

# Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

## Atmosféra

(04)

## Síra v atmosféře

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

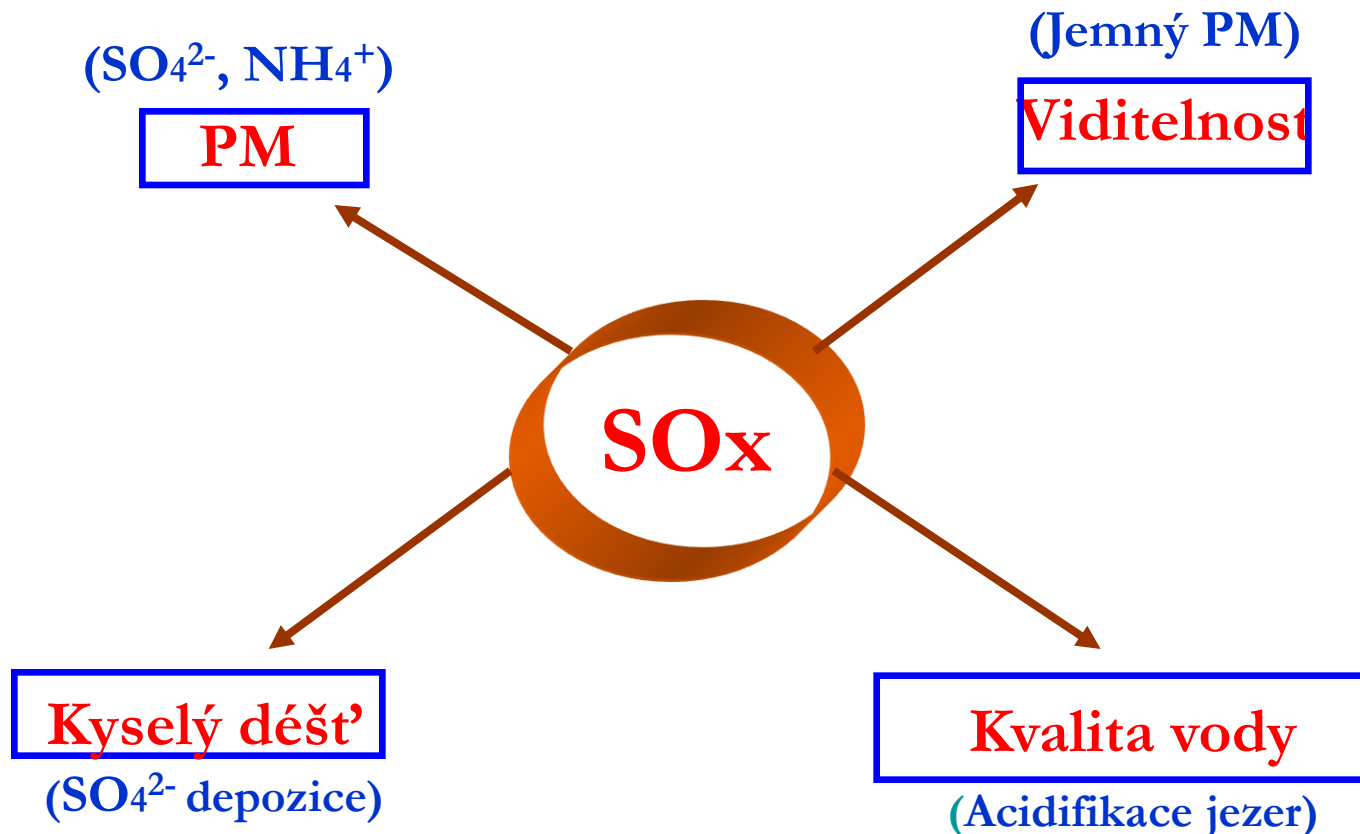


OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# SO<sub>x</sub> - problémy kvality ovzduší



# Síra v atmosféře

## Formy výskytu v atmosféře:

- ↪ S(II):  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  - většinou z přírodních látek
- ↪ S(IV):  $\text{SO}_2$  - převážně antropogenní
- ↪ S(VI):  $\text{SO}_4^{2-}$  aerosol - produkt transformace plynných sloučenin S, antropogenní zdroje, mořský aerosol, resuspendace povrchu

## Biogenní sloučeniny S:

**Sulfan ( $\text{H}_2\text{S}$ )** - původně byl považován za dominantní složku

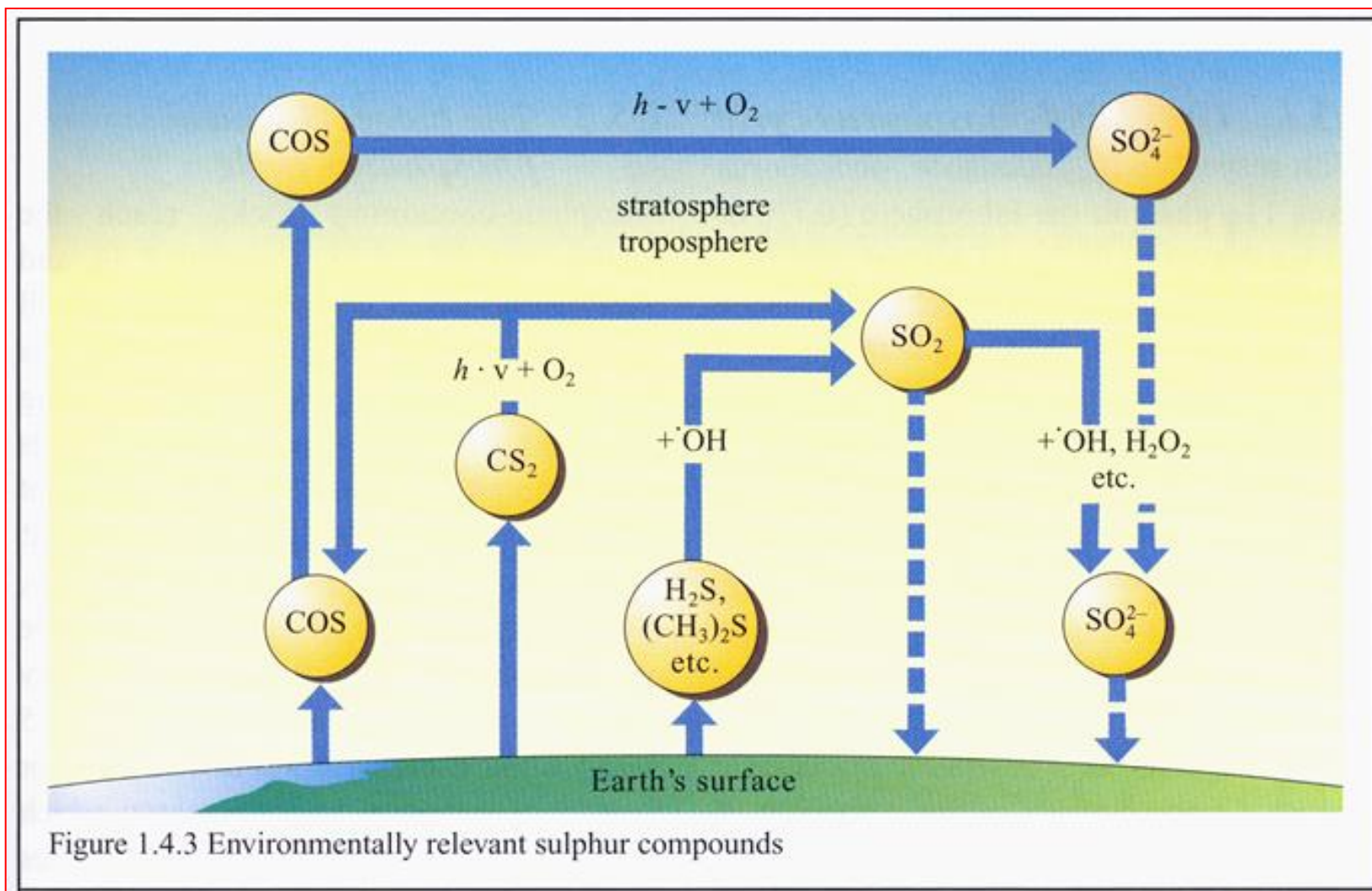
Koncentrace nad oceány:  $0,01 - 0,08 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

Chopok:  $0,2 - 0,6 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

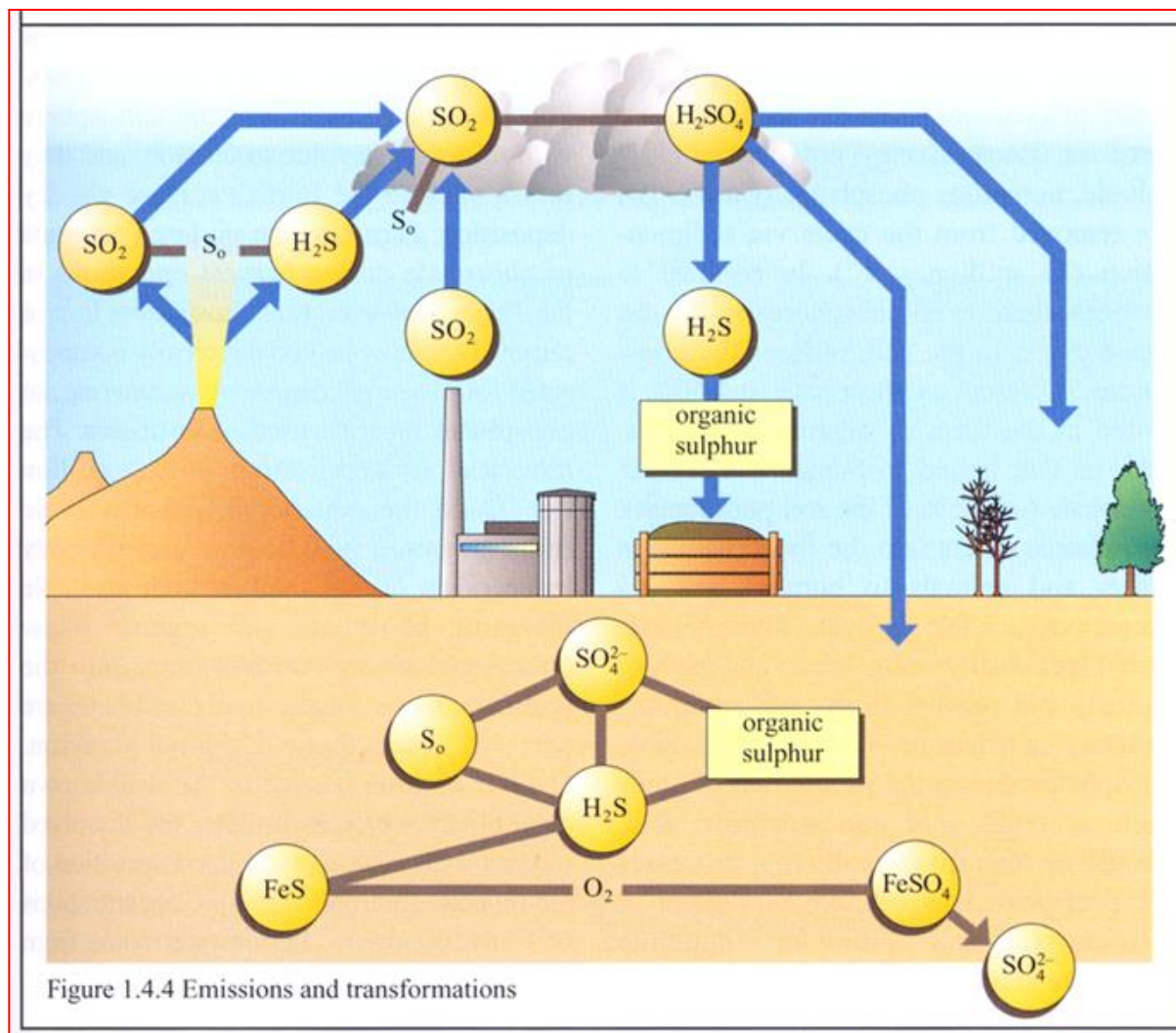
Okolí některých chemických technologií:  $> 10 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

$t_{1/2} = 4-5 \text{ dnů } (\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-})$

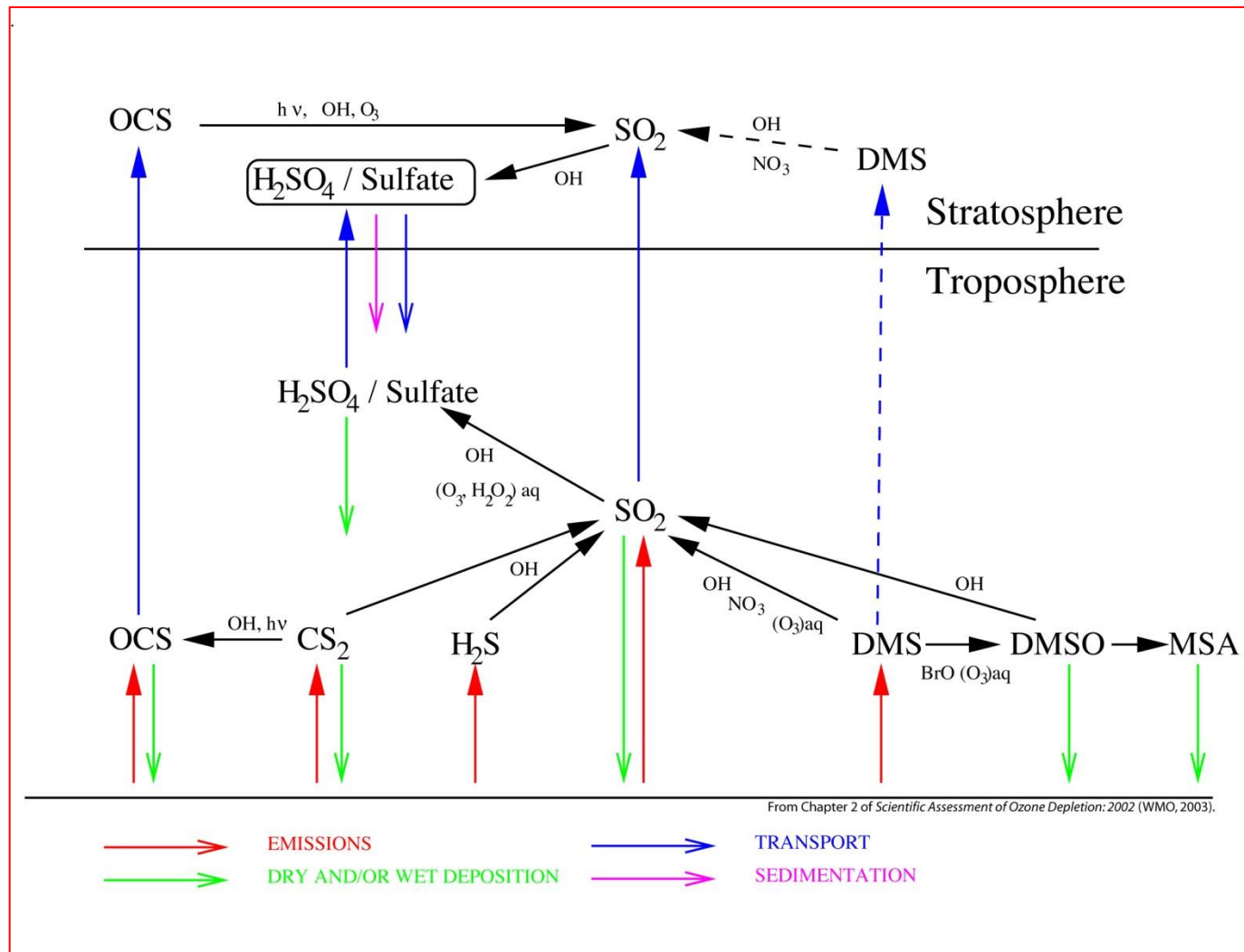
# Environmentálně významné sloučeniny síry



# Síra v atmosféře – emise a transformace



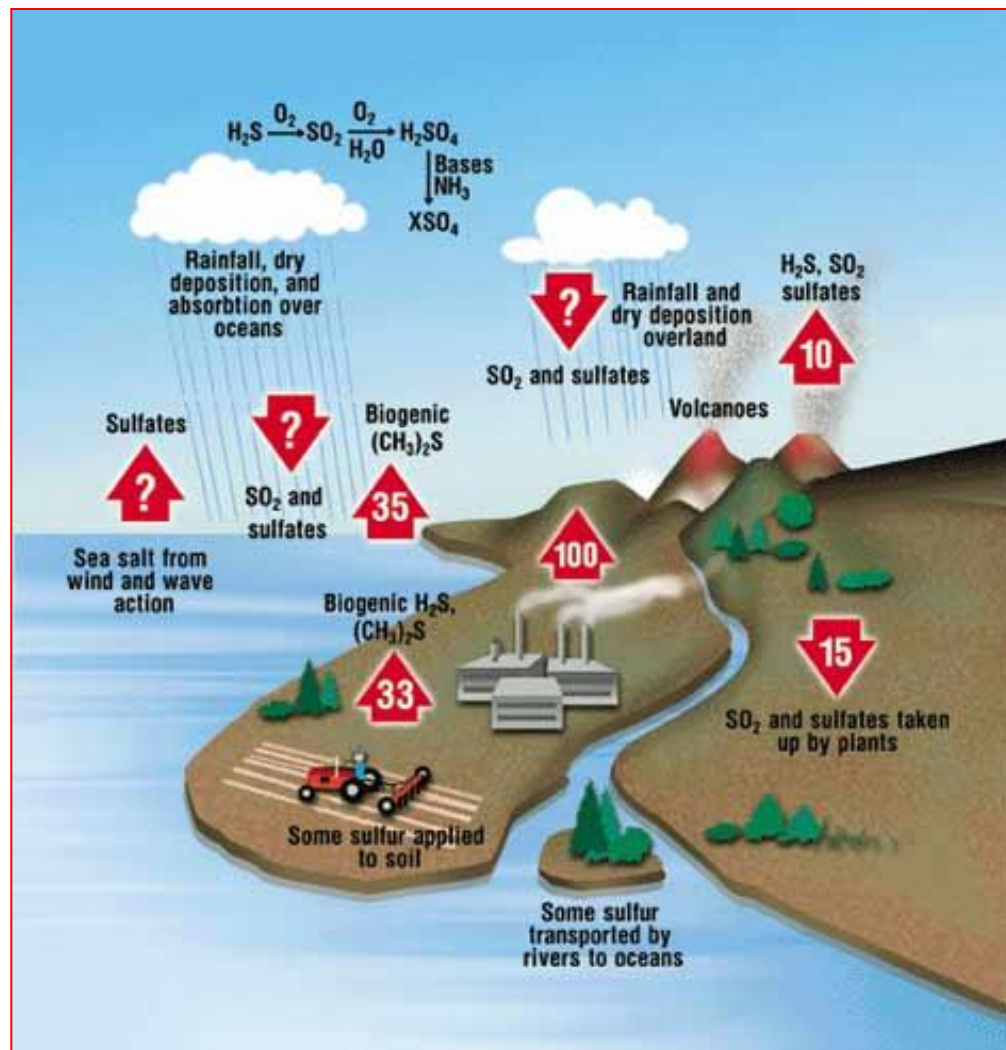
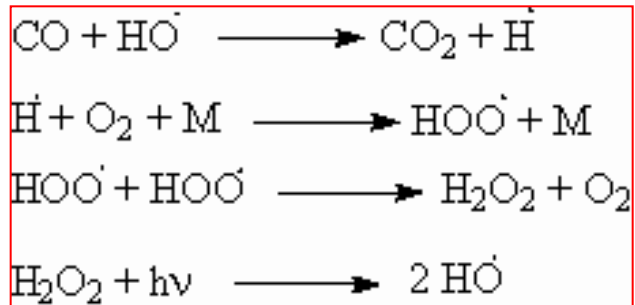
# Troposférické a stratosférické cykly síry



# Anorganické polutanty

Kovy – v pevných částicích

Plynné – CO, O<sub>3</sub>, S, N, Cl



# Síra v atmosféře

## Dimethylsulfid { $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , DMS }

Zdroje - půda, vegetace (emise je funkcí T, v)

Koncentrace v přízemní atmosféře:  $0,01 - 1,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Maximum - noc, přes den rozklad reakcí s OH radikálem

$\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  - nízké koncentrace

$t_{1/2} = 1 \text{ den } ( (\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{HSO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{SO}_4^- )$

## Sirouhlík ( $\text{CS}_2$ )

Zdroje - vlhká půda, oceán ( $\sim 10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Antropogenní zdroje - chemický průmysl - výroba viskózného hedvábí - Bratislava -  $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

$t_{1/2} = 12 \text{ dnů, } \text{CS}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{COS}$



# Síra v atmosféře

## Redukované sirné sloučeniny (dimethylsulfid)

Látky obsahující redukovanou formu síry R-S-R' reagují s radikály •OH a •NO<sub>3</sub>.

Pro **sulfan H<sub>2</sub>S** je reakce s radikály •OH dominantním procesem odstraňování z troposféry:



Atmosférická doba života této reakce je okolo 70 hodin.

Radikály •SH podléhají řadě reakcí vedoucích k tvorbě SO<sub>2</sub>.

# Síra v atmosféře

**Methylsulfid ( $\text{CH}_3\text{SH}$ )** reaguje s radikály  $\bullet\text{OH}$  i  $\bullet\text{NO}_3$ , což vede ke vzniku radikálu  $\text{CH}_3\text{S}\bullet(\text{OH})\text{H}$ , jenž se rozpadá na radikál  $\text{CH}_3\text{S}\bullet$ .

Výslednými produkty jsou  $\text{HCHO}$ ,  $\text{SO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ .

**Dimethylsulfid (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )** je největším přírodním příspěvkem ke globálnímu cyklu síry.

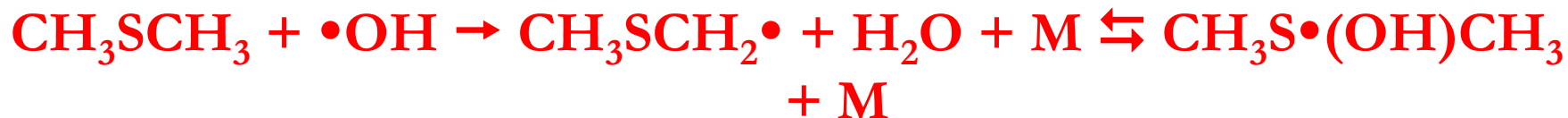
Pokud jde o rychlost reakcí DMS s radikály  $\bullet\text{OH}$  a  $\bullet\text{NO}_3$ , je rychlostní konstanta reakce  $\bullet\text{OH}$ -DMS ( $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekul}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  při 298 K) čtyřikrát větší než rychlostní konstanta reakce DMS- $\bullet\text{NO}_3$  (dtto) (naproti tomu reakce  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{CH}_3\text{SH}$  s radikály  $\bullet\text{NO}_3$  jsou 6 000- a 40-krát pomalejší než reakce s radikály  $\bullet\text{OH}$ ).

# Síra v atmosféře

**Doba života DMS v mořské atmosféře** je výsledkem reakcí s oběma radikály  $\bullet\text{OH}$  a  $\bullet\text{NO}_3$  a dosahuje hodnot jeden až několik dnů, přičemž radikál  $\bullet\text{OH}$  hraje významnější roli v nižších zeměpisných šířkách a naopak radikál  $\bullet\text{NO}_3$  je významnější v chladnějších, tmavších regionech.

To je také dáno jednak tím, že ke vzniku radikálů  $\bullet\text{OH}$  je potřeba fotolýza a tedy denní světlo a také tím, že je odstraňován pouze v denní době, což vede k prodloužení výskytu DMS.

Reakce DMS s radikálem  $\bullet\text{OH}$  začíná odtržením atomu H nebo adicí radikálu  $\bullet\text{OH}$  na atom síry v molekule DMS:



# Síra v atmosféře

Odtržení atomu H je upřednostňováno za vyšších teplot, adice naopak za nižších.

Při 298 K je odtržení realizováno z 80 %, při 285 K jsou obě cesty přibližně v rovnováze.

Radikál  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\bullet$  se chová jako alkylový radikál:



# Síra v atmosféře

Rozklad radikálu  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}\cdot$  probíhá rychle.

V nižších vrstvách mořské troposféry, kde jsou koncentrace  $\text{NO}_x$  relativně nízké, reaguje radikál  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2\cdot$  jednak s radikály  $\text{HO}_2\cdot$ , jednak s  $\text{NO}$ .

Reakce s  $\text{HO}_2\cdot$  radikály může probíhat dvěma způsoby:



# Síra v atmosféře

Radikál  $\text{CH}_3\text{S}\bullet$  reaguje s kyslíkem následovně:



$\text{CH}_3\text{S}\bullet$  radikály mohou také reagovat s ozonem a  $\text{NO}_2$ .

Adukt  $\text{CH}_3\text{S}\bullet(\text{OH})\text{CH}_3$  vznikající reakcí DMS s  $\bullet\text{OH}$  radikály, může reagovat s  $\text{O}_2$  za vzniku dimethyl sulfoxidu (DMSO,  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ ) jako hlavního produktu:



# Síra v atmosféře

Celkové schéma reakčního mechanismu reakce DMS s  $\bullet\text{OH}$  radikály je znázorněno na obrázku.

Mnohé části tohoto mechanismu jsou dosud málo známé či nejisté.

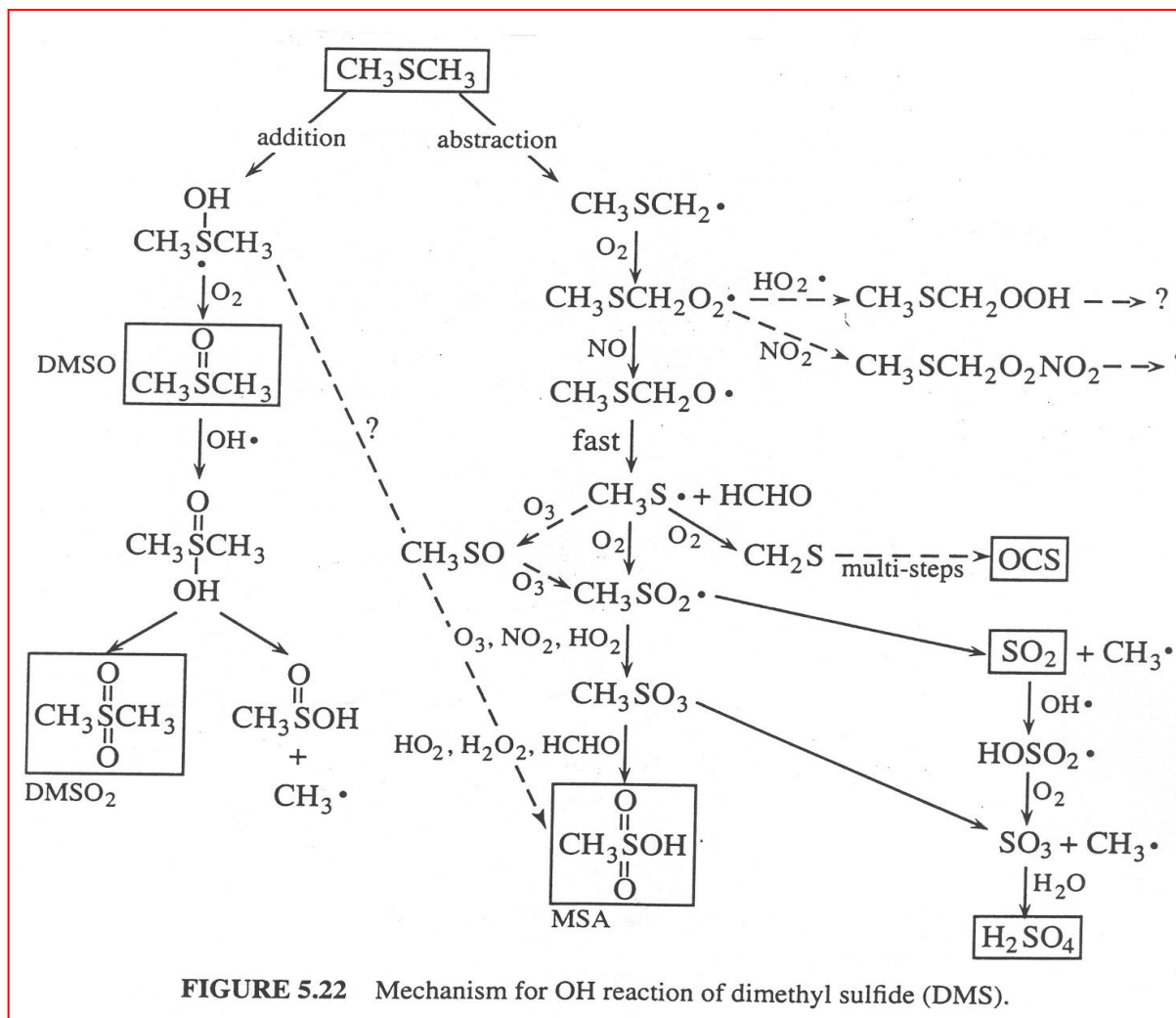
Základními stabilními oxidačními produkty jsou DMSO, DMSO<sub>2</sub>, MSA, SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Uvedené reakce vedou ke vzniku SO<sub>2</sub>.

Uvádí se, že například v tropických podmínkách v hraniční vrstvě v Pacifiku je výtěžek oxidace DMS na SO<sub>2</sub> 27 – 54 %.

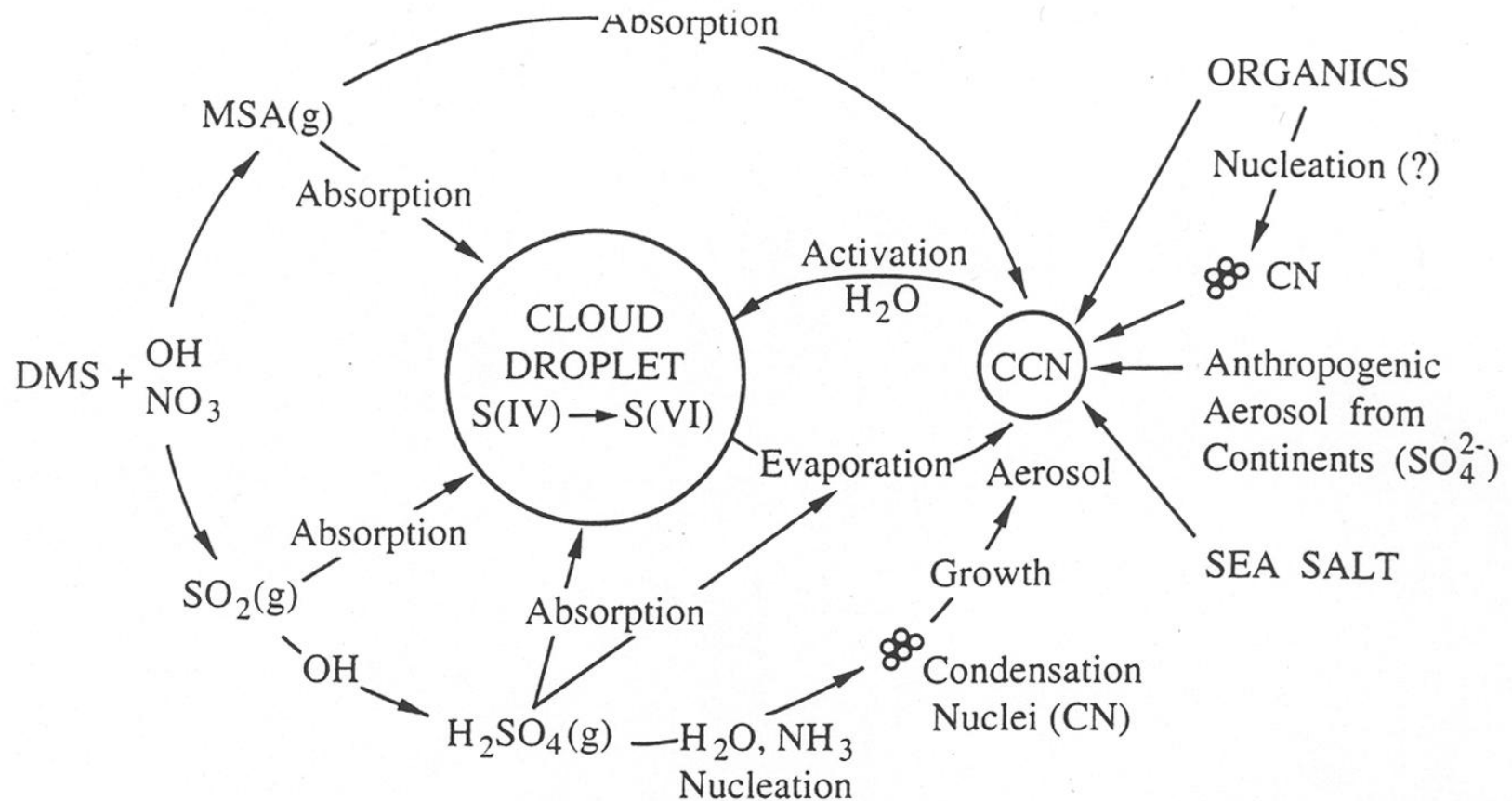
Tento sled reakcí je také významným zdrojem karbonyl sulfidu COS.

# Dimethylsulfid $\{(CH_3)_2S, DMS\}$





# Dimethylsulfid $\{(CH_3)_2S, DMS\}$



**FIGURE 22.33** Relationship between dimethyl sulfide (DMS) emissions and CCN formation.

# Karbonylsulfid (COS)

Zdroje - biogenní procesy, sekundární rozklad CS<sub>2</sub>

V troposféře prakticky inertní, průměrná koncentrace - ~ 1,4 mg.m<sup>-3</sup>

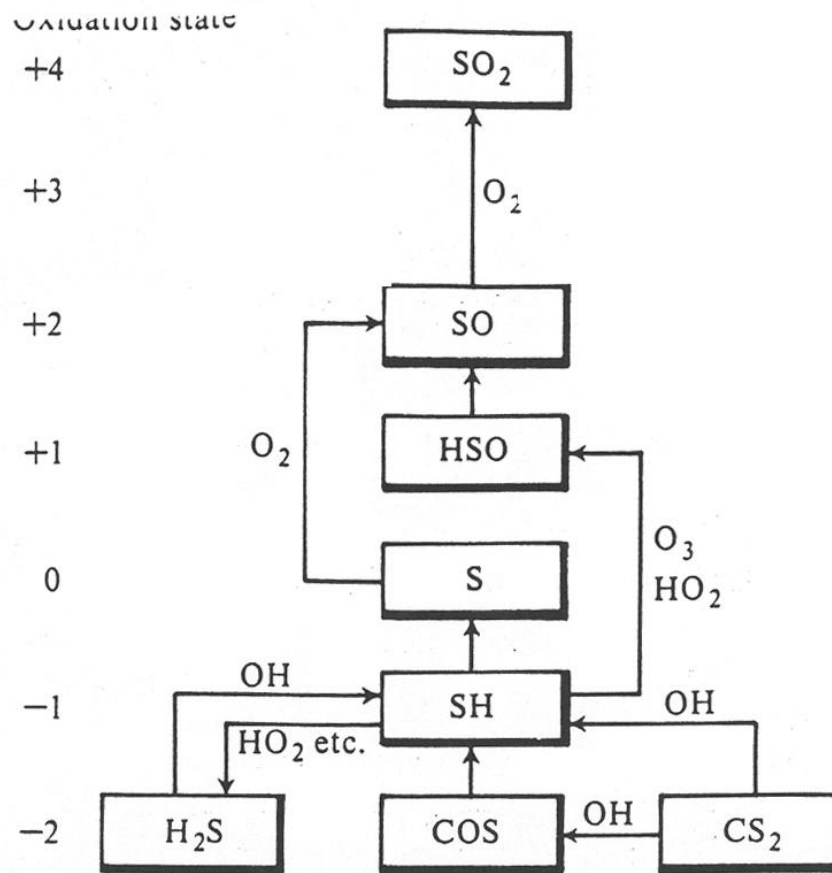
Významný rezervoár troposférické síry.

Stratosféra - rozklad slunečním zářením  $h\nu > 260 \text{ nm}$  (COS → SO<sub>2</sub> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Bilance sirného cyklu - 46 mil. t:

- ↪ oceán - 36 mil. t
- ↪ půdy - 7 mil. t
- ↪ antropogenní - 3 mil. t

# Karbonylsulfid (COS)



Conversions of sulphur containing species in the troposphere, showing the progression towards more oxidized compounds.

# Oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>)

Hlavní indikátor znečištění ovzduší

Zdroje - spalovací procesy

**Přírodní procesy** - vulkanická činnost, lesní a prérijní požáry, oxidační meziprodukt transformace dvojmocných biogenních sirných plynů.

Globální antropogenní emise - 105 mil. t (2/3 ze spalování fosilních paliv)

Evropa: 1980 - 28 mil. t  
1990 - 22 mil. t

Nejvyšší koncentrace - průmyslové oblasti střední Evropy, severovýchod USA

$t_{1/2} = 4-5$  dnů

# Oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>)

Lokalita (typ)	SO <sub>2</sub> [mg.m <sup>-3</sup> ]
Města	20 - 100 (i více)
Pozadí - nížiny střední Evropa	10 - 20
Regionální pozadí střední Evropa	< 10
Chopok (2 000 m n.m.)	4
Evropské kontinentální pozadí	< 2
Přízemní koncentrace nad oceánem	< 0,4
Střední a horní troposféra	< 0,1

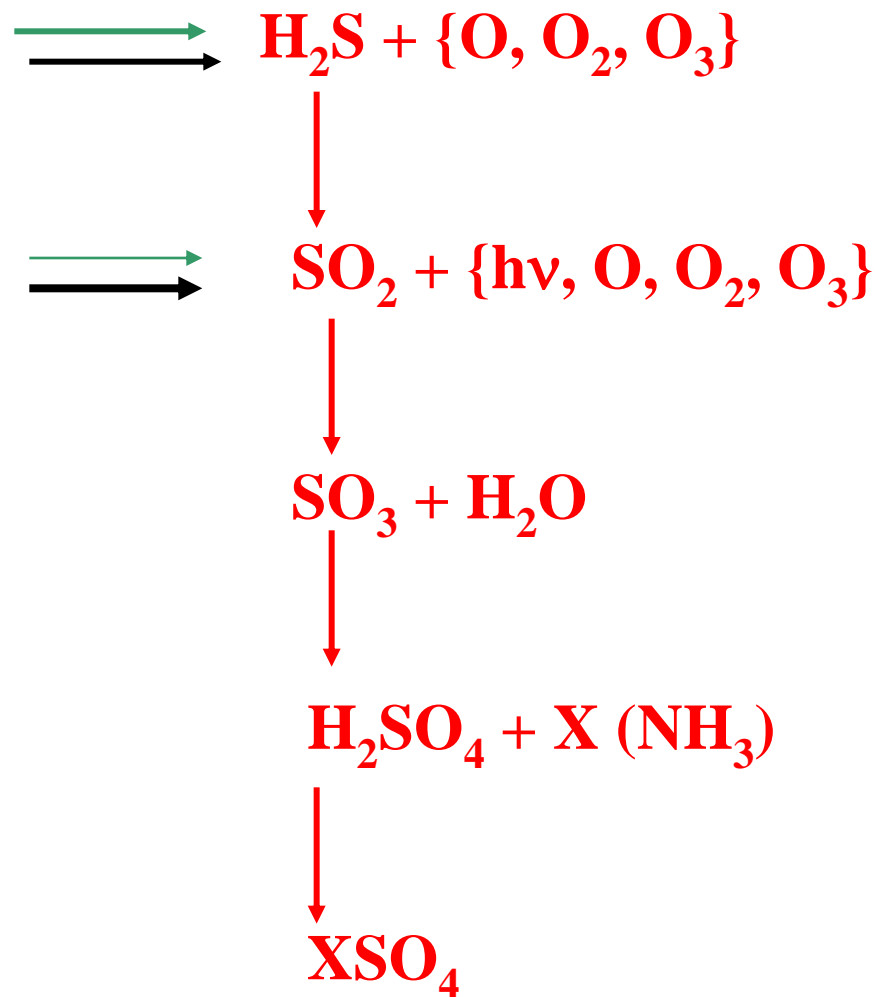
**Objemová koncentrace SO<sub>2</sub> ve stratosféře** narůstá až na dvojnásobek hodnot těsně pod tropopauzou, SO<sub>2</sub> je oxidační produkt COS, jehož koncentrace nad tropopauzou s výškou klesají - vznik stratosférické sulfátové vrstvy

**Sírany** - dominující atmosférický anion:

- ↪ střední Evropa - 9 - 15 mg.m<sup>-3</sup>
- ↪ Chopok - 6 mg.m<sup>-3</sup>
- ↪ oceán, volná troposféra - 3 mg.m<sup>-3</sup>

# Síra v atmosféře

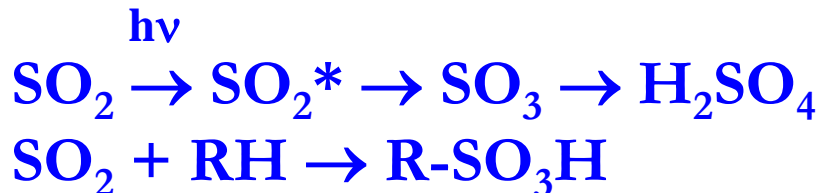
Chemismus  
S v atmosféře



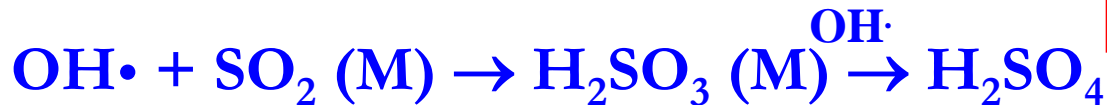
# Oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>)

## Mechanismy:

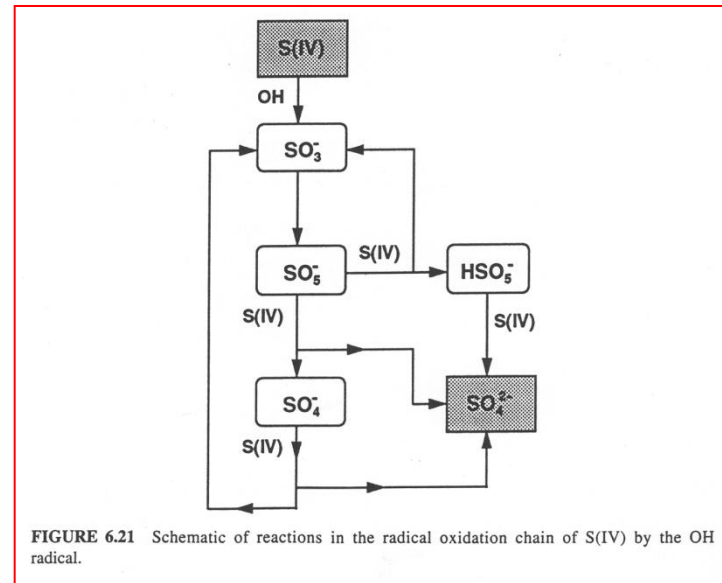
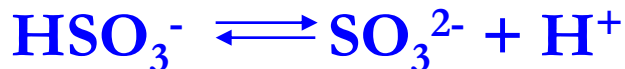
### Fotolýza SO<sub>2</sub>:



### Reakce s radikály:



### Reakce v kapaln  f zi:



# Transformace SO<sub>2</sub> v atmosféře

Mechanismus	Rychlost [% za hodinu]	Časová konstanta [dnů]
<b>1. Přímá fotooxidace</b> $\text{SO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{SO}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$	< 0,04	> 100
<b>2. Radikálové reakce</b> $\text{SO}_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{produkty}$ $\text{SO}_2 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{produkty}$ $\text{SO}_2 + \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{produkty}$	0,35 < 0,04 < 0,4	12 >100 > 11
<b>3. Heterogenní oxidace v kapkách oblaků a srážek</b> $\text{S(IV)} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4$ $\text{S(IV)} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4 + \text{O}_2$ $\text{S(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$7 * 10^{-5}$ 0,06 4,1	$6 * 10^4$ 75 1,0
<b>4. Heterogenní katalytická oxidace v kapkách oblaků a srážek</b> $\text{S(IV)} + 1/2\text{O}_2 \text{ (Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{SO}_4$	1,2	3,5
<b>5. Heterogenní katalytická oxidace (těžké kovy) na tuhých částicích</b> Popílky v dýmových vlečkách Přirozený aerosol	22 0,1	0,2 40



# Transformace SO<sub>2</sub> v atmosféře

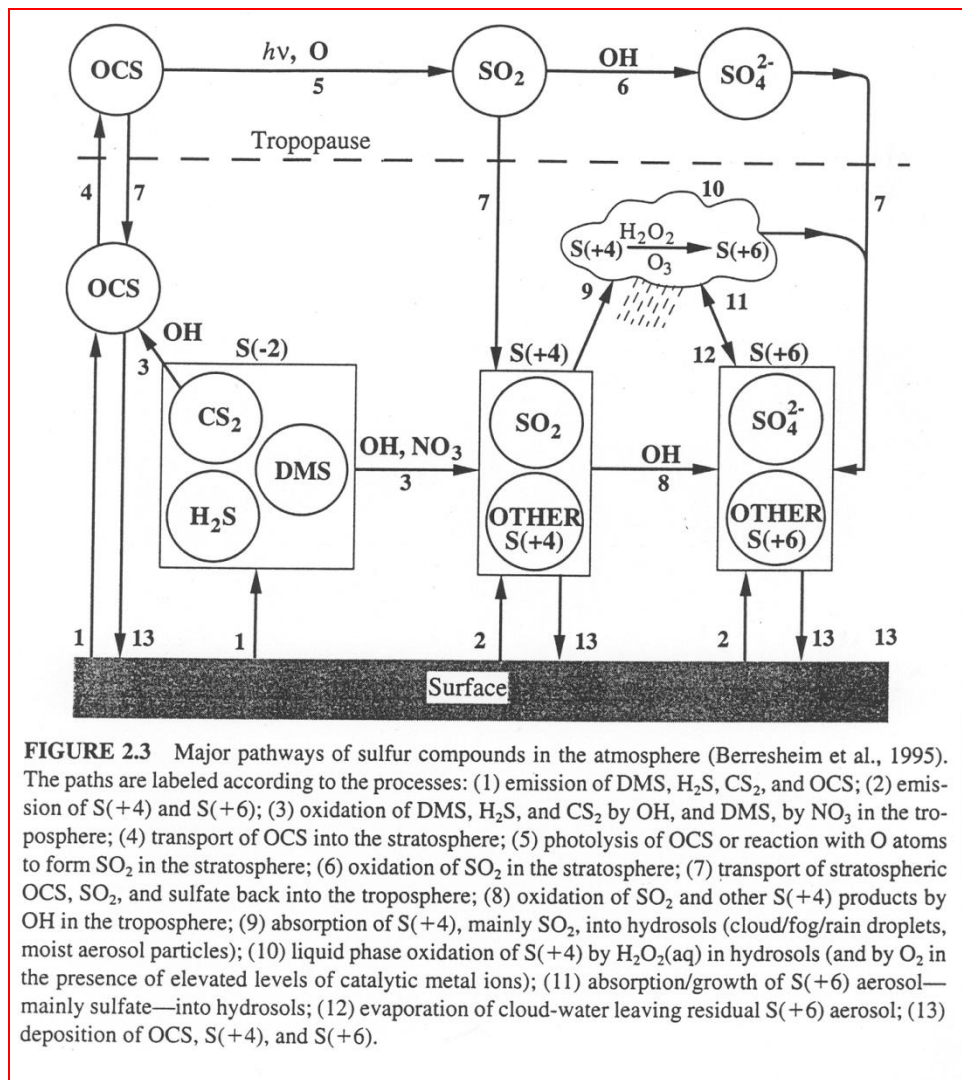
**Dominantní reakce s OH• radikály** - převládá v zemích s malou oblačností a vysokými hodnotami denních sum slunečního záření.

**Největší rychlost oxidace SO<sub>2</sub>** - na povrchu popílku v dýmových vlečkách tepelných elektráren (první fáze rozptylu i více než 20 % za hodinu).

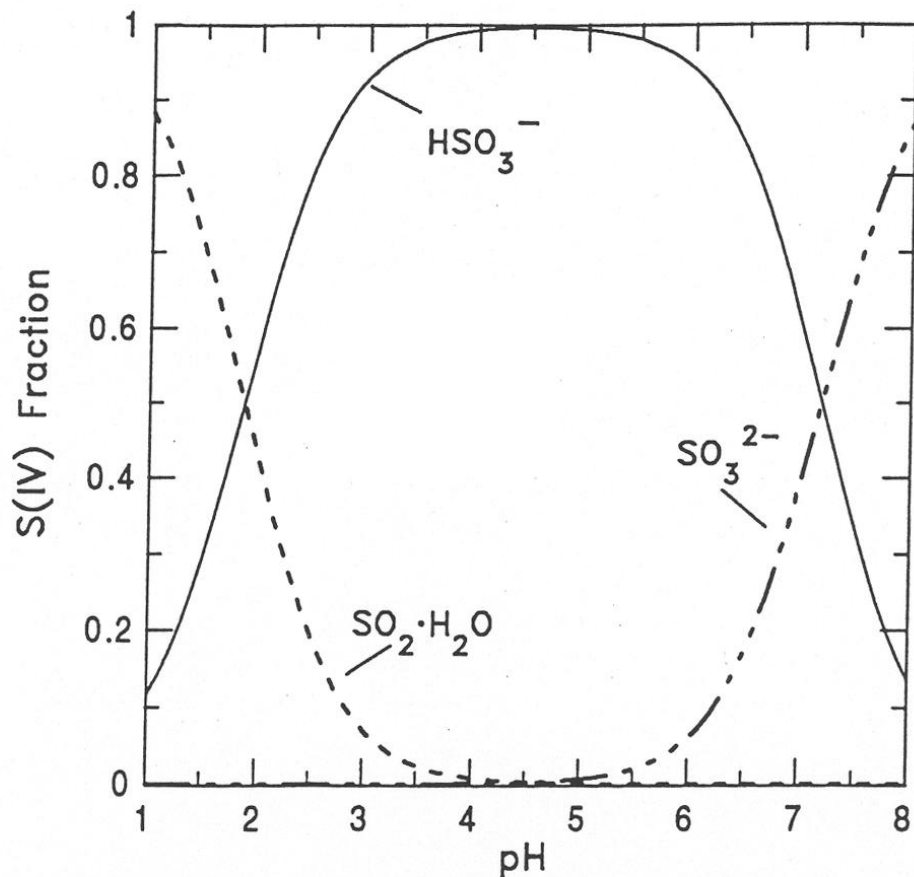
**Střední zeměpisné šířky** - rozhodující mechanismus vzniku atmosférických síranů - heterogenní oxidace SO<sub>2</sub> v kapkách nesrážkových oblaků - 9 z 10 oblaků je nesrážkových - po rozplynutí jsou hlavním zdrojem aerosolů.

**Hlavním oxidantem SO<sub>2</sub> rozpuštěného v oblačné vodě je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** (tato oxidace nezávisí na pH).

# Transformace sloučenin síry v atmosféře

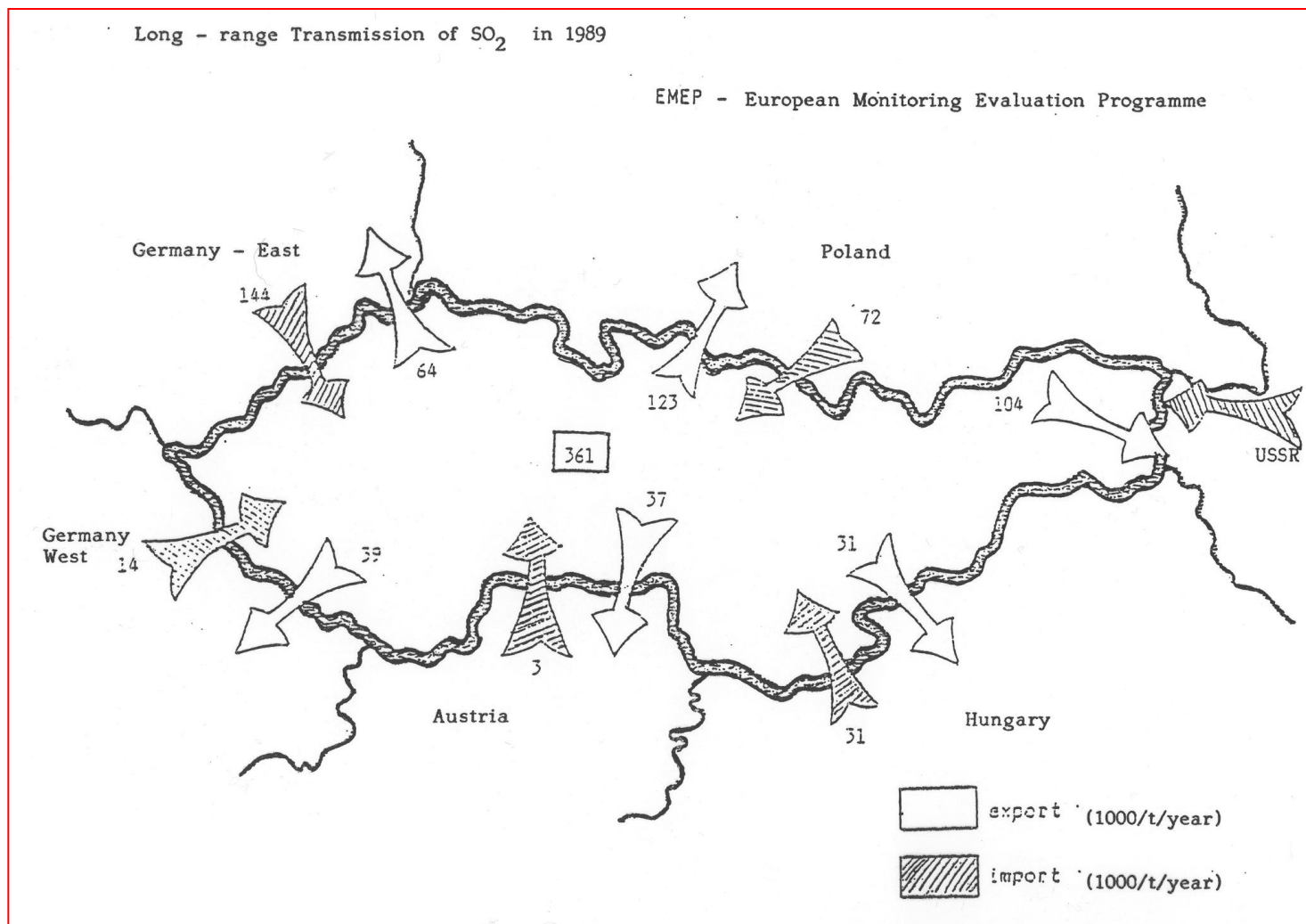


# Koncentrace S(IV) forem v závislosti na pH



**FIGURE 6.8** Concentrations of S(IV) species expressed as S(IV) mole fractions. These fractions are independent of the gas-phase  $\text{SO}_2$  concentration.

# Dálkový transport SO<sub>2</sub> v atmosféře nad územím ČSFR 1989





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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