



HALOGÉN- TARTALMÚ SZÉNHIDROGÉNEK

Szerzők: Dr. Bajnóczy Gábor

Kiss Bernadett

Halogéntartalmú szénhidrogének forrásai

- Legtöbbjük ipari és mezőgazdasági alkalmazása tiltott az iparilag fejlett országokban
- Azonban a korábbi emissziók hatásaival hosszú ideig számolni kell (ózonréteg bontó hatás)

Legtoxikusabbak:

- poliklórozott-dibenzo-dioxinok (PCDD)
- poliklórozott-dibenzo-furánok (PCDF)

■ Környezetvédelmi szempontból:

1. Troposzférában lebomlók (pl. metil-klorid, metil-bromid stb.)
2. Csak a sztratoszférában lebomlók → jellemző: hidrogén atomot, kettős kötést nem tartalmaznak, ilyenek pl. a klór-fluór-karbon vegyületek.
 - Ezek közül a legnagyobb mennyiségben a CFC-11 (CFCl_3) és CFC-12 (CF_2Cl_2) került felhasználásra, és a felhasznált mennyiség több mint 80 %-a már az atmoszférában van.

Vegyületek jelzése

CFC vegyületek jelzése

- un. 90-es szabály alapján
- *A CFC utáni szám +90 = az első számjegy a szénatom szám, a második a hidrogén atom számot, a harmadik a fluor atomszámot jelenti. A klór atom szám kiszámítható azzal a feltételezéssel, hogy a molekulában nincs kettős vagy hármas kötés illetve aromás gyűrű.*

Pl. CFC-11 $11+90=101$ (1 db C, 0 db H, 1 db F ennek alapján Cl csak 3 lehet).

Brómtartalmú szénhidrogének, halonok, amelyeket tűzoltásra és égésgátlókként használunk (H-1301 CF_3Br , H-1211 CF_2BrCl).

- *A brómtartalmú halonok jelzése H-wxyz, ahol w: szénatom szám, x: fluóratom szám, y: klóratom szám, z: brómatom szám.*

Természetes források

- **Atmoszférában** (legnagyobb mennyiségben): **metil-klorid**
- **Tengerek felett:** a troposzféra alsó rétegeiben jóval több, mint a felső légrétegekben
- **Szárazföld felett:** ilyen rétegződés nincsen



tengerek **forrásként** működnek
pl. algák biológiai tevékenysége

- Levegőben **0,6ppbv** → nagyobb része természetes eredetű

Hasonló módon képződik, jóval kisebb mennyiségben **metil-bromid** és **kloroform** is.

Anaerob körülmények között bakteriális tevékenység során (pl. biogázban) **széntetra-klorid** emisszió is mérhető.

Humán források

Elsődleges források: jelentős mértékű csökkenés

felhasználási területek:

■ **Klórozott szénhidrogének:**

- zsírtalanítás (metil-kloroform, széntetra-klorid, diklór-etán)
- szárazvegytisztítás (perklór-etilén)
- vegyipar
- gyógyszeripar

■ **Klórfuorkarbon vegyületek (CFC gázok)**

- Habosító
- Hajtógáz
- Hűtőgépek töltete

■ **Brómozott szénhidrogének:**

- tűzoltás
- használati tárgyakban égésgátlás (tetrabromo bisfenol A /TBBA/ és decabromo-difeniléter /DBDPE/.

■ **másodlagos források:**

pl. **biomassza égetés: más könnyen illó klórozott szénhidrogének forrása is**

Halogéntartalmú szénhidrogének képződése

- Jelentős része ellenőrzés nélküli párolgás során
- Más része: fosszilis energiahordozók, biomassza, háztartási és veszélyes hulladék égetésével

Ezek változó klórtartalommal rendelkeznek és égéskor **klórozott szénhidrogének** és **sósav képződésével** kell számolni.

Néhány éghető anyag klórtartalma			
Tüzelőanyag	Klórtartalom %	Égethető anyag	Klórtartalom %
Lignit, szén	0,01– 0,2	Kommunális hulladék	0,05 – 0,25
Tüzelőolaj	0,001	Kórházi hulladék	1 – 4
Biogáz	0,005	Elektronikai hulladék	0,1 – 3,5
Fakéreg	0,02 – 0,4	PVC	50
Papír, textil	0,1 – 0,25	Kommunális szennyvíz iszap	0,03 – 1
Fa	0,001		
Lágyszárú növények	0,5 – 1,5		
Földgáz	Nem jelentős		

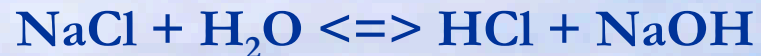
Fosszilis tüzelőanyagokban: klór elsősorban K-, Na- és Ca-klorid formában

A biogázban széntetraklorid, a hulladékokban szerves kötésben (pl. polivinilklorid származékok) fordul elő a klór.

Égetésekor füstgázban: főleg sósav, elemi klór és alkáli-kloridok

Klórtartalmú füstgáz komponensek képződése : **Sósav**

- A PVC termikus bomlása, **250 – 350 °C**
- Biomassa klórtartalmának jelentős része **400 – 500 °C** tartományban távozik a szilárd tüzelőanyagból.
- Szervetlen kloridok esetén már **250 – 350 °C-on** sósavképződést eredményezhetnek a füstgázban.



- A képződő hidroxidok, karbonátok a füstgázból pl. a hőcserélőben kondenzálódhatnak, míg a **sósav** a kéményen át az atmoszférába **távozik**.

Klórtartalmú füstgáz komponensek képződése:

Klór

I. A keletkező sósavat a füstgáz oxigéntartalma elemi klórrá oxidálhatja
(Deacon reakció)



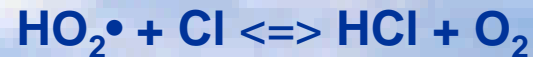
■ fénoxid katalizátor kell:

1. sósav a fémmel fém-kloridot képez
2. fémkloridot oxidálja az oxigén → fém-oxid képződik + klór szabadul fel

II. Másik lehetséges út: a sósav reakciója a lángban képződő hidroxil gyökökkel és az atomos oxigénnel.



■ A hidrogén és hidroperoxil gyökök növekvő koncentrációja a klórnak sósavvá alakulását segítik elő.



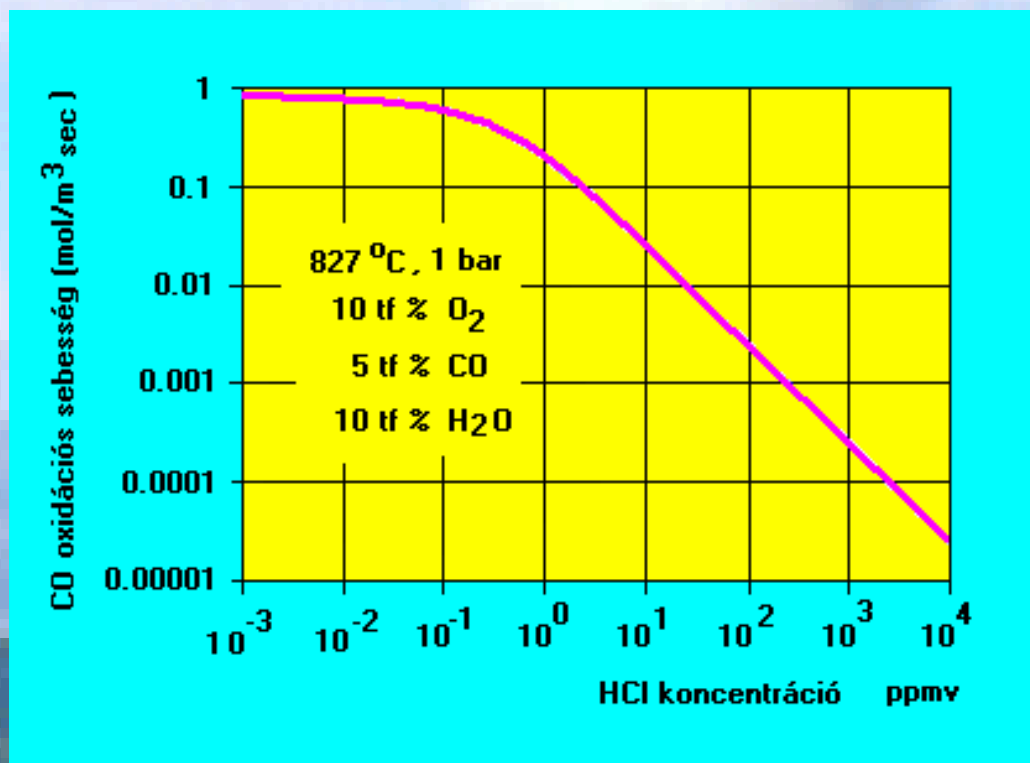
■ A fűtőanyag kéntartalma szintén a sósav képződésnek kedvez.



Klórtartalmú füstgáz komponensek képződése:

Klór

A hidroxil gyökök viszonylag könnyen reagálnak a sósavval=> CO oxidációját biztosító alábbi reakció az előbbi versengő reakció miatt lelassul:



Sósav jelenléte drasztikus hatású → pl. 830 °C-on atmoszférikus nyomáson **10 ppm sósav jelenléte közel két nagyságrenddel csökkenti** a szén-monoxid oxidációjának sebességét.

Klórozott szénhidrogének

- A tüztérben a **Deacon** reakció
=> elemi klór képződés
- Elemi klór jelenlétében a füstgáz szénhidrogén vegyületei klórozódhatnak → klórozott szénhidrogének jelennek meg a füstgázban



- Legveszélyesebbek:
 - poliklórozott-dibenzo-dioxinok (PCDD)
 - és a poliklórozott-dibenzo-furánok (PCDF)

DIOXINOK

- A megnevezés klórozott aromás szénhidrogén vegyületeket jelöl, amelynek jelenleg két fő csoportját ismerjük:
- poliklórozott-dibenzo-dioxinok (PCDD)
- poliklórozott-dibenzo-furánok (PCDF).

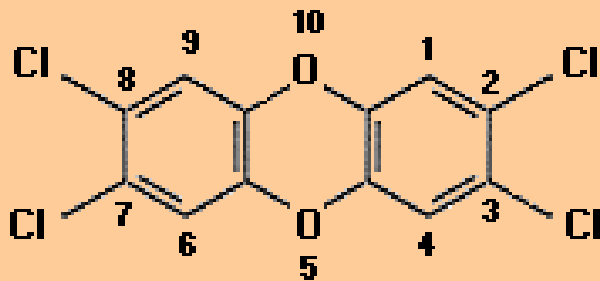
Természetes forrás

- erdőtüzek
- bakteriális tevékenység

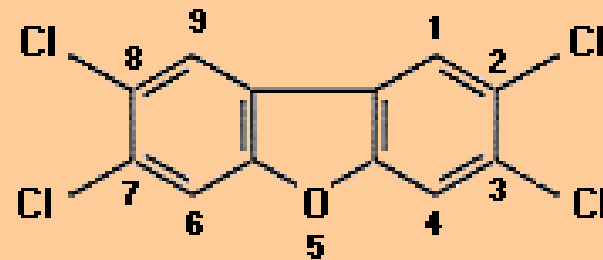
Antropogén forrás

- Vegyipar,
- hulladékégetés,
- fosszilis és biomassza erőművek

PCDD/PCDF vegyületek szerkezete és megnevezése



2,3,7,8 tetraklór-dibenzo-dioxin



2,3,7,8 tetraklór-dibenzo-furán

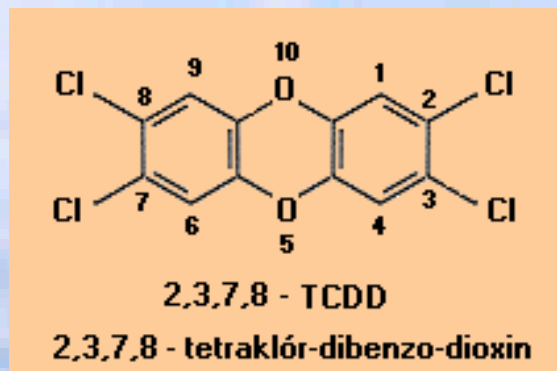
75 db

135 db

DIOXINOK

**Toxikus hatás a klórtartalom függvénye,
a mérgező hatás függ a klór szubsztituensek számától**

- **A négynél kevesebb klóratommal rendelkező PCDD/PCDF molekulákat nem tekintjük mérgezőnek**
- **A szimmetrikusan szubsztituált 2,3,5,7-tetraklór-dibenzo-dioxint a legmérgezőbb.**



- **négytől növekvő számú klór szubsztituenssel rendelkező molekulák egyre kevésbé toxikusak.**

DIOXINOK

A toxicitás mennyiségi értékelése → toxicitási egyenérték faktor (TEF):

Toxicitási vizsgálatok alapján 7 db PCDD és 10 db PCDF bizonyult mérgezőnek.

PCDD és PCDF vegyületek toxicitási egyenérték faktorai /TEF/			
PCDD	TEF	PCDF	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PCDD	0,5	1,2,3,7,8-PCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PCDF	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	0,01	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,001	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001

A CDD/CDF rövidítés előtt szereplő T, P, Hx, Hp, O betűjelek a négy, öt, hat, hét, nyolc görög megfelelőjének a tetra, penta, hexa, hepta, okta megnevezés rövidítései.

Megfigyelhető, hogy csak a 2,3,7,8 helyen klór szubsztituenst tartalmazó molekulák toxikusak.

Dioxin koncentráció megadása

Dioxin koncentráció megadása toxicitási egyenértékben (TEQ)				
Mért dioxin	Konc. ng/Nm ³	TEF	szorzat	TEQ
2,3,7,8-TCDD	2	1	2 x 1	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10	0,1	10 x 0,1	1
2,3,4,7,8-PCDF	12	0,5	12 x 0,5	6
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	100	0,001	100 x 0,001	0,1
Eredmény megadása.			Mértékegység: ng TEQ/Nm ³	9,1

$$\text{PCDD/PCDF (TEQ)} = \sum (\text{PCDD/PCDF koncentráció})_k \times (\text{TEF})_k$$

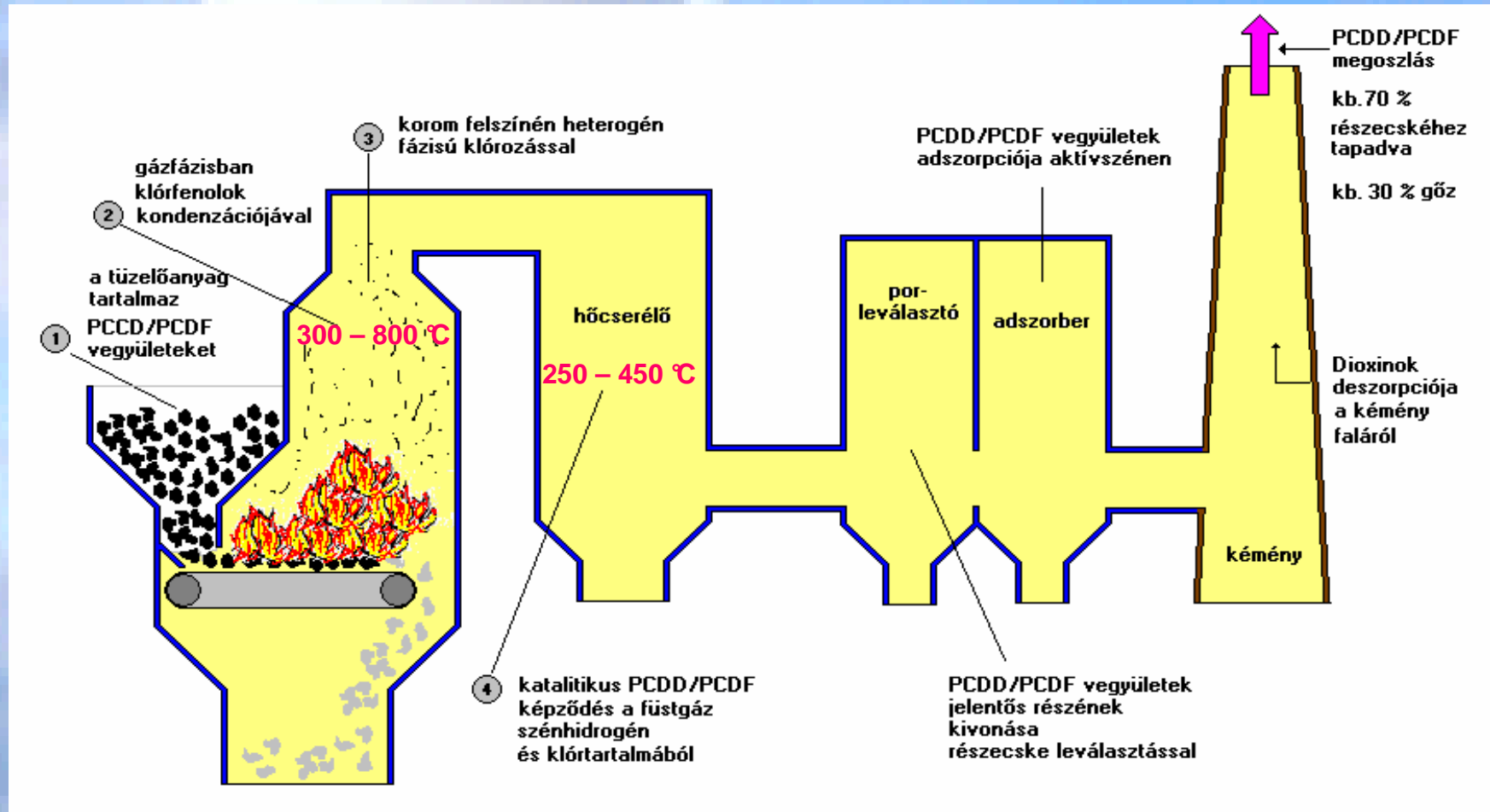
- A dioxin koncentráció határérték füstgázban. 0,1 ng TEQ/Nm³, (O₂ 11 tf%)
- **A határérték betartása csak olyan technológiákra korlátozódik, ami emberi termék feldolgozására irányul** pl. hulladékégetés.
- A széntüzelés és a biomassza tüzelés **nagyságrendekkel több** dioxin emissziót eredményez, de nem határérték köteles

Dioxinok képződése

- **Vegyipar termékeinek előállításakor**
 - klórozott szerves vegyületek előállításakor
 - szerves vegyület érintkezik klórral
 - papír fehérités
 - parafa fehérités
- **Termikus források**
 - égetés klórforrás jelenlétében
 - Szinterezés
- **Egyéb források**
 - lakossági szennyvíz iszap

PCDD/PCDF képződése égetéskor

előfeltétele valamilyen klórforrás (pl. PVC, alkáli-klorid) és szénhidrogén jelenléte



1-3: a dioxin képződés versenyben van a dioxin vegyületek termikus bomlásával (850°C felett bomlik, 1200 °C felett nem képződik).

4. : A füstgáz lassú lehűtésekor a már elbomlott PCDD/PCDF vegyületek újra képződnek, de Novo szintézis

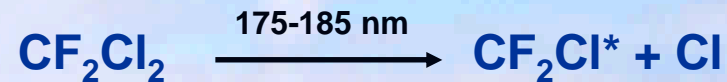
Halogénezett szénhidrogének a légkörben

Hidrogén tartalmú halogénezett szénhidrogének a troposzférában bomlanak

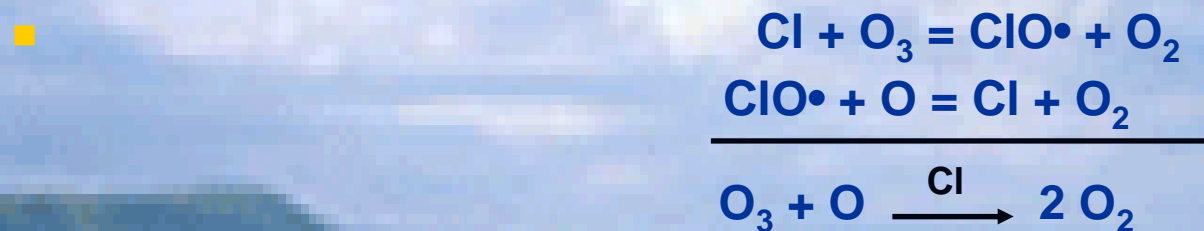
A hidrogén tartalom lehetőséget biztosít a hidroxil gyökkel történő reakcióra → klór sósav formájában távozik.

Hidrogént nem tartalmazó halogénezett szénhidrogének rendkívül stabilak

- Bomlásuk csak a sztratoszférában kezdődik el, ahol már megfelelő energiájú ultraibolya fény hatására halogénezett szénhidrogén gyök és klór atom képződik.

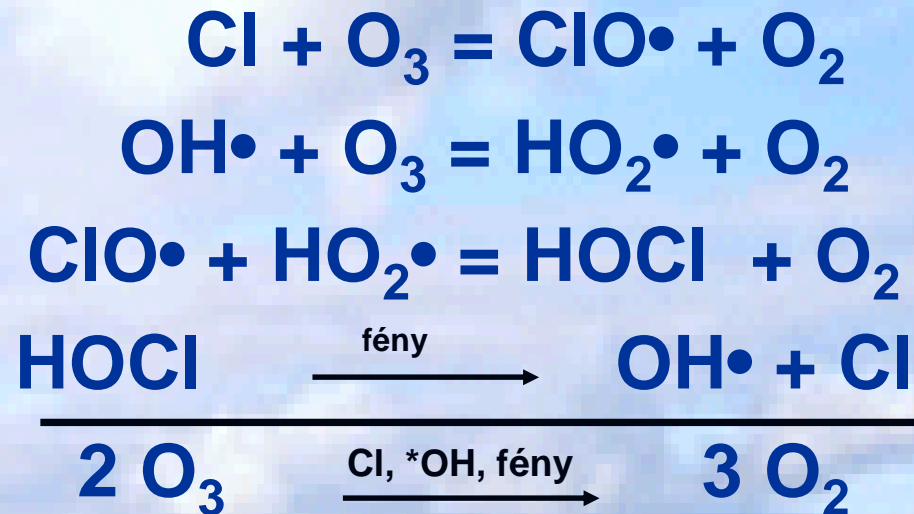


- A képződő klór atom azonban katalitikus hatása miatt felgyorsítja réteg ózon tartalmának bomlását.



Halogénezett szénhidrogének a légkörben

- Megfelelő mennyiségű hidroxil gyök esetében:



Ebben a mechanizmusban nincs szükség atomos oxigénre, így ez utóbbi a sztratoszféra alsóbb rétegeiben is végbe mehet.

Halogénezett szénhidrogének a légkörben

- A bróm sokkal hatásosabban bontja az ózonréteget (sztratoszféra ózontartalmának bomlásáért 25 % -ban a bróm felelős)
- **Oka:**
 - HOCl tároló szerepét tölti be, csökkenti az aktív klóratomok számát és csak napsütés hatására engedi el
 - HOBr viszont nem stabil a sztratoszférikus körülmények között
- Csak fluor atomot tartalmazó szénvegyületek (perfluoro vegyületek) stabilisak, a sztratoszférában sem bomlanak el csak a mezoszférában.
- A halogéntartalmú vegyületek különböző mértékben veszélyesek az ózon rétegre. A veszélyesség mennyiségi kifejezésére szolgál az „ozone depletion potential” (ODP), amely CFC-11-hez, mint egységhez képest mutatja az ózonréteg csökkentő képességet.

Halogénezett szénhidrogének a légkörben

Hidrogén atomot tartalmazó CFC vegyületek rövid élettartamúak.

Hidrogén atomot nem tartalmazó CFC vegyületek nagyobb ózonbontó képességgel és üvegházhatással tendelkeznek.

Perfluórozott szénhidrogének nem bontják az ózonréteget, de fokozott mértékű üvegház hatással rendelkeznek.

CFC vegyületek ózonréteg csökkentő (ODP) és globális felmelegítő (GWP) potenciáljai*			
vegyület	Élettartam (év)	ODP	GWP
CO ₂		0	1
CFC-11	50	1.0	4680
CFC-12	102	0,82	7100
CFC-113	85	0,9	6030
HCFC-141b	9,4	0,1	713
CF ₄	>50000	0	6500
CH ₃ Br	1,3	0,6	144

GWP: „global warming potential” ODD „ozone depletion potential”

Halogénezett szénhidrogének hatása a növényekre

- Az atmoszférában előforduló koncentrációban **nem jelentenek veszélyt** a növényzetre.
- A belőlük esetleg képződő sósav a **környezet savasodását okozhatja**, mennyisége nem számottevő.

Halogénezett szénhidrogének hatása az emberre

- Klórozott szénhidrogének: hosszú ideig oldószerként használták:
 - toxikus
 - és karcinogén hatású
 - használatukat erősen **korlátozták** => ezáltal **csökkent vagy megszűnt** a munkahelyi **egészségkárosító** expozíció
- CFC vegyületek toxicitása változó, azonban a tűzoltásra használatos bróm származékok kifejezetten mérgezőek.
- A legtoxikusabb **PCDD** és **PCDF** vegyületek a halogénezett szénhidrogének betiltása ellenére továbbra is szennyezhetik környezetünket.
- Akut hatását jól ismerjük, azonban légköri koncentrációban kifejtett krónikus hatása még vizsgálat tárgya.

Halogénezett szénhidrogének képződésének korlátozása

■ **Vegyipar:**

- halogénezett vegyületek helyettesítése gyártás és alkalmazás területén
- Oxidációs reakcióknál klór helyettesítése klór-dioxiddal

■ **Égetés:**

- égésterméként megjelenő **sósav** és **dioxinok** képződésének korlátozása, megfelelő hatásfokú eltávolítás a füstgázból

Korlátozott sósav megkötés az égőtérben

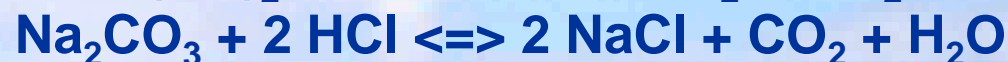
A PCDD/PCDF vegyületek fokozott adszorpciós képességének kihasználása

- **Az adszorpciós lehetőséget jól ki lehet használni**

Sósav képződést csökkentő technológiák

I. SZORBENS INJEKTÁLÁSA A FÜSTGÁZBA

- kalcium-karbonát, kalcium-oxid, kalcium-hidroxid, nátrium-karbonát, nátrium-hidrokarbonát lehet.



- Az eljárás a képződő kén-dioxid megkötésére is alkalmas
- Nagynyomású elgázosításnál a sósav már nehezen köthető meg 450 °C felett a kalcium-oxid karbonátosodása miatt.
- A kalcium-klorid olvadáspontját ($T > 770 \text{ °C}$) meghaladó térben a sósav koncentráció csak 10 - 40 %-kal csökkenthető a füstgázban a megolvadó szorbens miatt.
- A nátrium alapú szorbensekkel jobb eredmények

Halogénezett szénhidrogén emisszió csökkentése

Minden részecske leválasztó módszer egyben dioxin emissziót csökkentő módszer is.

1. Leghatékonyabb: a **zsákos porszűrő**

- **Előny:** már levált rétegen keresztül haladó füstgáz gőz halmazállapotú dioxin tartalma is megkötődhet rajta
- **Korlát:** dioxin megkötő hatásfoka 180 °C felett drasztikusan romlik, a gőz halmazállapotú dioxinok már nem tudnak megkötődni a magas hőmérséklet miatt

2. **Elektrosztatikus porleválasztó**

3. Füstgázok vízzel történő gyors lehűtése (**quenching**)

- **Elv:** az alacsony hőmérsékletű újraképződést akadályozzuk meg
- **Hátránya:** a füstgáz hőtartalma nem hasznosítható

4. Nitrogén-oxidoknál alkalmazott **DENOX eljárás**

- valószínűleg a Deacon reakcióhoz szükséges réz felszínét dezaktiválja az ammónia

5. Közvetlen adszorpció

- Aktívszén ágyon 100 – 150 °C-on