

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКСИДІВ СУЛЬФУРУ ТА НІТРОГЕНУ В АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ

© Шинкарук Н.О., Ковальчук О.В., 2010

Наведено результати термодинамічних досліджень хімічних реакцій газофазного перетворення оксидів сульфуру та нітрогену в антропогенно забрудненому атмосферному повітрі. Підтверджено можливість проходження газофазних перетворень оксидів сульфуру і нітрогену в умовах навколишнього середовища.

The results are given in the thermodynamic investigations of the chemical reactions of gasphase transformation of oxides sulphur and nitrogen in anthropogenic polluted atmospheric air. It is confirmed the possibility of the origin of gasphase transformation of oxides sulphur and nitrogen under the environmental conditions.

Вступ. Атмосфера – газова оболонка, яка є однією з головних умов життя на Землі. Найважливішим показником якості атмосферного повітря є його фізико-хімічний склад. Залежно від хімічної природи і вмісту компонентів в атмосферному повітрі їх можна розділити на такі основні групи: постійні (азот, кисень, аргон), змінні (водяна пара, вуглекислий газ), випадкові або забруднювальні (SO_2 , NO , CO , CH_4 , NH_3 , вуглеводні, HCl , HF , пари Hg , I , Rn , а також інші гази в незначних кількостях). Важливими складовими атмосфери є озон, вільні радикали ($\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{O}^\cdot$) тощо. Нижній шар атмосфери – тропосфера містить близько 80 % (мас.) газових компонентів, значну кількість аерозолів – завислих мілких твердих (пил, дим) та рідких часточок (туман). У стратосфері і мезосфері густина газів зменшується. У стратосфері перебуває близько 20 мас. % газових компонентів, в інших шарах – близько 0,5 % [1].

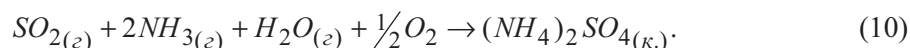
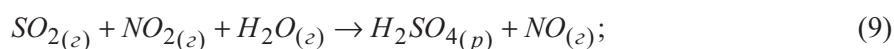
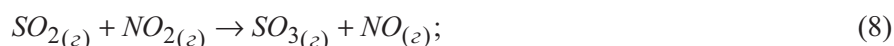
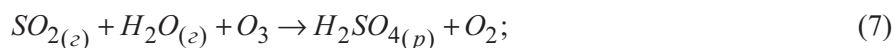
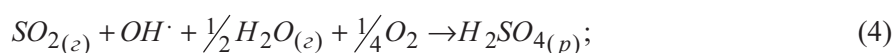
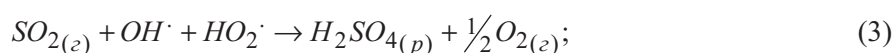
Порушення хімічного складу атмосферного повітря обумовлене виробничою діяльністю людини. Так, в хімічній, нафтохімічній, нафтопереробній та енергетичній галузях промисловості в атмосферу викидаються оксиди (NO , NO_2 , SO_2 , CO , CO_2), пари води, пил, органічні речовини тощо. Середня концентрація кислих газів в продуктах згоряння різного виду палива становить (г/м^3): оксиду нітрогену – 0,131, діоксиду нітрогену – 0,007, оксиду карбону – 0,038, діоксиду карбону – 229,5, парів води – 122. Концентрація діоксиду сульфуру визначається вмістом сульфідної складової в газоподібному паливі або концентрацією загальної сірки в рідкому чи твердому паливі [2, 3]. У результаті перероблення та спалювання сульфуровмісного палива більшість сполук сульфуру окисляються до діоксиду сульфуру (92–95 %) та його триоксиду (2–5 %) [2–4]. Щороку в навколишнє середовище викидають [5] близько 350 млн. т діоксиду сульфуру та 53 млн. т оксидів нітрогену.

У нижніх шарах атмосфери, за температур навколишнього середовища, оксиди сульфуру і нітрогену можуть піддаватись різноманітним фотохімічним та фізико-хімічним перетворенням. Наприклад, нітрогену (II) оксид швидко (протягом 100 с) перетворюється в нітрогену (IV) оксид, збільшуючи свою масу в 1,53 раза [6]. Істотні значення у перетворенні кислих компонентів мають вільні радикали ($\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{O}^\cdot$), озон, аміак, а також атмосферна волога. Вищі оксиди сульфуру, карбону та нітрогену, контактуючи з водою, гідролізуються з утворенням відповідних кислот [2], що зумовлює випадання “кислотних дощів”. Кінцевими продуктами взаємодії оксидів сульфуру та аміаку можуть бути гідрогенсульфат і сульфат амонію (фотохімічний смог).

Отже, якісно-кількісні характеристики моніторингу навколишнього середовища без врахування фізико-хімічних перетворень речовин, зокрема, оксидів сульфуру і нітрогену, не дають повного уявлення про забруднення атмосферного повітря і часто призводять до неправильних або малоефективних природоохоронних заходів.

Постановка задачі дослідження. Вивчення хімічних реакцій перетворення компонентів антропогенно забрудненого повітря має не тільки теоретичне, а й практичне значення, оскільки дає змогу оцінити значення атмосферних процесів в утворенні вторинних забруднювальних речовин. Термодинамічні дослідження газофазних процесів, в антропогенно забрудненому атмосферному повітрі, насамперед, за участю оксидів сульфуру та нітрогену в літературі відсутні. Вищезазначене зумовило необхідність проведення термодинамічних досліджень перебігу реакцій перетворення оксидів сульфуру і нітрогену в атмосферному повітрі.

Основна частина. Термодинамічний метод дає змогу визначати імовірність перебігу хімічних процесів, температуру, тиск, концентрацію вихідних компонентів, константи рівноваги реакцій, рівноважний склад кінцевих продуктів досліджуваних систем. Визначення термодинамічних функцій (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса, логарифма константи рівноваги) проведено за вихідними даними та за методом другого наближення [7] для таких рівнянь реакцій:



Наведені реакції передбачають можливість газофазного перетворення оксидів сульфуру і нітрогену в антропогенно забрудненому атмосферному повітрі. Термодинамічні дослідження проведено на 1 моль діоксиду сульфуру, що дало змогу порівнювати імовірність перебігу зазначених реакцій в практичному інтервалі змінних температур 243–303 К. Для розрахунків використано рівняння

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - (\Delta Cp)_{298} T\mu_0, \quad (11)$$

де

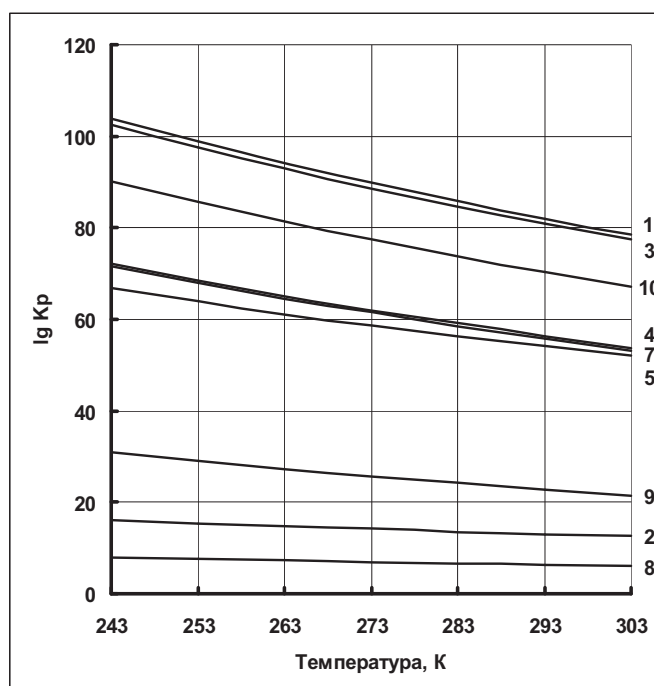
$$\mu_0 = \ln \frac{T}{298,15} - 1 + \frac{298,15}{T}. \quad (12)$$

Логарифм константи рівноваги визначено за формулою

$$\lg Kp = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} + \frac{(\Delta Cp)_{298}}{4,576} \mu_0. \quad (13)$$

Результати термодинамічних розрахунків, насамперед, константи рівноваги ($\lg Kp$), залежно від температури для реакцій (1)–(10) наведено на рисунку. Позитивні значення логарифма константи рівноваги для всіх наведених реакцій, в інтервалі температур 243–303 К, підтверджують можливість проходження газофазних перетворень оксидів сульфуру та нітрогену в антропогенно забрудненому атмосферному повітрі. Реакції (1)–(5) свідчать про безпосереднє окислення діоксиду сульфуру вільними радикалами ($HO_2\cdot$, $OH\cdot$, $O\cdot$), а реакції (7)–(10) – про його взаємодію з діоксидом нітрогену, озоном та аміаком. При цьому найімовірнішими є реакції (1,3,4) утворення сульфатної кислоти за участю $OH\cdot$ радикалів. Порівняння одержаних даних показує, що імовірність перебігу реакцій окислення діоксиду сульфуру залежно від природи вільних радикалів зростає в такій

послідовності: $\text{HO}_2 \cdot < \text{O} \cdot < \text{OH} \cdot$. Результати термодинамічних розрахунків узгоджуються з кінетичними даними [8,9] і використані для проведення подальших досліджень.



Залежність констант рівноваги ($\lg K_p$) реакцій перетворення оксидів сульфуру і нітрогену в атмосферному повітрі від температури

Висновки. В результаті проведених термодинамічних досліджень визначено і підтверджено можливість перебігу реакцій газофазного перетворення оксидів сульфуру та нітрогену в антропогенно забрудненому атмосферному повітрі за умов навколишнього середовища. Оцінено значення атмосферних процесів в утворенні вторинних забруднювальних речовин. Встановлено, що імовірність окислення діоксиду сульфуру залежно від природи вільних радикалів зростає в такій послідовності: $\text{HO}_2 \cdot < \text{O} \cdot < \text{OH} \cdot$. Одержані результати термодинамічних і попередніх кінетичних досліджень склали основу для уточнення хімічної і технологічної схеми та режиму очищення відхідних газів виробництв від оксидів сульфуру аміачно-кислотним методом.

1. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. I. – 623 с.
2. Глазунов В.И., Фаткутдинов З.А., Магид А.Б. Превращения кислых продуктов промышленных выбросов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 52–55.
3. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.: Химия, 1985. – 328 с.
4. Бретинойдер Б., Курфюст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль / Под ред. А.Ф. Туболкина. – Л.: Химия, 1989. – 288 с.
5. Яворський В.Т., Калмиков В.В. Очищення газів з низьким вмістом сірки (IV) оксиду водними розчинами заліза сульфатів // Матеріали III Української НТК з ТНР "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин". – Дніпропетровськ, 2006. – С. 188.
6. Фаткутдинов З.А., Глазунов В.И. Анализ нормативно – методической базы оценки загрязнения атмосферного воздуха // Материалы II-го Междунар. симпозиума "Наука и техника углеводородных дисперсных систем". – Уфа, 2000. – С. 228.
7. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
8. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. изд.: В 2 ч. Ч. 2. Пер. с англ. / Под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. – М.: Металлургия, 1988. – 712 с.
9. Ковальчук О.В., Ханик Я.М., Шинкарук Н.О. Технологія очищення відхідних газів від оксидів сульфуру // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – Кременчук: КДПУ, 2006. – Вип. 6 (41), ч. 1. – С. 139–141.