

UC- 04

2.3.2 Ozon

Effekt des Ozons in der Stratosphäre und Troposphäre

In Atmosphäre verschiedene Sauerstoffformen bekannt:

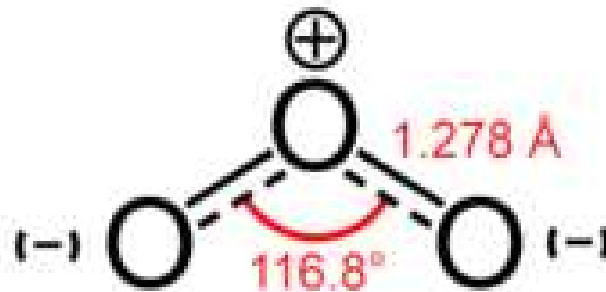
- molekularer (O_2 , O_3),
- atomarer,
- Neben dem Grundzustand kann der Sauerstoff auch im angeregten Zustand sein,
- in Sauerstoff in Verbindungen

Diskussion zur Frage

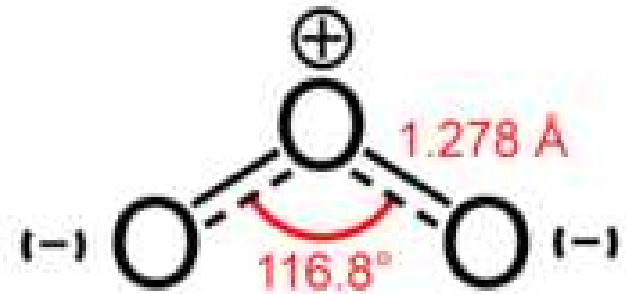
„Was wird als positives und was negatives Ozon bezeichnet“?

*** „positives“ Ozon**

*** „negatives“ Ozon**



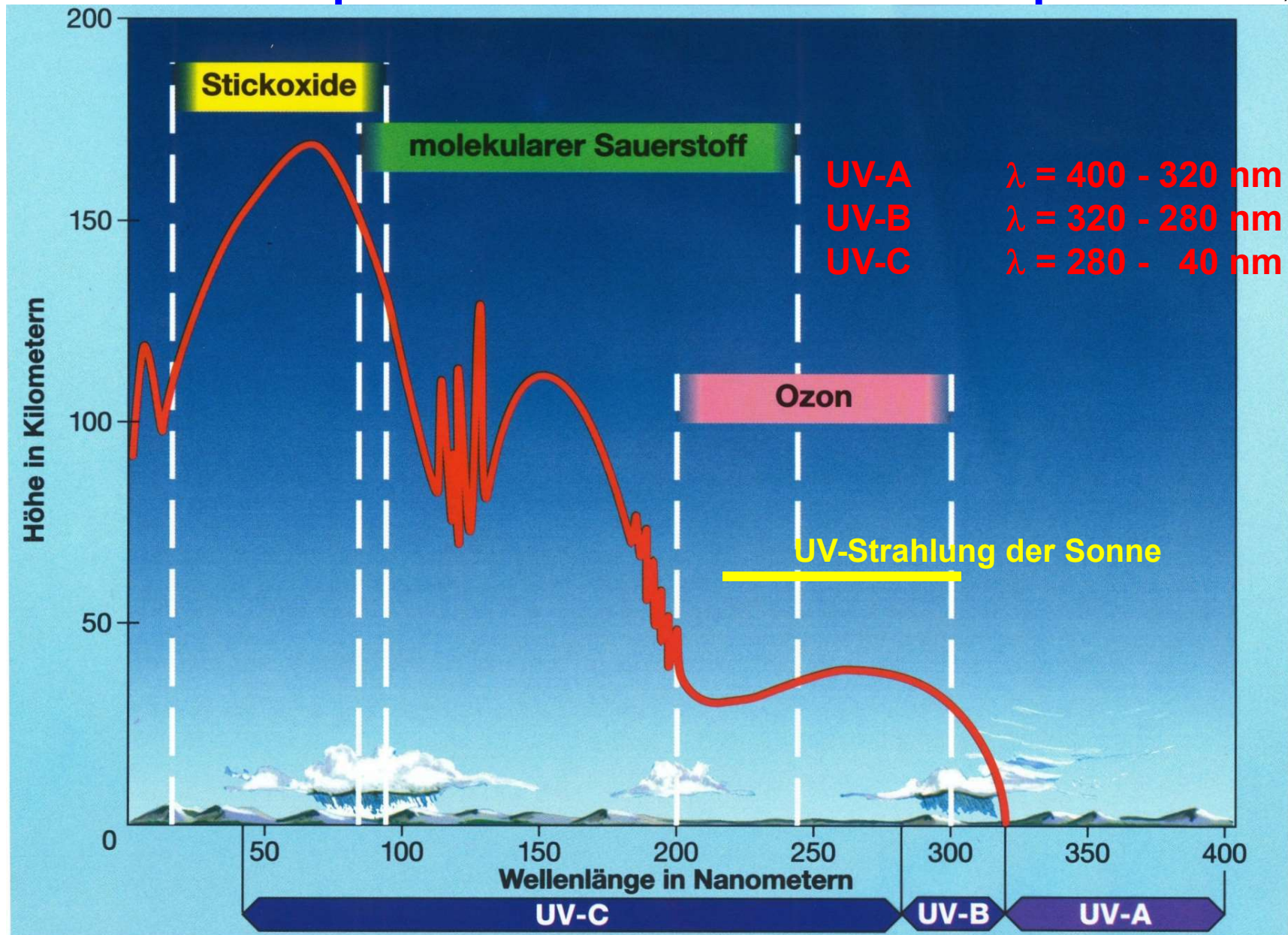
Eigenschaften des Ozons (O₃)



- farbloses Gas
- Siedepunkt - 112°C
- Ozonmolekül: 3 Sauerstoffatome im Winkel von 116,7°, Bindungslänge 0,1278 nm, stark delokalisierte Π - Bindung
- starkes Oxidationsmittel
- stark endotherme Verbindung
- absorbiert Strahlung im UV und IR-Bereich
(in großen Höhen Absorption der harten UV-Strahlung der Sonne 242 – 310 nm)
- **kann photolytisch gebildet und auch zersetzt werden**
 $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$, $\lambda < 242 \text{ nm}$, Photodissoziation von Sauerstoffmolekülen
 $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$, $\lambda < 360 \text{ nm}$, Stoßpartner (M) vorhanden

Eindringtiefe schädlicher Strahlung bei Absorption durch Gase in der Atmosphäre

8.)



Charakteristik der Ozonschicht

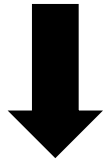
Dobson-Einheit (DE oder DU)

$$1 \text{ DE} = 0,01 \text{ atm mm} = 0,01 \cdot 1,013 \text{ bar mm}$$

1 DE entspricht unter Normal (Standard-)Bedingungen (0°C, 1 atm) einer Schichtdicke von $10 \mu\text{m} = 2,69 \times 10^{16}$ Ozon-Moleküle pro cm^2 (gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt)

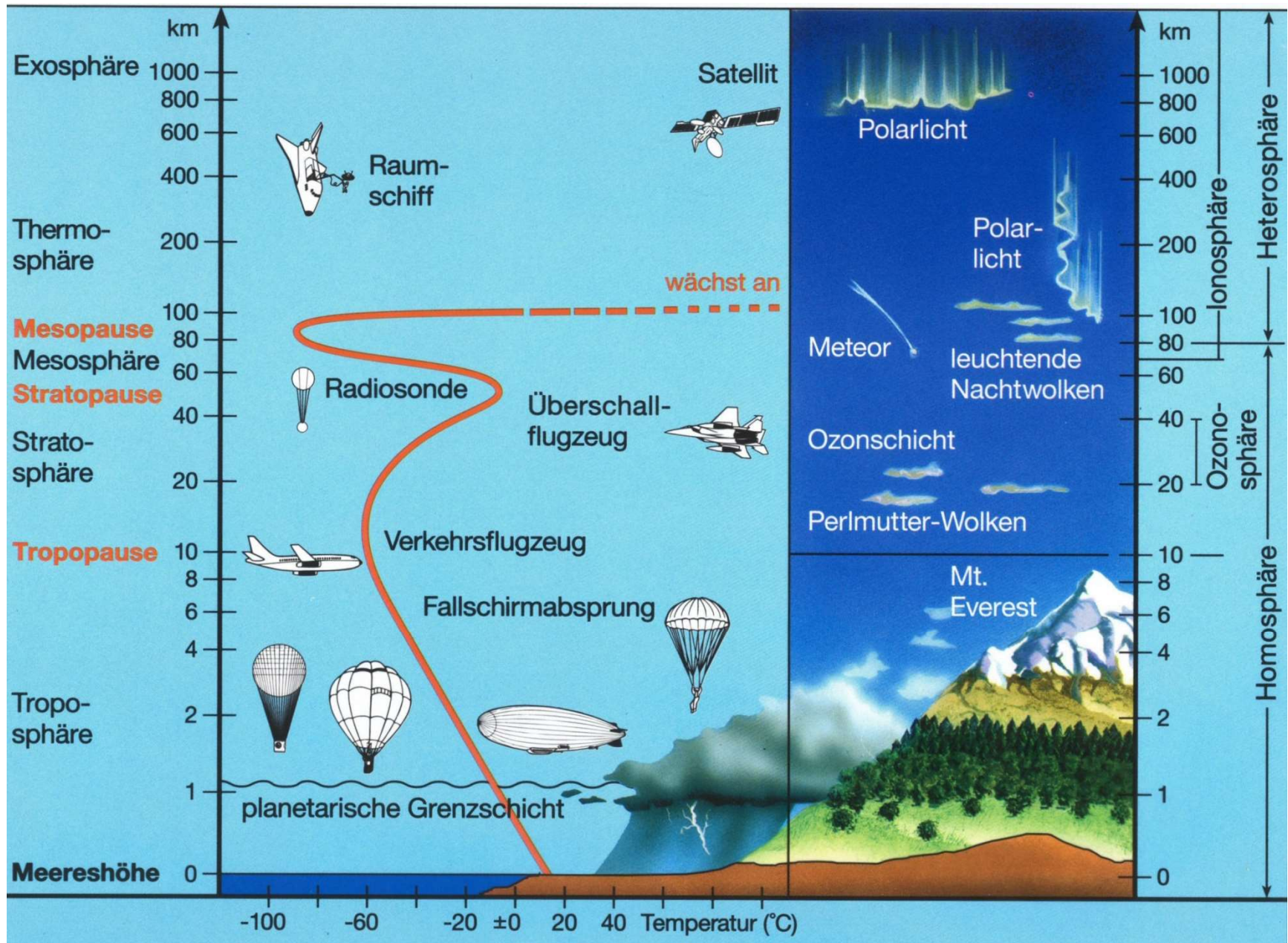
- 100 DE entsprechen einer Ozonsäule von 1 mm Dicke.
- Original-Ozonschicht in Höhe von 10 bis 40 km, maximale Konzentration bei etwa 25 km
- Gesamt-Ozonsäule, die Ozonschicht, die entstünde, wenn das Ozon von ca. 300 DE auf Normalbedingungen (1013 mbar und 0°C) gebracht würde, hat im Jahresmittel eine Dicke **von nur ca. 3 mm**

- Ozon in der Stratosphäre



„positives Ozon“

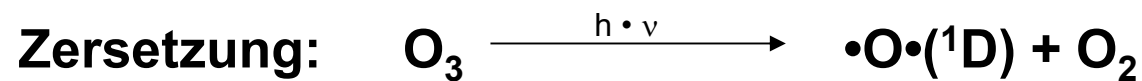
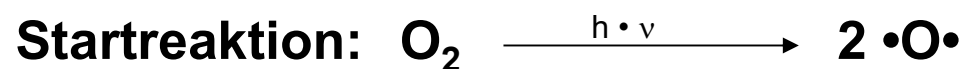
Schichtung der Atmosphäre mit Temperaturprofil



Stratosphärenchemie - Ozonschicht

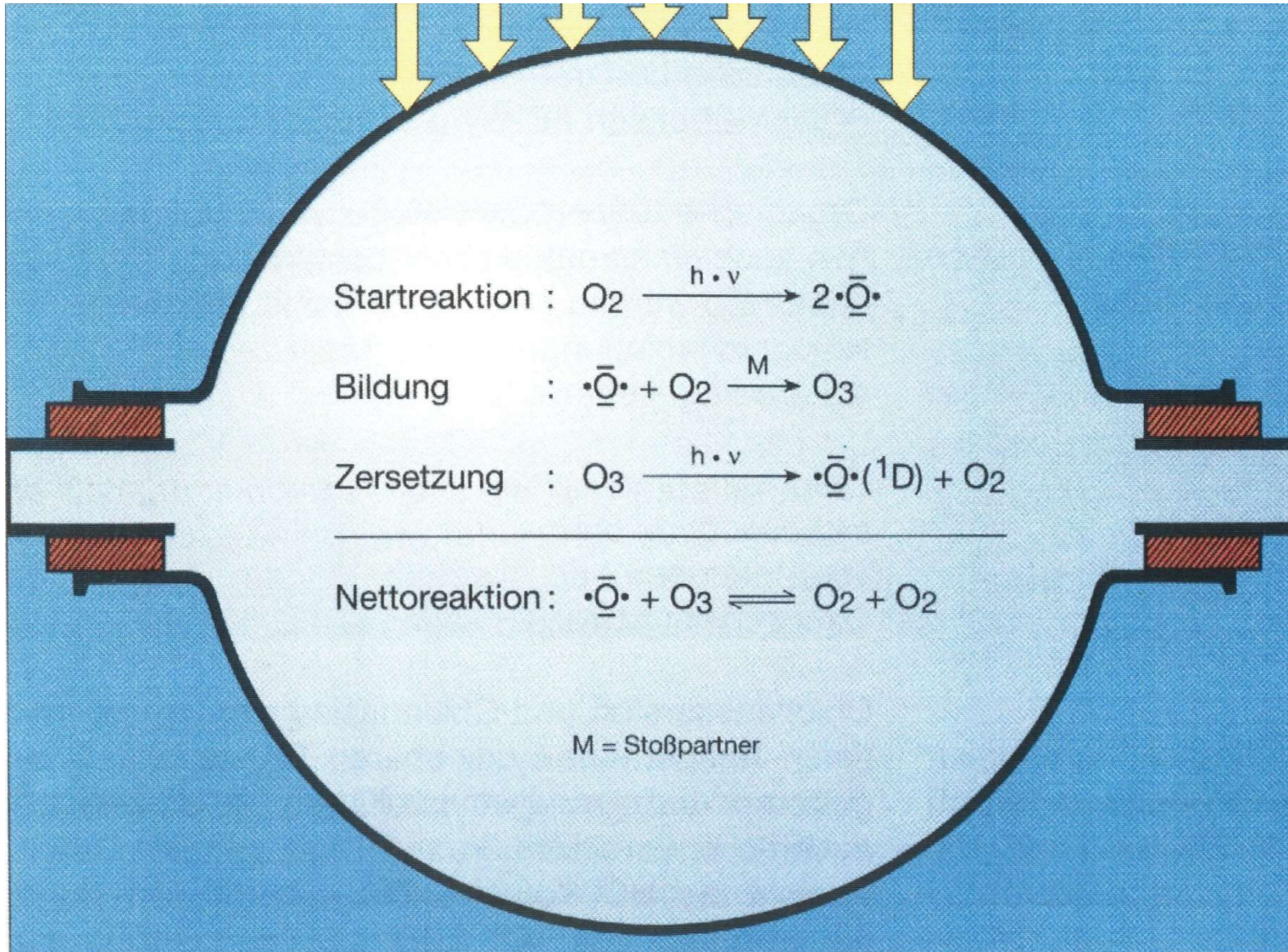
- = Bereich oberhalb der Tropopause
- 90% des atmosphärischen Ozons befinden sich in der Stratosphäre
- charakteristisch:
Absorption energiereicher UV-Strahlung
- wesentliche Reaktionen:
 - Ozonbildung und Ozonzersetzung
 - Bildung des sehr reaktionsfähigen „Singulett-Sauerstoffs“, $O(^1D)$
- UV-Adsorption führt zur Erwärmung der Stratosphäre
- zwischen Bildung und Zersetzung besteht ein sensibles Gleichgewicht, das durch anthropogene Emissionen (z.B. FCKW, NO_2 , u.a.) gestört wird

Stratosphäre: Ozonbildung



M = Stoßpartner, können Reaktion beeinflussen

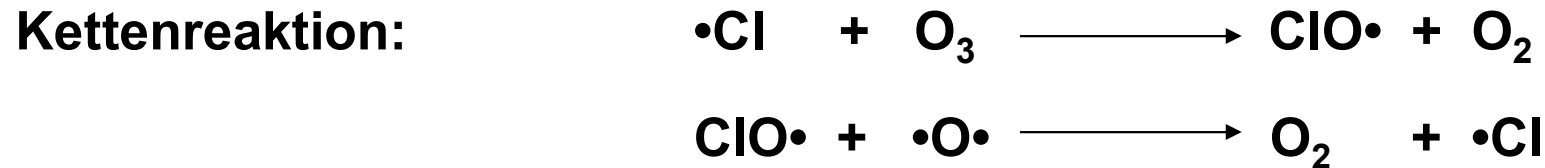
Photoreaktor Stratosphäre: **Ozonbildung**



Ozonabbau

- **natürlicher Ozonabbau infolge UV-Strahlung**
- **katalytische Zersetzung**
 - **große Rolle spielen organische Halogenverbindungen**
 - **HCl lagert sich an Eiskristalle (Stratosphärenwolken!!) an und wird langsam in die Troposphäre transportiert**
 - **radikalischer Rest $\bullet R$ reagiert zu unterschiedlichen Verbindungen weiter**

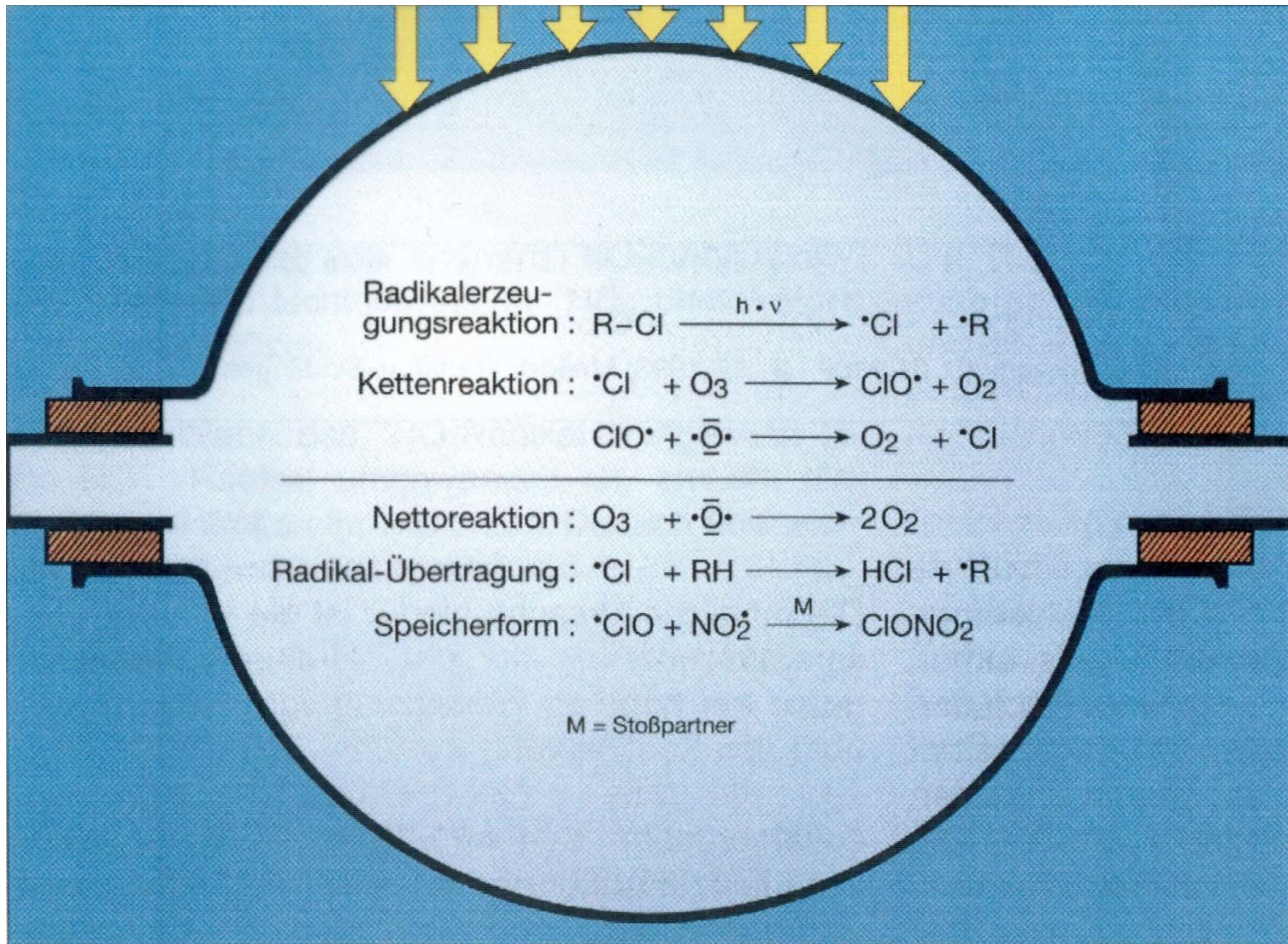
Stratosphäre: Ozonabbau



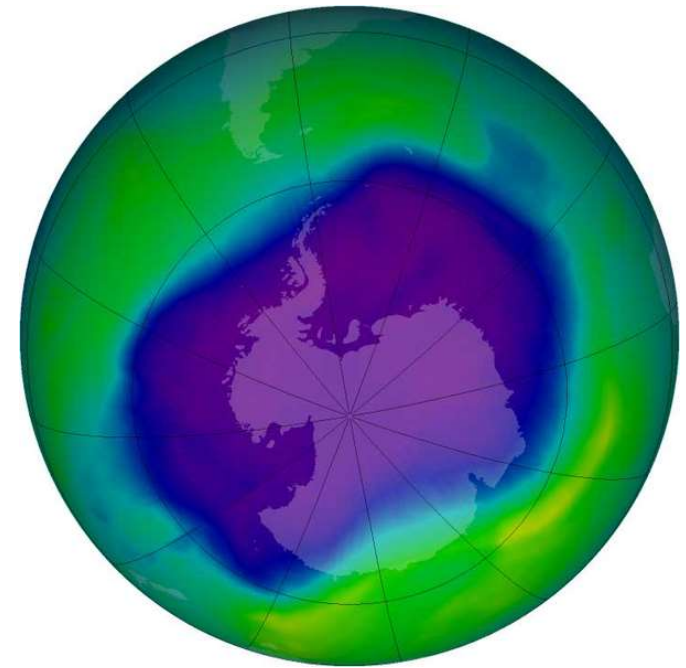
M = Stoßpartner

Photoreaktor Stratosphäre: **Ozonabbau**

8.)



Ozonloch



NASA: September 2006

- **extreme Kälte der Südpolarregionen, sehr geringer Luftaustausch, keine Sonneneinstrahlung im Polarwinter \Rightarrow Herausbildung „polarer stratosphärischer Wolken“ ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole)**
- **Anlagerung der wenig aktiven Verbindungen HCl und ClONO_2 an die Eiskristalle und Umwandlung in Cl_2 und HOCl (hypochlorige Säure)**
- **im Polarfrühling Spaltung in Chloratome, Abbau des Ozons, Störung des Gleichgewichts von Bildung und Abbau**

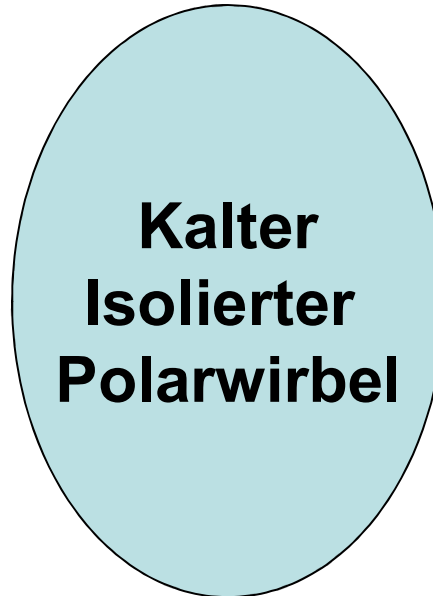
Ozonloch

Im Dunklen:

- Bildung von polaren stratosphärischen Wolken aus HNO_3 und H_2O
- Bildung von **Reserviorgasen** wie Cl_2 , HOCl , HCl oder ClONO_2

Stratosphäre

Troposphäre



Im Licht der Frühjahrssonne:

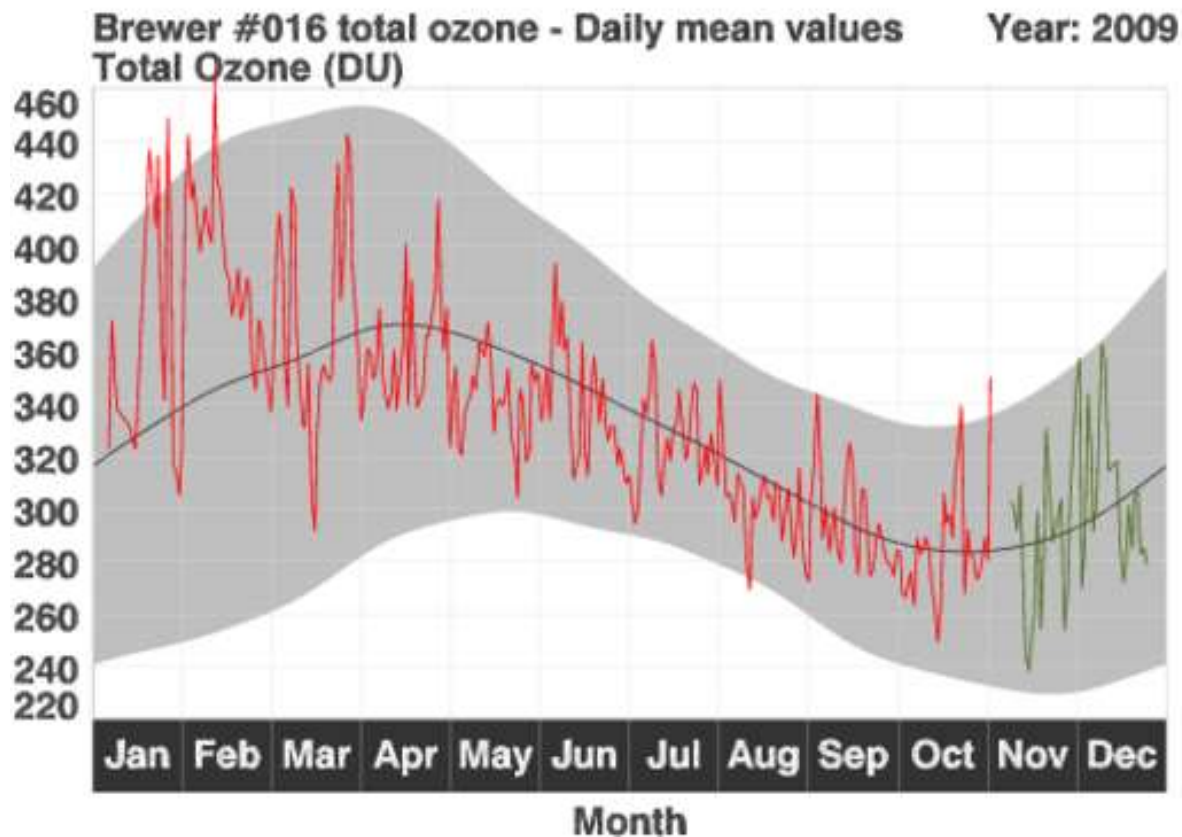
- Aktivierung ozonabbauender Teilchen wie Cl , ClO , NO , NO_x
- **Katalytischer Ozonabbau**

9 km



- Effekt des Ozons:

- Jahreszeitlicher Gang der Ozon-Konzentration,
- Störung dieses Gleichgewichtes durch anthropogene Emissionen,
- Trend/Schwankungen schwierig vorauszusagen.

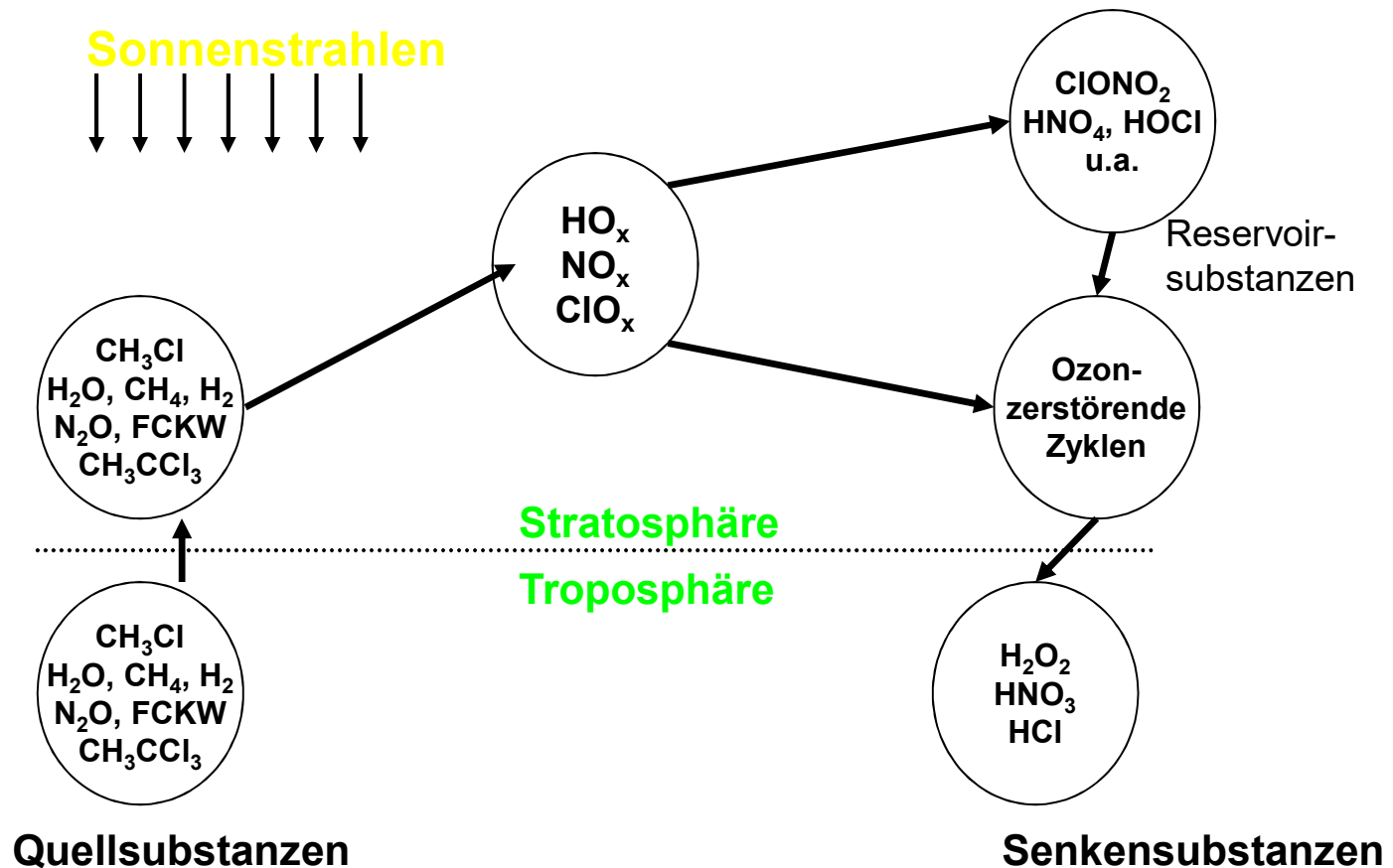


Grau: Mittel ab 1971

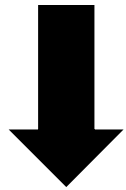
Rot: 2009

Grün: 2008

Zusammenhang zwischen den verschiedenen Quell-, Senken- und Reservoirsubstanzen



- Ozon in der Troposphäre



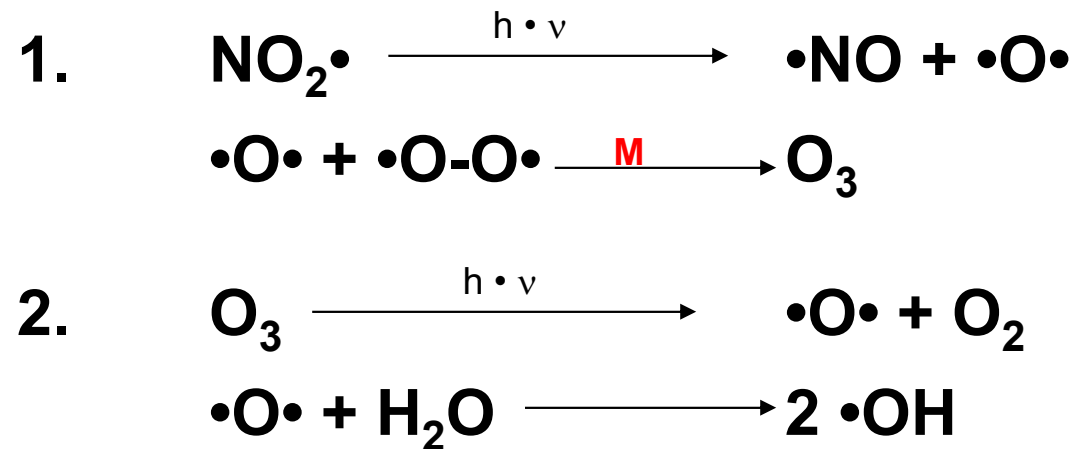
„negatives Ozon“

Troposphärenchemie (Photochemie) „Ozonsmog“

- In die Troposphäre wird fast nur Licht mit Wellenlängen > 300 nm eingestrahlt
- fast alle Gase sind in dynamische Kreisläufe einbezogen
 - **geringe Energie des Lichts kann nur noch bestimmte Bindungen spalten (z.B. $\bullet\text{NO}_2$)**
 - O_3 -Bildung aus $\bullet\text{NO}_2$ läuft sehr schnell ab (mittlere Lebensdauer von NO_2 an einem wolkenlosen Tag: 2 min)
- **Produkte: O_3 , $\bullet\text{O}\bullet$ (^1D), $\bullet\text{OH}$ -Radikal** (reaktive Verbindungen, die zu vielfältigen Produkten weiterreagieren)
z.B. Abbau organischer Substanzen
 - Abspaltung von H-Atomen
 - Anlagerung an Doppelbindung
 - Anlagerung an aromatische Ringe

Photochemische Primärreaktionen

Photolyseschritte:

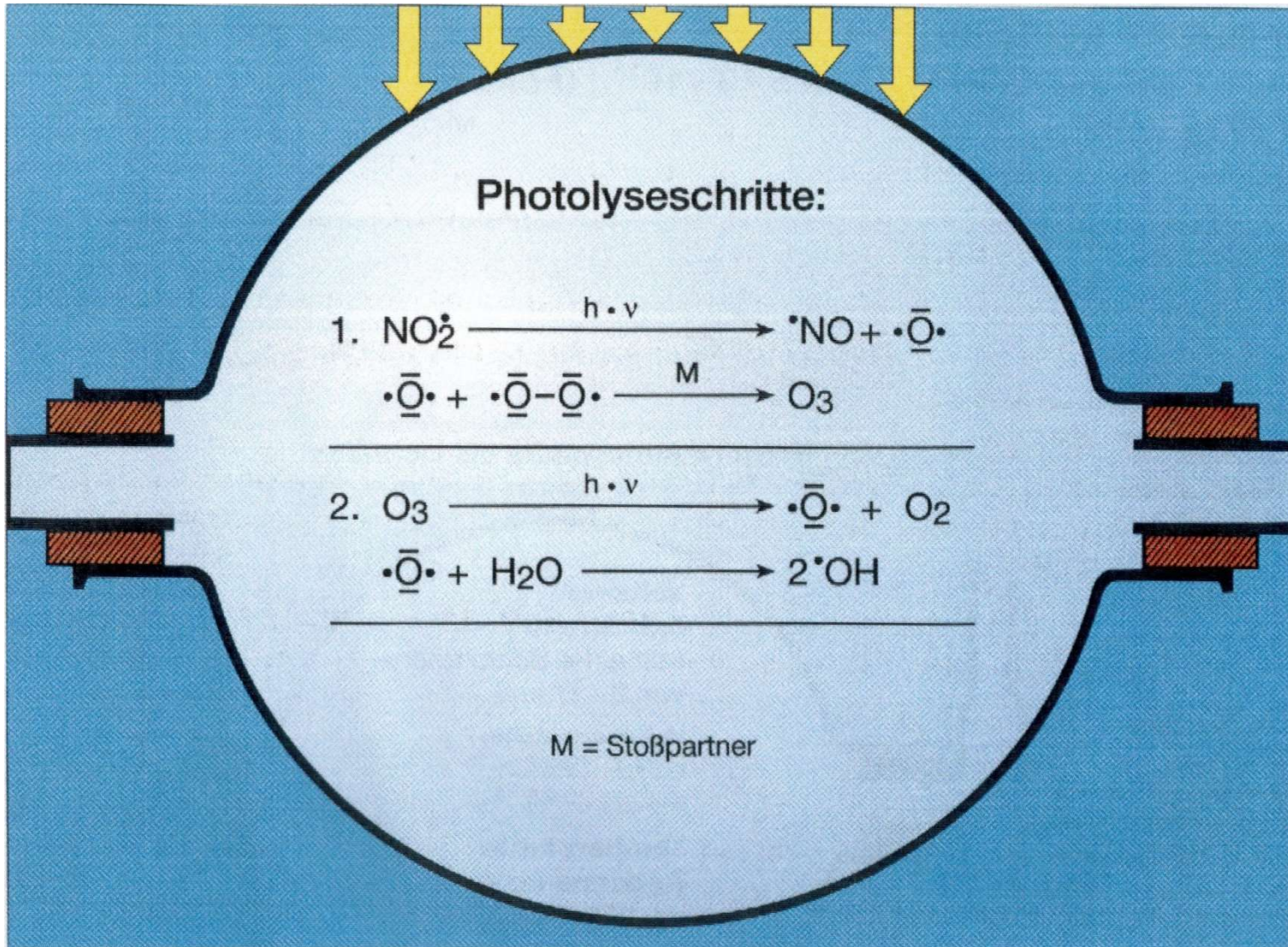


M = Stoßpartner

Troposphäre als Photoreaktor

Photochemische Primärreaktionen

8.)



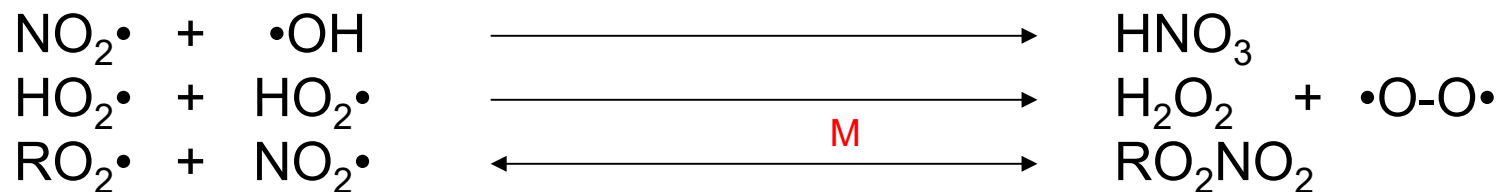
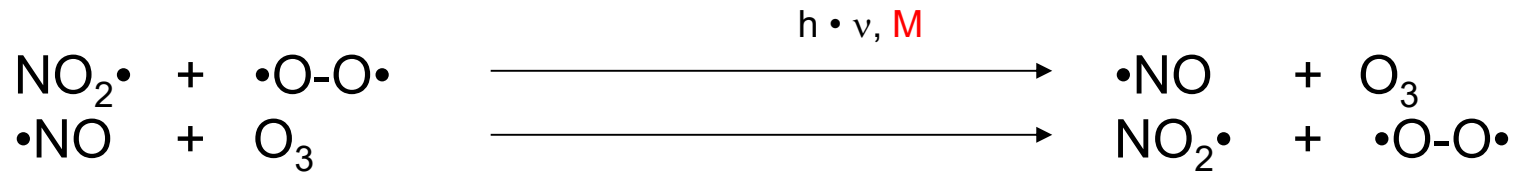
Photosmog, Ozonsmog, Sommersmog

Bildung:

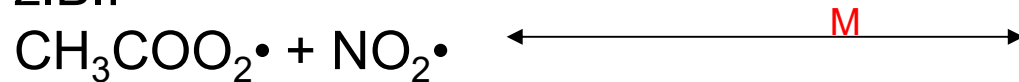
- Bildung von Photooxidantien durch starke Sonneneinstrahlung bei unbewegter Luft (Inversionswetterlage)

Ozon, $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2 \bullet$, $\text{RO}_2 \bullet$, $\text{NO}_2 \bullet$, $\bullet\text{NO}_3$, N_2O_5 , organische Nitrate, Methylperoxid, Peroxyacetylnitrat ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$ PAN!)

Photochemog „Los Angeles Smog“

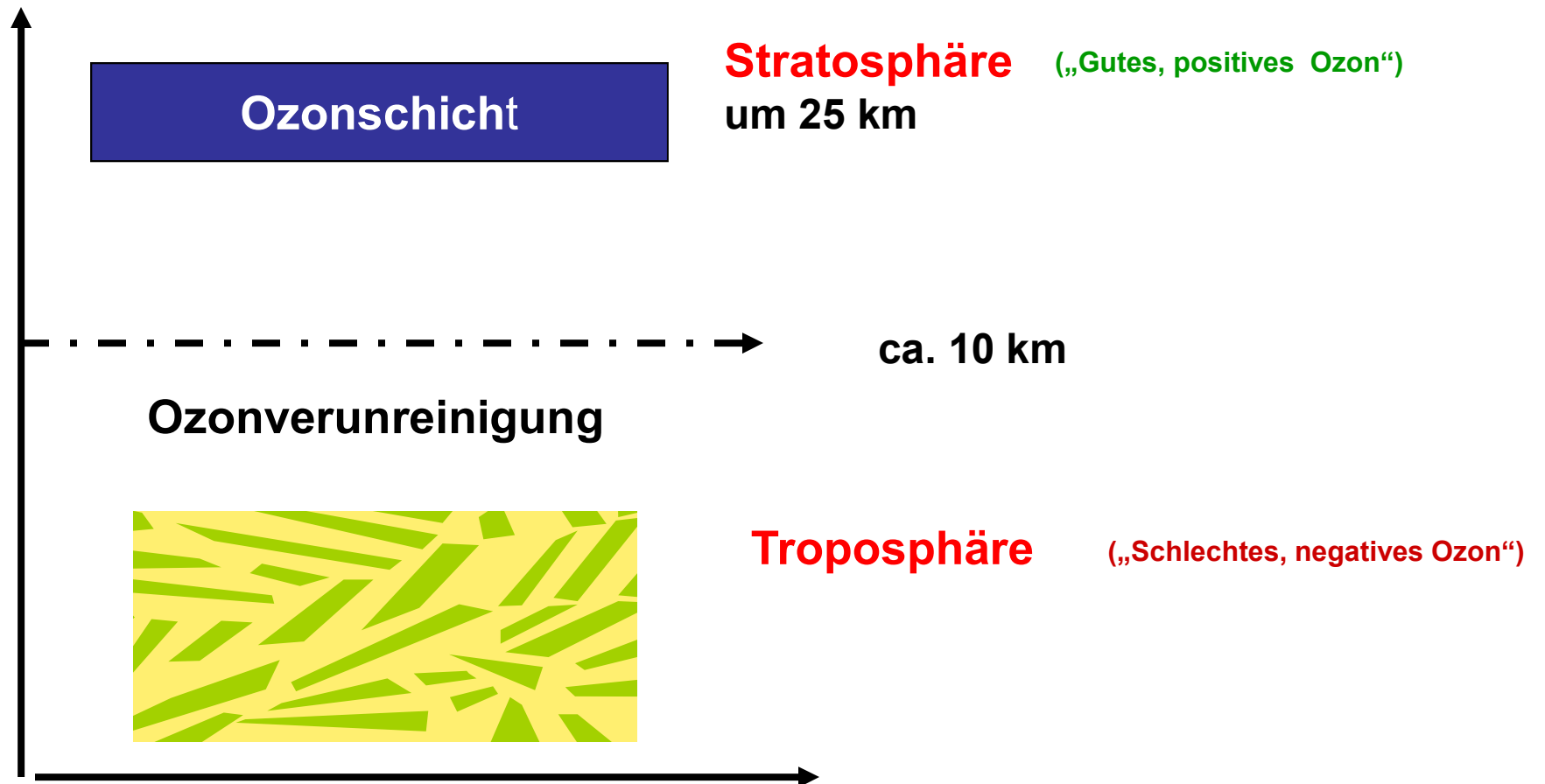


z.B.:



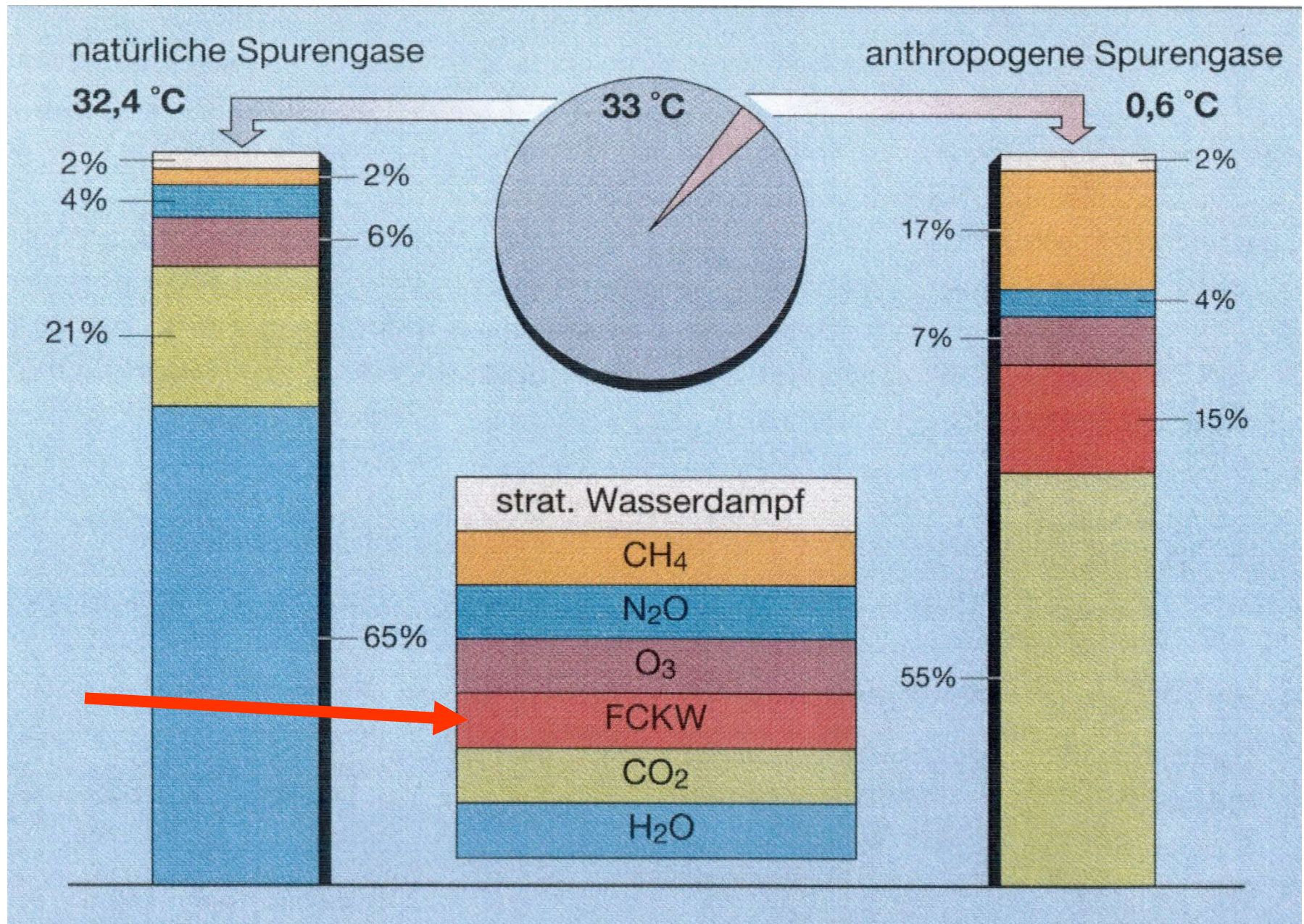
M = Stoßpartner

Ozon in der Atmosphäre

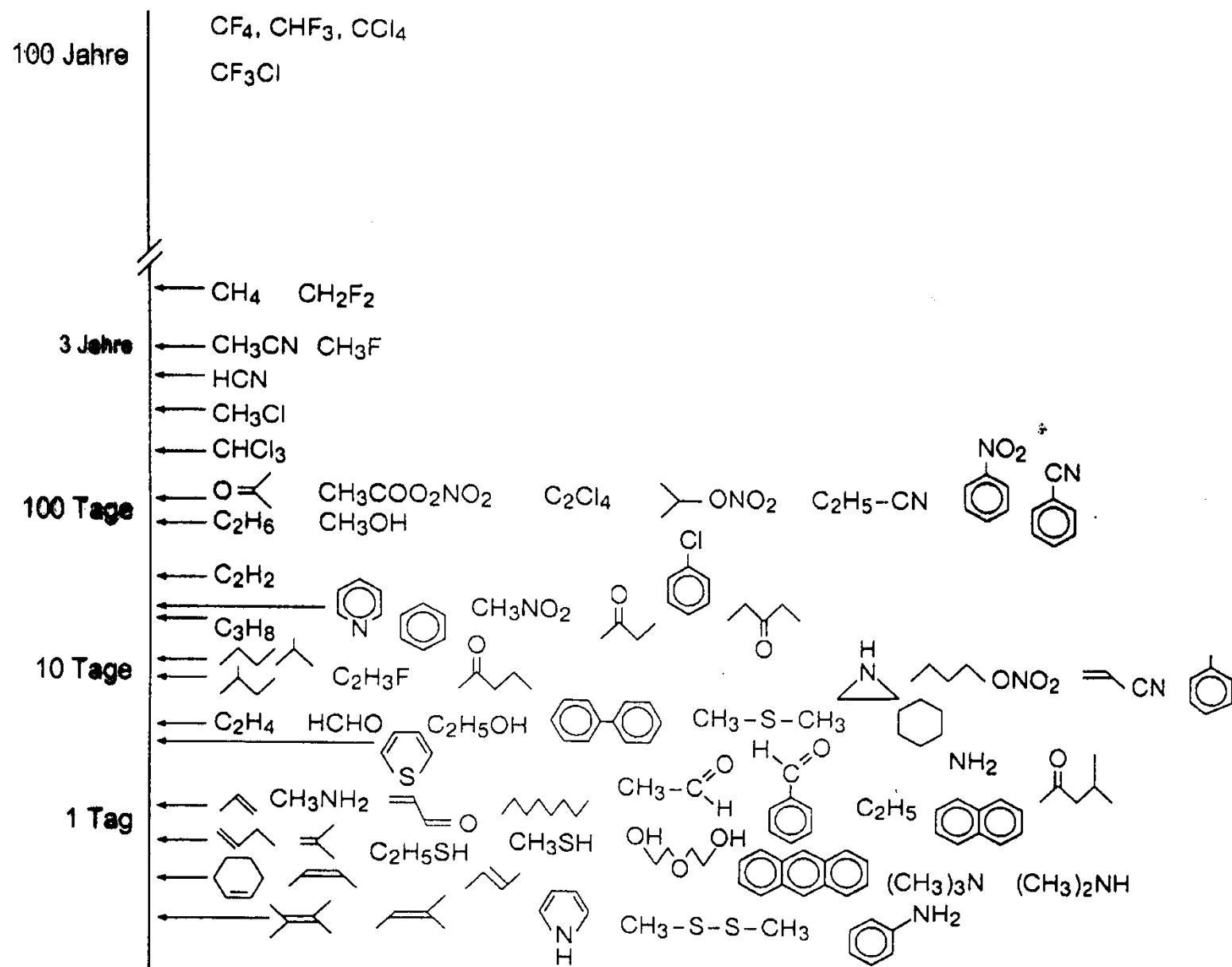


2.3.3 Spurengase und Fluorchlorkohlenwasserstoffe

Treibhauseffekt der Erde durch Spurengase in der Atmosphäre



Chemische Lebensdauer organischer Verbindungen in der Atmosphäre



FCKW - Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe

Chemisch inerte Gase (Verwendung als Treibgas, Kühlmittel, Kunststoffschäumung, Lösungsmittel)

Nomenklatur

- R: „refrigerant“

- 100er Stelle: Zahl der C-Atome -1
- 10er Stelle: Zahl der H-Atome +1
- 1er Stelle: Zahl der F-Atome
- restliche Atome: Cl
- a, b, c: Asymmetrie

z.B.

R 1 3 4 a = CH₂F-CF₃

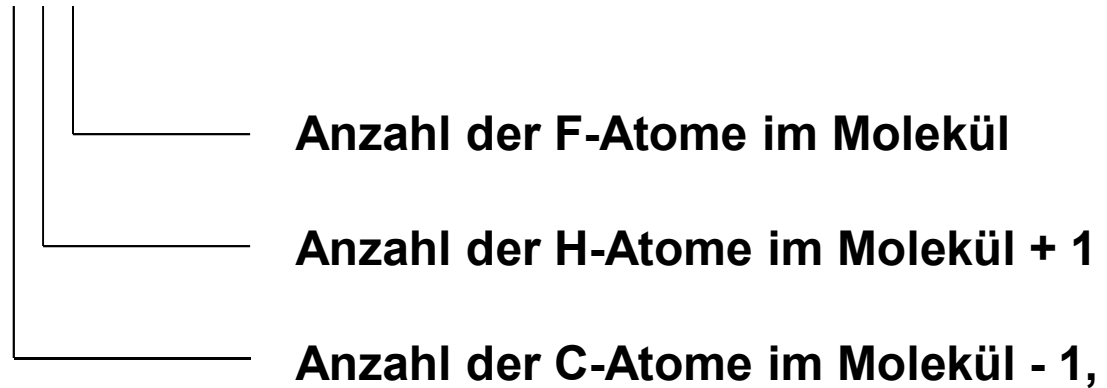
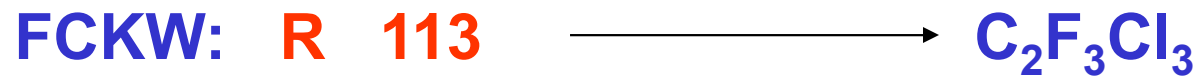
↑ ↑ ↑
asymmetrisch
4 F-Atome
-1 = 2 H-Atome
+1 = 2 C-Atome

R115a: CCIF₂-CF₃ !!

R114: CCIF₂-CCIF₂ !!

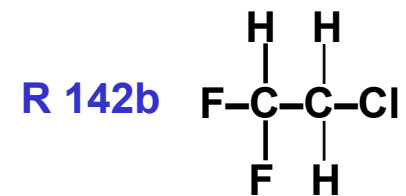
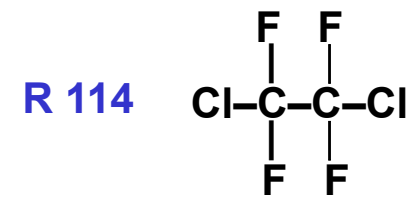
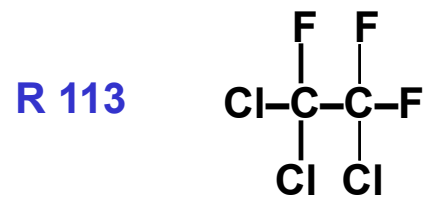
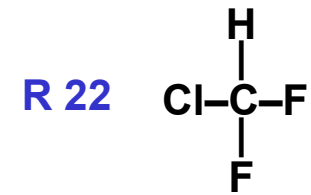
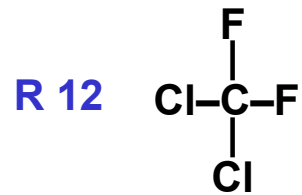
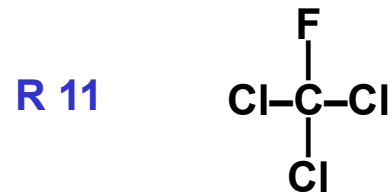
- Vermarktungsmengen FCKW 1988: 1,1 Mio t, 1992: 0,5 Mio t (fast vollständig in Atmosphäre),
Problem: lange chemische Halbwertszeit (mehrere 10 Jahre)

Nomenklatur FCKW



restliche Atome sind Cl

FCKW Bezeichnung, Formel (Beispiele)



Einfluss der Spurengase - I

Chlor Cl_2

- Gehalt in der Stratosphäre:

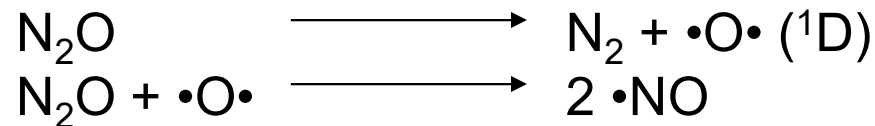
- **natürlicher Gehalt:** 0,5 ppb (Schätzwert) \Rightarrow Methylchlorid
- **1970** 2 ppb
- **1995** 3,4 ppb
- **> 2000** 4 ppb Prognose

- Quelle des stratosphärischen Chlors (z.B. FCKW)

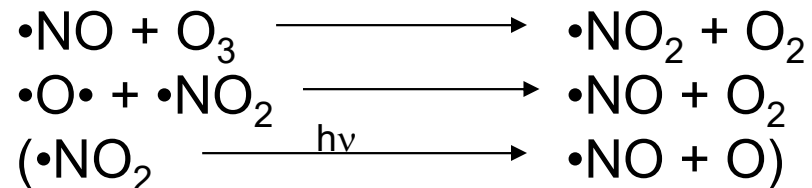
Einfluss der Spurengase - II

Stickoxide

- N_2O (stabiles Gas), gelangt langsam durch vertikalen Transport in die Stratosphäre
- andere Stickoxide werden durch Luftverkehr eingetragen



- katalytischer Ozonabbau durch $\cdot\text{NO}$



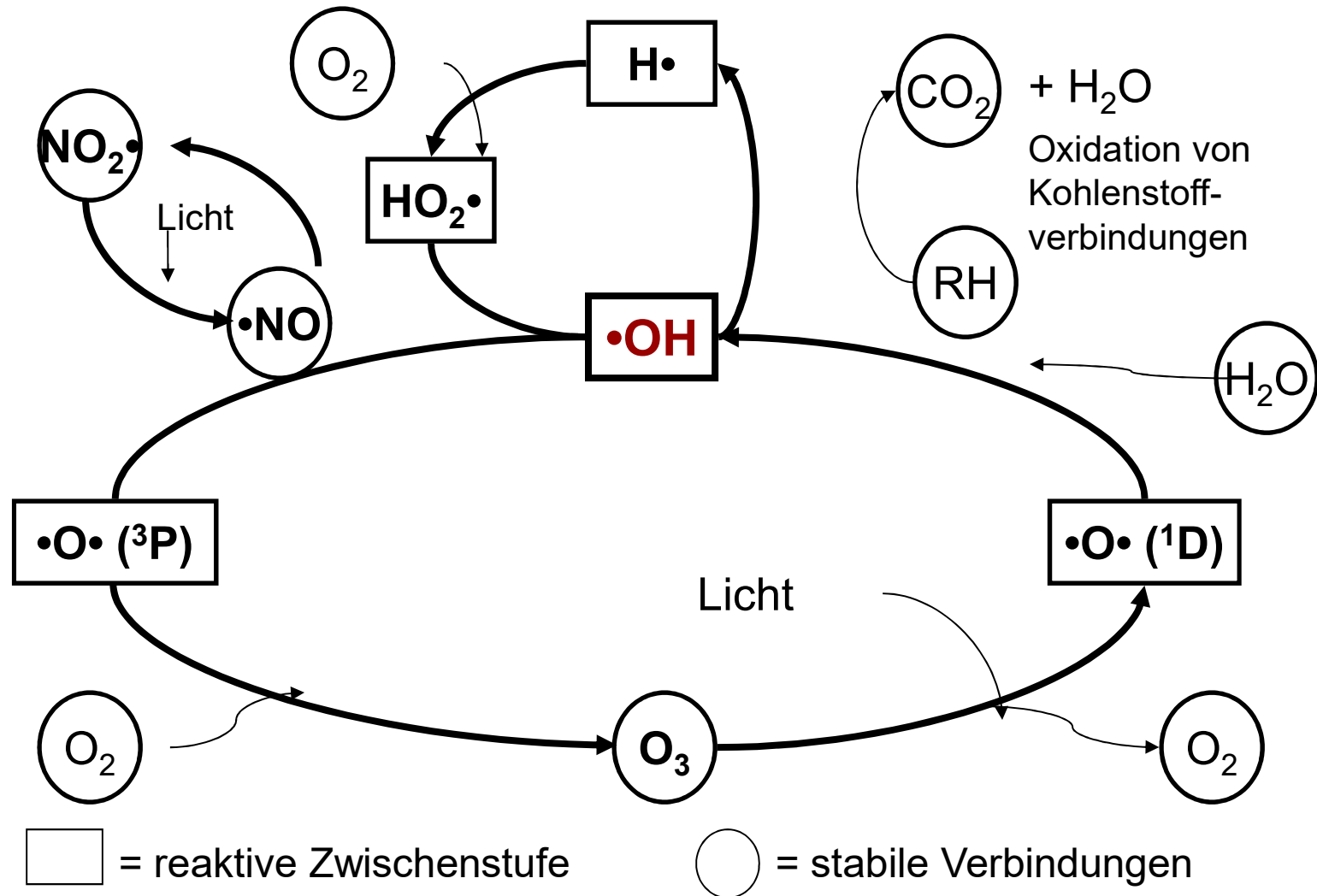
- wichtige Rolle von Stickoxiden beim Ozonabbau durch Chlor
 $\Rightarrow \text{ClO} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{ClONO}_2\cdot$ (Speicherform für Chloratome)

Einfluss der Spurengase - III

Methan

- gelangt aufgrund seiner sehr langen troposphärischen Lebensdauer in die Stratosphäre
- Photolyse zu $\bullet\text{OH}$ -Radikalen und Wasser in der Stratosphäre
- CH_4 ist Hauptquelle für atmosphärische Eiskristalle (Stratosphärenwolken \Rightarrow Ozonabbau)

Troposphärischer Kreislauf des OH-Radikals



- **Vergleich natürliche und anthropogene Emissionen**

Emission / Transmission / Immission

- Emission:** Übergang luftverunreinigender Stoffe in die Atmosphäre („Spuckwert“)
- Transmission:** Vorgänge, die zur Verteilung der luftverunreinigenden Stoffe in der Atmosphäre oder zu ihrer chemischen oder physikalischen Änderung führen
- Immission:** tatsächliche Schadstoffkonzentration am Ort der Einwirkung in der Atmosphäre, im Boden oder im Wasser (mg/m^3) („Schluckwert“)

Natürliche Emissionen

- **Stoffaustausch**

ständiger Stoffaustausch zwischen der Atmosphäre mit der Erdoberfläche

Wasser-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefelkreislauf

- **Emissionen von Vulkanen:** CO_2 , SO_2 , HCl , HF (CH_4 , Aldehyde, Ketone, Alkohole, Benzol, Toluol), Asche, Staub (enthält Schwermetalle und radioaktive Stoffe)

- **Emissionen von Lebewesen:** CO_2 , Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe (auch Methylchlorid), Schwefelverbindungen, Stickoxide

⇒ **aber: normalerweise keine Störung des Stoffgleichgewichts**

**Verhältnismäßigkeit zwischen anthropogenem
und natürlichen Eintrag, als Maß (F)**

F = anthropogener Eintrag / natürlicher Eintrag

Globale jährliche Emission in 10^9 kg a^{-1}

CO₂	700000-1000000	Atmung, biol. Abbau, Meer, Verbrennung fossiler Brennstoffe u. Brandrodung
CO	1465-5800	Verbrennung von Biomasse u. fossilen Brennstoffen, Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre
CH₄	268-973	Sümpfe, Reisfelder, Tierhaltung (Wiederkäuer), Termiten, Erdgasgewinnung, Kohlebergbau, Mülldeponien
Kohlenwasserstoffe (gerechnet als C)	640-1400	Bäume (Terpene, Isopren), Kfz, Ozeane, Lösemittel
Schwefelverbindungen (als SO ₂ gerechnet)	290-500	Verbrennung von Kohle u. Erdöl, Oxidation von S-Verbindungen aus Ozeanen, Sümpfen etc., Vulkane
NH₃	30-1200	biologischer Abbau, Boden, Tiere, Abwasser u. Abfallentsorgung

Anthropogene Emission

- Störung des natürlichen Gleichgewichts durch **zusätzliche** Abgabe von Abprodukten
- wichtige anthropogene Stoffe: CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , Staub, flüchtige organische Verbindungen (FCKW, Dioxine, PCB, PCP)

Zusätzlich anthropogen eingetragene Gase

Quellen:

- CO₂:**
- **Atmung von 5,5 Mrd Menschen ($2 \cdot 10^9$ t CO₂/a)**
 - **Brandrodung (schätzungsweise $4 - 6 \cdot 10^9$ t CO₂/a, dazu kommt noch die verminderte Photosyntheseaktivität des Gesamtsystems)**

CO₂-Emission: Statistik Deutschland 1993 (Umweltbundesamt)

- | | |
|---|-----|
| - Kraft- und Fernheizwerke | 38% |
| - Industrieprozesse und Industrieheizung
(ohne Stromerzeugung) | 20% |
| - Verkehr | 21% |
| - Haushalte und Kleinverbraucher | 21% |

- CH₄:**
- **vermehrte Viehhaltung und Nassreisanbau, „Problemfall Biogas“**

- NO₂:**
- **vermehrte Verwendung von Mineraldünger**

- Ozon:**
- **vermehrte Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), CO, NO_x), Quelle Straßenverkehr**
 - **Folge: beim Abbau dieser Stoffe werden Photooxidantien (z.B. O₃) gebildet**

Emissionen **natürlichen** und **anthropogenen** Ursprungs

Emission	Natürlich (Mio t/a)	Anthropogen (Mio t/a)
Kohlendioxid (CO ₂)	700000	22000
Kohlenmonoxid (CO)	4000	550
Kohlenwasserstoffe (C)	1400	90
Methan (CH ₄)	1000	110
Ammoniak (NH ₃)	1200	7
Stickoxide (NO ₂)	770	53
Schwefeldioxid (SO ₂)	20	150
Lachgas (N ₂ O)	145	4

2.4 Luftreinhaltung - Emissionssenkung

2.4.1 Rauchgasentschwefelung

Mögliche Ursachen für Waldschäden

Witterungseinflüsse

- starke Temperaturstürze
- lange Trockenperioden



Luftschadstoffe

- **Immission:**
primär: Schwefeldioxid
Stickstoffoxide
organische Verbindungen
Stäube

sekundär: Photooxidantien z.B. Ozon, PAN
- **Deposition:**
Schwefel-, Stickstoff- u. Halogenverbindungen in nasser und trockener Form



Schädlinge

- Viren
- Bakterien
- Pilze
- Insekten
- Wild(verbiß)

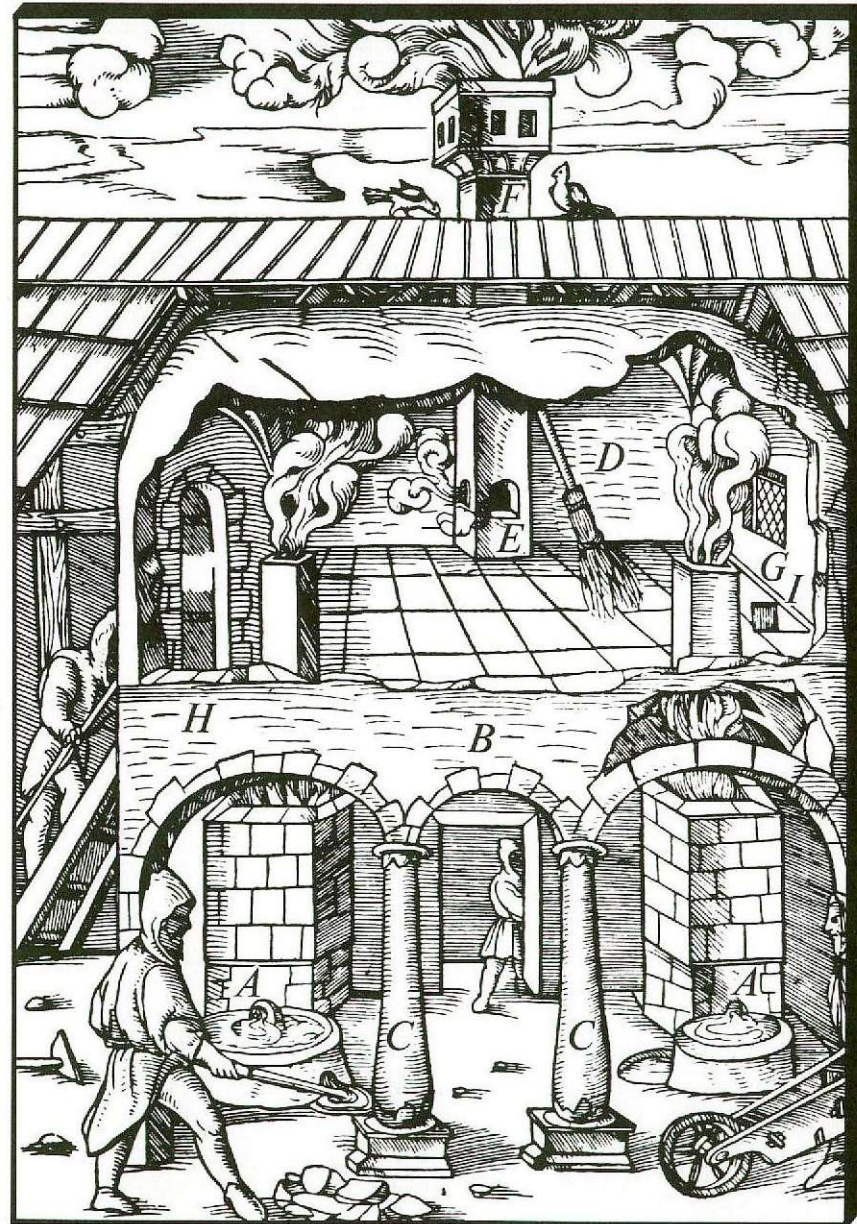
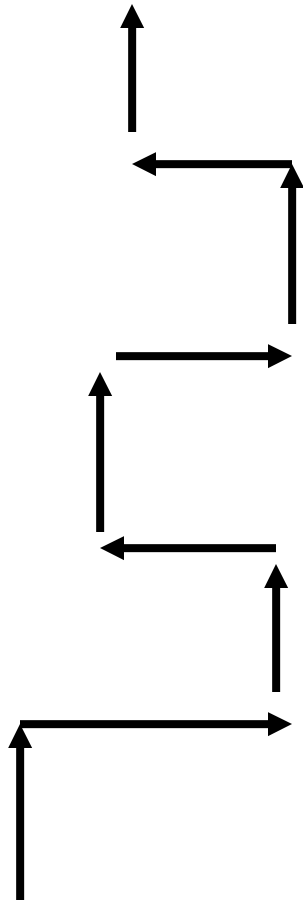


Forstwirtschaft

- ungeeignete Böden
- mangelnde Düngung
- ungeeignete Baumarten
- Monokulturen
- unzureichende Waldpflege
- Wilddichte

Abluftreinigung vor mehr als 400 Jahren

Rauchfang:
(Georg Agricola 1556)



Emissionssenkung am Beispiel SO₂

- globales Problem, da durch atmosphärischen Transport SO₂ stark verteilt wird
 - Hauptquelle: H₂SO₄-Produktion, Verbrennungsprozesse
 - Emissionen können abgesenkt werden durch:
 - Umstellung der Produktionsprozesse
 - Umstellung auf flüssige und gasförmige Brennstoffe
 - „Entschwefelung“ von Heizöl und Erdgas, Kraftstoffen
 - Rauchgasentschwefelung bei Großanlagen
- ⇒ chemische Industrie trägt in Deutschland nur noch zu 6% zur SO₂-Emission bei

Rauchgasentschwefelung I

- verschiedene technische Prozesse möglich:
 - Adsorption an Aktivkohle
 - Absorption mit Kalksteinsuspension mit Oxidation zu Sulfat
 - Absorption mit Natriumsulfit (Na_2SO_3)
- *Massenumsatz bei der Auswahl und die Endprodukte bedenken!*

Rauchgasentschwefelung II

- zu behandelnde Rauchgasmenge ist vom Einsatzbrennstoff abhängig und steigt proportional zur Kraftwerksgröße
- 700 MW Kraftwerk verbrennt pro Stunde 250 t Kohle, es entstehen dabei ca. 2,5 t Schwefel und $2,5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ Rauchgas; bei Braunkohle Brennstoffbedarf 3 bis 4fache
- Steinkohle (Ruhrkohle) enthält 1% Schwefelverbindungen ca. **2 g/m³** SO₂ im Rauchgas



- Abgasgrenzwert nach 13 BImSchV: **< 400 mg/m³**



Rauchgasentschwefelung

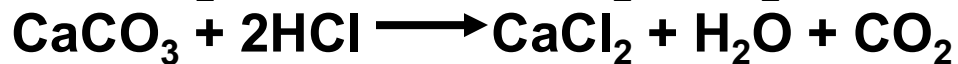
Rauchgasentschwefelung III

1. Verfahren mit Verwendung von Kalkmilch, Branntkalk als Absorber

Hauptreaktionen:



Nebenreaktionen (Cl, F):



d.h. CaCl_2 ist im entstehenden Gips enthalten

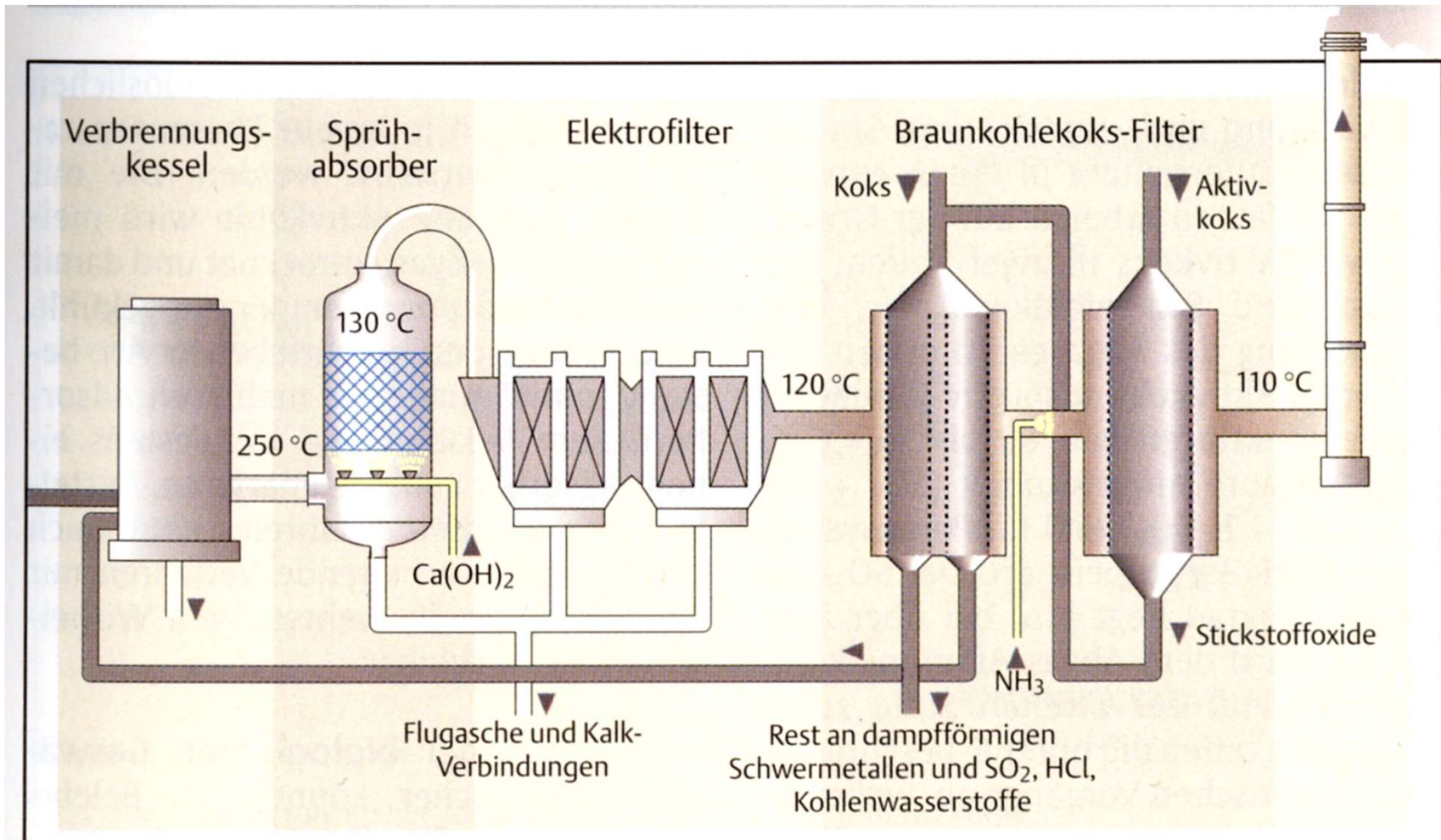
Entwässerung



- Verbilligung des Verfahrens durch Verwertung von CaCO_3 (Kalkstein)
- bei vorheriger Enthalgogenierung ist der produzierte Gips als Baumaterial verwendbar

Rauchgasentschwefelung IV

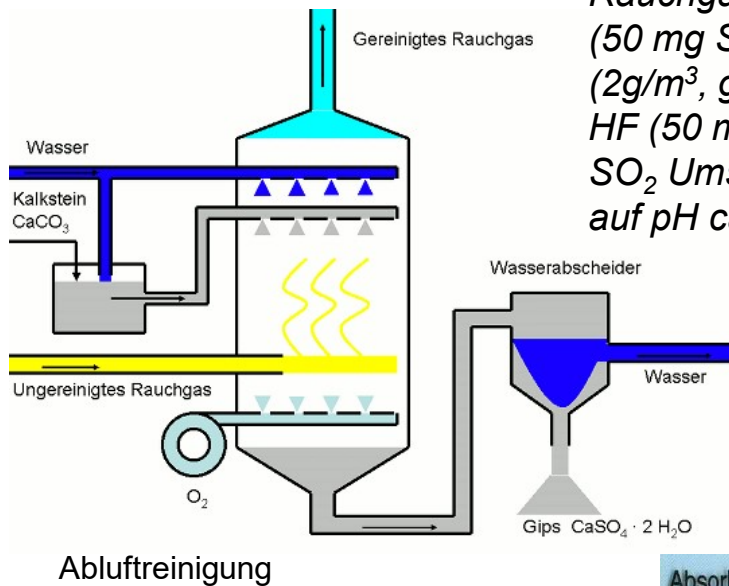
Kombinationsverfahren zur Abgasreinigung



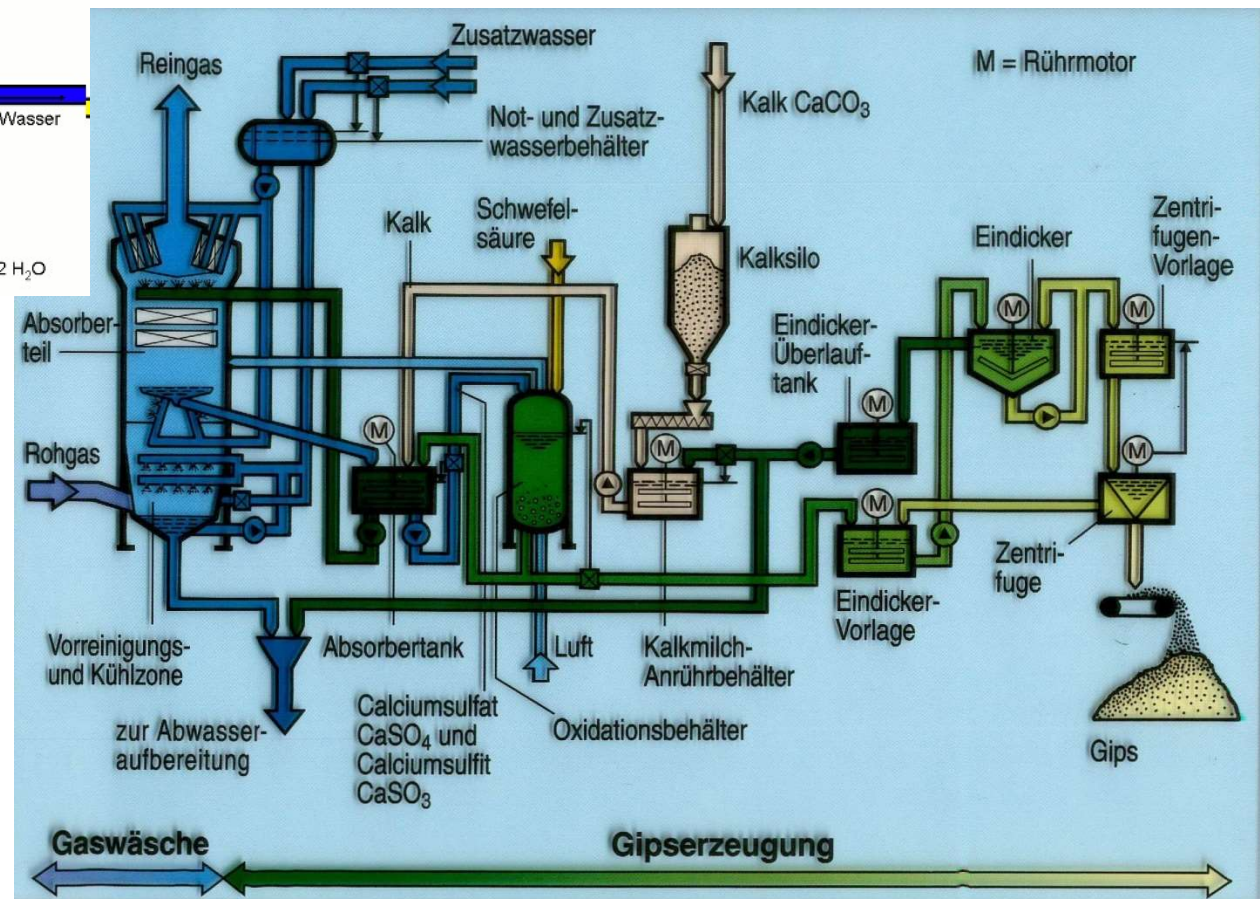
Rauchgasentschwefelung V

mit Gipsaufbereitung

Verbrennung von 250 t Kohle mit ca. 2,5 t Schwefel, $2,6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{h}$, Rauchgase auf $120\text{-}150^\circ \text{C}$ abgekühlt, dann Entstaubung in Elektrofilter ($50 \text{ mg Staub}/\text{m}^3$), danach Entschwefelung, im Rauchgas SO_2 ($2\text{g}/\text{m}^3$, gereinigt auf 400 mg), HCl ($150 \text{ mg}/\text{m}^3$, gereinigt auf 100 mg), HF ($50 \text{ mg}/\text{m}^3$, gereinigt auf 15 mg , auch NO_x ($2\text{g}/\text{m}^3$, gereinigt auf ca. 100 mg))
 SO_2 Umsetzung in wässriger Phase als Ionenreaktion, durch Puffersubstanzen auf pH ca. 8 einstellen gleichzeitige Oxidation



8.)

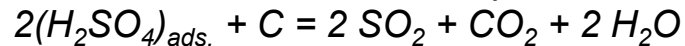


Rauchgasentschwefelung

VI

Absorption von SO_2 in Natriumsulfit-Lösung ergibt Natriumhydrogensulfit, Erwärmung Freisetzung des SO_2 , danach Umsetzung zu S, Reduktion mit Synthesegas (CO , H_2)

Schwefel oder Schwefelsäureproduktion möglich, alternativ SO_2 Sorption an Aktivkoks:



2. „Wellmann-Lord-Verfahren“ Verwendung von Natriumsulfit-Lösung als Absorber



- Reaktion (1) kann bei hohen Temperaturen umgekehrt werden
 SO_2 -reiches Gas kann zur Schwefelsäureproduktion verwendet werden
- Reaktion (3) entfernt Halogene (auch F')
- Bruttoreaktion: SO_2 -Abgas $\longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ oder S
(Verbrauch von NaOH oder Soda)