



UNIVERSITATEA ECOLOGICĂ DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ECOLOGIE ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI



Program de studii universitare de licență: Ecologie și Protecția Mediului

Forma de învățământ: învățământ cu frecvență redusă

Suport de curs pentru disciplina

ATMOSFERA ȘI CALITATEA AERULUI

Titular de disciplină

Prof. univ. dr. Constantin DĂNCIULESCU

București
2020

CUPRINS

Introducere	5
a. Date privind titularul de disciplină.....	5
b. Date despre disciplină	5
c. Obiectivele disciplinei.....	5
d. Competențe acumulate după parcurgerea cursului.....	6
e. Resurse și mijloace de lucru.....	6
f. Structura cursului	6
g. Cerințe preliminare.....	7
h. Durata medie de studiu individual	7
i. Evaluarea.....	7
Capitolul 1.....	8
ATMOSFERA TERESTRĂ.....	8
1.1. Introducere	8
1.2. Conținut.....	8
1.3. Rezumat.....	12
1.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	12
1.5. Bibliografie recomandată	12
Capitolul 2.....	13
MEDIUL ÎNCONJURĂTOR.....	13
2.1. Introducere	13
2.2. Conținut.....	13
2.3. Rezumat.....	25
2.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	25
2.5. Bibliografie recomandată	25
Capitolul 3.....	26
FORME ALE DEGRADĂRII ATMOSFEREI.....	26
3.1. Introducere	26
3.2. Conținut.....	26
3.3. Rezumat.....	31
3.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	31
3.5. Bibliografie recomandată	32
Capitolul 4.....	33
IMPACTUL ACTIVITĂȚII UMANE ASUPRA ATMOSFEREI	33

4.1. Introducere	33
4.2. Conținut.....	33
4.3. Rezumat.....	40
4.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	40
4.5. Bibliografie recomandată	40
Capitolul 5.....	41
EFECTELE NOCIVE ALE POLUANȚILOR ATMOSFERICI.....	41
5.1. Introducere	41
5.2. Conținut.....	41
5.3. Rezumat.....	49
5.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	49
5.5. Bibliografie recomandată	49
Capitolul 6.....	50
METODE DE CALCUL A EMISIILOR.....	50
6.1. Introducere	50
6.2. Conținut.....	50
6.3. Rezumat.....	57
6.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	58
6.5. Bibliografie recomandată	58
Capitolul 7.....	59
REDUCEREA EMISIILOR.....	59
7.1. Introducere	59
7.2. Conținut.....	59
7.3. Rezumat.....	70
7.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	70
7.5. Bibliografie recomandată	71
Capitolul 8.....	72
METODE DE MĂSURARE A EMISIILOR.....	72
8.1. Introducere	72
8.2. Conținut.....	72
8.3. Rezumat.....	84
8.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	84
8.5. Bibliografie recomandată	84
Capitolul 9.....	85
MONITORIZAREA POLUANȚILOR ATMOSFERICI ÎN ROMÂNIA	85

9.1. Introducere	85
9.2. Conținut.....	85
9.3. Rezumat.....	95
9.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor	95
9.5. Bibliografie recomandată	95

Introducere

Cursul este destinat, în principal, studenților Facultății de Ecologie și Protecția Mediului din cadrul Universității Ecologice din București – învățământ cu frecvență redusă (IFR), dar poate constitui un util material de studiu și pentru studenții la învățământ cu frecvență (IF).

a. Date privind titularul de disciplină

Nume și prenume:	Prof. univ. dr. Constantin DĂNCIULESCU
E-mail:	constantindanciulescu@gmail.com Constantin.danciulescu@ueb.education

b. Date despre disciplină

Anul de studiu:	1
Semestrul:	2

c. Obiectivele disciplinei

Obiectivul general al disciplinei	• Prezentarea atmosferei terestre – structură, compoziție, proprietăți – în contextul existenței acesteia ca parte a mediului înconjurător; • Explicarea conceptului de Calitatea a Mediului – în principal de Calitate a Aerului – apoi prezentarea poluării acesteia: tipurile de poluanți ai aerului atmosferic, respectiv sursele de poluare; • Formele degradării atmosferei, impactul activităților umane asupra atmosferei, respectiv efectele nocive ale poluanților atmosferici reprezintă baza conținutului acestui curs; • În contextul existenței unui control riguros al poluanților aerului atmosferic, abordarea metodelor de calcul a emisiilor, tehnicile de reducere a emisiilor și principalele metode de măsurare a emisiilor, gaze și de praf, completează conținutul acestui curs. • Studiile de caz abordate în curs, însoțite de imagini foto sau video și dezvoltate ulterior de studenți prin referate, reprezintă o caracteristică a acestui curs în scopul cunoașterii de către student a tehnicii de întocmire a unui raport de mediu, elementul principal în ceea ce înseamnă Monitorizarea Calității Aerului.
Obiectivele specifice	• Dezvoltarea capacității de a utiliza în contextul protecției mediului termeni și noțiuni specifice studiului atmosferei și calității aerului. • Înțelegerea importanței atmosferei și calității aerului pentru fundamentarea politicilor și strategiilor privind ecologia și protecția mediului.

d. Competențe acumulate după parcurgerea cursului

Competențe profesionale	• Identificarea și utilizarea surselor de informații necesare pentru întocmirea aplicațiilor la noțiunile teoretice prezentate la curs. • Operarea cu un minim vocabular de termeni de specialitate • Capacitatea de a monitoriza ansamblul tuturor formelor de poluare a atmosferei, naturale sau antropice, consecințele manifestării acestora, cu impact ecologic, al degradării mediului
Competențe transversale	• Înțelegerea importanței studiului atmosferei și calității aerului pentru fundamentarea politicilor și strategiilor privind ecologia și protecția mediului • Dezvoltarea capacității de a utiliza în contextul protecției mediului termeni și noțiuni specifice calității aerului.

e. Resurse și mijloace de lucru

Pentru o pregătire temeinică, vă sugerăm să efectuați toate testele de evaluare, astfel încât rezultatul pregătirii dumneavoastră să fie cât mai obiectiv. De asemenea, vă sugerăm să vă alcătuiți propriile dumneavoastră planuri și scheme, acestea ajutându-vă la o mai bună sistematizare a cunoștințelor dobândite.

Fiecare curs debutează cu prezentarea obiectivelor pe care trebuie să le atingeți – din punctul de vedere al nivelului de cunoștințe – prin studierea temei respective. Vă recomandăm să le citiți cu atenție și apoi, la sfârșitul cursului, să le revedeți pentru a verifica dacă le-ați atins în întregime.

Testele de evaluare prezente la sfârșitul fiecărui curs vă vor ajuta să verificați modalitatea specifică de învățare și să vă îmbunătățiți cunoștințele. Timpul recomandat rezolvării testelor este de 30 de minute. Rezolvați testele numai după studierea în întregime a unui curs și nu vă uitați la răspunsuri decât după rezolvarea testului și numai dacă nu reușiți să găsiți răspunsul prin recitirea cursului.

La fiecare curs există indicată o bibliografie selectivă pe care vă sfătuim să o parcurgeți.

f. Structura cursului

Cursul ATMOSFERA SI CALITATEA AERULUI este alcătuit din 9 capitole (fiecare capitol fiind aferent unei **unități de învățare**):

Capitolul 1. Atmosfera terestră

Capitolul 2. Mediul înconjurător

Capitolul 3. Forme ale degradării atmosferei

Capitolul 4. Impactul activității umane asupra atmosferei

Capitolul 5. Efectele nocive ale poluanților atmosferici

Capitolul 6. Metode de calcul a emisiilor

Capitolul 7. Reducerea emisiilor

Capitolul 8. Metode de măsurare a emisiilor

Capitolul 9. Monitorizarea poluanților atmosferici în România

La sfârșitul fiecărui capitol beneficiați de modele de teste de autoevaluare care vă vor ajuta să stabiliți singuri ritmul de învățare.

Cursul ATMOSFERA SI CALITATEA AERULUI poate fi studiat atât în întregime, potrivit ordinii prestabilite a capitolelor, dar se poate și fragmenta în funcție de interesul propriu mai accentuat pentru anumite teme. Însă, în vederea susținerii examenului este obligatorie parcurgerea tuturor celor 9 capitole și efectuarea testelor prezentate.

g. Cerințe preliminare

Pentru o mai bună înțelegere a materiei, este necesară coroborarea cunoștințelor dobândite în cadrul acestei discipline cu cele acumulate în anii de liceu la FIZICĂ și la MATEMATICĂ, respectiv la cursul de FIZICA MEDIULUI, având în vedere că disciplina se studiază în anul I semestrul 2.

h. Durata medie de studiu individual

Durata medie de învățare estimăm a fi de aproximativ 28 de ore, iar pentru examen ar fi necesar un studiu de o săptămână.

Studierea fiecărui capitol necesită un efort estimat la 2 ore, astfel încât să se fixeze temeinic cunoștințele specifice acestui domeniu.

i. Evaluarea

Înainte de examen este indicat să parcurgeți din nou toată materia, cu atenție, durata estimată pentru această activitate fiind de aproximativ o săptămână.

Forma de evaluare (E-examen, C-colocviu/test final, LP-lucrări de control)		%
Stabilirea notei finale (procentaje)	- evaluarea finală	60
	- activități aplicative /laborator/lucrări practice/proiect etc.	10
	- teste pe parcursul semestrului	30

Capitolul 1.

ATMOSFERA TERESTRĂ



1.1. Introducere

În cuprinsul acestui capitol sunt prezentate cunoștințele referitoare la structura atmosferei terestre și a aerosolului atmosferic.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



1.2. Conținut

1 Structura atmosferei terestre

Atmosfera este învelișul gazos al Pământului, care se menține în jurul lui datorită gravitației. Moleculele din aer sunt supuse pe de o parte gravitației, iar pe de altă parte forței centrifuge determinate de rotația Pământului. Distanța la care aceste două forțe se echilibrează constituie grosimea cea mai mare pe care o poate avea atmosfera. În realitate, datorită mișcării lor, moleculele scapă din câmpul gravitațional terestru cu mult înainte ca această grosime să fie atinsă. Ținând seama de vitezele moleculelor, corespunzătoare temperaturilor din atmosfera înaltă, s-a calculat că grosimea maximă posibilă a atmosferei este de 3000 km. Masa totală a atmosferei este circa $5 \cdot 10^{18}$ kg, iar jumătate din aceasta se găsește între sol și nivelul situat la $h \approx 5$ km.

Aerul uscat la nivelul mării are următoarea compoziție:

Nr. crt.	Gazul	Masa moleculară [u]	Presiunea parțială $\left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$	Concentrația moleculară $[\text{cm}^{-3}]$	Cantitatea (%)
1.	Aer uscat	28,9	$1,013 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{19}$	100
2.	N ₂	28	$7,904 \cdot 10^4$	$2,11 \cdot 10^{19}$	78,09
3.	O ₂	32	$2,119 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{18}$	20,95
4.	Ar	39,9	$9,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^{17}$	0,93
5.	CO ₂	44	30,66	$8,1 \cdot 10^{15}$	0,03
6.	H ₂	2	10,66	$2,7 \cdot 10^{15}$	0,00005
7.	Ne	20,2	1,1996	$3,2 \cdot 10^{14}$	0,0018
8.	He	4	0,3999	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,00052

După repartitia verticală a temperaturii aerului, în atmosferă se delimitează următoarele regiuni:

- troposfera: de la suprafața solului până la înălțimea de 10-15 km;
- stratosfera: deasupra troposferei până la 30-35 km;
- mezosfera: deasupra stratosferei până la 80-100 km;
- termosfera: de la limita mezosferei până la 1000-1200 km;
- exosfera: deasupra termosferei până la aproximativ 3000 km.

Între aceste regiuni se află zone de tranziție, cu grosimi variabile de la câteva sute de metri până la câțiva km. Aceste zone se numesc: tropopauza, stratopauza, mezopauza, termopauza.

Troposfera și stratosfera, adică zona din atmosfera terestră în care se resimte influența suprafeței Pământului atât din punct de vedere dinamic cât și din punct de vedere termic reprezintă **stratul**

limită atmosferic. Aici se desfășoară cvasitotalitatea activităților umane care sunt influențate de vântul din acest strat și care, la rândul lor, influențează caracteristicile stratului limită atmosferic. În acest strat au loc importante fenomene termice și aerodinamice legate de interacțiunea atmosferei cu suprafața solului și a apei, interacțiune care conduce la apariția de perturbații meteorologice și care apoi, prin mecanisme de transport turbulent, sunt propagate în zona exterioară stratului limită atmosferic, adică în **atmosfera liberă**, reprezentată de mezosferă, termosferă și exosferă. În această parte superioară a atmosferei Pământului ionii și electronii sunt prezenți în număr suficient de mare pentru a influența propagarea undelor radio.

Grosimea stratului limită atmosferic depinde de valoarea vitezei medii a vântului din atmosfera liberă, de stratificarea verticală a temperaturii, de dimensiunile, forma și repartitia rugozității terenului. Ea poate fi considerată ca egală cu altitudinea la care deplasările verticale ale aerului devin neglijabile.

Fenomenele complexe care se produc în zona stratului limită atmosferic și care influențează activitățile umane sunt:

- acțiunea vântului;
- acțiunea combinată a vântului și zăpezii cu urmărirea aglomerărilor de zăpadă;
- dispersia poluanților gazoși în atmosferă;
- captarea energiei eoliene etc.

2. Aerosolul atmosferic

Particulele solide și lichide din atmosfera Pământului influențează în permanență viața. Ele controlează vizibilitatea în aer, intensitatea radiației solare care atinge suprafața Pământului, precum și proprietățile electrice, magnetice și radioactive ale mediului atmosferic. Aceste particule joacă de asemenea un rol foarte important în reglarea ciclului apei în natură.

După timpul lor de viață **constituenții gazoși ai atmosferei** se pot împărți astfel:

- a) **constituenți cvasi-constanți** (QC) al căror timp de viață este de ordinul miilor de ani (N_2 , O_2 , He, Ne, Ar, Kr, Xe);
- b) **constituenți care variază lent** (VL) al căror timp de viață este de câteva luni până la câțiva ani (CH_4 , O_3 , N_2O , CO_2 , CO, H_2);
- c) **constituenți care variază rapid** (VR) al căror timp de viață este de câteva zile sau mai puțin (SO_2 , H_2S , NO, NO_2 , NH_3).

Aerosolul reprezintă sistemul care conține particule lichide sau solide suspendate într-un gaz. Dacă gazul este aerul atmosferic atunci aerosolul se numește **aerosol atmosferic**. În această suspensie gazoasă se obișnuiește să se includă alături de particulele solide, toate particulele lichide, cu excepția hidrometeorilor (adică picături de ploaie și cristale de gheață).

În stratul limită atmosferic, numit din acest punct de vedere și **omosferă**, compoziția atmosferei este relativ uniformă. În atmosfera liberă compoziția atmosferei începe să varieze puternic datorită separării gravitaționale a constituenților ei și datorită radiației solare care disociază unii constituenți și stimulează formarea altora. Din acest punct de vedere această parte a atmosferei se mai numește și **eterosferă**.

2.1. Sursele de aerosol atmosferic. Particulele de aerosol atmosferic au dimensiuni variate; de la dimensiunea câtorva molecule până la particule cu diametrul mai mare de 100 μm . Din acest punct de vedere, aerosolul atmosferic se poate împărți în următoarele grupe dimensionale, împărțire în acord și cu tehnicile de măsurare:

- a) particule Aitken (detectate cu ajutorul detectorului de particule Aitken);
- b) particule mici cu: $0,05 \leq r \leq 0,1 \mu m$;
- c) particule mari: $0,1 \leq r \leq 1,0 \mu m$;
- d) particule gigante: $r > 1,0 \mu m$.

În afară de contribuția neînsemnată a meteoriților și a polenului, particulele de aerosol sunt rezultatul a două procese de bază:

- 1) **dezintegrarea și dispersia de materiale de la suprafața Pământului:**

- de la suprafața uscatului,
- de la suprafața oceanului planetar

2) reacțiile chimice și condensarea gazelor și a vaporilor din atmosferă.

2.2. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin dezintegrarea și dispersia la suprafața uscatului. Suprafața uscatului eliberează în atmosferă particule de la surse naturale și antropice. Cele mai multe particule sunt produse prin acțiune vulcanică.

Aerosolul biologic (polenul, sporii) este împrăștiat prin mișcarea aerului. Dimensiunile acestor particule sunt între 3 și 150 μm . Importante cantități de astfel de particule sunt eliberate de pădurile tropicale.

O mare parte din suprafața Pământului este acoperită de roci și sol lipsit de vegetație. Aceasta eliberează **particule de compuși de silicat** care sunt dezintegrate chimic și mecanic prin acțiunea cumulată a vântului, apei, variațiilor de temperatură și unele gaze: O_2 , CO_2 . diametrele acestor particule sunt mai mari de 0,1 μm . Silicatul astfel eliberat este transportat în sus prin mișcările aerului. Un exemplu bine cunoscut și vizibil pentru acest proces este formarea norilor de praf emiși din deșertul Sahara și identificați în aer deasupra Atlanticului, Pacificului și Oceanului Indian. Praful saharian s-a găsit în atmosferă mai ales între 1,5 și 3,7 km. Razele acestor particule au dimensiuni tipice, cuprinse între 0,3 și 20 μm .

Mecanismul prin care particule de sol, minerale sau nisip sunt purtate de aer, nu este ușor de explicat. Principala dificultate în a explica acest mecanism este descreșterea vitezei vântului cu înălțimea. Este necesară o stare de turbulență în atmosferă care să determine erodarea suprafețelor fie direct, fie ca rezultat al bombardamentului cu particule care sunt în mișcare. Acest ultim proces se numește **saltație**. Viteza vântului necesară pentru saltație este funcție de dimensiunea particulelor. Dacă particulele au fost antrenate prin ridicare aerodinamică în straturile de aer învecinate solului, distribuția lor dimensională cu înălțimea este determinată de acțiunea forței gravitaționale și a curenților verticali de aer.

Particulele emise de vulcani sunt rezultatul atât al mecanismelor de dezintegrare mecanică cât și al conversiei gaz-particulă. Vulcanii sunt surse importante de aerosol cu dimensiuni până la 100 μm mai ales pentru troposferă și stratosferă.

Particulele expulzate în atmosferă prin procese industriale sunt de asemenea rezultatul atât al mecanismelor de dezintegrare mecanică cât și al conversiei gaz-particulă. Particulele de Na_2SO_4 , NH_4HSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, NaOH , Na_2SO_3 și H_2SO_4 au dimensiuni de la submicroni până la sute de microni și cantități importante de astfel de particule au fost evidențiate în atmosferă.

2.3. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin dezintegrarea și dispersia la suprafața oceanului. Oceanul este o sursă importantă de aerosoli. Particulele de aerosoli marin se obțin astfel:

a) **direct din spuma valurilor când vântul suflă deasupra oceanului.** Picăturile de apă desprinse se evaporă și formează particule de sare marină (NaCl);

b) **prin explozia bulelor de gaz care ating suprafața apei.**

Particulele produse în acest fel sunt compuse în cea mai mare parte din NaCl , reflectând astfel compoziția apei de mare. Printre alte substanțe, apa de mare conține sulfati, dar și CO_3^{2-} , K^+ , Mg^{2+} și Ca^{2+} . Compoziția chimică a particulelor de apă marină este diferită de compoziția apei oceanice. După formare aceste particule pot să-și modifice compoziția ca rezultat al reacțiilor cu gazele din atmosferă și coagulării cu alte particule de aerosol din atmosferă.

Viteza de formare a bulelor crește cu creșterea vitezei vântului. Spargerea valurilor determină spuma (**sprayul marin**), după care picăturile se evaporă formându-se particulele de aerosol (NaCl). Cele mai mici particule de sare ($r < 0,3 \mu\text{m}$) pot fi obținute din bule a căror formare este independentă de viteza vântului. Numărul de particule de aerosol produse prin spargerea bulelor de gaz crește cu creșterea dimensiunii bulelor. O bulă cu dimensiunea de câțiva milimetri formează câteva sute de particule prin spargere.

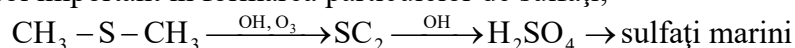
Particulele de aerosol marin sunt transportate la nivele înalte și deasupra continentelor datorită deplasării maselor de aer. Presupunând că în medie o particulă de sare marină în aer are o masă de

$3 \cdot 10^{-14}$ g se poate estima că într-un an se produc $3 \cdot 10^{11}$ de particule de sare marină. Observațiile au arătat că suprafața oceanului este o sursă nu numai de săruri anorganice ci și organice.

2.4. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin reacții chimice și condensarea vaporilor. Particulele formate la suprafața oceanului și uscatului au în general raze mai mari decât $0,1 \mu\text{m}$. Aceasta înseamnă că particulele Aitken sunt produse prin alte mecanisme, ca de exemplu condensarea vaporilor, precedată în cele mai multe cazuri de reacții chimice ale gazelor. Aceste reacții sunt în general inițiate de procese fotochimice.

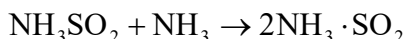
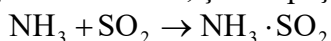
Printr-o serie de măsurători s-a observat că iarna concentrația particulelor Aitken este mai mică decât vara, respectiv în timpul zilei s-au detectat mai multe particule decât noaptea. Această ultimă constatare întărește ideea că particulele cu raze mai mici decât $0,1 \mu\text{m}$ sunt produse prin reacții fotochimice.

Un exemplu de formare a particulelor de aerosol în atmosferă îl reprezintă **obținerea de particule de sulfați și azotați din precursori gazoși**. În aerul continental aceste particule provin din dioxid de sulf și oxizi de azot emiși în atmosferă, în principal, din diferite surse de poluare, în special prin arderea combustibililor fosili. Cercetări au arătat că dimetilsulfura (DMS) de origine oceanică joacă un rol important în formarea particulelor de sulfați;

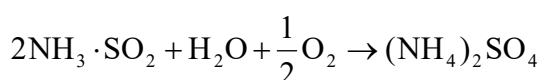


Emisia de DMS este rezultatul variației temperaturii, acțiunii luminii, dar și al proceselor microbiologice din ocean. Lucrări recente demonstrează că principalul gaz emis de plantele de pe Pământ este DMS. Emisia oceanică de DMS este de 1 Tmol/an, în timp ce emisia maximă pe continent este de $0,1$ Tmol/an. În atmosferă o parte din moleculele de DMS sunt convertite în SO_2 , respectiv în sulfați. O altă parte de molecule DMS produce acid metanosulfonic și numeroși alți compuși. Reacțiile sunt inițiate de radicalii OH și NO_3 . Combinarea O_2 și N_2 la temperaturi înalte produsă prin acțiunea luminii constituie principala sursă globală a nitrogenului care constituie precursorul gazos.

Stratul de aerosol sulfat din stratosferă se formează în special datorită gazelor de tipul SO_2 eliberate în atmosferă în timpul erupțiilor vulcanice, și mai puțin prin efecte biologice:



care în prezența vaporilor de apă și a oxigenului molecular se transformă în sulfat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



În mediul natural formarea de particule aerosol se datorează eliberării de hidrocarburi naturale de la vegetație. Astfel, pădurile, iarba, culturile au rol însemnat în acest proces, constituind surse de aerosol.

În mediul urban și industrial răcirea vaporilor care au presiuni de saturație redusă, realizată în timpul combustiei, produce o cantitate mare de particule de aerosol, compusă în principal din materiale carbonice.

Un caz special de producere a aerosolului prin conversia gaz-particulă îl reprezintă **transformarea ireversibilă a gazelor în prezența particulelor de nor și ceață**. Un exemplu în acest sens este formarea sulfatului din dioxidul de sulf gazos absorbit de elementele de nor și ceață.

Pe baza măsurătorilor efectuate din avion, a fost estimată viteza de formare a particulelor Aitken în troposferă; într-o coloană de aer cu aria bazei de 1 cm^3 se formează în fiecare secundă circa $3 \cdot 10^4$ particule. O pătrime din această cantitate este rezultatul activității umane.

Timpul de viață și concentrația particulelor de aerosol în atmosferă sunt mult mai dificil de estimat decât pentru constituenții gazoși din atmosferă. Aceasta, deoarece particulele de aerosol, în special cele mai mici, sunt într-o continuă schimbare în dimensiune și structură, pierzându-și astfel identitatea. Drept urmare, termenul de “timp de viață” nu se aplică particulelor individuale de aerosol, ci mai degrabă global, tuturor particulelor aflate în suspensie. Se poate aplica de asemenea

la anumite substanțe în suspensie în aer ca, de exemplu, particulelor de silicați sau particulelor de sare marină.

Estimările pentru timpii de viață făcute înainte și după 1970 sunt prezentate în următorul tabel:

Stratul din atmosferă	Timpul de viață	
	Înainte de 1970	După 1970
Sub 1,5 km	-	0,5 – 2 zile
Troposferă joasă	6 zile – 2 săptămâni	2 zile – 1 săptămână
Troposferă medie și superioară	2 săptămâni – 1 lună	1 – 2 săptămâni
Tropopauză	-	3 săptămâni - 1 lună
Stratosferă joasă	6 luni – 2 ani	1 – 2 luni
Stratosferă superioară	2 – 5 ani	1 -2 ani
Mezosferă superioară	5 – 10 ani	4 – 20 ani

Se poate observa că datele mai recente tind către valori mai mici față de cele estimate înainte de 1970. În plus, timpul de viață al particulelor de aerosol crește cu înălțimea în atmosferă; de la câteva zile în troposfera joasă la câteva săptămâni în troposfera superioară, luni și chiar ani în stratosferă.

Timpul de viață al sării marine în atmosferă este de interes fizic, în special în fizica norilor, deoarece aceste particule joacă un rol important în formarea picăturilor din nori.



1.3. Rezumat

Atmosfera terestră este prezentată mai întâi din punct de vedere al gazelor care o compun, al dimensiunii acesteia, apoi al structurii acesteia pe regiuni. Aerosolul atmosferic este prezentat din punct de vedere al surselor care îl creează, al mecanismelor prin care sunt produse în atmosferă particulele de aerosol.



1.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Care este compoziția aerului atmosferic, din ce regiuni este formată atmosfera?
2. Ce reprezintă stratul limită atmosferic, dar atmosfera liberă?
3. Ce este aerosolul atmosferic, de câte feluri sunt particulele de aerosol atmosferic?
4. Care sunt procesele de bază pentru obținerea particulelor de aerosol?



1.5. Bibliografie recomandată

1. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Fizica mediului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013.
2. S. Ștefan – *Fizica aerosolului atmosferic*, Editura All, București, 1998

Capitolul 2.

MEDIUL ÎNCONJURĂTOR



2.1. Introducere

În cadrul acestui capitol, studenților le sunt prezentate noțiuni referitoare la conceptul de mediu înconjurător, de ecosistem, referiri la: factorul de mediu aerul, la calitatea mediului, la cauzele poluării, la poluanții aerului atmosferic. Stadiul actual și previziuni privind starea aerului, respectiv conceptul de dezvoltare durabilă a omenirii încheie acest capitol.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



2.2. Conținut

1. Conceptul de mediu înconjurător

Totalitatea forțelor **abiotice** (fizice) și **biotice** (de viață) care influențează existența unei **unități vitale** (sistem viu) constituie **mediul înconjurător**. Cu alte cuvinte, ***mediul înconjurător reprezintă totalitatea factorilor naturali și artificiali care, în strânsă interacțiune, influențează echilibrul ecologic.*** Pe lângă fenomenele fizice obișnuite, ca vântul și ploaia, mediul cuprinde și fenomene majore din cosmos (radiațiile cosmice).

Omul, de-a lungul istoriei, a dovedit o bună capacitate de adaptare la condițiile de mediu, limitele acestuia extinzându-se continuu. Folosind însușirile mediului, omul a trebuit să-l cunoască, devenind astfel conștient de existența acestuia.

După apariția omului, pe Pământ s-au produs o serie de modificări, având două tipuri de cauze:

Cauze naturale: schimbări climatice, erupții vulcanice, cutremure, uragane etc.

Vulcanii generează emisii de poluanți (cenușă, compuși ai sulfului, oxizi de azot și de carbon), cu efecte negative asupra ecosistemelor la scară locală, regională și chiar globală.

Cutremurele de pământ distrug solul și subsolul, afectează construcții și instalații, poluează aerul cu particule solide și gaze, cauzează pierderi de vieți omenești.

Furtunile antrenează praf/nisip care împiedică vizibilitatea, distrug vegetația și ecosistemele aferente, afectează prin inundații flora, fauna, așezări umane, căi de transport, construcții și instalații industriale, generează emisii de ozon datorită descărcărilor electrice, care prin trăsnet pot provoca incendii cu distrugerea florei și faunei.

Seceta prelungită, cauzată de menținerea unor valori ridicate ale temperaturii aerului ambiant, compromite recoltele, distruge ecosistemele, inclusiv prin provocarea de incendii ale biomasei, cu degajări importante de poluanți în atmosferă.

Descompunerea materiilor organice (vegetale și animale) conduce la degajarea unor poluanți (metan, hidrogen sulfurat, amoniac, etc).

Radioactivitatea terestră, prin radionuclizi și descendenții lor emanați de roci sau de ape subterane în anumite zone, poate influența starea de sănătate a populației.

Căderile de meteoriți afectează solul, fauna și flora în zonele de impact, contribuind și la creșterea nivelului de radioactivitate al Terrei.

Solul, în anumite condiții, difuzează în aer și apă: particule solide rezultate din erodare, particule organice provenite din descompunerea plantelor și animalelor, substanțe odorante complexe.

Apa (din oceane, mări sau lacuri), prin degajarea unor aerosoli încărcati cu săruri (sulfați, cloruri) produce fenomene de coroziune asupra construcțiilor și instalațiilor (rețelelor electrice) limitrofe.

Plantele pot genera impacturi asupra mediului înconjurător prin fungi, polen, spor de mucegaiuri, care sunt antrenați de vânt și transportați la diverse distanțe.

Cauze antropice (datorate intervenției omului), la început neînsemnate: defrișări pe suprafețe reduse, mici construcții pentru adăpost, natura suferind puțin, fiind capabilă să se refacă prin forțe proprii. Mai târziu, începând din neolitic (anii 8000 - 7000 î.Hr.) se înregistrează o adevărată explozie demografică. Populația era preocupată de domesticirea și creșterea animalelor, de cultura plantelor, ceea ce a implicat defrișări masive prin incendii. Au început așadar să se înlocuiască ecosisteme naturale cu altele noi, artificiale, create de om (antropice). Civilizațiile s-au dezvoltat în bazinele marilor râuri: Tigru, Eufrat, Nil, Indu, Iantzi etc. Pământul era acoperit în proporție de 70-75% de păduri, suprafața deșerturilor reprezentau numai 18%. În prezent, suprafața acoperită de păduri reprezintă numai 8%, iar suprafața de soluri erodate de circa 36%.

Omenirea a cauzat și câteva erori ecologice în decursul timpului, producătoare de adevărate catastrofe ecologice: despăduririle excesive și irigațiile artificiale pe văile Tigrului și Eufratului, care au produs deșertificarea Mesopotamiei (astăzi Irak).

Deșerturile au făcut parte din peisajul geografic în proporție de aproximativ 10%, fiind localizate în centrul Africii (la nord de Ecuator), în Asia subtropicală, Australia, America, în depresiuni joase puternic ecranate de munți, sau șesuri cu vegetație puțină. Astăzi, 33,6% din suprafața uscatului este formată din deșerturi și semideșerturi, ce se întind pe miliarde de ha. Pentru delimitare, zonele cu precipitații mai mici de 150 mm/an sunt considerate deșerturi, iar cele cu 150-200 mm/an sunt semideșerturi. În Africa sunt 1794,3 mil. ha transformate în deșert: Sahara, Libian, Arabic, Sirian, Kalahari, în Asia 1647,6 mil. ha de deșert: Gobi, Karakum, Tigar, în Australia 150 mil. ha, în America de Nord 50,4 mil. ha, în America de Sud 53,6 mil. ha, iar în Europa, la nord de Marea Caspică, sunt 6,4 mil. ha deșertificate.

Din păcate, deșerturile avansează anual cu 60.000 km², afectând cam 16% din populația globului, adică peste 600 milioane de locuitori, cărora le este afectat sistemul de hrană, alimentația cu hrană și apă, accentuând malnutriția și sărăcia.

Cauza extinderii deșerturilor este explozia demografică, care a provocat o serie de acțiuni dăunătoare mediului: defrișări prin tăiere sau incendiere, crearea lacurilor artificiale, de baraj, care modifică clima, produc băltiri, sărături, presiuni în roci etc.

Actualmente, industria, transporturile, agricultura, marile aglomerări urbane, conflictele armate afectează profund și uneori ireversibil mediul natural.

Astfel mediul natural a fost înlocuit cu un mediu transformat de om, care se numește **mediu umanizat, antropizat**.

2. Factorul de mediu aerul

În ecologie se folosește foarte mult termenul de **factor de mediu** sau **factor ecologic**. De regulă, în mod tradițional, factorii sunt clasați în **abiotici** și **biotici**. Dintre factorii abiotici pot fi menționați: aerul, apa și solul.

Aerul este mediul gazos foarte important pentru plante și animale prin elementele pe care le conține: azot, $3,8 \cdot 10^{18}$ kg, oxigen, $1,15 \cdot 10^{18}$ kg, dioxid de carbon, $0,002 \cdot 10^{18}$ kg etc.

În condițiile de pe Pământ nu se pot produce schimbări catastrofale de compoziție sau de presiune parțială. Oceanul atmosferic este unic și mobil, prin difuzia componentilor se ajunge la o uniformizare rapidă a compoziției, chiar în preajma marilor consumatori de oxigen.

Din punct de vedere ecologic, poluarea atmosferei are două aspecte:

- aspectul direct, determinând modificarea compoziției atmosferei,
- aspectul indirect, determinat de rolul de vehicul pe care-l joacă atmosfera în transportul rapid al multor agenți poluanți.

Compoziția atmosferei poate suferi alterări pe termen lung, ca de exemplu, modificarea concentrației oxigenului prin combinarea sa cu carbonul și hidrogenul din combustibili fosili, sau prin micșorarea capacității de fotosinteză a plantelor. Exploatarea nerațională a pădurilor (veritabile uzine naturale de oxigen) reprezintă un pericol potențial pentru reciclarea oxigenului. Din fericire,

importanța cea mai mare pentru fotosinteză revine vegetației din apele mărilor și oceanelor, acolo unde abia acum a început să se resimtă partea distructivă a activității omului. Dacă hidrosfera va fi puternic contaminată cu substanțe toxice inhibitoare ale procesului de fotosinteză (maree negre, de exemplu) atunci vor apărea grave probleme în legătură cu circuitul oxigenului în natură.

Pentru studiile de mediu și pentru ecologie este foarte important de menționat parametrul esențial al aerului: lumina. Aceasta provine integral de la Soare, contribuția luminii artificiale în procesul de fotosinteză fiind încă neglijabil în contextul economiei terestre. Soarele este și principalul furnizor de căldură.

O mare parte din radiația solară se reîntoarce în spațiul cosmic, prin reflexie, datorită albedoului¹ mărilor, oceanelor și solului.

Din energia solară care ajunge la suprafața Pământului, doar 1,6% este utilizată pentru fotosinteză în mediul terestru și 0,3% de către fitoplanctonul marin. Cu toate acestea, cantitativ, procesul de fotosinteză este mult mai important în mediul acvatic decât pe uscat. Parametrii de interes ecologic ai luminii sunt **intensitatea și culoarea** (lungimea de undă).

Intensitatea luminii pe Pământ variază în funcție de momentul zilei, de latitudine, de anotimp și de acoperirea cerului. Primii factori nu pot fi influențați de om, dar emisiile de fum reduc intensitatea radiațiilor solare, dereglând procesul de fotosinteză. Acesta este proporțional cu intensitatea luminii, dar nu liniar, depinzând de felul plantei, de prezența apei, a CO₂, sau de intervenția unor factori interni.

3. Conceptul de ecosistem

Ecologia este centrată pe relațiile funcționale existente între elementele biotice și abiotice ale mediului. Combinația acestor elemente formează **ecosistemul**. Ecosistemul este un sistem complex caracterizat prin schimb de masă și energie. În compoziția lui intră:

- elemente abiotice (aer, apă, sol);
- elemente biotice (producători, consumatori, descompunători).

Fiecare organism joacă un rol specific; se spune că el ocupă o anumită **nișă** în cadrul sistemului. Dacă fluxul energetic este uni-direcțional, masa dintr-un ecosistem poate fi reciclată de mai multe ori.

Astfel, atomul de carbon poate deveni parte a plantelor, a animalelor (consumatori), a detritusului² organic, degradat în carbon anorganic și să fie apoi reîncorporat în biomasa plantei. Vorbim astfel de un ciclu constant al masei (hrana) structurat în cicluri biogeochimice. Întreaga biosferă poate fi privită ca o parte a uriașelor cicluri bioecologice ale întregii planete. Deci ecosistemul reprezintă o abordare conceptuală, la fel de mult ca o abordare spațială, extrem de utilă pentru a studia comportarea și evoluția populațiilor biologice din cadrul unei zone date.

4. Calitatea mediului

Prin calitatea mediului se înțelege starea acestuia la un moment dat, rezultată din integrarea tuturor elementelor sale structurale și funcționale, capabile să asigure o ambianță satisfăcătoare necesităților multiple ale vieții omului.

Dacă, inițial, calitatea mediului se aprecia doar prin potențialul său natural, o dată cu dezvoltarea economică a civilizației umane, cu manifestări de poluare tot mai frecvente, conceptul de calitate a mediului s-a diversificat, referindu-se la calitatea aerului, apei și solului. S-au stabilit condiții riguroase de calitate prin standarde la nivel național și internațional. Standardele referitoare la protecția mediului, de tip național și cele ale Uniunii Europene au caracter obligatoriu att în țară, cât și în țările membre.

Mediul natural are potențial pentru a rezista la diferite forme și intensități de presiune umană. Deci are un câmp de toleranță cu limite date de starea sa naturală. De exemplu, **calitatea aerului** se

¹ Albedou - Mărime fotometrică egală cu raportul dintre intensitatea luminii radiate difuz de un corp și intensitatea luminii care cade pe acel corp.

² Detritus - substanță minerală provenită din sfărâmarea rocilor sub acțiunea agenților externi

apreciază prin prezența unor gaze (CO , CH_4 , CO_2 , N_xO_y , SO_2), hidrocarburi lichide, substanțe solide (prafuri, pesticide), unele elemente chimice (As, Sb, Cr, Cd, Cu, Fe, Mg, Hg, Br), unii radicali chimici (sulfati, azotați, amoniu), sau unele substanțe organice, anorganice, radioactive. Exprimarea se face în g/m^3 , mg/m^3 , mg/L , %, sau indici de calitate, oxidanți fotochimici și indice general de poluare.

5. Cauzele poluării

5.1. Tipurile de poluanți. Presiunile antropice asupra factorilor de mediu se manifestă prin poluanți rezultați din diverse surse de poluare. Poluanții sunt de o mare diversitate, în funcție de proveniență, natură, stare fizico-chimică și efectele provocate asupra sănătății omului și asupra mediului. Aceștia se pot clasifica după diferite criterii:

- **după factorul de mediu afectat:** poluanți ai aerului (atmosferici), poluanți ai apelor, poluanți ai solului, poluanți ai sănătății omului, poluanți ai florei, poluanți ai faunei, poluanți ai construcțiilor și instalațiilor;

- **după starea de agregare:** poluanți solizi, poluanți lichizi, poluanți gazoși;

- **după natura poluării:** poluanți fizici (termici, acustici etc.), poluanți chimici (organici sau anorganici), Poluanți biologici, poluanți radianți (radiații ionizante, câmpuri electrice și magnetice);

- **după persistența în mediu:** poluanți ușor degradabili, poluanți greu biodegradabili (cu degradarea mai mică de 30 zile), poluanți nebiodegradabili (cu degradarea între 30 și 60 de zile), poluanți refractari (cu degradarea de peste 2 ani);

- **după efectele asupra mediului:** poluanți care stau la baza schimbărilor climatice, poluanți care stau la baza degradării (epuizării) stratului de ozon, poluanți care stau la baza eutrofizării, poluanți care stau la baza acidificării, poluanți care produc contaminare toxică, poluanți care afectează sănătatea omului și mediului urban, poluanți care afectează biodiversitatea (peisajul), poluanți asociați deșeurilor de diverse categorii, poluanți care afectează resursele de apă, poluanți care afectează resursele forestiere, poluanți care conduc la degradarea solului.

5.2. Sursele de poluare. Se pot clasifica astfel:

- **după origine: surse naturale** (vulcanii, incendiile maselor vegetale, radioactivitatea terestră și cosmică, descărcările electrice, furtunile de praf și de nisip, descompunerea materiilor organice vegetale și animale, inundațiile, izvoarele minerale, avalanșele de zăpadă și teren), **surse antropice** (orice activitate umană care conduce la evacuarea de poluanți în mediu);

- **după modul de organizare a evacuării poluantului:** surse organizate, cu evacuări controlate, locale, surse neorganizate, cu evacuări necontrolate, răspândite pe arii mari;

- **după dimensiunea evacuării poluantului:** surse punctiforme, la care evacuarea poluanților în atmosferă se realizează printr-un sistem de dirijare tip conductă, canal, coș, surse liniare, cu o dimensiune în plan orizontal a cărei valoare nu poate fi neglijată în raport cu topografia zonei, surse plane (de suprafață) ale căror dimensiuni nu pot fi neglijate în raport cu topografia zonei. exemplu: un oraș văzut în context zonal, surse volumice, cu emisii de poluanți în cele trei dimensiuni. exemplu: un combinat petrochimic;

- **după înălțimea față de nivelul solului la care are loc emisia (în aer):** surse la sol; $h = 0$, surse joase; $h \leq 50$ m, surse medii; $50 \text{ m} < h \leq 150$ m, surse înalte; $h > 150$ m;

- **după poziție:** surse fixe (staționare); exemplu: o centrală termoelectrică, o aglomerare urbană, surse mobile; exemplu: transportul aerian, transportul naval, transportul rutier;

- **după regimul de funcționare (de poluare):** surse permanente, cu emisii în aer sau apă continue, surse intermitente, cu emisii discontinue, la intervale de timp regulate sau neregulate, surse temporare, cu emisii din instalații provizorii, surse accidentale, cu emisii în cazuri de avarie;

- **după proveniență (activitatea poluatoare):** extracția, prepararea și transportul cărbunilor și a altor minereuri, extracția, transportul și distribuția petrolului, produselor petroliere și al gazelor naturale, arderea combustibililor fosili în producerea energiei electrice și termice, transporturile, industria chimică, industria metalurgică, industria materialelor de construcții, industria construcției de mașini, industria ușoară și alimentară, producerea și utilizarea substanțelor reducătoare ale stratului de ozon, agricultura, navigația, activitățile casnice.

6. Poluanții aerului atmosferic.

Principalii poluanți ai aerului atmosferic sunt:

6.1. Ozonul troposferic (O_3). Reprezintă o formă alotropică a oxigenului, fiind un oxidant puternic, foarte toxic, de culoare albăstrui și cu miros caracteristic. În mod natural, în stratosferă, ia naștere în atmosferă datorită descărcărilor electrice și sub acțiunea razelor solare. În troposferă, pe cale artificială, rezultă din reacții ale unor substanțe nocive provenite de la surse de poluare terestre și care este principalul poluant al atmosferei în țările și orașele puternic industrializate. Dacă ozonul format în stratosferă are un rol protector, ozonul troposferic este dăunător vieții.

Procesele de ardere produse în motoarele mijloacelor de transport constituie principalele surse de substanțe (oxizii de azot – N_xO_y și compuși organici volatili – COV) care stau la baza formării ozonului troposferic. Pe lângă acestea, dar într-o proporție mult mai mică, contribuie oxidul de carbon (CO) și oxidul de azot (NO).

Evoluția și efectele ozonului troposferic sunt foarte bine sesizate în orașele mari, cu trafic auto intens, ale cărui emisii de hidrocarburi (C_xH_y) nearse și oxizi de azot (N_xO_y) generează mari cantități de ozon. Odată cu formarea ozonului se produce și smogul – un amestec de fum și ceață. Ca oxidant foarte puternic, ozonul poate reacționa cu orice clasă de substanțe biologice având, drept urmare efecte negative asupra sănătății umane. Studiile epidemiologice au evidențiat efecte acute ca urmare a expunerii la concentrații orare $200 \mu g/m^3$: iritații ale ochilor, nasului și gâtului, discomfort toracic. La concentrații orare de $160 - 300 \mu g/m^3$ s-au evidențiat scăderi ale funcției pulmonare la copii și tineri.

6.2. Substanțele care afectează stratul stratosferic de ozon. Pe lângă cauze naturale (radiațiile ultraviolete sau o specie de nori existentă la poli, cu ace foarte fine de gheață, pe suprafața cărora se descompune ozonul), cauzele antropice au o pondere mai mare la distrugerea stratului de ozon stratosferic. Principalele substanțe, care contribuie la acest fenomen sunt freonii, compuși de tip clorofluorocarburi (CFC), și protoxidul de azot (N_2O).

Degajările de CFC-uri apar la fabricarea și utilizarea acestora ca: presurizanți ai diverselor substanțe păstrate în butelii metalice (spary-uri), agenți frigorifici la frigider sau instalații de condiționare a aerului, agenți pentru stingerea incendiilor, agenți pentru prepararea maselor plastice expandate, solvenți industriali.

Degradarea stratului de ozon stratosferic afectează:

- plantele terestre, prin reducerea fotosintezei și, drept urmare scăderi ale producției;
- ecosistemele acvatice, prin dereglarea strategiilor de adaptare (orientare, mobilitate), a funcțiilor (reacții de fotosinteză și enzimatice), dezvoltarea anormală a organismelor marine (pești tineri, larve), cu consecințe în reducerea producției de biomasă, respectiv de hrană umană;
- sănătatea umană, prin maladii ale ochilor (la corne, cristalin și retină), maladii ale pielii (cancer) și maladii infecțioase;
- unele materiale de construcții, la care efectele se conjugă cu temperatura și luminozitatea, de exemplu cele constatate la materialele plastice dure, care plesnesc și se decolorează.

6.3. Gazele cu efect de seră (GES). Se consideră că efectul de seră natural, care reglează temperatura Pământului, menținând condițiile necesare existenței vieții, este cauzat de următoarele 5 gaze: vaporii de apă (H_2O), dioxidul de carbon (CO_2), metanul (CH_4), protoxidul de azot/oxidul azotos (N_2O) și ozonul troposferic (O_3). Pe lângă aceasta, la creșterea efectului de seră mai contribuie: hidrofluorcarburile (HFC), perfluorcarburile (PFC) și hexafluorura de sulf (SF_6).

Sursele de gaze cu efect de seră sunt:

- vaporii de apă în atmosferă care rezultă din evaporarea apei; cantitatea lor crește odată cu temperatura la suprafața Pământului, a cărei valoare este influențată și de activitățile antropice;
- dioxidul de carbon care este degajat în atmosferă prin procesele naturale de descompunere (putrefacție) ale plantelor și animalelor, precum și prin arderea combustibililor fosili sau a carburanților în sursele staționare sau mobile; este parțial îndepărtat prin fotosinteza vegetației și prin absorbția în oceane;

- metanul care rezultă din procese de descompunere a materiei organice într-un mediu lipsit de oxigen; principalele surse de metan sunt: mlaștinile, câmpurile de orez, dejecțiile animale, extracția de combustibili fosili și deșeurile putrezite;

- protoxidul de azot care provine în principal din soluri și oceane; o parte este rezultatul arderii combustibililor fosili și a materiilor organice; cultivarea terenurilor și utilizarea îngrășămintelor chimice contribuie la creșterea emisiei de protoxid de azot în atmosferă;

- sursele de ozon, adică procesele de ardere care au loc în motoarele mijloacelor de transport și care constituie principalele surse de substanțe (oxizii de azot – N_xO_y și compuși organici volatili – COV);

- degajările de HFC-uri, PFC-uri, SF_6 și alte halocarbură (substanțe artificiale care conțin halogeni și carbon) care rezultă din procesele de producere și mai ales din utilizările în industria chimică, energetică, la instalații frigorifice etc.

Radiațiile ultraviolete emise de Soare ajung pe Pământ unde o parte sunt absorbite, restul sunt reflectate sub formă de radiații infraroșii. Ajunse în troposferă aceste radiații întâlnesc un înveliș gazos care le reflectă înapoi spre Pământ, provocând prin acest **efect de seră** o încălzire a acestuia. Astfel se asigură o temperatură medie a atmosferei de $+15^{\circ}C$, care altfel ar tinde către $-15^{\circ}C$.

Activitățile antropice degajă cantități importante de GES, care rămân în atmosferă pe termen lung. De aceea efectul de seră se intensifică, bilanțul radiativ având ca principale efecte:

- schimbarea temperaturii globale a Terrei;
- schimbări ale temperaturii la nivel regional;
- creșterea nivelului mării;
- consecințe negative asupra agriculturii;
- schimbări globale ale vegetației;
- expansiunea deșertului;
- intensificarea ciclului hidrologic;
- afectarea disponibilității și lipsei de apă;
- influențe asupra sănătății umane;
- consecințe negative asupra economiei.

6.4. Compușii organici volatili (COV). Sunt hidrocarburi (C_xH_y) sau produse petroliere ca: benzină, eteri de petrol, benzen, acetonă, cloroform, ester, fenoli, sulfură de carbon etc. Aceștia sunt generați mai ales de sursele mobile (autovehiculele) precum și cele staționare care implică procese de prelucrare și de ardere a țițeiului/ produselor petroliere sau procese de ardere a lemnului.

Efectele acestor substanțe sunt asemănătoare cu cele ale ozonului, deoarece atât COV-urile cât și N_xO_y contribuie, în mod hotărâtor, la formarea acestui caz nociv – ozonul. Studiile au pus în evidență efectele mutagene și cancerigene ale compușilor rezultați din arderea produselor petroliere, dintre care benzopyrenul deține un rol primar.

6.5. Oxidul (monoxidul) de carbon (CO). Este un gaz incolor și inodor, foarte răspândit în atmosfera mediilor urbane și industriale. Are o densitatea apropiată de cea a aerului și o difuzibilitate foarte mare. CO este un produs al arderii incomplete a diverșilor combustibili (păcură, cărbuni, lemn) și carburanți (benzină, motorină), realizate în autovehicule și centrale termice și termoelectrice.

Având o densitate apropiată de aceea a aerului, o difuzibilitate mare în aer, la care se adaugă afinitatea deosebită a hemoglobinei, CO, odată inhalat în corpul uman, înlocuiește oxigenul în circulația sângelui, formând carboxihemoglobina. Aceasta provoacă tulburări de vedere, reducerea capacității mentale și fizice și alte efecte chiar grave asupra sistemului nervos, cardiovascular și pulmonar, inclusiv cancer, mai ales la copii.

La expuneri continue de peste 20 părți pe milion (p.p.m.) CO, concentrații posibile în atmosfera marilor orașe, se pot produce infarcturi miocardice. Un blocaj al hemoglobinei de peste 60% conduce la deces.

6.6. Dioxidul de sulf (SO_2). Ia naștere prin arderea sulfului, a compușilor care conțin sulf, în prezența oxigenului, sau prin reducerea sulfaților. Este un gaz incolor, cu miros înăbușitor și

pătrunzător. Este foarte solubil în apă formând acidul sulfuros (H_2SO_3). Evacuat în atmosferă, reacționează cu oxigenul, sub acțiunea radiațiilor ultraviolete solare, formând trioxidul de sulf (SO_3). Acesta, la rândul său, se combină cu vaporii de apă din atmosferă, rezultând acidul sulfuric (H_2SO_4).

Până în anii '50 ai secolului al XX-lea, sursa majoră de emisie a SO_2 a reprezentat-o arderea cărbunilor în cazanele locomotivelor de cale ferată. Ulterior au apărut și surse staționare importante ca: turnătorii de metale neferoase, fabrici de acid sulfuric, de celuloză și hârtie etc. În ultima vreme emisii de SO_2 au început să fie reduse prin: folosirea de combustibili/carburanți de desulfurare a gazelor de ardere, modernizarea tehnologiilor.

În prezent, ponderea surselor de emisie de SO_2 este următoarea: centrale termoelectrice cu ardere pe cărbune sau păcură (65-67%), rafinării de petrol, oțelării, turnătorii etc. (28-30%), transporturi (3-7%).

Efectele emisiei de dioxid de sulf se manifestă atât pe plan local dar și regional, la distanțe de sute de km de sursele de poluare, datorită fixării poluantului pe particulele de praf sau aerosoli, antrenate ușor de vânt. Prin combinarea cu vaporii de apă, aceste emisii formează acid sulfuric care, la rândul său, are o contribuție majoră la formarea ploilor acide, fiind afectate în special pădurile, și la fenomenul de **acidificare**. Potențialul de distrugere al SO_2 este amplificat prin sinergism cu NO_2 .

Oxizii de sulf și compușii rezultați prin hidratarea lor (acidul sulfuros și acidul sulfuric) determină fenomene de coroziune, produc decolorarea materialelor, reduc elasticitatea și rezistența unor compuși organici (amine, polimeri, textile), a unor materiale de construcție sau a unor instalații (cabluri electrice).

6.7. Oxizii de azot (N_xO_y). Sunt compuși ai azotului cu oxigenul. Din punct de vedere al poluării sunt interesați următorii oxizi:

- monoxidul de azot (NO), gaz incolor, rezultat din combinarea directă a azotului cu oxigenul la temperaturi foarte înalte;
- dioxidul de azot (NO_2), gaz de culoare brună, rezultat din NO care, în contact cu aerul, trece în NO_2 . În anumite condiții NO_2 se combină cu apa, formând acidul azotic (HNO_3);
- oxidul azotos sau protoxidul de azot (N_2O), gaz stabil care, abia la 600°C , se descompune în elementele N_2 și O_2 .

Din cantitatea totală de oxizi de azot produsă prin ardere proporția covârșitoare revine monoxidului de azot (cca. 95%), restul fiind dioxid de azot.

Sursele mobile (transporturile) contribuie cam în aceeași proporție cu cele staționare la emisiile de N_xO_y , cca 50% pentru fiecare categorie.

Sursele staționare ca: centralele termoelectrice, uzinele chimice, construcțiile industriale și civile, produc emisii importante rezultate din procesele de ardere a cărbunilor, păcurii, lemnului. Cantități reduse provin din arderea deșeurilor menajere și industriale.

La tropice și în zonele tropicale solurile cultivate, chiar în absența unor îngrășăminte azotoase, pot emite spontan mari cantități de oxizi de azot.

Prin urmare, eliminat în atmosferă, NO , în prezența oxigenului din aer și sub acțiunea razelor ultraviolete, se transformă în NO_2 , care este foarte toxic. În anumite condiții, NO_2 formează împreună cu apa, acidul azotic.

Oxizii de azot și acidul azotic sunt foarte periculoși pentru sănătatea umană. Ei pot afecta căile respiratorii, mucoasele, transformă oxihemoglobina în metahemoglobină, ceea ce poate conduce la paralizii. O expunere îndelungată la acțiunea oxizilor de azot, chiar la concentrații foarte mici de numai 0,5 ppm, slăbește organismul uman, mai ales la copii, sensibilizând-l foarte mult față de infecțiile bacteriene.

Acidul azotic, direct sau prin sărurile sale (azotații), are o puternică acțiune corosivă asupra cuprului, alamei, aluminiului, nichelului etc., având potențial distructiv asupra construcțiilor și instalațiilor metalice. Efectul corosiv se manifestă chiar și la concentrații foarte mici ale oxizilor de azot în atmosferă (0,08 ppm).

Protoxidul de azot (N_2O) are o dublă acțiune nocivă: gaz cu efect de seră (GES) și gaz care contribuie la distrugerea stratului de ozon stratosferic.

6.8. Hidrogenul sulfurat (H_2S), este un gaz incolor, cu miros neplăcut, toxic, solubil în apă, perceptibil în concentrații reduse. Arde în aer cu flacără albastră, producând dioxid de sulf și apă.

Hidrogenul sulfurat se întâlnește în industria chimică, petrochimică și de rafinare a petrolului, uneori în apele uzate provenite de la acestea. Alte surse pot fi fabricile care produc coloranți, etenă, propenă, celuloză sau rafinările de petrol care utilizează acid sulfuric.

Ca și sulfurile, hidrogenul sulfurat consumă oxigenul dizolvat în apă, iar când este prezentat în aer afectează flora și fauna. În concentrație mică este mai puțin periculos deoarece organismul uman este capabil să-l descompună.

La concentrații de 1,4–2,8 $\mu g/L$ are un miros neplăcut care, în același timp, avertizează prezența poluantului. În concentrație mare provoacă moartea prin formarea unei combinații cu hemoglobina și prin paralizia centrului nervos care comandă respirația.

6.9. Amoniacul (NH_3). Reprezintă un compus hidrogenat al azotului. Este un gaz incolor, cu miros puternic, înecăcios. Se dizolvă foarte ușor în apă.

Emisiile de amoniac au o pondere de cca. 80% din emisiile totale. Ele pot proveni din: pierderi în procesele de fabricație ale amoniacului, procesele de utilizare ale amoniacului (la producerea acidului azotic, azotatului de amoniu și ureii), arderea vegetației intense (savane, biomasă) pentru defrișarea pădurilor, fermentarea reziduurilor provenite de la animale.

Amoniacul se dizolvă ușor în apă, de aceea emisiile de amoniac în aer, antrenate de precipitații, ajung în apele de suprafață unde are loc, printre altele, și fenomenul de **eutrofizare**³ a acestora.

Sesizabil prin miros la concentrații mici, poate provoca, la expuneri îndelungate sau repetate, tulburări și chiar afecțiuni respiratorii grave.

6.10. Substanțe toxice aeropurtate. Formează o clasă de substanțe de origine organică sau anorganică: beriliu, arsenul, benzenul, clorura de vinil, pesticidele, insecticidele, fungicidele etc. Fiind ușor antrenate de vânt, ele pot fi găsite la distanțe mari de locul de emisie.

Sursele de substanțe toxice aeropurtate pot fi: procesele industriale și de manufactură, utilizarea solvenților, procesele de la stațiile de epurare a apelor uzate, prelucrarea unor deșeuri periculoase (menajere sau industriale), procesele de ardere în incineratoare sau în motoarele autovehiculelor.

Pesticidele spulberate de vânt, pot ajunge în țesuturile oamenilor și animalelor provocând efecte toxice, dereglări și boli foarte grave.

Bifenilii policlorurați (PCB-uri), în cazul arderii lichidelor (uleiurilor) în care sunt introduse, degajă în aer o funingine în care s-au detectat substanțe deosebit de toxice ca: policlorodibenzofurani (PCDF), pe scurt **furani** și policlorodibenzodioxine (PCDD), pe scurt **dioxine**. Experiențele asupra animalelor de laborator au arătat că aceste substanțe provoacă efecte embriotoxice și cancerigene (în cazul dioxinei).

Clorofluorocarbonii (CFC-uri) ajunși în stratosferă contribuie la degradarea stratului de ozon, respectiv, la micșorarea eficienței acestuia și la reținerea razelor ultraviolete-B (nocive pentru om), cauzând cancere de piele și alte afecțiuni ale sănătății umane.

6.11. Pulberi sedimentabile și în suspensie. În terminologia folosită în România se deosebesc următoarele categorii de emisii de pulberi:

- pulberi sedimentabile, care au dimensiuni și densități care le favorizează depunerea conform legii gravitației;
- pulberi în suspensie, care rămân în aer timp îndelungat;
- aerosolii, care sunt sisteme compuse din particule fine solide sau lichide, cu dimensiuni mai mici de 100 μm , dispersate într-un gaz;
- fumul, constituit din aerosoli vizibili, formați din particule fine solide.

Printre cele mai periculoase pulberi se numără cele provenite din: arderea combustibililor (cenușa zburătoare), a carburanților (particule Diesel) precum și din antrenarea particulelor de azbest, ciment și nisip.

³ Eutrofizare – fenomenul de dezvoltare exagerată a vegetației („î nflorire”) ca urmare a poluării apelor cu diverși nutrienți.

Principalele surse de pulberi sunt: fabricile de ciment și azbest, laminoarele de oțel, turnătoriile de metale, centralele termoelectrice cu arzătoare de păcură și mai ales de cărbune, autovehiculele cu motoare Diesel, instalații de decorticare a bumbacului și elevatoarele pentru manipularea grânelor, șantierile de construcții și cele de demolări.

Pulberile, praful, aerosolii și fumul pot, pe termen scurt sau lung, să aibă efecte negative asupra mediului și, în primul rând, asupra sănătății umane. Se pot produce iritații ale ochilor și gâtului precum și scăderea rezistenței organismelor la infecții.

Particulele solide, foarte fine, de tipul celor aflate în fumul de țigară pot, temporar sau permanent, să aducă prejudicii sănătății umane când sunt inhalate adânc în plămâni. Unele particule în suspensie, provenite de la motoare Diesel, pot genera cancer la plămâni. Altele cum sunt cele purtate de vânt, pot antrena substanțe toxice ca pesticide sau cenușă radioactivă, cu consecințe nefaste asupra ecosistemelor.

Unele pulberi pot cauza coroziunea unor construcții, pot afecta flora și fauna sau pot reduce, uneori, destul de intens vizibilitatea.

Azbestul sub formă de pulbere, antrenat de vânt în aerul atmosferic, poate ajunge în plămâni sau în țesuturi, provocând o serie de maladii ca: asbestosis, boli de plămâni, cancer etc.

6.12. Substanțele radioactive. Radioactivitatea naturală este determinată în principal de radiația cosmică, care, în interacțiunea cu atmosfera, produce o radiație cosmică secundară, precum și un număr de radionuclizi: carbon-14, hidrogen-3, beriliu-7, sodiu-22. La aceștia se adaugă radionuclizii naturali produși de radiația terestră: uraniu-238, uraniu-235, thoriu-232.

În timpul dezintegrării radioactive acești radionuclizi emit energie sub formă de:

- radiații alfa, formate din nuclee de heliu, care pot fi oprite de o simplă coală de hârtie;
- radiații beta, formate din electroni de înaltă energie, care pot fi stopați de o folie de aluminiu;
- radiații gama, de fapt unde electromagnetice, cu frecvența mult mai mare decât a undelor luminoase sau a razelor X. Ele sunt foarte penetrante și pot fi oprite doar de o folie de plumb sau de un strat de apă, de sol sau de beton cu grosime mai mare.

Însă, substanțele radioactive cele mai periculoase (radionuclizii, radioizotopii, izotopii radioactivi) sunt obținute artificial din minereu de uraniu. În urma fisionării unui atom greu de uraniu, produsă de un neutron, rezultă energie, peste 250 radionuclizi de fisiune și de activare, precum și neutroni de fisiune care, prin interacțiuni ulterioare cu alți atomi de uraniu, produc noi fenomene de fisiune, ceea ce conduce la o reacție în lanț.

Radonul, rezultat al dezintegrării Ra-226, naturală sau artificială, este considerat unul dintre cele mai periculoase gaze radioactive care ajung în interiorul locuințelor.

Principalele surse artificiale (antropice) de substanțe radioactive sunt:

- testele și folosirea armelor nucleare (ex: testele efectuate de SUA în deșertul Alamogordo, New Mexico, pe 16 iunie 1945; detonarea bombelor atomice la Hiroșima și Nagasaki, pe 6 și, respectiv, 9 august 1945; 210 teste nucleare franceze efectuate, în 1995, în Sahara și Polinezia; testele nucleare ale Indiei cu bombe de 15 kilotone, în deșertul Rajasthan, mai 1974, respectiv în mai 1998, apoi ale Pakistanului, ca replică, câteva zile mai târziu);
- uzinele de tratare (reprocesare) a combustibilului nuclear uzat;
- emisiile în aer ale unor substanțe radioactive, cu activități relativ scăzute, din centrale nucleare electrice (CNE) la funcționarea în regim normal;
- emisiile în aer, al unor substanțe radioactive în caz de accidente produse la CNE (ex: accidentul de la CNE Cernobîl produs pe 26 aprilie 1986).

Gazelele, pulberile sau particulele radioactive inhalate degajă radiații ionizante care afectează țesuturile plămânilor, provocând afecțiuni finalizate prin cancere.

Radonul (Rn-222) prezentat în unele roci și soluri se ridică la suprafață prin crăpăturile sau fisurile acestora. Mai departe el poate pătrunde în interiorul locuințelor prin neetanșeități ale fundației sau pereților clădirilor. Radonul se mai poate degaja în camerele de locuit și din materialele de construcții ale acestora.

Concentrația acestuia depinde de materialul de construcție. Astfel, persoanele care au o locuință construită din cărămidă, pot dormi mai liniștite. Nu aceeași siguranță o au însă și cei care locuiesc la bloc, betonul și cărămizile de tip BCA prezentând o concentrație ridicată de radon.

Radonul sporește efectele negative ale tutunului. La expunere egală, riscul de cancer la plămâni este de aproximativ 25 de ori mai mare la fumători decât la persoanele care nu au fumat niciodată, se afirmă în studiul respectiv. Riscul de cancer la plămâni crește proporțional cu concentrația de radon în locuințe timp de circa treizeci de ani înainte de apariția bolii, chiar dacă radioactivitatea cauzată de radon este mai mică decât limita recomandată. La nivelul capitalei concentrațiile de radon nu au atins, încă, pragul critic. Radonul poate fi îndepărtat prin aerisire, prin folosirea unui sistem de ventilație sau a unor materiale speciale de izolație.

7. Stadiul actual și previziuni privind starea aerului

Clima Pământului este variabilă în mod natural, tendințele de încălzire și răcire reprezentând aspecte normale ale ciclurilor climatice. De aceea este destul de dificil să se facă o distincție precisă între evoluția fenomenelor naturale și rezultatele activităților antropice. Totuși, potrivit cercetărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că, începând cu mijlocul secolului al XIX-lea, clima a înregistrat o tendință de încălzire, la nivelul anului 1992 concentrațiile atmosferice ale principalelor gaze cu efect de seră, CO₂, CH₄, și N₂O, înregistrând creșteri cu 30%, 100%, respectiv 15% în raport cu anul 1750, creștere care continuă și în prezent.

În consecință, temperatura medie globală la suprafața Pământului a crescut cu circa 0,3-0,6°C la sfârșitul secolului al XIX-lea și cu circa 0,2-0,3°C în ultimii 40 de ani.

Între anii 1900-2000 s-au înregistrat 7 din cei mai calzi 10 ani. Anul 1998 a reprezentat al douăzecilea an consecutiv în care temperatura s-a ridicat peste limita normală. În ultimii ani toate continentele au înregistrat temperaturi peste valorile medii. Încălzirea este evidentă prin valorile temperaturilor aerului atât pe suprafețele oceanice cât și pe cele terestre. Indicatori indirecți, precum micșorarea suprafeței ghețarilor, susțin încălzirea observată.

Media precipitațiilor la nivelul uscatului a crescut de la începutul secolului al XX-lea până în jurul anului 1960, scăzând apoi până în anul 1980. ghețarii din Alpi, din Anzi și din Munții Stâncoși s-au diminuat considerabil, în timp ce unii ghețari din Norvegia au crescut masiv datorită creșterii cantității de precipitații în timpul iernii.

O variație climatică neregulată și pe termen scurt este fenomenul El Nino, care apare în medie o dată la 7 ani și este cauzat în primul rând de interacțiunile din sistemul climatic. Timp de un an sau doi, cât durează un eveniment El Nino, se produce o încălzire masivă a zonei tropicale. Aceasta cauzează, la rândul ei, anomalii de circulație a aerului atmosferic și o serie de schimbări climatice în multe regiuni tropicale, dar și temperate.

Previziunile privind evoluția climei globale se bazează în cea mai mare măsură pe estimarea contribuției antropice a emisiilor de GES. În acest sens se estimează următoarele previziuni:

7.1. Schimbarea temperaturii globale a Pământului. Rapoartele mai vechi ale IPCC (Comitetul Interguvernamental pentru Schimbări Climatice) estimau o creștere a temperaturii globale cu 1-3,5°C în secolul al XXI-lea, valori care au fost, însă, depășite conform măsurărilor recente. Majoritatea prognozelor indică o creștere continuă spre cel mai cald climat pe care l-a cunoscut omenirea. Consecințele acestei încălziri globale sunt multiple și complexe pentru natură și pentru societatea umană și nu sunt încă pe deplin cunoscute. Un raport al Organizației Mondiale a Sănătății arată că schimbările produse de către oameni asupra climei Pământului au ca rezultat moartea anuală a peste 150.000 de persoane și îmbolnăvirea a cel puțin 5 milioane.

Recent, specialiștii din cadrul Grupului Interguvernamental pentru Evoluția Climatului (GIEC) au prezentat un raport care reprezintă o readaptare a celui din 2001 și este recunoscut de 192 statele membre ale Organizației Națiunilor Unite. Referindu-se la informațiile paleoclimaterice, textul anunță o sporire a temperaturii cu circa 3 grade Celsius, până în 2100, creștere ce poate fi corelată cu modificările masive ale vremii din perioada glaciațiunilor. Cercetările indică faptul că temperaturile medii polare în acea perioadă au fost cu aproximativ 3-5 grade Celsius mai ridicate decât cele înregistrate în secolul XX.

Un pasaj crucial din noul raport indica faptul ca "o schimbare drastică a climei este așteptată dacă concentrările de carbon în atmosferă vor ajunge la 550 ppm, ceea ce ar provoca o creștere a temperaturii cu aproximativ 3 grade Celsius". În studiul publicat în anul 2001, concentrarea de carbon era estimată la doar 480 ppm, în timp ce temperatura era preconizată să crească doar cu 1,5 grade. Încălzirea are foarte puține șanse (mai puțin de 10 la sută) de a fi sub 1,5 grade, în schimb "valori substanțial mai mari de 4,5 grade nu pot fi excluse", arată documentul, agravând deci aceasta previziune.

Încălzirea globală a fost în atenția specialiștilor de peste 40 de ani, dar până acum nu s-a luat nici o măsură semnificativă. Oamenii de știință acceptaseră ideea că fenomenul încălzirii globale va cauza schimbări majore și probleme acute în lume, dar scenariul lor prevedea că acestea se vor întâmpla într-o perioadă cuprinsă undeva între 50 și 100 de ani și ca abia atunci se vor face resimțite efectele.

Concentrația medie a dioxidului de carbon în atmosfera terestră înaintea erei industriale se situa la nivelul de 280 ppm. Astăzi, ea a ajuns la 380 ppm, ceea ce înseamnă o creștere de 100 ppm, dintre care 2,6 ppm doar în anul 2005.

Unele analize recente, au arătat că această creștere se datorează aproape în întregime utilizării combustibililor fosili în scopul producerii de energie (iar restul provine în mare măsură din defrișarea pădurilor tropicale, ceea ce duce în cele din urmă la eliberarea carbonului blocat în biomasă). Un alt fapt îl constituie creșterea constantă a nevoilor de energie ale omenirii: acestea au crescut cu 15% doar în primii 5 ani scurși de la începutul secolului XXI, creșterea estimată până în 2030 fiind de minim 60%.

Concentrația de dioxid de carbon va crește în continuare, iar pentru o stabilizare la un nivel dublu față de era preindustrială (550 ppm) și o creștere a temperaturii medii globale cu "doar" 3 grade este nevoie de o reducere la jumătate a emisiilor actuale de CO₂.

Comisia Europeană a prezentat un nou set de propuneri privind companiile petroliere, care vizează reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră rezultate din activitățile de producție, rafinare, transport și ardere a combustibililor. De asemenea, Comisia a propus standarde mai stricte privind calitatea motorinei comercializată în blocul celor 27 de state europene. Reglementările propuse de Executivul european vizează reducerea cu 30% a emisiilor de gaze poluante în intervalul 2011-2020 față de 1990. Astfel, obiectivul Uniunii Europene pentru anul 2020 este scăderea emisiilor de dioxid de carbon cu 500 de milioane de tone. Aceasta este una dintre cele mai importante măsuri dintr-un set de inițiative noi care trebuie implementate de Comisia Europeană, pentru a combate într-un ritm mai rapid schimbările climatice globale.

Potrivit noilor reglementări privind calitatea combustibililor, conținutul de sulf din motorină va fi limitat la zece părți pe milion începând din 2009. De asemenea, Comisia Europeană susține utilizarea unui amestec petrolier cu conținut de până la 10% de etanol, în încercarea de a promova consumul de biocombustibili.

7.2. Modificări ale temperaturii la nivel regional. Cercetătorii prevăd o încălzire diferită a regiunilor Globului. Diferențele se manifestă atât în ceea ce privește schimbările climatice cât și capacitatea de adaptare a regiunilor Terrei. Încălzirea va fi mai pronunțată în regiunile polare decât în cele ecuatoriale. De asemenea, încălzirea în interiorul continentelor va fi mai accentuată față de cea din zonele costiere.

Este posibil ca în prima parte a secolului XXI-lea să se producă o topire accelerată a ghețarilor din Alpi. În schimb, în Antarctica ar putea cădea mai multă zăpadă iar calota glaciară ar putea crește. Și aceste modificări ar avea consecințe considerabile asupra ecosistemelor terestre și acvatice.

Se estimează o creștere cu cca. 3-15% a evaporării și a precipitațiilor, situație care va determina o intensificare importantă a ciclului hidrologic. Surplusul de precipitații se va repartiza diferit în diverse regiuni ale lumii. Se așteaptă majorări ale precipitațiilor în zonele tropicale și la altitudini înalte unde se înregistrează deja cantități considerabile ale acestora. Pe de altă parte, în zonele subtropicale aride, precipitațiile se vor reduce amplificând contrastul dintre regiunile aride și cele umede. Pe areale mari din Europa, precipitațiile vor fi mai multe iarna decât vara. Frecvența ploilor

abundente, respectiv a zilelor fără precipitații vor crește, cu o tendință de majorare a frecvenței fenomenelor meteorologice extreme.

8. Dezvoltarea durabilă a omenirii

În anul 1972, **prima Conferință asupra mediului de la Stockholm**, organizată sub egida O.N.U. a lansat pentru prima dată semnale puternice referitoare la mediu, la poluarea acestuia tot mai puternică. Ideile de bază ale Conferinței s-au referit la: evaluarea poluării mediului înconjurător, creșterea demografică, supravegherea factorilor poluanți, schimbul de informații pe probleme de mediu, dintre țări.

După Conferință, la nivel internațional s-au adoptat câteva măsuri: Programul Națiunilor Unite pentru mediu (PUNE), Sistemul global de Supraveghere a Mediului Înconjurător (GEMS), Sistemul Internațional de Referințe (INFOTERRA), Registrul internațional de produse chimice potențial toxice (IRPTC).

Experții O.N.U. au stabilit că în perioada 1950 – 1990, activitatea economică a crescut de circa 4 ori. Presiunea exercitată de om asupra naturii se manifestă tot mai pregnant fie prin consumul necontrolat de resurse și de spațiu, fie prin producerea de deșeuri ce nu se pot integra în natură. În acest sens s-a observat că producția industrială a crescut mai mult de 50 de ori în ultimul secol, din care 80% după anul 1980. Producția agricolă a crescut de peste două ori numai în 10 ani, din 1980 până în 1990. Consecințele se văd în degradarea terenurilor agricole, scăderea producției agricole în unele țări din America Latină și Africa.

Anual se aruncă în atmosferă milioane de tone de agenți poluanți. Numai în anul 1980 s-au aruncat 110 milioane tone de SO₂, 59 mil. tone particule în suspensie, 69 mil. tone N_xO_y, 194 mil. tone CO₂, 53 mil. tone hidrocarburi. Efectele s-au manifestat asupra stării de sănătate a populației, scăderii cantității și calității produselor agricole, resurselor de apă; fertilizantii, pesticidele organoclorurate poluează solul, apele de suprafață și cele subterane, regăsindu-se apoi în produsele agricole; drept urmare, din suprafețele agricole, aproximativ 2000 milioane ha s-au degradat în timp. Astăzi se cultivă doar 11% din suprafața totală, adică 1500 mil. ha, față de 14477 mil. ha.

După Conferința de la Stockholm, Comisia Mondială asupra Mediului și Dezvoltării de pe lângă O.N.U. a introdus conceptul de **dezvoltare durabilă**. Acest concept se referă la *satisfacerea nevoilor prezentului, fără a compromite capacitatea generațiilor viitoare de a-și satisface propriile nevoi*.

Cerințele minime pentru o dezvoltare durabilă a omenirii includ: redimensionarea creșterii economice, modificări tehnologice, orientări spre alte surse materiale și de energie, economisirea resurselor naturale, creșterea calității și siguranței proceselor economice, asigurarea creșterii controlate a populației, eliminarea sărăciei, participarea mai multor state la luarea deciziilor.

În consens se acceptă că fără o protecție adecvată a mediului este imposibil de realizat progresul omenirii.

Conferința de la Rio de Janeiro din anul 1992, conține 26 de principii despre drepturile și responsabilitățile națiunilor pentru o dezvoltare durabilă. S-a lansat, de asemenea, **Programul de cooperare internațională pentru dezvoltare în secolul al XXI-lea**, numit și „**Agenda XXI**”. Programul cuprinde 4 capitole. Capitolul 2 se referă, printre altele, la protecția aerului, solului, protecția și gospodărirea apelor.

În susținerea acestui program s-au stabilit convenții internaționale pentru: cooperări bilaterale, regionale sau globale, controlul poluării, administrarea riscurilor legate de mediul înconjurător, conservarea resurselor.

Indiferent de țară și de vârstă, *educația ecologică trebuie să contribuie la conservarea mediului în condiții de progres economic și social permanent. Ființa umană trebuie educată în spiritul economisirii resurselor materiale și de energie, de protejare a mediului. Protecția trebuie realizată de orice persoană, acasă, pe stradă, la locul de muncă etc.*



2.3. Rezumat

Este prezentat mediul înconjurător, factorii ce-l compun, apoi cauzele care determină poluarea mediului, respectiv poluanții aerului atmosferic. Stadiul actual și previziuni privind starea aerului, respectiv abordarea conceptului de dezvoltare durabilă încheie acest capitol.



2.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Ce reprezintă mediul înconjurător, care sunt cauzele care au dus la modificarea acestuia?
2. Ce sunt factorii de mediu, de câte feluri sunt aceștia?
3. Ce este factorul de mediu aerul, care sunt aspectele care privesc poluarea atmosferei din punct de vedere ecologic?
4. Ce reprezintă un ecosistem, care sunt elementele ce îl compun?
5. Ce se înțelege prin calitatea aerului, respectiv calitatea aerului?
6. Cum se clasifică tipurile de poluanți care se manifestă aspra factorilor de mediu?
7. Cum se clasifică sursele de poluare ale factorilor de mediu?
8. Care sunt principalii poluanți ai aerului atmosferic? Să se descrie succint fiecare dintre aceștia.
9. Care este stadiul actual privind starea aerului?
10. Care sunt previziunile de natură termică privind evoluția climei globale?
11. Ce reprezintă conceptul de dezvoltare durabilă, care sunt cerințele minime pentru o dezvoltare durabilă a omenirii?



2.5. Bibliografie recomandată

1. D. Pascu, P. Ursu – *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
2. M. Negulescu ș.a. – *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică. București, 1995.
3. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
4. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
5. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
6. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
7. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013

Capitolul 3.

FORME ALE DEGRADĂRII ATMOSFEREI



3.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt prezentate formele prin care este degradată atmosfera: încălzirea globală, ploile acide, problema ozonului și catastrofele naturale și antropice.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



3.2. Conținut

1. Încălzirea globală

Procesul prin care radiația termică a suprafeței Pământului, a cărei lungime de undă este mai mare decât a radiației solare, este reținută de gazele componente ale atmosferei se numește **efect de seră**. Prin intensificarea acestui efect temperatura mediului înconjurător crește, fenomen cunoscut sub numele de **încălzire globală**. Principalul component al aerului atmosferic responsabil de acest efect este dioxidul de carbon (CO_2). Oxizii de azot (N_xO_y), metanul (CH_4), compușii organici ai carbonului cu clorul și fluorul (CFC), clorofluorocarburile, vaporii de apă influențează în mai mică măsură componentul termic al atmosferei.

Încălzirea globală are pe lângă **creșterea temperaturii** și alte efecte perturbatoare cu consecințe negative importante asupra ecosistemului, dintre care:

- modificarea regimului precipitațiilor;
- epuizarea resurselor de apă;
- creșterea nivelului mărilor și oceanelor.

Temperaturile medii globale sunt astăzi cu $0,6^\circ\text{C}$ mai mari decât în urmă cu un secol. Prognozele pe modele fizice conduc la concluzia că la sfârșitul secolului următor creșterea temperaturii va fi de $2,5 - 5,5^\circ\text{C}$. În zonele polare această creștere va fi mai mare, ajungând până la $6 - 8^\circ\text{C}$. Dacă aceste prognoze se vor confirma este posibil ca nivelul oceanului planetar să crească cu aproximativ 1 m. Pericolul este cu atât mai mare cu cât sunt amenințate zonele de coastă în care sunt situate o serie de orașe mari.

Carbonul este unul din cele mai răspândite elemente dispersate în atmosferă de industrie. În anul 1988 au fost eliminate în atmosferă circa 5,66 miliarde tone de carbon din activități industriale. La acestea se mai adaugă încă 1 – 2 miliarde tone eliberate prin tăierea și ardere pădurilor. Fiecare tonă de carbon emisă în aer formează 3,7 tone de dioxid de carbon, gaz care este inofensiv, dar care determină creșterea temperaturii terestre.

Emisiile de CO_2 au depășit încă în urmă cu aproape un secol capacitatea de absorbție a carbonului de către vegetația terestră și de oceane. De atunci concentrația de CO_2 crește continuu. Astfel numai în perioada 1960 – 1990 concentrația a crescut cu 30%.

Convențiile internaționale adoptate stipulează necesitatea inventarierii tuturor surselor de emisii de gaze în atmosferă care provoacă efectul de seră și pregătirea unor planuri naționale pentru conservarea climei. Țările industrializate sunt puternic afectate de aceste cerințe, menținerea nivelului emisiilor de gaze cu efect de seră sub cel al anului 1990 fiind foarte dificilă.

În România, emisia de CO_2 a înregistrat un continuu regres după 1989. Această reducere de noxe s-a datorat în cea mai mare parte scăderii semnificative a producției industriale și mai puțin aplicării unor măsuri tehnologice prin care să se reducă aceste emisii. Statisticile prezentate de Ministerul Mediului arată că ponderea acestor emisii este deținută de următoarele activități industriale:

- centralele termoelectrice și de termoficare pentru SO₂ (70%);
- centrale termoelectrice și transportul rutier pentru N_xO_y (60-65%);
- centrale termoelectrice și procesele de combustie industrială pentru CO₂ (75-80%).

Deși la diverse conferințe internaționale au fost fixate nivele de reducere a emisiilor de carbon, acestea sunt greu de realizat deoarece impun schimbări semnificative ale modului de utilizare a energiei ca și a modului de folosire a terenului. Orice strategie realistă trebuie să pornească de la constatarea că un sfert din populația lumii este responsabilă de aproape 70% din emisiile de carbon rezultate din arderea combustibililor fosili.

La Kyoto, în 11 decembrie 1997, s-a adoptat un protocol la Convenția – Cadru a Națiunilor Unite, acesta cuprinzând angajamentul națiunilor pentru limitarea cantitativă și reducerea emisiilor gazelor cu efect de seră, în perioada 2008-2012 față de nivelul anului 1989, cu cel puțin 5 procente. În Anexa A a Protocolului de la Kyoto, este prezentată lista gazelor cu efect de seră: bioxidul de carbon (CO₂), metan (CH₄), oxid azotos (N₂O), hidrofluorocarburi (HFC_s), perfluorocarburi (PFC_s) și hexafluorura de sulf (SF₆).

2. Ploile acide

Ploile acide sunt generate de transformarea oxizilor de sulf (SO_x) și a oxizilor de azot (N_xO_y) prezenți în atmosferă în acid sulfuric (H₂SO₄) respectiv, acid azotic (HNO₃). Această transformare are loc în prezența vaporilor de apă și a radiațiilor solare ultraviolete. Reacțiile de transformare au loc în troposferă la 10 – 12 km deasupra scoarței terestre. Formarea acizilor în atmosferă poate fi limitată de prezența particulelor de praf sau a fumului. Reacțiile fizico-chimice în care sunt implicate elemente ca azotul, fierul, magneziul, oxizii de sulf, contribuie la autoepurarea atmosferei prin condensarea, absorbția și sedimentarea unor particule. Un exemplu semnificativ în acest sens este oferit de poluarea provocată pe coasta estică a Statelor Unite și în Europa occidentală, ca urmare a utilizării echipamentelor antipoluante. Reducerea emisiilor de particule și fum de către coșurile de dispersie instalate în multe întreprinderi industriale au redus considerabil conținutul în astfel de elemente. Ca urmare, gazele care erau dispersate nu mai conțineau particule solide, astfel că oxizii de azot și dioxidul de sulf s-au putut combina cu apa din atmosferă, formând acid azotic și acid sulfuric. ***Acești acizi nu s-ar putea forma dacă gazele evacuate ar conține particule solide.***

Poluarea atmosferei depășește granițele țărilor, astfel că măsurile de reducere a emisiilor poluante trebuie coordonate la nivel internațional. De exemplu 95% din cantitatea de sulf depusă, sub diverse forme, în Norvegia își are originea în alte țări.

Efectele ploilor acide se fac simțite atât asupra solului, a pădurilor, apelor de suprafață și a viețuitoarelor acvatice. Investigații detaliate realizate în cursul anilor '70 au relevat faptul că ploile acide au deteriorat calitatea a numeroase lacuri, determinând dispariția peștilor și a altor specii acvatice.

Ploile acide au efecte extrem de grave asupra sănătății populației. Dioxidul de sulf se poate transforma în particule fine de sulfați, care se amestecă cu apa din aer, se lichefiază, devenind aerosoli. Sub această formă pătrund în țesuturile plămânilor antrenând atât metale toxice cât și gaze.

Ploile acide amenință sănătatea oamenilor și indirect; ele fac ca unele metale cum ar fi aluminiu, cadmiu, mercur, plumb, foarte periculoase pentru sănătate, să devină mai solubile. Astfel ele se pot sedimenta în râuri, ape freatice, bazine de apă, contaminând resursele de apă potabilă și speciile acvatice. Pe de altă parte apele acide dizolvă metalele toxice din compoziția țevelor și conductelor care transportă apa.

După 1980 s-a observat efectul ploilor acide și la lacuri, apele râurilor și la păduri. După 1982 s-a constatat o creștere a ritmului distrugerii pădurilor, prin efectele ploilor acide. Majoritatea studiilor realizate în Europa arată că, după 1986, peste 30% din păduri sunt afectate, care, în ansamblul continentului, reprezintă 48 milioane hectare afectate.

Poluarea determinată de ploile acide are consecințe negative și asupra construcțiilor, determinând degradarea, prin coroziune și a unor monumente istorice. Se estimează că ploile acide au determinat deteriorarea în ultimii 20 – 25 ani a monumentelor Atenei mai mult decât în

precedenții 2400 ani. O investigație recentă arată că ploile acide au determinat deteriorarea monumentelor, zidurilor și templelor megalitice ale civilizației Maya din sudul Mexicului.

Costurile legate de coroziunea materialelor sunt extrem de mari. În Suedia, distrugerea materialelor costă aproximativ 2,5 miliarde dolari pe an. În Olanda, valoarea deteriorării monumentelor, bibliotecilor etc. reprezintă 10 – 15 milioane de dolari pe an. În Statele Unite aceste cheltuieli sunt de ordinul a mai multor miliarde de dolari. Analizând aceste sume și corelându-le cu celelalte costuri produse de poluarea aerului, concluzia care se impune constă în implementarea măsurilor de reducere a emisiilor care sunt mult mai ieftine.

3. Problema ozonului

3.1. Creșterea concentrației ozonului la nivelul solului. Ozonul este un gaz care rezultă în urma combinării hidrocarburilor incomplet arse în motoare, sau rezultate ca produse secundare în diverse procese industriale, în prezența luminii naturale. Este una din noxele cele mai periculoase, determinând o serie de **efecte negative asupra sănătății sau asupra dezvoltării speciilor vegetale**:

- irită membranele mucoase ale sistemului respirator;
- cauzează tuse, sufocare, funcționare diminuată a plămânilor;
- reduce rezistența la răceală și pneumonii;
- poate agrava boli cronice ale inimii, astmul, bronșita, emfizemul;
- afectează clorofila și împiedică procesul de fotosinteză;
- reduce rezistența plantelor la îngheț prin distrugerea membranelor celulelor și țesuturilor frunzelor, supunând plantele la atacul unor ciuperci și insecte dăunătoare.

Ozonul a devenit, în multe zone, o problemă pentru sănătate. În 1988, în SUA, confruntată cu o vară foarte călduroasă, concentrația ozonului la nivelul solului a depășit standardele de sănătate pe o perioadă de 34 zile. Același fenomen a fost constatat în verile anilor 1988 și 1989 în țări ale Europei de Vest. Există puține date privind concentrația ozonului în țări ale Europei de Est, dar având în vedere expansiunea numărului autovehiculelor este de așteptat ca și în aceste țări să se ajungă în scurt timp la nivele alarmante ale acestui poluant, dacă nu vor fi luate măsuri de protecție.

3.2. Distrugerea stratului de ozon din stratosferă. În stratosferă se găsește un strat de ozon cu rol deosebit de important pentru sănătatea planetei, el constituind un filtru natural pentru absorbția radiațiilor solare ultraviolete, periculoase pentru organismele vii.

Acum un miliard de ani, algele albastre-verzi au început să folosească energia solară pentru a descompune moleculele de H_2O și CO_2 și pentru a le recombina în compuși organici și oxigen molecular (O_2). Această transformare bazată pe energia solară poartă numele de **fotosinteză**. O parte din oxigenul, rezultat în urma fotosintezei, reacționează cu carbonul organic și recrează molecule de CO_2 . În acest fel, oxigenul rămas, acumulat în atmosferă a creat un dezastru ecologic pentru organismele anaerobe.

În atmosfera superioară o parte din moleculele de oxigen au absorbit energie de la razele ultraviolete ale soarelui și s-au transformat în oxigen atomic. Acești atomi combinați cu oxigenul molecular rămas au format molecule de ozon (O_3) care absorb eficient razele ultraviolete. Acest strat fin de ozon acționează ca un scut protector al planetei împotriva razelor ultraviolete.

Cantitatea de ozon necesară pentru protejarea Pământului de razele ultraviolete nocive, a căror lungime de undă variază între 200 și 300 nm, se crede ca există de peste 600 milioane ani. Atunci nivelul de oxigen era aproximativ 10% din concentrația actuală din atmosferă. Înainte de acest moment, existența vieții era posibilă doar în ocean. Prezența ozonului a dat organismelor ocazia să evolueze și să trăiască pe uscat. Ozonul a jucat un rol semnificativ în evoluția vieții pe Pământ și datorită ozonului există viața așa cum o știm azi.

Freonii (clorofluorocarbon – CFC) sunt substanțe chimice care au fost considerate multă vreme miraculoase, netoxice, neinflamabile, necorosive și stabile. Acest fapt a determinat utilizarea lor pe scară largă la tuburile cu aerosoli, ca spumanti, ca solvenți și ca agenți de răcire ai frigiderelor. Ca rezultat, producția mondială a crescut foarte mult, dar, în 1974, pe baza cercetărilor unor chimiști americani, mitul utilității freonilor este spulberat; freonii emiși la sol, ajung intacti în stratosferă

unde radiația solară îi scindează în atomi liberi de clor cu reactivitate ridicată, catalizând reacții în lanț care distrug ozonul pe scară mare.

În 1987, la Montreal se semnează **Protocolul de la Montreal privind substanțele care rarefiază stratul de ozon**, în care sunt stipulate restricții drastice pentru folosirea unor substanțe chimice care deteriorează stratul de ozon.

Conform prevederilor protocolului, țările semnatare se angajau să respecte și să îndeplinească următoarele măsuri:

- reducerea la jumătate a activităților de producere și utilizare a freonilor, până în 1988, iar până în 1992 să înghețe producerea și utilizarea halogenilor, compuși care conțin brom, substanță de 50 de ori mai periculoasă decât clorul în distrugerea ozonului;
- acordarea unei amânări de zece ani față de aceste termene pentru țările cu un consum anual de freoni mai mic de 0,3 kg pe locuitor;
- aplicarea unor restricții pentru comerțul cu produsele ce conțin freoni, cu țările care nu sunt semnatare ale acordului;
- elaborarea unor tehnologii pentru producerea de substanțe chimice alternative pentru CFC.

La zece ani de la reuniunea de la Montreal, consacrată ozonului, se constată rezultate remarcabile ale acesteia; producția mondială de freoni, cea mai importantă substanță care rarefiază stratul de ozon, a scăzut, în 1995, cu 76% față de nivelul record atins în anul 1988.

La sfârșitul anilor '80 NASA prezintă rezultatele unor ample măsurători care relevau faptul că pentru zonele intens populate din zona emisferei sudice, este semnalată reducerea stratului de ozon, de două – trei ori mai mare decât ceea ce s-a estimat în contextul protocolului de la Montreal. Mai mult, în 1991 NASA prezintă date care arată că în emisfera nordică rarefierea stratului de ozon decurge de două ori mai repede decât se așteptase. Pe această bază, se estimează că numai în USA cazurile de deces cauzate de cancer la piele ar crește cu peste 200000.

În 1990, la Londra, un nou protocol pune condiții mai riguroase în privința substanțelor care distrug stratul de ozon: eliminarea completă a freonilor cât și a halogenurilor, în țările industrializate, până în anul 2000.

În 1992, la Copenhaga, a fost pusă în discuție problema derivaților clorurați, de tipul hidroclorofluorocarbon – HCFC, pe care industria îi proclamase ca fiind înlocuitori ai freonilor, dar care atacă și ei stratul de ozon. Conform acestei înțelegeri derivații clorurați trebuie eliminați în proporție de 99,5% până în anul 2020 și complet până în anul 2030. La Copenhaga s-a ridicat și o altă problemă, aceea a bromurii de metil folosită ca pesticid. Aceasta pune în libertate bromul, care poate ajunge în stratosferă și care duce la dispariția unui procent important al stratului de ozon de deasupra Antarcticii.

Următoarea conferință pe această temă a avut loc la Viena în 1995. La această reuniune au fost preconizate câteva măsuri importante pentru protejarea stratului de ozon:

- înăsprirea limitelor impuse emisiilor de bromură de metil, urmând ca ea să fie complet eliminată până în anul 2010 în țările industrializate;
- înăsprirea restricțiilor pentru derivați clorurați, pentru țările industrializate;
- stabilizarea consumului de derivați clorurați, până în 2015, pentru țările în curs de dezvoltare și renunțarea completă până în anul 2040.

Orientarea rapidă a industriei spre alți produși care să înlocuiască freonii s-a dovedit neinspirată întrucât atât derivații clorurați cât și cei fluorurați (HFC – hidrofluorocarbon) produc, ca și freonii, efectul de seră. De exemplu, la 100 de ani de la degajarea sa în atmosferă, o tonă de CFC – va contribui la încălzirea la nivel global a mediului de 400 de ori mai mult decât aceeași cantitate de dioxid de carbon. Un alt pericol pe care-l prezintă HCFC și HFC este dat de faptul că aceste substanțe se pot scinda formând acizi, ca de exemplu acidul trifluoroacetic, care este transportat de precipitații determinând intoxicația plantelor.

În anii care au trecut de la Reuniunea de la Montreal știința și tehnologia au făcut progrese importante și rapide care au contribuit la respectarea cerințelor prevăzute de protocol.

România, prin legea nr. 84 din 3 decembrie 1993, a aderat la Convenția privind protecția stratului de ozon, adoptată la Viena la 22 martie 1985, și la Protocolul privind substanțele care

epuizează stratul de ozon, adoptat la Montreal la 16 septembrie 1987, și pentru acceptarea Amendamentului la Protocolul de la Montreal privind substanțele care epuizează stratul de ozon, adoptat la cea de-a doua reuniune a părților, de la Londra, din 27-29 iunie 1990.

Importanța stratului de ozon este reliefată și prin declararea zilei de **16 septembrie ca ziua internațională a protecției stratului de ozon**.

4. Catastrofele

Analizele și rapoartele lui Worldwatch Institute arată că un real pericol planează asupra industriei asigurărilor, din cauza amploarei fără precedent a ravagiilor produse de fenomenele naturale meteorologice. Astfel, se constată că despăgubirile acordate în urma dezastrelor provocate de fenomenele meteorologice au crescut de la 16 miliarde dolari, cât s-a alocat în perioada anilor '80, la 48 miliarde de dolari, cât s-a acordat deja pentru primii cinci ani ai deceniului următor.

Dacă nu se vor modifica actualele metodologii de calcul a ratelor de rambursare, este posibil să asistăm la dispariția unor importante companii de asigurări, care operează în acest domeniu. Luând în considerare acest risc o serie de mari companii au participat la Berlin în 1905 la Prima Conferință a membrilor Convenției asupra Schimbării Climei. Drept urmare, s-a impulsionează legiferarea unor măsuri de protecție, în diverse domenii, cum ar fi cel al incendiilor sau al sacilor de protecție la automobile. Lupta între industria asigurărilor și cea a combustibililor fosili continuă să impulsioneze adoptarea unor măsuri care să ducă mai accentuat la reducerea emisiilor gazelor poluante, responsabile de modificări semnificative, dezastruoase asupra mediului înconjurător.

Degradarea mediului se poate produce atât printr-un proces lent și continuu, cât și prin diverse alte procese, naturale sau produse prin activitatea omului, a căror manifestare are loc pe durate scurte de timp dar la intensități mari, ducând la degradarea rapidă și violentă a factorilor de mediu, determinând astfel fenomenele cunoscute sub numele de **catastrofe**.

4.1. Catastrofe naturale. Sunt generate de o serie de fenomene care modifică rapid și substanțial starea de normalitate a parametrilor caracteristici ai factorilor de mediu. Printre cele mai importante astfel de cauze se numără:

- inundațiile determinate de debitele ridicate ale râurilor interioare;
- furtuni, uragane, tornade;
- cutremure de origine vulcanică sau tectonică;
- erupții vulcanice, scurgeri de lavă, depuneri de cenușă;
- alunecări de teren, avalanșe de zăpadă sau de roci;
- secetă prelungită;
- umiditate prelungită;
- invazii de dăunători ai plantelor;
- boli ale animalelor, epidemii.

Se știe că măsurile de prevenire sau limitare a efectelor distructive ale acestor catastrofe sunt limitate atât ca posibilități cât și ca rezultate. Pentru unele din cauzele acestor catastrofe soluțiile tehnice posibile sunt costisitoare care, la rândul lor, pot genera efecte secundare negative, uneori la fel de dăunătoare.

Inundațiile, uraganele, cicloanele și taifunurile sunt dezastrele naturale cele mai distrugătoare și periculoase pentru viața oamenilor. Sunt o consecință directă a modificărilor climatice induse de activitatea umană. În ultimii ani au avut loc cele mai puternice catastrofe naturale determinate de cauze meteorologice.

4.2. Catastrofe antropice. Pe măsură ce dezvoltarea tehnologică avansează și tehnologiile industriale se diversifică, pericolul potențial al declanșării unor catastrofe antropice crește. Toate formele de dezvoltare induse de oameni, într-o măsură mai mare sau mai mică, sunt potențial generatoare ale unor forme de degradare violentă a factorilor de mediu.

Cele mai des întâlnite dintre aceste catastrofe sunt:

- inundațiile provocate de deversarea apelor din acumulările artificiale, ca urmare a ruperii barajelor sau a lucrărilor de îndiguire;

- declanșarea unor explozii ca urmare a folosirii inadecvate a substanțelor chimice cu risc ridicat de explozie; efectele acestor tipuri de catastrofe se manifestă atât asupra mediului natural cât și asupra celui amenajat și desigur a populației din zonă;
- accidente miniere de mare anvergură, determinate fie de explozii fie de surparea unor lucrări de susținere impropriu realizate;
- incendii, unele dintre ele determinate în mod voit pentru a defrișa terenuri împădurite și pentru a le utiliza ca terenuri agricole;
- poluări accidentale violente, explozii nucleare (Cernobîl, 1986), emisii de substanțe poluante în mediu;
- catastrofe antropice declanșate de catastrofe naturale (cutremure ce pot determina ruperea unor baraje, erupții vulcanice ce pot declanșa inundații, prin topirea zăpezilor sau a ghețarilor).

Poluarea aerului produce perturbări majore nu numai mediului, în general, ci și vieții oamenilor. În 1930, în Belgia, aerul a fost contaminat cu mari cantități de fum și gaze iritante, care au produs moartea a 63 de persoane și numeroase îmbolnăviri. Accidentul de la Londra din 1952 când, datorită ceței prelungite și dense, s-au creat condiții pentru persistența în aer a unor cantități însemnate de SO_2 și fum, determinând decesul a 4000 de oameni, dintre care mulți copii.

O catastrofă ecologică de proporții s-a produs în 1976, în Italia, în urma unei explozii eliminându-se în atmosferă un gaz toxic, format din dioxină, o substanță de 500 de ori mai otrăvitoare decât stricnina și de 100 de ori decât cianura. Norul s-a răspândit în zonele din jur determinând moartea a mii de animale, desfrunzirea arborilor, îmbolnăviri ale oamenilor, care au trebuit evacuați. Zona a fost repopulată abia după 1984, solul fiind înlocuit pe o adâncime de 70 cm cu sol sănătos adus din alte regiuni.

În India, în 1984, de la o uzină chimică s-au scurs mari cantități de izocianat de metil ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), fosgen (COCl_2) și acid cianhidric (HCN), substanțe foarte toxice, afectând o suprafață de peste 40 km^2 . Accidentul a provocat intoxicarea a 30.000 de oameni și decesul a încă 1754.

Tehnologii mai sigure, mai atent elaborate, exploatate de oameni mai bine pregătiți, dotați cu echipamente de monitorizare și avertizare în cazuri extreme, pot contribui la reducerea efectelor negative ale acestor forme de degradare a mediului înconjurător.



3.3. Rezumat

Formele prin care este degradată atmosfera sunt prezentate în acest capitol: încălzirea globală, ploile acide, problema ozonului și catastrofele naturale și antropice.



3.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. În ce constă efectul de seră ca formă a degradării atmosferei?
2. La ce fenomen duce intensificarea efectului de seră, care sunt principalii componenți ai aerului atmosferic care duc la această intensificare?
3. La nivelul României care este ponderea emisiilor gazoase produse de activități industriale care contribuie la intensificarea efectului de seră?
4. Ce reprezintă ploile acide, care este mecanismul de producere a acestora?
5. Ce este ozonul, care sunt consecințele creșterii concentrației ozonului la nivelul solului?
6. Care este rolul stratului de ozon din stratosferă, care sunt substanțele chimice care contribuie la distrugerea acestuia?
7. Care sunt restricțiile stipulate în Protocolul de la Montreal privind substanțele care rarefiază stratul de ozon?
8. Ce măsuri importante pentru protejarea stratului de ozon au fost preconizate la conferința pe această temă care a avut loc la Viena în 1995?

9. Ce sunt catastrofele, de câte feluri sunt acestea?
10. Ce sunt catastrofele naturale, care sunt cele mai importante cauze care duc la producerea acestora?
11. Ce sunt catastrofele antropice, care sunt cele mai des întâlnite catastrofe antropice?



3.5. Bibliografie recomandată

1. D. Pascu, P. Ursu – *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
2. M. Negulescu ș.a. – *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică. București, 1995.
3. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
4. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
5. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
6. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
7. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
8. Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului: www.calitateaer.ro.
9. C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului – Manual pentru IFR-ID*, Ed. PRO Universitaria, București, 2012

Capitolul 4.

IMPACTUL ACTIVITĂȚII UMANE ASUPRA ATMOSFEREI



4.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt prezentate principalele forme de impact ale activității umane asupra atmosferei: prin utilizarea și transformarea energiei, impactul produs de transporturi, de industrie, de gestionarea deșeurilor.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



4.2. Conținut

1. Utilizarea și transformarea energiei

Preocuparea principală ridicată de utilizarea energiei a reprezentat-o până nu demult faptul că energia este o resursă finită, criza de energie captând întreaga atenție. Toate prognozele arată că pentru următorii ani se menține supremația combustibililor fosili în bilanțul energetic al planetei, neluându-se în calcul schimbările politice și ecologice produse sau care se vor naște, care vor modifica semnificativ destinul energetic al omenirii. De asemenea, majoritatea studiilor neglijează potențialul schimbărilor tehnologice, de genul celor care acum produc mari salturi în electronică, telecomunicații, biotehnologie sau alte domenii, respectiv multitudinea de tehnologii noi, mai eficiente energetic, care au apărut. Chiar și în industria energetică noile tehnologii sunt mai eficiente cu peste 50% decât cele care au fost dezvoltate către sfârșitul secolului trecut. Apariția gazului metan a modificat structura surselor energetice, prin avantajele ambientale dar și prin abundența în care se găsește. Din păcate eforturile financiare deosebite la nivelul anilor '70 ai secolului trecut pentru punerea la punct a reactoarelor nucleare în centralele nucleare-electrice, ca o alternativă viabilă la energia combustibililor fosili, în special a petrolului, s-au dovedit prea curând de a fi condus la un eșec, astfel că realizarea unor noi centrale de acest gen a intrat într-un ireversibil declin. Mutațiile în ponderea diferitelor surse de energie arată totuși un declin al petrolului și cărbunelui, dar mențin încă supremația combustibililor, așa după cum se poate observa în tabelul următor:

Sursa	1970 (%)	1995 (%)
Cărbune	26	23
Petrol brut	36	31
Gaze naturale	17	21
Biomasă	15	13
Hidroenergie	5	6
Nucleară	0,3	6
Geotermală, eoliană, solară	<0,05	0,1

Dacă toată populația globului ar avea același consum de energie ca prima cincime a acesteia, care include cei mai bogați locuitori ai planetei și care consumă 66,8% din totalul energiei, cererea de energie ar crește de 5 ori.

În consecință rezervele de petrol s-ar termina în 6 ani, iar cele de cărbune în 60 de ani. Statisticile actuale arată că în Statele Unite ale Americii consumul de energie crește cu 2% pe an.

2. Efectele utilizării și transformării energiei

2.1. Intensificarea efectului de seră. Este determinată în special de emisiile de dioxid de carbon. În tabelul următor sunt prezentate principalele domenii de utilizare a energiei și procentul de CO₂ emis în cadrul fiecăreia din aceste domenii:

Emisia de CO ₂ pe sectoare de activitate	
Domeniul de utilizare a energiei	Emisia de CO ₂ (%)
Centrale termoelectrice	37
Domeniul casnic	20
Industrie	19
Transport	18
Servicii (comerț)	4
Rafinării	3

Se estimează că emisiile actuale ale compuşilor carbonului ar trebui reduse cu cel puțin 60% pentru a stabili dioxidul de carbon atmosferic la concentrații curente, în timp ce prognozele prevăd o creștere cu aproape 50% a acestor emisii între 2000 – 2010.

Reducerea emisiilor de CO₂ poate fi obținută doar prin reducerea folosirii combustibililor fosili. În acest sens cele mai adecvate opțiuni sunt:

- energia să fie produsă cu o mare eficiență (în instalații cu un randament cât mai ridicat);
- sursele de energie să fie astfel alese încât să reducă emisiile de CO₂;
- reducerea utilizării surselor de combustibili fosili;
- acceptarea unui standard de viață mai scăzut care să determine implicit o reducere a cerințelor de energie.

Analizând acest tabel se constată că mai mult de o treime din totalul de dioxid de carbon emis rezultă în centralele termoelectrice. Acest lucru ilustrează dependența de cărbune a tehnologiilor actuale în obținerea de energie electrică.

Folosirea directă a energiei primare ca sursă de căldură asigură o mare eficiență, conversia acesteia în forme intermediare făcându-se cu pierderi, uneori mari, de energie:

Eficiența utilizării energiei primare		
Domeniu de utilizare	Eficiența (%)	Utilizate
Încălzire electrică	100	Căldură
Motoare electrice	90	Mecanică
Schimbătoare de căldură	80	Căldură
Centrale electrice	35	Electricitate
Motoare Diesel	30	Mecanică
Motoare pe benzină	20	Mecanică
Sisteme de iluminat	6	Lumină

Creșterea eficienței conversiei energiei primare poate fi realizată pe următoarele căi:

- creșterea temperaturii în sursele de ardere, unde arderea combustibililor să se facă la temperaturi mai mari. Acest lucru duce, însă, la creșterea emisiilor de NO₂, care determină formarea ploilor acide;
- reducerea temperaturii gazelor eliminate;
- utilizarea mai eficientă a căldurii din circuitul de răcire (instalațiile de încălzire urbană).

Aplicarea acestui din urmă deziderat întâmpină câteva obstacole, în special când se dorește încălzirea locuințelor, datorită aglomerării rețelilor de conducte subterane (telefonie, alimentare cu apă, gaze, canalizare etc.), fiind de multe ori dificil și costisitor de a introduce alte rețele de conducte (cele de termoficare). Pe de altă parte, unele sisteme de producere a energiei sunt amplasate lângă sursele de materii prime (cărbune, de exemplu) și nu lângă localități. Apoi,

trebuie avut în vedere că temperatura minimă cerută pentru încălzirea locuințelor este de 60°C, dar temperatura apei reziduale este de 35°C, prea mică pentru a fi eficientă.

Experiența în domeniul **utilizării energiei în locuințe este axată pe două direcții**, fiecare din acestea având avantajele și dezavantajele sale:

- generarea de electricitate în centrale mari, iar căldura pentru uz casnic să fie produsă în boilere individuale, dotate cu arzătoare și care vor folosi același tip de combustibil ca cel al centralelor termoelectrice sau vor folosi energie electrică, dacă aceasta va fi asigurată la prețuri de cost competitive;
- combinarea producerii energiei electrice în centrale de mare capacitate cu utilizarea energiei calorice obținută pe această cale în asigurarea încălzirii locuințelor; pierderile de căldură pe traseul de transport între centrale și utilizatori sunt mai mici decât pierderile în centralele individuale; pe de altă parte, arderea combustibililor în centrale mari este mai ușor și mai riguros controlată decât în arzătoarele individuale, astfel că emisiile de gaze poluante sunt mai reduse. În plus, eficiența centralelor mari este mai bună decât a celor mici.

Alegerea soluției este, până la urmă, dependentă de mulți factori locali, dar și de tipul și amplasamentul zonelor de aprovizionare cu combustibili.

2.2. Ploile acide. Apar din cauza emisiilor de NO₂ și SO₂, care au efecte negative prin creșterea acidității lacurilor și creșterea smogului. O serie de lacuri de mare întindere din Statele Unite ale Americii, țările scandinave, Canada sunt puternic afectate de ploile acide. De asemenea sunt puternic dăunătoare plantelor și animalelor direct sau indirect prin deteriorarea calității solului.

Dintre biomuri cele mai afectate sunt pădurile, direct prin acțiunea acestor ploi asupra frunzelor și indirect prin creșterea acidității solului. Ploile acide pot, de asemenea, influența sănătatea populației prin consumul de apă alterată prin acidificare și prin consumul de alimente (pește, legume, zarzavaturi), care au absorbit apă poluată. În tabelul următor sunt prezentate principalele surse de NO₂, pentru țările Uniunii Europene, în funcție de diversele activități umane:

Emisia de NO₂ pe sectoare de activitate	
Domeniul de utilizare a energiei	Emisia de NO₂ (%)
Centrale termoelectrice	41
Transport	41
Industrie	9
Domeniul casnic	3
Servicii (comerț)	2
Rafinării	2

Reducerea emisiilor de oxizi de azot în centralele termoelectrice se poate face prin controlul mai riguros al condițiilor de ardere.

Emisiile de dioxid de sulf depind de cantitatea de sulf existentă în combustibilul folosit. Normativele românești prevăd limite superioare pentru conținutul în sulf al combustibililor fosili. În tabelul următor sunt prezentate sursele principale ale emisiilor de SO₂:

Emisia de SO₂ pe sectoare de activitate	
Domeniul de utilizare a energiei	Emisia de SO₂ (%)
Centrale termoelectrice	70
Industrie	15
Domeniul casnic	5
Rafinării	5
Servicii (comerț)	4
Transport	1

Se constată că centralele termoelectrice sunt principalul generator de dioxid de sulf în atmosferă. Statistica se referă la țări ale Uniunii Europene.

S-au elaborat o serie de metode de eliminare a sulfului din oxizii de sulf, dar acestea sunt complicate și costisitoare, ducând astfel la creșterea costului energiei obținute.

La nivel mondial, emisiile de oxizi de sulf și azot au crescut constant de la mijlocul secolului trecut, în prezent fiind pusă în evidență o ușoară tendință de stagnare a acestora datorită, pe de o parte, scăderii producției industriale a țărilor din Europa de Est, mai ales a Rusiei și, pe de altă parte, adoptării unor măsuri tehnologice și constructive de reducere a acestor emisii.

2.3. Soluții alternative. Pe lângă folosirea energiei nucleare, energiei valurilor, a hidroenergiei, energiei din biomasă, determinate de aerul atmosferic, se mai folosesc:

a) **energia eoliană.** A fost utilizată cu succes în trecut, dar motoarele cu ardere internă au redus importanța ei. Reutilizarea ei are un rol important în reducerea poluării, prin înlocuirea combustibililor fosili.

Utilizarea acestei forme de energie ridică totuși câteva probleme a căror soluționare poate constitui un nou avânt în dezvoltarea acestei tehnologii:

- integrarea turbinelor eoliene cu funcționare intermitentă în sistemele energetice naționale;
- impactul vizual care a generat proteste din parte unor locuitori, deși în multe zone unde la început au fost înregistrate astfel de proteste acum localnicii acceptă acest tip de construcții;
- potențialul ridicat al turbinelor eoliene de a ucide păsările, uneori specii rare sau protejate, păsările fiind atrase și de zonele cu vânt puternic, favorabile amplasării centralelor eoliene;
- zonele favorabile amplasării de turbine eoliene sunt situate la distanțe mari de centrele unde această energie poate fi consumată, transportul măbind costul, ridicând și probleme pentru construcția unor noi linii de rețele. În plus se întâmpină opoziție din cauza efectelor potențiale pe care le-ar putea avea asupra sănătății radiațiile electromagnetice de la liniile de înaltă tensiune.

Prin politici naționale corecte, prin eliminarea subvențiilor la combustibili fosili, prin creșterea taxelor pentru mediu, se pot realiza mijloace eficiente de încurajare a acestei surse de energie nepoluantă.

b) **energia solară.** S-au realizat dispozitive care asigură cu mare eficiență conversia energiei solare în electricitate, dar și captarea energiei calorice radiată de Soare. Cele două modalități de folosire a energiei solare s-au dezvoltat independent, prioritară fiind utilizarea energiei calorice.

Este știut că o treime din energia radiată de Soare este reflectată înapoi în spațiu iar 18% din aceasta este absorbită în atmosferă, astfel că mai puțin de 50% atinge suprafața Pământului. Cu toate acestea întreaga cantitate de energie consumată de omenire de la începuturile sale este echivalentă cu radiația solară primită la suprafața Pământului în mai puțin de 30 zile. S-au dezvoltat o serie de tehnologii care permit obținerea de temperaturi ridicate pe seama energiei solare, fiind considerată o sursă importantă de energie pentru secolul următor. Pentru aceasta sunt necesare noi tehnologii de conversie a acestei energii în forme utilizabile, ca instalații pentru înmagazinarea acesteia. Deși prețul acestor instalații a scăzut considerabil în ultimii ani, ele nu au ajuns încă la nivelul la care să poată concura tehnologiile tradiționale, bazate pe utilizarea combustibililor fosili.

O nouă modalitate de utilizare a energiei solare constă în conversia acesteia în electricitate cu ajutorul celulelor fotovoltaice. Tehnologia avansează rapid și se prognozează că aceste dispozitive vor fi foarte răspândite într-un viitor nu prea îndepărtat. Prin perfecționarea eficienței celulelor și a proceselor de fabricație a acestora, ca și scăderea prețurilor, celulele fotovoltaice ar putea deveni cea mai mare industrie a acestui secol și una din cele mai răspândite surse de energie.

c) **hidrogenul** este un bun combustibil. El poate fi obținut din apă cu ajutorul energiei solare, eoliene sau din biomasă. Tehnologiile hidrogenului avansează rapid, astfel că acesta va contribui la evoluția unui sistem energetic eficient.

3. Transporturile

Transporturile sunt o componentă economică esențială. În toate formele sale este un mare consumator de combustibili fosili astfel că, direct sau indirect, sunt o sursă importantă de poluare a factorilor de mediu. **Factorul de mediu cel mai afectat este aerul prin:**

- emisii de gaze cu efect de seră;

- emisii de gaze care determină formarea ploilor acide;
- emisii de gaze toxice;
- emisii de pulberi și praf.

Alte efecte negative constau în:

- generarea zgomotului și a vibrațiilor;
- producerea accidentelor;
- ocuparea terenului prin căi de comunicație, garaje, parcuri, ateliere de reparații și întreținere;
- accidente;
- ambuteiaje;
- impact vizual și ecologic.

Cel mai important poluant este transportul rutier, acest lucru fiind cu atât mai semnificativ cu cât se estimează că în următorii 30 – 40 de ani se va înregistra o dublare a numărului de kilometri parcurși de fiecare autovehicul

3.1. Impactul ecologic. Prin arderea combustibililor, transporturile reprezintă o puternică sursă de emisii poluante în atmosferă. Principalele noxe sunt: CO₂, hidrocarburi și N_xO_y. În tabelul următor este prezentată contribuția transporturilor la bilanțul total al emisiilor de gaze cu efect de seră:

Emisii de gaze cu efect de seră produse de transporturi (%)					
Tip gaze	Total transport	Rutier	Căi ferate	Aerian	Naval
CO ₂	19	93	2	2	3
Hidrocarburi	30	97	2	-	1
N _x O _y	50	95	3	1	1

Se constată că **transporturile rutiere contribuie cel mai mult la poluare.**

Următorul tabel prezintă cantitățile totale de gaze cu efect de seră emise la nivelul anului 1992 în lume și în Uniunea Europeană:

Emisii de gaze cu efect de seră produse de transporturi (milioane tone)			
Zona	CO ₂	Hidrocarburi	N _x O _y
Întreaga lume	4752	57	611,29
UE	18	10,5	-

3.2 Soluții de minimizare a efectelor negative. S-a estimat, pe baza calculelor de prognoză, că în următorii ani **transportul rutier** își va dubla numărul mașinilor aflate în circulație, ajungându-se la saturare dacă nu vor fi luate măsuri restrictive.

Taxele pe consumul de benzină aplicate în țările Uniunii Europene au redus emisiile de gaze poluante. În 1991, circa 30% din vehiculele aflate în circulație foloseau benzina fără plumb. Emisiile de CO₂, CO, N_xO_y, hidrocarburi au început să fie reduse prin introducerea catalizatorilor și îmbunătățirea funcționării motoarelor.

Creșterea temperaturii de ardere în interiorul motoarelor a dus la creșterea eficienței și reducerea emisiei de CO₂. Folosirea motoarelor Diesel elimină o serie din inconvenientele motoarelor pe benzină, fiind mai eficiente, dar generează noi probleme legate de emisia de gaze poluante.

Emisiile de gaze determinate de transportul feroviar sunt nesemnificative, comparativ cu celelalte forme de transport. Folosirea electricității a redus și mai mult aceste emisii.

Transportul aerian a cunoscut o creștere semnificativă a volumului în ultimul secol. Limitarea zgomotului și a emisiilor poluante au devenit obiective prioritare în acest domeniu.

4. Industria

Pe lângă utilizarea energiei, care este procesul cu cel mai puternic impact asupra aerului, industria chimică, petrolieră, a materialelor de construcții, metalurgică sau alimentară au influențe specifice asupra factorilor de mediu.

Activitățile industriale produc și emit în atmosferă o serie de gaze poluante, a căror cantitate, calitate și concentrație sunt puternic dependente de ramura industrială, de tipul procesului tehnologic, de cantitatea și calitatea materiilor prime folosite, de mărimea instalației industriale, de uzura utilajului etc. În tabelul următor sunt prezentate principalele gaze poluante emise de activitățile industriale și ponderea deținută de acestea în totalul emisiilor de astfel de gaze, ca rezultat al activităților umane, la nivelul anului 2000:

Emisii industriale de gaze poluante		
Tipul substanței poluante	Cantitatea emisă în atmosferă (mil. tone/an)	Ponderea din totalul emisiilor (%)
Dioxid de carbon	3500	50
Metan	84	24
Oxizi de azot	30	50
Oxizi de sulf	89	90
Particule solide	23	40
Hidrocarburi	26	50
CFC	1,2	100

Raportat pe diverse tipuri de activități industriale, emisiile în atmosferă ale diverselor substanțe și materii poluante sunt prezentate sintetic în următorul tabel:

Emisii poluante pe ramuri industriale	
Tipul industriei	Emisii poluante
Industria chimică	- emisii de particule solide, - SO ₂ , N _x O _y , CO, CFC, VOCs, - Gaze explozive și inflamabile
Industria celulozei și hârtiei	- SO ₂ , N _x O _y , CO, CO ₂ , CH ₄ , hidrogen sulfurat, compuși clorurați, mercaptani etc.
Industria materialelor de construcții	- praf, particule solide, - N _x O _y , CO, CO ₂ , crom, plumb, arsenic, vanadiu, compuși florurați, acizi, pulberi de sodă.
Industria metalurgică	- SO ₂ , N _x O _y , CO, CO ₂ , hidrogen sulfurat, plumb, arsenic, cadmiu, crom, cupru, mercur, zinc, nichel, compuși organici, magnexiu, hidrocarburi etc.
Industria petrochimică	- SO ₂ , N _x O _y , CO, CO ₂ , hidrogen sulfurat, benzen, particule solide, compuși organici toxici etc.

5. Gestionarea deșeurilor

Problema deșeurilor s-a schimbat radical în ultimii 50 de ani ai secolului trecut, în special în ceea ce privește conținutul și depozitarea acestora. Până atunci predominante erau resturile de la arderea cărbunilor, cenușa, mai puțin ambalajele și resturile alimentare. În prezent dominante sunt ambalajele pentru alimente, hârtie, carton, materiale plastice, în general deșeuri cu conținut ridicat de substanțe organice. Se constată, de asemenea, că volumul deșeurilor a crescut foarte mult, fiind mai puțin dense, astfel că depozitarea și compactarea sunt mai dificile.

Deșeurile din activități comerciale sunt în special de natură organică: hârtie, carton, materiale plastice, deșeuri de la birouri, hoteluri restaurante. Într-o zonă urbană, la un milion de locuitori se estimează că sunt eliminate zilnic următoarele cantități de substanțe:

Apă uzată	500 000 mc
Suspensii coloidale	120 tone
Deșeuri	2000 tone
Poluanți în aer	950 tone

Deșeurile din industria de construcții îl reprezintă materialele rezultate din demolări și din excavații. Aceste pot fi folosite pentru acoperirea gropilor de deșeuri (gropi de gunoi), împiedicând astfel antrenarea acestora de vânt, reducând totodată impactul vizual și emisiile de mirosuri.

Deșeurile nucleare constituie o problemă, producerea lor fiind în expansiune. Până nu demult singurele substanțe nucleare erau constituite din izotopi radioactivi folosiți în medicină sau chiar în industrie, în cantități mici, care nu au ridicat probleme deosebite legate de depozitarea lor.

Gestionarea deșeurilor presupune:

- colectarea selectivă a deșeurilor în scopul reciclării;
- depozitarea și compactarea deșeurilor în gropile de gunoi;
- colectarea și folosirea metanului produs prin descompunerea deșeurilor organice depozitate;
- incinerarea deșeurilor.

Exploatarea gropilor de gunoi este însoțită de emisii de gaze: CO_2 , H_2S , CO și lichide poluante, rezultate la descompunerea deșeurilor. Metanul în amestec cu aerul poate exploda. CO_2 este un gaz greu de aceea se acumulează în rețelele de drenaj, iar dacă nu sunt luate măsuri de protecție poate duce la sufocare. H_2S și CO sunt gaze toxice, dar nu sunt produse în cantități mari. H_2S are un miros foarte neplăcut.

Gazul metan sau **gazul de baltă** (numit astfel de Alessandro Volta când l-a descoperit) este produs în timpul descompunerii substanțelor organice depozitate. Un amestec metan – aer conținând 5 – 15% metan, formează o mixtură explozivă. Pe lângă pericolul direct pentru zonă, migrarea și acumularea gazului în subteran poate pune în primejdie și alte zone situate la oarecare distanță de zona de depozitare.

Pericolul poluării cu metan crește în ultima vreme datorită creșterii conținutului în materii organice a deșeurilor menajere. Ritmul de producere a metanului este dependent de:

- gradul de compactare a deșeurilor;
- temperatură;
- umiditatea deșeurilor.

Dacă deșeurilor sunt slab compactate, spațiul porilor poate rămâne suficient de mare astfel că descompunerea care este un proces aerob, se desfășoară în ritmuri intense. O parte din metanul produs migrează ușor prin pori și este disipat în atmosferă.

Dacă se realizează o compactare mecanică puternică, volumul porilor este mult redus, descompunerea devenind anaerobă. Acest proces este însoțit de creșterea puternică a temperaturii, accelerând astfel producerea metanului. Dacă stratul depozitat are grosimi mari metanul se produce în cantități însemnate. În cazul în care groapa este acoperită cu un strat de argilă, disiparea sa în atmosferă este împiedicată astfel metanul se va acumula în subteran. În multe țări gazul metan produs în astfel de gropi a fost colectat și folosit. Colectarea și folosirea metanului din zona gropilor de depozitare a deșeurilor este o problemă de mare importanță, ținând cont de caracterul exploziv al amestecului metan – aer și de faptul că acest pericol se extinde pe perioade de 15 – 25 ani după încetarea depunerii deșeurilor.

Incinerarea este încă o metodă puțin folosită. Ea reduce volumul deșeurilor cu peste 75%. Rezultă cenușă care urmează să fie depozitată în gropi, întrucât materia organică este distrusă și deci inertă. Incinerarea ridică însă o serie de probleme:

- emisie de gaze;
- fum;
- miros;
- praf.

Acestea pot fi produse chiar în uzinele cele mai riguros controlate. Incinerarea este de 3 – 5 ori mai scumpă decât depozitarea în gropi. Ea poate deveni rentabilă în cazul în care transportul deșeurilor la gropile de gunoi este foarte scump.



4.3. Rezumat

Principalele forme de impact ale activității umane asupra atmosferei sunt: utilizarea și transformarea energiei, impactul produs de transporturi, de industrie, de gestionarea deșeurilor.



4.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Care este impactul activității umane asupra atmosferei prin utilizarea și transformarea energiei?
2. Care sunt efectele utilizării și transformării energiei ca impact al activității umane asupra atmosferei?
3. Care este impactul transporturilor asupra atmosferei, care sunt soluțiile de minimizare a efectelor lor negative?
4. Care este impactul industriei asupra atmosferei?
5. Care este impactul depozitării deșeurilor asupra atmosferei, de câte feluri sunt acestea?



4.5. Bibliografie recomandată

1. D. Pascu, P. Ursu – *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
2. M. Negulescu ș.a. – *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică. București, 1995.
3. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
4. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
5. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
6. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
7. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
8. Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului: www.calitateaer.ro
9. C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului – Manual pentru IFR-ID*, Ed. PRO Universitaria, București, 2012

Capitolul 5.

EFECTELE NOCIVE ALE POLUANȚILOR ATMOSFERICI



5.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt prezentate mai întâi principalele categorii de poluanți atmosferici, apoi efectele nocive ale oxizilor de sulf, de azot, de carbon, ale clorului și fluorului, ale prafului de cenușă. Referiri la pragul de nocivitate, respectiv referiri la măsuri legislative privind protecția aerului atmosferic încheie acest capitol.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



5.2. Conținut

1. Categoriile de poluanți atmosferici

Orice substanță sau produs care, folosit în cantități, concentrații sau condiții aparent nepericuloase, prezintă risc semnificativ pentru om, mediu sau bunuri materiale, este desemnată **substanță periculoasă**. Astfel de substanțe pot fi: explozive, oxidante, inflamabile, toxice, nocive, corosive, iritante, mutagene sau radioactive.

Din punct de vedere ecologic, există deosebiri destul de importante între diverse **categorii de poluanți atmosferici (noxe)** care:

- **dăunează direct organismului uman**, ca de exemplu oxizii de azot (N_xO_y), oxizii de sulf (SO_x), monoxidul de carbon (CO), precum și unele metale grele;
- **acționează direct asupra vegetației**, ca de exemplu dioxidul de sulf (SO_2) și combinațiile dintre Cl și H_2 ;
- **stau la baza formării de acizi**, ca de exemplu SO_2 , SO_3 , NO și NO_2 , care determină formarea ploilor acide și distrugerea pădurilor;
- **devin factori de influență ai climei**, ca de exemplu CO_2 și N_2O , precum și factori importanți în declanșarea efectului de seră al Pământului sau care contribuie la distrugerea stratului natural de ozon.

2. Efectele nocive ale oxizilor de sulf

Din oxidarea sulfului combustibil, cea mai mare parte (peste 95%) se transformă în SO_2 , restul în SO_3 . Conversia SO_2 în SO_3 are loc în flacără, în cazul unui exces de oxigen, dar și pe traseul gazelor, în prezența oxizilor de vanadiu și chiar de fier, care joacă rol de catalizator, mai ales la temperaturi de peste $800^\circ C$.

Evacuat în atmosferă, dioxidul de sulf reacționează în proporție de 1-2%/h cu oxigenul, sub acțiunea radiației ultraviolete (**ruv**), dând naștere trioxidului de sulf, numit și anhidridă sulfurică (SO_3) conform relației:



Acesta se combină cu vaporii de apă din atmosferă și formează acid sulfuric, în perioadele de ceață și în zilele foarte umede atingându-se un grad de transformare de până la 15,7%:



Dioxidul de sulf reprezintă o substanță toxică, care atrage atenția prin mirosul și acțiunea iritantă asupra mucoaselor, provocând spasm și contracția mușchilor căilor respiratorii superioare. În

concentrații ridicate, SO₂, provoacă senzația de arsură asupra mucoaselor respiratorii și conjunctivale, tuse, tulburări ale respirației, spasm glotic, senzație de sufocare etc.

Efectele nocive ale trioxidului de sulf în aer, la diferite concentrații, sunt prezentate în tabelul următor:

Efectele nocive ale SO ₃ în aer, la diferite concentrații		
Concentrația (ppm)	Efecte fiziologice	Observații
0,3 – 1,0	Se face simțită prin miros	Concentrații tolerabile în ateliere și zone de lucru
1,0 – 100	Este posibilă iritarea nasului și ochilor	Posibilități de suportare, scăzând până la o oră cu creșterea concentrației
100 – 650	Atac al aparatului respirator	O jumătate de oră până la o oră de expunere poate pune viața în pericol, funcție de individ
10000 sau 1%	Paralizie respiratorie progresivă	Concentrație rapid mortală. O iritare vie a părților umede ale pielii, ce apare după câteva minute.

iar în următorul tabel sunt prezentate efectele nocive ale SO₂ și H₂SO₄:

Efectele nocive ale SO ₂ și H ₂ SO ₄ în aer, la diferite concentrații		
Poluantul	Concentrația (ppm)	Efectul
SO ₂	200	Suportabil o oră
	2 – 15	Concentrație pentru 8 ore
	2 – 5	Pragul perceptibil mirosit
	0,1 – 0,2	Concentrație maximă pentru ședere permanentă
H ₂ SO ₄	1500	Moarte rapidă
	150	Tulburări după 2 – 3 ore
	20	Tulburări după 8 ore
	2	Măsurabil

Prezența oxizilor de sulf în mediul ambiant se manifestă atât prin leziuni directe ale plantelor, cât și prin modificarea compoziției apei și solului. Astfel SO₂, în concentrație mare, distruge clorofila din frunze, acțiunea sa amplificându-se prin sinergism cu NO₂.

Oxizii de sulf, respectiv acizii sulfuros și sulfuric, care rezultă prin hidratarea acestora, determină fenomene de coroziune, decolorarea materialelor colorate, reducerea elasticității și rezistenței pentru unii compuși organici (amine, polimeri, textile), unele materiale de construcție și unele tipuri de cabluri electrice.

Oxizii de sulf, alături de cei de azot, sunt considerați principalele cauze ale ploilor acide, care cauzează distrugerea pădurilor, pe suprafețe îngrijorător de mari.

3. Acțiunea toxică și corozivă a oxizilor de azot

Din cantitatea totală de N_xO_y dezvoltată prin ardere, aproximativ 95% este sub formă de monoxid de azot (NO) și doar restul sub formă de dioxid de azot, numit și **hipoazotidă** (NO₂). Eliminat în atmosferă, NO, în prezența oxigenului din aer și sub acțiunea **ruv**, se transformă, destul de repede, în NO₂, care este foarte toxic. În anumite condiții, NO₂ împreună cu H₂O formează acidul azotic, HNO₃, conform reacției:



Prin agresivitatea și toxicitatea lor, oxizii de azot și acidul azotic sunt extrem de periculoși pentru om. Ei atacă căile respiratorii, mucoasele, transformă oxihemoglobina în metahemoglobină, ceea ce poate duce la paralizii. O expunere mai îndelungată la acțiunea oxizilor de azot, chiar și la concentrații foarte mici de numai 0,5 ppm, slăbește organismul uman, sensibilizându-l foarte mult față de infecțiile bacteriene. Această influență este mai evidentă asupra copiilor.

Acidul azotic determină apariția mai multor tipuri de coroziune. Acidul azotic atacă construcțiile metalice, provocând distrugerea lor, formează azotați cu diferiți cationi, prezenți în atmosferă, au o acțiune corozivă asupra cuprului, alamei, aluminiului, nichelului etc., distrugând rețele electrice, telefonice etc., chiar la concentrații foarte mici ale oxizilor de azot în atmosferă (0,08 ppm).

Caracterul puternic oxidant al oxizilor de azot și al acidului azotic este principala cauză a distrugerii de către aceștia a maselor plastice, lacurilor, vopselelor, utilizate ca materiale de protecție la instalații și construcții industriale. Este dovedită acțiunea N_xO_y asupra unor materiale speciale de construcție din grupa carbonaților, ca de exemplu marmura. Oxizii de azot pătrund prin microfisurile acestor materiale unde formează micronitrați, care, prin cristalizare, măresc fisurile, provocând distrugerea construcției.

Recent se acordă deosebită atenție și compusului N_2O (**protoxidul de azot**). Deși se cunosc efectele sale nocive, nu s-a promulgat încă, în nici o țară, o legislație privind emisii de N_2O , pentru protejarea mediului ambiant. N_2O este un gaz stabil care se descompune abia la $700^\circ C$ în elementele N_2 și O_2 . În troposferă (pătura inferioară a atmosferei), până la circa 10 km deasupra Pământului, se comportă ca și un gaz inert.

Experimental s-a dovedit însă că măsurile primare și secundare, aplicate industrial pentru scăderea concentrației de N_xO_y în gazele de ardere, sunt însoțite de o producere de emisii secundare nedorite ca CO , N_2O , NH_3 . acest fenomen este un semnal de alarmă deoarece aduce o contribuție de până la 10% la creșterea anuală a concentrației de N_2O în troposferă, unde se găsește, drept urmare, în proporție de circa 0,2%.

Efectul nociv al N_2O este dublu:

a) **contribuția N_2O la efectul de seră.** N_2O absoarbe spectre caracteristice în domeniul razelor ultraviolete (**ruv**) emise de Pământ. Spectrul în domeniul 16 – 18 μm se suprapune peste spectrul de absorbție al CO_2 . în general, contribuția noxei N_2O la încălzirea atmosferei terestre este de circa 4%;

b) **contribuția N_2O la distrugerea păturii protectoare de ozon din stratosferă** (10 – 15 km deasupra Pământului), fiind considerat cel mai nociv efect al acestui gaz. N_2O face parte din categoria gazelor inerte în troposferă, dar nocive în stratosferă, datorită efectului său catalitic în cadrul unor reacții fotochimice, care dezvoltă radicali care atacă stratul de ozon. Fenomenul este accentuat de faptul că durata de viață a N_2O este deosebit de mare (până la 180 ani).

În stratosferă se absorb **ruv** cu lungimea de undă cuprinsă între 200 nm și 242 nm de către moleculele de O_2 . rezultă disocierea acestora și producerea de O_3 :



adică:



unde M este un partener de activare.

Dacă însă lungimile de undă sunt mai mici decât 310 nm, se formează **oxigenul singular**, în stare activată (O^*):



O^* atacă apoi N_2O , rezultând monoxidul de azot activat (NO^*):



Urmează reacția catalitică în care NO^* atacă ozonul:



Acesta este **ciclul Johnston-Crutzen** de distrugere a stratului de ozon. Ozonul este atacat și de alți radicali ca de exemplu hidrocarburi pe bază de fluor și/sau clor. Cel mai important catalizator,

ce contribuie cu aproximativ 25% la distrugerea stratului de ozon este radicalul $\text{NO}^\bullet$, produs din descompunerea protoxidului de azot (N_2O).

4. Acțiunea toxică a oxizilor de carbon

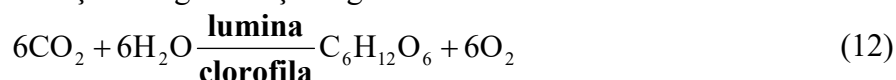
Oxidul de carbon este unul dintre toxicii cu mare răspândire, atât în mediul industrial, cât și în mediul urban. Oxidul de carbon pătrunde în sânge datorită următoarelor **proprietăți**:

- densitate apropiată de cea a aerului;
- difuzibilitate mare și afinitate ridicată a hemoglobinei pentru CO (de 210 ori mai mare decât cea a oxigenului). Din combinația lor rezultă **carboxihemoglobina**, care este incapabilă să transporte oxigenul la țesuturi, producându-se moartea în intoxicațiile cu monoxid de carbon. În cantități mari carboxihemoglobina se formează în intoxicațiile cu CO, iar în cantități mici este totdeauna prezentă în sângele fumătorilor și al locuitorilor marilor metropole.

Efectul principal este intoxicația. Primele semne de intoxicație cu oxid de carbon sunt cefalee, oboseala și amețeala. Alte simptome sunt: anorexia, greața, apatia, insomnia, tulburări de memorie și personalitate.

Dioxidul de carbon este toxic numai în concentrații foarte mari (peste 5000 ppm). CO_2 influențează clima prin efectul de seră creat asupra Pământului, contribuția care-i revine fiind apreciată la circa 50%. Singura soluție fezabilă pentru reducerea acestei noxe este accentuarea creșterii eficienței la producerea, transformarea și utilizarea energiei termice sau exploatarea energiei nucleare și a altor surse de energie neconvențională. Pentru anul 2010, pe plan mondial, se tinde să se limiteze emisiile de CO_2 la nivelul celui din anul 1990.

Din fericire, **procesul de asimilare clorofiliană** (fotosinteza) folosește CO_2 expirat de ființele vii sau eliminat în industrie, dând naștere la glucide și oxigen:



Prin efectele ei, această ecuație este numită **”ecuația vieții”**.

5. Acțiunea toxică a clorului și fluorului

Clorul și fluorul reacționează cu vaporii de apă din aer, formând acid clorhidric, respectiv acid fluorhidric. Aceste produse, în cazul în care depășesc concentrații limită, devin un pericol iminent, care poate da naștere la calamități de mari proporții.

Clorul are acțiune nocivă datorită proprietății sale iritante. El acționează de obicei împreună sau prin intermediul acidului clorhidric, care se prezintă fie în soluție, fie în stare de vapor. Aceștia exercită o acțiune puternic iritantă asupra mucoaselor, provocând hemoragii, bronhospasm sau edem pulmonar.

Fluorul contribuie și el la distrugerea stratului de ozon din jurul Pământului.

6. Efectele nocive ale prafului de cenușă

Cenușa zburătoare, eliminată prin coșul de fum al instalațiilor de ardere, **praful fin**, antrenat de vânt din haldele de depozitare a cenușii, și **praful de cărbune**, provenit din haldele de cărbune sau din transportul și prepararea acestuia, constituie o noxă solidă, care se găsește sub formă de **aerosoli**.

Dacă cenușa are un conținut foarte redus de metale grele (Cr, Ni, Cd, As, Pb), aerosolii formați nu sunt toxici. Când particulele au dimensiuni mari, aceștia devin toxici, iritând mucoasele oculare și cele ale căilor respiratorii.

Foarte importantă este activitatea de vehiculare a gazelor nocive și de înlesnire a exercitării efectelor periculoase ale acestora, la distanțe foarte mari de locul de emisie. Un asemenea exemplu îl constituie cazul monoxidului de carbon, care poate să ajungă la distanțe foarte mari de locul unde a fost emis, fiind purtat de praful de cenușă. Dacă nu ar fi fost acest praf, ar fi reacționat ușor în apropierea sursei de emisie.

Cenușile murdăresc și degradează mediul ambiant, se depun pe vegetație, clădiri, străzi, dând un aspect neplăcut.

Aerosolii toxici constituie categoria de poluanți care au cele mai nocive efecte. Aceștia conțin rareori Pb, F, As. Aerosolii toxici sunt constituiți din hidrocarburile policiclice aromatice, rezultate ca produse ale arderii incomplete a combustibililor. Acestea se condensează sub formă de picături foarte fine și plutesc în aer. Asemenea aerosoli sunt foarte periculoși datorită acțiunii cancerigene a hidrocarburilor aromatice.

7. Pragul de nocivitate

În scopul protejării sănătății oamenilor s-a urmărit să se stabilească **limita tolerabilă** a poluanților în aer. S-a ajuns la concluzia că **impurificarea aerului poate determina trei riscuri:**

a) **toxicitatea imediată**, datorată expunerii la concentrații relativ ridicate ale poluanților; aceste cazuri sunt mai puțin întâlnite și se datorează unor situații excepționale, ca de exemplu apariția unor accidente și funcționarea instalațiilor industriale;

b) **intoxicarea pe termen lung**, care apare în cazul expunerii la substanțe cu proprietăți cumulative, ele fiind reținute în organism, în stare activă, un timp oarecare; absorbția repetată a micilor doze din aceste substanțe și eliminarea lor greoaie creează premisele atingerii pragului de concentrație toxică la nivelul receptorilor sensibili. Este cazul metalelor (plumb, mercur, cadmiu), al fluorului, dar și al anhidridei sulfuroase (SO_2) și acidului sulfuric (H_2SO_4), susceptibile de a contribui la apariția bronșitelor cronice;

c) **inducția proliferărilor maligne**, care rezultă din expunerea la substanțe considerate cancerigene sau potențial cancerigene. Între aceste substanțe se numără substanțele aromatice: dimetilaminobenzenul, dimetilaminostilbenul, benzopirenul (provenit mai ales de la motoarele diesel prost reglate) sau dietilnitrozamina; alături de aceste hidrocarburi, o acțiune similară pot declanșa derivații arsenului, cobaltului, zincului, plumbului și cromului.

Trebuie reținut că nu numai factorul concentrație este esențial pentru mediul ambiant, ci și alte condiții, printre care se amintesc cele meteorologice și acțiunile sinergetice ale poluanților, la care se adaugă stările fiziologice și variațiile individuale de sensibilitate ale ființei umane. Incertitudinea referitoare la efectele tardive asupra sănătății populației expuse la poluanți, impune ca cercetările în acest domeniu să se amplifice și, pe baza lor, să se acționeze pentru intensificarea combaterii poluării mediului ambiant.

În România, prin STAS 12574-87 sunt stabilite condițiile de calitate ale aerului atmosferic, astfel încât concentrațiile maxim admise ale poluanților să nu depășească pragul de nocivitate și să protejeze populația, flora și fauna din zona înconjurătoare centralelor termice. În acest sens, în tabelul următor sunt prezentate normele sanitare admisibile pentru substanțele poluante specifice centralelor termoelectrice:

Normele sanitare (imisii) admisibile pentru substanțele poluante specifice centralelor termoelectrice			
Substanța poluantă	Concentrația maxim admisă ($\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$)		
	Medie scurtă durată		Medie lungă durată
	30 min	zilnică	anuală
Dioxid de sulf	0,750	0,250	0,060
Dioxid de azot	0,300	0,100	-
Pulberi în suspensie	0,500	0,150	0,075
Pulberi sedimentabile	17 g/m^2 pe lună		

La stabilirea concentrației maxim admise trebuie să se țină cont de efectul sinergic al SO_2 și NO_2 cu pulberile în suspensie prezente simultan în aer. Prin urmare, concentrația C_i a substanței poluante “i” în aer trebuie stabilită astfel încât să se respecte relația:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{i\max}} \leq 1 \quad (13)$$

în care:

$i = 1, 2, \dots, n$

C_i – concentrația substanței poluante „i” în aer;

$C_{i \max}$ – concentrația maxim admisă pentru poluant.

Până nu demult, problema poluării mediului prin instalații de ardere se considera rezolvată dacă, prin **dimensionarea** corespunzătoare a **înălțimii coșului de fum**, se asigura o rază de răspândire a noxelor, astfel încât concentrația acestora, la nivelul solului, să fie mai mică decât valoarea limită, admisă de legislația în vigoare.

Pornind de la această concepție, Institutul de Studii și Proiectări Energetice (ISPE) din România a elaborat **actul normativ PE 229-84**, care stabilește metodologia de calcul pentru determinarea înălțimii coșurilor de fum, a concentrației de SO_2 și de pulberi de cenușă. Astfel a fost posibilă **determinarea, prin curbele de izopoluare, a zonelor afectate și estimarea frecvenței de apariție a acestei concentrații**, în decursul unui an.

În prezent, acest mod de rezolvare se consideră necorespunzător, deoarece din cantitățile enorme de noxe eliminate anual prin coșurile de fum, o parte se răspândește în jurul surselor de poluare, rămânând pe **teritoriul țării respective**, dar o altă parte este purtată de curenții de aer și de ape, **peste granițe**. Calculele de evaluare a dispersiei noxelor (CO , SO_2 , N_xO_y) pe baza distribuției gaussiene arată că, de multe ori, efectul cumulativ al mai multor surse generează depășiri ale imisiilor la sol sau la anumite înălțimi, atât în apropierea surselor, cât și la depărtare, chiar poluare transfrontieră.

Și într-un caz și în celălalt, efectul poluant se amplifică în decursul timpului, mai ales pentru **noxele persistente**, ce formează așa-numitele **gaze sursă** (generatoare de efecte nocive).

Protecția mediului nu este un obiectiv în sine, ci un proces aflat în dinamică continuă, care necesită un cadru legislativ coerent. Activitatea de reglementare din domeniul protecției mediului înconjurător se realizează în etape, fiecare etapă având prioritățile ei, care creează premisele aplicării măsurilor de supraveghere și control propuse.

Relația duală dintre protecția mediului înconjurător și dezvoltarea economică trebuie să creeze acel echilibru, care să permită realizarea obiectivelor unei **dezvoltări durabile**. Ca urmare, se impun unele măsuri și decizii corespunzătoare pentru reducerea cât mai drastică a cantității de noxe eliminate prin coșurile de fum în mediul ambiant, protejându-se în acest fel, atât **patrimoniul ecologic național**, cât și **patrimoniul țărilor învecinate**. Acesta este și scopul pentru care s-a elaborat **Convenția de evitare a poluării transfrontieră**, la care a aderat și România.

8. Măsuri legislative pentru protecția aerului atmosferic

Poluarea mediului, în general, **poluarea aerului atmosferic**, în special, a devenit o **problemă social-economică contemporană** care, în special în țările cu grad de industrializare avansat, a luat proporții așa de mari, încât s-a impus adoptarea de **măsuri legislative** pentru limitarea acțiunilor ei nocive.

Primele măsuri care se cunosc în istorie, legate de limitarea gradului de poluare, datează încă din evul mediu. Astfel, în 1273, Parlamentul Britanic a adoptat o lege prin care interzicea arderea cărbunilor în Londra. În 1383 regele Carol al VI-lea al Franței a dat un edict, prin care interzicea emisia de „fumuri rău mirositoare”, iar în 1510, tot în Franța, la Rouen, s-au luat **măsuri contra fumului provenit din arderea cărbunilor**.

Aspecte legate de starea mediului preocupă foarte mult țările membre ale Organizației Națiunilor Unite. Întărirea activității comune în domeniul protecției și conservării mediului a necesitat introducerea unor legislații naționale și internaționale. Importanța aceste problematice este reflectată și în principiile și recomandările din „**Declarația cu privire la mediul înconjurător**” lansată cu prilejul primului forum mondial de specialitate, care a avut loc la Stockholm în 1972.

Pe linia reuniunilor la nivel înalt, care își propun dezbaterea și găsirea de noi soluții pentru rezolvarea problemelor globale ale protecției mediului, se înscrie și **Conferința Națiunilor Unite privind Mediul și Dezvoltarea**, care a avut loc la Rio de Janeiro, în iulie 1992. Problema fundamentală a fost abordarea integrală a aspectelor economice și sociale de mediu. Cu acest prilej au fost dezbătute o serie de documente și a fost formulată „**Declarația de la Rio**”, care conține

principiile fundamentale pe care statele își vor baza deciziile viitoare și „**Agenda 21**”, care se constituie ca un *plan de acțiune pentru secolul 21* și are ca principiu de bază **dezvoltarea durabilă: singura cale pentru dezvoltare economică pe termen lung a omenirii este protejarea mediului, care trebuie să facă obiectul unui echitabil parteneriat, atât între guvernele țărilor, cât și între sectoare importante ale societății.**

Principiile de la Rio includ următoarele idei de bază:

1. oamenii au dreptul să trăiască și să muncească într-un mediu sănătos, în armonie cu natura;
2. dezvoltarea actuală nu trebuie să submineze necesitățile de dezvoltare și mediu ale generațiilor prezente și viitoare;
3. națiunile au dreptul suveran să-și exploateze propriile resurse, fără a produce pagube în afara granițelor proprii;
4. națiunile vor trebui să dezvolte legislația internațională, care să prevadă compensarea pagubelor produse în afara granițelor de activitățile aflate sub control propriu;
5. națiunile vor aplica principiul prevenirii pentru protejarea mediului și nu vor folosi nesiguranța științifică în blocarea sau amânarea unor măsuri efective;
6. procesul de dezvoltare al unei națiuni nu poate fi rupt de protecția mediului, aceasta fiind parte integrantă a sa;
7. națiunile vor trebui să coopereze pentru conservarea, protejarea și restabilirea sănătății și integrității ecosistemelor. Țările dezvoltate au responsabilitatea de a susține și promova transferul de tehnologii nepoluante către țările în curs de dezvoltare;
8. națiunile trebuie să reducă și să elimine modelele nedurabile de producție și consum;
9. națiunile trebuie să faciliteze și să încurajeze accesul publicului la informațiile de mediu disponibile;
10. națiunile trebuie să coopereze la promovarea unui sistem economic internațional transparent, care să ducă la o creștere economică și o dezvoltare durabilă a tuturor țărilor;
11. poluatorul trebuie să suporte costul poluării;
12. națiunile trebuie să se anunțe una pe cealaltă în cazul dezastrelor naturale sau a activităților care ar putea produce un impact transfrontieră;
13. națiunile trebuie să elaboreze legi de mediu și să-și dezvolte legislația națională privind datoria față de victimele poluării;

Pentru România, în ceea ce privește aspectele concrete actuale ale aplicării în legislația de mediu a principiilor de la Rio, trebuie ca acestea să se aplice în **cadrul socio-economic al momentului**. Acest cadru se caracterizează prin câteva **repere de bază**:

1. România are un mediu natural eterogen, care, în linii generale, este într-o stare acceptabilă, exceptând unele efecte ale intervențiilor antropice brutale din ultimele decenii;
2. asigurarea îmbunătățirii condițiilor de mediu reclamă: oprirea sau reducerea activităților intens poluante, restructurări industriale, refacerea treptată a mediului și prevenirea prin control continuu a oricăror evenimente de natură să afecteze negativ mediul;
3. lipsa actuală de fonduri, la nivelul întregii economii, impune, cu necesitate, ca intervențiile foarte costisitoare să beneficieze de împrumuturi și subvenții, introducerea de amenzi pentru neluarea unor măsuri, valorificarea economică a deșeurilor rezultate prin aplicarea unor procedee nepoluante sau captarea unor emisii poluante.

Întrucât instalațiile de ardere a combustibililor clasici se situează pe loc fruntaș în ceea ce privește emisia de noxe în mediul ambiant, s-a considerat normal ca să fixeze pentru acestea valori limită ale emisiilor evacuate. Asemenea norme au fost elaborate în toate țările industrializate, ele fiind mai mult sau mai puțin severe, în funcție de specificul fiecărei țări, de combustibilii utilizați, de puterea termică a grupurilor energetice utilizate, durata de viață restantă a instalațiilor, nivelul de dezvoltare a tehnologiilor de ardere și curățire a gazelor de ardere.

Apariția în țară la 29 decembrie 1995 a **Legii Protecției Mediului** face referire generală la următoarele activități care sunt supuse procedurii de evaluare a impactului asupra mediului: transport, energie, construcții hidrotehnice, eliminarea deșeurilor și a ambalajelor, apărarea națională, sport, turism, agrement, industrie, alte lucrări sau instalații.

Protecția mediului ambiant și a resurselor naturale este un factor important în stabilirea și derularea programelor de restructurare și dezvoltare economică. Armonizarea legislației naționale cu cea internațională constituie baza dezvoltării cadrului legislativ. În România, **Ordinul nr. 462/1993**, elaborat de Ministerul Mediului și Dezvoltării Durabile, fixează: “**Norme de limitare a emisiilor de poluanți pentru instalațiile de ardere**”.

Pentru încadrarea în plafoanele de emisie sunt prioritare măsurile specifice de depoluare numai în măsura în care sunt necesare, de la care se obține eficiență maximă. În acest spirit de abordare globală a emisiilor poluante gazoase, la nivel RENEL, s-au elaborat „**Convenții privind limitarea emisiilor de CO₂, SO₂ și N_xO_y provenind din termocentralele aparținând RENEL**”, definitive în împreună cu Ministerul Industriilor și Ministerul Mediului și Gospodăririi Apelor.

Laboratorul de poluare și protecție a mediului din ICEMENERG a conceput o **metodologie de elaborare a studiilor și analizelor de impact (audit)** pentru termocentralele noi, respectiv pentru cele deja în funcțiune, care a fost însușită de RENEL și a primit avizul favorabil al Ministerului Mediului și Gospodăririi Apelor, devenind astfel instrument oficial de lucru pentru elaborarea studiilor și analizelor de impact asupra mediului, în toate unitățile RENEL.

O analiză de impact asupra mediului (**audit**) **conține** în principiu următoarele:

- prezentarea în detaliu a obiectivului auditat (cu precizarea momentului și scopului auditării, istoric al obiectivului și perspectiva sa de dezvoltare, flux tehnologic, producție);
- date privitoare la amplasament, vecinătăți, surse antropice și naturale de poluare învecinate;
- situația mediului din punct de vedere ecologic;
- identificarea aportului obiectivului la poluarea factorilor de mediu;
- materii prime utilizate, reactivi utilizați, substanțe cu caracter poluant;
- probleme de zgomot și vibrații;
- probleme de protecție a muncii și de sănătate profesională, potențial de pericolozitate al obiectivului;
- planuri de urgență;
- evaluarea impactului obiectivului asupra mediului;
- recomandări de remediere a stărilor cu potențial ridicat de impact asupra mediului;
- recomandări pentru viitoarea analiză de impact și propuneri asupra fixării duratei acesteia (2, 3 sau 5 ani).

Auditul poate fi:

a) **auditul primordial**, care este primul audit efectuat la un obiectiv dat și care trebuie să fie cât mai descriptiv, furnizând cât mai multe date referitoare la obiectivul auditat, la mediul înconjurător înainte de amplasarea obiectivului, la intrarea în funcțiune a obiectivului dat, dar și la momentul auditării, precum și asupra perspectivelor de funcționare – dezvoltare ale obiectivului auditat. Acest audit trebuie să se încheie cu un plan de măsuri convenit cu conducerea obiectivului, corelat cu strategia națională și cu liniile Ministerul Mediului și Gospodăririi Apelor, în ceea ce privește normele de emisie, imisie și politica de mediu în România.

b) **auditul de rutină**, repetat din doi în doi ani (sau mai mulți), mai puțin descriptiv, în care se insistă asupra rezultatelor măsurilor propuse în auditul anterior și realizate practic, în intervalul scurs. Va conține și rezultatele măsurărilor referitoare la debite și concentrații de poluanți. Auditul de rutină se încheie cu concluzii privind impactul funcționării obiectivului asupra mediului, dar conține și precizări exprese privind activitatea de refacere a mediului înconjurător.

Auditurile primordiale precizează frecvența cu care este necesar să se repete auditul de rutină și semnalează **Agenciei Teritoriale de Supraveghere și Protecție a Mediului (ATSPM)** deschiderea obiectivului pentru conlucrare în programul local de refacere ecologică.

Auditurile au următoarele **scopuri**:

- 1) cunoașterea potențialului poluant al sursei antropice analizate;
- 2) obținerea de către obiectiv a Autorizației de Mediu de la ATSPM;
- 3) crearea unei strategii proprii, respectiv găsirea mijloacelor tactice eficiente pentru minimizarea impactului.

Cadrul legislativ din domeniul protecției mediului își propune prevenirea și reducerea poluării de orice natură, conservarea și păstrarea calității factorilor de mediu, gospodărirea responsabilă a resurselor naturale și evitarea supraexploatații, reconstrucția ecologică a zonelor afectate de poluarea produsă de activitățile antropice și fenomenele naturale distructive și, nu în ultimul rând, păstrarea unui *echilibru între mediul natural și calitatea vieții*.



5.3. Rezumat

După ce sunt prezentate principalele categorii de poluanți atmosferici, sunt descrise efectele nocive ale oxizilor de sulf, de azot, de carbon, ale clorului și fluorului, ale prafului de cenușă. Referiri la pragul de nocivitate, respectiv referiri la măsuri legislative privind protecția aerului atmosferic încheie acest capitol.



5.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Cum se clasifică din punct de vedere ecologic poluanții atmosferici (noxe)?
2. Care sunt efectele nocive ale oxizilor de sulf?
3. În ce constă acțiunea toxică și corozivă a oxizilor de azot?
4. În ce constă acțiunea toxică a oxizilor de carbon?
5. În ce constă acțiunea toxică a clorului și fluorului?
6. Care sunt efectele nocive ale prafului de cenușă?
7. Din punct de vedere al toxicității, care sunt riscurile care pot determina impurificarea?
8. În ce context a fost elaborată Convenția de evitare a poluării transfrontieră, la care a aderat și România?
9. Din punct de vedere istoric cum au evoluat măsurile legislative pentru protecția aerului atmosferic?
10. Care sunt ideile de bază incluse în Declarația de la Rio, cunoscută și sub numele de Agenda 21?
11. Ce elemente conține în principiu o analiză de impact asupra mediului (audit)?
12. De câte feluri este un audit, care sunt scopurile unui audit?



5.5. Bibliografie recomandată

1. D. Pascu, P. Ursu – *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
2. M. Negulescu ș.a. – *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică. București, 1995.
3. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
4. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
5. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
6. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
7. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
8. Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului: www.calitateaer.ro
9. C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului – Manual pentru IFR-ID*, Ed. PRO Universitaria, București, 2012

Capitolul 6.

METODE DE CALCUL A EMISIILOR



6.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt abordate metodele de supraveghere a emisiilor, calculul emisiei de noxe, respectiv tratată metodologia operativă de calcul a emisiilor.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



6.2. Conținut

1. Supravegherea emisiilor

Supravegherea emisiilor necesită aparate care să măsoare și să înregistreze continuu și/sau intermitent concentrația noxelor în gazele de ardere.

Aparatele de măsură trebuie etalonate periodic de instituții competente, de exemplu, la intervale de 3 ani pentru centrale termoelectrice (CTE) având puteri (electrice) mai mari de 300 MW, respectiv de 5 ani pentru celelalte.

Pentru **supravegherea emisiilor** la CTE cu puteri mai mari de 50 MW sunt necesare aparate și instalații care să poată măsura în gazele de ardere (fum) uscate (sau umede):

- debitul (apă sau abur), în t/h;
- concentrația de praf, SO₂, CO, NO₂, în mg/m³N sau ppm;
- concentrația de CO₂, O₂, în %;

Pentru supravegherea emisiilor se impune raportarea lor la **concentrația volumică de bază (de referință) a oxigenului în gazele de ardere O_B**, conform tabelului următor:

Valorile maxime ale concentrației volumice de bază (de referință) a oxigenului O _B în gazele de ardere, înainte de a fi evacuate prin coșul de fum	
Tipul focarului	O _B (%)
Focar cu grătar	7
Focar cu strat fluidizat	7
Focar cu praf de cărbune și evacuarea cenușii în stare solidă	6
Focar cu praf de cărbune și evacuarea cenușii în stare lichidă	5
Focar pentru combustibil lichid	3
Focar pentru combustibil gazos	1

Recalcularea valorilor măsurate C_M ale concentrației a noxelor gazoase se face ținându-se seama că etalonarea aparatelor s-a făcut pentru valoarea de referință de 0°C, pe de o parte, dar și de situațiile când valorile măsurate ale concentrației oxigenului în gazele de ardere O_M sunt diferite de cele notate cu O_B.

Relația de recurență este:

$$C_{B(\text{raportată la } O_B)} = \frac{21 - O_B}{21 - O_M} \cdot C_M \quad (\text{mg/m}^3) \quad (1)$$

în care:

O_M este valoarea măsurată a oxigenului în fum, în %;

O_B – valoarea de referință, conform, tabelului anterior, tot în %.

C_B – concentrația noxelor gazoase în gazele de ardere raportată la conținutul de oxigen de referință.

Exemple de calcul:

1. S-a măsurat concentrația SO_2 în gazele de ardere și s-a obținut $C_M = 1000 \text{ mg/m}^3$, la o concentrație O_M a oxigenului de 8%. Gazele de ardere provin din arderea cărbunelui în stare de praf, evacuarea cenușii realizându-se în stare solidă.

Să se calculeze concentrația raportată la conținutul de oxigen de referință.

Rezolvare. Concentrația C_B , raportată la conținutul de referință al oxigenului în gazele de ardere $O_B = 6\%$, este:

$$C_{B(\text{raportată la } O_B)} = \frac{21 - O_B}{21 - O_M} \cdot C_M = \frac{21 - 6}{21 - 8} \cdot 1000 \text{ mg/m}^3 \text{N} = 1154 \text{ mg/m}^3 \text{N}$$

Recalcularea emisiilor sub formă de praf trebuie să ia în considerare, în afară de **concentrația de oxigen**, și **temperatura de funcționare** la care s-au făcut măsurătorile, deoarece instalațiile de determinare a concentrației de praf măsoară conținutul de praf pentru 1 m^3 de gaz, în condițiile **reale** de funcționare, și nu în cele **normale**. Relația de calcul este:

$$C_{B(\text{raportată la } O_B)} = \frac{21 - O_B}{21 - O_M} \cdot \frac{273,15 + t}{273,15} \cdot C_M \quad (\text{mg/m}^3 \text{N}) \quad (2)$$

în care:

C_M este valoarea măsurată a concentrației de praf, în $\text{mg/m}^3 \text{N}$;

t – temperatura la care s-a măsurat concentrația, în $^\circ\text{C}$.

2. Concentrația de praf măsurată este $C_M = 30 \text{ mg/m}^3$, cea de oxigen este $O_M = 8\%$, iar temperatura în timpul măsurătorilor este 160°C .

Care este concentrația ce se raportează?

Rezolvare. În urma recalculării, rezultă pentru arderea cărbunelui în stare de praf și evacuarea cenușii în stare solidă ($O_B = 6\%$):

$$C_{B(\text{raportată la } 6\% \text{ și } 0^\circ\text{C})} = \frac{21 - 6}{21 - 8} \cdot \frac{273,15 + 160}{273,15} \cdot 30 \text{ mg/m}^3 \text{N} = 54,9 \text{ mg/m}^3 \text{N}$$

2. Calculul emisiei de noxe

Emisiile de noxe se exprimă uzual în **concentrație masică** C_m (mg/m^3 , $\text{mg/m}^3 \text{N}$) și în **concentrație volumică** C_v (ppm).

Deoarece: $1 \text{ ppm} = 1 \text{ cm}^3 / \text{m}^3 = \frac{1}{1.000.000}$, rezultă relația de transformare:

$$C_m = C_v \cdot \frac{\mu}{V_{\mu_0}} \quad (\text{mg/m}^3 \text{N}) \quad (3)$$

în care:

μ este masa molară a gazului nociv, în g/mol ;

$V_{\mu_0} = 22,41383 \text{ m}^3 / \text{kmol}$ – volumul molar, în condiții normale (0°C , $1 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar}$ ⁴).

În practica industrială, concentrația masică C_m a unei noxe se exprimă frecvent în $\text{mg/m}^3 \text{N}$.

Pentru diferite noxe, la o concentrație volumică de $C_{v_0} = 1 \text{ ppm}$, concentrația masică C_{m_0} , conform relației (3), este:

$$C_{m_0} = 1 \text{ ppm} \cdot \frac{\mu}{V_{\mu_0}} = \frac{\mu}{22,41383} [\text{mg/m}^3 \text{N}]$$

astfel:

⁴ $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 1013 \text{ mbar}$

- pentru SO₂:

$$C_{m_o} = \frac{\mu_{SO_2}}{22,41383} [\text{mg} / \text{m}^3 \text{N}] = \frac{64,059}{22,41383} \text{mg} / \text{m}^3 \text{N} = 2,858 \text{mg} / \text{m}^3 \text{N}$$

- pentru NO₂:

$$C_{m_o} = \frac{\mu_{NO_2}}{22,41383} [\text{mg} / \text{m}^3 \text{N}] = \frac{46,0055}{22,41383} \text{mg} / \text{m}^3 \text{N} = 2,0525 \text{mg} / \text{m}^3 \text{N}$$

- pentru CO:

$$C_{m_o} = \frac{\mu_{CO}}{22,41383} [\text{mg} / \text{m}^3 \text{N}] = \frac{28,02}{22,41383} \text{mg} / \text{m}^3 \text{N} = 1,25 \text{mg} / \text{m}^3 \text{N}$$

de unde, pentru o concentrație volumică C_V, concentrația masică este:

$$C_m = C_V \cdot C_{m_o}$$

Pentru a păstra unitatea expresiei concentrațiilor noxelor având la bază o substanță (azot, sulf, carbon) se obișnuiește transformarea acestora în **concentrație echivalentă**, C_e, (de NO₂, SO₂, CO), care, apoi, se raportează la concentrația volumică de bază a oxigenului în fum, O_B, conform relației (1).

Relația de transformare este:

$$\frac{C}{C_e} = \frac{\mu}{\mu_e} \Rightarrow C_e = \frac{\mu_e}{\mu} \cdot C \quad (4)$$

De exemplu, concentrația inițială de NO (C_{NO}) echivalată în NO₂ (C_{eNO}), se calculează astfel:

$$C_{eNO} = \frac{\mu_{NO_2}}{\mu_{NO}} \cdot C_{NO}$$

În plus, pentru două temperaturi t₁, t₂ și concentrațiile corespunzătoare, măsurate la aceste temperaturi, se poate scrie relația:

$$\frac{C_1}{T_1} = \frac{C_2}{T_2} \Rightarrow C_2 = C_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \quad (5)$$

De exemplu:

$$C_{400 \text{ K}} = C_{300 \text{ K}} \cdot \frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}}$$

Exemplu de calcul.

În cadrul unor măsurători experimentale vizând formarea oxizilor de azot în procesul de ardere, s-au făcut următoarele determinări: C_{NO} = 391,4 ppm, C_{N₂O} = 3,6 ppm, C_{NO₂} = 45,1 ppm, la temperatura de 27°C și un conținut de 4% O₂.

Să se determine concentrația totală echivalată în NO₂, raportată la situația unui focar, ce funcționează cu praf de cărbune și evacuarea cenușii în stare solidă, pentru 10 temperaturi, în intervalul (0 ÷ 100)°C.

Rezolvare. Cantitatea totală echivalată (C_{t_e}) în NO₂, la temperatura de 27°C și un conținut de 4% O₂, se calculează prin sumarea a trei termeni corespunzători concentrației echivalate în NO₂ pentru NO, N₂O și NO₂, deduse conform relației (4):

$$C_{t_e} = C_{eNO} + C_{eN_2O} + C_{eNO_2} = \left(\frac{46}{36} \cdot 391,4 + \frac{46}{44} \cdot 3,6 + \frac{46}{46} \cdot 45,1 \right) \text{ppm} = 649,011 \text{ppm}$$

Apoi, aplicând relațiile (1) – (5), se obțin rezultatele din următorul tabel:

Temp (K)	Concentrația de oxizi de azot echivalată în NO ₂		
	C _M ppm la O _M = 4% O ₂	C _B ppm la O _B = 6% O ₂	C _m mg/m ³ N la O _B = 6% O ₂
273	590,600	521,117	1069,618
300	649,011	572,656	1175,405
400	865,348	763,542	1567,170
500	1081,685	954,427	1958,961
600	1298,022	1145,314	2350,757
700	1514,359	1336,199	2742,548
800	1730,696	1527,084	3134,340
900	1947,033	1717,970	3526,133
1000	2163,370	1908,856	3917,926
1100	2379,707	2099,741	4309,718
1200	2596,044	2290,627	4701,512
1300	2812,381	2481,613	5093,300

3. Metodologia operativă de calcul a emisiilor

3.1. Metoda generală de calcul. Metodologia a fost elaborată de către *Divizia de Strategie și Dezvoltare Economică* (DSDE) a *Regiei Naționale de Electricitate* din România (RENEL), în deplină concordanță cu standardele în vigoare.

Determinarea corectă a emisiilor de poluanți se face pe baza măsurătorilor efectuate cu aparatură specializată. În cazul în care nu se dispune de această aparatură, pentru evaluări pe diferite perioade de timp, inclusiv pentru întocmirea inventarelor și a rapoartelor statistice, pentru verificări ale încadrării în norme, precum și pentru elaborarea unor prognoze, evaluarea emisiilor se face pe bază de calcul, conform acestei metodologii.

Metoda de calcul se bazează pe consumul de combustibil și pe **factorii de emisie**. *Factorul de emisie e reprezintă cantitatea de poluant evacuat în atmosferă, raportată la cantitatea de căldură introdusă odată cu combustibilul în cazan;*

$$e = \frac{\text{cantitate poluant}}{\text{cantitate căldură degajată prin ardere}} ; \left(\frac{\text{kg}}{\text{kJ}} \right)$$

Cantitatea de poluant evacuată în aer (emisie) se determină cu relația:

$$E = Mqe \quad (6)$$

în care:

E este cantitatea de poluant evacuată în atmosferă, într-o anumită perioadă de timp, în kg;

M – cantitatea de combustibil consumată în perioada respectivă, în kg;

q – puterea calorică a combustibilului, în kJ/kg;

e – factorul de emisie, în kg/kJ.

Pornind de la relația (6), prin raportarea cantității de poluant la durata de timp corespunzătoare, se poate calcula debitul emisiei, D_E, exprimat, în general, în mg/s sau kg/h:

$$D_E = \frac{E}{t} \quad (7)$$

Pentru diverși poluanți factorii de emisie se determină experimental. Aceștia depind de:

- caracteristicile combustibililor folosiți;
- tipul constructiv al instalațiilor de ardere (cazane și instalații anexe);
- puterea termică a acestora.

Factorii de emisie pot fi corecți în funcție de schimbarea compoziției combustibililor și a tehnologiilor de ardere.

Această relație de calcul se aplică centralelor termice care au la bază procedee clasice de ardere și unde nu există instalații de epurare a emisiilor.

Pe măsura re tehnologizărilor preconizate, a procedeeelor primare și secundare de reducere a emisiilor, în calculul factorilor de emisie se introduc amendamente corespunzătoare.

Cantitățile de combustibil și puterile lor calorice se vor determina pe loturi de combustibil. În calcul, la arderea cărbunilor, se va face corecția cantității de combustibil prin excluderea conținutului nears de zgură și cenușă. În cazul utilizării mai multor tipuri de combustibil, cantitatea totală de poluant se determină prin însumarea emisiilor aferente fiecăruia dintre aceștia.

La calculele de prognoză, concentrația masică a poluanților, C_m , exprimată în mg/m^3_N , poate fi determinată din relația:

$$C_m = \frac{e}{F_V} \quad (8)$$

în care:

e este factorul de emisie, exprimat în kg/kJ sau g/GJ ; $1 \text{ kg} / \text{kJ} = 10^9 \text{ g} / \text{GJ}$

F_V – factorul de volum, definit ca raportul dintre volumul total de gaze de ardere rezultate și cantitatea de căldură aferentă combustibilului introdus în cazan, în m^3_N/GJ . Se indică următoarele valori ale factorului de volum:

- pentru lignit; $F_V = 480 \text{ m}^3_N / \text{GJ}$,
- pentru uilă; $F_V = 380 \text{ m}^3_N / \text{GJ}$,
- pentru păcură; $F_V = 290 \text{ m}^3_N / \text{GJ}$,
- pentru gaze naturale; $F_V = 320 \text{ m}^3_N / \text{GJ}$.

Factorul de emisie se calculează pentru fiecare tip de noxă.

3.2. Factorul de emisie pentru SO_2 . Factorul de emisie pentru dioxidul de sulf se determină cu relația următoare:

$$e_{\text{SO}_2} = \frac{\mu_{\text{SO}_2} \cdot S}{\mu_s \cdot 100} \cdot (1 - r) \quad (9)$$

unde:

e_{SO_2} este factorul de emisie pentru SO_2 , în kg/kJ ;

μ_{SO_2} - masa molară a SO_2 , în kg/kmol ;

μ_s - masa molară a S, în kg/kmol ;

S - cantitatea de sulf din combustibil, în % masice;

q – puterea calorică a combustibilului, în kJ/kg ;

r – gradul de reținere a sulfului în zgură și cenușă pentru care se recomandă următoarele valori:

- pentru lignit: $r = 0,2$;

- pentru uilă: $r = 0,05$;

- pentru păcură și gaze: $r = 0$.

Pentru calculele de prognoză se recomandă:

- pentru lignit: $r = 1,15$;

- pentru uile mixte și șlam⁵ (inclusiv din import): $r = 2,15$;

- pentru păcură din țară: $r = 1,0$.

- pentru păcură din import: $r = 3,0$.

⁵ Șlam – suspensie de particule fine de minereu sau cărbune în apă, produsă în instalațiile de preparare pe cale umedă.

3.3. Factorul de emisie pentru N_xO_y . Pentru calculul emisie de N_xO_y se folosesc factorii de emisie indicați în tabelul următor, la care s-a aplicat corecția de oxigen, pentru o sarcină de 100% a cazanului:

Combustibil	$e_{100}^{N_xO_y}$					
	Puterea termică a cazanului P, în MW*					
	50 – 100		100 – 300		>300	
	kg/kJ	g/GJ	kg/kJ	g/GJ	kg/kJ	g/GJ
Lignit	$2,0 \cdot 10^{-7}$	200	$2,2 \cdot 10^{-7}$	220	$2,6 \cdot 10^{-7}$	260
Huică	$3,8 \cdot 10^{-7}$	380	$4,2 \cdot 10^{-7}$	420	$4,5 \cdot 10^{-7}$	450
Păcură	$1,9 \cdot 10^{-7}$	190	$2,1 \cdot 10^{-7}$	210	$2,8 \cdot 10^{-7}$	280
Gaze naturale	$1,3 \cdot 10^{-7}$	130	$1,5 \cdot 10^{-7}$	150	$1,7 \cdot 10^{-7}$	170

*Se determină prin produsul dintre debitul de combustibil introdus în cazan D, în kg/s, sau m^3_N/s , și puterea calorică a combustibilului q, în MJ/kg sau MJ/ m^3_N ; $P = D \cdot q$.

Pentru calculul emisie la sarcini spațiale ale cazanului mai mari de 50% se aplică corecția indicată de relația:

$$e_s^{N_xO_y} = e_{100}^{N_xO_y} \cdot \left[a + (1 - a) \cdot \frac{s - 50}{50} \right] \quad (10)$$

în care:

$e_s^{N_xO_y}$ - factorul de emisie pentru N_xO_y la sarcina cazanului s, în kg/kJ;

$e_{100}^{N_xO_y}$ - factorul de emisie pentru N_xO_y la sarcina de 100%, în kg/kJ;

s – sarcina cazanului, în %;

a – coeficient în funcție de tipul combustibilului;

a = 0,85 pentru cărbune pulverizat,

a = 0,75 pentru păcură,

a = 0,50 pentru gaze naturale.

3.4. Factorul de emisie pentru cenușă (pulbere). Factorul de emisie specific acestui poluant se determină din relația:

$$e_{cenușe} = \frac{A \cdot (1 - x)(1 - y)}{q} \quad (11)$$

unde:

$e_{cenușe}$ este factorul de emisie pentru cenușă, în kg/kJ;

A – conținutul de cenușă în cărbune, în %;

x – gradul de reținere a cenușii în focar, în % de masă;

y – randamentul instalației de reținere a prafului (electrofiltru), în %;

q – puterea calorică a combustibilului, în kJ/kg.

Pentru postcalcul se vor folosi valori medii efectiv rezultate din exploatare. La calcule de prognoză, se recomandă folosirea următoarelor valori:

- pentru conținutul de cenușă în cărbune:
 - pentru lignit: A = 40% ;
 - pentru huică din țară: A = 30% ;
 - pentru huică din import: A = 20% ;
- pentru gradul de reținere în focar: x = 15% ;
- pentru randamentul electrofiltrului:
 - y = 97% pentru electrofiltre la care reabilitarea nu a depășit 50% ,
 - y = 99% pentru electrofiltre la care reabilitarea a fost finalizată.

Pentru calcule riguroase, emisiile de particule în cazul arderii păcurii nu se neglijează, considerându-se un conținut de cenușă în combustibil pentru care $A = 0,1\%$

3.5. Factorul de emisie pentru CO₂. Factorii de emisie pentru CO₂, adoptați în toate țările din Uniunea Europeană, sunt redați în tabelul următor:

Combustibil	e_{CO_2}	
	(kg/kJ)	(g/GJ)
Cărbune	$98 \cdot 10^{-6}$	98000
Păcură	$72 \cdot 10^{-6}$	72000
Gaze naturale	$50 \cdot 10^{-6}$	50000

Aceste valori sunt folosite pentru calcule de prognoză. Pentru calcule mai exacte se recomandă formula:

$$e_{CO_2} = \frac{\frac{\mu_{CO_2}}{\mu_C} \cdot \frac{C}{100}}{q} \quad (12)$$

unde:

e_{CO_2} este factorul de emisie pentru CO₂, în kg/kJ;

μ_{CO_2} - masa molară a CO₂, în kg/kmol;

μ_C - masa molară a C, în kg/kmol;

C - cantitatea de carbon din combustibil, în % masice;

q - puterea calorică a combustibilului, în kJ/kg;

Exemplu de calcul

Să se evalueze, pe o perioadă considerată, emisiile la un cazan cu abur, având următoarele caracteristici: puterea termică mai mare de 300 MW, sarcina medie a cazanului $s = 80\%$, funcționând pe:

- lignit**; cantitatea consumată de combustibil $M = 100$ t, caracterizat prin puterea calorică $q = 6700$ kJ/kg, cantitatea de sulf din combustibil $S = 1,15\%$, cantitatea de carbon din combustibil $C = 18\%$;
- păcură**; cantitatea consumată de combustibil $M = 10$ t, caracterizat prin puterea calorică $q = 38456$ kJ/kg, conținutul de sulf $S = 3\%$.

Rezolvare. Emisiile se calculează separat pentru cei doi combustibili utilizați, apoi se însumează pentru a calcula emisiile cumulate.

1) Emisia totală de dioxid de sulf.

- în cazul lignitului, factorul de emisie pentru dioxidul de sulf, este:

$$e_{SO_2} = \frac{\frac{\mu_{SO_2}}{\mu_S} \cdot \frac{S}{100}}{q} \cdot (1-r) = \frac{64}{32} \cdot \frac{1,15}{100} \cdot (1-0,2) \cdot \frac{100}{6700} \text{ kg/kJ} = 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$$

deoarece, pentru lignit, gradul de reținere a sulfului are valoarea $r = 0,2$.

Emisia de dioxid de sulf datorată arderii lignitului este:

$$E_{1SO_2} = Mq = 100 \text{ t} \cdot 6700 \text{ kJ/kg} \cdot 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ} = 1,8 \text{ tone}$$

- pentru arderea păcurii, similar, se obține:

$$e_{SO_2} = \frac{\frac{\mu_{SO_2}}{\mu_S} \cdot \frac{S}{100}}{q} \cdot (1-r) = \frac{64}{32} \cdot \frac{3}{100} \cdot (1-0) \cdot \frac{100}{38456} \text{ kg/kJ} = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$$

deoarece, pentru păcură, gradul de reținere a sulfului are valoarea $r = 0$.

$$E_{2\text{SO}_2} = Mq_e = 10 \text{ t} \cdot 38456 \text{ kJ/kg} \cdot 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ} = 0,59 \text{ tone}$$

Emisia totală de dioxid de sulf este:

$$E_{\text{totală SO}_2} = E_{1\text{SO}_2} + E_{2\text{SO}_2} = 1,8 \text{ tone} + 0,58 \text{ tone} = 2,39 \text{ tone}$$

2) Emisiile de N_xO_y se calculează similar;

- pentru lignit:

$$e_{100}^{\text{N}_x\text{O}_y} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ};$$

$$e_{80}^{\text{N}_x\text{O}_y} = e_{100}^{\text{N}_x\text{O}_y} \cdot \left[a + (1-a) \cdot \frac{s-50}{50} \right] = 2,6 \cdot 10^{-7} \left[0,85 + (1-0,85) \cdot \frac{80-50}{50} \right] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ}$$

$$E_{1\text{N}_x\text{O}_y} = Mq_e = 100 \text{ t} \cdot 6700 \text{ kJ/kg} \cdot 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ} = 0,167 \text{ tone}$$

- pentru păcura de import:

$$e_{100}^{\text{N}_x\text{O}_y} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ};$$

$$e_{80}^{\text{N}_x\text{O}_y} = e_{100}^{\text{N}_x\text{O}_y} \cdot \left[a + (1-a) \cdot \frac{s-50}{50} \right] = 2,8 \cdot 10^{-7} \left[0,75 + (1-0,75) \cdot \frac{80-50}{50} \right] = 2,52 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ}$$

$$E_{2\text{N}_x\text{O}_y} = Mq_e = 10 \text{ t} \cdot 38456 \text{ kJ/kg} \cdot 2,52 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ} = 0,097 \text{ tone}$$

Emisia totală de N_xO_y este:

$$E_{\text{totală N}_x\text{O}_y} = E_{1\text{N}_x\text{O}_y} + E_{2\text{N}_x\text{O}_y} = 0,167 \text{ tone} + 0,097 \text{ tone} = 0,264 \text{ tone}$$

3) Emisiile de pulberi. Se calculează numai pentru lignit, deoarece se admite că factorul de emisie de pulberi în cazul păcurii este nul:

$$e_{\text{cenușe}} = \frac{A \cdot (1-x)(1-y)}{q} = \frac{0,40 \cdot (1-0,15) \cdot (1-0,97)}{6700} \text{ kg/kJ} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$$

Emisia de cenușă are valoare:

$$E_{\text{cenușă}} = Mq_e = 100 \text{ t} \cdot 6700 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{kJ}} = 1,005 \cdot \text{tone}$$

4) Emisia totală de CO_2 :

- pentru lignit factorul de emisie pentru CO_2 este $e_{\text{CO}_2} = 98 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$, deci emisia are valoarea:

$$E_{1\text{CO}_2} = Mq_e = 100 \text{ t} \cdot 6700 \text{ kJ/kg} \cdot 98 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ} = 65,6 \text{ tone}$$

Dacă se aplică formula mai exactă de calcul (11) se ajunge la același rezultat.

- pentru păcură, având factorul de emisie $e_{\text{CO}_2} = 72 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$, emisia de CO_2 este:

$$E_{2\text{CO}_2} = Mq_e = 10 \text{ t} \cdot 38456 \text{ kJ/kg} \cdot 72 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ} = 27,7 \text{ tone}$$

În final, emisia totală de dioxid de carbon este:

$$E_{\text{totală CO}_2} = E_{1\text{CO}_2} + E_{2\text{CO}_2} = 65,6 \text{ tone} + 27,7 \text{ tone} = 93,3 \text{ tone}$$



6.3. Rezumat

Metodele de supraveghere a emisiilor, calculul emisiei de noxe, respectiv metodologia operativă de calcul a emisiilor reprezintă subiectele abordate în acest capitol.



6.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. În ce constă supravegherea emisiilor?
2. Cum se impune supravegherea emisiilor prin raportarea lor la concentrația volumică de bază (de referință) a oxigenului în gazele de ardere O_B ?
3. Ce trebuie să se ia în considerare pentru recalcularea emisiilor sub formă de praf?
4. În ce se exprimă uzual emisiile de noxe?
5. Pentru a păstra unitatea expresiei concentrațiilor noxelor în ce se transformă acestea?
6. În ce constă metodologia operativă de calcul a emisiilor?
7. Pe ce se bazează Metoda generală de calcul?
8. Ce reprezintă factorul de emisie, cum se calculează acesta pentru SO_2 , N_xO_y , cenușă, CO_2 ?



6.5. Bibliografie recomandată

1. D. Pascu, P. Ursu – *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
2. M. Negulescu ș.a. – *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică. București, 1995.
3. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
4. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
5. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
6. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
7. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro

Capitolul 7.

REDUCEREA EMISIILOR



7.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt prezentate metodele privind reducerile de praf, de oxizi de sulf și de oxizi de azot. Pentru fiecare metodă sunt prezentate mecanismele prin care se realizează reducerea acestor tipuri de emisii.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



7.2. Conținut

1. Reducerea emisiilor de praf

În cazul arderii combustibililor solizi, gazele rezultate conțin importante cantități de cenușă. Concentrația acesteia în gazele de ardere depinde în general de conținutul de cenușă al combustibilului și de tehnologia de ardere.

Într-un generator de abur cu arderea cărbunelui în stare pulverizată, pe grătar **gradul de antrenare** (x_a) are valori mici (0,13 – 0,27), iar în cameră acesta are valori mari (0,85 – 0,95).

Din considerente tehnologice, nu este posibilă separarea unei cantități mai mari de cenușă în focarele cu arderea cărbunelui în stare de praf și evacuarea cenușii în stare pulverulentă. Reducerea vitezei ascensionale a gazelor de ardere în focar și măcinarea grosieră a cărbunelui sunt soluții ce ar favoriza un grad sporit de separare, dar ele nu sunt și economice. Pentru a realiza un grad mai mare de reținere a cenușii în focar, se utilizează, atunci când este posibil din punct de vedere tehnic și rentabil din punct de vedere economic, la procedeul evacuării cenușii în stare lichidă.

Comportarea particulelor solide conținute în gazele de ardere și care compun cenușa depinde de o mulțime de **factori**:

- diametrul particulelor;
- distribuția mărimii (diametrului) particulelor;
- forma particulelor;
- viteza de sedimentare;
- proprietăți fizice (electrice, de aderență, de solubilitate) ale particulelor;
- concentrația prafului în mediul gazos.

Alegerea tipului constructiv și dimensionarea instalațiilor de desprăfuire trebuie să se realizeze în funcție de toți factorii enumerați.

Amestecurile bifazice praf – gaz sunt instabile și tind să se separe, în timp, în cele două componente (faze). Factorii activi, principali, care provoacă această instabilitate, sunt:

- **forța gravitațională**, sub acțiunea căreia particulele solide se separă repede în fluide aflate în repaus;
- **mișcarea browniană**, datorită căreia particulele mici au tendința să coaguleze, formând particulele mai mari și să accelereze astfel procesul de sedimentare;
- **forța de inerție**, care conduce la separarea fazei solide din faza gazoasă, ori de câte ori apar variații de viteză, ca mărime și sens;
- **câmpul electric**, sub acțiunea căruia particulele de praf se încarcă electric și pot fi astfel separate din curentul de gaze, cu ajutorul unor separatoare, ce au polaritate electrică de semn contrar.

Instalațiile folosite pentru separarea cenușii din gazele de ardere se împart, în consecință, în patru grupe mari:

- separatoare pe bază de forțe masice;
- separatoare umede;
- separatoare electrice;
- separatoare cu medii filtrante.

1.1. Separatoare pe bază de forțe masice, care se clasifică, în funcție de natura forței preponderente, în următoarele grupe:

- **separatoare gravitaționale**, care la rândul lor, se împart în: camere de depunere simplă, camere de depunere cu deflector respectiv pulverizatoare;
- **separatoare centrifugale**, formate din cicloane sau baterii de cicloane.

Camera de depunere simplă este folosită pentru captarea grosieră a prafului de cenușă din gazele de ardere. Se pot obține grade de separare în jur de 50% pentru particule cu dimensiuni mai mari de 150 μm . Viteza optimă de traversare a camerei de depunere de către gazele de ardere se recomandă să fie de 0,3 m/s, motiv pentru care, dimensiunile de gabarit necesare acestor tipuri de camere devin foarte mari, chiar aberante, devenind astfel neeconomice.

Eficacitatea procesului de separare poate fi îmbunătățită prin folosirea **camerei de depunere cu deflector**. Pentru aceste tipuri de separatoare, curgerea mediului bifazic se apropie mult de curgerea laminară. Separarea prafului are loc în special sub acțiunea forței de inerție. Cu toate acestea, gabaritul camerelor de depunere cu deflector și gradul de separare scăzut (sub 80%) reprezintă principalele dezavantaje, limitând astfel utilizarea acestui tip de separator doar la cazuri rare și nu în domeniul energetic.

Un grad de separare mai bun (circa 80%) și un gabarit mult mai redus se pot realiza prin folosirea **pulvocaptorului**. Un număr de inele conice au diametrul treptat micșorat în direcția de mișcare a gazului ce urmează a fi desprăfuit. Inelele conice sunt așezate unele lângă altele, la intervale mici, lăsând între ele un spațiu inelar, prin care circulă circa 95 – 97% din gazul brut. Particulele de praf cu inerție mai mare, datorită schimbării de direcție, se vor desprinde din curentul principal, formând un curent axial, secundar, ce are un debit de 3 – 5% din cel nominal. Curentul secundar are o mare concentrație de praf și este trecut printr-un ciclon, unde se curăță în cea mai mare parte. Apoi, este îndreptat spre ieșire, împreună cu debitul principal de gaze. Conicitatea inelelor depinde de viteza de trecere a gazului prin acestea și de gradul de separare dorit. Unghiul conului la vârf este în jur de 18 – 20°, curentul de gaz fiind forțat să-și schimbe direcția de mișcare cu circa 150 – 155°.

Pulvocaptoarele se folosesc, întocmai ca și camerele de depunere, pentru o curățire prealabilă a gazelor de ardere, înainte ca ele să intre în electrofiltru. Se utilizează și la curățirea gazelor fierbinți, încărcate cu praf, care provin de la cuptoare industriale, fiind amplasate înainte de zona de pătrundere a gazelor în suprafețele de încălzire a cazanelor recuperatoare. În acest fel se pot menține mai curate suprafețele de schimb de căldură din recuperatoare, randamentul transferului de căldură este astfel mai bun, iar condițiile de exploatare se ușurează simțitor.

Separatoarele centrifugale, cunoscute în special sub denumirea de **cicloane**, folosesc accelerația centrifugă pentru separarea prafului de gaze. Cicloanele au o construcție simplă, prezintă siguranță în exploatare, sunt robuste și ieftine.

1.2. Separatoare umede. Instalațiile de captare a cenușii pe cale umedă au apărut imediat după introducerea tehnologiei de ardere a cărbunilor în stare de praf, ca o măsură absolut necesară pentru desprăfuirea gazelor de ardere, înainte de a fi eliminate în mediul ambiant.

Separatoarele umede realizează reținerea particulelor solide dintr-un curent de gaze, prin fixarea acestora de către un lichid de spălare. Gazul brut este adus, în prima fază, în contact cu lichidul de spălare. În cea de-a doua fază, particulele de praf sunt eliminate împreună cu lichidul.

Pentru descenușarea gazelor de ardere se folosește, de regulă, apa. Aceasta se scurge fie sub formă de peliculă (în **filtrele sistem Modav**), fie este pulverizată, cât mai uniform, în partea superioară a turnurilor de spălare (în **scrubere**). Cea mai mare parte a particulelor de praf se fixează pe picăturile de apă cu diametru relativ mare. Sub acțiunea câmpului gravitațional, aceste picături

mari de apă încărcate cu praf cad într-un bazin de colectare și sunt eliminate. Picăturile fine de apă, antrenate de gazele de ardere, sunt reținute în separatoare cu deflector sau cicloane.

1.3. Separatoare electrice (electrofiltre). Sunt instalații deosebit de eficiente, cu ajutorul cărora se pot obține grade de separare de peste 99%, chiar pentru gazele de ardere ce conțin praf foarte fin.

Pentru separarea particulelor de praf dintr-un mediu bifazic sunt necesare următoarele **faze**:

- încărcarea electrică a particulelor din mediul bifazic;
- deplasarea particulelor de praf spre electrozii de depunere;
- aderarea prafului pe electrozii de depunere;
- îndepărtarea materialului de pe electrozi și evacuarea lui în afara electrofiltrului.

Electrofiltrele prezintă, față de alte soluții tehnice, următoarele **avantaje**:

- consum specific redus de energie electrică, între 0,05 până la 0,5 kW/1000m³ de gaz epurat;
- rezistență hidraulică foarte mică, între 20 și 150 Pa;
- posibilitatea de a lucra până la 500°C, atât în condiții de depresiune, cât și la suprapresiune;
- grad înalt de desprăfuire, indiferent de mărimea debitului de gaze, de concentrația prafului și de mărimea particulelor;
- posibilitatea de automatizare completă a procesului de desprăfuire;
- construcție relativ simplă, relativ ușor de reparat și de exploatat.

Din aceste motive electrofiltrele sunt folosite aproape în exclusivitate pentru descensura gazelor de ardere din domeniul energetic.

1.4. Separatoare cu medii filtrante. Utilizează un material poros, care reține particulele de praf, atunci când este străbătut de gazul brut. Ca materiale filtrante se folosesc țesături din fibre sintetice sau naturale, precum și umpluturi din materiale fibroase, grăunțoase sau ceramice. Aceste filtre au saci confecționați din fibră de sticlă care este acoperită cu teflon, pentru a rezista condițiilor de lucru.

În prezent, pe plan mondial, se folosește un număr relativ mic de astfel de instalații de filtrare. Cu toate că asemenea instalații realizează un grad înalt de separare (99,9%), indiferent de mărimea particulelor de praf, răspândirea lor este frânată de dificultățile de realizare și de exploatare a elementelor filtrante.

În concluzie:

1. Separatoarele de praf trebuie construite și exploatate, astfel încât să se realizeze un consum minim de energie și un grad de separare cât mai ridicat, în condiții de fiabilitate maximă.
2. Mărimea particulelor de praf și gradul de separare pentru diferite tipuri de separatoare de praf sunt în strânsă corelație; cu cât particulele au dimensiuni mai mici cu atât gradul de separare crește.
3. Electrofiltrele sunt instalații ancombrante (incomode, deranjante, din fr.), care necesită mult spațiu de amplasare, în comparație cu celelalte tipuri de separatoare de praf. Acest dezavantaj nu este însă major, comparativ cu avantajele pe care le oferă electrofiltrele.

2. Reducerea emisiilor de oxizi de sulf

Emisiile naturale de SO_x (vulcani, fumarole etc.) sunt produse în cantități imense (78 -284 Mt/SO₂/an), imposibil de redus sau de controlat.

Emisiile antropice de SO₂ reprezintă circa 150-200 Mt SO₂/an care trebuie reduse, însă, cu eforturi tehnice și financiare considerabile. O mare parte se formează în procesele de ardere a combustibililor care conțin sulf în compoziția lor.

Emisiile SO₂ din termocentrale pot fi reduse în general prin:

- 1) **epurarea combustibililor** în faza de precombustie (pentru a reduce conținutul de sulf) sau arderea unor combustibili superiori nesulfuroși cum ar fi gazul natural;
- 2) **măsuri primare**, care constau în aplicarea unor tehnologii de ardere nepoluantă intracombustie, ca de exemplu arderea cărbunilor în strat fluidizat circulant sau desulfurarea promptă cu calcar (varietate naturală a carbonatului de calciu CaCO₃) sau dolomită (minereu de calciu și magneziu CaCO₃ · MgCO₃);

3) **măsurî secundare**, care constau în desulfurarea postcombustie a produselor arderii (fumului), prin diferite procedee tehnologice costisitoare, înainte de evacuarea gazelor în mediul ambiant.

2.1. Epurarea combustibililor în faza de precombustie. Numai o parte din sulful prezent în cărbuni sub forma unor combinații anorganice poate fi îndepărtată prin îmbogățire (spălare în apă sau în medii dense).

Studiile economice asupra îmbogățirii cărbunilor efectuate au condus la concluzia că, în general, se justifică doar o **îmbogățire sumară** a cărbunilor. Îmbogățirea substanțială nu are efectele scontate în privința protecției mediului înconjurător deoarece reducerea conținutului de sulf în cărbune până la limita ce ar permite respectarea normelor de emisie privind conținutul de SO_x în fum, ar conduce la creșterea considerabilă a prețului, încât cărbunele epurat nu ar mai putea fi utilizat economic în scopuri energetice.

O situație similară se prezintă și în cazul păcurilor sulfuroase. Desulfurarea păcurii în scopul reducerii sub 1% a conținutului de sulf reprezintă un procedeu cunoscut și aplicat în majoritatea rafinăriilor de petrol din lume. Ca urmare, pe piața mondială se oferă, în general, două calități de păcură: una mai scumpă, dar cu un conținut redus de sulf, sub 1%, și alta mai ieftină, cu un conținut mai ridicat de sulf.

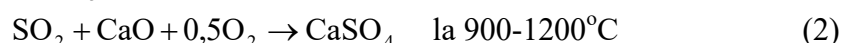
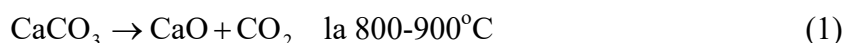
Pentru România, s-a luat hotărârea ca, începând cu anul 1996, să se mai comercializeze, în scopuri energetice, numai păcură cu un conținut de sulf puternic diminuat, comparativ cu situația anilor anteriori.

Practica industrială a dovedit că, în condițiile respectării emisiilor limită de SO_x impuse de legislațiile în vigoare, este mai economic să se folosească păcură cu un conținut redus de sulf, deoarece instalațiile pentru desulfurarea gazelor de ardere necesită investiții și costuri de exploatare ridicate.

2.2. Măsurî primare pentru diminuarea producerii de oxizi de sulf .

Arderea cărbunelui în stare de praf. Posibilitatea reținerii în focar, prin desulfurare, a fost inițiată în anul 1971 de specialiști ai Institutului de energetică din Leipzig (în fosta RDG). În condiții stoechiometrice, pentru legarea a 1 kg de sulf, sunt necesare $56/32 = 1,75$ kg oxid de calciu . Dacă se utilizează calcar pentru care raportul molar este $\text{Ca}/\text{S} = 1/1$, atunci cu 3,125 kg calcar se reține 1 kg de sulf conținut în combustibil.

Reacțiile care au loc la injecția calcarului în focar sunt:



Reținerea pulberii de ghips (sulfat de calciu) în aval se realizează fie în electrofiltre calde ($t = 300\text{--}350^\circ\text{C}$), fie în filtre saci. Experimentările au condus la randamente de până la 50%, cu toate acestea, metoda este considerată rentabilă și, de aceea este în curs de extindere la termocentrale, în special în țări ca România, care nu dispun de posibilitatea unor investiții financiare majore.

Arderea cărbunelui în strat fluidizat. Pentru ca reacția de calcinare și absorbție a dioxidului de sulf să fie suficient de rapidă, adică temperatura în focar să fie de $850\text{--}1080^\circ\text{C}$, este necesar să se folosească tehnologia de ardere a cărbunilor în strat fluidizat.

Un **strat fluidizat** este un sistem în care un gaz, repartizat cu ajutorul unei grile de distribuție (grătar sau duze de insuflare), este expulzat, de jos în sus, printr-un strat de particule solide, astfel încât particulele plutesc în curentul de gaz și se află într-o agitație permanentă.

Comportamentul acestui mediu bifazic, în care particule solide pot să se miște unele în raport cu altele, este comparabil cu cel al unui lichid care fierbe, de unde și denumirea de **strat fierbător**.

Teoria arderii în strat fluidizat a fost elaborată în anul 1922 de către cercetătorii Winkler (Germania) și Cidell (SUA), dar s-a aplicat la arderea cărbunilor în focarele generatoarelor de abur doar în ultimii 20 – 25 de ani.

În principiu, procedeul constă în arderea particulelor de cărbune în suspensie într-un curent oxidant deosebindu-se două situații limită, determinate de valoarea **vitezei de însuflare a aerului**: arderea în strat fluidizat staționar și arderea în strat fluidizat circulant.

În concluzie, procedeul de reținere parțială a oxizilor de sulf prin introducerea prafului de calcar în focar se caracterizează prin următoarele aspecte:

1. Instalație relativ simplă, materie primă ieftină, cheltuieli de investiție și exploatare mult mai mici decât în cazul altor procedee de desulfurare a gazelor de ardere;
2. Gradul de desulfurare obținut în cazul arderii în strat fluidizat (mai ales circulant) este ridicat și asigură concentrații de SO_x în gazele de ardere inferioare concentrației limită, impusă de normele privind protecția mediului înconjurător prin emisii;
3. Aplicarea acestui procedeu la arderea cărbunelui în stare pulverizată conduce la un grad de desulfurare modest, care necesită, de regulă, aplicarea unor măsuri secundare pentru desulfurarea corespunzătoare a gazelor de ardere. Din cauza temperaturilor înalte se produce sintetizarea particulelor de oxid de calciu sau chiar descompunerea sulfatului de calciu;
4. Se mărește cantitatea de cenușă care trebuie evacuată din instalația de ardere. În același timp se înrăutățesc și condițiile de reținere a prafului de cenușă în electrofiltre, ca urmare a creșterii fineții particulelor, dar mai ales ca urmare a măririi rezistivității lor electrice, datorită conținutului sporit de sulf reținut de cenușă.

2.3. Măsuri secundare pentru desulfurarea gazelor de ardere. Procedeele secundare de desulfurare sunt numeroase și pot fi clasificate în următoarele grupe:

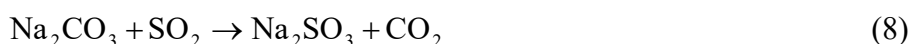
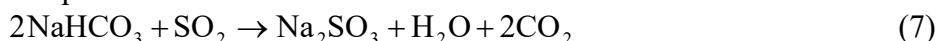
1. procedee uscate;
2. procedee semiuscate (cvasiuscate);
3. procedee umede;
4. procedee hibride.

În cazul **procedeelelor uscate** se realizează o **legare fizică (adsorbție)** a dioxidului de sulf.

- În **procedeul uscat cu cocs aditiv sau oxid de cupru**, filtrarea gazelor de ardere, în prealabil desprăfuite printr-un strat de cocs activ sau oxid de cupru, permite adsorbția SO_2 fără răcirea gazelor. Aplicat la scară industrială, acest procedeu cu cocs activ sau oxid de cupru este scump deoarece stratul filtrant trebuie înlocuit frecvent, iar regenerarea acestuia este relativ dificilă și costisitoare;

- Prin injectarea pulberii de CaO în curentul de gaze, nu se asigură o desulfurare corespunzătoare. Prin injecția uscată de **nahcolite** (mineral ce însoțește șisturile petrolifere și care conțin până la 80% NaHCO_3) sau **trona** (mineral cu compoziția $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, exploatabil în zăcămintele bogate) se obține un randament de desulfurare mai mare de 80%. Această succesiune este cunoscută sub numele: **procedeul uscat cu nahcolite sau trona**.

Reacțiile care au loc în acest procedeu sunt următoarele:



Cercetările efectuate în SUA în anul 1981, pe instalații mici (debit de gaze de ardere de 300-8000 $\text{m}^3\text{N/h}$) și, respectiv pe un cazan al unui grup de 22 MW), au condus la concluzia că randamentul de desulfurare depinde de raportul $\text{Na}_2\text{O/S}$ până la valori cuprinse între 1,5 și 1,75, după care începe o plafonare în ceea ce privește creșterea gradului de desulfurare.

Alimentarea reactivului se poate face:

- a) **continuu**, prin injecția adsorbantului în gaze de ardere, înainte de intrarea gazelor în filtru cu saci;
- b) **discontinuu**, printr-o dozare unică a adsorbantului în sacii curați ai filtrului, înainte de începerea fiecărei etape de filtrare;
- c) **semidiscontinuu**, situație în care o parte din adsorbant se introduce pentru a forma un strat reactiv pe suprafața sacilor curați, restul fiind introdus în mod discontinuu, o dată cu curentul de gaze de ardere.

Avantajele procedului cu injecție de adsorbanti sunt următoarele:

- a) instalație simplă, respectiv cheltuieli de investiție reduse;
- b) temperatura gazelor de ardere nu se modifică, deci gazele pot fi evacuate în mediul ambiant, fără o încălzire prealabilă, suplimentară.

Dezavantajele procedului sunt, în principal, următoarele:

- a) costul reactivilor de sinteză este mare, deci nu se poate aplica această tehnologie decât acolo unde există zăcăminte de nacholite sau trona, exploatabile economic;
- b) solubilitatea mare a produsului rezultat din desulfurare ridică probleme privind depozitarea sa, în scopul evitării poluării apei și solului.

În **procedul semiuscat**, într-un reactor de evaporare, care este amplasat după electrofiltru, dar înaintea exhaustorului de gaze, se pulverizează o soluție alcalină. SO_2 se leagă de acest absorbant, atât din punct de vedere chimic, cât și fizic, formând un produs care, în urma evaporării, se evacuează sub forma unor cristale fine, reținute în instalația de filtrare.

Aditivul ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ sau Na_2CO_3) este injectat în curentul de gaze, sub forma unor suspensii sau soluții în apă. Cantitatea de apă introdusă este în permanență vaporizată, răcindu-se, astfel, gazele de ardere. Materiile solide (ghipsul sau sulfatul de sodiu) vor părăsi reactorul sub forma unor săruri uscate.

Caracterul reacției, care are loc între suspensia injectată și gazul nociv, este atât de absorbție cât și de adsorbție. În cadrul acestui procedeu se injectează fie o soluție de carbonat de sodiu (Na_2CO_3) dizolvat în apă, fie o suspensie de hidroxid de calciu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) în apă.

În **procedul umed** se realizează o legare chimică (absorbție) a dioxidului de sulf într-o soluție apoasă sau într-o suspensie.

Pentru desulfurarea gazelor de ardere provenite din centrale termice pe cărbune, având o putere mai mare de 200 MW, pe plan mondial, s-a introdus, cu precădere acest procedeu, datorită avantajelor sale considerabile, comparativ cu cele ale procedului uscat. Acestea sunt:

- a) gradul înalt de separare a dioxidului de sulf;
- b) utilizarea unor substanțe ieftine.

În funcție de proprietățile fizico-chimice ale agenților absorbanti, **procedeele umede de desulfurare se clasifică** în procedeu cu folosirea:

- a) unui absorbant alcalin;
- b) amoniacului ca absorbant;
- c) unui absorbant alcalino-pământos (grupa a II-a A).

Absorbția este o operație de bază prin care una sau mai multe componente gazoase se dizolvă într-un lichid de spălare adecvat. Pentru ca acest procedeu să decurgă în condiții bune este necesar să se aleagă un absorbant potrivit și să se realizeze o suprafață de contact cât mai mare între acesta și gaz.

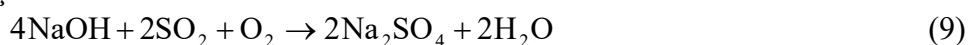
Reducerea concentrației dioxidului de sulf din gazele de ardere se poate obține și prin spălarea acestora cu apă. Procesul de absorbție are și un caracter fizic. Solubilitatea dioxidului de sulf în apă depinde de presiunea parțială a acestuia în gazele de ardere și de temperatura apei. Datorită solubilității reduse a dioxidului de sulf în apă, sunt necesare debite de apă foarte mari. Din această cauză, acest procedeu este neeconomic.

În **procedul de absorbție cu folosirea unui absorbant alcalin** se obține o **soluție de spălare limpede**. Drept absorbanti se folosesc compuși ai sodiului și potasiului, datorită bunei lor solubilități în apă. Acest procedeu prezintă următoarele **avantaje**:

- se evită depunerile sub formă de crustă;
- se reduce mult eroziunea pompelor și a ventilatoarelor.

Dezavantajul principal constă în faptul că sărurile formate ca produse finale sunt de asemenea ușor solubile în apă. Depozitarea lor necesită deosebite precauții, pentru a nu polua nici solul, nici apele freatice din zonă.

Dacă se folosește drept absorbant hidroxidul de sodiu, rezultă formarea sulfatului de sodiu, conform următoarei reacții:

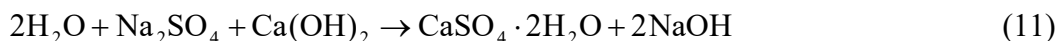


În scopul absorbției de SO₂ nu se folosesc decât rar combinații ale potasiului. În cazul în care totuși se recurge la această substanță se remarcă obținerea unui gaz bogat în hidrogen sulfurat (H₂S). Acesta este descompus pentru obținerea sulfurului elementar:



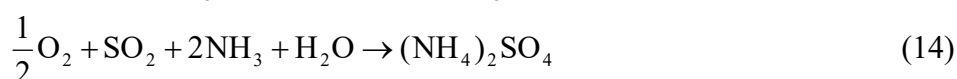
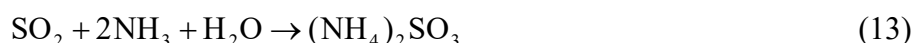
Sulfurul fiind deosebit de scump, instalația care funcționează pe baza acestui procedeu este economică.

Sulfatul de sodiu (Na₂SO₄), prin tratare cu hidroxid de calciu (Ca(OH)₂), constituie **materie primă pentru producerea ghipsului** (sulfat de calciu cristalizat cu două molecule de apă CaSO₄ · 2H₂O), care este un produs vandabil. Reacția chimică este:



Apa în exces se poate separa de ghips prin metode fizice (filtrare, centrifugare) și are un conținut ridicat de hidroxid de sodiu. Ea poate fi deci reintrodusă în procesul de absorbție după ce, în prealabil, i se adaugă doza corespunzătoare de absorbant proaspăt.

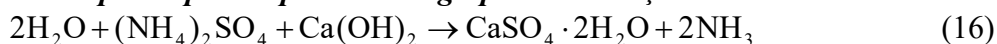
În cazul folosirii amoniacului (NH₃), în cadrul **procedului de absorbție a dioxidului de sulf, cu folosirea amoniacului ca absorbant**, se formează hidrogenosulfid de amoniu sau bisulfid de amoniu (NH₄HSO₃), sulfitul de amoniu [(NH₄)₂SO₃], și respectiv sulfatul de amoniu [(NH₄)₂SO₄], conform reacțiilor:



Deci, pentru fabricarea îngrășămintelor chimice, sulfitul de amoniu este oxidat cu oxigen din aer, dând naștere la sulfatul de amoniu:



Sulfatul de amoniu, ca și sulfatul de sodiu (Na₂SO₄), prin tratare cu hidroxid de calciu [Ca(OH)₂], constituie **materie primă pentru producerea ghipsului**. Reacția chimică este:



Apa în exces se poate separa de ghips prin metode fizice (filtrare, centrifugare) și are un conținut ridicat de hidroxid de amoniu, putând fi reintrodusă în procesul de absorbție.

În **procedul de desulfurare cu folosirea unui absorbant alcalino-pământos**, drept absorbant se utilizează combinații ale magneziului sau calciului sub formă de oxizi sau carbonați.

Procedul pe bază de magneziu este mai ieftin decât cel cu calciu, deoarece există posibilitatea recuperării absorbantului prin descompunere termică. Reacțiile chimice care au loc pentru desulfurarea gazelor de ardere, sunt:



Amestecul apos de sulfid de magneziu și de sulfat de magneziu, este trecut printr-un uscător pentru eliminarea apei, apoi condus într-un cuptor unde se produc următoarele descompuneri termice:



Oxidul de magneziu se reintroduce în circuitul de spălare a gazelor de ardere. Gazul rezidual, bogat în SO₂ și SO₃, se folosește la fabricarea acidului sulfuric.

Procedul pe bază de calciu a folosit la început oxidul de calciu (CaO – varul nestins) drept absorbant. Ulterior acesta era “stins”, formând hidroxidul de calciu (Ca(OH)₂ – varul stins), conform ecuației:



S-a constatat, însă, că este mai ieftin să se folosească drept absorbant carbonatul de calciu (CaCO_3). Reacțiile decurg astfel:

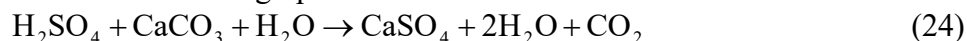
- absorbția SO_2 și formarea acidului sulfuros:



- oxidarea acidului sulfuros în acid sulfuric:



- neutralizarea și formarea cristalelor de ghips:



Procedeu hibrid de desulfurare, cunoscut și sub denumirea LIFAC, a fost dezvoltat de firma Tampella Oy din Finlanda.

Prevederile Ordinului nr. 462/1993 al MAPPM ca, începând cu 01.01.1998, să se reducă cu 50% conținutul de SO_2 din gazele de ardere, provenite de la cazane funcționând cu cărbune, cu putere termică $P_t > 150 \text{ MW}$, ce au o perspectivă minimă de viață de 15 ani, a pus în fața termotehnicienilor români sarcini foarte dificile legate mai ales de un efort financiar considerabil.

Ca **modalități tactice**, pentru atingerea acestui obiectiv strategic s-au conturat două soluții:

- **schimbarea combustibilului** acolo unde acest lucru este posibil, de exemplu, trecerea cazanelor de la funcționarea cu lignit autohton la funcționarea cu ulei de import sau folosirea păcurii de import cu un conținut de sulf $< 1\%$;

- **desulfurarea gazelor de ardere prin metode primare**, urmate de **metode secundare semiuscate**.

Punerea în funcțiune a acestui procedeu constă în două faze:

- **Injectia carbonatului de calciu** (CaCO_3) sub formă de pudră fină în focar pentru legarea dioxidului de sulf imediat după formare, gradul de desulfurare atins fiind de circa 40-50 %;

- **Injectia de apă sau abur** într-un reactor de activare dispus între preîncălzitorul de aer (PAR) și electrofiltru, unde oxidul de calciu, în exces (care nu a mai reacționat în focar) se transformă în hidroxid de calciu, care leagă o parte din dioxidul de sulf remanent în gazele de ardere, rezultând sulfat de calciu.

Randamentul de desulfurare devine peste 80%, chiar la un raport molar $\text{Ca} : \text{S} = 1,72$.

Dozarea injectiei de apă este astfel făcută încât picăturile formate să se evapore, iar sulfatul de calciu eliberat sub formă de praf, prin oxidare, să devină sulfat de calciu.

Se constată deci că, din ambele faze ale procedurii descrise, rezultă o cantitate corespunzătoare de CaSO_4 și CaO , sub formă de praf, care trebuie reținut suplimentar în electrofiltru sau în filtru cu saci.

În cazul acestui procedeu, în cadrul procesului de desulfurare, gazele de ardere desulfurate se răcesc în reactorul în care are loc desulfurarea, de aceea, înainte de a fi îndreptate spre coșul de fum, se impune **reîncălzirea** lor la circa $100 - 105^\circ\text{C}$. Acest proces se petrece într-un **schimbător de căldură** de tip GAVO.

Avantajele procedurii constau în următoarele aspecte:

- reactiv ieftin și disponibil în cantități practic nelimitate;
- produs final uscat, haldabil, cu pericolozitate mică pentru mediu;
- utilaje puține în linia tehnologică;
- flexibilitate mare în exploatare și posibilitatea de creștere a randamentului de desulfurare, chiar în condițiile reducerii raportului molar $\text{Ca}:\text{S}$, când temperatura din reactor se apropie de temperatura de saturație adiabatică a umezelii din gaze.

Dezavantajele procedurii sunt legate de mai multe caracteristici:

- Consum mare de reactiv;
- Produs final (deșeu) care trebuie haldat;
- Penalitate de 3% asupra sarcinii cazanului;

- Creșterea conținutului de praf în gazele de ardere ce intră în electrofiltru (necesitatea măririi cu un câmp a electrofiltrului existent sau instalarea unui electrofiltru nou, cel puțin două câmpuri).

Cu toate acestea, procedeul LIFAC a intrat în atenția specialiștilor din România, urmând a fi aplicat la cazanele cu funcționare pe cărbune, cât și la cazanele care funcționează cu păcură.

Reactivarea aditivului activ (CaO), rezultat din descompunerea calcarului (CaCO_3), nefolosit în reacțiile de desulfurare a gazelor de ardere și aflat deci în exces în gazele de desulfurare în raport de aproximativ $\text{CaO}:\text{SO}_2 = 6$ pentru un raport molar inițial de $\text{CaCO}_3:\text{S} = 3,5$ se poate realiza și în cenușa separată de electrofiltre. Aceasta conține pe lângă CaO și Ca(OH)_2 . Cenușa este dirijată spre reactorul de activare unde se introduce abur care o va prelua și o va reintroduce în canalul de gaze de ardere desulfurate în prima treaptă, într-un dispozitiv special, propice contactului cât mai strâns. Se creează deci un proces ciclic de activare și reciclare a cenușii, denumit **ARA** (Ash Recycling – Activation Process). Randamentul de desulfurare global atinge 90%.

3. Reducerea emisiilor de oxizi de azot

Formarea *oxizilor de azot* în timpul arderii are loc pe baza *azotului din aer* și a *azotului conținut în combustibil*. Acest mecanism, spre deosebire de cel al formării de dioxid de sulf, poate fi controlat prin măsuri primare adecvate procesului de ardere.

Respectarea normelor privind nivelul maxim admis al emisiilor de oxizi de azot la coș se poate planifica, luând în considerare două aspecte:

1. **controlul mecanismului** de formare a oxizilor de azot (în special NO) în focar, prin măsuri primare;

2. **curățirea gazelor de ardere** de oxizii de azot, prin **măsuri secundare**.

Instalațiile moderne de ardere aplică ambele posibilități.

Pentru **condițiile economice existente în țara noastră**, se consideră că **metodele primare**, deci de prevenire sau ponderare a procesului de formare de monoxid de azot în focar, ar fi mai ușor și economic de aplicat, măcar într-o etapă de început.

3.1. Mecanisme de formare a oxizilor de azot. În timpul arderii se formează în special monoxidul de azot (NO). Dioxidul de azot (NO_2) reprezintă, în general, sub 5% din totalul oxizilor de azot formați, denumiți prescurtat N_xO_y .

Emisia de oxizi de azot N_xO_y se exprimă în dioxid de azot NO_2 deși în flacără se formează cu precădere monoxid de azot care, ulterior, în canalele de gaze și în prezența oxigenului, acesta se transformă în dioxid de azot.

Mecanismele de formare a oxidului de azot (în speță monoxidul de azot) sunt:

- mecanismul de formare a oxidului de azot termic din azotul din aerul necesar arderii;
- mecanismul de formare a oxidului de azot din azotul existent în combustibil;
- mecanismul de formare a oxidului de azot prompt.

3.2. Factorii de influență. Se impune punerea în evidență a principalilor factori care influențează viteza și ponderea de desfășurare a mecanismelor formării de oxizi de azot. Aceștia sunt:

1. **parametrii de ardere:** temperatura, concentrația oxigenului în zona de ardere și timpul de staționare,

2. **proprietățile combustibililor:** puterea calorică, conținutul de azot, conținutul în materii volatile și reactivitatea.

Cinetica reacțiilor cuprinde, pe lângă reacțiile de geneză a monoxidului de azot din azotul conținut de combustibil, și reacțiile de reducere a acestuia prin produsele rezultate din ardere, adică reacțiile de reformare a azotului și oxigenului molecular (N_2 și O_2).

Pentru mecanismul termic și prompt, formarea oxizilor de azot rezultă din **azotul molecular din aer**. În cazul monoxidului de azot, având drept proveniență azotul din combustibil, se consideră că **azotul provine din diferite combinații**, existente inițial în combustibil.

Din numeroasele cercetări experimentale a rezultat că, independent de tipul combinației inițiale a azotului în combustibil, monoxidul de azot se formează, în general, prin intermediul a doi compuși de forma HCN, respectiv de forma NH_i.

3.3. Mecanismul de formare a oxidului de azot termic. Formarea de monoxid de azot termic are loc în flacără și se desfășoară astfel:

a) în cazul unui exces de oxigen, moleculele de azot reacționează cu radicalii de oxigen rezultați din descompunerea termică a oxigenului, la temperaturi foarte ridicate:



Radicalul de azot rezultat din această reacție și/sau din descompunerea termică a azotului molecular reacționează cu molecula de oxigen:



Prin însumarea celor două reacții de mai sus se obține:



b) în cazul unui exces de combustibil, radicalii oxidril sau hidroxil (OH), obținuți prin ardere, reacționează cu radicalii de azot, proveniți din descompunerea termică:



Principalii factori care influențează formarea de oxid de azot termic sunt:

- concentrația oxigenului atomic O, format în urma disocierii termice a moleculelor de oxigen O₂;
- temperatura ridicată, superioară valorii de 1300°C;
- timpul în care se desfășoară reacția.

Mărirea valorii acestor parametri determină, în general, sporirea cantității de monoxid de azot produs.

Constanta de echilibru pentru reacția (27) este dată de reacția:

$$K_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2}} \quad (29)$$

în care:

- K_{NO} este constanta de echilibru,
- C_{NO} – concentrația masică de NO, în mg/m³N;
- C_{N_2} – concentrația masică de N₂, în mg/m³N;
- C_{O_2} – concentrația masică de O₂, în mg/m³N;

Pentru constanta de echilibru se indică relația [3]:

$$K_{\text{NO}} = 4,71 \cdot e^{\frac{94000}{RT}} \quad (30)$$

în care:

R este constanta gazelor ideale; R = 8314 J/(kmol·K)

T – temperatura absolută, în K.

Reacția N cu OH este specifică condițiilor substoechiometrice. Având în vedere faptul că arderea combustibililor decurge atât în condiții substoechiometrice cât și suprastoechiometrice se poate neglija aportul ei.

În timpul arderii se poate vorbi despre un exces evident de azot molecular. Concentrația de oxigen atomic este puternic dependentă de temperatură. Disocierea oxigenului la temperaturi normale de ardere este minimă. De exemplu, la 2000 K, ea reprezintă 10 ppm.

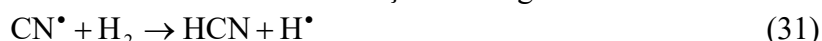
Din cauza valorilor mari ale energiei de activare, mai ales pentru reacția (25), mecanismul termic este foarte dependent de temperatură. Astfel se poate explica de ce acest mecanism joacă un rol secundar la focarele pe praf de cărbune, ce au regimul termic sub 1300-1500°C.

La focarele cu evacuarea cenușii în stare uscată (pulverulentă) contribuția acestui mecanism este de aproximativ 20% din cantitatea totală de oxizi de azot formată.

La focarele cu evacuarea cenușii în stare lichidă, procentul este mai ridicat, de până la 50%.

În cazul arderii păcurii sau a gazelor naturale, se poate conta pe o contribuție tot de circa 50%, sau poate ceva mai mare.

3.4. Mecanismul de formare a oxidului de azot prompt. Oxidul de azot prompt se formează de asemenea în flacără, în urma interacțiunii radicalilor de forma CN și CH cu moleculele de H₂, H₂O și N₂. În prima fază se formează acidul cianhidric HCN. Reacțiile decurg astfel:

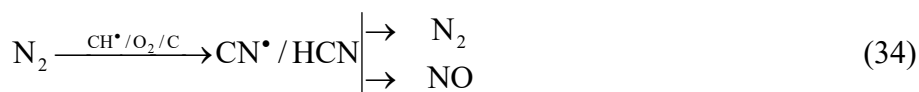


HCN format se transformă în radicali de forma NH_i (i = 0, 1, 2, 3). Aceștia dau naștere monoxidului de azot NO, în prezența oxigenului atomic O sau a radicalilor OH[•].

Principalii **factori care influențează formarea oxidului de azot** sunt:

- concentrația oxigenului atomic;
- coeficientul excesului de aer.

Mecanismul de formare a monoxidului de azot prompt, datorat și în acest caz azotului molecular din aer, se poate reprezenta astfel:



Formarea azotului atomic și a compușilor ce conțin CN este posibilă doar în zone ale flăcării cu condiții substoichiometrice de ardere, bogate în combustibil. De aceea, se poate considera că aportul acestui tip de mecanism la formarea cantității totale de monoxid de azot este neglijabil (sub 10 ppm).

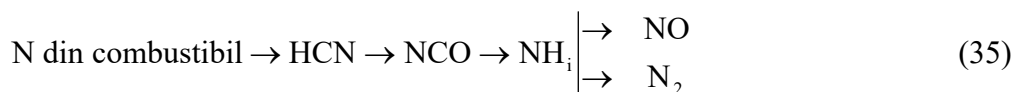
3.5. Mecanismul formării oxizilor de azot din azotul existent în combustibil. Oxidul de azot provenit din azotul existent în combustibil se formează tot în flacără, după un mecanism complex, parțial necunoscut. Mai întâi iau naștere radicalii de forma CN[•], a căror evoluție în prezența oxigenului conduce la formarea de NO. Principalii **factori care determină cantitatea de NO formată** sunt:

- conținutul de azot în combustibil;
- concentrația de oxigen în flacără;
- timpul de reacție și temperatura flăcării.

Mecanismul de formare a oxidului de azot termic este **mult mai lent** decât cel de formare a oxidului de azot prompt. Formarea monoxidului de azot din azotul conținut în combustibil decurge ceva mai repede decât formarea monoxidului de azot termic, dar **considerabil mai încet** decât formarea monoxidului de azot prompt.

Compușii pe bază de azot din combustibil provin din descompunerea proteinelor și a acizilor nucleici din materialul fosil. Este vorba, în primul rând, de **compuși alifatici** ca aminele primare, secundare sau terțiare (RNH₂, R₁R₂NH, R₁R₂R₃N) sau compuși aromatici ca piridina (C₅H₅N) și pirolul (C₄H₅N).

Mecanismul complicat care stă la baza formării de NO din azotul existent în combustibil se prezintă schematic astfel:



Se observă că din azotul conținut în combustibil se formează compuși secundari de genul HCN, NH_i și/sau CN. Aceștia vor reacționa formând NO, respectiv N₂.

3.6. Formarea dioxidului de azot. Dioxidul de azot (NO₂) se formează prin oxidarea monoxidului de azot, proces care se desfășoară foarte lent în flacără și în canalele de gaze de ardere, dar foarte rapid în atmosfera liberă, datorită concentrației oxigenului din aer și a luminii solare.

Cantitatea neînsemnată de dioxid de azot ce se formează în flacără rezultă din următoarea reacție:



fiind influențată, în special, de încetinirea rapidă a reacției de ardere.

În canalele de gaze și în coșul de fum, formarea dioxidului de azot decurge conform reacției:



Ea este influențată de concentrația de oxigen, timpul de reacție și existența unor temperaturi în zonă mai mici de 650°C.

3.7. Măsurile primare pentru diminuarea producerii de NO_x. Din studiul genezei NO_x se constată că principalii **factori** care determină formarea într-o cantitate mai mare sau mai mică aceste noxe sunt **temperatura ridicată și excesul de oxigen în zona de ardere**.

Alături de acești factori trebuie luată în considerare și **calitatea combustibilului**, concretizată prin conținutul de azot și putere calorică. În cazul cărbunilor un rol deloc neglijabil îl are conținutul de substanțe volatile, nu numai sub aspect cantitativ, dar și sub alte aspecte, cum ar fi temperatura la care are loc degajarea lor, viteza cu care se desfășoară acest fenomen etc.

Din punct de vedere tehnic, diminuarea producerii de N_xO_y se realizează prin așa-numitele **măsurile primare**, care, în fond, urmăresc scăderea simultană, în zona de ardere, atât a temperaturii cât și a coeficientului excesului de aer, uneori chiar până la valori subunitare. Aceste scopuri sunt atinse prin diverse metode, dar mai ales, prin **metoda de ardere în trepte**, care se aplică atât la nivelul focarului, cât și la nivelul arzătorului.

3.8. Măsurile secundare pentru denoxarea gazelor de ardere. Aplicarea măsurilor primare determină o scădere importantă a concentrației oxizilor de azot în gazele de ardere ce părăsesc focarul, dar nu totdeauna și suficientă pentru a corespunde normelor internaționale privind emisia de N_xO_y pe coșul instalațiilor de ardere.

În scopul respectării acestor norme și deci a protejării mediului ambiant, trebuie să se procedeze – dacă este nevoie – și la o curățire (denoxare) a gazelor de ardere. Astfel de măsuri sunt denumite **măsurile secundare** și ele urmăresc **reținerea (legarea) oxizilor de azot din gazele de ardere**, înainte ca acestea să fie eliminate pe coșul de fum, spre mediul ambiant.

Instalațiile pentru reținerea oxizilor de azot din gazele de ardere, cunoscute în general sub denumirea generică de **instalații DENOX**, s-au dezvoltat, având la bază diverse **procedee necatalitice sau catalitice** care, la rândul lor, se bazează pe **fenomene de absorbție, adsorbție, reducere termică, descompunere și reducere chimică**.

Procedeele combinate (primare și secundare) de reducere a oxizilor de azot în gazele de ardere au cele mai mari șanse de aplicare la cazanele energetice românești, atât în acțiunea de re tehnologizare a acestora, cât și sub aspectul proiectării de noi echipamente.



7.3. Rezumat

Metodele privind reducerile de praf, de oxizi de sulf și de oxizi de azot sunt însoțite de mecanisme prin care se realizează reducerea acestor tipuri de emisii.



7.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Ce reprezintă gradul de antrenare pentru un generator de abur cu arderea cărbunelui?
2. Care sunt factorii care descriu comportarea particulelor solide conținute în gazele de ardere și care compun cenușa?
3. De câte feluri sunt instalațiile (separatoarele) folosite pentru separarea cenușii din gazele de ardere? Să se descrie succint fiecare dintre acestea.
4. În ce constă reducerea emisiilor de oxizi de sulf?
5. În ce constă reducerea emisiilor de oxizi de azot?



7.5. Bibliografie recomandată

1. C. Ungureanu – *Generatoare de abur pentru instalații energetice clasice și nucleare*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977.
2. D. Pascu, P. Ursu – *Protejarea aerului atmosferic*, Editura Tehnică, București, 1978.
3. I. Ionel, C. Ungureanu – *Arderea și combaterea poluării la cazane*, curs universitar, Universitatea Tehnică, Timișoara, 1994.
4. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
5. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
6. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
7. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
8. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
9. C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului – Manual pentru IFR-ID*, Ed. PRO Universitaria, București, 2012.

Capitolul 8.

METODE DE MĂSURARE A EMISIILOR



8.1. Introducere

Sunt abordate principalele metode de măsurare a noxelor gazoase; fotometria, colorimetria, fluorescența în domeniul UV, chemiluminiscenta, fotometria în flacără, ionizarea flăcării, conductometria, amperometria, coulombmetria potențiomertia, olfactometria, apoi unele procedee de analiză a conținutului de praf.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



8.2. Conținut

1. Principalele metode de măsurare a noxelor gazoase

În domeniul protecției aerului împotriva agenților poluanți se folosesc noțiunile de **emisie, transmisie, imisie, emitent și acceptor**.

Noțiunea de **emisie** descrie fenomenul evacuării unor impurități în atmosfera liberă. Locul unde se petrece emisia se numește **emitent**.

Noțiunea de **transmisie** descrie distribuția (dispersia) spațială a impurităților în atmosfera liberă, sub acțiunea unor fenomene motrice și a unor efecte fizice și chimice.

Prin **imisie** se înțelege receptarea de către un **acceptor** a impurităților din atmosferă.

Corelat cu aceste definiții, se deosebesc noțiunile de **măsurare a emisiilor** și a **imisiilor**, adică determinarea concentrațiilor acestora. În prima situație se efectuează **măsurători direct la emitent**, în al doilea caz **la receptor**, la mai mult de 50 m distanță de emitent.

Concentrațiile emisiilor și imisiilor au, în general, valori mici. Ele se măsoară și sunt indicate prin **participări volumice**, adică în **părți per milion „ppm”**;

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ cm}^3 / \text{m}^3 \cdot 100\% = 10^{-4}\% \quad (1)$$

și în părți per bilion “ppb”;

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ mm}^3 / \text{m}^3 \cdot 100\% = 10^{-7}\% \quad (2)$$

respectiv **participări masice** în **mg/m³** sau **μg/m³**, raportate la condiții normale de presiune și temperatură. Pentru O₂ și CO₂ se folosește indicarea concentrației prin participarea lor volumică, în % volumice.

Impuritățile reziduale, care au mărimea de câțiva μm sau mai mici, denumite **aerosoli**, reprezintă în general o măsură a gradului de impurificare a atmosferei prin acțiunea surselor poluante antropice și naturale. Foarte des folosit, în situații critice este termenul de **smog**. Această noțiune provine din combinarea a două cuvinte englezești smoke (fum) și fog (ceață). Smogul se formează prin interacțiunea umezelii atmosferice relativ înalte (ceața) cu dioxidul de sulf și particule, în special aerosoli. Dioxidul de sulf se va oxida formând trioxidul de sulf și apoi se va dizolva în apă, formând acidul sulfuric. Particulele solide acționează drept catalizatori.

Tehnicile de măsurare (investigare) pot fi **continue**, respectiv **discontinue**, în funcție de scopul măsurătorilor. În cazul măsurătorilor continue se înregistrează dependența de timp a valorilor măsurate. Pentru măsurătorile discontinue se vor determina valori medii, reprezentative pentru intervalul de timp în care s-au măsurat. Dacă măsurarea se face direct, la fața locului, atunci se vorbește de o **măsurare on-line**, iar dacă măsurarea se face pe o mostră colectată la locul de analiză, păstrată și transportată pentru a fi investigată ulterior într-un laborator de specialitate,

atunci măsurarea se numește **off-line**. Importanța tehnicii de măsurare directă, on-line, a probei nealterate, proaspete, este evidențiată de posibilitatea apariției de erori de măsurare (**artefact**) datorită învechirii probei, când se face o măsurare off-line.

În tabelul următor sunt prezentate în ansamblu principalele metode de măsurare a impurităților gazoase:

Principalele metode de investigare a impurităților gazoase din atmosferă					
Metoda	Emisie	Imisie	Continuu	Discontinuu	Gaze
Fotometrie în IR	X	X	X		CO, CO ₂ , SO ₂ , NH ₃ , H ₂ O, CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄
Fotometrie în UV	X	X	X		O ₃ , NO, NO ₂ , SO ₂ , Cl ₂ , H ₂ S, HCNO
Fotometrie în vizibil	X		X		NO ₂ , Cl ₂
Fluorescență în UV	X	X	X		SO ₂
Chemiluminiscență		X	X	X	NO, NO ₂ , (N _x O _y). O ₃
Fotometrie a flăcării		X	X		Cantitatea totală de S, respectiv de SO ₂
Ionizare a flăcării	X	X	X		Cantitatea totală de hidrocarburi C _m H _n
Conductometrie	X	X	X		SO ₂ , H ₂ S, CO ₂ , Cl ₂ , HCl
Amperometrie	X	(X)	X		NO ₂ , H ₂ S, O ₂ , CO, SO ₂
Coulombmetrie	X	X	X		SO ₂ , Cl ₂
Potențiometrie	X	X	X		HF, HCl, O ₂
Cromatografie	X	X		X	Gamă largă de componente individuale
Colorimetrie	(X)	X	(X)	X	SO ₂ , Cl ₂ , F ⁻ , O ₃ , NO ₂ , HCl, H ₂ S, NH ₃ , HCNO
Titrare pH-metrică	X			X	SO ₂ , SO ₃ , N _x O _y , CO, Cl ₂ , H ₂ S, O ₂ , NH ₃
Paramagnetism	X		X		O ₂
Conductivitate termică	X		X		CO ₂ , H ₂

Metodele de măsurare au fost materializate prin construirea unor game largi de aparate, realizate în producția de serie, în țări industrializate, în directă corelație cu rigurozitățile impuse prin lege, în ceea ce privește nivelul maxim al emisiilor, pe de o parte, respectiv cu stadiul de dezvoltare al tehnologiilor de ardere nepoluantă (curată) și de curățire a gazelor de ardere, pe de altă parte.

1.1. Fotometria folosește proprietatea moleculelor de a absorbi anumite lungimi de undă electromagnetice din domeniul infraroșu (IR), vizibil (V) sau ultraviolet (UV), furnizându-se astfel un semnal detectabil proporțional cu concentrația acestor molecule.

Radiația din domeniul UV și V determină **tranziții ale electronilor** pe diferite nivele de valență, în timp ce radiația din domeniul IR produce cu precădere **intensificări ale mișcării de vibrație- rotație** a moleculelor.

Datorită caracterului discontinuu (discret) al nivelelor energetice electronice, moleculele din noxele gazoase absorb din radiația incidentă numai în anumite domenii de energie, cu anumite lungimi de undă specifice fiecărui tip de molecule, numite **benzi de absorbție**.

Intensitatea radiației incidente este diminuată prin absorbție. Ea este recepționată, comparativ cu cea emisă inițial de sursă.

Dispozitivul care funcționează pe baza acestui fenomen se numește **spectrofotometru**. El se compune în principal dintr-o sursă de radiații electromagnetice, care traversează o cuvă ce conține un amestec gazos ce trebuie analizat. Radiațiile modificate prin absorbție în gazul a cărui concentrație trebuie determinată sunt recepționate de un receptor. Scăderea intensității radiației este o măsură pentru concentrația gazului analizat.

La baza fotometriei stă legea Lambert - Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{\varepsilon C \cdot d} \quad (3)$$

sau, prin logaritmare, se obține relația liniară:

$$E = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (4)$$

unde:

I_0 este intensitatea radiației incidente (inițiale);

I – intensitatea radiației la ieșirea din cuvă;

ε – coeficientul molar de extincție (dependent de lungimea de undă);

C – concentrația gazului;

d – grosimea stratului de gaz din cuvă;

E – extincția gazului absorbant.

Suplimentar, se definește E_0 ca valoare de referință a extincției, pentru situația în care scăderea intensității luminii incidente se datorează inexistenței în cuvă a amestecului gazos.

Spre deosebire de metodele fotometrice în IR și UV, în practică nu s-au impus aparatele ce lucrează în V, deoarece aplicațiile lor pentru gaze ca NO_2 , Cl sau alți halogeni s-au dovedit limitate.

Fotometria în IR și UV este specifică gazelor heteroatomice, la care molecula, prezentând un anumit caracter de dipol, poate trece pe nivele superioare de vibrație sub incidența razelor IR. Gazele heteroatomice prezintă, dependent de asimetria lor, benzi clare de absorbție a radiației în IR. Majoritatea aparatelor lucrează în mod **nedispersiv (NDIR)**, adică nu se produce o descompunere spectrală a radiației incidente, emise de sursă, ci numai o absorbție.

Dacă analizorii lucrează **dispersiv** în IR (**DIR**), trebuie să se folosească o cuvă foarte lungă (> 20 m) pentru compensarea slabei selectivități și sensibilități. Acest procedeu se aplică rar, de obicei pentru determinarea concentrației unor compuși organici. Suplimentar este necesar și un filtru reglabil.

Aparatele de tip NDIR se folosesc uzual pentru determinarea emisiilor următoarelor gaze: CO , CO_2 (în special), NO , SO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 .

Se observă că unele gaze, NO , NH_3 , prezintă o bandă de absorbție relativ îngustă, altele nu. În acest ultim caz trebuie să se aplice o serie de artificii pentru atingerea selectivității dorite. De exemplu, se vor alege lămpi speciale sau conținând gaze deosebite, astfel încât să emită în bandă apropiată de cea în care este sensibilă componenta în cauză.

Un **fotometru ce lucrează în UV** este conceput să măsoare concentrația monoxidului de azot (NO).

Drept sursă a radiațiilor UV se folosește un tub catodic ce conține o atmosferă rarefiată de N_2 și O_2 . În urma descărcării în gaze la presiune scăzută, moleculele de oxigen și azot disociază formând molecule de NO în stare excitată. Timpul de viață al stării excitate a acestor molecule este relativ scăzut. Ele se dezactivează, emițând radiații, și trecând în starea fundamentală, transformându-se în moleculele inițiale (N_2 și O_2). Astfel sursa emite selectiv, furnizând un spectru de emisie ce

corespunde exact spectrului de absorbție al monoxidului de azot, existent în cuvă în amestec cu alte componente. Sunt emise așa-numitele **linii reci**, care sunt absorbite de monoxidul de azot din cuvă și **linii calde**, care aparțin domeniilor învecinate cu primele. Liniile calde vor traversa cuva, nemodificate de prezența monoxidului de azot, constituind în final referința pentru compensație. Liniile calde vor furniza semnalul de intensitate I_0 , iar celelalte semnalul de intensitate I .

Cea mai dificil de realizat și sensibilă parte componentă a aparatelor de acest tip utilizate în domeniul UV este lampa.

1.2. Colorimetria, principial, face parte din rândul metodelor fotometrice deoarece are la bază respectarea **legii Lambert-Beer**. Menționarea ei separată este necesară deoarece este o metodă discontinuă și presupune o reacție chimică între o componentă gazoasă a cărei concentrație se caută și un reactiv chimic, cu care reacționează, dând naștere la un compus colorat, de obicei în domeniul vizibil. În colorimetrie se măsoară intensitatea culorii produsului de reacție.

Pentru ca măsurătoarea să fie cantitativă este necesară existența unui **contact intim** între reactanți pentru a permite o reacție completă. Analiza (foarte sensibilă și selectivă) se face discontinuu, proba se colectează la fața locului, urmând ca definitivarea măsurătorii să se realizeze ulterior în laborator, cu ajutorul unui fotometru.

Această metodă este foarte răspândită, în special, în lipsa unei aparaturi specializate pentru determinarea concentrațiilor.

1.3. Fluorescența în domeniul UV. Și această metodă este tot de natură fotometrică. Gazul ce trebuie analizat este de asemenea iradiat cu o radiație de o anumită lungime de undă, dar nu se mai determină variația intensității radiației incidente ci un fenomen luminos, numit **fluorescență** care poate apărea cu această ocazie.

Mecanismul producerii acestui fenomen este următorul: în urma iradierii unei molecule cu radiație UV aceasta poate fi excitată pe anumite stări energetice superioare. În fenomenul de dezexcitare care urmează, molecula poate emite o radiație de lungime de undă mai mare decât cea incidentă, numită **radiație de fluorescență**.

Lampa emite radiație electromagnetică în domeniul 190 – 320 nm, care activează dioxidul de sulf existent în proba de amestec gazos. Acesta emite radiație de fluorescență în domeniul 320 – 380 nm. Un filtru de interferență recepționează doar radiațiile emise.

Calitatea determinării concentrației este foarte bună. Cu cât concentrația de dioxid de sulf este mai mare, cu atât este mai intensă radiația de fluorescență. Totuși, datorită unor molecule care pot însoți gazul, numite **molecule stingători** sau **acceleratori de fluorescență**, pot să apară fenomene perturbatoare destul de puternice, care influențează măsurătoarea.

1.4. Chemiluminiscenta. Ca mecanism de emisie a radiației este înrudită cu fluorescența în domeniul UV. Deosebirea esențială constă în faptul că, în cazul chemiluminiscentei activarea moleculelor nu se realizează prin radiație, ci în urma unor reacții chimice speciale. Deci este vorba despre un procedeu fizico-chimic de analiză.

Mentținând nemodificați toți parametrii externi (presiune, temperatură, debit volumic) se obține o intensitate a radiației direct corelată cu concentrația necunoscută a gazului din amestecul gazos. Și în acest caz radiația este înregistrată de un fotomultiplicator.

Metoda se aplică la măsurarea concentrațiilor de N_xO_y și O_3 , atât în imisie cât și la emisie.

Pentru **determinarea concentrației de NO_2** se folosește drept gaz auxiliar ozonul (O_3). În aparat au loc următoarele reacții:



în care $h\nu$ este energia **cuantei** radiației luminoase de chemiluminiscentă cu lungimea de undă cuprinsă între 600 și 3200 nm (cu maximul la 1200 nm), iar M un partener inert de ciocnire care preia o parte din energie, dar nu se implică în alt mod în reacții. Această transmitere de energie, neînsoțită de emiterea de radiații, către partenerul M, se numește **quenching**⁶. Cu cât presiunea

⁶ To quench (engl.) – a stinge

parțială și deci densitatea gazului respectiv în camera de analiză este mai redusă, cu atât este mai mică probabilitatea ca molecula de NO_2^* să cedeze, fără radiație, energie. Radiația produsă în urma acestui mecanism este recepționată, prin intermediul unui filtru de interferență, de către un fotomultiplicator.

Dacă se dorește determinarea concentrațiilor de NO_2 se impune inițial reducerea dioxidului de azot la monoxid de azot (pe suport catalitic de molibden). Și în acest caz, dacă concentrațiile NO_2 sunt prea mari, va trebui să se folosească oxigen pentru obținerea ozonului. Cantitatea de NO_2 se determină prin diferență între cantitatea globală de NO (obținută prin reducerea NO_2 și NO din amestecul inițial) și cantitatea inițială de NO.

Mentținerea unei presiuni scăzute în camera de reacție se realizează printr-un sistem de bypass, care permite dozarea finală a debitului către capilar.

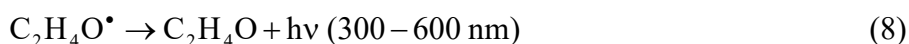
Aparatele construite pe baza metodei chemiluminiscenței sunt foarte precise, măsurând concentrații în intervalul 0 – 100 ppm în imisie și de până la 10000 ppm în emisie.

Interacțiunile perturbatoare provenite de la alte componente din amestecul analizat sunt extrem de reduse.

Determinarea concentrației de ozon este importantă, deși ozonul nu este un component în gazele emise în instalațiile de ardere. Două aspecte motivează acest lucru:

- importanța ozonului pentru viața pe planeta Pământ;
- folosirea ozonului în unele metode de investigare.

Pentru determinarea concentrației de ozon, principial, s-ar fi putut folosi reacțiile descrise în ecuațiile (5) și (6), dar etanalul sau aldehida acetică ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) reprezintă un component de reacție mult mai activ, reacțiile care se desfășoară sunt:



Singurul dezavantaj al acestei metode este legat de inflamabilitatea etenei. Calitatea măsurătorilor este însă deosebit de ridicată. Aparatele sunt foarte rapide și utile la cercetarea din avion a imisiei de ozon.

1.5. Fotometria în flacără. În cadrul acestei metode, denumită și **flam-fotometrie**, se procedează la excitarea atomilor gazului analizat cu o flacără (de obicei pe bază de hidrogen) și măsurarea intensității radiației emise. Printr-un filtru de interferență sunt selectate doar liniile caracteristice atomilor cercetați și apoi sunt transmise unui fotomultiplicator.

Aparatele ce funcționează conform acestei metode sunt specifice determinărilor rapide de imisii ale substanțelor ce conțin sulf și fosfor. În cazul determinării imisiilor de sulf, metoda constă nu în receptarea radiației emisă de atomi, ci, după recombinarea ionilor de sulf la trecerea din starea excitată în starea de bază, măsurarea emisiei undelor luminoase de 320 – 460 nm, folosind un filtru selectiv de 394 nm.

1.6. Ionizarea flăcării. Orice moleculă poate fi transformată într-un ion prin absorbția de energie în cantitate suficient de mare pentru a fi posibilă expulzarea unui electron. Numărul moleculelor ionizate dintr-un gaz este proporțional cu fluxul de energie care produce ionizarea și concentrația moleculelor gazului.

Energia de ionizare a moleculelor, mai ales a celor organice, poate fi furnizată în mai multe moduri dintre care, de interes practic, pentru a fi construite detectoare pe acest principiu, sunt două:

- **modul termic;** în flacăra unui gaz cu temperatură mare de ardere (în speță flacără de hidrogen), detectorul fiind denumit cu **ionizare în flacără (FID)**,
- **modul cu radiații de energie mare**, generate de substanțe radioactive:

Dezavantajul detectoarelor construite pe principiul ionizării este acela că ele **nu sunt specifice** pentru un anumit tip de molecule. Din acest motiv, într-un astfel de detector, la un moment dat, trebuie să pătrundă numai molecule de un anumit tip. În general astfel de detectoare sunt construite pentru **dozarea globală** a unor anumite clase de compuși, de exemplu hidrocarburi.

Cu ajutorul **detectorului FID** se pot determina în general **concentrațiile hidrocarburilor** în gazele de ardere. Nu se pot determina concentrațiile pentru următoarele gaze: CO, CO₂ și HCHO (metanal sau aldehydă formică).

Flacăra de hidrogen arde într-o duză metalică care constituie simultan și electrodul negativ al camerei de ionizare. Anodul este amplasat deasupra flăcării, sub forma unui inel. Între cei doi catozi se aplică o tensiune continuă. Debitul de ioni va genera o cădere de tensiune care se măsoară pe o rezistență electrică. gazul ce trebuie analizat va fi amestecat cu gazul combustibil utilizat (H₂), cu puțin timp înainte ca acesta să pătrundă în duza de ardere. Aerul necesar arderii este introdus prin interstițiul inelar ce înconjoară duza arzătorului.

Este deosebit de important să se mențină constante debitele volumice de combustibil, de aer de ardere și de amestec gazos ce trebuie analizat. În acest scop se folosesc capilare, de-a lungul cărora trebuie să se instaleze căderi constante de presiune. În aparat există regulatoare fine pentru reglaje.

Majoritatea aparatelor funcționează cu suprapresiune, adică regulatoarele sunt amplasate în amonte de capilare. Ideal ar fi invers, dar acest deziderat este extrem de dificil de realizat practic.

Evitarea condensării hidrocarburilor se realizează prin încălzirea aparatului și a conductelor ce-l alimentează cu gazul ce trebuie analizat.

Combinațiile hidrocarburilor vor fi oxidate în flăcăra. Astfel se vor forma ioni, ca produse intermediare. Într-o primă aproximație se poate accepta că există o legătură directă între debitul de ioni generat și concentrația atomilor de carbon.

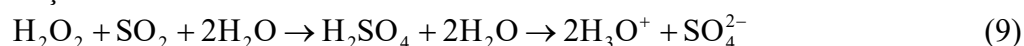
FID sunt utilizate în special la dozarea globală a hidrocarburilor. Moleculele mari (de hidrocarburi) determină o ionizare intensă, motiv pentru care se obține un semnal puternic. În acest caz energia de ionizare provine nu numai din energia furnizată de flăcăra, ci și din energia de oxidare a carbonului. Carbonul oxidat parțial sau total nu va genera un semnal detectabil (de exemplu pentru CO, CO₂ etc.).

FID este **metoda standard pentru determinarea hidrocarburilor nearse** din gazele de ardere, provenite din instalații staționare sau nestaționare (autovehicule) de ardere.

1.7. Conductometria. În cadrul acestei metode gazul ce trebuie analizat se pune în contact cu o soluție specifică, cu care va intra în reacție. Drept urmare se produce o modificare a conductivității electrice a soluției. Se obține astfel o **metodă electrochimică**.

Principial s-ar putea determina cu această metodă concentrațiile tuturor gazelor ce pot genera un astfel de fenomen, ca de exemplu SO₂, CO₂, H₂S, HCl, NH₃ și altele. În condițiile unei oxidări prealabile în CO₂, s-ar putea detecta chiar și CO.

Soluția specială necesară captării de SO₂ este pe bază de apă oxigenată (H₂O₂). Reacțiile de oxidare ce au loc în soluție sunt următoarele:



Acidul sulfuric format disociază complet în soluția apoasă. Ionii vor modifica conductivitatea electrică a soluției absorbante, furnizând astfel un semnal (de exemplu printr-o punte Wheatstone) proporțional cu concentrația inițială de SO₂.

Așa după cum se poate vedea din schema aparatului, gazul ce trebuie analizat este aspirat de o pompă cu membrană, printr-un bypass.

Soluția absorbantă provine dintr-un rezervor de alimentare. Această soluție va fi pusă în contact și se va amesteca cu gazul de analizat (ce conține SO₂) într-un canal de reacție. În acest canal se produc reacțiile (9), dioxidul de sulf fiind consumat în totalitate.

După reacție gazul analizat (ce nu conține SO₂) se va separa din soluția specială de captare. Urmează determinarea conductivității soluției ce conține ionii proveniți din ionizarea acidului sulfuric.

Și pentru acest principiu de dozare se impune menținerea constantă a debitelor de gaz și a soluției absorbante.

De asemenea întregul aparat este termostatat având în vedere dependența puternică a conductivității electrice de temperatură. Acest aparat se folosește des pentru determinarea emisiilor de SO₂.

1.8. Amperometria. La baza acestei metode stă modificarea intensității curentului galvanic generat de o pilă galvanică a cărei electrolit își modifică proprietățile, în urma reacției sale cu o componentă gazoasă ce trebuie detectată și a cărei concentrație trebuie măsurată. Celulele de măsură sunt deci elemente galvanice. Acestea generează un curent electric proporțional cu numărul ionilor ce disociază în soluția de electrolit, ca urmare a interacțiunii cu gazul în cauză. Important este ca **doar** componenta gazoasă supusă analizei să producă acest efect.

Periodic se impune schimbarea electrozilor și a electrolitului datorită fenomenului de îmbătrânire în urma unei utilizări intense.

Analizoarele construite după acest principiu sunt mult mai ieftine comparativ cu analizoarele în IR, dar nu pot fi folosite decât la determinări de scurtă durată, de obicei la **aparatele portabile**. În cazul utilizării lor la determinări continue de lungă durată se produce o accentuare a fenomenului de îmbătrânire a electrozilor și a electrolitului.

Uzual, se pot determina concentrații pentru următoarele gaze: O₂, CO, H₂S, NO, NO₂, SO₂ etc

1.9. Coulombmetria. În cadrul acestei metode se măsoară cantitatea de electricitate necesare descompunerii unei anumite cantități dintr-un electrolit. Electrolitul se formează în urma trecerii unei anumite componente gazoase peste o soluție corespunzătoare. În acest scop se pompează continuu proba de amestec gazos peste soluția care va genera electrolitul. Important este ca doar componenta analizată să genereze ioni, în urma interacțiunii cu soluția. Curentul electric măsurat este direct proporțional cu concentrația componentei de analizat din amestecul gazos.

Inițial, pe baza acestei metode s-a măsurat concentrația dioxidului de sulf, analizele însă nu s-au dovedit suficient de exacte pentru pretențiile impuse de detectarea emisiilor. În prezent se folosește o metodă combinată și anume **metoda polarografică – coulombmetrică**.

La baza acestei metode stă următorul principiu: dacă se imersează într-o soluție de electrolit o pereche de electrozi cu potențiale electrochimice diferite (un electrod ușor polarizabil, iar celălalt nepolarizabil), va apare un curent electric proporțional cu diferența de potențial dintre electrozi. Când prin soluție este trecută o substanță cu proprietăți polarizante, electrodul nepolarizabil își păstrează potențialul, chiar dacă se aplică din exterior o tensiune electrică.

1.10. Potențiometria. La baza acestei metode stă fenomenul în urma căruia se poate modifica compoziția chimică a unui electrolit, atunci când este străbătut de un curent electric, care, la rândul lui, este rezultatul unor procese chimice.

Nernst a studiat acest fenomen și a dedus următoarea lege:

$$U = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a}{a_i} + U_o$$

în care:

U este tensiunea măsurată, în V;

U_o – tensiunea de bază, în V;

T – temperatura absolută, în K;

R – constanta generală a gazului perfect, în J/mol.K;

n – numărul sarcinilor elementare;

F – Numărul lui Faraday, F = 96486 A · s / mol ;

a – activitatea ionului care trebuie detectat;

a_i – activitatea electrolitului de referință.

Principial s-a folosit o sferă realizată dintr-o sticlă specială care prezintă proprietăți de membrană. Interiorul acesteia este umplut cu o soluție având un pH cunoscut (de referință).

La introducerea acestei sfere într-o soluție cu pH necunoscut se formează o diferență de potențial între suprafețele, interioară și exterioară, ale peretelui sferei (**perete de membrană**) ca urmare a diferenței de pH. Această tensiune este direct proporțională cu activitatea ionilor din soluția cu pH necunoscut și permite măsurarea acestora.

1.11. Determinarea concentrației diferitelor gaze pe baza fenomenelor de paramagnetism și de conductivitate termică. Oxigenul, spre deosebire de alte gaze din compoziția aerului, se

prezintă ca o **substanță paramagnetică**. Această proprietate a sa este utilizată de analizoarele de O_2 care funcționează pe baza fenomenului de paramagnetism.

Gazul este deviat într-un câmp magnetic, curgând astfel cu un anumit debit, proporțional cu concentrația gazului paramagnetic. Dacă proba de gaz astfel deviată curge mai departe, cu un debit constant, peste un filament încălzit, acesta se răcește. Se modifică astfel rezistența electrică a filamentului, într-o măsură direct dependentă de cantitatea (concentrația) probei din gazul analizat. Filamentul face parte de obicei dintr-o punte de comparație de tip Wheatstone, rezistența pereche fiind spălată de un gaz etalon cunoscut.

Deci, măsurarea concentrației diferitelor componente în gazele de ardere, prin această metodă, se bazează pe diferențierea lor după **valorile conductivității termice**.

Aparatele construite pe baza acestei metode nu pot detecta decât concentrații relativ mari, nu și **urme de gaze**.

1.12. Procedee analitice. Aceste procedee implică prelevarea probelor de analizat la fața locului, folosind recipiente din material plastic sau din sticlă (de preferat). Analizarea efectivă a probei se efectuează ulterior în laboratoare special amenajate.

În anumite cazuri, în timpul prelevării probei se poate realiza și o îmbogățire a probei în componenta ce urmează a fi analizată, astfel ca, în final, să se poată efectua măsurători cu o precizie mai bună, chiar și pentru compuși ale căror concentrații inițiale sunt relativ reduse.

Analiza de laborator a probelor se face de obicei și cu ajutorul unui procedeu chimic:

- **Metoda volumetrică**; se practică, în general, trecând proba analizată (câteodată de mai multe ori) peste o soluție absorbantă specifică. Procedul a fost foarte utilizat la **aparatură Orsat**, pentru determinarea concentrației componentelor O_2 , CO și CO_2 , în prezent acest aparat fiind înlocuit cu aparate perfecționate.

- **Metoda titrimetrică**; reprezintă o altă alternativă față de metoda volumetrică. Această metodă constă în adăugarea unei soluții, având o anumită concentrație, ce reacționează cu gazul captat și măsurarea volumului de soluție adăugată până în momentul consumării integrale în reacție a gazului. Atingerea **punctului de echivalență** poate fi observată prin mai multe metode, dar uzual se evidențiază pe un indicator de culoare. Acesta își schimbă culoarea (**virează**) la atingerea punctului de echivalență. Volumul de concentrație cunoscută, măsurat până la atingerea punctului de echivalență, este proporțional cu concentrația gazului astfel captat pentru a fi analizat.

În acest fel se determină, de exemplu, cantitatea de NH_3 din gazele de ardere, rezultată ca emisie secundară (denumită și **scăpare de amoniac**). În situația în care în instalația de ardere se practică o denoxare a gazelor de ardere prin injecție de amoniac (sau alt agent reducător), după metoda SNCR sau SCR, se impune controlul riguros al emisiei (scăpărilor) de NH_3 . Determinarea concentrației de amoniac în gazele de ardere este o problemă destul de dificil de rezolvat, deoarece amoniacul este foarte solubil în apă (condens), iar pe de altă parte se impune evitarea formării în instalația de prelevare a sulfatului de amoniu. Se analizează probe fierbinți li umede. Deosebit de dificilă este și determinarea concentrației de SO_3 în gazele de ardere.

1.13. Procedee cromatografice. Metoda se bazează pe un fenomen fizic: afinitatea diferită în ceea ce privește schimbul intermolecular între diferite perechi de substanțe.

Cel mai simplu procedeu cromatografic se poate evidenția cu ajutorul unei sugative speciale. Dacă ea este umezită cu o soluție, substanțele conținute se vor detașa unele de altele, formând zone diferite colorate.

a) **Cromatograful cu gaz** posedă coloane de separare, care conțin substanțe absorbante. Proba de gaz care trebuie analizată este împinsă de-a lungul lor de către un **agent transportator gazos**. De aici și denumirea de **cromatograf cu gaz**.

Funcție de afinitatea diferențiată a diverselor componente din probă față de substanța absorbantă, se va produce o separare a componentelor, printr-o încetinire specifică a acestora, astfel încât, la ieșirea din coloană, se recepționează o înșiruire în timp de componente detașate. Urmează detectarea separată a fiecăreia, cu ajutorul unui detector fizic specific.

Cromatografele sunt foarte exacte și, drept urmare, utile, atât pentru determinarea emisiilor cât și a imisiilor gazoase. Ele pot fi utile și la analiza unor lichide, cu condiția ca vaporizarea, necesară înainte analizei cromatografice, să nu le modifice compoziția.

b) **Cromatograful cu spectrometru de masă.** Acesta conține un detector, denumit **spectrometru magnetic**, care separă componentele după masele lor moleculare.

c) **Determinarea unor compuși organici foarte toxici.** În această categorie intră hidrocarburile aromatice, dioxinele, furanii și difenoli. Aceste substanțe foarte toxice sunt prezente în gazele de ardere evacuate în special de motoarele termice, mai rar de instalații de ardere staționare speciale, cum ar fi cuptoarele de incinerare a gunoaielor. Problema determinării compușilor organici este legată de faptul că ei sunt gazoși la temperaturi relativ înalte, de până la 400°C, dar condensează la scăderea acesteia. În urma condensării toate aceste substanțe toxice se vor depune pe particulele solide existente în curentul de gaze (funingine, cenușă).

1.14. Olfactometria. Substanțele mirositoare se întâlnesc în cantități reduse în gazele de ardere. Totuși ele exercită o acțiune neplăcută asupra ființei umane.

S-a dezvoltat o tehnică de determinare a substanțelor mirositoare, bazată pe simțul olfactiv al omului. Detectorul este omul, folosindu-se mai multe persoane.

Proba în cauză este diluată cu aer, până când nu se mai simte (sesizează) nimic. Apoi se slăbește diluția, până la înregistrarea unui miros de către 50% din detectorii umani. Astfel se definește **pragul de miros**.

2. Procedee de analiză a conținutului de praf.

Pentru analizarea impurităților sub formă de praf (în imisii și emisii) se impune determinarea următoarelor caracteristici:

- concentrația globală a prafului;
- concentrația prafului fin;
- distribuția granulometrică a particulelor;
- compoziția particulelor.

În acest scop s-au dezvoltat mai multe tehnici de prelevare și analiză a prafului rezultat în urma unor procedee de ardere.

2.1. Determinarea gravimetrică a conținutului de praf. Cea mai simplă metodă constă în aspirația unui debit parțial, din curentul de gaze de ardere, și trecerea sa peste un filtru. Creșterea în greutate a filtrului este o măsură ce poate permite calcularea cantității globale de praf din gazele de ardere. Această tehnică este o **metodă manuală și discontinuă**.

Vitezele de aspirație prea reduse sau prea mari pot determina erori în evaluarea conținutului de praf; concentrația măsurată este prea mare (față de realitate) în primul caz și prea mică în cel de-al doilea caz. Aspirația trebuie efectuată în strictă corelație cu viteza de scurgere a gazelor de ardere prin canalul de prelevare, adică cu aceeași valoare, deci în **condiții izocinetice**.

2.2. Determinarea continuă a conținutului de praf. Pentru respectarea normelor de emisie și verificarea bunei funcționări a **cicloanelor** și **separatoarelor de praf** se impune determinarea continuă a concentrației prafului în gazele de ardere. În acest sens s-au impus două metode:

- atenuarea intensității unui flux de radiații β la trecerea lor prin canalul de gaze de ardere încărcate cu praf. Metoda cu radiații β analizează o **mostră** (debit parțial) din gazele de ardere;
- metode optice (fotometrice). La baza acestei metode stă legea lui Lambert-Beer, deci se va determina extincția luminii. Metoda optică prezintă marele avantaj că utilizează drept probă **întreaga cantitate de gaze de ardere**. Mai mult chiar, nu mai apar problemele uzuale legate de prelucrarea statistică a rezultatelor, de corelare a vitezei de prelevare a probei prelevate cu cea a gazelor de ardere și de înfundare a filtrelor utilizate.

2.3. Determinarea funinginii din gazele de ardere. Supravegherea bunei funcționări a instalațiilor de ardere se face și prin urmărirea conținutului de funingine în gazele de ardere.

Se aspiră o cantitate cunoscută de gaze de ardere și se lasă să se scurgă peste un filtru de hârtie specială. Aceasta se va înnegri. Prin comparația **gradului de negreală** înregistrat practic cu o scară

etalon, care conține zece cifre caracteristice (de la 0 pentru alb, la 9 pentru negru), se determină așa-numita **cifră Bacherach**.

În cazul când se observă pe hârtia de filtru urme galbene, ele sunt dovada prezenței în gazele de ardere și a unor derivate uleioase. Acestea se pot determina prin spălarea filtrului în acetonă și compararea coloritului obținut cu o scară etalon mai complexă. În prezent, s-a elaborat o scară cu 80 de poziții (10 culori pentru funingine a câte 8 scări pentru uleiuri) care permite, prin comparație, **determinarea simultană a conținutului de funingine și de derivați uleioși** din gazele de ardere.

2.4. Determinarea distribuției granulometrice a particulelor de praf. Datorită acțiunii deosebit de periculoasă a prafului fin asupra omului, în general asupra tuturor formelor de viață, pe de o parte, și a fenomenelor speciale pe care le poate provoca, deteriorând mediul ambiant, trebuie să se realizeze determinări cantitative ale prafului, prin **analize de distribuție granulometrică** (după mărimea particulelor).

Condițiile din timpul determinării (temperatură, umiditate, precizia cântăririi) influențează calitatea măsurătorii.

2.5. Determinarea compoziției particulelor de praf. În funcție de scop, metodele care se pot aplica în vederea determinării compoziției particulelor de praf sunt:

- a) microscopia optică și electronică (pentru incluziuni de funingine, vapori);
- b) spectrometria de absorbție atomică (pentru metale);
- c) difracția și fluorescența razelor X (pentru elemente mai grele decât Na);
- d) spectrometria de masă (pentru compuși organici și anorganici);
- e) colorimetria (pentru ioni ca: Cl^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- etc.);
- f) cromatografia cu ioni (pentru sulfati, azotați, cloriți etc.).

Microscopia optică se utilizează pentru numărarea și dimensionarea diverselor tipuri de fibre minerale naturale (azbest, atapulgite, wolastonit) sau artificiale anorganice și organice (lână minerală, fibre ceramice, fibre de sticlă, fibre aramid, fosfat și carbură de siliciu) existente în aerul zonelor de muncă.

În acest scop aerul este aspirat prin filtre de membrană cu mărimea porilor 0,8 μm , care apoi sunt transparentizate utilizând diverși solvenți.

Rezoluția în microscopia optică cu contrast de fază variază între 0,25 – 3 μm , în funcție de performanțele opticii utilizate:

O serie de erori în analiză pot apărea datorită variației acuității vizuale ale observatorului, utilizarea unor aparate mai puțin performante sau reținerii nerandomizate a pulberilor recoltate pe filtrele de membrană. Aceste cauze pot conduce la o măsurare imprecisă a dimensiunii materialului de analizat. Transparența incompletă a filtrului conduce la scăderea vizibilității.

Limita de detecție teoretică este de 0,02 fibre/mL. Practic limita de detecție este 0,1 fibre/mL aer datorită contaminanților existenți pe filtru sau apariției artefactelor după procesul de transparentizare al filtrului.

Metoda microscopiei optice utilizată pentru numărarea și măsurarea dimensiunii fibrelor existente în aer are o serie de limite legate de faptul că nu permite identificarea compoziției materialului examinat, în acest scop fiind necesară utilizarea altor metode (spectroscopie IR, difractometrie, microscopie electronică).

În **microscopia electronică** prin interacțiunea unui fascicul de electroni având energia cuprinsă între 1 – 50 keV, cu o probă solidă, electronii pot fi reflectați, absorbiți sau transmiși prin probă (refractați). În plus, în urma acestei interacțiuni, proba emite electroni secundari. Atât electronii primari cât și cei secundari se utilizează pentru obținerea imaginii în microscopul electronic cu baleiaj.

Când fasciculul de electroni incidenti are energii cuprinse între 40 – 200 keV sau 200 keV – 3 MeV imaginea se va forma cu ajutorul electronilor transmiși nedeviați sau împrăștiați pe direcția inițială (cazul microscopului electronic cu transmisie).

Împrăștierea electronilor poate fi elastică (fără schimbări de direcție și pierderi importante de energie) sau inelastică (energia este transferată probei producând ionizarea electronilor legați, excitarea electronilor liberi sau a vibrațiilor rețelei, încălzirea probei sau apariția defectelor de

iradiere). Înregistrarea și măsurarea pierderilor energetice furnizează informații privind natura chimică a probei. Deoarece prin bombardarea probei cu electroni se emit radiații X, acestea se utilizează pentru identificarea compoziției chimice elementare cu ajutorul microsondei electronice.

În vederea numărării, măsurării dimensiunii (când dimensiunile sunt submicronice) și identificării diferitelor tipuri de pulberi fibroase (azbest, fibre minerale artificiale) sau nefibroase (pulberi organice naturale: lână, bumbac, iută, sisal etc.), Organizația Mondială a Sănătății și Asociația Internațională a Azbestului au propus metode standard, utilizând microscopia electronică cu baleiaj.

Pulberile sunt aspirate din aerul zonelor de muncă utilizând filtre polycarbonate (tip Nuclepore) cu mărimea porilor de $0,4\ \mu\text{m}$, sau fibre celulozice (formate din acetati și nitrati de celuloză) cu mărimea porilor de $0,8\ \mu\text{m}$, având diametrul de $13 - 25\ \mu\text{m}$. Filtrele celulozice sunt mai puțin recomandate deoarece sunt mai puțin stabile în fasciculul electronic. Debitul utilizat este $1 - 2\ \text{L/min}$. Durata de recoltare se stabilește în funcție de nivelul de poluare al sursei, astfel încât să se obțină o densitate a fibrelor pe filtru de $1 - 10\ \text{fibre/câmp}$ examinat la o mărire de 5000 ori.

În vederea examinării microscopice se utilizează fie întreg filtrul sau se decupează o porțiune din acesta (evitându-se eventualele pierderi de praf prin scuturare) care se montează pe un suport. Filtru se acoperă cu un strat de carbon și/sau metal conductor (recomandabil aur) de câteva sute de Å grosime (recomandabil $250\ \text{Å}$) depus prin evaporare în vid. Pentru obținerea unei depuneri uniforme probele sunt înclinate și rotite în timpul depunerii. Calitatea imaginii în microscopia electronică cu baleiaj este puternic influențată de metodele de depunere și de grosimea stratului depus.

Pentru o bună rezoluție (observarea fibrelor cu diametre de aproximativ $0,5\ \mu\text{m}$) este recomandată utilizarea emisiei de electroni secundari. Se utilizează o tensiune de accelerare de $20 - 25\ \text{kV}$ (reducerea tensiunii de accelerare duce la reducerea rezoluției). Se recomandă a se utiliza mărimi minime de 5000x.

Este necesar să se numere, pe diversele câmpuri examinate, alese aleatoriu, cel puțin 100 fibre, dintre care 50 fibre să aibă o lungime peste $5\ \mu\text{m}$. Măsurarea fibrelor se realizează pe fotografiile efectuate. Regulile de măsurare sunt descrise de metodele standardizate. Când fibrele examinate au lungimi sub $0,5\ \mu\text{m}$ este necesară utilizarea microscopiei electronice prin transmisie.

În cazul evaluării expunerii profesionale la pulberi naturale de origine animală sau vegetală (lână, bumbac, iută, în etc.), materialul reținut pe filtru are o compoziție complexă, fiind format din fibre și particule organice și anorganice. În acest caz, este necesară atât caracterizarea morfologică a prafului și a distribuției pe dimensiuni a claselor morfologice stabilite, dar și determinarea compoziției chimice elementare (calitativ și cantitativ) a impurităților anorganice care însoțesc fibrele. Acest ultim deziderat se realizează utilizând microsonda electronică.

Spectrometria de absorbție atomică. Se utilizează la determinarea tuturor metalelor din sistemul periodic, folosind lungimi de undă de peste $180\ \text{nm}$. Această condiție exclude posibilitatea determinării halogenilor, sulfurii, carbonului, fosforului și oxigenului.

Datorită sensibilității și fidelității ridicate, reproductibilității foarte bună, prepararea simplă a probei, durata relativ mică de analiză, manipularea simplă a aparaturii, spectroscopia de absorbție atomică este mai performantă comparativ cu alte metode de analiză a metalelor; spectroscopia în UV și V, spectroscopia de emisie, fluorescența de raze X, colorimetria etc.

Difracția și fluorescența razelor X. Prin **difracție de raze X** se pot determina compuși anorganici și organici cu structură cristalină. Pentru noxele industriale metoda difracției razelor X se utilizează la determinarea în aer a concentrației diverselor pulberi anorganice cristaline: SiO_2 în pulberile silicogene, azbest și alți silicați (zeoliți), dioxid de azot, oxizi metalici, carbonați, sulfati, unele metale etc. Această metodă este utilizată și pentru analiza diferitelor faze cristaline ale unor compuși, de exemplu, în cazul analizei SiO_2 în pulberi se determină conținutul în cuarț, tridimit sau cristobalit. Similar, în cazul analizei pulberilor de azbest se determină concentrația de crizotil, crocidolit sau amozit.

Prelevarea pulberilor din atmosfera zonelor de muncă se realizează prin sedimentare pe suprafețe plane, situate la o înălțime de circa 3 m. Apoi, praful colectat este trecut printr-o sită de 250 mesh⁷. Pulberea fină obținută (mărimea particulelor fiind circa 5 – 10 μm) se dispune într-un suport sub forma unui strat subțire, având grosimea de aproximativ 0,1 mm.

Pulberile existente în aerul zonelor de muncă se pot recolta de asemenea pe diverse materiale filtrante: filtre de membrană formate din esteri ai celulozei (tip Millipore, Synpor) cu mărimea porilor de 0,8 μm , filtre de membrană formate din policlorură de vinil (PVC) sau filtre policarbonate de tip Nuclepore. Ultimul tip de filtre având suprafața de reținere mare și de absorbție redusă pentru radiația X pot fi utilizate pentru determinări directe. În cazul materialelor filtrante care prezintă o absorbție importantă a radiațiilor X se recomandă transferarea probei pe un filtru membrană de Ag care prezintă o absorbție redusă pentru radiația X. Probele de cărbune pot fi colectate pe filtre tip Sartorius, Whatman 41 sau M.S.A.

Cantitatea de pulbere necesară pentru analiză este de ordinul miligramelor (1 – 10 mg). Pulberile se prelevează cu un debit de 2 L/min (fracțiunea inhalabilă) sau 4,2 L/min (fracțiunea respirabilă recoltată cu ciclon GK2.69).

Difracțometria în raze X este o metodă nedistructivă. În cazul analizei pulberilor recoltate pe filtre fidelitatea metodei variază între 5 – 10%. O sursă importantă de erori care influențează rezultatul îl constituie mărimea particulelor și distribuția după mărime a particulelor în probă și standarde. Pentru a obține o distribuție de mărime similară particulelor recoltate pe filtre este necesară utilizarea pompelor de aspirație cu preseletoare (ciclon).

Prin **fluorescență de raze X** se analizează elemente de la bor ($Z = 5$) până la uraniu ($Z = 92$). În cazul monitorizării poluării industriale, fluorescența de raze X se utilizează în special pentru analiza elementelor prezente în fumul degajat în procesul de sudură.

Probele de aer se recoltează pe filtre, apoi se efectuează o extracție apoasă sau acidă utilizând HNO_3 (nu este recomandabil să se utilizeze H_2SO_4 sau HCl din cauza conținutului filtrului în metale grele). Este recomandabil să se analizeze probele în stare lichidă deoarece exactitatea și fidelitatea sunt mult îmbunătățite comparativ cu analiza probelor solide.

Fluorescența în raze X este de asemenea o metodă nedistructivă. Fidelitatea metodei variază între 0,1 – 0,3% pentru concentrații peste 1%. Limita de detecție în unități absolute este 10^{-8} g. Sensibilitatea (limita practică de detectabilitate) definită ca fiind concentrația unui element care dă un răspuns egal cu de trei ori deviația standard a zgomotului de fond, variază între 10^{-4} % - 5 ppm pentru diverse elemente. Sensibilitatea depinde de asemenea de eficiența detectorilor, puterea de rezoluție a cristalului analizor, natura și intensitatea radiațiilor utilizate pentru excitarea probei.

Când spectrometrele de fluorescență în raze X sunt complet automatizate, rapiditatea analizei crește considerabil.

Spectrometria de masă. În spectrometria de masă se realizează o bombardare a substanței studiate cu un fascicul de electroni, urmată de accelerarea ionilor rezultați și separarea acestora în funcție de raportul masă/sarcină. Structura moleculei din care provin acești ioni determină numărul și felul acestora. Curentul de ioni este înregistrat sub forma unui spectru în funcție de masă și concentrația lor.

Prin bombardarea cu electroni a substanțelor organice se formează de obicei ioni pozitivi, iar în anumite cazuri (când electronul de impact are o energie bine precizată) se formează ioni negativi. Spre deosebire de spectroscopia optică unde au loc modificări ale stării fizice a substanțelor, în spectroscopia de masă apar reacții chimice ale compușilor analizați.

Spectrometria de masă se utilizează pentru **determinarea compoziției izotopice** sau pentru **determinarea analitică a compușilor organici și anorganici**. Probele de aer se colectează pe adsorbanti solizi; desorbția acestora se realizează în sursa de ioni prin metode de ionizare moderne.

Prin spectrometrie de masă se pot determina impurități cu masa sub 10^{-6} g. Este important ca sursa de ionizare să aibă o eficiență de ionizare mare (un număr mare de molecule neutre să treacă în ioni care vor fi analizați) pentru analiza unor cantități de ordinul nanogramelor.

⁷ sita de 250 mesh reprezintă o sită de particule cu dimensiunea de 66 μm



8.3. Rezumat

Metodele privind reducerile de praf, de oxizi de sulf și de oxizi de azot sunt însoțite de mecanismele prin care se realizează reducerea acestor tipuri de emisii.



8.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Cum se definesc noțiunile: emisie, transmisie, imisie, emitent și acceptor?
2. Prin ce se măsoară concentrațiile emisiilor și imisiilor?
3. De câte feluri sunt tehnicile de măsurare?
4. Care sunt principalele metode de investigare a impurităților gazoase din atmosferă?
5. Care sunt procedeele de analiză a conținutului de praf?



8.5. Bibliografie recomandată

1. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
2. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
3. C. Mandravel, R. S. Dumitru – *Metode fizico – chimice aplicate la măsurarea noxelor în mediul profesional*, Editura Academiei Române, București, 2003.
4. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
5. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
6. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
7. Administrația Națională de Meteorologie; Fizica Atmosferei: www.inmh.ro
8. C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului – Manual pentru IFR-ID*, Ed. PRO Universitaria, București, 2012.

Capitolul 9.

MONITORIZAREA POLUANȚILOR ATMOSFERICI ÎN ROMÂNIA



9.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt prezentate: rețeaua națională de monitorizare a calității aerului, tipurile de poluanți monitorizați, indicii de calitate, stațiile de monitorizare și circuitul datelor.

Durata medie de parcurgere a acestui capitol este de aproximativ 2 ore.



9.2. Conținut

1. Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului

În conformitate cu prevederile Legii nr. 265/2006 pentru aprobarea Ordonanței de Urgență nr.195/2005 privind protecția mediului responsabilitatea privind monitorizarea calității aerului înconjurător în România revine autorităților pentru protecția mediului. Parametrii de calitate a aerului sunt monitorizați în peste 100 stații de pe toată suprafața României care alcătuiesc **Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului (RNMCA)**. Din acest punct de vedere teritoriul României este împărțit în 8 regiuni administrative:

Nume regiune	Abrev.	Nume instituție	Adresa instituției
Regiunea Nord-Est (Nr 1)	RN1	Agencia Regională de Protecția Mediului Bacău	B-dul Ioniță Sandu Sturza, Nr.78, Bacău
Regiunea Sud-Est (Nr 2)	RN2	Agencia Regională de Protecția Mediului Galați	Strada Regiment 11 Siret nr.2, Cod 800322, Galați
Regiunea Sud - Muntenia (Nr 3)	RN3	Agencia Regionala de Protecția Mediului Pitești	Strada Egalității nr. 50 A, Pitești, Județul Argeș
Regiunea Sud-Vest (Nr 4)	RN4	Agencia Regională de Protecția Mediului Craiova	Str. Brestei nr.3, Craiova
Regiunea Vest (Nr 5)	RN5	Agencia Regională de Protecția Mediului Timișoara	Str. Amurgului nr. 1, Timișoara
Regiunea Nord-Vest (Nr 6)	RN6	Agencia Regională de Protecția Mediului Cluj-Napoca	Calea Dorobanților, Nr.99, Bloc 9B, Cod 400609, Cluj-Napoca
Regiunea Centru (Nr 7)	RN7	Agencia Regională de Protecția Mediului	Str. Hipodromului Nr. 2A, 550360, Sibiu

Nume regiune	Abrev.	Nume instituție	Adresa instituției
		Sibiu	
Regiunea București-Ilfov (Nr 8)	RN8	Agencia Regională de Protecția Mediului București	Aleea Lacul Morii, Nr. 1, București

Poluanții monitorizați, metodele de măsurare, valorile limită, pragurile de alertă și de informare și criteriile de amplasare a punctelor de monitorizare sunt stabilite de legislația națională privind protecția atmosferei și sunt conforme cerințelor prevăzute de reglementările europene.

Informațiile privind calitatea aerului, provenite de la cele 117 de stații de monitorizare și datele meteorologice primite de la 97 stații de monitorizare sunt transmise la Centrele locale ale celor 38 Agenții Județene pentru Protecția Mediului.

2. Poluanții atmosferici monitorizați în România

2.1. Dioxidul de sulf (SO₂). Dioxidul de sulf este un gaz incolor, amărui, neinflamabil, cu un miros pătrunzător care irită ochii și căile respiratorii.

Surse naturale: erupțiile vulcanice, fitoplanctonul marin, fermentația bacteriană în zonele mlăștinoase, oxidarea gazului cu conținut de sulf rezultat din descompunerea biomasei.

Surse antropice: (datorate activităților umane): sistemele de încălzire a populației care nu utilizează gaz metan, centralele termoelectrice, procesele industriale (siderurgie, rafinărie, producerea acidului sulfuric), industria celulozei și hârtiei și, în măsură mai mică, emisiile provenite de la motoarele diesel.

Efecte asupra sănătății populației: în funcție de concentrație și perioada de expunere dioxidul de sulf are diferite efecte asupra sănătății umane. Expunerea la o concentrație mare de dioxid de sulf, pe o perioadă scurtă de timp, poate provoca dificultăți respiratorii severe. Sunt afectate în special persoanele cu astm, copiii, vârstnicii și persoanele cu boli cronice ale căilor respiratorii. Expunerea la o concentrație redusă de dioxid de sulf, pe termen lung poate avea ca efect infecții ale tractului respirator. Dioxidul de sulf poate potența efectele periculoase ale ozonului.

Efecte asupra plantelor: dioxidul de sulf afectează vizibil multe specii de plante, efectul negativ asupra structurii și țesuturilor acestora fiind sesizabil cu ochiul liber. Unele dintre cele mai sensibile plante sunt: pinul, legumele, ghindele roșii și negre, frasinul alb, lucerna, murele.

Efecte asupra mediului: în atmosferă, contribuie la acidifierea precipitațiilor, cu efecte toxice asupra vegetației și solului. Creșterea concentrației de dioxid de sulf accelerează coroziunea metalelor, din cauza formării acizilor. Oxizii de sulf pot eroda: piatra, zidăria, vopselurile, fibrele, hârtia, pielea și componentele electrice.

Metode de măsurare: metoda de referință pentru analiza dioxidului de sulf este metoda fluorescenței în ultraviolet.

- **pragul de alertă:** 500 μg/m³ - măsurat timp de 3 ore consecutive în puncte reprezentative pentru calitatea aerului, pe o suprafață de cel puțin 100 km² sau pentru o întreagă zonă sau aglomerare.

- **valorile limită:**

- 350 μg/m³ - valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane;
- 125 μg/m³ - valoarea limită zilnică pentru protecția sănătății umane;
- 20 μg/m³ - valoarea limită pentru protecția ecosistemelor (an calendaristic și iarna 1 octombrie - 31 martie)

2.2. Oxizii de azot NO_x (NO, NO₂). Oxizii de azot sunt un grup de gaze foarte reactive, care conțin azot și oxigen în cantități variabile. Majoritatea oxizilor de azot sunt gaze fără culoare sau miros.

Principalii oxizi de azot sunt:

- monoxidul de azot (NO) care este un gaz este incolor și inodor;

- dioxidul de azot (NO_2) care este un gaz de culoare brun-roșcat cu un miros puternic, înecăcios.

Dioxidul de azot în combinație cu particule din aer poate forma un strat brun - roșcat. În prezența luminii solare, oxizii de azot pot reacționa și cu hidrocarburile formând oxidanți fotochimici. Oxizii de azot sunt responsabili pentru ploile acide care afectează atât suprafața terestră cât și ecosistemul acvatic.

Surse antropice: oxizii de azot se formează în procesul de combustie atunci când combustibilii sunt arși la temperaturi înalte, dar cel mai adesea ei sunt rezultatul traficului rutier, activităților industriale, producerii energiei electrice. Oxizii de azot sunt responsabili pentru formarea smogului, a ploilor acide, deteriorarea calității apei, efectului de seră, reducerea vizibilității în zonele urbane.

Efecte asupra sănătății populației: dioxidul de azot este cunoscut ca fiind un gaz foarte toxic atât pentru oameni cât și pentru animale (gradul de toxicitate al dioxidului de azot este de 4 ori mai mare decât cel al monoxidului de azot). Expunerea la concentrații ridicate poate fi fatală, iar la concentrații reduse afectează țesutul pulmonar.

Populația expusă la acest tip de poluanți poate avea dificultăți respiratorii, iritații ale căilor respiratorii, disfuncții ale plămânilor. Expunerea pe termen lung la o concentrație redusă poate distruge țesuturile pulmonare ducând la emfizem pulmonar. Persoanele cele mai afectate de expunerea la acest poluant sunt copiii.

Efecte asupra plantelor și animalelor: expunerea la acest poluant produce vătămarea serioasă a vegetației prin albirea sau moartea țesuturilor plantelor, reducerea ritmului de creștere a acestora. Expunerea la oxizii de azot poate provoca boli pulmonare animalelor, care seamănă cu emfizemul pulmonar, iar expunerea la dioxidul de azot poate reduce imunitatea animalelor provocând boli precum pneumonia și gripa.

Alte efecte: oxizii de azot contribuie la formarea ploilor acide și favorizează acumularea nitraților la nivelul solului care pot provoca alterarea echilibrului ecologic ambiental. De asemenea, poate provoca deteriorarea țesăturilor și decolorarea vopselurilor, degradarea metalelor.

Metode de măsurare: metoda de referință pentru analiza dioxidului de azot și a oxizilor de azot este metoda prin chemiluminiscență.

- **pragul de alertă:** $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - măsurat timp de 3 ore consecutive în puncte reprezentative pentru calitatea aerului, pe o suprafață de cel puțin 100 km^2 sau pentru o întreagă zonă sau aglomerare.

- **valorile limită:**

- a) $200 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ NO}_2$ - valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane;
- b) $40 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ NO}_2$ - valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane;
- c) $30 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ NO}_x$ - valoarea limită anuală pentru protecția vegetației

2.3. Ozonul (O_3). Gaz foarte oxidant, foarte reactiv, cu miros înecăcios. Se concentrează în stratosferă și asigură protecția împotriva radiației UV dăunătoare vieții. Ozonul prezent la nivelul solului se comportă ca o componentă a "smogului fotochimic". Se formează prin intermediul unei reacții care implică în particular oxizi de azot și compuși organici volatili.

Efecte asupra sănătății: concentrația de ozon la nivelul solului provoacă iritarea traiectului respirator și iritarea ochilor. Concentrații mari de ozon pot provoca reducerea funcției respiratorii.

Efecte asupra mediului: este responsabil de daune produse vegetației prin atrofierea unor specii de arbori din zonele urbane.

Metode de măsurare: metode de referință pentru analiza ozonului și de calibrare a instrumentelor pentru ozon:

- a) metodă de analiză: metoda fotometrică în UV;
- b) metodă de calibrare: fotometru de referință în UV.

- **pragul de alertă:** $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - media pe 1 h.

- **valorile țintă:**

- a) $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - valoare țintă pentru protecția sănătății umane;
- b) $18.000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ - valoare țintă pentru protecția vegetației.

Obiectiv pe termen lung:

- a) $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - obiectivul pe termen lung pentru protecția sănătății umane;
- b) $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - obiectivul pe termen lung pentru protecția vegetației.

2.4. Monoxidul de carbon (CO). La temperatura mediului ambiental, monoxidul de carbon este un gaz incolor, inodor, insipid, de origine atât naturală cât și antropică. Monoxidul de carbon se formează în principal prin arderea incompletă a combustibililor fosili.

Surse naturale: arderea pădurilor, emisiile vulcanice și descărcările electrice.

Surse antropice: se formează în principal prin arderea incompletă a combustibililor fosili. Alte surse antropice: producerea oțelului și a fontei, rafinarea petrolului, traficul rutier, aerian și feroviar. Monoxidul de carbon se poate acumula la un nivel periculos în special în perioada de calm atmosferic din timpul iernii și primăverii (acesta fiind mult mai stabil din punct de vedere chimic la temperaturi scăzute), când arderea combustibililor fosili atinge un maxim. Monoxidul de carbon produs din surse naturale este foarte repede dispersat pe o suprafață întinsă, nepunând în pericol sănătatea umană.

Efecte asupra sănătății populației: este un gaz toxic, în concentrații mari fiind letal (la concentrații de aproximativ $100 \text{ mg}/\text{m}^3$) prin reducerea capacității de transport a oxigenului în sânge, cu consecințe asupra sistemului respirator și a sistemului cardiovascular. La concentrații relativ scăzute:

- afectează sistemul nervos central;
- slăbește pulsul inimii, micșorând astfel volumul de sânge distribuit în organism;
- reduce acuitatea vizuală și capacitatea fizică;
- expunerea pe o perioadă scurtă poate cauza oboseală acută;
- poate cauza dificultăți respiratorii și dureri în piept persoanelor cu boli cardiovasculare;
- determină iritabilitate, migrene, respirație rapidă, lipsă de coordonare, greață, amețală, confuzie, reduce capacitatea de concentrare.

Segmentul de populație cea mai afectată de expunerea la monoxid de carbon o reprezintă: copiii, vârstnicii, persoanele cu boli respiratorii și cardiovasculare, persoanele anemice, fumătorii.

Efecte asupra plantelor: la concentrații monitorizate în mod obișnuit în atmosferă nu are efecte asupra plantelor, animalelor sau mediului.

Metode de măsurare: metoda de referință pentru măsurarea monoxidului de carbon este metoda spectrometrică în infraroșu nedispersiv.

Valoare limită: $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - valoare limită pentru protecția sănătății umane.

2.5. Benzenul (C_6H_6). Compus aromatic foarte ușor, volatil și solubil în apă. 90% din cantitatea de benzen în aerul ambiental provine din traficul rutier. Restul de 10% provine din evaporarea combustibilului la stocarea și distribuția acestuia.

Efecte asupra sănătății: substanță cancerigenă, încadrată în clasa A1 de toxicitate, cunoscută drept cancerigenă pentru om. Produce efecte dăunătoare asupra sistemului nervos central.

Metode de măsurare: metoda de referință pentru măsurarea benzenului este metoda de prelevare prin aspirare printr-un cartuș absorbant, urmată de determinare gaz-cromatografică, standardizată în prezent de către Comitetul European pentru Standardizare (CEN).

Valoare limită: $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - valoarea limită pentru protecția sănătății umane.

2.6. Pulberile în suspensie (PM10 și PM2,5). Pulberile în suspensie reprezintă un amestec complex de particule foarte mici și picături de lichid.

Surse naturale: erupții vulcanice, eroziunea rocilor furtuni de nisip și dispersia polenului.

Surse antropice: activitatea industrială, sistemul de încălzire a populației, centralele termoelectrice. Traficul rutier contribuie la poluarea cu pulberi produsă de pneurile mașinilor atât la oprirea acestora cât și datorită arderilor incomplete.

Efecte asupra sănătății populației: dimensiunea particulelor este direct legată de potențialul de a cauza efecte. O problemă importantă o reprezintă particulele cu diametrul aerodinamic mai mic de 10 micrometri, care trec prin nas și gât și pătrund în alveolele pulmonare provocând inflamații și intoxicații. Sunt afectate în special persoanele cu boli cardiovasculare și respiratorii, copiii, vârstnicii și astmaticii. Copiii cu vârsta mai mică de 15 ani inhalează mai mult aer, și în consecință

mai mulți poluanți. Ei respiră mai repede decât adulții și tind să respire mai mult pe gură, ocolind practic filtrul natural din nas. Sunt în mod special vulnerabili, deoarece plămânii lor nu sunt dezvoltați, iar țesutul pulmonar care se dezvoltă în copilărie este mai sensibil.

Poluarea cu pulberi înrăutățește simptomele astmului, respectiv tuse, dureri în piept și dificultăți respiratorii. Expunerea pe termen lung la o concentrație scăzută de pulberi poate cauza cancer și moartea prematură.

Metode de măsurare: principiul de măsurare se bazează pe colectarea pe filtre a fracțiunii PM10 a pulberilor în suspensie și determinarea masei acestora cu ajutorul metodei gravimetrice.

Valorile limită:

- 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM 10 - valoarea limită zilnică pentru protecția sănătății umane;
- 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 - valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane.

2.7. Plumbul și alte metale toxice (Pb, Cd, As și Hg). Metalele toxice provin din combustia cărbunilor, carburanților, deșeurilor menajere etc. și din anumite procedee industriale.

Se găsesc în general sub formă de particule (cu excepția mercurului care este și gazos). Metalele se acumulează în organism și provoacă efecte toxice de scurtă și/sau lungă durată. În cazul expunerii la concentrații ridicate ele pot afecta sistemul nervos, funcțiile renale, hepatice, respiratorii.

Metode de măsurare: metoda de referință pentru prelevarea plumbului este aceeași cu metoda de prelevare pentru PM10 - spectroscopie cu absorbție atomică. Metoda de referință pentru măsurarea concentrațiilor de arsen, cadmiu și nichel în aerul înconjurător este în curs de standardizare de către Comitetul European pentru Standardizare (CEN) și are la bază prelevarea manuală a PM10.

Reținerea pe filtru a probelor este urmată de mineralizare și de analiză prin spectrometrie cu absorbție atomică (AAS) sau spectrometrie de emisie cu plasmă cuplată inductiv și spectrometrie de masă (ICP-MS).

În absența metodelor standard CEN se pot folosi standarde naționale sau standarde ISO. Se pot utiliza, de asemenea, orice alte metode care au demonstrat că dau rezultate echivalente cu cele obținute prin metodele de referință.

Metoda de referință pentru măsurarea concentrației de mercur gazos total în aerul înconjurător este în curs de standardizare și constă în analiza automată a mercurului folosind spectrometria de absorbție atomică sau spectrometrie de fluorescență atomică.

În absența metodelor standard CEN se pot folosi standarde naționale sau standarde ISO. Se pot utiliza, de asemenea, orice alte metode care au demonstrat că dau rezultate echivalente cu cele obținute prin metodele de referință.

Valorile limită:

- plumb: 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM 10 - valoarea limită anuală pentru protecția sănătății.
- arsen 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM 10 - valoarea țintă pentru conținutul total din fracția PM10, mediată pentru un an calendaristic.
- cadmiu 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM 10 - valoarea țintă pentru conținutul total din fracția PM10, mediată pentru un an calendaristic.
- nichel 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM 10 - valoarea țintă pentru conținutul total din fracția PM10, mediată pentru un an calendaristic.

2.8. Hidrocarburi aromatice policiclice HAP. Hidrocarburile aromatice polinucleare HAP sunt compuși formați din 4 până la 7 nuclee benzenice. Acești compuși rezultă din combustia materiilor fosile (motoarele Diesel) sub forma gazoasă sau de particule. Cea mai studiată este benzo(a)pirenul.

Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt cunoscute drept cancerigene pentru om.

Metode de măsurare: metoda de referință pentru măsurarea concentrațiilor de benzo(a)piren în aerul înconjurător este în curs de standardizare de către Comitetul European pentru Standardizare (CEN) și are la bază prelevarea manuală a PM10.

Valorile limită: benzo(a)piren: 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 - valoarea țintă pentru conținutul total din fracția PM10, mediată pentru un an calendaristic.

3. Indicii de calitate

Indicele specific de calitate al aerului reprezintă un sistem de codificare a concentrațiilor înregistrate pentru fiecare dintre următorii poluanți monitorizați:

1. dioxid de sulf (SO_2);
2. dioxid de azot (NO_2);
3. ozon (O_3);
4. monoxid de carbon (CO);
5. pulberi în suspensie (PM_{10}).

Indicele general se stabilește pentru fiecare dintre stațiile automate din cadrul **Rețelei Naționale de Monitorizare a Calității Aerului**, ca fiind cel mai mare dintre indicii specifici corespunzători poluanților monitorizați.

Pentru a se putea calcula indicele general trebuie să fie disponibili cel puțin 3 indicii specifici corespunzători poluanților monitorizați.

Indicele general și indicii specifici sunt reprezentați prin numere întregi cuprinse între 1 și 6, fiecare număr corespunzând unei culori, Fig. 1. Se vor afișa atât culorile cât și numerele asociate acestora. Indicii specifici și indicele general al stației sunt afișați din oră în oră.



Fig. 1 Culorile asociate fiecărui indice specific

Indicele specific corespunzător **dioxidului de sulf** se stabilește prin încadrarea valorii medii orare a concentrațiilor în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabelul următor:

Domeniu de concentrații pentru dioxid de sulf ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Indice specific
0	-	49,(9)	1
50	-	74,(9)	2
75	-	124,(9)	3
125	-	349,(9)	4
350	-	499,(9)	5
>500			6

Indicele specific corespunzător **dioxidului de azot** se stabilește prin încadrarea valorii medii orare a concentrațiilor în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabelul următor:

Domeniu de concentrații pentru dioxid de azot ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Indice specific
0	-	49,(9)	1
50	-	99,(9)	2
100	-	139,(9)	3
140	-	199,(9)	4
200	-	399,(9)	5
>400			6

Indicele specific corespunzător **ozonului** se stabilește prin încadrarea valorii medii orare a concentrațiilor în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabelul următor:

Domeniu de concentrații pentru ozon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Indice specific
0	-	39,(9)	1
40	-	79,(9)	2
80	-	119,(9)	3
120	-	179,(9)	4
180	-	239,(9)	5
>240			6

Indicele specific corespunzător **monoxidului de carbon** se stabilește prin încadrarea mediei aritmetice a valorilor orare, înregistrate în ultimele 8 de ore, în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabelul următor:

Domeniu de concentrații pentru monoxid de carbon (mg/m^3)			Indice specific
0	-	2,(9)	1
3	-	4,(9)	2
5	-	6,(9)	3
7	-	9,(9)	4
10	-	14,(9)	5
>15			6

Indicele specific corespunzător **pulberilor în suspensie** se stabilește prin încadrarea mediei aritmetice a valorilor orare, înregistrate în ultimele 24 de ore, în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabelul următor:

Domeniu de concentrații pentru pulberi în suspensie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Indice specific
0	-	19,(9)	1
20	-	29,(9)	2
30	-	49,(9)	3
50	-	79,(9)	4
80	-	99,(9)	5
>100			6

În conformitate cu prevederile Legii nr. 265/2006 pentru aprobarea Ordonanței de Urgență nr.195/2005 privind protecția mediului responsabilitatea privind monitorizarea calității aerului înconjurător în România revine autorităților pentru protecția mediului.

Poluanții monitorizați, metodele de măsurare, valorile limită, pragurile de alertă și de informare și criteriile de amplasare a punctelor de monitorizare sunt stabilite de legislația națională privind protecția atmosferei și sunt conforme cerințelor prevăzute de reglementările europene.

În prezent RNMCA efectuează măsurători continue pentru: dioxid de sulf (SO_2), oxizi de azot (NO_x), monoxid de carbon (CO), ozon (O_3), pulberi în suspensie (PM10 și PM2,5), benzen (C_6H_6) și plumb (Pb).

Calitatea aerului în fiecare stație este reprezentată prin indici de calitate sugestivi, stabiliți pe baza valorilor concentrațiilor principalilor poluanți atmosferici măsurați.

4. Stațiile de monitorizare

Rețeaua de monitorizare a calității aerului (RNMCA) cuprinde 117 stații automate de monitorizare continuă a calității aerului și 17 stații mobile dotate cu echipamente automate pentru măsurarea concentrațiilor principalilor poluanți atmosferici:

- 20 stații de tip trafic;
- 47 stații de tip industrial;
- 30 stații de tip fond urban;
- 12 stații de tip fond suburban;
- 5 stații de tip fond regional;
- 3 stații de tip EMEP.

RNMCA cuprinde 38 de centre locale, care colectează și transmit panourilor de informare a publicului datele furnizate de stații, iar după validarea primară le transmit spre certificare **Laboratorului Național de Referință** din București (LNR).

O stație de monitorizare furnizează date de calitate aerului care sunt reprezentative pentru o anumită arie în jurul stației. Aria în care concentrația nu diferă de concentrația măsurată la stație mai mult decât cu o "cantitate specifică" (+/- 20%) se numește "**arie de reprezentativitate**".

4.1. Stația de tip urban:

- evaluează influența "așezărilor umane" asupra calității aerului;

- raza ariei de reprezentativitate este de 1- 5 km;

- poluanții monitorizați sunt: dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), ozonul (O_3), compușii organici volatili (COV), pulberi în suspensie (PM10 și PM2,5) și parametrii meteorologici (direcția și viteza vântului, presiunea, temperatura, radiația solară, umiditatea relativă, precipitațiile), Fig. 2.

4.2. Stația de tip industrial:

- evaluează influența traficului asupra calității aerului;

- raza ariei de reprezentativitate este de 100 m – 1 km;

- poluanții monitorizați sunt: dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), ozonul (O_3), compușii organici volatili (COV), pulberile în suspensie (PM10 și PM2,5) și parametrii meteorologici (direcția și viteza vântului, presiunea, temperatura, radiația solară, umiditatea relativă, precipitațiile), Fig. 3.

4.3 Stația de tip trafic:

- evaluează influența traficului asupra calității aerului;

- raza ariei de reprezentativitate este de 10 -100 m;

- poluanții monitorizați sunt: dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), ozonul (O_3), compușii organici volatili (COV) și pulberi în suspensie (PM10 și PM2,5), Fig. 4.



Fig. 2 Stație de tip urban



Fig. 3 Stație de tip industrial



Fig. 4 Stație de tip trafic

4.4. Stația de tip suburban:

- evaluează influența "așezărilor umane" asupra calității aerului;
- raza ariei de reprezentativitate este de 1- 5 km;
- poluanții monitorizați sunt: dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), ozonul (O_3), compușii organici volatili (COV), pulberile în suspensie (PM10 și PM2,5) și parametrii meteo (direcția și viteza vântului, presiunea, temperatura, radiația solară, umiditatea relativă, precipitațiile), Fig. 5.

4.5. Stația de tip regional:

- este stație de referință pentru evaluarea calității aerului;
- raza ariei de reprezentativitate este de 200 – 500 km;
- poluanții monitorizați sunt: dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), ozonul (O_3), compușii organici volatili (COV), pulberile în suspensie (PM10 și PM2,5) și parametrii meteorologici (direcția și viteza vântului, presiunea, temperatura, radiația solară, umiditatea relativă, precipitațiile), Fig. 6.



Fig. 5 Stație de tip suburban



Fig. 6 Stație de tip regional

4.6. Stația de tip EMEP:

- monitorizează și evaluează poluarea aerului în context transfrontier la lungă distanță;
- sunt amplasate în zona montană la medie altitudine: Fundata, Semenici și Poiana Stampei;
- poluanții monitorizați sunt: dioxidul de sulf (SO_2), oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), ozonul (O_3), compușii organici volatili (COV), pulberile în suspensie (PM10 și PM2,5) și parametrii meteorologici (direcția și viteza vântului, presiunea, temperatura, radiația solară, umiditatea relativă, precipitațiile), Fig. 7.



Fig. 7 Stație de tip EMEP

5. Circuitul datelor

Sistemul de monitorizare permite autorităților locale pentru protecția mediului:

- să evalueze, să cunoască și să informeze în permanență publicul, alte autorități și instituții interesate, despre nivelul calității aerului;
- să ia, în timp util, măsuri prompte pentru diminuarea și/sau eliminarea episoadelor de poluare sau în cazul unor situații de urgență;
- să prevină poluările accidentale;
- să avertizeze și să protejeze populația în caz de urgență.

Informațiile privind calitatea aerului, provenite de la cele 117 de stații de monitorizare și datele meteorologice primite de la cele 97 stații de monitorizare vor fi transmise la Centrele locale de la cele 38 Agenții pentru Protecția Mediului.

Datele despre calitatea aerului, provenite de la stații, vor fi prezentate publicului cu ajutorul unor **panouri exterioare**, Fig. 8, amplasate în mod convențional în zone dens populate ale orașelor și cu ajutorul unor **panouri de interior**, amplasate la primării, Fig. 9.



Fig. 8 Panou exterior



Fig. 9 Panou interior

La nivel național există 80 de puncte de informare a publicului (40 de panouri exterioare și 40 de panouri interioare).

Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului centralizează acum datele din cele 117 stații răspândite pe tot teritoriul României. Stațiile sunt arondate la cele 38 de centre locale, situate în Agențiile de Protecția Mediului.

Valorile măsurate on-line de senzorii analizoarelor instalate în stații, sunt transmise prin GPRS la centrele locale. Acestea sunt inter-conectate formând o rețea ce cuprinde și serverele centrale, unde ajung toate datele și de unde sunt aduse în timp real la cunoștința publicului prin intermediul acestui site, al panourilor publice de afișare situate în marile orașe precum și prin punctele de informare situate în primării.

Din dorința de a informa cât mai prompt publicul, datele prezentate sunt cele transmise on-line de către senzorii analizoarelor din stații (datele brute). Așadar, valorile trebuie privite sub rezerva că acestea sunt practic validate numai automat (de către software), urmând ca la centrele locale specialiștii să valideze manual toate aceste date, iar ulterior central să se certifice.

Baza de date centrală stochează și arhivează atât datele brute, cât și cele valide și certificate. Specialiștii accesează aceste date, atât pentru diferite studii, cât și pentru transmiterea raportărilor României către forurile europene.



9.3. Rezumat

Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului, tipurile de poluanți monitorizați, indicii de calitate, stațiile de monitorizare și circuitul datelor reprezintă conținutul acestui capitol.



9.4. Test de autoevaluare a cunoștințelor

1. Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului din câte regiuni este formată?
2. Care sunt poluanții atmosferici monitorizați?
3. Ce reprezintă indicii de calitate?
4. Ce sunt spectrele de emisie, dar cele de absorbție, de câte feluri sunt acestea?
5. Câte tipuri de stații de monitorizare sunt?
6. În ce constă circuitul datelor?
7. Ce sunt panourile de afișaj?



9.5. Bibliografie recomandată

1. C. Mandravel, R. S. Dumitru – *Metode fizico – chimice aplicate la măsurarea noxelor în mediul profesional*, Editura Academiei Române, București, 2003.
2. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
3. Agenția Națională de Protecție a Mediului: www.anpm.ro
4. Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului: www.calitateaer.ro
5. Administrația Națională de Meteorologie; Fizica Atmosferei: www.inmh.ro
6. C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului – Manual pentru IFR-ID*, Ed. PRO Universitaria, București, 2012.