

ATMOSFERA-POLUARE- DEPOLUARE

1. Atmosfera, surse de poluare și tipuri de poluanți

Atmosfera este învelișul gazos de deasupra scoarței terestre, care este esențială pentru desfășurarea vieții pe Terra.

Compoziția atmosferei este formată din trei părți:

1. Aer uscat
2. Apă în cele trei stări de agregare
3. Aerosoli atmosferici

Aerul este un amestec natural de gaze care formează atmosfera terestră – conține 78% azot și 21% oxigen la nivelul mării (excluzând vaporii de apă).

Poluarea atmosferică reprezintă introducerea în atmosfera de către om, direct sau indirect, de substanțe sau energie având acțiuni nocive, de natură să pună în pericol sănătatea omului, să strice resursele biologice, ecosistemele, să deterioreze bunurile materiale, valorile de agrement și alte utilități legitime ale mediului înconjurător.

Poluanții aerului pot fi clasificați în două mari categorii: **naturali și artificiali**.

Sursele naturale de poluare a aerului și poluanți specifici sunt:

- a. omul și animalele – prin procesele fiziologice eliberează dioxid de carbon
- b. plantele – prin fungi, polen, substanțe organice și anorganice
- c. solul – prin viruși, pulberile provenite din erodarea straturilor superficiale ale solului
- d. apa, în special cea marină – prin aerosolii încărcăți cu săruri
- e. erupțiile vulcanice – prin cantități mari de gaze, vaporii de apă și particule solide
- f. descompunerea materiilor organice vegetale și animale – prin metan, hidrogen sulfurat, amoniac etc. rezultate din procesele de degradare naturală
- g. incendiile de masă vegetală – prin cenușă, oxizi de sulf, azot, carbon rezultați.

Aceste surse au produs poluarea de până acum și constituie acea porțiune a problemei poluării, asupra căreia activitățile de control pot avea efect redus sau chiar nici un efect.

Sursele artificiale, realizate de către om, acoperă un spectru larg de activități fizice și chimice, care sunt principalii contribuabili la poluarea aerului urban.

Sursele artificiale sunt clasificate ca: *surse staționare și surse mobile*. Din sursele staționare rezulta poluanți ai aerului ca urmare a proceselor de combustie și a proceselor de fabricație.

În procesele de combustie arderea combustibililor este utilizată în scopuri industriale pentru producerea energiei electrice și/sau termice sau pentru incinerarea reziduurilor/deșeurilor. Arderea combustibililor dă naștere la fum, de compoziție complexă, având o componentă gazoasă și una solidă.

Componenta gazoasă poate conține:

- dioxid de carbon (CO_2), monoxid de carbon (CO),
- hidrocarburi năse ori oxidate (aldehide, acizi),
- oxizi de sulf (SO_x - în special SO_2) și
- oxizi de azot (NO_x - în special NO și NO_2).

Componenta solidă a fumului este formată din funingine, granule de cocs ori de cărbune năse și cenușe ușoare din arderea cărbunelui.

Cărbunele constituie combustibilul cel mai frecvent folosit, existând rezerve mondiale importante. Fumul rezultat prin arderea lui conține atât suspensii formate din cărbune și cenușă cât și gaze. Suspensiile conțin carbon, siliciu, aluminiu, oxizi de fier, zinc, cadmiu, vanadiu, nichel etc. Gazele rezultate conțin, pe lângă vapori de apă și NO_x , SO_x , CO , aldehide și alte hidrocarburi.

Arderea **produselor petroliere** are ca principali poluanți emiși în atmosferă: NO_x , CO , SO_2 , hidrocarburi (printre care și hidrocarburi aromatice policiclice-PAH), precum și suspensii, conținând carbon și cenușă bogată în sulfați.

Gazele naturale reprezintă combustibilul cu potențial poluant cel mai redus.

Procesele industriale generatoare de poluanți pot fi împărțite în unitățile industriale astfel:

- a. unități care elimină pulberi (fabrici de ciment, var, de material, de construcție, de prelucrare a metalelor neferoase)
- b. unități care elimină fum cu pulberi (siderurgii, cocserii, metalurgie)
- c. unități care emană mirosuri (fabrici de celuloză, de prelucrare a unor produse animale)
- d. unități care elimină substanțe iritante și toxice (fabrici de produse chimice, de cauciuc)
- e. unități care elimină poluanți susceptibili de reacții fotochimice (instalații de prelucrarea petrolului).

Volumul și natura emisiilor poluante sunt în funcție de:

- profilul industriei,
- procesele tehnologice,
- eficiența sistemelor de depoluare.

Cea mai mare parte a poluanților sunt emiși în procesele de combustie și manipulare a combustibililor fosili, în industria chimică și în utilizarea lacurilor și vopselurilor.

Sursele mobile sunt reprezentate de către mijloacele de transport rutiere, feroviare, aeriene, și maritime. Dintre acestea, *autovehiculele* sunt cele mai importante surse de poluare a aerului.

Emisiile de poluanți ale autovehiculelor prezintă două particularități:

- a. eliminarea se face foarte aproape de sol, fapt ce conduce la realizarea unor concentrații ridicate la înălțimi foarte mici.
- b. emisiile se fac pe întreaga suprafață a localității, diferențele de concentrații depinzând de intensitatea traficului și de posibilitățile de ventilație ale stăzii.

Ca substanțe poluante caracteristice acestui gen de poluare sunt așa numiții **poluanți clasici** : CO, NOx, hidrocarburile, suspensiile, plumbul.

Clasificarea poluanților aerului

Poluanții aerului pot fi clasificați în funcție de multe criterii. O clasificare ar putea fi astfel:

1. suspensii (aerosoli)

- sunt particule solide sau lichide (fum, pulberi) sau lichide (ceața de ulei, gudroane, picături mici antrenate) dispersate în atmosferă
- au stabilitate diferită în aer (după dimensiuni)
- cele mici și ușoare persistă mult (pulberi în suspensie).

2. gaze

- poluanți în stare gazoasă *de natură anorganică* (derivați oxigenați ai sulfului, derivați oxigenați ai azotului, derivați ai Pb, NH₃, H₂S, cloruri, fluoruri etc.)
- poluanți în stare gazoasă *de natură organică* (hidrocarburi alifatice, aromatice și policiclice, aldehide și cetone, alcooli, hidrocarburi clorurate, mercaptani etc.)
- difuzează ușor și se răspândesc în atmosferă

- sunt purtați la mari distanțe de locul emiterii.

3. **poluanți iritanți**

- pulberi slab solubile, oxizi de sulf, azot, substanțe oxidante, amoniac, fluor, clor, vapori de HF și HCl

4. **poluanți asfixianți** - CO, cianurile, HCN, H₂S

5. **poluanți toxici sistematici**- metale grele (plumbul, zincul, cadmiul, mercurul)

6. **cancerigeni**

- organici: hidrocarburi policiclice aromate, coloranți sintetici (anilina), substanțe organice clorurate (pesticide)

- anorganici: Cr (cancer nazal), As (cancer hepatic), Ni (cancer al căilor respiratorii), substanțe radioactive (cancer tirodian)

7. **fibrozonanți**: suspensii de ciment, pulberi cu bioxid de siliciu și beriliu, pulberi inerte, cuarț

8. **alergizanți**

- pot fi de natură: minerală (conținut mare de cuarț), organică vegetală (în, cânepă, tutun, cafea, ricin), organică animală (puf, pene, fulgi).

2. EFECTELE POLUANȚILOR AERULUI

2.1. Generalități

Poluanții aerului exercită o serie de efecte negative atât asupra materialelor, cât și asupra vegetatiei, animalelor și oamenilor, producând daune bine cunoscute.

În ciclul lui natural, CO_2 intra în atmosfera globală prin descompunerea vegetatiei și din oxidarea atmosferică a metanului, fiind înlăturat din atmosfera prin fotosinteză și disoluția într-un volum de apă. Aceste surse naturale și urme de CO_2 au rămas în suspensie timp de mii de ani. În ultimii 200 de ani, arderea combustibilului fosil a dus la o creștere constantă a concentrației atmosferice de CO_2 până la valoarea actuală de 335 ppmv, prevăzându-se peste 50 de ani o concentrație de 400-600 ppm la nivel global. Creșterea concentrației produce o încălzire potențială a atmosferei și schimbări ale adâncimii oceanelor și a zonelor agricole. Aceasta temă este în mod curent subiectul unor cercetări accentuate.

Producția de sulf ce rezultă din sfărâmarea combustibililor fosili și a minereurilor, a dat naștere unui impact observabil la nivel regional (sute de kilometri), prin ploile acide. Dovezi numeroase sugerează că transportul la distanță mare de SO_2 are loc la nivelul troposferei. În timpul tranzitului, cantitățile de SO_2 sunt convertite în sulfati, cu o eventuală depunere în cadrul proceselor uscate sau umede, pe suprafețe aflate la distanță față de sursa originară de SO_2 . Depunerea sulfatilor joacă un rol principal în depunerea acidă, care are ca rezultat scăderea nivelului pH-ului apelor curate din lacuri și alterează compoziția anumitor soluri. Aceste schimbări afectează viabilitatea anumitor plante și a unor specii de animale.

Miscarea fluorului prin atmosferă și în cadrul lanțului alimentar ilustrează o interacție aer-apă la nivel local (<100 km). Sursele industriale ale fluorului includ fertilizatori fosfati, industria de prelucrare a aluminiului și instalațiile de producere a sticlei. Viața domestică din vecinătatea unor surse substanțiale este expusă la fluor prin încurțirea recoltelor furajabile. Fluorul eliberat în aer de către industrie este depus și acumulat în vegetație. Această concentrație este suficientă pentru a cauza daune dinților și structurii osoase a animalelor care consumă recoltele respective.

Miscarea atmosferică a poluanților de la sursă la receptor este numai o formă de dislocare. Controlul particulelor prin tehnicile de spălare, umede sau uscate, reclamă cantități mari de materii reziduale, adesea toxice, care sunt duse la groapa de gunoi. Dacă aceste reziduuri nu sunt bine depozitate ele se pot împrăstia în ape sau la nivelul solului.

Reducerea vizibilitatii este un efect important si suparator al poluantilor aerului. Descresterea domeniului de vizibilitate datorita poluarii atmosferice este cauzata de împrastierea luminii solare de catre particule suspendate în aer si nu este datorata obturarii. Prin urmare, aceasta este evidenta doar în zilele senine. În zilele noroase sau noaptea nu sunt efecte vizibile, desi poate exista aceeasi concentratie de particule ca si în zilele senine. Reducerea vizibilitatii poate crea probleme severe. Cele mai semnificative sunt efecte adverse în operatii aeriene, rutiere si portuare.

Vegetatia este mai sensibila decât animalele la mai multi contaminanti ai aerului. Efectele poluarii aerului asupra vegetatiei pot fi: moartea, reducerea productiei si degradarea culorilor. Poluantii aerului care pun în pericol *animalele* sunt aceia care sunt purtati de vegetatie sau depozitati în plante. Au fost observati numai câtiva poluanti ce au efecte negative asupra animalelor. Printre acestia sunt inclusi arsenicul, fluoridele, plumbul, mercurul.

Efectele poluantilor asupra oamenilor reprezinta o problema importanta, deoarece pe durata a mai multor evenimente grave, poluarea aerului poate avea un efect semnificativ asupra sanatatii. Efectele toxicologice acute ale majoritatii contaminantilor aerieni sunt destul de bine înțelese, dar efectele expunerii la amestecuri heterogene de gaze si particule în concentratii mici, sunt mai puțin înțelese.

2.2. Efectele poluantilor aerului asupra mediului

Ceata atmosferica conditioneaza reducerea vizibilitatii, fiind cauzata de prezenta particulelor fine sau a NO₂ din atmosfera. Particulele trebuie sa aiba diametrul între 0.1-1 µm, acestea fiind limitele de marime între care are loc împrastierea luminii. Sursa acestor particule poate fi naturala sau antropogenica.

Principală componentă a cetei este substanța formată din particulele de sulf împreună cu diferite cantități de substanțe ce conțin azot, care în unele zone, pot egala cantitatea de sulf. Alte componente include grafit, sub formă de cenusa fină sau aerosoli organici.

Sursele acestor substanțe în atmosfera pot fi:

- primare, injectate direct în atmosfera;
- secundare, formate în atmosfera în cadrul proceselor de conversie gaz- particula.

Sursele primare ale particulelor fine sunt procesele de combustie efectuate în centrale termoelectrice si motoare diesel.

Sursele secundare ale particulelor fine din atmosfera sunt constituite în cadrul proceselor de conversie gaz-particula, considerate a avea contributia principala la formarea cetii atmosferice. În conversia gaz-particula, moleculele de gaz se transforma în particule lichide sau solide. Aceasta faza a transformarii poate avea loc în cadrul a trei procese: absorbtia, nuclearea si condensarea. Ceata atmosferica se poate întinde peste regiuni de mii de kilometri patrati, fiind cauzata de oxidarea SO_2 si NO_2 în sulfati si nitrati, ce se transforma în mase de aer care se misca relativ încet.

Cel mai bun exemplu de poluare a aerului îl constituie “**smog-ul**” (amestec de ceata si fum), care apare în multe orase din întreaga lume. Reactantii care produc cel mai întâlnit tip de smog sunt, în special, emisiile de la automobile. Cea mai evidenta manifestare a smogului o constituie pâcla, de culoare galben-marogri, care se datoreaza prezentei în aer a unor mici picaturi de apa, ce contin produse ale reactiilor chimice dintre substantele poluante din aer. Acest smog are de multe ori un miros neplacut, datorita componentilor gazosi. Produsele intermediare si finale ale reactiilor care au loc în smog pot afecta sanatatea oamenilor si pot provoca degradari plantelor, animalelor si anumitor materiale.

Una dintre cele mai importante caracteristici ale atmosferei Pamântului este aceea ca ea constituie un mediu oxidant, un fenomen datorat marii concentratii de oxigen diatomic, O_2 , pe care aceasta o contine. Aproape toate gazele care sunt eliberate în aer, fie ca sunt substante “naturale” sau “poluanti” sunt complet oxidate în aer, iar produsele finale sunt depozitate, în consecinta, pe suprafata Pamântului. Reactiile de oxidare sunt vitale pentru purificarea aerului.

Multe regiuni urbane din lume sufera de pe urma poluarii aerului, proces în decursul caruia sunt produse cantitati relativ mari de ozon la nivelul solului, O_3 , un constituent indezirabil al aerului, care este prezent în concentratii semnificative la altitudini mici, ca rezultat al reactiilor poluantilor, induse de lumina solara. Acest fenomen este denumit **smog fotochimic** si este uneori caracterizat ca fiind un “strat de ozon într-un loc nepotrivit”, pentru a contrasta cu ozonul stratosferic, benefic pentru viata pe Pamânt. Procesul de formare a smogului cuprinde în realitate sute de reactii chimice diferite, incluzând o multitudine de produse chimice ce apar simultan.

Principalii reactanti într-un proces de formare a smogului fotochimic sunt monoxidul de azot si hidrocarburile nearse, care sunt emise în aer ca poluanti, de la motoarele cu ardere interna si de la alte surse. Substantele care contin hidrocarburi si derivatii lor, ce se vaporizeaza usor, se

numesc *componente organice volatile* sau COV. Un alt ingredient vital în procesul de formare a smogului fotochimic îl constituie lumina solară, care servește la creșterea concentrației de radicali liberi ce participă la procesul chimic de formare a smogului.

Un nivel ridicat de ozon afectează materialele: întărește cauciucul, reduce durata de viață a unor produse de larg consum, cum ar fi anvelopele de automobile și îngălbenesc culoarea unor materiale, precum ar fi cele textile.

Pentru a îmbunătăți calitatea aerului din zonele urbane și a diminua smogul fotochimic trebuie redusă cantitatea de reactanți emiși în aer, în principal NO_x și hidrocarburi, continuând legături C=C, plus alte COV-uri. Din motive economice și tehnice, cea mai comună strategie a fost aceea de a reduce nivelul emisiilor de hidrocarburi.

Smogul fotochimic, care provine din oxizii de azot, este mai important decât smogul pe baza de sulf din multe orașe, în special în cele cu populație foarte mare și cu trafic dens. Smogurile fotochimice sunt oxidante.

Ozonul însuși este un poluant atmosferic daunător. Spre deosebire de substanțele chimice pe baza de sulf, efectul său asupra persoanelor robuste și sănătoase este la fel de grav, ca și asupra celor cu probleme respiratorii existente. Ozonul produce o iritație trecătoare a sistemului respirator, dând naștere la tuse, iritarea nasului și a gâtului, scurtarea respirației și dureri de piept, când se respiră profund.

Poluarea produsă de SO₂ și de sulfati poate cauza o scădere a rezistenței față de cancerul de colon și cel de sân.

Una dintre problemele de mediu cele mai serioase, cu care se confruntă astăzi multe regiuni ale lumii, este ***ploaia acidă***. Acest termen generic acoperă o varietate de fenomene, incluzând smogul acid, toate corespunzând precipitațiilor atmosferice a substanțelor acide. Ploaia acidă are o varietate de consecințe ecologice distrugătoare, iar prezenta particulelor acide în aer are efecte directe asupra sănătății populației.

Fenomenul ploii acide se referă la precipitațiile care sunt, în mod semnificativ, mult mai acide decât ploile “naturale” (nepoluate), ele însele ușor acide, datorită prezentei în acestea a dioxidului de carbon atmosferic, ce formează acidul carbonic. Acidul carbonic, H₂CO₃, ionizează parțial eliberând ionul de hidrogen și ionul de bicarbonat, cu o reducere corespunzătoare a *pH*-ului sistemului. Datorită acestei surse de aciditate, *pH*-ul unei ploi “naturale” nepoluate este de circa

5.6. Numai ploaia care are un caracter mult mai acid decât aceasta, cu un *pH* mai mic decât 5, este considerată a fi cu adevărat ploaie “acidă”, nivelul de aciditate al ploii în aerul curat fiind puțin mai mare decât cel datorat numai dioxidului de carbon. Acizii puternici, cum ar fi HCl, eliberați de erupția vulcanilor, pot produce ploi acide “naturale” temporare.

Cei doi acizi predominanți din ploaia acidă sunt acidul sulfuric, H_2SO_4 și acidul azotic, HNO_3 . În general, ploaia acidă este precipitată mult mai departe decât sursa de poluanți primari, respectiv dioxid de sulf, SO_2 sau oxizii de azot, NO_x . Acizii iau naștere în timpul transportului masei de aer care conține poluanții primari. De aceea, ploaia acidă este o problemă de poluare care nu respectă granițele unei țări, fiind transfrontalieră, datorită drumului lung pe care poluanții atmosferici sunt deseori transportați.

Pământul, vegetația și întinderile de apă sunt suprafețele pe care se acumulează depunerile acide. Întinderile de apă pure reprezintă cea mai mică porțiune a suprafeței terestre disponibilă pentru acestea, totuși efectul cel mai cunoscut este tocmai acidificarea acestor sisteme acvatice. Pădurea și vegetația pot fi considerate ca niște concentratori de acid. SO_2 , NO_2 și aerosoli acizi se depun pe vegetație în timpul perioadelor secetoase. În timpul ploilor, ele sunt spălate de către apa de ploaie cu *pH*-ul scăzut și ajung pe sol. Mare parte din aciditate este neutralizată de dizolvarea și mobilizarea mineralelor din pământ. Aluminiul, calciul, magneziul, sodiul și potasiul trec din sol în apele de suprafață.

Capacitatea solului de a tolera depunerile acide depinde în mod covârșitor de alcalinitatea sa. Structura solului este destul de variată, marea majoritate a suprafețelor fiind acoperită cu straturi de sol sărac, cu o capacitate relativ limitată de neutralizare. Sistemele acvatice aflate în zonele cu masive acumulări de zapadă, sunt subiectul unor dereglări ale *pH*-ului în timpul dezghețului de primăvară.

O a doua zonă de interes este cea care privește regenerarea pădurilor. Când depunerile acide trec în solul de pădure, procesele de filtrare afectează cantitativ și calitativ elementele nutritive existente. Dacă solul este prea sărac, sau dacă abia conține cantitățile adecvate de săruri minerale necesare pentru a susține o gamă variată de specii, pierderea continuă a unor cantități de minerale pot duce la o reducere a ratei creșterii copacilor în viitor, sau la descreșterea numărului de specii, adaptate supraviețuirii în anumite zone.

2.3. Efectele poluantilor aerului asupra materialelor si structurilor

Efectul principal al poluantilor din aer asupra metalelor este **coroziunea suprafetelor**, ce duce la pierderi de material de la suprafata si la alterarea calitatilor electrice ale metalelor. Metalele se împart în doua categorii: feroase si neferoase.

Metalele feroase contin fier, iar aici sunt incluse si diferitele tipuri de otel. Rata de coroziune a metalelor este influentata de trei factori: umezeala, tipul de poluant si temperatura. Mai sensibile la coroziune sunt probele expuse la tropice si în mediul marin, însa cele mai atacate de coroziune au fost cele din locurile poluate industrial. Valori ridicate ale coroziunii au fost înregistrate atât în centrul, cât si în suburbiile oraselor.

Metalele neferoase sunt supuse la coroziune, dar într-o masura mai mica decât cele feroase. Zincul este folosit adesea ca învelis protector pentru fier, formând fierul galvanizat. În instalatiile industriale expuse la SO_2 si umiditate, stratul de zinc este subiectul unei coroziuni care îi distruge capacitatea protectoare.

Aluminiul pare a fi rezistent la coroziunea SO_2 , la nivelul concentratiilor din aer. Aluminiul tinde sa formeze o suprafata protectoare care limiteaza o viitoare coroziune, în urma expunerii la SO_2 .

Cuprul si argintul sunt utilizati extensiv în industria electronica datorita conductivitatii electrice excelente. Aceste metale tind sa formeze o suprafata protecatore care inhiba o coroziune viitoare. Atunci când sunt expuse la H_2S , se formeaza un strat de sulf care creste rezistenta contactelor întrerupatoarelor electrice.

Grija majora în ceea ce priveste poluarea aerului este legata de **deteriorarea calcarului**, care este folosit în mod frecvent ca material de constructie.

Multe cladiri vechi din orase au fost expuse decenii la fumul urban, SO_2 si CO_2 . Ca urmare, suprafetele s-au pietrificat si au devenit subiectul atacurilor chimice ale gazelor acide. La umezeala, SO_2 reactioneaza cu calcarul (CaCO_3) formând sulfatul de calciu (CaSO_4) si gipsul ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Acesti doi sulfati sunt complet solubili, cauzând deteriorarea caramizilor si a mortarului. CO_2 si umezeala formeaza acidul carbonic, care transforma calcarul în bicarbonat, solubil în apa, putând fi spalat de ploaie. Prin acest mecanism se deterioreza statuile de marmura.

Efectele majore ale poluarii aerului asupra **tesaturilor** sunt murdarirea si scaderea rezistentei la tensiuni. Oxizii de sulf sunt considerati drept cauza unor mari pierderi în rezistenta.

Cel mai cunoscut efect este cel al daunelor provocate de catre poluantii din aer ciorapilor din nylon, datorat picaturilor de acid sulfuric. Bumbacul, cânepa, pânza si matasea artificiala se pot deteriora la expunerea în atmosfera continând SO₂. Anumite substante murdaresc tesaturile. Cresterea frecventei spalarii hainelor, pentru a îndeparta murdaria rezultata din purtarea lor duce la deteriorarea lor în cadrul procesului de curatare.

Printre daunele provocate tesaturilor de poluarea aerului se adauga si **decolorarea vopselelor** acestora. Ozonul a fost descoperit ca fiind o sursa de decolorare a materialului. Aceasta decolorare a fost observata la tesaturile albe care se îngalbeneau. Un proces foarte complex are loc atunci când vopselele migreaza la materialele presate, moi. Acestea din urma sunt foarte bune absorbante de gaze. Decolorarea este rezultatul interactiunii dintre dioxidul de sulf absorbit, vopsea si ozon. Aceasta combinatie, la nivele mari de umiditate, duce la decolorare a numeroase tipuri de materiale si vopsele.

Dioxidul de sulf afecteaza **compozitia pielii si hârtiei**, ducând la deteriorarea lor semnificativa. Grija principala este legata de distrugerea legaturilor în piele a cartilor din biblioteci. SO₂ absorbit de catre piele este transformat în acid sulfuric, care ataca structura pielii. Initial, marginile spatelui expus al cartii, încep sa se crape la încheieturi. În timp ce crapatura se extinde, mult mai multa piele este expusa si astfel, crapatura se largeste. Pot fi luate masuri de prevenire, prin expunerea la aer filtrat de particulele de dioxid de sulf. Se presupune ca acest proces introduce urme de metale care catalizeaza conversia dioxidului de sulf în acid sulfuric. Acidul sulfuric face ca hârtia sa fie mai fragila si mai sensibila la rupere si crapare.

Hidrogenul sulfurat reactioneaza cu pigmentii de baza ai plumbului la vopselele alb-negre si la cele usor colorate. S-a ajuns la concluzia ca vopsele bazate pe plumb pot **decolora suprafetele** în câteva ore, la o concentratie de 0,05 ppm H₂S.

Suprafetele zugravite, sunt de asemenea murdarite de catre anumite substante. Murdaria contaminata se poate atasa de vopsea si formeaza puncte focale pentru absorbtia gazelor la un viitor atac. Murdaria aflata pe acoperisuri, jgheaburi, jaluzele, plase, pervaze si alte protuberante este spalata eventual de pe suprafetele externe, daunând decoratiunilor.

Deși a fost cunoscută de ceva vreme, problema producerii de **crapături în interiorul cauciucului**, nu a fost legată de poluarea atmosferică. Cauciucul natural este compus din unități de izopreni polimerizați. Atunci când cauciucul este aflat în tensiune, ozonul ataca legătura dublă carbon-carbon, spargând eventual și legăturile C=C învecinate, prin efectul de domino. Numărul de sparturi din cauciuc, ca și adâncimea lor, este legată de concentrația de ozon din aerul ambiant. Produsele din cauciuc pot fi protejate împotriva atacului ozonului prin folosirea unor molecule de cauciuc înalt saturate, utilizarea cerii ca inhibitor, ce va străluci la suprafață și utilizarea unui strat de plastic sau hârtie pentru protecția suprafeței.

2.4. Efectele poluanților asupra sănătății și mediului înconjurător

Corpul uman, ca și celelalte sisteme biologice, are o capacitate uimică de a lua toate tipurile de substanțe chimice și de a le utiliza fie pentru suportul funcțiilor corpului, fie pentru a le elimina. Pe măsură ce capacitatea analitică s-a îmbunătățit, concentrații din ce în ce mai mici de substanțe chimice au fost observate în diferite părți din corp. Unele dintre acestea intra în corp prin inhalare. Componentele corpului care pot îngloba aceste substanțe sunt sângele, urina, țesutul moale, părul, dinții și oasele. Sângele și urina permit o îndepărtare mai rapidă a urmelor de substanțe decât țesutul moale, părul și oasele. Acumularea rezultă atunci când urmele de substanțe sunt depozitate într-un timp mult mai lung decât cel de eliminare. Acest proces poate fi inversat, dacă sursa de producere a substanțelor este eliminată.

Corpul poate elimina urme de substanțe într-o perioadă de la câteva ore la câteva zile, dar această perioadă poate fi chiar mai lungă, adeseori ani. Efectul acumulării în diferite sisteme depinde în mod hotărâtor de cantitatea de poluanți implicată. Multi poluanți pot fi detectați în concentrații mai mici decât cele care ar putea pune în pericol sănătatea organismului uman.

Funcția primară a sistemului respirator uman este aceea de a livra O_2 către sânge și de a îndepărta CO_2 din corp. Aceste două procese au loc atâta timp cât ciclul respirației se repetă. Din cauza interacției extensive a sistemului respirator cu atmosfera înconjurătoare, poluanții din aer sau urmele de gaz altele decât N_2 și O_2 pot fi livrate sistemului respirator.

Anatomia sistemului respirator este împărțită în trei regiuni: nazală, traheobronhială și pulmonară. Regiunea nazală este compusă din cavitățile nasului, gurii și gâtului. Regiunea traheobronhială începe cu traheea, se continuă cu tuburile bronhiale și cu sacii alveolari.

Regiunea pulmonara este compusa din bronhiile terminale si sacii alveolari, unde are loc schimbul de gaze cu sistemul circulator.

Aerul trece prin regiunea superioara si este umezit si adus la temperatura corpului prin cedare sau acceptare de caldura. Din cauza curgerilor diferite din fiecare sectiune ale regiunii respiratorii, particulele suspendate în aer si poluantii gazoși din aer sunt tratati diferit de catre plamân.

Comportamentul particulelor în interiorul plamânului este dependent de caracteristicile aerodinamice ale acestora. Prin contrast, factorul major pentru gaze este solubilitatea moleculelor gazoase în peretele interior al diferitelor regiuni ale sistemului respirator. Proprietatile aerodinamice ale particulelor depind de: marimea, forma si densitatea lor. Comportamentul de lant sau fibra poate depinde de orientarea sau directia de curgere. Depunerea particulelor în regiuni diferite ale sistemului respirator depinde de marimea lor. Deschiderile nazale permit particulelor mari de praf sa intre în regiunea nazala împreuna cu particulele de aer, mult mai fine. Particulele din atmosfera pot varia, în diametru, de la mai puțin de 0.01 μm până la mai mult de 50 μm . Particulele mai mari sunt depozitate în regiunea nazala, aceasta depunere datorându-se impactului cu firele de par si curburile cavitatii nazale, în timpul trecerii particulelor spre celelalte regiuni. Particulele mai mici trec prin regiunea nazala si sunt depozitate în regiunile traheobronhiale si pulmonare.

Sistemul respirator are câteva mecanisme de îndepartare a particulelor depozitate. Suflatul nasului, stranutul, tusea si înghititul ajuta la îndepartarea particulelor din caile superioare. Peretii traheobronhiali au cili fibrosi care matura fluidul mucos în sus, transportând particulele spre vârful traheei, unde sunt înghitite.

Gazele foarte solubile, precum SO_2 , sunt absorbite de catre caile superioare. Daca gazele sunt mai puțin solubile, cum ar fi NO_2 si O_3 , acestea pot penetra regiunea pulmonara. Gazele iritante stimuleaza neuroreceptorii din peretii respiratori si dau nastere la o varietate de raspunsuri cum ar fi stranutul, tusea, bronhoconstrictia si respiratia rapida. Gazul dizolvat poate fi eliminat prin procese biochimice sau se poate difuza în sistemul circulator.

Impactul poluarii aerului asupra fiintelor umane reprezinta o motivatie importanta care justifica controlul ei. Populatia receptor din zonele urbane include un spectru larg de caracteristici demografice din punct de vedere al: vârstei, sexului si starii de sanatate. În acest grup pot fi identificate urmatoarele subpopulatii sensibile: copii foarte mici, al caror sistem circulator si

respirator nu este îndeajuns de maturizat; bătrânii al caror sistem respirator și circulator funcționează defectuos; persoane cu boli preexistente precum astm, enfizem și boli de inimă. Aceste subpopulații prezintă reacții diverse la expunerea la poluanții din aer, față de populația obișnuită.

Poluanții din aer afectează în principal **sistemele respirator, circulator și olfactiv**. Sistemul respirator este calea principală de intrare a poluanților din aer, unii dintre aceștia putând altera funcțiile plămânilor.

Date despre efectele negative asupra sănătății provin din trei tipuri de studii: clinice, epidemiologice și fiziologice. Studiile clinice și epidemiologice sunt concentrate asupra subiecților umani, în timp ce cele toxicologice pe animale sau simple sisteme celulare.

Efectele mirosurilor asupra sănătății sunt greu de cuantificat, aparând stări de greață, vomă, durere de cap, respirație sacadată, tuse, deranjarea somnului, a stomacului, a poftei de mâncare, iritarea ochilor, nasului și gâtului. Cercetările făcute în condiții controlate au stabilit cantitativ schimbări în sistemele respiratorii și cardiovasculare.

Efectele poluării atmosferice asupra **plantelor** au fost clasificate ca simptome vizibile și efecte nesemnificative, nonvizibile. Poluanții majoritari din aer, fitotoxici plantelor sunt: ozonul, dioxidul de sulf, dioxidul de azot, flururile, și nitratul peroxiacetic. Plaja de efecte se întinde de la o mică reducere a recoltei până la un prejudiciu extensiv, vizibil, depinzând de nivelul și de durata expunerii.

Relația dintre **poluanții atmosferici și pădure** se poate clasifica în funcție de doză, în trei categorii: doză scăzută, doză intermediară și doză mare. În condițiile unei doze scăzute, sistemele forestiere acționează ca absorbant pentru poluanții din aer și, în unele instanțe, ca sursă. Al doilea nivel de interacțiune, nivelul de doză intermediară, poate duce la efecte măsurabile asupra ecosistemelor forestiere. Aceste efecte constau în reducerea creșterii pădurii, schimbări ale speciilor forestiere și sensibilitate la boli. Efectul oxidanților fotochimici, în principal al O₃ și a nitrului peroxiacetic (PAN), asupra pădurilor, a dus la schimbări în compoziția pădurii și la schimbarea sensibilității la boli. Au fost observate și schimbări în compoziția și calitatea estetică a pădurii. Interacțiunile din categoria dozelor intermediare pot induce efecte asupra ciclului de reproducere al speciilor, utilizării nutrienților, producției de biomasă și sensibilității la boli.

A treia categorie de interacțiuni este cea de doză mare. Efectele produse la acest nivel pot fi observate chiar și de către un observator ocazional. Rezultatele expunerii la o doză mare aduc prejudicii severe, sau chiar distrugerea pădurii. Condițiile acestei expuneri sunt asociate aproape întotdeauna cu sursele punctuale de emisie. Poluanții implicați sunt, cel mai adesea, SO₂ și acidul fluorhidric. Din punct de vedere istoric, cele mai daunatoare surse de poluare pentru ecosistemele forestiere înconjurătoare sunt topitoriile și instalațiile de reducere a aluminiului. Poluări severe, care au produs daune serioase au avut loc în câteva rânduri, iar dacă nu se va avea grijă pe viitor, vor putea apărea surse suplimentare de poluare.

În cazul **animalelor** este vorba de un proces de acumulare a poluanților din aer în două etape: în vegetația sau în furajul care le servește drept hrană, iar în secundar, este vorba de efectele ingestiei asupra animalelor. În afara de vegetația infectată, carnivorele (aici fiind incluși și oamenii) consumă micile animale și pot ingera astfel, substanțe chimice, printre care pesticide, erbicide, fungicide și antibiotice.

Grija sporită pentru mediul înconjurător a scos la suprafață importanța lanțului alimentar complet pentru sănătatea mentală și fizică a oamenilor.

Una dintre problemele cele mai recente ale creșterii animalelor este otrăvirea, prin aer, cu arsenic.

Mercurul din apă este transformat în metil de mercur de către vegetația acvatică. Peștii mici consumă această vegetație, iar ei, la rândul lor, sunt mâncați de peștii mai mari și chiar de către oameni. În general, nu pot fi comercializate pentru consum uman alimentele cu mai mult de 0.5 ppm de mercur.

Periodic, emisii accidentale ale unei substanțe chimice periculoase afectează sănătatea animalelor. Emisiile de fluor ale industriei producătoare de fosfați sau derivați ai acestora au produs daune importante vitelor din întreaga lume. Toleranța animalelor la fluor variază, vacile de lapte fiind cele mai sensibile iar pasarile cel mai puțin afectate.

Este un fapt demonstrat că, un consum sporit de săruri de aluminiu și de calciu poate reduce toxicitatea fluorului din organismul animalelor.

3. TEHNOLOGII ȘI ECHIPAMENTE PENTRU REDUCEREA EMISIILOR DE POLUANȚI ATMOSFERICI

3.1. Tehnologii și echipamente pentru reducerea emisiilor de substanțe aeropurtate

Substanțele aeropurtate, rezultate în urma manifestării unor fenomene naturale, dar și a activităților umane, reprezintă unul dintre poluanții importanți ai atmosferei. În plus, substanțele aeropurtate devin poluanți importanți ai celorlalți factori de mediu, datorită depunerii lor pe arii extinse.

Fenomenele naturale precum eroziunea, deșertificarea, deplasarea polenului și a semințelor diverselor plante, unele dintre ele inițiate și accelerate de activitățile umane, reprezintă, de asemenea, surse importante de poluare a atmosferei, cu substanțe aeropurtate.

Poluanții, aflați în suspensie în aerul atmosferic sau în gazele rezultate din diverse procese tehnologice, sunt amestecuri ce pot varia în game foarte largi, atât în ceea ce privește dimensiunile particulelor, cât și proprietățile fizice și chimice ale acestora.

Complexitatea substanțelor aeropurtate rezultă și din adsorbția sau absorbția de sulfati, nitrati și hidrocarburi, la nivelul particulelor de silicați sau carbonați, procese care pot fi facilitate de prezența vaporilor de apă. În general, substanțele aeropurtate, rezultate din procesele industriale, sunt de următoarele tipuri:

- cenușă zburătoare, ca amestec de oxizi de siliciu, aluminiu și fier și particule de carbon neurs; acest tip de poluant rezultă din procesele tehnologice de ardere a combustibililor, în scopuri energetice;
- oxizi de fier rezultați la furnalele din industria metalurgică;
- oxizi de calciu și de siliciu, rezultați din industria de fabricare a cimentului;
- sulfat de sodiu, rezultat din industria de celuloză și hârtie;
- particule de uleiuri, de solvenți și de coloranți, rezultate din industriile constructoare de mașini și din industria textilă.

Din punctul de vedere al poluării atmosferei cu substanțe aeropurtate, se operează, frecvent, cu termeni, precum: praf, fum și ceață sau cu termeni generici: aerosol, suspensoid și dispersoid.

Termenul de dispersoid are avantajul că este un termen generic, fiind descriptive și cuprinzând un tip mai general de dispersiune, decât termenul aerosol.

Dispersiile de particule, în gaze, sunt dificil de clasificat pe criteriul proprietăților lor fundamentale. În general, proprietățile, luate în considerare, se referă la mărimea particulelor și la viteza lor de sedimentare. Particulele mai mari de 100 μm pot fi excluse din categoria dispersiei, deoarece se sedimentează prea repede. Pe de altă parte, particulele mai mici de 1 μm se sedimentează foarte încet, astfel încât pot fi considerate ca și suspensii permanente.

Utilizarea termenilor descriptivi clasici, precum fum, praf și ceață, pare să fie metoda de clasificare cea mai convenabilă, deoarece se bazează pe modul de formare al dispersoizilor.

Rezultă, astfel, următoarele categorii:

- *Praful* este format prin pulverizarea sau dezintegrarea mecanică a materialului solid, în particule mici, prin procese cum sunt: măcinarea, concasarea, explozia etc. Mărimea particulelor de praf variază între 1 μm și 100 ÷ 200 μm . Desigur, există și particule cu dimensiuni mai mari, însă, acestea rămân, în suspensie, un timp scurt, astfel încât nu intră în categoria substanțelor aeropurtate. Particulele de praf au, în general, formă neregulată. Exemple uzuale de praf sunt: cenușa zburătoare, praful de rocă, făina etc. Nisipul este prea grosier pentru a intra în această categorie. Prafurile sunt foarte heterogene, atât ca mărime, cât și ca structură.
- *Fumul* provine din arderea unor substanțe organice (lemn, deșeuri de cauciuc, combustibili lichizi) și implică un anumit grad de opacitate. Fumul include mai mulți dispersoizi, care nu pot fi clasificați ca fiind prafuri sau cețuri (unele suspensii formate prin reacții chimice, fotochimice, prin condensare, volatilizare și prin pulverizare electrică). Exemple, în acest sens, sunt: transformarea fotoelectrică a SO_2 , în SO_3 , oxidarea magneziului, în cuptoare cu arc, și condensarea acidului stearic. Particulele de fum sunt foarte fine, având dimensiuni cuprinse între 0,1 μm și 1 μm . Acestea au formă sferică, dacă sunt de natură lichidă sau gudronoasă, și au forme neregulate, dacă sunt din material solid (negrul de fum). Datorită dimensiunilor lor foarte mici, particulele ce compun fumul rămân în suspensie zeci de minute sau, chiar, ore și se află într-o mișcare browniană rapidă.
- *Cețurile* sunt formate prin condensarea vaporilor de diverse substanțe chimice, rezultând, astfel, suspensii de picături. De asemenea, cețurile se pot forma prin atomizarea unor lichide. Mărimea particulelor din ceața naturală este cuprinsă între 5 μm și 100 μm . Prin

procese speciale de atomizare a lichidelor pot fi produse particule cu dimensiuni mult mai mici decât cele ale cețurilor naturale, ajungându-se la dimensiuni de ordinul fracțiunilor de micron. Unii dispersoizi industriali, așa cum sunt particulele de acid sulfuric, sunt incluși, uneori, în categoria cețurilor, cu toate că este mai corect să fie incluși în categoria de fum, datorită dimensiunilor mai mici de 1 μm , ale particulelor. Ceața atmosferică se caracterizează prin densitate optică apreciabilă, fapt ce determină reducerea vizibilității.

- Termenul de *smog* este derivat din combinația fumului cu ceața și, în mod corect, se referă la amestecul natural de ceață și fum (ultimul fiind un produs al activităților antropice). O utilizare eronată a acestei noțiuni, însă larg răspândită, în prezent, se referă la smogul urban, format, în mare măsură, prin reacțiile chimice complexe ale hidrocarburilor, aflate în atmosferă. Acest tip de smog nu este asociat, niciodată, cu ceața naturală, dimpotrivă, are intensitate maximă în atmosferă calmă, caldă și uscată.

Termenii frecvent utilizați pentru descrierea particulelor aeropurtate sunt dați în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Definirea termenilor care descriu substanțele aeropurtate

Termenul	Semnificația
Particule aeropurtate	Orice material, cu excepția apei pure, aflat în stare solidă sau lichidă, în aerul atmosferic sau în fluxurile de gaz, în condiții standard.
Aerosol	Dispersie de particule microscopice, solide sau lichide, într-un mediu gazos
Praf	Dispersie de particule solide, având dimensiuni mai mari decât cele corespunzătoare suspensiei coloidale, capabile de suspensie temporară, în aer.
Cenușă zburătoare	Particule fin divizate de cenușă, antrenate de fluxul de gaz; în componența cenușii zburătoare pot exista și particule fine de combustibil nears.
Ceață, Exalație	Aerosoli vizibili (condens de picături foarte fine).
Fum	Particule formate prin procese de condensare, sublimare sau prin reacții chimice, și care, predominant, au dimensiuni mai mici de 1 μm .
Ceață slabă	Dispersii de picături fine de lichid, a căror dimensiune este suficient de mare încât să determine căderea, relativ rapidă, a acestora.
Particulă	O cantitate distinctă de materie, aflată în stare solidă sau lichidă.
Fum de combustie	Mici particule antrenate de fluxul de gaze, rezultate în urma combustiei.
Funingine	Aglomerare de particule de carbon.

Principalele *categorii de instalații de depoluare a substanțelor aeropurtate* sunt:

- instalații de separare mecanică, din cadrul cărora fac parte camerele de sedimentare
- gravitațională și separatoarele centrifugale; în aceste instalații sunt utilizate forțele
- de gravitație și cele de inerție, pentru a extrage particulele, din fluxul de gaz;
- colectoare umede, reprezentate, în principal, de scruberele Venturi, în interiorul că-

- rora se pulverizează particule fine de lichid, pentru a reține particulele solide;
- filtre cu saci, mediul filtrant fiind format din diverse materiale, țesute sau nețesute,
- precum și din fibre, de la cele organice, la fibrele de sticlă;
- instalații de separare electrostatică sau electrofiltre.

În tabelul 3.2 este dată o prezentare sumară a proceselor industriale generatoare de substanțe poluante aeropurtate, precum și a mijloacelor de depoluare aplicabile fiecărei categorii de poluanți.

Tabelul 3.2. Procese industriale generatoare de poluanți aeropurtați și mijloace de control a acestora

Procesul tehnologic	Sursa de emisie	Substanțele emise	Metode și echipamente de control a poluării
Turnătorii de fier și oțel	furnale, cuptoare pentru topirea oțelului, mașini de sinterizat	oxizi de fier, praf, fum	cicloane, filtre cu saci, electrofiltre, colectoare umede
Turnătorii de fontă	instalațiile de formare, scuturare și turnare	oxizi de fier, fum, particule de metal și de ulei	scrubere, colectoare centrifugale uscate
Metalurgia neferoasă	furnale	fum, particule de metal de ulei și de vaselină	electrofiltre, filtre cu saci
Rafinarea petrolului	instalații de cataliză, incineratoare de nămol tehnologic	praf de catalizator, cenușă din nămolul tehnologic	cicloane, electrofiltre, scrubere, filtre cu saci
Fabricarea cimentului	cupatoare, concasoare, transportoare	produși bazici, praf de proces	filtre cu saci, electrofiltre, colectoare mecanice
Fabricarea celulozei și hârtiei	cuptoarele de recuperare, cuptoarele de var	prafuri de diverse substanțe chimice	electrofiltre, scrubere Venturi
Fabricarea acizilor fosforici și sulfurici	procesele termice, chimice și de măcinare a rocilor acidifiante	ceață acidă, praf	electrofiltre, instalații de reținere a ceței
Fabricarea cocsului	cupatoare, manipularea materialelor de calmare	praf de cărbune și de cocs, gudroane	proiectarea corespunzătoare a instalațiilor, operare și mentenanță atente
Fabricarea sticlei și a fibrelor de sticlă	cupatoare, instalații de turnare, conservare și transport	ceață acidă, oxizi alcalini, praf, aerosoli	filtre cu saci

Pentru alegerea soluției optime de colectare a substanțelor aeropurtate, trebuie să se țină seama de o serie de factori, ce caracterizează dispersoidul, dependenți, în principal, de procesul tehnologic ce îl generează, dar și de normele de emisie ce trebuie respectate. Dintre factorii cei mai importanți, pot fi enumerați următorii: proprietățile fizice și chimice ale particulelor;

- domeniul de variație al concentrației particulelor (încărcarea dispersoidului);
- domeniul de variație al debitului de gaz, evacuat de procesul tehnologic;
- temperatura și presiunea gazului;
- umiditatea;
- natura gazului, în care flotează particulele, prezentând importanță deosebită solu-
- bilitatea și agresivitatea chimică a gazului;
- spațiul disponibil, instalării sistemului de filtrare și colectare a particulelor;
- valorile normate pentru substanța poluantă, atât cele referitoare la calitatea aerului,
- cât și a solului, în puncte de măsură precis stabilite;
- costurile de investiție și de exploatare a instalației de depoluare.

3.2. Tehnologii si echipamente pentru reducerea emisiilor de oxizi de sulf

Reducerea emisiei de SO_x este necesară nu numai datorită toxicității acestora, cât și datorită capacității oxizilor de sulf de a forma, în atmosferă liberă, compuși chimici agresivi. Astfel, SO₂ intră în reacții fotochimice sau catalitice cu alți poluanți din atmosferă, formând trioxid de sulf (SO₃), acid sulfuric și diverse săruri ale acestuia. Substanțele aflate în componența particulelor aeropurtate și oxizii de azot, generate de procesele tehnologice de combustie, se comportă ca și catalizatori ai reacției de oxidare a dioxidului de sulf.

Oxizii de sulf sunt rezultatul oxidării sulfurului aflat, sub formă de combinații organice și anorganice, în combustibilii fosili. Concentrația sulfurului din combustibili poate varia în limite foarte largi, funcție de tipul combustibilului și de tehnologia de extracție. Astfel, gazele naturale au un conținut redus de sulf, cărbunii nesulfuroși pot conține până la 0,5 % sulf, cele mai multe sorturi de cărbuni energetici au o concentrație de 2 ÷ 2,5 % sulf, însă există cărbuni cu până la 10% sulf. O concentrație ridicată a sulfurului este specifică combustibililor lichizi grei și reziduurilor petroliere, ce pot conține 1 ÷ 4 % sulf. În combustibilii lichizi, sulfurul se regăsește, practic în totalitate, sub formă de combinații organice, iar în combustibilii solizi, până la 40 % din cantitatea totală de sulf se regăsește sub formă de compuși anorganici, mai ales pirite (FeS₂).

Arderea combustibililor solizi și lichizi poate polua, inadmisibil de mult, atmosfera, cu emisii de SO₂. Volumul mare al emisiei face necesară desulfurarea gazelor de ardere, controlul SO₂ putând fi realizat în următoarele etape ale procesului tehnologic:

- înainte de ardere, prin tratarea combustibilului;
- în timpul arderii, la nivelul focarului;
- după ardere, prin tratarea gazelor reci.

Prima categorie de tehnici mai poartă și denumirea de **tehnici precombustie**, acestea urmărind, într-o formă sau alta, reducerea cantității de sulf ce se introduce în focar. Metodele prin care se acționează la nivelul combustiei mai poartă denumirea de **metode intracombustie sau primare** și au la bază reacții de neutralizare a poluantului prin intermediul unor compuși alcalini, injectați în focar. Cele mai ridicate grade de desulfurare se obțin atunci când sunt tratate gazele de ardere pe traseul de evacuare a acestora la coșul de fum. **Tehnicile postcombustie sau secundare** pot fi de tip uscat, semiuscat (cvasiuscat) și umed, după cum sunt preponderente procesele de adsorbție sau de absorbție.

Principal, prin **tehnici de desulfurare precombustie** se urmărește reducerea cantității de sulf ce se introduce în camera de ardere. Soluția cea mai eficientă și cea mai radicală, în același timp, este aceea de schimbare a tipului combustibilului. Această soluție nu poate fi general aplicată, atât datorită disponibilului limitat de combustibili cu conținut foarte redus de sulf, cât și cheltuielilor necesare efectuării unor modificări majore asupra instalațiilor existente, cu durată reziduală de exploatare relativ mare. În afara gazelor naturale, care, practic, nu conțin sulf, toți ceilalți combustibili fosili au, în compoziția lor, cel puțin 0,5 % sulf. În aceste condiții, desulfurarea precombustie implică extragerea unei cantități din sulful existent în combustibil.

În cărbune, sulful există atât sub formă de combinații organice, cât și anorganice. Combinațiile anorganice sunt, în principal, pirite (FeS₂), sub formă de granule, ce pot fi îndepărtate, prin procedee fizice de spălare, cu apă sau medii mai dense, și separare gravitațională. Această tehnică poartă denumirea de îmbogățirea cărbunelui. Deoarece compușii organici ai sulfului sunt chimic legați în combustibilii fosili, pentru reducerea concentrației acestuia trebuie utilizate procese chimice, mult mai complexe și, deci, mult mai costisitoare. Astfel de procese pot fi cele de gazeificare a cărbunilor sau de conversie a acestora în combustibili lichizi, sintetici.

Principal, **tehnicele primare de desulfurare** constau în injectarea unui absorbant, direct în focarul cazanului, într-o zonă în care nivelul temperaturii este corespunzător evoluției reacțiilor de absorbție și neutralizare a SO_2 și SO_3 . Acest tip de desulfurare este aplicabil cazanelor în care se arde cărbune, unele aplicații, mai vechi, fiind realizate și pentru cazane în care se ardea păcură sulfuroasă. Absorbantul poate fi un compus calcic sau un compus sodic. Chiar dacă afinitatea compușilor sodici, în raport cu oxizii de sulf, este mai mare decât a compușilor calcici, în aplicațiile din termoelectrică se utilizează, practic în exclusivitate, compuși calcici, datorită costului mai redus al acestora și disponibilității mai mult decât acoperitoare. Această opțiune este justificată și prin faptul că eficiența tehnicilor intracombustie nu este foarte mare, o anumită cantitate de substanță neutralizantă rămânând nereacționată.

Metodele primare de desulfurare prezintă unele particularități, funcție de tehnica de combustie adoptată, și anume:

- combustia cărbunelui pulverizat,
- arderea în strat fluidizat.

Desulfurarea postcombustie presupune tratarea gazelor de ardere, pe traseul de evacuare a acestora la coșul de fum. Încadrarea sistemului de tratare în instalația de ardere este diferită, funcție de tipul tratării. Astfel, sistemul de desulfurare poate fi plasat după economizor, după preîncălzitoarele de aer sau după instalația de colectare a particulelor solide.

Tratarea SO_2 , prin acțiune postcombustie, se realizează, în majoritatea situațiilor, prin procedee care au la bază reacții de neutralizare cu compuși calcici (CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO), compuși ai magneziului (MgCO_3), compuși sodici (Na_2SO_4 , Na_2CO_3) sau cu NH_3 .

Funcție de tipul reacțiilor implicate în proces, de modul de conducere al acestora și de starea de agregare a sub-produselor rezultate, tehnicile secundare de desulfurare pot fi clasificate în următoarele categorii:

- procedee uscate,
- procedee semiuscate (cvasiuscate) sau semiumede,
- procedee umede.

Procedeele uscate realizează o legare fizică a SO_2 , pe când procedeele umede au la bază reacții ce determină legarea chimică a acestui poluant, într-o soluție apoasă sau într-o suspensie de

absorbant. În cazul procedurii uscat, reactivul, sub formă de pulbere sau granule foarte fine, este insuflat în fluxul de gaze de ardere, la nivelul tubulaturii de gaze, fără a fi necesară, în majoritatea situațiilor, o cameră de reacție, special destinată acestui scop.

Procedeele cvasiuscate implică atât absorbție, cât și adsorbție. Astfel, într-un reactor de evaporare se pulverizează o soluție sau o suspensie alcalină, ce leagă poluantul, preponderent prin absorbție. În urma evaporării fazei lichide, excesul de reactive adsorbte o cantitate de poluant, iar sub-produsele reacțiilor rezultă, întotdeauna, sub formă de cristale fine, ca și în cazul tehnicilor de tip uscat. Funcție de modul de injectare a substanței neutralizante, se disting două tipuri de tehnici cvasiuscate: tehnici semiuscate și, respectiv, tehnici semiumede. Cele două tipuri de tehnici nu diferă decât prin modul de injectare a reactivului. Astfel, în cazul procedurilor semiuscate, pulberea de substanță neutralizantă și apa se injectează pe două niveluri distincte, în timp ce, în cazul procedurilor semiumede, agentul neutralizant (suspensie de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în apă sau soluție de Na_2CO_3 în apă) este injectat, direct, sub formă concentrată.

În cazul **tehnicilor secundare de tip umed**, sub-produsele de reacție sunt, întotdeauna, în stare lichidă, sub formă de levigat (nămol de proces), fiind necesară tratarea suplimentară a acestora, pentru a evita poluarea altor factori de mediu. Neutralizarea umedă a SO_2 se desfășoară după desprăfuirea gazelor de ardere și conduce la formarea, în principal, a unor nămoluri de sulfiți, iar dacă oxidarea este suficientă, la formarea unor nămoluri de sulfați. Dacă aceste nămoluri de proces sunt direct deversate în mediu, se transferă poluantul din atmosferă către alt factor de mediu. Pentru a evita transferarea poluantului, levigatul trebuie tratat suplimentar și neutralizat, existând chiar posibilitatea utilizării sale pentru fabricarea ghipsului.

Majoritatea instalațiilor de desulfurare secundară umedă sunt echipate cu *camera de reacție speciale, numite turnuri de spălare, coloane de spălare sau scrubere*. Există și tehnologii ale căror instalații nu sunt echipate cu camere de reacție speciale, absorbantul fiind introdus direct în tubulatura de gaze.

3.3. Tehnologii si echipamente pentru reducerea emisiilor de oxizi de azot

Aerul atmosferic este poluat cu oxizi de azot, din categoria acestora făcând parte:

- monoxidul (NO),
- dioxidul (NO_2),
- trioxidul (N_2O_3),

- pentoxidul (N_2O_5)
- și protoxidul de azot (N_2O).

Dintre toți acești oxizi, cel mai important rol în poluarea atmosferică îl dețin NO_2 și NO_x . Generic, aceste două categorii de oxizi sunt denumite NO_x . Protoxidul de azot, considerat inițial ca fiind inofensiv, are un impact negativ asupra stratului de ozon.

În procesul de combustie, monoxidul de azot se formează prin trei mecanisme distincte, și anume:

- mecanismul termic;
- mecanismul formării oxidului de azot prompt sau timpuriu.
- mecanismul de formare a NO din azotul existent în combustibil.

Prin mecanismul termic și prin cel prompt, NO rezultă prin oxidarea azotului molecular, aflat în aerul necesar arderii, la temperatura înaltă din flacără și în condițiile existenței de oxigen în exces. Dacă în cazul mecanismului termic reacțiile sunt, în principal, reacții de oxidare, în cazul mecanismului prompt reacțiile de oxidare se desfășoară doar în finalul procesului.

Monoxidul de azot provenit din azotul existent în combustibil se formează în flacără, după un mecanism complex, necunoscut în intimitatea lui. Din azotul conținut de combustibil, se formează, inițial, compuși secundari ai azotului (HCN , NH_i și CN), care evoluează, în prezența oxigenului, în sensul formării de NO și azot molecular.

Principalii factori, care determină cantitatea de NO formată din azotul existent în combustibil sunt:

- conținutul de azot al combustibilului,
- concentrația de oxigen în flacără,
- timpul de reacție,
- temperatura flăcării.

Tratarea emisiilor de oxizi de azot este mai dificilă și mai complexă decât tratarea emisiilor de oxizi de sulf, principalele dificultăți rezultând din insolubilitatea monoxidului de azot în soluții apoase.

Tehnicile de control a emisiilor de oxizi de azot, indiferent de etapa procesului de combustie în care sunt aplicate, trebuie să fie rezultatul analizei parametrilor care influențează

cantitatea de NO_x generată, în concordanță cu valorile normate de emisie și de imisie ale poluantului.

Parametrii care influențează cantitatea de NO_x, produsă în generatoarele de abur, pot fi clasificați astfel:

- geometria și de modul de exploatare a cazanelor energetice:
 - temperatura în zona arderii,
 - coeficientul de exces de aer,
 - tipul și amplasarea arzătoarelor,
 - sarcina cazanului;
- calitatea combustibilului:
 - conținutul de azot.
 - puterea calorică;
- conținutul de materii volatile din cărbune:
 - cantitatea,
 - temperatura și viteza de degajare a materiilor volatile.

Tehnicile de control a emisiilor de NO_x pot fi aplicate la nivelul focarului sau la nivelul canalelor secundare de gaze de ardere. Tehnicile intracombustie poartă denumirea de **metode primare de tratare**, iar cele postcombustie poartă denumirea de **metode secundare**. Pentru reducerea accentuată a emisiei de NO_x pot fi aplicate simultan metode primare și metode secundare de tratare, combinații de două metode secundare sau metode secundare care asigură, simultan, și desulfurarea gazelor de ardere.

Spre deosebire de tehnicile de desulfurare a gazelor de ardere, în cazul tehnicilor de denitrurare nu există metode de reducere a emisiei, aplicabile încă din etapa de preparare a combustibilului. În plus, o parte din emisia de NO_x provine din transformarea azotului existent în aerul necesar arderii, iar utilizarea unor amestecuri de gaze inerte și oxigen este departe de a fi economic aplicabilă, la scară industrială. Cu toate acestea, poate fi considerată ca fiind o metodă de control, de tip precombustie, alegerea unui combustibil cu conținut redus de azot. Astfel, gazele naturale nu au azot în compoziția lor, iar combustibilii lichizi au azot organic mai puțin decât cărbunii energetici. Dacă concentrația azotului în combustibil este mai mică de 1,5 %, practic, nu mai este necesară aplicarea nici unui procedeu de reducere a emisiei de NO_x.

Tehnicile primare, aplicabile la nivelul focarelor generatoarelor de abur, acționează asupra acelor parametri ai combustiei care influențează semnificativ cantitatea de NO, indiferent de mecanismul prin care aceasta este generată în focar, fără aportul unor reactivi suplimentari.

Deoarece temperatura ridicată și excesul mare de oxigen în zona combustiei conduc la formarea unei cantități importante de oxizi de azot, este justificat ca, prin metode intracombustie, să se urmărească scăderea simultană a temperaturii și a coeficientului de exces de aer. Nu trebuie neglijat, însă, faptul că, pe lângă temperatură și cantitatea de oxigen, concentrația azotului organic, puterea calorică, conținutul și viteza de degajare a materiilor volatile sunt parametri ce influențează, considerabil, cantitatea de oxizi de azot, generată în focarele cazanelor energetice.

În concluzie, se poate afirma că factorii care influențează decisiv formarea oxizilor de azot sunt în strânsă legătură cu:

- tipul combustibilului,
- geometria generatoarelor de abur,
- modul de exploatare al acestor instalații.

Pe lângă acești factori, care țin strict de formarea unei anumite cantități de oxizi de azot, metodele intracombustie trebuie să țină seama și de o serie de factori secundari, care influențează eficiența procesului tehnologic de combustie și durata de viață a instalației de ardere. Asemenea factori sunt:

- stabilitatea flăcării,
- cantitatea de carbon nears în cenușa zburătoare,
- cantitatea de zgură,
- viteza de corodare țevelor vaporizatorului.

Din punctul de vedere al evoluției lor **tehnicele intracombustie** pot fi clasificate astfel:

- *generația I:*
 - reducerea coeficientului de exces de aer;
 - reducerea temperaturii de preîncălzire a aerului necesar arderii, fapt care determină o oarecare reducere a temperaturii din focar;
 - injectarea unei cantități mai mari de combustibil prin unele arzătoare și reducerea cantității prin altele;
- *generația a II-a:*

- utilizarea unor arzătoare, de construcție specială, prin intermediul cărora aerul, necesar arderii, se introduce etapizat, creându-se astfel, o zonă de flacără în care au loc reacții de reducere a oxizilor de azot;
- recircularea gazelor de ardere în focar, astfel încât se utilizează o cantitate de gaz cu concentrație redusă de azot, procedeul fiind similar cazului în care s-ar introduce un amestec de oxigen și gaz inert;
- introducerea unei cantități din aerului necesar arderii, la partea superioară a focarului, în scopul definitivării combustiei incomplete, de la partea inferioară a acestuia;

➤ *generația a III-a:*

- utilizarea unor arzătoare de construcție specială și dispunerea acestora în registre de înălțime mai mare, astfel încât combustia este stabilă și distribuită pe întreaga înălțime a camerei de ardere;
- introducerea unei cantități suplimentare de combustibil, în zona mediană a focarului, în condițiile unei combustii substoichiometrice, creându-se astfel o zonă puternic reducătoare.

Tehnicile secundare de control a emisiilor de NO_x ale instalațiilor de combustie constau, în principiu, în tratarea gazelor de ardere cu anumiți reactivi. Reacțiile chimice se pot desfășura, eventual, în prezența unui catalizator. Gradul de epurare, ce caracterizează aceste tehnici de control este net superior celui corespunzător metodelor primare, însă, costurile de investiție, de exploatare și de întreținere ale instalațiilor aferente sunt semnificativ mai mari.

Clasificarea tehnicilor secundare, a căror denumire generică este aceea de tehnici DENOX, este dată în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Clasificarea tehnicilor postcombustie de control a emisiilor de NO_x

Metode post-combustie	Procedee uscate	Reducerea selectivă noncatalitică (Selective Non-Catalytic Reduction)	
		Reducere catalitică	Selectivă (Selective Catalytic Reduction)
			Neselectivă (Non-Selective Catalytic Reduction)
		Adsorbția pe carbon activ sau oxid de cupru ^{*)}	
		Reducere prin intermediul fluxurilor de electroni accelerați ^{*)}	
	Procedee umede ^{*)}	Oxidare – absorbție – reducere	
		Oxidare – absorbție	
		Absorbție – reducere sau Absorbție – oxidare	
^{*)} Procedeele sunt utilizate simultan și pentru controlul emisiei de SO ₂ .			

Reducerea catalitică selectivă (SCR) ca tehnică de reducere secundară a emisiilor de NOx este, actualmente, cea mai utilizată (aproximativ 90 % din totalul instalațiilor aflate în exploatare) și asigură reducerea cu $80 \div 90$ % a conținutului de NOx din gazele de ardere. Creșterea gradului de epurare, până la valori apropiate de 95 %, implică utilizarea unor sisteme hibride de catalizatori, atât în ceea ce privește compoziția, cât și realizarea constructivă.

Principal, metoda reducerii catalitice selective (SCR) are la bază reacția de reducere a NOx, de către amoniac (NH_3), în prezența unui catalizator și la temperaturi de ordinul a $300 \div 400^\circ\text{C}$. Reacțiile de bază sunt exoterme și evoluează în sensul reducerii oxizilor de azot, la azot molecular, evident netoxic, și apă.

Catalizatorul reprezintă partea esențială a unei unități SCR, fapt reflectat și de costul ridicat al acestuia. Pentru realizarea straturilor catalitice ale unităților SCR pot fi utilizate următoarele substanțe: pentoxid de vanadiu (V_2O_5), trioxid de fier (Fe_2O_3), oxid de mangan (MnO_2), oxid de crom (CrO_3), oxid de titan (TiO_2), trioxid de wolfram (WO_3), precum și compuși de bază de Ag, Cu, Mo. Substanța catalitică este fixată la suprafața sau în masa unui suport ceramic, de zeolit sau de Al_2O_3 .

Tehnologiile realizate pe principiul **reducerii non-catalitice selective (SNCR)** sunt disponibile pe piața sistemelor de reducere a emisiilor de NOx, generate prin arderea combustibililor fosili. Instalațiile bazate pe această tehnologie sunt, actualmente, mai puțin utilizate decât unitățile SCR, cel puțin sub forma unităților independente. În același timp, însă, se utilizează, pe scară din ce în ce mai largă, sistemele combinate pentru reducerea emisiilor de NOx, tehnica SNCR fiind frecvent utilizată, în combinație cu tehnici intracombustie sau în cascadă cu unități SCR. De asemenea, unitățile SNCR sunt, frecvent, asociate instalațiilor de arderea cărbunelui în strat fluidizat, unde recircularea permanentă a cenușii asigură un timp de rezidență adecvat, la o temperatură foarte apropiată de aceea ideală reducerii monoxidului de azot.

Principal, tehnica reducerii non-catalitice selective constă în injectarea unui agent reducător, în fluxul de gaze de ardere, din acest punct de vedere fiind similar tehnicii reducerii catalitice selective. Pe de altă parte, însă, inexistența catalizatorului implică un aport suplimentar de energie, sub formă de energie termică, pentru a compensa energia de activare a acestuia și, implicit, pentru a asigura o cinetică corespunzătoare a reacțiilor de reducere. Astfel, agentul

reducător este injectat într-o zonă a cazanului în care temperatura fluxului de gaze este cuprinsă, cu aproximație, între limitele $850 \div 1150$ °C.

Agentul reducător, utilizat în cazul tehnicii SNCR, poate fi amoniacul (NH_3) – ca și în cazul unităților SCR, ureea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), metilamina și etildiamina. Cel mai frecvent se utilizează NH_3 și $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ceilalți agenți reducători fiind utilizați, actualmente, doar în teste comparative, sub forma unor amestecuri reducătoare complexe.

Spre deosebire de sistemele SCR, sistemele *SNCR reduc doar emisia de NO* din gazele de ardere, fără a afecta cantitatea de NO_2 . Ponderea principală, în totalul emisiilor de NO_x a cazanelor energetice, o deține emisia de NO. Cel puțin la ieșirea din focar (în zona optimă de temperaturi a reacțiilor specifice sistemelor SNCR), cantitatea de NO reprezintă 95 % din total NO_x , restul de 5% reprezentând emisia de NO_2 . În aceste condiții, nu pare a fi o deficiență, majoră, faptul că NO_2 nu intră în reacțiile de reducere, totuși, acesta este unul dintre motivele pentru care capacitatea sistemelor SNCR, de a reduce cantitatea globală de NO_x , este inferioară celeia a sistemelor SCR.

Pe lângă avantajele economice, instalațiile SNCR sunt avantajoase și prin simplitatea lor, prin dimensiunile relativ reduse, prin aplicabilitatea în cazul depoluării acelor gaze care pot contamina rapid catalizatorii, prin flexibilitatea în funcționare și prin adaptabilitatea lor la funcționarea simultană cu alte tehnici, primare sau secundare, de reducere a emisiilor de NO_x .

Dezavantaje, precum grad de denitrurare mai redus, pierderi tehnologice de NH_3 mai mari, emisie mai mare de N_2O și de CO sunt, pe deplin, compensate de avantajele instalațiilor SNCR.

Bibliografie selectivă

1. Petre (Neagu) M., *Tehnologii necatalitice pentru depoluarea atmosferei*, Editura Universității Petrol-Gaze din Ploiești, 2007
2. Strățulă C., *Purificarea gazelor*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
3. Istrate M., *Tehnologii si instalatii pentru reducerea emisiilor poluante- Controlul emisiilor in termoeenergetica*, Editura Iasi, 2004
4. Lăzăroiu Gh., *Solutii moderne de depoluare a aerului*, Editura AGIR, 2006.