

## *Chương 6*

# *Khối quang hóa*

Nguyễn Nhật Huy

## ❖ *Khói quang hóa*

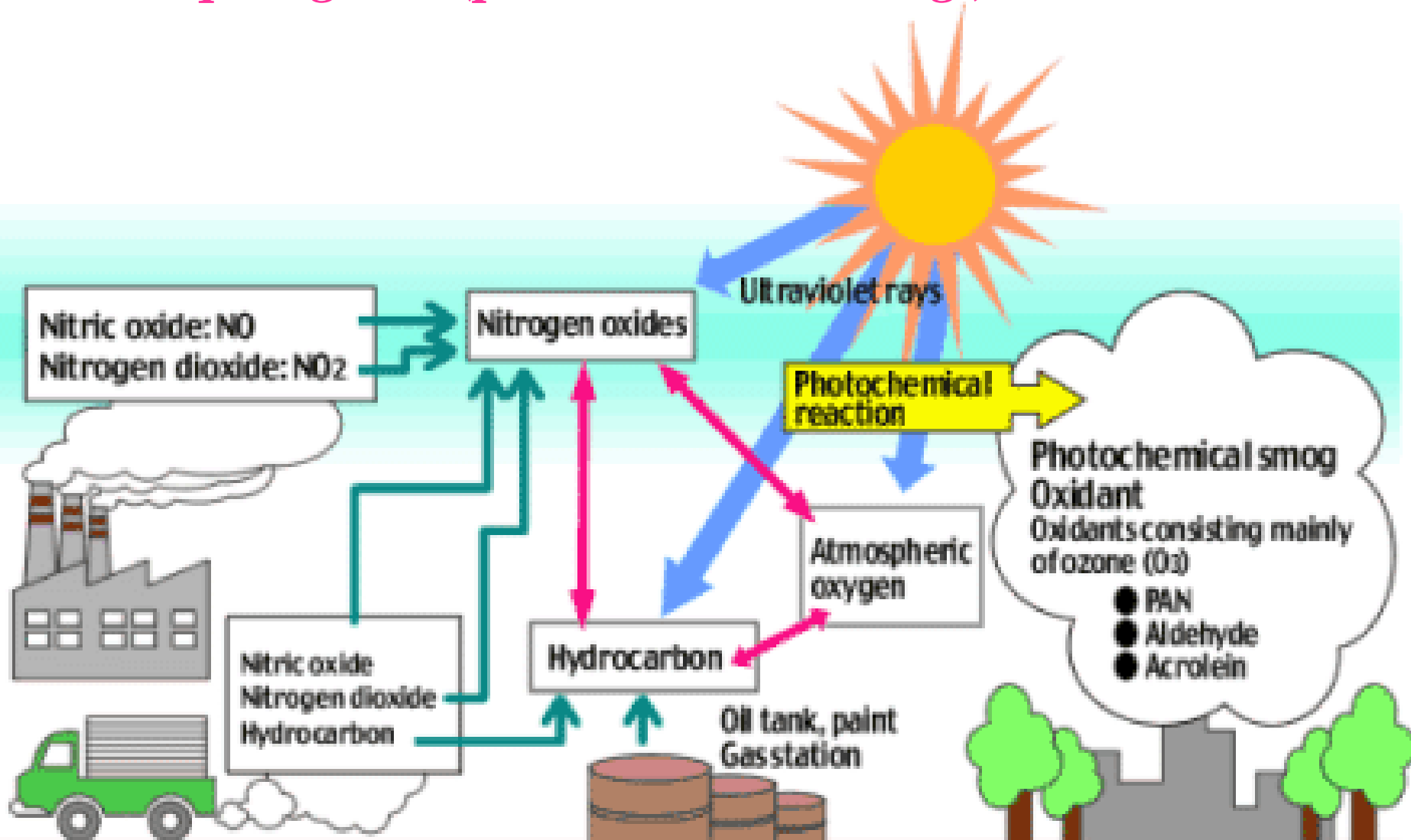
- 6.1. Giới thiệu tổng quan về sự hình thành khói quang hóa
- 6.2. Sự phát thải khói xe hình thành khói quang hóa
- 6.3. Các phản ứng hình thành khói quang hóa của các hợp chất hữu cơ trong khí quyển
- 6.4. Các sản phẩm vô cơ từ khói quang hóa
- 6.5. Ảnh hưởng của khói quang hóa

### ❖ Giới thiệu tổng quan

- Khói quang hóa (photochemical smog )
  - Smog = smoke + fog (sương khói)
  - Lần đầu tiên xuất hiện ở Luân Đôn do đốt than chứa nhiều lưu huỳnh
- Là vấn đề ô nhiễm không khí chính ở nhiều khu vực trên thế giới, làm:
  - Giảm tầm nhìn (< 3 dặm ở độ ẩm 60%))
  - Cay mắt (vừa đến nghiêm trọng)
  - Hư hỏng cao su
  - Phá hủy vật liệu

# 6.1. Tổng quan về sự hình thành khói quang hóa

## ❖ *Khói quang hóa (photochemical smog)*

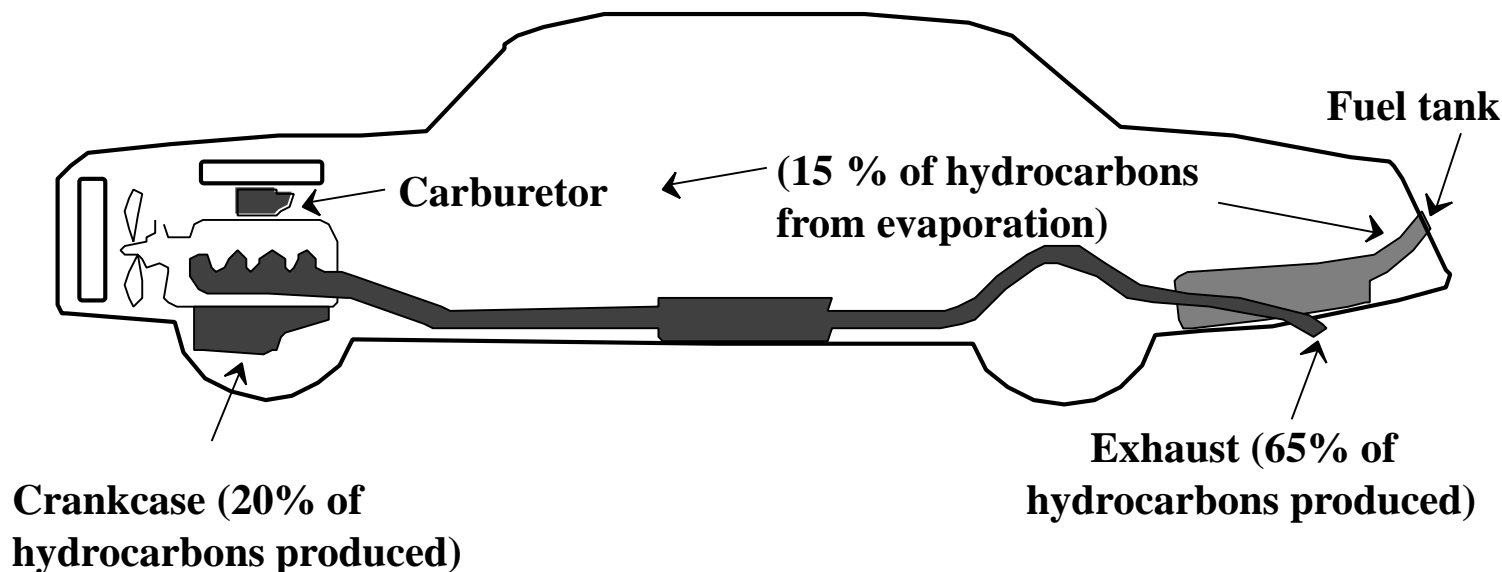


### ❖ *Sự hình thành khói quang hóa*

- Sự hình thành ozone trong không khí (tầng đối lưu) là chỉ thị của khói quang hóa.
- Khói quang hóa hình thành ở mức độ nghiêm trọng khi các chất oxy hóa trong không khí đạt đến nồng độ 0.15 ppm hơn 1 h.
- Các thành phần tạo nên khói quang hóa:
  - Hydrocarbon
  - NO<sub>x</sub>
  - UV
- Tiêu chuẩn ozone trong không khí xung quanh của EPA đã giảm từ 0.12 ppm xuống 0.08 ppm trong 8 h

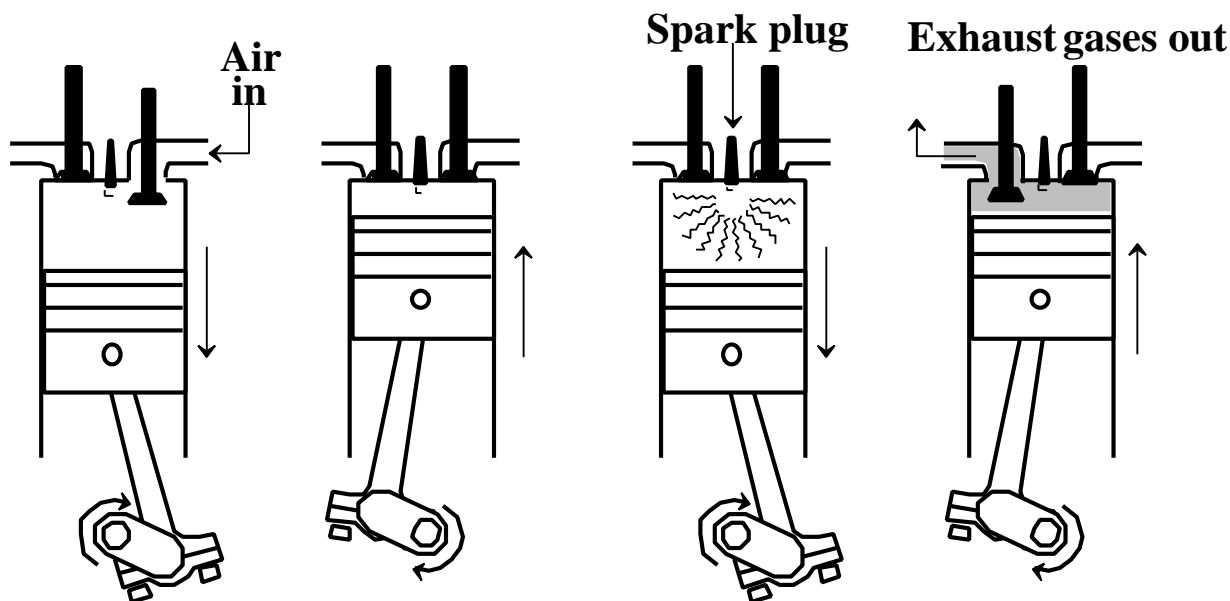
### ❖ *Phát thải từ xe cộ*

- Động cơ đốt trong của xe cộ sinh ra nhiều hydrocarbon và  $\text{NO}_x$ , 2 thành phần chính tạo ra khói quang hóa.
- Nguồn phát sinh hydrocarbon từ ô tô:



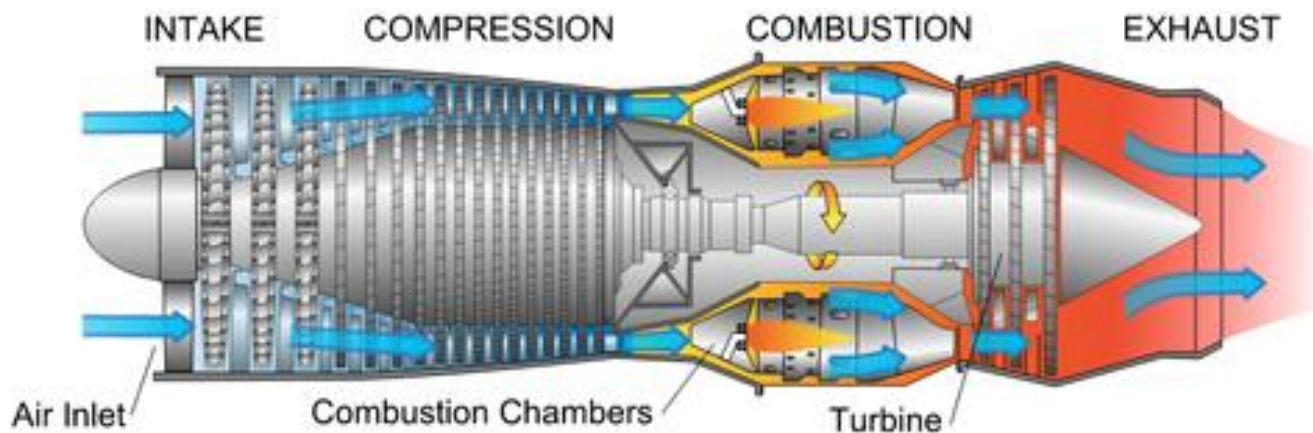
### ❖ Động cơ 4 thì/kỳ

- Nạp: nhiên liệu được phun trực tiếp hoặc cùng không khí
- Nén (tỉ số 7:1): tỉ số nén càng cao thì NO<sub>x</sub> càng nhiều
- Nổ (2500°C, 40 atm, làm nguội nhanh): sinh ra NO
- Xả: thải ra N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO, hydrocarbon, O<sub>2</sub>



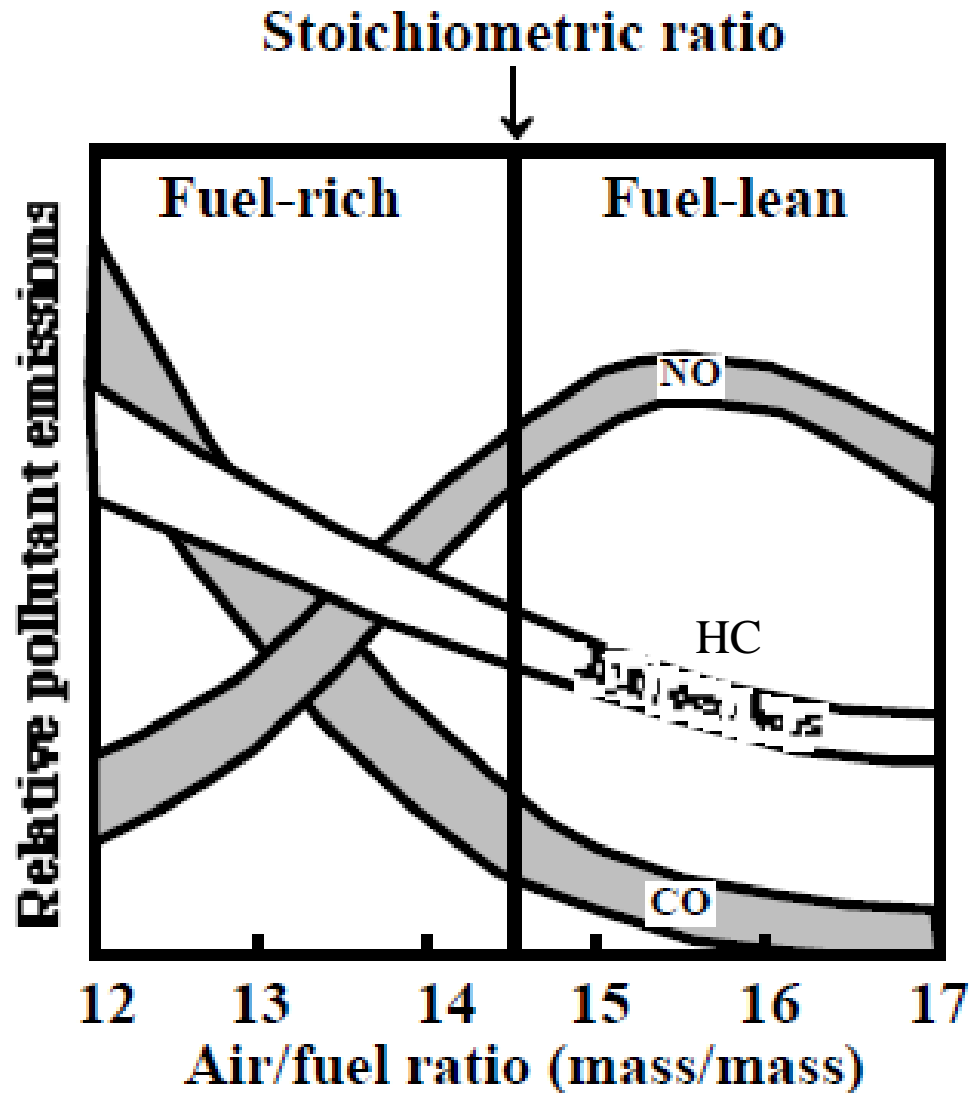
### ❖ *Phát thải hydrocarbon*

- Buồng đốt của động cơ đốt trong do được làm mát nên sát thành buồng (vài chục  $\mu\text{m}$ ) có nhiệt độ thấp
  - Hydrocarbon cháy không hoàn toàn
  - Nếu không điều chỉnh đúng cách  $\rightarrow$  tăng phát thải.
- Động cơ turbine không bị vấn đề này vì luôn nóng

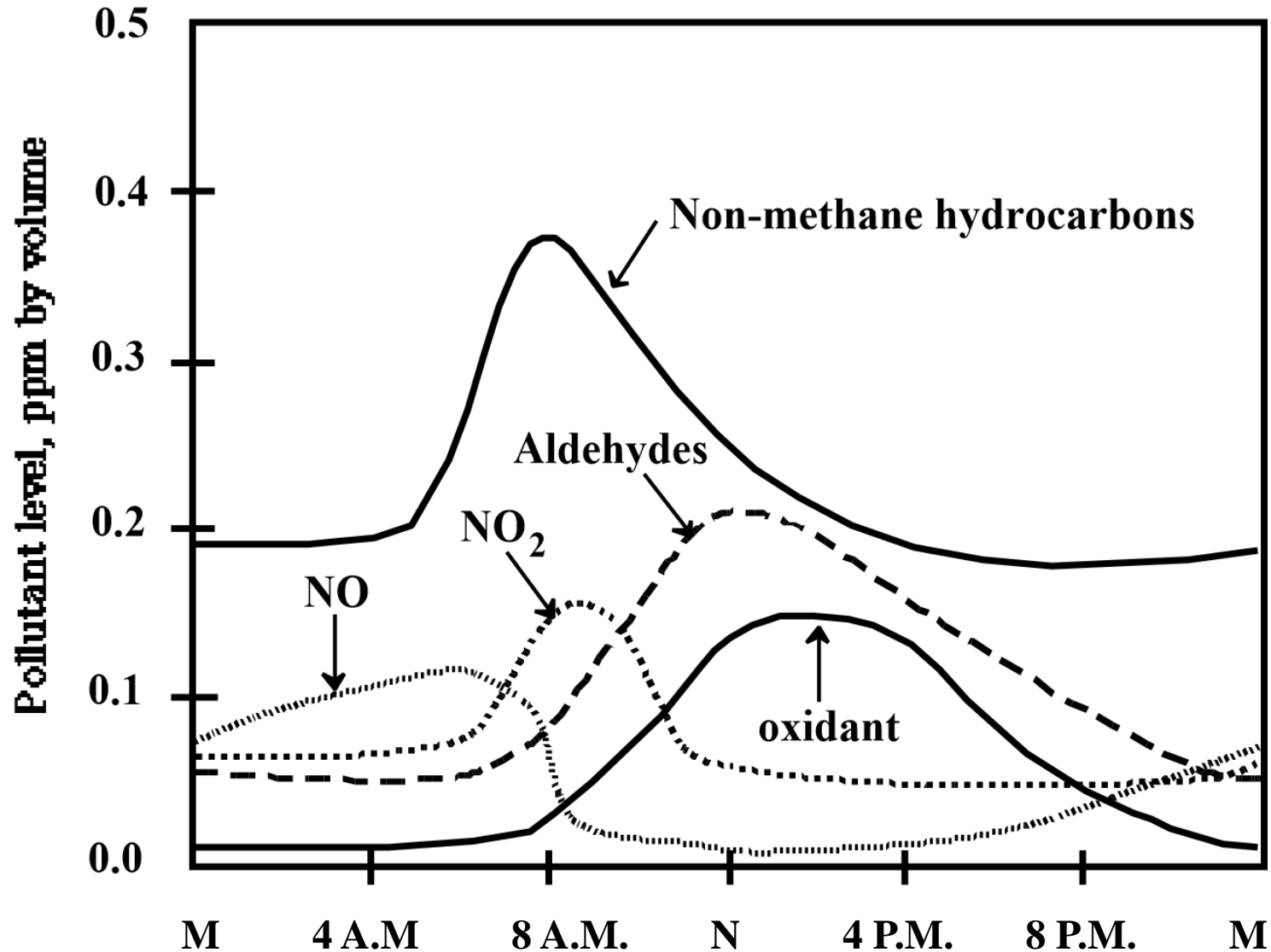




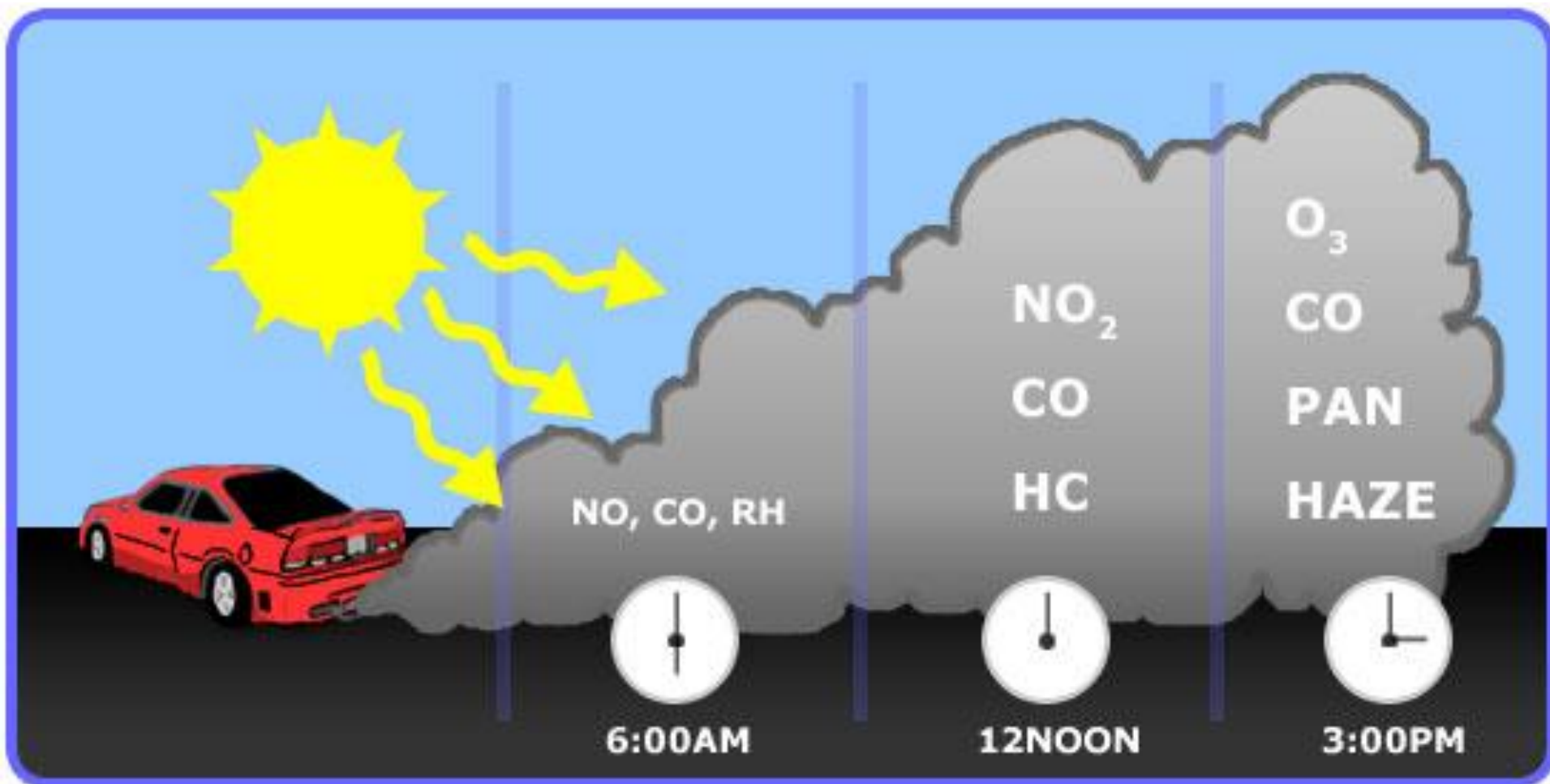
### ❖ Phát thải từ động cơ đốt trong



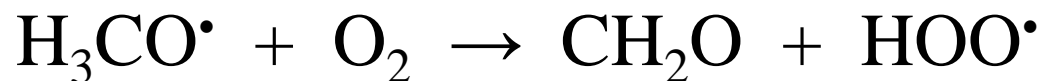
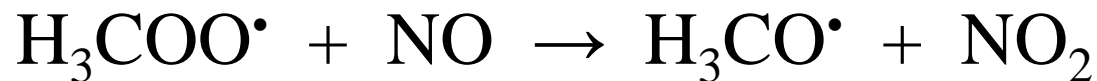
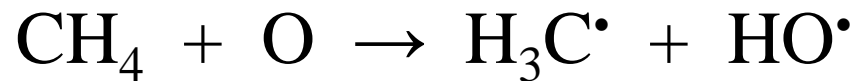
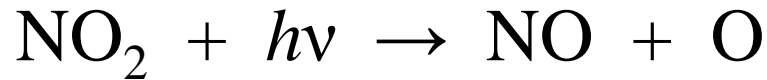
### ❖ *Nồng độ các chất trong không khí trong ngày*



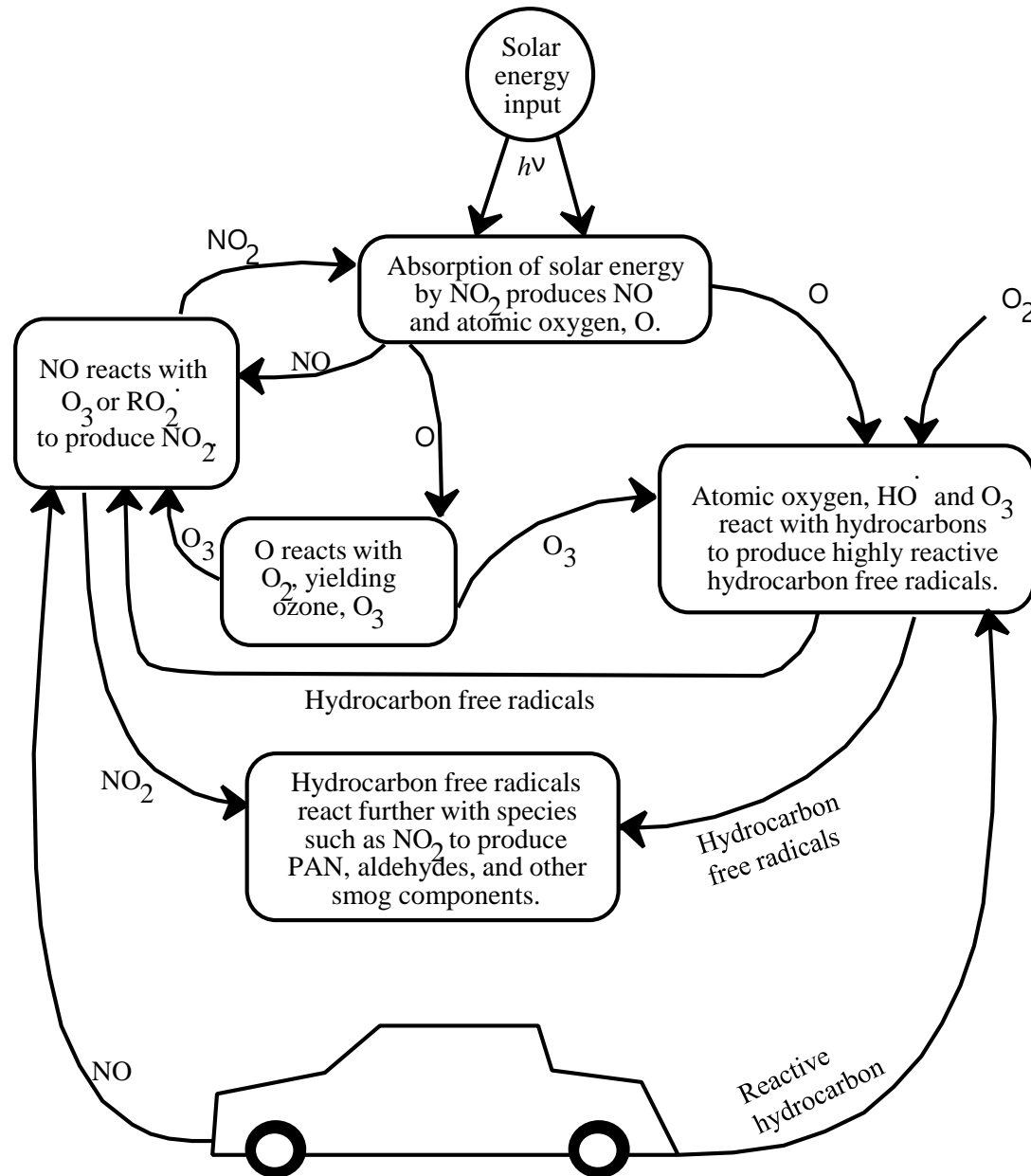
### ❖ *Nồng độ các chất trong không khí trong ngày*



### ❖ *Phản ứng quang hóa của methane*



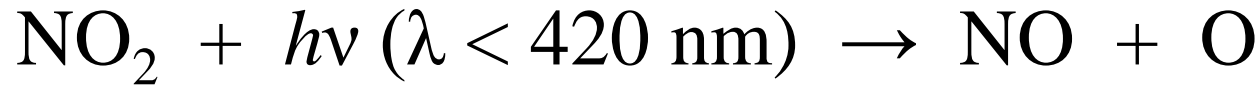
## 6.3. Phản ứng hình thành từ các hợp chất hữu cơ



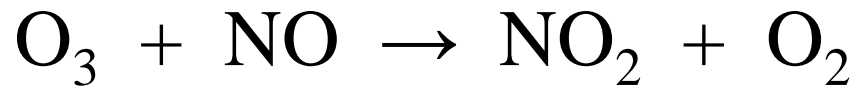
### ❖ *Các phản ứng quang hóa*

1. Phản ứng quang hóa cơ bản
2. Phản ứng với oxy
3. Sự tạo thành các gốc hữu cơ tự do từ hydrocarbon
4. Phản ứng dây chuyền, phân nhánh và kết thúc

### 1. Phản ứng quang hóa cơ bản

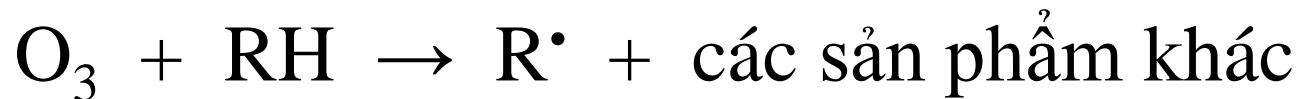
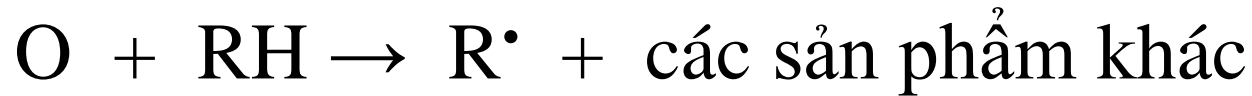


### 2. Phản ứng với oxy

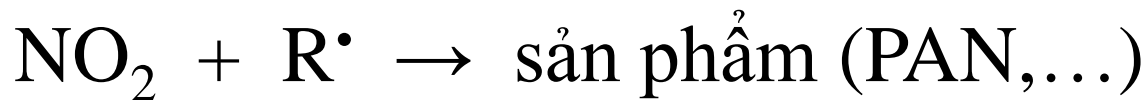


- Phản ứng thứ hai diễn ra nhanh hơn, nên nồng độ  $\text{O}_3$  thường được giữ ở mức thấp cho đến khi nồng độ  $\text{NO}$  đạt giá trị thấp.
- Nồng độ  $\text{O}_3$  dọc theo xa lộ thường thấp do xe cộ thải ra  $\text{NO}$

### 3. Sự tạo thành các gốc hữu cơ tự do từ hydrocarbon



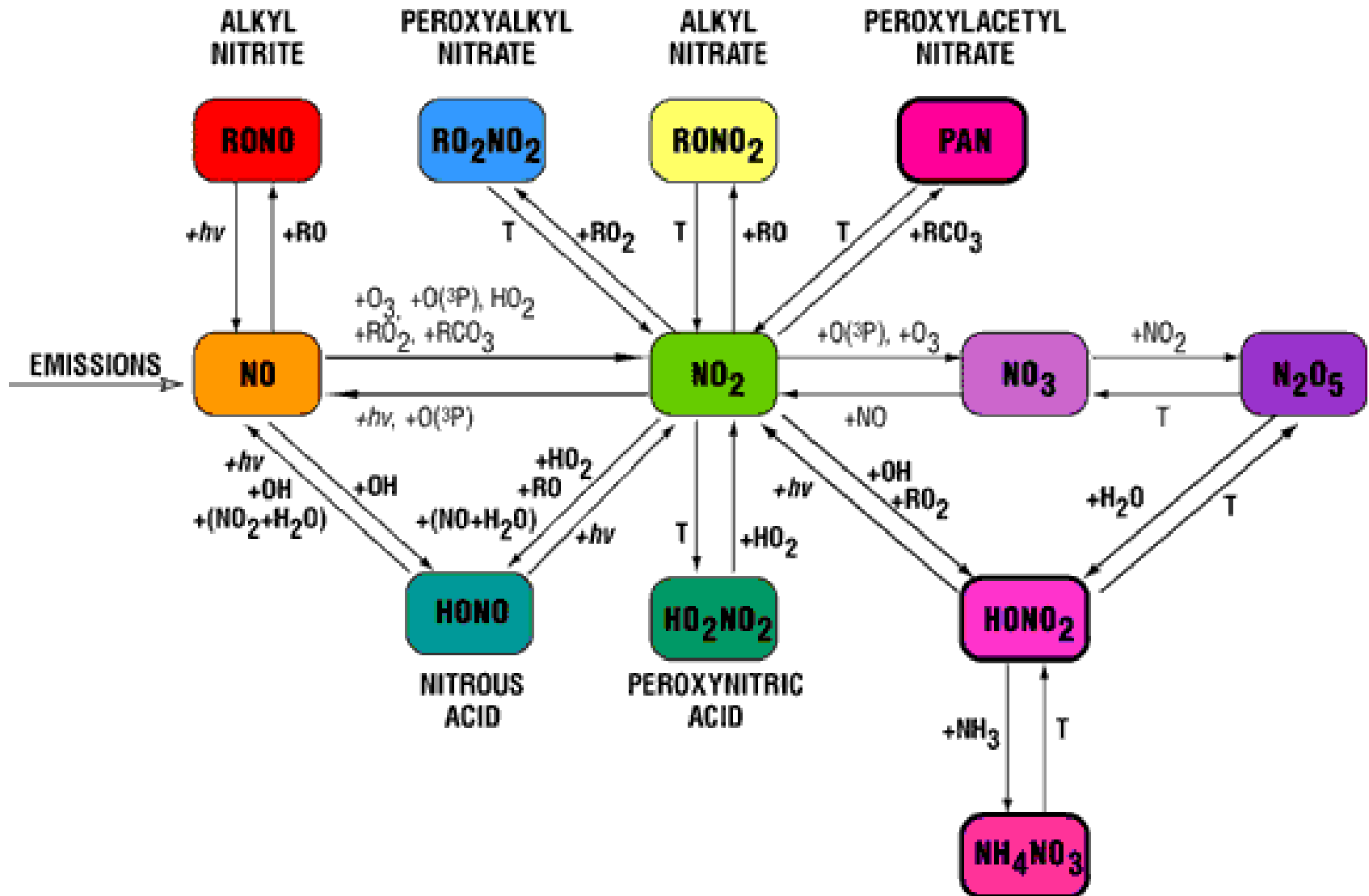
### 4. Phản ứng dây chuyền, phân nhánh và kết thúc



- Phản ứng sau thường là phản ứng kết thúc vì  $\text{NO}_2$  đã được cố định trong PAN

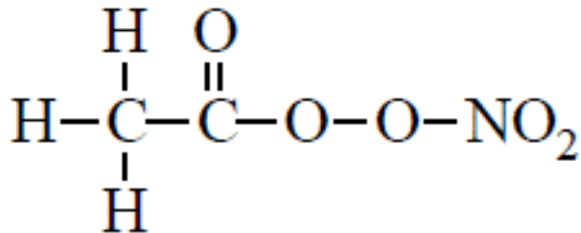


## ❖ Các phản ứng tạo thành khói quang hóa

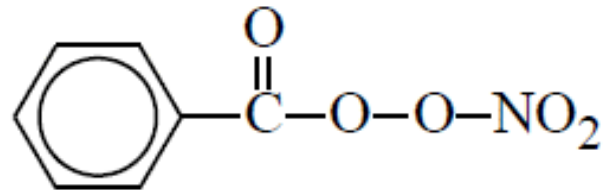


### ❖ Các chất oxy hóa trong khói quang hóa

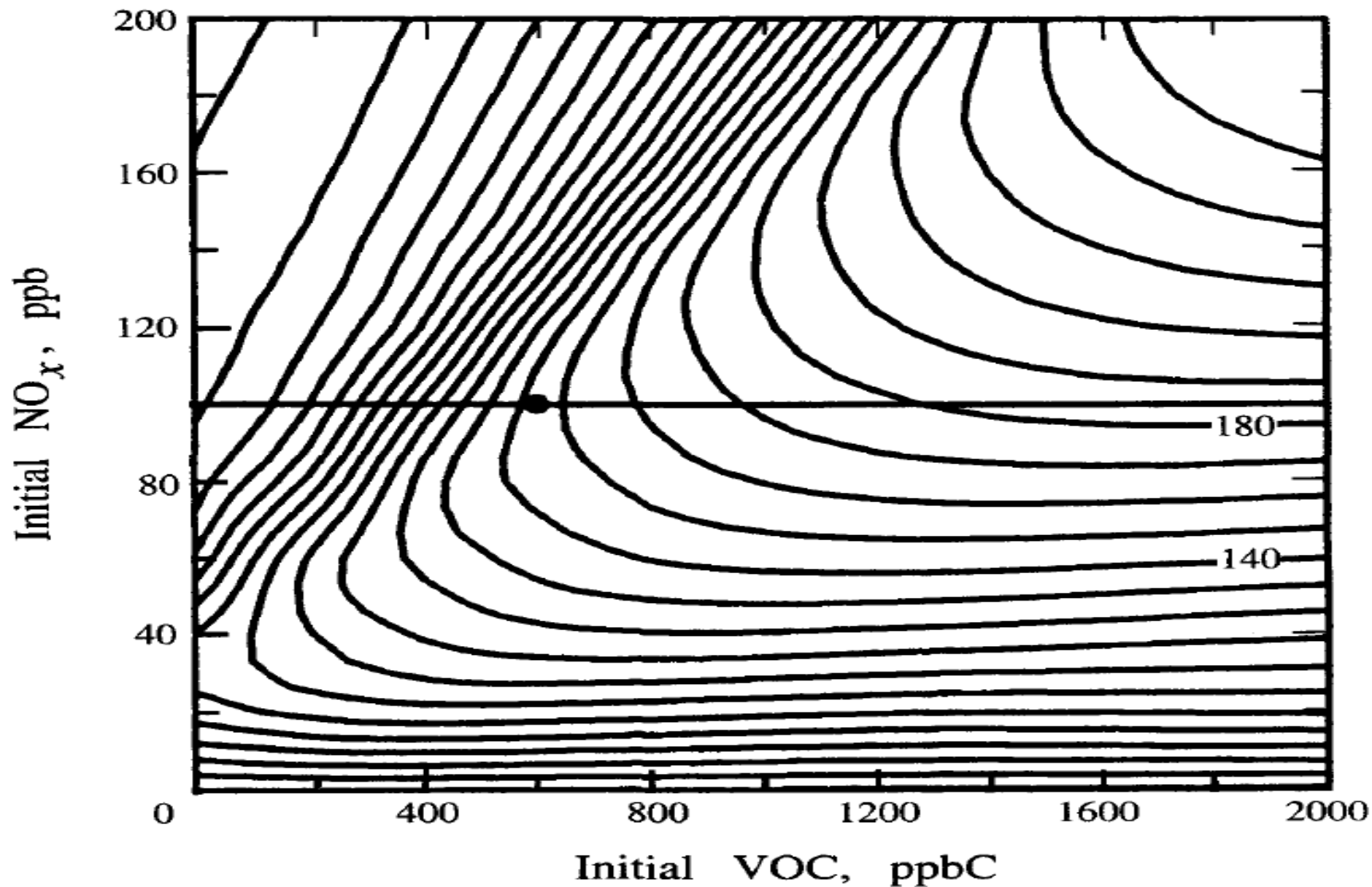
- Được tính bằng khả năng oxy hóa iodide (I<sup>-</sup>) thành iodine (I<sub>2</sub>)
- Chất oxy hóa hình thành từ phản ứng hydrocarbon và NO<sub>x</sub> dưới ánh sáng UV chủ yếu là ozone, ngoài ra còn có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, organic peroxide (ROOR'), organic hydroperoxide (ROOH), peroxyacetyl nitrate (PAN) và peroxybenzoyl nitrate (PBN)



PAN



PBN



### ❖ Độ phản ứng của các chất hữu cơ và CO với gốc OH•

Reactivity class	Reactivity range <sup>2</sup>	Approximate half-life in the atmosphere	Compounds in increasing order of reactivity
I	<10	>10 days	Methane
II	10-100	24 h- 10 d	CO, acetylene, ethane
III	100-1000	2.4 - 24 h	Benzene, propane, <i>n</i> -butane, isopentane, methylethyl ketone, 2-methylpentane, toluene, <i>n</i> -propylbenzene, isopropylbenzene, ethene, <i>n</i> -hexane, 3-methylpentane, ethylbenzene
IV	1,000-10,000	15 min-2.4 h	<i>p</i> -xylene, <i>p</i> -ethyltoluene, <i>o</i> -ethyltoluene, <i>o</i> -xylene, methylisobutyl ketone, <i>m</i> -ethyltoluene, <i>m</i> -xylene, 1,2,3-trimethylbenzene, propene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, <i>cis</i> -2-butene, $\beta$ -pinene, 1,3-butadiene
V	>10,000	<15 min	2-methyl-2-butene, 2,4-dimethyl-2-butene, <i>d</i> -limonene

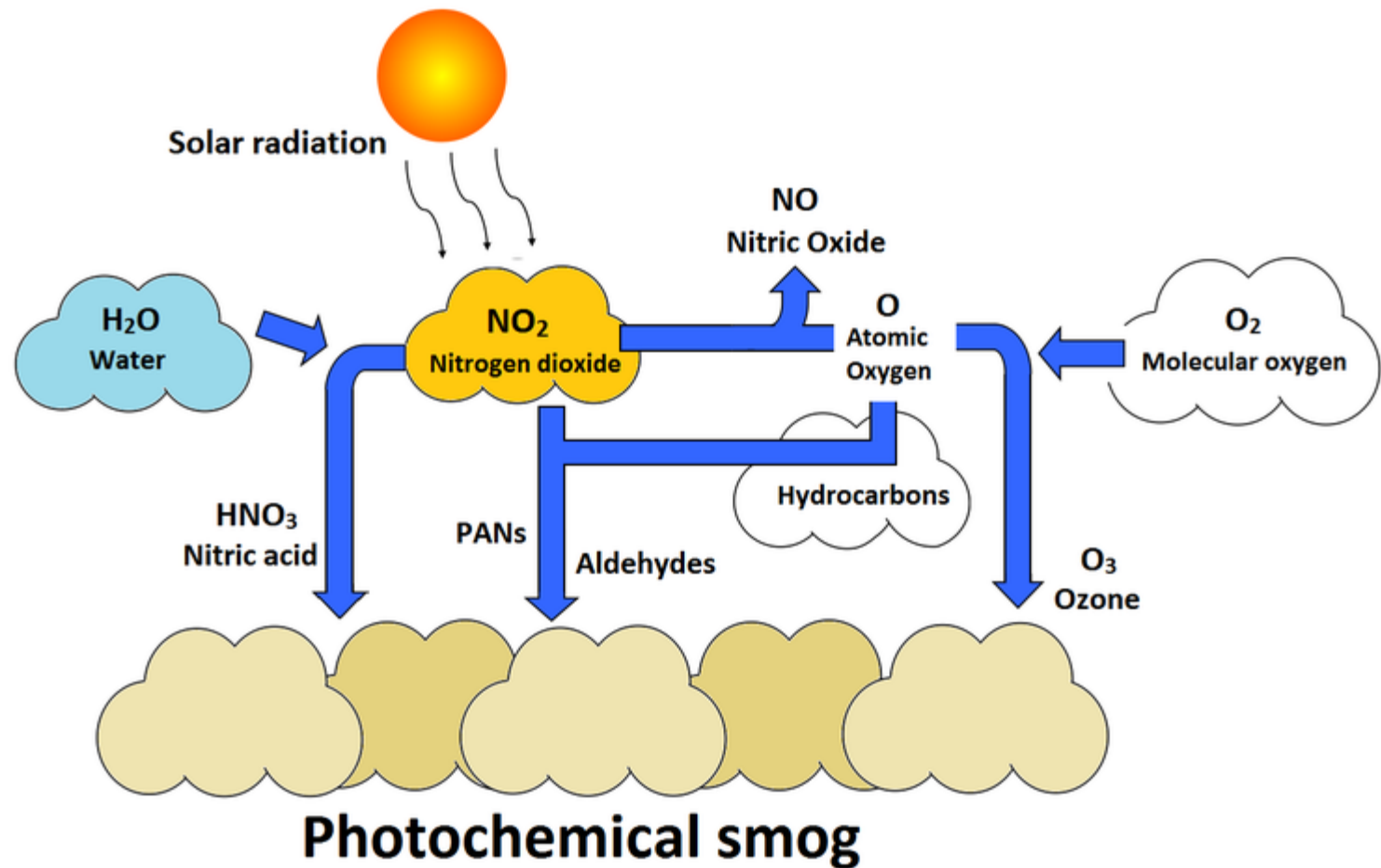
❖ *Hai sản phẩm vô cơ quan trọng từ khói quang hóa là sulfate và nitrate*

- Các chất oxy hóa có trong khói quang hóa bao gồm  $O_3$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$  và các gốc  $HO\cdot$ ,  $HOO\cdot$ ,  $O$ ,  $RO\cdot$ , and  $ROO\cdot$ .
  - $SO_2 + O$  (từ  $O$ ,  $RO\cdot$ ,  $ROO\cdot$ )  $\rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ , sulfates
  - $HO\cdot + SO_2 \rightarrow HOSOO\cdot$
  - $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$
  - $HO\cdot + NO_2 \rightarrow HNO_3$
  - $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

### ❖ *Ảnh hưởng đến sức khỏe và sự thoải mái của con người*

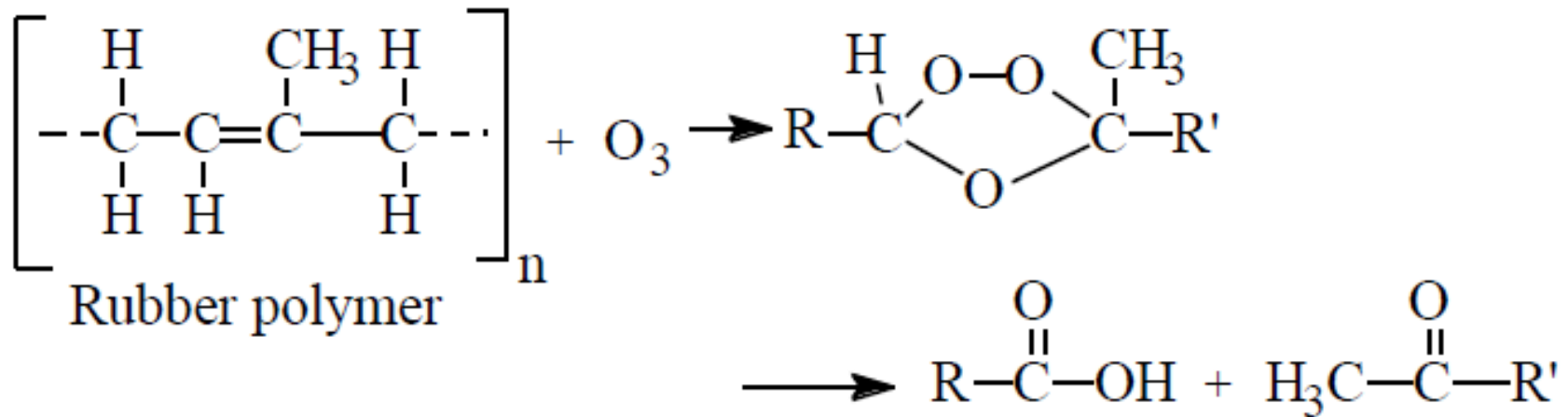
- Ozone ở 0.15 ppm gây ho, khò khè, co thắt phế quản, và kích ứng hệ hô hấp ở người khỏe mạnh
- Các hợp chất peroxyacyl nitrate có tính oxy hóa và aldehyde trong khói quang hóa gây kích ứng mắt

### ❖ Ảnh hưởng đến sức khỏe và sự thoải mái của con người



### ❖ *Gây hư hại vật liệu*

- Cao su có ái lực cao với ozone nên bị nứt và hư hỏng

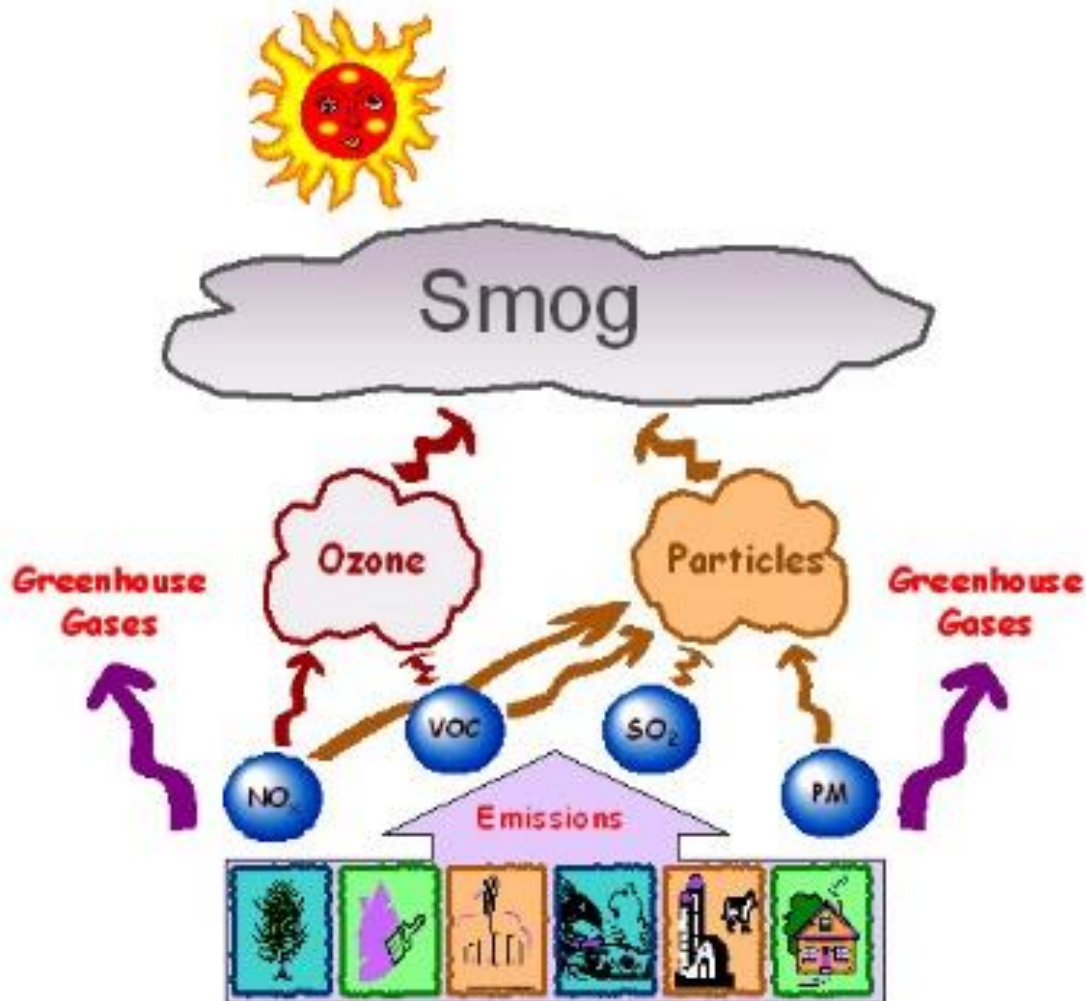




### ❖ *Ảnh hưởng đến khí quyển*

- Sinh ra bụi khói hữu cơ với thành phần chính là rượu, andehit, ketone, acid hữu cơ, este, và nitrat hữu cơ
- Hydrocarbon do cây xanh tạo ra là thành phần chính tạo nên bụi hữu cơ trong khói quang hóa

### ❖ Ảnh hưởng đến khí quyển



### ❖ *Gây độc cho cây*

- Do các chất oxy hóa trong khói quang hóa:  $O_3$ , PAN,  $NO_x$ ,  $HO_2^\cdot$ ,
  - PAN có độ độc cao nhất, nhưng thường có nồng độ thấp
  - $NO_x$  thường có nồng độ cao, nhưng độ độc thấp
  - $HO_2^\cdot$  cũng thường có nồng độ thấp
  - $O_3$  là chất gây hại nhiều nhất
    - Chỉ cần  $O_3$  với nồng độ 0.06 ppm có thể tạm thời giảm quang hợp của cây xanh đi một nửa.

### ❖ Tác hại đến cây cối

#### ■ PAN



Light injury



Moderate injury



Heavy injury

PAN-damaged milkweed leaves

### ❖ Tác hại đến cây cối

#### ■ Ozone

Fig. 2 Progression of ozone damage (A=none to F=severe) on watermelon foliage.

Photo courtesy of G. J. Holmes, NCSU

