


CYKLUS DUSÍKU, FOSFORU, SÍRY A TECHNOLOGIE ČOV

*GA921 GEOCHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
JS 2023*

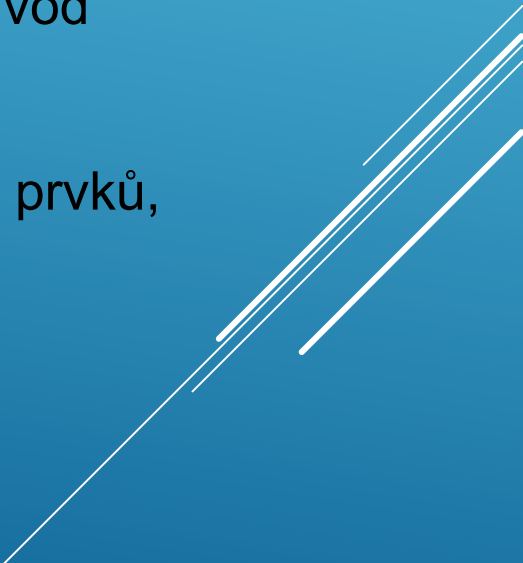
Mgr. Štěpán Káňa
doc. Mgr. Eva Geršlová, Ph.D.

Masarykova univerzita, Brno

HLASOVACÍ ROZCVIČKA

- Přihlaste se, kdo tu jste.
 - Kdo by chtěl spát/obědovat?
 - Kdo se těšil/těší na dnešní lekci?
 - Kdo si pamatuje, co jste probírali minule?
 - Koho bavila na SŠ chemie?
- 

CO NÁS ČEKÁ A NEMINE?

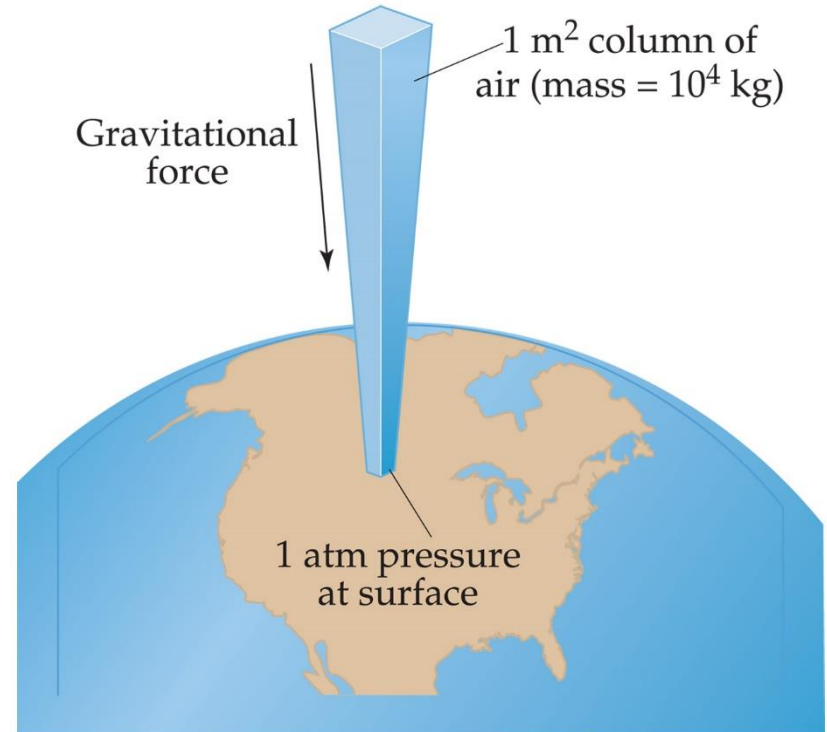
- Podíváme se na plyny a tlak
 - Představíme si cykly dusíku, fosforu a síry
 - Ukážeme si jejich jednotlivé formy a významné transformační procesy
 - Budeme diskutovat environmentální problémy a výzvy spojené se škodlivými sloučeninami
 - Podíváme se na technologii čištění odpadních vod
 - Dnes budete potřebovat: periodickou soustavu prvků, kalkulačku a chuť se vzdělávat
- 

Tlak

- vyjadřuje velikost síly F , působící kolmo na plochu.

$$P = \frac{F}{A}$$

- Atmosférický tlak



Jednotky tlaku

- Pascal
 - $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
- Bar
 - $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$
- Atmosféra
 - $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$
- Torr (mm Hg)
 - $1 \text{ torr} = 133,322 \text{ Pa}$
- PSI (pound per square inch)
 - $1 \text{ PSI} = 6\,894,75729 \text{ Pa}$

Dalton's Law of Partial Pressures

- The total pressure of a mixture of gases equals the sum of the pressures that each would exert if it were present alone.

- In other words,

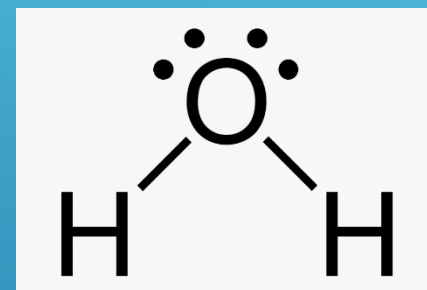
$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Úkoly:

- Příklad 1: Spočítejte parciální tlaky atmosférického dusíku a kyslíku, jestliže je naměřen tlak atmosféry 1 barr. (vyjádřete v Pa)
- Příklad 2: Uveďte, jakými přírodními pochody vznikají tyto plyny: CO₂; O₂; H₂S; CH₄; NH₃ (uvolňují se to atmosféry)?

VYVOLÁVACÍ TESTÍK

1. Jaké jsou chemické značky dusíku, fosforu a síry?
2. Jaké jsou jejich anglické názvy?
3. Uveďte jakoukoliv sloučeninu dusíku, fosforu a síry.
4. Kterého z těchto prvků je na Zemi nejvíce?
5. Co to je oxidační číslo?
6. Co znamená pojem „oxidace“?
7. Co je opakem oxidace?
8. Který skupenský stav (krystalická látka, vodný roztok nebo plyn) má nejlepší mobilitu?
9. Co bylo důvodem omezení sloučenin fosforu v pracích prášcích?
10. Na jakou horninu mají kyselá deště značný vliv?



BIOCHEMICKÉ CYKLY TÉŽ KOLOBĚHY PRVKŮ

- Popisují jednotlivé formy (sloučeniny, specie) prvků, jejich mobilitu a přeměny v rámci živých i neživých systémů Země
- Platí zákon zachování hmotnosti (prvků) a energie
- Dost komplexní záležitost s mnoha faktory
 - využívají poznatků chemie, biochemie, geologie, biologie,...
- Proč je důležité je studovat?
 - některé formy prvků mají toxické účinky na životní okolí
 - některé formy vykazují podstatný vliv na klimatické podmínky

Dusík

- 1) Největší rezervoár – atmosféra (obsah 78 obj. % N_2)
- 2) Jako dusičnan obsažen v chilském ledku – nerost nitronatrit ($NaNO_3$)
- 3) Základní biogenní prvek (obsažen v proteinech, enzimech, nukleových kyselinách, alkaloidech, barvivech)
- 4) V nadbytku omezuje růst rostlin.

Forma výskytu:

- amoniakální $NH_3(g), (NH_4)^+_{(aq)}$
- organická $C-NH_2, C=N-C, C-(NH)-C$
- molekulární $N_2(g)$
- dusitanový $(NO_2)^-_{(aq)}$
- dusičnanový $(NO_3)^-_{(aq)}$

Úkol: Určete oxidační čísla dusíku u všech jeho forem

Přeměny jednotlivých forem mohou probíhat mikrobiální cestou (viz dále) nebo chemickou

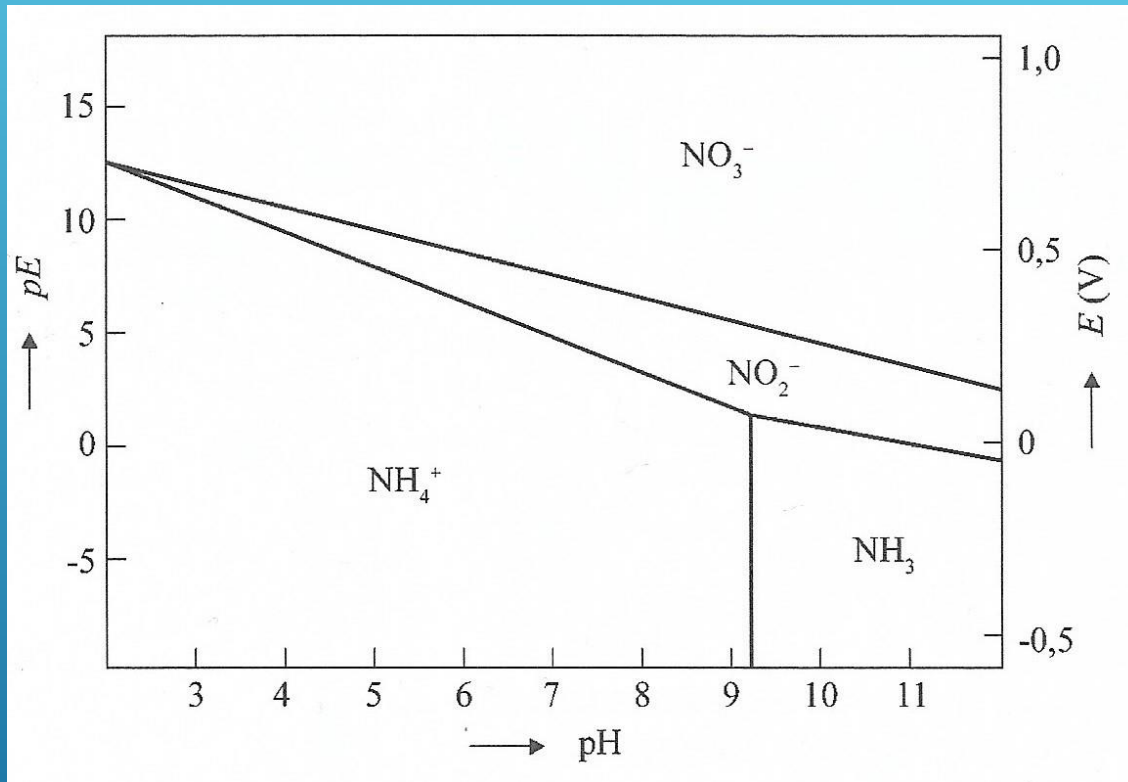


Diagram oblastí převažujících dusíkových specií v závislosti na pH a E

Další formy dusíku

V atmosféře velmi hojné oxidy dusíku:

- N_2O oxid dusný
- NO oxid dusnatý
- NO_2 oxid dusičitý

Směs NO a NO_2 se často označuje jako „ NO_x “

Dále existují (většinou antropogenního původu):

- $(\text{CN})^-$ kyanidy, $(\text{OCN})^-$ kyanatany, $(\text{SCN})^-$ thiokyanatany



Otrávená Bečva (2020) pravděpodobně směsí kyanidů

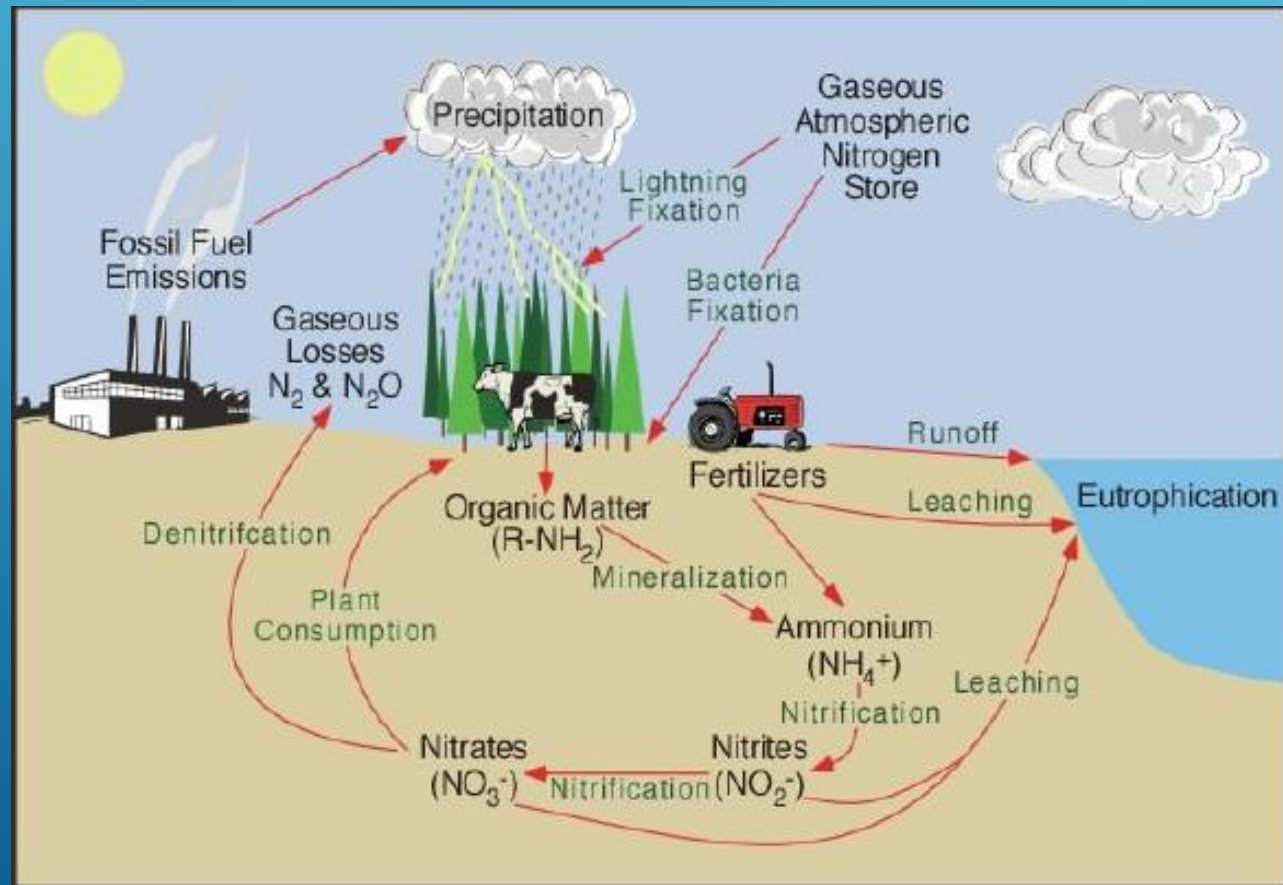
Cyklus dusíku

- Výrazně ovlivněn činností člověka
- Vyčleňujeme:

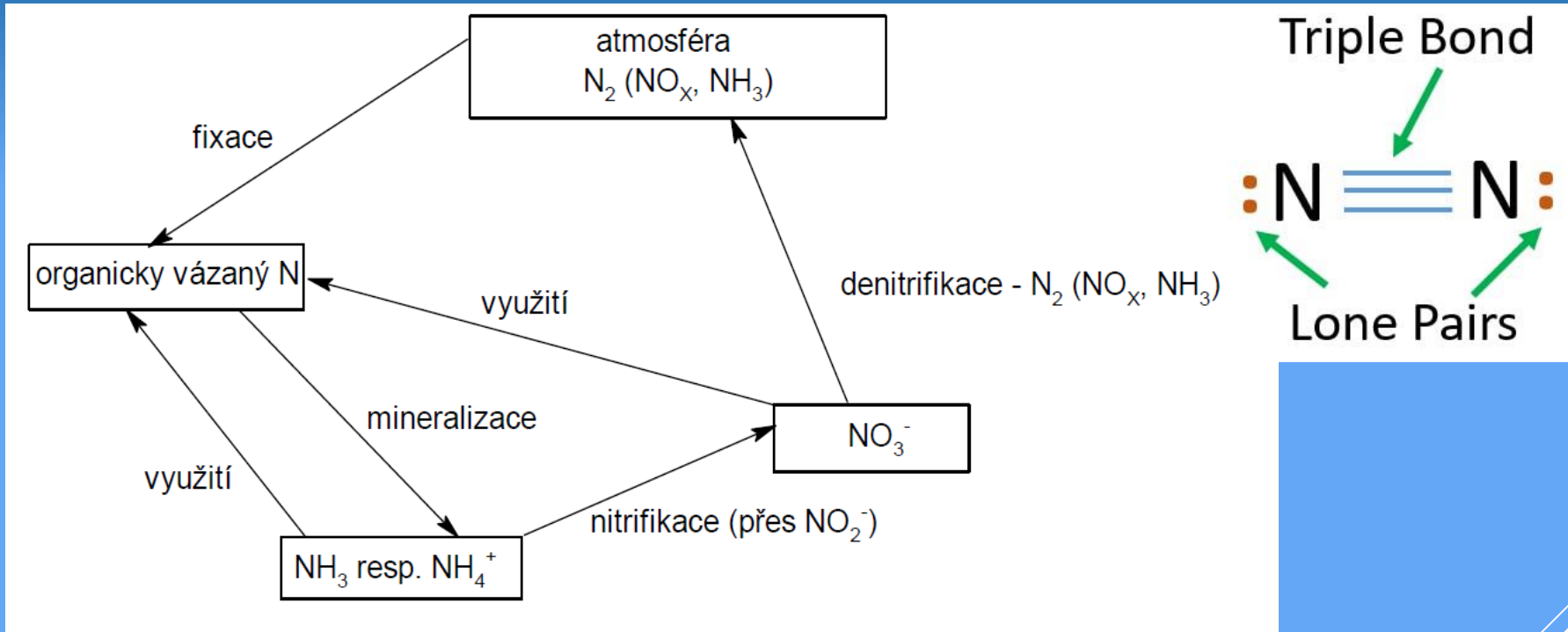
Abiotické transformace (zejména v atmosféře)

Biologické procesy (fixace, mineralizace, nitrifikace, denitrifikace)

Fyzikální procesy a transport sloučenin dusíku (konvekce, difuze)



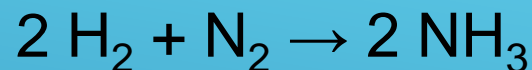
FIXACE



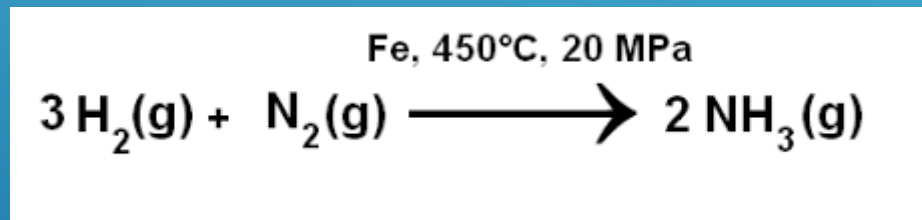
Biofixace (diazotrofie)

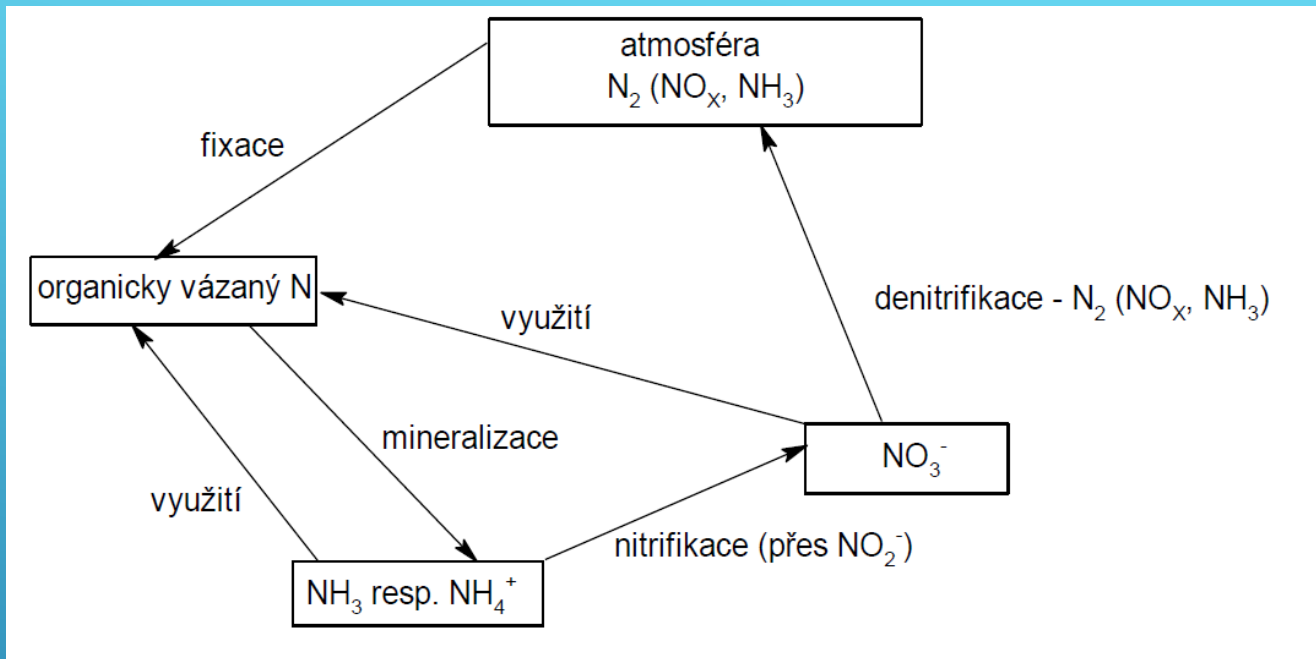
- přeměna N₂ na formu dostupnou pro živé organismy, to je N³⁻, pomocí bakterií např. *Azotobacter*, *Rhizobium*, fixace jsou schopné i některé sinice
- bakterie žijí: a) volně v půdě, b) v asociaci s kořenovým systémem, c) v symbióze s kořeny bobovitých rostlin

HYDROGENACE DUSÍKU (DUSÍKOVÁ REDUKCE)



- Atmosferická (kosmická) (vyžadováno redukční prostředí, přítomnost radikálů při elektrických výbojích, UV záření)
- Haberova – Boschova synstéza amoniaku (1913)
milník v chemickém průmyslu





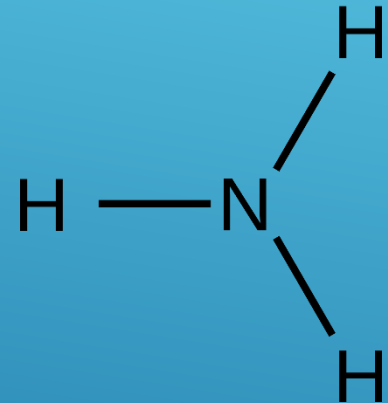
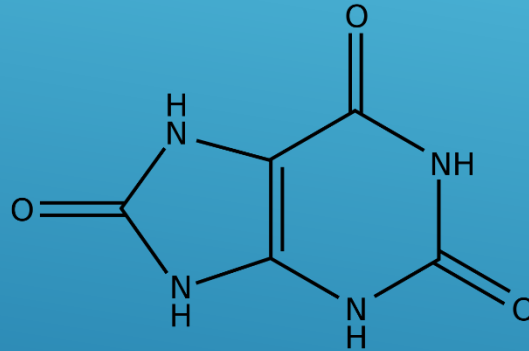
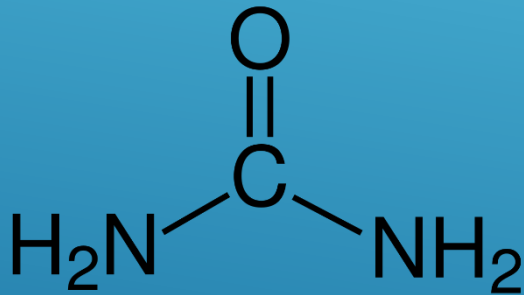
Mineralizace – mikrobiální proces rozkladu organických látek, při němž se uvolňují z organických vazeb živiny, které mohou být využity rostlinami. Mineralizací organických dusíkatých látek se většinou myslí proces amonifikace, tj. přeměna organických sloučenin na amoniak.

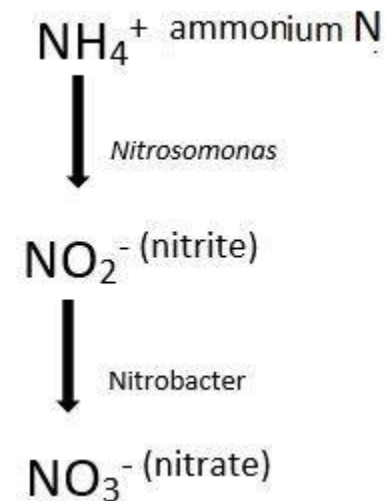
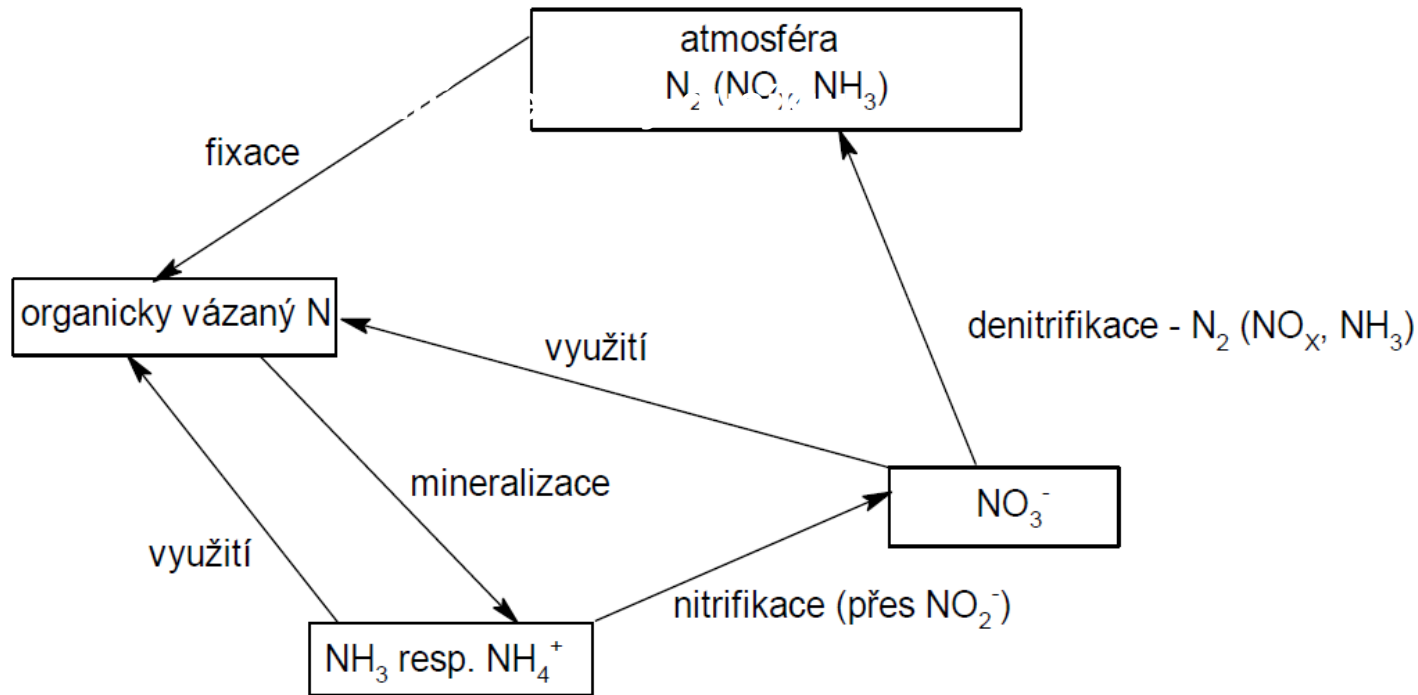
Výsledným produktem metabolismu dusíkatých látek je:

močovina u savců

kyselina močová u ptáků a plazů

amoniak u ryb a dalších vodních živočichů

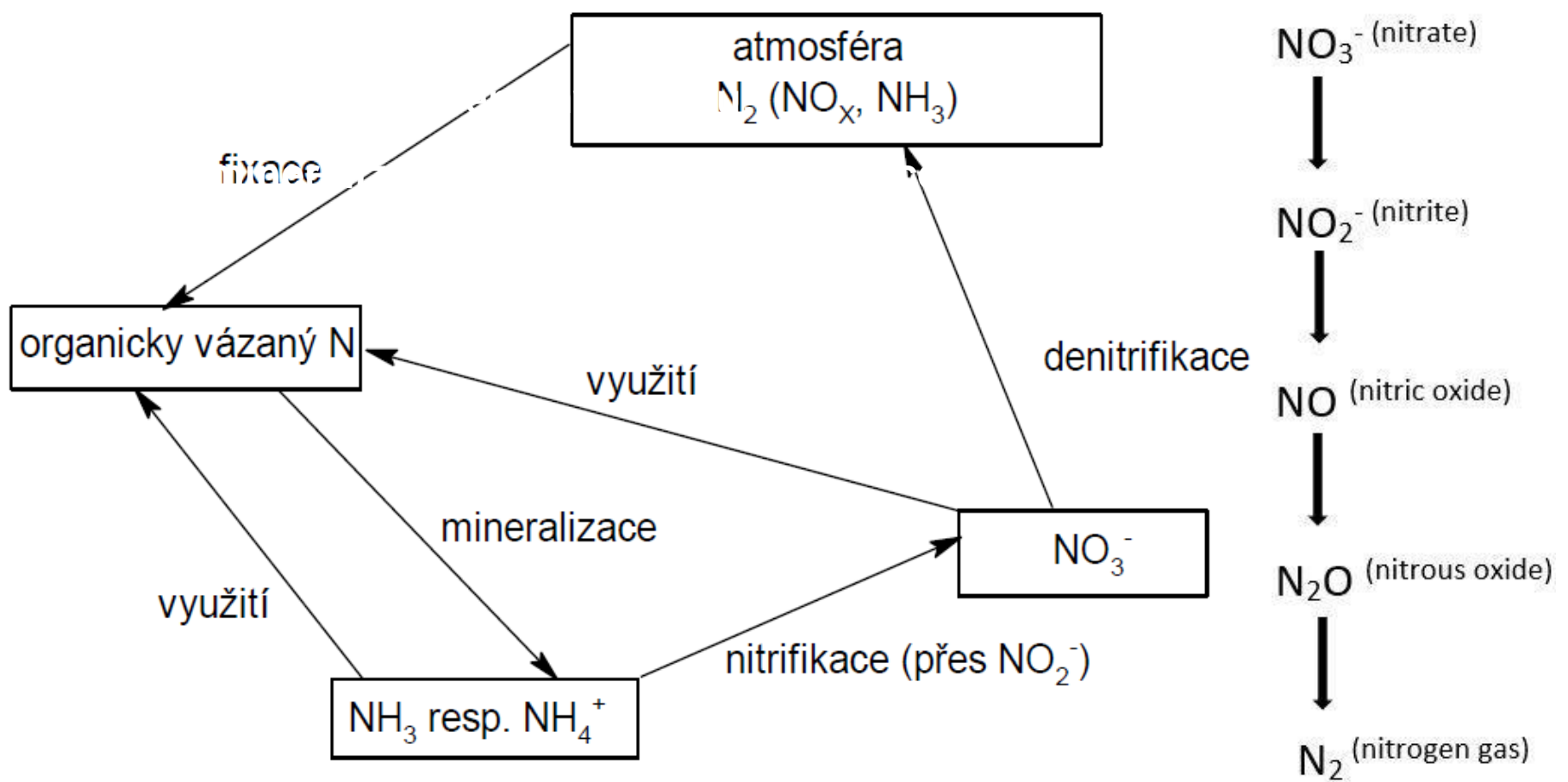




Nitrifikace = mikrobiální oxidace amoniaku na dusičnany přes dusitany.
 = transformace relativně nepohyblivé amonné formy na velmi pohyblivou dusičnanovou formu. Tím se dusík zpřístupňuje rostlinám jako dobře využitelná živina. Vzniká riziko jeho ztrát vyplavováním a denitrifikací.

Během nitrifikace roste kyselý charakter a naopak zásaditý klesá

Nitrifikace je způsobena především autotrofními organismy (CO_2 využívají pro tvorbu biomasy a oxidaci amoniaku jako zdroj energie)

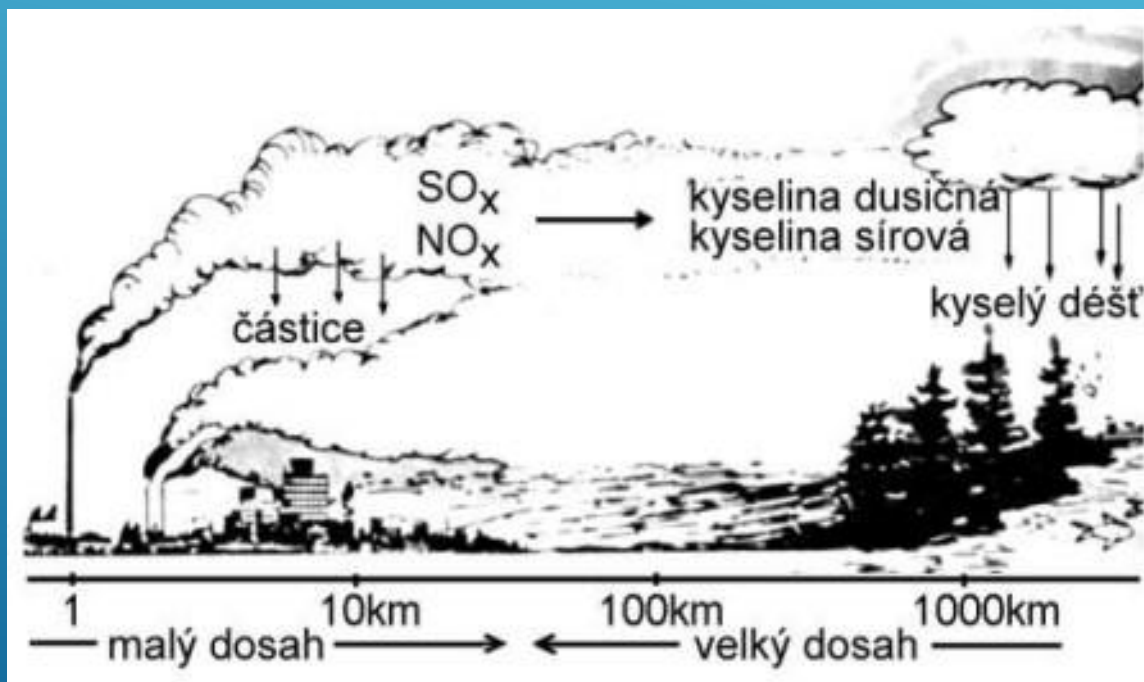


Denitrifikace – proces, při kterém jsou nitráty za přítomnosti lehce rozložitelných organických látek redukovány na oxidy dusíku až elementární dusík.

Denitrifikace je způsobena heterotrofními organismy, zdroj energie slouží organické látky, které se během procesu oxidují na CO_2 .

Antropogenní ovlivnění dusíkového cyklu

- Hnojení (vyplavování hnojiv a eutrofizace vod)
- Spalování fosilních paliv – vznik oxidů dusíku „NO_x“ a vznik kyselých dešťů
- Spalování biomasy



Spotřeba hnojiv v ČR, zdroj ČSÚ

<https://www.czso.cz/documents/10180/171419384/32019822.pdf/8ac5e2b3-d4f3-44c5-aa3f-35909556d663?version=1.1>

Emise NO_x v ČR, zdroj ČHMÚ

<https://info.chmi.cz/rocenka/ko2020/2.php>

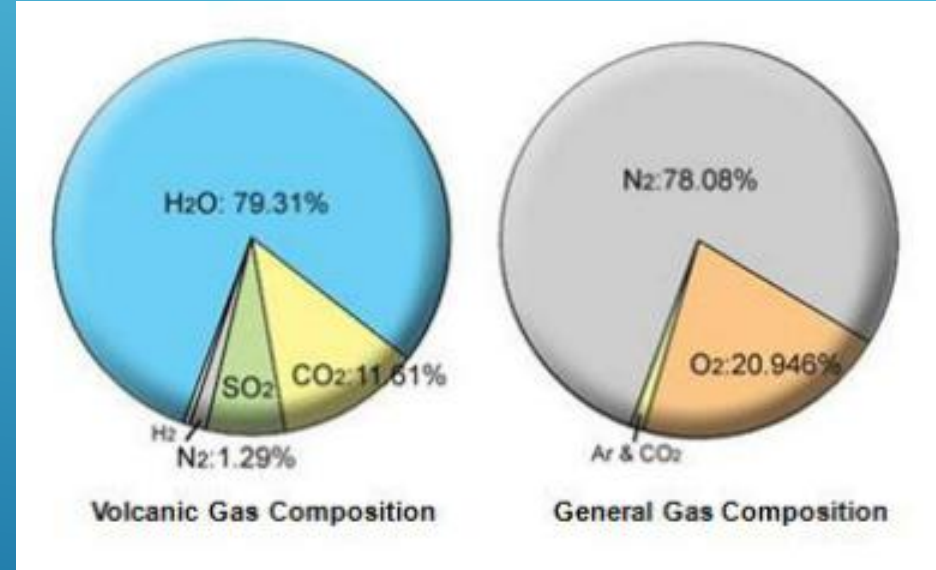
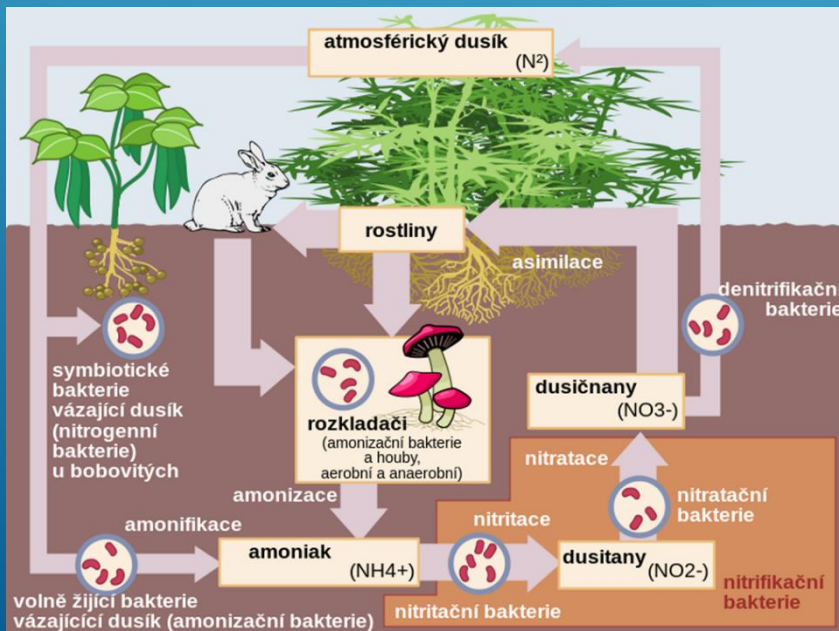


CYKLUS DUSÍKU

N_2O (skleníkový plyn) uvolňován bakteriemi ze zemědělských odpadů, uvolňování z půdy zavlažováním, vypalováním pralesů, hnojení a komunální odpad (\rightarrow řasy)

- podstatné nebezpečí pro ozonovou vrstvu ($N_2O + O_3 \rightarrow 2 NO_2$)

Sopečná aktivita **nepředstavuje** významný zdroj dusíkových plynů



JAK SNÍŽIT EMISE NO_xŮ?

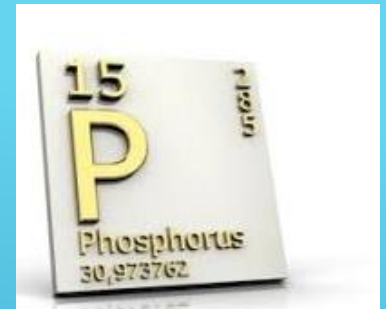
Úkol:

Zkuste navrhnout princip metody, která snižuje emise oxidů dusíků ve spalovacích motorech automobilů.

Jak na to? Klad'te si ty správné otázky...

- 1. Jak vznikají oxidy dusíku? V jaké jsou formě?**
- 2. Jaká sloučenina (forma) dusíku je běžná pro přírodu (hojná) a není environmentálně závadná?**
- 3. Jakým typem reakce docílíme vznik sloučeniny z bodu 2?**

Fosfor



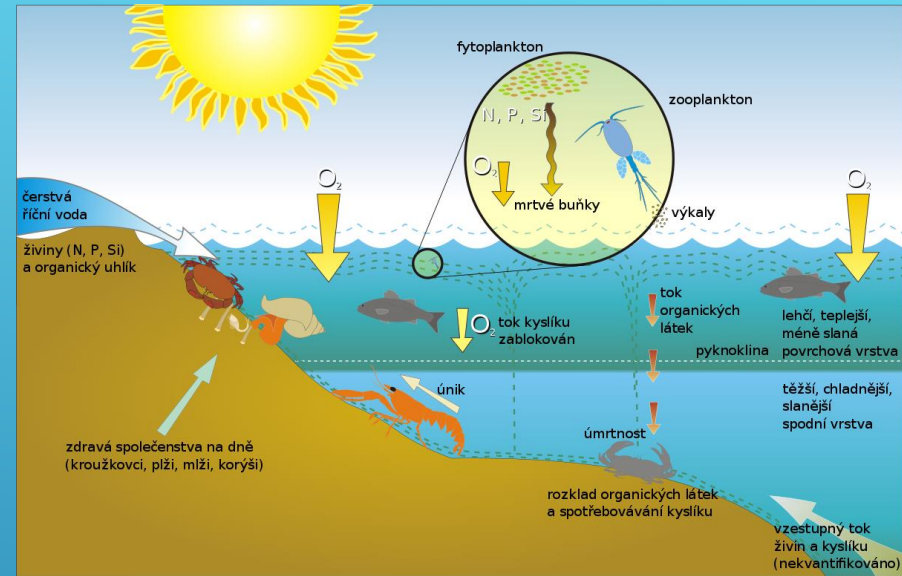
- 1) Společně s dusíkem patří mezi nejdůležitější makroprvky
- 2) Nemá významné plynné (těkavé) sloučeniny – nevstupuje do atmosféry
- 3) Nepodléhá mikrobiálním transformacím
- 4) Oxidačně-redukční reakce – v porovnání s ostatními biogenními prvky nevýznamné (fosfor se vyskytuje převážně v oxidačním čísle +5)

Výskyt (pouze ve sloučeninách):

- minerál fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ a hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$
- v kostech a zubech ve formě apatitů
- V roztocích ve formě fosforečnanů $(\text{PO}_4)^{3-}$ (jednoduchých, cyklických nebo v řetězcích)
- v biochemických sloučeninách: nukleové kyseliny, ATP, NADP, fosfolipidy, fosforilované sacharidy,

Cyklus fosforu

- 1) Velmi pomalý proces
- 2) Jediný cyklus bez plynné fáze
- 3) Bakterie nejsou významným činitelem
- 4) Hlavní rezervoáry
– biosféra a zemská kůra



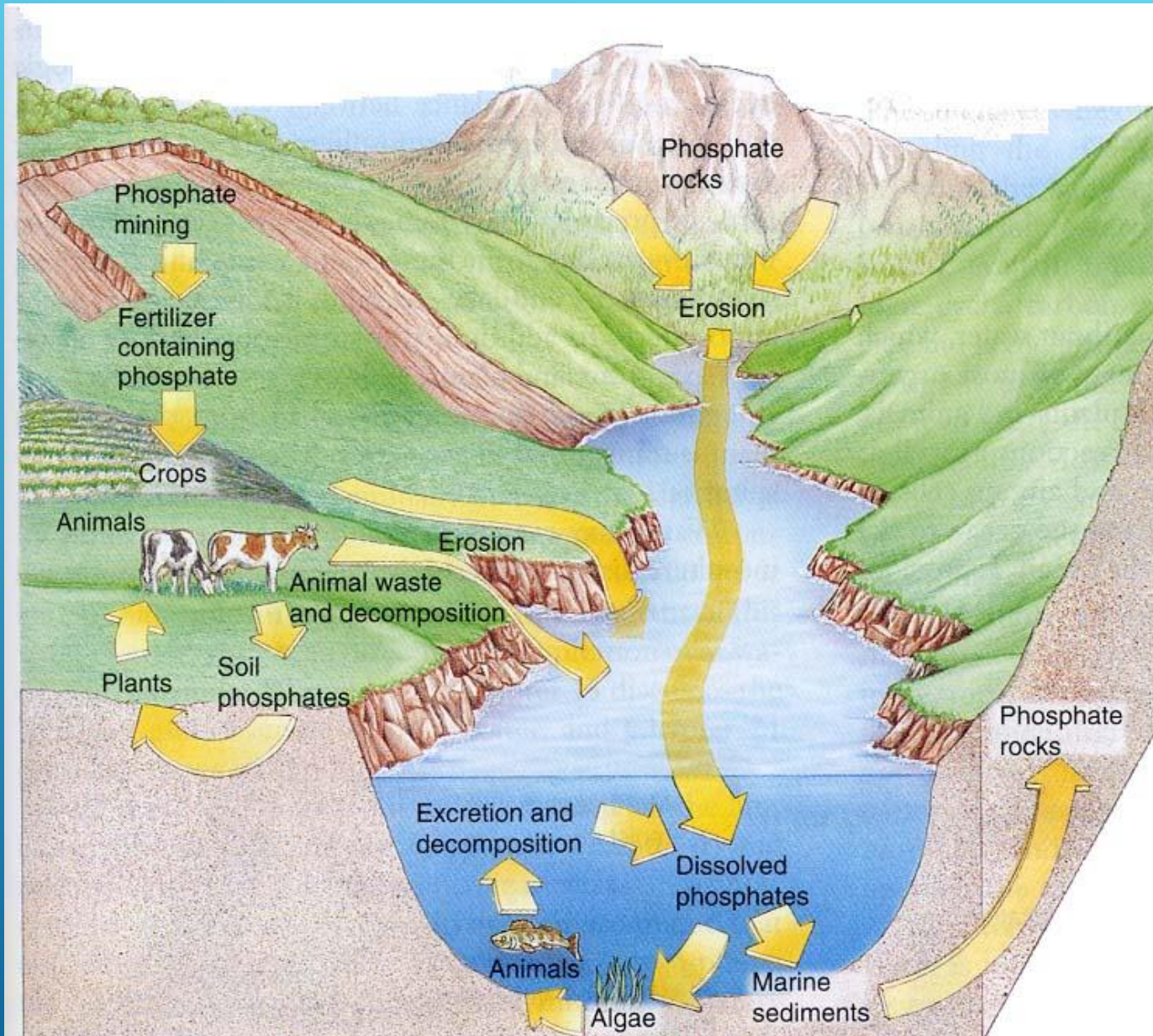
- 1) Rozklad organických materiálů,
 - 2) Větrná eroze, vodní aerosol
 - 3) Suchá/mokrý depozice
 - 4) Zvětvávání matečné horniny
 - 5) Činnost člověka
- těžba fosfátů
 - hnojiva, detergenty, protikorozivní látky
 - eutrofizace vod



Eutrofizace vody

LETNÍ ÚHYN Y RYB





Biogenní původ fosfátů

(prekurzory apatitů)

Vznikají reakcí trusu mořských ptáků a netopýrů (tzv „guáno“, bohaté na P a Mg) s kalcitý a jíly při nízkém pH, také součástí ledvinových kamenů

- Minerál **brushit** ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) – popsán roku 1865 G. J Brushem
- Minerál **struvit** ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) – popsán roku 1845 G. L. Ulexem



brushit



struvit

Síra

16	-II, IV, VI	6
	S	8
	síra	2
	sulphur	
3,44		32,066

- 1) Důležitý biogenní prvek
- 2) Vysoce mobilní prvek
- 3) Významný antropogenní kontaminant
- 4) Značná mikrobiální činnost a rozmanité oxidační stavy

VÝSKYT

- v elementární (prvkové) formě poblíž vulkánů či termálních minerálních pramenů
- minerály pyrit FeS_2 sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ v zemské kůře
- ve formě SO_2 , SO_3 a H_2S v atmosféře
- jako biologicky aktivní látky (aminokyseliny cystein a methionin) či thioly (merkaptany) R-S-H nebo thioétery $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ (velice zapáchající substance)

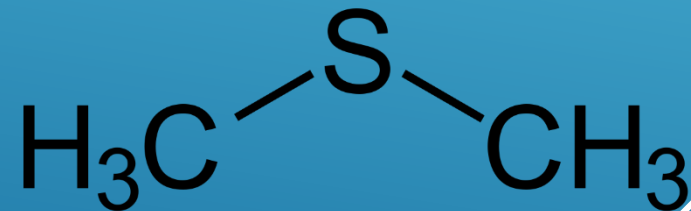
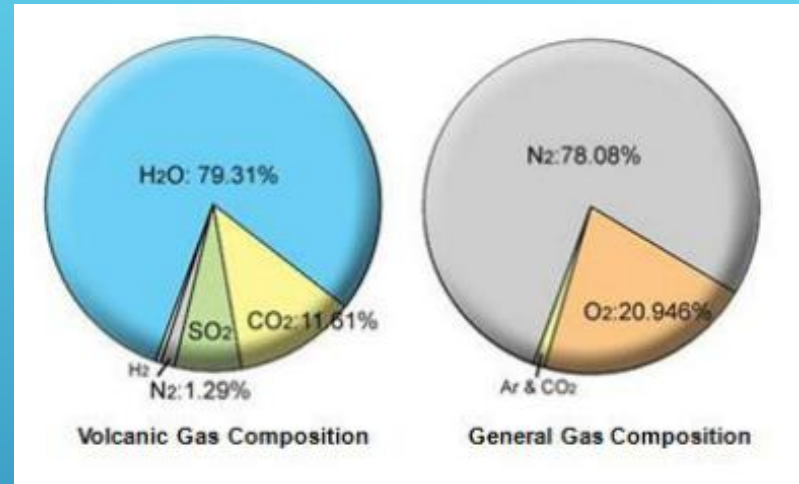
Síra v různých oxidačních stavech

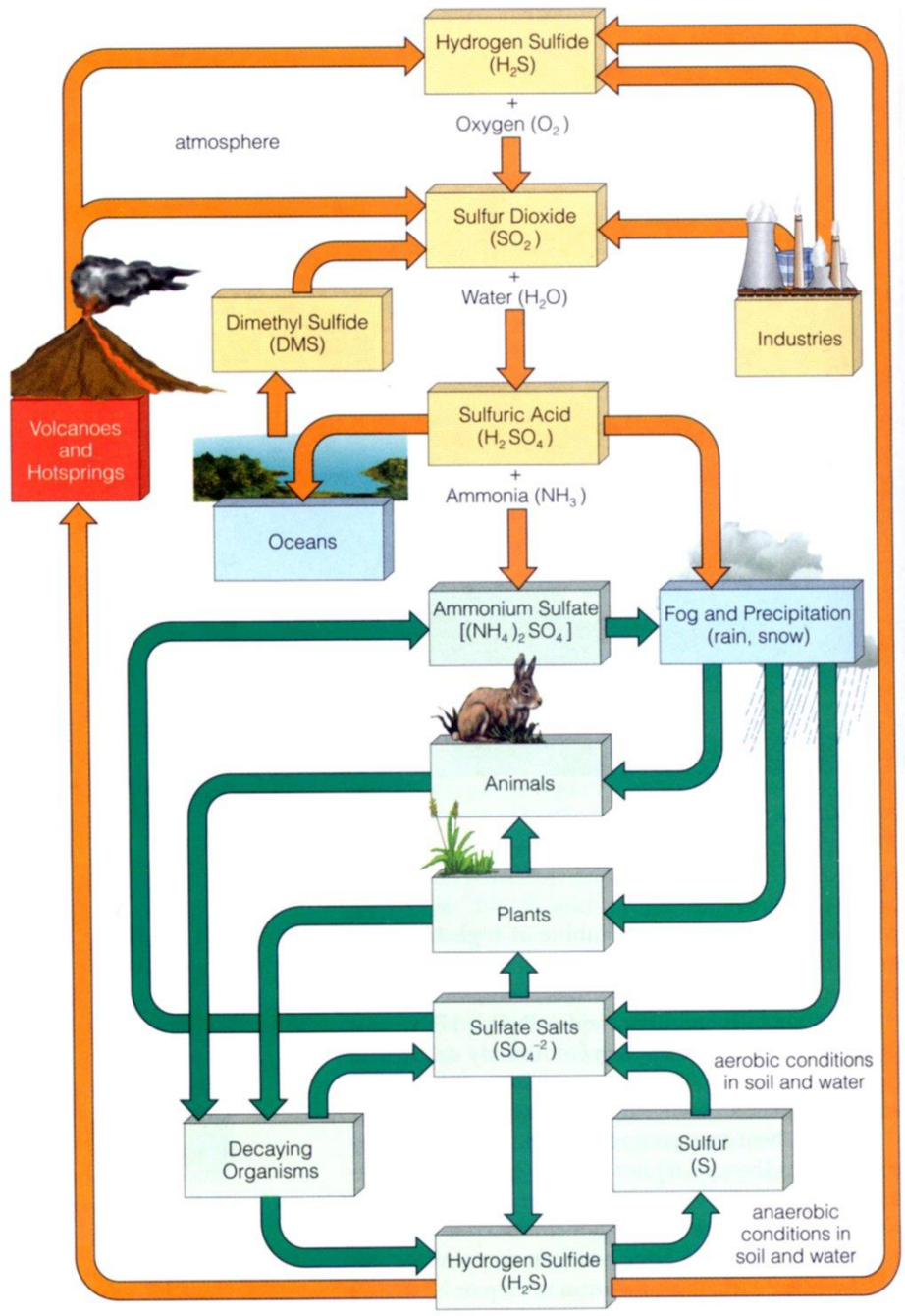
-II	sulfan a jeho iontové formy thiokyanaty	H_2S , $(\text{HS})^-$, S^{2-} $(\text{SCN})^-$
0	elementární síra	S
II	thiosířany	$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$
IV	siřičitany	$(\text{SO}_3)^{2-}$
VI	sířany	$(\text{SO}_4)^{2-}$

Oxidace probíhá převážně chemickou i biochemickou cestou,
ale **redukce** probíhá jen biochemicky.

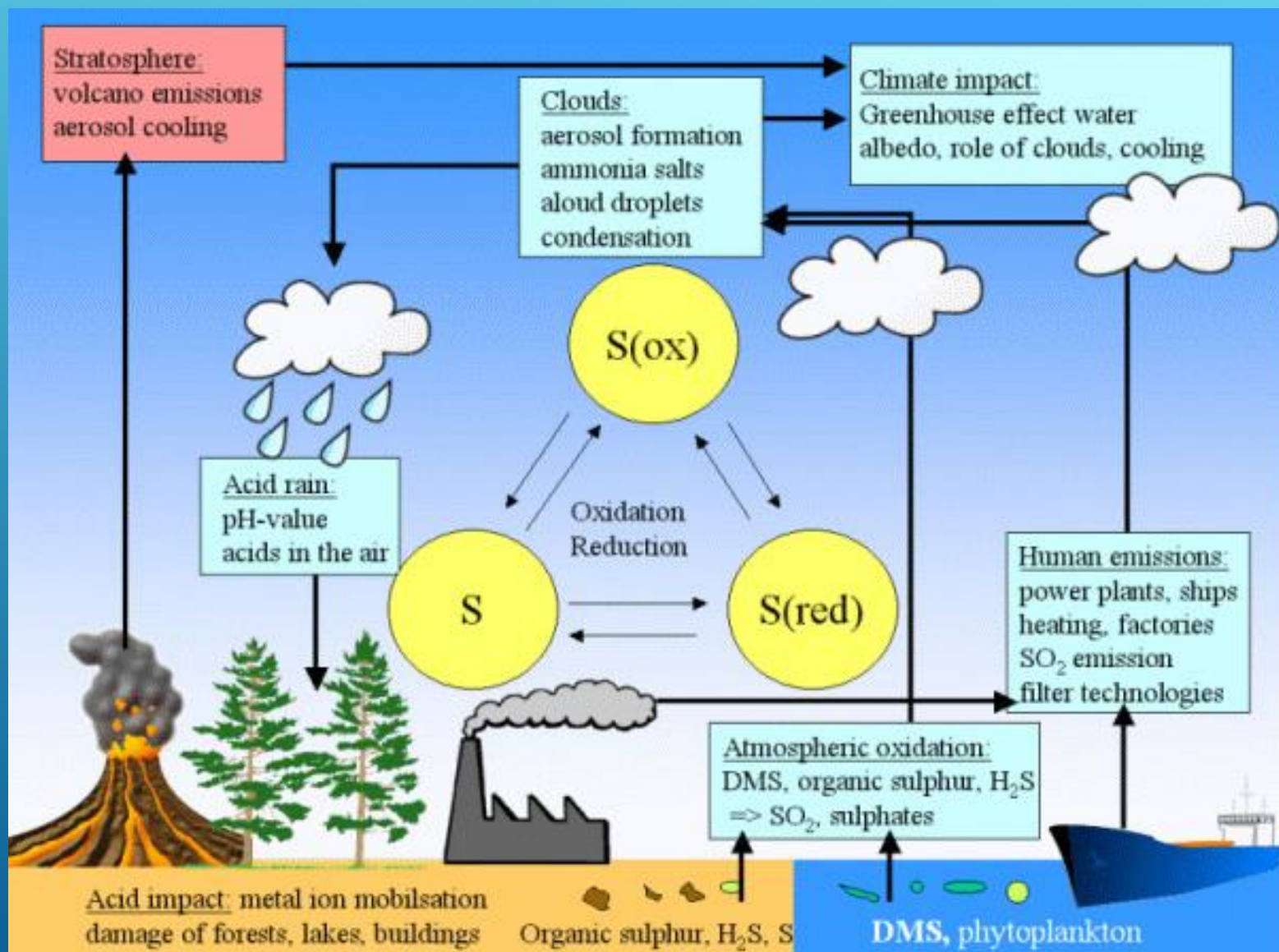
CYKLUS SÍRY – HLAVNÍ VSTUPY

- H_2S a SO_2 uvolňován z aktivních vulkánů
- mikrobiální rozkladem organické hmoty
 - za anaerobních podmínek H_2S ,
 - za aerobních koloidní síra nebo SO_4^{2-}
- SO_4^{2-} do atmosféry tříštěním slané vody
(obsah síranů cca 2,7 g/kg)
- DMS (dimethylsulfid) uvolňován do atmosféry planktonem
- Člověk:
 - kolem 1/3 z celkového množství síry do atmosféry (99 % SO_2)
 - spalování fosilních paliv a biomasy (2/3)
 - zpracování ropy, minerálních zdrojů



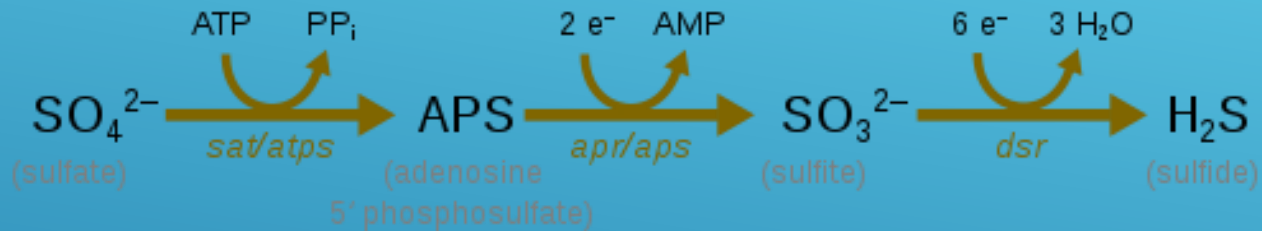


Cyklus síry - klíčové toky



Vznik pyritu – FeS₂

- pyrit uložený v sedimentech je výsledkem redukce síranů v sedimentárních vodách obsažených pomocí anaerobních bakterií (tzv. SRB – *sulfate reducing bacteria*)

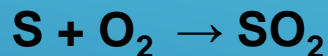


- vzniklý sulfan se sráží v přítomnosti iontů Fe²⁺ na pyrit



A teď početní úkol

Úkol: *Vypočítejte, kolik tun SO₂ emituje ročním provozem elektrárna Počerady, která získává energii spalováním hnědého uhlí. Účinnost odsiřovací jednotky činí 90 %. Jaký to je podíl vůči celkovým emisím v ČR?*



1 mol síry váží 32 g

1 mol oxidu siřičitého váží 64 g

Jak na to (náповěda)?

- Vycházejte z průměrného obsahu síry v hnědém uhlí (najděte si)
- Najděte si kolik hnědého uhlí spálí v průměru elektrárna Počerady
- Najděte si přibližný odhad množství celkových emisí SO₂ v ČR
- **Je toto číslo velké nebo malé? Jaký je trend v ČR, v Evropě, ve světě?...**

ČISTIČKA ODPADNÍCH VOD „ČOV“

- zařízení pro čištění městských odpadních vod vybavené technologií pro likvidaci splašků
- nakládání s odpadními vodami upravuje zákon 254/2001 Sb. „Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)“
- ČOV se skládá z mechanické čištění, biologického odbourávání a kalového hospodářství



ČOV Brno Modřice

Příklad z Karlových Varů

Podívejte se na toto video:

https://www.youtube.com/watch?v=jrfe1xY6KYg&ab_channel=GitechKV

Připravte se na otázky:

- Jakým způsobem odbourává technologie ČOV dusíkaté látky? Jaký je výsledný produkt?
- Jak se separují sloučeniny fosforu?
- Jak ČOV řeší nadlimitní objem přítoku (při přívalových deštích)?
- Co bychom do kanalizace dávat neměli? A proč?
- Při jakém procesu vzniká tzv. bioplyn, co to je a lze jej nějak zužítkovat?

Domácí ČOV

- Domácí čistírna odpadních vod (ČOV) slouží jako alternativa k běžné kanalizační síti.
- Hodí se zejména tam, kde není kanalizace vybudována, nebo by připojení bylo příliš drahé.
- Máte s tím někdo zkušenosti? Jaké jsou pořizovací náklady? Co je potřeba pro provoz? Jaký je čistící výkon?

