

SESTAVA ATMOSFERE (homosfera)

100 km

■ Sestava današnje atmosfere

■ Večinoma plini: 99 % molekul

■ Delimo v dva dela:

■ Fiksni plini:

● Razmerja med njimi se ne spreminjajo bistveno ne s časom, ne s krajem.

■ Spremenljivi plini:

Table 3.2. Volume Mixing Ratios of Fixed Gases in the Lowest 100 km of the Earth's Atmosphere

Gas	Chemical Formula	Volume Mixing Ratio	
		Percent	ppmv
Molecular nitrogen	N ₂ (g)	78.08	780,000
Molecular oxygen	O ₂ (g)	20.95	209,500
Argon	Ar(g)	0.93	9,300
Neon	Ne(g)	0.0015	15
Helium	He(g)	0.0005	5
Krypton	Kr(g)	0.0001	1
Xenon	Xe(g)	0.000005	0.05

Table 3.3. Volume Mixing Ratios of Some Variable Gases in Three Atmospheric Regions

Gas Name	Chemical Formula	Volume Mixing Ratio (ppbv)		
		Clean Troposphere	Polluted Troposphere	Stratosphere
Inorganic				
Water vapor	H ₂ O(g)	3,000–4.0(+7) ^a	5.0(+6)–4.0(+7)	3,000–6,000
Carbon dioxide	CO ₂ (g)	365,000	365,000	365,000
Carbon monoxide	CO(g)	40–200	2,000–10,000	10–60
Ozone	O ₃ (g)	10–100	10–350	1,000–12,000
Sulfur dioxide	SO ₂ (g)	0.02–1	1–30	0.01–1
Nitric oxide	NO(g)	0.005–0.1	0.05–300	0.005–10
Nitrogen dioxide	NO ₂ (g)	0.01–0.3	0.2–200	0.005–10
CFC-12	CF ₂ Cl ₂ (g)	0.55	0.55	0.22
Organic				
Methane	CH ₄ (g)	1,800	1,800–2,500	150–1,700
Ethane	C ₂ H ₆ (g)	0–2.5	1–50	—
Ethene	C ₂ H ₄ (g)	0–1	1–30	—
Formaldehyde	HCHO(g)	0.1–1	1–200	—
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	—	1–30	—
Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (g)	—	1–30	—
Methyl chloride	CH ₃ Cl(g)	0.61	0.61	0.36

^a4.0(+7) means 4.0×10^7 . —, indicates that the volume mixing ratio is negligible, on average.

ONESNAŽENJE ZRAKA

■ Nekateri sem štejejo tudi:

- hrup
- toploto
- radiacijo
- svetlobno onesnaževanje

■ Dva tipa onesnaževal:

- **Primarni polutanti:** emitirani direktno v zrak iz nekega vira, npr. CO_2 kot stranski produkt sežiga.
- **Sekundarni polutanti:** tvorijo s kemijskimi reakcijami iz primarnih polutantov, npr. smog in ozon.

ONESNAŽENJE ZRAKA

■ Zmanjševanje emisij v industriji:

- elektrostatski precipitatorji
- filtri
- C adsorberji
- kondenzatorji
- cikloni
- katalizatorji

■ Vpliv onesnaženega zraka na ljudi:

- **Direktne** posledice so smrt zaradi astme, bronhitisa in alergij,
- **Indirektne** pa razne srčne bolezni, splavi....

ČISTILNE NAPRAVE

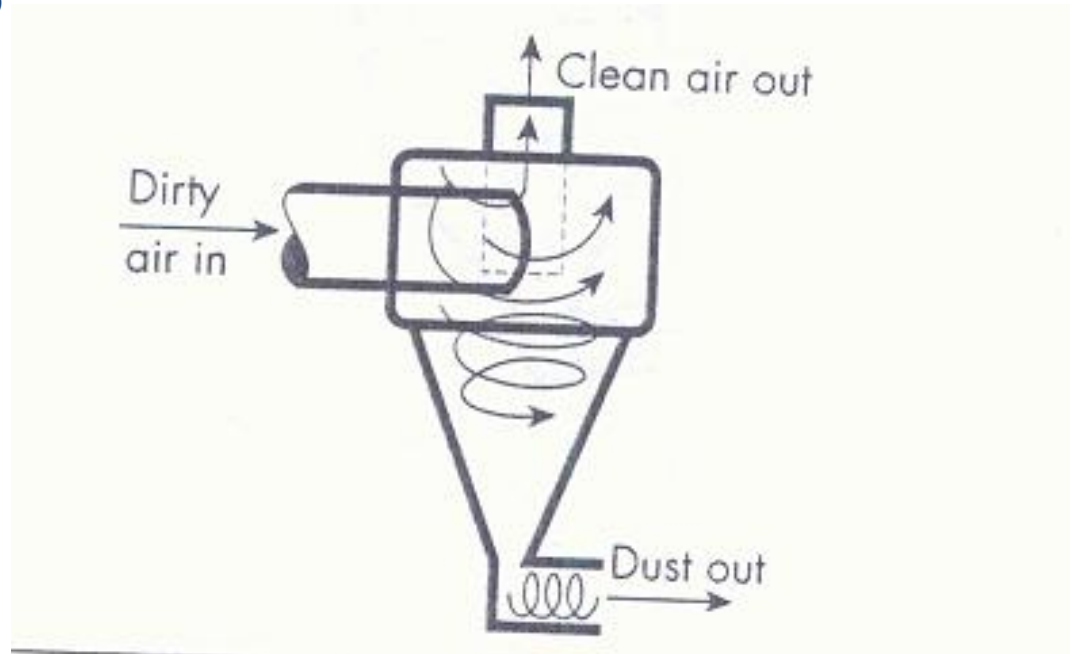
Način čiščenja - vrsta in velikost polutantov/onesnaževal:

- plini: 0,0001 mikrometra
- delci: več kot 0,1 mikrometra

ČISTILNE NAPRAVE

■ Delci - **CIKLON**:

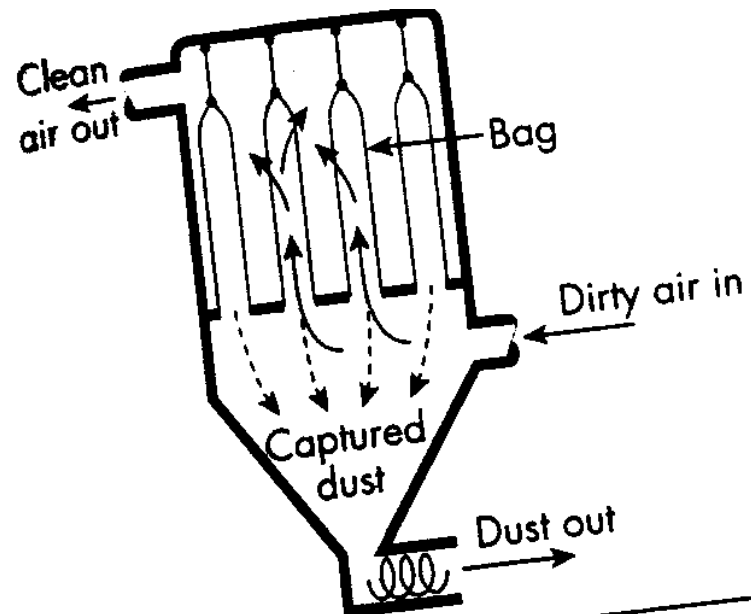
- ✿ zrak v konusni cilindri, ne v sredini
- ✿ tvori se močan vrtinec
- ✿ delci gredo ob stene, se zaradi frikcije upočasnijo
- ✿ padejo na dno



ČISTILNE NAPRAVE

■ Delci - VREČE/FILTRI IZ BLAGA:

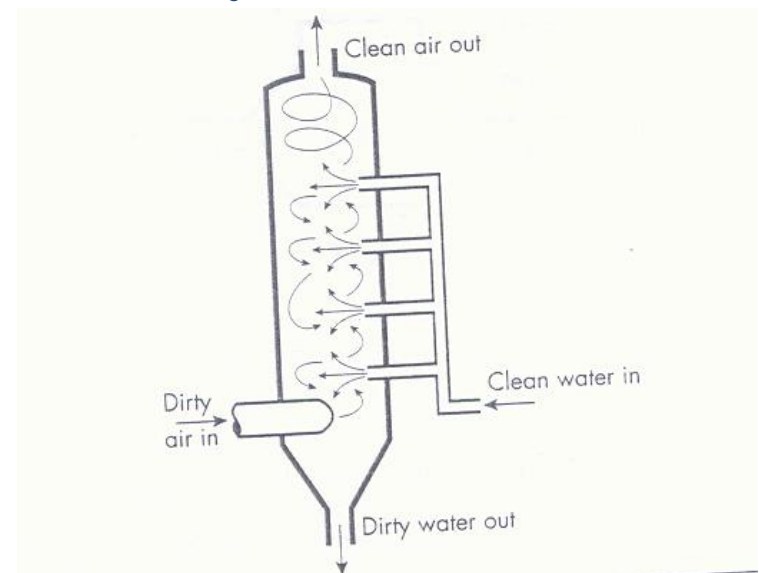
- ✿ kot vakumski sesalci
- ✿ delci se ujamejo na blago, vežejo s površinskimi silami
- ✿ zbirajo prah, občasno jih praznimo
- ✿ odstranijo tudi zelo majhne delce
- ✿ občutljivi: vlaga/T



ČISTILNE NAPRAVE

Delci - PRŠILNI FILTER/SCRUBBER:

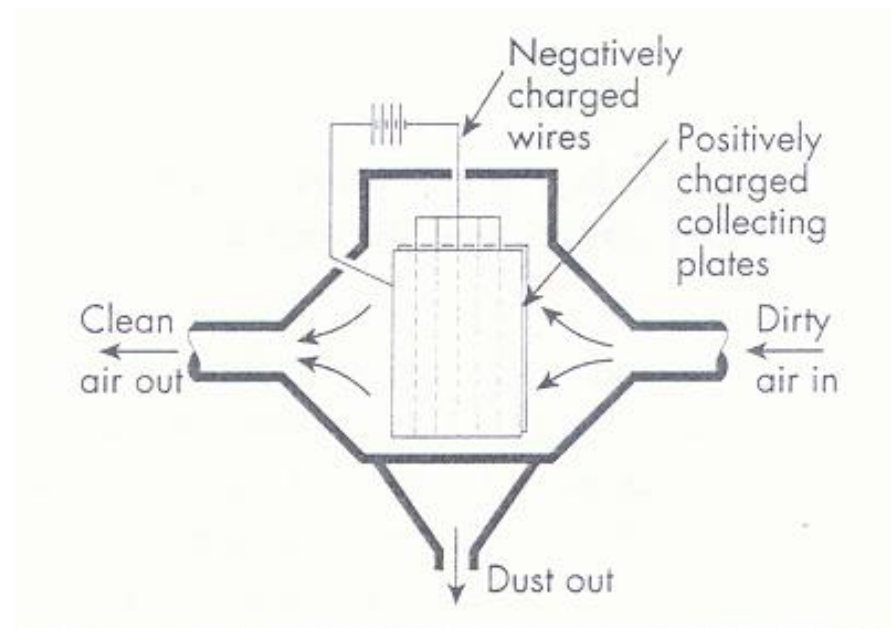
- ✿ za večje delce
- ✿ povzročajo izpuste vodne pare, so moteči za okolico
- ✿ odpadki ostaja v vodni fazi - potrebno čiščenje
- ✿ imamo stik med vodo in zrakom
- ✿ voda vstopa skozi malo odprtino, se vrtinči
- ✿ manjši so vodni in zračni mehurčki, bolj učinkovito



ČISTILNE NAPRAVE

Delci - ELEKTROSTATSKI PRECIPITATORJI:

- delce nabijemo z elektroni iz viskonapetostne elektrode
- delci nato potujejo na + nabito zbiralno elektrodo
- odstranimo iz elektrode
- brez premičnih delov, samo vir električne energije
- učinkoviti za zelo majhne delce



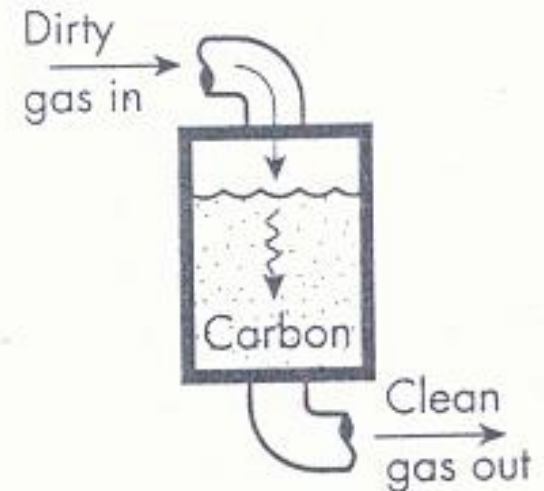
ČISTILNE NAPRAVE

Plini - MOKRI FILTRI/SCRUBBER:

- plini se raztopijo v vodi
- kemikalija v vodi, ki reagira s plinom (ponavadi za SO_2)

Plini - ADSORPCIJA:

- plini se veže na aktiven adsorbent (AO)



ČISTILNE NAPRAVE

■ Plini - **INCINERACIJA**:

- ✿ plini se osidirajo do vode in CO_2
- ✿ uporaba katalizatorjev

■ Primer - **SO_2** :

- ✿ kemijska reakcija s CaO :



- ✿ oba produkta slabo topna, ločimo z gravitacijo
- ✿ Lahko ju uporabimo za produkcijo H_2S ; H_2SO_4 ...

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

vodna para

- Hidrološki cikel zemlje.
- **Ni polutant !**
- Hitro adsorbira IR radiacijo.
- Pri nižjih T manj, saj kondenzira.
- Toplogredni plin, atmosfera se segreva, več vodne pare lahko zadrži, ta lovi toploto, ki bi se lahko sprostila, se še segreva.
- Brez pare T manj kot 0 st.C.
- Koncentracija pare se vertikalno spreminja, zniža z nižjo T v višini: 50% v prvih 1,5 km.

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

- Bistven vzrok za pojav tople grede, zniževanje koncentracij stratosferskega ozona.
- Odgovoren za naravno kislost dežja in tako posredno vpliva tudi na pojav kislega dežja.
- **Ni klasičen polutant.**

■ Viri CO₂:

- Heterotrofni bakterijski procesi
- Aerobna respiracija rastlin, živali, gliv, protozojev
- Evaporacija raztopljenega CO₂ iz oceanov
- Fotoliza
- Vulkanske emisije (izvor CO₂ na planetu)
- Sežig biomase
- Sežig fosilnih goriv

■ Poraba CO₂:

- Fotosinteza
- Raztapljanje v oceanih (karbonat, bikarbonat).
- Transfer v zemljo.
- Proces na karbonatni podlagi:



Ogljikov dioksid (CO₂)

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Ogljikov monoksid (CO)

- Sodeluje pri tvorbi ozona v urbanih območjih.
- Njegova oksidacija v CO_2 vpliva na klimo.
- Vpliva na kvaliteto zraka v zaprtih prostorih.
- Zakonodaja: 1970 - **Clean Air Act Amendments** (ZDA)
 - Viri CO:
 - Slabo delovanje motorjev z notranjim izgorevanjem.
 - Gozdni požari.
 - Sežig biomase.
 - Poraba CO:
 - Oksidacija do CO_2
 - V zemljo.
 - Raztapljanje v oceanih: počasi, ker je slabo topen.
- Razmerje CO_2/CO :
 - koncentracija kisika,
 - T,
 - zadrževalni čas,
 - turbulenca v sežigni komori.
- Več nastaja v mobilnih kot v fiksnih virih.

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Metan (CH₄)

- Je toplogredni plin.

- Adsorbira termično IR radiacijo 25 X bolj kot CO₂. Kljub temu je vpliv CO₂ bolj izrazit, saj ga je v ozračju več.

- Vpliva na tvorbo fotokemičnega smoga.

Viri CH₄:

- Metanogene bakterije (riževa polja: 12 %).
- Izpusti med pridobivanjem fosilnih goriv.
- Živinoreja (govedoreja: 17 %)
- Močvirja: 23 %

■ Poraba CH₄:

- Kemijske reakcije.
- Najpomembnejše reakcije s OH radikali:
$$\text{CH}_4 + \text{OH} + 9 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 0,5 \text{H} + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_3$$
- V zemljo.
- Metanotrofne bakterije.

80 % metana v atmosferi je biogenega izvora.

- 60 % letnih emisij je antropogenih (agrikultura)

- Količina metana v atmosferi: **1,8 ppm** (0,8 ppm sredi 1880)

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Ozon (O₃)

- Dva tipa ozona: **zaželjen** in **nezaželjen**
- Škodljiv: 1970 - **Clean Air Act Amendments** (ZDA)
- **Stratosfera**: Adsorbira UV žarke in tako tvori ščit za organizme na zemlji.
- V okolje se ne emitira, lahko le nastaja s kemijsko reakcijo.
- Količina ozona v atmosferi: **20 - 40 ppb** (0 m)
30 - 70 ppb
- Vpliv na ljudi: - 0,15 ppm: glavobol
- 0,30 ppm: kašelj

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Žveplov dioksid (SO_2)

- Škodljiv: 1970 - **Clean Air Act Amendments** (ZDA)
- Emisije in koncentracije zakonsko regulirane v številnih državah.
- Tvori H_2SO_4 , kar povzroča kislost dežja, vpliva tudi na ozonsko plast in s tem na globalno klimo...

■ Viri SO_2 :

- Kemijska oksidacija biološko proizvedenega dimetilsulfida ali $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$.
- Sežig fosilnih goriv.
- Rudarstvo.
- Vulkanske emisije.

■ Poraba SO_2 :

- Kemijske reakcije (H_2SO_4)
- V zemljo.
- Raztapljanje v morski vodi in kapljicah v oblakih.

■ Količina žveplovega dioksida v atmosferi: **1 - 30 ppb**
notri : zunaj = **0,1 : 1 - 0,6 : 1**

■ Vpliv na ljudi: adsorbira se na sluznico, tvori se kislina, ki lahko poškoduje pljuča.

■ V ZDA v letih 1983-2002 33 % zmanjšanje emisij (EPA).

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Dušikovi oksidi (NO_x)

- NO_x = NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅
- Pomembna: NO_x = NO + NO₂

Razmerje NO/NO₂ je odvisno od svetlobe (ki je pogoj za pretvorbo NO₂ v NO) in ozona, ki sodeluje pri pretvorbi NO v NO₂.

- NO_x = Termalni NO_x + Gorivni NO_x

O in N iz zraka sta dovolj segreta (1000 K), da se N oksidira

Oksidacija N komponent v gorivu:

-Zemeljski plin: 0%

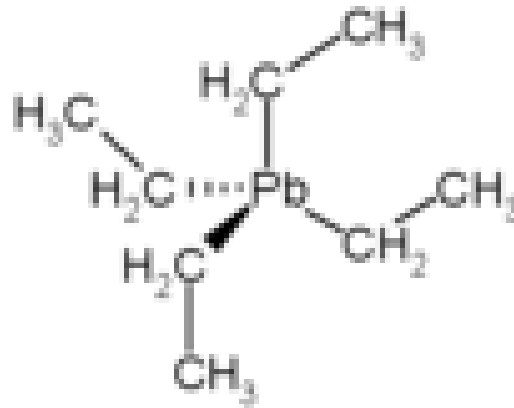
-Premog: 3%

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Svinec

- Škodljiv: 1976 - v zakonodaji ZDA
- Emisije in koncentracije zakonsko regulirane v številnih državah.
 - Viri Pb:
 - Motorji z notranjim izgorevanjem.
 - Proizvodnja baterij.
 - Predelava svinčene rude.
 - Odlaganje trdnih odpadkov.
 - Poraba Pb:
 - Odlaganje v zemljo, ledenike, oceane.
 - Inhalacija.
- Svinčev tetraetil
- Zmanjšanje emisij Pb v ZDA: **1970/1997 = 219.000/4.000 ton**
- Vpliv na ljudi: akumulira se v krvi, kosteh in mehkih tkivih
vpliv na živčevje, povzroča duševno zaostalost, srčne bolezni, visok krvni tlak...

Oktansko število



- Izraža odpornost goriva proti samovžigu.
- Vžig goriva: pri enakih pogojih kot zmes izooktana (%) v heptanu
- Odvisno od: dodatkov gorivu, načini destilacije
- Bolj je gorivo odporno, višje je oktansko število
- Primer:
 - petrolej: nad 40
 - navadni bencini: nad 60
 - superbencini: nad 93
- Oktansko število določa kompresijsko razmerje v motorju
- Svinčev tetreatil: poveča odpornost na klenkanje
- Zdaj namesto njega? **PAHi**

ONESNAŽENJE Z ORGANSKIMI SNOVMI

BHOPAL, Indija (1984)

- V noči 2/3 december 1984: Union Carbide Plant: 27 t metilizocianata
- Posledice:
 - 500.000 izpostavljenih
 - 2000 mrtvih
 - 150.000-600.000 trpi posledice

Slepota

Dihalni sistem

Reproduktivni organi

- še vedno pravno neurejejo in nesanirano

SEVESO, Italija (1976)

- dioksin
- okolica Milana
- 150.000 ljudi

LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Nevarne organske snovi

■ Lastnosti organskih snovi:

- Strupene,
- Kancerogene,
- Mutagene,
- Teratogene,
- Nevrotoksične,
- Vplivajo na reproduktivni sistem,
-

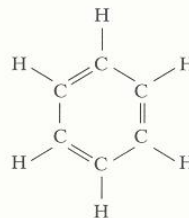
LASTNOSTI POSAMEZNIH KOMPONENT ATMOSFERE

Nevarne organske snovi - motorna vozila

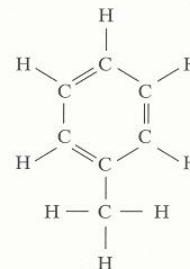
- Velik delež ogljikovodikov tudi v emisijah motorjev: neučinkovit sežig in izhlapevanje goriv, predvsem v vročem motorju po delovanju.
- Goriva morajo biti hlapne: lažje vžge v mrzlem, a bolj hlapi v vročem.
- Za zmanjšanje emisij dodamo aditive, ki vsebujejo kisik, da omogočimo boljšo oksidacijo:
 - etanol,
 - terciarni metil butil eter (MTBE) - BOLJŠI, VPLIV NA ZDRAVJE ?
- Namesto Pb dodamo snovi, ki izboljšajo oktansko število:

BTX

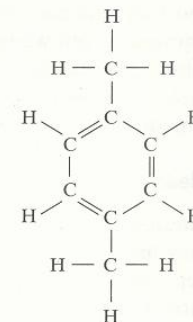
- Toluen,
- Benzen
- Ksilen



Benzene



Toluene



Xylene

ALTERNATIVNA GORIVA ?

■ Metanol:

- večje oktansko število,
- bolj učinkovito oksidira,
- manjše emisije NO_x ,
- manj sodeluje pri tvorbi ozona v urbani atmosferi,
- sproščeni ogljikovodiki so manj reaktivni,
- vsebuje veliko formaldehida,
- strupen, kancerogen,
- težak vžig mrzlih motorjev,
- manj energije kot bencin, zato večji tanki.
- če ga proizvajamo iz naravnega plina, je produkcija CO_2 nizka, če pa iz premoga, je produkcija večja, kot če bi uporabljali bencin.

■ Etanol:

- s fermentacijo organske snovi: sladkorna melasa, koruza, les, papir
- Manj CO emisij in emisij ogljikovodikov, a poveča hlapnost goriva

URBANA ATMOSFERA

- Atmosfera brez vpliva ljudi ?
- 20. stoletje: **smog, fotokemični smog**
- Anglija: 1845: redukcija emisij lokomotiv
1846: redukcija emisij iz kurišč
1886: *Alkali Act* - redukcija emisij
HCl pri proizvodnji mila

.....

smog

- 1905: Je zmes dima in megle.
- Vzporedno s temperaturno inverzijo.
- **Smog 19. stoletja:**
 - Fosilna goriva
 - Pridobivanje Na_2CO_3 za mila, praške...
- London: 1873: 700 mrtvih
1952: 4000 mrtvih

REAKCIJE V URBANI ATMOSFERI

OZON

- Ozon se v urbani atmosferi lahko tvori preko številnih reakcij, ki jih ob ustreznih fizikalno-kemijskih pogojih povzročijo:
 - CO
 - CH₄ (malo)
 - formaldehid
 - Etan
 - Acetaldehid
 - Alkeni
 - Aromatske snovi (toluen, benzaldehid)
 - Terpeni
 - Alkoholi....

KAJ JE FOTOKEMIJSKI SMOG ?

Nastane, ko so reaktivni organski plini (aldehidi, alkeni in aromati) fotolizirajo ali oksidirajo v prisotnosti OH , HO_2 , NO_3 , O_3 ali O , pri čemer dobimo organske radikale. Ti radikali konvertirajo NO v NO_2 , ki fotolizira v O , ki z molekularnim kisikom tvori O_3 .

škodljiv O_3

DELCI V ATMOSFERI

AEROSOL ?

koloidna disperzija trdnega
ali tekočega v plinu

■ Delitev aerosolov:

- Primarni delci: emisija
- Sekundarni delci: tvorijo z različnimi procesi v zraku

■ Emisije aerosolov: naravna/antropogena

■ ZDA 1997: 37 milijonov ton delcev manjših kot $10 \mu\text{m}$ (67-71 % antropogenih)

■ Viri aerosolov:

- Oceani: kapljice
- Zemeljski prah: številni minerali (kvarc, hematit...)
- Vulkanski izbruhi: elementi zemeljske skorje
- Sežig biomase: pepel, organske snovi, črni ogljik
- Sežig fosilnih goriv:
- Industrija: težke kovine, pepel, organske snovi...
- Homogena/heterogena nukleacija: molekule plina se združujejo, dobimo jedra, ki lahko ob ustreznih pogojih rastejo.

DELCI V ATMOSFERI IN ZDRAVJE

■ Škodljive snovi v aerosolih:

● Organske snovi:

- benzen
- Poliklorirani bifenili
- PAHi

● Anorganske snovi:

- kovine
- žveplove spojine

■ Posledice:

● delci manj kot $10\ \mu\text{m}$: astma...

● Aerosoli + SO_2 : pljučne in srčne bolezni

■ "Osebni oblak": gibanje povzroči dvig delcev, ki so vezani/odloženi na bližnjih površinah, zato se koncentracija polutantov v okolici človeka poveča.

VPLIV METEOROLOGIJE

lokalen + globalen transport polutantov

- Tlačne razlike
- Vetrovi
- Temperaturne razlike
- Vpliv lokalnih pogojev na transport polutantov:
 - Temperatura tal
 - Vsebnost vlage v tleh
 - Urbani otoki (temperatura)
 - Lokalni vetrovi
 - Točkovne emisije

ONESNAŽENJE ZAPRTIH PROSTOROV

dom - služba - ustanove

- CO₂: dihanje, kurjenje...
- CO: kurjenje, cigarete...
- NO₂: kurjenje, cigarete...
- O₃: od zunaj, ne nastaja v prostorih (fotokopirni stroji...)
- SO₂
- Formaldehid: pohištvo, izolacije, tla, cigarete...
- Radon
- Hlapne organske snovi (VOC): lepila, veziva, barve, loščila...
- Alergeni: prah, pršice, mački, psi...
- Azbest: strehe, izolacija... (azbestoza: 5-10 μm vlakna)
- Spore gliv, bakterije, virusi

Kaj je kisli dež ?

KISLI DEŽ

- **Definicija:** Kisli dež se pojavi, ko se $H_2SO_4/HNO_3/HCl$, ki so bile emitirane v zrak ali so tam nastale s kemijsko reakcijo, odložijo na zemljo ali v vodo.
- **Viri kislin:**
 - **Naravni:** vulkani (SO_2 , HCl)
oksidacija naravnega NO_2
 - **Antropogeni:** 60-70 % posledica H_2SO_4
30-40 % posledica HNO_3
malo HCl (sežig lesa, industrijski procesi)
- Kisli dež: pH nižji od naravnega v okolju: 2 - 5,6 (običajno 4)
- S transportom na široko območje: **Poljska !**

KISLI DEŽ

- Vpliv na ekosistem (živa bitja) in zgradbe
- Vpliv na **reke/jezera**:
 - Poboj rib, nevretenčarjev, mikroorganizmov (alge, plankoton...)
 - Največji problem spomladi: topljenje snega
- Vpliv na biomaso:
 - Poškodbe korenin, listov
(poškoduje povrhnjico, vnos snovi...)
 - Stopi in sere številne nutriente
in minerale iz prsti
- Vpliv na zgradbe: erozija materiala, dostop vode
poselitev z algami in mikroorganizmi

OZONSKA LUKNJA - ZAKAJ ?

- **1970:** povezava med ozonsko luknjo in klorovimi, ter bromovimi spojinami
- **CFC:** klorofloroogljikovodiki, ki so sintetični plini, ki jih dobimo, ko nadomestimo H v metanu ali etanu s Cl/F atomi. Od 1928, kot poceni, nereaktivna, netoksična in negorljiva hladilna tekočina. Tudi kot topila.
- Prepovedana uporaba z **Montrealskim protokolom (1987)**.
- Njihova neraaktivnost je tisto, kar jih naredi škodljive za ozon (1974).
- So stabilni 100 let in več. Zato lahko pridejo v zgornjo stratosfero, kjer lahko sončno UV sevanje odcepi Cl atom, ki je zelo reaktiven prosti radikal:



Problem: regeneracija klorida, ki ponovno vstopi v reakcije

VPLIVI OZONSKE LUKNJE

- Vplivi na kožo: UV-B
- Vplivi na oči
- Vplivi na imunski sistem: herpes, tuberkuloza...
- Vplivi na mikroorganizme, živali in rastline
- Slabša rast fitoplankotona, manj fotosinteze, vpliva s tem tudi na višje organizme, ki se z njimi prehranjujejo.
- Živali: rak kože
- Vpliv na višje rastline: pridelava hrane
- **Obvladovanje problema z mednarodnimi protokoli ?**

TOPLA GREDA

Definicija: Je segrevanje zemeljske atmosfere zaradi prisotnosti plinov, ki prepuščajo vidne sončne žarke, a absorbirajo in emitirajo termične IR žarke. Zato se zrak pod to plastjo segreje. Tudi površina Zemlje absorbira sončne žarke in oddaja termične IR žarke. Zaradi visoke koncentracije antropogeno emitiranih toplogrednih plinov je ravnotežje porušeno in atmosfera se segreva.

POSLEDICE TOPLE GREDE

■ Globalno segrevanje:

- 0,5 st. v preteklih 100 letih
- nezanesljive ocene, a kljub temu bo zaradi emisij toplogrednih plinov narasla do naslednjega stoletja T od 1 do 4 st.Č.

■ Vpliv globalnega segrevanja:

Viri pitne vode

Voda za namakanje, industrijo, energetiko: več izhlapevanja, več padavin, poplave...

Dvig morske gladine: poseljenost, kmetijstvo

Zdravje: toplotni stres organizmov, močvirja in razvoj prenosljivih bolezni

Kmetijstvo

Gozdarstvo: večja občutljivost dreves za bolezni

KYOTSKI PROTOKOL

Amandma k UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change)

- Kyoto: december 1997 - 1999
- stopil v veljavo: 16. 2. 2005
- Države podpisnice so se zavezale, da bodo zmanjšale emisije CO₂ in ostalih toplogrednih plinov ali trgovale s kvotami.
- 141 podpisnice
- **Izjeme:** ZDA, Avstralija

The Kyoto Protocol is a legally binding agreement under which industrialized countries will reduce their collective emissions of greenhouse gases by 5.2% compared to the year 1990 (but note that, compared to the emissions levels that would be expected by 2010 without the Protocol, this target represents a 29% cut). The goal is to lower overall emissions from six greenhouse gases - carbon dioxide, methane, nitrous oxide, sulphur hexafluoride, HFCs, and PFCs - calculated as an average over the five-year period of 2008-12. National targets range from 8% reductions for the European Union and some others to 7% for the US, 6% for Japan, 0% for Russia, and permitted increases of 8% for Australia and 10% for Iceland."