

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(04)

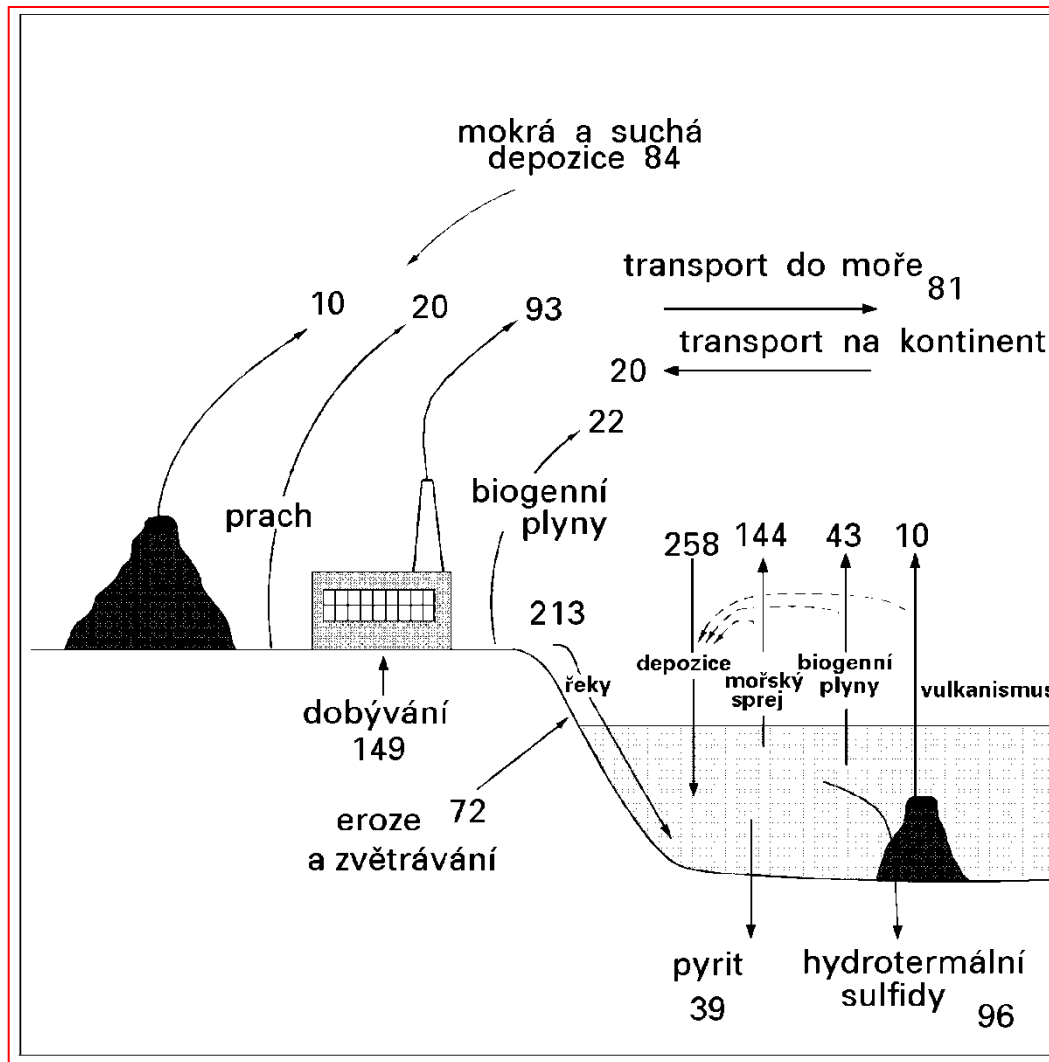
Síra v atmosféře

Ivan Holoubek

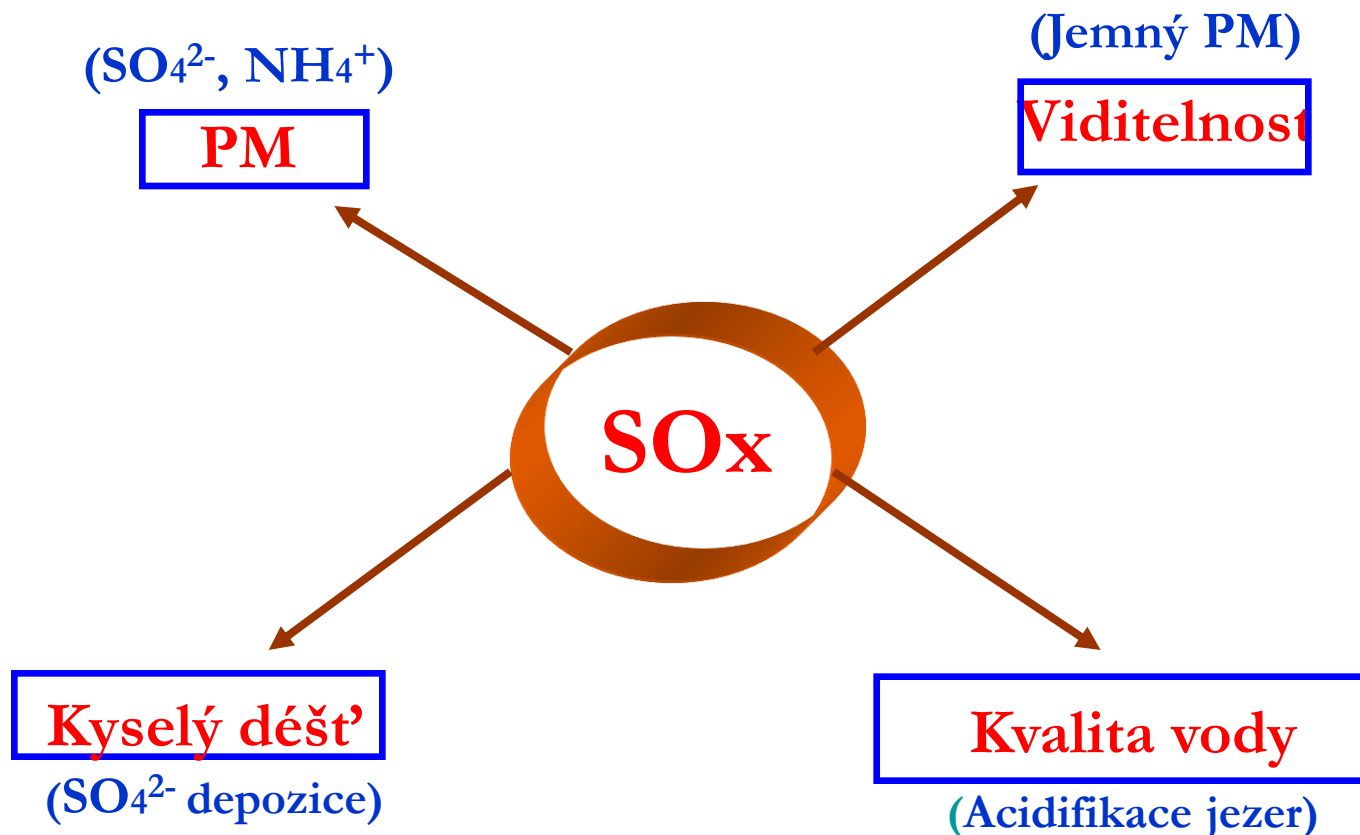
RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

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

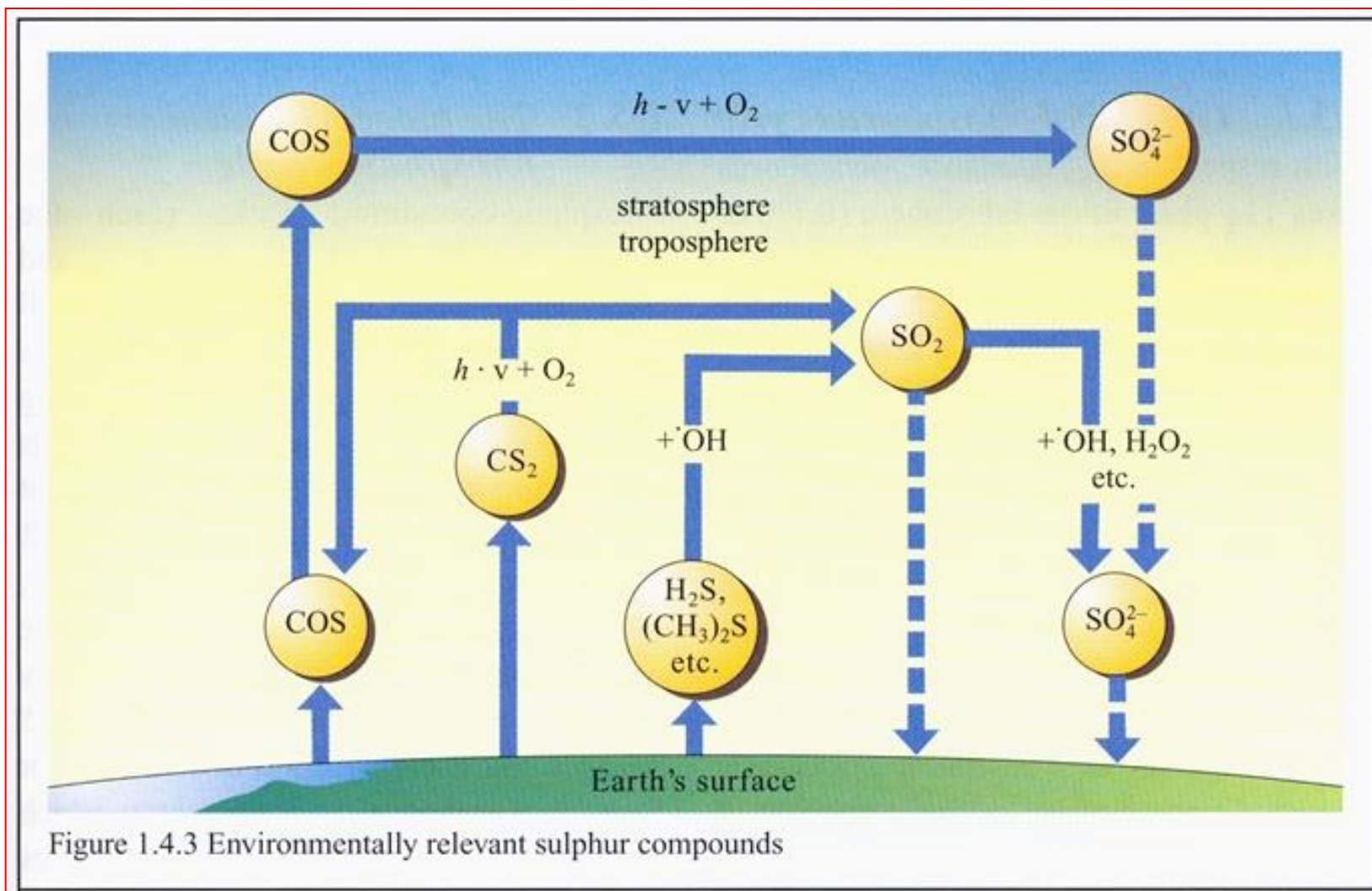
Koncentrace nad oceány: $0,01 - 0,08 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

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

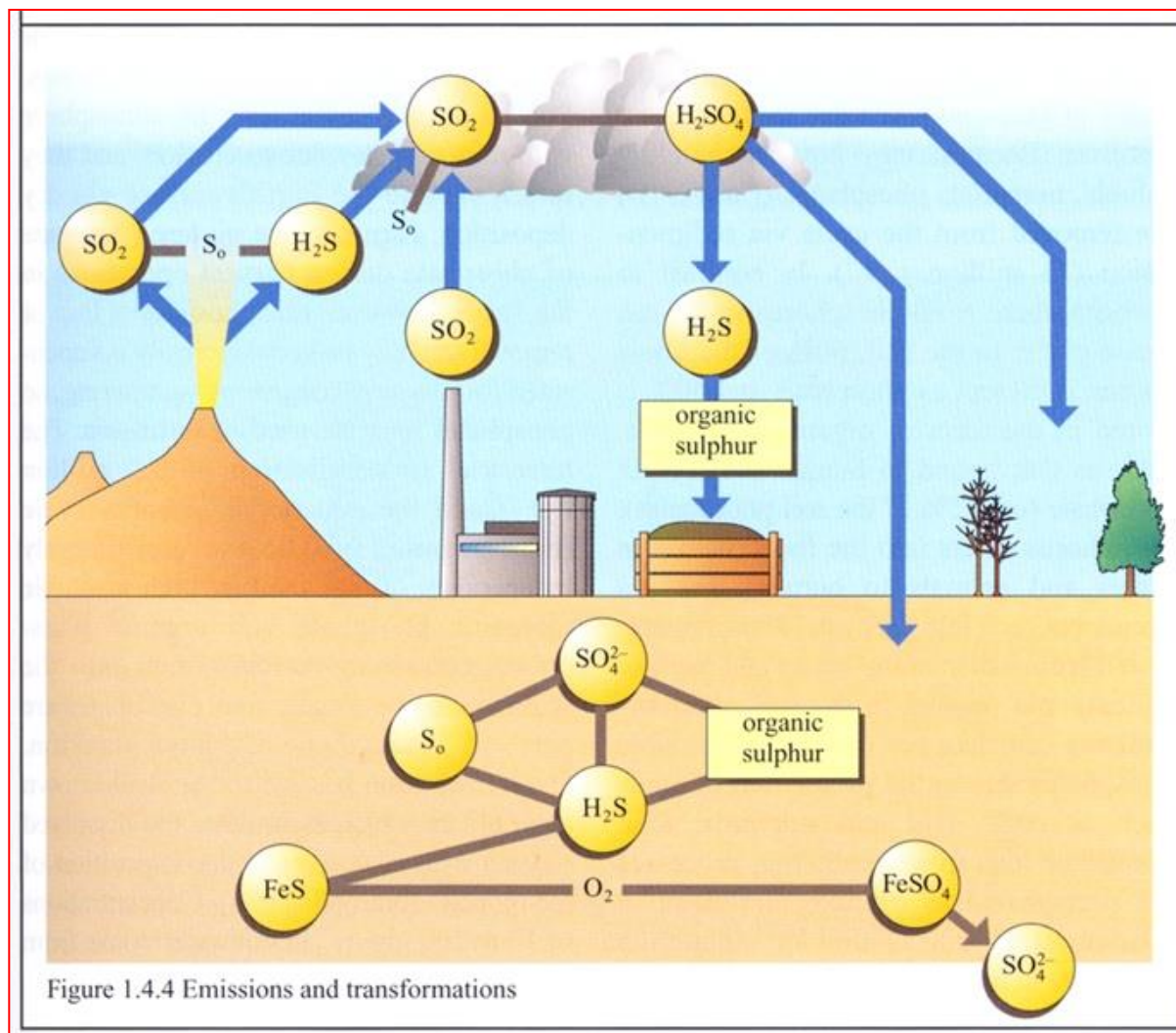
Okolí některých chemických technologií: $> 10 \text{ mg S.Nm}^{-3}$

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

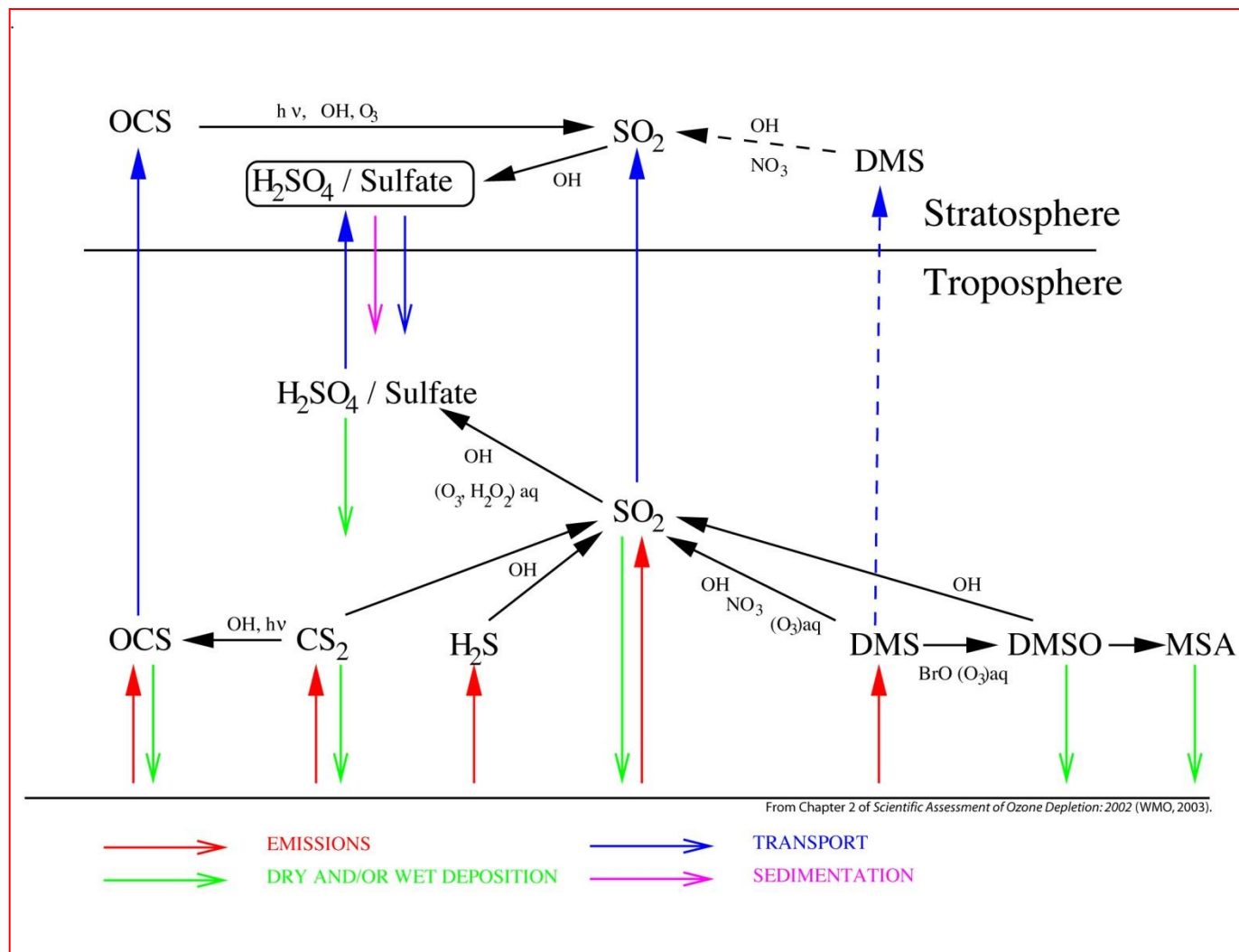
Environmentálně významné sloučeniny síry



Síra v atmosféře – emise a transformace



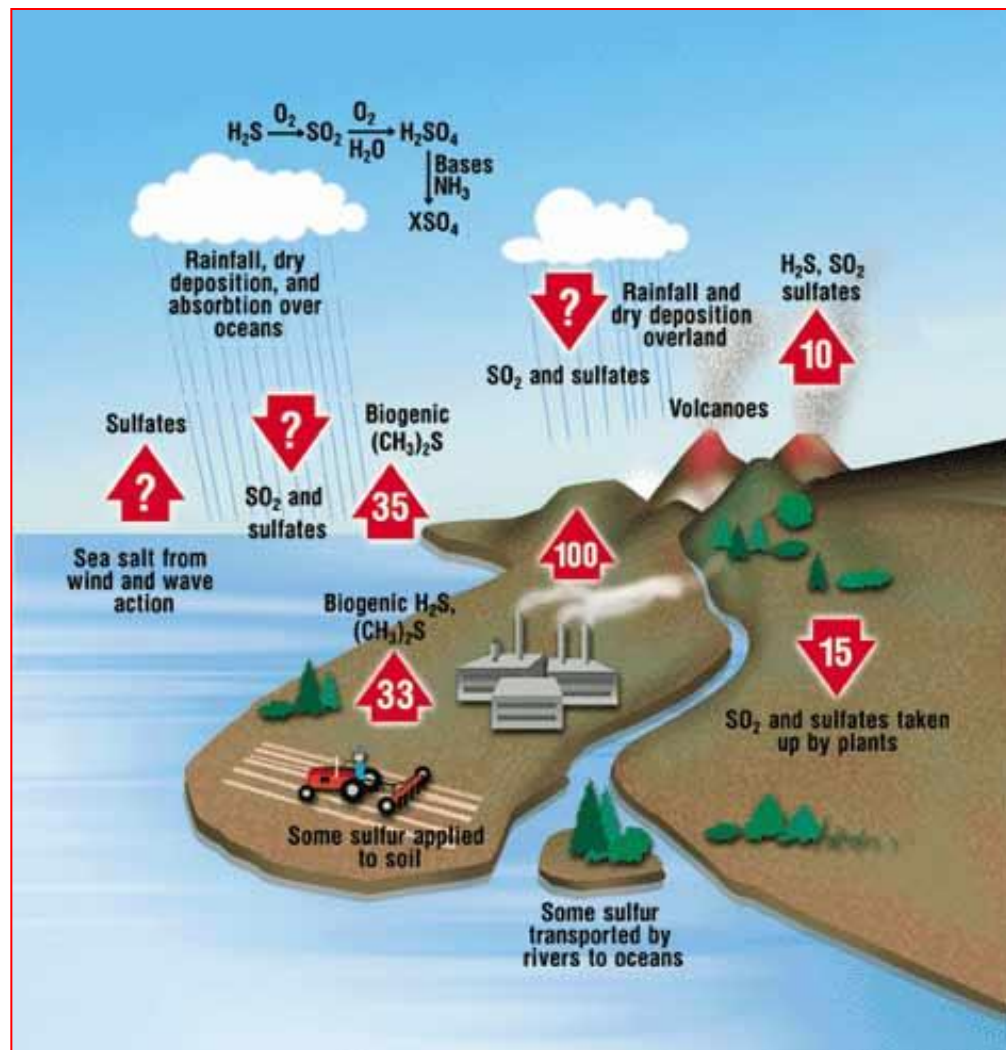
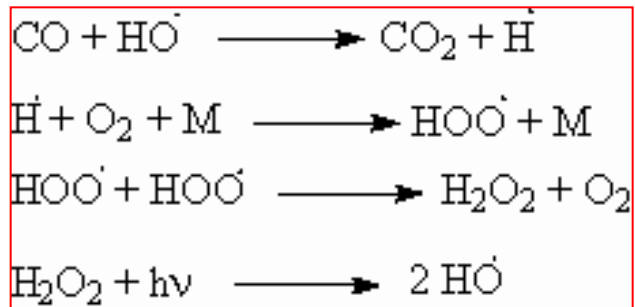
Troposférické a stratosférické cykly síry



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 sírné 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.

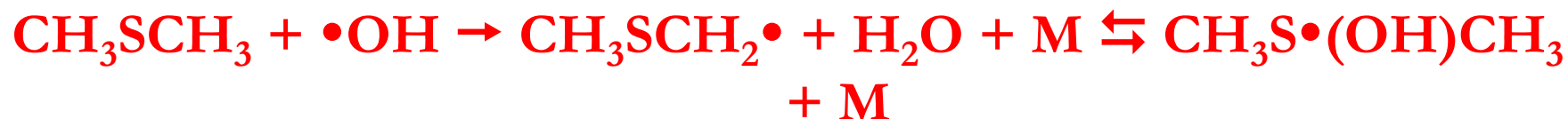
Pokud jde o rychlost reakcí DMS s radikály $\bullet\text{OH}$ a $\bullet\text{NO}_3$, je rychlostní konstanta reakce $\bullet\text{OH}$ -DMS ($5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekul}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ při 298 K) čtyřikrát větší než rychlostní konstanta reakce DMS- $\bullet\text{NO}_3$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

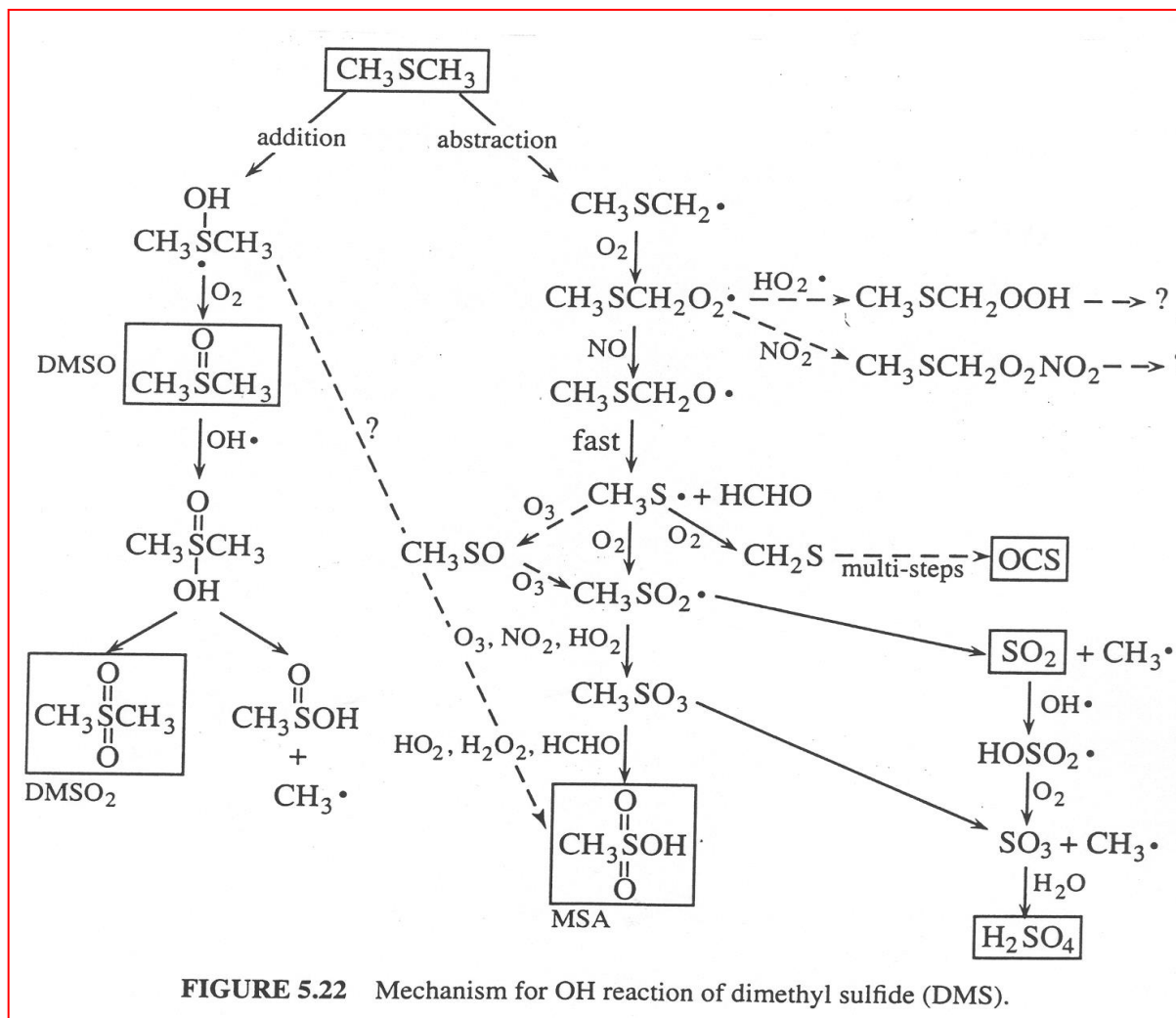
Základními stabilními oxidačními produkty jsou DMSO, DMSO₂, MSA, SO₂ a H₂SO₄.

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

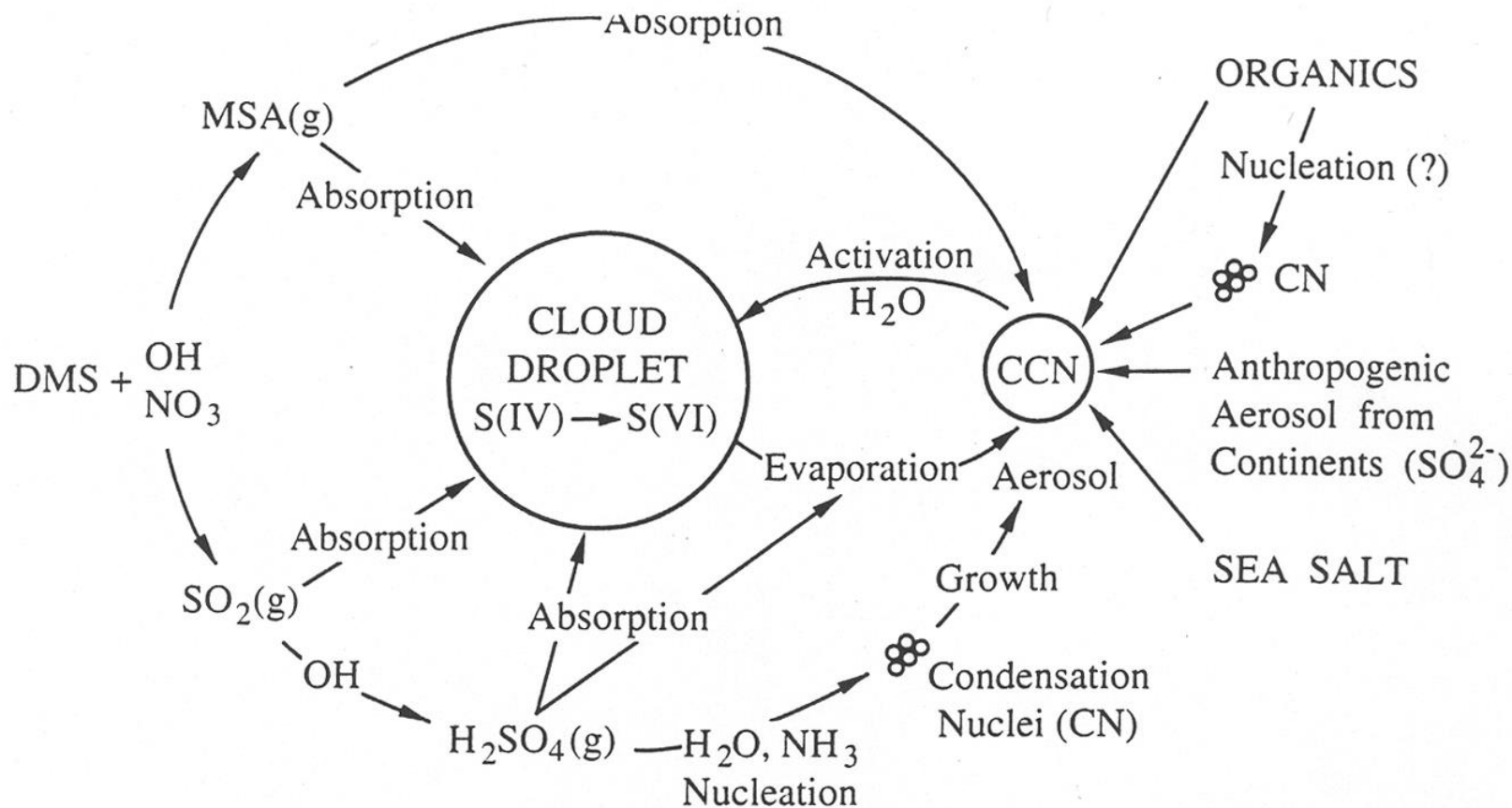


FIGURE 22.33 Relationship between dimethyl sulfide (DMS) emissions and CCN formation.

Karbonylsulfid (COS)

Zdroje - biogenní procesy, sekundární rozklad CS₂

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

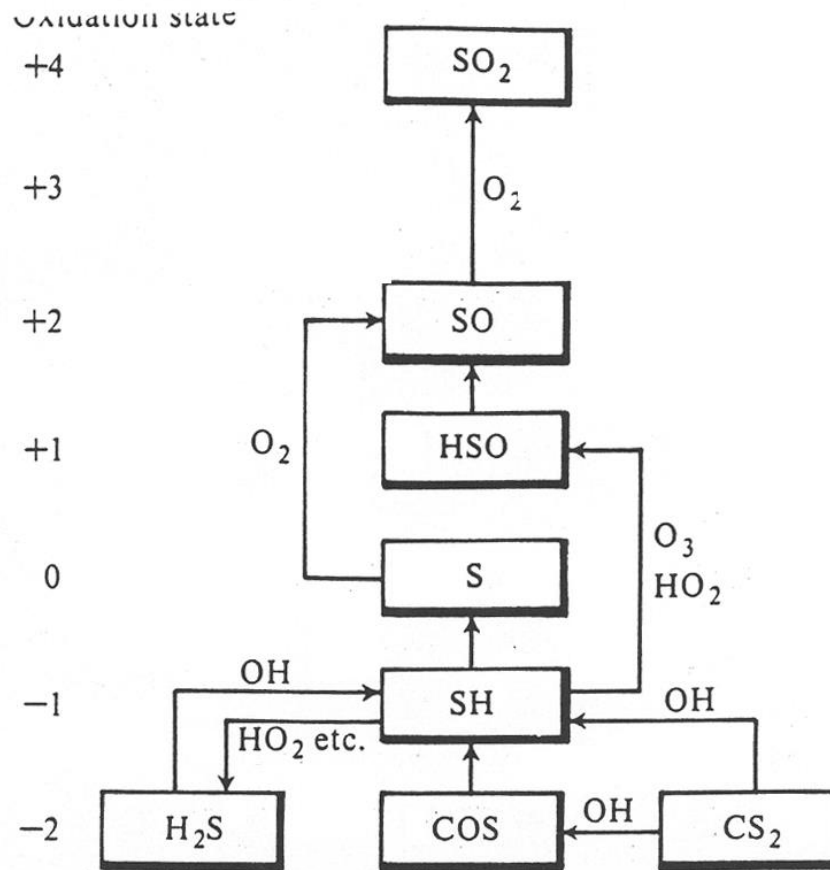
Významný rezervoár troposférické síry.

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

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

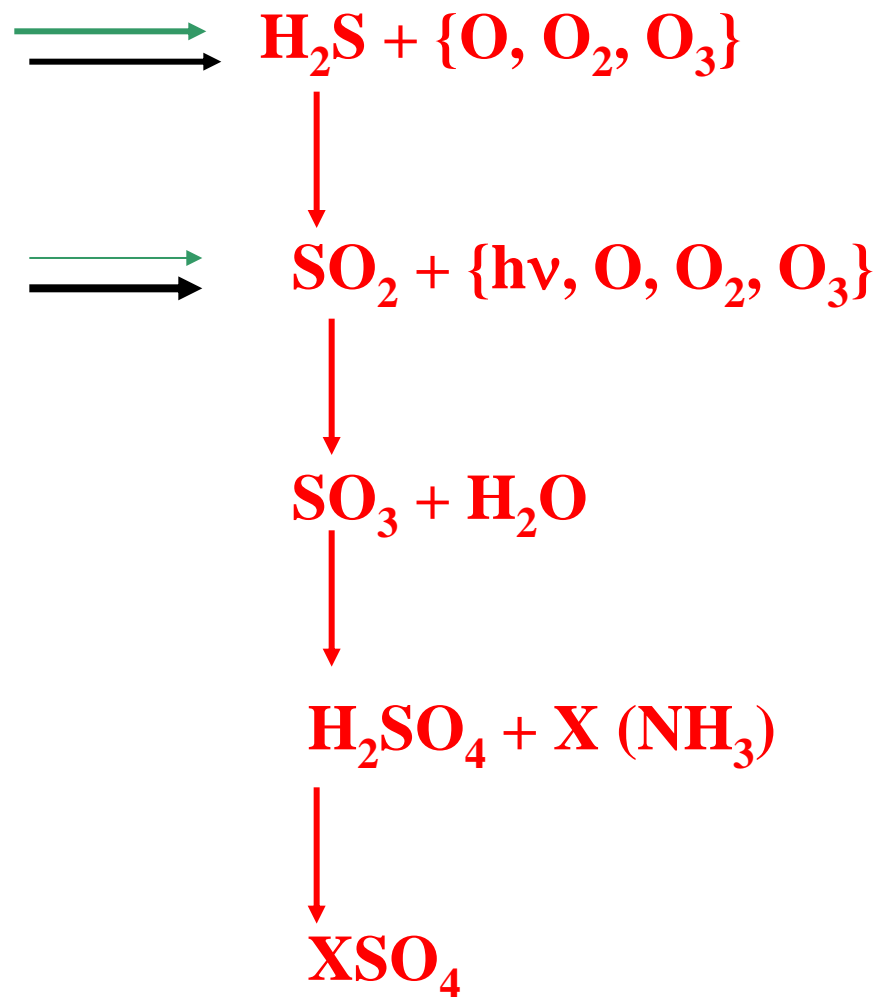
Objemová koncentrace SO₂ ve stratosféře narůstá až na dvojnásobek hodnot těsně pod tropopauzou, SO₂ je oxidační produkt COS, jehož koncentrace nad tropopauzou s výškou klesají - vznik stratosférické sulfátové vrstvy

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

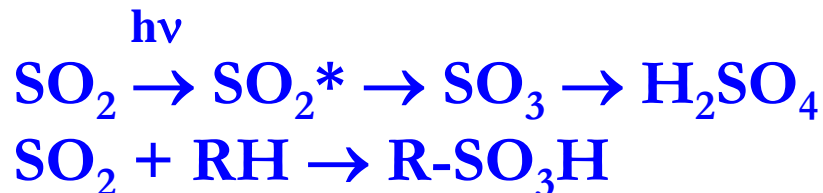
Chemismus
S v atmosféře



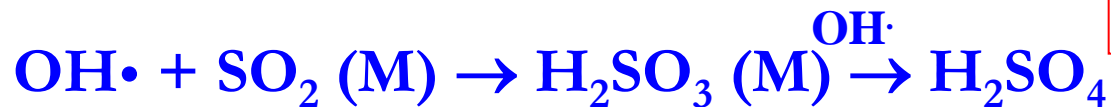
Oxid siřičitý (SO₂)

Mechanismy:

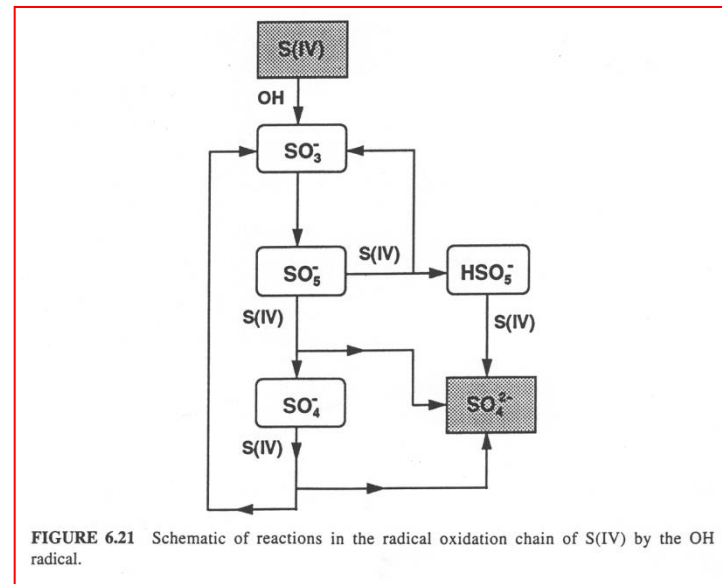
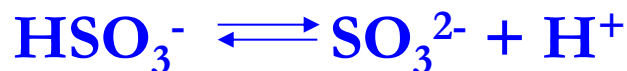
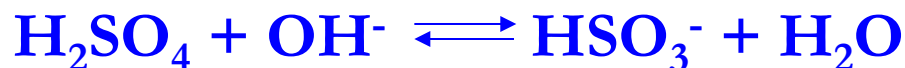
Fotolýza SO₂:



Reakce s radikály:



Reakce v kapaln  f zi:



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

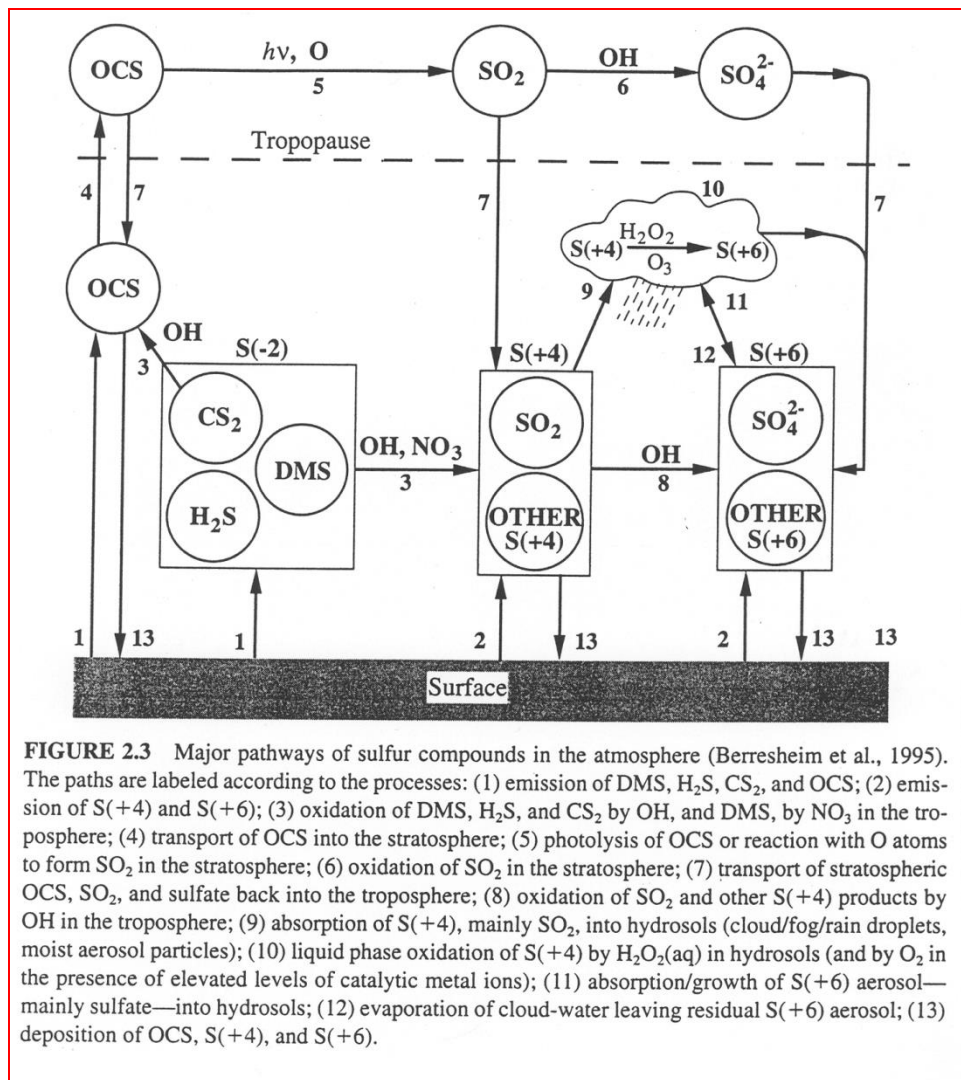
Dominantní reakce s OH• radikály - převládá v zemích s malou oblačností a vysokými hodnotami denních sum slunečního záření.

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

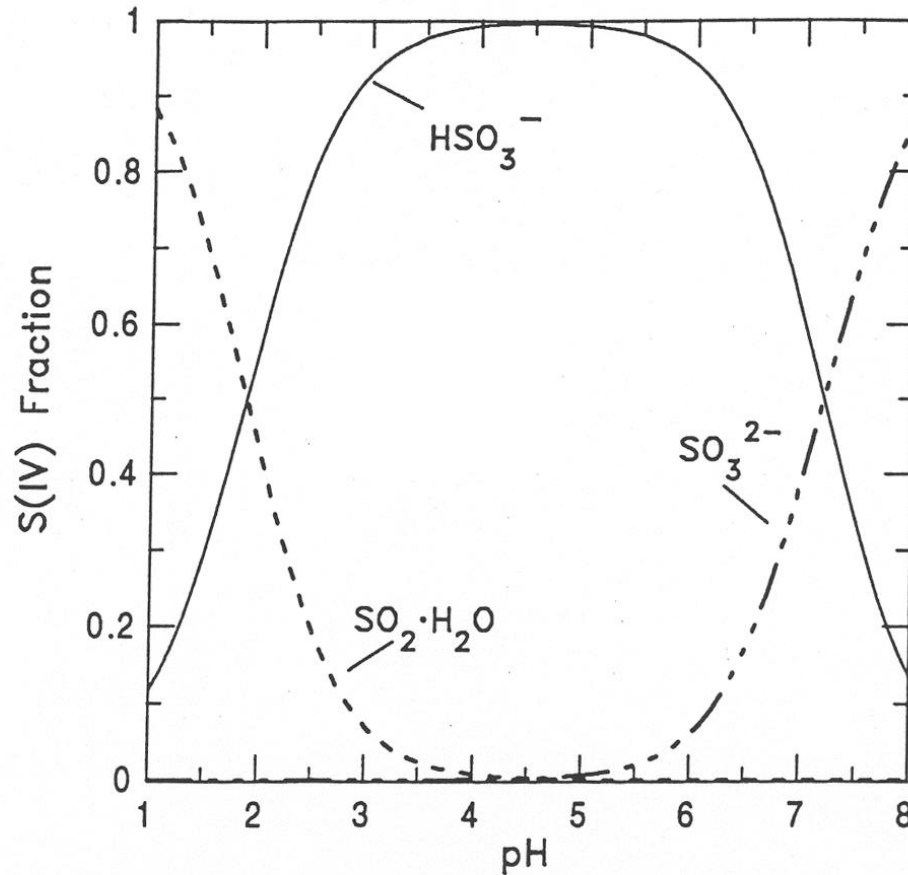


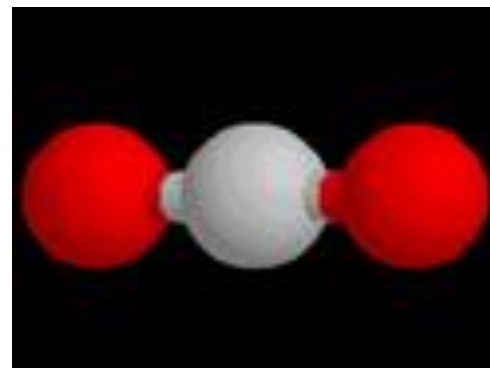
FIGURE 6.8 Concentrations of S(IV) species expressed as S(IV) mole fractions. These fractions are independent of the gas-phase SO_2 concentration.

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



Zdroje, transformace a likvidace SO₂

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

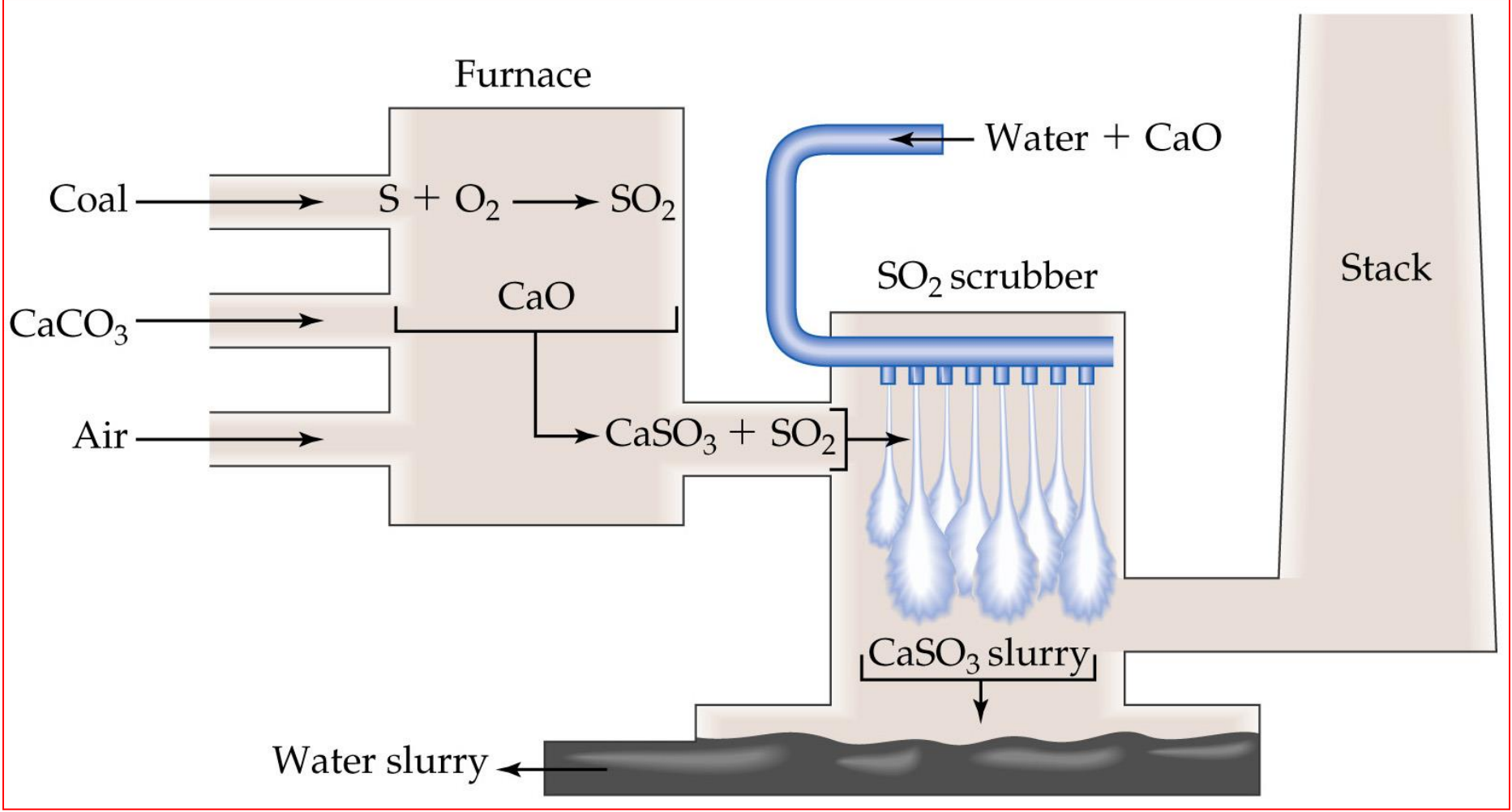
↪ SO₂ je oxidován na SO₃ reakcí s O₂ nebo O₃ a následně s vodou – vzniká kyselina sírová, jedna ze složek kyselých dešťů:



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

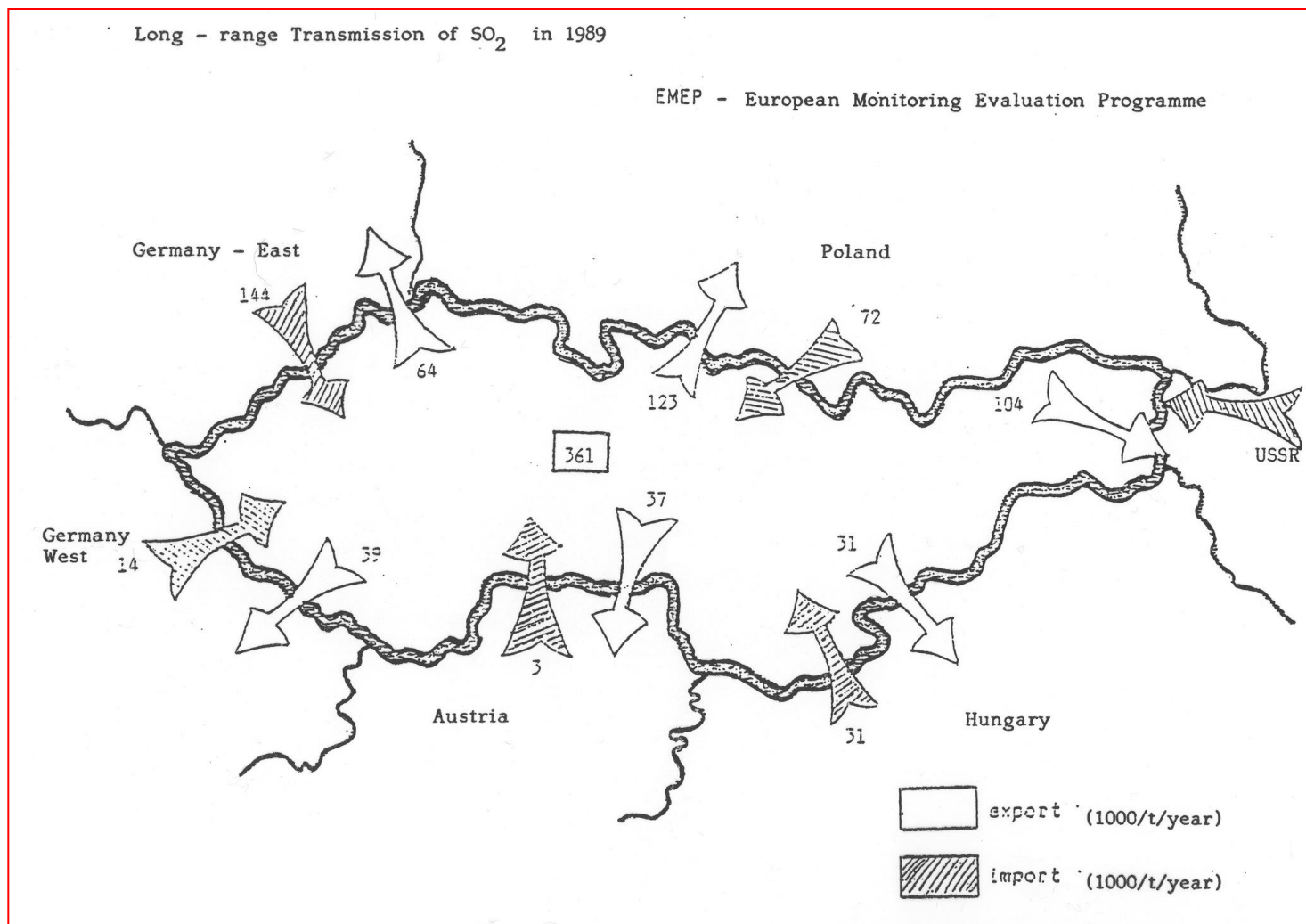
↪ SO₂ se z kouřových plynů odstraňuje obvykle sorpčními procesy, např. suchou cestou s CaO nebo mokrou cestou s Ca(OH)₂

Jedna z technologií odstraňování SO₂ z kouřových plynů



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

Dálkový transport SO₂ v atmosféře nad územím ČSFR 1989

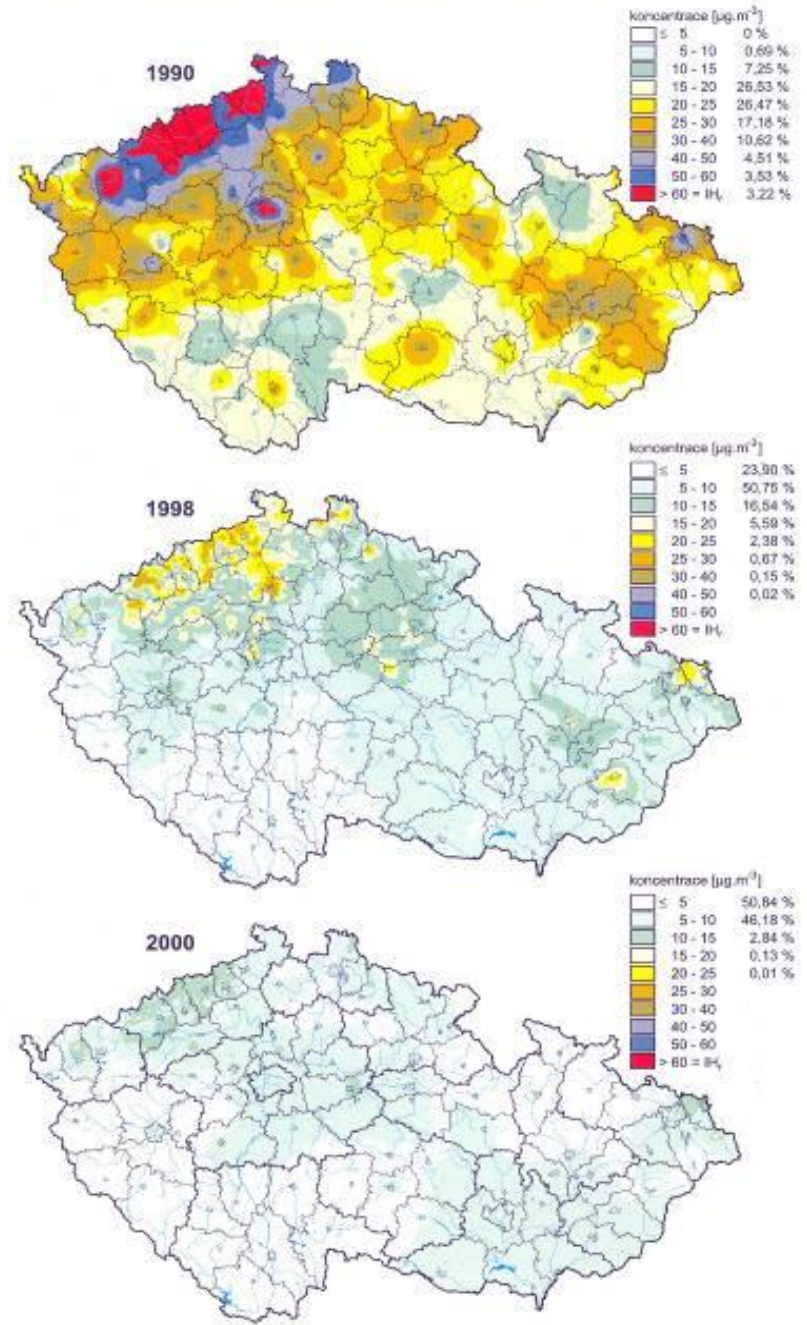


Typy stanic, reprezentativnost

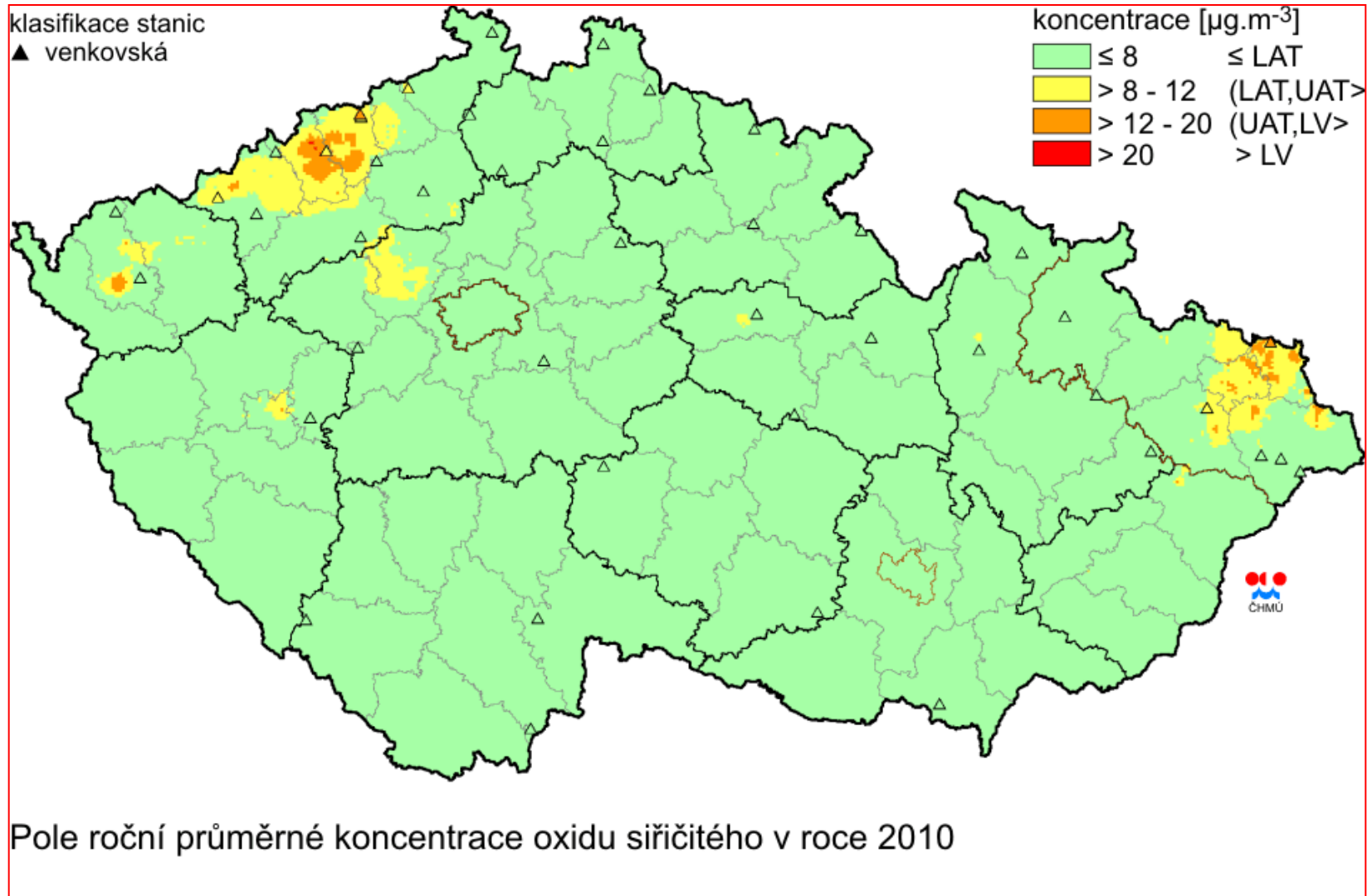


Vývoj emisí SO₂ v ČR v 90. letech

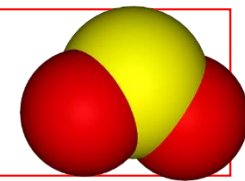
Pole ročních aritmetických průměrných koncentrací oxidu siřičitého v letech 1990, 1998 a 2000



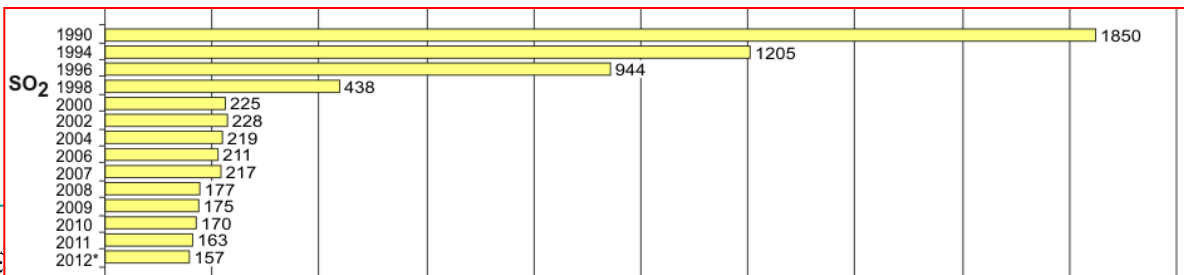
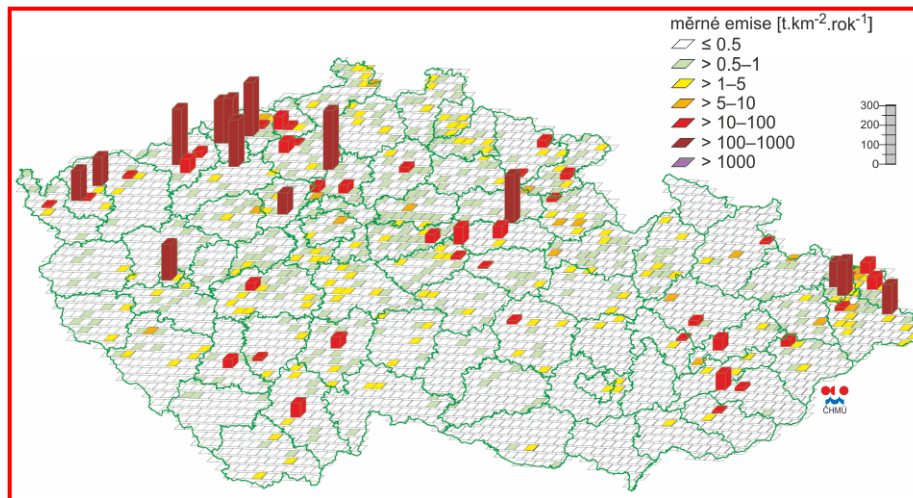
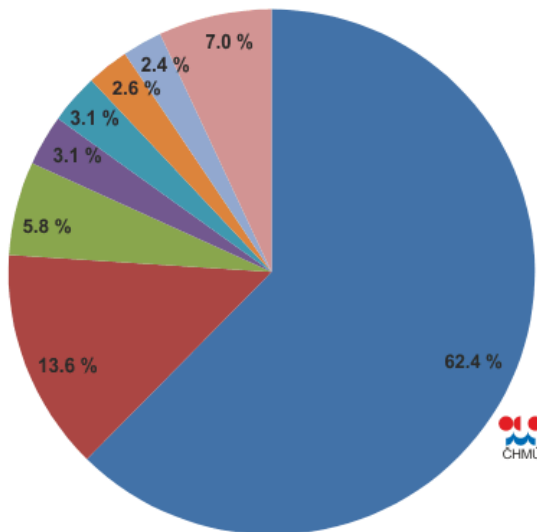
Rozložení emisí SO₂ v ČR



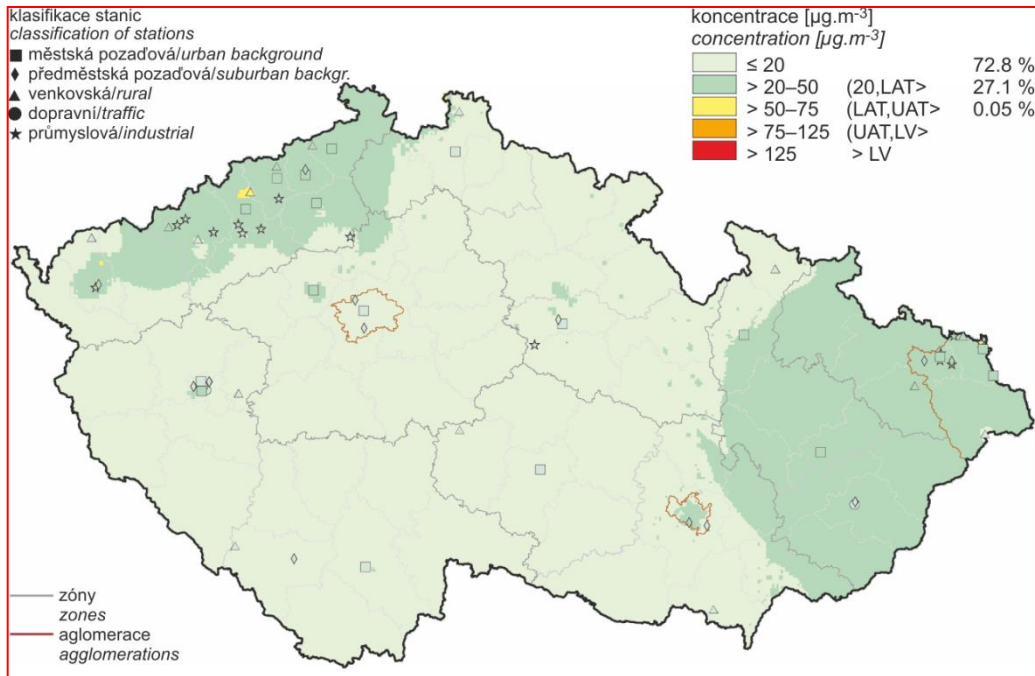
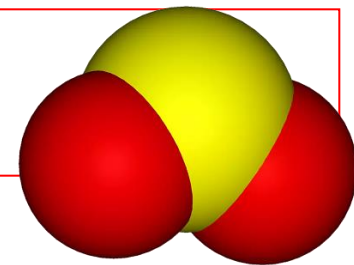
Oxid siřičitý – SO₂



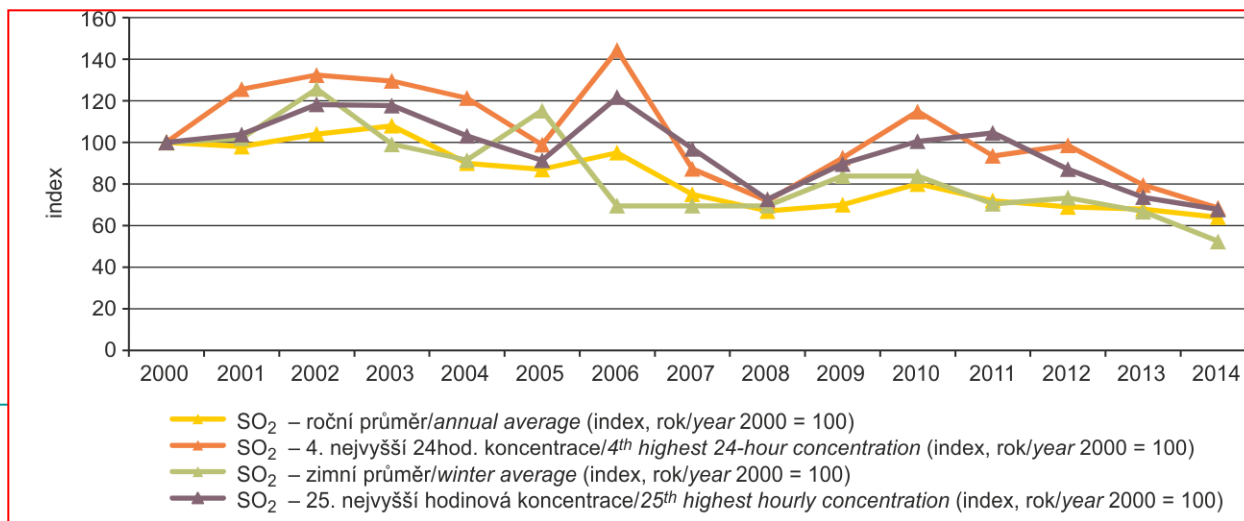
- 1A1a - Veřejná energetika a výroba tepla
- 1A4bi - Lokální vytápění domácností
- 1A2c - Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Chemický průmysl
- 1A2a - Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Železo a ocel
- 1A4ai - Služby / instituce: Stacionární spalovací zdroje
- 1A1c - Zpracování uhlí (brikety, koks, zplyňování)
- 1A2f - Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Minerální nekovové produkty
- Ostatn



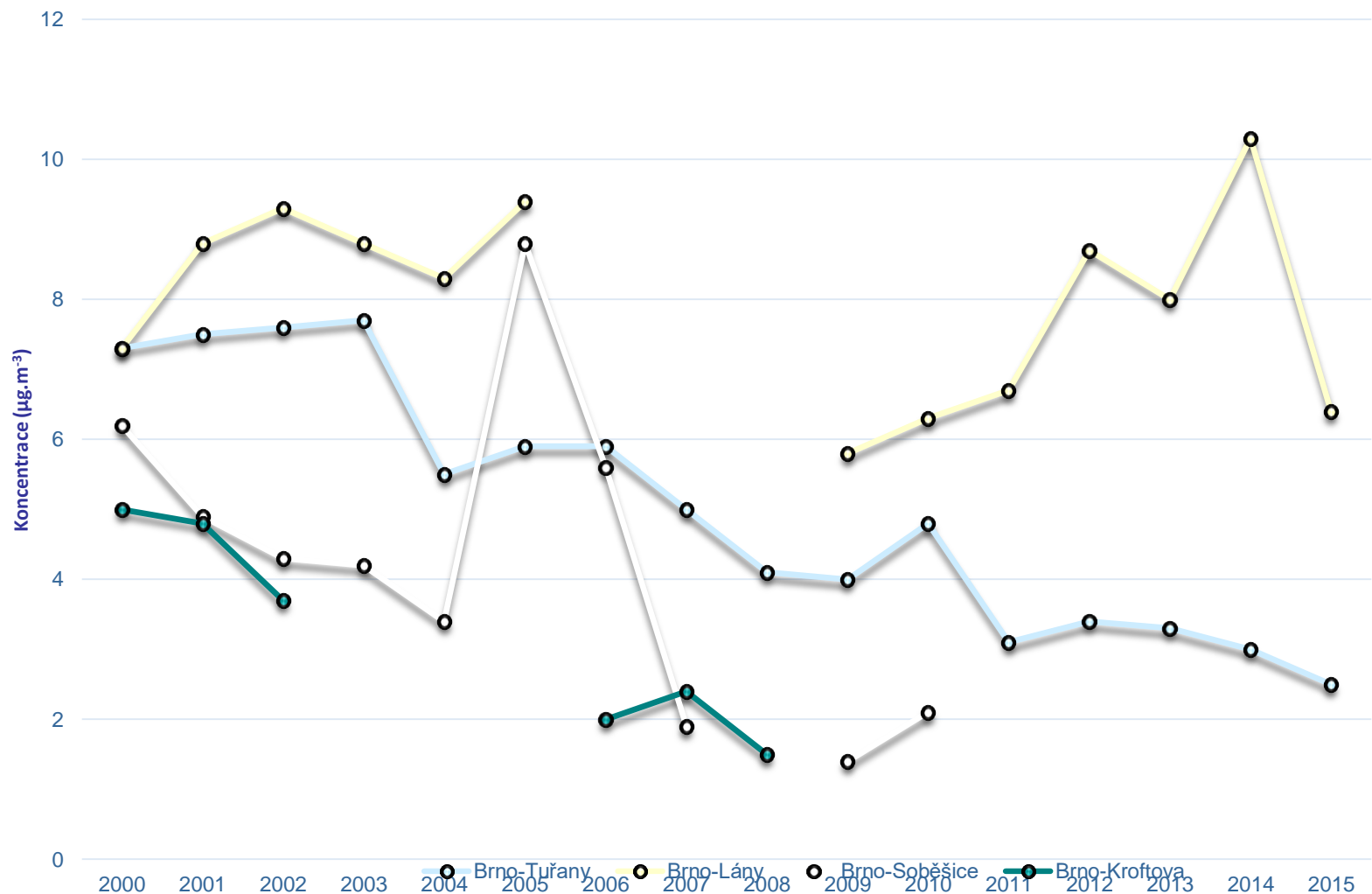
Oxid siřičitý – SO₂



Hodnoty dlouhodobě
pod dolní mezí pro
posuzování



Oxid siřičitý v Brně



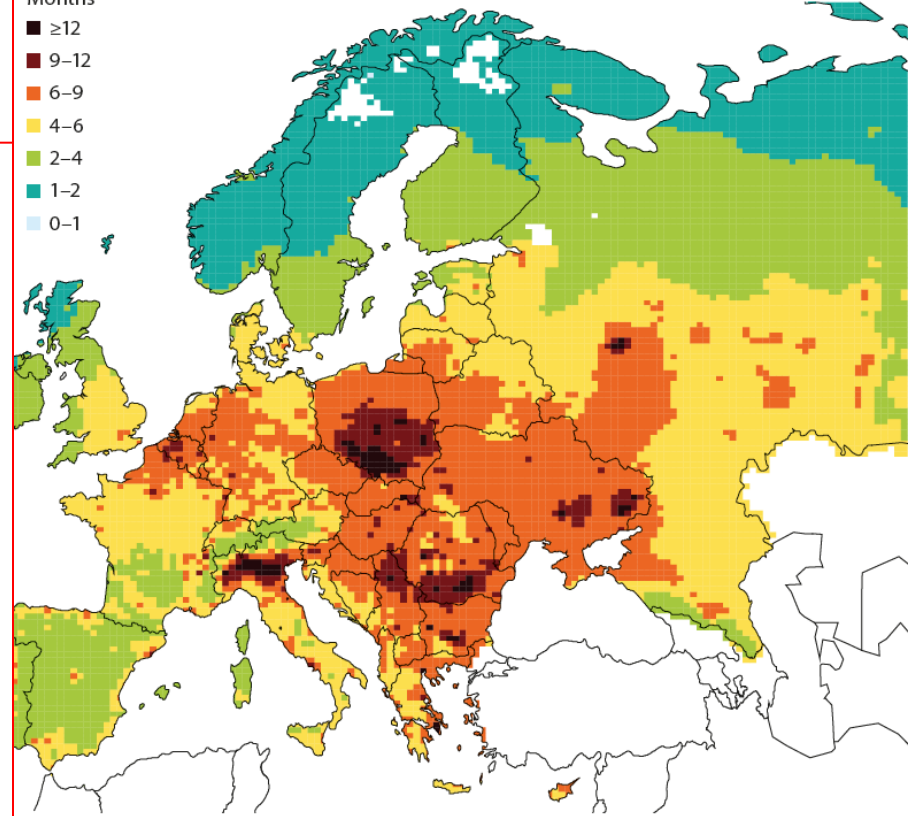
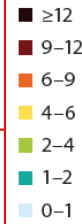


Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution

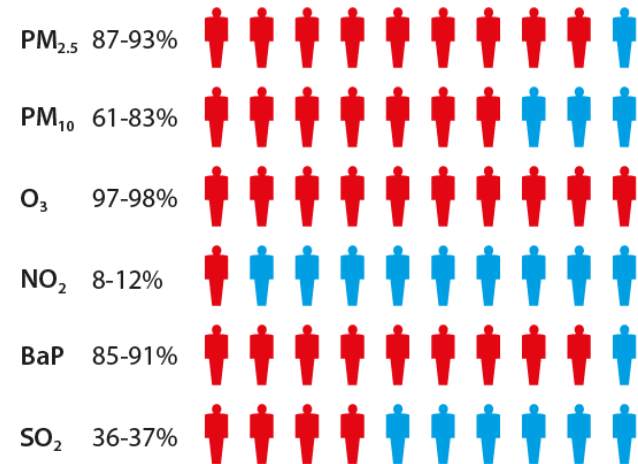


UNECE

Months



► The proportion of the population living in areas exceeding WHO air quality guideline values varies by pollutant, with over 87% of the EU population exposed to high levels of fine particles ($PM_{2.5}$) and 98% to high levels of ozone (O_3).^{viii}



EMEP – monitorovací program

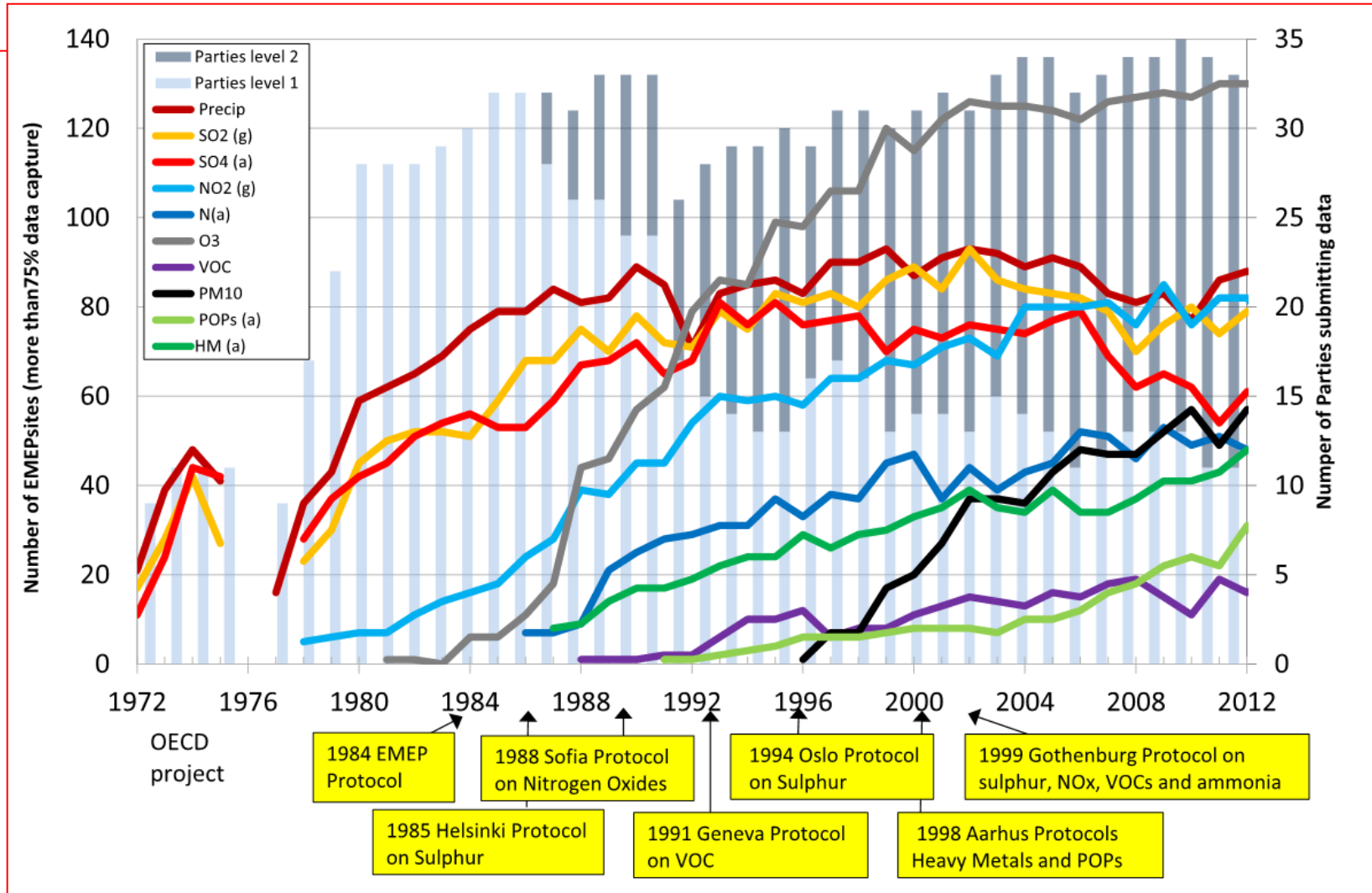
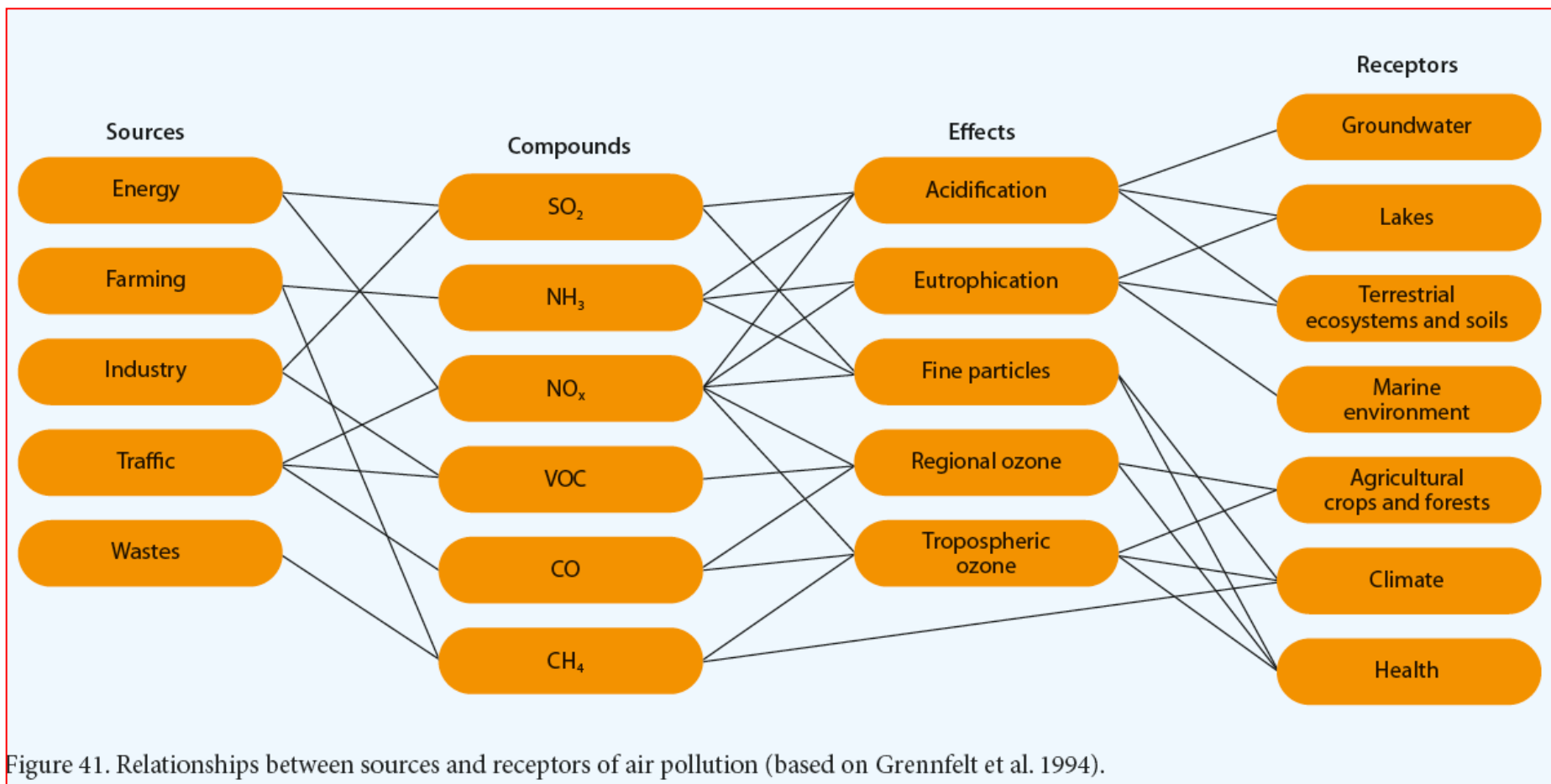


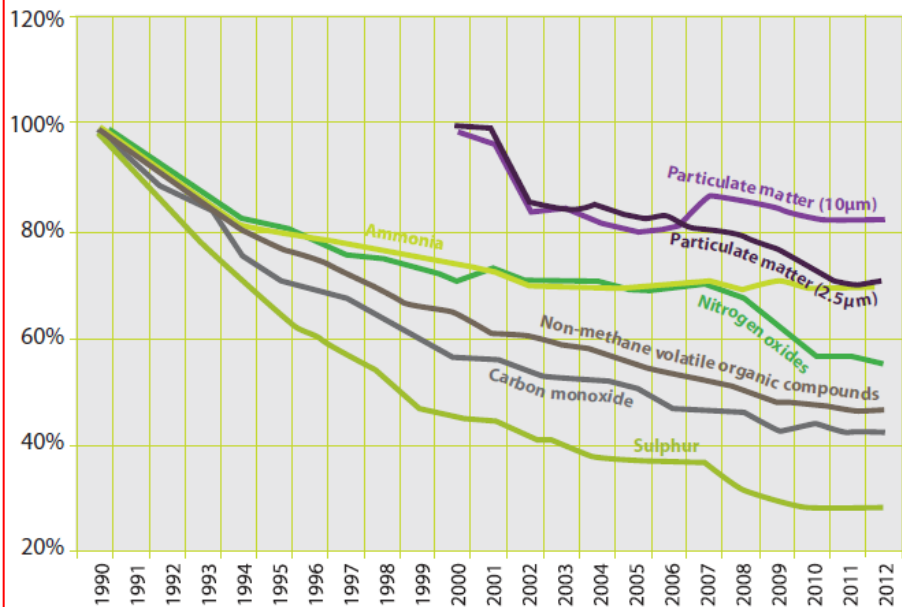
Figure 1.1: Development of the EMEP monitoring programme. Bars represent the number of parties/countries submitting data according to the level-1 and level-2 monitoring requirements, respectively. Lines indicate the number of sites for which measurements of the various variables have been measured (g) = gaseous, (a) = aerosol, adapted from (Tørseth et al., 2012).

CRLTAP – vztahy mezi zdroji a receptory znečištění ovzduší



Emisní trendy

Figure 2: Emission trends in the UNECE region (excluding Canada and the United States)

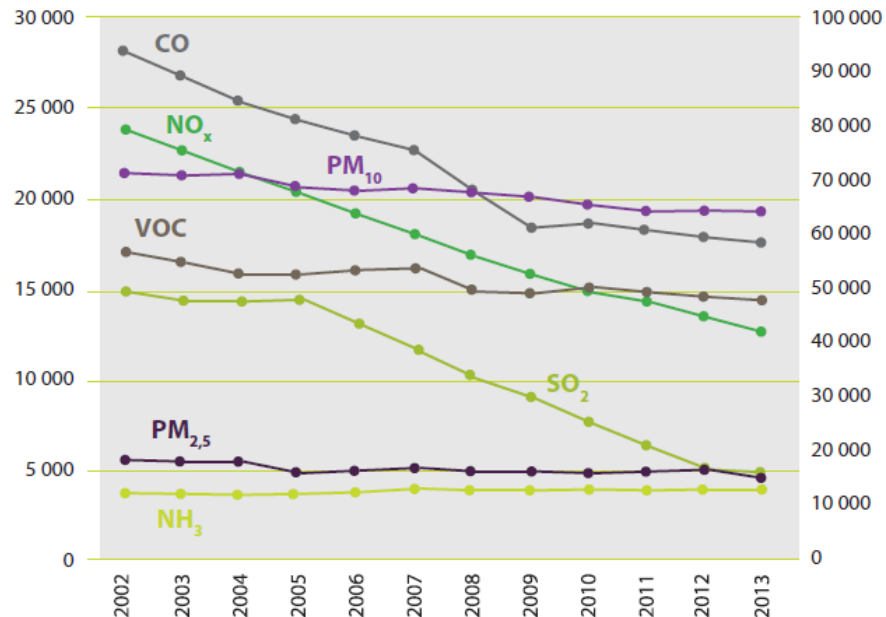


Source: Centre on Emission Inventories and Projections

Figure 3: US emission trends for the main air pollutants

Criteria Air Pollutant (excluding CO) Emissions, Thousand Tons

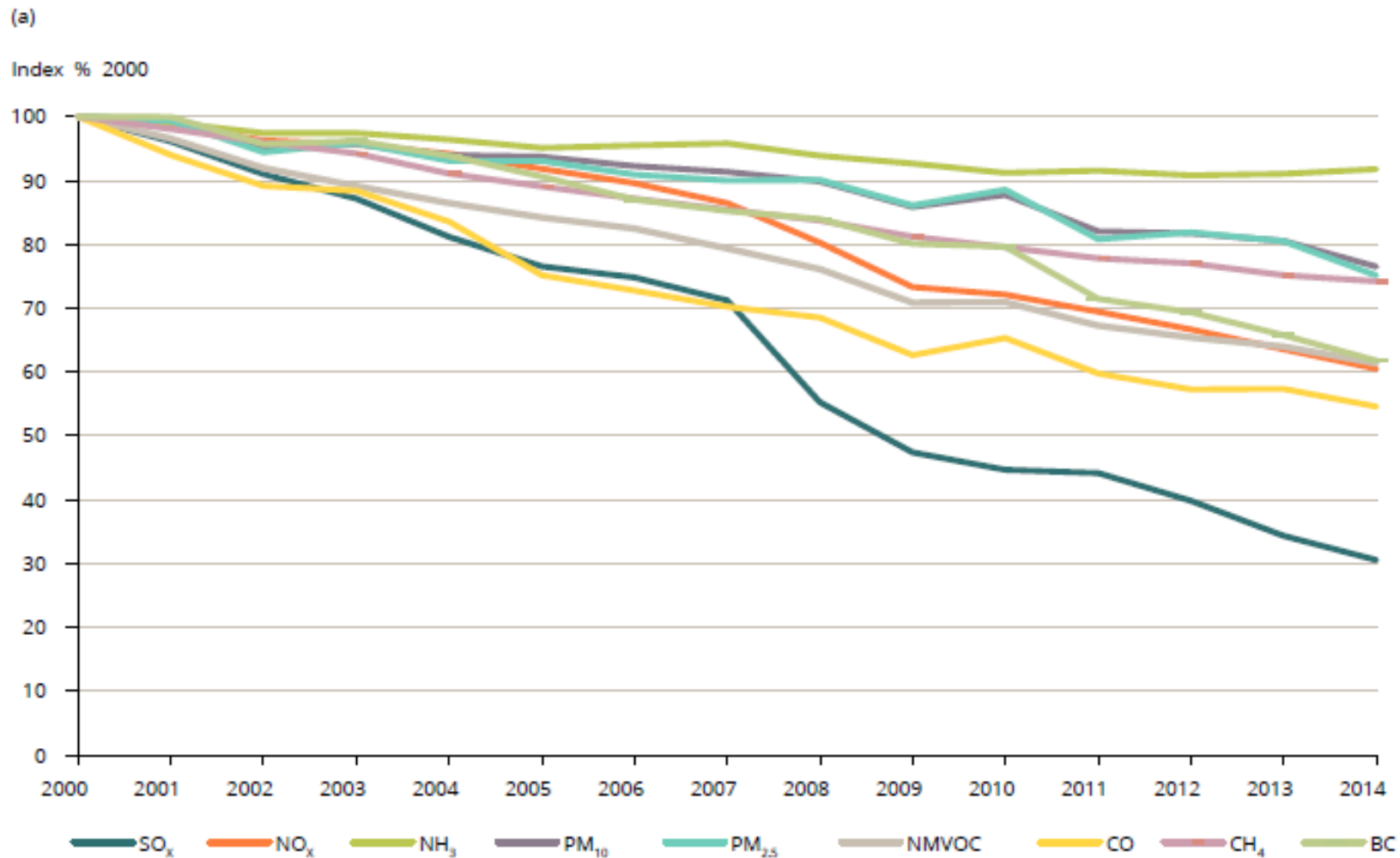
CO Emissions, Thousand Tons



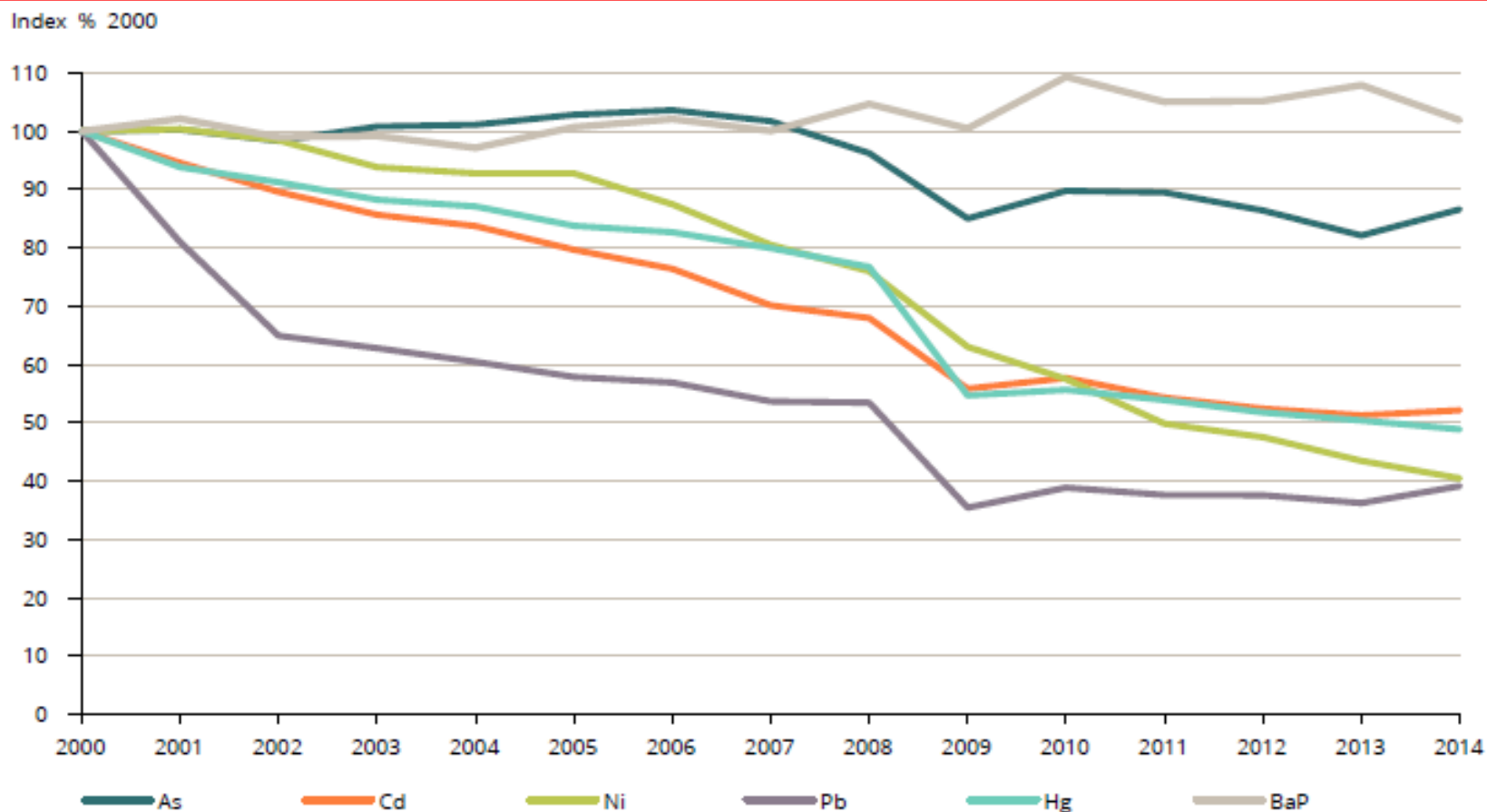
Source: US Environmental Protection Agency website

Emise, EU28

Figure 2.1 Development in EU-28 emissions, 2000–2014 (% of 2000 levels): (a) SO_x, NO_x, NH₃, PM₁₀, PM_{2.5}, NMVOCs, CO, CH₄ and BC; (b) As, Cd, Ni, Pb, Hg and BaP



Emise, EU28

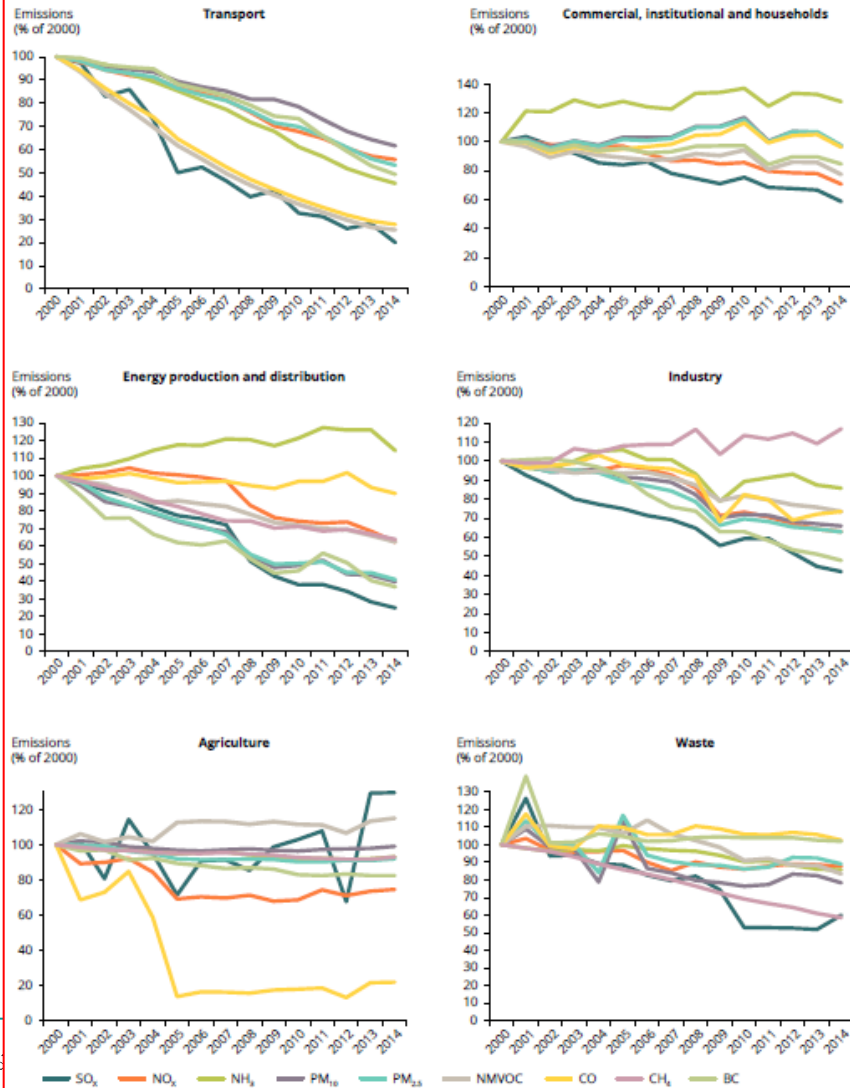


Notes: CH₄ emissions are total emissions (Integrated Pollution Prevention and Control sectors 1–7) excluding sector 5: Land use, land-use change and forestry. The present emission inventories include only anthropogenic VOC emissions. Under the CLRTAP Gothenburg Protocol, parties are encouraged to report emissions of BC, one of the constituents of PM. It means that reporting on BC emissions has been voluntary and has not been compulsory for every country.

Sources: EEA, 2016c, g.

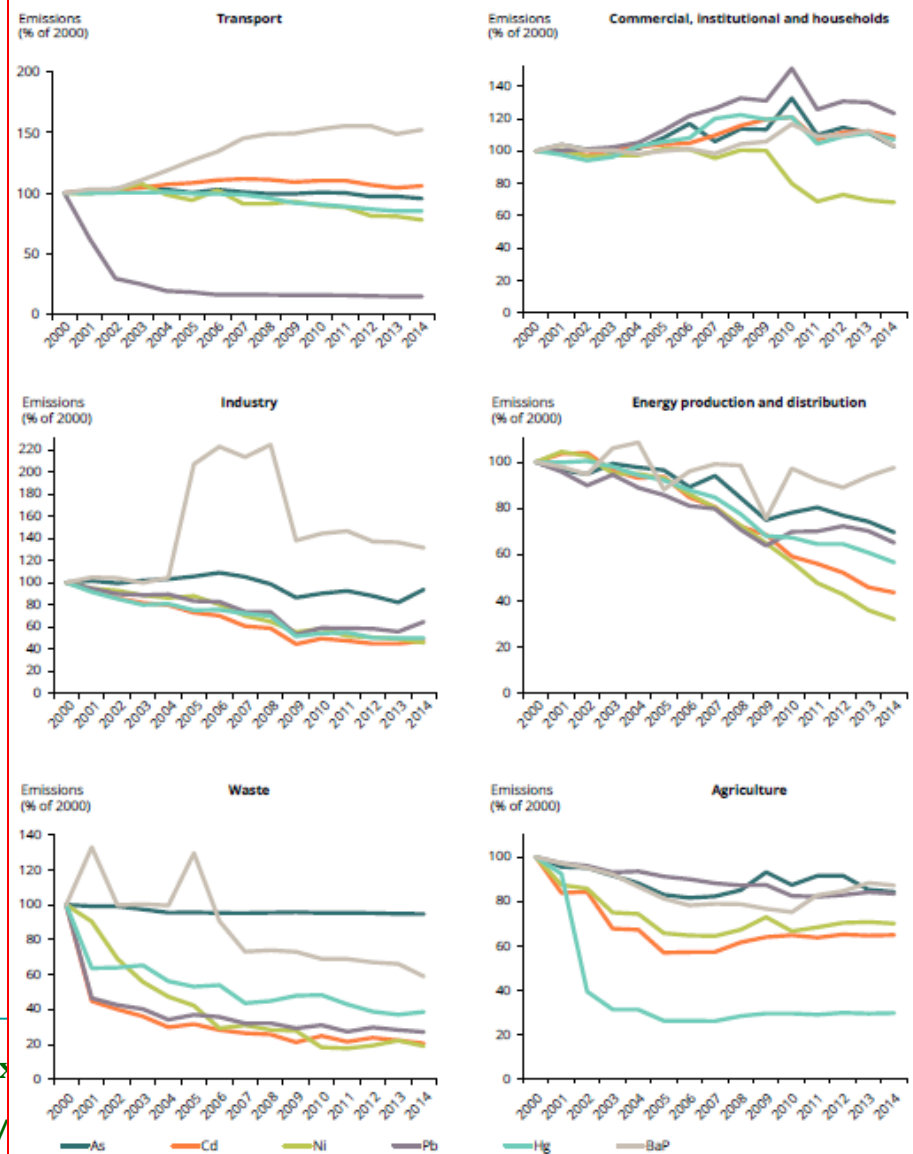
Emise, EU28

Figure 2.2 Development in EU-28 emissions from main source sectors of SO_x, NO_x, NH₃, PM₁₀, PM_{2.5}, NMVOCs, CO, BC and CH₄, 2000–2014 (% of 2000 levels)



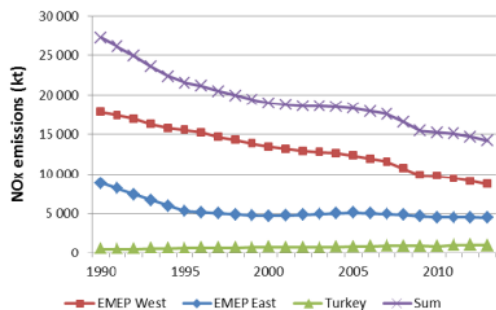
Source: EEA, 2016c, g.

Figure 2.3 Development in EU-28 emissions from main source sectors of As, Cd, Ni, Pb, Hg and BaP, 2000–2014 (% of 2000 levels)

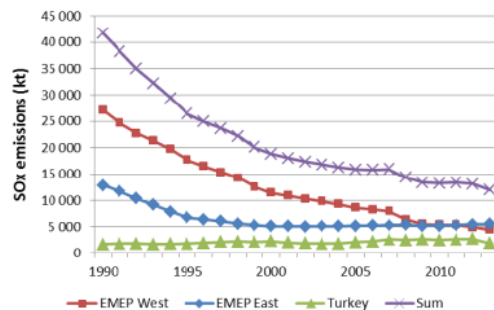


Emisní trendy

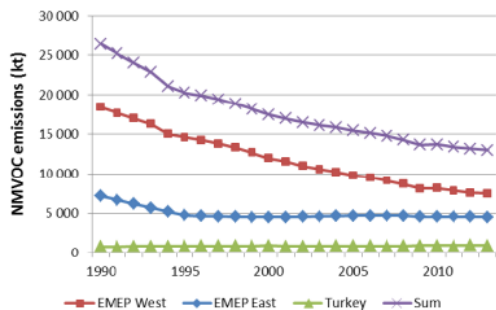
Total NOx



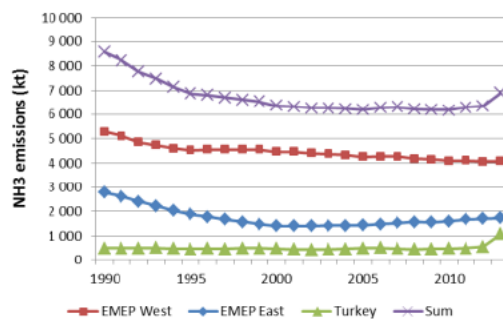
Total SOx



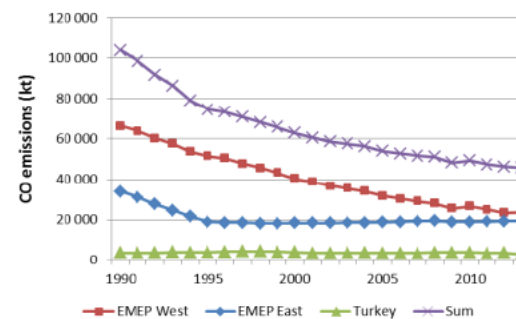
Total NMVOC



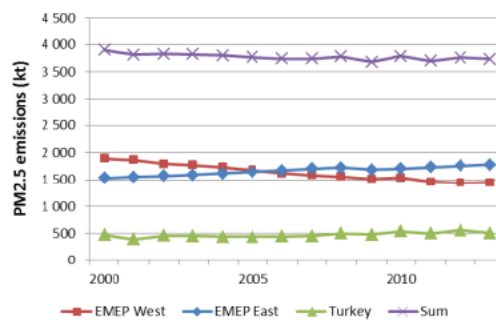
Total NH3



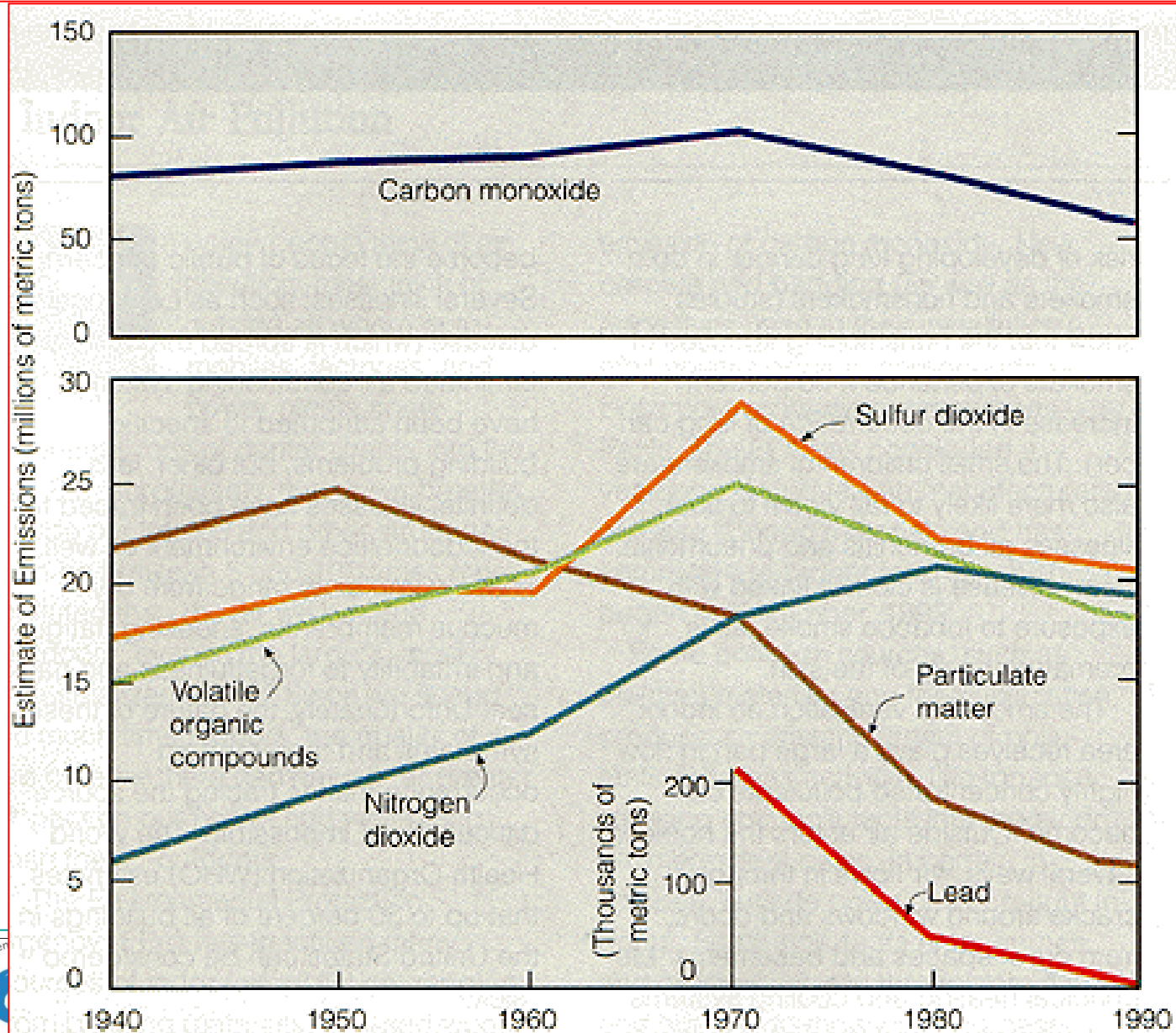
Total CO



Total PM2.5



Emisní trendy



Emisní trendy

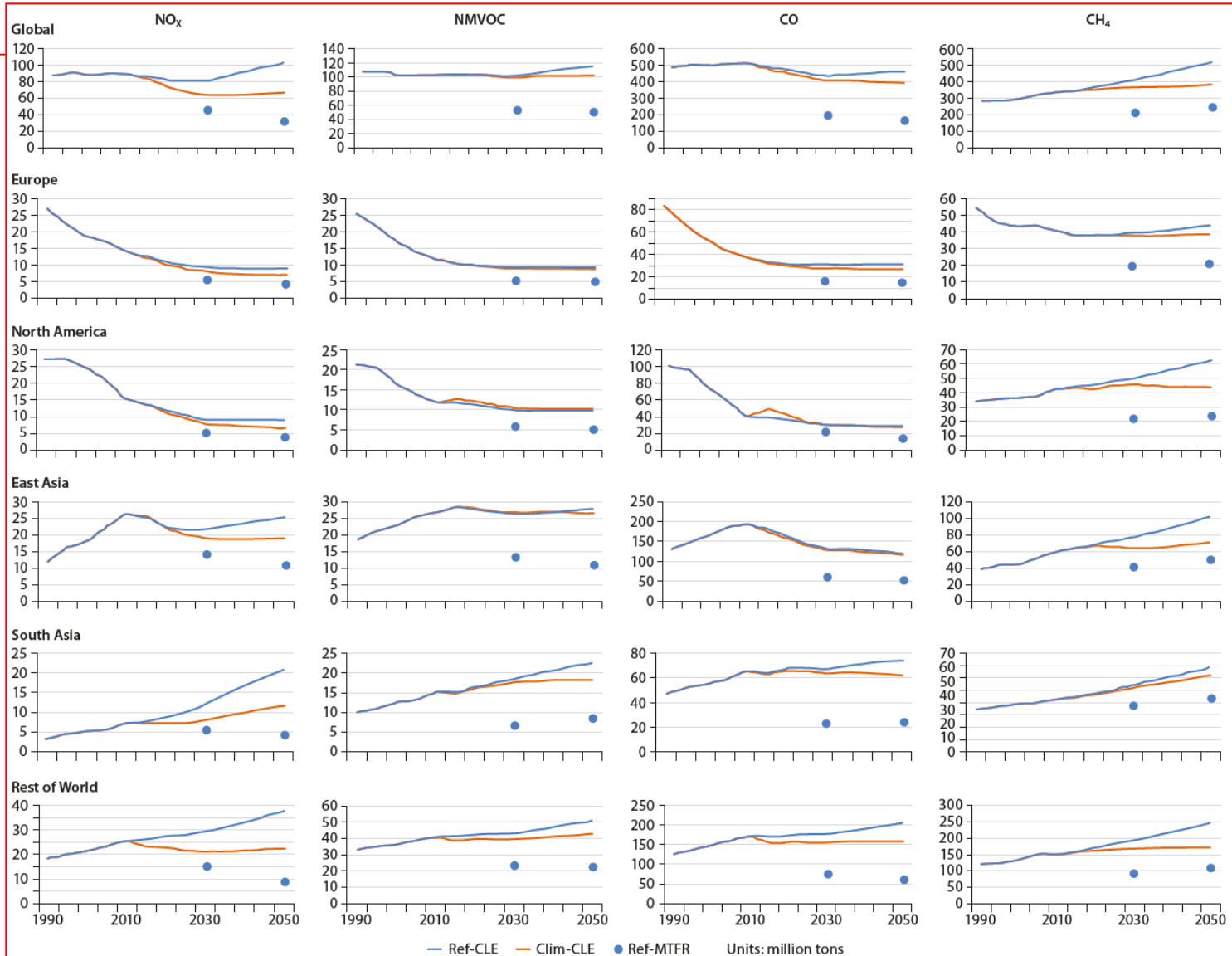


Figure 33. Trends in anthropogenic emissions (million tons) of nitrogen oxides (NO_x , as NO_2), non-methane volatile organic compounds (nmVOC), carbon monoxide (CO) and methane (CH_4) for the world and five major regions, and the Ref-CLE (current legislation scenario for air pollution), Clim-CLE (current legislation scenario for air pollution including climate mitigation measures) and Ref-MTFR (maximum technically feasible reduction scenario for air pollution) scenarios. The first scenario year is 2015 (Amann et al., 2013).