



Globális környezeti problémák és fenntartható fejlődés modul

Környezeti elemek védelme I. Levegőtisztaság védelme

KÖRNYEZETGAZDÁLKODÁSI AGRÁRMÉRNÖKI MSC
TERMÉSZETVÉDELMI MÉRNÖKI MSC



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Kén és nitrogén vegyületek a légkörben (anyagforgalom)

9. előadás
25.-27. lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



A légkör anyagforgalma. Kénvegyületek a légkörben. A természetes és antropogén eredetű kén források

25. lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



A légkör anyagforgalma

- A légkör rövidebb időszakon belüli összetételének állandósága szerint a bejutó és a kihulló anyagok mennyiségének (koncentrációjának) állandónak kell lennie. A földtörténeti korok légköri összetétel változásaitól itt eltekintünk. Korábbi ismereteink alapján:
 - A légkör mozgó közeg, szemben pl. a talajjal, ezáltal részecskéi akadálytalanul eljuthatnak a légkör egyik pontjából a másikba.
 - A légkör oxidatív közeg is, melyet a napsugárzás előidézte fotokémiai reakciók tovább fokoznak





- Az anyagok körforgalmát a légköri víz döntően módosíthatja.

A fentiek szerint a légkör anyagainak emissziós helyszíne nem esik egybe azok kiülepedésének helyszínével. Az emissziótól az ülepedésig a légkör nyomanyagai mozognak, miközben átalakulhatnak. Az átalakulás „új”, addig nem regisztrált anyagok megjelenésével járhat együtt, melyek szemben a forrásaikkal lehetnek erősen mérgező hatásúak, vagy a környezetre károsak.

Az emisszió és az ülepedés közötti átalakulás együtt járhat halmazállapot változással is. Gyakori pl. a gáz szennyezők aeroszollá válása, s nedves ülepedése folyékony csapadék formájában.





- A fentiek miatt könnyen belátható, hogy az emberi tevékenység eredménye esetenként nehezen kiszámítható. Előfordulhat, hogy a kibocsátott szennyező anyag látszólag „eltűnik” a légkörben, ugyanakkor csak kémiai-fizikai átalakult; az is lehet, hogy toxikus anyaggá változott. Ez azt jelenti, hogy az egyes anyagok körforgalmi nem függetlenek egymástól; azok több pontban érintkezhetnek egymással, esetleg átfedések is jelentkezhetnek attól függően, hogy mely anyagról van szó.
- Az egyes szennyezőanyagok elkülönítése csak „ex katedra” lehetséges, a valóságban ez nem.





A kén-vegyületek a légkörben

- A légkörben tartósan megmaradó kén-vegyületek a
 - Kén-dioxid
 - Kén-hidrogén
 - Szulfát ion (SO_4^{--})
- Ezek mellett vannak könnyen átalakuló vegyületek is, melyek az oxidáló hatású légkörnek könnyen az áldozatai lesznek, pl. szén-diszulfid, kénhidrogén stb. Az utóbbiakból gyorsan vagy kén-dioxid, vagy kénsav keletkezik.
- A kén-dioxid az a gáz, amely antropogén kibocsátással nagy mennyiségben a légkörbe kerülhet.





- A kén-vegyületek természetes emissziója messze meghaladja az antropogén kibocsátását. Becslések szerint a természetből az összes kén 80%-a érkezik a légkörbe, s csak a maradék mintegy 20%-ért felelős az ember.
- Az antropogén kibocsátás csekélyebb aránya azonban megtévesztő. Addig, amíg a természetes források meglehetősen egyenletesen juttatják be „terméküket” a légkörbe, az antropogén kibocsátás kisebb területre koncentrálódik. Becslések szerint a szennyezés döntő többségéért Európa és É-Amerika területének mindössze 5%-a felelős.





- Ez igen magas terhelést jelent viszonylag kis térségben nem beszélve arról, hogy nagyságrenddel felülmúlja a természetes emisszió erősségét!
- Az aeroszoloikat tekintve a szulfátok szerepe domináns. Leggyakrabban kénsavként, esetenként ammónium-szulfátként ill. tengeri sóként lehet jelen.
- Természetes kén-források

Az évi kibocsátás becsült értéke 440 Mt. 3 jelentősebb forrása van

Bomlási folyamatok a bioszférában

A szerves anyagok mikrobák jelenlétében bomlanak le.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Ez a szárazföldön főképpen vizes élőhelyek közelében jelentős. A legelső szerves gáz, melyet mérni tudtunk, a lápos területek kén-hidrogénje volt. A tenger élővilága is bocsát ki szulfidot, mely kapcsolatban lehet az algák tevékenységével.

Az összegzett kén-kibocsátás ebben a kategóriában a teljesnek mintegy a harmadát teszi ki.

Tengerek, óceánok kibocsátása

A párolgással a légkörbe sókristályok kerülnek (a víz elpárolog mellőle), melyek nem tiszta NaCl-ot jelentenek, hanem tartalmaznak szulfátot is.





Az aeroszol részecskék igen nagy méretűek, ezért hamar kiülepednek a légkörből; a magasabb légrétegekbe, vagy a szárazföldek fölé legtöbbször be sem kerülhetnek. Ez azt jelenti, hogy a légköri savas ülepedésbe (savas esők) ezek a vegyületek nem szólnak bele.

Becslések szerint a kén mennyisége ebben a kategóriában 50-200 millió t között van.

A legtöbbet emlegetett természetes forrás a *vulkánkitörés*, mely csak töredékét jelenti a teljes kénkibocsátásnak. Becslések szerint évente változik, átlagban kb. 2 millió t.





Ha elegendően nagy a vulkánkitörés, a kibocsátott kénvegyületek (kén-hidrogén, szulfátok, elemi S) akár a magasabb légrétegekbe (sztratoszféra) is bekerülhetnek, s távolabbra is elszállíthatódnak.

Antropogén források

A fennmaradó mintegy 20%-os kén-emisszióból a legjelentősebb kibocsátásért a fosszilis tüzelőanyagok égetése a felelős. Ez a terhelés az emberi eredetű emisszió mintegy 70%-át teszi ki.

A fosszilis tüzelőanyagok jelentős (esetenként több %-os) kén tartalmának csak egy része távozik a füstgázzal; kisebb hányada a hamuban marad.





10. táblázat A tüzelőanyagok S tartalma tömeg %- ban kifejezve

- Nyersolaj: 0,3-0,5 tömeg %
- Fűtőolaj: 1-2 tömeg %
- Gudron (erőmű): 5 tömeg % !
- Szenek: 0,5-2 tömeg %
(esetleg 3-4 tömeg %)
- Földgáz: elhanyagolható
- Biomassza: megegyezik a földgázzal.





A hazai szenek S-tartalma. Fajlagos S-terhelések. Kémiai átalakulások a légkörben – S és N vegyületek a légkörben (természetes források)

26. lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



11. táblázat A hazai szenek kéntartalma

<u>Szén-fajta</u>	<u>Kéntartalom (%)</u>
Lignit	1,1-1,6
Északi barnaszén	2,8-3,3
Dunántúli barnaszén	1,2-3,2
Feketeszén	1,4
Fűtőolaj	0,5-3,7

(Bede, G – Gács, I. in Horváth, L.)



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



A tüzelőanyagokon kívüli emberi eredetű S-források

Az ipari tevékenységekből

- a kohászat (kén-oxidok)
- kénsavgyártás (kén-oxidok)
- vegyipar (kén-oxidok)
- kőolajipar, papír és cellulózgyártás (merkaptánt emittálnak)
 - papír és cellulózgyártás, szennyvízkezelés, gázgyártás (kén-hidrogén termelők)

Közlekedés eredetű kén

- Diesel motorok kibocsátása – nem elhanyagolható





12. táblázat átlagos fajlagos S-terhelések a léghőre

Fosszilis tüzelőanyag fűtőértékére vonatkoztatva egységnyi energia előállításakor keletkező S

- Olajnál: 1000 mg / MJ
- Szénnél: 600 mg / MJ
- Földgáznál: 10 mg / MJ
- Biomassza előállításnál: 10 mg / MJ





Kén-vegyületek kémiai átalakulásai a légkörben

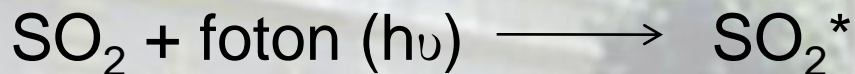
- Ismeretes, hogy a kén-dioxid légköri tartózkodási ideje nagyon rövid, mindössze néhány nap. A kérdés, hogy vajon milyen messzire juthat el a molekula, a légkör mozgásjelenségei kapcsán. Ha a talajközeli szélesebességet a hazai átlagnak megfelelően 3 m/s-nak tételezzük fel, egy átlagos SO_2 molekula mintegy 500-1000 km távolságra juthat el. Ez egyben azt körvonalazza, hogy a gáz szennyezése kapcsán előálló környezet szennyezés szintje várhatóan nem lokális, hanem regionális lesz.



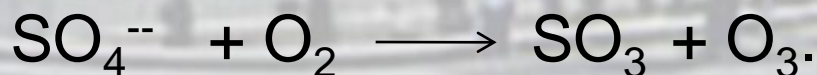
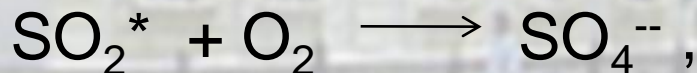


- A kibocsátott elsődleges szennyező SO_2 nem stabil vegyület. Átalakulásai során igyekeznek a stabil állapotú szulfát, vagy kénsav állapotot elérni. Ezt vagy gáz állapotban (homogén), vagy szilárd állapotban, aeroszolon (heterogén folyamatban) érheti el.

Homogén átalakulások



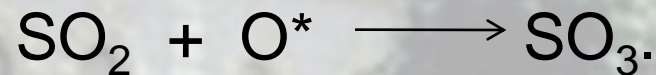
A keletkezett gerjesztett SO_2 az energia-feleslege miatt képes reakcióba lépni a légköri oxigénnel:



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

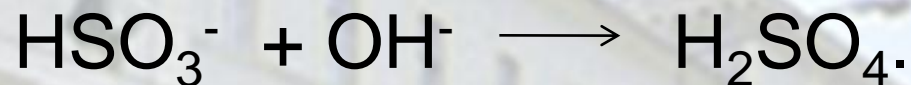


- A kén-trioxid a légkörben lévő vízzel azonnal kénsavat alkot, ezért kimutatása a légkörből nagyobb mennyiségben meglehetősen nehéz. A kén-trioxid keletkezéséhez másik út is vezethet, amikor a nitrogén-dioxid mennyisége a talaj közelében magas (lásd. fotokémiai szmog képződését), ugyanis ekkor naszcensz oxigén keletkezhet. A folyamat végeredménye:



A fenti egyenletek a korábbi elméletet tartalmazzák. Ma már ismeretes, hogy a szabadgyökök szerepe a légköri átalakulásokban kitüntetett.





A reakció terméke a kénsav-gőz, amely az aeroszolok felületén kondenzálódik.

Heterogén átalakulások

Első lépésben a szennyező kén-dioxid gáz elnyelődik a felhő- vagy csapadék elemekben; folyékony halmazállapotúvá alakul, majd a csapadékkal kimosódik.

Sajátos lehetőség a nagy adszorpciós felületű koromszemcsén való SO_2 megkötődés, mely a szulfáttá alakulást segíti elő.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



A nitrogén-vegyületek a légkörben

- A nitrogén vegyületeiből a természetben leginkább a dinitrogén-monoxid (N_2O) fordul elő. Ennek antropogén kibocsátása minimális.
- Ezzel szemben két további nitrogén-oxid, a nitrogén-monoxid és a nitrogén-dioxid főképpen antropogén tevékenység eredménye. A kettőt együttesen sajátos jelöléssel látjuk el: NO_x .
- Az első két kategória a légköri pH-t csökkentő hatású (savasító vegyületek). Ezekkel szemben létezik egy lúgosító nitrogén származék is, ez pedig az ammónia.





A nitrogén vegyületek forrásai

- Természetes források

A talajban számos baktériumfaj él, melyek denitrifikációja során a nitrátokból nitrogén-oxid keletkezik.

A villámlás során a légkör kétatomos molekulája és az oxigén nitrogén-oxidot eredményezhet. Az egész Földre becsült évi mennyiség mintegy 8 millió tonna; megegyezik a talajélet által produkált nitrogén-oxid mennyiségével.

A természetben ember nélkül is megjelenik a tűz, égeti a biomasszát, pl. szavannatűz, mediterrán térségekben keletkező tüzek.





A természetben léteznek egyéb, kisebb jelentőségű források is, melyek ismertetésétől csekély nitrogén-oxid termelésük miatt eltekintünk.

A teljes évi nitrogén kibocsátás feltételezett értéke az egész Földre 2-12 millió t.





Antropogén N források a légkörben. A nitrogén kémiai átalakulásai. Ammónia és káros hatásai a légkörben. Néhány ábra a megismert S- és N-vegyületek előfordulásáról

27. lecke





- Antropogén N-kibocsátás

Magas hőmérsékleten lejátszódó égéseknél keletkezik a legtöbb nitrogén (NO_x). A fosszilis tüzelőanyagok égetésekor jelentős mennyiségű NO kerül a levegőbe. A keletkező NO mennyisége az égés hőfokával egyenesen arányos.





Ez azonban még tovább emelkedik a tüzelőanyag természetes nitrogén tartalmának oxidálódásával. A kettő együttesen évente kb. 12-15 millió t NO kibocsátást eredményez.

Az ipari kibocsátás csak töredéke a fenti kategória emissziójának. A salétromsavgyártás, egyéb nitráló folyamatok termelnek még NO-ot.

Az ipar azonban nemcsak nitrogén-oxidokat bocsát ki, hanem egyéb bázikus vegyületek képződhetnek szennyvízkezelés, oldószeres eljárások, vegyipari tevékenység következtében.





Az ammónia a műtrágyagyártás és növényvédőszer gyártás „mellékterméke”, az ammóniagyártás mellett.

A legjelentősebb emberi eredetű forrás a közlekedés a nitrogén-oxidok esetében.

Az antropogén N terhelés megoszlása megközelítően:

- 40% közlekedés
- 50% háztartási és ipari tüzelés
- 10% ipari eredetű.

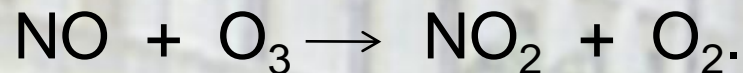
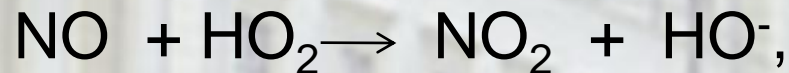
A közlekedés eredetű nitrogén mennyiségének (arányának) csökkenése nem várható a közeljövőben.





Nitrogén vegyületek átalakulásai

- Ismeretes a szabadgyökök oxidáló szerepe a légköri átalakulásokban, s nincs ez másképpen a nitrogén esetében sem:

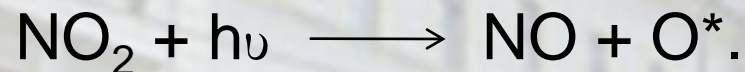


A NO mennyisége a szennyezett területeken domináns annak ellenére, hogy a fenti egyenletek szerint ennek az ellenkezőjét várnánk; a nitrogén-dioxid mennyisége a tisztább levegőjű területeken magasabb.





A két gáz mennyiségének létezik egy másik szabályozási lehetősége is:



A salétromsav a nitrogén-oxidból keletkezik:



A salétromsavgőz kondenzálódik, s elvezet a finom aeroszol képződéshez.

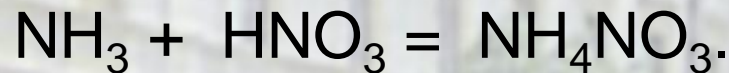
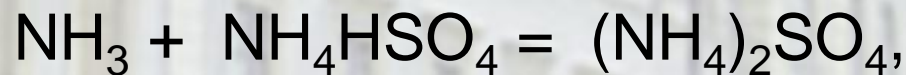
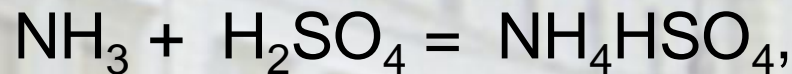
A légköri kikerülés nedves ülepedéssel történik.





Ammónia a légkörben

- A légköri pH alakításában szerepe jelentős; semlegesítő hatású:



Az ammónia a természetben a talajban élő baktériumok egyik bomlásterméke. Mennyisége függ a környezeti tényezők alakulásától (talajhőmérséklet, nedvesség).

Az antropogén forrás a háziállatok vizelete, a műtrágyázás és a műtrágya gyártás.





A keletkező NO_x mennyisége adott folyamatban függ:

- a láng hőmérsékletétől
(meleg a képződését fokozza)
- és a huzatviszonyoktól.

Fajlagos NO_x kibocsátások egységnyi energia előállítására (égetés) vonatkozóan:

- Szén és kokszt 0,25-0,32 g/MJ
- Olaj 0,18-0,22 g/MJ
- Gáztüzelés 0,1-0,12 g/MJ



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



A nitrogén-oxid kedvezőtlen hatással bír az emberre. A növényre vonatkozó ismeretanyag kevés.

Krónikus hatás az embernél:

Beltérben a mérgezést követően 1-2 ó múlva rosszullét, hányás következik be. Gyakran kíséri köhögés és fejfájás. Ezt személytől függően változó idejű, 3-30 órás teljes tünetmentesség követi (néma gyilkos). Ezután halál-félelem, fulladásos érzés következhet, mely a tüdővizenyő hatásának tudható be.





Gyakori a mérgezést követő tüdőgyulladás megjelenése is.

Idült hatásként: fejfájás, étvágytalanság, jellegzetes garati fekélyképződés lép fel.

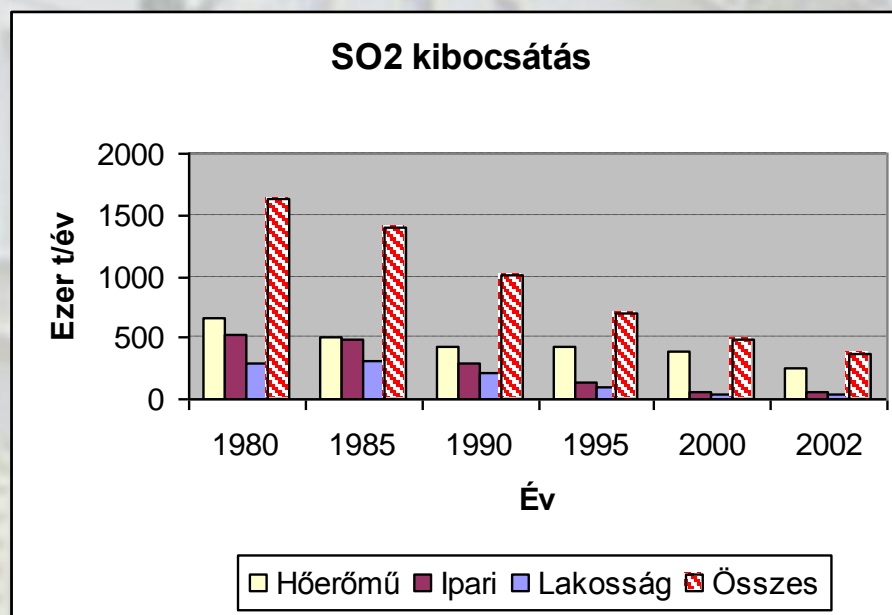
A következő ábrákon a közelmúlt kén-dioxid és NO_x emisszió hazai és európai (2000-es év) vonatkozású adatait mutatjuk be.

A kén-dioxid esetében csökkenés tapasztalható az 1990-es évek elején, mely napjainkra inkább stagnál, alig változik.

Az NO_x-nél ez a mérséklődés alig tapasztalható. Az ok a közlekedés nemhogy csökkenésében, hanem inkább növekedésében keresendő.



54. ábra A hazai SO₂ kibocsátás ágazatonként



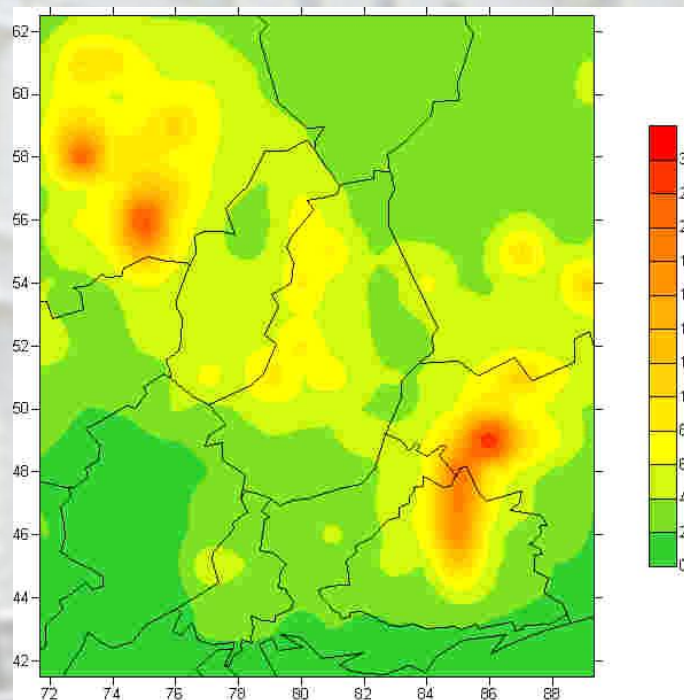
Forrás: KSH évkönyve



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



55. ábra A kén-dioxid koncentráció éves átlagai Közép-Európában (2000)

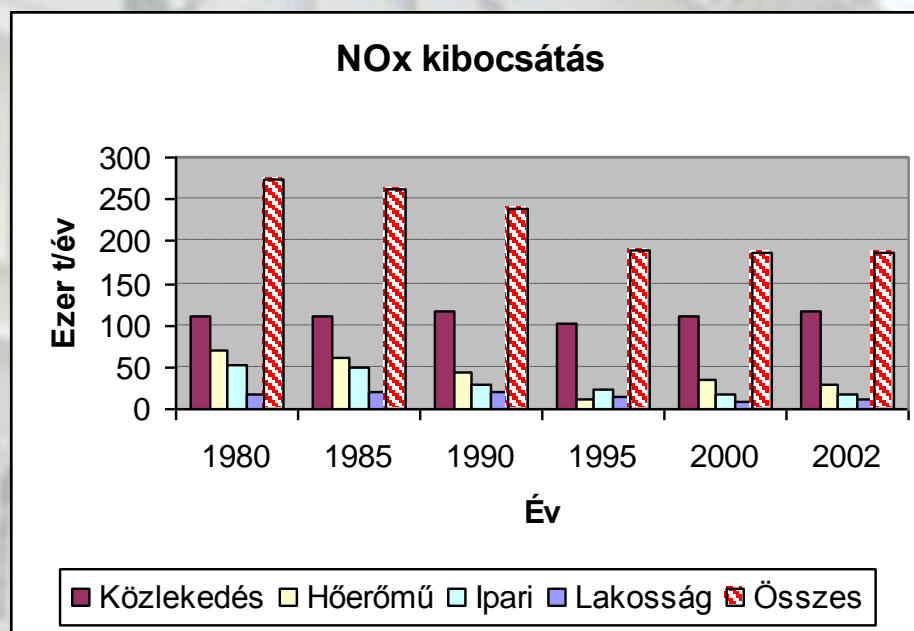


$\mu\text{g S / m}^3$



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

56. ábra A hazai NOx kibocsátás

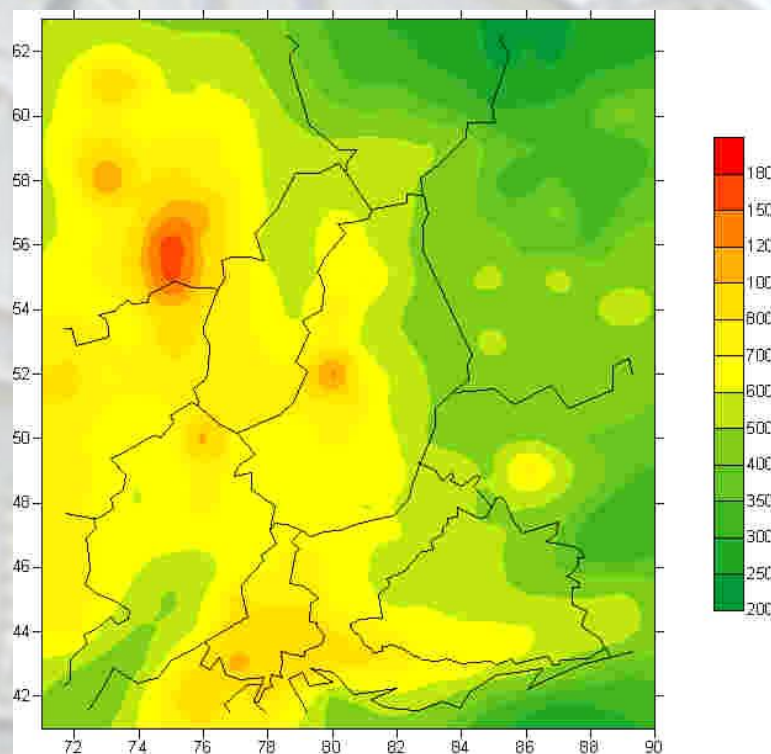


Forrás: KSH évkönyve



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

57. ábra A légköri nitrogénvegyületek ülepedésének mértéke (2000)



mg N /m²/év

EU ökológiai határérték: 2500 mg N/m²/év



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Köszönöm figyelmüket!



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg