

Περιορισμός επιτομικών SO₂

21

α) Αποδείωση υφρών καυσίμων με διύλιση

Ελαφρά υφρά καύσιμα 0,05% - 0,5%

Βαριά καύσιμα (μαζούτ) Μέχρι και 4%

β) Απομάκρυνση SO₂ από τα βιομηχανικά αερολύματα

Πλύση αερολυμάτων με διάλυμα υψικιών ιόντων
Δέσμευση SO₂ από υψικά και σχηματισμός διηλού
αλάτος - 99% αερολυμάτων

ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x)

(αέρια) NO, NO₂: Συμμετοχή σε ίδιον φωτοχημικός
κύκλος αντιδράσεων
NO₃, N₂O₅: Χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά
σημαντικά ενδιάμεσα φωτοχημικού
νέφους

(αέρια) PAN: CH₃COO₂NO₂: Νιτρώσιο υπεροξείδιο αιετώλιο
Δυσστατικό φωτοχημικού νέφους

Πηγές NO_x

Μικρή συμμετοχή ανθρωπογενών πηγών αλλά μεγάλη
τοπική συγκεντρώσεις ρύπων

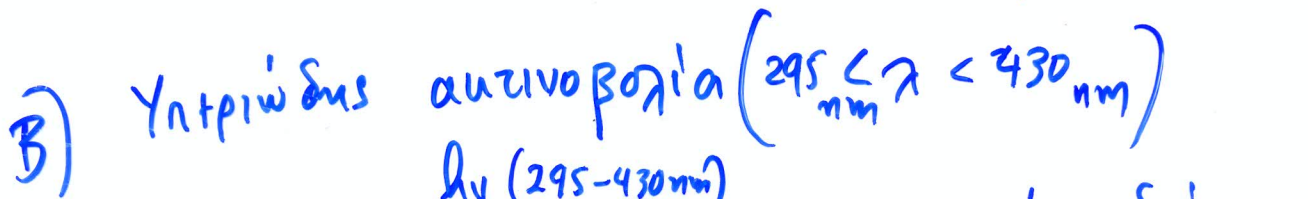
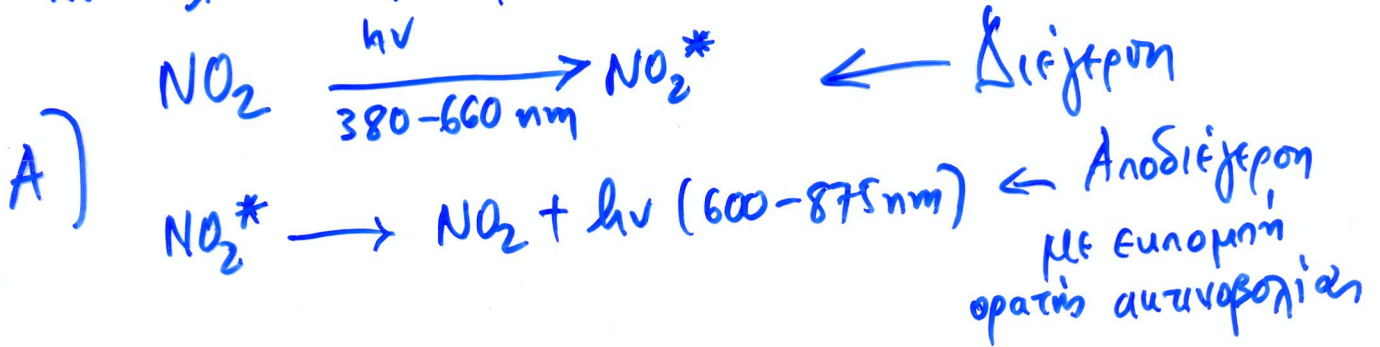
NO_x: Προϊόντα καύσης με ποσότητα που ανδάνη με
την άνοδο της θερμοκρασίας καύσης
Κυρίως παραγωγή NO

Μηχανισμοί απομάκρυνσης NO_x

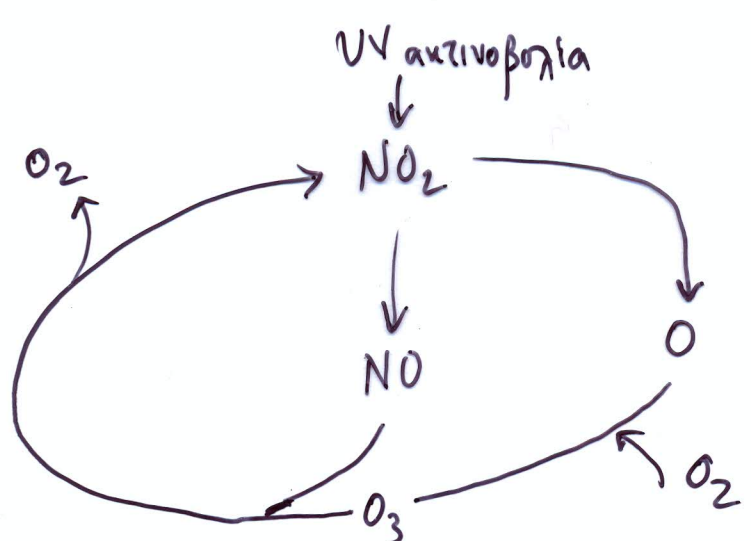
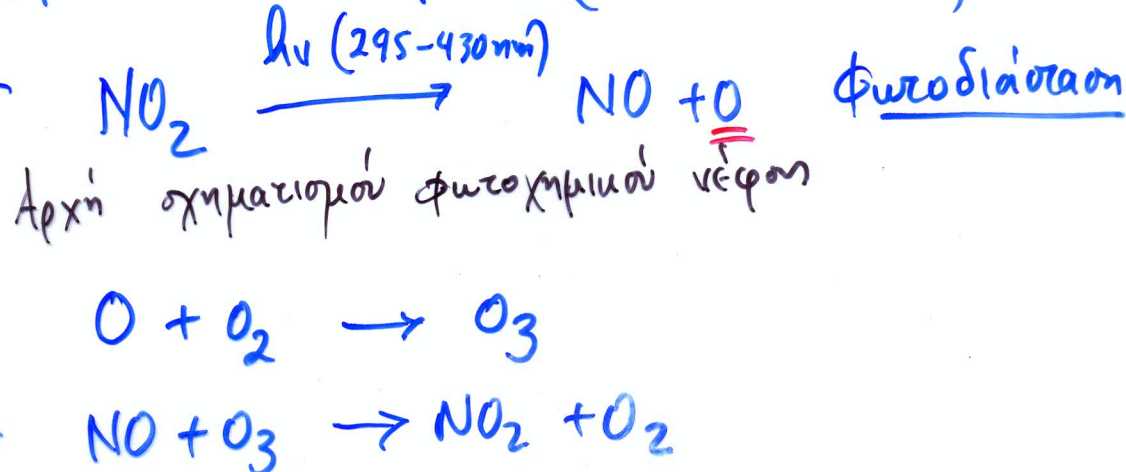
22

Χρόνος παραμονής στην ατμόσφαιρα: NO - 4η μέρες
Φωτοχημικές αντιδράσεις NO₂ - 3 ημέρες

hν ηλιακή με μικρή ενέργεια



Φωτοχημικός κύκλος οξείδωσης αζώτου



Οξείδωση NO_x προς HNO₃ (νιτρικό οξύ)

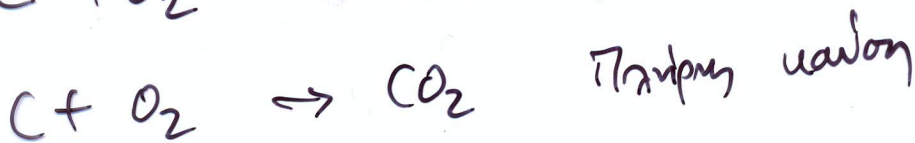


Απομάκρυνση με όξινη βροχή

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

Ανθρωπογενείς πηγές : Αυτοκίνητα, βιοκαυσίμα, παραγωγή ενέργειας και θέρμανσης

Βασικό προϊόν της αερίσιμης καύσης του C (άνθρακα)



Φυσικές πηγές : Ηφαίστεια, φυσικά αέρια, δασική πυρκαγιά
Βακτηριακή δράση, οξείδωση υδρογονανθράκων

Συμμετρώσεις : (ως CH₄) στην ατμόσφαιρα
0,1 ppm (ύψαιρος) - 15 ppm (κατοικημένοι - 50 ppm (Σπράγες Γκαράζ) ημερησίως)

Μηχανισμοί απομάκρυνσης CO (Χρόνος παραμονής: 36 η/έρς)

- Χημική διεργασία
 $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$
 $4\text{CO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + \text{N}_2$
- Φυσική διεργασία
Διάσπαση από μικροοργανισμούς του εδάφους (αεριοαδριασμοί)

Ανυπαρξία ελεύθερου εδάφους στις αστικές περιοχές.
Εμποδίζονται μηχανισμοί αεριοαδριασμού

Τοξικότητα μονοξειδίου του άνθρακα *

Αέριο άχρωμο, άοσμο, άγευστο
Πρόσδεση στην αιμοχρωβίνη του αίματος στη
(Hb)
θέση που κανονικά καταλαμβάνει το O₂



Καρβοξυ-αιμοχρωβίνη

Ανοξαιμία - Πλημμελής οξυγόνωση των ιστών

↳ κεφαλαλγία
ναυτία
θάνατος

Θέρμανση με ματρία
> 100 ppm : θανατηφόρος
συγκέντρωση

Μεγάλες συγκεντρώσεις CO και στον καπνό του τσιγάρου.
(0,15 - 4% v/v)

Μη-καπνιστές: 1,3% CO-Hb

Καπνιστές 10 τσιγάρων: 3,8% CO-Hb

Καπνιστές 40 τσιγάρων: 7% CO-Hb

Περιορισμός επιπομπών CO

Καυστήρες αυτοκινήτων

Καλύτερη

Λειτουργία κινητήρα

Χρησιμοποίηση καταλύτη

Υποξείδιο του αζώτου (N₂O) ← Είναι και αέριο θερμοκηπίου

Αέριο που προέρχεται από μικροοργανισμούς του εδάφους
(Ανοξυγονοποιητικά βακτήρια που αποικοδομούν πρωτεΐνες)

Όταν φτάσει στη σφαιρική σφαιρα σφίεται φωτοχημικά που το οδηγεί να μετατραπεί σε NO (N₂O → NO)

↳ Καταλύτης για καταστροφή σφαιρικής οξυγόνου

Υδρογονάνθρακες - Οργανικές Ενώσεις H₂C OC_s

Μεγάλος αριθμός H₂C ιδιαίτερα σε ατμόσφαιρα αστικών κέντρων
Κορεσμένοι - Ακόρεστοι - Αρωματικοί - Υπερικοί κ' πολυκυκλικοί
Τερπένια - Αλδεΐδες - κετόνες - Οξέα - Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Αέρια φάση : Πτητικές οργανικές ενώσεις
(VOCs) $P_a > 0,01 \text{ mmHg (25}^\circ\text{C)}$

Αέρια + σωματιδιακή φάση : Ημιπτητικές οργανικές ενώσεις
(SVOCs) $P_a \sim 10^{-8} - 10^{-12} \text{ mmHg}$

Πηγή : Φύσις
85% CH₄ (μεθάνιο) από φυσική πηγή
→ Αναερόβια μικροβιακή αποικοδόμηση οργανικής ύλης στα νερά, τα εδάφη και στο έδαφος
→ Βιολογικές δραστηριότητες ανώτερων φυτών και ζώων (π.χ. μικροβιακής δράσης εντέρων).

Βλάστηση : Αιθυλένιο (H₂C=CH₂) από πράσινο φυτών
8% των H₂C της ατμόσφαιρας { Ισοπρένια + Μονοπρένια (υπερικοί) από φύλλα κωνοφόρων και εσπεριδοειδών (δραστικά αλκένια) εκπέμπονται

Ανθρωπογενής : Λιγότερο από 15%
Διαφυγή υγραερίου, εξάτμιση πετρελαιοειδών, καύση υγρών και στερεών καυσίμων

Αλκένια → Μηχανή εσ. καύσης (Αυτοκινητά)
↳ Διυλιστήρια Μηχανή καύση αλκαλίων

Αιθυλένιο - Προπυλένιο - Βουταδιένιο - Στυρένιο : Μεγάλη ζήτηση παραγωγή στη χημική βιομηχανία (Παραγωγή πλαστικών, συνθετικών ελαστικών, κ.α)

Μηχανισμοί απομάκρυνσης ΗCs

26

HCs + Ελεύθερη ριζή οξυγ. \dot{OH} και \dot{O}_2H

CH_4 : Όχι φωτοχημικά δραστικό

Χημικά Φωτοχημικοί νέφος

Τερπένια: πολύ δραστικοί ΗCs μέσω του διηλυτού δέσμου που περιέχουν

+ \dot{OH}
+ O_3 } \Rightarrow Παραγωγή αεροζόλ - Γαλαζωπή αχνύς
στην ατμόσφαιρα περιοχών
μεγάλης βλάστησης

Χρήση καταλύτη στα αυτοκίνητα για περιορισμό των εκπομπών τους.

Αιωρούμενα σωματίδια (particulate matter) ή αεροζόλα (aerosols)

Στερεά σωματίδια και σαρονίδια με διάμετρο μεταξύ $(2 \cdot 10^{-3} - 200) \mu m$
που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας.

Συόν εδάφους, θαλάσσια σαρονίδια, καπνός, σμίχλη, υήνη, ιπτάμενη τέφρα

Αεροζόλ ($d < 50 \mu m$): Κοχλιοειδείς διασπορές
(καπνός, σμίχλη)

Πηγή: Φυσική: Οικανοί, έδαφος, ηφαίστεια, φυσική πυρκαγιά
Ανθρωπική: Βιομηχανία, θέρμανση, κηλοφορία

Διηρηστές
↓
(Καύση, ζριβή
διαβρωση, κακακρημα-
τισμός υηικών)

Δυσμεροχρή σωματίδια: Πυρήνωση + συμπύκνωση ατμής

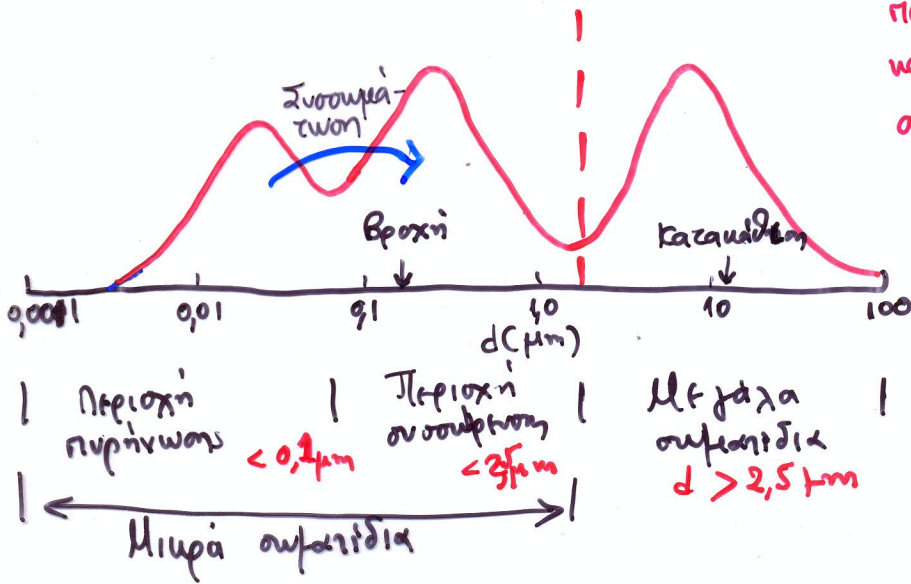
Πολύ μικρά
Δεν δημιουργούν περιβαλλο-
νικά προβλήματα αλλά
συσσωματώνονται προς μεγαλύτερα

↓
[Πυρήνωση Αιτωση]
↓
 $d < 0,1 \mu m$

Ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος (r)

Για μη σφαιρικό σωματίδιο με $\rho \neq 1 \text{ gr/cm}^3$ είναι η διάμετρος μιας σφαίρας με $\rho = 1$ που έχει την ίδια ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το εν λόγω σωματίδιο

r : Χρήσιμη παράμετρος που σχετίζεται με το χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα και με την απόδοσή της στο αναπνευστικό σύστημα.



Χημική σύσταση - Ιδιότητες

Ποικίλη ανάλογα με την προέλευση και επίσης αλλοιώνεται από αλλαγές σωματιδίων μεταξύ τους ή με αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας

Γενικά $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ανόργανη φάση (Στερεό ανόργανο υλικό, υδατοδιαλυτά ανόργανα άλατα, στοιχειακό C κλπ)} \\ \text{Οργανική φάση (οργανικός άνθρακας)} \end{array} \right.$

Π.χ. Μικρά σωματίδια μέχρι και 40% οργ. C
Μεγάλα \rightarrow Πιο πολύ ανόργανη φάση

Ταχύτητα πτώσης: Νόμος Stokes

$$v_{op} = \frac{2g(d-d') \cdot r^2}{9\eta}$$

d : ακτίνα σωματιδίου
 d' : ακτίνα ατμόσφαιρας
 η : συντελεστής ιξώδους

v_{op} ανάλογη του r^2

r : ισοδύναμη αεροδυναμική ακτίνα

Αν $d > d' \Rightarrow v_{op} > 0 \Rightarrow$ Καθωδικοί κίνηση

Αν $d < d' \Rightarrow v_{op} < 0 \Rightarrow$ Ανωδικοί κίνηση

Αν $2r > 10\mu\text{m} \Rightarrow$ Υορ αρκετά μεγάλη ($> 1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$)

Πιπτούσα σιόνι - Ξηρή απόθεση
Κατακλιούνται λόγω βαρύτητας

Αν $2r < 10\mu\text{m} \Rightarrow$ Υορ μικρή \Rightarrow Παραμένουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Προσρόφηση:

λόγω μικρής μεγέθους \rightarrow μεγάλη ενέργεια επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ($\frac{A}{\rho \cdot V}$)
 $10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$

Προσρόφηση μορίων από την αέρια φάση

Μετάλλα, $\text{SVOCs} \Rightarrow$ Αύξηση τοξικότητας σωματιδίων

Οπτικές ιδιότητες

Κύρια αιτία μείωσης της ορατότητας



Σκέδαση: Επανειληπτή φυσική προσέγγιση τις υαττοσφαιρικές

Απορρόφηση: Μετατροπή απορροφούμενης ενέργειας σε θερμότητα ή χημική ενέργεια

Σύσταση
Σχημάτισση
Μεγέθος

Μεγαλύτερη μείωση της ορατότητας λόγω σκέδασης από σωματίδια μεγέθους (400-800)nm

Περιοχή	Αιωρήσιμα σωματίδια ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ορατότητα (km)
Υπαιθρος	30	40
Προαστια	100	12
Κέντρο πόλης	200	6
Βιομηχ. περιοχή	700	1,6

Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία

Μέγεθος - Χημική σύσταση

Εισπνεύσιμο υάλομα $d \leq 10 \mu m$ (PM₁₀)

Είσοδος στο αναπνευστικό σύστημα

Αν $d > 7,0 \mu m$ σταματάει στη ρινική κοιλότητα

Θωρακικά $d \leq 7,0 \mu m$

Διαπερνούν ρινική κοιλότητα

Αναπνεύσιμο υάλομα $d \leq 2,5 \mu m$ (PM_{2,5})

Τερματίζονται βρόγχοι + ογκογονική ωψεχίδη

Το σημαντικότερο από ηχηράς επιπτώσεων στην υγεία

Βιολογική επίδραση: Μέγεθος → χρόνια ανάφορα με τη χημική τους σύσταση

Μακροχρόνια επίδραση: Πνευμονοκαρκίνος, Άσθμα, Καρδιοαγγειακή

Επαγγελματίες ασθενείς: Πυριτιδόση, βαρίωση, μαστίγωση, βιοσίτωση (αλλεργική αντίδραση σε σπόνη βακτηρίων)

Σύμψη από λίγη αμιάντου

↓
Αμιάντωση
Μεσοθωράκιο
Καρκίνο πνευμόνων

→ Εισαγωγή απενδύσης στις ωψεχίδη

↓
Λεπτός ιστός γύρω-γύρω

↓
Απώλεια ελαστικότητας πνευμόνων

Πιο επικίνδυνη ίνις με μήκος $> 5 \mu m$

και πλάτος $< 3 \mu m$ και λόγος $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} > 3$

↓
Θεσμοθετημένη ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση για την ελεύθερη ατμόσφαιρα και για την ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.

Ρόλος αιωρούμενων σωματιδίων στη διαμόρφωση του κλίματος

Αιωρούμενα σωματίδια τροπόσφαιρας επηρεάζουν κλίμα με δύο τρόπους

a) ΑΜΕΣΑ : Ανάκλαση και απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας

↓
Φαινόμενο albedo (λευκάχια)

Αύξηση ποσοστού ηλιακής ακτίνιας που επιστρέφει στο διάστημα από το σύστημα η-ατμόσφαιρα.

↓
Αναμένονται μικρότερη θέρμανση στην ατμόσφαιρα.

β) ΕΜΜΕΣΑ : Μεταβολή της διάρκειας ζωής και των οπτικών ιδιοτήτων των νεφών

→ Τα υδροσοιλικά σωματίδια (με μεγάλη διαλυτότητα στο νερό) όπως π.χ. κεία που περιέχουν $NaCl$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ κ.α. χρησιμοποιούνται ως πυρήνες συμπύκνωσης και οδηγούν σε αυξημένη δημιουργία νεφών. (CCN)

→ Τα νεφά που έχουν υψηλή συγκέντρωση CCN έχουν σταγονίδια πιο μικρού μεγέθους που δεν δίνουν εύκολα βροχή → Πrolongation χρόνου ζωής νεφών → Ανάκλαση μέρους ηλιακής ακτινοβολίας → Μείωση θέρμανσης ατμόσφαιρας

Άρα δράση αντίθετη με τα αέρια θερμοκηπίου.

Παράδειγμα : Ιούνιος 1991 - Έκρηξη ηφαιστείου Pinatubo (Φιλιππίνες)

20-30 Mt θειικά αεροζόλια στην ατμόσφαιρα
+ 3,8% αύξηση ανακλίνουσας ηλ. ακτινοβολίας
1992 : +0,6°C η μείωση θέρμανσης του ηθάνητη

Περιορισμός επιτομικών αιωρούμενων σωματιδίων

Συστήματα αποκονίωσης αεραγωγών

- Θάλαμος βαρύτητας (Βαρύτητα) $d > 50 \mu m$
- Αεροκλιτών (Φυγοκεντρικός διαχωρισμός) $d > 1 \mu m$
- Πύργοι ενοποίησης (Υψηλή δόξωση) $d > 0,05 \mu m$
- Λευκά φίλτρα (Διήθηση) $d > 0,01 \mu m$
- Ηλεκτροστατική φίλτρα (Ηλεκτρο/μη διάθεση) $d > 0,001 \mu m$

Χρησιμοποίηση κωσιμω χημικής επιτομής

- Κάουσι τερεφθαίου diesel αντί μαλαίσι
- Κάουσι βιομάλασι, ξύλου + κάρβουνο \rightarrow Υψηλή σωματιδιακή επιτομή
- Κάουσι υφραίου + κροδίου \rightarrow Σημαντική χαμηλότερη επιτομή

Ρύπανση της ατμόσφαιρας από το αυτοκίνητο

Εκπομή κωσαέρια σι ύψος αναπνοής του ανθρώπου \rightarrow Συμμετοχή αυτοκινήτου σι ρύπανση αστικών περιοχών.
CO: 60% , NO_x: 30% , HC: 60% , SO₂: 3,5%

Κωσαέρια αυτοκινήτων: Είδος και κωκότητα κινήτρια, ποιότητα των κωσιμω, ανθρική οδήγηση

Βενδινουίντητα: CO, HC, NO_x και Pb (αιθάλη και SO₂ λίγο)

Μηχανή diesel: NO_x, αιθάλη, HC, CO, SO₂ και αλδεδή

Πρόβλημα \downarrow επιτομή σωματιδίων

Σωματιδια με προσοφημένωσ πολυκυκλικήσ αρωματικών HC (καρκινογόνωσ ή μεταλλαδογόνωσ δράση)