

Chương 4

Các chất ô nhiễm không khí vô cơ

Nguyễn Nhật Huy

❖ *Chương 4: Các chất ô nhiễm không khí vô cơ*

4.1. Các khí ô nhiễm vô cơ

4.2. Quá trình phát sinh và kiểm soát CO

4.3. Quá trình phát sinh SO₂ và các phản ứng với SO₂ trong khí quyển

4.4. NO_x trong khí quyển

4.5. Một số chất khí vô cơ khác

❖ Giới thiệu

- Các chất khí ô nhiễm vô cơ chủ yếu do hoạt động của con người thải vào không khí.
- Chất khí có thải lượng lớn nhất: CO_2
- Những chất khí có thải lượng lớn: CO , SO_2 , NO , và NO_2 .
- Những chất khí có thải lượng nhỏ hơn bao gồm: NH_3 , N_2O , N_2O_5 , H_2S , Cl_2 , HCl , và HF .
- Các chất khí này liên tục thải vào không khí mỗi năm do hoạt động của con người
- Trên phạm vi toàn thế giới, phát thải CO , SO_2 , NO_x vào khoảng hàng trăm triệu tấn mỗi năm.

❖ *Quá trình phát sinh và kiểm soát CO*

- Nguồn phát sinh
- Phản ứng của CO
- Kiểm soát CO

❖ CO

- CO gây ra ô nhiễm cục bộ do có tính độc cao.
- Nồng độ CO trong khí quyển vào khoảng 0.1 ppm, tương đương với 500 triệu tấn CO với thời gian lưu trung bình từ 36 đến 110 ngày.

❖ *Nguồn phát sinh*

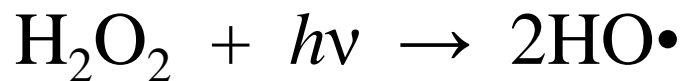
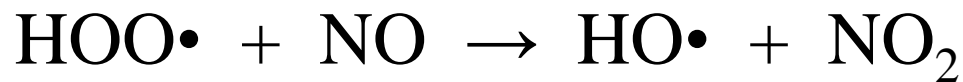
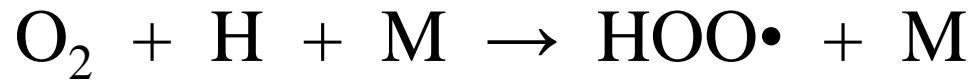
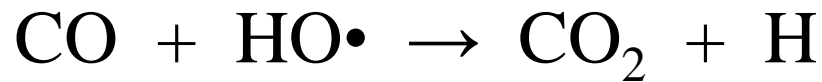
- Phần lớn lượng CO phát thải (khoảng 2/3) là sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa CH_4 trong khí quyển bởi hydroxyl radical.
- Phân hủy diệp lục (chlorophyll) vào mùa thu chiếm khoảng 20% lượng phát thải CO hàng năm.
- Nguồn nhân tạo chiếm khoảng 6%.
- Phần còn lại đến từ các nguồn không xác định khác: thực vật và sinh vật biển (siphonophores).
- CO cũng được ra bởi quá trình phân hủy thực vật khác (không phải chlorophyll).

❖ *Nguồn phát sinh*

- CO phát thải từ động cơ đốt trong
 - Mức độ cao ở đô thị vào thời điểm kẹt xe.
 - Nồng độ có thể lên tới 50-100 ppm.
- Nồng độ CO trong không khí đô thị tỉ lệ thuận với mật độ xe và tỉ lệ nghịch với vận tốc gió.
 - Nồng độ trung bình ở mức vài ppm
 - Cao hơn nhiều so với khu vực vùng xa

❖ *Phản ứng của CO*

- CO bị loại ra khỏi khí quyển thông qua các phản ứng



- Vi sinh vật trong đất cũng tiêu thụ CO

❖ *Kiểm soát CO*

- Nguồn phát thải CO lớn nhất là từ động cơ đốt trong
 - Kiểm soát CO chủ yếu tập trung cho phương tiện giao thông
 - Giảm CO bằng cách đốt nghèo nhiên liệu (dư không khí)
 - Nếu lệ khí/nhiên liệu khi đốt là 16:1, động cơ đốt trong thải rất ít CO

❖ *Kiểm soát CO*

- Các phương tiện giao thông hiện đại sử dụng xúc tác để giảm phát thải CO
 - Không khí được thêm vào dòng khí thải
 - Hỗn hợp được dẫn qua bộ phản ứng xúc tác để chuyển hóa CO thành CO₂.

❖ *Quá trình phát sinh và các phản ứng của SO_2*

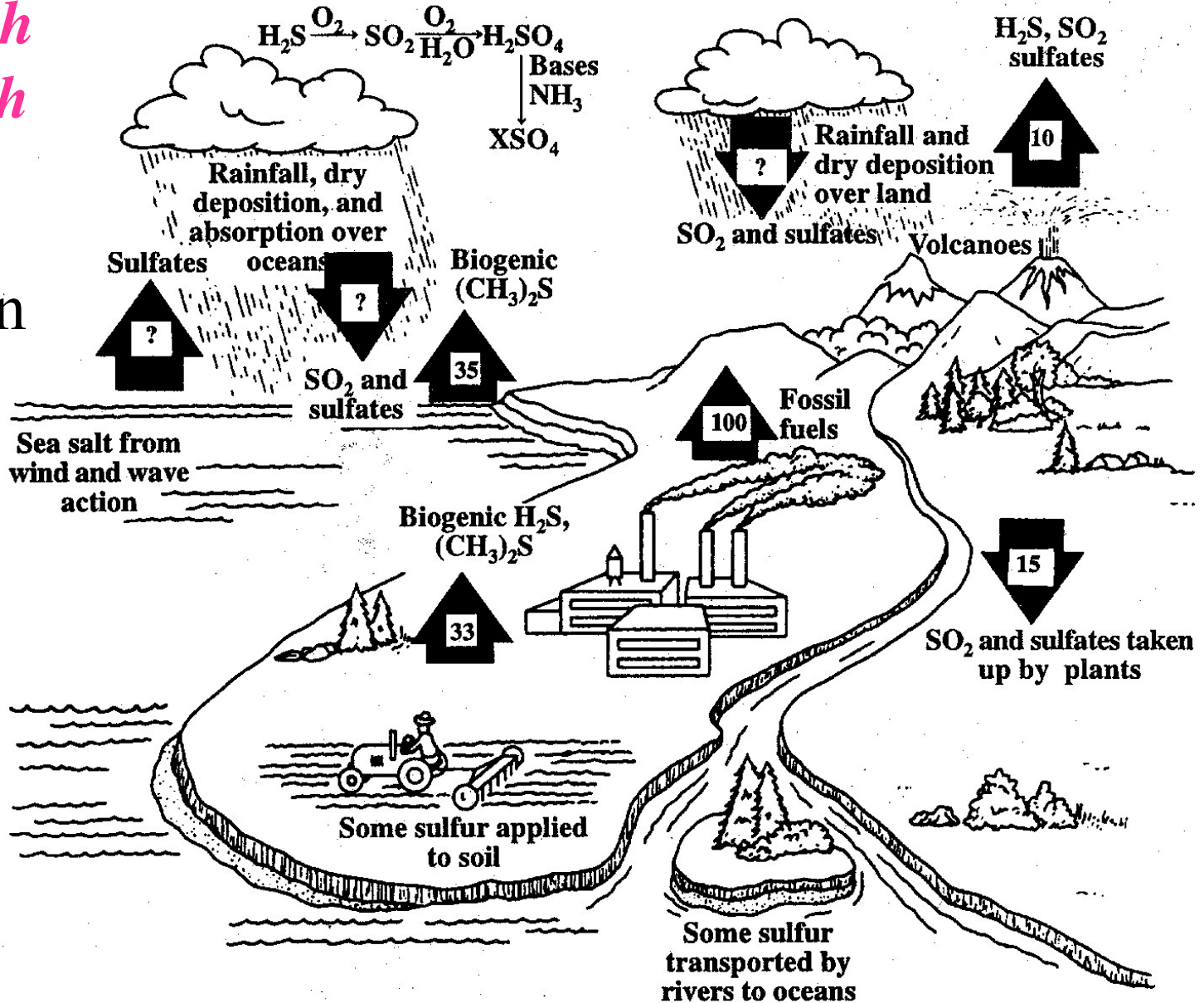
- Nguồn phát sinh
- Chu trình lưu huỳnh
- Phản ứng của SO_2
- Tác hại của SO_2

❖ *Nguồn phát sinh*

- Các hợp chất chứa lưu huỳnh trong khí quyển có nguồn gốc phần lớn là từ hoạt động của con người.
 - Khoảng 100 triệu tấn lưu huỳnh/năm,
 - Chủ yếu là SO_2 từ quá trình đốt than đá và dầu FO
- Nguồn tự nhiên
 - Núi lửa: SO_2 và H_2S
 - Phân hủy sinh học và khử sulfate: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ and H_2S
 - $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ từ đại dương là nguồn đơn tự nhiên lớn nhất

❖ Chu trình lưu huỳnh

- Đơn vị
- triệu tấn



❖ *Phản ứng của SO_2*

- Các điều kiện khí quyển ảnh hưởng đến phản ứng của SO_2 trong khí quyển: nhiệt độ, độ ẩm, cường độ ánh sáng, chuyển động khí quyển, tính chất bề mặt của bụi.
- Lưu huỳnh trong không khí phản ứng tạo ra bụi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và NH_4HSO_4 , gây tình trạng khói mù ở các khu vực thành phố.
- Bụi được loại bỏ khỏi khí quyển nhờ các quá trình sa lắng khô và ướt.

❖ *Phản ứng của SO_2 bao gồm:*

- Phản ứng quang hóa,
- Phản ứng hóa học và quang hóa có sự tham gia của NO_x và hydrocarbon (đặc biệt là alkene),
- Quá trình hóa học trong các giọt nước (đặc biệt khi chứa muối kim loại và ammonia),
- Phản ứng trên bề mặt bụi trong khí quyển

❖ *Phản ứng quang hóa*

- Liên quan đến quá trình oxy hóa SO_2 ,
- Ánh sáng có bước sóng lớn hơn 218 nm không đủ năng lượng cho quá trình phân ly quang học SO_2
 - Phản ứng quang hóa trực tiếp có vai trò hạn chế
- Quá trình oxy hóa SO_2 ở nồng độ ppm trong khí quyển không bị ô nhiễm là 1 quá trình diễn ra chậm
- Do đó, phải có các chất ô nhiễm khác tham gia vào quá trình phản ứng của SO_2 .

❖ *Phản ứng có sự tham gia của NO_x và hydrocarbon*

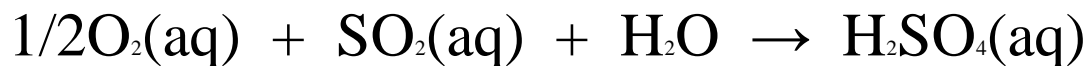
- Sự có mặt của hydrocarbon và NO_x trong khí quyển làm tăng tốc độ oxy hóa SO_2 .
- Môi trường khói quang hóa có tính oxy hóa rất cao, do đó dễ dàng chuyển hóa SO_2 với tốc độ cao (đến 5-10%/h ở Los Angeles)
- Các chất oxy hóa chính là $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$, O , O_3 , NO_3 , N_2O_5 , $\text{ROO}\cdot$, and $\text{RO}\cdot$.
- Trong đó, O_3 có vai trò hạn chế do tốc độ phản ứng chậm.

❖ *Quá trình hóa học trong các giọt nước*

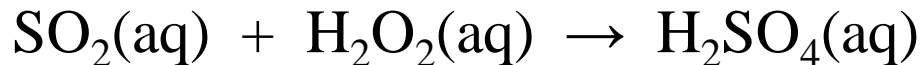
- Khi có mặt của các hạt nước, SO_2 bị oxy hóa bởi các phản ứng diễn ra trong nước
- Phản ứng phức tạp bao gồm các bước sau
 - SO_2 và các chất oxy hóa đi từ pha khí vào pha lỏng,
 - Khuếch tán các chất này trong giọt lỏng,
 - Thủy phân và ion hóa SO_2 ,
 - Oxy hóa SO_2 bởi các chất oxy hóa như H_2O_2 , $\text{HO}\cdot$, hoặc O_3 .

❖ *Quá trình hóa học trong các giọt nước*

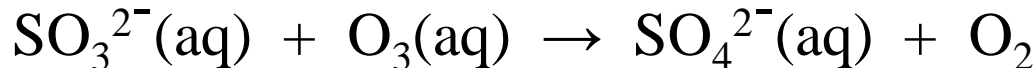
- Khi không có xúc tác, phản ứng rất chậm:



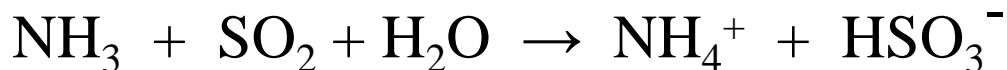
- H₂O₂ là một chất oxy hóa quan trọng:



- Ozone, O₃, oxy hóa SO₂ trong giọt lỏng:



- NH₃ làm phản ứng oxy hóa SO₂ diễn ra nhanh hơn::



- Một số chất tan trong nước làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa SO₂, ví dụ như Fe(III) và Mn(II), phản ứng nhanh hơn ở pH cao hơn.
- Các hợp chất nito hòa tan như NO₂ and HNO₂, cũng oxy hóa SO₂ thông qua HO[•] tạo ra từ phản ứng quang hóa.

❖ *Phản ứng trên bề mặt bụi trong khí quyển*

- Phản ứng dị thể trên bề mặt bụi rắn có vai trò trong việc loại bỏ SO_2 khỏi khí quyển.
- Vai trò của hạt bụi trong phản ứng quang hóa:
 - Là các trung tâm cho quá trình tạo mầm (nucleation)
 - Là xúc tác cho các phản ứng
 - Tăng kích thước bằng cách tích tụ các sản phẩm của phản ứng.
- Kết quả là các hạt bụi mới có thành phần hóa học khác với hạt bụi gốc.

❖ *Phản ứng trên bề mặt bụi trong khí quyển*

- Muội than (soot - bồ hóng)
 - Do quá trình cháy không hoàn toàn
 - Phổ biến trong khí quyển ô nhiễm
 - Chứa carbon nguyên tử và hydrocarbon đa vòng thơm
 - Xúc tác cho quá trình oxy hóa SO_2

❖ *Phản ứng trên bề mặt bụi trong khí quyển*

- Oxit của nhôm, canxi, crom, sắt, chì và Vanadi cũng là những chất xúc tác cho quá trình oxy hóa SO_2
- Những chất này cũng là chất hấp phụ SO_2
- Tuy nhiên, do diện tích bề mặt của những chất này thấp, nên % SO_2 oxy hóa theo đường này khá thấp.

❖ N₂O

- Có 3 loại oxyt nitơ thường gặp trong khí quyển: N₂O, NO, và NO₂.
- N₂O là loại khí gây cười do vi sinh vật tạo ra và có nồng độ khoảng 0.3 ppm trong không khí.
- Phản ứng của N₂O trong khí quyển
 - $\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$
 - $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$
 - $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}$
- Các phản ứng này phá hủy tầng ozone

❖ NO_x

- NO_x bao gồm NO và NO₂.
 - Có nguồn gốc tự nhiên từ: sét đánh và các quá trình sinh học
 - Nhưng nguồn chủ yếu là do nhân tạo
- Trên thực tế, tất cả NO_x nhân tạo trong khí quyển là từ quá trình đốt nhiên liệu.
 - Nguồn cố định
 - Giao thông
 - Khoảng 100 triệu tấn/năm.

❖ NO_x

- Có 3 nguồn NO_x tạo ra trong quá trình cháy:
 - NO_x nhiệt - thermal NO_x
 - NO_x nhiên liệu - fuel NO_x
 - NO_x tức thời - prompt NO_x

❖ *NO_x nhiệt - thermal NO_x*

- Phản ứng của N₂ và O₂ ở nhiệt độ cao.
- Phụ thuộc vào nhiệt độ, thời gian phản ứng và nồng độ O₂.

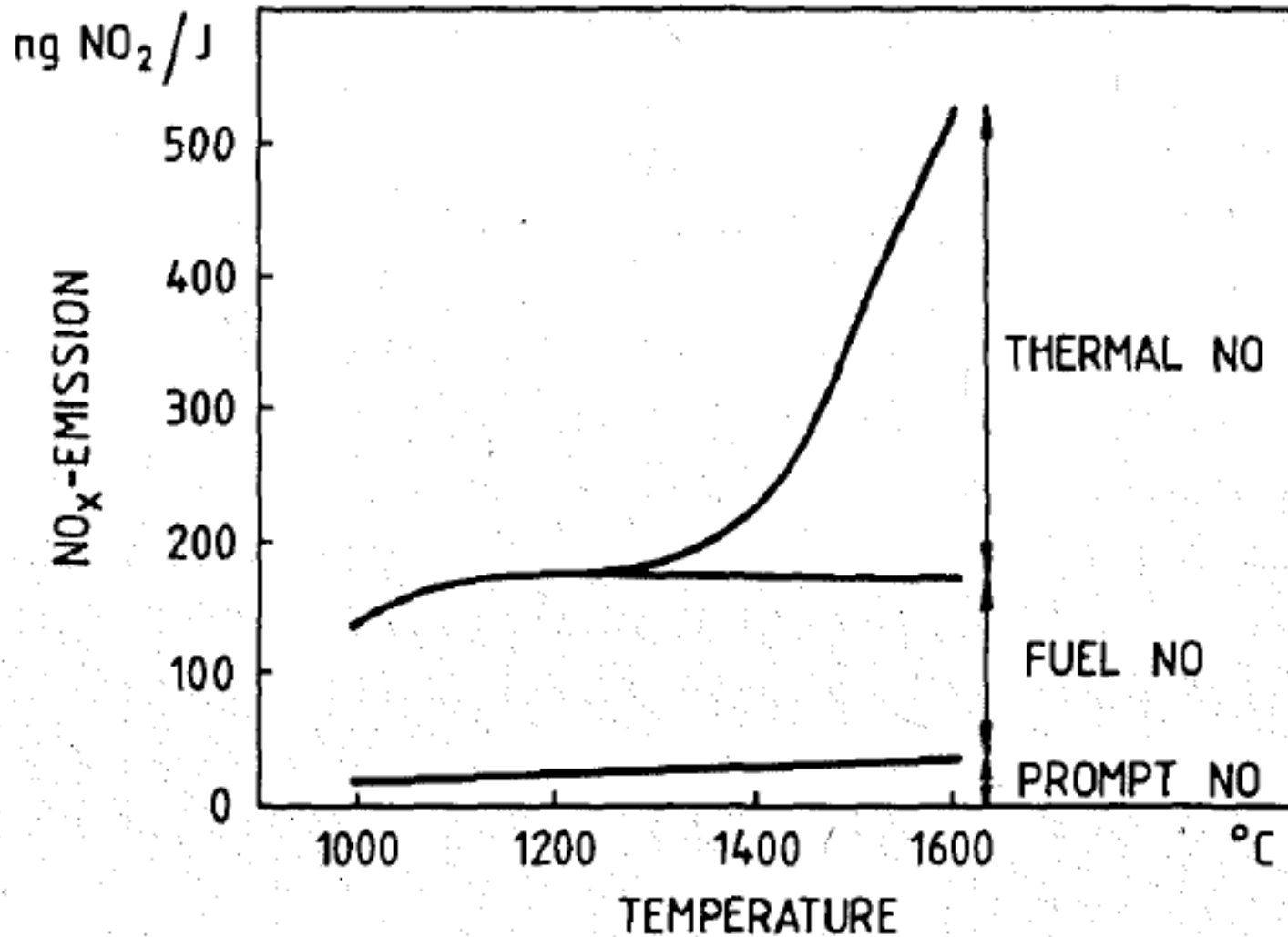
❖ *NO_x nhiên liệu - fuel NO_x*

- Phản ứng của N hữu cơ trong nhiên liệu tạo ra HCN, sau đó bị oxy hóa thành NO
- Phụ thuộc vào tỉ lệ khí/nhiên liệu, xáo trộn giữa nhiên liệu và O₂, và hàm lượng N trong nhiên liệu.

❖ *NO_x tức thời - prompt NO_x*

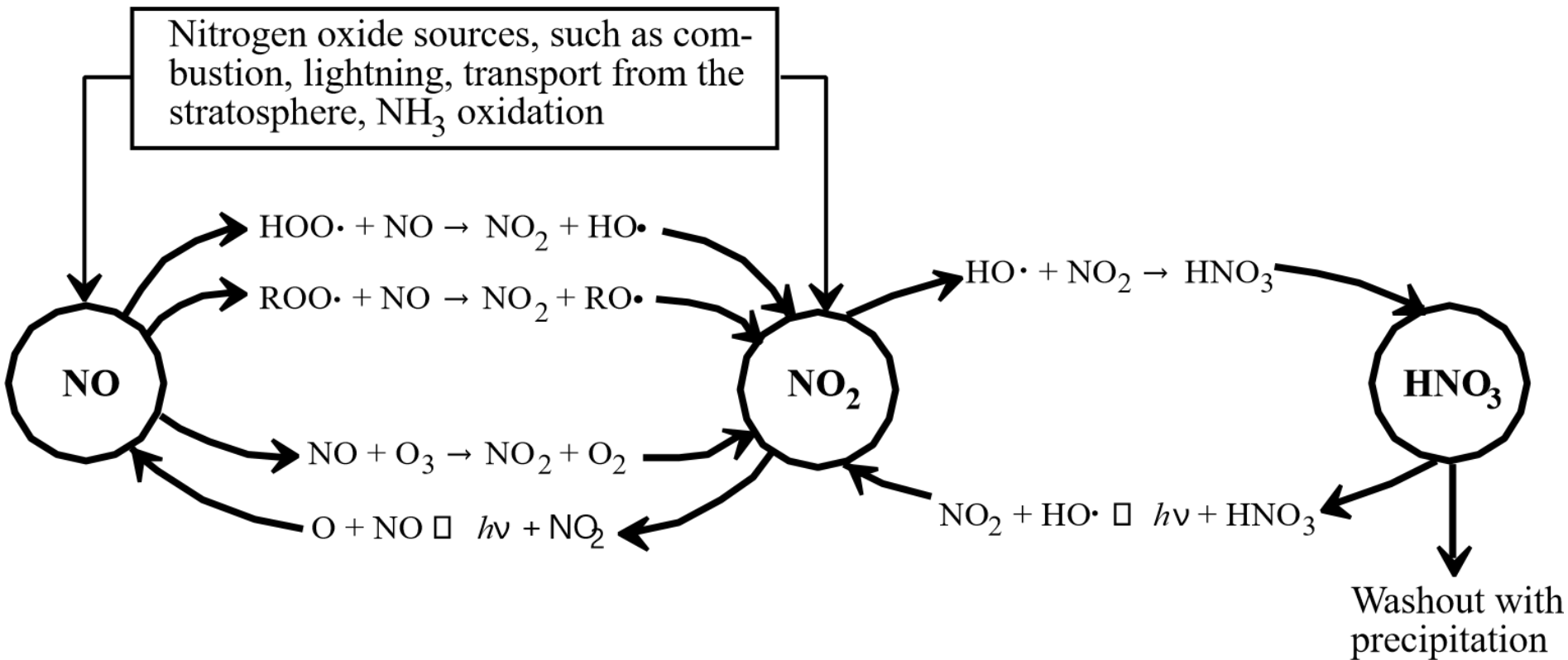
- Phản ứng giữa hydrocarbon nhiên liệu và N₂ tạo ra HCN và N, sau đó bị oxy hóa thành NO_x.
- Chủ yếu hình thành do
 - Nhiệt độ thấp,
 - Giàu nhiên liệu (thiếu không khí),
 - Thời gian lưu ngắn (trong ngọn lửa).

❖ NO_x



❖ Phản ứng của NO_x trong khí quyển

- NO_x là chất dễ phản ứng



❖ *Một số khí vô cơ khác*

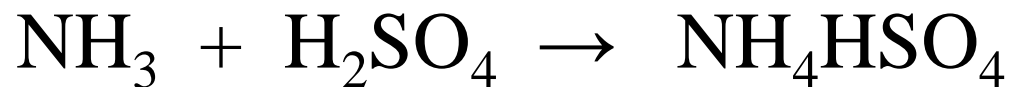
- Ammonia - NH_3
- Hợp chất chứa F
- Hợp chất chứa Cl
- Hợp chất chứa sulfur

❖ *Ammonia - NH₃*

- Nguồn tự nhiên và nhân tạo từ các quá trình sinh hóa và hóa học
 - Vi sinh vật và phân hủy chất thải động vật,
 - Nhà máy xử lý nước thải,
 - Sản xuất than cốc, NH₃, rò rỉ từ các hệ thống lạnh.
- Không khí có nồng độ cao NH₃ chứng tỏ là có NH₃ rò rỉ.

❖ *Ammonia - NH₃*

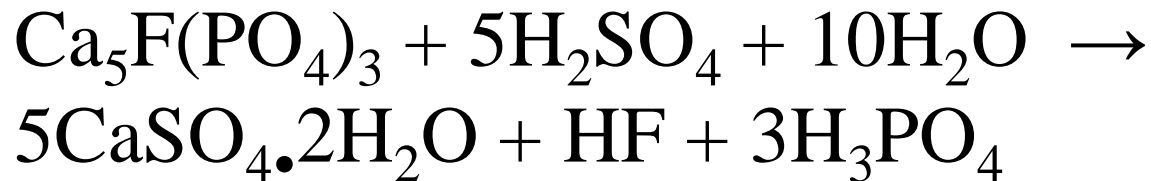
- Là chất khí chính có tính kiềm trong không khí
- Được loại bỏ khỏi không khí nhờ vào tính tan và tính kiềm của nó.
- Đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành và trung hòa bụi nitrate và sulfate trong khí quyển



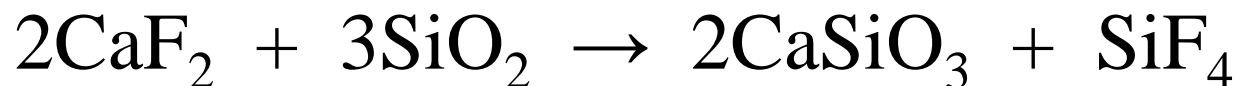
- Muối NH_4^+ có tính ăn mòn cao.

❖ *Hợp chất chứa F*

- F_2 , HF và các hợp chất F dễ bay hơi được tạo ra trong quá trình sản xuất nhôm.
- HF là sản phẩm phụ của quá trình chuyển hóa đá phosphate (fluorapatite) thành phân superphosphate và các sản phẩm phosphate khác:



- SiF_4 , được tạo ra trong các lò nấu thép và kim loại sử dụng CaF_2 (fluorspar):



❖ *Hợp chất chứa F*

- SF_6 là một chất rất trơ
 - Thời gian lưu là 3200 năm
 - có nồng độ khoảng 0.3 ppt trong khí quyển (0.04 ppt vào năm 1953).
- Được sử dụng nhiều trong cách khí trong thiết bị điện tử và trong quá trình nấu nhôm và magiê
- Là khí gây nhà kính mạnh nhất: gấp 23900 lần so với CO_2 .

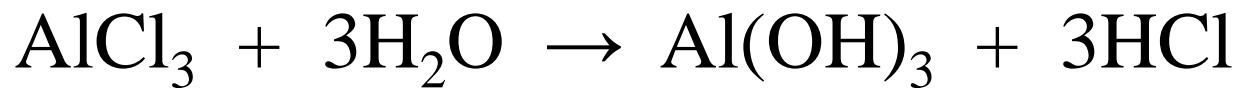
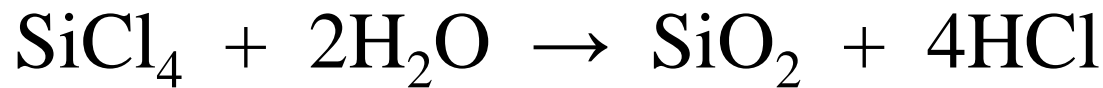
❖ *Hợp chất chứa Cl*

- Khí Clo (Cl_2) là một chất khí rất độc thường gây ô nhiễm cục bộ do rò rỉ hoặc tai nạn trong quá trình sử dụng:
 - Trong công nghiệp hóa chất, nhựa,...
 - Trong xử lý nước cấp và nước thải
- Cl_2 có tính chất hóa học và tính oxy hóa rất mạnh



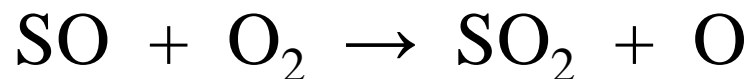
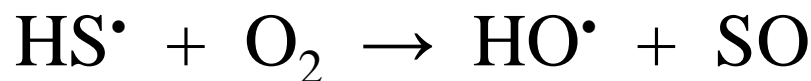
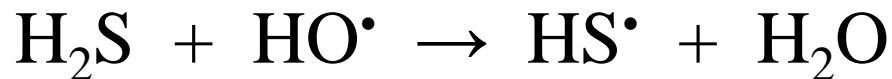
❖ *Hợp chất chứa Cl*

- HCl là một chất ô nhiễm gây tổn thương và chết người xuất phát từ quá trình đốt nhựa chứa Cl (PVC) hoặc thủy phân SiCl_4 và muối clorua



❖ *Hợp chất chứa sulfur*

- H₂S được tạo ra bởi các quá trình vi sinh vật:
 - Phân hủy hợp chất chứa lưu huỳnh
 - Vi khuẩn khử sulfate
- H₂S cũng được tạo ra bởi hơi nước địa nhiệt và công nghiệp giấy.
- H₂S phản ứng trong khí quyển tạo thành SO₂



❖ *Hợp chất chứa sulfur*

- Các hợp chất mercaptan như $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ và CH_3HS
 - Phân hủy sinh học và khử sulfate
 - $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ từ đại dương là nguồn đơn tự nhiên lớn nhất
- COS
 - Là nguồn sulfur quan trọng của khí quyển
 - Nồng độ 500 ppt, tương đương 2.4 triệu tấn
- COS và CS_2 bị oxy hóa tạo ra SO_2 trong khí quyển
 - $\text{HO}^\bullet + \text{COS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HS}^\bullet$
 - $\text{HO}^\bullet + \text{CS}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{HS}^\bullet$