

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(04)

Síra v atmosféře

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

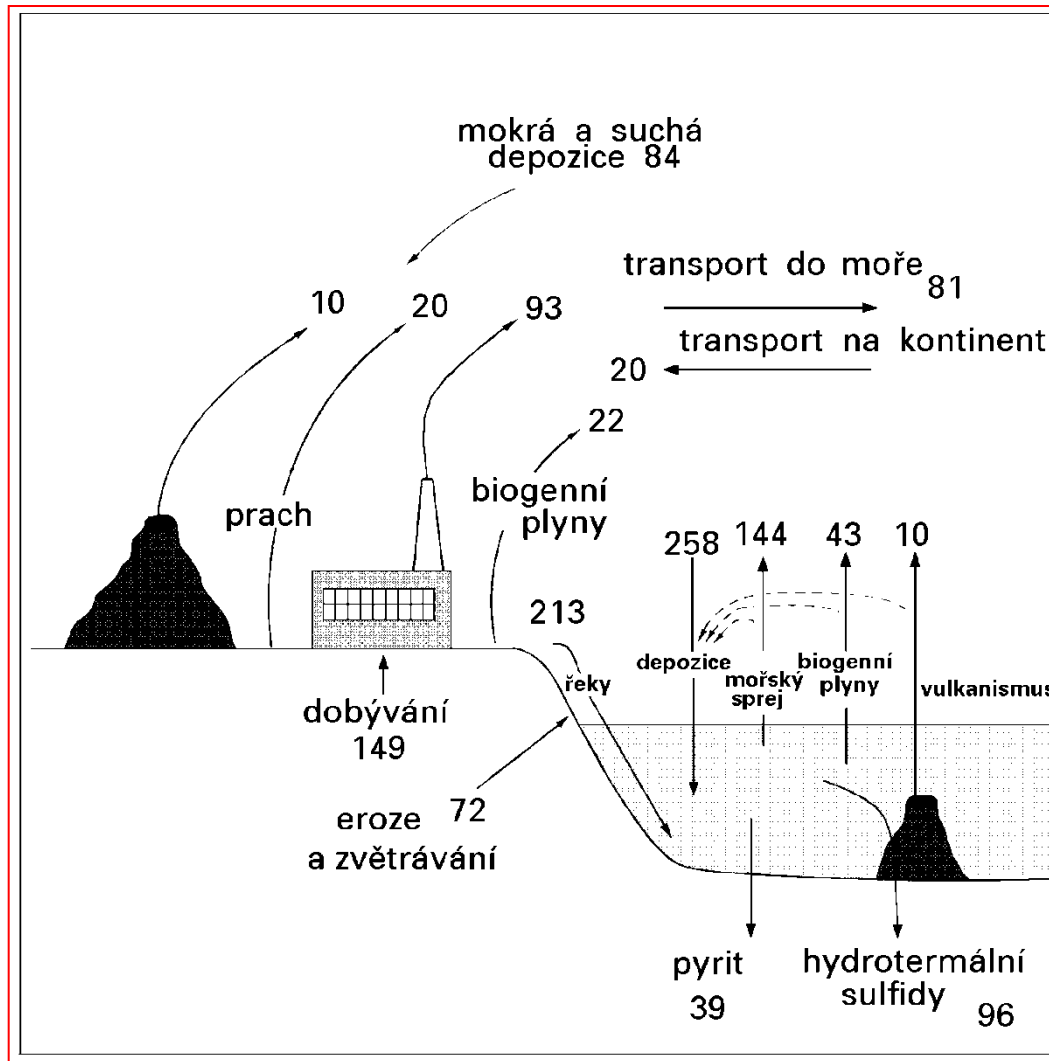


OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

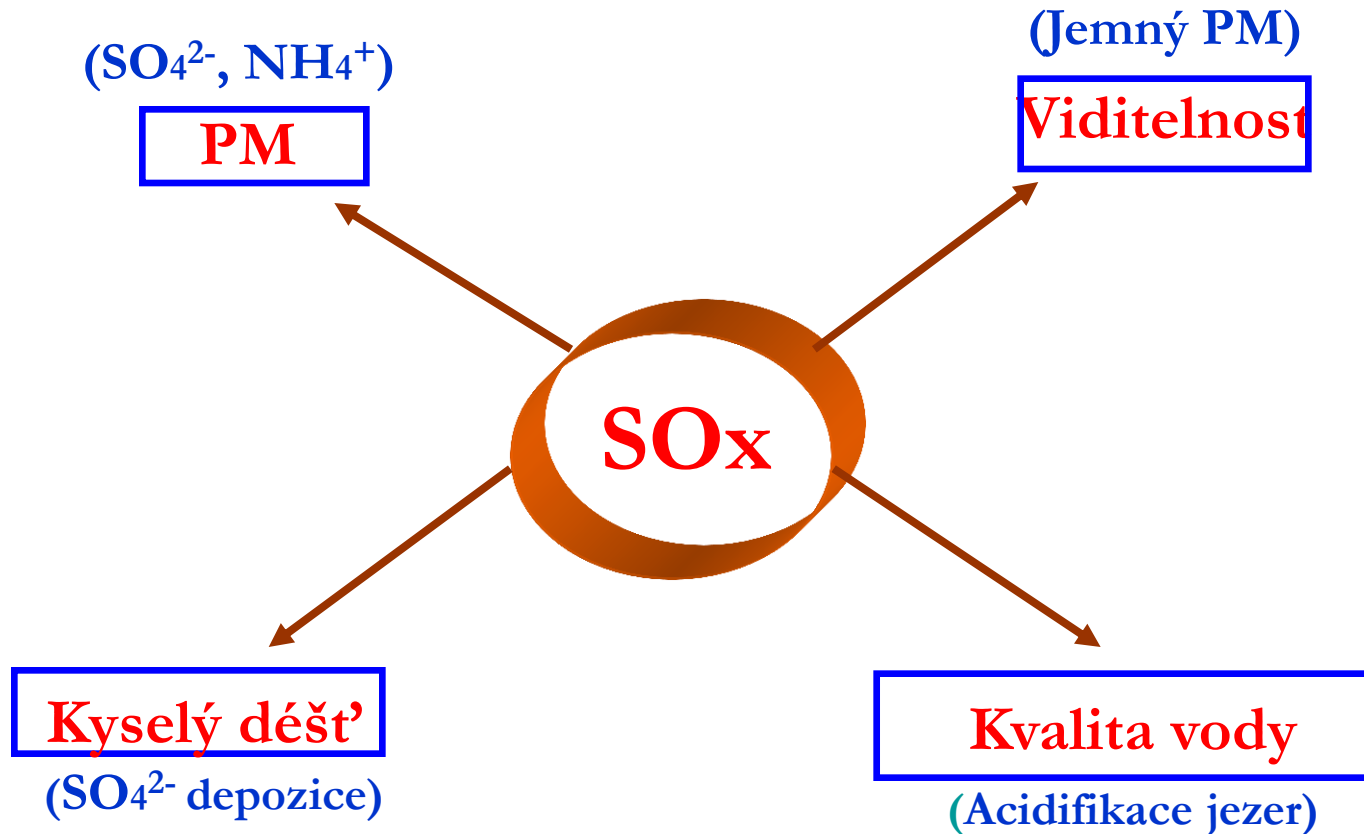


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Biogeochemický cyklus síry



SO_x - problémy kvality ovzduší



Síra v atmosféře

Formy výskytu v atmosféře:

- ↪ S(II): H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, COS , CS_2 - většinou z přírodních látek
- ↪ S(IV): SO_2 - převážně antropogenní
- ↪ S(VI): SO_4^{2-} aerosol - produkt transformace plynných sloučenin S, antropogenní zdroje, mořský aerosol, resuspendace povrchu

Biogenní sloučeniny S:

Sulfan (H_2S) - původně byl považován za dominantní složku

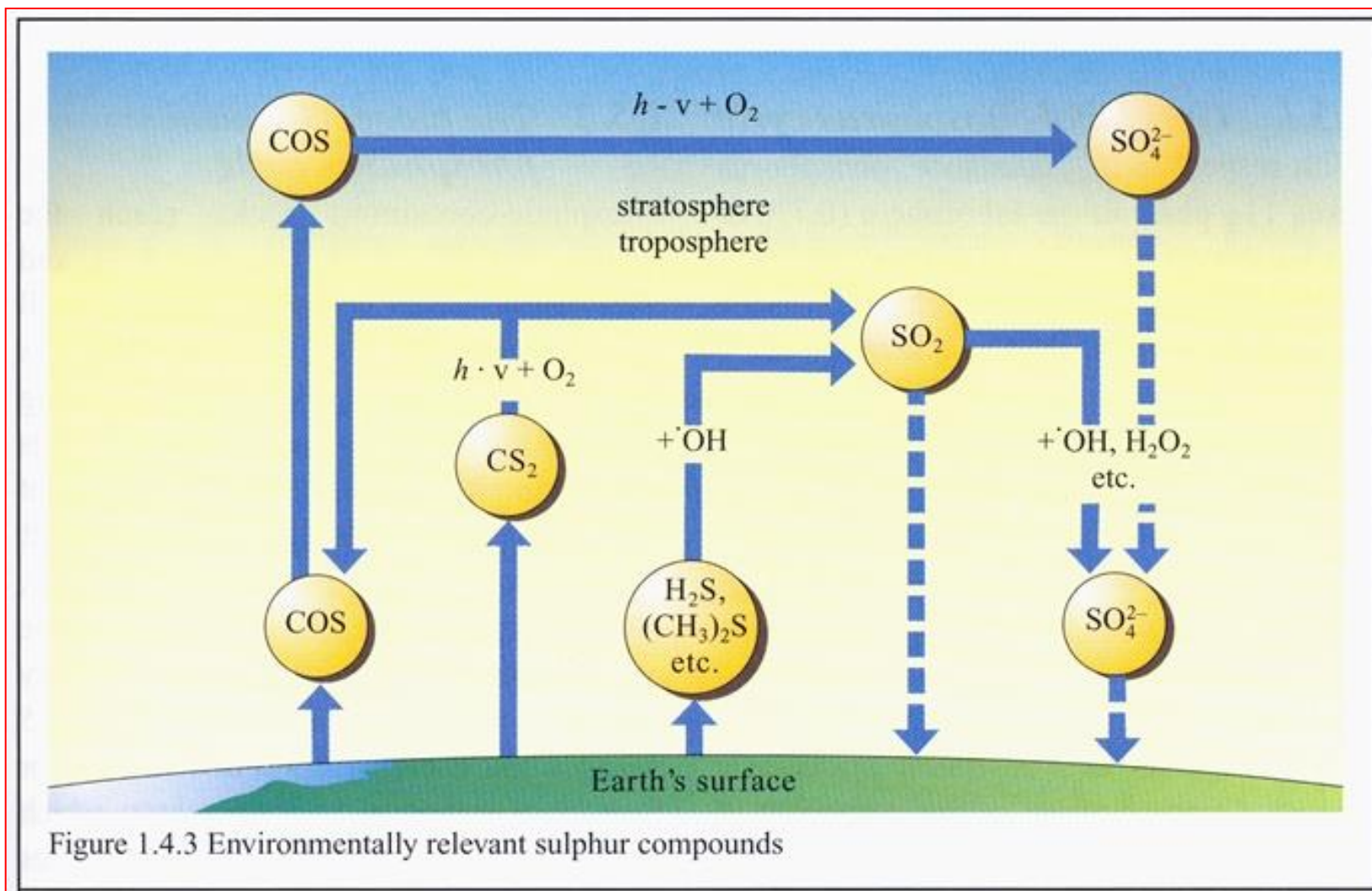
Koncentrace nad oceány: $0,01 - 0,08 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

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

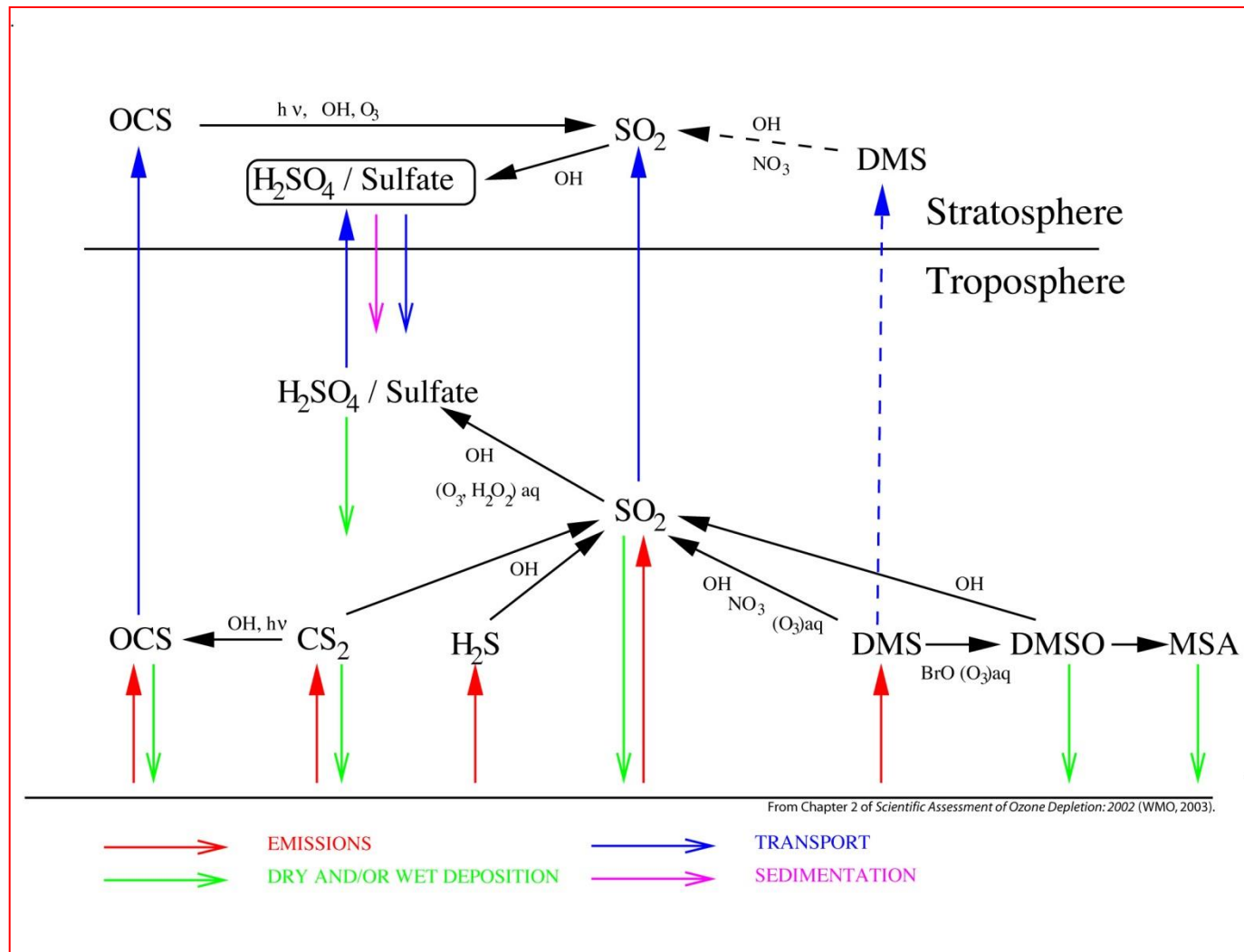
Okolí některých chemických technologií: $> 10 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

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

Environmentálně významné sloučeniny síry



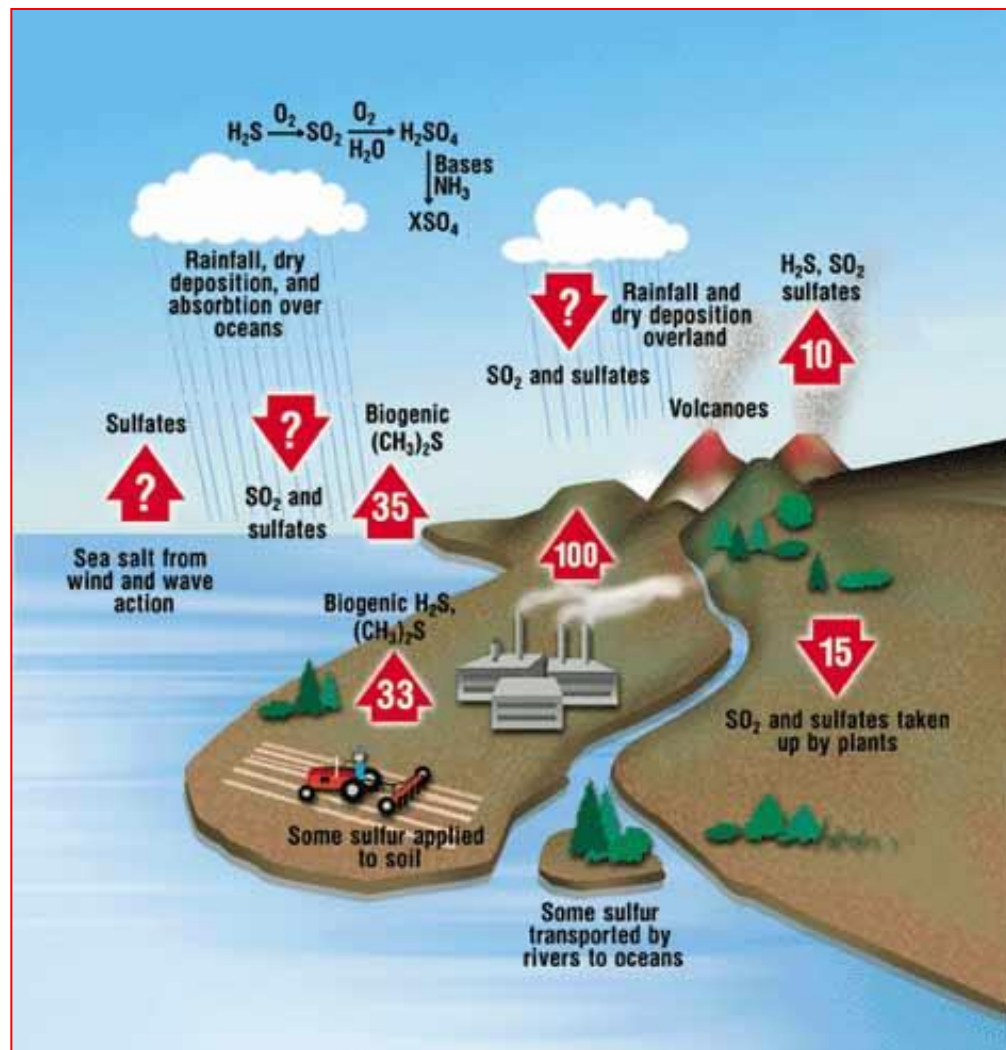
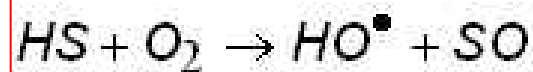
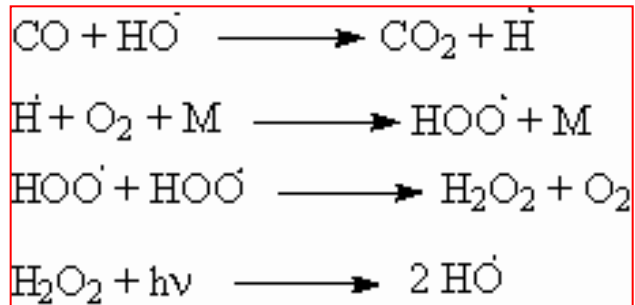
Troposférické a stratosférické cykly síry



Anorganické polutanty

Kovy – v pevných částicích

Plynné – CO, O₃, 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

CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ - 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 (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 •NO₃.

Pro **sulfan H₂S** 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 SO₂.

Síra v atmosféře

Methylsulfid (CH_3SH) 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 HCHO , SO_2 a $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Dimethylsulfid (DMS, CH_3SCH_3) je největším přírodním příspěvkem ke globálnímu cyklu síry.

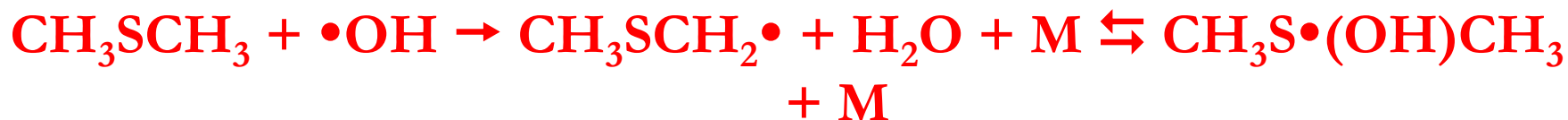
Pokud jde o rychlost reakcí DMS s radikály $\bullet\text{OH}$ a $\bullet\text{NO}_3$, je rychlostní konstanta reakce $\bullet\text{OH}$ -DMS ($5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekul}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ při 298 K) čtyřikrát větší než rychlostní konstanta reakce DMS- $\bullet\text{NO}_3$ (dtto) (naproti tomu reakce H_2S a CH_3SH 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 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 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 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 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.

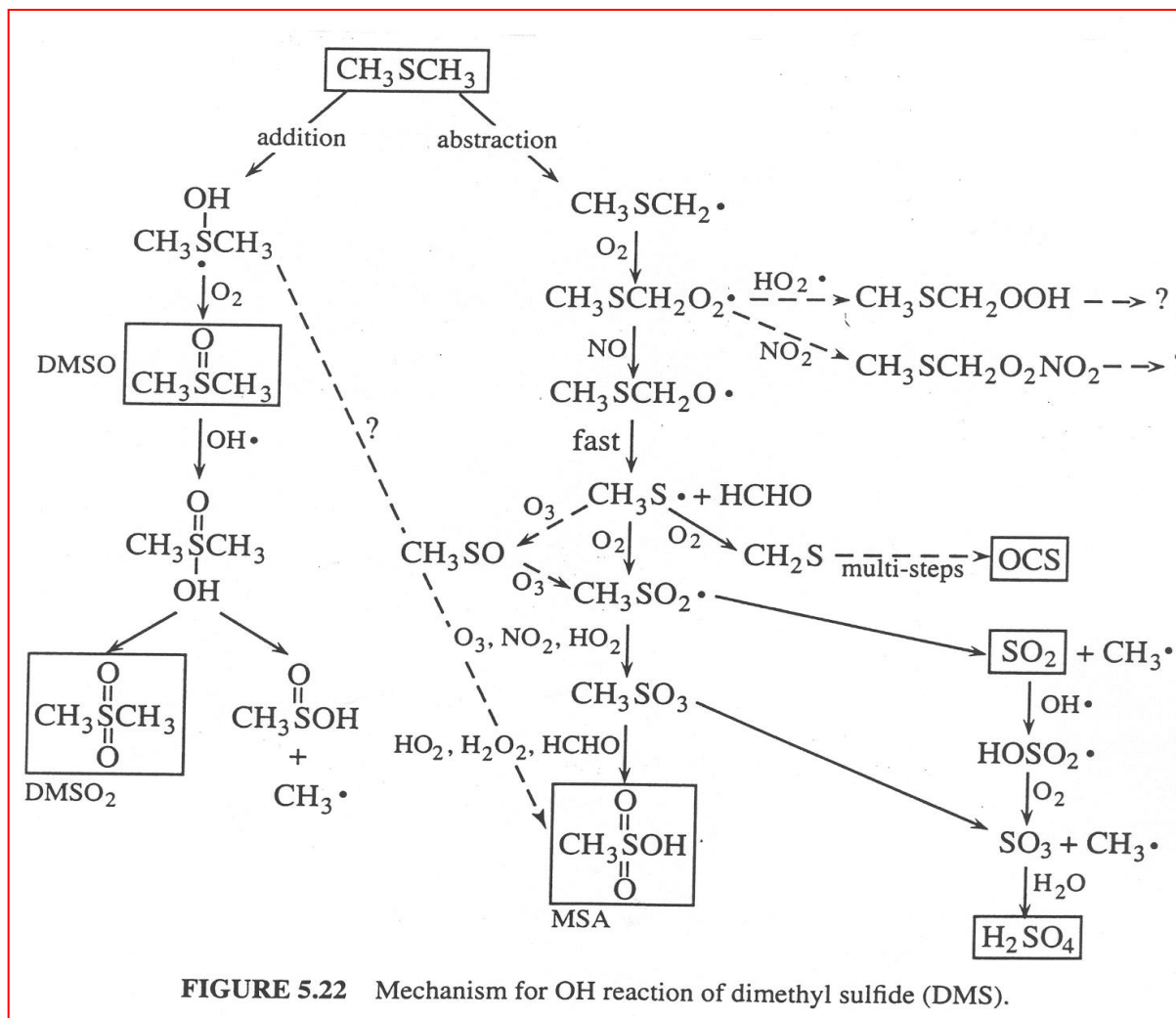
Základními stabilními oxidačními produkty jsou DMSO, DMSO₂, MSA, SO₂ a H₂SO₄.

Uvedené reakce vedou ke vzniku SO₂.

Uvádí se, že například v tropických podmínkách v hraniční vrstvě v Pacifiku je výtěžek oxidace DMS na SO₂ 27 – 54 %.

Tento sled reakcí je také významným zdrojem karbonyl sulfidu COS.

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



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

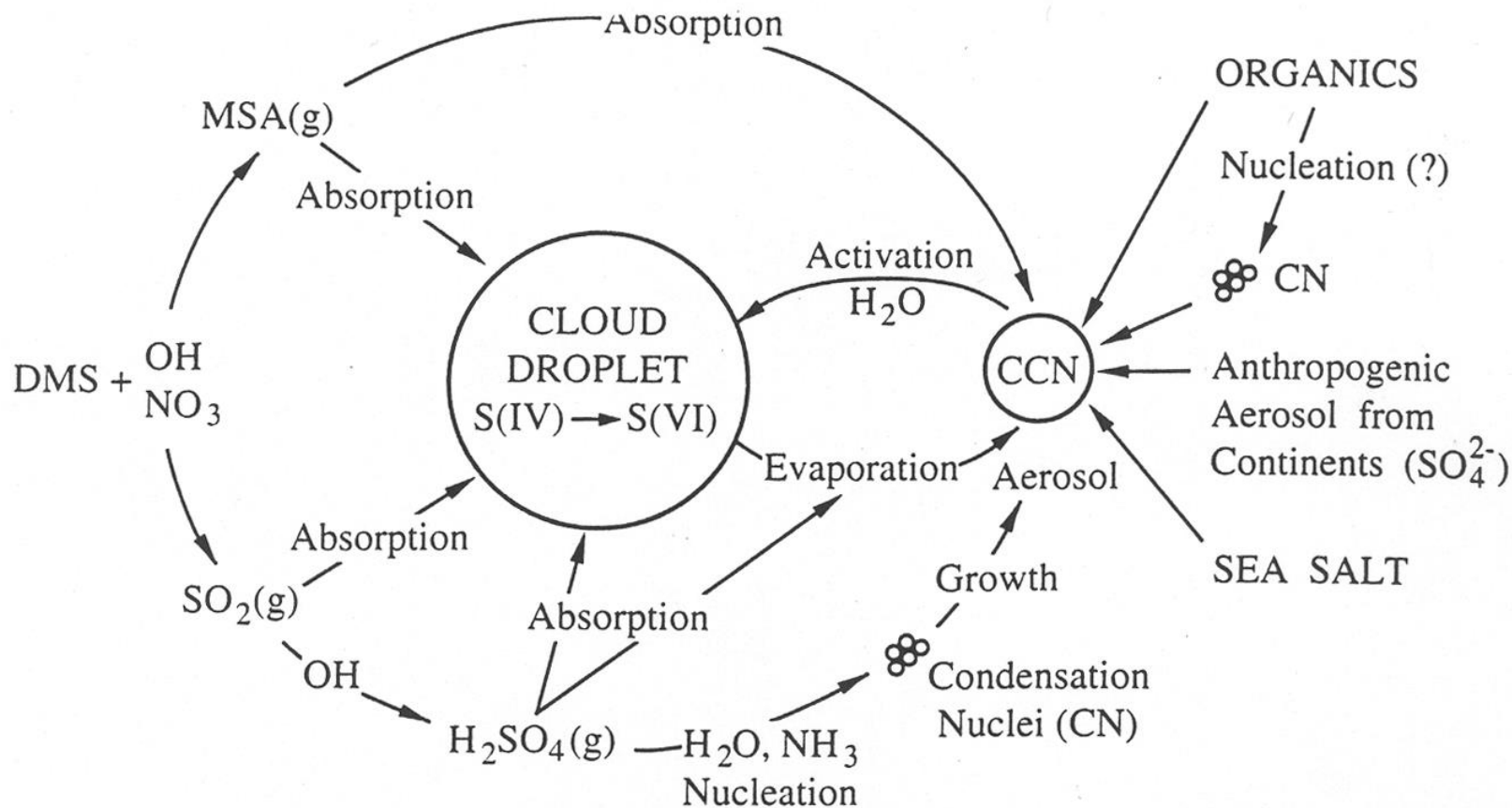


FIGURE 22.33 Relationship between dimethyl sulfide (DMS) emissions and CCN formation.

Karbonylsulfid (COS)

Zdroje - biogenní procesy, sekundární rozklad CS₂

V troposféře prakticky inertní, průměrná koncentrace - ~ 1,4 mg.m⁻³

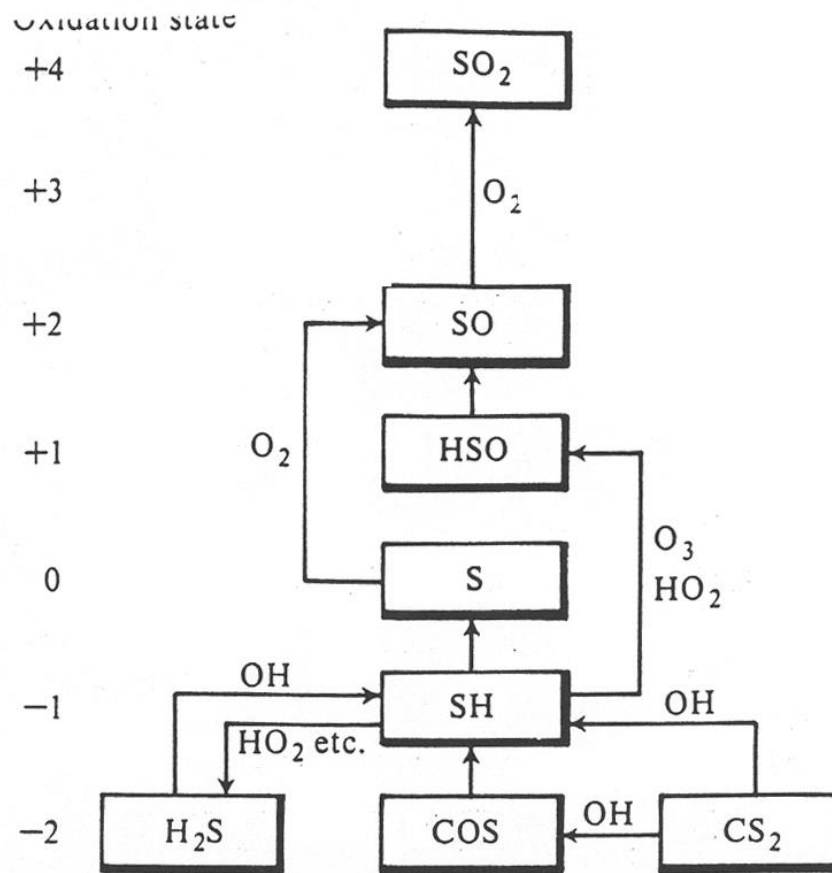
Významný rezervoár troposférické síry.

Stratosféra - rozklad slunečním zářením $h\nu > 260 \text{ nm}$ (COS → SO₂ → SO₄²⁻).

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 (SO₂)

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

Zdroje, transformace a likvidace SO₂

↪ Spalování fosilních paliv a zpracování sulfidických rud jsou největším zdrojem síry v atmosféře.

↪ SO₂ je oxidován na SO₃ reakcí s O₂ nebo O₃ a následně s vodou – vzniká kyselina sírová, jedna ze složek kyselých dešťů:



↪ Odstraňovat síru z uhlí a ropy je příliš nákladné, proto se odstraňuje až SO₂ z emisí po spalování

↪ SO₂ se z kouřových plynů odstraňuje obvykle sorpčními procesy, např. suchou cestou s CaO nebo mokrou cestou s Ca(OH)₂

Oxid siřičitý (SO₂)

Lokalita (typ)	SO ₂ [mg.m ⁻³]
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

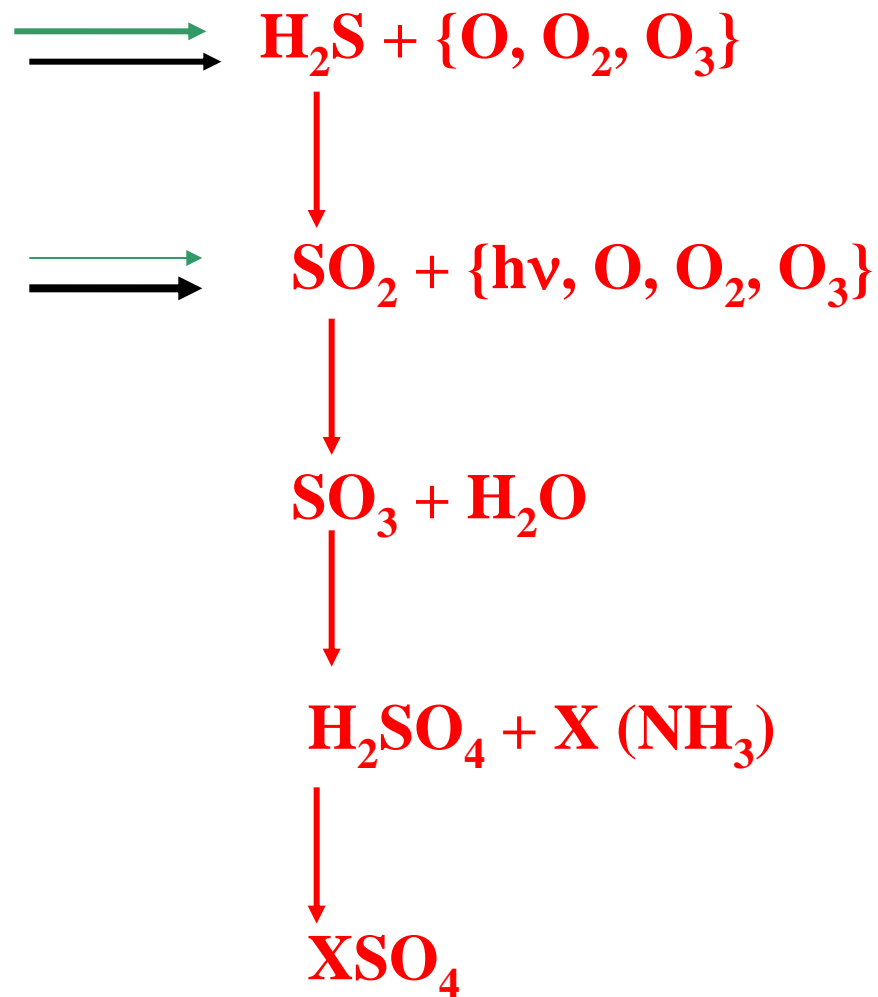
Objemová koncentrace SO₂ ve stratosféře narůstá až na dvojnásobek hodnot těsně pod tropopauzou, SO₂ je oxidační produkt COS, jehož koncentrace nad tropopauzou s výškou klesají - vznik stratosférické sulfátové vrstvy

Sírany - dominující atmosférický anion:

- ↪ střední Evropa - 9 - 15 mg.m⁻³
- ↪ Chopok - 6 mg.m⁻³
- ↪ oceán, volná troposféra - 3 mg.m⁻³

Síra v atmosféře

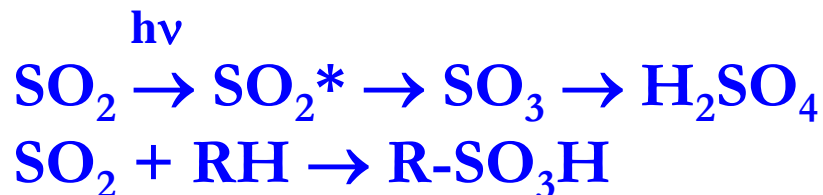
Chemismus
S v atmosféře



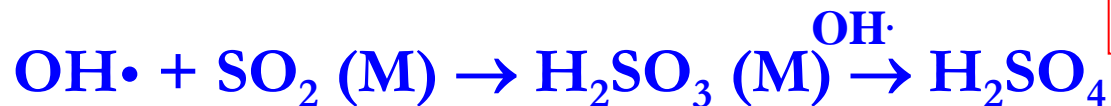
Oxid siřičitý (SO₂)

Mechanismy:

Fotolýza SO₂:



Reakce s radikály:



Reakce v kapaln  f zi:

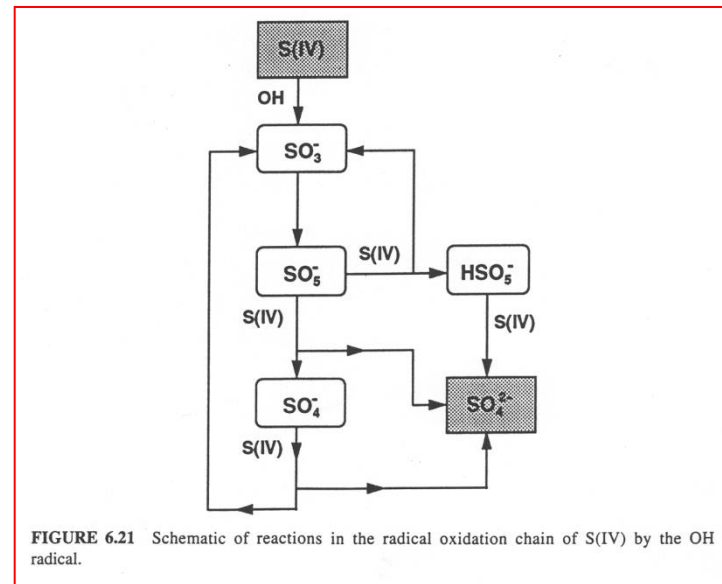
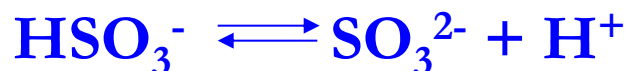
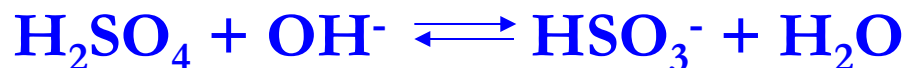


FIGURE 6.21 Schematic of reactions in the radical oxidation chain of S(IV) by the OH radical.

Transformace SO₂ v atmosféře

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

Transformace SO₂ v atmosféře

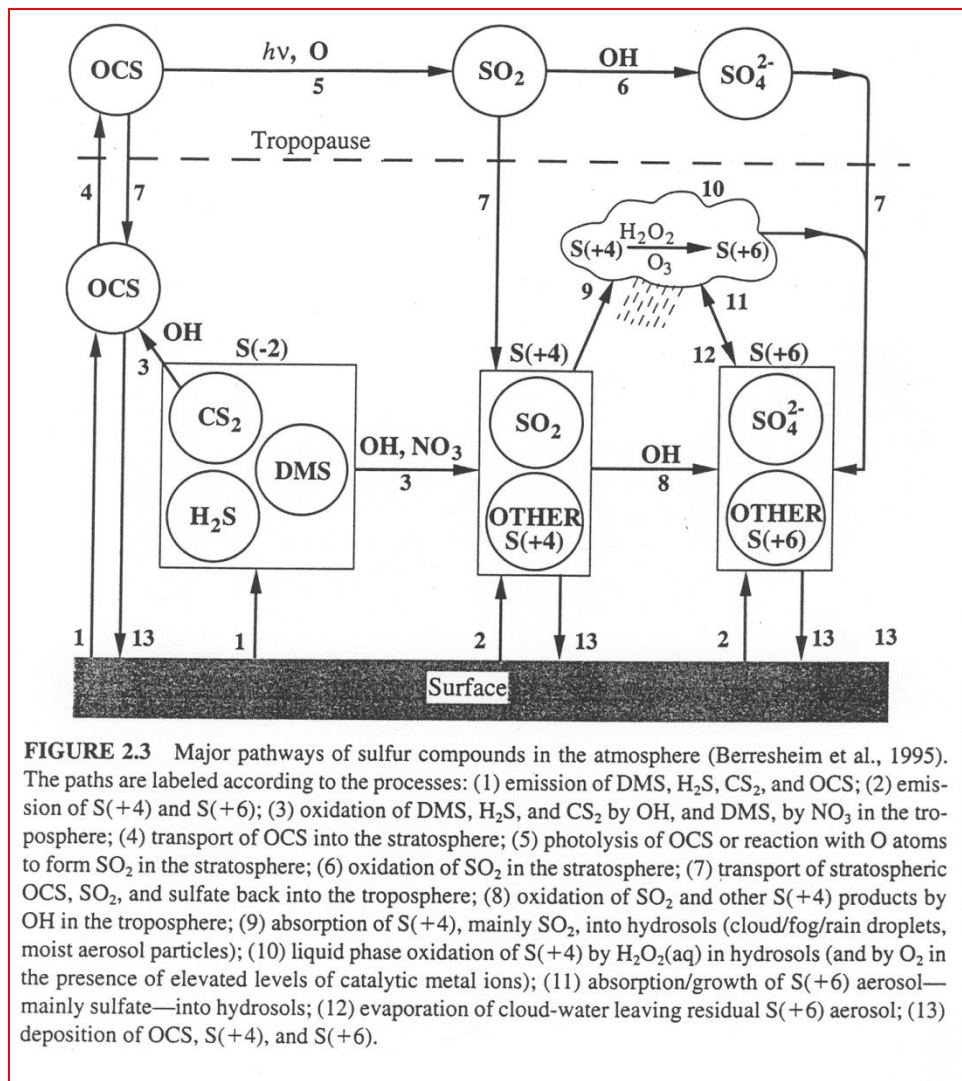
Dominantní reakce s OH• radikály - převládá v zemích s malou oblačností a vysokými hodnotami denních sum slunečního záření.

Největší rychlost oxidace SO₂ - 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 SO₂ v kapkách nesrážkových oblaků - 9 z 10 oblaků je nesrážkových - po rozplynutí jsou hlavním zdrojem aerosolů.

Hlavním oxidantem SO₂ rozpuštěného v oblačné vodě je H₂O₂ (tato oxidace nezávisí na pH).

Transformace sloučenin síry v atmosféře



Koncentrace S(IV) forem v závislosti na pH

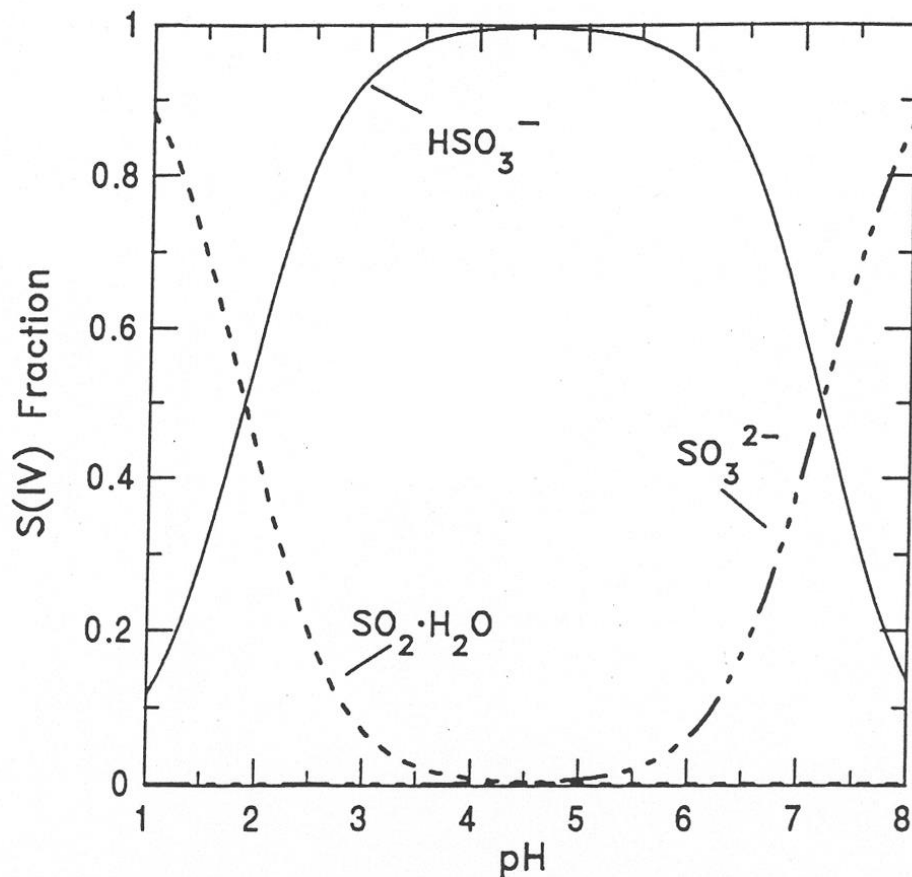


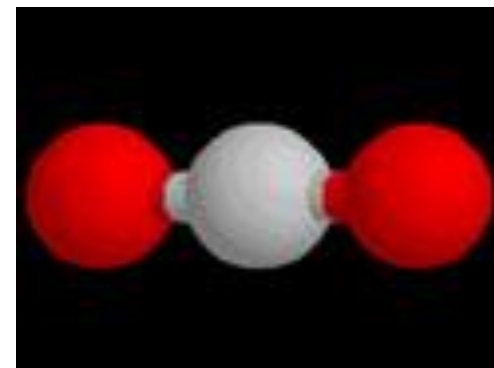
FIGURE 6.8 Concentrations of S(IV) species expressed as S(IV) mole fractions. These fractions are independent of the gas-phase SO_2 concentration.

Oxid siřičitý

V atmosféře nejrozšířenější sloučenina síry.

VLIV NA ROSTLINY:

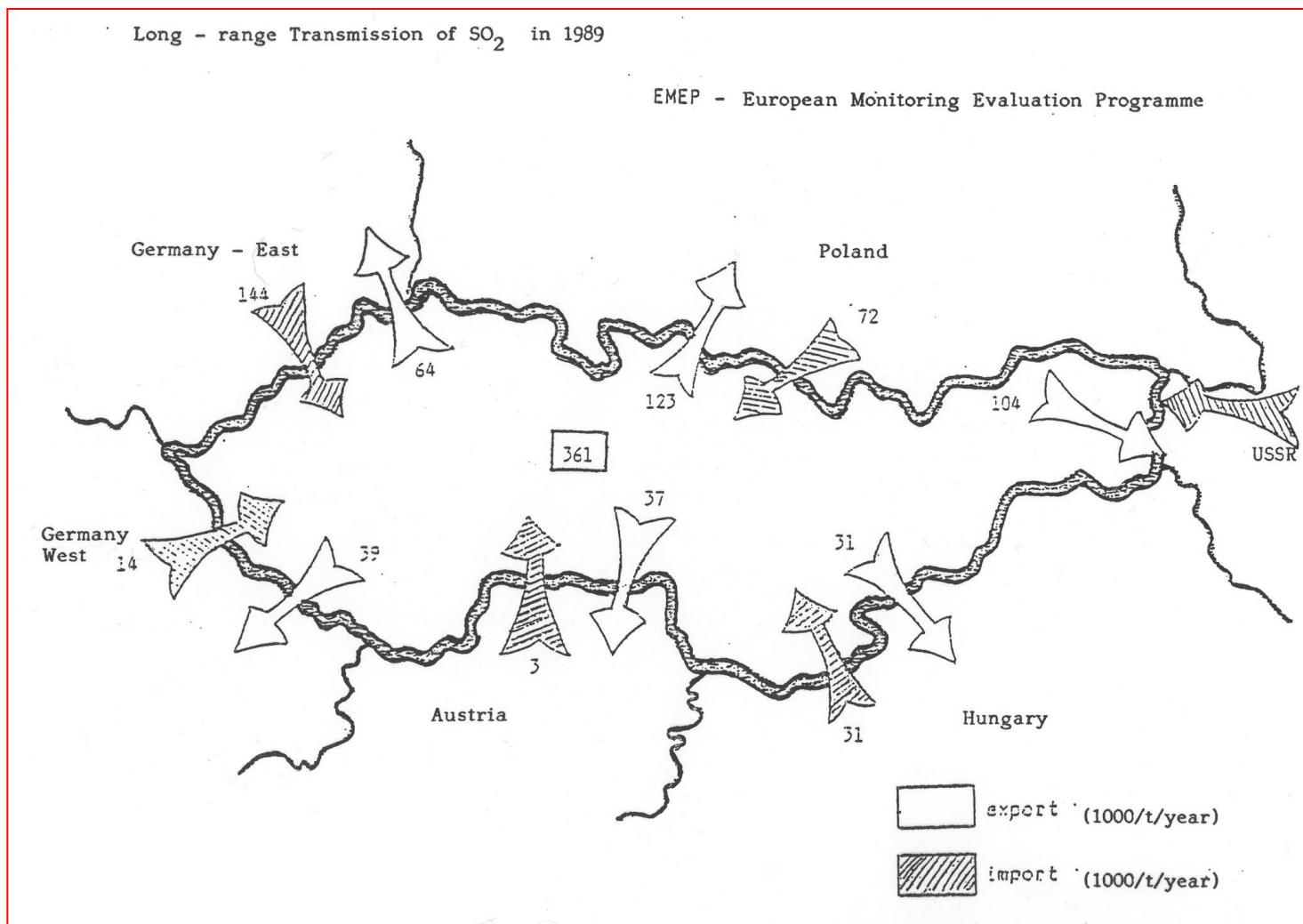
- ↪ zpomalení tvorby chlorofylu - odbarvování listů a jehličí a následné opadávání
- ↪ snížení úrody
- ↪ odumírání buněk a celých rostlin



VLIV NA ČLOVĚKA:

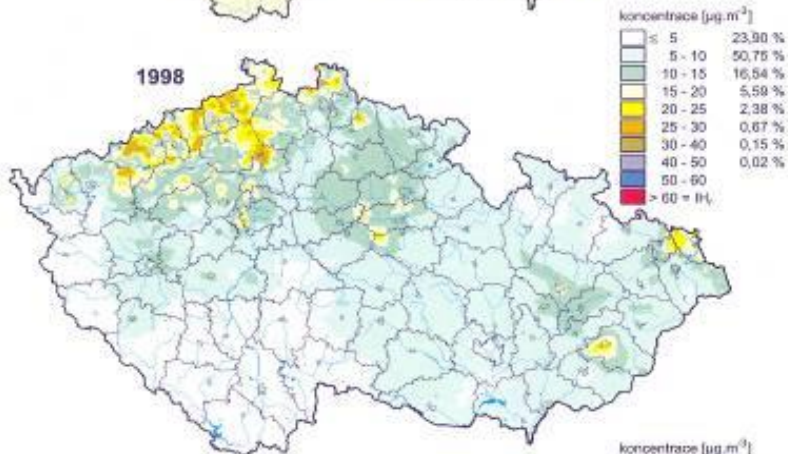
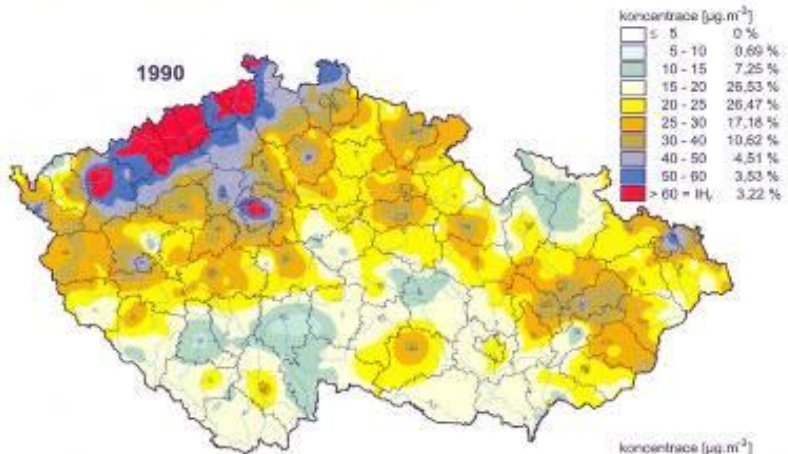
- ↪ dráždivý účinek na horní cesty dýchací (kašel, ztížení dechu), poškození očí
- ↪ při velmi vysokých koncentracích tvorba tekutiny v plicích (edém), prudké otravy

Dálkový transport SO₂ v atmosféře nad územím ČSFR 1989

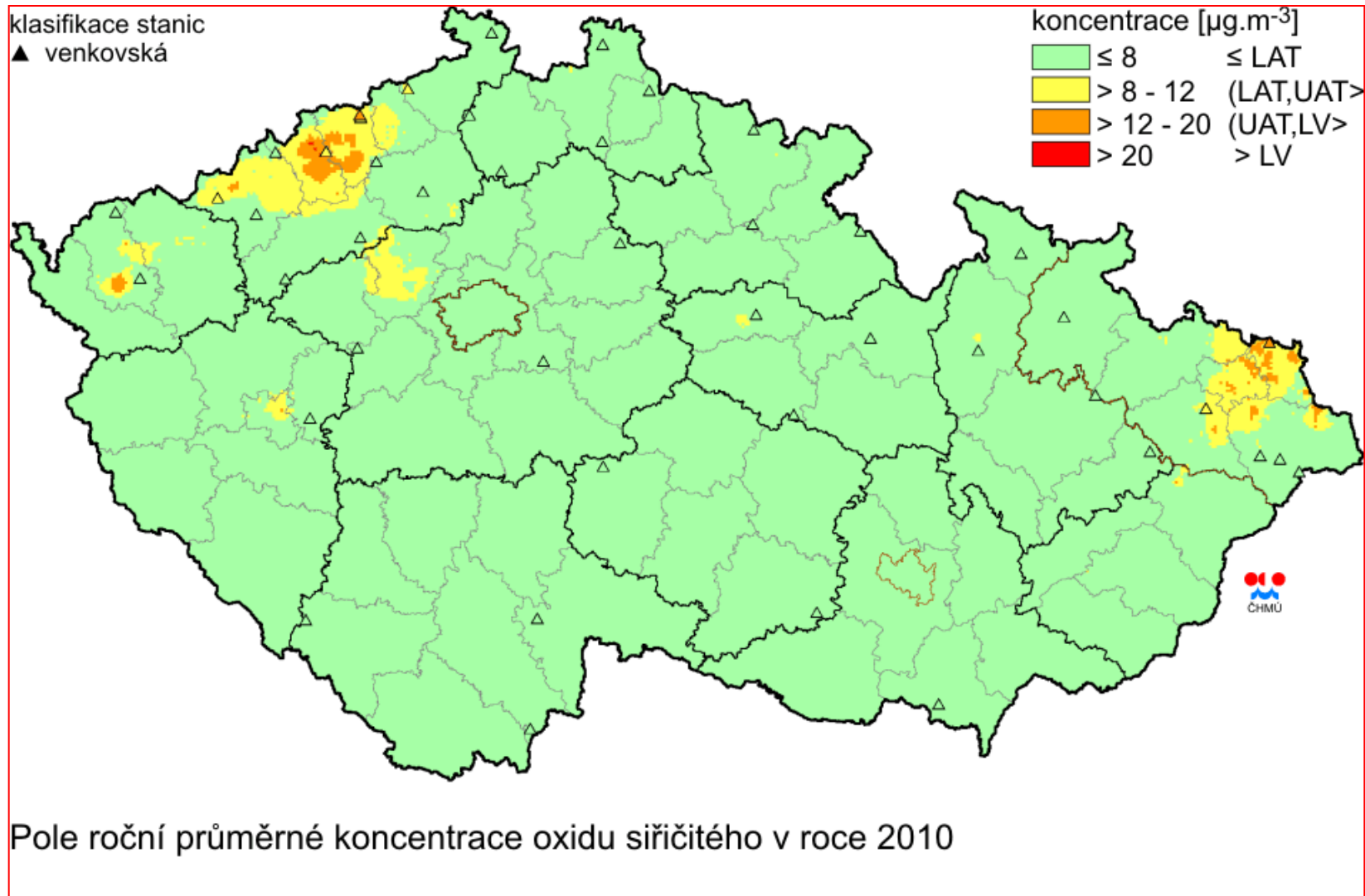


Vývoj emisí SO₂ v ČR v 90. letech

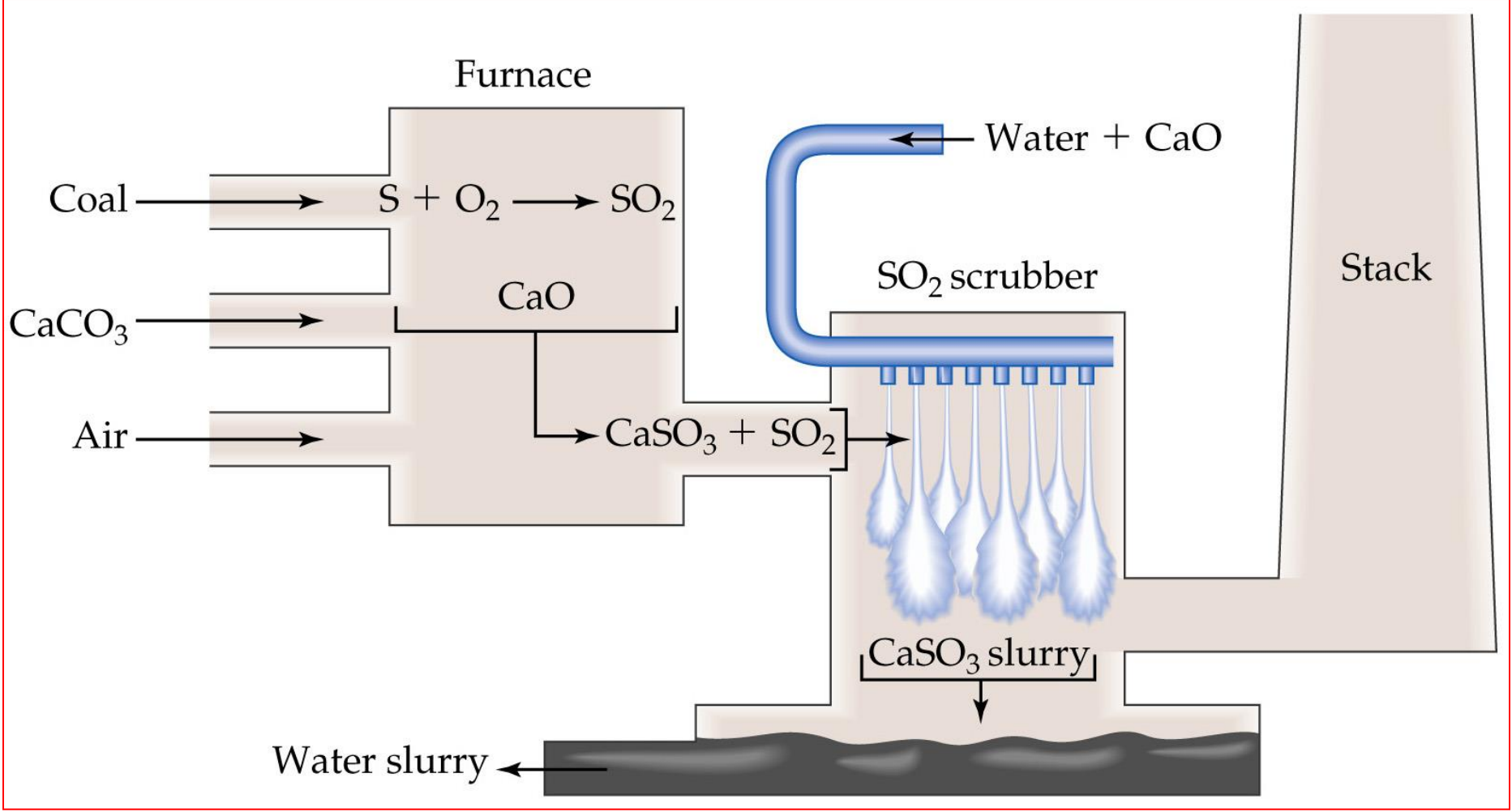
Pole ročních aritmetických průměrných koncentrací oxidu siřičitého v letech 1990, 1998 a 2000



Rozložení emisí SO₂ v ČR



Jedna z technologií odstraňování SO₂ z kouřových plynů



Další oxidací vzniká CaSO₄·2 H₂O – tzv. energetická sádra