Chemie životního prostředí II

Chemie technosféry a atmosféry

(II_07)

Technosféra – Difuzní zdroje znečištění prostředí

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; http://recetox.muni.cz

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace tohoto předmětu je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

Prašnost

Exhalace z dopravy

Otevřené spalování

Záchyt tuhých příměsí

Technicky většinou dobře řešitelné

Emise tuhých částic:

- **opracování kamene**
- **zpracování zeminy**
- **metalurgie**
- **energetika**

Záchyt tuhých příměsí

Nežádoucí:

- **Spalovny – ekologicky**
- **Chemický průmysl - technologicky**

Důležité vlastnosti:

- **velikost – 0,01 – 1000 μm**
- **částice jedné velikosti – mono-disperzní systém – výjimečně**
- **částice – různé – polydisperzní systém**

Záchyt tuhých příměsí

Princip třídění

Postupné vynášení částic ze základního souboru plynem nebo kapalinou o postupně zvyšované rychlosti

Prach

Koncentrace, měrná hmotnost, lepivost, abrasivost

Odlučovače

Tvar částic, měrný povrch, permitivita, elektrický náboj a odpor, smáčivost, explozivnost…

Záchyt tuhých příměsí

Zařízení:

- Odlučovače mechanické – suché, mokré
- Odlučovače elektrické – suché, mokré
- Filtry

Účinnost odlučovačů:

Celková odlučivost – váhová % odloučeného prachu + celkové množství prachu

Frakční odlučivost – odloučení určité frakce o určité velikosti

Mez odlučivosti – rozměr částice, P 50, kdy je frakční odlučivost rovná 50%

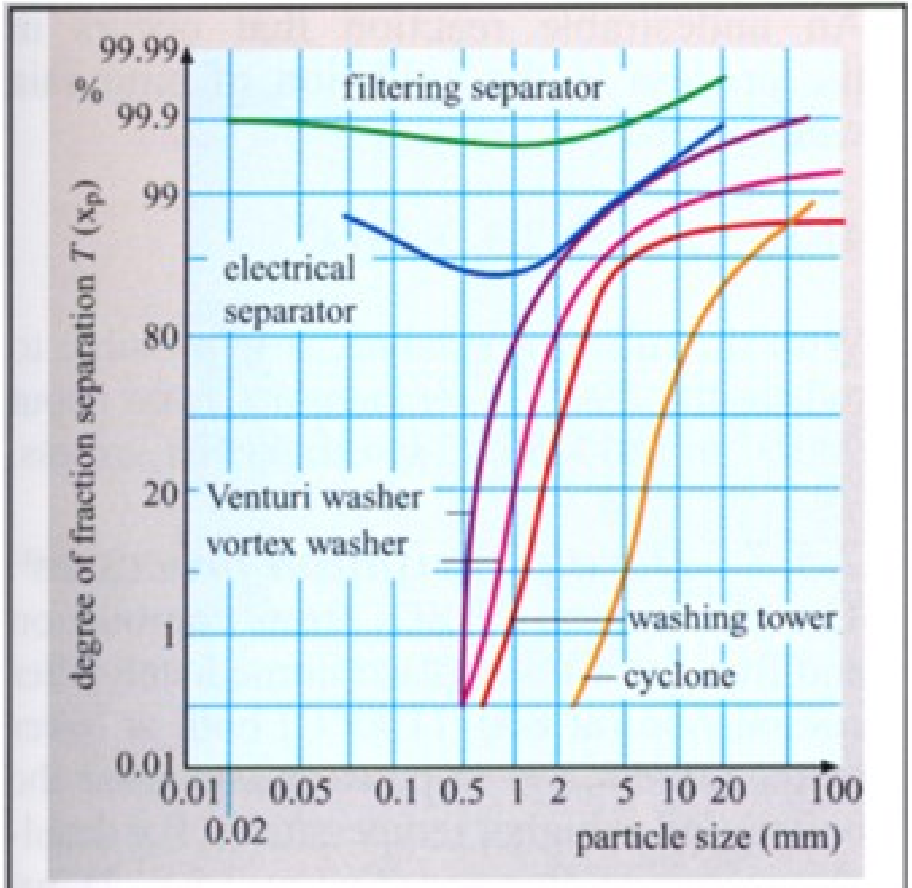


Figure 2.5.2 Comparison of different dust particle separation systems

Ostatní exhalace

Domácí topeniště – náhrada tuhých paliv plynnými, elektrickými a centrálním zásobováním

Exhalace z průmyslových podniků

Velká variabilita zdrojů

- **Typ a koncentrace produkované škodliviny**
- **Emisní podmínky**

- množství odplynů
- jejich teplota, tlak, složení
- obsah tuhých příměsí
- obsah agresivních látek

Metody likvidace škodlivin v odpadních plynech

- mokré – absorpce
- suché – adsorpce
  - termická likvidace
  - katalytická likvidace
- biologické

Exhalace v dopravě

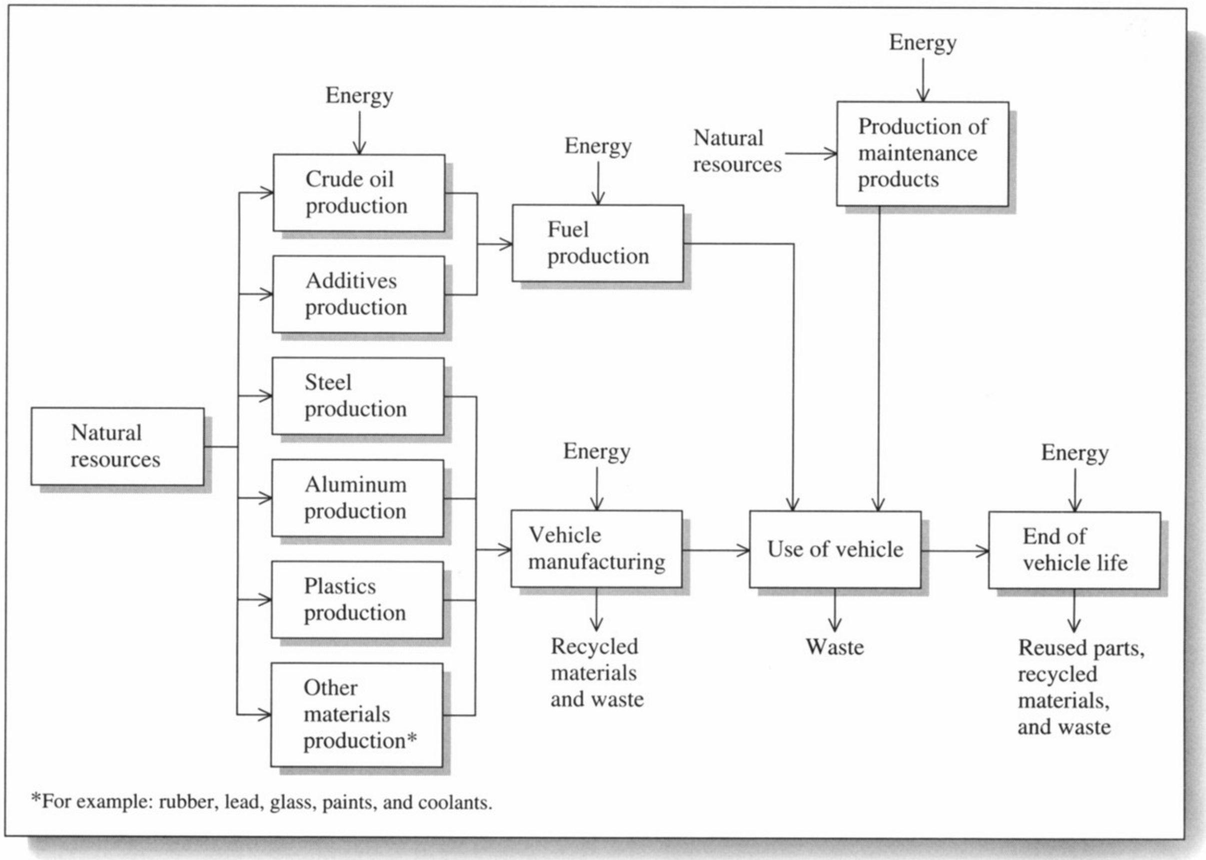


Figure 10-12
Important input and output components in life cycle assessments of motor vehicles. (Source: M. Freemantle. Total life-cycle analysis harnessed to generate "greener" automobiles. *Chemical & Engineering News* November 27, 1995: 25.)

Exhalace v dopravě

Automobilová doprava – dominantní 70 %

Největší znečišťovatel ~ 3 mld automobilů

1 vozidlo ~ 12 t škodlivin ročně

~ 700 kg CO

100 kg HCs

35 kg NOx

PAHs, Pb, RCHO

Exhalace v dopravě

Zážehové motory – směs paliva a vzduchu je nejprve ve válci stlačena a pak zapálena elektrickou jiskrou:

- **karburační – směs se připravuje při plnění válce**
- **vstřikovací – palivo se vstřikuje do komprimovaného vzduchu ve válci na začátku komprese**

14,5 – 15 kg na 1 kg paliva
Nedokonalé spalování ⇨ RH, CO
Oxidace ⇨ RCHO, NOx
Vysoká T, p ⇨ PAHs

Exhalace v dopravě

Vznětové motory - nemají karburátor ani elektrickou iniciaci – zapálení paliva – vstřikování do stlačeného vzduchu, jehož teplota kompresí dosáhla meze zápalnosti.

Nutný vysoký přebytek vzduchu:

~ 20% - tvorba sazí

~ 60% - dokonalejší spalování – více NO_x

Exhalace v dopravě

Vliv konstrukce motoru na obsah škodlivin ve výfukových plynech

Zážehové motory:

- úprava motoru
- snížení obsahu škodlivin ve výfukových plynech - lze kombinovat
- opatření týkající se změn ve složení paliva

Úprava motoru:

1. úpravy vedoucí ke zlepšení přípravy palivové směsi
2. zdokonalení zapalování
3. recirkulace výfukových plynů
4. snížení tolerancí ve spalovací části motoru
5. přechod na chudé směsi

Exhalace v dopravě

Vznětové motory

Emise škodlivin = funkce (konstrukce spalovací komory)

- osobní - motory s tlakovou předkomůrkou
- nákladní – přímý vstřik paliva do válce ⇨ nižší spotřeba, vyšší emise, hlučnost

Turbomotory – přeplňovaný vznětový motor

Spalovací vzduch je vháněn pod tlakem pomocí turbodmýchadla hnaného energií výfukových plynů

Příznivější spotřeba snížení emisí

Emise ze spalování vegetace

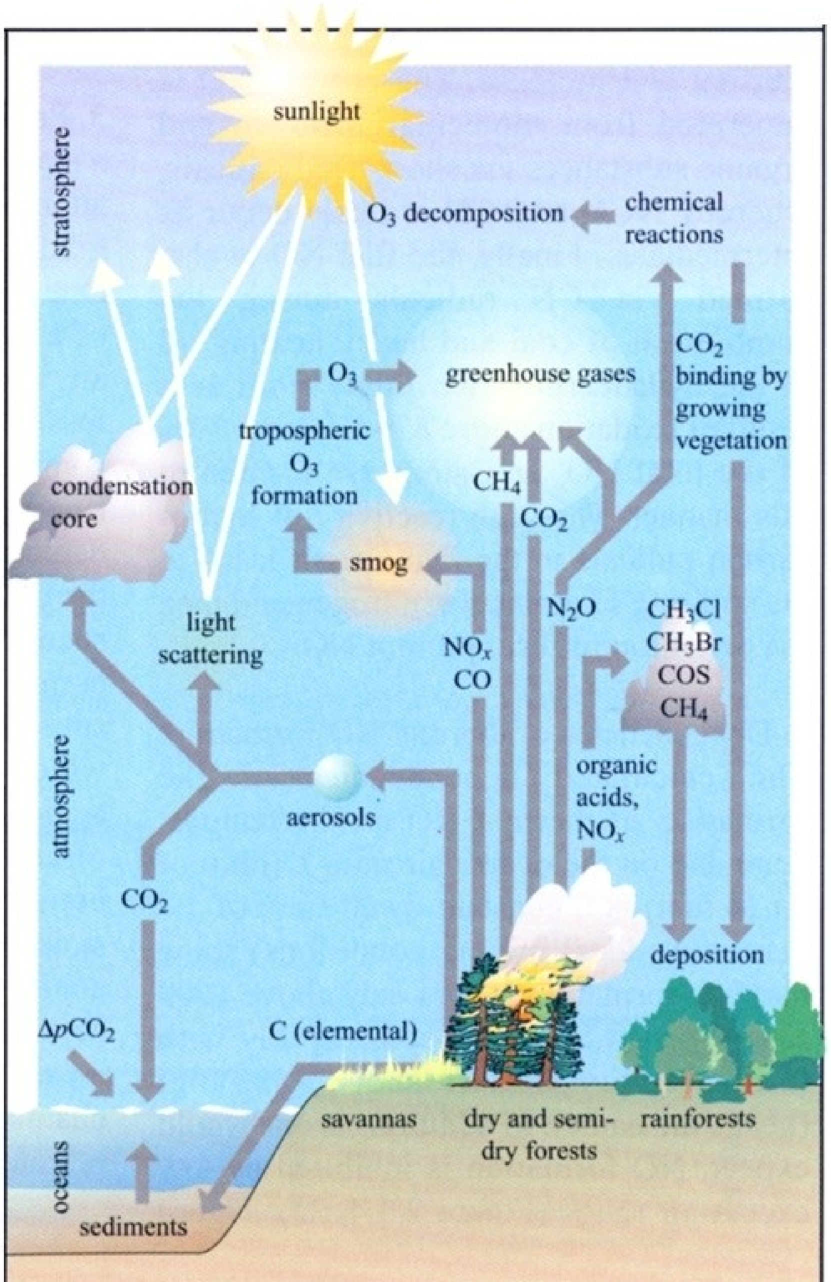


Figure 2.3.3 Emissions from burning vegetation

Přírodní zdroje znečištění ovzduší

Figure 3.10. Natural forest fire in Yellowstone National Park on August 1, 1988. Emissions from the fire include gases (e.g., carbon dioxide, carbon monoxide, nitric oxide, organics) and aerosol particles (e.g., soot, organic matter). Photo by U.S. Forest Service, available from National Renewable Energy Laboratory.

Přírodní zdroje znečištění ovzduší

Figure 5.7. Soot emissions from a prescribed burn at Horse Creek Mesa, Big Horn National Forest, Wyoming, October 9, 1981. Photo by U.S. Forest Service staff, available from the National Renewable Energy Laboratory.

Přírodní zdroje znečištění ovzduší

Figure 5.4. Dome-shattering eruption from Mount St. Helens in the fall of 1982. Photo by Peter Frenzen, available from Mount St. Helens National Monument photo gallery.

Atmosféra – znečištění ze spalování odpadů

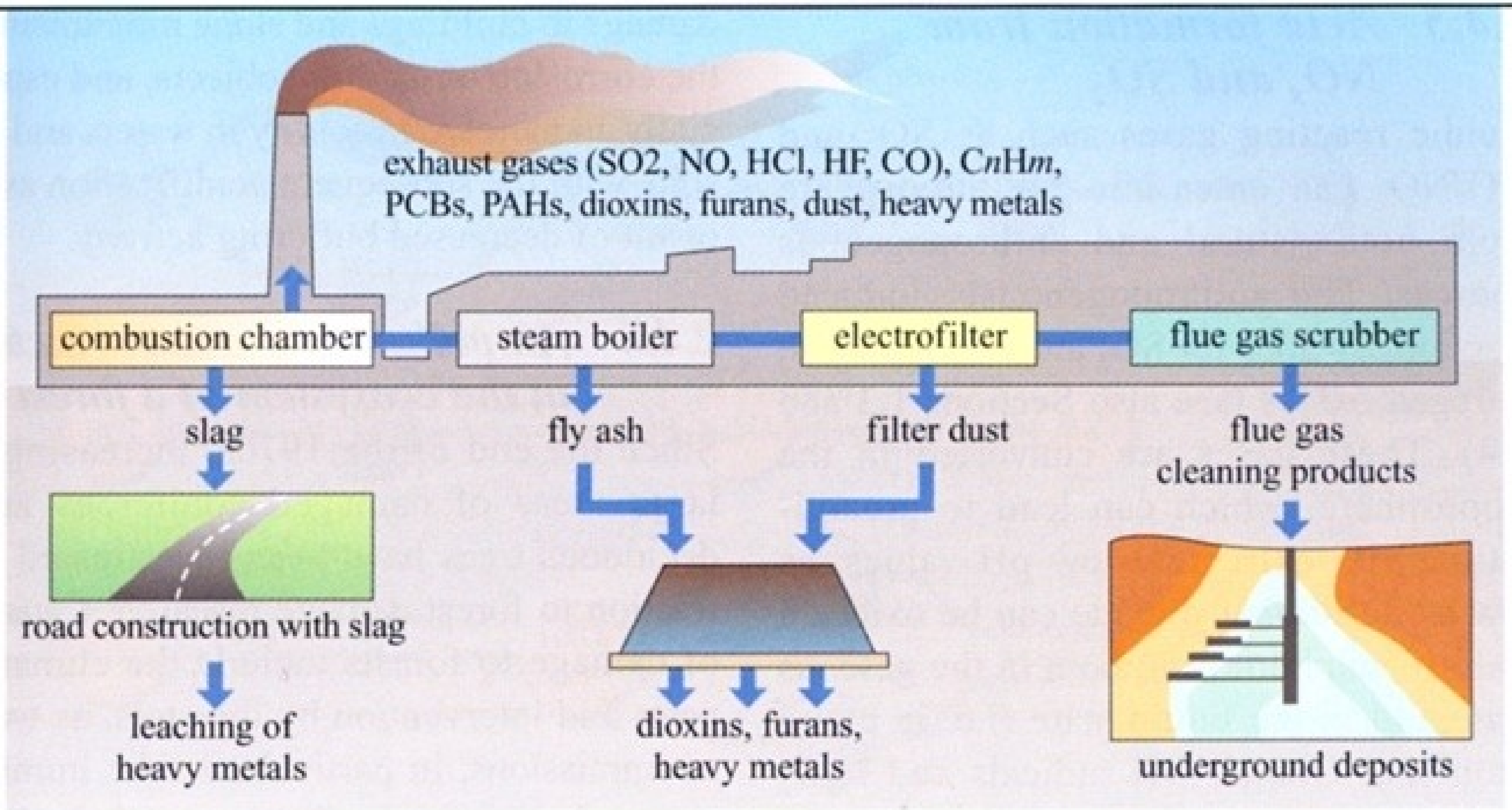


Figure 2.4.3 Pollutant flows during waste incineration

Emission of dioxin-like chemicals from open combustion (ie bushfires)?

Jochen Mueller

THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND
AUSTRALIA

National Research Centre for
ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY

Outline of this talk

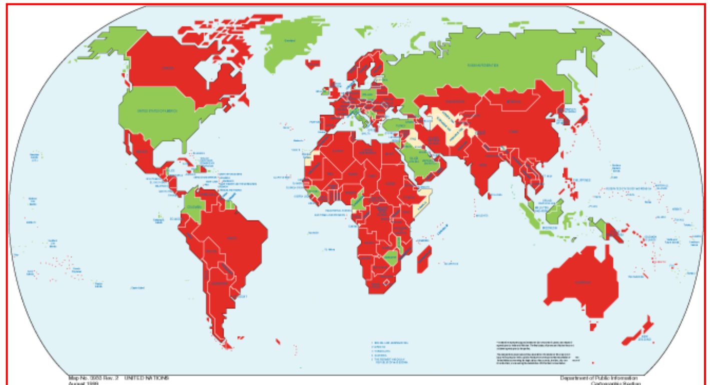
Background on the emission of dioxins from combustion processes

Experiments and results on emission of dioxins from bushfires in Australia

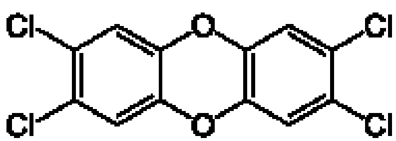
How we can explain our findings

Some lessons learned

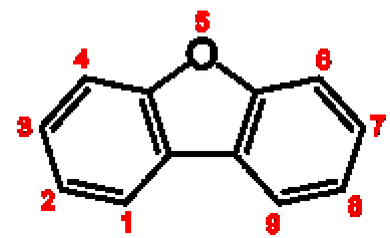
Unintetionally produced POPs



Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)



TCDD



PCDFs

Dioxins and Furans → Not intentionally made

A bit of dioxin history….

Late 18th century – Soda industry starts

~ 1890 - Chloralkali industry starts

Late 1890s - Chloracne is described & named

1911 – German chemists synthesised PCDDs

Nr. 9. XVIII. Jahrgang. ZEITSCHRIFT Wien 1911. 1. Mai-Nummer.

für

Gewerbe-Hygiene, Unfall-Verhütung und Arbeiter-Wohlfahrts-Einrichtungen

Mit dem Beiblatte: „Die Fabriks-Feuerwehr."

Organ der Industriellen Korporationen und der gesamten Arbeitgeberschaft für alle Fragen praktisch durchführbaren Arbeiterschutzes.

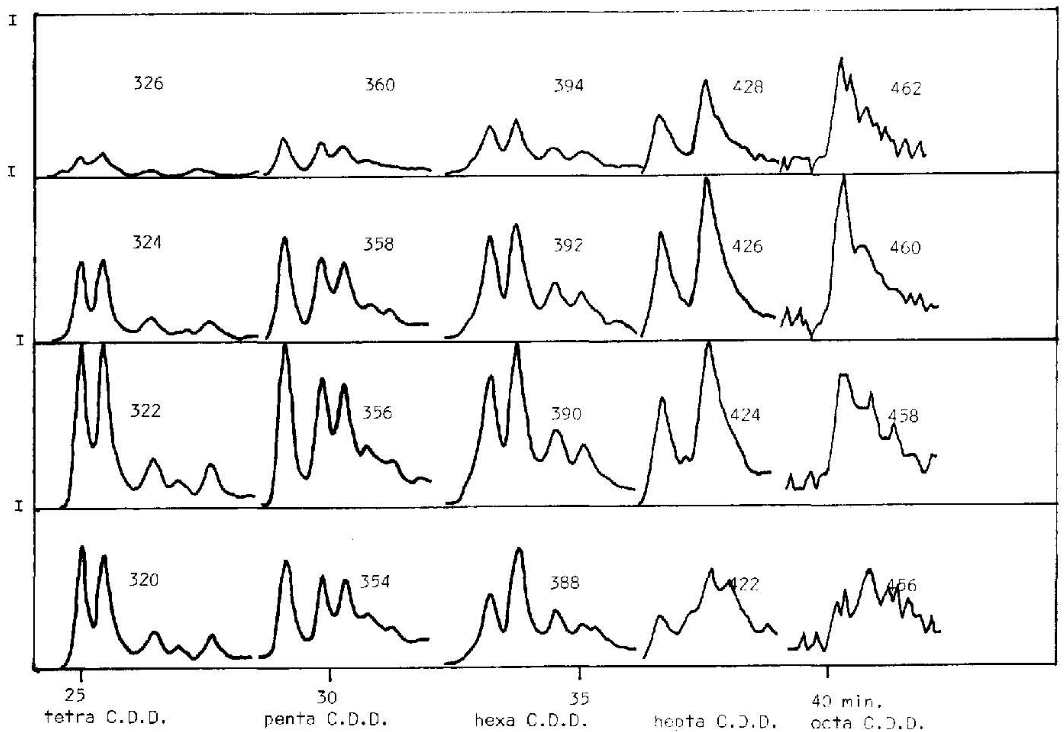
Redaktion u. Administration: ... Abonnementspreis: für Österreich-Ungarn: jährlich ... 20 K; für Deutschland: jährlich ... 18 M.; für das übrige Ausland: jährlich ... 22 Frcs.

Insertionspreise: Nach billigstem Tarif. Bei mindestens 12 aufeinanderfolgenden Inseraten entsprechender Rabatt.

S. 208

*Chlorakneartige Erscheinungen. Eigenartige Fälle von schweren chlorakneartigen Erkrankungen ereigneten sich in einer Düsseldorfer Farbenfabrik. Dort waren im Laboratorium Chlorderivate des Diphenylendioxyds dargestellt worden, die bisher unbekannt waren und deren schädliche Wirkungen wegen ihrer großen Beständigkeit und Schwerlöslichkeit im Wasser nicht vorausgesehen werden konnten. Nach Verlauf einer Woche traten bei sämtlichen an den Versuchsarbeiten beteiligten Personen — dem Chemiker und drei Laboranten — heftige Ausschläge, hauptsächlich im Gesicht und an den Unterarmen, auf, die mit einem schlechten Allgemeinbefinden, Erbrechen, Durchfall und Magenbeschwerden verbunden waren. Die gefährlichen Versuchsarbeiten sind hiernach aufgegeben worden. —i—

Ollie et al. found dioxins in flyash



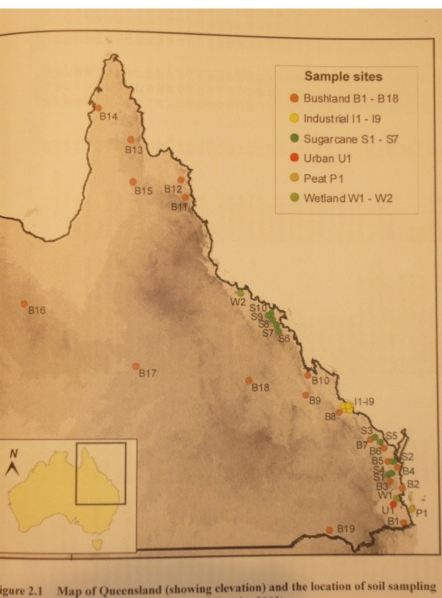
The masses which are monitored are given in the figure. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin had a retention time identical to the peak at 27.8 min.

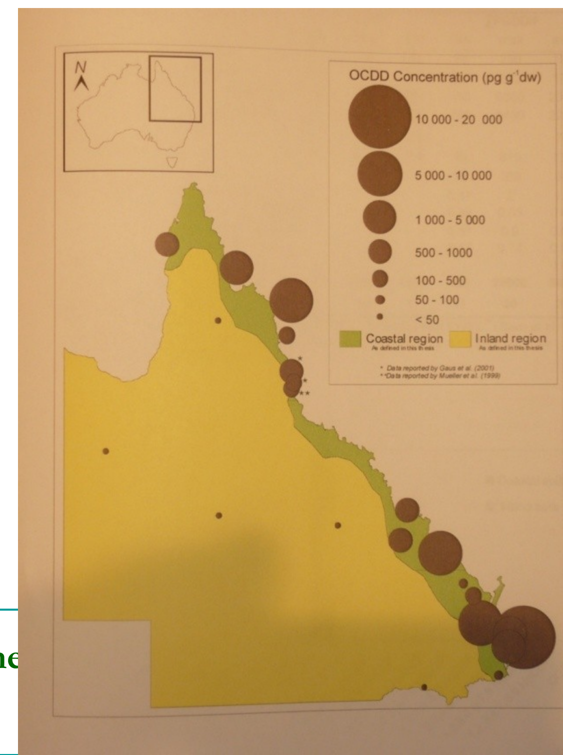
No. 8

Interesting findings in Queensland

- high level of OCDD in coastal Queensland
- rather unusual profile
- we found 'elevated levels in the bottom of each sediment and soil core (down to several meters) (also in dugongs, seagrass, turtles, and even to a lesser extent in butter…
- more OCDD in Qld soils then in estimated in the rest of the world

WHY? WHAT IS THE SOURCE?

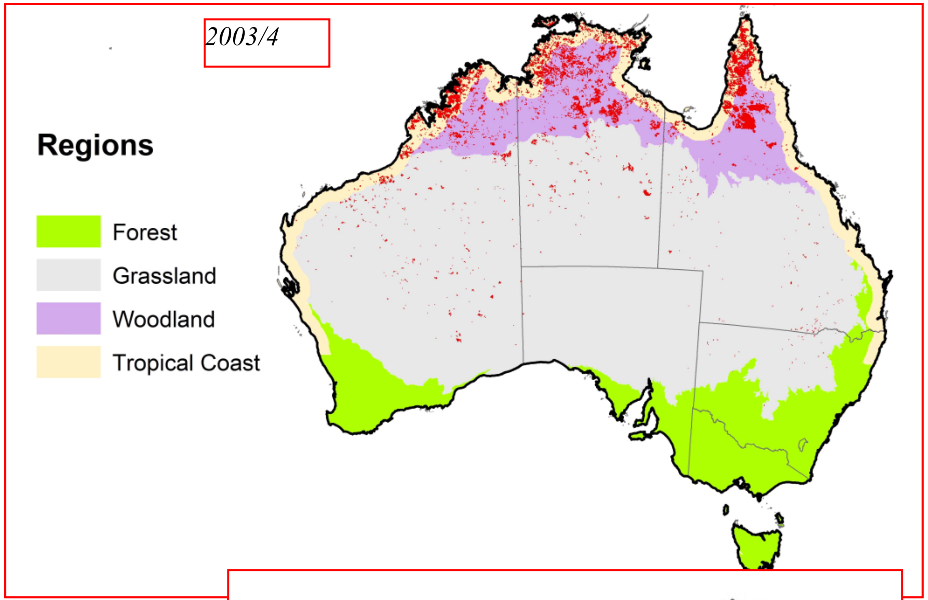


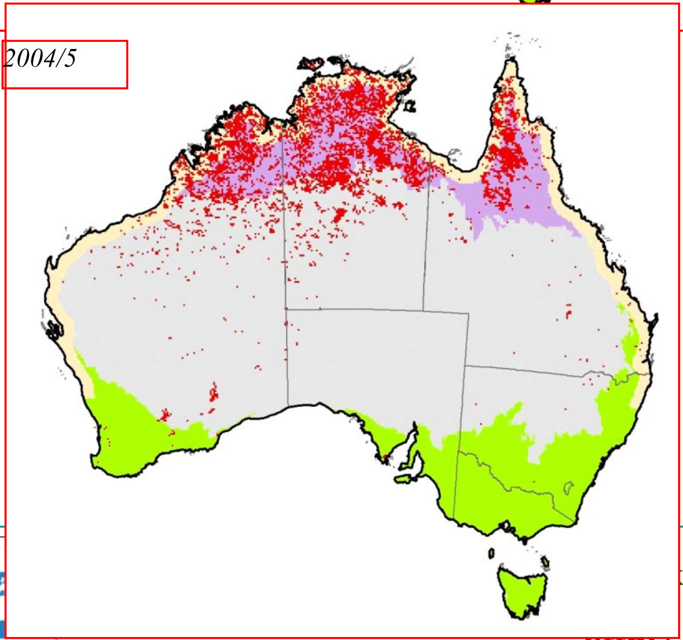


The key question - ‘natural’ or ‘anthropogenic’

- Lots of debate… opinion including emotions
- It lead us to the work on emissions of dioxins from bush fire (not much published).

Fire plays important role in Australia's ecology





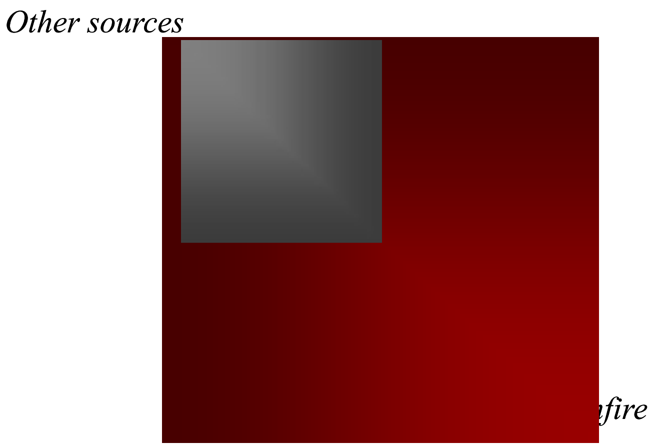
Estimate of biomass combusted 2005

Approx. 160 000 Kt (only about 6000 Kt from agriculture - most in the NORTH (Savannah)

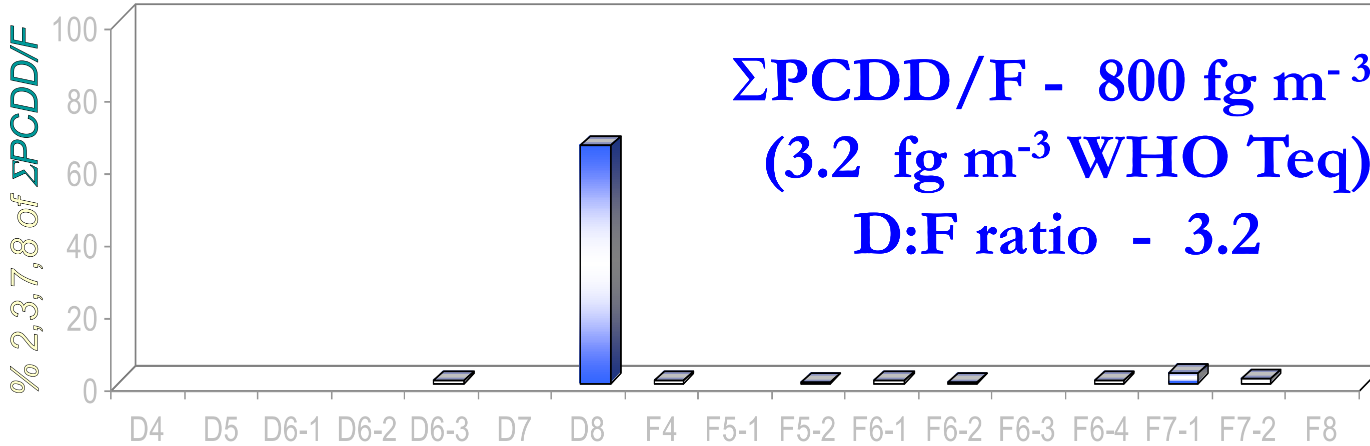
Bushfire as a source for dioxins in Australia was on the agenda before already

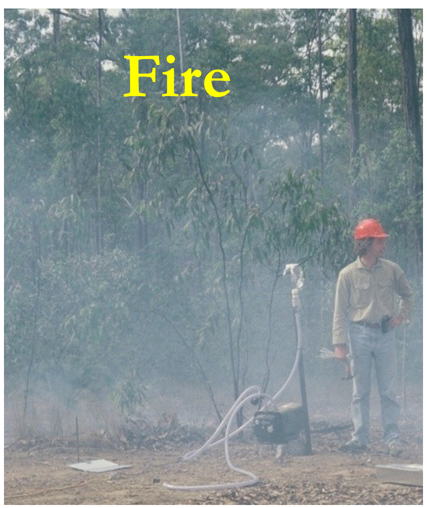
- 1998 desktop audit suggested > 80 % of dioxin emission in Australia from bushfire
- No field data…
- Very limited emission factors measured!

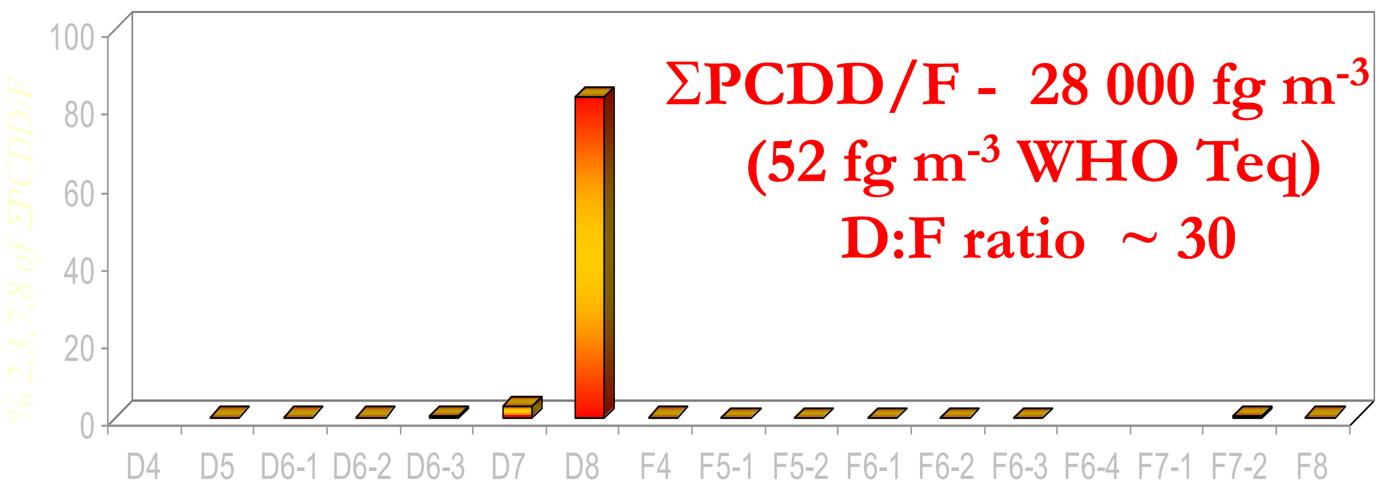
EA Study, 1998



Dioxins from bushfire… first study





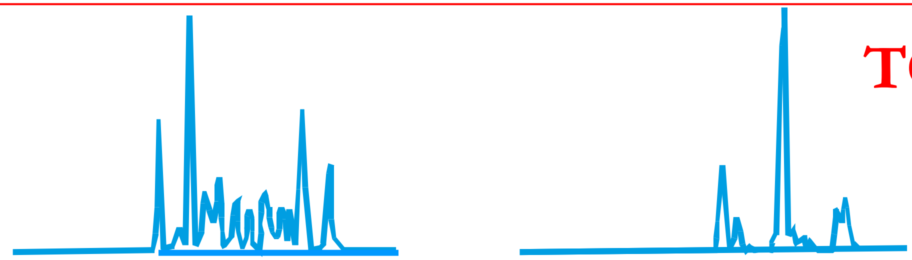


- Forest fire result in a substantial increase in atmospheric concentrations of PCDD/Fs

Isomer profiles

TCDF

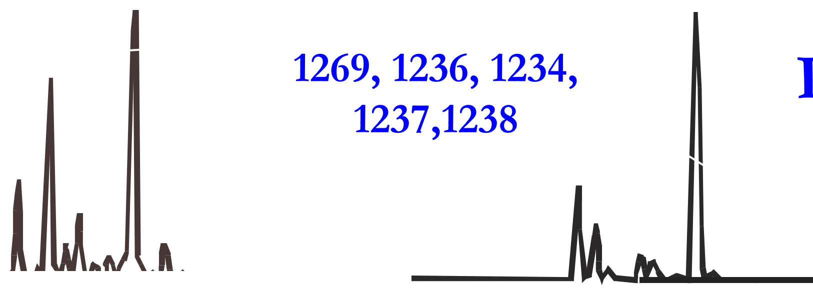
TCDD



Control atmosphere

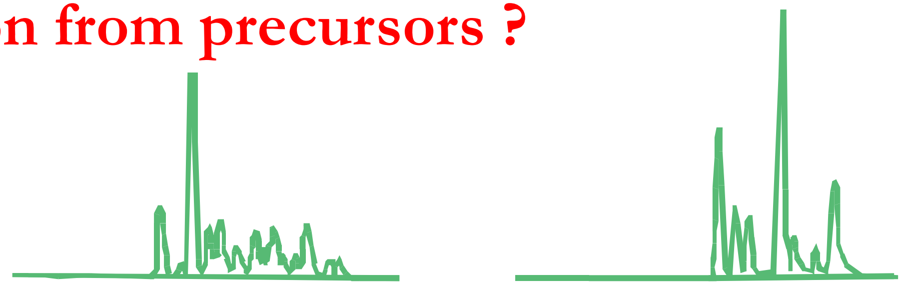
1469, 1678, 1234, 2368

1269, 1236, 1234, 1237,1238



Prescribed burn atmosphere

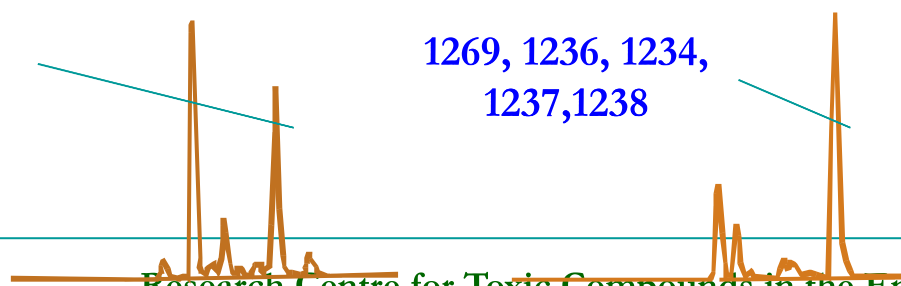
→ Formation from precursors ?



Unburnt leaf litter

1469, 1678, 1234, 2368

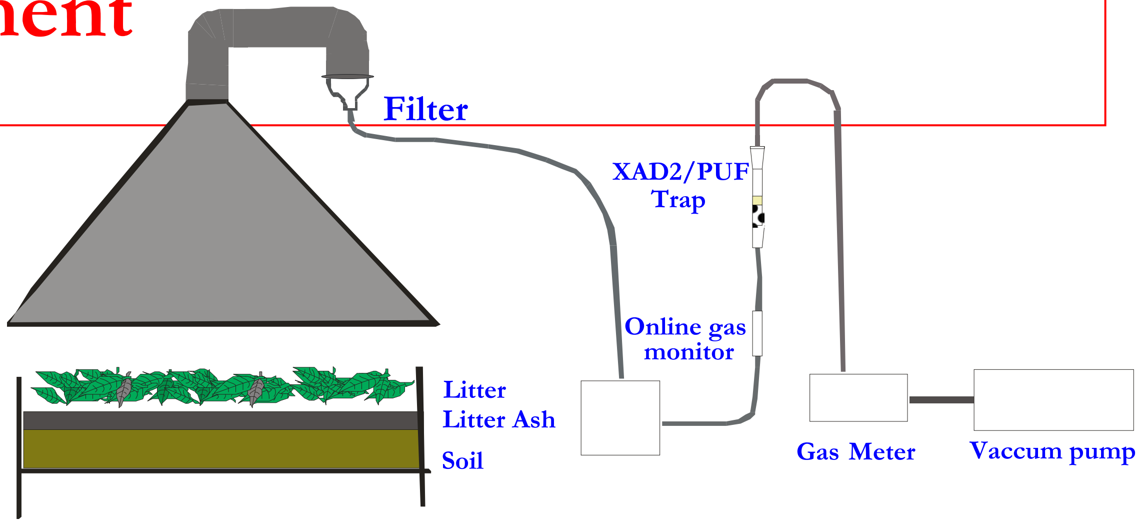
1269, 1236, 1234, 1237,1238

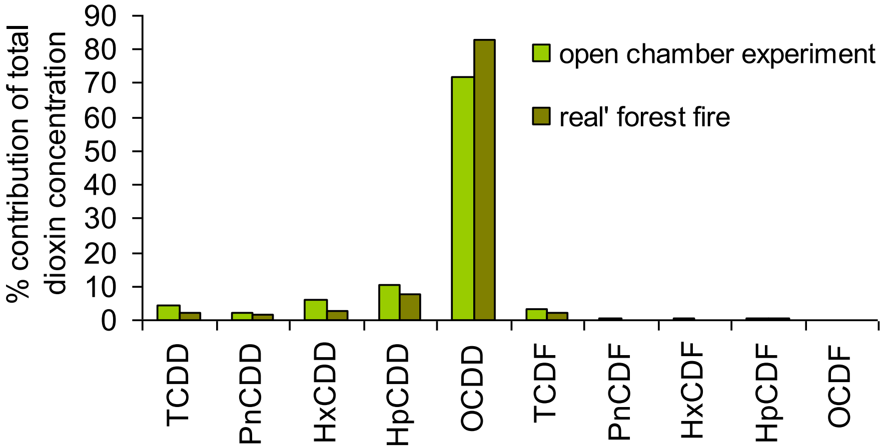


Burnt leaf litter

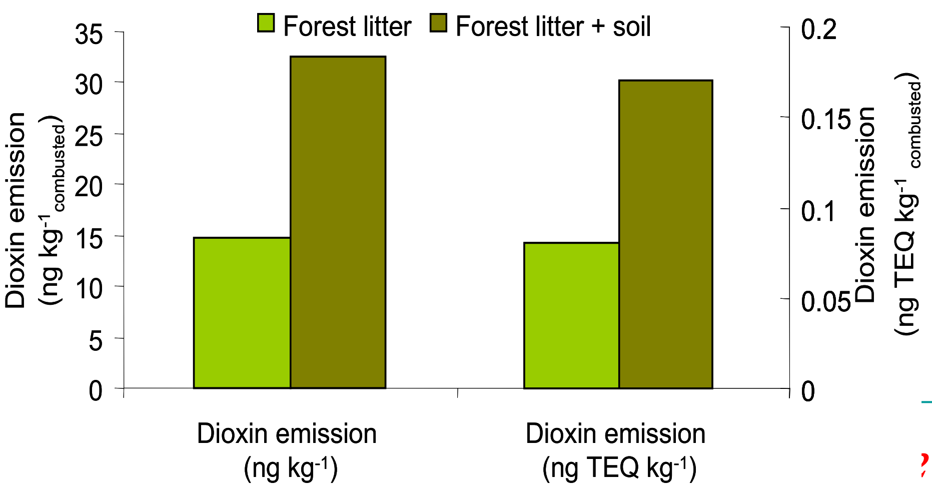
Controlled Experiment

Prange et al. EST 2003





Field and Open chamber Expt – Very similar profiles



If soil included much higher emission (re-emission?)

EF < 0.1 ng TEQ/kg dw

US-EPA studies – with different results

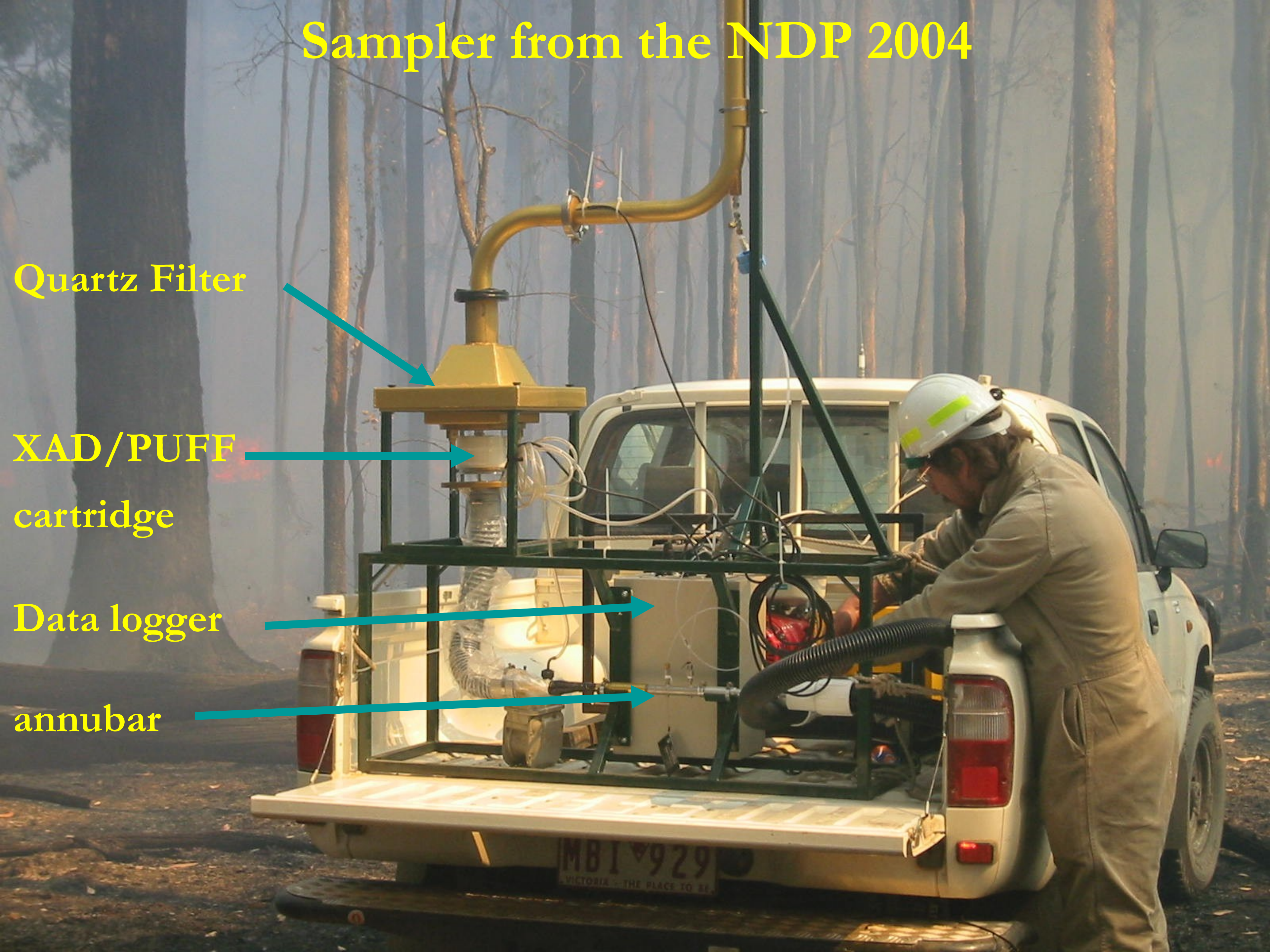
- Much higher emission than Joelle's study
- Furans dominate…

Clearly suggested formation happens & key source

Australian National Dioxin Program Bushfire study (2200-2004)

- Lab and field component covering all kinds of environments and matrix
- Lab study to provide the 'real' data…. Field study to confirm lab data…
- Interdisciplinary approach driven by atmospheric scientists

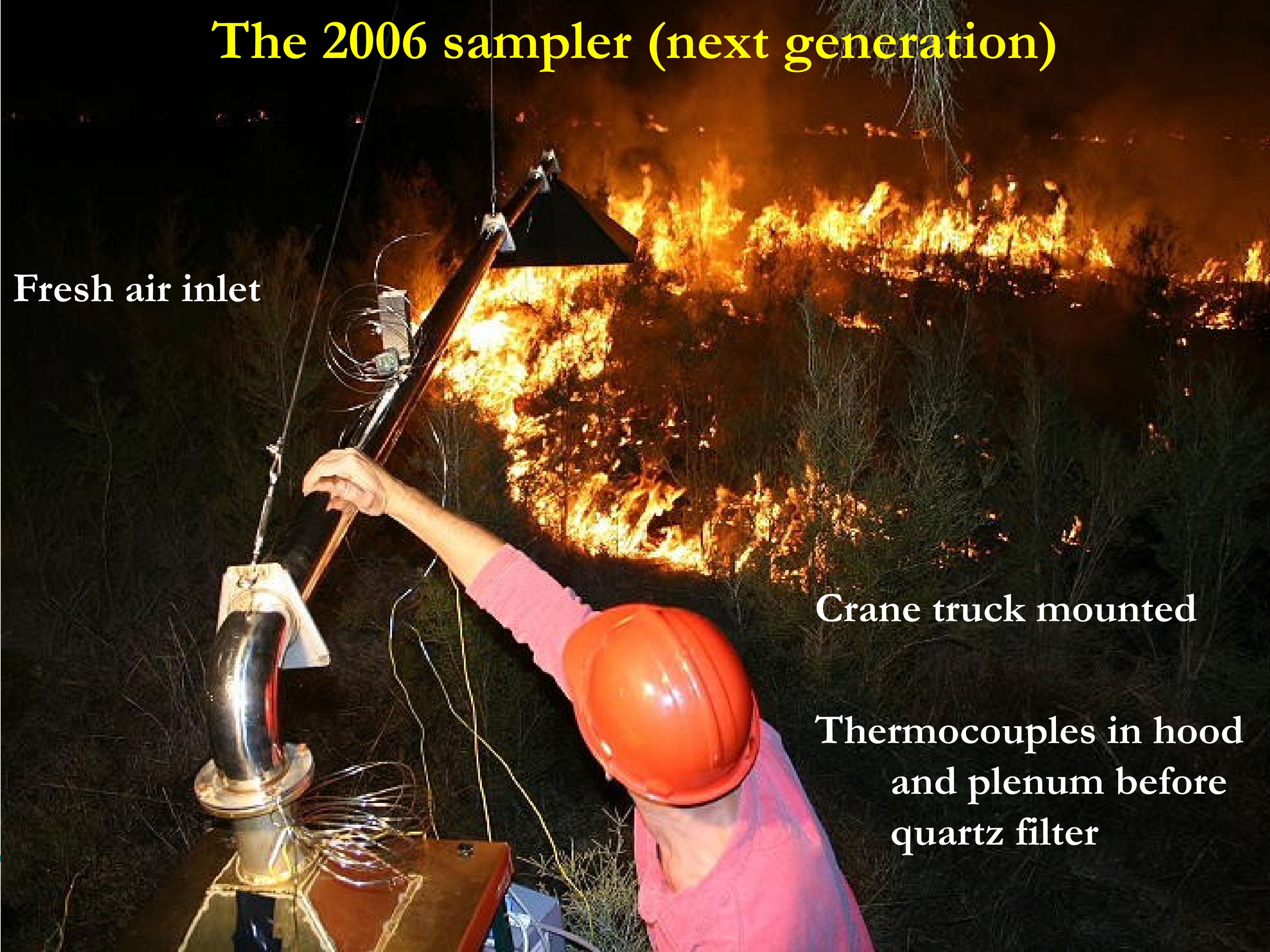
Sampler from the NDP 2004



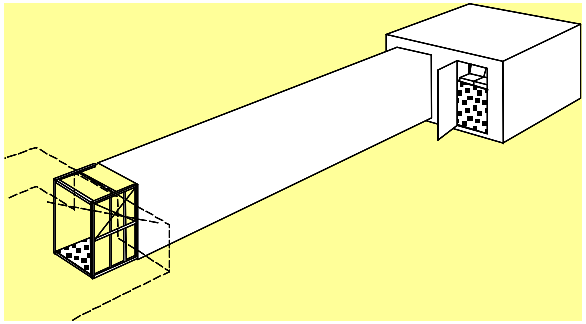
Trailer or truck mounted

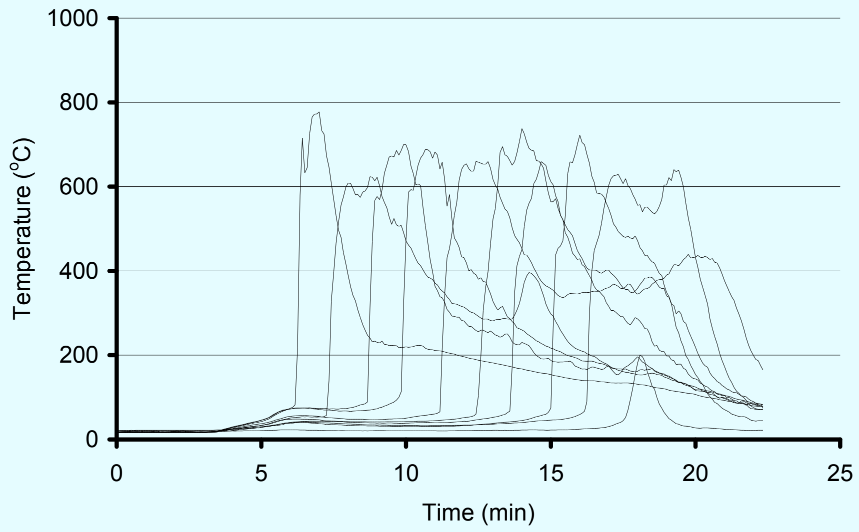
Sampling of fires was carried out in the dense smoke plume with a 4 m snorkel

The 2006 sampler (next generation)

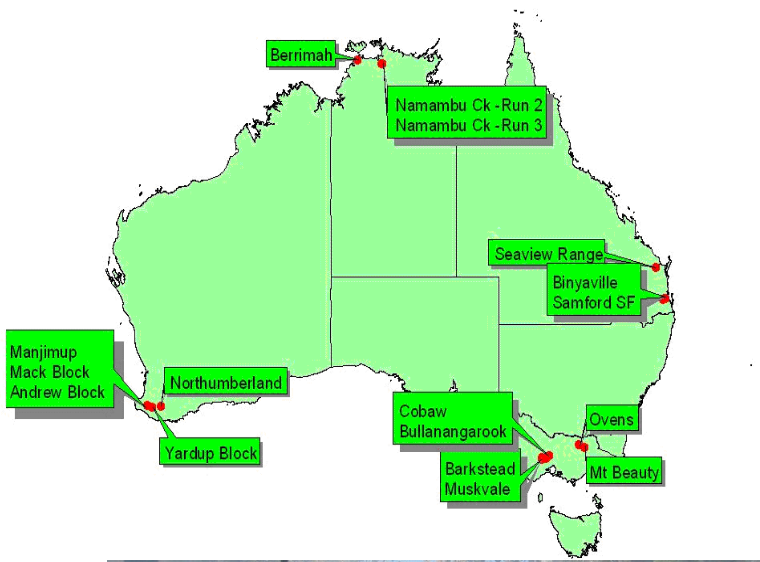


Laboratory sampling





Field work

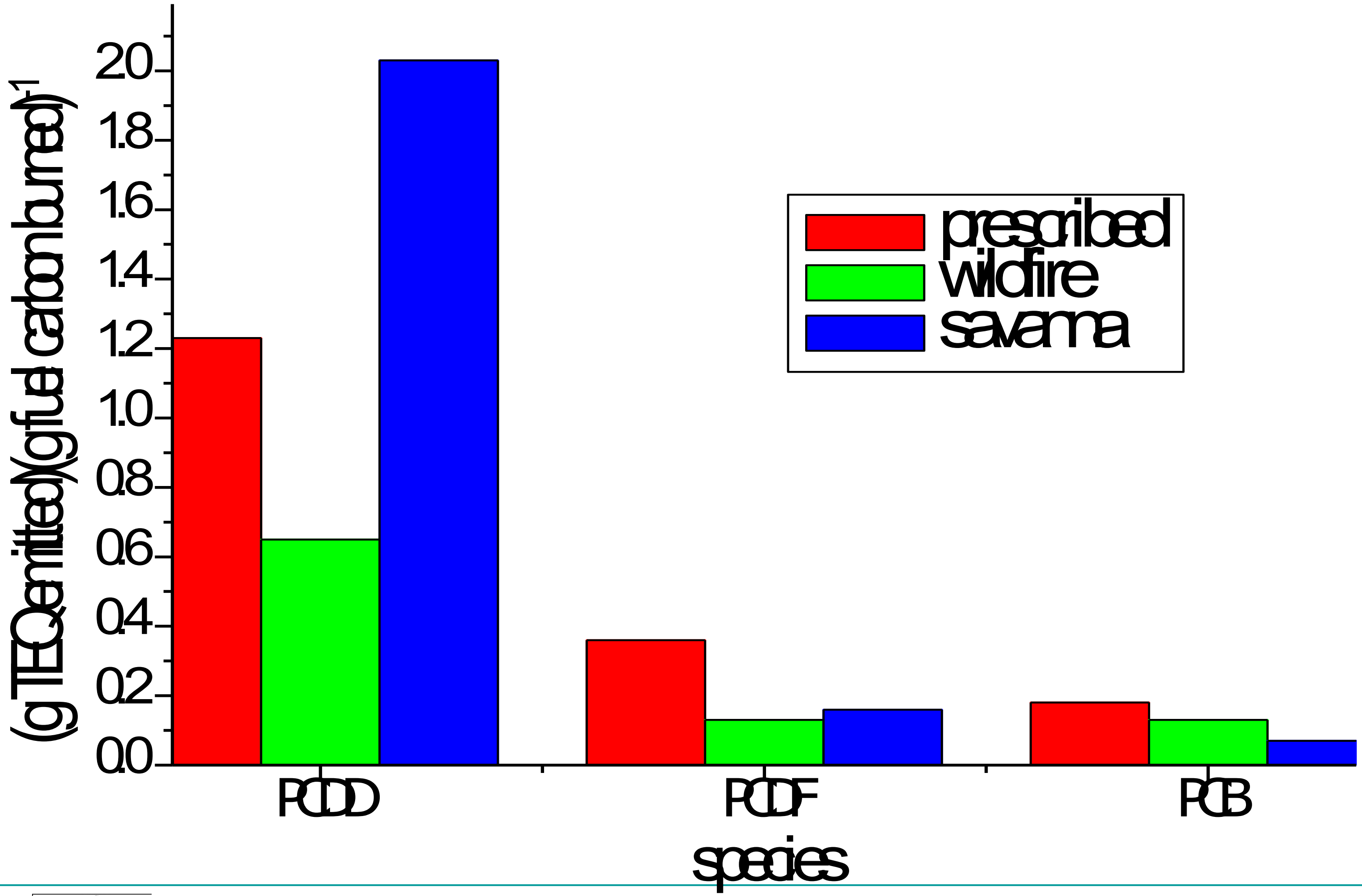

Berrimah
Namambu Ck -Run 2
Namambu Ck -Run 3
Seaview Range
Binyaville
Samford SF
Manjimup
Mack Block
Andrew Block
Northumberland
Yardup Block
Cobaw
Bullanangarook
Ovens
Barkstead
Muskvale
Mt Beauty


3 savanna fires

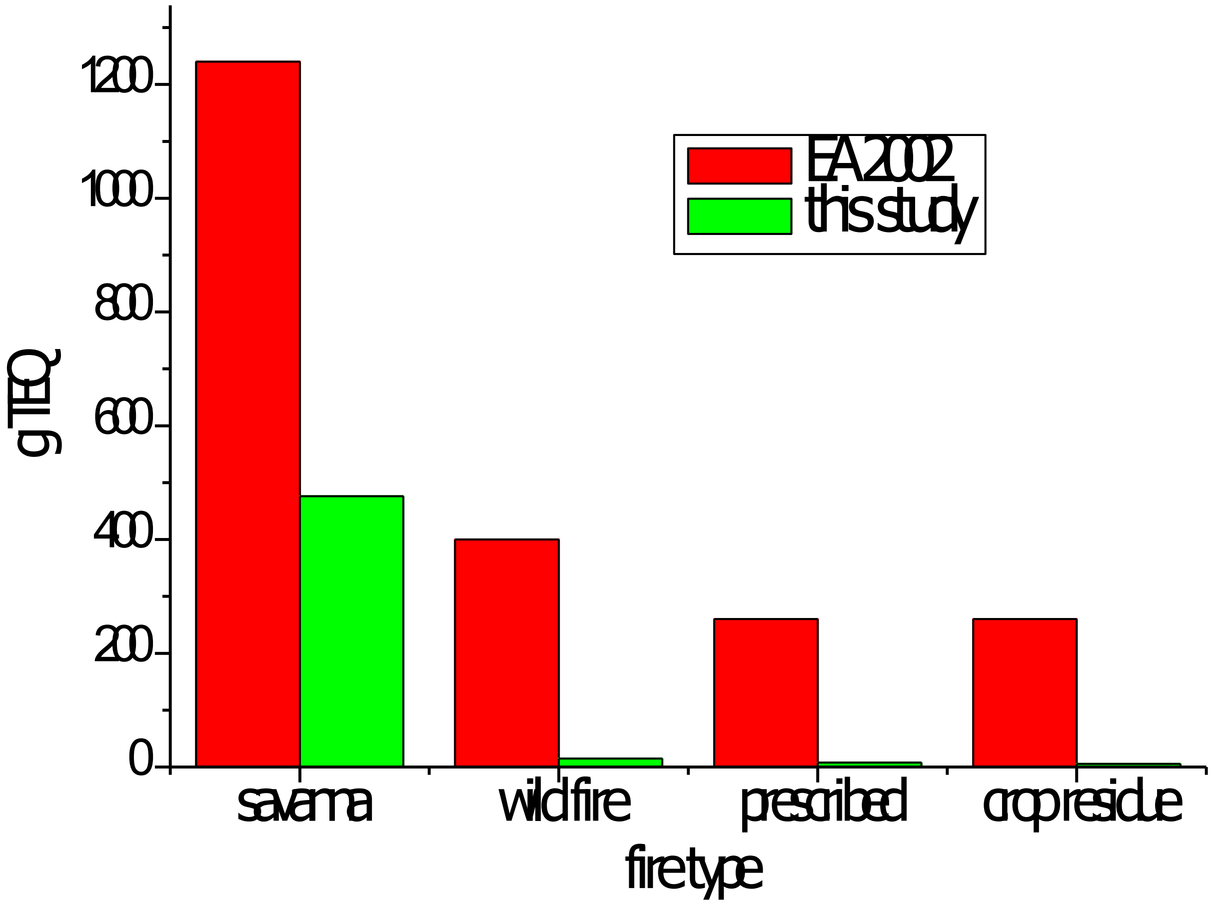

13 prescribed burns
(forests and woodlands)


2 wildfires

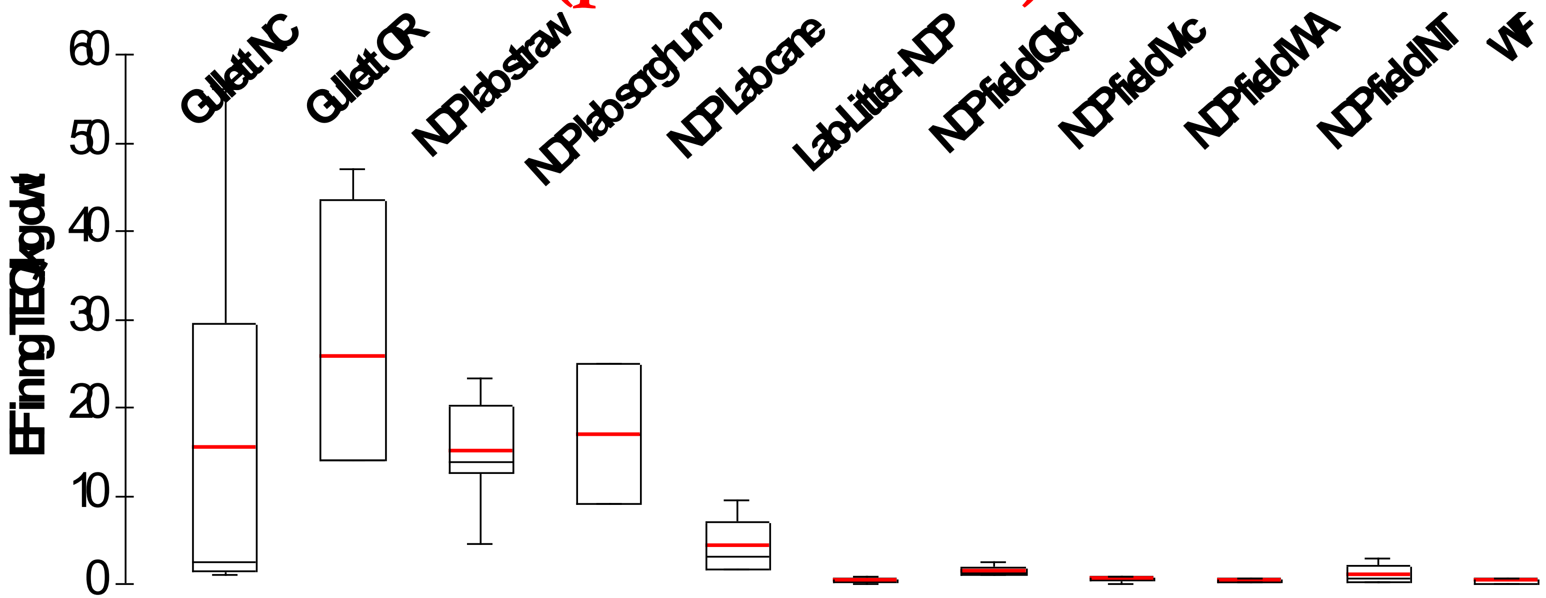
Mean emission factors for open burning



Desk audit v field results



Cmpare NDP study with US-EPA studies (prior to 2006)



- US-EPA & lab studies higher Emission Factor
- US-EPA & Lab studies MEAN >> MEDIAN
- EF of UNEP tool kit open biomass burning

  5 ng TEQ/kg dwt (forest & grass)

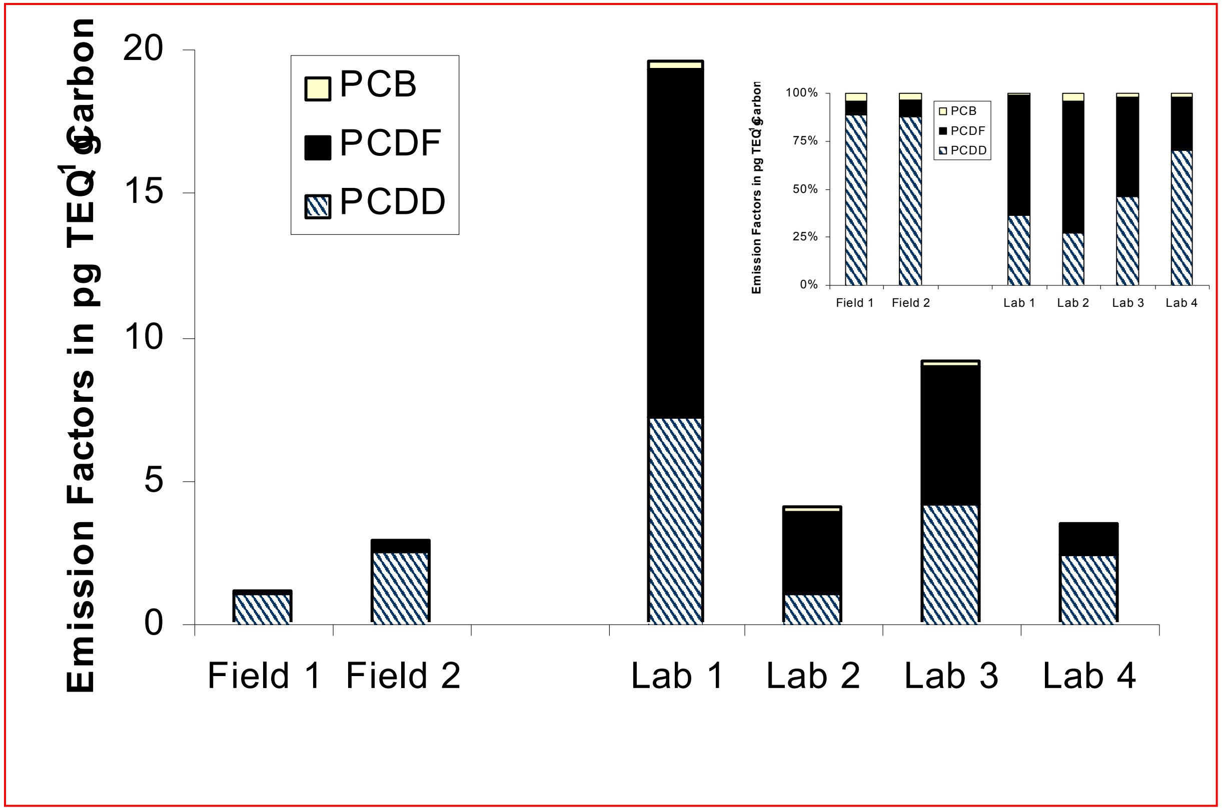
  30 ng TEQ/kg dwt agricultural fires

Some Outcomes of the NDP study

Laboratory results suggest artefacts include:

- EFs are overestimated (by a lot!!!)
- Cong/Hom profiles are very different

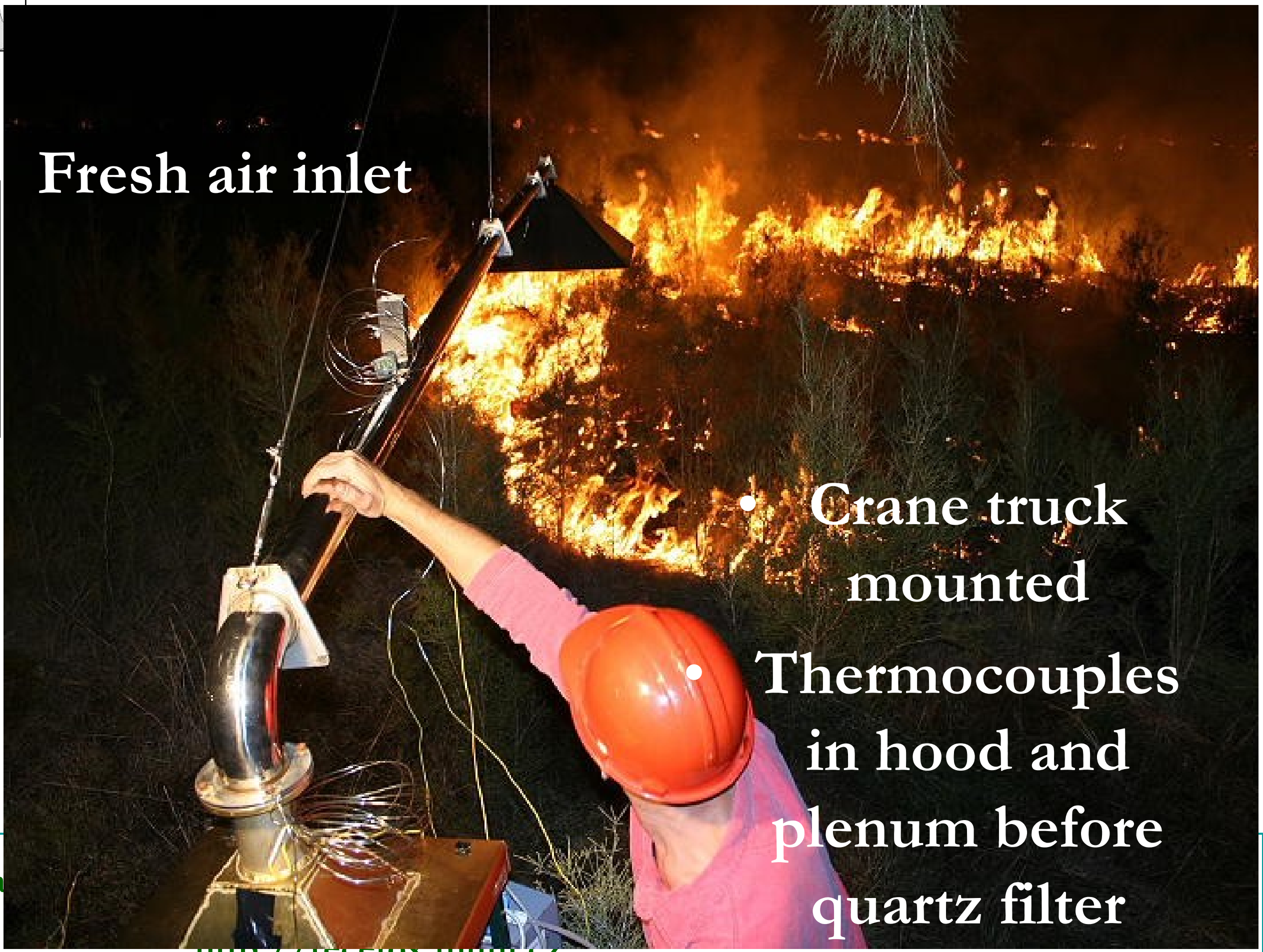
What is going on?



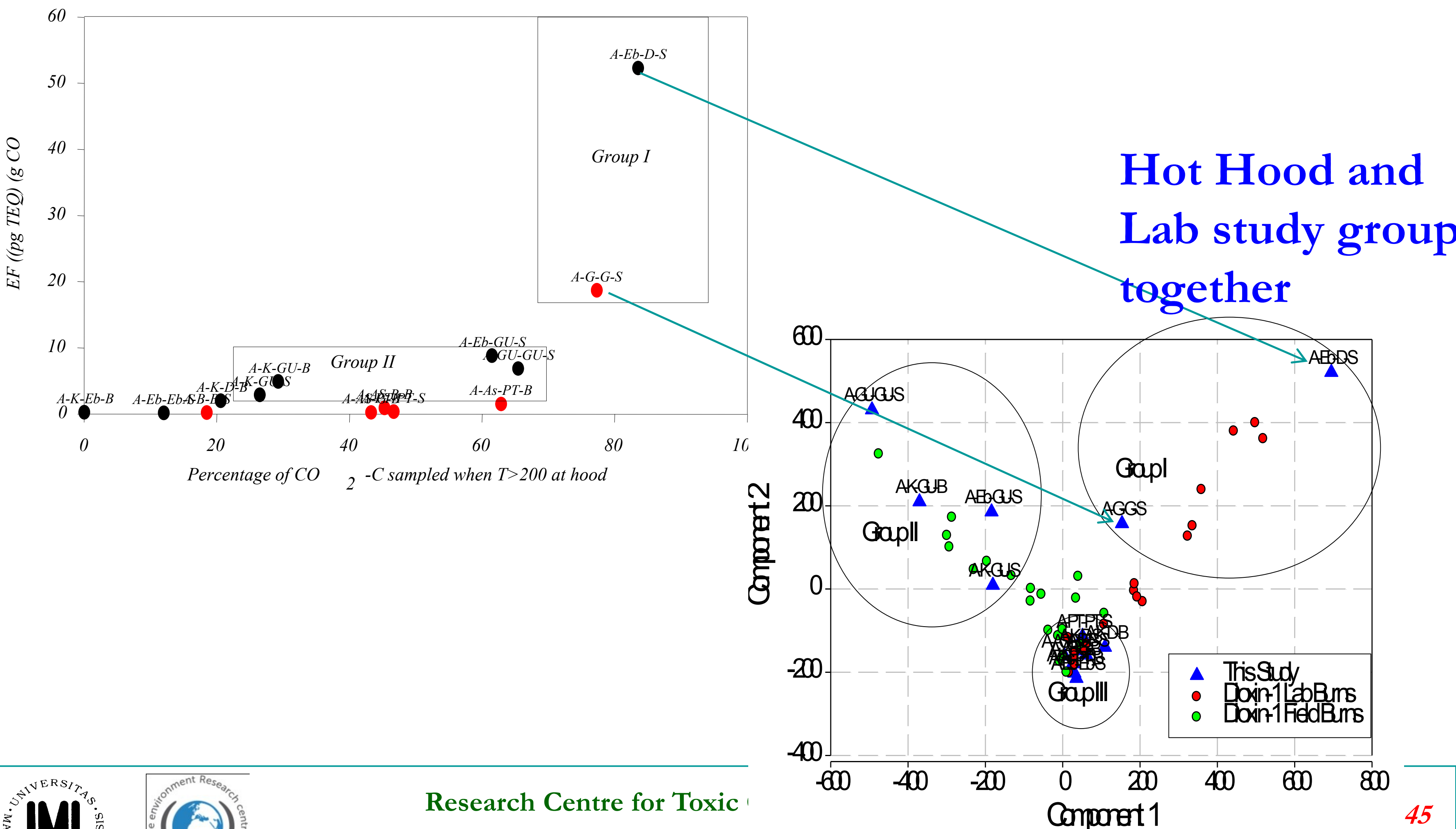
Additional work to clarify (from 05)

15 more fires from 8 Sites

Next generation sampler



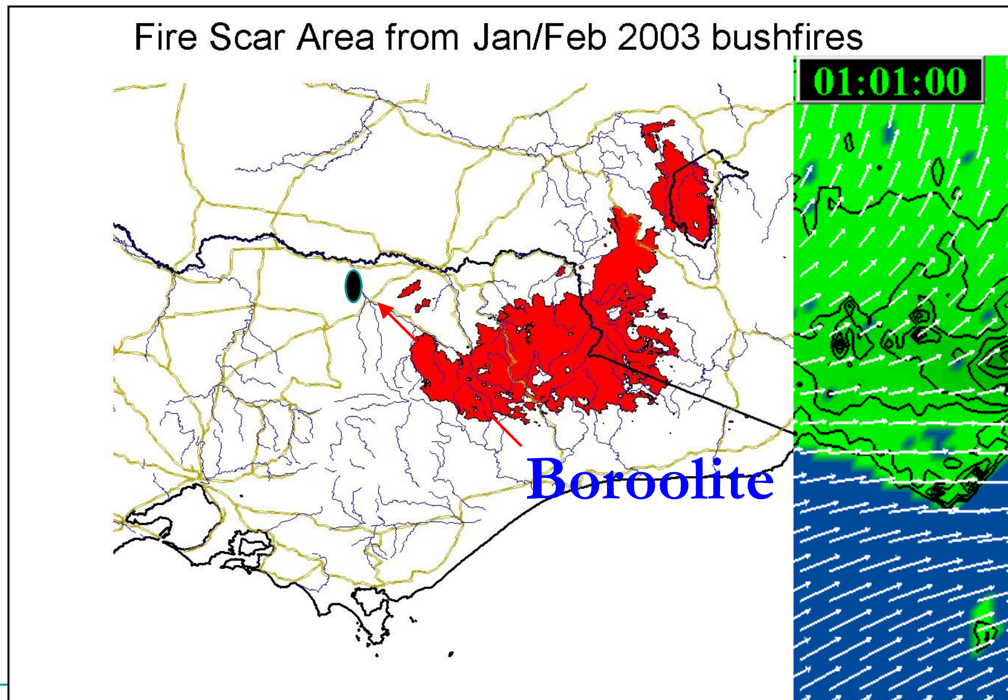
We provoked an artefact ➔ put the hood too close ➔EF increase

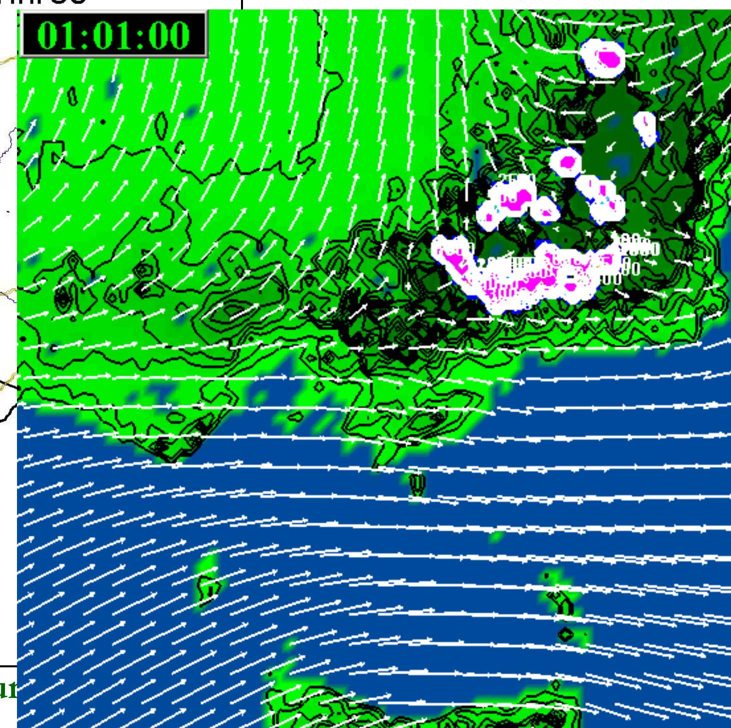


More evidence that Efs are low

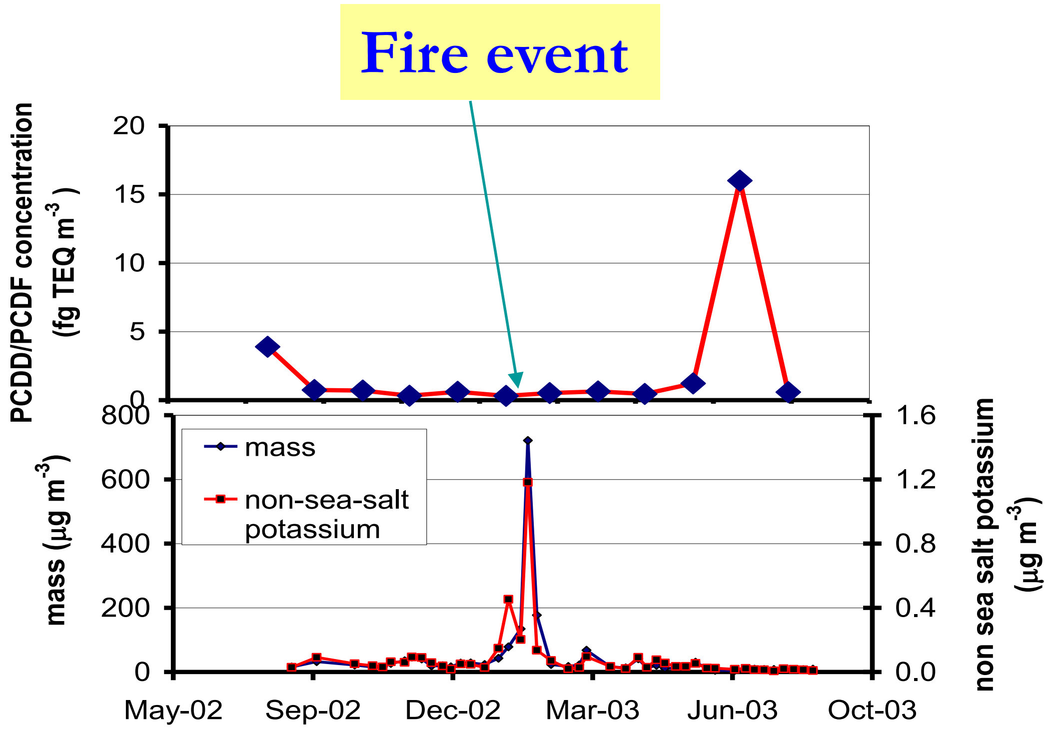
We collected routine ambient air samples during bushfire season

The NE fire plume impacted this site

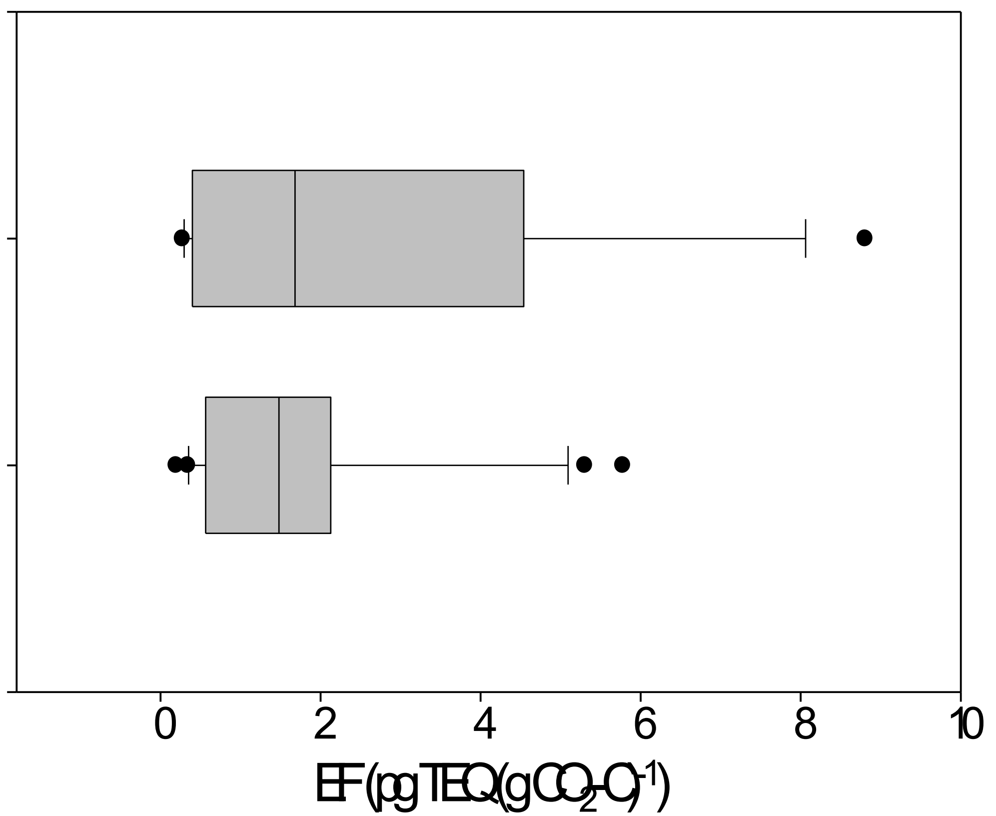




The smoke plume from the NE fires impacted Boroolite in Jan/Feb 2003 with extremely high TSP and NSS-K recorded. PCDD/PCDF concentrations were at background concentrations

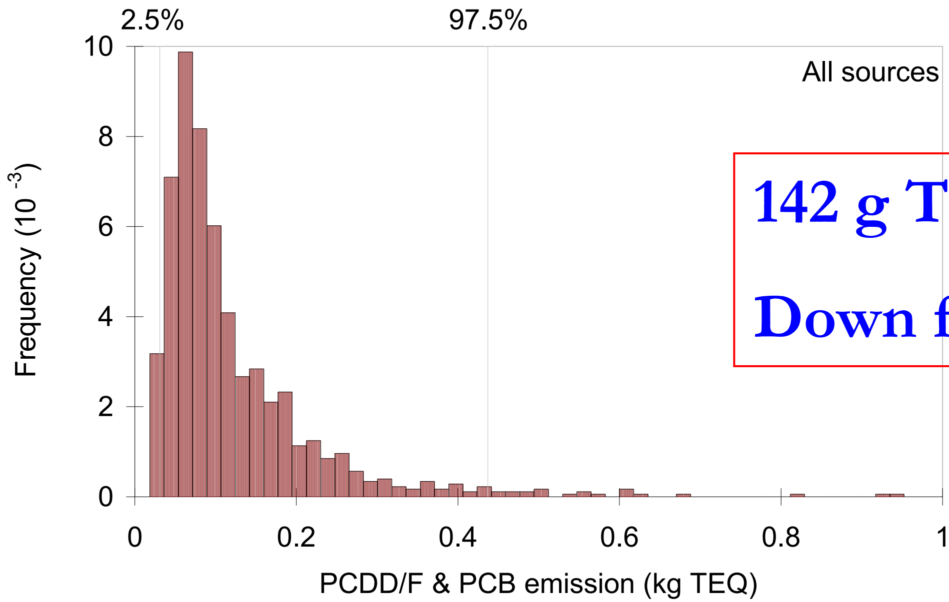


Results further reduced our emission estimates (no inclusion of hot hood data)



Revised emission estimates (05)

- Use field-measured emission ratios (means and SDs)
- Use Monte Carlo analysis with identical uncertainty settings as currently used in NGGI for all but PCDD/PCDF ERs

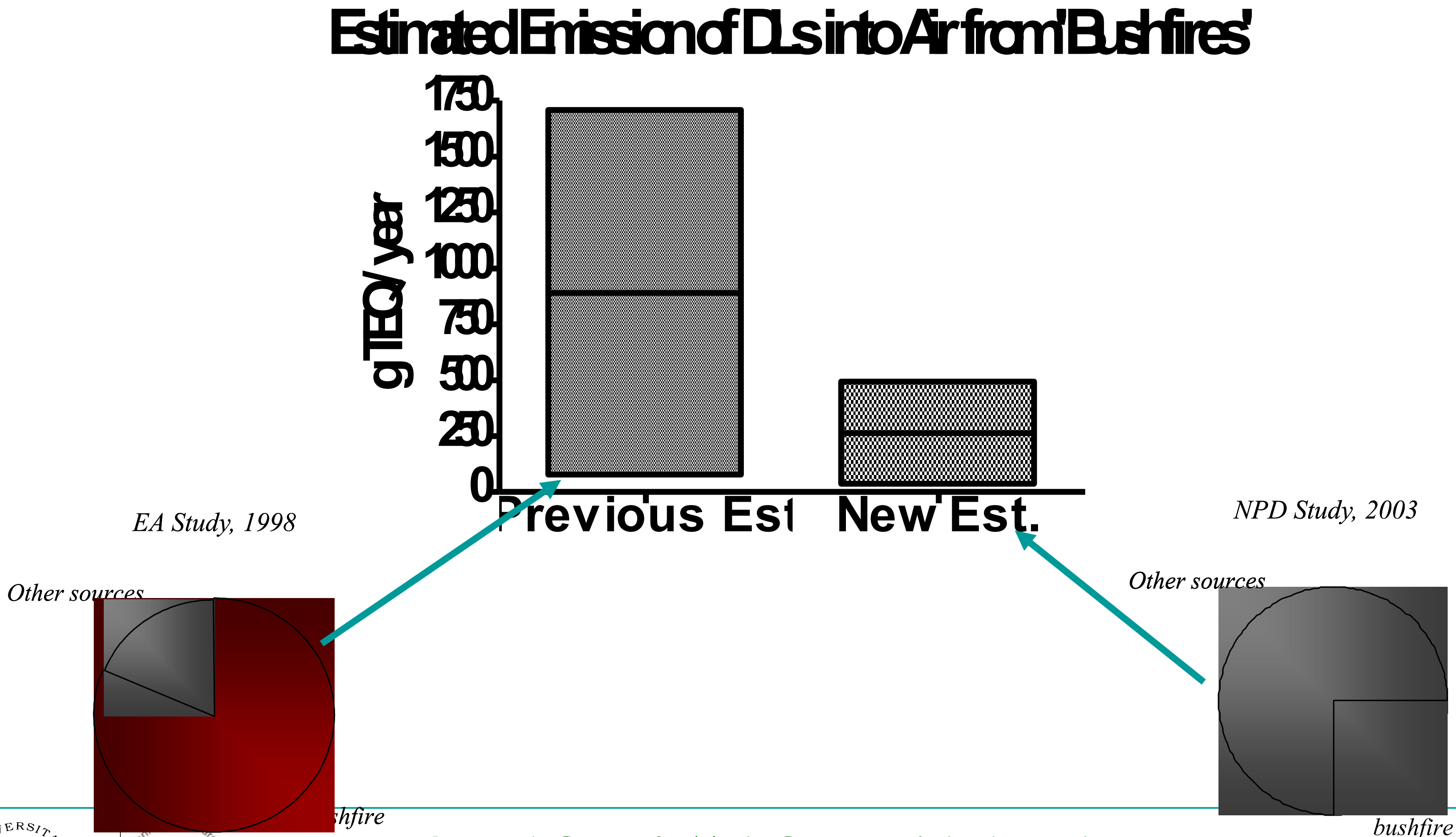


142 g TEQ (30-490)

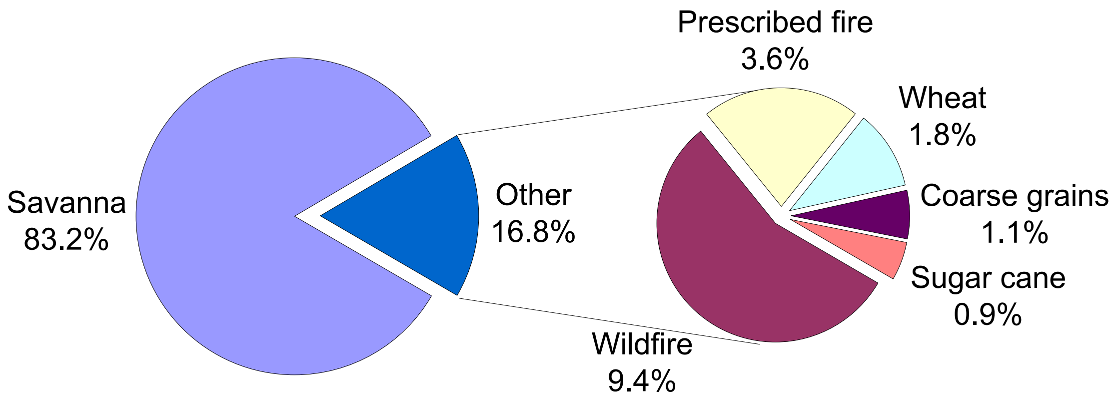
Down from 70-1700

Revision of Emission budget

New estimate 70 % lower than previous estimate



Sources and Trends

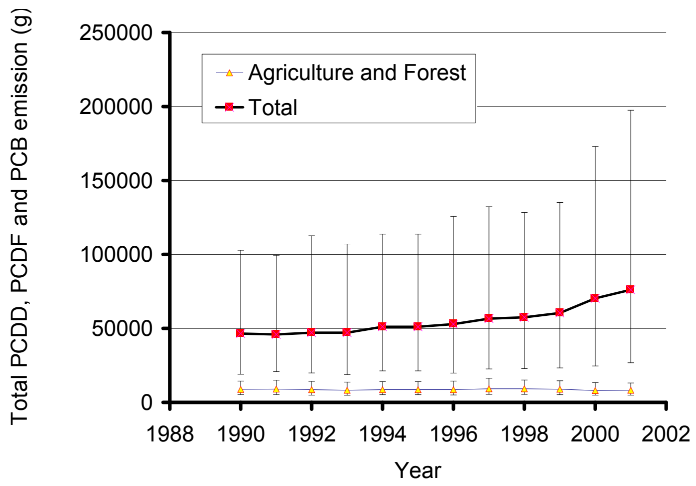


mass emissions, 1994

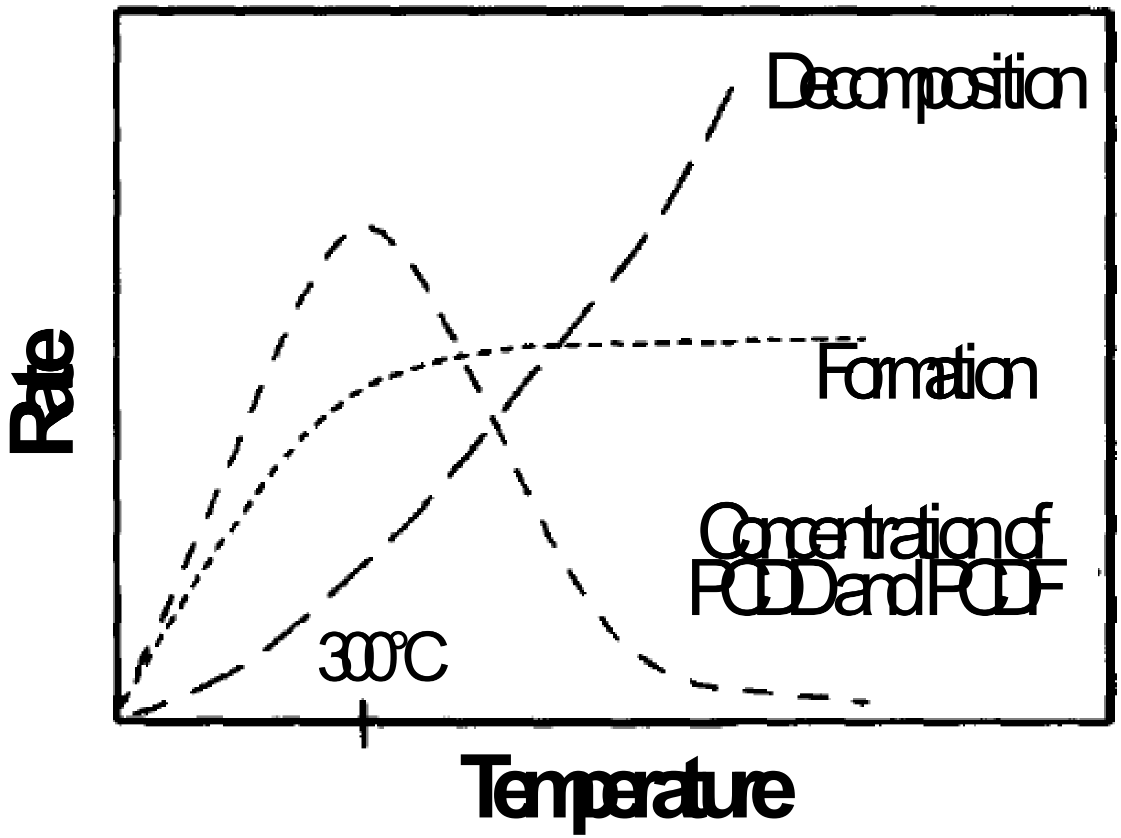
Emissions are mostly from savanna fires.

2000-2003 were active fire years, >4 times greater than 1990.

Other bushfire activity declined slightly from 1990 to 2001.



What is happening???



(Adapted from Wehrmeier et al. 1998)

Stanmore (2004) tries to summarise the 'unsummarizable' formation of PCDDs and PCDFs

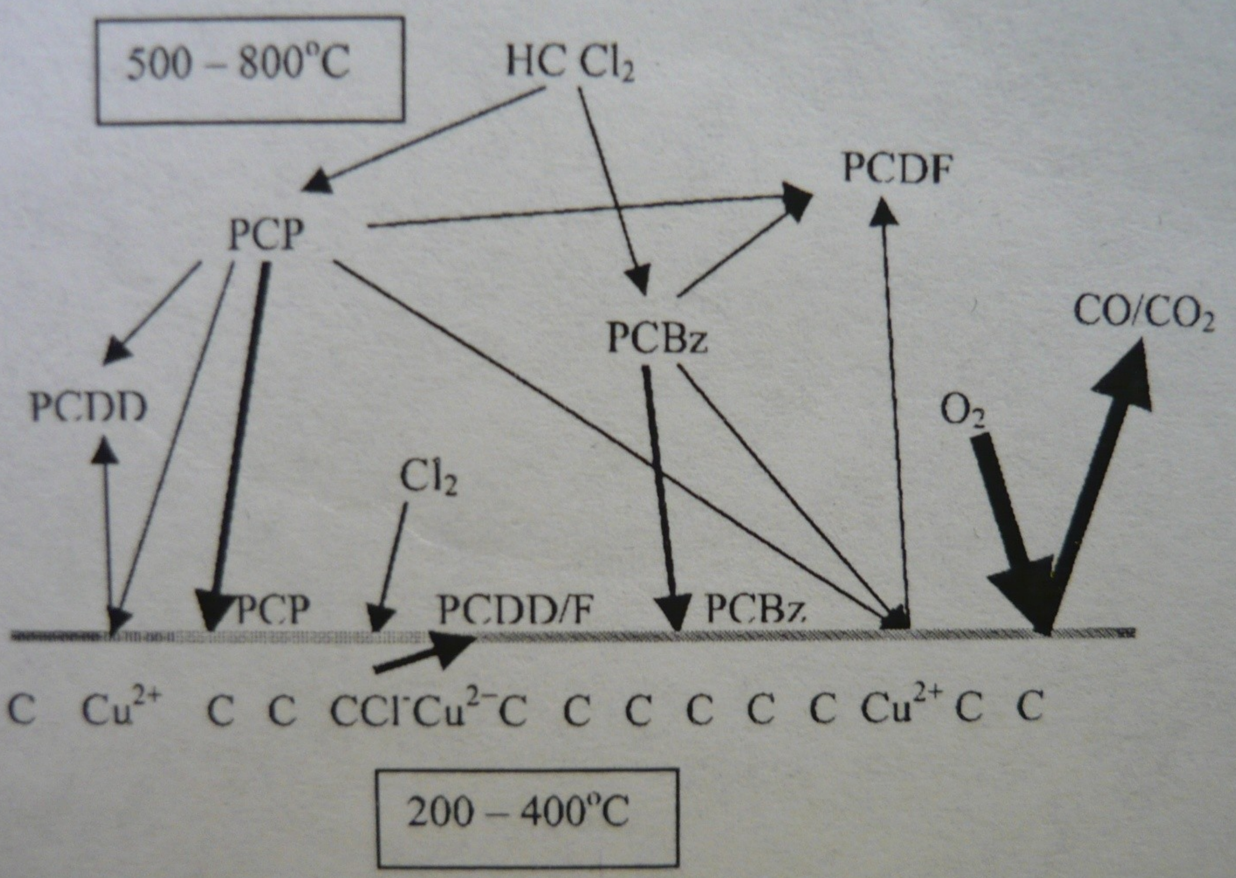
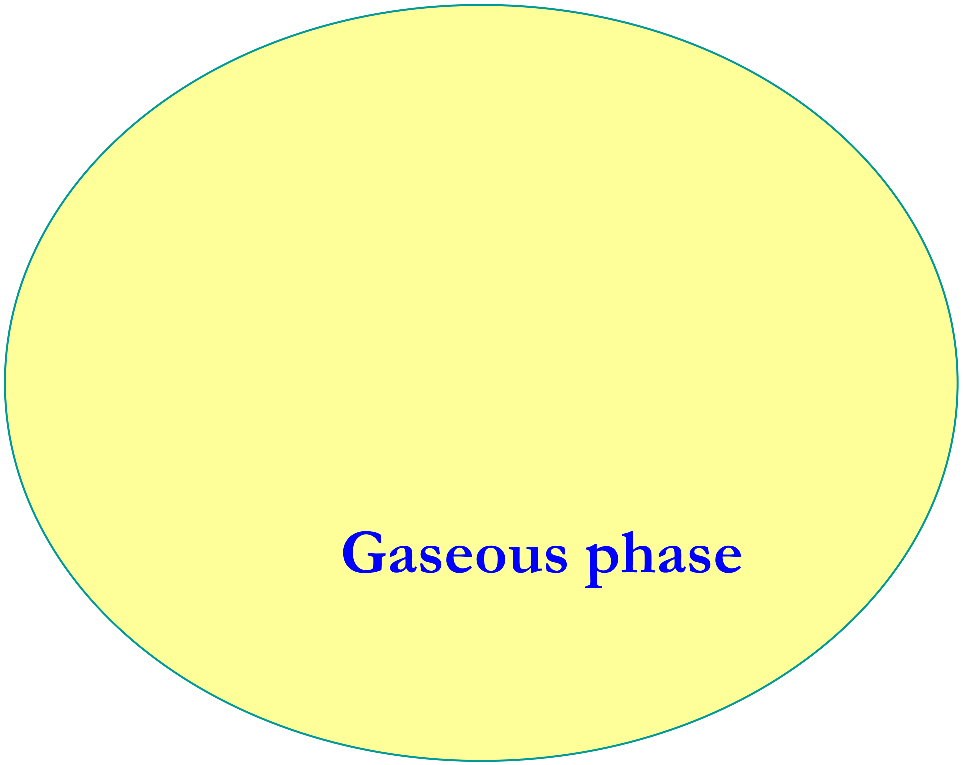


Fig. 2. Diagrammatic representation of the pathways for PCDD/F formation.

My RISKY attempt to take this back apart



2 principle formation types

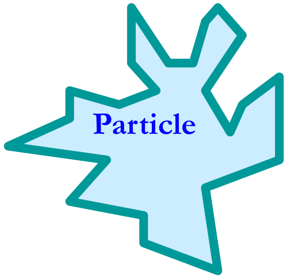
Formation in the GAS

'HOMOGENOUS' FORMATION

X

500 – 800°C

Homogenous formation not relevant (here)

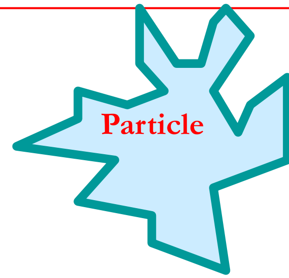


Formation on particle surface

'HETEROGENOUS' FORMATION
200 – 500°C

GAS

Heterogeneous Formation (Dioxins/Furans)



'HETEROGENOUS' FORMATION
200 – 500°C

From Precursors

i.e. condensation of chlorophenols & chlorobenzenes

⇓

Dioxin dominated

De - Novo

Cl_2 substitution of carbons (typically Aromatics)

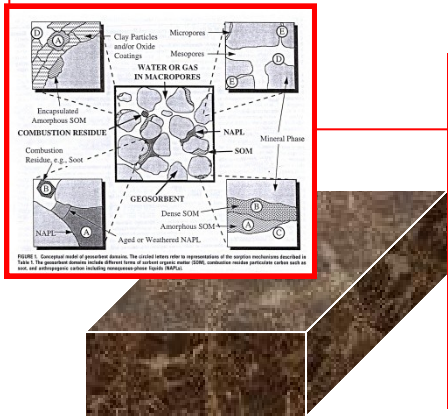
Chlorination

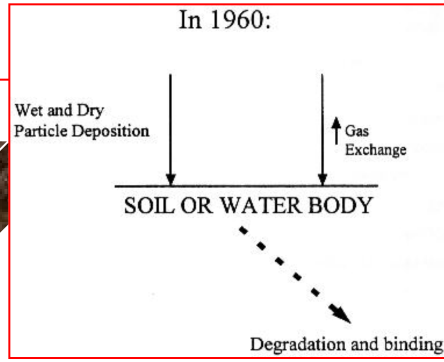
Cl_2 substitution of 'parents'

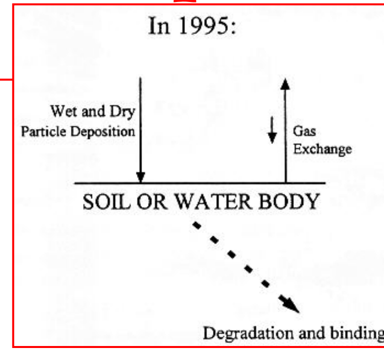
⇓

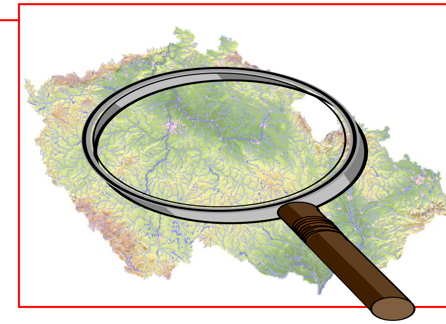
Furans dominated

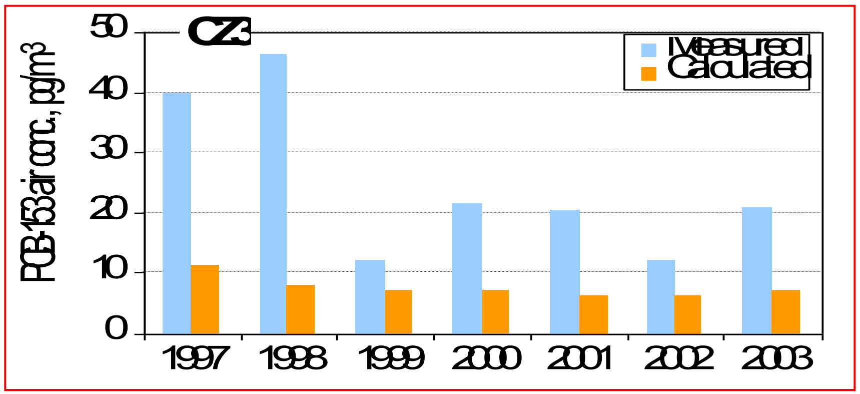
POPs Stockpiles

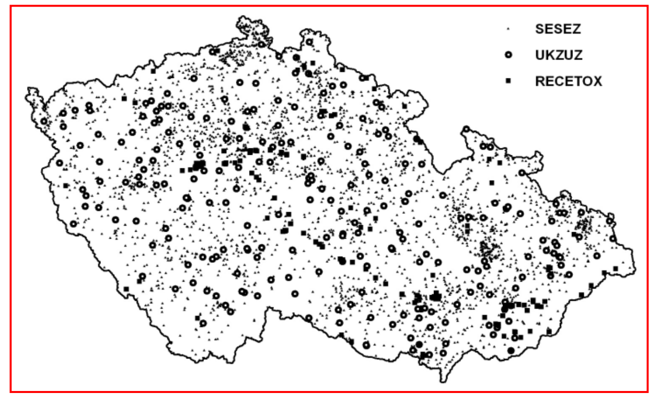


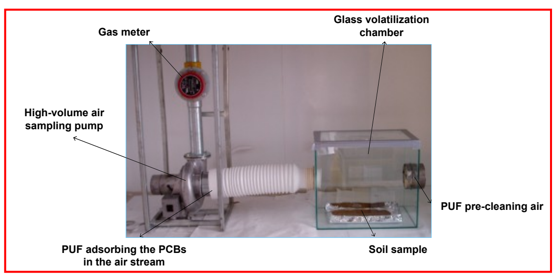


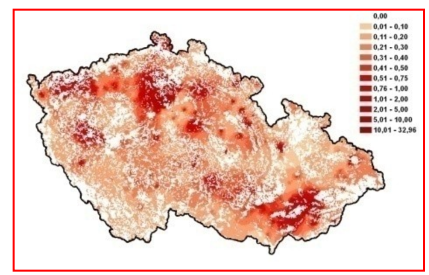












POPs Stockpiles – estimation of soil burden and evaporation fluxes from soils

Stockpiles of POPs in the soil [t] - area of the Czech Republic

PCB118	19.06
PCB101	25.48
PCB52	15.52
PCB28	13.57
PCB180	63.25
PCB153	61.39
PCB138	82.44
PCBs	280.70

DDTs	1 669.11
HCHs	303.23
HCB	120.96

Annual emitted amount of S PCBs from industrial sources - 48 kg

- PCB 153: 61.39 t
- Evaporation from soils in the CR
- 22 kg/y for PCB 153 / 0°C
- 65 kg/y for PCB 153 / 20°C

evropský sociální fond v ČR

EVROPSKÁ UNIE

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace tohoto předmětu je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky