

Chương 3

Bụi trong khí quyển

❖ *Chương 3: Bụi trong khí quyển*

3.1. Bụi trong khí quyển

3.2. Trạng thái vật lý của bụi trong khí quyển

3.3. Các quá trình vật lý của sự hình thành bụi

3.4. Các quá trình hóa học của sự hình thành bụi

3.5. Cấu tạo của bụi vô cơ và các bụi hữu cơ

❖ *Bụi trong khí quyển*

- Định nghĩa
- Phân loại
- Nguồn gốc
- Tác hại
- Tiêu chuẩn

❖ Định nghĩa

- Định nghĩa của EPA:
 - “Bụi là hỗn hợp của các hạt rắn và giọt lỏng có kích thước rất nhỏ. Bụi bao gồm nhiều thành phần khác nhau như acids (nitrates, sulfates), chất hữu cơ, kim loại, đất và các hạt cát”.
- Là phần dễ nhìn thấy và rõ ràng nhất trong các dạng ô nhiễm không khí cũng như chiếm tỉ trọng khá lớn trong kiểm soát ô nhiễm không khí.
- Thông thường bụi có kích thước $< 100 \mu\text{m}$, trong đó kích thước từ 0.001 đến 10 μm thường tồn tại trong không khí đô thị, nhà máy, đường cao tốc, và nhà máy nhiệt điện

❖ Định nghĩa

Khái niệm	Định nghĩa
Aerosol (bụi - sol khí)	Những hạt với kích thước hạt keo trong khí quyển
Condensation aerosol (bụi ngưng tụ)	Hình thành do quá trình ngưng tụ hoặc phản ứng của các chất khí
Dispersion aerosol (bụi phân tán)	Hình thành do quá trình nghiền, phun sương, hoặc phát tán bụi
Fog (sương mù)	Giọt nước với mật độ cao (làm giảm tầm nhìn)
Haze (mù)	Chỉ trạng thái giảm tầm nhìn do bụi trong không khí
Mists (sương)	Giọt chất lỏng trong không khí
Smoke (khói)	Bụi do quá trình đốt cháy nhiên liệu không hoàn toàn
Grit (bụi thô)	Chất rắn có kích thước $d > 75 \mu\text{m}$
Dust (bụi)	Chất rắn nhỏ hơn bụi thô, do quá trình nghiền, tán, đập
Fume (khói mịn)	Gồm những hạt chất rắn rất mịn $d < 1 \mu\text{m}$

❖ *Phân loại*

- Theo nguồn gốc:
 - Bụi sơ cấp
 - Phát sinh trực tiếp tại nguồn
 - Từ công trình xây dựng, đường giao thông, cánh đồng, ống khói hoặc quá trình đốt
 - Bụi thứ cấp
 - Phát sinh từ các phản ứng hóa học của SO_x và NO_x (nhà máy phát điện, công nghiệp và giao thông)

❖ *Phân loại*

- Theo kích thước:
 - Bụi mịn: carbon black (bụi than), silver iodine (AgI), combustion nuclei (nhân quá trình đốt), sea-salt nuclei (nhân muối từ biển)
 - Bụi thô: cement dust (xi măng), wind-blown soil dust (bụi đất do gió), foundry dust (bụi từ lò đúc), pulverized coal (than nghiền, than cám).

❖ *Nguồn gốc*

- Nguồn tự nhiên
 - Núi lửa, cháy rừng, bão cát, đại dương
 - Thực vật
 - Vũ trụ
- Nguồn nhân tạo
 - Quá trình đốt
 - Giao thông,
 - Công nghiệp,
 - Nông nghiệp
 - Sinh hoạt

❖ *Ảnh hưởng của bụi*

- Sức khỏe con người và động vật
 - Hệ hô hấp
 - Mắt và da
 - Hệ tiêu hóa
- Thực vật
 - Quang hợp
 - Giảm ánh sáng mặt trời
 - Bám trên lá
 - Trao đổi khí và thoát hơi nước

❖ *Ảnh hưởng của bụi (tt)*

- Sức khỏe con người
 - $d > 10 \mu\text{m}$: giữ lại do lông mũi
 - $2 \mu\text{m} < d \leq 10 \mu\text{m}$: giữ lại do lớp màng nhầy
 - $1 \mu\text{m} < d \leq 2 \mu\text{m}$: giữ lại trong phổi
 - $d < 0.5 \mu\text{m}$: thoát ra ngoài

❖ *Ảnh hưởng của bụi (tt)*

■ Vật liệu

- Kim loại: ăn mòn
- Vật liệu xây dựng (đá, gạch, kính, sơn, ...):
 - Mài mòn vật lý
 - Ăn mòn hóa học nếu chứa các chất ô nhiễm khác
- Vật liệu dệt, vải: đen, bẩn, bị mài mòn
- Vật liệu điện, điện tử
 - Bám trên các điểm tiếp xúc, làm tăng điện trở
 - Ăn mòn kim loại hoặc
 - Làm giảm độ cách điện khi kết hợp với nước

❖ *Ảnh hưởng của bụi (tt)*

- Giảm tầm nhìn
- Cảnh quan
 - Không khí
 - Cảnh quan tự nhiên
 - Kiến trúc công trình



❖ *Tiêu chuẩn*

- Các tiêu chuẩn EPA (USA)
- Các tiêu chuẩn Việt Nam

❖ *Các tiêu chuẩn EPA (USA) – không khí xung quanh*

- 1971
 - TSP (tổng bụi lơ lửng)
- 1987
 - PM10 (bụi có kích thước $\leq 10 \mu\text{m}$)
- 1997
 - PM2.5 ((bụi có kích thước $\leq 2.5 \mu\text{m}$)
- 2006, 2012
 - Hiệu chỉnh tiêu chuẩn PM2.5 và PM10

Final Rule	Primary/ Secondary	Indicator	Averaging Time	Level	Form
1971 36 FR 8186 Apr 30, 1971	Primary	TSP ⁽²⁾	24-hour	260 µg/m ³	Not to be exceeded more than once per year
			Annual	75 µg/m ³	Annual geometric mean
	Secondary	TSP	24-hour	150 µg/m ³	Not to be exceeded more than once per year
			Annual	60 µg/m ³	Annual geometric mean
1987 52 FR 24634 Jul 1, 1987	Primary and Secondary	PM ₁₀	24-hour	150 µg/m ³	Not to be exceeded more than once per year on average over a 3-year period
			Annual	50 µg/m ³	Annual arithmetic mean, averaged over 3 years
1997 62 FR 38652 Jul 18, 1997	Primary and Secondary	PM _{2.5}	24-hour	65 µg/m ³	98th percentile, averaged over 3 years ⁽³⁾
			Annual	15.0 µg/m ³	Annual arithmetic mean, averaged over 3 years ⁽⁴⁾
		PM ₁₀	24-hour	150 µg/m ³	Initially promulgated 99th percentile, averaged over 3 years; when 1997 standards for PM10 were vacated, the form of 1987 standards remained in place (not to be exceeded more than once per year on average over a 3-year period) ⁽⁵⁾
			Annual	50 µg/m ³	Annual arithmetic mean, averaged over 3 years ⁽⁶⁾
2006 71 FR 61144 Oct 17, 2006	Primary and Secondary	PM _{2.5}	24-hour	35 µg/m ³	98th percentile, averaged over 3 years ⁽²⁾
			Annual	15.0 µg/m ³	Annual arithmetic mean, averaged over 3 years ⁽⁷⁾
		PM ₁₀	24-hour ⁽⁸⁾	150 µg/m ³	Not to be exceeded more than once per year on average over a 3-year period ⁽²⁾
2012	Primary	PM _{2.5}	Annual	12.0 µg/m ³	Annual arithmetic mean, averaged over 3 years ⁽⁷⁾
	Secondary		Annual	15.0 µg/m ³	Annual arithmetic mean, averaged over 3 years ⁽⁷⁾
	Primary and Secondary		24-hour	35 µg/m ³	98th percentile, averaged over 3 years ⁽⁶⁾
	Primary and Secondary	PM ₁₀	24-hour ⁽⁸⁾	150 µg/m ³	Not to be exceeded more than once per year on average over a 3-year period

❖ *Các tiêu chuẩn Việt Nam*

- Khí thải
- Không khí xung quanh
- Thu mẫu và phân tích

❖ Tiêu chuẩn Việt Nam - khí thải

Bảng 1 - Nồng độ C của bụi và các chất vô cơ làm cơ sở tính nồng độ tối đa cho phép trong khí thải công nghiệp

TT	Thông số	Nồng độ C (mg/Nm ³)	
		A	B
1	Bụi tổng	400	200
2	Bụi chứa silic	50	50
3	Amoniac và các hợp chất amoni	76	50

Bảng 1: Nồng độ C của các thông số ô nhiễm trong khí thải công nghiệp sản xuất xi măng

STT	Thông số	Nồng độ C (mg/Nm ³)		
		A	B1	B2
1	Bụi tổng	400	200	100
2	Cacbon oxit, CO	1000	1000	500
3	Nitơ oxit, NOx (tính theo NO ₂)	1000	1000	1000
4	Lưu huỳnh đioxit, SO ₂	1.500	500	500

Chú thích:

❖ Tiêu chuẩn Việt Nam - không khí xung quanh

■ Đơn vị: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

TT	Thông số	Trung bình 1 giờ	Trung bình 8 giờ	Trung bình 24 giờ	Trung bình năm
1	SO ₂	350	-	125	50
2	CO	30.000	10.000	-	-
3	NO ₂	200	-	100	40
4	O ₃	200	120	-	-
5	Tổng bụi lơ lửng (TSP)	300	-	200	100
6	Bụi PM ₁₀	-	-	150	50
7	Bụi PM _{2,5}	-	-	50	25
8	Pb	-	-	1,5	0,5

Ghi chú: dấu (-) là không quy định

❖ *Tiêu chuẩn Việt Nam - thu mẫu và phân tích*

- TCVN 5977-2009
- TCVN 5067-1995
- TCVN 9469-2012

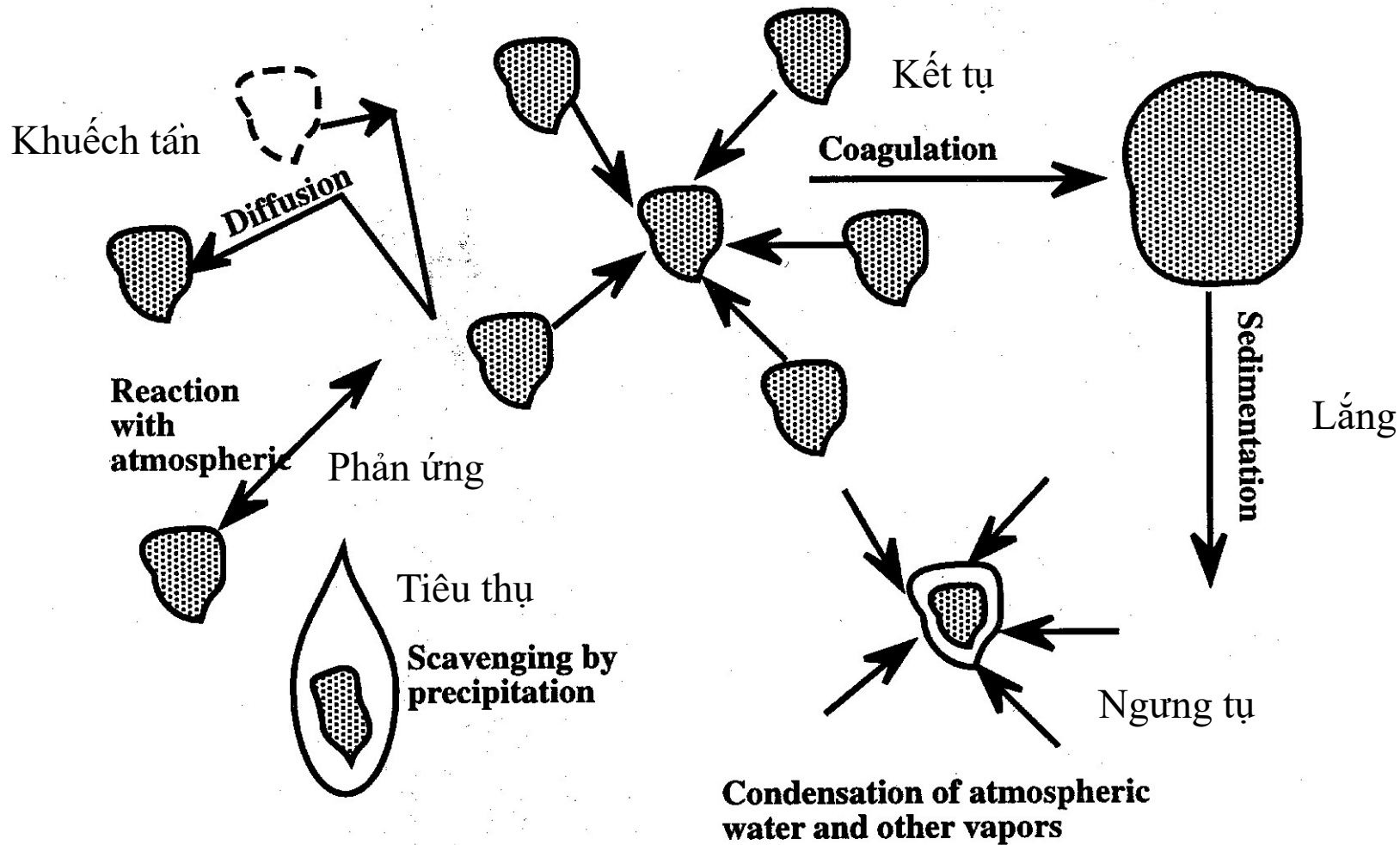
❖ *Ghi chú:*

- Sinh viên tự download và đọc 3 tiêu chuẩn này

❖ *Tính chất vật lý*

- Quá trình biến đổi của bụi
- Hình dạng
- Kích thước
- Phân bố kích thước hạt
- Đường kính khí động
- Đường kính khối lượng trung bình
- Tính lắng của hạt bụi

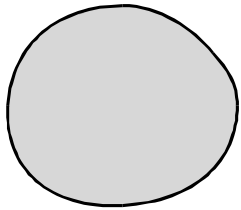
❖ Quá trình biến đổi của bụi trong khí quyển



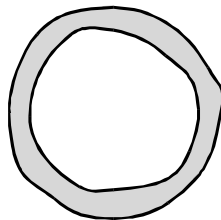
❖ *Quá trình biến đổi của bụi trong khí quyển*

- Diffusion – khuếch tán: các hạt bụi nhỏ chuyển động Brown,
- Coagulation – kết tụ: các hạt bụi nhỏ kết tụ với nhau thành hạt bụi lớn hơn
- Sedimentation or dry deposition – lắng: các hạt bụi lắng xuống đất hoặc trên bề mặt vật liệu, lá cây ...
- Scavenging – bắt dính bởi mưa, sương hoặc tuyết
- Reaction – phản ứng với các chất trong khí quyển

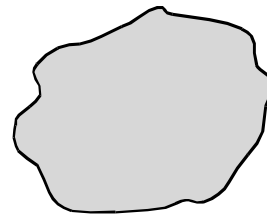
❖ Hình dạng



Solid Sphere



Hollow Sphere

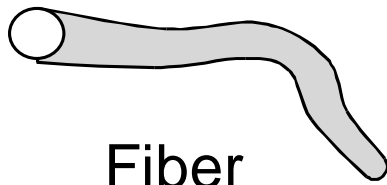


Solid Irregular



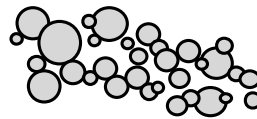
Flake

Dạng tấm



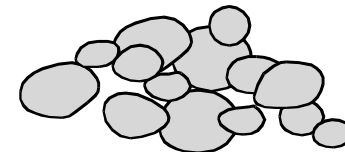
Fiber

Dạng sợi



Condensation Floc

Dạng xấp ngưng tụ



Aggregate

Dạng kết khối

❖ Kích thước

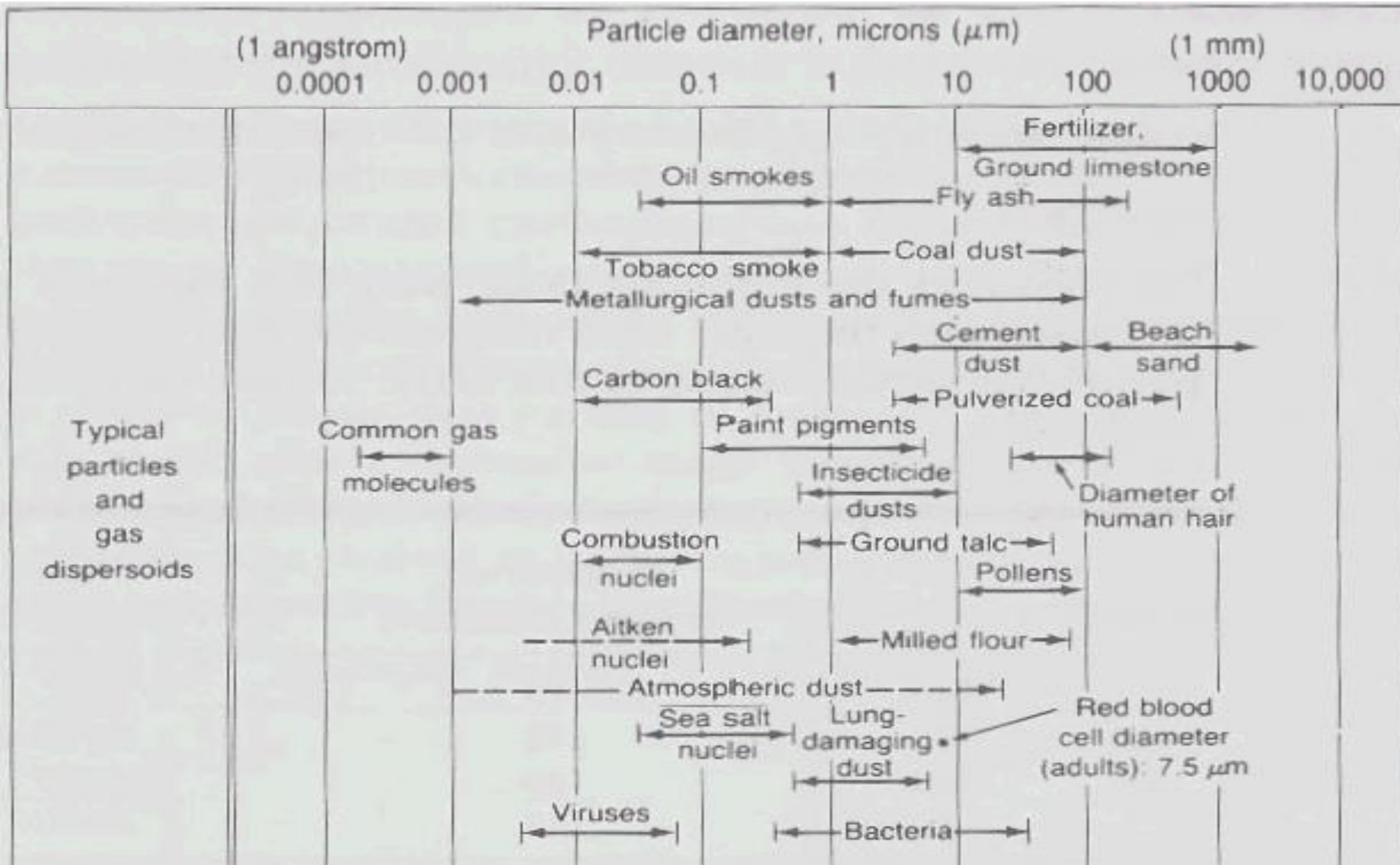
		Particle diameter, microns (μm)								
		(1 angstrom)							(1 mm)	
		0.0001	0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000	10,000
Technical definitions	Gas dispersoids	Solid:			Fume				Dust	
		Liquid:				Mist			Spray	
Common atmospheric dispersoids				Smog			Clouds and fog	Mist	Drizzle	Rain

- Fume: khói
- Dust: bụi
- Mist: sương mù
- Spray: sương phun
- Smog: sương khói
- Cloud: mây
- Fog: sương giá
- Drizzle: mưa bụi
- Rain: mưa

3.2. Trạng thái vật lý của bụi trong khí quyển

25

❖ Kích thước



❖ Kích thước



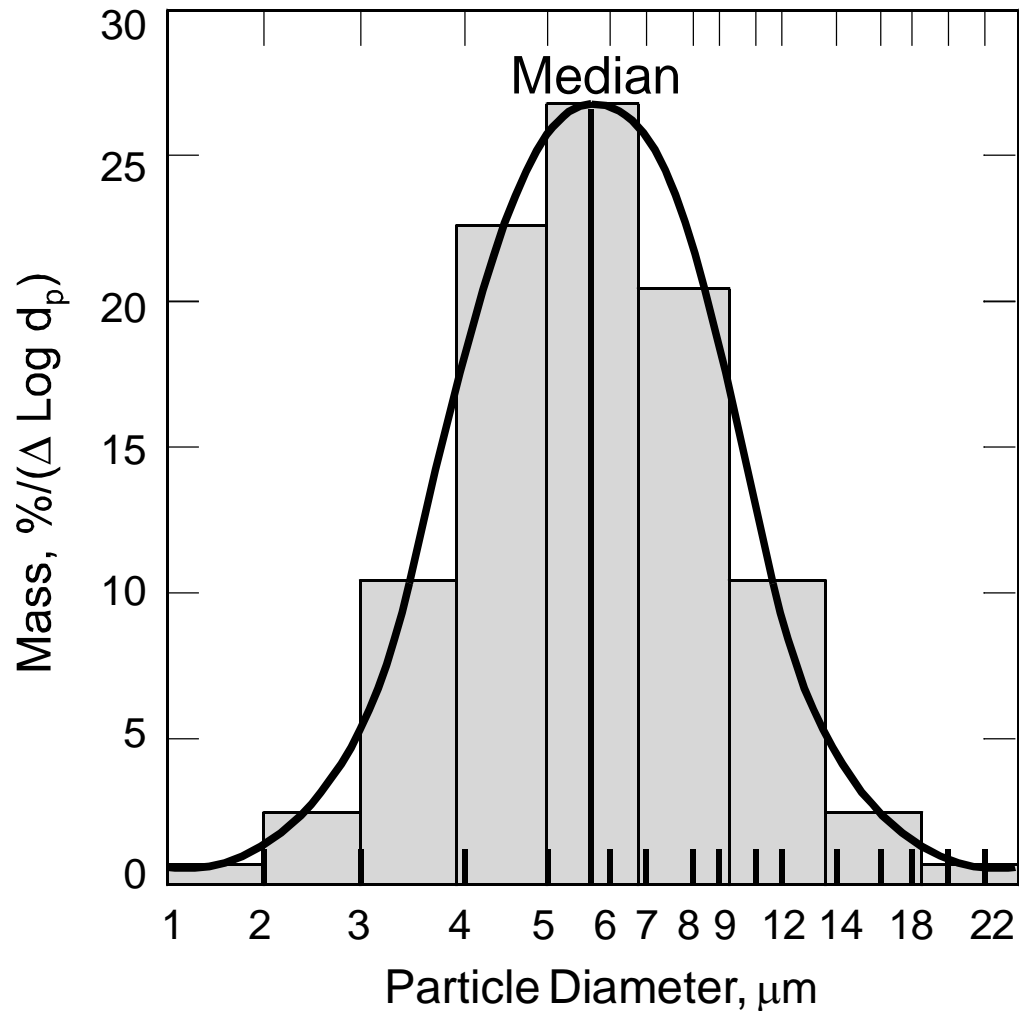
Image courtesy of the U.S. EPA

❖ *Phân bố kích thước hạt*

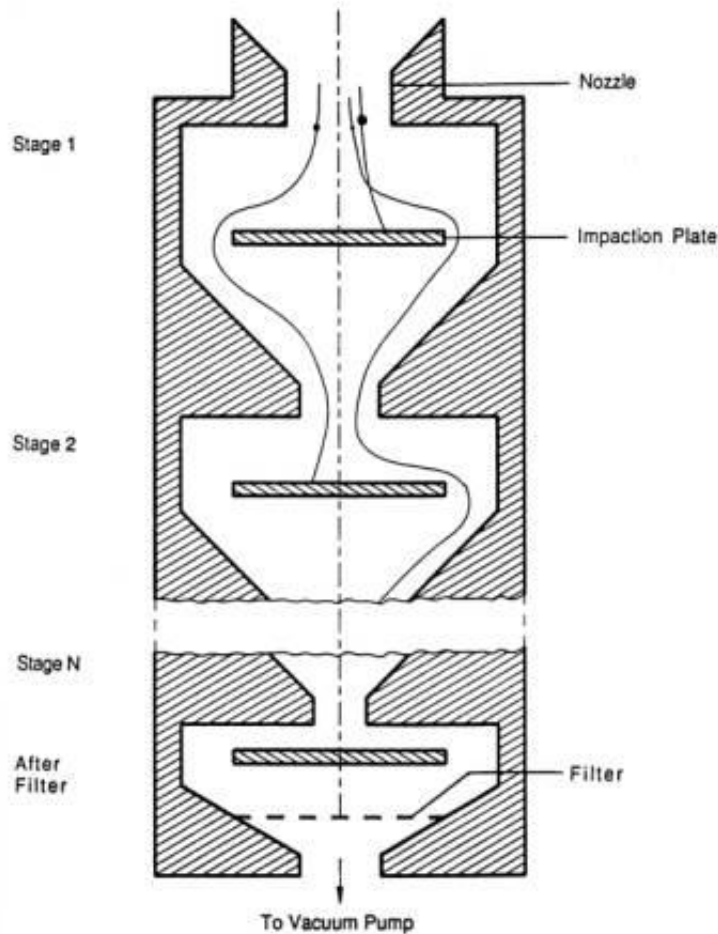
Sample Particle Size Distribution Data

Size Range (μm)	Mass Fraction in Size Range, (m_j)	Cumulative % Less Than Top Size
0–2	0.005	0.5
2–5	0.195	20.0
5–9	0.400	60.0
9–15	0.300	90.0
15–25	0.080	98.0
>25	0.020	100.0

❖ Phân bố kích thước hạt



❖ Đường kính khí động (aerodynamic diameter)



Schematic Diagram of Cascade Impactor.

Là đường kính của hạt bụi hình cầu tỉ trọng bằng 1 (1000 kg/m^3) có vận tốc lắng trong không khí tĩnh bằng vận tốc lắng của hạt bụi đang xét.

❖ Đường kính khí động (aerodynamic diameter)



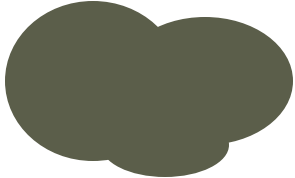
$$d_a = d_p \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_w}}$$

■ Trong đó:

- d_a : đường kính khí động (m)
- d_p : đường kính Stokes (m)
 - Xác định theo định luật Stokes
- ρ_p : khối lượng riêng hạt bụi (kg/m^3)
- ρ_w : khối lượng riêng nước (kg/m^3)

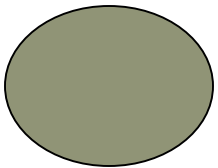
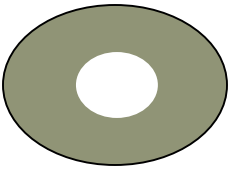

❖ Đường kính khí động

Tương quan đường kính khí động
và khối lượng riêng của bụi

	$\rho_p = 1.0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 2.0 \text{ mm}$	$d_a = 2.0 \text{ mm}$
	$\rho_p = 2.0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 2.0 \text{ mm}$	$d_a = 2.8 \text{ mm}$
	$\rho_p = 3.0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 2.0 \text{ mm}$	$d_a = 3.5 \text{ mm}$

❖ Đường kính khí động

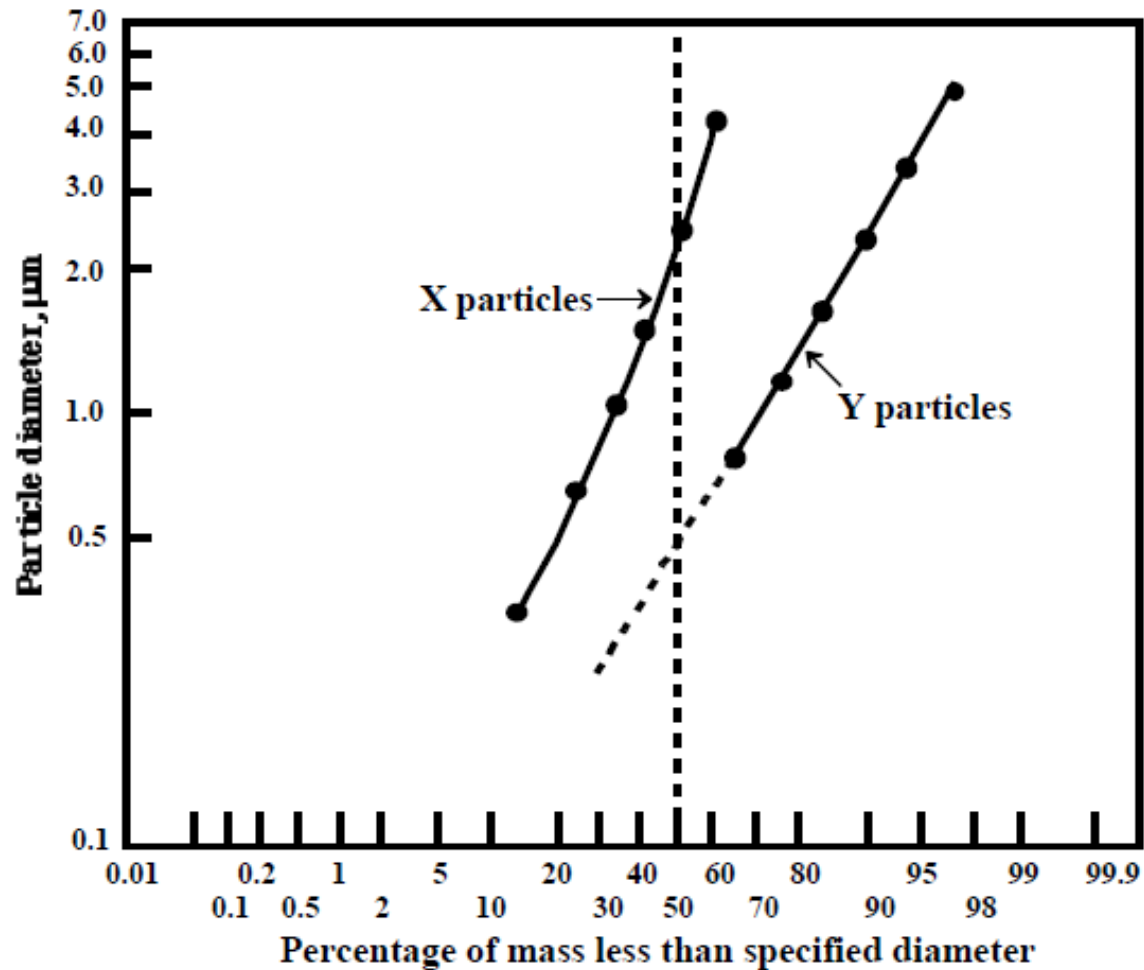
Tương quan đường kính khí động
và khối lượng riêng của bụi

	Solid Sphere (Dạng hình cầu)	$\rho_r = 2.0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 1.4 \text{ mm}$	$d_a = 2.0 \text{ mm}$
	Hollow Sphere (Dạng rỗng)	$\rho_r = 0.50 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 2.80 \text{ mm}$	
	Irregular Shape (Dạng không đều)	$\rho_r = 2.3 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 1.3 \text{ mm}$	

❖ Đường kính khối lượng trung bình

- Mass median diameter (MMD)
- Là đường kính khí động tương đương của hạt bụi hình cầu:
 - Có khối lượng riêng 1000 kg/m^3
 - Với 50% hiệu suất thu mẫu
- Xác định bằng đồ thị

❖ Đường kính khối lượng trung bình



X (MMD = 2.0 μm) và Y (MMD = 0.5 μm)

❖ *Tính lắng của hạt bụi*

- Vận tốc lắng v_t (m/s)

$$v_t = v_p = \frac{g(\rho_p - \rho_g)d_p^2}{18\mu} C$$

- Hệ số Cunningham

$$C = 1 + K_n \left[1.142 + 0.558 \exp\left(\frac{-0.999}{K_n}\right) \right]$$

- Hệ số Knudsen

$$K_n = 2\lambda/d_p$$

❖ *Tính lắng của hạt bụi*

- Quãng đường dịch chuyển tự do (mean free path) của khí

$$\lambda = \lambda_o \left(\frac{T}{T_o} \right)^2 \left(\frac{P_o}{P} \right) \left(\frac{T_o + 110.4}{T + 110.4} \right)$$

- Trong đó:
 - $\lambda_o = 0.0664 \mu\text{m}$ ứng với nhiệt độ $T_o = 293.15 \text{ K}$ và áp suất $P_o = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$
 - λ (μm) ứng với nhiệt độ T ($^\circ\text{K}$) và áp suất P (Pa)

❖ *Tính lắng của hạt bụi*

- Độ nhớt của không khí μ (Pa.s) ở nhiệt độ $T(^{\circ}\text{K})$

$$\mu = \mu_o \left(\frac{T}{T_o} \right)^{3/2} \frac{T_o + 110}{T + 110}$$

- Trong đó
 - $\mu_o = 1.81 \times 10^{-5}$ Pa.s là độ nhớt không khí ở nhiệt độ $T_o = 293$ K

❖ Đơn vị

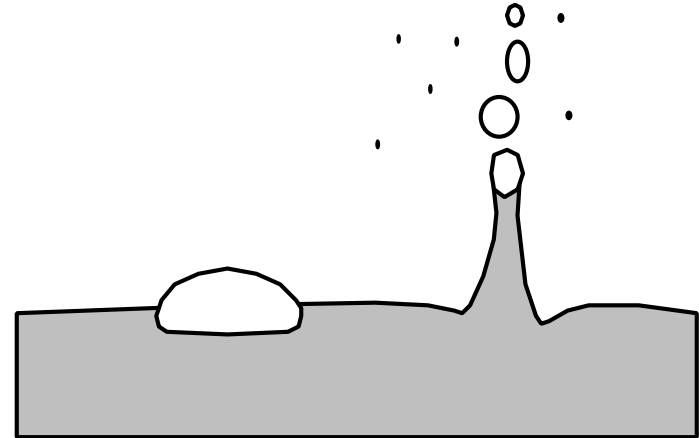
- ρ_p : khối lượng riêng của hạt bụi (kg/m^3)
- ρ_g : khối lượng riêng của không khí (kg/m^3)
- d_p : đường kính hạt bụi (m)
- v_t : vận tốc lắng cuối (giới hạn) (m/s)
- μ : độ nhớt của không khí (Pa.s)
- g : gia tốc trọng trường ($g = 9.806 \text{ m/s}^2$)

❖ *Bụi phân tán (dispersion aerosol – dust)*

- Bụi phân tán hình thành do quá trình phân rã từ các hạt lớn hơn thường có kích thước lớn hơn 1 μm .
- Các loại bụi tiêu biểu bao gồm:
 - Bụi từ quá trình nghiền than đá,
 - Hạt nước từ quá trình phun trong tháp giải nhiệt
 - Bụi bặm do gió cuốn từ đất khô

❖ *Quá trình tự nhiên:*

- Đại dương,
- Gió thổi
- Núi lửa.



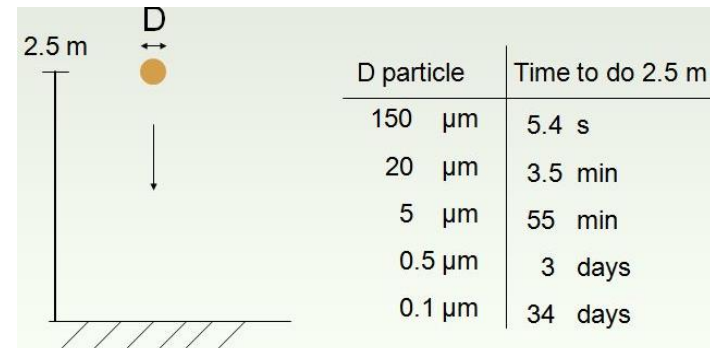
❖ *Do con người*

- Làm vụn, vỡ vật liệu
- Phát tán vào không khí.
- Bao gồm:
 - Xe vượt địa hình xói tung đất sa mạc và phủ lên lớp thực vật mỏng manh này một lớp bụi phân tán.
 - Các mỏ đá và khu vực nghiền đá thải ra một đám bụi đá nghiền
 - Việc canh tác trên đất làm cho nó dễ bị xói mòn do gió mang bụi.



❖ *Kích thước của bụi phân tán*

- Việc đập vỡ các vật liệu thành các hạt nhỏ tốn nhiều năng lượng
 - So với tổng hợp vật liệu từ các quá trình hóa học
 - So với sự kết tụ các hạt nhỏ
- ☞ Hầu hết bụi phân tán là bụi thô có kích thước lớn
 - Ít gây ảnh hưởng tới sức khỏe
 - Dễ được loại bỏ khỏi dòng khí



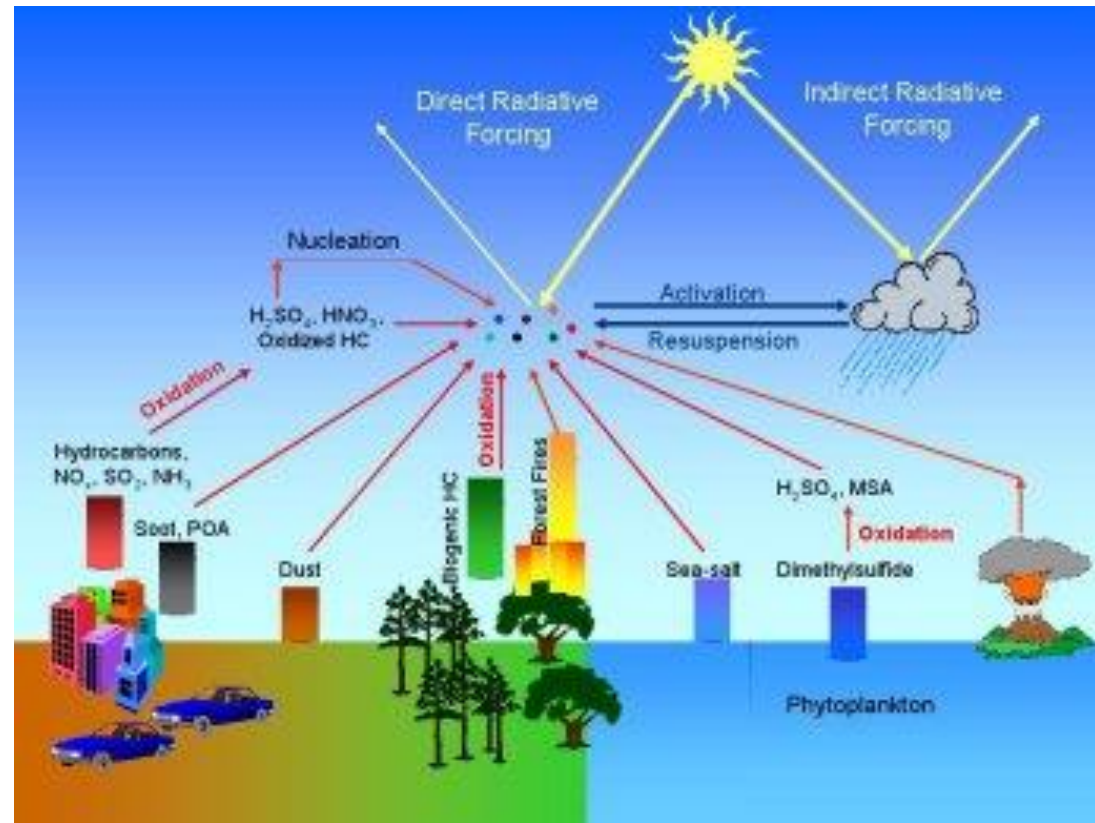
❖ *Phun trào núi lửa*

- Có thể gây ra ô nhiễm bụi với mức độ cao.
- Phát tán lý hàng km^3 bụi trong không khí
 - Cao đến tầng bình lưu
 - Thông qua quá trình hóa học của SO_2 và H_2S
- Các trường hợp điển hình:
 - Năm 1982, phun trào núi lửa ở El Chichon (Mexico): thủy tinh, NaCl , và sulfate từ núi lửa phủ trên tuyết ở Greenland.
 - Năm 1991, núi lửa Mount Pinatubo (Philippines) bị nghi ngờ là đã làm nhiễu loạn sự truyền ánh sáng và hồng ngoại của cả Trái Đất.



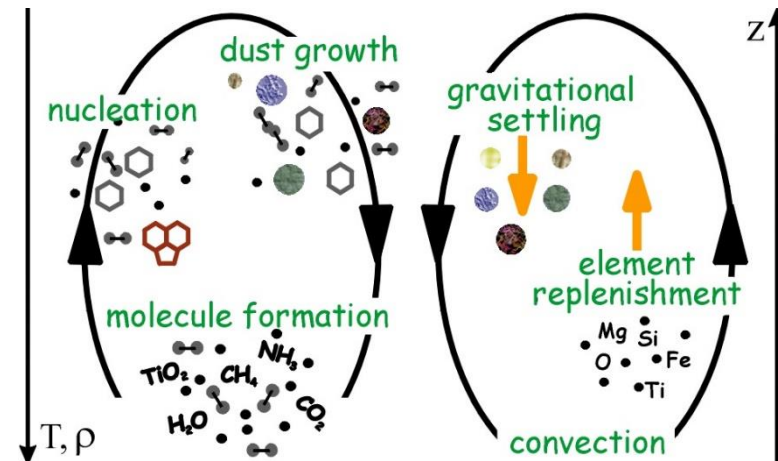
❖ *Hình thành bụi do các quá trình hóa học*

- Giới thiệu
- Bụi vô cơ
- Bụi hữu cơ
- PAH



❖ Giới thiệu

- Chuyển đổi một lượng lớn khí trong khí quyển thành bụi,
- Là nguồn gốc của phần lớn bụi trong không khí xung quanh,
- Chủ yếu là phản ứng quang hóa VOCs và Nox tạo ra ozone và khói quang hóa



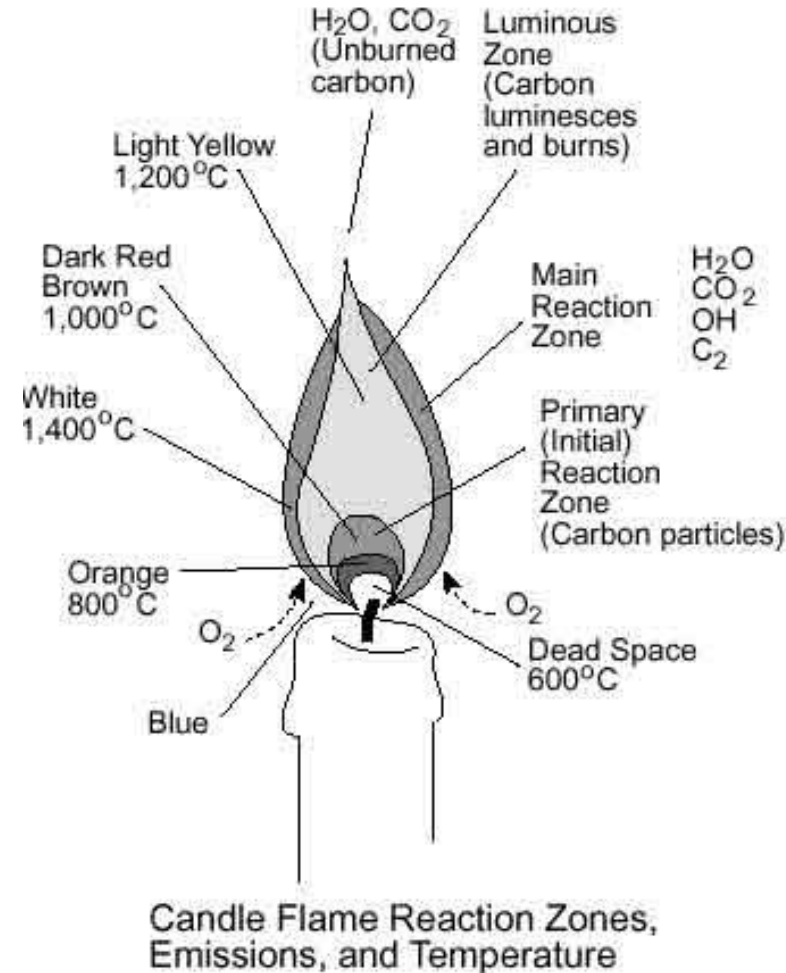
❖ *Giới thiệu*

- Hầu hết các quá trình hóa học tạo ra bụi là từ các quá trình đốt:
 - Nhà máy nhiệt điện
 - Lò đốt công nghiệp và dân dụng
 - Lò nung xi măng, động cơ đốt trong
 - Lò sưởi và bếp
 - Đốt rừng, cây bụi và cỏ khô
 - Núi lửa



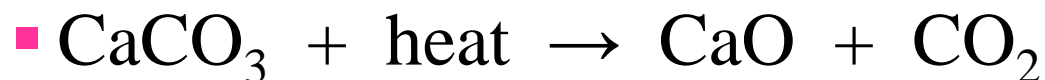
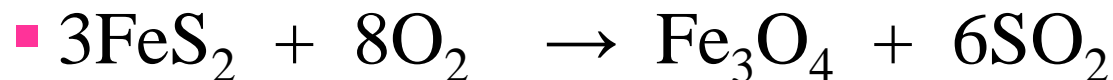
❖ Giới thiệu

- Bụi từ quá trình cháy rất nguy hiểm
 - Có kích thước nhỏ ($\sim 1 \mu\text{m}$)
 - Đi vào và giữ lại trong phổi
 - Chứa nhiều chất độc hại (kim loại nặng hoặc Arsen)
- Bụi này có thể dùng cho phân tích để xác định nguồn gốc của hạt bụi

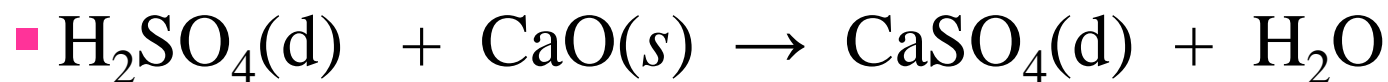
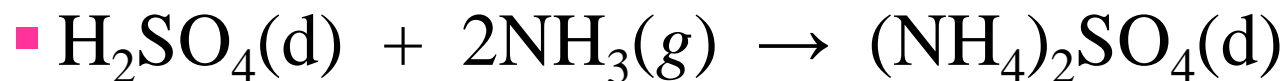


❖ *Bụi vô cơ*

- Bụi từ quá trình đốt



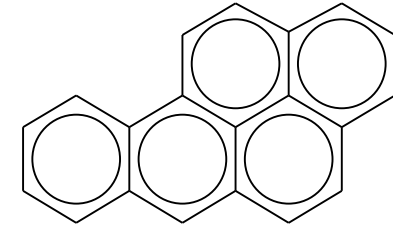
- Từ các phản ứng khác



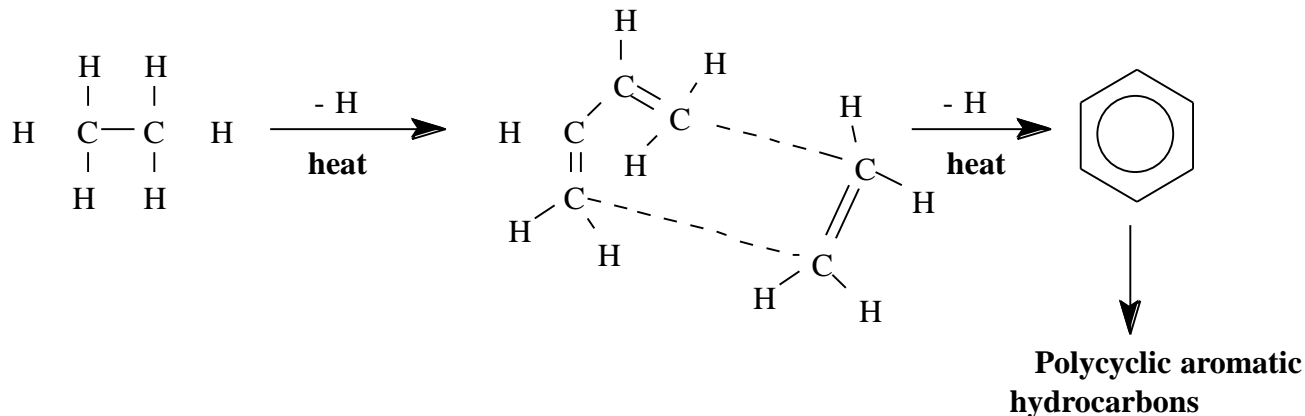
❖ *Bụi hữu cơ*

- Phần lớn là từ quá trình cháy (pyrosynthesis and nitrogenous)
- Thường gồm các chất chứa nitơ và polymer của hydrocarbon bị oxy hóa.
- Dầu nhớt và phụ gia cũng đóng góp tạo thành bụi: pentacyclic triterpene và steranes
- Bụi từ động cơ diesel có thành phần gồm: n-alkanes, n-alkanoic acids, benzaldehydes, benzoic acids, azanaphthalenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, oxygenated PAHs

❖ PAHs



- Là loại bụi hữu cơ đáng quan tâm nhất
 - Hình thành ở nhiệt độ lớn hơn 500°C



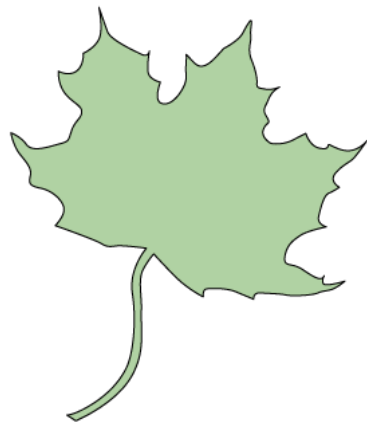
- Xu hướng hình thành PAHs
 - aromatic > cycloolefin > olefin > paraffin

❖ Cấu tạo hạt bụi

- Bụi vô cơ
- Bụi hữu cơ

Contains carbon

Derived from material that was once alive



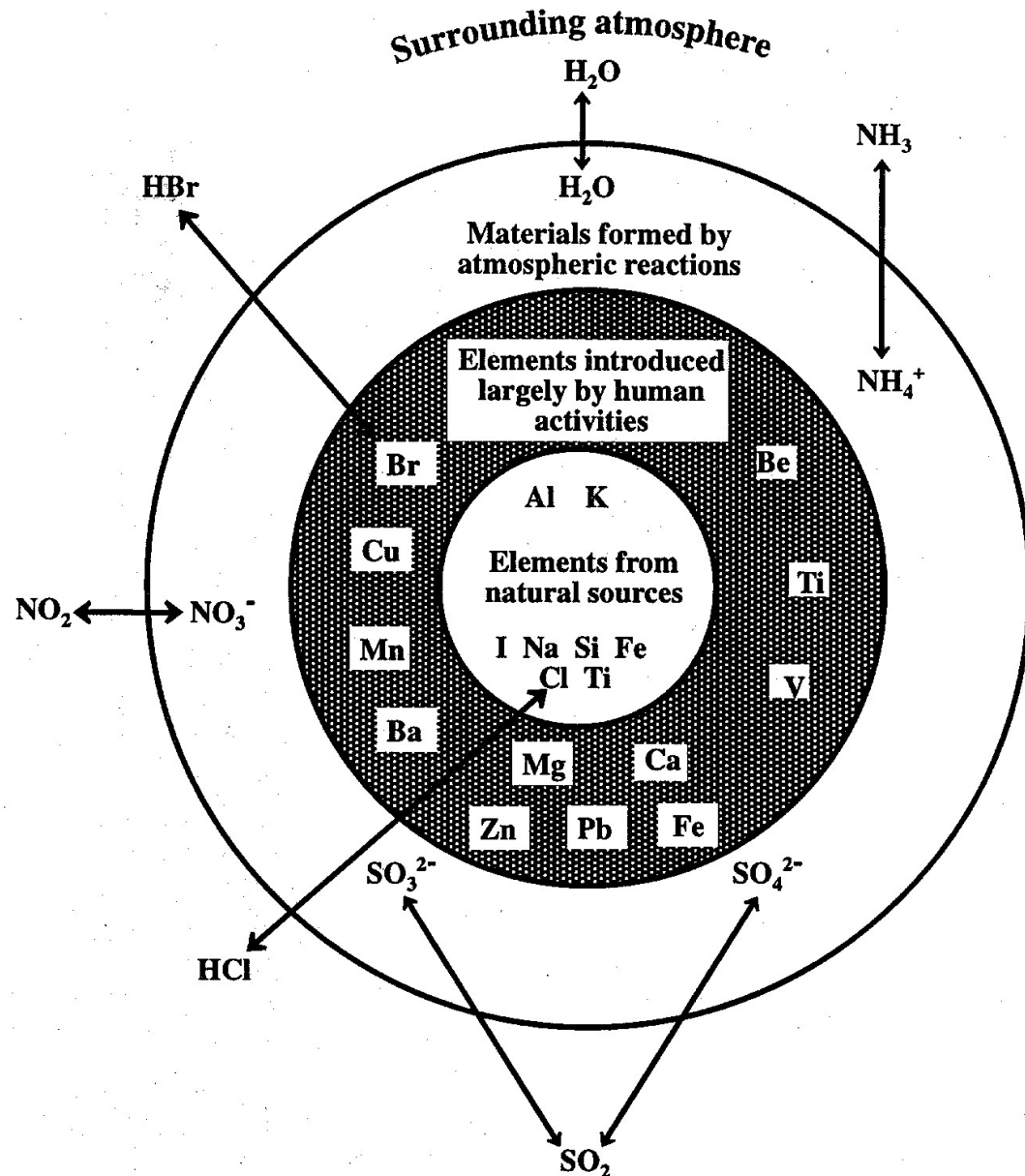
Exceptions

Carbon dioxide
Carbonate / bicarbonate ions



❖ Cấu tạo hạt bụi vô cơ

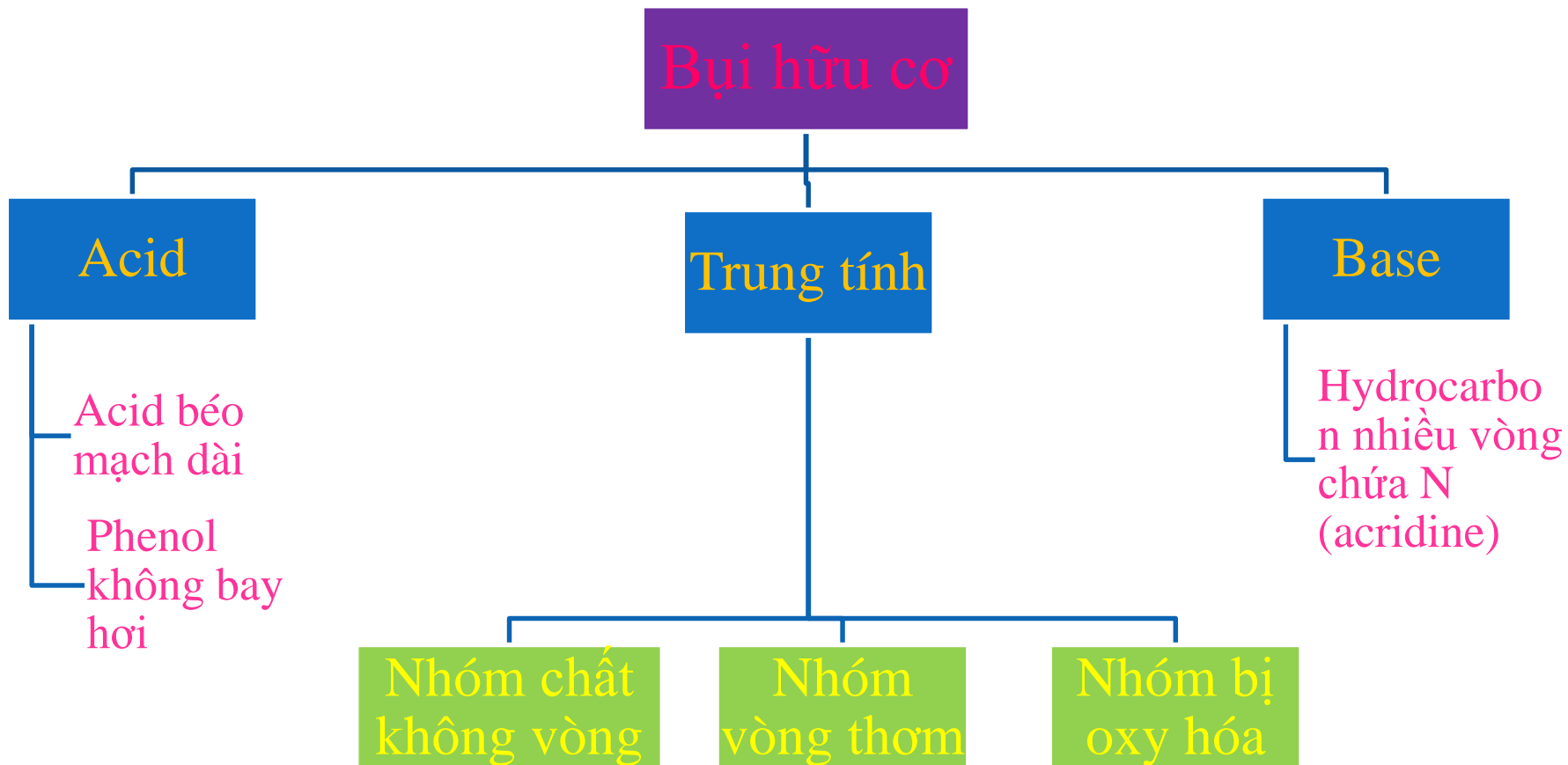
- Bụi vô cơ có thành phần phụ thuộc vào nguồn gốc
- Một số loại
 - Tro bay: Al, Ca, Fe, Si, Mg, S, Ti, P, K, Na, C
 - Asbestos: $Mg_3P(Si_2O_5)(OH)_4$



❖ *Nguồn gốc của một số nguyên tố tạo nên bụi vô cơ*

- Al, Fe, Ca, Si: xói mòn đất, bụi đá, đốt than đá
- C: cháy không hoàn toàn nhiên liệu chứa carbon
- Na, Cl: từ đại dương, từ đốt rác chứa Clo
- Sb, Se: là những chất rất dễ bay hơi từ quá trình đốt dầu, than đá hoặc cặn
- V: đốt dầu thải (hoặc dầu thô Venezuela)
- Zn: thường ở dạng bụi nhỏ, từ quá trình đốt
- Pb: đốt nhiên liệu hoặc chất thải chứa chì

❖ Bụi hữu cơ

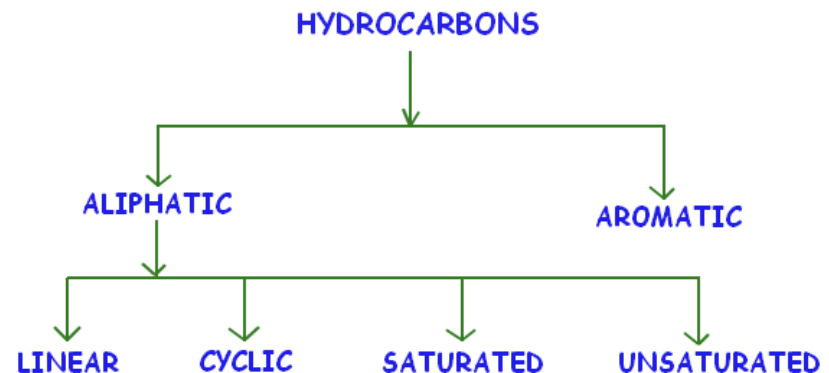


❖ *Bụi hữu cơ*

- Nhóm chất không vòng (aliphatic):

- Thường chứa mạch hydrocarbon dài
- Gồm 16 – 28 nguyên tử C.
- Ít phản ứng mạnh

☞ không được xem là chất ô nhiễm độc hại trong không khí.



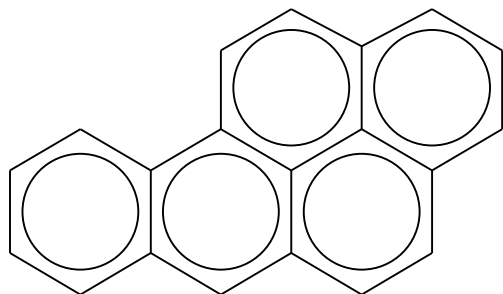
❖ *Bụi hữu cơ*

- Nhóm vòng thơm (aromatic):
 - Chứa các hydrocarbon đa vòng thơm
 - Là những chất gây ung thư

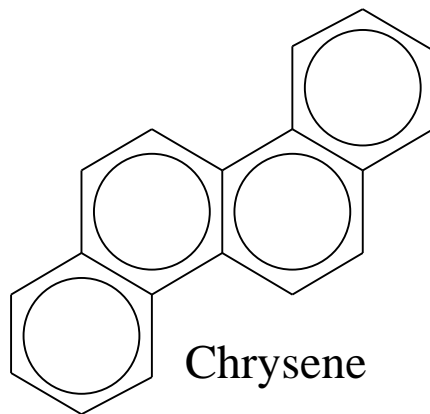
❖ *Bụi hữu cơ*

- Nhóm chất bị oxy hóa (oxygenated):
 - Chứa các aldehydes, ketones, epoxides, peroxides, esters, quinones, and lactones
 - Vài chất trong số này là những chất gây đột biến và gây ung thư.

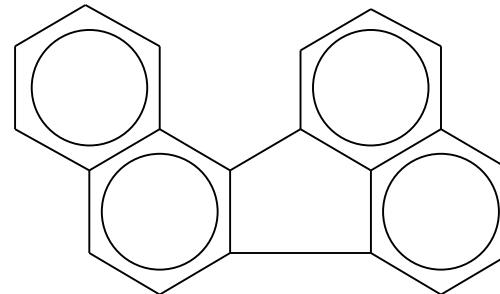
❖ Một số bụi chứa PAHs



Benzo(a)pyrene



Chrysene



Benzo(j)fluoranthene

❖ Một số bụi chứa PAHs

