



CHEMIE OVZDUŠÍ

Přednáška č. 6

Organizace studia

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D., tel.: 220 444 458
e-mail: marek.staf@vscht.cz
web: <http://web.vscht.cz/~stafm/>
budova A, ústav 216, č. dveří 162
e-learning:
<https://e-learning.vscht.cz/course/view.php?id=105>
- Rozsah předmětu: zimní semestr
14 přednášek, 14 týdnů, 2 hodiny/týden
- Klasifikace: zkouška - ústní zkouška
- Poznámka: na předmět „Chemie ovzduší“ volně navazuje
„Technologie ochrany ovzduší“ ⇒ prolínání obsahu
cca 10 %

Osnova přednášky 6

Polutanty a významné složky atmosféry – úvod do problematiky skleníkových plynů

- Obecné rozdělení všech druhů polutantů dle účinku
- Přehled hlavních skleníkových plynů
- Mechanismus účinku skleníkových plynů
- Potenciál globálního oteplování, jeho význam a výpočet
- Radiační síla a kapacita radiační síly
- Národní plán inventarizace skleníkových plynů a hospodářské sektory podílející se na jejich emisích
- Obecný vztah mezi hospodářskou činností a emisemi GHG
- Světové emise hlavních skleníkových plynů dle druhu a dle hospodářského sektoru

Rozdělení polutantů

- Polutanty lze dělit do následujících základních skupin:

- Látky reagující kyselě - snižující pH atmosféry a následně půdy a vody;
- Látky toxické - chemicky, fyzikálně nebo radioaktivitou poškozující zdraví rostlin a živočichů;
- Látky poškozující O₃ - rozkládající stratosférickou ozonovou vrstvu;
- Skleníkové plyny - látky měnící bilanci absorpce a vyzařování tepla z atmosféry
- Prekurzory - látky, ve výchozí podobě bez nebezpečných vlastností, ale podléhající přeměnám na výše uvedené nebo umožňující jiným látkám se nebezpečně transformovat

Skleníkové plyny

- Hlavní skleníkové plyny:

- Obecně:

- H₂O (pára)

- CO₂

- C_xH_y (zejm. CH₄)

- N₂O

- F-plyny a ClF-plyny = CFC, HFC, PFC a SF₆

- O₃

- Z toho předmětem hlášení v rámci národního inventarizačního plánu:

- CO₂

- N₂O

- CH₄

- F-plyny = HFC, PFC a SF₆

- Z toho předmětem obchodování v EU ETS:

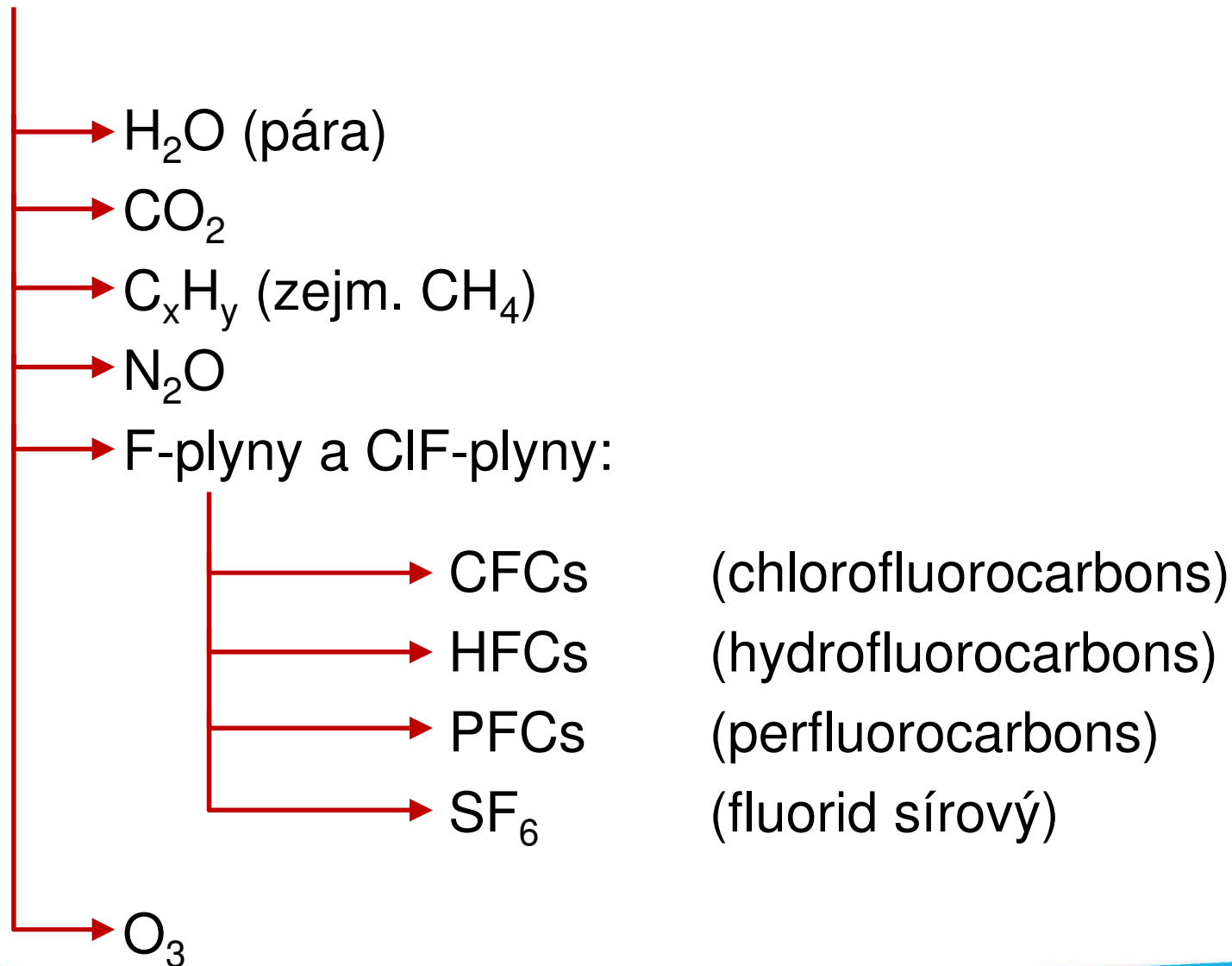
- CO₂

- N₂O

- Perfluorované uhlovodíky (PFC)

Skleníkové plyny

- Hlavní skleníkové plyny – podrobnější dělení + zkratky:



Účinek skleníkových plynů

■ Mechanismus účinku:

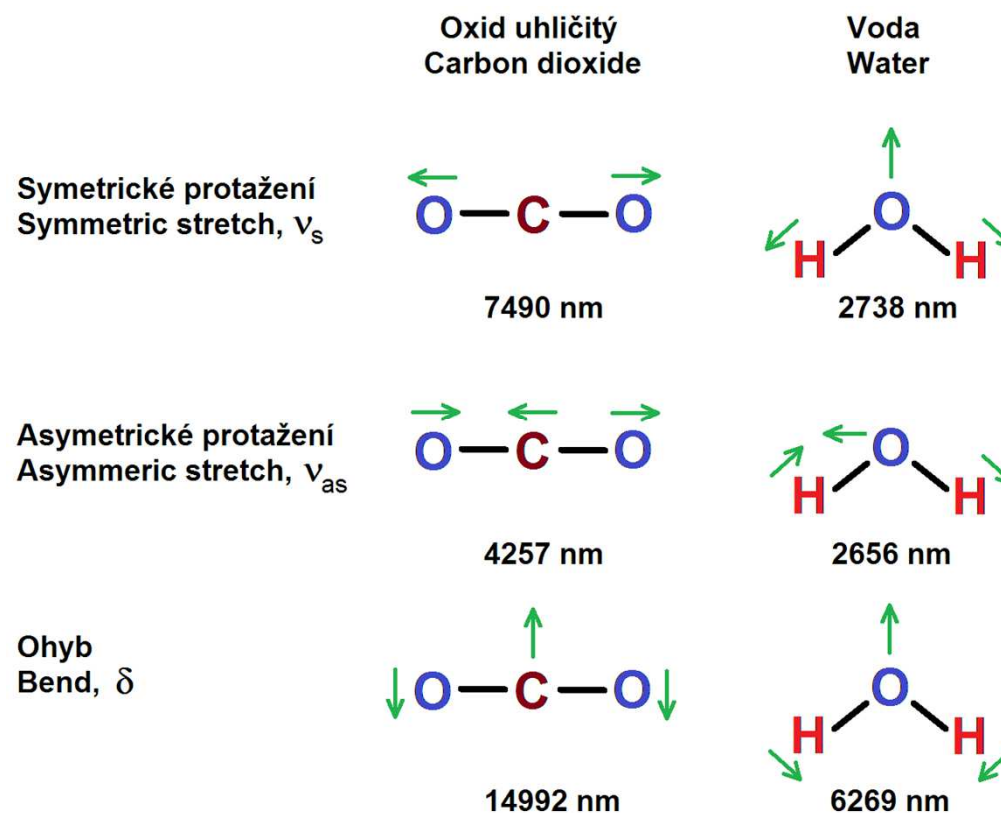
- 1 - Skleníkový plyn musí absorbovat v IR oblasti spektra;
Kvantový přechod při absorpci IR záření = hodnoty molekulárních vibrací;
- 2 - Molekula GHG musí absorpcí IR záření měnit dipólový moment:
 - Symetrické dvojatomové molekuly H_2 , N_2 , O_2 atd. nemění dipólový moment \Rightarrow nejsou IR aktivní
 - Molekuly s rozdílnými parciálními náboji na jednotlivých atomech CO , CO_2 , N_2O , NO , HCl atd. mění dipólový moment \Rightarrow jsou IR aktivní
- 3 - Molekula GHG musí mít v atmosféře dostatečnou životnost
- 4 - GHG se musí vyskytovat v nezanedbatelné koncentraci (např. prům. obsah H_2O = 0,4 % obj., prům. obsah CO_2 > 0,04 % obj.).

2023: nejvyšší obsah CO_2 = 424 ppm !

Účinek skleníkových plynů

- Mechanismus účinku:

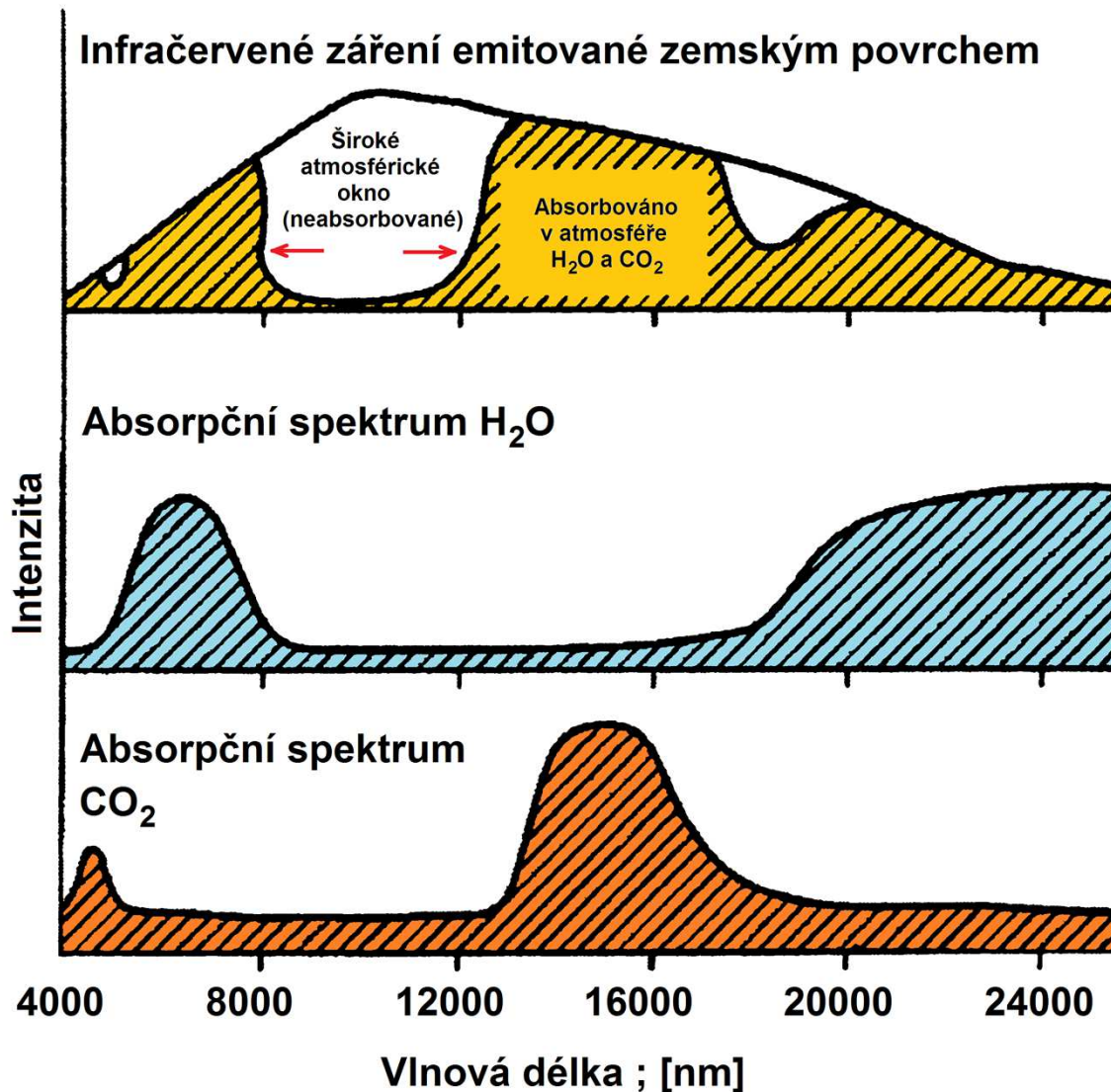
- Každá molekulární vibrace má specifickou hodnotu vlnové délky, ale 1 molekulární vibrace indukuje velký počet různých rotačních hladin ⇒ rozšíření absorpčního pásu.
- Příklad – molekulární vibrace CO₂ a H₂O:



Účinek skleníkových plynů

- Mechanismus účinku:

Díky rozšíření absorpčního pásu vykryje CO_2 a H_2O značný podíl IR záření emitovaného zemským povrchem.



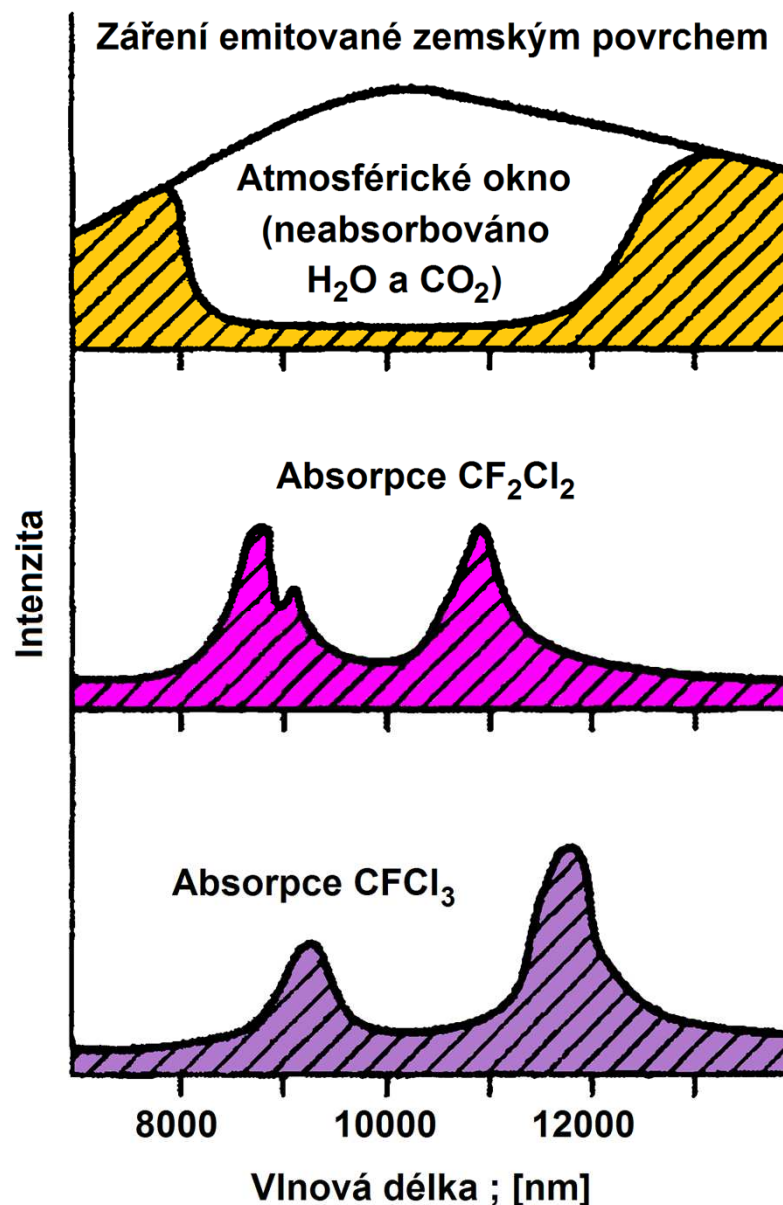
Účinek skleníkových plynů

- Mechanismus účinku:

Prostor širokého atmosférického okna (možnost volného vyzařování IR spektra do vesmíru) zaplněn absorpcí:

Methanu
 N_2O
CFC
HFC
PFC

Každá látka absorbující v oblasti atmosférického okna je mnohem horší, než CO_2 a H_2O .



Výpočet účinku skleníkových plynů

- Global warming potential, GWP (Potenciál globálního oteplování)
 - GWP je relativní měřítko, kolik tepla daný plyn zadržuje v atmosféře;
 - Porovnává množství tepla, zadržovaného jistým množstvím daného plynu vzhledem ke stejnému množství CO_2 ;
 - Je vyjádřen jako bezrozměrný faktor vůči CO_2 , mající přidělen faktor 1;
 - GWP je počítán pro specifický časový horizont, obvykle 20, 100 nebo 500 let;
 - Např. v 5. zprávě IPCC měl CH_4 atmosférickou životnost 12,4 roku, pro 20-letý horizont $\text{GWP} = 86$, pro 100-letý horizont $\text{GWP} = 34$ (srovnej s inventarizací);
 - Důsledek: metodika stanovení GWP a volba časového horizontu výrazně ovlivňuje číselnou hodnotu.

Výpočet účinku skleníkových plynů

- Global warming potential, GWP (Potenciál globálního oteplování)
 - GWP závisí na následujících faktorech:
 - Míra absorpce IR záření danou látkou;
 - Pozice látkou absorbovaných vlnových délek ve slunečním spektru;
 - Životnost dané látky v atmosféře.

Výpočet účinku skleníkových plynů

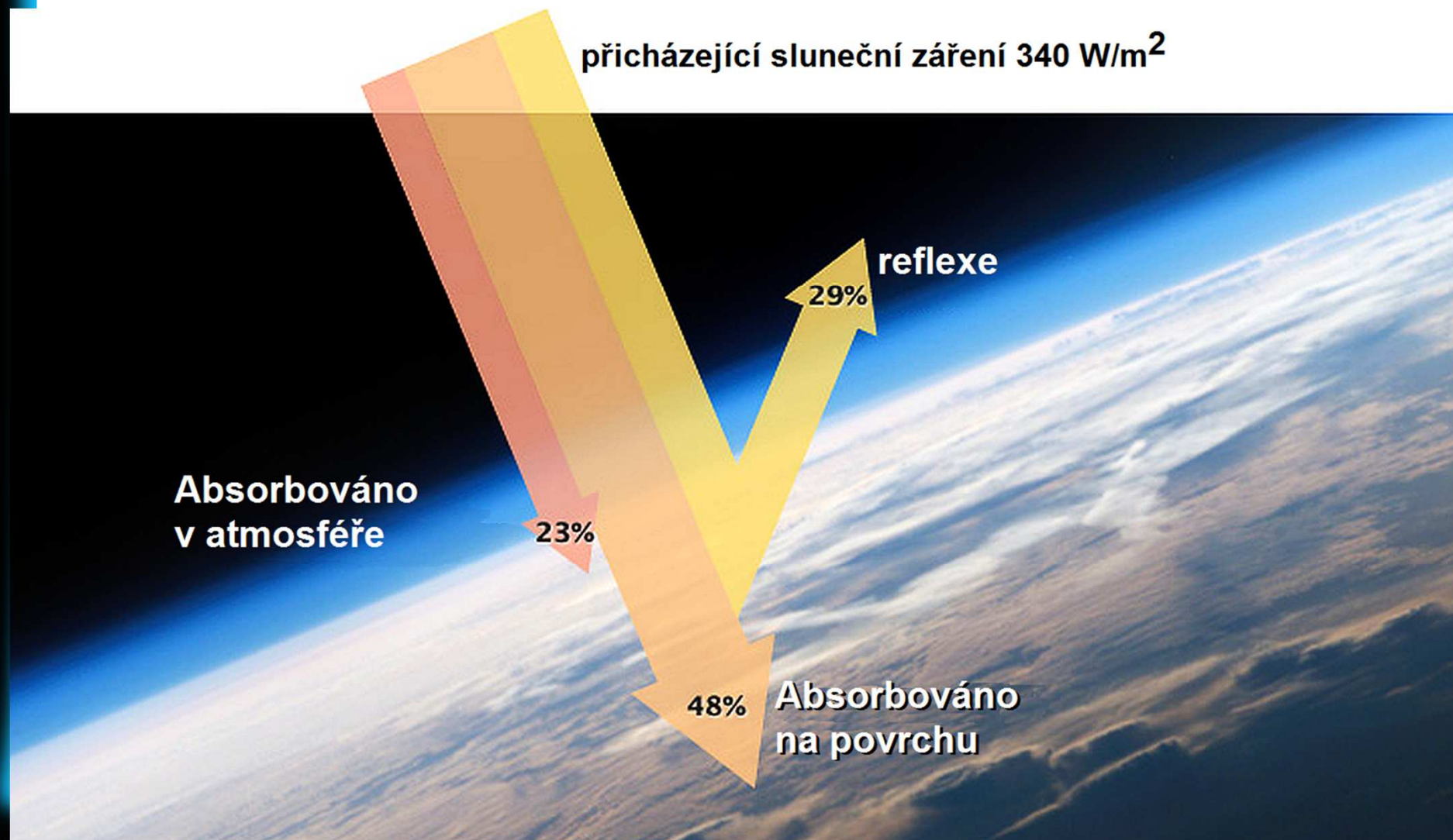
- Global warming potential, GWP (Potenciál globálního oteplování)
 - Vysoký GWP koreluje s velkou absorpcí IR spektra a dlouhou životností dané látky v atmosféře.
 - Závislost GWP na absorbované vlnové délce je složitější. Pokud plyn absorbuje při určité vlnové délce, nemusí to mít velký vliv na jeho GWP, pokud atmosféra většinu záření v této vlnové délce již absorbuje jinak.
 - Plyn má největší účinek, pokud absorbuje v okně, kde je atmosféra transparentní. Závislost GWP jako funkce vlnové délky byla zjištěna, empiricky.
 - GWP skleníkového plynu přímo závisí na jeho IR spektru \Rightarrow výhodné použití IR spektroskopie ke studiu emisí skleníkových plynů.

Výpočet účinku skleníkových plynů

- Radiative forcing
 - **Radiační síla** (radiative forcing) = klimatické působení: definováno jako rozdíl mezi sluneční energií absorbovanou Zemí a energií vyzářenou zpět do vesmíru.
 - Standardně se definuje v tropopause;
 - Jednotka: Watt na čtvereční metr zemského povrchu;
 - Pozitivní radiační působení = převaha absorbované energie nad vyzářenou \Rightarrow oteplování systému;
 - Negativní radiační působení = převaha vyzářené energie nad absorbovanou \Rightarrow ochlazování systému.

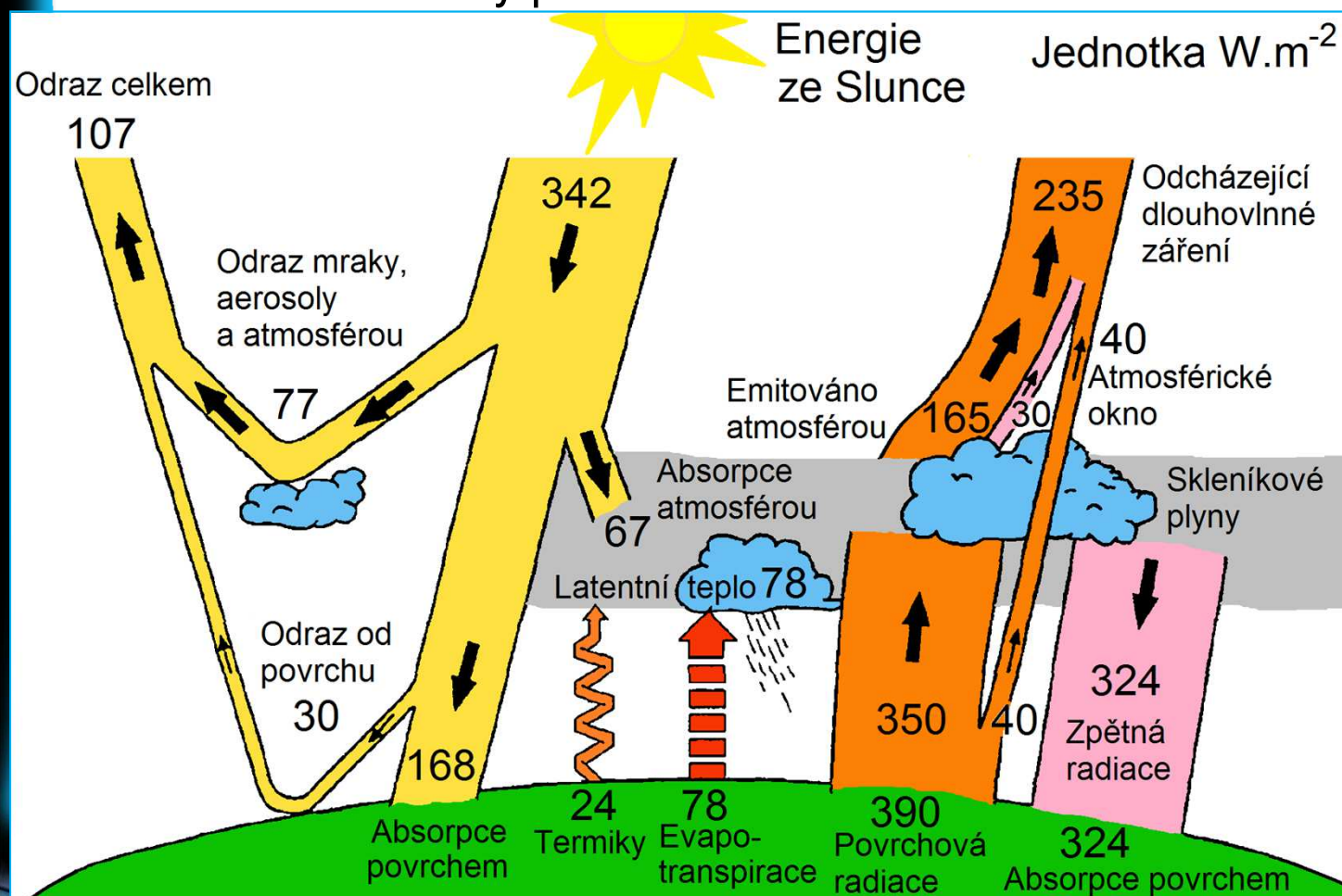
Účinek skleníkových plynů

- Rozdělení energetických toků primárního záření (UV + VIS) (Zdroj: IPCC)



Účinek skleníkových plynů

- Z klimatické teorie plyne: (Zdroj: Kiehl a Trenberth, 1997)
 - Rovnováha mezi UV a viditelným zářením absorbovaným planetou a reflexí IR záření do kosmu. GHG vlivem absorpce IR složky záření mění uvedený poměr \Rightarrow akumulace E.



Pozn.:

Atmosférické okno při 38% podílu jasné oblohy

30 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ zářivá energie oblaků v dlouhovlnné oblasti

Výpočet účinku skleníkových plynů

- **Radiační síla a kapacita radiační síly**
 - Radiační síla poskytuje zjednodušené prostředky pro srovnávání různých faktorů, u nichž se předpokládá, že ovlivňují klimatický systém.
 - Potenciál globálního oteplování (GWP), je jedním z typů zjednodušeného indexu založeného na radiačních vlastnostech, použitelných k odhadu dopadů emisí plynů na klimatický systém.
 - GWP založen na řadě faktorů: radiační účinnosti (schopnost absorpce v IR spektru) plynu v poměru k potenciálu CO₂, rychlosti rozpadu plynu (množství plynu zanikajícího z atmosféry za daný čas) vzhledem k CO₂, atd.
 - **Kapacita radiační síly** (RF), je množství energie na jednotku plochy za jednotku času, absorbované skleníkovými plyny, které by jinak bylo vyzářeno do vesmíru. RF lze vyjádřit vzorcem, vycházejícím z Beerova zákona:

$$RF = \sum_{n=1}^{100} \frac{Abs_i \cdot F_i}{l \cdot n}$$

Výpočet účinku skleníkových plynů

- Definiční vztah pro kapacitu radiační síly

$$RF = \sum_{n=1}^{100} \frac{Abs_i \cdot F_i}{l \cdot n}$$

- ve vztahu výše znamená:

index i = interval 10 cm^{-1} ;

Abs_i ... integrovaná infračervená absorbance v i -tém intervalu;

F_i ... radiační působení v i -tém intervalu;

l ... délka optické dráhy (path length) IR měřicí cely [cm];

n ... početní hustota molekul GHG [cm^{-3}]

- Z uvedeného plyne, že hodnota RF se stanovuje instrumentálně, měřením absorbance IR záření daným plynem, a to v rozsahu všech vlnových délek, jež analyt absorbuje.

Výpočet účinku skleníkových plynů

- **Global warming potential**, GWP (Potenciál globálního oteplování)
 - Hodnoty GWP, publikované Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) se v letech 1996 a 2001 mírně upravovaly.
 - V roce 2001 byla ve třetí zprávě IPCC publikována exaktní metoda jejich výpočtu.
 - GWP je definován jako poměr radiační síly 1 kg stopové složky, integrované podle času, vůči radiační síle 1 kg referenčního plynu.
 - Rovnice pro výpočet GWP konkrétního plynu je následující:

$$GWP(x) = \frac{\int_0^{TH} a_x \cdot [x(t)] dt}{\int_0^{TH} a_r \cdot [r(t)] dt}$$

Výpočet účinku skleníkových plynů

- Global warming potential, GWP (Potenciál globálního oteplování)

$$GWP(x) = \frac{\int_0^{TH} a_x \cdot [x(t)] dt}{\int_0^{TH} a_r \cdot [r(t)] dt}$$

- V rovnici je:

TH ... časový horizont, pro který je výpočet prováděn;

a_x ... radiační účinnost při jednotkovém zvýšení obsahu dané látky v atmosféře (tzv. abundance, neboli četnosti)
[W.m⁻².kg⁻¹]

[x(t)] ... časově závislý rozklad látky (pokles obsahu od jejího uvolnění v čase t = 0 do času t = TH)

Jmenovatel zlomku obsahuje stejné veličiny pro referenční plyn, např. CO₂.

Výpočet účinku skleníkových plynů

- Global warming potential, GWP (Potenciál globálního oteplování)
 - Radiační účinnosti a_x ; a_r nejsou vždy konstantní po celý určený časový horizont;
 - U většiny plynů roste IR absorpce lineárně s jejich podílem v ovzduší (abundancí)
 - Několik důležitých GHG vykazují nelineární závislost, a to jak pro jejich současný, tak pravděpodobně i budoucí podíl v atmosféře! Jde zejména o:

CO₂, CH₄, N₂O
 - Problém: kalkulace GWP vztaženy na CO₂ ⇒ ten má nelineární závislost. Původně vypočtené hodnoty GWP pro CH₄, N₂O byly podhodnocené.
 - Nutno zohlednit: Růst koncentrace CO₂ má menší vliv na celkovou IR absorpci („saturace“ odpovídajících vlnových délek) oproti plynům s rozdílnými IR absorpčními pásy ⇒ to se promítlo do později uváděných GWP.

Výpočet účinku skleníkových plynů

- Global warming potential, GWP (Potenciál globálního oteplování)
 - Zvláštní problém – výpočet GWP pro vodu
 - Na rozdíl od jiných GHG se voda v prostředí nerozkládá \Rightarrow měřítko životnosti v atmosféře nelze použít;
 - Vodní pára má IR absorpční spektrum s více a širšími pásy než CO_2 ;
 - Vodní pára absorbuje nenulově i ve svých nízkých absorpčních spektrálních oblastech
 - GWP vody se obtížně počítá + její koncentrace v atmosféře závisí na teplotě atmosféry \Rightarrow tj. zacyklování výpočtu;
 - Navíc teplota Země není rovnoměrná, liší se kontinenty od oceánů a též severní a jižní polokoule.
 - Distribuce vlhkosti v troposféře je nerovnoměrná (uvažována globální průměrná teplota $16\text{ }^\circ\text{C}$). Průměr cca $0,4\%$ obj., ale u hladiny moře cca $1,8\%$ obj. Obsah CO_2 více uniformní (cca $0,04\%$ obj.). Průměrný poměr koncentrace $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 10$, maximální pak 45.

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů:
 - Provádí se podle metodiky IPCC (Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories + Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National GHG Inventories);
 - Součástí přípravy plánu inventarizace je vypracování plánu kontrolních procedur QA/QC (Quality Assurance / Quality Control).
 - QC = rutinní technická kontrola kvality inventury, zda jsou: data kompletní, konzistentní z hlediska časových řad, vstupní informace správně vloženy, výpočty bez chyb a opomenutí;
 - QA = nezávislé přezkoumání tzv. „třetí stranou“, která se na procesu inventarizace skleníkových plynů přímo nepodílela + archivace dat a výpočtů pro přezkoumání podkladů mezinárodním inspekčním týmem.

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů:
 - Emise GHG souhrnně posuzovány pomocí celkové = agregované emise;
 - Agregovaná emise = suma emisí jednotlivých plynů násobených konverzními koeficienty GWP;
 - Pro účely inventarizace se uvádí GWP pro 100-letý horizont: $GWP(\text{CO}_2) = 1$, $GWP(\text{CH}_4) = 21$, $GWP(\text{N}_2\text{O}) = 310$
 - Celková agregovaná emise, k níž se vztahuje redukční závazek Kjótského protokolu, se vyjadřuje ekvivalentním množstvím CO_2 stejného účinku jako suma jednotlivých plynů.

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů – dle sektorů:

→ Sektor „**Energetika**“; nejvýznamnější kategorie

→ Sektor „**Průmyslové procesy**“

→ Sektor „**Zemědělství**“

→ Sektor „**Využití krajiny, změny ve využití krajiny a lesnictví**“
(Land-Use, Land-Use Change and Forestry, LULUCF)

→ Sektor „**Odpady**“

Podrobnější informace o metodice: Národní inventarizační zpráva „National Inventory Report, NIR“.

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů – dle sektorů:

- **Sektor „Energetika“**; nejvýznamnější kategorie

- V ČR > 85 % celkových emisí skleníkových plynů (převážně CO₂);
- Spalovací procesy;
- Procesy související s těžbou, úpravou a výrobou paliv a energií (rafinerie, fugitivní emise methanu z těžby uhlí aj.);
- Emise z dopravy a dalších mobilních zdrojů.
- Část spotřeby paliv vykazována v jiných kategoriích nebo se do emisí nezapočítává (neenergetické použití paliv na výrobu mazacích olejů, asfaltu, atd., použití paliv v mezinárodní + letecké dopravě, použití koksu jako redukčního činidla při výrobě Fe, neenergetické použití paliv jako suroviny pro chemické výroby, např. pro výrobu NH₃)

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů – dle sektorů:

- Sektor „Průmyslové procesy“

- Emise z metalurgických a chemických procesů (CO_2 z použití koksu při výrobě Fe, emise N_2O z výroby HNO_3 , CO_2 z výroby amoniaku aj.
 - Procesy rozkladu karbonátových minerálů (rozklad uhličitanů při výrobě cementu, vápna, při výrobě skla a keramiky a odsiřování vápencem);
 - Použití F-plynů =HFC, PFC a SF_6 (zejm. chladírenství).

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů – dle sektorů:

- **Sektor „Zemědělství“**

- V ČR převážně emise CH_4 a N_2O ;
 - Chov zvířectva (CH_4 z enterické fermentace = trávení, zejm. skotu a z anaerobního rozkladu hnoje);
 - Bakteriální denitrifikace v půdě (N_2O).

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů – dle sektorů:

- **Sektor „ Využití krajiny, změny ve využití krajiny a lesnictví“**

- Emise CO₂;

- V ČR sektor vykazoal vyšší pohlcení CO₂ než emise ⇒ tzv. propad, neboli jímka CO₂; nyní kvůli úhynu lesů již ne!

- Realizace inventarizace dle metodiky Good Practice Guidance for Land Use, Land-Use Change and Forestry, IPCC vychází zejm. ze sledování celkové zásoby dřeva v lesích.

Sledování GHG na národní úrovni

- Inventarizace skleníkových plynů – dle sektorů:

- **Sektor „ Odpady“**

- V ČR především emise CH_4 , CO_2 , N_2O ;
- Skládky komunálního odpadu (CH_4); emise CH_4 sníženy o jímané a energeticky využívané množství .
- Čištění průmyslových a komunálních odpadních vod (CH_4 , N_2O); emise CH_4 sníženy o jímané a energeticky využívané množství.

Pozn. K určení emise CH_4 ze skládek, 2 metody:

Bud' se předpokládá, že rozložitelná část C uloženého daný rok na skládku je ve stejném roce emitována jako methan + biogenní CO_2 , který se nezapočítává. Nebo se pomocí modelu počítá s postupnou konverzí rozložitelného C.

Antropogenní vlivy na GHG

- Vztah ekonomického rozvoje a produkce CO₂

(Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)

– Y. Kaya navrhl vztah:

$$CO_2 \uparrow_{\text{celkový}} = POP \times (HDP_{PC}) \times (BTU / HDP) \times (CO_2 \uparrow / BTU) - CO_2 \downarrow$$

CO₂↑

celkově uvolněný CO₂ do atmosféry

CO₂↓

celkově zachycený CO₂ biosférou a geosférou

POP

světová populace

HDP_{PC}

hrubý domácí produkt per capita

HDP

hrubý domácí produkt celkem

BTU/HDP

spotřeba energie na domácí produkt

CO₂↑/BTU

uvolněný CO₂ na jednotku spotřebované energie

Sledování GHG na celosvětové úrovni

- **Produkce skleníkových plynů** (Zdroj: Gomes; Carbon Dioxide Capture and Sequestration)
 - Hodnoty v preindustriálním období stanoveny analýzou ledovců;

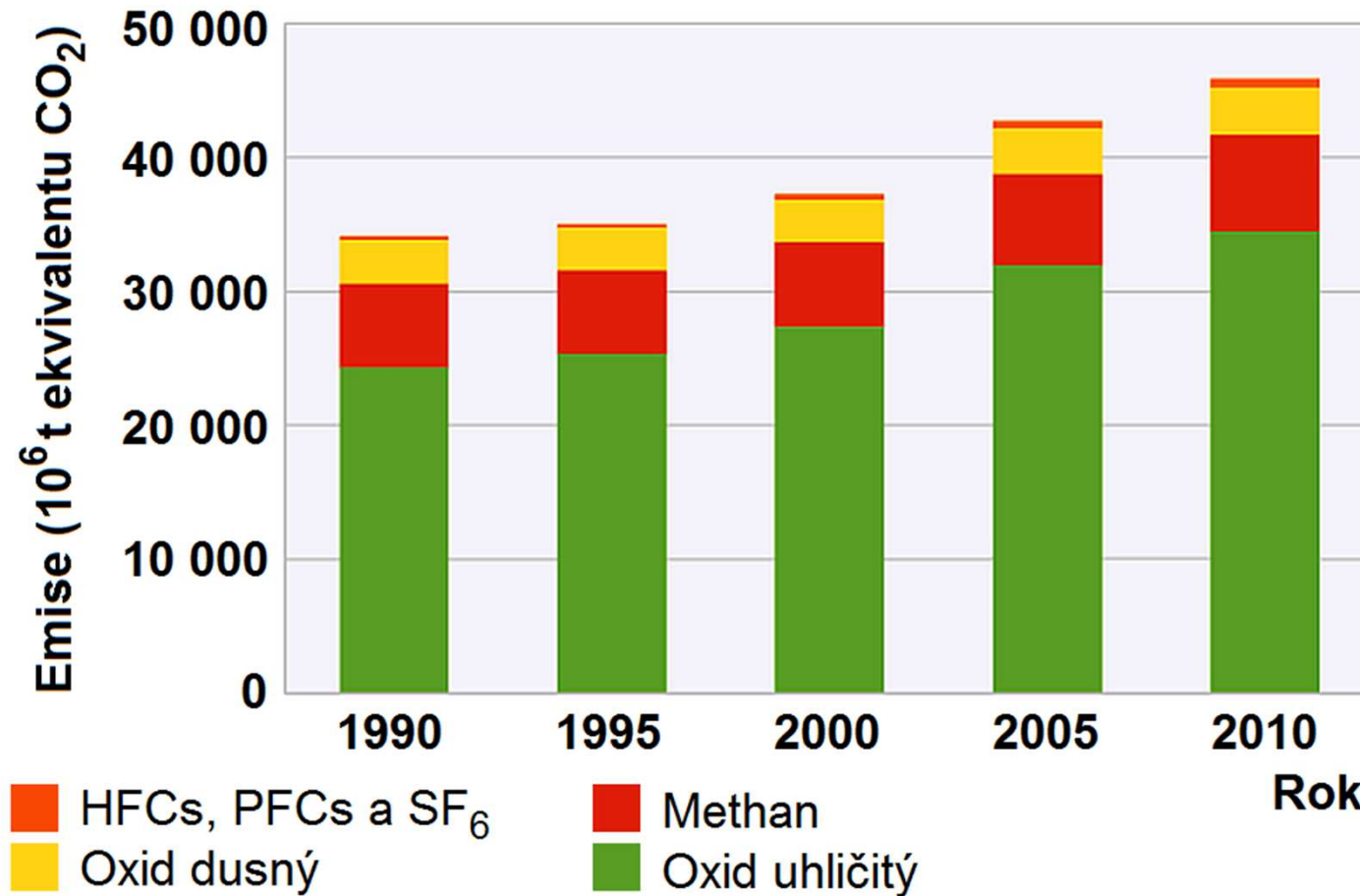
Skleníkový plyn (skupina)		Obsah v atmosféře		Životnost v atmosféře	Hlavní zdroje	GWP [CO ₂ ekv.]
		Preindustriální	1994			
Oxid uhličitý	CO ₂	280 ppm _{obj.}	358 ppm _{obj.}	50 – 200 let	Spalování fosilních paliv, změna využití půdy	1
Metan	CH ₄	700 ppb _{obj.}	1 720 ppb _{obj.}	12 – 17 let	Těžba fosilních paliv, rýžová pole, skládky odpadu, chov zvířat	21
Oxid dusný	N ₂ O	275 ppb _{obj.}	312 ppb _{obj.}	120 – 150 let	Výroba hnojiv, průmyslové procesy, spalování	310
Chlorfluorované uhlovodíky	CFC	0	503 ppt _{obj.}	102 let	Chladiva, výroba pěn	125 – 152
Hydrofluorované uhlovodíky	HFC	0	105 ppt _{obj.}	13 let	Chladiva	140 – 11 700 (dle typu)
Perfluorované uhlovodíky	PFC	0	110 ppt _{obj.}	50 000 let	Výroba hliníku	6 500 – 9 200 (dle typu)
Fluorid sírový	SF ₆	0	72 ppt _{obj.}	1 000 let	Výroba hořčíku	23 900

Sledování GHG na celosvětové úrovni

■ Produkce skleníkových plynů

(Zdroje: <http://cait.wri.org>, www.epa.gov/climatechange/indicators, http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/G2/*E)

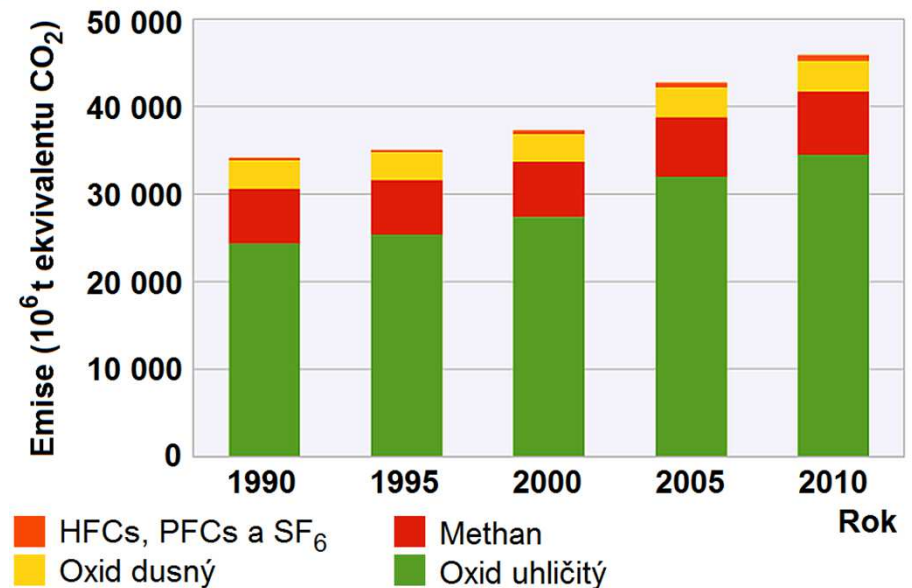
Světové emise hlavních skleníkových plynů v letech 1990 - 2010



Sledování GHG na celosvětové úrovni

■ Světové emise skleníkových plynů

(Zdroj: <http://www3.epa.gov/climatechange/science/indicators/ghg/global-ghg-emissions.html>)



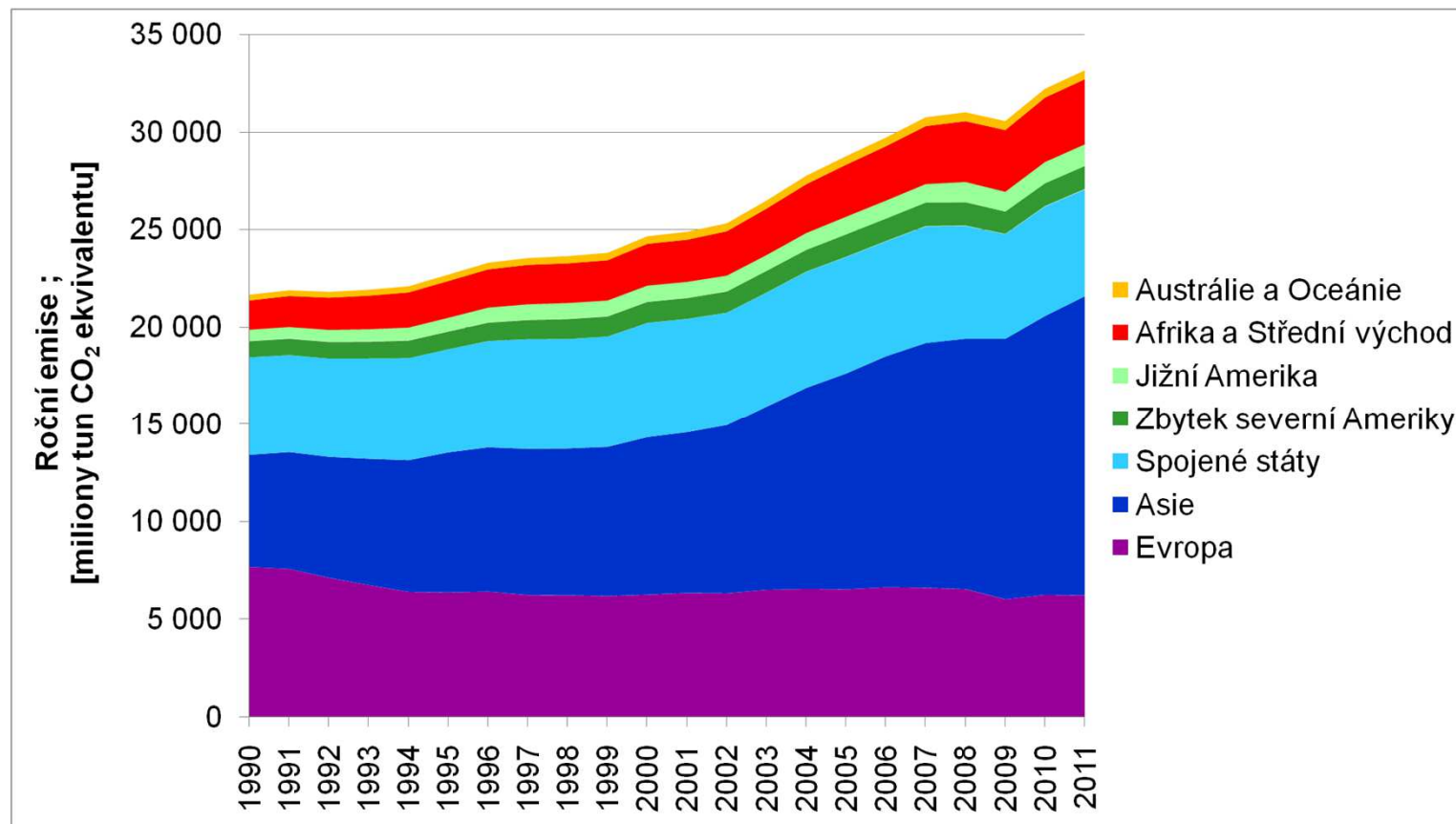
Roční emise; [miliony tun CO₂ ekvivalentu]

Rok	Oxid uhličitý	Methan	Oxid dusný	HFCs + PFCs + SF ₆	Celkem
1990	24 324	6 268	3 241	262	34 095
1995	25 345	6 205	3 193	291	35 033
2000	27 349	6 324	3 143	429	37 246
2005	31 949	6 816	3 367	598	42 730
2010	34 476	7 196	3 520	672	45 863

Sledování GHG na celosvětové úrovni

■ Světové emise skleníkových plynů – dle regionů

(Zdroj: <http://www3.epa.gov/climatechange/science/indicators/ghg/global-ghg-emissions.html>)

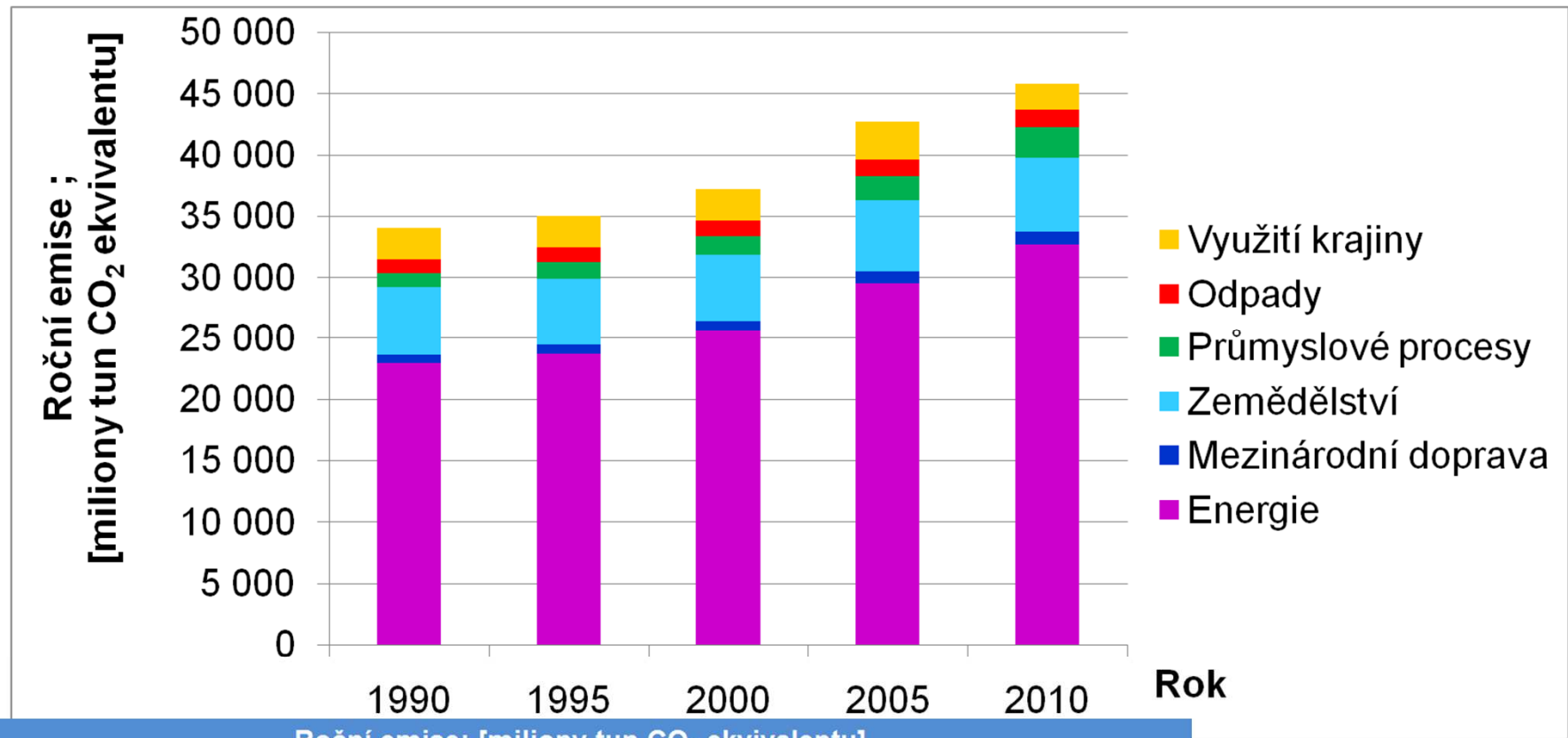


Region	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Evropa	7 678	7 575	7 123	6 752	6 405	6 374	6 420	6 242	6 236	6 195	6 263	6 349	6 330	6 513	6 557	6 537	6 644	6 614	6 548	6 022	6 256	6 231
Asie	5 733	5 979	6 187	6 456	6 734	7 164	7 375	7 474	7 500	7 627	8 059	8 229	8 613	9 402	10 327	11 083	11 859	12 569	12 855	13 380	14 316	15 352
Spojené státy	5 042	5 014	5 077	5 189	5 269	5 330	5 493	5 664	5 653	5 695	5 894	5 841	5 794	5 855	5 958	5 979	5 899	5 985	5 792	5 366	5 619	5 481
Zbytek severní Ameriky	825	836	851	851	899	902	940	981	1 018	1 026	1 071	1 066	1 080	1 109	1 113	1 146	1 150	1 203	1 194	1 145	1 169	1 180
Jižní Amerika	576	590	605	630	657	697	759	800	816	809	828	823	814	810	865	912	929	959	1 050	1 023	1 104	1 127
Afrika a Střední východ	1 507	1 596	1 660	1 727	1 810	1 896	1 972	2 029	2 044	2 074	2 153	2 173	2 282	2 392	2 515	2 674	2 799	2 978	3 123	3 172	3 311	3 347
Austrálie a Oceánie	299	300	305	310	318	330	342	352	372	384	392	407	413	417	434	440	446	456	458	462	454	454

Sledování GHG na celosvětové úrovni

■ Světové emise skleníkových plynů – dle sektoru

(Zdroj: <http://www3.epa.gov/climatechange/science/indicators/ghg/global-ghg-emissions.html>)



Roční emise; [miliony tun CO ₂ ekvivalentu]						
Rok	Energie	Mezinárodní doprava	Zemědělství	Průmyslové procesy	Odpady	Využití krajiny
1990	22 985	619	5 622	1 126	1 148	2 596
1995	23 727	709	5 502	1 300	1 226	2 569
2000	25 615	836	5 424	1 481	1 299	2 590
2005	29 538	973	5 798	1 982	1 379	3 060
2010	32 678	1 096	5 999	2 522	1 471	2 097