

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελεί **ένα οξειδωτικό περιβάλλον** (λόγω της παρουσίας του O_2).

Σχεδόν το σύνολο των αερίων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, είτε πρόκειται για «φυσικές» ουσίες είτε για «ρύπους», οξειδώνονται τελικά πλήρως στην ατμόσφαιρα και τα τελικά προϊόντα συσσωρεύονται στην επιφάνεια της Γης. **Οι αντιδράσεις οξείδωσης είναι ζωτικής σημασίας για τον καθαρισμό του αέρα.**

Μονάδες συγκέντρωσης ατμοσφαιρικών ρύπων

Ο αέρας περιέχει μικροσκοπικά, αόρατα αιωρούμενα σωματίδια καθώς και διάφορα αέρια. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι συνήθως ετερογενή μίγματα και έτσι καμμία μοριακή μάζα δεν μπορεί να συσχετιστεί με αυτά. Η συνήθης μονάδα συγκέντρωσης σωματιδίων στον αέρα είναι **μg σωματιδίων ανά m^3 αέρα ($\mu g/m^3$)**.

Για τις συγκεντρώσεις καθαρών αερίων ουσιών στον αέρα συνήθως χρησιμοποιούνται οι εξής μονάδες:

- Μόρια ουσίας ανά κυβικό εκατοστό αέρα ($\mu\text{mole}/\text{cm}^3$)
- Μικρογραμμάρια ουσίας ανά κυβικό μέτρο αέρα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Μέρη στο εκατομύριο/δισεκατομύριο/τρισεκατομύριο (ppm, ppb, ppt)

Η μονάδα mol/L (Molarity) χρησιμοποιείται σπάνια γιατί οι συγκεντρώσεις ουσιών στον αέρα είναι κατά κανόνα πολύ μικρές ($< 10^{-5}$ - 10^{-6} M)

Αλληλομετατροπή μονάδων

2 ppm ρύπου σε $\mu\text{mole}/\text{cm}^3$ ή σε M

Λύση: 2 ppm ρύπου σημαίνει 2 μέρη ρύπου σε 10^6 μέρη αέρα. Πόσα cm^3 είναι 10^6 μέρη αέρα;

Χρήση της σχέσης $PV = nRT$ ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298\text{K}$, $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $n = 10^6/6,023 \times 10^{23} = 1,66 \times 10^{-18} \text{ mol}$ αέρα). Προκύπτει $V = 4,06 \times 10^{-17} \text{ L} = 4,06 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$.

Κατά συνέπεια 2 ppm ρύπου είναι $2 \text{ μέρη}/4,06 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 = 4,9 \times 10^{13} \text{ μέρη}/\text{cm}^3$ αέρα.

Επιπλέον 2 μέρη ρύπου είναι $2/6,023 \times 10^{23} = 3,3 \times 10^{-24} \text{ mol}$ ρύπου. Κατά συνέπεια 2 ppm ρύπου είναι $3,3 \times 10^{-24} \text{ mol}$ ρύπου/ $4,06 \times 10^{-17} \text{ L}$ αέρα = $8,2 \times 10^{-8} \text{ M}$.

320 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ αέρα σε ppm (mol ουσίας σε 10^6 mol αέρα) (σε $T=300 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$)

Μετατρέπουμε μg της ουσίας σε mol της ουσίας: $320 \times 10^{-6}/64,1 = 4,99 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ουσίας ($M_r = 64,1 \text{ g/mol}$)

Μετατρέπουμε το 1 m^3 αέρα σε mol αέρα ($PV = nRT$): $n = 40,65 \text{ mol}$ αέρα.

Οπότε έχουμε $4,99 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ουσίας/ $40,65 \text{ mol}$ αέρα = $0,123 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ουσίας/mol αέρα = $0,123 \text{ mol}$ ουσίας/ 10^6 mol αέρα = $0,123 \text{ ppm} = 123 \text{ ppb}$

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

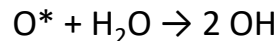
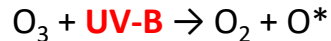
Η χημική πορεία των ιχνο-αερίων στην ατμόσφαιρα

Από διάφορες **φυσικές πηγές** (πυρκαγιές, αστραπές, αναερόβια βιολογική αποσύνθεση, εκπομπές ηφαιστειών), η ατμόσφαιρα δέχεται **εισροές πολλών αερίων (που είναι ρύποι)** συμπεριλαμβανομένων ενώσεων οι οποίες είναι είτε **μερικώς οξειδωμένες** όπως **μονοξείδιο του άνθρακα (CO)**, **μονοξείδιο του αζώτου (NO)** και **διοξείδιο του θείου (SO₂)** είτε ενώσεων υδρογόνου σε **ανηγμένη μορφή** όπως αμμωνία (NH₃), υδρόθειο (H₂S) και μεθάνιο (CH₄).

Τα αέρια αυτά δεν συσσωρεύονται στον αέρα με την πάροδο του επειδή εκτός από τις πηγές τους υπάρχουν και «καταβόθρες» δηλαδή διαδικασίες καταστροφής/απομάκρυνσής τους οι οποίες είναι **αντιδράσεις οξείδωσης**.

Αυτές οι αντιδράσεις οξείδωσης έχουν ως κινητήρια δύναμη, όχι το μοριακό O₂ της ατμόσφαιρας, αλλά τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH) παρ' όλο που η συγκέντρωση των τελευταίων στον αέρα είναι πολύ μικρή (της τάξεως των λίγων ppb ή μερικά εκατομμύρια μόρια ανά cm³ αέρα). [Η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση με O₂ είναι πολύ υψηλή]

Δημιουργία OH στον αέρα (απαιτείται φως, ίχνη O₃, υδρατμοί):



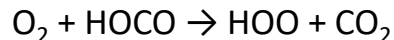
Η μέση τροποσφαιρική διάρκεια ζωής μιας ρίζας OH είναι ~1 s καθώς αντιδρά γρήγορα με άλλα αέρια. Τη νύχτα η συγκέντρωσή τους μειώνεται γρήγορα.

Στην αντίδρασή της με σταθερά αέρια των οποίων τα μόρια περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς, η OH προστίθεται σε αυτά, σχηματίζοντας μια μεγαλύτερη ρίζα.

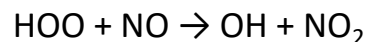
Παράδειγμα: Αντίδραση με CO



Στη συνέχεια, εμπλέκεται το O₂ το οποίο αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από την HOCO και σχηματίζει την υδροϋπερόξυ ελεύθερη ρίζα (HOO) και το πλήρως οξειδωμένο προϊόν CO₂.



Η ρίζα HOO με τη σειρά αντιδρά με NO (που είναι επίσης ελεύθερη ρίζα) και επανασχηματίζει τη ρίζα OH.



Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

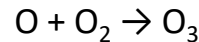
Η χημική πορεία των ιχνο-αερίων στην ατμόσφαιρα

Χωρίς την OH και τη συναφή ρίζα HOO, τα περισσότερα φυσικά αέρια και οι αέριοι ρύποι (όπως πχ άκαυστοι υδρογονάνθρακες που εκπέμπονται από τα οχήματα) **δεν θα απομακρύνονταν αποτελεσματικά από την τροπόσφαιρα.**

Μέσα σε λίγα λεπτά, το μεγαλύτερο μέρος του NO₂ που παράχθηκε, φωτολύεται από ακτινοβολία UV-A



Το παραγόμενο ατομικό O αντιδρά γρήγορα με O₂ για να σχηματίσει όζον. Αυτή η αντίδραση (όπως και στη στρατόσφαιρα) είναι η μόνη πηγή όζοντος στην τροπόσφαιρα.



Αυτό είναι το O₃ που απαιτείται για τη δημιουργία των ριζών OH.

Συνοψίζοντας: Τα σταθερά αέρια που δεν είναι πλήρως οξειδωμένα αντιδρούν απευθείας με ρίζες OH στον αέρα (αντί με το O₂).

Μετά την έναρξη της αντίδρασης η ρίζα OH μετατρέπεται σε HOO, η οποία ανακυκλώνεται προς OH με αντίδραση με NO (και παραγωγή NO₂).

Το παραγόμενο NO₂ αποσυντίθεται φωτοχημικά προς NO και ατομικό οξυγόνο, O. Το O χρησιμοποιείται για τη δημιουργία O₃ στην τροπόσφαιρα, η φωτοδιάσπαση του οποίου προκαλεί την παραγωγή ριζών OH.

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

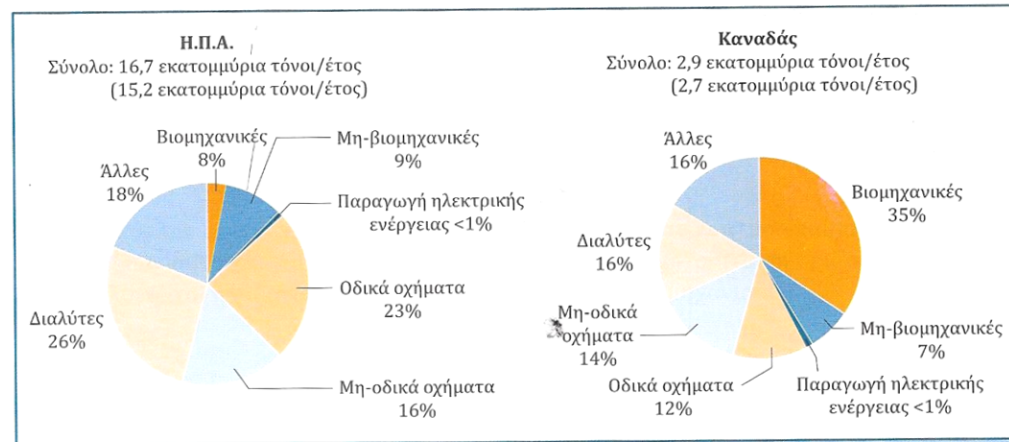
ΑΣΤΙΚΟ ΟΖΟΝ: Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΟΥ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΥ ΝΕΦΟΥΣ

Προέλευση και εμφάνιση του όζοντος

Τα κύρια αρχικά αντιδρώντα σε ένα επεισόδιο φωτοχημικού νέφους είναι **μόρια μονοξειδίου του αζώτου, NO**, και **μόρια πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs)** που είναι υδρογονάνθρακες και παράγωγά τους που εξατμίζονται εύκολα στον αέρα (πχ. αλκένια, τολουόλιο, ξυλόλια, βενζόλιο, κ.α.).

Οι ουσίες αυτές είναι **πρωτογενείς ρύποι** καθώς εκπέμπονται απευθείας στον αέρα από τις διάφορες πηγές.

Η παρακάτω εικόνα αφορά στη Βόρεια Αμερική το 2006



Επιπλέον καθοριστικό στοιχείο για τον σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους είναι η **ηλιοφάνεια**, η οποία χρησιμεύει στην αύξηση της συγκέντρωσης **των ελευθέρων ριζών** που συμμετέχουν στις χημικές διεργασίες σχηματισμού του νέφους.

Το φωτοχημικό νέφος **συνίσταται** κυρίως από ουσίες στις οποίες μετατρέπονται οι πρωτογενείς ρύποι και οι οποίες ονομάζονται **δευτερογενείς ρύποι**.

Οι δευτερογενείς ρύποι περιλαμβάνουν κυρίως: όζον (O_3), νιτρικό οξύ (HNO_3), οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι μερικώς οξειδωμένες (πχ. αλδεΐδες, $-CHO$) ή νιτρωμένες (PAN, Νιτρικό υπεροξυακετύλιο, $CH_3COOONO_2$)

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΑΣΤΙΚΟ ΟΖΟΝ: Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΟΥ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΥ ΝΕΦΟΥΣ

Παραγωγή οξειδίων του αζώτου από τη χρήση καυσίμων

Τα οξείδια του αζώτου (NO , NO_2 αναφερόμενα ως NO_x) στον καθαρό αέρα είναι σε χαμηλά επίπεδα (< 10 ppb) και προκύπτουν στο πολύ δραστικό περιβάλλον των αστραπών και από βιολογικές πηγές (πχ από τα κωνοφόρα δέντρα όταν προσπίπτει σε αυτά ηλιακό φως).

Ως ατμοσφαιρικοί ρύποι παράγονται κάθε φορά που ένα καύσιμο καίγεται στον αέρα με θερμή φλόγα ως εξής:

A) Οξείδωση των ατόμων N που υπάρχουν στα μόρια του ίδιου του καυσίμου: **NO καυσίμου**. Ωστόσο, τα περισσότερα καύσιμα δεν περιέχουν πολύ άζωτο

B) Οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου (N_2) στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην περιοχή της φλόγας ($\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$): **Θερμικό NO**

Η αντίδραση αυτή είναι πολύ ενδόθερμη και η σταθερά ισορροπίας της είναι πολύ μικρή σε κανονικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Αυξάνεται όμως ραγδαία με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Το NO που απελευθερώνεται στον αέρα οξειδώνεται σταδιακά σε NO_2 σε διάστημα μερικών λεπτών έως ωρών. Το NO_2 έχει κιτρινο-καφέ χρώμα και σε αυτό οφείλεται εν μέρει το αντίστοιχο χρώμα του ατμοσφαιρικού αέρα μιας πόλης στην οποία υπάρχει φωτοχημικό νέφος.

Όρια έκθεσης στο όζον

Στον καθαρό αέρα το επίπεδο του όζοντος ανέρχεται περίπου σε 30 ppb.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει καθιερώσει όριο για **μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση όζοντος στον αέρα ως μέσο όρο 8 ωρών**, τα $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\sim 51,3$ ppb για $T=300\text{K}$ και $P=1\text{atm}$).

Αντίστοιχο όριο για την ΕΕ είναι τα $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\sim 61,5$ ppb)

Πολλές μεγάλες πόλεις σε όλο τον κόσμο υπερβαίνουν τα 120 ppb όζοντος (μέσος όρος 8 ωρών) για 5-10 ημέρες κάθε καλοκαίρι.

Όταν οι ζεστές καλοκαιρινές συνθήκες παράγουν μεγάλες ποσότητες όζοντος σε αστικές περιοχές και δεν επιτρέπουν καλή κατακόρυφη ανάμιξη των αερίων μαζών, το όζον μεταφέρεται σε γειτονικές αγροτικές περιοχές ακόμη και 1000 Km μακριά. **Ο έλεγχος του όζοντος αποτελεί περιφερειακό και όχι τοπικό πρόβλημα ποιότητας του αέρα.**

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟ ΝΕΦΟΣ

Περιορισμός των εκπομπών VOC και NO για τη μείωση του όζοντος

Για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα σε αστικές περιοχές που υπόκεινται σε φωτοχημικό νέφος, πρέπει να μειωθεί η ποσότητα των κυρίως αντιδρώντων δηλαδή των NO_x και υδρογονανθράκων που περιέχουν διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα καθώς και άλλων δραστικών VOCs. Λόγω του μεγάλου πλήθους αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ρυπασμένο αέρα, η εξάρτηση της παραγωγής νέφους από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι πολύπλοκη και το καθαρό αποτέλεσμα της μέτριας μείωσης των πρωτογενών ρύπων είναι δύσκολο να εκτιμηθεί.

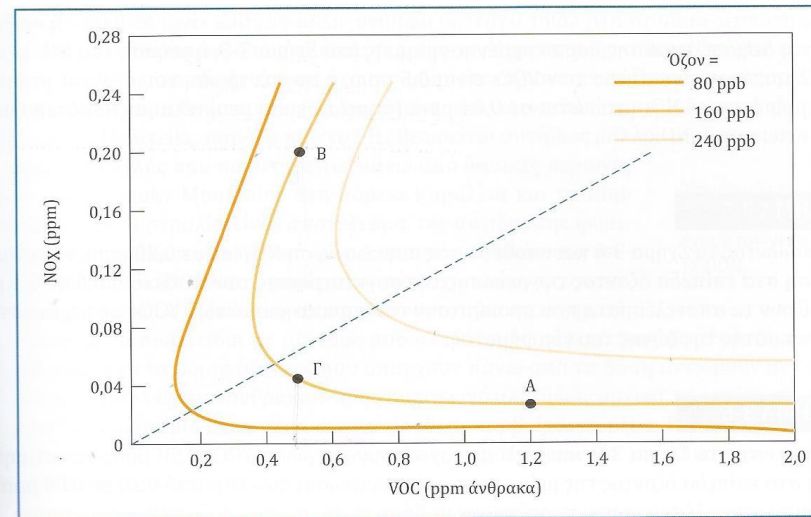
Μελέτες μοντελοποίησης υποδεικνύουν ότι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την τελική συγκέντρωση του όζοντος (βασικό συστατικό του φωτοχημικού νέφους) είναι η σχετική αφθονία των δύο βασικών αντιδρώντων δηλ. NO_x και VOCs.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει τη σχέση των συγκεντρώσεων NO_x και VOC στον αέρα για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις παραγόμενου όζοντος.

Παρατηρείται ότι η ίδια συγκέντρωση O_3 προκύπτει από πολλούς διαφορετικούς συνδυασμούς VOCs και NO_x . Στο σημείο Α και γενικά κάτω από τη διακεκομμένη διαγώνιο οι VOCs είναι σε περίσσεια σε σχέση με τα NO_x .

Κατά συνέπεια τα NO_x είναι ο περιοριστικός παράγοντας που καθορίζει αποφασιστικά την τελική συγκέντρωση όζοντος. Μια μονομερής μεγάλη μείωση των VOCs (οι οποίοι είναι σε αφθονία) δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου την τελική συγκέντρωση του O_3 . Ενώ μία μείωση των NO_x μόνο από περίπου 0,03 ppm στο μισό (χωρίς αλλαγή στους VOC) οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης O_3 από 160 στα 80 ppm.

Για την μείωση των NO_x απαιτείται συνήθως μείωση της κυκλοφορίας των οχημάτων.



Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟ ΝΕΦΟΣ

Περιορισμός των εκπομπών VOC και NO για τη μείωση του όζοντος

Από την άλλη πλευρά, στο σημείο B και γενικά πάνω από τη διακεκομμένη διαγώνιο, τα NO_x είναι σε περίσσεια σε σχέση με τους VOC. Κατά συνέπεια, εκεί οι VOC είναι ο περιοριστικός παράγοντας που καθορίζει αποφασιστικά την τελική συγκέντρωση όζοντος.

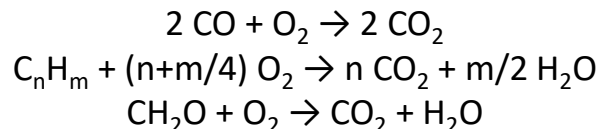
Μάλιστα, μια μονομερής μεγάλη μείωση των NO_x από 0,21 ppm (στο σημείο B) πχ σε 0,08 ppm προβλέπει ακόμα και ελαφρά αύξηση της τελικής συγκέντρωσης του O₃. Αντίθετα, μία μείωση των VOC μόνο από περίπου 0.5 ppm σε λίγο λιγότερο από 0.4 ppm οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης O₃ από 160 στα 80 ppm.

Κατ' αυτό τον τρόπο εξηγείται γιατί είναι πιθανό σε μια πόλη το Σαββατοκύριακο να παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος σε σχέση με τις εργάσιμες μέρες: Η μείωση της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων το Σαββατοκύριακο μειώνει μεν δραματικά τη συγκέντρωση των NO_x οι οποίοι όμως βρίσκονταν σε μεγάλη περίσσεια σε σχέση με τους VOCs λόγω της εντατικής παραγωγής τους μέσα στις εργάσιμες μέρες.

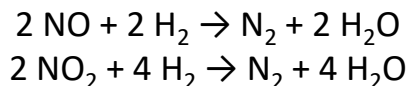
Καταλυτικοί μετατροπείς βενζινομηχανών

Η τοποθέτηση καταλυτικών μετατροπέων στο σύστημα εξάτμισης των αυτοκινήτων επιτρέπει τη μείωση των εκπομπών NO_x στα καυσάεργα βενζινομηχανών (αυτοκίνητα, φορτηγά, δίτροχα).

Οι **αρχικοί διοδικοί (two-way) μετατροπείς** έλεγχαν μόνο ανθρακούχα αέρια (CO, άκαυστοι υδρογονάνθρακες οξυγονωμένοι και μη) για την επίτευξη πλήρους καύσης προς CO₂. (Αντιδράσεις οξείδωσης)



Ο **σύγχρονος τριοδικός (three-way) καταλυτικός μετατροπέας** χρησιμοποιεί επιφάνεια εμποτισμένη με **ευγενή μέταλλα (Πλατίνα Pt, Ρόδιο Rh, Παλλάδιο Pd)** και καταλύει επιπλέον και αντιδράσεις αναγωγής των NO_x σε N₂.



Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟ ΝΕΦΟΣ

Καταλυτικοί μετατροπείς βενζινομηχανών

Ο τριοδικός καταλύτης ανάγει επίσης και το διοξείδιο του θείου, SO_2 σε υδρόθειο, H_2S .

Κανονικά το θείο αφαιρείται από τη βενζίνη κατά τη διαδικασία της διύλισης.

Οι μικρές ποσότητες θειούχων ενώσεων που υπάρχουν στη βενζίνη και στο καύσιμο ντίζελ (σε μεγαλύτερη αναλογία εκεί) **μπορούν να απενεργοποιήσουν εν μέρει του καταλυτικούς μετατροπείς** καθώς τα θειικά σωματίδια που παράγονται από τη καύση της βενζίνης μπορεί να αποτεθούν στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη και να τον απενεργοποιήσουν.

Επιτρεπόμενα μέγιστα επίπεδα θείου στη βενζίνη: 30 ppm (ΗΠΑ, Καναδάς) – 10 ppm (ΕΕ).

Οι καταλύτες λειτουργούν αποτελεσματικά, μετατρέποντας 80-90% των υδρογονανθράκων, CO , NO_x) σε αβλαβείς ουσίες πριν την απελευθέρωση των καυσαερίων στην ατμόσφαιρα, όταν έχουν θερμανθεί σε περίπου 300°C από τα καυσαέρια του κινητήρα.

Πρότυπα ποιότητας αέρα

Υπάρχουν **νομοθετημένα πρότυπα ποιότητας του αέρα** για κοινούς, σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Παρατηρούνται **μικρές διαφορές στις επιτρεπόμενες μέγιστες συγκεντρώσεις**, οι οποίες πρέπει να ξεπερνιούνται σπάνια για να θεωρείται ότι μια περιοχή συμμορφώνεται με αυτές.

Για αρκετούς ρύπους παρατίθενται **διαφορετικές τιμές ανάλογα με τη χρονική περίοδο** κατά την οποία επικρατεί μια συγκέντρωση (Παραδοχή: Η ανθρώπινη υγεία μπορεί να αποδεχθεί **μεγαλύτερη συγκέντρωση ρύπου για σύντομο χρονικό διάστημα**)

Αέριο	Π.Ο.Υ.	Η.Π.Α.	Καναδάς	ΕΕ	Αυστραλία	Κίνα	Ινδία
Οξόν, O_3 8 ώρες	0,051	0,075	—	0,061	(0,08 για 4 ώρες)	—	0,051
1 ώρα	—	—	0,082	—	0,10	0,061-0,10	0,092
Μονοξείδιο του άνθρακα, CO 8 ώρες	—	9	13	9	9	(3,5-5,3 για 1 ημέρα)	5,3
1 ώρα	—	35	31	—	—	—	3,5
Διοξείδιο του αζώτου, NO_2 1 ώρα	0,11	0,10	0,21	0,11	0,12	—	—
1 έτος	0,021	0,053	0,053	0,021	0,03	0,021-0,042	0,021
Διοξείδιο του θείου, SO_2 1 ώρα	(0,19 για 10 λεπτά)	0,075	0,33	0,13	0,20	—	—
24 ώρες	0,008	0,14	0,115	0,05	0,08	0,019-0,096	0,031
1 έτος	—	0,03	0,023	—	0,02	0,008-0,039	0,019

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΘΕΙΟΥ

Παγκοσμίως, το περισσότερο SO_2 από φυσικές πηγές παράγεται από τα ηφαίστεια και από την οξείδωση διαφόρων θειούχων αερίων που παράγονται από την αποσύνθεση των φυτών.

Το φυσικό SO_2 εκπέμπεται είτε ψηλά στην ατμόσφαιρα ή μακριά από κατοικημένα κέντρα. Έτσι η συγκέντρωση υποβάθρου στον καθαρό αέρα είναι μικρή, της τάξης του 1 ppb.

Διοξείδιο του θείου και υδρόθειο. Πηγές και Μείωση Εκπομπών

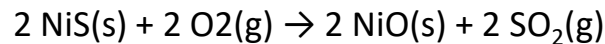
Κύρια ανθρωπογενής πηγή SO_2 είναι η καύση άνθρακα, ο οποίος ανάλογα με την περιοχή που εξορύσσεται περιέχει 1-6% θείο.

Κύρια χρήση της καύσης του άνθρακα είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Σημιακές πηγές που επίσης εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες SO_2 αφορούν στη βιομηχανία τήξης μη σιδηρούχων ορυκτών από τα οποία παραλαμβάνονται μέταλλα.

Πολλά πολύτιμα και χρήσιμα μέταλλα (πχ. χαλκός, νικέλιο) υπάρχουν στη φύση ως θειούχα μεταλλεύματα που περιέχουν ιόν σουλφιδίου, S^{2-} .

Κατά την απομάκρυνση του θείου από το μέταλλευμα, ακολουθείται η διαδικασία φρύξης (“ψήσιμο” στον αέρα) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Αν το SO_2 εκπεμφθεί απλά στην ατμόσφαιρα μπορεί να προκαλέσει καταστροφή στη βλάστηση της γύρω περιοχής.

- Η χρήση υψηλών καμινάδων (πχ 400 μ) επιλύει το πρόβλημα τοπικά αλλά συνήθως το μεταφέρει αλλού.
- Έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες παραλαβής του SO_2 , υγροποίησής του και πώλησης ως υποπροϊόν.
- Επίσης είναι εφικτό το SO_2 να έρθει σε επαφή με οξειδωτικό καταλύτη που το μετατρέπει σε μεγάλο ποσοστό σε SO_3 και ακολούθως με προσθήκη νερού σε εμπορικά αξιοποιήσιμο H_2SO_4 .

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΘΕΙΟΥ

Διοξείδιο του θείου και υδρόθειο. Πηγές και Μείωση Εκπομπών

Το θείο περιέχεται σε μικρά ποσοστά στο αργό πετρέλαιο (ιδιαίτερα στην ασφαλτούχο άμμο και τον πετρελαιοφόρο σχιστόλιθο), αλλά μειώνεται πολύ στη βενζίνη και το ντίζελ (γίνεται αποθείωση σε διυλιστήρια).

Απευθείας εκπομπές SO_2 ή H_2S πραγματοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου κατά τη διύλιση ή τον καθαρισμό του φυσικού αερίου πριν από τη διανομή.

Η αφαίρεση H_2S από τα αέρια πριν την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα είναι πολύ σημαντική γιατί το H_2S είναι μια εξαιρετικά δηλητηριώδης ουσία.

Το H_2S είναι ένας συνηθισμένος ρύπος στις αέριες εκπομπές στις βιομηχανίες χαρτοπολτού και χαρτιού.

Στις πετροχημικές διεργασίες, μαζί με το H_2S συχνά εκπέμπονται ως αέριοι ρύποι και άλλα δύσσομα θειούχα αέρια με το θείο σε ανηγμένη μορφή όπως CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ και CH_3SSCH_3 . Όλα αυτά μαζί περιγράφονται από τον όρο «**συνολικό ανηγμένο θείο**».

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

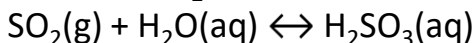
ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΘΕΙΟΥ

Η οξείδωση του διοξειδίου του θείου στα αιωρούμενα σταγονίδια νερού

Ένα μέρος του SO_2 στον αέρα οξειδώνεται (προς H_2SO_4) με αντιδράσεις στην αέρια φάση. Εντούτοις, το μεγαλύτερο μέρος του SO_2 μετατρέπεται σε H_2SO_4 αφού πρώτα διαλυθεί σε μικροσκοπικά αιωρούμενα σταγονίδια νερού που υπάρχουν σε σύννεφα ομίχλη κλπ.

Εντός των σταγονιδίων, οι σημαντικότεροι οξειδωτικοί παράγοντες του SO_2 είναι τα διαλυμένα ατμοσφαιρικά αέρια O_3 και υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 , (αν και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις) και όχι το μοριακό οξυγόνο, O_2 .

Κατά την εισαγωγή του στο σταγονίδιο νερού, το SO_2 μετατρέπεται σε H_2SO_3

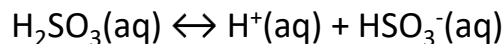


Επέρχεται μια χημική ισορροπία μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης η οποία περιγράφεται ποσοτικά από τη σταθερά Henry, K_H .

$$K_H = [\text{H}_2\text{SO}_3]/P_{\text{SO}_2}$$

Δεδομένου ότι $K_H = 1,0 \text{ M atm}^{-1}$ για το SO_2 και ότι η συγκέντρωση του SO_2 σε ένα τυπικό δείγμα ρυπασμένου αέρα είναι της τάξης του 0,1 ppm (ισοδύναμη με μερική πίεση $0,1 \times 10^{-6} \text{ atm}$), η συγκέντρωση ισορροπίας του θειώδους οξέος, υπολογίζεται $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Ο ιονισμός ασθενούς θειώδους οξέος δίνει το όξινο θειώδες ιόν ως εξής:

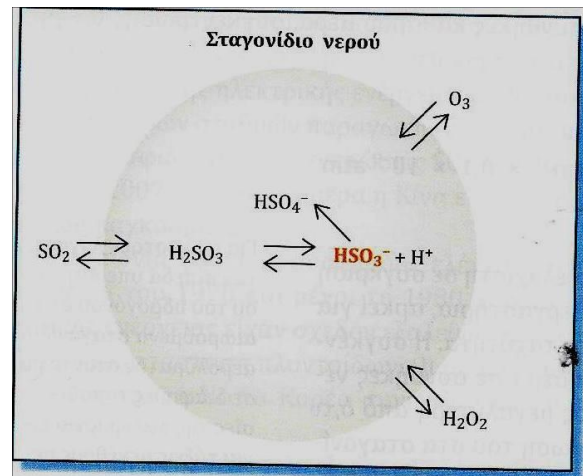


όπου η $K_a = 1,7 \times 10^{-2}$.

Οι υπολογισμοί οδηγούν στη συγκέντρωση του $[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}^+] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Κατά συνέπεια $\text{pH} = -\log(4 \times 10^{-5}) = 4,4$.

Πρόβλημα: Πόσο είναι το pH του βρόχινου νερού σε ισορροπία με το SO_2 σε μία ρυπασμένη μάζα αέρα στην οποία η συγκέντρωση του SO_2 είναι 1 ppm.



Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Μικροσκοπικά σωματίδια τα οποία είναι στερεά ή υγρά – διαφορετικά από εκείνα του καθαρού νερού – τα οποία **αιωρούνται προσωρινά στον αέρα** και συνήθως είναι αόρατα με γυμνό μάτι.

Ο εισπνεόμενος αέρας που περιέχει σωματίδια μπορεί να είναι επικίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία.

Μέγεθος Σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια σε μια αέρια μάζα, **δεν έχουν όλα τα ίδιο μέγεθος ούτε την ίδια χημική σύσταση**.

Ένα τυπικό αέριο μόριο έχει μήκος από 0,1 – 1 nm.

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν **διαστάσεις από περίπου 2 nm ($2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$)** (τα μικρότερα) έως και περίπου 10^5 nm (100 μm) (τα μεγαλύτερα).

Θεωρώντας ότι έχουν σφαιρικό σχήμα, η **διάμετρος** τους είναι η διάσταση που τα χαρακτηρίζει.

Χονδρόκοκκα (coarse particles) με διάμετρο $> 2,5 \mu\text{m}$ (2500 nm)

Λεπτόκοκκα (fine particles) με διάμετρο $< 2,5 \mu\text{m}$

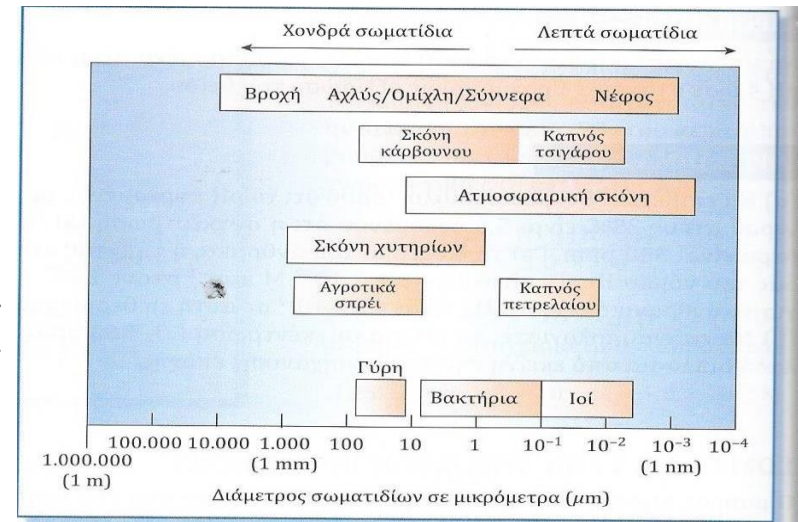
Ορολογία: «Σκόνη» και «αιθάλη» αναφέρονται σε στερεά σωματίδια. «Αχλός» και «ομίχλη» αναφέρονται σε υγρά σωματίδια.

Αερόλυμα ή αεροζόλ: Συνάθροιση είτε στερεών είτε υγρών σωματιδίων σε διασπορά στον αέρα.

Η ταχύτητα καθίζησης (πτώσης) των αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα είναι ανάλογη του τετραγώνου της διαμέτρου τους (**Νόμος του Stokes**)

Έτσι, τα λεπτόκοκκα σωματίδια καθιζάνουν πολύ αργά και μπορούν να παραμείνουν σε αιώρηση στον αέρα για ημέρες ή εβδομάδες.

Εκτός από την καθίζηση (ξηρή απόθεση), τα σωματίδια απομακρύνονται και με υγρή απόθεση ενσωματωμένα μέσα σε σταγόνες βροχής (υγρή απόθεση)



Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Πηγές και σύσταση Χονδρόκοκκων σωματιδίων

Τα περισσότερα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι **πρωτογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές**.

- Ατμοσφαιρική σκόνη που προέρχεται από το έδαφος, τα πετρώματα, τις ανεμοθύελλες (σκόνη Σαχάρας). Η στοιχειακή της σύνθεση συνίσταται σε υψηλές συγκεντρώσεις Al, Si, Ca και O.
- Σωματίδια από τη μηχανική αποσύνθεση απορριμμάτων και πεσμένων φύλλων
- Γύρη από τα φυτά
- Πυρκαγιές και ηφαιστειακές εκρήξεις παράγουν τόσο χονδρόκοκκα όσο και λεπτόκοκκα σωματίδια

Ανθρωπογενείς πηγές: Λατομεία, Χυτήρια, Αγροτική καλλιέργεια

Πηγές και σύσταση Λεπτόκοκκων σωματιδίων

Τα **πρωτογενή λεπτόκοκκα σωματίδια ανθρωπογενούς προέλευσης** περιλαμβάνουν αυτά που προέρχονται από τη **φθορά των ελαστικών και των φρένων** των οχημάτων και τη **σκόνη από την τήξη μετάλλων**.

Επίσης προέρχονται από την **ατελή καύση καυσίμων άνθρακα** όπως **κάρβουνο, πετρέλαιο, βενζίνη και ντίζελ**.

Τα πετρελαιοκίνητα/ντιζελοκίνητα οχήματα παράγουν σωματίδια που περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό **στοιχειακό άνθρακα (αιθάλη)**.

Τα βενζινοκίνητα οχήματα παράγουν σωματίδια που περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό **οργανικές ενώσεις** (όχι στοιχειακό C).

Η **καύση ξύλου** σε οικιακά τζάκια ή ξυλόσομπες παράγει μεγάλες ποσότητες λεπτόκοκκων σωματιδίων που περιέχουν οργανικό κλάσμα (60-70%), ανόργανο κλάσμα (20-30%) και αιθάλη (10-15%).

Ένα πολύ μεγάλο ποσοστό των λεπτόκοκκων σωματιδίων παράγονται δευτερογενώς ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων μεταξύ αερίων και από τη συσσωμάτωση μικρότερων μορφών, συμπεριλαμβανομένων μορίων σε κατάσταση ατμού.

Σε σχέση με τα χονδρόκοκκα, **τα λεπτόκοκκα σωματίδια έχουν πολύ μεγαλύτερο οργανικό περιεχόμενο κατά μέσο όρο**.

Σε περιοχές **με φωτοχημικό νέφος** παράγονται αιωρούμενα σωματίδια πλούσια σε μερικώς οξειδωμένους υδρογονάνθρακες με ενσωματωμένο οξυγόνο (πχ καρβοξυλικά οξέα) ή και άζωτο (νιτροπαράγωγα)

Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Πηγές και σύσταση Λεπτόκοκκων σωματιδίων

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες που εκπέμπονται από την εξάτμιση της βενζίνης (πχ τολουόλιο) επίσης σχηματίζουν αερολύματα.

Οργανικά αερολύματα σχηματίζονται εύκολα από τους πτητικούς υδρογονάνθρακες στο επιφανειακό στρώμα **πετρελαιοκηλίδων**.

Ένα σημαντικό ποσοστό λεπτόκοκκων σωματιδίων αποτελούνται κυρίως **από ανόργανες ενώσεις θείου και αζώτου**.

Μεγάλο μέρος του θείου στην ατμόσφαιρα υπάρχει ως **διμεθυλοσουλφίδιο, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$** , που εκπέμπεται από τους ωκεανούς.

Επίσης ένα άλλο μακρόβιο ιχνοσυστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα είναι το **καρβονυλο-σουλφίδιο, COS**

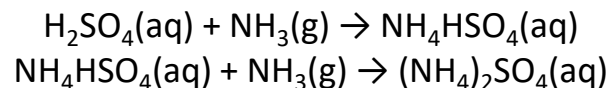
Το **θειικό οξύ (H_2SO_4)** που έχει προέλθει από την οξείδωση του αέριου ρύπου SO_2 , ταξιδεύει στον αέρα όχι ως αέριο, αλλά ως αεροζόλ λεπτών σταγονιδίων.

Ομοίως και το **νιτρικό οξύ (HNO_3)**, που έχει προέλθει από οξείδωση ρύπων NO_x , ταξιδεύει υπό τη μορφή αερολύματος εντός λεπτόκοκκων σωματιδίων (και όχι ως αέριο).

Εξουδετέρωση οξέων στην ατμόσφαιρα

Η οξύτητα τόσο του θειικού όσο και του νιτρικού οξέος εντός των αερολυμάτων μπορεί να εξουδετερωθεί με οξεο-βασική αντίδραση με **αέρια αμμωνία (NH_3)** η οποία απελευθερώνεται στον αέρα κυρίως από τα ζώα (υδρόλυση της ουρίας $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ των ούρων) και από τη χρήση λιπασμάτων.

Με τη δράση της NH_3 ως βάσης, τα οξέα (θειικό, νιτρικό) μετατρέπονται στα **διαλυτά άλατα** θειικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και νιτρικό αμμώνιο NH_4NO_3 εντός του αερολύματος



Η Χημεία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Τροπόσφαιρα

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Οι δείκτες PM

Ο δείκτης PM είναι το συνηθέστερο μέτρο της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων και αντιστοιχεί στην **ποσότητα σωματιδιακής ύλης που υπάρχει σε ένα συγκεκριμένο όγκο**. Εκφράζεται σε μονάδες **μg ανά m³ αέρα (μg.m⁻³)**. Επειδή η σωματιδιακή ύλη δεν είναι ομοιογενής, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο αριθμός γραμμομορίων.

Τα μικρότερα σωματίδια είναι πιο επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία και για αυτό συνήθως συλλέγονται και αναφέρονται μόνο εκείνα που έχουν διάμετρο ίση ή μικρότερη από μια συγκεκριμένη τιμή. Η τιμή αυτή, σε μm, αναφέρεται ως δείκτης PM.

PM₁₀: Η συνολική συγκέντρωση όλων των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από **10 μm**. Είναι όλο το εύρος των λεπτόκοκκων συν τα μικρότερα μέλη της περιοχής των χονδρόκοκκων. Ονομάζονται **εισπνεύσιμα σωματίδια** επειδή μπορούν να εισέλθουν στους πνεύμονες.

PM_{2.5}: Η συνολική συγκέντρωση όλων των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από **2.5 μm**. Περιλαμβάνει μόνο τα λεπτόκοκκα σωματίδια, τα οποία ονομάζονται **αναπνεύσιμα**. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να εισχωρήσουν βαθιά στους πνεύμονες και δεν είναι δυνατή η μεταφορά τους έξω από την αναπνευστική οδό.

Υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (ultrafine particles): Σωματίδια με πολύ μικρές διαμέτρους, συνήθως μικρότερες από **0,1 μm**.

Νανοσωματίδια: Ακόμα μικρότερα, με διαμέτρους κάτω από **0,02 μm**.

Η συνολική επιφάνεια μιας δεδομένης μάζας ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερη όταν εμφανίζεται ως μεγάλος αριθμός μικρών σωματιδίων παρά ως ένας μικρός αριθμός μεγάλων σωματιδίων. **Η μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια των πιο μικρών σωματιδίων τα κάνει πιο επικίνδυνα για την υγεία** γιατί μπορούν να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες επικίνδυνων ουσιών (πχ βαρέα μέταλλα)

Πρόβλημα 1: Έστω κ ένα δεδομένο μέτρο μήκους. Ας υποθέσουμε ότι ένα κυβικό σωματίδιο με διαστάσεις 3κ x 3κ x 3κ χωρίζεται σε 27 κύβους μεγέθους κ x κ x κ ο καθένας. Να υπολογιστεί η σχετική αύξηση της επιφάνειας που συμβαίνει.

Πρόβλημα 2: Εάν τα εκπεμπόμενα σωματίδια με συγκεκριμένη διάμετρο καθιζάνουν μετά από δύο ημέρες από τη στιγμή που θα εκπεμφθούν, πόσο χρόνο θα χρειαστούν για να καθιζήσουν σωματίδια από το ίδιο υλικό με τη μισή διάμετρο αν εκπέμπονται από καμινάδα ίδιου ύψους;