

A KÉMIA SZEREPE A LEVEGŐSZENNYEZÉS LEÍRÁSÁBAN ÉS CSÖKKENTÉSÉBEN

BÉRCES TIBOR és TURÁNYI TAMÁS

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete; H-1525 Budapest, Pf. 17)

Bevezetés

Néhány évtizede a füstölgő gyárkémény még a viruló ipar jelképe volt, ma már inkább a környezetszennyezés szimbólumának tekinthető. Hasonlóképpen negatív irányba tolódott el a kémia tudományának megítélése is: korábban a jövő tudományának, a gazdasági kibontakozás egyik legfontosabb elemének tartották, ma pedig gyakran a környezetszennyezés egyik fő forrásaként jelölik meg. Közismert, hogy a vegyipar és általában a kémia veszélyes anyagokkal foglalkozik, amelyek helytelen vagy felelőtlen kezelés esetén a természeti környezetet súlyosan károsíthatják. Ezzel szemben sokkal kevésbé ismert, hogy a kémia és a rokon tudományok milyen jelentős szerepet tölthetnek be a környezetvédelemben /1/. Ebben az előadásban azt szeretnénk bemutatni, hogy a kémia eredményei miként járulnak hozzá a levegőminőség megóvásához, illetve javításához.

A kémia szerepe a megfelelő levegőminőség biztosításában igen sokrétű lehet. A műszeres analitikai kémia fejlett módszerei lehetővé teszik a kis mennyiségben jelen lévő, de gyakran igen mérgező nyomszennyezések kimutatását és mérését, a reakciókinetika újabb eredményei révén pedig felderíthetők a levegőszennyezők képződéséhez vezető reakcióutak, sőt a szennyezőanyag koncentrációk is előrejelezhetők. Végül ami a legfontosabb, a levegőszennyezés csökkentésének leghatékonyabb módjait is a korszerű kémiai ismeretek alapján lehet feltárni.

Egy erősen szennyezett környezet, mint például a nagyvárosok és környékük légtere egy óriási méretű fotokémiai reaktorhoz hasonlítható, amelyben az ún. elsődleges szennyezőanyagok, pl. szén-monoxid, szénhidrogének, nitrogén-oxidok, napfény hatására átalakulnak az ún. másodlagos légszennyezőkké, mint például az ózon, peroxi-acetil-nitrát, aeroszolok stb.

Az elsődleges szennyezőanyagok forrásai

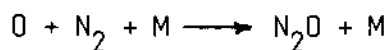
A légszennyezési jelenségben részt vevő ún. elsődleges légszennyezők részben természetes eredetűek, részben pedig az emberi tevékenység eredményeként kerülnek a levegőbe. A természetes és antropogén források pl. a szénhidrogének és szén-monoxid esetében összemérhetőek.

A legfontosabb természetes eredetű szénhidrogének az izoprének és a pinének, amelyek emisszióját csak nagy hibával lehet jelenleg megbecsülni. Ez jelentős bizonytalanságot eredményez a fotokémiai légszennyezés leírásában.

Az antropogén eredetű szénhidrogének, a szén-monoxid és a nitrogén-oxidok döntő része a közlekedés, a gépkocsiforgalom és a fosszilis tüzelőanyagokat felhasználó erőművek révén kerül a levegőbe. A közlekedési eredetű légszennyezők mennyisége és összetétele nagymértékben függ az alkalmazott motorok típusától és a felhasznált üzemanyag összetételétől. Az erőművek által okozott légszennyezés is jelentősen függ a felhasznált tüzelőanyagoktól és az égési folyamatoknál alkalmazott technológiáktól. Az ilyen folyamatok optimalizálása jórészt a kémia tevékenységi körébe tartozik.

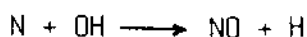
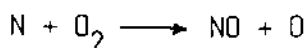
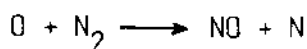
Ma már elég jól ismertek például a nitrogén-oxidok képződésének folyamatai kazánokban /2/. A kazánokból kilépő NO_x a tüzelőanyagban levő nitrogéntartalmú vegyületeknek és a levegő nitrogénjének oxidációjával képződik; háromnegyed részben dinitrogén-oxidból (N_2O), egynegyed részben nitrogén-monoxidból (NO) áll. Mindkettő veszélyes környezetszennyező anyag: az előbbi a sztratoszférikus ózonpajzs pusztításához és az üvegházhatás kialakításához járul hozzá, míg az utóbbi a troposzférikus ózon képződésének és a savas esőnek fontos előidézője.

A dinitrogén-oxid a levegő nitrogénjének oxidációja során képződik a



reakcióban, míg a nitrogén-monoxid keletkezésének kétféle mechanizmusa ismeretes:

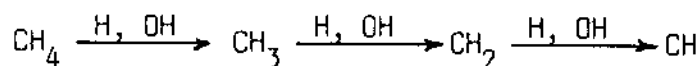
(a) A "termikus NO képződés", amely főleg 1800 K feletti hőmérsékleten játszódik le és a



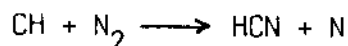
reakciókkal reprezentálható. Ez az NO_x képződési út általában az erőművi NO_x

kibocsátás 20-40%-áért felelős, és minden 40 K hőmérséklet-emelkedés hatására megduplázódik.

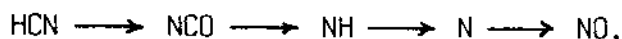
(b) A "prompt NO képződés", amely az előbbinél alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le. A



reakciósorban képződött CH gyökök hatására a



reakcióban, illetve a HCN és N ezt követő oxidációjával keletkezik a nitrogén-oxid:

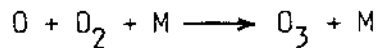


Részben az energiaválság, részben a környezetszennyezés egyre súlyosbodó problémái miatt az utóbbi évtizedben újra megéledtek és az érdeklődés előterébe kerültek az égéssel és oxidációval foglalkozó kémiai kutatások /3, 4/. A cél hatékonyabb energiatermelési eljárások kifejlesztése, amelyek emellett környezetkímélőek és kevesebb primer szennyezőanyagot juttatnak a levegőbe. Ilyen célkitűzéssel hozta létre például az Európai Közösség az ún. JOULE (Joint Opportunities for Unconventional and Long Term Energy Supply) tudományos kutatási és technológiai fejlesztési programot. Jelentős újabb kutatási eredmények születtek például az égésnél lejátszódó kémiai átalakulások modellezésében, valamint ezen folyamatok kinetikai paramétereinek meghatározásában.

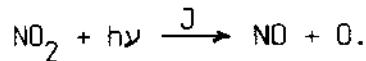
A közlekedés és energiatermelés mellett jelentős szennyezőforrásként kell megemlíteni az ipart és azon belül a vegyipart is. Az ipari környezetszennyezés csökkentése terén kétségtelenül tapasztalható kezdeti eredmények ellenére a kutatásnak változatlanul sürgős feladata, hogy új környezetkímélő termékeket hozzon létre és környezetkímélő technológiákat fejlesszen ki.

A légszennyezési jelenség leírása

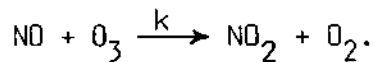
A városi levegőszennyezés legsúlyosabb megnyilvánulása az ún. fotokémiai szmog, amelynek emberre és más élőlényekre kifejtett káros hatásai elsősorban a fotokémiai úton képződött ózontól származnak /5/. Az egyetlen kémiai reakció, amely számottevő mennyiségű ózont képes termelni az atmoszférában, az



reakció. Az oxigénatomok a troposzférában a nitrogén-dioxid fotolízisével képződnek 280-430 nm hullámhosszúságú fény hatására:



A reakcióban képződött NO gyorsan reagál ózonnal, visszaképezve az NO_2 -t:

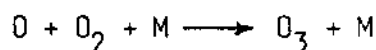
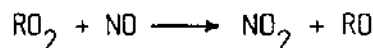


Az utóbbi három gyors reakció egy ún. fotostacionárius ózonszintet alakít ki, amely a $[NO_2]/[NO]$ koncentráció hányadossal arányos:

$$[O_3] = \frac{J[NO_2]}{k[NO]}.$$

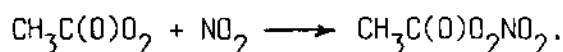
Ez az ózonszint Magyarországon, nyáron, lakott területtől távoli háttér körülmények között 20-50 ppb, míg szennyezett városok környezetében 100-200 ppb értéket is elérhet.

A bemutatott esetben az $NO \longrightarrow NO_2$ átalakulást előidéző oxidáló ágens az ózon volt. Azonban az NO oxidációját egyéb anyagok is előidézhetik, ami ózonfelhalmozódáshoz vezet. Ilyen anyagok a szénhidrogénekből OH hatására képződő alkilperoxi (RO_2) gyökök. Ilyenkor az ózonképződés útja a következő:



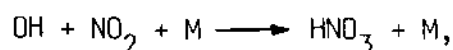
A bruttó folyamat: $RO_2 + O_2 + h\nu \longrightarrow RO + O_3$.

Peroxi típusú gyökök játszanak szerepet a másik fontos fotokémiai oxidáns, a peroxiacetil-nitrát (PAN) képződésében is:

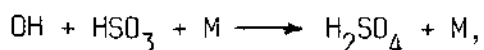


A PAN koncentrációk csúcserkékei nyáron, nagyvárosok környékén, a késő délutáni órákban elérhetik a 10 ppb értéket is, ami jelentős egészségkárosodás forrása lehet.

Végezetül megemlítem a salétromsav képződését OH és NO_2 kombinálódásával



amely reakció a légköri OH és NO₂ egyik legfőbb nyelője, fogyasztója, valamint a kénsav képződését



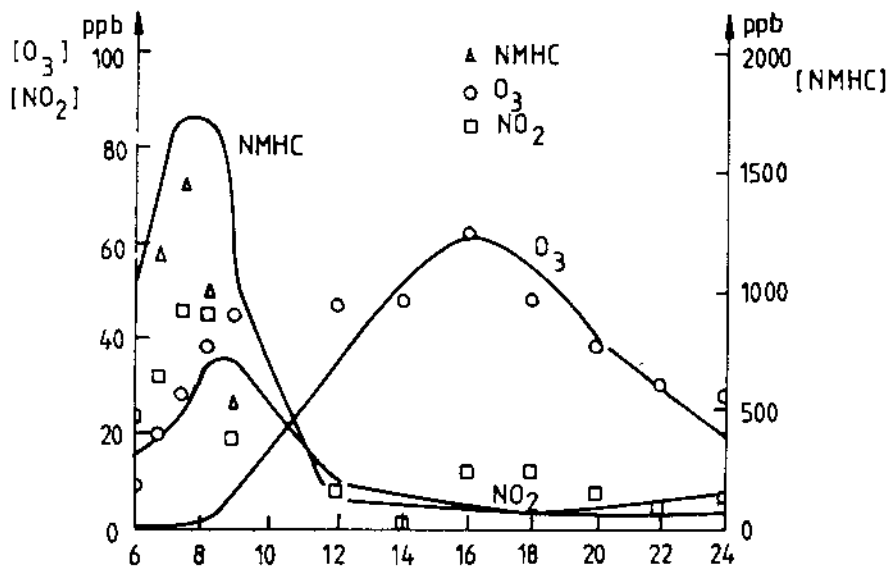
amelyben szintén szerepet játszik az OH gyök, a fotokémiai légszennyezési jelenség legfontosabb reaktív anyagfajtája.

A légköri folyamatokban képződött savak ülepedés útján kerülnek ki a troposzférából. Ennek egyik módja az, hogy a savak, valamint egyéb másodlagos légszennyezők beoldódnak a ködcseppecskékbe és azokkal kiülepednek. Mivel a köd és a légszennyezők képződésének helye megegyezik, ezért nem meglepő, hogy a szennyezőanyag koncentrációk (pl. savkoncentrációk) nagyságrendileg nagyobbak a ködben, mint másféle csapadékokban.

A légszennyezőknek a ködnél is fontosabb nyelője az aeroszol. A légköri aeroszol egy bonyolult összetételű anyagfajta, amely tartalmaz primer emissziós termékeket, mint pl. korom, szálló hamu, és szekunder légszennyezőket, mint pl. szulfátokat, nitrátokat, ammóniumsókat stb. Az ammóniumszulfát és ammóniumnitrát mellett a városi körülmények között képződött aeroszokok legjelentősebb alkotói a széntartalmú komponensek, amelyek a finom eloszlású szemcsés anyagok kb. 40%-át képezik. A széntartalmú aeroszokok a légköri folyamatokban is képződhetnek hét- vagy több-szénatomos szénhidrogének reakcióinak termékeiként, illetve primer szennyezőanyagokként juthatnak a levegőbe. A széntartalmú aeroszokoknak kb. fele benzin- és dízelüzemű járművekből, a fennmaradó rész pedig egyéb ipari és más forrásokból származik. Az aeroszokok toxikus és mutagén komponenseket tartalmaznak és a 2 μm alatti méretű részecskék felelősek nagyrészt a látótávolság nagyfokú csökkenéséért szmog-körülmények között.

A mutagén és toxikus légszennyezők nagy része policiklikus aromás szénhidrogén (PAH), és ezek alkil-, oxigén- és nitrogéntartalmú származéka. Ezek az anyagok kis illékonyságúak, ezért főleg kondenzált fázisban, pl. aeroszokokban találhatóak. A kisebb, 2-4 gyűrűs vegyületek különösen melegebb környezeti hőmérsékleten gázfázisban fordulnak elő.

A légköri kémiai folyamatokkal kapcsolatos ismeretek a leghatékonyabban a levegőminőségi modellek segítségével hasznosíthatók a légszennyezési jelenségek leírásában és a levegőminőség javításában. Ezek a modellek az elsődleges légszennyezők emissziójának, a légköri transzportnak és diffúziójának, a kémiai átalakulásoknak és az anyagok kiülepedésének matematikai leírását tartalmazzák /1/. A levegőminőségi modell az az eszköz, amely megmutatja a kapcsolatot a légszennyezők emissziója és a szennyezőanyagok légköri



1. ábra. A nem-metán szénhidrogének (NMHC), a nitrogén-dioxid (NO₂) és az ózon (O₃) koncentrációjának számított (folytonos vonal) és mért (pontok) napi menete Budapesten 1988. július 6-án

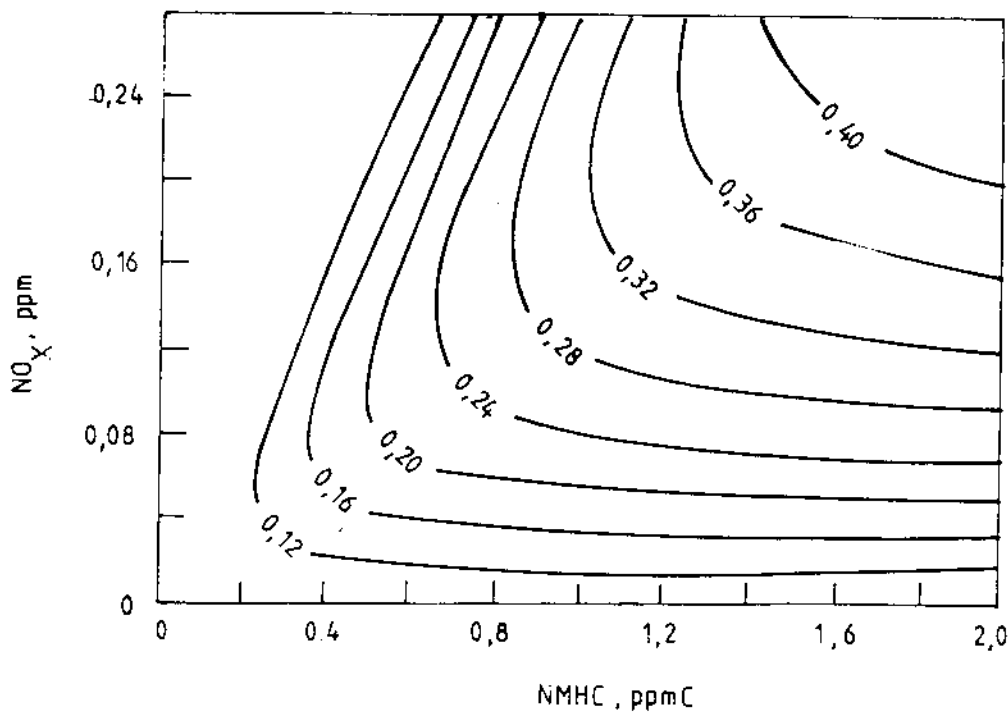
koncentrációja között. Egy ilyen modellel feltárhatók azok a várható szennyezőanyagkoncentráció-változások, amelyek például új emisszió korlátozó intézkedések eredményeként előállnak. Gyakran a modellszámításokon kívül nincs más lehetőség környezetvédelmi döntések várható eredményeinek előzetes felmérésére.

Az elmúlt években kifejlesztettünk egy "Budapest Levegőminőségi Modell"-t, amely a helyi domborzati viszonyok figyelembevételével, az aktuális meteorológiai és emissziós adatok felhasználásával alkalmas levegőminőségi eredmények nyerésére és emisszió korlátozó intézkedések várható hatásainak előrejelzésére /6/. Az 1. ábrán bemutatjuk a nem-metán szénhidrogének (NMHC), a nitrogén-dioxid (NO₂) és az ózon (O₃) koncentrációjának számított napi menetét, amelyeket az említett "Budapest Levegőminőségi Modellel" nyertünk, felhasználva az 1988. július 6-án Budapesten mért meteorológiai adatokat. Az ábrán feltüntettük ezen szennyezőanyagok mért koncentrációit is. Az egyezés a számított és mért eredmények között kielégítőnek tekinthető, ami azt mutatja, hogy a modell alapját képező kemizmus és kinetikai adatbázis alapján véve helyesen írja le a légköri fotokémiai átalakulásokat és a modell reálisan reprodukálja a légkörfizikai folyamatokat.

Légszennyezőanyag-koncentrációk csökkentésének lehetőségei

Az ózon és egyéb másodlagos légszennyező anyagok koncentrációját a foto-kémiai légszennyezési jelenség két fő komponensének, a szénhidrogének és/vagy a nitrogén-oxidok emissziójának korlátozásával lehet csökkenteni. A kérdés azonban ennél bonyolultabb, amit az is mutat, hogy az Egyesült Államokban a szénhidrogének és nitrogén-oxidok emissziójának csökkentése érdekében tett jelentős erőfeszítések ellenére az ózonkoncentráció a nyolcvanas években mindössze 10-15%-kal csökkent.

A 2. ábrán a kialakuló maximális ózonkoncentrációkat mutatjuk be modellszámítások /5/ eredményei alapján a szénhidrogén és NO_x koncentrációk függvényében. Az ábráról közvetlenül látható, hogy az ózon-maximum igen jelentősen függ a szénhidrogén és NO_x aránytól (a $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ viszonytól). Ha például nagy a $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ arány, akkor az ózonképződés meghatározója az NO_x koncentráció, mivel nincs elég NO molekula a légkörben, amely NO_2 -vé oxidálódva további ózonképződést indíthatna. Ilyenkor az NO_x emisszió csökkentése hatékonyan csökkenti az ózonképződést, míg a NMHC emisszió csökkentése gyakorlatilag hatástalan. Más a helyzet kis $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ arányoknál, ahol viszont a szénhidrogén koncentráció a meghatározó. Ilyenkor a szénhidrogén emisszió csökkentése vezet eredményre. Az NO_x emisszió csökkentése kezdetben



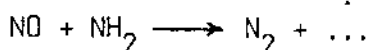
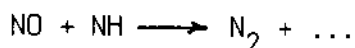
2. ábra. Az ózon koncentrációja a szénhidrogének és a nitrogén-oxidok koncentrációja függvényében

nemhogy csökkentené, hanem még növeli is a kialakuló maximális ózonkoncentrációkat. Ezek a példák is mutatják, hogy eredményes légszennyezés-csökkentést csak gondos kutatómunkán alapuló intézkedésektől lehet várni.

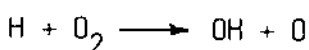
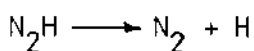
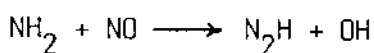
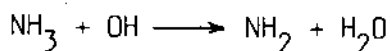
Az emisszió csökkentés általános kérdései mellett érdemes megvizsgálni egyes konkrét emittáló források korlátozásának lehetőségeit. Itt röviden két fő szennyező forrás befolyásolásának lehetőségeivel foglalkozunk: ezek a kazánok NO_x kibocsátásának és a gépjárművek emissziójának csökkentése.

Korábban foglalkoztunk az NO_x képződés mechanizmusával kazánokban, most vizsgáljuk meg az NO_x emisszió csökkentés lehetőségeit /2/. Az egyik módszer szerint az égési folyamatot optimalizálják égőfejek módosításával és így csökkentik a káros nitrogén-oxidok kibocsátását. A káros anyag kibocsátást csökkenteni lehet úgy is, hogy földgáz hozzáadásával redukív atmoszférát teremtenek a kazán egy részében, és így a nitrogén-monoxidot elemi nitrogénné redukálják.

Ilyenkor a következő reakciók játszódnak le:



A módszerek másik csoportja a füstgázok utókezelésén alapul. Ez történhet heterogén katalitikus úton, amivel a következő előadás foglalkozik, vagy homogén katalitikus eljárással. Az utóbbi csoportba tartozó ígéretes eljárást 1975-ben szabadalmaztatták: eszerint a füstgázokhoz ammóniát adnak, amely oxigén jelenlétében a nitrogén-monoxidot a következő reakciósorral távolítja el:



A bruttó folyamat: $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{N}_2 + 4 \text{OH}$.

Látható, hogy a folyamat autokatalitikus, emiatt a hatékonysága igen jó. A füstgáz NO -tartalmának kb. 95%-át távolíthatja el ez a módszer.

Gépkocsi emisszó csökkentésének egyik leghatékonyabb módja az új, alternatív üzemanyagok alkalmazása. Legrövidebb időn belül a dízelüzemű autóbuszok lecserélése várható gázüzemű járművekre. Becslések szerint a gázüzemű járművek kb. 30%-kal kevesebb CO_2 -t, 40%-kal kevesebb NO_x -t és 93%-kal kevesebb CO -t emittálnak, mint a dízelüzemű járművek, és emellett nincs SO_2 és ólom emissziójuk. Ezen előnyöknek köszönhetően ma már több mint 700 000 gázüzemű jármű van forgalomban a világ különféle országaiban.

Talán a legnagyobb várakozással a szakemberek a metanol üzemanyagként történő alkalmazása elé tekintenek: a metanolt gyakran a jövő üzemanyagának nevezik /7, 8/. Ezt környezetbarát sajátosságai indokolják. A metanol üzemű járművek csak néhány légszennyező anyagot, főleg elégetlen metanolt és a tökéletlen égésből származó formaldehidet emittálnak. Az organikus emisszió legalább 90%-át kitevő metanol kevéssé reaktív, mint a hagyományos üzemanyaggal működő motorok kipufogógázai, és így kevesebb fotokémiai oxidánst termel. Emellett a metanol nagy párolgáshője miatt kevesebb elpárolgó üzemanyag jut a levegőbe, másrészt alacsonyabb a motor hőmérséklete és ez csökkenti az NO_x képződést. A metanol üzemanyag használatának további előnyei a kénvegyület és ólom emisszó elmaradása, a korom és szemcsés anyagok hiánya és a szén-monoxid tartalom csökkenése a kipufogógázokban. A jövő feladata lesz, hogy a metanol üzemű járművek előnyeiről és hátrányairól meggyőződjünk. Az Amerikai Egyesült Államokban a gyakorlati tesztelés már megkezdődött. Metanol töltőállomásokat telepítettek és metanol üzemelésű autóbuszokat állítottak üzembe.

Eddig kizárólag a troposzférikus légszennyezők csökkentéséről volt szó. A kémia szerepe azonban korántsem korlátozódik az alsóbb légkör védelmére. Elég megemlíteni, hogy különféle anyagoknak a sztratoszféra ózonrétegére kifejtett romboló hatását elsősorban kémiai laboratóriumokban végzett mérések eredményei alapján tudjuk megbecsülni. A sztratoszférában végzett közvetlen mérések ugyanis nagyon költségesek, és ezért a szükséges információknak csak egy kis hányadát képesek szolgáltatni.

A sztratoszféra alján elhelyezkedő ózonréteg rombolásához talán leginkább a FREON-ok (klór-fluor-karbonok) járulnak hozzá, amelyek kis reakciókészségük miatt bomlás nélkül képesek eljutni a sztratoszféra alsó rétegeihez. Napjainkban számos kémiai laboratóriumban folyik intenzív kutatómunka a hajtóanyagként használt FREON-ok helyettesítésére. A megoldást talán olyan klór-fluor-karbonok bevezetése fogja jelenteni, amelyek legalább egy hidrogénatomot is tartalmaznak, és ezért reakcióképesebbek lesznek és még a troposzférában elreagálnak.

Az eddig szerzett ismeretek talán feljogosíthatnak bennünket annak feltételezésére, hogy a jövőben a kémiát nem a környezetszennyezés forrásának, hanem éppen ellenkezőleg, a környezeti károk csökkentésének és a környezeti katasztrófák elkerülésének eszközeként fogják tekinteni.

Irodalom

1. J. S. Seinfeld, Atmospheric Chemistry and Physics of Air pollution, Wiley, New York, 1986.
2. J. A. Miller, C. T. Bowman, Prog. Energ. Combust. Sci., 15 (1989) 287.
3. W. C. Gardiner, Jr. (ed.), Combustion Chemistry, Springer, New York, 1984.
4. I. Glassman, Combustion (2nd ed.), Academic, Orlando, 1987.
5. J. H. Seinfeld, Science, 243 (1989) 745.
6. Bérces T., Haszpra L. (szerk.): Lokális levegőminőségi vizsgálatok; nagy légszennyezetségű helyzetek kialakulásának meteorológiai és fizikai-kémiai feltételei városokban.
Az MTA KKKI és az OMSZ KLFK kutatási jelentései az OKTH számára, 1987, 1988, 1989.
7. A. G. Russell, D. St. Pierre, J. B. Milford, Science, 247 (1990) 201.
8. L. Morton, N. Hunter, H. Gesser, Chem. & Ind. (1990) 457.