

Az oxigéncsoport elemei; Az oxigén

Az oxigéncsoport elemei

O; S; Se; Te; Po

	OXIGÉN	KÉN	SZELÉN	TELLÚR
Vegyértékelektronok	ns^2p^4			
Elektronegativitás	3,5	2,5	2,4	2,1
Halmazszerkezet	O ₂ -gáz O ₃ -gáz (ózon) allotrópia	S ₈ rombos kén (standard körülmények közt) monoklin kén (95,6°C fölött) allotrópia	szürke („fémes”) vörös (S ₈ , instabil) allotrópia	szürkésfehér félfém

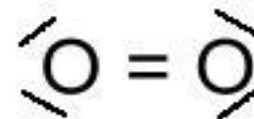
Forrás: <http://www.sulinet.hu/>

- Kalkogén elemek (kőzetalkotó)
- Elektron konfiguráció: $ns^2 np^4$
- Páros rendszámúak nagyszámú izotóp
 - ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O
 - ³²S, ³³S, ³⁴S, ³⁶S,
 - Po csak radioaktív izotóp
- Oxigén, Kén: nemfém
- Szelén, Tellúr: félfém
- Polónium: fémes karakter
- EN a rendszám növekedésével csökken
- Fémes tulajdonságok erősödnek
- Szelén: szervezetben nyomelem, üvegek színezése (vörös); Tellúr: ötvözőelem, félvezetőgyártás; Polónium: uránszurokérc az előford.-i hely

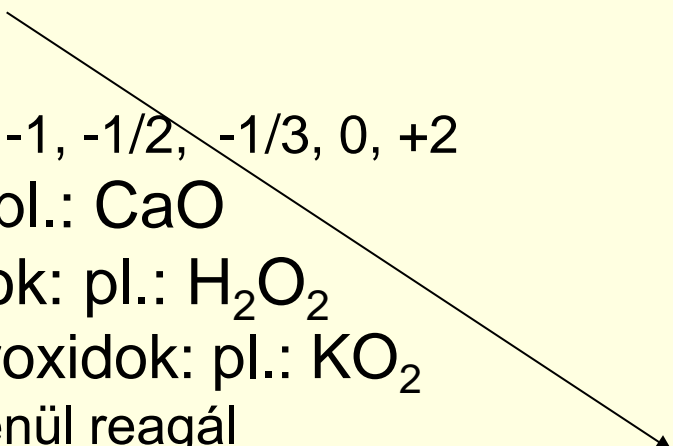
Az oxigén

Fizikai tulajdonságai

- színtelen, szagtalan, íztelen gáz
- levegőnél kicsit nagyobb sűrűségű
- nehezen cseppfolyósítható (cseppfolyós és a szilárd oxigén kék)
- allotróp módosulata az ózon (O_3)
- O_p , f_p alacsony
- **Paramágneses** (a mágneses tér hatására a külső tér irányában mágneseződnek)
- vízben kismértékben oldódik ($3 \text{ cm}^3/1 \text{ dm}^3$ víz)
- apoláris, nehezen polarizálható



Kémiai tulajdonságai

- nagy kötésienergia
 - nagy EN = 3,5
 - Oxidációs szám -2, -1, -1/2, -1/3, 0, +2
 - -2: oxidok: pl.: CaO
 - -1: peroxidok: pl.: H₂O₂
 - -1/2: szuperoxidok: pl.: KO₂
 - elemekkel közvetlenül reagál
 - közönséges körülmények között nehezen vihető reakcióba
 - magasabb hőmérsékleten vagy atomos állapotban azonban nagyon reakcióképes
 - sokféle anyaggal, igen hevesen tűztűnemény közben reagál
 - az égést táplálja
 - a kémiai reakciói során keletkezett oxidok stabilisak
 - oxidálószer
- 

Előállítás

Ipari előállítás:

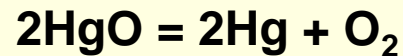
- Levegő cseppfolyósítása → frakcionált desztillálás
- Vízbontás (elektrolitikusan, termikusan)

Laboratóriumi előállítás:

- Kálium-permanganát termikus bontása



- Higany(II)-oxid termikus bontása (Priesley)

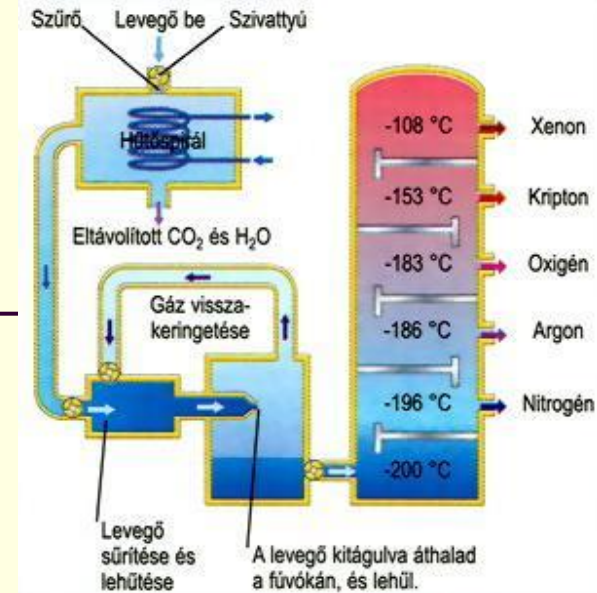
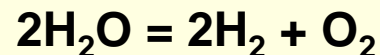


- $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (Fe^{3+} katalizátor)

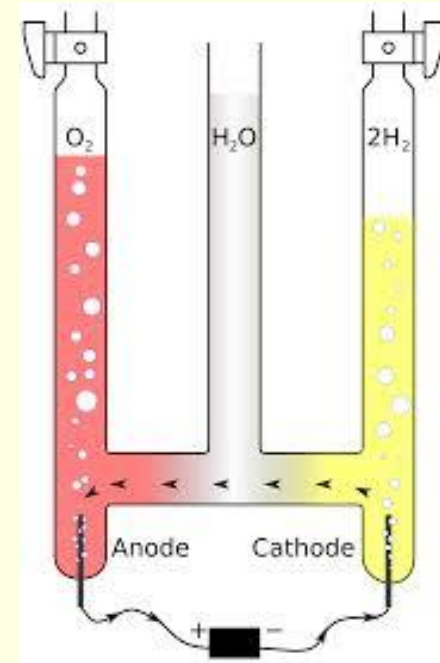
- $\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$



- Víz elektrolízisével (Pt elektródokkal)



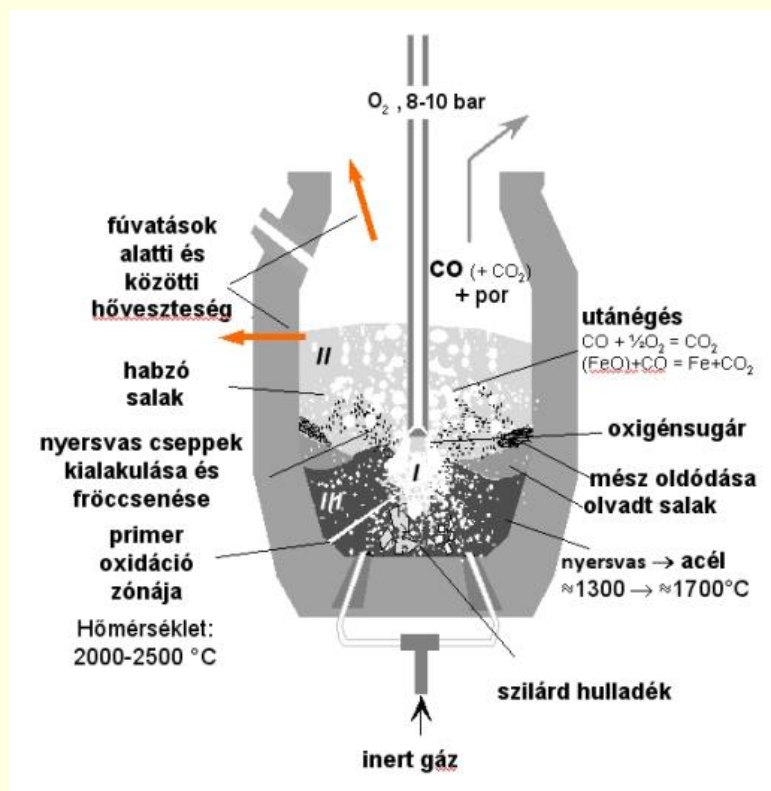
<http://www.vilaglex.hu/Lexikon/Html/LevCsepp.htm>



Forrás: <http://hu.wikipedia.org/wiki/Oxig%C3%A9n>

Felhasználás

- magas hőmérsékletű lángok (hegesztőipar), nehezen olvadó anyagok (platina, kvarc) megolvasztása
 - oxigénnel kevert éghető gázok (acetilén, hidrogén) lángjának a hőmérséklete 3000-3500°C-ot is elérheti
- salétromsavgyártás (ammónia oxidálása)
- vízgáz, ammóniaszintézis-gáz előállítása
- gyógyászat
- vasgyártás, (konverteres) acélggyártás



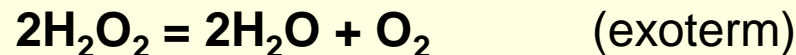
Vegyületei

Hidrogénnel alkotott vegyületei (H₂O, H₂O₂)

- meggyújtva kék lánggal vízzé ég
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ (durranógáz)

Hidrogén-peroxid

- színtelen, szagtalan a víznél másfélszer sűrűbb folyadék
- vízzel minden arányban elegyedik
- többnyire 30%-os vizes oldatát forgalmazzák
- erősen poláros
- molekulái között H-kötés alakul ki
- peroxo-kötés igen bomlékony

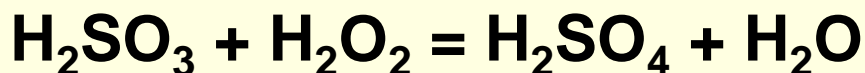


- vizes oldata is bomlékony
 - bomlását az üveg is katalizálja

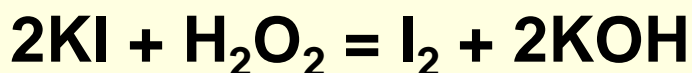
Vegyületei

- Erős oxidálószer

- kénessavat kénsavvá



- jodidot jóddá



- Redukálószerként mindig oxigén felszabadulása közben reagál



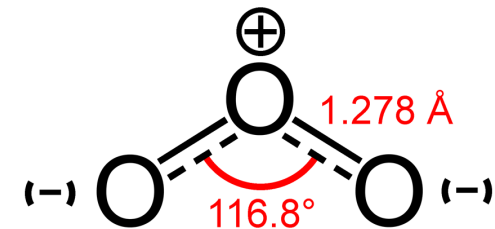
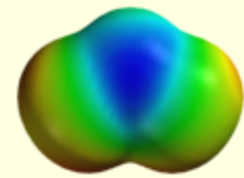
- jó fertőtlenítőszer és színtelenítőszer

Vegyületei

- **Halogénekkal** közvetlenül nem reagál
 - **Oxosavak**
 - HClO : Hipoklórossav
 - HClO_2 : Klórossav
 - HClO_3 : Klórsav
 - HClO_4 : Perklórsav
 - HClO_5 : Peroxi-perklórsav
- **Kénnel** (Id: A kén)
- **Szénnel** (Id.: A szén)
- Stb.

Az oxigén allotróp módosulata

Az ózon



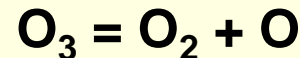
Forrás: <http://hu.wikipedia.org/wiki/%C3%93zon>

Fizikai tulajdonságai

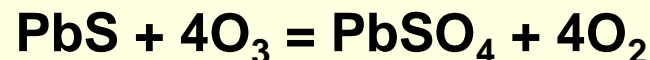
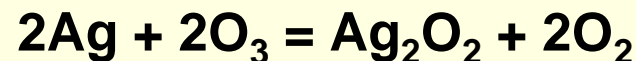
- Átható szagú (ozein: bűzleni) gáz
- Diamágneses
(az elektronok és az atommagok mágneses tere semlegesíti egymást és külső mágneses tér hatására a térrel ellentétes irányban rendeződnek)
- Kék színű
- Vízben jól oldódik (0,5 dm³/ 1 dm³ víz)

Kémiai tulajdonságai

- Bomlékony → erélyes oxidálószer

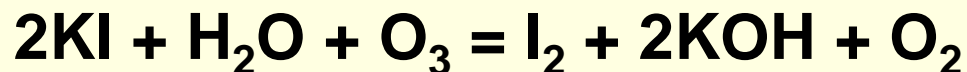


- Fémeket oxidálja, pl:



Az ózon

- kimutatása KI-os szűrőpapírral

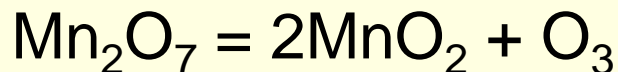
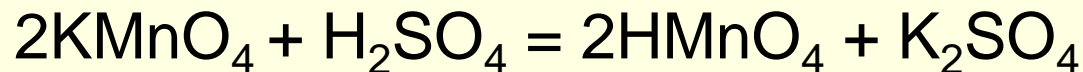


- szerves vegyületeket oxidálja

- előállítása

- iparban ozonizátorokban

- laboratóriumban



- felhasználás (pl. ivóvízkezelés, szennyvízkezelés)

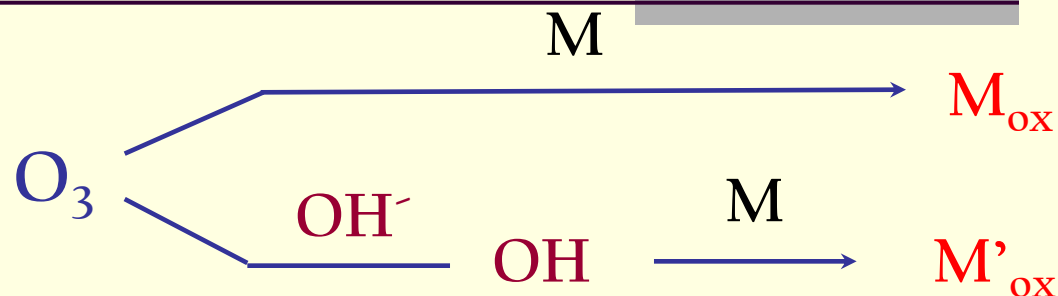
- oxidálás

- fertőtlenítés

Oxidáció ózonnal

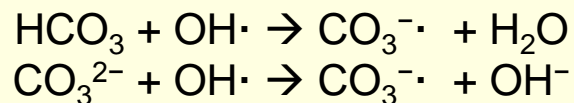
Oxidáció az ózon által
(ún. „direkt oxidáció”)

Oxidáció OH gyökök által



■ bizonyos anyagok az ózon lebomlását (hidroxil-gyökök képződését) elősegítik, mások gátolják

■ ha a láncreakció gátolt, a „direkt oxidáció” kerül előtérbe, azaz a molekuláris ózon végzi az oxidációt; ilyen gátló anyag pl. a hidrogén-karbonát



■ fertőtlenítés esetén kedvezőbb a hatásfok a „direkt oxidáció” által

■ ha az ózont nem fertőtlenítésre, hanem valamilyen komponens oxidálása céljából kerül alkalmazásra, akkor a cél, hogy hidroxil-gyököket hozzunk létre, azaz a láncreakciót kell elősegíteni

■ azon folyamatok, melyek során ezeket a nagyon nagy reakcióképességű hidroxil-gyökök hozhatók létre: „*Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárások*”

(AOP = Advanced Oxidation Processes)

„Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárás” (AOP)

- Nagymolekulájú szerves szennyezők lebontása, esetleg mineralizációja esetén, pl.:
 - peszticidek, herbicidek, fenolok oxidációja
 - hormonháztartást befolyásoló anyagok (EDS) oxidációja
- Főbb alkalmazási területek:
 - ipari szennyvizek kezelése
 - szennyezett talajvizek kezelése
 - szennyezett felszíni vizek kezelése
 - szennyezett levegő / talaj kezelése
 - ivóvízkezelés során is szükséges lehet
 - a fertőtlenítés szempontjából az ózon általi „direkt oxidáció” a kívánatos, de amennyiben pl. EDS anyagokat szeretnénk oxidálni, az AOP eljárások alkalmazása egy lehetőség

Az ózon fertőtlenítő hatásának alapja

- a mikroorganizmusok intracelluláris szerkezetét, sejtalkotóit irreverzibilisen oxidálja, ezáltal a sejt működését gátolja
- képes a sejtmembránt is károsítani, majd áthatolva rajta, az anyagcsere folyamatokat akadályozni
- vírusok hatástalanításában jelentős szerepet játszik az ózon reakciója a vírust körülvevő fehérjeburokkal, melynek roncsolása megakadályozza a vírus megtapadását a gazdasejt felszínén
- az ózon a fertőtlenítés során valószínűsíthetően a direkt oxidáció révén oxidál, ugyanis a sejt környezetében uralkodó pH érték illetve a bikarbonát ionok (HCO_3^-) magas koncentrációja nem kedveznek az ózon lebontódásának és a hidroxil-gyökök képződésének

Ózon az ivóvízkezelésben

Előnyei:

- rendkívül erős oxidálószer (*képes pl. a Giardia és Cryptosporidium inaktiválására is*)
- kellemes ízt ad a víznek
- havária-jellegű szennyezések esetén (*a szennyezés jellegétől függően, képes lehet azokkal megküzdeni (ld. tiszai cianid szennyezés)*)

Hátrányai:

- drága az előállítása (tisztított levegő / oxigén kell; a helyszínen ún. ózon generátorokban)
- a légtérben maradó ózon megsemmisítése szükséges; általában ózon után aktív szén → tovább drágítja az eljárást
- a hálózatban hosszan tartó fertőtlenítő hatása nincsen → a másodlagos fertőtlenítőszer adagolás elkerülhetetlen

Ózon az szennyvízkezelésben

alapvetően költséges eljárás
alkalmazási területek: fertőtlenítés,
szagproblémák kezelése

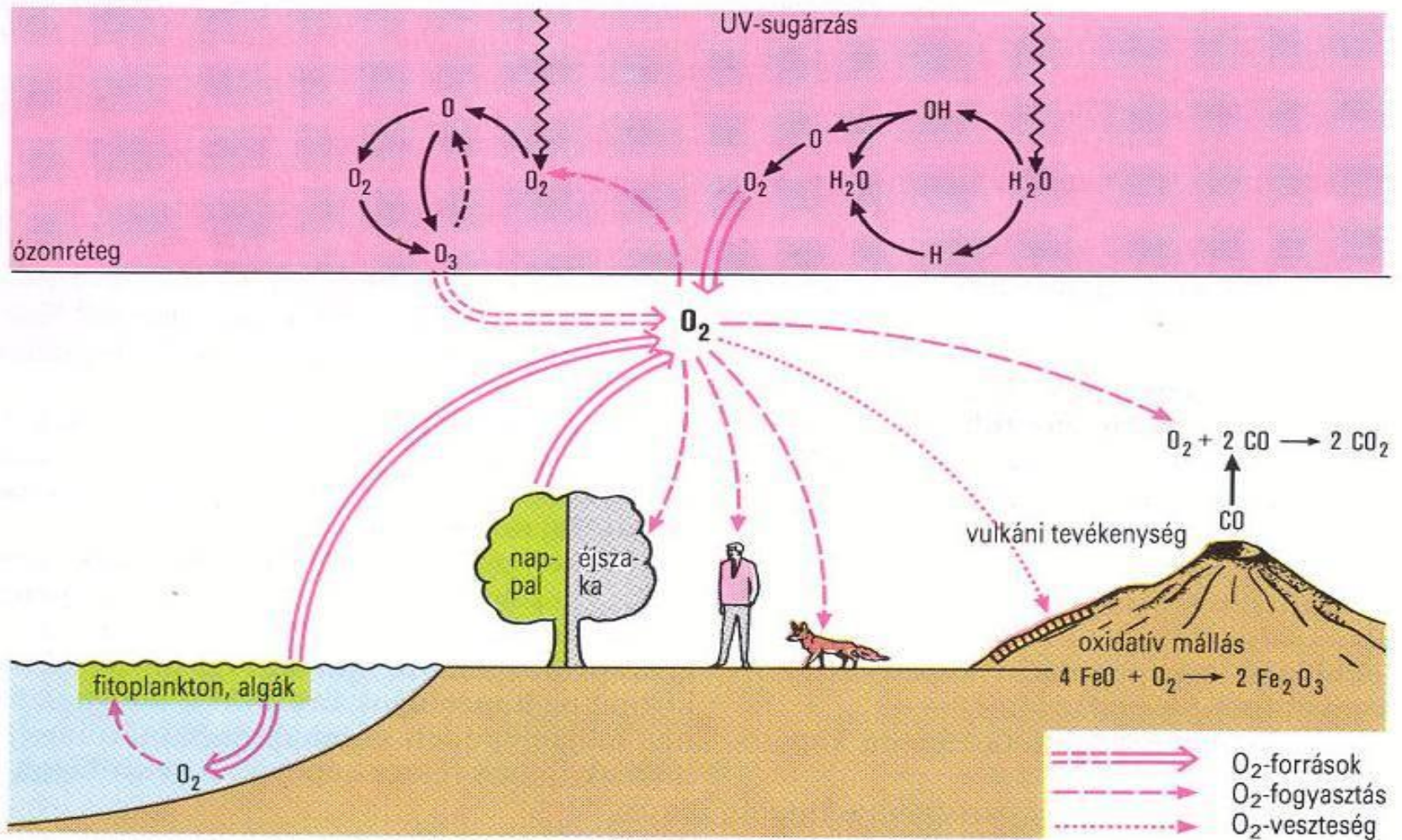
Előnyei:

hatékony oxidáció, rövid kontakt idő (10 – 30 perc)
gyorsan lebomlik → nincs maradék (*ez szennyvíznél előny, ivóvíznél hátrány*)
a befogadó oldott oxigén koncentrációjára kedvező hatással van

Hátrányai:

a szennyvíz minősége alapvetően befolyásolja a hatékonyságot (*magas KOI, TOC, BOI esetén nem gazdaságos*)
a légtérben maradó ózon megsemmisítése szükséges
magas beruházási és üzemeltetési költségek

Oxigén ciklus



B Az oxigén körforgása

Biogeokémiai körforgás

Litoszféra, Pedoszféra

- Az oxigén a földkéreg leggyakoribb eleme (~ 49,5%)
- Kalkogén elem
- Megtalálható oxid-vegyületei formájában
 - Pl.:
 - Karbonátok
 - Szulfátok
 - Fém-oxidok
 - Szilikátok
 - Stb.

Hidroszféra

- Oldott oxigén formájában
 - Befolyásoló:
 - Légköri p; T; oldott sótartalom; szervesanyag tartalom, stb.
 - Forrása:
 - Diffúzió a légkörből
 - Fotoszintézis
 - Oxigéntartalmú „befolyó” vizek
- H₂O formájában

Hidroszféra

- Vizek oxigénháztartásának mutatói
 - **Oldott oxigéntartalom** (élővízben vagy szennyvízben oldott állapotú oxigén mennyisége)
 - **Oxigéntelítettség** (a vízben oldott oxigén nagyobb mennyisége, ami az oxigén beoldódását befolyásoló tényezőket figyelembe véve jelen lehet)
 - **Biokémiai oxigénigény (BOI)** (Az az oxigénmennyiség, amely a vízben lévő szerves anyagok mikroorganizmusokkal való lebontásához, 20 °C hőmérsékleten szükséges)
 - BOI_5 , BOI_{20}
 - **Kémiai oxigénigény (KOI)** (a vízben lévő, oxidálószerrel oxidálható oldott és szuszpendált szervesanyag térfogategységenkénti - szabvány által előírt körülmények közt meghatározott - oxigénigénye)
 - KOI_{ps} , KOI_{Cr}
 - **Oxigénfogyasztás** (élő szervezetek által időegység alatt elfogyott oxigén-mennyiség)

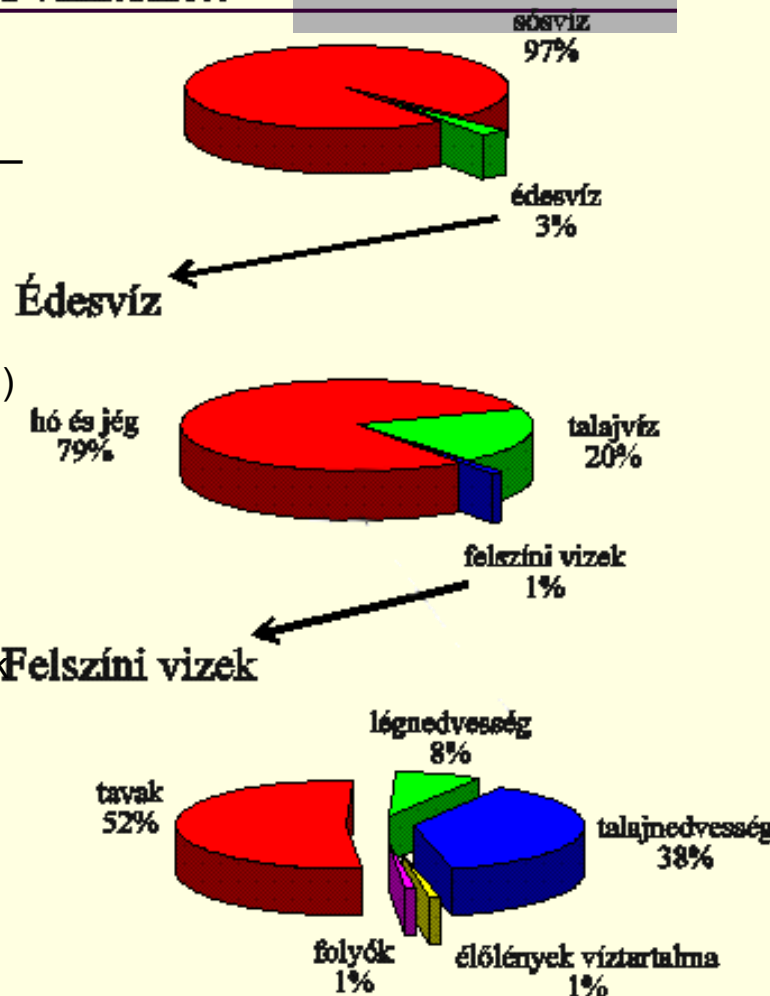
Hidroszféra

A Föld vízkészlete

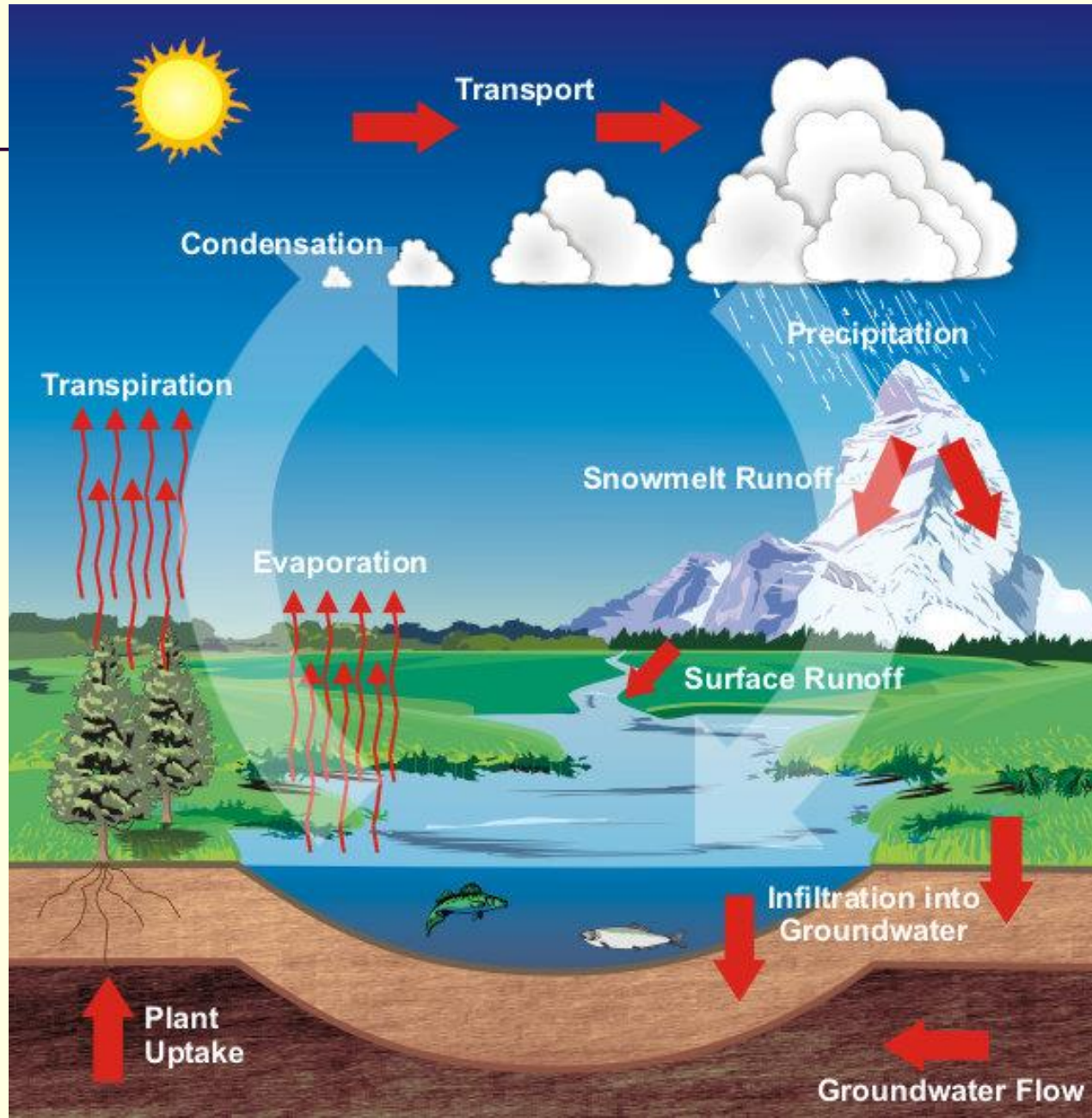
- Vízöv – tömege: $1,38 \cdot 10^{21}$ kg (0,03%), felszíne 70,8%
- keveredés az atmoszférával – 10 km, litoszférával – 5 km
- térfogata: $1,5 \cdot 10^9$ km³
 - 82% óceán, tenger
 - 15% földkéregben (0,5% szabad víz, 4 km mélységig)
 - 0,008% légkörben
- állandó mennyiség
 - megújuló 0,1 km³/év

A hidroszféra eredete

- a vizet elsődlegesen a kondrit-meteoritokból származtatják (15-20 % H₂O)
- Föld korai megolvadása: a víz az olvadékba került
- vulkanizmus által vízgőzként a légkörbe jutott
- 4 milliárd évvel ezelőtt: a földfelszín hőmérséklete 100 °C alá csökkent, megkezdődött a víz kondenzációja
- korai világóceán: savas, oldott sókat nem tartalmazott
- a sók a szárazföldről szállítottak be, a jelenlegi sótartalom 2 milliárd évvel ezelőtt alakulhatott ki



A víz körforgása



Atmoszféra

- Elemi állapotban
- Molekulákban
- Vegyületekben

Atmoszféra

- ppm: milliomod rész,
1ppm=0,0001 tf%
- ppb: milliárdod rész,
1ppb=0,001ppm=0,0000001tf%

■ az ősatmoszféra nem tartalmazott oxigént

■ **redukáló** jellegű volt

- hidrogén, hélium, nitrogén, víz, szén-monoxid, szén-dioxid, ammónia, kén-hidrogén, nemesgázok

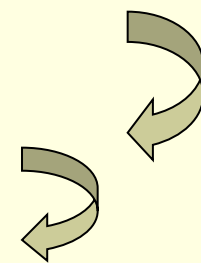
■ az oxigén a szilikátokban dúsult fel

■ majd megjelentek a fotoszintetizáló élőlények + vízgőz fotodisszociációja + anaerob élettevékenység terméke

■ feldúsult az oxigén

■ majd ÓZONPAJZS kialakulása

Gáz	Koncentráció		Tartózkodási idő
	tf%	ppm ^a ppb ^b	
Állandó gázok			
Oxigén	20,9		5 ezer év
Nitrogén	78,1		~ millió év
Argon	0,9		-
Neon		18,2	-
Hélium		5,2	~ tízmillió év
Kripton		1,1	-
Változó gázok			
Szén-dioxid		379	5 év
Metán		1,77	10 év
Hidrogén		0,51	~2 év
Dinitrogén-oxid		0,32	150 év
Freonok			~100 év
Karbonil-szulfid			~0,5
Erősen változó gázok			
Szén-monoxid		~100	0,1 év
Ózon		~30	5-10 nap
Nitrogén-dioxid		0,01-2,0	3 nap
Ammónia		0,01-2,0	5 nap
Kén-dioxid		0,01-5,0	2 nap
Dimetil-szulfid		0,001-0,5	~1 nap
Szénhidrogének		1-10	~0,5-1 nap



Atmoszféra

Ózonpajzs



- visszatartotta a káros UV sugarakat
- megjelentek az aerob fotoszintetizálók (az atmoszférában és a földfelszínen is)
- az atmoszféra **oxidáló** jellegű lett

Atmoszféra

Az oxigéntartalom fő forrása és fogyasztói

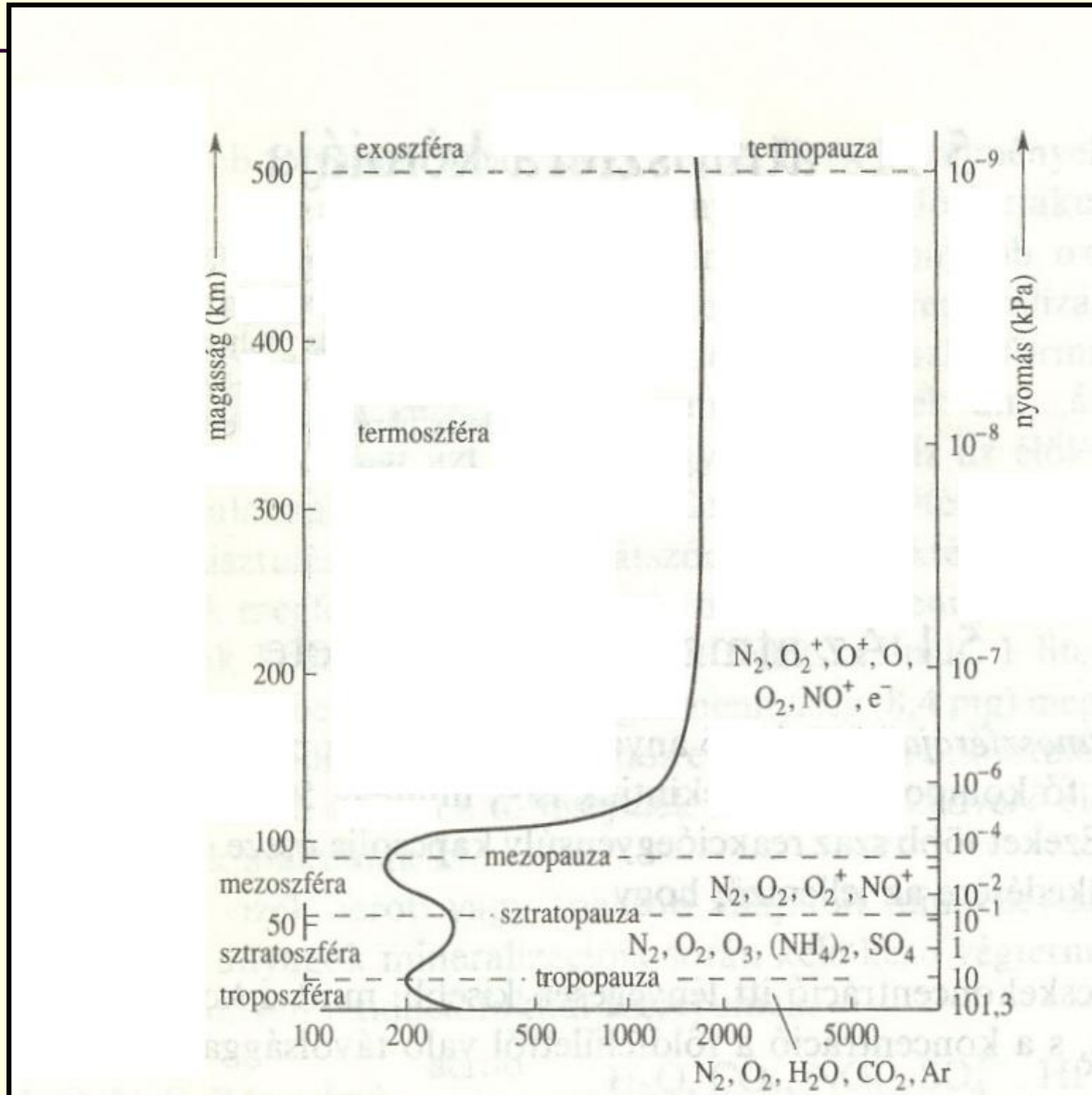
Forrása	Fogyasztók
fotoszintézis	Aerob légzés
N ₂ O fotolízis	Biológiai nitrifikáció
H ₂ O fotolízis	Szénhidrogének oxidációja
	Kémiai mállásfolyamatok
	Kénvegyületek oxidációja
	Vulkáni gázok oxidációja
	Ózon redukciója
	Nitrogén oxidációs folyamatok

Atmoszféra

az ózon

- Előfordulása
 - Sztratoszférikus ózon
 - Troposzférikus ózon
- Sztratoszférikus ózon
 - Földfelszíntől 25-50 km-es magasságban
 - Ózonciklus: fotokémiai folyamat

Az atmoszféra szerkezete



A Föld troposzférája

- 10-12 km rétegvastagságú
- a földi élet színtere
- az időjárási jelenségek nagy részének színtere
- alkotó gázok: N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , Ar
- hőmérséklet fokozatosan csökken
 - csökkenés mértéke: átlag $0,65\text{ °C} / 100\text{ m}$
 - felső határán kb. -56 °C
- nyomás csökken
- felső határa: tropopauza

A sztratoszféra

- a Föld felszíne feletti 12-50 km közötti távolságban van
- az ózonréteg itt található
 - a felszín feletti 15-30 km-es rétegben helyezkedik el
 - elnyeli az élőlényekre veszélyes röntgen- és ultraibolya sugarakat ($\lambda < 310 \text{ nm}$)
 - vastagsága ~ 300 Dobson (DU), ami 3 mm-nek felel meg (1 DU ózontartalom = 0,01 mm vastag standard állapotú ózonrétegnek)
- gázok: N_2 , O_2 , O_3 , $(\text{NH}_4)_2$, SO_4
- hőmérséklet emelkedik
 - a sztratopauzánál eléri a földfelszíni értéket
- a nyomás tovább csökken
- felső határa: sztratopauza

A mezoszféra

- a Föld felszíne feletti 50-80 km közötti távolságban található
- gázok: N_2 , O_2 , O_2^+ , NO^+ (ionizált gázcseppcskék)
- hőmérséklet ismét csökken
 - egészen -93 °C -ig (a légkör leghidegebb rétege)
- a nyomás még tovább csökken
 - (80 km-es magasságban kb. 1 Pa)
- felső határánál: mezopauza

A termoszféra

- a Föld felszíne feletti 80 - 500 km között van
- gázok: N_2 , O_2 , O^+ , O , O_2^+ , NO^+ , e^-
- hőmérséklet növekszik
 - $>1\ 000\ ^\circ C$ (elérheti akár a $3\ 500\ ^\circ C$ -ot is)
- a naptevékenység erősen befolyásolja
- **Ionoszférának** is nevezik, mert itt a gázokat a Nap sugárzása erősen ionizálja, emiatt egyes rétegei elektromosan vezetővé válnak, így képesek visszaverni az elektromágneses hullámokat, aminek a távközlésben van nagy szerepe.
- a nyomáscsökkenés tovább folytatódik

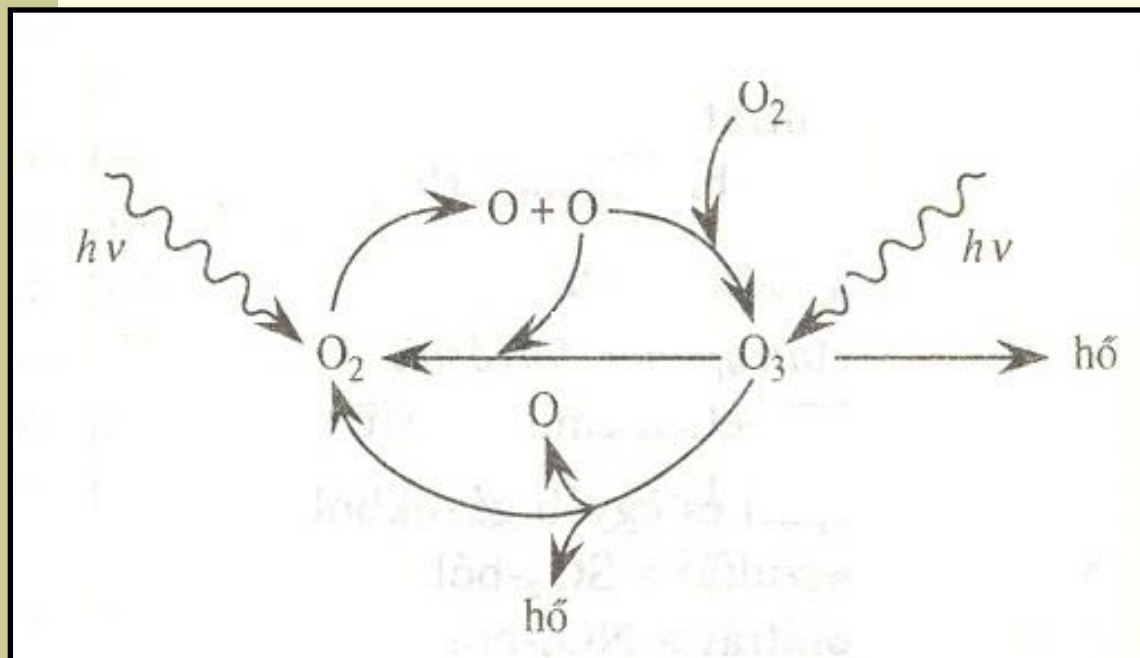
Fotokémiai folyamatok

- Azok a reakciók, amelyekben az átalakuláshoz szükséges energiát a látható vagy az UV-tartományba eső elektromágneses sugárzás formájában közöljük a rendszerrel.

Feltételei:

- 1. A molekula képes legyen elnyelni az adott hullám-hosszúságú fényt
- 2. A foton energiája nagyobb legyen, mint a felszakadó kötés kötésenergiája.

Ózonciklus



A Chapman-mechanizmus (1930) lépései

	Reakció	típusa	sebessége
1	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	fotokémiai	lassú
2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	ütközéses	gyors
3	$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$	fotokémiai	gyors
4	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	ütközéses	lassú

- Alapja, hogy a nagyenergiájú napsugarak hatására a sztratoszférában lévő oxigénmolekulák egy kis hányada disszociál, és így két oxigén-atom keletkezik (1).
- Az oxigén-atom ezek után hozzákapcsolódik a nagy mennyiségben jelen lévő O_2 -molekulák egyikéhez, és így kialakul egy ózonmolekula (2).
- A napsugárzás azonban az ózont is képes elbontani, így az visszaalakulhat O-atommá és O_2 -molekulává (3).
- Ezen kívül, ha már jelen van ózon, akkor az O-atomok ezzel is képesek reagálni, és így két O_2 -molekula képződik (4).

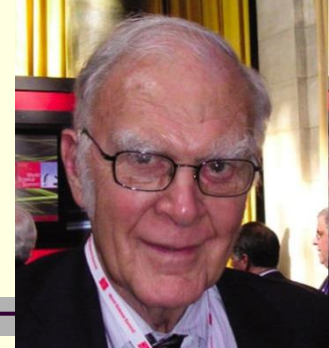
Ózonciklus



Paul J. Crutzen



Mario J. Molina

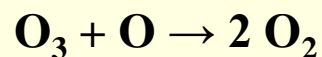
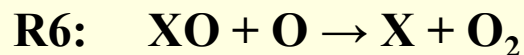
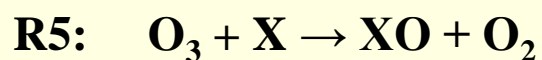


F. Sherwood Roland

Forrás: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/

- 1960-as évek:
nem egyezik a mért és a Chapman-mechanizmussal számított ózon-eloszlás
 - kétszer kisebb a valódi ózonkoncentráció
 - valami fogyasztja az ózont
- a troposzférában keletkező természetes , ill. antropogén eredetű molekulák a sztratoszférába diffundálnak
- az ózont leépítő katalitikus ciklusok egymással összekapcsolódva fejtik ki hatásukat
- ózonpajzs elvékonyodása!
- gyökrekombináció, inaktív molekulák
- troposzférába diffundálnak
 - ott troposzférikus ózon keletkezik!

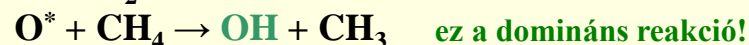
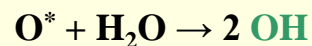
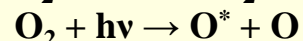
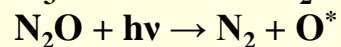
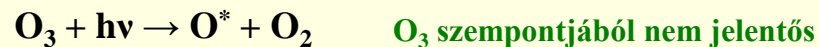
1970-es évek eleje: a sztratoszférában zajló katalitikus ózon-bomlás reakciómechanizmusának megismerése (Crutzen – Molina – Roland, Nobel-díj [1995])



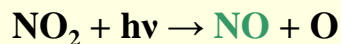
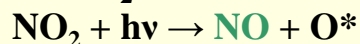
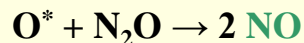
*Ez olyan, mintha a Chapman-mechanizmus
4. lépése sokkal gyorsabb lenne!*

X = OH, NO, Cl, Br, F,...

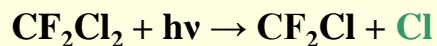
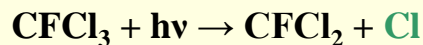
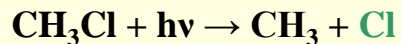
OH forrása: H_2O és CH_4



NO forrása: N_2O és közvetlen bevitel (repülőgépek)



Cl forrása: CH_3Cl és halogénezett szénhidrogének



.....

F forrása: halogénezett szénhidrogének

Br forrása: halogénezett szénhidrogének (halonok)

Szénhidrogének Los Angeles város levegőjében (1965)		
Szénhidrogén	Képlet	Koncentráció (ppm)
metán	CH_4	3,22
toluol	C_7H_8	0,05
n-bután	C_4H_{10}	0,06
i-pentán	C_5H_{12}	0,04
etán	C_2H_6	0,1
benzol	C_6H_6	0,03
n-pentán	C_5H_{12}	0,03
propán	C_3H_8	0,05
etilén	C_2H_4	0,06

<http://kkft.bme.hu/sites/default/files/5.%20szén-hidrogének.ppt>

Kölcsönhatások a katalitikus ciklusok között

ClONO₂ egyszerre két katalizátort tárol: ClO és NO₂

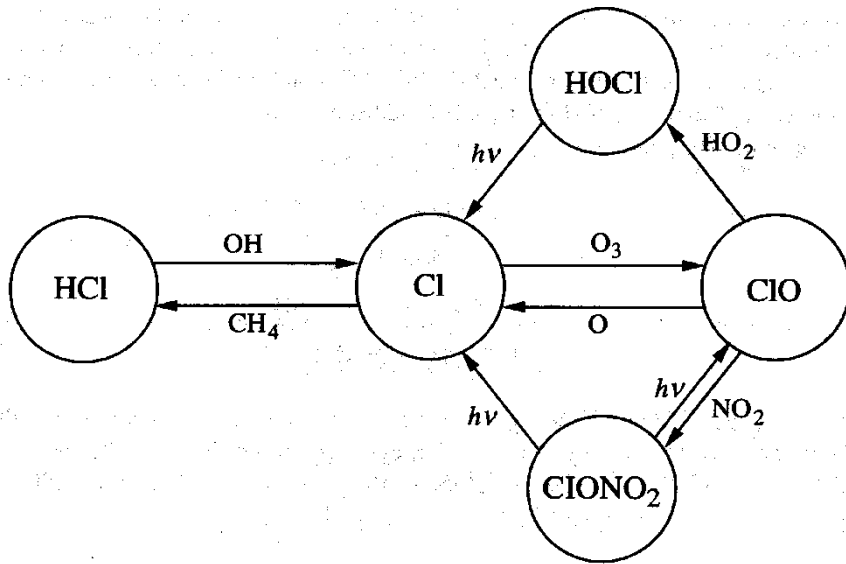
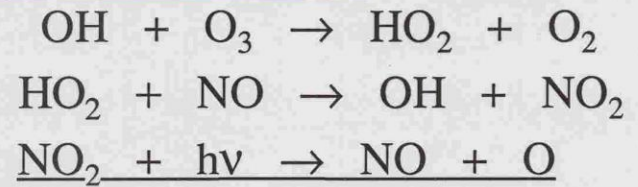
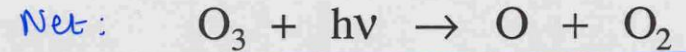
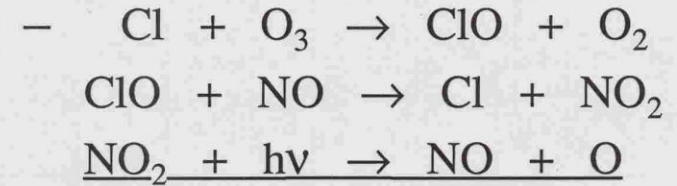


FIGURE 4.10 Simplified schematic of the ClO_x ozone depletion cycle. Cycling between Cl and ClO continually converts odd oxygen to even oxygen. The reservoir species ClONO₂, HCl, and HOCl sequester active chlorine and diminish the effectiveness of the ClO_x cycle.

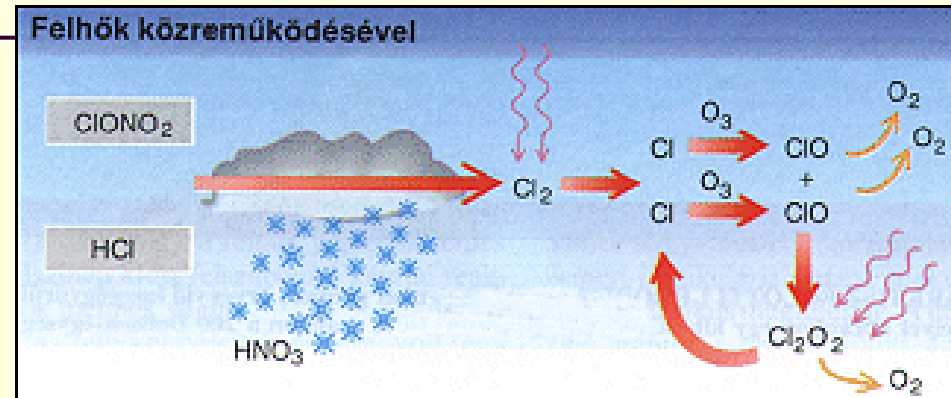
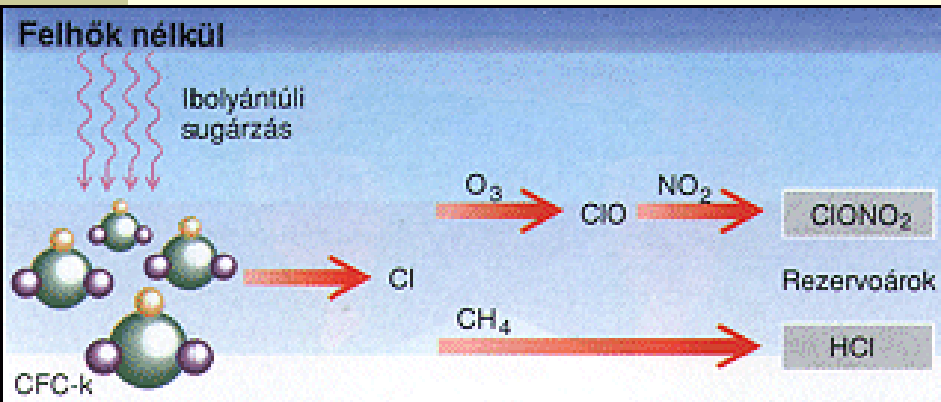
Csatolt katalitikus ciklusok

Coupling cycles



Result in Null Cycles

Ózonbomlás új közelítése – freonok!



**Gyöngyházfelhők
(- 80 °C alatti)
sztratoszférikus felhők**



Fotó: Geier Braathen 2005. jan. 5. Norvégia

Ózonbomláshoz kell:

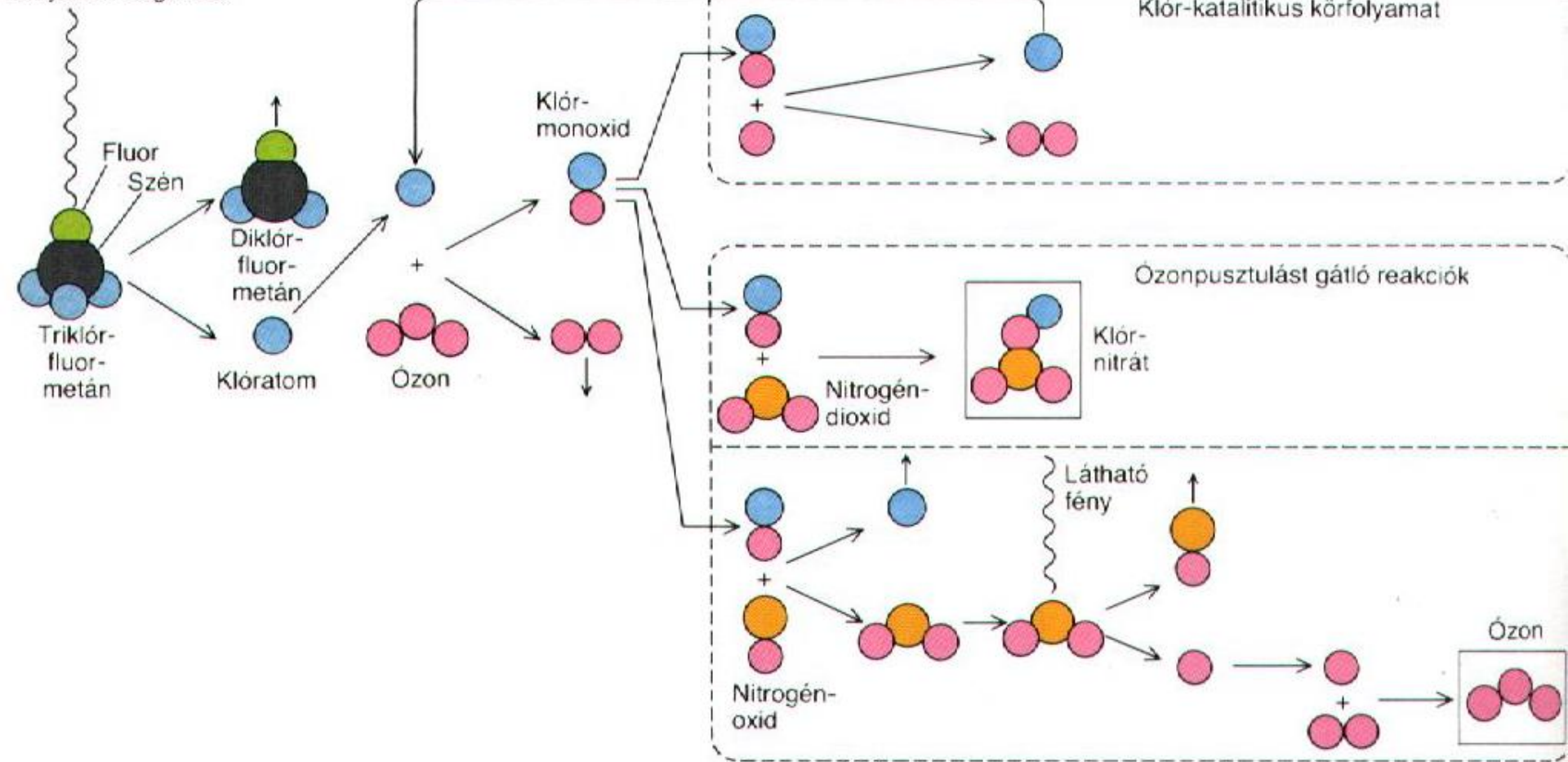
- Sugárzás
- Alacsony léghőmérséklet (felhőben - 80 °C alatti)
- Gyöngyházfelhő jelenléte
- Halogén elem (freonok: klór, flór)

Elindulása után KÖRFOLYAMATKÉNT működik tovább

A tettesek...CFC-11 (CFCl_3) CFC-12 (CF_2Cl_2)

- Oldószer
- Légkondicionáló- és hűtőgépek hajtóanyagai
- Habképzők
- Halonok és egyéb termékek
- Aeroszolok
- Sterilizálás folyamata

Ibolyántúli sugárzás



A KLÓR KÉMIAJA egyaránt magában foglalja az ózon pusztulását elősegítő és akadályozó folyamatokat. A klóratom katalitikusan képes roncsolni az ózont, anélkül, hogy önmaga átalakulna (balra és fent). Első lépésként az ózomból egy oxigénatomot „lop el”, s klór-monoxidot (ClO), valamint egy stabil oxigénmolekulát képez. Ha a klór-monoxid más oxigénatommal ütközik, a két oxigénatom könnyen kölcsönhatásba lép egymással, és az így felszabaduló klóratom újabb ózonmolekula megsemmisítésére lesz alkalmas. Léteznek azonban a klór katalitikus ciklusát akadályozó

folyamatok is. A nitrogén-dioxid például meg tudja kötni a klór-monoxidot, amivel egy olyan klórtároló jön létre (középen), amelyben a kötött állapotú klór nem alkalmas az ózonreakcióra. A katalízist gátolja a nitrogén-oxid (NO) is (lent), ami elvonja a klór-monoxid oxigénatomját, látható fényt nyel el, s így biztosítja az ózon újraképződését. Az ózonlyuk meglétét kémiai szempontokkal magyarázó szakemberek azt feltételezik, hogy a Déli-sarkon tapasztalható egyedülálló klimatikus feltételek legyengítik az efféle gátló tényezőket, lehetővé téve a katalitikus ciklus érvényre jutását.

Következmények I.

- Pozitív hatások:
 - D-vitamin szintézis, csontosodási folyamat
 - Tavaszi depresszió ellen (hormonszintézis)
 - Zsíros, aknés bőr kezelésében
- Negatív hatások:
 - DNS defektus – átörökítő anyag módosulás
 - UV sugárzás fokozódás – bőrrák, szürkehályog
 - Fényöregedés, szabadgyök képződés
 - Immunrendszer gyengítése...

Következmények II.

Potenciális lehetőség, kártétel: napégés



Forrás: www.images.google.com

Jellegzetes tünetei alapján könnyen felismerhető.

Egyes környezeti tényezők megjelenését fokozhatják: pl. harmat.

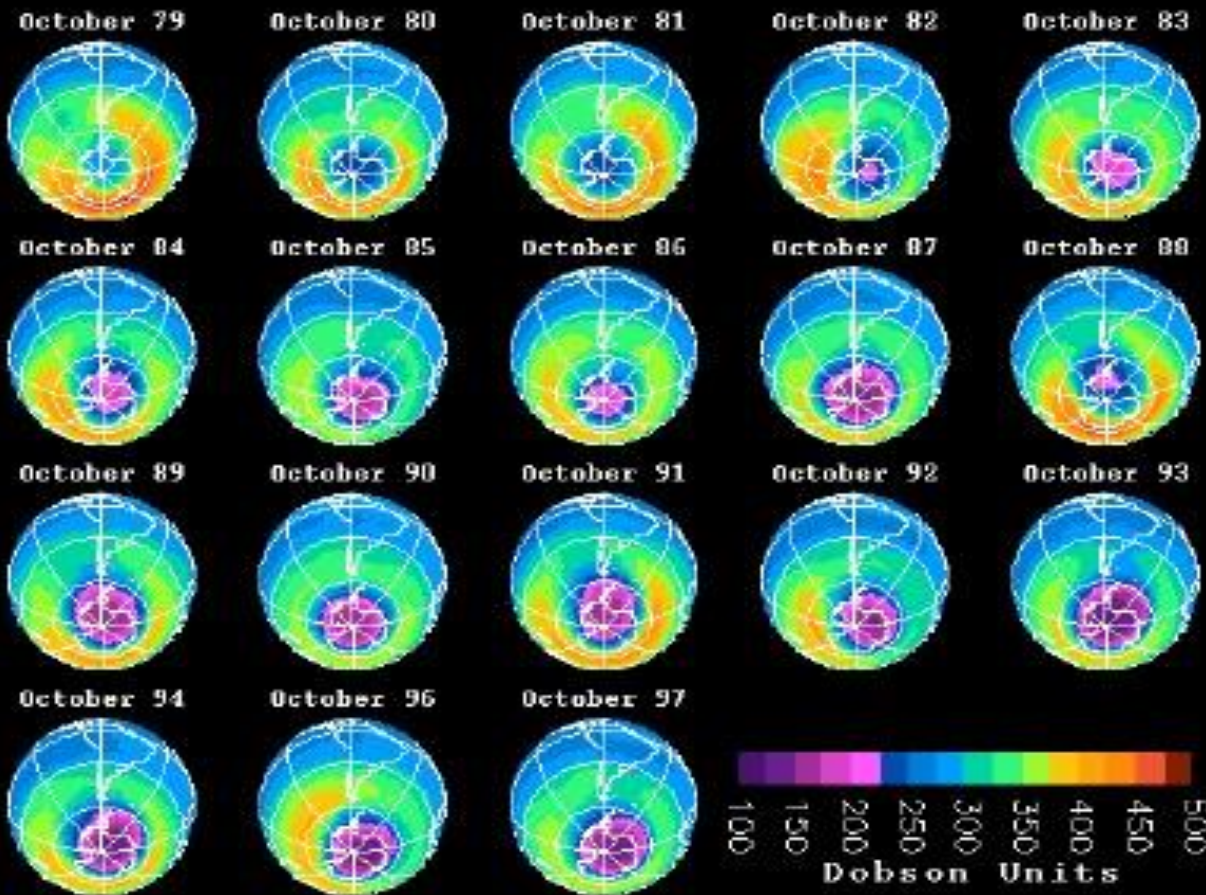
Védekezés: helyes agrotechnika (öntözési időpont választás), termőhely megválasztás.

Hazai UV-index jelentések, védekezési javaslatok

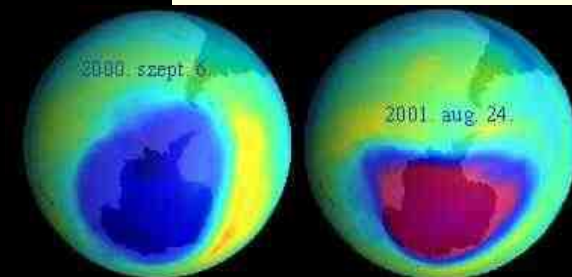
10	nagyon erős	11 és 15 óra között keressük az árnyékot, könnyű, kevés testrészt fedetlenül hagyó ruha, széles karimájú kalap viselése, napernyő használata indokolt. Alkalmazzunk fényvédő krémet	15 percnél kevesebb
9	erős	széles karimájú kalap, napszemüveg, napernyő, a fedetlen testrészekre fényvédő krém alkalmazása indokolt. Kerüljük a déli napsütésben az árnyékmentes helyen való tartózkodást	kb. 15 perc, érzékenyebb bőrűeknek és kisgyerekeknek ennél is kevesebb; 11 óra előtt, ill. 15 óra után ennek kétszerese is megengedhető
8			
7	közepes	széles karimájú kalap, napszemüveg, érzékenyebbeknek napernyő, fedetlen testrészekre fényvédő krém alkalmazása indokolt	kb. 25 perc, érzékenyebb bőrűeknek és kisgyerekeknek ennél is kevesebb; 11 óra előtt, ill. 15 óra után ennek kétszerese is megengedhető
6			
5	mérsékelt	széles karimájú kalap, napszemüveg mindenkinek indokolt	kb. 35 perc, érzékenyebb bőrűeknek és kisgyerekeknek ennél is kevesebb; 11 óra előtt, ill. 15 óra után ennek kétszerese is megengedhető
4			
3	enyhe	különlegesen érzékeny bőrűek és csecsemők kivételével óvintézkedés nem szükséges	
2			
1			
0			

-
- Oxigénformák a légkörben egymástól nem függetlenül léteznek. Az átalakulás a sugárzás hatására történhet.
 - Globális környezeti problémát okoz az ózon fokozott bomlása, melyet több antropogén tevékenység terméke is katalizál.
 - Védekezési lehetőségeink korlátozottan, de vannak.

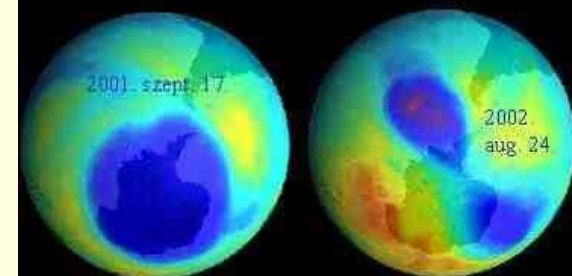
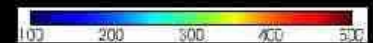
TOMS Total Ozone Monthly Averages



Az ózonkoncentráció változása a Déli-sark felett



ózonkoncentráció (DU)



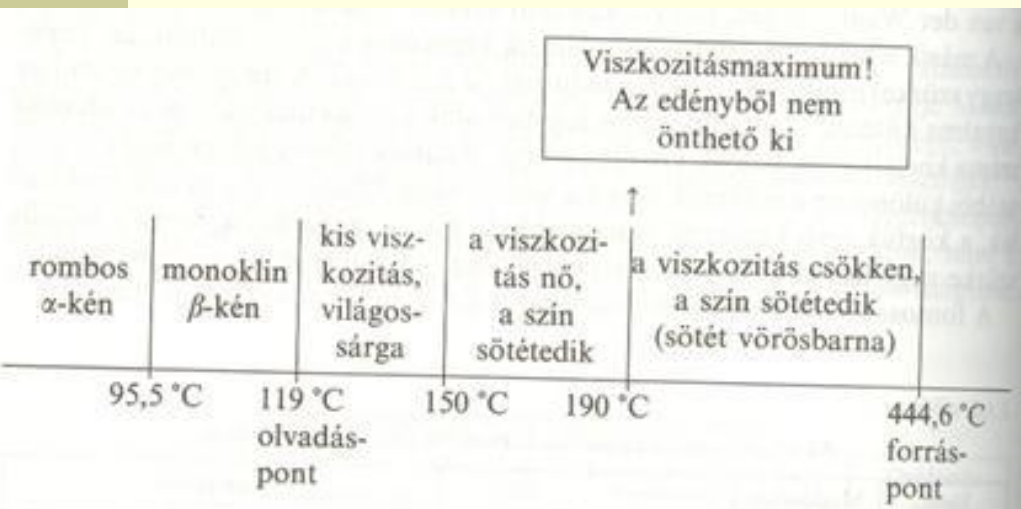


Kén

Allotróp módosulatok

- **rombos kén (α):** szobahőmérsékleten stabil
- **monoklin kén (β):** hosszú, tűszerű kristályok, 95,5 °C felett stabil
- **amorf** (túlhűtött folyadék): rugalmas, nyújtható, metastabil, rombos kéné alakul

Pszeudomorfia: kristályszerkezet-változás, miközben a külső alakjukat megtartják



Fizikai tulajdonságok

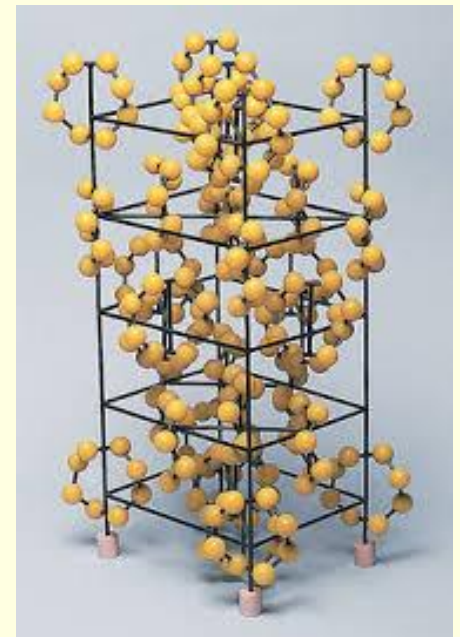
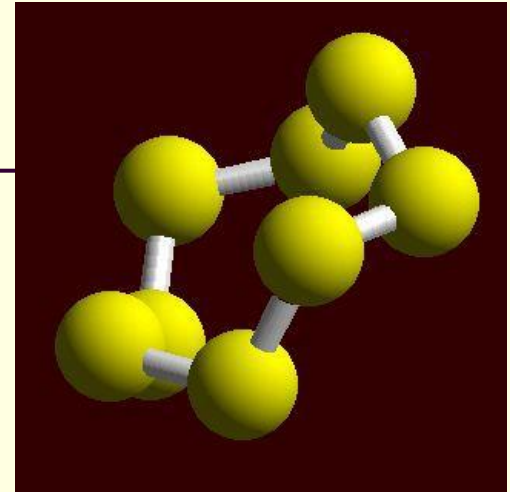
- sárga, üvegfényű, kis keménység, rideg, szilárd
- elektromosságot és hőt nem vezetik
- vízben nem oldódnak
- CS₂, toluol jól oldja
- 8 atomos molekulákat alkot → molekularács
- a 8 atom gyűrűt alkot
- Op (113 °C), fp (444 °C) alacsony

oxidációs szám:

-2 (pl. H₂S),
0

+4 (pl. SO₂, H₂SO₃)

+6 (pl. SO₃, H₂SO₄)

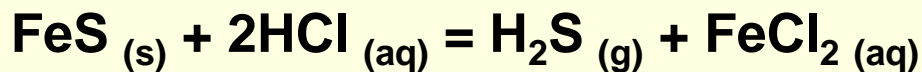


Kémiai tulajdonságok - Vegyületei - szulfidok



Hidrogén-szulfid, kén-hidrogén (H₂S)

- színtelen, záptojás szagú gáz
- gyenge sav
- mérgező hatású
- sok anyagot redukál (pl. I₂, Fe³⁺)
- sok fémmel csapadékot képez
- laboratóriumi előállítása



Szén-diszulfid, szénkéneg (CS₂)

- oldószer
- mérgező hatású

Románia - Erdély - Torjai büdös barlang - Kovászna megye

- természetes mofetta
- a gázelegyben található kén-hidrogénből természetén csapódik ki a barlangfalakra, így azokat egy bizonyos magasságig sárga kénréteg borítja; ez egyben a gáz szintjét is jelzi
- a gázok között található szén-dioxid miatt többnapos kúrát tartanak
- keringési és vérnyomásproblémákra
 - mozgásszervi betegségekre
 - bőrbetegségekre
- perifériás idegrendszer zavaraira
 - ekcémák és allergiás tünetek leküzdésére
- a mofetta mérgező gázainak belégzése veszélyes, a barlangban jelölt csík alá hajolva a gáz belégzése néhány perc alatt beálló halált is okozhat
- az üreg nem természetes módon jött létre, egy kénbánya felhagyott tárnája volt

Atomrácsos szulfidok

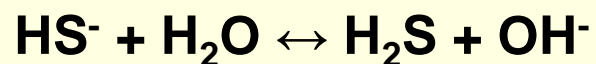
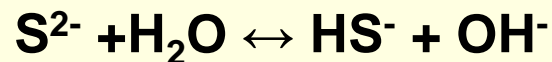
p- és d- mező több fémével alkotott vegyületek

- sötét színűek
- vízben rosszul oldódnak
- a legrosszabbul oldódók (pl. CuS, HgS) erős savakban sem oldódnak
- színük a kation polarizáló-képességétől függ, pl.:
 - ZnS fehér, CdS sárga, HgS fekete

Ionrácsos szulfidok

Alkáli- és alkáliföldfém szulfidok

- színtelen v. fehér színűek, szilárd anyagok
- vízben jól oldódnak
- vizes oldatuk lúgos kémhatású

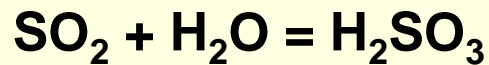


Kémiai tulajdonságok - Vegyületei

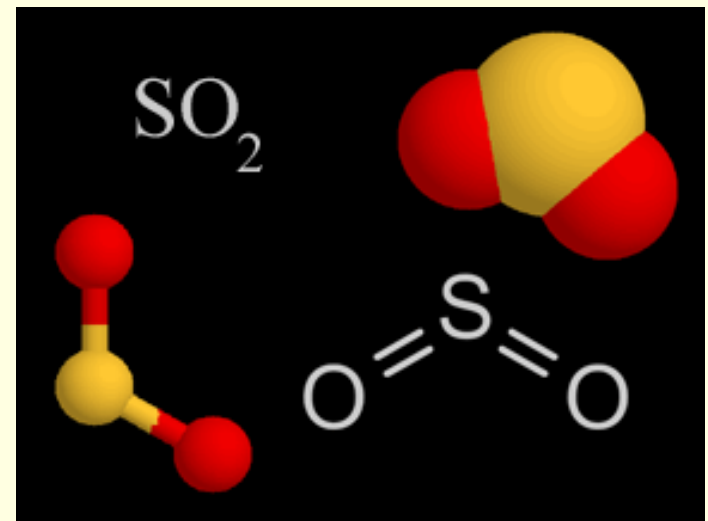


Kén-dioxid (SO₂)

- színtelen, szúrós szagú, köhögésre ingerlő gáz
- levegőnél 2,5-ször nehezebb gáz
- könnyen cseppfolyósítható
- dipólus molekula
- kénessav valódi savanhidridje



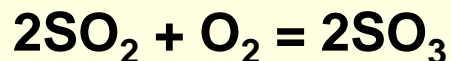
vízben kitűnően oldódik (35 dm³/1 dm³ víz)



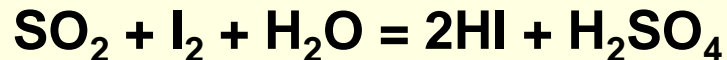
Kémiai tulajdonságok - Vegyületei



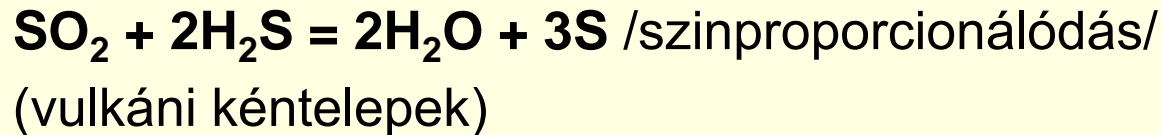
- Oxigénnel katalizátor jelenlétében kén-trioxiddá oxidálható



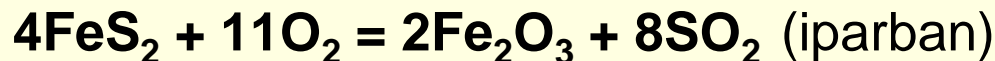
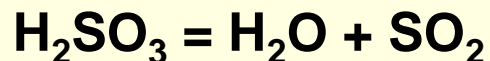
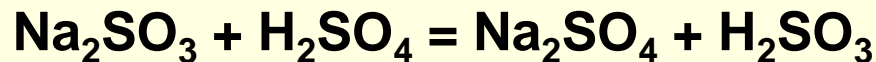
- Oxidálószeres könnyen oxidálják (erős redukálószer)



- Erősebb redukálószeres kénné redukálják



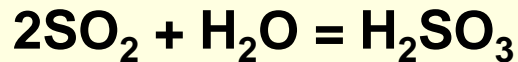
- előállítás, sóiból erős savakkal (laborban)



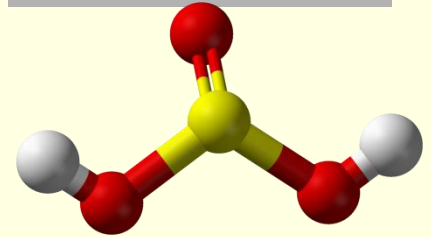
Kémiai tulajdonságok - Vegyületei

Kénessav (H_2SO_3)

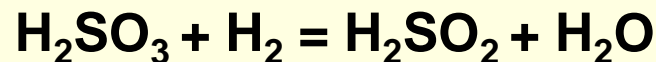
- csak vizes oldatban ismeretes



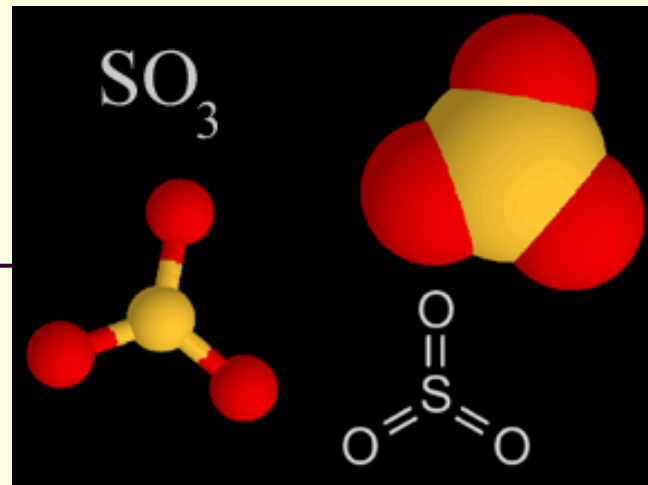
- nem lehet izolálni tiszta anyagként, mert a kénessavat forralva az SO_2 elpárolog és a víz visszamarad
- kétértékű, középerős sav
- lúgokkal reagálva biszulfitokat (hidrogénszulfitokat) és szulfitokat képez
- lehet oxidáló- és redukálószer is
 - redukáló tulajdonságú, oxigén hatására kénsavvá oxidálódhat
 - enyhe oxidálószer, ha egy fémet (pl. cinket, vasat) feloldunk benne, a kénessav feleslege a fejlődő hidrogént oxidálhatja, miközben hidrokénessavvá redukálódik



Forrás: <http://hu.wikipedia.org/wiki/K%C3%A9nessav>

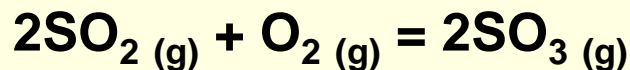


Kémiai tulajdonságok - Vegyületei

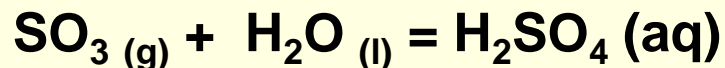


Kén-trioxid (SO₃)

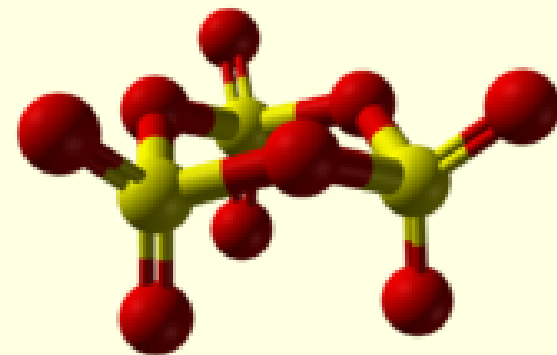
- nagysűrűségű, színtelen folyadék
- vízelvonószer
- többféle módosulat
 - monomer
 - síktrigonális
- könnyen polimerizálódik
 - lánc- vagy gyűrűszerűen
- előállítása V₂O₅ katalizátorral, 300°C-on SO₂-ből



vízben elnyelve kénsav képződik

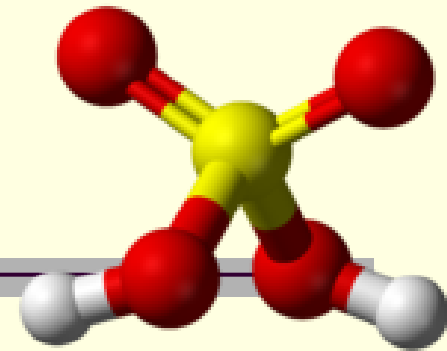


(vízmentes H₂SO₄ is oldja: óleum)



Forrás: <http://hu.wikipedia.org/wiki/K%C3%A9nsav>

Kémiai tulajdonságok - Vegyületei

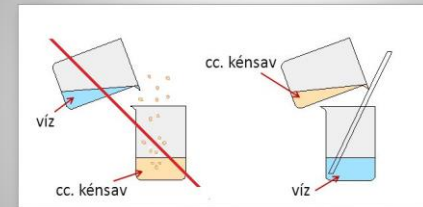


Kénsav (H_2SO_4)

- nagy sűrűségű, színtelen, olajszerű, maró folyadék
- vízzel minden arányban elegyedik (exoterm!!)
- vízelvonószer
- erős sav
- jó oxidálószer

Forrás: <http://hu.wikipedia.org/wiki/K%C3%A9nessav>

Fontos!



A kénsav oldódása vízben exoterm folyamat!!!



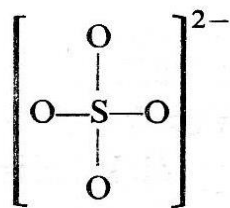
www.oliviergrunewald.com

- Indonéziában, Jáva szigetén 126 650 km²-es területen 38 vulkán található
 - K-i részén: Ijen vulkán komplexum, egyik legaktívabb krátere a 2600 m Kawah Ijen.
 - kráterében „kénsav-tó” található, partja kénbányaként működik
 - „Kék láva”: a tiszta kénre ráfolyó láva kéken ragyog

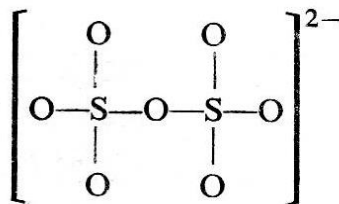
A kén oxidjai és oxosavai

Oxidációfok	Oxid	Oxosav
+2	kén-monoxid SO	szulfoxilsav H ₂ SO ₂
+3	dikén-trioxid S ₂ O ₃	ditionossav H ₂ S ₂ O ₄
+4	kén-dioxid SO ₂	kénessav H ₂ SO ₃
+5		politionsavak H ₂ S _x O ₆
+6	kén-trioxid SO ₃	kénsav H ₂ SO ₄ dikénsav (pirokénsav) H ₂ S ₂ O ₇
+6	kén-tetraoxid SO ₄	peroxo-monokénsav H ₂ SO ₅
+6	dikén-heptaoxid S ₂ O ₇	peroxo-dikénsav (perkénsav) H ₂ S ₂ O ₈

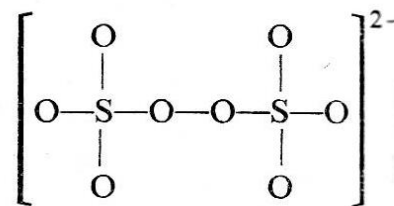
A kénsav anionjai



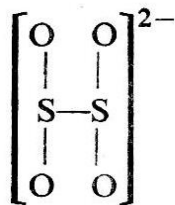
SO₄²⁻
szulfát



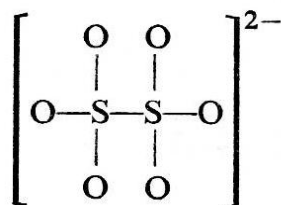
S₂O₇²⁻
diszulfát
(piroszulfát)



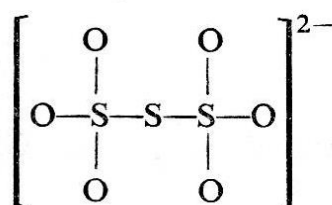
S₂O₈²⁻
peroxo-diszulfát



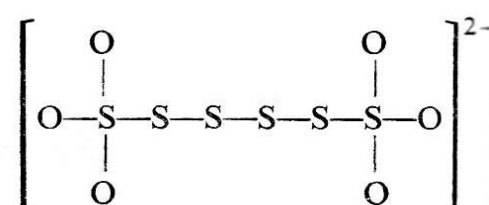
S₂O₄²⁻
dítionit



S₂O₆²⁻
dítionát



S₃O₆²⁻
trítionát



S₆O₆²⁻
hexationát

Felhasználás



Kénbányászat Latin-Amerikában

Forrás: <http://asvanytan.nyf.hu/node/468>

- a ként már az ősidőkben ismerték az emberek
- a vegyipar öt legfontosabb alapanyaga közé tartozik (kőolaj, szén, mészkő és a só mellett)
- **85%-ából kénsavat** állítanak elő, mintegy **10%-át elemi állapotban** használják:
 - fehérítőszerként a textil- és papíriparban
 - a gumigyártásban
 - növényvédőszerként lisztharmat ellen
 - borászat, élelmiszeripar (tartósítószerként kén-dioxid formájában E220)
 - gyufagyártásra, fekete lőpor gy., tűzijátékokhoz
 - gyógyszerek és kozmetikai készítmények előállítására
- a **kénsavat** műtrágyagyártáshoz is használják
- ált. bűdösek, pl. **dietyl-szulfidot** használják a földgáz szagosítására
- **S₂Cl₂**: dikén-diklorid: kellemetlen szagú sárga folyadék
 - S és Cl₂ direkt reakciójában képződik, gumi vulkanizálására használják
- **SCl₂**: kén-diklorid: kellemetlen szagú vörös folyadék, előállítható S₂Cl₂ klórozásával
 - Fe³⁺ katalizátor mellett, C₂H₄-gyel reagáltatva mustárgáz (ClC₂H₄SC₂H₄Cl) keletkezik

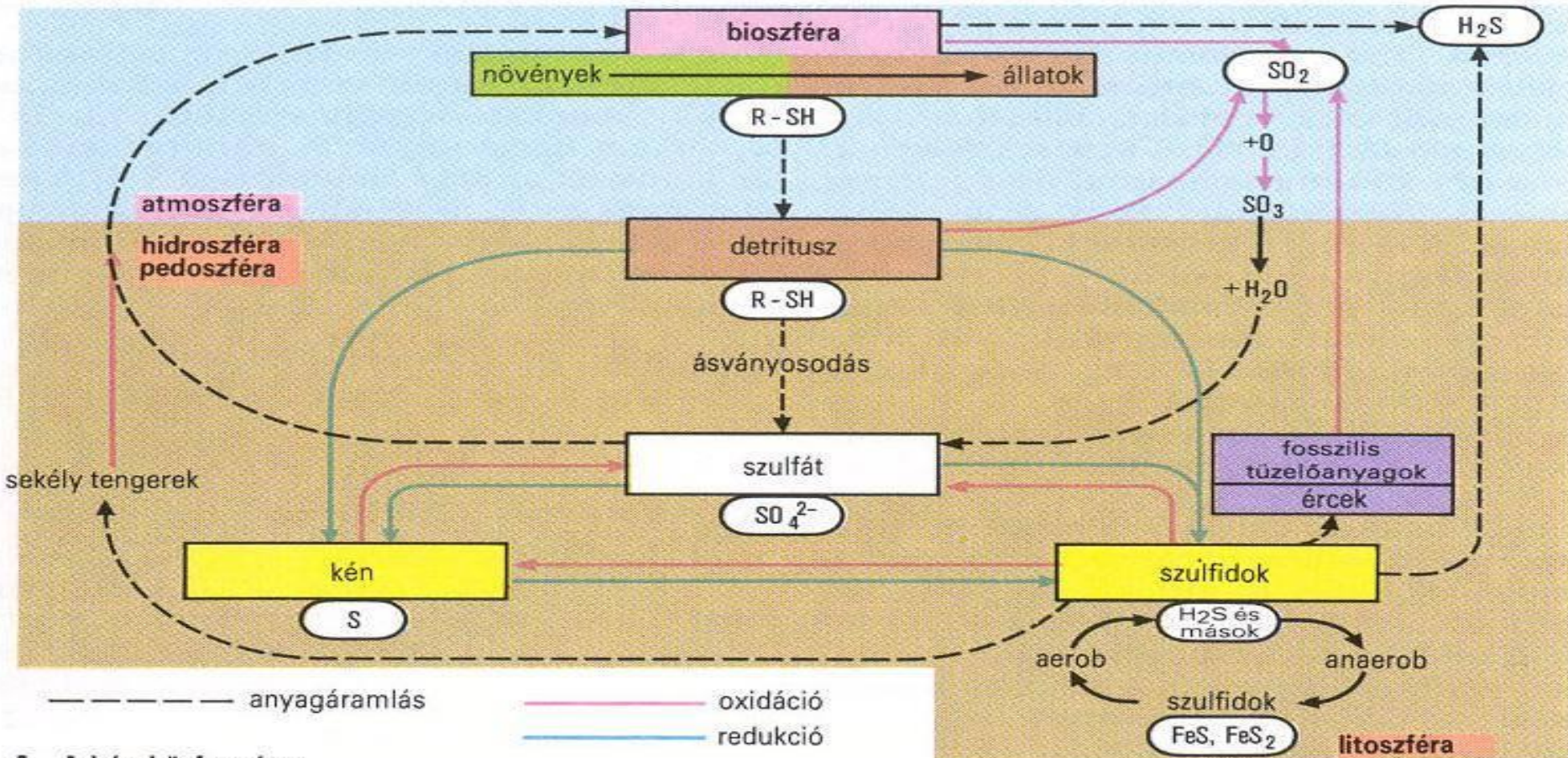
A Föld globális kén-lelőhelyei

Lelőhely	Mennyiség (Mt S)	Az előfordulás leggyakoribb formája
litoszféra	$12 \cdot 10^9$	szulfátok
hidroszféra	$1,3 \cdot 10^9$	CaSO_4 , MgSO_4
pedoszféra	$10 \cdot 10^6$	szulfátok
bioszféra	$6 \cdot 10^3$	aminosavak
atmoszféra	15	SO_2 , H_2S

Jelentős terméskén-előfordulás

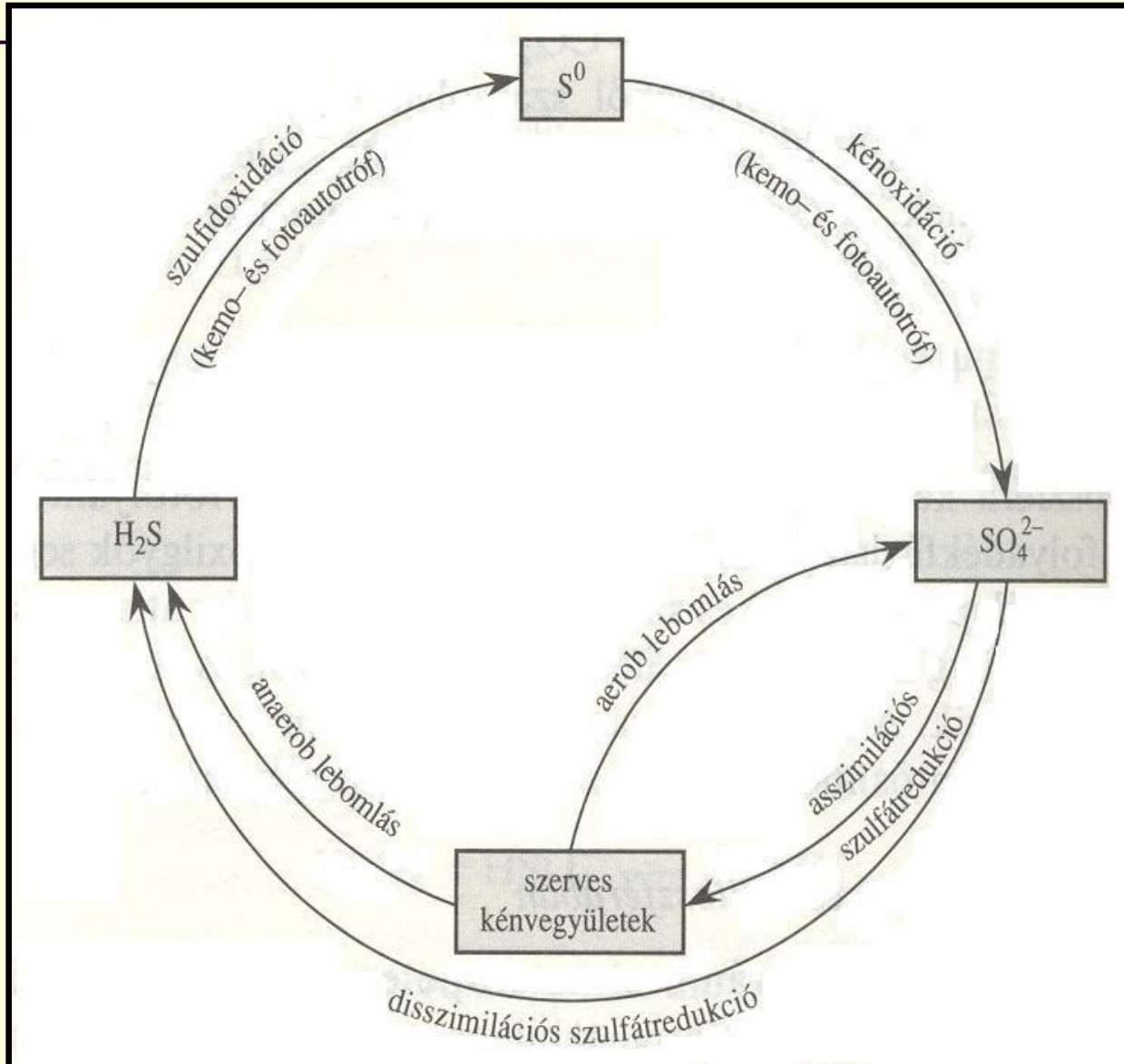
- Magyarország (Margitsziget, Egerszalók, Rudabánya, Gyöngyösoroszi, Nagybörzsöny, Perkupa)
- Románia (Tusnádfürdő, Kovászna, Gura Haitii)
- Szlovákia (Kalinka)
- Olaszország (Szcília)
- Lengyelország, Franciaország, Oroszország, Japán, Mexikó
- USA (Yellowstone Nemzeti Park - Wyoming, Sulphurdale - Utah, Louisiana, Texas)

A kén globális körforgása



A A kén körforgása

Mikrobiológiai kén-ciklus



Természetbeni előfordulása

Litoszféra

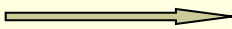
elemi kén ásványai

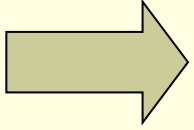
- szulfidok, pl.
 - pirit (FeS_2)
 - galenit (PbS)
 - kalkopirit (CuFeS_2)
 - cinóber, cinnabarit (HgS)
 - argentit (Ag_2S)
 - auripigment (As_2S_3)
- szulfátok, pl.
 - thénardit (Na_2SO_4)
 - keserűsó vagy epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
 - gipsz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
 - anhidrit (CaSO_4)



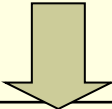
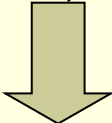
Természetbeni előfordulása

Atmoszféra

- **H₂S** (-2); **SO₂**, **H₂SO₃** (+4); **SO₃**, **H₂SO₄** (+6)
- az oxidatív légkörben a redukált, részben oxidált kénvegyületek egyre magasabb szinten oxidált vegyületekké válnak
- az oxidáltsági szint növekedésével a reaktivitás általában csökken, oldhatóság nő, az illékonyság csökken
 - a redukált formában lévő vegyületek
 - gáz halmazállapotúak
 - legmagasabb szinten oxidált vegyületek, pl. H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄
 - cseppfolyós, illetve szilárd halmazállapotúak
- kénvegyületek jelentőségének alapja
 - szulfát részecskék képződése, pl. **NH₃ → (NH₄)₂SO₄**
 - kondenzációs magvak  felhő- és csapadékképződés
 - környezetsavasodás
 - légkör optikai tulajdonságainak változása (pl. rövidhullámú sugárzás visszaverése (hűtés), látástávolság csökkenése)
- kénvegyületek forrásai

S-tartalmú szerves anyagok bomlása		redukált/részlegesen oxidált S-vegyületek
vulkáni tevékenység		redukált/oxidált S-vegyületek
biológiai tevékenység		szerves S-vegyületek
biomassza égés/égetés		oxidált/részlegesen oxidált S-vegyületek
S-tartalmú fosszilis tüzelőanyagok égetése		oxidált S-vegyületek
tengeri só		közvetlen szulfát-bevitel a légkörbe, pl. CaSO ₄ , MgSO ₄

Antropogén tevékenységekből származó közvetlen eredetű kén-dioxid terhelés

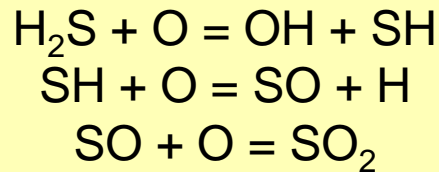
Fosszilis tüzelőanyagok égetése	Színesfémkohászat
<p>Kőolaj kéntartalma</p> <ul style="list-style-type: none">▪ szerves, heteroatomként S-t tartalmazó molekulák, pl. <u>szulfidok</u>, <u>merkaptánok</u>, <u>biszulfidok</u>, <u>tiofének</u>: <i>egyszerű technológiával eltávolíthatók</i>	<p>Az iparilag fontos fémek, pl. Cu, Zn, Cd, Pb gyakran szulfidos ércként fordulnak elő a természetben, ezek közvetlenül nem kohósíthatók</p> 
<p>Szilárd szén kéntartalma</p> <ul style="list-style-type: none">▪ <u>pirites kén</u> (FeS, FeS₂): <i>fizikai módszerrel (flotáció) távolítható el</i>▪ <u>szulfát kén</u> (CaSO₄, FeSO₄) <i>is elválasztható flotációval a meddővel együtt</i> - az égés hőmérsékletén nem bomlik SO₂-ra▪ <u>mátrix kén</u> a molekulák összetett polimer lánc tagjaiként található meg, <i>a molekuláris szerkezet megbontása nélkül nem távolítható el</i>	<ul style="list-style-type: none">▪ levegőn <u>pörköléssel oxidokká</u> alakítják, pl. cink▪ pörköléssel csak a fémtartalom dúsítása érhető el → végleges kén eltávolítás: a <u>szulfidtartalmú olvadék levegővel történő fúvatásával</u>, pl. nikkell, réz  <ul style="list-style-type: none">▪ az ércek S-tartalma SO₂-dá alakul → kén-mentesítő technológiák (igen / nem)

Kéntartalmú tüzelőanyagok égésekor lejátszódó folyamatok

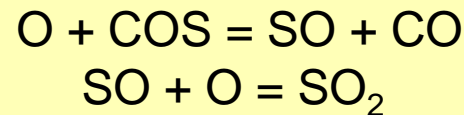
Tüzelőanyag S-tartalma

Termikus bomlás

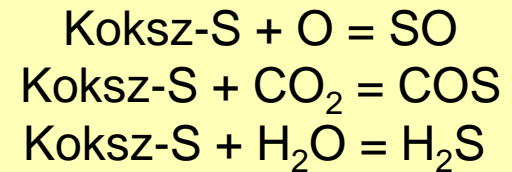
Kén-hidrogén (H_2S)



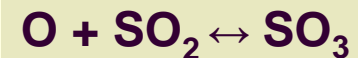
Karbonil-szulfid (COS)



Koks-S




- az égésekor a keletkező kén-dioxidot a lángban képződő hidroxilgyökök és oxigén atomok oxidálhatják SO_3 -dá
- az égés hőmérsékletén az egyensúly jelentősen balra tolódik; reakciókinetikai szempontból lassú
- a füstgáz kén-dioxid tartalmának 0.5-2.5%-a alakul SO_3 -dá
- az egyensúlyi koncentráció beállításának idejét befolyásolják
 - a füstgáz hamutartalmában jelenlévő katalitikus hatású oxidok, pl. W, Mo, V, Cr, Ni és Fe oxidok



Kéntartalmú tüzelőanyagok égésekor lejátszódó folyamatok (folyt.)

- az égőtérben képződő SO_3 , a füstgáz lehűlésekor $482\text{ }^\circ\text{C}$ -on H_2SO_4 -vá alakul és harmatpontját elérve kénsav csapódik ki a szerkezeti elemekre pl. a hővisszanyerőben, a kémény hidegebb pontjain
 - a kénsavgőz harmatpontja függ
 - hőmérséklettől, kén-trioxid - és a vízgőz tartalomtól
- a $140\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ -ra lehűlt füstgázból kicsapódó kénsav $90\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ -os tartományban okozott korrózió mértéke acélfelületen a 1.2 g/m^2 óra korrózió sebességet is elérheti

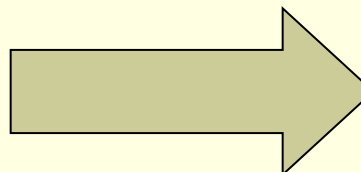
Kén-hidrogén (H₂S)

Források		Nyelők
<i>S-tartalmú szerves anyagok anaerob bomlása</i>	Oxidációs folyamatok 	<i>Oxidációs folyamatok gyors reakciók; τ ≈ 4 nap</i>
Mocsaras, lápos területek		H₂S + OH → HS + H₂O
Vulkáni tevékenység		HS + O₂ → SO + OH
Talaj, ár-apály területek		HS + OH → S + H₂O
Óceáni növényzet		S + O₂ → SO + O
Antropogén tevékenység <ul style="list-style-type: none"> · Ipari tevékenység · Hulladékkezelés · Szennyvízkezelés 		SO + O₂ → SO₂ + O

• **1970-es évek:** a kén-körforgalom kutatás virágkora

• **Probléma**

- az ismert H₂S + SO₂ kibocsátás kevesebbnek adódott, mint a mért kén-ülepedés
- óceáni kén-mérlegnél több bevitel (légkör+folyók) jelentkezett, mint, kibocsátás



- jelentős mennyiségű redukált/részlegesen oxidált kénvegyület kerül az óceánokból a légkörbe
- kiemelendő: **dimetil-szulfid** (1977)



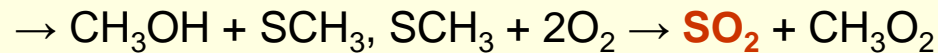
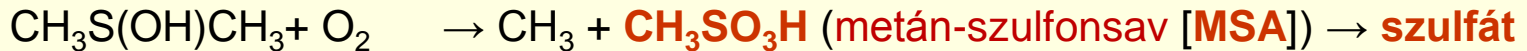
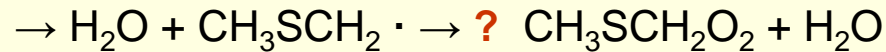
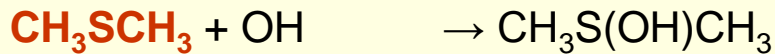
Dimetil-szulfid (DMS)

50% → MSA → szulfát

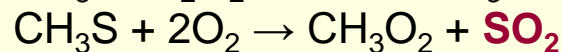
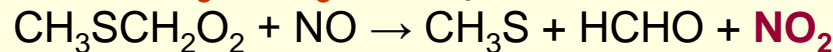
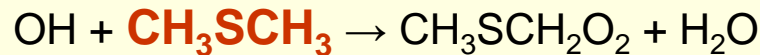
25% → SO₂ (25-50%?)

25% → ? (előbb-utóbb ez is SO₂/szulfát lesz)

Forrás	Nyelők
algák, planktonok lebomlása	kémiai oxidáció (részleteiben alig ismert)
szárazföldi források jelentéktelenek	

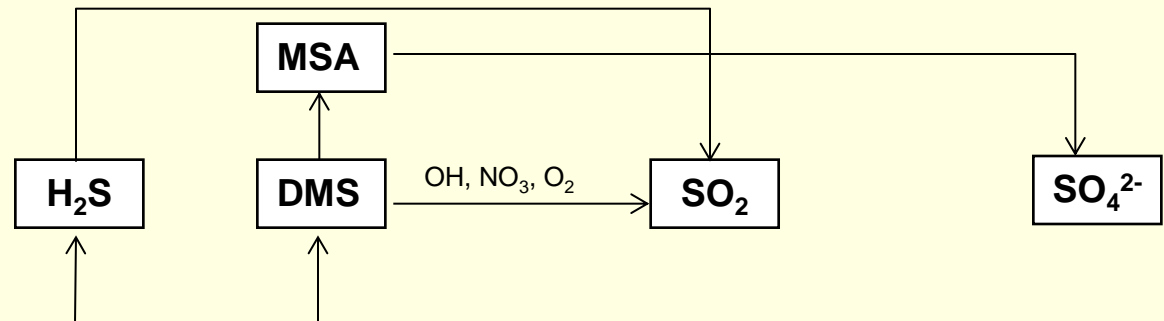


DMS → SO₂ átalakulás főbb reakciói:



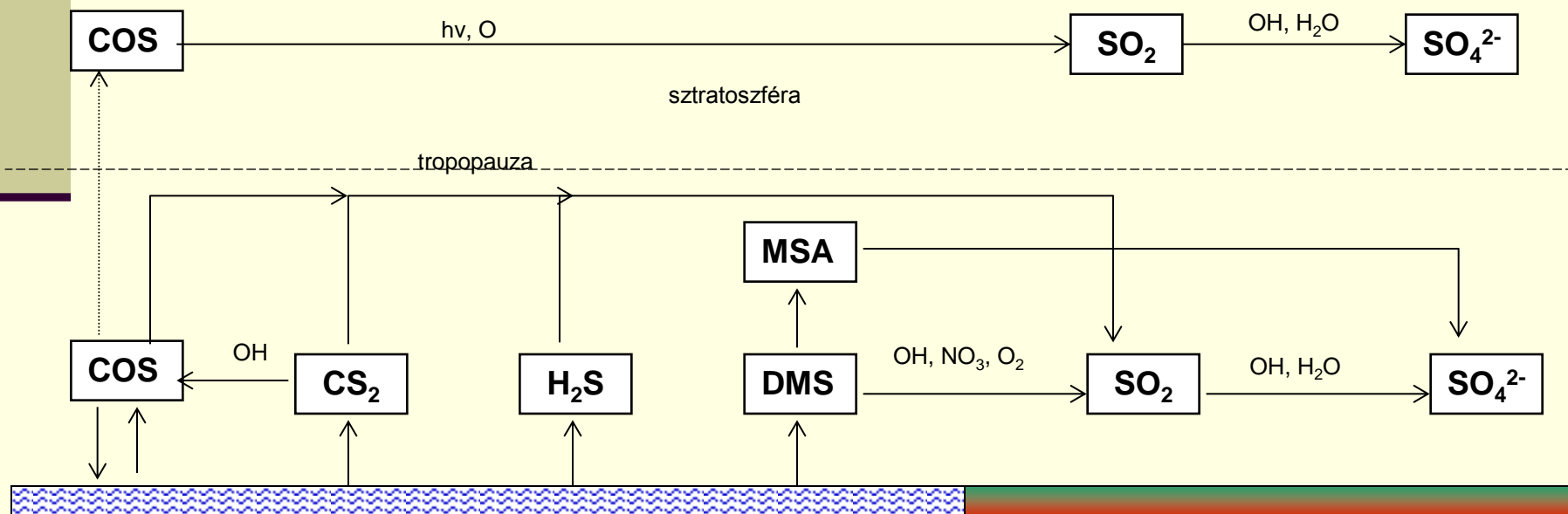
többnyire vízfázisban (pl. felhő vízcseppjei, esőcseppek) játszódnak le

tropopauza



Szén-diszulfid (CS₂), Karbonil-szulfid (COS)

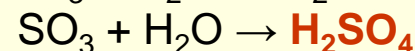
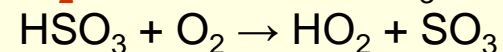
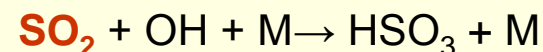
CS ₂		COS	
Forrás	Nyelők	Forrás	Nyelők
óceáni, szárazföldi mikrobiológiai tevékenység	kémiai oxidáció (<i>részleteiben alig ismert</i>) OH-val oxidálódik → COS, SO ₂	közvetlen óceáni eredetű (algák, planktonok) ~20%	kémiai oxidáció $\text{COS} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HS} \rightarrow \dots \rightarrow \text{SO}_2$ $\text{COS} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{SO}_2$ ↓ <i>nagyon lassú</i> $\tau = 7-40 \text{ év}$ feljut a sztratoszférába $\text{COS} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{S}, \text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ($\lambda < 250 \text{ nm}$) száraz ülepedés
növényzet		CS ₂ oxidációs terméke ~ 50%	
	biomassza égetés ~20%		
	egyéb (nedves, S-tartalmú trópusi talajok – mikrobiol.foly.) ~10%		



Kén-dioxid (SO₂)

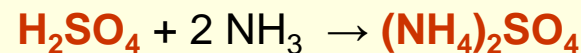
Forrás	Nyelők
Oxidációs folyamatok stabil terméke	Oxidáció
Redukált vegyületek oxidációja	
Vulkáni tevékenység (vulkáni gázok ~ 90%-a vízgőz és CO ₂ , 1-10 %-a SO ₂)	
Biomassza égés	
Antropogén források a természetes források 3-szorosa pl. fosszilis tüzelőanyagok égetése	

A.,



a kénsav kondenzálódhat

B.;



kondenzálódik, szilárd részecske

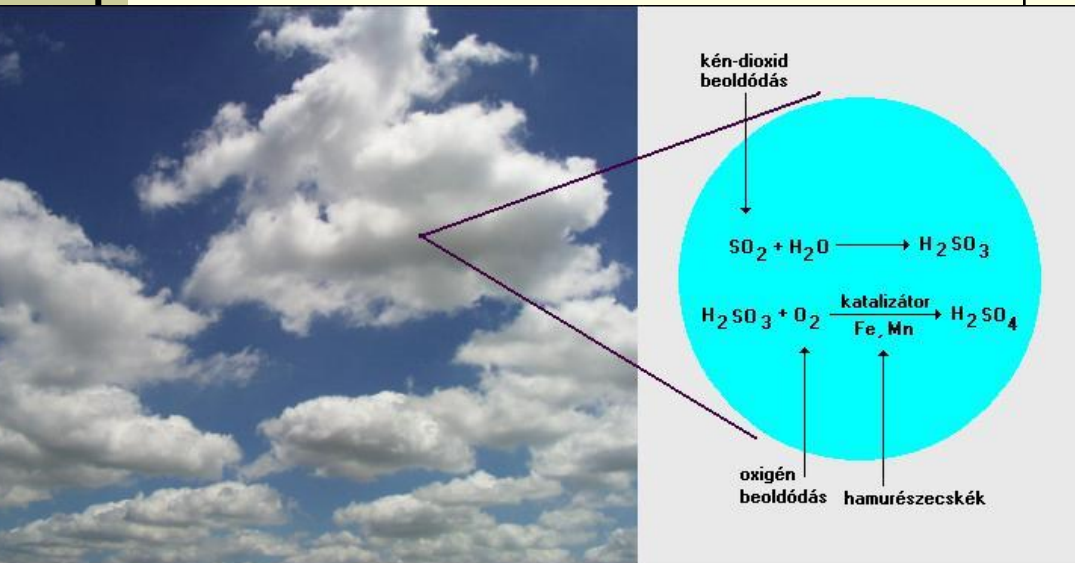
C.;

a sztratoszférában kevés NH₃, maradhat cseppfolyós a kénsav

D.;

SO₂, (NH₄)₂SO₄ vízben jól oldódik
→ száraz és nedves ülepedés

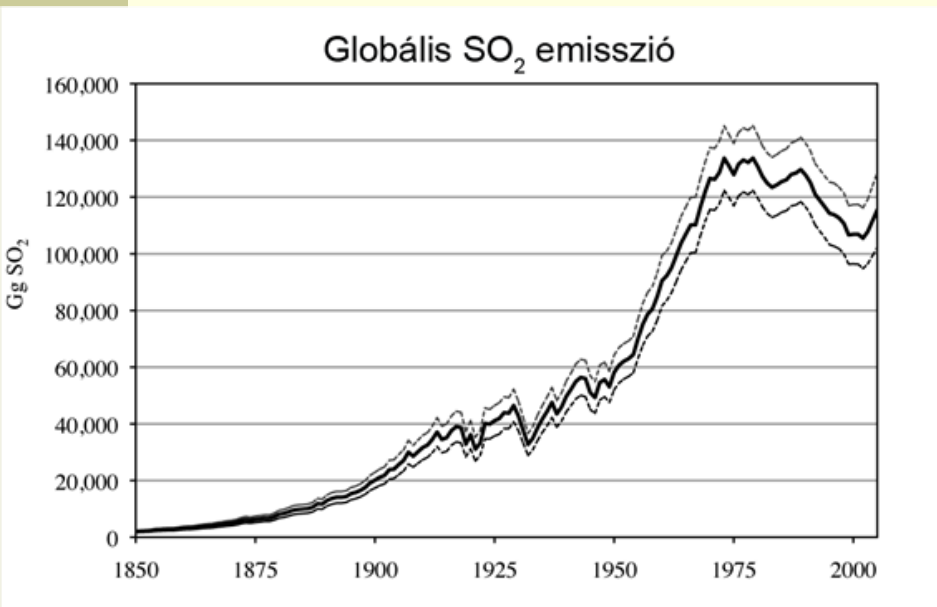
$\tau(\text{SO}_2) = 2-3 \text{ nap}$; $\tau(\text{SO}_4^{2-}) = 4-6 \text{ nap}$
a troposzférában (magasság függő),
a sztratoszférában több hónap



Szulfát részecskék ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$)

Forrás	Nyelők
SO ₂ oxidációja	száraz ülepedés nedves ülepedés (vízben jól oldódik)
Vulkáni tevékenység	
Talaj és a növényzet	
Tengeri só részecskék	
Antropogén források	

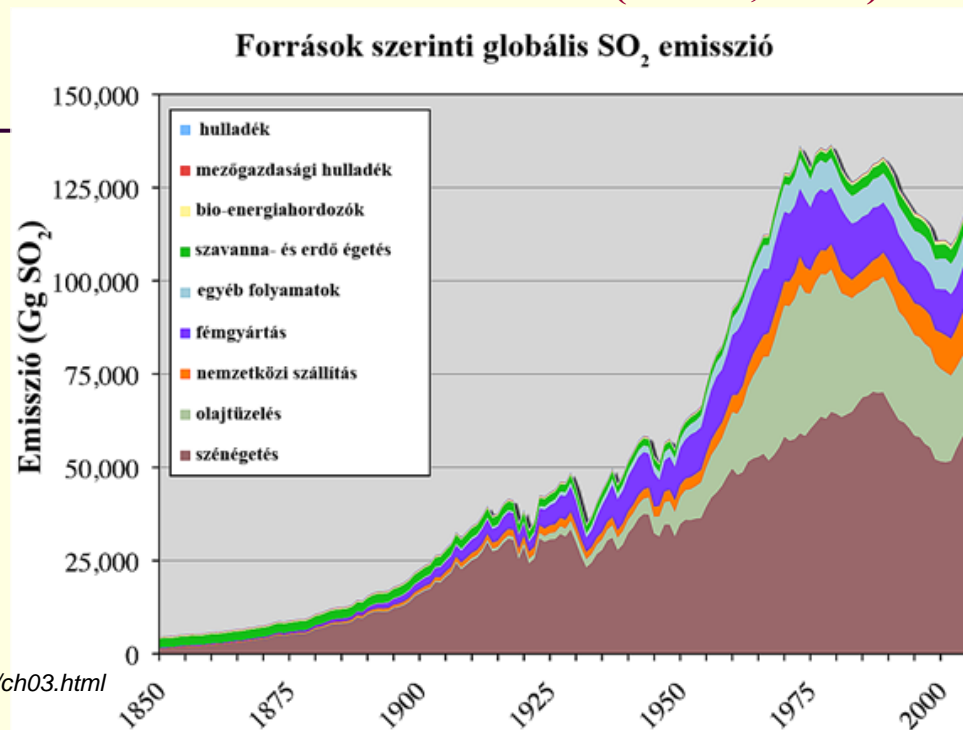
A kén-dioxid kibocsátásának változása az 1850-es évektől (Smith, 2011)



Forrás: http://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tamop412A/2010-0012_levegokornyezet/ch03.html

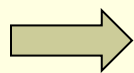
A globális kén-dioxid emisszió

forrásonkénti eloszlása (Smith, 2011)

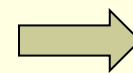


Forrás: http://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tamop412A/2010-0012_levegokornyezet/ch03.html

Ha növekszik a kén-dioxid kibocsátás



H_2SO_4 , SO_4^{2-} részecskék mennyisége nő



Problémák

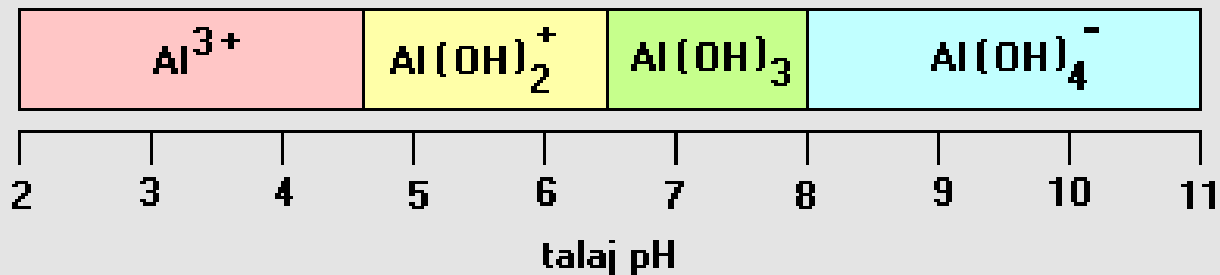
- Kondenzációs mag-képződés változása → felhő- és csapadékképződés
- Környezet savasodása → korróziós károk, erdő- és halpusztulás
- Egészségügyi problémák
- Légköri albedó növekedése → hűtő hatás - éghajlati hatás
- Látástávolság csökkenése

A savas eső

- Az esővíz pH-ját a természetes eredetű savas és bázikus források aránya szabja meg.
- az esővíz általában savas
 - oka: a levegőből beoldódó szén-dioxid tartalom miatt (pH=5.56 lenne)
 - pH=5 alatt az esővíz savas jellegéért az emberi tevékenység felelős ...
 - az esővíznél jóval alacsonyabb pH értéket lehet mérni a köd- és csapadékben
- a savassági többlet okozója
 - 60-70%-ban a kén-oxidokból képződő kénsav
 - a nitrogén-oxidokból származó salétromsav
 - néhány % a sósav

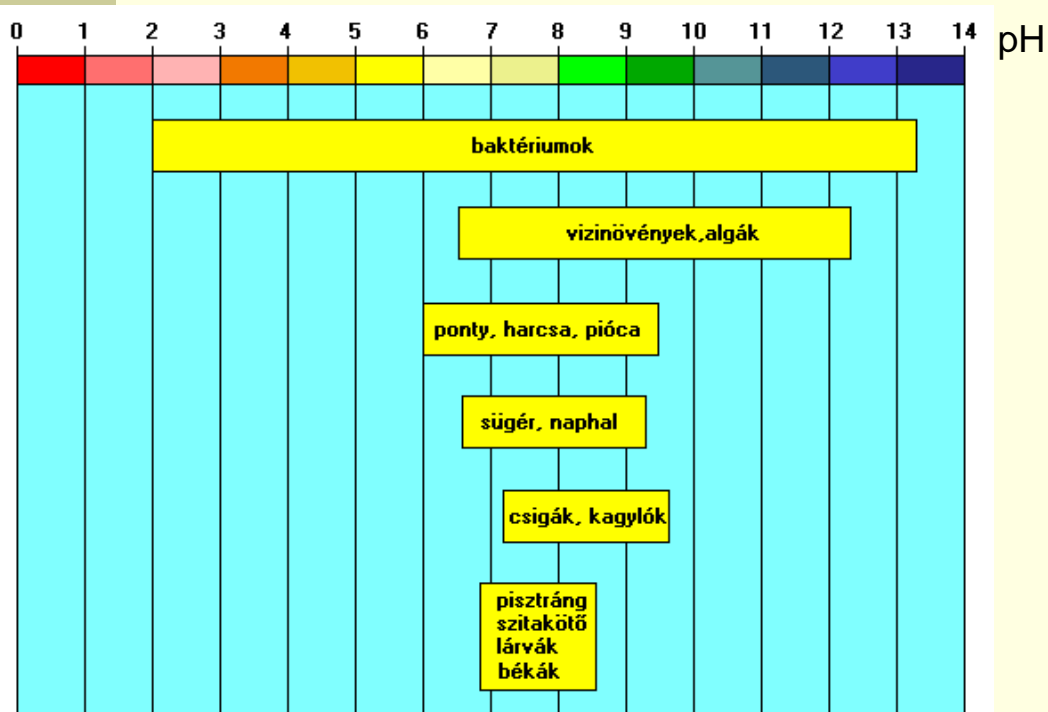
A savas eső hatása

növényzetre	állatvilágra	emberre	épített környezetre
<p><i>a talajban okozott változások</i></p>	<p>$H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H_2O + CO_2$ sok szabad H^+ kerül a vizekbe, ami az egyensúlyt megbontja</p>	<p><i>jó vízoldhatósága → kedvezőtlen hatását a felsőlégutakra és a szem nyálkahártyájára fejt ki</i></p>	<p><i>Mészkö ($CaCO_3$) vagy dolomit ($CaMg(CO_3)_2$)-ból készült épületek, szobrok korróziója a kénsav által</i></p>
<p>a növények számára fontos tápanyagok mobilizációja, pl. nitrogén</p>	<ul style="list-style-type: none"> a fizikailag oldott CO_2 nehezíti az élőlények légzését, O_2 / CO_2 aránya romlik gyakori tavasszal, amikor a savas hólé a természetes vízgyűjtőkbe kerül 	<ul style="list-style-type: none"> normális légzés esetén ~ 25 ppm koncentrációig nem tud mélyen lejutni a tüdőbe <ul style="list-style-type: none"> érzékenység: néhány tized ppm irritáló: 10 ppm felett 	<p>$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$</p> <ul style="list-style-type: none"> $CaSO_4$ jobban oldódik vízben <ul style="list-style-type: none"> a $CaCO_3$ kristályok között képződő $CaSO_4$ kristály nagyobb kristálytérfogattal rendelkezik, így a szilárd anyagban jelentős feszítő erők ébrednek repedések, morzsalékos felület
<p>esővíz általi gyors kimosódás, ami tápanyaghiányhoz vezet</p>	<p>nagy pufferkapacitású természetes vizekben (mészkö, dolomit jelenléte) a pH nem változik, az élőlények pusztulását a képződő CO_2 okozza</p>	<ul style="list-style-type: none"> városi kén-dioxiddal szennyezett levegő: krónikus hatású, a felső légutak irritációja: elősegítheti a légutak gyakoribb fertőződését ha szájon keresztül lélegeznek, a SO_2 sokkal mélyebben tud behatolni a légzőszervrendszerbe 	<p>fém szerkezeti anyagokra való káros hatás</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>elektrokémiai korrózió</p>
<p>a talaj pH csökkenésével az anyagásványokból Al^{3+} szabadul fel, ami gyökérméreg</p>	<p>gyenge puffer hatás esetén (keves Ca- és Mg-hidrokarbonát tartalom) a megváltozott pH okozza az egyedek pusztulását</p>		



Forrás: <http://kkft.bme.hu/sites/default/files/4.%20k%C3%A9n-oxidok.ppt>

Vízi élőlények pH tűrőképessége



Forrás: <http://kkft.bme.hu/sites/default/files/4.%20k%C3%A9n-oxidok.ppt>



Forrás: http://nimbus.elte.hu/oktatasi_anyagok/levegokemia/10_Ken-vegyuletek.pdf

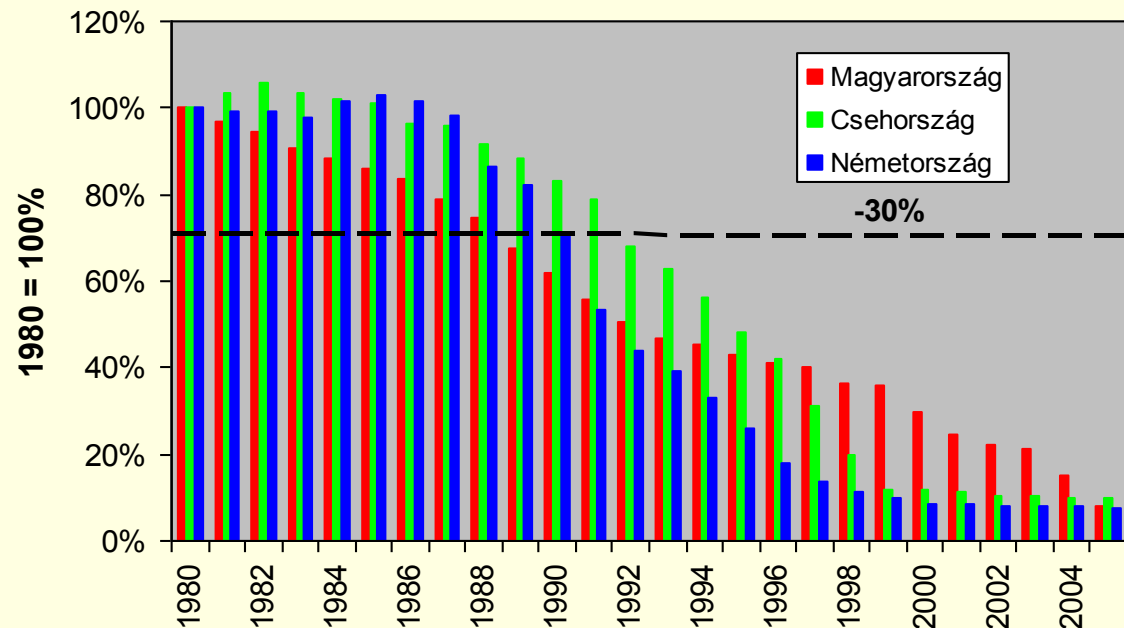
Kénvegyületek kibocsátásának korlátozása vált szükségessé

Javasolt intézkedések

- Széntüzelésű erőművekben kéntelenítő berendezések felszerelése
- Folyékony tüzelőanyagok kéntartalmának csökkentése
- Motorhajtó üzemanyagok kéntartalmának csökkentése
- (A közlekedésből származó emisszió az erőművinél jóval kevesebb)

Csökkent a kén-vegyületek kibocsátása

- lakossági széntüzelés gyakorlatilag megszűnt
- széntüzelésű erőművek nagyrészt megszűntek
- kéntartalmú fűtőolaj használata csökkent, az olajfűtés gyakorlatilag megszűnt
- diesel-olaj kénmentesítése



Még problémás : DK-Ázsia, Kína, India

Füstködök (szmog) kialakulása

- 1950-es években néhány angliai nagyvárosban
 - borult, felhős időben alkalmanként drámai mértékben megnőtt a levegő szennyezőanyag tartalma
 - megnőtt a légúti megbetegedések és a halálozások száma is
- **szmog ~ füstköd** (füst (smoke) és a köd (fog))
 - a szmog, **speciális légállapotokhoz kapcsolódóan kialakuló, extrém magas szennyezettségű városi levegőre utal**
 - alap okok:
 - a troposzférába emittált *elsődleges légszennyezők* (pl. NO_x, CO, CH_x, SO₂, aeroszolok) és
 - a körülményektől függően belőlük képződő másodlagos légszennyezők (pl. O₃, aldehidek, peroxiacil-nitrátok) összessége
 - két típusa
 - *London-típusú* (londoni, ipari, redukzív)
 - *Los-Angeles típusú* (los-angelesi, fotokémiai, oxidatív)

London-típusú (londoni, ipari, redukzív) füstköd

1952 decemberében Londonban

- a látótávolság néhány 10 méterre csökkent
- 5 nap alatt több mint 4000 lakos hunyt el a szmog okozta felső légúti betegségekben
- emisszió források: nehézipari üzemek, széntüzelésű kályhák miatt a télen alakult ki

1.6 táblázat A nagyobb londoni szmogok legfontosabb jellemzői Makra (2002) nyomán
A legnagyobb londoni szmogok

év	hónap	tartam (nap)	halálozási többlet	Maximális napi SO ₂ koncentráció, µg m ⁻³	Maximális napi füst-koncentráció, µg m ⁻³
1873	december	3	270-1000		(a)
1880	január	4	700-1100		
1882	február				
1891	december				(b)
1892	december	3	= 1000		
1948	november	6	= 300		
1952	december	5	4000	3700	4460
1956	január		480	2800	1700
1957	december		300-800	2800	3000
1962	december	4	340-700	4100	1900
1975	december	3	(c)		500-600
1982	november			560	

(a) a füstkoncentráció a korai kódokban 800 µg m⁻³, vagy annál nagyobb volt.

(b) a korom ülepedés ebben a kódban 9,4 g m⁻² volt.

(c) statisztikailag nem szignifikáns.



Forrás: <http://www.erdekesvilag.hu/tobb-mint-4000-ember-halalat-okozta-a-londoni-nagy-szmoz-1952-ben/>

London-típusú (londoni, ipari, redukív) füstköd

Jellemzői

- őszel-télen, kora reggeli órákban
- meteorológiai jellemzők
 - magas relatív páratartalom (85% feletti légnedv., köd)
 - szélcsendes időben (széls: 0 m/sec)
 - léghőmérséklet -3 – +5 °C
 - magas légnyomás
 - napsütés nélkül
- összetevői
 - szén-monoxid, kén-dioxid, por, korom

Kialakulásának okai

- légszennyezők (legfőbb: széntüzelésből adódó sz.a.)
- troposzférikus hőmérséklet inverzió kialakulása (meteorológiai állapot)
 - felhőtlen éjszakákon a talajnak az égbolt felé irányuló energia kisugárzása olyan mértékű, hogy a lehűlt talaj lehűti a közelében lévő levegőt, amelyből párakicsapódás történik
talaj menti ködképződés
 - a lehűlt hideg levegő felett melegebb levegő helyezkedik el, így a természetes vertikális hígítási effektus elmaradása és a szél hiánya miatt, a légszennyező anyagok koncentrációja gyorsan nő a talaj közelben
- a szilárd korom és kondenzált kőszénkátrány szemcséken kialakuló ködszemcsékben jelentős mennyiségű kén-dioxid is oldódik (a köd sárga színű l.)



Los-Angeles típusú (los-angelesi, fotokémiai, oxidatív) füstköd

Jellemzői

- nyári hónapokban, déli órákban

- meteorológiai jellemzők

- alacsony relatív páratartalom
- gyenge légmozgás (széls: 3 m/sec - ig)
- léghőmérséklet +24 – +32 °C
- erős napsugárzás (UV sugárzás)

- összetevői


- NO_x, CO, szénhidrogének és
- a másodlagosan kialakult légszennyezők, pl. ózon, aldehidek, PAN /peroxi acetil nitrát/

Kialakulásának okai

- közlekedés által kibocsátott légszennyezők

Irodalmak

- Dr. Berecz Endre: Kémia műszakiaknak. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991
- Dr. Bodor Endre: Szervetlen kémia I-III., Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1994
- Dr. Bot György: Általános és szervetlen kémia. Medicina, Budapest, 1987
- Laky Dóra: Oxidáció és fertőtlenítés a víz és szennyvíztisztításban; BME, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék; ppt
- Dittrich Ernő: Települési vízgazdálkodás - Fertőtlenítés, utóklórozás, ammónia-mentesítés, membrán eljárások, szerves mikro szennyezők eltávolítása; PTE PMMIK; ppt
- Papp Sándor – Rolf Kümmel: Környezeti kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1992
- Papp Sándor: Biogeokémia – Körfolyamatok a természetben. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2002
- Dr. Papp Sándor(szerk.): Környezeti kémia. HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 az. „A Felsőoktatás szerkezeti és tartalmi fejlesztése” c. pályázat anyaga
- Gelencsér András, Molnár Ágnes, Imre Kornélia: Levegőkörnyezet és az emberi tevékenység. TÁMOP-4.1.2 A1 és TÁMOP-4.1.2 A2 pályázatok, 2012
<http://www.tankonyvtar.hu/>



Köszönöm a figyelmet!