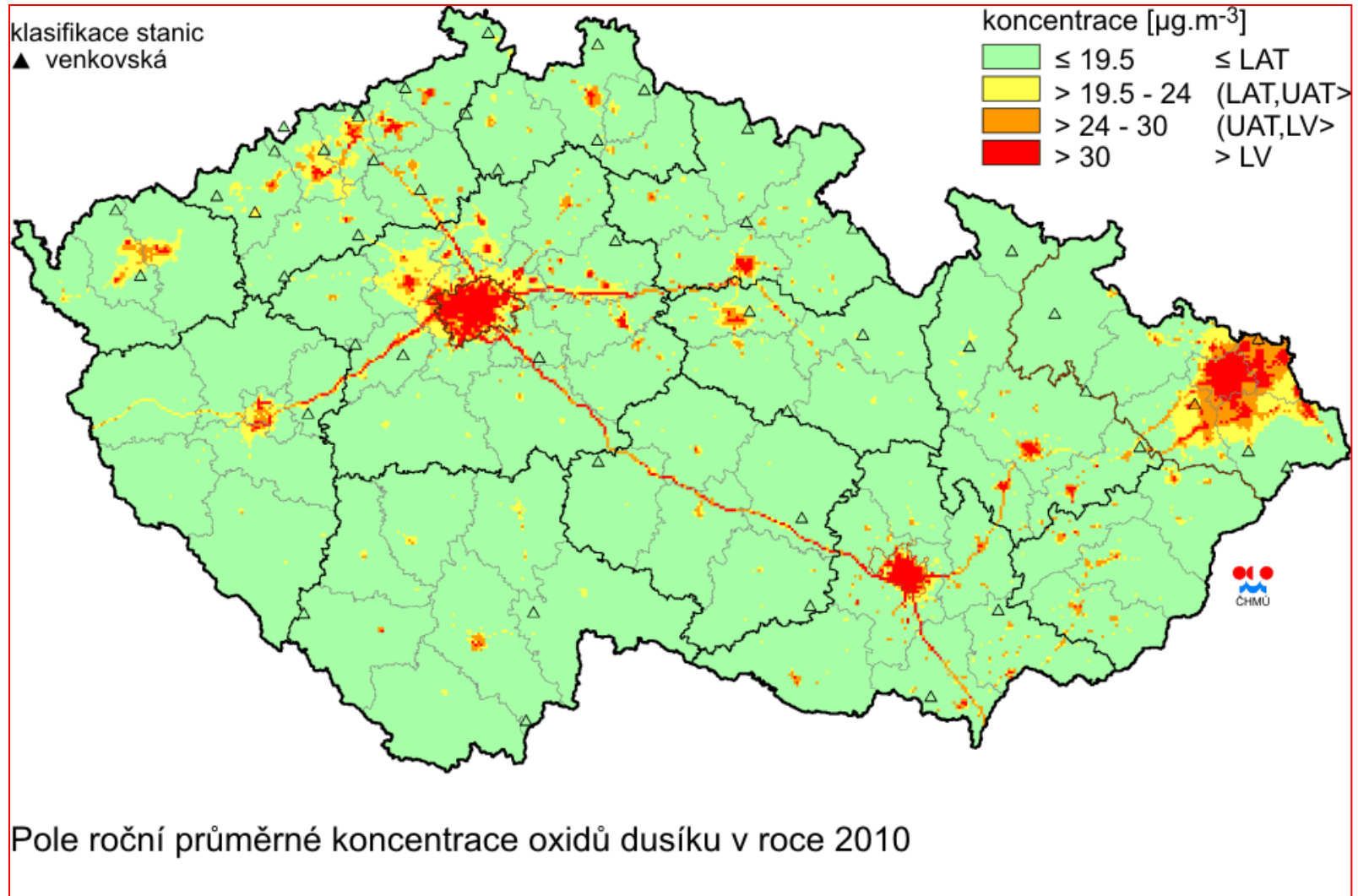


Vývoj emisí NO_x v ČR v 90. letech

Pole ročních aritmetických průměrných koncentrací oxidů dusíku v letech 1990, 1998 a 2000



Rozložení emisí NO₂ v ČR





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**