

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ

Н. М. БАЖИН

Новосибирский государственный университет

ACID RAINS

N. M. BAZHIN

The acid rains distribution around the world and the causes of their occurrence are described. The mechanisms of acids formation from their chemical precursors and the methods of fighting against acid rains are discussed.

Рассмотрены география кислотных дождей, причины их появления. Обсуждены механизмы образования кислот из их химических предшественников, меры борьбы с кислотными дождями.

ВВЕДЕНИЕ

Дождевая вода часто содержит различные природные и антропогенные химические вещества, в том числе кислотного характера. Кислая реакция дождевой воды была описана еще в 1684 году английским ученым Робертом Бойлем. Возникает вопрос: какую дождевую воду следует считать кислой? Простой ответ, что естественная дождевая вода является кислой, если ее $\text{pH} < 7$, не годится. Дождевая вода в природе находится, как правило, в равновесии с окружающими веществами. Величина pH дождевой воды в чистой, без антропогенных примесей атмосфере должна определяться в первую очередь равновесием с углекислым газом, содержание которого в атмосфере близко к 350 ppm (350 частей на миллион), что эквивалентно парциальному давлению около $350 \cdot 10^{-6}$ бар. В этом случае pH дождевой воды должно равняться 5,6. Ясно, что дождевая вода с pH 5,6 является наиболее естественной. Тем не менее принято другое определение для кислой дождевой воды. Дождевая вода считается кислой, если ее $\text{pH} < 5$. Это связано с тем, что анализ выпадений, усредненный по всему земному шару (рис. 1 [1]), дает значение вблизи 5. Из рис. 1 видно, что разброс значений pH заключен в основном в интервале от 4 до 6,3. Наблюдаются значения как очень низкие вплоть до 2, так и достаточно высокие – около 8. Кислотные дожди ($\text{pH} < 5$) характерны для высокоурбанизированных областей Западной Европы, США и Японии, но отмечены также и в удаленных океанических районах. Как следует из рис. 1, антропогенные воздействия представляют собой существенный фактор образования кислотных дождей. Основные кислоты, обнаруживаемые в дождевой воде, – серная, азотная, муравьиная и уксусная. Их предшественниками являются диоксид серы, диоксид азота и органические соединения.

ПОТОКИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ, ДИОКСИДА АЗОТА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ

Диоксид серы. Основным природным источником поступления в атмосферу непосредственно SO_2 являются вулканы, ежегодное количество выделяющегося в

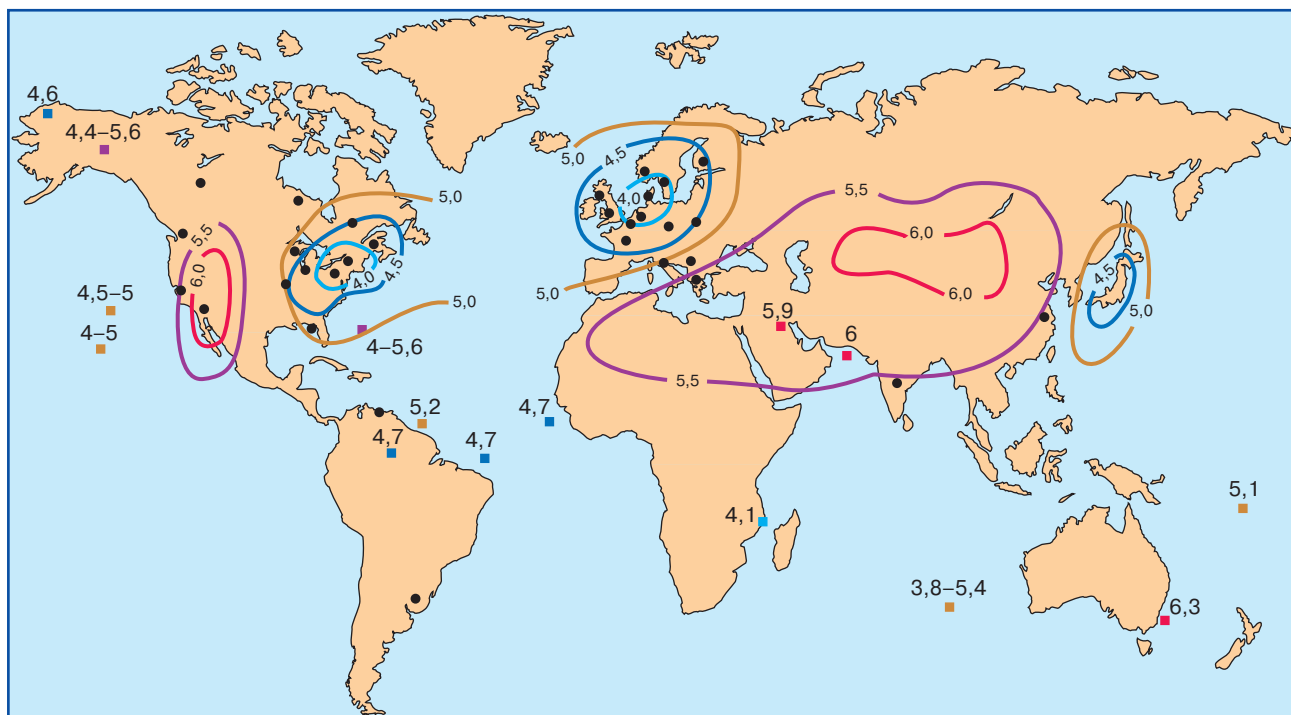
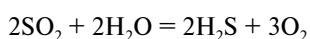


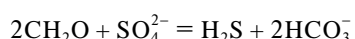
Рис. 1. Распределение pH осадков по земному шару

составе вулканических газов диоксида серы составляет (в расчете на S) 9,3–11,8 Тг/год (1 Тг = 10¹² г = 1 млн т) [1]. Вулканы служат также в качестве непрямого поставщика SO₂ в атмосферу – с вулканическими газами выбрасывается сероводород H₂S, который под действием кислорода воздуха превращается в SO₂. Образование сероводорода в процессе вулканической деятельности связывают с реакцией, протекающей в паровой фазе при высоких температурах (выше 1800°C):



Другими непрямыми естественными источниками SO₂ являются летучие восстановленные соединения серы – органические сульфиды (меркаптаны, диметилсульфид), которые в атмосфере окисляются до диоксида серы. Эти соединения образуются в результате биогенных процессов из природных соединений – сульфатов и серосодержащего органического материала.

Океан и почва содержат в значительном количестве растворенные сульфаты, которые под влиянием микроорганизмов в анаэробных условиях (при отсутствии кислорода) восстанавливаются до сероводорода:



Скорость восстановления сульфата и образования сероводорода в морской воде может быть довольно вы-

сока и составлять несколько ммоль/(м² · сут) [2]. Выделяющийся сероводород попадает в зоны, богатые кислородом, где происходит его быстрое окисление. Поэтому значительный выход в атмосферу сероводорода может наблюдаться только в мелких водоемах [2].

Содержание сероводорода в атмосфере сильно зависит от природных условий региона. В океанических областях наблюдаются самые низкие концентрации H₂S. Средние значения находятся в интервале от 4 до 26 ppt (1 ppt соответствует 1 части на триллион). Разброс измеряемых значений заполняет интервал от 0 до 110 ppt. В промышленных районах средние концентрации H₂S существенно выше и составляют 100–320 ppt. Более высокие концентрации сероводорода создаются в увлажненных районах (718–950 ppt). Самые высокие концентрации были зарегистрированы в тропических лесах, где они достигают величин 4250 ppt над анаэробными почвами и 460 ppt над аэробными почвами. В тропических прибрежных областях Бразилии концентрации H₂S у земли составляют 300–2800 ppt. Таким образом, океан – слабый источник сероводорода. Интенсивными источниками являются промышленные районы и очень интенсивными – увлажненные районы с анаэробными или засоленными почвами, например болота, участки, затопляемые приливами. Концентрация H₂S быстро падает с ростом высоты: на 3000 м над

континентами она составляет 1,3–12,6 ppt [2]. В атмосфере сероводород окисляется до SO_2 . В этом процессе кроме кислорода участвуют всегда присутствующие в атмосферном воздухе радикалы OH , озон O_3 , диоксид азота NO_2 .

Другой путь восстановления сульфатов реализуется путем ассимиляции их растительными и животными организмами, что приводит к образованию серосодержащих соединений, используемых клеткой для синтеза аминокислот и далее белков. При естественном гниении животных и растительных остатков в анаэробных условиях из серосодержащей аминокислоты метионина генерируется диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

На воздухе диметилсульфид подвергается окислению. Продукты окисления содержат SO_2 , метансульфоновую кислоту $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, формальдегид и другие продукты. Продуктами микробиологической переработки остатков растений и животных являются сероуглерод, карбонилсульфид, но потоки этих соединений в атмосферу невелики.

Рассмотрим антропогенные источники диоксида серы. В промышленных районах основной источник диоксида серы – сжигание топлива; мощность этого источника – 88 Тг/год [2]. До 1950 года основным топливом был уголь и концентрация SO_2 превышала 100 ppb (1 ppb соответствует 1 части на миллиард). Сейчас уголь во многих случаях заменен на газ, и концентрация SO_2 снизилась в промышленных районах до 10 ppb, в неиндустриальных районах она составляет в среднем 3,5–4 ppb. Зимой содержание SO_2 в воздухе повышается, а летом уменьшается, что связано с ростом потребления горючего зимой. Антропогенными источниками SO_2 являются также производство и очистка цветных металлов (10,7 Тг/год по S), производство серной кислоты и бумаги (1,6 Тг/год). К антропогенному источнику следует также отнести горение биомассы, что дает 2,2–2,8 Тг/год.

Зависимость концентрации SO_2 в атмосфере над континентами от высоты такова: сначала она растет; на высотах 200–300 м она выше, чем на 3 м, затем до высот 5–6 км концентрация уменьшается, а далее становится постоянной на уровне вблизи 0,1 ppb. Над океанами концентрация SO_2 постоянна по высоте в интервале 0–13 км и близка к величине 0,1 ppb. Постоянство концентрации двуокиси серы по высоте над океанами может быть объяснено существованием в океанах распределенного источника SO_2 . Время жизни диоксида серы в атмосферном воздухе оценивается четырьмя днями.

Оксиды азота. В атмосфере частицы NO и NO_2 находятся в фотохимическом равновесии, поэтому довольно часто, особенно при решении практических за-

дач, рассматривают сумму концентраций этих оксидов, обозначая ее через NO_x .

Содержание оксидов азота над океанами довольно изменчиво и составляет для NO_2 20–300 ppt, для NO 0–40 ppt. Над континентами количество NO_x на один-два порядка больше, так как появление NO_2 связано главным образом с антропогенными источниками. С ростом высоты концентрация NO_x в атмосфере резко падает: на каждые два километра примерно в десять раз. Летом концентрация NO_2 над континентами уменьшается примерно в два раза.

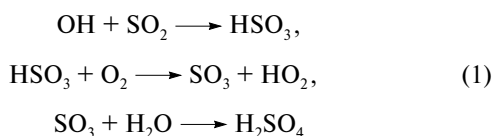
Основные источники NO_x расположены на континентах и носят антропогенный характер: прежде всего это сжигание топлива и биомассы. Реализуются два пути образования NO_x при горении: первый в результате высокотемпературных реакций между азотом и кислородом воздуха, а второй за счет азота в составе топлива. В первом случае NO_x называется термическим, во втором – топливным. Образование термического оксида NO_x существенно зависит от температуры процесса. Образование NO_x за счет содержания азота в топливе сильно зависит от топлива: в газе, используемом для топлива, азот практически отсутствует, а в тяжелых топливах (солярка, уголь) его содержание может достигать 0,5–3%. Образование топливного NO_x практически не зависит от температуры горения.

Органические соединения. Из органических соединений в атмосфере присутствует метан с концентрацией 1,8 ppt; концентрации других углеводородов, например этана, на три порядка ниже. Поток метана в атмосферу в существенной степени носит антропогенный характер и равен около 500 Тг/год.

Большое количество органических непредельных соединений выделяется зелеными растениями. Поток изопрена в атмосферу, по некоторым оценкам, достигает 830 Тг/год. Основная масса этих соединений выделяется в тропиках. Поток терпенов составляет около 200–400 Тг/год. Окисление непредельных соединений в атмосфере озоном и радикалами OH приводит к образованию органических кислот.

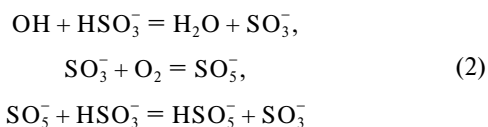
МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОТ В АТМОСФЕРЕ

В образовании серной кислоты из SO_2 в атмосфере участвуют радикалы OH , которые присутствуют в атмосфере со среднеглобальной и среднегодовой концентрацией около $5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ частиц в 1 см^3 [2]. Радикалы OH образуются в атмосфере за счет фотолиза озона в ультрафиолетовом свете в присутствии паров воды. Реакции, ведущие к образованию серной кислоты, таковы:



В дальнейшем серная кислота либо выпадает на поверхность Земли, либо дает соли, реагируя главным образом с аммиаком. Соли обычно выводятся из атмосферы вместе с дождями или за счет гравитационного оседания. Механизм (1) обеспечивает вывод диоксида серы из атмосферы примерно за 12 дней [2].

Другой механизм образования серной кислоты связан с окислением диоксида серы в облачных каплях [3], протекающим также за счет радикала OH. В этом случае в процессе участвуют частицы SO_3^{2-} и HSO_3^- . В роли окислителя выступает кислород, и процесс может носить цепной характер, особенно в урбанизированных районах, где концентрация диоксида серы велика:



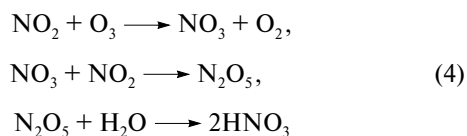
Образующийся в последней реакции ион-радикал SO_3^- опять вступает в реакцию с кислородом, что и обеспечивает протекание цепных процессов. Наряду с этим процесс окисления диоксида серы в каплях катализируется ионами железа, а одновременное присутствие ионов марганца существенно ускоряет процесс окисления [3].

Третий механизм окисления диоксида серы кислородом имеет каталитическую природу. Катализ осуществляется на поверхности аэрозольных частиц, прежде всего сажи. Указанные механизмы обеспечивают выведение диоксида серы из атмосферы за два–четыре дня [2]. Считается, что вклад газофазного образования серной кислоты по реакциям (1) сопоставим с вкладом образования серной кислоты непосредственно в жидких каплях по реакциям (2).

Образование азотной кислоты происходит в атмосфере двумя основными путями. Первый путь – реакция радикала OH с NO_2 :



Эта реакция происходит днем, так как радикал OH присутствует в атмосфере в большой концентрации только в дневное время. Существует также и “ночной” механизм образования азотной кислоты, идущий через реакцию NO_2 с озоном с образованием радикала NO_3 :



Первая реакция в схеме (4) происходит и днем, но только радикал NO_3 очень быстро разлагается солнечным светом, и в дневное время механизм (4) несуществен. Муравьиная и уксусная кислоты возникают в результате окисления органических соединений в атмосфере (детальный механизм этих реакций не вполне ясен).

КИСЛОТНОСТЬ ОСАДКОВ

Образующиеся в атмосфере кислоты входят в состав туманов, облачных капель и дождевых капель. Ниже приведены значения pH и концентраций некоторых других примесей в этих природных образованиях.

	pH	[Na ⁺], мкМ	[Cl ⁻], мкМ
Туман	2,9–4,9	320–500	480–730
Облака	4,4	120	150
Дождевая вода	4,7	19,8	21,7

Такое распределение можно объяснить следующим образом. Концентрация примесей у поверхности Земли наибольшая, и поэтому в туманах наибольшая концентрация примесей и кислот. На высоте нескольких километров, где существуют облачные капли, концентрация примесей в атмосфере существенно меньше, чем у поверхности. При образовании дождя происходит разбавление облачных капель и соответственно концентрация примесей и кислот еще сильнее понижается. Таким образом, для сельского хозяйства и огородов более пагубны туманы, так как они обычно холодные и содержат больше примесей по сравнению с дождевой водой.

Образовавшиеся кислоты выводятся из атмосферы с дождями примерно семь суток. При этом кислоты попадают в озера, на растительность, почву и различные объекты человеческой деятельности (здания, памятники и т.д.). Наиболее низкие значения pH дождевой воды наблюдаются в Западной Европе и США. В этих регионах в зависимости от характера антропогенных выбросов в осадках может преобладать либо серная, либо азотная кислота.

На территории России ситуация более благоприятная: в среднем величины pH близки к 5,5, а в южных районах Западной и Восточной Сибири средние значения вблизи 6.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ НА ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Кислотные дожди и озера. Величина pH пресноводных водоемов лежит в интервале 6–8 [4]. Закисление внутренних водоемов стало носить массовый характер в США и странах Западной Европы особенно во второй половине XX столетия [4, 5]. Последствия закисления

хорошо известны. При $\text{pH} < 6$ уменьшается видовое разнообразие фитопланктона и зоопланктона, а численность оставшихся видов сокращается. Для рыб наиболее благоприятными являются условия с pH в интервале от 6,5 до 8,5.

Снижение pH воды особенно пагубно для таких пород рыб, как форель, плотва [5]: при pH 5,6–4,6 наблюдается массовая гибель рыбы. Особенно сильно закисление вод влияет на развитие икры и мальков. Способность рыб к размножению начинает сильно снижаться при pH 5,5, а при $\text{pH} < 4,5$ размножение рыб прекращается [5].

Кислотные дожди и растения. Низшие растения сильнее подвержены действию кислых дождей, чем высшие, что проявляется в сокращении видового разнообразия. Влияние газообразного диоксида серы на высшие растения не всегда носит негативный характер. В малых концентрациях (до 100 ppb) двуокись серы служит в качестве питания для растений и предотвращает образование грибковых заболеваний. При концентрациях, которые в настоящее время характерны для большинства районов земного шара (10 ppb и менее), диоксид серы не должен оказывать заметного влияния на растения [4]. Урожайность зерновых культур не снижается при воздействии диоксида серы в концентрации 1000 ppb и выше [4]. Негативное влияние окислов серы и азота существенно проявляется в сочетании с озоном.

Кислотные дожди и почва. Для наиболее эффективного произрастания растений почва должна иметь pH в интервале 5–7 [5]. Кислотные дожди с pH , равным 4 и менее, могут существенно ухудшить плодородие почвы. Если pH почвы равно 3, то на таких землях практически ничего не может произрастать. Особенно ярко выражены эти эффекты вблизи заводов-гигантов. Так, например, крупные предприятия цветной металлургии (Братск, Норильск) оказывают негативное влияние на произрастание лесов в радиусе до 150 км [4].

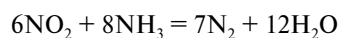
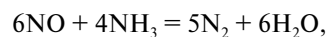
Попытка решения проблемы защиты почвы от воздействия кислых промышленных газов путем установки высоких заводских труб, что было осуществлено в некоторых странах Западной Европы в период с 1960 по 1965 год [5], привела к улучшению экологической обстановки в этих странах. Однако при этом пострадали соседние государства. Так, Норвегия, которая не использует топлива с высоким содержанием серы, стала жертвой, поскольку метеорологические условия способствуют переносу и выпадению примесей, выбрасываемых в Англии и странах Западной Европы, именно на территорию Норвегии. Кольский полуостров и Карелия также находятся в опасной зоне. Возвращение закисленных почв в нормальное состояние — длительный и дорогостоящий процесс.

МЕРЫ БОРЬБЫ С КИСЛОТНЫМИ ПРИРОДНЫМИ ОСАДКАМИ

Кислотные дожди имеют в основном антропогенное происхождение. Образование кислотных осадков вызвано накоплением в атмосфере оксидов серы и азота и летучих органических веществ вследствие переработки топливно-энергетического сырья. Из разведанных к настоящему времени и годных к эксплуатации месторождений угля, нефти и газа во всем мире основная доля приходится на уголь. Соотношение этих ресурсов (в энергетической шкале) составляют 83 : 14 : 3, в то время как структура потребления иная, а именно 33 : 44 : 23 [6]. Потребление газа в России составляет существенно большую долю, чем в среднем в мире. С точки зрения сохранения окружающей среды это имеет громадное положительное значение, так как газовое топливо самое чистое, но есть опасение, что его запасы могут исчерпаться. Не исключена возможность, что природный газ будет заменен метаном, добываемым из газогидратов, но пока это технологии будущего.

Для защиты окружающей среды от вредных антропогенных веществ (продуктов сгорания) в принципе возможны два пути: очистка исходного топлива и очистка отходящих газов.

Образование оксидов азота, образующихся при сгорании топлива за счет азота воздуха, снижается, если применяют режимы горения при более низкой температуре. Для очистки отходящих газов от оксидов азота используют методы каталитического восстановления оксидов до свободного азота. Например, в Германии широко применяется процесс каталитического восстановления NO_x с участием аммиака. Катализатор готовится на основе диоксида титана с добавлением оксидов ванадия, вольфрама или молибдена. [7]. Он работает при температуре 300–400°C. Химические процессы, идущие на таком катализаторе, можно представить в виде:



Этот метод позволяет очищать отходящие газы от оксидов азота на 95% [7].

Что касается охраны природы от антропогенного диоксида серы, то решать эту проблему можно путем очистки топлива от серосодержащих веществ и отходящих газов, выделяемых при горении. Такой подход обусловлен тем, что твердому и жидкому топливу (уголь, нефть) всегда сопутствует в качестве примеси сера.

Для удаления серы из углей в США проводится предварительная очистка твердого топлива [4]. Угли называются высокосернистыми, если содержание серы в них превышает 3%, и малосернистыми при содержании

серы менее 1%. Предварительная обработка угля уменьшает содержание серы на 10–30%. Сера в углях может быть в органической или пиритной форме. Пирит отделяют ручным способом, а от органической серы освобождаются путем флотации. Существуют также химические (гидрогенизация) и микробиологические методы очистки от органической серы. Аналогичные методы применяют и для очистки жидкого топлива.

Для очистки отходящих газов от серосодержащих примесей применяют специальные устройства – скрубберы, заполняемые известью, известняком и специальными добавками. Так можно понизить содержание двуокиси серы в отходящих газах на 70–90%. В настоящее время происходит постепенный переход к новым технологиям десульфуризации регенерационного типа, позволяющим получать ценные химические продукты [8]. К сожалению, в России очистку дымовых газов тепловых электростанций от примесей серы и азота пока не проводят.

Для восстановления утраченных экологических условий на озерах и почвах применяется известкование. Существует достаточно много методов нейтрализации антропогенных загрязнителей. Их применение приводит к удорожанию производства, но другого пути для сохранения окружающей среды нет.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics. N.Y.: Wiley, 1998. 1326 p.
2. *Warneck P.* Chemistry of the Natural Atmosphere. N.Y.: Acad. Press, 1988. 757 p.
3. *Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л.* Кислотные дожди и окружающая среда. М.: Химия, 1991. 140 с.
4. *Пурмаль А.П.* Сколько кислоты в капле дождя? // Химия и жизнь. 2001. № 2. С. 18–21.
5. *Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др.* Кислотные дожди. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 206 с.
6. *Кузнецов Б.Н.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 4, № 6. С. 423–432.
7. *Hums E., Sigling R., Spielmann H.* // Там же. Т. 5, № 3. С. 325–338.
8. *Пай З.П.* // Там же. 1998. Т. 6, № 4. С. 367–374.

Рецензенты статьи А.П. Пурмаль, Г.В. Лисичкин

* * *

Николай Михайлович Бажин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии окружающей среды Новосибирского государственного университета. Область научных интересов – физическая химия, фотохимия, химия атмосферы. Автор 170 статей.