



UNIVERSITATEA ECOLOGICĂ DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ECOLOGIE ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI



Program de studii universitare de master: Managementul Resurselor Naturale
Forma de învățământ: învățământ cu frecvență

Suport de curs pentru disciplina
Managementul calității aerului

Titular de disciplină
Prof. univ. dr. Dănciulescu Constantin

București
2018

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.....	5
e. Resurse și mijloace de lucru.....	5
f. Structura cursului	5
g. Evaluarea.....	6
Capitolul 1. Atmosfera terestră	7
1.1. Structura atmosferei terestre.....	7
1.2. Starea electrică a atmosferei.....	8
1.3. Ionizarea atmosferei	8
1.3.1 Ionizarea atmosferei prin fotoionizare.....	8
1.3.2. Ionizarea atmosferei prin radiația corpusculară.....	9
1.4. Starea electrică a ionosferei.....	9
1.5. Bibliografie recomandată	10
Capitolul 2. Mediul înconjurător	11
2.1. Conceptul de mediu înconjurător	11
2.2. Conceptul de ecosistem.....	12
2.3. Calitatea mediului	12
2.4. Factorul de mediu aerul.....	13
2.5. Dezvoltarea durabilă a omenirii	13
2.6. Bibliografie recomandată	14
Capitolul 3. Aerosolul atmosferic	15
3.1. Constituenții gazoși ai atmosferei	15
3.2. Sursele de aerosol atmosferic	15
3.3. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin dezintegrarea și dispersia la suprafața uscatului	15
3.4. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin dezintegrarea și dispersia la suprafața oceanului	16
3.5. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin reacții chimice și condensarea vaporilor... 16	
3.6. Bibliografie recomandată	18
Capitolul 4. Forme ale degradării atmosferei.....	19
4.1. Încălzirea globală	19
4.2. Modificarea climei	21
4.3. Ploile acide	22
4.4. Problema ozonului.....	24
4.4.1. Creșterea concentrației ozonului la nivelul solului	24
4.4.2. Distrugerea stratului de ozon din stratosferă.....	24
4.5. Catastrofele.....	26
4.5.1. Catastrofe naturale.....	26
4.5.2. Catastrofe antropice.....	26
4.6. Bibliografie recomandată	27
Capitolul 5. Impactul activităților umane asupra atmosferei	28
5.1. Utilizarea și transformarea energiei	28
5.2. Efectele utilizării și transformării energiei.....	28
5.2.1. Intensificarea efectului de seră	28
5.2.2. Ploile acide	30
5.2.3. Soluții alternative	30
5.3. Transporturile	31
5.3.1. Impactul ecologic	32

5.3.2 Soluții de minimizare a efectelor negative	32
5.4. Industria.....	32
5.5. Gestionarea deșeurilor	33
5.6. Bibliografie recomandată	35
Capitolul 6. Efectele nocive ale poluanților atmosferici	36
6.1. Categoriile de poluanți atmosferici	36
6.2. Efectele nocive ale oxizilor de sulf	36
6.3. Acțiunea toxică și corozivă a oxizilor de azot.....	37
6.4. Acțiunea toxică a oxizilor de carbon.....	38
6.5. Acțiunea toxică a clorului și fluorului.....	39
6.6. Efectele nocive ale prafului de cenușă	39
6.7. Pragul de nocivitate	39
6.8. Măsuri legislative pentru protecția aerului atmosferic	41
6.9. Bibliografie recomandată	43
Capitolul 7. Metode de calcul a emisiilor	44
7.1. Supravegherea emisiilor	44
7.2. Calculul emisiei de noxe	45
7.3. Metodologia operativă de calcul a emisiilor	47
7.3.1. Metoda generală de calcul.....	47
7.3.2. Factorul de emisie pentru SO ₂	48
7.3.3. Factorul de emisie pentru N _x O _y	48
7.3.4. Factorul de emisie pentru cenușă (pulbere).....	49
7.3.5. Factorul de emisie pentru CO ₂	50
7.4. Bibliografie recomandată	51
Capitolul 8. Reducerea emisiilor	52
8.1. Reducerea emisiilor de praf.....	52
8.1.1. Separatoare pe bază de forțe masice	52
8.1.2. Separatoare umede	53
8.1.3. Separatoare electrice (electrofiltre)	53
8.1.4. Separatoare cu medii filtrante	54
8.2. Reducerea emisiilor de oxizi de sulf	54
8.2.1. Epurarea combustibililor în faza de precombustie	54
8.2.2. Măsuri primare pentru diminuarea producerii de oxizi de sulf.....	55
8.3. Reducerea emisiilor de oxizi de azot.....	60
8.3.1. Mecanisme de formare a oxizilor de azot	60
8.3.2. Factorii de influență	60
8.3.3. Mecanismul de formare a oxidului de azot termic.....	60
8.3.4. Mecanismul de formare a oxidului de azot prompt.....	61
8.3.5. Mecanismul formării oxizilor de azot din azotul existent în combustibil.....	62
8.3.6. Formarea dioxidului de azot.....	62
8.3.7. Măsuri primare pentru diminuarea producerii de NO _x	62
8.3.8. Măsuri secundare pentru denoxarea gazelor de ardere	63
8.4. Bibliografie recomandată	63
Capitolul 9. Metode de măsurare a emisiilor	64
9.1. Principalele metode de măsurare a noxelor gazoase	64
9.1.1. Fotometria	65
9.1.2. Colorimetria	66
9.1.3. Fluorescența în domeniul UV	67
9.1.4. Chemiluminiscenta.....	67
9.1.5. Fotometria în flacără	68
9.1.6. Ionizarea flăcării.....	68
9.1.7. Conductometria	69

9.1.8. Amperometria.....	69
9.1.10. Potențiometrie	70
9.1.11. Determinarea concentrației diferitelor gaze pe baza fenomenelor de paramagnetism și de conductivitate termică	70
9.1.12. Procedee analitice.....	71
9.1.13. Procedee cromatografice	71
9.1.14. Olfactometria.....	72
9.2. Procedee de analiză a conținutului de praf.....	72
9.2.1. Determinarea gravimetrică a conținutului de praf.....	72
9.2.2. Determinarea continuă a conținutului de praf.....	72
9.2.3. Determinarea funinginii din gazele de ardere	72
9.2.4. Determinarea distribuției granulometrice a particulelor de praf	73
9.2.5. Determinarea compoziției particulelor de praf.....	73
9.3. Bibliografie recomandată	75
Capitolul 10. Monitorizarea poluanților atmosferici în România	77
10.1 Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului (RNMCA).....	77
10.2 Poluanții atmosferici monitorizați în România	78
10.2.1 Dioxidul de sulf (SO ₂).....	78
10.2.2 Oxizii de azot NO _x (NO, NO ₂).....	78
10.2.3 Ozonul (O ₃)	79
10.2.4 Monoxidul de carbon (CO)	79
10.2.5 Benzenul (C ₆ H ₆).....	80
10.2.6 Pulberile în suspensie (PM ₁₀ și PM _{2,5})	80
10.2.7 Plumbul și alte metale toxice (Pb, Cd, As și Hg).....	81
10.2.8 Hidrocarburi aromatice policiclice HAP	81
10.3 Indicii de calitate	81
10.4 Stațiile de monitorizare	83
10.4.1 Stația de tip urban.....	84
10.4.2 Stația de tip industrial.....	84
10.4.3 Stația de tip trafic	84
10.4.4 Stația de tip suburban	85
10.4.5 Stația de tip regional.....	85
10.4.6 Stația de tip EMEP	85
10.5 Circuitul datelor.....	85
10.6. Bibliografie recomandată	86

Introducere

Cursul este destinat studenților din cadrul programului de studii universitare de master **Managementul calității aerului** al Facultății de Ecologie și Protecția Mediului.

a. Date privind titularul de disciplină

Nume și prenume:	Prof. univ. dr. Dănciulescu Constantin
E-mail:	constantindanciulescu@gmail.com

b. Date despre disciplină

Anul de studiu:	1
Semestrul:	1

c. Obiectivele disciplinei

Obiectivul general al disciplinei	- Introducerea cursanților în disciplina Managementul Calității Aerului și conturarea unui cadru conceptual necesar pentru înțelegerea domeniului mai larg al științei mediului în care vor profesa ca viitori specialiști. - Înțelegerea corectă a conceptelor majore ale atmosferei și calității aerului, a raporturilor dintre fenomenele specifice atmosferei și calității aerului cu domeniul mai larg al ecologiei și protecției mediului, respectiv al impactului asupra aerului.
Obiectivele specifice	- Dezvoltarea capacității de a utiliza în contextul protecției mediului termeni și noțiuni specifice calității aerului, impactului acestuia. - Înțelegerea importanței studiului referitor la Managementul Calității Aerului pentru fundamentarea politicilor și strategiilor privind ecologia și protecția mediului.

d. Competențe acumulate după parcurgerea cursului

Competențe profesionale	- Limba specific: cunoașterea, înțelegerea și utilizarea limbajului de specialitate - Explicare și interpretare: identificarea și utilizarea surselor de informații necesare pentru întocmirea aplicațiilor la noțiunile teoretice prezentate la curs - Aplicare, transfer și rezolvare de probleme: aplicarea abordării ierarhice în analiza studiilor de caz privind fenomenele naturale și antropice cu impact asupra aerului cu orientare spre dezvoltarea aptitudinilor privind protecția mediului.
Competențe transversale	- Reflecție critică și constructivă: exprimarea clară a unui punct de vedere în privința locului tehnicii referitoare la evaluarea impactului asupra aerului în cadrul științei mediului. - Conduită creativ - inovativă: elaborarea de rapoarte de mediu în domeniul monitorizării calității aerului. - Capacitatea de a monitoriza ansamblul tuturor formelor de poluare a atmosferei, naturale sau antropice, consecințele manifestării acestora, cu impact ecologic, al degradării mediului.

e. Resurse și mijloace de lucru

Pentru o pregătire temeinică vă sugerăm să consultați bibliografia recomandată.

f. Structura cursului

Cursul de **Managementul calității aerului** este alcătuit din 10 capitole:

- Capitolul 1. Atmosfera terestră
- Capitolul 2. Mediul înconjurător
- Capitolul 3. Aerosolul atmosferic
- Capitolul 4. Forme ale degradării atmosferei
- Capitolul 5. Impactul activităților umane asupra atmosferei
- Capitolul 6. Efectele nocive ale poluanților atmosferici
- Capitolul 7. Metode de calcul a emisiilor
- Capitolul 8. Reducerea emisiilor
- Capitolul 9. Metode de măsurare a emisiilor
- Capitolul 10. Monitorizarea poluanților atmosferici în România

Cursul de **Managementul calității 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 10 capitole.

g. Evaluarea

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

Tip activitate	Criterii de evaluare	Metode de evaluare	Pondere din nota finală
Curs	- corectitudinea și completitudinea cunoștințelor; - coerența logică; - gradul de asimilare a limbajului de specialitate; - criterii ce vizează aspectele atitudinale: conștiinciozitatea, interesul pentru studiu individual.	- Expunerea liberă a studentului; - Conversația de evaluare; - Chestionare orală. - Participarea activă la cursuri.	45%
Proiect	- capacitatea de a opera cu cunoștințele asimilate; - capacitatea de aplicare în practică; - criterii ce vizează aspectele atitudinale: conștiinciozitatea, interesul pentru studiu individual.	Participare activă la seminarii.	55%
Evaluare finală	Evaluare orală	Evaluare scrisă	100%
Modalitatea de notare (calificativ sau notă): NOTĂ			
Standard minim de performanță: cunoașterea elementelor fundamentale de teorie și practică, rezolvarea unei aplicații simple.			

Capitolul 1. Atmosfera terestră

1.1. 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.	Gazul	masa moleculară [u]	Presiunea parțială [$\frac{N}{m^2}$]	Concentrația moleculară [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 repartiția 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, interacțiuni 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 repartiția 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.

1.2. Starea electrică a atmosferei

În interiorul atmosferei există un câmp electric determinat de prezența de sarcini electrice negative pe suprafața Pământului și a unui surplus de sarcini electrice pozitive în atmosferă. Din determinările efectuate la suprafața Pământului s-a observat faptul că valoarea medie a câmpului electric este de aproximativ 100 V/m. Pe **timp de oraj**¹, această valoare poate crește considerabil.

Starea electrică a atmosferei își are originea în cel puțin două fenomene. Primul este ionizarea aerului prin agenți ionizatori. Cel de-al doilea fenomen, responsabil de menținerea sarcinii electrice superficiale a Pământului și a câmpului electric corespunzător, nu a fost explicat în toate aspectele sale. Pe timp frumos, transportul de sarcini electrice pozitive la sol prin curenți de conducție, ar trebui să neutralizeze sarcina superficială a Pământului în mai puțin de 50 minute. Aceasta înseamnă că sarcina electrică superficială a Pământului se reface neîncetat.

O ipoteză consideră suprafața Pământului și baza ionosferei armăturile unui imens condensator sferic, care sunt menținute la o diferență de potențial puțin variabilă printr-o mașină electrostatică de un caracter cu totul special și anume, totalitatea norilor orajoși care acționează pe tot globul terestru. Partea inferioară a norilor cedează electricitate negativă solului, în timp ce partea superioară cedează electricitate pozitivă ionosferei.

Mașina electrostatică încarcă armăturile condensatorului prin două rezistențe R_1 și R_2 , care reprezintă rezistențele electrice ale coloanelor de aer nori-sol și nori-ionosferă, fiecare coloană având secțiunea egală cu aria ocupată de norii orajoși. Dacă acest condensator uriaș nu s-ar descărca continuu, tensiunea dintre pământ și ionosferă ar crește până la valori enorme. Deoarece sarcina Pământului se menține la o valoare constantă înseamnă că acest condensator se descarcă în același ritm în care se efectuează încărcarea.

O altă ipoteză, care încearcă să explice existența sarcinii electrice superficiale a Pământului, este cunoscută sub numele de **teoria dinamică a electricității atmosferice**. Această teorie ia în considerare **acțiunea dipolului electric format de un nor asupra suprafeței Pământului**. În cazul unui nor sferic încărcat electric, situat într-un mediu omogen, liniile de câmp ale acestuia au o distribuție caracteristică unui dipol.

În apropiere de suprafața Pământului, apare o deformare a câmpului electric creat de norul sferic încărcat electric. Conductibilitatea electrică a solului fiind de 10^{14} ori mai mare decât cea a aerului, putem considera că aerul este izolator, iar solul conductor. În aceste condiții, acțiunea câmpului electric creat de nor determină electrizarea suprafeței Pământului.

În jurul hipocentrului (proiecția centrului norului pe sol) pe o suprafață circulară cu raza de 1,5 ori raza norului, solul este încărcat negativ și liniile de câmp sunt orientate în jos.

Câmpul electric terestru la sol și sub nor este orientat în jos și are o valoare de 10.000 V/m pe timp de oraj. În schimb, în zilele senine, el are o valoare medie de 100 V/m, deci de 100 ori mai mic. Rezultă că și sarcina electrică pe unitatea de suprafață în zonele noroase este de 100 ori mai mare decât cea în zonele senine.

1.3 Ionizarea atmosferei

1.3.1 Ionizarea atmosferei prin fotoionizare.

Starea de ionizare a aerului se caracterizează printr-un conținut determinat de ioni, variabil între anumite limite care sunt condiționate de intensitatea agenților ionizatori și de factorii meteorologici.

¹ Oraj = Fulger însoțit de tunet

Soarele, izvorul unei uriașe energii, emite atât unde electromagnetice cu un spectru larg de frecvențe, cât și particule. Radiațiile ultraviolete cu lungimi de undă sub $0,1 \mu\text{m}$ și radiația corpusculară constituie principalii agenți ionizatori pentru gazele din atmosferă.

Ionizarea atmosferei cu radiație electromagnetică se face prin fenomenul de fotoionizare. Conform teoriei efectului fotoelectric, când un foton de energie hc/λ ciocnește un electron dintr-un atom sau moleculă, îi cedează acestuia întreaga energie. O parte din energie se consumă pentru extragerea electronului din atom, deci pentru ionizare, necesitând în acest sens, energia de ionizare E_i , iar restul de energie se regăsește sub formă de energie cinetică E_c a electronului:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_i + E_c$$

Lungimea de undă maximă λ_0 la care se mai produce ionizarea, cunoscută sub numele de **lungime de undă de prag** sau **prag roșu**, corespunde condiției $E_c = 0$ și se poate calcula pe baza relației (I.1) cunoscând energia de ionizare pentru gazele din atmosfera terestră.

Se observă faptul că cea mai mică energie de ionizare o are oxigenul molecular, căruia îi corespunde lungimea de undă de prag cea mai mare situată în ultravioletul scurt. Însă în atmosfera joasă ajung numai radiații ultraviolete cu lungimea de undă mai mare de $0,22 \mu\text{m}$ ceea ce înseamnă că ionizarea cu radiații ultraviolete se produce numai în atmosfera superioară.

1.3.2. Ionizarea atmosferei prin radiația corpusculară.

Un alt agent ionizator îl reprezintă radiația corpusculară. Ionizarea aerului cu radiație corpusculară se realizează conform teoriei ciocnirilor: atomul sau molecula se ionizează prin ciocnirea cu un corpuscul, dacă energia cinetică a corpusculului este cel puțin energia de ionizare:

$$\frac{mv^2}{2} \geq E_i$$

Legea conservării energiei în acest proces se scrie:

$$\frac{mv^2}{2} = E_i + E_c$$

unde E_c reprezintă electronului eliberat, m masa corpusculului în mișcare cu viteza v . Radiația corpusculară este formată în special din protoni, deși s-au pus în evidență și nuclee mai grele, ca de exemplu, particulele α .

În apropierea solului, cel mai important agent ionizator îl formează radiațiile emise de substanțele radioactive din scoarța Pământului, însă acțiunea lor ionizantă scade rapid în înălțime, datorită drumului mediu al radiațiilor emise.

Ca **agenți ionizatori ocazionali sau locali** trebuie menționați: fluxurile de meteoriți, fluxurile puternice de corpusculi emiși în perioada erupțiilor solare care produc și perturbații atmosferice, pulverizarea apei sau spargerea picăturilor de apă care determină electrizarea aerului și a picăturilor (efect Lenard), furtunile de nisip și zăpadă, care produc electrizarea nisipului, a cristalelor de gheață și a aerului.

Însă, odată cu fenomenul de ionizare se produce o **recombinare** a electronilor cu ionii care dau atomi sau molecule. În primă aproximație, cauza recombinației este mișcarea termică dezordonată a electronilor, ionilor și moleculelor, în așa fel încât electronii și ionii pozitiv se pot apropia mult unii de alții și, sub acțiunea forțelor electrostatice de atracție, să se transforme în atomi sau molecule.

1.4. Starea electrică a ionosferei.

În ionosferă, la înălțimi mai mari de 50 km , există pături ionizate care reflectă undele electromagnetice, făcând posibilă propagarea lor la mare distanță. Din acest punct de vedere ionosfera este împărțită în șase regiuni: C, D, E, F, heliosferă și protonosferă. Regiunea ionosferică C este în mod obișnuit parte cea mai joasă a ionosferei. Aceste regiuni sunt definite în termenii proceselor prin care sunt formate sau prin tipurile de ioni care îi conțin.

În regiunile ionosferice C și D ionii pozitivi sunt în cea mai mare parte NO^+ , iar sarcina negativă este formată din electroni și O_2^- . În toate regiunile înalte sarcina negativă este reprezentată aproape în întregime din electroni.

În regiunile E și F ionii pozitivi sunt în majoritate O_2^+ sau O^+ și NO^+ , în heliosferă He^+ iar în protonosferă H^+ .

Deși regiunile ionosferice nu pot fi delimitate exact, înălțimile convenționale sunt:

- limita inferioară a regiunii C este la 50 km;
- hotarul dintre regiunile C și D este aproximativ la 70 km;
- hotarul între D și E la 90 km;
- hotarul între E și F la 120-140 km.

Înălțimile granițelor dintre regiunea F și heliosferă, respectiv heliosferă și protonosferă sunt puțin cunoscute, dar ele sunt estimate la 500 km, respectiv 800 km. Toate aceste înălțimi variază mult în raport cu timpul zilei, anotimpul, activitatea solară și geomagnetică, înălțimile cele mai mici corespund nopții și minimului de pete solare (explozii magnetice solare), iar cele mai mari zilei și maximului de pete solare.

Regiunile C și D nu sunt așa de bine cunoscute ca alte regiuni ionosferice, pe de o parte pentru că noaptea dispar, iar pe de altă parte unde radio pe care le-ar putea reflecta sunt puternic afectate sau absorbite.

Regiunea E este cea mai bine cunoscută, reprezentând o regiune stabilă în ionosferă.

Regiunea F nu este stabilă ca înălțime și concentrație de electroni. Vara, regiunea F se descompune în două straturi; F_1 (O_2^+ și NO^+) și F_2 (O^+).

1.5. Bibliografie recomandată

1. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Fizica mediului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013.

Capitolul 2. Mediul înconjurător

2.1. 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:

a) 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, compromise recolte, 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 încărcăți 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.

b) 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, Tijar, 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**.

2.2. 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.

2.3. 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 apreciază prin prezența unor gaze (CO, CH₄, CO₂, N_xO_y, SO₂), hidrocarburi lichide, substanțe solide (prafuri, pesticide), unele elemente chimice (As, Sb, Cr, Cd, Cu, Fe, Mg, Hg, Br), unii radicali chimici (sulfați, azotați, amoniu), sau unele substanțe organice, anorganice, radioactive.

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

Exprimarea se face în g/m^3 , mg/m^3 , mg/L , %, sau indici de calitate, oxidanți fotochimici și indice general de poluare.

2.4. 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 clasati 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 combustibilii 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 (mareele negre, de exemplu) atunci vor apare 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 procesului 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 albedoului³ 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 CO_2 , sau de intervenția unor factori interni.

2.5. 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),

³ Albedou - Mărime fotometrică egală cu raportul dintre intensitatea luminii radiate difuz de un corp și intensitatea luminii care cade pe acel corp.

- 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.*

2.6. Bibliografie recomandată

1. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013.
2. Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului - www.calitateaer.ro

Capitolul 3. Aerosolul atmosferic

3.1. Constituenții gazoși ai atmosferei

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**.

3.2. 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.**

3.3. 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, spori) 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.

3.4. 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 $3 \cdot 10^{-14} \text{ g}$ 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.

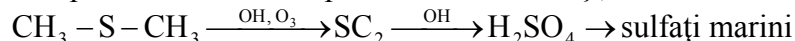
3.5. Formarea particulelor de aerosol atmosferic prin reacții chimice și condensarea vaporilor

Particulele formate la suprafața oceanului și uscatului au în general raze mai mari decât 0,1 μm . 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

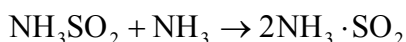
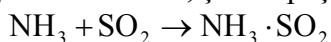
constatare întărește ideea că particulele cu raze mai mici decât 0,1 μm sunt produse prin reacții fotochimice.

Un exemplu de formare a particulelor de aerosol în atmosferă îl reprezintă **obținerea de particule de sulfati 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 sulfati;

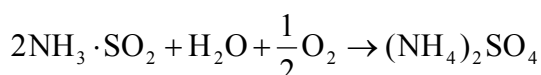


Emisia de DMS este rezultatul variației temperaturii, acțiunii luminii, dar și al proceselor microbiologice din ocean. Lucrări recente demonstrează că principalul gaz emis de plantele de pe Pământ este DMS. Emisia oceanică de DMS este de 1 Tmol/an, în timp ce emisia maximă pe continent este de 0,1 Tmol/an. În atmosferă o parte din moleculele de DMS sunt convertite în SO₂, respectiv în sulfati. O altă parte de molecule DMS produce acid metanosulfonic și numeroși alți compuși. Reacțiile sunt inițiate de radicalii OH și NO₃. Combinarea O₂ și N₂ 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 SO₂ 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 (NH₄)₂SO₄:



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 măsurărilor efectuate din avion, a fost estimată viteza de formare a particulelor Aitken în troposferă; într-o coloană de aer cu aria bazei de 1 cm³ se formează în fiecare secundă circa 3·10⁴ 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

Stratul din atmosferă	Timpul de viață	
	Înainte de 1970	După 1970
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.

3.6. Bibliografie recomandată

1. S. Ștefan – *Fizica aerosolului atmosferic*, Editura All, București, 1998;
2. A. M. Moldoveanu – *Poluarea aerului cu microparticule*, Ed. Matrix Rom, București, 2005.

Capitolul 4. Forme ale degradării atmosferei

4.1. 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**. 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), ozonul, clorofluorocarburi, vaporii de apă influențează în mai mică măsură componentul termic al atmosferei. Aceste gaze păstrează **temperatura medie a Pământului** undeva la 15°C ; suficient de cald pentru a susține viața pentru oameni, plante și animale. Fără aceste gaze, temperatura medie ar fi de circa minus 18°C – prea frig pentru formele de viață.

Prin intensificarea acestui efect temperatura medie a Pământului crește, fenomen cunoscut sub numele de **încălzire globală**.

În ultimii cinci sute de mii de ani, clima planetei a cunoscut patru ere glaciare, separate prin patru perioade de încălzire, cu ghețari masivi acoperind întinderi mari de pământ și apoi retrăgându-se, cu mii de specii strămutate și cu configurația liniilor de coastă remodelându-se după nivelul crescător sau descrescător al apelor.

Pe tot parcursul acestor sute de mii de ani concentrația atmosferică de dioxid de carbon nu a crescut niciodată peste 300 ppm. În zilele noastre, însă, în plină eră industrială, concentrația atmosferică de CO_2 a început să crească, în 2007 aceasta a depășit valoarea de 382 ppm, fiind la nivelul echivalent de 430 ppm dacă se includ și celelalte gaze cu efect de seră. În aceste condiții, dacă activitatea industrială evoluează în același fel, în anul 2050 concentrația atmosferică de CO_2 va atinge valoarea de 550 ppm.

Prin arderea combustibililor fosili s-au eliberat în atmosferă cantități impresionante de dioxid de carbon; în 2006 s-au eliberat în atmosferă 8 miliarde tone, aproape un milion de tone la fiecare oră, multiplicându-se de cinci ori din 1950 și a crescut cu 30% din 1990. La o asemenea scară arderea combustibililor fosili devine un experiment riscant pentru biosfera Pământului; se estimează că peste pragul de 450 ppm concentrație de CO_2 , socotit prag catastrofal, creșterea temperaturii de echilibru, respectiv clima planetei scapă de sub control.

Scenariul Comisiei Interguvernamentale pentru Schimbări Climatice (**Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC**) sugerează că emisiile globale de carbon vor atinge un vârf până în 2020 ca apoi să fie reduse până în 2050 cu 40-70% pentru a nu depăși pragul de 450 ppm.

Încălzirea globală are pe lângă creșterea temperaturii medii 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 medii 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 CO₂ 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 CO₂ crește continuu. Astfel numai în perioada 1960 – 1990 concentrația a crescut cu 30%.

În 1995 nivelul emisiilor a ajuns la 6 miliarde tone și se estimează că ar fi fost mai mari cu 400 – 500 milioane tone dacă în țările Europei centrale și de Est nu s-ar fi înregistrat un oarecare colaps economic.

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.

Cel mai avansat stat, din acest punct de vedere, este Germania, care a adoptat un plan care preconizează să reducă puternic emisiile de gaze cu efect de seră. În 1995 emisiile de gaze erau în Germania cu 10% sub nivelul celor din 1990.

Planurile pentru climă în Germania se referă în principal la îmbunătățirea eficienței energetice a construcțiilor, stimularea generatoarelor de energie verde (generatoare eoliene, solare, hidrocentrale), taxe pentru consumul de benzină etc.

Rusia este mult avantajată în acest demers deoarece ea se găsește acum într-un amplu proces de restructurare și modernizare a capacităților de producție.

Tehnologiile moderne adoptate vor ajuta la reducerea esențială a emisiilor de gaze cu efect de seră, în principal al carbonului. De altfel în 1995 emisiile de carbon au fost în Rusia cu 25% mai mici decât în 1990.

Cel mai mare producător de carbon, Statele Unite ale Americii, a lansat o serie de programe pentru reducerea acestor emisii, vizând, în principal, creșterea eficienței energetice, producerea pe scară largă a energiei neconvenționale, plantarea copacilor etc. Din păcate eficiența acestor măsuri, mai puțin riguroase decât cele ale Germaniei, este neconcludentă.

Multe țări din lumea a treia adaugă mult mai mult carbon atmosferei prin despăduriri decât prin arderea combustibililor fosili. De exemplu, Brazilia contribuie anual cu 336 milioane tone de carbon, prin despăduriri, de șase ori mai mult decât prin arderea combustibililor fosili.

În Europa emisiile principalilor poluanți în atmosferă variază de la o țară la alta, România situându-se pe un loc de mijloc din acest punct de vedere, așa după cum se observă din următorul tabel:

Emisiile de poluanți în câteva țări din Europa, la nivelul anului 1990			
Țara	SO₂ (kg/loc/an)	N_xO_y (kg/loc/an)	CO₂ (tone/loc/an)
România	56,1	22,4	7,37
Polonia	32,0	15,0	5,10
Ungaria	35,8	7,54	5,76
Belgia	44,04	33,5	10,4
Danemarca	35,0	55,1	9,94
Germania	73,1	40,2	18,8
Grecia	50,6	...	6,48
Olanda	13,8	36,9	9,30
Anglia	65,8	48,4	9,76
Franța	21,2	30,8	6,30
Spania	59,4	25,2	5,22

La primii doi indicatori, în România, emisia a înregistrat un continuu regres după 1989, datorită diminuării activității economice, 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 chimice:

- centrale 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: dioxidul de carbon (CO₂), metan (CH₄), protoxidul de azot (N₂O), hidrofluorocarburi (HFC_s), perfluorocarburi (PFC_s) și hexafluorura de sulf (SF₆).

Obligația României este ca în perioada 2008-2012 să reducă emisiile de gaze cu efect de seră cu 8% față de anul de referință 1989. În acest sens, conform Hotărârii Guvernului nr. 541/2003, a fost elaborat “**Programul Național de Reducere a emisiilor de dioxid de sulf, oxizi de azot și pulberi provenite din instalații mari de ardere**”.

4.2. Modificarea climei

Modificarea caracteristicilor climei a fost pusă în evidență în jurul anilor 1987, prin semnalarea **încălzirii globale** a mediului înconjurător. Programe de cercetare au identificat un proces clar de schimbare a climei și au permis formarea certitudinii că se fac simțite efecte ale schimbării climei.

În ultimii ani au apărut și alți indicatori ai schimbării climei. Astfel, cu ajutorul unui satelit militar, a fost detectată o creștere a nivelului mării cu trei milimetri în perioada 1993 – 1996. Datele la care au loc schimbările anotimpurilor pot servi drept barometru al schimbării climei. La începutul anului 1995 au fost publicate primele rezultate ale studiilor ce investighează o perioadă de peste 700 ani, privind schimbarea anotimpurilor. S-a pus în evidență procesul de modificare a acestor date începând cu anul 1940. Este deja acceptat faptul că astfel de schimbări nu sunt determinate de cauze naturale. Preocupările actuale ale cercetătorilor sunt îndreptate spre anticiparea cât mai corectă a viitoarei structuri a climei, prin folosirea celor mai moderne și complete modele de circulație globală a atmosferei.

Tot mai mult studiile climatologilor sunt concentrate asupra evaluării vitezei cu care se desfășoară procesul de încălzire globală.

Cu cât acest proces este mai rapid cu atât posibilitățile de adaptare ale oamenilor și sistemelor naturale sunt mai reduse. O preocupare majoră o constituie probabilitatea distrugerii sistemelor atmosferice și oceanice care reglează clima. Studii recente arată că o lume aflată într-un proces de încălzire determină accentuarea extremelor meteorologice. În acest sens este de așteptat ca odată cu creșterea temperaturilor să sporească, în diferite regiuni, inundațiile, secetele, incendiile și caniculele.

Cu toată dezvoltarea tehnologică, dependența omului de climă nu poate fi ignorată. Majoritatea necesităților nutriționale și materiale sunt satisfăcute de sisteme agricole, silvice și acvatice, sisteme care se dezvoltă optim în anumite condiții de temperatură și umiditate. Un posibil rezultat al modificărilor climei este **creșterea frecvenței secetelor**. Deficitul cronic de apă afectează în prezent peste 80 de țări în care trăiește 40% din populația lumii.

Studii recente evidențiază faptul că efectele regionale ale încălzirii vor fi neuniforme; unele zone vor deveni mai secetoase, în timp ce altele, din contră, pot fi afectate de cantități semnificative de precipitații.

Un alt aspect al modificărilor climatice este legat de **creșterea frecvenței și gravității furtunilor**. Cercetări recente arată că încălzirea atmosferei și a mărilor are ca rezultat un mai mare schimb de energie, măbind astfel viteza de deplasare pe verticală a curenților, fapt observat în dezvoltarea cicloanelor tropicale, a tornadelor, a furtunilor cu descărcări electrice și a celor cu

grindină. Aceste consecințe nu sunt însă confirmate în totalitate. Totuși, numărul mare de dezastre naturale, cu pagube materiale considerabile, produse în ultimii ani, constituie un indiciu al efectelor determinate de încălzirea globală. În acest sens, o creștere cu 3 – 4 °C a temperaturii mării va determina o creștere a potențialului distructiv al uraganelor cu 50% și va genera forme de vânt cu viteze de până la 350 km/h.

Creșterea nivelului mărilor și oceanelor este un alt efect al încălzirii globale. În decursul ultimului secol nivelul mărilor a crescut cu 20 – 40 cm, iar estimările pentru anul 2100 conduc la valori de 10 – 12 cm. Aceste creșteri vor determina inundarea zonelor de uscat și a deltelor, a unor zone locuite, afectarea surselor de apă potabilă etc.

Întâlnirea la Vârf a Pământului (Rio de Janeiro, 1992) s-a concretizat printre altele și cu semnarea **Convenției Cadru pentru Schimbarea Climei**. Din păcate aplicarea în practică a dezideratelor cuprinse în această convenție se dovedește foarte dificilă. Cu toate angajamentele asumate, în perioada 1995 – 2000, emisiile de carbon au crescut cu 113 milioane tone.

Concentrația atmosferică a dioxidului de carbon a atins cel mai înalt nivel înregistrat în ultimii 150 ani. În următoarele decenii lumea va fi confruntată cu un factor de schimbare a climei de 10 ori mai mare decât cel natural, fiind posibile schimbări neprevăzute ale acesteia.

Datele globale asupra evoluției și politicii climei nu sunt încurajatoare. Dacă nu vor fi adoptate noi politici, în anul 2020 emisiile de carbon datorate combustibililor fosili vor depăși cu 49% nivelul înregistrat în 2000. Astfel Convenția de la Rio riscă să nu mai aibă nici o semnificație.

Din anul 1992, România este semnatară acestei convenții ce a fost ratificată de Parlamentul României prin Legea nr.24/1994.

În 1995 a avut loc la Berlin **Conferința Părților la Convenția Cadru asupra Schimbării Climei**. Elementul principal al acestei conferințe l-a reprezentat semnarea unui protocol prin care țările participante se angajează să reducă emisiile de carbon și să lanseze o serie de proiecte pilot pentru transferul, între țări, de tehnologii care să reducă intensitatea acestor emisii. De fapt nu este altceva decât o reînnoire a angajamentelor semnate la Conferința de la Rio.

S-a recunoscut implicit că planurile de stabilizare a climei dezvoltate până în prezent sunt insuficiente. Țările puternic industrializate au propus un concept cunoscut sub numele de **implementarea comună**, prin care se intenționează să se compenseze emisiile proprii prin investiții în proiecte de **energie curată** sau prin de plantarea de arbori în alte părți ale lumii.

În 1996 a avut loc la Viena cea de-a doua Conferință a Părților. S-a susținut adoptarea unui protocol legislativ de limitare a emisiilor, propus a fi adoptat la ce-a de-a treia Conferință ce a avut loc la Kyoto în 1997.

De reținut faptul că, după semnarea la Rio a Convenției Cadru pentru Schimbarea Climei, situația este încă în faza de discuție, nefiind adoptate măsuri clare de reducere a emisiilor responsabile de modificările climei.

4.3. 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 acizi: acid sulfuric (H_2SO_4), respectiv acid azotic (HNO_3). 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. Drept 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. Tabelul următor ilustrează situații asemănătoare și pentru alte țări:

Poluarea cu sulf în câteva țări europene, la nivelul anului 1988				
Țara	Degajări totale (mii tone)	Depuneri totale (mii tone)	Emisii exportate (%)	Depuneri importate (%)
Norvegia	37	210	76	96
Austria	62	181	74	91
Suedia	110	302	69	89
Franța	760	622	67	59
Germania	760	628	63	56
Polonia	2090	1248	68	46
Italia	1185	510	72	36
Spania	1625	590	72	22
Elveția	37	65	81	89
Anglia	1890	636	71	15
Cehia+Slovacia	1400	659	75	47

Această situație explică densitatea conferințelor internaționale organizate pentru dezbaterile și legiferarea problemelor legate de această formă de poluare.

Efectele ploilor acide se fac simțite asupra solului, pădurilor, apelor de suprafață și asupra 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:

- în Canada peste 14.000 de lacuri sunt puternic acide, iar în estul acesteia la 150.000 de lacuri se manifestă importante distrugerii biologice;
- în Finlanda 8% din lacuri nu au capacitatea de neutralizare, în sudul țării fiind localizate lacurile cel mai puternic acide;
- în Norvegia peștele a dispărut din lacuri ce ocupă o suprafață de 13.000 km²;
- în Suedia 2.200 de lacuri sunt moarte și peste 14.000 nu mai sunt capabile să întrețină viața speciilor acvatice;
- în Statele Unite peste 1.000 de lacuri sunt acide și alte 3.000 contaminate chimic. Un studiu US-EPA arată că 552 lacuri sunt puternic acide și peste 964 sunt slab acide.

Ploile acide au efecte extrem de grave asupra sănătății populației. Dioxidul de sulf se poate transforma în particule fine de sulfat, 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

investigare 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.

4.4. Problema ozonului

4.4.1. 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.

Ozonul 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.

4.4.2. 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, necorozive 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 acestora; 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.

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 stratosferic**.

4.5. Catastrofele

Analizele și rapoartele lui Worldwatch Institute arată că un real pericol planează asupra industriei asigurărilor, din cauza amplexării 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**.

4.5.1. 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.

4.5.2. 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. 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 SO₂ 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.

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.

4.6. Bibliografie recomandată

1. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu - *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
2. Agenția națională de protecție a mediului - www.anpm.ro

Capitolul 5. Impactul activităților umane asupra atmosferei

5.1. 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.

5.2. Efectele utilizării și transformării energiei

5.2.1. 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
Industria	19
Transport	18
Servicii (comerț)	4

Emisia de CO ₂ pe sectoare de activitate	
Domeniul de utilizare a energiei	Emisia de CO ₂ (%)
În fabricarea energiei electrice și termice din cărbune, gaze și petrol	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 acestuia în forme intermediare făcându-se cu pierderi, uneori mari, de energie:

Eficiența utilizării energiei primare		
Domeniu de utilizare	Eficiența (%)	Forma de energie
Încălzire electrică	100	Căldură
Mașini electrice	90	Mecanică
Încălzire de apă caldă	80	Căldură
Centrale electrice	35	Electricitate
Mașini Diesel	30	Mecanică
Mașini 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 rețelelor de conducte subterane (telefonie, alimentări 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.

5.2.2. Ploile acide

Apar din cauza emisiilor de NO_2 și SO_2 , 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 NO_2 , pentru țările Uniunii Europene, în funcție de diversele activități umane:

Emisia de NO_2 pe sectoare de activitate	
Domeniul de utilizare a energiei	Emisia de NO_2 (%)
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 SO_2 :

Emisia de SO_2 pe sectoare de activitate	
Domeniul de utilizare a energiei	Emisia de SO_2 (%)
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.

5.2.3. 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 mărin­d 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.

5.3. 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

5.3.1. 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	-

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.

5.4. 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)	Pondere 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 fluorurați, 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.

5.5. 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:

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

Exploatarea gropilor de gunoi este însoțită de emisii de gaze: CO₂, H₂S, CO și lichide poluante, rezultate la descompunerea deșeurilor. Metanul în amestec cu aerul poate exploda. CO₂ este un gaz greu de aceea se acumulează în rețelele de drenaj, iar dacă nu sunt luate măsuri de protecție poate duce la sufocare. H₂S și CO sunt gaze toxice, dar nu sunt produse în cantități mari. H₂S 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.

5.6. Bibliografie recomandată

1. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu - *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
2. Agenția națională de protecție a mediului: www.anpm.ro

Capitolul 6. Efectele nocive ale poluanților atmosferici

6.1. 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.

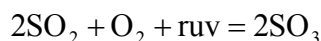
Din punct de vedere ecologic, există deosebiri destul de importante între diverse **categorii de poluanți atmosferici (noxe)** care:

- **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.

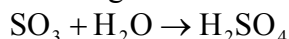
6.2. Efectele nocive ale oxizilor de sulf

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, SO_2 , 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	sibilități de suportare, scăzând până la o oră cu creșterea concentrației
100 – 650	tac al aparatului respirator	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 SO_2 și H_2SO_4 :

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

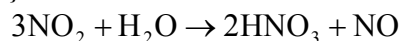
Prezența oxizilor de sulf în mediul ambiant se manifestă atât prin leziuni directe ale plantelor, cât și prin modificarea compoziției apei și solului. Astfel SO₂, în concentrație mare, distruge clorofila din frunze, acțiunea sa amplificându-se prin sinergism cu NO₂.

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.

6.3. 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 N₂O (**protoxidul de azot**). Deși se cunosc efectele sale nocive, nu s-a promulgat încă, în nici o țară, o legislație privind emisii de N₂O, pentru protejarea mediului ambiant. N₂O este un gaz stabil care se descompune abia la 700°C în elementele N₂ și O₂. În troposferă (pătura inferioară a atmosferei), până la circa 10 km deasupra Pământului, se comportă ca și un gaz inert.

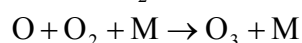
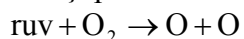
Experimental s-a dovedit însă că măsurile primare și secundare, aplicate industrial pentru scăderea concentrației de N_xO_y în gazele de ardere, sunt însoțite de o producere de emisii secundare nedorite ca CO , N_2O , NH_3 . acest fenomen este un semnal de alarmă deoarece aduce o contribuție de până 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 $16 - 18 \mu m$ 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 :

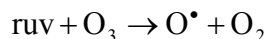


adică:

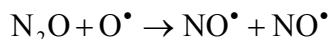


unde M este un partener de activare.

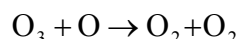
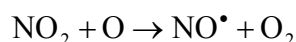
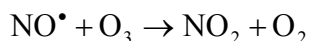
Dacă însă lungimile de undă sunt mai mici decât $310 nm$, se formează **oxigenul singular**, în stare activată (O^*):



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 NO^* , produs din descompunerea protoxidului de azot (N_2O).

6.4. Acțiunea toxică a oxizilor de carbon

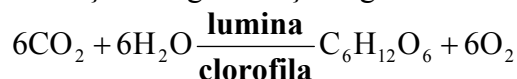
Oxidul de carbon este unul dintre toxicii cu mare răspândire, atât în mediul industrial, cât și în mediul urban. Oxidul de carbon pătrunde în sânge datorită următoarelor **proprietăți**:

- 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 amețea. 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). CO₂ 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 CO₂ la nivelul celui din anul 1990.

Din fericire, **procesul de asimilare clorofiliană** (fotosinteza) folosește CO₂ expirat de ființele vii sau eliminat în industrie, dând naștere la glucide și oxigen:



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

6.5. 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.

6.6. 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.

6.7. 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 (SO₂) și acidului sulfuric (H₂SO₄), 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 (mg/m ³ 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 SO₂ și NO₂ 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:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{i\max}} \leq 1$$

în care:

i = 1, 2, ..., 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 SO₂ 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, SO₂, 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.

6.8. 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 Stocholm în 1972.

Pe linia reuniunilor la nivel înalt, care își propun dezbaterile 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*”, definitivare 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 acestuia (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 **Agenției 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 supraexploatării, 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*.

6.9. 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. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
4. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
5. Agenția națională de protecție a mediului: www.anpm.ro
6. Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului: www.calitateaer.ro

Capitolul 7. Metode de calcul a emisiilor

7.1. 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:

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

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 SO₂ în gazele de ardere și s-a obținut C_M = 1000 mg/m³, 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 m³ de gaz, în condițiile **reale** de funcționare, și nu în cele **normale**. Relația de calcul este:

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

în care:

C_M este valoarea măsurată a concentrației de praf, în mg/m³N;

t – temperatura la care s-a măsurat concentrația, în °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 ($O_B = 6\%$):

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

7.2. Calculul emisiei de noxe

Emisiile de noxe se exprimă uzual în **concentrație masică** C_m (mg/m³, mg/m³N) 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:

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

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 Pa = 1013 mbar⁴).

În practica industrială, concentrația masică C_m a unei noxe se exprimă frecvent în mg/m³N.

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:

- pentru SO₂:

$$C_{m_0} = \frac{\mu_{\text{SO}_2}}{22,41383} [\text{mg/m}^3\text{N}] = \frac{64,059}{22,41383} \text{ mg/m}^3\text{N} = 2,858 \text{ mg/m}^3\text{N}$$

- pentru NO₂:

$$C_{m_0} = \frac{\mu_{\text{NO}_2}}{22,41383} [\text{mg/m}^3\text{N}] = \frac{46,0055}{22,41383} \text{ mg/m}^3\text{N} = 2,0525 \text{ mg/m}^3\text{N}$$

- pentru CO:

$$C_{m_0} = \frac{\mu_{\text{CO}}}{22,41383} [\text{mg/m}^3\text{N}] = \frac{28,02}{22,41383} \text{ mg/m}^3\text{N} = 1,25 \text{ mg/m}^3\text{N}$$

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

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

$$C_m = C_V \cdot C_{m_0}$$

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 NO_2 , SO_2 , CO), care, apoi, se raportează la concentrația volumică de bază a oxigenului în fum, O_B , conform relației (1).

Relația de transformare este:

$$\frac{C}{C_e} = \frac{\mu}{\mu_e} \Rightarrow C_e = \frac{\mu_e}{\mu} \cdot C$$

De exemplu, concentrația inițială de NO (C_{NO}) echivalată în NO_2 ($C_{e_{\text{NO}_2}}$), se calculează astfel:

$$C_{e_{\text{NO}_2}} = \frac{\mu_{\text{NO}_2}}{\mu_{\text{NO}}} \cdot C_{\text{NO}}$$

În plus, pentru două temperaturi t_1 , t_2 și concentrațiile corespunzătoare, măsurate la aceste temperaturi, se poate scrie relația:

$$\frac{C_1}{T_1} = \frac{C_2}{T_2} \Rightarrow C_2 = C_1 \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

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: $C_{\text{NO}} = 391,4 \text{ ppm}$, $C_{\text{N}_2\text{O}} = 3,6 \text{ ppm}$, $C_{\text{NO}_2} = 45,1 \text{ ppm}$, la temperatura de 27°C și un conținut de 4% O_2 .

Să se determine concentrația totală echivalată în NO_2 , raportată la situația unui focar, ce funcționează cu praf de cărbune și evacuarea cenușii în stare solidă, pentru 10 temperaturi, în intervalul $(0 \div 100)^\circ\text{C}$.

Rezolvare. Cantitatea totală echivalată (C_{t_e}) în NO_2 , la temperatura de 27°C și un conținut de 4% O_2 , se calculează prin sumarea a trei termeni corespunzători concentrației echivalente în NO_2 pentru NO, N_2O și NO_2 , deduse conform relației (4):

$$C_{t_e} = C_{e_{\text{NO}}} + C_{e_{\text{N}_2\text{O}}} + C_{e_{\text{NO}_2}} = \left(\frac{46}{36} \cdot 391,4 + \frac{46}{44} \cdot 3,6 + \frac{46}{46} \cdot 45,1 \right) \text{ ppm} = 649,011 \text{ ppm}$$

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

Temperatura T_m (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 $\text{mg/m}^3\text{N}$ 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

Te m p (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
100 0	2163,370	1908,856	3917,926
110 0	2379,707	2099,741	4309,718
120 0	2596,044	2290,627	4701,512
130 0	2812,381	2481,613	5093,300

7.3. Metodologia operativă de calcul a emisiilor

7.3.1. 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 măsurărilor 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 (emisii) se determină cu relația:

$$E = Mqe$$

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:

$$D_E = \frac{E}{t}$$

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:

$$C_m = \frac{e}{F_V}$$

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 ulei; $F_V = 380 \text{ m}^3_N / \text{GJ}$,
- 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.

7.3.2. Factorul de emisie pentru SO_2

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

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

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 ulei: $r = 0,05$;

- pentru păcură și gaze: $r = 0$.

Pentru calculele de prognoză se recomandă:

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

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

- pentru păcură din țară: $r = 1,0$.

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

7.3.3. Factorul de emisie pentru N_xO_y

Pentru calculul emisiei 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:

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

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

e 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/m³N; $P = D \cdot q$.

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

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

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.

7.3.4. Factorul de emisie pentru cenușă (pulbere)

Factorul de emisie specific acestui poluant se determină din relația:

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

unde:

e_{cenuse} 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, emisia de particule în cazul arderii păcurii nu se neglijează, considerându-se un conținut de cenușă în combustibil pentru care A = 0,1%

7.3.5. Factorul de emisie pentru CO₂

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

Combustibil	e _{CO₂}	
	(kg/kJ)	(g/GJ)
Cărbune	98 · 10 ⁻⁶	98000
Păcură	72 · 10 ⁻⁶	72000
Gaze naturale	50 · 10 ⁻⁶	50000

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

$$e_{\text{CO}_2} = \frac{\mu_{\text{CO}_2} \cdot C}{\mu_C \cdot 100} \cdot q$$

unde:

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

μ_{CO₂} - 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 le 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.

- Emisia totală de dioxid de sulf.

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

$$e_{\text{SO}_2} = \frac{\mu_{\text{SO}_2} \cdot S}{\mu_S \cdot 100} \cdot (1-r) = \frac{64 \cdot 1,15}{32 \cdot 100} \cdot (1-0,2) \text{ kg/kJ} = 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$$

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

Emisia de dioxid de sulf datorată arderii lignitului este:

$$E_{\text{SO}_2} = Mq e = 100 \text{ t} \cdot 6700 \text{ kJ/kg} \cdot 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ} = 1,8 \text{ tone}$$

- pentru arderea păcurii, similar, se obține:

$$e_{\text{SO}_2} = \frac{\mu_{\text{SO}_2} \cdot S}{\mu_S \cdot 100} \cdot (1-r) = \frac{64 \cdot 3}{32 \cdot 100} \cdot (1-0) \text{ kg/kJ} = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$$

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:

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

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:

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

7.4. Bibliografie recomandată

1. M. Negulescu ș.a. – *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică. București, 1995.
2. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
3. N. Roberts – *Schimbări majore ale mediului* (trad. din limba engleză), Editura ALL Educational, București, 2002.
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

Capitolul 8. Reducerea emisiilor

8.1. 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.

8.1.1. Separatoare pe bază de forțe masice

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.

8.1.2. 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.

8.1.3. 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 descensușarea gazelor de ardere din domeniul energetic.

8.1.4. Separatoare cu medii filtrante

Utilizează un material poros, care reține particulele de praf, atunci când este străbătu 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.

8.2. Reducerea emisiilor de oxizi de sulf

Emisiile naturale de SO_x (vulcani, fumarole etc.) sunt produse în cantități imense (78 -284 Mt/ SO_2 /an), imposibil de redus sau de controlat.

Emisiile antropice de SO_2 reprezintă circa 150-200 Mt SO_2 /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 SO_2 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) **măsurile 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 CaCO_3) sau dolomită (minereu de calciu și magneziu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$);
- 3) **măsurile secundare**, care constau în desulfurarea postcombustie a produselor arderii (fumului), prin diferite procedee tehnologice costisitoare, înainte de evacuarea gazelor în mediul ambiant.

8.2.1. 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.

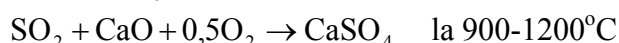
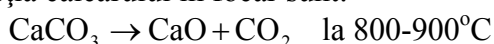
Pentru România, s-a luat hotărârea ca, începând cu anul 1996, să se mai comercializeze, în scopuri energetice, numai păcură cu un conținut de sulf puternic diminuat, comparativ cu situația anilor anteriori.

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.

8.2.2. 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 $\text{Ca/S} = 1/1$, 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 insuflare 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.

8.2.3. Măsurile secundare pentru desulfurarea gazelor de ardere

Procedeele secundare de desulfurare sunt numeroase și pot fi clasificate în următoarele grupe:

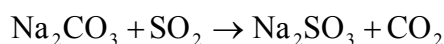
1. procedee uscate;
2. procedee semiuscate (cvasiuscate);
3. procedee umede;
4. procedee hibride.

În cazul **procedeeelor 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 SO₂ 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% NaHCO₃) sau **trona** (mineral cu compoziția Na₂CO₃ · H₂O, exploatabil în zăcămintele bogate) se obține un randament de desulfurare mai mare de 80%. Această succesiune este cunoscută sub numele: **procedeul uscat cu nacholite 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 m³N/h) și, respectiv pe un cazan al unui grup de 22 MW), au condus la concluzia că randamentul de desulfurare depinde de raportul Na₂O/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 procedeeului 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 procedeeului sunt, în principal, următoarele:

- a) costul reactivilor de sinteză este mare, deci nu se poate aplica această tehnologie decât acolo unde există zăcămintele 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 **procedeul semiuscat**, într-un reactor de evaporare, care este amplasat după electrofiltru, dar înaintea exhaustorului de gaze, se pulverizează o soluție alcalină. SO₂ 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 (Ca(OH)₂ sau Na₂CO₃) 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 **procedeul 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 procedurii 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

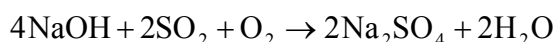
Reducerea concentrației dioxidului de sulf din gazele de ardere se poate obține și prin spălarea acestora cu apă. Procesul de absorbție are și un caracter fizic. Solubilitatea dioxidului de sulf în apă depinde de presiunea parțială a acestuia în gazele de ardere și de temperatura apei. Datorită solubilității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

În **procedeul 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**:

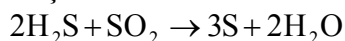
- se evită depunerile sub formă de crustă;
- se reduce mult eroziunea pompelor și a ventilatoarelor.

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:

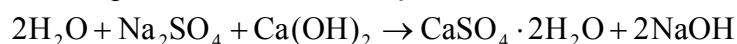


În scopul absorbției de SO_2 nu se folosesc decât rar combinații ale potasiului. În cazul în care totuși se recurge la această substanță se remarcă obținerea unui gaz bogat în hidrogen sulfurat (H_2S). Acesta este descompus pentru obținerea sulfurului elementar:



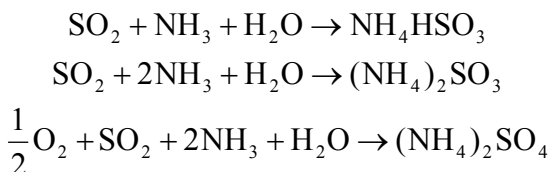
Sulfurul fiind deosebit de scump, instalația care funcționează pe baza acestui procedeu este economică.

Sulfatul de sodiu (Na_2SO_4), prin tratare cu hidroxid de calciu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), constituie **materie primă pentru producerea ghipsului** (sulfat de calciu cristalizat cu două molecule de apă $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), care este un produs vandabil. Reacția chimică este:

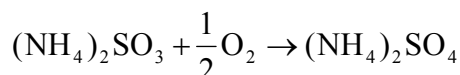


Apa în exces se poate separa de ghips prin metode fizice (filtrare, centrifugare) și are un conținut ridicat de hidroxid de sodiu. Ea poate fi deci reintrodusă în procesul de absorbție după ce, în prealabil, i se adaugă doza corespunzătoare de absorbant proaspăt.

În cazul folosirii amoniacului (NH_3), în cadrul **procedului de absorbție a dioxidului de sulf, cu folosirea amoniacului ca absorbant**, se formează hidrogenosulfid de amoniu sau bisulfid de amoniu (NH_4HSO_3), sulfitul de amoniu $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]$, și respectiv sulfatul de amoniu $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, conform reacțiilor:



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



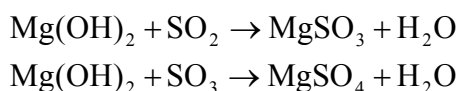
Sulfatul de amoniu, ca și sulfatul de sodiu (Na_2SO_4), prin tratare cu hidroxid de calciu $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, constituie **materie primă pentru producerea ghipsului**. Reacția chimică este:



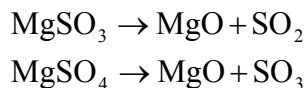
Apa în exces se poate separa de ghips prin metode fizice (filtrare, centrifugare) și are un conținut ridicat de hidroxid de amoniu, putând fi reintrodusă în procesul de absorbție.

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:

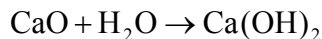


Amestecul apos de sulfid de magneziu și de sulfat de magneziu, este trecut printr-un uscător pentru eliminarea apei, apoi condus într-un cuptor unde se produc următoarele descompuneri termice:



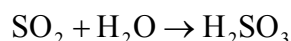
Oxidul de magneziu se reintroduce în circuitul de spălare a gazelor de ardere. Gazul rezidual, bogat în SO_2 și SO_3 , se folosește la fabricarea acidului sulfuric.

Procedul pe bază de calciu a fost folosit la început oxidul de calciu (CaO – varul nestins) drept absorbant. Ulterior acesta era “stins”, formând hidroxidul de calciu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – varul stins), conform ecuației:

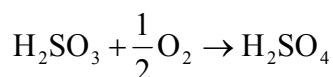


S-a constatat, însă, că este mai ieftin să se folosească drept absorbant carbonatul de calciu (CaCO_3). Reacțiile decurg astfel:

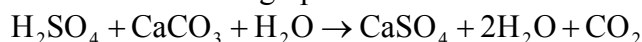
- absorbția SO_2 și formarea acidului sulfuros:



- oxidarea acidului sulfuros în acid sulfuric:



- neutralizarea și formarea cristalelor de ghips:



Procedul 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°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 periculozitate 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%.

8.3. 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.

8.3.1. Mecanisme de formare a oxizilor de azot

În timpul arderii se formează în special monoxidul de azot (NO). Dioxidul de azot (NO₂) 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 NO₂ 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 formarea 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.

8.3.2. 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 (N₂ și O₂).

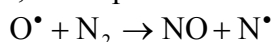
Pentru mecanismul termic și prompt, formarea oxizilor de azot rezultă din **azotul molecular din aer**. În cazul monoxidului de azot, având drept proveniență azotul din combustibil, se consideră că **azotul provine din diferite combinații**, existente inițial în combustibil.

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.

8.3.3. Mecanismul de formare a oxidului de azot termic

Formarea de monoxid de azot termic are loc în flacără și se desfășoară astfel:

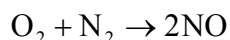
a) în cazul unui exces de oxigen, moleculele de azot reacționează cu radicalii de oxigen rezultați din descompunerea termică a oxigenului, la temperaturi foarte ridicate:



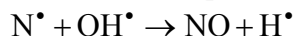
Radicalul de azot rezultat din această reacție și/sau din descompunerea termică a azotului molecular reacționează cu molecula de oxigen:



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 O_2 ;

- 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:

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

în care:

K_{NO} este constanta de echilibru,

C_{NO} – concentrația masică de NO, în $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$;

C_{N_2} – concentrația masică de N_2 , în $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$;

C_{O_2} – concentrația masică de O_2 , în $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$;

Pentru constanta de echilibru se indică relația [3]:

$$K_{\text{NO}} = 4,71 \cdot e^{-\frac{94000}{RT}}$$

în care:

R este constanta gazelor ideale; $R = 8314 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$

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 $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$.

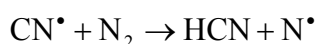
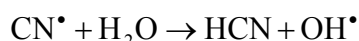
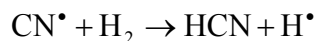
La focarele cu evacuarea cenușii în stare uscată (pulverulentă) contribuția acestui mecanism este de aproximativ 20% din cantitatea totală de oxizi de azot formată.

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.

8.3.4. 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 H_2 , H_2O și N_2 . În prima fază se formează acidul cianhidric HCN. Reacțiile decurg astfel:



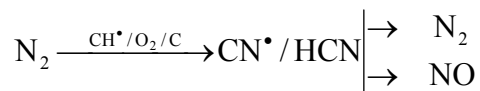
HCN format se transformă în radicali de forma NH_i ($i = 0, 1, 2, 3$). Aceștia dau naștere monoxidului de azot NO, în prezența oxigenului atomic O sau a radicalilor $\text{OH}^\bullet$.

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).

8.3.5. Mecanismul formării oxizilor de azot din azotul existent în combustibil

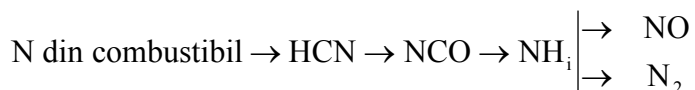
Oxidul de azot provenit din azotul existent în combustibil se formează tot în flacără, după un mecanism complex, parțial necunoscut. Mai întâi iau naștere radicalii de forma $\text{CN}^\bullet$, a căror evoluție în prezența oxigenului conduce la formarea de NO. Principalii **factori care determină cantitatea 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 (RNH_2 , $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$) sau compuși aromatici ca piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) și pirolul ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$).

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

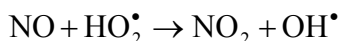


Se observă că din azotul conținut în combustibil se formează compuși secundari de genul HCN, NH_i și/sau CN. Aceștia vor reacționa formând NO, respectiv N_2 .

8.3.6. Formarea dioxidului de azot

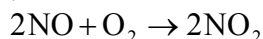
Dioxidul de azot (NO_2) se formează prin oxidarea monoxidului de azot, proces care se desfășoară foarte lent în flacără și în canalele de gaze de ardere, dar foarte rapid în atmosfera liberă, datorită concentrației oxigenului din aer și a luminii solare.

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 .

8.3.7. Măsurî 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 **măsuri 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.

8.3.8. Măsuri 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 **măsuri 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.

8.4. Bibliografie recomandată

1. S. Vișan, A. Angelescu, C. Alpopi – *Mediul înconjurător. Poluare și protecție*, Editura Economica, București, 2000.
2. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
3. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013

Capitolul 9. Metode de măsurare a emisiilor

9.1. 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”**;

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

și în **părți per bilion “ppb”**;

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

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 măsurărilor. În cazul măsurărilor 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

Principalele metode de investigare a impurităților gazoase din atmosferă

Metoda	Emisie	Imisie	Continuu	Discontinuu	Gaze
Chemiluminiscentă		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.

9.1.1. 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 incidentă 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:

$$I = I_0 \cdot e^{\varepsilon C \cdot d}$$

sau, prin logaritmare, se obține relația liniară:

$$E = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot d$$

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.

9.1.2. Colorimetria

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.

9.1.3. 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.

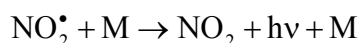
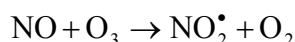
9.1.4. Chemiluminiscenta

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.

Menținând 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 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.

Menținerea unei presiuni scăzute în camera de reacție se realizează printr-un sistem de bypass, care permite dozarea finală a debitului către capilar.

⁶ To quench (engl.) – a stinge

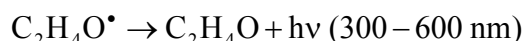
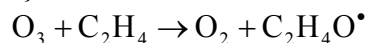
Aparatele construite pe baza metodei chemiluminiscenței sunt foarte precise, măsurând concentrații în intervalul 0 – 100 ppm în imisie și de până la 10000 ppm în emisie.

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, principal, s-ar fi putut folosi reacțiile descrise în ecuațiile (5) și (6), dar etanalul sau aldehida acetică (C_2H_4O) 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.

9.1.5. 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.

9.1.6. 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 aldehidă 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 catodi 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.

Combinările hidrocarburilor vor fi oxidate în flacără. 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 flacără, 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.

9.1.7. 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.

9.1.8. 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

9.1.9. 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.

9.1.10. Potențimetria

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.

9.1.11. 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 O₂ 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**.

9.1.12. 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.

9.1.13. 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 înaintea 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).

9.1.14. 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**.

9.2. 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.

9.2.1. 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**.

9.2.2. 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.

9.2.3. 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 **cifra 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.

9.2.4. 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.

9.2.5. 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 $0,8 \mu\text{m}$, care apoi sunt transparentizate utilizând diverși solvenți.

Rezoluția în microscopia optică cu contrast de fază variază între $0,25 - 3 \mu\text{m}$, 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 $0,02 \text{ fibre/mL}$. Practic limita de detecție este $0,1 \text{ fibre/mL}$ 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 $1 - 50 \text{ keV}$, 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 $40 - 200 \text{ keV}$ sau $200 \text{ keV} - 3 \text{ MeV}$ 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 μm , sau fibre celulozice (formate din acetati și nitrați de celuloză) cu mărimea porilor de 0,8 μm , având diametrul de 13 – 25 mm. Filtrele celulozice sunt mai puțin recomandate deoarece sunt mai puțin stabile în fasciculul electronic. Debitul utilizat este 1 – 2 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 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 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 μm) este recomandată utilizarea emisiei de electroni secundari. Se utilizează o tensiune de accelerare de 20 – 25 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 μm . Măsurarea fibrelor se realizează pe fotografiile efectuate. Regulile de măsurare sunt descrise de metodele standardizate. Când fibrele examinate au lungimi sub 0,5 μm este necesară utilizarea microscopiei electronice prin transmisie.

În cazul evaluării expunerii profesionale la pulberi naturale de origine animală sau vegetală (lână, bumbac, iută, in 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 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 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.

⁷ sita de 250 mesh reprezintă o sită de particule cu dimensiunea de 66 μm

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 esterii ai celulozei (tip Millipore, Synpor) cu mărimea porilor de 0,8 μm , filtre de membrană formate din policlorură de vinil (PVC) sau filtre policarbonat 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).

Difracția 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 adsorbant 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.

9.3. Bibliografie recomandată

1. C. Mandravel, R. S. Dumitru – *Metode fizico – chimice aplicate la măsurarea noxelor în mediul profesional*, Editura Academiei Române, București, 2003.

2. O. Țuțuianu – *Poluarea mediului înconjurător*, International University Press, București, 2006.
3. D. Dănciulescu, C. Dănciulescu – *Atmosfera și calitatea aerului*, Ed. LVS Crepuscul, Ploiești, 2013
4. Agenția națională de protecție a mediului: www.anpm.ro

Capitolul 10. Monitorizarea poluanților atmosferici în România

10.1 Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului (RNMCA)

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 142 stații automate de monitorizare a calității aerului și 17 stații mobile 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 Sibiu	Str. Hipodromului Nr. 2A, 550360, 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 142 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.

10.2 Poluanții atmosferici monitorizați în România

10.2.1 Dioxidul de sulf (SO_2)

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:** $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - 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) $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - valoarea limită orară pentru protecția sănătății umane;
- b) $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - valoarea limită zilnică pentru protecția sănătății umane;
- c) $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - valoarea limită pentru protecția ecosistemelor (an calendaristic și iarna 1 octombrie - 31 martie)

10.2.2 Oxizii de azot NO_x (NO , NO_2)

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 chemiluminiscentă.

- **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 aglomerație.

- **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

10.2.3 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 tractului 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.

10.2.4 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 mg/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: $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ - valoare limită pentru protecția sănătății umane.

10.2.5 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: $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ - valoarea limită pentru protecția sănătății umane.

10.2.6 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 dezvoltati, 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:

- $50 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ PM 10 - valoarea limită zilnică pentru protecția sănătății umane;
- $20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ PM10 - valoarea limită anuală pentru protecția sănătății umane.

10.2.7 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.

10.2.8 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.

10.3 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 (PM10).

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 indici 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. 10.1. Se vor afișa atât culorile cât și numerele asociate acestora. Indicii specifici și indicele general al stației sunt afișați din oră în oră.



Fig. 10.1 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 (μg/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 (SO₂), oxizi de azot (NO_x), monoxid de carbon (CO), ozon (O₃), pulberi în suspensie (PM10 și PM2,5), benzen (C₆H₆) și plumb (Pb).

Calitatea aerului în fiecare stație este reprezentată prin indici de calitate sugestivi, stabiliți pe baza valorilor concentrațiilor principalilor poluanți atmosferici măsurați.

10.4 Stațiile de monitorizare

Rețeaua de monitorizare a calității aerului (RNMCA) cuprinde 142 stații automate de monitorizare continuă a calității aerului și 17 stații mobile dotate cu echipamente automate pentru măsurarea concentrațiilor principalilor poluanți atmosferici:

- 24 stații de tip trafic;
- 57 stații de tip industrial;
- 37 stații de tip fond urban;
- 15 stații de tip fond suburban;

- 6 stații de tip fond regional;
- 3 stații de tip EMEP⁸.

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 calitatea 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**".

10.4.1 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. 10.2.

10.4.2 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. 10.3.

10.4.3 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. 10.4.



Fig. 10.2 Stație de tip urban



Fig. 10.3 Stație de tip industrial



Fig. 10.4 Stație de tip trafic

⁸ EMEP: The European Monitoring and Evaluation Programme

10.4.4 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. 10.5.

10.4.5 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. 10.6.



Fig. 10.5 Stație de tip suburban



Fig. 10.6 Stație de tip regional

10.4.6 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. 10.7.



Fig. 10.7 Stație de tip EMEP

10.5 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. 10.8, amplasate în mod convențional în zone dens populate ale orașelor și cu ajutorul unor **panouri de interior**, amplasate la Primarii, Fig. 10.9.



Fig. 10. 8 Panou exterior



Fig. 10. 9 Panou interior

La nivel național exista 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..

10.6. 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