



CHEMIE OVZDUŠÍ

Přednáška č. 8

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 8

Reakce vybraných polutantů a významných složek atmosféry – látky kysele reagující

- Rozdělení polutantů dle různých kriterií
- Nejdůležitější kysele reagující látky v ovzduší
- Oxidy síry: původ, historický vývoj emisí, účinky na zdraví a životní prostředí
- Kyselá depozice, acidifikace a eutrofizace povrchových vod
- Oxidy dusíku: původ, historický vývoj emisí, účinky na zdraví a životní prostředí
- Základní atmosférické reakce oxidů dusíku

Rozdělení polutantů

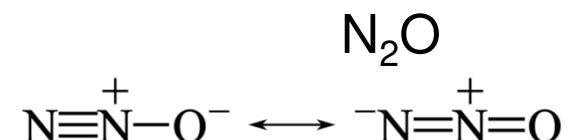
- Polutanty lze dělit do následujících základních skupin:
 - Látky reagující kysele - snižující pH atmosféry a následně půdy a vody;
 - Látky toxicke - chemicky, fyzikálně nebo radioaktivitou poškozující zdraví rostlin a živočichů;
 - Látky poškozující O₃ - rozkládající stratosférickou ozonovou vrstvu;
 - 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

Látky reagující kysele

- Hlavní kysele reagující látky:

- Oxidy dusíku (NO_x)

- Oxid dusný (azoxid) Nitrous oxide



- Oxid dusnatý

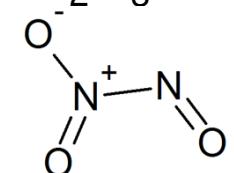
- Nitric oxide (nitrogen monoxide)

- NO

- Oxid dusitý

- Dinitrogen trioxide

- N_2O_3



- Oxid dusičitý

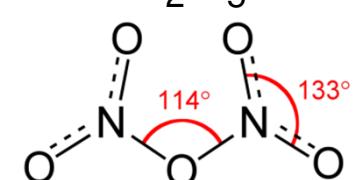
- Nitrogen dioxide

- NO_2

- Oxid dusičný

- Dinitrogen pentoxide

- N_2O_5



Pozn. 1: Oxid dusitý vzniká pouze při nízkých teplotách (< 21 °C), a to vratnou reakcí $\text{NO} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$.

Pozn. 2: Oxid dusičný je krystalická látka, sublimující při $t > 30$ °C.

Látky reagující kysele

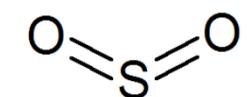
- Hlavní kysele reagující látky:

- Oxidy síry (SO_x)

- Oxid siřičitý

- Sulfur dioxide

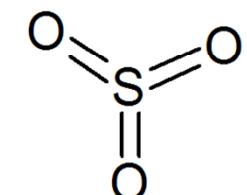
- SO_2



- Oxid sírový

- Sulfur trioxide

- SO_3

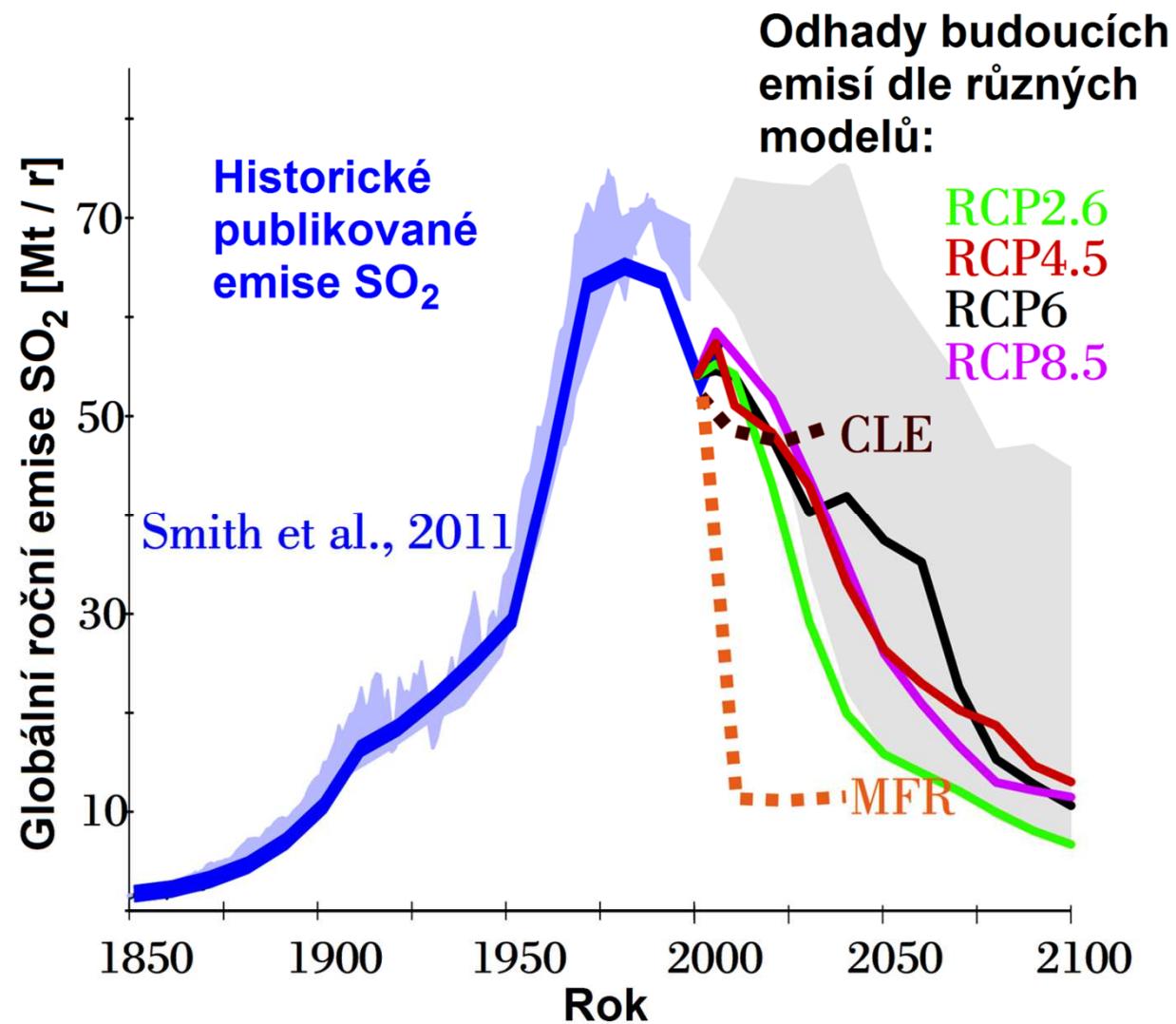


Původ emisí oxidů síry

- Přírodní emise:
 - Sopečné plyny
 - Ve formě kyseliny siřičité v minerálních pramenech – uvolňování par
- Antropogenní emise:
 - Spalovací procesy
 - Především energetika (spalování uhlí, méně pak ropy);
 - Ostatní procesy
 - Petrochemický průmysl (rafinérie ropy);
 - Metalurgie (tavení a spékání rud, např. výroba mědi);
 - Chemický průmysl;
 - Doprava (spalování vysokosirných kapalných paliv v lokomotivách, velkých lodích apod.)

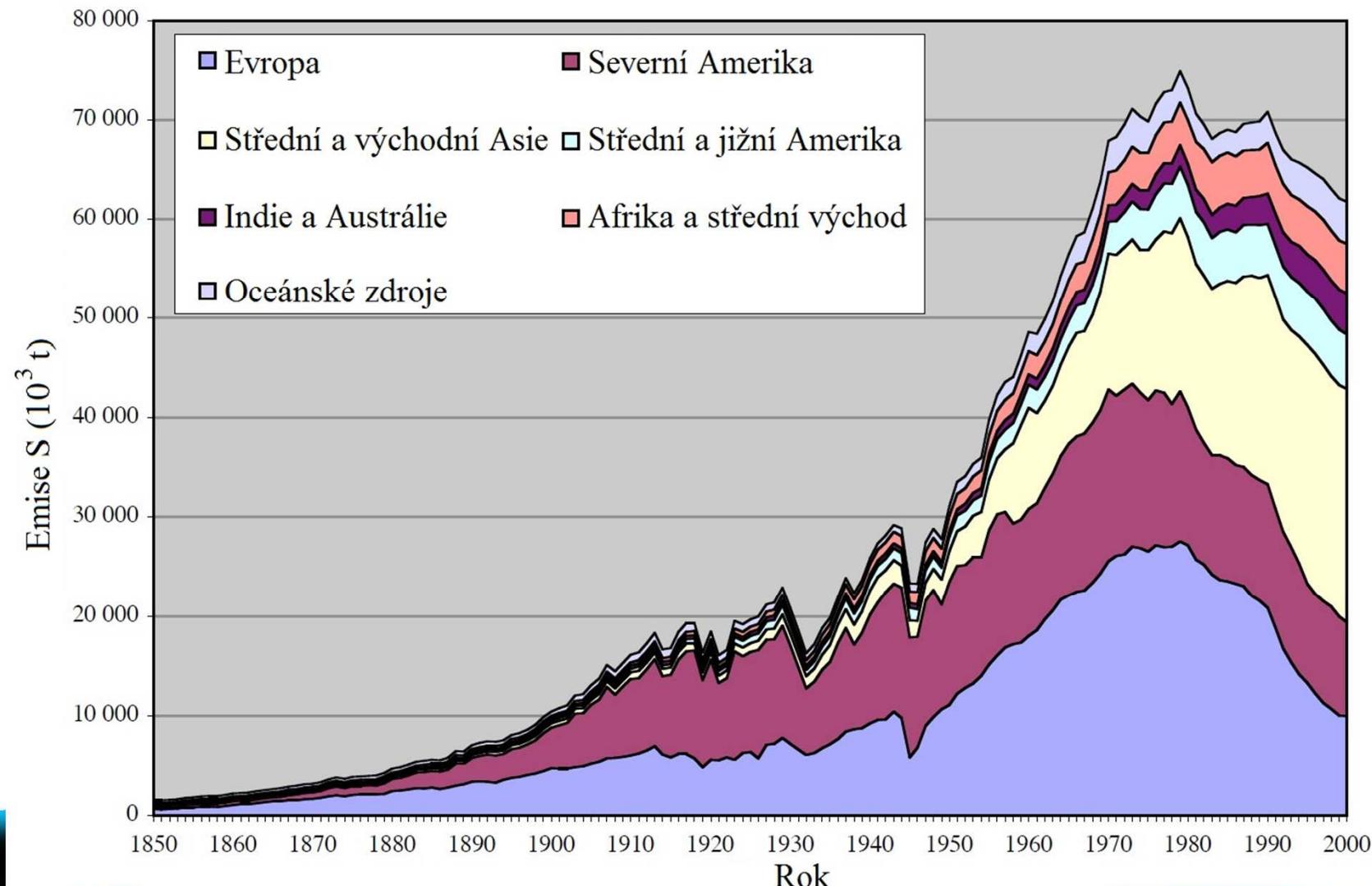
Původ emisí oxidů síry

- Předpokládaný vývoj emisí SO_2 – dle různých modelů (Zdroj: Cofala et al., 2007)



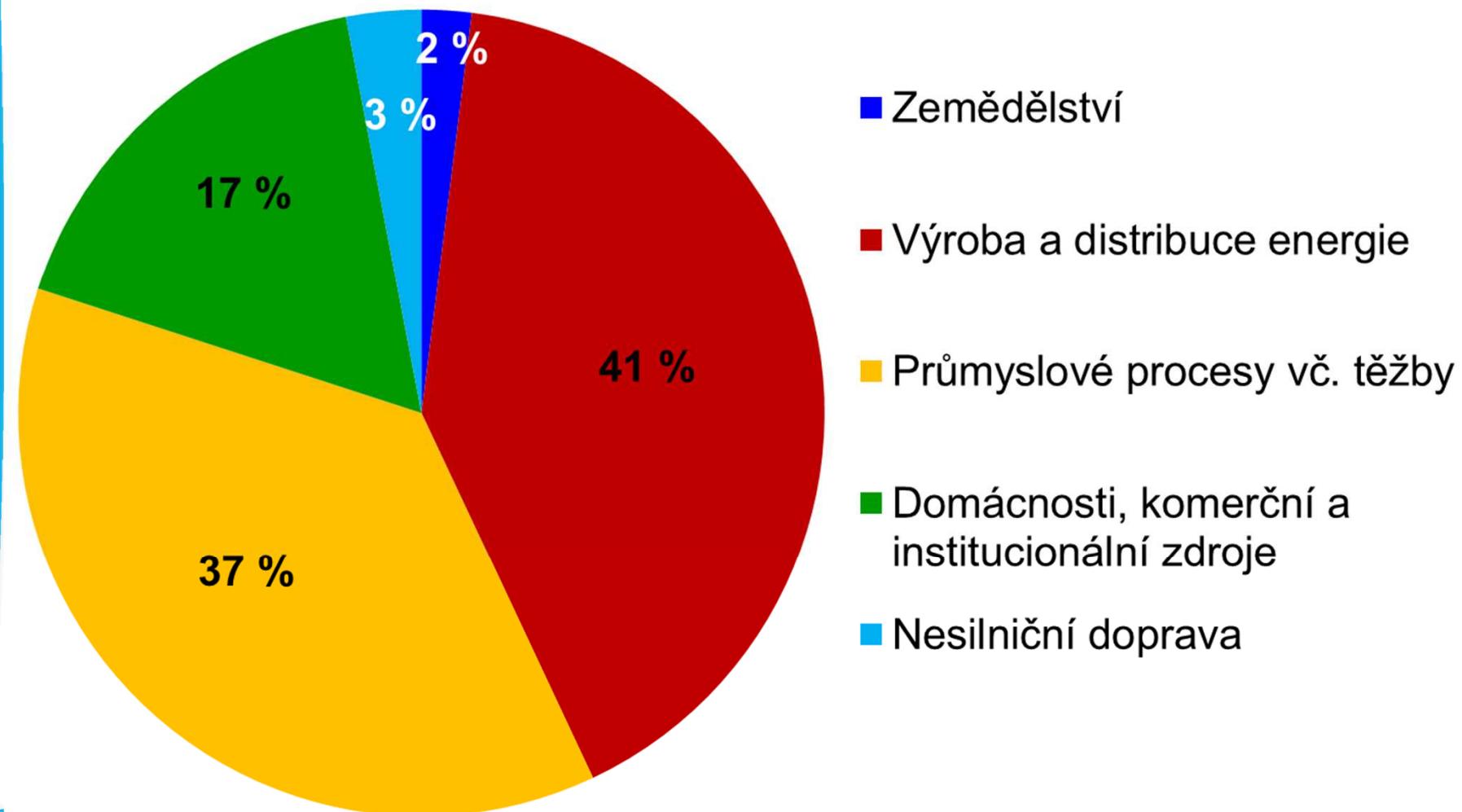
Původ emisí oxidů síry

- Časový vývoj emisí oxidů síry v přepočtu na S (Zdroj: Pacific Northwest National Laboratory)



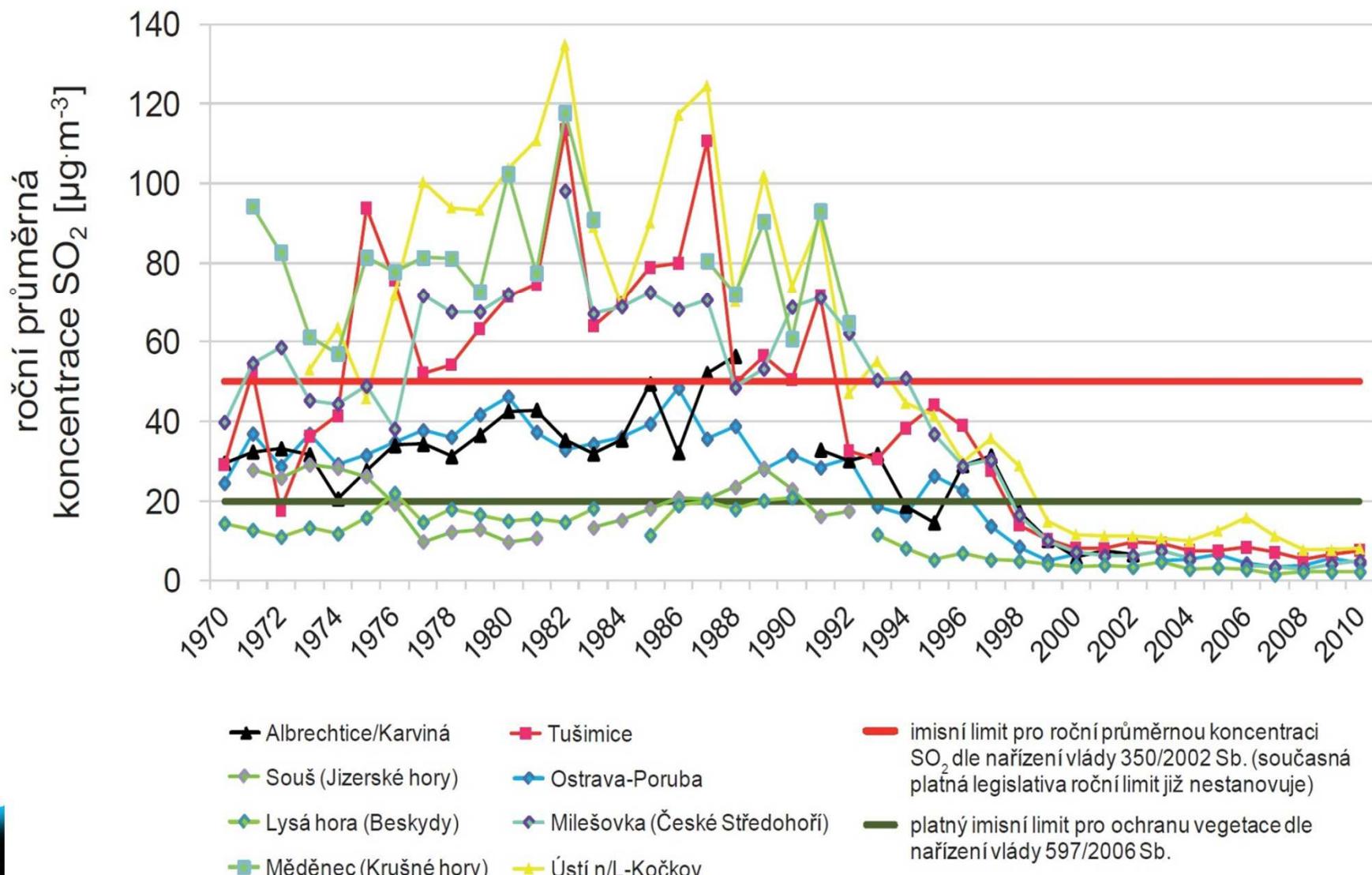
Původ emisí oxidů síry

- Distribuce zdrojů v EU v r. 2020 (Zdroj: www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air)



Původ emisí oxidů síry

- Imise SO_2 v ČR v období 1971 – 2011 (Zdroj: ČHMÚ Praha, <http://portal.chmi.cz>)

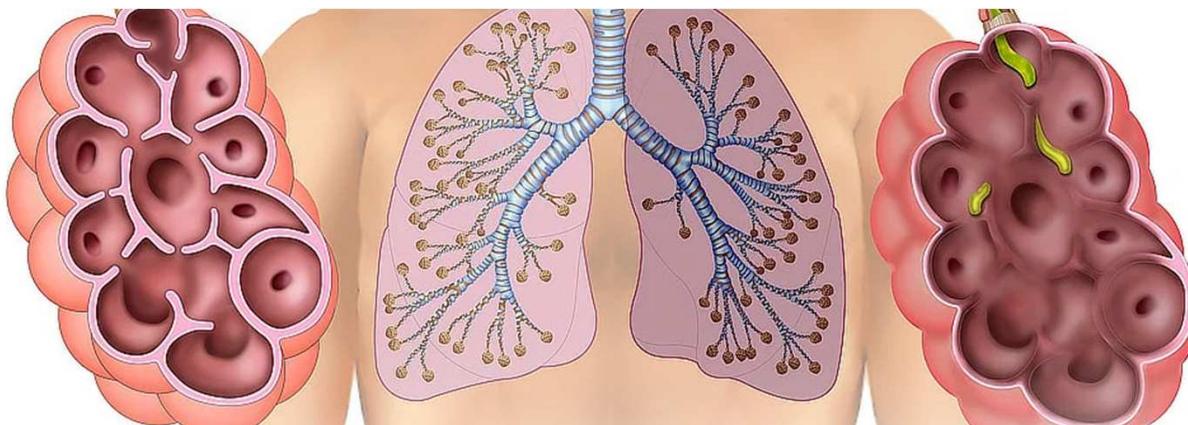


Účinky oxidů síry

- **Onemocnění v důsledku expozice** (Zdroj: WHO)
 - Krátkodobá expozice imisemi SO₂, v délce trvání 5 minut až 24 hodin, má negativní vliv na dýchací ústrojí. Akutní následky expozice jsou: bronchokonstrikce (zúžení průdušek), přecházející v astma.
 - Postiženi jsou zejm. diagnostikovaní astmatici, především při zvýšené fyzické zátěži, vyžadující zvýšenou plicní ventilaci.
 - Rizikové skupiny obyvatelstva: děti, staré osoby, těhotné ženy, osoby s chronickým onemocněním dýchacího ústrojí (astma, chronická obstrukční choroba plic) a oběhového ústrojí a také lidé jinak oslabení (kombinace stresu, kouření, oslabená imunita atd.);
 - Studie ukázaly spojení mezi krátkodobou expozicí a zvýšením počtu infekčních respiračních onemocnění, zejm. u rizikových skupin (viz výše).
 - Účinky chronické a opakováné expozice: rozedma plic (emphysema pulmonum), poruchy krvetvorby, poškození srdce.

Chronická expozice oxidu síry

- **Rozdíl: astma x emphysema** (Source: WHO)
 - Emphysema = destrukce přepážek mezi plicními sklípky (viditelný symptom: zvětšený objem hrudníku).



- Astma = permanentní zúžení průdušek



Účinky oxidů síry

■ Poškození vegetace (Zdroj: Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.)

- Degradace pletiv vlivem rozkladu chlorofylu;
- Tvorba zředěně kyseliny sírové reakcí s vodním aerosolem;
- Kritické koncentrace SO_2 , nad nimiž se poškodí rostlinstvo:

Typ vegetace	Kritická koncentrace	Časové období
Lišejníky	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Roční průměr
Lesní ekosystém*	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Roční průměr a měsíce říjen - březen
Přirozená vegetace	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Roční průměr a měsíce říjen - březen
Polní kultury (obilí)	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Roční průměr a měsíce říjen - březen

* více senzitivní jehličnaté porosty

Účinky oxidů síry

- Poškození vegetace (Zdroj: Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.)



Účinky kyselé depozice

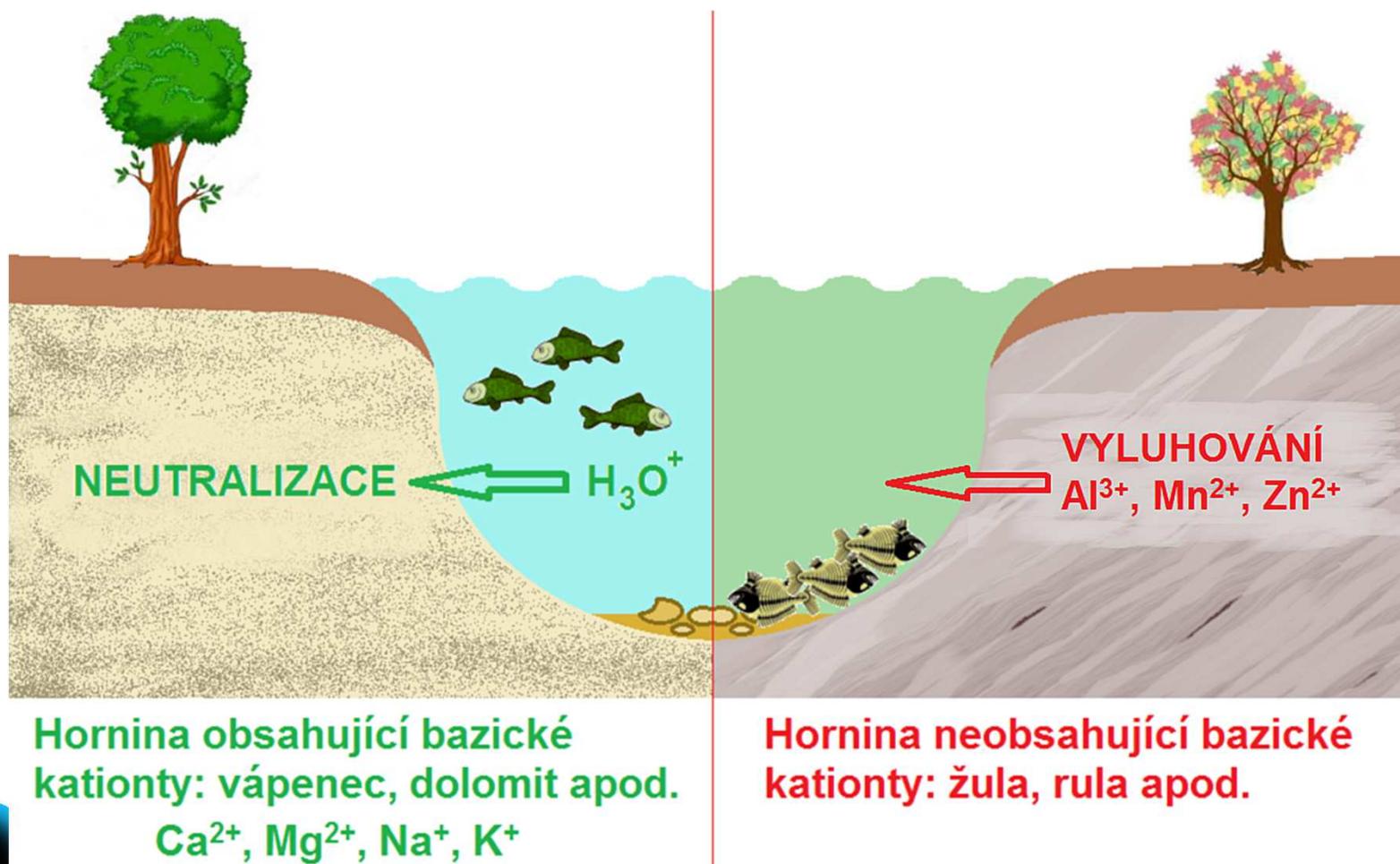
- Kyselá depozice = mokrá depozice + suchá depozice (plyny + aerosol)
- Přímé účinky
 - Reakce s chlorofylem \Rightarrow Narušení fotosyntézy \Rightarrow Defoliace
- Nepřímé účinky
 - Reakce zejm. SO_2 s H_2O a reakce SO_3 s H_2O za vzniku kyselých dešťů \Rightarrow okyselení půd, vodních zdrojů, narušování stavebních materiálů (mramor, vápenec);
- Kyselé deště = mokrá depozice po rozpuštění kyselých plynů ve vodě
 - Poprvé objeveny r. 1853 a pojmenovány r. 1872;
 - Obecně srážky o $\text{pH} < 5,6$
 - Tvořeny převážně kyselinami z SO_x a NO_x , v malé míře i HCl ;
 - Hlavní negativní působení na jehličnaté stromy;
 - Účinek slabší na jižní polokouli.

Účinky kyselé depozice

- Acidifikace vody
 - Snížení pH vody v důsledku kyselé depozice a následné negativní procesy poškozující daný biotop;
 - Stupeň acidifikace dán množstvím depozice, geologickou stavbou okolních hornin a vlastnostmi půd, zejm. obsahem bazických kationtů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)
 - Čím větší obsah bazických kationtů, tím větší odolnost lokality proti acidifikaci \Rightarrow neutralizace kyselé depozice;
 - Podloží tvořené rulami a žulami \Rightarrow malá rezistence vůči acidifikaci
 - Rozloha území náchylného k acidifikaci větší, než se předpokládalo v 90. letech, nyní rozsah: USA, Kanada, většina Evropy, rozsáhlé části Asie, Afriky a Jižní Ameriky, tvořené prekambrickými a kambrickými horninami s limitovanou kapacitou záchrany SO_4^{2-} a NO_3^- ;
 - Senzitivní povodí: neúplná neutralizace s následným transportem Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} apod. z půdy do povrchové vody.

Účinky kyselé depozice

- Acidifikace vody
 - Čím větší obsah bazických kationtů, tím větší odolnost lokality proti acidifikaci \Rightarrow neutralizace kyselé depozice.



Účinky kyselé depozice

- Acidifikace vody
 - Destrukce ekosystému v důsledku:
 - Snížení pH;
 - Vyluhování toxických kovů (normálně fixovaných v horninách): Al, Cd, Pb, Cu;
 - Úhyn vodních organismů ⇒ snížení biodiverzity;
 - Dominance acidofilních druhů (např. v mokřadech rašeliníky)



- Narušení trofního stupně ⇒ odplavení živin z vody a půdy;
 - Vizuálně acidifikované vody vypadají čisté, průzračné ⇒ v důsledku úbytku saprofytických mikroorganismů se rostlinná hmota nerozkládá, ale pouze kumuluje na dně.

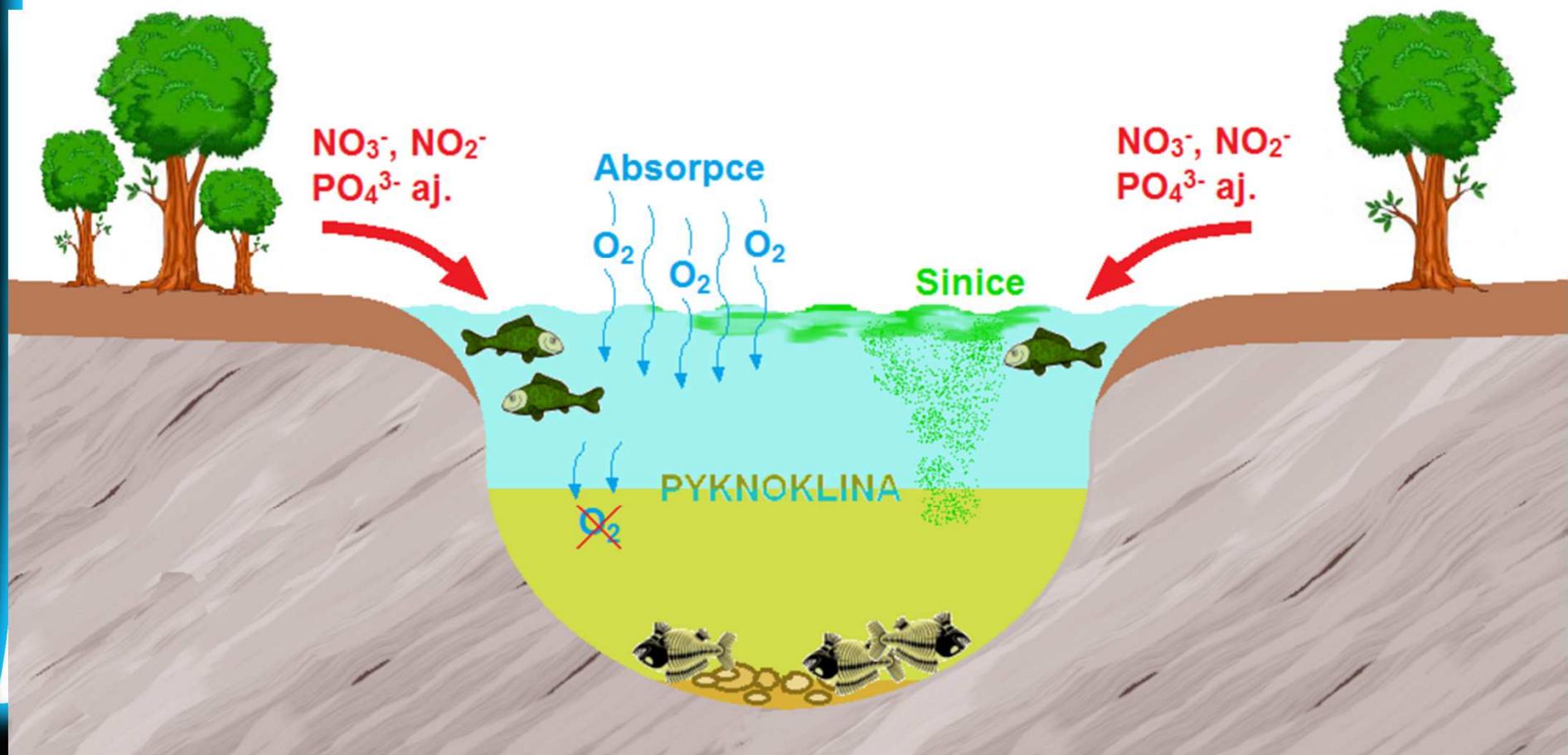
Kyselá depozice – nezaměnit pojmy!

- Eutrofizace vody – pozor často se zaměňuje s acidifikací!
 - Proces obohacování vod o živiny, zejména N a P;
 - Přirozená eutrofizace = výplach těchto živin z půdy a rozklad mrtvých organismů;
 - Nepřirozená, nadměrná eutrofizace v důsledku lidské činnosti;
 - Dusíkaté látky (zejm. NO_3^- , NO_2^-) a fosfáty (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) způsobují nepřirozenou eutrofizaci, původ: hnojiva + některé prací prostředky obsažené v odpadních vodách;
 - Důsledky eutrofizace:
 1. fáze přemnožení planktonu a sinic (vodní květ)
 2. fáze masové odumření výše uvedených
 3. fáze pokles O_2 ve vodě, zejm. u dna kde probíhá tlení
 4. fáze vymírání ryb a dalších organismů
 5. fáze vymření zejm. populace u dna, odděleného pyknoklinou – vrstvou oddělující vodu s různou hustotou a blokující výměnu O_2 .



Dusík a fosfor ve vodě - eutrofizace

- Zásadní rozdíl mezi acidifikací a eutrofizací!
 - Eutrofizace = nadměrné obohacování vody živinami, zejm. N a P
 - V terminální fázi rozvrstvení vody dle hustoty tzv. pyknoklinou



Reakce oxidů síry

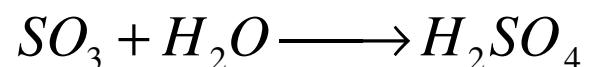
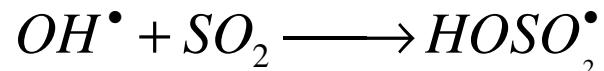
- Oxidy síry převážně antropogenní, síra v redukované formě – převážně biogenní
- Biogenní formy síry emitované do ovzduší (zejména)
 - Sirouhlík Carbon disulfide CS₂
 - Sulfan Hydrogen sulfide H₂S
 - Karbonylsulfid Carbonyl sulfide COS
 - Dimethylsulfid Dimethyl sulfide (CH₃)₂S
 - Dimethyldisulfid Dimethyl disulfide CH₃–S–S–CH₃

■ Reakce redukovaných forem síry

- První fáze reakce s OH[•], další sled reakcí není přesně zmapován, ale vede k oxidaci na SO₂
- SO₂ je bud' velmi pomalu oxidován: 2SO₂ + O₂ → 2SO₃
- Nebo reaguje opět s hydroxylovým radikálem, posléze až na H₂SO₄
Mechanismus viz dále.

Reakce oxidů síry

- Oxidace SO_2 hydroxylovým radikálem – nejčastější oxidace síry v atmosféře



- Možnost excitace UV zářením

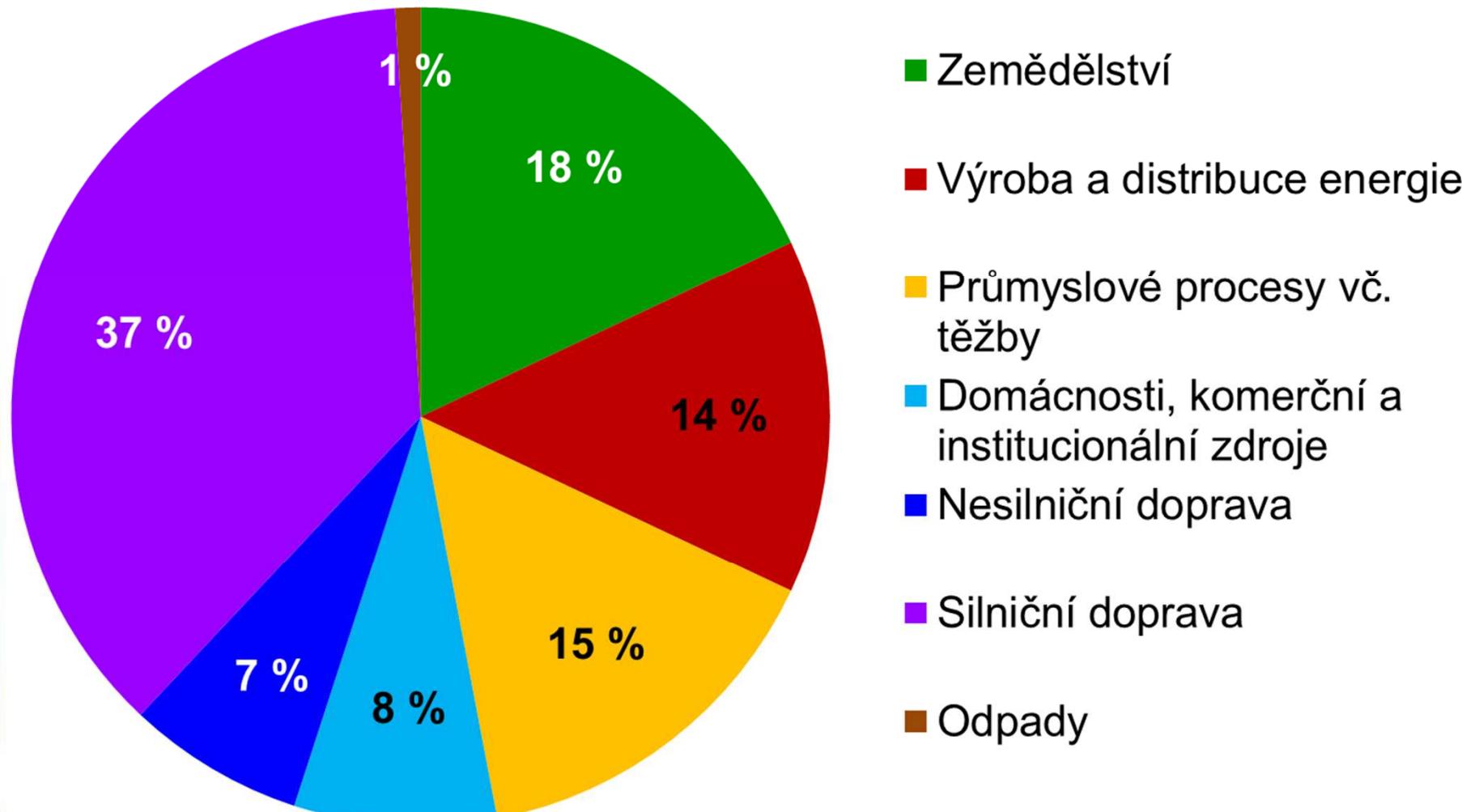
- SO_2 je v dolní troposféře pouze excitován, neprobíhá fotodisociace;
- SO_2^* se zbavuje energie předáním inertním látkám \Rightarrow proto SO_2 nepodléhá fotooxidaci.

Původ emisí oxidů dusíku

- **Původ emisí NO_x v Evropě** (Zdroj: EEA)
- **Hlavní zdroje emisí**
 - Pozemní doprava
 - Energetika;
- **Časový vývoj emisí**
 - V letech 1990 – 2011 pokles emisí NO_x o 44 %;
 - Převažující zdroj emisí v celém období silniční doprava;
 - Největší redukce (1990 – 2011) v oblasti silniční dopravy o 48 % (rychlosť poklesu v průměru 3 % ročně);
 - Pozor: koncentrace v městském ovzduší klesaly méně, než ukazuje vývoj emisí ve členských státech (tj. reálné emise jsou vyšší);
 - V energetice pokles v důsledku zavádění nízkoemisních hořáků, skrubrů, SCR, SNCR a částečný přechod z uhlí na plyn;

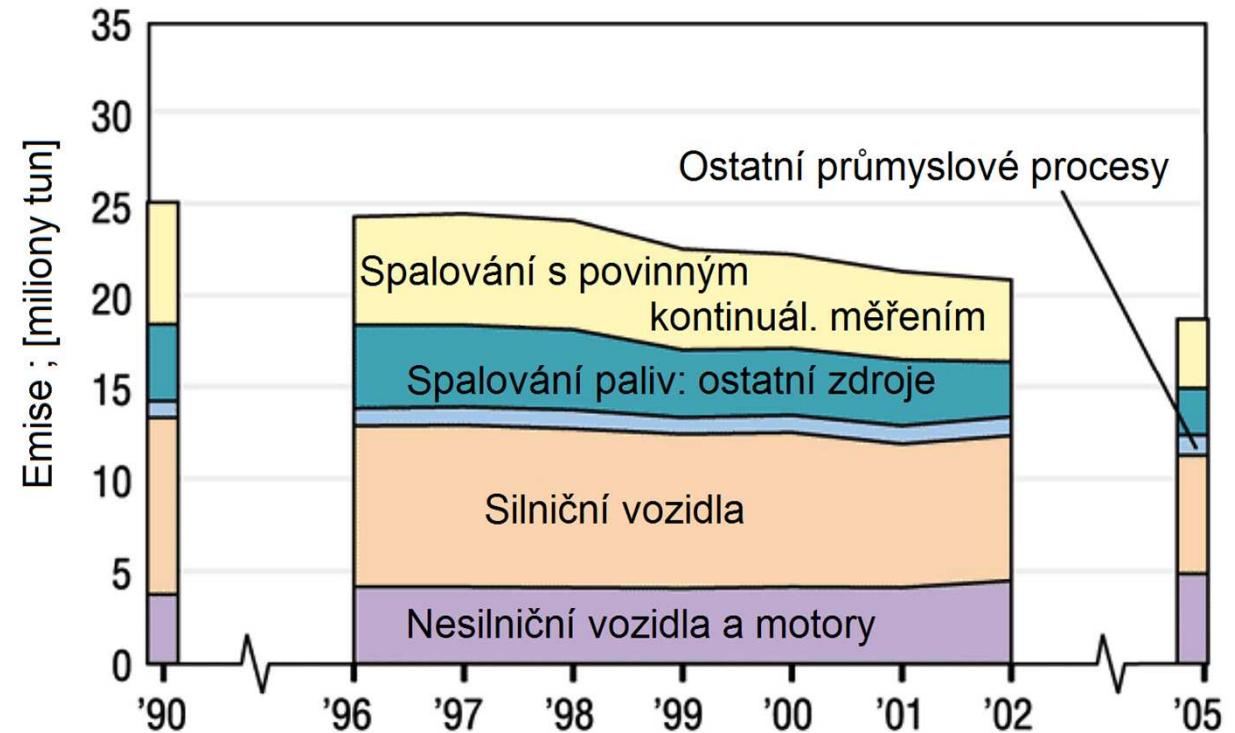
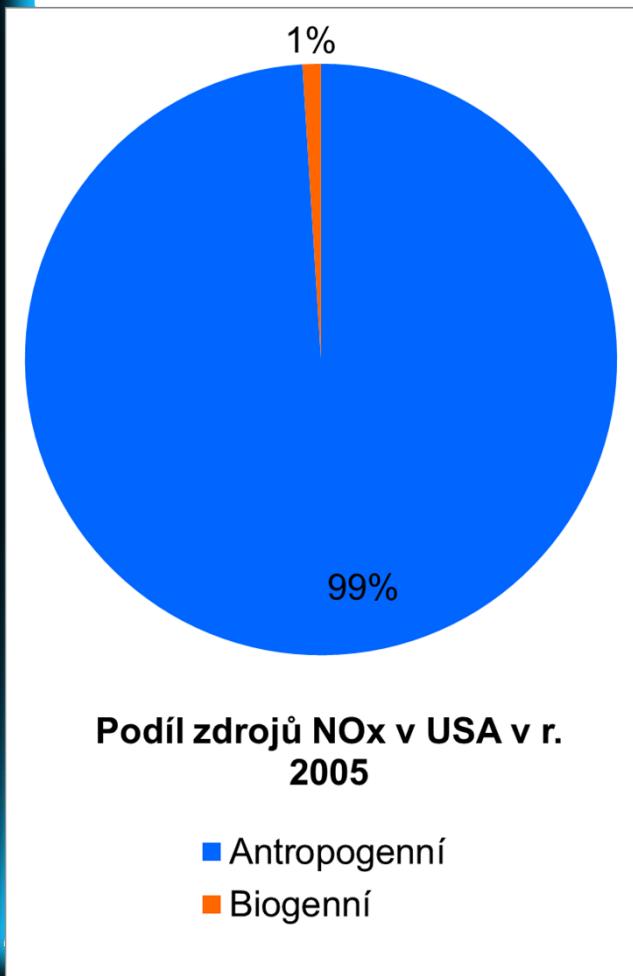
Původ emisí oxidů dusíku

- Distribuce zdrojů v EU v r. 2020 (Zdroj: www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air)



Původ emisí oxidů dusíku

- Distribuce zdrojů v USA (Zdroj: EPA)



Původ emisí oxidů dusíku

■ Hlavní rizika emisí NO_x z pohledu EU (Zdroj: EEA)

- NO_x přispívá ke kyselé depozici a eutrofizaci půdy a vody, přispívá k formaci sekundárních aerosolů TZL a troposférického ozonu;
- Následné dopady na vodní ekosystémy v řekách a jezerech, poškození lesních porostů, polních plodin a vegetace obecně.
- Eutrofizace významně snižuje kvalitu vody s následným snížením biodiverzity (vč. změny zastoupení biologických druhů);
- Lidské zdraví: vyšší koncentrace způsobují kašel, pálení, suchost sliznic až dušnost, záněty dýchacích cest, chronická expozice zvyšuje citlivost na respirační infekce;
- Vysoké koncentrace NO₂ způsobují až smrtelný edém plic s latencí až 72 hodin. N₂O snižuje konc. hemoglobinu v krvi.
- Alterace plicních funkcí (změna vlastností) v důsledku expozice NO₂ u zdravých jedinců > 4 mg/m³, u astmatiků ≥ 0,2 mg/m³, u dětí s prvními příznaky již v rozsahu 0,09 – 0,5 mg/m³.

Původ emisí oxidů dusíku

- **Rozsah pojmu NO_x**
 - Obecně míněn oxid dusnatý NO a dusičitý NO₂;
 - Ve směsi významný ještě azoxid N₂O, jako skleníkový plyn, méně významné pak N₂O₃ a N₂O₅;
 - V praxi se suma přepočítává na NO₂;
 - Vznik zejména v energetických procesech (spalování), při výrobě kyseliny dusičné a při spalování nafty v dieselových motorech;
 - Při spalování převažuje formace NO (90 – 99 %), na druhém místě pak NO₂ (u kapalných paliv 1 – 10 % sumy, u tuhých paliv 1 – 5 % sumy).
 - Sekundárně se v kouřové vlečce dle podmínek oxiduje část NO na NO₂
 - Při kondenzaci vodní páry vzniká z NO₂ směs kyselin HNO₃ a HNO₂ představující následnou kyselou depozici do ekosystému.

Původ emisí oxidů dusíku

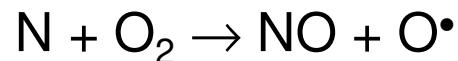
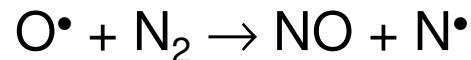
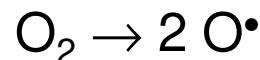
■ Základní mechanismy vzniku NO_x

- Generování NO_x je s výjimkou některých chemických výrob podmíněno vysokou teplotou;
- Při spalování 3 mechanismy vzniku NO_x :
 - Vysokoteplotní NO_x
 - Palivové NO_x
 - Promptní NO_x
- Z chemických výrob největší podíl reprezentuje výroba kyseliny dusičné \Rightarrow viz N_2O v přednášce o GHGs;

Původ emisí oxidů dusíku

■ Vysokoteplotní mechanismus

- Oxidace vzdušného N_2 za vysoké teploty (především při spalovacích procesech);
- Rychlosť reakcie závisí na teplotě, koncentraci dusíku, koncentraci kyslíku a době zdržení;
- Podmínkou je dosažení teploty disociace O_2 na $2O^\bullet$;
- Ke zlomu v rychlosti tvorby dochází při dosažení cca $1200\text{ }^\circ C$;
- Mechanismus oxidace je radikálový a liší se dle konkrétních podmínek;
- Příklad: spalování uhlí v přebytku vzduchu:



Původ emisí oxidů dusíku

■ Vysokoteplotní mechanismus

- Pro stanovení relativní koncentrace oxidu dusnatého při vysokoteplotním mechanismu navrhl Zeldovič vztah:

$$[NO] = k_1 \cdot t \cdot e^{\frac{-k_2}{T}} \cdot [N_2] \cdot \sqrt{[O_2]}$$

- Ve vztahu je:

k_1 konstanta charakterizující systém $[s^{-1}]$

k_2 konstanta charakterizující systém $[K]$

T termodynamická teplota $[K]$

t doba zdržení $[s]$

- Z uvedeného plynou možnosti omezení tvorby NO:

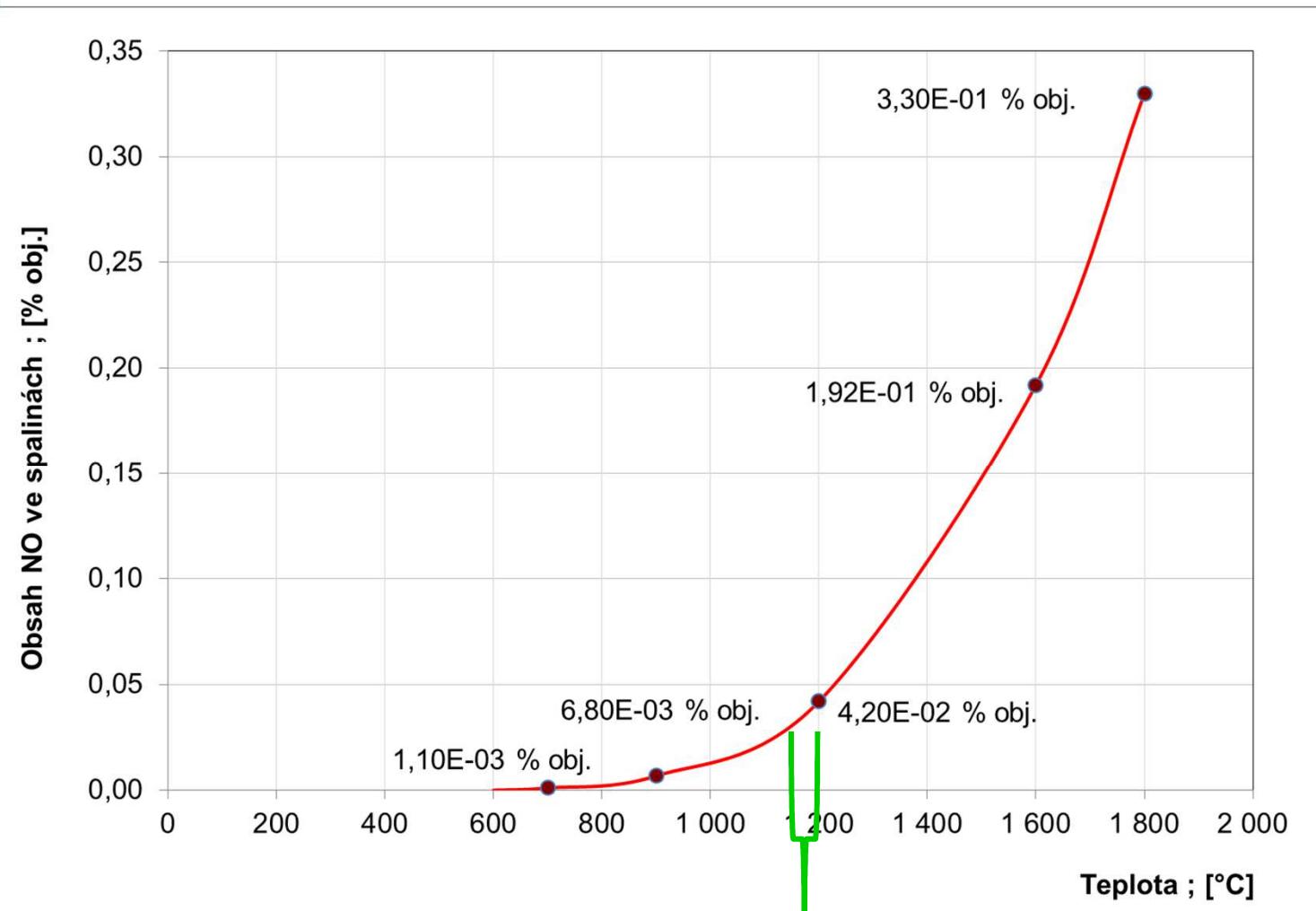
Snížení koncentrace kyslíku (zejm. v pásmu vysoké teploty)

Snížení doby zdržení

Snížení spalovací teploty

Původ emisí oxidů dusíku

- Závislost tvorby NO na teplotě (příklad spalování uhlí)



1150 – 1200 °C = mez výrazného uplatnění vysokoteplotního mechanismu

Původ emisí oxidů dusíku

- **Palivové oxidy dusíku**
 - Vznik z dusíku vázaného v palivu;
 - Reakce vyžadují vysoké teploty;
 - Reakce se účastní jen organicky vázaný dusík;
 - Mechanismus spočívá v několika dílčích dějích:
 1. Složitější sloučeniny se rozloží na nízkomolekulární (aminy a nitrily), reakce se dále účastní částice – N–H, N–C a –C≡N;
 2. Oxidace kyslíkem na NO
 3. Reakce s jinými sloučeninami s obsahem N na plynný N₂;
 - Přeměna palivového N na NO jen částečná
 - Konverzní poměr nabývá hodnot 0 – 0,85 v závislosti na palivu a podmínkách spalování:

$$\nu = \frac{N_{\text{konvertovaný na NO}}}{N_{\text{celkový organicky vázany}}}$$

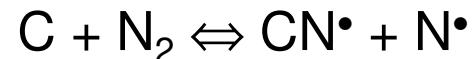
Původ emisí oxidů dusíku

■ Promptní oxidy dusíku

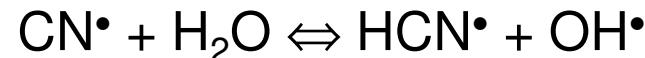
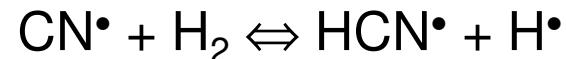
- Nejméně zastoupený mechanismus vzniku NO;
- Oxidace vzdušného N_2 v úzké zóně na hranici plamene;
- Mechanismus podmíněn přítomností plynných uhlovodíků;
- Princip objevil Fenimore:

Iniciace tvorba radikálů uhlovodíků CH^\bullet , CH_2^\bullet atd.

Reakce radikálů s dusíkem



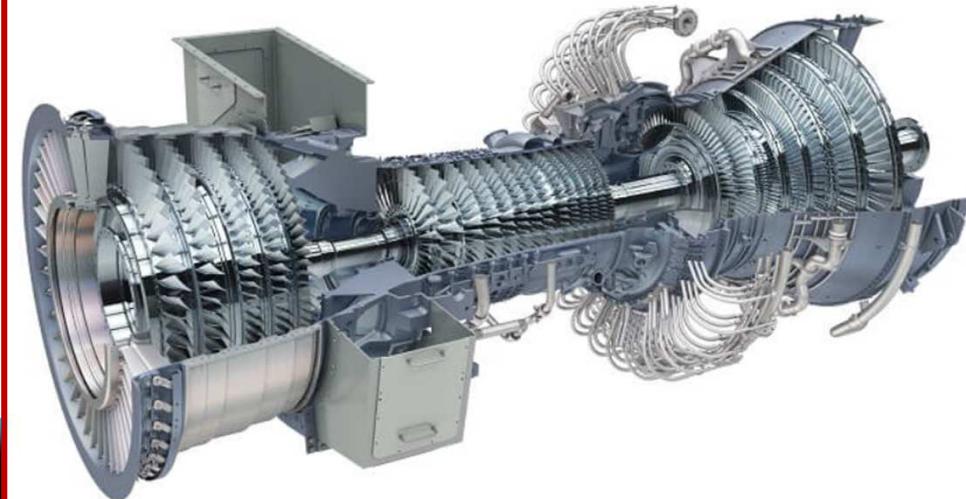
Transformace CN^\bullet



Oxidace HCN^\bullet na NO (komplikovaný mechanismus závisející na podmírkách).

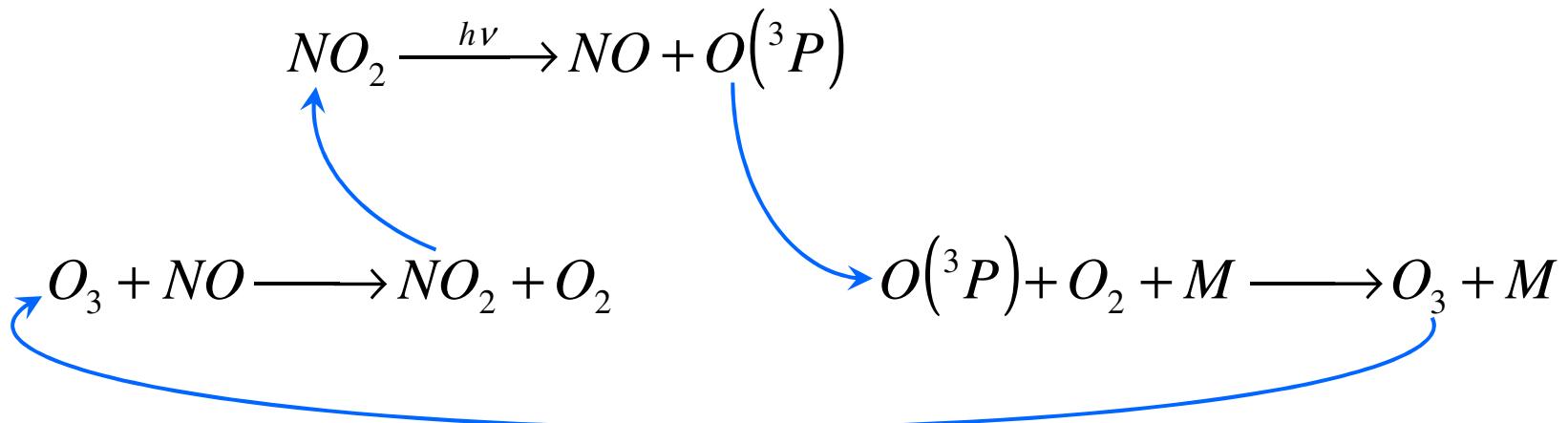
Původ emisí oxidů dusíku

- Primární, sekundární a terciální tvorba NO₂
 - NO₂ vzniká oxidací NO;
 - U standardních kotlů představuje NO₂ primárně vzniklý ve spalovacím prostoru jen max. 10 % všech NO_x;
 - Primární vznik je podmíněn skokovým ochlazením spalin;
 - Největší podíl primárního NO₂ vzniká v plynových turbinách:
$$\text{NO} + \text{HO}_2\cdot \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}\cdot$$
 - Sekundárně se NO oxiduje na NO₂ v kouřovodu a komínu za teploty < 65 °C a přebytku vzduchu



Atmosférické reakce oxidů dusíku

- Homogenní reakce – reakce systému NO-NO₂-O₃
 - Základ všech denních troposférických reakcí;
 - Zatímco v kouřovodech probíhá oxidace:
$$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 \text{ (viz výše)}$$
ve volné atmosféře kineticky upřednostněna reakce s ozonem:
$$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$$
 - Při expozici slunečním zářením probíhá cyklus reakcí:



Pozn. M je molekula odebírající excesivní energii, což je třeba pro stabilizaci ozonu (viz přednáška o reakčních mechanismech).

Atmosférické reakce oxidů dusíku

- Homogenní reakce – reakce systému NO-NO₂-O₃
 - Fotodisociace $NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O(^3P)$ velmi rychlá \Rightarrow při zenitovém slunečním svitu 40° je poločas rozpadu NO₂ < 2 min
 - kyslíkový atom v základním stavu O(³P) reaguje s molekulárním kyslíkem rovněž ihned
 - Rovněž rychlá regenerační reakce části NO na NO₂ zvaná „titrační“
 - Výsledkem uvedeného cyklu je rovnováha mezi fotodisociací NO₂ a oxidací NO ozonem.
 - Vzniká fotostacionární stav, definovaný poměrem rychlostních konstant fotolýzy NO₂ a oxidace NO:

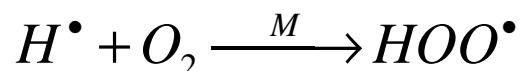
$$\frac{k_{fotolýza}}{k_{oxidace}} = \frac{[NO] \cdot [O_3]}{[NO_2]}$$
$$[O_3] = \frac{k_{fotolýza}}{k_{oxidace}} \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

 - Rovnovážná koncentrace ozonu dána poměrem koncentrací NO₂ a NO.
 - V noci běží pouze oxidace NO ozonem bez následné fotolýzy NO₂
Pozn. Podrobnosti děje viz reakce fotochemického smogu.

Atmosférické reakce oxidů dusíku

- Homogenní reakce – reakce systému CO-NO_x

- CO uvolňován do atmosféry nedokonalým spalováním a oxidací uhlovodíků;
 - CO málo reaktivní, ale reakcí s hydroxylovým radikálem tvoří hydroperoxylový radikál:



- Hydroperoxylový radikál reaguje následně s NO (viz terciální vznik NO₂) a regeneruje hydroxylový radikál.



- NO₂ se poté ve dne účastní opět fotodisociace, jak již bylo uvedeno.
 - Terminační reakce všech uvedených cyklů je:

